

“材料科学基础”国家级精品课程教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
教育部高等教育百门精品课程教材建设计划立项研究项目
普通高等学校材料科学与工程类专业新编系列教材

Fundamentals of Materials Science

材料科学基础

(第2版)

张联盟 黄学辉 宋晓岚 编

Wuhan University of Technology Press
武汉理工大学出版社

普通高等学校材料科学与工程类专业 新编系列教材编审委员会

顾问：郭景坤 袁润章 范令惠 杨南如

胡道和 王民权 岳文海 曹文聪

主任委员：张联盟

副主任委员：徐德龙 郑治祥 雷绍锋

委员：（以姓氏笔画为序）

万发荣 马保国 王国梅 王培铭 文梓芸

叶卫平 叶枝荣 叶 菁 田道全 曲祖元

刘亚云 刘 军 孙成林 吴建青 陈 文

宋晓岚 林宗寿 杨长辉 姜洪舟 钱觉时

钱春香 高建明 徐秋林 黄佳木 黄学辉

蒋 阳 程晓敏 程 新 谢峻林 曾令可

葛 勇 潘 伟 薛理辉

秘书长：田道全

总责任编辑：徐秋林

出版说明

材料是社会文明和科技进步的物质基础和先导,材料科学与能源科学、信息科学一并被列为现代科学技术的三大支柱,其发展水平已成为一个国家综合国力的主要标志之一。教育部颁布重新修订的《普通高等学校本科专业目录》后,为适应 21 世纪人才培养需要,及时组织并实施了面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划、世界银行贷款 21 世纪初高等理工科教育教学改革项目,部分高等学校承担了其中材料科学与工程专业教学改革项目的研究与实践。已经拓宽了专业面的材料科学与工程专业,相应的业务培养目标、业务培养要求、主干学科、主要课程、主要实践性教学环节等都有了不同程度的变化。原有的教材已经不能适应新专业的培养目标和教学要求,组织一套新的材料科学与工程专业系列教材已成为众多院校的翘首之盼。武汉理工大学出版社在教育部高等学校材料科学与工程专业教学指导委员会的指导和帮助下,经过大量的调研,组织国内几十所大学材料科学与工程学科的知名教授组成“普通高等学校材料科学与工程类专业新编系列教材编审委员会”,共同编写了这套系列教材。

本套教材的主、参编人员及编委会顾问,遵照教育部材料科学与工程专业教学指导委员会的有关会议及文件精神,经过充分研讨,决定首批编写出版 14 种主干课程的教材,以尽快满足全国众多院校的教学需要,以后再根据专业方向的需要逐步增补。本套新编系列教材的编写具有以下特色:

教材体系体现人才培养目标——本套系列教材的编写体现了高等学校材料科学与工程专业的人才培养目标和教学要求,从整体上考虑材料科学与工程专业课程设置和各部门课程的内容安排,按照教学改革方向要求的学时统一协调与整后合,组成一套完整的、各部门课程有机联系的系列化教材。本套教材的编写除正文以外,还增加了本章内容提要、本章小结、思考题与习题等内容,以使教材既适合于教学需要,又便于学生自学。

教材内容反映教改成果——本套系列教材的编写坚持“少而精”的原则,紧跟教学内容和课程体系改革的步伐,教材内容注重更新,反映教学改革的阶段性成果,以适应 21 世纪材料科学与工程专业人才的培养要求。本套系列教材的编写中,凡涉及材料科学与工程学科的技术规范与标准,全部采用国家最新颁布实施的技术规范和标准。

教材出版实现立体化——本套教材努力使用和推广现代化的教学手段,实现立体化出版,凡具备条件的课程都将根据教学需要,及时组织编写、制作和出版相应的电子课件或教案,以适应教育方式的变革。

本套教材是在教育部颁布实施重新修订的本科专业目录后,组织全国多所高等学校材料科学与工程学科的具有丰富教学经验的教授们共同编写的一套面向新世纪、适应新专业的全新的系列教材。能够为新世纪我国材料科学与工程专业教材建设贡献微薄之力,自是我们应尽的责任和义务,我们感到十分欣慰。然而,正因其为一套开创性的系列教材,尽管我们的编审者、编辑出版者夙兴夜寐、尽心竭力,不敢稍有懈怠,它仍然还会存在缺点和不足。嚶其鸣矣,求其友声,我们诚恳希望选用本套教材的广大师生在使用过程中给我们多提宝贵的意见和建议,以便我们不断修改、完善全套教材,共同为我国高等教育事业的发展作出贡献。

《材料科学基础》作者简介

张联盟 男,1955 年出生,博士,现任武汉理工大学材料学科首席教授,博士生导师、副校长,享受国务院政府津贴。1978 年毕业于武汉理工大学复合材料专业,1986 年获得硕士学位,1996 年获得日本东北大学材料学博士学位。兼任中国硅酸盐学会特种陶瓷分会副理事长、湖北省硅酸盐学会理事长、教育部材料科学与工程专业教学指导委员会副主任委员(无机非金属材料工程专业分委员会主任委员)、国际梯度材料学术顾问委员会委员等。

主要研究领域与学术成就:从事无机非金属材料、梯度功能材料以及复合新技术的研究与开发,1994 年至今,多次担任梯度功能材料国内外学术会议主席,入选国家“百千万人才工程”第一、二层次人选。先后主持国家自然科学基金、国家 863 高技术计划、国家军工配套项目等 30 余项科研项目。发表学术论文 300 余篇,其中 150 余篇被 SCI 收录,出版著作 7 部,获得国家专利 7 项。先后获得“湖北省自然科学一等奖”等学术奖励 5 项以及“优秀留学回国人员”、“湖北省有突出贡献专家”等光荣称号。

主持国家级、省级教学改革项目 4 项,获得国家级教学成果二等奖 1 项、省级教学成果一等奖 2 项,主编“十五”、“十一五”国家级规划教材 2 部。担任“材料科学基础”国家级精品课负责人、“材料科学与工程”国家级实验教学示范中心主任、“材料科学与工程专业”国家级教学团队带头人。

黄学辉 男,1962 年 10 月出生,现任武汉理工大学三级教授,材料科学与工程学院院长助理。1984 年毕业于武汉理工大学材料科学专业,毕业后留校,从事材料科学与工程专业的教学与科研工作至今。是“材料科学基础”国家级精品课程、“材料科学与工程专业”国家级教学团队、“材料科学与工程”国家级特色专业等教育部教学质量工程建设项目执行负责人和骨干成员。

主要研究领域与学术成就:从事多孔材料制备及其功能效应、梯度复合材料领域的研究。在国内外学术刊物上发表学术论文 40 余篇,被 SCI、EI、ISTP 收录 7 篇次;获得湖北省科技进步奖 3 项;已授权国家发明专利 4 项。主持或参加教育部世行贷款、教育部“十五”教育科学规划课题、湖北省高等教育教学改革等项目 15 项,获得湖北省高等教育教学改革成果一等奖 1 项。主编教育部高等教育百门精品课程教材建设计划立项研究项目教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材《材料科学基础》1 部,《无机材料科学基础》1 部;参编普通高等教育“十五”国家级规划教材《材料学》、《材料科学与工程基础》、《无机非金属材料实验》等教材 3 部。

主要讲授本科生课程:“无机材料物理性能”、“非晶态科学导论”、“无机材料物理化学”、“材料化学”和“材料科学基础”等;主要讲授研究生课程:“高等材料化学”、“晶体化学”和“材料动力学”等。

宋晓岚 女,1964 年 4 月出生,湖南省长沙市人,博士,现任中南大学教授,资源加工与生物工程学院副院长。教育部高校青年骨干教师,湖南省高校青年骨干教师,湖南省新世纪 121 人才工程(第二层次)入选者。

主要研究领域与学术成就:从事高性能无机功能材料的研究和开发,材料结构研究与性能表征、纳米材料合成与制备、纳米组装与纳米分散、化学机械抛光、矿物材料加工及复合材料制备。主持或参与国家军工配套、国家自然科学基金、国家计委、教育部高校青年骨干教师基金、湖南省自然科学基金,湖南省重点科技攻关、湖南省普通高校青年骨干教师基金等 20 余项科研课题,获得省(部)级科技奖励 5 项。在国内外学术刊物和国际会议上发表论文 70 余篇,被 SCI、EI 和 ISTP 收录 32 篇;申请国家发明专利 9 项,其中授权 3 项;出版著作 19 部。

主要讲授本科生课程:“无机材料科学基础”、“无机材料工艺学”、“无机材料物理性能”、“纳米材料”和“硅酸盐工厂设计及 CAD 技术”等;主讲研究生课程:“固体材料化学”、“材料合成与制备”、“微电子材料及加工”和“非晶态材料”等。

前 言

(第 2 版)

《材料科学基础》为教育部高等教育百门精品课程教材建设计划立项研究项目教材,是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是配合“材料科学基础”国家级精品课程(2005 年)建设编写的教材。该教材是根据国家教育部“无机非金属材料工程专业规范”的知识领域、知识单元要求,参阅“材料科学与工程专业规范”要求,为满足材料科学与工程一级学科办学的学科基础课教学的实际需要编写的。主要从一级学科层次阐述材料的组成与结构、制备与加工、性质、使用性能等材料科学与工程主要要素之间的相互关系及其制约规律。

本教材于 2004 年 8 月出版第 1 版后,经过许多兄弟院校广大师生近四年的教学使用,结合高等教育材料科学与工程专业教学改革所取得的阶段性成果,吸取广大读者反馈的意见,经过修订后于 2008 年 8 月出版第 2 版。关于本教材多媒体教学课件的阅读与获取,请读者访问武汉理工大学国家级精品课程《材料科学基础》网站(<http://202.114.88.54/new/jw03/index.htm>)。

教材编写的宗旨在于:

尽力融合二级学科——无机非金属材料、金属材料、高分子材料等材料共性科学原理和方法,构建一级学科层次上阐述材料结构(包含电子结构、空间质点排列、显微结构或相结构等结构层次)、性质、性能相互关系以及静态、动态条件下解决材料设计、制备、加工等相关工程问题的科学基础;

在建立材料领域科学基础的同时,通过科学思维方法的训练,全面培养学生运用科学原理解决实际问题的工程能力;

通过教材内容的精选与组织,培养材料工作者既注重材料研究与开发的基础研发过程,又重视材料加工与服役中的性能变化及环境行为效应等材料使用过程的综合素质,使学生成为能够理解并调控材料开发-服役-消亡的整个材料循环过程的综合型人才。

教材编写的特色如下:

1. 在知识体系构建方面,教材内容较全面地涵盖了一级学科的基本内容。如阐述晶体微观结构时,涵盖了金属、无机非金属、高分子等典型材料的结构,既阐述不同材料结构上的共性,又突出地阐述无机非金属材料个性。在相平衡内容组织上,既突出无机非金属材料多相之间的平衡关系,又兼顾金属材料间的平衡问题;既描述热力学平衡状态下的问题,又兼顾非平衡条件下的显微结构形成。

2. 在内容组织方面,教材注重科学原理,强化工程意识。全书内容共性突出,个性分明,以材料制备及加工过程中的科学原理及共性规律为主线,兼顾材料服役中的环境行为效应,使科学和工程融为一体。

3. 在知识推介方面,教材突出认识论的规律性。遵循从理想到实际、从规则到不规则、从静态到动态、从宏观到微观再到宏观的原则,循序渐进地介绍材料的组成、制备、结构、性质与性能的相依性。

4. 在科学与工程能力培养方面,教材突出了科学思维方法和工程能力的培养。在例题、

习题选材及组织方面,注重科学的创新的思维方法的培养,强化解决工程问题的能力。

5. 在结构体例的编排方面,教材突出了新颖性与可读性。教材适应面广,既适应于材料科学与工程一级学科本科学科基础课程教学使用,亦可作为相关专业工程技术人员的参考书。

由于本教材是根据国家教育部“材料科学与工程专业规范”的知识领域、知识单元编写的,其知识体系较为全面,不同的二级学科专业(应用研究型、技术型)在使用本教材时,可根据即将出台的专业规范的具体要求,在学时数、讲授内容及深度等方面有所取舍。

本书由武汉理工大学张联盟、黄学辉、中南大学宋晓岚等教授编写。具体编写分工如下:武汉理工大学张联盟编写第1章、第11章、第12章;武汉理工大学黄学辉编写第2章、第3章、第7章、第8章、第9章、第10章;中南大学宋晓岚编写第4章、第5章、第6章;全书由武汉理工大学黄学辉教授负责全书统稿及例题、习题择选。

本书的编写工作得到了武汉理工大学材料科学与工程学院材料科学系全体教师的极大关注,尤其是材料科学基础课程教学团队的顾少轩、张枫、雷丽文、戴英、刘曰利、祝振奇等教师给予了无私的帮助,作者在此表示衷心的感谢。本书的顺利出版,得到了武汉理工大学出版社的大力支持,田道全副编审、徐秋林副编审为本书的编辑出版付出了辛勤的劳动,作者在此表示衷心的感谢。

既然本书是教育部高等教育百门精品课程建设计划立项研究项目的结晶,理所当然,其编写工作也是一种探索,加上编者学识水平有限,书中的不足与不妥之处在所难免,恳请阅读本书的广大师生及学者给予批评指正。

作 者

2008年8月

目 录

1 材料引言	(1)
本章提要	(1)
1.1 材料类型	(1)
1.1.1 金属材料	(1)
1.1.2 无机非金属材料	(4)
1.1.3 有机高分子材料(聚合物)	(6)
1.1.4 复合材料	(7)
1.2 材料组成、结构、性质、工艺及其与环境的关系	(8)
1.2.1 材料结构层次	(8)
1.2.2 工程材料常见性质与性能	(8)
1.2.3 材料的加工工艺	(9)
1.2.4 材料性能的环境效应	(10)
1.3 材料的选择	(11)
本章小结	(12)
思考题与习题	(12)
2 晶体结构	(13)
本章提要	(13)
2.1 结晶学基础	(13)
2.1.1 空间点阵	(13)
2.1.2 结晶学指数	(15)
2.1.3 晶向与晶面的关系、晶带轴定理	(18)
2.2 晶体中质点的结合力与结合能	(20)
2.2.1 晶体中质点间的结合力	(20)
2.2.2 晶体的结合力与结合能	(22)
2.3 晶体中质点的堆积	(26)
2.3.1 最紧密堆积原理与最紧密堆积方式	(26)
2.3.2 内在因素对晶体结构的影响——化学组成与晶体结构的关系	(29)
2.3.3 外在因素对晶体结构的影响——同质多晶与类质同晶及晶型转变	(34)
2.4 单质晶体结构	(36)
2.4.1 金属晶体的结构	(36)
2.4.2 非金属元素单质的晶体结构	(38)
2.5 无机化合物结构	(39)
2.5.1 AX 型结构	(39)
2.5.2 AX_2 型结构	(43)

2.5.3	A_2X_3 型结构	(45)
2.5.4	AX_3 型和 A_2X_5 型结构	(47)
2.5.5	ABO_3 型结构	(48)
2.5.6	ABO_4 型(白钨矿型)结构及声光效应	(53)
2.5.7	AB_2O_4 型(尖晶石, Spinnelle)结构	(54)
2.5.8	石榴(Garnet)结构	(55)
2.5.9	无机化合物结构与鲍林规则(Pauling's Rule)	(56)
2.6	硅酸盐晶体结构	(57)
2.6.1	硅酸盐晶体的组成表征、结构特点及分类	(58)
2.6.2	岛状结构	(59)
2.6.3	组群状结构	(61)
2.6.4	链状结构	(63)
2.6.5	层状结构	(66)
2.6.6	架状结构	(70)
2.7	高分子材料结构	(78)
2.7.1	高分子的链结构	(79)
2.7.2	高分子的聚集态结构	(82)
	本章小结	(90)
	思考题与习题	(91)
3	晶体结构缺陷	(93)
	本章提要	(93)
3.1	晶体结构缺陷的类型	(93)
3.1.1	按缺陷的几何形态分类	(93)
3.1.2	按缺陷产生的原因分类	(94)
3.2	点缺陷	(96)
3.2.1	点缺陷的符号表征——Kroger-Vink 符号	(96)
3.2.2	缺陷反应表示法	(97)
3.2.3	热缺陷浓度的计算	(99)
3.2.4	热缺陷在外力作用下的运动	(102)
3.2.5	热缺陷与晶体的离子导电性	(104)
3.3	线缺陷	(105)
3.3.1	晶体的塑性和强度	(105)
3.3.2	位错的类型	(110)
3.3.3	位错的伯格斯矢量及位错的性质	(111)
3.3.4	位错的应力场与应变能	(115)
3.3.5	位错的运动	(120)
3.3.6	位错所受的力	(126)
3.3.7	位错的反应	(133)
3.3.8	位错与点缺陷的交互作用	(133)

3.4	面缺陷	(138)
3.4.1	晶界(位错界面)	(138)
3.4.2	堆积层错	(145)
3.4.3	反映孪晶界面	(146)
3.5	固溶体	(147)
3.5.1	固溶体的分类	(147)
3.5.2	置换型固溶体	(148)
3.5.3	间隙型固溶体	(149)
3.5.4	形成固溶体后对晶体性质的影响	(150)
3.5.5	固溶体的研究方法	(151)
3.6	非化学计量化合物	(155)
3.6.1	由于负离子缺位,使金属离子过剩.....	(155)
3.6.2	由于间隙正离子,使金属离子过剩.....	(157)
3.6.3	由于间隙负离子,使负离子过剩.....	(158)
3.6.4	由于正离子缺位,使负离子过剩.....	(158)
	本章小结.....	(159)
	思考题与习题.....	(160)
4	非晶态结构与性质	(163)
	本章提要.....	(163)
4.1	熔体的结构	(163)
4.1.1	对熔体的一般认识	(163)
4.1.2	硅酸盐熔体结构——聚合物理论	(164)
4.2	熔体的性质	(169)
4.2.1	粘度	(169)
4.2.2	表面张力	(177)
4.3	玻璃的形成	(180)
4.3.1	玻璃的通性	(180)
4.3.2	玻璃的转变	(182)
4.3.3	玻璃的形成	(184)
4.4	玻璃的结构	(192)
4.4.1	晶子学说	(192)
4.4.2	无规则网络学说	(194)
4.4.3	两大学说的比较与发展	(196)
4.5	常见玻璃类型	(197)
4.5.1	硅酸盐玻璃	(197)
4.5.2	硼酸盐玻璃	(200)
	本章小结.....	(201)
	思考题与习题.....	(202)
5	表面结构与性质	(205)

本章提要	(205)
5.1 固体的表面及其结构	(205)
5.1.1 固体的表面	(206)
5.1.2 固体的表面结构	(211)
5.2 固体的界面及其结构	(216)
5.2.1 固体的界面	(216)
5.2.2 陶瓷晶界结构	(218)
5.3 润湿与粘附	(222)
5.3.1 润湿的类型	(223)
5.3.2 接触角和 Young 方程	(224)
5.3.3 非理想固体表面上的接触角	(226)
5.3.4 测定固体表面张力的方法	(227)
5.3.5 粘附及其化学条件	(229)
5.4 测定固体表面成分和结构的方法	(231)
5.4.1 低能电子衍射(LEED)	(232)
5.4.2 俄歇电子能谱(AES)	(233)
5.4.3 扫描隧道显微镜(STM)	(235)
5.4.4 原子间力显微镜(AFM)	(237)
本章小结	(239)
思考题与习题	(239)
6 相平衡和相图	(241)
本章提要	(241)
6.1 相平衡及其研究方法	(241)
6.1.1 相平衡的基本概念	(241)
6.1.2 相律	(245)
6.1.3 相平衡的研究方法	(246)
6.1.4 应用相图时需注意的几个问题	(251)
6.2 单元系统	(252)
6.2.1 具有多晶转变的单元系统相图	(252)
6.2.2 单元系统专业相图	(256)
6.3 二元系统	(263)
6.3.1 二元系统相图的表示方法及杠杆规则	(264)
6.3.2 二元系统相图的基本类型	(265)
6.3.3 二元系统专业相图	(276)
6.4 三元系统	(297)
6.4.1 三元系统组成表示法	(297)
6.4.2 浓度三角形的性质	(298)
6.4.3 三元系统相图的基本类型	(302)
6.4.4 三元系统专业相图	(321)

6.5 交互三元系统	(344)
6.5.1 组成表示方法	(344)
6.5.2 交互三元系统相图的基本类型	(348)
6.5.3 交互三元系统专业相图—— $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统相图	(351)
6.6 四元系统	(352)
6.6.1 四元系统组成的表示方法	(353)
6.6.2 浓度四面体的性质	(353)
6.6.3 具有一个低共熔点的四元系统相图	(354)
6.6.4 生成化合物的四元系统相图	(356)
6.6.5 四元系统专业相图	(361)
本章小结	(368)
思考题与习题	(368)
7 基本动力学过程——扩散	(372)
本章提要	(372)
7.1 扩散动力学方程——菲克定律	(372)
7.1.1 菲克第一定律	(372)
7.1.2 菲克第二定律	(375)
7.2 菲克定律的应用	(376)
7.2.1 稳态扩散及其应用	(376)
7.2.2 非稳态扩散	(381)
7.3 固体扩散机构与扩散系数	(388)
7.3.1 原子随机行走与扩散	(388)
7.3.2 扩散的微观机制	(389)
7.3.3 扩散机构和扩散系数的关系	(391)
7.3.4 扩散系数的测定	(394)
7.4 扩散系数与浓度的关系——佶野方法	(394)
7.4.1 问题引出	(394)
7.4.2 数学处理	(395)
7.5 多元系统中的扩散	(396)
7.5.1 能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式	(397)
7.5.2 克肯达尔(Kirkendall)效应	(398)
7.5.3 达肯(Darken)方程	(401)
7.6 影响扩散系数的因素	(405)
7.6.1 外在因素	(405)
7.6.2 内在因素	(408)
本章小结	(413)
思考题与习题	(413)
8 材料中的相变	(415)
本章提要	(415)

8.1	相变概述	(415)
8.1.1	相变分类	(415)
8.1.2	相变的条件	(418)
8.2	液相-固相的转变——成核-生长相变	(419)
8.2.1	晶核生成速率(核化速率)	(419)
8.2.2	晶体生长速率	(423)
8.2.3	总的结晶速率	(426)
8.2.4	影响结晶速率的因素	(428)
8.3	液相-液相的转变——调幅分解	(429)
8.3.1	液相的不混溶现象(玻璃的分相)	(429)
8.3.2	调幅分解动力学	(432)
8.3.3	分相的结晶化学观点	(436)
8.4	马氏体相变	(438)
8.4.1	马氏体相变概念与特征	(438)
8.4.2	马氏体转变热力学	(444)
8.4.3	马氏体转变动力学	(447)
8.4.4	不同材料中的马氏体转变	(448)
8.4.5	马氏体的特殊性能及应用	(451)
8.5	有序-无序转变	(454)
8.5.1	概念和定义	(454)
8.5.2	有序合金类型	(456)
8.5.3	有序-无序转变的热力学分析	(459)
8.5.4	有序-无序转变的动力学分析	(460)
8.6	相变与弥散强化	(464)
8.6.1	相变的强化效应	(464)
8.6.2	弥散强化(沉淀强化)	(464)
8.6.3	有序强化	(468)
	本章小结	(468)
	思考题与习题	(469)
9	材料制备中的固态反应	(470)
	本章提要	(470)
9.1	固态反应概论	(470)
9.1.1	固态反应分类	(470)
9.1.2	固态反应特征	(471)
9.2	固态反应机理	(471)
9.2.1	相界面上化学反应机理	(472)
9.2.2	相界面上反应和离子扩散的关系	(473)
9.2.3	中间产物和连续反应	(473)
9.2.4	不同反应类型和机理	(474)

9.3 固态反应动力学	(476)
9.3.1 一般动力学关系	(476)
9.3.2 化学动力学范围	(477)
9.3.3 扩散动力学范围	(482)
9.3.4 通过流体相传输的反应和动力学表达式	(487)
9.3.5 过渡范围	(491)
9.4 材料制备中的插层反应	(492)
9.4.1 插层反应对晶体结构的要求(结构条件)	(492)
9.4.2 插层复合法制备有机-无机纳米复合材料	(493)
9.5 影响固态反应的因素	(495)
9.5.1 反应物化学组成的影响	(496)
9.5.2 反应物颗粒及均匀性的影响	(496)
9.5.3 反应温度的影响	(497)
9.5.4 压力和气氛的影响	(497)
9.5.5 反应物活性的影响	(498)
本章小结	(498)
思考题与习题	(499)
10 烧结	(500)
本章提要	(500)
10.1 概述	(500)
10.1.1 烧结理论研究的历史	(500)
10.1.2 烧结的基本类型	(502)
10.2 烧结过程及机理	(503)
10.2.1 烧结过程	(503)
10.2.2 烧结推动力	(504)
10.2.3 烧结机理	(505)
10.3 固相烧结	(508)
10.3.1 烧结初期	(508)
10.3.2 烧结中期	(513)
10.3.3 烧结末期	(515)
10.4 再结晶和晶粒长大	(516)
10.4.1 初次再结晶	(517)
10.4.2 晶粒长大	(517)
10.4.3 二次再结晶	(520)
10.5 液相烧结	(522)
10.5.1 带有液相烧结的特点	(522)
10.5.2 颗粒重排	(523)
10.5.3 溶解-沉淀	(523)
10.5.4 粘性或塑性流动烧结的动力学关系	(525)

10.6	非常规烧结	(526)
10.6.1	热压烧结	(527)
10.6.2	热等静压烧结	(527)
10.6.3	电火花烧结	(528)
10.6.4	无包套热等静压烧结	(528)
10.6.5	反应烧结	(529)
10.7	影响烧结的因素	(529)
10.7.1	材料活性的影响	(530)
10.7.2	添加物的影响	(531)
10.7.3	气氛的影响	(533)
10.7.4	压力的影响	(534)
	本章小结	(535)
	思考题与习题	(535)
11	腐蚀与氧化	(537)
	本章提要	(537)
11.1	腐蚀	(537)
11.1.1	材料腐蚀的基本概念	(537)
11.1.2	应力腐蚀	(540)
11.1.3	晶间(晶界)腐蚀	(547)
11.2	氧化——界面在金属氧化中的作用	(551)
11.2.1	金属氧化及其理论	(551)
11.2.2	金属氧化的界面行为	(553)
11.2.3	界面与稀土活性元素效应	(556)
11.2.4	内氧化合金中的金属/氧化物界面	(561)
11.3	辐射损伤	(562)
	本章小结	(563)
	思考题与习题	(563)
12	疲劳与断裂	(564)
	本章提要	(564)
12.1	疲劳	(564)
12.1.1	疲劳的概念	(564)
12.1.2	疲劳裂纹扩展的物理模型	(567)
12.1.3	疲劳裂纹扩展的力学行为与特征	(568)
12.2	低温断裂与疲劳	(573)
12.2.1	韧-脆转化理论	(573)
12.2.2	低温疲劳	(575)
12.3	高温蠕变与疲劳	(577)
12.3.1	高温蠕变	(578)
12.3.2	高温疲劳	(581)

12.4 环境断裂——氢脆.....	(583)
12.4.1 氢脆.....	(583)
12.4.2 氢致开裂机理.....	(587)
12.5 材料的疲劳与断裂.....	(592)
12.5.1 纤维强化复合材料.....	(592)
12.5.2 颗粒强化复合材料.....	(594)
12.5.3 铝-锂合金	(595)
12.5.4 陶瓷材料.....	(595)
本章小结.....	(597)
思考题与习题.....	(597)
参考文献.....	(598)
附录 1 材料科学基础重要名词术语	(600)
附录 2 元素的离子半径表	(611)

1 材料引言

本章提要

材料是人类社会赖以生存的物质基础和科学技术发展的技术先导,本章主要从材料科学与工程一级学科的层次上阐述材料的分类方法,了解材料组成、结构、性质、工艺及其与环境的关系。认识材料的基本性质,了解材料的基本用途及其在使用中的环境行为效应,掌握选择材料的基本原则,建立起对材料的感性认识。

材料的种类繁多,发展也非常迅速,但人们可以根据材料的基本组成、材料的性质特征、材料存在的状态、材料的物理性质、材料的物理效应、材料的用途等对材料进行分类。

1.1 材料类型

材料按其化学作用(或基本组成)分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料(聚合物)和复合材料四大类。

1.1.1 金属材料

金属材料是由元素周期表中的金属元素组成的材料。可分为由一种金属元素构成的单质(纯金属),由两种或两种以上的金属元素或金属与非金属元素构成的合金。合金又可分为固溶体和金属间化合物。

在 103 种元素中,除 He、Ne、Ar 等 6 种惰性元素和 C、Si、N 等 16 种非金属元素外,其余 81 种为金属元素。在金属元素中有 Li、Na、K、Ca 等 16 种碱金属和碱土金属,Be、Mg、Al 等 3 种轻金属,Fe、Co、Ni、Mn 等 4 种铁族金属,Zn、Cd、Sn、Sb 等 12 种易熔金属,W、Mo、V、Ti 等 11 种难熔金属,Cu、Ag、Au、Pt 等 9 种贵金属,Ce、La、Nd 等 16 种稀土金属,U、Th、Pa、Pu 等 15 种铀族金属。除 Hg 之外,单质金属在常温下呈现固体形态,外观不透明,具有特殊的金属光泽及良好的导电性和导热性。在力学性质方面,具有较高的强度、刚度、延展性及耐冲击性。金属主要用于结构或承载方面。纯金属一般使用的不多,很多情况下使用的是合金。

合金是由两种或两种以上的金属元素,或金属元素与非金属元素形成的具有金属特性的新物质。由于合金具有金属特征,故广义地称为金属。合金的性质与组成合金的各个相的性质有关,同时也与这些相在合金中的数量、形状及分布有关。当合金的晶体结构保持溶剂组元的晶体结构时,这种合金称为一次固溶体或端际固溶体,简称为固溶体。根据溶质原子在溶剂晶体结构中的位置,一次固溶体可分为置换固溶体和间隙固溶体。在置换固溶体中,溶质原子位于溶剂晶体结构的晶格格点上;在间隙固溶体中,溶质原子位于溶剂晶体结构的晶格间隙。

溶质原子在固溶体中的分布可以是随机的,即呈统计分布;也可以是部分有序或完全有序,在完全有序固溶体中,异类原子趋于相邻,这种结构亦称为超点阵或超结构。此外,合金中溶质原子还可能形成丛聚,即同类原子趋于相邻。丛聚可以呈随机弥散分布。事实上,实验中还没有见到溶质原子成完全随机分布的固溶体。因此,只能在宏观尺度上认为处于热力学平衡态的固溶体是真正均匀的,而原子尺度上并不要求它也是均匀的。不同类型固溶体中原子排列情况示于图 1.1。

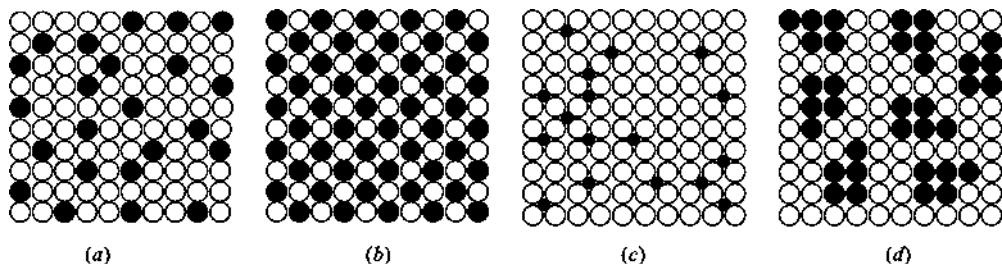


图 1.1 不同类型固溶体中原子排列示意图

(a) 随机置换固溶体; (b) 有序置换固溶体; (c) 随机间隙固溶体; (d) 固溶体中的溶质丛聚

金属元素与其他金属元素或非金属元素之间形成合金时,除固溶体外,还可能形成金属间化合物。金属间化合物可分为三类,即由负电性决定的原子价化合物(简称价化合物)、由电子浓度决定的电子化合物(亦称为电子相)以及由原子尺寸决定的尺寸因素化合物。除了这三类由单一因素决定的典型金属间化合物外,还有许多金属间化合物,其结构由两个或多个因素决定,称之为复杂化合物。

价化合物是指符合原子价规则的化合物,也就是正负离子通过电子的转移(离子键)和(或)电子的共用(共价键)而形成稳定的 8 电子组态的 ns^2np^6 的化合物。

按照结合键的性质,价化合物可分为离子化合物、共价化合物和离子-共价化合物。在离子-共价化合物中,价电子既没有从正离子转到负离子,也不是位于两种离子的中间位置,而是偏向于(或更接近于)一种离子。

按照价电子是否都是键合电子,又可将价化合物分为正常价化合物和一般价化合物,前者的价电子都是键合电子,后者只有部分价电子是键合电子。因此,对于化学式 $C_m A_n$ 的正常价化合物,由于 m 个阳离子(正离子 Cation)C 的价电子必须恰好补足 n 个阴离子(负离子 Anion)A 的 8 电子壳层,故有:

$$me_C = n(8 - e_A) \quad (1.1)$$

式中 e_C 和 e_A 分别是非电离态的 C 与 A 的价电子数。式(1.1)是正常价化合物的价电子方程,它决定了正常价化合物的可能的 m 、 n 值。

对于化学式 $C_m A_n$ 的一般价化合物,由于 m 个阳离子提供给 n 个阴离子的键合电子数必须等于 n 个阴离子为补足成 8 电子层所需要的电子数,故其价电子方程为:

$$m(e_C - e_{CC}) = n(8 - e_A - e_{AA}) \quad (1.2)$$

式中 e_{CC} 是留在每个阳离子上的平均价电子数,包括非键合电子和形成 C—C 键的电子,它们是不形成 C—A 键的。 e_{AA} 则是每个阴离子由于阴离子之间形成共价键而获得的平均价电子数,这些价电子也是不参与 C—A 键的。

由式(1.1)和式(1.2)不难看出,正常价化合物只是一般价化合物的特殊情形,即 $e_{AA} = e_{CC} = 0$

的情形。若化合物中 e_{CC} 很大,则称为多阳离子化合物。若 e_{AA} 很大,则称为多阴离子化合物。

正常价化合物一般是由周期表中相距较远、电学性质相差较大的两元素所形成。其特点是元素化合符合一般化合物的原子价规律,成分固定,并可用化学式表示,如, Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 等。由于价化合物的结合键主要是离子键和(或)共价键,故这类化合物主要呈现非金属性质或半导体性质。即正常价化合物一般具有较高的硬度和脆性,在合金中如能弥散分布在固溶体基体上,将使合金得到强化。正常价化合物在合金中数量较少。

电子化合物(亦称为电子相或 Hume-Rothery 化合物)是指具有一定(或近似一定)的电子浓度值,且结构相同或密切相关的相。电子化合物中各元素不按正常的化合价规律化合,而按价电子数与原子数的一定比值(即一定的电子浓度)化合。电子化合物中一定的电子浓度对应有一定的晶格类型。例如,当电子浓度为 $3/2$ 时,形成具有体心立方结构的电子化合物,称为 β 相,如 $CuZn$ 、 $FeAl$ 、 $NiAl$ 等;当电子浓度为 $21/13$ 时,形成具有复杂立方结构的电子化合物,称为 γ 相,如 $Cu_{15}Zn_8$ 、 $Cu_{31}Sn_8$ 等;当电子浓度为 $7/4$ 时,形成具有密排六方结构的电子化合物,称为 ϵ 相,如 $CuZn_3$ 、 Cu_3Sn 等。

价电子浓度为 $3/2$ 的电子相有三种可能结构,即 BBC 结构(β 相)、复杂立方的 β Mn 结构(μ 相)和密排六方结构(ζ 相)。这表明,即使对电子相,其电子浓度 e/a (合金中价电子数与原子数之比)也不是决定结构的惟一因素。一般来说,B 族元素的价越高、尺寸越小以及温度越低,均越有利于 ζ 或 μ 相的形成,而不利 β 相的形成。大多数典型的电子相都出现在较宽的浓度范围内。以 Cu-Zn 系为例, β 相的最大固溶范围为 $36\% \sim 55\% Zn(mol\%)$, γ 相为 $57\% \sim 70\% Zn(mol\%)$, ϵ 相为 $78\% \sim 86\% Zn(mol\%)$ 。因此,电子相是典型的金属间化合物而不是化学意义上的化合物,将它表示成具有特定的 e/a 值的化学式并没有多大意义。

电子化合物具有高的硬度,但塑性差,是合金中重要的强化相。电子化合物常见于有色金属合金中。

尺寸因素化合物的晶体结构主要取决于组成元素的原子半径比。它包括两类,一类是由金属与金属元素形成的密排相,另一类是金属与非金属元素形成的间隙相。

密排相分为几何密排相(GCP 相)和拓扑密排相(TCP 相)。几何密排相是由密排原子面(FCC 晶体中 $\{111\}$ 面或 CPH 晶体中 $\{001\}$ 面)按一定次序堆垛而成的结构。堆垛次序可以有多种,如 ABCABC... (c 型), ABABAB... (h 型), ABCACB... (cch 型)等。GCP 相中近邻原子彼此相切,配位数为 12,结构中有两种间隙,四面体间隙和八面体间隙。

拓扑密排相是由密排四面体按一定次序堆垛而成的结构。每个四面体的 4 个顶点均被同一种原子占据,且彼此相切。不同种类原子所占的四面体,其大小和形状不相同,可以是规则的,也可以是不规则的。三种典型的拓扑密排相分别为 laves 相、 σ 相和 Cr_3Si (即 Al_5)相。

间隙化合物(或间隙相)是由原子半径较大的过渡金属元素(Fe、Cr、Mn、Mo、W、V 等)和原子半径较小的非(准)金属元素(H、B、C、N、Si 等)形成的金属间化合物。在这种化合物中非(准)金属原子是位于金属结构的间隙中。因为 Gunnar Hägg 对这类化合物进行过系统的研究,故间隙相也称 Hägg 相。

间隙相可分为简单间隙相和复杂间隙相两类,由非(准)金属元素 X 与过渡族金属元素 M 原子半径比 r_X/r_M 所决定。

当 $r_X/r_M \leq 0.59$ 时,形成结构简单的间隙相,并具有简单的化学式 MX 、 M_2X 、 M_4X 和 MX_2 ,如 TiC 、 WC 、 VC 等。

当 $r_X/r_M > 0.59$ 时,形成结构复杂的间隙相,其典型化学式为 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 和 M_6C ,但也可有少数其他类型如 M_7C_3 等。这里 M 可以是一种金属元素,如 Fe_3C ,也可以是两种或多种金属元素,如 $(Fe, Mn)_3C$ 、 $(Fe, Cr)_3C$ 等。后两种化合物可以看成是 Mn 、 Cr 置换部分 Fe 原子而固溶在 Fe_3C 中。

间隙化合物特别是简单的间隙化合物具有很高的熔点和硬度,而且十分稳定,是合金的重要强化相。例如,碳钢中的 Fe_3C 能够显著提高钢的强度和硬度。

【例 1.1】 电子仪表内不同元件之间需要用材料连接起来,以实现各个元件的功能试考虑选择何种材料是恰当的?

【解】 不同元件之间的连接材料必须是导电性良好的材料,否则会导致电信号的衰减,因此,应该选取金属作为不同元件之间的连接材料。铜、铝、金或银都能满足上述要求。实际应用中为了避免短路或放电,必须考虑金属导线与电子仪表其余部分的绝缘。陶瓷涂层是极好的绝缘体,然而太脆,导线一旦弯曲,陶瓷涂层极易脱落。因此必须选择具有良好绝缘特性,同时又兼具良好延展性的聚合物或塑料作为绝缘体。或者通过印刷电路或集成电路实现不同元件之间的合理连接。

【点评】 这个简单问题涉及不同材料基本特性等科学问题,又涉及材料选择、材料应用的工程化问题,是科学和工程的紧密结合。

1.1.2 无机非金属材料

无机非金属材料是由硅酸盐、铝酸盐、硼酸盐、磷酸盐、锆酸盐等原料和(或)氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硫化物、硅化物、卤化物等原料经一定的工艺制备而成的材料,是除金属材料、高分子材料以外所有材料的总称。它与广义的陶瓷材料有等同的含义。无机非金属材料种类繁多,用途各异,目前还没有统一完善的分类方法。一般将其分为传统的(普通的)和新型的(先进的)无机非金属材料两大类。

传统的无机非金属材料主要是指由 SiO_2 及其硅酸盐化合物为主要成分制成的材料,包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等。此外,搪瓷、磨料、铸石(辉绿岩、玄武岩等)、碳素材料、非金属矿(石棉、云母、大理石等)也属于传统的无机非金属材料。新型无机非金属材料是用氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硫化物、硅化物以及各种无机非金属化合物经特殊的先进工艺制成的材料。主要包括先进陶瓷、非晶态材料、人工晶体、无机涂层、无机纤维等。

陶瓷按其概念和用途不同,可分为两大类,即普通陶瓷和特种陶瓷。普通陶瓷即传统陶瓷,是指以粘土为主要原料与其他天然矿物原料经过粉碎混练、成型、煅烧等过程而制成的各种制品。包括日用陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷、电瓷以及其他工业用陶瓷。特种陶瓷是用于各种现代工业及尖端科学技术领域的陶瓷制品,包括结构陶瓷和功能陶瓷。结构陶瓷主要用于耐磨损、高强度、耐高温、耐热冲击、硬质、高刚性、低膨胀、隔热等场所。功能陶瓷主要包括电磁功能、光学功能、生物功能、核功能及其他功能的陶瓷材料。

常见高温结构陶瓷包括:高熔点氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物。功能陶瓷包括装置瓷(即电绝缘瓷)、电容器陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷(又称为铁氧体)、导电陶瓷、超导陶瓷、半导体陶瓷(又称为敏感陶瓷)、热学功能陶瓷(热释电陶瓷、导热陶瓷、低膨胀陶瓷、红外辐射陶瓷等)、化学功能陶瓷(多孔陶瓷载体等)、生物功能陶瓷等。

根据陶瓷坯体结构及其基本物理性能的差异,陶瓷制品可分为陶器和瓷器。陶器包括粗

陶器、普陶器和细陶器。陶器的坯体结构较疏松,致密度较低,有一定吸水率,断口粗糙无光,没有半透明性,断面呈面状或贝壳状。瓷器包括炻瓷器、普通瓷器和细瓷器。相对于陶器而言,瓷器的坯体结构较致密,吸水率 $\leq 3\%$,普通瓷器(特别是薄的瓷器)具有一定透光性。

玻璃是由熔体过冷所制得的非晶态材料。根据其形成网络的组分不同可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等,其网络形成剂分别为 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。习惯上玻璃态材料可分为普通玻璃和特种玻璃两大类。普通玻璃是指采用天然原料,能够大规模生产的玻璃。普通玻璃包括日用玻璃、建筑玻璃、微晶玻璃、光学玻璃和玻璃纤维等。特种玻璃(亦称为新型玻璃)是指采用精制、高纯或新型原料,通过新工艺在特殊条件下或严格控制形成过程制成的一些具有特殊功能或特殊用途的玻璃。特种玻璃包括 SiO_2 含量在 85% 以上或 55% 以下的硅酸盐玻璃、非硅酸盐氧化物玻璃(硼酸盐、磷酸盐、锆酸盐、碲酸盐、铝酸盐及氧氮玻璃、氧碳玻璃等)、非氧化物玻璃(卤化物、氮化物、硫化物、硫卤化物、金属玻璃等)以及光学纤维等。根据用途不同,特种玻璃分为防辐射玻璃、激光玻璃、生物玻璃、多孔玻璃、非线性光学玻璃和光纤玻璃等。

水泥是指加入适量水后可成塑性浆体,既能在空气中硬化又能在水中硬化,并能够将砂、石等材料牢固地胶结在一起的细粉状水硬性材料。水泥的种类很多,按其用途和性能可分为通用水泥、专用水泥和特性水泥三大类。通用水泥为大量土木工程所使用的一般用途的水泥,如硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥等。专用水泥指有专门用途的水泥,如油井水泥、砌筑水泥等。特性水泥则是某种性能比较突出的一类水泥,如快硬硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥等。

按其所含的主要水硬性矿物,水泥又可分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥以及以工业废渣和地方材料为主要组分的水泥。目前水泥品种已达一百多种。

耐火材料是指耐火度不低于 1580°C 的无机非金属材料。它是为高温技术服务的基础材料。尽管各国对其定义不同,但基本含义是相同的,即耐火材料是用作高温窑炉等热工设备的结构材料,以及用作工业高温容器和部件的材料,并能承受相应的物理化学变化及机械作用。

大部分耐火材料是以天然矿石(如耐火粘土、硅石、菱镁矿、白云母等)为原料制造的。采用某些工业原料和人工合成原料(如工业氧化铝、碳化硅、合成莫来石、合成尖晶石等)制备耐火材料已成为一种发展趋势。耐火材料种类很多,通常按其共性与特性划分类别。其中按材料化学矿物组成分类是一种常用的基本分类方法。也常按材料的制造方法、材料的性质、材料的形状尺寸及应用等来分类。

按矿物组成可分为氧化硅质、硅酸铝质、镁质、白云石质、橄榄石质、尖晶石质、含碳质、含锆质耐火材料及特殊耐火材料;按其制造方法可分为天然矿石和人造制品;按其形状可分为块状制品和不定形耐火材料;按其热处理方式可分为不烧制品、烧成制品和熔铸制品;按其耐火度可分为普通、高级及特级耐火制品;按化学性质可分为酸性、中性及碱性耐火材料;按其密度可分为轻质及重质耐火材料。按其制品的形状和尺寸可分为标准砖、异型砖、特异型砖、管和耐火器皿等。还可按其应用分为高炉用、水泥窑用、玻璃窑用、陶瓷窑用耐火材料等。

硅质耐火材料是指以 SiO_2 为主要成分的耐火材料。主要制品有硅砖,不定形硅质耐火材料及石英玻璃制品。

硅质耐火材料为典型的酸性耐火材料。其矿物组成:主晶相为鳞石英和方石英,基质为石

英玻璃相。硅质耐火材料对酸性炉渣抵抗能力强,但受碱性渣强烈侵蚀;荷重软化温度高;残余膨胀保证了砌体具有良好的气密性和结构强度;耐磨、导热性好;热稳定性低,耐火度不高,因此限制了其广泛的应用。硅砖主要用于焦炉、玻璃熔窑、酸性炼钢炉及其热工设备。

镁质耐火材料是指以镁石作原料,以方镁石(MgO)为主要矿物组成, MgO 含量在80%~85%以上的耐火材料。镁质耐火材料属碱性耐火材料,抵抗碱性物质的侵蚀能力较好,耐火度很高,是炼钢碱性转炉、电炉、化铁炉、许多有色金属火法冶炼中使用最广泛且最重要的一类耐火材料。也是玻璃蓄热室、水泥窑和陶瓷窑炉高温带常用的耐火材料。

熔铸耐火材料指原料及配合料经高温熔化后浇铸成一定形状的制品。配合料的熔融方法有电熔法和铝热法两种。电熔法即在电弧炉或电阻炉中熔化配合料。铝热法是利用铝热反应($2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Q}$)放出的热量将配合料熔化。电熔法是目前生产熔铸耐火材料的主要方法。

熔铸耐火制品的种类很多,目前应用最为广泛的是熔铸锆刚玉砖。其他熔铸制品有熔铸莫来石砖、熔铸锆莫来石砖;熔铸刚玉砖、镁质、尖晶石及橄榄石质等熔铸制品。熔铸制品与烧结法制品相比,有以下特点:制品很致密,气孔少,密度大;机械强度高;高温结构强度大;导热性高,抗渣性好。

轻质耐火材料是指气孔率高、体积密度低、热导率低的耐火材料。轻质耐火材料的特点是具有多孔结构(气孔率一般为40%~85%)和高的隔热性。

不定形耐火材料是由合理级配的粒状和粉状料与结合剂共同组成的不经成型和烧成而直接供使用的耐火材料。通常,把构成此种材料的粒状材料称为骨料,把粉状料称为掺合料,把结合剂称为胶结剂。这类材料无固定外形,可制成浆状、泥膏状和松散状,因而也统称为散状耐火材料。用此种耐火材料可构成无缝隙的整体构筑物,故也称为整体耐火材料。不定形耐火材料的种类很多,可依所用耐火材料的材质分类,也可按所用结合剂的品种分类。

含碳耐火材料是指以碳化物为主要组成的耐火材料,属中性耐火材料。其中,以无定形碳为主要组成的称为碳素耐火材料;以结晶型石墨为主要组成的称为石墨耐火材料;以 SiC 为主要组成的称为碳化硅耐火材料。

【例 1.2】 日常生活中使用的茶杯、餐具是什么材料制作的?材料具有何种性能才能够满足使用要求?

【解】 细心观察,茶杯、餐具大多数是用陶瓷材料或塑料制作的。陶瓷或聚合物材料导热性差,是极好的绝热材料,使用中不易烫伤使用者。金属因其良好的导热性会使茶杯烫手,所以很少用金属作茶杯。但是金属经过双层真空加工后,辅之以聚合物材料,可以制成经久耐用的旅行杯。一次性使用的多孔聚苯乙烯杯子,因其中含有大量密闭性孤立气孔,进一步改善了绝热性。

【点评】 根据预计性能设计、制造、应用材料是材料科学与工程最终目标。同种材料经过不同的加工处理后,其使用性能可以发生很大变化。科学无限,只要勇于探索,材料的使用性能尽在不断扩展之中。

1.1.3 有机高分子材料(聚合物)

高聚物是由一种或几种简单低分子化合物经聚合而组成的分子量很大的化合物。高聚物的种类繁多,性能各异,其分类的方法多种多样。按高分子材料来源分为天然高分子材料和合

成高分子材料;按材料的性能和用途可将高聚物分为橡胶、纤维、塑料和胶粘剂等。

橡胶的特点是室温弹性高,即使在很小的外力作用下,也能产生很大的形变(可达1000%),外力去除后,能迅速恢复原状。其弹性模量小,为 $10^5\sim 10^4\text{Pa}$ 。常用的橡胶有天然橡胶(异戊橡胶)、丁苯橡胶、顺丁橡胶(聚丁二烯)、乙丙橡胶和硅橡胶等。

纤维的弹性模量较大,为 $10^9\sim 10^{10}\text{Pa}$ 。受力时,形变小,一般不超过20%。纤维大分子沿轴向作规则排列,其长径比较大,在较广的温度范围($-50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$)内,机械性能变化不大。常用的合成纤维有尼龙、涤纶、腈纶和维尼纶等。

塑料的弹性模量介于橡胶和纤维之间,为 $10^7\sim 10^8\text{Pa}$ 。温度稍高些,受力形变可达百分之几至几百。有些塑料的形变是可逆的,有些塑料的形变是永久的。塑料的粘度、延展性和弹性模量都与温度有直接的关系,反映出塑性行为。

根据塑料受热时行为的不同,又将其分为热塑性和热固性塑料两类。前者受热时可以塑化和软化,冷却时则凝固成型,再加热又可塑化软化。聚乙烯、聚氯乙烯和聚碳酸酯等都属于此类;后者在受热时可塑化和软化,并通过化学反应,使之固定成型,但冷却后不能再加热软化,酚醛塑料和脲醛塑料就属此类。

塑料、橡胶和纤维三类聚合物有时很难严格划分。例如,聚氯乙烯是典型的塑料,但也可抽丝成纤维;氯纶配入适量的增塑剂,可制成类似橡胶的软制品;尼龙、涤纶是很好的纤维材料,但也可做工程塑料;最近出现的“高分子合金”——热塑弹性体,在高温下具有塑料的特性,具有较好的软化性、可塑性,易于加工成型,而在室温下又有橡胶的特点,具有弹性等。

胶粘剂是指在常温下处于粘流态,当受到外力作用时,会产生永久变形,外力撤去后又不能恢复原状的高聚物。有时把聚合后未加工成型的高聚物称为树脂,以区分加工后的塑料或纤维制品,如电木未固化前称酚醛树脂,涤纶纤维未纺织前称涤纶树脂。

1.1.4 复合材料

复合材料的种类繁多,目前还没有统一的分类方法,下面根据复合材料的三要素来分类。按基体材料分类,有金属基复合材料,陶瓷基复合材料,水泥、混凝土基复合材料,塑料基复合材料,橡胶基复合材料等。按增强剂形状可分为粒子、纤维及层状复合材料。

凡以各种粒子填料为分散质的是粒子复合材料,若分布均匀,是各向同性的;以纤维为增强剂得到的是纤维增强复合材料,依据纤维的铺排方式,可以是各向同性也可以是各向异性;层状复合材料如胶合板,由交替的薄板层合而成,因而是各向异性的。依据复合材料的性能可分为结构复合材料和功能复合材料(见表1.1)。结构复合材料是作为承力结构使用的材料。增强剂包括各种纤维、织物、晶须、片材和颗粒等。基体有聚合物、金属、陶瓷、玻璃、碳和水泥等。功能复合材料是具有某种特殊物理或化学特性的复合材料。根据其功能可分为导电、磁性、换能、阻尼、摩擦等复合材料。一般由功能组元和基体组成。基体不仅起构成整体的作用,而且能产生协同或加强功能的作用。

表 1.1 复合材料按性能分类

结构复合材料	树脂基复合材料,金属基复合材料,陶瓷基复合材料,碳/碳复合材料,水泥基复合材料
功能复合材料	换能功能复合材料,阻尼吸声功能复合材料,导电电磁功能复合材料,屏蔽功能复合材料,摩擦磨损功能复合材料

1.2 材料组成、结构、性质、工艺及其与环境的关系

材料的结构决定材料的性质,性质是结构的外在反映,对材料的使用性能有决定性影响,而使用性能又与材料的使用环境密切相关,见图 1.2。材料的结构取决于其组成、形成条件(包括制备工艺及加工过程)等因素。因此,材料科学要解决的问题就是研究材料的组成与结构、合成与加工、性质、使用性能以及环境之间的相互关系及制约规律。要有效地使用材料,必须了解产生特定性质的原因——组成和结构、材料所具有的性能、实现这些性能的途径和方法——工艺以及环境对材料性能的影响。

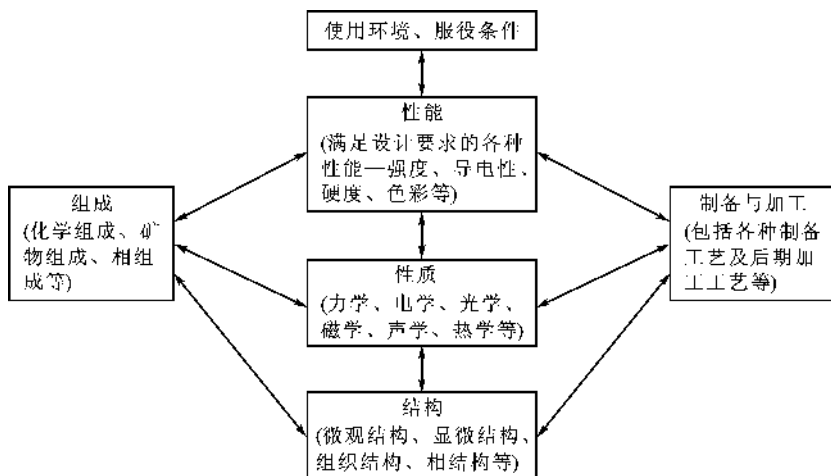


图 1.2 组成-结构-性能关系

1.2.1 材料结构层次

考察材料的结构可以从以下几个层次来考虑,这些层次都影响材料的最终性能。

第一个层次是原子及电子结构。原子中电子的排列在很大程度上决定原子间的结合方式,决定材料类型(金属、非金属、聚合物等),决定材料的热学、力学、光学、电学、磁学等性质。

第二个层次是原子的空间排列。如果材料中的原子排列非常规则且具有严格的周期性,就形成晶态结构;反之则为非晶态结构。不同的结晶状态具有不同的性能,如玻璃态的聚乙烯是透明的,而结晶聚乙烯是半透明的。原子排列中存在缺陷会使材料性能发生显著变化,如晶体中的色心就是由于碱卤晶体中存在点缺陷,而使透明晶体具有颜色,甚至可作为激光晶体。

第三个层次是组织结构或相结构。在大多数金属、陶瓷和个别聚合物中可发现晶粒组织。晶粒之间的原子排列变化,改变了它们之间的取向,从而影响材料的性能。其中晶粒的大小和形状起关键作用。另外,大多数材料属于多相材料,其中每一相都有自己独特的原子排列和性能,因而控制材料结构中相的种类、大小、分布和数量就成为控制性能的有效方法。

1.2.2 工程材料常见性质与性能

材料性质(性能)包括热学、力学、光学、电学、磁学性质(性能)以及化学性质(性能)。表 1.2 列举了作为工程材料使用的典型性能。

表 1.2 工程材料的性质(性能)

性质(性能)类别	典型性质(性能)
力学性质(性能)	硬度(磨损率,冲击,耐划痕性);强度(弹性模量,拉伸强度,屈服强度);蠕变(蠕变速率,应力断裂性能);延性(延伸率,断面收缩率);疲劳(疲劳极限,疲劳寿命);其他性质(密度,气孔率)
热学性质(性能)	热容量;导热性;热膨胀;转变温度;抗热冲击性
光学性质(性能)	光吸收;光反射;光折射;光透射;颜色;光衍射;激光作用;光电导性;光辐射
电学性质(性能)	导电性;介电性(绝缘);铁电性;压电性
磁学性质(性能)	铁氧体磁性;铁磁性;顺磁性;抗磁性;磁导率
声学性质(性能)	声吸收;声反射;声透射;吸声系数;降噪系数
化学性质(性能)	化学稳定性;腐蚀;氧化;催化性能;提纯

【例 1.3】 选择飞机机翼材料时应该考虑哪些主要的性能？

【解】 飞机机翼是一种结构材料,因此首先因该考虑力学性能,其次还应该考虑一些物理性质。为了能够承受作用在机翼上的应力,材料必须具有足够高的屈服强度和疲劳强度。同时由于飞行时机翼时刻处于应力及振动的循环作用下,因此疲劳特性是很重要的。物理性质主要为密度和耐腐蚀性,机翼应尽可能轻,且对飞行中的不同环境下的介质腐蚀具有很好的抗腐蚀性。正常情况下,机翼不会遇到冲击载荷(冲击)、高温(蠕变)和摩擦(磨损)的情况。

【例 1.4】 用作卫星电源的太阳能电池材料需要什么性能？

【解】 太阳能电池材料是一种光-电转换功能材料,其光学性能是非常重要的。常用的是太阳能转换硅(单晶硅、多晶硅和非晶硅)材料。只有当材料吸收光的波长范围与太阳光谱一致时,才能最大限度地吸收光能并将其转化成电能。

1.2.3 材料的加工工艺

为满足使用要求,材料必须进行适当的加工。材料性能对加工过程的选择是十分重要的,特别硬的材料会打坏切削工具的刀刃,而软的材料(例如铝)又会“粘住”锯条、砂轮及其他工具。同样,加工过程也显著影响材料性能,例如金属丝经拉伸后直径减小了,但其强度却增强了,在子午线轮胎中的钢丝就需要这种硬化。用化学方法制备材料时,其影响就更大,如气相法和液相法制备的白炭黑对橡胶的补强性能有显著差别。从本质上说,加工制备过程对性能的影响,是通过对结构的改变实现的,典型的工程材料加工工艺如表 1.3。

表 1.3 常见的材料加工工艺

	加 工 方 式	加 工 工 艺
金属材料	铸造:砂型、压铸、永久铸型、熔模铸造、连续铸造	将液态金属浇入或注入固体模具中得到所要求的形状
	成型:锻造、拉丝、深冲、弯曲	一般在热状态下用高压将固体金属变形成为所需的形状
	连接:气焊、接触焊、钎焊、氩弧焊、锡焊、扩散焊	采用液态金属、变形或高压、高温将几块金属连接在一起
	机械加工:车、钻、磨、切割	用切削加工去掉多余金属,获得成品件
	粉末冶金	先施加压力将金属粉末压制成需要的形状,然后进行高温加热,使微粒连接成整体

续表 1.3

	加工方式	加工工艺
陶瓷材料	浇注:包括上釉	将液体+固体的陶瓷泥浆浇注成所需的形状
	压制:挤压、压制、等静压成形	将固体陶瓷粉料或液体+固体粘性陶瓷泥料压制成有用的形状
	烧 结	将压制成的固体进行高温加热,使之粘连成块
聚合物	模制:注模法,转移模塑法	将热的甚至液态的聚合物压入模具中,使其具有所需形状
	成形:旋压、挤压、真空成形	将受热的聚合物强迫通过模孔或包裹在模胎上,以获得某种形状
复合材料	铸造:包括渗透	液体组分包围着另一种组分,以获得完整的复合材料
	成 形	用强力迫使一个软质组分围绕复合材料的第二个组分发生变形
	连接:胶粘剂粘接、爆炸连接、扩散连接	通过胶接、变形或高温过程将两种组分连接在一起
	压制和烧结	将粉末状组分压制成形,然后加热使粉末连接在一起

【例 1.5】 白炽灯泡的灯丝由钨丝制作,为什么制造钨丝时用粉末冶金法而不用铸造法?

【解】 金属钨的熔点非常高(3410℃),如果用铸造法,必须把钨加热到极高的温度,这样的工艺条件太苛刻。而粉末冶金工艺则是在低得多的温度下把粉末状的钨烧结成所需的形状。

1.2.4 材料性能的环境效应

材料所处的环境(使用条件)将影响材料结构-性能-工艺之间的关系。温度、气氛的变化对材料的性质或性能有明显的影 响,如密封圈在高温下失去密封性能;不锈钢在还原气氛、高温下生锈;大多数材料的强度会随着温度的升高而降低,而且当加热到临界温度以上时,可能会突然地发生灾难性的变化。金属、混凝土在加热时会丧失强度,但经过热处理或成型技术后强度会加强。在很低的温度下,即使作用在材料上的载荷很小,也可能造成金属的脆性破坏。高温也可以改变陶瓷的结构或使聚合物熔化或碳化。

大多数金属和聚合物都可能与环境中的氧或其他气体发生化学反应,在高温下更是如此。氢溶解在韧性的金属铜中,在晶界上聚集形成氢气,产生小孔,使金属变脆,很容易发生脆性断裂。材料受到各种腐蚀性介质化学侵蚀后,可能局部或均匀地被消耗,在材料表面或内部形成腐蚀坑或裂纹,导致金属或陶瓷材料发生不可预测的破坏。聚合物则可能变硬、解聚、表面碳化甚至被溶剂溶解。

在辐射条件下材料性能也会发生变化,核反应堆中中子的高能辐射可以影响所有材料的内部结构,使材料的强度降低、脆化或使物理性质发生显著变化。外形尺寸可能也会变化,导致材料体积膨胀,甚至产生裂纹。

重力环境对材料的形成有显著影响,在太空中生长出的晶体,其结构和性能与地球上的也不一样。

1.3 材料的选择

材料选择是材料科学与材料工程的重要使命之一,是材料器件化、产品化的必经之路,是工程设计中的重要环节之一,会影响整个设计过程。材料选择的核心是在技术、经济合理以及环境协调的前提下,使材料的使用性能与产品的设计功能相适应。一方面材料服役于接近失效极限的范围内,安全系数趋于低值,并尽可能使用高性能的材料和强化技术;另一方面,在产业化工艺技术不够成熟和完善的情况下,避免盲目使用性能尚未稳定的新材料。选用材料的应该遵循使用性能、工艺性能、经济性及环境协调性原则。

(1) 使用性能原则

使用性能是材料在使用过程中,能够安全可靠地工作所必需具备的性能。它包含材料的力学性能、物理性能和化学性能。对于结构性器件,使用性能中最主要的是材料的力学性能。因为只有在满足力学性能之后才有可能保证器件正常运转,不致早期失效。工程上经常对金属材料采用热处理和冷变形强化工艺,目的就是获得较高力学性能。对于功能性器件,在满足力学性能的前提下,重点考虑的是外场作用下特定性能响应外场变化的敏感性以及性能的环境稳定性。对所选材料使用性能的要求是在对器件工作条件及失效分析的基础上提出的,这样才可达到提高产品质量的目的。

(2) 工艺性能原则

从原料到材料、从材料到器件、从器件到产品都要经过一系列工艺过程。工艺性能是指材料在不同的制造工艺条件下所表现出的承受加工的能力。它是物理、化学和力学性能的综合。按工艺方法不同,可分为铸造性能、锻造性能、焊接性能、热处理工艺性能和切削加工性能等。

在设计器件和选择工艺方法时,都应考虑材料的工艺性能。例如灰铸铁具有良好的铸造性能和切削加工性能,但不能承受锻造,而且焊接性也较差,因此它广泛用于制造形状复杂的铸件;低碳钢的锻造性能和焊接性都很好,多用于制造各类锻压件和焊接构件;高碳钢的焊接性很差,不宜制作焊接件,却宜于用作刀具、量具等材料。热处理工艺性能包括淬透性、淬硬性、变形与开裂、过热与过烧、回火稳定性、氧化等。热处理工艺性能的好坏,直接影响产品质量,而且是生产中最后一道工序,应特别引起重视,否则前功尽弃。

对复合材料中不同材料的相容性也是不可忽视的,在工程上可采用过渡层来弥补相容性的不足。

材料工艺性能的好坏,在单件或小批量生产时,并不显得重要,但在大批量生产条件下希望达到经济规模的要求,往往成为选材中起决定作用的因素之一。另外加工工艺性能好坏也会直接影响产品寿命。例如,1982年9月10日发生的某起火箭发射后坠毁事故,经分析认为是由于齿轮加工方法不当,造成齿面间隙过小,齿轮润滑不良,使滑轮泵停止转动,造成发动机提前关机,致使火箭坠落于大西洋中。

(3) 经济性选材原则

在满足器件性能要求前提下,选材时应考虑材料的价格、加工费用和国家资源等情况,以降低产品成本。

(4) 环境协调性原则

地球是所有材料的来源和最终归宿。通过采矿、钻井、种植或收获等方式,人们从地球上

获得矿物、石油、木材等原材料,经过选矿、精炼、提纯、制浆及其他工艺过程,这些原材料就转化为工业用材料,如金属、化学产品、纸张、水泥、纤维等。在随后的工艺过程中,这些材料又被进一步加工成工程材料,如晶体、合金、陶瓷、塑料、混凝土、纺织品等。通过设计、制造、装配等过程,再把工程材料做成有用的产品。当产品经使用达到其寿命后,又以废料的形式回到地球或经过解体 and 材料回收后以基本材料再次进入材料循环。人类社会要实现可持续发展,在原材料获取、材料制备与加工、材料服役以及材料废弃等材料循环周期内,必须考虑环境负荷及环境协调性。原材料开采对资源造成的破坏应降低到最低程度,废弃材料应最大限度地回收利用并进入材料的再循环圈。

本章小结

可以根据材料的基本组成、性质特征、存在的状态、物理性质、物理效应、用途等对材料进行分类。根据材料的化学作用(或基本组成)不同,材料可分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料(聚合物)和复合材料等四大类。

材料的结构决定材料的性质,性质是结构的外在反映,对材料的使用性能有决定性影响,而使用性能又与材料的使用环境密切相关。材料的结构可以从原子及电子结构、原子的空间排列、组织结构或相结构等层次上来描述。材料的制备、加工方法决定了材料的结构和性质,材料的性质变化及性能衰减又与材料所处的条件及使用环境密切相关。

选用材料应该遵循使用性能、工艺性能、经济性及环境协调性原则。

思考题与习题

- 1.1 仔细观察一下白炽灯泡,会发现有多少种不同的材料? 每种材料需要何种热学、电学性质?
- 1.2 为什么金属具有良好的导电性和导热性?
- 1.3 为什么陶瓷、聚合物通常是绝缘体?
- 1.4 铝原子的质量是多少? 若铝的密度为 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$, 计算 1mm^3 中有多少原子?
- 1.5 为了防止碰撞造成扭折,汽车的挡板可由装甲制造,但实际应用中为何不如此设计? 说出至少三种理由。
- 1.6 描述不同材料常用的加工方法。
- 1.7 叙述金属材料的类型及其分类依据。
- 1.8 试将下列材料按金属、陶瓷、聚合物或复合材料进行分类:
黄铜 钢筋混凝土 橡胶 氯化钠 铅-锡焊料 沥青 环氧树脂 镁合金 碳化硅 混凝土 石墨 玻璃钢
- 1.9 Al_2O_3 陶瓷既牢固又坚硬且耐磨,为什么不用 Al_2O_3 制造铁锤?

2 晶体结构

本章提要

人们使用的材料绝大多数属于固体材料,其中大多数材料中质点的排列具有周期性和规则性,属于晶态材料。不同的晶体,其质点间结合力的本质不同,质点在三维空间的排列方式不同,使得晶体的微观结构各异,反映在宏观性质上,不同晶体具有截然不同的性质。要描述晶体的微观结构,需要具备结晶学方面的基本知识。本章主要从微观层次出发,介绍结晶学的基本知识,奠定描述晶体中质点空间排列的科学基础;从认识论的角度出发,首先认识质点排列规则的理想晶体,建立理想晶体中质点空间排列的立体图像,进一步理解晶体的组成-结构-性质之间的相互关系及其制约规律。为了解实际材料结构以及材料设计、开发和应用奠定必要的基础。

2.1 结晶学基础

2.1.1 空间点阵

晶体(Crystal)是离子、原子或分子按一定的空间结构排列所组成的固体,其质点在空间的分布具有周期性和对称性,因而,晶体具有规则的外形。习惯上,人们常用空间几何图形来抽象地表示晶体结构,即把晶体质点的中心用直线连接起来,构成一个空间网格,此即晶体点阵(Lattice),如图 2.1 所示。质点的中心位置,称为点阵的结点。点阵中结点仅有几何意义,并不真正代表任何质点。如果把特定的结构基元(离子、原子或分子)放置于不同点阵的结点上则可以形成各种各样的晶体结构。

由图 2.1 可以看出,晶体可看作是由一个结点沿三维方向按一定距离重复地出现结点而形成的。每个方向上结点间的距离称为该方向上晶体的周期。显然,同一晶体,不同方向的周期不一定相同。由于晶体具有周期性,因此,可以从晶体中取出一个单元,表示晶体结构的特征。同一空间点阵,取单元的方法可以不同。如图 2.1 中实线所表示的不同单元,都可以把该晶格的特征表示出来。为了使这个单元尽量简单,同时又能充分表现出晶体的结构特点,结晶学所选取的单元须具备如下条件:(1) 单元应能充分表示出晶体的对称性;(2) 单元的三条相交边棱应尽可能相等,或相等的数目尽可能地多;(3) 单元的三棱边的夹角要尽可能地构成直角;(4) 单元的体积应尽可能地小。按照上述原则取出的最小重复单元称为晶胞,即晶胞是从晶体结构中取出来的反映晶体周期性和对称性的重复单元。

晶胞的形状和大小可以用 6 个参数来表示,此即晶胞参数,它们是 3 条边棱的长度 a 、 b 、 c 和 3 条边棱的夹角 α 、 β 、 γ ,如图 2.2 所示。晶胞参数确定之后,晶胞和由它表示的晶格也随之确定,方法是将该晶胞沿三维方向平行堆积即构成晶格。

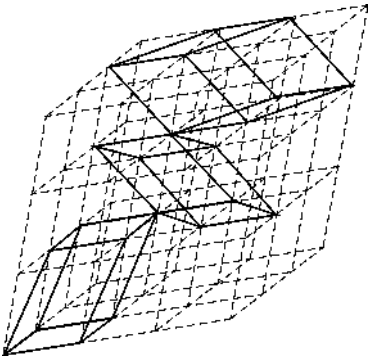


图 2.1 晶体点阵及晶胞的不同取法

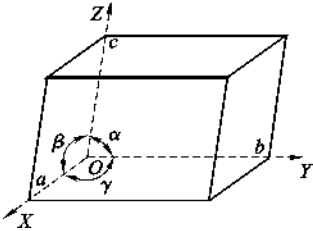


图 2.2 晶胞坐标及晶胞参数

空间点阵中所有阵点的周围环境都是相同的,或者说,所有阵点都具有等同的晶体学位置。布拉菲(Bravais)通过数学运算指出:依据晶胞参数之间关系的不同,可以把所有晶体的空间点阵划归为 7 类,即 7 个晶系,见表 2.1。按照点阵在空间排列方式不同,有的只在晶胞的顶点,有的还占据上下底面的面心、各面的面心或晶胞的体心等位置,7 个晶系共包括 14 种点阵,称为布拉菲点阵(Bravais Lattice)。

表 2.1 布拉菲点阵的结构特征

晶 系	晶胞参数关系	点阵名称	阵点坐标
三斜 (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	$[0,0,0]$
单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$
斜方(正交) (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方 体心斜方 底心斜方 面心斜方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0][\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}][0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$
三方(菱方) (rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方	$[0,0,0]$
四方(正方) (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$
六方 (hexagonal)	$a = b = d \neq c$ ($a = b \neq c$) $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方	$[0,0,0]$
立方 (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0][\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}][0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$

应该注意,空间点阵是从几何角度建立的一种空间构造,其结点周围的环境理所当然是相

同的。晶体的结构是将原子、离子、分子或分子团等结构基元放在空间点阵的阵点上而形成。因此，晶体结构中质点周围的环境不一定是相同的。在图 2.3 所示的结构中，A、B 两种原子周围环境各不相同。然而，如果把相互对应的一对 A、B 原子看成一个阵点，即复合阵点，则每个阵点周围环境就彼此相同了。它们分别由每对 A、B 原子构成简单立方晶体(图 2.3(a))和面心立方晶体(图 2.3(b))，皆为布拉菲点阵中的一种。另外，该结构也可以看作 A 和 B 原子的各一套简单立方格子或面心立方格子按一定规律穿插而成，这种分析方法在描述晶体结构中非常重要。

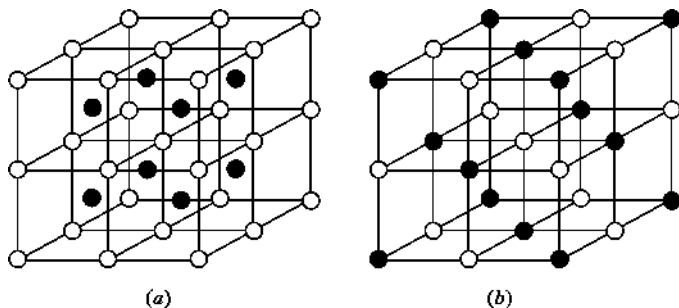


图 2.3 复合阵点构成的晶体点阵结构

(a) 简单立方的 AB 结构 由 A、B 原子的简单立方亚晶格沿体对角线方向位移 $1/2$ 体对角线长度穿插而成；

(b) 面心立方的 AB 结构 由 A、B 原子的面心立方亚晶格沿边棱方向位移 $1/2$ 边长穿插而成

综上所述，晶体结构是指晶体中原子或分子的排列情况，由空间点阵+结构基元而构成，晶体结构的形式是无限多的。空间点阵是把晶体结构中原子或分子等结构基元抽象为周围环境相同的阵点之后，描述晶体结构的周期性和对称性的图像。

2.1.2 结晶学指数

2.1.2.1 晶面指数

晶体是由其组成质点在空间按照一定的周期规律性地排列而构成。可将晶体点阵在任何方向上分解为相互平行的结点平面，这样的结点平面称为晶面。晶面上的结点，在空间构成一个二维点阵。同一取向上的晶面，不仅相互平行，间距相等，而且结点的分布也相同。不同取向的结点平面其特征各异。任何一个取向的一系列平行晶面，都可以包含晶体中所有的质点。

结晶学中经常用 (hkl) 来表示一组平行晶面，称为晶面指数。数字 hkl 是晶面在三个坐标轴(晶轴)上截距的倒数的互质整数比。为了确定晶面指数，在空间点阵中引入坐标系，选取任一结点为坐标原点 O ，以布拉菲晶胞的基本矢量为坐标轴 X 、 Y 、 Z ，如图 2.4 所示。假设晶面在坐标轴上的截距以晶体在该轴上的周期为单位，分别为 m 、 n 、 p ，将它们的倒数依 X 、 Y 、 Z 轴的顺序，化为互质整数比，即 $1/m : 1/n : 1/p = h : k : l$ ，然后将数字 hkl 写入圆括号 $()$ 内，则 (hkl) 即为这个晶面的晶面指数。每一个晶面指数代表一组平行晶面。

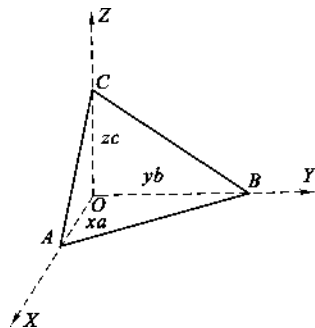


图 2.4 晶面指数的确定

在对称性高的晶体(如立方晶系)中，往往有并不平行的两组以上的晶面，它们的原子排列状况是相同的，这些晶面构成一个晶面族。同一晶面族中，不同

晶面的指数的数字相同,只是数序和正负号不同。通常用晶面族中某个最简便的晶面指数填在大括号 $\{ \}$ 内,作为该晶面族的指数,称为晶面族指数,用符号 $\{hkl\}$ 表示。将 $\{hkl\}$ 中的 $\pm h$ 、 $\pm k$ 、 $\pm l$,改变符号和顺序,进行任意排列组合,就可构成这个晶面族所包括的所有晶面的指数。如 $\{111\}$ 晶面族就包括 (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 8 个不同坐标方位的晶面。实际上,它们在晶体中是 4 个位向不同的平行晶面组,即 4 组独立晶面。同样可推知, $\{110\}$ 晶面族包括 12 个坐标方位不同的晶面,即 6 组独立晶面。同一晶面族各平行晶面的面间距相等。

【例 2.1】 确定图 2.5 中晶面的晶面指数。

【解】 选取坐标系如图 2.5(a),待定晶面在 a 、 b 、 c 轴上的截距分别为 $\frac{1}{2}a$ 、 $\frac{2}{3}b$ 、 $\frac{1}{2}c$;取倒数后得到 $2, \frac{3}{2}, 2$;化为互质整数得到 4、3、4。于是,该晶面的晶面指数为 $(4\ 3\ 4)$ 。图 2.5(b)中标出了各待定晶面的晶面指数。

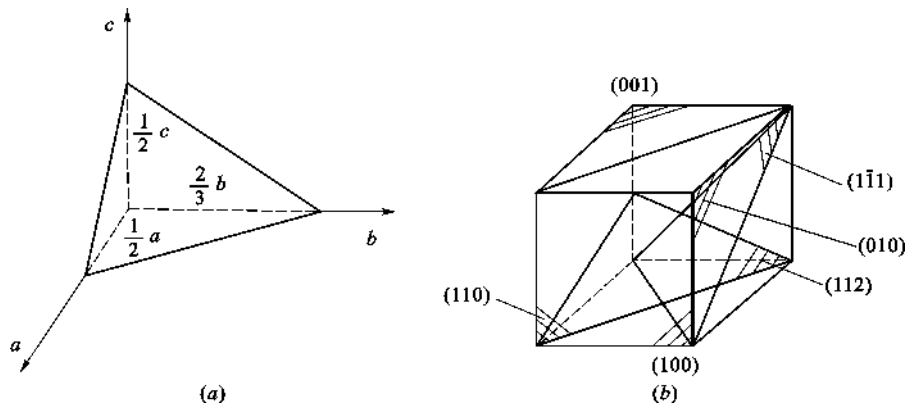


图 2.5 晶面指数的标注

2.1.2.2 晶向指数

晶体点阵也可在任何方向上分解为相互平行的结点直线组,质点等距离地分布在直线上。位于一条直线上的质点构成一个晶向。同一直线组中的各直线,其质点分布完全相同,故其中任何一直线,可作为直线组的代表。不同方向的直线组,其质点分布不尽相同。任一方向上所有平行晶向可包含晶体中所有质点,任一质点也可以处于所有晶向上。

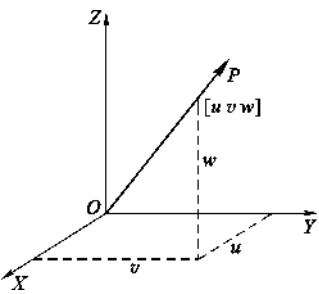


图 2.6 晶向指数的确定

晶向指数用 $[uvw]$ 来表示。其中 u 、 v 、 w 三个数字是晶向矢量在参考坐标系 X 、 Y 、 Z 轴上的矢量分量经等比例化简而得出。为了确定图 2.6 中 OP 的晶向指数,将坐标原点选在 OP 的任一结点 O 点,把 OP 的另一结点 P 的坐标经等比例化简后按 X 、 Y 、 Z 坐标轴的顺序写在方括号 $[\]$ 内,则 $[uvw]$ 即为 OP 的晶向指数。

与晶面族概念相似,晶体中原子排列周期相同的所有晶向为一个晶向族,用 $\langle uvw \rangle$ 表示。同一晶向族中不同晶向的指数,数字组成相同。已知一个晶向指数后,对 $\pm u$ 、 $\pm v$ 、 $\pm w$ 进行排列组合,就可得出此晶向族所有晶向的指数。如 $\langle 111 \rangle$ 晶向族的 8 个晶向指数代表 8 个不同的晶

向; $\langle 110 \rangle$ 晶向族的 12 个晶向指数代表 12 个不同的晶向。

立方晶系的晶面指数和晶向指数如图 2.7 所示。晶面指数和晶向指数对了解晶体中位错的形成与运动、晶体变形等具有重要意义。

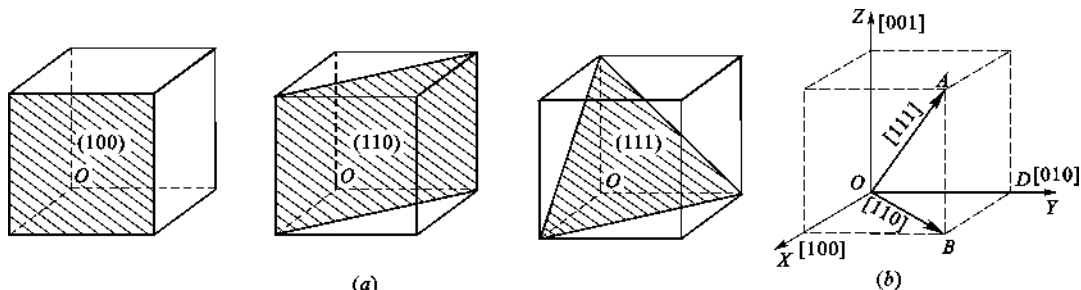


图 2.7 立方晶系的晶面指数和晶向指数

2.1.2.3 六方晶系的晶面指数和晶向指数

六方晶系的晶胞如图 2.8 所示,是边长为 a 、高为 c 的六方棱柱体。这样的晶格,也可以用图 2.8(a)中粗实线所标志的平行六面体晶胞来表示。即采用三轴定向,其中 a 、 b 夹角 120° , c 与 a 、 b 的夹角均为 90° 。三轴定向的缺点是不能显示晶体的 6 次对称及等同晶面关系。实际上,六方晶系的六个柱面是等同的,但在三轴定向中,其指数却分别为 (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{0}0)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 及 $(1\bar{1}0)$ 。在晶向表示上也存在同样的缺点,如 $[100]$ 和 $[110]$ 实际上是等同晶向。为克服此缺点,可采用四轴定向,其中 a 、 b 、 d 三轴间夹角为 120° , c 轴与它们垂直。此时,晶面指数用 $(hkil)$ 来表示,6 个柱面的指数分别为 $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(\bar{1}010)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 和 $(1\bar{1}00)$ 。这六个晶面具有明显的等同性,可归入 $\{1\bar{1}00\}$ 晶面族。

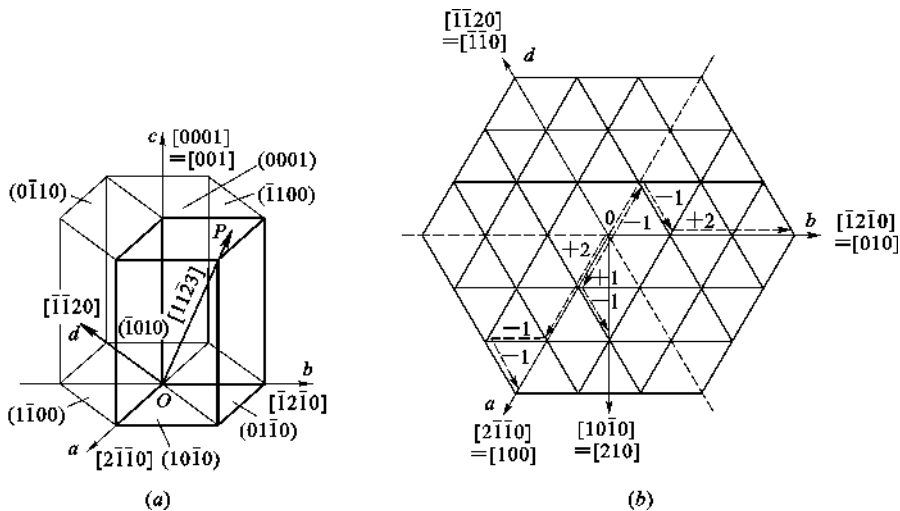


图 2.8 六方晶系的坐标轴及晶面、晶向指数

(a) 晶面、晶向的方位; (b) 同步平移法图示

四轴定向的前三个指数中只有两个是独立的,它们之间的关系为: $i = -(h+k)$, 因第三个指数可由前两个指数求得,故有时将它略去而使晶面指数成为 (hkl) 。

晶向指数和晶向族指数分别用 $[uvw]$ 和 $\langle uvw \rangle$ 来表示。其中 $t = -(u+v)$ 。晶向指数的

确定可以采用同步平移的方法来进行,方法是:(1) 把坐标原点放在待定晶向的任一结点上;(2) 从原点出发,按 a 、 b 、 d 、 c 轴的顺序,以各轴的晶体周期为单位,沿与各轴平行的方向平移到待定晶向的另一个结点上;(3) 将平移的步数依次记下来,等比例化简成最小整数,写进方括号内,即可得到待定的晶向指数。例如,确定图 2.8(b)中 OA 晶向的指数时,由 O 点出发,沿 a 平移 2 个周期,再沿 $-b$ 方向平移 1 个周期,然后沿 $-d$ 方向平移 1 个周期,即回到 OA 晶向上来。显然,沿 c 轴平移为零。于是, OA 的晶向指数为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 。

2.1.3 晶向与晶面的关系、晶带轴定理

在立方晶系中,同指数的晶面和晶向之间有严格的对应关系,即同指数的晶向与晶面相互垂直,也就是说 $[hkl]$ 晶向是 (hkl) 晶面的法向。

在结晶学中,把同时平行某一晶向 $[uvw]$ 的所有晶面称为一个晶带 (Zone) 或晶带面 (Planes of a Zone),该晶向 $[uvw]$ 称为这个晶带的晶带轴 (Zone Axis),一个晶带中任一晶面 (hkl) 与其晶带轴 $[uvw]$ 之间的关系满足晶带轴定理:

$$hu + kv + lw = 0 \tag{2.1}$$

知道了一个晶带中两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 及 $(h_2k_2l_2)$,则可以通过下式求出该晶带的晶带轴方向 $[uvw]$:

$$\left. \begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= l_1h_2 - l_2h_1 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1 \end{aligned} \right\} \tag{2.2}$$

式(2.1)和式(2.2)在晶体 X 射线衍射及电子衍射分析中非常重要。另外,晶面间距也是结构测试中一个重要的参数。在简单点阵中,通过晶面指数 (hkl) 可以方便地计算出相互平行的一组晶面之间的距离 d 。计算公式见表 2.2。

表 2.2 不同晶系的晶面间距

晶 系	立 方	正 方	六 方	斜 方
晶面间距	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

【例 2.2】 假设三轴定向的晶向指数为 $[UVW]$,则四轴定向的晶向指数为 $[uvtw]$,两者关系为:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2U - V) \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U) \\ t &= -(u + v) \\ w &= W \end{aligned} \right\} \tag{2.3}$$

试证明之。

【证明】 由于三轴指数和四轴指数描述同一晶向,故,

$$u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + t \mathbf{d} + w \mathbf{c} = U \mathbf{a} + V \mathbf{b} + W \mathbf{c} \tag{2.4}$$

由几何关系有:

$$\mathbf{a} + \mathbf{b} = -\mathbf{d} \tag{2.5}$$

再由等价性要求有：

$$t = -(u + v) \quad (2.6)$$

式(2.4)、式(2.5)和式(2.6)联立求解得

$$\left. \begin{aligned} U &= 2u + v \\ V &= 2v + u \\ W &= w \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

此即式(2.3)的另一形式的表达式,证毕。

式(2.3)和式(2.7)的矩阵表达式如下：

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

$$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

【例 2.3】 计算正交晶系的晶面间距。

【解】 如图 2.9 所示,选取坐标原点通过晶面组 (hkl) 中某一晶面,与之平行的相邻晶面与坐标轴相交于 A 、 B 、 C 。过坐标原点作此晶面的法线 ON , 线段 ON 的长度即为晶面间距 d_{hkl} 。法线 ON 与坐标轴 X 、 Y 、 Z 的夹角分别为 α 、 β 和 γ 。由图 2.9 可以得出,

$$\left. \begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{ON}{OA} = \frac{d_{hkl}}{OA} \\ \cos\beta &= \frac{ON}{OB} = \frac{d_{hkl}}{OB} \\ \cos\gamma &= \frac{ON}{OC} = \frac{d_{hkl}}{OC} \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

若 X 、 Y 、 Z 轴上的单位向量分别为 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} , 则截距 OA 、 OB 、 OC 可以分别表示为 ma 、 nb 和 pc , 于是

$$\cos\alpha = \frac{d_{hkl}}{OA} = \frac{d_{hkl}}{ma}, \quad \cos\beta = \frac{d_{hkl}}{OB} = \frac{d_{hkl}}{nb}, \quad \cos\gamma = \frac{ON}{OC} = \frac{d_{hkl}}{pc} \quad (2.11)$$

式中 m 、 n 、 p 为晶面在坐标轴上截距以各轴向单位向量为单位度量所得的整倍数, 它们与 h 、 k 、 l 具有倒数关系, 故

$$\cos\alpha = \frac{d_{hkl}}{a/h}, \quad \cos\beta = \frac{d_{hkl}}{b/k}, \quad \cos\gamma = \frac{d_{hkl}}{c/l} \quad (2.12)$$

若晶体的三个基本矢量相互垂直, 则其方向余弦间满足 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$, 即

$$\frac{d_{hkl}^2}{(a/h)^2} + \frac{d_{hkl}^2}{(b/k)^2} + \frac{d_{hkl}^2}{(c/l)^2} = 1$$

或

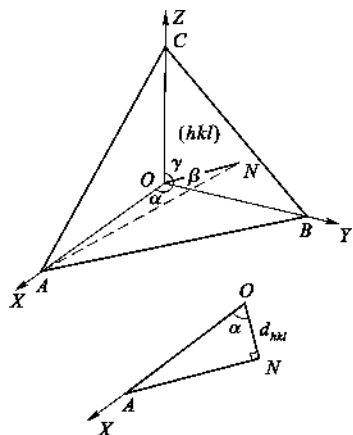


图 2.9 正交晶系晶面间距

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

于是,

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (2.13)$$

此即正交晶系的晶面间距公式。

对于四方晶系,由于 $a=b$,所以,

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (2.14)$$

对于立方晶系,因 $a=b=c$,于是,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.15)$$

2.2 晶体中质点的结合力与结合能

2.2.1 晶体中质点间的结合力

2.2.1.1 晶体中键的类型

晶体中的原子之所以能结合在一起,是因为它们之间存在着结合力和结合能。原子结合时其间距在十分之几纳米(nm)的数量级上,因此,带正电的原子核和其带负电的核外电子,必然要和它周围的其他原子中的原子核及电子产生静电库仑力。显然,其中起主要作用的是各原子的最外层电子。按照结合力性质的不同,分为强键力(主价键或化学键)和弱键力(次价键或物理键)。化学键包括离子键(Ionic Bond),共价键(Covalent Bond)和金属键(Metallic Bond)。物理键包括范德华键(Van der Waals Bond)和氢键(Hydrogen Bond)。

离子键是正、负离子依靠静电库仑力而产生的键合。离子键的特点是没有方向性和饱和性。质点之间主要依靠静电库仑力而结合的晶体称为离子晶体。典型的离子晶体是元素周期表中第Ⅰ族碱金属元素和第Ⅶ族卤族元素结合成的晶体,如 NaCl、CsCl 等。离子晶体因其依靠强键力——静电库仑力结合,故其结构非常稳定。反映在宏观性质上,晶体的熔点高,硬度大,导电性能差,膨胀系数小。大多数离子晶体对可见光是透明的,在远红外区有一特征吸收峰(红外光谱特征)。

共价键是原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。共价键的特点是具有方向性和饱和性。靠共价键结合的晶体称为共价晶体或原子晶体。元素周期表中第Ⅳ族元素 C(金刚石)、Si、Ge、Sn(灰锡)等的晶体是典型的共价晶体,它们属金刚石结构。原子晶体具有熔点高,硬度大,导电性能差等特性。各种晶体之间性能差别也很大,例如,熔点方面,C(金刚石)为 3280K, Si 为 1693K, Ge 为 1209K。导电性方面,金刚石是一种良好的绝缘体,而 Si 和 Ge 却只有在极低温度下才是绝缘体,其电阻率随温度升高迅速下降,是典型的半导体材料。

金属键是失去最外层电子(价电子)的原子实和自由电子组成的电子云之间的静电库仑力

而产生的结合。金属键的实质是没有方向性和饱和性的共价键。周期表中第Ⅰ族、第Ⅱ族元素及过渡元素的晶体是典型的金属晶体。它们的最外层电子一般为1~2个,组成晶体时每个原子的最外层电子都不再属于某个原子,而为所有原子所共有,因此可以认为在结合成金属晶体时,失去了最外层电子的原子实“沉浸”在由价电子组成的电子云中。结合力主要是原子实和电子云之间的静电库仑力,对晶体结构没有特殊的要求,只要求排列最紧密,这样势能最低,结合最稳定。金属最显著的物理性质是具有良好的导电性和导热性。金属的结合能比离子晶体和原子晶体要低一些,但过渡金属的结合能则比较大。

范德华键(分子键)是通过“分子力”而产生的键合。分子力包括三种力:葛生力(Keesen Force)——极性分子中的固有电偶极矩产生的力,德拜力(Debye Force)——感应偶极矩产生的力,即极性分子和非极性分子之间的作用力,伦敦力(London Force)——非极性分子中的瞬时电偶极矩产生的力。当分子力不是惟一的作用力时,它们可以忽略不计。分子晶体分极性和非极性两大类。惰性元素在低温下所形成的晶体是典型的非极性分子晶体,它们是透明的绝缘体,熔点极低,Ne、Ar、Kr、Xe晶体的熔点分别为24K、84K、117K、161K。HCl、H₂S等在低温下形成的晶体属于极性分子晶体。

氢键是指氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子(O、F、N等)相结合所形成的键。氢键也具有饱和性,它是一种特殊形式的物理键。冰(H₂O)是一种氢键晶体,铁电材料磷酸二氢钾(KH₂PO₄)亦具有氢键结合。

以上主要根据结合力的性质,把晶体分成5种典型的类型。但对于大多数晶体来说,结合力的性质是属于综合性的。实际上,很多晶体中的键既有离子键成分又有共价键成分,有的甚至还有范德华键或氢键。在复合材料中,其键合作用更为复杂。例如,层状硅酸盐矿物中,其层内靠离子键和共价键键合,层间靠氢键或范德华键结合。石墨结构中,组成石墨的1个碳原子以其最外层的3个价电子与其最近邻的3个原子组成共价键结合,这3个键几乎在同一平面上,使晶体呈层状;另1个价电子则较自由地在整个层中活动,具有金属键的性质,使石墨具有较好的导电性;层与层之间又依靠分子晶体的瞬时电偶极矩的相互作用而结合,使石墨质地疏松且具有滑腻感。

2.2.1.2 晶体中键的表征

实际晶体中的键合作用可以用键型四面体来表示。方法是将离子键、共价键、金属键以及范德华键这4种典型的键分别写在四面体的4个顶点上,构成键型四面体,如图2.10所示。四面体的顶点代表单一键合作用,边棱上的点代表晶体中的键由2种键共同结合,侧面上的点表示晶体由3种键共同结合,四面体内任意一点晶体中的键由4种键共同结合。

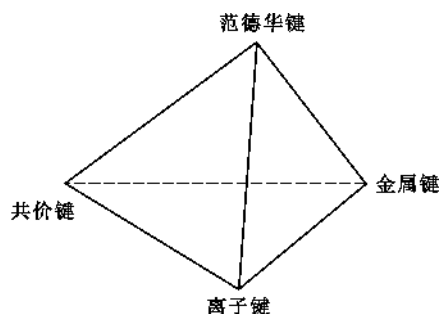


图 2.10 键型四面体

2.2.1.3 晶体中离子键、共价键比例的估算

大多数氧化物及硅酸盐晶体中的化学键主要包含离子键和共价键。为了判断晶体的化学键中离子键所占的比例,可以借助于元素的电负性这一参数来实现。表2.3列出由鲍林(Pauling)给出的元素的电负性值。一般情况下,当同种元素结合成晶体时,因其电负性相同,故形成非极性共价键;当两种不同元素结合成晶体时,随两元素电负性差值增大,键的极性逐

渐增强。因此,可以用下面的经验公式计算由 A、B 两元素组成的晶体的化学键中离子键的百分数:

$$\text{离子键}(\%) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2\right]$$

(2.16)

式中 $X_A、X_B$ ——A、B 元素的电负性值。

表 2.3 元素的电负性值(鲍林)

H 2.10																
Li 0.98												B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 2.16	Mo 2.16	Tc 2.16	Ru 2.28	Rh 2.20	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.05	I 2.66
Cs 0.79	Bs 0.89	La 1.10	Hf 2.20	Ta 2.36	W 2.36	Re 2.20	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.02	At 2.02

【例 2.4】 计算 MgO 和 GaAs 晶体中离子键成分的多少。

【解】 查元素电负性数据得 $X_{\text{Mg}}=1.31, X_{\text{O}}=3.44, X_{\text{Ga}}=1.81, X_{\text{As}}=2.18$, 则

$$\text{MgO 离子键}(\%) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(1.31 - 3.44)^2\right] = 0.68$$

$$\text{GaAs 离子键} \% = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(1.81 - 2.18)^2\right] = 0.04$$

由此可见,MgO 晶体的化学键以离子键为主,而 GaAs 则是典型的共价键晶体。

【点评】 除了以离子键、共价键结合为主的混合键晶体外,还有以共价键、分子间键结合为主的混合键晶体,且两种类型的键独立地存在。如,大多数气体分子以共价键结合,在低温下形成的晶体则依靠分子间键结合在一起。石墨的层状单元内共价结合,层间则类似于分子间键。聚合物长链分子内部是共价结合,链间多为分子间键或氢键结合。正是由于结合键的性质不同,才形成了材料结构和性质等方面的差异,从而也满足了工程方面的不同需要。

2.2.2 晶体的结合力与结合能

2.2.2.1 结合力的一般性质

各种不同的晶体,其结合力的类型和大小是不同的,但在任何晶体中,两个质点间的相互作用力或相互作用势能与质点间距离的关系在定性上是相同的。晶体中质点的相互作用分为吸引作用和排斥作用两大类。吸引作用在远距离是主要的,而排斥作用在近距离是主要的。在某一适当距离时,两者作用相抵消,晶体处于稳定状态。吸引作用来源于异性电荷之间的库仑引力。排斥作用来源有二:一是同性电荷之间的库仑力,二是泡利原理所引起的排斥力。

两个原子的相互作用势能 $u(r)$ 的曲线如图 2.11(a) 所示。由势能 $u(r)$ 可以按下式计算相互作用力:

$$f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$$

(2.17)

由相互作用力曲线(图 2.11(b))看出,当两原子很靠近时,斥力大于引力,总作用力为斥力, $f(r) > 0$ 。当两原子相距比较远时,引力大于斥力,总的作用力为引力, $f(r) < 0$ 。在某适当距离 r_0 ,引力和斥力抵消, $f(r) = 0$,即

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0 \quad (2.18)$$

由此式可以确定原子间的平衡距离 r_0 。还有一个重要的参量,即有效引力最大时,两原子间的距离 r_m 由下式确定:

$$\left| \frac{df(r)}{dr} \right|_{r_m} = - \left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r_m} = 0 \quad (2.19)$$

所以这一距离 r_m 对应势能曲线的拐点。

两个原子间的相互作用势能常可以用幂函数来表达:

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (2.20)$$

式中 r 为两个原子间的距离, A, B, m, n 皆为大于零的常数,第一项为库仑引力能,第二项为泡利排斥能。

如果晶体中总的相互作用势能可以视为是原子(离子)对间的相互作用势能之和,那么,就可以通过先计算出两个原子之间的相互作用势能,然后再把晶体结构的因素考虑进去,综合起来就可以求得晶体的总势能,这就是经典的处理方法。另外,也可以通过量子力学方法进行计算。

2.2.2.2 离子晶体晶格能

从能量角度来看,晶体的结合能 E_b 定义为:组成晶体的 N 个原子处于“自由”状态时的总能量 E_N 与晶体处于稳定状态时的总能量 E_0 的差值,即

$$E_b = E_N - E_0 \quad (2.21)$$

此处“自由”的含义是指各个原子都可以视为独立的粒子。原子之间的距离足够地大,以致它们之间的相互作用可以忽略时,就可把原子视为自由粒子。

对于离子晶体而言,其晶格能 E_L 定义为:1mol 离子晶体中的正负离子,由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。

设晶体中两原子的相互作用势能为 $u(r)$,则由 N 个原子组成的晶体,其总的相互作用势能为:

$$u(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N u(r_{ij}) \quad (i \neq j) \quad (2.22)$$

式中引入 $\frac{1}{2}$ 因子是由于 $u(r_{ij})$ 和 $u(r_{ji})$ 本是同一对相互作用势能,故以第 i 个原子与以第 j 个原子作参考点各自计算相互作用势能时,计算了两次缘故。

另外,由于晶体表面层原子的数目比晶体内部原子的数目少得多,如果忽略晶体表面层原子和内部原子对势能贡献的差别,则不会引起多大的误差。这样式(2.22)还可以简化,最后得到由 N 个粒子组成的晶体的总相互作用势能为:

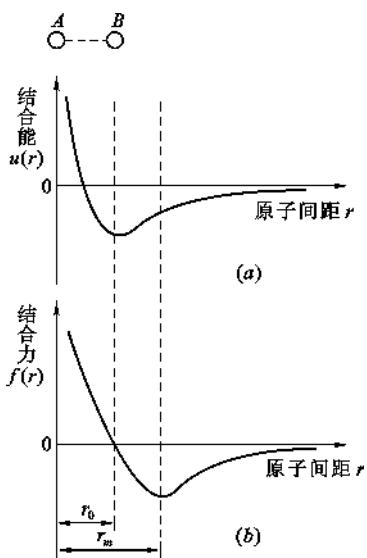


图 2.11 原子间的相互作用

- (a) 相互作用势能和原子间距的关系;
(b) 相互作用力和原子间距之间的关系

$$u(r) = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{1j})$$

(2.23)

对于由 N 个正、负离子组成的 AX 型晶体, 设正、负离子的电价分别为 z_1 和 z_2 , 根据式 (2.20) 和式 (2.23), 其总相互作用势能为:

$$u = -\frac{N}{2} \sum_j \left(\pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} - \frac{b}{r_{1j}^n} \right)$$

(2.24)

括号中第一项的正、负分别对应于异号离子和同号离子之间的相互作用。

设离子间最小距离为 r_0 , 则 $r_{1j} = a_j r_0$, 于是式 (2.24) 可写成:

$$u = -\frac{N}{2} \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \sum_j \pm \frac{1}{a_j} - \frac{1}{r_0^n} \sum_j \frac{b}{a_j^n} \right)$$

令

$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}, B = \sum_j \frac{b}{a_j^n}$$

其中 A 称为马德隆常数 (Madlung Constant), 是一个仅与晶体结构有关的常数。不同晶体结构的马德隆常数列于表 2.4。

表 2.4 晶体结构的马德隆常数 (A 值)

结构类型	NaCl	CsCl	立方 ZnS	六方 ZnS	CaF ₂ (萤石)	TiO ₂ (金红石)	Al ₂ O ₃ (刚玉)
A	1.7476	1.7627	1.6381	1.6413	2.5194	2.4080	4.171

数据来自: W. L. Jolly. *The Principles of Inorganic Chemistry*. McGraw-Hill, 1976.

B 值可通过晶体处于平衡状态时势能最小的条件来求得。

平衡时:

$$\left(\frac{du}{dr} \right)_{r_0} = -\frac{N}{2} \left(-\frac{z_1 z_2 A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} \right)_{r_0} = 0$$

由此得出:

$$B = \frac{A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$

(2.25)

相互作用势能为:

$$u_0 = -\frac{NA z_1 z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

(2.26)

n 称为玻恩指数 (Born Index), 其值大小与离子的电子层结构有关, 列于表 2.5。

表 2.5 玻恩指数 (n 值)

离子的电子层结构类型	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Kr, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
n	5	7	9	10	12

当正、负离子属于不同类型时, n 值取其算术平均值。如 NaCl 的 n 值为 $\frac{(7+9)}{2} = 8$ 。 n 值也可以通过晶体的体积弹性模量 E 由下式计算:

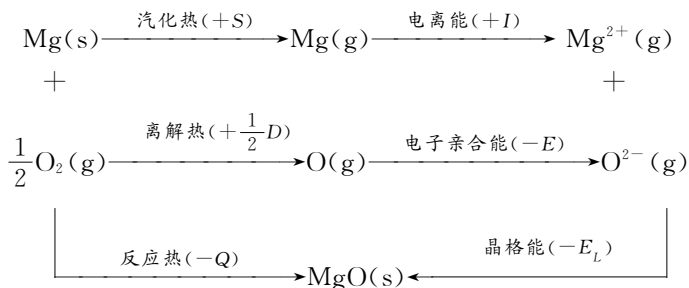
$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{A e^2} E$$

(2.27)

对于 1mol AX 型晶体, 原子总数 $N=2N_0$, N_0 为阿佛加德罗常数。于是, 晶格能 E_L 可由下式计算:

$$E_L = |u_0| = \frac{N_0 A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.28)$$

【学习指导】 通过对结合能的研究, 可以计算出晶格常数, 体积弹性模量等, 而这些量可以通过实验测量。因此将理论的计算结果与实验作比较, 就可以验证理论的正确性。另外, 也可以通过热力学参量来计算结合能或晶格能。例如, MgO 的晶格能可以通过如下的循环来求得:



根据亥斯(Hess)定律, 晶格能: $E_L = Q + S + I + \frac{1}{2}D - E$ 。

等式右边各参量都可测量, 则晶格能可由实验数据计算出来。另一方面, 结合能的研究也有助于了解组成晶体的质点之间相互作用的本质, 为探索新材料的合成提供理论指导。

【例 2.5】 计算 NaCl 晶体的马德隆常数 $A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$ 。

【解】 方法 1: 由马德隆常数的定义, 将求和逐项写出并计算。对于 NaCl 晶体结构(参见图 2.15)选取晶胞体心的 Na^+ 离子为参考基准, Na^+ 、 Cl^- 之间平衡距离为 r_0 , 则每个 Na^+ 离子周围有: 6 个距离为 r_0 的 Cl^- 离子; 12 个距离为 $\sqrt{2}r_0$ 的 Na^+ 离子; 8 个距离为 $\sqrt{3}r_0$ 的 Cl^- 离子; 6 个距离为 $\sqrt{4}r_0$, 即 $2r_0$ 的 Na^+ 离子; ……

于是

$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j} = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots = 1.7476$$

方法 2: 方法 1 中求和收敛得非常慢, 为此, 可通过一种有效方法, 即设想把晶体分成许多大的晶胞, 使每个晶胞中所包含的正负离子数目相同, 因而每个大晶胞是电中性的。若选取某一大晶胞中心的离子为参考离子, 则其他离子对此参考离子的作用可分为大晶胞内的离子和大晶胞外的离子两部分。由于各大晶胞是电中性的, 如果大晶胞足够大, 那么, 其他大晶胞作为整体对参考离子的作用就很微弱, 所以只要考虑本大晶胞内离子对参考离子的作用即可。如方法 1 中, 取大晶胞中心 Na^+ 的离子为参考离子, 则它到其他离子的距离为:

$$r_{1j} = r_0(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{\frac{1}{2}} = r_0 a_j$$

式中, n_1, n_2, n_3 为整数。 $a_j = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{\frac{1}{2}}$ 。

由图 2.15 可以看出, 参考离子最邻近的有 6 个 Cl^- 离子, 其位置可表示为 $(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$, 因而 $a_j = 1$, 但每个离子只有 $\frac{1}{2}$ 是属于本晶胞的。同理, 次邻近有 12 Na^+

离子,其位置可用 $(1,1,0)$ 表示,每个离子的 $a_j=\sqrt{2}$,但每个离子只有 $\frac{1}{4}$ 是属于本晶胞。再次邻近有 8 个 Cl^- 离子,其位置都可用 $(1,1,1)$ 表示,每个离子的 $a_j=\sqrt{3}$,每个离子只有 $\frac{1}{8}$ 是属于本晶胞。于是:

$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{1} \times 6 - \frac{1}{4} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 12 + \frac{1}{8} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times 8 = 1.457$$

大晶胞取得越大,结果就会更精确,精确计算的值为 $A=1.747565$ 。

2.3 晶体中质点的堆积

在晶体中,如果原子或离子的最外层电子构型为惰性气体构型或 18 电子构型,则其电子云分布呈球形对称,无方向性。从几何角度来讲,这样的质点在空间的堆积,可以近似地认为是刚性球体的堆积。其堆积应该服从最紧密堆积原理。

2.3.1 最紧密堆积原理与最紧密堆积方式

2.3.1.1 最紧密堆积原理

晶体中各离子间的相互结合,可以看作是球体的堆积。按照晶体中质点的结合应遵循势能最低的原则,从球体堆积的几何角度来看,球体堆积的密度越大,系统的势能越低,晶体越稳定。此即球体最紧密堆积原理。该原理是建立在质点的电子云分布呈球形对称以及无方向性的基础上的,故只有典型的离子晶体和金属晶体符合最紧密堆积原理,而不能用最紧密堆积原理来衡量原子晶体的稳定性。

2.3.1.2 最紧密堆积方式

根据质点的大小不同,球体最紧密堆积方式分为等径球和不等径球两种情况。等径球最紧密堆积有六方最紧密堆积和面心立方最紧密堆积两种。等径球最紧密堆积时,在平面上每个球与 6 个球相接触,形成第 1 层(球心位置标记为 A),如图 2.12 所示。此时,每 3 个彼此相接触的球体之间形成 1 个弧线三角形空隙,每个球周围有 6 个弧线三角形空隙,其中 3 个空隙的尖角指向图的下方(其中心位置标记为 B),另外 3 个空隙的尖角指向图的上方(其中心位置标记为 C),这两种空隙相间分布。第 2 层球放上去时,只有将球心放在第 1 层球所形成的空隙上方,即 B 位或 C 位上方,才能形成最紧密堆积。假设第 2 层球心放在 B 位上方(放在 C 位上方是等价的),则第 3 层球放上去时就有两种情况。其一是第 3 层球放在第 2 层球形成的弧线三角形空隙上方,即第 3 层球的球心正好在第 1 层球的正上方,亦即第 3 层球与第 1 层球的排列位置完全相同,球体在空间的堆积是按照 ABAB... 的层序来堆积。这样的堆积中可以取出一个六方晶胞,故称为六方最紧密堆积,见图 2.13。其二是第 3 层球放在 C 位正上方,与第 2 层球相互交错,这样第 3 层球的排列并不重复,只有第 4 层球放上去时才重复第 1 层球的排列,在空间形成 ABCABC... 的堆积方式。从这样的堆积中可以取出一个面心立方晶胞,故称为面心立方最紧密堆积,见图 2.14(a)。面心立方堆积中,ABCABC... 重复层面平行于(111)晶面,见图 2.14(b)。两种最紧密堆积中,每个球体周围同种球体的个数均为 12。

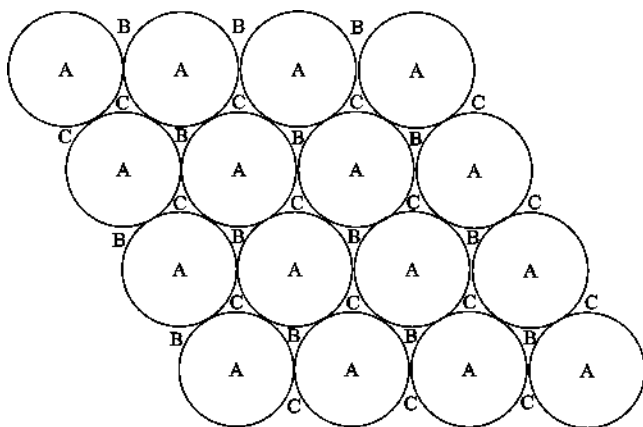


图 2.12 球体在平面上的最紧密堆积

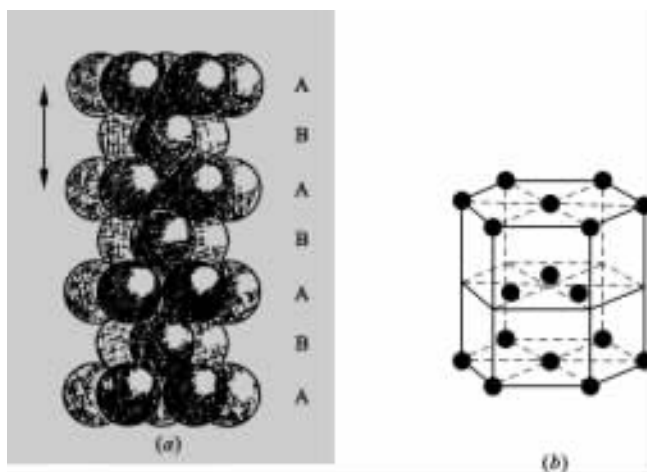


图 2.13 六方最紧密堆积

(a) ABAB...堆积; (b) 六方晶胞

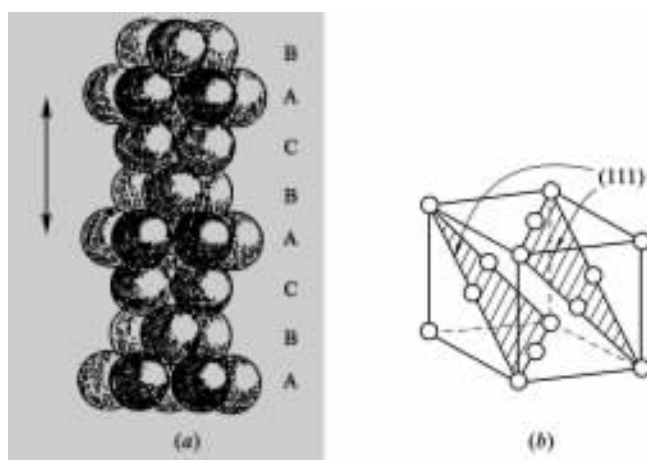


图 2.14 面心立方最紧密堆积

(a) ABCABC...堆积; (b) 晶胞及密堆面的堆积方向

由于球体之间是刚性点接触堆积,所以上述两种最紧密堆积中仍然有空隙存在。从形状上看,空隙有两种:一种是四面体空隙,另一种是八面体空隙。四面体空隙由 4 个球体所构成,球心连线构成一个正四面体。八面体空隙有 6 个球体所构成,球心连线形成一个正八面体。四面体的空间取向有 3 种:上层 1 个球,下层 3 个球(四面体顶点朝上);上层 3 个球,下层 1 个球(四面体顶点朝下);上层 2 个球,下层 2 个球(相当于从垂直于四面体的边棱方向观察)。八面体的空间取向也有 3 种:上层 1 个球,中层 4 个球,下层 1 个球;上层 2 个球,中层 2 个球,下层 2 个球;上层 3 个球,下层 3 个球。可以证明,体积上,四面体空隙小于八面体空隙。

最紧密堆积中空隙的分布情况是:每个球体周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。从图 2.12 或图 2.13 中可以看出,第 2 层球放在 B 位上时,在 3 个 B 位形成了 3 个四面体空隙,而 3 个 B 位所夹的 A 位正上方形成 1 个四面体空隙,这 4 个四面体空隙与半个 A 球相接触;同理,3 个 C 上位形成了 3 个八面体空隙与半个 A 球接触。故每个球周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。

n 个等径球最紧密堆积时,整个系统四面体空隙数为 $\frac{n \times 8}{4} = 2n$ 个,八面体空隙数为 $\frac{n \times 6}{6} = n$ 个。

为了表达最紧密堆积中总空隙的大小,通常采用空间利用率(也称为原子堆积系数)来表征。其定义为:晶胞中原子体积与晶胞体积的比值。两种最紧密堆积的空间利用率均为 74.05%,空隙占整个空间的 25.95%。

金属中原子的堆积可以认为是等径球的堆积。在合金和离子晶体中,质点有大有小,质点的堆积属于不等径球堆积。不等径球堆积时,较大球体作等径球的紧密堆积,较小的球填充在大球紧密堆积形成的空隙中。其中稍小的球体填充在四面体空隙,稍大的则填充在八面体空隙,如果更大,则会使堆积方式稍加改变,以产生较大的空隙满足填充的要求。这涉及到配位数的概念。

最紧密堆积只是在不考虑晶体中质点相互作用的物理化学本质的前提下,从纯几何角度对晶体结构的一种描述。实际上,晶体中的质点在结合时,其质点的相对大小,对键性、键强、配位关系、质点间的交互作用等有着决定性的影响。因此,离子晶体的结构不能单从密堆积方面来考虑,它的配位数最多只能是 8。

影响晶体结构的因素有内在因素和外在因素两个方面。内在因素主要包括质点的相对大小、配位关系、离子间的相互极化等。外在因素主要有温度、压力等。

【例 2.6】 试计算等径球面心立方堆积的空间利用率。

【解】 参阅图 2.14(b),晶胞内球体数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。若球体半径为 r ,晶胞参数为 a ,则 $\sqrt{2}a = 4r$,即 $a = 2\sqrt{2}r$,于是

$$\text{空间利用率(堆积系数)} PC = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.7405$$

【点评】 同样可以计算出六方密堆积的 PC 亦为 0.7405。通过比较晶体空间利用率的大小,可以判断晶体宏观物理性质密度、折射率等的相对大小,建立起结构和性质之间的相互关系。

2.3.2 内在因素对晶体结构的影响——化学组成与晶体结构的关系

2.3.2.1 质点的相对大小

质点(原子或离子)的相对大小对晶体结构有决定性影响。在晶体中,质点总是在其平衡位置附近作振动,当质点间的结合处于对应条件下的平衡状态时,质点间保持着一定的距离。这个距离反映了质点的相对大小。原子半径的大小与原子处于孤立状态还是处于结合状态有关。

当原子处于孤立状态时,按照原子的电子云结构模型,从理论上讲,其电子云的几率分布在距原子核无穷远的地方仍然存在,但实际上在距原子核中心有限的距离内,其电子云的几率分布很快趋向于零。于是可以定义孤立态原子半径为:从原子核中心到核外电子的几率分布趋向于零的位置间的距离。这个半径亦称为范德华半径。

当原子处于结合状态时,根据 X 射线衍射可以测出相邻原子面间的距离。如果是金属晶体,则定义金属原子半径为:相邻两原子面间距离的一半。如果是离子晶体,则定义正、负离子半径之和等于相邻两原子面间的距离。这时要确定正、负离子半径分别为多少,还要再建立一个关系式,才能求解出正、负离子半径的确切数据。通常有两种方法,其一是哥希密特(Goldschmidt)从离子之间堆积的几何关系出发,并以 O^{2-} 离子半径为 0.132nm , F^- 离子半径为 0.133nm 为基准建立的一套质点间相对大小的数据,称为哥希密特离子半径(离子间的接触半径),其数据见书后附表。其二是鲍林(Pauling)考虑了原子核及其他离子的电子对核外电子的作用后,从有效核电荷的观点出发定义的一套质点间相对大小的数据,称为鲍林离子半径。鲍林认为离子半径主要取决于最外层电子的分布,对于等电子离子来说,离子半径还与作用于其上的有效核电荷($Z-S$)成反比,因此,单价离子半径 r_1 为:

$$r_1 = \frac{C}{Z-S} \quad (2.29)$$

式中 C ——由外层电子主量子数所决定的一个常数;

Z ——原子序数;

S ——屏蔽常数,可由实验求得。

求得单价离子半径 r_1 后,再通过下式换算出多价离子半径 r_m :

$$r_m = r_1 \cdot m^{-\frac{2}{n-1}} \quad (2.30)$$

式中 m ——离子的价数;

n ——玻恩指数。

除此之外,还有察哈里阿森(Zachariasen)离子半径和谢农(Shannon)的有效离子半径。

由此可见,原子半径或离子半径实际上反映了质点间相互作用达到平衡时,质点间距离的相对大小。不同学者给出的离子半径的数据在大小上虽有一定差异,但它们都反映出质点间相对距离这一实质。而这一距离的大小是与离子间交互作用的多种因素有关的,如密堆积时,一个离子周围异种离子的数目应尽可能多;温度升高时,质点间距离增大,故离子半径会相应地增大;压力增大时,离子间距离会缩小,因而离子半径亦会减小。另外,离子间的相互极化作用也会对离子半径有较大的影响。

2.3.2.2 配位数(Coordination Number)与配位多面体

一个原子(或离子)周围同种原子(或异号离子)的数目称为原子或离子的配位数,用 CN

来表示。前已述及,不等径球密堆积时,大球首先按最紧密方式堆积,小球填充在大球密堆积形成的四面体或八面体空隙中,那么究竟多大的球可以填充于四面体空隙,多大的球可以填充于八面体空隙,这取决于离子间的相对大小。在 NaCl 晶体中, Cl^- 离子按照面心立方最紧密方式堆积, Na^+ 离子填充于 Cl^- 离子形成的八面体空隙中。这样,每个 Na^+ 离子周围有 6 个 Cl^- 离子,即 Na^+ 离子的配位数为 6,如图 2.15 所示。而在 CsCl 结构中,每个 Cs^+ 离子位于 8 个 Cl^- 离子简单立方堆积形成的立方体空隙中,即 Cs^+ 离子的配位数为 8,如图 2.16 所示。这是因为离子堆积过程中,为了满足密堆积原理,使系统能量最低而趋于稳定,每个离子周围都应尽可能多地被其他离子所包围。而 Cs^+ 离子半径 (0.182nm) 大于 Na^+ 离子半径 (0.110nm),使得它周围可以容纳更多的异号离子。由此可见,配位数的大小与正、负离子的半径的比值(相对大小)有关。

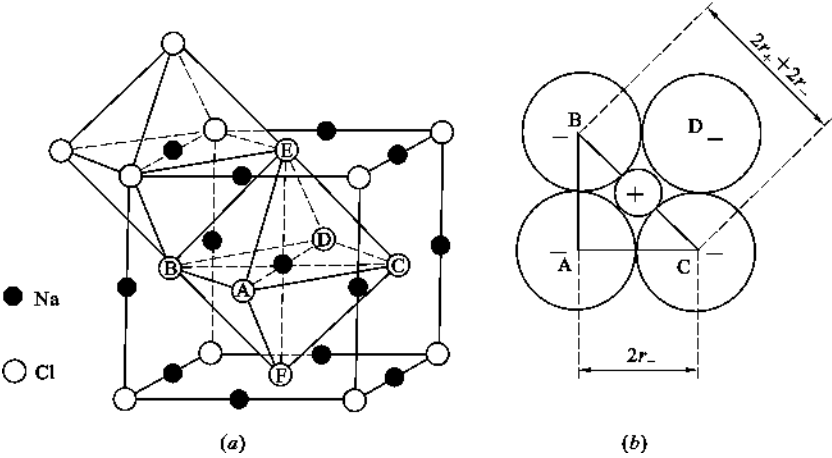


图 2.15 NaCl 晶体中的八面体结构与正八面体中正负离子在平面上的排列

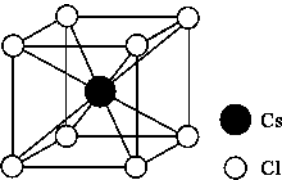


图 2.16 CsCl 晶体结构

现以 NaCl、CsCl 晶体为例分析一下配位数与正负离子半径比之间的关系。从图 2.15(a)中可以看出,位于体心的 Na^+ 离子和 6 个面心上的 Cl^- 离子形成一个钠氯八面体 $[\text{NaCl}_6]$ 。图 2.15(b)是 1/2 晶胞高度的晶面上,4 个 Cl^- 离子和 1 个 Na^+ 离子的临界接触状况,从中可以取出一个直角三角形,根据边角关系可以得出形成 6 配位的八面体时,正、负离子间都能彼此接触的条件是 $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$ 。

如果 $\frac{r_+}{r_-} < 0.414$, 则正、负离子脱离接触,而负离子间彼此接触,这时负离子间斥力很大,系统能量高,结构不稳定,配位数会降低,以使系统引力、斥力达到平衡。当 $\frac{r_+}{r_-} > 0.414$ 时,正、负离子间彼此接触,负离子间脱离接触正、负离子间引力很大,负离子间斥力较小,在一定程度上,系统引力大于斥力,结构稳定。但晶体结构不但要求正、负离子间密切接触,而且还要求正离子周围的负离子尽可能地多,即配位数愈高愈稳定。根据这一原则,从图 2.16 的 CsCl 结构中推出,当 $\frac{r_+}{r_-} = 0.732$ 时,正离子周围可以排列 8 个负离子,即正离子的配位数为 8。这也

是一个正、负离子之间彼此均相互接触的临界状态。当 $\frac{r_+}{r_-} > 0.732$ 时,在一定范围内,8配位仍然稳定。当 $\frac{r_+}{r_-} = 1$ 时,成为等径球堆积,密堆积时配位数为12。由此可见,晶体结构中正、负离子的配位数的大小由结构中正、负离子半径的比值来决定,根据几何关系可以计算出正离子配位数与正、负离子半径比之间的关系,其值列于表2.6。因此,如果知道了晶体结构是由何种离子构成的,则从 $\frac{r_+}{r_-}$ 比值就可以确定正离子的配位数及其配位多面体的结构。常见的配位多面体形状示于图2.17。配位多面体的概念在后面分析晶体结构时是很重要的,因为晶体结构可以用空间群的对称关系来描述,也可以看成是由配位多面体以特定的方式连接而成的结构。这样,一方面可以把复杂结构简化,直观简明地再现晶体结构的基本特点和相互关系;另一方面还可以比较自然客观地在多面体连接的基础上对晶体结构进行对比分类,并且不管质点间结合力的性质是离子键还是共价键,都可以用配位多面体来描述其结构。

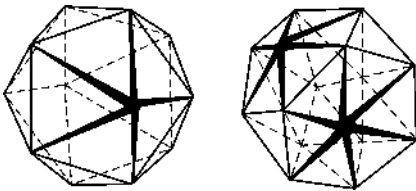


图 2.17 常见配位多面体的形状

表 2.6 正离子配位数与正、负离子半径比之间的关系

$\frac{r_+}{r_-}$	正离子配位数	配位多面体形状	实 例
0.000~0.155	2	哑铃形(直线形)	干冰 CO ₂
0.155~0.225	3	平面三角形或四面体形	B ₂ O ₃ 、CdI ₂
0.225~0.414	4	四面体形	SiO ₂ 、GeO ₂
(0.414~0.732)	4	四方平面形	NaCl、MgO、TiO ₂
0.414~0.732	6	八面体形	CsCl、ZrO ₂ 、CaF ₂
(0.645~1.000)	8	四方反棱柱形	Cu
0.732~1.000	8	立方体形	Cs
1.000	12	立方八面体形 复七面体形	

注:表中 $\frac{r_+}{r_-}$ 的取值范围是 $0.155 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.225$ 时配位数为3,其他类同。在实际晶体中,正离子在其半径允许的情况下,总是要有尽可能多的配位数,使得正、负离子间接触而负离子间稍有一间隔,以保证系统处于稳定状态。

值得注意的是在许多硅酸盐晶体中,配位多面体的几何形状不像理想的那样有规则,甚至在有些情况下可能会出现较大的偏差。在有些晶体中,每个离子周围的环境也不一定完全相同,所受的键力也可能不均衡,因而会出现一些特殊的配位情况,表2.7给出了一些正离子与O²⁻离子结合时常见的配位数。

表 2.7 正离子与 O²⁻ 离子结合时常见的配位数

配 位 数	正 离 子
3	B ³⁺
4	Be ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Si ⁴⁺ , P ⁵⁺
6	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺
8	Ca ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , TR ³⁺
12	K ⁺ , Na ⁺ , Ba ²⁺ , TR ³⁺

注:表中 TR³⁺代表稀土离子。

从表 2.7 可以看出,在硅酸盐晶体中, Si^{4+} 离子经常以 4 配位形式存在于 4 个 O^{2-} 离子形成的四面体中心,构成硅酸盐晶体的基本结构单元硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 。 Al^{3+} 离子一般位于 6 个 O^{2-} 离子围成的八面体,但也可以取代 Si^{4+} 离子而存在于四面体中心,即 Al^{3+} 与 O^{2-} 可以形成 6 与 4 两种配位关系。因此,在许多铝硅酸盐晶体中, Al^{3+} 一方面以铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 形式存在,另一方面也可以以铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 形式与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 一起存在,构成硅(铝)氧骨干。在极少数情况下,如在红柱石晶体中, Al^{3+} 也存在于被 5 个 O^{2-} 所包围的多面体中心。 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 一般则位于 6 个 O^{2-} 离子形成的八面体中心。

影响配位数的因素除正、负离子半径比以外,还有温度、压力、正离子类型以及极化性能等。对于典型的离子晶体而言,在常温常压条件下,如果正离子的变形现象不发生或者变形很小时,其配位情况主要取决于正、负离子半径比,否则,应该考虑离子极化对晶体结构的影响。

2.3.2.3 离子极化

在离子晶体中,通常把离子视作刚性的小球,这是一种近似处理,这种近似仅在典型的离子晶体中误差较小。实际上,在离子紧密堆积时,带电荷的离子所产生的电场,必然要对另一个离子的电子云产生吸引或排斥作用,使之发生变形,这种现象称为极化。极化有双重作用,自身被极化和极化周围其他离子。前者用极化率(α)来表示,后者用极化力(β)来表示。极化率定义为单位有效电场强度(E)下所产生的电偶极矩(μ)的大小,即 $\alpha = \frac{\mu}{E}$ 。极化率反映了离子被极化的难易程度,即变形性的能力。极化力与离子的有效电荷数(Z^*)成正比,与离子半径(r)的 2 次方成反比,即 $\beta = \frac{Z^*}{r^2}$ 。极化力反映了极化周围其他离子的能力。

自身被极化和极化周围其他离子两个作用同时存在,不可分割,但表现的度不尽相同。一般来说,正离子半径较小,电价较高,极化力表现明显,不易被极化。负离子则相反,经常表现出被极化的现象,电价小而半径较大的负离子(如 I^- , Br^- 等)尤为显著。因此,考虑离子间相互极化作用时,一般只考虑正离子对负离子的极化作用,但当正离子为 18 电子构型(如 Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等)时,极化率也比较大,正离子也容易变形。此时必须考虑负离子对正离子的极化作用,以及由此产生的诱导偶极所引起的附加极化效应。

极化会对晶体结构产生显著影响,主要表现为极化会导致离子间距离缩短,离子配位数降低;同时变形的电子云相互重叠,使键性由离子键向共价键过渡,最终使晶体结构类型发生变化。

由于离子的极化作用,使其正负电荷中心不重合,产生电偶极矩,见图 2.18(b)。如果正离子的极化力很强,将使负离子的电子云显著变形,产生很大的电偶极矩,加强了与附近正离子间的吸引力,使得正负离子更加接近,距离缩短,配位数降低,如图 2.19 所示。例如银的卤化物 AgCl 、 AgBr 和 AgI ,按正负离子半径比预测, Ag^+ 离子的配位数都是 6,属于 NaCl 型结构,但实际上 AgI 晶体属于配位数为 4 的立方 ZnS 型结构,见表 2.8。这是由于离子间很强的极化作用,使离子间强烈靠近,配位数降低,结构类型发生变化。由于极化使离子的电子云变形失去球形对称,相互重叠,导致键性由离子键过渡为共价键。极化对 AX_2 型晶体结构的影响结果示于图 2.20。

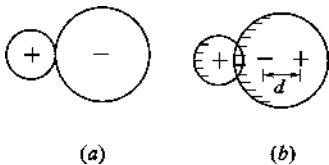


图 2.18 离子极化作用示意图

由于离子的极化作用,使其正负电荷中心不重合,产生电偶极矩,见图 2.18(b)。如果正离子的极化力很强,将使负离子的电子云显著变形,产生很大的电偶极矩,加强了与附近正离子间的吸引力,使得正负离子更加接近,距离缩短,配位数降低,如图 2.19 所示。例如银的卤化物 AgCl 、 AgBr 和 AgI ,按正负离子半径比预测, Ag^+ 离子的配位数都是 6,属于 NaCl 型结构,但实际上 AgI 晶体属于配位数为 4 的立方 ZnS 型结构,见表 2.8。这是由于离子间很强的极化作用,使离子间强烈靠近,配位数降低,结构类型发生变化。由于极化使离子的电子云变形失去球形对称,相互重叠,导致键性由离子键过渡为共价键。极化对 AX_2 型晶体结构的影响结果示于图 2.20。

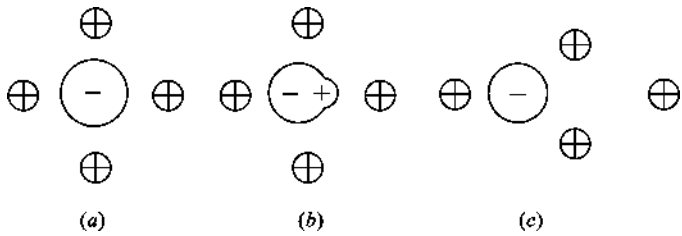


图 2.19 负离子在正离子的电场中被极化使配位数降低

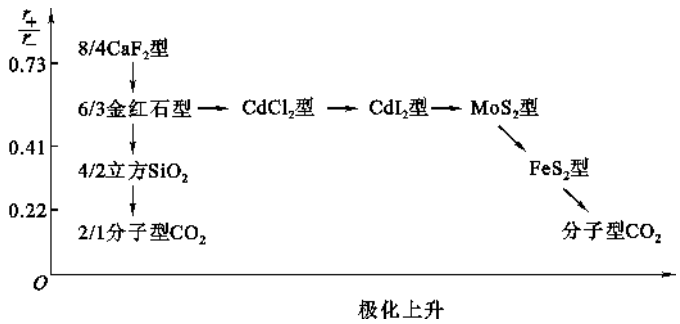


图 2.20 离子极化与 AX_2 型晶体的型变规律

表 2.8 离子极化与卤化银晶体结构类型的关系

	AgCl	AgBr	AgI
Ag^+ 和 X^- 半径之和(nm)	$0.123+0.172=0.295$	$0.123+0.188=0.311$	$0.123+0.213=0.336$
$Ag^+ - X^-$ 实测距离(nm)	0.277	0.288	0.299
极化靠近值(nm)	0.018	0.023	0.037
$\frac{r_+}{r_-}$ 值	0.715	0.654	0.577
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方 ZnS
实际配位数	6	6	4

综上所述,离子晶体的结构主要取决于离子间的数量(反映在原子比例方面),离子的相对大小(反映在离子半径比上)以及离子间的极化等因素。这些因素的相互作用又取决于晶体的化学组成,其中何种因素起主要作用,要视具体晶体而定,不能一概而论。

哥希密特(Goldschmidt)据此于 1926 年总结出结晶化学定律,即“晶体结构取决于其组成基元(原子、离子或离子团)的数量关系、大小关系及极化性能”。数量关系反映在化学式上,在无机化合物晶体中,常按数量关系对晶体结构分类,见表 2.9。

表 2.9 无机化合物结构类型

化学式类型	AX	AX_2	A_2X_3	ABO_3	ABO_4	AB_2O_4
结构类型举例	氯化钠型	金红石型	刚玉型	钙钛矿型	钨酸钙型	尖晶石型
实 例	NaCl	TiO ₂	α -Al ₂ O ₃	CaTiO ₃	PbMoO ₄	MgAl ₂ O ₄

构成晶体的基元的数量关系相同,但大小不同,其结构类型亦不相同。如 AX 型晶体由于

离子半径比不同有 CsCl 型、NaCl 型、ZnS 型等结构,其配位数分别为 8、6 和 4。

有时,组成晶体的基元的数量和大小关系皆相同,但因极化性能不同,其结构类型亦不相同。如 AgCl 和 AgI 均属 AX 型,其 $\frac{r^+}{r^-}$ 比值也比较接近,但因 Cl^- 和 I^- 离子的极化性能不同,使得其结构分别属于 NaCl 型和 ZnS 型。

【例 2.7】 对于 AX 型化合物,当正、负离子为 1 价时,大多数为离子化合物;正负离子为 2 价时,形成的离子化合物减少,ZnS 即为共价型化合物;正负离子为 3 价、4 价时,则形成共价化合物,如 AlN、SiC 等,使解释原因。

【解】 对于 1 价正离子而言,最外层只有 1 个电子,很容易失去,其电负性比较小;对于 1 价负离子而言,最外层有 7 个电子,很容易得到 1 个电子而形成满壳层结构,其电负性比较大。两种 1 价离子形成化合物时因电负性相差较大,故多形成离子化合物。随价态升高,正离子极化能力增强,负离子极化率增大,形成化合物时,极化效应很强。加之两元素之间电负性差值减小,故共价键成分增加,形成共价化合物。

2.3.3 外在因素对晶体结构的影响——同质多晶与类质同晶及晶型转变

2.3.3.1 同质多晶与类质同晶

上面主要讨论了内因(化学组成)与晶体结构的关系,然而外因(温度、压力等)在一定条件下也是决定晶体结构的重要因素。从热力学角度来看,每一种晶体都有其形成和稳定存在的热力学条件。组成相同的物质,在不同的热力学条件下形成的晶体,其结构和性能截然不同。例如金刚石和石墨,化学成分都是碳,但金刚石是在高温和极高的静压力下形成的,属于立方晶系,配位数为 4,而石墨是在常压条件下形成的,属于六方晶系,配位数为 3。这种化学组成相同的物质,在不同的热力学条件下形成结构不同的晶体的现象,称为同质多晶(Polymorphism)现象。由此所产生的每一种化学组成相同但结构不同的晶体,称为变体。例如 SiO_2 晶体就有多种变体, α -石英和 β -石英就是其中的两个,通常用 α 表示高温稳定的变体, β 和 γ 依次表示低温稳定的变体。同质多晶现象在氧化物晶体中普遍存在,对研究晶型转变、材料制备过程中工艺制度的确定等具有重要意义。

在自然界还存在这样一种现象,化学组成相似或相近的物质,在相同的热力学条件下,形成的晶体具有相同的结构,这种现象称为类质同晶(Isomorphism)现象。这是自然界很多矿物经常共生在一起的根源。例如菱镁矿(MgCO_3)和菱铁矿(FeCO_3)因其组成接近,结构相同,因而经常共生在一起。类质同晶对矿物提纯与分离、固溶体的形成及材料改性具有重要意义。

2.3.3.2 同质多晶转变

在同质多晶中,由于各个变体是在不同的热力学条件下形成的,因而各个变体都有自己稳定存在的热力学范围。当外界条件改变到一定程度时,为在新的条件下建立新的平衡,各变体之间就可能发生结构上的转变,即发生同质多晶转变。

根据转变时速度的快慢和晶体结构变化的不同,可将多晶转变分为两类:位移性转变和重建性转变。

位移性转变仅仅是结构畸变,转变前后结构差异小,转变时并不打开任何键或改变最邻近的配位数,只是原子的位置发生少许位移,使次级配位有所改变,如图 2.21 所示的高对称结构

(a)向(b)和(c)结构的转变。由于位移性转变仅仅是键长和键角的调整,未涉及旧键破坏和新键形成,因而转变速度很快,常在一个确定温度下发生。位移性转变也称为高低温性转变。 α -石英和 β -石英在 573°C 的晶型转变属于位移性转变。

从图 2.21 中结构之间的能量关系来看,从高能量的疏松形式的结构(a)转变为低能量的折叠形式的结构(b)或(c),因中心质点与次级配位之间的距离缩短,系统能量降低。因此畸变形式是具有较低结构能量的低温型。

在硅酸盐晶体中具有位移性转变的变体之间,高温型变体常具有较高的对称性和疏松的结构,并有较大的比容、热容和较高的熵,位移性转变可以使结构调整到密实的低能量状态。

重建性转变不能简单地通过原子位移来实现,转变前后结构差异大,必须破坏原子间的键,形成一个具有新键的结构,如图 2.21 中(a)到(d)的转变。因为破坏旧键并重新组成新键需要较大的能量,所以重建性转变的速度很慢。高温型的变体经常以稳状态存在于室温条件下。如 α -石英和 α -磷石英之间的转变。加入矿化剂可以加速这种转变的进行。

【例 2.8】 铁在 912°C ,由 γ -Fe 转变为 α -Fe,计算转变时的体积变化。

【解】 γ -Fe 为面心立方结构, α -Fe 为体心立方结构,若 Fe 原子半径为 r ,则有 $\sqrt{2}a_{\gamma\text{-Fe}}=4r$ 和 $\sqrt{3}a_{\alpha\text{-Fe}}=4r$ 。

(1) 假定转变前后原子半径不变,则

$$\frac{\Delta V}{V_{\gamma\text{-Fe}}} = \frac{2\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3 - (2\sqrt{2}r)^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.0887$$

表明转变使体积膨胀。

(2) 考虑多晶转变时由于配位数的变化会导致原子半径发生变化。当由 γ -Fe 转变为 α -Fe 时,配位数由 12 转变为 8,这时原子半径 $r_{\alpha\text{-Fe}}=0.97r_{\gamma\text{-Fe}}$,于是

$$\frac{\Delta V}{V_{\gamma\text{-Fe}}} = \frac{2\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \times 0.97r_{\gamma\text{-Fe}}\right)^3 - (2\sqrt{2}r_{\gamma\text{-Fe}})^3}{(2\sqrt{2}r_{\gamma\text{-Fe}})^3} = -0.00641$$

表明转变使体积收缩。

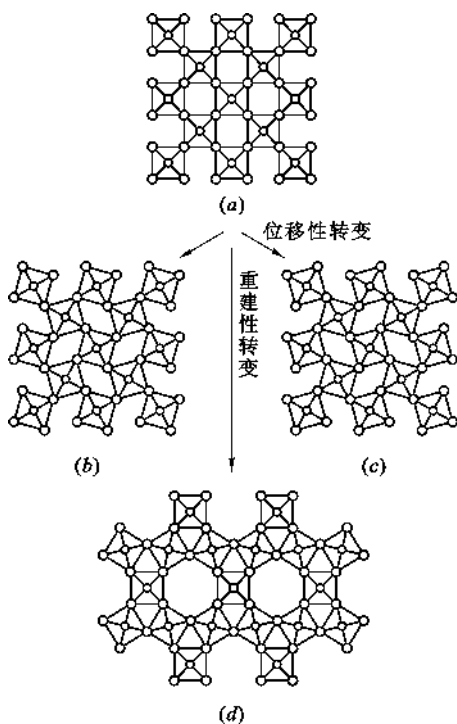


图 2.21 多晶转变类型

(a) 结构的疏松形式;

(b)、(c) 位移性转变形成折叠形式;

(d) 重建性转变形成截然不同的结构形式

2.4 单质晶体结构

同种元素组成的晶体称为单质晶体,包括金属晶体、共价晶体和分子晶体。

2.4.1 金属晶体的结构

2.4.1.1 常见金属晶体结构

典型金属的晶体结构是最简单的晶体结构。由于金属键的性质,使典型金属的晶体具有高对称性、高密度的特点。常见的典型金属晶体是面心立方、体心立方和密排六方 3 种晶体,其晶胞结构如图 2.22 所示。另外,有些金属由于其键的性质发生变化,常含有一定成分的共价键,会呈现一些不常见的结构。锡是 A_4 型结构(与金刚石相似),铈是 A_7 型结构等。

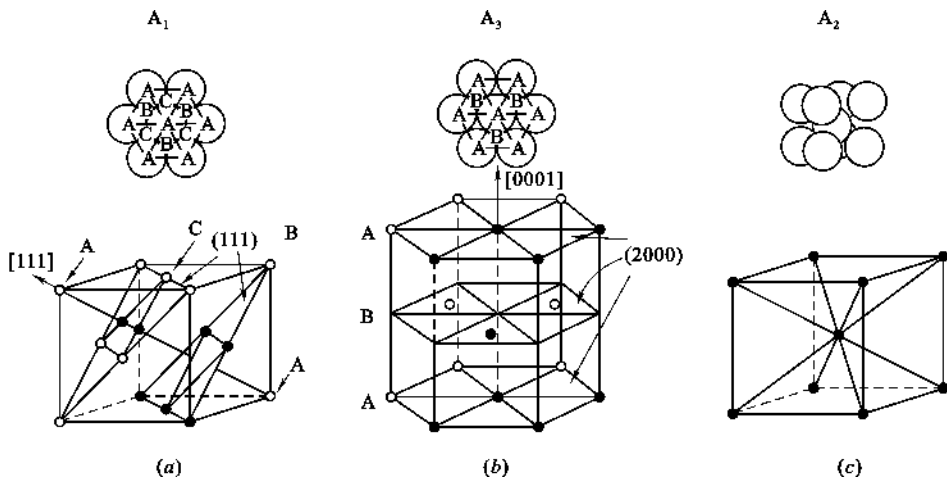


图 2.22 常见金属晶体的晶胞结构

(a) 面心立方(A_1 型); (b) 密排六方(A_3 型); (c) 体心立方(A_2 型)

常见面心立方的金属有 Au、Ag、Cu、Al、 γ -Fe 等,晶格结构中原子坐标分别为 $[0, 0, 0]$, $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ 。晶胞中所含原子数为 4。乍看起来,晶胞似有 14 个原子,但实际上晶胞顶点的原子为 8 个晶胞所共有,面心处的原子为 2 个晶胞所共有,因此每个晶胞所含原子数为: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

常见体心立方的金属有 α -Fe、V、Mo 等,晶格中原子坐标为 $[0, 0, 0]$, $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ 。晶胞中原子数为: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

Zn、Mg、Li 等是常见的密排六方结构的金属,原子分布除了简单六方点阵的每个阵点 $[0, 0, 0]$ 上有原子外,在六方棱柱体内还有 3 个原子。如用平行六面体坐标表示,其坐标为 $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}]$ 或 $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$ 。在六方柱晶胞中,顶点的每个原子为 6 个晶胞所共有,上下底面中心的原子为 2 个晶胞所共有,所以六方柱晶胞所包含的原子数为: $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$ 。

2.4.1.2 金属中原子紧密堆积的化学基础

在常见金属晶体结构中,大多数金属中的原子之所以能实现紧密堆积,是由这些金属原子的电子构型所决定的。由于金属元素的最外层电子构型多数属于 s 型,而 s 型轨道没有方向性,它可以与任何方向的相邻原子的 s 轨道重叠,相邻原子的数目在空间几何因素允许的情况下并无严格的限制,因此,金属键既没有方向性,也没有饱和性。当由数目众多的 s 轨道组成晶体时,金属原子只有按紧密的方式堆积起来,才能使各个 s 轨道得到最大程度的重叠,使晶体结构最为稳定。

2.4.1.3 金属原子形成晶体时结构上的差异

为什么有的金属形成 A_1 型结构,而有的形成 A_2 或 A_3 型结构? 首先考察一下 A_2 型金属晶体结构的形成情况。许多金属单质采用体心堆积(A_2 型)结构,然而,体心堆积不是最紧密堆积。这说明影响晶体结构的因素除了堆积紧密以外,还有其他原因,如参与成键的价电子数及其轨道的影响等。周期表中 I A 族的碱金属和 I B 族的铜、银、金两系列之间的差别是比较典型的。碱金属原子最外层电子皆为 ns^1 ,为了实现最大程度的重叠,原子之间相互靠近一些较为稳定,配位数为 8 的一圈其键长比配位数为 12 的一圈之键长短一些,即 A_2 型结构对碱金属来说是合适的、稳定的。铜、银、金元素在其最外层电子 $4s^1$ 、 $5s^1$ 、 $6s^1$ 内都具有 d^{10} 的电子构型,这意味着 d 轨道 5 个方向全被电子占满。这些不参与成键的 d 轨道在原子进一步靠近时产生斥力,使原子不能进一步接近,因此,接触距离较大的 A_1 型结构就比较稳定。这就是铜、银、金都具有 A_1 型结构的原因。

A_1 和 A_3 型最紧密堆积结构之间也有差异。在两种结构中每个原子周围均有 12 个最近邻原子,其距离为 r ;有 6 个次近邻原子,其距离为 $\sqrt{2}r$;从第 3 层近邻起,两种堆积有一定差别。根据计算,这种差别可以导致六方最紧密堆积的自由焓比面心立方最紧密堆积的自由焓低 0.01% 左右。所以,有些金属常温下采用六方最紧密堆积,而在高温下由于 A_1 的无序性比 A_3 大,即 A_1 型比 A_3 型具有更高的熵值,所以由 A_3 型转变到 A_1 型时,熵变 $\Delta S > 0$ 。本来这两种结构之间自由焓差值不大,若温度升高, $T\Delta S$ 增大, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,因此,高温下 A_1 型结构比较稳定。

2.4.1.4 金属键的结构特征及金属的特性

(1) 金属或合金在组成上不遵守定比或倍比定律

就键的特点而言,金属键和离子键都没有方向性和饱和性,但在结合成晶体时情况却不相同。在离子晶体中,为了保持电中性,正负离子在数目上应该具有一定比例,即离子晶体中的正负离子在数目上符合化学中的定比或倍比定律。在金属或合金中,电中性并不取决于各种原子的相对数目,因此,金属往往很容易形成成分可变、不遵守定比或倍比定律的金属化合物。

(2) 金属或合金在力学性能上表现出良好的塑性和延展性

金属的导电性和导热性源于金属中的自由电子,但这并未完全反映出金属晶体中的结构特点。金属晶体和非金属晶体在力学性质上差异很大,前者为韧性材料,而后者一般是脆性材料。为了进一步揭示金属晶体中的结构特征及其在性能上的表现,我们来考察一下金属所特有的力学性质——延展性。金属一般都可以被锤打成薄片,而无机非金属材料却不能。金属的范性变形起因于金属中的原子面在外力作用下沿某个特定原子面的某个特定方向的滑移。实验发现,铝晶体受拉力作用后,晶体变长,并不是原子间距增大,而是晶体中各部分沿(111)晶面在[110]方向上移动了原子间距的整数倍(详细情况请参阅“位错的运动”)。所以,晶体虽

然变长,但晶体中原子间距仍然保持原来的周期性而未改变。外力消失后,形变被保持下来,材料表现出塑性。

晶体中的原子面在外力作用下能否顺利实现滑移,取决于晶体中滑移系统(由一个滑移面和一个滑移方向构成一个滑移系统,通常在密排面的密排方向上发生滑移,因为这样滑移阻力小且能很快进入平衡位置)的多少。滑移系统越多,越容易产生塑性变形。反之,滑移系统越少,材料的脆性越大。典型的金属结构,由于结合力没有方向性和饱和性、配位数高、结构简单等原因,对滑移过程的顺利进行,提供了非常有利的条件。对于共价晶体(如金刚石)结构,要使滑移方向、键角方向、滑移周期都刚好一致是比较困难的。在离子晶体中,虽然离子键也没有方向性和饱和性,但滑移过程中在许多方向上有正负离子吸引,相邻同号离子排斥,使滑移过程难以进行。

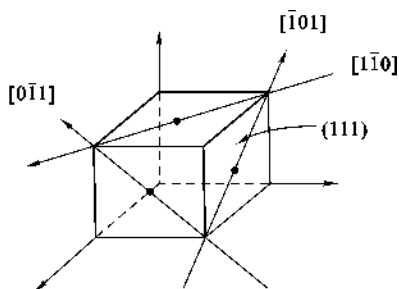


图 2.23 面心立方晶体的滑移系统

在金属晶体中,其延展性也有差异。铜、银、金等金属的延展性非常好,这是因为铜、银、金晶体中存在完整的 d 电子层,d 电子层有互斥作用,使 s 电子重叠时不能进一步靠近,从而形成接触距离较大的 A_1 型结构。而 A_1 型结构比 A_2 、 A_3 型结构和其他更复杂的结构有更多的滑移系统。 A_1 型金属具有 12 个滑移系统,即 4 个 $\{111\}$ 面,该面上原子堆积密度最大,相互平行的原子面间距离也最大。每个晶面有 3 个方向 $[\bar{1}01]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 可供滑移,故共有 $4 \times 3 = 12$ 个滑移系统,如图 2.23 所示。非金属晶体,如刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)只有 1 个滑移面(001)和 2 个滑移方向,塑性变形受到严格限制,表现出脆性。

2.4.2 非金属元素单质的晶体结构

2.4.2.1 惰性气体元素的晶体

惰性气体在低温下形成的晶体为 A_1 (面心立方)型或 A_3 (六方密堆)型结构。由于惰性气体原子外层为满电子构型,它们之间并不形成化学键,低温时形成的晶体是靠微弱的没有方向性的范德华力直接凝聚成最紧密堆积的 A_1 型或 A_3 型分子晶体。

2.4.2.2 其他非金属元素单质的晶体结构

根据休谟-诺瑟瑞(Hume-Rothery)规则:如果某非金属元素的原子能以单键与其他原子共价结合形成单质晶体,则每个原子周围共价单键的数目为 8 减去元素所在周期表的族数(m),即共价单键数目为 $(8-m)$ 。这个规则亦称为 $(8-m)$ 规则。

如图 2.24 所示,对于第 VII 族元素而言,每个原子周围共价单键个数为 $8-7=1$,因此,其晶体结构是两个原子先以单键共价结合成双原子分子,双原子分子之间再通过范德华力结合形成分子晶体。

对于第 VI 族元素而言,单键个数为 $8-6=2$,故其结构是共价结合的无限链状分子或有限环状分子,链或环之间由通过范德华力结合形成晶体。

对于第 V 族元素而言,单键个数为 $8-5=3$,每个原子周围有 3 个单键(或原子),其结构是原子之间首先共价结合形成有限四面体单元(P)或无限层状单元(As 、 Sb 、 Bi),四面体单元或层状单元之间借助范德华力结合形成晶体。

对于第 IV 族元素来说,单键个数为 $8-4=4$,每个原子周围有 4 个单键(或原子)。其中

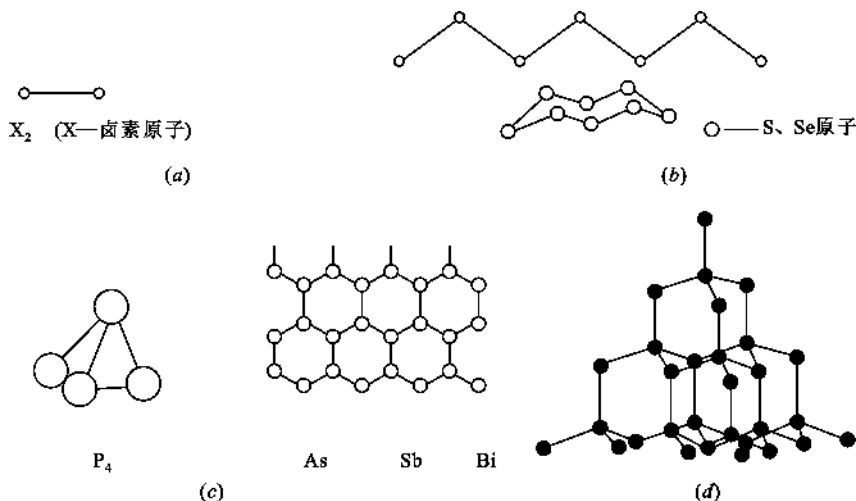


图 2.24 非金属元素单质晶体的结构单元

(a) 第Ⅶ族元素; (b) 第Ⅵ族元素; (c) 第Ⅴ族元素; (d) 第Ⅳ族元素

C、Si、Ge 皆为金刚石结构,由四面体以共顶方式共价结合形成三维空间结构。

值得注意的是 O_2 、 N_2 及石墨(C)不符合 $(8-m)$ 规则,因为它们不是形成单键。 O_2 是 3 键,1 个 σ 键和 2 个三电子 π 键。 N_2 是 1 个 σ 键和 2 个 π 键。石墨是 sp^3 杂化后和同一层上的 C 形成 σ 键,剩余的 p_z 电子轨道形成离域 π 键。

2.5 无机化合物结构

无机化合物结构中没有大的复杂的络离子团,了解这类结构时主要从结晶学角度熟悉晶体所属的晶系,点群、空间群符号,晶体中质点的堆积方式及空间坐标,配位数、配位多面体及其连接方式,晶胞分子数,空隙填充率,空间格子构造,键力分布等;从立体和平面几何方面建立晶胞立体图和投影图的相互关系,并能实现两者的相互转换。最终建立起材料组成-结构-性能之间的相互关系的直观图像。

2.5.1 AX 型结构

AX 型结构主要有 CsCl、NaCl、ZnS、NiAs 等类型的结构,其键性主要是离子键,其中 CsCl、NaCl 是典型的离子晶体,NaCl 晶体是一种透红外材料,ZnS 带有一定的共价键成分,是一种半导体材料,NiAs 晶体的性质接近于金属。

大多数 AX 型化合物的结构类型符合正负离子半径比与配位数的定量关系,见表 2.10。只有少数化合物在 $\frac{r^+}{r^-} > 0.732$ 或 $\frac{r^+}{r^-} < 0.414$ 时仍属于 NaCl 型结构。如 KF, LiF, LiBr, SrO, BaO 等。

表 2.10 AX 型化合物的结构类型与 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系

结构类型	$\frac{r_+}{r_-}$	实例(右边数据为 $\frac{r_+}{r_-}$ 比值)							
CsCl 型	1.000~0.732	CsCl	0.91	CsBr	0.84	CsI	0.75		
NaCl 型	0.732~0.414	KF	1.00	SrO	0.96	BaO	0.96	RbF	0.89
		RbCl	0.82	BaS	0.82	CaO	0.80	CsF	0.80
		PbBr	0.76	BaSe	0.75	NaF	0.74	KCl	0.73
		SrS	0.73	RbI	0.68	KBr	0.68	BaTe	0.68
		SrSe	0.66	CaS	0.62	KI	0.61	SrTe	0.60
		MgO	0.59	LiF	0.59	CaSe	0.56	NaCl	0.54
		NaBr	0.50	CaTe	0.50	MgS	0.49	NaI	0.44
		LiCl	0.43	MgSe	0.41	LiBr	0.40	LiF	0.35
ZnS 型	0.414~0.225	MgTe	0.37	BeO	0.26	BeS	0.20	BeSe	0.18
		BeTe	0.17						

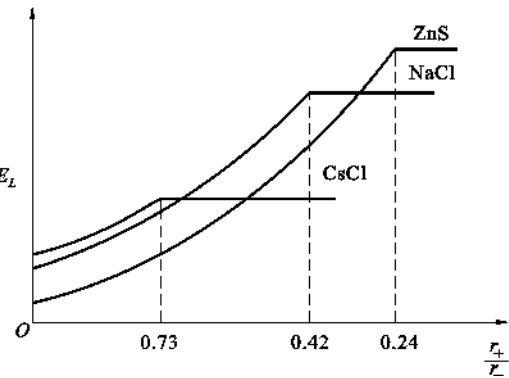


图 2.25 AX 型结构的晶格能与半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系

从表 2.10 可以看出,大多数 AX 型晶体属于 NaCl 型结构,为何会出现这种情况? 这可以从晶格能与半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系(如图 2.25 所示)来解释。晶格能正比于马德隆常数 A ,反比于正负离子之间的距离 r_0 ($r_0 = r_+ + r_-$)。马德隆常数的值随化学式中原子数的增加而增大,当化学式中原子数相同时,配位数较高的结构的马德隆常数的值较大(参阅表 2.4)。

从图 2.25 可以看出,当 $\frac{r_+}{r_-} = 1$ 时,配位数最高的 CsCl 型结构的马德隆常数最大,晶格能 E_L 最高,结构最稳定,因此,将形成马德隆常数最大的 CsCl 型结构。在负离子半径不变的情况下,随正离子半径 r_+ 减小,晶格能 E_L 递增。当 $\frac{r_+}{r_-} = 0.73$ (临界值)时,负离子间相互接触,这时正负离子间距 r_0 不再随正离子半径 r_+ 的减小而递减,晶格能不再增加。因而图 2.25 中的 CsCl 型结构的 $E_L \sim \frac{r_+}{r_-}$ 曲线从 $\frac{r_+}{r_-} = 0.73$ 以后变平。NaCl 型结构的稳定性在 $\frac{r_+}{r_-} = 1.00 \sim 0.73$ 的范围内与 CsCl 型结构非常接近,因为其晶格能相差很小,在这种情况下,决定晶体结构类型的极化因素就会变得很重要,甚至会起决定性作用。极化的结果,高配位的 CsCl 型结构就会转变成低配位的 NaCl 型结构。这就解释了为什么有些 AX 型晶体在 $\frac{r_+}{r_-} > 0.73$ 以后仍然属于 NaCl 型结构,同时也说明了 AX 型结构中 NaCl 型结构为最多的原因。

2.5.1.1 NaCl 型结构

NaCl 属于立方晶系(见图 2.15),晶胞参数的关系是 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,点群 $m3m$,空间群 $Fm3m$ 。结构中 Cl^- 离子作面心立方最紧密堆积, Na^+ 离子填充八面体空隙的 100%; 两种离子的配位数均为 6;配位多面体为钠氯八面体 $[\text{NaCl}_6]$ 或氯钠八面体 $[\text{ClNa}_6]$;八面体之

间共棱连接(共用两个顶点);一个晶胞中含有 4 个 NaCl“分子”,整个晶胞由 Na^+ 离子和 Cl^- 离子各一套面心立方格子沿晶胞边棱方向位移 $\frac{1}{2}$ 晶胞长度穿插而成。

NaCl 型结构在三维方向上键力分布比较均匀,因此其结构无明显解理(晶体沿某个晶面劈裂的现象称为解理),破碎后其颗粒呈现多面体形状。

常见的 NaCl 型晶体是碱土金属氧化物和过渡金属的 2 价氧化物,化学式可写为 MO ,其中 M^{2+} 为 2 价金属离子。结构中 M^{2+} 离子和 O^{2-} 离子分别占据 NaCl 中 Na^+ 和 Cl^- 离子的位置。这些氧化物有很高的熔点,尤其是 MgO (矿物名称方镁石),其熔点高达 2800°C 左右,是碱性耐火材料镁砖中的主要晶相。

2.5.1.2 CsCl 型结构

CsCl 属于立方晶系,点群 $m\bar{3}m$,空间群 $Pm\bar{3}m$,如图 2.16 所示。结构中正负离子作简单立方堆积,配位数均为 8,晶胞分子数为 1,键性为离子键。CsCl 晶体结构也可以看作正负离子各一套简单立方格子沿晶胞的体对角线位移 $1/2$ 体对角线长度穿插而成。

2.5.1.3 立方 ZnS (闪锌矿, Zinblend)型结构

闪锌矿属于立方晶系,点群 $\bar{4}3m$,空间群 $F\bar{4}3m$,其结构与金刚石结构相似,如图 2.26(a)所示。结构中 S^{2-} 离子作面心立方堆积, Zn^{2+} 离子交错地填充于 8 个小立方体的体心,即占据四面体空隙的 $\frac{1}{2}$,正负离子的配位数均为 4。一个晶胞中有 4 个 ZnS “分子”。整个结构由 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子各一套面心立方格子沿体对角线方向位移 $\frac{1}{4}$ 体对角线长度穿插而成。由于 Zn^{2+} 离子具有 18 电子构型, S^{2-} 离子又易于变形,因此, Zn-S 键带有相当程度的共价键性质。

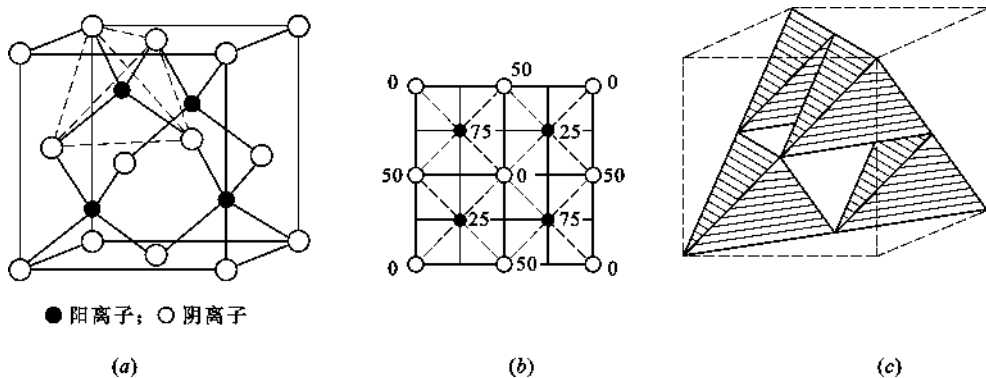


图 2.26 闪锌矿结构

(a) 晶胞结构; (b) (001)面上的投影; (c) $[\text{ZnS}_4]$ 分布及连接

图 2.26(b)是晶胞在(001)面上的投影图,它是把晶胞中所有质点垂直投影某个平面上所得的平面图。投影图中各离子旁边的数字称为标高,它是以投影方向的晶轴长度作为 100 来表示离子在投影方向上所处的高度。离子在晶轴最低处(坐标原点或投影参考面)标记为 0,半高处标记为 50,最高处标记为 100,依次类推。根据晶体的周期性,在 0 处有某种离子,则 100 处必然有同种离子存在。因为位于 0 处的离子,对于下面的晶胞而言则处于 100 处,而 100 处的离子对于上面的晶胞而言则处于 0 处。同理,50 处有某种离子,则 ± 100 的 150 或 -50 处亦会有同种离子出现。图 2.26(c)反映了锌硫四面体 $[\text{ZnS}_4]$ 的分布及连接情况。

常见闪锌矿型结构有 Be、Cd、Hg 等的硫化物、硒化物和碲化物以及 CuCl 及 α -SiC 等。

2.5.1.4 六方 ZnS(纤锌矿, Wurtzite)型结构及热释电性

(1) 结构解析

纤锌矿属于六方晶系, 点群 $6mm$, 空间群 $P6_3mc$, 晶胞结构如图 2.27 所示。

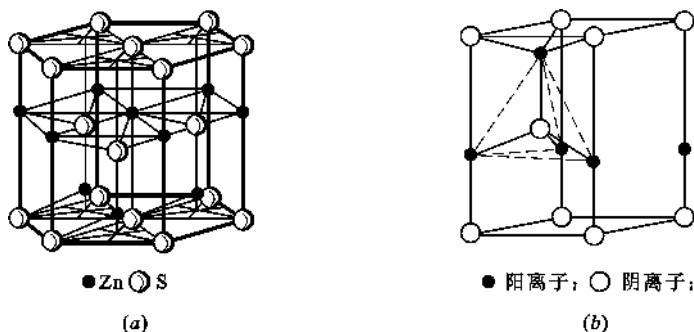


图 2.27 纤锌矿结构

(a) 六方柱晶胞; (b) 平行六面体晶胞

结构中 S^{2-} 作六方最紧密堆积, Zn^{2+} 占据四面体空隙的 $\frac{1}{2}$, Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子的配位数均为 4。六方柱晶胞中 ZnS 的“分子数”为 6, 平行六面体晶胞中, 晶胞分子数为 2。结构由 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子各一套六方格子穿插而成。

常见纤锌矿结构的晶体有 BeO、ZnO、CdS、GaAs 等晶体。纤锌矿和闪锌矿结构中锌硫四面体 $[ZnS_4]$ 均作共顶连接, 但锌硫四面体 $[ZnS_4]$ 层平行排列的方向不同。闪锌矿中四面体层平行于 (111) 面排列, 而纤锌矿中四面体层平行于 (0001) 面排列, 如图 2.28 所示。

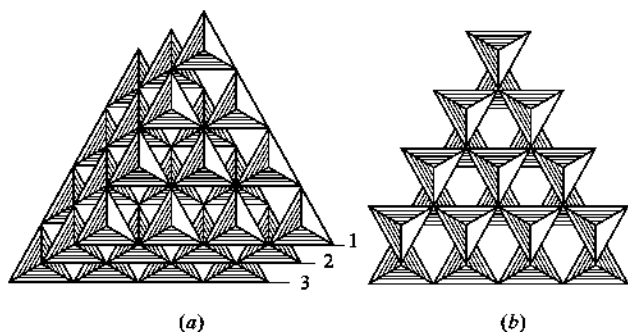


图 2.28 闪锌矿和纤锌矿中锌硫四面体 $[ZnS_4]$ 的排列方式

(a) 闪锌矿中 $[ZnS_4]$ 四面体层在 (111) 面上的排列; (b) 纤锌矿中 $[ZnS_4]$ 四面体层在 (0001) 面上的排列

(2) 纤锌矿结构与热释电性及声电效应

某些纤锌矿型结构, 由于其结构中无对称中心存在, 使得晶体具有热释电性, 可产生声电效应。热释电性是指某些像六方 ZnS 型的晶体, 由于加热使整个晶体温度变化, 结果在与该晶体 c 轴垂直方向的一端出现正电荷, 在相反的一端出现负电荷的性质。晶体的热释电性与晶体内部的自发极化有关。实际上, 这种晶体在常温常压下就存在自发极化, 只是这种效应被附着于晶体表面的自由表面电荷所掩盖, 只有当晶体加热时才表现出来, 故得其名。热释电晶体可以用来作红外探测器。

纤锌矿型结构的晶体,如 ZnS、CdS、GaAs 等和其他第Ⅱ与第Ⅳ族、第Ⅲ与第Ⅴ族化合物,制成半导体器件,可以用来放大超声波。这样的半导体材料具有声电效应。通过半导体进行声电相互转换的现象称为声电效应。

2.5.2 AX₂ 型结构

AX₂ 型结构主要有萤石(CaF₂, Fluorite)型,金红石(TiO₂, Rutile)型和方石英(SiO₂, α -Cristobalite)型结构。其中 CaF₂ 为激光基质材料,在玻璃工业中常作为助熔剂和晶核剂,在水泥工业中常用作矿化剂。TiO₂ 为集成光学棱镜材料, SiO₂ 为光学材料和压电材料。AX₂ 型结构中还有一种层型的 CdI₂ 和 CdCl₂ 型结构,这种材料可作固体润滑剂。AX₂ 型晶体也具有按 $\frac{r^+}{r^-}$ 选取结构类型的倾向,见表 2.11。

表 2.11 AX₂ 型结构类型与 $\frac{r^+}{r^-}$ 的关系

结构类型	$\frac{r^+}{r^-}$	实例(右边数据为 $\frac{r^+}{r^-}$ 比值)							
萤石 (CaF ₂)型	≥ 0.732	BaF ₂	1.05						
		PbF ₂	0.99	SrF ₂	0.95	HgF ₂	0.84	ThO ₂	0.84
		CaF ₂	0.80	UO ₂	0.79	CeO ₂	0.77	PrO ₂	0.76
		CdF ₂	0.74	ZrO ₂	0.71				
		HfF ₂	0.67	ZrF ₂	0.67				
金红石 (TiO ₂)型	0.414~0.732	TeO ₂	0.67	MnF ₂	0.66	PbO ₂	0.64	FeF ₂	0.62
		CoF ₂	0.62	ZnF ₂	0.62	NiF ₂	0.59	MgF ₂	0.58
		SnO ₂	0.56	NbO ₂	0.52	MoO ₂	0.52	WO ₂	0.52
		OsO ₂	0.51	IrO ₂	0.50	RuO ₂	0.49	TiO ₂	0.48
		VO ₂	0.46						
		MnO ₂	0.39	GeO ₂	0.36				
α -方石英型	0.225~0.414	SiO ₂	0.29	BeF ₂	0.27				

2.5.2.1 萤石(CaF₂)型结构及反萤石型结构

萤石属于立方晶系,点群 $m\bar{3}m$,空间群 $Fm\bar{3}m$,其结构如图 2.29 所示。Ca²⁺ 位于立方晶胞的顶点及面心位置,形成面心立方堆积, F⁻ 填充在八个小立方体的体心。Ca²⁺ 离子的配位数是 8,形成立方配位多面体[CaF₈]。F⁻ 离子的配位数是 4,形成[FCa₄]四面体, F⁻ 占据 Ca²⁺ 离子堆积形成的四面体空隙的 100%。该结构也可以看作是 F⁻ 作简单立方堆积, Ca²⁺ 占据立方体空隙的一半。晶胞分子数为 4。从空间格子方面来看,萤石结构由一套 Ca²⁺ 离子的面心立方格子和 2 套 F⁻ 离子的面心立方格子相互穿插而成。

结构-性能关系——CaF₂ 与 NaCl 的性质对比; F⁻ 半径比 Cl⁻ 小, Ca²⁺ 半径比 Na⁺ 稍大,综合电价和半径两因素,萤石中质点间的键力比 NaCl 中的键力强,反映在性质上,萤石的硬度为莫氏 4 级,熔点 1410℃,密度 3.18g/cm³,水中溶解度 0.002;而 NaCl 熔点 808℃,密度 2.16g/cm³,水中溶解度 35.7。

萤石结构的解理性:由于萤石结构中有一半的立方体空隙没有被 Ca²⁺ 填充,所以,在{111}面网方向上存在着相互毗邻的同号离子层,其静电斥力将起主要作用,导致晶体在平行于{111}面网的方向上易发生解理,因此萤石常呈八面体解理。

常见萤石型结构的晶体是一些 4 价离子 M⁴⁺ 的氧化物 MO₂,如 ThO₂, CeO₂, UO₂, ZrO₂

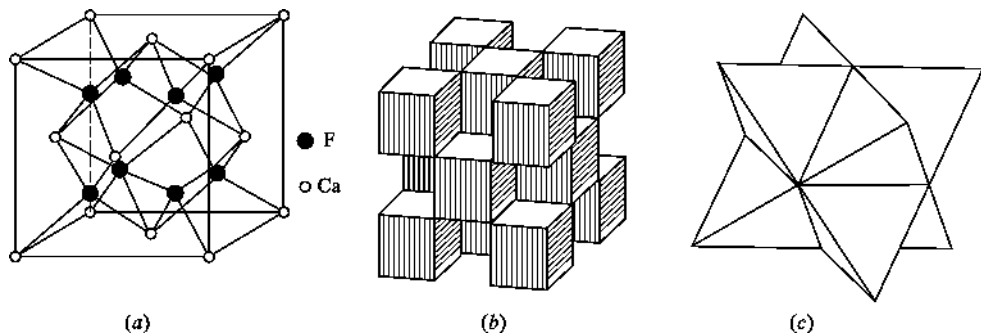


图 2.29 萤石型结构

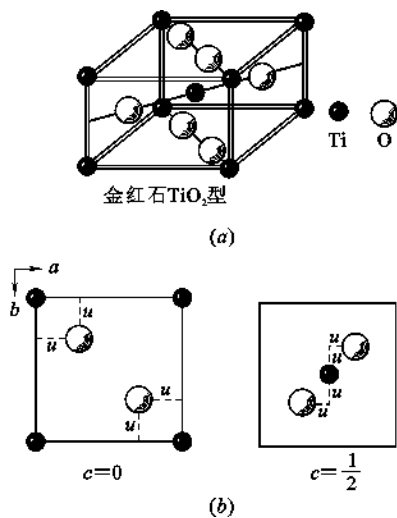
(a) 晶胞结构图; (b) $[\text{CaF}_8]$ 立方体及其连接; (c) $[\text{FCa}_4]$ 四面体及其连接

(变形较大)等。

碱金属元素的氧化物 R_2O 、硫化物 R_2S 、硒化物 R_2Se 、碲化物 R_2Te 等 A_2X 型化合物为反萤石型结构,它们的正负离子位置刚好与萤石结构中的相反,即碱金属离子占据 F^- 离子的位置, O^{2-} 或其他负离子占据 Ca^{2+} 的位置。这种正负离子位置颠倒的结构,叫做反同形体。

2.5.2.2 金红石(TiO_2)型结构

金红石属于四方晶系,点群 $4/mmm$,空间群 $P4/mnm$,其结构如图 2.30 所示。

图 2.30 金红石(TiO_2)型结构

(a) 晶胞结构图; (b) (001)面上的投影图

结构中 O^{2-} 离子作变形的六方最紧密堆积, Ti^{4+} 离子在晶胞顶点及体心位置, O^{2-} 离子在晶胞上下底面的面对角线方向各有 2 个,在晶胞半高的另一个面对角线方向也有 2 个。 Ti^{4+} 离子的坐标是 $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, O^{2-} 的坐标是 $(u, u, 0)$, $(1-u, 1-u, 0)$, $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2})$, 其中 $u=0.31$ 。 Ti^{4+} 离子的配位数是 6,形成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体。 O^{2-} 离子的配位数是 3,形成 $[\text{OTi}_3]$ 平面三角单元。 Ti^{4+} 填充八面体空隙的 $\frac{1}{2}$ 。晶胞中 TiO_2 的分子数为 2。整个结构可以看作是由 2 套 Ti^{4+} 的简单四方格子和 4 套 O^{2-} 的简单四方格子相互穿插而成。

TiO_2 除金红石型结构之外,还有板钛矿和锐钛矿两种变体,其结构各不相同。常见金红石结构的氧化物有 SnO_2 , MnO_2 , CeO_2 , PbO_2 , VO_2 , NbO_2 等。 TiO_2 在光学性质上具有很高的折射率(2.76),在电学性质上具有高的介电系数。因此, TiO_2 成为制备光学玻璃的原料,也是无线电陶瓷中需要的晶相。

2.5.2.3 碘化镉(CdI_2)型结构

碘化镉属于三方晶系,空间群 $P3m$,是具有层状结构的晶体,如图 2.31(a)所示。 Cd^{2+} 离子位于六方柱晶胞的顶点及上下底面的中心, I^- 位于 Cd^{2+} 三角形重心的上方或下方。每个 Cd^{2+} 处在 6 个 I^- 组成的八面体的中心,其中 3 个 I^- 在上,3 个 I^- 在下。每个 I^- 与 3 个在同一

边的 Cd^{2+} 相配位。 I^- 离子在结构中按变形的六方最紧密堆积排列, Cd^{2+} 离子相间成层地填充于 $\frac{1}{2}$ 的八面体空隙中, 形成了平行于 (0001) 面的层型结构。每层含有 2 片 I^- 离子, 1 片 Cd^{2+} 离子。层内 $[\text{CdI}_6]$ 八面体之间共面连接 (共用 3 个顶点), 见图 2. 31(b), 由于正负离子强烈的极化作用, 层内化学键带有明显的共价键成分。层间通过分子间力结合。由于层内结合牢固, 层间结合很弱, 因而晶体具有平行 (0001) 面的完全解理。

常见 CdI_2 型结构的层状晶体是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等晶体。

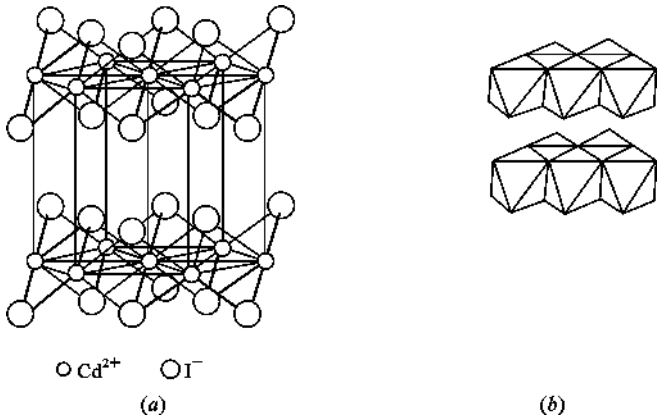


图 2. 31 碘化镉型结构

(a) 晶胞结构图; (b) $[\text{CdI}_6]$ 八面体层及其连接方式

2. 5. 3 A_2X_3 型结构

A_2X_3 型化合物晶体结构比较复杂, 其中有代表性的结构有刚玉 (Corundum) 型结构, 稀土 A、B、C 型结构等。由于这些结构中多数为离子键性强的化合物, 因此, 其结构的类型也有随离子半径比变化的趋势, 如图 2. 32 所示。表 2. 12 列出了一些化合物的结构类型和离子半径比的关系。刚玉型和稀土 C 型结构中正离子配位数都是 6, 但 C 型的 6 配位是将 8 配位中的 O^{2-} 离子的 2 个去掉而成, 因此, 正离子的位置比正常 6 配位要大些。A 型和 B 型结构中正离子虽然都是 7 配位, 但 A 型结构中正离子的位置要大得多。

表 2. 12 A_2X_3 型晶体的结构类型与 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系

结构类型	配位数	实例(右边数据为 $\frac{r_+}{r_-}$ 比值)							
刚玉型	6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.364	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	0.443	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.457	Ti_2O_3	0.543
C 型	6	Sc_2O_3	0.579	Lu_2O_3	0.607	Er_2O_3	0.636	Dy_2O_3	0.657
B 型	7	Gd_2O_3	0.693	Sm_2O_3	0.714				
A 型	7	Pr_2O_3	0.757	La_2O_3	0.814				

2. 5. 3. 1 刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 型结构

刚玉, 即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体称为白宝石, 其中呈红色的称为红宝石 (Ruby), 呈蓝色的称为蓝宝石 (Sapphire)。刚玉属于三方晶系, 空间群 $R\bar{3}c$ 。由于其单位晶胞较大且结

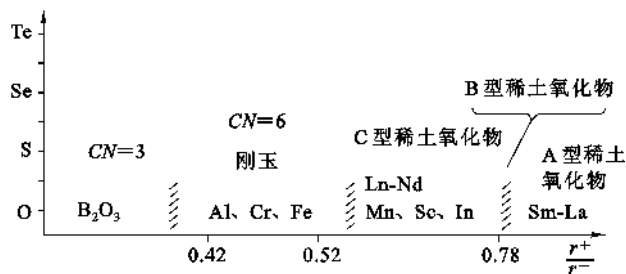


图 2.32 A_2X_3 型结构类型与 $\frac{r^+}{r^-}$ 的关系

构较复杂,因此,以原子层的排列结构和各层间的堆积顺序来说明比较容易理解,见图 2.33。其中 O^{2-} 离子近似地作六方最紧密堆积(HCP), Al^{3+} 离子填充在 6 个 O^{2-} 离子形成的八面体空隙中。由于 $\frac{Al}{O} = \frac{2}{3}$, 所以 Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$, 其余 $\frac{1}{3}$ 的空隙均匀分布,见图 2.33(a)。这样 6 层构成一个完整周期,见图 2.33(b),多周期堆积起来形成刚玉结构。结构中 2 个 Al^{3+} 填充在 3 个八面体空隙时,在空间的分布有 3 种不同的方式,见图 2.33(b)和图 2.34(a)。刚玉结构中正负离子的配位数分别为 6 和 4。

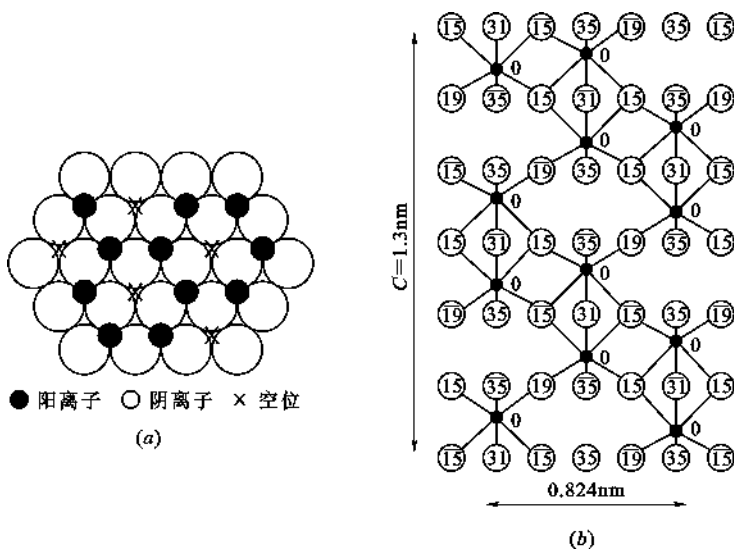


图 2.33 刚玉($\alpha-Al_2O_3$)型结构

(a) 刚玉型结构中正离子的排列;

(b) 刚玉结构在 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 面上的投影,反映出 6 个 Al-O 层在 c 轴方向构成一个周期

刚玉型结构的化合物还有 $\alpha-Fe_2O_3$ (赤铁矿, Hematite), Cr_2O_3 , V_2O_5 等氧化物以及钛铁矿 (Ilmenite) 型化合物 $FeTiO_3$, $MgTiO_3$, $PbTiO_3$, $MnTiO_3$ 等。

刚玉硬度非常大,为莫氏硬度 9 级,熔点高达 $2050^\circ C$,这与 Al—O 键的牢固性有关。 $\alpha-Al_2O_3$ 是高绝缘无线电陶瓷和高温耐火材料中的主要矿物。刚玉质耐火材料对 PbO , B_2O_3 含量高的玻璃具有良好的抗腐蚀性能。

理解 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体结构对人造宝石——白宝石、红宝石等晶体的生长具有指导意义,同时,对理解铁电、压电晶体 $FeTiO_3$, $LiSbO_3$, $LiNbO_3$ 的结构也有帮助。图 2.34 示意出这几种

结构之异同。

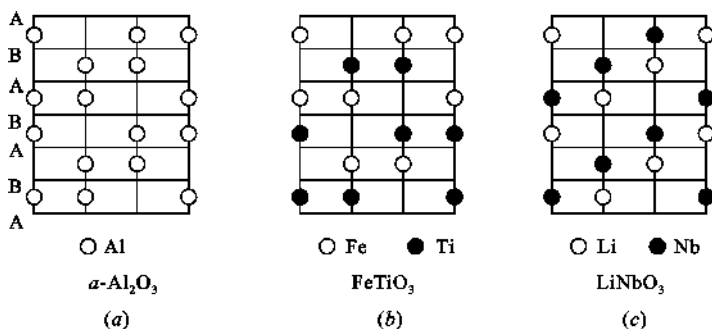


图 2.34 刚玉结构、钛铁矿结构及 LiNbO_3 结构对比示意图

(a) 刚玉结构中 O^{2-} 作 HCP 排列, 显示出 2 个 Al^{3+} 填充以 3 个八面体空隙时在 c 轴方向上的 3 种不同的分布方式;

(b) 钛铁矿结构中 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 取代刚玉中的 Al^{3+} 后交替成层分布于 c 轴方向, 形成钛铁矿结构;

(c) 铌酸锂结构中 Li^+ 和 Nb^{5+} 取代刚玉中的 Al^{3+} 后, 同一层内 Li^+ 和 Nb^{5+} 共存并成层分布于 c 向形成铌酸锂结构

2.5.3.2 C 型稀土化合物结构

C 型稀土化合物主要有 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、 Sc_2O_3 、 Ti_2O_3 等。这类结构属于立方晶系, 可以通过萤石结构衍生而来, 即将 CaF_2 中的 Ca^{2+} 换成 Mn^{3+} , 将 F^- 的 $\frac{3}{4}$ 换成 O^{2-} , 剩余的 $\frac{1}{4}$ 的 F^- 的位置空着。空位的分布如图 2.35 所示。结构中正负离子的配位数分别为 6 和 4, 其单位晶胞为 CaF_2 的 2 倍。

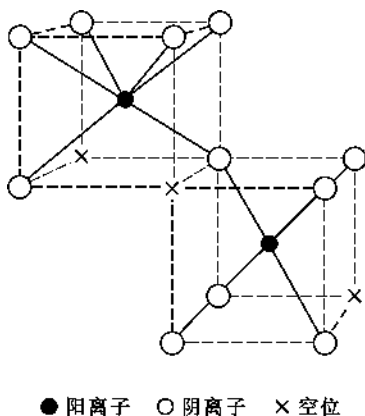


图 2.35 C 型稀土氧化物结构

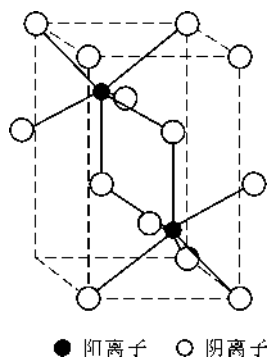


图 2.36 A 型稀土氧化物结构

2.5.3.3 A 型稀土化合物 (La_2O_3) 结构

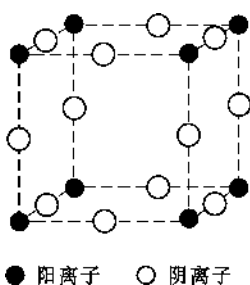
A 型结构属于三方晶系, 正离子配位数为 7, 如图 2.36 所示。该结构可以认为是由 C 型结构的正离子尺寸增大, 再经畸变而形成 7 配位的结构。

2.5.3.4 B 型稀土化合物 (Sm_2O_3) 结构

这种结构配位数亦为 7, 但属于单斜晶系, 是对称性低的复杂结构, 对其结构图不作详细介绍。

2.5.4 AX_3 型和 A_2X_5 型结构

AX_3 型晶体中有代表性的是 ReO_3 , 属于立方晶系, 正负离子配位数分别为 6 和 2, 如图

图 2.37 ReO_3 结构

2.37所示。结构中 $[\text{ReO}_6]$ 八面体之间在三维方向共顶连接来形成晶体结构。该结构的特点是单位晶胞的中心存在很大的空隙。 WO_3 的结构可由 ReO_3 的结构稍加变形而得到。

A_2X_5 型化合物的结构一般都比较复杂,其中有代表性的是 V_2O_5 、 Nb_2O_5 等。 Nb_2O_5 的结构可以由 ReO_3 的结构演变而来。把 ReO_3 结构中八面体的共顶连接方式换成共棱连接,即可形成 Nb_2O_5 结构。

2.5.5 ABO_3 型结构

在含有两种正离子的多元素化合物中,其结构基元的构成分为两类:其一是结构基元是单个原子或离子;其二是络阴离子。络阴离子是由数个原子或离子组成的带电的原子或离子团。其形状一般呈多面体,见图 2.38。络阴离子作为一个整体可以从一个化合物中转移到另一化合物中,在溶液或熔体中,络合离子也能整体存在。在络合离子中,其中心原子与周围配位原子间的化学键都具有共价键成分。若中心原子与配位原子之间依靠纯粹的静电力结合,则不能算作络合离子。例如,在 CaTiO_3 中虽存在 $[\text{TiO}_6]$ 八面体,但并没有独立的 TiO_3^{2-} 络离子存在。当 ABO_3 型结构中的高价正离子B很小时,就不能被 O^{2-} 离子以八面体形式所包围。如 C^{4+} 、 Ni^{5+} 或 B^{3+} 离子等,这时就不能形成钙钛矿(Perovskite, CaTiO_3)型结构,而形成方解石(CaCO_3)或霞石(CaCO_3)型结构。总之,只要这些络合离子与其他离子之间主要以离子键结合,就可以将其归入离子晶体来讨论。

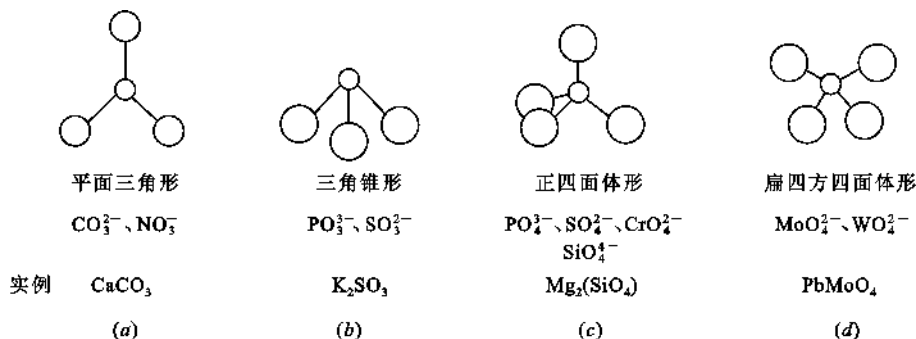


图 2.38 常见络合离子团结构

ABO_3 型结构中,如果A离子与氧离子尺寸相差较大,则形成钛铁矿型结构,如果A离子与氧离子尺寸大小相同或相近,则形成钙钛矿型结构,其中A离子与氧离子一起构成FCC结构。

2.5.5.1 钛铁矿(Ilmenite, FeTiO_3)型结构与光电效应

(1) 结构解析

钛铁矿是以 FeTiO_3 为主要成分的天然矿物,结构属于三方晶系,其结构可以通过刚玉结构衍生而来,见图 2.34。将刚玉结构中的2个3价阳离子用2价和4价或1价和5价的两种阳离子置换便形成钛铁矿结构。

在刚玉结构中,氧离子的排列为HCP结构,其中八面体空隙的 $\frac{2}{3}$ 被铝离子占据,将这些铝离子用两种阳离子置换有两种方式。第一种置换方式是:置换后Fe层和Ti层交替排列构成

钛铁矿结构,属于这种结构的化合物有 MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 、 CoTiO_3 、 LiTaO_3 等。第二种置换方式是:置换后在同一层内 1 价和 5 价离子共存,形成 LiNbO_3 或 LiSbO_3 结构,见图 2.34。

(2) 铌酸锂晶体与电光效应

铌酸锂(LiNbO_3)晶体是目前用途最广泛的新型无机材料之一,它是很好的压电换能材料,铁电材料,电光材料,非线性光学材料及表面波介质材料。铌酸锂作为电光材料在光通讯中起到光调制作用。

电光效应是指对晶体施加电场时,晶体的折射率发生变化的效应。有些晶体内部由于自发极化存在着固有电偶极矩,当对这种晶体施加电场时,外电场使晶体中的固有偶极矩的取向倾向于一致或某种优势取向,因此,必然改变晶体的折射率,即外电场使晶体的光率体发生变化。在光通讯中,电-光调制器就是利用电场使晶体的折射率改变这一原理制成的,其工作原理如图 2.39 所示。电光晶体位于起偏镜和检偏镜之间,在未施加电场时,起偏镜和检偏镜相互垂直,自然光通过起偏镜后检偏镜挡住而不能通过。施加电场时,光率体变化,光便能通过检偏镜。通过检偏镜的光的强弱由施加于晶体上的电压的大小来控制,从而实现通过控制电压对光的强弱进行调制的目的。

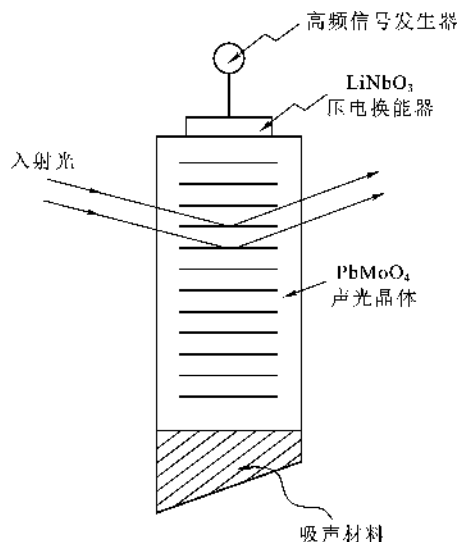


图 2.39 电光调制器工作原理示意图

2.5.5.2 钙钛矿(Perovskite, CaTiO_3)型结构与铁电效应

(1) 结构解析

钙钛矿是以 CaTiO_3 为主要成分的天然矿物,理想情况下其结构属于立方晶系,如图 2.40 所示。结构中 Ca^{2+} 和 O^{2-} 离子一起构成 FCC 堆积, Ca^{2+} 位于顶角, O^{2-} 位于面心, Ti^{4+} 位于体心。 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 和 O^{2-} 的配位数分别为 12、6 和 6。 Ti^{4+} 占据八面体空隙的 $\frac{1}{4}$ 。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共顶连接形成三维结构。

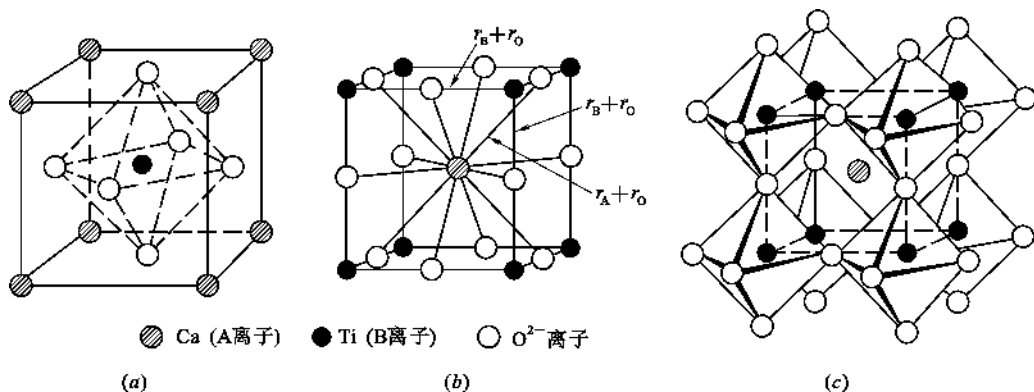


图 2.40 钙钛矿型晶体结构

(a) 晶胞结构; (b) 反映 Ca^{2+} 配位的晶胞结构(另一种晶胞取法); (c) $[\text{TiO}_6]$ 八面体连接

这种结构只有当 A 离子位置上的阳离子(如 Ca^{2+})与氧离子同样大小或比其大些,并且 B 离子(Ti^{4+} 阳离子)的配位数为 6 时才是稳定的。理想情况下钙钛矿结构中两种阳离子半径 r_A 、 r_B 与氧离子半径 r_O 之间满足下面的关系式

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.31)$$

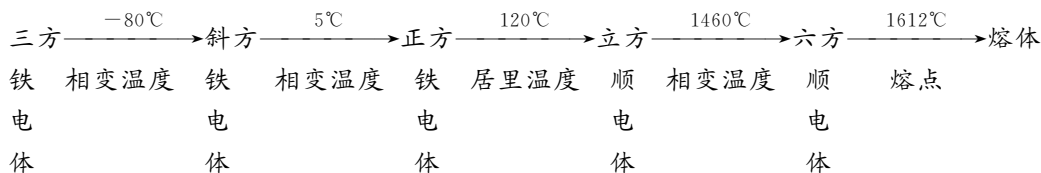
实际晶体中能满足这种理想情况的非常少,多数钙钛矿型结构的晶体都不是理想结构而有一定畸变,因之而产生介电性能。其中有代表性的化合物是 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等,具有高温超导特性的氧化物的基本结构也是钙钛矿结构。

非理想结构的钙钛矿结构中离子半径之间的关系为

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.32)$$

式中 t 为容许间隙因子(Tolerance Factor),其意义是 $t=1$ 时为理想型, $t>1$ 时, r_A 过大, r_B 过小, $t<1$ 时则相反。一般情况下,钙钛矿型结构的 t 值在 0.7~1.0 之间。

钙钛矿型结构的化合物,在温度变化时会引起晶体结构的变化。以 BaTiO_3 为例,有低温到高温,其晶体结构变化如下:



其中三方、斜方、正方都是由立方点阵经少许畸变而得到,如图 2.41 所示。这种畸变与晶体的介电性能密切相关。高温时由立方向六方转变时要进行结构重组,立方结构被破坏,重构成六方点阵。

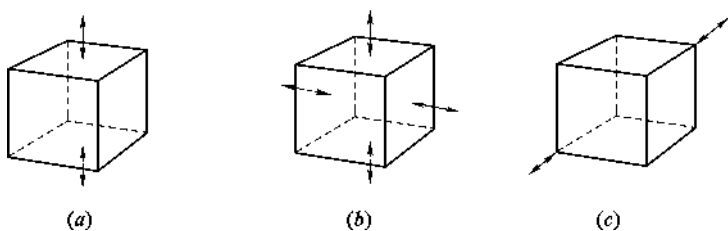


图 2.41 立方点阵变形时形成的三方、斜方及正方点阵

(a) 单轴方向变形→正方晶;(b) 双轴方向变形→斜方晶;(c) 对角线方向变形→三方晶

【例 2.9】 试证明形成理想钙钛矿结构时,两种阳离子半径 r_A 、 r_B 与氧离子半径 r_O 之间满足下面的关系式。

【证明】 形成理想钙钛矿结构时,假设晶胞参数为 a_0 ,根据图 2.40 在晶胞侧面上,

$$2(r_A + r_O) = \sqrt{2}a_0 \quad (2.33)$$

在八面体内有,

$$2(r_B + r_O) = a_0 \quad (2.34)$$

于是

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O), \text{证毕。}$$

在实际钙钛矿型晶体中,A、B 离子半径在一定范围内波动,引入容差因子 t ,则不同离子大小之间的关系为

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.35)$$

【点评】 钙钛矿型晶体是一种极其重要的功能材料,实际应用中常通过掺杂取代来改善材料的性能,掌握此关系是对于选择掺杂元素、设计材料组成是极为重要的。

(2) BaTiO₃ 的铁电效应

BaTiO₃ 属钙钛矿型结构,是典型的铁电材料,在居里温度以下表现出良好的铁电性能,而且是一种很好的光折变材料,可用于光储存。铁电晶体是指具有自发极化且在外电场作用下具有电滞回线的晶体。

铁电性能的出现与晶体内的自发极化有关。晶体在外电场作用下的极化包括电子极化、离子极化和分子极化三种。

① 钙钛矿型结构自发极化的微观机制

对于理想的单晶体而言,如果不存在外电场时,单位晶胞中的正负电荷中心不重合,具有一定的固有电偶极矩,这种现象称为自发极化(Spontaneous Polarization)。由于晶体的周期性,单位晶胞的固有电偶极矩自发地在同一方向上整齐排列,使晶体出现极性而处于自发极化状态。

实际晶体,即使是单晶体,内部或多或少总存在着空位、位错等缺陷。这些缺陷的存在使得单位晶胞的固有电偶极矩不可能在整个晶体范围内整齐排列。这样,晶体内部便存在着一系列自发极化方向不同的区域。自发极化方向相同的晶胞组成的小区域称为电畴(Electric Domain)。

单位晶胞中的固有电偶极矩是如何产生的?这主要是由于晶胞中某些离子发生位移,造成正负电荷中心不重合,从而产生电偶极矩。一般晶体中离子只能作弹性位移,离子偏离平衡位置后在恢复力作用下很快又回到其平衡位置,不可能在新的位置上固定下来。因此,要产生自发极化就必须满足:离子位移后固定在新位置上的力大于位移后的恢复力。

在无外电场作用下,使离子固定在新位置上的力,只能是离子位移后产生的强大的内电场,而内电场和恢复力的大小都与晶体结构密切相关。BaTiO₃ 晶体虽然具有钙钛矿型结构,但它和其他非自发极化的钙钛矿型晶体结构有显著不同。当温度稍高于 120℃ 时,立方 BaTiO₃ 晶体的晶胞参数 $a = 0.401\text{nm}$, Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子中心的距离为 $\frac{a}{2} = 0.2005\text{nm}$,而 Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子半径之和是 0.196nm ,这说明 Ti^{4+} 、 O^{2-} 离子之间还有 0.0045nm 的间隔,即 Ti^{4+} 离子比氧八面体空隙小,见图 2.42,因此, Ti^{4+} 离子发生位移后的恢复力较小。由于 Ti^{4+} 离子电价高,故它与 O^{2-} 离子之间的相互作用非常强烈。当 Ti^{4+} 离子发生位移向某一 O^{2-} 离子靠近时,使 O^{2-} 离子的电子云变形,也向 Ti^{4+} 离子靠拢并发生强烈的电子位移极化, O^{2-} 离子极化所产生的电场会促使 Ti^{4+} 离子进一步位移,这样相互作用直到外层电子云相互渗透后产生的排斥力(恢复力)与内电场力(极化力)相平衡为止。 Ti^{4+} 、 O^{2-} 离子相互作用所形成的内电场很大,完全可能超过 Ti^{4+} 离子位移不大时所产生的恢复力,因此,在一定条件下就有可能使 Ti^{4+} 离子在新位置上固定下来,使单位晶胞中正负电荷中心不重合,产生电偶极矩。

② 自发极化与结构的关系

钛酸钙与钛酸钡都属于钙钛矿型结构,结构中都有钛、氧离子,但钛酸钙不存在自发极化现象,为什么?这同样可以从图 2.42 的结构得到解释。在室温下,钛酸钙的晶胞参数 $a = 0.38\text{nm}$,钛、氧离子中心间距为 0.19nm ,比钛、氧离子半径之和小 0.006nm 。这说明氧八面体

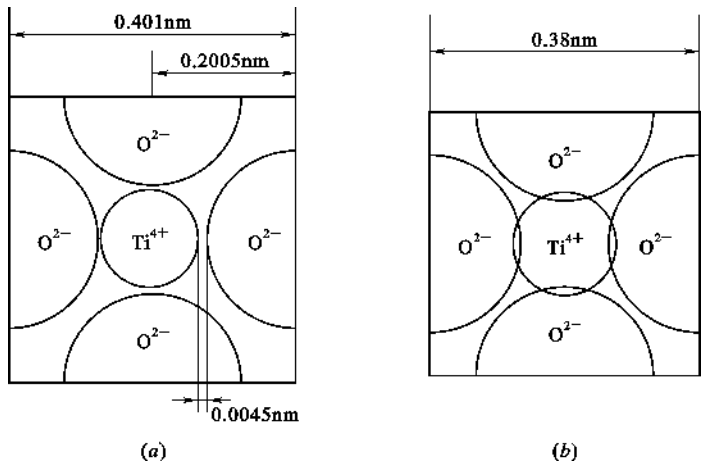


图 2.42 BaTiO_3 (a) 和 CaTiO_3 (b) 结构的剖面图

空隙比钛离子小得多,钛离子位移后恢复力很大,无法在新位置上固定下来,因此不会出现自发极化。

在钙钛矿型结构中,除钛酸钡以外的很多晶体都存在自发极化,具有铁电效应,这与结构中存在氧八面体有关。氧八面体空隙越大,中心阳离子半径越小,电价越高,晶体越容易产生自发极化。当然,并不是所有含有氧八面体的晶体都会出现自发极化。要发生自发极化,除了离子位移后具有强大的内电场,较小的恢复力外,氧八面体以共顶方式连接构成氧-高价阳离子直线(B—O—B)也是非常重要的条件。金红石结构中,虽然氧八面体中心有高价阳离子 Ti^{4+} 离子,但没有 Ti—O—Ti 离子直线,极化无法产生连锁反应向前扩展而形成电畴,因此不能产生自发极化,故金红石晶体不是铁电体。

在理想情况下,电畴从形成中心开始一直可以扩展到整个晶体。实际晶体中,极化从某一中心扩展到晶格缺陷附近就会停止,因为到了缺陷附近,离子间的内电场出现了间断。这时,只好等待另一个自发极化中心出现并按不同方向扩展,结果在晶体内出现一系列方向不同的电畴。由于钛酸钡晶体中的氧离子位于相互垂直的三个轴上,因此不同电畴中钛离子的自发位移方向只能是互相反平行和垂直的。这就从结构角度解释了为什么钛酸钡晶体中只有反平行和垂直两类电畴。

③ 自发极化与温度的关系

铁电体的自发极化只在一定的温度范围内出现。在温度高于 120°C 时, BaTiO_3 晶体的自发极化将消失,从自发极化状态过渡到非自发极化状态,晶体由铁电体变成顺电体,此时的温度称为居里温度。实际上,晶体中的质点总是在其平衡位置附近作微小的热振动。当温度高于 120°C 时,氧八面体中心的钛离子的热振动能量较高,钛离子位移后形成的内电场不足以使钛离子固定在新位置上,因而不能使周围晶胞中的钛离子沿同一方向产生位移,这时,氧八面体中心的钛离子向周围 6 个氧离子靠近的几率相等,总体来看,钛离子仍然位于氧八面体的中心,不会偏向某一个氧离子。当温度低于 120°C 时,钛离子的热振动能量降低。其中热振动能量低于平均能量的那些钛离子,便不足以克服钛离子位移后所形成的内电场的作用力,于是就会向某一氧离子靠近,例如向 z 轴方向的氧离子 A 靠近,如图 2.43 所示,结果就产生了自发极化。这时,只要周围晶格中的钛离子的平均热运动能量比较低,则这种自发极化就会波及到

周围晶胞,使附近的钛离子沿同一方向发生极化,产生了自发极化方向相同的小区域——电畴。由于是单轴方向发生畸变,晶胞在钛离子位移的方向—— z 轴(即 c 轴)伸长,晶体结构由立方晶系向正方晶系转变。

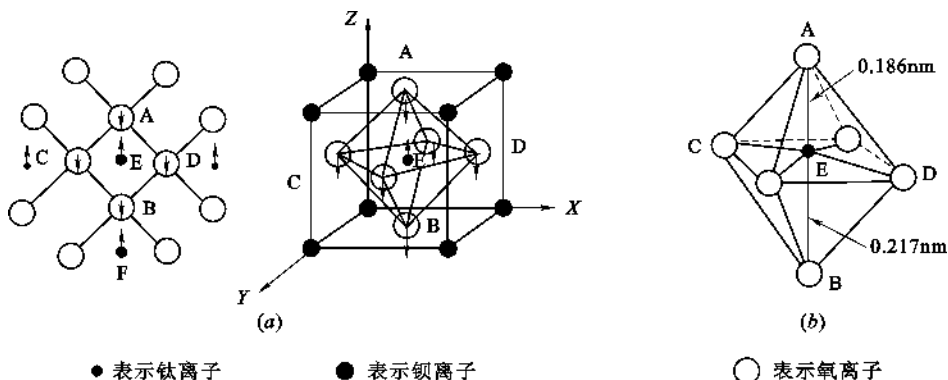


图 2.43 钛酸钡晶胞自发位移极化示意图(极化结果晶体由立方晶系转变为正方晶系)

2.5.6 ABO₄ 型(白钨矿型)结构及声光效应

2.5.6.1 结构解析

白钨矿是以 PbWO_4 为主要成分的天然矿物,组成为 ABO_4 。 PbMoO_4 结构属于白钨矿型结构,其结构属于四方晶系,如图 2.44 所示。晶胞参数为 $a=0.5432\text{nm}$, $c=1.2107\text{nm}$,晶胞分子数为 4。

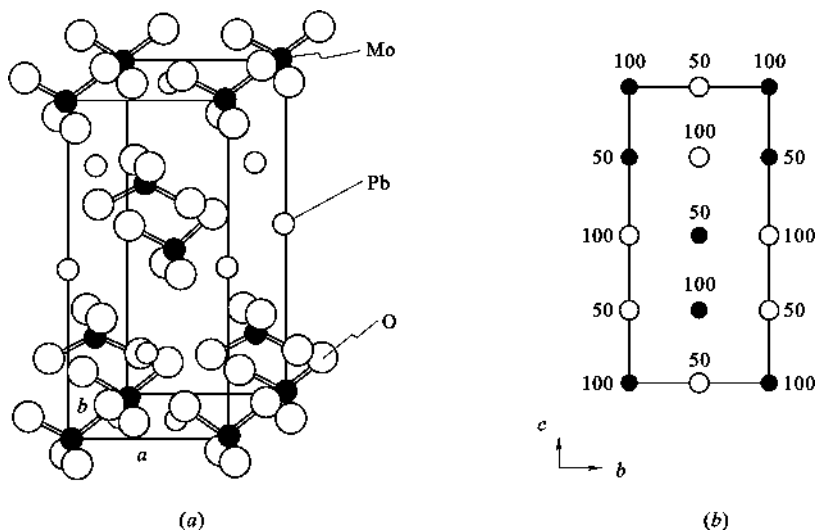


图 2.44 PbMoO_4 结构

(a) 晶胞结构;(b) (100)面的投影(仅示出 Pb^{2+} 和 Mo^{6+} 离子)

2.5.6.2 PbMoO_4 的声光效应

PbMoO_4 是一种重要的声光材料。声光效应是指光被声光介质中的超声波所衍射或散射的现象。如图 2.45 所示,在声光晶体的一端贴上压电换能器(一般用 LiNbO_3 晶体),输入高频电信号后压电晶体产生高频振荡,其频率通常在超声波范围,这是一种弹性波,传入声光晶

体后晶体将发生压缩或伸长。当激光束通过压缩-伸长应变层时就能使光产生折射或衍射。折射率随位置的周期性变化就可起到衍射光栅的作用,光栅常数就等于输入的超声波的波长。显然,输入的超声波波长发生变化,光衍射角也随之变化。这样,通过控制高频电路的输入频率,就可控制激光偏转角。声光激光打印机就是利用这一原理设计而成。

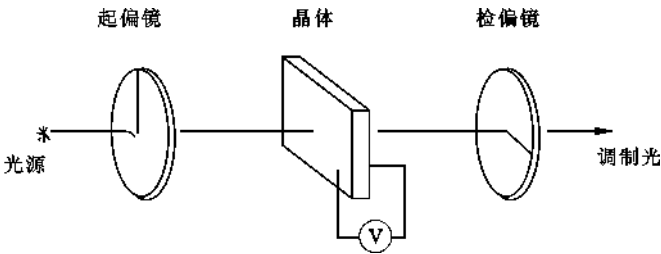


图 2.45 声光效应示意图

2.5.7 AB₂O₄ 型(尖晶石,Spinnelle)结构

2.5.7.1 结构解析

AB₂O₄ 型晶体以尖晶石为代表,式中 A 为 2 价,B 为 3 价正离子。尖晶石(MgAl₂O₄)结构属于立方晶系,空间群 $Fd3m$,如图 2.46 所示。其中图(a)图为尖晶石晶胞图,它可看作是 8 个小块交替堆积而成。小块中质点排列有两种情况,分别以 A 块和 B 块来表示,见图(b)。A 块显示出 Mg²⁺ 离子占据四面体空隙,B 块显示出 Al³⁺ 离子占据八面体空隙的情况。结构中 O²⁻ 作面心立方最紧密堆积,Mg²⁺ 填充在四面体空隙,Al³⁺ 离子占据八面体空隙。晶胞中含有 8 个尖晶石“分子”,即 8MgAl₂O₄,因此,晶胞中有 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙,其中 Mg²⁺ 离子占据四面体空隙的 $\frac{1}{8}$,Al³⁺ 离子占据八面体空隙的 $\frac{1}{2}$ 。

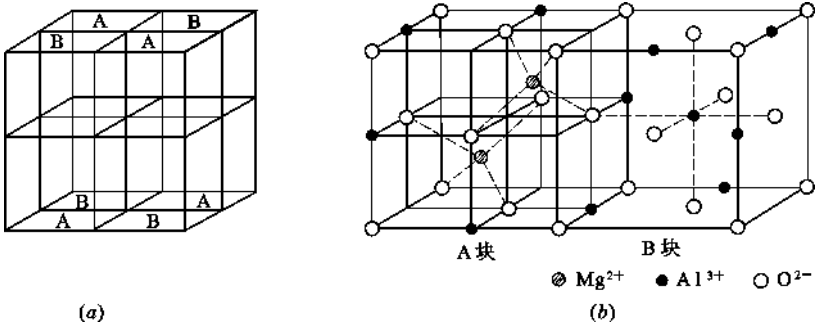


图 2.46 尖晶石结构

(a) A、B 块构成晶胞结构;(b) A 块(Mg²⁺)、B 块(Al³⁺)离子的堆积

在尖晶石结构中,如果 A 离子占据四面体空隙,B 离子占据八面体空隙,则称为正尖晶石。反之,如果半数的 B 离子占据四面体空隙,A 离子和另外半数的 B 离子占据八面体空隙,则称为反尖晶石。如果用()表示四面体位置,用[]表示八面体位置,则正反尖晶石结构式可一目了然地表示为:(A)[B₂]O₄——正尖晶石,(B)[AB]O₄——反尖晶石。

在实际尖晶石中,有的是介于正、反尖晶石之间,即既有正尖晶石,又有反尖晶石,此尖晶石称为混合尖晶石,结构式表示为(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O₄,其中(0<x<1)。例如,MgAl₂O₄,CoAl₂O₄,ZnFe₂O₄ 为正尖晶石结构;NiFe₂O₄,NiCo₂O₄,CoFe₂O₄ 等为反尖晶石结构;

CuAl_2O_4 , MgFe_2O_4 等为混合型尖晶石。

2.5.7.2 尖晶石型结构与亚铁磁性

固体的磁性在宏观上是以物质的磁化率 χ 来描述的。对于具有立方结构的晶体或各向同性的磁性材料,在外磁场 \mathbf{H} 中,其磁化强度 \mathbf{M} (即单位体积的感应磁矩)为: $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, 其中 χ 为磁化率。由上式得 $\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \mu_0 \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{B}_0}$, 这里 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, 是真空的磁导率; $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$, 是磁场在真空中的磁感应强度。材料中的磁感应强度 $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} = \mu \mathbf{B}_0$, 这里 $\mu = 1 + \chi$, 是材料的磁导率。

按照磁化率 χ 数值的不同,可以分为以下几类:

抗磁性 这类材料的磁化率 χ 是数值很小的负数,其值几乎不随温度变化,约为 -10^{-5} 。实际上所有简单的绝缘体,大约一半的简单金属都是抗磁体。

顺磁性 这类材料的磁化率 χ 是数值较小的正数,其值与温度成反比,即符合居里定律: $\chi = \frac{\mu_0 C}{T}$, 式中 C 是常数。含有顺磁性离子的绝缘体,以及除铁磁金属以外的大多数金属都是顺磁体。

铁磁体 这类材料的磁化率 χ 是数值特别大的正数。在居里温度以下,即使没有外磁场,材料中也会出现自发的磁化强度,温度高于居里温度时,材料变成顺磁体。铁、钴、镍及其合金都是铁磁体。

亚铁磁体 这类材料在温度低于居里温度时像铁磁体,但其磁化率没有铁磁体那么大,其自发磁化强度也没有铁磁体的大。温度高于居里温度时,其特性逐渐变得像顺磁体。尖晶石 (Fe_3O_4) 属于亚铁磁体。

反铁磁体 这类材料的磁化率 χ 是小的正数,在温度低于尼尔 (Neel) 温度 (由反铁磁体转变为顺磁体的温度) 时,其磁化率与磁场取向有关;在温度高于尼尔温度时,其行为像顺磁体。 MnO , MnF_2 , NiO , CoF_2 等晶体是反铁磁体。

材料磁性的来源主要是原子周围电子的轨道磁矩和自旋磁矩。原子轨道上电子的运动或电子自旋所引起的极细小的环型电流必定产生磁矩。在铁磁体中,其磁畴内自旋磁矩沿一个方向平行排列,具有自发磁矩。磁畴之间有畴界,畴界上磁矩方向逐渐变化。反铁磁体中,相邻的未被抵消的自旋磁矩具有反向平行排列的趋势,形成的磁畴无磁性。在亚铁磁体中,磁畴内存在大小不等、方向相反的两套自旋磁矩,相互抵消后仍有净磁矩产生,如图 2.47(a) 所示。图中除反铁磁体外均有自发磁矩,称为饱和磁矩。图 2.47(b) 显示了尖晶石型结构 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 中铁离子磁矩的排列。其中位于四面体和八面体中的 Fe^{3+} 的磁矩相互抵消,只剩下 Fe^{2+} 的磁矩,这种铁氧体型自旋序包括了一些离子具有与其他离子反平行的磁矩,使其具有亚铁磁性。

尖晶石是典型的磁性非金属材料,在实际应用中,与钙钛矿型结构占有同等重要的地位。由于磁性非金属材料具有强磁性、高电阻和低松弛损耗等特性、在电子技术、高频器件中使用它较使用磁性金属材料更为优越。因此常用作无线电、电视和电子装置的元件,在计算机中用作记忆元件,在微波器件中用作永久磁石等。

2.5.8 石榴石 (Garnet) 结构

石榴石属于立方晶系,但结构复杂,化学式是 $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, M 是 1 个 3 价稀土离子或 1 个钇

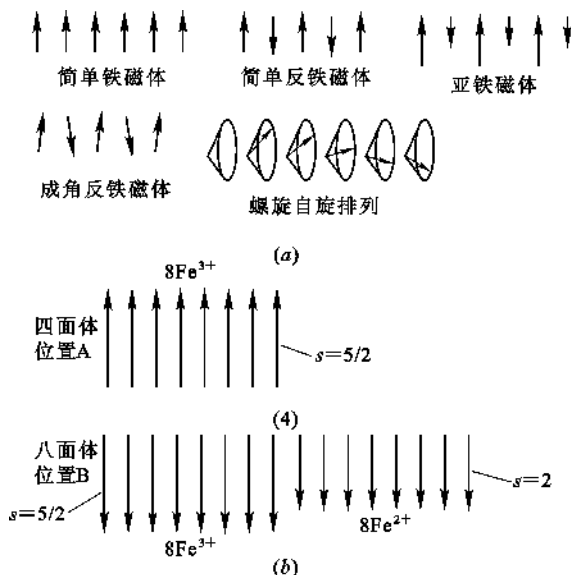
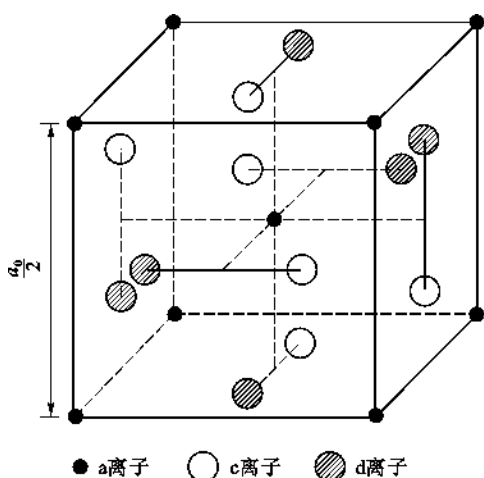


图 2.47 不同磁体中磁矩排列示意图

(a) 铁磁体、反铁磁体及亚铁磁体的自旋电子排列; (b) FeFe_2O_4 尖晶石中铁离子的磁矩

图 2.48 $\text{M}_3^c\text{Fe}_2^a\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$ 石榴石结构单位的简图

(氧离子未画出, 单位晶胞含有 8 个这样的单位 a 离子是体心立方排列, c、d 离子位于立方体的面上)

著名的是钇铁石榴石 YIG (Yttrium Iron Garnet), 钇铝石榴石 YAG, 以及钇镓石榴石等, 其化学式是分别为 $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$, $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 和 $\text{Gd}_3\text{Ga}_2(\text{GaO}_4)_3$ 。其中掺钕 (Nd^{3+}) 的 YAG 是一种比较理想的固体激光材料。钇铁石榴石是重要的铁磁晶体。钇镓石榴石是一种磁泡衬底晶体, 也是激光介质材料。

2.5.9 无机化合物结构与鲍林规则 (Pauling's Rule)

氧化物晶体及硅酸盐晶体大都含有一定成分的离子键, 因此, 在一定程度上可以根据鲍林规则来判断晶体结构的稳定性。1928 年, 鲍林根据当时已测定的晶体结构数据和晶格能公式

(Y^{3+}) 离子, 或写成 $\text{M}_3^c\text{Fe}_2^a\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$ 或 $(3\text{M}_2\text{O}_3)^c(2\text{Fe}_2\text{O}_3)^a(3\text{Fe}_2\text{O}_3)^d$, c、a、d 表示离子占据晶格位置的类型。每个 c 离子和 8 个氧离子配位形成十二面体 (相当于六面体的每个面又折叠一下而形成), 每个 a 离子占据八面体位置, 每个 d 离子占据四面体位置。全部金属离子都是 3 价的, a 离子排列成体心立方格子, c 和 d 位于该立方体的面上, 如图 2.48 所示。每个晶胞中有 160 个原子, 含 8 个化学式单位, 即晶胞分子数为 8。结构中的配位多面体都有不同程度的变形。

和尖晶石铁氧体相同, 石榴石也是亚铁磁体。石榴石铁氧体的电阻率较高, 在高频时其损耗小。这类铁氧体的共振线宽度很窄, 共振损失小, 用其制作微波元件特别有利。其中最

所反映的关系,提出了判断离子化合物结构稳定性的规则——鲍林规则。鲍林规则共包括五条规则。

(1) 鲍林第一规则——配位多面体规则

其内容是:“在离子晶体中,在正离子周围形成一个负离子多面体,正负离子之间的距离取决于离子半径之和,正离子的配位数取决于离子半径比。”第一规则实际上是对晶体结构的直观描述,如 NaCl 晶体是由 $[\text{NaCl}_6]$ 八面体以共棱方式连接而成。

(2) 鲍林第二规则——电价规则

其内容是:“在一个稳定的离子晶体结构中,每一个负离子电荷数等于或近似等于相邻正离子分配给这个负离子的静电键强度的总和,其偏差 $\leq \frac{1}{4}$ 价。”

$$\text{静电键强度 } S = \frac{\text{正离子电荷数 } Z^+}{\text{正离子配位数 } n}, \text{ 则负离子电荷数 } Z^- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_i^+}{n_i}$$

电价规则有两个用途:其一,判断晶体是否稳定;其二,判断共用一个顶点的多面体的数目。例如,在 CaTiO_3 结构中, Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} 离子的配位数分别为 12、6、6。 O^{2-} 离子的配位多面体是 $[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$,则 O^{2-} 离子的电荷数 $Z^- = \frac{2}{12} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = 2$,与 O^{2-} 离子的电价相等,故晶体结构是稳定的。又如,一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体顶点的 O^{2-} 离子还可以与另一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连接(2 个配位多面体共用一个顶点),或者与另外 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相连接(4 个配位多面体共用一个顶点),这样可使 O^{2-} 离子电价饱和。

(3) 鲍林第三规则——多面体共顶、共棱、共面规则

其内容是:“在一个配位结构中,共用棱,特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性。其中高电价、低配位的正离子的这种效应更为明显。”

假设两个四面体共顶连接时中心距离为 1,则共棱、共面时各为 0.58 和 0.33。若是八面体,则各为 1,0.71 和 0.58。两个配位多面体连接时,随着共用顶点数目的增加,中心阳离子之间距离缩短,库仑斥力增大,结构稳定性降低。因此,结构中 $[\text{SiO}_4]$ 只能共顶连接,而 $[\text{AlO}_6]$ 却可以共棱连接,在有些结构,如刚玉中, $[\text{AlO}_6]$ 还可以共面连接。

(4) 鲍林第四规则——不同配位多面体连接规则

其内容是:“若晶体结构中含有一种以上的正离子,则高电价、低配位的多面体之间有可能彼此互不连接的趋势。”例如,在镁橄榄石结构中,有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体两种配位多面体,但 Si^{4+} 电价高、配位数低,所以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间彼此无连接,它们之间由 $[\text{MgO}_6]$ 八面体所隔开。

(5) 鲍林第五规则——节约规则

其内容是:“在同一晶体中,组成不同的结构基元的数目趋向于最少。”例如,在硅酸盐晶体中,不会同时出现 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 双四面体结构基元,尽管它们之间符合鲍林其他规则。这个规则的结晶学基础是晶体结构的周期性和对称性,如果组成不同的结构基元较多,每一种基元要形成各自的周期性、规则性,则它们之间会相互干扰,不利于形成晶体结构。

2.6 硅酸盐晶体结构

硅、铝、氧是地壳中分布最广的三种元素,在地壳中的质量百分含量分别为 26.0%、

7.45%和 49.13%，这就决定了地壳中的优势矿物为硅酸盐和铝硅酸盐。硅在地壳中的存在形式主要是硅石和硅酸盐。在许多工业产品中，硅石、硅酸盐和铝硅酸盐及其制品占有非常重要的地位。

相对于氧化物晶体而言，硅酸盐晶体在组成上比较复杂，结构上常含有各种各样的络阴离子团。因此，在了解这类结构时，常将着眼点放在基本结构单元的构造，基本结构单元之间的连接，以及由此所导致的结构和性质上特征等方面。

2.6.1 硅酸盐晶体的组成表征、结构特点及分类

在地壳中形成矿物时，由于成矿的环境不可能十分纯净，矿物组成中常含有其他元素，加之硅酸盐晶体中的正负离子都可以被其他离子部分或全部地取代，这就使得硅酸盐晶体的化学组成甚为复杂。因此，在表征硅酸盐晶体的化学式时，通常有两种方法：一种是所谓的氧化物方法，即把构成硅酸盐晶体的所有氧化物按一定的比例和顺序全部写出来，先是 1 价的碱金属氧化物，其次是 2 价、3 价的金属氧化物，最后是 SiO_2 。例如，钾长石的化学式写为 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ；另一种是无机络盐表示法，是把构成硅酸盐晶体的所有离子按照一定比例和顺序全部写出来，再把相关的络阴离子用中括号 [] 括起来即可。先是 1 价、2 价的金属离子，其次是 Al^{3+} 和 Si^{4+} 离子，最后是 O^{2-} 或 OH^- 离子。如钾长石为 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 。氧化物表示法的优点在于一目了然地反映出晶体的化学组成，可以按此组成配料来进行晶体的实验室合成。而无机络盐表示法则可以比较直观地反映出晶体所属的结构类型，进而可对晶体结构及性质作出一定程度上的预测。两种表示方法之间可以相互转换。

硅酸盐晶体结构非常复杂，但不同的结构之间具有下面的共同特点：

- (1) 结构中 Si^{4+} 离子位于 O^{2-} 离子形成的四面体中心，构成硅酸盐晶体的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键是一条夹角不等的折线，一般在 145° 左右。
- (2) $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个顶点，即 O^{2-} 离子最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共用。
- (3) 两个相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只能共顶而不能共棱或共面连接。
- (4) $[\text{SiO}_4]$ 四面体中心的 Si^{4+} 离子可部分地被 Al^{3+} 所取代，取代后结构本身并不发生大的变化，即所谓同晶取代，但晶体的性质却可以发生很大的变化。这为材料改性提供了可能。

硅酸盐晶体化学式中 Si/O 比例不同时，结构中的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间的结合方式亦不相同，据此，可以对其结构进行分类。X 射线结构分析表明，硅酸盐晶体中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的结合方式有岛状、组群状、链状、层状和架状等五种方式。硅酸盐晶体也分为相应的五种类型，其对应的 Si/O 由 1/4 变化到 1/2，结构变得越来越复杂，见表 2.13。

表 2.13 硅酸盐晶体结构类型与 Si/O 比的关系

结构类型	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共用 O^{2-} 离子数	形 状	络阴离子	Si/O 比	实 例
岛 状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1 : 4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 镁铝石榴石 $\text{Al}_2\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]_3$
组群状	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2 : 7	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	2	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1 : 3	蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1 : 3	斧石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{BO}_3[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$
		六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	1 : 3	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

续表 2.13

结构类型	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共用 O^{2-} 离子数	形 状	络阴离子	Si/O 比	实 例
链 状	2	单 链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1 : 3	透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	2,3	双 链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4 : 11	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层 状	3	平面层	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	4 : 10	滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架 状	4	骨 架	$[\text{SiO}_2]^0$	1 : 2	石英 SiO_2
			$[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{1-}$		钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
			$[\text{AlSiO}_4]^{1-}$		方钠石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]4/3\text{H}_2\text{O}$

2.6.2 岛状结构

这类结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以孤岛状存在,它们之间通过其他正离子的配位多面体来连接,因而称为岛状结构。即 $[\text{SiO}_4]$ 四面体各顶点之间并不互相连接,每个 O^{2-} 离子一侧与1个 Si^{4+} 离子连接,另一侧与其他金属离子相配位来使其电价平衡。结构中Si/O比为1:4。

岛状硅酸盐晶体主要有锆石英 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 、镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 、蓝晶石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 以及水泥熟料中的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_3S 等。

2.6.2.1 锆英石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 结构

锆英石属于四方晶系,晶胞参数 $a=0.661\text{nm}$, $c=0.601\text{nm}$,晶胞分子数 $Z=4$ 。结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体孤立存在,它们之间依靠 Zr^{4+} 离子连接,每一个 Zr^{4+} 离子填充在8个 O^{2-} 离子之间。其中与4个 O^{2-} 之距离为0.215nm,与另外4个 O^{2-} 之距离是0.229nm。其结构如图2.49所示。锆英石具有较高的耐火度,可用于制造锆质耐火材料。

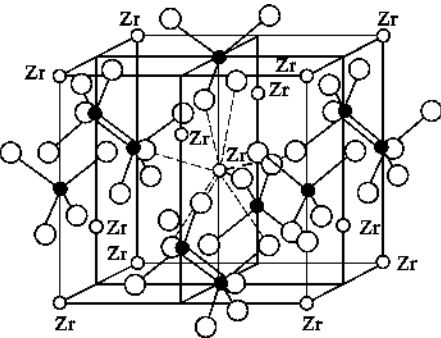


图 2.49 锆英石结构

2.6.2.2 镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构

(1) 结构解析

镁橄榄石属斜方晶系,空间群 $Pbnm$;晶胞参数 $a=0.476\text{nm}$, $b=1.021\text{nm}$, $c=0.599\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=4$ 。晶胞结构在(100)面和(001)面上的投影如图2.50所示。

镁橄榄石结构中, O^{2-} 离子近似于六方最紧密堆积排列,在平行于(100)面方向上分布于两个高度附近,标高25附近的有22、23、27、28等,标高75附近的有72、73($\overline{27}$)、77、78等,见图2.50(a)。 Si^{4+} 离子填于四面体空隙,占据该空隙的1/8; Mg^{2+} 离子填于八面体空隙,占据该空隙的 $\frac{1}{2}$ 。每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体被 $[\text{MgO}_6]$ 八面体所隔开,呈孤岛状分布。即 $[\text{SiO}_4]$ 之间通过 $[\text{MgO}_6]$ 八面体连接。

由图2.50(a)可以看出,与标高43的 Si^{4+} 配位的有3个标高28、1个标高77的 O^{2-} ;与标高为7的 Si^{4+} 配位的有3个标高22、1个标高 $\overline{27}$ 的 O^{2-} 。与标高50的 Mg^{2+} 配位的是2个22、1个27、2个78、1个73($\overline{27}$)标高的 O^{2-} 。

由图2.50(b)可以看出, Mg^{2+} 处在两种位置上,一种是标高为0、50的,另一种是25、75

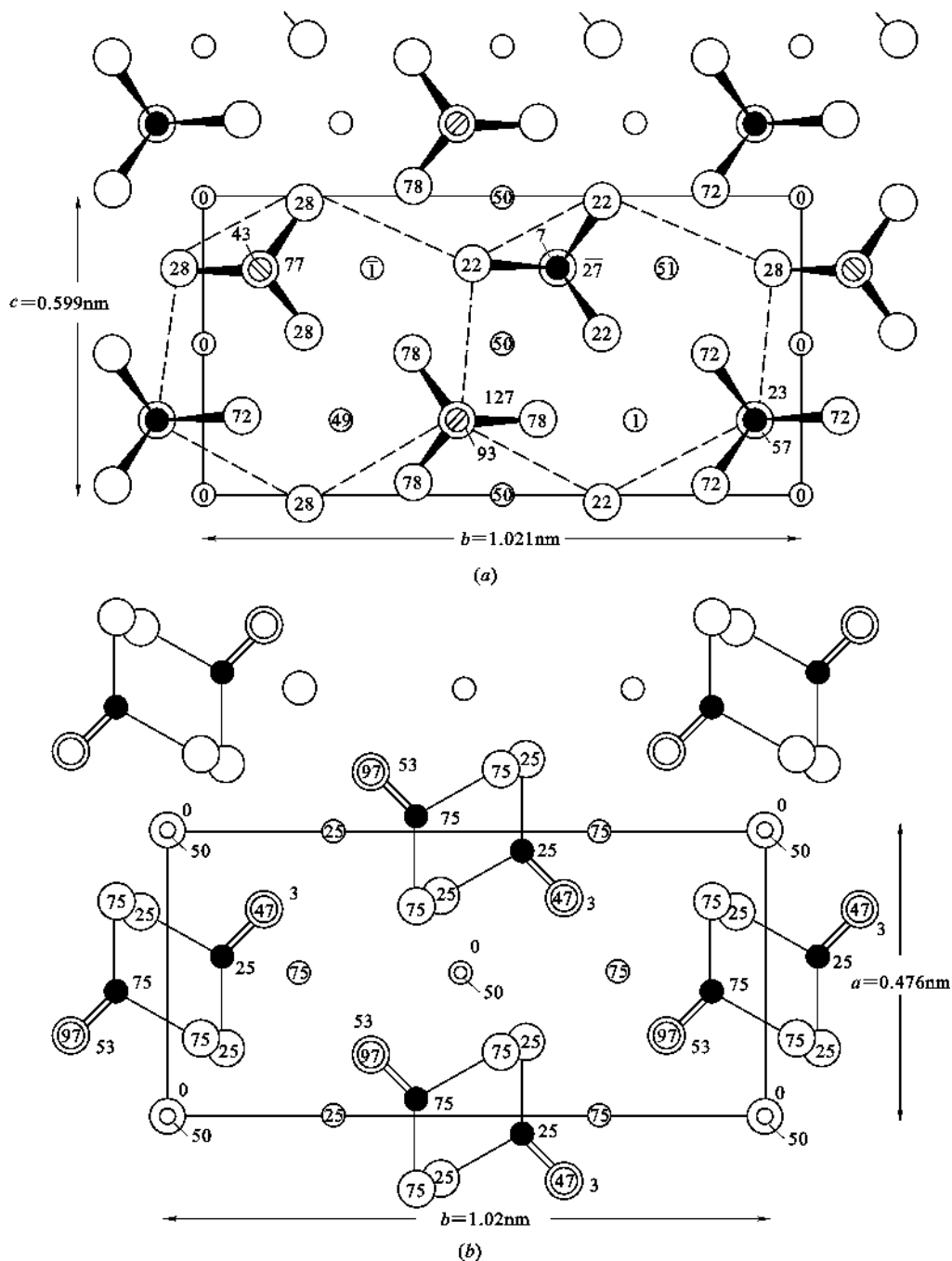


图 2.50 镁橄榄石结构

(a) (100)面上的投影图; (b) (001)面上的投影图

的;同时也可以看到 $[\text{SiO}_4]$ 沿 a 轴和 b 轴交替地指向相反方向。

(2) 结构中的同晶取代

镁橄榄石中的 Mg^{2+} 可以被 Fe^{2+} 以任意比例取代,形成橄榄石 $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SiO}_4$ 固溶体。如果图 2.50(b) 中 25、75 的 Mg^{2+} 被 Ca^{2+} 取代,则形成钙橄榄石 CaMgSiO_4 。如果 Mg^{2+} 全部

被 Ca^{2+} 取代,则形成 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,即 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,其中 Ca^{2+} 的配位数为 6。另一种岛状结构的水泥熟料矿物 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,即 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 属于单斜晶系,其中 Ca^{2+} 有 8 和 6 两种配位。由于其配位不规则,化学性质活泼,能与水发生水化反应。而 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 由于配位规则,在水中几乎是惰性的。

(3) 结构与性质的关系

结构中每个 O^{2-} 离子同时和 1 个 $[\text{SiO}_4]$ 和 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 相连接,因此, O^{2-} 离子的电价是饱和的,晶体结构稳定。由于 Mg—O 键和 Si—O 键都比较强,所以,镁橄榄石表现出较高的硬度,熔点达到 1890°C ,是镁质耐火材料的主要矿物。同时,由于结构中各个方向上键力分布比较均匀,所以,橄榄石结构没有明显的解理,破碎后呈现粒状。

2.6.2.3 镁铝石榴石

石榴石类硅酸盐的化学式为 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$,A 为 2 价正离子,占据 c 位,即 8 配位的十二面体中心;B 为 3 价正离子,位于 a 位,即 6 配位的八面体空隙; Si^{4+} 离子位于 d 位,即四面体空隙(参见图 2.48)。其中有代表性的是镁铝石榴石 $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 和铁铝石榴石 $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 。

2.6.3 组群状结构

组群状结构是 2 个、3 个、4 个或 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共用氧相连接形成单独的硅氧络阴离子团,如图 2.51 所示。硅氧络阴离子团之间再通过其他金属离子连接起来,所以,组群状结构也称为孤立的有限硅氧四面体群。有限四面体群中连接两个 Si^{4+} 离子的氧称为桥氧,由于这种氧的电价已经饱和,一般不再与其他正离子再配位,故桥氧亦称为非活性氧。相对地只有一侧与 Si^{4+} 离子相连接的氧称为非桥氧或活性氧。

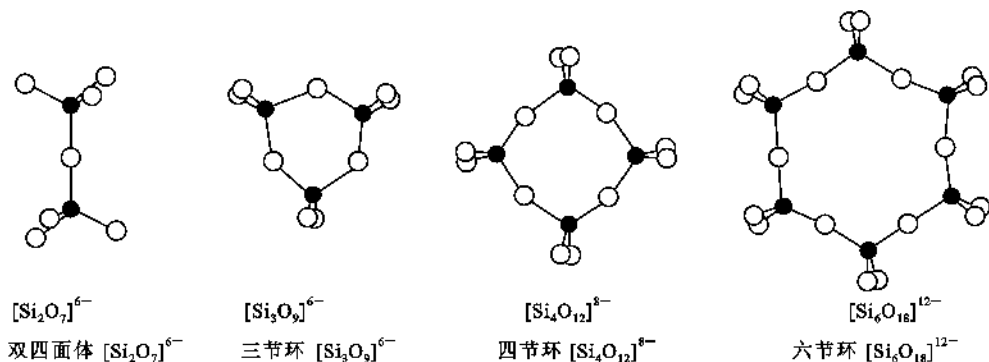


图 2.51 孤立的有限硅氧四面体群

组群状结构中 Si/O 比为 2 : 7 或 1 : 3。其中硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, 铝方柱石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 和镁方柱石 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 等具有双四面体结构。蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 具有三节环结构。绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 具有六节环结构。下面分别介绍绿宝石和镁方柱石结构。

2.6.3.1 绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构

绿宝石属于六方晶系,空间群 $P6/mcc$,晶胞参数 $a=0.921\text{nm}$, $c=0.917\text{nm}$,晶胞分子数 $Z=2$ 。图 2.52 示意出绿宝石结构在 (0001) 面上的投影,表示绿宝石的半个晶胞。要得到完整晶胞,可在 50 标高处作一反映面,经镜面反映后即可。

绿宝石的基本结构单元是由 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的六节环,六节环中的 1 个 Si^{4+} 和 2 个 O^{2-} 处在同一高度,环与环相叠起来。图中粗黑线的六节环在上面,标高为 100,细黑线的

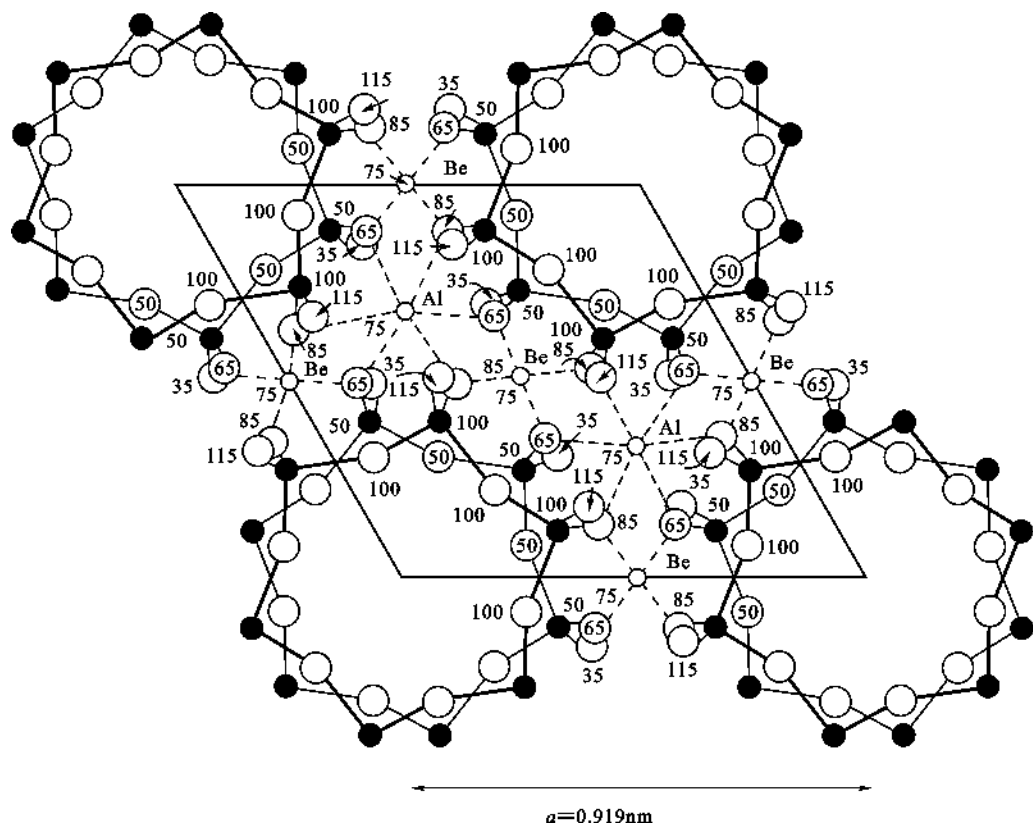


图 2.52 绿宝石晶胞在(0001)面上的投影(上半个晶胞)

六节环在下面,标高为 50。上下两层环错开 30° ,投影方向并不重叠。环与环之间通过 Be^{2+} 和 Al^{3+} 离子连接。

Be^{2+} 离子位于四面体空隙中,标高为 75,与 Be^{2+} 配位的有 2 个标高 65、2 个标高 85 的 O^{2-} 离子,即 Be^{2+} 离子同时连接 4 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。 Al^{3+} 离子位于八面体空隙,标高也为 75,与 Al^{3+} 配位的有 3 个标高 65、3 个标高 85 的 O^{2-} 离子。结构中 $[\text{BeO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体之间共用标高 65、85 的 2 个 O^{2-} 离子,即共棱连接。

结构与性质的关系:绿宝石结构的六节环内没有其他离子存在,使晶体结构中存在大的环形空腔。当有电价低、半径小的离子(如 Na^+)存在时,在直流电场中,晶体会表现出显著的离子电导,在交流电场中会有较大的介电损耗;当晶体受热时,质点热振动的振幅增大,大的空腔使晶体不会有明显的膨胀,因而表现出较小的膨胀系数。结晶学方面,绿宝石的晶体常呈现六方或复六方柱晶形。

堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 具有与绿宝石相同的结构,但六节环中有 1 个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,因而六节环的负电荷增加了 1 个,与此同时,环外的正离子由原绿宝石中的 (Be_3Al_2) 相应地变为 (Mg_2Al_3) ,使晶体的电价得以平衡。此时,正离子在环形空腔迁移阻力增大,故堇青石的介电性质较绿宝石有所改善。堇青石陶瓷热学性能良好,但不宜作无线电陶瓷,因为其高频损耗大。

应该注意,有的研究者将绿宝石中的 $[\text{BeO}_4]$ 四面体归到硅氧骨架中,这样绿宝石就属于架状结构的硅酸盐矿物,分子式改写为 $\text{Al}_2[\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。至于堇青石,有人提出它是一种带有

六节环和四节环的结构,化学式为 $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ 。

2.6.3.2 镁方柱石 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 结构

镁方柱石属四方晶系,空间群 $P4_21m$,晶胞参数 $a=0.779\text{nm}$, $c=0.502\text{nm}$, $Z=2$ 。该结构为双四面体群结构,其晶胞在(001)面上的投影如图 2.53 所示。

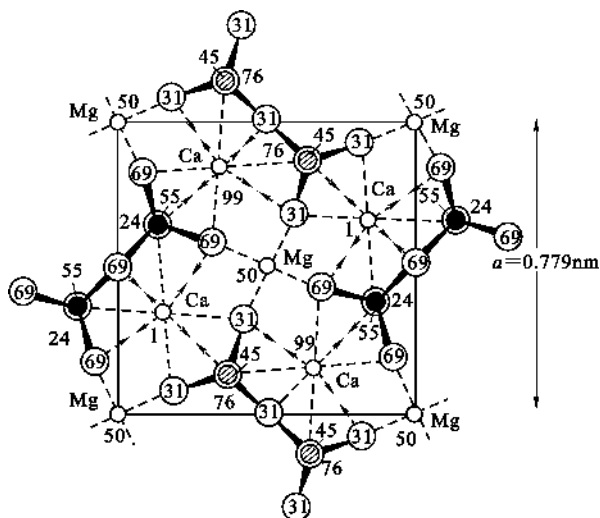


图 2.53 镁方柱石结构在(001)面上的投影图

从图 2.53 可以看出,结构中标高为 45 的硅氧双四面体与标高为 55 的硅氧双四面体交替地指向相反方向。双四面体群之间 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子连接。 Mg^{2+} 位于 O^{2-} 形成的四面体之中,而 Ca^{2+} 位于 8 个 O^{2-} 形成的多面体之中。图中 Ca-O 键线的中断,表示与 Ca^{2+} 配位的 O^{2-} 的标高应该是图中所示数值加上或减去 100 后所得的数据。

同晶取代,用 2 个 Al^{3+} 离子取代镁方柱石中的 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 离子,就可形成铝方柱石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 。这类矿物常出现在高炉矿渣中。

以上两类结构中硅氧结构单元内所含 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的数目是有限的,在下面将要讨论的三类结构中,则是无限的。

2.6.4 链状结构

2.6.4.1 链的类型、重复单元与化学式

硅氧四面体通过共用的氧离子相连接,形成向一维方向无限延伸的链。依照硅氧四面体共用顶点数目的不同,分为单链和双链两类。如果每个硅氧四面体通过共用两个顶点向一维方向无限延伸,则形成单链,见图 2.54(a)。单链结构以 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 为结构单元不断重复,所以,单链结构单元的化学式可写为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 。在单链结构中,按照重复出现与第 1 个硅氧四面体的空间取向完全一致的周期不等,单链分为 1 节链、2 节链、3 节链、……、7 节链等 7 种类型。图 2.54(a) 是 2 节链。两条相同的单链通过尚未共用的氧组成带状,形成双链,见图 2.54(d)。双链以 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 为结构单元向一维方向无限伸展,故双链的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ 。双链结构中的硅氧四面体,一半桥氧数为 3,另一半为 2。

辉石类硅酸盐结构中含有 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 单链,如透辉石、顽火辉石等。链间通过金属正离

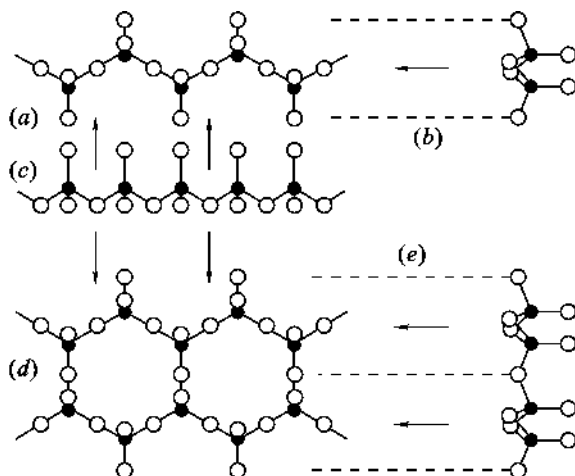


图 2.54 硅氧四面体所构成的链

(a) 单链结构; (b)、(c)、(e) 从箭头方向观察所得的投影图; (d) 双链结构

子连接,最常见的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ,但也有被其他离子取代的情况。如 Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 取代, $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ 被 $(\text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+})$ 、 $(\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+})$ 或 $(\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+})$ 等离子所取代。

角闪石类硅酸盐含有双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$,如斜方角闪石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 和透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 等。

2.6.4.2 透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 结构

透辉石属单斜晶系,空间群 $C2/c$,晶胞参数 $a=0.971\text{nm}$, $b=0.889\text{nm}$, $c=0.524\text{nm}$, $\beta=105^\circ37'$ 。晶胞分子数 $Z=4$ 。其结构如图 2.55 所示。

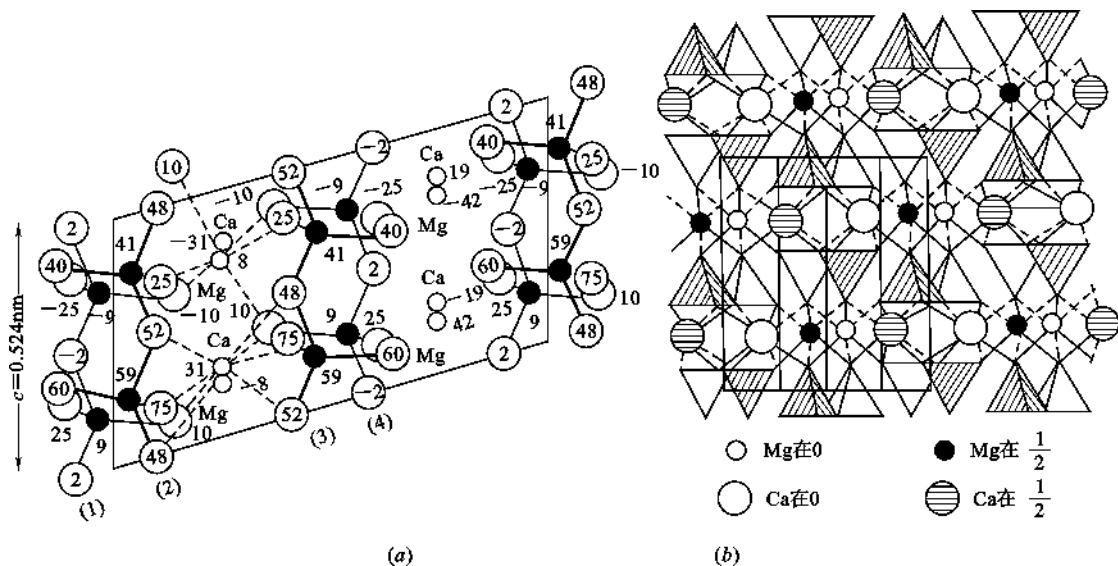


图 2.55 透辉石结构

(a) (010)面上的投影; (b) (001)面上的投影

从图 2.55 可以看出,硅氧单链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 平行于 c 轴方向伸展,链中硅氧四面体的取向是一个向上、一个向下交替排列,图中两个重叠的硅氧链分别以粗黑线和细黑线表示。 Ca^{2+}

和 Mg^{2+} 在投影图内有重叠的已稍行移开(图 2.55(a)), 并且仅表示出近晶胞底部的离子, 以便观察。单链之间依靠 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 连接。 Ca^{2+} 的配位数为 8, 其中 4 个活性氧, 4 个非活性氧。 Mg^{2+} 的配位数为 6, 其中 6 个均为活性氧。 Ca^{2+} 主要负责链中硅氧四面体底面间的连接, Mg^{2+} 主要负责四面体顶点之间的连接。

若透辉石结构中的 Ca^{2+} 全部被 Mg^{2+} 取代, 则形成斜方晶系的顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。

2.6.4.3 结构和性质的关系

关于介电性质: 从离子堆积及结合状态来看, 辉石类晶体比绿宝石类晶体要紧密, 因此, 像顽火辉石、锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 等都具有良好的电绝缘性能, 是高频无线电陶瓷和微晶玻璃的主要晶相。但当结构中存在变价正离子时, 则晶体又会呈现显著的电子电导。这与透辉石结构中局部电荷不平衡有关。

关于解理性与结晶习性: 具有链状结构硅酸盐矿物中, 由于链内的 $\text{Si}-\text{O}$ 键要比链间的 $\text{M}-\text{O}$ 键(M 一般为 6 个或 8 个 O^{2-} 离子所包围的正离子)强得多, 所以, 这些矿物很容易沿链间结合较弱处劈裂, 成为柱状或纤维状的小块。即晶体具有柱状或纤维状解理特性。反之, 结晶时则晶体具有柱状或纤维状结晶习性。如, 角闪石石棉因其具有双链结构单元, 晶形常呈现细长纤维状。

由于链的构成以及链间结合方面的差异, 导致透辉石和透闪石的解理角(解理面间的夹角)不同, 前者为 93° , 而后者为 56° 。因此, 可以通过测定解理角的大小来区别两类矿物。图 2.56 是透辉石和透闪石单位晶胞在(001)面上的投影。图中以直线所画的块格表示与 c 轴平行的硅氧链, 辉石是单链, 角闪石是双链。晶体发生解理时是沿图中的虚线, 从链间结合较弱处劈裂, 而不是切过硅氧链。由于单链和双链构成不同, 所以, 解理角也不相同。这是微观结构在宏观性质上的反映。

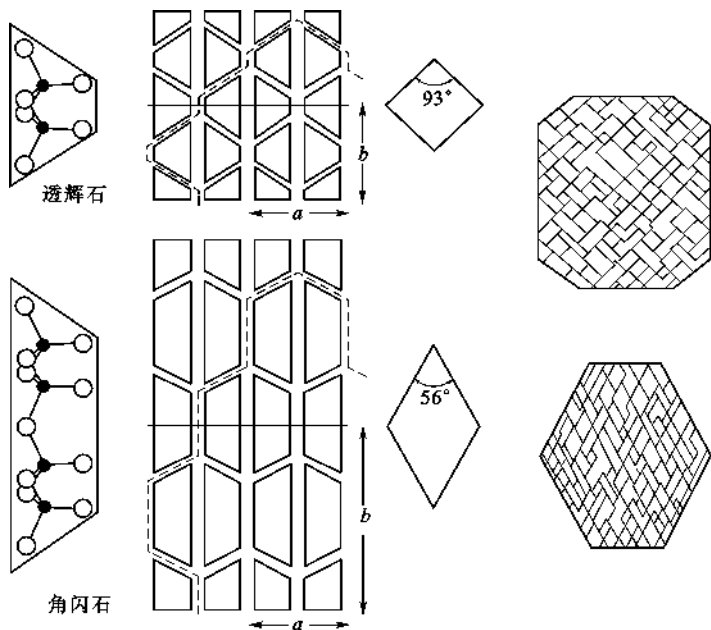


图 2.56 透辉石和透闪石单位晶胞在(001)面上的投影(示意出晶体解理上的差异)

2.6.5 层状结构

2.6.5.1 层状结构的基本单元、化学式与类型

层状结构是每个硅氧四面体通过 3 个桥氧连接,构成向二维方向伸展的六节环状的硅氧层(无限四面体群),见图 2.57。在六节环状的层中,可取出一个矩形单元 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$,于是硅氧层的化学式可写为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$ 。

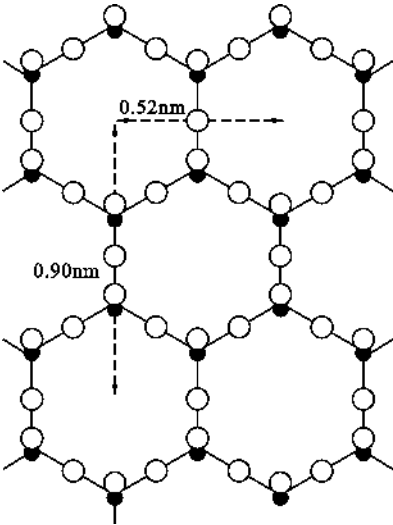


图 2.57 硅氧层的结构

按照硅氧层中活性氧的空间取向不同,硅氧层分为两类:单网层和复网层。单网层结构中,硅氧层的所有活性氧均指向同一个方向。而复网层结构中,两层硅氧层中的活性氧交替地指向相反方向。活性氧的电价由其他金属离子来平衡,一般为 6 配位的 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 离子,同时,水分子以 OH^- 形式存在于这些离子周围,形成所谓的水铝石或水镁石层。于是,单网层相当于一个硅氧层加上一个水铝(镁)石层,故也成称为 1 : 1 层。复网层相当于两个硅氧层中间加上一个水铝(镁)石层,所以也称为 2 : 1 层。如图 2.58 所示。根据水铝(镁)石层中八面体空隙的填充情况,结构又分为三八面体型和二八面体型。前者八面体空隙全部被金属离子所占据,后者只有 $\frac{2}{3}$ 的八面体空隙被填充。

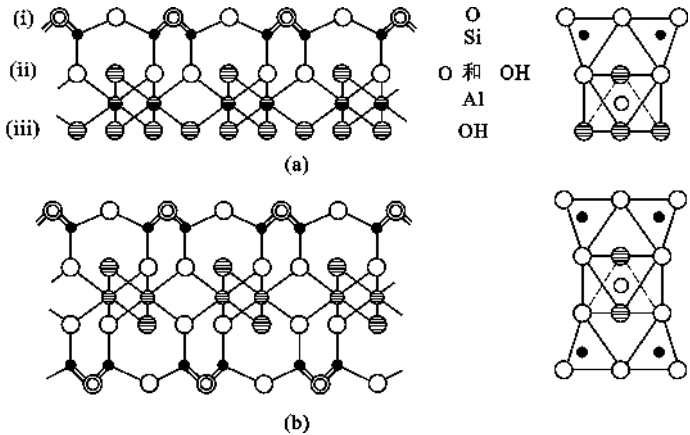


图 2.58 单网层及复网层的构成

下面以滑石、高岭石、蒙脱石和白云母结构为例来介绍层状结构。

2.6.5.2 滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构

滑石属单斜晶系,空间群 $C2/c$,晶胞参数 $a = 0.525\text{nm}$, $b = 0.910\text{nm}$, $c = 1.881\text{nm}$, $\beta = 100^\circ$;结构属于复网层结构,如图 2.59 所示。

从图 2.59(a)可以看出,构成层状结构的硅氧六节环及 OH^- 和 Mg^{2+} 在该投影面上的分布情况, OH^- 位于六节环中心, Mg^{2+} 位于 Si^{4+} 与 OH^- 形成的三角形的中心,但高度不同。

从图 2.59(b)可以清楚地看出,两个硅氧层的活性氧指向相反,中间通过镁氢氧层(即水

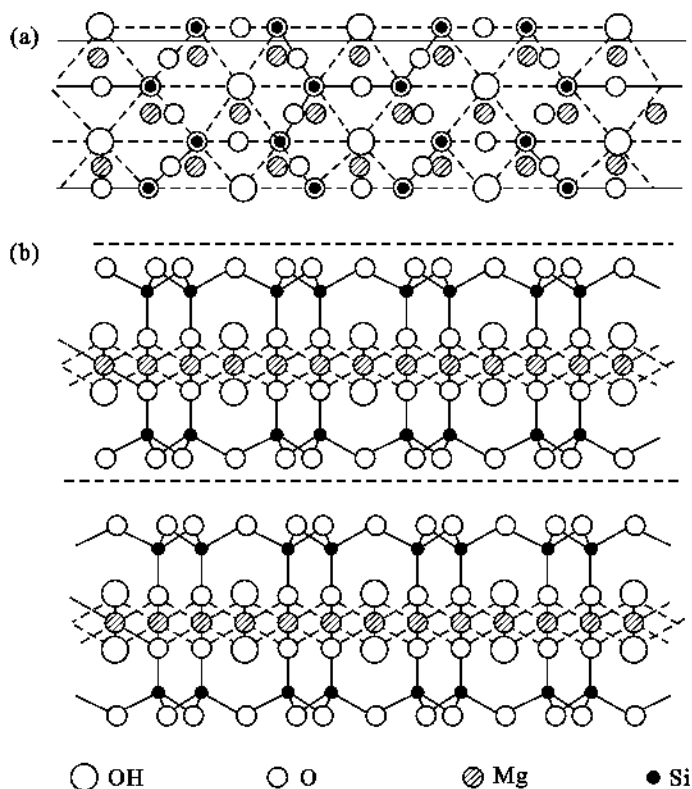


图 2.59 滑石的结构

(a) (001)面上的投影;(b) 图(a)结构的纵剖面图

镁石层)连接,形成滑石结构的复网层。复网层平行排列即形成滑石结构。水镁石层中 Mg^{2+} 的配位数为 6,形成 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体。其中全部八面体空隙被 Mg^{2+} 所填充,因此,滑石结构属于三八面体型结构。

结构与性质的关系:复网层中每个活性氧同时与 3 个 Mg^{2+} 相连接,从 Mg^{2+} 处获得的静电键强度为 $3 \times \frac{2}{6} = 1$,从 Si^{4+} 处也获得 1 价,故活性氧的电价饱和。同理, OH^- 中的氧的电价也是饱和的,所以,复网层内是电中性的。这样,层与层之间只能依靠较弱的分子间力来结合,致使层间易相对滑动,所有滑石晶体具有良好的片状解理特性,并具有滑腻感。

离子取代现象:用 2 个 Al^{3+} 取代滑石中的 3 个 Mg^{2+} ,则形成二八面体型结构(Al^{3+} 占据 $\frac{2}{3}$ 的八面体空隙)的叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构。同样,叶蜡石也具有片状解理和滑腻感。

晶体加热时结构的变化:滑石和叶蜡石中都含有 OH^- ,加热时必然产生脱水效应。滑石脱水后变成斜顽火辉石 $\alpha\text{-Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$,叶蜡石脱水后变成莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。它们都是玻璃和陶瓷工业的重要原料,滑石可以用于生成绝缘、介电性能良好的滑石瓷和堇青石瓷,叶蜡石常用作硼硅质玻璃中引入 Al_2O_3 的原料。

2.5.6.3 高岭石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (即 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) 的结构

高岭石是一种主要的粘土矿物,属三斜晶系,空间群 C_1 ; 晶胞参数 $a = 0.514\text{nm}$, $b =$

0.893nm , $c=0.737\text{nm}$, $\beta=91^\circ36'$, $\beta=104^\circ48'$, $\gamma=89^\circ54'$; 晶胞分子数 $Z=1$ 。其结构如图 2.60 所示。

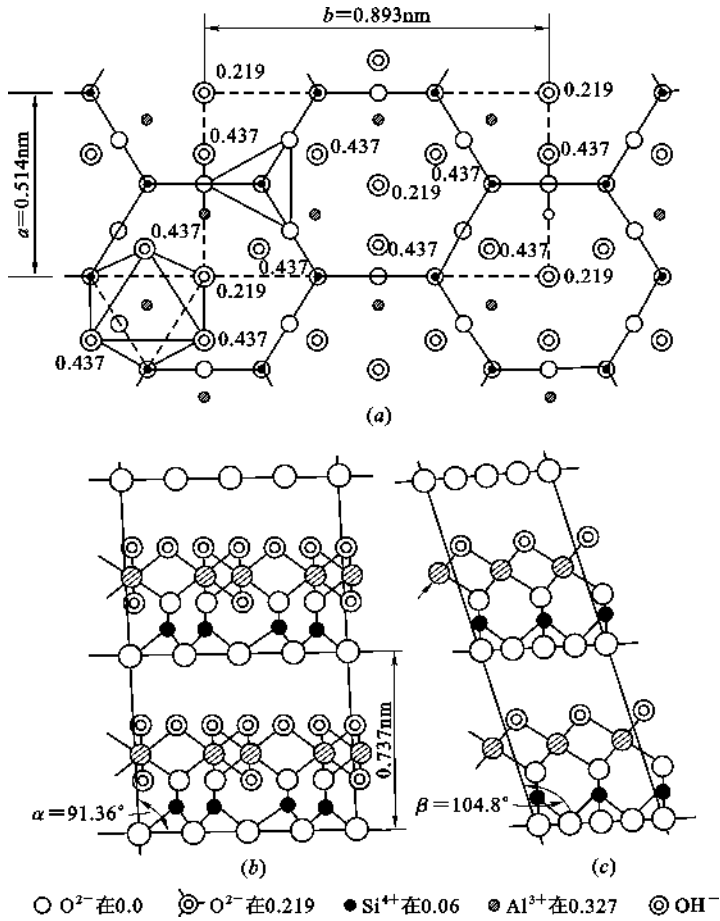


图 2.60 高岭石的结构

(a) (001)面上的投影(显示出硅氧层的六节环及各离子的配位信息,其中数值为各离子在 c 轴方向以 nm 为单位的高度);

(b) (100)面上的投影(显示出单网层中 Al^{3+} 填充 $\frac{2}{3}$ 八面体空隙);(c) (010)面上的投影(显示出单网层的构成)

高岭石的基本结构单元是由硅氧层和水铝石层构成的单网层,参见图 2.60(a)和图(b),单网层平行叠放便形成高岭石结构。从图 2.60(b)和图(c)可以看出, Al^{3+} 配位数为 6,其中 2 个是 O^{2-} ,4 个是 OH^- ,形成 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体,正是这两个 O^{2-} 把水铝石层和硅氧层连接起来。水铝石层中, Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$ 。

结构与性质的关系:根据电价规则可计算出单网层中 O^{2-} 的电价是平衡的,即理论上层内是电中性的,所以,高岭石的层间只能靠物理键来结合,这就决定了高岭石也容易解理成片状的小晶体。但单网层在平行叠放时是水铝石层的 OH^- 与硅氧层的 O^{2-} 相接触,故层间靠氢键来结合。由于氢键结合比分子间力强,所以,水分子不易进入单网层之间,晶体不会因为水含量增加而膨胀。

2.5.6.4 蒙脱石(微晶高岭石)的结构

蒙脱石也是一种粘土类矿物,属单斜晶系,空间群 $C2/ma$; 理论化学式为

$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 晶胞参数 $a=0.515\text{nm}$, $b=0.894\text{nm}$, $c=1.520\text{nm}$, $\beta=90^\circ$; 单位晶胞中 $Z=2$ 。实际化学式为 $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Na}_x \cdot n\text{H}_2\text{O})$, 式中 $x=0.33$, 晶胞参数 $a \approx 0.532\text{nm}$, $b \approx 0.906\text{nm}$, c 的数值随含水量而变化, 无水时 $c \approx 0.960\text{nm}$ 。

蒙脱石具有复网层结构, 由两层硅氧四面体层和夹在中间的水铝石层所组成, 如图 2.61 所示。理论上复网层内呈电中性, 层间靠分子间力结合。实际上, 由于结构中 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 取代, 使复网层并不呈电中性, 带有少量负电荷(一般为 $-0.33e$, 也可有很大变化); 因而复网层之间有斥力, 使略带正电性的水化正离子易于进入层间; 与此同时, 水分子也易渗透进入层间, 使晶胞 c 轴膨胀, 随含水量变化, 由 0.960nm 变化至 2.140nm , 因此, 蒙脱石又称为膨润土。

结构中的离子置换现象: 由于晶格中可发生多种离子置换, 使蒙脱石的组成常与理论化学式有出入。其中硅氧四面体层内的 Si^{4+} 可以被 Al^{3+} 或 P^{5+} 等取代, 这种取代量是有限的; 八面体层(即水铝石层)中的 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Li^+ 等所取代, 取代量可以从极少量到全部被取代。

结构与性质关系: 蒙脱石晶胞 c 轴长度随含水量而变化, 甚至空气湿度的波动也能导致 c 轴参数的变化, 所以, 晶体易于膨胀或压缩。加水膨胀, 加热脱水并产生较大收缩, 一直干燥到脱去结构水之前, 其晶格结构不会被破坏。随层间水进入的正离子使复网层电价平衡, 它们易于被交换, 使矿物具有很高的阳离子交换能力。

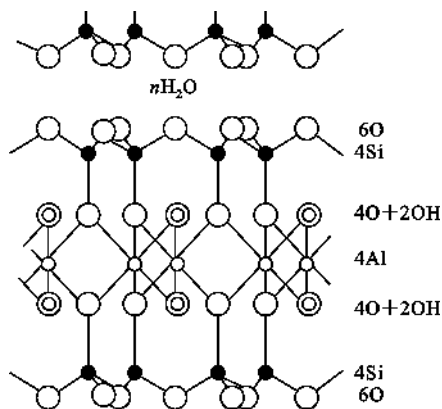


图 2.61 蒙脱石的结构

2.5.6.5 白云母 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构

白云母属单斜晶系, 空间群 $C2/c$; 晶胞参数 $a=0.519\text{nm}$, $b=0.900\text{nm}$, $c=2.004\text{nm}$, $\beta=95^\circ 11'$; $Z=2$ 。其结构如图 2.62 所示, 图中重叠的 O^{2-} 已稍微移开。

白云母属于复网层结构, 复网层由两个硅氧层及其中间的水铝石层所构成。连接两个硅氧层的水铝石层中的 Al^{3+} 之配位数为 6, 形成 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体。由图 2.62(a) 可以看出, 两相邻复网层之间呈现对称状态, 因此相邻两硅氧六节环处形成一个巨大的空隙。

白云母结构与蒙脱石相似, 但因其硅氧层中有 $\frac{1}{4}$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 复网层不呈电中性, 所以, 层间有 K^+ 进入以平衡其负电荷。 K^+ 的配位数为 12, 呈统计地分布于复网层的六节环的空隙间, 与硅氧层的结合力较层内化学键弱得多, 故云母易沿层间发生解理, 可剥离成片状。

结构中的离子取代: 白云母理想化学式 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 中的正负离子几乎都可以被其他离子不同程度地取代, 形成一系列云母族矿物。

① 白云母中位于水铝石层内的 2 个 Al^{3+} 被 3 个 Mg^{2+} 取代时, 形成金云母 $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; 用 F^- 取代 OH^- , 则得到人工合成的氟金云母 $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$, 作绝缘材料使用时耐高温达 1000°C , 而天然的仅 600°C 。

② 用 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$ 代替 Al^{3+} , 可形成黑云母 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$;

③ 用 $(\text{Li}^+, \text{Fe}^{2+})$ 取代 1 个 Al^{3+} , 则得到锂铁云母 $\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$;

④ 若 2 个 Li^+ 取代 1 个 Al^{3+} , 同时 $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ 中的 Al^{3+} 被 Si^{4+} 取代, 则形成锂云母

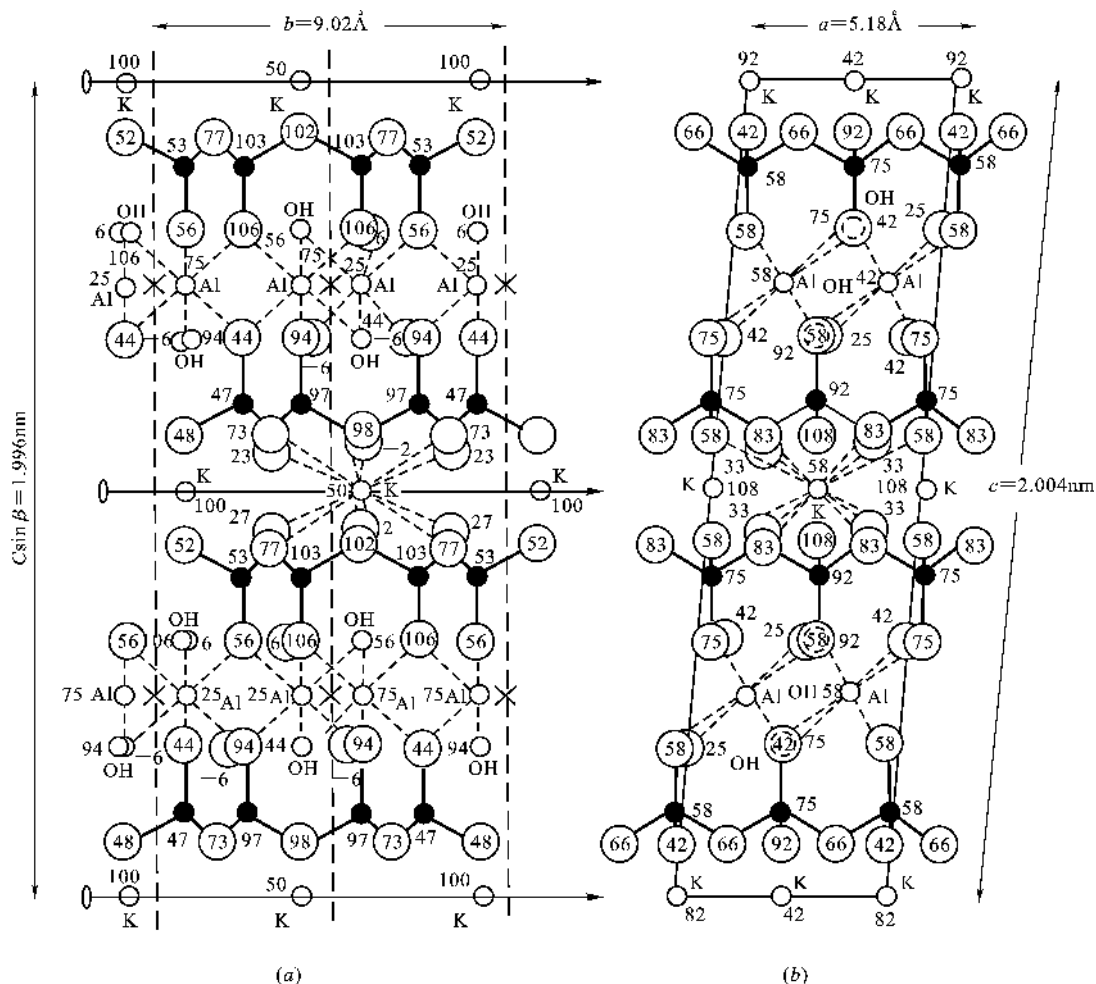


图 2.62 白云母的结构

(a) (100)面上的投影; (b) (010)面上的投影

$\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。

⑤ 如果白云母中的 K^+ 被 Na^+ 取代, 则形成钠云母; 若 K^+ 被 Ca^{2+} 取代, 同时硅氧层内有 $\frac{1}{2}$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 则成为珍珠云母 $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 由于 Ca^{2+} 连接复网层较 K^+ 牢固, 因而珍珠云母的解理性较白云母差。

云母类矿物的用途: 合成云母作为一种新型材料, 在现代工业和科技领域用途很广。云母陶瓷具有良好的抗腐蚀性、耐热冲击性、机械强度和高温介电性能, 可作为新型的电绝缘材料。云母型微晶玻璃具有高强度、耐热冲击、可切削等特性, 广泛应用于国防和现代工业中。

2.6.6 架状结构

架状结构中硅氧四面体的每个顶点均为桥氧, 硅氧四面体之间以共顶方式连接, 形成三维“骨架”结构。结构的重复单元为 $[\text{SiO}_2]^0$, 作为骨架的硅氧结构单元的化学式为 $[\text{SiO}_2]_n^0$ 。其中 Si/O 比为 $1:2$ 。

当硅氧骨架中的 Si 被 Al 取代时, 结构单元的化学式可以写成 $[\text{AlSiO}_4]_n^{n-}$ 或 $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_n^{n-}$, 其中 $(\text{Al}+\text{Si}) : \text{O}$ 仍为 $1 : 2$ 。此时, 由于结构中有剩余负电荷, 一些电价低、半径大的正离子 (如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等) 会进入结构中。典型的架状结构有石英族晶体, 化学式为 SiO_2 , 以及一些铝硅酸盐矿物, 如霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ 、长石 $(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、方沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等沸石型矿物等。

【例 2.10】 石英 (SiO_2) 的密度为 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。(a) 每 1m^3 中有多少硅原子和氧原子? (b) 已知硅和氧的半径分别为 0.038nm 和 0.114nm , 求堆积密度为多少?

【解】 (a)

$$\text{SiO}_2/\text{m}^3 = \frac{2.65 \times 10^6 \times 6.02 \times 10^{23}}{(28.1 + 32.0)} = 2.645 \times 10^{28} (\text{SiO}_2/\text{m}^3)$$

所以

$$\text{Si}/\text{m}^3 = 2.645 \times 10^{28} (\text{Si}/\text{m}^3)$$

$$\text{O}/\text{m}^3 = 5.29 \times 10^{28} (\text{O}/\text{m}^3)$$

(b)

$$V_{\text{Si}}/\text{m}^3 = 2.645 \times 10^{28} \times \frac{4}{3} \times 3.14 \times (0.038 \times 10^{-9})^3 = 0.006 (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

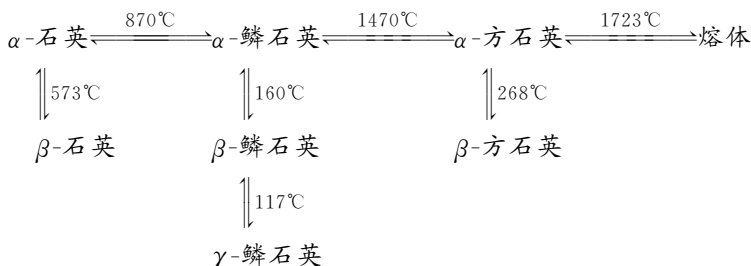
$$V_{\text{O}}/\text{m}^3 = 5.29 \times 10^{28} \times \frac{4}{3} \times 3.14 \times (0.114 \times 10^{-9})^3 = 0.328 (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

$$\text{堆积密度} = 0.006 + 0.328 = 0.334$$

【点评】 堆积密度为 0.334 , 表明结构有相当开放的空间, 大多数简单原子 (氢除外) 必须以离子形式将进行扩散。因此, 它们带的电荷妨碍它们在室温下进行剧烈地运动。

2.6.6.1 石英族晶体的结构

SiO_2 晶体具有多种变体, 常压下可分为三个系列: 石英、鳞石英和方石英。它们的转变关系如下:



在上述各变体中, 同一系列 (即纵向) 之间的转变不涉及晶体结构中键的断裂和重建, 仅是键长、键角的调整, 转变迅速且可逆, 对应的是位移性转变。不同系列 (即横向) 之间的转变, 如 α -石英和 α -鳞石英、 α -鳞石英和 α -方石英之间的转变都涉及键的断裂和重建, 转变速度缓慢, 属于重建性转变。

石英的三个主要变体: α -石英、 α -鳞石英和 α -方石英结构上的主要差别在于硅氧四面体之间的连接方式不同 (见图 2.63)。在 α -方石英中, 两个共顶连接的硅氧四面体以共用 O^{2-} 为中心处于中心对称状态。在 α -鳞石英中, 两个共顶的硅氧四面体之间相当于有一对称面。在 α -石英中, 相当于在 α -方石英结构基础上, 使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键由 180° 转变为 150° 。由于这三种石英中硅氧四面体的连接方式不同, 因此, 它们之间的转变属于重建性转变。

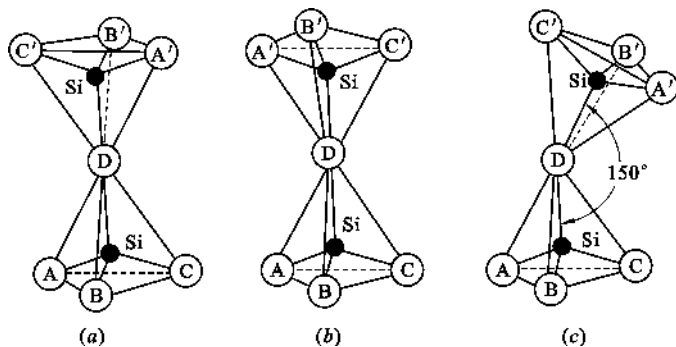


图 2.63 硅氧四面体的连接方式

(a) α -方石英(存在对称中心); (b) α -鳞石英(存在对称面);
(c) α -石英(无对称中心和对称面)

(1) α -方石英结构

α -方石英属立方晶系,空间群 $Fd3m$;晶胞参数 $a=0.713\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=8$ 。结构如图 2.64 所示。其中 Si^{4+} 位于晶胞顶点及面心,晶胞内部还有 4 个 Si^{4+} ,其位置相当于金刚石中 C 原子的位置。它是由交替地指向相反方向的硅氧四面体组成六节环状的硅氧层(不同于层状结构中的硅氧层,该硅氧层内四面体取向是一致的),以 3 层为一个重复周期在平行于 (111) 面的方向上平行叠放而形成的架状结构。叠放时,两平行的硅氧层中的四面体相互错开 60° ,并以共顶方式对接,共顶的 O^{2-} 形成对称中心,如图 2.65 所示。 α -方石英冷却到 268°C 会转变为四方晶系的 β -方石英,其晶胞参数 $a=0.497\text{nm}$, $c=0.692\text{nm}$ 。

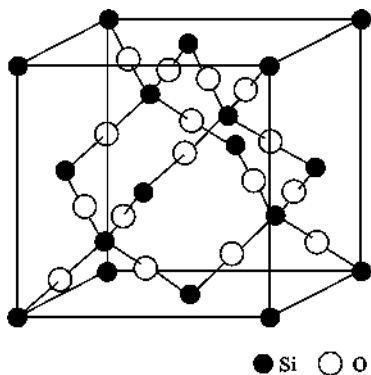
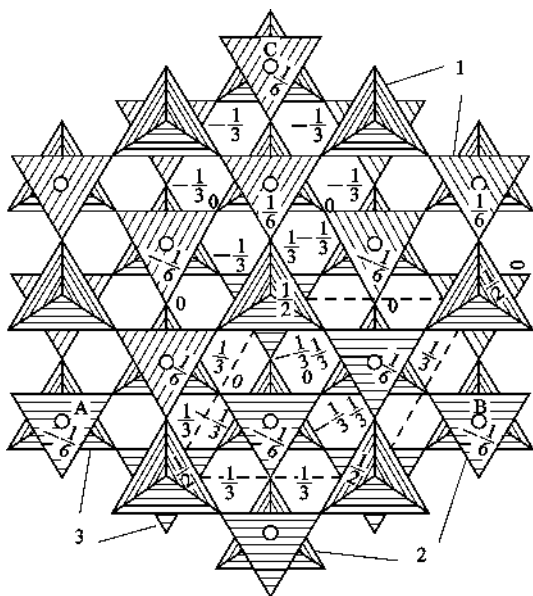
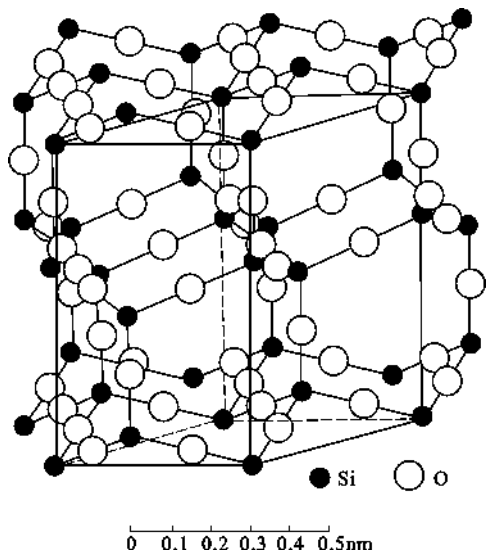
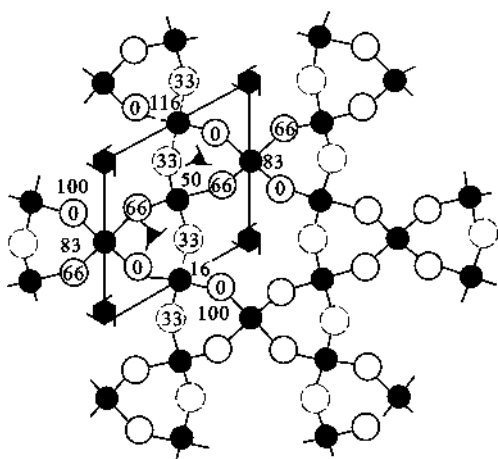
图 2.64 α -方石英的结构

图 2.65 α -方石英的硅氧层的平行叠放
(从体对角线方向观察,显示出以 3 层为周期的平行堆积)

(2) α -鳞石英的结构

α -鳞石英属六方晶系,空间群 $P6_3/mmc$;晶胞参数 $a=0.504\text{nm}$, $c=0.825\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=4$ 。其结构如图 2.66 所示。结构由交替指向相反方向的硅氧四面体组成的六节环状的硅

氧层平行于(0001)面叠放而形成架状结构。平行叠放时,硅氧层中的四面体共顶连接,并且共顶的两个四面体处于镜面对称状态。这样, Si—O—Si 键角就是 180° , 有的研究者认为这与实际晶体结构有出入,但目前还没有更准确的研究结果。对于 γ -磷石英,有的认为属于斜方晶系,晶胞参数 $a=0.874\text{nm}$, $b=0.504\text{nm}$, $c=0.824\text{nm}$ 。而有的认为属于单斜晶系,参数为 $a=1.845\text{nm}$, $b=0.499\text{nm}$, $c=2.383\text{nm}$, $\beta=105^\circ 39'$ 。

图 2.66 α -磷石英的结构图 2.67 α -石英晶体结构在(0001)面上的投影

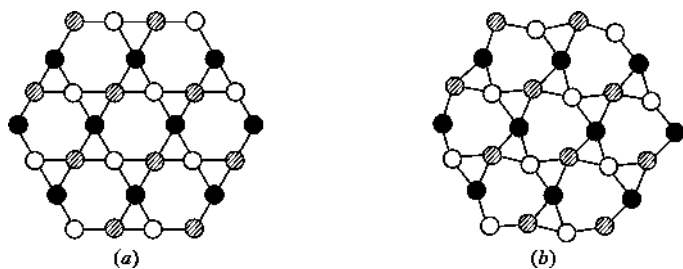
(3) 石英的结构

α -石英属六方晶系,空间群 $P6_422$ 或 $P6_222$;晶胞参数 $a=0.496\text{nm}$, $c=0.545\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=3$ 。 α -石英在(0001)面上的投影如图 2.67 所示。结构中每个 Si^{4+} 周围有 4 个 O^{2-} , 空间取向是 2 个在 Si^{4+} 上方、2 个在其下方。各四面体中的离子,排列于高度不同的三层面上,最上一层用粗线表示,其次一层用细线表示,最下方一层以虚线表示。 α -石英结构中存在 6 次螺旋轴,围绕螺旋轴的 Si^{4+} 离子,在(0001)面上的投影可连接成正六边形,如图 2.68(a)和图 2.69(a)所示。根据螺旋轴的旋转方向不同, α -石英有左形和右形之分,其空间群分别为 $P6_422$ 和 $P6_222$ 。 α -石英中 Si—O—Si 键角为 150° 。

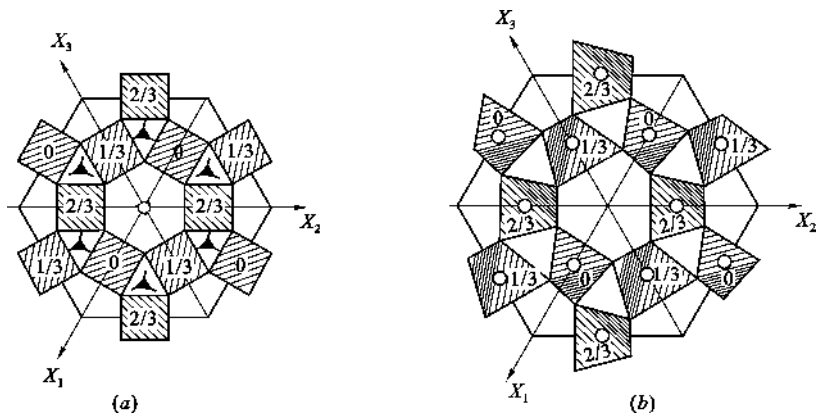
β -石英属三方晶系,空间群 $P3_221$ 或 $P3_121$;晶胞参数 $a=0.491\text{nm}$, $c=0.540\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=3$ 。 β -石英是 α -石英的低温变体,两者之间通过位移性转变实现结构的相互转换。两结构中的 Si^{4+} 在(0001)面上的投影示于图 2.68。在 β -石英结构中, Si—O—Si 键角由 α -石英中的 150° 变为 137° ,这一键角变化,使对称要素从 α -石英中的 6 次螺旋轴转变为 β -石英中的 3 次螺旋轴。围绕 3 次螺旋轴的 Si^{4+} 在(0001)面上的投影已不再是正六边形,而是复三角形,见图 2.69(b)。 β -石英也有左、右形之分。

结构与性质的关系: SiO_2 结构中 Si—O 键的强度很高,键力分别在三维空间比较均匀,因此 SiO_2 晶体的熔点高、硬度大、化学稳定性好,无明显解理。

关于 β -石英的压电效应:某些晶体在机械力作用下发生变形,使晶体内正负电荷中心相对位移而极化,致使晶体两端表面出现符号相反的束缚电荷,其电荷密度与应力成比例。这种由“压力”产生“电”的现象称为正压电效应(Direct Piezoelectric Effect)。反之,如果具有压电

图 2.68 α -石英和 β -石英的关系(Si^{4+} 在(0001)面上的投影)(a) α -石英; (b) β -石英

○ 处于 0,1 位置的 Si^{4+} ; ◐ 处于 $\frac{1}{3}$ 位置的 Si^{4+} ; ● 处于 $\frac{2}{3}$ 位置的 Si^{4+}

图 2.69 α -石英和 β -石英的关系(硅氧四面体在(0001)面上的投影)(a) α -石英; (b) β -石英

效应的晶体置于外电场中, 电场使晶体内部正负电荷中心位移, 导致晶体产生形变。这种由“电”产生“机械形变”的现象称为逆压电效应(Converse Piezoelectric Effect)。正压电效应和逆压电效应统称为压电效应。

根据转动对称性, 晶体分为 32 个点群, 在无对称中心的 21 个点群中, 除 O-432 点群外, 有 20 种点群具有压电效应。在 20 种压电晶体中又有 10 种具有热释电效应(Pyroelectric Effect)。晶体的压电性质与自发极化性质都是由晶体的对称性决定的。产生压电效应的条件是: 晶体结构中无对称中心, 否则, 晶体受外力时, 正负电荷中心不会分离, 因而没有压电性。

由于晶体的各向异性, 压电效应产生的方向、电荷的正负等都随晶体切片的方位而变化。图 2.70 示意出 β -石英压电效应产生的机理及与方位的关系。图 2.70(a) 显示出无外力作用时, 晶体中正负电荷中心是重合的, 整个晶体中总电矩为零; 图 2.70(b) 表明, 在垂直方向对晶体施加压力时, 晶体发生变形, 使正电荷中心相对下移, 负电荷中心相对上移, 导致正负电荷中心分离, 使晶体在垂直于外力方向的表面上产生电荷(上负、下正)。图 2.70(c) 显示出晶体水平方向受压时, 在平行于外力的表面上产生电荷的过程, 此时, 电荷为上正下负。

由此可见, 压电效应是由于晶体在外力作用下发生变形, 正负电荷中心产生相对位移, 使晶体总电矩发生变化造成的。因此, 在使用压电晶体时, 为了获得良好的压电性, 须根据实际要求, 切割出相应方位的晶片。

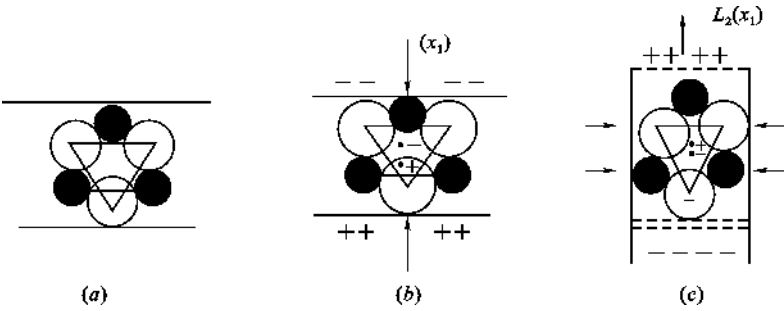


图 2.70 β -石英中压电效应产生的机理及方位关系

压电晶体的应用: 压电材料在宇航、电子、激光、计算机、微波、能源等领域得到广泛应用。目前主要用作压电振子和压电换能器。前者主要利用振子本身的谐振特性, 要求压电、介电、弹性等性能的温度变化、经时变化稳定, 机械品质因数高。后者主要将一种形式的能量转换成另一种形式的能量, 要求换能效益(即机电耦合系数和品质因数)高。压电材料主要应用领域见表 2.14。

表 2.14 压电材料的应用领域

应用 领域		举 例
电 源	压电变压器	雷达, 电视显像管, 阴极射线管, 盖克计数管, 激光管和电子复印机等高压电源和压电点火装置
信号源	标准信号源	振荡器, 压电音叉, 压电音片等用作精密仪器中的时间和频率标准信号源
信 号 转 换	电声换能器	拾声器, 送话器, 受话器, 扬声器, 蜂鸣器等声频范围的电声器件
	超声换能器	超声切割, 焊接, 清洗, 搅拌, 乳化及超声显示等频率高于 20kHz 的超声器件
发 射 与接收	超声换能器	探测地质构造, 油井固实程度, 五损伤探和测厚, 催化反应, 超声衍射, 疾病诊断等各种工业用的超声器件
	水声换能器	水下导航定位, 通讯和探测的声纳, 超声测探, 鱼群探测和传声器等
信 号 处 理	滤波器	通讯广播中所用的各种分立滤波器和复合滤波器, 如彩电中滤波器; 雷达, 自控和计算系统所用带通滤波器, 脉冲滤波器等
	放大器	声表面波信号放大器以及振荡器, 混频器, 衰减器, 隔离器等
	表面波导	声表面波传输线
传感与计测	加速度计压力计	工业和航空技术上测定振动体或飞行器工作状态的加速度计, 自动控制开关, 污染检测用振动以及流速计, 流量计和液面计等
	角速度计	测量物体角速度及控制飞行器航向的压电陀螺
	红外探测器	监视领空、检测大气污染浓度、非接触式测温以及热成像、热电探测、跟踪器等
	位移发生器	激光稳频补偿元件, 显微加工设备及光角度、光程长的控制器
存贮显示	调 制	用于电光和声光调制的光阀、光闸、光变频器和光偏转器、声开关等
	存 贮	光信息存贮器, 光记忆器
	显 示	铁电显示器, 声光显示器, 组页器等
其 他	非线性元件	压电继电器等

2.6.6.2 长石的结构

长石类硅酸盐分为正长石系和斜长石系两大类。其中有代表性的为：

正长石系：钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ ；钡长石 $Ba[Al_2Si_2O_8]$ 。

斜长石系：钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ ；钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 。

高温时，钾长石与钠长石可以形成完全互溶的钾钠长石固溶体系列，亦称为碱性长石系列。该固溶体随温度降低可脱溶为钾长石相和钠长石相，形成条纹长石。在钾长石亚族中，随温度降低，依次形成的钾长石变体有：透长石（单斜）、正长石（单斜）和微斜长石（三斜）。钠长石和钙长石也能以任意比例互溶，形成钠钙长石固溶体。

长石的基本结构单元：长石的基本结构单元由 $[TO_4]$ 四面体连接成四节环，其中 2 个四面体顶角向上、2 个向下；四节环中的四面体通过共顶方式连接成曲轴状的链，见图 2.71。链与链之间在三维空间连接成架状结构。

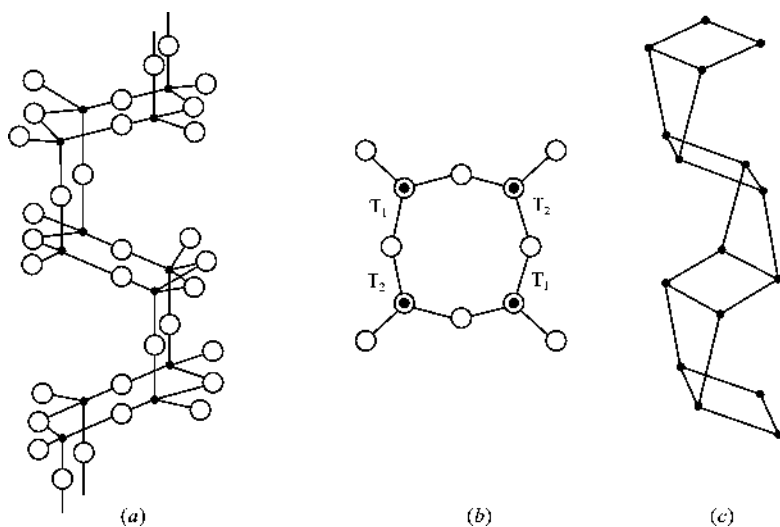


图 2.71 长石结构中基本结构单元的构造

(a) 由四节环形成理想的曲轴状链；(b) 硅氧 4 节环；(c) 实际结构中有扭曲的曲轴状链

(1) 钾长石的结构

高温型钾长石（即透长石）属单斜晶系，空间群 $C2/m$ ；晶胞参数 $a = 0.856\text{nm}$, $b = 1.303\text{nm}$, $c = 0.718\text{nm}$, $\beta = 115^\circ 59'$ ；晶胞分子数 $Z = 4$ 。透长石结构在(001)面上的投影示于图 2.72。从该图中可以看出，由四节环构成的曲轴状链平行于 a 轴方向伸展， K^+ 位于链间空隙处，在 K^+ 处存在一对称面，结构呈左右对称。结构中 K^+ 的平均配位数为 9。在低温型钾长石中， K^+ 的配位数平均为 8。 K^+ 的电价除了平衡骨架中 $[AlO_4]$ 多余的负电荷外，还与骨架中的桥氧之间产生诱导键力。

(2) 钠长石的结构

钠长石属三斜晶系，空间群 $C1$ ；晶胞参数 $a = 0.814\text{nm}$, $b = 1.279\text{nm}$, $c = 0.716\text{nm}$, $\alpha = 94^\circ 19'$, $\beta = 116^\circ 34'$, $\gamma = 87^\circ 39'$ 。其结构如图 2.73 所示。

与透长石比较，钠长石结构出现轻微的扭曲，左右不再呈现镜面对称。扭曲作用是由于四面体的移动，致使某些 O^{2-} 环绕 Na^+ 更为紧密，而另一些 O^{2-} 更为远离。晶体结构从单斜变为三斜。高温钠长石中 Na^+ 的配位数平均为 8，低温钠长石中， Na^+ 的配位数为 7。

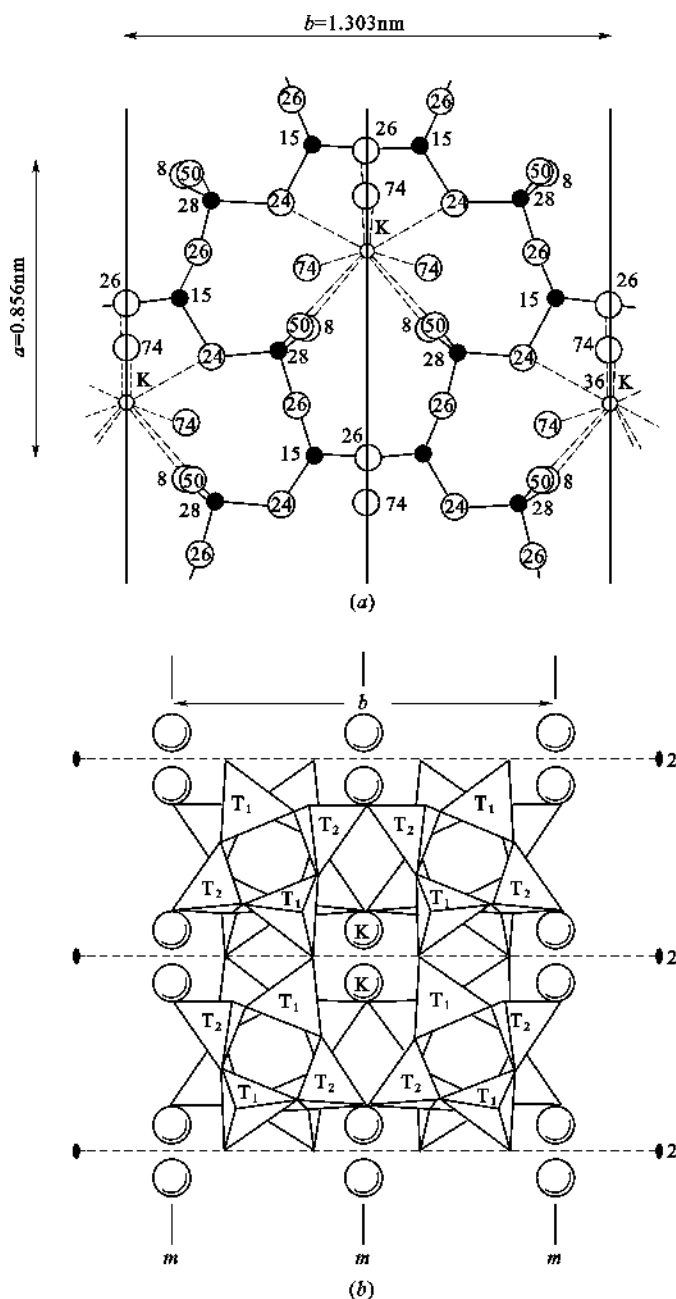


图 2.72 透长石的结构

(a) 在(001)面上的投影(仅显示出近晶胞底部的离子);

(b) 在(100)面上的投影(仅显示出 4 条曲轴链的投影,以及对称面和 2 次轴。上下四节环的投影因链扭曲而不重合,它们相互连接时在图正中形成一个八联环, K^+ 位于八联环的空隙,其中 2 个 K^+ 不在同一高度。

四面体标有 T_1 、 T_2 符号,相同符号的四面体之间存在着对称关系。)

透长石与钠长石结构差异的原因:长石结构的曲轴链链间有较大的空隙,半径较大的阳离子位于空隙时,配位数较大,配位多面体较规则,能撑起 $[TO_4]$ 骨架,使对称性提高到单斜晶

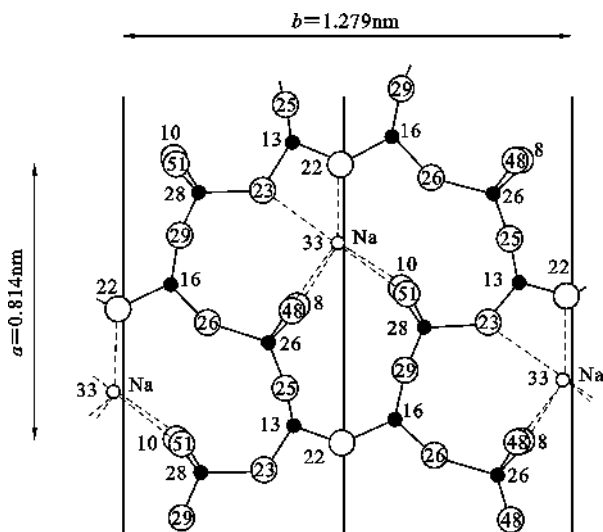


图 2.73 钠长石结构在(001)面上的投影

系;半径较小的阳离子位于空隙时,配位多面体不规则,致使骨架折陷,对称性降为三斜晶系。

在曲轴状链中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 后, Al^{3+} 、 Si^{4+} 分布的有序-无序性也会影响结构的对称性和轴长。当 Al^{3+} 、 Si^{4+} 离子在链中的四面体位完全无序分布时,晶体具有单斜对称,如透长石的 $c=0.72\text{nm}$;而当 Al^{3+} 、 Si^{4+} 离子在四面体位完全有序、呈相间排列时,晶体属三斜晶系,如钙长石 $c=1.43\text{nm}$ 。

长石结构的解理性:长石结构的四节环链内结合牢固,链平行于 a 轴伸展,故沿 a 轴晶体不易断裂;而在 b 轴和 c 轴方向,链间虽然也有桥氧连接,但有一部分是靠金属离子与 O^{2-} 离子之间的键来结合,较 a 轴方向结合弱得多。因此,长石在平行于链的方向上有较好的解理。

2.7 高分子材料结构

高分子是指其分子主链上的原子都直接以共价键连接,且链上的成键原子都共享成键电子的化合物。高分子化合物除了具有低分子化合物所具有的结构特征,如同分异构、几何异构和旋光异构外,还具有众多的结构特点。这些特点使高分子化合物具有许多宝贵而独特的性能和功能,可以加工制成塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂和分离膜等各种制品。

高分子材料的结构是指组成高分子的不同尺度的结构单元在空间的相对排列,包含高分子的链结构和聚集态结构。高分子链结构是指组成高分子的结构单元的化学组成、键接方式、几何形态、空间构型等(属近程结构或一级结构层次)及高分子的大小形态、链的柔顺性等(属远程结构或二级结构层次)。高分子的链结构亦称化学结构。链结构主要是由聚合反应中所用的原料及其配方以及聚合反应的条件所决定的,是反映高分子各种特性的最主要的结构层次,直接影响高分子材料的某些特性,例如:熔点、密度、溶解性、粘度、粘附性等。高分子的聚集状态结构是指高聚物材料本体内部的结构,即高聚物内的分子链之间的排列或堆砌,亦称为超分子结构或物理结构(属三级结构或相结构层次)。聚集态结构取决于聚合物成型、加工过程的条件,如成型、加工过程中受热和受力等情况,它是决定聚合物制品使用性能的主要因素。

不同的成型工艺会引起高聚物本体有不同的聚集态结构。高分子的聚集态结构包括非晶态结构、晶态结构、取向态结构、液晶态结构、织态结构。高分子材料结构的研究内容及其结构层次示于图2.74中。

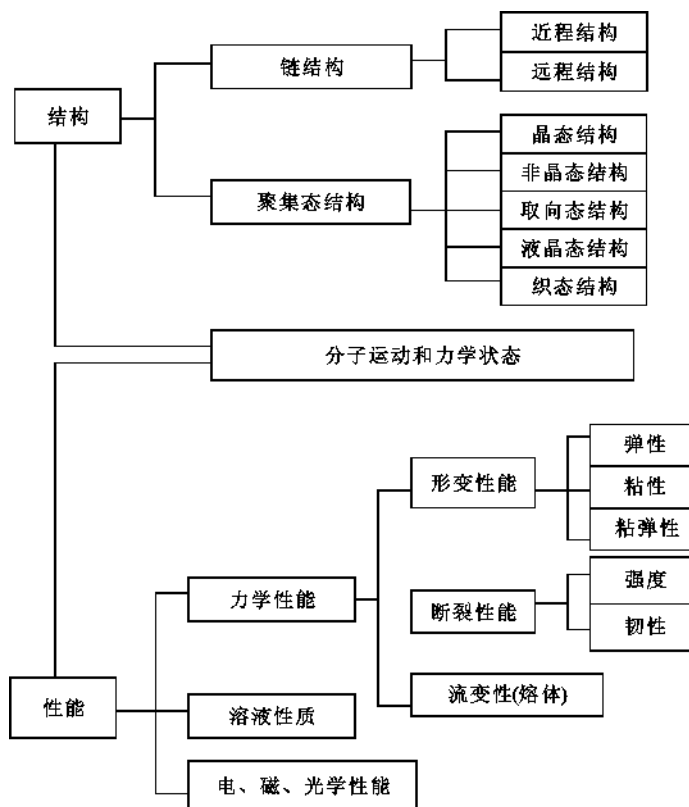


图 2.74 高分子材料结构层次及结构与性能的关系

2.7.1 高分子的链结构

2.7.1.1 高分子链的近程结构

依据结构单元化学组成不同,高分子链有碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子、无机高分子等类型。

碳链高分子的主链由碳原子以共价键连接而成,大多数由加聚反应制得。如 —C—C—C—C—C— 或 —C—C—C=C—C— 。常见的有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚异戊二烯、聚氯乙烯等。这类高分子材料的优点是可塑性好,容易加工成型。缺点是耐热性较差,容易燃烧和老化。

杂链高分子的主链除了碳原子外,还有其他原子如氧、氮、硫等存在,而且是以共价键相连,例如 —C—C—O—C—C— , —C—C—N—C—C— , —C—C—S—C—C— 等。它们均是由缩聚反应合成的杂链高分子。如聚酯、聚酰胺、聚甲醛、聚苯醚、聚砜等。这类高分子材料的优点是机械强度高和有较高的耐热性。缺点是由于分子带有极性基团,所以容易水解。

元素有机高分子的主链中不含碳原子,而是由 Si、P、Al、Ti、As 等元素和 O 组成主链,例如 —O—Si—O—Si—O— , 其侧链则是有机基团。故元素有机高分子包含有机高分子和无

交联高分子的链之间通过支化或某种化学键连接而形成的三维网状结构。交联与支化有质的区别,支化高分子能溶解,而交联的高分子是不溶的,只能在溶剂中溶胀。热固性塑料(酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等)和硫化后的橡胶都是交联高分子。交联高分子如图 2.75(c)所示。

高分子链的构型:高分子链的构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列,若要改变这种稳定排列,必须经过化学键的断裂。如:烯烃单体合成的高聚物 $[-CH_2-CHR]_m$,在其结构单元中有 1 个不对称的碳原子,存在 2 种旋光异构单元。在 高分子链中存在 3 种排列方式,如图 2.76 所示。

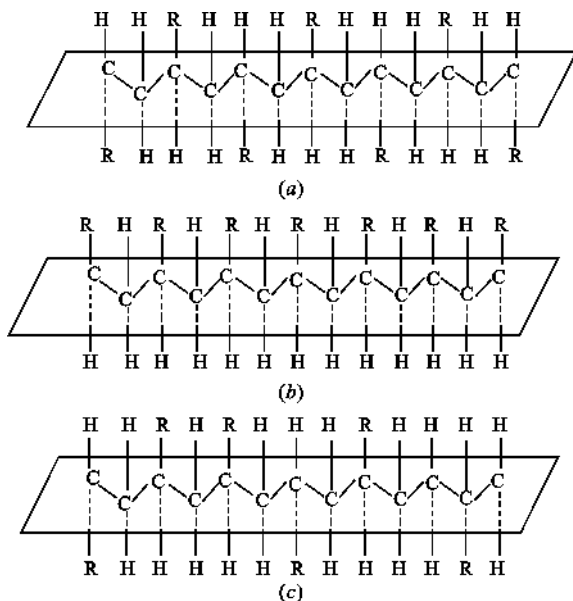
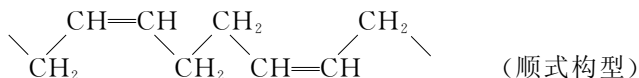


图 2.76 乙烯类高分子链的构型

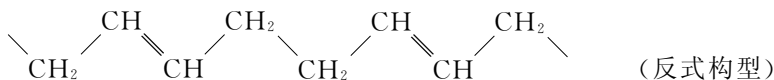
(a) 间同立构;(b) 全同立构;(c) 无规立构

把主链上的碳原子拉伸成锯齿状固定在平面上。当取代基 R 处在不同位置,就有不同的立体结构。若取代基 R 交替地处于平面两侧时,由两种旋光异构单元交替键接成的高分子称为间同立构,图 2.76(a)所示。若 R 取代基全都处在主链平面一边,全部由一种旋光异构单元键接而成的高分子称为全同立构,图 2.76(b)所示。若取代基 R 在平面两侧不规则排列,两种旋光异构单元完全无规键接的高分子称为无规立构,图 2.76(c)所示。全同立构和间同立构聚合物称为有规立构聚合物,也称等规立构聚合物。在聚合物中的有规立构聚合的百分含量称为等规度。等规度高,分子链能紧密聚集形成结晶。等规聚合物的结晶度和熔点较高,不易溶解。如全同立构和间同立构聚丙烯的熔点分别为 180℃ 和 134℃,它们可以作为塑料,也可作成纤维纺丝;而无规聚丙烯是一种橡胶状物质。

由双烯单体定向聚合时,能得到有规立构聚合物,由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分,即为几何异构体。如在钴、镍和钛催化体系中丁二烯主要进行 1,4-加成聚合,并得到顺式构型的含量大于 94% 的顺丁橡胶,其结构为:



在钒或醇烯催化剂条件下制得的聚丁二烯,主要形成反式构型:



2.7.1.2 分子链的远程结构

高分子链的远程结构是指单个高分子的结构,包括高分子的大小(分子量及其分布)和形态,决定高分子链的柔顺性。

(1) 高分子的大小

高聚物相对分子质量比低分子物大几个数量级,而且由于聚合过程比较复杂,即使同一种聚合物,相对分子质量大小也是不同的,即具有分散性。因此高聚物的相对分子质量通常用平均相对分子质量来表征,即将大小不等的高分子的相对分子质量进行统计平均。采用不同的统计平均方法,会得出不同的平均相对分子质量。常见的有数均相对分子质量(M_n)、重均相对分子质量(M_w)、Z 均相对分子质量(M_z)以及粘均相对分子质量(M_η)。

(2) 高分子链的柔顺性

高分子主链中存在许多单键,单键是由 σ 电子组成,电子云分布是轴对称的,因此高分子在运动时单键可以绕轴旋转,称为内旋转。由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象。由于热运动分子的构象在时刻改变着,导致高分子链呈蜷曲构象,内旋转越自由,蜷曲的趋势就越大。

高分子链能够改变其构象的性质称为柔顺性,这是高聚物许多性能不同于低分子物质的主要原因。

高分子链相邻链节中非键合原子间作用的存在,使高分子的内旋转受阻,分子内旋转受阻的结果使高分子链在空间可能有的构象数目远远小于自由内旋转情况。受阻程度越大,可能有的构象数量越少。因此,高分子链的柔顺性大小就取决于分子内旋转的受阻程度。分子结构中主链结构、侧基、链的长短等都对链的柔顺性有影响。

由于各种高分子链内旋转所受到的阻力不同,因而表现出不同的柔性。如果把高分子链内旋转所受的阻力,看作是主链上某些单键失去内旋转能力的原因,那么,阻力大的,失去内旋转能力的单键就多,可内旋转单键就被不能内旋转的单键隔开。把主链上两个相邻的可内旋转单键间的分子段称为“链段”,这一段距离就是链段的长度。链段长度越大,主链上失去内旋转能力的单键数就越多,高分子链的柔性就越差。因此,可用链段长度来表征高分子链的柔性。

2.7.2 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构也称为超分子结构,它是在高分子材料加工成型过程中形成的。按照高分子排列的有序性,固态高分子又可分成结晶态、非晶态和取向态。有些高聚物在液态下分子呈现有序排列,形成高分子液晶。有时将两种或两种以上的高聚物用化学或物理方法混合在一起,形成共混物结构或织态结构。

高聚物结晶时,在不同结晶条件下,形成不同的结晶形态,有单晶、球晶、伸直链片晶、纤维状晶和串晶。

结晶性高聚物在极稀的溶液(0.01%~0.1%)中缓慢结晶,可得到单晶。在电镜下可以直接观察到单晶具有规则几何形状的薄片状晶体,厚度通常在 10nm 左右,大小可以从几个 μm

至几十 μm 甚至更大。

当结晶性高聚物从浓溶液中析出或从熔体中冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,生成圆球形结晶,其直径通常在 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 左右。

结晶性高聚物溶液流动时,结晶中被拉伸、被剪切时,结晶将生成由完全伸展的分子链平行规整排列的纤维状晶体。在生成纤维状晶的过程中,加以搅拌,会以具有伸直链结构的纤维状晶作为脊纤维,然后附着上一些折叠片晶,最终形成一种像珠子式的串晶。

2.7.2.1 晶态和非晶态聚合物的结构

聚合物分子尽管是长链大分子,它们至少在一定程度上可以达到远程有序,结晶区的大小至少有几十 nm。此外,晶态聚合物还存在非晶区,其中没有远程有序。

X 射线衍射表明,聚合物分子各个原子是有规则、重复的排列,形成三维有序,存在着晶胞。晶胞的存在要求各个聚合物分子链必须具有规则的构型和规则的构象。因此,在表征晶态高聚物的结构时,不仅要分析聚合物结晶的结构,包括结晶的晶胞结构以及结晶中聚合物分子链的构型与构象,还要分析结晶区与非晶区共存的结构及它们的形态。

(1) 聚合物的结晶结构

当高分子链聚集成三维有序的结晶时,晶体的三维尺寸主要是由分子链的构型和构象所决定的。晶体结构中要求分子链采取能量上和空间位置上有利的构象,有规则地排列、堆砌起来。完全伸展的曲折链是能量上有利的构象,大小不同的取代基常引起链的扭曲,甚至必须采取螺旋形式的构象,下面即按照链的构象和构型说明各种晶体结构的形式。

① 曲折链的晶体结构

对烃类高分子来说,完全伸展的平面曲折链是具有最低位能的构象。因此可以设想,聚合物结晶中完全伸展的平面曲折链构象是能量上最有利的。具有这种完全伸展曲折链构象的晶体有聚乙烯、聚乙烯醇、间同立构的聚氯乙烯和 1,2-聚丁二烯、大多数聚酰胺以及纤维素等。

根据 X 射线衍射结果,聚乙烯晶体中分子链的排列类似于直链脂肪烃晶体,结晶的单元结构是一斜方晶体。聚乙烯醇的晶体结构类似于聚乙烯,因为 CHOH 基很小,能够取代 CH_2 的位置,也具有曲折链的构象,其晶胞为单斜晶体,各个分子链由氢键成对联接而成片状体。聚酰胺,如尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 610 的晶体结构都是由完全伸展链而以氢键联结成片状体,可以堆砌在一起形成两种晶体变型。一个分子中的氧原子总是位于相邻分子 NH 基团的对面,由于形成氢键, $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 的距离只有 0.28nm ,其他聚酰胺,如尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 99 等的分子链结晶时,分子链不是完全平面曲折链,而是略有扭曲。

② 扭曲的曲折链晶体结构

在大多数脂肪族聚酯和聚对苯二甲酸乙二酯的晶体中,由于分子链绕 C—O 键旋转以适应链的紧张堆砌,导致主链不是处于一个平面上,成为扭曲的曲折链结构。

聚异戊二烯和聚氯乙烯橡胶主要是由 1,4-加成聚合而得,主链可呈顺式或反式构型。天然橡胶和古塔波胶各为顺式 1,4-聚异戊二烯和反式 1,4-聚异戊二烯,具有类似的晶体结构,不过反式结构晶体的重复距离相当一个结构单元,而顺式结构晶体的重复距离相当两个单元。反式 1,4-聚异戊二烯(古塔波胶)晶体的重复距离为 $0.472\sim 0.477\text{nm}$,较完全伸展链的重复距离(0.504nm)为短,顺式 1,4-聚异戊二烯晶体的重复距离为 0.81nm ,较完全伸展链的两个结构单元距离 1.008nm 略为短些。聚氯乙烯的晶体结构与古塔波胶相类似,不过其中一个含氯原子,另一个含甲基,两者极性效应不同,各处于不同的方向。

③ 螺旋链晶体结构

聚合物分子链上含有紧密排布的大取代基时,为了减少空间位阻,降低位能,形成结晶时常采取螺旋的构象。大多数全同立构聚合物和 1,1-取代的乙烯系聚合物,如聚异丁烯等晶体就具有这种结构,还有聚四氟乙烯和 α -角朮也具有这种晶体结构。

在全同立构聚合物的螺旋链晶体中,交替的链键常处于反式和旁式的位置,对于旁式构象来说,旋转的方向总是使取代基 R 和 H 原子并列,力求减小其空间位阻,因此分子链形成左或右的螺旋构象。倘若侧基不太大,则螺旋链刚好每 1 个旋转含有 3 个结构单元,称为 3_1 螺旋,它的排列类似于图 2.77(a)。全同立构的聚丙烯-1 以及聚苯乙烯等都具有这种螺旋链的晶体。如果取代基较大,就需要更大的空间,形成更为疏松的螺旋(图 2.77(b)、(c)、(d))。例如,全同立构聚甲基丙烯酸甲酯所形成的螺旋链上每 2 个旋转含有 5 个结构单元,称为 5_2 螺旋,聚异丁烯分子链中每 5 个旋转含有 8 个结构单元,称为 8_5 螺旋。

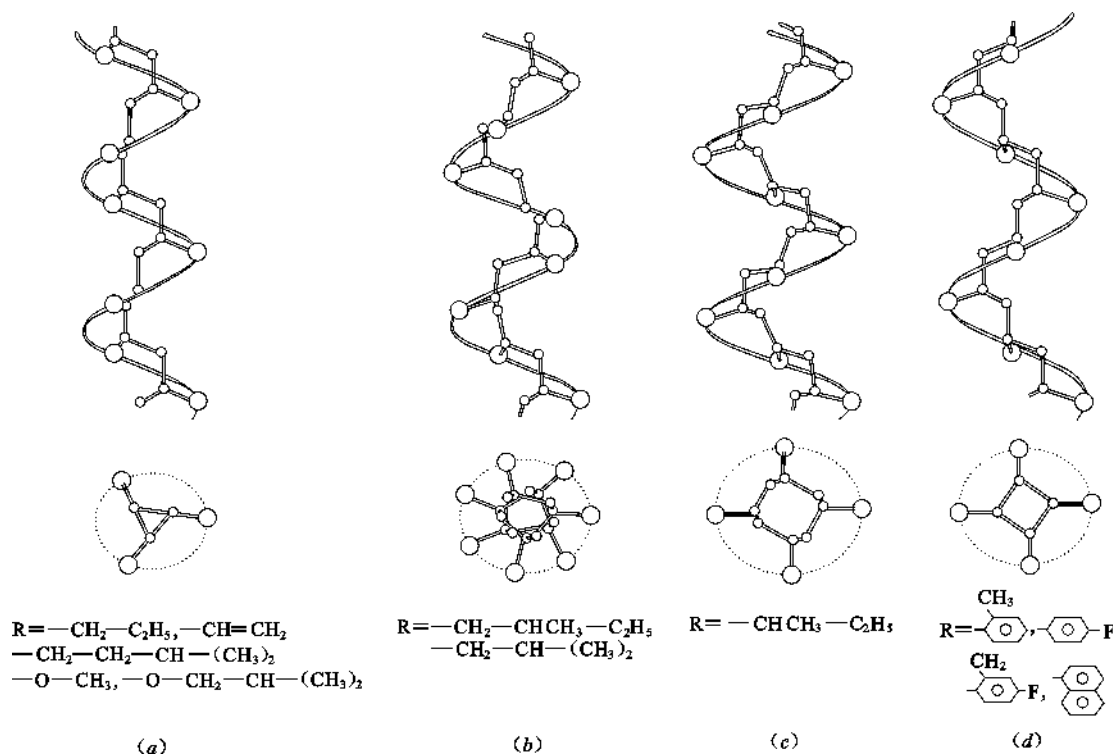


图 2.77 全同立构乙烯系聚合物的螺旋构象

全同立构聚丙烯是一典型的螺旋链晶体,由于甲基比氢原子大,主链不能是平面曲折链的形式,而必须旋转。对于聚丙烯,每一结构单元旋转 120° 具有最低的位能,因此形成 3_1 螺旋。这些螺旋有规则的堆砌形成单斜晶体(图 2.78),晶胞的尺寸 $a=0.666\text{nm}$, $b=2.078\text{nm}$, $c=0.6945\text{nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, 斜夹角 $\beta=99.62^\circ$ 。

一些聚合物可以形成两种或更多种不同的螺旋,它们稳定的温度范围不同,形成的晶胞结构也不同。例如,聚丁烯-1,在从熔体结晶时形成 11_8 螺旋,当样品在室温放置时,逐渐变成 3_1 螺旋。

即使对于相同的构象,聚合物也可以形成两种或更多种不同的晶胞结构。聚丙烯通常形

成单斜晶胞,但是在一定温度范围内,特别是在一些成核剂存在时,可结晶形成六方晶胞。两种情况下,分子都旋转形成 3_1 螺旋,所不同的是相邻螺旋的相对位置以及左或右旋的差别。由于晶体结构的不同,使同一种聚合物可以具有不同的性质。

在生物高分子中也存在着螺旋结构,如脱氧核糖核酸(DNA)以及 α -角朊等。在 α -角朊中,每一个旋转中含 $3.6\sim 3.7$ 个多肽,而且邻近的旋转由于分子内的氢键而结合在一起,使它在溶液中仍能形成稳定的螺旋构象(图 2.79)。

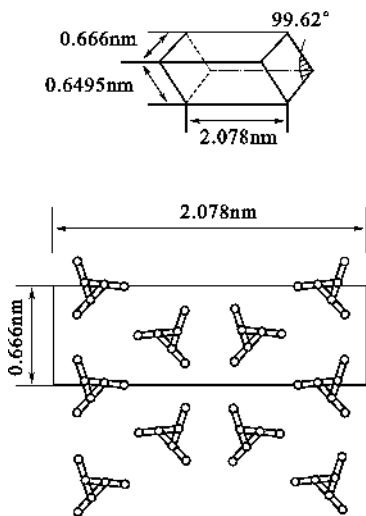


图 2.78 聚丙烯的晶体结构

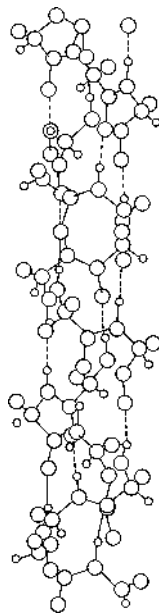


图 2.79 α -角朊的螺旋结构

(2) 晶态聚合物的结构模型

从 X 射线衍射分析指出,结晶聚合物中晶区和非晶区两相共同存在,因晶体极为微小,而高分子链又很长,因此对于聚合物的晶态结构提出了两种不同的结构模型,其一为缨状微晶胞模型,其二为折叠链结晶模型。

① 缨状微晶胞模型

按照这一模型,一个长链大分子可以交替通过几个晶区和非晶区。在晶区中,它的大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间,称为微晶,分子链段规则排列而呈结晶状;在非晶区中,分子链段是无规卷曲、相互缠结的,缨状结构是指晶区和非晶区的过渡区(图 2.80)。

根据这一模型,晶区和非晶区是不可分的,因此,这个模型也被称为两相模型。这一模型可供解释结晶聚合物中晶区和非晶区的共存,并可说明低结晶度聚合物的实验结果。但这一模型不能合理地解释单晶和球晶的结构特征。

② 折叠链结晶模型

20 世纪 50 年代中期,Keller 等人从高分子稀溶液培养制得单晶,制成单晶的聚合物有聚

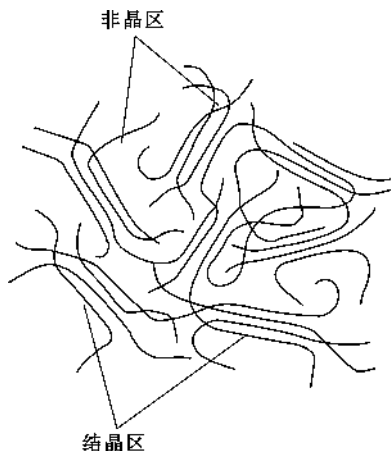


图 2.80 缨状微晶胞模型

乙烯、聚丙烯、其他 α -聚烯烃、聚酰胺、古塔波胶、纤维素以及生物高分子等。电子衍射研究发现,高分子单晶都具有一般共同的形态,即是厚度约为 10nm,长、宽达几个 μm 尺寸的薄片晶,而且,高分子链的方向是垂直于片晶平面的。因为高分子链的长度可达 1000nm,所以惟一合理的解释是大分子链发生折叠,形成晶体结构。

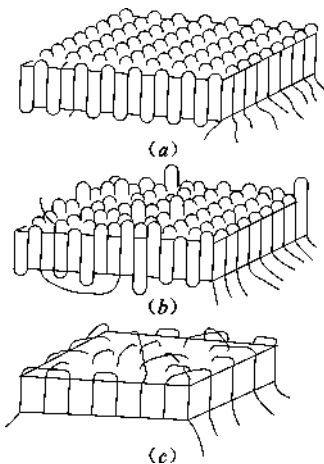


图 2.81 折叠链结晶模型

分子链有规则近邻折叠起来形成的结晶是单相的,因此折叠链结晶模型也称为单相模型。在聚合物结晶中的非晶部分可以用溶剂溶去的实验事实说明了晶体的单相模型特征。但是,从单晶的热分析和电子显微镜观察等发现,即使在单晶中仍存在着非晶区,这些无序区常存在于单晶的表面,因而认为折叠时未必是非常规则的,提出了各种修正的模型。

图 2.81(a)表示规则的近邻折叠,图 2.81(b)表示疏松的近邻折叠,折叠长度不等,图 2.81(c)表示无规折叠,即折叠不完全是近邻折叠,分子链的排列类似于接线盘,接头部分很不规则,形成缺陷,构成非晶区,这种折叠模型也称为接线盘模型。一个分子

链也是可以从一个晶区进入另一个晶区成为组带分子,这就较接近于缨状微晶胞模型了。组带分子把片晶连接起来提高了聚合物的强度和韧性,组带分子的数目随着聚合物分子质量的增加和结晶速率的提高而增加。因此,聚合物材料的强度、韧性和其他力学性能与制造过程的结晶条件密切相关。

③ 聚合物的结晶度

由于结晶性聚合物中晶区和非晶区的共存,因此提出了结晶度的概念,用来说明结晶部分的含量。

测定结晶度的方法有比容法、量热法、X 射线衍射法和红外光谱法等,最简单的方法是比容法或密度法。用比容法测定结晶度时,假定结晶性聚合物的比容是结晶部分的比容和非晶部分比容的质量加和,即

$$v = v_c \omega + (1 - \omega) v_a \quad (2.36)$$

式中 v ——结晶聚合物试样的比容;

v_c ——结晶部分的比容;

v_a ——非晶部分的比容;

ω ——结晶部分的质量分数,称为质量分数结晶度。

因此,测定聚合物的比容后即可计算聚合物的质量结晶度; v_c 是从聚合物的结晶晶胞尺寸计算得到的, v_a 可从聚合物熔体的比容随温度的变化外推得到。

类似地,从结晶性聚合物的密度是结晶部分的密度和非晶部分的密度的体积加和的假定出发,可以得到

$$\rho = v \rho_c + (1 - v) \rho_a \quad (2.37)$$

式中 ρ 、 ρ_c 、 ρ_a ——分别为聚合物试样、聚合物结晶和非晶部分的密度;

v ——结晶部分所占的体积分数,称为体积分数结晶度

质量分数结晶度 ω 和体积分数结晶度 v 之间的关系为

$$\omega_c = \frac{\rho_c}{\rho} v_c \quad (2.38)$$

聚合物的结晶度大小与聚合物的结构以及结晶条件有关。规整结构的聚合物可以达到较高的结晶度,分支、结构不规整的聚合物的结晶度较低。从熔体急冷(淬火)的聚合物试样的结晶度较缓慢冷却的试样的结晶度低。急冷的试样在玻璃化温度以上温度处理时,可以进一步结晶,提高结晶度。工业上重要的线型高密度聚乙烯的结晶度在 65%~90%之间,分支的低密度聚乙烯的结晶度在 45%~74%之间,全同立构聚丙烯纤维的结晶度在 55%~60%之间,聚对苯二甲酸乙二酯纤维的结晶度在 20%~60%之间,棉纤维的结晶度在 60%~80%之间,尼龙的结晶度在 40%左右。

2.7.2.2 结晶聚合物的形态

结晶形态学是研究尺寸大于晶胞的结构特征。聚合物在不同条件下得到的结晶可以观察到不同的形态,它们对于聚合物的性能有着深刻的影响。

(1) 聚合物单晶

聚合物从熔体结晶时,形成的是多晶聚集态,有着相当多的非晶区,这是由于聚合物分子链之间的缠结以及熔体的高粘度阻止分子链扩散排列成有序的排列。但是在稀溶液中结晶时可以得到清晰的单晶,因为在浓度低于 0.1%的很稀溶液中,一个分子链进入几个结晶的可能性大大降低,形成单晶的可能性增加。许多聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、其他聚烯烃、聚酰胺、古塔波胶、纤维素及其衍生物等都已从稀溶液培养得到单晶。电子显微镜研究表明,大多数高分子单晶具有共同的形态特征,即厚度约为 10nm,长、宽各为几个微米的薄片晶,常呈菱形,且可以螺旋位错的片体盘旋成长而加厚(图 2.82)。这些片晶的最显著特征是,虽然分子链的长度可以达到 1000nm,但是链轴是沿片晶的厚度方向,这就意味着分子链在结晶中发生多次折叠。例如在聚乙烯中,只要 3~4 个单体单元处于旁式构象就可完成链的折叠,而中间的伸展部分约为 40 个单体单元,它们都处在反式构象。

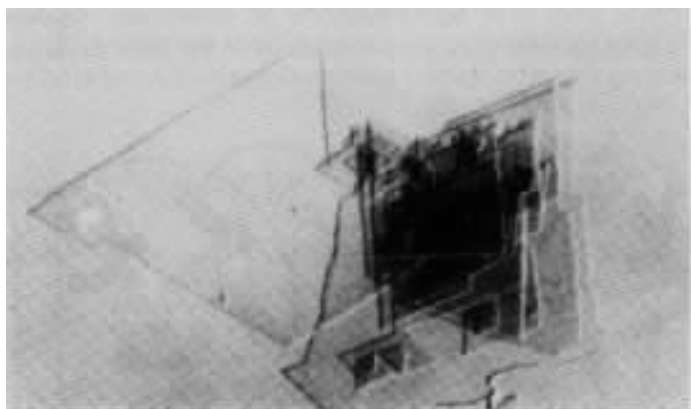


图 2.82 聚乙烯单晶的电子显微像

结晶的大小、形状和规则性与结晶培养条件有关,使用的溶剂、温度和浓度都是重要的因素。片晶厚度与大分子链的长度无关,但随结晶温度及退火处理而改变。片晶的厚度随着结晶温度和压力的提高而增加,许多聚合物片晶厚度的增加与其熔点和结晶温度之差的倒数成比例。

仔细研究还发现,一些单晶的表面呈皱纹和褶皱状。有时,结晶还可以沿着位错螺旋形状。

(2) 聚合物球晶

聚合物在从熔体或较浓的溶液($>1\%$)中结晶时,可以形成球晶。球晶的生长是以非均相的晶核为中心,从初级晶核生长的片晶,在结晶缺陷点发生支化,形成新的片晶,它们在生长时发生弯曲和扭转,并进一步分支形成新的片晶,如此反复,最终形成以晶核为中心、三维向外发散的球形对称结构(图 2.83)。

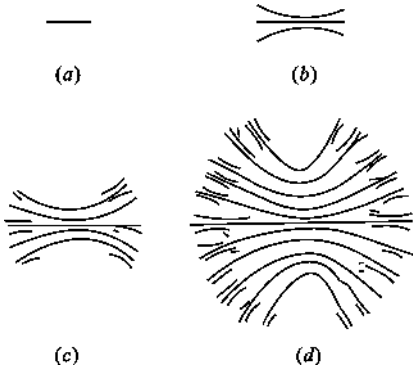


图 2.83 球晶的生长过程

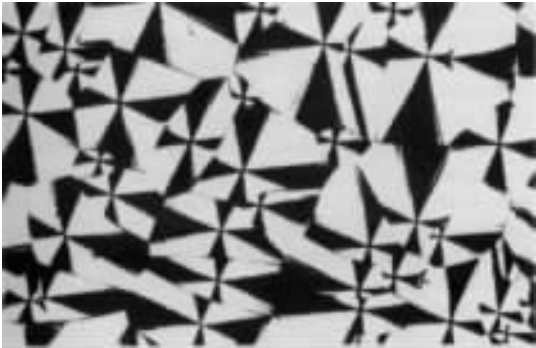


图 2.84 带消光同心圆环的聚乙烯的偏光显微镜照片

球晶的特征可以通过电子显微镜、光学显微镜和光散射等方法观察到。在偏光显微镜下,球晶的特征呈现黑十字消光图案(图 2.84)。

黑十字消光图案的形成是球晶的双折射现象所致,在球晶的不同区域,光的速度发生了变化。不同类型的球晶具有不同的双折射,正球晶在径向具有最高的折射率,负球晶在切向具有最高的折射率,球晶双折射研究可以提供它们的结构信息。光散射法可以测定球晶中分子轴的取向,不同类型的球晶可以得到不同的光散射图案,在正球晶中,它们的光轴沿着径向,而在负球晶中,它们的光轴与径向垂直。

在理想球晶中,结晶在径向的取向,在球晶内各处都是相同的。在球晶的生长过程中,球晶中含有链端和非晶部分,并不是完全有序的。球晶的数目、大小和精细结构与结晶温度有关,球晶的尺寸常在一个微米到几个毫米左右,在缓慢结晶时形成的晶核比熔体快速冷却时来得少,球晶尺寸比较大,这样的聚合物往往比较脆,因为此时球晶间的纽带分子少,球晶间的边界弱。

当球晶的半径大于光的波长,或是球晶内存在密度和折射率的差异时,聚合物会变得半透明。

(3) 聚合物微丝晶

聚合物微丝晶是由一些聚合物分子链段排列及部分结晶化形成的。结晶性聚合物在拉伸下结晶时可以形成微丝晶(图 2.85),这时,折叠链微晶通过纽带分子联结起来,纽带分子承受着结构强度。许多取向的结晶性合成纤维都具有这种结构,一些聚合物球晶在拉伸时也能产生类似的结构。

(4) 伸展链结晶

一些聚合物在熔点附近以极慢速度结晶,或在高压下从熔体结晶,或在取向条件下结晶时,可以形成伸展链结晶,这时大分子链并不发生折叠。伸展链结晶可以具有针状结晶的形态(图 2.86),伸展链结晶具有高的刚性和抗张强度。例如,聚对苯二甲酰对苯二胺(芳纶)分子

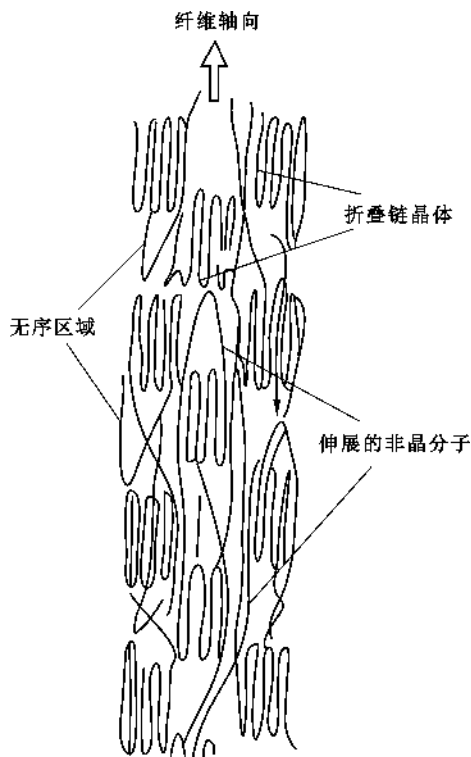


图 2.85 PET 取向纤维的结构



图 2.86 针状伸展链晶体

链的刚性大,结晶时具有伸展链结构,是高强度、高模量的纤维。

(5) 聚合物串晶

聚合物溶液在搅拌下结晶可以形成串晶结构(图 2.87),这是一种晶体取向附生现象,是一个结晶在另一个结晶上的取向生长。大分子链沿着流动方向形成折叠链结晶,这些片晶附生在伸展链结晶上。聚合物在从熔体结晶时也观察到这种串晶的结构。

2.7.2.3 非晶态聚合物的结构模型

许多聚合物,如无规立构的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等都是非晶态的,在结晶性聚合物中也存在着非晶区。非晶态聚合物的结构是远程无序的,在 X 射线衍射图案中只有模糊的弥散环。

早在 1949 年,Flory 从高分子溶液理论的研究结果推论,提出了非晶态聚合物的无规线团模型(图 2.88)。按照这个模型,在非晶态聚合物中,聚合物分子链具有无规线团构象,大分子链之间是相互贯穿的,非晶态聚合物的聚集态结构是无序的。这个模型应用于聚合物橡胶弹性和粘弹性的研究都取得了相当的成功,特别是 20 世纪 70 年代以来,采用中子散射技术成功地测定了非晶态聚合物中大分子链的尺寸,与聚合物的干扰链尺寸一致,这些实验结果进一步支持了非晶态聚合物的无规线团模型。



图 2.87 聚合物串晶

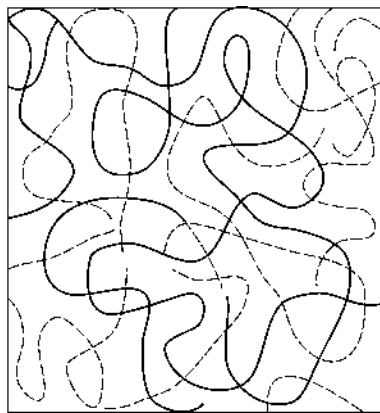


图 2.88 非晶聚合物的无规线团模型

本章小结

空间点阵、晶胞等是定性描述晶体中质点排列周期性的基本概念。晶胞参数、晶面指数、晶向指数等是定量描述晶体中质点周期性、规则性排列的基本概念,它们与描述晶体对称性的宏观及微观对称要素一起构成描述晶体结构的结晶学基础知识。

晶体中质点依靠相互结合力结合在一起,根据结合力的本质不同,有离子键、共价键、金属键、分子间键等,分别对应典型的离子晶体、共价晶体、金属晶体及分子晶体。

离子键没有方向性和饱和性。离子晶体的熔点高,硬度大,导电性能差,膨胀系数小。大多数离子晶体对可见光是透明的,在远红外区有一特征吸收峰。

共价键具有方向性和饱和性。原子晶体具有熔点高,硬度大,导电性能差等特性。各种晶体之间性能差别也很大,导电性方面,金刚石是一种良好的绝缘体,而 Si 和 Ge 却只有在极低温度下才是绝缘体,其电阻率随温度升高迅速下降,是典型的半导体材料。

金属键的实质是没有方向性和饱和性的共价键。金属最显著的物理性质是具有良好的导电性和导热性。金属的结合能比离子晶体和原子晶体要低一些,但过渡金属的结合能则比较大。

分子键是通过“分子力”而产生的键合。分子晶体分极性和非极性两大类。惰性元素在低温下所形成的晶体是典型的非极性分子晶体,它们是透明的绝缘体,熔点极低,Ne、Ar、Kr、Xe 晶体的熔点分别为 24K、84K、117K、161K。HCl、H₂S 等在低温下形成的晶体属于极性分子晶体。

对于大多数晶体来说,结合力的性质是属于综合性的。实际晶体中的键可以用键型四面体来表征。对于没有方向性和饱和性的离子晶体及金属晶体而言,质点间堆积符合最紧密堆积原理。决定离子晶体结构的内在因素有离子的相对大小、配位数以及离子极化等,外在因素有压力、温度等。典型的共价晶体,质点间堆积不符合最紧密堆积原理。

考察金属晶体、氧化物晶体结构时,通常从原子(离子)的堆积方式、配位数与配位多面体及其连接方式,晶胞分子数、空隙填充情况、空间格子构造、同晶取代(质点置换)等方面来揭示、理解晶体的微观结构及其与晶体性质之间的关系。对于结构较复杂的硅酸盐晶体,通常从基本结构单元的构造(包括配位数与配位多面体及其连接方式)、基本结构单元之间的连接、晶胞分子数、空隙填充情况、同晶取代(质点置换)等方面来描述、揭示晶体的微观结构及其与晶体宏观性质之间的关系。对于高分子材料,由于其结构的特殊性,一般从近程结构、远程结构、聚集态结构等层次描述高分子材料的结构。

思考题与习题

- 2.1 定性描述晶体结构的参量有哪些? 定量描述晶体结构的参量又有哪些?
- 2.2 依据结合力的本质不同,晶体中的键合作用分为哪几类? 其特点是什么?
- 2.3 等径球最紧密堆积的空隙有哪两种? 一个球的周围有多少个四面体空隙、多少个八面体空隙?
- 2.4 n 个等径球作最紧密堆积时可形成多少个四面体空隙、多少个八面体空隙? 不等径球是如何进行堆积的?
- 2.5 硅酸盐晶体结构有何特点? 怎样表征其化学式?
- 2.6 硅酸盐晶体的分类依据是什么? 可分为哪几类,每类的结构特点是什么?
- 2.7 解释下列概念:
晶系、晶胞、晶胞参数、空间点阵、米勒指数(晶面指数)、离子晶体的晶格能、原子半径与离子半径、配位数、离子极化、同质多晶与类质同晶、正尖晶石与反正尖晶石、反萤石结构、铁电效应、压电效应。
- 2.8 (1) 一个晶面在 x 、 y 、 z 轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$,求该晶面的米勒指数;(2) 一个晶面在 x 、 y 、 z 轴上的截距分别为 $a/3$ 、 $b/2$ 、 c ,求出该晶面的米勒指数。
- 2.9 在立方晶系的晶胞中画出下列晶面和晶向的米勒指数: (001) 与 $[2\bar{1}0]$, (111) 与 $[11\bar{2}]$, $(1\bar{1}0)$ 与 $[111]$, $(\bar{3}\bar{2}2)$ 与 $[236]$, (257) 与 $[11\bar{1}]$, (123) 与 $[1\bar{2}1]$, (102) , $(11\bar{2})$, $(\bar{2}1\bar{3})$, $[110]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{2}0]$, $[\bar{3}21]$ 。
- 2.10 写出面心立方格子的单位平行六面体上所有结点的坐标。
- 2.11 已知 Mg^{2+} 半径为 0.072nm , O^{2-} 半径为 0.140nm ,计算 MgO 晶体结构的堆积系数与密度。
- 2.12 计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。
- 2.13 计算 NaCl 与 MgO 的晶格能。 MgO 的熔点为 2800°C , NaCl 为 801°C ,请说明这种差别的原因。
- 2.14 根据最密堆积原理,空间利用率越高,结构越稳定,金刚石结构的空间利用率很低(只有 34.01%),为什么它也很稳定?
- 2.15 证明等径圆球六方最密堆积的空隙率为 25.9% 。
- 2.16 金属镁原子作六方密堆积,测得它的密度为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$,求它的晶胞体积。
- 2.17 根据半径比关系,说明下列离子与 O^{2-} 配位时的配位数各是多少?
 $r_{\text{O}^{2-}} = 0.132\text{nm}$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.039\text{nm}$, $r_{\text{K}^{+}} = 0.131\text{nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.057\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.078\text{nm}$
- 2.18 为什么石英不同系列变体之间的转化温度比同系列变体之间的转化温度高得多?
- 2.19 有效离子半径可通过晶体结构测定算出。在下面 NaCl 型结构晶体中,测得 MgS 和 MnS 的晶胞参数均为 $a = 0.520\text{nm}$ (在这两种结构中,阴离子是相互接触的)。若 CaS ($a = 0.567\text{nm}$)、 CaO ($a = 0.480\text{nm}$) 和 MgO ($a = 0.420\text{nm}$) 为一般阳离子-阴离子接触,试求这些晶体中各离子的半径。
- 2.20 氟化锂(LiF)为 NaCl 型结构,测得其密度为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$,根据此数据计算晶胞参数,并将此值与你从离子半径计算得到数值进行比较。
- 2.21 Li_2O 的结构是 O^{2-} 离子作面心立方堆积, Li^{+} 离子占据所有四面体空隙位置,氧离子半径为 0.132nm 。求:
(1) 计算负离子彼此接触时,四面体空隙所能容纳的最大阳离子半径,并与书末附表 Li^{+} 离子半径比较,

说明此时 O^{2-} 离子能否互相接触。

(2) 根据离子半径数据求晶胞参数。

(3) 求 Li_2O 的密度

2.22 MgO 和 CaO 同属 $NaCl$ 型结构,而它们与水作用时则 CaO 要比 MgO 活泼,试解释之。

2.23 CaF_2 的点阵常数为 $0.547nm$ 。

(1) 根据 CaF_2 晶胞立体图画出 CaF_2 晶胞在 (001) 面上的投影图。

(2) 画出 $CaF_2(110)$ 面上的离子排列简图。

(3) 正负离子半径之和为多少?

2.24 计算 CdI_2 晶体中的 I^- 离子及 $CaTiO_3$ 晶体中 O^{2-} 离子的电价是否饱和?

2.25 (1) 画出 O^{2-} 离子作面心立方堆积时,各四面体空隙和八面体空隙的所在位置(以一个晶胞为结构基元表示出来)。

(2) 计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O^{2-} 离子数之比。

(3) 根据电价规则,在下面情况下,空隙内各需填入何种价数的阳离子,并对每一种结构举出一个例子。

(a) 所有四面体空隙位置均填满;

(b) 所有八面体空隙位置均填满;

(c) 填满一半四面体空隙位置;

(d) 填满一半八面体空隙位置。

2.26 下列硅酸盐矿物各属何种结构类型:

$Mg_2[SiO_4]$, $K[AlSi_3O_8]$, $CaMg[Si_2O_6]$, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, $Ca_2Al[AlSiO_7]$

2.27 根据 $Mg_2[SiO_4]$ 在 (100) 面的投影图回答:

(1) 结构中有几种配位多面体,各配位多面体间的连接方式怎样?

(2) O^{2-} 的电价是否饱和?

(3) 晶胞的分子数是多少?

(4) Si^{4+} 和 Mg^{2+} 所占的四面体空隙和八面体空隙的分数是多少?

2.28 石棉矿如透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$ 具有纤维状结晶习性,而滑石 $Mg_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 却具有片状结晶习性,试解释之。

2.29 石墨、滑石和高岭石具有层状结构,说明它们结构的区别及由此引起的性质上的差异。

2.30 (1) 在硅酸盐晶体中, Al^{3+} 为什么能部分置换硅氧骨架中的 Si^{4+} 。

(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后,对硅酸盐组成有何影响?

(3) 用电价规则说明 Al^{3+} 置换骨架中的 Si^{4+} 时,通常不超过一半,否则将使结构不稳定。

2.31 化学手册中给出 NH_4Cl 的密度为 $1.5g/cm^3$,X 射线数据说明 NH_4Cl 有两种晶体结构,一种为 $NaCl$ 型结构, $a=0.726nm$;另一种为 $CsCl$ 结构, $a=0.387nm$ 。上述密度值是哪一种晶型的?(NH_4^+ 离子作为一个单元占据晶体点阵)。

2.32 MnS 有三种多晶体,其中两种为 $NaCl$ 型结构,一种为立方 ZnS 型结构,当有立方型 ZnS 结构转变为 $NaCl$ 型结构时,体积变化的百分数是多少? 已知 $CN=6$ 时, $r_{Mn^{2+}}=0.08nm$, $r_{S^{2-}}=0.184nm$, $CN=4$ 时, $r_{Mn^{2+}}=0.073nm$, $r_{S^{2-}}=0.167nm$ 。

2.33 Si 和 Al 的原子量非常接近(分别为 28.09 和 26.98),但 SiO_2 及 Al_2O_3 的密度相差很大(分别为 $2.65g/cm^3$ 及 $3.96g/cm^3$)。运用晶体结构及鲍林规则说明这一差别。

2.34 钛酸钡是一种重要的铁电陶瓷,其晶型是钙钛矿结构,试问:

(a) 属于什么点阵?

(b) 这个结构中离子的配位数为多少?

(c) 这个结构遵守鲍林规则吗? 请作充分讨论。

3 晶体结构缺陷

本章提要

相对于质点严格按照空间点阵排列的理想晶体而言,实际晶体中存在着各种尺度上的结构不完整性。本章从微观层次上介绍晶体中缺陷产生的原因、缺陷的类型、缺陷的产生、复合、运动、不同缺陷之间的相互作用以及缺陷的控制与利用。建立缺陷与材料性质与材料加工之间的相互联系,为最终利用或控制缺陷对材料实施改性奠定基础。

在讨论晶体结构时,人们认为质点在三维空间的排列遵循严格的周期性,这是一种仅在绝对零度才可能出现的理想状况。通常把这种质点严格按照空间点阵排列的晶体称为理想晶体。由于质点排列的周期性和规则性,使得晶体中的势场也具有严格的周期性。在实际晶体中,因其所处的温度高于绝对零度,因而其质点排列总会或多或少地偏离理想晶体中的周期性、规则性排列,即实际晶体中存在着各种各样的结构的不完整性。通常把晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷。正是由于缺陷的存在,才使晶体表现出各种各样的性质,使材料制备过程中的动力学过程得以进行,使材料加工、使用过程中的各种性能得以有效控制和改变,使材料性能的改善和复合材料的制备得以实现。缺陷的产生、复合、运动及其控制,涉及到材料的热学、力学、光学、电学、磁学等性质(材料所固有的)和行为(材料加工、使用中表现出来的)的方方面面,因此,了解缺陷的形成及其运动规律,对材料工艺过程的控制,对材料性能的改善,对于新型结构材料、功能材料的设计、研究与开发具有重要意义。

3.1 晶体结构缺陷的类型

要考察不同缺陷的形成及运动规律,有必要先对缺陷进行必要的分类。一般根据缺陷的几何形态和形成原因对其进行分类。按照几何形态分类有利于建立起有关缺陷的大小、方位、空间取向等概念,从形成原因上分类则有利于了解缺陷的形成过程,对缺陷的控制与利用具有指导意义。

3.1.1 按缺陷的几何形态分类

缺陷按几何形态分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。

3.1.1.1 点缺陷

点缺陷亦称为零维缺陷,缺陷尺寸处于原子大小的数量级上,即三维方向上缺陷的尺寸都很小。点缺陷包括空位、间隙质点、杂质质点和色心等,如图 3.1 所示。空位(Vacancy)是指正常结点没有被质点占据,成为空结点;间隙质点(Interstitial Particle)是指质点进入正常晶

格的间隙位置,成为间隙质点;杂质质点(Foreign Particle)是指外来质点进入正常结点位置或晶格间隙,形成杂质缺陷。点缺陷与材料的电学性质、光学性质、材料的高温动力学过程等有关。

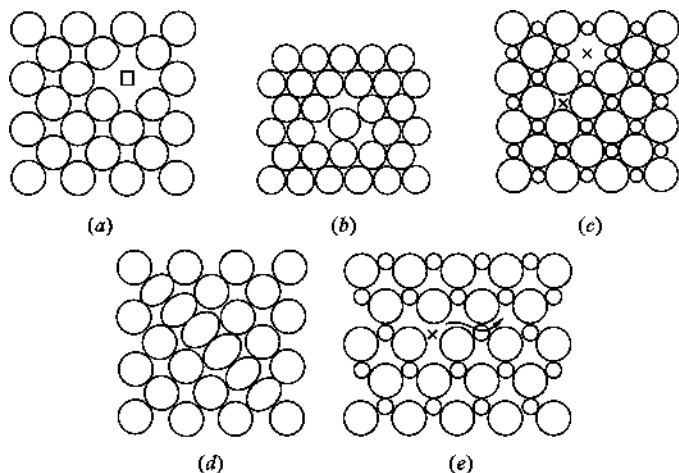


图 3.1 晶体中的点缺陷

(a) 空位;(b) 双空位(缺少两个原子);(c) 离子空位(肖特基缺陷);(d) 间隙原子;(e) 位移原子(弗伦克尔缺陷)

3.1.1.2 线缺陷

线缺陷也称为一维缺陷,是指在一维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺陷,即缺陷尺寸在一维方向较长,另外二维方向上很短。如各种位错(Dislocation)。线缺陷的产生及运动与材料的韧性、脆性密切相关。

3.1.1.3 面缺陷

面缺陷又称为二维缺陷,是指在二维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列而产生的缺陷,即缺陷尺寸在二维方向上延伸,在第三维方向上很小。如晶界、表面、堆积层错、镶嵌结构等。面缺陷的取向及分布与材料的断裂韧性有关。

3.1.1.4 体缺陷

体缺陷亦称为三维缺陷,是指在局部的三维空间偏离理想晶体的周期性、规则性排列而产生的缺陷。如第二相粒子团、空位团等。体缺陷与物系的分相、偏聚等过程有关。

3.1.2 按缺陷产生的原因分类

缺陷按其产生的原因分为:热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。

3.1.2.1 热缺陷

热缺陷亦称为本征缺陷,是指由热起伏的原因所产生的空位和(或)间隙质点(原子或离子)。当温度在 0K 以上时,晶体中的质点总是在其平衡位置附近作振动,这种振动并不是单纯的谐振动。由于振动的非线性,一处的振动和周围的振动有着密切的联系,这使质点热振动的能量有涨落(起伏)。按照玻耳兹曼(Boltzmann)能量分布律,总有一部分质点的能量高于平均能量。当能量大到一定程度时,质点脱离正常格点,进入到晶格的其他位置,失去多余的动能之后,质点就被束缚在那里,这样就产生了热缺陷(本征缺陷)。缺陷的产生和复合始终处于一种动态平衡。

热缺陷包括弗伦克尔缺陷(Frenkel Defect)和肖特基缺陷(Schottky Defect)。弗伦克尔

缺陷是质点离开正常格点后进入到晶格间隙位置,其特征是空位和间隙质点成对出现。肖特基缺陷是质点由表面位置迁移到新表面位置,在晶体表面形成新的一层,同时在晶体内部留下空位,如图 3.2 所示。肖特基缺陷的特征是正负离子空位成比例出现。

热缺陷浓度与温度有关,温度升高时,热缺陷浓度增加。

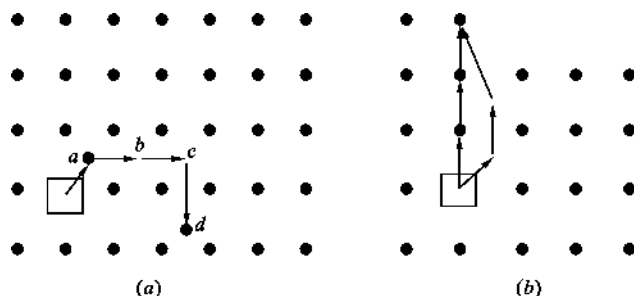


图 3.2 热缺陷产生示意图

(a) 弗伦克尔缺陷的形成(空位与间隙质点成对出现);(b) 单质中的肖特基缺陷的形成

3.1.2.2 杂质缺陷

杂质缺陷亦称为组成缺陷,是由外加杂质的引入所产生的缺陷。其特征是如果杂质的含量在固溶体的溶解度范围内,则杂质缺陷的浓度与温度无关。如半导体材料就是利用掺杂效应制得的。又如,1960 年出现的世界上第一台红宝石激光器,也是利用白宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)中掺入 Cr_2O_3 后制得的。结构中 Cr^{3+} 离子替代了 Al^{3+} 离子形成缺陷,缺陷成为发光中心(又称为激活中心)。微量杂质缺陷的存在,会极大地改变基质晶体的物理性质,研究和利用这种缺陷的作用原理,对固溶体的形成、材料的改性、制备性能优越的固体器件等具有十分重要的意义。

3.1.2.3 非化学计量缺陷

非化学计量缺陷是指组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。它是由基质晶体与介质中的某些组分发生交换而产生,如 Fe_{1-x}O 、 Zn_{1+x}O 等晶体中的缺陷。非化学计量缺陷的特点是其化学组成随周围气氛的性质及其分压大小而变化。这类化合物也是一种半导体材料。

3.1.2.4 电荷缺陷

电荷缺陷是指质点排列的周期性未受到破坏,但因电子或空穴的产生,使周期性势场发生畸变而产生的缺陷。如非金属晶体在温度接近 0K 时,其价带中电子全部排满,导带中空,如果价带中的电子获得足够的能量跃过禁带进入导带,则导带中的电子、价带中的空穴使晶体的势场畸变,从而产生电荷缺陷。

3.1.2.5 辐照缺陷

辐照缺陷是指材料在辐照之下所产生的结构的不完整性。辐照可以使材料内部产生各种缺陷,如色心(Color Center)、位错环等。辐照对金属、非金属、高分子材料的损伤效应是不同的。

(1) 金属

高能辐照,例如中子辐照,可能把原子从其正常格点位置上撞击出来,产生间隙原子和空位。这些点缺陷会降低金属的导电性并使材料由韧变硬变脆。退火有助于排除辐照损伤。

(2) 非金属晶体

在非金属晶体中,由于电子激发态可以局域化且能保持很长的时间,所以电离辐照就能使

晶体严重损伤,产生大量点缺陷。例如,X-射线辐照 NaCl 晶体后, Cl^- 离子可以多次电离,损失两个电子后,变成一个带正电荷的反常离子 Cl^+ 。此反常离子在周围离子的静电排斥作用下脱离正常格点,形成一个空位和一个间隙离子。因为非金属材料是脆性的,所以辐照对力学性质不会产生什么影响,但导热性和光学性能可能变坏。

(3) 高分子聚合物

即使是低能辐照也能够改变高分子聚合物的结构,其链会断裂,聚合度降低,引起分键,最后导致高分子聚合物强度降低。

3.2 点缺陷

点缺陷是材料中普遍存在的一种缺陷,包括热缺陷、组成缺陷、非化学计量缺陷、色心等。点缺陷种类繁多,其产生与复合始终处于动态平衡状态,它们之间还会像化学反应似地相互反应。点缺陷的存在及其相互作用与半导体材料的制备、材料的高温动力学过程,材料的光学、电学性质等密切相关。本节主要介绍点缺陷的符号表征,反应方程式表述及浓度计算等。

3.2.1 点缺陷的符号表征——Kroger-Vink 符号

晶体中的点缺陷类型很多,表示方法也不尽相同,这里介绍一种目前采用最广泛的表征方法——Kroger-Vink 符号。这种表示方法的核心是在晶体中加入或取出一个质点时,视为取出一个中性原子,这样可以避免判断键型的麻烦。对于离子晶体而言,则分别考虑加入或取出电子。以 MX 型化合物为例,点缺陷(见图 3.3)分别用下面的符号表示:

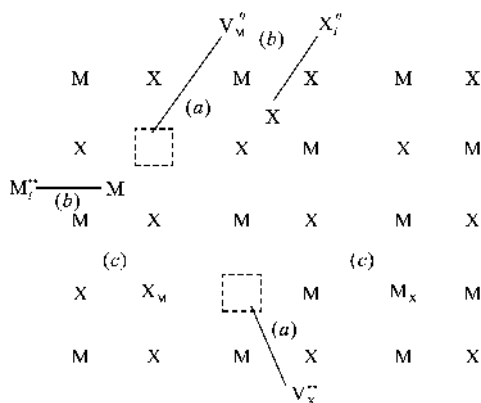


图 3.3 MX 型晶体中点缺陷的符号表征

- (a) M 离子空位 V_M'' , X 离子空位 V_X'' ;
- (b) M 离子间隙 M_i'' ; X 离子间隙 X_i'' ;
- (c) M 原子错位 M_X , X 原子错位 X_M

空位(Vacancy)用 V 来表示,则 V_M 、 V_X 分别表示 M 原子和 X 原子空位。符号中的右下标表示缺陷所在位置, V_M 含义即 M 原子位置是空的。

3.2.1.1 空位

空位(Vacancy)用 V 来表示,则 V_M 、 V_X 分别表示 M 原子和 X 原子空位。符号中的右下标表示缺陷所在位置, V_M 含义即 M 原子位置是空的。

3.2.1.2 间隙原子

间隙(Interstitial)原子用 M_i 、 X_i 来表示,其含义为 M、X 原子位于晶格间隙位置。间隙原子亦称为填隙原子。

3.2.1.3 错位原子

错位原子用 M_X 、 X_M 等表示, M_X 的含义是 M 原子占据 X 原子的位置。 X_M 表示 X 原子占据 M 原子的位置。错位缺陷亦可表示替换式杂质原子(离子),如 CaNa 表示 Ca 原子占据 Na 原子位置。

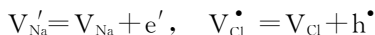
3.2.1.4 自由电子与电子空穴

在典型离子晶体中,电子(Electron)或电子空穴(Hole)是属于特定的离子,可以用离子价来表示。但在有些情况下,有的电子或空穴可能并不属于某一特定位置的离子,在外界的光、

电、热作用下,可以在晶体中运动,这样的电子与空穴称为自由电子和电子空穴,分别用 e' 和 h^\bullet 来表示。其中右上标中的一撇“'”代表一个单位负电荷,一个圆点“ \bullet ”代表一个单位正电荷。

3.2.1.5 带电缺陷

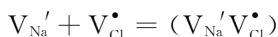
离子化合物由正负离子构成。在 NaCl 晶体中,取出一个 Na^+ 离子与取出一个 Na 原子比较,少取出一个电子,因此, Na^+ 离子空位必然与一个荷负电的附加电子 e' 相联系。如果此附加电子被束缚在 Na 原子空位上,则可以把它写成 V_{Na}' ,此符号即代表 Na^+ 离子空位,带有一个单位负电荷。同理,取走一个 Cl^- 离子与取走一个 Cl 原子相比较,多取走一个电子,那么在 Cl 原子空位上就留下一个电子孔穴 h^\bullet ,于是, Cl^- 离子空位记为 V_{Cl}^\bullet 。等效过程用反应式表示即:



其他带电缺陷可以用类似方法表示。如 $CaCl_2$ 加入 NaCl 晶体时,若 Ca^{2+} 离子位于 Na^+ 离子位置上,其缺陷符号为 Ca_{Na}^\bullet ,此符号含义为 Ca^{2+} 离子占据 Na^+ 离子位置,带有 1 个单位正电荷。同样, Ca_{Zr}'' 表示 Ca^{2+} 离子占据 Zr^{4+} 离子位置,此缺陷带有 2 个单位负电荷。其余的缺陷 V_M 、 V_X 、 M_i 、 X_i 等都可以加上对应于原点阵位置的有效电荷来表示相应的带电缺陷。

3.2.1.6 缔合中心

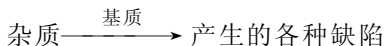
电性相反的缺陷距离接近到一定程度时,在库仑力作用下会缔合成一组或一群,产生一个缔合中心。通常把发生缔合的缺陷写在圆括号内来表示缔合中心。如 V_M 和 V_X 发生缔合,则记为 $(V_M V_X)$,类似地可以有 $(M_i X_i)$ 。在 NaCl 晶体中,相距很近的钠离子空位 V_{Na}' 和氯离子空位 V_{Cl}^\bullet 可能缔合成空位对,形成缔合中心 $(V_{Na}' V_{Cl}^\bullet)$ 。用反应式表示即为:



缺陷的符号表征除了 Kroger-Vink 符号外,还有桑德-西布利(Sonder-Sibley)、瓦格那(Wagner)、肖特基(Schottky)符号等,这里不再详述。

3.2.2 缺陷反应表示法

对于杂质缺陷而言,缺陷反应方程式的一般式为:



与一般的化学反应相类似,书写缺陷反应方程式时,应该遵循下列基本原则。

3.2.2.1 书写缺陷反应方程式应遵循的原则

(1) 位置关系

在化合物 $M_a X_b$ 中,无论是否存在缺陷,其正负离子位置数(即格点数)的之比始终是一个常数 $\frac{a}{b}$,即: $\frac{M \text{ 的格点数}}{X \text{ 的格点数}} = \frac{a}{b}$ 。如 NaCl 结构中,正负离子格点数之比为 $\frac{1}{1}$, Al_2O_3 中则为 $\frac{2}{3}$ 。

关于位置关系有几点应该注意:一是位置关系强调形成缺陷时,基质晶体中正负离子格点数之比保持不变,并非原子个数比保持不变。如 TiO_2 中,Ti 与 O 的格点数之比为 $\frac{1}{2}$,实际晶体中 O^{2-} 不足,存在 O^{2-} 空位,其化学式为 TiO_{2-x} ,此时,原子个数比为 $\frac{1}{2-x}$,并不等于 $\frac{1}{2}$ 。二

是在上述各种缺陷符号中, V_M 、 V_X 、 M_M 、 X_X 、 M_X 、 X_M 等位于正常格点上, 对格点数的多少有影响, 而 M_i 、 X_i 、 e' 、 h^\bullet 等不在正常格点上, 对格点数的多少无影响。三是形成缺陷时, 基质晶体中的原子数会发生变化, 外加杂质进入基质晶体时, 系统原子数增加, 晶体尺寸增大; 基质中原子逃逸到周围介质中时, 晶体尺寸减小。

(2) 质量平衡

与化学反应方程式相同, 缺陷反应方程式两边的质量应该相等。需要注意的是缺陷符号的右下标表示缺陷所在的位置, 对质量平衡无影响。

(3) 电中性

电中性要求缺陷反应方程式两边的有效电荷数必须相等。

下面以实例来说明上述原则的运用。

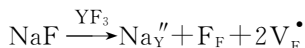
3.2.2.2 缺陷反应实例

(1) 杂质(组成)缺陷反应方程式——杂质在基质中的溶解过程

杂质进入基质晶体时, 一般遵循杂质的正负离子分别进入基质的正负离子位置的原则, 这样基质晶体的晶格畸变小, 缺陷容易形成。在不等价替换时, 会产生间隙质点或空位。

【例 3.1】 写出 NaF 加入 YF_3 中的缺陷反应方程式。

【解】 首先以正离子为基准, Na^+ 离子占据 Y^{3+} 位置, 该位置带有 2 个单位负电荷, 同时, 引入的 1 个 F^- 离子位于基质晶体中 F^- 离子的位置上。按照位置关系, 基质 YF_3 中正负离子格点数之比为 $\frac{1}{3}$, 现在只引入了 1 个 F^- 离子, 所以还有 2 个 F^- 离子位置空着。反应方程式为:



可以验证该方程式符合上述 3 个原则。

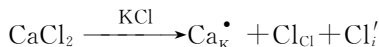
再以负离子为基准, 假设引入 3 个 F^- 离子位于基质中的 F^- 离子位置上, 与此同时, 引入了 3 个 Na^+ 离子, 根据基质晶体中的位置关系, 只能有 1 个 Na^+ 离子占据 Y^{3+} 离子位置, 其余 2 个 Na^+ 位于晶格间隙, 方程式为:



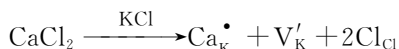
此方程亦满足上述 3 个原则。当然, 也可以写出其他形式的缺陷反应方程式, 但上述 2 个方程所代表的缺陷是最可能出现的。

【例 3.2】 写出 $CaCl_2$ 加入 KCl 中的缺陷反应方程式。

【解】 以正离子为基准, 缺陷反应方程式为:



以负离子为基准, 则缺陷反应方程式为:



这也是 2 个典型的缺陷反应方程式, 与后边将要介绍的固溶体类型相对应。

通过上述 2 个实例, 可以得出 2 条基本规律:

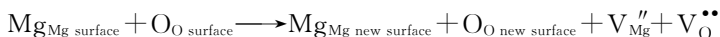
① 低价正离子占据高价正离子位置时, 该位置带有负电荷。为了保持电中性, 会产生负离子空位或间隙正离子。

② 高价正离子占据低价正离子位置时,该位置带有正电荷。为了保持电中性,会产生正离子空位或间隙负离子。

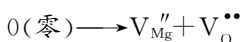
(2) 热缺陷反应方程式

【例 3.3】 MgO 形成肖特基缺陷。

【解】 MgO 形成肖特基缺陷时,表面的 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子迁到表面新位置上,在晶体内部留下空位,用方程式表示为:



该方程式中的表面位置与新表面位置无本质区别,故可以从方程两边消掉,以 0(零)(naught)代表无缺陷状态,则肖特基缺陷方程式可简化为:



【例 3.4】 AgBr 形成弗伦克尔缺陷。

【解】 AgBr 中半径小的 Ag^+ 离子进入晶格间隙,在其格点上留下空位,方程式为:



一般规律:当晶体中剩余空隙比较小,如 NaCl 型结构,容易形成肖特基缺陷;当晶体中剩余空隙比较大时,如萤石 CaF_2 型结构等,容易产生弗伦克尔缺陷。

3.2.3 热缺陷浓度的计算

在离子晶体中,可以把每种缺陷看作化学物质来处理,这样,材料中的缺陷及其浓度就可以和一般的化学反应一样,用热力学数据(如反应热效应)来描述,质量作用定律也适应于缺陷反应。这对了解和掌握缺陷的产生及相互作用是很重要的。

在一定温度下,热缺陷是处在不断地产生和消失的过程中,当单位时间产生和复合而消失的数目相等时,系统达到平衡,热缺陷的数目保持不变。因此,热缺陷的浓度可以通过热力学统计物理的方法和化学平衡的方法计算。

3.2.3.1 热力学方法计算热缺陷浓度

根据热力学,在温度 T 时,当晶体中出现一定数目的缺陷时,系统自由焓变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

形成缺陷时,晶体的内能 ΔU 增加,热焓 ΔH 也相应地增加,但系统的熵变 ΔS 也增加,故在温度 T 时形成一定数目(n)的缺陷,可以使系统的自由焓降低。当系统自由焓最低时,即

$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 时,系统达到平衡。故根据此原理可以计算出热缺陷的浓度。

(1) 肖特基缺陷浓度

对于单质晶体,假设晶体由 N 个原子构成,在温度 TK 时,形成 n 个孤立空位(空位较少,彼此相距较远时,可以认为相互孤立),则系统自由焓变化为:

$$\Delta G = n\Delta h - T\Delta S = n\Delta h - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (3.2)$$

式中 Δh ——形成一个空位时热焓的变化;

ΔS ——熵变,包括组态熵 ΔS_c 和振动熵 $n\Delta S_v$ 两部分;

ΔS_v ——形成一个空位后周围原子振动状态变化所产生的振动熵变。

由统计热力学可知,组态熵为:

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

式中 k ——玻耳兹曼常数；

W ——热力学几率，与系统中质点排列的微观状态数相对应。

在数值上等于 n 个空位在 $(N+n)$ 个格点上的排列方式的数目，由于每个空位不可区分，在排列中应该去掉重复部分 $n!$ ，所以， W 相当于从 $(N+n)$ 个质点中取出 n 个质点的组合数，即

$$W = C_{N+n}^n = \frac{(N+n)(N+n-1)\cdots(N+1)}{n!} = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (3.4)$$

将式(3.3)和式(3.4)代入式(3.2)得

$$\Delta G = n\Delta h - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} - nT\Delta S_v \quad (3.5)$$

平衡时， $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ ，将式(3.5)两边对 n 求偏导，并应用斯特令(Stirling)公式：

$$\ln x! = x \ln x - x \quad \text{或} \quad \frac{d(\ln x!)}{dx} = \ln x$$

(其中 $x \gg 1$)可得：

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta h - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

于是

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta h - T\Delta S_v}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad (3.6)$$

式中 ΔG_s ——形成一个肖特基缺陷时系统自由焓的变化。

此式即单质的肖特基缺陷的平衡浓度。一般情况下， $N \gg n$ ，则式(3.6)可简化为：

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad (3.7)$$

对于 MX 型晶体，由于正负离子空位成对出现，用类似方法可得肖特基缺陷浓度为

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right) \quad (3.8)$$

式中 ΔG_s ——形成一对正负离子空位时系统自由焓的变化。

(2) 弗伦克尔缺陷浓度

假设晶体由 N 个分子构成，形成弗伦克尔缺陷时， n_i 个离子进入晶格间隙；晶体中质点排列的微观状态数增加为 W_i ，由于每个间隙离子都一样，在排列中应去掉重复的部分。因此产生 N_i 个缺陷所引起的微观状态数的增加，相当于从 N 个质点中抽出 N_i 个进行组合，根据组合公式有：

$$W_i = C_N^{n_i} = \frac{N!}{(N-n_i)!n_i!} \quad (3.9)$$

与此同时，在晶体点阵的格点上出现 n_v 个空位，质点排列的微观状态数增加 W_v ，

$$W_v = C_N^{n_v} = \frac{N!}{(N-n_v)!n_v!} \quad (3.10)$$

由于形成弗伦克尔缺陷时，间隙质点与空位成对出现，即 $n_i = n_v = n$ 。根据几率相乘原理，晶体中微观状态数的改变为：

$$W = W_i \cdot W_v = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2 \quad (3.11)$$

将式(3.11)代入式(3.3)得:

$$\Delta S_c = 2k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.12)$$

再把式(3.12)代入式(3.2)可得:

$$\Delta G = n\Delta h - 2kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} - nT\Delta S_v \quad (3.13)$$

将式(3.13)两边对 n 求偏导,并应用斯特令公式和平衡条件 $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 可得:

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\Delta h - T\Delta S_v}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (3.14)$$

一般情况下, $n \ll N$, 式(3.14)简化为:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (3.15)$$

此式即弗伦克尔缺陷浓度的表达式,式中 ΔG_F 为形成一个弗伦克尔缺陷的自由焓变化。

3.2.3.2 化学平衡方法计算热缺陷浓度

根据质量作用定律,可以利用化学平衡方法计算热缺陷的浓度。

(1) MX_2 型晶体肖特基缺陷浓度的计算

以 CaF_2 晶体为例,形成肖特基缺陷时,反应方程式为:



由此方程式可知, F^- 离子空位浓度为 Ca^{2+} 离子空位浓度的 2 倍,即 $[V_F^\bullet] = 2[V_{Ca}'']$ 。当上述缺陷反应达到动态平衡时,其平衡常数:

$$K = \frac{[V_{Ca}''] [V_F^\bullet]^2}{[O]} = \frac{4[V_{Ca}'']^3}{[O]} \quad (3.16)$$

式中 $[O]$ ——无缺陷状态的浓度, $[O]=1$ 。

由物理化学知识可知,上述缺陷反应的摩尔自由焓变化 ΔG 与平衡常数 K 的关系为:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.17)$$

把式(3.16)代入式(3.17),并注意 $[O]=1$,得:

$$[V_{Ca}''] = \frac{1}{\sqrt[3]{4}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right) \quad (3.18)$$

式中 R ——气体常数;

ΔG ——形成 1mol 肖特基缺陷的自由焓变化。

(2) 弗伦克尔缺陷浓度的计算

以 $AgBr$ 晶体为例,弗伦克尔缺陷的反应方程式为:



由此方程式可以看出间隙银离子浓度与银离子空位浓度相等。反应达到平衡时,平衡常数 K 为:

$$K = \frac{[Ag_i^\bullet] [V_{Ag}']}{[Ag_{Ag}]} \quad (3.19)$$

式中 $[Ag_{Ag}]$ ——正常格点上银离子的浓度,其值近似等于 1,即 $[Ag_{Ag}] \approx 1$ 。

把式(3.19)代入式(3.17)可得:

$$[Ag_i] = [V_{Ag}'] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) \quad (3.20)$$

式中 ΔG ——形成 1mol 弗伦克尔缺陷的自由焓变化。

需要注意的是,在计算热缺陷浓度时,由形成缺陷而引发的周围原子振动状态的改变所产生的振动熵变,在多数情况下可以忽略不计。且形成缺陷时晶体的体积变化也可忽略,故热焓变化可近似地用内能来代替。所以,实际计算热缺陷浓度时,一般都用形成能代替计算公式中的自由焓变化。

3.2.4 热缺陷在外力作用下的运动

由于热缺陷的产生与复合始终处于动态平衡,即缺陷始终处在运动变化之中。缺陷的相互作用与运动是材料中的动力学过程得以进行的物理基础。无外场作用时,缺陷的迁移运动完全无序。在外场作用下,缺陷可以定向迁移,从而实现材料中的各种传输过程。晶体的离子导电性就是热缺陷在外电场作用下的运动所引起的。下面讨论热缺陷在外力作用下的运动。

3.2.4.1 间隙原子在外力作用下的运动

设某一间隙原子沿图 3.4(a)中的虚线运动,无外力作用时,它在各个位置上的势能是对称的,如图 3.4(b)所示。由于势能的对称性,间隙原子越过势垒 E_2 向右或向左运动的几率 P 是相同的:

$$P = \nu_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (3.21)$$

式中 ν_{02} ——间隙原子在间隙处的热振动频率;

k ——玻耳兹曼常数。

即运动是无规则的布朗运动。但当它受到外力作用时,情况就完全不同。今设有恒定外力 F (指向右)作用,势能函数为 $U(x) = -Fx$,因此在有恒定外力 F 存在时,势能曲线变为图 3.4(c)所示的情况。此时,势垒不再是

对称的了,间隙原子左端的势垒增高了 $\frac{1}{2}Fa$,而右端势垒却降低了 $\frac{1}{2}Fa$ 。所以,在新的情况下,间隙原子每秒向左和向右跳动的几率分别是:

$$P_L = \nu_{02} \exp\left[-\frac{E_2 + \frac{1}{2}Fa}{kT}\right] \quad (3.22)$$

$$P_R = \nu_{02} \exp\left[-\frac{E_2 - \frac{1}{2}Fa}{kT}\right] \quad (3.23)$$

每秒向左或向右跳动的几率,实际上也可以认为是每秒向左或向右跳动的步数,因此,间隙原子每秒向右净跳动的步数 ΔP 为:

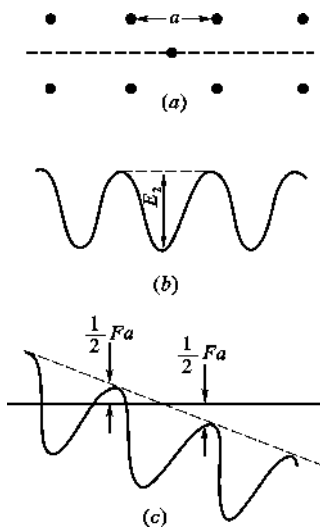


图 3.4 在外力作用下间隙原子的势场

(a) 间隙原子沿虚线运动;

(b) 无外力作用的势场;

(c) 在外力 F 作用下的势场

$$\begin{aligned}\Delta P &= P_R - P_L = \nu_{02} \exp \left[-\frac{E_2 - \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] - \nu_{02} \exp \left[-\frac{E_2 + \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \\ &= \nu_{02} \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right)\end{aligned}\quad (3.24)$$

由于每跳动一步运动的距离是 a , 所以, 间隙原子向右运动的速度为:

$$V = a\Delta P = a\nu_{02} \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right) \quad (3.25)$$

3.2.4.2 空位在外力作用下的运动

对于空位, 可得出同样结果, 如图 3.5 所示。此时需要注意的是, 不是外力作用在空位上, 而是作用在其周围的原子上, 空位周围的原子在外力作用下沿外力方向运动, 而空位反方向运动。无外力作用时, 空位左边和右边的原子跳到空位上的几率是相同的, 如图 3.5(b) 所示, 即空位每秒向左或向右跳动的几率是相同的,

$$P = \nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \quad (3.26)$$

式中 ν_{01} ——空位邻近原子的振动频率。

因此, 空位作无规则布朗运动。当有恒定外力 F (指向右) 作用时, 势能曲线不再对称, 见图 3.5(c), 空位左侧原子跳向空位的几率比右侧原子跳向空位的几率大, 其势垒分别降低和增加 $\frac{1}{2}Fa$ 。于是, 空位左侧原子跳向空位的几率, 即空位每秒向左跳动的几率:

$$P_L = \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 - \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \quad (3.27)$$

右侧原子跳向空位的几率, 即空位每秒向右跳动的几率:

$$P_R = \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 + \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \quad (3.28)$$

于是, 空位每秒向右净跳动步数为:

$$\begin{aligned}\Delta &= P_R - P_L = \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 + \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] - \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 - \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \\ &= \nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \left[\exp \left(-\frac{Fa}{2kT} \right) - \exp \left(\frac{Fa}{2kT} \right) \right] \\ &= -\nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right)\end{aligned}\quad (3.29)$$

因此空位向右运动的速度 V 为:

$$V = a\Delta P = -a\nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right) \quad (3.30)$$

式(3.30)中的负号表示空位的运动方向与外力方向相反。

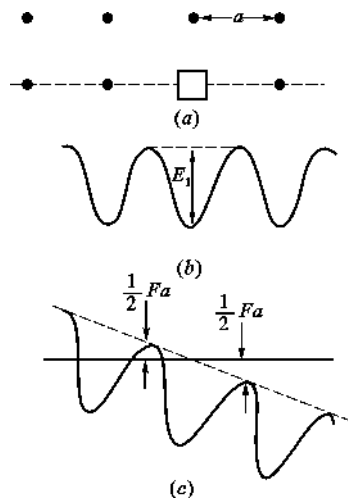


图 3.5 在外力 F 作用下空位运动的势场

- (a) 空位沿虚线运动;
- (b) 无外力作用的势场;
- (c) 在外力 F 作用下的势场

综上所述,无外场作用时,热缺陷在晶体内部作无规则布朗运动;当存在外场(可以是力场、电场、浓度场等)时,热缺陷可以作定向运动。正因为如此,才使晶体中的各种传输过程(离子导电、传质等)及高温动力学过程(扩散、烧结等)能够进行。

3.2.5 热缺陷与晶体的离子导电性

3.2.5.1 导电现象

材料的导电性用材料的电阻率 ρ 或其倒数电导率 σ 来表示。假设单位体积中带电粒子的数目为 n ,每个粒子所带电荷 q 是电价 z 和电荷 e 的乘积($q=ze$),带电粒子的漂移(运动)速度为 V ,则单位时间内通过单位截面的电荷量(即电流密度) $j=nzeV$ 。如果材料被置于电场强度为 ϵ 的电场中,根据欧姆定律其电导率为

$$\sigma = \frac{j}{\epsilon} = nze \frac{V}{\epsilon} = nze\mu \quad (3.31)$$

式中 $\mu = \frac{V}{\epsilon}$ ——带电粒子的迁移率,即单位电场作用下带电粒子的漂移速度。

由于材料中的带电粒子可以是电子、孔穴或各种离子,因此总的电导率 σ 是各种带电粒子的电导率之总和,即:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \cdots + \sigma_i = \sum_i n_i z_i e \mu_i \quad (3.32)$$

3.2.5.2 纯净晶体的离子导电性

纯净晶体中的缺陷只有本征缺陷(即热缺陷),缺陷在外加电场作用下携带其有效电荷在特定方向上漂移,总电导率为:

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_a = n_c z_c e \frac{V_c}{\epsilon} + n_a z_a e \frac{V_a}{\epsilon} \quad (3.33)$$

式中 σ_c, σ_a ——与阳离子和阴离子漂移有关的电导率。

当材料在外电场 ϵ 作用下,晶体中的缺陷(带电粒子)所受的外力为电场力,此时 $F=ze\epsilon$,由式(3.30)可知,阳离子和阴离子通过其空位漂移的速度分别为:

$$V_c = a \Delta P_c = a \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) 2 \sinh\left(\frac{az_c e \epsilon}{2kT}\right) \quad (3.34)$$

$$V_a = a \Delta P_a = a \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) 2 \sinh\left(\frac{az_a e \epsilon}{2kT}\right) \quad (3.35)$$

在一般电场作用下, $az_e e \epsilon \ll 2kT$ 。当 x 值很小时, $\sinh x \approx x$, 于是 $\sinh\left(\frac{az_e e \epsilon}{2kT}\right) \approx \frac{az_e e \epsilon}{2kT}$, 把此式代入式(3.34)和式(3.35)得:

$$V_c = \frac{a^2 z_c e \epsilon}{kT} \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (3.36)$$

$$V_a = \frac{a^2 z_a e \epsilon}{kT} \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.37)$$

把式(3.36)和式(3.37)代入式(3.33)得:

$$\sigma = n_c z_c^2 e^2 a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + n_a z_a^2 e^2 a^2 \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.38)$$

对于纯净的 MX 型晶体,单位体积中的阳离子空位数 n_c 和阴离子空位数 n_a 相等,即 $n_c =$

$n_a = n$, 于是式(3.38)可写为:

$$\sigma = \frac{n z^2 e^2}{kT} \left[a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + a^2 \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right] = \frac{n z^2 e^2}{kT} D \quad (3.39)$$

式中 $D = a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + a^2 \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ ——带电粒子在晶体中的扩散系数;

n ——单位体积的电荷载流子数, 即单位体积的缺陷数。

式(3.39)即能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)方程, 它反映了晶体离子电导率与热缺陷浓度及扩散系数之间的关系。

综上所述, 晶体的离子电导率取决于晶体中热缺陷的多少以及缺陷在电场作用下的漂移速度的高低或扩散系数的大小。通过控制缺陷的多少可以改变材料的导电性能。

点缺陷除了与材料的电导率有关以外, 还与材料的介电性能等电学性质、材料的光学性质(光吸收与发射等)、材料的力学性质等有关。例如, 金属或合金材料, 在淬火、范性变形或辐照之后, 会存在大量过饱和的点缺陷, 容易导致更大的缺陷聚集体, 形成位错环等。软钢中屈服点很高的现象和碳原子在位错线周围的成团聚集有关。

3.3 线 缺 陷

晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动等产生的应力作用, 或者晶体在使用时受到打击、切削、研磨等机械应力作用或高能射线辐照作用, 使晶体内部质点排列变形, 原子行列间相互滑移, 不再符合理想晶格的有秩序的排列, 形成线状的缺陷(Line Defects)。如各种位错(Dislocation)等。

位错的概念是人们根据塑性变形的理论推断出来的。早在1920年前后, 科学家在研究晶体的塑性变形时, 建立了完整晶体塑性变形——滑移的模型, 并根据这个模型计算出金属晶体的理论强度。但是很快就发现, 这种理论强度比实测强度高出几个数量级。1934年, 人们根据这种理论和实际强度的差异, 提出关于晶体缺陷的设想, 并提出线缺陷(位错)的模型, 认为晶体是通过位错的运动进行滑移的。这种滑移的机制与实验观察的滑移特征是一致的。以位错滑移模型计算出的晶体强度, 与实测值基本相符。位错的来源与增殖, 也从具体模型本身得到阐明。于是, 人们开始把位错模型引入金属晶体变形及力学性质的研究领域, 初步形成了位错理论。但是, 在没有取得实验验证之前, 对位错及其相关理论进行了长时间的争论。直到1956年在电子显微镜下观察到位错的形态及运动, 有关位错的理论越来越多地被实验所证明之后, 位错理论才被广泛接受和应用, 并取得快速的发展。如今, 位错理论已经成为研究晶体力学性质和塑性变形的理论基础, 比较成功地、有系统地解释了晶体的屈服强度、加工硬化、合金强化、相变强化以及脆性、断裂和蠕变等晶体强度理论中的重要问题。随着位错理论的发展, 塑性力学中的各种问题, 也将会逐步得到解决。

3.3.1 晶体的塑性和强度

位错理论是在研究晶体的塑性和强度等理论中提出和发展起来的。位错的行为也始终与晶体的塑性变形方式联系在一起。在介绍位错知识之前, 先对完整晶体的塑性变形方式和在此基础上提出的强度理论, 作一简单介绍。

3.3.1.1 完整晶体的塑性变形方式

(1) 晶体在外力作用下的滑移

① 滑移

在外力作用下,晶体的一部分相对于另一部分,沿着一定晶面的一定晶向发生平移,使晶面上的原子从一个平衡位置平移到另一个平衡位置,此过程称为滑移,如图 3.6 所示。与此同时,晶体发生了塑性变形。在滑移过程中,晶体的位向不发生变化,滑移与未滑移部分保持位向一致。每次滑移的距离都是晶体在滑移方向上原子间距的整数倍。每进行一次滑移,都在晶体表面形成一个小台阶。

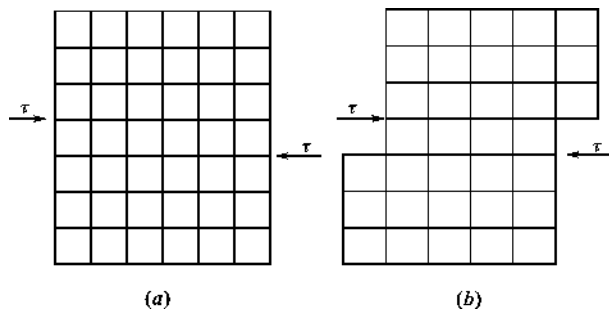


图 3.6 外力作用下晶体滑移示意图(微观)

(a) 滑移前;(b) 滑移后

当单晶试棒所受拉伸应力超过弹性变形范围后,试棒除了变细变长外,在试棒表面上出现了很多与拉伸方向成 45° 角的条纹,如图 3.7 所示。在电子显微镜下观察,可以看到每个这样的条纹都是由一组细小条纹所组成。每个细小条纹是一个小台阶,称为滑移线。一组细小条纹(即滑移线)构成一个滑移带。

值得注意的是,不是任何晶面和晶向上都可以发生滑移。晶体的滑移往往是在最密排晶面(称为滑移面)的最密排晶向(称为滑移方向)上进行的。这是因为在晶体中,越是密排的晶面,面间距越大,晶面间原子结合力越小;越是密排的晶向,滑移的矢量越小,滑移就越容易进行。一个滑移面和该面上的一个确定的滑移方向,构成一个滑移系统,以 $(hkl)[uvw]$ 来表示。晶体中滑移系统越多,在外力作用下,晶体越容易产生滑移。面心立方金属具有 12 个滑移系统,易滑移而产生塑性变形。氧化物晶体滑移系统少,常表现出脆性。

② 晶体滑移的临界分切应力

外力作用于晶体时,并不是所有滑移系统都能够开动起来。只有当外力在某些滑移系统的分切应力 τ 达到一定值 τ_c 后,这些系统才能开动。开动晶体滑移系统所需的最小分切应力称为临界分切应力(τ_c)。对于一定外力,晶体中究竟哪个滑移系统的分切应力可以达到临界分切应力,取决于滑移面、滑移方向相对于外力的取向。

设外力 F 作用于截面面积为 S_0 的试棒上,与某个滑移面的法向 n 成 ϕ 角,与此滑移面上某个滑移方向 p 成 λ 角,如图 3.8 所示。则滑移面的面积为:

$$S = \frac{S_0}{\cos\phi} \quad (3.40)$$

外力在滑移方向上的分力为:

$$F_p = F \cos\lambda \quad (3.41)$$

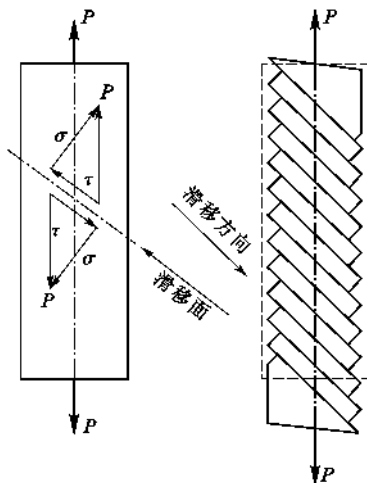
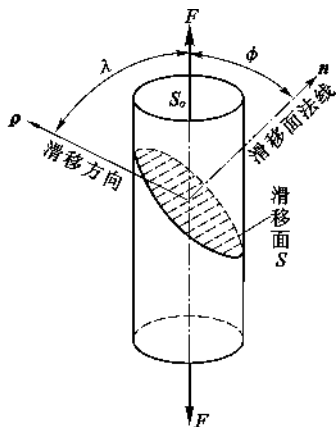


图 3.7 单晶试棒在拉伸应力作用下的变化(宏观)

(a) 变形前; (b) 变形后

图 3.8 外力 F 在滑移系统上的分切应力

外力在滑移方向上的分切应力为:

$$\tau_{\rho} = \frac{F_{\rho}}{S} = \frac{F}{S_0} \cos \lambda \cos \phi = \sigma_0 \cos \lambda \cos \phi \quad (3.42)$$

式中 $\sigma_0 = \frac{F}{S_0}$ ——试棒截面上的正应力;

$\cos \lambda$ 、 $\cos \phi$ ——滑移系统对外力的取向因子。

只有当外力在某个滑移系统的分切应力 $\tau_{\rho} \geq \tau_c$ (临界分切应力) 时, 滑移系统才可以开动起来。 τ_{ρ} 的大小取决于外加应力及滑移系统取向因子的大小, 而 τ_c 是一个与晶体的滑移面间原子结合力的大小有关的定值, 反映在宏观上就是使晶体开始变形的最低切应力值或晶体的切变强度值。

(2) 晶体在外力作用下的孪生

晶体塑性变形的另一种机制是孪生, 即在外力作用下, 晶体的一部分相对于另一部分, 沿着一定的晶面和晶向发生切变, 切变之后, 两部分晶体的位向以切变面为镜面呈对称关系。发生切变的晶面和方向分别叫孪晶面和孪生方向。变形后发生切变的部分和与其呈镜面对称的部分构成孪晶, 其界面是共格界面。

面心立方晶体孪生过程的几何特点如图 3.9 所示, 该图演示出面心立方晶体的 (111) 面沿 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 晶向发生孪生的情况。图 3.9(b) 是与孪生面 (111) 垂直的 (110) 晶面上原子排列的情况, 图中每个 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 晶向也代表一层 (111) 晶面。由图 3.9(b) 可以看出, 面心立方晶体的 A_1 层到 A_2 层 (111) 晶面之间的晶体沿着 (111) 晶面、 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 晶向发生了切变。其中 A_2 层 (111) 晶面上的原子都向 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向移动一个原子间距, 从一个平衡位置平移到另一个平衡位置。 A_2 层以右的各层晶面, 跟随 A_2 层 (111) 晶面作同样的位移, 各层之间没有相对位移。 A_1 层到 A_2 层之间的各层晶面上的原子, 在 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向移动的距离与它到 A_1 层 (111) 晶面的距离成正比, B_1 层移动 $\frac{1}{3}$ 个原子间距, C_1 层移动 $\frac{2}{3}$ 个原子间距。但各层孪生面产生的切应变是相同的。 A_1 层和 A_2 层之间的这部分晶体就是孪晶, 它和两边的晶体分别以 A_1 层 (111) 晶面和 A_2 层

(111)晶面为镜面呈对称的位向关系。

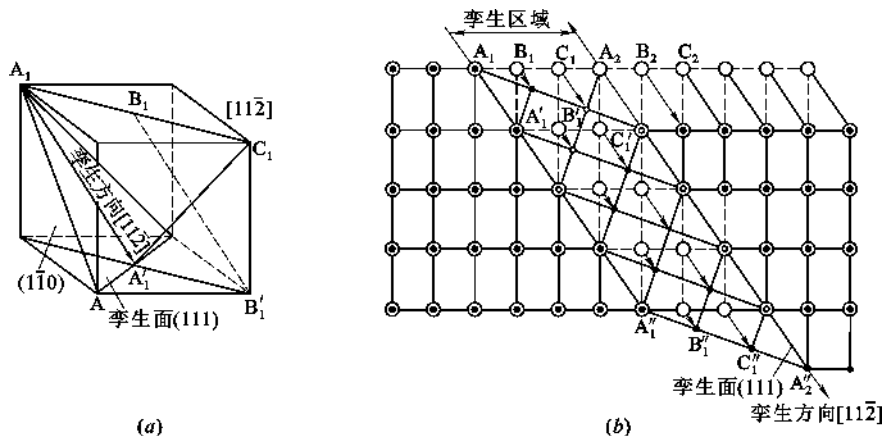


图 3.9 面心立方晶体(111)[112]孪生示意图

(a) 孪生面、孪生方向的方位; (b) (110)晶面:孪生过程中(111)晶面的移动情况

晶体孪生与滑移的相同之处是:对于给定晶体而言,其孪生面与孪生方向也是确定的;孪生也需要外力在孪生方向上的分切应力 $\tau_p \geq \tau_c$ (临界分切应力) 的力学条件。孪生与滑移的不同之处在于:晶体在孪生过程中位向发生变化,切变量也不一定是孪生晶向上原子间距的整数倍,各层孪生面的切变量与其到孪生共格界面的距离成正比。孪生与滑移相比较,其临界分切应力要大得多。因此,滑移系统多的面心立方晶体易产生滑移而不易产生孪生,只有在滑移受阻的情况下才可能发生孪生。滑移系统很少的密排六方晶体中,也容易发生孪生。

晶体在外力作用下的塑性变形方式虽有滑移和孪生两种机制,但孪生所能提供的变形量很有限(最多提供 7%~10% 的变形量),晶体变形量的大部分靠滑移来提供。尽管如此,实际晶体中的变形往往是由滑移和孪生两种方式交替进行的。特别是滑移系统取向不利于滑移时,往往先通过孪生改变滑移系统的取向,使滑移可以继续下去。

3.3.1.2 完整晶体的理论切变强度

晶体的塑性与强度是反映晶体滑移或孪生的两个相反的指标。就完整晶体而言,其塑性取决于晶体中滑移系统的多少。晶体中的滑移系统越多,在一定外力作用下,滑移系统开动的可能性越大,则晶体的塑性越好。晶体的强度反映了滑移阻力的大小,完整晶体的切变强度就是临界分切应力,它取决于晶体滑移面上、下两层原子间的结合力的大小。按照完整晶体滑移模型,使晶体滑移所需的临界切应力,就是使整个滑移面的原子从一个平衡位置移动到另一个平衡位置时,克服能垒所需要的切应力。

根据完整晶体滑移模型,晶面间的滑移是滑移面上所有原子整体协同移动的结果,这样可以把晶体的相对滑移简化为两排原子间的滑移,如图 3.10 所示。未滑移时原子处于势能最低的平衡位置。假设 $A_1, A_2, A_3 \dots$ 一排原子(实际代表一层原子)在外切应力 τ 作用下,相对于 $B_1, B_2, B_3 \dots$ 一排原子,从一个平衡位置平移到另一个平衡位置。

两排原子间的结合能随原子位置 x 的变化可用余弦函数来表示,

$$U(x) = -A_0 \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.43)$$

式中 A_0 ——振幅;

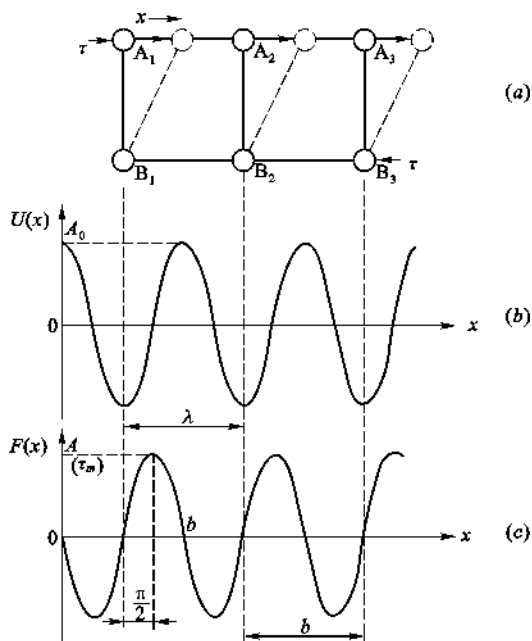


图 3.10 晶体中原子整体滑移示意图

(a) 滑移面上下两排原子的相对滑移;(b) 两排原子间的结合能 $U(x)$;(c) 两排原子间的结合力 $F(x)$

λ ——振动周期,亦即滑移方向的原子间距,如图 3.10(b)所示。

两排原子间的结合力为:

$$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx} = A \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.44)$$

式中 A ——两排原子间结合力的最大值,见图 3.10(c)。

式(3.44)两边同除以滑移面面积 S ,即可得出滑移面上的分切应力为:

$$\tau(x) = \tau_m \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.45)$$

式中 τ_m ——原子面间能够承受的分切应力的最大值,即屈服强度。

当 x 很小时,两排原子间发生弹性变形,其应变 $\epsilon = \frac{x}{a}$, a 为垂直切应力方向的原子间距。

根据虎克定律有:

$$\tau = G\epsilon = \frac{Gx}{a} \quad (3.46)$$

令外力与原子间结合力相等,即式(3.45)与式(3.46)相等,即可求出晶体的理论切变强度

τ_m :

$$\frac{Gx}{a} = \tau_m \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \tau_m \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (\text{当 } x \text{ 很小时})$$

于是

$$\tau_m = \frac{G\lambda}{2\pi a} \quad (3.47)$$

对于简单立方晶体, $a = \lambda$, 则

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi} \quad (3.48)$$

3.3.2 位错的类型

晶体在不同的应力状态下,其滑移方式不同。根据原子的滑移方向和位错线取向的几何特征不同,位错分为刃位错、螺位错和混合位错。

3.3.2.1 刃位错

晶体在大于屈服值的切应力 τ 作用下,以 $ABCD$ 面为滑移面发生滑移,如图 3.11 所示。 $EFGH$ 面左侧已发生了相对滑移,右侧尚未滑移。 $EFGH$ 面相当于终止在晶体内部的半个原子面,其下边 EF 是晶体已滑移部分和未滑移部分的交线,此即位错。由于 EF 线犹如砍入晶体的一把刀的刀刃,故称之为刃位错(或棱位错)。实际上,位错线不只是一列原子,而是以 EF 线为中心的一个管道,其直径一般为 $3\sim 4$ 个原子间距。在此方范围内,原子位置有较大畸变。

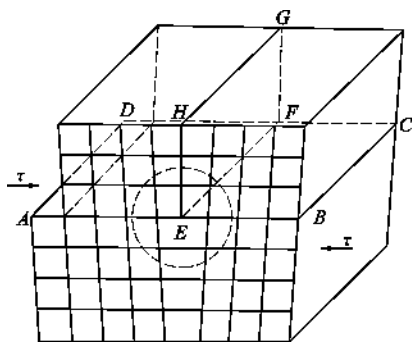


图 3.11 刃位错示意图

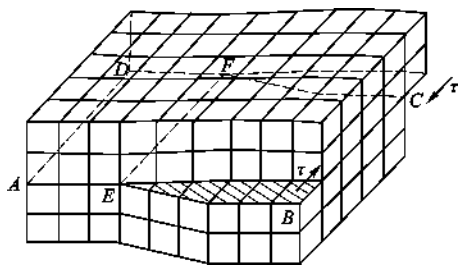


图 3.12 螺位错形成示意图

刃位错的几何特征是位错线与原子滑移方向(即伯氏矢量 \mathbf{b})相垂直;滑移面上部位错线周围原子受压应力作用,原子间距小于正常晶格间距;滑移面下部位错线周围原子受张应力作用,原子间距大于正常晶格间距。

如果半个原子面在滑移面上方,称为正刃位错,以符号“ \perp ”表示;反之称为负刃位错,以“ \neg ”表示。符号中水平线代表滑移面,垂直线代表半个原子面。

3.3.2.2 螺位错

晶体在外加切应力 τ 作用下(施力方式与刃位错中的不同),沿 $ABCD$ 面滑移,如图 3.12 所示,图中 EF 线以右为已滑移区,以左为未滑移区,它们分界的地方就是位错存在之处。由于位错线周围的一组原子面形成了一个连续的螺旋形坡面,故称为螺位错。螺位错也是 EF 线附近一个半径为 $3\sim 4$ 个原子间距的管道。

螺位错的几何特征是位错线与原子滑移方向相平行;位错线周围原子的配置是螺旋状的,即形成螺位错后,原来与位错线垂直的晶面,变成以位错线为中心轴的螺旋面,如图 3.13(a)所示。位错线附近,滑移面上、下两个原子面上的原子相对滑移的距离,随着与位错中心 OO' 的距离不同而变化,见图 3.13(b)。距离位错中心为 $3\sim 4$ 个原子间距的地方,原子从一个平衡位置移动到另一个平衡位置。此范围以外,原子位于正常格点上。

螺位错有左、右旋之分,分别以符号“ \curvearrowright ”和“ \curvearrowleft ”表示。其中小圆点代表与该点垂直的位

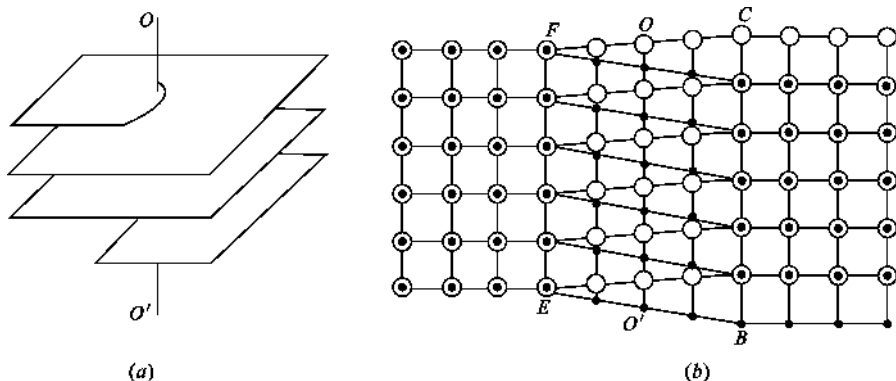


图 3.13 螺位错

(a) 与螺位错垂直的晶面的形状; (b) 螺位错滑移面两侧晶面上原子的滑移情况

错, 旋转箭头表示螺旋的旋转方向。它们之间符合左手、右手螺旋定则。

3.3.2.3 混合位错

如果在外力 τ 作用下, 两部分之间发生相对滑移, 在晶体内部已滑移和未滑移部分的交线既不垂直也不平行滑移方向(伯氏矢量 \mathbf{b}), 这样的位错称为混合位错。如图 3.14 所示。位错线上任意一点, 经矢量分解后, 可分解为刃位错和螺位错分量。

从图 3.14(b) 可以看出, 如果规定混合位错线的方向由 C 经 B 指向 A, 则在 C 点处, 混合位错分解为纯刃位错, 而在 A 点处分解为纯螺位错; 在晶体内任意一点, 如果混合位错线的切线与伯氏矢量 \mathbf{b} 的夹角为 φ , 则此处混合位错分解为刃位错和螺位错的伯氏矢量分别为 $\mathbf{b}_e = \mathbf{b} \sin \varphi$ 和 $\mathbf{b}_s = \mathbf{b} \cos \varphi$ 。由此可见, 晶体中位错线的形状可以是任意的, 但位错线上各点的伯氏矢量却相同, 只是各点的刃型、螺型分量不同而已。

3.3.3 位错的伯格斯矢量 (Burgers Vector) 及位错的性质

位错线在几何上有两个特征: 一是位错线的方向 ξ , 它表明给定点上位错线的取向, 由人们的观察方位来决定, 是人为规定的; 二是位错线的伯格斯矢量 \mathbf{b} , 它表明晶体中有位错存在时, 滑移面一侧质点相对于另一侧质点的相对位移或畸变、由伯格斯 (Burgers) 于 1939 年首先提出, 故称为伯格斯矢量, 简称为伯氏矢量。伯氏矢量 \mathbf{b} 的大小表征了位错的单位滑移距离, 其方向与滑移方向一致, 由伯格斯回路来确定。

伯格斯矢量是位错理论中极其重要的一个物理量。伯氏矢量的大小决定了晶体中何处易形成位错以及在外力作用下位错运动的难易程度。伯氏矢量与位错的状态及弹性性质直接相关。如位错的应力场、应变能、受力状态、位错间的相互反应等均与其伯氏矢量有关。伯氏矢量与位错线的取向关系标志着位错的性质或类型。如, 位错可以定义为伯氏矢量不为零的晶体缺陷, 刃位错的伯氏矢量与位错线垂直, 即 $\mathbf{b} \cdot \xi = 0$ 。由此可以推断, 刃位错可以是任意形状, 但与刃位错相联系的半个原子面一定是平面, 或者说一根刃位错线一定在同一平面上, 如图 3.15 所示; 螺位错的伯氏矢量与位错线平行, 故螺位错线一定是条直线; 并且 $\mathbf{b} \cdot \xi = b$ 时为右型螺位错, $\mathbf{b} \cdot \xi = -b$ 时为左型螺位错。而混合位错的伯氏矢量既不平行也不垂直于位错线, 所以, 混合位错是由刃位错和螺位错叠加而成。

3.3.3.1 伯格斯矢量的确定及表示

(1) 确定伯格斯矢量的步骤

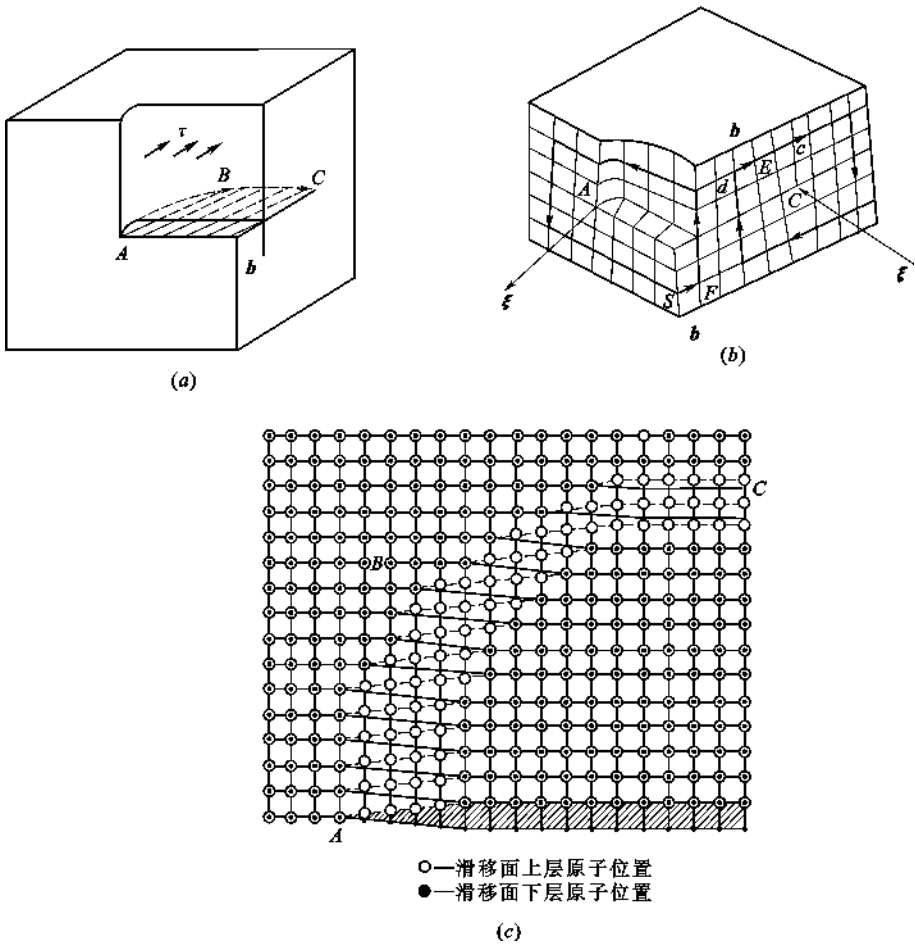


图 3.14 混合位错

(a) 混合位错的形成;(b) 混合位错分解为刃位错和螺位错示意图;(c) 混合位错线附近原子滑移透视图

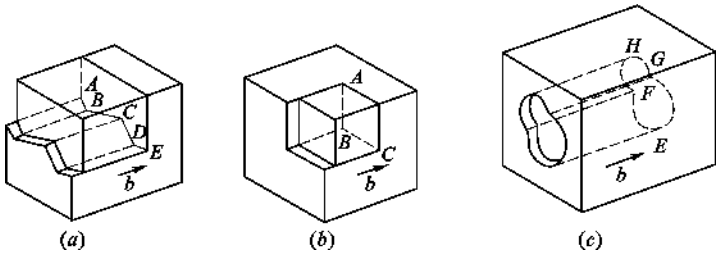


图 3.15 各种形状的刃位错

(a) ABCDE 折线是位错线;(b) ABC 折线是位错线;(c) EFGH 环是位错线

伯格斯最早拟定了用点阵回路确定位错的伯氏矢量的方法,这个点阵回路即为伯格斯回路。即在晶体中包围位错线的某个晶面上,按照一定规律所走的一个回路。具体步骤如下:

① 对于给定点的位错,人为规定位错线的方向,如图 3.16 所示。例如,规定图中 E 点位错线的方向为垂直指向图面内部。

② 用右手螺旋定则确定伯格斯回路方向。拇指指向位错线方向,则四指指向回路方向。

③ 按照图 3.16 所示的规律走回路,最后封闭回路的矢量即要求的伯氏矢量。

(2) 伯氏矢量的表示方法

位错的伯氏矢量,即位错的单位滑移矢量。滑移矢量是指晶体滑移过程中,在滑移面的滑移方向上,任一原子从一个位置移向另一个位置所引出的矢量。

一定的伯氏矢量或滑移矢量,可以用一个特定的符合 $\mathbf{b} = k\mathbf{a}[uvw]$ 来表示。其中 a 是晶胞参数, $[uvw]$ 表示矢量的方向,它与表示晶体滑移方向的晶向符号相同。具体做法是:将某个滑移矢量在晶胞坐标轴 X 、 Y 、 Z 上的分量,依次填入方括号 $[\]$ 内,提取公因数 k ,使括号内数字成为最小整数即可。

【例 3.5】 面心立方晶体在 $(1\bar{1}1)[110]$ 滑移系统滑移时,试确定其伯氏矢量。

【解】 晶体在 $(1\bar{1}1)[110]$ 滑移系统滑移时,其滑移矢量在 $[110]$ 晶向上。从任一原子位置向前方另一原子位置引出的矢量,也就是从晶胞坐标原点 $[0,0,0]$ 向 (001) 晶面的晶胞面心 $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ 所引出的矢量。该矢量在晶胞坐标轴 X 、 Y 、 Z 三轴上的分量依次为 $\frac{a}{2}$ 、 $\frac{a}{2}$ 、 0 , 因此,用它表示的伯氏矢量的符号为: $\mathbf{b} = \left[\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0 \right] = \frac{a}{2} [110]$, 此即位错的单位滑移矢量。

【点评】 对于面心立方晶体而言,其密排面的密排方向在面对角线方向,因此,晶体滑移时,每次滑移的距离即为面对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ 。这与滑移矢量 \mathbf{b} 的模的大小是一致的。

3.3.3.2 伯氏矢量的守恒性

用伯格回路确定位错的伯氏矢量时,无论所作回路的大小、形状、位置如何变化,只要它没有包围其他的位错线,则所得伯氏矢量是一定的。即对一条位错线而言,其伯氏矢量是固定不变的,此即位错的伯氏矢量的守恒性。由此可以引出两点推论:

(1) 一条位错线只有一个伯氏矢量。

一条位错线,不管其形状如何,其 \mathbf{b} 矢量是惟一确定的,当位错在晶体中运动或改变方向时,其 \mathbf{b} 矢量不变。

【例 3.6】 试证明一条位错线只能有一个伯氏矢量。

【证明】 用反证法来证明。假设有一条位错线 $PQRSP$ 组成一位错环,环内没有其他位错线,见图 3.17。如果各处伯氏矢量不相同,设 PQR 段的伯氏矢量为 \mathbf{b}_1 ,其圈内为已滑移区 I; RSP 段的伯氏矢量为 \mathbf{b}_2 ,其圈内为已滑移区 II。则区 I 和区 II 为不同程度的滑移区,两区的边界 PR 必为一条位错线。这与原假设相矛盾,故 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 不应有差别,即 $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2$ 。于是得证。

(2) 如果几条位错线在晶体内部相交(交点称为节点),则其中任一位错的伯氏矢量,等于其他各位错的伯氏矢量之和。或者说指向节点的各位错的伯氏矢量之和,必然等于离开节点的各位错的伯氏矢量之和,见图 3.18(a),即 $\sum \mathbf{b}_i = \sum \mathbf{b}'_i$ 。

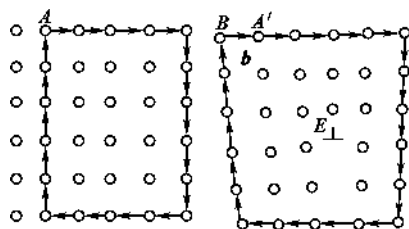


图 3.16 简单立方结构中,围绕刃位错的伯格回路

如果在完整晶体区域或包含一个点缺陷的区域作此回路,一定是闭合的;而围绕一条位错线作此回路时,必须加上一个矢量 \mathbf{b} 才能封闭回路。 \mathbf{b} 就是位错的伯氏矢量。

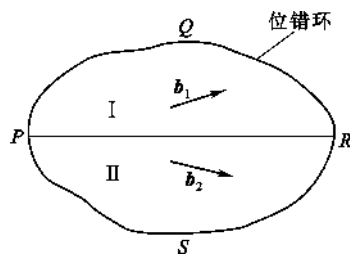


图 3.17 伯氏矢量的守恒性

也可以说,相交于一点的各位错,同时指向节点或同时离开节点时(见图 3.18(b)),各位错的伯氏矢量之和为零,即 $\sum b_i = 0$ 。

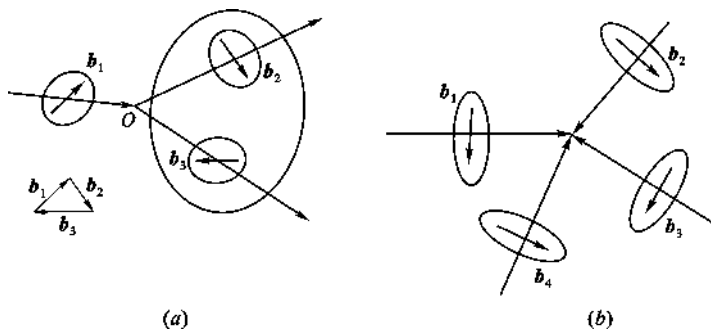


图 3.18 位错线相交示意图

(a) $b_1 = b_2 + b_3$ 的位错交点; (b) 伯氏矢量为零的位错交点

在图 3.18(a)中,围绕伯氏矢量为 b_2 、 b_3 的两位错,做一个大的伯氏回路。如果由此回路所得的伯氏矢量为 b ,则 b 应是两条位错线的畸变的总和,即 $b = b_2 + b_3$ 。将此回路向左以晶格间距位移,直到包含伯氏矢量为 b_1 的位错线,若沿途没有与其他位错相遇,则应有 $b = b_1$ 。于是有 $b_1 = b_2 + b_3$,即 $b_1 - (b_2 + b_3) = 0$ 。若 b_2 、 b_3 也指向节点时, $b_1 + b_2 + b_3 = 0$ 。

3.3.3.3 位错线的连续性及位错密度

(1) 位错线的连续性

位错线不可能中断于晶体内部。在晶体内部,位错线要么自成环状回路,要么与其他位错相交于节点,要么穿过晶体终止于晶界或晶体表面。此性质称为位错线的连续性。

【例 3.7】 试证明位错线不可能中断于晶体内部。

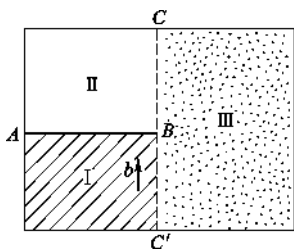


图 3.19 位错线连续性的证明

【证明】 设伯氏矢量为 b 的位错 AB 中断于晶体内的 B 点,如图 3.19 所示。AB 线两侧的 I 区是已滑移区,II 区是未滑移区,则 AB 线未涉及的 III 区只能为如下两种情况之一:如果为已滑移区,则 II - III 区的界线 BC 必定是一段位错线;如果为未滑移区,则 I - III 区界线 BC',必定是一段位错线。

以上两种情况都说明,无论是 BC 或者 BC',也不管它们是什么形状,都是位错线,并且是 AB 伸向晶体表面的延续线,伯氏矢量也为 b ,即与 AB 为同一条位错线。这就证明了位错线不能中断于晶体内部。

(2) 位错密度

位错密度是衡量晶体中位错的多少、单晶质量的好坏、晶体变形性大小的一个物理量。定义单位体积内位错线的总长度为位错密度 ρ (单位为 cm^{-2}),即:

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (3.49)$$

式中 L ——位错线总长度;

V ——晶体体积。

若位错线是直线,而且是平行地从晶体一面到另一面,则位错密度等于垂直于位错线的单

位截面积中穿过的位错线的数目,即:

$$\rho = \frac{n \cdot l}{S \cdot l} = \frac{n}{S} \quad (3.50)$$

式中 l ——晶体长度;

n ——位错线数目;

S ——晶体截面面积。

晶体中的位错密度可以通过透射电镜、X射线、金相显微镜或其他方法测量。一般退火金属晶体中 ρ 为 $10^4 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 数量级,经剧烈冷加工的金属晶体中, ρ 为 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。

3.3.4 位错的应力场与应变能

位错周围晶体发生不同程度的畸变,存在应力与应变能。要定量描述位错附近的应力场和应变能,需要建立一定的数学物理模型。目前,处理这些问题均采用连续弹性介质模型,对晶体作了如下假设:(1) 完全服从虎克定律,即不存在塑性变形;(2) 是各向同性的;(3) 是连续介质,不存在结构间隙。虽然这种假设与实际晶体有较大出入,但由这种简化模型建立的弹性力学函数,除了对位错中心存在严重畸变区域(此处变形大,超出弹性范围)不适应外,对大部分存在弹性变形的点阵区域都是适应的。通过电子论推算,位错中心区的应变能仅为总应变能的 $1/15 \sim 1/10$,因此,连续弹性介质模型的计算结果具有广泛的适用性。

3.3.4.1 应力分量与应变分量

(1) 应力分量

应力(单位面积的作用力)为二阶对称张量,有 $3^2 = 9$ 个分量(n 阶张量具有 3^n 个分量)。可分为正应力(与作用面垂直的应力)和切应力(与作用面平行的应力),用符号 σ_{ij} 表示。第一个下标 i 代表应力作用面与 i 垂直,第二个下标 j 代表应力作用方向。 $i=j$ 时为正应力, $i \neq j$ 时为切应力。

介质中任一点的应力状态,在不同坐标系下均可用该点的一个体积元来表示,见图 3.20。根据力学平衡关系,切应力具有对称性质,即 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$,于是,9 个应力分量中只有 6 个是独立的,其中 3 个正应力,3 个切应力。作用力的正负与坐标轴的正负一致。

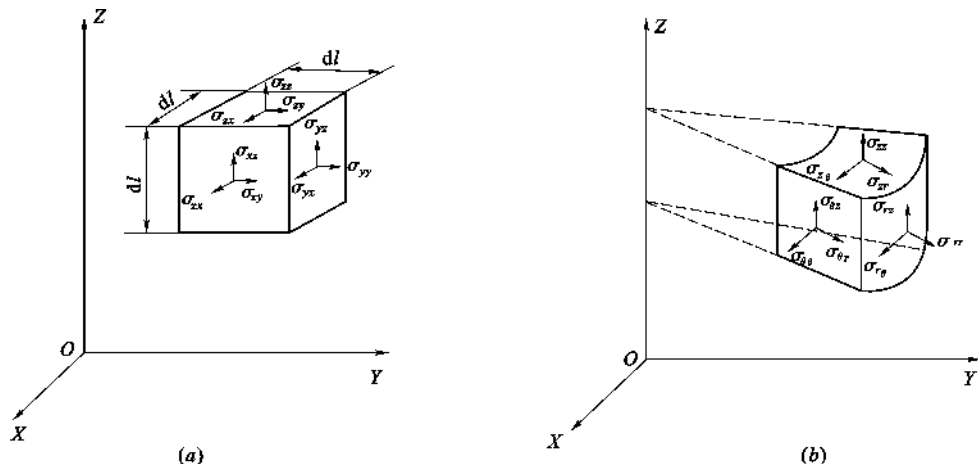


图 3.20 体积元表示的任一点的应力状态

(a) 直角坐标系中的正应力和切应力分量; (b) 圆柱坐标中的正应力和切应力分量

(2) 应变分量

应变(单位长度的伸缩量)也为二阶对称张量,有正应变和切应变之分,以符号 ϵ_{ij} 表示,如图 3.21 所示。其中下标 i 表示应变面与 i 垂直,下标 j 表示应变方向,其正负与轴向一致。同理,9 个应变分量中只有 3 个正应变和 3 个切应变共 6 个分量是独立的。

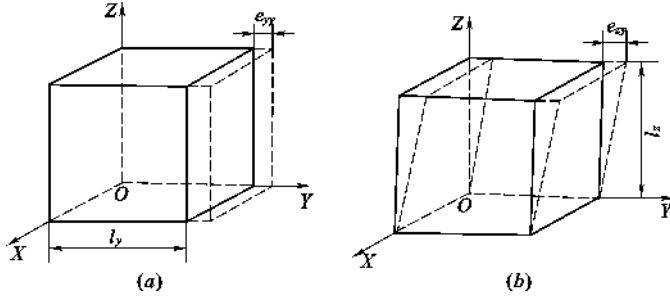


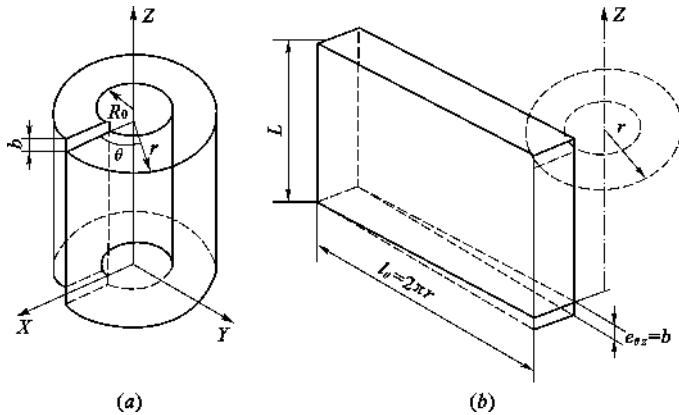
图 3.21 正应变(a)与切应变(b)

$$(a) \epsilon_{yy} = \frac{e_{yy}}{l_y}; (b) \epsilon_{zy} = \frac{e_{zy}}{l_z}$$

注意,在计算应变时,分母中的长度是第一个下标方向的体积元长度,分子中的位移是与第一个下标垂直的面上,沿第二个下标方向的伸缩量。

3.3.4.2 螺位错的应力场

模型:设想有一个各向同性的、长为 L 的弹性空心圆柱体,圆柱体中线选为 Z 轴。先把圆柱体沿 XZ 面切开,再使两个切面沿 Z 轴方向作相对位移 b ,然后把这两个面胶合起来,坐标选取如图 3.22 所示。

图 3.22 螺位错的连续介质模型(a)及距离中心 r 处的体积元的展开图(b)

由于晶体只沿切面作相对滑动,故在圆柱坐标下,位错在 (θ, r, z) 引起的应变只有 $\epsilon_{\theta z} = \epsilon_{z\theta} \neq 0$,其他方向无位移,故 $\epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{rr} = \epsilon_{zz} = 0, \epsilon_{\theta r} = \epsilon_{r\theta} = \epsilon_{zr} = \epsilon_{rz} = 0$ 。

由图 3.22(b)可得,在离开中心 r 处的切应变为:

$$\epsilon_{\theta z} = \epsilon_{z\theta} = \frac{e_{\theta z}}{l_\theta} = \frac{b}{2\pi r} \quad (3.51)$$

根据虎克定律,位错在 (r, θ) 处的切应力为:

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = G\epsilon_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (3.52)$$

其他应力分量均为零,即 $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{rr} = \sigma_{zz} = 0, \sigma_{\theta r} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{zr} = \sigma_{rz} = 0$ 。式(3.52)表明,离位错中心越近,切应力越大,但该式不适应于位错中心严重畸变区,因为 $r \rightarrow 0$ 时, $\sigma_{\theta z} \rightarrow \infty$ 。

若用直角坐标表示,则为:

$$\sigma_{zx} = \sigma_{xz} = -\sigma_{z\theta} \sin\theta = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (3.53)$$

$$\sigma_{zy} = \sigma_{yz} = \sigma_{z\theta} \cos\theta = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (3.54)$$

其他应力分量都为零。

螺位错应力场的特点为:

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

(2) 切应力与 b 成正比,与 r 成反比,与 z, θ 无关,说明切应力是轴对称的,即 r 相同的柱面上切应力相等,且垂直于位错线的任一截面上应力分量均相同。

3.3.4.3 刃位错的应力场

模型:把弹性空心圆柱体切开,将切面两侧相对移动距离 b 后再胶合起来,如图 3.23 所示,即得刃位错的连续弹性介质模型。

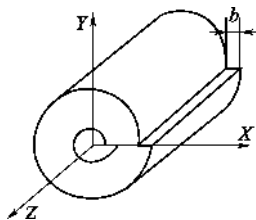


图 3.23 刃位错的连续介质模型

由图 3.23 模型可知,形成位错时,晶体中原子在 X, Y 轴方向有位移,而 Z 轴方向无位移,且 X, Y 轴方向的位移不随 Z 坐标变化,故属于平面应变问题。需要求解的应力分量有 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ 和 σ_{xy} ,其他应力分量为零。由经典弹性力学方法可以推得直角坐标:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \sigma_{xy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.55)$$

式中 ν ——泊松比;

G ——剪切弹性模量;

b ——伯氏矢量的模。

圆柱坐标:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = \frac{-Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \frac{-2Gb\nu}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} &= \sigma_{\theta r} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r} \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

由该组公式可知:

(1) 刃位错的应力场中既有正应力又有切应力,各应力分量的大小与伯氏矢量的模 b 成正比。

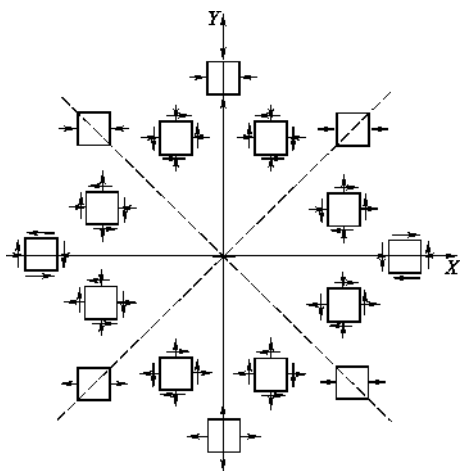


图 3.24 刃位错的应力场及应力分量的符号
与分布(压应力为“-”,拉应力为“+”)

上述公式中适应于离位错中心和晶体表面较远的区域。

3.3.4.4 位错的应变能

位错使其周围点阵畸变,点阵能量增加,点阵所增加的能量即为位错的应变能。位错应变能包括两部分:① 位错核心能,在位错核心几个原子间距 $r_0 = 2|b| = 2b$ 以内的区域,滑移面两侧原子间的错排能即相当于位错核心能。由于位错中心处原子位移太大,线弹性理论不适应,不能采取连续介质模型,而需要借助于点阵模型(如派-纳(Peierls-Nabarro)模型)直接考虑晶体结构和原子间的相互作用。据估计,错排能约占位错能的 $\frac{1}{10}$ 。② 弹性应变能,在位错核心区以外,长程应力场作用范围所具有的能量,约占位错能的 $\frac{9}{10}$ 。这里主要讨论位错的弹性应变能。

(1) 螺位错的弹性应变能

根据弹性理论,单位体积弹性物体的应变能(W/V),与此物体所产生的所有应力分量(σ_{ii} 、 σ_{ij})及其相应的应变分量(ϵ_{ii} 、 ϵ_{ij})的关系为:

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} \sum (\sigma_{ii}\epsilon_{ii} + \sigma_{ij}\epsilon_{ij}) \quad (3.57)$$

对于螺位错,由于其正应力和正应变为零,只有 $\sigma_{\theta z}$ 和 $\epsilon_{\theta z}$ 这一对切应力和切应变,故单位体积的应变能为:

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} \quad (3.58)$$

根据式(3.51) $\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$, 式(3.52) $\sigma_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$, 得到螺位错周围半径为 r 、厚度为 dr 、长度为 L 的管状体积元的应变能为:

$$dW = \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} \cdot dV = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi r} \cdot \frac{b}{2\pi r} \cdot d(2\pi r dr L) = \frac{Gb^2}{4\pi r} \cdot L \cdot dr \quad (3.59)$$

设位错核心半径为 r_0 , 位错应力场作用范围半径为 R , 则单位长度螺位错的弹性应变能

(2) 应力是 x 、 y 的函数,与 z 无关,即垂直于位错线的任一截面上应力分量均相同。在 xy 平面上,正应力对称于 Y 轴,即对称于多余半原子面,且任一位置均有 $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ 。如图 3.24 所示。

(3) 在滑移面($y=0$)上,正应力为零,只有切应力 σ_{yx} ,且切应力取得极大值。

(4) 在滑移面以上($y>0$),即含有多余半原子面的一侧, $\sigma_{xx} < 0$, 晶体受压;在 $y < 0$ 处, $\sigma_{xx} > 0$, 晶体受拉。

(5) 在 $x=0$ 或 $|x|=|y|$ 处,即在半原子面上或与滑移面成 45° 的晶面上,无切应力。

(6) 在 $|x|=|y|$ 处, $\sigma_{yy}=0$, 只有 σ_{xx} 。当 $y>0$ 且 $y>x$ 时, $\sigma_{yy} < 0$; 当 $y>x$, $y < -x$, $y < 0$ 时, σ_{yy} 也为负值。

为：

$$W_s = \frac{W}{L} = \frac{1}{L} \int_{r_0}^R \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot L \cdot \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.60)$$

若取 $r_0 = 2b, R = 2000b$, 则单位长度应变能 $W_s \approx \frac{Gb^2}{2}$ 。对于 Fe, $G \approx 0.7 \times 10^{11} \text{ N/m}^2, b = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, $W_s \approx 3 \times 10^{-9} \text{ J/m}$, 假定 1m 长的位错线含 3×10^9 个原子, 则 $W_s \approx 10^{-18} \text{ J/原子} \approx 6 \text{ eV/原子}$ 。实验测定各种金属的位错线长度为一个原子间距时, 其弹性应变能在 $3 \sim 10 \text{ eV}$ 范围内, 故上述理论估算值与实验值相符。

(2) 刃位错的弹性应变能

刃位错是在切应力作用下形成的, 因此可以认为, 在弹性体内“产生”一个位错所需要的功等于该位错的应变能。

已知

$$\sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r}$$

在滑移面上, $\theta = 0^\circ$, 则单位长度刃位错的应变能为：

$$W_e = \frac{1}{2} \frac{1}{L} \int_{r_0}^R \sigma_{r\theta} \cdot L dr \cdot b = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.61)$$

积分号前的 $\frac{1}{2}$ 是因为形成刃位错的过程中切应力是由零逐步达到 $\sigma_{r\theta}$, 故取其平均值。与 (3.60) 式相比, $W_e = \frac{W_s}{(1-\nu)}$ 。对于一般金属, 其泊松比 $\nu \approx \frac{1}{3}$, 所以 $W_e = \frac{3}{2} W_s$, 即刃位错的弹性应变能比螺位错的弹性应变能大 50%。

(3) 混合位错的弹性应变能

由于混合位错可以分解成螺位错和刃位错, 相应的伯氏矢量的分量分别为 $b\cos\varphi$ 和 $b\sin\varphi$, 将它们代入各自的应变能公式并叠加起来得：

$$W_{\text{混}} = \frac{Gb^2 \cos^2\varphi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \sin^2\varphi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.62)$$

式中 $\frac{1}{K} = \frac{\sin^2\varphi}{1-\nu} + \cos^2\varphi$, K 表示混合位错分解时的角度因素, 其值为 $1 \sim 0.75$, 即从螺位错时 $K = 1$, 至刃位错时 $K = 1-\nu$ 。

在计算中, 常对 r_0, R 取近似的估计值。 r_0 是位错核心半径, 近似为 $(1 \sim 2)b$ 。 R 是位错应力场最大作用范围半径, 在实际晶体中, 它是个有限量。因为晶体中同时存在着很多位错, 异号位错应力场相接触后可以互相抵消, 因此, 一个位错应力场最大作用范围半径应为位错间平均距离的一半。例如, 退火晶体的位错密度范围为 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 则 $R = 10^{-4} \text{ cm}$ 。

由上述分析可以得出如下结论：

① 位错的应变能包括两部分： $W_{\text{tot}} = W_{\text{core}} + W_{\text{el}}$, 位错的弹性应变能 $W_{\text{el}} \propto \ln R$, 即随 R 缓慢地增加, 所以位错具有长程应力场。位错核心能 W_{C} 小于总能量的 $1/10$, 故常可忽略。

② 位错的能量是以单位长度的能量来定义的, 故两点间直线位错比弯曲位错具有更低的能量, 即直线位错更稳定。

③ 位错的弹性应变能可进一步简化为一个简单的函数式： $W = \alpha Gb^2$ 。其中系数 α 由位错的类型、密度 (R 值) 决定, 其值的范围为 $0.5 \sim 1.0$ 。此式更为直观地反映出位错弹性应变能

比例于 b^2 的特点。因此, b 的大小是分析位错组态、判断位错稳定性的一个重要依据。位错的应变能越低, 其组态越稳定, 所以晶体(金属)中的位错趋向于伯氏矢量最小的组态。由此可以理解滑移方向总是原子的密排方向。

3.3.5 位错的运动

晶体在外力作用下变形的过程, 可以说是位错滑移区不断扩大的过程。这个过程是通过位错线的相应运动完成的。位错运动包括位错的滑移和位错的攀移(爬移)。

3.3.5.1 位错的滑移

位错滑移是指在外力作用下, 位错线在其滑移面(即位错线和伯氏矢量 b 构成的晶面)上的运动, 结果导致晶体永久变形。滑移是位错运动的主要方式。

(1) 位错滑移的机理

位错的滑移是通过位错线上的原子在外力作用下发生移动实现的。位错周围晶格畸变大, 原子偏离平衡位置, 在外力作用下很容易发生移动, 这一性质称为位错的易动性。

图 3.25 中, 对含有刃位错的晶体施加切应力 τ , 切应力方向平行于伯氏矢量。位错周围原子只要移动一个很小的距离, 就可使位错从位置 Q 移动到位置 Q' 。如果外力继续作用, 位错将继续向前移动。这个模型, 把滑移面上、下两层晶面上原子的相对平移, 简化为上、下两列原子的相互平移。这样, 位错在滑移时, 并不像完整晶体的滑移那样, 需要整排(代表整个晶面)的原子一起顺着外力方向移动一个原子间距, 而是通过位错线或位错附近的原子逐个移动很小的距离完成的。显然, 推动一列原子比同时推动许多列原子所需要的外力要小得多; 另外, 推动一个位错线上的原子比推动一个处于平衡位置上的原子所需要的外力要小得多。使位错移动所需要的分切应力: $\tau_c \approx \frac{2Gb}{l}$, 其中 G 为剪切模量, b 为伯氏矢量的值, l 为位错线的长度。位错的滑移模型揭示了晶体的实际切变应力与晶体的理论切变强度相差悬殊的内在原因。

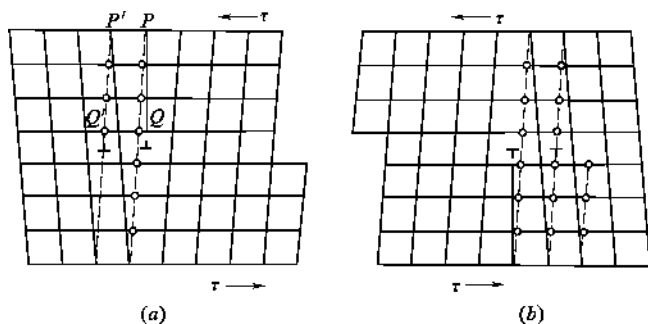


图 3.25 刃位错的滑移

(a) 正刃位错滑移方向与外力方向相同; (b) 负刃位错滑移方向与外力方向相反

螺位错在外力作用下的滑移如图 3.26 所示, 在外力 τ 作用下, 原子从虚线位置移动到实线位置, 位错线从 EF 移动到 $E'F'$, 完成了一步滑移。外力继续作用, 位错线逐步向左移动, 直到位错线达到晶体表面为止。

(2) 位错的滑移特点

位错滑移面与晶体滑移面的关系:

位错滑移是在其滑移面上进行的。位错线与其伯氏矢量构成的晶面称为该位错的滑移面,亦称可滑移面。晶体的滑移面通常是指晶体中的原子密排面。在密排晶面上,位错的滑移容易进行。所以,晶体的滑移面又叫位错的易滑移面。位错的可滑移面与晶体的滑移面是有区别的,因为晶体中的位错线并不一定刚好在晶体的滑移面上。

刃位错的位错线与其伯氏矢量 \mathbf{b} 垂直,它们只能构成一个晶面,因此,对于给定的刃位错,只有一个确定的可滑移面。如果这个可滑移面正好与晶体的滑移面重合,则滑移在很小的外力作用下便很容易进行;如果可滑移面不是晶体的滑移面,则需要很大的外力推动才能进行滑移。

螺位错的位错线与其伯氏矢量 \mathbf{b} 平行,因此,由它们构成的位错的可滑移面有无限多个。但对于给定晶体,这些可滑移面中的易滑移面仍是有限的,因此,螺位错也只能在有限的晶面上滑移。

混合位错的滑移面就是位错线所在的晶面,即刃位错分量的可滑移面。

位错的滑移方向:

不同类型的位错在外力作用下滑移的方向如图 3.27 所示。由图 3.27 可以看出:位错线的滑移方向总是该位错的法线方向,即与位错线的切线垂直的方向;位错的伯氏矢量 \mathbf{b} 总是平行于外力方向。

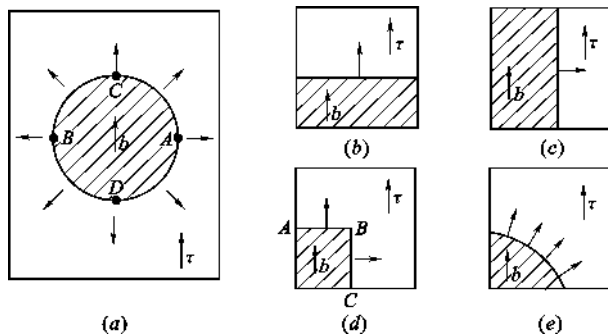


图 3.27 不同类型位错的滑移方向

(a) 位错环; (b) 正刃位错; (c) 左螺型位错

(d) 折线位错(AB段正刃位错,BC段左螺型位错); (e) 混合位错

图 3.27(a) 为一个位错环, A、B 两点分别为左、右螺型位错, 在外力 τ 的作用下分别向右、向左滑移; C、D 两点的位错分别为正负刃位错, 在同一外力 τ 作用下分别向上、向下运动; 其他各点为混合位错, 均沿其法线方向向外运动。直到位错线扫过整个晶面, 到达晶体表面为止。

综上所述, 位错滑移方向、晶体滑移方向、外力方向及伯氏矢量 \mathbf{b} 之间存在下列关系:

- ① 刃位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 \mathbf{b} 平行, 正、负刃位错滑移方向相反。
- ② 螺位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 \mathbf{b} 垂直, 左、右螺型位错滑移方向相反。

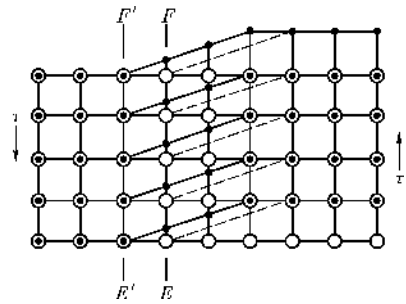


图 3.26 螺位错的滑移
斜虚线: 滑移前; 斜实线: 滑移后;

• 上层原子位置; ○ 下层原子位置

- ③ 混合位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 \mathbf{b} 成一定角度(即沿位错线法线方向滑移)。
- ④ 晶体的滑移方向与外力 τ 及位错的伯氏矢量 \mathbf{b} 相一致,但并不一定与位错的滑移方向相同。

图 3.28 示意出位错滑移与晶体滑移的关系。由图 3.28 可以看出,一个伯氏矢量为 \mathbf{b} 的位错线扫过整个滑移面后,晶体即发生了一个矢量为 \mathbf{b} 的滑移,其滑移量的大小和方向均与 \mathbf{b} 相同,而与位错线滑移的距离、方向无关。

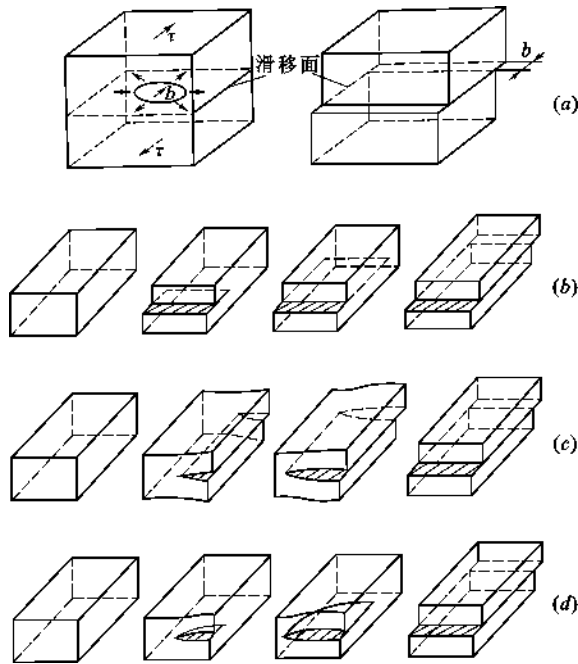


图 3.28 位错滑移与晶体滑移的关系(反映出位错滑移引起晶体滑移)
(a) 位错环;(b) 刃位错;(c) 螺位错;(d) 混合位错

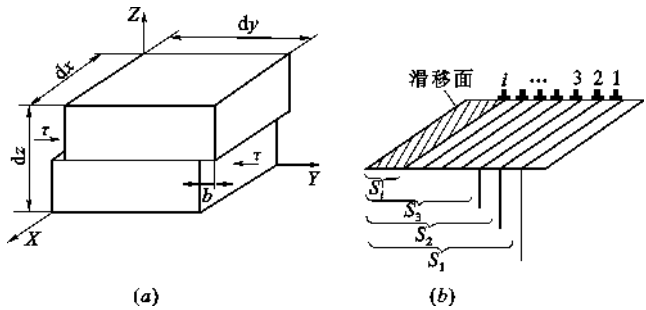


图 3.29 位错滑移量与晶体滑移量关系的计算模型
(a) 小晶体元;(b) 第 i 个位错在滑移面上滑移时扫过的面积

(3) 位错滑移量与晶体滑移量的关系

设有一个小晶体元,在 X 、 Y 、 Z 轴方向的长度分别为 dx 、 dy 、 dz ,如图 3.29 所示,其中位错的滑移面与 Z 轴垂直,滑移方向为 Y 轴方向,位错的伯氏矢量为 \mathbf{b} 。

当一个位错扫过滑移面之后,小晶体元上、下两部分相对滑移了 b 距离,产生的切应变为:

$$\epsilon_i = \frac{b}{dz} \quad (3.63)$$

如果 N 个位错同时滑移,第 i 个位错扫过的面积为 S_i 时,则它所引起的变形量为:

$$\delta_i = \frac{S_i}{dx \cdot dy} \cdot b \quad (3.64)$$

则 N 个位错引起的总变形量 δ 为:

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{dx \cdot dy} \cdot b \quad (3.65)$$

设滑移面上位错线的平均长度为 l ,当位错移动的平均距离为 Δy 时, N 个位错扫过的总面积为 $\sum_{i=1}^N S_i = Nl \cdot \Delta y$,则它们引起的晶体总变形量为:

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{dx \cdot dy} \cdot b = \frac{Nl \cdot \Delta y}{dx \cdot dy} \cdot b \quad (3.66)$$

总的切应变为:

$$\epsilon = \frac{\delta}{dz} = \frac{Nl \cdot \Delta y}{dx \cdot dy \cdot dz} \cdot b = \rho \cdot \Delta y \cdot b \quad (3.67)$$

式中 ρ ——位错密度(即单位体积位错线的总长度)。

此式将宏观的塑性变形量与位错密度和位错运动的平均距离定量地联系起来。

式(3.67)两边对时间求导,可得出晶体宏观上的切应变速率 $\dot{\epsilon}$ 与位错滑移的平均速度 \bar{v} (可以利用实验方法如腐蚀坑法测出)之间的关系:

$$\dot{\epsilon} = \rho b \bar{v} \quad (3.68)$$

(4) 位错滑移的晶格阻力——派-纳力(Peierls-Nabarro Stress)

在实际晶体中,位错滑移会遇到多种阻力,其中最基本的固有的阻力是晶格(点阵)阻力。因为位错中心存在着极大的畸变,当位错滑移时,必然要伴随着点阵原子的重新排列,这就需要克服一定的能垒。这种能垒来源于位错滑移时,其核心区原子组态发生周期性变化,引起位错核心能量(即错排能)周期性变化的结果。这种因晶格周期性而产生的阻力称为点阵阻力。派尔斯(Peierls)和纳巴罗(Nabarro)计算了单位长度位错线用法时的晶格阻力。

派尔斯和纳巴罗考虑了单位长度位错线附近,滑移面上(A层)、下(B层)两层原子面上各原子偏离平衡位置时势能的增加,求出位错的总的错排能为:

$$W_{AB} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left[1 + 2\exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \cos(4\pi\alpha) \right] \quad (3.69)$$

式中 2ξ ——位错宽度;

α ——表示位错位置的系数,以 a_b 表示位错中心到等同位置的距离(因为位错中心原子畸变严重,其间距与伯氏矢量 b 不完全相等)。

式(3.69)包括两项:

第一项: $W_{AB}^{(1)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}$,数值上相当于弹性应变能 W_d 的 1/10。它占错排能的主要部分,但与位置无关。

第二项: $W_{AB}^{(2)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot 2\exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \cos(4\pi\alpha)$, 大约为弹性应变能 W_d 的 1/1000, 数值上虽小, 但它是 α 的周期函数, 反映出位错线在晶格中运动时引起的能量起伏。这是位错运动时受到点阵阻力的来源。

由于 $f = -\frac{\partial W_{AB}}{\partial(\alpha b)} = \frac{2Gb}{1-\nu} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \sin(4\pi\alpha)$, (注意: 求导时作了恒等变换, 即 $\cos(4\pi\alpha) = \cos\left[\frac{4\pi}{b}(\alpha b)\right]$ 。)

当 $\sin(4\pi\alpha) = 1$ 时, f 取得极大值, 由此可求得单位长度位错滑移所需的临界切应力(即派-纳力)为:

$$\sigma_{P-N} = \frac{f_{\max}}{b} = \frac{2G}{1-\nu} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) = \frac{2G}{1-\nu} \cdot \exp\left[-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right] \quad (3.70)$$

式中 d ——滑移面的面间距;

b ——滑移方向的原子间距, 即伯氏矢量;

$\frac{d}{1-\nu} = 2\xi$ ——位错宽度。

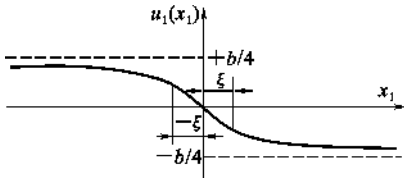


图 3.30 刃位错核心区原子位移与位错宽度

位错宽度 2ξ 是通过下列方式规定的: $x = \pm\infty$, 位错两侧原子的最大位移 $u(x) = \pm \frac{b}{4}$; $x = \pm\xi$ 时, $u(x) = \pm \frac{b}{8}$, 这时滑移面上的原子错排等于最大错排的一半, 如图 3.30 所示。可以认为, 从位错中心沿滑移面两侧 $\pm\xi$ 范围内是原子严重错排区, 即以此

定义为位错宽度。对一般金属, $\nu = \frac{1}{3}$, 则 $2\xi = 1.5d$, 这说明位错的宽度是很窄的。

通过对式(3.70)的分析可以得出如下结论:

① 派-纳力 σ_{P-N} 随位错宽度(2ξ)呈指数规律敏感地变化, 而位错宽度又与键合性质密切相关。对于共价键和离子键晶体而言, 其位错宽度小, σ_{P-N} 大, 晶体表现出硬而脆的性质。

② 位错滑移的晶格阻力即位错滑移的开动力, 而位错滑移的开动力与晶体开始宏观塑性变形相对应, 故派-纳力本质上就是晶体开始滑移的临界分切应力(或实际强度) τ_c , 尽管二者在数值上会有差异。

③ 晶体结构中密排面的面间距 d 大, 密排方向的伯氏矢量 b 小, 据此可以预期 b/d 为最小时, σ_{P-N} 也最小, 滑移将沿此系统进行。这一判据与大量实验事实相符合。

④ 晶体结构类型不同时, 其位错宽度(2ξ) 也不同, σ_{P-N} 会有较大差异。一般 BCC(体心立方)金属的 2ξ 比 FCC(面心立方)金属小得多, 故 BCC 金属的 τ_c 必然比 FCC 金属大得多。

⑤ 温度越高, 剪切模量 G 越小, 故 σ_{P-N} 也越小。如果位错宽度越小, 则同样的温度变化引起的 σ_{P-N} 变化越大, 或者说, 晶体的强度随温度变化越急剧, 这可能是 BCC 晶体具有确定的塑性-脆性转变温度的原因之一(另一个原因是柯垂尔气团(Cottrell Atmosphere)对位错的钉扎作用随温度变化而急剧变化)。

式(3.70)的应用: 根据式(3.70)估计, 当 $d = b$ 时, 若 $\nu = 0.3 \sim 0.35$, 则 $\sigma_{P-N} \approx 10^{-4}G$, 远低

于理论切变强度($\sigma \approx \frac{1}{30}G$),而与实测值接近,说明位错滑移是容易进行的。除了点阵阻力以外,晶体中各种缺陷,如点缺陷、其他位错、晶界和第二相质点等,对位错运动也会产生阻力。提高金属抵抗塑性变形的能力,就是合理地利用这些因素,给位错运动设置障碍作为主要手段。

3.3.5.2 位错的攀移

位错攀移是指在热缺陷或外力作用下,位错线在垂直其滑移面方向上的运动,结果导致晶体中空位或间隙质点的增殖或减少。刃位错除了滑移外,还可进行攀移运动。攀移的实质是多余半原子面的伸长或缩短。螺位错没有多余半原子面,故无攀移运动。图 3.31 示意出位错的攀移情况。

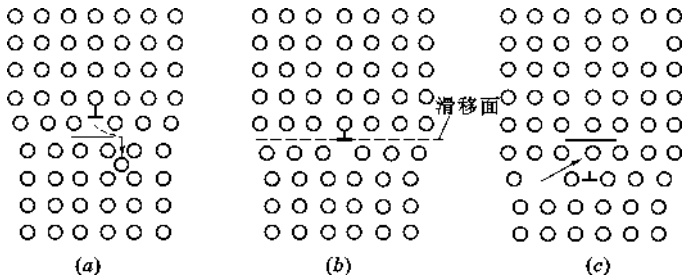


图 3.31 刃位错攀移示意图

(a) 正攀移(半原子面缩短);(b) 未攀移;(c) 负攀移(半原子面伸长)

位错攀移是靠原子或空位的转移来实现的。当原子从多余半原子面下端转移到别处去,或空位从别处转移到半原子面下端时,位错线便向上攀移,即正攀移;反之,当原子从别处转移到多余半原子面下端,或空位从这里转移到别处去时,位错线就向下攀移,即负攀移。攀移矢量大小等于滑移面的面间距。

由于位错攀移需要物质的扩散,因此,不可能整条位错线同时攀移,只能一段一段(或者一个、几个原子)地逐段进行。这样,位错线在攀移过程中就会变成折线,出现割阶($C'C$),如图 3.32 所示。图中刃位错 AB 的一段 AC ,从滑移面 1 向上攀移到滑移面 2 上,使位错线变成了折线 $A'C'CB$ 。随着攀移的进行, $C'C$ 沿着位错线逐渐向 $B'B$ 运动,直到它移过整条位错线时,位错线 AB 才完成一个矢量的攀移,到达 $A'B'$ 。

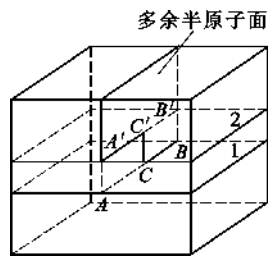


图 3.32 刃位错台阶式攀移

位错的攀移力(使位错发生攀移运动的力)包括两部分:(1) 化学攀移力 F_s ,是指不平衡空位浓度施加给位错攀移的驱动力。(2) 弹性攀移力 F_e ,是指作用于半原子面上的正应力分量作用下,刃位错所受的力。其中压应力能促进正攀移,拉应力则可促进负攀移。

位错攀移的激活能 U_c 由割阶形成的激活能 U_j 及空位的扩散活化能 U_d 两部分所组成。若晶体经过大量塑性变形,因位错交割已形成大量割阶,则 $U_c = U_d$ 。一般 $U_j = 1\text{eV}$,而 U_d 较大,如对 $\alpha\text{-Fe}$, $U_d = 2.5\text{eV}$,室温时 $kT \approx 0.026\text{eV}$,由此可见,在常温下位错靠热激活来攀移是很困难的。但是,在许多高温过程如蠕变、回复、单晶拉制中,攀移却起着重要作用。例如,经塑性变形的晶体,位错无规则地分布在滑移面上,但若加热到一定温度,这些位错会通过攀移

离开原来的滑移面,在位错之间的相互作用下沿纵向排列起来,从而消除大部分的内应力。所以,位错攀移在低温下是难以进行的,只有在高温下才能发生。

在单晶生长中常利用位错攀移来消灭空位。如拉制单晶硅时,首先高速拉制,使单晶中的空位过饱和,然后使生长的单晶逐渐变细,则多余半原子面与空位不断交换而逐渐退出晶体。

位错攀移运动已通过许多实验得到证实。例如,通过薄膜透射电镜观察淬火金属的热回复过程时发现,原来淬火时由空位聚集成片并崩塌所形成的位错环逐步缩小,最终消失。这种位错环由刃位错所组成,其伯氏矢量垂直于位错环所在的平面,只能在垂直于环的柱面上滑移,称为棱柱位错环。这种位错环在环所在的平面上只能攀移,因此环半径的收缩可以肯定是位错的攀移过程。

3.3.5.3 位错运动与晶体体积的关系——保守运动与非保守运动

位错运动会导致晶体变形,但不是所有的位错运动都能引起晶体的体积变化。

设有一个伯氏矢量为 \mathbf{b} 、长度为 $d\mathbf{l}$ 的位错,在法向为 \mathbf{n} 的晶面上扫过 $d\mathbf{s}$ 距离之后,可能引起的体积变化 ΔV 为

$$\Delta V = \mathbf{n} \cdot \mathbf{b} \cdot d\mathbf{l} \cdot d\mathbf{s} \quad (3.71)$$

当 \mathbf{b} 在 \mathbf{n} 方向无分量,即 \mathbf{b} 与 \mathbf{n} 垂直时, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b} = 0$, 此时, $\Delta V = 0$, 位错运动不引起晶体体积的变化,这类运动称为位错的保守运动,位错的滑移运动属于这种情况。如图 3.33(a) 所示。

如果 \mathbf{b} 在 \mathbf{n} 方向有分量,即 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, 则 $\Delta V \neq 0$, 此时位错运动会引起晶体的体积变化,这类运动称为位错的非保守运动。位错攀移时, \mathbf{b} 与滑移面的法线 \mathbf{n} 平行, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, 因此为非保守运动。如图 3.33(b) 所示。

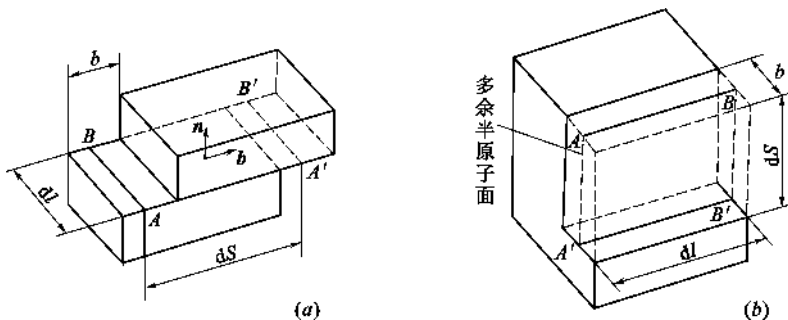


图 3.33 位错运动对晶体体积的影响

(a) 刃位错滑移 $\Delta V = 0$; (b) 刃位错攀移 $\Delta V = \mathbf{b} \cdot \mathbf{n} \cdot d\mathbf{l} \cdot d\mathbf{s}$

3.3.6 位错所受的力

当外力作用于晶体时,外力会通过晶体传递到位错上,同样,晶体中其他缺陷产生的内应力也会传递到位错上,即位错会受到力的作用。正是由于这种力的存在,位错才有可能运动,才有可能发生相互反应。

3.3.6.1 外力场作用在位错上的力

从力学观点来看,当系统中的一个质点移动距离 $d\mathbf{x}$ 时,系统的位能增加 dU ,则有力 $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ 沿 x 方向作用在这个质点上。若单位长度位错线移动 $d\mathbf{x}$ 时,系统势能变化为 dE ,则定

义此段位错受力为 $f = -\frac{\partial E}{\partial x}$ 。

外加应力作用于晶体时,位错便沿其法线方向运动,若把位错看作一个实体,其运动意味着是受“力”作用的结果。此力垂直作用在位错线上,称为外加力场作用在位错线上的力,以单位长度位错线上的作用力来表示。这个观念的物理基础是含有位错的系统的位能一般与这个位错的位置有关。

通常采用“同位功”法则(亦称虚功原理)来确定外力场中位错所受的力,其依据是外力使晶体滑移所作的功等于位错线受“力”运动所作的功。

(1) 外加切应力作用在位错上的力——滑移力

假设晶体中有长为 l 的直刃位错,在切应力(作用下滑移了 ds 的距离,如图 3.34 所示。这段位错运动的结果,使晶体中的面积沿滑移面产生了滑移,其滑移量为 b ,因此,切应力对晶体所作的功为:

$$W = \tau(l \cdot ds) \cdot b$$

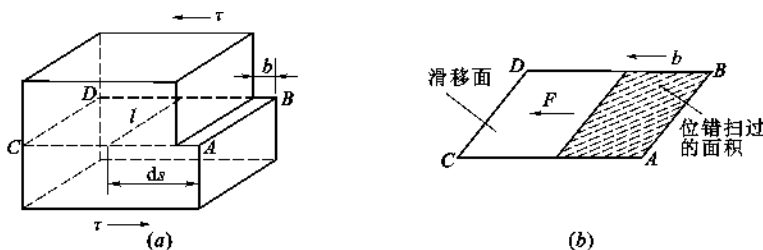


图 3.34 刃位错所受的力

另一方面,位错的移动可以想象是受了力 F 的作用,使其移动了 ds ,则此力使位错移动所作的功为:

$$W' = F \cdot ds$$

这两种功应相等,即

$$F = l \cdot \tau b$$

则单位长度位错线所受的力为

$$f = \frac{F}{l} = \tau b \quad (3.72)$$

对于螺位错(见图 3.35),可以得到与式(3.72)相同的结果。

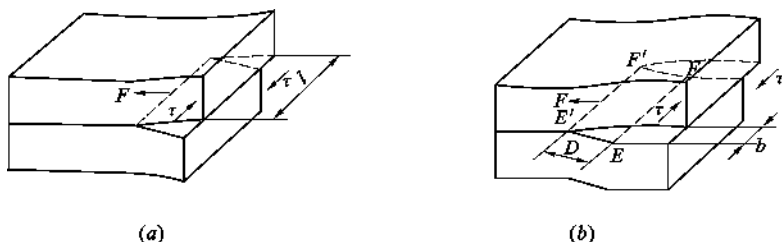


图 3.35 螺位错所受的力

由此可见,外加切应力 τ 沿滑移面的 b 方向作用时,相当于位错线受到力 f 的作用,其大小为 τb ,方向处处与位错线垂直并指向未滑移区。由于同一位错线上各点的伯氏矢量的模 b

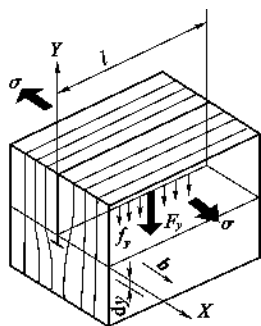


图 3.36 刃位错的攀移力

相同,所以当外加切应力均匀作用于晶体上时,位错线上各点所受的力是相同的。

(2) 正应力作用在位错上的力——攀移力

如果在伯氏矢量 b 方向上作用一正应力分量 σ ,显然位错不会沿滑移面滑移,但对刃位错而言,它可以在垂直于滑移面的方向移动,即发生攀移,如图 3.36 所示。此时单位长度位错线所受的力为

$$f_{\text{climb}} = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right) = -\frac{1}{l} \cdot \frac{\sigma(l \cdot dy)b}{dy} = -\sigma b \quad (3.73)$$

式中负号表示 σ 为拉应力时, f_c 指向下;而 σ 为压应力时,则 f_c 指向上。

(3) 一般应力场 σ_{ij} 对位错的作用力

如果位错线处在一般应力场 σ_{ij} 中,假设位错线的取向为 Z 轴的正向, Y 轴垂直于滑移面,即 b 在 xoz 平面上,如图 3.37 所示。这时,6 个应力分量中只有 σ_{yx} 、 σ_{xx} 对刃位错分量 b_x 有作用, σ_{yz} 、 σ_{xz} 对螺位错分量 b_z 有作用,可以算出位错线所受的力为:

$$\begin{aligned} f &= [(f_x)_e + (f_x)_s]_i + [(f_y)_e + (f_y)_s]_j \\ &= (\sigma_{yx}b_x + \sigma_{yz}b_z)_i - (\sigma_{xx}b_x + \sigma_{xz}b_z)_j \end{aligned} \quad (3.74)$$

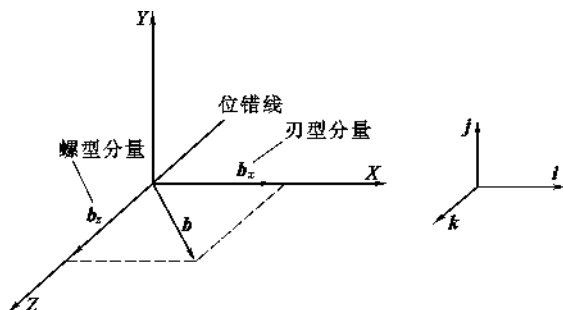
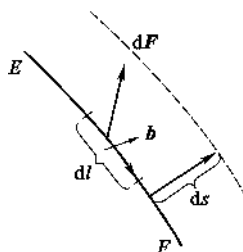


图 3.37 建立式(3.74)时任意选取的位错组态

在更一般的情况下,任意形状的混合位错,在复杂的应力状态(即应力分量均为坐标的函数) σ_{ij} 下,位错的各段线元受力可能不相同,且是位置的函数。但每段线元所受的力总是和该段线元垂直,并且可以分解为两个分量,一个使线元滑移,一个使线元攀移。

图 3.38 任意位错线 \widehat{EF} 在 σ_{ij} 作用下的受力分析

设位错线 \widehat{EF} 是任意曲线,其伯氏矢量为 b ,如图 3.38 所示。取其线元 $d\mathbf{l}$,在应力场 σ_{ij} 作用下,移动了 $d\mathbf{s}$,扫过的面积为 $(d\mathbf{l} \times d\mathbf{s})$,位错扫过该面时,面的两侧产生相对位移 b ,因此,应力场所作的功等于该面上所受的力乘以位移量 b ,即

$$\begin{aligned} dW &= [\sigma_{ij} \cdot (d\mathbf{l} \times d\mathbf{s})] \cdot b = [(b \cdot \sigma_{ij}) \times d\mathbf{l}] \cdot d\mathbf{s} \\ &= [(\sigma_{ij} \cdot b) \times d\mathbf{l}] \cdot d\mathbf{s} \end{aligned}$$

另一方面,此功也可以看作是位错线受力 $d\mathbf{F}$ 作用后位移 $d\mathbf{s}$ 所作的功,即 $dW = d\mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$,所以有, $d\mathbf{F} = (\sigma_{ij} \cdot b) \times d\mathbf{l}$,则单位长度位错线上所受的力 f 为

$$f = \frac{d\mathbf{F}}{dl} = (\sigma_{ij} \cdot b) \times \zeta$$

由于 σ_{ij} 是二阶张量, 故上式也可以写成

$$\mathbf{f} = \frac{d\mathbf{F}}{dl} = (\boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{b}) \times \boldsymbol{\zeta} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} \times \boldsymbol{\zeta} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ \zeta_x & \zeta_y & \zeta_z \end{vmatrix} \quad (3.75)$$

式中 $\begin{cases} M_x = \sigma_{xx}b_x + \sigma_{xy}b_y + \sigma_{xz}b_z \\ M_y = \sigma_{yx}b_x + \sigma_{yy}b_y + \sigma_{yz}b_z \\ M_z = \sigma_{zx}b_x + \sigma_{zy}b_y + \sigma_{zz}b_z \end{cases}$; $\zeta_x, \zeta_y, \zeta_z$ 是位错线的单位矢量 $\boldsymbol{\zeta}$ 在坐标轴上的投影; b_x, b_y, b_z 是伯氏矢量 \mathbf{b} 在坐标轴上的投影。

式(3.75)即位错受力的普遍公式, 也称为 Peach-Koehler 公式。式中的 \mathbf{f} 是应力场 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 作用在所论线元 $d\mathbf{l}$ 处单位长度位错线上的总力, 它可以分解为沿坐标轴方向的三个分量 f_x, f_y, f_z , 也可以分解为引起位错滑移的分量 f_g 和引起位错攀移的分量 f_c 。

若滑移面法线的单位矢量为 $\mathbf{e} \left(\mathbf{e} = \frac{\mathbf{b} \times \boldsymbol{\zeta}}{|\mathbf{b} \times \boldsymbol{\zeta}|} \right)$, 则垂直于滑移面的攀移力为:

$$f_c = (\mathbf{f} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e} \quad (3.76)$$

滑移面上的滑移力为:

$$\mathbf{f}_g = \mathbf{f} - (\mathbf{f} \cdot \mathbf{e}) \cdot \mathbf{e} = [(\boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{e}] (\mathbf{e} \times \boldsymbol{\zeta}) \quad (3.77)$$

即滑移力大小为 $(\boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{e}$, 方向为 $(\mathbf{e} \times \boldsymbol{\zeta})$ 。

若直位错线放在 Z 轴, 则 $\zeta_x = \zeta_y = 0, \zeta_z = 1$; Y 轴垂直于滑移面, 则 $b_y = 0$ 。将这些条件代入式(3.75)即可得到式(3.74)。

3.3.6.2 位错的线张力

由于位错具有应变能, 所以位错线有尽量缩短长度或自动变直的趋势, 这表明存在一个沿着位错线作用的力, 此力即位错的线张力(T)。线张力是一种组态力, 定义为使位错线增加单位长度所需要的能量, 所以线张力在数值上等于单位长度位错线的应变能, 即:

$$T = W = \alpha G b^2$$

对于直线位错, 取 $\alpha = 1$; 对弯曲位错, 取 $\alpha = \frac{1}{2}$ 。

外加切应力 τ 作用在长度为 ds 的位错线上, 使位错线变为曲率半径为 R 的曲线, 此时位错线受到的滑移力 $F_d = \tau b \cdot ds$, 而位错线张力将产生一恢复力 F' , 力图使位错线变直, 二者达成平衡时, $F_d = F' = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$, 如图 3.39 所示。

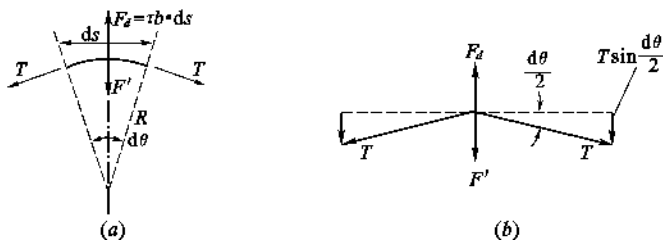


图 3.39 位错弯曲时因线张力引起的阻力

由于 $ds = R \cdot d\theta$, 当 $d\theta$ 很小时, $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$, 所以, $\tau b \cdot ds = T \cdot \frac{ds}{R}$, 于是,

$$\tau = \frac{T}{bR} = \frac{Gb}{2R} \quad \left(\because T \approx \frac{Gb^2}{2} \right) \quad (3.78)$$

式(3.78)表明,使位错弯曲所需的切应力与位错的曲率半径 R 成反比,即曲率半径越小,则要求与之平衡的切应力越大。这个结论在分析位错的弗兰克-瑞德(Frank-Read)增殖机理时会用到。

3.3.6.3 位错间的相互作用力

从能量观点来看,两个位错之间相互作用时,根据情况不同,或者排斥或者吸引,其趋势是降低总的弹性应变能。因为位错周围存在应力场与应变能,故任何一个位错周围的应力场都会对其附近的其他位错产生作用,即两个位错之间存在相互作用力。作用力的大小可通过式(3.75)来计算。

(1) 两个平行螺位错之间的交互作用力

设两条位错线的正向平行于 Z 轴,伯氏矢量为 \mathbf{b}_1 的螺位错在 Z 轴上, \mathbf{b}_2 的螺位错在距原点 (x, y) 的坐标处,见图 3.40,根据式(3.75)有

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{b}_2) \times \boldsymbol{\zeta}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma'_{xz} \\ 0 & 0 & \sigma'_{yz} \\ \sigma'_{zx} & \sigma'_{zy} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_2 \end{pmatrix} \times (0 \ 0 \ 1) \\ &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \sigma'_{xz} b_2 & \sigma'_{yz} b_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sigma'_{yz} \cdot b_2 \cdot \mathbf{i} - \sigma'_{xz} \cdot b_2 \cdot \mathbf{j} \end{aligned}$$

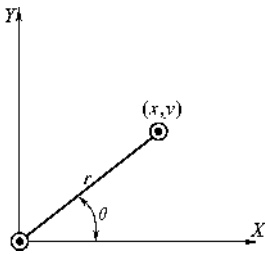


图 3.40 平行螺位错间的相互作用

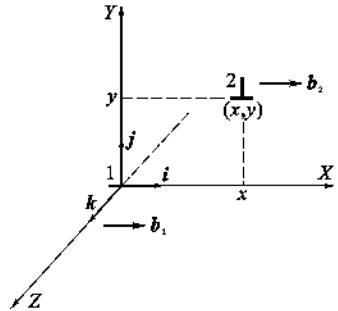


图 3.41 两个平行刃位错间的作用力

所以

$$\left. \begin{aligned} f_x &= \sigma'_{yz} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \\ f_y &= -\sigma'_{xz} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.79)$$

在圆柱坐标下

$$f_r = \sigma_1 \cdot b_2 = \sigma_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \quad (3.80)$$

(2) 两个平行的刃位错间的交互作用力

设位错 1 位于原点,其正向为 Z 轴,滑移面法线为 Y 轴(即 \mathbf{b}_1 在 XOZ 平面内),位错 2 在 (x, y) 处,见图 3.41,则位错 2 受位错 1 应力场的作用力为

$$\begin{aligned}
 f &= (\sigma_1 \cdot b_2) \times \zeta_2 = \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & \sigma'_{xy} & 0 \\ \sigma'_{yx} & \sigma'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{vmatrix} i & j & k \\ \sigma'_{xx}b_2 & \sigma'_{yx}b_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sigma'_{yx} \cdot b_2 \cdot i - \sigma'_{xx} \cdot b_2 \cdot j
 \end{aligned} \quad (3.81)$$

由此可得

$$f_x = \sigma'_{yx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (3.82)$$

$$f_y = -\sigma'_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (3.83)$$

根据式(3.82)和式(3.83)即可分析位错 2 处于不同位置(x, y)时的受力状态。其中 f_x 是作用在与 X 轴平行的滑移面上使位错 2 滑移的力, f_x 随 x 的变化可表示为:

$$f_x = -\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y} \cdot \frac{\frac{x}{y}\left(1 - \frac{x^2}{y^2}\right)}{\left(1 + \frac{x^2}{y^2}\right)^2}$$

若 f_x 的单位取为 $\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y}$, 横坐标以 $\frac{x}{y}$ 为单位, 所得曲线如图 3.42 所示。 y 是位错 1 和位错 2 的滑移面间的距离; x 是位错间的水平距离, 图中是以 y 作长度单位来表示的。图中实线表示两个同号位错间的作用力, 虚线表示两个异号位错间的作用力。(f_x 的单位为 $\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y}$)。

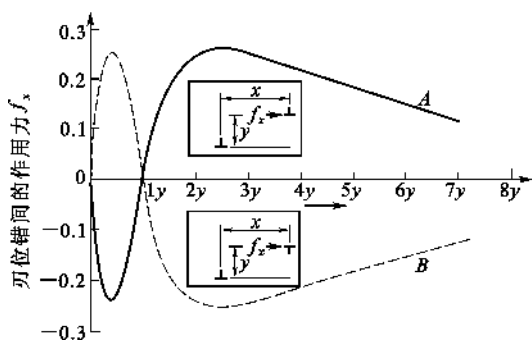


图 3.42 两个平行刃位错间平行于伯氏矢量方向的作用力 f_x

分析式(3.82)可得:

① 当 $x=0$ 时, $f_x=0$, 表明位错 2 位于 Y 轴上时, 没有使它滑移的力; 当位错 2 稍微偏离 Y 轴, 即 $x \neq 0$, $|x| < |y|$ 时, $f_x < 0$, 两位错相互吸引, 使其又回到 Y 轴上去。同号位错处于这种相对位置时, 是最稳定的状态。由于此原因, 晶体中的刃位错倾向于垂直其滑移面方向定向排列, 从而形成晶体中的小角度晶界结构。

② 当 $x = \pm y$ 时, 滑移力 f_x 亦为零, 即位错 2 处于 X - Y 坐标的 45° 线上时, 应力场没有使其滑移的力。但当它稍微偏离此位置, 即 $|x| \neq |y|$ 时, 便有 $f_x \neq 0$, 此力会使位错 2 靠近或远离位错 1。位错 2 的这种状态称为亚稳状态。

③ 当 $|x| > |y|$ 时, 即位错 2 处于图 3.43 中的 I、II 区时, 同号位错相斥(图 3.43(a)所示), 异号位错相吸(图 3.43(b)所示); 当 $|x| < |y|$ 时, 即位错 2 处于图 3.43 中的 III、IV 区时, 同号位错相吸(图 3.43(a)), 异号位错相斥(图 3.43(b)); 当 $|x| = |y|$ 时, 同号位错处于亚稳状态, 异号位错处于稳定状态。 $x=0$ 时, 情况与上述相反。

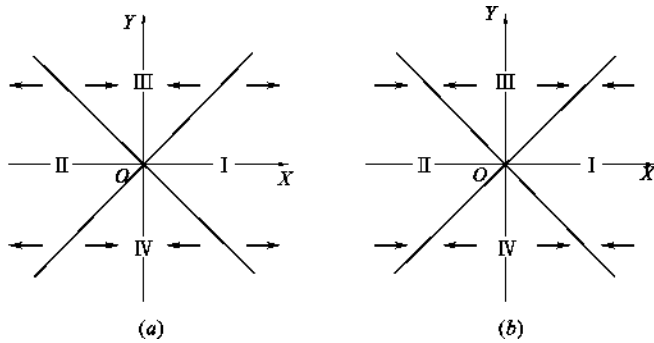


图 3.43 相互平行的两个刃位错间的作用力

(a) 同号位错; (b) 异号位错

关于攀移力 f_y , 由式(3.83)可知, 它与 y 同号, 故两位错因对方应力场所产生的攀移力是指向外的, 即沿 Y 轴方向两同号位错总是相互排斥的。

(3) 任意两根平行位错间的相互作用力

设位错 1 的伯氏矢量 $\mathbf{b} = b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j} + b_z \mathbf{k}$, 位错 2 的伯氏矢量 $\mathbf{b}' = b'_x \mathbf{i} + b'_y \mathbf{j} + b'_z \mathbf{k}$ 。两根位错都平行于 Z 轴, 距离为 r , 两位错间的径向矢量 \mathbf{r} 和 X 轴的夹角为 θ 。由式(3.75)可计算出它们之间的作用力为:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = & \frac{G}{2\pi(1-\nu)r} \{ \cos\theta [(1-\nu)b_z b'_z + b_x b'_x (1-2\sin^2\theta) + b_y b'_y (1+2\sin^2\theta)] \\ & + \sin\theta (b_x b'_y + b_y b'_x) (1-2\sin^2\theta) \} \mathbf{i} + \frac{G}{2\pi(1-\nu)r} \{ \sin\theta [(1-\nu)b_z b'_z + \\ & b_x b'_x (1+2\cos^2\theta) + b_y b'_y (1-2\sin^2\theta)] - \cos\theta (b_x b'_y + b_y b'_x) (1-2\sin^2\theta) \} \mathbf{j} \quad (3.84) \end{aligned}$$

关于处理方法的说明: 上述问题还可以采用另一种方法来处理, 即分别将两个位错分解为刃型及螺旋分量, 再分别计算它们之间的作用力, 最后叠加起来就得到总的作用力。也可以从能量关系考虑得到两位错是吸引还是排斥的大致判据: 设想将两根位错线合并为一根, 合并后的伯氏矢量为 $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ 。由于位错线的能量正比于 b^2 , 因此, 如果 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 之夹角小于 $\frac{\pi}{2}$, 则 $b^2 > b_1^2 + b_2^2$, 合并后能量增加, 故两位错间的相互作用是排斥的; 如果 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 之夹角大于 $\frac{\pi}{2}$, 则 $b^2 < b_1^2 + b_2^2$, 两位错间产生相互吸引。

(4) 其他情况下位错之间的相互作用力

根据类似方法可以求出两个相互垂直的螺旋位错之间的作用力, 结果表明, 作用力只与晶体的弹性模量 G 和位错的伯氏矢量的模 b 有关, 而与它们之间的距离 r 无关。

分析两个相互垂直的螺旋位错和刃位错间的作用力, 结果表明, 其作用力在任何情况下都为零, 只是它们之间彼此形成一个力偶, 使它们各自在自己所在晶面上发生扭曲。

3.3.7 位错的反应

由于位错间相互作用力的存在,使得位错之间有可能发生相互转化或相互作用,此即位错反应。实际晶体中,伯氏矢量较大的位错,往往可分解为伯氏矢量较小的位错。位错能否发生反应,取决于两个条件:

其一,必须满足伯氏矢量的守恒性,即反应前后各位错的伯氏矢量之和相等,

$$\sum_i \mathbf{b}_{i\text{后}} = \sum \mathbf{b}_{i\text{前}}$$

其二,必须满足能量条件,即反应后各位错的总能量应低于反应前各位错的总能量,

$$\sum_i \mathbf{b}_{i\text{后}} < \sum \mathbf{b}_{i\text{前}}$$

3.3.7.1 两个位错反应合成为一个位错

两个位错在彼此的应力场作用下首先靠近(图 3.44(a)),相遇时形成一个节点(图 3.44(b)),产生反应 $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$ 。随着反应进行,位错 1 和位错 2 的一部分变成位错 3,反应完毕,节点消失,全部变成位错 3,这种节点称为不稳定节点。在有些情况下,如在不同滑移面上的位错反应时,可以形成稳定的位错节点,最终在晶体中形成复杂的位错网络。

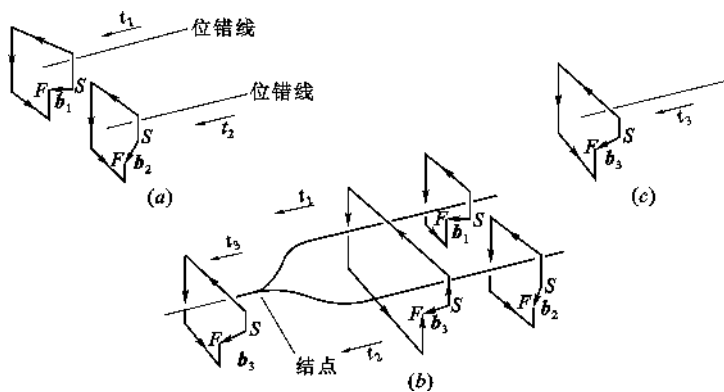


图 3.44 位错反应 $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$ 进行过程中的三个阶段的示意图(仅给出位错线的一部分)

(a) 位错 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 的原始状态;(b) 位错反应在进行中,产生一个结点;(c) 位错 \mathbf{b}_3 的最终状态

单位位错在满足上述条件下也可以分解,分解所得的伯氏矢量必小于最近的原子间距,这种位错沿原子面扫过之后,滑移面上原子不再占有原有位置,而有位移,即会产生错排面。这种伯氏矢量小于点阵基矢的位错亦称为不全位错(或偏位错)。此时整个组态的能量是不全位错和错排能之和。对密堆积晶体,如面心立方晶体,当其密排面发生堆垛层错时,如果错排能很低,单位位错分解为偏位错和层错的组态便可能出现。

3.3.7.2 两个异号刃位错的反应

伯氏矢量相反的平行刃位错,如果它们在同一滑移面上,通过反应而相互抵消,形成完整结构(图 3.45(a));如果它们在相邻原子面上,则反应后产生一行空位(图 3.45(b))。其他情况下位错间的反应可以通过它们之间的作用力及能量变化予以分析。

3.3.8 位错与点缺陷的交互作用

晶体中的点缺陷(空位、间隙质点、置换式或间隙式杂质质点等)会使点阵产生畸变,因此

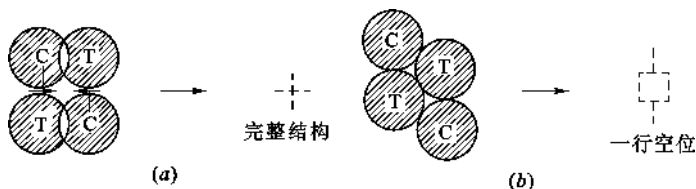


图 3.45 伯氏矢量相反的两个平行刃位错的反应(C 表示压应力区, T 表示张应力区)

(a) 同一滑移面上; (b) 相邻滑移面上

与位错的应力场之间存在弹性交互作用,使晶体的弹性应变能升高或降低。这种应变能的变化,称为点缺陷与位错的交互作用能。为了使系统能量最低,点缺陷与位错之间便形成一种特定的分布,从而对晶体的强度等力学性质产生重要的影响。

分析位错与点缺陷之间的交互作用是一个十分复杂的问题。因为对点缺陷影响最大的是位错核心区,但连续弹性介质模型不适应于该区。通过简化模型推导出的相关理论,成功地解释了一些重要现象和晶体强度理论中的重要问题,使关于点缺陷与位错交互作用的理论成为位错理论中应用最广、发展最快的一个组成部分。

3.3.8.1 刃位错与球对称点缺陷的交互作用能和作用力

为了确定位错与点缺陷的交互作用能及作用力的函数关系,采用球对称模型来简化处理。该模型有两方面假设。

(1) 模型

① 假设点缺陷是球对称的,它在晶体中形成的应力场也是球对称的。球面对称的正应力为静水应力。

② 位错的应力场也简化为静水应力场,即只存在球面对称的正应力的应力场。因为球面对称的点缺陷与切应力无作用,所以在分析它与位错的交互作用时,不考虑位错的切变应力。

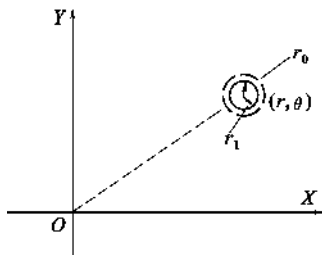


图 3.46 点缺陷与刃位错的交互作用(示意出球对称畸变,

应变为 $\epsilon = \frac{r_1 - r_0}{r_0}$)

螺位错的应力场为纯切应力,它的静水正应力为零,所以对球对称的点缺陷没有作用,只有刃位错与球对称点缺陷间有作用。

假设含有一刃位错的晶体为连续弹性介质,在其中挖一个半径为 r_0 的球形空洞,然后在此空洞中引入一个半径为 r_1 的小球,此过程相当于将一个溶质原子引入晶体中的空位,引起的畸变是球形对称的,如图 3.46 所示。在此过程中外力反抗位错应力场所作的功就是位错与点缺陷(溶质原子)的交互作用能。由于位错垂直于球面,故只有正应力分量 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 作功,其平均值为:

$$P = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

式中 P ——静水压力。

在位移 Δr 后,位错应力场所做的功为

$$\Delta W = P \Delta V$$

其中 ΔV 为溶质原子与基体原子的体积差, $\Delta V = 4\pi r_0^2 \cdot \Delta r$, 由图 3.46 知,应变为 $\epsilon = \frac{r_1 - r_0}{r_0}$

$= \frac{\Delta r}{r_0}$, 所以 $\Delta V = 4\pi r_0^3 \epsilon_0$ 。

(2) 刃位错与点缺陷的交互作用能与作用力

由于位错的存在, 在点缺陷处存在着静水压力, 当此处晶体体积变化 ΔV 时, 外力反抗静水压力所做的功就是弹性能, 即点缺陷与位错之间的交互作用能:

$$E = \Delta W = P \cdot \Delta V$$

把刃位错的应力场公式(3.55)代入上式并换成极坐标得:

$$E = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} G b \epsilon r_0^3 \frac{\sin\theta}{r} = A \frac{\sin\theta}{r} \quad (3.85)$$

式中 $A = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} G b \epsilon r_0^3 = \text{const.}$, A 是一个与坐标无关的常数。

上面把溶质原子看成一个刚性球体, 如果考虑溶质原子自身的畸变能, 则交互作用能修正为:

$$E = 4G b \epsilon r_0^3 \frac{\sin\theta}{r} \quad (3.86)$$

根据式(3.85)可以作出刃位错附近等能面(等能面是柱面)的分布, 如图 3.47 所示。显然图中的 $E_1 > E_2 > E_3 \dots$ 。而位错与点缺陷的交互作用力 $\mathbf{F} = -\nabla E$ 。据此可以作出力的分布曲线, 如图 3.45 中的虚线所示。在垂直于位错线的平面上等势线和力线是正交的。由数学知识知, 势函数 $E(x, y)$ 和力函数 $F(x, y)$ 是一对共轭调和函数, 它们组成静力场的复势 $W = f(z) = E(x, y) + iF(x, y)$, 只要知道了一个函数(如 $E(x, y)$), 就可通过柯西-黎曼方程求出另一个函数($F(x, y)$)。

3.3.8.2 位错周围杂质聚集的数学依据——柯垂尔气团(Cottrell Atmosphere)

(1) 位错周围杂质的聚集

分析式(3.85)可知, 当 $\epsilon > 0$ (即 $r_1 > r_0$) 时, 若 $0 < \theta < \pi$, 则 $E > 0$, 且 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时 E 取极大值; 而当 $\pi < \theta < 2\pi$

时, $E < 0$, 且 $\theta = \frac{3\pi}{2}$ 时, E 取极小值。从能量观点来看, 能量越低, 系统越稳定, 所以, 当比基体原子大的置换式溶质原子或间隙式溶质原子处于正刃位错的下方(张应力区)时较稳定。反之, 较小的杂质原子倾向于聚集在正刃位错的上方(压应力区)。择优分布在刃位错周围并紧靠位错线的点缺陷(杂质原子等)便形成所谓的柯垂尔气团(Cottrell Atmosphere)。这种气团牢固地将位错吸引住(或钉扎住), 降低了位错的应变能, 增加了位错运动的阻力, 使金属晶体的强度增加。柯垂尔(Cottrell)用此规律阐述了溶质强化的原理。

(2) 柯垂尔气团与体心立方金属晶体的明显屈服现象

体心立方金属晶体在拉伸试验时存在一个明显的、确定的屈服极限(上屈服极限), 在拉伸应力 $\sigma < \sigma_{y,u}$ 时完全是弹性变形, 应力-应变($\sigma \sim \epsilon$)曲线为直线; 当 $\sigma = \sigma_{y,u}$ 时产生明显的塑性变

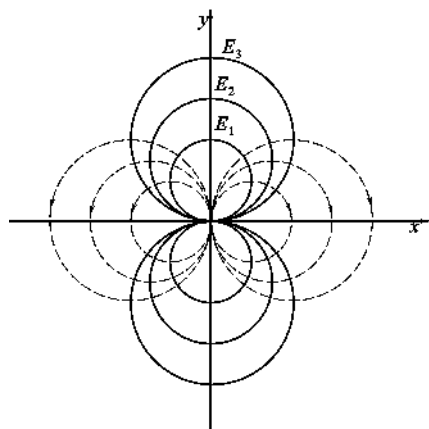


图 3.47 正刃位错与点缺陷的交互作用能和作用力
实线——等能面; 虚线——作用力

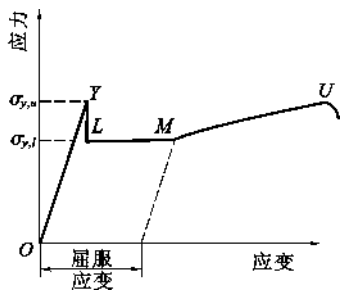


图 3.48 BCC 金属的拉伸曲线

形,且维持变形所需的应力迅速降至下屈服极限 $\sigma_{y,l}$ 。如图 3.48 所示。这种现象即为明显屈服现象。

产生明显屈服现象的原因在于:这些金属中的位错被间隙式杂质原子(C、N、O 等)形成的柯垂尔气团牢固地钉扎住,当 $\sigma < \sigma_{y,u}$ 时位错不能起动,故不会发生塑性变形。只有当 $\sigma = \sigma_{y,u}$, 应力才足以使位错从柯氏气团中“脱钉”而变成“自由”位错,其运动便产生了塑性变形。显然脱钉后的“自由”位错在较低的应力下便可运动,因而屈服值下降到 $\sigma_{y,l}$ 。

(3) 柯氏气团与金属晶体的应变时效

如果体心立方金属在拉伸到开始塑性变形后不久($\sigma = \sigma_{y,l}$ 处)卸载,并停放一段时间后又重新拉伸,则第二次拉伸的应力-应变曲线与 Δt 有关:当 $\Delta t \approx 0$,即卸载后立即进行第二次拉伸时,应力-应变曲线上没有明显屈服点,屈服强度近似等于 $\sigma_{y,l}$,由弹性到塑性变形的转变是连续的、渐变的。但当 Δt 较大,即卸载后在室温下放置较长时间后再拉伸时,又重新出现明显屈服点,屈服强度近似于 $\sigma_{y,u}$ 。这表明,由于在室温下放置了一段时间,使金属的强度由 $\sigma_{y,l}$ 增加到 $\sigma_{y,u}$ 。这种现象称为应变时效。

应变时效亦可以通过柯氏气团来解释:金属在第一次拉伸到塑性变形后,晶体中的位错已经脱钉。若此时卸载并立即进行第二次拉伸,则由于间隙原子来不及扩散并聚集到位错线上(室温下扩散很慢),位错仍处于脱钉状态,因而在较低的应力($\sigma_{y,l}$)下就开始滑移,屈服强度较低。但是,如果在卸载后放置了很长时间再拉伸,由于间隙原子有足够的时间扩散到位错线附近形成柯氏气团,位错又被钉扎住,在随后第二次拉伸时,又出现明显屈服现象,屈服强度又升高到 $\sigma_{y,u}$ 。

由于应变时效与扩散有关,所以,若卸载后处于比室温稍高的温度下,则在较短时间内也会出现应变时效。

3.3.8.3 位错与非球形对称点缺陷的相互作用

由上述球对称模型的分析知,只有纯切应力场的螺位错与点缺陷间不存在交互作用。实际上晶体中存在着非球对称的点缺陷,对非球对称的缺陷,纯切应力可以产生与正应力作用相同的效果,这样的切应力场称为非球对称点缺陷的等效正应力场,如图 3.49 所示。

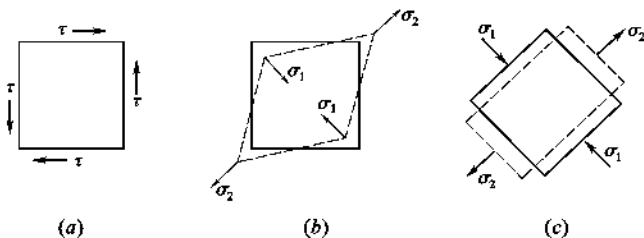


图 3.49 纯切应力场的等效正应力场

图中示意出 σ_1 、 σ_2 分别为压应力和张应力,是纯切应力 τ 的等效正应力

非球对称点缺陷处于切应力场中时,在某一方向上可能承受压应力,而在另一方向上可能承受张应力(见图 3.49(c)所示的 σ_1 和 σ_2)。当这些应力与点缺陷本身的非球对称的应力场可以相互抵消时,两应力场的作用能为负值,使总应变能降低。在这种情况下,点缺陷与位错相互吸引,点缺陷偏聚在位错附近;相反,如果等效正应力场与点缺陷的应力场叠加而得到增强,

即两者的作用能为正值,使总应变能升高时,点缺陷与位错便会相互排斥。

斯诺克(Snoek)根据这个原理阐明了体心立方金属中溶质原子的分布状态及强化作用。体心立方的 $\alpha\text{-Fe}$ 中的间隙原子(C、N等)处于扁八面体间隙的中心,显然是非球对称的点缺陷。如图3.50所示,间隙原子在 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 方向上引起的畸变,比在 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向上引起的畸变要大。如果位错的等效正应力场恰好使它在 $[001]$ 轴向上受拉应力,在其他两轴向受压应力时,它和位错的作用能 E 便为负值,则点缺陷会被吸引到位错附近。从结构上看,溶质原子在体心立方晶体中的位置,是有选择余地的。因为同一晶胞的 $\langle 100 \rangle$ 晶向有 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 三种取向。对于一个位错的应力场,溶质原子可以选择具有上述取向的间隙,即处于应力场中 $\langle 100 \rangle$ 晶向受拉应力的间隙中,这是能态最低的地方。

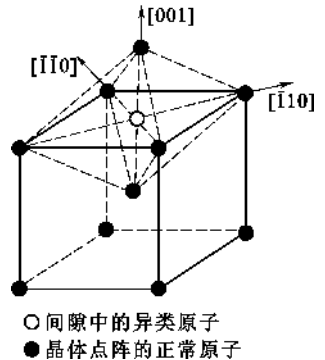


图 3.50 体心立方晶体中间隙原子引起的非球对称点缺陷

体心立方晶体中的间隙原子,在有足够激活力的情况下,会偏聚在位错附近,形成包围位错的溶质原子气团,称为斯诺克气团(Snoek Atmosphere)。溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳原子,就形成这样的气团。气团的浓度与温度成反比,温度越低,偏聚程度越大。在低温下,位错中心的全部间隙可以被溶质原子所饱和。

刃位错的切应力场对非球对称的点缺陷也有类似的作用。

3.3.8.4 位错与空位的相互作用

位错的存在或运动可以吸引或消除空位,也可以产生空位;同时,空位的聚集也可以形成位错。

简单密排晶体中的空位属于球对称点缺陷中 $\epsilon < 0$ 的一种,它会偏聚于刃位错的上侧附近,以降低那里的应变能。空位与位错作用时,往往聚集于刃位错的上侧,引起位错正攀移。带割阶的位错运动时,常常会产生空位。

当晶体中的空位浓度较高时,倾向于聚集起来形成空位片。当空位片足够大时,它两边的原子层会向空位片塌陷,在周围形成位错环,如图3.51所示。

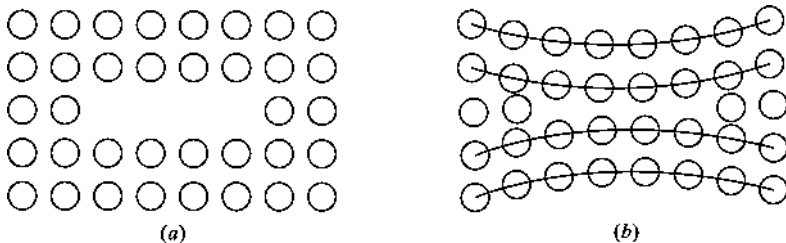


图 3.51 由空位片形成位错环

(a) 空位聚集成片;(b) 空位片两边晶面塌陷,形成位错环

综上所述,晶体中的点缺陷对位错的组态和运动会产生显著影响,进而影响晶体的力学性质。点缺陷与位错的相互作用是晶体固溶强化的物理基础。

3.4 面 缺 陷

面缺陷(Surface Defects)是将材料分成若干区域的边界,每个区域内具有相同的晶体结构,区域之间有不同的取向,如表面、晶界、界面、层错、孪晶面等。晶界(Grain Boundary)是不同取向的晶粒之间的界面。根据区域间取向的几何关系不同,界面分为位错界面、孪晶界面和平移界面。根据界面上质点排列情况不同有共格、半共格和非共格界面。

3.4.1 晶界(位错界面)

位错界面包括亚晶界和小角度晶界等。界面两侧的晶体取向差很小,可以通过相应的点阵旋转而相互重合。

3.4.1.1 小角度晶界(Small Angle Grain Boundary)

晶界的结构和性质与相邻晶粒的取向差有关,当取向差 $\theta < \theta_0$ ($10^\circ \leq \theta_0 \leq 15^\circ$) 时,称为小角度晶界; $\theta > \theta_0$ ($10^\circ \leq \theta_0 \leq 15^\circ$) 时称为大角度晶界。多晶材料中常存在大角度晶界,但晶粒内部的亚晶粒(单晶材料中取向差很小的晶粒称为亚晶粒,亚晶粒之间的界面称为亚晶界,其 θ 通常为 $1 \sim 5^\circ$) 之间则是小角度晶界。根据形成晶界时的操作不同,晶界分为倾斜晶界(Tilt Boundary)和扭转晶界(Twist Boundary),如图 3.52 所示。一个晶粒相对于另一个晶粒以平行于晶界的某轴线旋转一定角度所形成的晶界称为倾斜晶界,以垂直于晶界的某轴线旋转一定角度而形成的晶界称为扭转晶界。

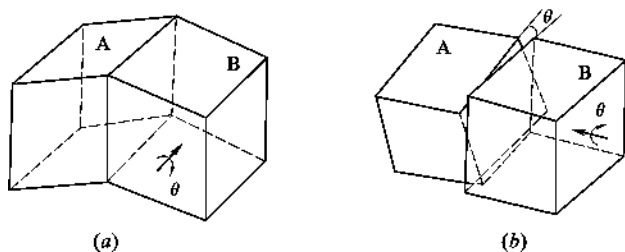


图 3.52 倾斜晶界与扭转晶界示意图

(a) 倾斜晶界; (b) 扭转晶界

(1) 小角度晶界的结构

① 倾斜晶界的结构

(a) 对称倾斜晶界

最简单的小角度晶界是对称倾斜晶界(Symmetrical Tilt Boundary)。图 3.53 是简单立方结构晶体中界面为(100)面的倾斜晶界在(001)面上的投影,其两侧晶体的位向差为 θ ,相当于相邻晶粒绕[001]轴反向各自旋转 $\theta/2$ 而成。这时晶界只有一个参数 θ 。其几何特征是相邻两晶粒相对于晶界作旋转,转轴在晶界内并与位错线平行。为了填补相邻两个晶粒取向之间的偏差,使原子的排列尽可能接近原来的完整晶格,每隔几行就插入一片原子。因此,这种晶界的结构是由一系列平行等距离排列的同号刃位错所构成。位错间距离 D 、伯氏矢量 b 与取向差 θ 之间满足下列关系

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{\frac{b}{2}}{D}; \quad D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta} \quad (3.87)$$

由上式知,当 θ 小时,位错间距较大,若 $b=0.25\text{nm}$, $\theta=1^\circ$,则 $D=14\text{nm}$;若 $\theta>10^\circ$,则位错间距太近,位错模型不再适应。

在高温下生长或充分退火的晶体中常存在着倾斜晶界,倾斜晶界是位错滑移和攀移运动所形成的一种平衡组态。在其形成过程中,由于位错的长程应力场相互抵消,是一个能量降低过程,因此倾斜晶界形成后很难消除。由于倾斜晶界的界面能比一般的晶界低,因此,倾斜晶界即小角度晶界就不能有效地阻止位错的滑移。因而对晶体的力学性质和光学性质有较大影响。要消除晶体中的小角度晶界,工艺上必须控制位错的形成。

(b) 不对称倾斜晶界

如果倾斜晶界的界面不是(100)面,而是绕[001]轴旋转角度 φ 的任意面,如图3.53(b)所示,这时相邻两晶粒的取向差仍是很小的 θ 角,但界面两侧晶粒是不对称的,界面与左侧晶粒 $[\bar{1}00]$ 轴向夹角为 $(\varphi - \frac{\theta}{2})$,与右侧晶粒的 $[100]$ 成 $(\varphi + \frac{\theta}{2})$,因此要由 φ 、 θ 两个参数来规定。此时晶界的结构由两组相互垂直的刃位错所组成。沿界面AC单位距离中两种位错的数目分别为:

$$\begin{aligned} \rho_v &= \frac{EC - AB}{b_v \cdot AC} = \frac{1}{b_v} \left[\cos\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right) \right] \\ &= \frac{2}{b_v} \sin \frac{\theta}{2} \sin \varphi \approx \frac{\theta}{b_v} \sin \varphi \\ \rho_h &= \frac{CB - AE}{b_h \cdot AC} = \frac{1}{b_h} \left[\sin\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right) - \sin\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) \right] \\ &= \frac{2}{b_h} \sin \frac{\theta}{2} \cos \varphi \approx \frac{\theta}{b_h} \cos \varphi \end{aligned} \quad (3.88)$$

式中 ρ_v 、 ρ_h 分别代表垂直及水平方向的位错“⊥”、“┴”的数目,则两组位错各自的间距(ρ 倒数)分别为:

$$\left. \begin{aligned} D_v &= \frac{1}{\rho_v} = \frac{b_v}{\theta \sin \varphi} \\ D_h &= \frac{1}{\rho_h} = \frac{b_h}{\theta \cos \varphi} \end{aligned} \right\} \quad (3.89)$$

② 扭转晶界的结构

如果晶粒2绕垂直于界面的旋转轴相对于晶粒1旋转 θ 角,便形成扭转晶界(图3.52(b)),此时晶界只有一个参数 θ 。简单立方晶粒之间的扭转晶界如图3.54所示。图中(001)晶面是共同的晶面,这种晶界是由两组相互垂直的螺位错构成的网络,是一种低能量的位错组态。当晶粒在某晶面上发生扭转后,为了降低原子错排引起的能量增加,晶面内的原子会适当位移以确保尽可能多的原子恢复到平衡位置(此即结构弛豫),最后形成两组相互垂直分布的螺位错。两组螺位错相交处(即严重错排区)就是扭转晶界所在处。网络的间距 D 也满足关系式: $D = \frac{b}{\theta}$ 。

单纯的倾斜晶界和扭转晶界是小角度晶界的两种简单形式,对于一般的小角度晶界,其旋

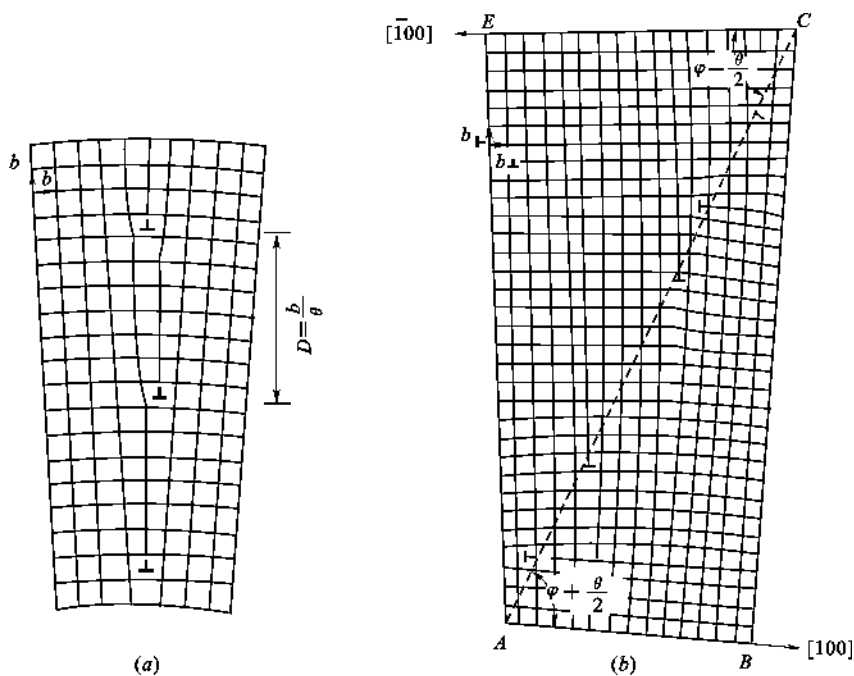


图 3.53 倾斜晶界的结构

(a) 对称倾斜晶界; (b) 不对称倾斜晶界

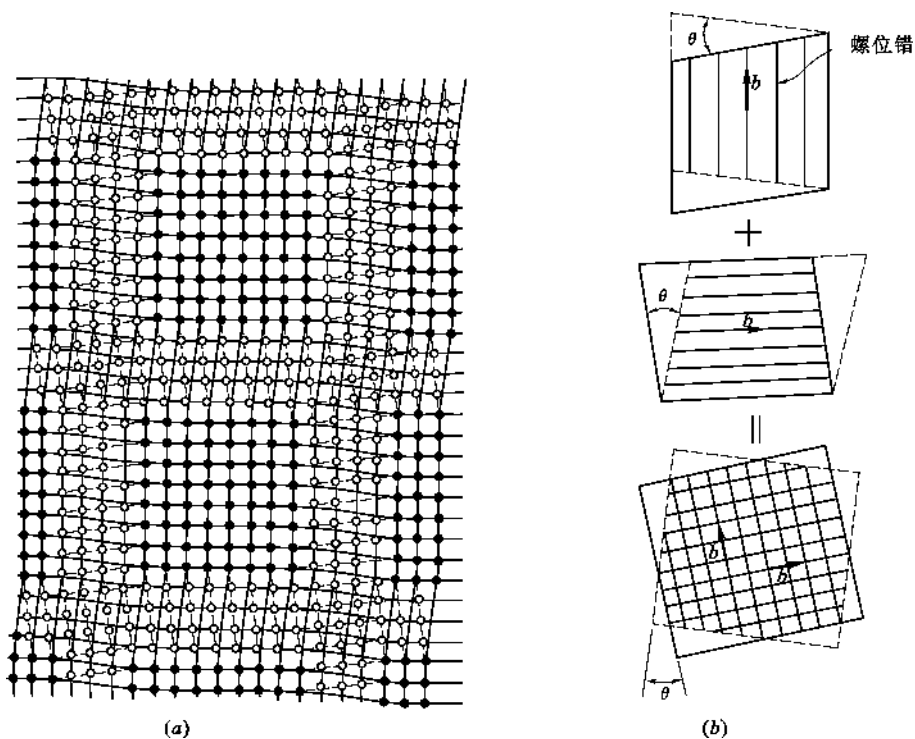


图 3.54 扭转晶界的结构

(a) 简单立方晶体扭转晶界的结构; (b) 螺位错组成的扭转晶界

转轴和界面可以有任意的取向关系,因此可以推想它将由刃位错、螺位错或混合位错组成的二维位错网所组成。

(2) 对称倾斜小角度晶界的应变能

小角度晶界的位错模型能否成立,不仅取决于它能否给出晶粒取向差的几何关系,还要看这组位错之间沿滑移面有无切应力作用以及应变能的大小。显然,只有位错彼此之间无切应力作用,其周围又无长程应力,即应变能较低的位错组态,才是稳定的晶界结构的位错模型。

在上述前提下,倾斜晶界的界面能基本上由位错的应变能所构成。已知单位长度刃位错的能量为:

$$\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0} + E_c$$

式中 r ——位错产生的弹性畸变影响所及的距离;

r_0 ——位错核心区的半径;

E_c ——位错核心的能量。

根据位错应力场的性质,形成倾斜晶界时,在与晶界距离大于 D 的区域,各位错产生的应力场将相互抵消,故可取 $r=D$;另一方面,在垂直于位错线方向的单位长度中,位错数为 $\frac{1}{D} = \frac{\theta}{b}$,因此如果取 $r_0=b$,则单位面积对称倾斜晶界的界面能为:

$$E = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} E_c = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (3.90)$$

$$\text{式中: } E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}, A = \frac{4\pi(1-\nu)E_c}{Gb^2}$$

若作 $E \sim \theta$ 曲线,在 $\theta = \theta_m$ 处有一极大值,此时 $\frac{dE}{d\theta} = E_0(A - \ln \theta - 1) = 0$,由此可得: $A = 1 + \ln \theta_m$,极大值 $E_m = \theta_m E_0$ 。结合式(3.90)可得:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (3.91)$$

界面能与 θ 的关系如图 3.55 所示,图中小圆圈为实测值。由图可见在 $15^\circ \sim 20^\circ$ 以内实验值与理论计算值的变化趋势一致,而在 $5^\circ \sim 6^\circ$ 之内,数值上也是符合的。

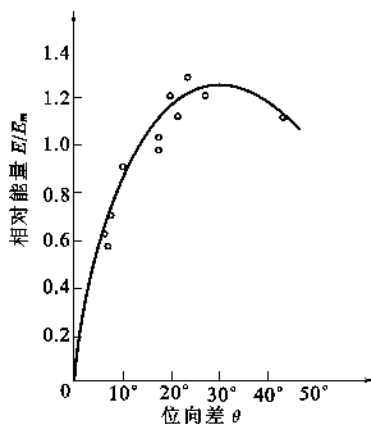


图 3.55 Fe-Si 合金倾斜晶界界面能与 θ 的关系

3.4.1.2 大角度晶界

实验研究(如场离子显微镜观察)表明,大角度晶界两侧晶粒的取向差较大,但其过渡区却很窄(仅有几个埃),其中原子排列在多数情况下很不规则,少数情况下有一定的规律性,因此很难用位错模型来描述。有人曾认为它是由某些原子排列规则的配位区和排列杂乱的失配区所构成,但一直未能提出清晰的结构模型。

一般大角度晶界的界面能大致在 $0.5 \sim 0.6 \text{ J/m}^2$,与相邻晶粒的取向差无关。但也有些特殊取向的大角度晶界的界面能比其他任意取向的大角度晶界的界面能低,为了解释这些特殊晶界的性质,提出了大角度晶界的重合位置点阵(Coincidence Site Lattice 即 CSL)模型,O 点阵模型,DSC 点阵模型等。

(1) 重合位置点阵(CSL)模型

① 重合位置点阵的定义及特征

假设两个相互穿插的点阵 1 和 2, 作相对平移或旋转, 当达到某一特定位置时, 其中有些阵点相互重合。这些重合位置的阵点所构成的超点阵, 称为重合位置点阵。图 3.56 是两个二维简单立方点阵绕 $[001]$ 轴旋转 28.1° 后形成的图像, 其中重合位置点阵由方形网格示出。

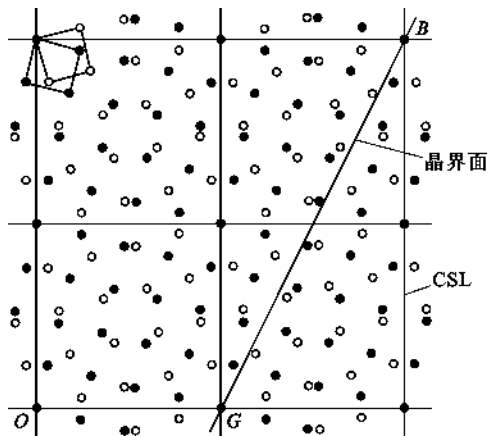
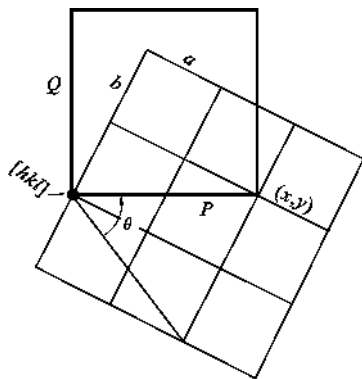


图 3.56 重合位置点阵(图中方格所示)示意图

反映出两个相互穿插的简单立方点阵相对于 $[001]$ 轴旋转 $\theta=28.1^\circ$ 后的 (001) 面原子的排列图, $\Sigma=17$

图 3.57 计算重合位置密度 $1/\Sigma$ 示意图

为了描述重合位置点阵的特征, 引入重合位置密度的概念, 记为 $1/\Sigma$, 它表示 CSL 阵点数占原有晶体点阵之阵点数的分数。图 3.56 中的一个方格内, 17 个阵点中有一个重合, 故 $1/\Sigma=1/17$ 。其中 Σ 表示 CSL 单胞的体积与晶体点阵单胞体积之比 ($\Sigma \geq 1$), $\Sigma=1$ 表示完全重合。

② 重合位置密度的计算

设有两个立方晶体, 当围绕 $[hkl]$ 轴相对旋转 θ 后, 有阵点重合。图 3.57 是垂直于 $[hkl]$ 的晶面。在此晶面上原晶体点阵的晶胞参数为 a 和 b , 而重合位置点阵(CSL)的晶胞参数为 P 和 Q 。设任意一个重合点的坐标为 (x, y) , x, y 为整数, 则有 $\tan \frac{\theta}{2} = \frac{by}{ax}$, 令 $N = \frac{b}{a}$, 则

$$\theta = 2\arctan\left(N \frac{y}{x}\right) \quad (3.92)$$

由 Σ 的定义可知: $\Sigma = \frac{P \cdot Q}{a \cdot b}$ 。由于重合位置点阵的晶胞形状与晶体结构原有晶胞形状相似, 所以 $\frac{a}{b} = \frac{P}{Q}$, 于是有

$$\Sigma = \frac{P \cdot Q}{a \cdot b} = \frac{bP^2}{a^2} = \frac{1}{a^2}[(ax)^2 + (by)^2] = x^2 + N^2y^2 \quad (3.93)$$

今在 (hkl) 面上任找两个相互垂直的短矢量, 如 $[0, l, \bar{k}]$ 及 $[k^2 + l^2, \bar{h}k, \bar{h}l]$, 则

$$\begin{aligned} N &= \sqrt{\frac{(k^2 + l^2)^2 + (\bar{h}k)^2 + (\bar{h}l)^2}{l^2 + k^2}} \\ &= \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \end{aligned} \quad (3.94)$$

由此可见,绕确定的 $[hkl]$ 轴,旋转特定的 θ 角所形成的重合位置点阵,其重合位置密度在选定 x 、 y 后便可由式(3.93)及式(3.94)算出。当算出的 Σ 为偶数时,要连续除以2以得到最小的奇数值。

表3.1给出立方晶体中沿几个主要晶轴旋转形成的CSL的重合位置密度 $1/\Sigma$ 及转角 θ 。表中重合位置密度最高($1/\Sigma = 1/3$)的界面是孪晶共格界面,其界面能很低。体心立方点阵相对于 $[110]$ 轴旋转 50.5° 形成的重合位置点阵如图3.58所示。

表 3.1 立方晶体中几种重要的重合位置点阵

旋转轴	N	x	y	θ	$1/\Sigma$	旋转轴	N	x	y	θ	$1/\Sigma$
$[100]$	1	1	2	36.9°	$1/5$	$[111]$	$\sqrt{3}$	0	1	60°	$1/3$
		2	1	53.1°	$1/5$			2	1	38.2°	$1/7$
		3	2	22.6°	$1/13_a$			1	2	27.8°	$1/13_b$
		4	1	28°	$1/17_a$			4	1	46.8°	$1/19_b$
$[110]$	$\sqrt{2}$	1	1	70.5°	$1/3$	$[210]$	$\sqrt{5}$	1	1	131.8°	$1/3$
		1	2	38.9°	$1/9$			0	1	180°	$1/5$
		3	1	50.5°	$1/11$			3	1	73.4°	$1/7$
		3	2	86.6°	$1/17_b$			2	1	96.4°	$1/9$
		1	3	26.5°	$1/19_a$			5	1	48.2°	$1/15$

注: a 、 b 表示有两种重合位置点阵具有相同的重合位置密度。

③ 重合位置点阵与大角度晶界的关系

重合位置点阵的重要性在于它展示了晶界核心区原子结构的基本周期性特征。其不足之处在于:(a)它不能包括两晶粒任意取向的晶界,因为只有当绕 $[hkl]$ 轴转动特定的 θ 角时,CSL才会出现。(b)当晶体点阵的对称性下降时,CSL出现得更少。(c)一般来说,在不同的晶体点阵之间,无CSL。因此有些学者提出了描述晶界结构的O点阵、DSC点阵等模型。

重合位置点阵与大角度晶界有如下关系:(a)重合位置晶界总是处于重合位置点阵的最密排面上。(b)当上述两者有一小角度差时,在晶界上会产生台阶(如图3.58中的BC),以使两者有最大的重合面积。(c)与理想重合位向稍有偏离的晶界可用CSL和用以协调取向的晶界次位错网络来描述。

事实上,从能量观点来看,图3.56中的刚性晶界会首先通过两个点阵的少量平移而发生松弛,以达到能量较低的位置,在此过程中,晶界核心原子会各自发生少量的位置调整(原子松弛)以找到一个能量最低的位置,从而实现点阵1到点阵2的过渡。

(2) 多晶材料的晶界强化机制

① 多晶的强化与结构因素

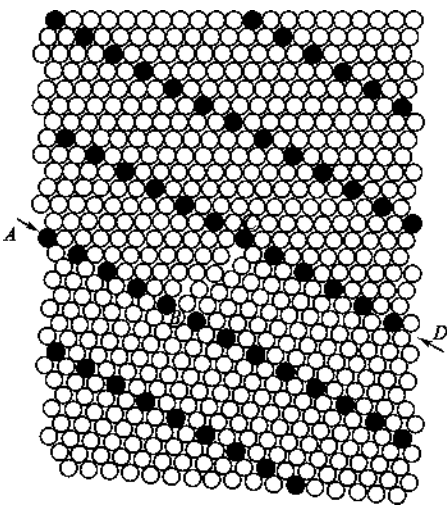


图 3.58 体心立方点阵相对 $[110]$ 轴转动 50.5° 后出现“ $1/11$ 重合位置点阵”

实验现象:实际使用的金属材料绝大多数是多晶材料,试验发现,多晶体的屈服强度明显地高于同样组成的单晶体,见图 3.59(a)。同一种多晶体材料中,晶粒越细,屈服强度越高,见图 3.59(b)。

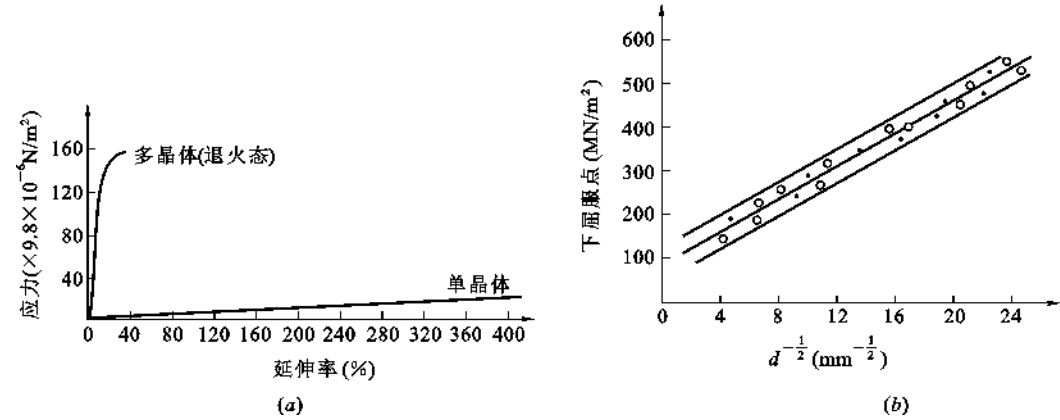


图 3.59 金属的力学性能与相结构及晶粒尺寸的关系

(a) 单晶与多晶 Zn 的应力-应变($\sigma \sim \epsilon$)曲线; (b) 低碳钢(0.005%~0.20%C)的屈服强度与晶粒平均直径的关系

原因解释:晶体的屈服强度是使晶体开始发生滑移的最小分切应力的外在反映,屈服强度高,说明晶体中位错滑移的启动较困难。多晶体中不同取向的晶粒之间存在着晶界,晶界以及晶界两侧晶粒的位向差,都会增加位错运动的阻力。这种阻力主要来自两个方面,其一,晶粒取向不一致造成的阻力。对于一定取向的力轴,不同晶粒不可能都处于滑移的最有利取向上;同时各个晶粒不同滑移系中最有利取向的滑移系的取向因子,也不可能都是最大值;加之各个晶粒之间的相互制约,使得它不能在最有方向上变形,使滑移阻力增加。其二,晶界本身的阻力。与晶粒内部相比,晶界上原子排列紊乱、不规则,伯氏矢量大,使滑移的临界分切应力增加;同时杂质原子在晶界的偏聚或形成第二相颗粒沉积在晶界上,都会阻碍位错运动。

② 晶界强化(细晶强化)机制——位错塞积与霍尔-佩奇(Hall-Petch)方程

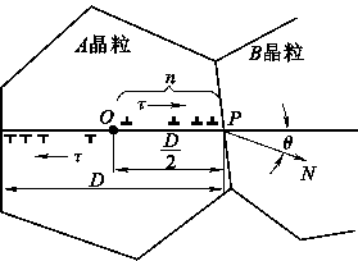


图 3.60 晶界附近位错塞积群强化机制示意图

晶体强化机制的实质就是阻止晶体中位错的运动。在变形晶体滑移面上的位错,往往成列地塞积在晶界或亚晶界前,形成位错塞积群。在杂质、第二相颗粒或不动位错之前也会发生位错塞积现象。位错塞积群是位错在运动中遇到阻碍,外力又不足以克服阻碍时形成的。位错在晶界附近塞积情况如图 3.60 所示。A 晶粒和 B 晶粒的滑移系统分别是 OP、PN,相交于晶界的 P 处,它们的位向差为 θ ,O 是 A 晶粒的外力作用点。为方便起见,假定 O 在晶粒中心,可看作是滑移系 OP 上的位错源。当外力在滑移系上的分切应力 τ 达到晶粒本身的临界分切应力 τ_c 时,位错源开动,放出位错。前面的位错遇到晶界的阻碍,停止于 P 处,其应力场对后来的位错产生排斥力,使之依次停止在某个平衡位置上而形成位错塞积群。其中位错的分布情况是:离晶界越远(即离位错源 O 处越近)的位错间的距离越大。

停止于晶界前边的位错,对晶界产生一个作用力,同时晶界也会对位错施以反作用力,使 P 点处产生很大的应力集中。只有此处的应力 τ_p 足以克服晶界和两晶粒位向差造成的阻力

时,位错才能通过晶界,A晶粒才会继续变形。综上所述,作用在滑移系上的分切应力正好为晶粒本身的临界分切应力 τ_c 时,塞积群中每个位错的合力为零。要使位错越过晶界,就必须增加外力,这就是位错塞积的强化机制。

霍尔-佩奇(Hall-Petch)方程:根据等功原理可以建立开动滑移系统所需要的外加分切应力 $\Delta\tau$ 与晶粒平均直径 d 和晶粒取向差 θ 的关系为:

$$\Delta\tau = K' \cdot d^{-\frac{1}{2}} \cdot (\sec\theta)^{\frac{1}{2}} \quad (3.95)$$

式中 $\Delta\tau = \tau - \tau_c$,该式很直观地反映了晶界的强化效果:晶粒越细,即晶界越密,晶粒间位向差越大,强化效果越好。

在没有择优取向时,多晶体的结构中,晶粒间的位向差 θ 的平均值可以看作定值,于是式(3.95)可简化为:

$$\tau = \tau_c + K''d^{-\frac{1}{2}} \quad (3.96)$$

由于开动滑移系所需要的分切应力 τ 与晶体的屈服强度 σ_y 相对应,而 τ_c 与除了晶格阻力之外不存在其他强化机制的单晶的屈服强度 σ_0 相对应。则式(3.96)可写为:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}} \quad (3.97)$$

这就是著名的霍尔-佩奇(Hall-Petch)方程。此方程已为大量实验所证实。

值得注意的是霍尔-佩奇方程也可应用于单晶体,表现为晶体的屈服强度和位错密度 ρ 的关系,半定量地反映出晶体的加工硬化机制。此时,方程为:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K\rho^{\frac{1}{2}} \quad (3.98)$$

单晶Cu和单晶Al的屈服强度和亚晶尺寸的关系如图3.61所示。金属冷加工时,加工变形量越大,晶体中位错的密度越高,则屈服强度越大。所以,式(3.98)实质上把加工硬化和晶界强化两种晶体强化机制联系起来了。

【知识扩充】 晶体强化机制除了晶界强化外还有加工硬化、固溶强化、沉淀相强化等。

附:晶粒大小除了用平均直径表征外,还可用ASTM(American Society for Testing Materials)晶粒度来给晶粒大小定级。根据放大100倍的金属照片测出每 1in^2 内的晶粒数 N ,代入方程 $N=2^{n-1}$,即可计算出ASTM晶粒度数值 n 。

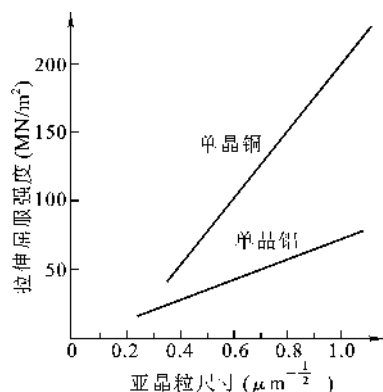


图 3.61 单晶铜和单晶铝的屈服强度和亚晶尺寸的关系

3.4.2 堆积层错

从形式上看,任何一个晶体都可以看成是一层层原子按一定方式堆砌而成,密排面内原子间的键合较强,相邻密排面间原子的键合一般较弱。事实上,晶体的生长常是按密排面来堆垛,而晶体内部的相对滑移也是发生在密排面之间。

面心立方与密排六方结构是两种最简单的密堆积结构,前者的密排面是 $\{111\}$ 面,后者是 (0001) 面。两种密排面具有相同的六方密排方式,只是六方密排面堆垛方式的不同造成了两种不同的密堆积结构。如图3.62所示,如果将第一层六方密排面的原子位置标为A,则其上可供堆垛的位置有两种,分别被标为B和C。如果只堆积一层,则两者是等价的;如果继续向

上堆垛,则将有两种不同的简单堆垛方式,分别构成不同的结构类型;按 $ABCABCA\cdots$ 方式堆垛则成面心立方结构,按 $ABABABA\cdots$ 方式堆垛则成密排六方结构。如果用弗兰克(Frank)符号来表示,即以 AB 、 BC 、 CA 顺序堆垛时用 \triangle 表示,逆顺序堆垛,即 BA 、 CB 、 AC 时用 ∇ 表示,则面心立方结构与密排六方结构可分别表示为 $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ 和 $\triangle\nabla\triangle\nabla\triangle\nabla\cdots$,见图 3.62(b)、(c)。堆垛方式与结构类型的对应关系就一目了然,而且不必考虑原子层堆垛时的参考原点了。

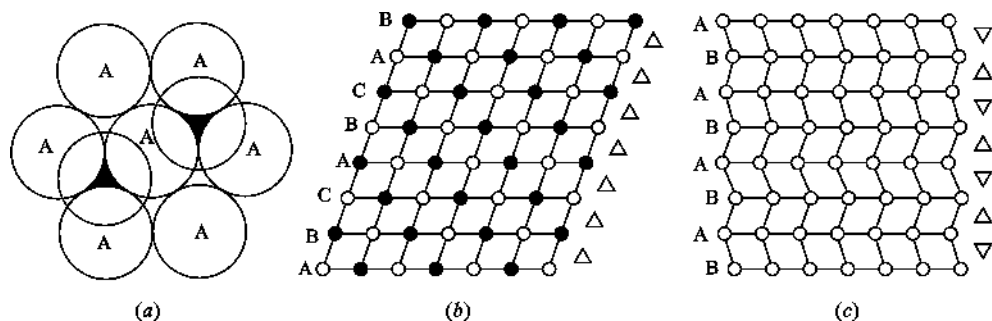


图 3.62 面心立方与密排六方的堆垛方式

(a) 六方密排面 A 上的两种等价的堆垛位置 B 和 C; (b) 面心立方结构的堆垛方式; (c) 密排六方结构的堆垛方式

堆垛层错(以下简称层错),就是指正常堆垛顺序中引入不正常顺序堆垛的原子面而产生的一类面缺陷。以面心立方结构为例,当正常层序中抽走一原子层,如图 3.63(a)所示,相应位置出现一个逆顺序堆垛层 $ABCACABC\cdots$,即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\triangle\triangle\triangle\cdots$;如果正常层序中插入一原子层,如图 3.63(b)所示,相应位置出现两个逆顺序堆垛层 $ABCACBCAB\cdots$,即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\triangle\triangle\triangle\cdots$ 。前者称抽出型(或内嵌)层错,后者称插入型(或外嵌)层错,是层错的两种基本类型。显然,层错处的一薄层晶体由面心立方结构变为密排六方结构,同样在密排六方结构的晶体中层错处的一薄层晶体也变为面心立方结构。这种结构变化,并不改变层错处原子最近邻的关系(包括配位数、键长、键角),只改变次邻近关系,几乎不产生畸变,所引起的畸变能很小。但是,由于层错破坏了晶体中的正常周期场,使传导电子产生反常的衍射效应,这种电子能的增加构成了层错能的主要部分,总的来说,这是相当低的。因而,层错是一种低能量的界面。

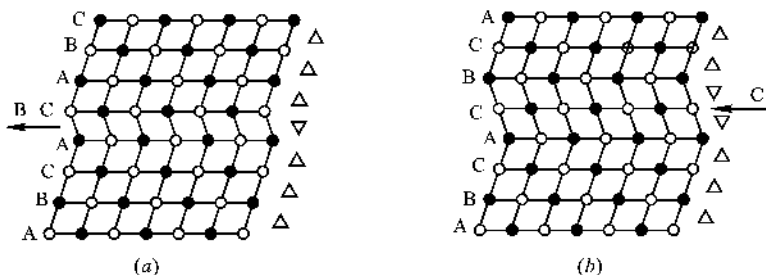


图 3.63 面心立方晶体中的抽出型层错(a)和插入型层错(b)

3.4.3 反映孪晶界面

面心立方结构的晶体中的正常堆垛方式是六方密排面作 $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ 的完全顺顺序堆垛(或与此等价,作 $\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\cdots$ 完全逆顺序堆垛)。在正常顺序堆垛中出现一层或

相继两层的逆顺序堆垛,则产生抽出型或插入型层错。如果从某一层起全部变为逆时针堆垛,例如△△△△▽▽▽▽……,那么这一原子面显然成为一个反映面,两侧晶体以此面成镜面对称(见图 3.64)。我们说这两部分晶体成孪晶关系,由于两者具有反映关系,故称反映孪晶,该晶面称孪晶界面。

容易看出,沿着孪晶界面,孪晶的两部分完全密合,最近邻关系不发生任何改变,只有次近邻关系才有变化,引入的原子错排很小,这种孪晶界面称共格孪晶界面。考察图 3.63 中的层错图像,不管是抽出型抑或是插入型层错,都相当于有两个紧密相邻、仅一个面间距的反映孪晶界面。如果这两个孪晶界面所引起的电子扰动和弹性畸变很小,因而可以不考虑它们的相互作用时,孪晶界面的能量约为层错能之半。

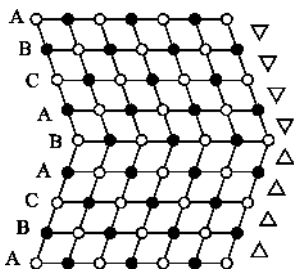


图 3.64 面心立方晶体中{111}面反映孪晶的<110>投影图

3.5 固 溶 体

将外来组元引入晶体结构,占据基质晶体质点位置或间隙位置的一部分,仍保持一个晶相,这种晶体称为固溶体。其中基质晶体为溶剂,外来组元为溶质。由于外来组元的引入,破坏了质点排列的有序性,引起周期势场的畸变,造成结构的不完整,显然它是一种组成点缺陷。固溶体可以在晶体生长过程中形成,也可以在溶液或熔体中结晶形成,还可以在烧结过程中形成。固溶体在金属和无机非金属材料中占有重要地位,对硅酸盐矿物来说,固溶体现象更为普遍。固溶体、机械混合物、化合物的区别见表 3.2。

表 3.2 固溶体、机械混合物、化合物的区别

	固 溶 体	机械混合物	化 合 物
形成原因	以原子尺寸“溶解”生成	粉末混合	原子间相互反应生成
物系相数	均匀单相系统	多相系统	均匀单相系统
化学计量	不遵循定比定律		遵循定比定律
结 构	与原始组分中主晶体(溶剂)相同		与原始组分均不相同

3.5.1 固溶体的分类

根据外来组元在基质晶体中所处位置不同,可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在基质晶体中的固溶度,可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体。

3.5.1.1 根据溶质原子在基质晶体中所处位置分类

(1) 置换式固溶体

亦称替代固溶体,其溶质原子位于点阵结点上,替代(置换)了部分溶剂原子。例如,Cu-Zn系中的 α 和 η 固溶体都是置换式固溶体。一般,金属和金属形成的固溶体都是置换式的。在金属氧化物中,主要发生金属离子位置上的置换,如:MgO-CaO, MgO-CoO, PbZrO₃-PbTiO₃, Al₂O₃-Cr₂O₃等。

(2) 间隙式固溶体

亦称间隙型固溶体,其溶质原子位于点阵的间隙中。例如,在 Fe-C 系的 α 固溶体中,碳原

子就位于铁原子的 BCC 点阵的八面体间隙中。一般,金属和非金属元素 H、B、C、N 等形成的固溶体都是间隙式的。

3.5.1.2 根据外来组元在基质晶体中的固溶度分类

固溶度是指固溶体中溶质的最大含量,也就是溶质在溶剂中的极限溶解度。它可以由实验测定,也可按热力学原理进行计算。研究固溶度不仅有理论意义,而且具有很大的实际意义,因为固溶度的大小及其随温度的变化直接关系到合金的性能和热处理行为。

间隙式固溶体的固溶度(即非金属溶质的极限溶解度)都是很有限制的,而置换式固溶体的固溶度则随合金系不同而有很大的差别,从几个 ppm(mg/kg)到 100%。

(1) 有限固溶体(不连续固溶体、部分互溶固溶体)

有限固溶体固溶度小于 100%。如 MgO-CaO 系统,虽然都是 NaCl 型结构,但阳离子半径相差较大, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.08\text{nm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.1\text{nm}$,取代只能到一定限度。所以,两种晶体结构不同或相互取代的离子半径差别较大,只能生成有限固溶体。

(2) 无限固溶体(连续固溶体、完全互溶固溶体)

由两个(或多个)晶体机构相同的组元形成,任一组元的成分范围均为 0~100%。例如,Cu-Ni 系、Cr-Mo 系、Mo-W 系、Ti-Zr 系等在室温下都能无限互溶,形成连续固溶体。再如,MgO-CoO 系统,MgO、CoO 同属 NaCl 型结构, $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.075\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072\text{nm}$,离子半径相差不多,MgO、CoO 都可以成为溶剂,分子式可写为 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $x=0\sim 1$; PbTiO_3 与 PbZrO_3 也可形成无限固溶体,分子式写成 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x=0\sim 1$ 。

3.5.2 置换型固溶体

3.5.2.1 形成置换型固溶体的条件

(1) 原子或离子尺寸的影响

在置换固溶体中,原子或离子大小对形成连续或有限置换固溶体有直接影响。从晶体稳定的观点看,相互替代的原子或离子尺寸愈相近,则固溶体愈稳定,若以 r_1 和 r_2 分别代表半径大的溶剂(基质晶体)和半径小的溶质(杂质)原子(或离子)的半径,为了预计置换型初级固溶体的固溶度,Hume-Rothery 提出了以下经验规则,当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} < 15\%$ 时,溶质与溶剂之间可以形成连续固溶体。这是形成连续固溶体的必要条件,而不是充分必要条件。当 $\Delta r = 15\% \sim 30\%$ 时,溶质与溶剂之间只能形成有限型固溶体;当 $\Delta r > 30\%$ 时,溶质与溶剂之间很难形成固溶体或不能形成固溶体,而容易形成中间相或化合物。因此, Δr 愈大,则溶解度愈小。

(2) 晶体结构类型的影响

若溶质与溶剂晶体结构类型相同,这也是形成连续固溶体的必要条件,而不是充分必要条件。只有两种结构相同和 $\Delta r < 15\%$ 时才是形成连续固溶体的充分必要条件。例如, NiO - MgO 和 $\text{Mn-}\gamma\text{-Fe}$ 都具有面心立方结构,而且 $\Delta r < 15\%$,因此 NiO-MgO 和 $\text{Mn-}\gamma\text{-Fe}$ 可形成连续固溶体; MgO-CaO , $\text{Co-}\alpha\text{-Fe}$ 中两种结构不同或 $\Delta r > 15\%$,只能形成有限型固溶体或不形成固溶体。

(3) 离子类型和键性

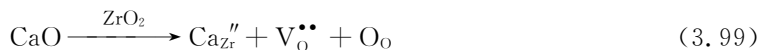
离子类型是指离子外层的电子构型,相互置换的离子类型相同,容易形成固溶体。化学键性质相近,即取代前后离子周围离子间键性相近,容易形成固溶体。

(4) 电价因素

形成固溶体时,离子间可以等价置换也可以不等价置换。为了保持形成固溶体的电中性,不等价置换不易形成连续固溶体。

在硅酸盐晶体中,常发生复合离子的等价置换,如 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$,使钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 和钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 能形成连续固溶体。又如, $\text{Ca}^{2+} = 2\text{Na}^+$, $\text{Ba}^{2+} = 2\text{K}^+$ 常出现在沸石矿物中。

为了保持电价平衡,还可以通过生成缺陷的方式形成固溶体。如



3.5.2.2 影响因素的主次性

以上几个影响因素,并不是同时起作用,在某些条件下,有的因素会起主要因素,有的不起主要作用。例如, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.026\text{nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.039\text{nm}$,相差达 45% 以上,电价又不同,但 Si—O、Al—O 键性接近,键长亦接近,仍能形成固溶体,在铝硅酸盐中,常见 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 形成置换固溶体的现象。

3.5.3 间隙型固溶体

当外来杂质原子进入晶体的间隙位置时,便生成间隙型的固溶体。这种类型的固溶体,在金属系统中比较普遍。例如原子半径较小的 H、C、B 和 N 进入金属晶格的间隙,成为间隙型固溶体。钢材中有高碳钢、中碳钢、低碳钢之分,它们就是碳在铁中的间隙型固溶体。钢中的马氏体,是一种碳-铁固溶体。铁原子作体心正方排列碳原子择优占据 c 轴上八面体的间隙位置,含碳量越高,长轴 c 与短轴 a 的比值也越大,马氏体的硬度也随碳含量的增加而升高。间隙型固溶体在无机非金属固体材料中是不普遍的。

3.5.3.1 形成间隙型固溶体的条件

间隙型固溶体的固溶度仍然取决于离子尺寸、离子价、电负性、结构等因素。

(1) 杂质质点大小

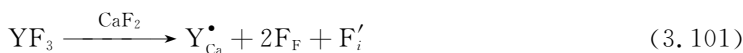
即添加的原子愈小,易形成固溶体,反之亦然。

(2) 晶体(基质)结构

但离子尺寸是与晶体结构的关系密切相关的,在一定程度上来说,结构中间隙的大小起了决定性的作用。基质晶体中空隙愈大,结构愈疏松,易形成固溶体。

(3) 电价因素

外来杂质原子进入间隙时,必然引起晶体结构中电价的不平衡,与置换型固溶体一样,也必须保持电价的平衡。这可以通过生成空位,产生部分取代或离子的价态变化来达到。例如 YF_3 加入到 CaF_2 中,反应如下



从式(3.101)可以看到,当 F^- 离子进入间隙时,产生负电荷,由 Y^{3+} 进入 Ca^{2+} 位置来保持位置关系和电价的平衡。

形成间隙式固溶体时,一般都使晶格常数增大,增加到一定的程度,使固溶体变成不稳定而离解,所以填隙型固溶体不可能是连续固溶体。晶体中间隙是有限的,容纳杂质质点的能力

$\leq 10\%$ 。

3.5.3.2 实例

在面心立方结构中,例如 MgO 中,氧八面体间隙都已被 Mg^{2+} 离子占满,只有氧四面体间隙是空的。在 TiO_2 中,有二分之一的八面体空隙是空的。在萤石结构中, F^- 离子作简单立方排列,而正离子 Ca^{2+} 只占据了八配位的立方体空隙的一半,在晶胞中有一个较大的间隙位置。在沸石之类的具有网状结构的硅酸盐结构中,间隙就更大,具有隧道型空隙。因此,对于同样的外来杂质原子,可以预料形成间隙型固溶体的可能性或固溶度大小的顺序将是:沸石 $>$ 萤石 $>$ TiO_2 $>$ MgO ,实验证明是符合的。

3.5.4 形成固溶体后对晶体性质的影响

固溶体可以看作是含有杂质原子的晶体,这些杂质原子的进入使基质晶体的性质(晶格常数、密度、电性能、光学性能、机械性能)发生很大变化,这就为开辟新型材料提供了一个广阔的领域。

3.5.4.1 稳定晶格,阻止晶型转变的发生

(1) PbTiO_3 和 PbZrO_3 都不是性能优良的压电陶瓷。 PbTiO_3 是一种铁电体,但纯的 PbTiO_3 烧结性能极差,在烧结过程中晶粒长得很大,晶粒之间结合力很差,居里点(居里温度以上不出现自发极化)为 490°C 。发生相变时,晶格常数剧烈变化,一般在常温下发生开裂,所以没有纯的 PbTiO_3 陶瓷。 PbZrO_3 是一种反铁电体,居里点为 230°C 。利用它们结构相同, Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 离子尺寸相差不多的特性,能生成连续固溶体—— $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x=0.1\sim 0.3$ 。随着组成的不同,在常温下有不同晶体结构的固溶体,而在斜方铁电体和四方铁电体的边界组成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ 处,压电性能、介电常数都达到最大值,得到了优于纯粹的 PbTiO_3 和 PbZrO_3 的陶瓷材料,其烧结性能也很好,这种陶瓷被命名为 PZT 陶瓷。

(2) ZrO_2 是一种高温耐火材料,熔点 2680°C ,但单斜 $\xrightleftharpoons[\text{约 } 900^\circ\text{C}]{\text{约 } 1100^\circ\text{C}}$ 四方时,伴随很大的体积收缩,这对高温结构材料是致命的。若加入 CaO ,则它和 ZrO_2 形成固溶体,无晶型转变,使体积效应减少,使 ZrO_2 成为一种很好的高温结构材料。

3.5.4.2 活化晶格

形成固溶体后,晶格结构有一定畸变,处于高能量的活化状态,有利于进行化学反应。如, Al_2O_3 熔点高(2050°C),不利于烧结,若加入 TiO_2 ,可使烧结温度下降到 1600°C ,这是因为 Al_2O_3 与 TiO_2 形成固溶体, Ti^{4+} 置换 Al^{3+} 后, Ti_{Al} 带正电,为平衡电价,产生正离子空位,加快扩散,有利于烧结进行。

3.5.4.3 固溶强化

固溶体的强度与硬度往往高于各组元,而塑性则较低,这种现象称为固溶强化。强化的程度(或效果)不仅取决于它的成分,还取决于固溶体的类型、结构特点、固溶度、组元原子半径差等一系列因素。现将固溶强化的特点和规律概述如下:

间隙式溶质原子的强化效果一般要比置换式溶质原子更显著。这是因为间隙式溶质原子往往择优分布在位错线上,形成间隙原子“气团”,将位错牢牢地钉扎住,从而造成强化(详见缺陷)。相反,置换式溶质原子往往均匀分别在点阵内,虽然由于溶质和溶剂原子尺寸不同,造成点阵畸变,从而增加位错运动的阻力,但这种阻力比间隙原子“气团”的钉扎力小得多,因而

强化作用也小得多。

显然,溶质和溶剂原子尺寸相差越大或固溶度越小,固溶强化越显著。但是也有些置换式固溶体的强化效果非常显著,并能保持到高温,这是由于某些置换式溶质原子在这种固溶体中有特定的分布。例如在面心立方的 18Cr-8Ni 不锈钢中,合金元素镍往往择优分布在{111}面上的扩展位错层错区,使位错的运动十分困难。

固溶强化在实验中经常见到,如铂、铑单独做热电偶材料使用,熔点为 1450℃;将铂铑合金作其中的一根热电偶,铂作另一根热电偶,熔点为 1700℃;若两根热电偶都用铂铑比例不同的铂铑合金时,熔点达 2000℃ 以上。

3.5.4.4 固溶体对材料物理性质的影响

固溶体的电学、热学、磁学等物理性质也随成分而连续变化,但一般都不是线性关系。固溶体的强度与硬度往往高于形成固溶体的各组元,而塑性则较低。

3.5.5 固溶体的研究方法

对于固溶体的存在,如何去发现又如何进行研究、固溶体能否形成,可根据前面所述的固溶体生成条件及影响固溶体溶解度的因素进行大略的估计。

3.5.5.1 固溶体组成的确定

形成固溶体后,如何确定固溶体的组成,一般有以下两种方式。

(1) 点阵常数与成分的关系—Vegard 定律

实际发现,当两种同晶型的盐(如 KCl-KBr)形成连续固溶体时,固溶体的点阵常数与成分成直线关系。也就是说,点阵常数正比于任一组元(任一种盐)的浓度,这就是 Vegard 定律。后来,人们将 Vegard 定律推广到两种具有相同晶体结构的金属所形成的固溶体。对于由结构不同的两种金属所形成的固溶体,人们仍然假设,只要将各金属的点阵常数变成配位数为 12 时的数值,Vegard 定律就仍然适用。

如果 Vegard 定律果真适用于由金属 A 和 B 形成的固溶体,那么固溶体的点阵常数就应与成分(例如 B 组元的原子分数 C_B)成线性关系,如图 3.65 中直线 MN 所示,该图两端的纵坐标显然就分别是金属 A 和 B 的点阵常数。然而,分析了许多实际情形后发现,对于大多数金属固溶体来说,Vegard 定律并不成立。实际情况有三种:

① 实际点阵常数大于按 Vegard 定律计算出的点阵常数,如图 3.65 曲线 MCN 所示。这时我们就说,实际固溶体相对于 Vegard 定律有正偏差。属于这类固溶体的有 Cu-Au, Cu-Pd, Cu-Ag 等。

② 实际点阵常数小于按 Vegard 定律算出的点阵常数,如图 3.65 中曲线 MDN 所示。这时我们就说,实际固溶体相对于 Vegard 定律有负偏差。属于这类固溶体的有 Ag-Au, Ag-Pd, Ag-Pt, Co-Ni 等。

③ 完全符合 Vegard 定律的固溶体很少,它们都是由 Mo、W、Ta、Nb 等金属相互形成的固溶体。

由以上的实例可以看出,即使是由具有相同晶体结构、并能无限互溶的金属形成的固溶体

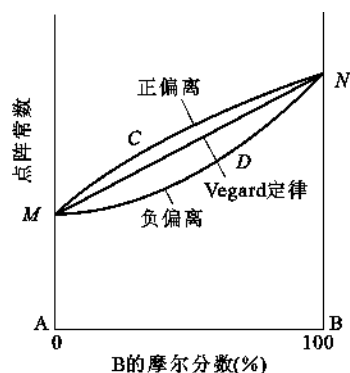


图 3.65 固溶体的点阵常数与成分的关系

也未必符合 Vegard 定律。因此,对金属固溶体来说,Vegard 定律只是少数特例,而不是一般规律。只有对很稀的固溶体,Vegard 定律才近似成立。

为什么实际固溶体不符合 Vegard 定律呢?归根结底是影响合金相结构的因素有多个,而不是一个尺寸因素。如果说,Vegard 定律反映了尺寸因素,那么和 Vegard 定律的偏离就是其他因素(如电子浓度、负电性等)综合作用的结果。

如何预计实际固溶体和 Vegard 定律偏离的情况呢?从宏观上讲,可根据相图来判断:如果该固溶体的液相线是凹的,则一般是正偏离;如果是凸的,则是负偏离;如果液相线近似是直线,则该固溶体近似符合 Vegard 定律。从微观上讲,可根据原子间作用力来判断,反之,若异类原子间的引力大于同类原子间的引力,则由这两类原子形成的固溶体必有负偏离,反之则为正偏离;而当异类原子间的引力等于同类原子间的引力时固溶体正好符合 Vegard 定律。

固溶体可以应用 X 射线分析方法来进行研究,这种方法是建立在下述原理的基础上的:在置换型固溶体中,如有较大的原子(或离子)取代了点阵中较小的原子(或离子)时,则使整个点阵有些胀大,即点阵中的晶格常数和晶面间距等都有所增大;而当以尺寸较小的原子(或离子)进行置换时,则点阵又相应地有一些缩小。这种改变大抵与其取代的量成比例,故可应用 X 射线结构分析法测定这种改变而求出组成上相应的变化。对已知晶格常数和掺杂浓度的固溶体,应用 Vegard 定律绘出固溶体的晶格常数和成分的关系曲线,然后对未知成分的固溶体采用 X 射线结构分析法测定其晶体结构,并与上述曲线比较,即可得出成分。实际上 Vegard 定律在这种关系的描述上有些偏离,但仍然具有一定的指导意义,如对古文物成分的鉴定方面。

(2) 物理性能和成分的关系

固溶体的电学、热学、磁学等物理性质也随成分而连续变化,根据这一原理,可以通过对物理性能的研究而判定组成的变化。例如,可以通过测定固溶体的密度、折光率等性质的改变,来确定固溶体的形成和各组元间的相对含量,如钠长石与钙长石能形成一系列连续固溶体,在这种固溶体中,随着钠长石向钙长石的过渡,其密度及折光率均递增,据此可制定一个对照表,通过测定未知组成固溶体的性质后与该表对照,由此反推该固溶体的组成。

3.5.5.2 固溶体类型的大略估计

在讨论置换型固溶体和间隙型固溶体时,可注意到,生成间隙型固溶体的条件要比置换式苛刻得多。因为除了尺寸因素之外,一个更重要的因素是晶体中是否有足够大的间隙位置。在离子晶体中,特别在氧化物晶体中都是以氧离子作密堆积,金属离子填充在氧离子构成的四面体间隙、八面体间隙之中。一般说来,在金属氧化物中,具有氯化钠结构的晶体,不大可能生成间隙型固溶体?因为金属离子尺寸比较大,而在氯化钠结构中,只有四面体间隙是空的。具有空的氧八面体间隙的金红石结构,或具有更大空的间隙的萤石型结构,金属离子才能填入。所以如果在结构上只有四面体间隙是空的,可以基本上排除生成间隙型固溶体的可能性。例如 MO 、 NaCl 、 GaO 、 SrO 、 CoO 、 FeO 、 KCl 等都不会生成间隙型固溶体,这和氯化钠结构能生成肖特基缺陷是一致的。而在那一些空的间隙较大、弗伦克尔缺陷生成能较低的晶体中,例如 CaF_2 、 ZrO_2 、 UO_2 等,有可能生成间隙型固溶体,但究竟是否生成还有待实验验证。

以上叙述了对固溶体组成的大略估计,但所生成的固溶体是完全互溶,还是部分互溶,或是根本不生成固溶体,这时需应用某些技术(利用差热分析(DTA),比热-温度曲线,热膨胀,淬冷法配合 X 射线分析或光学显微镜分析等)作出它们的相图。但相图不能告诉所生成的固溶体是置换型还是填隙型,或者是两者的混合型。在前面讨论缺陷方程表示法时,谈到缺陷必须

符合位置关系、电中性、质量平衡等基本原则,但是往往发现这样的情况,当杂质进入晶体时,生成置换式固溶体符合上述原则,生成间隙型固溶体也符合,甚至取代和填隙都符合。因此缺陷方程只能告诉人们生成固溶体的可能的形式,最后确定要借助于其他的方法。

3.5.5.3 固溶体类型的实验判别

固溶体类型的实验判别,有几种不同的方法。对于金属氧化物系统,最可靠而简便的方法是写出生成不同类型固溶体的缺陷反应方程;根据缺陷方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系,并画出曲线;然后把这些数据与实验值相比较,哪种类型与实验相符合即是什么类型。

(1) 理论密度计算

$$\text{理论密度 } d_{\text{理}} = \frac{\text{(含有杂质的) 固溶体的晶胞质量 } W}{\text{晶胞体积 } V} \quad (3.102)$$

式中 W ——晶胞中所有质点的质量;

V ——通过 X 射线衍射测得的晶胞常数可得出,如立方晶系 $V=a^3$ 。

计算方法:① 先写出可能的缺陷反应方程式;

② 根据缺陷反应方程式写出固溶体可能的化学式;

③ 由化学式可知晶胞中有几种质点,计算出晶胞中 i 质点的质量。

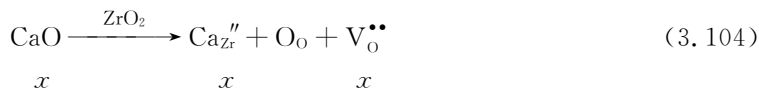
晶胞中 i 质点的质量:

$$W_i = \frac{\text{晶胞中 } i \text{ 质点的位置数} \times i \text{ 质点实际所占分数} \times i \text{ 的原子量}}{\text{阿佛加德罗常数 } N_0} \quad (3.103)$$

其中,晶胞中 i 质点的位置数由基质的晶体结构确定, i 质点实际所占分数由固溶体的化学式决定。据此,计算出晶胞质量 $W = \sum_{i=1}^n W_i$,由此可见,固溶体化学式的确定至关重要。

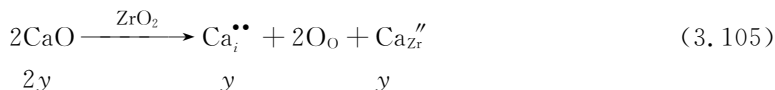
(2) 固溶体化学式的确定

以 CaO 加入到 ZrO_2 中为例,以 1mol 基质晶体为基准,掺入 $x\text{molCaO}$,形成置换式固溶体(空位模型)



则化学式为 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 。

若形成间隙式固溶体(间隙模型)



则化学式为 $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$ 。

固溶体化学式中 x 、 y 为待定参数,其值取决于固溶体的组成及建立固溶体化学式时的假设条件。写出固溶体的化学式后,即可确定质点占据正常格点的百分含量。如置换式固溶体 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 中:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 实际所占分数} = \frac{x}{1}$$

$$\text{Zr}^{4+} \text{ 实际所占分数} = \frac{1-x}{1}$$

$$\text{O}^{2-} \text{ 实际所占分数} = \frac{2-x}{2}$$

间隙式固溶体 $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$ 中:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 实际所占分数} = \frac{2y}{1}$$

$$\text{Zr}^{4+} \text{ 实际所占分数} = \frac{1-y}{1}$$

$$\text{O}^{2-} \text{ 实际所占分数} = \frac{2}{2} = 1$$

(3) 举例

若固溶体的摩尔组成为 $0.15\text{CaO} \cdot 0.85\text{ZrO}_2$, 将其写成原子比形式为 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 。置换式固溶体的化学式为 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, 根据固溶体中各元素原子数目对应成比例即可求出固溶体化学式中待定参数的值。

① 对于置换式固溶体有

$$x = 0.15 \quad 1 - x = 0.85 \quad 2 - x = 1.85$$

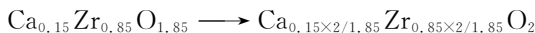
则可得 $x = 0.15$, 所以, 置换式固溶体化学式为 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 。又因为 ZrO_2 属于萤石结构, 晶胞分子数 $Z = 4$, 晶胞中有 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 O^{2-} 三种质点。

$$\begin{aligned} \text{晶胞质量 } W &= \sum W_i \\ &= \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{0.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{1.85}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} \\ &= 75.18 \times 10^{-23} (\text{g}) \end{aligned}$$

X 射线衍射分析晶胞常数 $a = 0.5131 \text{ nm}$, 晶胞体积 $V = a^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$,

$$d_{\text{理, 置}} = \frac{W}{V} = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.565 \text{ g/cm}^3$$

② 对于间隙式固溶体, 其化学式为 $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$, 与已知组成 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 相比, O^{2-} 不同, 需经过如下恒等变形来确定待定参数之值。



然后根据固溶体中各元素原子数目对应成比例建立关系:

$$2y = \frac{0.15 \times 2}{1.85}, \quad 1 - y = \frac{0.85 \times 2}{1.85}$$

由此可得 $y = 0.15 / 1.85$, 所以, 间隙式固溶体化学式为 $\text{Ca}_{0.3/1.85}\text{Zr}_{1.7/1.85}\text{O}_2$ 。

$$\begin{aligned} \text{晶胞质量 } W &= \sum W_i \\ &= \frac{4 \times \frac{0.3/1.85}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{1.7/1.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{2/2}{1} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} \\ &= 81.25 \times 10^{-23} (\text{g}) \end{aligned}$$

$$d_{\text{理, 间}} = \frac{W}{V} = \frac{81.25 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 6.014 \text{ g/cm}^3$$

实际测量密度 $d_{\text{实测}} = 5.477 \text{ g/cm}^3$, 由此可判断生成的是置换型固溶体。

3.6 非化学计量化合物

按照化学中定比定律,化合物中的不同原子的数量要保持固定的比例,但在实际的化合物中,有一些化合物并不符合定比定律,其中负离子与正离子的比例并不是固定的比例关系,这些化合物称为非化学计量化合物。这是在化学组成上偏离化学计量而产生的一种缺陷。在含有变价元素(Fe、Ti、Co)的人工合成晶体中,甚至是天然晶体中非化学计量化合物都是经常可以见到的,这种化合物可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体,也是一种点缺陷。非化学计量化合物具有如下特点:

(1) 非化学计量化合物的产生及其缺陷浓度与气氛性质、分压大小有关,这有别于其他缺陷;

(2) 这种化合物可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体,即不等价置换是发生在同一种离子中的高价态与低价态间的相互置换;

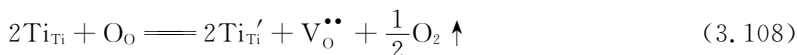
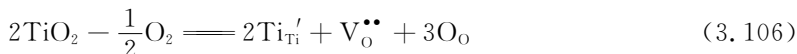
(3) 缺陷浓度与温度有关,这点可以从平衡常数看出;

非化学计量化合物都是半导体,非化学计量化合物为制造半导体元件开辟了一个新途径,半导体材料分为两大类:一是掺杂半导体,如 Si、Ge 中掺杂 B、P。Si 中掺 P 为 n 型半导体;二是非化学计量化合物半导体,又分为金属离子过剩(n 型)(包括负离子缺位和间隙正离子)和负离子过剩(p 型)(正离子缺位和间隙负离子)两大类。

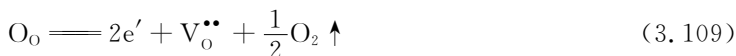
3.6.1 由于负离子缺位,使金属离子过剩

TiO₂、ZrO₂ 中会产生这种缺陷,它们的分子式可写为 TiO_{2-x}、ZrO_{2-x}。从化学计量的观点来看,在这种化合物中,正离子与负离子的比例是 1:2,但由于氧离子不足,在晶体中存在氧空位,使得金属离子与化学计量比较起来显得过剩。TiO_{2-x}、ZrO_{2-x} 的产生是由于环境中缺氧,晶格中的氧会逸出到环境中,使晶体中出现氧空位而产生的。

对于 TiO₂ 失去氧变成 TiO_{2-x} 的过程,反应如下:



又因为 $\text{Ti}_{\text{Ti}}' = \text{Ti}_{\text{Ti}} + e'$, 所以式(3.108)等价于:



根据缺陷反应方程式,平衡时 $[e'] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][p_{\text{O}_2}]^{1/2}[e']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]} \quad (3.110)$$

如果注意到晶体中氧离子的浓度基本不变,而过剩电子的浓度是氧空位的两倍,则可简化为:

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (3.111)$$

式(3.111)表明氧空位的浓度与氧分压的 $1/6$ 次方成反比。所以 TiO_2 的非化学计量对氧压力是敏感的,在还原气氛中才能形成 TiO_{2-x} ,所以在烧结含有 TiO_2 的陶瓷时,要注意氧的压力,氧分压不足时,导致 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ 升高,烧结得到灰黑色的 TiO_{2-x} ,而得不到金黄色的 TiO_2 。

另外, $[\text{e}'] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$, 所以 TiO_2 的非化学计量半导体的电导率随氧分压升高而降低,通过控制氧分压就可控制材料的电导率。

若 p_{O_2} 不变,则 $[\text{e}'] = \frac{2^{1/3} K^{1/3}}{p_{\text{O}_2}^{1/6}}$, 而 $\Delta G = -RT \ln K$, 所以

$$[\text{e}'] \propto K^{1/3} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right) \quad (3.112)$$

由此可见,电导率随温度的升高呈指数规律增加,反映了缺陷浓度与温度的关系。

从化学的观点看来,缺氧的 TiO_2 可以看作是 4 价钛和 3 价钛氧化物的固体溶液,即 Ti_2O_3 在 TiO_2 中的固溶体;也可以把它看作是为了保持电中性,部分 Ti^{4+} 降价为 Ti^{3+} 。应该注意的是,这种离子变价的现象总是和电子的转移相联系的,即 Ti^{4+} 是由于得到电子而变成 Ti^{3+} 的,但这个电子并不是固定在一个特定的钛离子上,而是容易从一个位置迁移到另一个位置。更确切地理解,可把它看作是在负离子空位的周围,束缚了过剩电子,以保持电中性。 TiO_{2-x} 的晶体中,空位和周围离子的关系如图 3.66 所示。如前所述,氧空位是带正电的,在氧空位上束缚着 2 个电子,这两个电子不同一般的自由电子,它们是被空位束缚在空位周围的准自由电子。这种电子如果与附近的 Ti^{4+} 离子相联系, Ti^{4+} 就变成了 Ti^{3+} 。但这些电子并不属于某一个具体固定的 Ti^{4+} 离子,在电场的作用下,可以从一个 Ti^{4+} 离子迁移到邻近的另一个 Ti^{4+} 离子上,而形成电子电导。所以具有这种缺陷的材料是一种 n 型半导体。

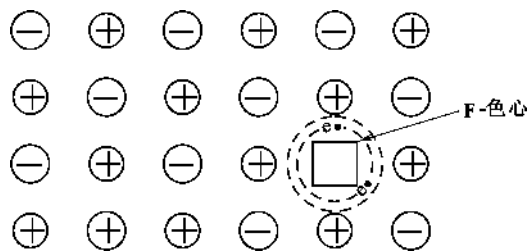


图 3.66 TiO_{2-x} 结构缺陷示意图

【例 3.8】 许多晶体在高能射线照射下产生不同的颜色,经退火后晶体的颜色又消失,试解释原因。

【解】 可通过“色心”的概念来解释。“色心”是由于电子补偿而引起的一种缺陷。一些晶体受到 X 射线、 γ 射线、中子或电子辐照,往往会产生颜色。例如,金刚石用电子轰击,产生蓝色;石英在反应堆中用中子辐照以后,产生棕色。这些颜色的产生是由于辐照破坏晶格,并产生各种类型的点缺陷的缘故。为在缺陷区域保持电中性,过剩的电子或过剩正电荷(电子空穴)就处在缺陷的位置上,与原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样,束缚在点缺陷上的电荷,也具有这样的一组能级。这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而,在缺陷位置上也就能吸收一定波长的光,这样材料就出现某种颜色。把这种经过辐照而变色的晶体加热,能使缺陷扩散而消失或产生复合,使辐照破坏得到修复,晶体失去颜色。

研究最详细的色心是 F-色心(F-Centre)(由德语 Farbe-Colout 而得),当碱金属卤化物晶

体在碱金属蒸汽中加热,然后快速淬火时,就产生 F-色心。例如,NaCl 在 Na 蒸汽中加热得到黄棕色。当 NaCl 晶体被加热时,Na 扩散到晶体的内部,以过剩的 Na^+ 离子存在。由于缺乏 Cl^- 离子,过剩的 Na^+ 离子将伴随相当数目的氯离子空位。为了保持电中性,从 Na 来的一个价电子被吸引到负离子空位上,并在那里被捕获(正像在理想晶体中,一个价电子将被一个 Cl 原子所吸引,生成一个 Cl^- 离子一样)。因此, F-色心是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的。它是一个陷落电子中心(Captured Trapped-electron Centre), F-色心如图 3.67 所示, F-色心也就是捕获了电子的负离子空位。前面曾提到负离子空位带正电荷,对于氯离子空位带一个正电荷,现在它又捕获了一个电子,因此, F-色心的构造很像一个氢原子。

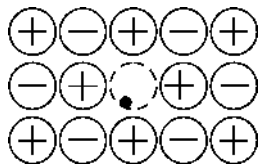
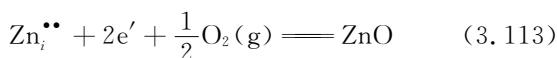


图 3.67 F-色心

根据上述的 TiO_{2-x} 结构缺陷(图 3.66),在氧空位上捕获两个电子,成为一种色心,这种色心称为 F-色心,表示在这种色心上有 2 个准自由电子。色心上的电子能吸收一定波长的光,使氧化钛从黄色变成蓝色直至灰黑色。这种存在氧空位的氧化钛是一种 n 型半导体,不能作为介质材料使用, TiO_2 的非化学计量范围比较大,可以从 TiO 到 TiO_{2-x} 连续变化。

3.6.2 由于间隙正离子,使金属离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 3.68 所示, Zn_{1+x} 和 Cd_{1+x}O 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置,它是带正电的,为了保持电中性,等价的电子被束缚在间隙金属离子的周围,这也是一种色心。例如 ZnO 在锌蒸汽中加热,颜色会逐渐加深,就是形成这种缺陷的缘故。缺陷反应可以表示如下:



或

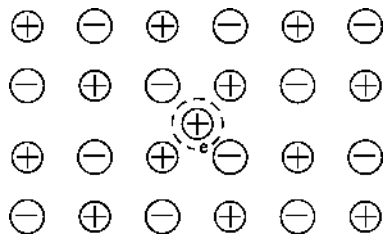
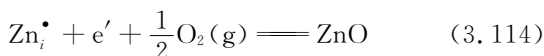


图 3.68 由于间隙正离子使金属离子过剩型结构

其缺陷形成过程如下:



按质量作用定律

$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}][e']^2}{p_{\text{Zn}}} \quad (3.116)$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸汽压的关系为

$$[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{Zn}}^{1/3} \quad (3.117)$$

如果 Zn 离子化程度不足(此为另一种模型),



$$[\text{Zn}_i^{\bullet}] \propto p_{\text{Zn}}^{1/2} \quad (3.119)$$

与上述反应同时进行的还有氧化反应



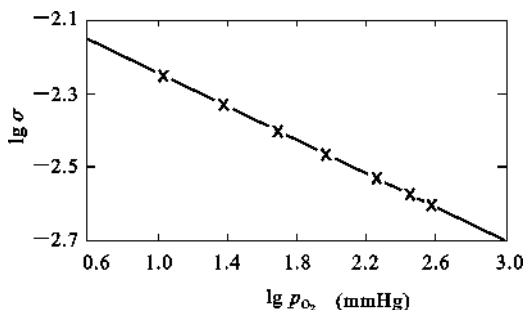


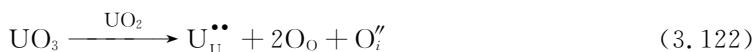
图 3.69 在 650°C 下, ZnO 电导率 σ 与氧分压 p_{O_2} (mmHg) 的关系

$$p_{Zn} \propto p_{O_2}^{-1/2} \quad (3.121)$$

因此, Zn 完全电离时, $[e'] \propto p_{O_2}^{-1/6}$, Zn 不完全电离时, $[e'] \propto p_{O_2}^{-1/4}$ 。实测 ZnO 电导率与氧分压的关系(图 3.69)支持了单电荷间隙的模型, 即后一种是正确的。

3.6.3 由于间隙负离子, 使负离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 3.70 所示。目前只发现 UO_{2+x} 具有这样的缺陷, 可以看作 U_2O_8 在 UO_2 中的固溶体。当在晶格中存在间隙负离子时, 为了保持电中性, 结构中出现电子空穴, 相应的正离子电价升高。电子空穴在电场下会运动, 因此, 这种材料是 p 型半导体。对于 UO_{2+x} 中的缺陷反应可以表示为:



等价于



根据质量作用定律

$$K = \frac{[O_i''] [h^{\bullet}]^2}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (3.124)$$

由于 $[h^{\bullet}] = 2[O_i'']$, 由此可得

$$[O_i''] \propto p_{O_2}^{1/6} \quad (3.125)$$

即随着氧压力的增大, 间隙氧的浓度增大, 这种类型的缺陷化合物是 p 型半导体。

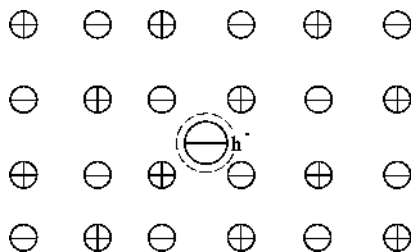


图 3.70 由于存在间隙负离子, 使负离子过剩型的结构

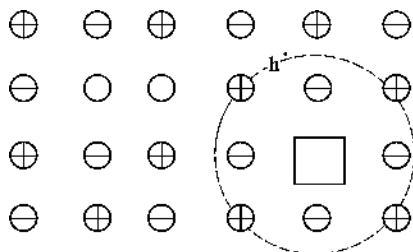
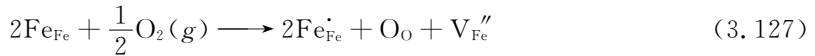


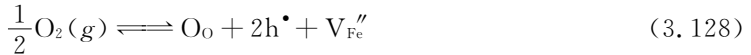
图 3.71 由于正离子空位的存在, 引起负离子过剩型结构缺陷

3.6.4 由于正离子缺位, 使负离子过剩

由于存在正离子空位, 为了保持电中性, 在正离子空位的周围捕获电子空穴, 因此, 它也是 p 型半导体。图 3.71 为这种缺陷的示意图, Cu_2O 、 FeO 中存在这种缺陷。以 FeO 为例, 其化学式可以写成 $Fe_{1-x}O$ 。由于存在 V_{Fe}'' , 为了保持电中性, 需要 2 个 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} 来保持电中性。从化学观点看, $Fe_{1-x}O$ 可以看作 Fe_2O_3 在 FeO 中的固溶体。为了保持电中性, 3 个 Fe^{2+} 被 2 个 Fe^{3+} 和 1 个空位所代替。



式(3.127)等价于



从方程式(3.128)中可见,铁离子空位 V_{Fe}'' 带负电,为了保持电中性,2 个电子空穴被束缚在其周围,形成一种 V-色心。根据质量作用定律

$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][\text{h}^{\bullet}]^2[\text{V}_{\text{Fe}}'']}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (3.129)$$

由于 $[\text{O}_{\text{O}}] \approx 1$, $[\text{h}^{\bullet}] = 2[\text{V}_{\text{Fe}}'']$, 由此可得

$$[\text{h}^{\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (3.130)$$

即随着氧分压的增大,电子空穴浓度增大,电导率也相应增大。

从上述讨论中可以看到,非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及分压大小有关,这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外,这种缺陷的浓度也与温度有关,这从平衡常数 K 与温度的关系中反映出来。以非化学计量的观点来看,所有的化合物都是非化学计量的,只是非化学计量的程度不同而已,例如, MgO 、 Al_2O_3 都有一个很狭小范围的非化学计量缺陷,但在一般情况下,都把它们看作稳定的化学计量化合物。若干典型的非化学计量的二元化合物列在表 3.3 中。

表 3.3 典型的非化学计量的二元化合物

类 型	半导体	化 合 物	类 型	半导体	化 合 物
I	n	KCl, NaCl, KBr, TiO_2 , CeO_2 , PbS	IV	p	Cu_2O , FeO, NiO, ThO_2 ,
II	n	ZnO, CdO			KBr, KI, PbS, SnS,
III	p	UO_2			CuI, FeS, CrS

本章小结

实际晶体由于在形成过程中环境因素的作用,或者在合成、制备过程中由于原料纯度等因素的影响,或者在加工、服役过程中由于外场的物理化学作用等,使得晶体结构的周期性势场发生畸变,出现各种结构不完整性,此即结构缺陷。晶体的结构缺陷不等于晶体的缺点,实际上,正是由于晶体结构缺陷的存在,才赋予晶体各种各样的性质或性能。

缺陷按几何形态分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。这种分类方法符合人们认识事物的基本规律,易建立起有关缺陷的空间概念。缺陷按其产生的原因分为:热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。此种分类方法有利于了解缺陷产生的原因和条件,有利于实施对缺陷的控制和利用。

点缺陷是材料中最常见的一种缺陷,包括热缺陷、组成缺陷、非化学计量缺陷、色心等。材料中的点缺陷始终处于产生与复合动态平衡状态,它们之间可以像化学反应似地相互反应。书写组成缺陷反应方程式时,杂质中的正负离子对应地进入基质中正负离子的位置。离子间价态不同时,若低价正离子占据高价正离子位置时,该位置带有负电荷,为了保持电中性,会产

生负离子空位或间隙正离子;若高价正离子占据低价正离子位置时,该位置带有负电荷,为了保持电中性,会产生正离子空位或间隙负离子。

固溶体按照外来组元在基质晶体中所处位置不同,可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在基质晶体中的固溶度,可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体。形成固溶体后,继之晶体的结构变化不大,但性质变化却非常显著,据此可以对材料进行改性。当材料中有变价离子存在,或晶体中质点间的键合作用比较弱时,材料与介质之间发生物质交换,形成非化学计量化合物,此类化合物是一种半导体材料。

点缺陷的浓度表征非常灵活,只要选择合适的比较标准,可以得出多种正确的浓度表征结果。点缺陷的存在及其相互作用与半导体材料的制备、材料的高温动力学过程,材料的光学、电学性质等密切相关。

线缺陷是晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动等产生的应力作用,或者晶体在使用时受到打击、切削、研磨等机械应力作用或高能射线辐照作用而产生的线状缺陷,分为刃位错、螺位错和混合位错等。位错间的相互作用、位错与点缺陷间的相互作用以及运动,与晶体力学性质、塑性变形行为等密切相关。运用位错理论可以成功地解释晶体的屈服强度、加工硬化、合金强化、相变强化以及脆性、断裂和蠕变等晶体强度理论中的重要问题。

面缺陷是块体材料中若干区域的边界。每个区域内具有相同的晶体结构,区域之间有不同的取向。面缺陷包括表面、晶界、界面、层错、孪晶面等。晶界是不同取向的晶粒之间的界面。界面分为位错界面、孪晶界面和平移界面。根据界面上质点排列情况不同有共格、半共格和非共格界面。面缺陷对解释材料的力学性质——断裂韧性具有重要意义。

思考题与习题

3.1 解释下列基本概念:

结构缺陷、点缺陷、线缺陷、面缺陷、固溶体(置换型和间隙型固溶体)、非化学计量缺陷、色心。

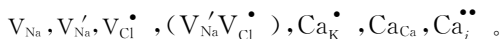
3.2 试述位错的基本类型及其特点。

3.3 非化学计量化合物有何特点?为什么非化学计量化合物都是 n 型或 p 型半导体材料?

3.4 影响置换型固溶体和间隙型固溶体形成的因素有哪些?

3.5 试分析形成固溶体后对晶体性质的影响。

3.6 说明下列符号的含义:



3.7 写出下列缺陷反应式:

(1) NaCl 溶入 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体;

(2) $CaCl_2$ 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体;

(3) NaCl 形成肖特基缺陷;

(4) AgI 形成弗伦克尔缺陷(Ag^+ 进入间隙)。

3.8 MgO 的密度是 $3.58g/cm^3$, 其晶格参数是 $0.42nm$, 计算单位晶胞 MgO 的肖特基缺陷数。

3.9 $MgO(NaCl$ 型结构)和 Li_2O (反萤石型结构)均以氧的立方密堆为基础,而且阳离子都在这种排列的间隙中。但在 MgO 中主要的点缺陷是肖特基缺陷,而在 Li_2O 中是弗伦克尔型。

3.10 (a) MgO 晶体中,肖特基缺陷的生成能为 $6eV$, 计算在 $25^{\circ}C$ 和 $1600^{\circ}C$ 时热缺陷的浓度。(b) 如果 MgO 晶体中,含有 $\times 10^{-6} mol$ 的 Al_2O_3 杂质,则在 $1600^{\circ}C$ 时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势,说明原因。(答: 1.9×10^{-31} , 8.0×10^{-9})

3.11 MgO 晶体的肖特基缺陷生成能为 84kJ/mol , 计算该晶体在 1000K 和 1500K 的缺陷浓度。(答: 6.4×10^{-3} , 3.5×10^{-2})

3.12 非化学计量化合物 Fe_xO 中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$, 求 Fe_xO 中的空位浓度及 x 值。(答: 2.25×10^{-5} ; 0.956)

3.13 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关, 如果增大周围氧气的分压, 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 及 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎么样的变化? 增大还是减小? 为什么?

3.14 对于刃位错和螺位错, 区别其位错线方向、伯氏矢量和位错运动方向的特点。

3.15 图 3.72 是晶体二维图形, 内含有一个正刃位错和一个负刃位错。

(a) 围绕两个位错伯格斯回路, 最后得伯格斯矢量若干?

(b) 围绕每个位错分别作伯氏回路, 其结果又怎样?

3.16 有两个相同符号的刃位错, 在同一滑移面上相遇, 它们将是排斥还是吸引?

3.17 晶界对位错的运动将发生怎么样的影响? 能预计吗?

3.18 晶界有小角度晶界与大角度晶界之分, 大角度晶界能用位错的阵列来描述吗?

3.19 从化学组成、相组成考虑, 试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

3.20 试阐明固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物三者之间的异同点, 列出简明表格比较。

3.21 在面心立方空间点阵中, 面心位置的原子数比立方体顶角位置的原子数多三倍。原子 B 溶入 A 晶格的面心位置中, 形成置换型固溶体, 其成分应该是 A_3B 呢还是 A_2B ? 为什么?

3.22 Al_2O_3 在 MgO 中形成有限固溶体, 在低共熔温度 1995°C 时, 约有 $18\text{wt}\%$ Al_2O_3 溶入 MgO 中, 假设 MgO 单位晶胞尺寸变化可忽略不计。试预计下列情况的密度变化。

(a) O^{2-} 为填隙离子。

(b) Al^{3+} 为置换离子。

3.23 对硫铁矿进行化学分析, 按分析数据的 Fe/S 计算, 得出两种可能的成分: Fe_{1-x}S 和 FeS_{1-x} 。前者意味着是 Fe 空位的缺陷结构, 后者是 Fe 被置换。设想用一种实验方法以确定该矿物究竟属哪一类成分?

3.24 说明为什么只有置换型固溶体的两个组分之间才能相互完全溶解, 而填隙型固溶体则不能。

3.25 如果: (1) 溶剂和溶质原子的原子半径相差超过 $\pm 15\%$; (2) 两元素的电负性相差超过 $\pm 0.4\%$, 通常这一对元素将不利于形成置换型固溶体, 其中前一因素往往起主导作用。仅根据提供的资料提出哪一对金属大概不会形成连续固溶体: Ta-W, Pt-Pb, Co-Ni, Co-Zn, Ti-Ta。

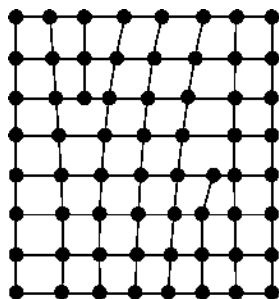


图 3.72 习题 3.15 图

金 属	原子半径(nm)	晶体结构	金 属	原子半径(nm)	晶体结构
Ti	0.1461	六方($<883^\circ\text{C}$)	Zn	0.1332	六方
		体心立方($>883^\circ\text{C}$)	Ta	0.1430	体心立方
Co	0.1251	六方($<427^\circ\text{C}$)	W	0.1370	体心立方
		面心立方($\sim 427^\circ\text{C}$)	Pt	0.1387	面心立方
Ni	0.1246	面心立方	Pd	0.1750	面心立方

3.26 对于 MgO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 其正、负离子半径比分别为 0.47 、 0.36 和 0.40 , 则 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成连续固溶体。

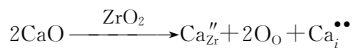
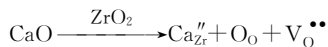
(a) 这个结果可能吗? 为什么?

(b) 试预计, 在 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统中的固溶度是有限的还是无限的? 为什么?

3.27 某种 NiO 是非化学计量的, 如果 NiO 中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 10^{-4}$, 问每 1m^3 中有多少载流子?

3.28 在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 中哪一对形成有限固溶体, 哪一对形成无限固溶体, 为什么?

3.29 将 CaO 外加到 ZrO_2 中去能生成不等价置换固溶体,在 1600°C 时,该固体具有立方萤石结构,经 X 射线分析测定,当溶入 0.15molCaO 时,晶胞参数 $a = 0.5131\text{nm}$,实验测定密度 $D = 0.5477\text{g/cm}^3$,对于 CaO-ZrO_2 固溶体来说,从满足电中性来看,可以形成氧离子空位的固溶体也可形成 Ca^{2+} 嵌入阴离子间隙中的固溶体,其固溶方程为:



请写出两种固溶体的化学式,并通过计算密度判断生成的是哪一种固溶体。

4 非晶态结构与性质

本章提要

熔体和玻璃体是物质另外两种聚集状态。相对于晶体而言,熔体和玻璃体中质点排列具有不规则性,至少在长距离范围结构具有无序性,因此,这类材料属于非晶态材料。从认识论角度看,本章将从晶体中质点的周期性、规则性排列过渡到质点微观排列的非周期性、非规则性来认识非晶态材料的结构和性质。

熔体特指加热到较高温度才能液化的物质的液体,即较高熔点物质的液体。熔体快速冷却则变成玻璃体。因此,熔体和玻璃体是相互联系、性质相近的两种聚集状态,这两种聚集状态的研究对理解无机材料的形成和性质有着重要的作用。

传统玻璃的整个生产过程就是熔体和玻璃体的转化过程。在其他无机材料(如水泥、耐火材料、陶瓷、粉末冶金制品等)的生产过程中一般也都会出现一定数量的高温熔融相,常温下以玻璃相存在于各晶相之间,其含量及性质对这些材料的形成过程及制品性能都有重要影响。如水泥行业,高温液相的性质(如粘度、表面张力)常常决定水泥烧成的难易程度和质量好坏。陶瓷和耐火材料行业,它通常是强度和美观的有机结合,有时希望有较多的熔融相,而有时又希望熔融相含量较少,而更重要的是希望能控制熔体的粘度及表面张力等性质。所有这些愿望,都必须在充分认识熔体结构和性质及其结构与性质之间的关系之后才能实现。本章主要介绍熔体的结构及性质,玻璃的通性、玻璃的形成以及玻璃的结构理论等内容,这些基本知识对控制材料的制造过程和改善材料性能具有重要的意义。

4.1 熔体的结构

4.1.1 对熔体的一般认识

熔体或液体是介于气体和固体(晶体)之间的一种物质状态。液体具有流动性和各向同性,和气体相似;液体又具有较大的凝聚能力和很小的压缩性,则又与固体相似。过去曾长期把液体看作是更接近于气体的状态,即看作是被压缩了的气体,内部质点排列也认为是无秩序的,只是质点间距离较短。后来的研究表明,只是在较高的温度(接近气化)和压力不大的情况下,上述看法才是对的。相反,当液体冷却到接近于结晶温度时,很多事实证明,液体和晶体相似。例如:

(1) 晶体与液体的体积密度相近。当晶体熔化为液体时体积变化较小,一般不超过 10% (相当于质点间平均距离增加 3% 左右);而当液体气化时,体积要增大数百倍至数千倍(例如水增大 1240 倍)。由此可见,液体中质点之间的平均距离与固体十分接近,而和气体差别

较大。

(2) 晶体的溶解热不大,比液体的气化热小得多。例如 Na 晶体的熔化热为 2.51kJ/mol,Zn 晶体的熔化热为 6.70kJ/mol,冰的溶解热为 6.03kJ/mol,而水的气化热为 40.46kJ/mol。这说明晶体和液体内能差别不大,质点在固体和液体中的相互作用力是接近的。

(3) 固液态热容量相近。表 4.1 给出几种金属固、液态时的热容值。这些数据表明质点在液体中的热运动性质(状态)和在固体中差别不大,基本上仍是在平衡位置附近作谐振动。

表 4.1 几种金属固、液态时的热容值

物质名称	Pb	Cu	Sb	Mn
液体热容(J/mol)	28.47	31.40	29.94	46.06
固体热容(J/mol)	27.30	31.11	29.81	46.47

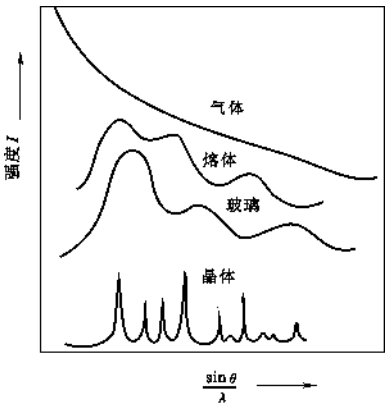


图 4.1 不同聚集状态物质的 X 射线衍射强度随入射角度变化的分布曲线

(4) X 射线衍射图谱相似。这是最具有说服力的实验。图 4.1 是同一物质不同聚集状态的 X-射线衍射强度 I 与衍射角度 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的关系。从图上可以看出,气体的特点是当衍射角度 θ 小的时候,衍射强度很大(小角度衍射),随着 θ 值的增大,衍射强度逐渐减弱;晶体的特点是衍射强度时强时弱,在不同 θ 处出现尖锐的衍射峰;在液体的 X 射线衍射图中,没有气体所特有的小角度衍射,而通常呈现宽阔的衍射峰,这些峰的中心位置位于该物质相应晶体对应衍射峰所在的区域中;玻璃的 X 射线衍射图与液体近似。

液体衍射峰最高点的位置与晶体相近表明了液体中某一质点最邻近的几个质点的排列形式与间距和晶体中的相似。液体衍射图中的衍射峰都很宽阔,这是和液体质点的有规则排列区域的高度分散有关。由此可以认为,在高于熔点不太多的温度下,液体内部质点的排列并不像气体那样杂乱无章,相反,却具有某种程度的规律性。这体现了液体结构中的近程有序和远程无序的特征。

综上所述,液体是固体和气体的中间相,液体结构在气化点和凝固点之间变化很大,在高温(接近气化点)时与气体接近,在稍高于熔点时与晶体接近。

由于通常接触的熔体多是离熔点温度不太远的液体,故把熔体的结构看作与晶体接近更有实际意义。这是因为当物质处于晶体状态时,晶格中质点的分布是按照一定规律周期性重复排列的,使其结构表现出远程有序的特点。当把晶体加热到熔点并熔化成熔体时,晶体的晶格受到破坏,而使其不再远程有序。但由于晶体熔化后质点的间距、相互作用力及热运动状态变化不大,因而在有些质点周围仍然围绕着一一定数量的有规则排列的质点。而在远离中心质点处,这种有规则排列逐渐消失,使之具有在小范围内质点有序排列的近程有序特点。

4.1.2 硅酸盐熔体结构——聚合物理论

一般盐类的熔体结构质点是简单的分子、原子或离子。但硅酸盐熔体的结构要复杂得多,这是因为硅酸盐晶体结构中的 Si—O 或 Al—O 之间的结合力强,在转变成熔体时难以破坏

造成的。因此,硅酸盐熔体中的质点不可能全部以简单的离子形式存在。硅酸盐熔体具有粘度大的特点,说明熔体中存在较大的难活动的质点或质点组合体。实验表明,硅酸盐熔体和玻璃体的结构很相似,它们的结构中都存在着近程有序的区域。

在 20 世纪 70 年代贝尔泰(P. Balta)等提出了熔体聚合物理论。之后,随着结构测试方法、研究手段及计算技术的改进和发展,对硅酸盐熔体结构的认识进展很大。熔体的聚合物理论正日趋完善,并能很好地解释熔体的结构及结构与组成、性能之间的关系。

4.1.2.1 聚合物的形成

在硅酸盐熔体中,最基本的离子是硅、氧和碱金属或碱土金属离子。由于 Si^{4+} 电价高,半径小,它有着很强的形成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的能力。根据鲍林电负性计算, $\text{Si}-\text{O}$ 间电负性差值 $\Delta X=1.7$,所以 $\text{Si}-\text{O}$ 键既有离子键又有共价键的成分(其中 50% 为共价键)。Si 原子位于 4 个 sp^3 杂化轨道构成的四面体中心。当 Si 与 O 结合时,可与 O 原子形成 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道,从而形成 σ 键;同时 O 原子已充满的 p 轨道可以作为施主与 Si 原子全空着的 d 轨道形成 $\text{d}_\pi-\text{p}_\pi$ 键,这时, π 键叠加在 σ 键上,使 $\text{Si}-\text{O}$ 键增强和距离缩短。 $\text{Si}-\text{O}$ 键有这样的键合方式,因此它具有高键能、方向性和低配位等特点。熔体中 $\text{R}-\text{O}$ 键(R 指碱金属或碱土金属离子)的键型是以离子键为主,比 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱得多。当 R_2O 、 RO 引入硅酸盐熔体中时, Si^{4+} 将把 $\text{R}-\text{O}$ 上的 O^{2-} 拉向自己一边,使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂,导致 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键强、键长、键角都会发生变动。亦即 R_2O 、 RO 起到了提供“游离”氧的作用。

如图 4.2 以 Na_2O 为例,说明以上的变化。图中与两个 Si^{4+} 相连的氧称为桥氧(O_b),与一个 Si^{4+} 相连的氧称为非桥氧(O_{nb})。在 SiO_2 石英熔体中, O/Si 比值为 $2:1$, $[\text{SiO}_4]$ 连接成架状。当引入 Na_2O 时,由于 Na_2O 提供“游离”氧, O/Si 比升高,结果使部分桥氧断裂成为非桥氧。随 Na_2O 的加入量的增加, O/Si 比值可由原来 $2:1$ 逐步升高至 $4:1$,此时 $[\text{SiO}_4]$ 的连接方式可从架状、层状、带状、链状、环状最后过渡到桥氧全部断裂而形成 $[\text{SiO}_4]$ 岛状, $[\text{SiO}_4]$ 连接程度降低。

以上这种在 Na_2O 的作用下,使架状 $[\text{SiO}_4]$ 断裂的过程称为熔融石英的分化过程。分化的结果,在熔体中形成了各种聚合程度的聚合物。图 4.3 为分化过程示意图。

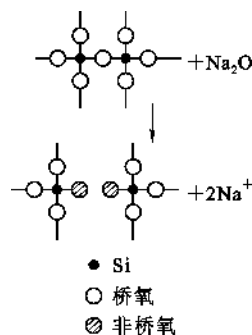


图 4.2 Na_2O 和 $\text{Si}-\text{O}$ 网络反应示意图

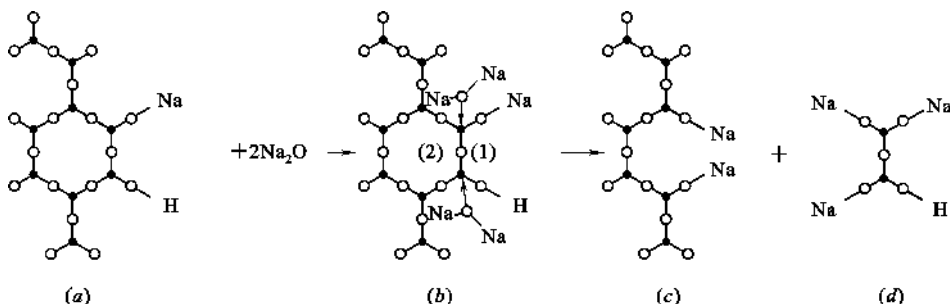


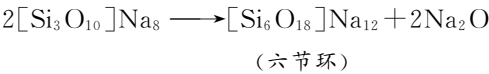
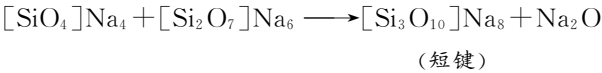
图 4.3 四面体网络被碱分化示意图

这个过程被认为是:由于粉碎的石英颗粒表面带有断键,这些断键与空气中的水汽作用形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 键。图中 4.3(a) 所示的是 SiO_2 颗粒的表面层。为了简化,图中只画出 $[\text{SiO}_4]$ 中的 3 个氧离子。当石英与 Na_2O 一起熔融时,在断键处将发生离子交换,使大部分

Si—O—H 键变为 Si—O—Na 键。由于 Na^+ 在硅氧四面体周围的存在,而使图 4.3(b)中(1)处的非桥氧与 Si 相连的键加强,而使(2)处的桥氧键相对减弱。在减弱的 Si—O 键处很容易受到 Na_2O 的侵袭而使(2)处的 Si—O 键断裂,结果原来的桥氧变成非桥氧,形成由两个硅氧四面体组成的短链二聚体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$,并从石英骨架上脱落下来,从而使熔融石英骨架分化,如图 4.3(c)所示。与此同时,在断键处形成新的 Si—O—Na 键,如图 4.3(d)。而邻近的 Si—O 键又成为新的侵袭对象。只要有 Na_2O 存在,则这种分化反应便会继续下去直至平衡。分化的结果将产生许多由硅氧四面体短链形成的低聚物,以及一些没有被分化完全的残留高聚物——石英骨架,即石英的“三维晶格碎片”,用 $[\text{SiO}_2]_n$ 表示。各种低聚物生成量和高聚物残存量由熔体总组成和温度等因素决定。



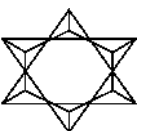
在熔融过程中随时间延长,温度上升,不同聚合程度的聚合物发生变形。一般链状聚合物易发生围绕 Si—O 轴转动同时弯曲。层状聚合物则使层本身发生褶皱、翘曲;架状聚合物热缺陷增多,同时 Si—O—Si 键角发生变化。

由分化过程产生的低聚合物不是一成不变的,它可以相互发生作用,形成级次较高的聚合物,同时释放出部分 Na_2O 。这过程称为缩聚。例如:


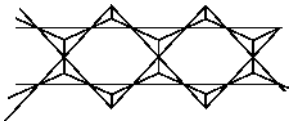


缩聚释放的 Na_2O 又能进一步侵蚀石英骨架而使其分化出低聚物,如此循环,直到体系达到分化-缩聚平衡为止。这样,在熔体中就有各种不同聚合程度的聚合阴离子团同时并存,有 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 单体、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (二聚体)、 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (三聚体)…… $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$ (n 聚体), $n=1,2,3,\dots,\infty$ 。此外还有三维晶格碎片 $[\text{SiO}_2]_n$ (其边缘有断键,内部有缺陷)、没有参加反应的氧化物(游离碱)及石英颗粒带入的吸附物等。它们在一定组成和温度下有确定的浓度。这些多种聚合物同时并存而不是一种独存便是熔体结构远程无序的实质。这里要说明一点,聚合物是具有晶体结构的,例如含有 3 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 三聚体,3 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 构成与晶体结构中一样的三节环;含有 6 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的六聚体就是以六节环的形式存在的。但它们的晶格很小且很不完整。这就使石英熔体在对应于石英晶体 X 射线衍射峰的位置也存在着 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ X 射线衍射峰,并呈弥散状态。表 4.2 示出不同 O/Si 比值时相应的聚合阴离子团结构。

表 4.2 硅酸盐聚合结构

O : Si	名 称	负离子团类型	共氧离子数	每个硅负电荷数	负离子团结构
4 : 1	岛状硅酸盐	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0	4	
3.5 : 1	组群状硅酸盐	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	1	3	
3 : 1	六节环(三节环)	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	2	2	

续表 4.2

O : Si	名 称	负离子团类型	共氧离子数	每个硅负电荷数	负离子团结构
3 : 1	链状硅酸盐	$1[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}_{\infty}$	2	2	
2.75 : 1	带状硅酸盐	$1[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_{\infty}$	2.5	1.5	
2.5 : 1	层状硅酸盐	$2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3	1	二维方向无限延伸
2 : 1	架状硅酸盐	$3[\text{SiO}_2]_{\infty}$	4	0	三维方向延伸

4.1.2.2 影响聚合物聚合程度的因素

硅酸盐熔体中各种聚合程度的聚合物浓度(数量)受组成和温度两个因素的影响。

在熔体组成不变时,各级聚合物的浓度(数量)与温度有关。熔体中的“三维晶格碎片”随温度变化存在聚合——解聚的平衡。在高温时,低聚合物以分立状态存在,当温度降低时有一部分附着在“三维碎片”上,被碎片表面的断键所固定,产生聚合反应。如果温度再升高,低聚物又脱离,产生解聚反应。图 4.4 示出某一硼硅酸盐熔体中各种聚合程度的硅氧聚合物浓度与温度的关系。由图 4.4 可见,随温度升高,低聚物浓度增加,高聚物 $[\text{SiO}_2]_n$ 的浓度降低。

当熔体温度不变时,各种聚合程度聚合物的浓度与熔体的组成有关。若用 R 表示熔体中氧硅数目比(即 $R=\text{O}/\text{Si}$), R 大说明熔体中碱性金属氧化物含量高,分化后非桥氧数目多,故而低聚物的浓度随之增大(数量多),图 4.5 所示为各种聚合程度聚合物中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体含量与 R 的关系。由图可见,随 R 增大,1~8 聚合物的生成量增加,如 $R=2.3$ 时,1~8 聚合物总量仅占 4%($R=2.3$ 曲线下面积),其余的均为级次大于 8 的聚合物(图中未画出);而当 $R=3$ 时,1~8 聚合物总量达 63%,级次大于 8 的高聚物总量约占 37%。

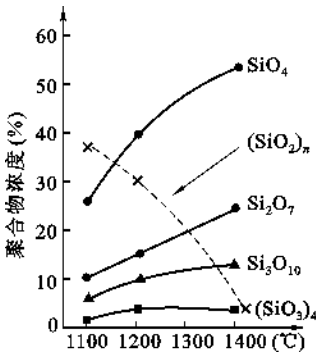


图 4.4 某一硼硅酸盐熔体中聚合物的分布随温度的变化

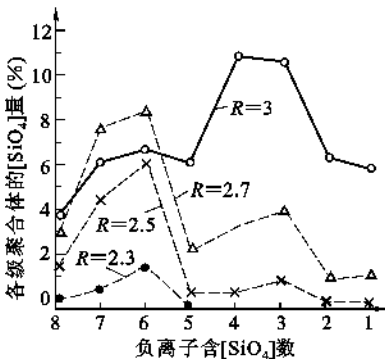


图 4.5 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在各种聚合物中的分布与 R 的关系

综上所述,硅酸盐熔体中聚合物的形成过程可分为三个阶段。初期:石英(或硅酸盐)的分化;中期:缩聚并伴随着变形;后期在一定时间和一定温度下,缩聚-分化达到平衡。产物中有低聚物、高聚物、三维晶格碎片以及游离碱、吸附物,最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物,构成硅酸盐熔体结构。聚合物的种类、大小和数量随熔体的组成和温度而变

化。这就是硅酸盐熔体结构的聚合物理论。

除硅的氧化物能聚合成各种聚合阴离子团以外,熔体中含有硼、锆、磷、砷等氧化物时也会形成类似的聚合。聚合程度随 O/B、O/P、O/Ge、O/As 等的比率和温度而变化。

随着聚合物理论的诞生,梅逊(C. R. Maason)更进一步用有机高分子理论来定量计算在一定温度下无机氧化物熔体中各种聚合程度聚合物的浓度分布。

贝尔泰(P. Balta)等运用梅逊计算法,对偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)熔体进行聚合物分布数量的计算,并绘制了熔体结构模型。熔体结构模型图见图 4.6。

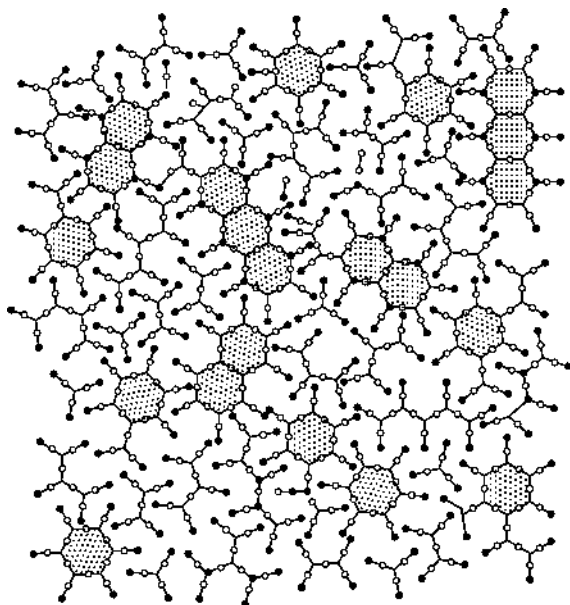


图 4.6 偏硅酸钠熔体结构模型(二维示意图)

图 4.6 显示了偏硅酸钠熔体结构有用而且直观的图形。从图 4.6 中可以看出结构的复杂性,这是由于存在大量不同类型的聚合物而造成的。从 4.6 图中还可以看出:大分子被小分子所包围,小分子起着“润滑剂”的作用,使熔体具有良好的流动性。模型也表示属于不同的分子的 $-\text{O}-\text{Na}^+$ 偶极子相互交错、相互作用,随着温度下降,由于这种相互作用在冷却过程中原子重新分布使得不同尺寸的相邻链相互固定下来,从而引起偏硅酸盐迅速有次序排列和结晶。

聚合物结构理论模型有助于理解熔体结构中聚合物的多样性和复杂性,得出熔体结构特点是近程有序而远程无序的结论。

4.1.2.3 熔体的分相

在某些情况下,硅酸盐熔体会分成 2 种或 2 种以上的不混溶液相,称为分相现象。根据近年研究,这种现象普遍存在。这种分相可能与熔体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 聚合体和其他正离子-氧多面体的几何结构,以及正离子-氧的键性有关。如果外加正离子在熔体中和氧形成较强的键,以致氧很难被硅离子夺去,在熔体中表现为独立的 $\text{R}-\text{O}$ 离子聚集体,其中只含有少数 Si 离子。这样就出现两种液相共存,一种是含少量 Si 的富 $\text{R}-\text{O}$ 液相,一种是含 R^+ 少的富 $\text{Si}-\text{O}$ 液相,使系统的自由焓降低。所以在熔体中可观察到两种液相的不混溶现象。

正离子(R^+ 和 R^{2+})和氧的键强近似地取决于正离子电荷与半径(Z/r)之比。 Z/r 比值越大,熔体分相的倾向越明显。 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等正离子的 Z/r 比值最大,容易导致熔体分相。

K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 的 Z/r 比值较小,不易导致熔体分相。但 Li^+ 的半径小,会使 $Si-O$ 熔体中出现很小的第二液相的液滴,造成乳光现象。

4.2 熔体的性质

4.2.1 粘度

粘度在无机材料生产工艺上很重要。玻璃生产的各个阶段,从熔制、澄清、均化、成型、加工,直到退火的每一工序都与粘度密切相关,如熔制玻璃时,粘度小,熔体内气泡容易逸出,在玻璃成型和退火方面粘度起控制性作用,玻璃制品的加工范围和加工方法的选择取决于熔体粘度及其随温度变化的速率;粘度也是影响水泥、陶瓷、耐火材料烧成速率快慢的重要因素,降低粘度对促进烧结有利,但粘度过低又增加了坯体变形的能力;在瓷釉中如果熔体粘度控制不当就会形成流釉等缺陷。此外,熔渣对耐火材料的腐蚀,对高炉和锅炉的操作也和粘度有关。因此熔体的粘度是无机材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。

粘度是流体(液体或气体)抵抗流动的量度。当液体流动时,一层液体受到另一层液体的牵制,其内摩擦力 F 的大小与两层液体间的接触面积及其垂直流动方向的速度梯度成正比,即:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$
(4.1)

式中 F ——两层液体间的内摩擦力;

S ——两层液体间的接触面积;

$\frac{dv}{dx}$ ——垂直到流动方向的速度梯度;

η ——比例系数,称为粘滞系数,简称粘度。

因此,粘度物理意义是指单位接触面积、单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。粘度单位是 $Pa \cdot s$ (帕·秒)。 $1Pa \cdot s = 1N \cdot s/m^2 = 10dyne \cdot s/cm^2 = 10P$ (泊)或 $1dPa \cdot s$ (分帕·秒) $= 1P$ (泊)。粘度的倒数称液体流动度 ϕ ,即 $\phi = 1/\eta$ 。

影响熔体粘度的主要因素是温度和化学组成。硅酸盐熔体在不同温度下的粘度相差很大,可以从 $10^{-2}Pa \cdot s$ 变化至 $10^{15}Pa \cdot s$,组成不同的熔体在同一温度下的粘度也有很大差别。在硅酸盐熔体结构中,有聚合程度不同的多种聚合物交织而成的网络,使得质点之间的移动很困难,因此硅酸盐熔体的粘度比一般液体高得多,如表 4.3 所示。

表 4.3 几种熔体的粘度

熔 体	温 度(℃)	粘度(Pa·s)
水	20	0.001006
熔融 NaCl	800	0.00149
钠长石	1400	17780
80%钠长石+20%钙长石	1400	4365
瓷釉	1400	1585

4.2.1.1 粘度-温度关系

(1) 弗伦克尔(Frenkel)公式

熔体粘滞流动受到的阻碍与它的内部结构有关。从熔体结构可知,在熔体中各质点的距离和相互作用力的大小都与晶体接近,每个质点都处在相邻质点的键力作用之下,也即落在一定大小的势垒 Δu 之间。在平衡状态下,质点处于位能比较低的状态。如要使质点流动,就得使它活化,即要有克服势垒 Δu 的足够能量。因此这种活化质点的数目越多,流动性就越大,按玻耳兹曼能量分布定律,活化质点的数目是和 $e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$ 成比例的,即:

$$n = A_1 e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$$

式中 n ——具有活化能 Δu 的活化质点数目;

Δu ——质点粘滞活化能;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——绝对温标;

A_1 ——与熔体组成有关的常数。

流动度 ϕ 与活化质点成正比:

$$\phi = A_2 e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$$

所以:

$$\eta = \frac{1}{\phi} = A_3 e^{\frac{\Delta u}{kT}}$$

对上式取对数,得:

$$\lg \eta = \lg A_3 + \frac{\Delta u}{kT} \lg e$$

如 Δu 与温度无关,则:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T} \tag{4.2}$$

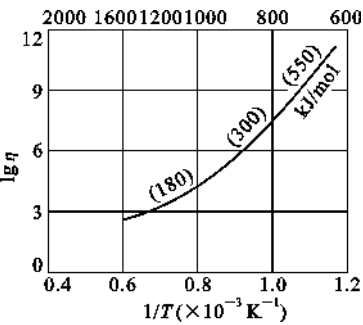


图 4.7 钠硅酸盐玻璃熔体的

$\lg \eta \sim \frac{1}{T}$ 关系曲线

式中 $A = \lg A_3$; $B = \frac{\Delta u}{k} \lg e$, A 和 B 均为与温度无关而与组成有关的常数。即 $\lg \eta$ 与 $1/T$ 成直线关系。这正是由于温度升高,质点动能增大,使更多的质点成为活化质点之故。从直线斜率可算出 Δu 。

但因这个公式假定粘滞活化能只是与温度无关的常数,所以只能应用于简单的不缔合的液体或在一定温度范围内缔合度不变的液体。对于硅酸盐熔体在较大温度范围时,斜率会发生变化,因而在较大温度范围内式(4.2)不适用。如图 4.7 是钠钙硅酸盐玻璃熔体粘度与温度的关系。

图 4.7 中显示在较宽温度范围内 $\lg \eta \sim \frac{1}{T}$ 并非直线,说明

Δu 不是常数。如在曲线上一定温度处作切线,即可计算这一温度下的活化能。从图 4.7 中标出的计算值,可以看出活化能随温度降低而增大。据报道大多数氧化物熔体的粘滞活化能在低温时为高温时的 2~3 倍。这是因为熔体粘性流动时,并不使键断裂,而只是使原子从一个平衡位置移到另一个位置。因此活化能应是液体质点作直线运动所必需的能量。它不仅与熔

体组成,还与熔体 $[\text{SiO}_4]$ 聚合程度有关。当温度高时,低聚物居多数,而温度低时高聚合物明显增多。在高温区或低温区 $\lg\eta \sim \frac{1}{T}$ 还是可以近似看着直线。但在玻璃转变温度范围 $T_g \sim T_f$ (注:对应于粘度为 $10^{12} \sim 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度范围)内,由于熔体结构发生突变,也就是聚合物分布随温度变化而剧烈改变从而导致活化能随温度变化。因此聚合物分布变化导致活化能的改变。

由于硅酸盐熔体的结构特性,因而与晶体(如金属、盐类)的粘度随温度的变化有显著的差别。熔融金属和盐类,在高于熔点时,粘度变化很小,当达到凝固点时,由于熔融态转变成晶态的缘故,粘度呈直线上升。而硅酸盐熔体的粘度随温度的变化则是连续的。

(2) VFT 公式(Vogel-Fulcher-Tammann 公式)

在讨论熔体的结构中,我们已经知道若温度升高,聚合阴离子团将解聚成较小的离子团;反过来,温度降低时,较小的离子团又将缔合成更复杂的大阴离子团。因此,对于多数硅酸盐熔体来说,在低温时,必然发生缔合作用。由于熔体的粘度主要取决于体积大的难运动的质点,即聚合阴离子团。故随着阴离子团的缔合或离解过程,其粘滞活化能 Δu 也会随着改变。所以,弗仑格尔公式只适用于表示高温段或低温段的粘度和温度关系,而在熔体结构发生显著变化的温度范围是不适用的。

于是提出了更适用的 VFT 的粘度-温度关系式,这个经验公式是 Vogel、Fulcher、Tammann 三人共同工作的结果。公式如下:

$$\lg\eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (4.3)$$

式中 A, B, T_0 ——均是与熔体组成有关的常数。

式(4.3)的基本假设是 Δu 与 T 有关,所以适用于玻璃转变温度范围。下面从自由体积结构模型说明这个公式。该模型认为,在液体中存在许多大小不等、数目不等的不规则的空洞,这些空洞的总和称为自由体积 V_f ,其值为:

$$V_f = V - V_0$$

式中 V ——温度 T 时液体的体积;

V_0 —— T_0 时液体所具有的最小体积,即液体分子作紧密堆积时的体积;

T_0 ——液体分子不能再移动时的温度,也可理解为:当液体过冷到 T_0 时,其中的质点不再可能作在一般液体中的迁移运动。

也就是说,在 T_0 时液体分子运动是不可能的。只有当温度升高、体积膨胀,在液体中形成了自由体积或额外体积 V_f 时,才能为液体分子运动及流动提供“空间”。显然,自由体积越大,液体越易流动,粘度就越小。反之亦然。这时粘度与温度的关系以粘度与自由体积的关系表示如下:

$$\eta = B \exp\left(\frac{KV_0}{V_f}\right) \quad (4.4)$$

式中 B, K 是和熔体组成有关的常数。式(4.4)与 VFT 公式等效。现证明如下:

根据膨胀系数: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$,则常压下:

$$\alpha dT = \frac{dV}{V} = d \ln V$$

等式两边积分：

$$\int_{T_0}^T \alpha dT = \int_{V_0}^V d \ln V = \ln \frac{V}{V_0}$$

α 为常数,则:

$$\alpha(T - T_0) = \ln \frac{V}{V_0}$$

$$\frac{V}{V_0} = \exp[\alpha(T - T_0)]$$

将 $\exp[\alpha(T - T_0)]$ 展开成幂级数,忽略高次项,得:

$$\exp[\alpha(T - T_0)] = 1 + \alpha(T - T_0)$$

所以

$$V = V_0 \exp[\alpha(T - T_0)] = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

因为

$$V_f = V - V_0 = V_0 \alpha (T - T_0)$$

代入 $\eta = B \exp\left(\frac{KV_0}{V_f}\right)$ 可得:

$$\eta = B \exp\left[\frac{KV_0}{V_0 \alpha (T - T_0)}\right]$$

$$\lg \eta = \lg B + \frac{K}{\alpha(T - T_0)} \lg e$$

即:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

上面两个公式都是经验公式,所以目前粘度仍不能通过计算而得到精确的数据,在实际生产和科研中仍需要实际测定的粘度数据作为依据。由于硅酸盐熔体的粘度相差很大,从 $10^{-2} \sim 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,因此不同范围的粘度用不同方法测定。范围在 $10^7 \sim 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的高粘度用拉丝法,根据玻璃丝受力作用的伸长速度来确定。范围在 $10 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度用转筒法,利用细铂丝悬挂的转筒浸在熔体内转动,悬丝受熔体粘度的阻力作用扭成一定角度,根据扭转角的大小确定粘度。范围在 $10^{0.5} \sim 1.3 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度可用落球法,它根据斯托克斯沉降原理,测定铂球在熔体中下落速度求出之。此外,很小的粘度 ($10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 可用振荡阻滞法,利用铂摆在熔体中振荡时,振幅受阻滞逐渐衰减的原理测定。

(3) 特征温度

由于温度对玻璃熔体的粘度影响很大,在玻璃成形退火工艺中,温度稍有变动就造成粘度较大的变化,导致控制上的困难。为此提出了特定粘度的温度来反映不同玻璃熔体的性质差异。见图 4.8。

(a) 应变点

粘度相当于 $4 \times 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,在该温度,粘性流动事实上不复存在,玻璃在该温度退火时不能除去其应力。

(b) 退火点 (T_g)

粘度相当于 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,也是消除玻璃中应力的上限温度,在此温度应力在 15min 内除去。也称为玻璃转变温度。

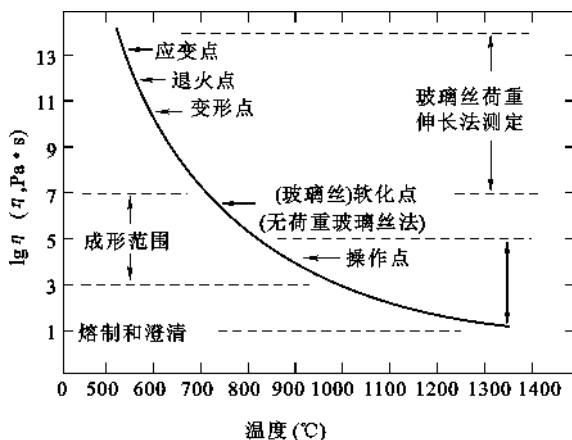


图 4.8 硅酸盐玻璃的粘度-温度曲线

(c) 变形点

粘度相当于 $10^{10} \sim 10^{10.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,是指变形开始温度,对应于热膨胀曲线上最高点温度,又称为膨胀软化点。

(d) 软化点

粘度相当于 $4.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,它是用 0.55~0.75mm 直径、23cm 长的玻璃纤维在特制炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热,在自重下达到每分钟伸长 1mm 时的温度。

(e) 操作点

粘度相当于 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度,也就是玻璃成形的温度。

(f) 成形温度范围

粘度相当于 $10^3 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。指准备成形操作与成形时能保持制品形状所对应的温度范围。

(g) 熔化温度

粘度相当于 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,在此温度下,玻璃能以一般要求的速度熔化,玻璃液的澄清、均化得以完成。

以上这些特性温度都是用标准方法测定的。

组成不同的玻璃,温度-粘度曲线的形状虽然相似,但具体进程的行程并不相同。图 4.9 是不同组成工业玻璃的 $\lg \eta \sim T$ 关系曲线。可从成形粘度范围 ($\eta \approx 10^3 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 所对应的温度范围(例如 $t_1 t_4 > t_2 t_3$)推知玻璃料性的长短。所谓料性是指玻璃随温度变化时粘度的变化速率。在相同粘度变化范围内,所对应的温度变化范围大,则称为料性长,也称为长性玻璃或慢凝玻璃,如硼硅酸盐玻璃;若在相同粘度变化范围内,所对应的温度变化范围小,则称为料性短,也称为短性玻璃或快凝玻璃,如铝硅酸盐玻璃;生产中可通过改变组成来调节玻璃料性的长短或凝结时间的快慢来适应各种不同的成形方法。

4.2.1.2 粘度-组成关系

图 4.9 说明无机氧化物熔体组成对粘度的影响。显然,组成是通过改变熔体结构而影响粘度的。从上述 $\eta \sim T$ 公式中和组成有关的一些常数,可以知道熔体组成不同,质点间的作用力不等,使得影响粘度的活化能有所差异,从而表现出粘度上的差异。

(1) 一价碱金属氧化物

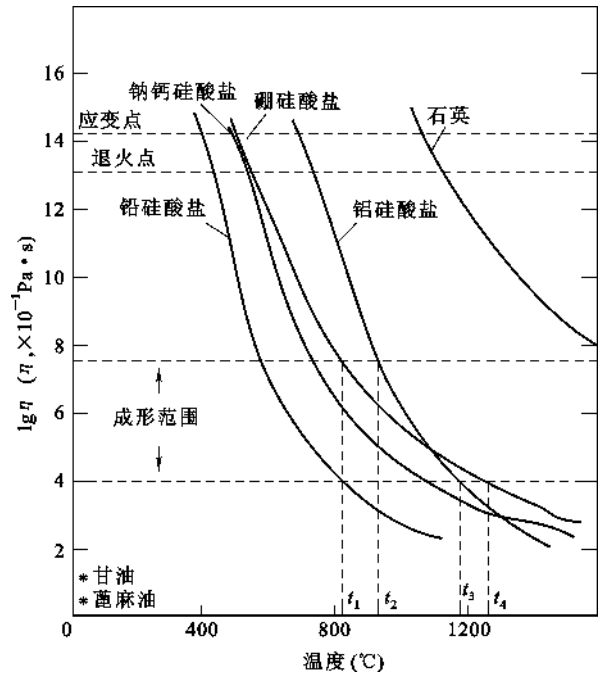


图 4.9 某些工业玻璃的粘度-温度曲线

硅酸盐熔体的粘度首先取决于硅氧四面体网络的聚合程度,即随 O/Si 比值的上升而下降,见表 4.4。

表 4.4 熔体中 O/Si 比值与结构及粘度的关系

熔体的分子式	O/Si 比值	结构式	[SiO ₄]连接形式	1400℃粘度值(Pa·s)
SiO ₂	2/1	[SiO ₂]	骨架状	10 ⁹
Na ₂ O·2SiO ₂	2.5/1	[Si ₂ O ₅] ²⁻	层状	28
Na ₂ O·SiO ₂	3/1	[SiO ₃] ²⁻	链状	1.6
2Na ₂ O·SiO ₂	4/1	[SiO ₄] ⁴⁻	岛状	<1

通常碱金属氧化物(Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O)能降低熔体粘度。如图 4.10 所示, SiO₂ 熔体中仅加 2.5mol%K₂O 就使 1600℃时的粘度降低 4 个数量级。这些正离子由于电荷少、半径大,与 O²⁻ 的作用力较小,提供了系统中的“自由氧”而使 O/Si 比值增加,导致原来硅氧负离子团解聚成较简单的结构单位,因而使活化能减低、粘度变小。图 4.11 表示 Na₂O-SiO₂ 系统中 Na₂O 含量对粘滞活化能 Δu 的影响。从图可见粘滞活化能随 Na₂O 含量增加而变小,并在约 30%处曲线出现转折。

在简单碱金属硅酸盐系统(R₂O-SiO₂)中,碱金属离子 R⁺对粘度的影响与本身含量有关。如图 4.12 所示。当 R₂O 含量较低时(O/Si 比值较低),则熔体中硅氧负离子团较大,对粘度起主要作用的是四面体[SiO₄]间的键力。这时,加入的正离子的半径越小,降低粘度的作用越大,其次序是 Li⁺>Na⁺>K⁺>Rb⁺>Cs⁺,参见图 4.12。这是由于 R⁺除了能提供“游离”氧,打断硅氧网络以外,在网络中还对 ≡Si—O←R 键有反极化作用,减弱了上述键力。Li⁺ 离子半径最小,电场强度最强,反极化作用最大,故它降低粘度的作用最大。当熔体中 R₂O 含

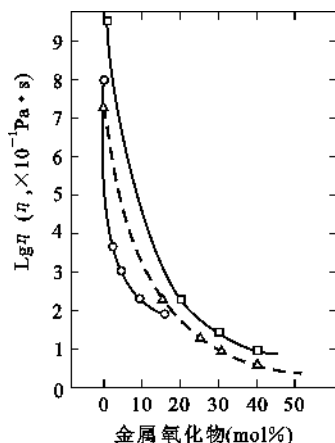


图 4.10 网络改变剂氧化物对
熔融石英粘度的影响

□ = $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 1400°C ; ○ = $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 1600°C ;
△ = $\text{BaO}-\text{SiO}_2$, 1700°C

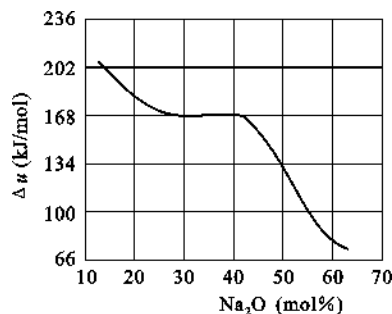


图 4.11 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的粘滞
活化能与组成的关系

量较高(O/Si 比值较高)时,则熔体中硅氧负离子团接近最简单的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式,同时熔体中有大量 O^{2-} 存在, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体之间主要依靠 R—O 键力连接,这时作用力矩最大的 Li^+ 就具有较大的粘度了,因此,在这种情况下, R_2O 降低粘度的次序是 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。

比较图 4.11 和图 4.12 可清楚看到,两者在相当于 30% Na_2O 处均表现出明显的转折。证明在相应组成时结构有显著改变。

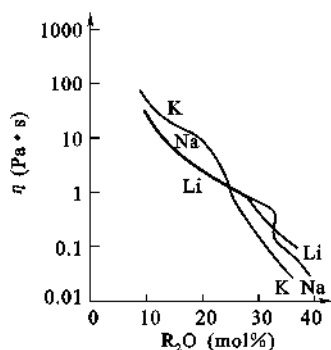


图 4.12 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃在
 1400°C 时的粘度变化

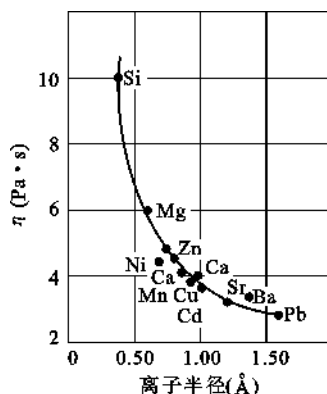


图 4.13 二价阳离子对硅酸
盐熔体粘度的影响

(2) 二价金属氧化物

二价碱土金属氧化物对粘度影响比较复杂,因为它们一方面和碱金属离子一样,能使硅氧负离子团解聚使粘度降低;但另一方面,它们的电价较高而半径又不大,因此其离子势 Z/r 较 R^+ 的大,能夺取硅氧负离子团中的 O^{2-} 来包围自己,导致硅氧负离子团聚合。如 $2[\text{SiO}_4]^{4-} \longrightarrow [\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-} + \text{被夺去的 } \text{O}^{2-}$,使粘度增大。综合这两个相反效应, R^{2+} 降低粘度的次序是 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,见图 4.13。

CaO 、 ZnO 表现较为奇特。低温时, CaO 增加熔体粘度;高温时,当含量小于(10~12)

mol%时,降低粘度;当含量大于(10~12)mol%时,增大粘度。低温时 ZnO 也增加粘度,但在高温时却是降低粘度。所以 CaO (含量较低时)、ZnO 具有缩短料性的作用。

在不同温度下,CaO 与 MgO 之间相互代换,会出现相反结果。例如在 1200℃ 时 MgO 代 CaO 会增加粘度,而在 800℃ 时反而降低粘度。这是由于温度高低不同,它们夺取硅氧负离子团中 O^{2-} 的难易程度不同。温度低时, O^{2-} 不易被夺去。

此外,离子间的相互极化对粘度也有重要影响。由于极化使离子变形,共价键成分增加,减弱了 Si—O 键力,因此具有 18 个电子层结构的二价副族元素离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等较含 8 个电子层的碱土金属离子更能降低粘度。如 $18Na_2O \cdot 12RO \cdot 70SiO_2$ 玻璃当 $\eta = 10^{12}$ Pa·s 时温度是:

RO:	BeO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	PbO
温度(℃):	582	533	511	482	513	487	422

(3) 高价金属氧化物

一般说来,在熔体中引入 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ThO_2 等氧化物时,因这些阳离子电荷多,离子半径又小,作用力矩大,总是倾向于形成更为复杂巨大的聚合阴离子团,使粘滞活化能变大,从而导致熔体粘度增高。

(4) 阳离子配位数

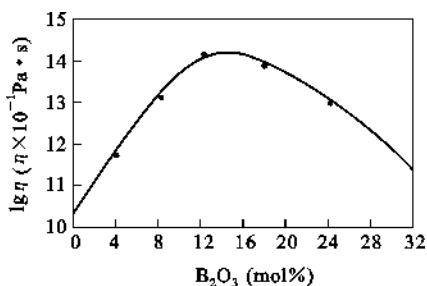


图 4.14 $16Na_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (84-x)SiO_2$ 系统玻璃中 560℃ 时的粘度变化

熔体中组分对粘度的影响还和相应的阳离子的配位状态有密切关系。图 4.14 为硅酸盐 Na_2O-SiO_2 玻璃中,以 B_2O_3 代 SiO_2 时,粘度随 B_2O_3 含量的变化曲线。当 B_2O_3 含量较少时, $Na_2O/B_2O_3 > 1$,结构中“游离”氧充足, B^{3+} 离子处于 $[BO_4]$ 四面体状态加入到 $[SiO_4]$ 四面体网络,使结构紧密,粘度随含量升高而增加;当 B_2O_3 含量和 Na_2O 含量的比例约为 1 时(B_2O_3 含量约为 15%), B^{3+} 离子形成 $[BO_4]$ 四面体最多,粘度达到最高点; B_2O_3 含量继续增加,粘度又逐步下降,这是由于较多量的 B_2O_3 引入使 $Na_2O/B_2O_3 < 1$,”游离”

氧不足,增加的 B^{3+} 开始处于 $[BO_3]$ 中,结构趋于疏松,粘度下降。这种由于 B^{3+} 离子配位数变化引起性能曲线上出现转折的现象,称为“硼反常现象”。

(5) 混合碱效应

熔体中同时引入一种以上的 R_2O 或 RO 时,粘度比等量的一种 R_2O 或 RO 高,称为“混合碱效应”,这可能与离子的半径、配位等结晶化学条件不同而相互制约有关。

(6) 其他化合物

CaF_2 能使熔体粘度急剧下降,其原因是 F^- 的离子半径与 O^{2-} 的相近,较容易发生取代,但 F^- 只有一价,将原来网络破坏后难以形成新网络,所以粘度大大下降。稀土元素氧化物如氧化镧、氧化铈等,以及氯化物、硫酸盐在熔体中一般也起降低粘度的作用。

综上所述,加入某一种化合物所引起粘度的改变既取决于加入的化合物的本性,也取决于原来基础熔体的组成。

4.2.2 表面张力

与其他液体一样,熔体表面层的质点受到内部质点的吸引力比表面层空气介质的引力大,因此表面层质点有趋向于熔体内部并使表面积有尽量收缩的趋势,结果在表面切线方向上有一种缩小表面的力作用着,这个力即表面张力。表面张力的物理意义为:作用于表面单位长度上与表面相切的力,单位是 N/m。若要使表面增大,相当于使更多的质点移到表面,则必须对系统做功。通常将熔体与另一相接触的相界面上(一般另一相指空气),在恒温、恒压条件下增加一个单位表面积时所做的功,称为比表面能,简称表面能,单位为 J/m²,简化后其因次为 N/m。因此,熔体的表面能和表面张力的数值与因次相同(但物理意义不同)。以后涉及熔体表面能时往往就用表面张力来代替。表面张力以 σ 表示之。

熔体的表面张力对于玻璃的熔制、成形以及加工工序有重要的作用。在玻璃熔制过程中,表面张力在一定程度上决定了玻璃液中气泡的长大和排除;在玻璃成形中,人工挑料或吹小泡及滴料供料都要借助于表面张力,使之达到一定形状。拉制玻璃管、玻璃棒、玻璃丝时,由于表面张力的作用才能获得正确的圆形;玻璃制品的烘口、火抛光也需借助于表面张力作用;近代浮法平板玻璃生产是基于表面张力而获得可与磨光玻璃表面质量相媲美的优质玻璃。在硅酸盐材料中熔体的表面张力的会影响液、固表面润湿程度和影响陶瓷材料坯、釉结合程度,因此熔体的表面张力是无机材料制造过程中需要控制的另一个重要工艺参数。

水的表面张力为 70×10^{-3} N/m 左右,熔融盐类为 100×10^{-3} N/m 左右,硅酸盐熔体的表面张力通常波动在 $(220 \sim 380) \times 10^{-3}$ N/m 范围内,与熔融金属的表面张力数值相近,其数值随组成与温度而变化。一些熔体的表面张力数值列于表 4.5。

表 4.5 熔体的表面张力 $\sigma(\times 10^{-3}$ N/m)

熔体	温度(℃)	σ	熔体	温度(℃)	σ
H ₂ O	25	72	SiO ₂	1800	307
NaCl	1080	95		1300	290
B ₂ O ₃	900	80	FeO	1420	585
P ₂ O ₅	1000	60	钠钙硅酸盐熔体		
PbO	1000	128	(Na ₂ O : CaO : SiO ₂	1000	316
Na ₂ O	1300	290	= 16 : 10 : 74)		
Li ₂ O	1300	450	钠硼硅酸盐熔体		
Al ₂ O ₃	2150	550	(Na ₂ O : B ₂ O ₃ : SiO ₂	1000	265
	1300	380	= 20 : 10 : 70)		
ZrO ₂	1300	350	瓷器中玻璃相	1000	320
GeO ₂	1150	250	瓷釉	1000	250~280

如前所述,表面张力是由于排列在表面层的质点受力不均衡引起的,则这个力场相差愈大,表面张力也愈大,因此凡是影响熔体质点间相互作用力的因素,都将直接影响到表面张力的大小。

4.2.2.1 表面张力与组成的关系

熔体内原子(离子或分子)的化学键型对其表面张力有很大影响。其规律是:具有金属键的熔体表面张力>共价键>离子键>分子键。硅酸盐熔体中既具有共价键又有离子键。因此其表面张力介于典型共价键熔体与离子键熔体之间。

结构类型相同的离子晶体,其晶格能越大,则其熔体的表面张力也越大;其单位晶胞边长越小,熔体的表面张力也越大。总的说来,熔体内部质点之间的相互作用力愈大,则表面张力也愈大。

各种氧化物的加入对硅酸盐熔体表面张力的影响是不同的。

对于硅酸盐熔体,随着成分的变化,特别是 O/Si 比值的变化,其聚合阴离子团的大小、形态和相互作用力矩 e/r 大小也发生变化(e 是聚合阴离子团所带的电荷, r 是聚合阴离子团的半径)。一般说 O/Si 比值愈小,熔体中聚合阴离子团愈大, e/r 比值变小,相互间作用力愈小,因此这些聚合阴离子团就部分地被排挤到熔体表面层,使表面张力降低。一价金属阳离子以断网为主,它的加入能使聚合阴离子团离解,由于聚合阴离子团的 r 减小使 e/r 的值增大,相互间作用力增加,表面张力增大,如图 4.15 所示。

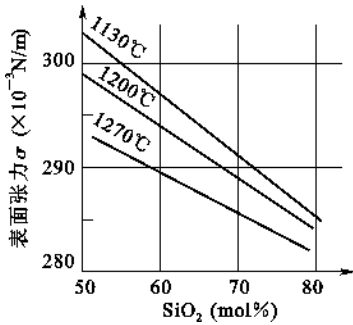


图 4.15 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统熔体成分对表面张力的影响

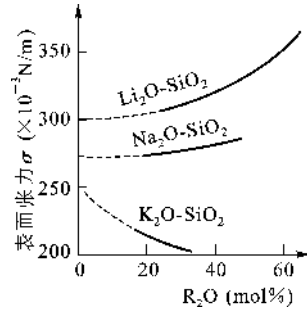


图 4.16 300°C 时 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的关系

从图 4.15 中可以看出,在不同温度下,随着 Na_2O 的引入量的增多,表面张力也增大。但随着阳离子半径的增加,这种作用依次减小。其顺序为:

$$\sigma_{\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2} > \sigma_{\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2} > \sigma_{\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2} > \sigma_{\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2}$$

到 K_2O 已经起降低表面张力的作用,见图 4.16 所示。

当用等摩尔分数的碱土金属氧化物按 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 以及 $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ 的顺序置换时,同样随着离子半径的增大,表面张力减小。各种氧化物对玻璃的表面张力影响可分为三类,见表 4.6 所示。

表 4.6 氧化物对表面张力的影响

类 别	氧 化 物	备 注
I 表面惰性组分	SiO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 CdO 、 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 La_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Pr_2O_5	增大系统表面张力, CaF_2 也属于此类组分
II 表面活性组分	K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 PbO 、 B_2O_3 、 As_2O_3 、 P_2O_5	降低系统表面张力, Na_3AlF_6 、 Na_2SiF_6 也能显著降低表面张力
III 溶解性差而表面活性强组分	V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 CrO_3 (Cr_2O_3)、 SO_3	这些组分能使熔体表面张力降低 20%~30% 或更多

第 I 类氧化物,如: SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Li_2O 等没有表面活性,能增加表面张力,称为表面惰性物质。

第Ⅱ类氧化物,如 K_2O 、 PbO 、 B_2O_3 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 等引入量较大时能显著降低熔体表面张力。

第Ⅲ类氧化物,如 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 等,即使引入量较少,也可剧烈地降低熔体的表面张力,称为表面活性物质,它们总是趋于自动聚集在表面(这现象为吸附)以降低体系表面能。

B_2O_3 熔体,因 $[BO_3]$ 基团是一个平面单元,垂直于这一平面上的作用力是很小的,因此 $[BO_3]$ 基团的排列与表面平行。 B_2O_3 熔体的表面张力很小, $900^\circ C$ 时只有约 $80 \times 10^{-3} N/m$ 。在硅酸盐熔体中引入 B_2O_3 也会使表面张力值减小,因为虽然在熔体内部 B^{3+} 的配位数是 4,而在表面就会变成 $[BO_3]$ 基团。 B_2O_3 是瓷釉中常用的降低表面张力的组分。

氟化物如 Na_3AlF_6 、 Na_2SiF_6 ,硫酸盐如芒硝,氯化物如 $NaCl$ 等都能显著降低熔体的表面张力。因此,在玻璃生产中,加入这些化合物均有利于玻璃液的澄清和均化。

当两种熔体混合时,一般不能单纯将它们各自的表面张力值用加和法计算。由于表面张力小的熔体在混合后会聚集在表面上,即使加入少量也可以显著降低混合熔体的表面张力。

4.2.2.2 表面张力与温度的关系

从表面张力的概念可知,温度升高,质点热运动增加,体积膨胀,相互作用为松弛,因此,液-气界面上的质点在界面两侧所受的力场差异也随之减少,表面张力降低。在高温时,熔体的表面张力受温度变化的影响不大,一般温度每增加 $100^\circ C$,表面张力约减少 $(4 \sim 10) \times 10^{-3} N/m$ 。当熔体温度降到靠近其软化温度范围时,其表面张力会显著增加,这是因为此时体积突然收缩,质点间作用力显著加大而致。如图 4.17 所示为钾铅硅酸盐玻璃的表面张力与温度的关系。该玻璃的相应成分(wt%)如表 4.7 所示。

表 4.7 钾铅硅酸盐玻璃的组成

所含氧化物	SiO_2	Na_2O	K_2O	PbO	Al_2O_3	CaO	MgO
wt%	57.5	4.2	8.0	28.6	1.4	0.4	0.4

由图 4.17 可看出,在高温及低温区,表面张力均随温度的增加而减小,二者几乎成直线关系,可用下述经验公式表示:

$$\sigma = \sigma_0(1 - bT) \quad (4.5)$$

式中 b ——与成分有关的经验常数;

σ_0 ——一定条件下开始的表面张力值;

T ——温度变动值。

式(4.5)对于不缔合或解离的液体具有良好的适用性,但由于在硅酸盐熔体中存在复合硅氧阴离子团的缔合或解离,因此在软化温度附近出现转折,不呈直线关系,不能用上述经验公式表示。

而对 $PbO-SiO_2$ 系统玻璃,其表面张力随温度升高而略微变大,温度系数为正值。一般含有表面活性物质的系统也出现此正温度系数,这可能与在较高温度下出现“解吸”过

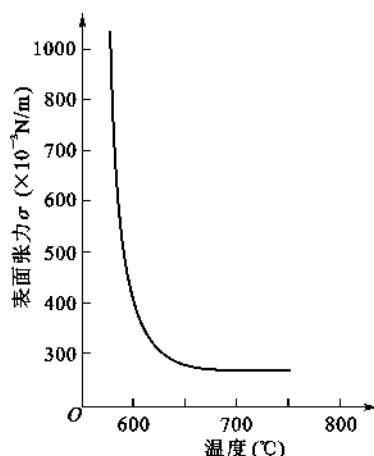


图 4.17 钾铅硅酸盐玻璃的表面张力与温度的关系

程有关。对硼酸盐熔体,随着碱含量减少,表面张力的温度系数由负逐渐接近零值,当碱含量再减少时 $\frac{d\sigma}{dT}$ 也将出现正值。这是由于温度升高时,熔体中各组分的活动能力增强,扰乱了熔体表面 $[\text{BO}_3]$ 平面基团的整齐排列,致使表面张力增大。 B_2O_3 熔体在 1000°C 左右的 $\frac{d\sigma}{dT} \approx 0.04 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

一般硅酸盐熔体的表面张力温度系数并不大,波动在 $(-0.06 \sim +0.06) \times 10^{-3} \text{ N/(m} \cdot ^\circ\text{C)}$ 之间。

熔体周围的气体介质对其表面张力也会产生一定的影响。非极性气体如干燥的空气、 N_2 、 H_2 、 He 等对熔体的表面张力基本上不影响,而极性气体如水蒸气、 SO_2 、 NH_3 、 HCl 等对熔体表面张力影响较大,通常使表面张力有明显的降低,而且介质的极性愈强,表面张力降低得也愈多,即与气体的偶极矩成正比。特别在低温时(如 550°C 左右),此现象较明显,当温度升高时,由于气体被吸收能力降低,气氛的影响同时减小,在温度超过 850°C 或更高时,此现象将完全消失。此外气体介质的性质对熔体的表面张力有强烈影响。一般说,还原气氛下熔体的表面张力较氧化气氛下大20%。这对于熔制棕色玻璃时色泽的均匀性有着重大意义,由于表面张力的增大,玻璃熔体表面趋于收缩,这样便不断促使新的玻璃液达到表面而起到混合搅拌作用。

4.3 玻璃的形成

玻璃是由熔体过冷而形成的一种无定形固体,因此在结构上与熔体有相似之处。玻璃是无机非晶态固体中最重要的一族。

传统玻璃一般通过熔融法,即玻璃原料经加热、熔融、过冷来制取。随着近代科学技术的发展,现在也可由非熔融法,如:气相的化学和电沉积、液相的水解和沉积、真空蒸发和射频溅射、高能射线辐照、离子注入、冲击波等方法来获得以结构无序为主要特征的玻璃态(通常称为非晶态)。无论用何种方法得到的玻璃,其基本性质是相同的。

4.3.1 玻璃的通性

一般无机玻璃的外部特征是有较高的硬度,较大的脆性,对可见光具有一定的透明度并在开裂时具有贝壳及蜡状断裂面。较严格说来,玻璃具有以下物理通性。

4.3.1.1 各向同性

无内应力存在的均质玻璃在各个方向的物理性质,如折射率、导电性、硬度、热膨胀系数、导热系数以及机械性能等都是相同的,这与非等轴晶系的晶体具有各向异性的特性不同,却与液体相似,是其内部质点的随机分布而呈现统计均质结构的宏观表现。

但玻璃存在内应力时,结构均匀性就遭受破坏,显示出各向异性,例如:出现明显的光程差。

4.3.1.2 介稳性

在一定的热力学条件下,系统虽未处于最低能量状态,却处于一种可以较长时间存在的状态,称为处于介稳状态。当熔体冷却成玻璃体时,其状态不是处于最低的能量状态。它能较长

时间在低温下保留高温时的结构而不变化。因而为介稳状态或具有介稳的性质,含有过剩内能。如图 4.18 示出熔体冷却过程中物质内能与体积变化。在结晶情况下,内能与体积随温度变化如折线 $abcd$ 所示,而过冷却形成玻璃时的情况如折线 $abefh$ 所示的过程变化。由图中可见,玻璃态内能大于晶态。从热力学观点看,玻璃态是一种高能量状态,它必然有向低能量状态转化的趋势,也即有析晶的可能。然而事实上,很多玻璃在常温下经数百年之久仍未结晶,这是由于在常温下,玻璃粘度非常大,使得玻璃态自发转变为晶态很困难,其速率是十分小的。因而从动力学观点看,它又是稳定的。

4.3.1.3 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的,在一定的温度范围内完成,无固定熔点

熔融体冷却时,若是结晶过程,则由于出现新相,在熔点 T_M 处内能、体积及其他一些性能都发生突变(内能、体积突然下降与粘度的剧烈上升),如图 4.18 中由 b 至 c 的变化,整个曲线在 T_M 处出现不连续。若是向玻璃转变,当熔体冷却到 T_M 时,体积、内能不发生异常变化,而是沿着 be 变为过冷液体,当达到 f 点时(对应温度 T_{g1}),熔体开始固化,这时的温度称为玻璃转变温度或称脆性温度,对应粘度为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,继续冷却,曲线出现弯曲, fh 一段的斜率比以前小了一些,但整个曲线是连续变化的。通常把粘度为 $10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 对应的温度 T_f 称为玻璃软化温度,玻璃加热到此温度即软化,高于此温度玻璃就呈现液态的一般性质, $T_g \sim T_f$ 的温度范围称为玻璃转变范围或称反常间距,它是玻璃转变特有的过渡温度范围。显然向玻璃体转变过程是在较宽广范围内完成的,随着温度下降,熔体的粘度越来越大,最后形成固态的玻璃,其间没有新相出现。相反,由玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的,因此具有可逆性。玻璃体没有固定的熔点,只有一个从软化温度到脆性温度的范围,在这个范围内玻璃由塑性变形转为弹性变形。值得提出的是,不同玻璃成分用同一冷却速率, T_g 一般会有差别,各种玻璃的转变温度随成分而变化。如石英玻璃在 1150°C 左右,而钠硅酸盐玻璃在 $500 \sim 550^\circ\text{C}$;同一种玻璃,以不同冷却速率冷却得到的 T_g 也会不同,如图 4.18 中 T_{g1} 和 T_{g2} 就是属于此种情况。但不管转变温度 T_g 如何变化,对应的粘度值却是不变的,均为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

一些非熔融法制得的新型玻璃如气相沉积方法制备的 Si 无定形薄膜或急速淬火形成的无定形金属膜,在再次加热到液态前就会产生析晶的相变。虽然它们在结构上也属于玻璃态,但在宏观特性上与传统玻璃有一定差别,故而通常称这类物质为无定形物。

玻璃转变温度 T_g 是区分玻璃与其他非晶态固体(如硅胶、树脂等)的重要特征。

4.3.1.4 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性

玻璃体由熔融状态冷却转变为机械固态,或者加热的相反转变过程,其物理化学性质的变化是连续的。图 4.19 表示玻璃性质随温度变化的关系。玻璃性质随温度的变化可分为三类:第一类性质如电导、比容、粘度等按曲线 I 变化,第二类性质如热容、膨胀系数、密度、折射率等按曲线 II 变化。第三类性质如导热系数和一些机械性质(弹性常数等)如曲线 III 所示,它们在 $T_g \sim T_f$ 转变范围内有极大值的变化。

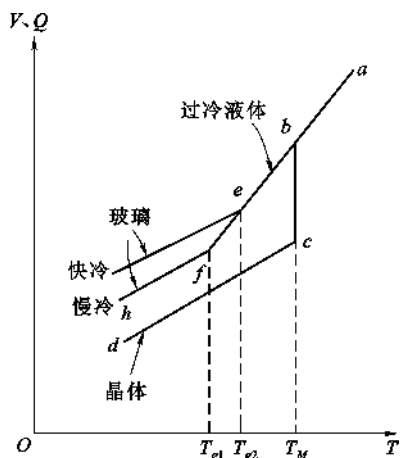


图 4.18 物质体积与内能随温度变化示意图

在图 4.19 玻璃性质随温度逐渐变化的曲线上有两个特征温度,即 T_g 与 T_f 。 T_g 是玻璃的脆性温度,它是玻璃出现脆性的最高温度,相应的粘度为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,由于在该温度时,可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力,因而也称为退火上限温度(退火点)。 T_f 是玻璃软化温度,为玻璃开始出现液体状态典型性质的温度,相应的粘度为 $10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,在该温度下玻璃可以拉制成丝。

从图 4.19 中可看到,性质-温度曲线可划分为三部分: T_g 以下的低温段(ab 、 $a'b'$ 、 $a''b''$)和 T_f 以上的高温段(cd 、 $c'd'$ 、 $c''d''$)其变化几乎成直线关系,这是因为前者的玻璃为固体状态,而后者则为熔体状态,它们的结构随温度是逐渐变化的。而在中温部分(bc 、 $b'c'$ 、 $b''c''$) $T_g \sim T_f$ 转变温度范围内是固态玻璃向玻璃熔体转变的区域,由于结构随温度急速的变化,因而性质变化虽然有连续性,但变化剧烈,并不呈直线关系。由此可见 $T_g \sim T_f$ 对于控制玻璃的物理性质有重要意义。

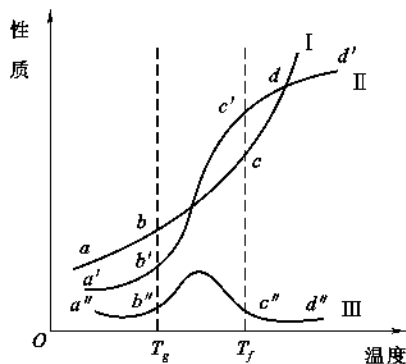


图 4.19 玻璃性质随温度的变化

4.3.1.5 物理、化学性质随成分变化的连续性

除形成连续固溶体外,二元以上晶体化合物有固定的原子或分子比,因此它们的性质变化是非连续的。但玻璃则不同,玻璃的化学成分在一定范围内,可以连续和逐渐地变化。与此相应,性质也随之发生连续和逐渐地变化。由此而带来玻璃性质的加和性,即:玻璃的一些性能(图 4.19 中第二类性质)随成分含量呈加和性变化,成分含量越大,对这些性质影响的贡献越大。这些性质是玻璃中所含各氧化物特定部分性质之和。利用玻璃性质的加和性可由已知玻璃成分粗略计算该玻璃的性质。

如图 4.20 为 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃分子体积的变化。由图可见,分子体积随 R_2O 的增加或者连续下降(加入 Li_2O 或 Na_2O 时),或者连续增加(加入 K_2O 时)。

以上五个特性是玻璃态物质所特有的。因此,任何物质不论其化学组成如何,只要具有这五个特性,都称为玻璃。

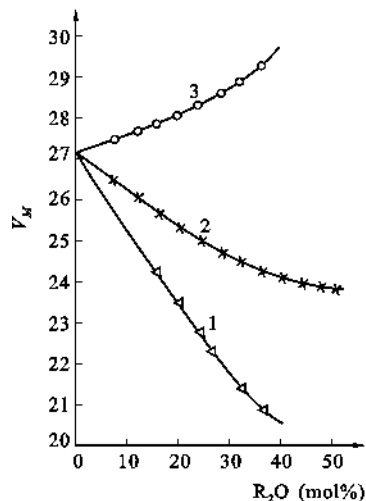


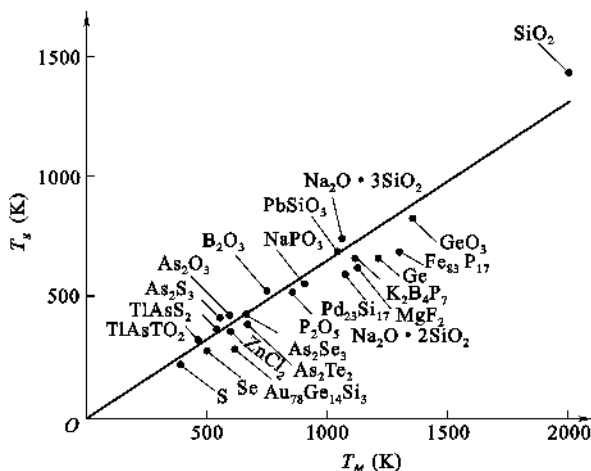
图 4.20 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃分子体积与含量的关系
1— Li_2O ; 2— Na_2O ; 3— K_2O

4.3.2 玻璃的转变

从上述玻璃通性中知道,熔融态变到玻璃态或相反过程,中间出现的是一个和液态-晶态相变性质完全不同的玻璃转变过程。它不仅表明液固相转变的一个界限范围,而且还决定了冷却过程时处于低温区玻璃的结构,因此理解玻璃转变的本质是认识玻璃的一个中心问题。

研究表明不同物质的熔点 T_M (液态-晶态的温度)和玻璃转变温度 T_g (液态-玻璃态的温度)的关系,如图 4.21 所示,它们之间呈现简单线性关系。而且不论高分子、低分子有机化合物,还是无机化合物都较好地符合线性关系,即:

$$\frac{T_g}{T_M} \approx \frac{2}{3} = 0.667 \quad (4.6)$$

图 4.21 一些化合物的熔点(T_M)和转变温度(T_g)的关系

由于 $\frac{T_g}{T_M}$ 近似等于 $\frac{2}{3}$, 是个常数, 玻璃等材料在转变温度和熔点时的熵变之比也近于常数, 即

$$\frac{\Delta S_g}{\Delta S_M} \approx \frac{1}{3} = 0.33 \quad (4.7)$$

但测定时, T_g 受冷却速率或测试仪器的影响很大。如图 4.22 所示冷却速率对各种物质的 T_g 影响。由图得出冷却速率 q 和 T_g 的关系可用指数公式表示。

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_g}\right) \quad (4.8)$$

式中 E_a ——与玻璃转变有关的活化能;

R ——气体常数;

q_0 ——常数。

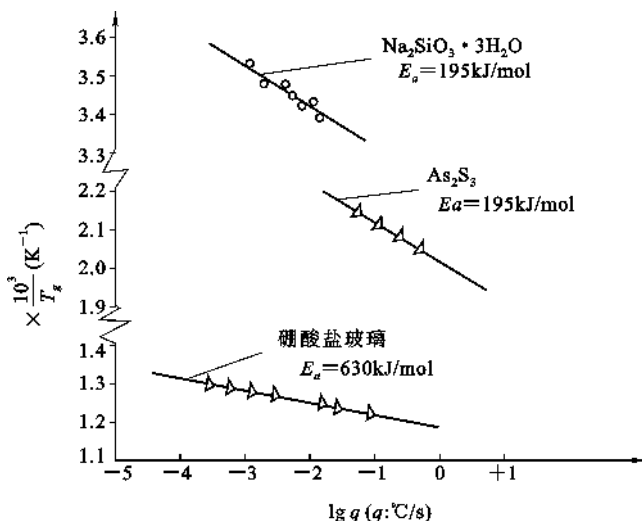


图 4.22 冷却速率对玻璃转变的影响

这关系表明 T_g 的性质与 T_M 不同,是一个与动力学有关的量度。这是因为熔体在冷却时要放出热量,说明熔体内的质点(原子、离子或分子)在冷却到某一温度时,结构相应进行调整或重排,以达到该温度时的平衡结构,同时放出能量,称为结构松弛。反映在宏观上就是比容的缩小。结构调整能否达到该温度的平衡结构取决于结构的调整速率,也即由结构松弛所需时间的长短来定。这里结构松弛的快慢又与熔体的粘度有关,粘度越小,松弛所需时间越短,结构调整速率就越快,反之亦然。因此熔体在冷却过程中,如果结构调整速率大于冷却速率,熔体冷却时能达到平衡结构;反之熔体结构来不及调整,就偏离了平衡结构而呈玻璃态了,因而根据冷却速率和结构调整速率的相对大小可以判断熔体何时失去平衡,即决定 T_g 值。所以在物质熔点以下,冷却速率对玻璃转变的影响很大。许多熔体在接近熔点的温度区域冷却时析晶很快,除非快速冷却或淬火,使它很快偏离熔体的平衡结构,否则就得不到玻璃。

4.3.3 玻璃的形成

玻璃态是物质的一种聚集状态,研究和认识玻璃的形成规律,即形成玻璃的物质及方法、玻璃形成的条件和影响因素对于揭示玻璃的结构和合成更多具有特殊性能的新型非晶态固体材料具有重要的理论与实际意义。

4.3.3.1 形成玻璃的物质及方法

什么物质能形成玻璃?只要冷却速率足够快,几乎任何物质都能形成玻璃,参见表 4.8 和表 4.9。

表 4.8 由熔融法形成玻璃的物质

种 类	物 质
元 素	O、S、Se、P
氧化物	P ₂ O ₅ 、B ₂ O ₃ 、As ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、GeO ₂ 、Sb ₂ O ₃ 、In ₂ O ₃ 、Te ₂ O ₃ 、SnO ₂ 、PbO、SeO
硫化物	B、Ga、In、Ti、Ge、Sn、N、P、As、Sb、Bi、O、Sc 的硫化物;As ₂ S ₃ 、Sb ₂ S ₃ 、CS ₂ 等
硒化物	Ti、Si、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、O、S、Te 的硒化物
碲化物	Ti、Sn、Pb、Sb、Bi、O、Se、As、Ge 的碲化物
卤化物	BeF ₂ 、AlF ₃ 、ZnCl ₂ 、Ag (Cl、Br、I)、Pb(Cl ₂ 、Br ₂ 、I ₂) 和多组分混合物
硝酸盐	R ¹ NO ₃ -R ² (NO ₃) ₂ , 其中 R ¹ =碱金属离子,R ² =碱土金属离子
碳酸盐	K ₂ CO ₃ -MgCO ₃
硫酸盐	Ti ₂ SO ₄ 、KHSO ₄ 等
硅酸盐 硼酸盐 磷酸盐	各种硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐
有 机 化 合 物	非聚合物:甲苯、乙醚、甲醇、乙醇、甘油、葡萄糖等 聚合物:聚乙烯等,种类很多
水溶液	酸、碱、氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等,种类很多
金 属	Au ₄ Si、Pd ₄ Si、Te _x -Cu _{2.5} -Au ₅ 及其他用特殊急冷法获得

表 4.9 由非熔融法形成玻璃的物质

原始物质	形成原因	获得方法	实 例
固 体 (结晶)	剪切应力	冲击波	石英、长石等晶体,通过爆炸的冲击波而非晶化
		磨 碎	晶体通过磨碎,粒子表面层逐渐非晶化
	放射线照射	高速中子线 α 粒子线	石英晶体经高速中子线或 α 粒子线的照射后转变为非晶体石英
液 体	形成络合物	金属醇盐水解	Si、B、P、Al、Na、K 等醇盐酒精溶液加水分解得到胶体,加热形成单组分或多组分氧化物玻璃
气 体	升 华	真空蒸发 沉积	在低温基板上用蒸发沉积形成非晶质薄膜,如 Bi、Si、Ge、B、MgO、Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、SiC 等化合物
		阴极飞溅和 氧化反应	在低压氧化气氛中,把金属或合金做成阴极,飞溅在基板上形成非晶态氧化物薄膜,有 SiO ₂ 、PbO-TeO ₂ 、Pb-SiO ₂ 系统薄膜等
	气相反应	气相反应	SiCl ₄ 水解或 SiH ₄ 氧化形成 SiO ₂ 玻璃。在真空中加热 B(OC ₂ H ₃) ₃ 到 700℃~900℃ 形成 B ₂ O ₃ 玻璃
		辉光放电	利用辉光放电形成原子态氧和低压中金属有机化合物分解,在基板上形成非晶态氧化物薄膜,如 Si(OC ₂ H ₅) ₄ →SiO ₂ 及其他例子
	电 解	阴极法	利用电解质溶液的电解反应,在阴极上析出非晶质氧化物,如 Ta ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、Nb ₂ O ₃ 等

目前形成玻璃的方法有很多种,总的说来分为熔融法和非熔融法。熔融法是形成玻璃的传统方法,即玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成玻璃态物质,在玻璃工业生产中大量采用这种方法。此法的不足之处是冷却速率较慢,工业生产一般为 40~60℃/h,实验室样品急冷也仅为 1~10℃/s,这样的冷却速率不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃。如今除传统熔融法以外出现了许多非熔融法,且非熔融法在冷却速率上也有很大的突破,例如溅射冷却或冷冻技术,冷却速率可达 $10^6\sim10^7$ ℃/s 以上,这使得用传统熔融法不能得到玻璃态的物质,也可以转变成玻璃。表 4.9 示出各种不同聚集状态的物质向玻璃态转变的方法。

4.3.3.2 玻璃形成的热力学条件

熔体是物质在液相温度以上存在的一种高能量状态。随着温度降低,熔体释放能量大小不同,可以有三种冷却途径:

- (1) 结晶化,即有序度不断增加,直到释放全部多余能量而使整个熔体晶化为止。
- (2) 玻璃化,即过冷熔体在转变温度 T_g 硬化为固态玻璃的过程。
- (3) 分相,即质点迁移使熔体内某些组成偏聚,从而形成互不混溶的组成不同的两个玻璃相。

玻璃化和分相过程均没有释放出全部多余的能量,因此与结晶化相比这两个状态都处于能量的介稳状态。大部分玻璃熔体在过冷时,这三种过程总是程度不等地发生的。从热力学观点分析,玻璃态物质总有降低内能向晶态转变的趋势,在一定条件下通过析晶或分相放出能量使其处于低能量稳定状态。如果玻璃与晶体内能差别大,则在不稳定过冷下,晶化倾向大,形成玻璃的倾向小。表4.10列出了几种硅酸盐晶体和相应组成玻璃体内能的比较。由表4.10可见玻璃体和晶体两种状态的内能差值不大,故析晶的推动力较小,因此玻璃这种能量的亚稳态在实际上能够长时间稳定存在。从表4.10中的数据可见这些热力学参数对玻璃的形成并没

有直接关系,以此来判断玻璃形成能力是困难的。所以形成玻璃的条件除了热力学条件外,还有其他更直接的条件。

表 4.10 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成焓

组 成	状 态	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$
Pb_2SiO_4	晶 态	1309
	玻璃态	1294
SiO_2	β -石英	860
	β -鳞石英	854
	β -方石英	858
	玻璃态	848
Na_2SiO_3	晶 态	1258
	玻璃态	1507

4.3.3.3 玻璃形成的动力学条件

从动力学的角度讲,析晶过程必须克服一定的势垒,包括形成晶核所需建立新界面的界面能以及晶核长大成晶体所需的质点扩散的活化能等。如果这些势垒较大,尤其当熔体冷却速率很快时,粘度增加甚大,质点来不及进行有规则排列,晶核形成和晶体长大均难以实现,从而有利于玻璃的形成。

近代研究证实,如果冷却速率足够快时,即使金属亦有可能保持其高温的无定形状态;反之,如在低于熔点范围内保温足够长的时间,则任何玻璃形成体都能结晶。因此从动力学的观点看,形成玻璃的关键是熔体的冷却速率。在玻璃形成动力学讨论中,探讨形成玻璃所需的最小冷却速率即临界冷却速率对研究玻璃形成规律和制定玻璃形成工艺是非常重要的。

塔曼(Tammann)首先系统地研究了熔体的冷却析晶行为,提出析晶分为晶核生成与晶体长大两个过程。如果是熔体内部自发成核,称为均态核化;如果是由表面、界面效应,杂质或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程,称为非均态核化。熔体冷却是形成玻璃或是析晶,由两个过程的速率决定,即晶核生成速率(成核速率 I_v)和晶体生长速率(u)。晶核生成速率是指单位时间内单位体积熔体中所生成的晶核数目(个/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$);晶体生长速率是指单位时间内晶体的线增长速率(cm/s)。 I_v 与 u 均与过冷度($\Delta T = T_M - T$)有关(T_M 为熔点)。图 4.23 示出晶核生成速率 I_v 与晶体生长速率 u 随过冷度变化曲线,称为物质的析晶特征曲线。由图可见, I_v 与 u 曲线上都存在极大值。

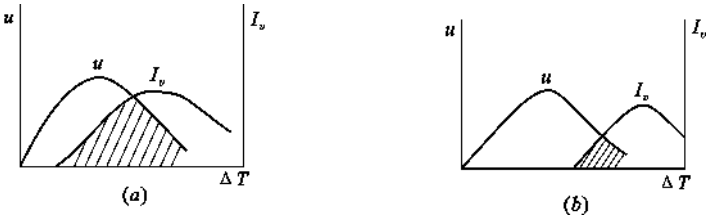


图 4.23 成核速率和生长速率与过冷度的关系

塔曼认为,玻璃的形成,是由于过冷熔体中晶核生成的最大速率对应的温度低于晶体生长

最大速率对应的温度所致。因为熔体冷却时,当温度降到晶体生长最大速率时,晶核生成速率很小,只有少量的晶核长大;当熔体继续冷却到晶核生成最大速率时,晶体生长速率则较小,晶核不可能充分长大,最终不能结晶而形成玻璃。因此,晶核生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越小(如图 4.23(a))熔体越易析晶而不易形成玻璃。反之,熔体就越不易析晶而易形成玻璃(如图 4.23(b))。通常将两曲线重叠的区域(图 4.23 中画上阴影的区域)称为析晶区域或玻璃不易形成区域。如果熔体在玻璃形成温度(T_g)附近粘度很大,这时晶核产生和晶体生长阻力均很大,这时熔体易形成过冷液体而不易析晶。因此,熔体是析晶还是形成玻璃与过冷度、粘度、成核速率、晶体生长速率均有关。

尤曼(Uhlmann)在 1969 年将冶金工业中使用的 3T 图或 T-T-T 图(Time-Temperature-Transformation)方法应用于玻璃转变并取得很大成功,目前已成为玻璃形成动力学理论中的重要方法之一。

尤曼认为判断一种物质能否形成玻璃,首先必须确定玻璃中可以检测到的晶体的最小体积,然后再考虑熔体究竟需要多快的冷却速率才能防止这一结晶量的产生从而获得检测上合格的玻璃。实验证明:当晶体混乱地分布于熔体中时,晶体的体积分数(晶体体积/玻璃总体积, V_β/V)为 10^{-6} 时,刚好为仪器可探测出来的浓度。根据相变动力学理论,通过式(4.9)估计防止一定的体积分数的晶体析出所必需的冷却速率。

$$\frac{V_\beta}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4 \quad (4.9)$$

式中 V_β ——析出晶体体积;
 V ——熔体体积;
 I_v ——成核速率;
 u ——晶体生长速率;
 t ——时间。

如果只考虑均匀成核,为避免得到 10^{-6} 体积分数的晶体,可从式(4.9)通过绘制 3T 曲线来估算必须采用的冷却速率。绘制这种曲线首先选择一个特定的结晶分数,在一系列温度下,计算出成核速率及晶体生长速率;把计算得到的 I_v 、 u 代入式(4.9)求出对应的时间 t 。用过冷度($\Delta T = T_M - T$)为纵坐标,冷却时间 t 为横坐标作出 3T 图。图 4.24 示出了这类图的实例。由于结晶驱动力(过冷度)随温度降低而增加,原子迁移率随温度降低而降低,因而造成 3T 曲线弯曲而出现头部突出点。在图中 3T 曲线右侧部分为该熔点的物质在一定过冷度下形成晶体的区域,而 3T 曲线左侧部分是一定过冷度下形成玻璃体的区域。3T 曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为 10^{-6} 时的最短时间。

为避免形成给定的晶体分数,所需要的冷却速率(即临界冷却速率)可由下式粗略地计算出来。

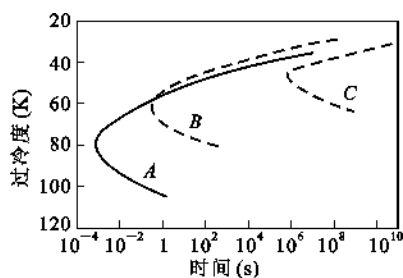


图 4.24 结晶体积分数为 10^{-6} 时具有不同熔点的物质的 T-T-T 曲线

A— $T_m = 365.6\text{K}$;

B— $T_m = 316.6\text{K}$;

C— $T_m = 276.6\text{K}$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_n}{\tau_n}$$

(4.10)

式中 ΔT_n ——T-T-T 曲线头部之点的过冷度；
 τ_n ——T-T-T 曲线头部之点的时间。

由式(4.9)可以看出,T-T-T 曲线上任何温度下的时间仅仅随 (V^β/V) 的 $\frac{1}{4}$ 次方变化。因此形成玻璃的临界冷却速率对析晶晶体的体积分数是不甚敏感的。这样有了某熔体 T-T-T 图,对该熔体求冷却速率才有普遍意义。

形成玻璃的临界冷却速率是随熔体组成而变化的。表 4.11 列举了几种化合物的临界冷却速率和熔融温度时的粘度。

表 4.11 几种化合物生成玻璃的性能

性 能	化 合 物									
	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BeF ₂	ZnCl ₂	LiCl	Ni	Se
$T_M(^{\circ}\text{C})$	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
$\eta_{T_M}(\text{Pa} \cdot \text{s})$	10^7	10^6	10^5	0.6	10^5	10^6	30	0.02	0.01	10^3
$\frac{T_g}{T}$	0.74	0.67	0.72	~0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
$\frac{dT}{dt}(^{\circ}\text{C}/\text{s})$	10^{-5}	10^{-2}	10^{-6}	10^3	10^{-5}	10^{-6}	10^{-1}	10^8	10^7	10^{-8}

由表 4.11 可以看出,凡是熔体在熔点时具有高的粘度,并且粘度随温度降低而剧烈地增高,这就使析晶势垒升高,这类熔体易形成玻璃。而一些在熔点附近粘度很小的熔体如 LiCl、金属 Ni 等则易析晶而不易形成玻璃。ZnCl₂ 只有在快速冷却条件下才生成玻璃。

从表 4.11 还可以看出,玻璃转变温度 T_g 与熔点之间的相关性(T_g/T_M)也是判别能否形成玻璃的标志。由图 4.21 可知,易生成玻璃的氧化物位于直线的上方,而较难生成玻璃的非氧化物,特别是金属合金位于直线的下方。当 $T_g/T_M \approx 0.5$ 时,形成玻璃的临界冷却速率 $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ 约要 $10^6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。

粘度和熔点是生成玻璃的重要标志,冷却速率是形成玻璃的重要条件,但这些毕竟是反映物质内部结构的外部属性。因此从物质内部的化学键特性、质点的排列状况等去探求才能得到根本的解释。

4.3.3.4 玻璃形成的结晶化学条件

(1) 聚合阴离子团大小与排列方式

不难设想,从硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等无机熔体转变为玻璃时,熔体的结构含有多种负离子集团(例如硅酸盐熔体中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 、 $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$),这些集团可能时分时合。随着温度下降,聚合过程渐占优势,而后形成大型负离子集团。这种大型负离子集团可以看作由不等数目的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 以不同的连接方式歪扭地聚合而成,宛如歪扭的链状或网络结构。

在熔体结构中已经谈过不同 O/Si 比值对应着一定的聚集负离子团结构,如当 O/Si 比值为 2 时,熔体中含有有大小不等的歪扭的 $[\text{SiO}_2]_n$ 聚集团(即石英玻璃熔体);随着 O/Si 比值的增加,硅氧负离子集团不断变小,当 O/Si 比值增至 4 时,硅-氧负离子集团全部拆散成为分立

状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，这就很难形成玻璃。因此形成玻璃的倾向大小和熔体中负离子团的聚合程度有关。聚合程度越低，越不易形成玻璃；聚合程度越高，特别当具有三维网络或歪扭链状结构时，越容易形成玻璃。因为这时网络或链错杂交织，质点作空间位置的调整以析出对称性良好、远程有序的晶体就比较困难。

硼酸盐、锗酸盐、磷酸盐等无机熔体中，也可采用类似硅酸盐的方法，根据 O/B、O/Ge、O/P 比值来粗略估计负离子集团的大小。根据实验，形成玻璃的 O/B、O/Si、O/Ge、O/P 比值有最高限值，如表 4.12。这个限值表明熔体中负离子集团只有以高聚合的歪扭链状或环状方式存在时，方能形成玻璃。

表 4.12 形成硼酸盐、硅酸盐等玻璃的 O/B、O/Si 等比值的最高限值

与不同系统配合 加入的氧化物	硼酸盐系统 O/B	硅酸盐系统 O/Si	锗酸盐系统 O/Ge	磷酸盐系统 O/P
Li_2O	1.9	2.55	2.30	3.25
Na_2O	1.8	3.40	2.60	3.25
K_2O	1.8	3.20	3.50	2.90
MgO	1.95	2.70	—	3.25
CaO	1.90	2.30	2.55	3.10
SrO	1.90	2.70	2.65	3.10
BaO	1.85	2.70	2.40	3.20

(2) 键强

孙光汉于 1947 年提出氧化物的键强是决定其能否形成玻璃的重要条件，他认为可以用元素与氧结合的单键强度大小来判断氧化物能否生成玻璃。在无机氧化物熔体中， $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 等这些配位多面体之所以能以负离子集团存在而不分解为相应的个别离子，显然和 B—O、Si—O 间的键强有关。而熔体在结晶化过程中，原子或离子要进行重排，熔体结构中原子或离子间原有的化学键会连续破坏，并重新组合形成新键。从不规则的熔体变成周期排列的有序晶格是结晶的重要过程。这些键越强，结晶的倾向越小，越容易形成玻璃。通过测定各种化合物(MO_x)的离解能(MO_x 离解为气态原子时所需的总能量)，将这个能量除以该种化合物正离子 M 的氧配位数，可得出 M—O 单键强度(单位是 kJ/mol)。各种氧化物的单键强度数值列于表 4.13。

表 4.13 一些氧化物的单键强度与形成玻璃的关系

M_nO_m 中的 M	原子价	配位数	M—O 单键强度(kJ/mol)	在结构中的作用
B	3	3	498	网络形成体
	3	4	373	
Si	4	4	444	
Ge	4	4	445	
P	5	4	465~389	
V	5	4	469~377	
As	5	4	364~293	
Sb	5	4	356~360	
Zr	4	6	339	

续表 4.13

M_nO_m 中的 M	原子价	配位数	M—O 单键强度(kJ/mol)	在结构中的作用
Zn	2	2	302	网络中间体
Pb	2	2	306	
Al	3	6	250	
Be	2	4	264	
Na	1	6	84	网络改变体
K	1	9	54	
Cs	2	8	134	
Mg	2	6	155	
Ba	2	8	136	
Li	1	4	151	
Pb	2	4	151	
Rb	1	10	48	
Cs	1	12	40	

根据单键能的大小,可将不同氧化物分为以下三类:

① 玻璃网络形成体(其中正离子为网络形成离子),其单键强度大于 335kJ/mol。这类氧化物能单独形成玻璃。

② 网络改变体(正离子称为网络改变离子),其单键强度小于 250kJ/mol。这类氧化物不能形成玻璃,但能改变网络结构,从而使玻璃性质改变。

③ 网络中间体(正离子称为网络中间离子),其单键强度介于 250~335kJ/mol。这类氧化物的作用介于玻璃形成体和网络改变体两者之间。

由表 4.13 可以看出,网络形成体的键强比网络改变体高得多,在一定温度和组成时,键强愈高,熔体中负离子集团也愈牢固。因此键的破坏和重新组合也愈困难,成核势垒也愈高,故不易析晶而形成玻璃。

罗生(Rawson)进一步发展了孙氏理论,认为不仅单键强度,就是破坏原有键使之析晶需要的热能也很重要,提出用单键强度除以各种氧化物的熔点的比率来衡量比只用单键强度更能说明玻璃形成的倾向。这样,单键强度越高,熔点越低的氧化物越易于形成玻璃。这个比率在所有氧化物中 B_2O_3 最大,这可以说明为什么 B_2O_3 析晶十分困难。

此外,从相平衡的关系来看,当熔体组成落在平坦液相面(三元)和液相线(二元)上时,较他种界面(三元)或界线(二元)的组成容易形成玻璃,而且熔体组成落在界线或最低共熔点上时,也较其他组成容易形成玻璃。可见平衡温度变化的快慢和结晶相组成的多寡对玻璃形成有一定影响。在界线或低共熔点附近,质点或原子集团要同时组合成几种晶格,交互影响大,组成晶格的几率也比单纯排列为一种晶格的几率小。因此实际生产玻璃时,在满足其他工艺条件下,为使玻璃稳定,常常采用多组分配方,组成尽可能选在多元系统的低共熔点和相界线附近。

(3) 键型

熔体中质点间化学键的性质对玻璃的形成也有重要的作用。一般地说具有极性共价键和半金属共价键的离子才能生成玻璃。

离子键化合物形成的熔体其结构质点是正、负离子,如 $NaCl$ 、 CaF_2 等,在熔融状态以单独离子存在,流动性很大,在凝固温度靠静电引力迅速组成晶格。离子键作用范围大,又无方向

性,并且一般离子键化合物具有较高的配位数(6、8),离子相遇组成晶格的几率也较高。所以一般离子键化合物在凝固点粘度很低,很难形成玻璃。

金属键物质如单质金属或合金,在熔融时失去联系较弱的电子后,以正离子状态存在。金属键无方向性并在金属晶格内出现晶体的最高配位数(12),原子相遇组成晶格的几率最大。因此最不易形成玻璃。

纯粹共价键化合物大都为分子结构,在分子内部,原子间由共价键连接,而作用于分子间的是范德华力。由于范氏键无方向性,一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格。因此以上三种单纯键型都不易形成玻璃。

当离子键和金属键向共价键过渡时,通过强烈的极化作用,化学键具有方向性和饱和性趋势,在能量上有利于形成一种低配位数(3、4)或一种非等轴式构造。离子键向共价键过渡的混合键称为极性共价键,它主要在于有 s-p 电子形成杂化轨道,并构成 σ 键和 π 键。这种混合键既具有共价键的方向性和饱和性,不易改变键长和键角的倾向,促进生成具有固定结构的配位多面体,构成玻璃的近程有序;又具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势,促进配位多面体不按一定方向连接的不对称变形,构成玻璃远程无序的网络结构。因此极性共价键的物质比较容易形成玻璃态。如 SiO_2 、 B_2O_3 等网络形成体就具有部分共价键和部分离子键, SiO_2 中 Si—O 键的共价键分数和离子键分数各占 50%,Si 的 sp^3 电子云和 4 个 O 结合的 O—Si—O 键角理论值是 109.4° ,而当四面体共顶角时, Si—O—Si 键角可以在 $131^\circ \sim 180^\circ$ 范围内变化,这种变化可解释为氧原子从纯 p^2 (键角 90°) 到 sp (键角 180°) 杂化轨道的连续变化。这里基本的配位多面体 $[\text{SiO}_4]$ 表现为共价特性,而 Si—O—Si 键角能在较大范围内无方向性地连结起来,表现了离子键的特性,氧化物玻璃中其他网络生成体 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 等也是主要靠 s-p 电子形成杂化轨道。

同样,金属键向共价键过渡的混合键称为金属共价键,在金属中加入半径小、电荷高的半金属离子(Si^{4+} 、 P^{5+} 、 B^{3+} 等)或加入场强大的过渡元素,它们能对金属原子产生强烈的极化作用,从而形成 spd 或 spdf 杂化轨道,形成金属和加入元素组成的原子团,这种原子团类似于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,也可形成金属玻璃的近程有序,但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接,形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的远程无序。如负离子为 S、Se、Te 等的半导体玻璃中正离子 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 等极化能力很强,形成金属共价键化合物,能以结构键 $[\text{—S—S—S—}]_n$ 、 $[\text{—Se—Se—Se—}]_n$ 、 $[\text{—S—As—S—}]_n$ 的状态存在,它们互相连成层状、链状或架状,因而在熔融时粘度很大。冷却时分子集团开始聚集,容易形成无规则的网络结构。用特殊方法(溅射、电沉积等)形成的玻璃,如 Pd-Si、Co-P、Fe-P-C、V-Cu、Ti-Ni 等金属玻璃,有 spd 和 spdf 杂化轨道形成强的极化效应,其中共价键成分依然起主要作用。

综上所述,形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。一般地说阴、阳离子的电负性差 ΔX 约在 1.5~2.5 之间,其中阳离子具有较强的极化本领,单键强度 (M—O) $> 335 \text{ kJ/mol}$,成键时出现 s-p 电子形成杂化轨道。这样的键型在能量上有利于形成一种低配位数的负离子团构造或结构键,易形成无规则的网络,因而形成玻璃倾向很大。

4.4 玻璃的结构

研究玻璃态物质的结构,不仅可以丰富物质结构理论,而且对于探索玻璃态物质的组成、结构、缺陷和性能之间的关系,进而指导工业生产及制备预计性能的玻璃都有重要的实际意义。

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。由于玻璃结构具有远程无序的特点以及影响玻璃结构的因素众多,与晶体结构相比,玻璃结构理论发展缓慢,目前人们还不能直接观察到玻璃的微观结构,关于玻璃结构的信息是通过特定条件下某种性质的测量而间接获得的。往往用一种研究方法根据一种性质只能从一个方面得到玻璃结构的局部认识,而且很难把这些局部认识相互联系起来。一般对晶体结构研究十分有效的方法在玻璃结构研究中则显得力不从心。长期以来,人们对玻璃的结构提出了许多假说,如晶子学说、无规则连续网络学说、高分子学说、凝胶学说、核前群理论、离子配位学说等等。由于玻璃结构的复杂性,还没有一种学说能将玻璃的结构完整严密地揭示清楚。到目前为止,在各种学说中最有影响最为流行的玻璃结构学说是晶子学说和无规则网络学说。

4.4.1 晶子学说

前苏联学者列别捷夫(А. А. Лебедев)1921 年提出晶子学说。他曾对硅酸盐玻璃进行加热和冷却并分别测定出不同温度下玻璃的折射率。结果如图 4.25 所示。由图看出,无论是加热还是冷却,玻璃的折射率在 573℃ 左右都会发生急剧变化。而 573℃ 正是 α 石英与 β 石英的晶型转变温度。上述现象对不同玻璃都有一定的普遍性。因此,他认为玻璃结构中有高分散的石英微晶体(即晶子)。

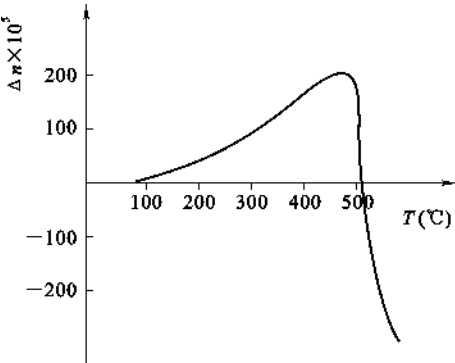


图 4.25 硅酸盐玻璃折射率随温度变化曲线

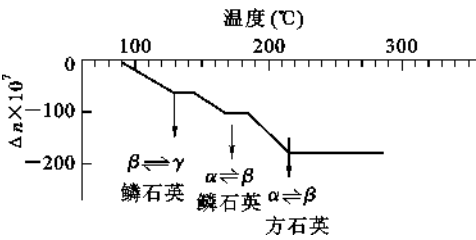


图 4.26 一种钠硅酸盐玻璃(SiO_2 含量 76.4%)
的折射率随温度的变化曲线

在较低温度范围内,测量玻璃折射率时也发生若干突变。将 SiO_2 含量高于 70% 的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系统的玻璃,在 50~300℃ 范围内加热并测定折射率时,观察到 85~120℃、145~165℃ 和 180~210℃ 温度范围内折射率有明显的变化(图 4.26)。这些温度恰巧与鳞石英及方石英的多晶转变温度符合,且折射率变化的幅度与玻璃中 SiO_2 含量有关。根据这些实验数据,进一步证明在玻璃中含有多种“晶子”。以后又有很多学者借助 X 射线分析法和其他方法为晶子学说取得了新的实验数据。

瓦连可夫(Н. Н. Валенков)和波拉依-柯希茨(Е. А. ЛорайКошилу)研究了成分递变的钠硅双组分玻璃的X射线散射强度曲线。他们发现第一峰是石英玻璃衍射线的主峰与石英晶体的特征峰相符。第二峰是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃的衍射线主峰与偏硅酸钠晶体的特征峰一致。在钠硅玻璃中上述两个峰均同时出现。随着钠硅玻璃中 SiO_2 含量增加,第一峰愈明显,而第二峰愈模糊。他们认为钠硅玻璃中同时存在方石英晶子和偏硅酸钠晶子,这是X射线强度曲线上有两个极大值的原因。他们又研究了升温到 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 再淬火、退火和保温几小时的玻璃。结果表明玻璃X射线衍射图不仅与成分有关,而且与玻璃制备条件有关。提高温度,延长加热时间,主峰陡度增加,衍射图也愈清晰(图4.27)。他们认为这是晶子长大所造成的。由实验数据推论,普通石英玻璃中的方石英晶子尺寸平均为 1.0nm 。

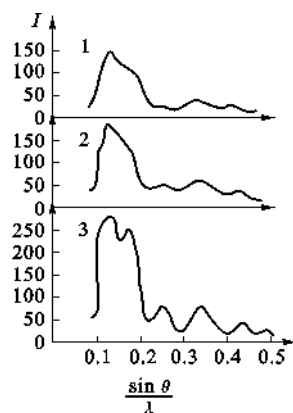


图4.27 $27\text{Na}_2\text{O} \cdot 73\text{SiO}_2$ 玻璃的X射线散射强度曲线

1—未加热;2—在 618°C 保温1h;
3—在 800°C 保温10min和 670°C 保温20h

结晶物质和相应玻璃态物质虽然强度曲线极大值的位置大体相似,但不相一致的地方也是明显的。很多学者认为这是玻璃中晶子点阵图有变形所致,并估计玻璃中方石英晶子的固定点阵比方石英晶体的固定点阵大6.6%。

马托西(G. Matassi)等研究了结晶氧化硅和玻璃态氧化硅在 $3 \sim 26\mu\text{m}$ 的波长范围内的红外反射光谱。结果表明,玻璃态石英和晶态石英的反射光谱在 $12.4\mu\text{m}$ 处具有同样的最大值。这种现象可以解释为反射物质的结构相同。

弗洛林斯卡娅(В. А. Флоринская)的工作表明,在许多情况下,观察到玻璃和析晶时以初晶析出的晶体的红外反射和吸收光谱极大值是一致的。这就是说,玻璃中有局部不均匀区,该区原子排列与相应晶体的原子排列大体一致。图4.28比较了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统在原始玻璃态和析晶态的反射光谱。由研究结果得出结论:结构的不均匀性和有序性是所有硅酸盐玻璃的共性。

根据很多的实验研究得出晶子学说的要点为:玻璃结构是一种不连续的原子集合体,即无数“晶子”分散在无定形介质中;“晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成,可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微观多相体,与该玻璃物系的相平衡有关;“晶子”不同于一般微晶,而是带有晶格极度变形的微小有序区域,在“晶子”中心质点排列较有规律,愈远离中心则变形程度愈大;从“晶子”部分到无定形部分的过

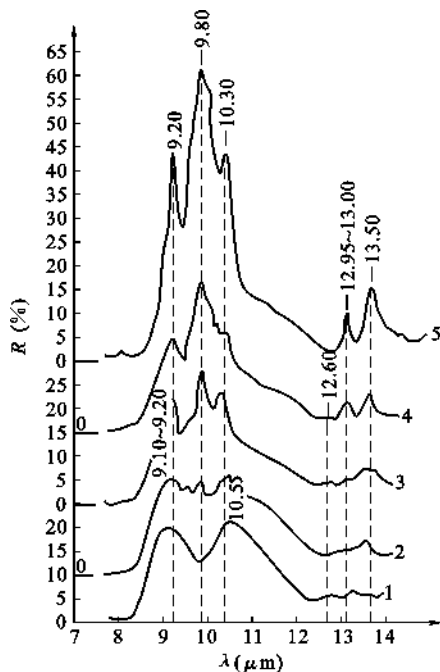


图4.28 $33.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ 玻璃的反射光谱

1—原始玻璃;2—玻璃表层部分,在 620°C 保温1h;
3—玻璃表面有间断薄雾析晶,保温3h;
4—连续薄雾析晶,保温3h;5—析晶玻璃,保温6h

渡是逐步完成的,两者之间无明显界线。

4.4.2 无规则网络学说

1932 年德国学者查哈里阿生(W. H. Zachariasen)基于玻璃与同组成晶体的机械强度的相似性,应用晶体化学的成就,提出了无规则网络学说。以后逐渐发展成为玻璃结构理论的一种学派。

查哈里阿生认为:玻璃的结构与相应的晶体结构相似,同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同,玻璃的网络是不规则的、非周期性的,因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级,玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多,因此它们的结构单元(四面体或三角体)应是相同的,不同之处在于排列的周期性。

如石英玻璃和石英晶体的基本结构单元都是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$,各硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 都通过顶点连接成为三维空间网络,但在石英晶体中硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 有着严格的规则排列,如图 4.29(a)所示;而在石英玻璃中,硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的排列是无序的,缺乏对称性和周期性的重复,如图 4.29(b)所示。

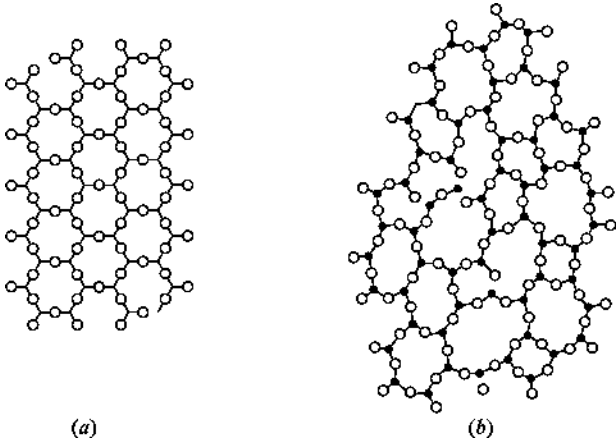


图 4.29 石英晶体和石英玻璃结构模型示意图

(a) 石英晶体结构模型;(b) 石英玻璃结构模型

查哈里阿生还提出氧化物(A_mO_n)形成玻璃时,应具备如下 4 个条件:

- (1) 网络中每个氧离子最多与两个 A 离子相联;
- (2) 氧多面体中,A 离子配位数必须是小的,即为 4 或 3。
- (3) 氧多面体只能共顶而不能共棱或共面连接。
- (4) 每个氧多面体至少有 3 个顶角与相邻多面体共有以形成连续的无规则空间结构网络。

将这些条件对照表 4.13,根据单键强度划分的三种类型的氧化物中, SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等氧化物都能形成四面体配位,成为网络的基本结构单元,属于网络形成体; Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 BaO 等氧化物,不能满足上述条件,本身不能构成网络形成玻璃,只能作为网络改变体参加玻璃结构; Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物,配位数有 4 有 6,有时可在一定程度上满足以上条件形成网络,有时只能处于网络之外,成为网络中间体。

根据此学说,当石英玻璃中引入网络改变体氧化物 R_2O 或 RO 时,它们引入的氧离子,将使部分 $Si-O-Si$ 键断裂,致使原来某些与 2 个 Si^{4+} 键合的桥氧变为仅与 1 个 Si^{4+} 键合的非桥氧,而 R^+ 或 R^{2+} 均匀而有序地分布在四面体骨架的空隙中,以维持网络中局部的电中性。图 4.30 为钠硅酸盐玻璃结构模型示意图。显然, $[SiO_4]$ 四面体的结合程度甚至整个网络结合程度都取决于桥氧离子的百分数。

根据熔体不同组成(不同 O/Si 、 O/P 、 O/B 比值等),离子团的聚合程度也不等。而玻璃结构对熔体结构又有继承性,故玻璃中的无规则网络也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异,可以是三维骨架,也可以是二维层状结构或一维链状结构,甚至是大小不等的环状结构,也可能多种不同结构共存。

瓦伦(B. E. Warren)对玻璃的 X 射线衍射光谱的一系列卓越的研究,使查哈里阿生的理论获得有力的实验证明。瓦伦的石英玻璃、方石英和硅酸盐的 X 射线图示于图 4.31。玻璃的衍射线与方石英的特征谱线重合,这使一些学者把石英玻璃联想为含有极小的方石英晶体,同时将漫射归结于晶体的微小尺寸。然而瓦伦认为这只能说明石英玻璃和方石英中原子间的距离大体上是一致的。他按强度-角度曲线半高处的宽度计算出石英玻璃内如有晶体,其大小也只有 $0.77nm$ 。这与方石英单位晶胞尺寸 $0.70nm$ 相似。晶体必须是由晶胞在空间有规则地重复,因此“晶体”此名称在石英玻璃中失去其意义。由图 4.31 还可看到,硅胶有显著的小角度散射而玻璃中没有。这是由于硅胶是由尺寸为 $1.0\sim 10.0nm$ 不连续粒子组成。粒子间有间距和空隙,强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。但石英玻璃小角度没有散射,这说明玻璃是一种密实体,其中没有不连续的粒子或粒子之间没有很大空隙。这结果与晶子学说的微不均匀性又有矛盾。

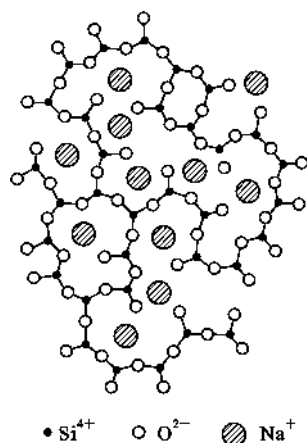


图 4.30 钠钙硅酸盐玻璃结构示意图

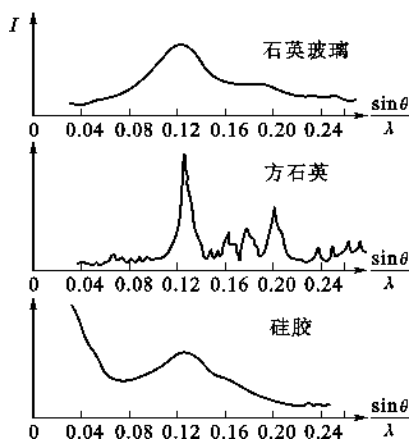


图 4.31 石英等物质的 X 射线衍射图

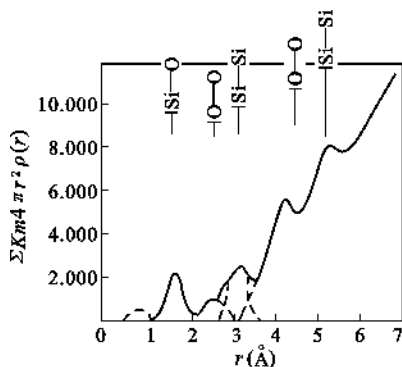


图 4.32 石英玻璃的径向分布函数

瓦伦又用傅里叶分析法将实验获得的玻璃衍射强度曲线在傅里叶积分公式基础上换算成围绕某一原子的径向分布曲线,再利用该物质的晶体结构数据,即可以得到近距离内原子排列的大致图形。在原子径向分布曲线上第一个极大值是该原子与邻近原子间的距离,而极大值曲线下的面积是该原子的配位数。图 4.32 表示 SiO_2 玻璃径向原子分布曲线。第一个极大

值表示出 Si—O 距离为 0.162nm,这与结晶硅酸盐中发现的 SiO_2 平均间距(0.160nm)非常符合。按第一个极大值曲线下的面积计算出配位数为 4.3,接近硅原子配位数 4。因此,X 射线分析的结果直接指出,在石英玻璃中的每一个硅原子,平均约为 4 个氧原子以大致 0.162nm 的距离所围绕。利用傅里叶法,瓦伦研究了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 等系统的玻璃结构。随着原子径向距离的增加,分布曲线中极大值逐渐模糊。从瓦伦数据得出,玻璃结构有序部分距离在 1.0~1.2nm 附近即接近晶胞大小。

综上所述,瓦伦的实验证明:玻璃物质的主要部分不可能以方石英晶体的形式存在,而每个原子的周围原子配位对玻璃和方石英来说都是一样的。

4.4.3 两大学说的比较与发展

晶子学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面特征,成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。尤其是发现微观不均匀性是玻璃结构的普遍现象后,晶子学说得到更为有力的支持。但是至今晶子学说尚有一系列重要的原则问题尚未得到解决,第一,对玻璃中“晶子”的大小与数量尚有异议。晶子大小根据许多学者估计波动在 0.7~2.0nm 之间,含量只占 10%~20%。0.7~2.0nm 只相当于 2~4 个多面体作规则排列,而且还有较大的变形,所以不能过分夸大晶子在玻璃中的作用和对性质的影响。第二,晶子的化学成分还没有得到合理的确定。

网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构特征。这可以说明玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性。如玻璃的各向同性可以看着是由于形成网络的多面体(如硅氧四面体)的取向不规则性导致的,而玻璃之所以没有固定的熔点是由于多面体的取向不同,结构中的键角大小不一,因此加热时弱键先断裂,然后强键才断裂,结构被连续破坏。宏观上表现出玻璃的逐渐软化,物理化学性质表现出渐变性。因此网络学说能解释一系列玻璃性质的变化,长期以来是玻璃结构的主要学派。近年来,随着实验技术的进展和玻璃结构与性质的深入研究,积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀的资料,例如首先在硼硅酸盐玻璃中发现分相与不均匀现象,以后又在光学玻璃和氟化物与磷酸盐玻璃中均发现有分相现象。用电子显微镜观察玻璃时发现在肉眼看来似乎是均匀一致的玻璃,实际上都是由许多从 0.01~0.1 μm 的各不相同的微观区域构成的。所以现代玻璃结构理论必须能够反映出玻璃内部结构的另一方面即近程有序和化学上不均匀性。

随着对玻璃性质及其结构研究的日趋深入,这两大学说都力图克服本身的局限,彼此在不断的争论和辩论的过程中得到进一步的充实和发展。晶子学说代表者逐渐认识到玻璃结构中除了有极度变形的较有规则排列的晶子外,尚有无定形中间层存在,最规则结构大约在晶子中心部分,通过有序程度的逐渐降低,相邻两个晶子将熔融在无定形介质中。由于晶子外沿边界完全不确定,讨论晶子占据玻璃总体积的份额也就毫无意义,因此将晶子的概念转变成有序性最大的区域;无规则网络学说也意识到阳离子在玻璃结构网络中所处的位置不是任意的,而是有一定配位关系。多面体的排列也有一定的规律,并且在玻璃中可能不只存在一种网络(骨架)。因而承认了玻璃结构的近程有序和微不均匀性,把玻璃作为无序网络描述仅是平均统计性的体现。目前两大学说都比较一致地认为:具有近程有序和远程无序是玻璃态物质的结构特点。玻璃是具有近程有序区域的无定形物质,但双方对于无序与有序区大小、比例和结构等

仍有分歧。

事实上,从哲学的角度讲,玻璃结构的远程无序性与近程有序性、连续性与不连续性、均匀性与不均匀性并不是绝对的,在一定条件下可以相互转化。玻璃态是一种复杂多变的热力学不稳定状态,玻璃的成分、形成条件和热历史过程都会对其结构产生影响,不能以局部的、特定条件下的结构来代表所有玻璃在任何条件下的结构状态。要把玻璃结构揭示清楚还须做深入研究,才能运用玻璃结构理论指导生产实践,合成具有预期性能的玻璃,并为这类非晶态固体材料的应用开拓更广泛的领域。

4.5 常见玻璃类型

通过氧桥形成网络结构的玻璃称为氧化物玻璃。这类玻璃在实际运用和理论研究上均很重要,本节简述无机材料中最广泛应用和研究的硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃。

4.5.1 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃由于资源广泛、价格低廉、对常见试剂和气体介质化学稳定性好、硬度高和生产方法简单等优点而成为实用价值最大的一类玻璃。

石英玻璃是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连而组成的三维无规则架状网络。这些网络没有像石英晶体那样远程有序。石英玻璃是其他二元、三元、多元硅酸盐玻璃结构的基础。

熔融石英玻璃与晶体石英在两硅氧四面体之间键角的差别如图 4.33 所示。石英玻璃中 $\text{Si}-\text{O}$ 键角分布在 $120^\circ \sim 180^\circ$ 的范围内,中心在 145° 。与石英晶体相比,石英玻璃 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角范围比晶体中宽。而 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 距离在玻璃中的均匀性几乎同在相应的晶体中一样。由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变动范围大,使石英玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无规则网络结构而不像方石英晶体中四面体有良好的对称性。这样的无规则网络不一定是均匀一致的,在密度和结构上会有局部起伏。

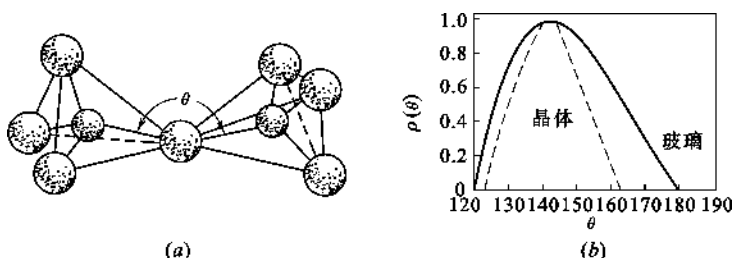


图 4.33 熔融石英玻璃与晶体石英在两硅氧四面体之间键角的差别

(a) 硅氧四面体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角(θ),大球为氧,小球为硅;

(b) 石英玻璃和方石英晶体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角分布曲线

二氧化硅是硅酸盐玻璃中的主体氧化物,它在玻璃中的结构状态对硅酸盐玻璃的性质起决定性的影响。当 R_2O 或 RO 等氧化物加入到石英玻璃中,形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时,由于增加了 O/Si 的比例,使原来 O/Si 比值为 2 的三维架状结构被破坏,随之玻璃性质也发生变化。硅氧四面体的每一种连接方式的改变都会伴随物理性质的变化,尤其从连续三个方向发展的硅氧骨架结构向两个方向层状结构变化,以及由层状结构向只有一个方向发展的硅氧链状结构变化时,性质变化更大。表 4.2 列举了随 O/Si 比例而变化的硅氧聚合离子

团结构。硅酸盐玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的网络结构与加入 R^+ 或 R^{2+} 金属阳离子本性与数量有

关。在 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^+ \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 结构单元中的 $\text{Si}-\text{O}$ 化学键随着 R^+ 离子极化力增强而减弱。尤其

是使用半径小的离子时 $\text{Si}-\text{O}$ 键发生松弛。图 4.34 表明随连接在四面体上 R^+ 原子数的增加而使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键变弱,同时 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ (O_{nb} 为非桥氧, O_{b} 为桥氧)键变得更为松弛(相应距离增加)。随着 RO 或 R_2O 加入量增加,连续网状 SiO_2 骨架可以从松弛一个顶角发展到 2 个甚至 4 个。

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键合状况的变化,明显影响到玻璃粘度和其他性质的变化。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中,当 O/Si 比值由 2 增加到 2.5 时,玻璃粘度降低 8 个数量级。

为了表示硅酸盐网络结构特征和便于比较玻璃的物理性质,有必要引入玻璃的 4 个基本结构参数:

X ——每个多面体中平均非桥氧数;

Y ——每个多面体中平均桥氧数;

Z ——包围一种网络形成正离子的氧离子数目,即网络形成正离子的氧配位数;

R ——玻璃中氧离子摩尔总数与网络形成正离子摩尔总数之比。

这些参数之间存在着两个简单的关系:

$$X + Y = Z \quad \text{和} \quad X + \frac{1}{2}Y = R$$

或

$$X = 2R - Z \quad Y = 2Z - 2R \quad (4.11)$$

网络形成正离子的氧配位数 Z 一般是已知的(在硅酸盐和磷酸盐玻璃中 $Z=4$ 、硼酸盐玻璃 $Z=3$), R 即为通常所说的氧硅比,用它来描述硅酸盐玻璃的网络连接特点是很方便的, R 通常可以从摩尔组成计算出来。因此确定 X 和 Y 就很简单。

结构参数的计算如下:

(1) SiO_2 石英玻璃: Si^{4+} 的配位数 $Z=4$, 氧与网络形成离子的比例 $R=2$, 则 $X=2R-4=4-4=0$, $Y=8-2R=8-4=4$, 说明所有的氧离子都是桥氧,四面体的所有顶角都是共有,玻璃网络强度达最大值。

(2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃: $Z=4$, $R=\frac{3}{1}=3$, $X=2R-4=6-4=2$, $Y=8-2R=8-6=2$, 在一个四面体上只有 2 个氧是桥氧的,其余两个氧是非桥氧、断开的。结构网络强度就比石英玻璃差。

(3) $10\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 18\text{mol}\% \text{CaO} \cdot 72\text{mol}\% \text{SiO}_2$ 玻璃: $Z=4$; $R=\frac{(10+18+72 \times 2)}{72} = 2.39$; $X=2R-4=2 \times 2.39-4=0.78$; $Y=4-X=4-0.78=3.22$ 。

但是,并不是所有玻璃都能简单地计算 4 个参数。实际玻璃中出现的离子不一定是典型的网络形成离子或网络改变离子,例如 Al^{3+} 属于所谓中间离子,这时就不能准确地确定 R 值。

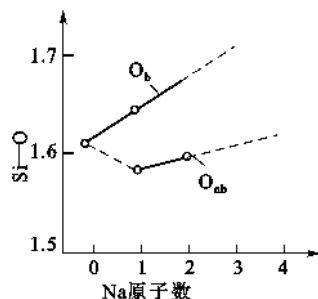


图 4.34 $\text{Si}-\text{O}$ 距离随连结于四面体的钠原子数目的变化

在硅酸盐玻璃中,若组成中当 $\frac{R_2O+RO}{Al_2O_3} \geq 1$ 时,则 Al^{3+} 被认为是占据 $[AlO_4]$ 四面体的中心位置, Al^{3+} 作为网络形成离子计算。因此添加 Al_2O_3 引入氧的原子数目是每个网络形成正离子引入 1.5 个氧,结果使结构中非桥氧转变为桥氧。若 $\frac{R_2O+RO}{Al_2O_3} < 1$,则把 Al^{3+} 作为网络改变离子计算。但这样计算出来的 Y 值比真正 Y 值要小。一些玻璃的网络参数列于表 4. 14。

表 4. 14 典型玻璃的网络参数 X、Y 和 R 值

组 成	R	X	Y
SiO ₂	2	0	4
Na ₂ O · 2SiO ₂	2. 5	1	3
Na ₂ O · $\frac{1}{3}$ Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	2. 25	0. 5	3. 5
Na ₂ O · AlO ₃ · 2SiO ₂	2	0	4
Na ₂ O · SiO ₂	3	2	2
P ₂ O ₅	2. 5	1	3

过渡离子 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等一般也不能精确确定 R 值,实际计算中列入网络改变剂,计算的 Y 值要比实际的 Y 值小。

结构参数 Y 对玻璃性质有重要意义。比较上述的 SiO₂ 玻璃和 Na₂O · SiO₂ 玻璃,Y 越大,网络连接越紧密,强度越大;反之,Y 愈小,网络空间上的聚集也愈小、结构也变得较松,并随之出现较大的间隙,结果使网络改变离子的运动,不论在本身位置振动或从一个位置通过网络的间隙跃迁到另一个位置都比较容易。因此随 Y 值递减,出现热膨胀系数增大、电导增加和粘度减小等变化。对硅酸盐玻璃来说,Y<2 时不可能构成三维网络,因为四面体间的桥氧数少于 2 时,结构多半是不同长度的四面体链。从表 4. 15 则可以看出 Y 对玻璃一些性质的影响。表中每一对玻璃的两种化学组成完全不同,但它们都具有相同的 Y 值,因而具有几乎相同的物理性质。

表 4. 15 Y 对玻璃性质的影响

组 成	Y	熔融温度(℃)	膨胀系数 $\alpha(\times 10^{-7})$
Na ₂ O · 2SiO ₂	3	1523	146
P ₂ O ₅	3	1573	140
Na ₂ O · SiO ₂	2	1323	220
Na ₂ O · P ₂ O ₅	2	1373	220

当玻璃中含有较大比例的过渡离子,如加 PbO 可加到 80mol%,它和正常玻璃相反,Y<2 时,结构的连贯性并没有降低,反而在一定程度上加固了玻璃的结构。这是因为 Pb^{2+} 不仅仅是通常认为的网络改变离子,由于其可极化性很大,在高铅玻璃中, Pb^{2+} 还可能让 SiO₂ 以分立的 $[SiO_4]$ 聚合离子团沉浸在它的电子云中间,通过非桥氧与 Pb^{2+} 间的静电引力在三度空间无限连接而形成玻璃,这种玻璃称为“逆性玻璃”或“反向玻璃”。“逆性玻璃”的提出,使连续网络结构理论得到了补充和发展。

在多种釉和搪瓷中氧和网络形成体之比一般在 2. 25~2. 75。通常钠钙硅玻璃中 Y 值约为 2. 4。硅酸盐玻璃与硅酸盐晶体随 O/Si 比值由 2 增加到 4,从结构上均由三维网络骨架而变为孤岛状四面体。无论是结晶态还是玻璃态,四面体中的 Si^{4+} 都可以被半径相近的离子置

换而不破坏骨架。除 Si^{4+} 和 O^{2-} 以外的其他离子相互位置也有一定的配位原则。

可将结构参数和上述硅酸盐晶体中不同 O/Si 比值的结构关系相对照,晶体中的结构形式也可能存在于相应组成的玻璃中。当玻璃组成居于两种 O/Si 比率之间时,也可能兼有这两种相应的结构,但应该注意成分复杂的硅酸盐玻璃在结构上与相应的硅酸盐晶体还是有显著的区别。首先,在晶体中,硅氧骨架按一定的对称规律排列;在玻璃中则是无序的。其次,在晶体中,骨架外的 M^+ 或 M^{2+} 金属阳离子占据了点阵的固定位置;在玻璃中,它们统计均匀地分布在骨架的空腔内,并起着平衡氧负电荷的作用。第三,在晶体中,只有当骨架外阳离子半径相近时,才能发生同晶置换;在玻璃中则不论半径如何,只要遵守静电价规则,骨架外阳离子均能发生互相置换。第四,在晶体中(除固溶体外),氧化物之间有固定的化学计量;在玻璃中氧化物可以与非化学计量的任意比例混合。

4.5.2 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃具有某些优异的特性而使它成为不可取代的一种玻璃材料,已愈来愈引起人们的重视。例如硼酐是惟一能用以创造有效吸收慢中子的氧化物玻璃。硼酸盐玻璃对 X 射线透过率高,电绝缘性能比硅酸盐玻璃优越。

B_2O_3 是典型的玻璃形成体,和 SiO_2 一样, B_2O_3 也能单独形成氧

化硼玻璃。以 $[\text{BO}_3]$ 三角体作为基本结构单元, $Z=3$, $R=\frac{3}{2}=1.5$,

其他两个结构参数 $X=2R-3=3-3=0$, $Y=2Z-2R=6-3=3$ 。

因此在 B_2O_3 玻璃中, $[\text{BO}_3]$ 三角体的顶角也是共有的。图 4.35 是

将 B_2O_3 玻璃的径向分布曲线对硼氧组环中的距离作图。横坐标上竖线的长度正比于散射强度,字母表示相应模型中原子间距离。其中 c 和 e 的最大峰值分别在 0.26nm 和 0.042nm 处。这证明了氧化硼玻璃中存在着硼氧三元环。按无规则网络学说,纯氧化硼玻璃的结构可以看成是由硼氧三角体无序地相连接而组成的向两度空间发展的网络,虽然硼氧键能略大于硅氧键能(见表 4.13),但因为 B_2O_3 玻璃的层状(或链状)结构的特性,即其同一层内 $\text{B}-\text{O}$ 键很强,而层与层之间却由分子引力相连,这是一种弱键,所以 B_2O_3 玻璃的一些性能比 SiO_2 玻璃要差。例如 B_2O_3 玻璃软化温度低(约 450°C),化学稳定性差(易在空气中潮解)、热膨胀系数高,因而纯 B_2O_3 玻璃实用价值小。它只有与 R_2O 、 RO 等氧化物组合才能制成稳定的有实用价值的硼酸盐玻璃。

瓦伦研究了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的径向分布曲线,发现当 Na_2O 含量由 $10.3\text{mol}\%$ 增至 $30.8\text{mol}\%$ 时, $\text{B}-\text{O}$ 间距由 0.137nm 增至 0.148nm 。B 原子配位数随 Na_2O 含量增加而由 3 配位数转变为 4 配位数。瓦伦这个观点又得到红外光谱和核磁共振数据的证实。实验证明当数量不多的碱金属氧化物同 B_2O_3 一起熔融时,碱金属所提供的氧不像熔融 SiO_2 玻璃中作为非桥氧出现在结构中,而是使硼氧三角体转变为由桥氧组成的硼氧四面体,致使 B_2O_3 玻璃从原来两度空间的层状结构部分转变为三度空间的架状结构,从而加强了网络结构,并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃相比,其性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反,所以称之为硼反常现象。

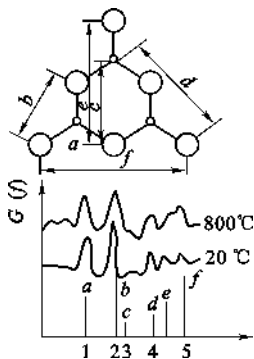


图 4.35 X 射线谱数据证明存在硼氧环

图 4.36 所示为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 的二元玻璃中平均桥氧数 Y 、热膨胀系数 α 随 Na_2O 含量的变化。由图可见,随 Na_2O 含量的增加, Na_2O 引入的“游离”氧使一部分硼变成 $[\text{BO}_4]$, Y 逐渐增大,热膨胀系数 α 逐渐下降。当 Na_2O 含量达到 $15\sim 16\text{mol}\%$ 时, Y 又开始减少,热膨胀系数 α 重新上升,这说明 Na_2O 含量为 $15\sim 16\text{mol}\%$ 时结构发生变化。这是由于硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 带有负电,四面体间不能直接相连,必须通过不带电的三角体 $[\text{BO}_3]$ 连接,方能使结构稳定。当全部 B 的 $1/5$ 成为四面体配位, $\frac{4}{5}$ 的 B 保

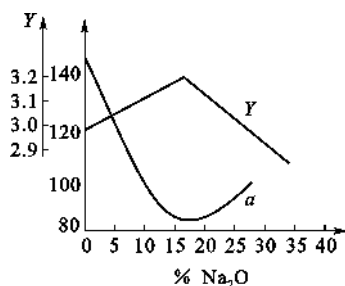


图 4.36 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃中平均桥氧数 Y 、热膨胀系数 α 随 Na_2O 含量的变化

留于三角体配位时就达饱和,这时膨胀系数 α 最小, $Y = \frac{1}{5} \times 4 + \frac{4}{5} \times 3 = 3.2$ 为最大。再加 Na_2O 时,不能增加 $[\text{BO}_4]$ 数,反而将破坏桥氧,打开网络,形成非桥氧,从而使结构网络连接减弱,导致性能变坏,因此膨胀系数重新增加。其他性质的转折变化也与它类似。实验数据证明,由于硼氧四面体之间本身带有负电荷不能直接相连,而通常是由硼氧三角体或另一种同时存在的电中性多面体(如硼硅酸盐玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$)来相隔,因此,四配位硼原子的数目不能超过由玻璃组成所决定的某一限度。

硼反常现象也可以出现在硼硅酸盐玻璃中连续增加氧化硼加入量时,往往在性质变化曲线上出现极大值和极小值。这是由于硼加入量超过一定限度时,硼氧四面体与硼氧三角体相对含量变化而导致结构和性质发生逆转现象(如图 4.14 所示)。

硼硅酸盐玻璃的形成中常发生分相现象,这往往是由于硼氧三角体的相对数量很大,并进一步富集成一定区域而造成的。一般是分成互不相溶的富硅氧相和富碱硼酸盐相。 B_2O_3 含量愈高,分相倾向愈大。通过一定的热处理可使分相加剧。典型的例子是硼硅酸盐玻璃 ($75\text{SiO}_2 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, wt%), 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 热处理后,明显地分成两相。一相富含 SiO_2 , 另一相富含 Na_2O 和 B_2O_3 。如将它在适当温度下用酸浸取,结果留下蜂巢般的富含 SiO_2 (96%) 的骨架,其内分布着无数 $4\sim 15\text{nm}$ 的相互贯穿孔道,形成网络。再加热到 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 进行烧结,即得类似熔融 SiO_2 的透明玻璃,即高硅氧玻璃。

本章小结

熔体是介于固体与液体之间的一种状态,在结构上更接近于固体。掌握熔体的结构和性质的相互关系及制约规律,对了解无机非金属材料、粉末冶金制品、聚合物材料的结构及性质、材料制备与加工方法及工艺参数的选择具有重要意义。熔体的粘度及表面张力是对上述材料的工艺过程非常敏感的两个性质,常称为工艺性质。粘度、表面张力与组成及温度的关系是需要重点掌握的内容。

玻璃的形成条件包括热力学条件、动力学条件及结晶化学条件,热力学条件是形成玻璃可能性大小的一种判据,并非玻璃的形成的必要条件。动力学条件给出形成玻璃所需要的工艺条件——冷却速率的大小。只要提高冷却速率,在常规冷却条件下不能形成玻璃的物质,在极高的冷却速率下也有可能形成玻璃。结晶化学条件则是从内在结构因素方面阐述形成玻璃所

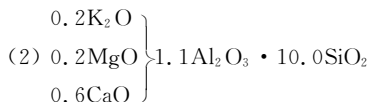
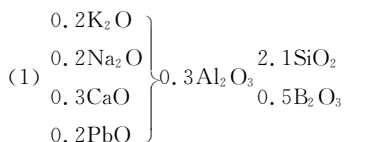
需具备的基本条件,对玻璃组分的选择与设计具有指导意义。

描述玻璃结构的理论有无规则网络学说及晶子学说等,这两个理论分别从不同侧面描述了玻璃的微观结构。由于玻璃的长程无序结构是相对于晶体内的长程有序结构的一种偏离,而且这种偏离与玻璃形成过程中经历的动力学条件密切相关,因而玻璃结构具有复杂性,目前还没有一个全面的、普遍适用的描述玻璃微观结构的理论。

思考题与习题

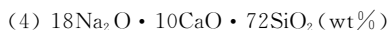
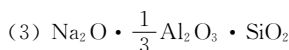
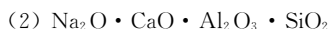
- 4.1 名词解释：
(1) 熔体、玻璃体。
(2) 分化、缩聚。
(3) 网络形成体、网络中间体、网络改变体。
(4) 桥氧、非桥氧。
(5) 硼反常现象。
(6) 单键强度。
(7) 晶子学说和无规则网络学说。
- 4.2 试简述硅酸盐熔体聚合物结构形成的过程和结构特点。
- 4.3 试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体。它们的结构有什么不同？
- 4.4 试述石英晶体、石英熔体、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 熔体结构和性质上的区别。
- 4.5 影响熔体粘度的因素有哪些？试分析一价碱金属氧化物降低硅酸盐熔体粘度的原因。
- 4.6 熔体粘度在 727°C 时是 $10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 1156°C 时是 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在什么温度下它是 $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$? (用 $\lg\eta = A + \frac{B}{T}$ 解之)
- 4.7 SiO_2 熔体的粘度在 1000°C 时为 $10^{14} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 1400°C 时为 $10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。 SiO_2 玻璃粘滞流动的活化能是多少？上述数据为恒压下取得, 若在恒容下获得, 你认为活化能会改变吗？为什么？
- 4.8 一种熔体在 1300°C 时的粘度是 $310 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 800°C 时是 $10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 1050°C 时其粘度为多少？在此温度下急冷能否形成玻璃？
- 4.9 试用 $\lg\eta = A + B/(T - T_0)$ 方程式, 绘出下列两种熔体在 $1350 \sim 500^\circ\text{C}$ 间的粘性曲线 ($\lg\eta \sim 1/T$)。两种熔体常数如下：

序 号	A	B	T_0
1	1.631	4229	219
2	1.769	4690	216
- 4.10 派来克斯(Pyrex)玻璃的粘度在 1400°C 时是 $10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 840°C 时是 $10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。请回答：
(1) 粘性流动活化能是多少？
(2) 为了易于成型, 玻璃达到 $105 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度时约要多高的温度？
- 4.11 一种玻璃的工作范围是 870°C ($\eta = 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 至 1300°C ($\eta = 10^{2.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), 估计它的退火点 ($\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)？
- 4.12 一种用于密封照明灯的硼硅酸盐玻璃, 它的退火点是 544°C , 软化点是 780°C 。求：
(1) 这种玻璃粘性流动的活化能；
(2) 它的工作范围；
(3) 它的熔融范围。
- 4.13 从以下两种釉式中, 你能否判断两者的熔融温度、粘度、表面张力上的差别？说明理由。



4.14 影响玻璃形成过程中的动力学因素是什么？结晶化学因素是什么？试简要叙述之。

4.15 试计算下列玻璃的结构参数及非桥氧分数。



4.16 有两种玻璃其组成(mol%)如下表：

序 号	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
1	20	10	10	60	0
2	10	0	20	60	10

试计算玻璃的结构参数,并比较两种玻璃的粘度在高温下何者大?

4.17 有两种不同配比的玻璃其组成(wt%)如下：

序 号	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2
1	8	12	80
2	12	8	80

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小?

4.18 有一种玻璃组成(wt%)为 Na_2O 14%、 CaO 13%、 SiO_2 73%,其密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ ：

(1) 计算该玻璃的原子堆积系数(AFP)及结构参数值?

(2) 若用纯碱、石灰石和石英砂作原料,用 1000kg 石英砂熔制该玻璃,问其他两种原料各需多少千克?

4.19 试简述哪些物质可以形成非晶态固体 NCS? 形成 NCS 的手段有哪些? 可以用什么实验方法研究 NCS 结构?

4.20 试简述淬火玻璃与退火玻璃在结构与性能上有何差异?

4.21 以下三种物质,哪个最容易形成玻璃? 哪个最不容易形成玻璃,为什么?



4.22 查阅下列系统的粘度和 T_g/T_M 等有关数据,试判断下列系统形成玻璃可能性的顺序。

(1) $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, 以 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却;

(2) $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 气相沉积在 0°C SiO_2 基板上;

(3) 金属气相沉积在 0°C 铜基板上;

(4) Al_2O_3 气相沉积在 0°C Al_2O_3 基板上;

(5) 液态硫以 $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却;

(6) 液态金以 $106^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却;

(7) 气态 NaCl 在 0°C Al_2O_3 基板上冷却;

(8) 液态 ZnCl_2 以 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却。

- 4.23 若将 10mol% Na_2O 加入到 SiO_2 中去, 计算 O/Si 比例是多少? 这样一种配比有形成玻璃趋向吗? 为什么?
- 4.24 在 100g SiO_2 中要加入多少 CaO , 才能使 O/Si 比值达 2.5?
- 4.25 若将 50mol% Na_2O 加入到 SiO_2 中, 计算 O/Si 比例是多少? 这种配比能形成玻璃吗? 为什么?
- 4.26 在 SiO_2 中加入 20% B_2O_3 , 试计算熔体的 O/Si 比例是多少?
- 4.27 在 SiO_2 中应加入多少 Na_2O , 使玻璃的 O/Si = 2.5, 此时析晶能力是增强还是削弱?
- 4.28 个别网络改变体(如 Na_2O)加到石英玻璃中, 使氧硅比增加。实验观察到当 O/Si = 2.5 ~ 3 时, 即达到形成玻璃的极限, 根据结构解释为什么在 $2 < \text{O/Si} < 2.5$ 的碱和硅石混合物可以形成玻璃, 而 O/Si = 3 的碱和硅灰石混合物结晶而不形成玻璃?
- 4.29 试分析:
- (1) 假如要求在 800℃ 时得到一种具有最高的 SiO_2 摩尔百分数的熔体, 而且只能在 SiO_2 中加入一种别的氧化物, 那么应选择什么氧化物作外加剂? 加入量多少为宜? 说明理由。
- (2) 为什么石英的熔融温度比方石英的熔融温度低?

5 表面结构与性质

本章提要

材料制备及使用过程发生的种种物理化学变化,都是由材料表面向材料内部逐渐进行的,这些过程的进行都依赖于材料的表面结构与性质。人们平时遇到和使用的各种材料其体积大小都是有限的,即材料总有表面暴露在与其相接触的介质内。相互接触的界面上或快或慢地会发生一系列物理化学作用。产生表面现象的根本原因在于材料表面质点排列不同于材料内部,材料表面处于高能量状态。基于此,本章主要介绍固体的表面及结构、固体的界面及结构、界面行为——润湿与粘附、测定固体表面成分和结构的方法等。内容包括晶体表面结构、粉体表面结构、玻璃表面结构及实际固体表面结构;润湿表征及影响润湿的因素、粘附及其物理化学条件;以及近 30 年来从原子、分子水平上研究固体表面组成、结构和性能的各种表面分析及测试方法等知识。为了解和运用表面科学知识解决相关工程问题奠定基本的必要的科学基础。

5.1 固体的表面及其结构

固体和液体一样都有表面,因而亦具有表面能。但在通常状况下因固体的非流动性使固体表面比液体表面要复杂得多。首先,固体表面通常是各向异性的,固体的实际外形与其周围的环境及所经历的历史有关。除了少数理想状况以外,固体表面常常处于热力学非平衡状态。在一般条件下,它趋向于热力学平衡态的速度是极其缓慢的。正是由于这种动力学上的原因,固体才能被加工成各种形状,而且在我们可以设想的时间间隔内,一般不容易观察到自发发生的明显变化。其次,固体表面相与其体相内部的组成和结构有所不同,同时还存在各种类型的缺陷以及弹性形变等,这些都将对固体表面的性质产生很大的影响。这些界面行为对于固体材料的物理化学性质和工艺过程都有重要的意义。

固体间的接触界面一般可分为表面、界面和相界面。

(1) 表面

表面是指固体与真空的界面。表面问题在材料制备和使用过程中显得十分重要,例如固体物料之间的化学反应、溶质的浸润以及吸附等现象都在表面进行。

(2) 界面

相邻两个结晶空间的交界面称为“界面”。在界面上有第二晶相析出。界面上的任一点都表示某一温度下液相与第二晶相平衡共存。界面有共熔性和反应性两种。若将界面看作平面,则界面有 5 个自由度,即边界平面的自由度为 2,结晶轴为 3。但实际上界面往往不是平面而是曲面。

(3) 相界面

相邻相之间的交界面称为相界面。相界面有三类,如固相与固相的相界面(s/S);固相与气相之间的相界面(s/V);固相与液相之间的相界面(s/L)。

5.1.1 固体的表面

在以往很长一段时间里,人们将固体表面和体内看成是完全一样的,且认为只要知道了固体整体的性质就知道了表面的性质。但是,许多实验事实都证明这种看法是错误的。因为固体表面的结构和性质在很多方面都与体内完全不同。例如,晶体内部的三线平移对称性在晶体表面消失了。所以,一般将固体表面称为晶体三维周期结构和真空之间的过渡区域。这种表面实际上是理想表面,此外还有清洁表面、吸附表面等。

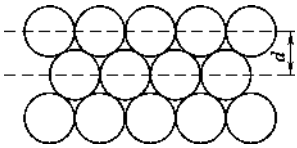


图 5.1 理想表面结构示意图

5.1.1.1 理想表面

如果所讨论的固体是没有杂质的单晶,则作为零级近似可将清洁表面(见下述讨论)定义为一个理想表面。这是一种理论上的结构完整的二维点阵平面。它忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响,忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷等,忽略了外界对表面的物理-化学作用等。这种理想表面作为半无限的体内的原子的位置及其结构的周期性,与原来无限的晶体完全一样。当然,这种理想表面实际上是不存在的。图 5.1 是理想表面的示意图。

5.1.1.2 清洁表面

清洁表面是指不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理-化学效应的表面。这种清洁表面的化学组成与体内相同,但周期结构可以不同于体内。根据表面原子的排列,清洁表面又可分为台阶表面、弛豫表面、重构表面等。

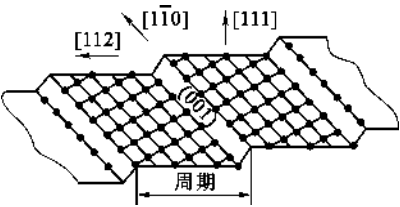


图 5.2 Pt(557)有序原子台阶表面示意图

(1) 台阶表面

台阶表面不是一个平面,它是由有规则的或不规则的台阶的表面所组成,如图 5.2 所示。台阶的平面是一种晶面,台阶的立面是另一种晶面,二者之间由第三种晶体取向的原子所组成。实际的台阶表面相当复杂,在台阶表面台面最上层之间距离可以发生膨胀或压缩,有时还是非均匀的等弛豫现象。例如,图 5.2 所示的是台阶表面的各种不同的压缩情况。近年来,应用场离子显微镜和低能电子衍射研究晶体表面的结果证实很多晶体的邻位面是台阶化的。

(2) 弛豫表面

由于固体体相的三维周期性在固体表面处突然中断,表面上原子的配位情况发生变化,相应地表面原子附近的电荷分布将有所改变,表面原子所处的力场与体相内原子也不相同。为使体系能量尽可能降低,表面上的原子常常会产生相对于正常位置的上、下位移,结果表面相中原子层的间距偏离体相内原子层的间距,产生压缩或膨胀。表面上原子的这种位移称为表面弛豫。也可以说,弛豫是指表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直间距 d_s 和体内原子层间距 d 。相比有所膨胀和压缩的现象,如图 5.3 所示。对于多元素的合金,在同一层上几种元素的膨胀或压缩情况也可能不相同。表面弛豫往往不限于表面上第 1 层原子,它可能涉及几个原子层,而每一层间的相对膨胀或压缩可能是不同的,而且离体内越远,变化越显著;愈

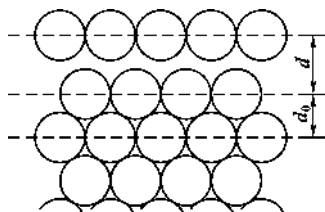


图 5.3 弛豫表面示意图

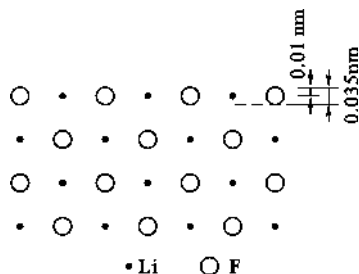


图 5.4 LiF(001)弛豫表面示意图

深入体相,弛豫效应愈弱。例如 Al 的(110)面压缩约 4%~5%,而其(111)面膨胀约 2.5%。在离子晶体中还往往出现正、负离子弛豫不一致的现象。例如 LiF(001)面上的 Li^+ 离子亚层和 F^- 离子亚层分别从原来的平衡位置向下移动 0.035nm 和 0.01nm,结果在(001)表面上两种离子不再处于同一平面内,而是相距 0.025nm,如图 5.4 所示。同样情况在第 2、第 3 层也可能发生,但随着距表面距离的增加,弛豫现象迅速消失,因此一般只考虑第一层的弛豫效应。

(3) 重构表面

重构是指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内,但垂直方向的层间距离与体内相同。图 5.5 所示的是六方密堆晶体的重构表面示意图。假设其表面只包括一个单原子层,在此层中表征原子排列的晶格基矢为 a, b ,其中至少有一个是不同于体内的晶格基矢 a, b ,例如图中是假设了 $a_s > a$ 。同一种材料的不同晶面以及相同晶面经不同加热处理后也可能出现不同的重构结构。例如 Si(111)面劈裂后表面原子的 a 面间距扩大了 2 倍,出现 (2×1) 结构,它是亚稳态的。在 370~400℃ 中加热后, a 和 b 都比体内扩大了 7 倍,出现 (7×7) 结构。

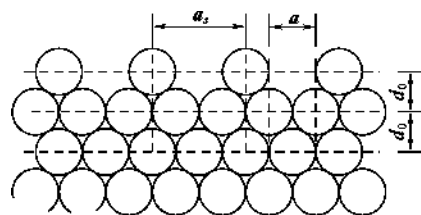


图 5.5 重构表面示意图

5.1.1.3 吸附表面

吸附表面有时也称界面。它是在清洁表面上有来自体内扩散到表面的杂质和来自表面周围空间吸附在表面上的质点所构成的表面。根据原子在基底上的吸附位置,一般可分为四种吸附情况,即顶吸附、桥吸附、填充吸附和中心吸附等。

5.1.1.4 固体的表面自由能和表面张力

固体的表面自由能是描述和决定固体表面性质的一个重要物理量。但到目前为止,还没有一种能直接测量固体表面自由能或表面张力的可靠的实验方法。这给固体表面热力学的研究造成了很大困难,也是热力学在研究固体表面问题上还未能发挥更大作用的主要原因之一。

固体的表面自由能和表面张力的定义与液体的表面自由能和表面张力类似。对于固体表面,一般来说采用类似液体表面自由能和表面张力的讨论仍然适用,但又有重要的差别。在液体中,由于液体原子(分子)间的相互作用力相对较弱,它们之间的相对运动较容易。因此,液体中产生新的表面的过程实质上是内部原子(分子)克服引力转移到表面上成为表面原子(分子)的过程。新形成的液体表面很快就达到一种动态平衡状态。液体的表面自由能与表面张力在数值上是一致的。但是,对固体来说,其中原子(分子、离子)间的相互作用力相对较强。就大部分固体而言,组成它的原子(分子、离子)在空间按一定的周期性排列,形成具有一定对称性的晶格。即使对于许多无定形的固体,也是如此,只是这种周期性的晶格延伸的范围小得

多(微晶)。在通常条件下,固体中原子、分子彼此间的相对运动比液体中的原子、分子要困难得多。因此:

(1) 固体在表面原子总数保持不变的条件下,由于弹性形变而使表面积增加,也就是说,固体的表面自由能中包含了弹性能。表面张力在数值上已不再等于表面自由能。

(2) 由于固体表面上的原子组成和排列的各向异性,固体的表面张力也是各向异性的。不同晶面的表面自由能也不相同。若表面不均匀,表面自由能甚至随表面上不同区域而改变。在固体表面的凸起处和凹陷处的表面自由能是不同的。处于凸起部位的分子的作用范围主要包括的是气相,相反处于凹陷处底部的分子的作用范围大部分在固相,显然在固体表面的凸起处的表面自由能与表面张力比凹陷处要大。

(3) 实际固体的表面绝大多数处于非平衡状态,决定固体表面形态的主要不是它的表面张力大小,而是形成固体表面时的条件以及它所经历的历史。

(4) 固体的表面自由能和表面张力的测定非常困难,可以说目前还没有找到一种能够从实验上直接测量的可靠方法。

尽管存在上述困难,由于表面自由能和表面张力的概念对于涉及固体的许多过程,如晶体生长、润湿、吸附等是很重要的,因此对其进行讨论是有意义的。下面就简化了的一些情况进行讨论。

假定有一各向异性的固体,其表面张力可以分解成两个互相垂直的分量,分别用 γ_1 和 γ_2 表示,若在这两个方向上面积的增加分别为 dA_1 和 dA_2 。

在恒温、恒体积下,表面自由能的总增量由反抗表面张力 γ_1 和 γ_2 所做的可逆功给出:

$$d(AF^S)_{T,V,n} = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 \quad (5.1)$$

式中 F^S ——单位面积的自由能;

A ——固体的表面积。

因此

$$\gamma_1 = \frac{d(A_1 F^S)_{T,V,n}}{dA_1} = F^S + A_1 \left(\frac{\partial F^S}{\partial A_1} \right)_{T,V,n} \quad (5.2)$$

$$\gamma_2 = \frac{d(A_2 F^S)_{T,V,n}}{dA_2} = F^S + A_2 \left(\frac{\partial F^S}{\partial A_2} \right)_{T,V,n} \quad (5.3)$$

单位面积的表面 Gibbs 自由能 G^S 为:

$$G^S = U^S - TS^S + PV^S \quad (5.4)$$

式中 U^S ——单位表面积的内能;

S^S ——单位表面积的熵;

V^S ——单位表面积的表面相体积。

因为实际的表面层厚度很小,通常只有几个原子层厚,因此, V^S 很小,可以忽略不计。

$$G^S \approx U^S - TS^S = F^S \quad (5.5)$$

所以,一般可认为表面上单位面积的 Gibbs 自由能近似等于单位面积的自由能。因此,式(5.2)和式(5.3)也可写为:

$$\gamma_1 = G^S + A_1 \left(\frac{\partial G^S}{\partial A_1} \right) \quad (5.6)$$

$$\gamma_2 = G^S + A_2 \left(\frac{\partial G^S}{\partial A_2} \right) \quad (5.7)$$

将式(5.6)和式(5.7)合并,

$$\gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 = d(AG^S) = G^S dA + A dG^S \quad (5.8)$$

其中

$$dA = dA_1 + dA_2 \quad (5.9)$$

式(5.8)即是 Shuttleworth 导出的各向异性固体的两个不同方向的表面张力 γ_1 和 γ_2 与表面自由能 G^S 的关系。对于各向同性的固体,

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma \quad (5.10)$$

式(5.8)变为

$$\gamma = G^S + A \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right) \quad (5.11)$$

若固体表面已达到某种稳定的热力学平衡状态,

$$\frac{dG^S}{dA} = 0 \quad (5.12)$$

则

$$\gamma = G^S \quad (5.13)$$

但是对于大多数真实的固体,它们并非处于热力学平衡状态,所以 $\frac{dG^S}{dA} \neq 0$ 。 G^S 和 γ 不等于它们的平衡值,而且 γ 和 G^S 彼此也不相等。Shuttleworth 指出,在研究固体表面时,对于与机械性质有关的场合,应当用 γ ,而与热力学平衡性质有关的场合应当用 G^S 。

5.1.1.5 表面偏析

表面的许多现象如催化、腐蚀、摩擦等,都与表面的组成和结构有关。不论表面进行多么严格的清洁处理,总有一些杂质由体内偏析到表面上来,从而使固体表面组成与体内不同。

对于二组分合金体系,令组分 2 为较少量,在恒温条件下组分 2 的过量 Γ_2 (即表面偏析)为:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_2^b} \right)_{T, n_1} \quad (5.14)$$

式中 R ——普适气体常数;

T ——绝对温度;

x_2^b ——组分 2 在体相中的摩尔分数。

假定在恒量 Γ_2 和恒定表面积下, x_2^b 有一微小改变 dx_2^b , 温度 T 也有一微小改变 dT , 则有:

$$\left(\frac{d \ln x_2^b}{dT} \right)_{\Gamma_2} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5.15)$$

式中 ΔH ——组分 2 的偏析热。

在式(5.15)中,若 $\Delta H=0$,则 $\Gamma_2=0$,即没有偏析。根据 Γ_2 的定义,有

$$\Gamma_2 = x_2^S - \frac{x_1^S x_2^b}{x_1^b} = 0 \quad (5.16)$$

即

$$x_2^b = \frac{x_2^S}{x_1^S} \cdot x_1^b \quad (5.17)$$

积分式(5.15),并整理得

$$\frac{x_2^S}{x_1^S} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5.18)$$

若将偏析热 ΔH 与表面张力 γ 联系起来,可得:

$$\frac{x_2^S}{x_1^S} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left(-\frac{(\gamma_1 - \gamma_2)\sigma}{RT}\right) \quad (5.19)$$

式中 x_1^S, x_2^S ——分别为组分 1 和 2 在表面的摩尔分数;

γ_1, γ_2 ——分别为纯组分 1 和 2 的表面张力;

σ ——1mol 组分所覆盖的面积(这里令 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$)。

根据公式(5.18),当保持表面过量不变(x^S 为常数),以 $\ln x_2^b$ 对 $1/T$ 作图得到一直线,由直线的斜率可求出 ΔH_s 。若所得斜率的直线为正,则偏析作用为放热。

在式(5.19)中,若 $\gamma_1 < \gamma_2$,则 $x_2^S > x_1^S$,表示表面张力较小的组分将在表面上偏析(富集)。若 $\gamma_1 = \gamma_2$,则不存在表面上的偏析作用。以上讨论都是针对理想溶液而言,并没有考虑合金体系不同以及金属原子颗粒大小不同所造成的影响。

5.1.1.6 表面力场

晶体中每个质点周围都存在着一个力场。由于晶体内部质点排列是有序和周期重复的,故每个质点力场是对称的。但在固体表面,质点排列的周期重复性中断,使处于表面边界上的质点力场对称性破坏,表现出剩余的键力,这就是固体表面力。这种剩余的键力是导致固体表面吸引气体分子、液体分子(如润湿或从溶液中吸附)或固体质点(如粘附)的原因。由于被吸附表面也有力场,因此确切地说,固体表面上的吸引作用,是固体的表面力场和被吸引质点的力场相互作用所产生的,这种相互作用力称为固体表面力。依性质不同,表面力可分为化学力和分子引力两部分。

(1) 化学力

它本质上是静电力。主要来自表面质点的饱和和价键,并可以用表面能的数值来估计。当固体吸附剂利用表面质点的饱和和价键将吸附物吸附到表面之后,各吸附物与吸附剂分子间发生电子转移时,就产生了化学力。实质上,就是形成了表面化合物。吸附剂可能把它的电子完全给予吸附物,使吸附物变成负离子(如吸附于大多数金属表面上的氧气);也可能反过来,吸附物把其电子完全给予吸附剂,而变成吸附在固体表面上的正离子(如吸附在钨上的钠蒸气)。在大多数情况下吸附是介于上述两个极端情况之间,即在固体吸附剂和吸附物之间共有电子,并且经常是不对称的。对于离子晶体,表面主要取决于晶格能和极化作用。

(2) 分子引力

也称范德华(Van Der Waals)力,一般是指固体表面与被吸附质点(例如气体分子)之间相互作用力。它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的主要原因,并与液体的内压、表面张力、蒸气压、蒸发热等性质密切相关。分子间引力主要来源于三种不同效应。

① 定向作用

主要发生在极性分子(离子)之间。每个极性分子(离子)都有一个固有电偶极矩(μ)。相邻两个电偶极矩因极性不同而相互作用的力称定向作用力。这种力本质上也是静电力,可以从经典静电学求得两极性分子间的定向作用的平均位能 E_0 。

$$E_0 = -\frac{2\mu^4}{3r^6 kT} \quad (5.20)$$

即在一定温度下,定向作用力与分子电偶极矩(μ)的4次方成正比,与分子间距离(r)的7次方成反比,而温度增高将使定向作用力减小。式中 k 为玻耳兹曼常数。

② 诱导作用

主要发生在极性分子与非极性分子之间。诱导是指在极性分子作用下非极性分子被极化诱导出一个瞬时的电偶极矩,随后与原来的极性分子产生定向作用。显然,诱导作用将随极性分子的电偶极矩(μ)和非极性分子的极化率(α)的增大而加剧,随分子间距离(r)增大而减弱。用经典静电学方法可求得诱导作用引起的位能 E_i 。

$$E_i = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (5.21)$$

③ 分散作用

主要发生在非极性分子之间。非极性分子(离子)是指其核外电子云呈球形对称而不显示固有电偶极矩的分子,也就是指电子在核外周围出现几率相等,因而在某一时间内电偶极矩平均值为零的分子。但是就电子在绕核运动的某一瞬间,在空间各个位置上,电子分布并非严格相同的,这样就将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间电偶极矩之间以及它对相邻分子的诱导作用都会引起相互作用效应,这称为分散作用或色散力。应用量子力学的微扰理论可以近似地求出分散作用引起的位能 E_D 。

$$E_D = -\frac{3\alpha^2 h\nu}{r^6} \quad (5.22)$$

式中 ν ——分子内的振动频率;

h ——普朗克常数。

应该指出,对不同物质,上述三种作用并非是均等的。例如对于非极性分子,定向作用和诱导作用很小,可以忽略,主要是分散作用。此外,从式(5.20)、式(5.21)、式(5.22)可见,三种作用力均与分子间距离的7次方成反比,说明分子间引力的作用范围极小,一般为0.3~0.5nm以内。由于当两分子过分靠近而引起的电子层间斥力约等于 $\frac{R}{r^{12}}$ 。可见与上述分子引力相比,这种斥力随距离的递减速率要大 10^6 倍,故范德华力通常只表现出引力作用。

5.1.2 固体的表面结构

通常所说的固体表面是指整个大块晶体的三维周期性结构与真空之间的过渡层,它包括所有与体相内三维周期性结构相偏离的表面原子层,一般是一到几个原子层,厚度为0.5~2.0nm,可以把它看成是一特殊的相——表面相。所谓表面结构就是指表面相中的原子组成与排列方式。由于表面原子相互作用以及表面原子与外来杂质原子的相互作用,若使体系的能量处于最小,表面相中的原子组成和排列与体相中将会有所不同,这种差别通常包括:(1)表面弛豫;(2)表面重构;(3)表面台阶结构等。

迄今为止,有100多种表面结构已被确定,这里包括同一晶体的不同晶面和同一晶面上吸附不同物质都算作不同的表面结构。

5.1.2.1 晶体表面结构

由于固体表面质点的境遇不同于内部,在表面力作用下使表面层结构也不同于内部。固体表面结构可从微观质点的排列状态和表面几何状态两方面来描述,前者属于原子尺寸范围的超细结构,后者属于一般的显微结构。

表面力的存在使固体表面处于较高能量状态。但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量,这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变。液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能,而晶体由于质点不能自由流动,只能借助离子极化或位移来实现。这就造成了表面层与内部的结构差异。对于不同结构的物质,其表面力的大小和影响不同,因而表面结构状态也会不同。

威尔(Weyl)等人基于结晶化学原理,研究了晶体表面结构,认为晶体质点间的相互作用,键强是影响表面结构的重要因素。

对于离子晶体,表面力的作用影响如图 5.6 所示。处于表面层的负离子(X^-)只受到上下和内侧正离子(M^+)的作用,而外侧是不饱和的。电子云将被拉向内侧的正离子一方而变形,使该负离子诱导成偶极子见图 5.6(b)。这样就降低了晶体表面的负电场。接着,表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定。为此,表面的负离子被推向外侧,正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层如图 5.6(c)。与此同时,表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性。结果,固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。图 5.7 是维尔威(Verwey)以氯化钠晶体为例所作的计算结果。由图 5.7 可以看到,在 NaCl 晶体表面,最外层和次层质点面网之间 Na^+ 离子的距离为 0.266nm,而 Cl^- 离子的距离为 0.281nm,因而形成一个厚度为 0.020nm 的表面双电层。

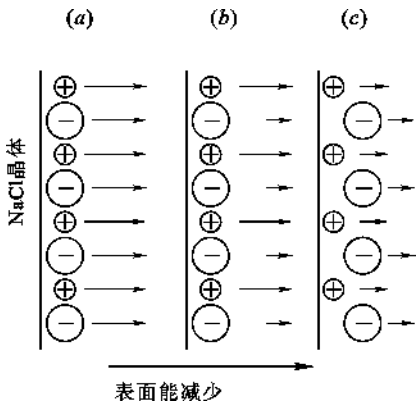


图 5.6 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

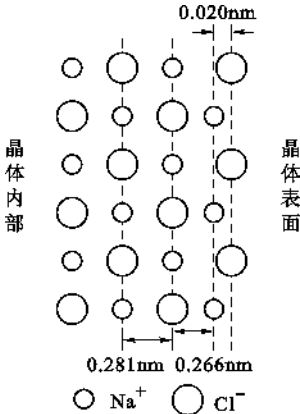


图 5.7 NaCl 表面层中 Na^+ 向里、 Cl^- 向外移动并形成双电层

图 5.7 表明,NaCl 晶体表面最外层与次层,以及次外层和第 3 层之间的离子间距(即晶面间距)是不相等的,说明由于上述极化和重排作用引起表面层的晶格畸变和晶胞参数的改变。而随着表面层晶格畸变和离子变形又必将引起相邻的内层离子的变形和键力的变化,依此向内层扩展。但这种影响将随着向晶体内部深入而递减。本生(Benson)等人计算了 NaCl (100)面的离子极化递变情况。结果表明在靠近晶体表面约 5 个离子层的范围内,正负离子都有不同程度的变形和位移。负离子(Cl^-)总趋于向外位移;正离子(Na^+)则依第一层向内,第二层向外交替地位移。与此相应的正、负离子间的作用键强也沿着从表面向内部方向交替地增强和减弱,离子间距离交替地缩短和变长。因此与晶体内部相比,表面层离子排列的有序程度降低了,键强数值分散了。不难理解,对于一个无限晶格的理想晶体,应该具有一个或几个取决于晶格取向的确定键强数值。然而在接近晶体表面的若干原子层内,由于化学成分、配位

数和有序程度的变化,则其键强数值变得分散,分布在一个甚宽的数值范围。这种影响可拟用键强 B 对导数 $\frac{dN}{dB}$ (N 为键数目)作图,得出分布曲线。对于理想晶体(或大晶体),曲线是很陡峭的,而对于表面层部分(或微细粉体),曲线则变得十分平坦。

可以预期,对于其他由半径大的负离子与半径小的正离子组成的化合物,特别是金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 等也会有相应效应,也就是说,在这些氧化物的表面,可能大部分由氧离子组成,正离子则被氧离子所屏蔽。而产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能,如: PbI_2 表面能最小($1.3 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$), PbF_2 次之($9 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$), CaF_2 最大($2.5 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$)。这正因为 Pb^{2+} 与 I^- 都具有大的极化性能所致。当用极化性能较小的 Ca^{2+} 和 F^- 依次置换 PbI_2 中的 Pb^{2+} 和 I^- 离子时,相应的表面能和硬度迅速增加。可以预料相应的表面双电层厚度将减小。

从已知的氧化物表面结构来看,一般都出现重构。这是由于非化学计量的诱导和氧化态变化这两方面因素造成的。现以 $\text{TiO}_2(100)$ 的变化为例,说明非化学计量诱导的表面重构。当样品加热时,氧自表面丢失,表面结构形成一系列 (1×3) 、 (1×5) 和 (1×7) 单胞形式的变化。若将 (1×7) 结构表面在氧中加热,又会恢复到 (1×3) 表面结构。由此可见, $\text{TiO}_2(100)$ 表面结构的变化与表面层丢失氧和形成有序氧空穴有关。Bickel 等研究过 SrTiO_3 晶面,其表面结构是温度和制备条件的函数。对 SrTiO_3 加热后,表面的 Ti^{3+} 的浓度明显地改变,结构也改变。在 900K 退火时,低能电子衍射(LEED)图像的斑点稍微有点增宽和移动;在 1300K 时加热 5min, $\text{C}(2 \times 2)$ 上部将可能出现杂质的偏析。在 O_2 和 H_2 中经 1400K 连续退火后,局部出现的杂质偏析将消失。以后,在 1300K 或更高温度下加热,在 (1×1) 图像中衍射斑点变得尖细和低背景。

上述的晶体表面结构的概念,可以较方便地用以阐明许多与表面有关的性质,如烧结性、表面活性和润湿性等等。同时可以应用 LEED 等实验方法,直接测得晶体表面的超细结构。

5.1.2.2 粉体表面结构

粉体一般是指微细的固体粒子集合体,它具有极大的比表面积,因此表面结构状态对粉体性质有着决定性影响。在硅酸盐材料生产中,通常把原料加工成微细颗粒以便于成型和高温反应的进行。

粉体在制备过程中,由于反复地破碎,所以不断形成新的表面。而表面层离子的极化变形和重排使表面晶格畸变,有序性降低。因此,随着粒子的微细化,比表面增大,表面结构的有序程度受到愈来愈强烈的扰乱并不断向颗粒深部扩展,最后使粉体表面结构趋于无定形化。基于 X 射线、热分析和其他物理化学方法对粉体表面结构所作的研究测定,曾提出两种不同的模型。一种认为粉体表面层是无定形结构;另一种认为粉体表面层是粒度极小的微晶结构。

对于性质相当稳定的石英(SiO_2)矿物,曾进行过许多研究。例如把经过粉碎的 SiO_2 ,用差热分析方法测定其 573℃ 时 $\beta\text{-SiO}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-SiO}_2$ 相变时发现,相应的相变吸热峰面积随 SiO_2 粒度而有明显的变化。当粒度减小到 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 时,发生相转变的石英量就显著减少。当粒度约为 $1.3 \mu\text{m}$ 时,则仅有一半的石英发生上述的相转变。但是如若将上述石英粉末用 HF 处理,以溶去表面层,然后重复进行差热分析测定,则发现参与上述相变的石英量增加到 100%。这说明石英粉体表面是无定形结构。因此随着粉体颗粒变细,表面无定形层所占的比例增加,可能参与相转变的石英量就减少了。据此,可以按热分析的定量数据估计其表面层厚度为

0.11~0.15 μm 。同样,应用无定形结构模型也可以阐明粉体的 X 射线谱线强度明显减弱的现象。此外,密度测定数据也支持了关于无定形结构的观点。对在空气中粉碎的石英粉体的密度与粒径的变化关系的研究可以看出,当粒径大于 0.5mm 时,石英密度与正常值(约 2.65g/cm³)一致并保持稳定,而当粒径小于 0.5mm 后,密度则迅速减小。由于晶体石英和无定形态石英的密度分别为 2.65g/cm³ 和 2.203g/cm³,则可从实测的石英粉体密度值计算出表面无定形层厚度 δ_1 及其所占的质量百分率。无定形层含量和粉体密度均随粒径呈线性变化,而表面无定形层厚度则在某一粒径范围内呈现极值。即当粒径为 200 μm 左右时,表面无定形层最厚,继续增大粒径,无定形层就迅速减薄以至消失。这与粉状物料通常在达到某一比表面值(约 1m²/g)后,便会显示出与活性有联系的种种特征的这一事实可能是相关联的。

对粉体进行更精确的 X 射线和电子衍射研究发现,其 X 射线谱线不仅强度减弱而且宽度明显变宽。因此认为粉体表面并非无定形态,而是覆盖了一层尺寸极小的微晶体,即表面呈微晶化状态。由于微晶体的晶格是严重畸变的,晶格常数不同于正常值而且十分分散,这才使其 X 射线谱线明显变宽。此外,对磷石英粉体表面的易溶层进行的 X 射线测定表明,它并不是无定形质;从润湿热测定中也发现其表面层存在有硅醇基团。

上述两种观点都得到一些实验结果的支持,似有矛盾。但如果把微晶体看作是晶格极度变形了的微小晶体,那么它的有序范围显然也是很有限的。反之,无定形固体也远不像液体那样具有流动性。因此这两个观点与玻璃结构上的网络学说与微晶学说也许可以比拟,如果是这样,那么两者之间就可能不会是截然对立的。

5.1.2.3 玻璃表面结构

玻璃也同样存在着表面力场,其作用影响与晶体相类似,而且由于玻璃比同组成的晶体具有更大的内能,表面力场的作用往往更为明显。

从熔体转变为玻璃体是一个连续过程,但却伴随着表面成分的不断变化,使之与内部显著不同。这是因为玻璃中各成分对表面自由能的贡献不同。为了保持最小表面能,各成分将按其对表面自由能的贡献能力自发地转移和扩散。其次,在玻璃成型和退火过程中,碱、氟等易挥发组分自表面挥发损失。因此,即使是新鲜的玻璃表面,其化学成分,结构也会不同于内部。这种差异可以从表面折射率、化学稳定性、结晶倾向以及强度等性质的观测结果得到证实。

对于含有较高极化性能的离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 等的玻璃,其表面结构和性质会明显受到这些离子在表面的排列取向状况的影响。这种作用本质上也是极化问题。例如铅玻璃,由于铅原子最外层有 4 个价电子(6s²、6p²),当形成 Pb^{2+} 时,因最外层尚有两个电子,对接近于它的 O^{2-} 离子产生斥力,致使 Pb^{2+} 离子的作用电场不对称;即与 O^{2-} 离子相斥一方的电子云密度减少,在结构上近似于 Pb^{4+} ,而相反一方则因电子云密度增加而近似呈 Pb^0 状态。这可视为 Pb^{2+} 离子以 $2\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{4+} + \text{Pb}^0$ 方式被极化变形。在不同条件下,这些极化离子在表面取向不同,则表面结构和性质也不相同。在常温时,表面极化离子的电矩通常是朝内部取向以降低其表面能。因此常温下铅玻璃具有特别低的吸湿性。但随温度升高,热运动破坏了表面极化离子的定向排列,故铅玻璃呈现正的表面张力温度系数。不同极化性能的离子进入玻璃表面层后,对表面结构和性质的影响不同。

应该指出,以上讨论的各种表面结构状态都是指“清洁”的平坦的表面而言。因为只有清洁平坦表面才能真实地反映表面的超细结构。这种表面可以用真空加热、镀膜、离子轰击或其他物理和化学方法处理而得到。但是实际的固体表面通常都是被“污染”了的,这时,其表面结

构状态和性质则与沾污的吸附层性质密切相关,这将在以后进一步讨论。

5.1.2.4 固体表面的几何结构

实验观测表明,固体实际表面通常是不平坦的。应用精密干涉仪检查发现,即使是完整解理的云母表面也存在着从 $2\sim 100\text{nm}$,甚至达到 200nm 的不同高度的台阶。从原子尺度看,这无疑是很粗糙的。因此,固体的实际表面是不规则而粗糙的,存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的峰谷。这些不同的几何状态同样会对表面性质产生影响,其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹。

表面粗糙度会引起表面力场变化,进而影响其表面结构。从色散力的本质可见,位于凹谷深处的质点,其色散力最大,凹谷面上和平面上次之,位于峰顶处则最小;反之,对于静电力,则位于孤立峰顶处应最大,而凹谷深处最小。由此可见,表面粗糙度将使表面力场变得不均匀,其活性和其他表面性质也随之发生变化。其次,粗糙度还直接影响到固体比表面积,内、外表面积比值以及与之相关的属性,如强度、密度、润湿、孔隙率和孔隙结构、透气性和浸透性等。此外,粗糙度还关系到两种材料间的封接和结合界面间的吻合和结合强度。

当然,所谓粗糙是相对平滑而言的。那么什么叫粗糙? 什么叫平滑? 目前也无法下一个普遍定义,因为这与人们观察固体表面的尺度有关。例如,从原子尺度上,相对于理想的平表面,晶体表面上的台阶和扭折就是粗糙的。这种在原子、分子尺度上的粗糙性比起固体表面上的机械皱纹是小到可以忽略不计了。在此所讨论的粗糙性是指亚观水平上,所用尺度的数量级是微米。

图 5.8 中的 XY 表示固体表面的剖面轮廓线(放大约 10^3 倍)。若将全部“山丘”削平填入“谷地”,得到一个完全平滑的界面 AB 。 AB 称为样品的主平面或主表面。

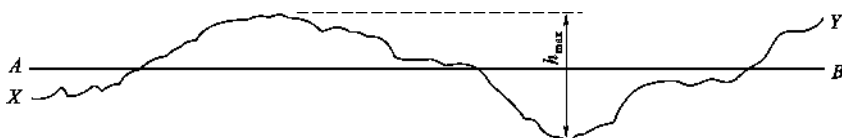


图 5.8 固体表面(剖面)的轮廓线示意图

XY 上最高点与最低点之间的垂直距离为 h_{\max} 。显然对一个无序的皱纹来说, h_{\max} 随所探测的轮廓线的长度而增加,但这种增加通常也是适度的。因此,一般只要测量几厘米长度时就可以得到一个合理的 h_{\max} 值。此时最高点与主平面之间的距离与主平面与最低谷之间的距离都近似等于 $\frac{1}{2}h_{\max}$ 。若测定 XY 和 AB 之间很多点的垂直距离,取其绝对值,分别为 $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ 。那么主平面以上的平均高度与主平面以下的平均深度应相等,用 $h_{\text{平均}}$ 表示:

$$h_{\text{平均}} = \frac{h_1 + h_2 + h_3 + \dots + h_n}{n} \quad (5.23)$$

当 n 足够大时,在一个较为均匀表面上, $h_{\text{平均}}$ 与 n 无关。当表面是各向异性时, $h_{\text{平均}}$ 与样品剖面的方向有关。我们也可以用均方根高度 h_{rms} 来表示表面的粗糙性。

$$h_{rms} = \left[\frac{1}{n} (h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_n^2) \right]^{1/2} \quad (5.24)$$

若沿 l 连续测量 h^2 , 那么

$$h_{rms} = \left[\frac{1}{l} \int_0^l h^2 dl \right]^{1/2} \quad (5.25)$$

当某一样品的表面轮廓线可以近似用正弦曲线来表示时,

$$h_{rms} = 1.11h_{\text{平均}} \quad (5.26)$$

显然无规则线 XY 比直线 AB 要长。令二者长度之比为 \sqrt{r} 。若表面各向同性,则固体表面的真实面积(A_r)是其几何面积(A_g)(即主平面面积)的 r 倍。 r 称为样品的粗糙性因子。 h_{\max} 、 h_{rms} 、 $h_{\text{平均}}$ 和 r 等从不同角度表征了固体样品表面的粗糙性,统称为粗糙度参数。显然每个固体样品表面都有它自己的一组粗糙度参数。不同样品的粗糙度参数可以相差很大,但经过一定的表面加工处理以后,粗糙度参数可以处于一定范围之内。

表面微裂纹可以因晶体缺陷或外力作用而产生。微裂纹同样会强烈地影响表面性质,对于脆性材料的强度这种影响尤为重要。计算表明,脆性材料的理论强度为实际强度的几百倍。这正是因为存在于固体表面的微裂纹起着应力倍增器的作用,使位于裂缝尖端的实际应力远远大于所施加的应力。基于这个观点,葛里菲斯(Griffith)建立了著名的玻璃断裂理论,并导出了材料实际断裂强度与微裂纹长度的关系。

$$R = \sqrt{\frac{2Ea}{\pi C}} \quad (5.27)$$

式中 R ——断裂强度;
 C ——微裂纹长度;
 E ——弹性模量;
 a ——表面自由能。

可以看到,断裂强度与微裂纹长度的方根值成反比。对于长度变动的微裂纹,则 $R\sqrt{C}$ 为常数。控制裂缝大小、数目和扩展,就能更充分地利用材料的固有强度。玻璃的钢化 and 预应力混凝土制品的增强原理就是使外层处于压应力状态以把表面微裂纹闭合。

固体表面几何结构状态可以用光学方法(显微镜,干涉仪)、机械方法(测面仪等)物理化学方法(吸附等)以及电子显微镜等多种手段加以研究观测。

5.2 固体的界面及其结构

5.2.1 固体的界面

所谓界面,一般是指两相之间的“接触面”。例如,固相与气相之间的接触面,称为“相界面”;不同固态物质相互接触而成一个整体系统时,这种接触面就构成“内界面”;对于多晶材料内部晶粒之间形成的接触面,则称为“晶粒间界”,或简称“晶界”。因此,界面是普遍存在的,在合金、薄膜、半导体器件、材料科学等众多领域中,都有重要的研究价值和实用意义,是当前材料科学的前沿课题。

5.2.1.1 界面的类型

从晶体学考虑,界面大致可分为平移、孪晶和反演三种类型。若从实际应用考虑,又可分为气固界面、半导体界面、薄膜界面、超晶格界面等。

(1) 平移界面

在结构相同的晶体中,一部分相对于另一部分平移滑动一个位移矢量 \mathbf{R} ,其间的界面称为平移界面。平移界面依据 \mathbf{R} 的不同,又可分为多种类型。如果 \mathbf{R} 等于结构为无序时点阵矢

量,该界面称为反相界面,记为 APB;如果 \mathbf{R} 不等于结构的点阵矢量,界面即为通常的层错(SF)。图 5.9(a)和(b)分别表示 APB 和 SF 原子排列。

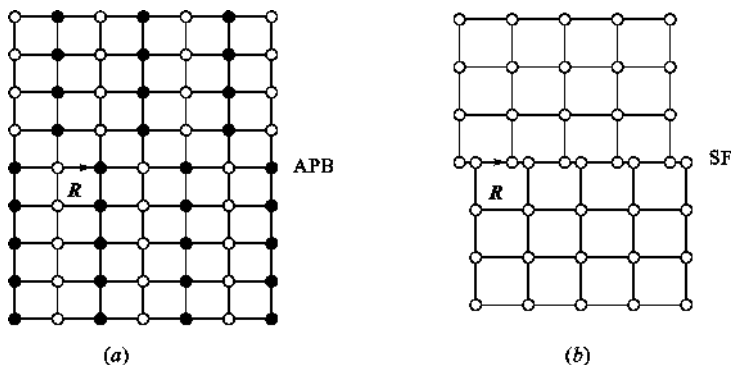


图 5.9 平移界面原子排列二维模型

(a) APB 原子排列;(b) SF 原子排列

(2) 孪晶界面

孪晶界面又叫取向界面,如图 5.10 所示。孪晶位移矢量 \mathbf{R} 的方向和指向是恒定的,但矢量的大小随离开界面的距离而渐增。这里有两种情况,其一是每个原子面的位移仅是原子间距的极小一部分,其二是每个原子面的位移相当于原子间距的很大一部分,衍射谱各自独立,成像时只有一部分处于反射位置。孪晶界面可用这两部分衍射矢 \mathbf{g} 和 \mathbf{g}' 之差 $\Delta\mathbf{g}$ 来表示。

(3) 混合界面

如果将孪晶界面和平移界面作某种混合,可得到一个新的界面,称为混合界面。

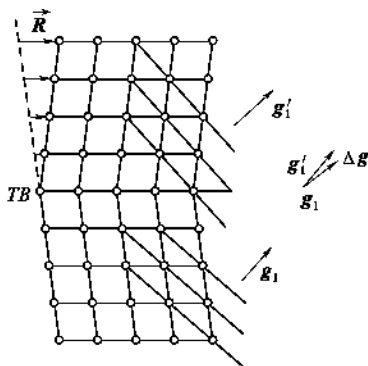


图 5.10 孪晶界面的形成示意图

5.2.1.2 晶界能

晶界具有界面能,界面能可以由位错理论求出。在小角度范围内($\theta < 15^\circ$),位错的应变能为位错弹性能与位错核心能之和,单位长度刃型位错应变能 E_z 和螺型位错应变能 E_l 分别为

$$E_z = \frac{G |\mathbf{b}|^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + B \quad (5.28)$$

$$E_l = \frac{G |\mathbf{b}|^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + B \quad (5.29)$$

式中右边第一项为位错弹性能,第二项为位错核心能, G 为切变弹性模量, R 为位错弹性场区域的半径, r_0 为位错核心区域的半径, B 为位错核心区的能量, ν 为泊松(Poisson)比。进而求得小角度晶界的界面能为:

$$E = \frac{E_z}{D} \quad \text{或} \quad E = \frac{E_l}{D} \quad (5.30)$$

式中 D 为小角度晶界上刃位错间的距离,即

$$D = \frac{|\mathbf{b}|}{\sin\theta} \approx \frac{|\mathbf{b}|}{\theta} \quad (5.31)$$

式中 \mathbf{b} ——伯氏矢量。

在大角度晶界的范围内,简单的位错模型不能解释晶界能的实验结果。因为大角度晶界相当于空位密集的区域,也相当于负电荷的薄层引起正电荷的屏蔽。这些理论尚待进一步检验。

5.2.1.3 晶界偏析

现代表面分析仪器检测结果表明,微观与亚微观的杂质在晶界上的偏析是很普遍的。造成偏析的因素之一是晶界电势;同时,由于杂质原子与基体质点尺寸失配而引起的应变能,也是影响杂质偏析的重要因素。

Mclean 从理论上处理了应变能对杂质在晶界上偏析的影响。假定 N 个晶体内的晶格位置被 p 个杂质原子所占据, n 个晶界区的晶格位置被 q 个杂质原子所占据;一个杂质原子在一个晶粒内的晶格位置所引起的形变能为 E_p ,在晶界区的晶格位置所引起的形变能 E_q ,这样杂质原子所引起的自由能为

$$F = qE_q + pE_p - kT \ln \frac{n!N!}{(n-q)!q!(N-p)!p!} \quad (5.32)$$

当 F 为极小时,有

$$\frac{q}{n-q} = \frac{p}{N-p} \exp\left(\frac{E_p - E_q}{kT}\right) \quad (5.33)$$

令晶界区的杂质浓度 $C_b = \frac{q}{n}$,晶粒内杂质浓度 $C = \frac{p}{N}$;由于

$$\exp\left(\frac{E_p - E_q}{kT}\right) = \exp\left[\frac{N_A(E_p - E_q)}{kT}\right] = \exp\left(\frac{\Delta Q}{kT}\right)$$

则式(5.33)变为

$$C_b = \frac{C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}}{1 - C + C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}} \quad (5.34)$$

式中 ΔQ 为 1mol 杂质原子位于晶格及晶界时内能之差。

当杂质浓度 $C \ll 1$ 时,式(5.34)可进一步简化为

$$C_b = \frac{C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}}{1 + C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}} \quad (5.35)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数。由上式可知, C_b 与 C 的差异和温度 T 有关。选择适当的退火温度,可以控制杂质原子在晶界上的分布。

Mishra 用 SEM 对 Mn-Zn 铁氧体的晶界进行分析,发现 Ca 与 Si 在晶界上偏析。离子半径较大的 Ca^{2+} 在晶界上偏析,使晶界附近的晶格常数变大,直接影响 Mn-Zn 铁氧体的磁致伸缩性能与高频磁率。

5.2.2 陶瓷晶界结构

陶瓷材料是烧结而成的。在烧结过程中,晶粒各自以晶核为基生长而互相靠近,其取向是随机的,构成的晶界角也各不相同。因此,一般将陶瓷看成是晶粒和晶界组成的多晶体;陶瓷材料的一些特殊功能,也是借助于晶界效应制成的。例如,晶界层电容器陶瓷、透明铁电体陶瓷、半导体气敏陶瓷和热敏陶瓷,以及高温超导陶瓷等,都在不同程度上利用了晶界效应,从而制备出了不同的功能材料。可以预计,随着对晶界结构的深入了解,将有利于陶瓷材料性能的改善。

5.2.2.1 电容器陶瓷晶界

SrTiO_3 、 TiO_2 等陶瓷晶界层电容器材料是目前人们关注的几种材料。对 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料的晶界结构研究表明,低温一次烧结 SrTiO_3 陶瓷的两晶粒间存在着 4 种典型的晶界形态:宽(10~100nm)的结晶相晶界和宽的非晶界;窄(0.1~2.0nm)的非晶相晶界以及无明显晶界相的“清洁”晶界。观察宽的结晶相晶界的晶格条纹,可以看到晶界处的结晶相的点阵结构与两边晶粒的 SrTiO_3 点阵不同,因此可以确认该结晶相是非 SrTiO_3 结构。结果表明该晶界两边的晶粒分别是 $[210]$ 和 $[110]$ 取向的 SrTiO_3 单结晶,晶界结构相为 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$,晶格常数 $a=0.7715\text{nm}$, $c=0.488\text{nm}$,衍射方向为 $[\bar{1}11]$ 。由窄的非晶相晶界给出了图 5.11 所示的两个晶界形成的原子结构模型。图中结晶晶界箭头和黑点表示无定形玻璃相晶界,其上方是 SrTiO_3 沿 $[110]$ 方向投影的 Ti-O 八面体与 Sr^{2+} 的配置情况;在晶界下方是 SrTiO_3 外沿 $[001]$ 投影的两维晶格及八面体情况。可见晶界两边的晶格及原子存在共格关系。图 5.12 是无明显晶界相的清洁的晶界结构模型,图中用结晶晶界箭头表示出它们的晶界。其上方是 $[111]$ 投影的 SrTiO_3 晶格排列,Ti-O 八面体是正六角形特征,并与相邻 6 个八面体以共顶方式连接;晶界下方为 SrTiO_3 沿 $[110]$ 投影的晶格及 Ti-O 八面体特征,并且每隔 3 个 Ti-O 八面体便可以与晶界上方晶粒的 Ti-O 八面体共格连接一次,两晶粒的八面体在晶界处可以共格匹配一次。在晶界上方 $[111]$ 方向的晶粒,每隔 4 个 Ti-O 八面体与下晶粒的八面体共格连接。因此,在 HREM 图像中无明显晶界相晶界,就是部分共格晶界。

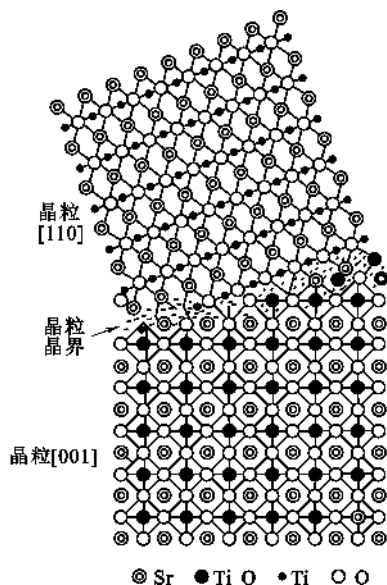


图 5.11 窄的结晶相晶界的原子结构模型

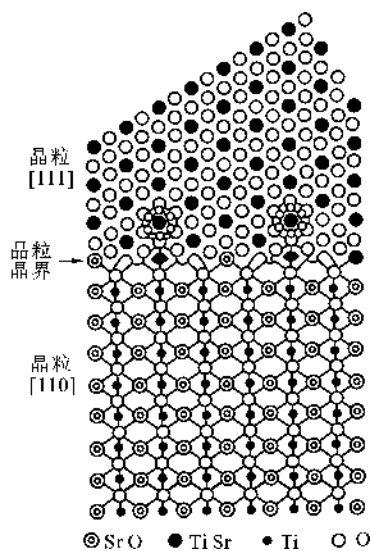


图 5.12 无明显晶界相“清洁”晶界的原子结构模型

5.2.2.2 压电陶瓷晶界

对于 PLZT 压电用瓷的晶界结构,用高分辨电镜(HREM)观察,根据 HREM 晶格图像给出的两种可能的 PLZT 白瓷晶界的原子结构模型,示于图 5.13(a)和(b)中。其中图(a)是 $[111]$ 方向和 $[100]$ 方向两晶粒晶界的晶格像的结构模型,图中用箭头示意出晶界位置。在晶界两边分别是 $[100]$ 和 $[111]$ 两晶粒的投影结果。由模型可以看出,上下两边的原子在晶界处存在周期性重合,它们的 Ti(Zr)-O 八面体彼此间也不能匹配。因此,在它们的界面留出了几

个埃宽的原子杂乱区域。这种晶界被称为不相干晶界。另外,由于晶界处的原子分布无序,也降低了晶界的原子密度。图 5.13(b)的模型是同为 $[110]$ 取向的两晶粒晶界的晶格示意图。由该模型可以看出,对于晶粒 A,八面体中的 O 原子和 Pb(La)原子,它们每隔 4 个 Ti(Zr)-O 八面体便与晶粒 B 的相同原子重合或相干一次,即每隔 $4 \times d_{110} \approx 0.115\text{nm}$ 的间距,两个八面体的顶点重合一次。对于晶粒 B,每隔 3 个 Ti(Zr)-O 八面体,即每隔 $3 \times d_{100} \approx 0.122\text{nm}$ 的间距与晶粒 A 的八面体的顶点共用一次。由 Pauling 规则可知,八面体共顶连接有利于降低离子间的静电斥力,从而使结构稳定。同时,两晶粒的八面体顶点能在晶界处共用,从而也能在晶界处出现它们的晶格相干重合的情况。所以在 HREM 图像中可以看到某些晶格条纹相连的现象。

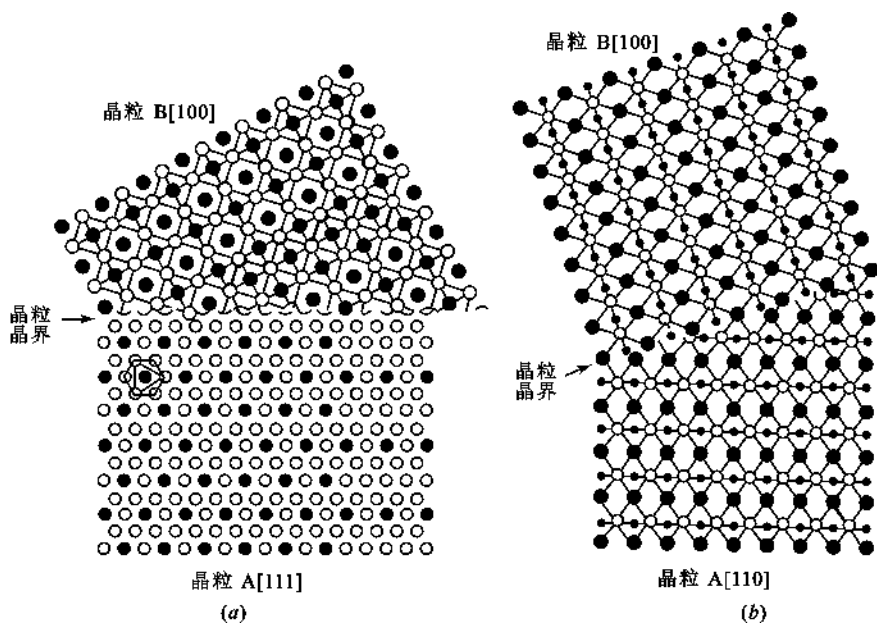


图 5.13 PLZT 陶瓷晶界的原子结构模型

(a) $[111]$ 方向和 $[100]$ 方向两晶粒晶界的晶格模型;(b) $[110]$ 取向的两晶粒晶界的晶格模型

5.2.2.3 半导体陶瓷晶界

PTC 型(Positive Temperature Coefficient) BaTiO_3 半导体陶瓷在工业自动控制、彩色电视机消磁、自动控温发热元件等方面得到广泛应用。但是,纯 BaTiO_3 陶瓷在室温下是一种绝缘体,电阻率为 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。然而,当掺入某些杂质后(例如掺入 Nb、Si、Mn 等),则具有半导体特征,室温电阻率为 $10^1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当温度升到相变温度 $T_c = 120^\circ\text{C}$ 附近,其电阻率急剧上升,呈正的温度系数特性,称为 PTC 型 BaTiO_3 半导体陶瓷,这也是它与一般半导体不同之处(一般半导体呈负的温度系数特性)。

电镜观察表明,纯 BaTiO_3 陶瓷基体并非是一块完整的晶体,其间有晶界,晶界两边 BaTiO_3 晶体取向有差异,并在有些 BaTiO_3 晶块上附有其他杂相。对于按 $\text{BaTi}_{1.01}\text{O}_3$ 化学称量,另添加适量的 Nb_2O_5 和 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 等烧制而成的 BaTiO_3 半导体陶瓷的观察结果,其晶粒分布较均匀,晶粒尺寸大致在 $2.5 \sim 7\mu\text{m}$ 范围,某些区域存在一种极为特殊的晶粒,它们具有“壳-芯”结构。如图 5.14 所示。该图是一颗约 $2.5\mu\text{m}$ 的晶粒,铁电畴在晶粒

中心处 A 区,其面积不到整个晶粒的一半。A 区周围的 B 区没有铁电畴,从而形成无铁电畴和具有铁电畴芯的结构特征。另外还有一种“壳-芯”结构的晶粒,如图 5.15 所示,较深衬度的 B 区包围着较浅衬度的 A 区,在同一晶粒上形成了不同衬度的“壳-芯”结构特征。分别对上述两种“壳-芯”区域进行选区电子衍射发现,“壳-芯”衬度并没有改变 BaTiO_3 点阵结构的特征,晶格取向也相同,都为 $[110]$ 取向。从以上分析可以推断,杂质 Si 原子进入 BaTiO_3 晶格后,尽管不发生晶型转变,但其晶格结构可能发生严重畸变。晶格畸变和原子质量的不同,以及电子对各种原子的不同散射效果,可能是形成“壳-芯”衬底的原因。

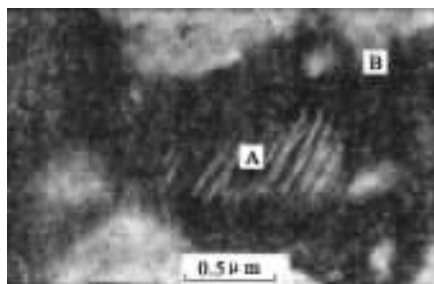


图 5.14 PTC 型 BaTiO_3 壳-芯晶粒

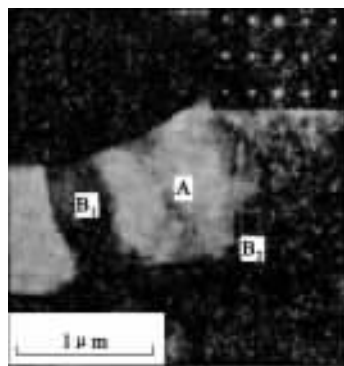


图 5.15 PTC 型 BaTiO_3 另一种壳-芯晶粒

对 PTC 型 BaTiO_3 半导体陶瓷的晶界观察结果是,在三晶粒或多晶粒交界处,存在着非晶相、结晶相、非晶相与结晶相共存三种情况。

5.2.2.4 超导体陶瓷晶界

粉末烧结法制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多晶样品无载流能力,尤其是有外场时的临界电流密度很低。一般认为这是样品中存在 Josephson 弱连接所致。通过改进制备工艺,可望改善载流能力。

用熔融织构法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品,进行大面积的观察,如图 5.16 所示,发现熔融织构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体材料在 a - b 面内的组织结构连续;大面积的电子衍射图呈现有规则的 c 轴织构电子衍射斑点花样,以 c 为轴, a 或 b 的转角很小,分别为 15° 、 10° 、 5° 、 $\sim 2^\circ$ 。由此可以认为熔融织构生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体材料中, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 晶粒晶界居于小角晶界类型。

通过研究添加 Ag_2O 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体材料显微结构的影响,发现高于或低于处的熔点温度 (961.8°C) 烧成的试样, Ag_2O 的添加效果显著不同。在 960°C 以下烧成时,Ag 的主要作用是使晶粒细化,晶界金属化和试样致密化,如图 5.17 所示;而高于 970°C 烧成时,Ag 的主要作用是净化晶界和导致晶粒有序排列区域,如图 5.18 所示。

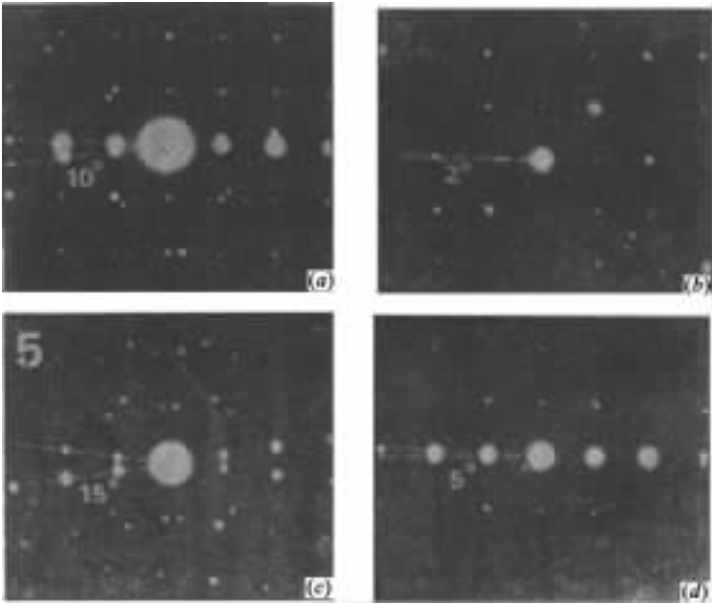


图 5.16 $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ 样品选区电子衍射图

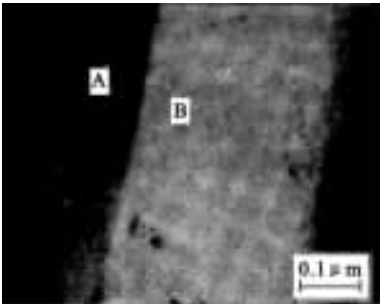
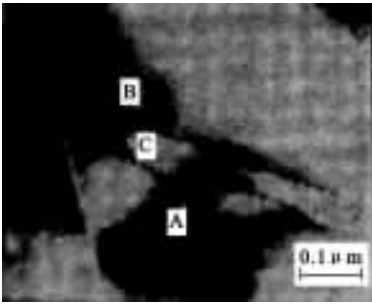


图 5.17 940℃烧成的 $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})_{0.6} \cdot \text{Ag}_{0.4}$ 试样的 TEM 照片

图 5.18 1000℃烧成的 $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})_{0.6} \cdot \text{Ag}_{0.4}$ 试样中“干净”晶界的 TEM 照片

5.3 润湿与粘附

润湿在日常生活和生产实际中,如洗涤、矿物浮选、印染、油漆的生产和使用、粘结、防水及抗粘结涂层等领域,是最常见的现象之一。在所有这些应用领域中,液体对固体表面的润湿性能均起着极重要的作用,它对硅酸盐材料生产甚为重要。例如陶瓷、搪瓷的坯釉结合,玻璃、陶瓷与金属的封接,水泥水化以及复合材料的结合等工艺和理论都与润湿现象有关。实际上,润湿的规律是这些应用的理论基础。因此,研究润湿现象有极其重要的实际意义。从理论上,润湿现象为研究固体表面(特别是低能表面)自由能、固-液界面自由能和吸附在固-液界面上的分子的状态提供了方便的途径。

5.3.1 润湿的类型

润湿是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。从微观的角度来看,润湿固体的流体,在置换原来在固体表面上的流体后,本身与固体表面是在分子水平上的接触,它们之间无被置换相的分子。最常见的润湿现象是一种液体从固体表面置换空气,如水在玻璃表面置换空气而展开。1930年 Osterhof 和 Bartell 把润湿现象分成沾湿、浸湿和铺展三种类型。润湿方式或过程不同,润湿的难易程度和润湿的条件亦不同,因此,应分别讨论上面三种类型的润湿条件。

5.3.1.1 沾湿

如果液相(L)和固相(S)按图 5.19 所示的方式接合,则称此过程为沾湿。这一过程进行后的总结是:消失一个固-气和一个液-气界面,产生一个固-液界面。若设固-液接触面为单位面积,在恒温恒压下,此过程引起体系自由能的变化是

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (5.36)$$

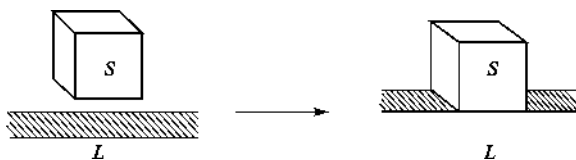


图 5.19 沾湿过程

式中 γ_{LV} 、 γ_{SV} 、 γ_{SL} ——单位面积固-液、固-气和液-气的界面自由能。

沾湿的实质是液体在固体表面上的粘附,因此在讨论沾湿时,常用粘附功这一概念。它的定义与液-液界面粘附功的定义完全相同,可用下式表示:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = -\Delta G \quad (5.37)$$

W_a 为粘附功。从式(5.37)可以看出 γ_{SL} 越小,则 W_a 越大,液体越易沾湿固体。若 $W_a \geq 0$,则 $(\Delta G)T_p \leq 0$,沾湿过程可自发进行。固-液界面张力总是小于它们各自的表面张力之和,这说明固-液接触时,其粘附功总是大于零。因此,不管对什么液体和固体沾湿过程总是可自发进行的。

5.3.1.2 浸湿

将固体小方块(S),按图 5.20 所示方式浸入液体(L)中,如果固体表面气体均为液体所置换,则称此过程为浸湿。在浸湿过程中,体系消失了固-气界面,产生了固-液界面。若固体小方块的总面积为单位面积,则在恒温恒压下,此过程所引起的体系自由能的变化为:

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (5.38)$$

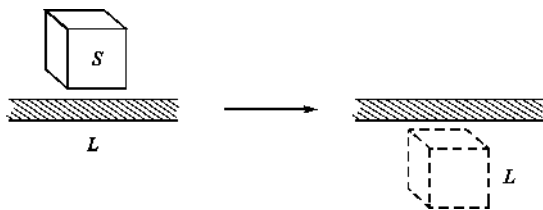


图 5.20 浸湿过程

如果用浸润功来表示这一过程自由能的变化,则

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5.39)$$

W_i 是浸润功,若 $W_i \geq 0$,则 $\Delta G \leq 0$,过程可自发进行。浸湿过程与粘湿过程不同,不是所有液体和固体均可自发发生浸湿,而只有固体的表面自由能比固-液的界面自由能大时浸湿过程才能自发进行。

5.3.1.3 铺展

置一液滴于一固体表面(如图 5.21),在恒温恒压下,若此液滴在固体表面上自动展开形成液膜,则称此过程为铺展润湿。在此过程中,失去了固-气界面,形成了固-液界面和液-气界面。设液体在固体表面上展开了单位面积,则体系自由能的变化为:

$$\Delta G = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \quad (5.40)$$

对于铺展润湿,常用铺展系数来表示体系自由能的变化,如:

$$S_{L/S} = -\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (5.41)$$

$S_{L/S}$ 称液体在固体表面上的铺展系数,简写为 S 。若 $S \geq 0$,则 $\Delta G \leq 0$,液体可在固体表面自动展开。与一液体在另一液体表面上展开的情况相同,铺展系数也可用下式表示:

$$S = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{LV} = W_a - W_c \quad (5.42)$$

W_c 是液体的内聚功。从上式可以看出,只要液体对固体的粘附功大于液体的内聚功,液体即可在固体表面自发展开。

上面讨论了三种润湿过程的热力学条件,应该强调的是,这些条件均是指在无外力作用下液体自动润湿固体表面的条件。有了这些热力学条件,即可从理论上判断一个润湿过程是否能够自发进行。但实际上却远非那么容易,上面所讨论的判断条件,均需固体的表面自由能和固-液界面自由能,而这些参数目前尚无合适的测定方法,因而定量地运用上面的判断条件是有困难的。尽管如此,这些判断条件仍为我们解决润湿问题提供了正确的思路。例如,水在石蜡表面不展开。如果要使水在石蜡表面上展开,根据式(5.41),只有增加 γ_{SV} 和降低 γ_{LV} 和 γ_{SL} ,使 $S \geq 0$ 。 γ_{SV} 不易增加,而 γ_{LV} 和 γ_{SL} 则容易降低,常用的办法就是在水中加入表面活性剂,因表面活性剂在水表面和水-石蜡界面上吸附即可使 γ_{LV} 和 γ_{SL} 降低。

5.3.2 接触角和 Young 方程

上面讨论了润湿的热力学条件,同时也指出了目前尚不可能利用这些条件去定量地判断一种液体是否能润湿某一固体。但我们可以通过接触角的测定来解决问题。通过 Young 方程将接触角与润湿的热力学条件结合即可导出用接触角来判断润湿的条件。为此,我们首先介绍接触角和 Young 方程。将液滴(L)放在一理想平面(S)上(如图 5.22),如果有一相是气体,则接触角是气-液界面通过液体而与固-液界面所交的角。1805 年,Young 指出,接触角的问题可当作平面固体上液滴受三个界面张力的作用来处理。当三个作用力达到平衡时,应有下面关系

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

或

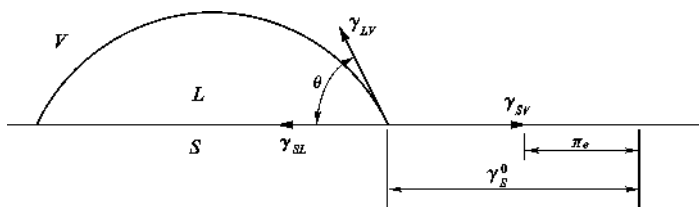


图 5.22 液滴在固体表面上的接触角

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5.43)$$

这就是著名的 Young 方程。式中 γ_{SV} 和 γ_{LV} 是与液体的饱和蒸汽成平衡时的固体和液体的表面张力(或表面自由能),如图 5.22 所示,设 π_e 是由于吸附了液体饱和蒸汽而引起的固体表面自由能的下降,即

$$\pi_e = \gamma_S^0 - \gamma_{SV} \quad (5.44)$$

式中 γ_S^0 是固体在真空中的表面自由能。应当指出,Young 方程的应用条件是理想表面,即指固体表面是组成均匀、平滑、不变形(在液体表面张力的垂直分量的作用下)和各向同性的。只有在这样的表面上,液体才有固定的平衡接触角,Young 方程才可应用。虽然严格而论这种理想表面是不存在的,但只要精心制备,可以使一个固体表面接近理想表面(如高分子涂层)。

接触角是实验上可测定的一个量。有了接触角的数值,把式(5.43)代入式(5.37),式(5.40)和式(5.41)中,即可得下列润湿过程的判断条件。

沾湿:

$$W_a = -\Delta G = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \geq 0, \quad \theta \leq 180^\circ, \quad W_a \geq 0 \quad (5.45)$$

浸湿:

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{LV}\cos\theta \geq 0, \quad \theta \leq 90^\circ, \quad W_i \geq 0 \quad (5.46)$$

铺展:

$$S = -\Delta G = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1), \quad \theta = 0^\circ \text{ 或不存在平衡接触角}, \quad S \geq 0 \quad (5.47)$$

根据上面三式,通过液体在固体表面上的接触角即可判断一种液体对一种固体的润湿性能。

从上面的讨论可以看出,对同一对液体和固体,在不同的润湿过程中,其润湿条件是不同的。对于浸湿过程, $\theta=90^\circ$ 完全可作为润湿和不润湿的界限; $\theta<90^\circ$, 可润湿; $\theta>90^\circ$, 则不润湿。但对于铺展,则这个界限不适用。在解决实际的润湿问题时,应首先分清它是哪一类型,然后才可对其进行正确的判断。如图 5.23 所示的润湿过程,从整个过程看,它是一个浸湿过程。但实际上它却经历了三个过程:(a)到(b)为沾湿,(b)到(c)为浸湿,(c)到(d)为铺展。

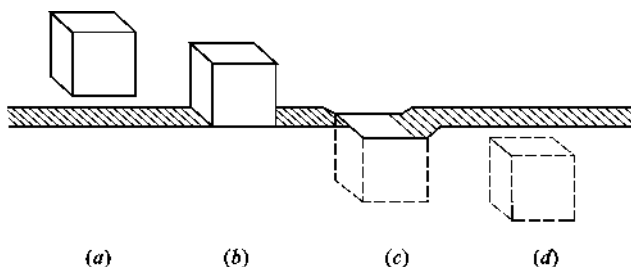


图 5.23 立方块浸湿的完整过程

5.3.3 非理想固体表面上的接触角

对于理想固体平面,接触角是判断液体能否润湿固体表面最方便的方法。而一般固体表面由于:(1) 固体表面本身或由于表面污染(特别是高能表面),固体表面在化学组成上往往是不均一的;(2) 因原子或离子排列的紧密程度不同,不同晶面具有不同的表面自由能,即使同一晶面,因表面的扭变或缺陷,其表面自由能亦可能不同;(3) 表面粗糙不平等这些原因,一般实际表面均不是理想表面,因而给接触角的测定带来极大的困难。例如在接触角测定过程中,经常遇到严重的滞后现象。本节主要讨论表面粗糙度和表面化学组成不均匀对接触角的影响。

5.3.3.1 表面粗糙度的影响

将一液滴置于一粗糙表面,液体在固体表面上的真实接触角几乎是无法测定的,实验所测的只是其表观接触角(用 θ' 表示),而表观接触角与界面强力关系是不符合 Young 方程的。但应用热力学可导出与 Young 方程类似的关系式。根据界面自由能的定义: $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$, 在恒温、恒压的平衡状态下,由于界面的微小变化而引起体系自由能的变化是

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SV}} \right) \left(\frac{\partial A_{SV}}{\partial a_{SV}} \right) da_{SV} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{LV}} \right) \left(\frac{\partial A_{LV}}{\partial a_{LV}} \right) da_{LV} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \right) \left(\frac{\partial A_{SL}}{\partial a_{SL}} \right) da_{SL} = 0 \quad (5.48)$$

式中 A ——实际界面面积;

a ——表观界面面积(即几何面积)。

以 da_{SV} 除式(5.48)两边,得

$$\frac{dG}{da_{SV}} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SV}} \right) \left(\frac{\partial A_{SV}}{\partial a_{SV}} \right) + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \right) \left(\frac{\partial A_{SL}}{\partial a_{SV}} \right) \frac{da_{SL}}{da_{SV}} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{LV}} \right) \left(\frac{\partial A_{LV}}{\partial a_{SV}} \right) \frac{da_{LV}}{da_{SV}} = 0 \quad (5.49)$$

式中 $da_{SV} = -da_{SL}$ 。

因为 $\frac{da_{LV}}{da_{SL}} = \cos\theta'$, 令

$$r = \frac{A}{a} = \frac{dA}{da} \quad (5.50)$$

则式(5.49)即成

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos\theta' \quad (5.51)$$

或

$$\cos\theta' = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (5.52)$$

此即 Wenzel 方程,是 Wenzel 于 1936 年提出来的。式中 r 被称为粗糙因子,也就是真实面积与表观面积之比。如果将上式与式(5.43)比较,可得:

$$r = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta} \quad (5.53)$$

对于粗糙表面, r 总是大于 1。因而从式(5.53)可以看出:(1) $\theta < 90^\circ$ 时, $\theta' < \theta$, 即表面粗糙化后较易为液体所润湿。这就是为什么用吊片法测表面张力时,为保证 $\theta \rightarrow 0$, 常将吊片打毛的原因。大多数有机液体在抛光的金属表面上的接触角小于 90° , 因而在粗糙金属表面上的表视接触角更小。(2) $\theta > 90^\circ$ 时, $\theta' > \theta$, 纯水在光滑石蜡表面上接触角在 $105^\circ \sim 110^\circ$ 之间, 但在粗糙的石蜡表面上, 实验发现 θ' 可高达 140° 。

还应指出的是, Wenzel 方程只适用于热力学稳定平衡状态。但由于表面不均匀, 液体在表面上展开时要克服一系列由于起伏不平而造成的势垒。当液滴振动能小于这种势垒时, 液滴不能达到 Wenzel 方程所要求的平衡状态而可能处于某种亚稳平衡状态。一般来说, 满足 Wenzel 方程的平衡态是很难达到的。

5.3.3.2 组合表面

现在讨论由两种不同化学组成的表面组合而成的理想光滑平面。设这两种不同成分的表面是以极小块的形式均匀分布在表面上的, 又设当液滴在表面展开时两种表面所占的分数不变。在平衡条件下, 液滴在固体表面扩展一无限小量 dA_{SL} , 固-气和固-液两界面自由能的变化为:

$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dA_{SL} = [x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})]dA_{SL} \quad (5.54)$$

x_1, x_2 分别为两种表面所占面积的分数。用 dA_{SL} 除上式即得:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}) \quad (5.55)$$

根据 Young 方程, 式(5.55)可转化为

$$\cos\theta_c = x_1\cos\theta_1 + x_2\cos\theta_2 \quad (5.56)$$

此即 Cassie 方程。 θ_c 为液体在组合表面上的接触角, θ_1 和 θ_2 为液体在纯 1 和纯 2 表面上的接触角。如果组合小块面积变大, 而且分布不均匀, 则出现接触角滞后现象。

对于筛孔物质, x_2 为孔眼的面积分数, γ_{S_2V} 为零, γ_{S_2L} 即是 γ_{LV} 。这时式(5.56)变为

$$\cos\theta_c = x_1\cos\theta_1 - x_2 \quad (5.57)$$

Wenzel, Baxter 和 Cassie, Dettre 和 Johnson 发现水滴在涂了石蜡的金属筛、织物纤维或有凸花的高分子表面上的表观接触角随 x_2 的变化与式(5.57)所预测的颇为接近。对于孔性表面, 若 x_2 增加, 则表观接触角增加。实际接触角在 90° 左右时, 表观接触角可增至 150° 。因此, 如果需要防止水滴渗入织物, 可适当地使 x_2 增加。

5.3.3.3 吸附膜

上述各式中的 γ_{SV} 是固体露置于蒸汽中的表面张力, 因而表面带有吸附膜, 它与除气后的固体在真空中的表面张力 γ_{SO} 不同, 通常要低得多。就是说。吸附膜将会降低固体表面能, 其数值等于吸附膜的表面压 π , 即

$$\pi = \gamma_{SO} - \gamma_{SV}$$

代入式(5.43)得:

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SO} - \pi) - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

上述表明, 吸附膜的存在使接触角增大, 起着阻碍液体铺展的作用。这种效应对于许多实际工作都是重要的。

5.3.4 测定固体表面张力的方法

液体的表面张力主要是通过扩大表面积来体现的。固体有表面, 当然也应该有表面张力。但固体不同于液体, 固体内部的原子或分子不像液体那样可以自由移动, 因此固体表面张力的测定很困难, 直至目前还没有直接可靠的测定方法。现在使用的主要是一些间接方法, 或从理论上估算固体的表面张力。

前苏联科学家利用刀片撞击晶体, 当晶体裂开形成新表面时便可确定裂开晶体所需之功。

例如用此法对 NaCl 晶体的测定值为 $150 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, 此结果与由晶格能计算的结果极为一致。下面介绍几种常用的测定方法。

5.3.4.1 临界表面张力测定法

目前广泛采用所谓“临界表面张力”法来测定固体的表面张力。20 世纪 60 年代初 Zisman 等发现, 若将一系列已知表面张力的液体置于表面张力较小的高分子固体表面上, 并分别测定其润湿角 θ , 则各液体的表面张力和润湿角的余弦之间大致有直线关系(图 5.24)。图 5.24 是聚乙烯表面的 Zisman 曲线, 由此图可知聚乙烯的 γ_c 为 $31 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

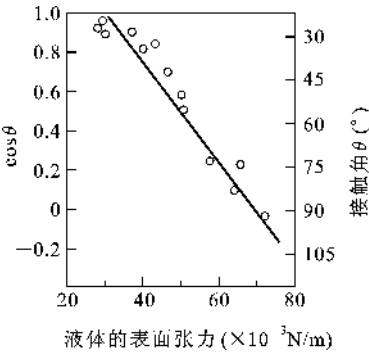


图 5.24 聚乙烯表面的 Zisman 曲线

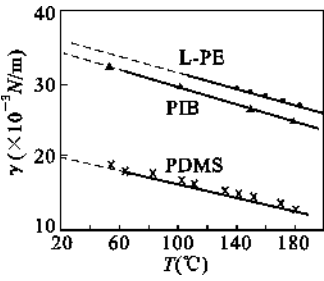


图 5.25 几种高聚物的 $\gamma \sim T$ 关系

5.3.4.2 利用高聚物液体或熔体的表面张力与温度的关系求固体的表面张力

一般液体的表面张力随着温度的升高而减小。据此, 测定高聚物熔体在不同温度下的表面张力, 再外推到相当于固体状态时的某一温度下的表面张力, 即为该温度下的表面张力值。如线型聚乙烯(L-PE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚异丁二烯(PIB)的表面张力与温度的关系如图 5.25 所示。由图 5.25 可见, 将 $\gamma \sim T$ 关系线外推到 20°C 时, L-PE 的 γ 为 $35.7 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, PIB 为 $34.0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, PDMS 为 $19.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。显然, 用外推法求 γ 时要注意相变对表面张力的影响, 尽管通常认为此种影响不大, 但用这种方法所得的结果也只能是近似的。

5.3.4.3 估算法

固体是由位置固定的分子或原子组成的, 因此若知道组成固体的晶格间力的关系, 原则上就可以计算固体的表面张力。例如, 若知某金属晶体的晶体结构以及表面上原子的配位数(即表面层上一个原子周围有几个原子与之相邻, 不考虑第二层原子的作用)和蒸发能, 便可计算出每个原子的表面能和单位面积的表面能, 即表面张力。用这种方法算得的 Cu 的表面张力为 1.5 N/m , 此结果与实验测定值相符, 但此法不适用于离子晶体。对于离子晶体需用其他方法计算。

关于固-液界面张力 γ_{sl} , 还可以从颗粒大小不同的固体在液体中的溶解度不同的事实按下式计算。

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\gamma_{sl} \cdot M}{RT\rho r} \tag{5.58}$$

式中 S_r 、 S ——小颗粒和大颗粒固体的溶解度;

M ——固体的分子量;

ρ ——固体的密度;

r ——小颗粒的半径。

式(5.58)在实际应用时有一定困难,这是因为只有当颗粒极细时 S_r 和 S 的差别才显示出来,但要用实验证明这种差别,往往还有许多困难。

从理论上计算固体的表面张力还有其他方法,这里不再介绍。

5.3.5 粘附及其化学条件

固体表面的剩余力场不仅可与气体分子及溶液中的质点相互作用而发生吸附,还可与其紧密接触的固体或液体的质点相互吸引而发生粘附。粘附现象的本质和吸附一样,都是两种物质之间表面力作用的结果。粘附作用,可通过两固相相对滑动时的摩擦、固体粉末的聚集和烧结等现象表现出来。

粘附(Adhesion)对于薄膜镀层,不同材料间的焊接以及玻璃纤维增强塑料、橡胶、水泥、石膏等复合材料的结合等工艺都有特殊的意义。尽管粘附涉及的因素很多,但本质上是一个表面化学问题。良好的粘附要求粘附的地方完全致密并有高的粘附强度,一般选用液体和易于变形的热塑性固体作为粘附剂。因此,粘附通常是发生在固-液界面上的行为并决定于如下条件:

(1) 润湿性

对液相参与的粘附作用,必须考虑固-液之间的润湿性能。在两固体空隙之间,液体的毛细管现象所产生的压力差,有助于固体的相互结合。如液体能在固体表面上铺展,则不仅减少液体用量,而且可增大压力差,提高粘附强度;相反,如果液体不能润湿固体,在两相界面上,将会出现气泡、空隙,这样就会降低粘附强度。因此,粘附面充分润湿是保证粘附处致密和强度的前提。润湿愈好粘附也愈好。如上所述,可用临界表面张力 γ_C 或润湿张力 $\gamma_{LV}\cos\theta$ 作为润湿性的度量,其关系由式(5.43)决定:

$$F = \gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5.59)$$

(2) 粘附功(W)

粘附力的大小,与物质的表面性质有关,粘附程度的好坏可通过粘附功(W)衡量。所谓粘附功,是指把单位粘附界面拉开所需的功。这里仅以分开固-液界面为例分析粘附功。当拉开固-液界面后,相当于消失了固-液界面,但与此同时又新增了固-气和液-气两种界面,而这三种不同界面上都有着各自的表面(界面)能。粘附功数值的大小,标志着固-液两相铺展结合的牢固程度,粘附功数值越大,说明将液体从固体表面拉开,需要耗费的能量越大,即互相结合牢固;相反,粘附功越小,则越易分离。用耐火泥浆湿法喷补高温炉衬时,喷补初期,为使泥浆能牢固地粘附于受喷面,希望它们之间能有较大的粘附功;相反,为了延长耐火材料的使用寿命,减少高温熔体对其表面的熔蚀,希望它们之间有较小的粘附功,因此,针对不同情况,可从粘附功数值大小考虑选料。

由图 5.26 可见,粘附功应等于新形成表面的表面能 γ_{SV} 和 γ_{LV} 以及消失的固-液界面的界面能 γ_{SL} 之差:

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.60)$$

结合式(5.43)得:

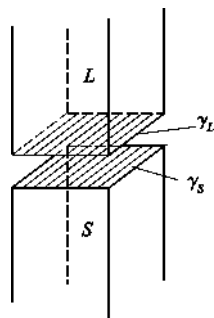


图 5.26 粘附功和界面张力

$$W = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.61)$$

式中 $\gamma_{LV}(\cos\theta + 1)$ 也称粘附张力。可以看到,当粘附剂给定(即 γ_{LV} 值一定)时, W 随 θ 减小而增大。因此,式(5.61)可作为粘附性的度量。

(3) 粘附面的界面张力 γ_{SL}

界面张力的大小反映界面的热力学稳定性。 γ_{SL} 越小,粘附界面越稳定,粘附力也越大。同时从式(5.43)可见, γ_{SL} 愈小则 $\cos\theta$ 或润湿张力就大。粘附地方的剪断强度与 γ_{SL} 的倒数成比例。

(4) 相溶性或亲和性

润湿不仅与界面张力有关,也与粘附界面上两相的亲性和性有关。例如水和水银两者表面张力分别为 $7.2 \times 10^{-6} \text{ N/m}$ 和 $5 \times 10^{-5} \text{ N/m}$,但水却不能在水银表面铺展,说明水和水银是不亲和的。所谓相溶或亲和,就是指两者润湿时自由能变化 $dG < 0$ 。因此相溶性越好,粘附也好。由于 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔH 为润湿热),故相溶性的条件应是 $\Delta H \leq T\Delta S$,并可用润湿热 ΔH 来度量。对于分子间由较强的极性键或氢键结合时, ΔH 一般小于或接近于零。而当分子间由较弱的分子力结合时,则 ΔH 通常是正值并可用下式确定:

$$\Delta H = V_m v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5.62)$$

式中 V_m ——系统的总体积;

v_1, v_2 ——1、2 两成分的体积分数;

δ_1, δ_2 ——1、2 两成分的相溶性参数。

上式表明,当 $\delta_1 = \delta_2$ 时, $\Delta H = 0$ 。

综上所述,良好粘附的表面化学条件应是:

① 被粘附体的临界表面张力 γ_c 要大或润湿张力 F 增加,以保证良好润湿。为此应使 $F = \gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ 。

② 粘附功要大,以保证牢固粘附。为此应使 $W = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ 。

③ 粘附面的界面张力 γ_{SL} 要小,以保证粘附界面的热力学稳定。

④ 粘附剂与被粘附体间相溶性要好,以保证粘附界面的良好键合和保持强度。为此润湿热要低。

上述条件是当铺展压 $p = 0$,即 $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}$ 的平衡状态时求得的。倘若 $p > 0$, $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$ 时,铺展将继续进行,但 θ 角仍然等于零, $\cos\theta$ 值不再变化,故式(5.59)和式(5.61)不再适用。这时最佳粘附条件可用如下的关系式求得,即:

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}} \quad (5.63)$$

将式(5.63)分别代入式(5.59)和式(5.60)得:

$$F = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}} \quad (5.64)$$

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}} \quad (5.65)$$

由上述三式可见,当 $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$ 时, $\gamma_{SL} = 0$, 则 $F = \gamma_{SV} = F_{\max}$; $W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} = W_{\max}$ 。于是式(5.63)、式(5.64)、式(5.65)三个条件同时满足。在这种情况下达到牢固粘附的最适宜条件是 $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$ 。对于给定的被粘附的固体,其粘附功 W 、润湿张力 F 以及剥离粘附力 f 均随粘附剂

的表面张力 γ_{LV} 而变化,并在大致相同的位置出现极大值。这与上述结论是一致的。

另外,粘附性能还与以下因素有关:

① 粘附与固体表面的清洁度有关。如若固体表面吸附有气体(或蒸汽)而形成气膜,那么会明显减弱甚至完全破坏粘附性能。

② 粘附与固体的分散度有关。一般说,固体细小时,粘附效应比较明显,提高固体的分散度,可以扩大接触面积,从而可增加粘附强度。通常粉体具有很大的粘附能力,这也是硅酸盐工业生产中一般使用粉体原料的一个原因。

③ 粘附强度与外力作用下固体的变形程度有关。如果固体较软或在一定的外力下易于变形,就会引起接触面积的增加,从而提高粘附强度。

5.4 测定固体表面成分和结构的方法

固体材料的物理化学性质不仅与其体相的组成和结构有关,而且在很多方面与固体表面的成分和结构有关。研究固体表面的成分、结构与性能的关系是人们多年来的愿望,但是只是在实验技术和理论上都取得了很大进展以后才成为可能。从 20 世纪 60 年代末以来,表面科学已发展成为一门综合性的边缘科学,各种探测固体表面成分与结构的实验方法相继出现。

在研究表面成分方面,目前采用最多的有 Auger 电子能谱(AES)、出现电势谱(APS)以及二次离子质谱(SIMS)。AES 和 APS 给出的是存留在表面上的元素的信息,而 SIMS 是给出有关溅射-脱附的二次离子的信息,它们互为补充,可以得出有关表面成分更完整的结果。

在研究固体表面的晶体结构方面,目前的主要工具是低能电子衍射(LEED),即能量为 $10 \sim 10^3 \text{ eV}$ 的电子在固体表面上的相干散射。另外扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)已成为研究固体表面结构的强有力的工具。

从衍射的图样可以得出平行于表面的二维晶格的周期性(即二维晶胞的形状和大小)。通过对衍射强度的分析可以推断晶胞中原子的位置,从而了解固体表面的结构。场发射显微镜与场离子显微镜也是研究晶体表面结构的有力工具,在研究晶体表面的吸附、晶格缺陷、位错等方面有其独特的优点。

外来原子在固体表面上的吸附是表面科学研究的重要课题之一,通过上述方法可以弄清楚吸附在表面上原子的种类和位置。但是我们对此并未满足,还希望进一步了解这些吸附原子是如何通过它们的电子与衬底材料中原子的电子相互作用的;找出这种相互作用对吸附原子和衬底原子的电子能态的影响以及电子能态与表面结构和成分的联系。这方面已建立了多种实验手段,各种方法着重解决的问题也有所不同。目前应用最广泛的有 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、离子中和谱(INS)和能量损失谱(ELS)。XPS 可以相当灵敏地反映表面吸附原子的价电子与衬底原子成键后使其内层电子的束缚能产生的“化学位移”。通过测量 UPS 中光电子的动能分布可以得到有关表面原子价电子的信息。XPS 和 UPS 已广泛用于研究各种气体在金属、半导体及其他固体材料表面上的吸附,也可以用来进行表面成分分析。INS 和 ELS 则多用于表面电子态的研究。

除了上述方法以外,椭圆偏振术、红外光谱和红外反射光谱、表面光电导、顺磁共振、核磁共振、Mossbauer 效应等都可以与超高真空条件结合,对表面进行研究,从中可以获得很多有用的信息。下面重点介绍几种实验技术。

衍射斑点的位置和亮度随着变化。如果改变入射电子能量时,可认定某一斑点(它的位置随电子能量而变化,但这种变化是有规律的)。测量该斑点的亮度随电子能量变化的曲线,该曲线称为某斑点的“强度(或亮度)特性”,也称“ $I \sim U$ 曲线”。 I 表示强度, U 表示入射电子的加速电压。衍射斑点的强度特性可给出表面原子的三维排列的信息。

5.4.1.3 基本原理

低能电子衍射的基本原理与晶体对 X 射线的衍射是一致的。但是因为原子对 X 射线的散射截面小,X 射线在固体表面层受到的散射很少,不足以给我们提供有关表面原子排列的信息。相反,原子对电子的散射截面随电子能量的降低而增加。在低能范围内($10 \sim 500\text{eV}$)可比 X 射线大几个数量级。同时低能电子波的波长与相邻原子的间距为同一数量级,因此,LEED 成为分析表面结构,特别是晶体表面结构的有效手段。

当低能($10 \sim 500\text{eV}$)电子射向固体表面,如果表面层原子存在某种长短有序排列,则入射电子通过这种表面“原子光栅”时会发生衍射,在实验上可得到低能电子衍射斑点构成的图像。由于低能电子只能穿透几个原子层厚度($0.5 \sim 1\text{nm}$),所以 LEED 只给出表面层结构信息。从 LEED 衍射图像可以得到表面上二维晶胞的大小和对称性,至于晶胞中的原子排列坐标,则需要通过对 LEED 衍射斑点的强度进行分析计算后才能得到。目前 LEED 常与 AES、UPS、EELS 等联合使用,从表面原子结构、电子结构和键合等各个侧面来说明二维空间中所发生的物理及化学过程。

5.4.1.4 应用

① 量度衍射点的位置,从而获知晶胞的大小和形状。这种方法不需要复杂的仪器或计算技术,是最通用的。

② 量度峰形,这是量度波强度和空间位置的关系,而电子能量保持不变的方法。这种方法主要是用来研究表面晶体缺陷,受到人们的重视。

③ 量度衍射强度随电子能量改变的变化。这一量度法最详细,可得资料也最多。例如可测定原子在晶胞的三维配位。

5.4.2 俄歇电子能谱(AES)

5.4.2.1 发展历史及简介

AES 是 20 世纪 70 年代发展起来的重要的表面分析技术。

早在 1926 年,法国物理学家 Auger(俄歇)就提出,当一个原子的内层电子被激发电离后,此原子处在激发态,它可以有两种途径跃迁到较低能量的状态,发射出一个特征 X 光光子(X 光荧光),或者原子中的较外层电子跃迁到内层的空位上,同时由于跃迁能量的作用把某一层电子发射出去。这是一种非辐射跃迁,称为俄歇过程(跃迁),所发射的电子称为俄歇电子。

在相当长的时间内,对俄歇电子发射方面的研究进展不大,这主要是由于俄歇电子信号很微弱,而且这种微弱信号又叠加在很大的背景电源上。一般来说,俄歇电子只有总的次级电子的 10^{-3} ,因而要准确测量俄歇电子随能量的分布是困难的。1967 年,Harris 用实验证明,对电子能量分布进行微分,可以大大提高对于俄歇峰的检测能力。Weber 等人发现采用 Harris 的微分法在通常的三栅极 LEED 上就可获得俄歇电子谱。1969 年筒镜能量分析器的引入,使测量俄歇电子谱的灵敏度大大提高。接着在 20 世纪 70 年代初出现了扫描俄歇显微镜(SAM)和扫描俄歇电子显微镜(SAEM)。到 20 世纪 80 年代,仪器日益完善并实现了计算机化。

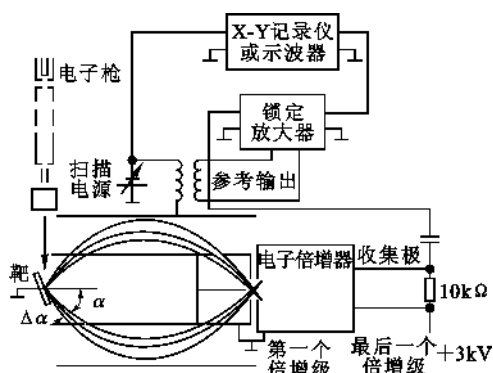


图 5.28 AES 实验装置原理图

5.4.2.2 实验装置

AES 实验装置如图 5.28 所示。它由真空室、初级电子探针系统、电子能量分析器、样品制备和处理室、信号检测系统等组成。样品台、离子枪、电子枪、筒镜分析器等都处在超高真空中。

在分析器的内外圆筒上的电压分别为零和 $-U$ 伏,在一定电压 U 下只允许与之相应的一定动能值的电子通过分析器到达电子倍增器内。对电压 U 进行扫描(连续改变 U 值),可求得电子数 $N(E)$ 随其能量 E 改变的分布。

5.4.2.3 基本原理

Auger 电子的发射过程与特征 X 射线的产生过程有些类似。当一束能量大于原子内层电子结合能的电子束(或 X 射线)照射到样品上时,将原子内层电子激发到 Fermi 能级上面的非占据态,外层电子迅速填补内层的空穴,与此同时要释放出剩余的能量。这可以通过两种方式来实现:一是发射出能量等于两个能级能量差的光子,此即为特征 X 射线;二是不伴有光子发射过程,而是将较高能级上的一个电子电离,此过程称为 Auger 跃迁过程,按此方式产生的电子称为 Auger 电子。通常的 Auger 电子能谱(AES)是由电子束(一次电子)激发的。

图 5.29 表示入射电子将样品表面原子中的一个 K 层电子电离, $L_{2,3}$ 能级上一个电子跃迁至 K 能级填补空穴,同时 $L_{2,3}$ 能级上发射出另一个电子,此过程称为 $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger 电子发射,相应的 Auger 电子用 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 标记。对于原子序数 Z 较大的元素,在此种场合中因为 $L_{2,3}$ 层中留下两个空穴,较高能级上的电子可以落到 L 层填补,同时发射 LMM、LMN 等 Auger 电子。对于大多数元素,入射电子可以产生不同的内层空穴,对特定的内层空穴又可产生很多不同的 Auger 跃迁。一般的 Auger 跃迁涉及三个电子能级,至少也与两个能级有关。

原子结合成固体后,原子的能级展宽成能带。价电子能带上两个价电子相互排斥,导致一个价电子填充 W 空穴,另一个价电子电离成 Auger 电子,按此方式产生的 Auger 电子用 WV 标记,如图 5.29(b)中的 $L_{23}VV$ 。

由上可见,每种元素都有其特定的 Auger 电子能谱,它只反映被激发原子本身的特性。因此,Auger 电子能谱可用于试样的元素成分分析。

5.4.2.4 应用

目前 AES 的主要功用有:

- ① 表面层元素组成的定性和定量分析;
- ② 表面元素二维分布分析和二维分布显微像;
- ③ 表面层元素三维分布分析(结合离子溅射刻蚀);
- ④ 表面层元素的化学环境和键合。

另外,AES 若与离子溅射剥层相配合可以进行试样化学组成的深度分布分析。观察记录 AES 随反应过程或时间的变化可以研究吸附、多相催化、腐蚀、氧化等在表面上发生的动力学过程。在实验装置上,Auger 电子谱仪常常与低能电子衍射仪或其他表面分析谱仪联合,将研究表面的组成与结构结合起来。近年来出现的扫描 Auger 微探针(SAM)技术为固体表面的微区分析提供了重要的新手段,可以更有效更快地研究固体表面的组分分布,这为研究表面吸

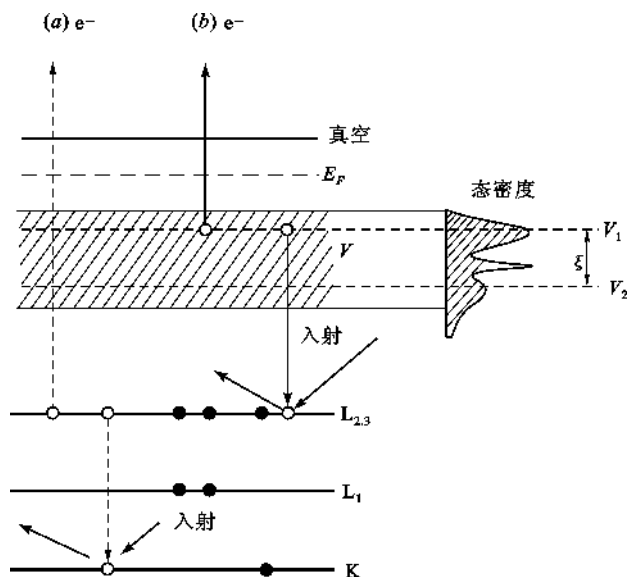


图 5.29 Auger 电子发射原理

(a) $LK_{2,3}L_{2,3}$ Auger 过程; (b) $L_{23}VV$ Auger 过程

附与化学反应的动力学创造了条件。

5.4.3 扫描隧道显微镜 (STM)

5.4.3.1 发展历史及简介

从原子尺度上了解物质的表面结构一直是科学家的重要目标。1956 年, Muller 用场离子显微镜得到单个原子的照片, 1970 年, Crewe 用扫描透射电镜观察到单个的重原子在轻基体 (C) 上的照片, 但这两种方法应用范围极其有限。扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简写 STM) 是 20 世纪 80 年代发展起来的可达原子分辨率的显微成像新方法。电子衍射直接得到的是表面倒格空间的信息, 而 STM 却可直接得到表面实空间的排列图像, 因而是更方便和有力的工具。其主要发明者宾尼格 (B. Binnig) 与罗勒尔 (H. Rohrer) 已获 1986 年诺贝尔物理奖。

5.4.3.2 实验装置

STM 的运行依靠着隧道电流对隧道距离的极端敏感性。当一个电极做成针尖状时, 隧道电流就只局限于从针尖到所研究表面间的一细束范围。当距离每增加 0.1 nm, 隧道电流就大约降低一个数量级。而隧道电流细束的有效直径 L_{eff} 又是很小的, 当针尖有单个原子时, L_{eff} 也可减小到原子尺寸。控制针尖沿着表面扫描就有可能得到表面的原子级形貌信息。

图 5.30(a) 所示是 STM 的一种形式。它利用压电体做的三脚架来精确控制针尖的位置。待测表面平行于 XY 平面。如改变加在 x 杆和 y 杆上的电压使针尖沿表面扫描, 并调节针尖的 z 位置 (靠调节电压 V_z), 使得隧道电流保持恒定, 就可得到如图 5.30(b) 所示的针尖轨迹。在一个有均匀电子性质的表面上, 这种轨迹就能产生表明形貌的像。

如果表面上电子性质不是均匀的, 则扫描时隧道电流不仅依赖于形貌, 而且也依赖于各处局域的电子性质。所以, 怎样分开信息中的形貌、化学和电子特性, 就成为 STM 运用中的关键问题。一般说来, 表面的电子与化学特性主要由隧道电流 I 对电压 V 的依赖关系显示出

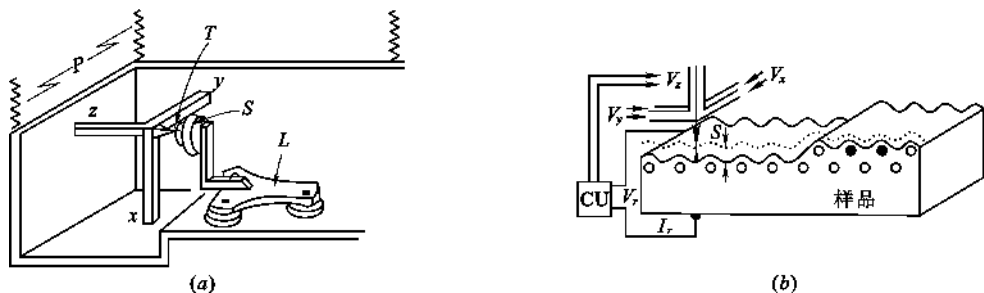


图 5.30 STM 的工作示意图

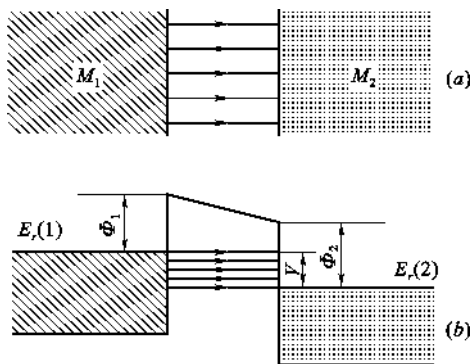


图 5.31 两导体间加上微小电压后的势垒示意图

如果这绝缘薄层是平面状的真空隙,如图5.31所示,真空能级与费米能级之差(即功函数) $\phi \gg V$,则隧道电流密度 J 可表示为

$$J = \frac{e^2}{h} \cdot \frac{k_0}{4\pi^2 s} \cdot V \cdot \exp(-2k_0 s) \quad (5.66)$$

式中 s ——有效隧道距离, nm;

k_0 ——波函数在导体表面外衰减长度的倒数(依赖于势垒高度), nm^{-1} :

$$2k_0 = 10.25 \sqrt{\Phi} \quad (5.67)$$

而 Φ 是有效势垒高度,单位为 eV,它近似为 $\frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$,见图 5.31(b)。

第一个因子的数值是:

$$\frac{e^2}{h} = 2.44 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \quad (5.68)$$

如果势垒不是平面状的,或电子不能被看作自由的,则隧道电流不能用式(5.66)这样简单的公式来描述。实际的隧道电镜中隧道电流发生于针尖与表面之间,但这时隧道电流基本上仍对针尖与表面间距离以及 k_0 有指数依赖关系。只是前因子有了改变,它与 E_r 附近的态密度有关。

5.4.3.4 应用

扫描隧道显微镜可在各种条件下测量各种不同的物质,而且可测出单个表面原子的位置,还具有三维的分辨率;同时,还能测量局域化和非局域化的电子能量、功函数的轮廓图;还可用来做细线条的光刻。

与其他表面结构分析方法相比,STM 有一系列的优点:

① 分辨能力可达 0.1nm 量级,比通常扫描电镜(SEM,可达 $0.1\mu\text{m}$ 数量级)要高 3 个数量级;

② 对样品基本无损伤,优于 SEM 和电子微探针;

③ 它只用低电压,使用比 FIM 方便。样品不需制成针尖状,所以应用范围比 FIM 广得多;

④ 直接得到实空间图像,这比电子衍射更为方便和有力。特别是对表面再构原胞较大、衍射分析困难或无序表面的情况更显出其优点。

另外,目前 STM 与 LEED 相结合已成为分析表面原子排列的主要方法。

但 STM 装置不仅可用来分析表面形貌,用 STM 方法还可了解表面电子的和化学的性质。

应指出,STM 不限于在真空中应用,也可以在气体中或液体中应用,甚至可在活的生物物质中应用。与遗传密码有关的核糖核酸的 STM 图像也已获得。

STM 的一个主要缺点是只能研究有一定导电性的样品,否则无法测得隧道电流。最新发展的原子力显微镜(简称为 AFM)克服了这一限制,下面简要介绍 AFM。

5.4.4 原子间力显微镜(AFM)

5.4.4.1 发展历史及简介

原子间力显微镜(Atomic Force Microscope,简写 AFM)是在扫描隧道显微镜基础上发展起来的一种新型表面分析仪器。由于 STM 要使用电子隧道电流,不能直接用来检测绝缘体,于是 Binnig 等在 1986 年建议将 STM 的原理与针式轮廓曲线仪(SP)的原理结合起来,制造一种原子间力显微镜,用它在原子的尺度上研究绝缘体(或导体)的表面。这种仪器通过监测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的作用力,来研究物质的表面结构。它一问世,就在表面科学、材料科学和生命科学等领域发挥了越来越大的作用。我国已于 1990 年研制了一台 AFM,标志着我国在该高技术领域取得了新的进展。

5.4.4.2 实验装置

AFM 仪器本身虽然不是一个庞大的设备,但它是集精密机械、电子、计算机软硬件于一身的高技术产品。任何设计、加工、组装调试中的微小失误,都很难保证仪器达到原子级分辨率。

仪器由计算机控制系统、图像显示系统、电子控制系统、主体探头和减震系统等几部分组成,如图 5.32 所示。微悬臂、隧道电流针尖及样品都安装在探头上。为了能够精确扫描并保证在扫描时微悬臂与针尖距离能满足产生隧道电流的条件

(<1nm),单靠机械调节是不够的,还需要有精确的微步移动装置。由于压电陶瓷材料在电场作用下能在一定范围内实现精确的线性伸缩,采用了两只压电陶瓷三维运动控制器,一只用来由计算机控制样品扫描,另一只通过反馈控制系统控制隧道电流针尖的位置。将所得到的信号经模拟转换后输入计算机进行处理,便在图像终端上得到样品表面的图像。

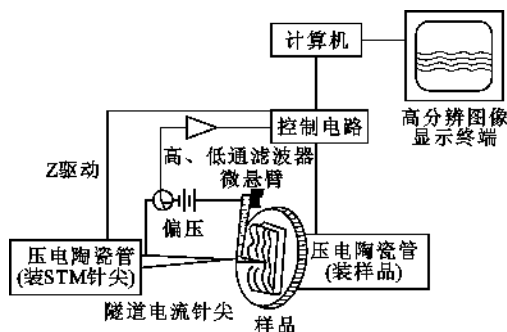


图 5.32 原子间力显微镜的主要组成部分

5.4.4.3 基本原理

AFM 原理与 STM 相似,区别点是检测在物质间起作用的原子间力来代替隧道电流,实现图像化。一般地说,如让原子(或分子)彼此非常接近,则 Van der Waals 力所代表的引力就起作用。如果再靠近一些,则排斥力开始起作用。这时的电势作为 Lenard-Jones 电势,以下式表示:

$$U = Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (5.69)$$

式中 r ——相互作用质点的中心距离;

C, B ——常数。

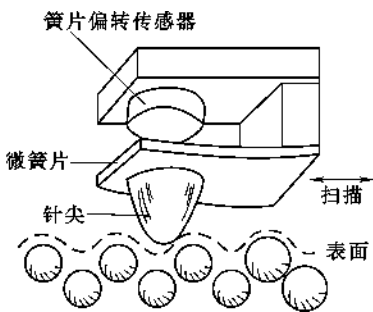


图 5.33 AFM 的工作原理图

AFM 的工作原理示于图 5.33 中,像许多测力仪器一样,从原理上讲,AFM 也是用“弹簧”来测力的。悬臂(金箔)相当于“弹簧”,当金刚石针端上的原子受到样品表面上的原子作用力较大时,金箔偏向样品,使金箔与 STM 针端的距离变大,隧道电流就变小。AFM 就是用 STM 来检测“弹簧”的形变,从而测定原子间力的。为了测定原子间力,需要“弹簧”在给定的力作用下产生最大的偏转,这就要“弹簧”尽可能软。为了降低“弹簧”对于建筑物振动所造成的 100Hz 左右的噪声干扰的灵敏度,又要求“弹簧”比较刚硬,从而使其具有较高的共振频率。根据“弹簧”系统的共振频率公式:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m_0} \right)^{1/2} \quad (5.70)$$

可见要兼顾上述两方面,在减小 k 使“弹簧”软些时,还必须减小 m_0 以保持 k/m_0 这个值较大。如果制成质量小于 10^{-10}kg 、共振频率大于 2kHz 的“弹簧”,则 STM 可测出 10^{-5}nm 的位移,相应地测出 $2 \times 10^{-16}\text{N}$ 的力,当“弹簧”系统的品质因数提高到 $Q=100$ 时,还可将测力的极限减小 2 个数量级。

如果将一个尖端(绝缘的或导电的均可)放在样品表面附近的地方,它就要受到样品的作用,尖端上受到的是原子间力。AFM 是利用反馈机构把这个力维持在一个很小的恒定值上。当尖端向旁边移动时,它将按照表面的轮廓,沿针尖那样的轨迹运动。

5.4.4.4 应用

AFM 从实验室进入商品化阶段经历了 4 年左右的时间,而它的应用范围已遍及物理学、化学、生物学、半导体微电子学、分子电子学、材料科学等领域,它所发挥的作用已远远超过人们当初所期望的提供绝缘体表面结构的信息。

AFM 目前主要应用在下列领域:

① 物理学:研究材料表面或薄膜材料的形貌,生长过程,物理机理以及物理特性与结构之间的关系;

② 化学:化学结构的表征,微粒间相互作用的研究,以及各种(合成)薄膜形貌的成像等;

③ 生物学:生物大分子、蛋白晶体等生物材料的结构表征与功能研究;

④ 分子电子学:纳米功能材料的结构表征与特性研究;

⑤ 材料科学:表面与界面、表面生长、表面吸附与脱附、相变、催化、离子轰击等研究。

作为一种扫描力显微技术,AFM 仍在不断衍生新技术。例如,用来检测物质表面磁场分

部的高分辨率显示仪器,称为磁力显微镜(MFN)。此外,静电力显微、近场力显微、扫描电容显微、扫描声显微等也先后问世,这说明微观领域的研究将随着这些显微技术的应用而越来越深入。

本章小结

固体间的接触界面包括表面、界面和相界面。表面是指固体与真空介质接触的界面,其中弛豫表面和重构表面是两个重要的概念,这两种表面结构对材料的表面催化性能有重要影响。界面是指相邻两个结晶空间的交界面,界面有共熔性和反应性两种。相界面是指相邻相之间的交界面,这两个相互接触的相不要求都是晶相,相界面有三类,如固相与固相的相界面(S/S)、固相与气相之间的相界面(S/V)、固相与液相之间的相界面(S/L)等。以上相关概念是科学角度的定义,在实际运用中,有些术语并未严格按照上述概念来运用。例如,通常把固体与气体接触的相界面笼统地称为表面,把晶相与玻璃相接触的固/固相界面简单地称为界面。这是科学与工程领域的认同的一种差异。

润湿与粘附是固/液或固/固界面上两个非常重要的界面行为,与熔体对耐火材料的侵蚀、液相对固体的润湿及铺展等材料的制备过程、材料的显微结构形成过程、复合材料内不同相间的结合工艺等物理化学过程密切相关,涉及材料制备、材料服役中性能变化的方方面面。

了解材料表面组成、表面结构分析的现代方法及技术,是表征材料表面结构,研究表面性质与性能的基本手段,应该掌握相关测试手段所能得到的结构信息。

思考题与习题

5.1 名词解释:

- (1) 范德华力
- (2) 润湿角

5.2 何谓表面张力和表面能?在固态和液态这两者有何差别?

5.3 在石英玻璃熔体下 20cm 处形成半径 $5 \times 10^{-8} \text{ m}$ 的气泡,熔体密度为 2200 kg/m^3 ,表面张力为 0.29 N/m ,大气压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,求形成此气泡所需最低内压力是多少?

5.4 (a) 什么是弯曲表面的附加压力?其正负根据什么划分?(b) 设表面张力为 0.9 J/m^2 ,计算曲率半径为 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 的曲面附加压力?

5.5 将 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的低共熔物放在 Si_3N_4 陶瓷片上,在低共熔温度下,液相的表面张力为 0.9 J/m^2 ,液体与固体的界面能为 0.6 J/m^2 ,测得接触角为 70.52° 。求 Si_3N_4 的表面张力。

5.6 什么是吸附和粘附?当用焊锡来焊接铜丝时,用锉刀除去表面层,可使焊接更加牢固,请解释这种现象?

5.7 在高温将某金属熔于 Al_2O_3 片上:

(a) 若 Al_2O_3 的表面能估计为 1 J/m^2 ,此熔融金属的表面能也与之相似,界面能估计约为 0.3 J/m^2 ,问接触角是多少?

(b) 若液相表面能只有 Al_2O_3 表面能的一半,而界面能是 Al_2O_3 表面张力的 2 倍,试估计接触角的大小?

5.8 在 20°C 及常压下,将半径为 10^{-3} m 的汞分散成半径为 10^{-9} m 的小汞滴,求此过程所需做的功是多少?已知 20°C 时汞的表面张力 0.470 N/m 。

5.9 在 2080°C 的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ 内有一半径为 10^{-8} m 的小气泡,求该气泡所受的附加压力是多大?已知 2080°C 时 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ 的表面张力为 0.700 N/m 。

5.10 20°C 时苯的表面张力为 0.0289 N/m ,其饱和蒸气压为 10013 Pa ,若在 20°C 时将苯分散成半径为

10^{-6} m 的小滴,计算:

- (1) 苯滴上的附加压力;
- (2) 苯滴上的蒸汽压与平面上苯液饱和蒸汽压之比。

5.11 20°C 时,水的饱和蒸汽压力为 2338 Pa ,密度为 998.3 kg/m^3 ,表面张力为 0.07275 N/m ,求半径为 10^{-9} m 的水滴在 20°C 时的饱和蒸汽压为多少?

5.12 若在 101325 Pa , 100°C 的水中产生了一个半径为 10^{-8} m 的小气泡,问该小气泡能否存在并长大?此时水的密度为 958 kg/m^3 ,表面张力为 0.0589 N/m 。

5.13 17°C 时大颗粒的 1,2-二硝基苯在水中的溶解度为 0.0059 mol/L ,1,2-二硝基苯固体与溶液的界面张力为 0.0257 N/m ,计算直径为 10^{-8} m 的 1,2-二硝基苯在水中的溶解度。1,2-二硝基苯固体的密度为 1565 kg/m^3 。

5.14 在某一定温度下,对 H_2 在 Cu(S) 上的吸附测得以下数据:

$P_{\text{H}_2} (\times 10^3 \text{ Pa})$	5.066	10.13	15.20	20.27	25.33
$p/V (\times 10^5 \text{ Pa/L})$	4.256	7.600	11.65	14.89	17.73

其中 V 是不同压力下每克 Cu 上吸附 H_2 的体积(标准状况),求兰格谬尔公式中的 V_s 。

5.15 20°C 时,乙醚-水、汞-乙醚及汞-水的界面张力分别为 0.0107 N/m 、 0.379 N/m 及 0.375 N/m ,在乙醚与汞的界面上滴一滴水,求其接触角。

5.16 已知在高温下 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 的表面张力为 0.900 N/m ,液态 Fe(L) 的表面张力为 1.720 N/m ,而 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 与 Fe(L) 的界面张力为 2.300 N/m 。问接触角有多大?液态铁能否润湿氧化铝?

5.17 在真空下的氧化铝表面张力约为 0.9 J/m^2 ,液态铁的表面张力为 1.72 J/m^2 ,同样条件下的表面张力(液态铁-氧化铝)约为 2.3 J/m^2 ,问接触角有多大?液态铁能否润湿氧化铝?

5.18 氧化铝瓷件表面上涂银后,当烧至 1000°C 时,已知 $\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})=1\text{ J/m}^2$; $\gamma(\text{Ag}, \text{液})=0.92\text{ J/m}^2$, $\gamma(\text{Ag}, \text{液}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})=1.77\text{ J/m}^2$,试问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面?如果不能润湿,可以采取什么措施使其能润湿?

6 相平衡和相图

本章提要

相平衡主要研究多组分(或单组分)多相系统中相的平衡问题,即多相系统的平衡状态(包括相的个数,每相的组成,各相的相对含量等)如何随着影响平衡的因素(温度、压力、组分的浓度等)变化而改变的规律。

一个多相系统中,在一定条件下,当每一相的生成速度与它的消失速度相等时,宏观上没有任何物质在相间传递,系统中每一个相的数量均不随时间而变化,这时系统便达到了相平衡。相平衡是一种动态平衡。根据多相平衡的实验结果,可以绘制成几何图形用来描述这些在平衡状态下的变化关系,这种图形就称为相图(或称为平衡状态图)。它是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。

相图是相平衡的直观表现,其原理属于热力学范畴,而热力学的一个重要作用是判断一个过程的方向和限度。几种化合物混合在一起能合成出什么(即方向)?最后能得到多少预计的相组成(即限度)?这些都是材料研制过程中人们迫切关心的问题,而相图能有效和方便地解决这类问题。

新材料的开发,一般都是根据所要求的性能确定其矿物组成。若根据所需要的矿物组成由相图来确定其配料范围,可以大大缩小实验范围,节约人力、物力,取得事半功倍的效果。因此,相图对于材料科学工作者的作用就如同航海图对于航海家一样重要。相图在材料的研究或实际生产中应用广泛,起着重要的指导作用。例如,水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料等传统硅酸盐制品的形成过程等都是在多相系统中实现的,都是将一定配比的原料经过煅烧而形成的,并且要经历多次相变过程。金属、合金的组织结构形成过程,也涉及相间变化及相平衡问题。通过相平衡的研究就能了解在不同条件下系统所处的状态,并能通过一定的工艺处理控制这些变化过程,制备出预期性能的材料。

本章涉及相律及相平衡研究方法,单元、多元相图的基本原理及应用,不同组元专业相图及其在材料组成设计、材料工艺方法选择、材料矿物组成控制及材料性能预测等方面的应用等理论与实践知识。

6.1 相平衡及其研究方法

6.1.1 相平衡的基本概念

为了深入掌握相平衡的知识,首先必须对相平衡中一些常用术语有正确的理解,下面分别讨论。

6.1.1.1 系统

选择的研究对象称为系统。系统以外的一切物质都称为环境。例如,在硅碳棒炉中烧制压电陶瓷 PZT,那么 PZT 就是研究对象,即 PZT 为系统。炉壁、垫板和炉内的气氛均为环境。如果研究 PZT 和气氛的关系,则 PZT 和气氛为系统,其他为环境。所以系统是人们根据实际研究情况而确定的。

当外界条件不变时,如果系统的各种性质不随时间而改变,则这系统就处于平衡状态。没有气相或虽有气相但其影响可忽略不计的系统称为凝聚系统。一般地讲,合金和硅酸盐系统属于凝聚系统。但必须指出,对于有些硅酸盐系统,气相是不能忽略的,因此不能按一般凝聚系统对待。

6.1.1.2 相

系统中具有相同物理与化学性质的完全均匀部分的总和称为相。相与相之间有界面。各相可以用机械方法加以分离,越过界面时性质发生突变。例如,水和水蒸气共存时,其组成虽同为 H_2O ,但因有完全不同的物理性质,所以是两个不同的相。

一个相必须在物理性质和化学性质上都是均匀的,这里的“均匀”是指一种微观尺度的均匀,但一个相不一定只含有一种物质。例如,乙醇和水混合形成的溶液,由于乙醇和水能以分子形式按任意比例互溶,混合后成为各部分物理性质、化学性质都相同,而且完全均匀的系统,尽管它含有两种物质,但整个系统只是一个液相。而油和水混合时,由于不互溶而出现分层,两者之间存在着明显的界面,油和水各自保持着本身的物理性质和化学性质,因此这是一个二相系统。

一种物质可以有几个相。例如水可有固相(冰)、气相(水汽)和液相(水)。相与物质的数量多少无关,也与物质是否连续没有关系。如水中的许多冰块,所有冰块的总和为一相(固相)。

对于系统中的气体,因其能够以分子形式按任何比例互相均匀混合,所以如果所指的平衡不是在高压下的话,则不论有多少种气体都只可能有一个气相。如空气,其中含有多种气体:氧气、氮气、水汽、二氧化碳气等,但只是一个相。

对于系统中液体,纯液体是一个相。混合液体则视其互溶程度而定,能完全互溶形成真溶液的,即为一相;若出现液相分层便不止一相。如 NaCl 溶于水成为 NaCl 水溶液,虽然此溶液中有 NaCl 和水两种物质,但仍然组成一个液相。而 $30^{\circ}C$ 时,酚-水系统中若含 40% 酚及 60% 水(均为 wt%),这个浓度超过了该温度时酚在水中的溶解度及水在酚中的溶解度,于是此系统就分成两个液相:一个是酚溶于水的溶液(含酚 9%);另一个是水溶于酚的溶液(含酚 70%)。

对于系统中的固体,则有以下几种情况:

(1) 形成机械混合物

几种固态物质形成的机械混合物,不管其粉磨得多细,都不可能达到相所要求的微观均匀,因而都不能视为单相。有几种物质就有几个相。例如,水泥生料是将石灰石、粘土、铁粉等按一定比例粉磨得到的,表面上看起来好像很均匀,但实际上各种原料仍保持着自己本身的物理和化学性质,相互间存在着界面,可以用机械的方法把它们分离开,因此水泥生料不是一个相,而是多相的。

在合金系统、硅酸盐系统中,在低共熔温度下从具有低共熔组成的液相中析出的低共熔混

合物是几种晶体的机械混合物。因而,从液相中析出几种晶体,即产生几种新相。

(2) 生成化合物

固态物质间每生成一个新的化合物,则形成一种新的固态物质,即产生一个新相。

(3) 形成固溶体

由于在固溶体晶格上各物质的化学质点是随机均匀分布的,其物理性质和化学性质符合相的均匀性要求,因而几个物质间形成的固溶体为一个相。

(4) 同质多晶现象

在硅酸盐物系中,这是极为普遍的现象。同一物质的不同晶型(变体)虽具有相同化学组成,但由于其晶体结构和物理性质不同,因而分别各自成相。有几种变体,即有几个相。

总之,气相只能一个相,不论多少种气体混在一起都一样形成一个气相。液体可以是一个相,也可以是两个相(互溶程度有限时)。固体间如果形成连续固溶体则为一相;其他情况下,一种固体物质是一个相。

一个系统中所含相的数目,叫做相数,以符号 P 表示。按照相数的不同,系统可分为:单相系统($P=1$),二相系统($P=2$),三相系统($P=3$)等等。含有两个相以上的系统,统称为多相系统。

6.1.1.3 独立组元(独立组分)

系统中每一个能单独分离出来并能独立存在的化学纯物质称为组元。例如在盐水溶液中, NaCl 和 H_2O 都是物质,因为它们都能分离出来并独立存在。而 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 等离子就不是物质,因为它们不能独立存在。

足以表示形成平衡系统中各相组成所需要的最少数目的物质(组元)称为独立组元。它的数目,称为独立组元数,以符号 C 表示。通常把具有 n 个独立组元的系统称为 n 元系统。按照独立组分数目的不同,可将系统分为单元系统($C=1$)、二元系统($C=2$)、三元系统($C=3$)等。有些教科书中把独立组元称为组元,要注意只有在特定条件下,独立组元和组元的含义才是相同的。在系统中如果不发生化学反应,则:

$$\text{独立组元数} = \text{物质数}$$

例如砂糖和砂子混在一起,不发生反应,则物质数为 2,独立组元数也是 2。盐水,也不发生化学反应,所以物质数为 2,独立组元数也是 2。

在系统中若存在化学反应,则每一个独立化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式,就有一个化学反应平衡常数 K 。当体系中有 n 个物种(即 n 种物质),并且存在一个化学平衡,于是就有 $(n-1)$ 个物质的组成可以任意指定,余下一个物质的组成由化学平衡常数 K 来确定,不能任意改变了。所以,在一个体系中若发生一个独立的化学反应,则独立组元数就比物质数减少一个,用通式表示:

$$\text{独立组元数} = \text{物质数} - \text{独立化学平衡关系式数}$$

例如 CaCO_3 加热分解,存在下述反应:



三种物质在一定温度压力下建立平衡关系,有一个化学反应关系式,有一个独立的化学反应平衡常数。所以独立组元数 $= 3 - 1 = 2$ 。那么习惯上称这个系统为二元系统,可以在三种物质中任选两种作为独立组元。

如果一个系统中,同一相内存在一定的浓度关系,则独立组元数为:

独立组元数=物质数-独立的化学平衡关系式数-独立的浓度关系数

例如 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 分解为 $\text{NH}_3\text{(g)}$ 与 HCl(g) 达平衡的系统中,因为 $\text{NH}_3\text{(g)}$ 和 HCl(g) 存在浓度关系 $n_{\text{HCl}}=n_{\text{NH}_3}$ (摩尔比为 1 : 1)。所以独立组元数=3-1-1=1。必须注意,只考虑同一相中的这种浓度关系。

对于硅酸盐系统来说,通常以各氧化物作为系统的独立组元,例如 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等等。而在研究一个复杂系统的局部时,例如研究 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的高钙区,即 $\text{CaO} \cdot 2\text{CaO-SiO}_2\text{-12CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统,则将以较复杂的化合物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{、12CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为系统的独立组元。

6.1.1.4 自由度

在一定范围内,可以任意改变而不引起旧相消失或新相产生的独立变量称为自由度,平衡系统的自由度用 F 表示。这些变量主要指组成(即组分的浓度)、温度和压力等。一个系统中有几个独立变量就有几个自由度。

对于给定的相平衡系统,在保持系统中相的数目和相的状态不发生变化的条件下,并不是温度、压力、组分的浓度等所有的变量都可以任意改变。下面以水的相图为例讨论自由度的概念。

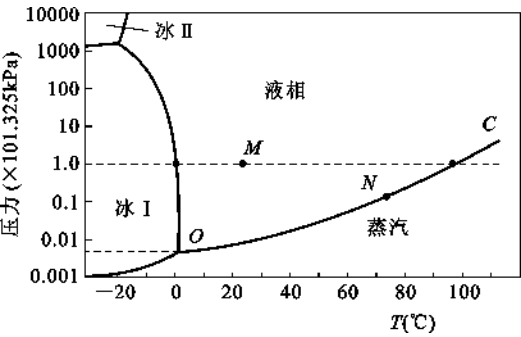


图 6.1 水的相图

图 6.1 为水的相图。当室温和大气压为 101.325kPa 时(图中 M 点),只有一个液相。在一定范围内可以任意改变系统的温度和压力不会导致新相的产生或旧相的消失,因此自由度 $F=2$ 。在 N 点,系统有两个相,水和蒸汽建立了平衡。若要使系统保持这两相平衡,系统的压力就由温度确定或者温度由压力确定,物系点必须在 OC 线上变化,独立可变量只有一个,即自由度 $F=1$ 。同样可以知道 O 点是水、汽、冰三相平衡点,独立可变量为 0,自由度

数 $F=0$ 。这里 $F=0$ 的意义是:如欲维持冰、汽、水三相平衡,则系统的温度压力都只能各为某一确定值(此处为 0.0099℃,610.483Pa,如果系统温度或压力改变,则系统不能维持上述三相平衡,必然引起旧相消失。O 点称为三相点。

这里要补充说明一下,三相点和通常所说的冰点(0℃,101.325kPa)并不相同。通常水的冰点是暴露在空气中的冰水两相平衡的温度,其中水已被空气中的各种气体(如 CO_2 、 O_2 、 N_2 等)所饱和,而且气相总压是 101.325kPa,因此体系已非单元体系了。由于空气中各种气体溶于水,使得原单元体系的三相点温度降低 0.0024℃,又由于压力从 610.483Pa 增大到 101.325kPa,体系的三相点温度又降低 0.0075℃。这两种效应就使三相点的温度从 0.0099℃ 下降到通常水的冰点温度 0℃。

按照自由度数可对系统进行分类,自由度数等于零的系统,叫做无变量系统($F=0$);自由度数等于一的系统,叫做单变量系统($F=1$);自由度数等于二的系统,叫做双变量系统($F=2$)等等。

6.1.1.5 外界影响因素

影响系统平衡状态的外界因素包括:温度、压力、电场、磁场、重力场等等。外界影响因素

的数目称为影响因素数,用符号 n 表示。因为在不同情况下,影响系统平衡状态的因素数目不同,所以 n 值要视具体情况而定。在一般情况下只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响,即 $n=2$ 。

对于凝聚系统,由于在一定条件下并不具有足以觉察的蒸汽压,主要是液相和固相参加相平衡。系统本身没有或只有很少的气相,而外部压力实际是保持一定的,即在相变过程中压力保持常数,这样就可以不考虑压力对相平衡的影响。因此,影响凝聚系统平衡状态的外界影响因素主要是温度,即 $n=1$ 。需要指出的是,压力对陶瓷系统中相平衡的影响并不总是可以忽略不计的,在非常高的温度或在加压下研究系统时,压力必须作为变量予以考虑。

6.1.2 相律

吉布斯(W. Gibbs)根据前人的实验素材,用严谨的热力学作为工具,于 1876 年导出了多相平衡系统的普遍规律——相律。相律确定了多相平衡系统中,系统的自由度数(F)、独立组元数(C)、相数(P)和对系统的平衡状态能够发生影响的外界影响因素数(n)之间的关系。相律的数学表达式为

$$F = C - P + n \quad (6.1)$$

一般情况下,只考虑温度和压力对系统的平衡状态的影响,即 $n=2$,则相律表达式为

$$F = C - P + 2 \quad (6.2)$$

相律的数学表达式也可以直接推导出来,推导过程如下:

假设一个平衡系统中有 C 个组分、 P 个相,如果 C 个组分在每个相中都存在,那么对每一个相来讲,只要任意指定 $(C-1)$ 个组分的浓度就可以表示出该相中所有组分的浓度,因为余下的一个组分的浓度可以从 100 中减去 $(C-1)$ 个组分浓度之和即可求得。由于系统中有 P 个相,所以需要指定的浓度数总共有 $P(C-1)$ 个,这样才能确定体系中各相浓度。在平衡时,各相的温度、压力相同(其他外界条件不考虑),应再加上这两个变量。这样体系需要任意指定的变量数应为 $F = P(C-1) + 2$ 。但是这些变量还不全为独立变量,由热力学可知,平衡时每个组分在各相间的分配应满足平衡条件,即每个组分在各相中的化学位应该相等

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \cdots \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \cdots \mu_2^{(P)} \\ &\dots\dots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \mu_C^{(3)} = \cdots \mu_C^{(P)} \end{aligned}$$

此处 $\mu_C^{(P)}$ 为第 C 个组分在第 P 个相中的化学位。这样,每一个化学位相等的关系式就相应地有一个浓度关系式,因此就应减少系统内一个独立变数。 C 个组分在 P 个相中总共有 $C(P-1)$ 个化学位相等的关系式。体系中总可变量数应减去这个关系式数目,即

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$$

这就是式(6.2)所表示的 Gibbs 相律。

对于凝聚系统,仅需考虑温度的影响,即 $n=1$,此时相律的数学表达式为

$$F = C - P + 1 \quad (6.3)$$

由相律可知,系统中组分数 C 越多,则自由度 F 就越大;相数 P 越多,自由度 F 越小;自由度为零时,相数最大;相数最小时,自由度最大。应用相律可以很方便地确定平衡体系的自由度数目。

6.1.3 相平衡的研究方法

相图是在实验结果的基础上制作的,所以测量方法、测试的精度等都直接影响相图的准确性和可靠性。另一方面由于新的实验技术不断出现,试验精度逐步提高,对原有的相图应加以补充和修正。因此对已有相图要用发展的观点来看待,对不同作者发表的相图所存在的差异要进行科学的分析。

系统在发生相变时,由于结构发生了变化,必然要引起能量或物理化学性质的变化。对于凝聚系统的相平衡,其研究方法的实质,就是利用系统发生相变时的能量或物理化学性质的变化,用各种实验方法准确地测出相变时的温度,例如,对应于液相线和固相线温度,以及多晶转变、化合物的分解和形成等温度。

研究凝聚系统相平衡,有两种基本方法:动态法和静态法。

6.1.3.1 动态法

最普通的动态法是热分析法。这种方法主要是观察系统中的物质在加热和冷却过程中所发生的热效应。当系统以一定速度加热或冷却时,如系统中发生了某相变,则必然伴随吸热或放热的能量效应,测定此热效应产生的温度,即为相变发生的温度,常用的有加热或冷却(步冷)曲线法和差热分析法。此外还有热膨胀曲线法和电导(电阻)法。

(1) 加热或冷却(步冷)曲线法

这种方法是将一定组成的体系,均匀加热至完全熔融或加热完全溶解后,使之均匀冷却,测定体系在每一时刻下的温度。作出时间-温度曲线,这样的曲线称为加热曲线或步冷曲线。如果系统在均匀加热或冷却过程中不发生相变化,则温度的变化是均匀的,曲线是圆滑的;反之,若有相变化发生,则因有热效应产生,在曲线上必有突变和转折。曲线的转折程度与热效应的大小有关,相变时热效应小,曲线出现一个小的转折点;相变时热效应大,曲线上便会出现一个平台。

对于单一的化合物来说,转折处的温度就是它的熔点或凝固点,或者是其分解温度。对于混合物来说,加热时的情况就较复杂,可能是其中某一化合物的熔点,也可能是同别的化合物发生反应的反应点,因此用步冷曲线法较为合适。因为当系统从熔融状态冷却时,析出的晶相是有次序的,结晶能力大的先析出。因此,在相平衡的研究中,步冷曲线是重要的研究方法。但是,有些硅酸盐系统的过冷现象很显著,反而不及加热曲线所得结果好,所以应根据具体情况而选用不同的方法。

如图 6.2 为不同组成熔体的步冷曲线。纯物质的熔体冷却时,若无相变或其他反应发生,则步冷曲线是一条光滑曲线,但如果纯物质熔体在冷却过程中出现相变,则有热效应,热效应阻碍熔体进一步冷却。例如当熔体冷却到某温度时开始析晶,由于析晶而放出的热正好补偿了体系向外散失的热量,因此熔体温度保持恒定,结果步冷曲线发生转折出现水平线段如图 6.2 曲线 1 的 ab 线段。只有当析晶完毕,熔体全部转变为固相后,体系才能继续降温。如果是 $A-B$ 二元系统,那么在冷却曲线中会产生两个转折:当温度冷却到某温度时,首先析出 A 晶体,曲线出现第一个转折。其后体系温度继续下降,只是下降速度变慢。因为相变(放热)可以部分地补偿系统散失的热量,如图 6.2 中曲线 2 的 cd 线段。当温度继续下降到另一值时, A 和 B 两种晶体同时析出,曲线出现第二个转折。这时体系析晶放热正好补偿了其散失的热量使体系温度保持恒定,曲线出现水平线段,如图中曲线 2 的 de 线段。在 A 、 B 两种晶体完全析

出后系统的温度才能继续下降。

若 A-B 二元系统形成固溶体,冷却曲线不会出现水平线段,只是出现两个转折点,如图 6.2 中曲线 3 的 f 、 g 点。

图 6.3 示意地表示出一个具有不一致熔融化合物的二元相图是如何用步冷曲线法测定的。即根据系统中某些组成的配料从高温液态逐步冷却时得到的步冷曲线,以温度为纵坐标,组成为横坐标,将各组成的步冷曲线上的结晶开始温度、转熔温度和结晶终了温度分别连接起来,就可得到该系统的相图。

如果试验的组成点增加,可以提高相图的精度,采用加热曲线也可以获得同样的结果。有时加热曲线和冷却曲线配合使用,可提高试验结果的可靠性。

加热或冷却曲线方法简单,测定速度较快。但要求试样均匀,测温要快而准,对于相变迟缓的系统的测定,则准确性

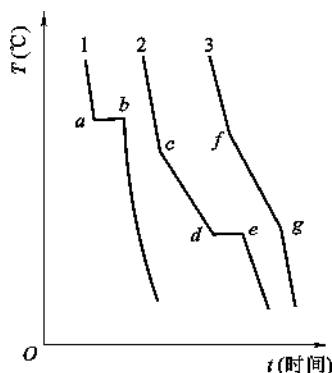


图 6.2 不同组成熔体的步冷曲线

- 1—纯物质熔体;
- 2—二元组成熔体;
- 3—二元固溶体

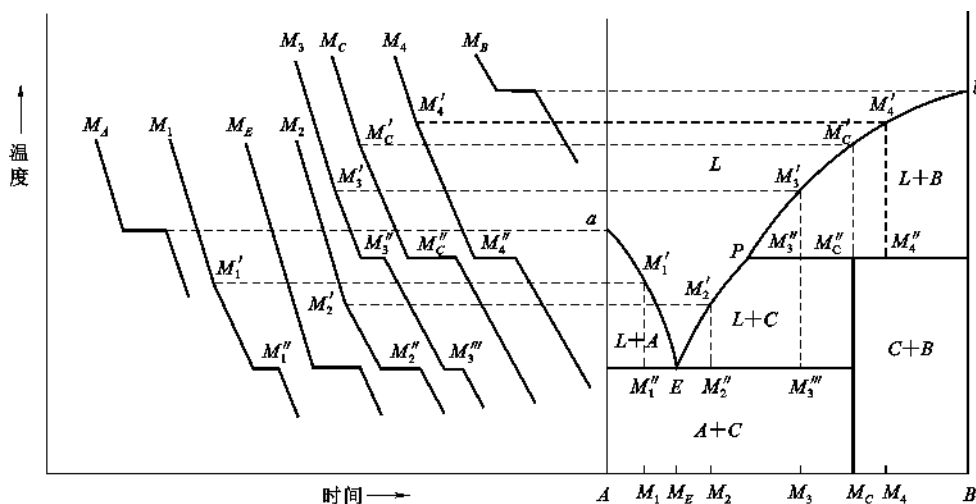


图 6.3 具有不一致熔融化合物的二元系统步冷曲线及相图

较差。尤其对相变时产生的热效应很小(例如多晶转变)的系统,在加热和冷却曲线上将不易观察出来。为了准确地测出这种相变过程的微小热效应,通常采用差热分析法。

(2) 差热分析(DTA)法

差热分析法的特点是灵敏度较高,能把系统中热效应甚小、用普通热偶已难以察觉的物理化学变化感觉出来。由于差热分析法对于加热过程中物质的脱水、分解、相变、氧化、还原、升华、熔融、晶格破坏及重建等物理化学现象都能精确地测定和记录,所以被广泛地应用于材料、地质、化工、冶金等各个部门的研究及生产之中。

差热分析装置的基本原理如图 6.4 所示。首先在 DTA 中用的是差热电偶,这种热偶是由二根普通热偶的冷端相互对接构成。其中冷端的二条铂丝(或镍铬丝)和检流计相连,而中间二条铂丝(或镍铬丝)则自相连接。 a 和 b 是差热电偶的两个热端,分别插入被测试样和标准试样内, A 和 B 是放在加热器中的用来盛装被测试样和标准试样的容器。作为标准试样

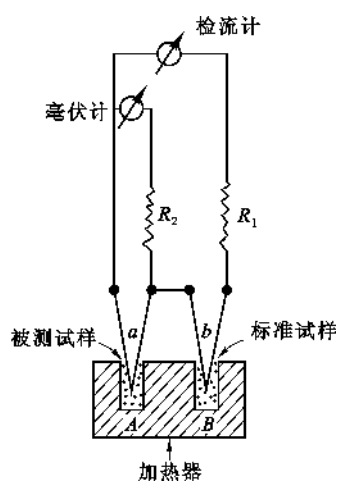


图 6.4 差热分析装置示意图

的物料,应是在所测定的温度范围内不发生任何热效应的物质。对于硅酸盐物质的分析,常常采用高温煅烧过的 Al_2O_3 作标准试样。

当加热器(电炉)均匀升温时,若检测试样无热效应产生,则试样和中性体升高的温度相同,于是两对差热电偶所产生的热电势相等,但因方向相反而抵消,检流计指针不发生偏转。当试样发生相变时,由于产生了热效应,试样和中性体之间的温度差破坏了热电势的平衡,使差热电偶中产生电流,此电流用光点检流计量得,检流计指针发生偏转,偏转的程度与热效应的大小相对应。显然放热和吸热效应使检流计的偏转方向不同,相应地将出现放热峰和吸热峰。毫伏计则用于记录系统的温度。

产生放热效应一般有以下几种情况:

① 不稳定变体转变为稳定变体的多晶转变现象;

② 无定形物质变成结晶物质;

③ 从不平衡介质中吸收气体(如氧化反应);

④ 某些不产生气体的固相反应(或在产生气体的条件下放热效应很大,因而超过气体的膨胀所吸收的热量时);

⑤ 由熔融态转变成晶态;

⑥ 微晶玻璃的核化过程。

产生吸热效应一般有以下几种情况:

① 矿物受热分解放出二氧化碳、水蒸气或其他气体;

② 由晶态转变为熔融态;

③ 可逆多晶转变等(一般是指从低温相转变成高温相)。

以系统的温度为横坐标,检流计读数为纵坐标,可以作出差热曲线(DTA 曲线)。在试样没有热效应时,曲线是平直形状;在有热效应时,曲线上则有谷(吸热峰)和峰(放热峰)出现。根据差热曲线上峰或谷的位置,可以判断试样中相变发生的温度。如图 6.5 为 ZrO_2 的差热曲线。

用差热分析法测定热效应时,加热升温速度要掌握适当,以保证结果的准确性。此外还应当注意:试样的形状和质量、粉料的颗粒度等等。

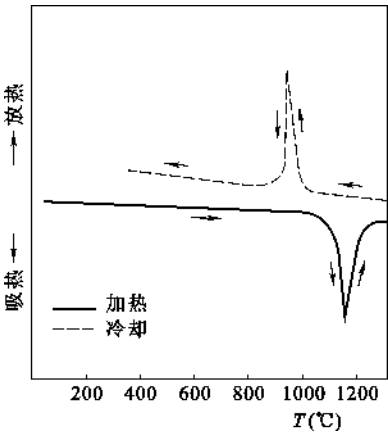


图 6.5 ZrO_2 的差热曲线

差热分析不仅可以用来准确地测出物质的相变温度,而且也可以用来鉴定未知矿物,因为每一矿物都具有一定的差热分析特征曲线。在研究相图中如果采用差热分析、X 光、显微镜等几种分析技术配合,将会获得更好的结果。

(3) 热膨胀曲线法

材料在相变时常伴随着体积变化(或长度变化)。如果测量试样长度 L 随温度变化的膨胀曲线,就可以通过曲线上的转折点找到相应的相变点,如图 6.6 所示。假如有一系列不同组成试样的膨胀曲线,就可以根据曲线转折点找到相图上一系列对应点,把相图上同类型的点

连结起来就得到相图。

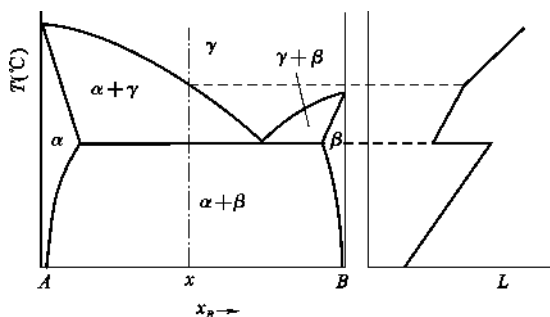


图 6.6 由热膨胀曲线测定相图示意图

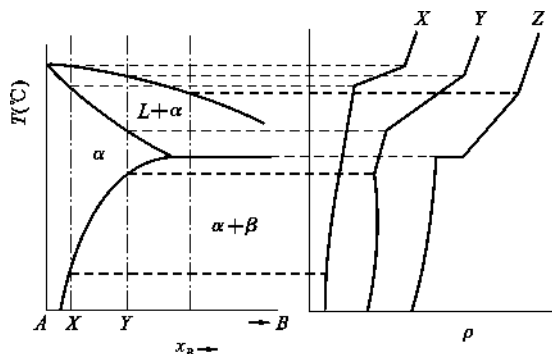


图 6.7 用电阻率随温度变化曲线测定相图

用热膨胀法研究相平衡时常出现过冷和过热现象,因此一般采用低速率加热和冷却以减少误差。用膨胀曲线测定固态相区的界限,特别是测定固态相变效果较好,所以常和差热分析配合使用。

(4) 电导(或电阻)法

物质在不同温度下的电阻率(或电导率)是不同的,在相变前后,物质的电阻率或电导率随温度变化的规律也不同。根据这个特点,测定不同配比试样的电阻率 ρ 随温度变化的曲线,然后根据曲线上转折点找出相图中对应点,如图 6.7 所示。另一方面,物质的电阻率还随其组成的不同而变化。固溶体中各组分比例不同,其电阻率也不同,而且呈非线性变化。当固溶体中某组分达饱和后,电阻率随系统组成的变化就不很明显,而且呈线性关系。根据这些特性也可以通过电阻率曲线推测固溶体的固溶度曲线。图 6.8 是电阻法测绘相图中固溶度曲线的示意图。

总之,动态法测绘相图,方法简单又不要求设备复杂,凡是相变时伴随的各种性能变化参数均可用来测绘相图。这个方法的缺点是对粘度大的材料很难达到平衡状态,因此存在较大误差。其次这个方法只能确定相变温度,不能确定相变物质的种类和数量。因此在实际工作中往往配合其他研究方法来测绘相图而不是单独使用。

6.1.3.2 静态法(即淬冷法)

在相变速度很慢或有相变滞后现象产生时,应用动态法常不易准确测定出真实的相变温度,而产生严重的误差。在这种情况下,用静态法(即淬冷法)则可以有效地克服这种困难。

淬冷法基本出发点是在室温下研究高温相平衡状态。淬冷法装置示意图如图 6.9 所示。其原理是将选定的具有不同组成的试样在一系列预定的温度下长时间加热、保温,使它们达到该温度下的平衡状态。然后将试样迅速投入水浴(油浴或汞浴)中淬冷。由于相变来不及进行,因而冷却后的试样就保存了高温下的平衡状态。把所得的淬冷试样进行显微镜或 X 射线物相分析,就可以确定相的数目及其性质随组成、淬冷温度而改变的关系。将测定结果记入图

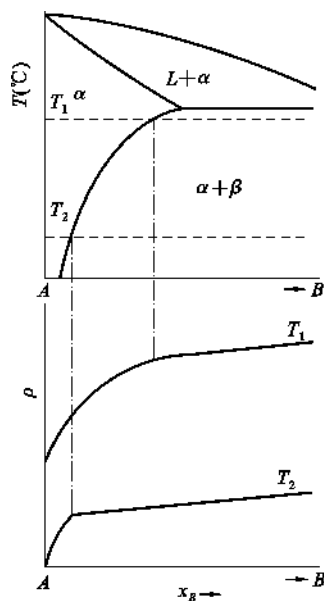


图 6.8 用电阻法测定相图中固溶度曲线示意图

中的对应位置上,即可绘制出相图。

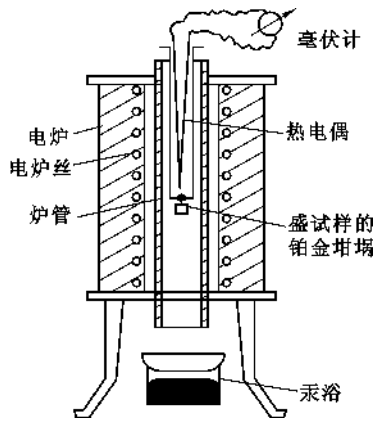


图 6.9 淬冷法装置示意图

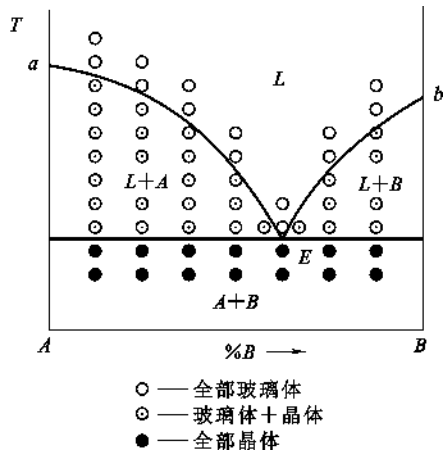


图 6.10 淬冷法测定相图示意图

如图 6.10 所示为由淬冷法测定 $A-B$ 二元系统相图示意图。在温度-组成图中有若干小圆圈,每个小圆圈都代表某种状态下的平衡试样,对这些平衡试样进行物相分析,其结果有如下几种情况:若试样全部为玻璃相(图中用 \bigcirc 表示),说明试样全部熔融为液相(淬冷后成为玻璃相)。这些试样对应的温度-组成点应在液相线以上的液相区(L 相区)内;若试样全部是 A 和 B 晶体(图中用 \bullet 表示),则这些试样的温度-组成点应在固相区(即 $A+B$ 相区)内;若试样有晶相也有玻璃相(图中用 \odot 表示),那么试样的温度-组成点必定是处于固液两相共存相区(即 $L+A$ 或 $L+B$ 相区)。因此通过对各试样的分析研究,确定相态、相种类和数量,最后就可以制出相图。

淬冷法对试样要求很严格,原料纯度及试样的均匀性都直接影响试验的准确性,因此原料越纯越好。

按设计配方要求准确配料,混合均匀后获得合乎要求的混合料。有时采用混合后熔化,然后冷却再磨细来制备混合料。为了确保混合料的均匀性,可采用多次重复操作最后获得理想的均一混合料。试验时取少量制备好的混合料 $0.1\sim 0.01\text{g}$ (试样少,易淬冷),放置在坩埚内(最好用铂金坩埚)。在炉内加热达到设置温度,恒温使试样达到平衡状态,然后将试样淬冷就可得到相分析用的试样。

在制备分析试样时,主要问题是如何判断试样是否已达平衡。硅酸盐材料因粘度大,到达平衡是很困难的,有时要持续相当长的时间才能达到平衡。一般采用相对平衡来缩短研究周期,具体办法是将第一次相分析的试样磨细再进行第二次相同条件的试验,只要延长保温时间即可。若延长保温时间的第二次试验,其相态没有发生进一步变化,就认为第一次试验条件下的试样已达平衡状态;若第二次试验结果,相态发生变化,则需进一步延长保温时间重复试验直到相邻两次试验的相态不发生变化为止。

淬冷试样的物相分析鉴定通常采用显微镜或 X 射线分析法或者两者配合使用。显微镜分析鉴别相态,是有效而方便的方法,但要求试验者有熟练的技能和经验才能获得满意的结果。必要的时候可以采用 X 射线衍射实验配合显微镜进行晶相的定性和定量分析,确定晶相的种类和数量,并进一步确定相区的范围和界限。

由于固溶体的晶格常数是随固溶度大小而变化的,当固溶度饱和时晶格常数达稳定值,因此可以利用这个特性测定相图中固溶体的固溶度曲线。如图 6.11 所示是采用 X 射线衍射测定晶格常数绘制相图中固溶度曲线示意图。由图可见每一温度下晶格常数随组成变化的曲线都有一个转折点,是固溶体的固溶度饱和点,如 a 、 b 、 c 。在相图上对应的是 a' 、 b' 、 c' 点,连接 $a'b'c'$ 就是固溶度曲线。

淬冷法研究相平衡简单、直观,可以用肉眼借助显微镜观察相态。对粘度较大的材料如硅酸盐材料的相平衡研究,一般采用淬冷法。淬冷法测定相变温度的准确程度相当高,但必须经过一系列的试验,先由温度间隔范围较宽试验起,然后逐步把间隔缩小,从而可得到精确的结果。此外,除了以同一组成的物质在不同温度下做试验外,还应该取不同组成的物质在同一温度下做试验。因此此法的工作量相当大,而且对于某些相变速度特别快的系统,淬冷有时也难以阻止降温过程中发生新的相变。

淬冷过程中能否很好地保存高温下的状态,往往成为试验是否成功的关键。近年来由于实验技术的迅速发展,已经能用高温 X 射线衍射仪、高温显微镜以及其他高温技术直接研究高温下的相平衡关系。这大大促进了相平衡的研究,提高了相图的准确性和可靠性。

6.1.4 应用相图时需注意的几个问题

由于相图所指示的平衡状态表示了在一定条件下系统所进行的物理化学变化的本质、方向和限度,因而它对于从事材料科学研究以及解决实际问题,如:实际生产中确定配料范围、选择工艺制度、预计产品性能等具有重要的理论指导意义。但应注意的是:实际生产过程与相图所表示的平衡过程是有差别的。造成这些差别的原因是:首先,相图所反映的都是热力学平衡状态,即一个不再随时间而发生变化的状态。系统在一定热力学条件下从原先的非平衡态变化到该条件下的平衡态,需要通过相与相之间的物质传递,因而需要一定的时间。但这个时间可长可短,依系统的性质而定。从 0°C 的水中结晶出冰,显然比从高温 SiO_2 熔体中结晶方石英要快得多。这是由相变过程的动力学因素所决定的。然而,这种动力学因素在相图中完全不能反映,相图仅指出在一定条件下体系所处的平衡状态(即其中所包含的相数,各相的形态、组成和数量),而不管达到这个平衡状态所需要的时间。硅酸盐是一种固体材料,与气体、液体相比,固体中的化学质点由于受近邻粒子的强烈束缚,其活动能力要小得多。即使处于高温熔融状态,由于硅酸盐熔体的粘度很大,其扩散能力仍然是有限的。这就是说,硅酸盐系统的高温物理化学过程要达到一定条件下的热力学平衡状态,所需要的时间往往比较长。而工业生产要考虑经济核算,保证一定的劳动生产率,其生产周期是受到限制的。因此,生产上实际进行的过程不一定达到相图上所指示的平衡状态。至于距平衡状态的远近,则要视系统的动力学性质及过程所经历的时间这两方面因素综合判断。因此,由于上述的动力学原因,热力学非平衡态,即介稳态,经常出现于硅酸盐系统中。如方石英从高温冷却时,只要冷却速度不是足

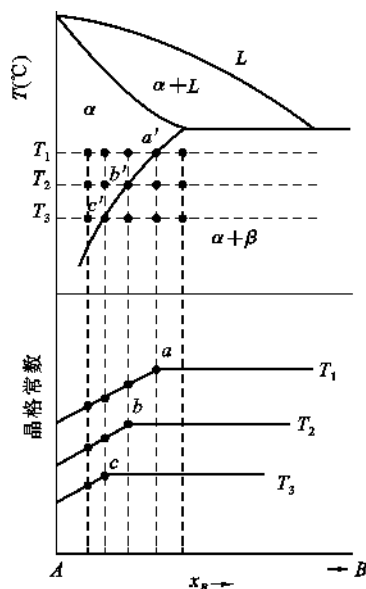


图 6.11 用 X 射线测定晶格常数
绘制相图中固溶度曲线

够慢,由于多晶转变的困难,往往不是转变为低温下稳定的 α -鳞石英、 α -石英和 β -石英,而是转变为介稳态的 β -方石英。 α -鳞石英也有类似现象,冷却时往往直接转变为介稳态的 β -鳞石英和 γ -鳞石英,而不是热力学稳定态的 α -石英和 β -石英。鉴于相图的绘制是以热力学平衡态为依据的,介稳态的频繁出现,我们利用硅酸盐相图分析实际问题时,必须加以充分注意。需要说明的是,介稳态的出现不一定都是不利的。由于某些介稳态具有我们所需要的性质,人们有时还创造条件(快速冷却,掺加杂质等)有意把它保存下来。如水泥中的 β - C_2S ,陶瓷中介稳的四方氧化锆,耐火材料硅砖中的鳞石英以及所有的玻璃材料,都是我们创造动力学条件有意保存下来的介稳态。这些介稳态在热力学上是不稳定的,处于较高的能量状态,始终存在着向室温下的稳定态变化的趋势,但由于其转变速度极其缓慢,因而使它们实际上可以长期存在下去,即从动力学来讲,又在一定程度上是稳定的,所以称为介稳态,而非不稳态。

其次,相图是根据实验结果绘制出来的,但实验时多采用将系统升至高温再平衡冷却的方法,而实际生产则是由低温到高温的过程,并且相图是用纯组分做实验,而实际生产中所用的原料都含有杂质。因此,必须对具体事物作具体分析,而不能用教条主义的态度看待相图。

6.2 单元系统

在单元系统中所研究的对象只有一种纯物质,即独立组分数 $C=1$,根据相律

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=2$; $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=3$ 。可见,单元系统中平衡共存的相数最多为3;在三相平衡共存时系统是无变量的(即 $F=0$)。因为系统中的相数最小值为1,所以单元系统自由度最大是2。

由于单元系统各相中,只有一种纯物质,组成是不变的,所以自由度数为2,表明两个独立变量是温度和压力。如果把这两个变量确定下来,系统的状态就可以完全确定。因此,可以用温度和压力作坐标的平面图($T \sim p$ 图)来表示单元系统的相图。由于相图上的每一个点都对应着系统的某一个状态,因此相图上的每一个点亦称为状态点。

6.2.1 具有多晶转变的单元系统相图

图6.12是具有多晶转变的某单元系统相图。每一种晶型在相图上都有它自己的相区,图上也表示了若干划分这些相区的单变量平衡曲线和若干三相点。凡是稳定的相平衡在图上都用实线表示,而虚线则表示介稳相平衡。

6.2.1.1 相图中点、线、区域的含意

(1) 稳定的相平衡(实线)

该系统中的物质在固态时有两种晶型 α 和 β , α -晶型在较高的温度范围内稳定,称为高温稳定型; β -晶型在较低的温度范围内稳定,称为低温稳定型。此外,还有液相和气相,共有四相。每一相都有各自的相区,因此,图6.12中共有4个单相区 FCD 是液相区, ABE 是 β -晶型的相区, $EBCF$ 是 α -晶型的相区,在 $ABCD$ 以下是气相的相区。在单相区内,相数 $P=1$,自由度 $F=3-P=2$,即在各单相区范围内,温度和压力均可自由改变。

划分这些相区的曲线是两相平衡共存的单变量平衡曲线。在 CD 线上液相和气相两相平衡共存,是液相的蒸发曲线; BC 线上 α -晶型和气相两相平衡共存,是 α -晶型的升华曲线; AB

线上 β -晶型和气相两相平衡共存,是 β -晶型的升华曲线; CF 线上 α -晶型和液相两相平衡共存,是 α -晶型的熔融曲线;在 BE 线上 α -晶型和 β -晶型两相平衡共存,是两种晶型之间的多晶转变曲线。由于在这些线上是两相平衡共存, $P=2$,根据相律 $F=3-P=1$,所以在线上温度和压力两个变量中只有一个是独立可变的。

图 6.12 中 B 和 C 两点为三相平衡共存的点,是三相点。在 B 点上平衡并存的是 α -晶型、 β -晶型和气相,是多晶转变点;在 C 点上平衡共存的是 α -晶型、液相和气相,是 α -晶型的熔点。由于在点上是三相平衡共存, $P=3$,则 $F=0$,故单元系统中的三相点是无变量点。即要维持三相平衡共存,必须严格保持温度和压力不变,否则就会有相的消失。

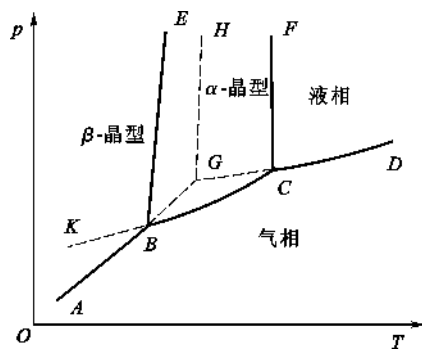


图 6.12 具有多晶转变的单元系统相图

(2) 介稳的相平衡(虚线)

图 6.12 中用虚线表示各介稳状态, $FCGH$ 是过冷液体的介稳状态区, $EBGH$ 是过热 β -晶型的介稳相区, EBK 是过冷 α -晶型的介稳相区。各介稳相区是由介稳单变量曲线划分开的。这些单变量平衡曲线中, BK 是过冷 α -晶型的升华曲线, BG 是过热 β -晶型的升华曲线, CG 是过冷液相的蒸发曲线, GH 是过热 β -晶型的熔融曲线。 G 点是过热 β -晶型、过冷液相和蒸气三相平衡共存的介稳的三相点,在这点上过热 β -晶型与过冷液相蒸气压相等,因此这点实际是过热 β -晶型的熔点。

上述这些过热晶体、过冷晶体或过冷液体都是介稳相。当系统处于能从一个相转变为另一相的条件下,由于某种原因(例如快速加热或快速冷却),这种转变并不发生而出现了延滞转变的现象,从而使某一相在它稳定存在的范围之外并不转变成新条件下的稳定相而继续保持了原有状态,这样的相称为介稳相。这里介稳包含了两方面的含意:一方面在新条件下的介稳相只要适当控制条件可以长时间存在而不发生相变;另一方面,介稳相与相应条件下的稳定相比含有较高的能量,因此,它存在着自发转变成稳定相的趋势,而且这种转变是不可逆的。

6.2.1.2 相图的特点

通过对以上各条线、各个点的分析可以看出,在单元系统相图中:

(1) 晶体的升华曲线(或延长线)与液体的蒸发曲线(或延长线)的交点是该晶体的熔点,如 C 点是 α -晶型的熔点, G 点是 β -晶型的熔点。

(2) 两种晶型的升华曲线的交点是两种晶型的多晶转变点。如 B 点是 α -晶型和 β -晶型的多晶转变点。

(3) 在同一温度下,蒸气压低的相较稳定。如在同一温度下表示介稳平衡的虚线在表示稳定平衡的实线上方,其蒸气压较高。

(4) 交汇于三相点的三条平衡曲线互相之间的位置遵循下面两条准则:

① 每条曲线越过三相点的延长线必定在另外两条曲线之间。

② 同一温度时,在三相点附近比容差最大的两相之间的单变量曲线或其介稳延长线居中间位置。

据此,对固-液-气的三相点来讲,只有两种排列方式,如图 6.13 和图 6.14 所示。第一种情况(图 6.13),固体比容大于液体的比容(熔化时体积收缩)。所以液体和蒸汽的比容差最

大。因此液体蒸发曲线或它的延长线必定是在另外两条曲线中间。在三相点附近作一等温线(垂直于温度轴的线)就可以很清楚地看出这种结果。同样,第二种情况(图 6.14),固体比容小于液体的比容(熔化时体积膨胀),其固体升华曲线处于另外两条曲线之间。其实这两个图的主要区别在于固-液平衡的熔融曲线 OC 倾斜方向不同。图 6.14 中 OC 线远离压力轴向右倾斜,表示压力增大时熔点升高,大多数物质熔化时体积膨胀,因此属于这种情况,统称为疏型物质;图 6.13 中, OC 线向左倾斜,表示熔点随压力增加而降低,冰、铋、镓、锗、三氯化铁等少数物质属于这种情况,它们熔化时体积收缩,统称为水型物质。印刷用的铅字,可以用铅铋合金浇铸,就是利用其凝固时的体积膨胀以充填铸模。图 6.13 中三相点 O 代表固体能够存在的最高温度,因为固-液曲线是向低温方向倾斜。图 6.14 中三相点 O 代表液相作为稳定相而存在的最低温度。

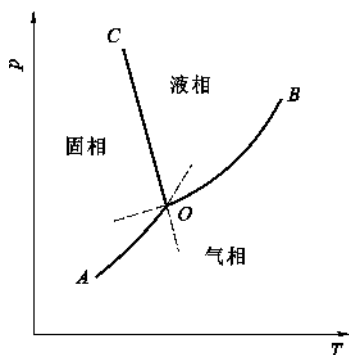


图 6.13 固相比容大于液相比容时
两相平衡曲线相互位置

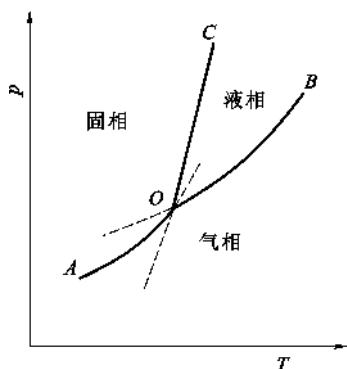


图 6.14 固相比容小于液相比容时
两相平衡曲线相互位置

关于两相平衡曲线的斜率可以应用热力学中克拉贝龙-克劳修斯(Clapeyron-Clausius)方程式确定。克-克方程式为:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (6.4)$$

式中 P ——压力;

T ——热力学温度;

ΔH ——相变热效应;

ΔV ——相变前后的体积变化。

根据此方程式来讨论一下升华、蒸发、熔融三条平衡曲线的斜率:

在升华的情况下,方程式右方都是正值(吸热为正, $V_{\text{气}} > V_{\text{固}}$);

在蒸发的情况下,方程式右方也都是正值(吸热为正, $V_{\text{气}} > V_{\text{液}}$);

对于同一物质来说肯定有 $\Delta H_{\text{升华}} > \Delta H_{\text{蒸发}}$, 所以必有 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{升}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{蒸}}$

在熔融的情况下 ΔV 很小, 所以斜率一定很大, 于是有

$$\left| \frac{dp}{dT} \right|_{\text{熔}} > \left| \frac{dp}{dT} \right|_{\text{升}} > \left| \frac{dp}{dT} \right|_{\text{蒸}}$$

这就证明了平衡曲线位置排列规律。

用克-克方程也可定量地解释冰为什么随压力升高而熔点下降。把方程改写为

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$$

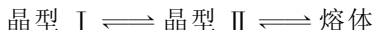
这里 $\Delta V = V_{\text{水}} - V_{\text{冰}}$, 因为 $V_{\text{冰}} > V_{\text{水}}$, 故 $\Delta V < 0$, 所以 $\frac{dT}{dp} < 0$ 。即若 p 升高, 则熔点 T 下降。

克-克方程式适用于单元系统任何两相平衡, 如液-气平衡、固-气平衡、固-液平衡和多晶转变平衡等。

6.2.1.3 可逆与不可逆多晶转变

多晶转变根据其进行的方向是否可逆, 分为可逆的转变和不可逆的转变两种类型。可逆转变又称为双向转变, 不可逆转变称为单向转变。图 6.12 所示的单元系统中, α -晶型与 β -晶型之间的转变就是可逆的, 因为 β -晶型加热到转变温度会变成 α -晶型; 而高温稳定的 α -晶型冷却到转变温度又会转变成 β -晶型。为便于分析, 现将这种类型的相图表示于图 6.15 中。

图 6.15 中点 1 是过热的晶型 I 的升华曲线与过冷的熔体蒸发曲线的交点, 因此点 1 是晶型 I 的熔点, 它所对应的温度为 T_1 ; 点 2 是晶型 II 的熔点, 对应的温度为 T_2 ; 点 3 是晶型 I 和晶型 II 之间的多晶转变点, 其温度为 T_3 。忽略压力对熔点和转变点的影响, 将晶型 I 加热到 T_3 时, 即转变成晶型 II; 从高温冷却时, 晶型 II 又可在 T_3 温度转变为晶型 I。若晶型 I 转变为晶型 II 后再继续升高温度到 T_2 以上时, 晶相将消失而变为熔体。可用下式表示



这是由于在低于 T_3 温度时, 晶型 I 是稳定的, 晶型 II 是介稳的; 而当温度高于 T_3 时, 晶型 II 是稳定的, 晶型 I 是介稳的。根据热力学定律可知介稳的晶型要自发地转变成稳定的晶型。因此晶型 I 和晶型 II 之间的转变是可逆的(双向的)。由图 6.15 可以看出, 这类相图的特点是

多晶转变的温度低于两种晶型的熔点。

SiO_2 的各种变体之间的转变大部分属于这种类型。

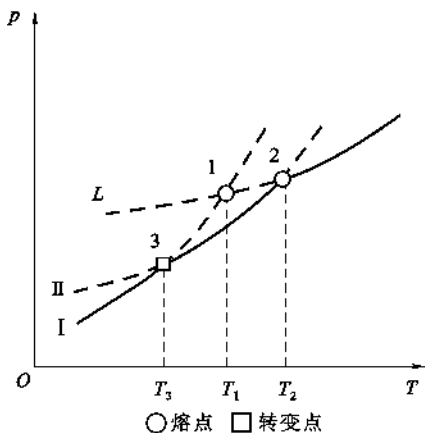


图 6.15 具有可逆多晶转变的单元系统相图

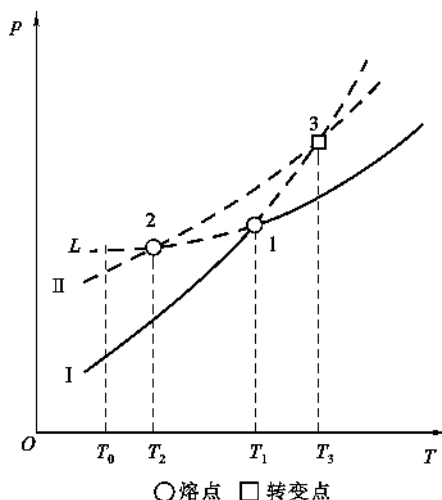
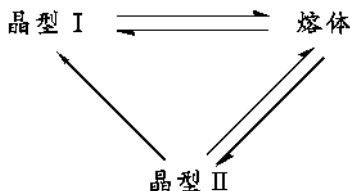


图 6.16 具有不可逆多晶转变的单元系统相图

图 6.16 是具有不可逆多晶转变物质的单元系统相图。图中点 1 是晶型 I 的熔点, 点 2 是晶型 II 的熔点, 点 3 是晶型 I 和晶型 II 的升华曲线延长线的交点, 是多晶转变点。然而这个三相点实际是得不到的, 因为晶体不能过热而超过其熔点, 即没有超过熔点的过热态。

由于晶型 II 的蒸气压不论在高温还是低温阶段都比晶型 I 的蒸气压高, 因此晶型 II 处于

介稳状态,随时都有向晶型 I 转变的倾向。加热晶型 I 到 T_1 温度,晶相熔融成为熔体,熔体冷却到 T_1 温度又结晶成为晶型 I。要获得晶型 II,必须使熔体过冷,而不能直接加热晶型 I 得到。可用下式表示



即晶型 I 和晶型 II 之间的转变是不可逆的(单向的),晶型 I 和熔体之间的转变才是可逆的。从图 6.16 可以看出,这类的相图有这样的特点:多晶转变的温度高于两种晶型的熔点。

虽然系统处于介稳状态时具有的能量比较高,有自发地降低自身的能量向稳定态转变的倾向,但实践证明,这种转变过程有时不是直接完成的,它先要依次经过中间的介稳状态,最后才变为在该温度下的稳定状态,这个规律称为阶段转变定律。例如:在图 6.16 中选择某一个任意的温度 T_x ,在此温度时,真正稳定的应该具有最小蒸气压的晶型 I,但是,在 T_x 温度结晶时,并不是从过冷液体中直接结晶出晶型 I,而是先结晶出处于介稳状态的晶型 II,最后才由晶型 II 转变成相同温度下的稳定晶型 I。如果晶型 II 变成晶型 I 的转变速度很快,则立即形成真正稳定的晶型 I;反之,如果晶型 II 变成晶型 I 的转变速度很慢,则晶型 II 来不及在冷却速度很快的过程中转变成晶型 I 而被过冷,并在常温下保持在介稳状态。这也就是在硅砖中常含有鳞石英和方石英等介稳相,在硅酸盐水泥熟料中含有 β - C_2S 的原因。

6.2.2 单元系统专业相图

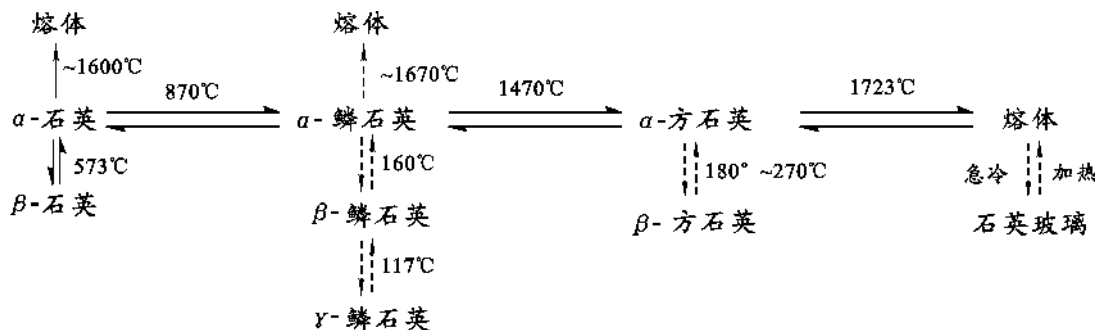
6.2.2.1 SiO_2 系统相图

二氧化硅(SiO_2)是具有多晶转变的典型氧化物,在自然界分布极广。它的存在形态很多,以原生状态存在的有水晶、脉石英、玛瑙,以次生状态存在的则有砂岩、蛋白石、玉髓、燧石等。此外,尚有变质作用的产物如石英岩等。

SiO_2 在工业上应用极为广泛。石英砂是玻璃、陶瓷、耐火材料工业的基本原料,特别是在熔制玻璃和生产硅质耐火材料中用量更大。石英玻璃可做光学仪器,也可做耐高温、化学稳定性良好的石英坩埚。以鳞石英为主晶相的硅砖是一种重要的耐高温材料,用于冶金和玻璃工业。 β -石英可做压电晶体用在各种换能器上,而透明的水晶可用来制造紫外光谱仪棱镜、补色器、压电元件等。正因为其用途广泛,所以 SiO_2 的单元相图是一个被仔细研究过的比较成熟的一个相图,它对上述各种材料的制备和使用有着重要的指导作用。

(1) SiO_2 的多晶转变

二氧化硅 SiO_2 的一个最重要的性质,就是它具有复杂的多晶转变。实验证明,在常压和有矿化剂(或杂质)存在条件下,二氧化硅(SiO_2)有 7 种晶型,可分为 3 个系列,即石英、鳞石英和方石英系列。每个系列中又有高温型变体和低温型变体,即 α 、 β -石英, α 、 β 、 γ -鳞石英, α 、 β -方石英。各 SiO_2 变体间的转变关系如下,箭头的虚、实线与图 6.17 的单变量平衡曲线相对应:



根据多晶转变的速度和转变时晶体结构发生变化的不同,可以将 SiO_2 变体之间的转变分成两类:

① 一级变体间的转变

不同系列如石英、鳞石英、方石英和熔体之间的相互转变,这种转变是各高温型态的相互转变。由于各变体的结构差别显著,故转变时要破坏原有结构,形成新的结构,即发生重建性的转变,转变速度非常缓慢。此外,这种转变通常是由晶体的表面开始逐渐向内部进行的。因此,必须在转变温度下,保持相当长的时间才能实现这种转变。要使转变加快,必须加入矿化剂。

由于这类转变速度缓慢,所以高温型的 SiO_2 变体,经常以介稳状态在常温下存在,而不发生转变。

② 二级变体间的转变

为同系列中的 α 、 β 、 γ 形态之间的转变,也称高低温型转变。各变体在结构上差别不大,转变时不必打开结合键,只是原子的位置发生位移和 Si—O—Si 键角稍有变化,即发生位移性转变,转变速度迅速,而且是可逆的;转变在一个确定的温度下,于全部晶体内发生。

必须指出,根据精确的测定表明,位移性转变的突变点并不存在,观察到的常是一种持续的转变,而且是在较低的温度下已开始转化。加热时和冷却时的转变情况也有差别,存在滞后现象,即加热时的转变结束温度比冷却时的转变开始温度稍高些。这些情况是因为晶体结构中存在缺陷而造成的。每一转变,先形成晶核,缺陷对形成晶核是有利的,它降低了转变温度。由于低温到高温和高温到低温两种转变的晶核形成情况有差别,所以才形成滞后现象。晶体原有缺陷程度较大时,晶核形成的阻力较小,因而上述滞后宽度的差别也较小。转化温度范围则是由粉末中不同颗粒的转变情况不同而引起的。因此,随着结构完整程度的提高,转变温度也升高,转变温度范围缩小,但滞后宽度增大。

物质在发生多晶转变时,由于其内部结构发生了变化,所以必然伴随着体积的变化。对于 SiO_2 这种效应尤为显著,这在硅酸盐材料制造使用过程中需特别注意。表 6.1 列出了 SiO_2 多晶转变时体积变化的理论计算值,(+)值表示膨胀,(—)值表示收缩。从表 6.1 看出两种类型的多晶转变中,一级变体间的转变以 α -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英时体积变化最大;二级变体间的转变以方石英变体间体积变化最大,而鳞石英变体间的变化最小。但须指出,重建性的转变体积变化虽大,但由于转变速度缓慢,时间长,所以在实际生产中的正常加热或冷却速度下,体系温度变化速度快于多晶转变速度,因此往往转变来不及发生就偏离转变温度,致使体积效应不明显或者根本不存在,因而对制品不会产生破坏作用。但是发生位移性转变的体积变化虽小,但由于转变速度快,时间短,在实际生产中,转变速度快于体系温度变化速度,这样多晶转

变体积效应比较突出,对制品会产生破坏作用。例如在升温 and 降温过程中控制不当,往往使制品开裂,成为影响制品质量或影响窑炉寿命的重要因素。

表 6.1 SiO₂ 多晶转变时的体积变化理论计算值

一级变体间的转变	计算采取 的温度(℃)	在该温度下转变 时体积效应(%)	二级变体间 的转变	计算采取 的温度(℃)	在该温度下转变时 的体积效应(%)
α -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	1000	+16.0	β -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	573	+0.82
α -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	+15.4	γ -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	117	+0.2
α -石英 \rightarrow 石英玻璃	1000	+15.5	β -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	163	+0.2
石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	-0.9	β -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	150	+2.8

近年来,随着高压实验技术的进步又相继发现了新的二氧化硅变体,如杰石英(Keatite)、柯石英(Coesite)和超石英(Stishovite)等。它们是以发现者的名字来命名的,在一定的温度和压力下可以互相转变。因此,SiO₂ 系统是具有复杂多晶转变的单元系统。

下面主要介绍常压下有矿化剂存在时 SiO₂ 系统的相平衡。

(2) SiO₂ 的相平衡

芬奈(Fenner)研究了 SiO₂ 各变体间的相互转变情况,并作出了 SiO₂ 的相图。芬奈是在长时间地加热细粉碎的石英,并且加有矿化剂钨酸钠 Na₂WO₄ · H₂O 的情况下对 SiO₂ 进行相平衡研究的。

芬奈给出的 SiO₂ 系统相图如图 6.17 所示。斯契克(H. L. Schick)估计 SiO₂ 在 101.325kPa 的空气中,1727℃ 时的分压为 0.101325Pa,3327℃ 时才达到 101.325kPa。说明 SiO₂ 蒸气压极小,所以图中的纵轴不表示实际压力数值,画出来的曲线仅表示在温度变化时压力变化的趋势。此外,只在有微量杂离子存在时才形成鳞石英,也就是说,纯 SiO₂ 多晶转变时,没有转变成鳞石英的过程。对于纯 SiO₂ 系统石英-方石英的转变温度是 1025℃。

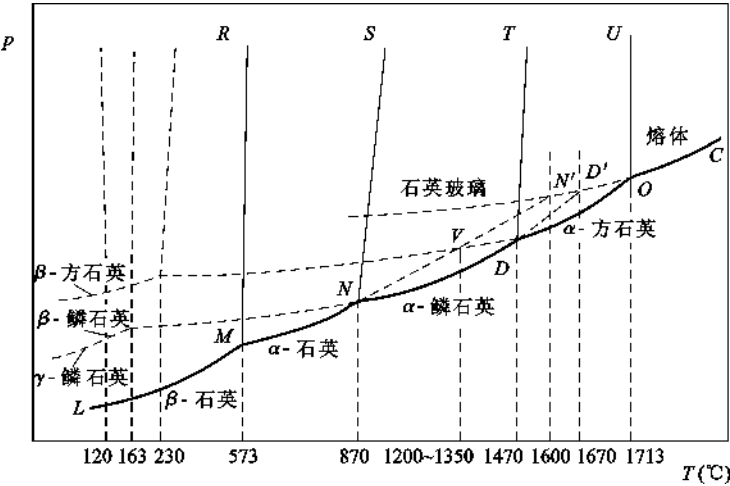


图 6.17 SiO₂ 相图

由 SiO₂ 相图可见,忽略压力的影响,在 573℃ 以下,只有 β-石英是热力学稳定的变体,这说明在自然界或在低温时最常见的是 β-石英。当温度达到 573℃ 时,β-石英很快地转变为 α-石英。α-石英继续加热到 870℃ 应转变为 α-鳞石英,但因这一类转变速度较慢,当加热速度较

快时,就可能过热,到 1600°C 时熔融。如果加热速度慢,使在平衡条件下转变, α -石英就转变为 α -鳞石英,且稳定的温度一直可达到 1470°C 。同样,按平衡条件 α -鳞石英在 1470°C 将转变为 α -方石英,否则也将过热,在 1670°C 熔融。不论是 α -鳞石英,还是 α -方石英,当冷却速度不够慢时,都将按不平衡条件转化为它们自身的低温形态,这些低温形态(β -鳞石英、 γ -鳞石英、 β -方石英)虽处于介稳状态,但由于它们转变为稳定状态的速度极慢,因此仍能长期保持自己的形态。

SiO_2 的实际多晶转变过程并不完全遵循 SiO_2 相图中的变化。例如制造硅砖时, β -石英在加热过程中,并不按顺序地依次变为 α -石英, α -鳞石英,再转变为 α -方石英,而是在 $1200\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 时,直接从 α -石英转变为方石英的中间介稳状态(称偏方石英)。特别是不加矿化剂时, α -石英先转变为偏方石英,后变为 α -方石英。只有在矿化剂存在时,进一步加热至 $1400\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 时,介稳的方石英才转变为 α -鳞石英,然后在 1470°C 以上再转变为 α -方石英。这种实际转变过程与相图的偏差,是由于 α -石英变为 α -鳞石英的速度很慢引起的。从结晶化学观点来看,则可以从 SiO_2 各变体的结构特点得到解释。由于石英与方石英的结构较之石英与鳞石英的结构更为相似,所以石英转变为方石英时不需要硅氧四面体围绕对称轴对着另一个四面体回转,而为了获得鳞石英的结构,这种回转则是必需的。显然,前一种转变速度要快得多。因此,在 SiO_2 的实际多晶转变过程中有偏方石英产生。由此可知,相图中的规律是从热力学平衡角度来推导和考虑问题的,它只考虑转变过程的方向和限度,而不考虑过程的动力学速度问题,在实际转变过程上的差异正是由此引起的,这在应用相图时必须注意。

(3) SiO_2 相图的实际应用

① 硅质耐火材料的制备

SiO_2 相图在实际生产上有着重要的实用意义,硅质耐火材料的生产和使用就是一例。硅砖是由 $97\%\sim 98\%$ 天然石英或砂岩与 $2\%\sim 3\%$ 的 CaO ,分别粉碎成一定颗粒级配,混合成型,经高温烧成。根据相图和表 6.1 所列 SiO_2 多晶转变时的体积变化可知,在各 SiO_2 变体的高低温型的转变中,方石英之间的体积变化最为剧烈(2.8%),石英次之(0.82%),而鳞石英之间的体积变化最微弱(0.2%)。因此,为了获得稳定的致密硅砖制品,就希望硅砖中应有尽可能多的鳞石英,而方石英晶体越少越好。这也就是硅砖烧成过程的实质所在。因此,根据 SiO_2 相图可以确定为此目的所必需的合理烧成温度和烧成制度(升温 and 冷却曲线)。例如为了防止制品“爆裂”,在接近 β -石英转变为 α -石英的温度范围(573°C)和 α -石英转变为介稳的偏方石英的温度范围($1200\sim 1350^{\circ}\text{C}$)等,必须谨慎控制升温 and 降温速度。此外,为了缓冲由于 α -石英转变为偏方石英时所伴随的巨大体积效应所产生的应力,故在硅砖生产上往往加入少量矿化剂(杂质),如 Fe 、 Mn 、 Ca 的氧化物,使之在 1000°C 左右先产生一定量的液相($5\%\sim 7\%$),以促进 α -石英转变为 α -鳞石英。铁的氧化物之所以能促进石英的转化,是因为方石英在易熔的铁硅酸盐中的溶解度比鳞石英的大,所以在硅砖烧成过程中石英和方石英不断溶解,而鳞石英不断从液相中析出。

硅砖常用作冶金炉、玻璃或陶瓷窑炉的窑顶或胸墙的砌筑材料,尽管在硅砖生产中采取了各种措施促使鳞石英的生成,但硅砖中总还会残存一部分方石英。由于残留方石英的多晶转变,常会引起窑炉砌砖炸裂。因此,在使用有硅质耐火材料砌筑的新窑点火时,应根据 SiO_2 相图来制定合理的烘炉升温制度,以防止砌砖炸裂。

综上所述,根据 SiO_2 相图,对硅质耐火材料的制备和使用可得出如下几条原则:

(a) 根据降温 and 升温时的体积变化,选定以磷石英为主晶相,烧成温度在 $870\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 之间选择一恰当温度,一般取中间偏高,并应有较长的保温期和加矿化剂以保证充分磷石英化。

(b) 烧成之后降温可以加快,使其按 α -磷石英 $\rightarrow\beta$ -磷石英 $\rightarrow\gamma$ -磷石英变化。

(c) 在使用时,烤窑过程中应在 120°C 、 163°C 、 230°C 、 573°C 均有所注意,要缓慢进行。在 573°C 以后可加快升温速度。

(d) 该种材料在 $870\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 温度范围内使用较为适宜。

② 对压电材料制备的指导作用

在 32 个点群中,凡是具有对称中心的没有压电性,而没有对称中心的有压电性。通过 X 射线结构分析得知 α -方石英的点群是 $O_h=m3m$ (即 $3L_4^4L_6^36L^29PC$)。 β -石英的点群是 $D_3=32$ (即 L^33L^2)。显然, α -方石英有对称中心,而 β -石英没有对称中心,因而 β -石英具有压电性。

制备 SiO_2 单晶,一种方法是采用恰克洛斯基法(即提拉法)。该方法是将 SiO_2 熔融,在 1713°C 附近提拉籽晶,根据相图,这样得到的必是 α -方石英。如果按一般冷却速度降温,得到的最后产物是 β -方石英。虽然 β -方石英的点群符号是 $D_2=222$ (即 $3L^2$),应具有压电性,但由于 α -方石英到 β -方石英的转变过程伴随有较大的体积变化($\Delta V=2.8\%$),在降温过程必然很容易开裂。而且从相图看到 β -方石英在室温下毕竟是一种亚稳相,从热力学的角度看它最终是要转变为最稳定的相—— β -石英的。所以从各方面考虑,不采用恰克洛斯基方法来制备单晶,而是利用水热合成的方法直接培养 β -石英。水热合成法示意图如图 6.18,将石英的籽晶挂在高压釜上端保持温度在 380°C 左右,底部是无定形二氧化硅石英碎块,保持温度在 400°C 左右。整个高压釜内压力是 40530kPa 并充有稀 NaHCO_3 溶液。由于底部温度高又是无定形二氧化硅,所以溶解度大,这些溶解了的 SiO_2 随着上下温差所造成的热对流上升到上部,在上部由于温度低,溶解度减少出现过饱和,于是在籽晶周围生长,长大成一块大的 SiO_2 单晶。由于温度是在 573°C 以下进行(虽然压力是 40530kPa ,但 α -石英和 β -石英的转变曲线几乎是直立的,而且是向高温方向偏斜),所以生长出的单晶一定是 β -石英,具有良好压电性能并且是常温下热力学最稳定的相。

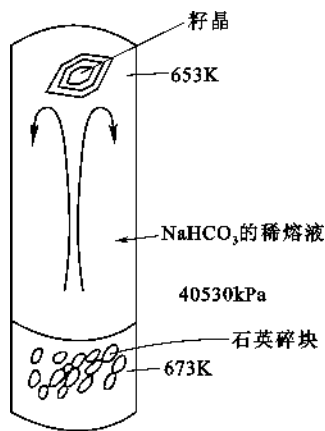
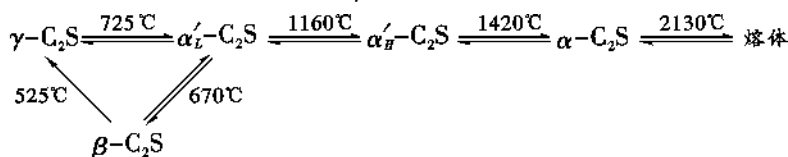


图 6.18 水热合成法制备 SiO_2 单晶装置示意图

6.2.2.2 C_2S 系统相图

硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 缩写为 C_2S)是硅酸盐水泥熟料中重要的矿物组成之一,其多晶转变对水泥生产具有重要的指导意义。同时在碱性矿渣及石灰质耐火材料中都含有大量的 C_2S 。过去一般认为 C_2S 有四种晶型 α - C_2S 、 α' - C_2S 、 β - C_2S 、 γ - C_2S ,后来发现 α' - C_2S 有高温(α_H - C_2S)和低温(α_L - C_2S)两种晶型,其相互转变温度约为 1160°C ,故 C_2S 有 α 、 α_H 、 α_L 、 β 和 γ 五种晶型。常温下的稳定相是 γ - C_2S ,介稳相是 β - C_2S 。 C_2S 的各种晶型之间的转变关系如下:



可以看出,加热时多晶转变的顺序是: $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'_L\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'_H\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha\text{-C}_2\text{S}$ 。但冷却时多晶

转变的顺序是 $\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha_H'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha_L'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 平衡冷却时在 725°C 可以转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。但通常是过冷到 670°C 左右转变为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。这是由于 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在结构和性质上非常相近,转变更容易,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 则相差较大的缘故(见表 6.2)。

表 6.2 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 结构及特性

晶 型	结构类型	单位晶胞轴长	X 射线特征谱线	密度(g/cm^3)	N_0	N_p
$\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$	与低温型 K_2SO_4 结构相似(略有变形)	$a=18.80$ $b=11.07$ $c=6.85$	$d=2.78, 2.76, 2.72$	3.14	1.737 ^①	1.715 ^①
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	与低温型 K_2SO_4 结构相似(略有变形)	$a=9.28$ $b=5.48$ $c=6.76$	$d=2.778, 2.740, 2.607$	3.20	1.735	1.717
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	橄榄石结构	$a=5.091$ $b=6.782$ $c=11.371$	$d=3.002, 2.728, 1.928$	2.94	1.654	1.642

① 此处为 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ (未区别 α_L' 和 α_H')

表中单位晶胞轴长, $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的 c 轴相近, a 轴与 a 轴、 b 轴与 b 轴接近为倍数关系,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大。X 射线特征谱线(列出衍射最强的三根)的 d 值 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 较接近,而与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大。 d 值相差较大,晶面指数不同,说明晶体(结构)形状不同。另外,结构类型和比重、光学指数 N_g 、 N_p ,其 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相同或相近,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 不同或相差较大。

从上述可知,结构和性质方面 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 非常相近,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大,所以 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 常常转变为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的能量高于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,处于介稳状态,有自发转变成 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的趋势,转变从 525°C 开始,这一转变是不可逆的。

图 6.19 给出 C_2S 系统相图,图中 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 未分高、低温型。

在水泥熟料中希望 C_2S 是以 β 晶型存在的,而且
要防止介稳的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向稳定的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转化。这是因为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 具有胶凝性质,而 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 没有胶凝性。此外, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转化时,发生体积膨胀(约增大 9%)使 C_2S 晶体粉碎,在生产上出现水泥熟料粉化,水泥熟料中如果发生这一转变,水泥质量就会下降。为了防止这种转变,在烧制硅酸盐水泥熟料时,必须采用急冷工艺,使 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 来不及转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,以 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 型过冷的介稳状态存在下来。也可以采用加入少量稳定剂(如: P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 BaO 、 Mn_2O_3 等)的方法。稳定剂能溶入 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的晶格内,与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 形成固溶体,使其晶格稳定,防止 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变成 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,并在常温下长期存在。

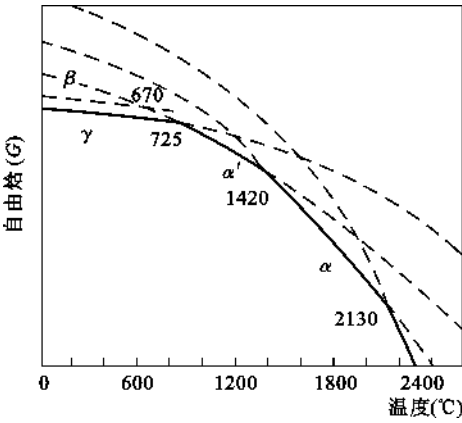


图 6.19 C_2S 系统相图

6.2.2.3 ZrO_2 系统相图

ZrO_2 在现代科学技术中的应用愈来愈广泛,归纳起来主要是以下三方面:第一,是最耐高温的氧化物之一。熔点达到 2680°C ,具有良好的热化学稳定性,可做超高温耐火材料制作熔炼某些金属(如钾、钠、铝、铁等)的坩埚;第二,二氧化锆作为一种高温固体电解质可用来做氧敏传感器,利用其高温导电性能还可做高温发热元件;第三,利用 ZrO_2 作为原料,可以生产无线电陶瓷,在高温结构陶瓷中使用适当可起到增韧作用。

ZrO_2 的相图如图 6.20 所示,有三种晶型,常温下稳定的为单斜 ZrO_2 ,高温稳定的为立方 ZrO_2 ,它们之间的多晶转变如下:

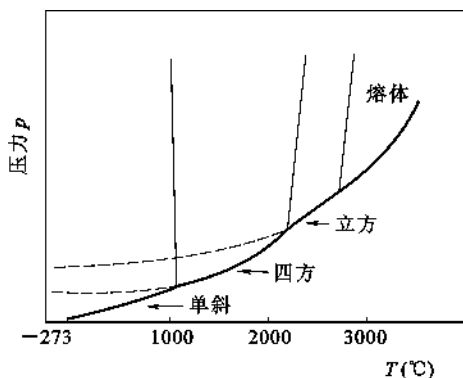
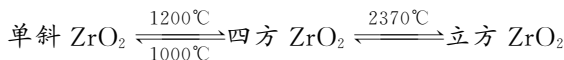
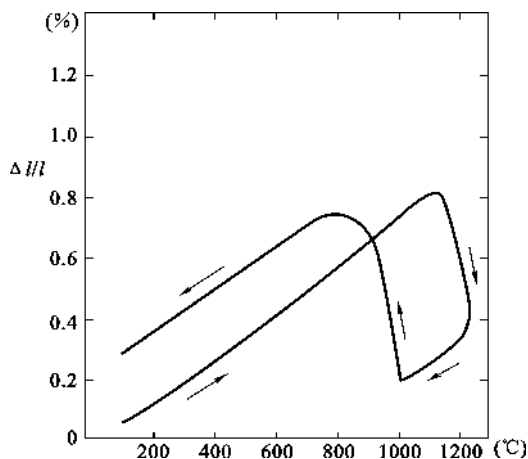
图 6.20 ZrO_2 系统相图图 6.21 ZrO_2 的热膨胀曲线

图 6.21 为 ZrO_2 的热膨胀曲线图,由图可见,当温度升高到近 1200°C 时,单斜多晶转变成四方晶型(转变温度受到 ZrO_2 中杂质的影响),并伴有 5% 的体积收缩和 5936J/mol 的吸热效应。这个过程不但是可逆的,而且转变速度很快。从图 6.21 的热膨胀曲线及图 6.5 的差热曲线也可以发现在加热过程中,由单斜转变成四方 ZrO_2 的温度($\sim 1200^\circ\text{C}$)和冷却过程中,后者可逆地转化成前者的温度($\sim 1000^\circ\text{C}$)并不一致。也就是说,出现了多晶转变中常见的滞后现象。

由于 ZrO_2 晶型转化伴有较大的体积变化,因此在加热或冷却纯 ZrO_2 制品过程中会引起开裂,这样就限制了直接使用二氧化锆 ZrO_2 的范围。为了抑制其晶型转化,不使制品开裂,必须向 ZrO_2 中添加外加物,使其稳定成立方晶型 ZrO_2 (固溶体)。外加物通常都选择氧化物,例如 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 和 ThO_2 等,应用最广的为 CaO 和 Y_2O_3 。在纯 ZrO_2 (ZrO_2 含量 $> 99\%$) 中加入 $6\% \sim 8\% \text{CaO}$ 或 $15\% \text{Y}_2\text{O}_3$,就可使 ZrO_2 完全稳定成立方 ZrO_2 (称为完全稳定 ZrO_2),不再出现单斜 ZrO_2 ,因而也就有效地防止了制品出现开裂的现象。

近年来的研究发现, ZrO_2 晶型变化所伴随的体积变化还有可以利用的一面。目前在文献中经常提到的部分稳定二氧化锆材料(Partially Stabilized Zirconia,简称 PSZ)就是利用 ZrO_2 的部分相变来起到增韧的作用。这种 PSZ 材料制作方法简述如下:通过添加 CaO 和 Y_2O_3 在高温下合成稳定的立方晶 ZrO_2 。然后,在四方晶稳定的温度范围内进行热处理,析出微细的四方晶,形成立方晶与四方晶两相混合的陶瓷即所谓部分稳定立方晶材料。这种材料的增韧

机理是:含有部分四方相 ZrO_2 的陶瓷在受到外力作用时微裂纹尖端附近产生张应力,松弛了四方相 ZrO_2 所受的压应力,微裂纹表面有一层四方相转变到单斜相。由于相变而产生 5% 左右体积膨胀和剪切应变均导致压应力,不仅抵消外力所造成的张应力而且阻止进一步相变,相变时,裂缝尖端能量被吸收,这能量是裂纹继续扩展所需要的能量,使得裂纹不能再扩展到前方的压应力区,裂纹的扩展便停止,从而提高了陶瓷的断裂韧性和强度。

6.2.2.4 金刚石相图

石墨和金刚石都是碳的不同变体。金刚石是自然界最硬的物质,广泛应用于研磨、抛光、切割、钻探等行业。因此金刚石和冶金、煤灰、石油、机械、光学仪器、玻璃陶瓷、电子工业和空间技术等的发展都有紧密的关系。天然金刚石资源很少,开采也有限,只有在人造金刚石出现后,金刚石才得到广泛的应用。图 6.22 是 C 在高温高压下的相平衡图。从相图可以看出稳定金刚石要采用高温高压技术由石墨转变获得。如果有金属催化剂(如钴),可以大大加速这种转变。

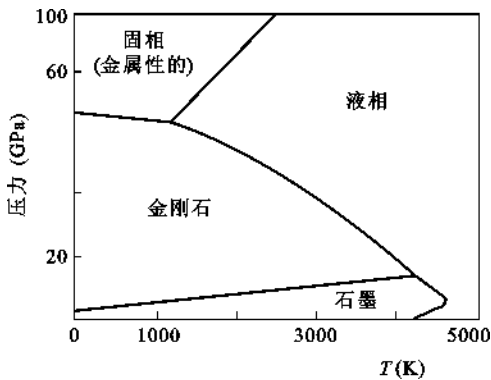


图 6.22 高温高压下 C 的相图

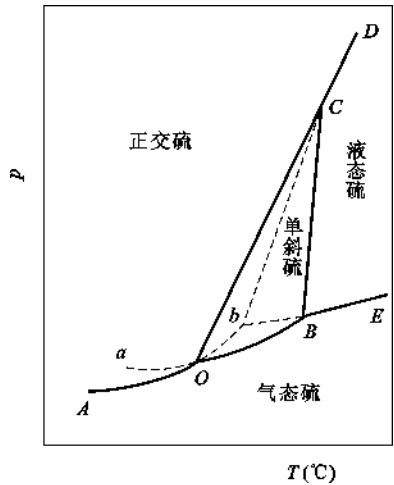


图 6.23 硫的相图

6.2.2.5 硫的相图

硫有两种变体:正交硫和单斜硫。在普通温度下硫的相平衡图如图 6.23 所示,分为 4 个相区即正交硫、单斜硫、硫蒸汽和液态硫。在这些相区中 $P=1, C=1, F=2$ 。两相平衡线 AO 、 OB 、 BE 、 OC 、 BC 和 CD 上, $P=2, C=1, F=1$ 。压力和温度两因素中只要一个因素确定了,另一个因素则随之固定。虚线为介稳两相平衡线。

O 、 B 、 C 为三相平衡点, $F=0$ 。 b 是正交硫、液态硫和蒸汽的介稳三相点,在这点上正交硫和液态硫都处于介稳态,其蒸汽压比单斜硫蒸汽压高。 b 点是正交硫的亚稳熔点比稳定晶型的熔点低。图 6.23 中各点的温度为: O 点 95.5°C , B 点 120°C , b 点 115°C , C 点 151°C (130.506MPa)。

6.3 二元系统

二元系统是含有二个组元($C=2$)的系统,如 CaO-SiO_2 系统, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系统等。根据相律 $F=C-P+2=4-P$,由于所讨论的系统至少应有一个相,所以系统最大自由度数为 3,即

独立变量除温度、压力外,还要考虑组元的浓度。对于三个变量的系统,必须用三个坐标的立体模型来表示。但是,在通常情况下,对于凝聚系统可以不考虑压力的改变对系统相平衡的影响,此时相律可用 $F=C-P+1$ 表示。

在后面所要讨论的二元、三元、四元系统,如果没做特别说明都是指凝聚系统。对于二元凝聚系统, $C=2$,相律为

$$F = C - P + 1 = 3 - P$$

当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=2$; 当 $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=3$ 。可见,在二元凝聚系统中平衡共存的相数最多为 3,最大自由度数为 2。这两个自由度就是指温度(T)和两组元中任一组元的浓度(x)。因此二元凝聚系统相图仍然可以用平面图来表示,即以温度-组成图表示。

6.3.1 二元系统相图的表示方法及杠杆规则

6.3.1.1 相图表示方法

二元系统相图中横坐标表示系统的组成,因此又称为组成轴。纵坐标表示温度,又称为温度轴。组成轴的两个端点分别表示两个纯组元,中间任意一点都表示由这两个组元组成的一个二元系统。假设二元系统由 AB 两组元构成,则两个端点 A 和 B 分别表示纯 A 和纯 B 。组成轴分为 100 等份,从 A 点到 B 点, B 的含量由 0% 增加到 100%, A 的含量由 100% 减少到 0%; 从 B 点到 A 点则相反, B 的含量由 100% 减少到 0%, A 的含量由 0% 增加到 100% (见图 6.24)。 AB 之间的任意点都是由 AB 组成的二元系统,如图中的 m 点是由 30% 的 A 和 70% 的 B 组成的二元系统。在相图中组成可以用质量百分数表示,也可以用摩尔百分数或摩尔分数表示,其图形有明显差别,应加以注意。

相图中的任意一点既代表一定的组成又代表系统所处的温度,如 M 点表示组成为 30% 的 A 和 70% 的 B 的系统处于 T_1 温度。由于在二元凝聚系统中温度和组成一定,系统的状态就确定了,所以相图中的每一点都和系统的一个状态相对应,即为状态点。

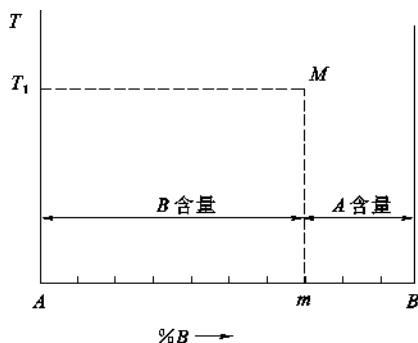


图 6.24 二元系统的温度-组成坐标图

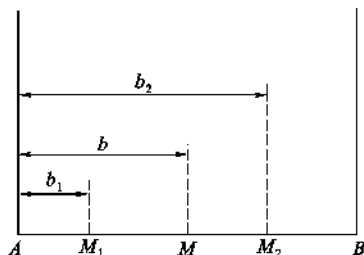


图 6.25 杠杆规则示意图

6.3.1.2 杠杆规则

杠杆规则是相图分析中一个重要的规则,它可以计算在一定条件下,系统中平衡各相间的数量关系。

假设由 A 和 B 组成的原始混合物(或熔体)的组成为 M ,在某一温度下,此混合物分成两个新相,两相的组成为 M_1 和 M_2 (见图 6.25)。若组成为 M 的原始混合物含 B 为 $b\%$,总质量为 G ;新相 M_1 含 B 为 $b_1\%$,质量为 G_1 ;新相 M_2 含 B 为 $b_2\%$,质量为 G_2 。因为分解前后

的总量不变,所以

$$G = G_1 + G_2 \quad (6.5)$$

原始混合物中 B 的质量为 $G \cdot b\%$, 新相 M_1 中 B 的质量为 $G_1 \cdot b_1\%$, 新相 M_2 中 B 的质量为 $G_2 \cdot b_2\%$ 。所以:

$$Gb\% = G_1b_1\% + G_2b_2\%$$

将式(6.5)代入,得

$$\begin{aligned} (G_1 + G_2)b\% &= G_1b_1\% + G_2b_2\% \\ G_1(b - b_1) &= G_2(b_2 - b) \\ \frac{G_1}{G_2} &= \frac{b_2 - b}{b - b_1} \end{aligned} \quad (6.6)$$

由图 6.25 可知: $b_2 - b = MM_2$, $b - b_1 = MM_1$, 所以

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{MM_2}{MM_1} \quad (6.7)$$

两个新相 M_1 和 M_2 在系统中的含量则为

$$\frac{G_1}{G} = \frac{MM_2}{M_1M_2} \quad (6.8)$$

$$\frac{G_2}{G} = \frac{MM_1}{M_1M_2} \quad (6.9)$$

式(6.9)表明:如果一个相分解为两个相,则生成的两个相的数量与原始相的组成点到两个新生相的组成点之间线段成反比。此关系式与力学上的杠杆很相似,如图 6.26 所示, M 点相当于杠杆的支点, M_1 和 M_2 则相当于两个力点,因此称为杠杆规则。可以看出,系统中平衡共存的两相的含量与两相状态点到系统总状态点的距离成反比。即含量愈多的相,其状态点到系统总状态点的距离愈近。使用杠杆规则的关键是要分清系统的总状态点,成平衡的两相的状态点,找准在某一温度下,它们各自在相图中的位置。

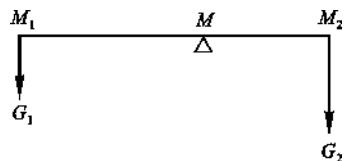


图 6.26 杠杆示意图

6.3.2 二元系统相图的基本类型

6.3.2.1 具有一个低共熔点的二元系统相图

这类系统的特点是:两个组元在液态时能以任意比例互溶,形成单相溶液;固相完全不互溶,两个组元各自从液相分别结晶;组元间不生成化合物。这种相图是最简单的二元系统相图。

图 6.27 是最简单的(具有一个低共熔点的)二元系统相图。铝方柱石,即铝黄长石($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)-钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)系统相图就是属于这种类型。

(1) 相图分析

图 6.27 示出一个最简单的二元系统相图。图中的 a 点是纯组元 A 的熔点, b 点是纯组元 B 的熔点。 aE 线是组成不同的高温熔体在冷却过程中开始析出 A 晶相的温度的连线,在这条线上液相和 A 晶相两相平衡共存。 bE 线是不同组成的高温熔体冷却过程中开始析出 B 晶相的温度的连线,线上液相和 B 晶相两相平衡共存。 aE 线、 bE 线都称之液相线,分别表示不同温度下的固相 A 、 B 和相应的液相之间的平衡,实际上也可以理解为由于第二组元加入而使熔点(或凝固点)变化的曲线。根据相律,在液相线上 $P=2$, $F=1$ 。通过 E 点的水平线 GH 称

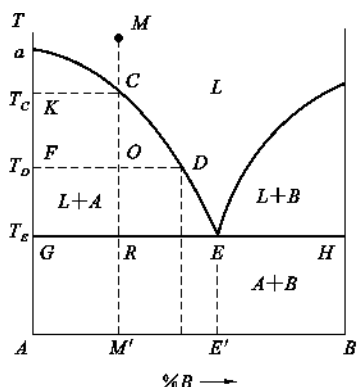


图 6.27 具有一个低共熔点的二元系统相图

为固相线,是不同组成的熔体结晶结束温度的连线。两条液相线和固相线把整个相图分为四个相区:液相线以上的区域是液相的单相区,用 L 表示,在单相区内 $P=1, F=2$ 。液相线和固相线之间的两个相区 aEG 和 bEH 分别为 A 晶相和液相平衡共存($L+A$)以及 B 晶相和液相平衡共存($L+B$)的二相区,在该两区域内的液相组成可用结线(等温线)与对应曲线的交点决定。图 6.27 中的 FD 线表示温度在 T_D 时的 A 晶相与该温度下组成为 D 的液相平衡。固相线以下的区域是 A 晶相和 B 晶相平衡共存($A+B$)的相区。在两相平衡共存的相区内 $P=2, F=1$ 。两条液相线与固相线的交点 E 称为低共熔点。在这点上组成为 E 的液相与 A 晶相、 B 晶相三相平衡共存,其平衡关系为 $L_E \rightleftharpoons A+B$ 。就是说,冷却时液相

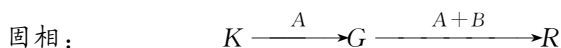
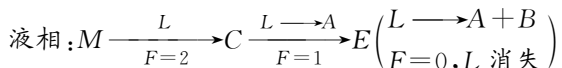
在 E 点,按 E 点的 A 、 B 比例同时析出 A 晶相和 B 晶相;加热时按 E 点的 A 、 B 比例, A 晶相和 B 晶相共同熔融成为 E 的液相。这是系统加热时熔融成液相的最低温度,称为低共熔点,在该点析出的固体混合物称为低共熔混合物。在 E 点相数 $P=3$, 自由度 $F=0$, 表示系统的温度和液相的组成都不能变,故 E 点是二元无变量点。在此点,当系统被加热或冷却时,只是引起液相对固相的比例量的增加或减少,温度和组成没有变化。

(2) 熔体的冷却析晶过程

所谓熔体的冷却析晶过程是指将一定组成的二元混合物加热熔化后再将其平衡冷却而析晶的过程。通过对平衡冷却析晶过程的分析可以看出系统的平衡状态随温度的改变而变化的规律。

以组成为 M' 的熔体的冷却析晶过程为例,组成为 M' 的二元混合物加热成为高温熔体后处于液相区内的 M 点,将此高温熔体进行平衡冷却。在温度下降到 T_C 以前,系统为双变量,说明在系统组成已确定的情况下,改变系统的温度不会导致新相的出现。由于系统组成已定,故系统的状态点只能沿着等组成线(MM')变化。当熔体温度下降到 T_C 时,液相开始对组元 A 饱和,从液相中开始析出 A 晶相($L \rightarrow A$),系统由单相平衡状态进入二相平衡状态。由于析出的是纯 A ,所以固相的状态点应在 K 点。同时因 A 的析出,液相的组成发生变化。随着温度的下降,液相组成沿着 aE 线由 C 点向 E 点变化,也就是说,向液相中组分 B 含量增加的方向变化。这时, $P=2, F=1$ 。当温度到达 T_E 时,液相组成到 E 点,固相的状态点由 K 点到达 G 点,此时液相不仅对 A 晶相饱和而且对 B 晶相也达到饱和,因而将从液相中按 E 点组成中 A 和 B 的比例同时析出 A 晶相和 B 晶相($L \rightarrow A+B$)。由于系统中三相平衡共存, $P=3, F=0$, 因此,系统的温度和液相的组成都不能变。但随着析晶过程的进行液相量在不断地减少。由于有 B 晶相析出,固相的组成不再停在 G 点,而由 G 点向 R 点变化,当最后一滴液体消失时,固相组成到达 R 点,与系统的状态点重合。液相消失,析晶过程结束,析晶产物为 A 和 B 两个晶相。由于系统中只剩下 A 、 B 两种晶相, $P=2, F=1$, 温度又可以继续下降了。

上述析晶过程中固、液相的变化途径可用下列式子表示出来:



若是加热,则和上述过程相反。当系统温度升高到 T_E 时才出现液相,液相组成为 E 。因 $P=3, F=0$, 系统为无变量,所以系统的温度维持在 T_E 不变, A 和 B 两晶相的量不断减少, E 组成的液相量不断增加。当 B 晶相全部熔融后,系统中两相平衡共存,成为单变量,温度才能继续上升,此时 A 晶相的量继续减少,液相组成沿着 aE 线向 a 点变化。当温度到达 T_C 时, A 晶相也完全熔融,系统全部成为熔体。

熔体 M 的冷却析晶过程具有普遍性,只是如果熔体的组成点在 B 点和 E' 点之间时,冷却时首先析出的应是 B 晶相。

由以上的冷却析晶过程可以看出,在这类最简单的二元系统中:凡是组成在 AE' 范围的熔体,冷却到析晶温度时首先析出 A 晶相;凡是组成在 BE' 范围内的熔体,冷却到析晶温度时首先析出的是 B 晶相。所有的二元熔体冷却时都在 E 点结晶结束,产物都是 A 晶相和 B 晶相,只是 A 、 B 的比例不同而已。在整个析晶过程中,尽管组元 A 和组元 B 在固相与液相间不断转移,但仍在系统内,不会逸出系统外。因而系统的总组成是不会改变的,系统总的状态点沿着原始熔体的等组成线变化,而且成平衡的两相的状态点始终与总状态点在一条水平线上,并分别在其左右两边。

(3) 冷却析晶过程中各相含量的计算

在图 6.27 所给出的最简单的二元系统相图中, M 熔体冷却到 T_D 时,系统中平衡共存两相是 A 晶相和液相。这时,系统的总状态点在 O 点, A 晶相的状态点在 F 点,液相在 D 点。根据杠杆规则

$$\frac{\text{固相}(A) \text{ 量}}{\text{液相量}} = \frac{OD}{OF}$$

系统中

$$A\% = \frac{OD}{FD} \times 100\%$$

$$L\% = \frac{OF}{FD} \times 100\%$$

冷却过程中当液相的状态点刚到 E 点,固相的状态点为 G 点时,由于 B 晶相尚未析出,系统中仍然是 A 晶相和液相两相平衡共存,此时,根据杠杆规则

$$A\% = \frac{RE}{GE} \times 100\%$$

$$L\% = \frac{RG}{GE} \times 100\%$$

当液相在 E 点消失后,系统中平衡共存的是 A 晶相和 B 晶相,这两相的含量则分别为:

$$A\% = \frac{M'B}{AB} \times 100\%$$

$$B\% = \frac{M'A}{AB} \times 100\%$$

杠杆规则不但适用于一相分为两相的情况,同样也适用于两相合二为一的情况。甚至多相系统中,都可以利用杠杆规则,根据已知条件计算平衡共存的各相的相对数量及百分含量。

因此,我们可以应用相图确定配料组成已定的制品,在不同的状态下所具有的相组成及其相对含量,以预测和估计产品的性能。这对指导生产和研制新产品具有重要意义。

6.3.2.2 具有一个一致熔融合物的二元系统相图

一致熔融合物是一种稳定的化合物,与正常的纯物质一样具有固定的熔点,加热这样的

化合物到熔点时,即熔化为液态,所产生的液相与化合物的晶相组成相同,故称一致熔融或同成分熔融,其化合物则称为一致熔融合物或同成分熔融合物。由于这种化合物有确定的同成分熔点,并且此熔点在加入其他任一纯组元时会降低,直到与两边纯组元的液相线相交得到两个低共熔点 E_1 、 E_2 为止。这类系统的典型相图如图 6.28 所示,组元 A 和组元 B 生成一个一致熔融合物 A_mB_n , M 点是该化合物的熔点。曲线 aE_1 是组元 A 的液相线, bE_2 是组元 B 的液相线,

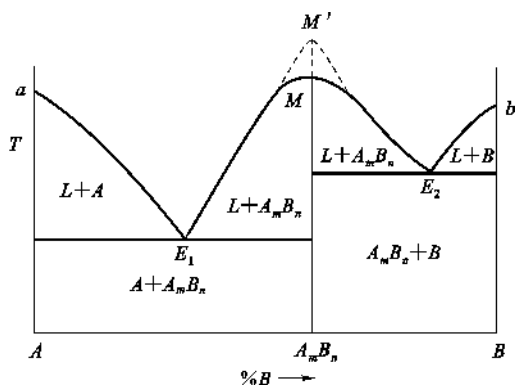


图 6.28 具有一个一致熔融合物的二元系统相图

E_1ME_2 则是化合物 A_mB_n 的液相线。一致熔融合物在相图上的特点是化合物组成点位于其液相线的组成范围内,即化合物 A_mB_n 的等组成线 A_mB_n-M 与液相线相交,交点 M (化合物的熔点)是液相线上的温度最高点。因此, A_mB_n-M 线将此相区分成两个最简单的分二元系统。 E_1 是 $A-A_mB_n$ 分二元系统的低共熔点,在这点上进行的过程是 $L_{E_1} \rightleftharpoons A + A_mB_n$, 凡是组成在 $A-A_mB_n$ 范围内的原始熔体都在 E_1 点结晶结束,结晶产物为 A 和 A_mB_n 两种晶相。 E_2 点是 A_mB_n-B 分二元系统的低共熔点,在这点上进行的过程是 $L_{E_2} \rightleftharpoons A_mB_n + B$, 凡组成在 A_mB_n-B 范围内的熔体都在 E_2 点结晶结束,结晶产物是 A_mB_n 和 B 两种晶相。其结晶路程(固、液相的变化途径)与最简单的二元系统完全相同。整个相图可看成是由两个最简单的低共熔类型相图所组成。因此,当系统中存在 n 个一致熔融合物而使相图复杂化时,只要以一致熔融合物的等组成线为分界线,便能将该复杂相图划分成 $(n+1)$ 个简单系统,则问题的讨论就显得简单而容易了。

一致熔融合物若是一个非常稳定的化合物,甚至在熔融时也不离解,那么相应的液相线就会出现尖锐高峰形(见图 6.28 的 M' 点),若化合物部分分解时,熔化温度将降低,则化合物愈不稳定,最高点也愈平滑(见图 6.28 的 M 点)。

硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)和镁橄榄石(Mg_2SiO_4)便是一致熔融合物。

6.3.2.3 具有一个不一致熔融合物的二元系统相图

不一致熔融合物是一种不稳定的化合物,加热这种化合物到某一温度便发生分解,分解产物是一种液相和一种晶相,二者组成与原来化合物组成完全不同,故称不一致熔融或异成分熔融,其化合物称为不一致熔融合物或异成分熔融合物,它只能在固态中存在,不能在液态中存在。

这类系统的典型相图如图 6.29 所示。组元 A 和组元 B 生成的化合物 A_mB_n 加热到 T_P 温度分解为 P 点组成的液相和 B 晶相,因此 A_mB_n 是一个不一致熔融合物。

图中 aE 是与晶相 A 平衡的液相线, bP 是与晶相 B 平衡的液相线, PE 是与化合物 A_mB_n 平衡的液相线。无变量点 E 是低共熔点,在 E 点发生的相变化为 $L_E \rightleftharpoons A + A_mB_n$ 。另一无变量点 P 称为转熔点,在 P 点发生的相变化是 $L_P + B \rightleftharpoons A_mB_n$, 就是说,冷却时组成为 P 的液相要回吸 B 晶相(B 溶解于液相),结晶析出 A_mB_n 晶相;加热时化合物 A_mB_n 要分解为液相

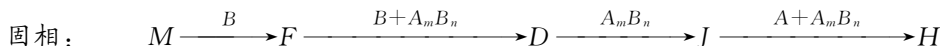
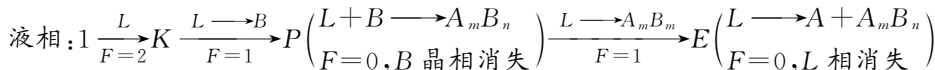
P 和 B 晶相,这一过程称转熔过程,故 P 点为转熔点。由于在 P 点是三相平衡共存, $P=3, F=0$, 所以温度不能变,液相的组成也不能改变。

需要注意,转熔点 P 位于与 P 点液相平衡的两个晶相 A_mB_n 和 B 的组成点 D, F 的一侧,这与低共熔点 E 位于与 E 点液相平衡的两个晶相 A 和 A_mB_n 的组成点 I, J 的中间是不同的。运用杠杆规则不难理解这种差别。不一致熔融合合物在相图上的特点是化合物 A_mB_n 的组成点位于其液相线 PE 的组成范围以外。即化合物的等组成线 A_mB_n-D 不与其液相线相交,而处于液相线 PE 的一边,且被转熔温度 T_P 的等温线截断。

这类相图不能划分成两个简单的二元相图,因此其析晶过程就比较复杂,特别是当冷却过程中液相路线经过转熔点 P 时。

下面以熔体 1、2、3 为例分析其冷却析晶过程:

将高温熔体 1 冷却到 T_K 温度,熔体对 B 晶相饱和,开始析出 B 晶相,析出的 B 晶相的状态点在 M 点。随后液相点沿着液相线 KP 向 P 点变化,从液相中不断析出 B 晶相,固相点则从 M 点向 F 点变化。达到转熔温度 T_P ,发生 $L_P + B \rightarrow A_mB_n$ 的转熔过程,即原先析出的 B 晶相又溶入 L_P 液相(或者说被液相回吸)而结晶出化合物 A_mB_n 。在转熔过程中,系统温度保持不变,液相组成保持在 P 点不变,但液相量和 B 晶相量不断减少, A_mB_n 晶相量不断增加,因而固相的状态点离开 F 点向 D 点移动。当固相点到达 D 点, B 晶相被回吸完,转熔过程结束。由于 B 晶相消失,系统中只剩下液相和 A_mB_n 晶相,根据相律 $P=2, F=1$, 温度又可以继续下降。随着温度的降低,液相将离开 P 点沿着液相线 PE 向 E 点变化,从液相中不断地析出 A_mB_n 晶相($L \rightarrow A_mB_n$); 由于只有 A_mB_n 晶相,因此固相点沿着化合物 A_mB_n 的等组成线由 D 点向 J 点变化。到达低共熔温度 T_E , 进行 $L_E \rightarrow A + A_mB_n$ 的低共熔过程。当最后一滴液相在 E 点消失时,固相点从 J 点到达 H 点,与系统总的状态点重合,析晶过程结束。最后的析晶产物是 A 晶相和 A_mB_n 晶相。上述析晶过程可用下式表示:



熔体 2 冷却到析晶温度也是首先析出 B 晶相,然后液相沿着液相线向 P 点变化,固相沿着纯 B 的组成轴向 F 点变化。液相到达 P 点后,进行转熔过程:液相回吸 B 晶相,析出 A_mB_n 晶相;由于有 A_mB_n 晶相析出,固相沿着 FP 线向 A_mB_n 晶相量增多的方向移动。当最后一滴液相在 P 点消失时,固相的状态点与系统的状态点重合。熔体 2 在 P 点结晶结束,结晶产物是 B, A_mB_n 两种晶相。

熔体 3 的结晶过程与熔体 2 相似,首先析出 B 晶相,并在 P 点结晶结束,但当液相在 P 点消失时, B 晶相同时也被回吸完毕,结晶产物只有 A_mB_n 一种晶相。

从上述冷却结晶过程的讨论可以看出:低共熔点一定是结晶结束点;而转熔点则不一定是

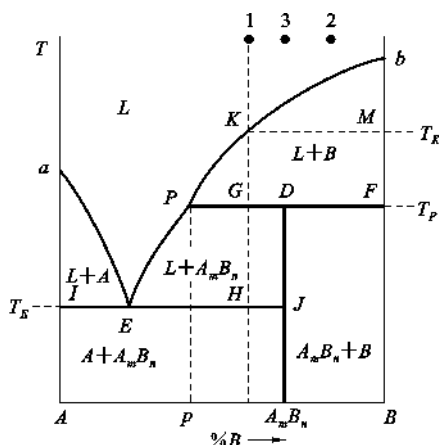


图 6.29 具有一个不一致熔融合物的二元系统相图

结晶结束点,要视熔体的组成而定。就图 6.29 而言,组成在 A_mB_n - B 之间的熔体(包括 A_mB_n),在 P 点结晶结束,结晶产物为 B 和 A_mB_n (组成在 A_mB_n 的熔体,结晶产物只有 A_mB_n);而组成在 p - A_mB_n 之间的熔体(包括 p ,不包括 A_mB_n),结晶过程经过 P 点,但不在 P 点结晶结束,而是在 E 点结晶结束,结晶产物为 A 和 A_mB_n 。

冷却结晶过程中各相含量的计算仍使用杠杆规则。例如:

熔体 1 冷却到液相刚刚到达 P 点时,系统中两相平衡共存,各相的含量分别为:

$$L\% = \frac{FG}{PF} \times 100\%$$

$$B\% = \frac{PG}{PF} \times 100\%$$

当 B 晶相被回吸完,转熔过程结束,液相组成要离开 P 点时,系统中平衡共存的液相和 A_mB_n 晶相的量分别为:

$$L\% = \frac{DG}{PD} \times 100\%$$

$$A_mB_n\% = \frac{PG}{PD} \times 100\%$$

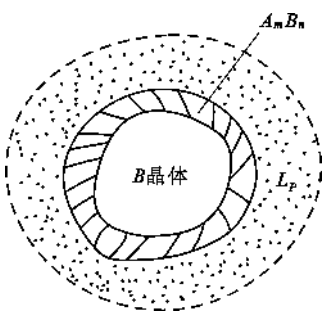


图 6.30 包晶反应示意图

转熔过程还有一个现象需注意,即不平衡结晶的情况。当不一致熔化合物生成时,转熔过程可能进行得不平衡,即由液相析出的化合物晶体可能会将待溶解的剩余的固相包围起来与液体隔离开(又称为包晶反应),而使转熔过程中断。由于液相只和一种固相(如图 6.30 中的 A_mB_n)直接接触,出现二相平衡的假象,当继续冷却时,液相组成将变化到低共熔点处结晶才最后结束。凝固后的产物的显微结构由于结晶不平衡的结果,会导致不平衡的三相结构出现,即转熔物质的晶体(如 B 晶体)、不一致熔化合物的晶体(如 A_mB_n)和低共熔物(如 $A + A_mB_n$)。

这种不平衡结晶的情况,在低共熔过程中是不会出现的。

不一致熔化合物在硅酸盐材料中很多,例如硅酸盐水泥中的重要矿物组成 C_2S 和 C_3A 都是不一致熔融的化合物。

6.3.2.4 固相中有化合物生成与分解的二元系统相图

图 6.31 所示为固相中有化合物生成与分解的二元系统相图。化合物 A_mB_n 不能直接从二元溶液中结晶析出。从液相中只能析出 A 晶相和 B 晶相。 A 、 B 通过固相反应形成化合物 A_mB_n 。这类化合物只能存在于某一温度范围内(如 $T_1 \sim T_2$),超出这个范围,化合物 A_mB_n 便分解为晶相 A 和晶相 B 。不同组成的二元系统在 T_1 (或 T_2)温度下发生固相反应时可能有三种不同的结果:① 组成在 $A \sim A_mB_n$ 范围内的二元系统,由于 A 组元的含量比较高,冷却到 T_1 (或加热到 T_2)时,固相反应的结果是 B 晶相消失,剩余 A 晶相和新生成的化合物 A_mB_n 。② 组成在 $A_mB_n \sim B$ 范围内的二元系统,冷却到 T_1 (或加热到 T_2)时,固相反应的结果是 A 晶相消失,剩余 B 晶相和新生成的化合物 A_mB_n 。③ 组成刚好为 A_mB_n 的二元系统,冷却到 T_1 (或加热 T_2)时,固相反应的结果是 A 、 B 全部化合生成化合物 A_mB_n 。实际上,由于固态物质之间的反应速度很慢,因而达到平衡状态需要的时间将是很长的。尤其是在低温下,上述平衡状态是很难达到的,系统往往处于 A 、 A_mB_n 、 B 三种晶体同时存在的非平衡状态。

水泥熟料中的 C_3S 就是在 $1250^\circ\text{C} \sim 2150^\circ\text{C}$ 范围内稳定存在的化合物,又不过这种化合物到 2150°C 时发生不一致熔融,分解为液相和 CaO 。

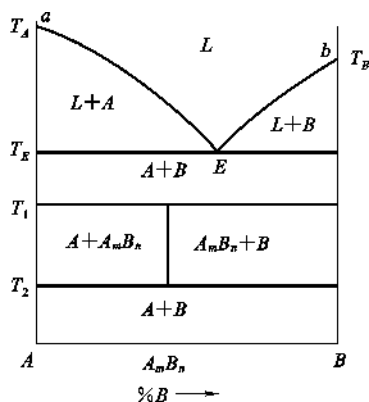


图 6.31 化合物固相分解发生在两个温度的二元系统相图

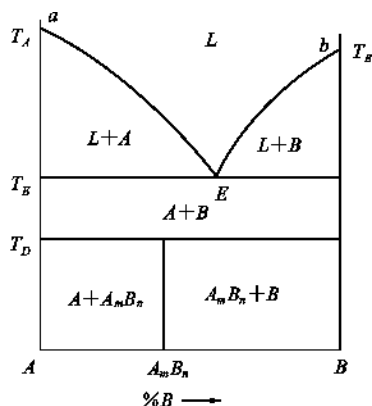


图 6.32 化合物固相分解发生在一个温度的二元系统相图

若二元化合物在低共熔温度以下只是在 T_D 以上发生分解,而在低温时却是稳定的,其相图便如图 6.32 所示。

6.3.2.5 具有多晶转变的二元系统相图

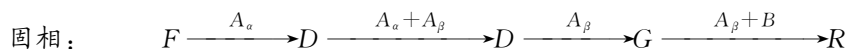
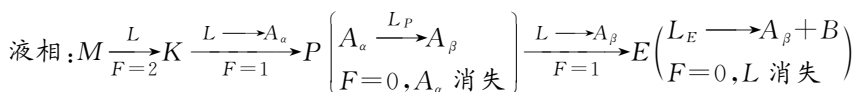
二元系统中某组元或化合物具有多晶转变时,相图上该组元或化合物所对应的相区内便会出现一些新的界线,把同一种物质的不同晶型稳定存在的范围划分开来,使该物质的每一种稳定晶型都有其存在的相区。

根据晶型转变温度 (T_P) 与低共熔温度 (T_E) 的相对高低,此类相图又可分为两种类型。

(1) $T_P > T_E$

多晶转变温度高于低共熔温度,说明多晶转变是在有液相存在时发生的。图 6.33 为此种类型的相图。图中组元 A 有 α 和 β 两种晶型,其中 A_α 相在 T_P 温度以上稳定,而 A_β 相在 T_P 温度以下稳定,发生晶型转变的温度为 T_P 。P 点称为多晶转变点,在这个点上进行的平衡过程为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L} A_\beta$ 。由于系统中三相平衡共存, $F=0$, 所以多晶转变点也是二元无变量点。通过多晶转变点 P 的水平线 DP,称为晶型转变的等温线,它把 A_α 和 A_β 稳定存在的相区划分开来。

图中熔体 M 的冷却结晶过程可用下式表示:



可以看出,当液相点到达 P 点后,系统为无变量,液相组成不能变,系统温度也不能变。除此之外,实际上,这时的液相量亦不改变,因为液相刚到 P 点时,固相点在 D 点,晶型转变结

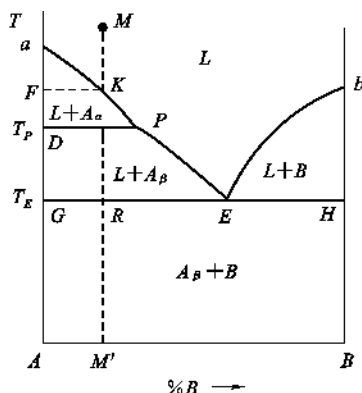


图 6.33 低共熔点温度以上发生多晶转变的二元系统相图

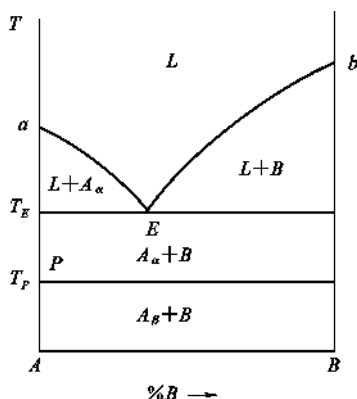


图 6.34 低共熔点温度以下发生多晶转变的二元系统相图

束,液相要离开 P 点时,固相点仍然在 D 点,根据杠杆规则可以很容易地看出晶型转变过程中液相量不变。因此,晶型转变点一定不会是结晶的结束点。

(2) $T_P < T_E$

多晶转变温度低于低共熔温度,说明多晶转变是在固相中发生的。图 6.34 示出此种类型的相图。图中 P 点为组元 A 的多晶转变点,显然在 $A-B$ 二元系统中的纯 A 晶体在 T_P 温度下都会发生这一转变,因此 P 点发展为一条晶型转变等温线。在此线以上的相区, A 晶体以 α 形态存在,此线以下的相区,则以 β 形态存在。在 T_P 等温线上进行的平衡过程为: $A_\alpha \xrightarrow{B} A_\beta$, 此时 $P=3, F=0$, 为无变量过程。

多晶转变在硅酸盐系统中普遍存在,如在 CaO-SiO_2 二元系统中 CS 、 C_2S 和 SiO_2 都具有多晶转变;在 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系统中,除 SiO_2 外, NS_2 也存在多晶转变。

6.3.2.6 形成连续固溶体的二元系统相图

溶质和溶剂能以任意比例相互溶解的固溶体称连续(也称完全互溶或无限互溶)固溶体。

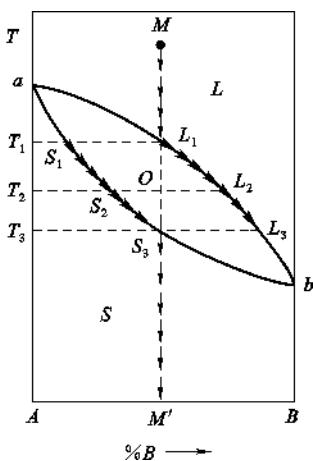


图 6.35 形成连续固溶体的二元系统相图

形成连续固溶体的二元系统相图如图 6.35 所示。由于组元 A 和 B 在固态和液态下都能以任意比例互溶而不生成化合物,在相图中没有低共熔点也没有最高点,因而液相线和固相线都是平滑连续曲线。 A 和 B 形成的连续固溶体用 S 表示。整个相图分为三个相区。图中曲线 aL_1b 是液相线,曲线 aS_3b 是固相线,液相线和固相线上都是液相和固溶体两相平衡共存, $P=2, F=1$ 。液相线以上的相区是高温熔体单相区,固相线以下的相区是固溶体的单相区,处于液相线与固相线之间的相区则是液相与固溶体平衡共存的二相区。在单相区内, $F=2$,在二相区内 $F=1$ 。由于此系统内只有液相和固溶体两相,不可能出现三相平衡状态,因此,这种类型相图的特点是没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点。

高温熔体 M 冷却到 T_1 温度时开始析出组成为 S_1 的固溶体,随后液相组成沿液相线向 L_3 变化,固相组成沿固相线向 S_3 变化。冷却到 T_2 温度,液相点到达 L_2 点,固相点到达 S_2 点,系统的状态点则在 O 点。根据杠杆规则,此时液相量:固相量 $= OS_2 : OL_2$ 。冷却到 T_3 温度,固相点 S_3 与系统的状态点重合,意味着最后一滴液相在 L_3 消失,液相消失,结晶结束。所以熔体 M 的结晶结束点在 L_3 点,结晶产物是单相的固溶体。

在液相从 L_1 到 L_3 的析晶过程中,固溶体的组成从 S_1 变化到 S_3 ,连接同一温度下成平衡的两相组成点的线段称为结线,如图中的 L_1S_1 线、 L_2S_2 线等。由结线可以看出,在互成平衡的两相中,液相总是含有较多的低熔点组元,而固相则含有较多的高熔点组元。由于在析晶过程中固溶体要不断地调整组成以便与液相保持平衡,而固溶体是晶体,原子的扩散迁移速度很

慢,不像液态溶液那样容易调节组成。可以想像,若冷却过程足够缓慢,析出固溶体和液相处于平衡状态,且固溶体有足够的时间进行内部扩散使整个固相均匀一致;若冷却过程不是足够缓慢,则很容易发生不平衡析晶,即产生偏析现象。

为了描述偏析,引入分布系数 K_0 。分布系数表示溶质在固相中的浓度 C_S 与在液相中的浓度 C_L 的比值,即

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L}$$

K_0 是浓度的函数。溶质使体系熔点降低者, $K_0 < 1$, 如图 6.36(a), 例如掺 Nd^{3+} 的 YAG 体系属此种情况(YAG 为钇榴石)。溶质使体系熔点升高者, $K_0 > 1$, 如图 6.36(b), 例如掺 Cr^{3+} 的 Al_2O_3 系统(即红宝石)属这种情况。对于固、液同成分点, $K_0 = 1$ 。

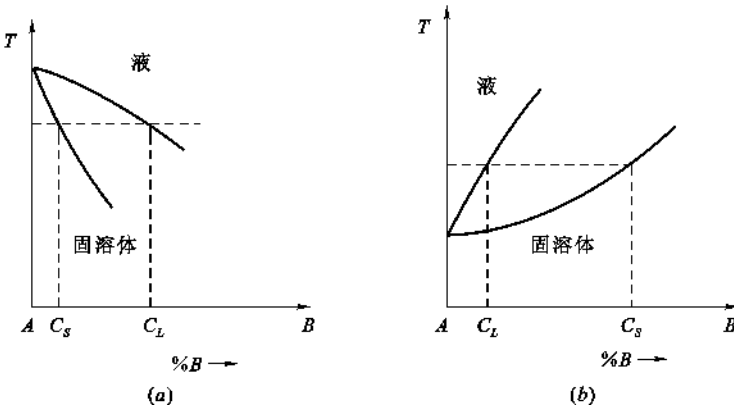


图 6.36 生成连续固溶体的二元系统分布系数示意图

(a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$

在形成连续固溶体的系统中,任一组成的熔体的凝固点都介于两个纯组元的凝固点之间。因此可以从熔体中把两组元分离获得纯粹的 A 和 B。其方法如下:见图 6.37,将某熔体 M 冷却到 1 点,系统由固溶体 S_1 和液相 L_1 两部分组成。这时 S_1 中 A 的百分含量比原熔体 M 中的 A 百分含量多, L_1 中 B 的百分含量比原熔体中 B 的百分含量多。将 L_1 分离出来并冷却到 3 点,则可获得 L_3 液相且其 B 的百分含量又比 L_1 中 B 的百分含量多。如此重复,可获得纯 B(确切地讲比较纯的 B);另一方面,将 S_1 重新熔化,然后再冷却到 2 点获得固溶体 S_2 ,其中 A 的百分含量比 S_1 多。重复几次可得比较纯的 A。这种办法叫做分步结晶法,可以把固溶体中两组元分离开。

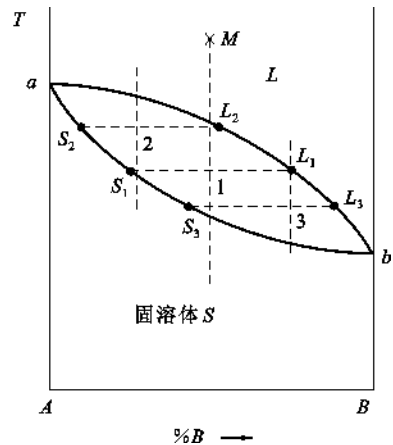


图 6.37 分步结晶法示意图

在连续固溶体相图中还有两种特殊情况即具有最高熔点和最低熔点的系统,见图 6.38。这两种相图可以看成是由两个简单连续固溶体二元相图构成的。体系中的平衡关系可由分相图来分析,也可以把相图中的最高熔点(图 6.38(a)中的 C 点)和最低熔点(图 6.38(b)中的 M 点)看成是同成分熔点。

镁橄榄石-铁橄榄石(Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4)系统以及硅酸盐工业重要原料之一的长石类矿

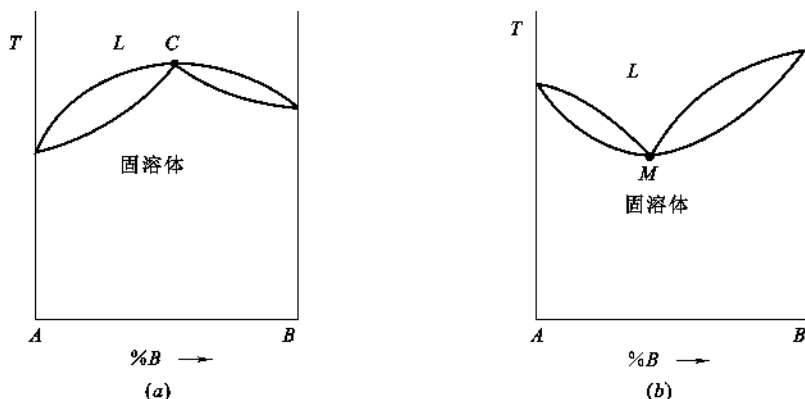


图 6.38 二元连续固溶体相同的两种特殊情况

(a) 具有最高熔点的二元连续固溶体相图; (b) 具有最低熔点的二元连续固溶体相图

物(如钙长石和钠长石)都能形成连续固溶体。

6.3.2.7 形成不连续固溶体的二元系统相图

溶质只能以一定的限量溶入溶剂,超过限度便会出现第二相,这种固溶体称为不连续(也称部分互溶或有限互溶)固溶体。在 A、B 两组元形成有限固溶体系统中,以 $S_{A(B)}$ 表示 B 组元溶解在 A 晶体中所形成的固溶体, $S_{B(A)}$ 表示 A 组元溶解在 B 晶体中所形成的固溶体,根据无变量点性质的不同,这类相图又可以分为具有低共熔点的和具有转熔点的两种类型。

(1) 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

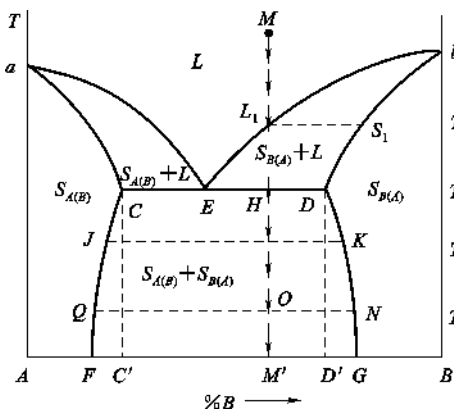
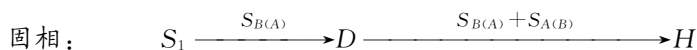
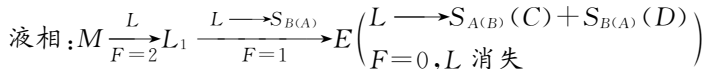


图 6.39 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图 6.39 所示。图中 aE 线是与 $S_{A(B)}$ 固溶体平衡的液相线。 bE 线是与 $S_{B(A)}$ 固溶体平衡的液相线。 aC 和 bD 是两条固相线。 E 点是低共熔点,从 E 点液相中将同时析出组成为 C 的 $S_{A(B)}$ 和组成为 D 的 $S_{B(A)}$ 固溶体,其相平衡方程为: $L_E \rightleftharpoons S_{A(B)}(C) + S_{B(A)}(D)$ 。 C 点表示了组元 B 在组元 A 中的最大固溶度。 D 点则表示了组元 A 在组元 B 中的最大固溶度。 CF 是固溶体 $S_{A(B)}$ 的溶解度曲线, DG 则是固溶体 $S_{B(A)}$ 的溶解度曲线。从这两条溶解度曲线的走向可以看出 A、B 两个组元在固态互溶的溶解度是随温度下降而下降的。相图中的六个相区里有三个单相区和三个二相区。

将熔体 M 冷却到 T_1 温度,液相对固溶体 $S_{B(A)}$ 饱和,并从 L_1 液相中析出组成为 S_1 的溶体 $S_{B(A)}$ 。继续冷却,液相点沿着液相线向 E 点移动,固相点沿着固相线从 S_1 向 D 点移动。到达低共熔温度 T_E 时,进行低共熔过程,从液相 L_E 中同时析出组成为 C 的固溶体 $S_{A(B)}$ 和组成为 D 的固溶体 $S_{B(A)}$,系统进入三相平衡状态, $F=0$,系统的温度不能变,液相的组成也不能变。但液相量在不断减少, $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 的量在不断增加。由于有 $S_{A(B)}$ 析出,所以固相组成要由 D 向 H 点移动,当固相组成到达 H 点与系统的状态点重合时,最后一滴液相在 E 点消失,结晶结束。最后的析晶产物是 $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 两种固溶体。温度继续下降时, $S_{A(B)}$ 的组成沿 CF 线变化, $S_{B(A)}$ 的组成沿 DG 变化,到达 T_3 温度时,

$S_{A(B)}$ 的组成为 Q , 而 $S_{B(A)}$ 的组成为 N , 两种固溶体的相对含量为: $S_{A(B)} : S_{B(A)} = ON : OQ$ 。熔体 M 的冷却析晶过程可用下式表示:



在这种类型的二元系统相图中,并不是所有的高温熔体都要在 E 点结晶结束,有一部分高温熔体(如组成在 C' 点以左和组成在 D' 点以右的系统)其冷却结晶过程类似于连续固溶体,是在液相线上的某一点结晶结束,且结晶结束时系统的自由度数 $F=1$ 。具体的结晶结束点的位置与原始熔体的组成有关。

(2) 具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图 6.40 所示。固熔体 $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 之间没有低共熔点,而有一个转熔点 P 。在 P 点进行的平衡过程为: $L_P + S_{B(A)}(D) \rightleftharpoons S_{A(B)}(C)$ 。

在这类相图中,组成在 $P' \sim D'$ 范围内的原始熔体冷却到 T_P 温度时都将发生上述转熔过程,但是只有组成在 $C' \sim D'$ 范围内的熔体在 P 点液相消失,结晶结束。组成在 $P' \sim C'$ 范围内的熔体是 $S_{B(A)}$ 先消失,转熔过程结束,但结晶并没有结束,它们和组成在 $A \sim P'$ 范围的熔体都是在与 $S_{A(B)}$ 平衡的液相线上的某一点结晶结束。组成在 $D' \sim B$ 范围内的原始熔体则是在与 $S_{B(A)}$ 平衡的液相线上结晶结束。

6.3.2.8 具有液相分层的二元系统相图

前面所讨论的各类二元系统中两个组元的液相都是完全互溶的,但实际中有些系统两个组元在液态并不完全互溶,只能有限互溶。这时就会出现液相分层的现象。两层液相中,一层是组元 B 在组元 A 中的饱和溶液,另一层是组元 A 在组元 B 中的饱和溶液。例如,水和酚只能部分互溶。30℃时,酚在水中的溶解度是含酚 9%,含水 91%(wt%);而水在酚中的溶解度是含水 30%,含酚 70%。因此,30℃时,酚与水构成的二元系统中,当酚的含量小于 9%时,系统只有一相;当酚的含量达到 9%时,酚在水中的溶解达到饱和,继续增加酚的含量,系统就会分为两个液层:一层是酚在水中的饱和溶液,另一层是水在酚中的饱和溶液;当系统中酚的含量超过 70%时,酚能将水全部溶解,系统又成为单一的液相。因此含酚量大于 9%和小于 70%的所有酚、水二元系统,在 30℃时都会分为两部分,由于两者的密度不同而分为上、下两层,这时系统处于两相平衡。这种现象在硅酸盐系统中相当普遍,二价金属氧化物,如碱土金属氧化物与二氧化硅构成的二元系统(如 CaO-SiO_2 系统、 FeO-SiO_2 系统等)均表现出不同程度的液相分层现象。

图 6.41 是这类相图的一般形式。这类相图可以看作是具有低共熔点的相图上插入一个液体分相的区域 CKD 。二液区内的等温结线 $L'_1L'_2, L''_1L'_2, L'''_1L'_2$ 的两端表示各个温度下互相平衡的两个液相的组成。温度升高,两层液相的溶解度都增大,因而其组成越来越接近,到达 K 点,两层液相的组成已完全一致,分层现象消失,故 K 点是个临界点, K 点的温度称为临界

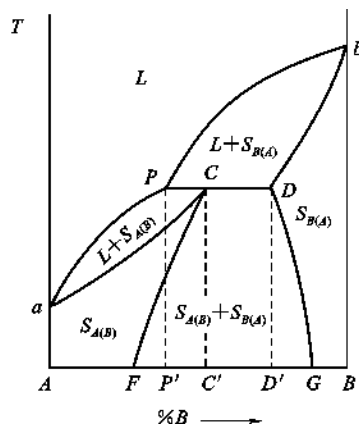


图 6.40 具有转熔熔点的有限固溶体的二元系统相图

6.3.3.1 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

Al_2O_3 - SiO_2 系统相图与许多常用的耐火材料的制造和使用有着密切关系,在陶筑工业中也得到广泛应用,因此,该系统相图是研究硅酸盐材料的基本相图之一。

Al_2O_3 - SiO_2 相图中只有一个化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石 Mullite, A_3S_2),其质量组成是 72% Al_2O_3 和 28% SiO_2 ,摩尔组成是 60% Al_2O_3 和 40% SiO_2 。莫来石是普通陶瓷、粘土质耐火材料的重要成分。

本系统的液相线温度都比较高,由于高温实验技术的困难,在整个研究历史中已先后发表了多种不同形式的相图。这些相图的主要分歧是对莫来石(A_3S_2)的性质认识不同,有的认为莫来石是一致熔融的,有的认为是不一致熔融的,有人认为莫来石是化合物,有人认为是固溶体。这种情况在硅酸盐体系相平衡的研究中屡见不鲜。究竟莫来石是否一致熔融?进一步的实验证明,当试样中含有少量碱金属等杂质,或相平衡实验是在非密封条件下进行时, A_3S_2 均为不一致熔融;当使用高纯原料试样并在密封条件下进行相平衡实验时, A_3S_2 则是一致熔融化合物。这是由于 SiO_2 具有高温挥发性,在非密封条件下受长时间高温作用,会引起 SiO_2 的挥发,从而导致莫来石熔融前后的成分不一致。在工业生产和一般实验中,很难使用高纯原料和严格密封条件,因此在一般硅酸盐材料中, A_3S_2 多以不一致熔融状态存在,在加热或冷却过程中的相平衡关系为 $\text{A}_3\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3$,其中刚玉(Al_2O_3)析晶能力很强,有利于 A_3S_2 的熔融分解,这更加剧了 A_3S_2 的不一致熔融。所以在分析实际生产问题时,把 A_3S_2 视为不一致熔融较为适宜。关于莫来石是否形成固溶体,目前已经肯定,莫来石和刚玉之间能够形成固溶体,但对固溶体的组成范围尚未完全统一,一般认为在含 Al_2O_3 60mol%~63mol%之间。所以,在硅酸铝质材料中常见的莫来石,应该理解是为 A_3S_2 晶格中溶入少量 Al_2O_3 所形成的有限互溶固溶体(习惯上仍以 A_3S_2 表示)。

图 6.42(a)给出 A_3S_2 为一致熔融时的 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图,(b)给出 A_3S_2 为不一致熔融时的 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图。

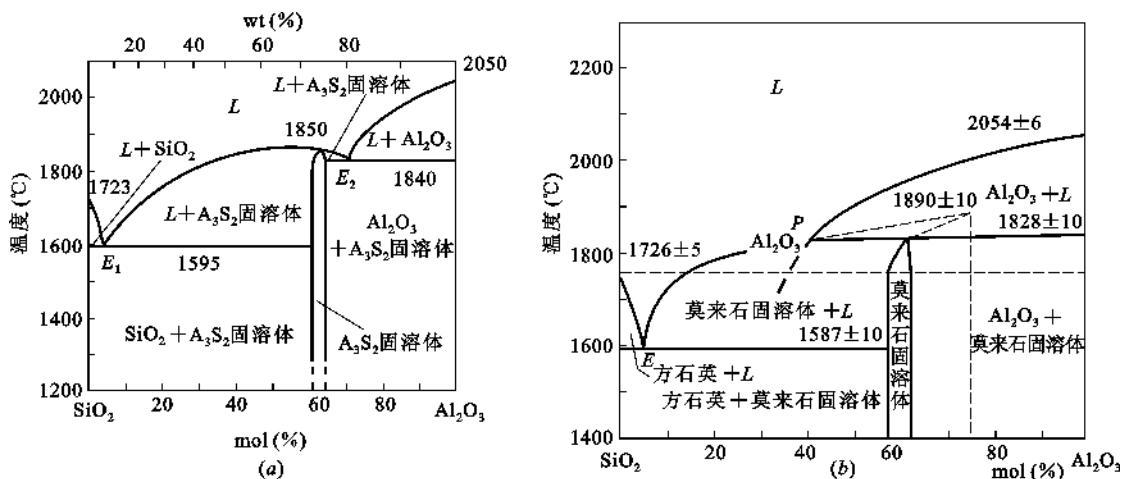


图 6.42 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

由图 6.42(a)可以看出,一致熔融的莫来石,熔点为 1850°C。 E_1 点为 SiO_2 和 A_3S_2 低共熔点,相平衡关系为 $\text{L}_{E_1} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$,温度为 1595°C。 E_2 点是 A_3S_2 和 Al_2O_3 的低共熔点,相平衡关系为 $\text{L}_{E_2} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A}_3\text{S}_2$,温度为 1840°C。

由图 6.42(b)可以看出,不一致熔融的莫来石在 1828℃ 分解为液相 L_P 和 Al_2O_3 , P 点为转熔点,在 P 点进行的过程是 $L_P + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{A}_3\text{S}_2$ 。莫来石与方石英的低共熔温度为 1587℃。

由于本系统所有液相线的温度都比较高,因此,本系统的许多制品都具有耐高温的特性,这就形成一系列的硅铝质耐火材料,包括硅砖、粘土砖、高铝砖、莫来石砖和刚玉砖等。下面利用图 6.42(a)对硅铝质耐火材料作些分析。

(1) 硅铝质耐火材料分类及相应矿物组成

通常按 Al_2O_3 含量的不同将硅铝质耐火材料加以分类,从相图上可大致看出它们的矿物组成,如表 6.3 所示。

表 6.3 Al_2O_3 - SiO_2 系统各类耐火材料矿物组成

Al_2O_3 (wt%)	<1	15~30	30~48	48~90	70~72	>90
材 料	硅 质	半硅质	粘土质	高铝质	莫来石质	刚玉质
主要矿物相	鳞石英 (有矿化剂时) 方石英 玻璃相 ^①	方石英 鳞石英 少量莫来石 及玻璃相	莫来石 方石英 鳞石英	莫来石 少量硅氧晶 体及玻璃相	莫来石 玻璃相	刚 玉 莫来石

① 玻璃相在实际条件下过冷产生,相图并无此相。

在 SiO_2 - Al_2O_3 系统中,除在相图上标出的莫来石外,在自然界还存在硅线石类矿物,即硅线石、红柱石和蓝晶石等。它们属于变质作用形成的矿物,以相同的化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 表示,但具有不同的晶体结构。由于它们的晶体不够稳定,加热至高温时分解为莫来石和石英,但冷却时并无可逆变化,故在相图上没有表示这类矿物。

材料性能主要取决于组成矿物的性质。因此,按材料 Al_2O_3 含量范围,可在相图上确定其矿物组成,进而估计材料的性能。

(2) Al_2O_3 含量对硅铝质耐火材料性能的影响

由相图可以看出随 Al_2O_3 含量增加所引起的材料耐火性能的变化。材料的耐火性能通常以出现液相的温度及在该温度下产生的液相量来衡量。出现液相的温度越低或在该温度下产生的液相量越多,则耐火度越低,耐火性能越差。在本系统相图中 SiO_2 一端,含 Al_2O_3 <1% 是硅质耐火材料-硅砖制品的范围。硅砖具有在高温(1620~1660℃)下长期使用不变形的优点,广泛应用于炉顶砌筑,如玻璃池窑的窑顶。从相图看, SiO_2 的熔点为 1723℃,当 $\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim5.5\%$ 时(即在 E_1 点左边, E_1 点中 Al_2O_3 含量为 5.5%),液相线很陡直,这表明在 SiO_2 中加入少量 Al_2O_3 时,其熔融温度下降得很快。当 $\text{Al}_2\text{O}_3\approx5.5\%$ 时,使 SiO_2 熔点降至系统的最低共熔点温度(E_1 :1595℃)。如在 SiO_2 中按质量比加入 1% 的 Al_2O_3 ,在 E_1 低共熔点温度下会产生 $1/5.5=18.2\%$ 的液相,这样会使硅砖的耐火度大大下降。这说明 Al_2O_3 是硅砖中极为有害的杂质组分。要制造高质量的硅砖,必须对原料进行特殊的选择和处理,尽量减少原料中 Al_2O_3 的含量;在硅砖的使用中也应避免与粘土砖、高铝砖、镁铝砖等含 Al_2O_3 的材料混用,以免造成硅砖耐火性能急剧下降。所以在 E 点附近的组成(1%~15% Al_2O_3) 不宜选作耐火材料配方。

当 $\text{Al}_2\text{O}_3>5.5\%$ 时(即在 E_1 点右边), Al_2O_3 从有害组分逐渐转为能提高熔融温度的有益组分,尤其当 Al_2O_3 含量超过 15% 以后,随 Al_2O_3 含量的增加,材料的耐火性能逐步得到改

善。这是由于 Al_2O_3 含量的增加使液相线的温度不断提高和耐高温的莫来石晶相的含量不断增加的缘故,从而可知高铝砖的质量比粘土砖要好。当 Al_2O_3 含量达到 70%~72% 时,便可得到全部由莫来石晶相组成的莫来石砖,这种砖具有很高的耐火度和优良的抗腐蚀性。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 72\%$ 时,主要组成矿物为莫来石和刚玉两个高温相组成,使系统的低共熔点从 1595℃ 提高到 1840℃,从而材料耐火性能也随之提高。刚玉砖中 Al_2O_3 的含量更高,是本系统中最耐高温的耐火材料。

(3) 由组成估计其液相量

在相图上可以看出,在一定温度下组成与液相量的对应关系。如在 1600℃, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5\% \sim 72\%$ 范围内,用杠杆规则确定的组成与液相量的对应数值(理论值)如下:

$\text{Al}_2\text{O}_3 (\%)$	10	20	30	46	72
液相 (%)	96	80	64	40	0(痕量)

当然,实际原料由于含有杂质(如低熔点氧化物),会使液相量相应增加,但这并不失相图的相对指导意义。

(4) 由液相线的倾斜程度,判断液相量随温度变化的情况

从液相线的倾斜程度,可以判断某组成材料的液相量随温度而变化的情况。由相图可以看出,莫来石的液相线左边靠近低共熔点的一段比较陡,而靠近莫来石的一段很平坦,这说明当温度变化时,液相数量变化有两种不同情况:在液相线陡的区间,随温度升高,液相量变化不大;在液相的平坦的区间,随温度升高,系统的液相量会迅速增加。根据杠杆规则能很好理解这种变化。这也就是粘土砖在 1700℃ 以下使用比较安全,温度超过 1700℃ 以后就会软化而不能安全使用的原因。

6.3.3.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统相图

Na_2O 和 SiO_2 是硅酸盐玻璃的主要成分,也是制造可溶性水玻璃的主要成分。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统是与玻璃密切相关的一个二元系统。此二元系统相图如图 6.43 所示,图中横坐标为摩尔百分数。由于 Na_2O 含量较高时,熔融碱的挥发性以及熔融物强烈的腐蚀作用给实验造成很大困难。因此制作相图的实验中 Na_2O 的含量只取 0%~67% (mol%), 这样,该相图缺少 Na_2O 含量高于 67% 的部分。

该系统共有 4 个化合物,其中偏硅酸钠 $\text{NS}(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 和二硅酸钠 $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ 是一致熔融合合物,熔点分别为 1089℃ 和 874℃。正硅酸钠 $\text{N}_2\text{S}(2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 和 $\text{N}_3\text{S}_8(3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2)$ 为不一致熔融合合物,分解温度分别为 1180℃ 和 808℃。相图中各无变量点的性质和温度列于表 6.4。

以一致熔融合合物 NS 和 NS_2 的等组成线为分界线,可将相图分为三个分二元系统 $\text{Na}_2\text{O}-\text{NS}$ 系统、 $\text{NS}-\text{NS}_2$ 系统和 NS_2-SiO_2 系统。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{NS}$ 分二元系统中, NS 为一致熔融合合物, N_2S 为不一致熔融合合物,加热 N_2S 到 1180℃ 时分解为 A 点的液相和 Na_2O 。A 点为转熔点,在 A 点上进行的过程是 $L_A + \text{Na}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{S}$ 。B 点为低共熔点,相平衡关系为 $L_B \rightleftharpoons \text{NS} + \text{N}_2\text{S}$, 温度是 1022℃。 N_2S 在 960℃ 时还会发生多晶转变,因为在实用上关系不大,所以相图中未予表示。

$\text{NS}-\text{NS}_2$ 分二元系统中, NS_2 为一致熔融合合物。该化合物具有 α_1 和 β 两种晶型,晶型转变温度为 710℃,晶型转变点为 E 点,由于晶型转变温度低于低共熔温度,因此这种多晶转变发生在固相中。D 点为此分二元系统的低共熔点,相平衡关系为: $L_D \rightleftharpoons \alpha_1 - \text{NS}_2 + \text{NS}$ 。

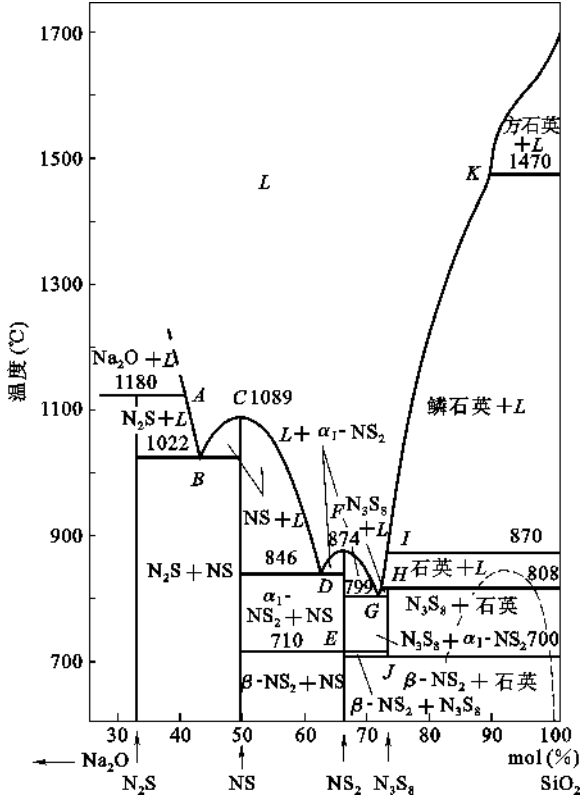


图 6.43 Na₂O-SiO₂ 系统相图

表 6.4 Na₂O-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上点号	相间平衡	平衡性质	组成(%)		温度(°C)
			Na ₂ O	SiO ₂	
A	N ₂ S ⇌ 熔体 + Na ₂ O	转 熔	58	42	1180
B	N ₂ S + NS ⇌ 熔 体	低共熔	56	44	1022
C	NS ⇌ 熔体	熔 化	50.8	49.2	1089
D	NS + α ₁ -NS ₂ ⇌ 熔体	低共熔	37.9	62.1	846
E	β-NS ₂ ⇌ ^{NS} α ₁ -NS ₂	多晶转变	34.0	66.0	710
F	α ₁ -NS ₂ ⇌ 熔体	熔 化	34.0	66.0	874
G	α ₁ -NS ₂ + N ₃ S ₈ ⇌ 熔体	低共熔	≈28.6	≈71.4	799
H	N ₃ S ₈ ⇌ 熔体 + SiO ₂	转 熔	28.1	71.9	808
I	α-石英 ⇌ ^L α-鳞石英	多晶转变	27.2	72.8	870
K	α-鳞石英 ⇌ ^L α-方石英	多晶转变	≈11	≈89	1470
J	NS ₂ + SiO ₂ ⇌ N ₃ S ₈	固相反应	28.1	71.9	700

NS₂-SiO₂ 分二元系统中,有一个不一致熔融合合物 N₃S₈。它稳定存在于 700~808℃之间,加热到 808℃,N₃S₈ 要分解为液相和石英。H 点为转熔点,在该点上进行的过程为 L_H + SiO₂ ⇌ N₃S₈。冷却到 700℃时,N₃S₈ 分解为 β-NS₂ 和 SiO₂,J 点为进行这种固相反应的无变量点。G 点是此分二元系统的低共熔点,其相平衡关系为 L_G ⇌ α₁-NS₂ + N₃S₈,温度为 799℃。从图上还可以看出 SiO₂ 的多晶转变,α-石英与 α-鳞石英的转变温度为 870℃,晶型转

变点为 I 点, α -鳞石英与 α -方石英的转变温度为 1470°C 。晶型转变点为 K 点。这两个晶型转变过程都发生在有液相存在的情况下。在含 SiO_2 为 $80\text{mol}\% \sim 98\text{mol}\%$ 的区间, 固相区内有一个用虚线标出的介稳的分相区, 组成在这个范围内的透明玻璃重新加热到 $580 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 时, 由于发生分相, 玻璃就会失去透明变为乳浊。

这个系统的熔融物, 在冷却粉碎后, 倒入水中, 加热压搅拌, 便得到水玻璃。水玻璃的成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, n 为 SiO_2 与 Na_2O 的摩尔数比, 通常为 $2.0 \sim 3.5$ 。水玻璃是一种矿物胶, 也是陶瓷工业中为增加泥浆流动性而常用的一种泥浆解凝剂。

6.3.3.3 CaO-SiO_2 系统相图

CaO-SiO_2 系统中一些化合物是硅酸盐水泥的重要矿物成分, 在高炉矿渣、石灰质耐火材料中也含有本系统的某些化合物。因此, 本系统所涉及的范围比较广泛, 其相图对硅酸盐水泥生产、高炉矿渣的利用、石灰质耐火材料以及含 CaO 高的玻璃的生产都有指导意义。图 6.44 示出 CaO-SiO_2 系统相图。

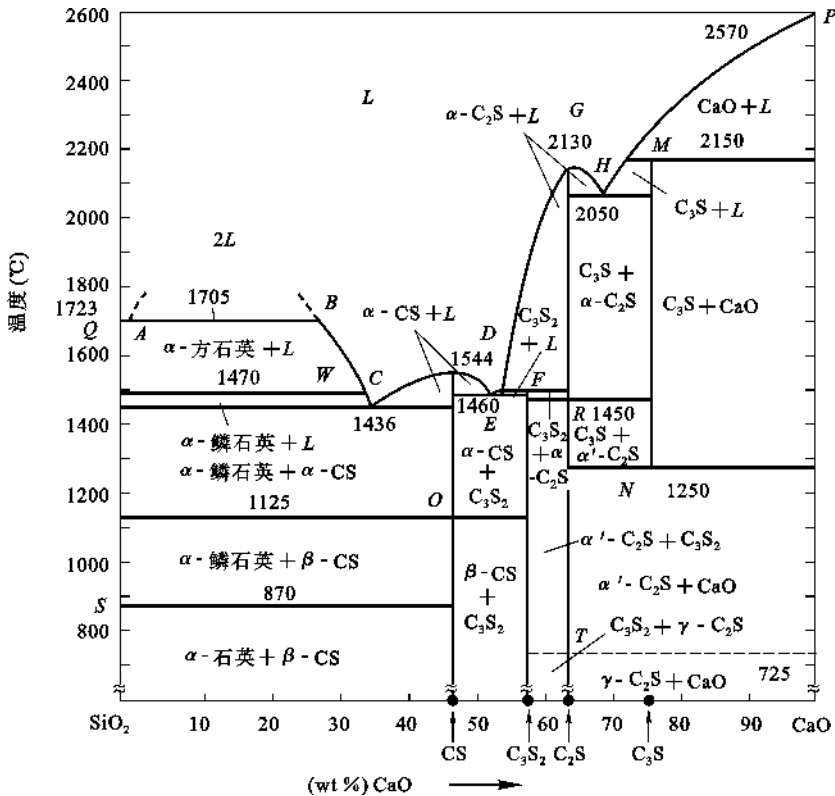


图 6.44 CaO-SiO_2 系统相图

由相图可以看出, 本系统中有 4 个化合物, 其中硅灰石 $\text{CS}(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 和硅酸二钙(或称贝利特) $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 是一致熔融合合物, 熔点分别为 1544°C 和 2130°C 。硅钙石 $\text{C}_3\text{S}_2(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2)$ 和硅酸三钙(或称阿利特) $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 为不一致熔融合合物, 分解温度分别为 1464°C 和 2150°C 。

图 6.44 中 SiO_2 、 CS 和 C_2S 都存在多晶转变, 故有一些代表晶型转变等温线的横线, 线上的温度是多晶转变的温度。另外还有一个二液区, 当 SiO_2 含量较高时, 其液相区有液相分层

现象。

系统中各无变量点的性质列于表 6.5。

表 6.5 CaO-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上点号	相平衡关系	平衡性质	组 成 (%)		平衡温度 (℃)
			CaO	SiO ₂	
P	CaO \rightleftharpoons 熔体	熔 化	100	0	2570
Q	SiO ₂ \rightleftharpoons 熔体	熔 化	0	100	1723
A	α -方石英+熔体 _B \rightleftharpoons 熔体 _A	熔化分层	0.6	99.4	1705
B	α -方石英+熔体 _B \rightleftharpoons 熔体 _A	熔化分层	28	72	1705
C	α -CS+ α -鳞石英 \rightleftharpoons 熔体	低共熔点	37	63	1436
D	α -CS \rightleftharpoons 熔体	熔化	48.2	51.8	1544
E	α -CS+C ₃ S \rightleftharpoons 熔体	低共熔点	54.5	45.5	1460
F	C ₃ S ₂ \rightleftharpoons α -C ₂ S+熔体	转 熔	55.5	44.5	1464
G	α -C ₂ S \rightleftharpoons 熔体	熔化	65	35	2130
H	α -C ₂ S+C ₃ S \rightleftharpoons 熔体	低共熔	67.5	32.5	2050
M	C ₃ S \rightleftharpoons CaO+熔体	转熔	73.6	26.4	2150
N	α' -C ₂ S+CaO \rightleftharpoons C ₃ S	固相反应(化合)	73.6	26.4	1250
O	β -CS $\xrightleftharpoons[\alpha\text{-鳞石英}]{\alpha\text{-方石英}}$ α -CS	多晶转变	48.2	51.8	1125
R	α' -C ₂ S $\xrightleftharpoons[\alpha\text{-C}_2\text{S}]{\text{C}_3\text{S}}$ α -C ₂ S	多晶转变	65	35	1450
T	γ -C ₂ S $\xrightleftharpoons[\alpha'\text{-C}_2\text{S}]{\text{CaO}}$ α' -C ₂ S	多晶转变	65	35	725
S	α -石英 $\xrightleftharpoons[\alpha\text{-鳞石英}]{\beta\text{-CS}}$ α -鳞石英	多晶转变	0	100	870
W	α -鳞石英 $\xrightleftharpoons[\alpha\text{-方石英}]{L}$ α -方石英	多晶转变	35.6	64.4	1470

对于较复杂的 CaO-SiO₂ 系统以一致熔融合合物 CS 和 C₂S 为分界线,可以划分为三个分二元系统:SiO₂-CS 系统、CS-C₂S 系统和 C₂S-CaO 系统。

(1) SiO₂-CS 分二元系统

在此分二元系统中富含 SiO₂ 的一边,当 CaO 含量在 0.6%~28%的组成范围内(图中 A、B 两点之间),温度在 1705℃ 以上出现一个液相分层的二液区,两层液相中一层为 CaO 溶于 SiO₂ 中形成的富硅液相,另一层为 SiO₂ 溶于 CaO 中形成的富钙液相。两液相,当温度升高时其相互溶解度增加,成分更加靠近。从理论上推论,当升高到某一温度时,两液相应合并为一相,使液相分层现象消失。曾有资料表明,当温度达到 2100℃,CaO 含量为 10%左右时,两液相区消失,成为一液相区。C 点是此二元系统的低共熔点,温度为 1436℃,组成是含 37% CaO,在 C 点进行的平衡过程是: $L \rightleftharpoons \alpha\text{-鳞石英} + \alpha\text{-CS}$ 。

由于 SiO₂ 有复杂的多晶型转变,所以此二元系统中存在多条晶型转变的等温线,如 870℃ 的晶型转变等温线上是 α -石英与 α -鳞石英相互转变,1470℃ 的晶型转变等温线上相互转变的是 α -鳞石英和 α -方石英。

从相图上可以看出,由于在与方石英平衡的液相线上插入了 2L 区,使 C 点位置偏向 CS 一侧,而距 SiO₂ 较远。液相线 CB 也因而较为陡峭。这一相图上的特点常被用来解释为何在

硅砖生产中可以采取 CaO 作矿化剂而不会严重影响其耐火度。用杠杆规则计算,如向 SiO_2 中加入 1% CaO ,在低共熔温度 1436°C 下所产生的液相量为 $1:37=2.7\%$ 。这个液相量是不大的,并且由于液相线 CB 较陡峭,温度继续升高时,液相量的增加也不会很多,这就保证了硅砖高的耐火度。

(2) $\text{CS}-\text{C}_2\text{S}$ 分二元系统

在这个分二元系统中有一个不一致熔融化合物 C_3S_2 ,它在自然界中以硅钙石的形式存在,并常出现于高炉矿渣中。 E 点是此分二元系统中的低共熔点,在 E 点上进行的过程是: $L_E \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$ 。 F 点是转熔点,在 F 点上发生 $L_F + \alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2$ 的相变化。 CS 具有 α 和 β 两种晶型,晶型转变的温度为 1125°C 。

(3) $\text{C}_2\text{S}-\text{CaO}$ 分二元系统

这个分二元系统中有硅酸盐水泥的重要矿物 C_2S 和 C_3S 。 C_2S 是一致熔融化合物,它有复杂的多晶转变,在单元系统相图中已做了介绍,在相图中一般只表示稳定态晶型的转变情况,因为相图是在平衡状态下作出的,故图中没有表示 $\beta\text{-C}_2\text{S}$,只表示了 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的区域。 C_3S 是不一致熔融化合物,它仅存在于 $1250\sim 2150^\circ\text{C}$ 之间,在 2150°C 分解为组成为 M 的液相和 CaO 。在 1250°C 时, C_3S 分解为 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 和 CaO ,但这时的分解只在靠近 1250°C 温度小范围内才会很快地进行,在较低温度时的分解几乎可以忽略不计,所以 C_3S 能在很长的时间内以介稳状态存在于常温下。从热力学观点看,这种介稳状态的 C_3S 具有较高的内能,这就是 C_3S 活性大,有高度水化能力的原因之一,因此,硅酸盐水泥中 C_3S 是保证水泥具有高度水硬活性的最重要的矿物成分。此外,介稳态的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 也是硅酸盐水泥中含量高的一种水硬活性矿物。为了保证水泥质量应尽量避免 C_3S 分解以及 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向无水硬活性的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的多晶转变,为此,在生产中应采取急冷措施,将 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 迅速越过分解温度或晶型转变温度,在低温下以介稳态保存下来。介稳态是一种高能量状态,有较强的反应能力,这也就是 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 具有较高水硬活性的热力学上的原因。

H 点是这个分二元系统的低共熔点,可以看出在这个分二元系统中出现液相的最低温度是 2050°C 。在水泥熟料烧成时需要要有 $20\%\sim 30\%$ 的液相,尽管此分二元系统可以提供水泥中最重要的矿物组成 C_2S 和 C_3S ,但在生产中却不能采用 CaO 、 SiO_2 二组分配料,必须加入 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等组分以降低出现液相的温度,有利于烧成。

6.3.3.4 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统对镁质耐火材料(如方镁石砖、镁橄榄石砖)及镁质陶瓷的生产有密切关系。

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统相图如图 6.45 所示。其相图中的 $\text{MgO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 分二元系统,最早被认为是具有简单低共熔物的二元系统,后来的研究表明是属于有限互溶固溶体类型(相图中用下标 $s.s.$ 表示形成有限互溶固溶体)。横坐标是质量百分数。各无变量点的性质列于表 6.6 中。

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统中有一个一致熔融化合物 $\text{M}_2\text{S}(2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ 或 } \text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{ 镁橄榄石})$ 和一个不一致熔融化合物 $\text{MS}(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ 或 } \text{MgSiO}_3, \text{ 顽火辉石})$ 。 M_2S 的熔点很高,达 1890°C 。 MS 则在 1557°C 分解为 M_2S 和 D 组成的液相。

在 $\text{MgO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 这个分二元系统中,有一个溶有少量 SiO_2 的 MgO 有限互溶固溶体单相区以及此固溶体与 Mg_2SiO_4 形成的低共熔点 C ,低共熔温度是 1850°C 。

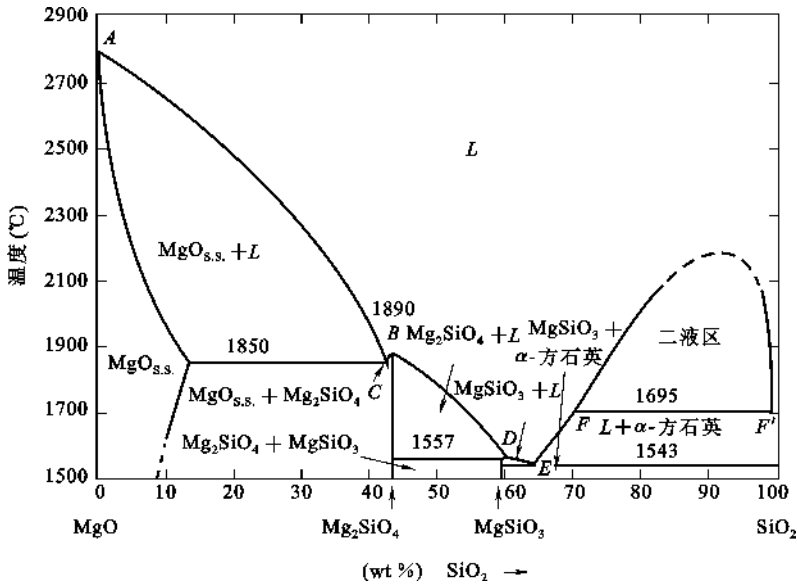


图 6.45 MgO-SiO₂ 系统相图

表 6.6 MgO-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上点号	相 平 衡	平衡性质	组 成 (%)		温度 (°C)
			MgO	SiO ₂	
A	熔体 \rightleftharpoons MgO	熔 化	100	0	2800
B	熔体 \rightleftharpoons M ₂ S	熔 化	57.2	42.8	1890
C	熔体 \rightleftharpoons MgO _{s.s.} + M ₂ S	低共熔点	~57.7	~42.3	1850
D	熔体 + M ₂ S \rightleftharpoons MS	转熔点	~38.5	61.5	1557
E	熔体 \rightleftharpoons MS + α-方石英	低共熔点	~35.5	~64.5	1543
F	熔体 _{F'} \rightleftharpoons 熔体 _F + α-方石英	熔化分层	30	70	1695
F'	熔体 _{F'} \rightleftharpoons 熔体 _F + α-方石英	熔化分层	0.8	99.2	1695

在 Mg₂SiO₄-SiO₂ 分二元系统中,有一个低共熔点 E 和一个转熔点 D,在富硅的液相部分出现液相分层。这种在富硅液相发生分层的现象,不但在 MgO-SiO₂、CaO-SiO₂ 系统,而且在其他碱金属和碱土金属氧化物与 SiO₂ 形成的二元系统中也是普遍存在的。MgSiO₃ 有几种结构相近的晶型。室温下稳定的晶型是顽火辉石,高温下稳定的晶型是原顽火辉石。原顽火辉石冷却时如不加入矿化剂,它不再转化为顽火辉石而介稳存在,或者转化为斜顽火辉石,后者在整个温度范围内都是不稳定的。将斜顽火辉石加热,约在 1100℃ 又可转化为原顽火辉石。另一种观点认为顽火辉石在 1180℃ 可逆地转化为斜顽火辉石,而在 1260℃ 以上斜顽火辉石和原顽火辉石形成平衡状态。因此在 1180~1260℃ 斜顽火辉石是稳定的。

原顽火辉石是滑石瓷中的主要晶相,如果制品中发生原顽火辉石向斜顽火辉石的晶型转变,密度将由 3.10g/cm³ 增加到 3.18g/cm³,相当于体积缩小 2.6%,这可能导致制品气孔率增加,机械强度下降,甚至产生粉化,因而在生产上要采取稳定措施防止这种晶型转变。研究证明若瓷体中有玻璃相存在,或者加入不同添加剂使高温晶型形成固溶体,都可以使原顽火辉

石在低温下长期稳定存在。

可以看出,在 $\text{MgO-Mg}_2\text{SiO}_4$ 这个分系统中的液相线温度很高(在低共熔温度 1850°C 以上),而在 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ 分系统中液相线温度要低得多,因此,镁质耐火材料配料中 MgO 含量应大于 Mg_2SiO_4 中的 MgO 含量,否则配料点落入 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ 分系统,开始出现液相温度及全熔温度急剧下降,造成耐火度大大下降。据此也可以推测镁砖和硅砖不能在炼钢炉上或其他工业窑炉上一起使用。这是因为在平炉冶炼温度附近,硅砖中的 SiO_2 和镁砖中的 MgO 反应生成熔点更低的化合物并产生大量液相,使材料耐火性能变坏。

6.3.3.5 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统

图 6.46 是 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图。该系统共有 C_3A 、 C_{12}A_7 、 CA 、 CA_2 和 CA_6 五种化合物,其中 C_3A 、 CA 、 CA_2 和 CA_6 均为不一致熔化合物,分解温度分别为 1535°C 、 1608°C 、 1770°C 和 1860°C 。 C_{12}A_7 在通常温度的空气中为一致熔化合物,熔点为 1392°C (如图 6.46 所示)。在完全干燥空气中发现 C_3A 和 CA 在 1360°C 能够生成低共熔物,其组成为 $50.65\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $49.35\text{wt}\%\text{CaO}$ 。在这种情况下, C_{12}A_7 在相图中没有稳定相区,整个系统没有温度的最高点。

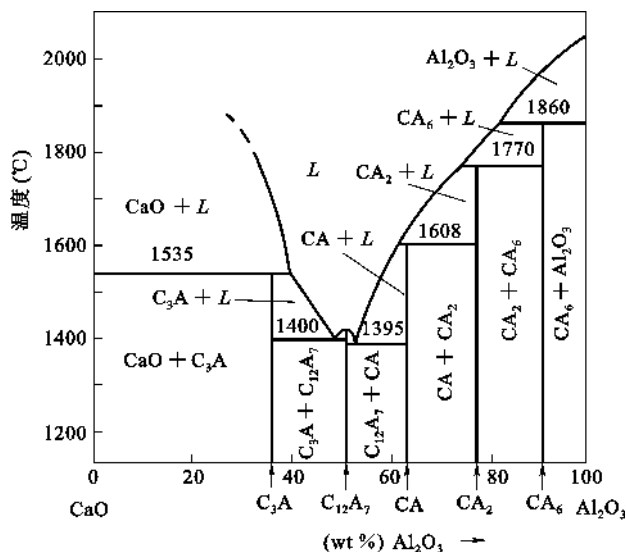


图 6.46 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

C_3A 也是水泥熟料中的主要成分,加热到 1535°C 分解为游离 CaO 和液相。 C_3A 和水的反应很快,很强烈,所以当硅酸盐水泥中 C_3A 成分较多时,水泥的水化速度较快。

CA 是矾土水泥熟料中的主要矿物,加热到 1608°C 分解为 CA_2 和液相。 CA 和水化合时,反应速度快,产物的强度也高。所以矾土水泥称为快硬高强水泥。

CA_2 具有高耐火性能,为耐火水泥熟料中必不可少的主要成分,在加热时于 1770°C 分解为 CA_6 和液相。

CA_6 存在于电熔刚玉制品中,在加热时于 1860°C 分解为 Al_2O_3 和液相。

C_{12}A_7 稍具水硬性,在硅酸盐水泥熟料和矾土水泥熟料中均有少量存在。

6.3.3.6 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图对于生产镁铝制品、合成镁铝尖晶石制品及透明氧化铝陶瓷具有重

要意义。图 6.47 为该系统相图。

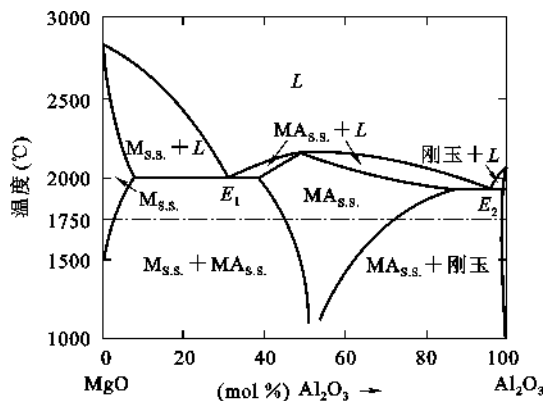


图 6.47 MgO-Al₂O₃ 系统相图

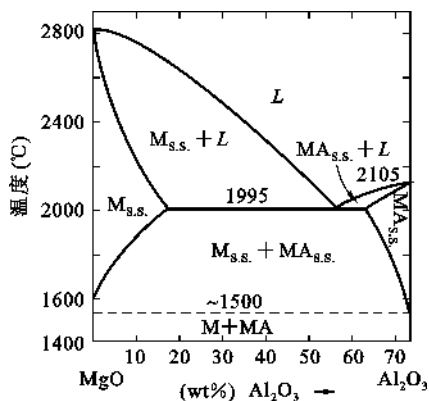


图 6.48 MgO-MA 系统相图

本系统中形成一种化合物——镁铝尖晶石 MA($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。MA 组成中含 71.8wt% Al_2O_3 (即 50mol% Al_2O_3)，它将相图分成具有低共熔点 E_1 (1995°C) 的 MgO-MA 和 E_2 (1925°C) 的 MA- Al_2O_3 两个分系统。两个低共熔点温度均接近 2000°C，可知方镁石 MgO、刚玉 Al_2O_3 和尖晶石 MA 都是高级耐火材料。由于 MgO、 Al_2O_3 及 MA 之间都具有一定的互溶性，故各成为一个低共熔型的有限互溶固溶体相图。

由 6.47 图可以看出温度对彼此溶解度的影响，即温度升高溶解度增加，各自在其低共熔温度溶解度最大。图 6.48 表示的 MgO-MA 系统中，在 1995°C 时，以方镁石为主的固溶体中含 18wt% Al_2O_3 ，以尖晶石为主的固溶体中含 9wt% MgO。温度下降时，互溶度降低，1700°C 时方镁石中约固溶 3wt% Al_2O_3 ，至 1500°C 时，MgO 与 MA 二者完全脱溶。同样可知，MA- Al_2O_3 系统中在 800~1925°C 变化时，尖晶石中的 Al_2O_3 含量波动在 72~92wt% 之间。

由于 MA 有较高的熔点(2105°C)及其低共熔点，在尖晶石类矿物中与镁铬尖晶石(熔点约 2350°C)相似，具有许多优良性质，高温下又能与 MgO 等形成有限互溶固溶体，所以 MA 是一种很有价值的高温相组成。用 MA 作为方镁石的陶瓷结合相，可以显著改善镁质制品的热震稳定性，即制得性能优良的镁铝制品。由图 6.48 可知，从提高耐火度出发，镁铝制品的配料组成应偏于 MgO 侧。在该侧 Al_2O_3 部分地固溶于 MgO，组成物开始熔融的温度较高。例如，物系组成中的 Al_2O_3 含量为 5wt% 或 10wt% 时，开始熔融温度为 2500°C 或 2250°C 左右，比其共熔温度约高 500°C 或 250°C，其完全熔融温度可高达 2780°C 和 2750°C 左右。

冶金用镁铝砖是我国耐火材料工作者在 20 世纪 50 年代研制成功的一种碱性耐火材料，它含 5~10wt% Al_2O_3 ，用于炼钢平炉炉顶等部位，效果显著。为充分利用我国丰富的矾土矿资源、取代较短缺的镁铬砖，取得很大成绩，至今仍发挥着重要作用。

透明 Al_2O_3 陶瓷是用纯 Al_2O_3 中添加 0.3~0.5wt% 的 MgO，在 H_2 的气氛中于 1750°C 左右烧结而制成。根据相图可知，透明氧化铝陶瓷的成分是含有 Mg^{2+} 离子的刚玉固溶体，当温度降低时，MgO 在 Al_2O_3 中的溶解度递减。如果制品在高温烧结，以缓慢的速度冷却，将会有尖晶石从固溶体刚玉中析出，但由于 MgO 含量微小，晶界上的偏析现象只能在电子显微镜下观察到，制品不至于失透。另外，也正由于 MgO 杂质的存在，阻碍了晶界的移动使气孔容易消除而制得透明的氧化铝陶瓷。

6.3.3.7 BaO-TiO₂ 系统相图

BaO-TiO₂ 系统相图如图 6.49 所示。该系统相图对于 BaTiO₃ 铁电体及以 BaTiO₃ 为主晶相的铁电陶瓷制备有着重要的指导意义。

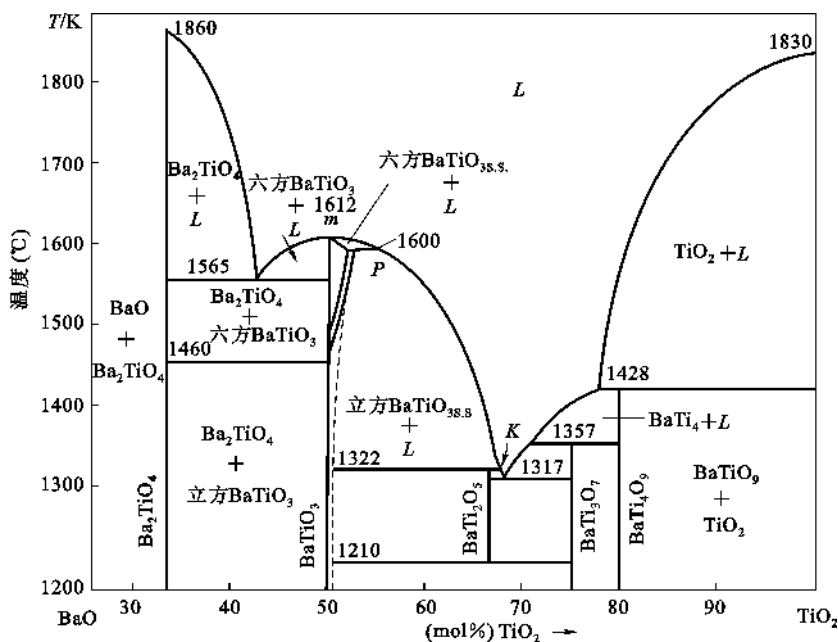


图 6.49 BaO-TiO₂ 系统相图

BaO-TiO₂ 系统有 5 种化合物: Ba₂TiO₄、BaTiO₃、BaTi₂O₅、BaTi₃O₇、BaTi₄O₉。其中 Ba₂TiO₄ 和 BaTiO₃ 为一致熔融合合物,熔点分别为 1860℃ 和 1612℃。BaTiO₃ 具有六方和立方两种晶型,晶型转变温度为 1460℃,进一步研究表明立方 BaTiO₃ 将在 120℃(居里点)下转变为四方 BaTiO₃(图 6.49 中未示出),四方 BaTiO₃ 具有良好的铁电性能。从相图还可以看出,在高温下 BaTiO₃ 对 TiO₂ 有一定的溶解度,能形成有限互溶固溶体。BaTi₂O₅、BaTi₃O₇、BaTi₄O₉ 都是不一致熔融合合物。BaTi₂O₅ 稳定存在的温度范围是 1210~1322℃,在 1322℃ 分解为组成为 K 的液相和 BaTiO₃ 固溶体,1210℃ 分解为 BaTiO₃ 固溶体和 BaTi₃O₇。BaTi₃O₇ 于 1357℃ 下分解为 BaTi₄O₉ 和液相。BaTi₄O₉ 在 1428℃ 分解为 TiO₂ 和液相。

在 BaO-TiO₂ 系统中最重要化合物是 BaTiO₃。BaTiO₃ 可以做成单晶体,也可做成陶瓷体。根据 BaO-TiO₂ 相图,采用提拉法制备 BaTiO₃ 单晶,把配方调整在一致熔融的位置(m 点)时并不能很好控制 BaTiO₃ 单晶生长。这是因为 BaTiO₃ 的多晶转变,若在 m 点处控制单晶,生长出来的是六方 BaTiO₃,降温至 1460℃ 要转变为立方 BaTiO₃,立方型 BaTiO₃ 将在 120℃(居里点)转变为四方型,这时 BaTiO₃ 才具有人们所需要的铁电性能。一个单晶体从高温降至室温经过多次相变是容易造成开裂的。直接得到低温变体(如 β-石英的水热合成)或尽量减少相变数,是解决这类问题的办法。在 BaTiO₃ 单晶的制备中,采用了后一种办法,即把配料点选择在 PK 之间,使拉制单晶过程中得到立方型 BaTiO₃ 单晶,减少一次相变。1968 年尼恩(Line)和贝尔鲁斯(Belruss)就采用了这种办法获得了良好的 BaTiO₃ 单晶。

以 BaTiO₃ 为主晶相的铁电陶瓷,用途也相当广泛。在生产这种陶瓷时,该相图同样起到

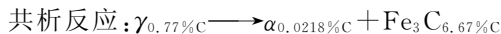
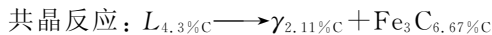
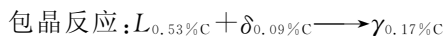
了指导作用。按照相图配方应控制在 $\text{BaO} : \text{TiO}_2 = 1 : 1$ 。但是 Ba_2TiO_4 化合物是极有害的物质,它具有吸潮性,若陶瓷中含有 Ba_2TiO_4 ,会导致瓷片的膨胀而产生裂纹。为了避免在陶瓷中出现 Ba_2TiO_4 化合物,应把配方稍往右偏一些。因为 BaTiO_3 对 TiO_2 有一定的溶解度, TiO_2 稍有过量,仍得到未破坏晶格的 BaTiO_3 固溶体,不影响陶瓷的铁电性能,至多出现极少量的无破坏作用的 BaTi_3O_7 化合物。

6.3.3.8 Fe-C 合金相图

Fe-C 合金是二元合金中最典型的合金之一,工程上广泛应用的碳钢、铸铁等都属于 Fe-C 合金。Fe-C 合金相图是二元合金相图中具有代表性的相图,是 Fe-C 合金组织分析、工艺制度确定、合金性能预测的重要依据,在工程实际中有着重要的实用价值。

Fe-C 合金相图中有以下几个重要的相,它们是 3 种重要的固溶体—— δ -铁素体(δ -Ferrite)、奥氏体(Austenite)或 α -铁素体,以及一种金属间化合物——渗碳体(Cementite) Fe_3C 。此外,还有一种介稳相——马氏体(Martensite),介稳相在快冷时形成。

相图中有 3 种典型相间反应:



(1) 相图分析

Fe-C 合金是铁与碳组成的合金,碳在合金中以两种形式存在,一种是以化合物 Fe_3C 形式出现,另一种则以石墨形式存在。相应的 Fe-C 合金相图由实线(Fe- Fe_3C)和虚线(Fe-C)两部分构成,因而也称为双重相图,如图 6.50 所示。

首先分析 Fe-C 合金相图中的实线部分。其组元为 Fe 和 Fe_3C (渗碳体 C_m)。纯铁在固态时有两种同素异构体,存在于不同的温度范围。在 912°C 以下和 1394°C 到 1538°C 之间为体心立方结构。为了区别,室温至 912°C 之间称为 α -铁, 1394°C 到 1538°C 之间称为 δ -铁。在 912°C 到 1400°C 温度范围,铁以面心立方结构存在,称为 γ -铁。 Fe_3C (渗碳体)为间隙式化合物,该化合物稳定,在熔化前不分解,故可看作独立组元,将 Fe-C 合金相图划分为 Fe- Fe_3C 部分。

图 6.50 中有以下 5 个单相区:

- ① 液相区(L)——ABCD 线以上的区域为液相区。
- ② α 相区—— α 相为碳在 α -Fe 中的固溶体,具有体心立方结构,在 GPQ 区内。
- ③ γ 相区—— γ 相为碳在 γ -Fe 中的固溶体,具有面心立方结构,在 GSEJN 区内。
- ④ δ 相区—— δ 相为碳在 δ -Fe 中的固溶体,具有体心立方结构,在 AHN 区内。
- ⑤ Fe_3C (渗碳体 C_m)相区——Fe- Fe_3C 相图中,DFK 纵轴左侧的区域。

图 6.50 中的双相区,两个单相区所夹的区域为相应的双相区,在室温下不同成分范围的双相区均为 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 。

图 6.50 中的相区界线有以下几种:

- ① 液相线——ABCD。
- ② 固相线——AHJECF。
- ③ 包晶反应线——HJB,发生包晶反应, $L_B + \delta_H \longrightarrow \gamma_J$,形成奥氏体组织(A)。
- ④ 共晶反应线——ECF,发生共晶反应, $L_C \longrightarrow \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}_F$,形成莱氏体(Ledeburite)组织(Ld)。

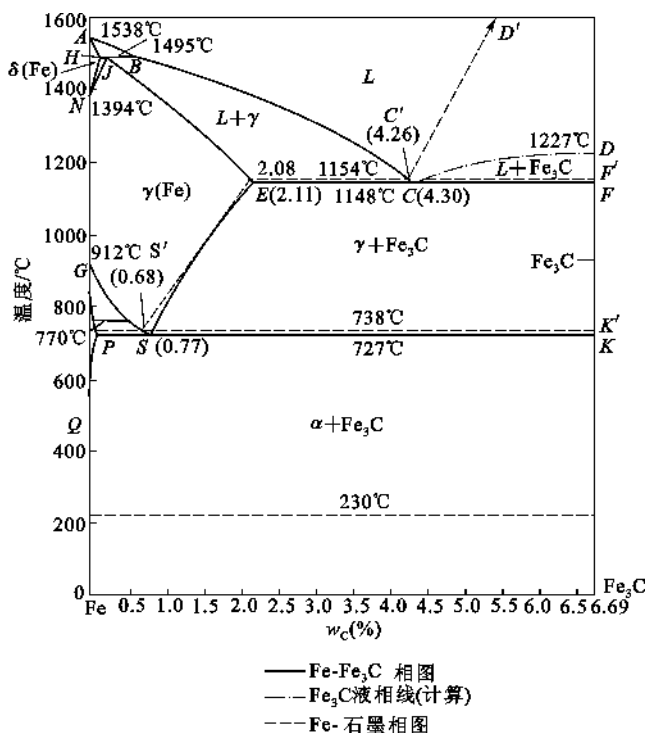


图 6.50 Fe-C 合金相图

⑤ 共析反应线——PSK, 发生共析反应, $\gamma_S \longrightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}_K$, 形成珠光体 (Pearlite) 组织 (P)。

⑥ 析出线——自单相中析出第二相

CD 线 $L \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}_I$

ES 线 $\gamma \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{II}$

PQ 线 $\alpha \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{III}$

因各单相中析出的形态不同, 故作为组织是有区别的, 以下标 I、II、III 来区别不同组织。

⑦ 其他相区界线 如 HN、GP 等。

相图中重要的无变量点有：

① 包晶反应点 J J 点成分的合金可以全部发生包晶反应。

② 共晶反应点 C 具有 C 点成分的液相发生共晶反应。

③ 共析反应点 S 具有 S 点成分的 γ 相发生共析反应。

Fe-Fe₃C 相图中个点的成分、温度及特性综合列于表 6.7。

表 6.7 Fe-Fe₃C 相图中个点的特性

符 号	温度(℃)	含碳量(%)	特 性 说 明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53	包晶反应是液相合金的成分
C	1148	4.30	共晶反应点
D	1227	6.69	渗碳体的熔点
E	1148	2.11	碳在 γ-Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69	渗碳体成分
G	912	0	α-铁→γ-Fe 的转变点
H	1495	0.09	碳在 δ-铁中的最大溶解度
J	1495	0.17	包晶反应点
K	727	6.69	渗碳体成分
N	1394	0	γ-铁→δ-Fe 的转变点
P	727	0.0218	碳在 α-Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77	共析反应点
Q	600	0.008	600℃碳在 α-Fe 中的最大溶解度

(2) Fe-C 合金的平衡结晶过程及组织

首先对 Fe-C 合金进行分类,一般按照有无共晶反应将 Fe-C 合金分为碳钢和铸铁两大类,即碳含量大于 2.11wt% 为铸铁,碳含量小于 2.11wt% 为碳钢(其中碳含量小于 0.0218wt% 为工业纯铁)。按 Fe-Fe₃C 相图结晶的铸铁,因其断口呈白亮色,成为白口铸铁。在工程上,按组织特征又将 Fe-C 合金细分为 7 类。所划分的各类 Fe-C 合金的名称、含碳量范围及室温平衡组织如表 6.8 所示。

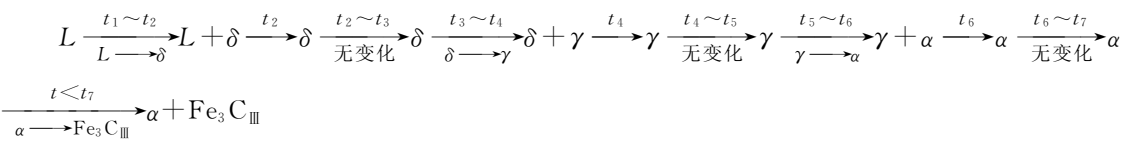
表 6.8 Fe-C 合金的分类

总 类	分类名称	含碳量(%)	室温平衡组织
铁	工业纯铁	<0.0218	铁素体或铁素体+三次渗碳体
钢	亚共析钢	0.0218~0.77	先共析铁素体+珠光体
	共析钢	0.77	珠光体
	过共析钢	0.77~2.11	先共析二次渗碳体+珠光体
铸铁	亚共析铸铁	2.11~4.30	珠光体+二次渗碳体+莱氏体
	共析铸铁	4.30	莱氏体
	过共析铸铁	4.30~6.69	一次渗碳体+莱氏体

以下对图 6.51 中指定成分合金的结晶过程进行分析。

① 工业纯铁(含碳量 0.01wt% 的合金 I)

图 6.51 中合金 I 结晶过程如下:



上述结晶过程表明,合金由液相完全转变为 δ 相后,随着温度下降,固溶体发生了两次同素异构转变。即冷却到 t₃ 温度时,开始发生 δ→γ 的同素异构转变,这一转变过程中奥氏体(γ)通常在 δ 相的晶界上形成核,然后长大(见图 6.52)。此过程在 t₄ 温度结束。冷却到温度

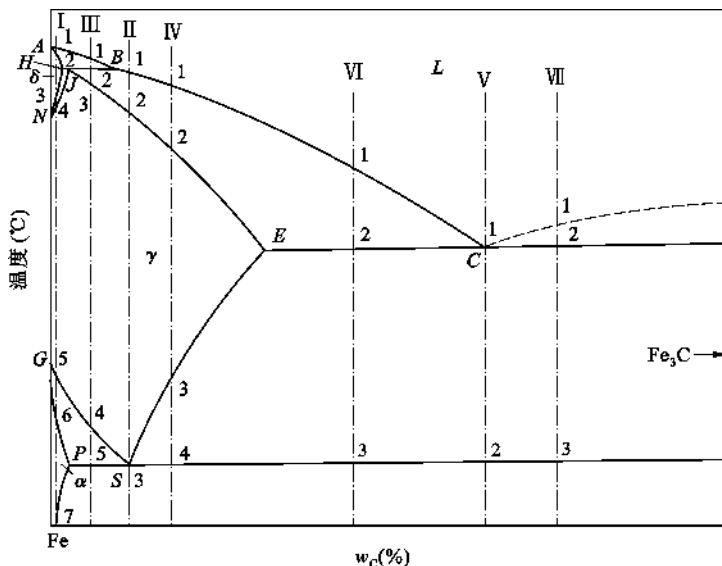


图 6.51 典型 Fe-C 合金冷却时组织转变过程分析

$t_5 \sim t_6$ 间又发生同素异构转变 $\gamma \rightarrow \alpha$, 温度到达 t_6 时全部转变为铁素体 α 。冷却至 t_7 时, 铁素体已呈饱和状态。温度低于 t_7 时, 将从铁素体中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 。在缓慢冷却条件下, 这种渗碳体以不连续网状沿铁素体晶界析出。

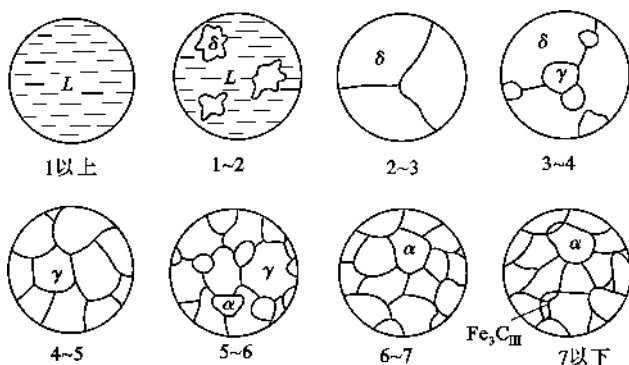


图 6.52 含碳量 0.01wt% 的工业纯铁结晶时组织结构示意图

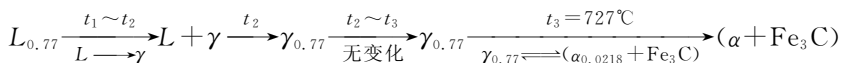
此成分的合金在室温时析出的 Fe_3C 的量可由杠杆规则计算:

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

以上计算将铁素体在室温时含碳量以零计。

② 共析钢(含碳量 0.77wt% 的合金 II)

图 6.51 中合金 II 结晶过程如下:



即合金 II 经匀晶转变全部形成奥氏体后, 于 727°C 的恒温下发生共析转变, 转变的产物为珠光体 P, 其中片层状的渗碳体 Fe_3C 分布在基体铁素体中(见图 6.53)。当放大倍数较低, 渗碳体片层无法分辨时, 就不能清楚地看到这种片层状组织。珠光体中片层状的 Fe_3C 经适当

的退火处理后,可呈球粒状分布在铁素体中,称为球状(或粒状)珠光体。

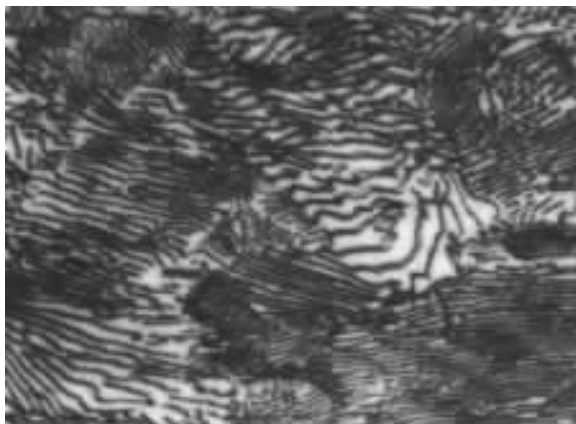


图 6.53 共析钢中的片状珠光体(1000×)

③ 亚共析钢(含碳量 0.4wt% 的合金Ⅲ)

图 6.51 中合金Ⅲ结晶过程如下:合金Ⅲ在 $t_1 \sim t_2$ 之间按匀晶转变析出 δ 固溶体。冷却到 t_2 温度(1495℃)时, δ 固溶体的含碳量为 0.09wt%,液相的含碳量为 0.53wt%。此时液相和 δ 相发生包晶反应 $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$ 。由于合金的含碳量(0.4wt%)大于 0.17wt%,所以包晶转变结束后,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,奥氏体的组成随温度下降沿 JE 线变化。冷却至 t_3 温度时,合金全部为含碳量等于 0.4wt% 的奥氏体。单相奥氏体在 t_4 温度时开始析出铁素体。随温度下降铁素体不断增加,铁素体的含碳量沿 GP 线变化,剩余奥氏体的含碳量沿 GS 线变化。当温度到达 t_5 (727℃)时,剩余奥氏体含碳量达 0.77wt%,发生共析转变成珠光体,此时合金组织为铁素体+珠光体。727℃ 以下,铁素体中将析出三次渗碳体 Fe_3C_{III} ,但数量很少,一般可以忽略。此合金室温时的组织为铁素体与珠光体,如图 6.54 所示。

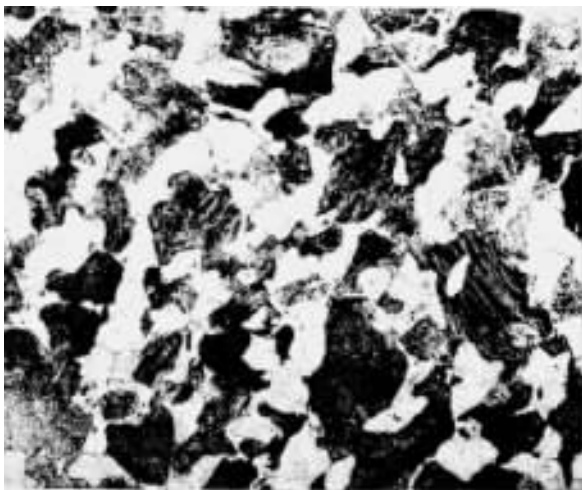


图 6.54 含碳量 0.4wt% 的碳钢室温时的组织
(白色—铁素体;黑色—珠光体)

亚共析钢的含碳量范围为 $0.0218 \sim 0.77\text{wt}\%$, 所以缓冷至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高。

若设亚共析钢的含碳量为 c , 利用杠杆规则可推算出珠光体质量百分数的近似值 w_p 为:

$$w_p = \frac{c - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \approx \frac{c}{0.8} \quad (6.10)$$

式(6.10)中近似取珠光体 P 的含碳量为 $0.8\text{wt}\%$, 利用式(6.10)可方便地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差别, 也可以根据组织中珠光体 P 所占面积的百分数, 反推出亚共析钢的含碳量。

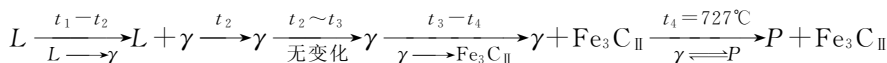
同样, 合金中各相的含量为:

$$w_a = \frac{6.69 - c}{6.69 - 0.0218} \times 100\% \quad (6.11)$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{c - 0.0218}{6.69 - 0.0218} \times 100\% \quad (6.12)$$

④ 过共析钢(含碳量 $1.2\text{wt}\%$ 的合金Ⅳ)

图 6.51 中合金Ⅳ结晶过程如下:



在过共析钢, 由 γ 中析出的二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 呈网状分布在奥氏体晶界上。 727°C 发生共析转变后, 最终得到的室温组织为网状的二次渗碳体和珠光体, 如图 6.55 所示。二次渗碳体的量随含碳量增加而增加, 含碳量为 $2.11\text{wt}\%$ 时, 二次渗碳体的量达到最大值:

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

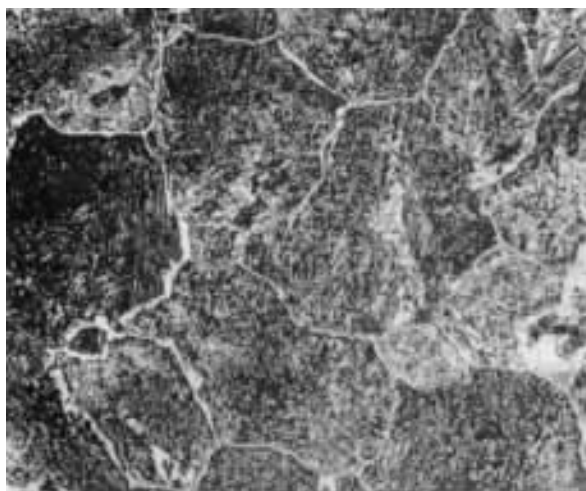
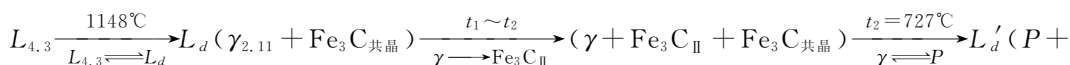


图 6.55 含碳量 $1.2\text{wt}\%$ 的过共析钢缓慢冷却后的组织($500\times$)(硝酸酒精浸蚀)

白色网状相为二次渗碳体, 暗黑色为珠光体

⑤ 共晶白口铸铁(含碳量 $4.3\text{wt}\%$ 的合金Ⅴ)

图 6.51 中合金Ⅴ结晶过程如下:



$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{共晶}}$)

共晶反应完成后,随温度下降,共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体,它通常依附在渗碳体上而无法分辨。727℃时奥氏体转变为珠光体,最后得到由珠光体、二次渗碳体和共晶渗碳体组成的组织,此组织称为室温莱氏体,用 L'_d 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($\gamma \longrightarrow P$)。因此,常将室温莱氏体称为低温莱氏体或变态莱氏体,见图 6.56。

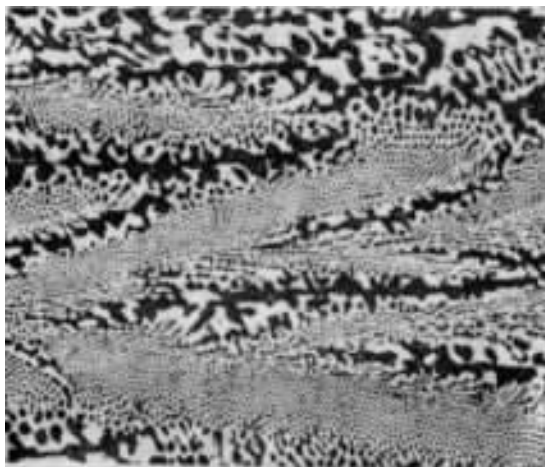
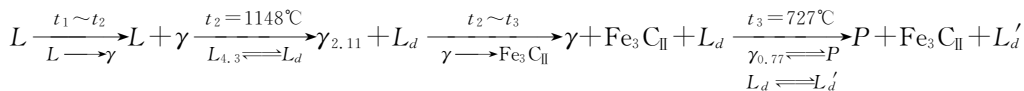


图 6.56 共晶白口铸铁的室温组织——低温莱氏体(白色基体是共晶渗碳体,黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体)200×

⑥ 亚共晶白口铸铁(含碳量 3.0wt% 的合金Ⅵ)

图 6.51 中合金Ⅵ结晶过程比较复杂(见图 6.57),分析如下:



上述结晶过程表明,亚共晶成分的 Fe-C 合金在结晶开始有一个先共晶奥氏体的析出过程。当温度降到 1148℃时合金分解成两部分,即含碳量 2.11wt% 的奥氏体和含碳量 4.3wt% 的液相。在随后的冷却中,含碳量 4.3wt% 的液相在 1148℃发生共晶反应转变为莱氏体。然后在 727℃发生共析转变成为低温莱氏体 L'_d ;而含碳量 2.11wt% 的先共晶奥氏体,自 1148℃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℃发生共析转变成为珠光体,最后为 $P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。合金的组织最终为 $P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + L'_d$ (见图 6.58)。

铸铁组织中各相的质量百分数可以通过杠杆规则计算:

$$\begin{aligned} w_{L'_d}' &= \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} \times 100\% = 40.6\% \\ w_P &= \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 46\% \\ w_{\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}} &= \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 13.4\% \end{aligned}$$

⑦ 过共晶白口铸铁(含碳量 5.0wt% 的合金Ⅶ)

图 6.51 中合金Ⅶ结晶过程如下:

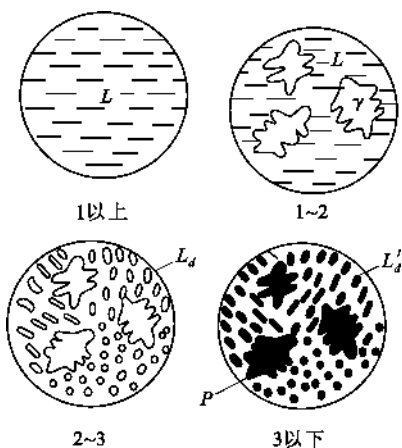


图 6.57 含碳量 3.0wt% 的亚共晶白口铸铁结晶过程示意图

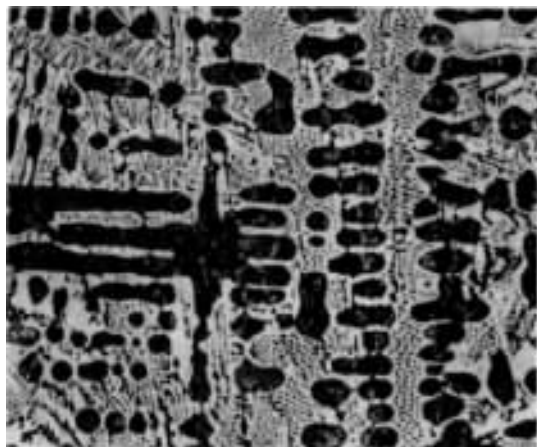
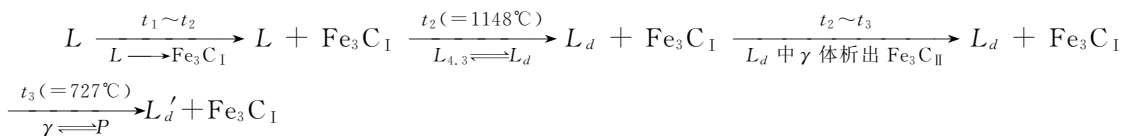


图 6.58 亚共晶白口铸铁室温下的组织(黑色树枝状组织是珠光体,其余为莱氏体)200×



含碳量 5.0wt% 的过共晶白口铸铁室温组织为 $L_d' + \text{Fe}_3\text{C}_I$, 如图 6.59 所示。组织中各相的质量百分数为:

$$\begin{aligned}
 w_{L_d'} &= \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx 71\% \\
 w_{\text{Fe}_3\text{C}_I} &= \frac{5.0 - 4.3}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx 21\%
 \end{aligned}$$

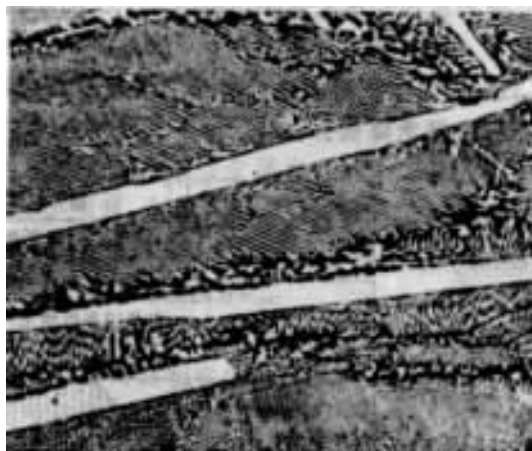


图 6.59 过共晶白口铸铁冷却至室温后的组织(白色条片式一次渗碳体,其余为莱氏体)100×

(3) 含碳量对 Fe-C 合金平衡组织及力学性能的影响

① 含碳量对平衡组织的影响

根据上述 Fe-C 合金中各组分平衡结晶过程中组织转变的分析,可将 Fe-Fe₃C 相图中相区

按组织组成物或组成相填写,如图 6.60 所示。在不同组成的 Fe-C 合金室温组织中,各组成相的相对含量如图 6.61 所示。由图 6.60 和图 6.61 可以看出,随含碳量增加,Fe-C 合金组织的相应变化为:

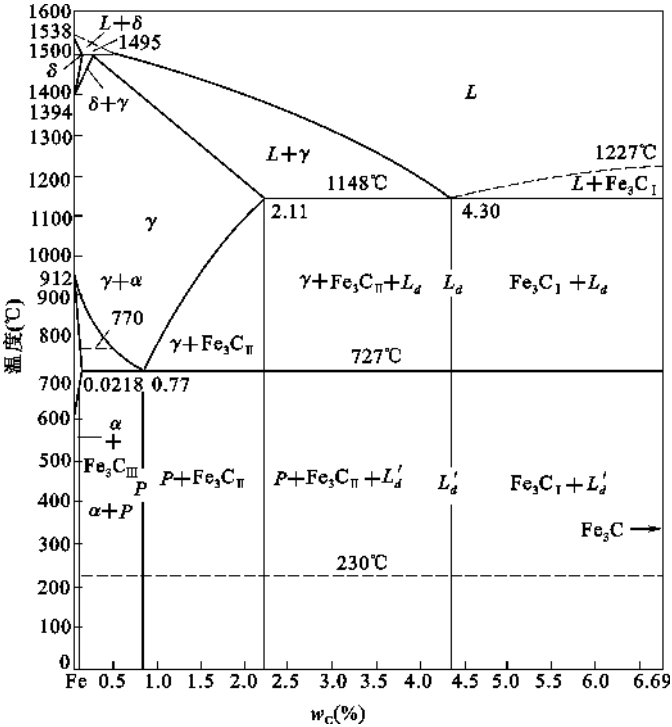
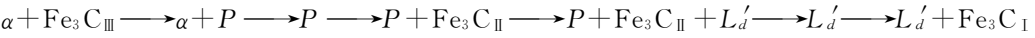


图 6.60 Fe-C 合金相图中相区组成物或组成相

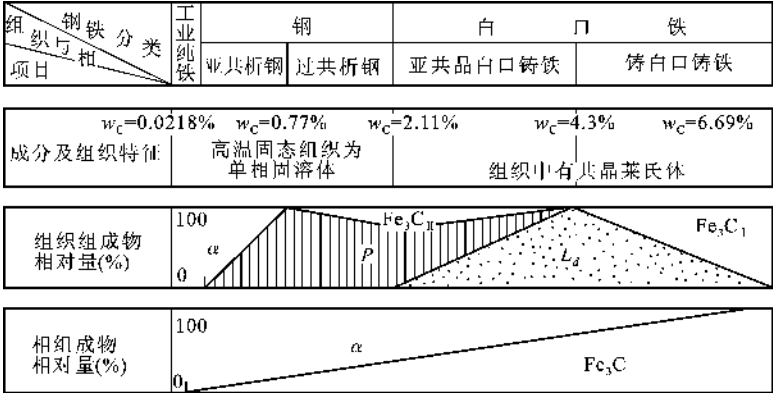
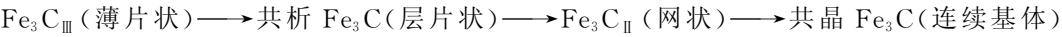


图 6.61 Fe-C 合金的成分与组织的关系

从相平衡角度看,Fe-C 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。当含碳量为零时,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,渗碳体由零增至百分之百,其形态亦发生变化:



→ Fe_3C_1 (粗大片状)。

② 含碳量对力学性能的影响

铁素体硬度、强度低,但塑性好,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。细片状的渗碳体分布在铁素体基体中,起到强化作用。珠光体的力学性能如下: $\sigma_{0.2} \approx 600\text{MPa}$, $\sigma_b \approx 1000\text{MPa}$, $\delta \approx 10\%$, $\psi \approx 12\% \sim 15\%$, 硬度 $\approx 240\text{HBS}$ 。珠光体的数量对 Fe-C 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、硬度增加,塑性与韧性降低。过共析钢除珠光体外,还出现了二次渗碳体,当含碳量不超过 1wt% 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,含碳量接近 1wt% 时,强度达到最大值。含碳量超过 1wt% 后,因二次渗碳体的数量逐渐增多而呈连续网状分布,使钢的脆性迅速增加,塑性大大降低, σ_b 也随之降低。

6.4 三元系统

三元系统是包括三个独立组元的系统,即 $C=3$,比二元系统要复杂得多。对于三元凝聚系统,其相律可写成 $F=C-P+1=4-P$ 。当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=3$; 当 $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=4$ 。即在三元凝聚系统中,最多可以四相平衡共存,四相平衡时为无变量过程;系统的最大自由度数为 3,这三个独立变量是温度和三组元中任意两个组元的浓度。由于有三个变量,用平面图形已无法表示,所以三元系统相图采用空间中的三棱柱体来表示。三棱柱的底面三角形表示三元系统的组成,三棱柱的高是温度坐标。

6.4.1 三元系统组成表示法

由于增加了一个组元,三元系统的组成已不能用直线表示,通常是用一个每条边被均分为 100 等分的等边三角形来表示,这种等边三角形称为组成三角形,也称浓度三角形或吉普斯三角形,如图 6.62 所示。

浓度三角形的三个顶点分别表示三个纯组元,即顶点 A、B、C 分别表示组元 A、B 和 C 的组成为 100%。此三角形的每一条边表示二元系统中两个组元的相对含量。三角形内任一点表示含有 A、B 和 C 三组元的某个三元系统组成。如图 6.62 中组成三角形中 M 点,经 M 引三条线分别平行于三角形的三条边,构成三个等边小三角形 $\triangle aaa$ 、 $\triangle bbb$ 、 $\triangle ccc$ 。这三个等边小三角形位于等边大三角形内,九条边总和正好等于大三角形的三条边之和,而且 $a+b+c=AB=BC=AC$ 。可见,在三角形内任一点都有对应的 a、b、c 三个值,而且这三个数值之和是定值,总是等于三角形的一边长。因此,可以用这三个小三角形的边长 a、b、c 来表示三角形内任一点的组成含量。把三角形每一条边分为 100 等分,则 M 点就可以用同一单位来度量, a 表示 M 组成点的 A 含量, b 表示 M 组成点的 B 含量, c 表示 M 组成点的 C 含量, $a+b+c=100\%$ 。

如果已知某个三元系统在浓度三角形内的组成点位置,其组成可以通过双线法,即经 M 点引三角形任意两条边的平行线,根据它们在第三条边上的交点来确定。例如图 6.63 中的 M 点的三个组元的含量可用下面的方法求得:经 M 点作 AC 和 BC 两条边的平行线与第三条边 AB 相交于 D、E,把 AB 边分为三段,远离 A 顶点的一段 a ($a=BE$) 代表 A 组元的含量 A%, 远离 B 顶点的一段 b ($b=AD$) 代表 B 组元的含量 B%, 中间一段 c ($c=DE$) 代表对面顶点

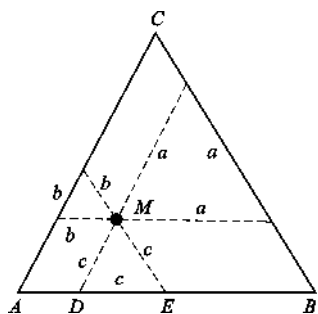


图 6.62 浓度三角形

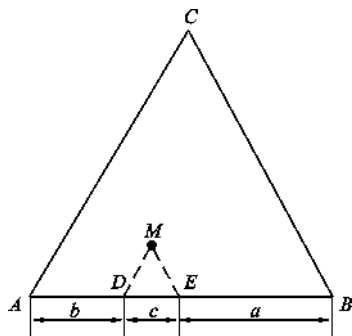


图 6.63 双线法确定三元组成

C 组元的含量 $C\%$ 。这样 M 点的组成在一条边上就表示出来了。反之,若一个三元系统的组成已知,也可用双线法确定该组成在浓度三角形内的位置。例如各组元含量分别为 $A=50\%$, $B=30\%$, $C=20\%$,欲求组成点在三角形中的位置,可在 AB 边上取 $BE=50\%$, $AD=30\%$, $DE=20\%$ 分别表示 A 、 B 、 C 含量。过 D 、 E 点引两条线分别平行 AC 和 BC 并交于 M 点,则 M 点为所求的三元组成点。

根据浓度三角形的这种表示组成的方法不难看出,一个三元组成点愈靠近某一角顶,该角顶所代表的组元的含量必定愈高。

与二元系统一样,三元系统的组成可以用质量百分数 ($\text{wt}\%$),也可以用摩尔百分数 ($\text{mol}\%$) 或摩尔分数 (x) 表示,但不能在一个相图中同时使用两种不同的浓度单位。

6.4.2 浓度三角形的性质

在浓度三角形内,下面几条规则对分析实际问题是有帮助的。

6.4.2.1 等含量规则

在浓度三角形中,平行于一条边的直线上所有各点的组成中含对面顶点组元的量相等。图 6.64 中, MN 线平行于 AB 边,因此 MN 线上的 Q 、 P 、 R 等各点中含 C 组元的量相等,都为 $c\%$,变化的只是 A 、 B 的含量,这从图上可以很清楚地看出来。

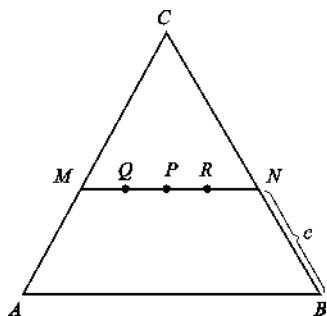


图 6.64 等含量规则

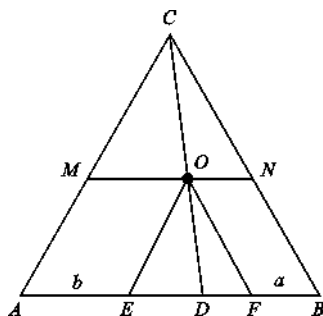


图 6.65 等比例规则

6.4.2.2 等比例规则

从浓度三角形某顶点向其对边作射线(或与其对边上任一点的连线),线上所有各点的组成中含其他两个组分的量的比例不变。如图 6.65,通过顶点 C 向对边 AB 作射线 CD (D 是 AB 边上任一点), CD 线上各点 A 、 B 、 C 三组分的含量皆不同,但 A 与 B 含量的比值是不变

的,都等于 $BD : AD$ 。

此规则可以证明如下:在 CD 线上任取一点 O ,过 O 作 $MN \parallel AB, OE \parallel AC, OF \parallel BC$,所以 $BF = a, AE = b$ (a 表示 A 含量, b 表示 B 含量),则:

$$\frac{a}{b} = \frac{BF}{AE}$$

又

$$BF = NO, \quad AE = MO$$

故

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{MO}$$

因

$$\triangle CNO \sim \triangle CBD, \triangle CMO \sim \triangle CAD$$

有

$$\frac{CO}{CD} = \frac{NO}{BD} = \frac{MO}{AD}, \frac{NO}{MO} = \frac{BD}{AD}$$

所以

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{MO} = \frac{BD}{AD} = \text{定值}$$

6.4.2.3 背向线规则

在浓度三角形中,一个三元系统的组成点愈靠近某个顶点,该顶点所代表的组元的含量就愈高;反之,组成点愈远离某个顶点,系统中该顶点组元的含量就愈少。由等比例规则可以推知,在浓度三角形中若有一熔体在冷却时析出某一顶点所代表的组元,则液相中该顶点组元的含量不断减少,而其他两个组元的含量之比保持不变,这时液相组成点必定沿着该顶点与熔体组成点的连线向背离该顶点的方向移动。这一推论称为背向线规则,如图 6.66 中,若从组成为 M 的熔体中析出 C 晶相,则液相中 C 晶相的含量不断减少,而 A 、 B 的量的比例保持不变,液相必定沿着 CM 线向背离 C 的方向移动。析出的 C 晶相越多,则移动的距离越远。这一规则在分析冷却结晶过程中液相的变化途径时非常重要。

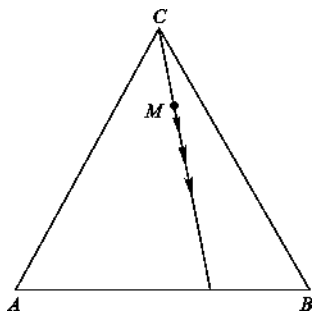


图 6.66 背向线规则

6.4.2.4 杠杆规则

二元系统中的杠杆规则可以推广到三元系统中来,并且得到更广泛的应用。

在三元系统的相平衡中常常要解决以下两方面的问题,即当两个组成的质量为已知的三元混合物(或相)混合成一个新的混合物(或相)时,如何求出新混合物的组成;若已知组成的某三元混合物(或相)分解成两个具有确定组成的新混合物(或相)时,如何求出两个新混合物(或相)的相对数量关系。这类问题在浓度三角形内应用杠杆规则即可得到解决。

三元系统的杠杆规则表述如下:当两个组成已知的三元混合物(或相)混合成一个新的混合物(或相)时,则新混合物(或相)的组成点必在两个原始混合物(或相)组成点的连线上,且位于两点之间,两个原始混合物(或相)的质量之比与它们的组成点到新混合物(或相)组成点之间的距离成反比。

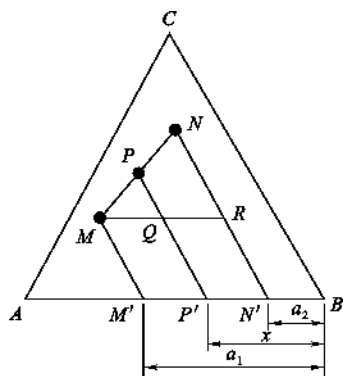


图 6.67 杠杆规则

如图 6.67 中,两个已知的三元系统 M 和 N ,其质量分别为 m 和 n ,根据杠杆规则,混合后形成的新系统 P 的组成点一定在 MN 的组成点连线上,且在 M 和 N 之间,同时有下列关系:

$$\frac{m}{n} = \frac{PN}{MP}$$

现证明如下:

过 M 点作 $MR \parallel AB$,过 M 、 N 和 P 点分别引三条线平行于 BC 并与 AB 边相交于 M' 、 N' 和 P' 点,则 AB 边上对应的截线 $M'B$ 、 $N'B$ 、 $P'B$ 分别为 M 、 N 、 P 中组元 A 的含量,即 M 中 A 的含量为 $a_1\%$, N 中 A 的含量为 $a_2\%$, P 中 A 的含量为 $x\%$ 。根据物料平衡原理,混合前后 A 的总量应保持不变,故得

$$ma_1\% + na_2\% = (m+n)x\%$$

整理、化简得

$$\frac{m}{n} = \frac{x - a_2}{a_1 - x}$$

由图可知

$$x - a_2 = QR, a_1 - x = MQ$$

于是

$$\frac{m}{n} = \frac{QR}{MQ}$$

在 $\triangle MNR$ 中 $MP : PN = MQ : QR$,所以

$$\frac{m}{n} = \frac{PN}{MP}$$

设新混合物 P 的质量为 p ($p = m + n$),则

$$\frac{m}{p} = \frac{PN}{MN}, \quad \frac{n}{p} = \frac{MP}{MN}$$

根据上述杠杆规则可以推论:由一相分解为两相时,这两相组成点必分布于原始组成点的两侧,且三点成一条直线。

在三元系统中,还会遇到已知三个三元混合物生成一个新混合物,求新混合物的组成;或者一种混合物分解成三种物质,求它们的质量比等问题,解决这类问题要应用两次杠杆规则,并可由此导出浓度三角形中的重心规则。

6.4.2.5 重心规则

三个三元混合物生成一个新混合物以及一种混合物分解成三种物质时,系统中便出现了四相平衡并存。三元系统中的最大平衡相数是四个。处理四相平衡问题,重心规则十分有用。

设处于平衡的四相组成(及数量)分别为 M 、 N 、 Q 和 P ,这四个相点的相对位置可能存在如图 6.68 所示的三种配置方式,因此重心规则包括重心位置规则、交叉位置规则和共轭位置规则。

(1) 重心位置规则

如图 6.68(a),把 M 、 N 、 Q 三相混合,要得到新相点 P ,可采用下述方法:根据杠杆规则先将 M 和 N 混合成 S , S 相的组成点必定在 MN 连线上,且在 M 和 N 之间,具体位置要根据

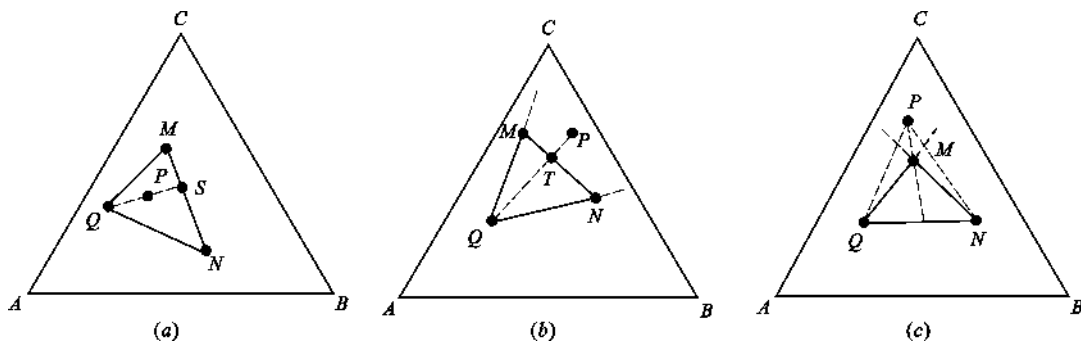


图 6.68 重心规则

(a) 重心位置; (b) 交叉位置; (c) 共轭位置

M 、 N 的相对数量而定,接着把 S 和 Q 混合得到 P 相。即 $M+N=S$, $S+Q=P$ 。综合两式,所以

$$M+N+Q=P$$

上式称为重心位置规则,其含义是 P 相可以通过 M 、 N 、 Q 三相合成而得, P 相的数量等于 M 、 N 、 Q 三相数量之总和, P 相的组成点处于 M 、 N 、 Q 三相所构成的三角形内,其确切位置可用杠杆规则分步求得。反之,从 P 相可以分解出 M 、 N 、 Q 三相。

P 点所处的这种位置称为重心位置。若 P 为液相点,则此过程为低共熔过程。

这里应特别指出,重心位置是指力学中心位置,而并非几何中心位置,只有当三个原始混合物的数量都一样时,其重心位置才是几何中心位置。

(2) 交叉位置规则

若新相 P 点的位置不在 M 、 N 、 Q 所形成的三角形内,而是在三角形某边的外侧,且在其他两条边的延长线所夹的范围内,称为交叉位置。由图 6.68(b) 可以看到, P 点在 $\triangle MNQ$ 外, MN 边的一侧。根据杠杆规则,由 M 和 N 可合成得 T 相,由 P 和 Q 也可以合成得 T 相,即 $M+N=T$, $P+Q=T$ 。综合两式,可以得到

$$P+Q=M+N$$

上式称为交叉位置规则,其含义是 P 和 Q 可以合成得到 M 和 N 相,或要使 P 分解为 M 和 N ,必须加入 Q 。反之, M 、 N 相合成也可以得到 P 和 Q 相。

P 的位置用杠杆规则或按组成及数量均可求得。当 P 点为液相组成点的位置时,便是液相回吸一种晶相而结晶析出其他两种晶相的一次转熔(单转熔)过程。

(3) 共轭位置规则

若 P 点处在 M 、 N 、 Q 三相所形成的三角形某顶角的外侧,且在形成此顶角的两条边的延长线范围内,称为共轭位置。图 6.68(c) 中示出 P 点在 $\triangle MNQ$ 外、 M 顶点的一侧,把 PQ 、 PN 连接起来得到 $\triangle PQN$, M 点处在三角形内重心位置,即由 P 、 Q 和 N 可以合成 M 相,或由 M 相可分解出 P 、 Q 和 N 相。其关系表示如下:

$$P+Q+N=M$$

上式称为共轭位置规则,其含义是要由 P 转变为 M ,必须在 P 中加入 N 和 Q 才可实现。

当 P 点为液相点时,便是液相回吸两种晶相而析出另外一种晶相的二次转熔(双转熔)过程。

在三元系统中,重心规则对判断无变量点的性质非常重要。

还需再说明一点,事实上任意三角形都可以作为浓度三角形,只是三角形的三条边绝对长度不相等而已。

6.4.3 三元系统相图的基本类型

6.4.3.1 具有一个低共熔点的三元系统相图

这种系统是三组元在液相中完全互溶,在固相中完全不互溶,三组元各自从液相分别析晶,不形成固溶体,不生成化合物的系统,因而是最简单的三元系统。

(1) 立体状态图

如前所述,三元系统相图要用空间中的三方棱柱体表示,其底面乃表示系统组成的浓度三角形,高是温度坐标。最简单的三元系统相图如图 6.69(a)所示,三棱柱的三条棱 AA' 、 BB' 和 CC' 分别表示三个纯组元 A 、 B 和 C 的状态, A' 、 B' 、 C' 是三个纯组元的熔点;三个侧面是三个最简单的二元系统 A - B 、 B - C 和 A - C 系统的状态图, E_1 、 E_2 和 E_3 为相应二元系统的低共熔点。

二元系统中的液相线,在三元立体状态图中发展为液相面,如 $A'E_1E'E_3$ 液相面即是从 A 组元在 A - B 二元系统中的液相线 $A'E_1$ 和在 A - C 二元系统中的液相线 $A'E_3$ 发展而成。因而 $A'E_1E'E_3$ 液相面是一个饱和曲面,凡在此液相面上方的高温熔体冷却到此液相面的温度时便开始对 A 晶相饱和,析出 A 的晶体。所以液相面代表了一种二相平衡状态。在 $B'E_2E'E_1$ 液相面上是液相与 B 晶相两相平衡,而在 $C'E_2E'E_3$ 液相面上则是液相与 C 晶相平衡。根据相律,在液相面上相数 $P=2$,自由度 $F=2$ 。

两个相邻的液相面相交得到一条空间中的曲线,本系统共有三条这样的曲线: E_1E' 、 E_2E' 和 E_3E' ,称为界线。界线上的液相同时对两种晶相饱和,因此界线上是一个液相和两种晶相平衡共存。如在 E_1E' 界线上平衡共存的是液相、 A 晶相和 B 晶相,而在 E_2E' 界线上平衡并存的是液相和 B 、 C 两种晶相。由于 $P=3$,所以界线上 $F=1$ 。

三个液相面或三条界线相交于 E' 点, E' 点上的液相同时对 A 、 B 、 C 三种晶相饱和,冷却时将同时析出这三种晶相,因此, E' 点是系统的三元低共熔点。在 E' 点系统处于四相平衡状态,自由度 $F=0$,因而是一个三元无变量点。通过 E' 点做的平行于底面的平面称为固相面(也就是结晶结束点,图中未画出)。

在整个立体状态图中,液相面以上的空间是液相存在的单相区;固相面以下是三种固相平衡共存的相区;在液相面和固相面之间的空间内是液相和一种晶相平衡共存的二相区或液相与两种晶相平衡共存的三相区。

(2) 平面投影图

三元系统的立体状态图不便于实际应用,解决的方法是把立体图向底面浓度三角形投影成平面图。图 6.69(b)便是(a)图在平面上的投影。在投影图中,三角形的三个顶点 A 、 B 、 C 是三个单元系统的投影;三条边是三个二元系统的投影, e_1 、 e_2 和 e_3 分别是三个二元系统的低共熔点的投影;三个初晶区 A 、 B 、 C 是三个液相面的投影;三条界线 e_1E 、 e_2E 和 e_3E 是空间中的三条界线的投影。而低共熔点 E 则是空间状态图中的 E' 点的投影。投影图上各点、线、区中平衡共存的相数与自由度数和立体图上对应的点、线、面上相同。

(3) 投影图上的温度表示方法

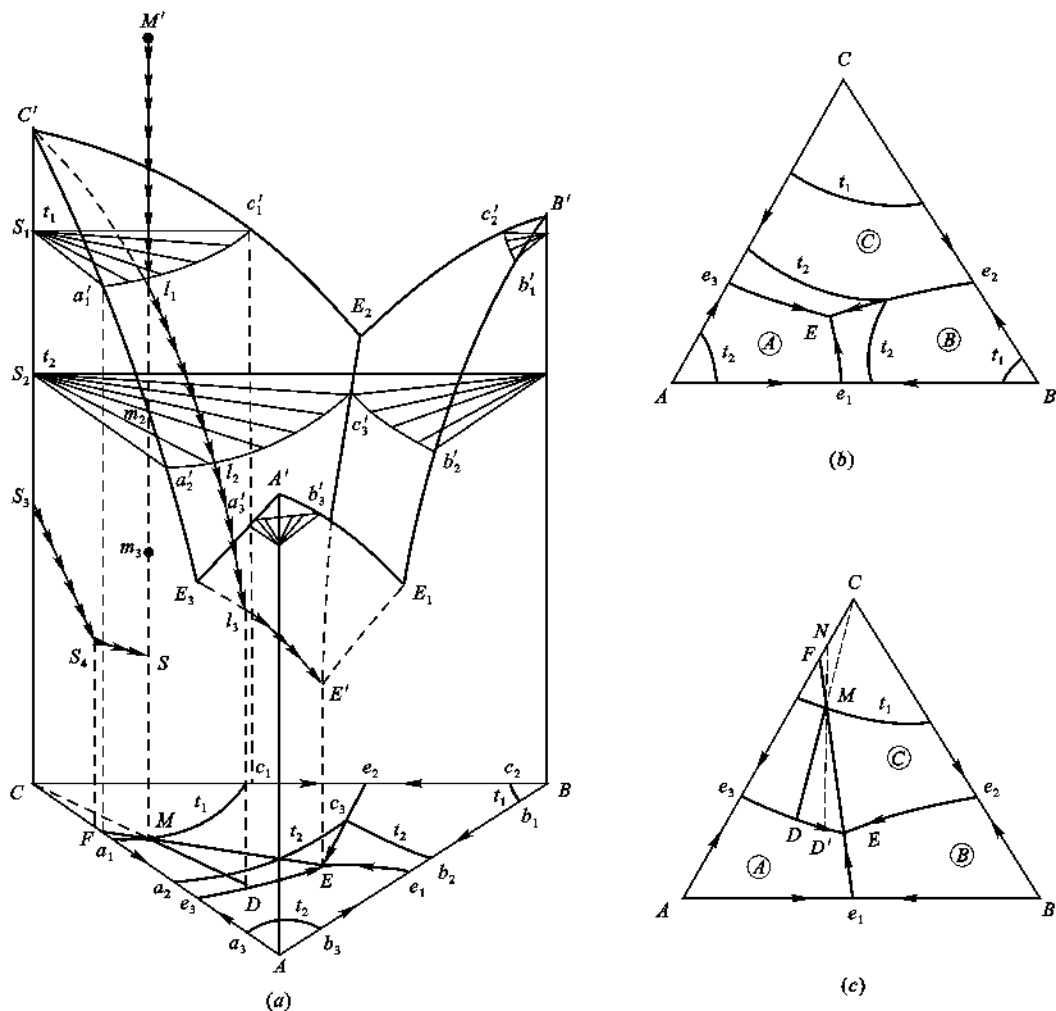


图 6.69 具有一个低共熔点的简单三元系统相图

(a) 具有一个低共熔点的简单三元系统立体相图; (b) 平面投影图; (c) 结晶路线

平面投影图上的温度通常用以下方法表示:

① 将一些固定的点(如纯组元或化合物的熔点,二元和三元的无变量点等)的温度直接标在图上或另列表注明。

② 在界线上用箭头表示温度的下降方向,三角形边上的箭头则表示二元系统中液相线温度下降的方向。

③ 在初晶区内,温度用等温线表示。在立体图中通过温度轴每隔一定的温度间隔(例如间隔 1000°C)作与底面浓度三角形平行的等温面(如图 6.69(a)立体图中的 t_1 和 t_2 等温面),这些面与液相面相交所形成的相交线乃立体图的等温线,如图 6.69(a)中的 $a'_1c'_1$ 、 $a'_2c'_2$...,将这些等温线投影到底面浓度三角形中便得到投影图初晶区内的等温线。显然,液相面愈陡,投影图上等温线便愈密。所以,投影图上等温线的疏密可以反映出液相面的陡势。根据投影图上的等温线可以确定熔体在什么温度下开始析晶以及系统在某温度时与固相平衡的液相组成。由于等温线使相图的图面变得复杂,所以有些相图中并不画出等温线。

界线上的温度下降方向将在后面详细介绍其判断方法。

(4) 冷却析晶过程

由于实际应用的主要是投影图,而不是立体状态图,所以三元熔体的冷却析晶过程的讨论乃以投影图为主。在投影图上分析一个熔体的冷却析晶过程,亦即讨论冷却过程中液相组成点和固相组成点的变化路线以及最终析晶的产物。现以图 6.69(c)投影图中的熔体 M 为例并结合图 6.69(a)立体图进行分析。

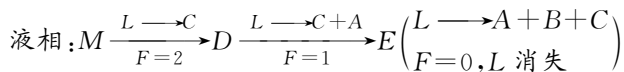
三元熔体 M 在析晶过程中虽然不断有晶体析出,固、液相组成都在不断地变化,但它们仍都在系统内,并没有逸出,所以系统的总组成不发生变化,只是温度下降,表现在投影图上,系统的组成点 M 在冷却过程中始终不变。 M 点位于组分 C 的初晶区内,且处在 t_1 等温线上,完全熔融后,系统所处的状态由图 6.69(a)上的 M' 点表示。冷却时,系统的状态点沿着 $M'M$ 线移动到组分 C 的液相面 $C'E_2E'E_3$ 上的 l_1 点, l_1 是 t_1 等温线 $a_1'c_1'$ 上的一点。说明冷却到 t_1 时的瞬间,组分 C 的晶相开始结晶析出,即 $L \rightarrow C$ 。因为只有 C 析出,在液相中的 A 和 B 的量的比例固定不变,所以在投影图 L 液相组成将沿着 CM 射线,向着离开 C 的方向移动到 D 点。在液相面上的液相状态点从 l_1 移动到 l_3 ,这条曲线是通过 CM 和 CC' 作的平面与液相面的交线。根据相律,此时系统中 $P=2$,则 $F=2$,因受液相中 A 和 B 的量的比例不变这一条件的限制,因而系统表现出单变的性质,即随着系统温度的下降,液相状态点只能沿着液相面 $C'E_2E'E_3$ 上的 l_1l_3 线,从 l_1 变化到 l_3 ,在投影图上液相组成沿 MD 线由 M 点向 D 点移动。因只有 C 析出,相应的固相状态点从 CC' 棱上的 S_1 变化到 S_3 ,在投影图上固相组成在 C 点。

当结晶过程到达界线 E_3E' 上的 l_3 点即投影图中界线 e_3E 上的 D 点时,因 E_3E' 是 C 和 A 的液相面相交的界线,液相对 C 和 A 都达到饱和,继续冷却,晶体 C 和 A 将同时结晶析出,即 $L \rightarrow A+C$,此时三相共存。根据相律, $P=3$,则 $F=1$,故系统温度可再下降,液相状态点沿着 E_3E' 向 E' 点变化,在投影图上液相组成沿着 DE 向 E 点变化。相应的固相状态点从 S_3 向 S_4 变化,因固相中只有 C 和 A 的晶体,所以其组成点只能在投影图中的 CA 二元系统上,从 C 向 F 点变化。根据杠杆规则,液相组成点、固相组成点和系统的总组成点 M 应在同一条直线上,这样随着析晶过程的进行杠杆以系统的总组成点 M 为支点旋转,当液相线沿界线变化时,杠杆与 CA 边的交点即为与液相平衡的固相组成点。例如,当液相组成点达到 D' 点时,与该液相平衡的固相的组成点在杠杆与 CA 边的交点 N 处。当液相组成刚变化到 E 点时,相应的固相组成点即到达 F 点。

当结晶过程到达三元低共熔点 E' 即投影图中的 E 点时,再继续冷却,晶体 C 、 A 和 B 将同时结晶析出,即 $L \rightarrow A+B+C$,此时四相平衡共存。根据相律, $P=4$,则 $F=0$,系统为无变量平衡,温度保持不变。在此析晶过程中,液相组成在投影图中的 E 点不变,但液相的量在逐渐减少。由于固相已是 A 、 B 、 C 三种晶相的混合物,所以固相组成点离开 F 点进入三角形内部,沿 FM 线从 F 向 M 变化。当固相组成点与系统总组成点 M 重合时,液相消失,析晶过程结束,最终的析晶产物是 A 、 B 、 C 三种晶相,因 $P=3$,则 $F=1$,系统的温度可以继续下降直到室温为止。

图 6.69(c)投影图中熔体 M 的冷却析晶过程和图 6.69(a)中熔体 M' 的冷却析晶过程是一致的。将两图结合起来则更能加深对三元系统中熔体冷却析晶过程的理解。

投影图中熔体 M 的冷却析晶过程可用下式表示



从以上析晶过程的讨论,可以总结出在具有一个低共熔点的三元系统投影图上表示熔体冷却析晶过程的规律:

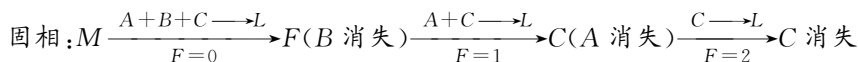
① 原始熔体 M 在哪个初晶区内,冷却时,从液相中首先析出该初晶区所对应的那种晶相, M 熔体所处等温线温度表示析出初晶相的温度。在初晶相的析出过程中,液相组成点的变化路线遵守背向线规则。

② 冷却过程中系统的总组成点即原始组成点在投影图上的位置始终不变,而且系统的总组成点、液相组成点和固相组成点始终在一条直线上,形成杠杆。此杠杆随着固、液相组成的变化,以系统总组成点为支点旋转。液相组成点的变化途径一般是从系统的组成点开始,经过相应的初晶区、界线,直到三元低共熔点为止;固相组成点的变化途径则一般是从三角形的某一个顶点开始(只析出一种晶相),经过三角形的一条边(同时析出两种晶相),进入三角形内部(同时析出三种晶相),直到与系统的总组成点重合(结晶结束)。固、液相的变化途径形成一条首尾相接的曲线。

③ 无论熔体 M 在三角形 ABC 内的何种位置,析晶产物都是 A 、 B 、 C 三种晶相,而且都在 A 、 B 、 C 三个初晶区所包围的三元无变量的低共熔点上结晶结束。因此三元低共熔点一定是结晶的结束点。

加热过程与冷却析晶过程相反,组成为 M 的三元混合物加热到 T_E 温度时 A 、 B 、 C 共同熔融,开始出现组成为 E 的液相,系统中四相平衡, $P=4$, $F=0$ 。系统温度保持恒定,液相组成保持在 E 点不变,但液相量不断增加, A 、 B 、 C 三种晶相的量不断减少,固相组成沿着 EM 连线的延长线由 M 向 F 变化。当固相组成达到 F 点时, B 晶相首先熔融完,这样系统处于三相平衡,温度可以继续升高。随着温度的升高,液相组成离开 E 点沿界线向 D 点变化,固相沿 CA 边由 F 点向 C 点变化, A 晶相和 C 晶相不断熔融,液相量继续增加。当固相组成达到 C 点时, A 晶相熔融完毕,系统中只剩下液相和 C 晶相两相,这时液相组成为 D 。继续加热, C 晶相不断熔融,液相组成点在初晶区内沿 DMC 线,由 D 点向 M 点变化。当液相组成点到达 M 点时, C 晶相也完全熔融,系统成为单一的液相。 M 点所对应等温线温度为 M 三元固体混合物完全熔融温度。

M 三元混合物的加热熔融过程可用下式表示:



(5) 冷却结晶过程中各相量的计算

在三元系统投影图上,应用杠杆规则可以计算系统在不同状态下成平衡的各相的含量。仍以熔体 M 为例,当液相组成刚刚到达 D 点时,系统中为组成 D 的液相与 C 晶相两相平衡共存,它们的百分含量分别为:

$$L\% = \frac{CM}{CD} \times 100\%$$

$$C\% = \frac{DM}{CD} \times 100\%$$

当液相刚刚到达 E 点时,系统中为组成 E 的液相、 A 晶相、 C 晶相三相平衡共存。要求得每一相的含量必须两次使用杠杆规则,首先求出液相量和总的固相(包含 A 、 C 两种晶相的混合物)量,然后再求两种晶相的含量,具体步骤如下

$$L\% = \frac{MF}{FE} \times 100\%$$

$$S_{(A+C)}\% = \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

在固相中 A 、 C 两种晶相的比例为 $\frac{A}{C} = \frac{CF}{AF}$, 所以

$$A\% = \frac{CF}{AC} \times \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

$$C\% = \frac{AF}{AC} \times \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

当液相消失,结晶结束时,系统中 A 、 B 、 C 三种晶相平衡共存,它们的含量可以通过 M 点做平行线用“双线法”求出。

以后三元系统相图的讨论全部使用投影图,不再特别说明。

6.4.3.2 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在三元系统中某两个组元间生成的化合物称为二元化合物,因此二元化合物的组成点必是在浓度三角形的某一条边上。设在 A 、 B 两组元间生成

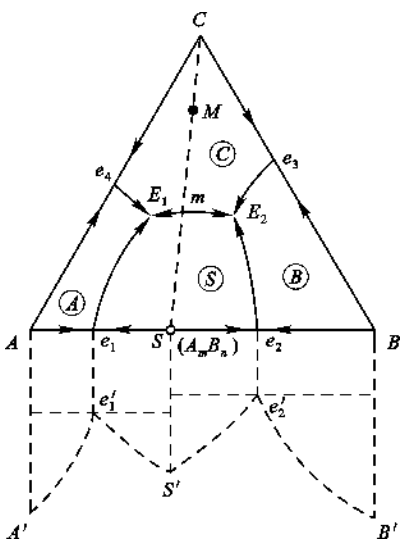


图 6.70 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

是在浓度三角形的某一条边上。设在 A 、 B 两组元间生成一个一致熔融化合物 $S(A_mB_n)$ (见图 6.70), AB 边是该二元系统相图(图中虚线画出的部分)的投影,因此 S 点不仅是化合物的组成点,也代表化合物的熔点; e_1 、 e_2 分别是 A - S 和 B - S 两个分二元系统的低共熔点,温度自 S 点分别向 e_1 和 e_2 下降。 AC 和 BC 边表示两个最简单的二元系统,二元低共熔点分别为 e_4 和 e_3 。

在三元相图内,一致熔融化合物 S 有自己的初晶区。它是 A - B 二元系统中化合物的液相线 $e_1'S'e_2'$ 向三元系统相图内扩展而成的。可以看出化合物 S 的组成点位于其初晶区(S)内,这是所有一致熔融二元或一致熔融三元化合物在相图上的特点。除化合物的初晶区外,图中还有 A 、 B 、 C 三个纯组元的初晶区,所以,该系统相图共有四个初晶区 A 、 B 、 C 和 S ; 五条界线: e_1E_1 、 e_2E_2 、 e_3E_2 、 e_4E_1 和 E_1E_2 ; 两个三元无变量点 E_1 和 E_2 , 在 E_1 点上进行的过程是: $L_{E1} \rightleftharpoons A + S + C$, 在 E_2 点上进行的过程是: $L_{E2} \rightleftharpoons B + S + C$ 。这两个点都是低共熔点。

C 和 S 两个晶相组成点之间的连线称连(结)线。不难看出, CS 连线实质上是一个以 C 和 S 为组元的二元系统。连线 CS 与 C 、 S 两个初晶区之间的界线相交于 m 点, m 点乃 CS 二元系统的低共熔点,此时为 CS 连线上的温度最低点,但又是 E_1 、 E_2 界线上的温度最高点,这从 CS 连线上的熔体 M 的冷却析晶过程可以看出。熔体 M 冷却到析晶温度时首先析出 C 晶相,然后液相组成沿着 CM 射线向背离 C 的方向移动。液相到达 m 点时也对 S 晶相饱和,于

是开始同时析出 C 和 S 两种晶相。由于 C 晶相和 S 晶相的析出并不改变液相中 A 和 B 的量的比例,所以,液相组成点不会向 E_1 点或 E_2 点移动,而是停留在 m 点直至液相消失、结晶结束。可以看出,凡是组成在 CS 连线上的熔体结晶路程都只在 CS 线上,而且结晶结束点都在 m 点,因此 m 点是 CS 二元系统的低共熔点。若在 m 点组成的熔体中加入组元 A 或 B ,则由于 A 或 B 的加入而使 m 点变为界线 mE_1 和 mE_2 ,温度由 m 点向 E_1 或 E_2 点下降而变化,所以, m 点又是界线 E_1E_2 上的温度最高点。 m 点称为鞍形点(Saddle Point),也称为范雷恩点。

在其他界线上也可以看到类似的规律,例如,图中 e_4E_1 界线是 A 、 C 两个初晶区的界线,它与 AC 连线的交点 e_4 是界线 e_4E_1 上的温度最高点,界线上的温度由 e_4 点向 E_1 点下降。

根据上述分析可以总结出判断界线温度下降方向的连线规则(也称最高温度规则):在三元系统中,两个初晶区之间的界线(或其延长线),如果和这两个晶相的组成点的连线(或其延长线)相交,则交点是界线上的温度最高点,界线上的温度是随着离开上述交点而下降的。

规则中之所以要提到界线或者连线的延长线是由于界线与其相对应的连线有时并不直接相交,它们之间的位置关系可能有以下三种情况(如图 6.71 所示):(a)界线与相对应的连线直接相交;(b)界线与相对应的连线的延长线相交;(c)界线的延长线与相对应的连线相交。图中 C 和 S 表示两个晶相的组成点, CS 为组成点的连线, \textcircled{C} 、 \textcircled{S} 表示 C 和 S 的初晶区,1-2 表示相区界线,箭头表示温度下降方向。对于(a)的情况出现在有一致熔融合合物的相图中,而不一一致熔融合合物的相图中会出现(b)和(c)的情况,但不论哪种情况,交点都是界线上的温度最高点。

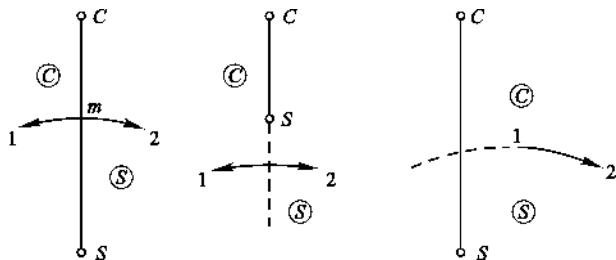


图 6.71 连线规则

使用连线规则必须注意界线与连线之间的对应关系,相图中每一条连线必然有对应的界线。将界线两侧初晶区所代表的晶相组成点连起来,即是与该界线相对应的连线。

由图 6.70 还可以看出连线 CS 把三元系统相图划分为两个三角形: $\triangle ASC$ 和 $\triangle BSC$ 。这两个三角形称为副三角形。由于每个副三角形实际都是一个独立的最简单的三元系统,所以又称为分三元系统。分三元系统 ASC 对应的三元低共熔点是 E_1 ,分三元系统 BSC 对应的三元低共熔点是 E_2 。凡组成点在 $\triangle ASC$ 内的熔体都在 E_1 点结晶结束,产物是 A 、 S 、 C 三种晶相;凡组成点在 $\triangle BSC$ 内的熔体都在 E_2 点结晶结束,最后的析晶产物是 B 、 S 、 C 三种晶相,析晶路程与前面讨论的最简单的三元系统完全一样,这里不再重复。

根据上面的讨论,可以得出确定结晶产物和结晶结束点的规则,称为三角形规则:原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物,与这三个物质相对应的初晶区所包围的无变量点是其结晶结束点。

根据三角形规则可以判断原始熔体的结晶结束点,同时也可以判断哪些物质能够同时获得,哪些则是不可能的。例如图 6.70 的系统中,就不能在结晶产物中同时获得 A、B、C 的晶体。因此,把一个复杂的三元系统相图划分为若干个副三角形,对于分析应用复杂的三元系统相图是非常重要的。而使用三角形规则的前提则是必须正确划分副三角形。其原则是:要划分出有意义的副三角形,即划分出的副三角形都应有相对应的三元无变量点,且副三角形之间不能重叠。其方法有两种:一是根据三元无变量点划分,因为除多晶转变点和过渡点外,每个三元无变量点都有自己对应的副三角形。把三元无变量点周围三个初晶区所对应的晶相的组成点连接起来形成的三角形,就是与该三元无变量点对应的副三角形。另一种方法是把相邻两个初晶区所对应的晶相组成点连起来,不相邻的不要连,这样也可以划分出副三角形来。

需要注意的是与副三角形对应的无变量点可以在三角形内,也可以在三角形外,后者出现于有不一致熔融合化合物的三元系统中。

6.4.3.3 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 6.72 所示,在三元系统中有一个一致熔融的三元化合物 $S(A_mB_nC_q)$,其初晶区为⑤。

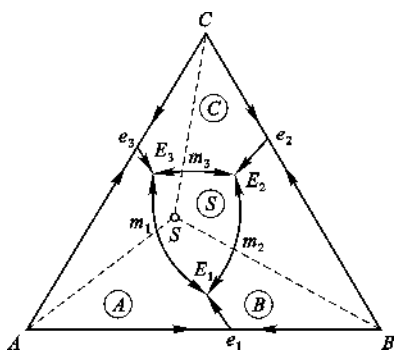


图 6.72 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

由图可见,组成点 S 和初晶区 S 都位于 $\triangle ABC$ 内部,且组成点在它自己的初晶区⑤内。

此相图中共有 4 个初晶区:④、③、②和①。6 条界线: e_1E_1 、 e_2E_2 、 e_3E_3 、 E_1E_2 、 E_2E_3 和 E_1E_3 , 3 个三元低共熔点: E_1 、 E_2 和 E_3 。连线 AS、BS、和 CS 都代表一个真正的二元系统, m_1 、 m_2 和 m_3 都是鞍形点,分别为其二元低共熔点。

用连线规则可以判断各界线的温度下降方向,并用标在界线上的箭头表示温度的下降方向。

根据划分副三角形的方法可以把系统划分为三个副三角形 $\triangle ASC$ 、 $\triangle BSC$ 和 $\triangle ABS$ 。可以看出每一个副三角形都相当于一个最简单的三元系统。

6.4.3.4 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

(1) 相图介绍

图 6.73 是具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图。A、B 两组元间生成一个不一致熔融合合物 S。在 A-B 二元系统相图中(图中虚线所示), $e_1'p'$ 是化合物 S 的液相线,这条液相线在三元系统中发展成为化合物 S 的初晶区⑤。化合物 S 的组成点不在其初晶区内,这是所有不一致熔融二元或三元化合物在相图上的特征。由此可以总结出判断化合物性质的方法:不论二元或三元化合物,其组成点在自己的初晶区内的,是一致熔融合合物;组成点在自己的初晶区外的,是不一致熔融合合物。

和具有一个一致熔融二元化合物的三元系统一样,本系统也有 4 个初晶区④、③、②、①,5 条界线 e_1E 、 pP 、 e_2P 、 e_3E 、 EP 和 2 个三元无变量点 E、P。但由于化合物性质的改变,使得图 6.73 上的一些无变量点、连线、界线等与图 6.70 比较无论在分布上还是性质上都有所不同。例如,CS 连线不与相对应的界线 PE 相交,而是与 e_2P 界线相交,这样交点 n 就不是鞍形点,CS 连线也不是真正的二元系统。界线 e_1E 是从二元低共熔点 e_1 发展而成的,冷却时液相在 e_1E 界线上进行的是:从液相中同时析出 A、S 两种晶相的低共熔过程;而界线 pP 是从二元转

熔点发展而成的,冷却时液相在此界线上进行的过程是:液相回吸B晶相而析出S晶相的转熔过程。即三元系统中的界线除了共熔性质的界线外还有转熔性质的。无变量点E和P所处的位置不一样。E点周围的三个初晶区是④、⑤、⑥,把这三个晶相的组成点连起来得到副三角形, E点位于副三角形 $\triangle ASC$ 的重心位置,根据重心规则 $L_E \rightleftharpoons A + S + C$,所以E是个三元低共熔点;P点周围是⑥、⑤、⑥三个初晶区,P点处在所对应的副三角形 $\triangle BSC$ 外交叉位置,根据重心规则 $L_P + B \rightleftharpoons S + C$,所以P点与E点不同,是个转熔点。这就涉及如何判断界线或无变量点的性质的问题。

① 界线性质的判断

三元系统相图上界线性质的判断使用切线规则。该规则指出:通过界线上各点作切线与两相应晶相组成点的连线相交,如果交点都在连线之内则为共熔界线;如果交点都在连线之外(即与连线的延长线相交),则为转熔界线,且是远离交点的那个晶相被转熔(回吸);如果交点恰好和一品相组成点重合,则该点为界线性质转变点(界线性质由共熔线 \rightleftharpoons 转熔线),在该点的液相只析出该晶相组成点所代表的晶相。

图6.74中 pP 线是④、⑥两个初晶区之间的界线,相应两晶相组成点为AB线。通过 l_1 点作界线的切线,切线与AB连线的交点在 S_1 点。 S_1 是液相在 l_1 点时的瞬时析晶成分。根据杠杆规则可知: $S_1 = A + B$,即液相在 l_1 点析出的固相是由A、B两种晶相组成的, $L(l_1) \rightarrow A + B$,故液相在 l_1 点进行的是低共熔过程。若通过 l_2 点做界线的切线,切线与连线AB的延长线相交于 S_2 点,根据杠杆规则: $A + S_2 = B$,即 $S_2 = B - A$,就是说析出组成为 S_2 的固相时有一部分A被溶解(回吸), $L(l_2) + A \rightarrow B$,故液相在 l_2 点进行的是转熔过程。若通过b点做界线的切线,切线刚好与B点重合,则在b点的液相只析出B晶相, $L_b \rightarrow B$ 。可以看出,这是一条性质发生变化的界线,高温 pb 段具有共熔性质而低温 bP 段具有转熔性质。界线性质转变点为b点。

为了在相图上区分不同性质的界线,在界线上表示温度下降方向时,共熔界线用单箭头表示,而转熔界线用双箭头表示。

② 无变量点性质的判断

三元系统相图中无变量点的性质可以根据无变量点与对应的副三角形的位置关系来判断。若无变量点处于相对应的副三角形内的重心位置,该无变量点为低共熔点。若无变量点处于相应的副三角形之外,则是转熔点,而且在交叉位置的是单转熔点,在共轭位置的是双转熔点。

所谓相对应的副三角形是指与该无变量点处液相平衡的三个晶相的组成点连成的三角

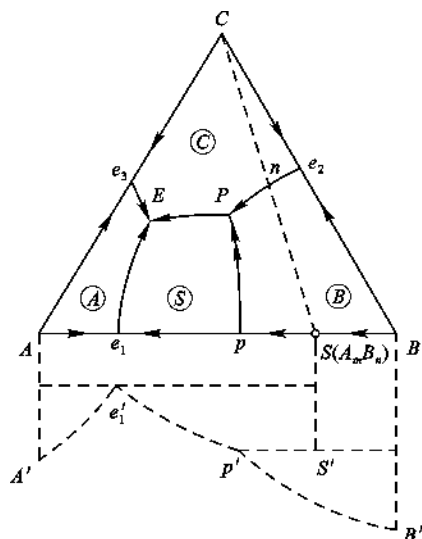


图 6.73 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

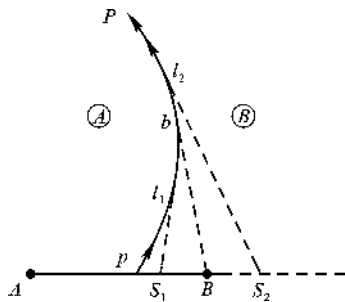


图 6.74 切线规则

形。如图 6.73 中,与 E 点对应的副三角形是 $\triangle ASC$, 因为与 E 点的液相平衡的三种晶相是 A 、 S 和 C 晶相。 E 点处于 $\triangle ASC$ 的重心位置, 所以 E 点是低共熔点, 在 E 点进行的过程是 $L_E \rightleftharpoons A + S + C$ 。与 P 点对应的副三角形是 $\triangle BSC$, P 点处于三角形外交叉位置, 所以 P 点是单转熔点(回吸一种晶相的转熔过程称单转熔, 或称一次转熔过程), 被回吸的是与 P 点处于相对位置的 B 晶相, 析出 S 晶相和 C 晶相, 相平衡关系为 $L_P + B \rightleftharpoons S + C$ 。在图 6.76(b) 中的 R 点上, 与液相平衡的是 A 、 B 、 S 三种晶相, 因此与 R 对应的副三角形是 $\triangle ABS$, R 点在三角形外共轭位置, R 点是双转熔点(回吸两种晶相的转熔过程称为双转熔, 或称二次转熔过程), 被回吸的是两种晶相 A 和 B , 析出 S 晶相, 相平衡关系为 $L_R + A + B \rightleftharpoons S$ 。

判断无变量点性质的另一个方法是根据无变量点周围 3 条界线的温度下降方向进行判断。每一个 3 元无变量点都是 3 条界线的交汇点。若无变量点周围 3 条界线上的温降箭头都指向它, 该无变量点是低共熔点; 若无变量点周围 3 条界线的温降箭头有 2 个指向它, 1 个箭头离开它, 这个无变量点是单转熔点; 若无变量点周围 3 条界线的温降箭头有 1 个指向它, 另外 2 个箭头离开它, 这个无变量点是双转熔点。低共熔点也称为 3 升点, 因为从该点出发有 3 条升温界线; 单转熔点又称双升点, 因为从该点出发有两条升温界线; 双转熔点又称双降点, 因为从该点出发有两条降温的界线。

(2) 冷却析晶过程

下面举例说明在具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图中熔体的冷却析晶过程。图 6.75 是该系统富 B 部分的放大图, 图上共列出四个配料点。

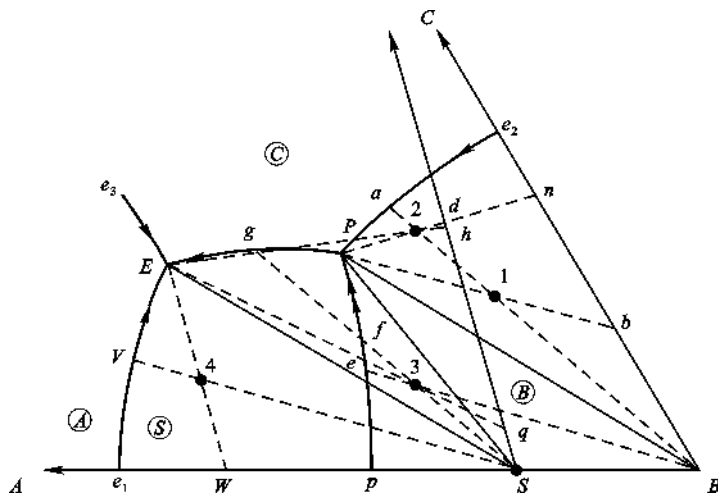


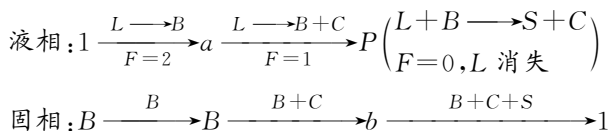
图 6.75 图 6.73 的富 B 部分放大图

配料 1 位于 $\triangle BSC$ 中, 它的高温熔体根据三角形规则应在 P 点析晶结束, 结晶产物应是 B 、 S 、 C 三种晶体。

熔体 1 位于 B 的初晶区内, 冷却到析晶温度, 首先析出 B 晶相, 此时固相组成在 B 点。液相组成则沿着 $B1$ 射线向背离 B 的方向移动, 在这个过程中从液相中不断地析出 B 晶相。当液相组成到达低共熔界线 e_2P 上的 a 点时, 从液相中同时析出 B 和 C 两种晶相, 此时 $P=3, F=1$ 。系统的温度可以继续下降, 液相组成将沿着 e_2P 线逐渐向 P 点变化, 相应的固相组成则离开 B 点沿着 BC 边向 C 点方向移动。当液相组成到达 P 点时, 固相组成在 BC 边上到达 b

点。液相在 P 点进行转熔过程,液相回吸原来析出的 B 晶相,析出 S 和 C 晶相,即 $L+B \longrightarrow S+C$,这时 $P=4, F=0$ 。系统的温度不变,液相组成也在 P 点不改变,但液相量在不断减少。由于固相中增加了 S 晶相,所以固相组成点不再停留在 BC 边上,而沿着 $b1$ 线向 $\triangle BSC$ 内的 1 点变化。当固相组成到达 1 点,与原始熔体的组成点重合时, P 点的液相消失,转熔过程结束,结晶亦结束。最后的析晶产物为 $B、S、C$ 三种晶相。

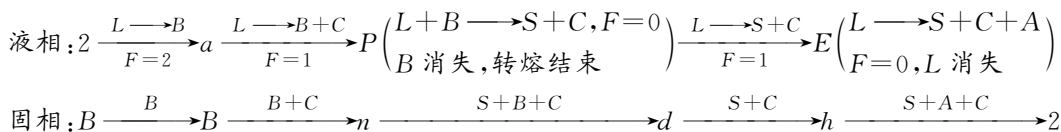
熔体 1 的析晶路程可用下式表示:



配料 2 在 $\triangle ASC$ 中,它的高温熔体将在 E 点析晶结束,结晶产物为 $A、S、C$ 三种晶体。

熔体 2 的组成点也在 B 的初晶区内,冷却到析晶温度同样首先析出 B 晶相。液相组成随温度下降沿 $B2$ 线向背离 B 的方向移动。到达 a 点时,从液相中同时析出 $B、C$ 两种晶相,相应的固相组成也离开 B 点,进入 BC 边。此时系统中三相平衡共存, $F=1$,液相将沿 e_2P 界线变化。当液相到达 P 点时,固相到达 BC 边的 n 点。然后在 P 点发生 $L_P+B \longrightarrow S+C$ 的转熔过程,温度恒定,液相组成在 P 点不变,但液相量在减少,固相组成沿 $n2$ 线向三角形内移动。当固相点到达 $\triangle BSC$ 的 SC 边上的 d 点时 B 晶相全部被液相回吸完,而组成为 P 的液相尚有剩余(液相量:固相量= $d2:P2$),系统为三相平衡共存, $F=1$,转熔过程结束,但结晶过程没有结束。温度继续下降,液相点将离开 P 点沿 PE 界线向 E 点变化。 PE 是条共熔的界线,因此从液相中不断地析出 S 晶相和 C 晶相,相应的固相点在 SC 连线上移动。当液相点到达 E 点时,固相点从 d 点到达 h 点。随后在 E 点发生 $L_E \longrightarrow S+A+C$ 的低共熔过程,系统又进入四相平衡状态,温度保持不变,液相组成不变,但固相组成中因增加了 A 晶相,固相点要离开 SC 连线沿 $h2$ 线向三角形内变化。当液相在 E 点消失时,固相点到达 2 点,与原始熔体的状态点重合。此系统的析晶产物为 $A、S$ 和 C 三种晶相。

上述析晶路程可用下列表达式表示:

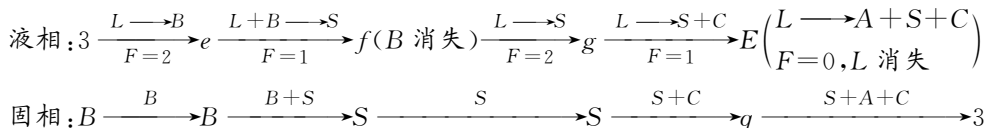


配料 3 也在 $\triangle ASC$ 中,它的高温熔体也应在 E 点结晶结束,产物为 $A、S、C$ 三种晶体。

熔体 3 同样处在初晶区③中,冷却到析晶温度,首先析出 B 晶相。然后液相沿 $B3$ 射线背离 B 而移动,到达界线 pP 上的 e 点时,由于界线 pP 是条转熔性质的界线,液相将回吸已析出的 B 晶相,生成 S 晶相,相应的固相点也将离开 B 点。当液相点沿 pP 界线变化到 f 点时,固相点沿 BS 边变化到 S 点,这意味着固相中的 B 晶相已被回吸完,只剩下 S 晶相。此时系统中只有液相与 S 晶相两相平衡, $F=2$,液相将不能再继续沿着三相平衡共存的界线变化,而进入液相与 S 平衡共存的初晶区⑤,即液相要沿着 $S3$ 射线,离开 f 点,在 S 的初晶区内向背离 S 的方向移动,发生穿相区现象。在整个穿相区过程中,液相不断析出 S 晶相,固相组成点在 S 点不动,但 S 晶相的量在增加。当液相点穿过⑤初晶区到达界线 EP 上的 g 点时,液相开始同时析出 S 晶相和 C 晶相,并沿着界线由 g 点向 E 点变化,固相点则离开 S 点沿 SC 连线向 C 方向变化。当液相点到达 E 点时,固相点到达 q 点。在低共熔温度下,从液相中不断析出 $S、$

C、A 三种晶体,固相点则离开 q 点沿 $q3$ 线向 3 点移动。当固相点到达 3 点与系统的组成点重合时,最后一滴液相在 E 点消失,析晶过程结束,最后的析晶产物是 A、S、C 三种晶体。

熔体 3 的冷却析晶过程可用式子表示如下:



从以上三个熔体的冷却析晶过程可以看出以下几个规律:

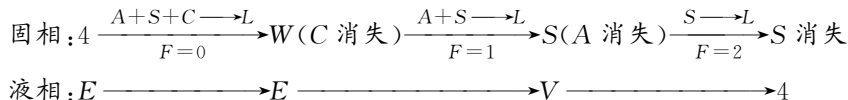
① 熔体的结晶过程,一定是在与熔体组成点所在副三角形相应的无变量点结晶结束,而与此无变量点是否在该三角形内无关。

② 由于双升点 P 上的相平衡关系是: $L+B \rightleftharpoons S+C$, 冷却时,在 P 点上的析晶过程可能有三种不同的结果:(a) 液相先消失, B 晶相有剩余,析晶过程在 P 点结束。析晶产物是 S、B、C 三种晶相。凡是组成在 $\triangle BSC$ 内的熔体都属于这种情况,如熔体 1。(b) 二是晶相 B 先消失,液相有剩余,转熔结束,结晶未结束,液相组成要继续沿着界线降低温度,析出晶体。凡是组成在 $\triangle ASC$ 内的熔体都属于这种情况,如熔体 2。(c) 液相与 B 晶相同同时消失,结晶结束,结晶产物为 S、C 两种晶相。凡组成在 SC 连线上的熔体都属于这种情况。所以转熔点可以是结晶结束点,也可以不是。低共熔点则一定是结晶结束点。

③ 在转熔线上的析晶过程,有时会出现液相组成点离开界线进入初晶区的现象,称之为“穿相区”。“穿相区”现象一定发生在界线转熔的过程中。当被回吸的晶相被回吸完时,系统中只剩下液相和一种晶相两相平衡共存,系统的自由度数 $F=1$ 变为 $F=2$ 时,才可能发生。对图 6.75 所示的系统而言,凡组成在 pPS 范围内的熔体冷却时都会发生穿相区现象。

配料点 4 主要分析其平衡加热过程。配料 4 在 $\triangle ASC$ 中,加热到 T_E 温度开始出现液相,此时系统中四相平衡共存, $A+S+C \rightleftharpoons L_E$ 。就是说 A、S、C 晶体都在不断共同熔融生成组成为 E 的熔体。由于四相平衡、液相点不动,根据杠杆规则,固相点应在 $E4$ 线的延长线上变化。当固相点到达 AB 连线上的 W 点时,固相中的 C 晶相已完全熔融成为液相,这时系统中三相平衡共存(液相、A 晶相和 S 晶相)。温度继续升高时,液相点沿着 Ee_1 界线变化, A 和 S 不断熔融,相应的固相组成点在 AS 边上变化。当液相点移动到 V 点时,固相点到达 S 点,这意味着系统中的 A 晶相也已熔完,系统进入液相与 S 晶相两相平衡的状态。随着温度继续升高,固相点仍旧在 S 点。液相点则应沿着 $V4$ 线向 4 点靠近,液相量不断增加, S 晶相的量不断减少。当液相点到达 4 点时, S 晶相完全熔融成为液相。至此,所有的晶相都已熔化,系统成为液相,一个单相体系。不难看出加热过程中液、固相的变化途径与冷却过程相反。

配料 4 的加热熔融过程可用下式表示:



6.4.3.5 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 6.76 中的两个系统都有一个化合物 S,化合物的组成点都在三角形内,且都在自己的初晶区外,因此都是不一致熔融的三元化合物。根据其中无变量点性质的不同,这类相图又可分为两类,一为有双升点的,一为有双降点的。

图 6.76(a)为具有双升点的生成不一致熔融三元化合物的三元系统相图。界线的温度变

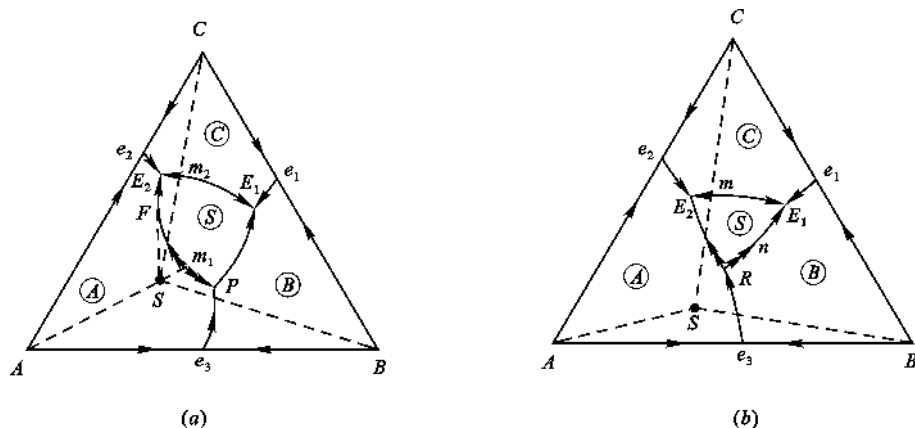


图 6.76 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

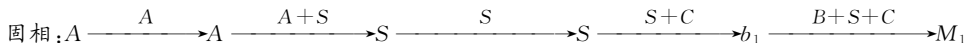
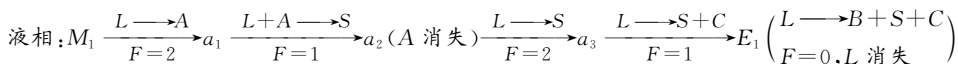
(a) 具有双升点; (b) 具有双降点

化根据连线规则判断后标在图上。界线的性质用切线规则判断,可以看出 E_2P 界线性质比较复杂。由于 m_1 点是界线上的温度最高点,线上的温度由 m_1 分别向 E_2 和 P 下降。 m_1P 段为转熔线,线上进行的过程是 $L+A \rightleftharpoons S$;而 m_1E_2 段的性质则有变化, m_1F 段为转熔性质,即 $L+A \rightleftharpoons S$, FE_2 段为共熔性质,即 $L \rightleftharpoons A+S$, F 为界线性质转变点。系统中有 3 个三元无变量点,可以划分出 3 个副三角形。即 $\triangle ASC$ 、 $\triangle BSC$ 和 $\triangle ASB$ 。 E_1 和 E_2 点在对应的副三角形 $\triangle BSC$ 和 $\triangle ASC$ 内,是低共熔点。 P 点在对应的副三角形 $\triangle ASB$ 外,呈交叉位置,是双升点,其相平衡关系为 $L+A \rightleftharpoons S+B$ 。

图 6.76(b) 为具有双降点的生成不一致熔融三元化合物的三元系统相图。由图可以看出 E_1E_2 是条共熔性质的界线, E_2R 是条转熔线,而 E_1R 是条性质发生变化的界线,靠近 R 点的一端 nR 是转熔性质的 $L+B \rightleftharpoons S$,靠近 E_1 点的一端 nE_1 是共熔性质的 $L \rightleftharpoons S+B$ 。 n 为界线性质转变点。三个三元无变量点中, E_1 和 E_2 都在自己所对应的副三角形内,是低共熔点; R 点在对应的副三角形 $\triangle ABS$ 外,呈共轭位置, R 点为双转熔点,在 R 点进行的过程为 $L_R + A+B \rightleftharpoons S$ 。从 R 点周围的三条界线温度下降方向看,有两条界线上的箭头离开它,所以 R 又称双降点。

本系统熔体的冷却析晶路程因配料点位置不同而出现多种变化,特别是在转熔点附近区域内。下面以组成为 M_1 和 M_2 的熔体的冷却析晶过程为例分析本系统中熔体的冷却析晶过程。

图 6.77 是图 6.76(b) 富 A 部分的放大图。熔体 M_1 和 M_2 都在 $\triangle BSC$ 中,且都在 A 的初晶区内,所以冷却过程中都是首先析出 A 晶相,最后在 E_1 点结晶结束,结晶产物为 B 、 S 和 C 晶相,但细分析可以发现它们的析晶路程并不相同。下面用表达式给出 M_1 和 M_2 两熔体的析晶过程。

熔体 M_1 :熔体 M_2 :

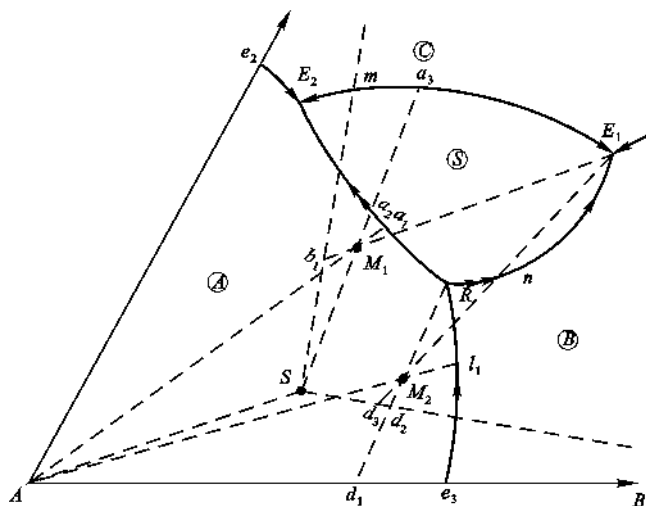
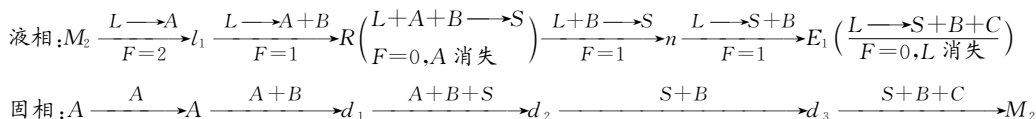


图 6.77 图 6.76(b)的富 A 部分放大图



6.4.3.6 具有一个低温稳定、高温分解二元化合物的三元系统相图

图 6.78 有一个低温稳定、高温分解的二元化合物的三元系统相图, 化合物 S 的组成点在

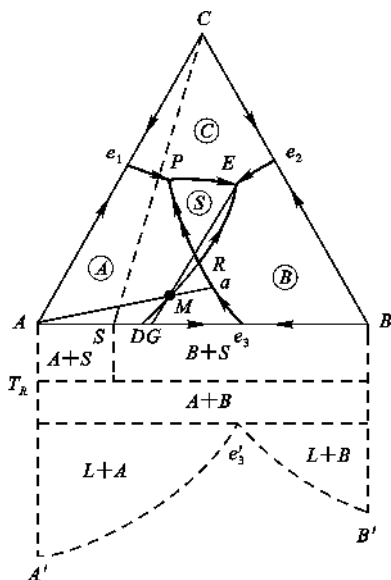
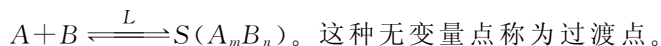


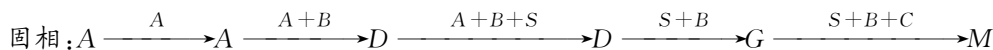
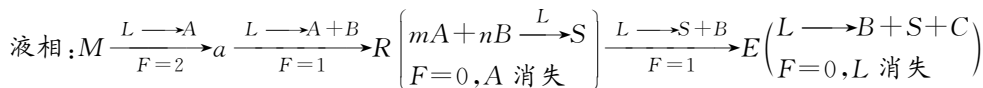
图 6.78 具有一个低温稳定、高温分解的二元化合物的三元系统相图

AB 边上, 从虚线所示的 A-B 二元相图可以看出这个化合物在 T_R 温度以下才能稳定存在, 温度高于 T_R , 则分解为 A、B 两种晶相。由于其分解温度低于 A、B 两组元的低共熔温度, 因而不可能从 A、B 二元的液相线 $A'e_3$ 和 $B'e_3$ 直接析出 S 晶体, 即 S 晶体的初晶区不会与 AB 边相接触。此系统的特点是: 系统有 3 个三元无变量点 P、E 和 R, 但只能划分出与 P 和 E 对应的两个副三角形。P 点对应的 $\triangle ASC$ 外的交叉位置, 是双升点。E 点对应的 $\triangle BSC$ 内的重心位置, 是低共熔点。R 点周围的三个初晶区是 A、S、B, 对应的三种晶相的组成点 A、S、B 在一条直线上, 不能形成一个副三角形。但在 R 点上确为四相平衡共存, $P=4, F=0$ 。在 R 点上进行的过程是化合物的形成或分解过程, 即:



这种无变量点称为过渡点。从 R 点周围三条界线上的温降方向看, 类似于双降点, 所以 R 点称为双降点形式的过渡点。

在过渡点上由于 $F=0$, 系统的温度不变, 液相组成在 R 点上不变, 实际上液相量也不变, 这个情况和前面介绍的各种无变量点有所不同。由熔体 M 的冷却析晶过程可以清楚地看出这一点, 熔体 M 的冷却析晶过程如下:



液相刚到 R 点时,固相组成在 D 点,这时的固相由 A 、 B 两种晶相组成。根据杠杆规则,系统中的液相量为:

$$L\% = \frac{DM}{DR} \times 100\%$$

当 A 晶相消失,液相组成要离开 R 点时,固相组成仍在 D 点,但这时的固相是由 B 、 S 两种晶相组成的,系统中的液相量仍为:

$$L\% = \frac{DM}{DR} \times 100\%$$

液相量没有变化。因此在 R 点进行化合物的形成或分解过程时,液相只起介质作用。过渡点一定不是结晶的结束点。

6.4.3.7 具有一个低温分解、高温稳定的二元化合物的三元系统相图

图 6.79 是有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系统相图。这个化合物在高于 T_P 温度是稳定的,它有自己的初晶区,也可以由二元熔体直接析晶得到,但在低于 T_P 温度时不稳定,要分解为 A 、 B 两种晶相。 P 点同样没有对应的副三角形, P 点周围三个初晶区所对应的晶相组成点 A 、 S 、 B 在一条直线上,因此 P 点也是个过渡点。由于它形似双升点,便称为双升点形式的过渡点。在 P 点的相平衡关系为 $S(A_mB_n) \xrightleftharpoons{L} A+B$, $P=4$, $F=0$ 。同样是化合物的分解与形成过程,在此过程进行时,液相只起介质作用。

因此,如果无变量点周围三个初晶区所对应的晶相组成点在一条直线上,无变量点没有对应的副三角形,该无变量点便是过渡点。这是判断过渡点的方法。

6.4.3.8 具有多晶转变的三元系统相图

根据多晶转变温度与二元低共熔温度的相对高、低,这类相图又可以分为三种情况:多晶转变温度高于两个二元低共熔温度,多晶转变温度高于一个二元低共熔温度但低于另一个二元低共熔温度,以及多晶转变温度低于两个二元低共熔温度。如图 6.80 所示,图中的三元系统都是最简单的三元系统。其中 A 组元发生多晶转变,假设其高温型为 A_α ,低温型为 A_β 。

在图 6.80(a)中,多晶转变温度 t_n 既高于 A - B 二元系统的低共熔温度 t_{e_1} ,也高于 A - C 二元系统的低共熔温度 t_{e_3} 。多晶转变等温线把 A 的初晶区分为 A_α 和 A_β 两个相区,低于 t_n 温度时,稳定存在的是 A_β 相,高于 t_n 温度时,稳定存在的是 A_α 相。在多晶转变等温线 n_1n_2 上发生 $A_\alpha \xrightleftharpoons{L} A_\beta$ 的过程。熔体冷却时,若经过这条线,只有当 A_α 全部转变为 A_β 后,液相组

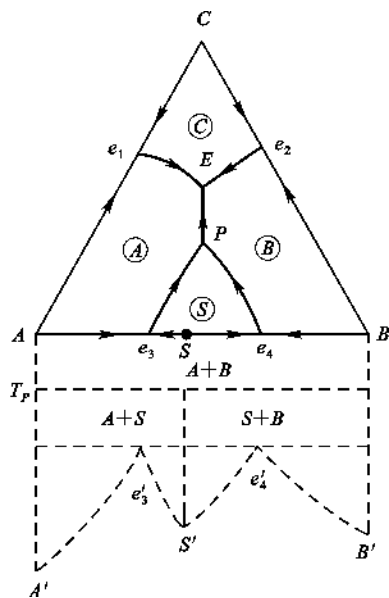


图 6.79 具有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系统相图

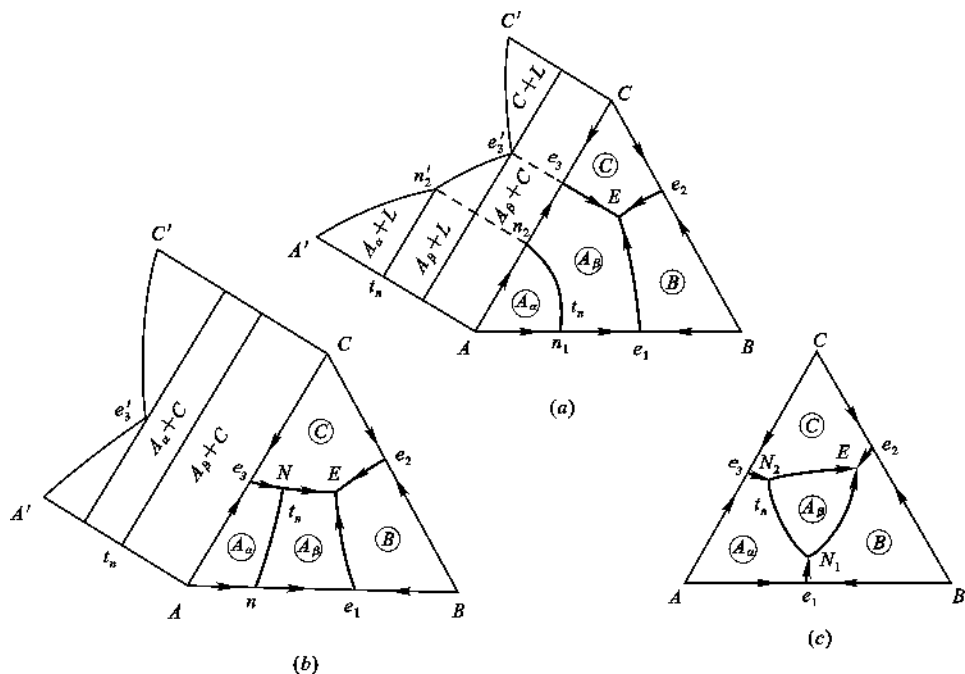


图 6.80 具有多晶转变的三元系统相图

(a) $t_n > t_{e1}, t_n > t_{e3}$; (b) $t_n < t_{e1}, t_n > t_{e3}$; (c) $t_n < t_{e1}, t_n < t_{e3}$

成点才能离开此线进入 A_β 的初晶区。要注意多晶转变等温线与一般界线的区别,在多晶转变等温线的两侧一定有同组元的不同晶型存在,而且在多晶转变等温线上不标箭头。

图 6.80(b)所示的三元系统中,多晶转变温度 t_n 高于低共熔温度 t_{e1} 但低于 t_{e3} ,这样多晶转变的等温线与界线 e_3E 就有一个交点 N 。 N 点是三元系统内的多晶转变点,其相平衡关系为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L,C} A_\beta$,即在有液相和 C 晶相存在的情况下, A_α 与 A_β 两种晶型间的转变。这时系统中四相平衡共存, $F=0$,所以三元多晶转变点也是无变量点,熔体冷却过程当液相经过 N 点时,温度不变,液相点也不变,直到 A_α 全部转变为 A_β 为止。 N 点周围的三个初晶区是 A_α 、 A_β 和 C , A_α 和 A_β 虽因晶型不同,属于两相,但其化学组成相同,组成点都在 A 点,所以连接 N 点周围三个初晶区所对应的晶相组成点得不到副三角形,也就是说,多晶转变点没有对应的副三角形。

由于在 N 点发生多晶转变时,不仅液相组成不变,液相量也不变,所以液相也是只起介质作用,多晶转变点一定不会是结晶结束点。

图 6.80(c)是多晶转变温度 t_n 既低于低共熔温度 t_{e1} 也低于低共熔温度 t_{e3} 的情况。这时多晶转变的等温线与界线 e_1E 交于 N_1 点,与界线 e_3E 交于 N_2 点,形成两个三元无变量的多晶转变点。在 N_1 点上的相平衡关系为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L,B} A_\beta$; 在 N_2 点上的相平衡关系则为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L,C} A_\beta$ 。

6.4.3.9 形成三元连续固溶体的三元系统相图

$A-B-C$ 三元系统中, $A-B$ 、 $B-C$ 、 $A-C$ 均能形成连续固溶体,分别以 S_{AB} 、 S_{BC} 、 S_{AC} 表示。 A 、 B 、 C 三个组元间也能形成连续固溶体 S_{ABC} 。

图 6.81 为形成三元连续固溶体 S_{ABC} 的三元系统相图。图中 A' 、 B' 、 C' 分别为纯组元 A 、 B

和 C 的熔点。上面凸起的面为液相面,下面凹下的面为固相面。在液相面以上为单相熔体(液相),在固相面以下为单相固溶体(固相)。在固相面和液相面之间为固液两相平衡共存区。

当组成 M 的熔体冷却到液相面 M_1 时,开始析出固溶体 S_1 。当系统点由于冷却析晶而变化到固相面 M_n 时,液相消失,结晶结束。从开始析晶到结晶结束(即系统点从 M_1 到 M_n)的整个过程中,始终是固液两相平衡。随着温度的降低,液相组成点沿 $L_1L_2L_n$ 曲线变化,而固相组成点沿 $S_1S_2S_n$ 曲线变化。固液相之间的相对数量可用杠杆规则计算。

图 6.82 是图 6.81 的投影图,图 6.83 是图 6.81 在 t_1 、 t_2 、 t_n 温度下的等温截面图。图 6.83(a)、(b)、(c) 上分别标出的 S_1L_1 、 S_2L_2 、 S_nL_n 表示 M 组成的熔体冷却到不同温度时的固相和液相平衡关系的连结线。在等温截面图中固液相之间的连结线是由实验确定的,不能随便改动。

从上面的分析可以看出这类相图析晶过程并没有几何规律,必须通过试验来确定固液相组成点的变化轨迹。从三个纯组元熔点高低可以大致估计析晶时液相组成点变化趋势。图 6.84 表示生成连续固溶体三元系统相图在析晶过程中液相组成点的变化方向,亦即结晶路线的变化趋势。

6.4.3.10 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

在 $A-B-C$ 三元系统中, $A-B$ 两组元间形成二元连续固溶体 S_{AB} ,而 $A-C$ 和 $B-C$ 则为两个最简单的二元系统。这类相图如图 6.85 所示,图 6.86 为其投影图。投影图中只有一条界线 E_1E_2 ,两个初晶区(S_{AB} 和 C),没有四相平衡共存的三元无变量点,这是这类相图的特点。根据图 6.85 和图 6.86,可见液相面 $E_1'C'E_2'$ 是组元 C 的初晶面,液相面 $E_1'A'B'E_2'$ 是固溶体 S_{AB} 的初晶面。当 t_1 和 t_2 等温面与立体相图相截时,可获得等温截面图,如图 6.87(a)、(b) 所示。

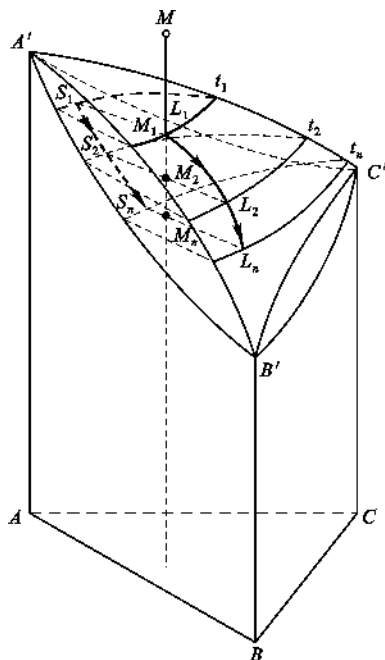


图 6.81 形成三元连续固溶体的三元系统相图(立体图)

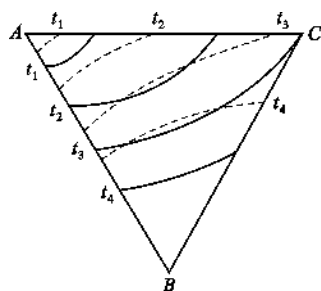


图 6.82 图 6.81 的投影图

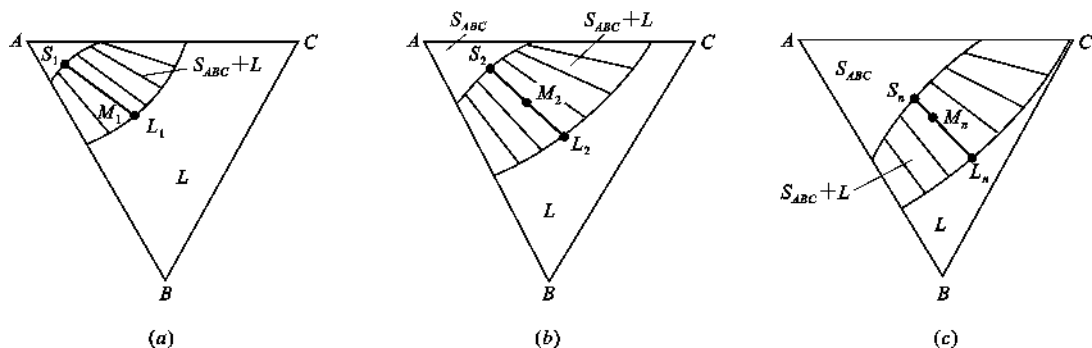


图 6.83 图 6.81 的等温截面图

(a) t_1 等温截面; (b) t_2 等温截面; (c) t_n 等温截面

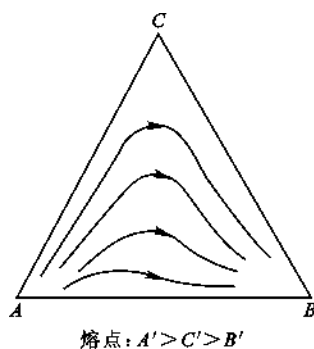


图 6.84 形成三元连续固溶体的三元系统相图的结晶路线示意图

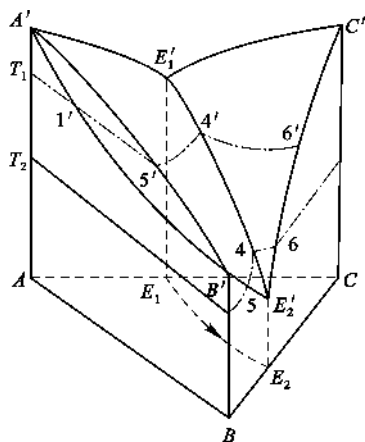


图 6.85 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

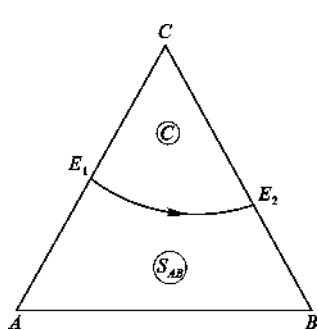


图 6.86 图 6.85 的投影图

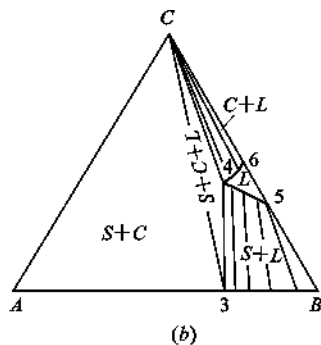
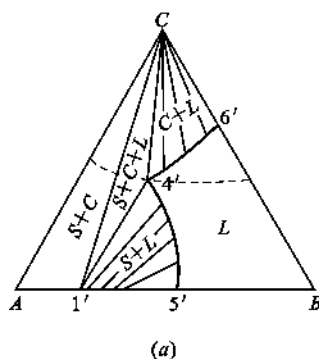


图 6.87 图 6.85 的等温截面图

(a) t_1 等温截面; (b) t_2 等温截面

关于这类相图的析晶过程,如果组成点落在 C 初晶区内,析晶路程可按一定几何规则判断。但如果组成点处在固溶体初晶区内,析晶路程必须由试验来确定。共熔线 $E_1'E_2'$ (图 6.85) 上各点表示固溶体 S_{AB} 、固相 C 和液相平衡共存。在共熔线上的析晶路程只沿一个方向变化直到液相消失,结晶结束。

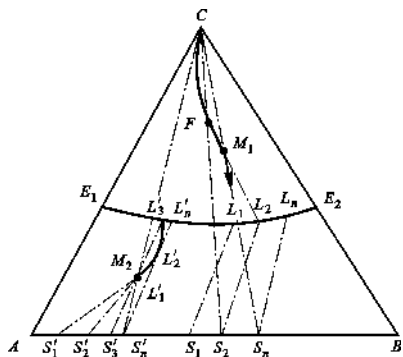


图 6.88 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图的析晶过程

M_1 组成点位于 C 初晶区内,见图 6.88。冷却时 M_1 熔体首先析出 C 晶相,随后液相组成则根据背向线规则沿 CM 射线向背离 C 的方向移动,液相中不断地析出 C 晶体,系统中相数 $P=2$,自由度 $F=2$ 。当液相变化到达界线 E_1E_2 上的 L_1 点时,从液相中同时析出 C 晶相和组成为 S_1 的固溶体,系统中三相平衡共存, $P=3, F=1$ 。继续冷却,液相组成点沿 E_1E_2 曲线变化,由 L_1 变到 L_2, L_3, \dots, L_n ,而析出固溶体的组成点由 S_1 又变到 S_2, S_3, \dots, S_n 。固相中由于固溶体 S 的出现使其总组成点离开 C 顶点进入浓度三角形内,而且固相总组成点必然是在固相 C 和固溶体 S 的连线上。同时,固相总组成点和对应的液相组成点的连

线必定通过系统组成点 M_1 。例如液相组成点变化到 L_2 , 相应的固溶体为 S_2 。连接 L_2M_1 并延长与 CS_2 连线相交于 F 点, 此点即为和液相 L_2 相对应的固相总组成点。以 FM_1L_2 为杠杆, 按杠杆规则求得固相量和液相量。

M_1 熔体的析晶结束点为 L_n , 其确定方法是连结 CM_1 并延长与三角形的 AB 边交于 S_n , 和 S_n 相对应的 L_n 即为液相消失点(结晶结束点)。这时固相总组成点和 M_1 重合。

组成点 M_2 落在固溶体初晶区内, 则 M_2 熔体析晶只能沿实验所确定的结晶路线变化。当温度降到液相面时, 先析出 S'_1 固溶体, 随后系统继续降温, 液相组成点沿 $L'_1L'_2L'_3$ 曲线变化, 析出固相相应为 S'_1, S'_2, S'_3 。当液相组成点变化到 E_1E_2 线上的 L'_3 时, 固溶体 S'_3 和 C 晶共同析出。当液相组成点变化到 L'_n 时, 相应固溶体为 S'_n , 这时固相总组成点回到原始系统组成点 M_2 , 即液相消失, 结晶结束。

实际硅酸盐系统中钠长石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)-钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)-透辉石($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)系统属此类相图, 其中钠长石和钙长石形成连续固溶体, 而它们又分别和透辉石组成低共熔点系统。另外 FeO-MnO-MnS 和 $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 系统也都属此类相图。

6.4.3.11 具有液相分层的三元系统相图

如图 6.89 表示 $A-B$ 二元系统具有液相分层的三元系统相图, 图下方虚线为相应的 $A-B$ 二元系统相图。从这二元系统相图可知 $I'K'J'$ 曲线为二液区的边界曲线, K' 为临界点。在三元系统中由于第三组元 C 的加入使二液区边界曲线在空间中扩展成曲面, 它在浓度三角形上的投影为三元相图上的二液区 $IKJG$, K 为最高临界点, G 为最低临界点。当温度低于 G 的温度时, 液相分层消失。临界点是由高温 K 逐步变化到 G 点, 即每一个温度下都有一分层临界点。如果用等温线表示, 应有一组边界曲线(图中未表示出来)。

图中 $L_1L_2, L'_1L'_2, L''_1L''_2$ 等称为结线, 每条结线的两端表示在一定温度下互相平衡的两个液相的组成。

凡在冷却结晶过程中液相组成经过二液区的熔体都将发生液相分层现象, 分为 L_1 和 L_2 两种组成的液相, 同时析出晶相 A 。随着 A 晶相的不断析出, 液相中 A 的量在减少, 也就是富 A 的 L_1 液相要转变为富 B 的 L_2 液相。当 L_1 液相完全转变为 L_2 液相时, 液相分层现象结束。

例如图 6.89 中, 当 M 组成点的熔体冷却时, 首先析出 A 晶相, 然后液相组成点沿着 AM 延长线方向变化, 当到达二液面的边界 L_1 点时, 液相 L 分层为 L_1 和 L_2 。这时 L_2 很少, $L_1 \approx L$ 。随着温度降低, 两液相的总组成点仍然沿 AM 的延长线方向变化。相应的两个分层液相地沿 $L_1L'_1L''_1 \cdots$ 变化, L_2 沿 $L_2L'_2L''_2 \cdots$ 变化。两层液相的组成点和液相的总组成点在同一杠杆上, 两分层液相的相对含量由杠杆规则计算。当液相总组成点变化到 L_n 时分层现象消失, 液相组成点离开分层区继续析晶。当液相组成点变化到 P 点时, 同时析出 A 晶相和 B 晶相。液相组成点变化到 E 点同时析出 A, B 和 C 晶相, 一

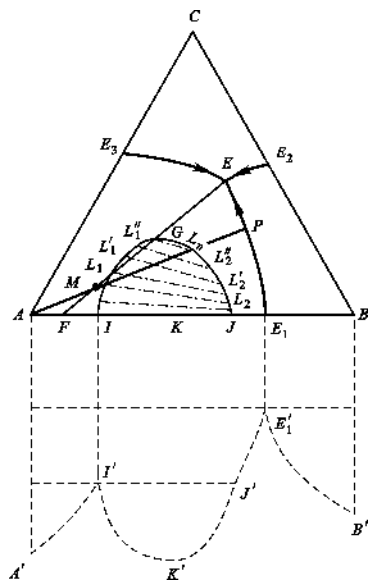


图 6.89 具有液相分层的三元系统相图

直到液相消失,结晶结束。整个析晶过程中,固相组成点变化顺序为 $A \longrightarrow F \longrightarrow M$ 。

以上介绍了三元系统相图的基本类型以及分析三元相图所需用的重要规则。这些都是分析复杂相图的基础。三元系统的专业相图经常包含多种化合物,使相图上化合物的初晶区、界线和无变量点大大增多,相图变得复杂。但只要掌握了分析相图的基本规则和方法,便能达到读懂和应用专业相图的目的。下面介绍分析复杂三元相图的主要步骤。

(1) 判断化合物的性质

遇到一个复杂的三元相图,首先要了解系统中有哪些化合物,其组成点和初晶区的位置,然后根据化合物的组成点是否在它的初晶区内,判断化合物的性质。

(2) 划分副三角形

根据划分副三角形的原则和方法把复杂的三元相图划分为若干个分三元系统,使复杂相图简化。

(3) 判断界线的温度走向

根据连线规则判断各条界线的温度下降方向,并用箭头标出。

(4) 判断界线性质

应用切线规则判断界线是共熔性质还是转熔性质,确定相平衡关系。共熔界线上用单箭头,转熔界线上用双箭头标出温度下降方向以示界线性质不同。

(5) 确定三元无变量点的性质

根据三元无变量点与对应的副三角形的位置关系或根据交汇于三元无变量点的三条界线的温度下降方向来判断无变量点是低共熔点(三升点)、单转熔点(双升点)还是双转熔点(双降点),确定三元无变量点上的相平衡关系。三元无变量点的类型和判别方法列入表 6.7。

表 6.7 三元无变量点类型及判别方法

性 质	低共熔点	双升点(单转熔)	双降点(双转熔)	过渡点(化合物分解或形成)		多晶转变点
				双 升 形	双 降 形	
图 例						
相 平 衡 关 系	$L(E) \rightleftharpoons A+B+C$ 三固相共析晶共熔	$L(P) + A \rightleftharpoons D + C$ 远离 P 点的 晶相(A)转熔	$L(R) + A + B \rightleftharpoons S$ 远离 R 点的两 晶相(A+B)转熔	$A_m B_n \xrightleftharpoons[(L) T \geq T_P, T \leq T_R]{(L) T \leq T_P, T \geq T_R} m A + n B$ 化合物 $A_m B_n (D)$ 的分解或形成		$A_a \xrightleftharpoons{L, C} A_\beta$
判 别 方 法	E 点在对 应副三角 形之内 构成重 心位置 关系	P 点在对 应副三角 形之外 构成交 叉位置 关系	R 点在对 应副三角 形之外 构成 共轭位 置关系	过渡点无对副三角形,相平衡的 三晶相组成点在一条直线上		多晶转变 点无对副 三角形,相 平衡的三 晶相组成 点在一条 直线上
是 否 结 晶 终 点	是	视物系组成点 位置而定	视物系组成点 位置而定	否(只是结晶过程经过点)		否

(6) 分析冷却析晶过程或加热熔融过程

按照冷却或加热过程相变规律,选择一些系统点分析析晶或熔融过程。必要时用杠杆规则计算冷却或加热过程中平衡共存的各相含量。在分析冷却析晶过程时要注意以下两种情况的出现:

① 系统组成点正好位于界线上时如何判断初晶相?

首先判断界线的性质,若界线是共熔线,则熔体冷却时初晶相是界线两侧初晶区对应的两个晶体。可用切线规则求得初晶相的瞬时组成;若界线是转熔线,其熔体析晶时并不发生转熔(因为没有任何晶体可转熔),而是析出单一固相,液相组成点直接进入单相区(即某一晶体的初晶区)并按背向线规则变化。

② 系统组成点正好位于无变量点上时初晶相是什么?

若无变量点是三元低共熔点,则熔体析晶是共同析出该三组元的固相;若无变量点是单转熔点,则其熔体析晶时,在无变量点并不发生四相无变量过程,也不发生转熔,而是液相组成点沿某一界线变化析晶,具体析晶性质由第①点判断;若无变量点是双转熔点,其熔体析晶时,在无变量点并不发生四相无变量过程,不发生转熔,也不沿界线变化,而是析出单一固相。这时液相组成点进入单相区并按背向线规则变化。

6.4.4 三元系统专业相图

6.4.4.1 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统是无机非金属材料的重要系统,包括许多重要硅酸盐制品、高炉矿渣和某些矿物岩石。各种材料的组成范围用图 6.90 表示。本系统对硅酸盐工业具有很大的实际意义。

(1) 相图介绍

图 6.91 是 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图。本系统共有 15 个化合物,其中有 3 个纯组分,即 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂,它们的熔点分别为 2570℃、2045℃ 和 1723℃。另外有 10 个二元化合物和 2 个三元化合物,这些化合物的性质见表 6.8。

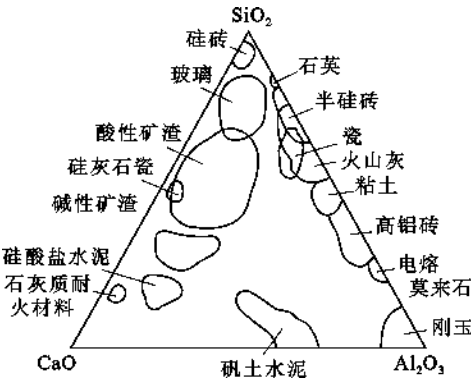


图 6.90 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中各种材料组成范围示意图

表 6.8 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中化合物的性质

化合物	性 质	熔点(℃)	化合物	性 质	分解温度(℃)
CaO · SiO ₂ (硅灰石)	一致熔融	1544	3CaO · 2SiO ₂	不一致熔融	1464
2CaO · SiO ₂	一致熔融	2130	3CaO · Al ₂ O ₃	不一致熔融	1539
12CaO · 7Al ₂ O ₃	一致熔融	1392	CaO · Al ₂ O ₃	不一致熔融	1600
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (莫来石)	一致熔融	1850	CaO · 2Al ₂ O ₃	不一致熔融	1762
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (钙长石)	一致熔融	1553	CaO · 6Al ₂ O ₃	不一致熔融	1830
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (铝方柱石)	一致熔融	1584	3CaO · SiO ₂	不一致熔融	2150

15 个化合物都有自己对应的初晶区, SiO₂ 的初晶区被 1470℃ 的多晶转变等温线分为方石英和鳞石英两个相区, 而且在靠近 SiO₂ 处还有一个液相分层的二液区。

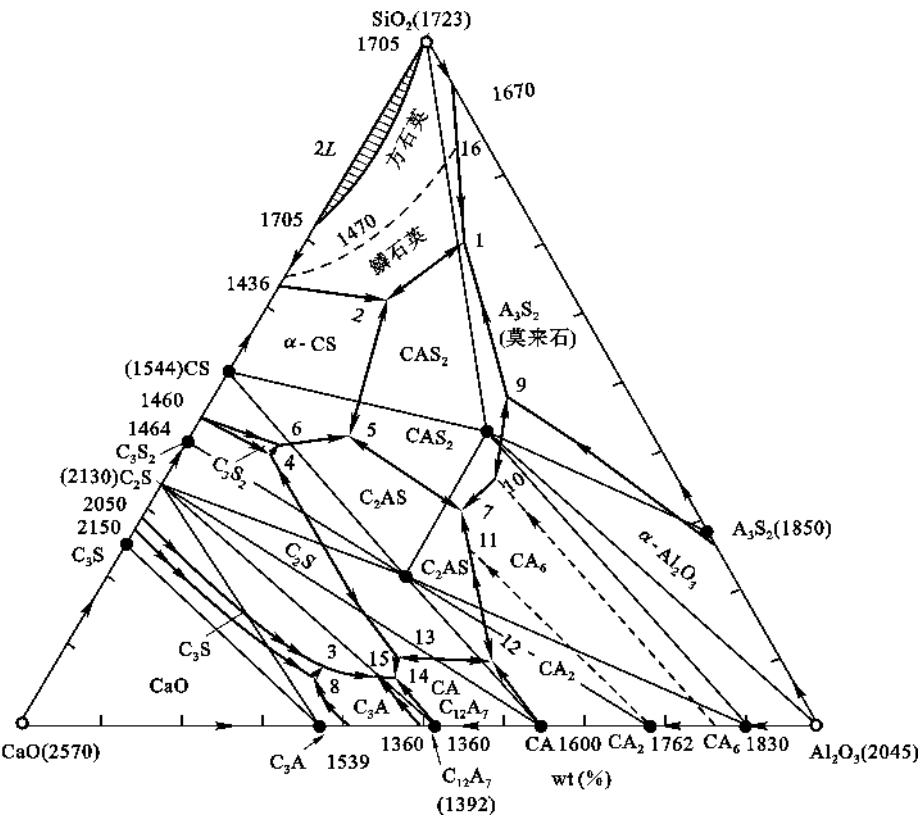


图 6.91 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

根据副三角形的划分方法,可以划分出 15 个副三角形,与此对应的有 15 个三元无变量点,现将它们列于表 6.9 中。需要指出的是,本系统实际有 16 个三元无变量点,方石英和鳞石英的多晶转变等温线(1470℃)和界线的交点“16”是个多晶转变点,在这个点上的相平衡关系为:方石英 $\xrightleftharpoons{L, A_3S_2}$ 鳞石英。由于它没有相应的副三角形,故未列入表中。

表 6.9 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中三元无变量点的性质

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组 成 (%)		
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons \text{鳞石英} + \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	1345	9.8	19.8	70.4
2	$L \rightleftharpoons \text{鳞石英} + \text{CAS}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1170	23.3	14.7	62.0
3	$\text{C}_3\text{S} + L \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \alpha\text{-C}_2\text{S}$	双升点	1455	58.3	33.0	8.7
4	$\alpha'\text{-C}_2\text{S} + L \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{AS}$	双升点	1315	48.2	11.9	39.9
5	$L \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1265	38.0	20.0	42.0
6	$L \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1310	47.2	11.8	41.0
7	$L \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	低共熔点	1380	29.2	39.0	31.8
8	$\text{CaO} + L \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$	双升点	1470	59.7	32.8	7.5
9	$\text{Al}_2\text{O}_3 + L \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1512	15.6	36.5	47.9
10	$\text{Al}_2\text{O}_3 + L \rightleftharpoons \text{CA}_6 + \text{CAS}_2$	双升点	1495	23.0	41.0	36.0

续表 6.9

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组成(%)		
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
11	$\text{CA}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	双升点	1475	31.2	44.5	24.3
12	$\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{CA} + \text{CA}_2$	低共熔点	1500	37.5	53.2	9.3
13	$\text{C}_2\text{AS} + \text{L} \rightleftharpoons \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{CA}$	双升点	1380	48.3	42.0	9.7
14	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{CA} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	49.5	43.7	6.8
15	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	52.0	41.2	6.8

相图中 28 条界线的温度下降方向及界线性质的如图 6.91 所示。

一些研究指出 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中有 C_3S 固溶体生成,组成范围大致在靠近 C_3S 组成点附近的 CaO 初晶区内。 C_3S 固溶体组成可写成 $\text{Ca}_3\text{Al}_{\frac{x}{4}}(\text{Si}_{1-\frac{3}{4}x}\text{Al}_{\frac{3}{4}x})\text{O}_5$, 其中 $0 \leq x \leq 0.029$, 但具体细节尚须进一步研究。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中的富钙部分——高钙区对硅酸盐水泥的生产有重要意义,所以下面主要讨论高钙区的情况。

(2) 相图中的高钙区 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 系统

本系统相图如图 6.92 所示。可以看出硅酸盐水泥中的主要矿物: C_2S , C_3S , C_3A 都在此系统内。按照划分副三角形的方法可以划分出 3 个副三角形,即 $\triangle\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$, $\triangle\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 和 $\triangle\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 。它们所对应的无变量点分别为 $H(1470^\circ\text{C})$, $K(1455^\circ\text{C})$ 和 $F(1335^\circ\text{C})$ 。 H 和 K 为双升点, F 为低共熔点(见表 6.9 中的 8、3、15 点)。界线性质用切线规则进行判断, CaO 和 C_3S 初晶区的界线在 Z 点由转熔性质转变为共熔性质,两段的相平衡关系分别为 $\text{L} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}$ 和 $\text{L} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{C}_3\text{S}$; 而 C_3S 和 C_2S 初晶区的界线则在 Y 点从共熔性质转变为转熔性质,两段的相平衡关系分别为: $\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$ 和 $\text{L} + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}$ 。这是两条性质较复杂的界线,其余界线除 CaO 和 C_3A 初晶区的界线为转熔性质外,都是共熔性质。

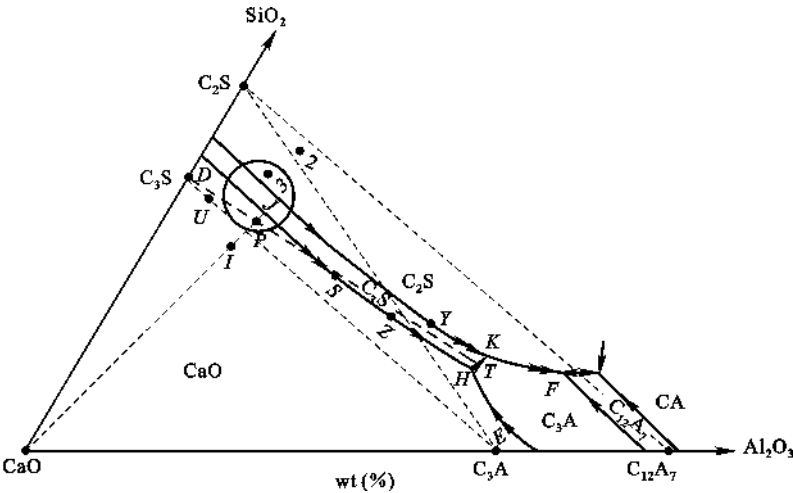
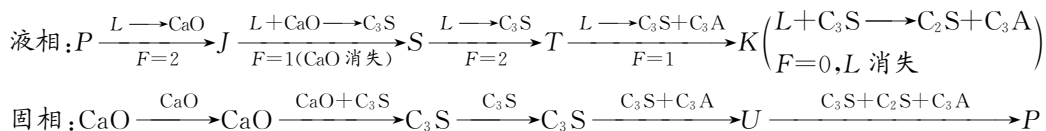


图 6.92 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统高钙区部分相图

下面分析 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 系统内某些熔体的冷却析晶过程。

P 点位于 $\triangle \text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 内,平衡冷却时在该三角形所对应的无变量点 K 处结晶结束,产物为 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 。

熔体 P 位于 CaO 的初晶区内,所以平衡冷却时首先析出 CaO 晶体,液相组成沿着 $\text{CaO}-P$ 连线向背离 CaO 的方向变化。当到达 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 相界线上 J 点时,进行转熔过程, $L + \text{CaO} \longrightarrow \text{C}_3\text{S}$,即液相要回吸原先析出的 CaO ,而析出 C_3S ;相应的固相组成在 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 连线上向 C_3S 方向变化。当液相沿着界线由 J 点到达 S 点时,固相到达 C_3S 点,意味着 CaO 晶体被回吸完,系统中只剩下液相与 C_3S 两相平衡共存, $F=2$,液相要穿越 C_3S 的初晶区沿 $D-P-S$ 延长线方向移动,在这个过程中一直析出 C_3S 晶体,固相组成在 C_3S 点不动。当液相到达界线 (HK) 上的 T 点时,发生低共熔过程 $L \longrightarrow \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$,液相组成沿界线由 T 向 K 点移动,相应的固相组成离开 C_3S 点,在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 连线上向 C_3A 方向移动。当液相到达 K 点,固相组成达到 U 点时,进行单转熔过程 $L + \text{C}_3\text{S} \longrightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A}$,固相组成则由 U 点离开 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 连线进入三角形内向 P 点移动。当固相组成到达 P 点与原始组成重合时,液相在 K 点消失,结晶结束。产物为 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 。上述析晶过程可用下式表示:



组成为 3 的熔体也在 $\triangle \text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 内,但在 C_2S 的初晶区内。冷却时首先析出 C_2S 晶体,液相沿 $\text{C}_2\text{S}-3$ 连线向背离 C_2S 的方向移动。当液相移动到与 C_3S 、 C_2S 界线相交时,从液相中同时析出 C_2S 和 C_3S 两种晶相,然后液相沿界线变化。固相组成沿 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$ 边变化,当液相变化到 Y 点时,界线性质的变化,液相进行转熔过程,即 $L + \text{C}_2\text{S} \longrightarrow \text{C}_3\text{S}$ 。液相组成到达 K 点时进行无变量过程 $L + \text{C}_3\text{S} \longrightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A}$,相应的固相离开 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$ 边进入三角形向 3 点靠近。最后液相在 K 点消失,固相组成则回到 3 点,与原始组成点重合,结晶结束。产物为 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 三种晶体。

点 2 位于 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 三角形内,所以析晶产物为 C_2S 、 C_3A 和 C_{12}A_7 ,结晶终点为该三角形对应的无变量点 F 。

点 1 位于 $\text{C}_3\text{S}-\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}$ 三角形内,所以析晶产物为 C_3S 、 C_3A 和 CaO ,结晶终点为该三角形对应的无变量点 H 。

从上述熔体的冷却结晶过程分析中可以看出,在专业相图中结晶过程的分析与基本类型相图是一样的。

冷却结晶过程中某一时刻成平衡的各相含量的计算使用杠杆规则。若是三相平衡共存,则要使用两次杠杆规则,例如熔体 P 冷却到液相刚到 K 点 (1455°C) 时,转熔过程还未开始,系统中三相平衡共存,这三相是液相、 C_3S 和 C_3A 。各相的百分含量为

$$\text{液相量 } L\% = \frac{UP}{KU} \times 100\% = 16.2\%$$

$$\text{固相}(\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}) \text{ 量 } \% = \frac{KP}{KU} \times 100\% = 83.8\%$$

其中

$$\text{C}_3\text{S}\% = \frac{UE}{DE} \times \frac{KP}{KU} \times 100\% = 74.0\%$$

$$C_3A\% = \frac{DU}{DE} \times \frac{KP}{KU} \times 100\% = 9.8\%$$

当系统中三相平衡共存时,求各相的量还可以应用双线法。仍以熔体 P 的液相点刚到 K 点为例,这时成平衡的三相: C_3S 在 D 点, C_3A 在 E 点,液相在 K 点,连接这三点得到 $\triangle DEK$ (见图 6.93)经过 P 点做两条边 DK 、 KE 的平行线,平行线将第三边 DE 截成三段,则

$$L\% = \frac{MN}{DE} \times 100\% = 16.2\%$$

$$C_3S\% = \frac{NE}{DE} \times 100\% = 74.0\%$$

$$C_3A = \frac{DM}{DE} \times 100\% = 9.8\%$$

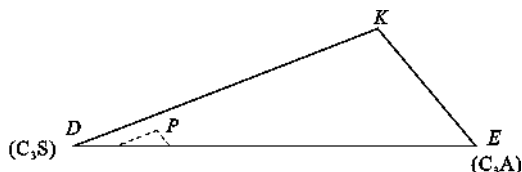


图 6.93 用双线法求各相量的示意图

以上两种方法的结果是一致的,不论采用哪种方法,只要具体量出线段的长度代入式中,便可计算出各相含量的百分数。

以上是从相平衡角度讨论了相图,即析晶过程是以物料完全熔融,然后缓慢冷却,使析晶过程进行得非常完全,即处于完全平衡状态下来考虑的,这是一种理想情况,与实际水泥生产过程有别,这一点在应用相图时需注意。

(3) $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统相图的应用

$CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统相图在硅酸盐水泥配料的选择、产品性能的估计以及生产工艺的控制等方面均有重要的指导意义。

① 硅酸盐水泥配料范围的选择

硅酸盐水泥生料的主要成分是 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 。因为 Fe_2O_3 含量较低,可以并入 Al_2O_3 一起考虑,这样三组分配料,便可以应用 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图了。

为使硅酸盐水泥熟料性能符合要求,熟料中各种矿物的含量是有一定范围的,一般为 C_3S 40%~60%, C_2S 15%~30%, C_3A 6%~12%, C_4AF 10%~16%。生料的化学组成一般为 CaO 60%~67%, SiO_2 20%~24%, Al_2O_3 5%~7%, Fe_2O_3 4%~6%。而且要求水泥熟料在 1450℃ 左右烧成时要有 30% 左右的液相,以利于 C_3S 的生成。

根据三角形规则,熔体的配料点落在哪个三角形内,最后的析晶产物便是这个副三角形的 3 个顶点所代表的晶相。所以硅酸盐水泥的配料应选在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 内。如果配料点在 $\triangle CaO-C_3S-C_3A$ 内(如配料 1),析晶产物为 CaO 、 C_3S 和 C_3A ,那么在煅烧和冷却过程中无论如何控制,最后烧出的熟料中也难免含有过高的游离氧化钙,造成水泥安定性不良。若配料点在三角形 $\triangle C_2S-C_3A-C_{12}A_7$ 中(如配料 2),则析晶产物为 C_2S 、 C_3A 、 $C_{12}A_7$,缺少了硅酸盐水泥中最主要的矿物 C_3S ,使熟料强度很低,而且存在较多的水硬性很小的 $C_{12}A_7$,它是硅酸盐水泥中不希望有的成分。所以,硅酸盐水泥的配料应选在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中。考虑到熟料中各种矿物组成含量的要求,以及烧成时所需的液相量,可以把配料范围进一步缩小。实际硅盐水泥

泥的配料范围是在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中靠近 C_2S-C_3S 边的小圆圈内(如配料 P 或 3),如图6.92所示。

② 烧成

硅酸盐水泥的烧成过程并不是把配好的料加热至完全熔融,然后平衡冷却析晶,而是采用部分熔融的烧结法生产熟料。因此,熟料矿物的形成并非完全来自液相析晶,固态组分之间的固相反应起着更为重要的作用。为了加速固相反应,液相开始出现的温度及液相量至关重要。由图6.92可以看出凡是配料组成在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中的系统都要加热到 1455°C (K 点)才会出现液相。由于在 1200°C 以下组分间通过固相反应生成的是反应速度快的 $C_{12}A_7$ 、 C_3A 、 C_2S ,因此液相开始出现的温度并不是 K 点的 1455°C ,而是与 $C_{12}A_7$ 、 C_3A 、 C_2S 三种晶相平衡的 F 点温度 1335°C (实际上,由于配料中还含有 Fe_2O_3 以及少量的 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 等其他氧化物,液相约在 1200°C 便开始出现了)。 F 点是个低共熔点,在这点上 $C_{12}A_7 + C_3A + C_2S \longrightarrow L_F$ (加热过程)。当 $C_{12}A_7$ 完全熔融后,液相沿 FK 界线变化,升温过程中, C_2S 和 C_3A 继续溶入液相,液相量不断增加。系统中一旦形成液相,生成 C_3S 的固相反应: $C_2S + CaO \longrightarrow C_3S$ 的反应速度即大大加快。因此 $C_{12}A_7$ 是在非平衡加热过程中出现的非平衡相,但这种非平衡相的出现降低了液相开始出现的温度,对促进热力学平衡相 C_3S 的大量生成是有帮助的。若所出现的液相量不合适,可采用提高烧成温度或调整配料等措施进行调节。但在高温下继续提高烧成温度比较困难,而且会提高能耗,所以一般不提倡采用此法。调整配料时,主要调整 Al_2O_3 的加入量,增加 Al_2O_3 含量会使液相量增多,降低 Al_2O_3 含量会使液相量减少。根据杠杆规则可以很清楚地看出这点。

③ 冷却

水泥配料达到烧成温度时所获得的液相量为 $20\% \sim 30\%$ 。水泥熟料烧成后需要冷却,采取不同的冷却制度对熟料的相组成及含量都有影响。冷却制度可分为平衡冷却、急冷和介于二者之间的三种情况。

平衡冷却:由于冷却速度很慢,使每一步过程都达到平衡,其析晶产物符合三角形规则。图6.92中的 P 点配料的熔体平衡冷却得到的产物是 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 三种晶相,其固相组成点即为 P ,各晶相量可根据 P 点在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中的位置按双线法求得, $C_2S=14.6\%$, $C_3S=63.9\%$, $C_3A=21.5\%$ 。但在实际水泥生产过程中,为了防止 C_3S 分解及 β - C_2S 发生晶型转变,工艺上通常采取快速冷却措施,而不是缓慢冷却,即冷却过程是不平衡的。

急冷:由于冷却速度很快,使液相完全失去析晶能力,液相中的质点来不及进行有序排列便固化了,使液相全部转变为玻璃相。对图6.92的 $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统中的 P 点,如果液相刚到 K 点便马上急冷,这时系统中有 16.2% 液相可能全部转化为玻璃体。得到的产物是 C_3S 、 C_3A 和玻璃相。这种产品中 C_3S 含量约 74% ,比平衡冷却过程所获得的 C_3S 含量(63.9%)要高,有利于提高产品质量。

独立析晶:如果冷却速度既不是快到使液相全部转变为玻璃,又不是慢到足以使过程平衡进行,则往往会发生独立析晶现象。独立析晶通常是在转熔过程中发生的,由于冷却速度较快,被回吸的晶相有可能会被新析出的固相包裹起来,使转熔过程不能继续进行,从而使液相进行另一个单独的析晶过程,这就是所谓的独立析晶。仍以图6.92中的 P 配料点为例,当液相在 K 点进行 $L + C_3S \longrightarrow C_2S + C_3A$ 的转熔过程时,如果冷却速度较快, C_3S 被析出的 C_2S 和 C_3A 所包裹,液相便不能和 C_3S 接触了,回吸过程无法进行。这时系统相当于只有液相、

C_2S 和 C_3A 三相,液相便作为一个原始熔体离开 K 点,沿着 KF 界线向 F 点移动,进行独立的析晶过程。到达 F 点进行低共熔过程, $L_F \longrightarrow C_2S + C_3A + C_{12}A_7$, 所以熟料中有可能出现 $C_{12}A_7$ 晶相。当然这种独立析晶也不一定会进行到底,由于冷却速度较快,还可能使熟料中残留部分玻璃相。可见独立析晶是一个非平衡过程,熔体 P 在 K 点发生独立析晶后的产物是 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和 $C_{12}A_7$, 还可能有玻璃相。

综上所述,对一定的配料(如 P 点的配料),由于采取的冷却方法不同,所得到的熟料的相组成也不同,同时各相的含量也不会相同。平衡冷却得到的 C_3S 含量比快冷时少,因为在 K 点, C_3S 要被液相回吸。

必须指出,所谓急冷成玻璃体或发生液相独立析晶,这只不过是平衡冷却过程中的两种理想化了的模式,实际过程很可能比这两种理想模式更复杂,或者二者兼而有之。

④ 石灰极限线

硅酸盐水泥的强度与熟料中 C_3S 的含量有关, C_3S 含量高的,强度一般较高。为了在熟料中获得较多的 C_3S ,在配料时常常提高 CaO 的含量。但 CaO 的含量并不是越高越好,因为高到 CaO 不能完全化合时,熟料中会形成游离 CaO ,它的水化速度慢,而且体积效应大,影响水泥的安定性。因此,配料时 CaO 的含量有个极限,体现在相图中,是一条石灰(氧化钙)极限含量线,简称石灰极限线。

从理论上讲,石灰极限线取在 C_3S - C_3A 线上即可,因为在平衡析晶条件下,配料在 C_3S - C_3A 线以右,析晶产物中便不会有 CaO 晶相出现。这条理论上的石灰极限线的方程为:

$$CaO_{\max} = 2.8SiO_2 + 1.65Al_2O_3 \quad (6.13)$$

但实际上,由于生产过程达不到平衡状态,开始析出的 CaO 有可能不完全被回吸而成为熟料中的游离 CaO 。因此在实际生产中将石灰极限线向右移动了一点,以 C_3S - H 线作为石灰极限线,配料中 CaO 的最大含量不能超过这条线。此线的方程为:

$$CaO_{\max} = 2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 \quad (6.14)$$

从图 6.90 可以看出在靠近 CaO - Al_2O_3 边有一高铝水泥配料区。高铝水泥也称矾土水泥,是一种碱性铝酸盐水泥,它和硅酸盐水泥主要不同点在于它的化学组成中含有大量 Al_2O_3 。这种水泥具有快速硬化的特性,在国防工业中有着广泛应用。高铝水泥的化学组成大致范围为 Al_2O_3 35%~55%, CaO 35%~45%, SiO_2 5%~10%, Fe_2O_3 0~15%。高铝水泥的熟料的矿物组成范围大致为 CA 50%~60%, C_2AS 0~25%, C_2S 0~10%, CA_2 0~10%, 玻璃相 20%~25%。

高炉矿渣是高炉冶炼生铁所得的副产品,广泛用于制造矿渣水泥,其化学组成基本上属于 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 三元系统(还有一部分 FeO 和 MgO 等)。一般高炉矿渣可分为酸性和碱性两类,用碱度 M 来划分:

$$M = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (6.15)$$

$M < 1$ 为酸性矿渣; $M > 1$ 为碱性矿渣。酸性矿渣含 SiO_2 、 Al_2O_3 高,因此液相粘度大,在高炉出渣时不易流动。急冷后矿渣中玻璃相可达 90%~95%,仅有少量晶体,呈多孔状显微结构;碱性矿渣含 CaO 和 MgO 高,液相粘度小,易于流动。冷却的矿渣中玻璃质为 10%~15%,其余各种晶体呈霏细状显微结构。由相图分析可知,高炉矿渣中的晶体有 C_2AS 、 CAS_2 、 C_2S 和 CS 等。目前我国已大量利用矿渣制造矿渣水泥。

6.4.4.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图

Na_2O 、 CaO 和 SiO_2 是大多数的玻璃,如平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温玻璃、中碱和高碱玻璃纤维等的基本化学组成。利用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图可以帮助我们确定合理的玻璃组成和熔制温度以及解决玻璃析晶等有关问题。因此本系统对于钠钙硅酸盐玻璃的生产具有重要意义。对本系统的研究基本上集中在高硅区,其原因有两个:一是高硅区是具有实用意义的配料区;二是含 Na_2O 高的熔体化学活性高,造成研究上的困难。所以研究较多的是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (NS)- $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS)- SiO_2 区域。

1925 年莫雷 (Morey) 和鲍文 (Bowen) 发表了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图,并对 NS-CS- SiO_2 系统进行了详细的研究。在 1930 年莫雷 (Morey) 又发表了他的研究结果。1971 年谢希德 (Shahid) 和格拉斯厄 (Glasser) 对 NS-CS- SiO_2 系统相图进行修改和补充,如图 6.94 所示。

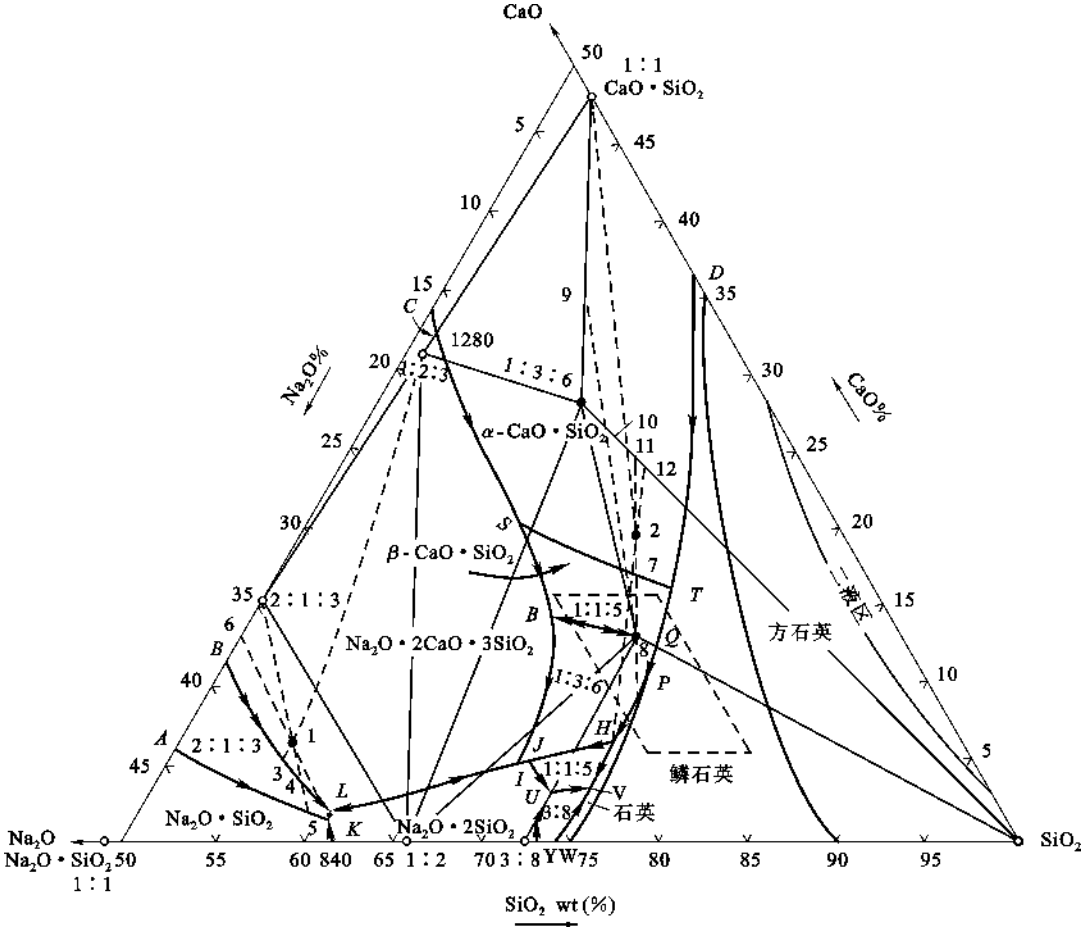


图 6.94 NS-CS- SiO_2 系统相图

(1) 相图介绍

NS-CS- SiO_2 系统中共有 4 个二元化合物 NS、 NS_2 、 N_3S_8 、CS, 见图 6.94, 4 个三元化合物 N_2CS_3 、 NC_2S_3 、 NC_3S_6 和 NCS_5 。这些化合物的性质和熔点列于表 6.10。

表 6.10 NS-CS-SiO₂ 系统中化合物的性质

化合物	性质	熔点 (℃)	化 合 物	性质	分解温度 (℃)
Na ₂ O · SiO ₂ (NS)	一致熔融	1088	2Na ₂ O · CaO · 3SiO ₂ (N ₂ CS ₃)	不一致熔融	1141
Na ₂ O · 2SiO ₂ (NS ₂)	一致熔融	874	Na ₂ O · 3CaO · 6SiO ₂ (NC ₃ S ₆ 失透石)	不一致熔融	1047
CaO · SiO ₂ (CS, 硅灰石)	一致熔融	1540	3Na ₂ O · 8SiO ₂ (N ₃ S ₈)	不一致熔融	793
Na ₂ O · 2CaO · 3SiO ₂ (NC ₂ S ₃)	一致熔融	1284	Na ₂ O · CaO · 5SiO ₂ (NCS ₅)	不一致熔融	827

每个化合物都有自己的初晶区,此外还有 SiO₂ 的初晶区。SiO₂ 的初晶区内有 2 条多晶转变的等温线(1 条是方石英和鳞石英间的多晶转变等温线,1 条是鳞石英和石英间的多晶转变等温线)和 1 个液相分层的二液区。在 CS 的初晶区内有一条表示 α-CS 和 β-CS 多晶转变的等温线。本系统共有 12 个三元无变量点,这些无变量点的性质、温度和组成列于表 6.11。除多晶转变点 P、T、S 没有对应的副三角形外,每个无变量点都有自己所对应的到三角形,所以系统中共有 9 个副三角形。

表 6.11 NS-CS-SiO₂ 系统中三元无变量点的性质

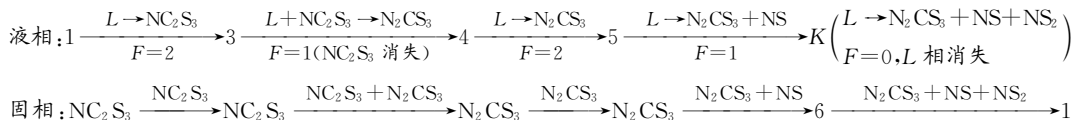
图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 (℃)	组成(%)		
				Na ₂ O	CaO	SiO ₂
K	$L \rightleftharpoons \text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
L	$L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
I	$L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	785	25.4	5.4	69.2
J	$L + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NCS}_5$	双升点	785	25.0	5.4	69.6
U	$L \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
V	$L \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5 + \text{S(石英)}$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
H	$L + \text{S(石英)} + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NCS}_5$	双降点	827	19.0	6.8	74.2
P	$\alpha\text{-石英} \xrightleftharpoons[L, \text{NC}_3\text{S}_6]{} \alpha\text{-鳞石英}$	晶型转变	870	18.7	7.0	74.3
Q	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{S}$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
R	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1035	19.0	14.5	66.5
T	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons[L, \alpha\text{-鳞石英}]{} \beta\text{-CS}$	多晶转变	1110	14.4	15.6	73.0
S	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons[L, \text{NC}_2\text{S}_3]{} \beta\text{-CS}$	多晶转变	1110	17.7	16.5	62.8

(2) 冷却析晶过程分析

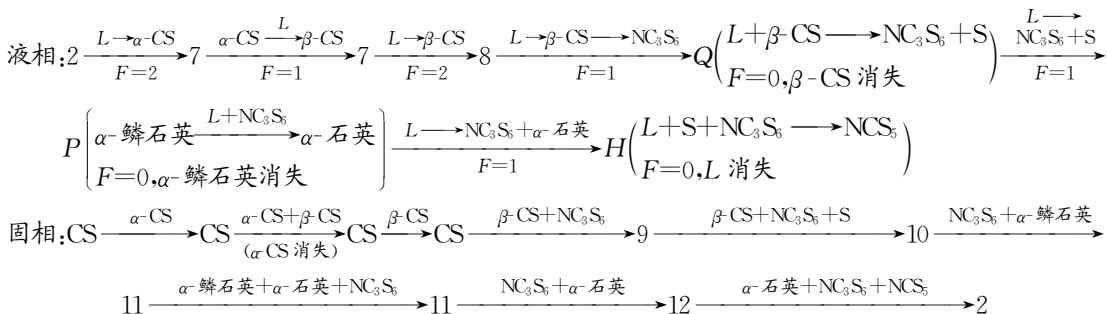
以图 6.94 中组成为 1 点和 2 点的两个熔体为例,说明冷却析晶过程。

熔体 1 组成点处于 NC₂S₃ 的初晶区内,同时位于△NS-NS₂-N₂CS₃ 中。当熔体冷却到达结晶温度时,首先析出 NC₂S₃ 晶相,这时相应的液相组成沿着 NC₂S₃ 组成点与点 1 的连线,向背离 NC₂S₃ 的方向变化。当液相组成到达 BL 界线上的点 3 时,开始发生转熔过程 $L + \text{NC}_2\text{S}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{CS}_3$ 。固相组成则由 NC₂S₃ 向 N₂CS₃ 组成点变化。在液相组成由点 3 变化到点 4 时,相应的固相组成已变化到 N₂CS₃ 组成点,说明 NC₂S₃ 晶相已回吸完,系统内只剩下 N₂CS₃ 和液相, F=2。继续冷却时,液相将进入 N₂CS₃ 初晶区,随着 N₂CS₃ 的不断析出,液相组成由点 4 向点 5 变化。到达点 5 时,因为界线 AK 是共熔线,所以 NS 晶相与 N₂CS₃ 晶相同时析出,

液相组成则沿 AK 线向 K 点变化。由于 K 点是低共熔点,液相组成到达 K 点时,将产生 N_2CS_3 、 NS 和 NS_2 晶相同时析出的低共熔过程,最后结晶过程结束于 K 点,结晶产物为 N_2CS_3 、 NS 和 NS_2 三种晶相。其冷却结晶过程可用下式表示:



若系统组成处于 2 的位置,则其结晶过程如下:由图可见,熔体 2 位于 α -CS 初晶区内,并处于 $\triangle NC_3S_6$ - NCS_5 - SiO_2 中。当熔体冷却到达析晶温度时,首先析出 α -CS 晶相,然后该相组成沿 CS -2 连线,向背离 CS 的方向变化。在液相组成到达 ST 转变曲线上的点 7 时, α -CS 转变为 β -CS。直到 α -CS 完全转变为 β -CS 后,液相组成才离开点 7 进入 β -CS 的初晶区,向点 8 变化,并从液相中不断析出 β -CS。当液相组成到达 RQ 界线上的点 8 时,开始发生转熔 $L + \beta$ -CS $\rightarrow NC_3S_6$ 。在转熔过程进行时,液相组成沿着 RQ 界线向 Q 点变化,相应的固相组成则沿着 CS - NC_3S_6 连线向 NC_3S_6 组成点的方向变化。当系统的温度降低到 T_q ,液相组成到达 Q 点时,固相组成到达点 9。由于 Q 点是双升点,因此在该点上将发生无变量的单转熔过程 $L + \beta$ -CS $\rightarrow NC_3S_6 + SiO_2$,这一过程将一直进行到 β -CS 被回吸完,整个过程中系统的温度和液相组成不变,固相组成则由点 9 向点 2 方向变化。当 β -CS 回吸完时,固相组成即到达 NC_3S_6 和 SiO_2 组成点连线上的点 10,此时系统内液相还有多余,固相中只剩下 NC_3S_6 和 SiO_2 晶相, $F=1$ 。因此,继续冷却时,液相组成将离开 Q 点,沿着 QH 界线变化,并且同时析出 NC_3S_6 和 α -磷石英晶相。经过 P 点时,则在 NC_3S_6 和液相的存在下发生 α -磷石英转变为 α -石英的无变量过程。在全部转变为 α -石英后,液相组成离开 P 点向 H 点变化,同时析出 NC_3S_6 和 α -石英。当系统温度降低到 T_H ,该相组成到达 H 点时,固相组成到达 NC_3S_6 和 SiO_2 组成点的连线上的点 11。在 H 点发生无变量的双转熔过程 $L + NC_3S_6 + SiO_2$ (α -石英) $\rightarrow NCS_5$,固相组成则由点 11 向原始组成点 2 变化。此过程以液相先消失而告终。至此,结晶结束,最后的结晶产物为 NC_3S_6 、 NCS_5 和 SiO_2 三种晶相。其冷却结晶过程表示如下:



在熔体 2 的析晶过程中既有 CS 的多晶转变,又有 SiO_2 的多晶转变, CS 的多晶转变在多晶转变等温线上完成,而 SiO_2 的多晶转变在三元多晶转变点 P 完成。

(3) 相图应用

钠钙硅酸盐玻璃的主要原料一般为纯碱、石灰石和石英砂,将各种原料粉碎、混合,再经高温熔制成玻璃液,然后成型冷却后得到玻璃制品,其中熔制是重要的工艺过程。在保证玻璃质量的前提下,适当地降低玻璃熔制温度对节能、降低玻璃成本等都是有好处的,相图可以帮助选择易于熔制的玻璃组成。根据物理化学知识结合具体相图可以知道位于低共熔点附近或相

界线上的玻璃组成是比较容易熔制的。

因为玻璃是一种均质的非晶态固体,所以如果在均质玻璃中出现析晶(或称失透),将成为玻璃的一种缺陷,它将破坏玻璃的均一性,严重影响玻璃的外观、透光性、机械强度和热稳定性。相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。大量试验结果表明,组成位于低共熔点的熔体比组成位于界线上的熔体析晶能力小,而组成位于界线上的熔体又比组成位于初晶区内的熔体析晶能力小。这是由于从组成位于低共熔点或界线上的熔体中有几种晶相同时析出的趋势,在结晶时不同结构之间相互干扰,而降低了每种晶相的析晶能力。此外靠近低共熔点处,熔化温度一般都比较低,有利于玻璃的熔制。但是在考虑玻璃组成时,除了析晶性能外,还必须综合考虑到玻璃的其他工艺性能和使用性能。各种实用的钠钙硅酸盐玻璃的化学组成一般波动于下列范围内: Na_2O 12%~18%, CaO 6%~16%, SiO_2 68%~82%,因此,其组成点位于图 6.94 上用虚线画出的平行四边形区域内,并不在低共熔点 V 上,更不在 K 点,这是由于尽管 V 点组成的玻璃析晶能力最小,但其中的 Na_2O 的含量太高(22%),其化学稳定性和强度不能满足使用要求。而在上述组成范围内所得的玻璃,虽然析晶性能不如 V 点组成,但在各项性能上(其中也包括析晶性能)都能满足实用要求。

相图还可以应用于分析玻璃生产中产生失透现象的原因,对于上述玻璃的析晶能力早有详细研究。图 6.95 是玻璃析晶能力随其化学组成和温度的变化情况。每一图表示某确定组成的玻璃析晶速度和温度的关系。从图可以看出各种玻璃的最大结晶速度和结晶的温度范围各不相同。结晶能力最小的玻璃是 $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ 约等于 26%, SiO_2 为 74% 的那些组成点(图中阴影部分),这些组成恰好分布在 PQ 界线附近的狭长区域(见图 6.94)。这与上面讨论的玻璃析晶能力的一般规律是一致的。如果配料中 SiO_2 含量增加,组成点离开界线进入 SiO_2 初晶区,则从熔体中析出鳞石英或方石英的可能性增加;若配料中 CaO 含量增加,容易出现硅灰石(CS)析晶;而 Na_2O 含量增加时,则容易析出失透石(NC_3S_6)晶体。这是由于组成点离开了界线进入初晶区造成的。因为初晶相一经析出后,要想再完全消除它是很困难的。原因是实际的冷却过程,并不是完全的平衡过程,以致一些多晶转变和转熔过程不能进行或者进行不完全,而使最初析出的晶体保留下来。玻璃析晶(失透)所析出的晶体称为玻璃失透结石,简称玻璃结石。对玻璃结石进行矿物组成鉴定,结合相图可以对结石产生的原因进行分析,并提出相应的解决措施。例如,鉴定得知玻璃结石是鳞石英,那么造成玻璃析晶有可能是配料中 SiO_2 含量偏高了,这样可以通过降低配料中的 SiO_2 含量使结石得到避免或减少。因此,在钠钙硅酸盐玻璃的生产上,如果出现失透现象,经过对结石鉴定,对照本系统相图可以得到适当的解释,并为提出合理措施提供理论依据。

不过,玻璃的析晶除配料不当的原因外,也可能是由于工艺原因造成的,例如原料混合不均匀,使局部玻璃液中某种组成的含量增多,或在析晶温度范围内停留时间过长,都容易引起析晶。所以,一方面必须参照相图,选择既不容易析晶、又符合性能要求的玻璃组成;另一方面,还要严格控制工艺制度,才能防止玻璃析晶。

此外,往玻璃中添加一种新的氧化物,在一般情况下都会降低玻璃的析晶能力。因此,在生产上常在钠钙硅酸盐玻璃组成中加入少量 Al_2O_3 (1%~3%) 和 MgO (<5%) 以改善其工艺和使用性能。

6.4.4.3 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图不仅对长石质陶瓷的生产有特别重要的意义,而且是釉料、玻

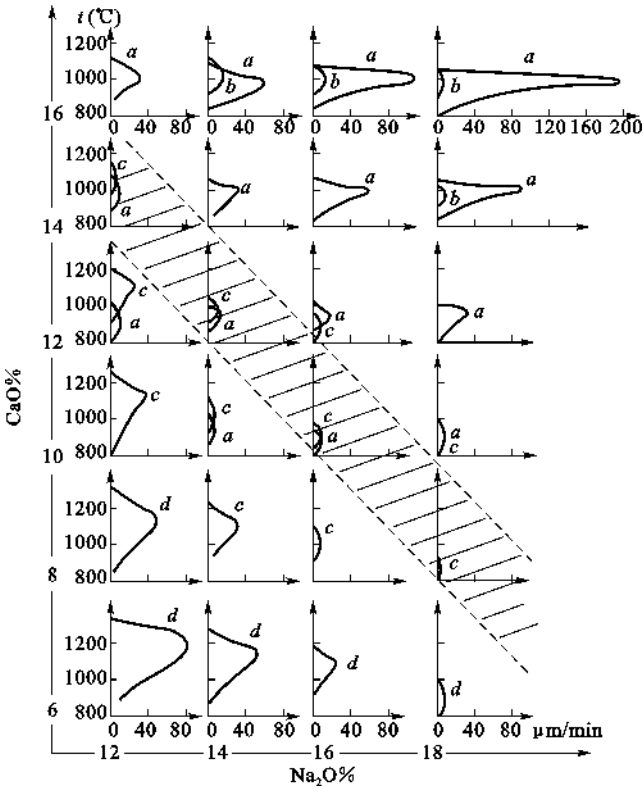


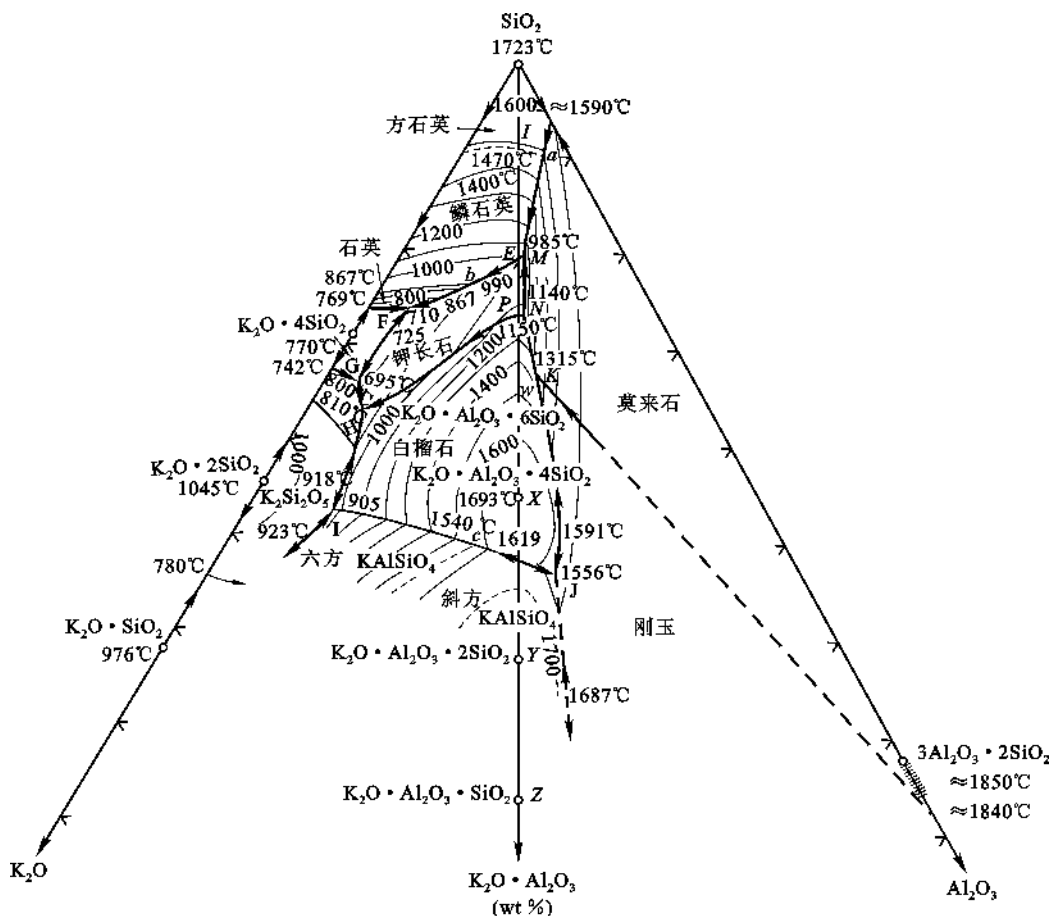
图 6.95 钠钙硅酸盐玻璃的结晶速率与组成、温度的关系
a—硅灰石;b—假硅灰石;c—方石英;d—相组成未指定

璃等制造工艺中不可缺少的相图,选择耐火材料结合剂以及研究 K_2O 对 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统耐火材料的作用也离不开本系统相图。但由于 Al_2O_3 和 SiO_2 都是难熔氧化物,而且 K_2O 在高温下又易挥发,所以研究 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图有许多困难。到目前为止,对本系统的研究还不全面、不充分,相图的某些部分还很粗略。图 6.96 仅给出了 SiO_2 含量在 30% 以上部分的相平衡关系图。

本系统 3 个纯组元 K_2O 、 SiO_2 和 Al_2O_3 之间能生成若干个化合物,目前已确定的有 5 个二元化合物和 4 个三元化合物。各化合物的性质列于表 6.12。4 个三元化合物中 K_2O 与 Al_2O_3 含量之比均相同,根据等比例规则,它们的组成点均连接 SiO_2 与 KA 组成点的直线上,且按 SiO_2 分子减少的顺序排列着。

钾长石 KAS_6 有三种晶型,高温型为透长石,在 $900^\circ C$ 以上稳定。低温型为钾微长石与冰长石,冰长石在 $600^\circ C$ 以下稳定。钾长石的分解温度较低,在 $1150^\circ C$ 分解为白榴子石 KAS_4 和富硅液相,要到 $1510^\circ C$ 时才完全熔融(参见图 6.97)。由于钾长石具有较低温度下不一致熔融而出现熔体数量占 50% 左右的特性,因而是一种重要的熔剂性矿物,在陶瓷工业中常用作助熔剂,它可为烧结过程提供大量液相,促使固相反应和烧结在高温下迅速进行。玻璃工业也用它作为熔剂。

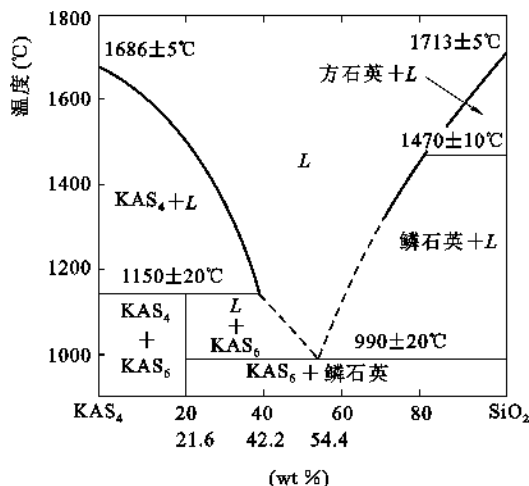
白榴子石 KAS_4 有两种晶型, α 型和 β 型,其中 α 型为高温型, β 型为低温型,它们之间的转变温度为 $620^\circ C$ (图中未示出)。钾霞石 KAS_2 也有斜方(高温型)、六方(低温型)两种晶型,晶型转变温度为 $1540^\circ C$ (通常高温型晶体的对称性高,但霞石的高、低温型的对称性例外)。

图 6.96 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

化合物 KA 和 KAS 的性质迄今未明。

相图上给出了 6 个化合物 SiO_2 、 KS_4 、 KS_2 、 A_3S_2 、 KAS_6 和 KAS_4 的初晶区,其他化合物的初晶区的位置尚未确定。 SiO_2 具有多晶转变,它的初晶区又分为石英、鳞石英和方石英 3 个相区。

相图上已经确定的有 11 个三元无变量点,除 3 个三元多晶转变点 a 、 b 、 c 外,其余 8 个三元无变量点均有对应的副三角形(见图 6.98)。根据三元无变量点与对应的副三角形的相对位置,可判断各三元无变量点的性质(列于表 6.13)。

图 6.97 $\text{KASi}_4\text{-SiO}_2$ 系统相图

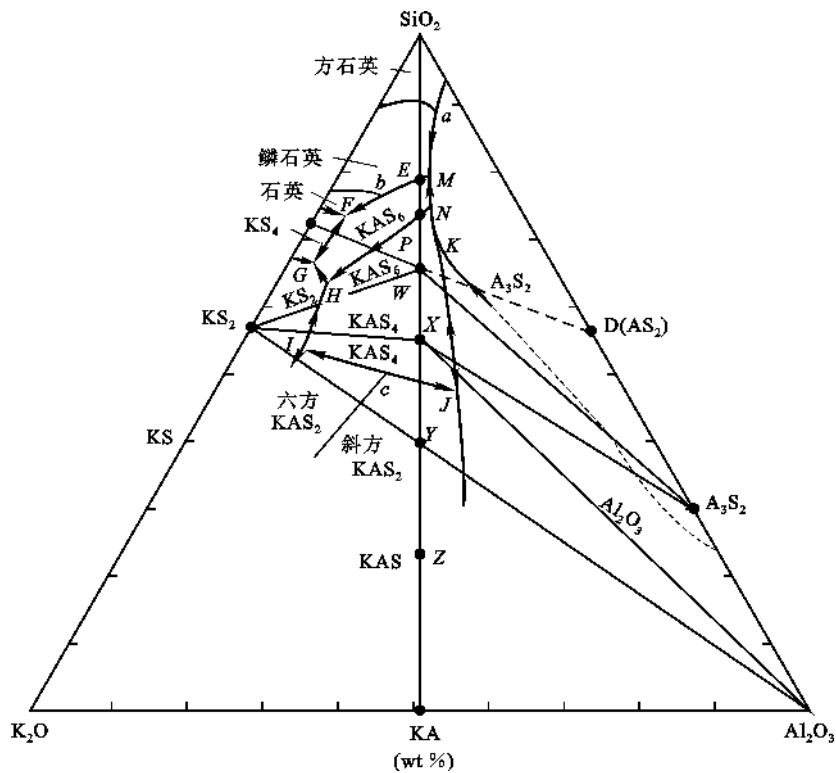


图 6. 98 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系统三元无变量点与对应副三角形

表 6. 12 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系统中化合物的性质

化 合 物	性 质	熔点或分解点(℃)
四硅酸钾 K ₂ O · 4SiO ₂ (KS ₄)	一致熔融	765
二硅酸钾 K ₂ O · 2SiO ₂ (KS ₂)	一致熔融	1045
偏硅酸钾 K ₂ O · SiO ₂ (KS)	一致熔融	976
莫来石 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (A ₃ S ₂)	一致熔融	1850
钾长石 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ (KAS ₆ , W)	不一致熔融	1150(分解)
白榴子石 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂ (KAS ₄ , X)	一致熔融	1686
钾霞石 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (KAS ₂ , Y)	一致熔融	1800
钾铝硅酸盐 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (KAS, Z)	尚未确定	
偏铝酸钾 K ₂ O · Al ₂ O ₃ (KA)	尚未确定	

注:表中 W、X、Y、Z 分别为三元化合物在相图中的组成点位置。

表 6. 13 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系统中三元无变量点的性质

图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度(℃)
M	$L \rightleftharpoons S(\text{鳞石英}) + \text{KAS}_6 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	985
F	$L \rightleftharpoons S(\text{石英}) + \text{KS}_4 + \text{KAS}_6$	低共熔点	800
G	$L \rightleftharpoons \text{KS}_4 + \text{KS}_2 + \text{KAS}_6$	低共熔点	695

续表 6.13

图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度(℃)
<i>H</i>	$L + \text{KAS}_4 \rightleftharpoons \text{KS}_2 + \text{KAS}_6$	单转熔点	810
<i>I</i>	$L \rightleftharpoons \text{KS}_2 + \text{KAS}_2 + \text{KAS}_4$	低共熔点	905
<i>J</i>	$L \rightleftharpoons \text{KAS}_4 + \text{KAS}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	低共熔点	1556
<i>K</i>	$L + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{KAS}_4 + \text{A}_3\text{S}_2$	单转熔点	1315
<i>N</i>	$L + \text{KAS}_4 \rightleftharpoons \text{KAS}_6 + \text{A}_3\text{S}_2$	单转熔点	1140
<i>a</i>	方石英 $\xrightleftharpoons{L, \text{A}_3\text{S}_2}$ 鳞石英	多晶转变点	1470
<i>b</i>	鳞石英 $\xrightleftharpoons{L, \text{KAS}_6}$ 石英	多晶转变点	867
<i>c</i>	斜方钾霞石 $\xrightleftharpoons{L, \text{KAS}_4}$ 六方钾霞石	多晶转变点	1540

图 6.98 中 *M* 点左侧的 *E* 点是鳞石英和钾长石初晶区界线 *FM* 与相应连线 SiO_2 -*W* 的交点,是该界线上的温度最高点,也是鳞石英与钾长石的二元低共熔点(990℃);*E* 点下方的 *P* 点是钾长石和白榴子石初晶区界线 *HN* 与相应连线 SiO_2 -*W* 的交点,也是钾长石的不一致熔融分解点(1150℃)(参见图 6.97)。图 6.98 中除界线 *HN* 为转熔线外,其余各界线均为共熔线。*HN* 转熔线的相平衡关系为 $L + \text{KAS}_4 \rightleftharpoons \text{KAS}_6$ 。

由图 6.96 可看到从 *M* 点(985℃)起,温度急剧上升,等温线密集。其中 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ 与 1400℃ 等温线非常接近,说明液相面很陡,这表明处于对应副三角形 SiO_2 - KAS_6 - A_3S_2 内的配料组成加热到 *M* 点形成一定量的液相后随温度升高时,其液相量变化不大,这有利于陶瓷的实际生产,即烧成温度范围较宽。所谓烧成温度范围是指瓷件在烧到性能符合要求时所允许的温度波动范围。烧成温度范围宽,则工艺上易于控制。

本系统相图与长石质陶瓷的生产密切相关。一般长石质瓷包括日用瓷、卫生瓷、电瓷艺术瓷、化学瓷等,都是以长石作助熔剂采用粘土(高岭土)、长石和石英为原料配料。高岭土的主要矿物组成是高岭石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,煅烧脱水后的化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{AS}_2)$,称为偏高岭石(也称为烧高岭石)。如图 6.98 上的 *D* 点即为烧高岭石的组成点。*D* 点不是相图上固有的一个二元化合物组成点,而是一个用以表示配料中一种原料组成的附加辅助点。

为了使瓷器具有足够的机械强度和良好的热稳定性以及一定的半透明度,要求瓷体中都具有一定数量的莫来石晶相和足够的玻璃相。这是由于莫来石能以细小的针状晶体交叉分布,形成网状骨架,从而增强瓷体的机械强度和热稳定性;玻璃相是在煅烧过程中产生的液相经不平衡冷却得到的,足够的玻璃相可以填充瓷体中的空隙,使其致密化并具有一定的半透明度。

应用图 6.99 可以看到单用长石和石英配料是得不到莫来石的。只有加高岭土,使配料组成点移到辅助三角形 SiO_2 - KAS_6 - $\text{AS}_2(\triangle QWD)$ 内,由于 $\triangle QWD$ 大部分处于莫来石初晶区内且在相图中副三角形 SiO_2 - KAS_6 - $\text{A}_3\text{S}_2(\triangle QWm)$ 中,则在烧成的瓷体中便会含有莫来石晶相。通常将 $\triangle QWD$ 被称为配料三角形, $\triangle QWm$ 称为产物三角形。

在长石质瓷配料中若高岭土量一定,虽用不同配比的长石与石英,但产品中莫来石晶相含量不变。例如,在配料三角形 *QWD* 内 1-8 线表示一系列配料组成点,1-8 线平行于 *QW* 边,根据等含量规则,所有处于该线上的配料中含等量的烧高岭石(50%)与不同量的长石(0~50%)和石英(50%~0)。从产物 $\triangle QWm$ 来看,1-8 线平行于 *QW* 边,意味着在平衡析晶(或平

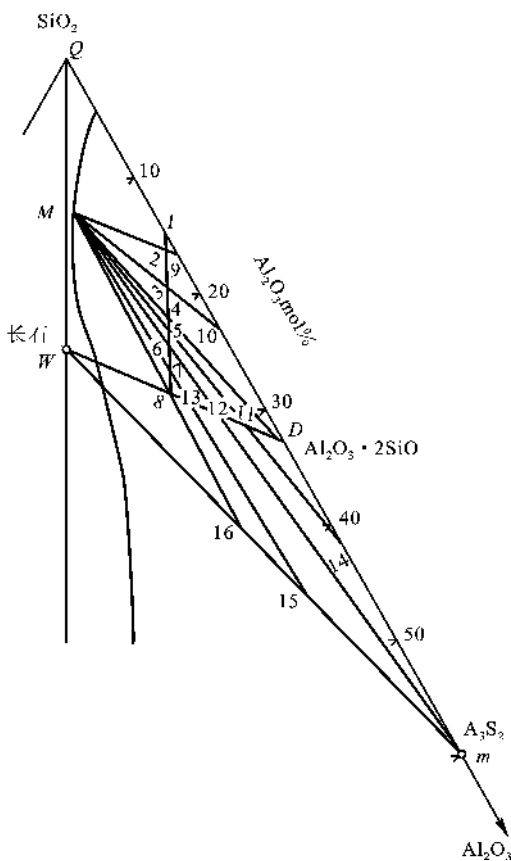


图 6.99 配料三角形与产物三角形

由图 6.99 可以看出从点 1 至点 6, 长石愈多, 液相量愈大, 则瓷体中玻璃相的含量越高。组成 6 在低共熔点 M 与莫来石组成点 m 连线上, 则加热至 985°C 下平衡时, 长石消失, 石英全部熔融, 只有莫来石与玻璃相残留。若长石太多, 如 7、8 点配料, 则固相组成点会出现在莫来石一条长石线上, 说明瓷体中会有长石和莫来石晶相存在。从以上分析可知, 瓷体的晶相构成和玻璃相含量的多少与配料组成有关。

由于长石质瓷包含多种用途的瓷, 不同产品有不同的使用要求, 则可以通过合理选择配料点, 恰当地控制冷却过程, 就能在瓷体中获得所要求的相组成, 从而控制产品的性能。根据长期生产实践和科学研究的积累, 用高岭土、长石和石英制造各种长石质陶瓷制品的配方范围如图 6.100 所示。

图 6.100 中所示的硬瓷是指瓷料中高岭土含量较多, 熔剂成分如长石较少, 烧成温度较高 ($1320^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$), 从而瓷体中的莫来石含量较多, 玻璃相含量较少, 硬度较高的一类瓷, 如卫生瓷; 软瓷则与之相反, 配方中熔剂原料较多, 烧成温度比硬瓷低, 瓷体中玻璃相含量较高, 半透明性较好, 但瓷质较软, 如艺术瓷。日用瓷有硬瓷也有软瓷。化学瓷要求具有良好的耐腐蚀性和耐急冷急热性, 因此配料组成中含高岭土较多, 石英较少。这是因为加入高岭土多, Al_2O_3 含量高, 则耐腐蚀性能好; 而石英在升(或降)温过程中, 常常发生多晶转变, 产生较大的体积效应, 引起耐急冷急热性能降低, 则石英晶相含量少即可提高耐急冷急热性。所以化学瓷

平衡加热) 时从 1-8 线上各配料所获得的产品中莫来石量是相等的。这就是说, 产品中的莫来石量取决于配料中的高岭土量。

当以高岭土、长石和石英或以高岭土和长石配料, 加热到 985°C 时就产生组成为 M 的液相。由于天然长石中一般含有钠长石, 所以实际出现液相的温度还要低些。由低共熔点 M 画线通过上述配料点至 $\triangle QWm$ 的边上, 从这些线可看出液相量与晶相量的比例, 以及加热到低共熔点时, 与低共熔物相平衡的晶相组成。

组成 1 是由石英和烧高岭石配料而成, 达平衡后有莫来石和石英, 但没有组成为 M 的液相。配料点由 1 变至 2, 即烧高岭石量不变而增加长石, 加热至低共熔点 M , 出现了 M 组成的液相。液相是由长石、石英与很少量的莫来石所形成(组成为 K_2O 9.5%、 Al_2O_3 10.9%、 SiO_2 79.6%)。相应的固相组成点 9, 表示与低共熔物相平衡的晶相组成只有石英与莫来石, 没有长石, 所以长石全部熔入液相。由于 M 点附近等温线密集, 温度进一步升高, 对液相量和晶相组成影响不大。因 M 点熔体中的 SiO_2 含量很高, 液相粘度极大, 结晶困难, 即在不平衡冷却时系统中的液相往往凝固形成介稳的玻璃相, 从而使瓷质呈半透明状。

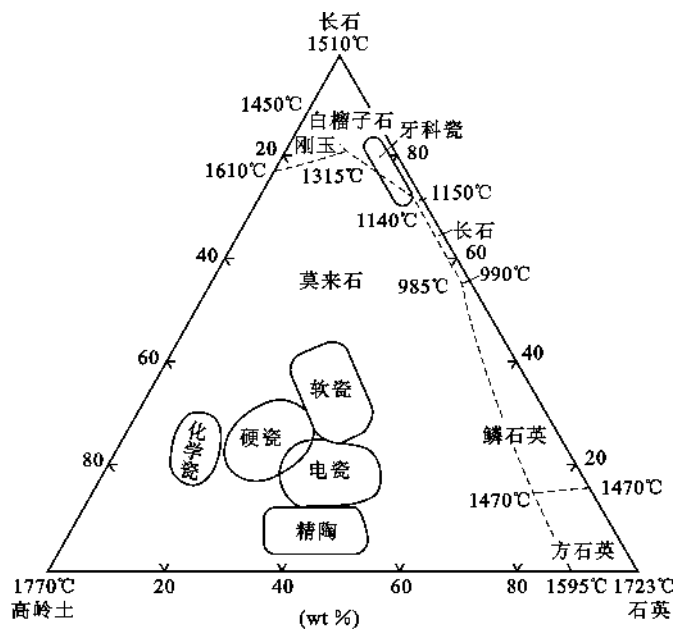


图 6.100 以高岭土、长石和石英为原料的瓷料配方范围

的配料组成点选择在远离石英、靠近高岭土的一端。绝缘电瓷要求有高的机械强度和电绝缘性，瓷体中通常仅含有单一莫来石晶相和玻璃相，则其配方长石含量较低。精陶的配方中长石含量很低，烧成温度下产生的液相量很少，因而它的烧结程度最低，烧成后还含有较高的气孔率。牙瓷要求有高的半透明性并能制成小而简单的形状，因此需要高长石低高岭土。

我国日用瓷的矿物组成范围一般为粘土物质 40%~50%、长石 20%~30%、石英 25%~35%，烧成温度 1250℃~1350℃。

6.4.4.4 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图对陶瓷和耐火材料都有重要意义。由图 6.101 可以看出，它包含有两大类常用制品的组成，一类为高级耐火材料如镁砖、尖晶石砖、镁橄榄石砖等。它们的组成主要分布在方镁石(MgO)、尖晶石(MA)、镁橄榄石(M₂S)相区内。这类制品的特点是耐火度高，对碱性炉渣的抗腐蚀性强。另一类是镁质陶瓷，它是用于无线电工业的高频陶瓷材料，包括滑石瓷(A 区)、低损耗滑石瓷(B 区)、堇青石瓷(C 区)、镁橄榄石瓷(D 区)等。由于近代新材料的发展，微晶玻璃受到重视，尤其与本系统有关的微晶玻璃，在高强度、高绝缘性方面更有其独特的优点。所以本系统包括了很多不同的陶瓷、耐火材料、耐磨材料和微晶玻璃材料的组成。

图 6.102 所示为 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图。本系统中共有 4 个二元化合物和 2 个三元化合物。化合物的性质列于表 6.14 中。

表 6.14 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中的化合物性质

化合物	性 质	熔点(℃)	化合物	性质	分解温度(℃)
2MgO · SiO ₂ (M ₂ S, 镁橄榄石)	一致熔融	1890	MgO · SiO ₂ (MS, 原顽火辉石)	不一致熔融	1557
MgO · Al ₂ O ₃ (MA, 尖晶石)	一致熔融	2135	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ (堇青石)	不一致熔融	1465
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (A ₃ S ₂ , 莫来石)	一致熔融	1850	4MgO · 5Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (假蓝宝石)	不一致熔融	1482

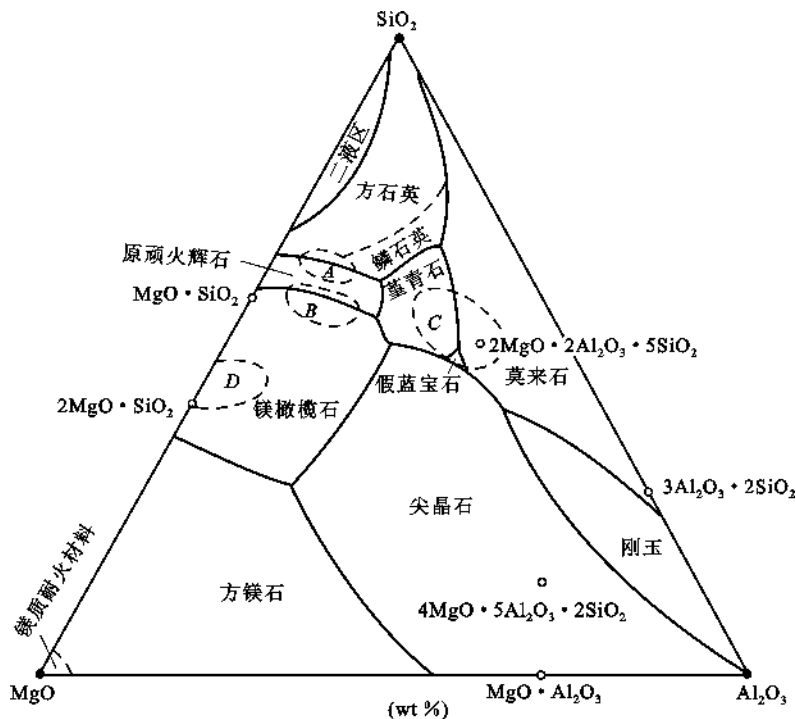


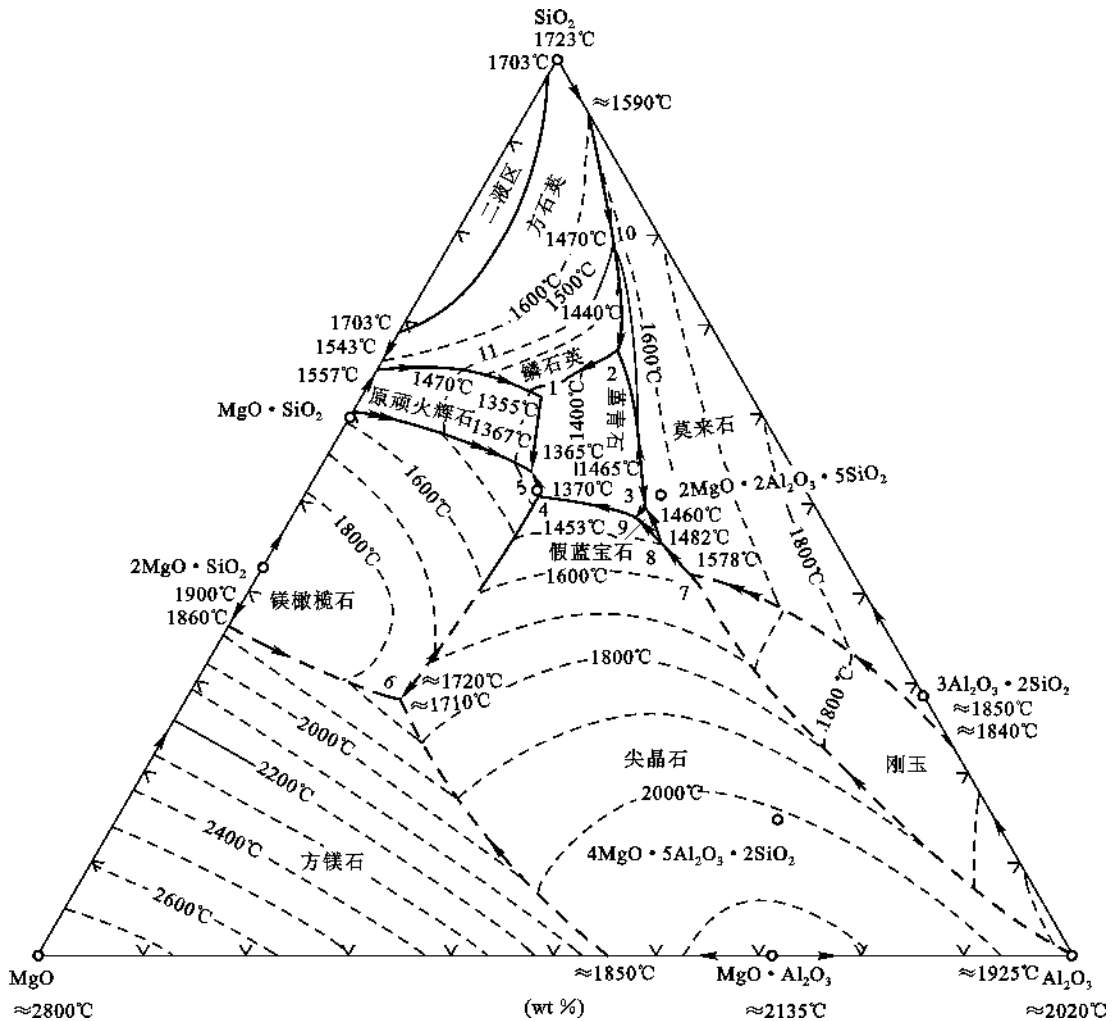
图 6.101 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中某些无机材料的组成分布

每个化合物都有自己的初晶区, SiO_2 由于多晶转变, 它的相区又分为鳞石英相区和方石英相区两部分, 此外, 在靠近 SiO_2 处还有个液相分层的二液区。需要注意的是假蓝宝石的初晶区范围很小, 而且其组成点 ($4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 在尖晶石的初晶区内离自己的初晶区很远。堇青石的热膨胀系数很小 ($\alpha = 2.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 有三种晶型, 即 α 、 β 和 μ 型。在陶瓷工业上合成出来的 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 化合物是高温型 (α 型), 它相当于天然的堇青石。由成分与堇青石相同的玻璃在 925°C 反玻化得到一种纤维状晶体, 称为 μ 型, 它在 1025°C 转变为 α 型, 并伴随有巨大的体积变化。将纯 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 组成的玻璃在 655°C 、 68.6MPa 的水热条件下结晶出的晶体是低温型 (β 型), 它在 830°C 转变成高温型。 α 和 β 型之间的转变是可逆的。

本系统共有 11 个三元无变量点, 除 SiO_2 初晶区内 1470°C 的多晶转变等温线与界线的交点“10”和“11”是多晶转变点没有对应的副三角形外, 其余 9 个无变量点都有对应的副三角形。11 个无变量点的性质、温度及组成列在表 6.15 中。

本系统内的每个氧化物及多数的二元化合物熔点都很高, 可制成优质耐火材料。例如氧化镁、镁橄榄石、莫来石等都是高级耐火材料。但是三元混合物就失去这个性质, 因为三元无变量点的温度大大下降, 三元最低共熔点温度为 1355°C , 这样的温度已不能认为是耐火的了, 所以不同二元系列的耐火材料不能混合使用, 也就是说镁质耐火材料和铝硅质耐火材料不能互相接触, 否则会降低液相出现的温度和材料的耐火度。

副三角形 $\text{SiO}_2-\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ 与镁质陶瓷生产密切相关。镁质陶瓷由于介电损耗小, 热膨胀系数低, 具有良好的介电性和热稳定性, 被广泛用作无线电工业的高频瓷料, 也用于航空及汽车发动机的火花塞。镁质陶瓷以滑石和粘土配料。图 6.103 画出了经煅烧脱水后的烧高岭

图 6.102 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

土(偏高岭土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和烧滑石(偏滑石 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$)的组成点位置, 镁质瓷配料点大致在这两点连线上或其附近区域。这类瓷主要有滑石瓷、堇青石瓷和镁橄榄石瓷。

表 6.15 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中三元无变量点的性质

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (°C)	组 成 (%)		
				MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	低共熔点	1355	20.5	17.5	62
2	$\text{A}_3\text{S}_2 + L \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{S}$	双升点	1440	9.5	22.5	68
3	$\text{A}_3\text{S}_2 + L \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	双升点	1460	16.5	34.5	49
4	$\text{MA} + L \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_2\text{S}$	双升点	1370	26	23	51
5	$L \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MS} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_2$	低共熔点	1365	25	21	54
6	$L \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MA} + \text{M}$	低共熔点	~1710	51.5	20	28.5
7	$\text{A} + L \rightleftharpoons \text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1578	15	42	43

续表 6.15

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组 成 (%)		
				MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
8	$MA + A_3S_2 + L \rightleftharpoons M_4A_5S_2$	双降点	1482	17	37	46
9	$M_4A_5S_2 + L \rightleftharpoons M_2A_2S_5 + MA$	双升点	1453	17.5	33.5	49
10	方石英 $\xrightleftharpoons{L, A_3S_2}$ 鳞石英	多晶转变	1470	5.5	18	76.5
11	方石英 $\xrightleftharpoons{L, MS}$ 鳞石英	多晶转变	1470	28.5	2.5	65

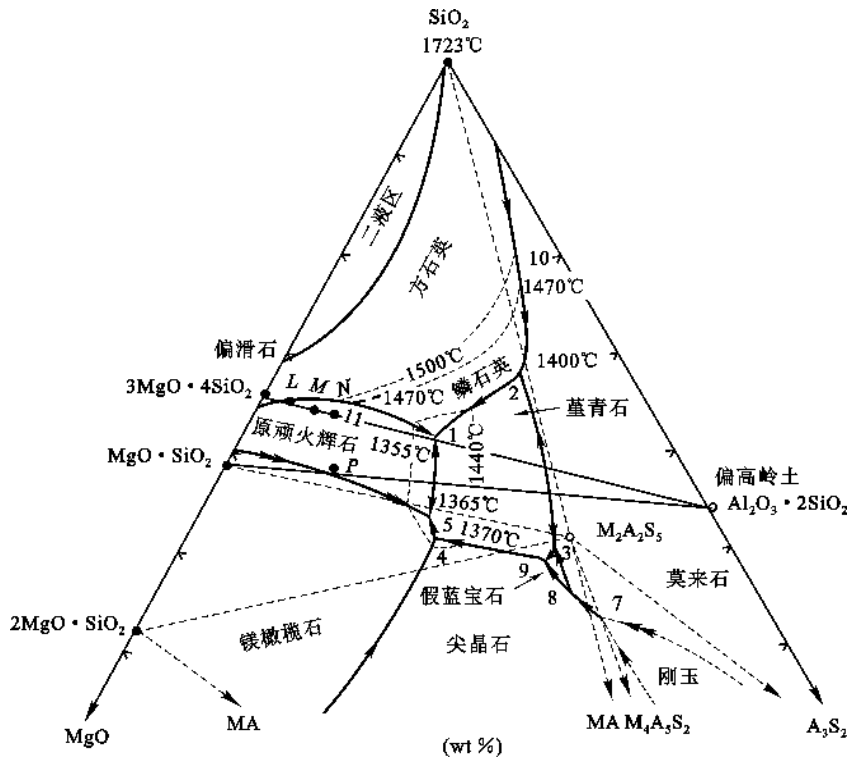


图 6.103 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统高硅部分相图

滑石瓷是以原料命名的瓷,因为其配料以滑石为主,仅加入少量粘土。如图 6.103 中的 M、L、N 点的配料,由于配料点靠近副三角形 $\triangle SiO_2$ -MS- $M_2A_2S_5$ 的顶点 MS,因此制品中的主要晶相是原顽火辉石(MS)。如果在配料中增加粘土含量,即把配料点移向靠近堇青石($M_2A_2S_5$)一侧(有时在配料中还要另加 Al_2O_3 粉),则瓷中将以堇青石为主晶相,这种瓷称为堇青石瓷,是以产品中的主晶相命名的瓷。由于堇青石的热膨胀系数非常小,因此堇青石质陶瓷的抗热冲击性能很好。

滑石瓷和堇青石瓷的烧成范围都很窄,这由相图很容易分析出来。以滑石瓷为例,其配料组成在 $\triangle SiO_2$ -MS- $M_2A_2S_5$ 内,与此副三角形对应的无变量点是 1 点,因此在平衡加热时,滑石瓷坯料将在 1355℃出现液相,系统中四相平衡共存。根据杠杆规则可知,升温时在 1 点首先完全熔融的是 $M_2A_2S_5$ 晶相,然后液相将沿着 SiO_2 和 MS 的初晶区之间的界线继续升高温度。对滑石瓷来说,出现 35%的液相就足以使瓷坯玻化好,出现 45%的液相时便过烧变形,即

液相量要控制在 35%~45% 之间。在图 6.103 中 L 点的配料中含 5% 的烧高岭土, 根据杠杆规则可以计算出它在 1460℃ 便玻化好(出现 35% 的液相), 到 1490℃ 过烧(出现 45% 的液相), 烧成温度范围为 30℃。 M 点的配料中含 10% 的烧高岭土, 它在 1390℃ 玻化好, 在 1430℃ 过烧, 烧成温度范围为 40℃。而配料中含 15% 烧高岭土的 N 点, 在 1355℃ 时就已形成 45% 的液相, 所以在滑石瓷配料中加入的粘土(以烧高岭土计)不超过 10%, 烧成温度范围只有 30~40℃。这样窄的烧成温度范围给制品的烧成带来很大困难。研究表明, 如果在瓷料中加入长石, 则可大大地增加烧结温度范围。用这种配方制造的低绝缘材料具有较好的烧结特性, 但电性能不太好。

对于低损耗滑石瓷(如图 6.103 中 $MS-AS_2$ 线上方的 P 点配料)是在滑石、粘土中加入部分碳酸镁, 以补充配料中的镁量不足, 使其与游离 SiO_2 反应来提高介电性能。组成点位置约在 20% 的 AS_2 和 80% 的 MS 处, 仍在 $\triangle SiO_2-MS-M_2A_2S_5$ 内, 出现液相的温度也是 1355℃(点 1), 然后液相组成将沿着 MS 和 $M_2A_2S_5$ 的初晶区之间的界线向鞍形点方向变化, 从界线上鞍形点与点 1 的温度差值可知, 这种配料的烧成温度范围更窄。在实际生产中必须加入助烧剂(广泛采用碳酸钡)来扩大烧结温度范围, 改善瓷料的烧结性能。

堇青石瓷的烧结温度范围也很窄。这种瓷料在 1355℃(1 点)时开始出现液相而且在几度温度内液相增到 40% 以上, 继续加热, 液相量增加很快, 难以烧结。这种瓷料如不作为电子陶瓷, 可加入 3%~10% 长石作为助烧剂可以增加烧结温度范围, 改善烧结性能。

镁橄榄石瓷的配料组成位于 $\triangle MS-M_2S-M_2A_2S_5$ 内, 这种瓷料烧结温度范围较宽, 加热时最初出现液相的温度是在低共熔点 1365℃(点 5), 其后液相量随温度变化并不明显, 因此镁橄榄石瓷在烧成工艺中相对较易控制。见图 6.104 所示, 为滑石瓷、堇青石瓷及镁橄榄石瓷的坯料在不同温度时的液相生成量。由图可看到, 镁橄榄石瓷烧成时的液相形成起始温度虽高些, 但玻化与过烧的温度范围则较宽些。

从 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元相图中的等温线(见图 6.102)也可以判断哪些瓷料烧结温度范围是宽的, 哪些是窄的。如果等温线比较窄, 说明相应液相面较陡, 温度变化引起液相量变化不明显, 这样的瓷料烧结温度范围可能较宽; 相反, 如果等温线稀疏, 说明相应液相面平坦, 温度变化引起液相量变化明显, 因此瓷料烧结温度范围可能较窄。总的说来, 烧成温度范围狭窄是 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中各类陶瓷制品烧成的共同特点, 因此, 严格控制烧成温度是制造这类瓷器的关键。

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图也可用来指导生产细瓷。英国在 18 世纪就用滑石为主体的原料生产细瓷, 但滑石瓷广泛用于日用器皿还是近期的事。滑石质细瓷是以原顽火辉石为主晶相, 含有少量的游离石英。一般情况下作为瓷坯的组成点都处于烧高岭土(AS_2)和烧滑石(M_3S_4)的连线上或其附近, 位于方石英和原顽火辉石的界线附近。这种瓷料所用滑石原料含有大量长石, 所以瓷料实际上应属于滑石-粘土-长石系统。这种瓷料烧成的细瓷, 质地细腻,

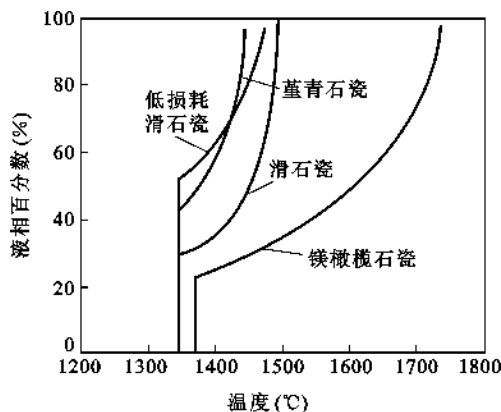


图 6.104 4 种瓷坯在不同温度时的液相生成量

呈乳白半透明状。如果在瓷坯中加入少量(0.2%)铈-镨黄色剂,则可在氧化焰下烧成象牙色。在釉中加入 0.8% Fe_2O_3 ,可以用还原焰烧成青色瓷,这就是我国新制成的鲁青瓷产品。滑石质细瓷一般用于生产高级日用器皿。

由 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统得到的玻璃,其组成大多靠近原顽火辉石、堇青石、石英三相低共熔点处,因此,也要到 1355°C 时才出现液相。所以这种玻璃的熔制温度要比 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系统为高,并且这种玻璃的粘度在一定温度范围内会发生急剧的变化(料性短)。由于 M^{2+} 场强较大,所以玻璃的析晶倾向也是大的,正是由于这种玻璃容易析晶。当有 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 等晶核剂存在时,本系统玻璃能制得性能优良的微晶玻璃,其中主要晶相为堇青石,属于较低膨胀的材料,也可用于电子技术和特种工程上。

6.4.4.5 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统相图

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 是耐火材料的重要系统。如图 6.105 所示,为西凡尔斯(Cevalles)在前

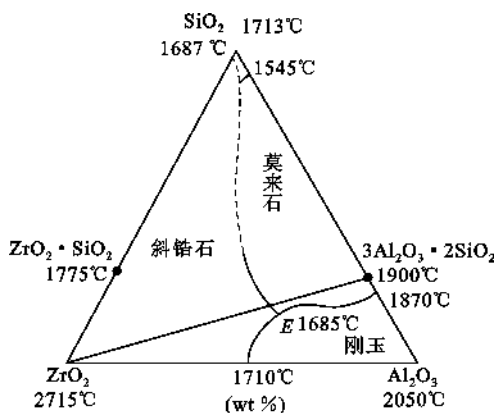


图 6.105 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图

人工作的基础上加以修改补充于 1975 年发表的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图,图中 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 二元系统中有一个二元化合物 ZrSiO_4 ,是一个高温分解的化合物。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元系统有一个二元化合物从 A_3S_2 (莫来石)。 E 点是 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 A_3S_2 的三元低共熔点,组成为 50.9% Al_2O_3 、32.8% ZrO_2 、16.3% SiO_2 ,低共熔温度为 1685°C 。对于 E 点的性质,目前尚有争议。一些研究者指出 E 点可能是转熔点而不是共熔点,如高振昕在研究各种熔铸 ZAS 材料的显微结构时发现个别样品中有转熔反应的现象。沙列尔(Sorrell)曾认为根据 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元系统相图的不同形式, E 点既可以是共熔

性质也可以是转熔性质。关于 E 点的性质有待进一步的研究。

6.4.4.6 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 三元系统相图

研究证明 ABO_3 型化合物 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$ 等的共同特点是晶胞中的 B 位置由两种非 4 价的金属离子所占据,而这种正离子按严格的比例达到化学式中的电荷平衡,如 $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{2+}\text{B}_{1/2}^{6+})\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{6+})\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{5+}\text{B}_{1/3}^{2+})\text{O}_3^{2-}$ …。分子式中 B 表示各种价数的金属离子。这些化合物在一定温度范围内表现出铁电或反铁电性质。进一步研究发现这些化合物可以和 PbZrO_3 、 PbTiO_3 形成钙钛矿型结构的三元固溶体。这种三元固溶体的烧结温度低,在烧结过程中 PbO 挥发少,容易制得气孔率小、均匀致密的陶瓷,而且陶瓷性能调整幅度大,比二元系压电陶瓷具有更优良的特性,因此这类陶瓷获得迅速的发展。其中 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 三元系统是最有代表性的。

图 6.106 是 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 三元系统室温下的相图,从相图可以看出不同组成范围内所获得铁电相结构是不同的, PC 是假立方相, T 是四方相, R 是三方相。铌镁酸铅、钛酸铅和锆酸铅三种化合物在整个组成范围内都可以形成连续固溶体,但不同组成具有不同的铁电性。和二元系统类似,在三元系统的相界处的配方可获得压电性能的峰值。因此实际使用的压电陶瓷材料往往是在相界附近的成分,如图 6.107 中多边形 $ABCDE$ 所包

围的区域。图上标出的 1 与 2 两点的配方(mol%)如下:

	$\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3^{2-}$	PbTiO_3	PbZrO_3
1 点	37.5	38.5	24.0
2 点	12.5	42.5	45.0

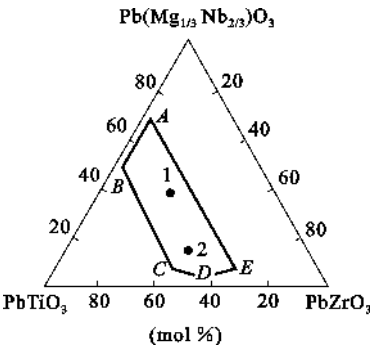
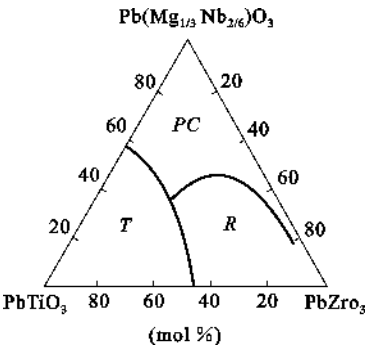


图 6.106 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$
三元系统室温相图

图 6.107 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$
三元系统实际使用较多的组成范围

这两个组成正好都在相界附近,组成 1 处在假立方(PC)与四方(T)相界附近,组成 2 处在三方(P)与四方(T)相界附近,它们的机电耦合系数 K_P 都具有最大值。

6.4.4.7 多元系统转换为三元系统方法

在上述有关专业相图分析和应用的举例中,均是把各个组元当成纯组元,如将石英、高岭土、长石、滑石等看成是纯材料。而实际生产中,一方面,所用的原材料并不是很纯,它们都包含着各种杂质;另一方面,为了改善陶瓷的性质常在基本配方中加入某些改性添加剂。这样所研究的系统就可能变成复杂多元系统了。为了利用三元系统相图的基本原理来指导生产,可以采用把次要成分折算为主要成分的办法把多元系统(四元、五元或更多元系统)简化为三元系统。这种方法实际上扩大了三元系统的应用范围。

杂质的折算首先用于估计粘土耐火度,通过研究总结出近似计算方法——不同氧化物作用相当法则。例如,以质量计算,40 份 MgO 对制品耐火度的影响与 56 份 CaO 或 94 份 K_2O 的作用相当,80 份 Fe_2O_3 与 102 份 Al_2O_3 作用相当,表 6.16 列出了一些氧化物之间的转换关系和相应的折算系数。

表 6.16 某些氧化物的折算系数

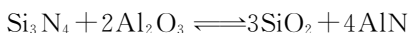
系统与区域名称		折算系数				
		CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		折算为 CaO				折算为 Al ₂ O ₃
	莫来石与刚玉	—	1.4	0.7	0.9	0.9
	氧化钙、氧化硅、硅酸钙	—	1.4	0.7	0.9	0.6
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		折算为 MgO				折算为 Al ₂ O ₃
	氧化硅、斜顽火辉石、镁橄榄石、方镁石、光晶石等	0.7	—	0.7	0.9	0.6
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		折算为 K ₂ O				折算为 Al ₂ O ₃
	莫来石	1.7	2.5	—	1.4	0.9

应用表 6.16 数值估算制品耐火度和实测结果基本一致,一般相差不超过 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。但必须指出,表中的折算系数只适合表中指定的系统和区域,如果系统和区域发生变化,相应的氧化物折算系数就不同。

6.5 交互三元系统

物质间存在离子互换反应的系统称为交互系统。

如果 4 种物质存在离子互换反应 $AB + CD \rightleftharpoons AD + BC$, 则这 4 种物质可用其中任意 3 种物质来表示, 因为第 4 种物质可由反应方程确定。因而其独立组元数为 3, 这种系统称为交互三元系统。如:



上述反应式中, 反应前后均为两个不具有共同离子的盐对。交互系统中两个没有共同离子的仅能进行置换反应的盐称为交互盐对。

交互三元系统中只要确定 2 个浓度变量就可以算出其全部组元的组成, 因为选作独立组元的三个组元的浓度总和为 100。同样, 这种系统是由 4 种离子 A、B、C 和 D 组成的, 只要确定其中任意两种离子的浓度就可算出各组元的组成, 因为在此系统中正离子总当量数等于负离子总当量数。

交互三元系统在恒压时最大自由度 $F = 3 - P + 1 = 3$, 三个独立变量中包含两个组成变量和一个温度变量。为了表示出 4 种物质的相互关系, 组成变量可用一个正方形来表示, 称为浓度正方形。用垂直于浓度正方形平面的坐标表示温度变量, 因此交互三元系统相图是一个以正方形为底的正方柱体, 也称之为四角相图。

6.5.1 组成表示方法

三元交互系统的组成用浓度正方形表示。在浓度正方形的 4 个角顶分别表示系统中的 4 种纯化学物质, 并且规定, 不具有相同离子的交互盐对必须置于正方形同一对角线的 2 个顶角。

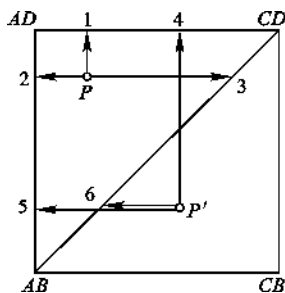


图 6.108 浓度正方形质量百分数表示法

浓度正方形有如下几种表示方法:

6.5.1.1 质量百分数表示法

已知 $AB + CD \rightleftharpoons AD + BC$, 用正方形 4 个角分别代表纯的 AB、BC、CD 和 AD 四种物质, 交互盐对 AB 和 CD、AD 和 BC 分别放置在对角线的两端, 如图 6.108 所示。

取 4 种物质中任意 3 种如 AB、CD、AD 为三个独立组元, 则 $AB\% + CD\% + AD\% = 100\%$ 。把正方形的边分为 100 等分, 即可在图中求得任意点的质量百分组成。例如 $\triangle AB-AD-CD$ 内任意一点 P 的组成为: $AB\% = P_1$, $CD\% = P_2$, $AD\% = P_3$ 。由几何关系可以证明: $AB\% + CD\% + AD\% = AD-CD = AB-AD = 100\%$, 即等

于正方形的边长。

这种方法表示浓度组成可能出现负值,如图 6.108 中的 P' 处在所选三角形外,则 AD 含量为负值。 P' 点组成为: $AB\% = P'4, CD\% = P'5, AD\% = -P'6$ 。同样可以证明: $P'4 + P'5 - P'6 = 100\%$ 。实际上,总是可以选择合适的三角形(即合适的三组元系统)使各组元含量均为正值。如 P' 点,选择 $\triangle AB-CB-CD$ 三元系,就可以得到各组元含量均为正值。

这种浓度正方形也可以用等边平行四边形或不等边的平行四边形来代替,其结果一样,只是各边的长度可能不相等,使用时应注意。

这里必须指出,浓度正方形 4 个顶角的物质应写成当量式而不是分子式。例如交互系统有下面反应 $3\text{SiO}_2 + 4\text{AlN} \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4$, 那么浓度正方形的 4 个顶角应分别写为 $(\text{SiO}_2)_3$ 或 Si_3O_6 、 $(\text{AlN})_4$ 或 Al_4N_4 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ 或 Al_4O_6 和 Si_3N_4 。为方便起见经常直接写为 3SiO_2 、 4AlN 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Si_3N_4 (见图 6.111)。又如交互反应为 $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}$, 则浓度正方形 4 个顶角的物质分别写为 Na_2SO_4 、 K_2Cl_2 、 K_2SO_4 和 Na_2Cl_2 (参见图 6.116)。交互系统的各种组成表示方法都应以当量式来表示浓度正方形 4 个顶角的物质,并以此作为计算的基准。

6.5.1.2 摩尔百分数表示法

基本方法和第一种相同,只是各组元浓度用摩尔百分数代替质量百分数。将所选 3 种物质(组元)的摩尔数之和定为 100,即可求出各组元摩尔百分数。

6.5.1.3 化合物当量百分数表示法

和第一种相似,只是把质量百分数改为当量数百分数(简称当量百分数),将所选 3 种物质(组元)的当量数总和定为 100,即可计算出各组元当量百分数。

6.5.1.4 正负离子当量百分数表示法

在交互反应中正离子的总当量数必然等于负离子的总当量数。若 4 种物质存在下列反应 $AB + CD \rightleftharpoons AD + CB$, A 和 C 为正离子, B 和 D 为负离子,用正方形的一边表示正离子的当量百分数(横坐标),另一边表示负离子的当量百分数(纵坐标),如图 6.109 所示,则:横坐标从左到右表示 C 离子占正离子总当量数的百分数由 0 到 100%,而 A 离子的由 100% 到 0,分别用 $\frac{C}{A+C} \times 100\%$ 和 $\frac{A}{A+C} \times 100\%$ 表示。同样,纵坐标由下向上表示 D 离子占负离子总当量数的百分数由 0 到 100%,而 B 离子的则由 100% 到 0,分别用 $\frac{D}{B+D}$ 和 $\frac{B}{B+D} \times 100\%$ 表示。以上各式中 A 、 B 、 C 、 D 分别代表 A 、 B 、 C 、 D 离子的当量数。当然,横、纵坐标也可用正负离子的当量分数表示,即用 $\frac{C}{A+C}$ 和 $\frac{A}{A+C}$ 、 $\frac{D}{B+D}$ 和 $\frac{B}{B+D}$ 表示。

这种表示方法仅反映同号离子(正离子或负离子)在系统中的相对比例,并不说明系统中具体有多少个离子。

6.5.1.5 等电价百分数表示法

由于交互反应中正离子总当量数等于负离子总当量数,因此可以把等当量百分数表示法

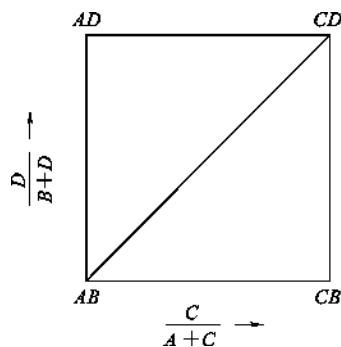


图 6.109 正负离子当量百分数的表示法

转换成为等电价百分数表示法。用电价描述更方便些,但必须注意这种表示法是一种数学上的概念,反映出各物质相对比例,并不表示某物质价数的增减。

已知 4 个物质存在交互反应 $AB+CD \rightleftharpoons AD+CB$, 首先将方程配平,使 4 种物质的正、负离子的总价数相等。对某确定系统,正离子(A^++C^+)总价数和负离子(B^-+D^-)总价数都是确定的。因此系统中某离子的等电价百分数由下式表示:

$$\text{eq}\%M = \frac{\text{mol}\%M \times V_M}{\sum \text{mol}\%M_i \times V_i} \quad (6.16)$$

式中 M ——系统中某种离子(或原子);

$\text{mol}\%M$ —— M 离子的摩尔百分数;

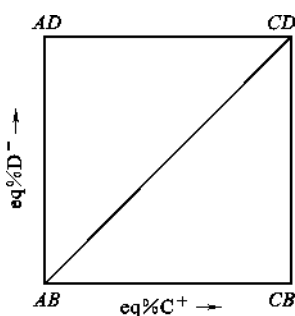
V_M —— M 离子的价数;

M_i ——和 M 同号的离子(或原子)(包括 M 在内);

V_i —— M_i 离子的价数;

$\text{mol}\%M_i$ —— M_i 离子的摩尔百分数;

$\text{eq}\%M$ —— M 离子的等电价百分数。



用浓度正方形表示如图 6.110 所示。横坐标表示正离子的等电价百分数,自左到右 C^+ 的电价所占的比例不断增加,而 A^+ 电价所占比例不断减少。所以 CB 顶点上 $\text{eq}\%C^+ = 100\%$, $\text{eq}\%A^+ = 0$; AB 顶点上 $\text{eq}\%A^+ = 100\%$, $\text{eq}\%C^+ = 0$ 。同样,纵坐标自下向上 D^- 电价所占比例不断增加, B^- 电价所占比例不断减少。 AD 顶点上 $\text{eq}\%D^- = 100\%$, $\text{eq}\%B^- = 0$; AB 顶点上 $\text{eq}\%B^- = 100\%$, $\text{eq}\%D^- = 0$ 。

表示正负离子等电价百分数的坐标可互换,但相应化合物在 4 个顶点的位置也要变化。

下面以 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统为例来说明等电价百分数表示法的应用。Gaucklerh 和 Huseby 认为,在氮化硅材料系统中的 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 四种物质在高温下存在交互反应 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{AlN} + 3\text{SiO}_2$,并能用交互三元系统相图表示化合物相平衡关系。

(1) 已知混合物组成,求在相图中对应组成点

把 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 4 种物质中不具有相同离子的化合物放在浓度正方形的对角线上,如图 6.111。根据式(6.16)可得:

$$\text{eq}\%\text{Al} = \frac{\text{mol}\%\text{Al} \times 3}{\text{mol}\%\text{Al} \times 3 + \text{mol}\%\text{Si} \times 4} \quad (6.17)$$

$$\text{eq}\%\text{Si} = 100\% - \text{eq}\%\text{Al} \quad (6.18)$$

$$\text{eq}\%\text{O} = \frac{\text{mol}\%\text{O} \times 2}{\text{mol}\%\text{O} \times 2 + \text{mol}\%\text{N} \times 3} \quad (6.19)$$

$$\text{eq}\%\text{N} = 100\% - \text{eq}\%\text{O} \quad (6.20)$$

【例 6.1】 已知配料组成为 $7\text{molSi}_3\text{N}_4$ 、 $4\text{molAl}_2\text{O}_3$ 和 4molAlN ,需确定在相图上组成点位置。则可将配料组成写成 $7\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{AlN}$,根据式(6.17)~式(6.20)求得 $\text{eq}\%\text{Al} = 30\%$, $\text{eq}\%\text{Si} = 70\%$, $\text{eq}\%\text{O} = 20\%$, $\text{eq}\%\text{N} = 80\%$,据计算结果在图 6.111 中找到 P 点即为

配料点位置。

(2) 已知相图上某一点位置,求混合物组成

首先根据相图上点的位置读得正负离子的等电价百分数,然后再把等电价百分数换算为原子(或离子)百分数,最后求得各物质的相对含量。假设交互反应为 $AB + CD \rightleftharpoons AD + CB$,根据式(6.16)可得等电价百分数和离子(或原子)的摩尔百分数的转换关系式如下:

$$\text{mol}\%A = \frac{\text{eq}\%A + a_A}{\Delta} \quad (6.21)$$

$$\text{mol}\%B = \frac{\text{eq}\%B + a_B}{\Delta} \quad (6.22)$$

$$\text{mol}\%C = \frac{\text{eq}\%C + a_C}{\Delta} \quad (6.23)$$

$$\text{mol}\%D = \frac{\text{eq}\%D + a_D}{\Delta} \quad (6.24)$$

式中

$$\Delta = \text{eq}\%A \times a_A + \text{eq}\%B \times a_B + \text{eq}\%C \times a_C + \text{eq}\%D \times a_D$$

a_i ——转换因子,据式(6.16)可得:

$$a_i = \frac{\text{交互系统中与 } i \text{ 同号离子的总电价}}{i \text{ 离子的电价}} \quad (6.25)$$

【例 6.2】 已知 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统中,在浓度正方形上的某点 K ,如图 6.111,需确定 K 点配料组成。则由图 6.111 可知 K 点的等电价百分数为 $\text{eq}\%\text{Al}=40\%$, $\text{eq}\%\text{Si}=60\%$,应用式(6.25)求转换因子 a_i ,得

$$a_{\text{Al}} = \frac{4 \times 3 + 3 \times 4}{3} = 8$$

$$a_{\text{Si}} = \frac{3 \times 4 + 4 \times 3}{4} = 6$$

$$a_{\text{N}} = \frac{4 \times 3 + 6 \times 2}{3} = 8$$

$$a_{\text{O}} = \frac{6 \times 2 + 4 \times 3}{2} = 12$$

根据式(6.21)~式(6.24)式计算得

$$\text{mol}\%\text{Al} = \frac{0.4 \times 8}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{3.2}{14.8}$$

$$\text{mol}\%\text{Si} = \frac{0.6 \times 6}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{3.6}{14.8}$$

$$\text{mol}\%\text{N} = \frac{1 \times 8}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{8}{14.8}$$

$$\text{mol}\%\text{O} = 0$$

根据计算结果, K 点组成可写成 $\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{13.2}\text{N}_8$ 或 $\text{Si}_8\text{Al}_{16}\text{N}_{10}$ 。因为 K 点在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ 连线上,所以又可写成 $6\text{Si}_3\text{N}_4 + 16\text{AlN}$ 或 $3\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 8\text{AlN}$ 。即表示用 $3\text{molSi}_3\text{N}_4$ 和 8molAlN 配成的混合料在浓度正方形图中对应 K 点。

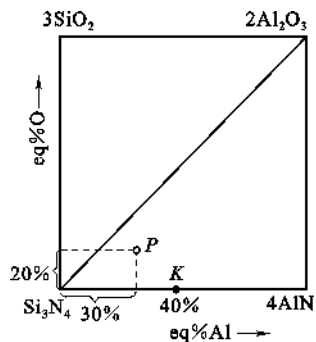


图 6.111 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统的等电价百分数表示法

6.5.2 交互三元系统相图的基本类型

6.5.2.1 最简单的交互三元系统相图

交互三元系统相图是一个正方柱体,底面是浓度正方形,表示组元浓度变量,纵坐标表示温度变量。这种相图具有 4 个纯组元的结晶固相。

如图 6.112 所示为最简单的交互三元系统相图的立体图。图中具有 4 个结晶面,在结晶面以上为液相区,4 个结晶面依次相交形成 5 条共熔线和 2 个三元无变量点 E_1 和 E_2 。4 个侧面都是具有一个低共熔点的二元相图。

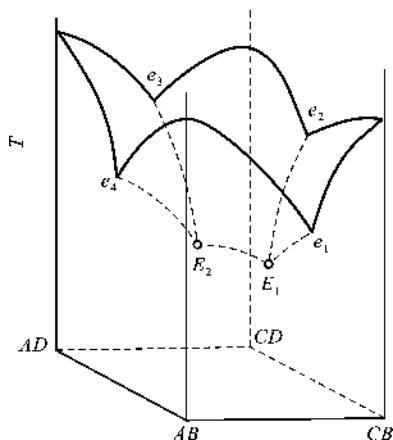


图 6.112 最简单的交互三元系统相图的立体图

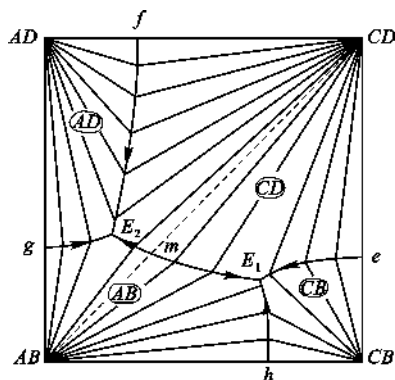


图 6.113 最简单的交互三元系统相图的投影图

与一般三元系统相图一样,实际应用的交互三元系统相图不是立体图,而是空间液相面、界线及无变量点在底面浓度正方形上的投影图。在投影图上,温度也用等温线或界线上的温降箭头表示,判读一般三元系统相图的基本规则(如杠杆规则、连线规则、切线规则、副三角形划分规则、重心规则等)均可应用。

图 6.113 为最简单的交互三元系统相图的投影图,图中 4 个结晶面用带圆圈的 AB 、 CB 、 CD 和 AD 表示。5 条共熔线只有 E_1 、 E_2 曲线是反映对角线上的交互盐对的共熔线,而且和对角线相交点 m 是共熔线的最高温度点。运用三元系统中的副三角形划分规则和连线规则可以把这个系统划分为 2 个副三角形,即 $\triangle AB-CB-CD$ 和 $\triangle AB-AD-CD$,其相应的两个三元无变量点 E_1 和 E_2 都是低共熔点。

这类相图的析晶过程和三元系统相似。在 $\triangle AB-CB-CD$ 中任一组成点,系统的最终析晶产物为 AB 、 CB 和 CD 。在 $\triangle AB-AD-CD$ 中任一组成点,系统的最终析晶产物为 AB 、 CD 和 AD 。不管在 $\triangle AB-CB-CD$ 系统中或在 $\triangle AB-AD-CD$ 系统中其最终析晶产物都有 AB 和 CD ,所以 AB 和 CD 是该交互三元系统的稳定盐对,对角线 $AB-CD$ 是稳定对角线。在对角线上任一组成点,当其熔体冷却析晶时,最终都在 m 点结束析晶过程。 m 点是 $AB-CD$ 二元系统的低共熔点。

当系统中有一个三元无变量点落在其对应的三角形外侧,如图 6.114 中 P 点,这时 P 点称为单转熔点,在 P 点的熔体回吸 CB ,析出 AB 和 CD 。对 (I) 三角形内的组成熔体,其冷却析晶都在 P 点结束。虽然析晶过程有回吸反应,但最终产物仍为 AB 、 CD 和 CB 。如组成点在对角线上如 O 点,熔体析晶时,开始析出 AB 到达 Z 点时(共熔线 e_1P 上)又析出 CB (这时 AB

和 CB 共同析出), 到 P 点时回吸 CB 并析出 CD , 直到 CB 消耗完, 析晶结束。最终产物为 AB 和 CD 。析晶过程中, 固相组成点变化是 $AB \rightarrow K \rightarrow O$, 见图 6.114 所示。

如果组成点落在 $AB-Z-P$ 区内, 属 (II) 副三角形, 那么熔体析晶最终结束点应在 E_2 , 最后析晶产物是 AB 、 CD 和 AD 。

图 6.115(a)、(b) 表示具有转熔点 P 的交互三元系统相图在 T_1 和 T_2 时的等温截面图。

6.5.2.2 生成两个固溶体的交互三元系统相图

已知反应 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$, 其交互三元系统相图如图 6.116 所示。正方形 4 条边表示 4 个二元系统, 分别为 NaCl-KCl 、 $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 、

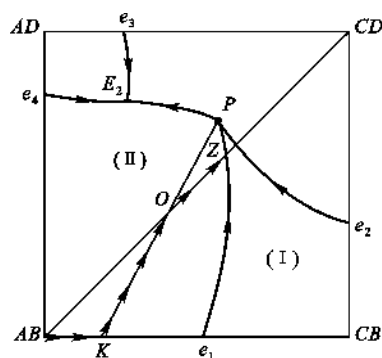


图 6.114 具有转熔点的交互三元系统相图

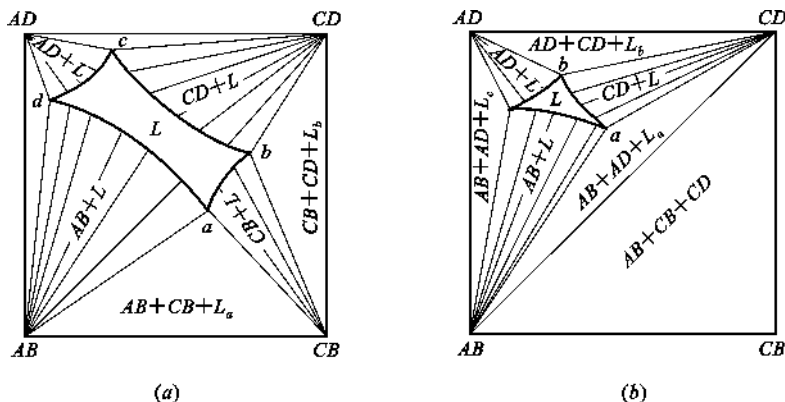


图 6.115 具有转熔点 P 的交互三元系统相图在 T_1 和 T_2 时的等温截面图

(a) $T_1 > T_P$; (b) $T_2 < T_P$

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 系统。4 个二元系统相图示于图 6.117, 其中 (II) 和 (IV) 是 2 个简单的低共熔点二元相图, (I) 和 (III) 是 2 个具有最低点的连续固溶体二元系统相图。

这个系统的交互三元系统相图 (图 6.116) 具有 2 条共熔线、一个三元低共熔点 E 。液相面 (结晶面) 由两部分构成即氯化物固溶体结晶面和硫酸盐固溶体结晶面。这两个结晶面由连接 2 个二元低共熔点 e_1 点和 e_2 点的曲线 (实际上是两条共熔线 e_1E 和 e_2E) 分割开。在共熔线上有一最小温度值 (E 点: 515°C) 即本系统的最低共熔点, 相图的降温方向如箭头所示。这种相图在曲面上析晶路程和纯固相析晶情况不同, 其液相组成点变化轨迹由实验确定如图中箭头方向。

该相图在 $T=700^\circ\text{C}$ 的等温截面图如图 6.118 所示。在 4 个二元系统中可以看出等温面

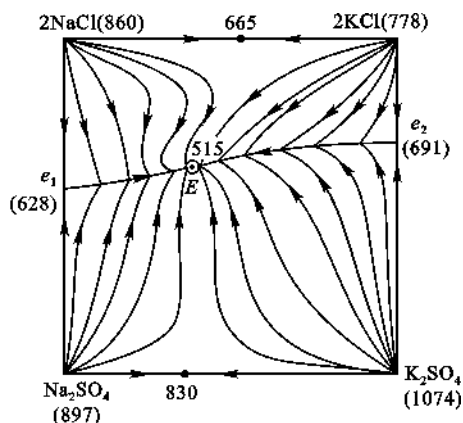


图 6.116 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-KCl-NaCl-K}_2\text{SO}_4$ 交互三元系统相图

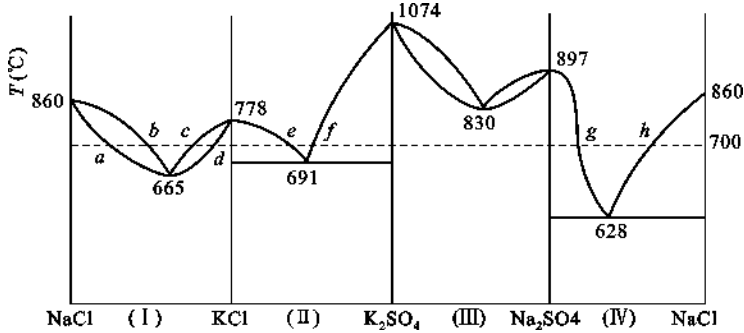


图 6.117

(I) NaCl-KCl; (II) KCl-K₂SO₄; (III) K₂SO₄-Na₂SO₄; (IV) Na₂SO₄-NaCl 系统相图

分别与液相线截于 a, b, c, d, e, f 和 g, h 各点。 gf 是硫酸盐固溶体在第三组元加入后的溶解度曲线。当 $515^{\circ}\text{C} < T < 628^{\circ}\text{C}$ 时其等温截面示于图 6.119。图中 $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-}U\text{-}O\text{-}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 区域内是硫酸盐固溶体和氯化物固溶体两相区。同样 $2\text{KCl-V-P-K}_2\text{SO}_4$ 区域也是这两种固溶体的两相区。 $U\text{-}V\text{-}L_2\text{-}L_1$ 区及 $O\text{-}P\text{-}L_2\text{-}L_1$ 区均为固液两相区。三角区 OUL_1 和 PVL_2 是 2 个固溶体和液相的三相区。

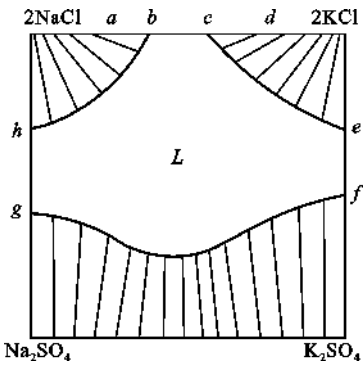


图 6.118 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}2\text{KCl}\text{-}2\text{NaCl}\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 系统在 $T=700^{\circ}\text{C}$ 的等温截面图

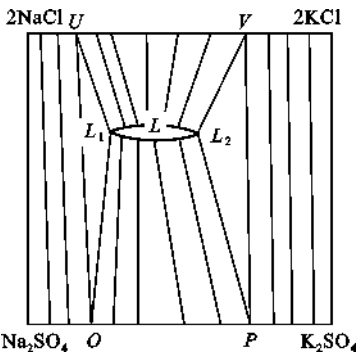


图 6.119 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}2\text{KCl}\text{-}2\text{NaCl}\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 系统在 $515^{\circ}\text{C} < T < 628^{\circ}\text{C}$ 的等温截面图

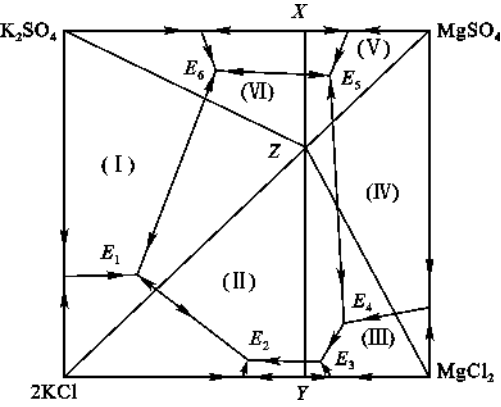


图 6.120 $2\text{KCl}\text{-}\text{MgSO}_4\text{-}\text{MgCl}_2\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 交互三元系统相图

当 $T < T_E (515^{\circ}\text{C})$ 时, 系统都是含有两个二元固溶体(即硫酸盐固溶体和氯化物固溶体)的混合物。

6.5.2.3 生成化合物的交互三元系统相图

例如 $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{-}\text{MgSO}_4$ 系统是含二元化合物和三元化合物的交互盐对系统, 其交互三元系统相图见图 6.120。

$2\text{KCl}\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{MgSO}_4\text{-}\text{MgCl}_2$ 属于具有简单低共熔点类型的二元系统, 而 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-}\text{MgSO}_4$ 和 $2\text{KCl}\text{-}\text{MgCl}_2$ 两个二元系统分别生成一致融熔二元化合物 X 和 Y , 系统中还能生成 Z 化合物, 是 $2\text{KCl}\text{-}\text{MgSO}_4$ 系统的准二元化合物。这些化合

物分别为 $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (X)、 $KCl \cdot MgCl_2$ (Y)、 $2KCl \cdot MgSO_4$ (Z)。

图 6.120 中共有 6 个三元无变量点,可划分 6 个副三角形。有 7 个结晶面,12 条界线。相图中任一组成点的析晶过程可按三元系统的一般规则分析。

6.5.2.4 生成一个有限互溶固溶体和一个连续固溶体的交互三元系统相图

假设 $AB+CD \rightleftharpoons AD+CB$ 中, $AD-CD$ 二元系统生成 2 个有限互溶固溶体,具有一个低共熔点,而二元系统 $AB-CB$ 生成连续固溶体,在结晶面上只有一个无变量点 E ,如图 6.121 所示。在析晶过程中,当温度不断降到 E 点温度(实际上 E 点是三个三相区 $La'b'$ 、 $La'x'$ 和 $Lb'x'$ 的会合点) T_E 时, $L \rightleftharpoons a+b+x$,直到液相消失。因此在 $\triangle abx$ 内的任意组成,冷却析晶后为三个固相 a 、 b 、 x 的混合物,见图 6.122 所示。

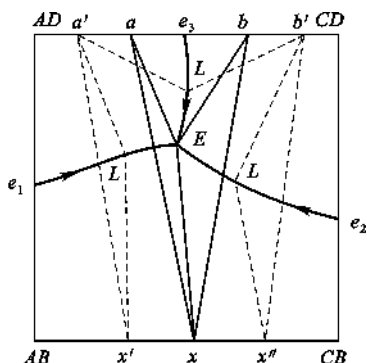


图 6.121 生成一个有限互溶固溶体和一个连续固溶体的交互三元系统相图

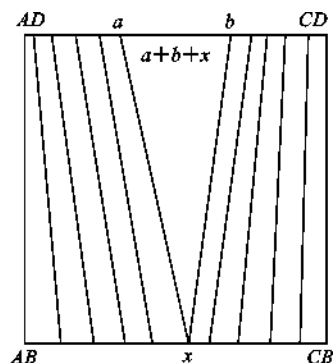


图 6.122 图 6.121 的系统在 T_E 温度以下的某等温截面

6.5.3 交互三元系统专业相图—— $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ 系统相图

对 $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ 系统相图的研究是在氮化硅陶瓷出现和发展的基础上开始的。氮化硅是正在被发展为气轮机和其他高温工程材料应用的特种陶瓷之一,它具有优良的综合性能:高强、耐磨、高分解温度、抗氧化能力、出色的抗热冲击、低摩擦系数的抗环境污染,从而吸引了许多材料工作者对它进行研究。

1971~1972 年日本 Oyama 在研究氮化硅材料时发现 Al_2O_3 和 Si_3N_4 可以形成单相固溶体。1973 年英国 Jack 也发现同样的单相矿物,他们分别用三元相图表示了这些研究结果,后来 Land 和 Wimmer 曾用三元系统合并起来表示四种物质的相平衡关系,但这些表示方法都不能很完美表达系统中各物质的相平衡关系。德国 Max-Planck 研究所的 Gauckler 等人认为该系统中 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 和 SiO_2 4 种化合物在高温下存在交互反应 $Si_3N_4 + 2Al_2O_3 \rightleftharpoons 4AlN + 3SiO_2$,属于交互三元系统,他们第一次用 Janecke 早年提出的交互三元系统相图来表示这四种化合物的相平衡关系,并于 1975 年发表了第一张 $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ 系统交互三元系统相图,如图 6.123 所示。由图可知,在该系统中存在 Si_2N_2O (氮氧化硅)和 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (莫来石)化合物。图中 β s. s. 相是一个重要的相,它是由于系统中部分 Si 和 N 离子同时被 Al 和 O 离子置换所形成的固溶体,被称为 β -Sialon,其化学组成为 $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$,点阵常数随 x 不同而变化,在 $1700^\circ C$, x 的极限为 4.2,在 $1400^\circ C$, x 的极限为 2.0。目前 β -Sialon 已成为介于 Si_3N_4 和 Al_2O_3 陶瓷之间的新材料。 X_1 相是由 $1760^\circ C$ 的液相冷却后得到的固相,是富含 SiO_2 的固溶体,其化学成分在一定的组成范围内波动。O 相是 Al 置换 Si_2N_2O 中部分

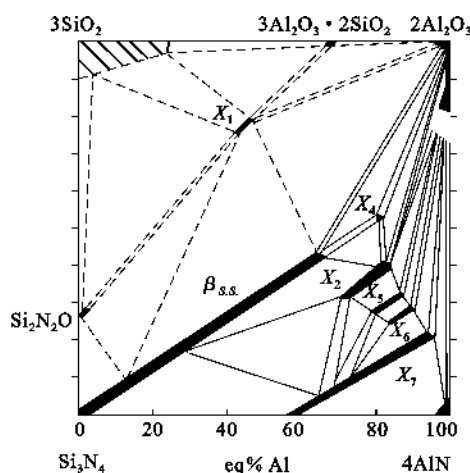


图 6.123 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统在 1760°C 的等温截面图

线位置是根据 $\beta_{s.s.}$ 的点阵常数及杠杆规则确定的。因为 $\beta_{s.s.}$ 的点阵常数 x 变化的规律是已有人测定过了的,所以在两相区内任意找一组成点,用X射线衍射定出该组成中 $\beta_{s.s.}$ 相的点阵常数,即可定出该组成 $\beta_{s.s.}$ 相在相图中的具体位置。连接此点与原始配料点,按杠杆规则可在延长线上找到一点即为液相线的组成点。图 6.125 表明 1650°C 以下没有液相存在。

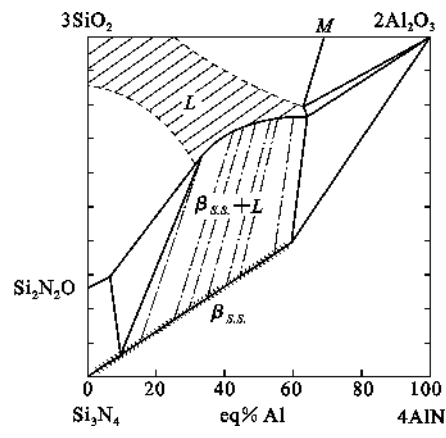


图 6.124 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统在 1750°C 的等温截面图

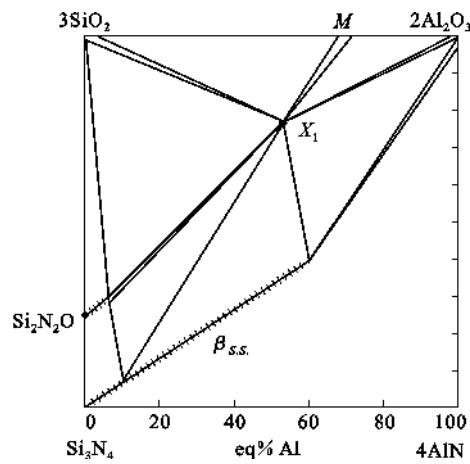


图 6.125 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统在 1650°C 的等温截面图

Si 而形成的连续固溶体,其通式为 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ 。此外还有一些黑粗线如 X_4 、 X_2 、 X_5 、 X_6 、 X_7 等是在相图中各不同位置上的固溶体化合物, X_4 位于 $\beta_{s.s.}$ 相的延长线上, X_2 、 X_5 、 X_6 、 X_7 等相为富含 AlN 的固溶体。如果用 m 代表正离子(Si 离子和金属离子), n 代表负离子(O、N 离子),则各种相的 m/n 比如下: $\beta_{s.s.}$ 相为 $3:4$,O 相为 $2:3$, X_1 相为 $8:13$, X_4 相为 $4:15$, X_2 相为 $5:6$, X_5 相为 $6:7$, X_6 相为 $7:8$, X_7 相 $>9:10$ 。

1978 年 Naik 等人对这个系统进一步研究,测定了 1750°C $\beta_{s.s.}$ 相和液相共存的两相区的范围,发表了另一张 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 相图,见图 6.124。同时还研究了 1650°C 的等温截面图,如图 6.125 所示。图 6.124 中固溶平衡的结线用点画线表示,液相

6.6 四元系统

四元系统即是包含 4 个独立组元的系统, $C=4$,对于四元凝聚系统,相律可以写成 $F=C-P+1=5-P$,当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=4$;当 $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=5$ 。即四元凝聚系统中最多可以有 5 相平衡共存,这 5 相是 4 个晶相和 1 个液相;自由度数为 4,这 4 个独立变量是温度和 4 个组元中任意 3 个组元的浓度。因此,四元系统相图必须用空间立体的图形来表示。

6.6.1 四元系统组成的表示方法

四元系统的组成用正四面体表示,称为浓度四面体,如图 6.126 所示。设 4 个纯组元为 A、B、C、D,则 4 面体的 4 个顶点分别代表上述 4 个纯组元;6 条棱分别代表 A-B、B-C、C-A、A-D、B-D、C-D 6 个二元系统;4 个侧面分别表示 A-B-C、A-B-D、B-C-D、A-B-D 4 个三元系统;四面体内任意一点都代表由 A、B、C、D 4 个组元组成的四元系统。若将浓度四面体 ABCD 上各棱边均分为 100 等分,则任意一个四元系统的组成都可以通过向四面体各面做平行平面的方法确定,其要点是:通过系统的组成点做一平面与四面体的任一底面平行,则 2 个平行平面在其他 3 条棱截得的线段,均表示这个底面对面顶点组元的含量。例如,要确定图 6.126 中 M 点的组成,可通过 M 点做平面 A'B'C' 与底面 ABC 平行,2 个平行平面在 AD 边上所截得的线段 AA' 表示 D 组元的含量 d%。同理,过 M 点分别做 ACD 和 ABD 2 个面的平行平面,在 AB 边和 AC 边上截取的线段分别代表 B 组元的含量 b% 和 C 组元的含量 c%。第 4 组元 A 的含量可按下式求得

$$a\% = 100\% - (b\% + c\% + d\%) \quad (6.26)$$

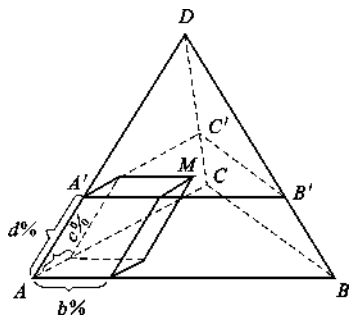


图 6.126 浓度四面体

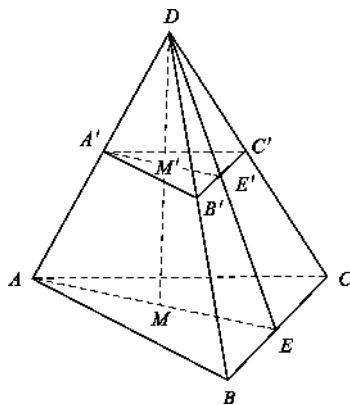


图 6.127 浓度四面体的性质

6.6.2 浓度四面体的性质

与浓度三角形相似,浓度四面体中某些面和线上的点所表示的组成之间存在着等量关系,有助于分析四元系统相图中熔体的析晶过程。

① 在四面体中任意一个平行于某个底面的平面上所有各组成点中,对面顶点组元的含量均相等。如图 6.127 中,平面 A'B'C' 平行于底面 ABC,在平面 A'B'C' 上所有各点中 D 组元的含量均相等,即都等于 d%。

② 通过浓度四面体的某条棱所作的平面上所有各组成点中,其他两个组元的含量之比相等。在图 6.127 中,通过 AD 棱作一个平面 ADE,面上所有各点中 B、C 两组元含量的比例都相等,且都等于 E 点中 BC 的含量之比。

③ 通过浓度四面体某个顶点所作的直线上所有各组成点中,其余三组元含量的比例相等,且沿此线背离顶点的方向是顶点组元含量减少的方向。如图 6.127 中,通过顶点 D 所作的直线 DM 上的所有各点 A、B、C 三组元含量的比例相等,且均等于 M 点中 A、B、C 三组元的含量之比。

在浓度四面体内, 杠杆规则、重心规则等仍然适用。

6.6.3 具有一个低共熔点的四元系统相图

四元系统相图类型繁多而复杂, 具有一个低共熔点的四元系统相图是最简单的一种类型。在这种类型中, A 、 B 、 C 、 D 4 个组元液态时完全互溶, 固态时完全不互溶, 且不生成任何化合物, 不形成固溶体。图 6.128 是一个最简单的四元系统相图。

6.6.3.1 相图分析

浓度四面体的 4 个顶点 A 、 B 、 C 、 D 表示 4 个纯组元。6 条棱边 AB 、 BC 、 AC 、 AD 、 BD 、 CD 表示 6 个最简单的二元系统, 相应的二元低共熔点分别为 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 、 e_5 、 e_6 。4 个面 ABC 、 ABD 、 BCD 、 ACD 表示 4 个最简单的三元系统, 相应的三元低共熔点分别为 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 。四面体内部表示四元系统。

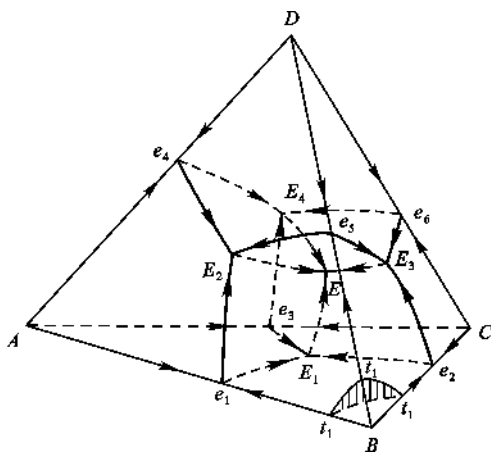


图 6.128 最简单的四元系统状态图

在三元系统 ABC 、 ABD 、 ACD 中组元 A 的初晶区在四元系统中发展为靠近 A 角顶的初晶空间, 也称初晶容积。任一组元点落在此空间内的高温熔体冷却时将首先析出 A 的晶体, 系统处于二相平衡状态, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A$, $P=2$, $F=3$ 。在四面体的其他三个顶角附近也有相应的 B 、 C 、 D 初晶空间, 每个初晶空间的形状如图 6.129 所示。分隔 2 个初晶空间的曲面称为界面, 界面上的液相与相邻 2 个初晶空间所代表的晶相处于三相平衡状态, $P=3$, $F=2$ 。如界面 $e_1E_1EE_2$ 是从三元系统界线 e_1E_1 及 e_1E_2 发展而来, 在此界面上的液相与 A 、 B 晶相平衡共存, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A+B$ 。系统中共有 6 个界面。相邻 3 个初晶空间交界处的曲线称为界线, 界线上的液相与这 3 个初晶空间所表示的晶相四相平衡, $P=4$, $F=1$ 。如界线 E_1E 系从三元无变量点 E_1 发展而来, 在 E_1E 上的液相与 A 、 B 、 C 三晶相平衡共存, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A+B+C$, 系统中共有 4 条界线。最后, 4 个初晶空间、4 条界线交汇于 E 点, E 点是系统的四元低共熔点, 冷却时从 E 点液相中同时析出 A 、 B 、 C 、 D 四晶相, 系统处于 5 相平衡状态, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A+B+C+D$, $P=5$, $F=0$ 。

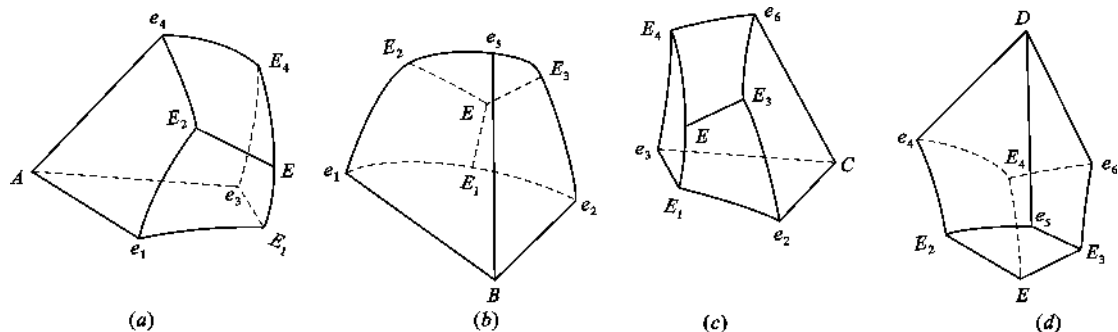


图 6.129 具有一个低共熔点的四元系统相图的初晶空间

(a) A 的初晶空间; (b) B 的初晶空间; (c) C 的初晶空间; (d) D 的初晶空间

在四元系统的浓度四面体内已无法安置温度坐标, 通常是采用每隔一定温度间隔作一个

等温曲面的方法来表示温度。如图 6.128 中靠近 B 顶点的 t_1 等温面,凡组成点落在 t_1 等温曲面上的配料,加热到 t_1 温度时完全熔融,冷却时则在 t_1 温度开始析出 B 晶体。但为了相图清晰起见一般不画等温面。

在每个初晶空间中,它所对应的晶相组成点是该初晶空间内的温度最高点。在界面上,可以用“连线规则”确定温度最高点,即界面(或其延长部分)与相应的两晶相组成点的连线(或延长线)的交点界面上的温度最高点,从这点出发沿着界面向各个方向温度都是下降的。例如如图 6.128 中, $e_1E_1EE_2$ 界面与相对应的连线 AB 相交于 e_1 点, e_1 点即为该界面上的温度最高点。界线上温度最高点的判断方法是:使界线(或其延长线)与相对应的三种晶相的组成点所形成的三角形平面相交,交点是界线上的温度最高点,界线上的温度是随着离开此交点而下降的。如图 6.128 中界线 E_2E 周围的三个初晶空间是 A 、 B 、 D 的初晶空间,界线与这三种晶相的组成点所决定的平面—— $\triangle ABD$ 所在的平面的交点是 E_2 点,因此 E_2 点就是界线 E_2E 上的温度最高点,界线上的温度下降方向仍用箭头表示。一些固定的点(无变量点和化合物的熔点等)上的温度常用数字直接标在图上或列表说明。可以看出,和三元系统相图的投影图一样,在四元相图上任一点既表示其组成,又表示其温度。

6.6.3.2 冷却结晶过程

以图 6.130 中组成为 M 的熔体为例,分析四元系统中熔体的冷却析晶过程。 M 熔体位于 D 的初晶空间,将 M 熔体冷却到 M 点温度 T_M 时,液相首先对 D 饱和,将从熔体中析出第一粒 D 晶体。由于 D 晶相的析出,液相中 D 组元在不断减少, A 、 B 、 C 含量不断增加,但 A 、 B 、 C 三组元含量之比不变,因此液相组成点将沿着 DM 连线向背离 D 的方向变化。在这个过程中从液相中析出 D 晶相,固相组成在 D 点不动。当系统温度冷却到 L 点温度 T_L ,液相组成到达界面 $e_4E_2EE_4$ 上的 L 点时,液相不但对组分 D 饱和,而且对组份 A 也达到饱和,因而从熔体中同时析出 D 、 A 两晶体。此后液相组成将沿着与 D 、 A 晶体平衡的 $e_4E_2EE_4$ 界面向温度下降的方向变化,由于析出 D 、 A 两种晶相后,液相中 C 、 B 两组元含量的比例并不改变,所以液相必定沿着点 M 与 AD 棱所确定的平面与 $e_4E_2EE_4$ 界面的交线 LL_1 变化。相应的固相组成离开 D 点沿 DA 连线变化。具体每一时刻固、液相组成点的位置可根据杠杆规则确定,即原始组成点 M 、固相组成点 D 及液相组成点 3 点应在一条直线上,且固、液二相点应分布于原始组成点两侧。当系统冷却到 T_{L_1} 温度,液相组成点到达界线 E_4E 上的 L_1 点时,相应的固相到达 S_1 点,液相同时对 D 、 A 、 C 三种晶相饱和,从熔体中将同时析出 D 、 A 、 C 三种晶体,其后,液相组成点将随温度下降沿 E_4E 界线向低共熔点 E 点变化,相应的固相组成点要离开 DA 进入 $\triangle ADC$ 平面。液相组成点到达 E 点时,进行四元低共熔过程,从液相中同时析出 D 、 A 、 C 、 B 四种晶体,系统处于五相平衡状态,根据相律, $F=5-P=0$,因而系统温度保持在 T_E 不变,液相组成也保持在 E 点不变,相应的固相组成离开 ADC 平面上的 S_2 点向四面体内 M 点变化。当固相组成点到达 M 点时,液相在 E 点消失,析晶结束后的产物是 A 、 B 、 C 、 D 四

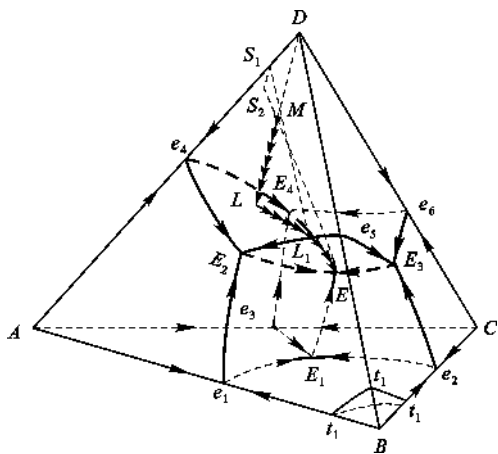
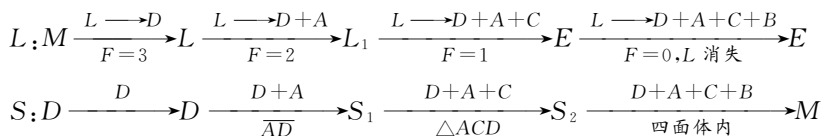


图 6.130 简单四元系统状态图的结晶过程

种晶相。上述析晶过程可用下式表示：



在最简单的四元系统相图中,无论原始熔体(四元的)在什么位置,最后都在 E 点结晶结束,产物都是 A 、 B 、 C 、 D 四种晶相。冷却析晶过程中各相量计算仍使用杠杆规则。

6.6.4 生成化合物的四元系统相图

简单四元系统内组分之间不生成任何化合物,因而其界面、界线、无变量点都是共熔性质的。若组分之间生成化合物,则情况就要复杂得多。下面只讨论两种最简单的情况,即生成一个一致熔融二元化合物的四元系统和生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统。在生成一个不一致熔融化合物时,四元系统相图上的界面、界线、无变量点不仅有共熔性质,还有转熔性质,而转熔又分为一次转熔、二次转熔、三次转熔等。因此,要分析四元系统相图首先必须判断清楚界面、界线、无变量点的性质。

6.6.4.1 界面、界线、无变量点性质的判别

(1) 界面性质的判别方法

四元系统相图中界面上是液相和 2 种晶相平衡共存,因而界面可以是共熔界面,即冷却时从界面液相中同时析出 2 种晶相;也可以是转熔界面,即冷却时界面液相回吸一种晶体,析出另一种晶体。假设平衡共存的 3 相是液相、 A 晶相和 D 晶相,则共熔界面上进行的过程是共熔过程 $L \rightleftharpoons A + D$;转熔界面上进行的过程是转熔过程 $L + A \rightleftharpoons D$ 。在同一界面上,也可能发生从共熔性质向转熔性质的转变。

判断界面的性质,可将三元系统中的“切线规则”加以推广。其方法是首先确定液相在界面上的变化途径,然后作这条变化途径的切线,若切线与相应的两晶相组成点的连线直接相交,液相进行的是共熔过程;若切线与相应的两晶相组成点的连线的延长线相交,则液相进行的是转熔过程,回吸远离交点的晶相,析出靠近交点的晶相。

图 6.131(a)中,界面 eE_1EE_2 是 A 和 D 两个初晶空间的界面。熔体 M 在 A 的初晶空间内,冷却时首先析出 A 晶相,然后液相沿着 AM 射线向背离 A 的方向移动,到达界边上的 L 点时,液相将沿着 M 点与 AD 棱确定的平面与界面的交线 LQ 移动, LQ 即液相在沿界面移动时的途径,通过变化途径 LQ 曲线上各点做切线。可以看出切线都直接与 AD 连线相交,所以液相沿界面进行的是从液相中同时析出 A 、 D 两种晶相的共熔过程,即 $L \rightleftharpoons A + D$ 。

图 6.131(b)中,界面 axk 为 A 、 D 两个初晶空间之间的界面,但与界面相对应的两晶相组成点的连线 AD 在界面的同一侧。熔体 M 仍在 A 的初晶空间内,当冷却到液相沿界面变化其变化途径应为 LF 曲线(确定方法同上)。作 LF 曲线上各点的切线,可以看出切线不直接与 AD 连线相交,交点都在 AD 连线的延长线上,所以液相沿界面变化时进行的是转熔过程,回吸远离交点的 A 晶相,析出靠近交点的 D 晶相,即 $L + A \rightleftharpoons D$ 。

(2) 界线性质的判别方法

在界线上是液相和 3 种晶相平衡共存。假设界线上与液相平衡的三种晶相是 A 、 B 、 C ,则界线上进行的过程有以下 3 种可能的情况:① 共熔过程 $L \rightleftharpoons A + B + C$;② 一次转熔过程 L

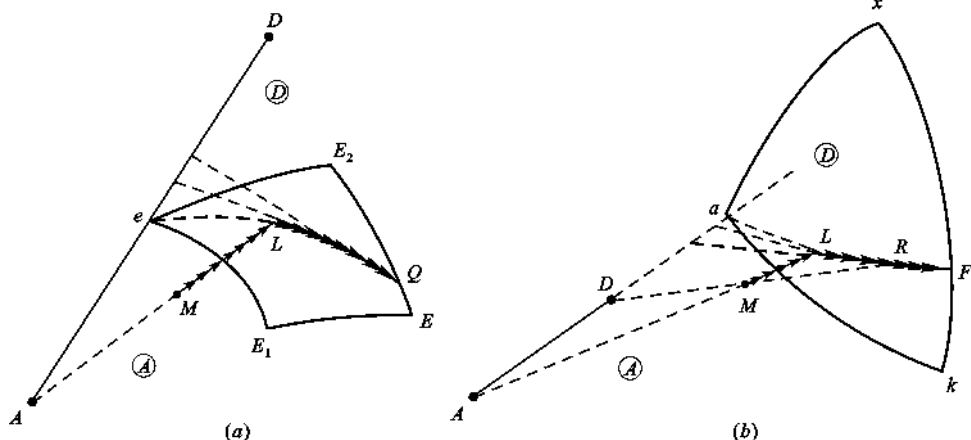


图 6.131 界面上的析晶情况

$+A \rightleftharpoons B+C$; ③ 二次转熔过程 $L+A+B \rightleftharpoons C$ 。

判断界线上任一点的性质,可以综合运用切线规则和重心规则。具体方法是:通过界线上任意一点做切线,使之与界线所对应的三种晶相组成点所决定的三角形平面相交,若交点在三角形内重心位置,则界线上相应的点上液相进行的是低共熔过程;若交点在三角形外交叉位置,则界线的相应点上液相进行的一次转熔过程;若交点在三角形外共轭位置,则在界线的相应点上液相进行的是二次转熔过程。

图 6.132(a)中界线 L_1L_n 是 A、B、C 三个初晶空间的界线。通过界线上任意一点 L 做界线的切线,切线与相应的三晶相组成点所形成的 $\triangle ABC$ 所在的平面相交,交点 l 在 $\triangle ABC$ 内重心位置,因此液相在界线上 L 点处进行的是从液相中同时析出 A、B、C 三种晶相的低共熔过程,即 $L \rightleftharpoons A+B+C$ 。

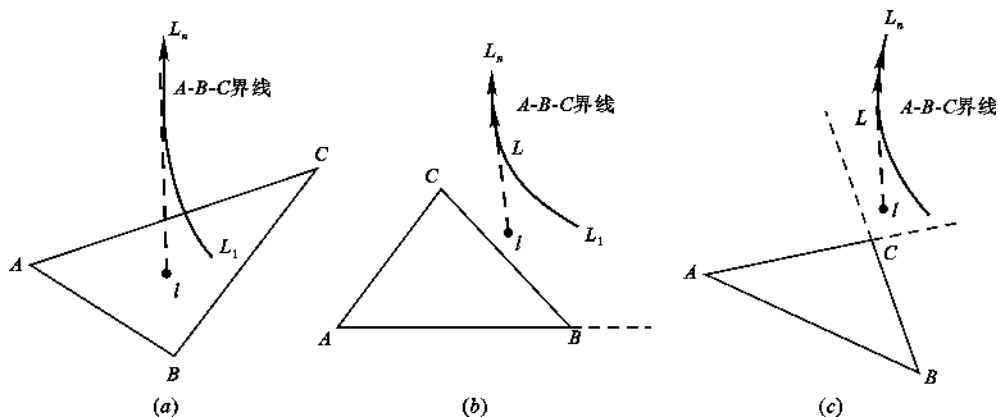


图 6.132 界线上的析晶情况

图 6.132(b)和(c),界线 L_1L_n 上通过 L 点所作的切线与平面的交点 l 均落在了相应的三角形外。落在交叉位的,液相在界线上进行的是一次转熔过程,回吸与交点 l 相对的 A 晶相,析出 B、C 晶相,即 $L+A \rightleftharpoons B+C$,如图 6.132(b)。落在共轭位的,液相在界线上 L 点处进行的是二次转熔过程,与交点 l 相对的两种晶相被回吸,即 $L+A+B \rightleftharpoons C$,如图 6.132(c)。

当然,四元相图中的界线有的也会出现性质发生转变的情况,即一段为共熔性质,一段为

转熔性质。

(3) 无变量点性质的判别方法

在四元无变量点上液相与 4 种晶相平衡共存,假设与该相平衡的 4 种晶相分别为 A、B、C、D,则无变量点上进行的过程有以下四种可能情况:① 低共熔过程 $L \rightleftharpoons A+B+C+D$; ② 一次转熔过程 $L+A \rightleftharpoons B+C+D$; ③ 二次转熔过程 $L+A+B \rightleftharpoons C+D$; ④ 三次转熔过程 $L+A+B+C \rightleftharpoons D$ 。

判断四元无变量点性质的方法与判断三元无变量点性质的方法类似。首先找出每个四元无变量点所对应的四面体,然后根据无变量点与对应的四面体的相对位置关系来判断无变量点的性质。若无变量点在自己所对应的四面体内(重心位),为低共熔点;若无变量点在自己所对应的四面体外一个侧面的一侧(交叉位),是一次转熔点;若无变量点在自己所对应的四面体外一条棱的一侧(也叫交叉位),为二次转熔点;若无变量点在所对应的四面体外一个顶点的一侧(共轭位),则是三次转熔点。

四面体的划分方法是把四元无变量点上与液相平衡的 4 种晶相组成点连接起来即可。

四元无变量点一定处于 4 条界线的交点,于是也可以根据相交于无变量点的 4 条界线上的温度下降方向来判断四元无变量点的性质,若 4 条界线上的箭头都指向它,该点便是低共熔点;若 4 条界线中 3 条箭头指向它,一条箭头离开它,该点是一次转熔点;若 4 条界线中 2 条箭头指向它,2 条箭头离开它,该点是二次转熔点;若 4 条界线中 1 条箭头指向它,3 条箭头离开它,则该点是三次转熔点。

图 6.133 示出判断无变量点性质的两种方法。图中无变量点处的液相组成为 L_1 ,包围无变量点 L_1 的 4 个初晶空间是 A、B、C、D 的初晶空间,因此,与无变量点对应的四面体是四面体 ABCD。图 6.133(a)中 L_1 点在四面体 ABCD 内, L_1 点是四元低共熔点。在该点上进行的过程为 $L_1 \rightleftharpoons A+B+C+D$ 。图 6.133(b)中 L_1 点在四面体 ABCD 外,且在 BCD 侧面的一侧, L_1 点是一次转熔点,被回吸的一种晶相是与 L_1 相对的 A 晶相,析出的是 B、C、D 晶相,即 $L_1+A \rightleftharpoons B+C+D$ 。图 6.133(c)中 L_1 点在四面体 ABCD 外,一条棱的一侧, L_1 点是二次转熔点,被回吸的两种晶相是与 L_1 相对的 A 和 B 晶相,析出的是 C、D 晶相,即 $L_1+A+B \rightleftharpoons C+D$ 。在图 6.133(d)中 L_1 点位于四面体 ABCD 的顶点 D 的一侧, L_1 点应是三次转熔点,被液相回吸的是与 L_1 相对的 A、B、C 晶相而析出 D 晶体。即 $L_1+A+B+C \rightleftharpoons D$ 。图中每个四面体左侧都标出了无变量点周围四条界线上的温度下降方向及界线上平衡共存的相。从每一条箭头离开无变量点的界线上所标示的平衡相可以判断被该无变量点液相回吸的晶相。如图 6.133(b)中的一次转熔点,箭头离开该无变量点的界线上标示的平衡四相是 L_1 、B、C、D,则被回吸的晶相是 A。

根据划分出的四面体还可以确定不同组成熔体的结晶结束点和最终结晶产物。原始熔体组成点所在的四面体所对应的无变量点是其结晶的结束点,四面体 4 个顶点所代表的物质是其结晶产物。这与三元系统中的三角形规则很相似。

6.6.4.2 生成一致熔融二元化合物的四元系统相图

在图 6.134 所示的四元系统 A-B-C-D 中,组分 A、B 之间生成一个二元化合物 F。化合物组成点位于其初晶空间内,因而是一个一致熔融二元化合物。相图上有 5 个初晶空间,9 个界面,7 条界线和 2 个四元无变量点 E_1 、 E_2 。

根据连线规则,可以标出各条界线的温度下降方向。运用界面、界线性质的判别方法可以

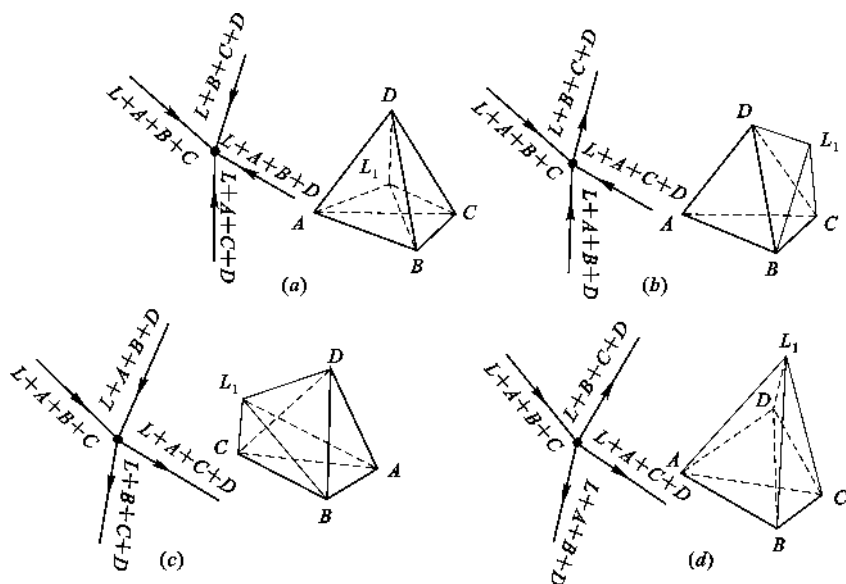


图 6.133 四元无变量点性质的判别

(a) 低共熔点; (b) 一次转熔点; (c) 二次转熔点; (d) 三次转熔点

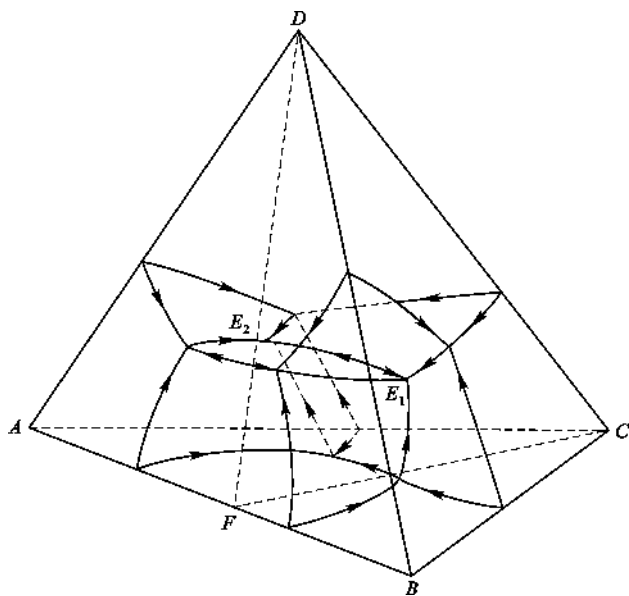


图 6.134 生成一个一致熔融二元化合物的四元系统相图

判定本系统相图上所有界面界线都是共熔性质的。

与无变量点 E_1 平衡的晶相是 B 、 C 、 D 、 F 。 E 点位于相应的四面体 $BCDF$ 内, 因而是一个低共熔点。无变量点 E_2 也位于其相应的四面体 $AFCD$ 内, 因而也是一个低共熔点。这样, 以 $\triangle FCD$ 为界, A - B - C - D 四元系统被划分为 2 个简单分四元系统。凡组成在四面体 $BCDF$ 内的高温熔体必定在 E_1 点结束析晶, 析晶产物为 B 、 C 、 D 、 F ; 凡组成在四面体 $AFCD$ 内的高温熔体则在 E_2 点结束析晶, 析晶产物为 A 、 F 、 C 、 D 。

6.6.4.3 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统

图 6.135 所示的四元系统中, A、B 组元间生成一个二元化合物 G。化合物组成点不在其初晶空间内, 因而是一个不一致熔融二元化合物。相图上也有 5 个初晶区、9 个界面、7 条界线和 2 个无变量点 E、P。

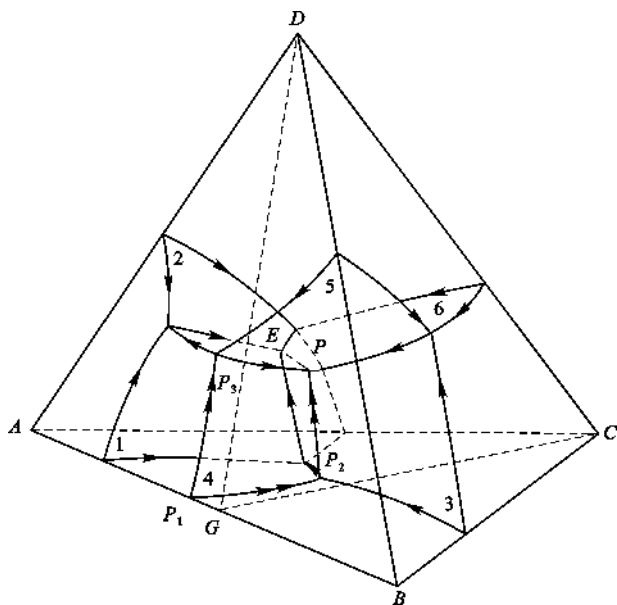


图 6.135 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统相图

与 EP 界线上的液相平衡的晶相是 G、C、D。延长 EP 界线与相应的三角形 GCD 平面相交, 根据交点位置, 可以判定该界线上的温度下降方向应从 P 点指向 E 点。

根据界面性质的判别方法, 可以判定界面 $P_1P_2PP_3$ 是转熔界面, 冷却时在界面上发生 $L + B \rightarrow G$ 的转熔过程。其他界面均为共熔界面。

根据界线性质的判别方法, 可以判定界线 P_3P 及 P_2P 具有一次转熔性质。冷却时, 在 P_3P 界线上发生的一次转熔过程是 $L + B \rightarrow D + G$, 在 P_2P 界线上发生的一次转熔过程则是 $L + B \rightarrow G + C$, 其他界线均为共熔界线。共熔界线的温度下降方向用单箭头表示, 转熔界线的温度下降方向用双箭头表示。

根据无变点性质判别方法, 可以判定 E 点是一个低共熔点。冷却时, 从 E 点液相中同时析出 A、G、C、D 晶体。P 点是一个一次转熔点, 冷却时发生 $L_P + B \rightleftharpoons G + C + D$ 的一次转熔过程。

由于化合物 G 不是一个一致熔融化合物, $\triangle GCD$ 不能将 A-B-C-D 四元系统划分成 2 个简单分四元系统。但 $\triangle GCD$ 把浓度四面体划分成 2 个分四面体, 仍可判断析晶产物和析晶终点。任何组成点位于分四面体 AGCD 内的熔体, 其最终析晶产物是 A、G、C、D 四种晶体, 析晶终点则是与该分四面体相应的无变量点 E; 任何组成点位于分四面体 BCDG 内的熔体, 其最终析晶产物是 B、C、D、G 晶体, 而析晶终点则是与该分四面体相应的无变量点 P。

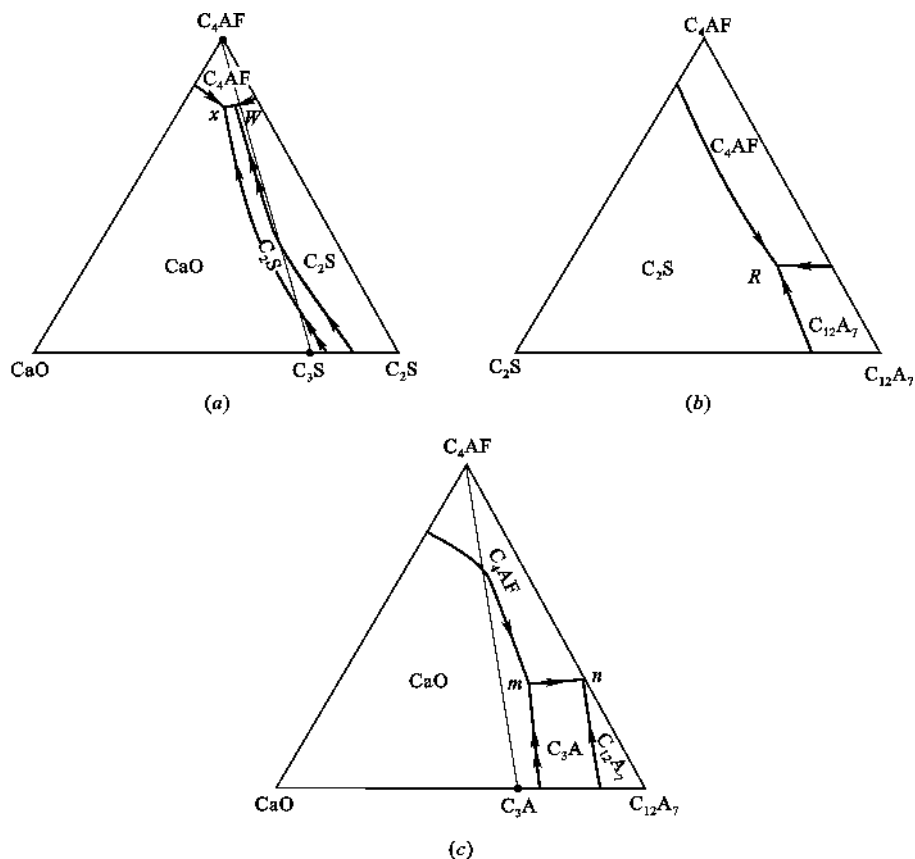


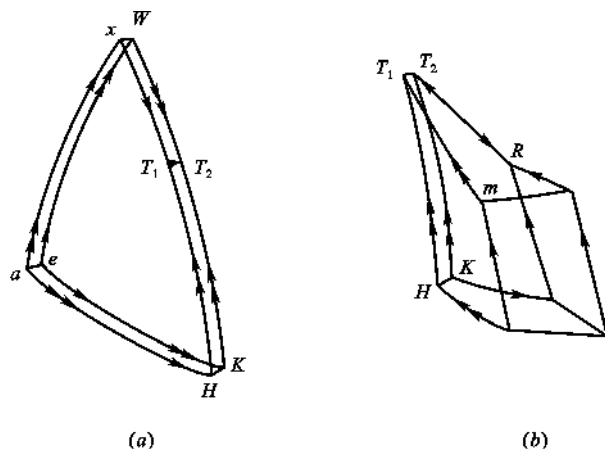
图 6.138 CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF 系统相图中 3 个面所表示的系统

(a) CaO-C₂S-C₄AF; (b) C₂S-C₁₂A₇-C₄AF; (c) CaO-C₁₂A₇-C₄AF

图 6.138(c) CaO-C₄AF-C₁₂A₇ 系统是 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系统的一部分。事实上 C₄AF 与 C₂F 应形成铁酸盐固溶体, 为简便起见, 我们把 C₄AF 视为独立的化合物。C₄AF 与 C₁₂A₇ 形成低共熔混合物, 低共熔点为 $n(1336^{\circ}\text{C})$, 它与 C₃A-C₁₂A₇-C₄AF 相应的三元低共熔点基本上重合。CaO-C₃A-C₄AF 三角形相应的无变量点为 $m(1389^{\circ}\text{C})$, 它是一个双升点, 相平衡反应为 $L + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ 。

在 CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF 系统中除四面体 4 个顶点的化合物 CaO、C₂S、C₁₂A₇、C₄AF 外, 还有 2 个不一致熔融合合物 C₃S 和 C₃A, 因此四面体内共有 6 个初晶空间。靠近 CaO 的一个大初晶空间是 CaO 的初晶空间; C₂S 的初晶空间在后面与 C₂S 的组成点相连; C₄AF 的初晶空间在四面体上都与 C₄AF 的组成点相连; C₁₂A₇ 的初晶空间呈楔形, 与 C₁₂A₇ 的组成点相连; C₃S 和 C₃A 的初晶空间在四面体内不与顶角相连, 其形状如图 6.139 所示。由于 C₃S 和 C₃A 都是不一致熔融合合物, 所以它们的组成点都在自己的初晶空间外。初晶空间内一种晶相与液相平衡共存, $F=3$ 。

每两个相邻的初晶空间之间有界面。本系统内共有 12 个界面。例如: CaO 与 C₃S 两个初晶空间的界面是 $xaeW$ 曲面, C₃S 与 C₄AF 两个初晶空间的界面是 xT_1T_2W 面, C₃S 与 C₃A 两个初晶空间的界面是 T_1HKT_2 面, 而 C₃S 与 C₂S 两个初晶空间的界面则是 $WeKT_2$ 面。界面上液相和两种晶相平衡共存, $F=2$ 。

图 6.139 C_3S 和 C_3A 的初晶空间(a) C_3S 的初晶空间; (b) C_3A 的初晶空间

3 个初晶空间的交线是界线,本系统中共有 10 条界线。例如 CaO 、 C_3S 和 C_4AF 三个初晶空间的界线是 xT_1 线,这是一条共熔性质的界线,其相平衡关系为: $L \rightleftharpoons CaO + C_3S + C_4AF$ 。与 C_3S 有关的界线除 xT_1 外还有 4 条,即 WT_2 、 T_1H 、 T_2K 和 T_1T_2 各条界线的性质及相平衡关系如下:

WT_2 : 转熔线 $L + C_2S \rightleftharpoons C_3S + C_4AF$

T_1H : 转熔线 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$

T_2K : 转熔线 $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$

T_1T_2 : 共熔线 $L \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$

T_2R 是一条共熔界线, z 点是 T_2R 与相应 $\triangle C_2S-C_3A-C_4AF$ 平面的交点,即 z 点是该界线上的温度最高点。在界线上液相与三种晶相平衡共存, $F=l$ 。

4 个初晶空间(或 4 条界线)相交于四元无变量点。本系统共有 3 个四元无变量点 T_1 、 T_2 及 R 。 T_1 是 CaO 、 C_3S 、 C_4AF 及 C_3A 四个初晶空间的汇交点,它位于相应的分四面体 $CaO-C_3S-C_4AF-C_3A$ 的一个面($\triangle C_3S-C_3A-C_4AF$)的外侧,是一个一次转熔点。冷却时 T_1 点液相回吸 CaO ,生成 C_3S 、 C_3A 和 C_4AF , $L_{T_1} + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$; T_2 是一个低共熔点,因为它位于相应分四面体 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 的内部,冷却时从 T_2 点液相中同时析出 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 晶体。任何配料组成点处于 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 分四面体中的高温熔体,均在 T_2 点结束析晶。 R 点也是一个低共熔点,与 R 点液相平衡的晶相是 C_2S 、 C_4AF 、 C_3A 及 $C_{12}A_7$ 。需要注意的是 R 点与 C_2S 、 C_4AF 、 $C_{12}A_7$ 的三元低共熔点非常接近,二者几乎重合。与这 3 个四元无变量点相应,整个 $CaO-C_2S-C_4AF-C_{12}A_7$ 四元系统可以划分为 3 个分四元系统。

图 6.137 中三元无变量点 H 、 K 、 x 、 W 及四元无变量点 T_1 、 T_2 、 R 点的温度、组成和性质列于表 6.17。

表 6.17 CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF 系统中的三元及四元无变量点

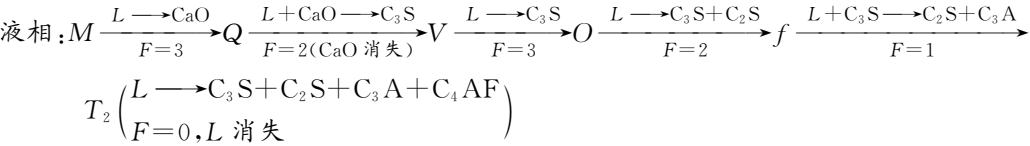
无变量点	温度 (℃)	相间平衡	平衡性质	化学组成(%)			
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
K	1455	$L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$	双升点	58.3	33.0	8.7	
H	1470	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$	双升点	59.7	32.8	7.5	
x	1347	$L \rightleftharpoons C_3S + CaO + C_4AF$	低共熔点	52.8	16.2	5.6	25.4
W	1348	$L + C_2S \rightleftharpoons C_3S + C_4AF$	双升点	52.4	16.3	5.8	25.2
R	1280	$L \rightleftharpoons C_4AF + C_2S + C_{12}A_7 + C_3A$	低共熔点	50.0	34.5	5.5	10.0
T ₁	1341	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$	一次转熔点	55.0	22.7	5.8	16.5
T ₂	1338	$L \rightleftharpoons C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$	低共熔点	54.8	22.7	6.0	16.5

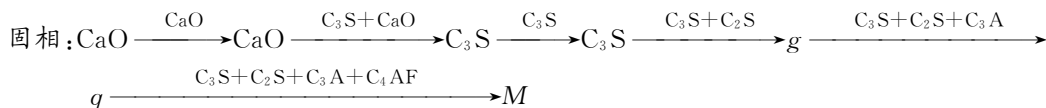
(2) 析晶过程

硅酸盐水泥熟料的主要矿物组成是 C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF,因而配料组成应在分四面体 C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF 内,熔体冷却的析晶终点是 T₂ 点(1338℃)。T₂ 点的组成以氧化物计为 CaO54.8%, Al₂O₃22.7%, Fe₂O₃16.5%, SiO₂6%;以矿物组成计为 C₃S1.6%, C₂S16%, C₃A32.3%, C₄AF50.1%, T₂ 点的铝氧率 $P = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1.38$ 。硅酸盐水泥熟料的铝氧率一般控制在 0.9~1.7 之间,配料有高铁配料和高铁配料之分,当铝氧率 $P > 1.38$ 时称高铁配料, $P < 1.38$ 时称高铁配料。下面分别讨论这两种配料的析晶过程。

① 铝氧率 $P > 1.38$ 的配料

由于配料中铁含量低,配料点在 C₃S-C₂S-T₂ 平面以下,接近 CaO-C₂S-C₁₂A₇ 底面,如图 6.137 中的 M 点。M 点位于分四面体 C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF 中,并且位于 CaO 的初晶空间内,冷却时首先从液相中析出 CaO 晶体,然后液相组成沿 CaO-M 线向背离 CaO 的方向变化。当液相到达 CaO-C₃S 界面上的 Q 点后,沿 CaO-C₃S 线与 M 决定的平面和界面的交线 QV 移动(见图 6.137 和图 6.139),在界面上液相进行的是转熔过程 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S$,相应的固相组成点离开 CaO 的组成点,沿 CaO-C₃S 连线向 C₃S 点移动。当液相在界面上到达 V 点时,固相组成到达 C₃S 点,说明 CaO 已被回吸完了,系统中只剩下液相和 C₃S 两相,这时液相离开三相平衡共存的界面进入 C₃S 的初晶空间,出现了四元系统中的穿相区现象。液相穿过 C₃S 的初晶空间后与 C₃S-C₂S 界面相交于 O 点,然后沿 C₃S-C₂S 线与 M 点决定的平面和界面的交线 Of 变化,这时从液相中同时析出 C₃S 和 C₂S 两种晶相,即 $L \rightleftharpoons C_3S + C_2S$,相应的固相组成离开 C₃S 的组成点,沿 C₃S-C₂S 连线向 C₂S 点移动。根据杠杆规则可知,当液相到达 f 点时,固相在 C₃S-C₂S 边上到达 g 点。液相到达界线 T₂K 后,沿界线变化,在界线上进行 $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$ 的转熔过程,相应的固相离开 C₃S-C₂S 边进入△C₃S-C₂S-C₃A 内。当液相到达 T₂ 点时,固相组成在△C₃S-C₂S-C₃A 内到达 q 点。在 T₂ 点液相进行四元低共熔过程 $L \rightleftharpoons C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$,固相组成点则进入四面体内向 M 点变化。当固相组成点到达 M 点时,液相在 T₂ 点消失,析晶过程结束,最终产物为 C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF 四种晶相。上述析晶过程可用下式表示:



② 铝氧率 $P < 1.38$ 的配料

由于配料中铁含量较高,配料点位于 $C_3S-C_2S-T_2$ 平面上方,如图 6.137 中的 N 点。 N 点同样位于 CaO 的初晶空间,开始时的析晶路程与 M 点相似。当在 $CaO-C_2S$ 界面上 CaO 被回吸完,液相穿过 C_2S 的初晶空间与 C_3S-C_2S 界面相交后,由于液相组成点位于界面上部,因此继续冷却时,液相沿界面移动到达界线 WT_2 。在 WT_2 界线上,液相回吸 C_2S ,析出 C_3S 和 C_4AF ,即 $L+C_2S \rightleftharpoons C_3S+C_4AF$ 。然后液相沿 WT_2 线到达 T_2 点,在 T_2 点上结晶结束,产物仍是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 四种晶相。

(3) 相图在水泥生产中的应用

① 硅酸盐水泥配料范围的选择

根据 $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ 四元系统相图可以更切合实际地选择硅酸盐水泥的配料范围。该四元系统可以分为 2 个分四面体,很明显若酸料点选在分四面体 $\text{CaO-C}_3\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ 内,最后的产物中将有游离的 CaO ,这是硅酸盐水泥中不希望有的;若配料点选在分四面体 $\text{C}_3\text{A-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ 内,便会缺少硅酸盐水泥中的重要矿物组成 C_3S ;所以配料点必须选在分四面体 $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ 内。而熟料中 4 种矿物含量的比例要依据配料点在四面体中的位置而定,为了在熟料中获得较多的 C_3S 和 C_2S ,大部分水泥熟料的配料点都选在靠近 $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S}$ 连线且稍离开底面副三角形 $\triangle\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S-C}_3\text{A}$ 的小空间范围内。

② 烧成过程中液相形成的温度和液相量对水泥的质量影响很大

通过前面的学习已经知道,如果采用 CaO 、 SiO_2 两组元配料,出现液相的温度是 2050°C 。如果是 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 三组元配料出现液相的温度是 1455°C ,在四元系统中由于配料组成在分四面体 C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF 内,平衡加热时,出现液相的温度是 1338°C (T_2 点的温度)。在此温度下, C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 四种晶相共熔形成组成为 T_2 的液相,当四种晶相中的某一种完全熔融时,液相组成将离开 T_2 点,这时的液相量是系统在 1338°C 时的最大液相量。从理论上说,这个液相量可以通过杠杆规则求出,但实际上求 T_2 点的液相量一般使用下列计算公式:

当 $P > 1.38$ 时

$$L\% = 6.1Y \quad (6.27)$$

当 $P < 1.38$ 时

$$L\% = 8.2X - 5.22Y \quad (6.28)$$

式中 X ——配料中 Al_2O_3 的百分含量;

Y——配料中 Fe_2O_3 的百分含量。

如同在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统中曾讨论过的,实际生产的加热过程一般是非平衡的。由于 C_3S 生成困难,在加热过程中通过固相反应首先生成的是 C_{12}A_7 、 C_3A 、 C_4AF 和 C_2S 。因此,系统开始出现液相的温度不是平衡加热的 T_2 点温度,而是与上述 4 种矿物平衡的低共熔点 K 的温度 1280°C 。实际上,由于配料中还有其他微量氧化物组元,出现液相的温度比 1280°C 更低。液相在较低的温度下形成,将促进 C_3S 的生成。

③ 冷却

由熔体 M 和 N 的冷却析晶过程可以看出,由于 M 和 N 的铝氧率不同,两个熔体在冷却结晶过程中液相组成点的变化路线是不同的,最后得到的产物种虽相同,但数量不同。在实际生产中,为了保证熟料质量,对不同铝氧率的配料应当选择不同的冷却制度。例如铝氧率 P 大于 1.38 的配料,其熔体冷却经过 KT_2 界线时液相要回吸 C_3S ,析出 C_2S 和 C_3A 。因此,当熟料在烧成带内缓慢降温,使冷却过程接近平衡状态时,将有部分 C_3S 被回吸,这对冰泥质量是不利的。所以对 P 大于 1.38 的配料,在烧成带的冷却过程中应采取急冷的办法。铝氧率 P 小于 1.38 的配料,其熔体冷却析晶过程要经过 WT_2 界线,在该界线上液相回吸 C_2S ,析出 C_3S 和 C_4AF ,因此,熟料冷却速度愈慢,愈接近平衡态, C_2S 被回吸得愈充分。熟料中 C_3S 的含量便会增加,这对水泥的质量有利。所以对 P 小于 1.38 的配料,在烧成带的冷却中,降温速度应适当减慢。

④ 石灰极限面

石灰极限面是用来限制四元系统中硅酸盐水泥配料中的石灰含量的。理论上的石灰极限面是 C_3S - C_3A - C_4AF 平面。因为只要过程能平衡进行,在四面体 C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF 内的配料最后是不会有游离石灰生成的。但实际生产过程并非平衡过程,冷却时常常发生独立析晶。如果配料组成点在四面体 C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF 内,但在 $\triangle C_3S$ - H - C_4AF 平面的外侧 CaO 初晶空间中,液相组成点在界面或界线上可能发生的回吸反应是 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S$ 或 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$,假如这时发生独立析晶, CaO 便不能充分溶于液相而残留在熟料中成为游离 CaO 。所以为了避免熟料中的游离 CaO ,实际的石灰极限面应选在 $\triangle C_3S$ - H - C_4AF 平面上。其方程为:

$$CaO_{\max} = 2.80SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3 \quad (6.29)$$

所以配料中并不是 CaO 越多越好,应综合考虑各方面的因素。

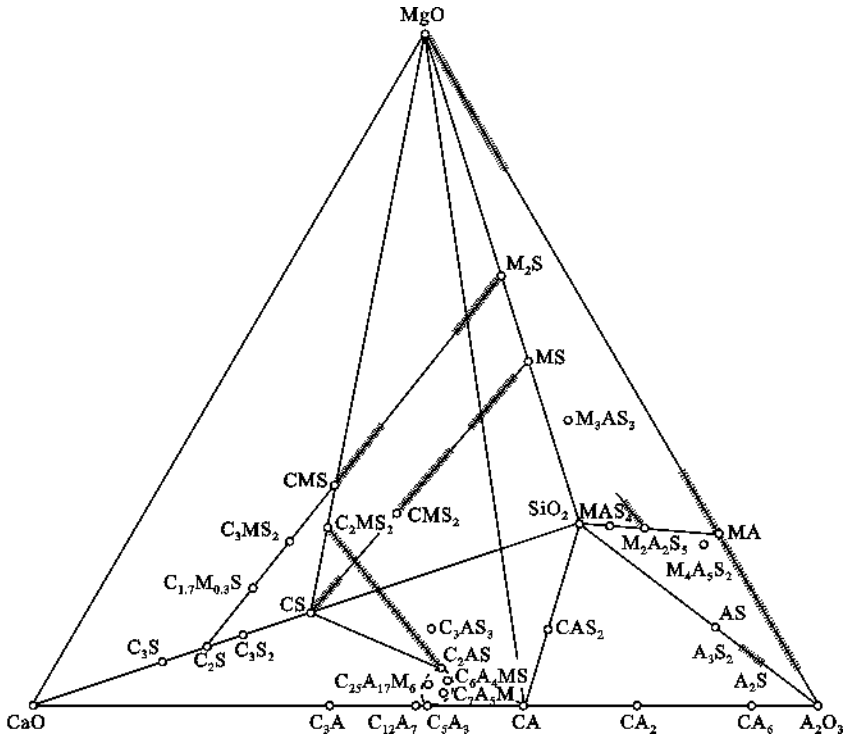
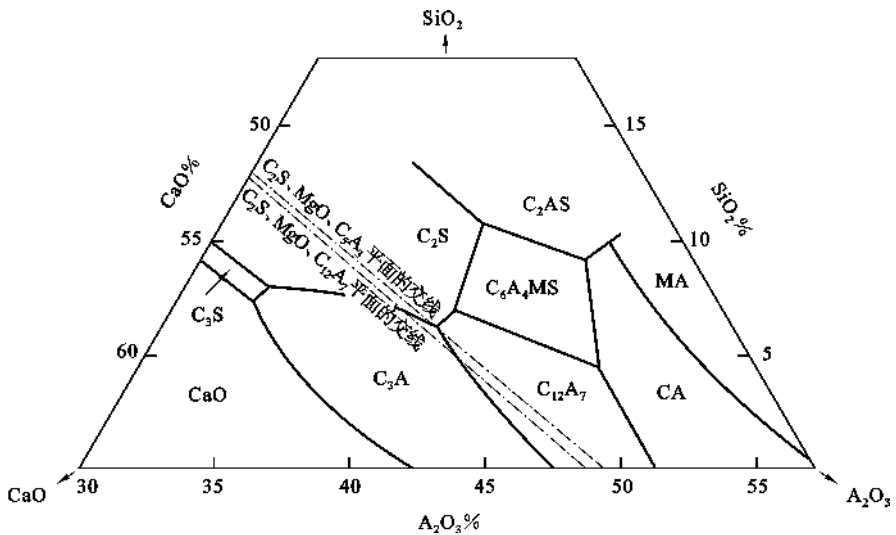
6.6.5.2 CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

图 6.140 示出在 CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统内相的情况。图中以“十”字表示出一系列固溶体的形成区间。在四元系统的内部形成镁黄长石(即镁方柱石) C_2MS_2 及铝黄长石(即铝方柱石) C_2AS 的连续固溶体,即黄长石。这类固溶体经常是高炉矿渣、化铁炉渣和冶金矿渣的组成部分。图中还示出了两个新化合物,组成近似等于 $C_{25}A_{17}M_6$ 和 C_7A_5M 。

CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统不仅对于岩石学,而且对于硅酸盐工艺(耐火材料、水泥、矿渣)也有重大意义,因而这个四元系统已经被广泛地研究过。这个系统的高硅氧部分对于岩石学是重要的,而高铝氧部分对于耐火材料,包括用高铝水泥制造的耐火混凝土来说是重要的。至于高 CaO 部分对于硅酸盐水泥生产和高炉矿渣则是重要的。

曾有报道此系统有一个四元化合物 C_6A_4MS ,认为它与斜方 C_5A_3 是类质同相的。后来的工作指出这个相或许应该被认为是 C_7A_5M 和 C_2AS 的固溶体。还有的工作提出这个物质是一个确定的化合物,虽然组成很可能不是 C_6A_4MS 。对于四元系统的这个部分还需要作进一步的工作。

对于本系统中相关系的变化,研究得最多的是将第 4 个组元含量固定时的假三元截面的情况。图 6.141 表示 MgO 含量为 5% 时的截面,图中包括了 C_6A_4MS 的初晶区。与 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系统相图相比较,可以看出 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 初晶区所占有的范围与没有 MgO 的情况下变化不大。经研究确定了液相和 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 MgO 平衡共存的无变量点。温度为 $1380^\circ C$,液相中含 5.5% 的 MgO (SiO_2 7.5%、 Al_2O_3 34.0%、 CaO 53.0%)。这个结果对水

图 6.140 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图图 6.141 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中 MgO 含量为 5% 的截面

泥生产是有意义的,因为它规定了在原料中可以允许的 MgO 含量的近似上限值。假如液相中 MgO 过饱和,则将以较大的方镁石晶体结晶析出。为了避免液相中的 MgO 达到饱和,若在熟料烧成温度时出现的液相量以 30% 计算,则熟料中的 MgO 含量必须不超过 1.5%~2.0%。如果将含少于(1.5~2.0)%MgO 的熟料急冷,MgO 将被保存在玻璃相中,或者多半是以水化速度相对较快的小晶体结晶析出。

本章小结

相图是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。通过相图可以了解某一组成的系统在指定条件下达到平衡时,系统中存在的相的数目、各相的形态、组成及其相对含量。

分析单元系统相图时,应该搞清楚不同晶型之间的平衡关系及转变规律,并会运用相图分析、指导实际生产过程出现的各种问题。

二元以上的相图为多元相图,多元系统相图之间的几何要素有着必然的内在联系。例如,由二元相图过渡到三元相图时,二元系统的液相线变成三元系统的液相面,二元系统的固相线变成三元系统的固相面,相应的二元系统的液相区、液-固相平衡共存区、固相区等变成三元系统的液相空间、液-固相平衡共存空间及固相空间。

三元系统相图知识是多元系统相图理论的基础,因为三元以上的多元相图有许多可以等价于三元系统相图来分析。

分析实际三元系统相图时涉及以下主要问题:判断化合物的性质、划分副三角形、判断界线温度变化方向及界线性质、确定三元无变量点的性质、分析冷却析晶过程或加热熔融过程以及冷却加热过程相组成的计算。

相平衡虽然描述的是热力学平衡条件下的变化规律,但对非平衡状态下的实际生产过程有着非常重要的参考价值和指导意义。

思考题与习题

6.1 解释下列基本概念:

相 组元数 独立组元数 自由度 相图 相平衡 凝聚系统 可逆多晶转变 不可逆多晶转变 一级变体之间的转变 二级变体之间的转变

6.2 什么是吉布斯相律? 它有什么实际意义?

6.3 固体硫有两种晶型,即单斜硫、斜方硫,因此,硫系统可能有四个相,如果某人实验得到这四个相平衡共存,试判断这个实验有无问题?

6.4 图 6.142 是具有多晶转变的某物质的相图,其中 DEF 线是熔体的蒸发曲线。 KE 是晶型 I 的升华曲线; GF 是晶型 II 的升华曲线; JG 是晶型 III 的升华曲线,回答下列问题:

(1) 在图中标明各相的相区,并把图中各无变点的平衡特征用式子表示出来。

(2) 系统中哪种晶型为稳定相? 哪种晶型为介稳相?

(3) 各晶型之间的转变是单向转变还是双向转变?

6.5 在 SiO_2 系统相图中,找出两个可逆多晶转变和两个不可逆多晶转变的例子。

6.6 根据 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图说明:

(1) 铝硅质耐火材料,硅砖(含 $\text{SiO}_2 > 98\%$)、粘土砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 35\% \sim 50\%$)、高铝砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 60\% \sim 90\%$)、刚玉砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$)内,各有哪些主要的晶相。

(2) 为了保持较高的耐火度,在生产硅砖时应注意什么?

(3) 若耐火材料出现 40% 液相便软化不能使用,试计算含 40mol% Al_2O_3 的粘土砖的最高使用温度。

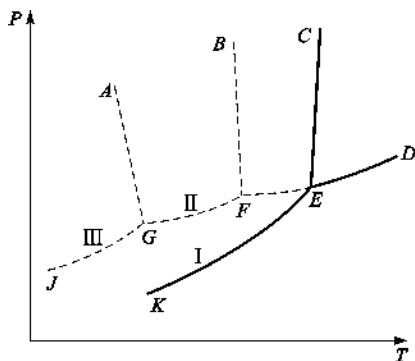


图 6.142

6.7 在 CaO-SiO_2 系统与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中 SiO_2 的液相线都很陡,为什么在硅砖中可掺入约 2% 的 CaO 作矿化剂而不会降低硅砖的耐火度,但在硅砖中却要严格防止原料中混入 Al_2O_3 ,否则会使硅砖耐火度大大下降?

6.8 加热粘土矿物高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)至 600°C 时,高岭石分解为水蒸气和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,继续加热到 1595°C 时会发生什么变化?在这温度下长时间保温达到平衡,系统的相组成如何?当系统生成 40% 液相时,应达到什么温度?在什么温度下该粘土完全熔融?

6.9 分析含碳量 0.2wt%、0.6wt%、1.0wt% 的 Fe-C 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和组织组成物的相对含量。

6.10 分析含碳量 3.5wt%、4.5wt% 的 Fe-C 合金从液态平衡冷却至室温的结晶过程,画出冷却曲线和组织变化示意图,并分别计算室温下的相组成物和组织组成物的相对含量。

6.11 计算含碳量 3wt% 的 Fe-C 合金室温下莱氏体的相对含量,组织中珠光体的相对含量,组织中共析渗碳体的相对含量。

6.12 利用 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图说明 Fe-C 合金的成分、组织和性能之间的关系。

6.13 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 合金中的一次渗碳体、二次渗碳体、三次渗碳体、共晶渗碳体、共析渗碳体的主要区别是什么?根据 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图计算二次渗碳体及三次渗碳体的最大百分含量。

6.14 莱氏体与低温莱氏体(变态莱氏体)的主要区别是什么?低温莱氏体的共晶渗碳体和共析渗碳体的含量各为多少?

6.15 Fe-C 相图和 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图的主要区别是什么?分析说明灰口铸铁的石墨化过程。

6.16 钢、白口铸铁、灰口铸铁三者的成分组织和性能有什么不同?

6.17 图 6.143 是最简单的三元系统投影图,图中等温线从高温到低温的次序是 $t_6 > t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$,根据此投影图回答:

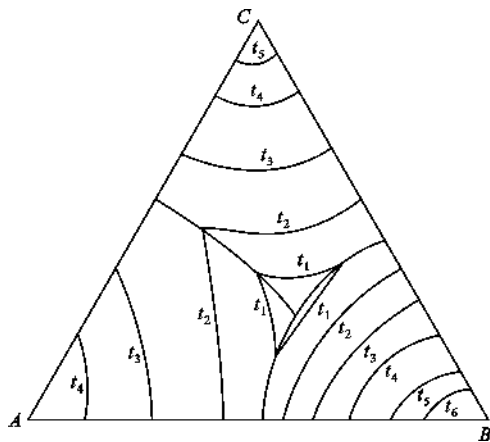


图 6.143

- (1) 三个组分 A、B、C 熔点的高低次序是怎样排列的。
- (2) 各液相面下降的陡势如何?哪一个最陡?哪一个最平坦?
- (3) 指出组成为 65%A、15%B、20%C 的系统的相组成点,此系统在什么温度下开始结晶?结晶过程怎样?(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段中发生的变化过程。)
- (4) 计算第一次析晶过程析出晶相的百分数是多少?第二次析晶过程结束时,系统的相组成如何?结晶结束时系统的相组成又如何?

6.18 图 6.144 为生成 2 个一致熔融二元化合物的三元系统,据图回答下列问题:

- (1) 可将其划分为几个简单的三元系统?
- (2) 标出图中各边界及相区界线上温度下降方向。

(3) 判断各无变量点的性质,并将它们的平衡特征式子表示出来。

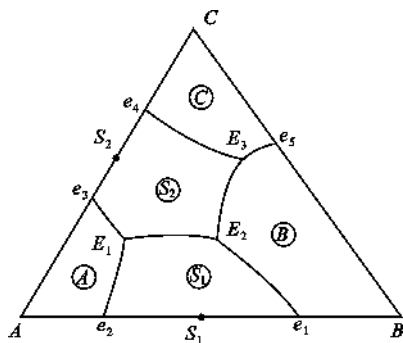


图 6.144

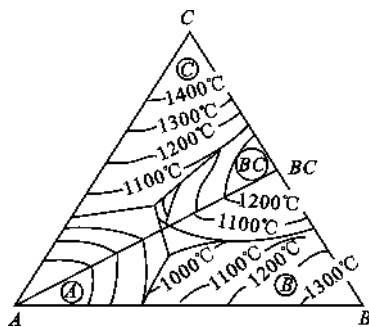


图 6.145

6.19 图 6.145 是生成一致熔融二元化合物(BC)的三元系统投影图。设有组成为 A35%、B35%、C30% 的熔体,试确定其在图中的位置。冷却时该熔体在何温度下开始析出晶体?

6.20 根据图 6.146 回答下列问题:

- (1) 说明化合物 S_1 、 S_2 的性质;
- (2) 在图中划分三元系统并用箭头指示出各界线的温度下降方向及性质;
- (3) 指出各无变点的性质并写出各点的平衡关系;
- (4) 写出 1、3 组成的熔体的冷却结晶过程(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的变化过程),并总结判断结晶产物和结晶过程结束点的规律;
- (5) 计算熔体 1 结晶结束时各相百分含量,若在第三次结晶过程开始前将其急冷却(这时液相凝固成为玻璃相),各相的百分含量又如何?(用线段表示即可)
- (6) 加热组成 2 的三元混合物将于哪一点温度开始出现液相?在该温度下生成的最大液相量是多少?在什么温度下完全熔融?写出它的加热过程。

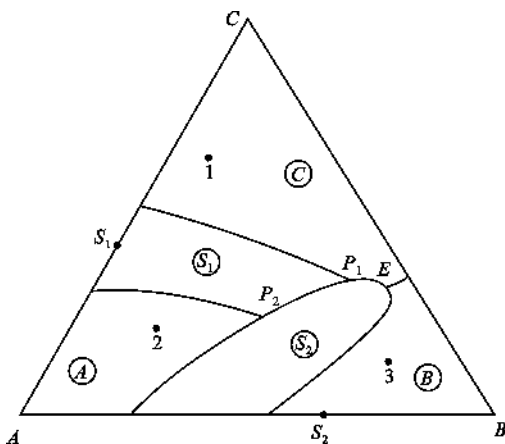


图 6.146

6.21 根据图 6.147 回答下列问题:

- (1) 说明化合物 S 的熔融性质,并分析相图中各界线上温度变化的方向以及界线和无变量点的性质;
- (2) 组成点为 1、2、3 及 4 各熔体的冷却结晶过程;
- (3) 分别将组成为 5 和组成为 6 的物系,在平衡的条件下加热到完全熔融,说明其固液相组成的变化途径。

6.22 根据图 6.148 回答下列问题:

- (1) 用箭头标出各界线的温度下降方向及性质;
- (2) 指出各无变量点的性质,并写出其平衡关系;
- (3) 写出熔体 M 的结晶过程,说明液相离开 R 点的原因;
- (4) 画出 AB、BC 二元系统相图。

6.23 比较各种三元无变量点(低共熔点,双升点,双降点,过渡点和多晶转变点)的特点。写出它们的相平衡关系。

6.24 对本教材中的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统和 $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图划分副三角形。

6.25 参看 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图,回答下列问题:

- (1) 组成为 66%CaO、26%SiO₂、8%Al₂O₃,即书中 3 点的水泥配料将于什么温度开始出现液相?这时生

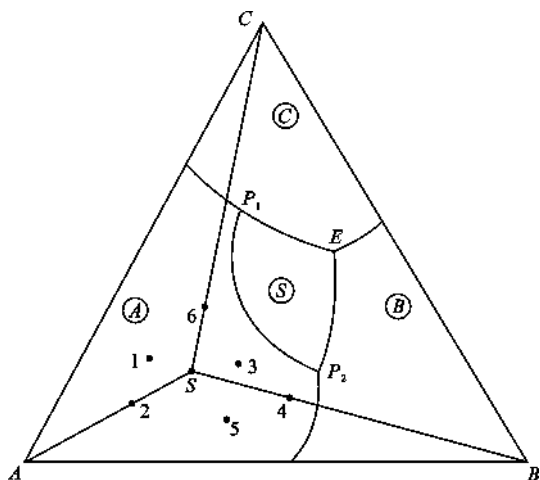


图 6.147

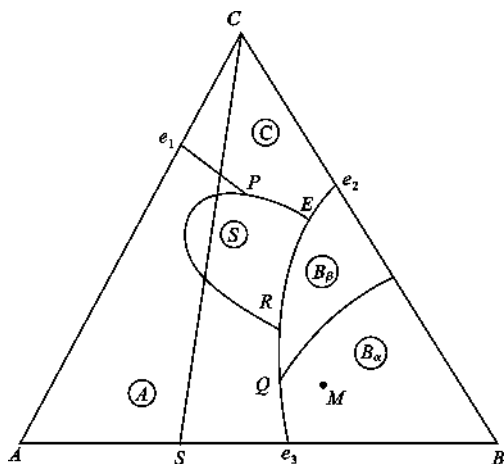


图 6.148

成的最大液相量是多少(根据详 6 图 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_4$ 部分系统计算)。

(2) 为了得到较高的 C_3S 含量,题(1)组成的水泥烧成后急冷好,还是缓冷让其充分结晶好?

(3) 欲得到题(1)组成的水泥,若只用高岭土和石灰石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3)配料,能否得到该水泥的组成点?为什么?若不能,需要加入何种原料?并计算出所需各种原料的百分含量。

6.26 根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图回答:

(1) 组成为 13% Na_2O , 13% CaO , 74% SiO_2 玻璃配合料将于什么温度熔化? 在什么温度完全熔融?

(2) 上面组成的玻璃,当加热到 1050℃、1000℃、900℃、800℃时,可能会析出什么晶体?

(3) NC_3S_6 晶体加热时是否会不一致熔化? 分解出什么晶体,熔化温度如何?

6.27 在陶瓷生产中一般出现 35% 液相就足以使瓷坯玻化,而当液相达到 45% 时,将使瓷坯变形,成为过烧。根据教材中的相图 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统具体计算含 10% 偏高岭石、90% 偏滑石的配料的烧成温度范围。

6.28 计算含 50% 高岭石, 30% 长石, 20% 石英的一个瓷器配方在 1250℃ 烧成达到平衡时的相组成及各相的相对量。

6.29 根据教材中的相图 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统,如果要使瓷器中仅含有 40% 莫来石晶相及 60% 的玻璃相,原料中应含 K_2O 多少? 若仅从长石中获得, K_2O 原料中长石的配比应是多少?

6.30 高铝水泥的配料通常选择在 CA 相区范围内,生产时常烧至熔融后冷却制得,高铝水泥主要矿物为 CA,而 C_2AS 没有水硬性,因此希望水泥中不含 C_2AS 。这样在 CA 相区内应取什么范围的配料才好,为什么(注意生产时不可能完全平衡,可能会出现独立结晶过程)?

7 基本动力学过程——扩散

本章提要

扩散是物质内质点运动的基本方式,当温度高于绝对零度时,任何物系内的质点都在做热运动。当物质内有梯度(化学位、浓度、应力梯度等)存在时,由于热运动而触发(导致)的质点定向迁移即所谓的扩散。因此,扩散是一种传质过程,宏观上表现出物质的定向迁移。在气体和液体中,物质的传递方式除扩散外还可以通过对流等方式进行;在固体中,扩散往往是物质传递的惟一方式。扩散的本质是质点的无规则运动。晶体中缺陷的产生与复合就是一种宏观上无质点定向迁移的无序扩散。在日常生活和科学实验中遇到的大气污染、液体渗漏、半导体掺杂等现象,就是有梯度存在情况下,气体在气体介质、液体在固体介质中以及气体(或固体)在固体介质中的定向迁移即扩散过程。由此可见,扩散现象是普遍存在的。

固体中发生的许多变化过程都与扩散密切相关。例如,金属的真空熔炼,金属高温下的蠕变以及金属的腐蚀、氧化等过程,无机非金属材料制备与强化,高分子材料的加工与改性等都是通过原子的扩散进行的,并受到扩散过程的控制。通过扩散的研究可以对上述过程进行定量或半定量的计算以及理论分析。此外,材料的高温动力学过程——相变、固相反应、烧结等进行的速度与进程亦取决于扩散进行的快慢,并且,材料的很多性质,如导热性、导电性等亦直接取决于电子等微观粒子或载流子在外场——温度场或电场作用下的迁移行为。因此,研究扩散现象及扩散动力学规律,不仅可以从理论上了解和分析固体的结构、原子的结合状态以及固态相变的机理,而且可以对材料制备、加工及应用中的许多动力学过程进行有效控制,具有重要的理论及实际意义。

本章主要介绍固态扩散的宏观规律及其动力学、扩散的微观机制及扩散系数,通过宏观-微观-宏观的渐进循环,认识扩散现象及本质,总结出影响扩散的微观、宏观因素,内在、外在因素,最终达到对基本动力学过程——扩散的控制与有效利用。

7.1 扩散动力学方程——菲克定律

7.1.1 菲克第一定律

7.1.1.1 菲克第一定律宏观表达式

1858年,菲克(Fick)参照傅里叶(Fourier)于1822年建立的导热方程,得出描述物质从高浓度区向低浓度区迁移的定量公式。

假设有一单相固溶体,横截面积为 A ,浓度 C 不均匀,如图7.1所示,在 Δt 时间内,沿 x 轴

方向通过 x 处截面所迁移的物质的量 Δm 与处 x 的浓度梯度 $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ 成正比:

$$\Delta m \propto \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t$$

即

$$\frac{dm}{A dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

根据上式引入扩散通量概念,则有:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7.1)$$

式(7.1)即菲克第一定律。式中 J 称为扩散通量,它是单位时间内通过垂直于 x 轴的单位面积的原子数量,常用单位是 $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 是同一时刻沿 x 轴的浓度梯度; D 是比例系数,称为扩散系数,它表示单位浓度梯度下的扩散通量,单位为 cm^2/s 或 m^2/s ;负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反,见图 7.2。

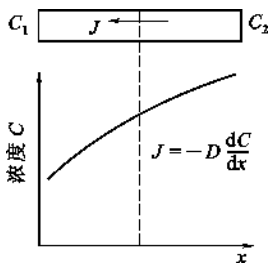


图 7.2 溶质原子流动的方向与浓度降低的方向相一致

7.1.1.2 菲克第一定律微观表达式

一维扩散的微观模型如图 7.3 所示,设任选的参考平面 1、平面 2 上扩散原子面密度分别为 n_1 和 n_2 ,若 $n_1 = n_2$,则无净扩散流。由于晶体中的质点始终处于不停的振动状态,当振幅大到一定程度时,就会从一个相对平衡位置跃迁到另一个相对平衡位置。假定原子在平衡位置的振动周期为 τ ,则一个原子单位时间内离开相对平衡位置跃迁次数的平均值,即跃迁频率 Γ 为

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \quad (7.2)$$

根据统计规律,质点向各个方向跃迁的几率是相等的,那么,在三维直角坐标系中,向任一坐标轴方向跃迁的几率为 $\frac{1}{3}\Gamma$ 。由于每个坐标轴有正、负两个方向,所以向给定坐标轴正向跃迁的几率是 $\frac{1}{6}\Gamma$ 。设由平面 1 向平面 2 跃迁的原子通量为 J_{12} ,由平面 2 向平面 1 跃迁的原子通量为 J_{21}

$$J_{12} = \frac{1}{6} n_1 \Gamma \quad (7.3)$$

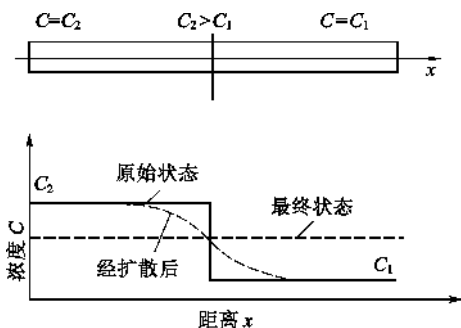


图 7.1 扩散过程中溶质原子的分布

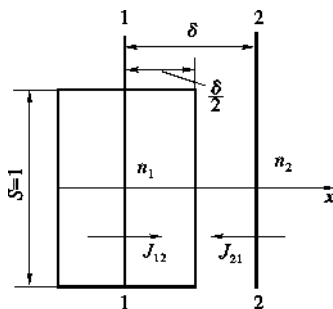


图 7.3 一维扩散的微观模型

$$J_{21} = \frac{1}{6} n_2 \Gamma \quad (7.4)$$

注意到正、反两个方向,则通过平面 1 沿 x 方向的扩散通量为

$$J_1 = J_{12} - J_{21} = \frac{1}{6} \Gamma (n_1 - n_2) \quad (7.5)$$

而浓度可表示为

$$C = \frac{1 \cdot n}{1 \cdot \delta} = \frac{n}{\delta} \quad (7.6)$$

式(7.6)中的 1 表示取代单位面积计算, δ 表示沿扩散方向的跃迁距离(见图 7.3),则由式(7.5)、式(7.6)得

$$J_1 = \frac{1}{6} \Gamma (C_1 - C_2) \delta = -\frac{1}{6} \Gamma (C_2 - C_1) \delta = -\frac{1}{6} \Gamma \delta^2 \frac{dC}{dx} = -D \frac{dC}{dx} \quad (7.7)$$

式(7.7)即菲克第一定律的微观表达式,其中

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \delta^2 \quad (7.8)$$

式(7.8)反映了扩散系数与晶体结构微观参量之间的关系,是扩散系数的微观表达式。三维情况下,对于各向同性材料(D 相同),则

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_x + \mathbf{J}_y + \mathbf{J}_z = -D \left(\mathbf{i} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial C}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \nabla \cdot C \quad (7.9)$$

式中 $\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$ 为梯度算符。

对于各向异性材料,扩散系数 D 为二阶张量,这时,

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\partial C}{\partial x} \\ -\frac{\partial C}{\partial y} \\ -\frac{\partial C}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

对于菲克第一定律,有以下三点值得注意:

(1) 式(7.1)是唯象的关系式,其中并不涉及扩散系统内部原子运动的微观过程。

(2) 扩散系数反映了扩散系统的特性,并不仅仅取决于某一种组元的特性。

(3) 式(7.1)不仅适用于扩散系统的任何位置,而且适用于扩散过程的任一时刻。其中,

J 、 D 、 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 可以是常量,也可以是变量,即式(7.1)既可适用于稳态扩散,也可适用于非稳态扩

散。稳态扩散的特征是空间任意一点的浓度不随时间变化,扩散通量不随位置变化,即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$ 。非稳态扩散的特征是空间任意一点的浓度随时间变化,扩散通量随位置变化,即

$\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$, $\frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$ 。在特殊的情况下,当 $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ 时, $J = 0$ 这表明在均匀体系中,尽管原子迁移的微

观过程仍在进行,但通过指定截面的正、反向通量相等,所以没有原子的净通量。

7.1.2 菲克第二定律

当扩散处于非稳态,即各点的浓度随时间而改变时,利用式(7.1)不容易求出 $C(x, t)$ 。但通常的扩散过程大都是非稳态扩散,为便于求出 $C(x, t)$,菲克从物质的平衡关系着手,建立了第二个微分方程式。

7.1.2.1 一维扩散

如图 7.4 所示,在扩散方向上取体积元 $A\Delta x$, J_x 和 $J_{x+\Delta x}$ 分别表示流入体积元及流出体积元的扩散通量,则在 Δt 时间内,体积元中扩散物质的积累量为

$$\Delta m = (J_x A - J_{x+\Delta x} A) \Delta t$$

则有

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

当 $\Delta x, \Delta t > 0$ 时,有 $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$

将式(7.1)代入上式得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7.11)$$

如果扩散系数 D 与浓度无关,则式(7.11)可写成

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7.12)$$

一般称式(7.11)、式(7.12)为菲克第二定律。

7.1.2.2 三维扩散

对于三维的空间扩散,针对具体问题可选择方便的坐标系,根据采用的坐标系不同,菲克第二定律有下述几种不同的形式。

(1) 直角坐标系中

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (7.13)$$

当扩散系数与浓度无关,即与空间位置无关时,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (7.14)$$

或简记为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (7.15)$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 为 Laplace 算符。

(2) 柱坐标系中

通过坐标变换 $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$, 体积元各边为 $dr, r d\theta, dz$, 则有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (7.16)$$

对柱对称扩散,且 D 与浓度无关时有

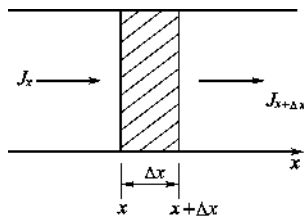


图 7.4 扩散流通过微小体积的情况

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (7.17)$$

(3) 球坐标系中

通过坐标变换 $\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$, 体积元各边为 $dr, r d\theta, r \sin \theta d\varphi$, 则有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (7.18)$$

对球对称扩散, 且与浓度无关时有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (7.19)$$

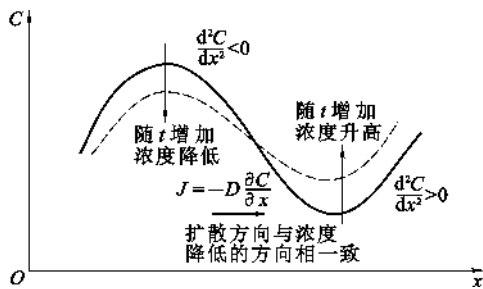


图 7.5 菲克第一、第二定律的关系

从形式上看, 菲克第二定律表示, 在扩散过程中某点浓度随时间的变化率与浓度分布曲线在该点的二阶导数成正比。如图 7.5 所示, 若曲线在该点的二阶导数 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 大于 0, 即曲线为凹形, 则该点的浓度会随时间的增加而增加, 即 $\frac{\partial C}{\partial t} > 0$; 若曲线在该点的二阶导数 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 小于 0, 即曲线为凸形, 则该点的浓度会随时间的增加而降低, 即 $\frac{\partial C}{\partial t} < 0$ 。而菲克第一定

律表示扩散方向与浓度降低的方向相一致。从上述意义讲菲克第一、第二定律本质上是一个定律, 均表明扩散的结果总是使不均匀体系均匀化, 由非平衡逐渐达到平衡。

7.2 菲克定律的应用

在扩散系统中, 若对于任一体积元, 在任一时刻流入的物质质量与流出的物质质量相等, 即任一点的浓度不随时间而变化, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 则称这种状态为稳态扩散。

通常工程中要解决的涉及扩散的实际问题有两类: 其一是求解通过某一曲面(如平面、柱面、球面等)的通量 J , 以解决单位时间通过该面的物质流量 $\frac{dm}{dt} = AJ$; 其二是求解浓度分布 $C(x, t)$, 以解决材料的组分及显微结构控制, 为此需要分别求解菲克第一定律及菲克第二定律。

7.2.1 稳态扩散及其应用

7.2.1.1 一维稳态扩散

考虑氢通过金属膜的扩散。如图 7.6 所示, 金属膜的厚度为 δ , 取 x 轴垂直于膜面。考虑金属膜两边供气与抽气同时进行, 一面保持高而恒定的压力 p_2 , 另一面保持低而恒定的压力 p_1 。扩散一定时间以后, 金属膜中建立起稳定的浓度分布。

氢的扩散包括氢气吸附于金属膜表面, 氢分子分解为原子、离子, 以及氢离子在金属膜中

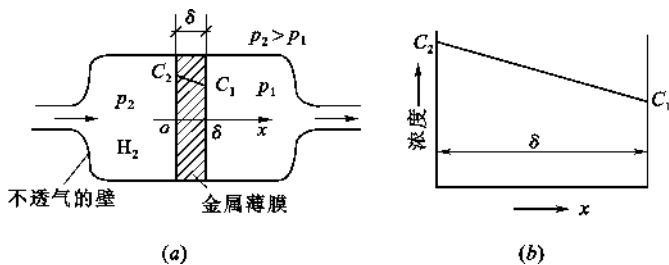


图 7.6 氢对金属膜的一维稳态扩散

的扩散等过程。

达到稳态扩散时的边界条件：

$$\begin{cases} C|_{x=0} = C_2 \\ C|_{x=\delta} = C_1 \end{cases}$$

C_1 、 C_2 可由热解反应 $\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}$ 的平衡常数 K 确定, 根据 K 的定义:

$$K = \frac{\text{产物活度积}}{\text{反应物活度积}}$$

设氢原子的浓度为 C , 则

$$K = \frac{C \cdot C}{p} = \frac{C^2}{p}$$

即

$$C = \sqrt{Kp} = S\sqrt{p} \quad (7.20)$$

式(7.20)中 S 为西佛特(Sievert)定律常数, 其物理意义是, 当空间压力 $p=1\text{MPa}$ 时金属表面的溶解浓度。式(7.20)表明, 金属表面气体的溶解浓度与空间压力的 2 次方根成正比。因此, 边界条件为:

$$\begin{cases} C|_{x=0} = S\sqrt{p_2} \\ C|_{x=\delta} = S\sqrt{p_1} \end{cases} \quad (7.21)$$

根据稳定扩散条件, 有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0$$

所以

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \text{const} = a$$

积分得

$$C = ax + b \quad (7.22)$$

式(7.22)表明金属膜中氢原子的浓度为直线分布, 其中积分常数 a 、 b 由边界条件式(7.21)确定

$$\begin{cases} a = \frac{C_1 - C_2}{\delta} = \frac{S}{\delta} (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \\ b = C_2 = S\sqrt{p_2} \end{cases}$$

将常数 a 、 b 值代入式(7.22)得

$$C(x) = \frac{S}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})x + S\sqrt{p_2} \quad (7.23)$$

单位时间透过面积为 A 的金属膜的氢气量

$$\frac{dm}{dt} = JA = -DA \frac{dC}{dx} = -DAa = -DA \frac{S}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \quad (7.24)$$

由式(7.24)可知,在本例所示一维扩散的情况下,只要保持 p_1 、 p_2 恒定,膜中任意点的浓度就会保持不变,而且通过任何截面的流量 $\frac{dm}{dt}$ 、通量 J 均为相等的常数。

引入金属的透气率 P 表示单位厚度金属在单位压差(以 MPa 为单位)下、单位面积透过的气体流量:

$$P = DS \quad (7.25)$$

式中 D ——扩散系数;

S ——气体在金属中的溶解度,则有:

$$J = -\frac{P}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \quad (7.26)$$

在实际应用中,为了减少氢气的渗漏现象,多采用球形容器、选用氢的扩散系数及溶解度较小的金属,以及尽量增加容器壁厚等。

【例 7.1】 设有以直径为 3cm 的厚壁管道,被厚度为 0.001cm 的铁膜片隔开,在膜片的一边,每 1cm^3 中含有 5×10^{19} 个 N 原子,该气体不断地通过管道。在膜片另一边的气体中,每 1cm^3 中含有 1×10^{18} 个 N 原子。如果氮在铁中的扩散系数是 $4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$,试计算 700°C 时通过铁膜片的氮原子总数。

【解】 首先根据菲克定律计算扩散通量:

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{\Delta c}{\Delta x} = -4 \times 10^{-7} \times \frac{1 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19}}{0.001} \\ &= 1.96 \times 10^{16} \text{ 个 N 原子 } / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

再计算流量:

$$\begin{aligned} \text{总原子数 } / \text{s} &= JA = J \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) = 1.96 \times 10^{16} \times \frac{3.14 \times 3^2}{4} \\ &= 1.39 \times 10^{17} \text{ 个原子 } / \text{s} \end{aligned}$$

【点评】 这是扩散动力学方程的一个典型应用——求解扩散流量的问题。此结果表明,如果膜片的高氮原子一侧不是连续地补充气体,则氮原子很快就会渗透殆尽。此问题对高压储气罐的气体渗漏问题有所帮助。

7.2.1.2 柱对称稳态扩散

史密斯(Smith)利用柱对称稳态扩散测定了碳在 γ 铁中的扩散系数。将长度为 L 、半径为 r 的薄壁铁管在 1000°C 退火,管内及管外分别通以压力保持恒定的渗碳及脱碳气氛,当时间足够长,管壁内各点的碳浓度不再随时间而变,即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ 时,单位时间内通过管壁的碳量 $\frac{m}{t}$ 为常数,其中 m 是 t 时间内流入或流出管壁的碳量,按照通量的定义:

$$J = \frac{m}{2\pi r L t} \quad (7.27)$$

由菲克第一定律式(7.1)有:

$$\frac{m}{2r\pi Lt} = -D \frac{dC}{dr}$$

或

$$m = -D(2\pi Lt) \frac{dC}{d\ln r} \quad (7.28)$$

式中 m 、 L 、 t 以及碳沿管壁的径向分布都可以测量, D 可以由 C 对 $\ln r$ 图的斜率确定(见图 7.7)。

从图 7.7 还可以引出一个重要的概念: 由于 m/t 为常数, 如果 D 不随浓度而变, 则 $\frac{dC}{d\ln r}$ 也应是常数, C 对 $\ln r$ 作图应当是一条直线。但实验指出, 在浓度高的区域, $\frac{dC}{d\ln r}$ 小, D 大; 而浓度低的区域, $\frac{dC}{d\ln r}$ 大, D 小。由图 7.7 算出, 在 1000°C , 碳在 γ 铁中的扩散系数为: 当碳的质量分数为 0.15% 时, $D = 2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当质量分数为 1.4% 时, $D = 7.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。可见 D 是浓度的函数, 只有当浓度很小时或浓度差很小时, D 才近似为常数。

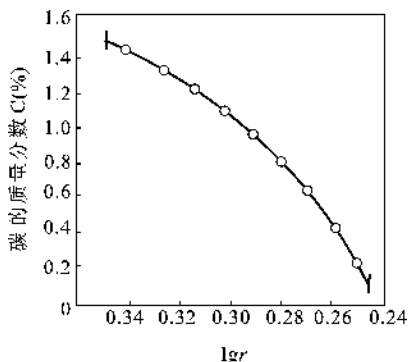


图 7.7 在 1000°C 碳通过薄壁铁管的稳态扩散中, 碳的浓度分布

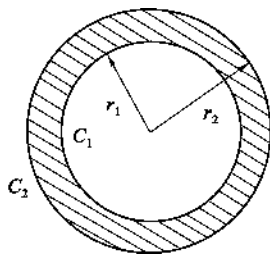


图 7.8 球壳中可实现球对称稳态扩散

7.2.1.3 球对称稳态扩散

如图 7.8 所示, 有内径为 r_1 、外径为 r_2 的球壳, 若分别维持内表面、外表面的浓度 C_1 、 C_2 保持不变, 则可实现球对称稳态扩散。

边界条件

$$\begin{cases} C|_{r=r_1} = C_1 \\ C|_{r=r_2} = C_2 \end{cases}$$

由稳态扩散, 并利用式(7.19)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0$$

得

$$r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = \text{const} = a$$

解得

$$C = -\frac{a}{r} + b \quad (7.29)$$

代入边界条件,确定待定常数 a, b

$$\begin{cases} a = \frac{r_1 r_2 (C_2 - C_1)}{r_2 - r_1} \\ b = \frac{C_2 r_2 - C_1 r_1}{r_2 - r_1} \end{cases}$$

求得浓度分布

$$C(r) = -\frac{r_1 r_2 (C_2 - C_1)}{r(r_2 - r_1)} + \frac{C_2 r_2 - C_1 r_1}{r_2 - r_1} \quad (7.30)$$

在实际中,往往要求出单位时间内通过球壳的扩散量 $\frac{dm}{dt}$, 并利用 $r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = a$ 的关系

$$\frac{dm}{dt} = JA = -D \frac{dC}{dr} \cdot 4\pi r^2 = -4\pi Da = -4\pi D r_1 r_2 \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \quad (7.31)$$

而不同球面上的扩散通量

$$J = \frac{dm}{A dt} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt} = -D \frac{r_1 r_2}{r^2} \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \quad (7.32)$$

可见,对球对称稳态扩散来说,在不同的球面上, $\frac{dm}{dt}$ 相同,但 J 并不相同。

上述球对称稳态扩散的分析方法对处理固态相变过程中球形晶核的生长速率是很重要的。

如图 7.9 中的二元相图所示,成分为 C_0 的单相固溶体 α 从高温冷却,进入双相区并在 T_0 保温。此时会在过饱和固溶体 α' 中析出成分为 $C_{\beta\alpha}$ 的 β 相,与之平衡的 α 相成分为 $C_{\alpha\beta}$ 。在晶核生长初期,设 β 相晶核半径为 r_1 ,母相在半径为 r_2 的球体中成分由 C_0 逐渐降为 $C_{\alpha\beta}$,随着时间由 t_0, t_1, t_2 变化,浓度分布曲线逐渐变化,相变过程中各相成分分布如图 7.10 所示。

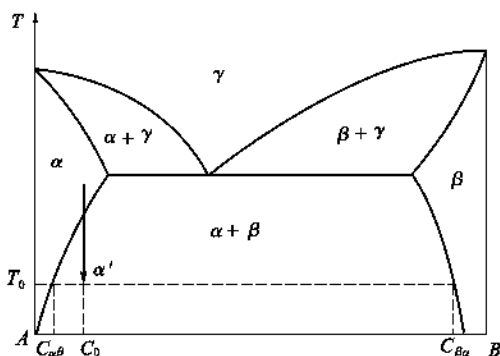


图 7.9 过饱和固溶体的析出

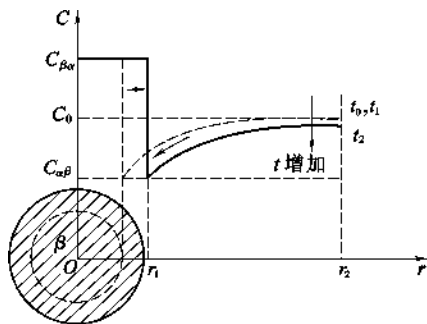


图 7.10 球形晶核的生长过程

一般说来,这种相变速度较慢,而且涉及的范围较广,因此可将晶核生长过程当作准稳态扩散处理,即在晶核生长初期任何时刻,浓度分布曲线保持不变。由球对称稳态扩散的分析结果式(7.31),并利用 $r_1 \ll r_2$,即新相晶核很小、扩散范围很大的条件。应特别注意分析的对象是内径为 r_1 、外径为 r_2 的球壳,由扩散通过球壳的流量 $\frac{dm}{dt}$,其负值即为新相晶核的生长速率。

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot 4\pi \cdot r_1 r_2 \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \approx -D \cdot 4\pi \cdot r_1^2 \frac{C_2 - C_1}{r_1}$$

$$= -D \cdot 4\pi \cdot r_1^2 \frac{C_0 - C_{a\beta}}{r_1} \quad (7.33)$$

应注意式(7.33)与菲克第一定律的区别,因为式中的 $\frac{C_0 - C_{a\beta}}{r_1}$ 并不是浓度梯度。

7.2.2 非稳态扩散

非稳态扩散方程的解,只能根据所讨论的初始条件和边界条件而定,过程的条件不同方程的解也不同,下面分几种情况加以讨论。

7.2.2.1 一维无穷长物体的扩散

无穷长的意义是相对于扩散区长度而言,若一维扩散物体的长度大于 $4\sqrt{Dt}$,则可按一维无穷长处理。由于固体的扩散系数 D 在 $10^{-2} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 很大的范围内变化,因此这里所说的无穷并不等同于表观无穷长。

设 A 、 B 是两根成分均匀的等截面金属棒,长度符合上述无穷长的要求。 A 的成分是 C_2 , B 的成分是 C_1 。将两根金属棒加压焊上,形成扩散偶。取焊接面为坐标原点,扩散方向沿 x 方向,扩散偶成分随时间的变化如图7.11所示。求解的扩散方程为式(7.12):

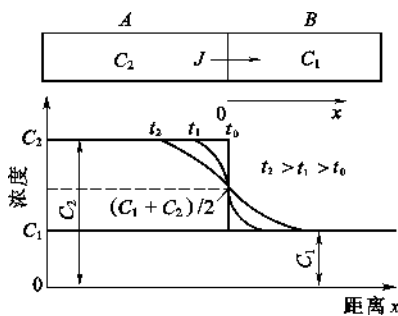


图 7.11 扩散偶成分随时间的变化

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7.34)$$

初始条件 $t=0$ 时

$$C = C_1 (x > 0); \quad C = C_2 (x < 0) \quad (7.35)$$

边界条件 $t \geq 0$ 时

$$C = C_1 (x = \infty); \quad C = C_2 (x = -\infty) \quad (7.36)$$

求解扩散方程的目的在于求出任何时刻的浓度分布 $C(x, t)$ 可采用分离变量法、拉氏变换法,但在式(7.12)、式(7.35)、式(7.36)的特定条件下,采用玻耳兹曼变换更为方便,即令

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (7.37)$$

代入式(7.12)

左边

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}} = -\frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{\lambda}{2t}$$

右边

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \cdot \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$$

故式(7.12)变成了一个常微分方程

$$-\lambda \frac{\partial C}{\partial \lambda} = 2D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \quad (7.38)$$

令 $\frac{dC}{d\lambda} = u$, 代入式(7.38)得

$$-\frac{\lambda}{2}u = D \frac{du}{d\lambda} \quad (7.39)$$

解得

$$u = a' \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) \quad (7.40)$$

式(7.40)代入到 $\frac{dC}{d\lambda} = u$ 中,有:

$$\frac{dC}{d\lambda} = a' \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)$$

将上式积分,

$$C = a' \int_0^\lambda \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda + b \quad (7.41)$$

再令 $\beta = \frac{\lambda}{(2\sqrt{D})}$, 则式(7.41)可改写为:

$$C = a' \cdot 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + b = a \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + b \quad (7.42)$$

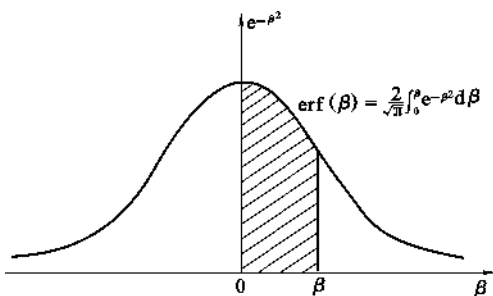


图 7.12 用定积分表示浓度

注意式(7.42)是用定积分,即图 7.12 中斜线所示的面积来表示的,被积函数为高斯函数 $\exp(-\beta^2)$,积分上限为 β 。

根据高斯误差积分:

$$\int_0^{\pm\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (7.43)$$

因为 $\beta = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 利用边界条件式

(7.36)在 $t \geq 0$ 时,分别有:

$$C = C_1 = a \int_0^{+\infty} e^{-\beta^2} d\beta + b$$

$$C = C_2 = a \int_0^{-\infty} e^{-\beta^2} d\beta + b$$

故

$$C_1 = a \frac{\sqrt{\pi}}{2} + b, \quad C_2 = -a \frac{\sqrt{\pi}}{2} + b$$

求出积分常数 a, b 分别为:

$$a = -\frac{C_2 - C_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \quad b = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (7.44)$$

将式(7.44)代入式(7.42)有:

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta \quad (7.45)$$

式(7.45)中的积分函数称为高斯误差函数,用 $\text{erf}(\beta)$ 表示(见图 7.12),定义为:

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta \quad (7.46)$$

β 值对应的 $\operatorname{erf}(\beta)$ 值列于表 7.1。这样式(7.45)可改写成

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta) \quad (7.47)$$

式(7.47)即为扩散偶在扩散过程中,溶质浓度随 β , 即随 $\operatorname{erf}(\beta)$ 的变化关系式。

表 7.1 误差函数表 $\operatorname{erf}(\beta)$, (β 值由 0~2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1439	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3684	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5204	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5979
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7864	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8249	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8168
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
β	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
$\operatorname{erf}(\beta)$	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9999

下面针对式(7.47),就几个问题加以讨论。

(1) 式(7.47)的用法

① 给定扩散系统,已知扩散时间 t ,可求出浓度分布曲线 $C(x,t)$ 。具体的方法是,查表求出扩散系数 D ,由 D 、 t 以及确定的 x ,求出 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$,查表 7.1 求出 $\operatorname{erf}(\beta)$,代入式(7.47)求出 $C(x,t)$ 。

② 已知某一时刻 $C(x,t)$ 的曲线,可求出不同浓度下的扩散系数。具体的方法是,由 $C(x,t)$ 计算出 $\operatorname{erf}(\beta)$,查表 7.1 求出 β , t 、 x 已知,利用 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 可求出扩散系数 D 。

(2) 任一时刻 $C(x,t)$ 曲线的特点

① 对于 $x=0$ 的平面,即原始接触面,有 $\beta=0$,即 $\operatorname{erf}(\beta)=0$,因此该平面的浓度 $C_0 = \frac{C_1+C_2}{2}$ 恒定不变;在 $x=\pm\infty$,即边界处浓度,有 $C_\infty=C_1$, $C_{-\infty}=C_2$,即边界处浓度也恒定不变。

② 曲线斜率

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial x} = -\frac{C_2 - C_1}{2} e^{-\beta^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (7.48)$$

由式(7.47)、式(7.48)可以看出,浓度曲线关于中心($x=0$, $C = \frac{C_1+C_2}{2}$)是对称的。随着

时间增加, 曲线斜率变小, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 各点浓度都达到 $\frac{C_1 + C_2}{2}$, 实现了均匀化。

(3) 抛物线扩散规律

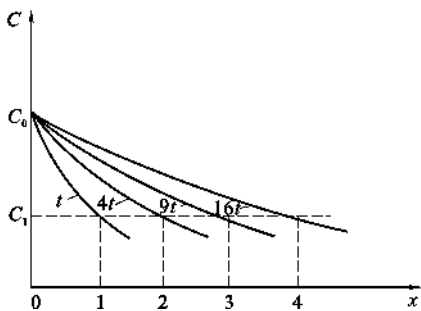


图 7.13 抛物线扩散规律

由图 7.12 及式 (7.47) 可知, 浓度 $C(x, t)$ 与 β 有一一对应的关系, 由于 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 因此 $C(x, t)$ 与 $\frac{x}{\sqrt{t}}$ 之间也存在一一对应的关系, 设 $K(C)$ 是决定于浓度 C 的常数, 必有

$$x^2 = K(C)t \quad (7.49)$$

式 (7.49) 称为抛物线扩散规律, 其应用范围为不发生相变的扩散。如图 7.13 所示, 若等浓度 C_1 的扩散等距离之比为 1 : 2 : 3 : 4, 则所用的扩散时间之比为 1 : 4 : 9 : 16。

(4) 式 (7.47) 的恒等变形

式 (7.47) 可以写成

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \left(\frac{C_2 + C_1}{2} - C_1 \right) \operatorname{erf}(\beta) = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] + C_1 \operatorname{erf}(\beta) \quad (7.50)$$

式中 $C_0 = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 。

① 当 $C_1 = 0$ 时 (镀层的扩散, 异种金属的扩散焊), 如图 7.14(a), 有:

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] \quad (7.51)$$



图 7.14 一维无穷长物体扩散的两种特殊情况

(a) 镀层的扩散、异种金属的扩散焊; (b) 真空除气、表面脱碳

② 当 $C_0 = 0$ 时 (除气初期, 真空除气以及板材的表面脱碳等), 如图 7.14(b), 有:

$$C = C_1 \operatorname{erf}(\beta) \quad (7.52)$$

(5) 近似估算

由查表 7.1 可知, 当 $\beta = 0.5$ 时, $\operatorname{erf}(\beta) = 0.5204 \approx 0.5$, 亦即当 $x^2 = Dt$ 时, 根据式 (7.51) 有 $C \approx 0.5C_0$ 。由于扩散, 如果某处的浓度达到初始浓度的一半, 一般称该处发生了显著扩散。关于显著扩散, 利用 $x^2 = Dt$, 给出 x 可求 t , 给出 t 可求 x 。

【例 7.2】 为了使碳在 800°C 时扩散进入钢齿轮表面以下 0.1cm 深度处需要 10h , 试计算在 900°C 时达到同样深度需要多长时间? 已知碳原子在面心立方铁中的扩散活化能为 137522J/mol 。

【解】 碳在两个温度下的分布相同, 所以

$$D_{1073} t_{1073} = D_{1173} t_{1173}$$

$$t_{1173} = \frac{D_{1073} t_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{\exp\left(-\frac{Q}{1073R}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{1173R}\right)}$$

代入数据得: $t_{1173} = 2.68\text{h}$ 。

7.2.2.2 半无穷长物体的扩散

半无穷长物体扩散的特点是,表面浓度保持恒定,而物体的长度大于 $4\sqrt{Dt}$ 。对于金属表面的渗碳、渗氮处理来说,金属外表面的气体浓度就是该温度下相应气体在金属中的饱和溶解度 C_0 ,它是恒定不变的;而对于真空除气来说,表面浓度为 0,也是恒定不变的。

钢铁渗碳是半无穷长物体扩散的典型实例。例如将工业纯铁在 927°C 进行渗碳处理,假定在渗碳炉内工件表面很快就达到碳的饱和浓度 (1.3%),而后保持不变,同时碳原子不断地向里扩散。这样,渗碳层的厚度、渗碳层中的碳浓度和渗碳时间的关系,便可由式(7.51)求得。

初始条件, $t=0, x>0, C=0$;

边界条件, $t\geq 0, x=\infty, C=0; x=0, C_0=1.3$ 。

927°C 时的碳在铁中扩散系数 $D=1.5\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, 所以:

$$C = 1.3 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{1.5\times 10^{-7}t}} \right) \right] = 1.3 \left[1 - \operatorname{erf} \left(1.29 \times 10^3 \cdot \frac{x}{\sqrt{t}} \right) \right]$$

渗碳 10h ($3.6\times 10^4\text{s}$) 后渗碳层中的碳分布:

$$C = 1.3 [1 - \operatorname{erf}(6.8x)]$$

在实际生产中,渗碳处理常用于低碳钢,如含碳量为 0.25% 的钢。这时为了计算的方便,可将碳的浓度坐标移到 0.25 为原点,这样就可以采用与工业纯铁同样的计算方法。

7.2.2.3 瞬时平面源

在单位面积的纯金属表面涂上扩散元素组成平面源,然后对接成扩散偶进行扩散。若扩散系数为常数,其扩散方程为式(7.12): $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 。

注意到涂层的厚度为 0,因此方程式(7.12)的初始、边界条件为:

当 $t=0$ 时,

$$C|_{x=0} = \infty, C|_{x\neq 0} = 0$$

当 $t\geq 0$ 时,

$$C|_{x=\pm\infty} = 0 \quad (7.53)$$

由微分知识可知,满足方程式(7.12)及上述初始、边界条件的解具有下述形式

$$C = \frac{a}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.54)$$

式中 a ——待定常数。

可以利用扩散物质的总量 M 来求积分常数 a , 有

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C dx \quad (7.55)$$

如果浓度分布由式(7.54)表示,并令

$$\frac{x^2}{4Dt} = \beta^2 \quad (7.56)$$

则有 $dx = 2(Dt)^{1/2} d\beta$, 将其代入式(7.55)得

$$M = 2aD^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta = 2a(\pi D)^{\frac{1}{2}}$$

将上式代入式(7.54)可得

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.57)$$

图 7.15 示出了不同 Dt 值时由式(7.57)确定的浓度分布曲线。

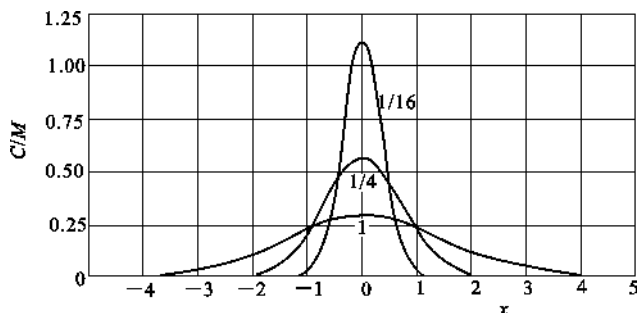


图 7.15 瞬时平面源扩散后的浓度距离曲线, 数字表示不同的 Dt 值

7.2.2.4 有限长物体中的扩散

有限长物体是指其尺度小于扩散区的长度 $4\sqrt{Dt}$, 因而扩散的范围遍及整个物体。例如, 均匀分布于薄板中的物质向外界的扩散, 以及图 7.16 所示, 圆周面封闭, 物质仅沿轴向向外扩散的情况等。利用分离变量法, 可求得式(7.12)的通解为

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin \lambda_n x + B_n \cos \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (7.58)$$



图 7.16 有限长物体中的扩散

(a) 原始试样; (b) 扩散时间后

对于图 7.16 所示的问题, A_n 、 B_n 和 λ_n 可由初始条件和边界条件确定。注意到扩散遍及整个物体及扩散过程中试样的表面浓度保持为 0, 则初始条件为:

当 $t=0$ 时,

$$C = C_0 \quad (0 < x < l) \quad (7.59)$$

边界条件为:

当 $t \geq 0$ 时,

$$C = 0 \quad (x = 0 \text{ 及 } x = l) \quad (7.60)$$

满足式(7.59), 式(7.60)的最终解为

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right] \quad (7.61)$$

式(7.61)也适用于板材的表面脱碳, 小样品的真空除气等。

注意,用不同的数学方法得到表示同一问题(指扩散初期)的两个浓度分布函数式(7.52)和式(7.61),尽管形式上不同,但它们是一致的。初看起来,似乎多项式计算不如查误差函数表方便,但式(7.61)随时间延长以指数关系衰减,很快收敛。粗略估计三角级数第一项和第二项的极大值的比值 R :

$$R = 3 \exp \frac{8\pi^2 Dt}{l^2} \quad (7.62)$$

当 $l < 4\sqrt{Dt}$, 即 $t \geq \frac{l^2}{16D}$ 时, $R \approx 150$, 也就是说,若只取第一项作为 $C(x, t)$ 的近似解,各点的计算误差不大于 1%。

对于有限长物体的扩散,可以引入平均浓度 \bar{C} 进行估算

$$\bar{C} = \frac{1}{l} \int_0^l C(x, t) dx \quad (7.63)$$

当 $\bar{C} < 0.8C_1$ 时,有:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.64)$$

式(7.64)中 $\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D}$ 称为弛豫时间,相当于电容充放电的时间常数。由式(7.64)可以确定物体中的平均浓度 \bar{C} 和扩散时间 t 的关系。

【例 7.3】 对牌号为 20 钢的钢齿轮进行气体渗碳,渗碳温度为 927°C ,炉内渗碳气氛控制使工件表面含碳量为 0.9wt%,试计算距表面 0.5mm 处含碳量达到 0.4wt% 时所需要的时间。假定碳在 927°C 时的扩散系数为 $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

【解】 渗碳过程中,碳原子由表面向内部的扩散,可以看作是半无限棒的一维扩散问题。解此问题可以应用高斯误差函数来求解,利用式(7.50)可得:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}(\beta) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7.65)$$

式中 C_0 ——原为扩散偶的界面浓度,在此问题中相当于齿轮的表面含碳量 0.9wt%;

C_1 ——扩散偶中组元 1 的浓度,现为齿轮的名义含碳量 0.2wt%(20 钢);

C ——距界面 x 的浓度,现为距表面 $x(x = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m})$ 处的含碳量,数值为 0.4wt%。

于是:

$$\begin{aligned} \frac{0.90 - 0.40}{0.90 - 0.20} &= \operatorname{erf}\left[\frac{5.0 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} \cdot \sqrt{t}}}\right] \\ \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) &= \operatorname{erf}\left(\frac{69.88}{\sqrt{t}}\right) = 0.7134 \end{aligned}$$

查表 7.1,并用内插法可以求出, $\operatorname{erf}(0.775) = 0.7134$, 即, $\frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.775$, 所以,

$$t = 8567 \text{ s}$$

【点评】 此例题是扩散动力学方程的一个典型应用——求解浓度分布及相关工艺参数确定的问题。如果假定距表面 x 处的含碳量,即 C 为已知,则 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 是确定值,于是 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 也是一个确定值,即 $x \propto 2\sqrt{Dt}$ 。在温度恒定时, D 是常数,因而渗碳深度与渗碳时间之间为

抛物线关系,即 $x \propto \sqrt{t}$ 。如果被渗的材料是纯金属,或扩散偶的一个组元是纯组元,令 $C_1 = 0$,并假定浓度 $C = \frac{1}{2}C_0$ 为显著扩散位置。则由式(7.50)可得, $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5$,查表 7.1 得, $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.477 \approx 0.5$,于是, $x \approx \sqrt{Dt}$ 。利用此式可以互求发生显著扩散的距离与时间。

7.3 固体扩散机构与扩散系数

7.3.1 原子随机行走与扩散

抛物线扩散规律揭示了晶体中原子迁移的一个重要特征,如果扩散原子作定向直线运动,

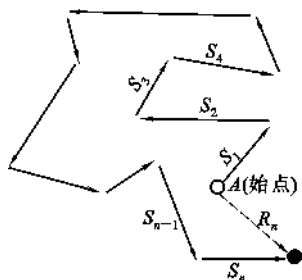


图 7.17 扩散粒子在时间内经几次无序跃迁后的净位移示意图

则 x 应与 t 成正比,这与实验结果不同。大家知道悬浮在液体中的微小质点的布朗运动,它们向任一方向运动的几率相等,质点走过的是曲折的路径,这种运动方式称为随机行走或无序跃迁,如图 7.17 所示。其位移的均方根值与运动时间的平方根成正比。由此可以想象,晶体中原子迁移也是一种随机行走。

晶体中原子运动具有异于液体、气体中原子运动的特点。从统计意义上看,在某一时刻,大部分原子作振动,个别原子作跳动(跃迁);对于一个原子来讲,大部分时间它作振动,某一时刻它发生跳动。晶体中的扩散过程就是原子

在晶体中无规则跳动的结果。亦即只有原子发生从点阵位置到点阵位置的跳动,才会对扩散过程有直接的贡献。

对于大量原子无规则跳动次数非常大的情况下,可用统计方法求出原子无规则跳动与宏观位移的关系,也就是对于一群原子在做了大规模的无规则跳动之后,可以计算出平均扩散距离。

扩散是由热运动引起的物质粒子迁移过程,对于晶体而言,就是原子或缺陷从一个平衡位置到另一个平衡位置跃迁的过程,而且使许多原子进行无数次跃迁的结果。如果原子无序的向任意方向跃迁,并且每次跃迁与前次跃迁无关,则原子经过 n 跃迁后的位移 \mathbf{R}_n 是各次跃迁位移 \mathbf{S}_i 的矢量和,

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \cdots + \mathbf{S}_i + \cdots + \mathbf{S}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i \quad (7.66)$$

为求位移的大小,将上式求点积,

$$\begin{aligned} R_n^2 &= \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+i} \\ &= \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{S}_j| \cdot |\mathbf{S}_{j+i}| \cdot \cos \theta_{j,j+i} \end{aligned} \quad (7.67)$$

式中 $\theta_{j,j+i}$ ——矢量 \mathbf{S}_j 和 \mathbf{S}_{j+i} 之间的夹角。

由于晶体结构的周期性,且只考虑最邻近的跳跃,则每次跳跃距离相等,即:

$$|\mathbf{S}_i| = S \quad (7.68)$$

又由于晶体结构的对称性以及跳跃的无序性,即有 \mathbf{S}_i 就有一 $-\mathbf{S}_i$, 那么, 式(7.67)中的第二项之值为 0, 则:

$$\overline{R_n^2} = nS^2 \quad (7.69)$$

上式表明, 原子扩散的平均距离 $\overline{R_n}$ (用均方根位移 $\sqrt{\overline{R_n^2}}$ 表示) 与原子跳动次数的平方根成正比, 即:

$$\overline{R_n} = \sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n} \cdot S \quad (7.70)$$

假设原子的跃迁频率为 Γ , 则 t 秒内跃迁次数 $n = \Gamma t$, 于是,

$$\overline{R_n^2} = nS^2 = \Gamma t S^2 \quad (7.71)$$

式(7.71)的重要性在于, 它建立了扩散过程中宏观量方均位移 $\overline{R_n^2}$ 与微观量原子跃迁频率 Γ 、跃迁距离 S 之间的关系。

无序扩散是不存在外场情况下的扩散, 相应的扩散系数称为无序扩散系数 (D_r), 可用式(7.8)的关系来表示, 其中成功的跃迁频率 Γ 取决于扩散组元的浓度 N_d 、质点可能的跃迁频率 ν 以及质点周围可供跃迁的结点数 A , 即

$$\Gamma = N_d \nu A \quad (7.72)$$

将式(7.72)代入式(7.8)得

$$D_r = \frac{1}{6} N_d \nu A \delta^2 \quad (7.73)$$

对于体心立方结构的空位扩散机制, 如果空位在体心位置, 则 $A=8$, $\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$, 于是,

$$D_r = \frac{1}{6} N_d \nu A \delta^2 = a_0^2 N_d \nu \quad (7.74)$$

引入晶体结构几何因子 α , 上式改写成一般形式

$$D_r = \alpha a_0^2 N_d \nu \quad (7.75)$$

对于体心立方结构, $\alpha=1$, 其他结构类型可根据扩散机制进行计算。

对于原子扩散, 同样为上述机制, 则原子跃迁到体心空位上的几率只有 $\frac{1}{8}$, 考虑到原子间的相互作用, 原子的自扩散系数 D 与无序扩散系数 D_r 的关系为:

$$D = f D_r \quad (7.76)$$

式中 f ——相关因子, 对于面心立方结构, $f=0.78$ 。

7.3.2 扩散的微观机制

式(7.8)建立了扩散系数与微观量之间的关系。这说明扩散的宏观规律和微观机制之间有着密切的关系。为了深入研究扩散规律, 人们提出了各种不同的扩散机制。在下面的分析中应特别注意每种扩散机制的适用范围及不同特点。

7.3.2.1 易位扩散机制

原子的扩散是通过相邻两原子直接对调位置而进行的, 如图 7.18 所示。

由于原子近似刚性球体, 所以两原子对换位置时, 它们近邻的原子必须后退, 以让出适当的空位, 见图 7.18(b)。当对调完毕时, 这些原子或多或少地恢复到原来的位置, 见图 7.18

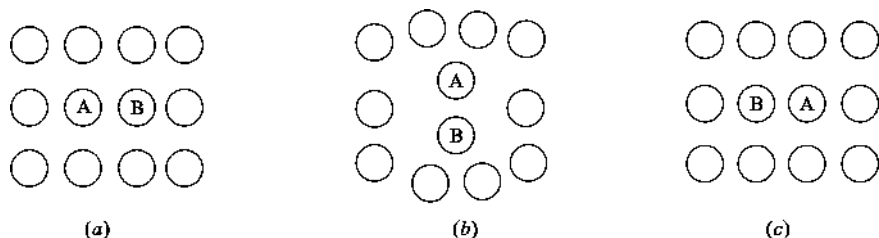


图 7.18 直接换位机制的示意图

(c)。这样的过程势必使交换原子附近的晶格发生强烈的畸变,这对直接换位机制来说是不利的,因此,这种扩散机制实际上可能性不大,更确切地说,到目前为止还没有实验结果证明这种机制的存在。

7.3.2.2 间隙扩散机制

间隙扩散机制适用于间隙型固溶体中间隙原子的扩散。其中,发生间隙扩散的主要(甚至惟一)是间隙原子,阵点上的原子则可以认为是不动的。C、N、H、B、O 等尺寸较小的间隙原子在固溶体中的扩散就是按照从一个间隙位置跃迁到其近邻的另一个间隙位置的方式进行的。

图 7.19(a)为面心立方结构中的八面体间隙中心位置,图 7.19(b)为面心立方结构(100)晶面上的原子排列。图中 1 代表间隙原子的原来位置,2 代表跃迁后的位置。在跃迁时,必须把阵点上的原子 3、4 或这个晶面上上下两侧的相邻阵点原子推开,从而使晶格发生局部的瞬时畸变,这部分应变能就构成间隙原子跃迁的阻力,这也就是间隙原子跃迁时所必须克服的能垒。如图 7.20 所示,间隙原子从位置 1 跃迁到位置 2 必须越过的能垒是 $(G_2 - G_1)$,因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跃迁。

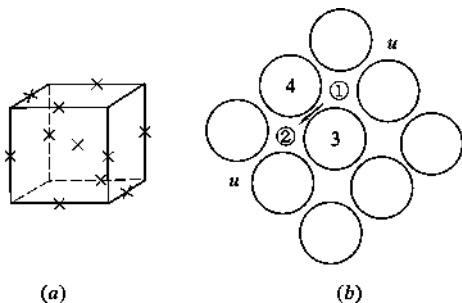


图 7.19 面心立方晶体的八面体间隙(a)及(100)晶面(b)

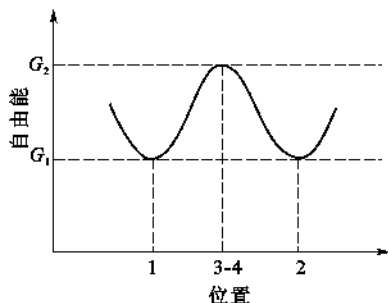


图 7.20 原子的自由能与其位置的关系

7.3.2.3 空位扩散机制

空位扩散机制适用于置换型固溶体的扩散。在置换型固溶体(或纯金属)中,由于原子尺寸相差不太大(或者相等),因此不能进行间隙扩散。

晶体中结点并非完全被原子所占据,存在一定的空位,而且空位的数量随温度的升高而增加,在一定温度下对应着一定的空位浓度。也就是说,在一定温度下存在一定浓度空位的晶体才是稳定的。

图 7.21 表示 FCC 晶体空位机构的扩散,原子从(100)面的位置 3 迁入(010)面的空位 4,这时画影线的 4 个原子必须偏离平衡位置。如果晶体由直径为 d 的原子密堆而成,(111)面上 1、2 原子间的空隙是 $0.73d$ (见图 7.21(b)),显然,直径为 d 的原子通过尺寸为 $0.73d$ 的空隙,需要一定的能量以克服空隙周围原子的阻碍,而扩散原子的通过又会引起空隙周围局部的畸

变。但如果以 $\gamma\text{-Fe}$ 为例,铁原子迁入邻近空位所引起的畸变并不很大,其畸变能和碳原子在 FCC 结构中从一个间隙位置迁移到邻近间隙位置差不多。但实际上,铁比碳的扩散慢得多,这是因为在稀薄的间隙固溶体中,和碳临近的间隙位置基本上是空的;但对铁来说,由于晶体中空位浓度很低,要在其临近出现空位,必须消耗空位形成能。

实验证明,空位机构是 FCC 金属中扩散的主要机构;在 BCC 和 HCP 金属、离子化合物和氧化物中,它也起重要作用。

7.3.2.4 其他类型的扩散机制

对于置换型固溶体,人们还提出了几种其他类型的原子跃迁机制。

20 世纪 50 年代,甄纳(Zener)指出,3 个以上原子呈环形转动、循环交换位置(见图 7.22),即通过所谓环形扩散机制,其畸变能比两个原子的直接换位机制要低得多。

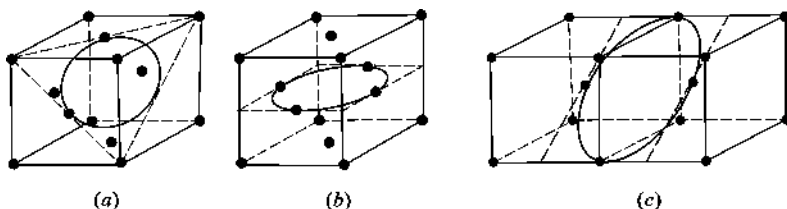


图 7.22 环形扩散机制

(a) 面心 3-原子环;(b) 面心 4-原子环;(c) 体心 4-原子环

如果较大的原子进入间隙位置,例如辐照后形成的缺陷,它的可能运动方式是 1 占据 2 的格点,将 2 推入间隙位置(见图 7.23(a)),这种方式称为填隙子(Interstitialcy)机制或准间隙扩散机制,Ag 在 AgBr 中的扩散就是如此;也可能出现两个原子共享同一格点的情况(见图 7.23(b)),称此为挤列子(Crowdion)机制;进而会形成所谓挤列子迁移机制(见图 7.23(c))。

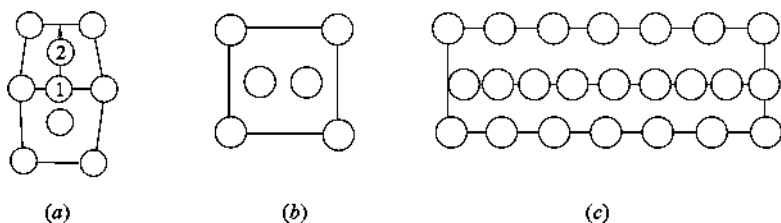


图 7.23 几种不同的扩散机制

(a) 填隙子机制;(b) 挤列子机制;(c) 挤列子迁移机制

应当指出,上述几种机制一般是针对特定的对象,在特定的条件下起作用的,而且往往是作为空位机制、间隙机制的补充。

7.3.3 扩散机构和扩散系数的关系

通过扩散过程的宏观规律和微观机制分析可知,扩散首先是在晶体内部形成缺陷,然后是能量较高的缺陷从一个相对平衡位置迁移到另一个相对平衡位置。因此,根据缺陷化学及绝

对反应速度理论的相关知识就可建立不同扩散机制下的扩散系数。

7.3.3.1 简单氧化物的空位扩散过程

在晶体结构缺陷中已讨论过点缺陷的形成规律以及根据质量作用定律确定其浓度。其中肖特基(Schottky)缺陷的浓度可表示为:

$$N_d = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \quad (7.77)$$

式中 ΔG_f 、 ΔS_f 、 ΔH_f ——空位形成的自由焓、熵和焓的变化。

根据绝对反应速度理论,在给定温度下,单位时间内晶体中的每个原子成功地越过势垒的跃迁次数,即跃迁频率 ν 为:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.78)$$

将式(7.77)、式(7.78)代入式 $D_r = \alpha a_0^2 N_d \nu$ 得:

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.79)$$

或

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7.80)$$

式中 $D_0 = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S^*}{R}\right)$, 称为频率因子;

$Q = \Delta H_f + \Delta H^*$ 称为扩散活化能,其大小等于缺陷形成能和迁移能之和。

7.3.3.2 金属中间隙扩散

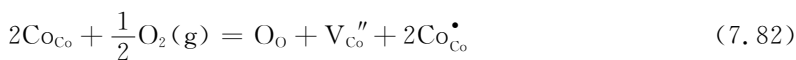
以 O_2 、 N_2 、 H_2 和 C 在金属中的扩散为例,若金属是体心立方结构,具有八面体空隙,则 $Z=2$, $S=\frac{a_0}{2}$, 即 $\alpha=\frac{1}{6}$ 。由于这些气体溶入形成的固溶体非常稀,间隙扩散的原子占有邻近空隙中任一个的机会是均等的,故 $N_d=1$, 则:

$$D_r = \frac{1}{6} a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.81)$$

7.3.3.3 非化学计量化合物中的扩散

(1) 阳离子缺位型氧化物中的正离子空位扩散

过渡金属氧化物中正离子是可变价的,常会形成缺金属型的非计量化合物,其中存在有金属离子空位,如 $Fe_{1-x}O$ 中的铁离子空位可达 5%~15%。以氧化钴为例,其缺陷反应如下:



式中 Co_{Co}^\bullet 表示一个电子空穴存在于该正离子位置,相当于 Co^{3+} 占据 Co^{2+} 位置。式(7.82)相当于氧溶解于 CoO 内,其溶解度是由平衡时的溶液自由焓 ΔG_f 决定的。设 K_0 为平衡常数,而 $[Co_{Co}^\bullet] = 2[V_{Co}'']$ 得:

$$K_0 = \frac{4[V_{Co}']^3}{p_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \quad (7.83)$$

$$[V_{Co}'] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right) \quad (7.84)$$

则:

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu_0 [V_{Co}'] \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

$$= \alpha a_0^2 \nu_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \exp\left(\frac{\Delta S_{V_{Co}'} + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_{Co}'} + \Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.85)$$

式(7.84)表明, Co 离子的空位扩散系数与氧分压的 $\frac{1}{6}$ 次方成比例。图 7.24 示出了氧分压对 CoO 内的 Co 的示踪扩散系数的实验数据与预计曲线。由图可见, 理论分析与实测结果一致。

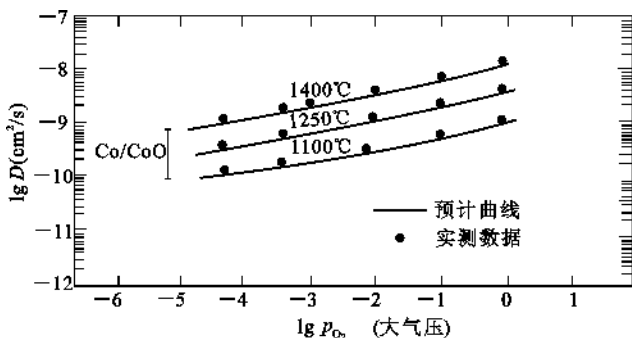
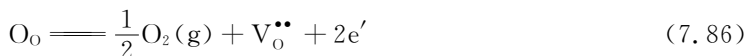


图 7.24 氧分压对 Co 在 CoO 中的示踪扩散系数的影响

(2) 阴离子缺位型氧化物中氧空位扩散

以 ZrO_{2-x} 为例, 其缺陷反应式如下:



则

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right) \quad (7.87)$$

故同样可得出与式(7.85)类似的关系。有时氧离子空位是由杂质决定的, 例如 ZrO_2 添加 CaO 时, $[V_o^{\bullet\bullet}] = [Ca_{Zr}']$, 此时 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 就不与温度和氧分压有关了。则:

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu_0 [Ca_{Zr}'] \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.88)$$

即活化能 $Q = \Delta H^*$ 。在这条件下的扩散叫杂质或非本征扩散。但随温度升高, 则产生热缺陷, 这时由杂质扩散转变为本征扩散。即 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 与温度和氧分压有关了。可见两种扩散的活化能是不同的, 并在 $\ln D_r \sim \frac{1}{T}$ 曲线上出现转折点。

【例 7.4】 已知 200°C 时铝在铜中的扩散系数为 $2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, 在 500°C 时则为 $3.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 试求铝在铜中的扩散活化能。

【解】 根据 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 计算 200°C 和 500°C 时扩散系数的比值

$$\frac{D_{773}}{D_{473}} = \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{8.31 \times 773}\right)}{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{8.31 \times 473}\right)} = \frac{3.1 \times 10^{-13}}{2.5 \times 10^{-20}}$$

$$\exp\left[Q\left(\frac{-1}{773} - \frac{-1}{473}\right) \times \frac{1}{8.31}\right] = 1.24 \times 10^7$$

$$Q = 165528 \text{ J/mol}$$

7.3.4 扩散系数的测定

由于扩散过程在材料生产、研究和应用上的重要性,促进了对它的广泛研究。几乎所有测定扩散系数的方法,都是基于研究试样中的扩散物质的浓度分布对于扩散退火时间和温度的依从关系。由于测定浓度可以借助于化学的、物理的和物理化学等不同手段,从而发展了各种不同测定研究方法。利用同位素进行示踪扩散的方法具有灵敏度高、适用性广和方法简单等优点而日益被广泛采用。

示踪扩散方法的原理是在一定尺寸试样的端面涂上放射性同位素薄层,经一定温度下退火处理后,进行分层切片,利用计数器分别测定依序切下的各薄层的同位素放射性强度来确定其浓度分布。

一般认为,示踪原子是均匀地分布在扩散介质中的,因此,每一次切下的试样层其辐射的比放射强度 $I_{(x)}$ 是比例于所求的渗入层的扩散物质浓度。于是可把它作为由无限薄层向半无限物体中作一维扩散的问题处理。也就是说,在这种扩散中,扩散物质的总量是恒定的,所以随着扩散时间的增加,一方面同位素原子自端面向内扩散的深度(x)增加;另一方面涂在端面的同位素浓度不断降低,即端面上浓度和扩散深度同时发生变化。

在这种情况下,边界条件就是同位素的总量 Q 是常数,此时一维菲克第二定律的解为:

$$C_{(x,t)} = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.89)$$

因此经 t 时间退火后,离开涂有放射性同位素薄层的试样端面不同距离切下的试样薄层,其比放射强度 $I_{(x,t)}$ 为:

$$I_{(x,t)} = \frac{K'}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.90)$$

式中 K' ——常数。

上式两端取对数可以得出, $\ln I_{x,t}$ 与 x^2 呈线性关系,即

$$\ln I_{(x,t)} = A - \frac{x^2}{4Dt} \quad (7.91)$$

依据此直线斜率($\tan\alpha$),即可按下式计算出扩散系数 D

$$D = \frac{1}{4t \tan\alpha} \quad (7.92)$$

如果所用的示踪原子与扩散介质同一组成,则测得的 D 称为示踪扩散系数。当加入的示踪原子量很少(通常如此)时,可以认为扩散是无序的,故该 D 值也相当于自扩散系数。

7.4 扩散系数与浓度的关系——侯野方法

7.4.1 问题引出

前面在处理扩散问题时都是假定 D 为常数,通过解析法求解扩散方程。但实际上,扩散

系数 D 是与浓度 C (从而也与空间坐标) 相关的。菲克第二定律式(7.11):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

式中的 D 不能从括号中提出, 因此不能用普通的解析法求解。俣野(Matano)从实验得出的浓度分布曲线 $C(x)$ 出发, 解决了计算不同浓度下的扩散系数 $D(C)$ 的方法, 一般称这种方法为俣野法。

7.4.2 数学处理

设式(7.11)的定解条件为:

初始条件: $t=0$ 时,

$$\begin{cases} C|_{x>0} = C_1 \\ C|_{x<0} = C_2 \end{cases} \quad (7.93)$$

边界条件: $x=\pm\infty$ 时,

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=\pm\infty} = 0 \quad (7.94)$$

采用 Boltzmann 变换,

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (7.95)$$

使偏微分方程式(7.11)变为常微分方程,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2t} \left(\frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.96)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{d}{t d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.97)$$

式(7.95)、式(7.96)代入式(7.11)得:

$$-\frac{\lambda}{2t} \left(\frac{dC}{d\lambda} \right) = \frac{1}{t} \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.98)$$

对式(7.97)中的 dC 从 C_1 到 C 积分:

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = \int_{C_1}^C d \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.99)$$

注意到浓度分布曲线上的任一点表示同一时刻 $C \sim x$ 的关系, 因此 t 为常数, 可把与 t 相关的因子提到积分号前边, 则式(7.99)变为:

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} \int_{C_1}^C x dC = \sqrt{t} \int_{C_1}^C d \left(D \frac{dC}{dx} \right)$$

即

$$-\frac{1}{2t} \int_{C_1}^C x dC = \left(D \frac{dC}{dx} \right)_C - \left(D \frac{dC}{dx} \right)_{C=C_1} = \left(D \frac{dC}{dx} \right)_C \quad (7.100)$$

注意边界条件式(7.94)为:

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{C=C_1} = 0 \quad (7.101)$$

能采用 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 的自扩散系数。因为这时扩散是在氧基质中由两种离子同时进行的,严格说是处在化学位梯度条件下进行的。按菲克定律应有 $J_{\text{Co}^{2+}} = \tilde{D} \frac{dC_{\text{Co}^{2+}}}{dx}$; $J_{\text{Ni}^{2+}} = \tilde{D} \frac{dC_{\text{Ni}^{2+}}}{dx}$ 。式中 \tilde{D} 是存在化学位梯度时的扩散系数,称为相互扩散系数(或有效扩散系数、化学互扩散系数、综合扩散系数等),可用热力学方法求出。下面分别介绍多元系统的分扩散系数和互扩散系数。

7.5.1 能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式

设 μ_1, μ_2 分别表示多元系统中距离为 δx 的任意两点 1 和 2 的化学位。设 $\mu_1 > \mu_2$, 这时 1mol i 组元从 1 点扩散到 2 点时系统自由焓的变化可写成如下级数:

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x + \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \frac{\delta x^2}{2!} + \dots \quad (7.105)$$

在一级近似条件下可仅取第一项。 $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ 是力的单位,也称化学位梯度,故作用在 i 组元的 1 个粒子上的扩散推动力 f_i 以及在 f_i 作用下的粒子平均迁移速度 v_i 分别为:

$$f_i = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (7.106)$$

$$v_i = -\frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

或

$$B_i = \frac{v_i}{\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}} \quad (7.107)$$

式中 B_i ——在单位作用力($f_i=1$)作用下的平均迁移速度,称为绝对迁移率;

N ——阿佛加德罗常数;

μ_i ——第 i 组元的化学位。

若 i 组元的粒子浓度为 C_i , 则扩散通量 J_i 为

$$J_i = -C_i \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (7.108)$$

因为化学位是温度、压力以及外部参量(如电场、应力场等)的函数。对于等温、等压下的理想溶液系统则有:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i \quad (7.109)$$

式中 μ_{i0} —— i 组元折合到 1mol 纯物质的自由焓;

a_i —— i 组元的活度。

因为活度系数 $\gamma_i = \frac{a_i}{C_i}$, 代入式(7.108)得:

$$\begin{aligned} J_i &= -C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} \ln a_i = -C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} (\ln \gamma_i + \ln C_i) \\ &= -B_i k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \end{aligned} \quad (7.110)$$

与菲克第一定律($J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$)比较得:

$$D_i = B_i k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (7.111)$$

其中括号部分称为扩散系数的热力学因子。对于理想溶液或纯组分, $\gamma_i = 1$, 热力学因子亦等于 1。则

$$D_i = D_i^* = B_i k T \quad (7.112)$$

对于非理想溶液,

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (7.113)$$

其中 D_i 和 D_i^* 分别是 i 组元在多元系统中的分扩散系数和自扩散系数。此式(7.113)也称能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式。它表明扩散系数直接与原子迁移度 B_i 成比例的。

在多元系数中扩散的特点是各组元有自己的分扩散系数, 并服从能斯特-爱因斯坦公式。对于二元系统可有:

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right) \\ D_2 &= D_2^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (7.114)$$

根据溶液热力学中的吉布斯-杜海姆方程可得:

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \quad (7.115)$$

则

$$\frac{D_1}{D_1^*} = \frac{D_2}{D_2^*} \quad (7.116)$$

可见在多元系统中, 分扩散系数的差异只取决于自扩散系数的差异。

7.5.2 克肯达尔(Kirkendall)效应

过去人们认为, 在置换型固溶体中, 原子扩散的过程是通过溶剂与溶质原子直接换位进行的。假如是这样, 原始扩散界面将不会发生移动, 两个组元扩散速度也应该尽相等, 但是, 通过对面心立方和一些体心立方晶格的二元及多元合金进行研究之后, 发现在这些合金系中不存在这种换位机制。

能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式从理论上证明多元系统中各粒子具有各自的分扩散系数, 随后的克肯达尔效应则从实验上证实了 N-E 公式的正确性。

7.5.2.1 克肯达尔(Kirkendall)效应

斯密吉斯加斯(Smigeiskas)和克肯达尔用实验证明了互扩散过程中组元的扩散系数不同及置换型扩散的空位机制。1947年, 他们进行了如图 7.26 所示的实验。在长方形的 α 黄铜(Cu+30%Zn)棒上敷上很细的钼丝作为标记, 再在黄铜上镀铜, 将钼丝包裹在黄铜与铜中间。这种布置有下述特点: 黄铜与铜构成扩散偶; 高熔点金属钼丝仅仅作作为标志物, 在整个过程中并不参与扩散; 黄铜的熔点比铜的熔点低; 扩散组元为铜和锌, 二者构成置换型固溶体。

上述试样在 785℃ 保温, 使锌和铜发生互扩散, 相对钼丝来说, 显然锌向外铜向内扩散。

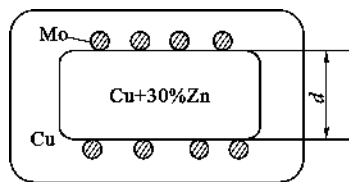


图 7.26 克肯达尔实验

实验发现,1天之后两层钼丝均向内移动了0.015mm,56天之后移动0.124mm。这种位移量随时间的变化数据列于表7.2。

表 7.2 保温时间和钼丝的位移

保温时间(d)	0	1	3	6	13	28	56
钼丝的位移(mm)	0	0.015	0.025	0.036	0.056	0.092	0.124
钼丝间距离缩短(mm)	0	0.030	0.050	0.072	0.112	0.184	0.248

如果铜、锌的扩散系数相等,相对钼丝进行等原子的交换,由于锌的原子尺寸大于铜,扩散后外围的铜点阵常数增大,而内部的黄铜点阵常数缩小,这两个效应都会使钼丝向内移。但是,如果点阵常数的变化是钼丝移动的唯一原因,那么移动的距离只应该有观察值的十分之一左右。实验结果只能说明,扩散过程中锌的扩散流要比铜的扩散流大得多,这个大小的差别是钼丝内移的主要原因。而且还发现标志面移动的距离与时间的平方根成正比,见图7.27。后来发现,这种现象在合金系统以及一些氧化物系统普遍存在,因而被称为克肯达尔效应。即由于多元系统中各组元扩散速率不同而引起的扩散偶原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象称为克肯达尔效应(Kirkendall Effect)。在扩散过程中,标志物总是向着含低熔点组元较多的一侧移动。相对而言,低熔点组元扩散快,高熔点组元扩散慢。正是这种不等量的原子交换造成了克肯达尔效应。

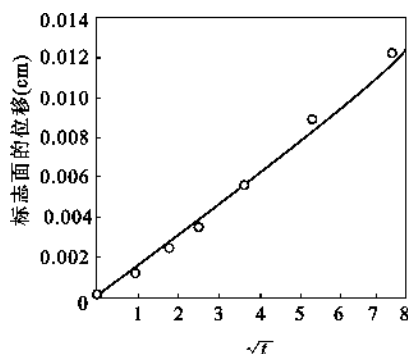


图 7.27 由于克肯达尔效应引起的标志面的位移

7.5.2.2 克肯达尔效应的理论和实际意义

克肯达尔效应揭示了扩散宏观规律与微观机制的内在联系,具有普遍性,在扩散理论的形成与发展以及生产实践都有十分重要的意义。首先,克肯达尔效应直接否定了置换型固溶体扩散的换位机制,支持了空位机制。在锌铜互扩散中,低熔点组元锌和空位的亲和力大,易换位,这样在扩散过程中从铜中流入到黄铜中的空位就大于从黄铜中流入到铜中的空位数量。即存在一个从铜到黄铜的净空位流,结果势必造成中心区晶体整体收缩,从而造成钼丝内移。另外,克肯达尔效应说明,在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数,由于 $D_{Zn} > D_{Cu}$, 因此 $J_{Zn} > J_{Cu}$ 。注意,这里所说的 D_{Zn} 、 D_{Cu} 均不同于菲克定律中所用的扩散系数 D 。

克肯达尔效应往往会产生副效应。若晶体收缩完全,原始界面会发生移动;若晶体收缩不完全,在低熔点金属一侧会形成分散的或集中的空位,其总数超过平衡空位浓度,形成孔洞,甚至形成克肯达尔孔,而在高熔点金属一侧的空位浓度将减少至低于平衡空位浓度,从而也改变了晶体的密度。试验中还发现试样的横截面同样发生了变化,例如 Ni-Cu 扩散偶经扩散后,在原始分界面附近铜的横截面由于丧失原子而缩小,在表面形成凹陷,而镍的横截面由于得到原子而膨胀,在表面形成凸起,见图7.28。

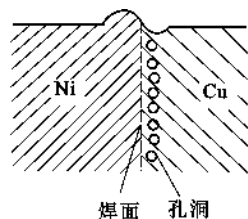


图 7.28 克肯达尔效应的副效应

克肯达尔效应的这些副效应在材料生产和使用中往往产生不利的影响。以电子器件为例,其中包括大量的布线、接点、电极以及各式各样的多层结构,而且要在较高的温度工作相当

长的时间。上述副效应会引起断线、击穿、器件性能劣化甚至使器件完全报废。因此应设法加以控制。在集成电路中,为了给电路提供外部引线,要将金丝与铝焊在一起。在电路工作过程中,铝和金原子穿过界面相互扩散,由于扩散速率不同产生的空位聚集而形成空洞。随着空洞的长大,Au-Al 接头变弱,最终可能失效。接头周围由于出现合金化而变成紫色,这种过早的失效称为紫灾(Purple Plague)。解决紫灾问题的一个办法是将焊好的接头放在氢气中进行处理,氢气溶解于铝中,填充空位,阻止铝原子的自扩散,从而降低铝原子向金中的扩散,避免和延缓克肯达尔效应及紫灾问题。

【例 7.5】 在 1000℃时将金和银结合在一起,可形成一个扩散偶。试给出扩散处理 10h 后银合金的浓度分布曲线。

【解题思路】 这是一个互扩散问题。要想确定两种原子同时相互扩散时的浓度分布问题,需要利用菲克第二定律的另一形式的解(式(7.50)的等价形式):

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{7.65}$$

式中 C_1 ——组元 1 中扩散物质 A 的浓度;
 C_0 ——扩散物质 A 在组元 1 和组元 2 中的平均浓度;
 C ——经过时间 t 后在组元 2 中距原界面 x 处扩散物质 A 的浓度(参见图 7.11)。

【解】 金向银中扩散时:

$$\begin{aligned} C_1 &= 100\% \text{Au}, C_0 = 50\% \text{Au} \\ D &= 0.26 \exp\left(-\frac{45500 \times 4.18}{1273R}\right) = 4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s} \\ \frac{C_{\text{Au}} - 50}{100 - 50} &= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{4 \times 10^{-9} \times 10 \times 3600}}\right) = \operatorname{erf}(42x) \end{aligned} \tag{7.117}$$

银向金中扩散时:

$$\begin{aligned} C_1 &= 100\% \text{Ag}, C_0 = 50\% \text{Ag} \\ D &= 0.027 \exp\left(-\frac{40200 \times 4.18}{1273R}\right) = 9 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s} \\ \frac{C_{\text{Ag}} - 50}{100 - 50} &= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{9 \times 10^{-9} \times 10 \times 3600}}\right) = \operatorname{erf}(27.7x) \end{aligned} \tag{7.118}$$

用不同 x 值代入上述各方程中,就可得到表 7.3 的数据。如果金向银方向扩散,即当从接触界面向金方向运动时, x 是正值;如果银向金方向扩散,即当从接触界面向银方向运动时, x 是负值。

表 7.3 式(7.117)和式(7.118)的计算值

金向银中扩散				银向金中扩散			
$x(\text{cm})$	$42x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Au}	$x(\text{cm})$	$27.7x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Ag}
0.04	1.68	0.98	99	0.04	1.11	0.88	94
0.02	0.84	0.76	88	0.02	0.55	0.56	78
0.01	0.42	0.44	72	0.01	0.28	0.31	65.5
0.005	0.21	0.23	61.5	0.005	0.14	0.16	58

续表 7.3

金向银中扩散				银向金中扩散			
$x(\text{cm})$	$42x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Au}	$x(\text{cm})$	$27.7x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Ag}
0	0	0	50	0	0	0	50
-0.005	-.021	-0.23	38.5	-0.005	-0.14	-0.16	42
-0.01	-0.42	-0.44	28	-0.01	-0.28	-0.31	34.5
-0.02	-0.84	-0.76	12	-0.02	-0.55	-0.56	22
-0.04	-1.68	-0.98	1	-0.04	-1.11	-0.88	6

图 7.29 为金和银扩散偶的浓度分布图。由于银的扩散系数较大,故原始接触界面向银侧移动。

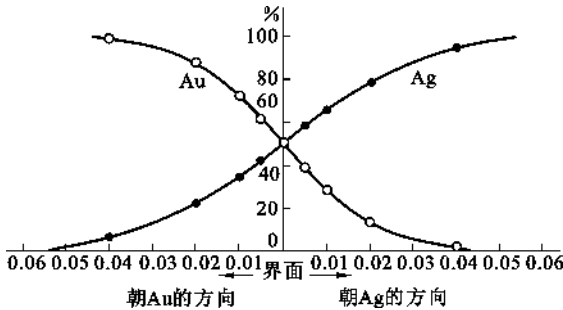


图 7.29 金和银扩散偶的浓度分布图

7.5.3 达肯 (Darken) 方程

达肯 (Darken) 对克肯达尔效应作进一步的研究。他引入了两个平行的坐标系:一个是固定坐标系 x, y ;一个是坐落在晶面上和晶面一起运动的动坐标系 x', y' , 见图 7.30。他同时采用了两个扩散系数 D_A 和 D_B , 分别表示组元 A 和 B 的分扩散系数。试验中测得的,或者说菲克定律中所采用的是综合扩散系数,常以 \tilde{D} 表示。

在推导 \tilde{D}, D_A, D_B 关系时,假设在扩散过程中,晶格常数不变、晶体中各点的密度不变、横截面的面积不变,分扩散是相对于动坐标而言的;总的扩散效果为分扩散和整体收缩效果之和。

相对于动坐标系, A、B 的分扩散通量分别为 J_{A1}, J_{B1}

$$J_{A1} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{7.119}$$

$$J_{B1} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \tag{7.120}$$

由于 $J_{B1} > J_{A1}$, 高熔点一侧有流体静压力, 则各晶面连同动坐标系会沿 x 方向平移, 相对于固定坐标系, 增加了方向相同的两个附加通量 v_{C_A} 和 v_{C_B} 。所以对固定坐标系, 总通量为:

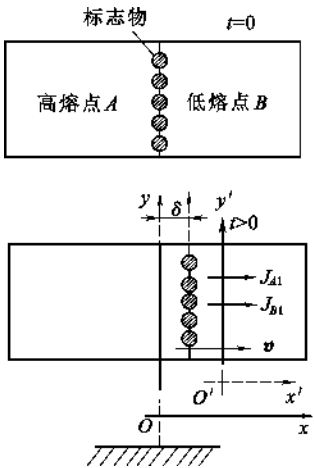


图 7.30 扩散效果为本征扩散和整体收缩效果之和

$$J_A = J_{A1} + vC_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + vC_A = -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (7.121)$$

$$J_B = J_{B1} + vC_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + vC_B = -\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7.122)$$

式中 v —— x 处晶面的平移速度；

C_A, C_B —— x 处 A 组元和 B 组元的浓度。

式(7.121)、式(7.122)后面等号成立的依据为菲克第一定律。

根据扩散中晶体各点密度不变的条件,有:

$$C_A(x) + C_B(x) = \text{const}$$

所以

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7.123)$$

为了求出 D_A, D_B, \tilde{D} 三者之间的关系,将式(7.121)、式(7.122)、式(7.123)联立并消去 v 得:

$$(C_A D_B + C_B D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} = \tilde{D} (C_A + C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$\frac{C_A}{C_A + C_B} D_B + \frac{C_B}{C_A + C_B} D_A = \tilde{D}$$

即

$$N_A D_B + N_B D_A = \tilde{D} \quad (7.124)$$

式中 N_A, N_B —— A, B 组元在合金中的摩尔分数。

由式(7.121)、式(7.122),利用 $J_A = -J_B$,得晶面(亦即克肯达尔标志面)的迁移速度

$$\left. \begin{aligned} v &= (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x} \\ v &= (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7.125)$$

式(7.124)、式(7.125)合称为达肯方程。式中 D_A 及 D_B 分别是组元 A 及 B 在浓度梯度下的扩散系数,称为分扩散系数(亦称偏扩散系数); \tilde{D} 为综合扩散系数(亦称化学扩散系数或互扩散系数)。由式(7.124)可知,对 \tilde{D} 影响大的是摩尔分数小的组元。

通过实验可以测量标志物的迁移速度。已知位移量与时间的关系为:

$$l = b\sqrt{t} \quad (7.126)$$

式中 l ——标志物移动距离;

b ——比例常数。

则界面的迁移速度为:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{d(b\sqrt{t})}{dt} = \frac{l}{2t} \quad (7.127)$$

在一定浓度下,通过实验测定综合扩散系数 \tilde{D} ,标志物移动速度 v ,再根据式(7.124)、式(7.125)可求出分扩散系数 D_A, D_B 。

由式(7.124)可以看出,综合扩散系数 \tilde{D} 不代表一种原子的扩散系数,一般情况下 $\tilde{D} \neq D_A \neq D_B$,只有当样品中组元 A (或 B)很少时,才有 $\tilde{D} \approx D_A$ (或 $\tilde{D} \approx D_B$)。当 $C_A = C_B$ 时, $\tilde{D} =$

$\frac{1}{2}(D_A + D_B)$, 即综合扩散系数为两个分扩散系数的算术平均值。如果 $D_A = D_B$, 则原始界面的移动速度 v 为零。这说明原始界面的移动正是由于两个组元的分扩散系数不等所引起的。对 Cu-30%Zn 和纯铜的扩散偶, 刚开始扩散时, 标志面上 Zn 的摩尔分数 $N_{Zn} = 22.5\%$, 根据达肯的计算结果, 该浓度下 $D_{Cu} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{Zn} = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; $\frac{D_{Zn}}{D_{Cu}} = 2.3$ 。而当 $N_{Zn} \rightarrow 0$ 时, $\tilde{D} \approx D_{Zn}$, 此时 $D_{Zn} = 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 可见浓度由 0 增至 22.5% Zn, D_{Zn} 增加了 17 倍。

下面再讨论一下菲克定律。在菲克定律一节中只讨论了一个通量方程 $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$, 那时隐含着一个假定, 认为二元系统在扩散时两组元反向扩散, 它们的扩散系数是相同的, 虽然有两个方程:

$$\left. \begin{aligned} J_{A1} &= -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ J_{B1} &= -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7.128)$$

只要研究其中的一个就够了。现在我们的认识深入了一步, 知道 D_A 可以不等于 D_B , 式(7.128)是对动坐标而言, 是描述纯扩散性流动的。人们原先的设想, 对于固定坐标系还是对的, 不过应当把菲克定律理解为:

$$\left. \begin{aligned} J_A &= -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ J_B &= -\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7.129)$$

这里的通量为纯扩散性流动和整体迁移的总和, \tilde{D} 为系统的综合扩散系数。式(7.129)正是人们经常采用的菲克定律。

对于 CoO 和 NiO 在高温时的相互扩散过程, 由于这两者能形成固溶体 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$, 此过程的实质是 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 在固定的氧离子基质中的扩散。其互扩散系数 $\tilde{D} = (D_{\text{Ni}} N_{\text{Co}} + D_{\text{Co}} N_{\text{Ni}})$, 利用式(7.113)、式(7.114)得:

$$\tilde{D} = (D_{\text{Ni}}^* N_{\text{Co}} + D_{\text{Co}}^* N_{\text{Ni}}) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{Co}}}{d \ln N_{\text{Co}}} \right) \quad (7.130)$$

式中 $N_{\text{Co}}, N_{\text{Ni}}$ —— $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 的摩尔分数;

$D_{\text{Co}}^*, D_{\text{Ni}}^*$ —— $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 的自扩散系数。

由于此固溶体近似于理想溶液, 故有:

$$\tilde{D} = N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + (1 - N_{\text{Co}}) D_{\text{Co}}^* \quad (7.131)$$

图 7.31(a)是按式(7.131)计算的 \tilde{D} 值与实测值比较;(b)是 Co^{60} 和 Ni^{57} 在 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$ 晶体中的示踪扩散系数。可以看到, 式(7.131)关系与实测结果是良好一致的, 图 7.32 示出几种特定组成的氧化物的相互扩散系数。

到现在为止, 我们已经接触到 3 个平面:

S_0 ——原始焊接面, 对于固定的空间坐标系, 在扩散中其位置是不变的;

S_M ——侯野面, 其物理意义是在扩散过程中, 向两个相反方向流过此面的物质的量相等;

S_I ——克肯达尔标记面, 可以认为是固定在某一晶面上的动坐标系, 在不等量原子交换

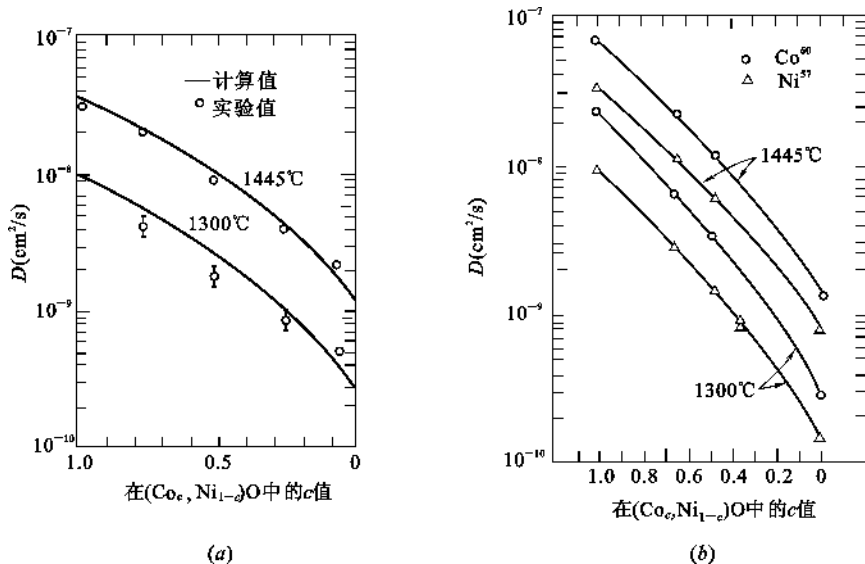


图 7.31 $(\text{Co},\text{Ni})\text{O}$ 晶体中的互扩散

(a) 在 1300°C 和 1445°C 的空气介质中相互扩散系数计算值与实测值比较;

(b) 在 $(\text{Co},\text{Ni})\text{O}$ 晶体中 Co^{60} 、 Ni^{57} 的示踪扩散系数

的扩散中,其运动速度为 v 。

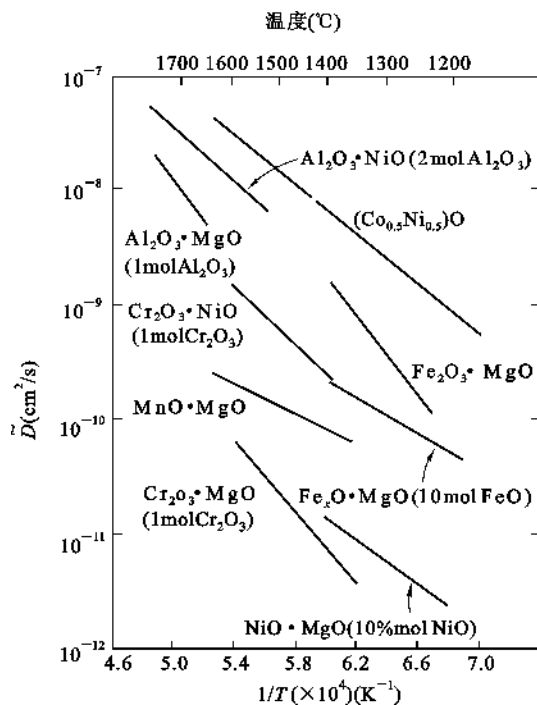


图 7.32 几种特定氧化物的互扩散系数

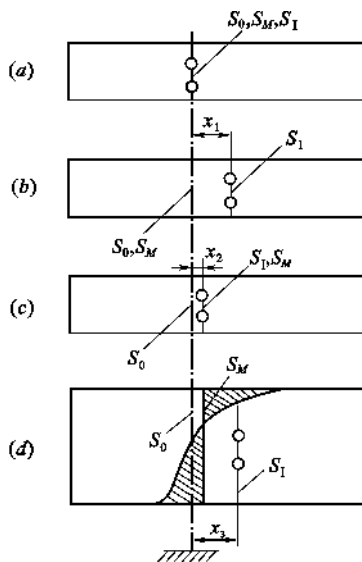


图 7.33 不同条件下, S_0 、 S_M 、 S_1 的位置

在扩散宏观规律的讨论结束之前,总结一下在不同条件下 3 个平面相对位置的变化规律,以建立扩散过程中物质流动的明晰图像,见图 7.33。

(a) $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 且 $D_A = D_B$, 即浓度不随时间变化, 本征扩散系数相同。由式(7.125), $v = 0$,

动坐标系不动, 所以 $S_0 = S_I$; 对固定坐标系, 由式(7.117)至式(7.123), $J_{A1} = -J_{B1} = J_A = -J_B$, 所以 $S_0 = S_M$ 。

(b) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0, D_A \neq D_B$ 时, 对动坐标系, $J_{A1} \neq -J_{B1}$, 所以 $S_I \neq S_0$; 对固定坐标系, $J_A = -J_B$, 所以 $S_0 = S_M$ 。也就是说, 以标记面为准, $J_{A1} \neq -J_{B1}$, 必然引起整体流动。以 S_0 面为准, Zn 过来得多, 又退回去了一部分, Cu 过去得少, 又补充了一部分。经过这样调整以后, 通过 S_0 面的总通量 $J_A = J_B$, 所以 S_0 面也即侯野面。图中 x_1 是克肯达尔效应引起的。

(c) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$, 且 $D_A = D_B$ 时, 由于等量原子交换也会引起标记移动, x_2 是点阵常数变化引起的, 在这种情况下 $S_M \neq S_0, S_I = S_M$ 。

(d) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0, D_A \neq D_B$ 时, $S_M \neq S_0 \neq S_I$, 在 Cu-Zn 系中, 如果扩散退火的时间足够长, 实际观察到的就是如此。

7.6 影响扩散系数的因素

扩散是一个基本的动力学过程, 对材料制备、加工中的性能变化及显微结构形成以及材料使用过程中性能衰减起着决定性的作用, 对相应过程的控制, 往往从影响扩散速度的因素入手来控制, 因此, 掌握影响扩散的因素对深入理解扩散理论以及应用扩散理论解决实际问题具有重要意义。

扩散系数是决定扩散速度的重要参量。讨论影响扩散系数因素的基础常基于式(7.80)

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

从数学关系上看, 扩散系数主要决定于温度和活化能, 显含于函数关系中, 其他一些因素则隐含于 D_0 和 Q 中。这些因素可分为外在因素和内在因素两大类。

7.6.1 外在因素

7.6.1.1 温度的影响

在其他条件一定时, 扩散系数 D 与温度 T 的关系都服从式(7.80)所示的指数规律, 即 $\ln D$ 与 $\frac{1}{T}$ 成线性关系, 直线与纵坐标的截距为 $\ln D_0$, 直线的斜率为 $-\frac{Q}{R}$ 。一些离子在各种氧化物中的扩散系数与温度的关系示于图 7.34, 结合式(7.80)可求出相应活化能。但是扩散活化能还受到扩散物质和扩散介质性质以及杂质和温度等的影响。

扩散系数对温度是非常敏感的, 在固相线附近对于置换型固溶体 $D = 10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 间隙型固溶体 $D = 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; 而在室温时分别为 $10^{-20} \sim 10^{-50} \text{ cm}^2/\text{s}$ 及 $10^{-10} \sim 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{s}$ 量级。因此, 实际扩散过程, 特别是置换型固溶体的扩散过程, 只能在高温下进行, 在室温下是很难进行的。表 7.4 列出了一些常见元素不同温度下在铁中的扩散系数 D 。

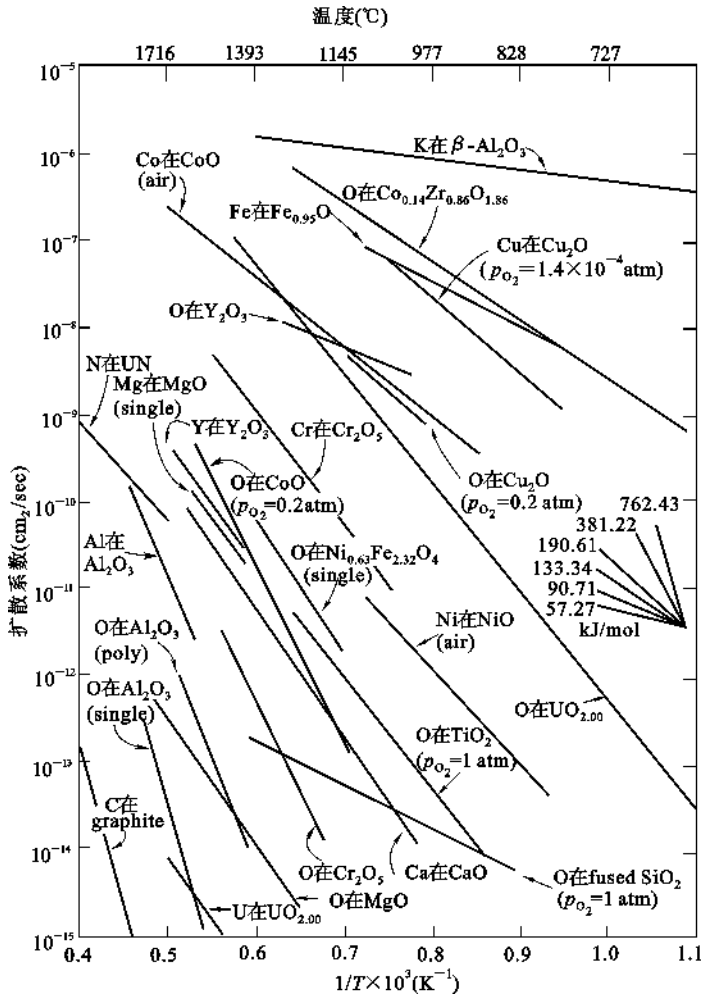


图 7.34 扩散系数与温度的关系

表 7.4 不同温度时的各元素在铁中的扩散系数

扩散元素	扩散温度(℃)	$D \times 10^5 (\text{cm}^2/24\text{h})$	扩散元素	扩散温度(℃)	$D \times 10^5 (\text{cm}^2/24\text{h})$
C	925	1205	Cr	1150	5.9
	1000	3100		1200	15~70
	1100	8640		1300	190~460
Al	900	33	Mo	1200	20~130
	1150	170	W	1280	3.2
Si	960	65		1330	21
	1150	125	Mn	960	2.6
Ni	1200	0.8		1400	830

7.6.1.2 杂质(第三组元)的影响

当均匀晶体中引入第三组元时,一方面可能导致扩散介质产生晶格畸变,另一方面也可能使扩散粒子附加上键力。前者将使扩散系数增大,后者则使之减小。一般说来凡第三组元能与扩散介质形成化合物的,扩散将减慢,而不形成化合物的,则会因使晶格畸变、活化能降低而

加速扩散。

第三组元对二元合金中的组元扩散的影响是比较复杂的。在碳钢中加入强碳化物形成元素 W、Mo、V 等,会使碳原子在铁中的扩散速率明显变慢;加入能溶入碳化物的合金元素 Mn,则对碳原子扩散没有影响;而非碳化物形成元素 Co 等,加速碳的扩散。在铝镁合金中添加 $W_{Zn}=2.7\%$,使镁在铝中的扩散速率减小了一半。

除影响扩散速率外,第三组元的加入还可能改变扩散组元的化学位,从而影响了扩散方向。有一由 Fe-W_C0.44% 和 Fe-W_C0.48%-W_{Si}4% 组成的扩散偶。在初始阶段;如图 7.35(a) 所示,扩散偶中组元碳没有明显的浓度梯度,然而经过 1050℃ 扩散 13d(天)以后,反而有了如图 7.35(b) 所示的浓度分布,界面的富硅一侧的碳浓度急剧减低,而另一侧碳浓度则急剧升高。这说明发生了碳原子由富硅的一侧向另一侧的上坡扩散。这种现象的出现是由于硅提高了合金中碳的化学位,驱使碳由含硅的一侧向不含硅的一侧迁移,以求达到化学位的平衡。图 7.35(c) 显示出经过一段时间扩散后碳化学位的变化。尽管硅的扩散速率比碳要小得多,在 1050℃ 也要发生扩散。图 7.36 给出 Fe-Si-C 三元相图的一角,图中的 A、B 两点分别表示扩散偶界面两侧等距点在扩散前的成分。随着扩散时间的延续,两点的成分将沿着实线中的箭头所指的方向变化,最终都达到 C 点的成分。

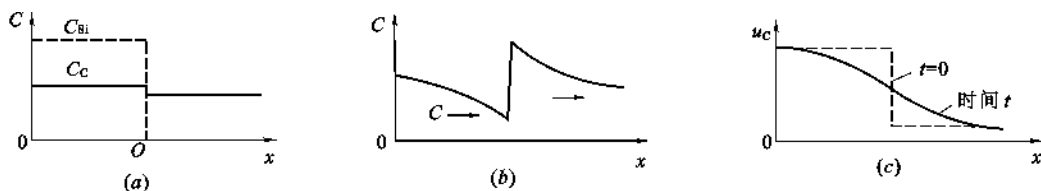


图 7.35 硅对碳在铁中化学位的影响

(a) $t = 0$ 时 Si、C 的浓度分布; (b) 1050℃, 13d 扩散后 C 的浓度分布; (c) C 的化学位变化

7.6.1.3 气氛的影响

气氛的影响与扩散物质和扩散介质的组成以及扩散机构有关,如式(7.85)等所示的氧分压对扩散的影响关系就是一例。

7.6.1.4 固溶体类型的影响

对于形成固溶体系统,则固溶体结构类型对扩散有着显著的影响。间隙型固溶体比置换型固溶体容易扩散,因为间隙扩散机制的扩散激活能小于置换型扩散。间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙,而置换型固溶体中溶质原子通过空位机制扩散时,需要首先形成空位,因而激活能高。H、C 和 N 在 α -Fe 中形成间隙固溶体,它们的扩散激活能分别为 8.2kJ/mol、85.4kJ/mol、76.2kJ/mol,而置换型固溶体的扩散激活能大多在 180~340kJ/mol 范围之内,多数的 $Q \approx 250$ kJ/mol。在置换型固溶体中,组元原子间尺寸差别越小,电负性相差越大,亲和力越强,则扩散越困难。表 7.5 给出不同溶质原子在奥氏体中的扩散激活能数据。

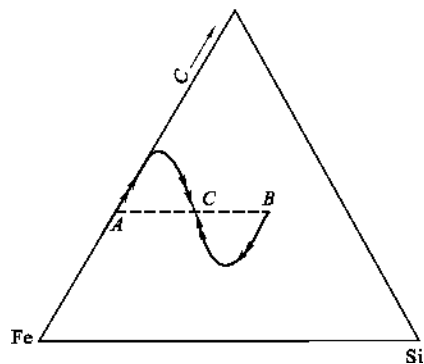


图 7.36 扩散偶界面两侧浓度的变化

表 7.5 溶质原子在奥氏体中的扩散激活能

固溶体类型	置换型						间隙型		
溶质元素	Al	Ni	Mn	Cr	Mo	W	N	C	H
在 γ -Fe 中 Q (kJ/mol)	184	282.5	276	323	247	261.5	146	134	42

7.6.2 内在因素

7.6.2.1 扩散物质性质的影响

一般说来,扩散粒子性质与扩散介质性质间差异越大,扩散系数也越大。这是因为当扩散介质原子附近的应力场发生畸变时,就较易形成空位和降低扩散活化能而有利于扩散。故扩散原子与介质原子间性质差异越大,引起应力场的畸变也愈烈,扩散系数也就愈大。表 7.6 列出若干金属原子在铅中的扩散系数,可以看出当扩散元素与铅所属的周期表第Ⅳ族相隔愈远,活化能愈低。

表 7.6 若干金属在铅中的扩散系数

扩散元素	原子半径(nm)	在铅中的溶解度 极限%(原子比)	扩散元素的熔化 温度(℃)	扩散系数(cm^2/s)
Au	0.144	0.05	1063	4.6×10^{-5}
Ti	0.171	79	303	3.6×10^{-10}
Pb(自扩散)	0.174	100	327	7×10^{-11}
Bi	0.182	35	271	4.4×10^{-10}
Ag	0.144	0.12	960	9.1×10^{-8}
Cd	0.152	1.7	321	2×10^{-9}
Sn	0.158	2.9	232	1.6×10^{-10}
Sb	0.161	3.5	630	6.4×10^{-10}

(1) 原子键力的影响

从扩散的微观机制可以看到,原子迁移到新位置上去时,必须挤开通路上的原子引起局部的点阵畸变,也就是说要部分地破坏原子结合键才能通过。因此,原子键力越强,扩散激活能 Q 值越高。同时也可以预期,反映原子结合能的宏观参量,如熔点 T_m 、熔化潜热 L_m 、升华潜热 L_s 和膨胀系数 α 等与扩散激活能 Q 成正比关系。遵循下面的经验关系:

$$\left. \begin{aligned} Q &= 32T_m \text{ 或 } Q = 40T_m \\ Q &= 16.5L_m \\ Q &= 0.7L_s \\ Q &= 2.4/\alpha \end{aligned} \right\} \tag{7.132}$$

表 7.7 列出了不同晶体结构的纯金属的自扩散常数 D_0 和激活能 Q 的数据。

表 7.7 纯金属的自扩散常数 D_0 和激活能 Q 的数据

类型	金属	T_m (K)	D_0 (cm ² /s)	Q /(kJ/mol)	$\frac{Q}{RT_m}$	DT_m (μm/s)
bcc (碱金属)	Rb	312	0.23	39.4	15.20	5.78
	K	337	0.31	40.8	14.57	14.6
	Na	371	0.242	43.8	14.21	16.4
	Li	454	0.23	55.3	14.66	9.91
	平均	—	0.25 × ÷ 1.15	—	14.66 ± 0.41	10.8 ÷ 1.60
bcc (其他金属)	β-Ti	577	0.40	94.6	19.72	0.108
	Eu	1095	1.00	143.5	15.77	14.2
	Er	1795	4.51	302.4	20.27	0.708
	β-Ti	1933	1.09	251.2	15.64	17.6
	β-Zr	2125	1.34	273.5	15.49	25.2
	Cr	2130	0.20	308.6	17.43	0.536
	V	2163	0.288	309.2	17.20	0.974
	Nb	2741	12.4	439.6	19.30	5.15
	Mo	2890	1.80	460.6	19.18	0.843
	Ta	3269	1.24	413.3	15.21	30.6
	W	3683	42.80	641.0	20.94	3.43
	平均	—	1.60 × ÷ 4.97	—	17.88 ± 2.12	2.85 × ÷ 6.45
fcc	Pb	601	1.37	109.1	21.84	0.0446
	Al	933	1.70	142.0	18.31	1.89
	Ag	1234	0.40	184.6	18.00	0.608
	Au	1336	0.107	176.9	15.93	1.29
	Cu	1356	0.31	200.3	17.78	0.591
	Ni	1726	1.90	279.7	19.50	0.645
	β-Co	1768	0.83	283.4	19.29	0.348
	γ-Fe	1805	0.49	284.1	18.94	0.291
	Pd	1825	0.205	266.3	17.56	0.485
	Th	2023	1.20	319.7	19.02	6.61
	Pt	2046	0.22	278.4	16.37	0.170
	平均	—	0.546 × ÷ 2.63	—	18.41 ± 1.51	0.550 × ÷ 2.79
hcp	Cd _{//c}	594	0.50	109.1	15.4	
	Cd _{⊥c}		1.00	142.0	16.2	
	Zn _{//c}	692	1.30	184.6	15.9	
	Zn _{⊥c}		1.80	176.9	16.7	
	Mg _{//c}	922	10.0	200.3	17.6	
	Mg _{⊥c}		15.0	279.7	17.8	

(2) 晶体结构的影响

晶体结构反映了原子在空间的排列情况,原子排列越紧密,原子间的结合力越强,扩散激活能越高,而扩散系数越小。面心立方点阵比体心立方点阵紧密,铁在面心立方点阵中的自扩散系数 $D_{\gamma\text{-Fe}}$ 与在体心立方点阵的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 相比,两者在 910℃ 相差了两个数量级, $D_{\gamma\text{-Fe}} \approx 300D_{\alpha\text{-Fe}}$ 。同样,间隙原子碳在体心立方铁中的扩散速率也远大于在面心立方铁中,在同一温度下前者约是后者的 100 倍。形成置换型固溶体的 Cr、Mo、W 等也是在铁素体中扩散速率较

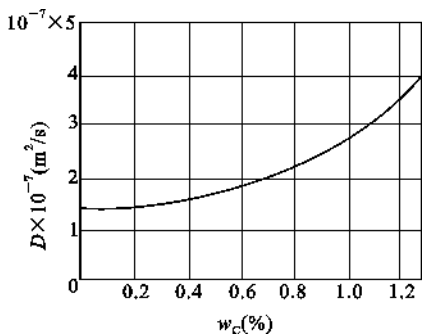


图 7.37 碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系

快。

从表 7.7 的数据可以看出,在对称性高的立方晶系中,没有发现扩散各向异性,而在对称性较低的晶体中,则有明显的扩散各向异性。例如,具有菱方结构的铋,平行与垂直于 c 轴的自扩散系数相差约 1000 倍。

(3) 扩散组元浓度的影响

图 7.37 示出,碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系,可以看出随着碳浓度的增加碳的扩散系数也增加。碳浓度的增加还使铁的自扩散系数增加。图 7.38 给出了 Fe-Ni、Pb-Cu、Cu-Au 合金的液相线和互扩散系数与浓度的关系曲线。图中的曲线表示,若加入的组元使固溶体的熔点降低,则使互扩散系数 \tilde{D} 升高,若使熔点升高,则互扩散系数降低。

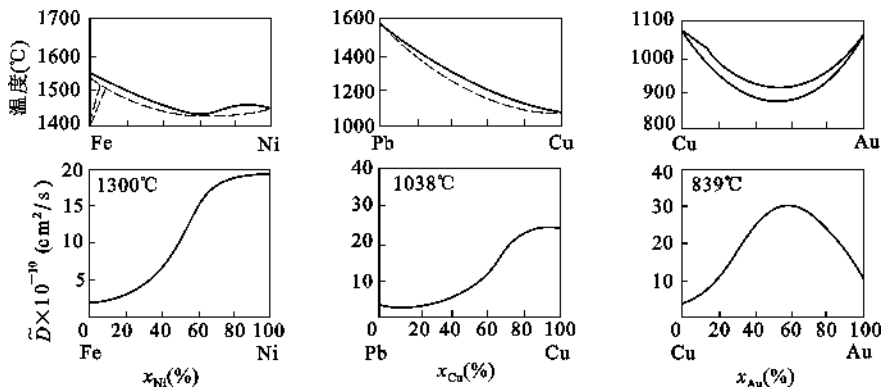


图 7.38 几种合金的相图与互扩散系数

前面曾假定扩散系数不随浓度变化而改变,这是有误差的,只有在稀薄固溶体中,或扩散是在较小的浓度范围内进行时,才可以认为扩散系数是常数。

7.6.2.2 扩散介质结构的影响

通常扩散介质结构愈紧密,扩散愈困难,反之亦然。例如在一定温度下,锌在具有体心立方点阵结构(紧密度较小)的 β -黄铜中的扩散系数大于具有面心立方点阵结构(紧密度较大)的 α -黄铜中的扩散系数。同样,同一物质在晶体中的扩散系数要比在玻璃或熔体中小几个数量级,而同一物质在不同的玻璃中的扩散系数随玻璃密度而变化。如氢原子在石英玻璃中的扩散远比在钠钙玻璃中为大,因为后者比前者结构更为紧密。

【例 7.6】 912℃铁具有同素异构转变,试比较碳在面心立方铁和体心立方铁中扩散系数的大小,并对差别进行解释。已知扩散系数的相关数据为:

$$D_{bcc} = 0.011 \exp\left(-\frac{20900 \times 4.18}{RT}\right) \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

$$D_{fcc} = 0.23 \exp\left(-\frac{32900 \times 4.18}{RT}\right) \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

【解】 912℃时

$$D_{bcc} = 0.011 \exp\left(-\frac{20900 \times 4.18}{8.31 \times 1185}\right) = 1.52 \times 10^{-6} \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

$$D_{fcc} = 0.23 \exp\left(-\frac{32900 \times 4.18}{8.31 \times 1185}\right) = 1.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

在相同条件下,碳在体心立方铁中的扩散系数比在面心立方铁中的快,主要是因为体心立方结构的堆积因子较面心立方的小。

7.6.2.3 位错、晶界和表面对扩散的影响

以上讨论的都限于原子(或缺陷)通过晶格的扩散或体积扩散。实际上,处于晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格上的原子,它们扩散所需的活化能也较小,相应的扩散系数较大。因此晶界、表面和位错往往会成为原子(或缺陷)扩散的快速通道,从而对扩散速度产生重要的影响。

(1) 表面、界面的影响

考虑到沿界面扩散的通量 J 可以用下式表示:

$$J = -Df_e \frac{dC}{dx} \quad (7.132)$$

此处 f_e 是对一个已知扩散机构中,扩散界面占总面积的有效分数。对纯体积扩散 $f_e = 1$ 。如有界面扩散参与,情况就不同了。如图 7.39 所示,表面扩散发生在厚度为 δ 的区域内,其中 $f_e = \frac{2\delta}{r}$ 。因 δ 值通常为 0.5nm

左右,故对 $r = 10^{-2}\text{m}$ 的棒, $f_e = 10^{-7}$ 。尽管在高温时,界面扩散系数较体积扩散系数一般约大 10^4 ,相比之下,通过表面的扩散通量仍只占不大的部分(占 10^{-3} 左右)而可忽略。只有当该试棒或晶粒尺寸小到 $10\mu\text{m}$

以下,表面扩散才和体积扩散具有相同程度或更为重要,在这样小的情况下,弯曲表面引起的额外推动力也将变得重要了。

(2) 位错的影响

位错对扩散的效应,一般仅在温度相当低时才能觉察到。如图 7.39 所示的位错线,其 $f_e = \left(\frac{\delta}{r}\right)^2$ 。若 $r = 10^{-2}\text{m}$,则 $f_e = 10^{-5}$,当位错密度较高如达到 10^7 条,则 $f_e \approx 10^{-8}$ 。所以高

温时沿位错线扩散通量是很小的。但位错扩散系数和自扩散系数之比 $\frac{D_d}{D}$ 是随温度降低而增大的。只有当温度较低,位错密度足够大时,位错扩散的贡献才能与体积扩散相比拟而显得重要。

(3) 晶界的影响

晶界扩散现象是更为复杂的。有人用 Ni^{2+} 扩散到 MgO 双晶及其多晶试样,以研究晶界对扩散的影响,发现沿 NiO 晶界法线方向两边晶粒体内渗透的速度,明显地随晶粒尺寸而变化。从图 7.40 可见,晶粒尺寸愈小,渗入的深度和浓度也愈大,说明晶界扩散的影响也随之加剧。

图 7.41 是用富含 O^{18} 的气相与 Al_2O_3 单晶和多晶进行氧扩散的试验结果,它清楚表明晶界使扩散加强。同样发现,对 Fe_2O_3 、 CoO 和 SrTiO_3 沿晶界或位错的氧扩散也有所加强,但对 BeO 、 UO_2 、 Cu_2O 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 和钽铝石榴子石却没有得到预期的加强作用。反之, UO_2 、

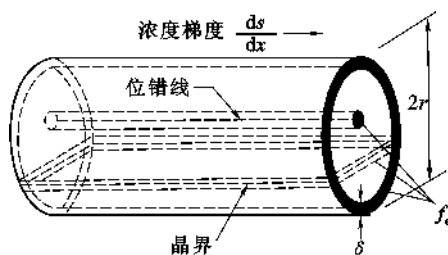


图 7.39 在晶体表面、晶界和位错线扩散时,有效扩散面积示意图

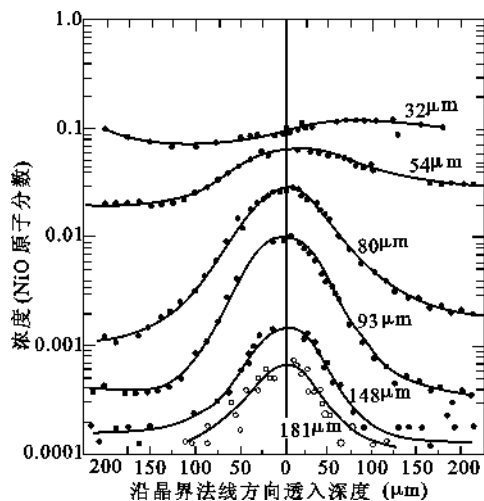


图 7.40 Ni^{2+} 沿 MgO 晶界法线方向透入深度的浓度分布图

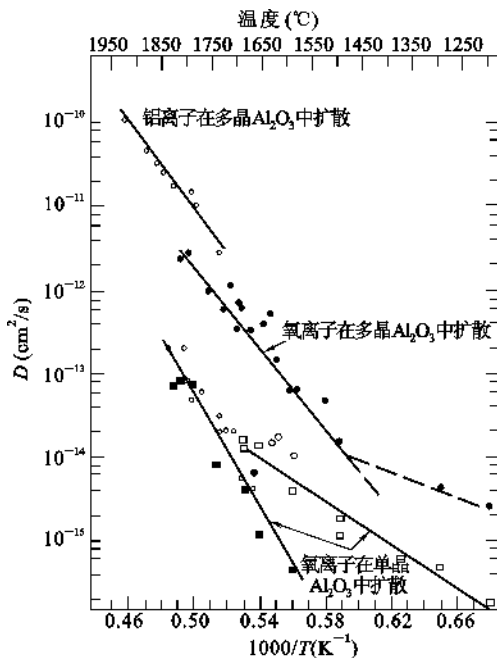


图 7.41 O^{2-} 和 Al^{3+} 在氧化铝单晶和多晶体中的自扩散系数

SiTiO_3 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 有正离子扩散的加强作用,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 BeO 则没有。这种晶界扩散中仅有一种离子优先扩散的现象是与该组成晶粒的晶界电荷有关,即与晶界电荷符号相同的离子有优先扩散的加强作用。由此可见,这种晶界中过剩的离子迁移机构,似乎是晶界扩散加强效应的原因。若果真如此,那么异性杂质的浓度将影响晶界上电荷及其增加的离子的浓度。

【例 7.7】 设有一纯钨与钨-钍合金构成的扩散偶。合金中钍原子的含量为 $1\text{atm}\%$ 。在 2000°C 扩散处理几分钟后,得到厚度为 0.01cm 的过渡带。试求当扩散分别为(a)体积扩散、(b)晶界扩散、(c)表面扩散时,钍原子的扩散通量是多少?

已知钍在钨中的表面扩散、晶界扩散及体积扩散系数分别为:

$$0.47 \exp\left(-\frac{66400 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$0.74 \exp\left(-\frac{90000 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$1.00 \exp\left(-\frac{120000 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

金属钨的结构为体心立方结构,点阵常数为 0.3165nm 。

【解】 单位体积钨的原子数:

$$\frac{W_{\text{atm}}}{V} = \frac{2}{(0.3165 \times 10^{-7})^3} = 6.3 \times 10^{22} \text{ atm}/\text{cm}^3$$

钨-钍($1\text{atm}\%$)合金中,钍原子数:

$$C_{\text{Th}} = 0.01 \times 6.3 \times 10^{22} = 6.3 \times 10^{20} \text{ atm}/\text{cm}^3$$

在纯钨中,钍原子数为零,故浓度梯度为:

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0 - 6.3 \times 10^{20}}{0.01} = -6.3 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^4$$

(a) 体积扩散

$$D = 1.00 \exp\left(-\frac{120000 \times 4.18}{8.31 \times 2273}\right) = 2.89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -2.89 \times 10^{-12} \times (-6.3 \times 10^{22}) = 1.82 \times 10^{11} \text{ Th atm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

(b) 晶界扩散

$$D = 0.74 \exp\left(-\frac{90000 \times 4.18}{8.31 \times 2273}\right) = 1.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -1.64 \times 10^{-9} \times (-6.3 \times 10^{22}) \\ = 1.03 \times 10^{14} \text{ Th atm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

(c) 表面扩散

$$D = 0.47 \exp\left(-\frac{66400 \times 4.18}{8.31 \times 2273}\right) = 1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -1.9 \times 10^{-7} \times (-6.3 \times 10^{22}) \\ = 1.2 \times 10^{16} \text{ Th atm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

本章小结

固体中的扩散是极具研究和应用价值的动力学现象,对材料中动力学过程的进行及控制具有决定性作用,是一个基本的动力学过程。对材料加工过程中显微结构的形成及材料使用过程中的性能变化具有重要影响。

根据扩散机制,如果材料内部存在浓度梯度,物质就会通过固体材料运动,特别是在高温下更是如此。无机材料的烧结、粉末冶金及扩散连接、聚合物的共混及改性都包含扩散过程。此外,用于材料显微结构或组织结构及材料性能控制的许多处理工艺及强化机制,都受扩散过程的控制。材料使用期间,特别是高温下使用时,其结构及性能的稳定性也取决于扩散。通过有意识地抑制扩散过程的进行,可以形成非平衡相,从而制备出许多性能优异的材料。

思考题与习题

7.1 解释并区分下列概念:

- (1) 稳定扩散与不稳定扩散;
- (2) 本征扩散与非本征扩散;
- (3) 自扩散与互扩散;
- (4) 扩散系数与扩散通量。

7.2 浓度差会引起扩散,扩散是否总是从高浓度处向低浓度处进行?为什么?

7.3 当锌向铜内扩散时,已知在 x 点处锌的含量为 2.5×10^{17} 个锌原子/ cm^3 , 300°C 时每分钟每 1mm^2 要扩散 60 个锌原子,求与 x 点相距 2mm 处锌原子的浓度。(已知锌在铜内的扩散体系中 $D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 18.81 \text{ kJ/mol}$ 。)

7.4 对含碳量 $0.1\text{wt}\%$ 的钢表面进行渗碳强化处理,渗碳时,钢所接触的高温气氛使钢表面的碳浓度最高达到 $1.2\text{wt}\%$ 。然后,碳向钢表面内部扩散。为了获得最佳性能,钢必须在其表面下 0.2cm 深处具有

0.45wt%的碳,如果扩散系数是 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,试求渗碳工序需要多长时间?

7.5 已知氢和镍在面心立方铁中的扩散数据为 $D_{\text{H}} = 0.0063 \exp\left(-\frac{10300 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $D_{\text{Ni}} = 4.1 \exp\left(-\frac{64000 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$,试计算 1000°C 的扩散系数,并对其差别进行解释。

7.6 在钢棒的表面,每 20 个铁的晶胞中含有一个碳原子,在离表面 1mm 处每 30 个铁的晶胞中含有一个碳原子,已知铁为面心立方结构($a = 0.365 \text{ nm}$), 1000°C 时碳的扩散系数为 $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,求每分钟内因扩散通过单位晶胞的碳原子数是多少?

7.7 在恒定源条件下 820°C 时,钢经 1h 的渗碳,可得到一定厚度的表面渗碳层,若在同样条件下,要得到两倍厚度的渗碳层需要几个小时?

7.8 在不稳定扩散条件下 800°C 时,在钢中渗碳 100min 可得到合适厚度的渗碳层,若在 1000°C 时要得到同样厚度的渗碳层,需要多少时间($D_{800} = 2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{1000^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)?

7.9 在制造硅半导体器件中,常使硼扩散到硅单晶中,若在 1600K 温度下,保持硼在硅单晶表面的浓度恒定(恒定源半无限扩散),要求距表面 10^{-3} cm 深度处硼的浓度是表面浓度的一半,问需要多长时间(已知 $D_{1600^\circ\text{C}} = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当 $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5$ 时, $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.5$)?

7.10 Zn^{2+} 在 ZnS 中扩散时, 563°C 时的扩散系数为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$; 450°C 时的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$,求:

- (1) 扩散的活化能和 D_0 ;
- (2) 750°C 时的扩散系数;
- (3) 根据你对结构的了解,请从运动的观点和缺陷的产生来推断激活能的含义;
- (4) 根据 ZnS 和 ZnO 相互类似,预测 D 随硫的分压而变化的关系。

7.11 实验测的不同温度下碳在钛中的扩散系数分别为 $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (736°C)、 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (782°C)、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (838°C)。(a) 请判断该实验结果是否符合 $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$; (b) 请计算扩散活化能 $[\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})]$,并求出在 500°C 时碳的扩散系数。

7.12 在某种材料中,某种粒子的晶界扩散系数与体积扩散系数分别为 $D_{\text{gb}} = 2.00 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$ 和 $D_v = 1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$,试求晶界扩散系数和体积扩散系数分别在什么温度范围内占优势?

7.13 假定碳在 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方)和 $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方)中的扩散系数分别为:

$$D_\alpha = 0.0079 \exp(-83600/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_\gamma = 0.21 \exp(-141284/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

计算 800°C 时各自的扩散系数,并解释其差别。

7.14 碳、氮、氢在体心立方铁中的扩散激活能分别为 84 kJ/mol 、 75 kJ/mol 和 13 kJ/mol ,试对此差异进行分析和解释。

7.15 MgO 、 CaO 、 FeO 均具 NaCl 结构,在各晶体中它们的阳离子扩散活化能分别为: Na^+ 在 NaCl 中为 171.38 kJ/mol 、 Mg^{2+} 在 MgO 中为 346.94 kJ/mol 、 Ca^{2+} 在 CaO 中为 321.86 kJ/mol 、 Fe^{3+} 在 FeO 中为 96.14 kJ/mol ,试解释这种差异的原因。

7.16 试分析离子晶体中,阴离子扩散系数一般都小于阳离子扩散系数的原因。

7.17 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$ 。

7.18 试讨论从室温到熔融温度范围内,氯化锌添加剂对 NaCl 单晶中所有离子(Zn^{2+} 、 Na^{2+} 、 Cl)的扩散能力的影响。

7.19 试推测在贫铁的 Fe_3O_4 中氧分压和铁离子扩散的关系;试推测在铁过剩的 Fe_3O_4 中氧分压和氧扩散的关系。

8 材料中的相变

本章提要

在一定条件(温度、压力或特定的外场等)下,物质将以一种与外界条件相适应的聚集状态或结构形式存在,这种形式就是相。相变是指在外界条件发生变化的过程中,物相于某一特定的条件下(或临界值时)发生突变。突变可以体现为:(1)从一种结构变化为另一种结构,例如气相、液相和固相间的相互转变,或在固相中不同晶体结构或聚集状态之间的转变;(2)化学成分的不连续变化,例如固溶体的脱溶分解或溶液的脱溶沉淀;(3)某些物理性质突变,如顺磁体-铁磁体转变,顺电体-铁电体转变,正常导体-超导体转变等,反映了某一种长程有序相的出现或消失;又如金属-非金属转变,液态-玻璃态转变等,则对应于构成物相的某一种粒子(电子或原子)在两种明显不同的状态(如扩展态与局域态)之间的转变。上述三种变化可以单独地出现,也可以两种或三种变化兼而有之。如脱溶沉淀往往是结构与成分的变化同时发生,铁电相变则总是和结构相变耦合在一起的,而铁磁相的沉淀析出则兼备三种变化。

相变理论要解决的问题无非是:(1)相变为何会发生?(2)相变是如何进行的?前一个问题的热力学答案是明确的,但不足以解决具体问题,有待于微观理论将一些参量计算出来。后一个问题的处理则涉及物理动力学(Physical Kinetics)、晶格动力学、各向异性的弹性力学,乃至远离平衡态的形态发生(Morphogenesis)。这方面的理论还处于从定性或半定量阶段向定量阶段过渡的状态。对相变过程基本规律的学习、研究和掌握,有助于人们合理、科学地优化材料制备的工艺过程,并对材料性能进行能动地设计和剪裁,具有重要意义。

8.1 相变概述

8.1.1 相变分类

相变的种类和方式很多,特征各异,很难将其归类,常见的分类方法如下。

8.1.1.1 按物态变化分类

按物态变化及含义不同,相变分为狭义相变和广义相变。狭义相变仅限于同组成的两固相之间的结构转变,即相变是物理过程,不涉及化学反应。如单元系统的晶型转变, $S_1 \rightleftharpoons S_2$ 。广义相变包括相变前后相组成发生变化的情况,包括多组分系统的反应。类型很多,如 $V \rightleftharpoons L$ 、 $V \rightleftharpoons S$ 、 $L \rightleftharpoons S$ 、 $S_1 \rightleftharpoons S_2$ 、 $L_1 \rightleftharpoons L_2$ 等。

8.1.1.2 按热力学分类

(1) 按转变方向分类

可分为可逆与不可逆相变。可逆相变在加热和冷却时晶型之间发生互为可逆的变化,反映在相图上的特征是转变温度低于两种晶型的熔点。不可逆相变是指高能量的介稳相向能量相对较低的物相之间的转变,相图上的特征是转变温度(虚拟)高于两种晶型的熔点。

(2) 按化学位偏导数的连续性分类

从热力学观点看,两相能够共存的条件是化学位相等。此时的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。根据临界温度、临界压力时化学位各阶偏导数的连续性,相变分为一级相变、二级相变等。

① 一级相变

在临界温度、临界压力时,两相化学位相等,但化学位的一阶偏导数不相等的相变。

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_2 \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T\end{aligned}\quad (8.1)$$

由于 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}$, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}$, 因此,相变时 $\Delta S \neq 0$ 、 $\Delta V \neq$

图 8.1 一级相变时两相的自由焓、熵及体积的变化

0,如图 8.1 所示。反映在宏观性质上,相变时体系热焓 H 发生突变,热效应较大,体积膨胀或收缩。大多数的 $S \rightleftharpoons L$ 、 $S \rightleftharpoons V$ 、 $S \rightleftharpoons S$ 、 $L \rightleftharpoons V$ 相变都属于一级相变,这是最常见的

的相变类型。

② 二级相变

相变时化学位及其一阶偏导数相等,而二阶偏导数不相等的相变。

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_2, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_p, \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}\right)_T, \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial p}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial p}\right)\end{aligned}\quad (8.2)$$

由于

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = -V\beta, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = V\alpha \quad (8.3)$$

式中 C_p ——恒压热容;

$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ——材料压缩系数;

$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ——材料体膨胀系数。

可见二级相变时,体积及热效应无突变,但 $\Delta C_p \neq 0$ 、 $\Delta \beta \neq 0$ 、 $\Delta \alpha \neq 0$,即热容、压缩系数和体膨胀系数发生突变,如图 8.2 所示。一般合金的有序-无序转变、铁磁体-顺磁体转变、超导态转变、液氮的 λ 转变等属于二级相变,液相-玻璃态转变近似为二级相变。

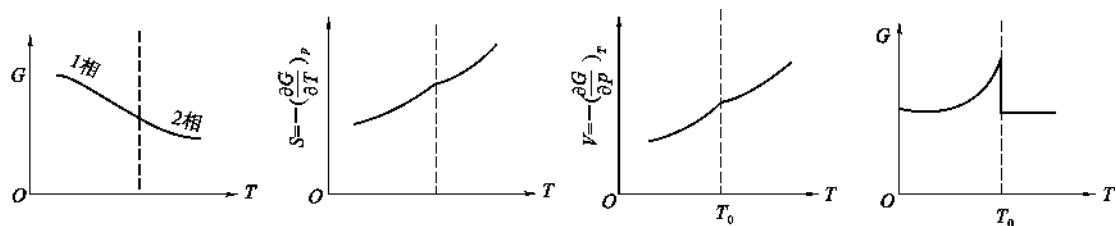


图 8.2 二级相变时的自由焓、熵、体积及热容的改变

在相变时化学位及其一阶、二阶偏导数相等,但三阶偏导数不相等的相变称为三级相变。量子统计爱因斯坦-玻色凝结现象属于三级相变。二级以上的相变称为高级相变,一般高级相变很少,大多数相变为低级相变。以此类推,化学位及其前 $(n-1)$ 阶偏导数相等, n 阶偏导数不相等的相变为 n 级相变。

关于相变时的 $\frac{dp}{dT}$,发生一级相变时, $\frac{dp}{dT}$ 符合 Clausius-Clapayron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (8.4)$$

而在二级相变时, $\frac{dp}{dT}$ 符合 Ehrenfest 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

或

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\beta_2 - \beta_1} \quad (8.5)$$

8.1.1.3 按动力学分类

(1) 按原子迁移特征分类

根据相变过程中质点的迁移情况,相变可分为扩散型和无扩散型相变。

在相变时,依靠原子(离子)的扩散来进行的相变称为扩散型相变。如晶型转变、熔体结晶、有序-无序转变等。相变过程不存在原子(离子)的扩散,或虽存在扩散但不是相变所必需的或不是主要过程的相变即为无扩散型相变,如合金中的马氏体转变。

(2) 按结构变化及转变速度快慢分类

可分为重构型相变和位移型相变。相变前后有旧键破坏和新键形成,相变需要的能量高、速度慢,此类相变为重构型相变;相变时只是原子间键长、键角的调整,没有旧键破坏和新键形成,相变需要的能量低、速度快,这类相变为位移型相变。

8.1.1.4 按相变机理分类

按相变机理不同可将相变分为成核-生长相变、连续型相变(Spinodal 分解)、有序-无序转变和马氏体相变。

成核-生长相变是由组成波动程度大、空间范围小的起伏开始发生的相变,初期起伏形成新相核心,然后是新相核心长大,有均匀成核与非均匀成核两类。

连续型相变是由组成波动程度小、空间波动范围广的起伏引起的相变,即起伏连续地生长而形成新相,包括 Spinodal 分解、连续有序化相变及颗粒粗化相变等。

有序-无序转变包括位置、位向以及电子和核旋转状态的有序-无序转变。位置的有序无

序是原子占据不同的亚晶格造成的,如 Cu-Zn 合金,有序的低温结构相应于两种相互贯穿的简单立方结构,当温度升高时,Cu 和 Zn 开始易位,当两种原子占据晶格结点的几率相等时,结构变为体心立方,形成高温无序结构。位向(空间方向)无序发生于多原子基团占据晶格位置的情况下,结晶时基团取向可能多于一个方向,这时就可发生有序-无序转变。当存在不成对电子或自旋电子时,原子或离子犹如小磁极子,当其呈平行有序排列时,晶体具有磁性。温度升高,有序排列降低,完全无序时,晶体变成顺磁体。

马氏体相变是结构畸变型相变,动力学上转变速率很快,有结晶学上的突出特征,在合金系统及氧化物系统均有发生。

8.1.1.5 其他分类

Christian 将相变分为非均匀相变和均匀相变两类。前者对应于成核-生长相变,一般把体系空间分为未经相变的部分和已经相变的部分。两者由界面分隔,由母相中成核,而后长大来进行。均匀相变是指整个体系均匀地发生相变,其新相成分和(或)有序参量逐步地接近稳定相的特征,这类相变由整个体系通过过饱相和过冷相内原始小的起伏“连续”地(相界面不明显)扩展而进行的,即连续型相变。无须成核过程,由起伏直接长大为新相。此外,对于金属及合金中的相变,也有详细的分类方法,这里不再详述。

8.1.2 相变的条件

8.1.2.1 相变过程的温度条件

由热力学可知,在等温、等压下有:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在平衡条件下, $\Delta G=0$,则有 $\Delta H - T\Delta S=0$

$$\Delta S = \Delta H/T_0 \quad (8.6)$$

式中 T_0 ——相变的平衡温度;

ΔH ——相变热。

若在任意一温度的不平衡条件下,则有:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$$

若 ΔH 与 ΔS 不随温度而变化,将式(8.6)代入上式得:

$$\Delta G = \Delta H - \frac{T\Delta H}{T_0} = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (8.7)$$

从式(8.7)可见,相变过程要自发进行,必须有 $\Delta G < 0$,则 $\frac{\Delta H \Delta T}{T_0} < 0$ 。若相变过程放热(如凝聚、结晶等) $\Delta H < 0$,要使 $\Delta G < 0$,必须有 $\Delta T > 0$, $\Delta T = T_0 - T > 0$,即 $T_0 > T$,这表明系统必须“过冷”,即系统实际温度比理论相变温度要低,才能使相变过程自发进行。若相变过程吸热(如蒸发、熔融等) $\Delta H > 0$,要满足 $\Delta G < 0$ 这一条件则必须 $\Delta T < 0$,即 $T_0 < T$,这表明系统要自发相变则必须“过热”。由此可得:相变驱动力可以表示为过冷度(过热度)的函数,因此相平衡理论温度与系统实际温度之差即为相变过程的推动力。

8.1.2.2 相变过程的压力和浓度条件

从热力学知道,在恒温可逆非体积功为零时:

$$dG = Vdp$$

对理想气体而言

$$\Delta G = \int V dp = \int \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

当过饱和蒸汽压力为 p 的气相凝聚成液相或固相(其平衡蒸汽压力为 p_0)时,有

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (8.8)$$

要使相变能自发进行,必须 $\Delta G < 0$, 即 $p > p_0$, 也即使凝聚相变自发进行,系统的饱和蒸汽压应大于平衡蒸汽压 p_0 。这种过饱和蒸汽压差为凝聚相变过程的推动力。

对溶液而言,可以用浓度 C 代替压力 p , 式(8.8)写成

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_0}{C} \quad (8.9)$$

若是电解质溶液还要考虑电离度 α , 即一个摩尔电解质能离解出 α mol 离子, 则

$$\Delta G = \alpha RT \ln \frac{C_0}{C} = \alpha RT \ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C} \right) \approx \alpha RT \cdot \frac{\Delta C}{C} \quad (8.10)$$

式中 C_0 ——饱和溶液浓度;

C ——过饱和溶液浓度。

要使相变过程自发进行,应使 $\Delta G < 0$, 由于式(8.10)右边 α 、 R 、 T 、 C 都为正值,则必须 $\Delta C < 0$, 即 $C > C_0$, 液相要有过饱和浓度,它们之间的差值($C - C_0$)即为这一相变过程的推动力。

综上所述,相变要自发进行,系统必须过冷(过热)或过饱和,此时系统温度、浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力之差值即为相变过程的推动力。

8.2 液相-固相的转变——成核-生长相变

从热力学观点看,每种物质都有各自稳定存在的热力学条件,高温下物质处于液体或熔体状态,在熔点或液相线以下的温度下长时间保温,系统最终都会变成晶体。从相变机理上看,液-固相变及绝大多数固-固相变按照成核-生长机制进行相变,新相形成包括成核和长大两个过程。动力学上描述液-固相变(成核-生长相变)时常以成核速率、长大速率、总结晶速率等来描述。成核速率(核化速率)是指单位时间、单位体积母相中形成的新相核心的数目;长大速率(晶化速率)通常以新相的线生长速率表示,是指单位时间新相尺寸的增加;总结晶速率则以新相与母相的体积分数随温度、时间的变化来表征。下面分别予以叙述。

8.2.1 晶核生成速率(核化速率)

液相或熔体处于过冷状态时,由于质点的热运动引起组成和结构的各种起伏,使一部分质点从高自由焓状态转变为低自由焓状态而形成新相,造成系统体积自由焓($\Delta G_V'$)降低,同时,由于新相与母相之间形成新的界面时需要做功,造成系统界面自由焓(ΔG_S)增加。若新相与母相之间存在应变能,则应考虑应变能改变 ΔG_E 。因此,当形成为半径 r 的球形新相时,整个系统自由焓的变化 ΔG_r 应为上述各项之代数和,即

$$\Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{LS} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_E \quad (8.11)$$

式中 r ——球形新相区的半径;

γ_{LS} ——液-固界面能(假定没有方向性);

ΔG_V 、 ΔG_E ——除去界面能外单位体积的自由焓和应变能的变化。

对于液-固相变,由于母相具有流动性,结构容易调整,可不考虑新相与母相之间的应变能。当起伏小,形成颗粒很小时,界面面积相对于体积的比例大,系统的自由焓增加,新生相的饱和蒸气压和溶解度都大,会蒸发或溶解而消失于母相。这种较小的不能稳定长大成新相的区域称为核胚(Embryo)。随着起伏的增大,界面对体积的比例就减小。当起伏达一定大小(临界值)时,系统自由焓变化由正值变为负值,这时随新相尺寸的增加系统自由焓降低。这种可以稳定成长的新相称为晶核(Nucleus)。因此要使液体或熔体结晶,首先必须产生晶核(核化),然后使晶核进一步长大(晶化)。液体结晶的速率决定于晶核的生成速率及晶体生长速率。

核化分为均态核化和非均态核化两种。均态核化是在均匀介质中进行,在母相中各处核化可能性相同。非均态核化是在异相界面上进行的成核,如容器壁、气泡界面或附于外加物(杂质或晶核剂)处。

8.2.1.1 均态核化速率

从液相中形成晶核,不仅包含了一种液-固相的转变,而且还需要形成固-液界面。假定在恒温恒压下,从过冷液体形成的新相呈球形,不考虑应变能时,自由焓的变化可以写为:

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS} \quad (8.12)$$

式(8.12)中右边第一项表示液-固相转变时自由焓的变化,在液相温度以下是负值。核胚越大,自由焓降低越多。第二项代表形成液-固界面需要的能量,始终为正值。核胚越大,表面积越大,表面焓增大也越多。这两项与新相颗粒半径的关系曲线在图 8.3 中用虚线表示。图中实线表示系统自由焓的总变化。从图可见,对颗粒很小的新相区来说,颗粒表面积对体积的比率大,第二项占优势,形成新相的自由焓变化随着这些小颗粒的增大而增加,总的自由焓变化是正值。对颗粒较大的新相区而言,第一项占优势,总的自由焓变化是负的,亦即不是所有瞬间出现的新相区都能稳定存在和长大。因此,存在一个临界半径 r^* ,颗粒半径比 r^* 小的核胚是不稳定的,因为它的尺寸增加时,自由焓增加,称为亚临界核胚。只有颗粒半径大于 r^* 的超临界晶核才是稳定的,因为晶核长大时,自由焓减小。此临界半径由自由焓的变化对 r 微分,并

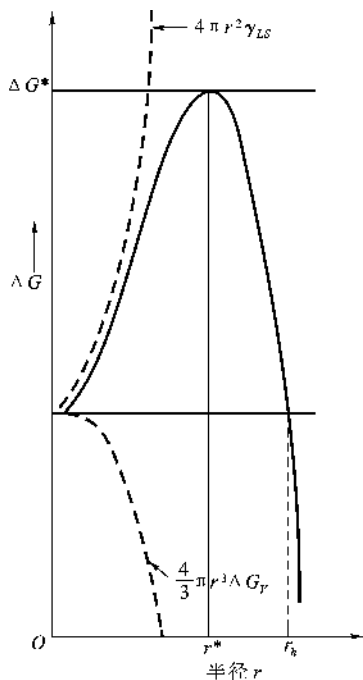


图 8.3 球形核胚自由焓随半径的变化

使其等于零来决定。

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma_{LS} + \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_V = 0 \quad (8.13)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V} \quad (8.14)$$

由图 8.3 可以知道,形成临界晶核时,系统自由焓变化要经历极大值,此即相变势垒。此值可将式(8.14)代入式(8.12)求得:

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2} \quad (8.15)$$

若单位体积母相中原子或分子数为 n , 半径 r 的核胚数目为 n_r , 当这些大小不同的核胚和母相中的原子建立介稳平衡时, 液-固系统的熵值才增加。假定这是理想混合, 熵变是混合熵变, 则根据均匀溶液混合自由焓的变化关系, 系统单位体积自由焓的变化是:

$$\Delta G_m = \sum_r \left[n_r \Delta G_r + (n + n_r) kT \left(\frac{n_r}{n_r + n} \ln \frac{n_r}{n_r + n} + \frac{n}{n_r + n} \ln \frac{n}{n_r + n} \right) \right] \quad (8.16)$$

式中 n, n_r ——分别为单位体积母相中原子或分子数目以及半径为 r 的核胚数目。

平衡时, $\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_r} = 0$ 。核胚的数目和系统中总的原子数目相比非常小, 即 $n_r \ll n$, 因此可得出, 具有半径为 r 核胚的数目是:

$$n_r = n \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right) \quad (8.17)$$

同理, 临界晶核数目为:

$$n_r^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{kT}\right) \quad (8.18)$$

核化过程就是母相(熔体)中的原子扩散并附着到临界核胚上, 使新相尺寸大于临界核胚尺寸, 这样临界核胚就能成长为晶核, 因此核的生成速率取决于单位体积母相中临界核胚的数目以及原子扩散到核胚上的速率。

由图 8.4 可见, 原子从母相中迁移到核胚界面需要有活化能 ΔG_a 来克服势垒。一个原子单位时间跃迁到界面的次数还取决于原子的振动频率 ν_0 , 因此单位时间到达核胚表面的原子数为 g

$= an_s \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$, 其中 a 是原子向核胚方向跃迁的几率。 n_s

为临界核胚周界上原子数, 则成核速率等于单位体积液体中临界晶核的数目乘以每秒钟达到临界晶核的原子数。因此核化速率 I 可写成:

$$\begin{aligned} I &= n_r^* \cdot g = na\nu_0 n_s \exp\left(-\frac{\Delta G_a + \Delta G_r^*}{kT}\right) \\ &= na\nu_0 n_s \exp\left[-\frac{\Delta G_a + \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2}}{kT}\right] \end{aligned} \quad (8.19)$$

由于原子从液相中跃迁到核胚表面的过程就是扩散过程, 因此可用扩散系数来表示, 即:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$$

代入式(8.19), 得:

$$I = k_0 D \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2 kT}\right) \quad (8.20)$$

式中 $k_0 = \frac{na\nu_0 n_s}{D_0}$ 。

根据式(8.20)可以分析成核速率与温度的关系。如忽略热容影响, 在熔点附近的某温度

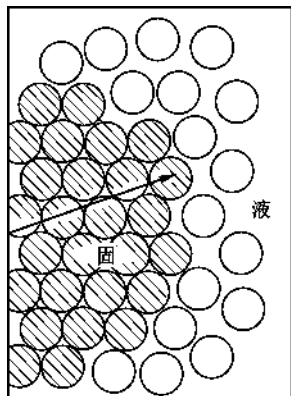


图 8.4 液相中原子靠上核胚后的生长示意图

T 时,液体和晶体自由焓之差 ΔG_V 为:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \frac{\Delta H_V}{T_m} = \frac{\Delta H_V \Delta T}{T_m}$$

式中 ΔH_V ——熔化时单位体积的焓变;

T_m ——熔点;

$\Delta T = T_m - T$ ——过冷度。

因此 ΔG_V 随温度升高而变小。在熔点时 $\exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{kT}\right)$ 项等于零。图 8.5 表示成核速率随温度的变化,成核速率随着过冷度 ΔT 的增加而增加,经过最大值后继续冷却时,核化速率降低。这是由于过冷度很大时,温度很低,扩散过程非常缓慢, $\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$ 项占优势,即

$$I \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$$

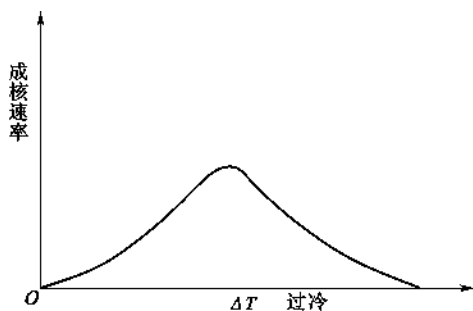


图 8.5 均态核化速度和过冷度

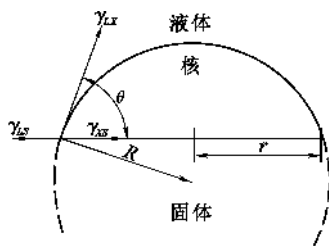


图 8.6 液体-固体界面非均态核的生成

8.2.1.2 非均态核化速率

大多数相变是非均态核化,即核化在异相界面上,如容器界面、异物物质(杂质颗粒)上、内部气泡等处进行。如图 8.6 所示,晶核是在与液体相接触的固体界面上生成。这种固体表面可通过表面能的作用使核化势垒减少而促进核化进行。假设晶核的形状为球体的一部分,其曲率半径为 R ,晶核在固体界面上的半径为 r ,液体-晶核(LX)、晶核-固体(XS)和液体-固体(LS)的各界面能分别为 γ_{LX} 、 γ_{XS} 和 γ_{LS} ,液体-晶核界面的面积为 A_{LX} ,形成新相时界面自由焓变化是:

$$\Delta G_S = \gamma_{LS} A_{LX} + \pi r^2 (\gamma_{XS} - \gamma_{LS}) \quad (8.21)$$

当形成新界面 LX 和 XS 时,液-固界面(LS)减少了 πr^2 。假如 $\gamma_{LS} > \gamma_{XS}$,则 ΔG_S 小于 $\gamma_{LX} A_{LX}$,说明在固体上形成晶核所需的总表面能小于均态核化所需要的能量。

接触角 θ 和界面能的关系为:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{XS}}{\gamma_{LX}} \quad (8.22)$$

将式(8.22)代入式(8.21)得:

$$\Delta G_S = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos\theta \quad (8.23)$$

图 8.6 中晶核(球缺)的体积是:

$$V = \pi R^3 \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \quad (8.24)$$

晶核的表面积是：

$$A_{LX} = 2\pi R^2(1 - \cos\theta) \quad (8.25)$$

接触面半径是：

$$r = R\sin\theta \quad (8.26)$$

对非均态核化时,系统自由焓变化的计算,如同式(8.12)一样。 $\Delta G_h = V\Delta G_V + \Delta G_s$,即：

$$\Delta G_h = V\Delta G_V + \gamma_{LX}A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos\theta \quad (8.27)$$

将式(8.24)、式(8.25)及式(8.26)代入式(8.27),令 $\frac{d(\Delta G)}{dR} = 0$,得出非均态核化的临界半径：

$$R^* = -\frac{2\gamma_{LX}}{\Delta G_V} \quad (8.28)$$

同样将式(8.28)代入式(8.27),得出：

$$\Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_{LX}^3}{3\Delta G_V^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (8.29)$$

令

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

则

$$\Delta G_h^* = \Delta G_r^* f(\theta) \quad (8.30)$$

将式(8.29)和均态核化的式(8.15)比较,两者之相差一个系数 $f(\theta)$ 。若接触角 $\theta = 0^\circ$ (指在有液相存在时,固体被晶体完全润湿), $\cos\theta = 1$, $f(\theta)$ 等于零, $\Delta G_h^* = 0$,不存在核化势垒;当 $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$ 时, $f(\theta)$ 等于 $\frac{1}{2}$,非均态核化势垒降低一半。当 $\theta = 180^\circ$,即完全不湿润时, $\cos\theta = -1$, $f(\theta)$ 等于1,式(8.29)和式(8.15)之值相同。

由此可见,当晶核对晶核剂的接触角 θ 越小时,越有利于晶核的生成。亦即当晶核和晶核剂有相似的原子排列时,质点穿过界面有强烈的吸引力,对核化最有利。与均态核化相类似,非均态核化的速率可表示为：

$$I_s = K_s \exp\left(-\frac{\Delta G_h^*}{kT}\right) \quad (8.31)$$

式中 $K_s \approx N_s^0 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$,其中 N_s^0 为接触固体单位面积的分子数。

式(8.31)和均态核化的公式十分相似,只是在指数中以 ΔG_h^* 代替 ΔG_r^* ,和以接触固体单位面积的分子数 N_s^0 代替液体单位体积的分子数。

在硅酸盐熔体中引入适当的晶核剂,在整个体积内可观察到大量的内部核化过程,在这些系统中包含着液-液分相。该不连续的相界面将提供了形成晶核的有利条件,在微晶玻璃、釉和珐琅中它起着重要应用。

8.2.2 晶体生长速率

晶体生长是界面移动的过程,生长速率与界面结构及原子迁移密切相关。晶体中的界面有共格、半共格及非共格等,其原子排列、界面能大小各不相同,迁移方式亦不相同。当析出的晶体与母相(熔体)组成相同时,界面附近的质点只需通过界面跃迁就可附着于晶核表面,因此晶体生长由界面控制。当析出的晶体与母相(熔体)组成不同时,构成晶体的组分必须在母相

中长距离迁移到达新相-母相界面,再通过界面跃迁才能附着于新相表面,因此晶体生长由扩散控制。生长机理不同,动力学规律将有所差异。

8.2.2.1 析出晶体和熔体组成相同——界面控制的长大

晶核形成后,在一定的温度和过饱和度下,晶体按一定速率生长。原子或分子扩散并附着到晶核上去的速率取决于熔体和界面条件,也就是晶体-熔体之间的界面对结晶动力学和结晶形态有决定性影响。图 8.7 表示一致熔融合合物的晶体-熔体界面质点的排列情况。晶体生长类似扩散过程,它取决于分子或原子从熔体(液相)中向界面扩散与其反方向扩散之差。图 8.8 所示,界面上液体侧一个原子或分子的自由焓为 G_l ,结晶侧一个原子或分子的自由焓为 G_c ,液体与晶体的自由焓差值为 $G_l - G_c = V\Delta G_V$ 。一个原子或分子从液体通过界面跃迁到晶体所需活化能 ΔG_a ,原子或分子从液相向晶体迁移速率等于界面的原子数目(S)乘以跃迁频率 ν_0 ,再乘以具有跃迁所需激活能的原子的分数,即:

$$\frac{dn_{l \rightarrow c}}{dt} = fS\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (8.32)$$

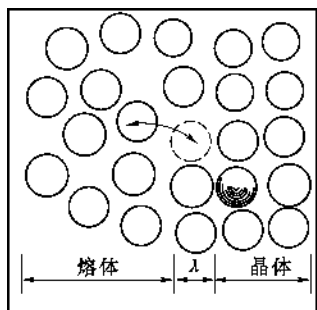


图 8.7 晶体-熔体界面的晶体生长

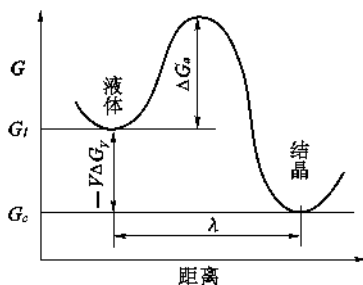


图 8.8 原子通过液-固界面跃迁的自由焓变化

质点从晶相反向跃迁到液相的速率为:

$$\frac{dn_{c \rightarrow l}}{dt} = fS\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a + V\Delta G_V}{kT}\right) \quad (8.33)$$

式中 f ——附加因子,是指晶体界面能够附着上分子的位置占有所有位置的分数。

因此,从液相到晶相跃迁的净速率为

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \left(\frac{dn_{l \rightarrow c}}{dt} - \frac{dn_{c \rightarrow l}}{dt}\right) = fS\nu_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_a + V\Delta G_V}{kT}\right) \right] \\ \frac{dn}{dt} &= fS\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (8.34)$$

晶体线性生长速率 U 等于单位时间迁移的原子数目除以界面原子数 S ,再乘以原子间距 λ ,即:

$$\begin{aligned} U &= f\left(\frac{\lambda}{S}\right)S\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) \right] \\ U &= f\lambda\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (8.35)$$

在不同的条件下,式(8.35)可以进一步简化。当过冷程度很小时, $V\Delta G_V$ 相对于 kT 很小, $\exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right)$ 可展开成幂级数并略去高次项,则 $\exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) = 1 - \frac{V\Delta G_V}{kT}$,于是生长速率简

化为

$$U = f\lambda\nu_0 \left(\frac{V\Delta G_V}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (8.36)$$

由式(8.36)可知,由熔点或液相线温度开始降温时,随温度降低,晶体线生长速率增加。

当过冷度很大时, $V\Delta G_V \gg kT$, $\exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) \approx 0$, 式

(8.35)简化为

$$U = f\lambda\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) = \frac{fD}{\lambda} \quad (8.37)$$

式中 D ——原子通过界面的扩散系数, $D = \lambda^2\nu_0 \exp$

$$\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)。$$

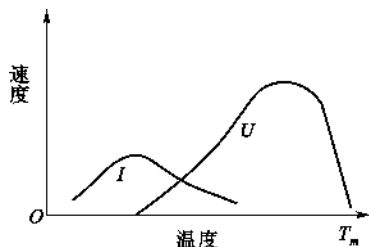


图 8.9 成核速率 I 和晶体生长速度 U 随温度的变化 (T_m = 熔点)

此时晶体生长速率受原子通过界面扩散速率所控制,

温度降低时,晶体线生长速率下降。因此, U 随温度变化在适当温度出现极大值,如图 8.9 所示。 f 值根据成长机构而不同,当过冷程度大时,热力学的推动力大。二维空间晶核的临界尺寸十分小,晶体表面的任何部分都能生长, f 因子接近 1。过冷程度小时, f 是 ΔT 的函数,并随生长机构而变。 f 因子和温度的关系,可用螺旋位错生长机构来解释。

8.2.2.2 析出晶体和熔体组成不同——扩散控制的长大

相变时新相与母相成分不同有两种情况:一是新相的溶质浓度高于母相;二是新相溶质浓度比母相低。无论哪种情况,新相长大速率均取决于溶质原子的扩散。如图 8.10 所示,母相 α 的成分为 C_0 ,在温度 T 析出溶质浓度高于母相的新相 β 。根据相图(见图 8.10(a)),在相界处, β 相的浓度为 C_β , α 相的浓度为 C_a ,而远离相界处母相的成分仍为 C_0 ,因此在母相内形成了浓度差 ($C_0 - C_a$)。如图 8.10(b) 所示,此浓度差引起母相 α 内溶质原子的扩散。扩散使相界处的 C_a 升高,破坏了相界处的浓度平衡。为了恢复相间的平衡,溶质原子会越过相界由 α 相迁入 β 相进行相间扩散,使新相 β 相长大。新相长大所需的溶质原子是远离相界的母相处提供的。因此,新相的长大速率受溶质原子的扩散速率所控制。根据扩散第一定律在 dt 时间内,在母相内通过单位面积的溶质原子的扩散通量为 $D \frac{\partial C}{\partial r} dt$, D 为溶质原子在母相中的扩散系数。若相界同时移动了 dr 距离(新相体积增大了 $1 \cdot dr$), β 相中溶质原子的增量为 $(C_\beta - C_a)dr$ 。由于溶质原子来自远离相界的母相,所以:

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} dt = (C_\beta - C_a) dr \quad (8.38)$$

因而,新相(即 β 相)的长大速率为:

$$u = \frac{dr}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_a} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (8.39)$$

这说明扩散控制的新相长大速率与扩散系数及相界附近母相中溶质的浓度梯度成正比,与相界两侧的两相中溶质原子的浓度差成反比。

对于球形沉淀的长大即三维生长,根据球坐标下的菲克第二定律 $\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)$, 求得界面上的浓度梯度 $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R}$ 。当过饱和度低时,即 $\frac{C_0 - C_a}{C_\beta - C_a} \ll 1$, 亦即 $C_0 = C_a$ 时,球形沉淀

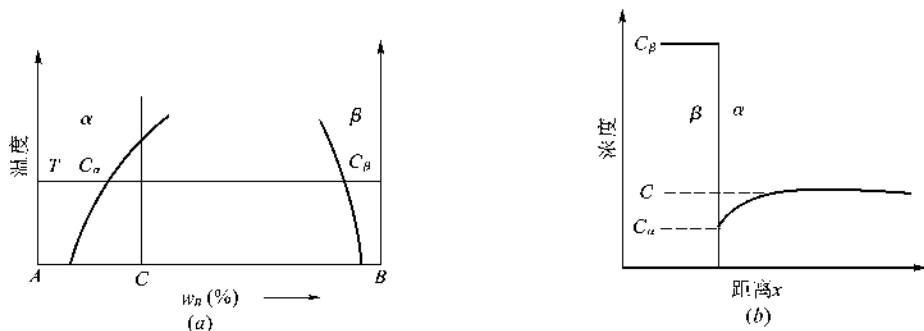


图 8.10 扩散控制的长大中溶质的浓度分布

周围溶质原子贫化区的尺寸要比沉淀的尺寸大得多。此时, $\frac{\partial C}{\partial t} \approx 0$, 可近似地解出 $C(r) = C_0 -$

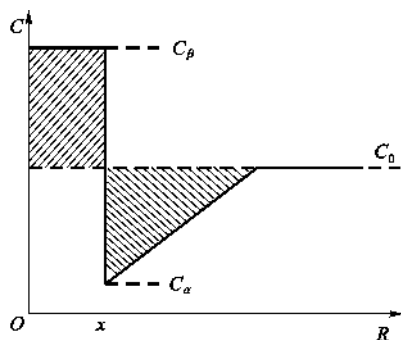


图 8.11 过饱和程度大时, 晶体-液体界面附近的浓度分布

$(C_0 - C_a) \frac{R}{r}$, 将 $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R}$ 值代入式(8.38)并积分, 即得:

$$r^2 - r_0^2 = \frac{2(C_0 - C_a)}{C_\beta - C_a} \cdot Dt \quad (8.40)$$

对于 $r \gg r_0$, 有:

$$r^2 = K_1 Dt \quad (8.41)$$

此处 K_1 是常数。

当过饱和度大时, 即 $\frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_a} \ll 1$, 不能用正常的方法求

解。这时用溶质原子守恒, 即图 8.11 中两个斜线部分面积相等, 来求出溶质原子贫化区厚度 y_D , 即:

$$\frac{1}{2} y_D (C_0 - C_a) = (C_\beta - C_0) R \quad (8.42)$$

此处斜率 $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{(C_0 - C_a)}{y_D}$ 。将此式代入式(8.38)得:

$$r^2 - r_0^2 = \frac{(C_0 - C_a)^2}{(C_\beta - C_a)(C_\beta - C_0)} \cdot Dt \quad (8.43)$$

若 $r \gg r_0$, 则有:

$$r^2 = K_2 Dt \quad (8.44)$$

此处 K_2 是常数。同样得出扩散控制的晶体生长过程的规律, r^2 与 t 成正比。

8.2.3 总的结晶速率

8.2.3.1 JMA(Johnson-Mehl-Avrami)方程

前已述及结晶过程包括成核和晶体生长两个过程, 为了表征总的结晶速率, 常用结晶过程中已析出晶体体积占母相液体原始体积的分数(x)和结晶时间(t)的关系来表示。设一个体积为 V 的液体很快达到出现新相的温度, 并在此温度下保温一定时间 τ , 用 V^s 表示结晶的液体体积, V^l 表示残留未结晶的液体体积。则在 $d\tau$ 时间内形成新相核心的数目

$$N_\tau = IV^l d\tau \quad (8.45)$$

此处 I 是成核速率, 即单位时间单位体积中形成的晶核数目。若单个晶核界面的晶体生

长速率是 U , 并假定晶体各个方向生长速率相同, 而且晶粒是球形的。经过时间 τ 后开始晶体生长, 在总的时间 t 内结晶出的晶体体积是:

$$V_{\tau}^S = \frac{4\pi}{3} U^3 (t - \tau)^3 \quad (8.46)$$

在结晶的初期, 由于晶核很小并分布在整个母相体积内, 则 $V^l \approx V$, 因此在时间 t 时, 结晶的体积就是在 τ 和 $(\tau + dt)$ 之间结晶出的体积:

$$dV^S = N_{\tau} V_{\tau}^S \approx \frac{4\pi}{3} V I U^3 (t - \tau)^3 dt \quad (8.47)$$

于是结晶体积分数为:

$$x = \frac{V^S}{V} = \frac{4\pi}{3} I U^3 \int_0^t (t - \tau)^3 dt \quad (8.48)$$

进行微分, 得

$$dx = \frac{4\pi}{3} I U^3 (t - \tau)^3 dt \quad (8.49)$$

考虑到结晶过程中粒子间的碰撞和母液减少的修正因子 $(1 - x)$, 则:

$$dx = (1 - x) \frac{4\pi}{3} I U^3 (t - \tau)^3 dt \quad (8.50)$$

当成核速率和晶体生长速率与时间无关时, 考虑 $t \gg \tau$ 的情况, 对式(8.50)进行积分, 得

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I U^3 t^4\right) \quad (8.51)$$

上式即著名的 JMA (Johnson-Mehl-Avrami) 方程。若考虑成核速率和生长速率随时间的变化, 则得出一个通用公式

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (8.52)$$

式中: K 、 n 是常数, 很清楚新相形成的体积分数与成核、晶体生长的动力学常数有关, 亦即与转变热、偏离平衡和原子迁移率等热力学和动力学因素有关。表 8.1 示出各种析晶机构的 n 值, 图 8.12(a) 是 JMA 方程的曲线形状, 都是 S 形的。

表 8.1 各种析晶机构的 n 值

相转变的条件	n	相转变的条件	n
非扩散控制的转变(蜂窝状转变)		扩散控制的转变	
仅结晶开始时成核	3	在结晶开始时, 就在成核粒子上开始晶体长大	1.5
恒速成核	4	成核粒子上开始晶体长大就以恒速进行	2.5
加速成核	>4	有限大小的孤立板片状或针状晶体的长大	1
在结晶开始时成核及在晶粒棱上继续成核	2	板片状晶体在晶棱接触后板片厚度才增厚	0.5
在结晶开始时成核及在晶粒界面上继续成核	1		

8.2.3.2 等温转变动力学曲线

式(8.51)或式(8.52)描述的是在给定温度下的等温转变过程, 据此可以计算出不同温度下的等温转变的动力学曲线, 即相变动力学曲线, 如图 8.12(a) 所示。这些曲线均呈 S 形状, 机理上属于成核-长大的所有相变均有此特性。将不同温度的 S 曲线整理、换算在时间-温度图上, 即可得到如图 8.12(b) 所示的综合动力学图, 即等温转变动力学图。等温转变图表示了相变量与转变温度和转变时间的关系, 也称 TTT 图, 是由两条形状呈字母 C 形的曲线构成, 又称 C 曲线。左侧是开始转变线, 右侧是转变完成线。一般取转变量 x 为 0.5% 时为转变开

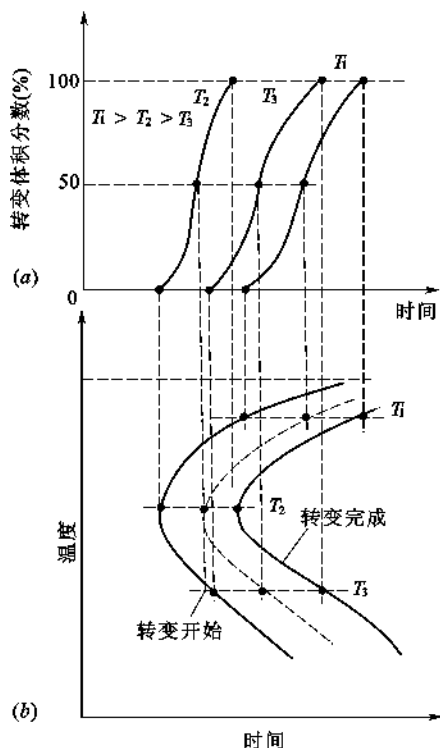


图 8.12 相变动力学曲线

(a) 相变动力学曲线;

(b) 等温转变曲线(TTT 图)

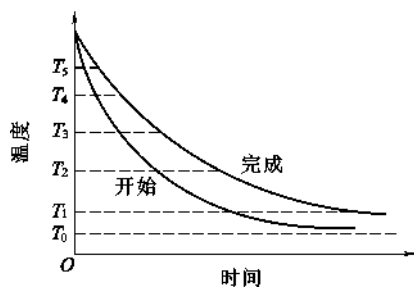


图 8.13 加热相变的 TTT 图

始,已发生了 99.5% 的转变时即为转变完成。在各过冷度下从开始等温到开始转变这一段时间称为孕育期。由转变动力学曲线可以看出,在转变温度较高时,由于扩散速率足够高;随温度下降过冷度增加,相变驱动力增加,转变速率越来越快,表现出转变开始时间(孕育期)与终止时间随温度下降而缩短。当转变温度较低时,相变已有相当大的驱动力,可是温度下降使扩散速率急速下降,又使孕育期变长转变速率变慢。

对于加热时的转变,随着温度的升高,相变驱动力和扩散速率均增加,因此加热转变的 TTT 曲线形状不呈 C 形,而是如图 8.13 所示。

8.2.4 影响结晶速率的因素

实际接触到的材料系统一般含有多种原子,化学键及熔体结构较复杂,结晶速率差异很大。简单的单原子晶体(如金属系统)的生长速率,在过冷度很小的情况下超过 1cm/s ,而硅酸盐系统在过冷 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 以上时,生长速率大多小于 10^{-3}cm/s ,比简单系统小几个数量级。最大的生长速率常在过冷 100°C 左右。目前,要定量地表示一种已知晶体的生长速率和温度的函数关系还比较困难,因为与结晶有关的一些因子无法准确知道,下面分析一下影响结晶速率的因素。

8.2.4.1 界面情况

一般而言,玻璃表面比内部容易析晶,有时表面层和内部析出的晶体不一样,这表明玻璃表面对特定晶面或特定结晶的成核能力是特别强的。其次,表面成核能力还与周围气氛有关。

8.2.4.2 熔体结构

如果晶体的溶解熵小,则可认为晶体和熔体的结构十分相似。在这些系统中,晶体容易在熔体中生长,因为从熔体到晶体所需重排的结构单元数量较少,例如 $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 的溶解熵分别是 $1.75 \times 10^{-6}\text{J/K}$ 和 $3 \times 10^{-6}\text{J/K}$ 。在其相应的熔点处, $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 的粘度比 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 大 3 倍以上,而 $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 的最大生长速率约等于 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 的 35 倍,见图 8.14。原因在于 $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体与其晶体结构比较相似。有文献报道 $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体按照链叠机理成长,熔体中链状结构相互折叠附析在晶体表面上。在 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体中没有发现熔体中链状结构的原子团,因此链状结构的原子团在附着于晶体之前,必须部分离解重新组合才能符合 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 的晶格排列。

图 8.14 中 $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 类质同晶的生长速率相差更悬殊,它们的溶解熵分别是 $2.63 \times 10^{-6}\text{J/K}$ 和 $3 \times 10^{-6}\text{J/K}$,在液相温度时粘度相同,而 $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 的最大生长

速率比 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 大 130 倍。根据布拉格(Bragg)等用核磁共振法研究,两种晶体生长速率的差别在于其熔体结构的不同。在四硼酸铅玻璃中, Pb^{2+} 离子位于 4 个 O^{2-} 离子构成的角锥状结构中,但这种结构在晶体中并未发现,而四硼酸锶玻璃的结构单元则与晶体结构比较接近。

8.2.4.3 非化学计量

如果熔体和析出的晶体组成不同,则界面附近的熔体组成将不同于主熔体,组成的不同会减小这些成分构成晶体的有效性,因而减小生长速率。例如当熔体中 SiO_2 含量超过二硅酸盐晶体的化学计量时,最大生长速率减小。这是由于富硅酸熔体的粘度增高之故。此外在一致熔融合合物中,由于非化学计量液相温度较低,结晶的推动力减小,界面的有效过冷度也变小。

$\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的结晶速率测定表明,当熔体的组成从 B_2O_3 过量变到 PbO 过量时,测得 PbO 过量 1%~2% 时生长速率最大。虽然有效过冷减小了,但富 PbO 熔体有较大流动性,可以抵消结晶推动力减小的作用,导致在非化学计量熔体中生长速率增大。

8.2.4.4 外加剂

微量外加剂或杂质会促进晶体的生长,因为外加剂在晶体表面上引起的不规则性犹如晶核的作用。熔体中杂质还会增加界面处的流动度,使晶格更快地定向。引入系统的添加物往往富集在分相系统的一相中,富集到一定程度时会促使微小相区由非晶相转化为晶相,导致晶化速率发生变化。

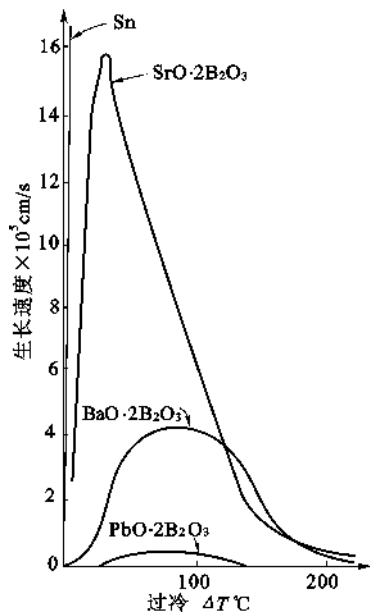


图 8.14 过冷熔体中晶体生长速度

8.3 液相-液相的转变——调幅分解

调幅分解亦称为斯宾纳多分解(Spinodal Decomposition),是通过扩散偏聚机制而不是成核-生长机制进行相变,常发生于合金、过饱和固溶体或玻璃系统中。相变时由一种固溶体分解成结构与母相相同而成分不同的两种固溶体。分解产物只有贫溶质区和富溶质区,二者之间没有清晰的相界面。

8.3.1 液相的不混溶现象(玻璃的分相)

一个均匀的液相或玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的液相或玻璃相,并相互共存的现象称为液相不混溶现象或玻璃的分相。分解能否发生以及分解机理取决于系统所处的温度范围及组成范围,可根据自由焓~组成($G \sim C$)、自由焓~温度($G \sim T$)关系来确定。图 8.15 表示不同温度下自由焓 G 随着组成 C 的变化。在温度为 T_1 时,系统在整个组成范围内只有一个相。这时自由焓曲线向上凹并呈 U 字形,表明为单相固溶体状态。在温度为 T_c 时,自由焓曲线的中心区域呈平坦形状,温度 T_c 称分相的临界温度。在 T_c 温度以上是均匀的单相状态,低于 T_c 温度则可能出现分相。在任何一个低于 T_c 的温度如 T_2 下,自由焓-组成曲线中心区域出现峰值,这表示在公切线 C_α - C_β 之间的任何一个组

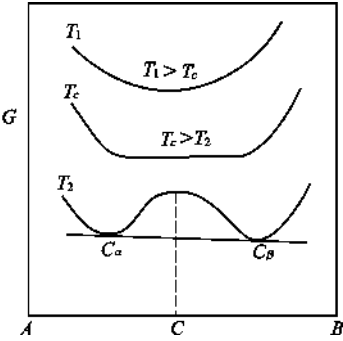


图 8.15 温度对自由焓-组成曲线的影响 $T_1 > T_2 > T_3$

成 C , 在 T_2 温度下都会发生不混溶或分相, 最终分解成由 C_α 和 C_β 为组成的两个相。

8.3.1.1 成分波动与系统自由能的关系

一个二元合金或氧化物系统, 在高温下以单相液体或固溶体形式存在, 在低温下存在二相平衡。如果把单相状态(如 M)以非常快的速度冷却, 使其进入二相区(临界温度 T_c 之下某一温度 T_2), 见图 8.16(b), 由于扩散作用系统将发生分相, 同时得到 C_α 和 C_β 。如图 8.16 所示。现在考察一个被淬冷到温度 T_2 的均匀单相系统, 当组成发生起伏时系统自由焓的变化。设系统的平均组成为 C_0 , 对于 C_0 周围的一个微小的组成起伏 ΔC , 系统自由焓变化 ΔG 可以写为:

$$\Delta G = \frac{G(C_0 + \Delta C) + G(C_0 - \Delta C)}{2} - G(C_0) \quad (8.53)$$

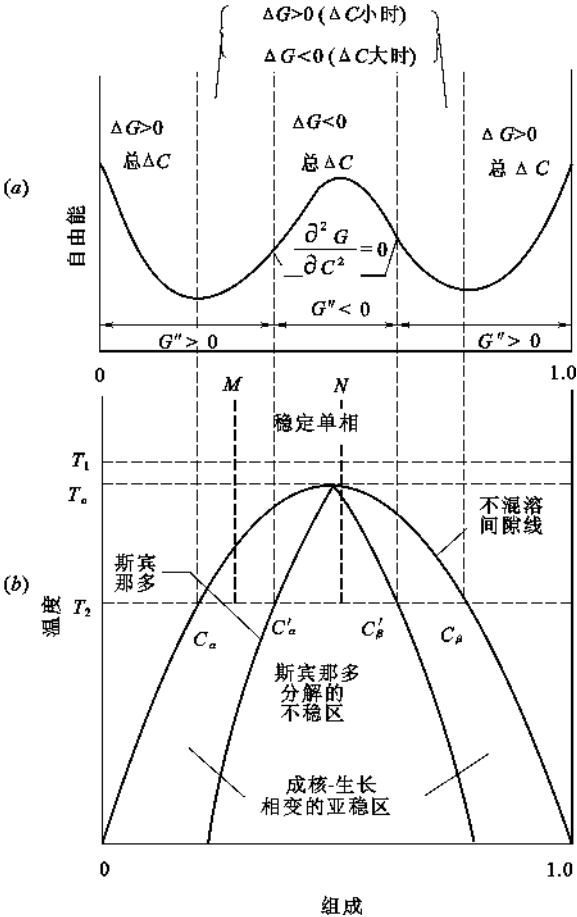


图 8.16 系统自由能-组成关系及温度-组成关系

- (a) 在 T_2 温度时, 自由焓曲线和组成的关系, 表示稳定性的范围;
- (b) 平衡的不混溶间隙(公切点 x 的轨迹)和斯宾那多(自由焓曲线拐点的轨迹)示意图, T_c 是不混溶间隙的临界温度

将 $G(C_0 + \Delta C)$ 和 $G(C_0 - \Delta C)$ 用 Taylor 级数展开

$$G(C_0 + \Delta C) = G(C_0) + G'(C_0) \cdot \Delta C + \frac{1}{2!} G''(C_0) \cdot \Delta C^2 + \dots$$

$$G(C_0 - \Delta C) = G(C_0) + G'(C_0) \cdot (-\Delta C) + \frac{1}{2!} G''(C_0) \cdot \Delta C^2 + \dots \quad (8.54)$$

把式(8.54)代入式(8.53),忽略3次以上的高次项,得

$$\Delta G = \frac{1}{2} \Delta C^2 G''(C_0) \quad (8.55)$$

式(8.55)表明,系统自由焓的变化 ΔG 与 $G''(C_0)$ 密切相关。根据 $G''(C)$ 的正负可以判断分相机理。

8.3.1.2 分相机理

(1) 成核-生长机理—— C_α - C'_α 区及 C'_β - C_β 区

当 $G'' > 0$ 时,一个微小的组成起伏 ΔC 将使系统自由焓增大。只有大的组成起伏才能使自由焓下降,这相当于存在成核势垒,对应于成核-生长机理。由于相变初期界面的形成,系统自由焓上升,只有超过某个临界状态之后,组成波动才能使系统自由焓降低,因此需要一个比较大的组成起伏。其浓度剖面图如图 8.17(b) 所示。这个区域内,对于微小的组成起伏 ΔC ,母相是稳定的,对于大的组成起伏 ΔC ,母相是不稳定的,所以称为亚稳区,自由焓曲线的特征是曲线向上凹,存在极小值。

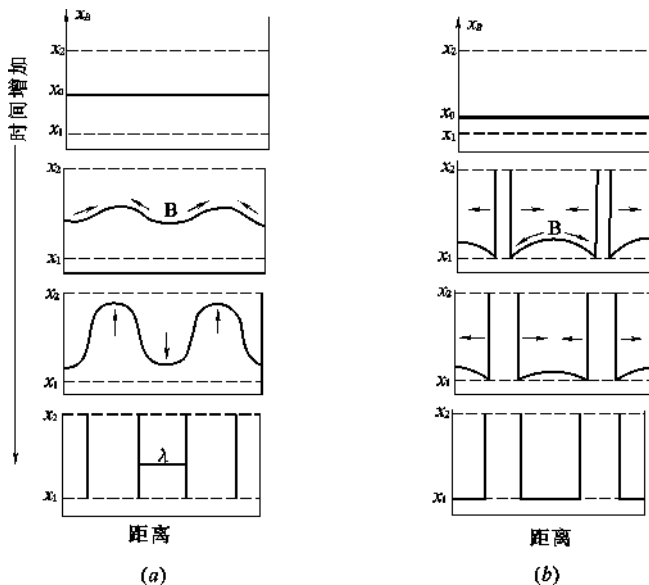


图 8.17 调幅分解和成核-生长过程的浓度变化和扩散方向

(a) 调幅分解; (b) 成核-生长

(2) 调幅分解机理—— C'_α - C'_β 区

当 $G'' < 0$ 时,极小的浓度起伏也会使系统自由能降低,分解过程没有热力学能垒,由上坡扩散使起伏直接长大为新相。此区域内,系统对组成的波动是不稳的,即母相不稳定而分解后稳定,故称为不稳区,相变机理属于调幅分解机理。新相的形成起初并没有明显的界面,随着成分的波动发生连续的分解,最后才逐渐形成界面,如图 8.17(a) 所示。自由焓-组成曲线特

征是曲线向上凸。

(3) Spinodal 线

$G''=0$ 的点,恰好是按照成核-生长机理和按斯宾那多机理进行相变的分界点,在热力学上,把 $G''=0$ 的点的轨迹称为 Spinodal 线。

8.3.1.3 分相产物的显微结构

当组成位于 $C_a-C'_a$ 及 $C'_\beta-C_\beta$ 区域时,从富 A(富 B)的母相中按成核-生长机理形成富 B(富 A)的新相,新相呈颗粒状不连续地分布于母相中,颗粒尺寸 3~15nm;新相是结构相同而组成不同的固溶体或非晶态,不同于液-固相变中的晶态。当组成位于 $C'_a-C'_\beta$ 区域时,从富 A(富 B)的母相中按调幅分解机理形成富 B(富 A)的新相,新相与母相之间具有高度连续性,呈珊瑚状相互穿插,连续地分布于母相中。表 8.2 比较了亚稳和不稳分相的特点。

表 8.2 亚稳和不稳分解比较

	亚稳分解(成核-生长)	不稳分解(调幅分解)
热力学	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,p} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,p} < 0$
成分	第二相组成不随时间变化	第二相组成随时间而连续向两个极端组成变化,直至达到平衡组成
形貌	第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
有序	颗粒尺寸和位置在母液中是无序的	第二相分布在尺寸上和间距上均有规则
界面	在分相开始界面有变化	分相开始界面是弥散的逐渐明显
能量	分相需要位垒	不存在位垒
扩散	正扩散	负扩散
时间	分相所需时间长、动力学障碍大	分相所需时间极短、动力学障碍小

8.3.2 调幅分解动力学

液-液分相呈现两种分相机理,下面就其分相的动力学予以讨论。

8.3.2.1 成核-生长动力学

在亚稳区内,分相是通过成核-生长机理进行的,其动力学关系与 L-S 转变时相类似,分解的成核速率 I 为:

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G + W^*}{kT}\right) = K \exp\left[-\frac{\Delta G + \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta S_v^2 \Delta T^2}}{kT}\right] \tag{8.56}$$

式中 K ——常数;

ΔG ——质点通过界面迁移的扩散活化能;

W^* ——成核的热力学势垒;

σ ——核与母相之间的界面张力;

ΔS_v ——分相时单位体积的熵变;

ΔT ——离开混溶浓度的过冷度。

在成核-生长区内,如果母相液体不存在界面,则形成新相的界面必须消耗功,由式(8.56)知, W^* 随界面能 σ 的增加而增大,随过冷度增加而减小。即 $W^* \propto \frac{\sigma^3}{\Delta T^3}$ 或写成 $W^* \propto \frac{k_1}{\Delta T^2}$,当

$\Delta T=0$ 时, $W^* \rightarrow \infty$, 新相临界尺寸也趋近于无穷, 此时不会形成新相。若母相液体中有界面, 这界面可被液相润湿且有一定接触角, 则 $W^* \propto \frac{k_2}{\Delta T^2}$, 其中 $k_2 < k_1$ 。

综上所述, 通过成核-生长机理而发生分相的动力学可借用 L-S 相变动力学理论, 其分相速率取决于成核的数目及其分布情况, 并由扩散控制新相的生长。通过这种机理而产生分相的形貌是母相内出现一些球形新相颗粒。相变速率以一定时间时新相的体积分数表示。当这些粒子相的体积分数达到一定值以前, 粒子直径按时间的 $\frac{1}{2}$ 次方增加 (即 $x \propto \sqrt{t}$); 在体积分数达到一定值后, 粒子直径按时间的 $\frac{1}{3}$ 次方增加 (即 $x \propto \sqrt[3]{t}$)。

8.3.2.2 调幅分解 (Spinodal 分解) 动力学

(1) 经典方程的解

进行 Spinodal 分解, 浓度起伏的形成和长大依靠溶质的“上坡扩散”。要定量分析其长大过程, 需要求解菲克第二定律, 在一维扩散时 $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, 其解的形式可写为:

$$C = A(\lambda, t) \exp(2\pi i x / \lambda) = A(\beta, t) \exp(i\beta x) \quad (8.57)$$

式中 λ ——浓度波长;

$\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ ——波数。

浓度振幅 $A(\lambda, t)$ 或 $A(\beta, t)$ 与“增幅因子” $R(\lambda)$ 或 $R(\beta)$ 有关:

$$A(\lambda, t) = A(\lambda, 0) \exp\left(-\frac{4\pi^2 D}{\lambda^2} Dt\right)$$

或

$$A(\beta, t) = A(\beta, 0) \exp[R(\beta)t] \quad (8.58)$$

式中: $R(\lambda) = \frac{4\pi^2 D}{\lambda^2}$ 。

这样 $A(\lambda, t)$ 与扩散速率, 即起伏增加的速率有关。波长 λ 的浓度起伏振幅 (波幅) 呈正弦形态分布, 随时间增大而增加, 直至达到平衡相的浓度, 如图 8.18 所示。

由于“增幅因子” $R(\lambda) = \frac{4\pi^2 D}{\lambda^2}$, 所以当 λ 很小时, $R(\lambda)$ 变得很大, 因此起伏 (即浓度起伏的振幅 $A(\lambda, t)$) 很快长大, λ 最小极限为原子间距。但实验发现, 只有较大的波长才能长大, 并控制分解过程。产生这种矛盾的原因是, 在以上的定量分析中未考虑调幅分解的阻力——由于浓度梯度而产生的梯度能 (界面能) 以及由于成分起伏而引起的应变能。

(2) 梯度能和应变能的影响

在调幅分解中, 由于上坡扩散使得调幅结构中存在着溶质原子的富集区和贫化区, 由此产生的浓度梯度会明显改变在原子作用距离内同类和异类原子的数目, 由此增加的能量为梯度能。或者说, 富集区和贫化区之间的成分变化相当于存在着一个成分逐渐变化的过渡区或内

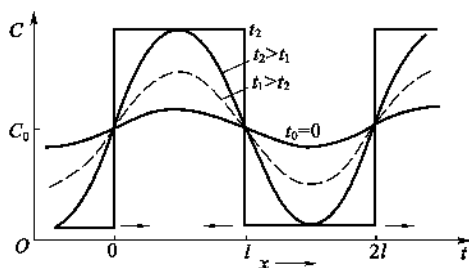


图 8.18 Spinodal 分解中浓度起伏随时间而长大的示意图

界面,这种漫散界面具有正的界面能。另外,对于大多数晶态固体来说,其点阵常数总是随成分而改变的,如果这种固溶体发生调幅分解时,点阵保持共格,必须使点阵发生弹性畸变而引起应变能。上述的梯度能和应变能都会减少扩散驱动力。而且,波长愈短,该梯度能和应变能的相对作用更大,致使扩散驱动力减少得愈多。

因此,调幅分解的驱动力应该是化学自由能的变化 ΔG_v 、梯度能 ΔG_γ 、弹性应变能 ΔG_e 的代数和。

① 化学自由能变化量 ΔG_v

如果一个成分为 C_0 的均匀固溶体分解成两部分:一个成分为 $C_0 + \Delta C$,另一个成分为 $C_0 - \Delta C$,则由式(8.55)得总的化学自由能变化量为:

$$\Delta G_v = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dC^2} \Delta C^2 \quad (8.59)$$

② 梯度能 ΔG_γ

对于波长为 λ 、振幅为 ΔC 的正弦成分变化,最大的成分梯度正比于 $\frac{\Delta C}{\lambda}$,即:

$$\Delta G_\gamma = K \left(\frac{\Delta C}{\lambda} \right)^2 \quad (8.60)$$

式中 K ——比例常数,与同类和异类原子对的键合能差异有关。

③ 弹性应变能 ΔG_e

若富 A 与富 B 区域之间的错配是 δ ,则 $\Delta G_e \propto E \delta^2$,式中的 E 是杨氏模量。当总的成分差异为 ΔC 时, δ 应为 $\left(\frac{da}{dC} \right) \frac{\Delta C}{a}$,这里的 a 是点阵常数。弹性应变能的精确处理可得:

$$\Delta G_e = \eta^2 \Delta C^2 E' V_m \quad (8.61)$$

式中, $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dC}$,即 η 为成分变化一个单位所造成的点阵常数变化的百分数,即成分起伏所引起的线膨胀; $E' = \frac{E}{1-\nu}$,其中的 ν 是泊松比, V_m 是摩尔体积。注意 ΔG_e 与 λ 无关。

Cahn 认为,伴随着成分起伏,上述各项对自由能变化都有影响,则有:

$$\Delta G = \frac{1}{2} \Delta C^2 \left(\frac{d^2 G}{dC^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \right) \quad (8.62)$$

由此可见,一个均匀固溶体不稳定,并发生调幅分解的条件不仅仅是 $\frac{d^2 G}{dC^2} < 0$,而应当是:

$$-\frac{d^2 G}{dC^2} > \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \quad (8.63)$$

所以,由 $\lambda = \infty$ 以及如下条件能够给出发生调幅分解的温度与成分的极限:

$$\frac{d^2 G}{dC^2} = -2\eta^2 E' V_m \quad (8.64)$$

在相图中由这一条件所定义的曲线称为共格调幅(coherent spinodal)线,这条线全部位于化学调幅线(由 $\frac{d^2 G}{dC^2} = 0$ 决定)的里面,如图 8.19 所示。由式(8.63)可知,即使成分、温度位于共格调幅线内部,若能发生调幅分解,其成分变化的波长必须满足下列条件:

$$\lambda^2 > - \frac{2K}{\frac{d^2 G}{dC^2} + 2\eta^2 E' V_m} \quad (8.65)$$

显然,在共格调幅线之下,随着过冷度的提高,可以发生调幅分解的最小波长会减少。

图 8.19 也给出了共格固溶线,这条曲线确定由调幅分解所产生的共格相的平衡成分。通常,在平衡相图上出现的固溶线是非共格的(或平衡的),这相当于非共格相的平衡成分,也就是没有应变场存在时的平衡成分,为了作对比,化学调幅线也表示在图 8.19 中,但它并没有什么实际的重要意义。

8.3.2.3 调幅分解的临界波长及时间

由以上的分析可知,在考虑到梯度能和应变能之后,相变的驱动力、扩散系数、增幅因子等均有不同的表达式。通常用增幅因子为 0 的条件来定义临界波长 λ_c ,这一条件实质上是扩散系数为 0 或相变的驱动力为 0,由式(8.62)得:

$$\frac{d^2G}{dC^2} + \frac{2K}{\lambda_c^2} + 2\eta^2 E' V_m = 0$$

$$\lambda_c = \sqrt{-\frac{2K}{\frac{d^2G}{dC^2} + 2\eta^2 E' V_m}} \quad (8.66)$$

显然,当 $\lambda > \lambda_c$ 时,调幅结构长大;反之,当 $\lambda < \lambda_c$ 时,调幅结构衰减。图 8.20 给出了 $R(\lambda) \sim \lambda$ 曲线。该曲线在 $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_c$ 处有一极大值。该极大值出现的原因在于,从大的 λ 开始,随着 λ 减小,扩散距离缩短,因而 $R(\lambda)$ 增加。在这个区域中,忽略梯度能和应变能也有足够好的近似。但是,当波长继续减小时,由于成分梯度增加,使更多的能量被束缚于界面处,因而驱动力下降,其结果在 λ_m 处出现一个极大值。当 $\lambda < \lambda_m$ 时,梯度能量效应起主导作用,最终当 $R(\lambda) < 0$,即对应于 $\lambda < \lambda_c$ 时,调幅结构由于衰减而消失。从理论上讲,对于 $\lambda > \lambda_c$ 的任何 λ 值的成分起伏都能导致调幅分解,但是由于成分起伏的振幅与时间呈指数关系,而 $R(\lambda)$ 又有一个相当尖锐的极大值,以致能够观察到的调幅结构的 λ 主要分布在 λ_m 附近,即 λ_m 对应的波长相当于起伏的主要波长。

在少数金属系(例如 Al-Zn, Al-Ag)及少数玻璃系($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$)中,可观察到调幅分解过程。图 8.21 示出 Al-22%Zn(摩尔分数)合金 425℃ 淬火后于 65℃ 时效时的分解过程, λ_m 约为 5nm;在 150℃ 时效时的 λ_m 约为 10nm。在一般情况下,梯度能项只在扩散距离为 10~20nm 以下时,作用才显著,而当扩散距离为微米数量级或更大时,其作用可忽略不计。

依据原子扩散通过 $\frac{\lambda_m}{2}$ 所需要的时间,可以估计自发分解的时间为

$$t \approx \frac{\left(\frac{\lambda_m}{2}\right)^2}{6|D|} = \frac{\lambda_m^2}{24|D|} \quad (8.67)$$

若取 $\lambda_m = 10\text{nm}$,则 $t \approx \frac{10^{-14}}{|D|}$,因此,只有当 $|D|$ 足够小,例如 $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$,才有可能利用快速冷却来抑制调幅分解,然后研究恒温分解过程。否则,调幅分解是难以避免的。

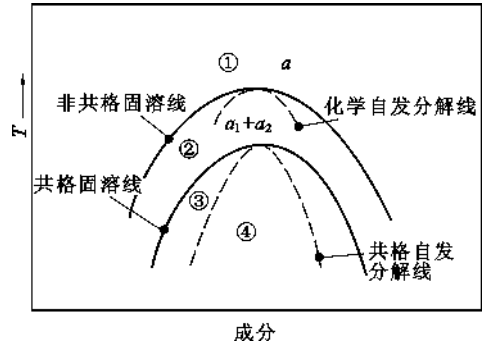


图 8.19 一个偏聚系统的示意性相图

① 区:均匀的 α 相是稳定的;

② 区:均匀的 α 相是亚稳定的,只有非共格才能成核;

③ 区:均匀的 α 相是亚稳定的,共格相能够成核;

④ 区:均匀的 α 相是不稳定的,无成核势垒,出现了调幅分解

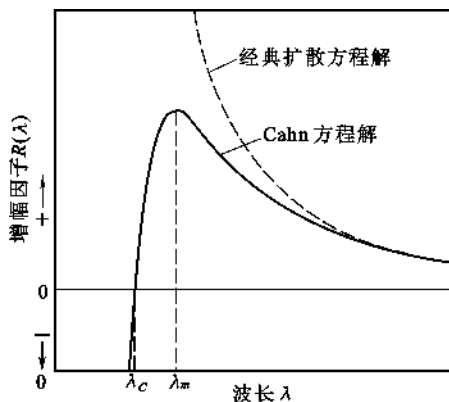


图 8.20 经典方程和 Cahn 方程所得到的波长与增幅因子的关系

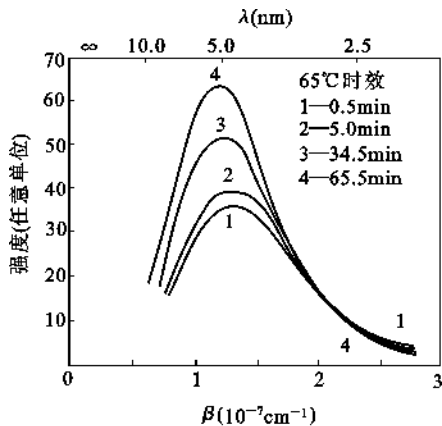


图 8.21 Al-22%Zn(摩尔分数)合金 425°C 淬火后 65°C 时效不同时间的 X 射线小角散射图谱

8.3.3 分相的结晶化学观点

从结晶化学观点解释分相原因的理论有能量观点、静电键观点、离子势观点等,下面作简要介绍。

玻璃熔体中离子间相互作用程度与静电键 E 的大小有关。 $E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{1,2}}$, 其中 Z_1, Z_2 是离子 1 和 2 的电价, e 是电荷, $r_{1,2}$ 是 2 个离子的间距,例如玻璃熔体中 Si—O 键能较强,而 Na—O 键能相对较弱;如果除 Si—O 键外还有另一个阳离子与氧的键能也相当高时,就容易导致不混溶。这表明分相结构取决于这两者间键力的竞争。具体说,如果外加阳离子在熔体中与氧形成强键,以致氧很难被硅夺去,在熔体中表现为独立的离子聚集体。这样就出现了两个液相共存,一种是含少量 Si 的富 R—O 相,另一相是含少量 R 的富 Si—O 相,造成熔体的不混溶。若对于氧化物系统,键能公式可以简化为离子电势 $\frac{Z}{r}$, 其中 r 是阳离子半径。表

8.3 列出不同阳离子的 $\frac{Z}{r}$ 值以及它们和 SiO_2 一起熔融时的液相曲线类型。S 形液相线表示有亚稳不混溶。从表中还可以看出随 $\frac{Z}{r}$ 的增加不混溶趋势也加大,如 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的 $\frac{Z}{r}$ 大,

故可导致熔体分相;而 K^+ 、 Cs^+ 、 Rd^+ 的 $\frac{Z}{r}$ 小,故不易引起熔体分相。其中 Li^+ 因半径小使 $\frac{Z}{r}$ 值较大,因而使含锂的硅酸盐熔体产生分相而呈乳光现象,由表 8.3 说明,含有不同离子系统的液相线形状与分相有很大关系。图 8.22 表示液-液不混溶区的三种可能的位置,即图 8.22(a)与液相线相交(形成一个稳定的二液区),图 8.22(b)与液相线相切,图 8.22(c)在液相线之下(完全是亚稳的)。当不混溶区接近液相线时(图 8.22(a)、图 8.22(b)),液相线将有倒 S 形或有趋向于水平的部分。因此,可以根据相图中液相线的坡度来推知液相不混溶区的存在及可能的位置。例如,对于一系列二元碱土金属和碱金属,氧化物与二氧化硅组成的系统,其组成为 55~100mol% SiO_2 之间的液相线如图 8.23 所示。由图可见, MgO-SiO_2 、 CaO-SiO_2 及 SrO-SiO_2 系统里显示出稳定的液相不混溶性,而 BaO-SiO_2 、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 及 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 系统显示出其液相线的倒 S 形有依次减弱的趋势,这就说明,当后一类系统在连续降温

时,将出现一个亚稳不混溶区。由于这类系统的粘度随着温度降低而增加,可以预期在形成玻璃时,BaO-SiO₂ 系统发生分相的范围最大,而 K₂O-SiO₂ 系统为最小。实际工作中如将组成为 5~10mol%BaO 的 BaO-SiO₂ 系统急冷后也不易得到澄清玻璃而呈乳白色,然而在 K₂O-SiO₂ 系统中还未发现乳光。这种液相线平台愈宽,分相愈严重的现象和液相线 S 形愈宽亚稳分相区组成范围愈宽的结论是一致的。

表 8.3 离子势与液相线的类型

阳离子	电荷数 Z	Z/r	曲线类型
Cs ⁺	1	0.61	近似直线
Rb ⁺	1	0.67	
K ⁺	1	0.75	
Na ⁺	1	1.02	S 形线
Li ⁺	1	1.28	
Ba ²⁺	2	1.40	
Sr ²⁺	2	1.57	不混溶
Ca ²⁺	2	1.89	
Mg ²⁺	2	2.56	

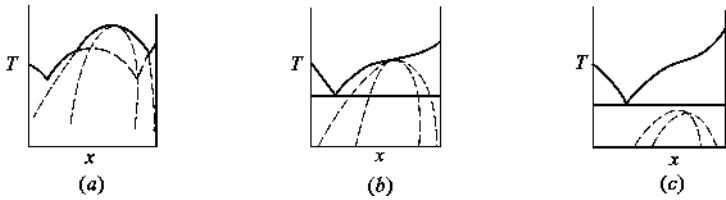


图 8.22 液相不混溶区的三种可能位置

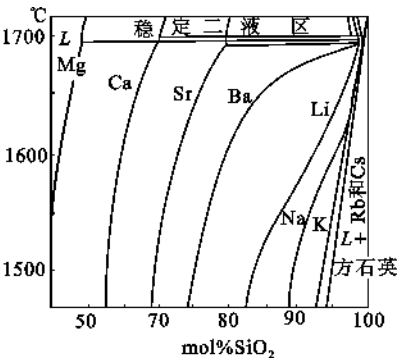


图 8.23 碱土金属和碱金属硅酸盐系统的液相线

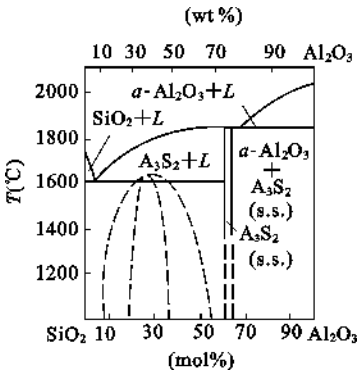


图 8.24 Al₂O₃-SiO₂ 系统中的分相区

液相线的倒 S 形状可以作为液-液亚稳分相的一个标志,这是与特定温度下,系统的自由焓-组成变化关系有一定的联系。

由此可见,从热力学相平衡角度分析所得到的一些规律可以用离子势观点来解释,也就是说离子势差别(场强差)愈小,愈趋于分相。沃伦和匹卡斯(Pincas)曾指出,当离子的离子势 $\frac{Z}{r}$ >1.40 时(如例 Mg、Ca、Sr),系统的液相区中会出现一个圆顶形的不混溶区域;而若 $\frac{Z}{r}$ 在 1.40

和 1.00 之间(例如 Ba、Li、Na),液相便呈倒 S 形,这是系统中发生亚稳分相的特征; $\frac{Z}{r} < 1.00$ 时(例如 K、Rb、Cs)系统不会发生分相。

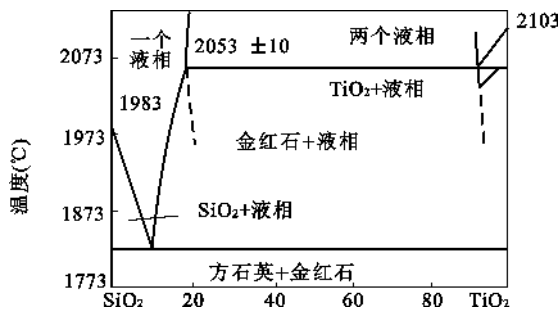


图 8.25 Al_2O_3 - SiO_2 系统中的分相区

还由于玻璃制造条件的不同,分相边界曲线间差别颇大。然而从已发表的大量电子显微镜研究结果表明大多数普通玻璃的系统中,分相现象是十分普遍的。目前玻璃的不混溶性和分相理论的研究正在日益深入,人们利用这些玻璃组成和结构的变化制造出愈来愈多的新型特殊功能的材料,它将对玻璃科学的发展和材料应用领域的开拓有极其重要的意义。

8.4 马氏体相变

8.4.1 马氏体相变概念与特征

8.4.1.1 马氏体相变概念

马氏体(Martensite)一词是为了纪念德国冶金学家马丁(Martens. A.),由 Osmond. M. F. 于 1895 年提出,用于命名碳钢在淬火过程中得到的高硬度产物相。钢中的马氏体具有独特的显微结构,形成过程也比较特殊。研究发现许多不同材料——超导体、铜基合金、氧化锆、聚合物和生物材料中的相变都可能具有与钢中马氏体转变相同的机制,现在把由马氏体型转变得到的生成相统称为“马氏体”。马氏体转变的研究一直受到学术界的高度重视,因为这些研究不仅具有学术价值,而且在于其在工业上的大量应用。

8.4.1.2 马氏体相变基本特征

(1) 马氏体相变是无扩散型相变

马氏体转变时,只需点阵改组而无需成分的变化(溶质原子无需扩散),转变速度非常快。实验证明 Fe-C 和 Fe-Ni 合金在 $-20 \sim -196^\circ\text{C}$ 温度之间成核并生长成一片完整的马氏体仅需 $0.5 \sim 0.05 \mu\text{s}$,接近绝对零度时,形成速度仍然很高。在这样低的温度下,原子扩散速度极慢,依靠扩散实现快速转变是根本不可能的。

无扩散并不是说转变时原子不发生移动,马氏体界面向母相推移时,母相一侧的原子做有规则的移动,即大量原子构成的位错协同运动。此时相邻原子的相对位移相等,通常小于一个原子间距。点阵重构后,这些原子仍保持原有的相邻关系。

(2) 马氏体相变属于切变主导型的点阵畸变式转变

点阵畸变式转变是通过均匀的应变把一种点阵转变成另外一种点阵,部分例子如图 8.26

所示。可以用矩阵把这种均匀应变表示成：

$$\mathbf{y} = \mathbf{S}\mathbf{x} \quad (8.68)$$

式中：应变矩阵 \mathbf{S} 使一个点阵的矢量 \mathbf{x} 形变成另外一个点阵的矢量 \mathbf{y} 。式(8.68)把一些直线转变成另外的一些直线，仅仅是长度有所变化，因此这种应变是均匀的。这表明母相中的任一平面在转变为生成相后仍为一平面，及任何一点的位移与该点距不变平面(图 8.26 中的底面)的距离成正比，这种在不变平面上所产生的均匀应变被称为不变平面应变。图 8.26 中(b)为简单切变，(c)为简单的膨胀和压缩，(d)为既有膨胀、压缩，又有切变。马氏体转变属于最后一种。

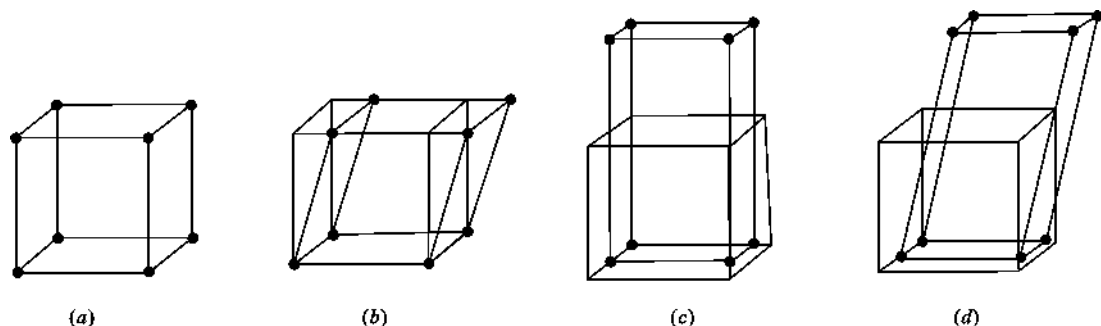


图 8.26 立方点阵的一些点阵畸变式转变示意图

(a) 立方点阵；(b) 简单切变；(c) 简单的膨胀和压缩；(d) 既有膨胀、压缩，又有切变

(3) 马氏体转变时的动力学和生成相形貌受转变过程中产生的弹性应变能控制

马氏体转变是切变主导型转变，利用式(8.68)可将母相中的某个初始球体转变成椭球体。如果这种球体完全嵌镶在母相内并且承受着应变 \mathbf{S} ，则与这种形变相联系的形状和体积变化将在母相或生成相中，引起很大的弹性应变。正是由于作为转变阻力的高弹性应变能的存在，使得马氏体转变起始温度 M_s 大大低于其理论转变温度 T_0 。转变时的形状变化主要是沿着马氏体惯习面上的剪切形变，生成的马氏体不是含有大量的位错、层错，就是内部被孪晶化，在形貌上则表现为条状、薄片状或凸透镜片状等。

上述定义不是基于转变生成相自身的特征(生成相的结构、特定形貌或特性)，而是基于转变过程的特征。

8.4.1.3 马氏体相变结晶学特征

(1) 表面浮凸现象和惯习面

马氏体转变时，在预先抛光的母相晶体的表面上会产生有规则的表面浮凸，假如不受其他转变的干扰，这种表面浮凸在加热升温到 A_f (马氏体逆转变终止温度)时消失，母相和马氏体相之间的交界面称为惯习面(图 8.27)。在马氏体形成过程中，一些直线(例如预抛光表面上的刻痕)被转变成另外一些直线，一些平面被转变成另外一些平面。在转折点处观察不到非连续现象，这种畸变被描述为矢量的“线性均匀转变”，可用矩阵公式(式(8.68))表示，宏观的形状改变可以分解成一个垂直于惯习面的分量和一个平行于这个界面上某个切变方向的分量，后者被称为“宏观切变”，而前者描述与该转变相关的体积变化。对浮凸作仔细的分析表明，惯习面自身没有旋转，也未发生畸变(可以认为在宏观尺度上是不畸变的)，如前所述，马氏体转变所引起的宏观形状变化是一种不变平面应变。

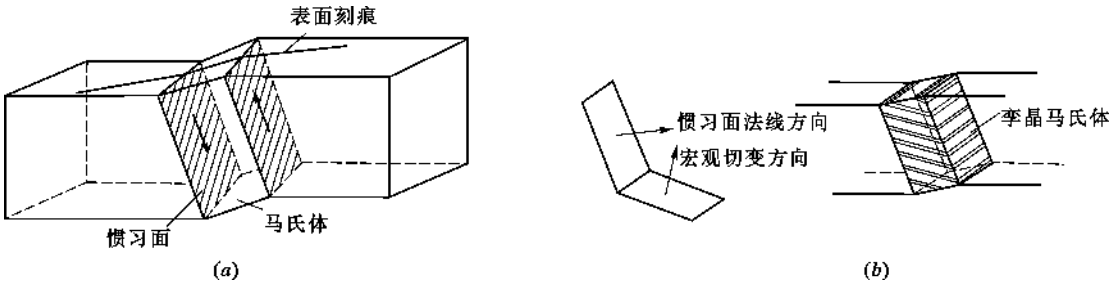


图 8.27 马氏体片示意图

(a) 镶嵌在基体相(单晶)中的单个马氏体片; (b) 内部孪晶化结构, 惯习面和孪晶面的位置

(2) 晶体学取向关系

在母相与马氏体相的点阵之间存在着晶体学上严格的“取向关系”。一般说来, 基体中的密排面平行于马氏体中相似的面, 密排方向也是如此。因合金成分的不同, 钢中的 fcc 奥氏体不是转变成 bcc 或 bct 马氏体, 就是 hcp 马氏体, hcp 马氏体还可以进一步转变成 bcc 马氏体。就 fcc 奥氏体转变成 bcc 或 bct 马氏体($\gamma \rightarrow \alpha'$)而言, X 射线研究表明它们的取向关系如下:

根据 K-S (Kurdjumov-Sachs) 关系:

$$(111)_\gamma // (001)_{\alpha'} \text{ 和 } [0\bar{1}1]_\gamma // [1\bar{1}1]_{\alpha'}$$

根据 N-W (Nishiyama-Wassermarm) 关系:

$$(111)_\gamma // (101)_{\alpha'} \text{ 和 } [1\bar{2}1]_\gamma // [10\bar{1}]_{\alpha'}$$

根据 G-T (Greninger-Tmiano) 关系 (这里晶面间和晶向间不再严格地平行):

$$(111)_\gamma \approx (011)_{\alpha'} \text{ 和 } [\bar{1}01]_\gamma \approx [1\bar{1}1]_{\alpha'}$$

fcc \rightarrow hcp 转变及 hcp \rightarrow bcc 转变的取向关系为:

$$(111)_\gamma // (0001)_\epsilon // (101)_{\alpha'} \text{ 和 } [1\bar{1}0]_\gamma // [\bar{1}2\bar{1}0]_\epsilon // [1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'}$$

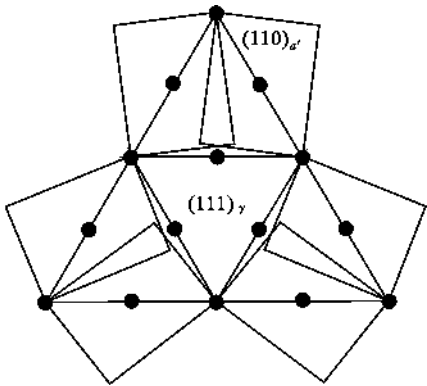


图 8.28 钢中马氏体在 $(111)_\gamma$ 晶面上按 K-S 关系形成可能的取向

以 K-S 关系为例, 4 个晶体学等价的 $\{111\}_\gamma$ 晶面, 即 (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}11)$ 中的任何一个都可能是 K-S 关系中的平行性的晶面。在每个这样的晶面中, 6 个 $\langle 110 \rangle$ 晶向正好是伯氏矢量的方向, 这 6 个晶向中的任何一个都可以作为 K-S 关系中的平行性的晶向。因此共有 24 种可能的马氏体取向, 即 24 种变体 (图 8.28)。容易证明, N-W 关系导致 12 种变体取向关系和惯习面的位向因不同的合金系而不同, 甚至对于给定的合金系也随合金成分的不同而有所改变。对于部分合金系可观测的晶体学参量汇集于表 8.4 中。

表 8.4 一些金属和合金中马氏体转变的晶体学可观测测量

合金体系	结构变化	组分 wt%	取向关系	惯习面
Fe-C	fcc	0~0.4%C	$(111)_P // (101)_M$	$(111)_P$
	↓		K-S 关系	$[1\bar{1}1]_P // [11\bar{1}]_M$
	bct	0.55%~1.4%C 1.4%~1.8%C	K-S 关系 K-S 关系	$(225)_P$
Fe-Ni	fcc	27%~24%Ni	$(111)_P (101)_M$	约 $(259)_P$
	↓ fcc		$[1\bar{2}1]_P // [10\bar{1}]_M$ N-W 关系	
Fe-C-Ni	fcc	0.8%C, 22%Ni	$(111)_P$ 与 $(101)_M$ 偏差约 1°	$(3\ 10\ 15)_P$
	↓ bct		$[1\bar{2}1]_P$ 与 $[10\bar{1}]_M$ 偏差约 2° G-T 关系	
Fe-Mn	fcc	13%~25%Mn	$(111)_P // (0001)_\epsilon$ $[\bar{1}10]_P // [1\bar{2}10]_\epsilon$	$(111)_P$
Fe-Cr-Ni	hcp(ε 相)	18%Cr, 18%Ni	$(111)_P // (0001)_\epsilon // (101)_{\alpha'}$ $[1\bar{1}0]_P // [1\bar{2}10]_\epsilon // [11\bar{1}]_{\alpha'}$	$\epsilon(111)_P$ $\alpha'(211)_P$
奥氏体耐腐蚀铁	fcc ↓ hcp(ε) bcc(α')			
Cu-Zn	bcc→9R	40%Zn	$(001)_P // (\bar{1}\bar{1}4)_M$	约 $(2\ 11\ 12)_P$
Cu-Sn		25.6%Sn	$[1\bar{1}1]_P // [\bar{1}10]_M$	约 $(133)_P$
Cu-Al	Bcc	11%~13.1%Al	$(10\bar{1})_P$ 与 $(0001)_M$ 偏差 4° $[111]_P // [10\bar{1}0]_M$	与 $(133)_P$ 偏差 2°
	↓ hcp 无畸变	12.9%~14.7Al	$(10\bar{1})_P // (0001)_M$ $[111]_P // [10\bar{1}0]_M$	与 $(122)_P$ 偏差 3°
纯 Co	fcc		$(111)_P // (0001)_M$	$(111)_P$
	↓ hcp		$[110]_P // [11\bar{2}0]_M$	
纯 Zr	bcc ↓ hcp		$(101)_P // (0001)_M$	$(596)_P$
纯 Ti			$[111]_P // [11\bar{2}0]_M$	$(8129)_P$
纯 Ti				$(344)_P$
纯 Li			伯格关系	$(441)_P$

注：P—母相；M—马氏体相。

(3) 马氏体的组织形态及亚结构

马氏体的显微组织特征与转变的晶体学有关,即转变与对称性的降低相联系,其结果是形成了生成相的种种等价取向态。一个原母相晶粒转变成若干生成相晶粒,这些晶粒被称为变体,它们被界面所分隔。母相的对称性越高,生成相的对称性越低,该转变的等价方式越多,这些变体的集合构成显微组织。

由于马氏体转变一般都无法进行到底,即使在马氏体转变终止后仍有残余母相存在,马氏体的组织形态很容易用光学显微镜来观察。不同材料中的马氏体形状都可以笼统地认为是片状的,即横向尺寸比其他两个方向的尺寸要小得多。如果这个马氏体在具有较大尺寸的两个方向上几何大小相近,则称为“片”,如果这两个尺寸相差较大,则称为“板条”。

① 板条状马氏体

低碳钢中的典型板条马氏体组织形态如图 8.29 所示。其显微组织是由许多成束的马氏

体板条组成,一个原奥氏体晶粒中可以有几个板条块(图 8.30 中 A)。一个板条块又可分为几个平行的像图 8.30 中 B 那样的板条束,板条束内分布着若干平行的马氏体板条。每一个板条为一个单晶体,其尺寸约为 $0.3\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 。板条具有平直界面,界面取向接近于其惯习面 $\{111\}_\gamma$,相同惯习面的变体平行排列构成一个板条束。密集的板条之间是一层连续的高度变形的残余奥氏体薄膜(约 20nm)。透射电镜观察表明,每个板条马氏体内部有高密度位错,如图 8.31 所示。经电阻法测量位错密度高达 $(0.3\sim 0.9)\times 10^{12}\text{cm}^{-2}$,因此板条马氏体又称位错型马氏体。



图 8.29 低碳钢中的板条状马氏体 $\times 500$

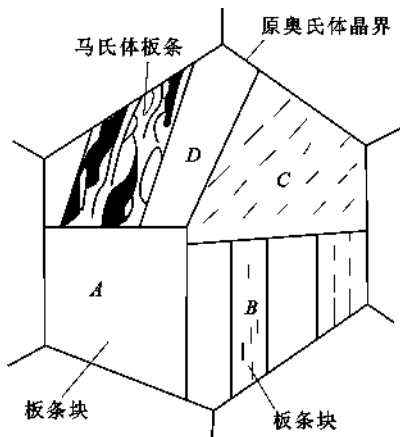


图 8.30 板条状马氏体显微组织构成示意图



图 8.31 板条状马氏体(TEM) $\times 27500$

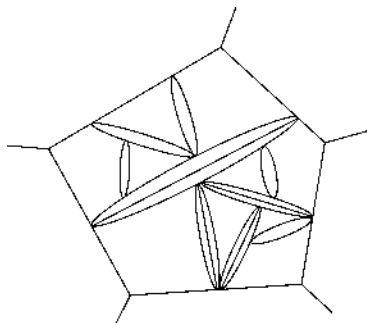


图 8.32 片状马氏体显微结构示意图

② 片状马氏体

形成于母相中的片状马氏体并不总是以几何形状确定的片出现,由于转变时所产生的高弹性应力,致使形成的马氏体通常为凸透镜片状(图 8.32),此时,相界面就不再是平面而是曲面。于是把与凸透镜片状马氏体片的主平面平行的母相晶面作为这个惯习面的取向,这种取向在一些马氏体中视为“中脊”(图 8.33),其惯习面为 $(225)_\gamma$ 或 $(259)_\gamma$,与母相的取向关系为 K-S 关系或 N-W 关系。高碳钢中的凸透镜片状马氏体在光学显微镜下呈针状或竹叶状(图 8.34),其显微组织特征是马氏体片相互不平行,马氏体周围往往是残余奥氏体。这种排列会使与转变相关的宏观变形部分抵消,弹性应力有所降低,称为“自适应”。首先形成的第一片马氏体横贯整个奥氏体晶粒,伴随着一片又一片马氏体的形成而对母相不断分割,在分隔后的区域内相继形成的马氏体片越来越小。先期形成的马氏体片附近存在着弹性应力,可触发新马氏体的形成——“自催化生长”。透射电镜观察表明,凸透镜片状马氏体的亚结构主要为孪晶

(图 8.35), 孪晶厚度约为 5nm, 一般不扩展到马氏体片的边缘, 在边缘区存在着高密度的位错。孪晶接合部分的带状薄筋是“中脊”, 用高分辨率透射电镜观察证实, “中脊”为高密度微细孪晶。因此凸透镜片状马氏体又称孪晶型马氏体。



图 8.33 带有“中脊”的片状马氏体 $\times 500$



图 8.34 针状或竹叶状马氏体



图 8.35 片状马氏体(TEM) $\times 80000$

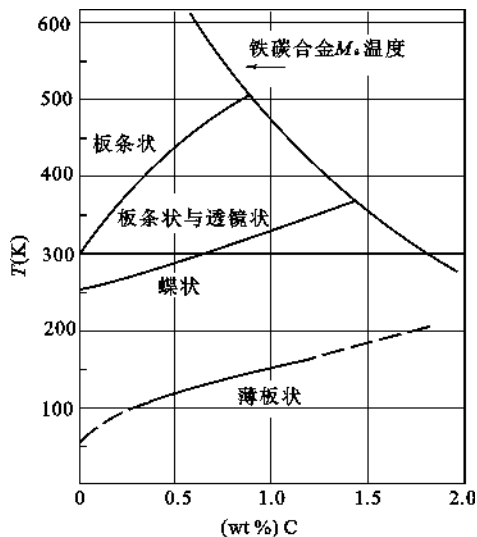


图 8.36 Fe-Ni-C 合金中马氏体形貌与碳含量的关系

③ 其他形貌

以 Fe-Ni-C 合金(图 8.36)为例, 这些合金中的 α' 马氏体因转变温度和碳含量的不同还会出现蝶状马氏体和薄片状马氏体[图 8.37(a)、(b)]。蝶状马氏体为 V 形柱状, 横截面呈蝶状, 两翼的惯习面为 $\{225\}_\gamma$ 夹角一般为 136° , 两翼相交的结合面为 $\{111\}_\gamma$, 与母相之间的取向关系为 K-S 关系。其晶内亚结构为位错, 无孪晶。

此外, 在层错能较低的合金中有可能形成具有密排六方点阵的薄片状马氏体 ϵ' (图 8.38)。 ϵ' 片极薄仅 100~300nm, 惯习面为 $\{111\}_\gamma$, 与母相之间的取向关系为: $(111)_\gamma // (0001)_{\epsilon'}$, $[110]_\gamma // [1120]_{\epsilon'}$ 。 ϵ' 马氏体内的亚结构为大量的层错。

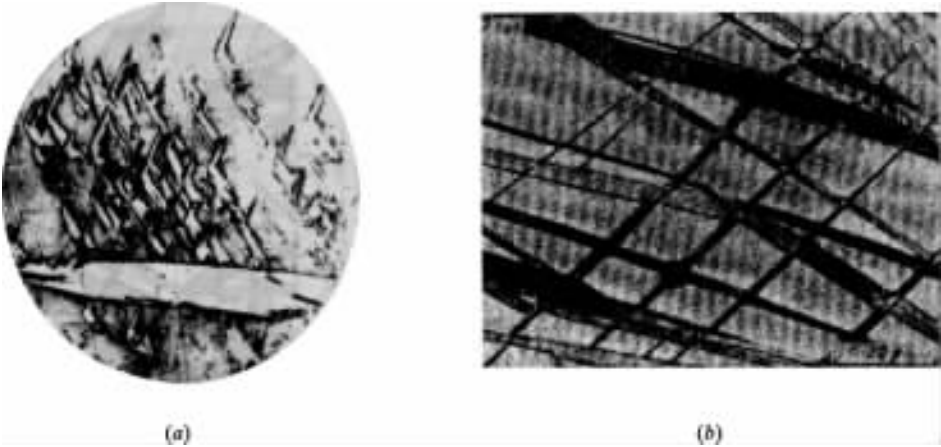


图 8.37 碟状马氏体和薄片状马氏体
(a) 碟状马氏体 $\times 500$; (b) 薄片状马氏体



图 8.38 薄片状马氏体(TEM) $\times 40000$

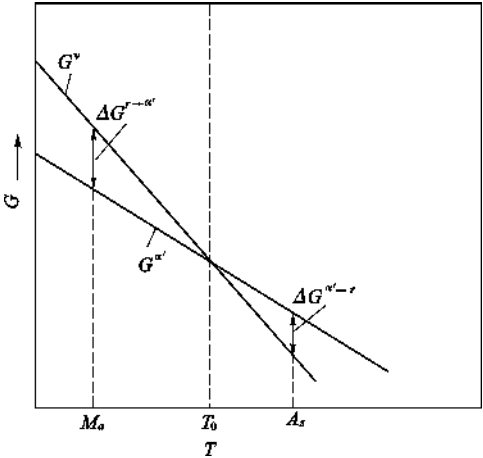


图 8.39 马氏体和奥氏体的自由焓与温度的关系

8.4.2 马氏体转变热力学

8.4.2.1 驱动力与转变温度

从合金热力学可知,成分相同的奥氏体与马氏体的自由焓 G 均随温度的升高而下降。但下降的速率不同,两曲线必相交于一个特征温度 T_0 (图 8.39),此时两相热力学平衡 $\Delta G_{T=T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} = 0$ 。 $\Delta G_{T < T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} < 0$,则马氏体为稳定相; $\Delta G_{T > T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} > 0$,则奥氏体为稳定相。与其他转变一样,马氏体的形成将导致界面能和弹性能的产生。为此马氏体转变 $\gamma \rightarrow \alpha'$,或马氏体逆转变 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 并非在 T_0 开始,分别需要过冷和过热。只有自由焓差足够大,直至 M_s (马氏体转变起始温度)或 A_s (马氏体逆转变起始温度),才能驱动正转变或逆转变的进行。所以, $\Delta G_{T=T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta S(T_0 - M_s)$ 是马氏体转变的临界化学驱动力。

为什么马氏体转变必须在比较大的过冷度下才能发生呢? 钢中的马氏体(M)被认为是镶嵌在 γ 相中的。相转变将引起形状和体积的变化,从而产生很高的应变能(由切变产生的应变能与由体积变化产生的应变能之和)。只有相变驱动力大得足以克服因高应变能所造成的相

变阻力,新相才有生长的机会。必不可少的过冷(T_0-M_s)和过热(A_s-T_0)随不同的合金系而不同,对于某些合金系还随成分的不同而改变。由于切变产生的应变能取决于母相强度,因而也取决于晶粒尺寸大小,即 M_s 也取决于晶粒尺寸大小。

在马氏体转变中,除少数合金发生等温转变外大部分合金是降温转变。即当被过冷到 M_s 以下的温度时,在每一个温度下的转变量是一定的,为使转变继续进行,必须不断降低温度以增大相变驱动力。当母相被过冷到 M_f (马氏体转变终止温度)以下时,虽然还有未转变的残余母相,即使继续降低温度转变也不再进行。 M_f 也随母相成分而异。Fe-C 合金的 M_s 和 M_f 随奥氏体碳含量的增加而下降(图 8.40)。

从上述分析可知,奥氏体在 T_0 和 M_s 之间不会转变为马氏体,但如对奥氏体施加外力,则在奥氏体发生塑性变形的同时将转变为马氏体,称为形变诱发马氏体。马氏体转变量与形变温度有关,温度越高形变诱发马氏体量越少,高于某一温度时形变不再诱发马氏体转变,该温度称为形变诱发马氏体转变温度 M_d 。塑性变形同样也能使逆转变在 T_0 与 A_s 之间发生,同样也存在形变诱发奥氏体转变温度 A_d 。显然,按马氏体转变热力学条件 M_d 的上限为 T_0 ,而 A_d 的下限亦为 T_0 。通常可以近似地认为:

$$T_0 = \frac{A_s - M_s}{2} = \frac{A_f - M_f}{2} \quad (8.69)$$

形变能够诱发马氏体转变的原因可用图 8.41 予以说明,图中 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 为 M_s 温度的临界化学驱动力,影线区表示化学驱动力随温度的变化。而形变为相变所提供的能量为机械驱动力,图中 ab 线代表在化学驱动力上叠加的那部分驱动力。设在 T_1 温度时,化学驱动力为 mn ,而形变所提供的机械驱动力叠加之后 $mn + pn$ 恰好等于 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$,便可发生马氏体转变。 M_d 取决于机械驱动力的大小,也取决于塑性变形的方式。

8.4.2.2 马氏体成核

马氏体转变有成核、长大阶段。由于马氏体转变涉及切应变,可以证明,晶核为圆盘状时应变能最小。假设临界晶核为扁球状(图 8.42),该晶核所具有的形状比 $\frac{c}{r}$ 应使得对于形状的任何改变,应变能的减少大于等于其界面能的增加。该晶核的界面能为:

$$V\Delta G_s = 2\pi r^2 \gamma \quad (8.70)$$

式中 V ——晶核体积;

ΔG_s ——单位体积的表面能;

γ ——比界面能。

该晶核的应变能为:

$$V\Delta G_e = \frac{4}{3}\pi r^2 c \frac{Ac}{r} \quad (8.71)$$

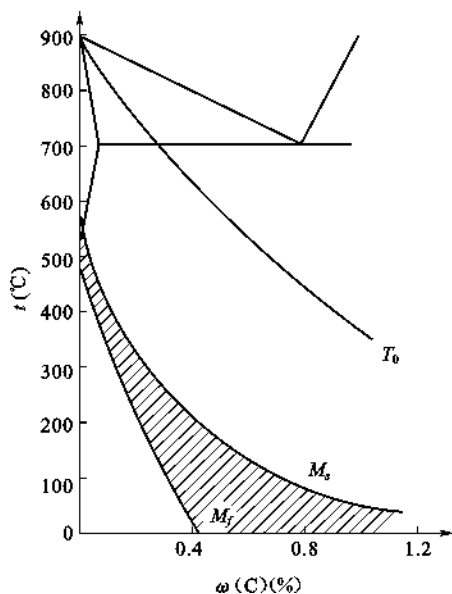


图 8.40 铁碳合金中碳含量对 M_s 点的影响

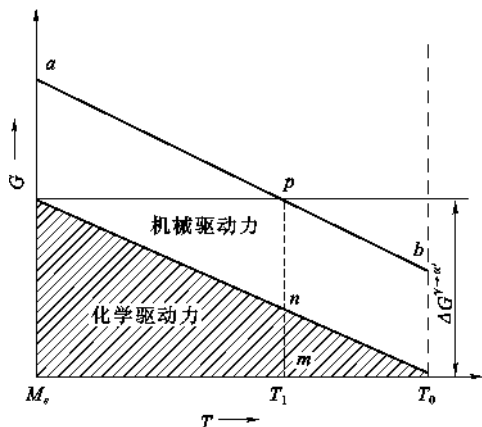


图 8.41 形变诱发马氏体转变热力学条件示意图

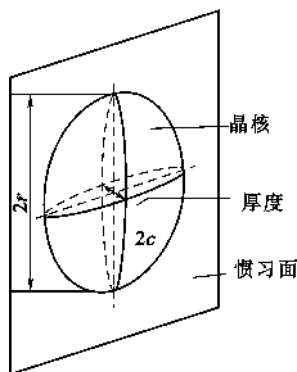


图 8.42 马氏体晶核形状示意图

式中: $\Delta G_e = \frac{Ac}{r}$ 是单位体积的应变能, 其中 A 是一个由线性弹性理论导出的因子, 它是弹性常数、切应变和膨胀应变的函数。

该晶核的自由焓的改变量为:

$$V\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta G_V \quad (8.72)$$

式中 ΔG_V ——单位体积自由焓的改变量。

如果该晶核在点阵缺陷处形成, 还需考虑由于缺陷引起的自由焓 G_d 和晶核与缺陷相互作用能 G_i 。根据 Olsen, G. B. 和 Cohen, M. 的研究, 描述一个经典的马氏体晶核的形成所需的总自由焓变化为

$$\Delta G(r, c) = G_d + G_i + V(\Delta G_V + \Delta G_e + \Delta G_s) \quad (8.73)$$

计算临界成核功 ΔG^* 、临界晶核尺寸 r^* 和 c^* 时, 考虑了 3 种情况 (见图 8.43)。均匀成核时, G_d 和 G_i 为零。把那些必要的量代入式 (8.73), 得出的成核势垒 ΔG^* 比实测值高出了几个数量级, 即使假设有局部的结构起伏或存在先有的晶胚, 也不能得出满意的结果。因此, 人们马上意识到马氏体的均匀成核是不可能的。若晶核在缺陷处形成, 则成核势垒 ΔG^* 以及晶核的临界尺寸都可以减小。在某些特定条件下, 非均匀成核甚至可以是无势垒的, 这种非均匀成核适用于 $fcc \rightarrow hcp$ 转变, 转变通过在母相中若干适当间距的位错分解成由堆垛层错隔开的不全位错的运动来实现。堆垛层错能与温度有关, 在 T_0 以下时为正值, 因此造成无势垒成核。

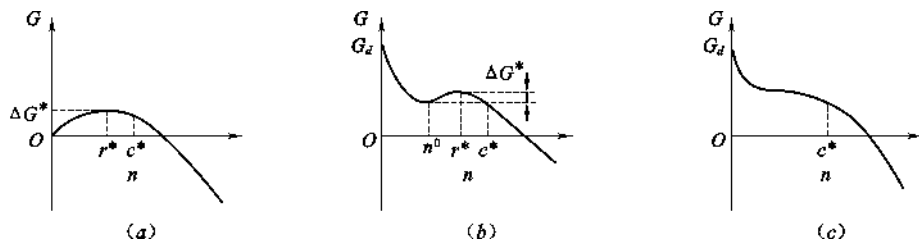


图 8.43 马氏体成核自由焓曲线示意图

(a) 均匀成核; (b) 非均匀成核; (c) 无势垒成核

8.4.3 马氏体转变动力学

根据观察到的动力学现象,可把马氏体转变分成截然不同的两类:变温马氏体和等温马氏体。对于变温马氏体,其转变量随温度降低而增多;等温马氏体在恒定的温度下转变量随着时间的延长而增多。

8.4.3.1 变温马氏体转变

当奥氏体被过冷到 M_s 以下某一温度时,在该温度下能够形成的马氏体在其核形成的瞬间即可形成,而新核的继续形成则需依靠进一步的降温。马氏体的生长有“热弹”型和“爆发”型,后者是较常见的方式。所谓爆发式生长是指相当数量的马氏体(通常 $\varphi=10\%\sim 30\%$)爆发性形成,许多马氏体片的自催化成核和快速生长导致“爆发”(见图 8.44)。每个马氏体片以大于 10^5cm/s 的速率形成,当马氏体片(条)长大到一定尺寸后,由于相界面的共格关系遭到破坏而不再长大,转变需通过不断降温使新马氏体片(条)不断生成才能继续进行。因此,转变动力学实际上由成核率所控制。热弹型生长方式的特点在于形成薄片或楔形片马氏体,这些片随温度降低到 M_s 以下而逐渐形成和长大,并且随温度的升高而收缩直至消失。这种行为起因于母相弹性地容纳马氏体片的形变,在特定温度下,马氏体片前沿和母相始终保持共格关系并处于热力学平衡态。温度的任一变化都使这种平衡相应改变,从而导致马氏体片的生长或收缩。热弹型生长的马氏体又称为热弹性马氏体。这种热弹性行为的完整力学模拟称为伪弹性行为。



图 8.44 爆炸式形成的 Z 形马氏体 $\times 500$

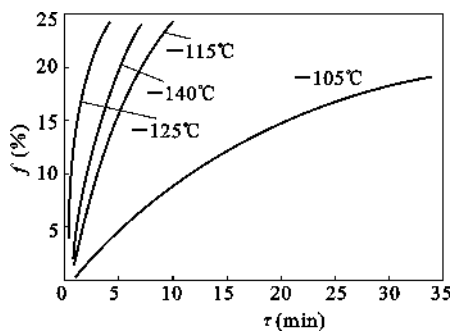


图 8.45 Fe-Ni(23.2 wt%)Mn(3.62 wt%)合金马氏体等温转变动力学曲线

8.4.3.2 等温马氏体转变

在某些合金中,马氏体晶核可以等温形成,晶核的形成有孕育期,成核率随过冷度的增加而先增后减,符合一般热激活成核规律。核形成后的长大速率仍极快,且长大到一定尺寸后同样不再长大,因此这种转变的动力学同样取决于成核率而与长大速率无关。马氏体转变量随等温时间的延长而增多,其等温转变动力学曲线也呈 S 形(图 8.45),即该转变量是时间的函数,并与等温温度有关。随等温温度的降低,转变速度先增后减。起初的增加归结于新马氏体片的自催化成核,而随后的减小则是因为过冷奥氏体不断地被已生成的马氏体片分隔为越来越小的区域,在这些区域中成核的几率下降。

马氏体的等温转变一般都不能进行到底,完成一定量的转变后即停止了。这是由于马氏体转变产生的形变引起未转变奥氏体变形,从而使未转变奥氏体向马氏体转变时的切变阻力

增大。所以必须增大过冷度,使转变驱动力增大,才能使转变继续进行。

8.4.4 不同材料中的马氏体转变

8.4.4.1 金属材料

传统上,对于铁基合金马氏体和有色合金马氏体,在文献中普遍是分开来处理的。因此,对铁基合金马氏体和有色合金马氏体进行分析比较,并建立区分这两类马氏体的判据(表8.5)将是有益的,尽管转变行为的所有细节不是排他性的,而且并非所有的铁基合金马氏体和有色合金马氏体都遵循这种区分。

表 8.5 铁基合金马氏体和有色合金马氏体的定性比较

比较的内容	铁基合金马氏体	有色合金马氏体
合金化的特点	间隙式,或置换式,或间隙式和置换式	置换式
硬度	在间隙式铁基合金中,马氏体态比奥氏体态硬得多	马氏体态并不比奥氏体态硬多少,有时甚至比奥氏体态软
转变滞后现象	大	小到非常小
转变应变	相对地大	相对地小
母相的弹性常数	在 M_S 点附近弹性常数的数值大	在 M_S 点附近弹性常数的数值小
弹性切变常数的温度系数	大多数情况下,在 M_S 点附近为负值	大多数情况下,在 M_S 点附近为正值
转变熵	高	低或非常低
转变焓	大	小
化学驱动力	大	小
生长特征	自调节不明显	自调节变体很好地发展
动力学	高速率,“爆发型”,变温转变或等温转变或变温和等温转变	低速率,非“爆发型”,不存在等温转变,热弹性平衡
生长前沿	没有观察到单界面转变	单界面转变是可能的
界面移动性	低而且不可逆	高而且可逆
马氏体的阻尼能力	低	高

(1) 铁基合金

铁基合金中的马氏体转变已经被广泛地研究,特别是其晶体学和形貌。铁基合金马氏体基本上有 3 种不同的晶体结构:bcc 或 $bct\alpha'$ 马氏体和 $hcp\epsilon$ 马氏体。在碳钢中马氏体是碳在 bcc 铁中的过饱和间隙式固溶体,其晶体结构是铁素体结构的正方 bct 结构,正方度 $\frac{c}{a}$ 与碳含量呈线性关系。这种 α' 马氏体也存在于许多置换式铁基合金中,其马氏体或者是 bcc 结构或者是 bct 结构。在某些具有低层错能的奥氏体相的合金中,可观察到完全共格的 fcc \rightarrow hcp 马氏体转变。在一些长程有序化的合金中,例如在 Fe-Pd 合金中也观察到了 fct 马氏体。

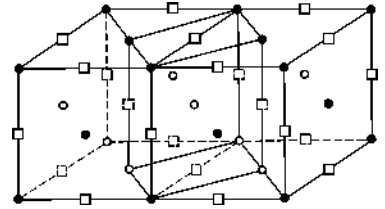
不同亚结构、惯习面的晶体学取向以及奥氏体与马氏体的取向关系通常与每一种马氏体的形貌有关,通过金相分析区别出板条状、透镜片状、蝶状和薄片状马氏体等,表 8.6 总结了这方面的研究成果。

表 8.6 4 类 α' 马氏体的亚结构、惯习面和取向关系

形 貌	亚结构	惯习面	取向关系	M
条 状	(紊乱的)位错	$(111)_\gamma$	$K-S$	<div style="text-align: center;"> 高 \uparrow 低 </div>
蝶 状	(直)位错和孪晶	$(225)_\gamma$	$K-S$	
凸透镜状	(直)位错和孪晶(中脊)	$(259)_\gamma$ 或 $(3\ 10\ 15)_\gamma$	$N-W$ 或 $G-T$	
薄片状	孪 晶	$(2\ 10\ 15)_\gamma$	$G-T$	

由于碳原子在奥氏体 fcc 点阵中占据八面体间隙位置,所以 Fe-X-C 马氏体受到特别的重视。马氏体转变时,根据 Bain 对应关系,那些间隙位置只能位于 $[001]_B$ (晶胞棱边)中点和垂直于 $[001]_B$ 的晶面中心(见图 8.46),这种择优占据的特点对观察到的正方度 $\frac{c}{a}$ 提供了一种解释。它是碳含量的函数,即:

$$\frac{c}{a} = 1.005 + 0.045w(C) \quad (8.74)$$

图 8.46 fcc \rightarrow bct 转变的 Bain

对应关系示意图

正方形符号代表间隙碳原子可能占据的位置

对刚刚淬冷并维持在液氮温度的马氏体作仔细的 X 射线衍射分析,所测结果表现出与式 (8.74) 有显著的偏离。X=Mn 或 Re 时,正方度异常低,而 X=Al 或 Ni 时,正方度异常高。将后者的马氏体加热到室温,其结果是正方度降低。前者的微孪晶化和后者中 Al 原子的有序化被认为是 $\frac{c}{a}$ 异常的起因。

(2) 有色合金(包括超导体)

在钴基、钛基和锆基饱和固溶体中,钴基合金马氏体的结构通常是密排六方,由于该转变是 fcc \rightarrow hcp,马氏体相的那些基面与母相的 $\{111\}_\gamma$ 晶面平行,并构成惯习面。钛基合金中马氏体的结构也是六方晶系,但母相是 bcc 结构;在钛基合金中以及类似的锆基合金中,片状和条状马氏体都会出现。滑移被认为是条状马氏体点阵不变形模式,孪晶化模式在片状马氏体中曾被观察到。

在铜基、银基、金基、镍基和反铁磁性的锰基合金中,根据其成分,并通过淬火或施加应力,从无序化的或有序化的高温 bcc 相转变成 3 种密堆积结构的马氏体。决定其确切结构的因素有:密堆积结构的堆垛顺序、从母相(β)有序化产生的长程有序度、偏离马氏体规则六方排列的程度以及合金系中原子半径的差别。3 种主要的堆垛顺序分别为 ABCABC \cdots 、ABCBCA-CABABCBCACAB \cdots 和 ABAB \cdots 。

Ni-Ti 基合金系构成形状记忆合金(SMA),尽管 Ni-Ti 基合金因其优异的形状记忆性能而广为人知,然而其转变过程的研究直到最近才取得较大进展:在冷却过程中,高温有序化的 bcc 相(P)首先转变为无公度相(I),随着进一步冷却,又转变为公度相(C),最后转变成马氏体。 $P \rightarrow I$ 转变是二级相变,而 $I \rightarrow C$ 是一级相变,所涉及的结构变化是:立方结构 \rightarrow 菱形结构(所谓 R 相);在更低的温度、菱形结构的 R 相转变成单斜的马氏体。

8.4.4.2 非金属材料

在无机和有机化合物、矿物质、陶瓷以及水泥的一些晶态化合物中的切变型转变涉及一些

大的用配位数或体积变化来表示的结构变化。部分突出的实例在表 8.7 中给出。

表 8.7 具有点阵变形转变的非金属

化合物种类	化合物分子式	切变型转变
无机化合物： 碱金属卤化物和卤砂	MX, NH_4X	$NaCl$ 立方 \longleftrightarrow $CsCl$ 立方
硝酸盐	$RbNO_3$ $KNO_3, TlNO_3, AgNO_3$	$NaCl$ 立方 \longleftrightarrow 菱形 \longleftrightarrow $CsCl$ 正交 正交 \longleftrightarrow 菱形
硫化物	MnS ZnS BaS	闪锌矿型 \longleftrightarrow $NaCl$ 立方 纤锌矿型 \longleftrightarrow $NaCl$ 立方 $NaCl$ 型 \longleftrightarrow $CsCl$ 型
矿物质： 辉石链硅酸盐	顽辉石 ($MgSiO_3$) 硅辉石 ($CaSiO_3$) 铁硅酸盐 ($FeSiO_3$)	正交 \longleftrightarrow 单斜 单斜 \longleftrightarrow 三斜 正交 \longleftrightarrow 单斜
硅石	石英 鳞石英 方晶石	三角 \longleftrightarrow 六角 六角与纤锌矿有联系的结构 立方 \longleftrightarrow 四方与闪锌矿有联系的结构
陶瓷： 氮化硼 碳 二氧化锆	BN C ZrO_2	纤锌矿型 \longleftrightarrow 石墨型 纤锌矿型 \longleftrightarrow 石墨 四方 \longleftrightarrow 单斜
有机化合物： 链型聚合物	聚乙烯 (CH_2-CH_2) _n	正交 \longleftrightarrow 单斜
水泥： 硅酸二钙水泥	$2CaO \cdot SiO_2$	三角 \longleftrightarrow 正交 \longleftrightarrow 单斜

氧化锆作为脆性陶瓷材料中的韧化剂,被认为是陶瓷材料中马氏体的典型代表。在冷却过程中,氧化锆的高温立方相在 2370℃ 转变成四方相。进一步冷却,块状氧化锆在 950℃ 转变成单斜相,体积增加 3%。加热到 1170℃ 附近,单斜相再转变为四方相。这个四方相向单斜相的转变被认为是马氏体转变。通过合金化或者减小颗粒尺寸, M_s 可以显著降低,甚至低于室温以下。如果氧化锆颗粒的直径小于临界直径 r^* ,这些镶嵌在氧化铝单晶基体中的氧化锆颗粒在室温仍然保持亚稳态(即四方结构)。这些亚稳态的颗粒在外力作用下能够转变成单斜相,正是这种特性使之被用于一些脆性陶瓷材料的韧化。

在某些晶态聚合物材料中会出现同素异构转变。例如,在 PTFE(聚四氟乙烯)中,满足没有或弱热激活条件的转变,可以认为是一种无扩散型转变或马氏体转变。这种聚合物晶化分子链平行于 c 轴。原子沿这些链排列成螺旋结构,沿 c 轴的周期在 α 构型中是 13 个 C_2F_4 单元,而在 β 构型中是 15 个 C_2F_4 单元。 α 螺旋构型 $\longrightarrow\beta$ 螺旋构型的转变出现在 19℃ 附近(图 8.47)。在转变过程中,螺旋构型的弛豫并不会导致分子在 c 轴方向上的比长度增加。而分子直径的增加,致使 α 轴方向的点阵参数增大,使其比体积增加约 10%。如果那些分子已经经塑性变形而取向排列,则观察到的形状变化可能会增加。对这一转变所作的分析可得到这样的结论,即 PTFE 转变是通过自由体积切变引起的无扩散转变。

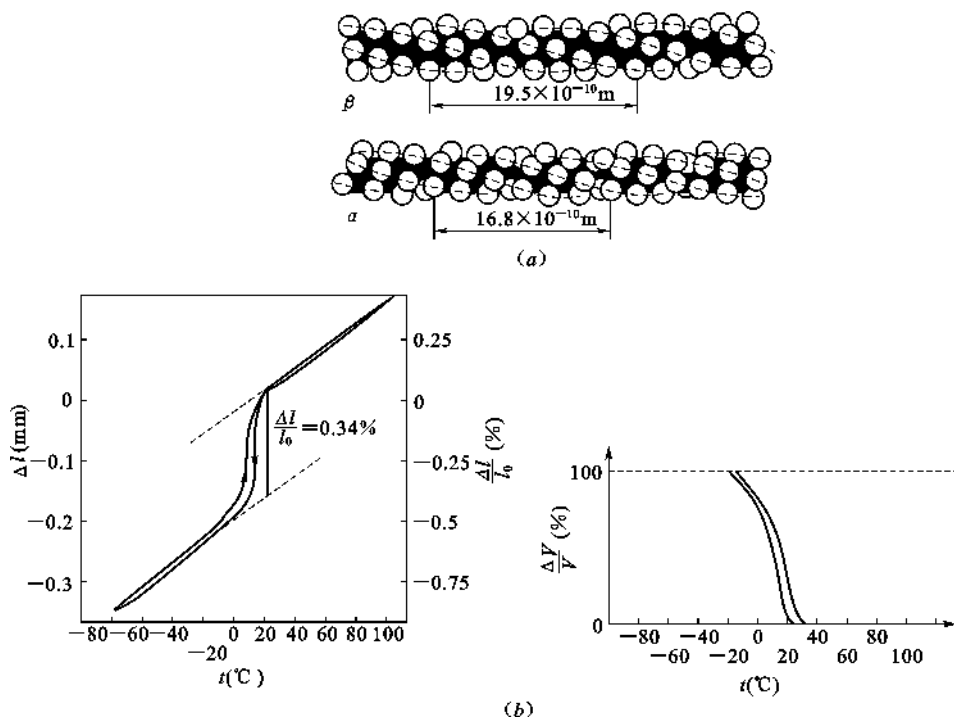


图 8.47 PTFE 的马氏体转变

(a) PTFE 的 α 构型的螺旋体结构; (b) 在 PTFE 的转变中, 膨胀法测定的相对体积变化转变温度的范围

由结晶蛋白质构成的生物材料在完成其生命功能的过程中也经历一些马氏体转变。例如, 在 T4 细菌噬菌体中尾翼鞘的收缩可被描述为一种不可逆应变诱发马氏体转变, 而在细菌的鞭毛中的多形态转变似乎是应力辅助的马氏体转变, 并具有形状记忆效应。

8.4.5 马氏体的特殊性能及应用

8.4.5.1 钢的硬化

钢中马氏体最主要的特性就是高硬度高强度。通过淬火得到马氏体是强化钢制工件的重要手段。淬火钢的强度、硬度与碳含量密切相关。如图 8.48 所示, 在 $w(\text{C}) = 0 \sim 0.6\%$ 时, 硬化效果随碳含量的增加而增强。当 $w(\text{C}) = 0.6\%$ 时, 淬火钢的硬度接近最大值。碳含量进一步增高时, 虽然马氏体硬度还会有所提高, 但由于钢的 M_s 点随碳含量的增加而下降, 致使残留奥氏体量 (γ_R) 逐渐增多, 淬火钢的硬度反而下降。

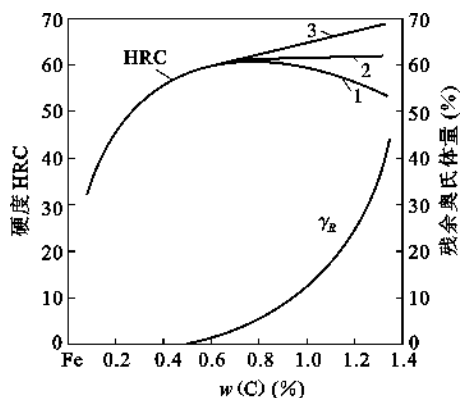


图 8.48 淬火钢的最大硬度与碳含量的关系

1—高于 A_{c3} 淬火;

2—高于 A_{c1} 淬火; 3—马氏体硬度

马氏体中间隙碳原子的固溶强化效果非常显著, 但碳原子溶解在奥氏体中的固溶强化效果却不大, 这是因为固溶于奥氏体与马氏体中的碳原子均处于铁原子组成的八面体中心, 奥氏体中的八面体为正八面体, 间隙碳原子的溶入只能使奥氏体点阵产生对称膨胀。而马氏体中

的八面体为扁八面体,过饱和的碳原子溶入后形成以碳原子为中心的畸变偶极应力场,这个应力场与位错产生强烈的交互作用,而使马氏体强度升高。但是,马氏体硬化并不仅仅是由于间隙固溶强化的结果。马氏体中含有大量的晶界和位错(或位错加孪晶),另外,由于碳原子极易扩散,在 -60°C 以上就可以发生碳原子偏聚形成团簇,这些碳原子团簇会产生额外的位错钉扎。各种各样的强化效应对典型的含碳马氏体强度的贡献在表 8.8 中给出。由于淬火钢一般须在回火后使用,所以其强度要比表 8.8 所列举的数据稍低。

表 8.8 各种强化效应 $w(\text{C})=0.4\%$ 的钢中淬火马氏体强度的贡献(MPa)

强化效应					屈服强度(0.2%)
晶界强化	位错强化	碳原子固溶强化	碳原子偏聚	其他强化效应	
620	270	400	750	200	2240

马氏体的塑性和韧度与其含碳量、组织形态及亚结构密切相关,铁碳合金中 $w(\text{C}) < 0.3\%$ 形成板条状马氏体, $w(\text{C}) > 1.0\%$ 形成片状马氏体, $w(\text{C}) = 0.3\% \sim 1.0\%$ 之间形成板条状马氏体和片状马氏体的混合组织。片状马氏体的亚结构主要是孪晶,因其碳含量高,相变时体积膨胀量大,引起的内应力也大,片与片相撞时易产生显微裂纹,这些均会增大脆性。板条马氏体的亚结构是高密度位错,因其碳含量低,且形成温度较高可以自回火,晶格的正方度 $\frac{c}{a}$ 较小,其内应力也较小,没有显微裂纹,因此具有较高的塑性和韧度。

8.4.5.2 热弹性马氏体与伪弹性

温度的升降可以引起热弹性马氏体的消长。前已述及,这种热弹性行为的完整力学模拟称为伪弹性行为。具有热弹性马氏体转变的合金在 $M_s \sim M_d$ 之间施加应力,会诱发马氏体转变。由于外力促发的马氏体片往往具有相同的取向,随着马氏体量的增加将伴随宏观的形状改变。图 8.49 为典型的伪弹性应力-应变曲线。图中 A 点为应力诱发马氏体的开始点, B 点应力诱发马氏体转变结束并开始卸载。BC 表示马氏体的弹性恢复, C 点为应力诱发马氏体的逆转变开始点,至 D 点逆转变结束,应变全部恢复。伪弹性与热弹性的不同,只是用应力的变化代替了温度的变化。具有热弹性马氏体转变的合金已发现的有 Cu-Zn、Cu-Al-Ni、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Ga、Cu-Zn-Sn、Cu-Zn-Si、Au-Cd、Ag-Cd、Ni-Ti、Ni-Ti-X 及 Fe-Pt 合金等。典型合金的伪弹性要比普通弹性材料的弹性高 10 倍以上,在做拉伸实验时可逆应变变量可高达 17% 以上,在工业生产中有广泛的用途。

8.4.5.3 形状记忆效应(SME)

马氏体转变诱人的特性之一是形状记忆效应。若应力诱发马氏体的逆转变滞后,以至当外加应力降低至零时,仍不能完全逆转变。这时剩余的马氏体可通过加热使之逐渐发生逆转变,并使宏观应变恢复(图 8.50),这便是形状记忆效应的基础。

所谓形状记忆效应实质上是指将完全或部分马氏体转变的工件形变后加热到 A_f 点以上时,将恢复到原来母相状态下所给予的形状,被记忆的是母相的形状。形状恢复的原因,是由于形变所引起的组织上的变化因逆转变而消除。换句话说,只有逆转变使形变完全消除时才能看到合金的记忆效应。可见变形方式对于形状记忆效应是重要的,具有热弹性马氏体可逆转变的合金中,马氏体生成过程中一般为孪生变形,马氏体同母相间界面的移动体现为马氏体本身的成长和收缩。即两者均以相界移动的方式产生形变。这种界面的反向移动容易实现原

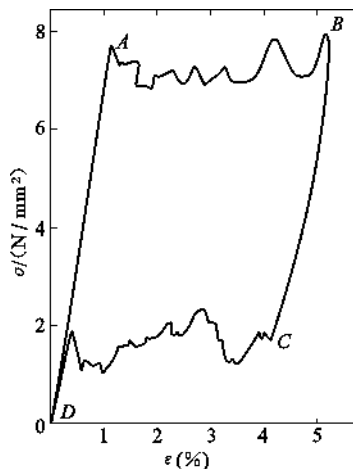


图 8.49 Ag-Cd 合金的伪弹性应力-应变曲线

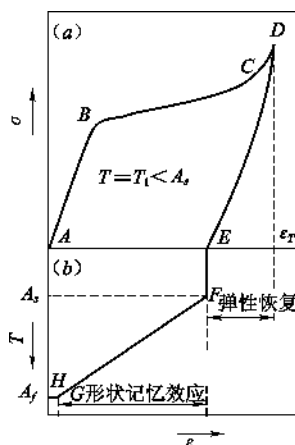


图 8.50 伪弹性恢复及形状记忆效应示意图

来位向的完全恢复,而产生形状记忆效应。

由一种马氏体形状记忆材料制成的样品,在低于 M_f 点的任一温度进行变形(弯曲、扭曲等),随后再加热到高于 A_f 点的温度,这个样品便恢复到变形前所具有的形状。如果把这个样品再冷却到低于 M_s 点的温度,而在冷却过程中其形状保持不变,则称其为“单向形状记忆效应”。如果在冷却到温度低于 M_s 点的过程中,这个样品又自发地变形至接近初始变形后所具有的形状,则称其为“双向形状记忆效应”。这两种效应直观的描述如图 8.51 所示。

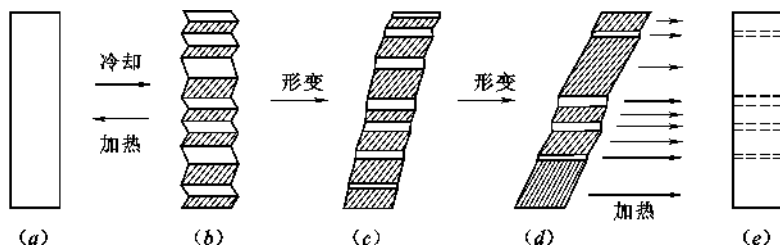


图 8.51 形状记忆效应的描述性示意图

(a)和(e)母相;(b)(c)和(d)马氏体相

尽管在许多合金系中都已经观察到形状记忆效应,然而仅 3 类合金系具有商业价值。这 3 类合金系是: Ni-Ti、Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni。通常在这些合金中还可以加入少量的其他元素以调节转变温度,或者改善机械性能或相稳定性。在这 3 类合金中,马氏体都是热弹性的。最近发现一种非热弹性的 Fe-Mn-Si 合金也具有形状记忆效应,其商业价值正在考虑之中。

一个具体的实例如图 8.52 所示。用 Ni-Ti 合金制作宇航天线。Ni-Ti 合金母相为 β 相,很硬。在母相状态下制成宇航天线,然后冷至低温,使其转变为马氏体。Ni-Ti 马氏体很软,极易折叠成团状,放入卫星中便于发射。卫星进入轨道后,团状天线被弹出,在太阳照射下,温度升到 A_s 点以上时团状天线逐渐张开,当温度高于 A_f 时恢复初始形状。

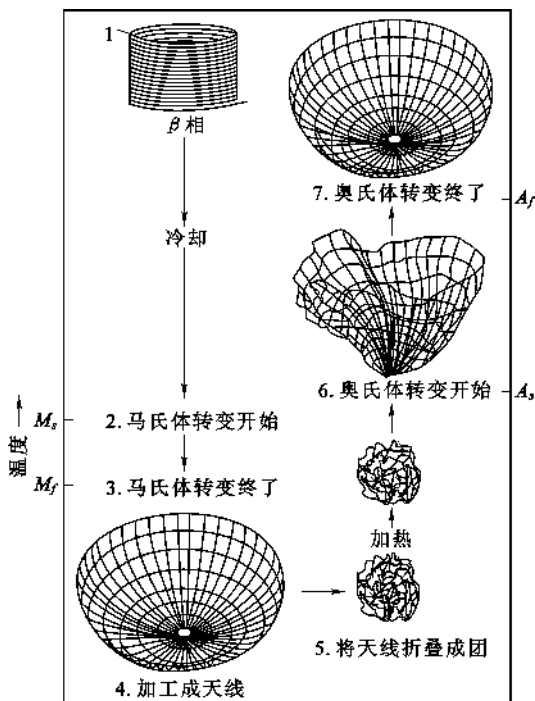


图 8.52 镍钛合金(Nitinol)形状记忆效应在空间飞行器天线上的应用

8.5 有序-无序转变

8.5.1 概念和定义

固溶体中一种原子的最近邻为异类原子的结构,称为有序结构;趋于有序结构的过程称为有序化,所形成的有序结构的固溶体称为有序固溶体。

有序化的推动力是固溶体中原子混合能参量 E_m ,即要求

$$E_m = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) < 0 \quad (8.75)$$

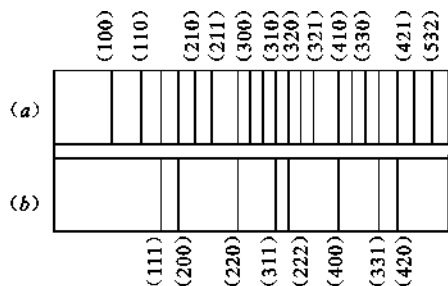
式中 E_{AB} 、 E_{AA} 、 E_{BB} ——分别表示 AB、AA、BB 原子间交互作用能。

要达到稳定的有序化,必须是异类原子间的吸引力大于同类原子间的吸引力,以便降低能量。

有序化的阻力是组态熵,升温使其对自由能的贡献($-T\Delta S$)增加,达到某个临界温度以后,则紊乱无序的固溶体更为稳定,有序固溶体消失。

具有短程有序的固溶体,当其成分接近于一定的原子比且从高温缓冷至某一临界温度以下时,两种原子就可能在较大范围内呈规则排列,亦即转变为长程有序结构。这便是有序固溶体。有序固溶体在 X 射线衍射图上会出现附加的线条,称为超结构线,见图 8.53。所以有序固溶体又称为超结构或超点阵。

有序化时,在固溶体内部先形成一些原子呈有序排列的微小区域,称为有序畴或反相畴。各反相畴原子排列的位置恰好相反(即 A、B 原子排列次序变化),因此存在反相畴界,图 8.54

图 8.53 Cu_3Au 的德拜相示意图

(a) 有序; (b) 无序

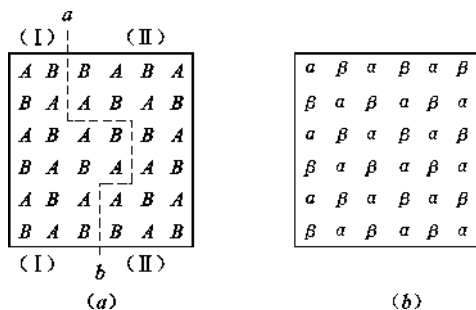


图 8.54 反相畴

(a) 原子排列; (b) 点阵位置

即表示两个反相畴中原子排列情况。随着温度的降低,畴界移动,有序畴长大,直至相互接触,再通过有序畴的集聚长大,从而形成有序固溶体。而当温度逐渐升高时,原子热振动激烈,有序排列的原子发生错乱,当温度达到临界温度 T_c 时,长程有序完全消失。

为了描述短程有序和长程有序的程度,引入短程有序度 σ 和长程有序度 ω 。定义 A-B 二元合金的短程有序度 σ 为:

$$\sigma = \frac{q - q_r}{q_m - q_r} \quad (8.76)$$

式中 q_m 、 q_r 及 q ——完全有序、完全无序及实际存在的 AB 键数占总键数的分数。

因此,若 $q = q_m$, 则 $\sigma = 1$, 为完全有序固溶体;若 $q = q_r$, 则 $\sigma = 0$, 为完全无序固溶体。

由于 $q_m \geq q \geq q_r$, 故 $1 \geq \sigma \geq 0$ 。

对于 A_mB_n 合金,若 $m < n$, 总原子数为 N , 则:

$$q_r = \frac{Nx_A Z(1 - x_A)}{\frac{1}{2}NZ} = 2x_A(1 - x_A) \quad (8.77)$$

$$q_m = \frac{Nx_A Z}{\frac{1}{2}NZ} = 2x_A \quad (8.78)$$

式中 Z ——配位数;

x_A ——A 原子的原子百分数。

对于 AB 型合金, $q_r = \frac{1}{2}$, $q_m = 1$, 则

$$\sigma = \frac{q - \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}} = 2q - 1 \quad (8.79)$$

对于 AB_3 型合金, $q_r = \frac{3}{8}$, $q_m = \frac{1}{2}$, 则

$$\sigma = \frac{q - \frac{3}{8}}{\frac{1}{2} - \frac{3}{8}} = 8q - 3 \quad (8.80)$$

定义 A-B 二元合金的长程有序度 ω 为

$$\omega \equiv \frac{p_A^\alpha - x_A}{1 - x_A} \equiv \frac{p_B^\beta - x_B}{1 - x_B} = \frac{p - x}{1 - x} \quad (8.81)$$

式中: p 表示 A 、 B 组元中的一种组元的原子处于正确位置(即在完全有序时,图 8.54(b)所示的 α 位置由 A 原子占据, β 位置由 B 原子占据)的几率, x 表示这种原子在合金中的原子百分数。当 $p=x$ 时, $\omega=0$, 为完全无序; 当 $p=1$ 时, $\omega=1$, 为完全有序。

对于 AB 型合金, 长程有序度为

$$\omega = 2p_A^\alpha - 1 = 2p_B^\beta - 1 = 2p - 1 \quad (8.82)$$

对于 AB_3 型合金, 长程有序度为

$$\omega = \frac{p_A^\alpha - \frac{1}{4}}{1 - \frac{1}{4}} = \frac{1}{3}(4p_A^\alpha - 1) = \frac{p_B^\beta - \frac{3}{4}}{1 - \frac{3}{4}} = 4p_B^\beta - 3 \quad (8.83)$$

ω 与 σ 有什么关系? 多长的距离才算长程? 完全无序时, ω 和 σ 均为零; 完全有序时, ω 和 σ 均为最大值。但在图 8.54(a)所示的情况下, 畴 I、畴 II 内都是 AB 键, 故畴内的 ω 及 σ 均为 1。考虑两个畴时, 虽然沿虚线 ab 有 9 个同类原子对(AA 或 BB), 但余下的 51 个键仍是异类原子对(AB), 所以 σ 仍相当高。但对照图 8.54(a)、(b)考虑 ω 时, 则 18 个 A 原子位于 α 及 β 位置的数目均为 9, 故 ω 为零。因此称图 8.54(a)中的小区域 I 及 II 为反相畴或有序畴, 畴间虚线 ab 为畴壁。

也可从过程的进行来理解 ω 与 σ 之间的关系。如图 8.54(a)所示, 由于跨过畴壁仍有 AA 及 BB 键, 系统的内能不是最低, 故在低温时, 畴壁不稳定, 相邻的反相畴有互相合并从而单畴长大的趋势, 以减少畴壁使长程有序度 ω 增加。在高温时则不然, 畴壁的存在增加了熵, 使自由能下降。在足够高的温度, $T\Delta S$ 项可以抵消 ΔH 项, 于是长程有序转变为短程有序。

关于有序固溶体, 有下述几个问题需要注意:

① “长程”与“短程”是相对的概念, 一般将畴的尺寸约达到 10^4 个原子尺寸, 并可在 X 射线衍射图谱上获得超结构线条时的有序状态称为长程有序态。

② 虽然任何 $E_{ab} < \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$ 的固溶体都可能有短程有序, 但要获得完全长程有序的结构, 则只限于特定的化学成分比, 例如 AB_3 及 AB 等。在三种典型金属晶体结构中, 都发现这两类有序固溶体。

③ 有序固溶体在成分上类似金属化合物, 但它是一种固溶体, 在临界温度以上, 转变为完全无序的、结构类型相同的固溶体, 而金属化合物在高温失稳或熔化或转变为其他固相。

8.5.2 有序合金类型

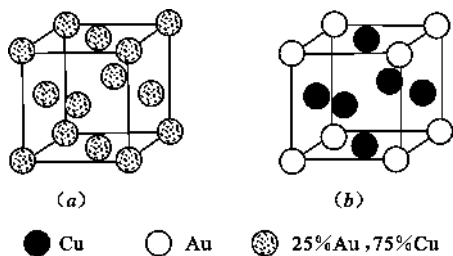
8.5.2.1 以面心立方为基的超结构

这类超结构主要存在于 $Cu-Au$ 、 $Cu-Pt$ 以及 $Fe-Ni$ 、 $Al-Ni$ 等合金系中, 主要有 $Cu-Au$ 型、 $CuAu_I$ 型、 $CuAu_{II}$ 型、以及 $CuPt$ 型。

(1) Cu_3Au 型

成分相当于 Cu_3Au 的合金在高温为无序固溶体, Cu 、 Au 原子统计均匀分布在面心立方点阵上, 见图 8.55(a)。当缓冷至 390°C 以下时, Cu 、 Au 原子呈有序排列。 Cu 原子占据立方

体的 6 个面心, Au 原子占据 8 个顶角, 见图 8.55(b)。具有 Cu、Au 型超结构的有序合金还有 Cu_3Pt 、 Cu_3Pd 、 Ag_3Pt 、 Au_3Mn 、 Ni_3Al 、 Ni_3Si 、 Ni_3Mn 、 Ni_3Pd 、 Ni_3Pt 、 Co_3Al 、 Pd_3Fe 等。

图 8.55 Cu_3Au 结构

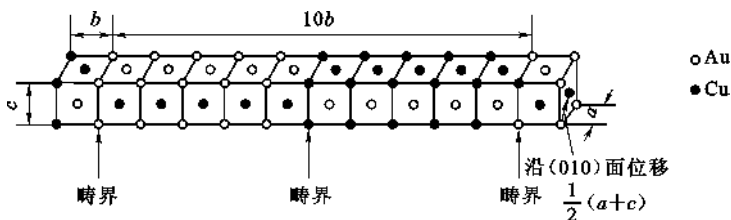
(a) 无序固溶体; (b) Cu_3Au 型超结构

(2) CuAu_I 型

成分相当于 CuAu 的合金, 在 385°C 以下具有 CuAu_I 型超结构, 它具有正方点阵, Au 原子占据晶胞的顶角和上、下底面中心位置, Cu 原子占据 4 个柱面的中心位置, 即 Au 和 Cu 原子沿 c 轴方向相间逐层排列, 如图 8.56 所示。由于 Cu 原子较小, 这种层状结构使 $\frac{c}{a}$ 从无序的 1.00 降至有序的 0.93, 并可松弛无序时的弹性应变能, 使结构更稳定。具有这类超结构的合金还有 FePt 、 NiPt 、 AlTi 等。

(3) CuAu_{II} 型

在 $385\sim 410^\circ\text{C}$ 之间, Cu、Au 原子呈特殊的有序排列, 形成图 8.57 所示的一维长周期的超结构。这种 CuAu_{II} 型超结构的基本单元为 10 个小晶胞沿 b 轴排列而成, 每隔 5 个小晶胞 Cu、Au 原子排列彼此交换, 相当于沿 $[001]$ 及 $[100]$ 方向平移 $\frac{c}{2}$ 及 $\frac{a}{2}$ 。亦可看作 5 个小晶胞组成一个反相畴, 在畴界处原子排列顺序地改变, 相当于沿 (010) 面位移 $\frac{1}{2}(a+c)$, 得到图 8.57 所示的正交晶胞, 其 $\frac{c}{a}=1$, $b=10.02a$ 。

图 8.57 CuAu_{II} 型超结构

(4) CuPt 型

Cu 原子和 Pt 原子在 (111) 面上逐层相间排列, 如图 8.58(a) 所示。由于 Cu 和 Pt 原子大小不同, 致使原来的面心立方点阵歪扭成为菱形点阵, 但 $\alpha=90^\circ$ 。当 Pt 原子超过 50% 时, 多余的 Pt 原子将取代 Cu 原子所组成的 (111) 面上的部分 Cu 原子的位置。当成分相当于 Cu_3Pt_5 时, 所有的原来由 Cu 原子组成的 (111) 面上原子排列均如图 8.58(b) 所示, 构成一种新的超结构类型。

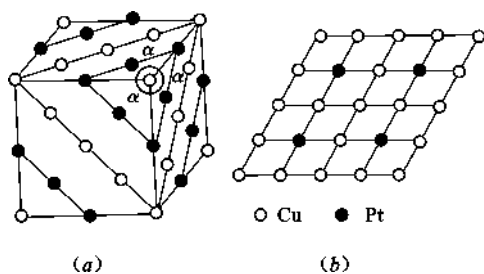


图 8.58 Cu-Pt 合金超结构

(a) CuPt 超结构;

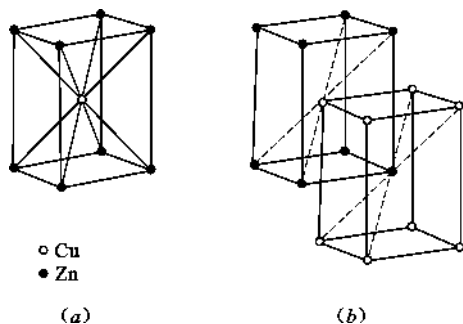
(b) 为 Cu_3Pt_5 成分时, 富 Cu 的 (111) 面上原子分布

图 8.59 CuZn 型结构

(a) CuZn 型超结构;

(b) CuZn 有序化后由体心立方点阵变为两个穿插的简单立方点阵

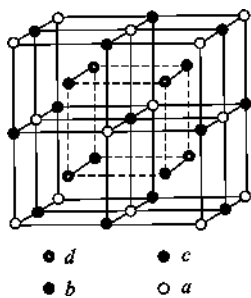
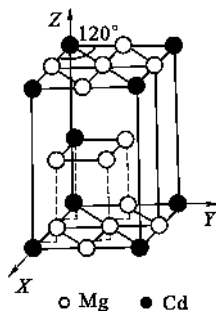
8.5.2.2 以体心立方为基的超结构

(1) CuZn 型

β 黄铜 CuZn 在 470°C 以下为有序固溶体。有序化以后 Zn 原子位于立方晶胞的顶角位置, Cu 原子位于立方晶胞的体心位置。或者两种原子呈完全相反的位置分布。这种结构也称为 CsCl 型结构。它的晶体点阵由无序时的体心立方变为两个穿插的简单立方点阵, 如图 8.59 所示。属于这种类型的合金有 FeAl、FeSi、FeTi、CuFe、CuBe、AgZn、AgCd、AuCd、CoAl 等。

(2) Fe_3Al 型

如图 8.60 所示, Fe_3Al 型有序固溶体是由 8 个体心立方晶胞堆成的大立方体, 共含有 16 个原子, 其中 12 个为 Fe 原子, 4 个为 Al 原子。Fe 原子占据 a 、 c 、 d 三种位置: a 位置为大立方体的面心及顶角, 共 4 个原子; c 位置为大立方体的体心及棱线中心, 共 4 个原子; d 位置为不相邻的 4 个小立方体的体心, 共 4 个原子。Al 原子则占据其他 4 个不相邻小立方体的体心 (b 位置), 共 4 个原子。属于这种类型的合金还有 Fe_3Si 、 Cu_3Al 等。

图 8.60 Fe_3Al 型有序固溶体图 8.61 Mg_3Cd 型超结构

三元的磁性合金 Cu_2MnAl (Heusler 合金) 也具备这种结构, 其中 Al 及 Mn 分别占据 b 及 d 位置, Cu 则占据 a 及 c 位置。 Cu_2MnGa 、 Cu_2MnIn 及 Cu_2MnSn 也具备类似的结构。

8.5.2.3 以密排六方为基的超结构

Mg_3Cd 型超结构的有序化转变温度为 150°C , 其 $\frac{c}{a}=1.610$, 如图 8.61 所示。以密排六方为基的超结构还有 MgCd_3 、 MoCo_3 等。

8.5.3 有序-无序转变的热力学分析

8.5.3.1 有序度和温度的关系及居里点的确定

利用式(8.81) ω 的定义及斯特林近似式,组态熵为:

$$S = k \ln \frac{N!}{R!W!} = k(\ln N - R \ln R - W \ln W) \quad (8.84)$$

将 α 中 A 与 β 中 B 对换一次,则增加了两个“错排”原子,即 $\Delta W = +2$,减少了两个排“对”了的原子,即 $\Delta R = -2$;原子总数不变,即 $\Delta N = 0$,代入上式得

$$\Delta S = -k(\Delta R + \Delta R \ln R + \Delta W + \Delta W \ln W) = 2k \ln \frac{R}{W} \quad (8.85)$$

分四步计算上述原子对换过程的内部变化:

从 α 中取出一个 A ,内能变化为 $U_{\alpha A}$;

从 β 中取出一个 B ,内能变化为 $U_{\beta B}$;

将取出的 B 放入空出的 α ,内能变化为 $U_{\alpha B}$;

将取出的 A 放入空出的 β ,内能变化为 $U_{\beta A}$ 。

每个原子的最近邻为异类及同类原子的几率分别为 $\frac{R}{N}$ 及 $\frac{W}{N}$,令配位数为 Z ,则

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_{\alpha B} + U_{\beta A} - U_{\alpha A} - U_{\beta B} \\ &= Z \left(\frac{R}{N} E_{BB} + \frac{W}{N} E_{AB} \right) + Z \left(\frac{R}{N} E_{AA} + \frac{W}{N} E_{AB} \right) \\ &\quad - Z \left(\frac{R}{N} E_{AB} + \frac{W}{N} E_{AA} \right) - Z \left(\frac{R}{N} E_{AB} + \frac{W}{N} E_{BB} \right) \\ &= -\frac{Z}{N} (R - W) (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \\ &= -2ZE_m\omega \end{aligned} \quad (8.86)$$

在简化上式过程中,利用了 ω 的定义式(8.81)及合金交互作用能 E_m 的定义。

应用恒温恒容的平衡条件,即 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0$,并代入式(8.85)、式(8.86),得到

$$\frac{ZE_m}{kT} = -\frac{1}{\omega} \ln \frac{R}{W} = -\frac{1}{\omega} \ln \frac{1+\omega}{1-\omega} \quad (8.87)$$

为简化书写,令

$$\theta = -\frac{ZE_m}{kT} \quad (8.88)$$

代入式(8.87)得到

$$\frac{1+\omega}{1-\omega} = e^{\omega\theta} \quad (8.89)$$

变换下式

$$\omega = \frac{e^{\omega\theta} - 1}{e^{\omega\theta} + 1} \quad (8.90)$$

分子及分母各乘以 $e^{-\omega\theta/2}$,得

$$\omega = \tanh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) = \tanh\left(-\frac{ZE_m}{2kT}\omega\right) \quad (8.91)$$

上式便是所求的解。应用图解法可求出 ω 与 T 的关系。令 $x = \frac{\omega\theta}{2}$, 则:

$$\omega = \frac{2x}{\theta} = \left(-\frac{2kT}{2ZE_m}\right)x \quad (8.92)$$

在 ωx 坐标系中, 上式为一直线(见图 8.62), 其斜率为 $-\frac{2kT}{ZE_m}$ 。由于 $E_m < 0$, 故温度愈高, 直线愈陡。将 x 值代入式(8.91):

$$\omega = \tanh x = \tanh\left(-\frac{ZE_m}{2kT}\omega\right) \quad (8.93)$$

上式为双曲正切函数, 即图 8.62 中曲线。这条曲线与式(8.92)不同温度的直线的交点, 便是不同温度的 ω (图 8.63)。这就是有序度与温度的关系。

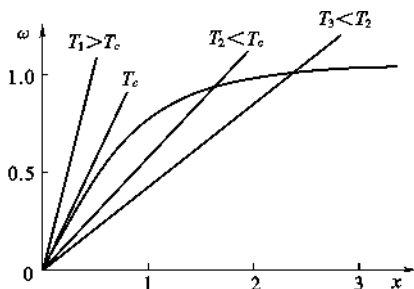


图 8.62 确定长程有序度 ω 的方法

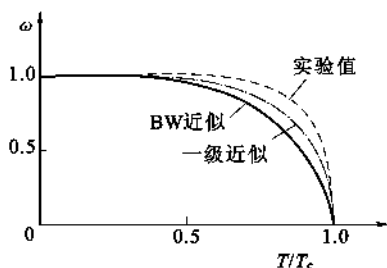


图 8.63 长程有序度(ω)与温度(T)的关系

下面讨论临界温度, 即居里温度 T_c 的确定方法。由图 8.62 可以看出, 当 $x=0$, 则 $\omega=0$, 这时双曲正切函数曲线的斜率 $\frac{d \tanh x}{dx} = 1$ 。要 ω 有大于零的解, 则图 8.62 中直线的斜率应小于 1, 即温度超过某一临界温度(T_c), 则 ω 都是零。从式(8.92)的直线斜率为 1 的条件得到临界温度 T_c 的表达式:

$$T_c = -\frac{ZE_m}{2k} \quad (8.94)$$

由于 $E_m < 0$, 故 T_c 为正值; E_m 的绝对值愈大, 则有序固溶体愈稳定, 需要较高的温度使它完全无序化, 即 T_c 愈高。

8.5.3.2 有序-无序转变中的一级相变和二级相变

图 8.64 示意地表示了 CuZn 型及 Ca_3Au 型的长程有序度 ω 及短程有序度 σ 随温度变化的关系。温度升高时, CuZn 型的 ω 及 σ 是在一个范围内逐渐下降的, 在临界温度 T_c 并没有突然下降, 从而无序化($\beta' \rightarrow \beta$)时 U 及 H 通过 T_c 时是逐渐变化的, 这便是二级相变; Cu_3Au 型则不然, 由于有较多的同类原子对, 无序态(β)具有较高的 U 及 H , 因此无序化时在 T_c 点 U 及 H 发生不连续的变化, 属于一级相变。

8.5.4 有序-无序转变的动力学分析

有序化过程需要原子的迁移, 即扩散。与沉淀和分解过程不同, 有序化不引起大的成分变动, 不涉及长程的物质迁移, 而主要是邻近亚点阵上原子的换位。有序化过程分为下述几个阶段:

① 形核 克服形核功而形成有序畴的核心。

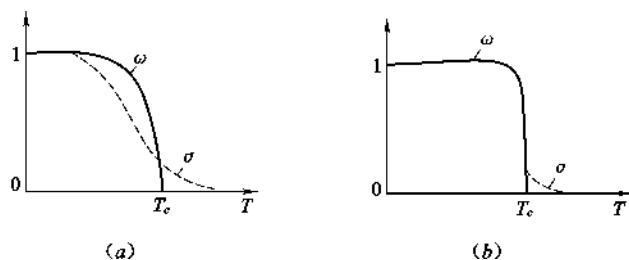


图 8.64 有序度随温度的变化

(a) CuZn; (b) Cu₃Au

② 生长 有序畴向无序区扩展,一直长到与其他正在生长中的有序畴相遇,见图 8.65。

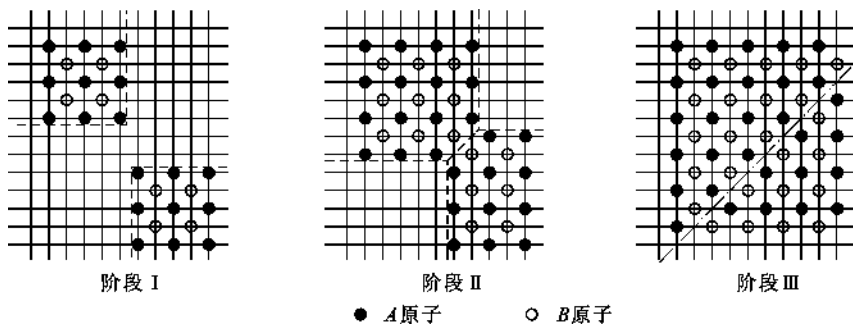


图 8.65 A 及 B 原子占据不同亚点阵形成的有序区长大相遇时,构成反相畴界(虚线)

● 代表 A 原子;○ 代表 B 原子

③ 粗化 亚稳畴结构粗化,一直进行到没有反相畴界的有序晶体,即 Ostwald“成熟”。

④ 有序度调整 随着上述三个过程的进行,每一个畴内的有序度均随时间而变化。

8.5.4.1 均匀有序化过程

对于 AB 型合金,根据式(8.81)或式(8.82)占对了阵点的原子占总原子的百分数

$$p_A^a = \frac{1}{2}(1 + \omega) = p_B^b \quad (8.95)$$

占错了阵点的原子占总原子的百分数

$$p_B^a = \frac{1}{2}(1 - \omega) = p_A^b \quad (8.96)$$

反应速度为:

$$\frac{dp_A^a}{dt} = K_1 p_A^b p_B^a - K_2 p_A^a p_B^b \quad (8.97)$$

或

$$2 \frac{d\omega}{dt} = K_1 (1 - \omega)^2 - K_2 (1 + \omega)^2 \quad (8.98)$$

通常 K_1 及 K_2 可用下式表示:

$$K_1 = \nu \exp\left(-\frac{\theta}{RT}\right) \quad (8.99)$$

$$K_2 = \nu \exp\left(-\frac{\theta + \Delta U}{RT}\right) \quad (8.100)$$

式中 ν ——原子振动频率；
 θ ——扩散激活能；
 ΔU ——有序化能。

图 8.66 示意地表示了有序化过程中原子在点阵中的跳跃过程。有序化能 ΔU 为正值,将有关数值代入,得到恒温下的 $\omega(t)$ 曲线具有 S 形,这正是成核长大理论所预期的,如图 8.67 所示。从图中可以看出不同温度下 $\frac{d\omega}{dt}$ 随 ω 的变化。 ω 低时, $\frac{d\omega}{dt}$ 为零;当 ω 为 0.5 左右时, $\frac{d\omega}{dt}$ 取最大值,特别是当温度刚好低于 $T_c = 205\text{K}$ 时,最为明显。

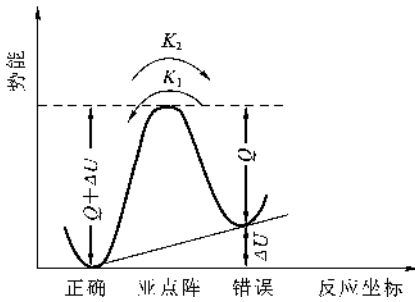


图 8.66 原子在超点阵中的势能以及原子跳跃(跳跃速率为 K_1 及 K_2)

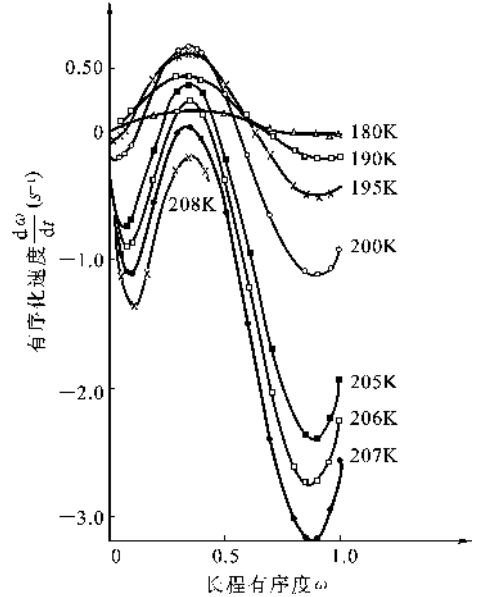


图 8.67 对 A_3B 合金计算的有序化速度

$\frac{d\omega}{dt}$ 随合金而异,对于 CuZn ,由于 $\frac{d\omega}{dt}$ 大,实际上不可能通过淬火而保留无序态,而 A_3B 型合金的 $\frac{d\omega}{dt}$ 都远低于 AB 型合金。如图 8.67 所示,当温度低于 T_c 时,速度 $\left(\frac{d\omega}{dt}\right)_{t=0} < 0$ 。因此,需要有较大的起伏导致一定的有序度后,有序化才能进一步进行。因此, Cu_3Au 可以相当容易地通过淬火而保留无序态。

8.5.4.2 有序畴的生长

设单位体积内开始时有 N 个畴核, N 随温度而异,而其尺寸则以恒定速度 G 在所有的方向上长大,直到与邻近的畴相遇。在 t 至 $t + dt$ 的时间间隔内,每一个畴长大 $dV = 4\pi G^3 t^2 dt$,有序的体积分数为 f ,长入那个尚未有序化的部分,即体积分数为 $(1 - f)$ 的部分,其长入量为:

$$df = 4\pi G^3 N t^2 dt (1 - f) \quad (8.101)$$

得 t 时刻有序的体积分数:

$$f = 1 - \exp\left[-\frac{4}{3}\pi G^3 N(t)t^3\right] \quad (8.102)$$

线增长速度 G 等于迁移率乘以驱动力

$$G = \frac{D(T)}{RT} \cdot \left(\frac{\Delta U \cdot \omega}{a} \right) \quad (8.103)$$

式中 $D(T)$ ——扩散系数;

a ——原子间距。

定性地理论预测,有序度随时间的变化规律为

$$\omega_{eff} = \frac{\int \omega f(\omega) dV}{V} \quad (8.104)$$

8.5.4.3 有序畴的粗化

当 $f=1$,即所有的无序体积均已耗尽,材料完全由有序畴构成,但并不对应于稳定平衡的状态,因为反相畴界仍含有附加的能量。下一个动力学过程是有序畴的粗化,从而使反相畴界的总面积减小,其过程类似于再结晶。

CuZn 型有序点阵中,只有两种亚点阵,其中一种原子,例如 Cu 原子,可以位于 BCC 结构的体心或八角(图 8.59)。这种反相畴界易于移动,形成不了亚稳的结构,易于粗化。Cu₃Au 型的有序点阵则不然,可以有四种不同的反相畴:一种是反相畴界的矢量 \mathbf{u} 位于某一界面,后者的矢量为 \mathbf{n} ,即 $(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) = 0$;另外三种是 $(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \neq 0$ 。它们分别叫第一类及第二类反相畴界,第一类反相畴界能低。但总的说来,这种有序畴可以形成亚稳的组织,粗化较难。图 8.68 示出 Cu₃Au 中四类畴 A、B、C、D 的统计排列,以及反相畴界能不平衡时所导致的畴的粗化。粗化的驱动力是降低反相畴界能(U_{APB}),则式(8.103)中的 ΔU 为

$$\Delta U \approx \frac{U_{APB} L^2}{L^3} a^3 = \frac{U_{APB}}{L} a^3 \quad (8.105)$$

式中 L ——畴的平均直径;

a^3 ——原子体积。

将式(8.105)代入式(8.103)得到:

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{D}{kT} \frac{U_{APB} a^3}{L} = \frac{K}{L} \quad (8.106)$$

对式(8.106)积分得

$$L^2 - L_0^2 = 2Kt \quad (8.107)$$

在 Cu₃Au 合金中,当 L 为 100~80nm 时,若考虑到真正的初始畴尺寸上 L_0 的分布,则上式得到证实。

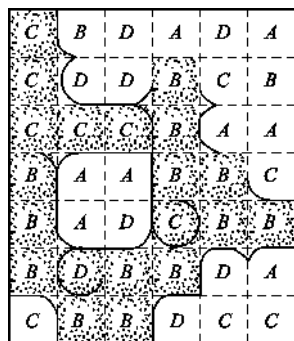


图 8.68 Cu₃Au 型有序畴(A、B、C、D)统计分布及 B 畴的长大

8.6 相变与弥散强化

8.6.1 相变的强化效应

相变强化是利用相变提高材料的力学性质的一种结构效应。对于金属或合金而言,由于材料中位错的存在,以及位错在外力作用下的运动,使得材料的实测强度远低于理论强度,因此,金属材料强化的核心是控制位错数量和阻止位错的运动,强化结果是屈服强度提高。金属材料的相变强化主要是指马氏体强化与贝氏体强化。它们是金属材料强化的重要途径。

对于陶瓷等脆性材料而言,由于结构中裂纹的存在、裂纹的成核与扩展,当裂纹贯穿材料时即发生脆性断裂,因此,脆性材料强化的核心是控制裂纹大小、数量以及阻止裂纹扩展。强化途径包括异相弥散强化、氧化锆相变强化、表面强化、自补强增韧、复合强化等。强化的结果主要表现为韧性的提高。

对高分子材料而言,大分子链的主价键力、分子间力和大分子的柔顺性是决定其强度的主要因素,单个大分子无法承受外力的作用,只有当无数大分子链靠分子间力(氢键力、范德华力)聚集起来,才显示其强度特性。高分子材料受外力作用时,主价链和次价链必然都是负载的承担者,从构成大分子链的化学键的强度和大分子链相互作用力的强度,可以估算出高分子材料的理论强度。但实际上,高分子材料的强度一般仅为其理论强度的1%~10%。其原因是实际材料结构中存在缺陷。此外,由于分子链不能同时承载和同时断裂,尤其是次价链更不会同时发生。一般情况下是链段间次价键先断裂,并使负载逐渐地转移到处于薄弱环节的主价键上,这时尽管主价键的强度比分子间力大10倍,但因应力的过分集中而断裂。设法提高高分子链间作用力,并注意聚集状态、结构不均一性等对分子间作用力的影响。可以通过引入极性基、链段交联等强化链间结合,通过控制结晶度和取向、定向聚合等改善结构的均一性等途径来提高高分子材料的强度。

从相变机理上来看,相变强化往往不是一种独立的强化机制,它实际上是固溶强化、弥散强化、形变强化、细晶强化的综合效应。只是在有些情况下,可能是一种或两种机制在起主导作用。

8.6.2 弥散强化(沉淀强化)

对于一般合金来说,第二相强化比固溶强化的效果更为显著。根据获得第二相的工艺不同,第二相强化有不同的名称。若通过相变热处理获得第二相,称为析出硬化、沉淀强化或时效硬化;若通过粉末烧结获得第二相,则称为弥散硬化。有时还不加区别地混称为分散强化或颗粒强化。

由于第二相在成分、结构、有序度等方面都不同于基体,因此第二相颗粒的强度、体积分数、间距、颗粒的形状和分布等都对强化效果有影响。按颗粒的大小和形变特性,可将颗粒分成两类,这两类颗粒的强化机制因其与位错交互作用不同,而有明显的差异。一类是不易形变的颗粒,包括弥散强化的颗粒以及沉淀强化的大尺寸颗粒;另一类是易形变的颗粒,指沉淀强化的小尺寸颗粒。

8.6.2.1 位错绕过不易变形颗粒

位错绕过颗粒是不易形变颗粒的强化机制,如图 8.69。图中表明,由于不易形变颗粒对位错的斥力足够大,运动位错线在颗粒前受阻、弯曲。随着外加切应力的增加,迫使位错以继续弯曲的方式向前运动,直到在 A、B 处相遇。由于位错线的方向在 A 和 B 处是相反的,所以互相抵消,留下一个围绕颗粒的位错环,实现位错增殖。其余的位错线绕过颗粒,恢复原态,继续向前滑移。这种绕过机制,最初是由奥罗万(Orowan)于 1948 年提出的,通常称为奥罗万机制。

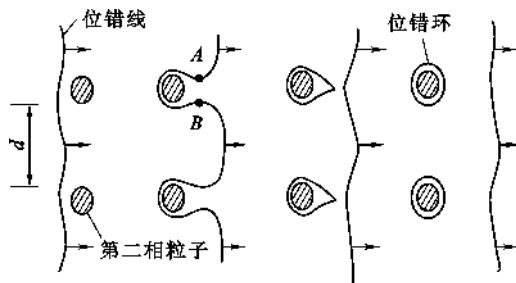


图 8.69 位错线绕过第二相颗粒

使位错线继续运动的临界切应力的的大小取决于绕过颗粒障碍时的最小曲率半径 $\frac{d}{2}$, 因此, 使位错线通过颗粒所需的临界切应力为 $\Delta\tau = \frac{T}{b \frac{d}{2}}$, T 为位错的线张力。由于 $T \approx \frac{1}{2}Gb^2$, b 为

伯氏矢量的模, 经简化得 $\Delta\tau \approx \frac{Gb}{d}$ 。较复杂地分析, 可得:

$$\Delta\tau \propto \frac{Gb f^{\frac{1}{2}}}{r} \ln\left(\frac{2r}{r_0}\right) \approx \alpha f^{\frac{1}{2}} r^{-1} \quad (8.108)$$

式中 α ——常数, 对刃型位错是 0.093, 对螺型位错是 0.14;

f ——颗粒的体积分数。

显然, 颗粒半径 r 或颗粒间距 d 减小, 强化效应增大; 反之, 强化减弱。而当颗粒尺寸一定时, 体积分数 f 越大, 强化效果亦越好, 并按 $f^{1/2}$ 变化。

还需指出, 由于位错每绕过颗粒一次, 就留下一个位错环, 位错环的存在, 使颗粒间距减小, 则后续位错绕过颗粒更加困难, 致使流变应力迅速提高。这是加工硬化率高的一个原因。

8.6.2.2 位错切过易形变颗粒

这是易形变颗粒随基体一起形变的强化机制, 图 8.70 给出了位错切过颗粒示意图。切过颗粒引起强化的机制可以分成两类。

第一类是短程交互作用(位错与颗粒交互作用间距小于 $10b$, b 为伯氏矢量的模), 其中主要包括:

(1) 位错切过质点形成新的表面积 A , 增加了界面能。理论计算指出, 为克服界面能, 应增加的临界切应力为:

$$\Delta\tau = \frac{1.1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\sigma^{3/2} f^{1/2}}{Gb^2} r^{1/2} \quad (8.109)$$

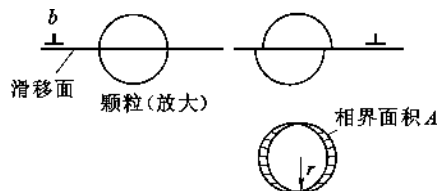


图 8.70 位错切过第二相颗粒示意图

式中 α ——位错线张力的函数, 等于 $a \ln\left(\frac{d}{r_0}\right)$;

a ——一个系数, 对刃型位错, a 取 0.16, 对螺型位错, a 取 0.24;

σ ——界面能;

其他符号同前。

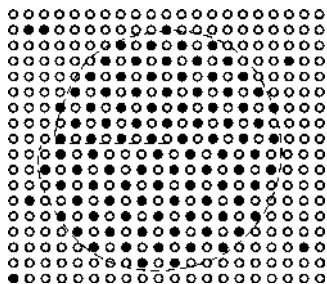


图 8.71 在 Ni(○)Al(●)基体中, 全位错切割 Ni₃Al 有序颗粒产生反相畴

畴

(2) 位错扫过有序结构时会形成错排面或叫做反相畴, 如图 8.71 所示, 从而产生反相畴界面能。对共格析出物, 一般共格界面能为 $(10 \sim 30) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$, 而反相畴界面能 σ_A 为 $(100 \sim 300) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ 。由于形成反相畴界面所增加的临界切应力为:

$$\Delta\tau = 0.28 \frac{\sigma_A^{3/2} f^{1/3}}{Gb^2} \cdot r^{1/2} \quad (8.110)$$

(3) 颗粒与基体的滑移面不重合时, 会产生割阶, 以及颗粒的派-纳力 τ_{P-N} 高于基体等, 都会引起临界切应力增加。

总之, 短程交互作用对强化的贡献, 主要与相界面能、畴界面能、颗粒体积分数和颗粒半径有关。在合金的相界面能、畴界面能一定的情况下, 综合式 (8.109)、式 (8.110), 强化效果与体积分数及颗粒半径的关系, 大约为 $\Delta\tau_{\text{短}} \propto f^{1/3 \sim 1/2} \cdot r^{1/2}$ 。也就是说, 增大颗粒尺寸或增大体积分数, 都有利于提高可形变颗粒的短程强化效果。

第二类是长程交互作用(作用距离大于 $10b$)。由于颗粒与基体的点阵不同(至少是点阵常数不同), 导致共格界面失配, 从而造成应力场。当位错靠近一个颗粒时, 位错应力场与颗粒在基体中造成的应力场之间的相互作用而引起的临界切应力的增量为

$$\Delta\tau_{\text{长}} = \left[\frac{27.4 E^3 \epsilon^3 b}{\pi T (1 + \nu)^3} \right]^{1/2} f^{5/6} r^{1/2} \quad (8.111)$$

式中 E ——杨氏模量;

T ——位错线张力;

ν ——泊松比;

ϵ ——错排度 δ 的函数;

其他符号同前。

综合短程和长程相互作用, 切过机制对强化的贡献大致按 $\Delta\tau_{\text{切}} \propto f^{1/2 \sim 5/6} \cdot r^{1/2}$ 关系变化, 由此得到切过颗粒强化机制的两点结论:

① 当颗粒的体积分数 f 一定时, 颗粒尺寸越大, 强化效果越显著, 并按 $r^{1/2}$ 变化。

② 当颗粒尺寸一定时, 体积分数 f 越大, 强化效果越高, 并按 $f^{1/2 \sim 5/6}$ 变化。

8.6.2.3 颗粒半径最佳值

综合考虑切过、绕过两种机制, 可以估算出沉淀强化的最佳颗粒半径。当位错绕过颗粒形成位错圈时, 由式 (8.108), $\Delta\tau_{\text{绕}} \approx \alpha f^{1/2} r^{-1}$, $\Delta\tau_{\text{绕}}$ 与颗粒半径的关系如图 8.72 中曲线 A 所示。从理论上讲, 随质点半径 r 减小, $\Delta\tau_{\text{绕}}$ 增加, 直到理论临界切应力。

而当位错线切过颗粒时, 屈服应力增量可表示为 $\Delta\tau_{\text{切}} = \beta f^n r^{1/2}$, 其变化规律如图 8.72 中曲线 B 所示。图中实线, 是优先发生的过程, 可以看出, 当颗粒较小时, 位错以切割颗粒的方式

(所需临界切应力较低)移动,随着 r 增加,强化效果增大,此时位错线不再切过质点,而采取绕过质点的方式移动,因为绕过质点所需的临界切应力比切过质点所需的低。随着质点的长大,强化效果降低。图中两条曲线交点 P 处强度增量达到最大值,与之对应的是最佳颗粒半径 r_c ,可以粗略地对 r_c 进行估算。对于绕过机制有 $\Delta\tau_{\text{绕}} \approx \frac{Gb}{d}$; 对于切过机制,相距为 d 的质点对位错的阻力 $F = \tau b d$,若仅考虑质点被切过时表面能的增加,有 $\Delta U = 2rb\sigma$,所以有:

$$\Delta\tau_{\text{切}} = \frac{2r_c\sigma_s}{bd} = \frac{Gb}{d}$$

则

$$r_c = \frac{Gb^2}{2\sigma_s} \quad (8.112)$$

上式的最佳颗粒半径 r_c 是按化学强化估计的, σ_s 为表面能。如果是层错强化、有序强化等为主要控制因素,则 σ_s 分别为层错能差或有序畴的界面能,这样求得的最佳颗粒半径 $r_c = 0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$, 尺寸大于 $0.1 \mu\text{m}$ 的第二相,一般是难以切过的,这与实验结果相符。

一般可通过控制颗粒的体积分数 f 和颗粒半径 r ,即控制位错与颗粒交互作用的机制,来获得最佳强度。

8.6.2.4 获得高强度材料的途径

合金要获得最高的强度,质点尺寸需要控制在 P 点附近,但是第二相尺寸的控制,并不是简单地通过控制时效温度和时间就能获得,重要的是如何控制单位体积内的生核速率。据计算当第二相体积分数为 0.05,要求控制第二相尺寸在上述的最佳尺寸范围时, 1cm^3 内的成核密度为 10^{16} 个质点。如何产生这样高的成核密度以期达到最佳的强化效果,目前使用的主要手段是相变强化或形变强化,利用相变或形变产生高的位错密度,使第二相沉淀在位错或位错胞的周围。例如马氏体时效钢(0.03% C, 18% Ni, 8% Co, 5% Mo 等)淬火态的屈服强度只有 700MPa,而时效处理后的屈服强度可达 1400~2100MPa,第二相主要为 Ni_3Mo 、 Ni_3Ti 等,质点间距在 20~50nm,变形时有高的起始加工硬化速率。按照奥罗万机制, $d = 20 \sim 50\text{nm}$ 时,屈服强度在 $\frac{G}{250} \sim \frac{G}{200}$,亦即在 1400~1750MPa。同样将奥氏体在中温区域变形,可产生极高的位错密度($10^{12} \sim 10^{13}/\text{cm}^2$),由于碳化物的析出伴随着动态应变时效,这样,位错的不断增殖使得中温变形热处理获得极高的强度。

在弥散硬合金中,人们利用细小的第二相质点阻碍回复和再结晶,并获得稳定的亚结构,使材料具有良好的高温强度。例如 TD 镍合金(Thoria Dispersed Nickel Alloy),含有 2% 体积的 ThO_2 ,质点的平均半径约为 30nm,经过反复的加工变形与退火,每次轧制厚度减薄 10%,继之以 1100℃ 退火。10% 的变形在 ThO_2 颗粒周围产生了大量位错,与此同时,基体变形逐渐形成胞状结构, ThO_2 颗粒钉扎住由位错构成的胞壁,使之在 1100℃ 退火时不能发生再结晶只产生回复,形成低角度界面,在界面上分布着质点,之后经过多次加工变形与退火处理循环,构成了稳定的亚结构。这种合金在高温下不仅具有较高的屈服强度,而且有高的疲劳与

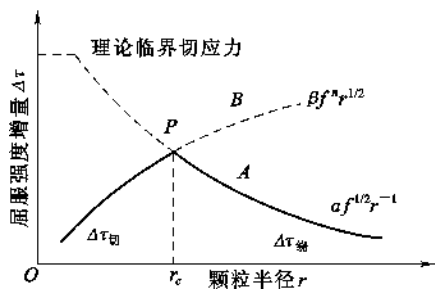


图 8.72 颗粒强化效果与颗粒半径的关系

抗拉强度的比值,也不易发生疲劳软化。

8.6.3 有序强化

镍基合金中有 Ni_3Ti 类型的 γ' 相, γ' 相具有 Cu_3Au 型的有序结构。位错如果在一完全有

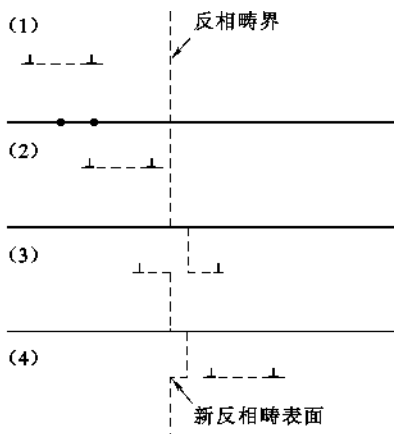


图 8.73 位错对滑移造成反相畴界面增加

序的超点阵中运动,阻力是很小的,这时位错通常以位错对形式向前运动,领先位错在基体中产生的无序状态,为随后的位错所消除。但是位错对在有序程度并不理想的基体中运动遇到反相畴界时,会造成反相畴界面的增加,如图 8.73 所示。随着变形的增加特别是次滑移系统动作后,反相畴界面越来越多,有序畴的尺寸越来越小。由于反相畴界的界面能较高(例如,一般共格的有序相与基体的界面能为 $10 \sim 30\text{mJ/m}^2$,而反相畴界面能约高一个数量级,为 $100 \sim 300\text{mJ/m}^2$),因此会增加反相畴界面能。以上是针对基体反相畴界面的增加来讨论的,假如沉淀相为有序相,位错切过沉淀相时,同样会造成反相畴界面的增加,从而必须附加一部分能量,而造成有序强化。有序强化的定量关系如前面式(8.110)所示。

现已发现了很多种有序相,但并不是任何有序相都能使材料强化。比较理想的是那些反相畴界面能适中,且为 Cu_3Au 结构的有序相,其中镍基合金中的析出相 Ni_3Al 的效果十分明显。由于位错对的间距约为 10nm ,而析出相 Ni_3Al 的尺寸恰巧相当于这一数值或稍小一些,这时位错切过 Ni_3Al 时并不存在位错对,位错扫过 Ni_3Al 产生的反相畴界面,需要较大的力,因而具有较大的强化效果。沉淀强化的镍基合金已用来制造燃汽轮机的叶片。

本章小结

固态相变理论是材料动力学理论中发展较为成熟和完善,也是极其重要的动力学理论之一。相变过程及其控制是材料制备、加工及材料性能控制的基础。固态相变的种类很多,分类方法各异。常见的分类方法有按热力学分类、按动力学分类和按相变机理分类等。其中按相变时原子迁移的情况可分为两类:一类是扩散型相变,如多晶转变、固溶体的脱溶转变、共析转变,调幅分解和有序化等;另一类是无扩散型相变,如低温进行的纯金属同素异构转变、马氏体转变等。

材料中可以产生多种类型的固态相变,通过适当的工艺处理,可以人为地控制这些转变。工艺处理与控制的目的是使材料显微结构或组织中的两相或更多相之间形成最佳分布。通过控制相变过程,可以对材料实施各种强化处理,如固溶强化、细晶强化、析出强化、时效硬化等。

材料的性能取决于材料的结构,这种结构在很大程度上就是材料的显微结构或相结构。而相变过程正是材料的显微结构形成过程,因此,研究、控制、利用相变就可以有效地改善材料的使用性能,这正是材料科学与工程最终目标。

思考题与习题

8.1 简要解释下列概念：

一级相变 二级相变 扩散型相变 非扩散型相变 析出硬化 相变阶段规则 扩散控制的长大 界面控制的长大 共格应变能 比体积应变能

8.2 什么叫相变？按照相变机理来划分，可分为哪些相变？

8.3 分析发生固态相变时组分及过冷度变化对相变驱动力的影响。

8.4 马氏体相变具有什么特征？它和成核-生长相变有何差别？

8.5 试分析应变能及表面能对固态相变热力学、动力学及新相形状的影响。

8.6 请分析温度对相变热力学及动力学的影响。

8.7 调幅分解与脱溶分解有何异同点？调幅分解所得到的显微结构与性能有何特点？

8.8 当一种纯液体过冷到平衡凝固温度(T_0)以下时，固相与液相间的自由焓差越来越负。试证明在温度 T_0 附近随温度变化的关系近似地为： $\Delta G_V = \frac{\Delta H_V}{T_0}(T_0 - T)$ ，式中 $\Delta H_V (< 0)$ 为凝固潜热。

8.9 在纯液体平衡凝固温度 T_0 以下， ΔG_r^* 临界相变势垒随温度下降而减小，于是有一个使热起伏活化因子 $\exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{kT}\right)$ 为极大值的温度。试证明当 $T = \frac{T_0}{3}$ 时， $\exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{kT}\right)$ 有极大植。(提示：利用 $\Delta G_V = \frac{\Delta H_V}{T_0}(T_0 - T)$ 表达式)

8.10 为什么在成核-生长机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷？什么情况下需过热？

8.11 何谓均匀成核？何谓不均匀成核？晶核剂对熔体结晶过程的临界晶核半径 r^* 有何影响？

8.12 在不均匀成核的情况下，相变活化能与表面张力有关，试讨论不均匀成核的活化能 ΔG_h^* 与接触角 θ 的关系，并证明当 $\theta = 90^\circ$ 时， ΔG_h^* 是均匀成核活化能的一半。

8.13 铁的原子量为 55.84，密度为 7.3 g/cm^3 ，熔点为 1593°C ，熔化热为 11495 J/mol ，固-液界面能为 $2.04 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ，试求在过冷度为 10°C 、 100°C 时的临界晶核大小，并估计这些晶核分别由多少个晶胞所组成(已知铁为体心立方晶格，晶格常数 $a = 0.305 \text{ nm}$)。

8.14 熔体冷却结晶过程中，在 1000°C 时，单位体积自由焓变化 418 J/cm^3 ；在 900°C 时是 2090 J/cm^3 ，设固-液界面能为 $5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ，求：

(1) 在 900°C 和 1000°C 时的临界晶核半径；

(2) 在 900°C 和 1000°C 时进行相变所需的能量。

8.15 如在液相中形成边长为 a 的立方体晶核时，求出“临界核胚”立方体边长 a^* 和 ΔG^* 。为什么立方体的 ΔG^* 大于球形 ΔG^* ？

8.16 铜的熔点 $T_m = 1385 \text{ K}$ ，在过冷度 $\Delta T = 0.2 T_m$ 的温度下，通过均相成核得到晶体铜。计算该温度下的临界核胚半径及临界核胚的原子数。($\Delta H = 1628 \text{ J/cm}^3$ 、 $\gamma = 1.77 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ，设铜为面心立方晶体， $a = 0.3615 \text{ nm}$)

8.17 图 8.74 为晶核的半径 r 与 ΔG 之间的关系，现有不同温度的三条曲线，请指出哪条温度最高？哪条温度最低？并说明理由。

8.18 什么叫斯宾那多分解？它和成核-生长机理有何差别？

8.19 什么叫登山扩散？为什么在斯宾那多分解中能产生这种扩散，在成核-生长相变中则不能？

8.20 在最后的形态中，成核-生长相变和斯宾那多相变都有可能形成三维连贯的结构，在实验上能否区别是哪种机理？

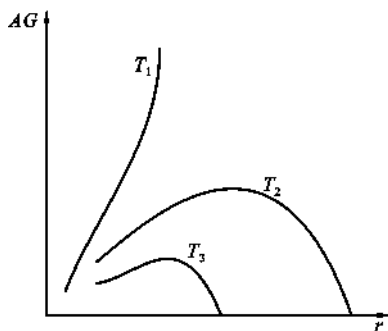


图 8.74

9 材料制备中的固态反应

本章提要

由于固体的反应能力比气体和液体低很多,在较长时间内人们对它的了解和认识甚少。尽管像铁中渗碳这样的固态反应过程人们早就了解并加以应用,但系统的研究工作却只是 20 世纪 30~40 年代以后的事。在固态反应研究领域,泰曼(Tammann)及其学派在合金系统方面,海德华(Hedvall)、杨德(Jander)以及瓦格纳(Wagner)等人在非合金系统方面的工作占有重要地位。

如今,固态反应已成为材料制备、加工及应用过程中的基础反应,它直接影响这些材料的生产过程、产品质量及材料的使用寿命。鉴于与一般气、液相反应相比,固态反应在反应机理、动力学和研究方法方面都具有特点,因此,本章将着重讨论固态反应的机理及动力学关系。

9.1 固态反应概论

9.1.1 固态反应分类

固态反应是固体直接参与反应并起化学变化,同时至少在固体内部或外部的一个过程中起控制作用的反应。固态反应可按各种观点分类,有些分类之间有相互交叉的现象。

从反应物的组成变化方面分类,其一是参与反应的固体中发生了组成变化,如固体和气体、液体、固体的反应,热分解反应等;其二是参与反应的固体中不发生组成变化,如相变、烧结等。

从固体中成分的传输距离来分类,可分为短距离传输反应,如相变等;长距离传输反应,如固体和气体、液体、固体间的反应,烧结等;介于上述两者之间的反应,如固相聚合等。

按参加反应的物质的状态可分为:纯固态反应,即没有液相和气相参加的反应,如 $A(s) + B(s) \longrightarrow AB(s)$;有液相参加的反应,如反应物熔化、两反应物生成低共熔物、反应物与产物生成低共熔物;有气相参加的反应,如反应物升华、反应物分解生成气体产物。其中纯固相反应又可分为相变反应(转变反应)、固溶反应、脱(离)溶反应。离溶反应是把固溶体放在低于其生成温度的低温条件下,离析出其他相的反应,如 Al_2O_3 溶入 $MgO-Al_2O_3$ 尖晶石形成 $MgO-nAl_2O_3$,离溶后析出 Al_2O_3 ,直到平衡值为止,使 n 值变小。

按反应性质分为:氧化反应、还原反应、加成反应、置换反应、转变反应、分解反应。

按反应机理可分为:扩散控制的固态反应、化学反应速度控制的固态反应、升华控制的固态反应等。

按生成物的位置分为：成层固态反应，通过产物层进行传输得到层状产物层，如 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统；非成层固态反应，既有通过产物层的物质传输，又有其他的物质传输，如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系统。

9.1.2 固态反应特征

我们知道，即使在较低温度下，固相中质点也可能扩散迁移，并随温度升高扩散速度以指数规律增长。泰曼最早研究了 CaO 、 MgO 、 PbO 和 CuO 与 WO_3 的反应。他分别让两种氧化物的晶面彼此接触并加热，发现在接触界面上生成着色的钨酸盐化合物，其厚度 x 与反应时间 t 成对数关系 ($x = K \ln t + C$)，确认固态物质间可以直接进行反应。基于研究结果，泰曼认为：

(1) 固态物质间的反应是直接进行的，气相或液相没有或不起重要作用。

(2) 固态反应开始温度远低于反应物的熔点或系统的低共熔温度，通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度，此温度称为泰曼温度或烧结温度。不同物质的泰曼温度与其熔点 T_m 之间存在着一定的关系，例如对于金属为 $(0.3 \sim 0.4)T_m$ ，盐类和硅酸盐则分别约为 $0.57T_m$ 和 $(0.8 \sim 0.9)T_m$ 。

(3) 当反应物之一存在有多晶转变时，则转变温度通常也是反应开始明显进行的温度，这一规律也称为海得华定律。

泰曼的观点长期以来一直为学术界所普遍接受，并且将固体和固体反应生成固体产物的过程称为固态反应。但随着生产和科学实验的进展，发现许多固态反应的实际速度远比按泰曼理论计算的结果为快。有些反应（如 MoO_3 与 CaCO_3 等）即使反应物间不直接接触也仍可能较强烈地进行。因此，金斯特林格等人提出，固态反应中，反应物可能转为气相或液相，然后通过颗粒外部扩散到另一固相的非接触表面上进行反应。指出了气相或液相也可能对固态反应过程起重要作用。显然，这种作用取决于反应物的挥发性和系统的低共熔温度。可见，固态反应除固体间的反应外也包括有气相、液相参与的反应。控制速度不仅限于化学反应，也包括扩散等物质迁移和传热等过程。如金属氧化，碳酸盐、硝酸盐和草酸盐等的热分解，粘土矿物的脱水反应以及煤的干馏等反应均属于固态反应，并且有如下一些共同的特点。

首先，固体质点（原子、离子或分子）间具有很大的作用键力，故固态物质的反应活性通常较低，速度较慢。而且，固态反应总是发生在两种组分界面上的非均相反应。对于粒状物料，反应首先是通过颗粒间的接触点或面进行，随后是反应物通过产物层进行扩散迁移，使反应得以继续。因此，固态反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。

其次，在低温时，固体在化学上一般是不活泼的，因而固态反应通常需在高温下进行。而且由于反应发生在非均相系统，因而传热和传质过程都对反应速度有重要影响。而伴随反应的进行，反应物和产物的物理化学性质将会变化，并导致固体内部温度和反应物浓度分布及其物性的变化，这都可能对传热、传质和化学反应过程产生影响。

9.2 固态反应机理

固态反应一般是由相界面上的化学反应和固相内的物质迁移两个过程构成。但不同类型的反应既表现出一些共性规律，也存在着差异和特点。

9.2.1 相界面上化学反应机理

傅梯格(Hlütting)研究了 ZnO 和 Fe_2O_3 合成的反应过程。图 9.1 示出加热到不同温度的反应化合物,经迅速冷却后分别测定的物性变化结果。图中横坐标是温度,而各种性质变化是对照 $O-O$ 线的纵坐标标出的。综合各种性质随反应温度的变化规律,可把整个反应过程划分为 6 个阶段。

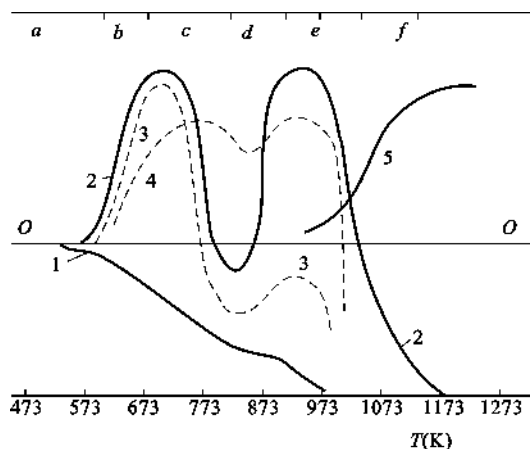


图 9.1 $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物加热过程中性质的变化

1—对色剂的吸附性;

2—对 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 反应的催化活性;

3—物系的吸湿性;

4—对 $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ 反应的催化活性;

5—X 射线图谱上 ZnFe_2O_4 的强度

(1) 隐蔽期

约低于 300°C 。此阶段内吸附色剂能力降低,说明反应物混合时已经相互接触,随温度升高,接触更紧密,在界面上质点间形成了某些弱的键。在这阶段中,一种反应物“掩蔽”着另一种反应物,而且前者一般是熔点较低的。

(2) 第一活化期

在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间。这时对 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 的催化活性增强,吸湿性增强,但 X 射线分析结果尚未发现新相形成,密度无变化。说明初始的活化仅是表面效应,可能有的反应产物也是局部的分子表面膜,并具有严重缺陷,故呈现很大活性。

(3) 第一脱活期

在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间。此时,催化活性和吸附能力下降。说明先前形成的分子表面膜得到发展和加强,并在一定程度上对质点的扩散起阻碍作用。不过,这作用仍局限在表面范围。

(4) 二次活化期

在 $500 \sim 620^\circ\text{C}$ 之间。这时,催化活性再次增强,密度减小,磁化率增大,X 射线谱上仍未显示出新相谱线,但 ZnO 谱线呈现弥散现象,说明 Fe_2O_3 渗入 ZnO 晶格,反应在整个颗粒内部进行,常伴随着颗粒表层的疏松和活化。此时反应物的分散度非常高,不可能出现新晶格,但可以认为晶核已经形成。

(5) 二次脱活期或晶体形成期

在 $620 \sim 750^\circ\text{C}$ 之间。此时,催化活性再次降低,X 射线谱开始出现 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 谱线,并由弱到强,密度逐渐增大。说明晶核逐渐成长,但结构上仍是不完整的。

(6) 反应产物晶格校正期

约 $>750^\circ\text{C}$ 。这时,密度稍许增大,X 射线谱上 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 谱线强度增强并接近于正常晶格的图谱。说明反应产物的结构缺陷得到校正、调整而趋于热力学稳定状态。

当然,对不同反应系统,并不一定都划分成上述 6 个阶段,但都包括以下 3 个过程:

(1) 反应物之间的混合接触并产生表面效应;

(2) 化学反应和新相形成;

(3) 晶体成长和结构缺陷的校正。

反应阶段的划分主要决定于温度,因为在不同温度下,反应物质点所处的能量状态不同,扩散能力和反应活性也不同。对不同系统,各阶段所处的温度区间也不同。但是对应新相的形成温度都明显地高于反应开始温度,其差值称为反应潜伏温差,其大小随不同反应系统而异。例如上述的 $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系统约为 300°C , $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 系统约为 250°C 。当反应有气相或液相参与时,反应将不局限于物料直接接触的界面,而可能是沿整个反应物颗粒的自由表面同时进行。可以预期,这时固体与气体、液体之间的吸附和润湿作用将会有重要影响。

9.2.2 相界面上反应和离子扩散的关系

以尖晶石类三元化合物的生成反应为例进行讨论,尖晶石是一类重要的铁氧体晶体,如各种铁氧体材料是电子工业中控制和电路元件,铬铁矿型 FeCr_2O_4 的耐火砖大量地用于钢铁工业,因此尖晶石的生成反应是已被充分研究过的一类固相固体反应。反应式可以下式为代表:



这种反应属于反应物通过固相产物层扩散中的加成反应。Wagner 通过长期研究,提出尖晶石形成是由两种正离子逆向经过两种氧化物界面扩散所决定,氧离子则不参与扩散迁移过程,按此观点则在图 9.2 中在界面 S_1 上由于 Al^{3+} 扩散过来必有如下反应:

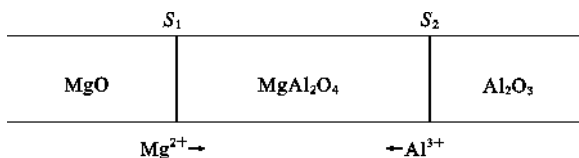
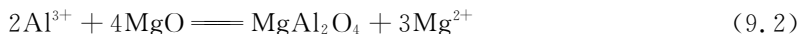
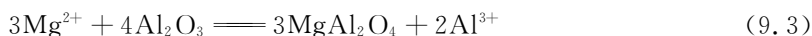


图 9.2 由 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 形成尖晶石示意图

在界面 S_2 上由于 Mg^{2+} 扩散通过 S_2 反应如下:



为了保持电中性,从左到右扩散的正电荷数目应等于从右扩散到左的电荷数目,这样每向右扩散 3 个 Mg^{2+} ,必有 2 个 Al^{3+} 从右向左扩散。这结果必伴随一个空位从 Al_2O_3 晶粒扩散至 MgO 晶粒。显然,反应物离子的扩散需要穿过相界面以及穿过产物的物相。反应产物中间层形成之后,反应物离子在其中的扩散便成为这类尖晶石型反应的控制速度的因素。当 MgAl_2O_4 的产物层厚度增大时,它对离子扩散的阻力将大于相的界面阻力。最后当相界面的阻力小到可以忽略时,相界面上就达到了局域的热力学平衡,这时实验测得的反应速率遵守抛物线定律。因为决定反应速度的是扩散的离子流,其扩散通量 J 与产物层的厚度 x 成反比,又与产物层厚度的瞬时增长速度 $\frac{dx}{dt}$ 成正比,所以可以有:

$$J \propto \frac{1}{x} \propto \frac{dx}{dt} \quad (9.4)$$

对此式积分便得到抛物线增长定律,我们将在后面详细讨论。

9.2.3 中间产物和连续反应

在固态反应中,有时反应不是一步完成,而是经由不同的中间产物才最终完成,这通常称为连续反应。例如 CaO 和 SiO_2 的反应,尽管配料的摩尔比为 $1:1$,但反应首先形成 C_2S 、

C₃S₂ 等中间产物,最终才转变为 CS。其反应顺序和量的变化如图 9.3 所示。这一现象的研究在实际生产中是很有意义的,例如,在电子陶瓷的生产中希望得到某种主晶相以满足电学性质的要求。但往往同一配方在不同的烧成温度和保温时间得到的物相组成相差很大,导致电学性能波动也很大。通过固态反应机理研究发现,上述差别是由于中间产物和多晶转变的存在所造成,因此需要的主晶相在什么温度下出现,要保温多长时间,便成为确定材料烧成制度的重要数据。通过 X 射线物相分析以及差热分析等测试手段可以获得上述数据。以独石电容器中铌镁酸铅系统为例,在该系统中,希望得到钙钛矿型的 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 主晶相,它属于铁电体。将 PbO、Nb₂O₅、MgO 三种氧化物按 3 : 1 : 1 的配比混匀,然后分别在 837K、973K、1023K 下烧结。再分别进行 X 射线分析,结果表明在 1023K 的烧成温度下才出现了 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的化合物。为了确定保温时间,可以在 1023K 的温度下保温不同时间,再做 X 射线衍射分析,当中间相的特征衍射线完全消失的时间就是比较理想的保温时间。差热分析则可以把化学反应或多晶转变的温度测得更精确些。如从上述配方的 DTA 曲线(见图 9.4)中可知,形成 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的精确温度是 1063K。

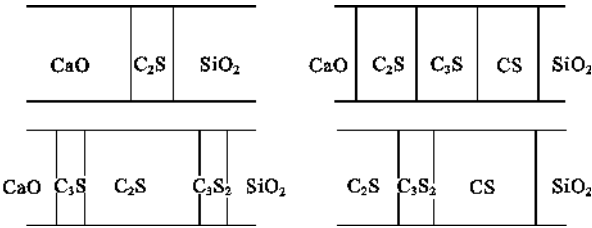


图 9.3 CaO 和 SiO₂ 反应中间产物示意图

9.2.4 不同反应类型和机理

对于众多的固态反应,通常可按反应物质的相形态或反应形式加以分类研究。显然,不同类型的反应,其历程和机理会有差异。

9.2.4.1 加成反应

加成反应是固态反应的一个重要类型,其一般形式为: A + B → C, 其中 A、B 为任意单质或化合物。当化合物 C 不溶于 A 或 B 中任一相时,则在 A、B 两层间就形成产物层 C。当 C 与 A 或 B 之间形成部分或完全互溶时,则在初始反应物中生成一个或两个新相。当 A 与 B 形成成分连续变化的产物时,则在反应物间可能形成几个新相。作为这类反应的一个典型代表,是尖晶石生成反应:



关于尖晶石反应机理前已述及,并被许多实验所证实。

9.2.4.2 造膜反应

这类反应实际上也属于加成反应,其通式也是 A + B → C, 但 A、B 常是单质元素。若生成物 C 不溶于 A、B 中任一相,或能以任意比例固溶,则产物中排列方式分别为 A | C | B, A (B) | B 及 A | B(A)。

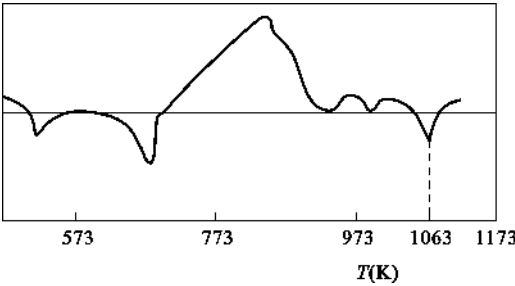
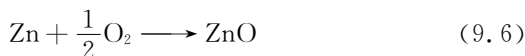


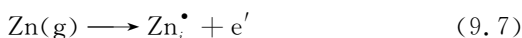
图 9.4 PbO : Nb₂O₅ : MgO = 3 : 1 : 1 混合物的 DTA 曲线

金属氧化反应可以作为一个代表。例如：



伴随上述反应进行,系统自由焓减少,即气相中 O_2 的化学位 μ_a 与 Zn-ZnO 界面上平衡氧的化学位 μ_i 的差值是此反应的推动力。当氧化膜增厚速度由扩散控制时,上述氧的化学位降低将在氧化膜中完成,相关离子的浓度分布如图 9.5 所示。

由于 ZnO 是金属过量型的非化学计量氧化物。过剩的 Zn_i^\bullet 存在于晶格间隙中,并保持如下的解离平衡。



故有,

$$\frac{[\text{Zn}_i^\bullet][e']}{p_{\text{Zn}}} = K \quad (9.8)$$

由式(9.6)得

$$p_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} = \text{const} \quad (9.9)$$

代入式(8)得

$$[\text{Zn}_i^\bullet][e'] = K' p_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (9.10)$$

或

$$[\text{Zn}_i^\bullet] = [e'] = K'' p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (9.11)$$

实验证实此关系是正确的。说明 Zn_i^\bullet 与 e' 的浓度随氧分压或化学位降低而增加。因此, ZnO 膜的增厚过程是 Zn 从 Zn-ZnO 界面进入 ZnO 晶格,并依式(9.7)解离成 Zn_i^\bullet 和 e' 缺陷形态,在浓度梯度推动下向 O_2 侧扩散,在 ZnO-O_2 界面上进行 $\text{Zn}_i^\bullet + \frac{1}{2}\text{O}_2 + e' \longrightarrow \text{ZnO}$ 反应,消除缺陷形成 ZnO 晶格。对于形成 O_2 过剩的非化学计量氧化物(如 NiO)时,情况也类似。

9.2.4.3 置换反应

置换反应是另一类重要的固态反应,其反应通式为:



这时反应物必须在两种产物层中扩散才能使反应继续进行,并将形成不同的反应物与生成物的排列情况。如反应以式(9.13)进行,当 AD 与 AB 固溶,但不与别的相固溶时,而且仅 D 与 B 通过扩散迁移进行反应,由于 B 与 D 是分别由 AB 和 CD 通过产物层向 CD 和 AB 方向扩散的,故其产物层将排列成 $(B,D)A | BC | CD$ 。对于仅是由 A 与 C 扩散的情况,反应物与产物不形成固溶体时,则产物层将排成 $AB | BC | AD | CD$ 。可见,产物层排列主要取决于反应物的扩散组元、产物与反应物的固溶性等。对于三组分以上的多元系统,则产物层的排列就更复杂。

各种硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐和硫酸盐与 CaO 、 SrO 、 BaO 等 MO 型氧化物间的反应是按式

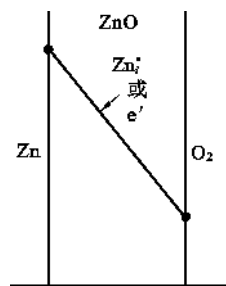


图 9.5 Zn 氧化时 ZnO 层内 Zn_i^\bullet 及 e' 浓度分布

(9.14)进行的:



这些反应的特点是反应开始温度 T_f 与 $\text{M}'\text{XO}_n$ 的种类无关,仅取决于 MO 的种类。例如 BaO 约为 350°C 、 SrO 为 455°C 、 CaO 为 530°C 依次升高。研究指出, T_f 值的变化趋势与 MO 和 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或 MCO_3 (MO 与空气中的水蒸气或 CO_2 反应的生成物)等形成低共熔温度的变化相一致。因此,在温度 T_f 开始发生的并非是固-固反应,而是固-液反应的开始温度。

9.2.4.4 转变反应

转变反应的特点是反应仅在一个固相内进行,反应物或生成物不必参与迁移;其次,反应通常是吸热的,在转变点附近会出现比热值异常增大。对于一级相变,熵变是不连续的;对于二级相变则是连续的。由此可见,传热对转变反应速度有着决定性影响。石英的多晶转变反应是硅酸盐工业中最常见的实例。

9.2.4.5 热分解反应

这类反应常伴有较大的吸热效应,并在某一狭窄范围内迅速进行,所不同的是热分解反应伴有分解产物的扩散过程。

9.3 固态反应动力学

由于固态反应的种类和机理是多样的,对不同反应过程,乃至在同一反应的不同阶段,其动力学关系也往往不同,因此,应注意判断和区别。

9.3.1 一般动力学关系

上节已经指出,固态反应通常是由若干简单的物理和化学过程,如化学反应、扩散、结晶、熔融和升华等步骤综合而成。整个过程的速度将由其中速度最慢的一环控制。

现以金属氧化反应 $\text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{MO}$ 为例(图 9.6)说明之。

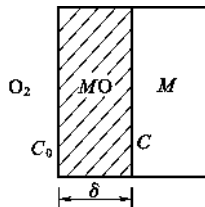


图 9.6 金属氧化反应模型

若反应是一般的,反应首先在 M-O 界面上进行并形成一层 MO 氧化膜,随后是 O_2 通过 MO 层扩散到界面并继续进行氧化反应。由化学动力学和菲克第一定律,其反应速度 V_P 和扩散速度 V_D 分别为:

$$V_P = \frac{dQ_P}{dt} = KC \quad (9.16)$$

$$V_D = \frac{dQ_D}{dt} = -D \frac{dC}{dx} = D \frac{C_0 - C}{\delta} \quad (9.17)$$

式中 dQ_P 、 dQ_D ——在 dt 时间内消耗于反应的和扩散到 M-MO 界面的 O_2 气体量;

C_0 、 C ——介质与 MO 界面上的浓度和 M-MO 界面上的浓度;

K ——化学反应速度常数;

D —— O_2 通过产物层的扩散系数。

当过程达到平衡时,

$$V_P = V_D$$

或

$$KC = D \frac{C_0 - C}{\delta} \quad (9.18)$$

$$C = C_0 \frac{1}{1 + \frac{K\delta}{D}} \quad (9.19)$$

$$V = KC = \frac{1}{\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0}} \quad (9.20)$$

分析式(9.20),可见:

(1) 当扩散速度远大于化学反应速度时,即 $K \ll \frac{D}{\delta}$, 则 $V = KC_0 = V_{P\text{最大}}$ (式中 $C_0 = C$), 说明化学反应速度控制此过程,称为化学动力学范围。

(2) 当扩散速度远小于化学反应速度时,即 $K \gg \frac{D}{\delta}$, 即 $C = 0$, $V = D \frac{C_0 - C}{\delta} = D \frac{C_0}{\delta} = V_{D\text{最大}}$ 。说明扩散速度控制此过程,称为扩散范围。

(3) 当扩散速度和化学反应速度可相比拟时,则过程速度由式(9.20)确定,称为过渡范围,即

$$V = \frac{1}{\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0}} = \frac{1}{\frac{1}{V_{P\text{最大}}} + \frac{1}{V_{D\text{最大}}}} \quad (9.21)$$

因此,对于许多物理或化学步骤综合而成的固态反应过程的一般动力学关系可写成:

$$V = \frac{1}{\frac{1}{V_{1\text{最大}}} + \frac{1}{V_{2\text{最大}}} + \frac{1}{V_{3\text{最大}}} + \cdots + \frac{1}{V_{n\text{最大}}}} \quad (9.22)$$

式中分别是相应于扩散、化学反应、结晶、熔融、升华……等步骤的最大可能速度。

因此,为了确定过程总的动力学速度,必须进一步讨论包括在总过程中的各个基本步骤的具体动力学关系。

9.3.2 化学动力学范围

此过程的特点是:反应物通过产物层的扩散速度远大于接触面上的化学反应速度。过程总的速度由化学反应速度所控制。

对于均相二元系统,化学反应速度的一般表达式是:

$$V = KC_A^m C_B^n \quad (9.23)$$

式中 C_A 、 C_B ——分别为反应物 A 和 B 的浓度;

K ——速度常数,它与温度的关系为 $K = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ (Q 是反应活化能, k 是分子碰撞系数)。

对于反应过程中只有一个反应物的浓度是可变的,则上式可简化为:

$$V = K_n C^n \quad (9.24)$$

令经过任意时间 t , 有 X 部分反应物消耗于反应,而剩下的反应物量为 $(C - X)$ 。上式可写成:

$$V = -\frac{d(C - X)}{dt} = K_n (C - X)^n \quad (9.25)$$

若 $n \geq 0$ 且 $n \neq 1$, 积分式(9.25)并考虑到初始条件 $t=0, X=0$ 得:

$$-\int_0^x \frac{d(C-X)}{(C-X)^n} = \int_0^t K_n dt$$

$$\frac{C^{n-1} - (C-X)^{n-1}}{(n-1)(C-X)^{n-1}C^{n-1}} = K_n t \quad (9.26)$$

或

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C-X)^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}} \right\} = K_n t \quad (9.27)$$

式中 n ——反应级数。

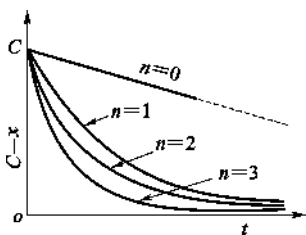


图 9.7 n 级反应的时间历程

故式(9.27)可给出除一级以外的任意级数的这类反应的动力学积分式。例如对最重要的零级及二级反应分别如式(9.28)、式(9.29)所示。图 9.7 为相应的浓度变化曲线。

当 $n=0$,

$$X = K_0 t \quad (9.28)$$

当 $n=2$,

$$\frac{1}{C-X} - \frac{1}{C} = K_2 t$$

或

$$\frac{X}{C(C-X)} = K_2 t \quad (9.29)$$

当 $n=1$, 对一级反应需由式(9.24)求得:

$$\ln \frac{C-X}{C} = -K_1 t$$

或

$$C-X = Ce^{-K_1 t} \quad (9.30)$$

对于连续反应如 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CS}$, 过程总速度由其中最慢的一步所决定。对于自动催化反应, 通常因其产物对反应有加速或抑制作用, 故反应速度与产物量有关, 如:

$$\frac{dX}{dt} = KX(C-X) \quad (9.31)$$

值得指出, 在多数情况下, 直接用式(9.23)、式(9.24)、式(9.25)、式(9.26)常会有偏差, 因为多数的固态反应, 其接触界面不仅决定于反应物的分散度, 而且还随反应进程变化。因此, 除了浓度和温度外, 接触面积 F 是描述固态反应速度方程的另一个重要参数。于是, 对于二元系统的非均相反应的一般速度方程是:

$$\frac{dX}{dt} = K_n F C_A^m C_B^n \quad (9.32)$$

或

$$\frac{dX}{dt} = K_n F C^n \quad (9.33)$$

为了估计接触面积 F 随反应进程的变化关系, 设反应物为颗粒半径为 R_0 的球体或半棱长为 R_0 的立方形粉体, 经 t 时间后每个颗粒表面形成的产物层厚度为 x , 则转化程度:

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \quad (9.34)$$

$$R_0 - x = R_0(1 - G)^{1/3}$$

或

$$x = R_0[1 - (1 - G)^{1/3}] \quad (9.35)$$

相应于每个颗粒的反应表面积 F' 与转化程度 G 的关系:

$$F' = A'(1 - G)^{2/3} \quad (9.36)$$

式中 A' ——原料颗粒的起始表面积,对于球形 $A' = 4\pi R_0^2$;对于立方形 $A' = 24R_0^2$ 。

若系统中反应物颗粒总数为 N ,则总接触表面积 $F = NF' = NA'(1 - G)^{2/3}$ 。

由于

$$N = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \gamma} = kR_0^{-3} \quad (\text{其中}, k = \frac{3}{4\pi\gamma}, \gamma \text{ 是反应物表观密度})$$

则

$$F = A(1 - G)^{2/3} \quad (9.37)$$

其中对于球形颗粒, $A = \frac{3}{\gamma R_0}$, 对于立方形 $A = \frac{18}{\pi\gamma R_0}$ 。将式(9.37)代入式(9.33)可求得不同

级数化学反应动力学方程的微分和积分形式。例如,零级反应:

$$\frac{dG}{dt} = K_0'F = K_0'A(1 - G)^{2/3} = K_0(1 - G)^{2/3} \quad (9.38)$$

其中 $K_0 = K_0'A$, 积分并考虑到初始条件: $t=0, G=0$, 得

$$\int_0^G \frac{dG}{(1 - G)^{2/3}} = \int_0^t K_0 dt$$

$$F_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = K_0 t \quad (9.39)$$

用上述方法可得出零级反应圆柱状颗粒的公式

$$F_1(G) = 1 - (1 - G)^{1/2} = K_1 t \quad (9.40)$$

对于平板状颗粒,也同样可以求出:

$$F_2(G) = G = K_2 t \quad (9.41)$$

对于一级反应,则

$$\frac{dG}{dt} = K_3'F(1 - G) = K_3'A(1 - G)^{5/3}$$

令

$$K_3 = K_3'A$$

$$\frac{dG}{dt} = K_3(1 - G)^{5/3} \quad (9.42)$$

若忽略了接触面积的变化,则

$$\frac{dG}{dt} = K_3'(1 - G) \quad (9.43)$$

积分式(9.42)和式(9.43),并考虑到初始条件 $t=0, G=0$ 得

$$F_{3(G)} = [(1 - G)^{-2/3} - 1] = K_3 t \quad (9.44)$$

$$F_{3(G)} = \ln(1 - G) = -K_3' t \quad (9.45)$$

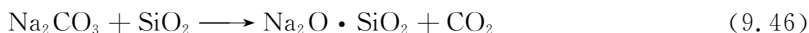


图 9.8 是在 NaCl 参与下,粒度 $R_0 = 0.036\text{mm}$, $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$, 由于 740°C 时式(9.46)

反应的动力学实验结果,由于反应物颗粒足够细,并加入 NaCl 作溶剂,使过程的扩散阻力大为减小而处于化学动力学范围,实验结果满意地验证了式(9.44)关系。

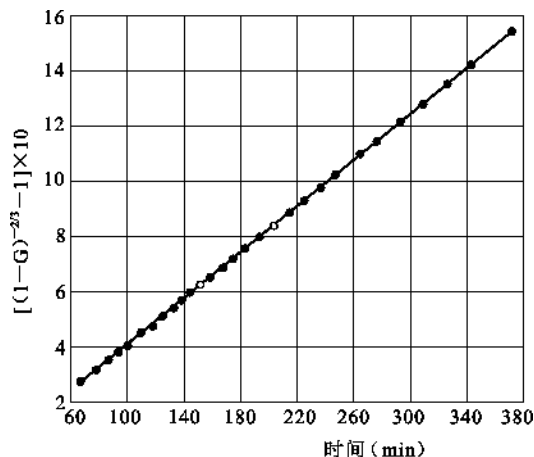


图 9.8 在 NaCl 参与下, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ 反应动力学实验结果 ($T=740^\circ\text{C}$)

【例 9.1】 首先利用实验方法确定莫来石的形成是属于一级反应,并通过一级反应的公式求出 K_1 。然后利用 K_1 理论上计算一下在已定的料块中粘土转化成莫来石所需要的保温时间。这对于以莫来石为主晶相的陶瓷和耐火材料来说是很有意义的。

已知条件:某粘土的成分是 SiO_2 51.2wt%, Al_2O_3 33.3wt%, 烧失量是 11.2%, 分析的全部氧化物总和=100%, 利用测定不溶于 20% 氢氟酸的残渣来确定的莫来石化温度之数据是:
(煅烧温度 1453K)

经过 1h 的煅烧,残渣为烧后粘土的 6.1%;

经过 2h 的煅烧,残渣为烧后粘土的 12%;

经过 3h 的煅烧,残渣为烧后粘土的 16.3%;

经过 4h 的煅烧,残渣为烧后粘土的 19.2%;

经过 5h 的煅烧,残渣为烧后粘土的 22%。

【解】 莫来石的形成反应是 $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \longrightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 到底能形成多少莫来石,则需考虑粘土中 Al_2O_3 与 SiO_2 含量,以此来确定理论上可能形成莫来石的最大量。

设原粘土质量为 100g, 烧失后是 $100 - 11.2 = 88.8\text{g}$

$$W_{\text{SiO}_2} = \frac{51.2}{88.8} = 57.5\%$$

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{33.3}{88.8} = 37.5\%$$

莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 的相对分子量是 426, Al_2O_3 和 SiO_2 的相对分子量分别是 102 和 60。于是理论上在粘土中所能形成的莫来石是:

$$\frac{3 \times 102}{426} = \frac{37.5\%}{x\%}$$

$$x = 52.2$$

计算说明在粘土中最多形成 52.2% 的莫来石,在这 52.2% 的莫来石中有 37.5% 的 Al_2O_3 和 14.7% 的 SiO_2 。亦即粘土中用于形成莫来石的原始质量分数是 37.5% Al_2O_3 , 14.7%

SiO₂。现将一定时间间隔的实验中测定的物质浓度列于表 9.1 中。

表 9.1 不同时间反应进程数据

时间(h)	莫来石产量(%)	莫来石中所含氧化物(%)		未反应氧化物百分率(%)	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0	0			37.5	14.7
1	6.1	4.4	1.7	33.1	13.0
2	12.0	8.6	3.4	28.9	11.3
3	16.3	11.7	4.6	25.8	10.1
4	19.2	13.8	5.4	23.7	9.3
5	22.0	15.8	6.2	21.7	8.5

现在利用尝试法来判断莫来石形成的反应级数,先代入二级反应的公式,由于两种反应物起始浓度不一样,而且不是等分子反应,所以用下面的公式

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x)$$

积分后

$$K_2t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \cdot \frac{b}{a}$$
$$K_2 = \frac{2.3}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \lg \frac{(a-x)}{(b-x)} \cdot \frac{b}{a}$$

代入 1h 煅烧后的数据

$$K_{21} = \frac{2.3}{1} \times \frac{1}{37.5-14.7} \lg \frac{(37.5-4.4) \times 14.7}{(14.7-1.7) \times 37.5} = 4.3 \times 10^{-5}$$

代入 2h 煅烧后的数据

$$K_{22} = 5.9 \times 10^{-5}$$

代入 3h 煅烧后的数据

$$K_{23} = 1.8 \times 10^{-5}$$

显然不合适, K₂ 不能保持常数,所以莫来石形成反应不是二级反应。

再代入一级反应的方程式(9.30)中

$$K_{11} = 2.3 \lg \frac{37.5}{37.5-4.4} = 0.125$$
$$K_{12} = 0.131$$
$$K_{13} = 0.125$$
$$K_{14} = 0.115$$
$$K_{15} = 0.111$$

若以 SiO₂ 的起始浓度为基准也可得到满意的结果:

$$K_{11} = 2.3 \lg \frac{14.7}{14.7-1.7} = 0.123$$
$$K_{12} = 0.131$$
$$K_{13} = 0.124$$

$$K_{14} = 0.115$$

$$K_{15} = 0.110$$

根据上述计算数据获得反应速度常数的平均值 $K_1(1453\text{K})=0.121$ 。于是可以从形式上认为莫来石形成反应是一级反应。

下面利用 $K_1=0.121$ 的数据来求该粘土中氧化铝完全转变为莫来石的保温时间。

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{37.5}{37.5 - x}$$

式中 x 表示 Al_2O_3 转变程度,若 99.9 与 99.0 的 Al_2O_3 进行了反应,则

$$t_1 = \frac{2.3}{0.121} \lg \frac{37.5}{37.5 - 37.5 \times 0.999} = 57$$

$$t_2 = \frac{2.3}{0.121} \lg \frac{37.5}{37.5 - 37.5 \times 0.99} = 38$$

计算结果表明保温时间 38h 已经足够了。从 38h 到 57h,莫来石量只增加 0.009,在经济上是不合算的,所以说并不是保温时间愈长愈好,超过 57h 再保温就更没有意义了。

9.3.3 扩散动力学范围

固态反应一般都伴随有物质的扩散迁移,由于在固相中的扩散速度通常较为缓慢,因而在多数情况下,扩散速度往往起控制作用。

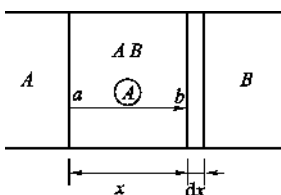


图 9.9 平板扩散模型

菲克定律是描述扩散动力学的基础。由于固体中的扩散,常是通过缺陷进行的,故晶体缺陷、界面、物料分散度、颗粒形状等因素都对扩散速度有本质上的影响。根据不同条件,曾提出过多种动力学方程。

9.3.3.1 抛物线形速度方程

此方程可从平板扩散模型导出。如图 9.9 所示,设平板状物质 A 与 B 相互接触和扩散生成了厚度为 X 的 AB 化合物层。随后 A 质点通过 AB 层扩散到 B - AB 界面继续反应。若化学反应速度远大于扩散速度,则过程由扩散控制。经 dt 时间,通过 AB 层迁移的 A 物质质量为 dm ,平板间接触面积为 S ,浓度梯度为 $\frac{dC}{dx}$,则按菲克定律有:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dC}{dx} \quad (9.47)$$

如图 9.9 所示, A 物质在 a 、 b 两点处的浓度分别为 100% 和 0,式(9.47)可改写成:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x} \quad (9.48)$$

由于 A 物质迁移量 dm 是比例于 Sdx ,故:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_4' D}{x}$$

积分得:

$$F_{4(G)} = x^2 = 2K_4' Dt = K_4 t \quad (9.49)$$

式(9.49)即为抛物线速度方程的积分式。说明反应产物层厚度与时间的 2 次方根成比例。这是一个重要的基本关系,可以描述各种物理或化学的控制过程并有一定的精确度。图

9.10 示出的金属镍氧化时的增重曲线就是一个例证。但是,由于采用的是平板模型,忽略了反应物间接面积随时间变化的因素,使方程的准确度和适用性都受到局限。

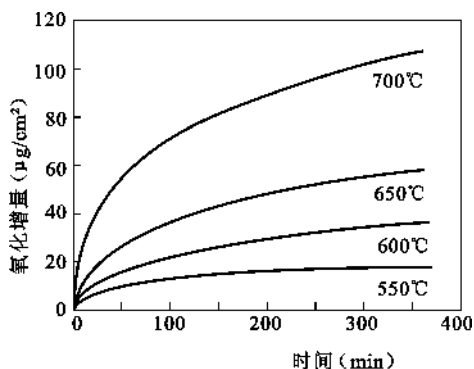


图 9.10 金属镍的氧化增重曲线

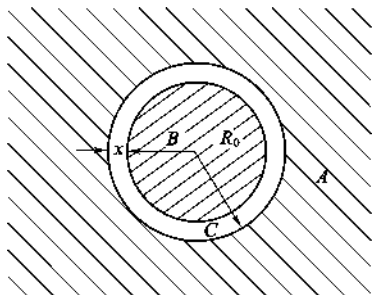


图 9.11 杨德模型

9.3.3.2 杨德方程

在硅酸盐材料生产中通常采用粉状物料作为原料,这时,在反应过程中,颗粒间接触界面面积是不断变化的。所以用简单的方法来测量大量粉状颗粒上反应产物层厚度是困难的。为此,杨德在抛物线速度方程基础上采用了“球体模型”(图 9.11)导出了扩散控制的动力学关系。

如图 9.11 所示,杨德假设:

- (1) 反应物是半径为 R_0 的等径球粒;
- (2) 反应物 A 是扩散相,即 A 成分总是包围着 B 的颗粒,而且 A、B 同产物 C 是完全接触的,反应自球表面向中心进行;

- (3) A 在产物层中的浓度是线性的,而且扩散层截面积一定,于是:

反应物颗粒初始体积

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \quad (9.50)$$

未反应部分的体积

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi(R_0 - x)^3 \quad (9.51)$$

产物的体积

$$V = \frac{4}{3}\pi[R_0^3 - (R_0 - x)^3] \quad (9.52)$$

式中 x ——产物层厚度。

现以 B 物质为基准的转化程度为 G ,则

$$G = \frac{V}{V_1} = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3 \quad (9.53)$$

$$\frac{x^2}{R_0^2} = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 \quad (9.54)$$

代入抛物线速度方程式(9.49)得:

$$x^2 = R_0^2[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = K_4 t \quad (9.55)$$

$$F_{5(G)} = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K_4}{R_0^2} t = K_5 t \quad (9.56)$$

式中 $K_5 = \frac{K_4}{R_0^2} = c e^{-\frac{q}{RT}}$ ——杨德速度常数。

c ——常数；

q ——活化能；

R ——气体常数。

微分式(9.56)得：

$$\frac{dG}{dt} = \frac{3}{2} K_5 \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}} = K_j \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}} \quad (9.57)$$

式中 $K_j = \frac{3}{2} K_5$ 。

为了验证方程的正确性,杨德对 BaCO_3 、 CaCO_3 等碳酸盐和 SiO_2 、 MoO_3 等氧化物间的一系列固态反应进行了研究。为使反应物接近于上述假设,让半径为 R_0 的碳酸盐颗粒(B)充分地分散在过量的细微 SiO_2 粉体中。对于反应 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 的实测结果示于图 9.12。由图 9.12 可见,随着反应温度的升高,反应速率明显提高了,但都很好地符合杨德方程。波利(Pole)和泰勒(Taylor)采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ (摩尔比)研究了该体系系统的反应动力学关系,同样证实了杨德方程(如图 9.13)。此外,利用图 9.12 或图 9.13 算出不同温度下的 K_5 值,作出 $\ln K_5 \sim \frac{1}{T}$ 关系图,则可求得反应活化能 q 和杨德速度常数的普遍式。

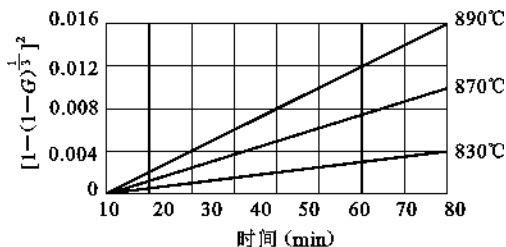


图 9.12 不同温度下 BaCO_3 与 SiO_2 的反应动力学

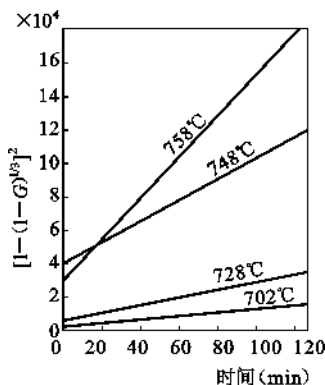


图 9.13 不同温度下 Na_2CO_3 与 SiO_2 的反应动力学

较长时间以来,杨德方程被认为是一个较经典的固态反应动力学方程而被广泛接受,但仔细分析杨德在推导方程所作的假设,就容易发现它的局限性。对 BaCO_3 、 CaCO_3 等碳酸盐和 SiO_2 、 MoO_3 等氧化物间的一系列反应进行实验研究,发现在反应初期都基本符合杨德方程(9.57)式,而后偏差就愈来愈大。为什么会这样呢?原因是杨德方程虽然采用了球体模型,在计算产物厚度时考虑了接触界面的变化,即利用反应前后球体之体积差算出产物层厚度 x 。但在将 x 值代入抛物线方程时实质上又保留了扩散面积恒定的假设,这是导致其局限性的主要原因。在反应初期,即 $\frac{x}{R}$ 比值很小的情况下,扩散面积变化也很小,可以接近杨德方程的计算结果。但当 $\frac{x}{R}$ 比值较大时,扩散面积缩小得较多,计算结果与实验数据当然偏差愈来愈大。

因此,曾提出过多种修正方案。例如考虑反应过程中扩散面积变化的影响时,可用 $\frac{3}{2}[1-(1-G)^{2/3}]-G=K_5t$ 代替。例如考虑到杨德方程系从一维扩散方程导出的局限性,提出过基于球体的三维扩散方程导出的关系: $-\lg(1-G)=K\lg t$ 等等。其中值得指出的是金斯特林格等人应用球形三维扩散方程,对球形颗粒的扩散动力学所作的分析和提出的相应动力学关系,得到了广泛的重视。

9.3.3.3 金斯特林格方程

已经指出,抛物线速度方程是以反应过程中扩散截面积保持不变为前提的。而对于球状颗粒的反应,扩散截面是随反应过程而减少。杨德方程采用了球状模型但却保留了扩散截面恒定的不合理假设,这是导致其局限性的主要原因之一。金斯特林格采用了杨德的球状模型,但放弃了扩散截面不变的假设,从而导出了更有普遍性的新动力学关系。

如图 9.14 所示,设反应物 A 是扩散相,B 是平均半径为 R_0 的球形颗粒;反应沿整个球表面同时进行,首先 A 和 B 形成产物 AB,其厚度 x 随反应进行不断增厚;若 A 扩散到 A-AB 界面上 A 的阻力远小于通过 AB 层的扩散阻力,则 A-AB 界面上 A 的浓度可视为不变,即等于 C_0 ;因反应由扩散控制,故 A 在 B-AB 界面的浓度为零。

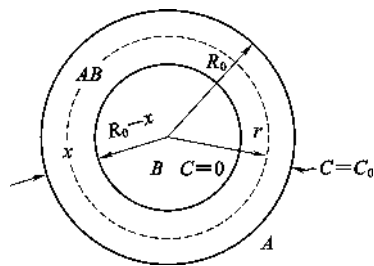


图 9.14 金斯特林格模型

由于粒子是球形的,产物两侧界面 A 的浓度不变,故随产物层厚度增加,A 在产物层内的浓度分布是 r 和时间 t 函数,即反应过程是一个不稳定扩散问题,可以用球面坐标情况下的菲克扩散方程描述:

$$\frac{\partial C_{(r,t)}}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (9.58)$$

根据初始和边界条件

$$r = R_0 \quad t > 0, C_{(R_0,t)} = C_0 \quad (9.59)$$

$$r = R_0 - x \quad t > 0, C_{(R_0-x,t)} = 0 \quad (9.60)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\epsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} \quad (9.61)$$

$$t = 0, \quad x = 0 \quad (9.62)$$

式中 $\epsilon = \frac{\rho n}{\mu}$ 是比例常数,其中 ρ 和 μ 分别是产物 AB 的密度和分子量, n 是反应的化学计量常数,即和一个 B 分子化合所需的 A 的分子数, D 是 A 在 AB 中的扩散系数。

为了简化求解,可以近似地把不稳定问题的解,归结为一个等效的稳定扩散问题的解。在等效稳定扩散条件下,球表面处 A 的浓度为 C_0 。在 AB 层厚度为任意 x 时,单位时间通过该层的 A 的物质质量不随时间变化,而仅仅与 x 有关。则:

$$D \frac{\partial C}{\partial r} 4\pi r^2 = M_{(x)} = (\text{常数}) \quad (9.63)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{M_{(x)}}{4\pi r^2 D} \quad (9.64)$$

将式(9.64)在 $r=R_0-x$ 和 $r=R_0$ 范围内积分,得:

$$C_0 = - \frac{M_{(x)}}{4\pi D} \frac{1}{r} \bigg|_{R_0-x}^{R_0} = \frac{M_{(x)}}{4\pi D} \frac{x}{R_0(R_0-x)} \quad (9.65)$$

由此,

$$M_{(x)} = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x) \cdot 4\pi D}{x} \quad (9.66)$$

将式(9.66)代入式(9.64)得:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x)}{x r^2} \quad (9.67)$$

将式(9.67)代入式(9.61)即得到在球形颗粒 AB 产物层增厚速度为

$$\frac{dx}{dt} = K'_6 \frac{R_0}{x(R_0 - x)} \quad (9.68)$$

式中 $K'_6 = \frac{D}{\epsilon} C_0$ 。

积分式(9.68)

$$x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{R_0} \right) = K_6 t \quad (K_6 = 2K'_6) \quad (9.69)$$

将式(9.34)代入式(9.68)、式(9.69)中,即可得出以 G 表示的金斯特林格动力学方程的微分和积分形式:

$$\frac{dG}{dt} = K_6 \frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}} = K_r \frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}} \quad (9.70)$$

$$F_{\delta(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = K_6 t \quad (9.71)$$

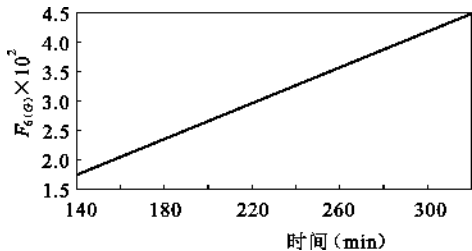


图 9.15 C_2S 在 1350°C 时合成反应的 $F_{(G)}-t$ 图

许多实验研究表明,金斯特林格方程具有更好的普遍性。图 9.15 是在 1350°C , $\text{SiO}_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 2$ 时, C_2S 合成反应时的 F_G 与 t 的关系。由图可见,在反应进行了相当长的时间内,即在较高转化程度的条件下,式(9.71)仍然适用。但若用杨德方程处理这些数据则会有较大偏差,其动力学常数 K_5 将随 G 值变化而变化。

此外,金斯特林格方程具有较好的普遍性还可以从方程本身得到说明。

令 $i = \frac{x}{R_0}$, 代入式(9.68)得:

$$\frac{dx}{dt} = K'_6 \frac{R_0}{x(R_0 - x)} = \frac{K'_6}{R_0} \frac{1}{i(1-i)} = \frac{K}{i(1-i)} \quad (9.72)$$

以 $i \sim \frac{1}{K} \frac{dx}{dt}$ 作图(见图 9.16)可见,产物层增厚速率 $\frac{dx}{dt}$ 随 $\frac{x}{R_0}$ 而变化,并于 $i \approx 0.5$ 处出现极小值。当 i 很小,即转化程度很小时, $\frac{dx}{dt} \approx \frac{K'_6}{x}$ 。方程可转化为抛物线速度方程。当 $i=0$ 或 $i=1$ 时, $\frac{dx}{dt} \rightarrow \infty$, 这说明反应不受扩散控制而进入化学反应动力学范围了。

杨德方程与金斯特林格方程之比较:

比较式(9.57)与式(9.70)得:

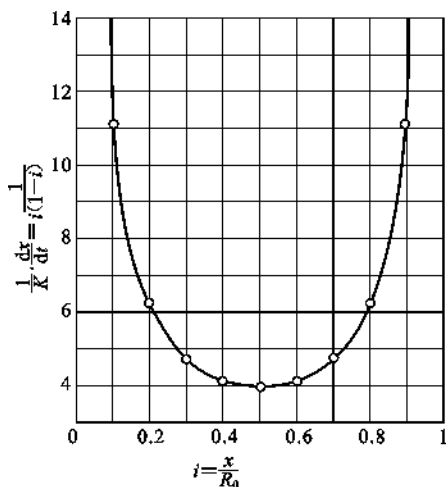
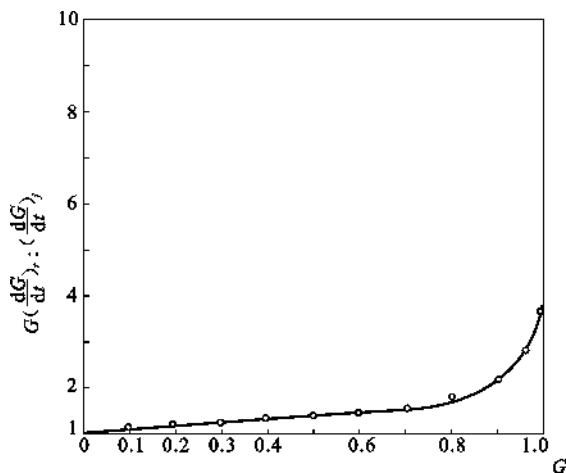
图 9.16 反应产物层增厚速率与 $\frac{x}{R_0}$ 关系

图 9.17 金斯特林格方程与杨德方程之比较

$$\frac{\left(\frac{dG}{dt}\right)_r}{\left(\frac{dG}{dt}\right)_j} = \frac{K_r(1-G)^{1/3}}{K_j(1-G)^{2/3}} = (1-G)^{-1/3} \quad (9.73)$$

根据式(9.73),以 $\frac{\left(\frac{dG}{dt}\right)_r}{\left(\frac{dG}{dt}\right)_j}$ 对 G 作图,可得图 9.17 曲线。可见,当 G 值较小即转化程度较

低时, $\frac{\left(\frac{dG}{dt}\right)_r}{\left(\frac{dG}{dt}\right)_j} \approx 1$, 说明两方程是基本一致的; 反之, 随 G 值增加, 两式偏差越来越大。可见,

杨德方程只是在转化程度较小时适用。当 G 值较大时, K_j 将随 G 的增大而增大, 而金斯特林格方程则在一定程度上克服了杨德方程的局限。

此外, 对于半径为 R_0 的圆柱形颗粒, 当反应物沿圆柱表面形成的产物层扩散的过程起控制作用时, 其动力学方程为:

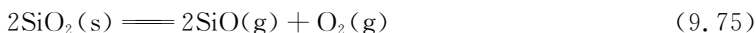
$$F_{7(G)} = (1-G)\ln(1-G) + G = K_7 t \quad (9.74)$$

9.3.4 通过流体相传输的反应和动力学表达式

这一类固态反应包括气化、气相沉积和耐火材料腐蚀等, 这里着重讨论前两种情况。

9.3.4.1 气化(气-固反应)

这里所讨论的气化过程和升华(直接由固态变为气态)还有所不同。这里论及的气化问题包含有分解反应, 只不过分解之后都变成气相。例如:



该反应在 1593K 时, 平衡常数是:

$$K = \frac{p_{\text{SiO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{SiO}_2}^2} = 10^{-25} \quad (9.76)$$

假设 SiO_2 的活度 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ (对于固体均可做此种假设), 则

$$K = p_{\text{SiO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} = 10^{-25} \tag{9.77}$$

显然大气中氧的分压控制了 $\text{SiO}(\text{g})$ 的分压, 也就是说 SiO_2 在高温下气化的程度取决于氧分压。

例如在还原气氛的条件下氧的分压很小, $p_{\text{O}_2} = 1.013 \times 10^{-16} \text{ kPa}$ (即 10^{-18} atm), SiO 的压力可按下式求出:

$$p_{\text{SiO}}^2 = \frac{10^{-25}}{10^{-18}} = 10^{-7} = 10 \times 10^{-8}$$
$$p_{\text{SiO}} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ atm} = 3.34 \times 10^{-2} \text{ kPa}$$

可以看出这类反应的速率取决于热力学的推动力、表面反应的动力学、反应表面的条件以及周围的气氛。在平衡的情况下 Knudsen 曾推出一公式

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{Ap_i a_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \tag{9.78}$$

式中 $\frac{dn_i}{dt}$ —— i 组分在每单位时间内失去的物质的量;

A —— 样品面积;

a_i —— 气化系数 ($a_i \leq 1$);

M_i —— i 的相对分子质量;

p_i —— 样品上 i 组分的分压。

Knudsen 具体用该公式算了上述反应在 1593K 时 SiO_2 的损失量是: $5 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

1967 年 M. S. Crowley 对不同含量的 SiO_2 耐火制品在氢气氛 (100%) 做了实验, 将这些耐火制品放入 100% 氢气氛的炉子内在 1698K 下保温 50h, 测量各种含量的耐火制品的损失量示于图 9.18 中, 该图表明 SiO_2 含量愈高损失愈多。这种情况的分解反应是按下式进行的:

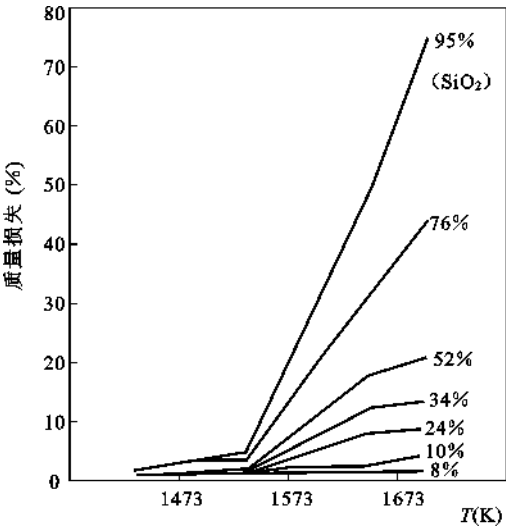
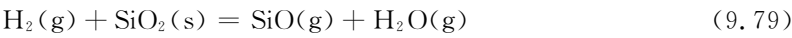


图 9.18 H_2 气氛中 SiO_2 质耐火材料的质量损失

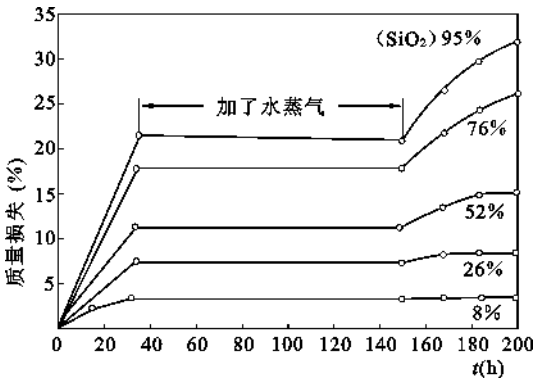


图 9.19 在 1643K 温度下 SiO_2 质耐火材料的质量损失 (实验条件: 气氛 $\text{H}_2 75\% + \text{N}_2 25\%$, 在 32h 加水蒸气至 150h)

根据式(9.79),只要在炉内气氛中加入少量水蒸气就可以大大减少 SiO_2 的气化,实际上就是增加了硅质制品的使用寿命,其效果从图 9.19 可以一目了然。

9.3.4.2 化学气相沉积

近年来,在电子技术方面,薄膜开发及应用之所以深受重视,其原因主要有两个:

(1) 由于薄膜很薄,使得结构紧凑。例如一个厚 40nm ,宽 $24.5\mu\text{m}$ 的薄膜电阻,其单位长度的电阻为同样材料制成的直径 $24.5\mu\text{m}$ 的电阻丝的 500 倍。

(2) 把许多互连的元器件制造在一个基片上,以构成“薄膜集成电路”,从而实现电路集成化。电路集成化有许多优点,即成本低,再现性好和性能高,特别是可靠性高。目前,薄膜制备工艺大约为三大类,真空蒸发镀膜、溅射镀膜和化学镀膜。在化学镀膜中,化学蒸气镀膜是一种重要的方法,以下作一介绍。

化学气相沉积技术的重要应用是在单晶基片上外延生长单晶锗及单晶硅。根据所用的掺杂材料,这种薄膜可以制成 p 型导电层或 n 型导电层,用这种方法形成的 p-n 结与常规方法形成的 p-n 结相似。现以通过氢气还原产生硅薄膜为例说明此种技术的原理。化学反应式是:



沉积设备示意图见图 9.20。进入的氢气通过 SiCl_4 液面,于是 SiCl_4 的蒸气就混入氢气中。这种混合气体经过竖式反应室,在反应室中,基片的温度适合于上述反应向右进行。于是在热的基片表面产生还原反应,反应生成的 Si 沉积在基片上,逐渐形成一个沉积层,副产物 HCl 随后要排除。

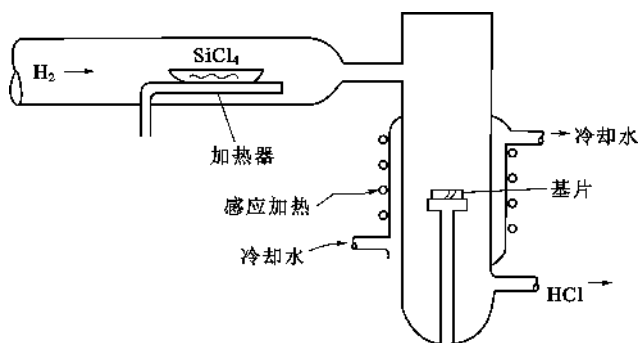


图 9.20 硅的化学气相沉积

一般来说,控制反应气体的化学位(或浓度)就可控制沉积的速率。沉积的速率和沉积的温度决定反应动力学和在反应表面上还原分解的产物能够“结晶”的速率。倘若在反应室中的气体 Si 的过饱和度很大,均态气相成核就发生,也就是说多相表面是不需要的。实际上过饱和度是较小的, Si 只能沿着基片表面结晶沉积。沉积的完整性,多孔性,优先的颗粒取向等取决于特定的材料和沉积速率。通常是较慢的沉积和较高的温度造成更完美的沉积层。

下面选择一个简单的系统(见图9.21),在这系统中,过程进行的速率是由气相扩散阶段所决定。也就是说,气相扩散、通过界面层的扩散、分子和界面的结合、结晶等过程中以气相扩散为最慢。这是可以做到的,只要整个系统中压力很低($10.13\text{Pa} < p_{\text{总}} < 10132\text{Pa}$),而且扩散所需要的浓度梯度很小,气相扩散就变得很慢,这样使得沉积可从容不迫地进行,质量提高。为了讨论方便,把这个系统看成是闭合的。两室温度不同,左边的温度稍高,右边的温度稍低,互相之间由一个截面积为 A 的管子连通。假定化学反应在每个室中达到热力学平衡,反应

式为：

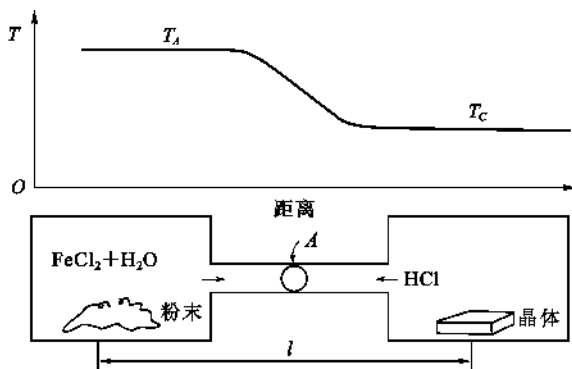
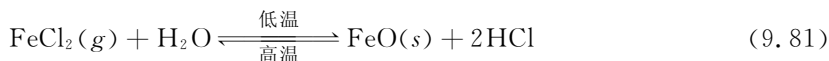


图 9.21 FeO 的化学传输反应示意图

由于二室温度不同,所以平衡常数不同。显然在高温中 FeCl_2 在整个混合气体中的浓度要稍高一些,而低温室中 FeCl_2 的浓度要稍低一些。这样就出现了浓度梯度,扩散流将从热室流向冷室。所以 $\text{FeCl}_2(\text{g})$ 的扩散速率可用菲克定律描述:

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{dC}{dx} = -AD \frac{\Delta C}{l} = -AD \frac{C_c - C_h}{l} \quad (9.82)$$

式中 n ——被传输的物质的量;

D ——扩散系数;

C_h ——高温室中 $\text{FeCl}_2(\text{g})$ 的浓度;

C_c ——低温室中 $\text{FeCl}_2(\text{g})$ 的浓度。

由于气体稀薄,可看成理想气体,所以有

$$C_h = \frac{n_h}{V} = \frac{p_h}{RT_h} \quad (9.83)$$

浓度差为

$$C_c - C_h \approx \frac{p_c - p_h}{RT_{av}} \quad (9.84)$$

式中 T_{av} ——平均温度。

于是传递速率为

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{AD}{lRT_{av}}(p_c - p_h) \quad (9.85)$$

根据化学平衡的知识,平衡压力可以由对应温度下的标准形成自由焓来确定,即

$$\Delta G_h^0 = -RT_h \ln \frac{p_{\text{FeCl}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2 a_{\text{FeO}}} \quad (9.86)$$

$$\Delta G_c^0 = -RT_c \ln \frac{p_{\text{HCl}}^2 a_{\text{FeO}}}{p_{\text{FeCl}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.87)$$

式中 p_{HCl} ——HCl 的分压;

p_{FeCl_2} —— FeCl_2 的分压;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ —— H_2O 的分压;

α_{FeO} ——FeO 的活度。

在整个闭合系统中,若 HCl 之起始分压为 B ,则有一部分 HCl 通过形成等摩尔的 FeCl_2 和 H_2O 来降低其分压,则式(9.86)调整为:

$$\Delta G_h^o = -RT_h \ln \frac{p_{\text{FeCl}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{(B - p_{\text{HCl}})^2} \quad (9.88)$$

考虑到等量物质其分压相同,所以有:

$$\Delta G_h^o = -RT_h \ln \frac{p_{\text{FeCl}_2}^2}{(B - 2p_{\text{FeCl}_2})^2} \quad (9.89)$$

在每个温度下求解式(9.89),即可得到传质速率的预期值。

9.3.5 过渡范围

固态反应动力学关系是与反应机理和条件密切相关的。因此,建立动力学关系时,必须首先确定反应过程为哪一过程所控制。当固相反应中界面化学反应速率和反应物通过产物层扩散的速率彼此相当而不能忽略某一个时,动力学处理就变得相当复杂了,这时,很难用一个简单方程描述。一般只能按不同情况采用一些近似关系表达。例如,如果化学反应速率和扩散速率都不可忽略时,可用泰曼的经验关系进行估算:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{10}'}{t} \quad (9.90)$$

积分得:

$$x = K_{10} \ln t \quad (9.91)$$

式中 K_{10}' 、 K_{10} ——速度常数,与温度、扩散系数和颗粒接触条件有关。

以上讨论了一些重要的固态反应动力学关系,归纳列于表 9.2。如上所述,每个动力学方程都仅适用于某一定条件和范围,因此,要正确地应用这些关系,首先必须确定和判断反应所属的范围和类型。以上所述的各种动力学关系的积分形式均可用 $F_{(G)} = Kt$ 通式表示,式中 t 是时间, G 是反应转化率, $K = \frac{K'}{R_0^2}$ 。为便于分析比较,也可将这些方程归纳成 $F_{(G)} = A \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$ 的形式,式中 $t_{0.5}$ 是对应于 $G=0.5$ 的反应时间(即半衰期); A 是与 $F_{(G)}$ 形式有关的计算常数,例如

$$F_{6(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = K_6 t \quad (9.92)$$

当 $G=0.5$, $t = t_{0.5}$ 时,代入得

$$F_{6(0.5)} = 0.0367 = K_6 t_{0.5} = \frac{K'}{R_0^2} t_{0.5} \quad (9.93)$$

两式结合得

$$F_{6(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = K_6 t = 0.0367 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right) \quad (9.94)$$

依此求得各不同动力学方程中相应的 A 值(见表 9.2),并以 G 对 $\frac{t}{t_{0.5}}$ 分别作出图 9.22。

对照此图与表 9.2 可见,各种动力学方程的 $G \sim \frac{t}{t_{0.5}}$ 曲线可明显地分为两组:第一组是属扩散控制的 $F_{4(G)}$ 、 $F_{5(G)}$ 、 $F_{6(G)}$ 和 $F_{7(G)}$ 4 个方程,第二组是属界面化学反应控制的 $F_{0(G)}$ 、 $F_{1(G)}$ 、 $F_{2(G)}$

和 $F_{3(G)}$ 4 个方程。由此,可以通过实验测定作出 $G \sim \frac{t}{t_{0.5}}$ 曲线加以比较,以确定反应所属的类型和机理。至于要进一步区别在同一控制范围内的不同动力学方程,则有赖于较精确的实验数据和较高的转化率。

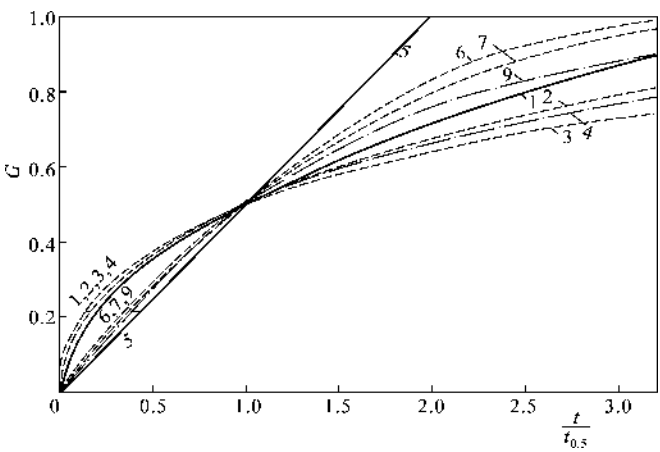


图 9.22 各种类型反应中 $G \sim \frac{t}{t_{0.5}}$ 曲线(曲线序号对应的方程见表 9.2)

表 9.2 部分重要的固态反应动力学方程

控制范围	反应类型	动力学方程的积分式	A 值	对应于图 9.22 的曲线
界面化学 反应控制	零级反应(对于球形颗粒)	$F_{0(G)} = 1 - (1 - G)^{1/3} = K_0 t = 0.2063 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.2063	7
	零级反应(对于圆柱形颗粒)	$F_{1(G)} = 1 - (1 - G)^{1/2} = K_1 t = 0.2929 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.2929	6
	零级反应(对于平板试样)	$F_{2(G)} = G = K_2 t = 0.5000 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.5000	5
	一级反应(球形颗粒)	$F_{3(G)} = \ln(1 - G) = -K_3 t = 0.6931 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.6931	9
扩散控制	抛物线速度方程(平板试样)	$F_{4(G)} = G^2 = K_4' t = 0.2500 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.2500	1
	杨德方程(球形试样)	$F_{5(G)} = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = K_5 t = 0.0426 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.0426	3
	金斯特林格方程(球形试样)	$F_{6(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = K_6 t = 0.0367 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.0367	4
	对圆柱形试样	$F_{7(G)} = (1 - G) \ln(1 - G) + G = K_7 t = 0.153 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)$	0.1534	2

9.4 材料制备中的插层反应

9.4.1 插层反应对晶体结构的要求(结构条件)

插层反应是在材料原有的晶体相结构中插入额外的原子或离子来达到氧化还原反应目的的方法。要实施插层反应,晶体结构应具有一定的开放性,即晶体结构能允许一些外来的原子或离子扩散进入或逸出的晶体结构,使原来晶体的结构和组成发生变化,生成新的晶体材料。要使原子或离子进入或逸出晶体结构,可以采用插层法或局部离子变换法。

具有层状或链状结构的过渡金属氧化物或硫化物 MX_n (M =过渡金属, $X=O, S$) 能够在室温条件下与锂或其他碱金属离子发生插层反应, 生成还原相 A_xMX_n ($A=Li, Na, K$)。插层反应无论在材料制备技术还是材料应用方面都具有如下特点: (1) 所发生的反应是可逆的, 可以采用化学或电化学方法来实施; (2) 反应是局部的, 主体的结构变化不大。(3) 插入主体 MX_n 中的离子、电子具有相当大的迁移度, 可以作为离子或电子混合导电材料。例如, 用丁基锂溶液在环己烷中与 TiS_2 反应, 可生成 Li_xTiS_2 。也可用金属锂作阳极, 用 TiS_2 作阴极, 浸入高氯酸锂的二氧戊环的溶液中组成一个电池, 当使两个电极短路时, 锂离子便以原子形式嵌入 TiS_2 的层间, 补偿电子由阳极经外电路流向阴极。

同样地, 石墨类基质晶体具有平面环状结构, 其层间可插入各种碱金属离子、卤素离子, 氨和胺等。当外来原子或离子渗入层与层之间的空间时, 层间距增大, 而发生逆反应时, 即原子从晶体中逸出时层间距缩小, 恢复原状。

局部离子交换法是发生于开放性结构中的外来原子或离子进入或逸出晶体的另一种方法。常发生于具有层状或三维网络结构的无机固体中。如 $\beta-Al_2O_3$ 中钠离子可被 H_3O^+ 、 H_4^+ 等一价和二价的阳离子所取代。无机固体中的阳离子被质子交换后的材料表现出很高的质子导电性。离子交换反应受动力学和热力学因素的制约。

9.4.2 插层复合法制备有机-无机纳米复合材料

9.4.2.1 插层复合原理和分类

插层复合法是制备聚合物-层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料的方法之一。首先将单体或聚合物插入经插层剂处理的层状硅酸盐片层之间, 进入层间的聚合物分子破坏硅酸盐的片层结构, 使其剥离成厚为 1nm、面积为 $100nm \times 100nm$ 的层状硅酸盐基本单元, 并均匀分散在聚合物基体中, 以实现聚合物与粘土类层状硅酸盐在纳米尺度上的复合。

按照复合的过程, 插层复合法分为: 插层聚合和聚合物插层两类。

(1) 插层聚合(Intercalation Polymerization):

先将聚合物单体分散, 插层进入层状硅酸盐片层中, 然后原位聚合, 利用聚合时放出的大量热量克服硅酸盐片层间的库仑力, 使其剥离(Exfoliate), 从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。按照聚合反应类型的不同, 插层聚合可以分为插层缩聚和插层加聚两种。

(2) 聚合物插层(Polymer Intercalation)

将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合, 利用力化学或热力学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层, 并均匀分散在聚合物基体中。插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程示意于图 9.23。

聚合物插层又可分为聚合物溶液插层和聚合物熔融插层两种。聚合物溶液插层是聚合物大分子链在溶液中借助溶剂而插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间, 然后再挥发除去溶剂。这种方式需要合适的溶剂来同时溶解聚合物和分散粘土, 而且大量的溶剂不易回收, 对环境不利。聚合物熔融插层是将聚合物加热到其软化温度以上, 在静止条件或剪切力作用下直接插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间。

9.4.2.2 层状硅酸盐及其表面修饰

目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐是一些 2:1 型粘土矿物, 如蒙脱土等。层间具有可交换性阳离子, 如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。它们可与无机金属离子、有机阳离子型表

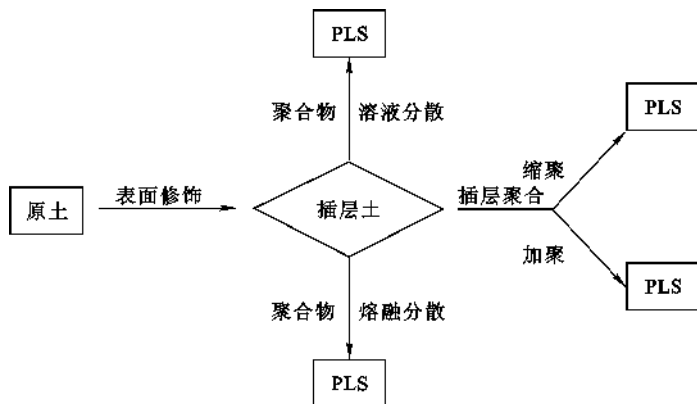


图 9.23 插层复合法制备 PLS 纳米复合材料流程示意图

面活性剂和阳离子染料等进行阳离子交换进入粘土层间。通过离子交换作用使得层状硅酸盐层间距增加,由不到 1nm 增加到 1nm 以上,甚至几纳米。在适当的聚合条件下,单体在片层之间聚合可能使层间距进一步增大,甚至解离成单层,使粘土以 1nm 厚的片层均匀分散于聚合物基体中。

在制备聚合物层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料时,常采用有机阳离子(插层剂)进行离子交换使层间距增大,并改善层间微环境,使粘土内外表面由亲水转变为疏水,降低硅酸盐表面能,以利于单体或聚合物插入粘土层间形成 PLS 纳米复合材料,因此,层状硅酸盐的表面修饰是制备 PLS 纳米复合材料的关键环节之一。

插层剂的选择必须符合以下条件:

(1) 容易进入层状硅酸盐晶片(001)之间的纳米空间,并能显著增大层间距。

(2) 插层剂分子应与聚合物单体或高分子链之间具有较强的物理或化学作用。以利于单体或聚合物插层反应的进行,并可增强粘土片层与聚合物两相间的界面粘结,有助于提高复合材料性能。从分子设计观点看,插层剂有机阳离子的分子结构应与单体及其聚合物相容,具有参与聚合的基团,这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接,显著提高聚合物层状硅酸盐的界面相互作用。

(3) 价廉易得,最好是现有的工业品。常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类微生物和其他阳离子表面活性剂。

以烷基氨基酸对粘土的表面修饰为例。图 9.24 为不同长度碳链的 ω -氨基酸盐上碳原子数与粘土层间距离的关系。粘土层间距离随着粘土层中的氨基酸碳原子数的增加而增加。图 9.25 为其模型示意图。当 ω -氨基酸 $[\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}]$ 的碳原子数 $n \leq 8$ 时,膨胀剂与粘土片层方向平行排列; $n \geq 11$,膨胀剂与粘土片层方向以一定角度倾斜排列。

在 100℃ 时,己内酰胺单体(熔点 70℃)以熔融状态浸入粘土片层中间,层间距离明显增加。可看到,在 $n < 11$ 时粘土片层距离变化基本一致;而在 $n > 11$ 时高温下粘土层间距离明显增加,表明膨胀剂通过离子交换作用已插入硅酸盐片层中,并与粘土片层方向垂直取向。因此,具有较长脂肪链的烷基氨基酸膨胀剂有利于粘土片层的撑开及离子交换作用的进行。

9.4.2.3 插层复合动力学

Giannelis 等用原位 XRD 和 TEM 对聚苯乙烯熔体插层有机化层状硅酸盐过程的动力学

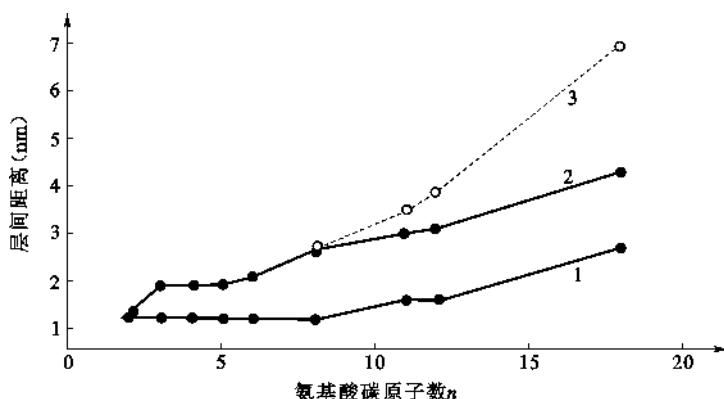


图 9.24 有机化蒙脱土的层间距与氨基酸碳原子数之间的关系

1— ω -氨基酸/粘土(有机土); 2— ϵ -己内酰胺(有机土), 25°C; 3— ϵ -己内酰胺(有机土), 100°C

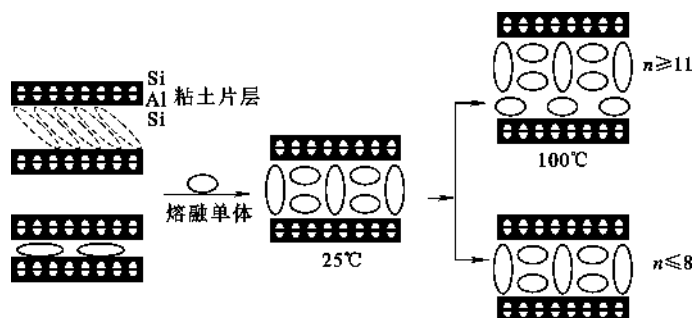


图 9.25 粘土经有机化处理的膨胀过程

○表示 ω 烷基氨基酸; ○表示己内酰胺单体

进行了系统研究,计算了不同温度和聚乙烯分子量的插层速率以及混杂材料形成的活化能。认为聚合物熔体插层反应分两步进行:聚合物分子链扩散进入初级粒子(Primary Particles)聚集体和扩散进入硅酸盐层间域。而熔体插层的控制步骤在于高分子链扩散进入初级粒子的质量传递过程。在此基础上,提出了聚合物熔体插层的平均场(Mean Field)模型,建立了选择相容的聚合物-有机化层状硅酸盐粘土体系的一般原则:聚合物的极化度越大或亲水性越强,有机化层状硅酸盐的功能化基团越短,越有利于减小插层剂烷基链与聚合物之间的不利相互作用,即越有利于插层反应地进行。实验结果表明:PS-蒙脱土纳米复合材料形成的活化能与纯聚合物熔体的分子链扩散活化能相近,高分子链在硅酸盐片层间的扩散行为至少与其在本体熔体中相当,因此复合材料在加工成型后就已经形成,可利用与常规聚合物相同的工艺条件如挤出进行加工,不需要额外的热处理时间。

9.5 影响固态反应的因素

由于固态反应过程主要包括界面上的化学反应和产物内部物质传递两个步骤。因此,除了反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外,凡是可能活化晶格,促进物质的内、外扩散作用的因素都会对反应产生影响。

9.5.1 反应物化学组成的影响

化学组成是影响固态反应的内因,是决定反应方向和速度的重要条件。从热力学角度看,在一定温度、压力条件下,反应可能进行的方向是自由焓减少($\Delta G < 0$)的过程,而且负值愈大,过程的推动力也愈大,则沿该方向反应的几率也大。从结构角度看,反应物中质点间的作用力愈大,则可动性和反应能力愈小,反之亦然。

其次,在同一反应系统中,固态反应速度还与各反应物间的比例有关。如果颗粒相同的 A 和 B 反应生成物 AB,若改变 A 与 B 比例会改变产物层厚度、反应物表面积和扩散截面的大小,从而影响反应速度。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量,则产物层厚度变薄,相应的反应速度也增加。

当反应混合物中加入少量矿化剂(也可能是由存在于原料中的杂质引起的),则常会对反应产生特殊的作用。表 9.3 列出了少量 NaCl 可使不同颗粒尺寸 Na_2CO_3 与 Fe_2O_3 反应的加速作用。数据表明:在一定温度下,添加少量 NaCl 可使不同颗粒尺寸 Na_2CO_3 的转化率提高 0.5~6 倍,而且颗粒愈大的,作用也愈明显。关于矿化剂的作用原理则是复杂和多样的。一般认为它可以通过与反应物形成固溶体而使其晶格活化,反应能力增强;或与反应物形成低共熔物,使物系在较低温度下出现液相加速扩散和对固相的溶解作用;或与反应物形成某种活性中间体而处于活化状态;或通过矿化剂离子对反应物离子的极化作用,促使其晶格畸变和活化等等。应该注意的是矿化剂总是以某种方式参与到固态反应中去的。

表 9.3 NaCl 对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的作用

NaCl 添加量 (相对于 Na_2CO_3 的%)	不同颗粒尺寸的 Na_2CO_3 转化率(%)		
	0.06~0.088mm	0.27~0.35mm	0.6~2mm
0	53.2	18.9	9.2
0.8	88.6	36.8	22.9
2.2	38.6	73.8	60.1

9.5.2 反应物颗粒及均匀性的影响

颗粒尺寸大小主要是通过以下途径对固态反应起影响的。首先物料颗粒尺寸愈小,比表面积愈大,反应界面和扩散截面增加,反应产物层厚度减少,使反应速度增大。同时,按威尔表面学说,随粒度减小,键强分布曲线变平,弱键比率增加,反应和扩散能力增强。因此,粒径愈小,反应速度愈快,反之亦然。此外,颗粒尺寸的影响也直接反映在各动力学方程中的速度常数项 K,因为 K 值是反比于颗粒半径 R_0^2 。图 9.26 表示出不同尺寸的 ZnO 和 Al_2O_3 在 1200°C 时形成速率的影响。

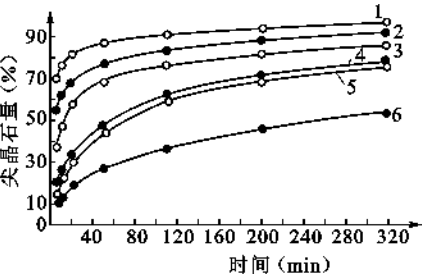


图 9.26 ZnO 和 Al_2O_3 颗粒尺寸对 ZnAl_2O_4 生成速度的影响

其次,同一反应物系由于物料尺寸不同,反应速度可能会属于不同动力学范围控制。例如 CaCO_3 与 MoO_3 反应,当取等摩尔比成分并在较高温度(600°C)下反应时,若 CaCO_3 颗粒大于 MoO_3 ,反应由扩散控制,反应速度主要随 CaCO_3 颗粒减少而加速。倘若 CaCO_3 与 MoO_3 比值较大, CaCO_3 颗粒度小于

MoO_3 时,由于产物层厚度减薄,扩散阻力很小,则反应将由 MoO_3 升华过程所控制,并随 MoO_3 粒径减少而加剧。

最后应该指出,在实际生产中往往不可能控制均等的物料粒径,这时反应物料的颗粒级配对反应速度同样是重要的,因为物料颗粒大小对反应速度的影响是平方关系。于是,即使少量较大尺寸的颗粒存在,都可能显著地延缓反应过程的完成。故生产上宜使物料颗粒分布控制在较窄范围之内。

9.5.3 反应温度的影响

温度是影响固态反应速度的重要的外部条件。一般随温度升高,质点热运动动能增大,反应能力和扩散能力增强。对于化学反应,因其速度常数 $K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 。式中碰撞系数 A 是几率因子 P 和反应物质点碰撞数目 Z_0 的乘积 ($A = PZ_0$), Q 是反应活化能。显然,随温度升高,质点动能增高,于是 K 值增大。对于扩散过程,因扩散系数 $D = D_0 \exp\left(-\frac{u}{RT}\right)$, 式中 $D_0 = a_0 \nu a_0^2$, 即决定于质点在晶格位置上的本征振动频率 ν 和质点间平均距离 a_0 。故随温度升高,扩散系数 D 增大。说明温度对化学反应和扩散过程有着类似的影响。但由于 u 值通常比 Q 值小,因此,温度对化学反应的加速作用一般也比对扩散过程为大。

9.5.4 压力和气氛的影响

对不同反应类型,压力的影响也不同。在两固相间的反应中,增大压力有助于颗粒的接触面积增加,加速物质传递过程,使反应速度增加。但对于有液、气相参与的反应中,扩散过程主要不是通过固体粒子的直接接触实现的。因此提高压力有时并不表现出积极作用,甚至会适得其反。例如粘土矿物脱水反应和伴随有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固态反应等等,增加压力会使反应速度下降。由表 9.4 所列数据可见,随着水蒸气压增高,高岭土的脱水温度和活化能明显提高,脱水速度将降低。试验表明,当在 475°C , 水蒸气分压分别为 $<10^{-3}\text{mmHg}$ 和 47mmHg 时,高岭土脱水 50% 所需时间 $t_{0.5}$ 分别为 5min 和 315min, 其变化约达 60 倍。脱水速度和水蒸气压的关系可由下式估计:

$$\lg\left(1 - \frac{K_p}{K_0}\right) = m + n \lg p \quad (9.95)$$

式中 K_p 、 K_0 ——分别相当于水蒸气压为 p 和 0 时的脱水反应速度常数;

m 、 n ——决定于温度的参数。

表 9.4 不同水蒸气压下高龄土的脱水活化能

水蒸气压(mmHg)	温度范围($^\circ\text{C}$)	活化能(kJ/mol)
$<10^{-3}$	390~450	213.18
4.6	435~475	351.12
14	450~480	376.20
47	470~495	468.16

除压力外,气氛对固态反应也有重要影响,它可以通过改变固体吸附特性而影响其表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物 ZnO 、 CuO 等,气氛可直接影响晶体表面缺

陷的浓度和扩散机构与速度。

9.5.5 反应物活性的影响

实践证明,同一物质处于不同结构状态时其反应活性差异甚大。一般说来,晶格能愈高、结构愈完整和稳定的,其反应活性也低。因此,对于难熔氧化物间的反应和烧结往往是困难的。为此通常采用具有高活性的活性固体作为原料。例如 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \longrightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 反应中,若分别采用轻烧 Al_2O_3 和较高温度煅烧制得的死烧 Al_2O_3 作原料,其反应速度相差近 10 倍,表明轻烧 Al_2O_3 具有高得多的反应活性。根据海德华定律,即物质在转变温度附近质点可动性显著增大、晶格松懈和活化的原理,工艺上可以利用多晶转变伴随的晶格重排来活化晶格;或是利用热分解反应和脱水反应形成具有较大比表面和晶格缺陷的初生态或无定形物质等措施提高反应活性。这点在烧结一章还将讨论。

上面着重从物理化学角度来讨论固态反应问题和影响因素。必须指出,它与实际生产情况常会有距离。因为在推导各种动力学时,总是假定颗粒很小,传热很快,而且生成的气相产物(如 CO_2 等)逸出时阻力可以忽略,并未考虑到外界压力等因素。而在实际生产中这些条件是难以满足的。因此生产上还应从反应工程角度来考虑影响固态反应速度的因素。特别是由于硅酸盐材料生产通常要求高温作业,这时,传热速度对反应的进行影响很大。例如把石英砂压成粒径为 50mm 的球,约以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度进行加热,使之进行的相变反应,约需 75min 完成。而在同样加热速度下,用相同粒径的石英单晶球做试验,则相变时仅 13min。产生这种差异的原因除了两者的传热系数不同(单晶体约为 $18.81\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ 而成型球约为 $2.09\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ 外,还由于石英单晶是透辐射性的,其传热方式不同于成型球,即不是由传导机构连续传热,而可以透过直接传热。因此相变反应不是在依序向球中心推进的界面上进行,而是在具有一定宽度范围内甚至在整个体积内同时进行,从而大大加速相变反应速度。可见,从工程角度考虑,传热速度和传质速度一样对固态反应具有同等重要的意义。

本章小结

固态之间的反应较液态、气态间的反应在速度上要慢得多。不同的固态反应在反应机理上可能相差很大,但都包含接触界面上的化学反应以及反应物通过产物层的扩散这两个基本过程。如果在接触界面上发生化学反应形成产物层后,随后的反应物通过产物层的扩散不能进行,或进行的速度非常缓慢,则可以认为固相反应基本上中止了。例如,有些金属表面的氧化即属于这种情况。若能设法阻止扩散,就能防止金属进一步氧化。相反,在材料合成与制备中,则往往希望反应能够快速、持续地进行下去,以获得更多的反应产物。这时,通常采取各种技术手段,改变反应物的活性、反应物的接触状况及接触面积、控制反应气氛及分压大小,以达到控制固相反应进程的目的。

固相反应动力学方程的建立,依赖于对固相反应机理的了解,依赖于建立动力学方程时所采用的模型及其与实际反应物接触状况吻合的程度,以及求解动力学方程时定解条件的确定及获得等多种因素。因此,目前已建立的动力学方程的应用都是非常有限的。

实际应用中,要控制固相反应,通常从影响固相反应的系列因素入手,通过改变相关条件来实现对固相反应的控制。

思考题与习题

9.1 若由 MgO 和 Al_2O_3 球形颗粒之间的反应生成 MgAl_2O_4 是通过产物层的扩散进行的：

(1) 画出其反应的几何图形并推导出反应初期的速度方程。

(2) 若在 1300°C 时 $D_{\text{Al}^{3+}} > D_{\text{Mg}^{2+}}$, O^{2-} 基本不动,那么哪一种离子的扩散控制着 MgAl_2O_4 的生成? 为什么?

9.2 镍(Ni)在 0.1atm 的氧气中氧化,测得其质量增量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)如下表:

温 度	时 间				温 度	时 间			
	1(h)	2(h)	3(h)	4(h)		1(h)	2(h)	3(h)	4(h)
550°C	9	13	15	20	650°C	29	41	50	65
600°C	17	23	29	36	700°C	56	75	88	106

(1) 导出合适的反应速度方程;

(2) 计算其活化能。

9.3 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末反应生成莫来石,过程由扩散控制,扩散活化能为 $209\text{kJ}/\text{mol}$, 1400°C 下,1h 完成 10%,求 1500°C 下,1h 和 4h 各完成多少?(应用杨德方程计算)

9.4 比较杨德方程、金斯特林格方程优缺点及适用条件。

9.5 粒径为 $1\mu\text{m}$ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围,观察尖晶石的形成,在恒定温度下,第 1h 有 20%的 Al_2O_3 起了反应,计算完全反应的时间。

(1) 用杨德方程计算;

(2) 用金斯特林格方程计算。

9.6 当测量氧化铝的水化物的分解速率时,发现在等温反应期间,质量损失随时间线性增加到 50%左右,超过 50%时质量损失的速率就小于线性规律。速率随温度指数增加,这是一个由扩散控制的反应还是由界面一级反应控制的反应? 当温度从 451°C 增至 493°C 时,速率增大到 10 倍,计算此过程的活化能。(利用表 9.2 及图 9.22 进行分析)

9.7 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末形成莫来石反应,由扩散控制并符合杨德方程,实验在温度保持不变的条件下,当反应进行 1h 的时候,测知已有 15%的反应物发生了反应。

(1) 将在多少时间内全部反应物都生成产物?

(2) 为了加速莫来石的生成,应采取什么有效措施?

9.8 试分析影响固态反应的主要因素。

9.9 如果要合成镁铝尖晶石,可供选择的原料为 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从提高反应速率的角度出发,选择什么原料较好? 请说明原因。

10 烧 结

本章提要

公元前 3000 年,埃及人就掌握了粉末冶金技术,其中一道重要工序便是烧结。可见烧结是一门古老的工艺,人类早就掌握了烧结这门技术,但对烧结进行理论研究仅始于 20 世纪中期。现在,烧结在许多工业领域得到广泛应用,如陶瓷、耐火材料、粉末冶金、超高温材料等生产过程中都含有烧结过程。

烧结的目的是把粉状材料转变为块体材料,并赋予材料特有的性能。烧结得到的块体材料是一种多晶材料,其显微结构由晶体、玻璃体和气孔组成。烧结直接影响显微结构中晶粒尺寸和分布、气孔大小形状和分布及晶界的体积分数等。从材料动力学角度看,烧结过程的进行,依赖于基本动力学过程——扩散,因为所有传质过程都依赖于质点的迁移。烧结中粉状物料间的种种变化,还会涉及到相变、固相反应等动力学过程,尽管烧结的进行在某些情况下并不依赖于相变和固相反应的进行。由此可见,烧结是材料高温动力学中最复杂的动力学过程。

材料性质与其显微结构密切相关。烧结过程也是赋予材料一定显微结构的过程。所以研究物质在烧结过程中的各种物理化学变化,对指导生产、控制产品质量,研制新型材料显得特别重要。本章主要介绍烧结的简要历史、烧结机理及动力学、烧结中的晶粒长大及再结晶、影响烧结的因素等知识,并对一些特殊烧结方法作一简要介绍。

10.1 概 述

10.1.1 烧结理论研究的历史

烧结理论的研究对象是粉末和颗粒的烧结过程。这些粉末和颗粒可以是金属或合金、晶体或非晶体、工程陶瓷或耐火材料。

从科学的角度对烧结进行研究大致是在第二次世界大战前后的 10 年间(1935~1946 年)开始的。在此之前,仅仅有一些初步的烧结实验研究,是发现科学问题和提出科学问题的理论孕育期。Bistic 曾经对涉及烧结的大量文章用电子计算机加以归纳分析,以历史时间为横坐标,以烧结研究的内容及意义所涉及的文章篇数为纵坐标,如图 10.1 所示给出了一组曲线,示意了烧结理论研究的过去、现在和未来。

烧结理论的研究经历了三次大的飞跃。第二次世界大战结束后不久出现了烧结理论研究的第一次飞跃。1945 年,当时的苏联科学家 Frenkel 同时发表了两篇重要的学术论文:“晶体中的粘性流动”和“关于晶体颗粒表面蠕变与晶体表面天然粗糙度”。在第一篇文章中,Frenkel 第一次把复杂的颗粒系统简化为两个球形(实际上是以两个圆的互相粘结为模型),考虑了

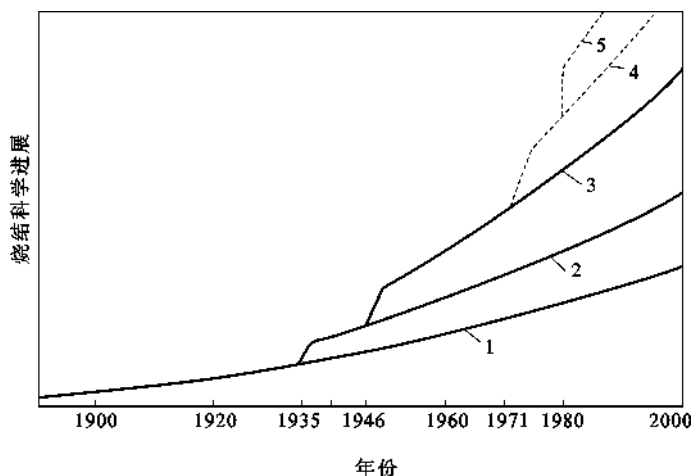


图 10.1 烧结理论研究的历史轨迹

1—实验研究；2—显微结构研究；3—动力学研究；4—电子理论；5—材料性能预测

与空位流动相关的晶体物质(而不是非晶体物质)的粘性流动烧结机制,导出了烧结颈长大速率的动力学方程。在第二篇文章中 Frenkel 考虑了颗粒表面原子的迁移问题,强调了物质向颗粒接触区迁移和靠近接触颈的体积变形在烧结过程中同时起重要作用的观点。这两篇文章标志着对烧结过程进入了认真的理论研究的新时期,是烧结理论的经典之作,对烧结问题的理论研究起到了重要的推动作用。

烧结理论的第二个飞跃始于 1971 年左右。飞跃的特征是理论的扩展及其第二个层面的纵向理论研究的深入。典型的代表是 Samsonov 用他的价电子稳定组态模型解释活化烧结现象;Lenel 提出塑性流动物质迁移机制的新概念;Rhines 提出了烧结的拓扑理论,Kuczynski 等人给出烧结的统计理论,Munir 和 German 对活化烧结和液相烧结进行了深入研究,Ashby 提出了烧结图和热压、热等静压等压力烧结下的蠕变模型。可以说,一大批烧结动力学理论出现了,这大大丰富了对致密化过程的描述和对显微组织发展的评估。在这一领域内,被称作第二层面的烧结理论的研究是极其活跃和广泛的。一大批金属、陶瓷的复合材料和现代工程材料的开发,需要运用粉末冶金及粉末工艺为手段,这是促进粉末冶金烧结理论发展的主要原因。

烧结理论的第三个飞跃是计算机模拟技术的运用和发展。计算机模拟技术的出现给发展预测烧结全过程和烧结材料显微组织及性能提供了有力的工具。早在 1965 年,Nichols 和 Mullins 就尝试过用数字计算机模拟烧结颈的发展过程,但似乎很快就被人们遗忘了。20 世纪 80 年代后期,一些研究者用计算机对烧结材料晶粒生长进行了模拟。当时,将计算机技术应用于烧结研究的目的,不是对抽象的单一因素影响的物理模型进行复杂、精确的数学计算,而是对尽可能靠近实际情况的复杂物理模型进行系统的模拟,以期对烧结进行深入的认识和有效的控制。比如 1990 年,Ku 等人对反应烧结 Si_3N_4 建立了计算机模拟的晶粒模型(Grain Model)和尖锐界面模型(Sharp Interface Model)。模型不仅描述了化学反应和烧结同时进行下的组织发展,而且还预报了包括压制阶段的系统的致密化特征。同样,对加压烧结过程,如热等静压,Ashby 也有诸如计算机模拟的压力-烧结图的预报。这样一些工作是烧结理论研究的高级阶段。可以预料,当人们对烧结过程本质进一步了解,且模型进一步完善和统一后,有效地对烧结过程进行智能控制的目的一定会实现。

10.1.2 烧结的基本类型

对于不同的粉末系统,应用不同的烧结技术,烧结过程也就各有不同。图 10.2 给出典型的烧结过程类型。一般地讲,烧结可以分为两大类:不施加外压力的烧结和施加外压力的烧结,简称不加压烧结(Pressureless Sintering)和加压烧结(Applied Pressure or Pressure-assisted Sintering)。

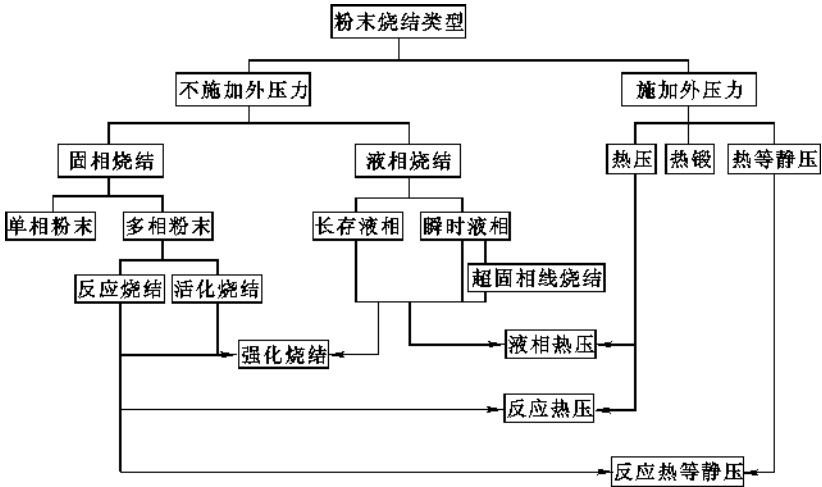


图 10.2 典型粉末烧结分类示意图

固相烧结(Solid State Sintering)是指松散的粉末或经压制具有一定形状的粉末压坯被置于不超过其熔点的设定温度中,在一定的气氛保护下,保温一段时间的操作过程。所设定的温度称为烧结温度,所用的气氛称为烧结气氛,所用的保温时间称为烧结时间。这样看来,不加压固相烧结似乎可以简单地定义为粉末压坯的(可控气氛)热处理过程。但有一点不同,致密材料(如钢铁)在热处理过程中只发生一些固相转变,而粉末在烧结过程中还必须完成颗粒间接触由物理结合向化学结合的转变。

固相多元系反应烧结(Reaction Sintering)一般是以形成被期望的化合物为目的的烧结。化合物可以是金属间化合物,也可以是陶瓷。烧结过程中颗粒或粉末之间发生的化学反应可以是吸热的,也可以是放热的。

活化烧结(Activated Sintering)是指固相多元系,一般是二元系粉末固相烧结。常常通过将微量第二相粉末(常称之为添加剂、活化剂、烧结助剂)加入到主相粉末中去的方法,以达到降低主相粉末烧结温度,增加烧结速率或抑制晶粒长大和提高烧结材料性能的目的。

液相烧结(Liquid Phase Sintering)也是二元系或多元系粉末烧结过程,但烧结温度超过某一组元的熔点,因而形成液相。液相可能在一个较长时间内存在,称为长存液相烧结;也可能在一个相对较短的时间内存在,称为瞬时液相烧结。比如,存在着共晶成分的二元粉末系统,当烧结温度稍高于共晶温度时出现共晶液相,是一种典型的瞬时液相烧结过程。值得指出的是,活化烧结和液相烧结可以大大提高原子的扩散速率,加速烧结过程,因而出现了把它们统称为强化烧结的趋势。

对松散粉末或粉末压坯同时施以高温和外压,则是所谓的加压烧结。

热压(Hot Pressing)是指对置于限定形状的石墨模具中的松散粉或对粉末压坯加热的同时对其施加单轴压力的烧结过程。热等静压(Hot Isostatic Pressing)是指对装于包套之中的松散粉末加热的同时对其施加各向同性的等静压力的烧结过程。

粉末热锻(Powder Hot Forging)又称烧结锻造,一般是先对压坯预烧结,然后在适当的高温下再实施锻造。更复杂一点的烧结是将上述典型烧结过程进行“排列组合”,形成一系列令人眼花缭乱的液相热压、反应热压和反应热等静压等复杂的烧结过程。近年来,在研制特种结构材料和功能材料的同时,产生了一些新型烧结方法,如微波烧结、放电等离子体烧结、自蔓延高温合成等。

10.2 烧结过程及机理

由于烧结过程的理论研究起步较晚,因而至今还没有一个统一的普遍适应的理论,已有的研究成果,基本上都是从烧结时所伴随的宏观变化角度,用简化模型来观察和研究烧结机理及各阶段的动力学关系。相信随着科学技术的进步及研究工作的深入,从微观方面的研究一定会取得突破。

烧结过程是如何产生的,其机理如何?这是讨论烧结时首先应该明确的基本问题。

10.2.1 烧结过程

首先从烧结体的宏观性质随温度的变化上来认识烧结过程。

10.2.1.1 烧结温度对烧结体性质的影响

图 10.3 是新鲜的电解铜粉(用氢还原的),经高压成型后,在氢气气氛中于不同温度下烧结 2h,然后测其宏观性质:密度、电导率、抗拉强度,并对温度作图,以考察温度对烧结进程的影响。

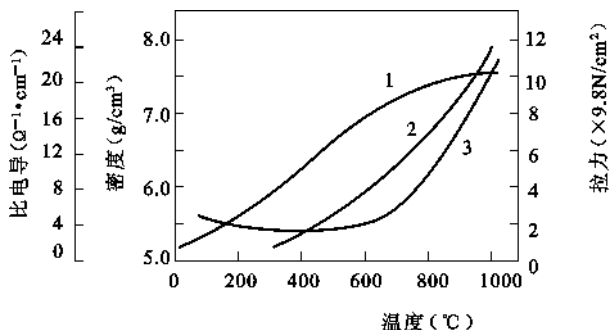


图 10.3 烧结温度对烧结体性质的影响

1—电导率;2—拉力;3—密度

由图 10.3 中的曲线 1 和 2 的变化趋势可知,随烧结温度的升高,电导率和抗拉强度增加,而曲线 3 在 600°C(相当于铜熔点的 60%,即 $0.6T_m$) 以前很平坦,表明密度几乎无变化,600°C 以上,密度迅速增加。这项研究表明,在颗粒空隙被填充之前(即气孔率显著下降以前),颗粒接触处就已产生某种键合,使得电子可以沿着键合的地方传递,故电导率和抗拉强度增大。温度继续升高,物质开始向空隙传递,密度增大。当密度达到理论密度的 90%~95% 后,其增加

速度显著减小,且常规条件下很难达到完全致密。说明坯体中的空隙(气孔)完全排除是很难的。

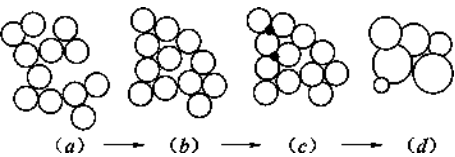


图 10.4 粉状成型体的烧结过程示意

10.2.1.2 烧结过程的模型示意

根据烧结性质随温度的变化,可以把烧结过程用图 10.4 的模型来表示,以增强对烧结过程的感性认识。

粉料成型后,其颗粒间彼此以点接触,有的可能互相分开,颗粒间的空隙很多,如图 10.4(a)所示。随烧结温度的升高和时间的延长,颗粒间发生键合并重排,图 10.4(a)中的大气孔逐渐消失,气孔的总体积迅速下降,但颗粒间仍以点接触为主,总表面积变化不大,如图 10.4(b)所示。这时烧结体颗粒接触状况由(a)→(b)。温度继续升高,传质过程开始进行,颗粒间接触状态由点接触逐渐扩大为面接触,接触界面积增加,固-气表面积相应减少,但气孔仍然是连通的,如图 10.4(c)所示。颗粒接触状况由(b)→(c)。随温度不断升高,传质过程继续进行,颗粒界面不断发育长大,气孔相应地缩小和变形而形成孤立的闭气孔。同时,颗粒界面开始移动,粒子长大,气孔迁移到颗粒界面上消失,致密度提高,如图 10.4(d)所示。

至此,我们对烧结过程有了一个初步的认识。根据上面讨论,烧结过程可以分为三个阶段:烧结初期、中期和后期。其特征列于表 10.1。

表 10.1 烧结初期、中期、后期的特征

烧结初期	坯体中颗粒重排,接触处产生键合,大气孔消失,但固-气总表面积变化不大
烧结中期	传质开始,粒界增大,空隙进一步变形缩小,但仍然连通,形如隧道
烧结后期	传质继续进行,粒子长大,气孔变成孤立闭气孔,制品强度提高,密度达到理论值的 95%以上

10.2.2 烧结推动力

由于烧结的致密化过程是通过物质传递和迁移实现的,因此必然存在某种推动力才能推动物质的定向迁移。实际上,粉体颗粒尺寸很小,比表面积大,具有较高的表面能,即使在加压成型体中,颗粒间接触面积也很小,总表面积很大而处于较高能量状态。根据能量最低原理,系统将自发地向低能量状态变化,使系统的表面能减少。可见,烧结是一个自发的不可逆过程,系统表面能降低是推动烧结进行的基本动力。

表面张力会使弯曲液面产生毛细孔引力或附加压强差 ΔP 。对于半径为 r 的球形液滴,此压强差为:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \tag{10.1}$$

对于非球形曲面则为:

$$\Delta P \approx \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{10.2}$$

式中 r_1, r_2 ——非球形曲面的两个主曲率半径。

表面张力还能使凹、凸表面处的蒸气压 p 分别低于和高于平面表面处的蒸气压 p_0 ,其关系可以用开尔文公式表达:

对于球形表面

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M\gamma}{dRT r} \quad (10.3)$$

对于非球形表面

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10.4)$$

式中 d ——液体密度；

M ——分子量；

R ——气体常数。

显然,式(10.1)、式(10.2)表达了弯曲表面的曲率半径和表面张力以及作用在该曲面上压力之间的相互关系。对于表面能约为 $1 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 的氧化物,按照式(10.1)计算,当颗粒半径为 $1 \mu\text{m}$ 时,附加压强差 ΔP 约为 20 atm ,这显然是十分可观的。对于如图 10.5 所示的表面凹凸不平的固体颗粒,其凸面处呈正压,凹面处呈负压,故存在着使物质自凸处向凹处迁移,或使空位反向迁移的趋势,即物质从凸面处蒸发,通过气相迁移至凹面处凝聚,这时物质迁移的推动力应是 ΔP_1 与 ΔP_2 之和。

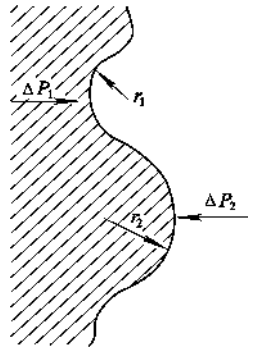


图 10.5 凹凸不平的固体表面的附加压强差及物质迁移

式(10.4)表达了在一定温度下,表面张力对不同曲率半径的弯曲表面上蒸气压的影响关系。因此,如果固体在高温下有较高蒸气压,则可以通过气相导致物质从凸表面向凹表面处传递。此外,在后面将进一步讨论到,若以固体表面的空位浓度 C 或固体溶解度 L 分别代替式(10.4)中的蒸气压 p ,则对于空位浓度和溶解度也都有类似于式(10.4)的关系,并能推动物质的扩散传递。可见,作为烧结基本推动力的表面张力降低在不同的烧结机理中可以通过流动、扩散和液相或气相传递等方式推动物质的迁移。但由于固体有巨大的内聚力,这在很大程度上限制着烧结的进行,只有当固体质点具有明显可动性时,烧结才能以较快的速度进行,故温度对烧结速度有本质的影响。一般当温度接近于泰曼温度 $(0.5 \sim 0.8) T_m$ 时,烧结速度就明显地增加。

10.2.3 烧结机理

既然烧结是基于颗粒间的接触和键合,以及在表面张力推动下物质的传递完成的。那么颗粒间是怎样键合的?物质是经由什么途径传递的?这是涉及烧结机理的两个重要问题。

10.2.3.1 颗粒的粘附作用

把两根新拉制的玻璃纤维相互叠放在一起,然后沿纤维长度方向轻轻地相互拉过,即可发现其运动是粘滞的,两根玻璃纤维会互相粘附一段时间,直到玻璃纤维弯曲时才被拉开,这说明两根玻璃纤维在接触处产生了粘附作用。许多其他实验也同样证明,只要两固体表面是新鲜或清洁的,而且其中一个足是足够细或薄的,粘附现象总会发生。倘若用两根粗的玻璃棒做实验,则上述的粘附现象就难以被觉察。这是因为一般固体表面即使肉眼看来是足够光洁的,但从分子尺度看仍是很粗糙的,彼此间接触面积很小,因而粘附力比起两者的质量就显得很小之故。

由此可见,粘附是固体表面的普遍性质,它起因于固体表面力。当两个表面靠近到表面力

场作用范围时,即发生键合而粘附。粘附力的大小直接取决于物质的表面能和接触面积,故粉状物料间的粘附作用特别显著。使两个表面均匀润湿一层水膜的球形粒子彼此接触,水膜将在水的表面张力作用下变形,使两颗粒迅速拉紧靠拢和聚结(图 10.6)。在这过程中水膜的总表面积减少了 δs ,系统总表面能降低了 $\gamma\delta s$,在两个颗粒间形成了一个曲率半径为 ρ 的透镜状接触区(通常称颈部)。对于没有水膜的固体粒子,因固体的刚性使它不能像水膜那样迅速而明显地变形,然而相似的作用仍然会发生。因为当粘附力足以使固体粒子在接触点处产生微小塑性变形时,这种变形就会导致接触面积增大,而扩大了接触面,又会使粘附力进一步增加并获得更大的变形,依此循环和叠加就可能使固体粒子间产生类似于图 10.6 那样的粘附(见图 10.7)。因此,粘附作用是烧结初始阶段,导致粉体颗粒间产生键合、靠拢和重排,并开始形成接触区的一个原因。

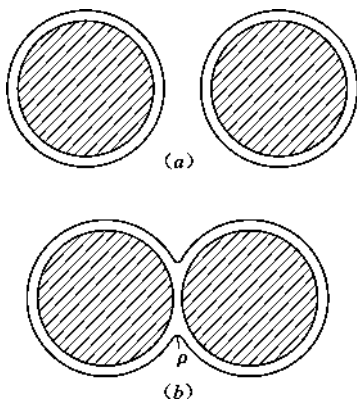


图 10.6 表面存在水膜的两固体球的粘附

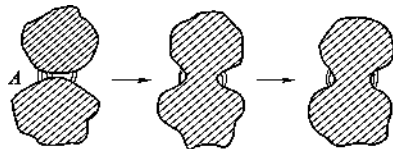


图 10.7 在扩展的粘附接触面上的变形作用(A 处的细线表示粘附力)

10.2.3.2 物质的传递

在烧结过程中物质传递的途径是多样的,相应的机理也各不相同。但如上所述,它们都是以表面张力下降作为推动力的。

(1) 流动传质

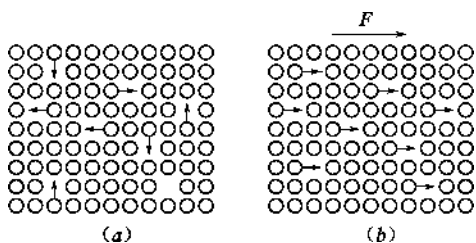


图 10.8 晶体中空位迁移与外力作用的关系

这是指在表面张力作用下通过变形、流动引起的物质迁移。属于这类机理的有粘性流动和塑性流动。

在实际晶体中总是有缺陷的。在不同温度下,晶体中总存在一定数目的平衡空位浓度。随温度升高,质点热振动变大,空位浓度增加,并可能发生依序向相邻的空位位置移动。由于空位是统计均匀分布的,故质点的这种迁移在整体上并不会定向的物质流产生,如图 10.8(a),但若存在着某种外力场,如表面张力作用时,则质点(或空位)就会优先沿此表面张力作用的方向移动如图 10.8(b),并呈现相应的定向物质流,其迁移量是与表面张力大小成比例的,并服从如下粘性流动的关系。

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{\partial v}{\partial x} \quad (10.5)$$

式中 $\frac{F}{S}$ ——剪切应力；

$\frac{\partial v}{\partial x}$ ——流动速度梯度；

η ——粘度系数。

弗伦克尔首先利用此关系式,研究了相互接触的两颗固体粒子的颈部曲面,在毛细孔引力作用下,使固体表面层物质产生粘性流动的烧结问题。

如果表面张力足以使晶体产生位错,这时质点通过整排原子的运动或晶面的滑移来实现物质传递,这种过程称塑性流动。可见塑性流动是位错运动的结果。与粘性流动不同,塑性流动只有当作用力超过固体屈服点时才能产生,其流动服从宾汉(Bingham)型物体的流动规律,即:

$$\frac{F}{S} - \tau = \eta \frac{\partial v}{\partial x} \quad (10.6)$$

式中 τ ——极限剪切力。

(2) 扩散传质

扩散传质是指质点(或空位)借助于浓度梯度推动而迁移的传质过程。如图 10.6 和图 10.7 所示,烧结初期由于粘附作用使粒子间的接触界面逐渐扩大并形成具有负曲率的接触区。按式(10.2)在颈部由于曲面特性所引起的毛细孔引力 $\Delta p \approx \frac{\gamma}{\rho}$ 。

对于不受应力作用的晶体,其空位浓度 C_0 取决于温度 T 和形成空位所需的能量 ΔG_f , 即:

$$C_0 = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (10.7)$$

倘若质点(原子或离子)的直径为 δ ,并近似地令空位体积为 δ^3 ,则在颈部区域每形成一个空位时,毛细孔引力所做的功 $\Delta W = \frac{\gamma\delta^3}{\rho}$ 。故在颈部表面形成一个空位所需的能量应为 $\Delta G_f - \frac{\gamma\delta^3}{\rho}$,相应的空位浓度为:

$$C' = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT} + \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT}\right) \quad (10.8)$$

颈部表面的过剩空位浓度为:

$$\frac{C' - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0} = \exp \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT} - 1 \quad (10.9)$$

一般烧结温度下, $\gamma\delta^3 \ll \rho kT$, 于是式(10.9)简化为 $\frac{\Delta C}{C_0} \approx \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT}$, 则:

$$\Delta C = \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT} C_0 \quad (10.10)$$

在这个空位浓度差推动下,空位从颈部表面不断地向颗粒的其他部分扩散,而固体质点则向颈部逆向扩散。这时,颈部表面起着空位源作用,由此迁移出去的空位最终必在颗粒的其他部分消失,这个消失空位的场所也可称为空位的阱(Sink),它实际上就是提供形成颈部的原子或离子的物质源。从式(10.10)可见,在一定温度下空位浓度差是与表面张力成比例的,因此由扩散机理进行的烧结过程,其推动力也是表面张力。

由于空位扩散既可以沿颗粒表面或界面进行,也可能通过颗粒内部进行,并在颗粒表面或颗粒间界上消失。为了区别,通常分别称为表面扩散、界面扩散和体积扩散。有时在晶体内部缺陷处也可能出现空位,这时则可以通过质点向缺陷处扩散,而该空位迁移到界面上消失,此称为从缺陷开始的扩散。

(3) 气相传质

由于颗粒表面各处的曲率不同,按开尔文公式(10.4)可知,各处相应的蒸气压大小也不同。故质点容易从高能阶的凸处(如表面)蒸发,然后通过气相传递到低能阶的凹处(如颈部)凝结,使颗粒的接触面增大,颗粒和空隙形状改变而使成型体变成具有一定几何形状和性能的烧结体。这一过程也称蒸发-冷凝。

(4) 溶解-沉淀

在有液相参与的烧结中,若液相能润湿和溶解固相,由于小颗粒的表面能较大,其溶解度也就比大颗粒的大。其间存在类似于式(10.4)的关系:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_{SL}M}{\rho RT r} \quad (10.11)$$

式中 C, C_0 ——小颗粒和大颗粒的溶解度;

r ——小颗粒半径;

γ_{SL} ——固-液相界面张力。

由上式可见,溶解度随颗粒半径减小而增大,故小颗粒将优先地溶解,并通过液相不断向周围扩散,使液相中该物质的浓度随之增加,当达到较大颗粒的饱和浓度时,就会在其表面沉淀析出。这就使粒界不断推移,大小颗粒间空隙逐渐被填充从而导致烧结和致密化。这种通过液相传质的机理称溶解-沉淀机理。

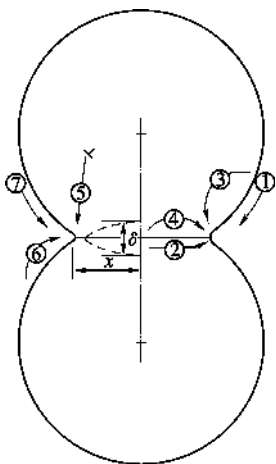


图 10.9 不同烧结机理
的传质途径

综上所述,烧结的机理是复杂和多样的,但都是以表面张力为动力的。图 10.9 概括地示意出各种不同烧结机理的传质途径。应该指出,对于不同物料和烧结条件,这些过程并不是并重的,往往是某一种或几种机理起主导作用。当条件改变时可能取决于另一种机理。

10.3 固相烧结

从前面讨论可知,传质方式不同,烧结机理亦不相同:对于不同物料,起主导作用的机理会有不同,即使同一物料在不同的烧结阶段和条件下也可能不同。烧结的各个阶段,坯体中颗粒的接触情况各不同。为了便于建立烧结的动力学关系,目前只能从简化模型出发,针对不同的机理,建立不同阶段的动力学关系。

10.3.1 烧结初期

10.3.1.1 模型问题

一般情况下,坯体均是经粉料压制而成,故颗粒形状和大小不同,其接触状况也不相同。为了研究上的方便,通常采用一系列简化模型。这种简化是有一定前提的,即原料通过工艺处

理可以满足或近似满足模型假设,即认为粉料是等径球体,在成型体(坯体)中接近紧密堆积(因为是压制成型),在平面上排列方式是每个球分别与4个或6个球相接触,在立体堆积中最多与12个球相接触。如图10.10所示。

烧结时各球形颗粒接触点处逐渐形成颈部并随烧结进行而扩大,最后形成一个整体。坯体的烧结可以看作每个接触点颈部生长的共同贡献。因为颗粒很小,每个接触点的环境和几何条件基本相同,这样我们就可以采用一个接触点的颈部生长来描述整个坯体的烧结动力学关系。烧结初期,通常采用的模型有三种:其中一种是球体-平板模型;另外两种是双球模型,见图10.11。加热烧结时,质点按图10.9所示的各种传质方式向接触点处迁移而形成颈部,这时双球模型可能出现两种情况:一种是颈部的增长并不引起两球中心距离的缩短,如图10.11(b);另一种则是随着颈部的增长两球中心距离缩短,如图10.11(c)。

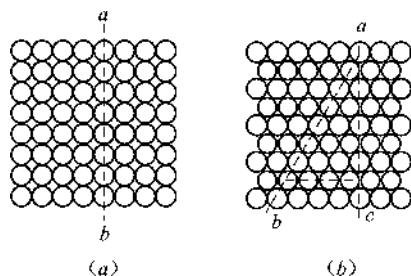


图 10.10 在成型体中颗粒的平面排列示意

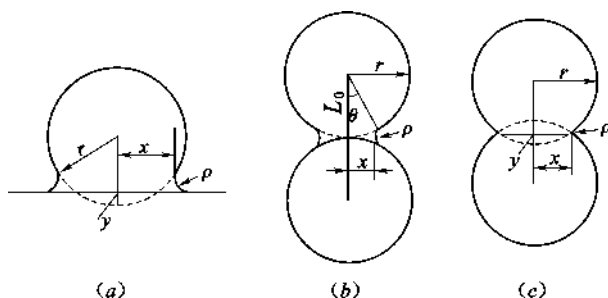


图 10.11 烧结模型

ρ —颈部曲率半径; r —球粒的初始半径; x —颈部半径

假设烧结初期形成的颈部半径 x 很小,颗粒半径 r 变化不大,形状近于球形,则从图中的几何关系可以近似地求出颈部体积 V 、表面积 A 和表面曲率半径 ρ ,其结果列于表 10.2。

表 10.2 烧结模型中颈部几何参数近似值

模 型	ρ	A	V
平面-球(图 10.11(a))	$\frac{x^2}{2r}$	$\frac{\pi x^3}{r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$
双球(图 10.11(b))	$\frac{x^2}{2r}$	$\frac{\pi^2 x^3}{r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$
双球(图 10.11(c))	$\frac{x^2}{4r}$	$\frac{\pi^2 x^3}{2r}$	$\frac{\pi x^4}{4r}$

一般情况下,烧结会引起宏观尺寸收缩和致密度增加,通常用线收缩率或密度值来评价烧结的程度,对于模型图 10.11(c),烧结收缩是由于颈部长大、两球心距离缩短所引起的,故可用球心距离的缩短率 $\frac{\Delta L}{L_0}$ 来表示线收缩率:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{r - (r + \rho) \cos \theta}{r}$$

式中 L_0 ——烧结前两球心距离；

ΔL ——烧结后缩短值。

烧结初期 θ 很小, $\cos\theta \approx 1$, 所以

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{\rho}{r} \quad (10.12)$$

由模型图 10.11(c) 知

故

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{\rho}{r} = -\frac{x^2}{4r^2} \quad (10.13)$$

上述模型及几何参数仅适应于烧结初期, 中后期因颗粒形状变化需用其他模型。

10.3.1.2 烧结初期特征

颗粒仅发生重排和键合, 颗粒和空隙形状变化很小, 颈部相对变化 $\frac{x}{r} < 0.3$, 线收缩率 $\frac{\Delta L}{L_0} < 0.06$ 。

烧结初期, 质点由颗粒其他部位传递到颈部, 空位自颈部反向迁移到其他部位而消失, 所以颈部的体积增长速率等于传质速率(即物质迁移速率), 这样我们就可以推导出各种机理的动力学方程。

10.3.1.3 动力学关系

实际烧结过程中, 物质迁移方式是很复杂的, 没有一个机理能说明一切烧结现象。多数研究者认为, 烧结过程中, 不是单独一个机理在起作用。但在一定条件下, 某种机理占主导地位, 条件改变, 起主导作用的机理有可能随之改变。

烧结初期, 由于颈部首先长大, 故烧结速率多以颈部半径相对变化 x/r 与烧结时间 t 的关系来表达, 即:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n \propto t$$

或

$$\frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{n}} \quad (10.14)$$

烧结机理不同, n 值亦不同, 下面分别加以介绍。

(1) 蒸发-冷凝机理

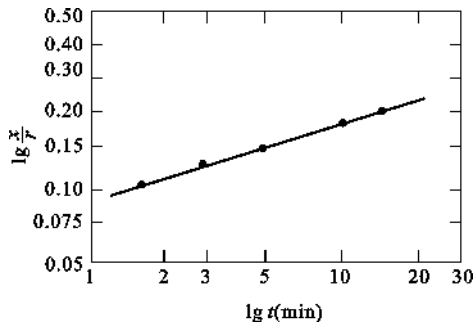


图 10.12 NaCl 烧结时球形颗粒颈部生长

对于蒸发-冷凝机理, 速率表达式为:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 \propto t \quad (10.15)$$

以 $\ln \frac{x}{r}$ 对 $\ln t$ 作图得一直线, 斜率为 $\frac{1}{3}$, 如图 10.12 所示。蒸气压较高的物质的烧结, 其机理符合蒸发-冷凝机理, 肯格瑞(Kingery)通过计算指出, 数微米左右的颗粒, 当蒸气压大于 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg 时符合这种机理, 如 NaCl、KCl 多以这种机理进行烧结, 最近研究表明, TiO_2 单晶球与平板在 $1300 \sim$

1500℃之间的烧结速率,其直线斜率为 $\frac{1}{3.0} \sim \frac{1}{3.8}$,接近 $\frac{1}{3}$ 。另外,霍兹(Heuch)对 Cr_2O_3 的研究也有类似结果。这说明蒸气压较低,熔点较高的氧化物,在烧结初期,也不能忽视这一传质机理的作用。

(2) 扩散机理

实验表明大部分晶态材料,特别是氧化物的烧结,多数按扩散机理进行。库津斯基(Kuczynski)采用平板-球模型推导了基于体积扩散的烧结初期动力学方程;令颈部表面作为空位源,质点从颗粒间界扩散到颈部表面,空位反向扩散到界面上消失。由于毛细孔引力的作用颈部表面过剩空位浓度差 $\Delta C = \frac{\gamma\delta^3}{kT\rho}C_0$ 。故在单位时间通过颈部表面积 A 的空位扩散速度等于颈部体积增长速度,并可由菲克扩散定律给出:

$$\frac{dv}{dt} = A \frac{\Delta C}{\rho} D' \quad (10.16)$$

式中 D' ——空位扩散系数。

D' 与原子自扩散系数(体积扩散系数) D_v 的关系为:

$$D_v = D' \exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right) \quad (10.17)$$

因平表面的空位浓度 C_0 应等于平衡空位浓度 $\exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right)$,所以

$$\Delta C = \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (10.18)$$

将式(10.17)、式(10.18)代入式(10.16)得,

$$\frac{dv}{dt} = A \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho^2} D_v \quad (10.19)$$

对于球体平板模型有

$$\rho = \frac{x^2}{2r}$$

$$A = \frac{\pi x^3}{r},$$

$$v = \frac{\pi x^4}{2r}$$

将 ρ 、 A 、 v 值代入式(10.19)并积分、整理得:

$$x^5 = \frac{20\gamma\delta^3}{kT} D_v r^2 t \quad (10.20)$$

或

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{20\gamma\delta^3 D_v}{kT} \right)^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}} \quad (10.21)$$

可见,体积扩散的烧结,其颈部半径增长率 $\frac{x}{r}$ 与时间的 $\frac{1}{5}$ 次方成比例,随着颈部半径长大,颗粒中心至平板的距离缩短,其收缩率按图 10.11(a)的几何关系求得:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{y}{r}$$

考虑到烧结初期颈部很小,可近似认为 $y \approx \rho$, 则:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{y}{r} \approx \frac{\rho}{r} = \frac{x^2}{2r^2}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{5\gamma\delta^3 D_v}{\sqrt{2}kT} \right)^{\frac{2}{5}} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (10.22)$$

即线收缩率分别与时间的 $\frac{2}{5}$ 次方和颗粒半径的 $-\frac{6}{5}$ 次方成比例。

对 Al_2O_3 和 NaF 烧结初期动力学的实验研究。结果示于图 10.13。图 10.13(a) 为 $\frac{\Delta L}{L_0} \sim t$ 曲线,可以看出,随时间延长,线收缩率增加趋于缓慢。这是因为随着烧结的进行,颈部扩大,曲率减小,由此引起的毛细孔引力和空位浓度差亦随之减小之故。图 10.13(b) 中关系为直线,斜率约为 $\frac{2}{5}$,与式(10.22)预期的结果相符合。

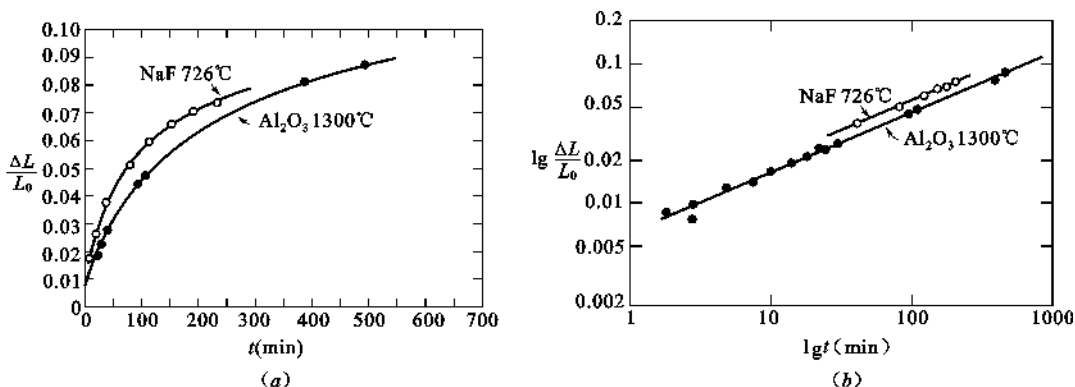


图 10.13 Al_2O_3 和 NaF 烧结初期的动力学研究结果

图 10.14 是粒度对 Al_2O_3 烧结的影响(烧结温度 1600°C , 时间 100h),由图可以看出, $\frac{x}{r}$ 与 $r^{-\frac{3}{5}}$ 成线性关系,与式(10.21)相符合。

如果以表面扩散机理进行烧结,类似推导得

$$\frac{x^7}{r^3} = \frac{56\gamma\delta^4}{kT} D'_s t \quad (10.23)$$

式中 D'_s ——表面扩散系数。

推而广之,烧结初期的一般动力学关系为:

$$x^n = \frac{K_1\gamma\delta^3 D}{kT} r^m t \quad (10.24)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^q = \frac{K_2\gamma\delta^3 D}{kT} r^s t \quad (10.25)$$

式中 n, m, s, q ——与烧结机理及模型有关的指数,

其值列于表 10.3;

K_1, K_2 ——与烧结机理及模型有关的系数,其值列于表 10.3。

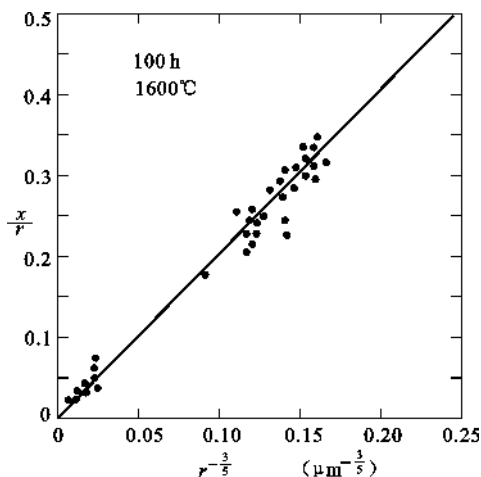


图 10.14 粒度对 Al_2O_3 烧结时 $\frac{x}{r}$ 的影响

表 10.3 不同烧结机理及模型有关的指数 n 、 m 、 s 、 q 及系数 K_1 、 K_2 值

烧结机理	n	m	q	s	K_1	K_2
表面扩散	7	3	—	—	$56 \times a$	—
体积扩散	4	1	3	-3	32	3
体积扩散	5	2	2.5	-3	14	10
体积扩散	4.5	1.7	2.18	-3	43	17.5
界面扩散	6	2	3	-4	96	3
界面扩散	7	3	3.22	-4	$115 \times b$	$2.27 \times b$
从晶体内位错等缺陷 开始的扩散	3	0	1.5	-3	—	—

注： a 、 b 为边界层参数。

对于同属一种烧结机理出现不同的参数是由于采用不同的模型所致。

由于采用了简化模型和对颈部的几何参数选取近似数值,加上实际烧结时通常是多种机理起作用,因此,把上述各方程应用于实际烧结过程中常会有偏差。尽管如此,这些定量描述对于估计初期的烧结速度,探讨和控制影响初期烧结的因素,以及判断烧结机理等还是有意义的。如对给定系统和烧结条件,式(10.25)中的 γ 、 T 、 r 、 D 等项几乎是不变的,故有:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{K_2 \gamma \delta^3 D}{kT} r^{-1} t \approx K' t$$

或

$$\ln \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{q} \ln K' + \frac{1}{q} \ln t = A + \frac{1}{q} \ln t \tag{10.26}$$

根据 $\ln \frac{\Delta L}{L} \sim \ln t$ 直线的斜率可以估计和判断烧结机理,直线的截距 A 反映了烧结速度常数 K' 的大小。速度常数 K' 与温度的关系服从阿累尼乌斯方程 $K' = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, Q 为烧结活化能。

10.3.2 烧结中期

10.3.2.1 模型问题

进入烧结中期,球形颗粒相互粘接而变形,不再是球形,所以烧结中期的模型与颗粒形状、大小及堆积方式有关,一般采用多面体来近似地描述。科布尔(Coble)采用截头十四面体模型对烧结中期进行了处理,见图 10.15;凯克(Kaker)认为,模型应视坯体中球状物料的堆积方式而异,见表 10.4。

表 10.4 坯体中球状颗粒堆积方式及烧结中期模型

原始坯体中球状颗粒堆积方式	中期采用模型
简单立方堆积(图 10.8(a))	立方体模型
斜方堆积(图 10.8(b))	立方柱模型
菱面体堆积	斜方十二面体
体心立方堆积	截头十四面体

十四面体模型由正八面体沿其顶点在边长 $\frac{1}{3}$ 处截去一部分而得到,截后有 6 个四边形 8 个六边形的面,这种多面体可按体心立方紧密堆积在一起,图 10.15(b)所示。紧密堆积时,多面体的每个边为 3 个多面体所共有,它们之间近似形成一个圆柱形气孔,气孔的表面为空位源。每个顶点为 4 个多面体所共有。

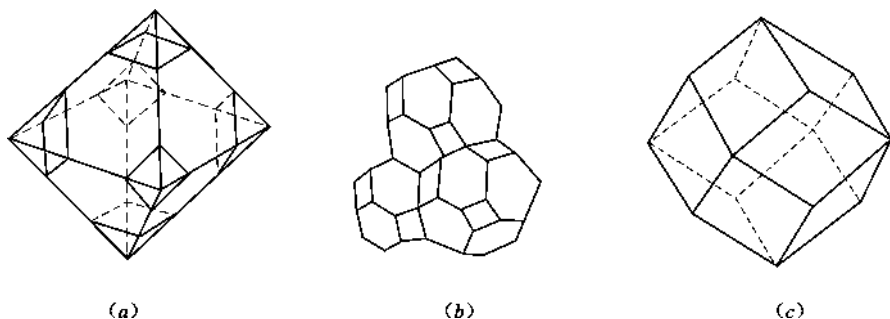


图 10.15 十四面体模型及十二面体模型
(a) 十四面体;(b) 十四面体的堆积;(c) 十二面体

10.3.2.2 烧结中期特征

烧结中期,颈部进一步扩大,颗粒变形较大,气孔由不规则的形状逐渐变成由三个颗粒包围的,近似圆柱形(隧道形)的气孔,且气孔是连通的。晶界开始移动,颗粒正常长大。与气孔接触的颗粒表面为空位源,质点扩散以体积扩散和晶界扩散为主而扩散到气孔表面,空位反向扩散而消失。坯体气孔率降为 5% 左右,收缩达 90%。

10.3.2.3 动力学关系

采用十四面体模型,以体积扩散机理为例来建立中期的动力学方程。假设十四面体边长为 l ,圆柱形气孔半径为 r ,以一个多面体为研究对象,其体积为:

$$V = 8\sqrt{2}l^3 \quad (10.27)$$

气孔体积

$$v = \frac{1}{3} \times 36\pi r^2 l = 12\pi r^2 l \quad (10.28)$$

气孔率

$$P_c = \frac{v}{V} = \frac{3\sqrt{2}\pi}{4} \cdot \frac{r^2}{l^2} \quad (10.29)$$

假设空位从圆柱形气孔的表面向粒界的扩散是放射状的,这一过程和圆柱形电热体自中心向周围的散热过程相类似,故可借用其公式。因此,单位长度的圆柱气孔的空位扩散流为

$$\frac{J}{l} = 4\pi D' \Delta C \quad (10.30)$$

式中 D' ——空位扩散系数;

ΔC ——空位浓度差;

l ——多面体边长,即气孔长度。

为了讨论方便,设 $l=2r$ 。考虑到空位扩散流可能分岔,故将有效扩散面积扩大为原来的 2 倍。这时流量 J 为:

$$\frac{J}{l} = \frac{J}{2r} = 2 \times 4\pi D' \Delta C \quad (10.31)$$

由于每个多面体有 14 个面,紧密堆积时每个面为 2 个多面体所共有,故单位时间内每个十四面体中空位(原子)的体积流动速度为:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{14}{2}J = 7 \times 2r \times 8\pi D' \Delta C = 112\pi r D' \Delta C \quad (10.32)$$

将 $D_v = D' \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$ 及 $\Delta C = \frac{\gamma \delta^3}{kTr} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$ 代入上式得

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{112\pi D_v \delta^3 \gamma}{kT} \quad (10.33)$$

积分上式可得气孔体积

$$v = -\frac{112\pi D_v \delta^3 \gamma}{kT} (t_f - t) \quad (10.34)$$

式中 t ——烧结中期开始时间;

t_f ——进入中期,半径为 r 的圆柱形气孔缩小至孤立球形(或完全消失)的时间。

负号表示随烧结进行气孔体积缩小。去掉负号并代入(10.29)得:

$$P_c = \frac{7\sqrt{2}\pi D_v \delta^3 \gamma}{l^3 kT} (t_f - t) \quad (10.35)$$

如果采用斜方二十面体模型,以体积扩散机理进行烧结,则:

$$P_c = \frac{18\sqrt{3}\pi D_v \delta^3 \gamma}{l^3 kT} (t_f - t) \quad (10.36)$$

对于界面扩散,用类似方法可得:

$$P_c = \left(\frac{2D_b W \gamma \delta^3}{l^4 kT}\right)^{3/2} (t_i - t)^{2/3} \quad (10.37)$$

式中 D_b ——界面扩散系数;

W ——界面宽度。

10.3.3 烧结末期

10.3.3.1 模型问题

为简化起见,科布尔采用截头十四面体模型,并假设气孔位于 24 个顶角上,形状近似球形,它是由 1 个圆柱形气孔随烧结进行向顶点收缩而形成。每个气孔为 4 个十四面体所共有。

10.3.3.2 烧结末期特征

进入烧结末期,气孔已封闭,相互孤立,理想情况为 4 个颗粒所包围,近似球状。晶粒明显长大,只有扩散机理是重要的,质点通过晶界扩散和体积扩散,进入晶界间近似球状的气孔中。收缩率达 90%~100%,密度达到理论值的 95%以上。

10.3.3.3 动力学关系

按照模型假设,气孔为孤立的球形气孔,所以可以用同心球壳的扩散作近似处理,其扩散流量 J (空位/s)为

$$J = 4\pi D' \Delta C \frac{r_a r_b}{r_a - r_b} \quad (10.38)$$

式中 D' ——空位扩散系数;

ΔC ——空位浓度差；

r_a ——同心球壳内径(相当于气孔半径)；

r_b ——同心球壳外径(相当于质点的有效扩散半径)。

烧结初期,坯体气孔率高,气孔排除容易,到了末期,气孔变小,扩散距离相对较远, r_a 与 r_b 比较, $r_a \ll r_b$,则式(10.38)可写成

$$J = 4\pi D' \Delta C r_a \quad (10.39)$$

式(10.39)说明,烧结末期,质点扩散距离 r_b 与气孔大小 r_a 相比, $r_b \gg r_a$ 。气孔较小时,扩散流量由气孔半径所控制。

另外每个十四面体占 $24/4=6$ 个气孔,故每个十四面体中空位平均流量为:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{24}{4} \times 4\pi D' \Delta C r_a \delta^3 \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (10.40)$$

积分上式并注意到 $V=8\sqrt{2}l^3$

$$P_c = \frac{v}{V} = \frac{6\pi D' \delta^3 \gamma}{\sqrt{2}kTl^3} (t_f - t) \quad (10.41)$$

式中 t_f ——气孔完全消失的时间。

式(10.41)与中期动力学关系相似,只是系数不同而已。

图10.16是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下恒温烧结时相对密度随时间的变化。由图可见,在98%理论密度以下的中、后期恒温烧结时,坯体相对密度与时间呈良好的线性关系。证明上述动力学关系与实际相符合。

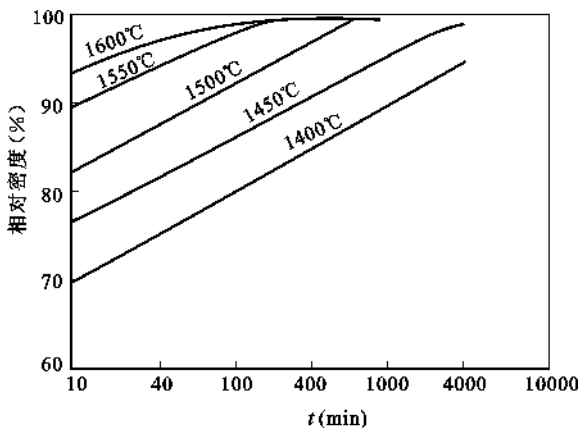


图 10.16 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 恒温烧结时相对密度随时间的变化关系

10.4 再结晶和晶粒长大

在烧结中、后期,我们已经接触到了晶界移动和晶粒长大的概念。我们知道,在烧结中,坯体多数是晶态粉状材料压制而成,随烧结进行,坯体颗粒间发生再结晶和晶粒长大,使坯体强度提高。所以在烧结进程中,高温下还同时进行着两个过程,再结晶和晶粒长大。尤其是在烧结后期,这两个和烧结并行的高温动力学过程是绝对不能忽视的,它直接影响着烧结体的显微结构(如晶粒大小,气孔分布)和强度等性质。

10.4.1 初次再结晶

初次再结晶是指从塑性变形的、具有应变的基质中,生长出新的无应变晶粒的成核和长大过程。

初次再结晶常发生在金属中,硅酸盐材料,特别是一些软性材料 NaCl 、 CaF_2 等,由于较易发生塑性变形,所以也会发生初次再结晶过程。另外,由于硅酸盐原料烧结前都要破碎研磨成粉料,这时颗粒内常有残余应变,烧结时也会出现初次再结晶现象。图 10.17 是有应变的 NaCl 退火时晶粒长大情况。

此过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量。一般储存在变形基质中的能量为 $2.09 \sim 4.18 \text{ J/g}$ 的数量级,虽然数值较熔融热小得多(熔融热是此值的 1000 倍甚至更多倍),但却足够提供晶界移动和晶粒长大所需的能量。初次再结晶也包括两个步骤:成核和长大。晶粒长大通常需要一个诱导期 t_0 ,它相当于不稳定的核胚长大成稳定晶核所需要的时间。按照成核理论,其成核速率为:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{RT}\right) \quad (10.42)$$

式中 N_0 ——常数;

ΔG_N ——成核势垒。

可见,诱导期 t_0 与成核速率及退火温度有关,温度升高, t_0 减小。晶粒长大的实质是质点通过晶粒界面的扩散跃迁,故晶粒长大速率和温度的关系为:

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_u}{RT}\right) \quad (10.43)$$

只要各晶粒长大而不相互碰撞时,则晶粒长大速度 u 应该是恒定的,于是晶粒尺寸 d 随时间的变化可由下式决定:

$$d = u(t - t_0) \quad (10.44)$$

因此最终晶粒大小取决于成核和晶粒长大的相对速率。由于这两者都与温度相关,故总的结晶速率随温度而迅速变化,如图 10.18 所示。由图可见,提高再结晶温度,最终的晶粒尺寸增加,这是由于晶粒长大速率比成核速率增加得更快。

10.4.2 晶粒长大

在烧结中、后期,细小晶粒逐渐长大,而一些晶粒的长大过程也是另一部分晶粒的缩小或消失过程,其结果是平均晶粒尺寸增加。这一过程并不依赖于初次再结晶过程,晶粒长大不是小晶粒的相互粘接,而是晶界移动的结果。晶粒长大的核心是晶粒平均尺寸增加。

晶粒长大的推动力是晶界过剩的自由能,即晶界两侧物质的自由焓之差是使界面向曲率中心移动的驱动力。小晶粒生长为大晶粒,使界面面积减小,界面自由能降低,晶粒尺寸由

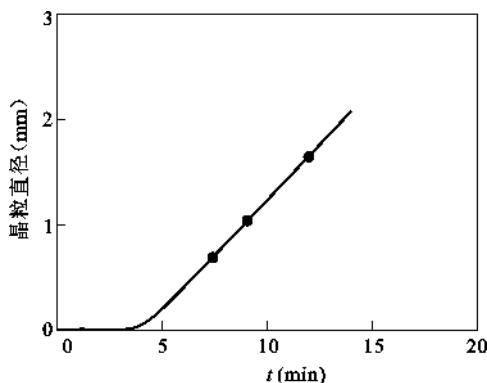


图 10.17 在 400°C 受 3.92 N/mm^2 应力作用的 NaCl 晶体,置于 470°C 再结晶的情况

$1\mu\text{m}$ 变化到 1cm , 相应的能量变化为 $0.418\sim 20.9\text{J/g}$ 。

图 10.19 是晶界结构示意图, 弯曲晶界两边各为一晶粒。小圆圈代表各晶粒中的原子, 对凸面晶粒 A , 曲率为正, 呈正压, 对凹面晶粒 B , 呈负压。 A 与 B 之间由于曲率不同而产生的压强差(附加压力) Δp 为:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

式中 γ ——界面张力;

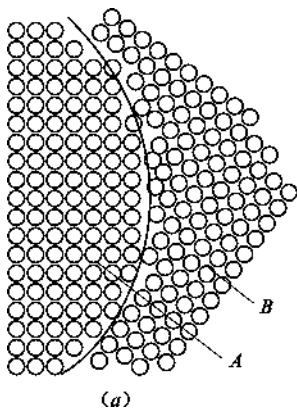
r_1, r_2 ——分别为曲率半径。

当系统仅做体积功而不做其他功时, 根据热力学有:

$$\Delta G = V\Delta p - S\Delta T \quad (10.45)$$

温度不变时,

$$\Delta G = \bar{V}\Delta p = \bar{V}\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10.46)$$



(a)

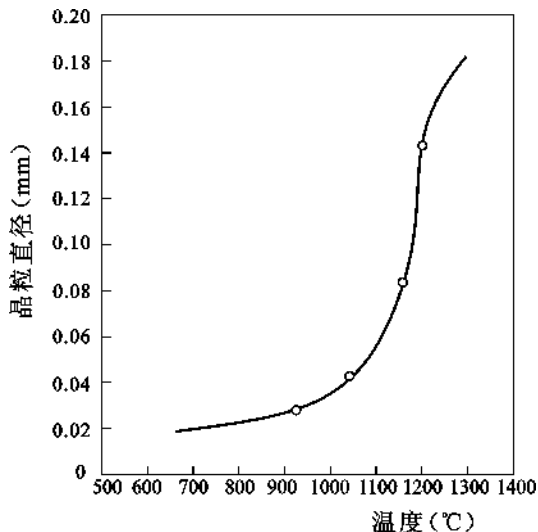
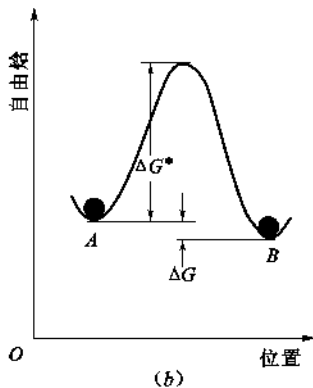


图 10.18 退火温度对受 551.808kPa 压力的 CaF_2 晶粒尺寸的影响(保温 10h)



(b)

图 10.19 晶界结构及原子位能图

(a) 晶界结构; (b) 原子越过晶界时自由能变化

式中 \bar{V} ——摩尔体积;

ΔG ——晶粒 A 与 B 的摩尔自由焓差, $\Delta G = G_A - G_B$ 。

由于晶粒 A 的自由焓高于晶粒 B , A 内原子会向 B 内跃迁, 结果晶界移向 A 的曲率中心, 晶粒 B 长大而晶粒 A 缩小, 根据绝对反应速度理论, 晶粒长大速度与原子跃过界面的速度有关, 由图 10.19(b) 知, 原子由 A 向 B 的跃迁频率:

$$f_{A \rightarrow B} = \frac{n_s RT}{N h} \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (10.47)$$

反向跃迁频率为

$$f_{B \rightarrow A} = \frac{n_s RT}{N h} \exp \left(- \frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT} \right) \quad (10.48)$$

式中 R ——气体常数;

N ——阿佛加德罗常数；

h ——普朗克常数；

n_s ——界面上原子的面密度。

设原子每次跃迁距离为 λ ，则晶界移动速度 u 为：

$$u = \lambda f = \lambda(f_{A \rightarrow B} - f_{B \rightarrow A}) = \lambda \frac{n_s R T}{N h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (10.49)$$

因为 $\Delta G \ll RT$ ，所以

$$1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \approx \frac{\Delta G}{RT}$$

于是

$$u = \frac{n_s \lambda \gamma \bar{V}}{N h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

或

$$u = \frac{n_s \lambda \gamma \bar{V}}{N h} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (10.50)$$

式中 ΔG^* ——原子跃过界面的势垒，它和界面的扩散活化能相似。

式(10.50)表明，晶粒长大速率随温度升高呈指数规律增加且晶界移动速率与晶界曲率有关，温度愈高，曲率半径愈小，晶界向曲率中心移动的速率亦愈快。

在烧结中、后期，随传质过程的进行，颈部长大，粒界开始移动，这时的坯体通常是大小不等的晶粒聚集体，即体系是多晶体系。由许多晶粒组成的多晶体中晶界的移动情况如图 10.20 所示。三个晶粒在空间相遇，如果晶界上各界面张力相等或近似相等，则平衡时界面间交角为 120° 。在二维截面上，晶粒呈六边形；实际多晶系统中多数晶粒间界面能不相等，所以从一个三界交汇点延伸到另一个三界交汇点的晶界都有一定的弯曲，界面张力将使晶界移向曲率中心。由图 10.20 可以看出，大多数晶界都是弯曲的，边数大于六的晶粒，其晶界向外凹，边数小于六的晶粒，其晶界向外凸。由于界面张力的作用，晶界总是向曲率中心移动。于是，边数大于六的晶粒趋于长大，而边数小于六的晶粒趋向缩小，结果是整体的平均粒径增加。

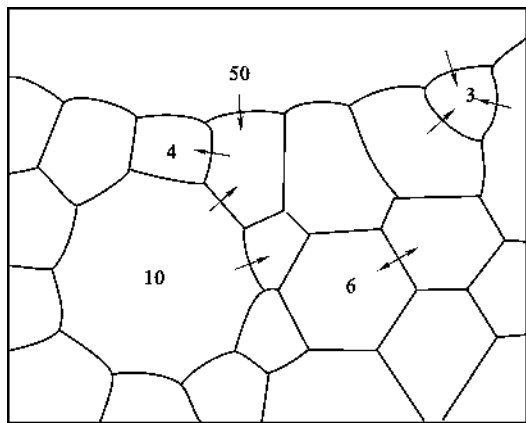


图 10.20 烧结后期晶粒长大示意图

对任意一个晶粒，每条边的曲率半径与晶粒直径 D 成比例，所以由晶界过剩自由焓引起的晶界移动速度与相应的晶粒长大速度与晶粒尺寸成反比，即

$$u = \frac{dD}{dt} = \frac{k'}{D} \quad (10.51)$$

积分得

$$D^2 - D_0^2 = kt \quad (10.52)$$

式中 D_0 —— $t=0$ 时颗粒的平均直径。

到烧结后期 $D \gg D_0$ ，此时(10.52)可写成

$$D^2 = kt$$

或

$$D = k''t^{\frac{1}{2}} \quad (10.53)$$

以 $\ln D$ 对 $\ln t$ 作图应为直线,且斜率为 $\frac{1}{2}$ 。实验结果斜率常在 $0.1 \sim 0.5$ 之间,较理论预测结果小。如一些氧化物陶瓷其斜率接近 $\frac{1}{3}$ 。其原因是 D 并没有比 D_0 大很多,或是因晶界移动时遇到杂质,分离的溶质或气孔等的阻滞,使正常的晶粒长大停止。所以,包含的杂质愈多,晶粒长大过程结束得愈快,最终所得晶粒平均直径也愈小。

根据 Zener 的研究结果,临界晶粒尺寸 D_c 和第二相杂质之间的关系为:

$$D_c \approx \frac{4}{3} \frac{d}{V} \approx \frac{d}{V} \quad (10.54)$$

式中 d ——第二相质点的直径;

V ——第二相质点的体积分数。

该式近似地反映了最终晶粒平均尺寸与第二相物质阻碍作用间的平衡关系。临界晶粒尺寸 D_c 的含义是,当晶粒尺寸超过这个数值后,在晶界上有夹杂物或细气孔时,晶粒的均匀生长将不能继续进行;烧结初期,气孔率很大,故 V 相当大, D_c 较小,此时,初始晶粒直径 D_0 总大于 D_c ,因此晶粒不可能长大。随着烧结进行,小气孔向晶界聚集或排除,第二相质点直径 d 由小变大,而气孔的体积分数由大变小, D_c 随之增大。这时 D_c 远大于 D ,晶粒开始均匀地长大,直到 D 等于 D_c 为止。这个结果表明,要防止晶粒过分(异常)长大,第二相物质或气孔的直径要小,而体积分数要大。

晶粒正常长大时,如果晶界受到第二相杂质的阻碍,其移动可能出现三种情况。

(1) 晶界能量较小,晶界移动被杂质或气孔所阻挡,晶粒正常长大停止。

(2) 晶界具有一定的能量,晶界带动杂质或气孔继续移动,这时气孔利用晶界的快速通道排除,坯体不断致密。

(3) 晶界能量大,晶界越过杂质或气孔,把气孔包裹在晶粒内部。由于气孔脱离晶界,再不能利用晶界这样的快速通道而排除,使烧结停止,致密度不再增加,这时将出现二次再结晶现象。

10.4.3 二次再结晶

正常的晶粒长大是晶界移动,晶粒的平均尺寸增加。如果晶界受到杂质等第二相质点的阻碍,正常的晶粒长大便会停止。但是当坯体中若有大晶粒存在时,这些大晶粒边数较多,晶界曲率较大,能量较高,使晶界可以越过杂质或气孔而继续移向邻近小晶粒的曲率中心。晶粒的进一步生长,增大了晶界的曲率使生长过程不断加速,直到大晶粒的边界相互接触为止。这个过程称为二次再结晶或异常的晶粒长大。简言之,二次再结晶是坯体中少数大晶粒尺寸的异常增加,其结果是个别晶粒的尺寸增加,这是区别于正常的晶粒长大的。当坯体中有少数大晶粒存在时,这些大晶粒往往成为二次再结晶的晶核,晶粒尺寸以这些大晶粒为核心异常生长。

此过程的推动力仍然是晶界过剩界面能。因为大晶粒与邻近曲率半径小、界面成分高的

小晶粒相比,大晶粒能量低,相对比较稳定。这样在界面能推动下,大晶粒的晶界向小晶粒中心移动,使大晶粒进一步长大而小晶粒消失。

二次再结晶发生后,气孔进入晶粒内部,成为孤立闭气孔,不易排除,使烧结速率降低甚至停止。因为小气孔中气体的压力大,它可能迁移扩散到低气压的大气孔中去,使晶界上的气孔随晶粒长大而变大,如图 10.21 所示。此时晶粒继续长大的速度不仅反比于晶粒平均直径 D ,而且反比于气孔直径 D_g ,由于 D_g 与 D 成比例,所以:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k'}{D} \cdot \frac{k''}{D_g} = \frac{k'''}{D^2} \quad (10.55)$$

积分得

$$D^3 - D_0^3 = kt \quad (10.56)$$

由上式可以看出,原始颗粒尺寸 D 愈小,二次再结晶速率愈大。气孔尺寸愈小,晶界愈易越过,二次再结晶速率亦愈高。

造成二次再结晶的原因主要是原始物料粒度不均匀及烧结温度偏高。其次是成型压力不均匀及局部有不均匀的液相等。温度过高,晶界移动速度加快,使气孔来不及排除而被包裹在晶粒内部。原始物料粒度不均匀,特别是初始粒径较小时,由于基质中常存在少数比平均粒径大的晶粒,它们可以作为二次再结晶的晶核,使晶粒异常长大,最终晶粒尺寸较原始尺寸大得多。当原始物料粒径增大时,晶粒尺寸比平均粒径有较大的机会相对减小,二次再结晶成核较难,最终的相对尺寸也较小。图 10.22 是二次再结晶的晶粒尺寸与原始颗粒尺寸的关系。

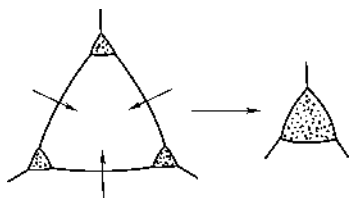


图 10.21 由于晶粒长大使气孔扩大示意图

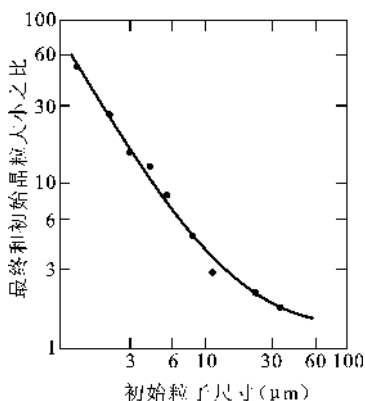


图 10.22 BeO 在 2000℃ 下经 2.5h 二次再结晶后的相对晶粒长大

二次再结晶出现后,由于个别晶粒异常长大,使气孔不能排除,坯体不再致密,加之晶粒的晶界上有应力存在,使其内部易出现隐裂纹,继续烧结时坯体易膨胀而开裂,使烧结体的机械、电学性能下降。所以工艺上常采用引入适当的添加剂,以减缓晶界的移动速度,使气孔及时沿晶界排除,从而防止或延缓二次再结晶的发生。如 Al_2O_3 中加入 MgO , Y_2O_3 中加 ThO_2 , ThO_2 中加入 CaO 等,都能有效地防止二次再结晶的发生。但是,并不是在任何情况下二次再结晶过程都是有害的。在现代新材料的开发中常利用二次再结晶过程来生产一些特种材料。如铁氧体硬磁材料 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的烧结中,控制大晶粒为二次再结晶的晶核,利用二次再结晶形成择优取向,使磁畴取向一致,从而得到高磁导率的硬磁材料。

10.5 液相烧结

与固相烧结不同,液相烧结时坯体致密化是在液体参与下完成的。如果液相粘度不太大,并能润湿和溶解固相,则可以通过溶解-沉淀机理导致致密化和晶粒长大,这种过程会发生在烧结碳化物一类陶瓷金属系统及一些氧化物系统的烧结,例如含少量易流动液相的 MgO 烧结,添加少量 TiO₂ 的 UO₂ 烧结和含有碱土金属硅酸盐的高铝瓷的烧结等,如果液相是高粘度的玻璃熔体,则容易通过粘性流动而达到烧结。这种过程常在多数硅酸盐系统烧结时发生,如由 50% 高岭土,25% 的长石,25% 硅石制成的半透明瓷体的烧结。显然,以上两者的动力学关系是不同的,但又往往难以截然分开。现以溶解-沉淀机理为例加以讨论。

10.5.1 带有液相烧结的特点

液相烧结的推动力仍然是表面张力。通常固体表面能(γ_{SV})比液体表面能(γ_{LV})大。当满足($\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$)条件时,液相将润湿固相,从图 10.23 可见,当达到平衡时有如下关系:

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\varphi}{2} \quad (10.57)$$

若 $2\gamma_{SL} > \gamma_{SS}$, $\varphi > 0$ 液相不能完全润湿颗粒。反之, $2\gamma_{SL} < \gamma_{SS}$ 时,满足式(10.57)的 φ 角不成立,液相沿颗粒间界自由渗透使颗粒被分隔。因此,当满足式(10.58)时,固相颗粒将被液相润湿和拉紧。

$$\gamma_{SV} > \gamma_{LV} > \gamma_{SS} > 2\gamma_{SL} \quad (10.58)$$

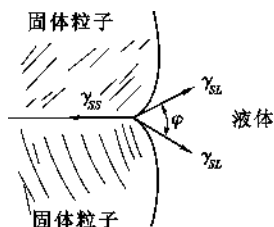


图 10.23 液相对固体颗粒的润湿情况

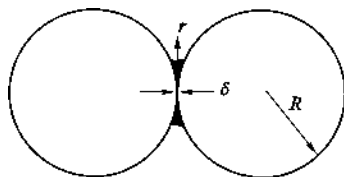


图 10.24 固体颗粒被液相拉紧

同时,在毛细孔引力的作用下,固相颗粒发生滑移、重排而趋于最紧密排列使两颗粒被相互拉紧,中间形成一层液膜如图 10.24 所示。最后,固相颗粒间的斥力与表面张力引起的拉力达到平衡,并使两颗粒接触点处受到很大的压力。卿格尔(Kingery)指出,此压力将引起接触点处固相化学位或活度的增加,并可用下式表达:

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{a}{a_0} = \Delta p V_0 \quad (10.59)$$

或

$$\ln \frac{a}{a_0} = \frac{2K\gamma_{LV}V_0}{r_p RT} \quad (10.60)$$

式中 K ——常数;

V_0 ——摩尔体积;

r_p ——气孔半径;

a, a_0 ——接触点处与平面处的离子活度。

由于接触处活度增加便可以提供使物质传递迁移的推动力。例如从接触点处开始溶解,然后在曲率半径较大的颗粒表面沉淀,以这种溶解-沉淀的机理来达到致密化。因此,可以认为,液相烧结过程也是以表面张力为动力,通过颗粒的重排、溶解-沉淀以及晶粒长大等步骤完成的。但是,要实现这一过程是有条件的。首先,液相必须完全润湿固相,否则相接触的两个固相颗粒就会直接粘附,这样就只有通过固体内部的传质才能进一步致密化,而液相的存在对这些过程就没有什么实质的影响。其次,烧结固相应能溶解于液相,否则,在表面张力作用下,物质传质就与固相烧结时类同。最后,液相的粘度和数量应适宜,否则也难以有效地促进烧结。

10.5.2 颗粒重排

颗粒重排首先是在表面张力作用下,通过粘性流动,以及在一些接触点上,由于局部应力发生的塑性流动进行的。因而在这阶段可粗略认为,致密化速度是与粘性流动相应,线收缩与时间约呈线性关系,即:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \propto t^{1+y} \quad (10.61)$$

式中指数 $y < 1$, 这是考虑到随烧结的进行,被包裹的小气孔尺寸减小,作为烧结推动力的毛细孔压力增大,故 $(1+y)$ 应稍大于 1。

通过重排所能达到的致密度取决于液相量,当液相量较多时,可以通过液相填充空隙达到很高的致密化;若液相量较小时则不然,这时必须通过溶解-沉淀过程才能使致密化进一步继续。

10.5.3 溶解-沉淀

由于表面张力的作用,使颗粒接触处承受压应力,并按式(10.60)关系引起该处活度增加,故接触点首先溶解,两颗粒中心互相靠近,如图 10.25 所示。在双球中心连线方向,每个球溶解量为 h ,且形成半径为 x 的接触面;当 $h \ll x$ 时,被溶解的高度 h 与接触圆的半径有如下近似关系:

$$h = \frac{x^2}{2r} \quad (10.62)$$

已溶解的体积 V 约为:

$$V = \frac{1}{2} \pi x^2 h = \frac{\pi x^4}{4r} \quad (10.63)$$

如果设物质迁移速度是自接触圆出发,沿其周围扩散的扩散流所决定,则此扩散流流量可与一个圆柱状电热固体,自中心向周围的冷却表面所辐射的辐射热流相比拟,故每一单位厚度的界面扩散流为:

$$J = 4\pi D \Delta C \quad (10.64)$$

令边界厚度为 δ ,故

$$\frac{dV}{dt} = \delta J = 4\pi D \delta (C - C_0) \quad (10.65)$$

如式(10.59)所示,接触区溶解度增加是由该处的压力所决定,但接触区所受压力不能单

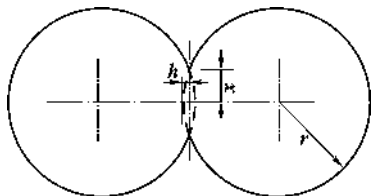


图 10.25 溶解-沉淀过程的烧结模型

纯从表面张力推导,为此,卿格尔(Kingery)假设,在球状颗粒堆积中,每个颗粒都对应一个空隙,若每个这样的空隙都形成一个气孔,那么颗粒半径与数量和它相等的气孔半径之间应存在有简单关系:

$$r_p = K_1 r \quad (10.66)$$

式中 r_p, r ——分别是气孔和颗粒的半径;

K_1 ——比例常数,在烧结过程中可近似认为是不变的。

在烧结初期,因表面张力引起的接触区的应力及分布,可看作如同球状颗粒间的弹性应力,但当溶解作用开始后,双球间的几何关系即由图 10.24 变为图 10.25 那样。这时,可以合理认为,加在接触区上的压力 $\Delta P'$ 与接触面积(πx^2)和颗粒投影面积(πr^2)之比成反比,故有:

$$\Delta P' = \frac{K_2 \Delta P^0}{\frac{x^2}{r^2}} = \frac{K_2 r^2 2\gamma_{LV}}{x^2 r_p} = \frac{2K_2 \gamma_{LV} r}{K_1 x^2} \quad (10.67)$$

式中 K_2 ——比例常数。

把式(10.59)代入,整理后即求得浓度差 Δc 。

$$\Delta C = C - C_0 = C_0 \left[\exp\left(\frac{2K_2 \gamma_{LV} r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) - 1 \right] \quad (10.68)$$

式中 C, C_0 ——分别是小晶粒和平面晶粒的溶解度。

由于自颗粒溶解的体积应与通过圆形接触区周围扩散的物质流量相当,考虑到式(10.64)、式(10.65),则

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi\delta D(C - C_0) = 4\pi\delta DC_0 \left[\exp\left(\frac{2K\gamma_{LV} r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) - 1 \right] = \frac{\pi x^3}{r} \frac{dx}{dt} \quad (10.69)$$

将上式中指数部分展开成级数,取第一项并整理得:

$$\frac{x^5}{r^2} dx = \frac{8K_2 \delta DC_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} dt \quad (10.70)$$

积分得:

$$\frac{x^6}{r^2} = \frac{48K_2 \delta DC_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} t \quad (10.71)$$

或

$$h = \left(\frac{6K_2 \delta DC_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} \right)^{1/3} t^{1/3} r^{-1/3} \quad (10.72)$$

根据选定模型可得烧结收缩为

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{h}{r} = \left(\frac{6K_2 \delta DC_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} \right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (10.73)$$

比较式(10.73)与式(10.61)可见,在初期的重排阶段,相对收缩近似地和时间的 $\frac{1}{3}$ 次方成比例,说明致密化速度减慢了,若将式(10.61)和式(10.73)以 $\lg\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$ 对 $\lg t$ 作图,则曲线斜率应分别接近于 1 和 $\frac{1}{3}$ 。图 10.26 是添加 2% MgO 的高岭土在 1750℃ 下的烧成收缩与时间的对数曲线,由图可见,各曲线均可明显地分为三段。例如曲线 G,初期的斜率接近于 1;中段粗

略地接近于 $\frac{1}{3}$,基本上与上述关系相符,至于后期,曲线十分平坦,说明在烧结后期致密化速度迅速减慢了。其原因可能是多方面的,但主要由于存在于颗粒间的气体或高温反应产生的气体包入液相形成气孔,若此气体不溶于液相,则气孔中的气体压力将抵消了表面张力的作用,使烧结趋于停止,若气体溶于液相,则随着气孔中压力增大,其溶解度也增加,并产生一个浓度梯度。这样,要进一步溶解就必须依赖扩散,以减小此浓度梯度从而使溶解得以继续。因此,可以预料后期的烧结速度是十分缓慢的。

对于含有较多高粘度玻璃熔质的系统,烧结可能主要是通过粘性流动完成的。这时,其动力学关系将是不同的。

10.5.4 粘性或塑性流动烧结的动力学关系

粘性流动的烧结可以用两个等径液滴的结合、兼并过程为模型。设两液滴相互接触的瞬间,因流动、变形并形成半径为 x 的接触面积区域。为了简化,令此时液滴半径保持不变,如图 10.11(c),且可以类比,两个球形颗粒在高温下彼此接触时,空位在表面张力作用下也可能发生类似的流动变形,形成圆形的接触面,这时系统总体积不变,但总表面积和表面能减少了。而减少了的总表面能,应等于粘性流动引起的内摩擦力或变形所消耗的功。在一定温度下,弗兰克尔导出接触面积的成长速率如下:

$$x^2 = \frac{3r\gamma}{2\eta} t \quad (10.74)$$

则接触面半径增长率 $\frac{x}{r}$ 为:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta} \right)^{1/2} r^{-1/2} t^{1/2} \quad (10.75)$$

式中 η ——物料粘度。

上式表明,按粘性流动烧结时,接触面积大小与时间成比例,其半径增长率 $\frac{x}{r}$ 则与时间的平方根成比例。烧结收缩可由模型的几何关系求出:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{4r\eta} t \quad (10.76)$$

但此式只适用于烧结初期。因随烧结的进行,很快会形成孤立的闭气孔(如图 10.25),从而改变了动力学条件,但机理仍然不变。由图 10.27 可见,按式(10.1),每个气孔内外都有一个压力差 $\frac{2\gamma}{r_0}$ 作用于它。设 θ 为相对密度(即 $\frac{\text{体积密度}}{\text{真密度}}$), n 为单位体积中气孔数目,它和气孔尺寸 r_0 及 θ 有如下关系:

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{\text{气孔体积}}{\text{固体体积}} = \frac{1-\theta}{\theta} \quad (10.77)$$

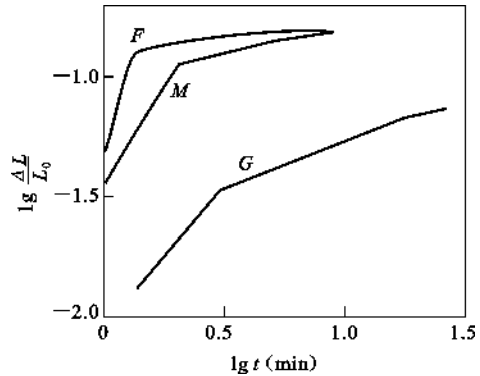


图 10.26 高岭土+2% MgO 在 1750℃ 下烧结时的 $\lg\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) \sim \lg t$ 曲线
(烧结前 MgO 粒度为:
G—3 μm ; M—1 μm ; F—0.5 μm)

$$n^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_0} \quad (10.78)$$

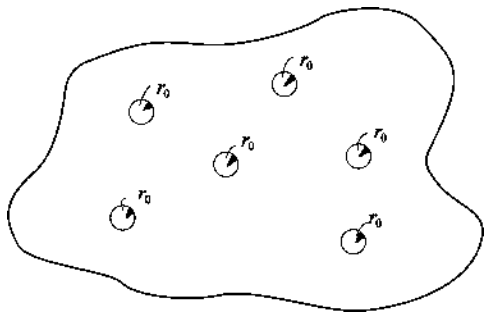


图 10.27 烧结后期坯体中的气孔

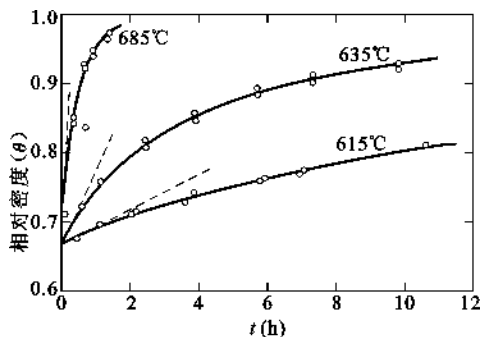


图 10.28 钠钙硅酸盐玻璃在不同温度下的致密化

由于 $\frac{dr_0}{dt} = -\frac{\gamma}{2\eta} \frac{1}{\theta}$, 可以得出此阶段烧结时相对密度变化速率:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{\eta} (1-\theta)^{\frac{2}{3}} \theta^{\frac{1}{3}} \quad (10.79)$$

将式(10.77)代入得

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2r\eta} (1-\theta) \quad (10.80)$$

此式表明, 粘度越小, 颗粒半径 r 越小, 烧结就越快。此外, 致密化速度还与表面张力有关, 但因表面张力对组成并不敏感, 故通常不是重要的因素。图 10.28 是钠钙硅酸盐玻璃在不同温度下相对密度和时间的关系, 图中的实线和虚线是分别按式(10.79)和式(10.76)作图的。可见, 实验数据与理论计算颇为符合, 而且随烧结温度升高, 粘度迅速减小而使烧结加速。此外式(10.79)也可应用于普通瓷器的烧成过程。

对于含有较多固相颗粒的固-液两相系统, 流动特性更接近于宾汉型物体。即仅当推动力超过屈服值 τ 时, 流动速度才与作用的剪切力成比例, 故式(10.80)应改写为:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta} \frac{1}{r} (1-\theta) \left[1 - \frac{\tau}{\sqrt{2}\gamma} \ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) \right] \quad (10.81)$$

此即按塑性流动烧结时致密化速度关系。式中 η 是作用力超过 τ 时液体的粘度。 τ 值越大, 烧结速度越低。当方括号一项为零时, $\frac{d\theta}{dt}$ 也趋于零。因此, 较小的颗粒半径和较大的表面张力会有效地加快致密化速度。

10.6 非常规烧结

前面所讨论的烧结过程, 其推动力是由系统表面能提供的, 这就决定了其致密化是有一定限度的, 常规条件下坯体密度很难达到理论密度值。近代科学技术的发展, 要求陶瓷与耐火材料制品有更高的耐火度的热机械强度等性质。这样就必须采用高纯原料并使其良好烧结, 才能获得体积致密、性能优异的制品, 要把高纯原料烧结到高度致密比较困难, 工业上常采用高温烧成的方法。但高温烧成技术问题多成本高, 并且当温度提高到一定程度后, 不但效果不显

著,还会带来一些不利的因素。为了适应特种材料对性能的要求,相应产生了一些特种烧结方法。这些烧结过程除了常规烧结中由系统表面能提供的驱动力外,还由特殊工艺条件增加了系统烧结的驱动力,因此提高了坯体的烧结速率,大大增加了坯体的致密化程度。特种烧结制品的成本较常规烧结制品昂贵得多,故特种烧结仅适应于军事工业、航天工业、原子能工业、高尖技术等所需特种材料的研制和生产。

10.6.1 热压烧结

热压烧结(HPS)是加压成型和加压烧结同时进行的一种烧结工艺。热压技术最早用于碳化钨和钨粉致密件的制备。现已广泛应用于陶瓷、粉末冶金和复合材料的生产。

热压烧结的优点是:

(1) 热压时,由于粉末处于热塑性状态,形变阻力小,易于塑性流动和致密化,因此,所需成型压力仅为冷压法的 $\frac{1}{10}$,可以成型大尺寸的 Al_2O_3 、 BeO 、 BN 和 TiB_2 等产品。图10.29是 BeO 在13789.52kPa压力下进行烧结时体积密度的变化情况。

(2) 由于同时加温加压,有利于粉末颗粒的接触、扩散和流动等传质过程,降低烧结温度和缩短烧结时间,因而抑制了晶粒的长大。

(3) 热压法容易获得接近理论密度、气孔率接近零的烧结体,容易得到细晶粒的组织,容易实现晶体的取向效应和控制含有高蒸气压成分的系统的组成变化,因而容易得到具有良好机械性能、电学性能的产品。

(4) 能生产形状较复杂、尺寸较精确的产品,热压法的缺点是生产率低、成本高。

热压的加热方式有电阻直热式、电阻间热式、感应直接加热和感应间接加热四种。陶瓷热压用模具材料有石墨、氧化铝等。石墨可承受70MPa压力,1500~2000℃温度,氧化铝模可承受200MPa压力。

热压技术还有真空热压,保护气体热压、振动热压、均衡热压、热等静压和超高压等。附加振动的热压法可以明显提高制品的密度。

10.6.2 热等静压烧结

热等静压(HIP)的压力传递介质为惰性气体。热等静压工艺是将粉末压坯或装入包套的粉料放入高压容器中,使粉末经受高温的均匀压力的作用,被烧结成致密件。

热等静压强化了压制和烧结过程,降低烧结温度,消除空隙,避免晶粒长大,可获得高的密度和强度。同热压法比较,热等静压温度低,制品密度提高(表10.5)。

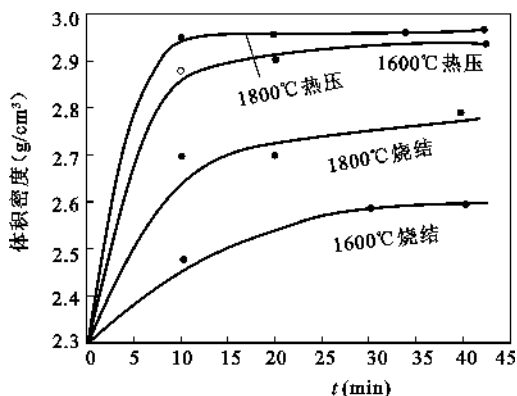


图10.29 BeO 在13789.52kPa压力下进行烧结时体积密度变化

表 10.5 热等静压与热压烧结温度比较

材料	温度(℃)		压力(×98kPa)		相对密度(%)	
	热等静压	热压	热等静压	热压	热等静压	热压
钨	1485~1590	2100~2200	700~1400	280	99.00	96~98
W-Co	1350	1410	994	280	99.999	99.00
氧化锆	1350	1700	1490	280	99.90	98.00
石墨	1595~2515	3000	700~1050	300	93.5~98.0	89.00~93.00

热等静压设备由气体压缩系统、带加热炉的高压容器、电气控制系统和粉料容器组成。压力容器是用高强度钢制的空心圆筒。加热炉由加热元件、隔热屏和热电偶组成,工作温度1700℃以上的加热元件,采用石墨、钼丝或钨丝,1200℃以下可用 Fe -Cr-Al-Co 电热丝。

热等静压技术广泛应用于陶瓷、粉末冶金和陶瓷与金属的复合材料的制备,热等静压法已用于陶瓷发动机零件的制备,核反应堆放射性废料的处理等。核废料煅烧成氧化物并与性能稳定的金属陶瓷混合,用热等静压法将混合料制成性能稳定的致密件,深埋地下,可以受地下水的侵蚀和地球的压力,不发生裂变。最近,热等静压已作为烧结件的后续处理工序,用来制备六方 BN、Si₃N₄、SiC 复合材料的致密件。

10.6.3 电火花烧结

电火花烧结亦称为电活化压力烧结,它是利用粉末间火花放电产生高温和同时施加压力的烧结方法。

电火花烧结经历放电活化和热塑形变致密化两阶段,在放电活化阶段,通过一对电极板和上下模冲向模腔内的粉料直接通入高频(或中频)交流和直流叠加电流,使粉料产生火花放电而发热(也有电流通过粉末和模具产生的热),同时跟踪施加轻压,在叠加电流和跟踪轻压的相关作用下,提高了粉末的内能,增加晶体缺陷,活化了过程,使粉料进入热塑性状态,在热塑性阶段,提高压制压力,过程同普通热压相似。

电火花烧结的烧结时间短,可在几秒至几分钟内完成。电火花烧结所用压力比普通热压低。电火花烧结已应用于钹、硬质合金、碳化物、氧化物、金刚石制品等的生产。

10.6.4 无包套热等静压烧结

无包套热等静压(Cadless Hot Isostatic Pressing)是 20 世纪 80 年代的开发的烧结技术。这种技术是将粉料成型和预烧封孔后,通入压力为 1~10MPa 的气体进行烧结,获得无孔致密件。

1975 年,K. H. Hardtl 最早用无模气体等静压的方法烧结氧化物陶瓷。1980 年美国通用电气公司的 C. Greskovich 在研究添加有 SiBeN₂ 的 Si₃N₄ 时,先在 1900℃通入 2MPa 的氮气烧结,使烧结坯体孔隙封闭,再通入 8MPa 氮气烧结,使烧结体的密度从 92%~95%提高到 99.6%理论密度,这种烧结方法称为气压烧结(GPS)。同期,美国军用材料和机械研究中心(AMMRC)也用类似的方法烧结添有 Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 的氮化硅。在 1780℃先通入 0.1MPa 压力的氮气烧结,后通入 2MPa 的气压烧结,获得致密材料。这种方法称为两步反应气压烧结或无包套热等静压 CladlessHIP。之后,美国超高温公司研制出无模热压烧结炉,并用于硬质合

金的烧结,称为无模热压。无模热压和无包套热等静压的实质相同,即将粉料按常规方法成型,无需加包套,先在较低气压下进行烧结,使坯料封孔,然后在较大气压下烧结,获得致密材料。

无包套热等静压技术适应于具有液相烧结,而作为压力传递介质的惰性气体对制品又无有害影响的陶瓷、粉末冶金材料的烧结。

无包套热等静压与普通热等静压比较,其优点是:

(1) 降低成本:无包套热等静压和烧结是在烧结炉中进行,无需投资大的热等静压机(当然,需要无包套热等静压专用炉),取消包套和剥套工序,所需气体量比热等静压少。

(2) 生产率高,可批量生产,采用特殊成型法时,可生产异形制品,无需后续加工。同常规烧结比较,无包套热等静压法可生产无孔致密材料,提高了质量。

10.6.5 反应烧结

反应烧结或反应成型是通过多孔坯件同气相或液相发生化学反应,使坯件质量增加,孔隙减小,并烧结成具有一定强度和尺寸精度的成品的工艺。同其他烧结工艺比较,反应烧结有如下几个特点:

(1) 反应烧结时,质量增加,普通烧结过程也可能发生化学反应,但质量不增加。

(2) 烧结坯件不收缩,尺寸不变,因此,可以制造尺寸精确的制品。普通烧结坯件一般发生体积收缩。

(3) 普通烧结物质迁移发生在颗粒之间,在颗粒尺度范围内,而反应烧结的物质迁移过程发生在长距离范围内,反应速度取决于传质和传热过程。

(4) 液相反应烧结工艺,在形式上,同粉末冶金中的熔浸法相似,但是,熔浸法中的液相和固相不发生化学反应,也不发生相互溶解,或只允许有轻微的溶解度。

通过气相反应烧结的陶瓷有反应烧结氮化硅(RBSN)和氮氧化硅 Si_2ON_2 。通过液相的反应烧结陶瓷有反应烧结碳化硅 SiC 。

反应烧结氮化硅是硅粉多孔坯件在 1400°C 左右和氮气反应形成的。在反应过程中,随着连通气孔的减少,氮气扩散困难,反应很难进行彻底。因此,反应烧结氮化硅坯件厚度受到限制,相对密度也难达到 90%。影响反应过程的因素有坯件原始密度、硅粉粒度和坯件厚度等。对于粗颗粒硅粉,氮气的扩散通道少,扩散到硅颗粒中心需要时间长,因此反应增重少,反应的厚度薄,坯件原始密度大也不利于反应。

反应烧结氮氧化硅的坯件由 Si 、 SiO_2 和 CaF_2 (或 CaO 、 MgO 等)组成,同氮反应生成 Si_2ON_2 。在反应烧结时, CaO 、 MgO 等同 SiO_2 形成玻璃相。氮溶解于熔融玻璃中, Si_2ON_2 晶体从被氮饱和的玻璃相中析出,反应烧结氮氧化硅的密度可以大于 90%。氮氧化硅对氯化物和氧气的抗腐蚀性好,已用作电解池内衬,用于 AlCl_3 电解制铝、 ZnCl_2 电解制锌。反应烧结碳化硅是 SiC-C 多孔坯由液相硅浸渍而制成。

10.7 影响烧结的因素

影响烧结的因素是多方面的。首先,从上节讨论的各种不同机理的动力学方程可以看到,烧结温度、时间和物料粒度是三个直接的因素。烧结温度是影响烧结的重要因素,因为随着温

度升高,物料蒸汽压增加,扩散系数增大,粘度降低,从而促进了蒸发-冷凝,离子和空位扩散以及颗粒重排和粘性塑性流动等过程加速。这对于粘性流动和溶解-沉淀过程的烧结影响尤为明显。延长烧结时间一般都会不同程度地促使烧结完成,但对粘性流动机理的烧结较为明显,而对体积扩散和表面扩散机理影响较小。然而在烧结后期,不合理地延长烧结时间,有时会加剧二次再结晶作用,反而得不到充分致密的制品。减小物料颗粒度则总表面能增大,因而会有效加速烧结,这对于扩散和蒸发-冷凝机理更为突出。但是,在实际烧结过程中,除了上述这些直接因素外,尚有许多间接的因素,例如通过控制物料的晶体结构、晶界、粒界、颗粒堆积状况和烧结气氛以及引入微量添加物等,以改变烧结条件和物料活性,同样可以有效地影响烧结速度。

10.7.1 物料活性的影响

烧结是基于在表面张力作用下的物质迁移而实现的。高温氧化物较难烧结,重要的原因之一,就在于它们有较大的晶格能和较稳定的结构状态,质点迁移需较高的活化能,即活性较低。因此可以通过降低物料粒度来提高活性,但单纯依靠机械粉碎来提高物料分散度是有限度的,并且能量消耗也多。于是开始发展用化学方法来提高物料活性和加速烧结的工艺,即活性烧结。例如利用草酸镍在 450℃ 轻烧制成的活性 NiO 很容易制得致密烧结体,其烧结致密化时所需活化能仅为非活性 NiO 的三分之一(37.62J/mol)左右。

活性氧化物通常是用其相应的盐类热分解制成的。实践表明,采用不同形式的母盐以及热分解条件,对所得氧化物活性有着重要影响。实验指出,在 300~400℃ 低温分解 Mg(OH)₂ 制得 MgO,比高温分解的具有较高的热容量、溶解度和酸溶解度,并表现出很高的烧结活性。图 10.30 示出温度对分解所得 MgO 的雏晶大小和晶格常数的关系。可以看到低温分解的 MgO 雏晶尺寸小、晶格常数大,因而结构松弛且有较多的晶格缺陷,随着分解温度升高,雏晶尺寸长大、晶格常数减少,并在接近 1400℃ 时达到方镁石晶体的正常数值。这说明低温分解 MgO 的活性是由于晶格常数较大、结晶度低、结构松弛所致。因此,合理选择分解温度很重要,一般说来对于给定的物料有着一个最适宜的热分解温度。温度过高会使结晶度增高、粒径变大、比表面活性下降;温度过低则可能因残留有未分解的母盐而妨碍颗粒的紧密充填和烧结。由图 10.31 可见,对于 Mg(OH)₂,此温度约为 900℃。当分解温度给定时,分解时间将直接影响产物的活性。有些研究指出 Mg(OH)₂ 和天然水镁石分解所得 MgO 的粒度,随分解时间指数规律的增大,晶格常数迅速变小,故活性下降。此外,不同的母盐形式对活性也有重要影响。从表 10.6 列出若干镁盐分解所得 MgO 的性质和烧结性能。

表 10.6 不同形式镁盐分解所得 MgO 的性质

母盐形式	最适宜的分解 温度(℃)	粒子尺寸(nm)	所得 MgO		1400℃ 烧结 3h 后的	
			晶格常数 (nm)	雏晶尺寸 (nm)	试样密度(g/cm ³)	相当于理论密 度的%
碱式碳酸镁	900	50~60	0.4212	55	3.33	93
草酸镁	700	20~30	0.4216	25	3.03	85
氢氧化镁	900	50~60	0.4213	60	2.92	82
硝酸镁	700	600	0.4211	90	2.08	58
硫酸镁	1200~1500	100	0.4211	30	1.76	50

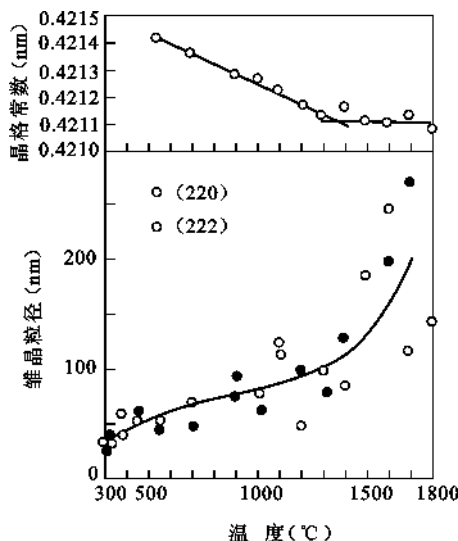


图 10.30 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解温度对 MgO 的维晶晶粒和晶格常数的关系

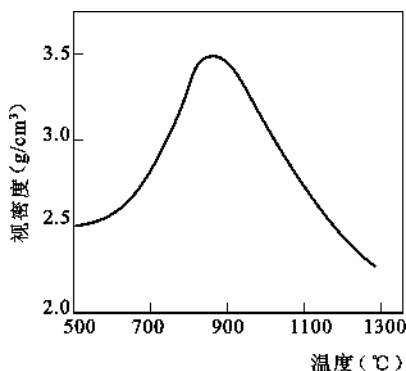


图 10.31 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解温度对 MgO 烧结致密化的影响(1400°C下烧结 4h)

10.7.2 添加物的影响

实践证明,少量添加物常会明显地改变烧结速度,但对其作用机理的了解还是不充分的。许多试验表明,以下的作用是不可能的。

10.7.2.1 与烧结物形成固溶体

当添加物能与烧结物形成固溶体时,将使晶格畸变而得到活化。故可降低烧结温度,使扩散和烧结速度增大,这对于形成缺位型或间隙型固溶体尤为强烈。例如在 Al_2O_3 烧结中,通常加入少量 Cr_2O_3 或 TiO_2 促进烧结,就是因为 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 中正离子半径相近,能形成连续固溶体之故。当加入了 TiO_2 时,烧结温度可以更低。因为除了 Ti^{4+} 离子与 Cr^{3+} 大小相同,能与 Al_2O_3 固溶外,还由于 Ti^{4+} 离子与 Al^{3+} 电价不同,置换后将伴随有正离子空位产生,而且在高温下 Ti^{4+} 可能转变成半径较大的 Ti^{3+} ,从而加剧晶格畸变,使活性更高,故能更有效地促进烧结。图 10.32 表示出 TiO_2 对 Al_2O_3 烧结时的扩散系数的影响。因此对于扩散机理起控制作用的高温氧化物的烧结过程,选择与烧结物正离子半径相近但电价不同的添加物以形成缺位型固溶体或是选用半径较小的正离子以形成填隙型固溶体通常会有助于烧结。

10.7.2.2 阻止晶型转变

有些氧化物在烧结时发生晶型转变并伴有较大体积效应,这就会使烧结致密化发生困难,并容易引起坯体开裂。这时若能选用适宜的添加物加以抑制,即可促进烧结。 ZrO_2 烧结时添

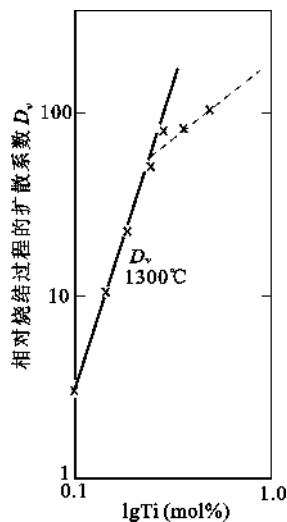


图 10.32 添加 TiO_2 对 Al_2O_3 烧结时的扩散系数的影响

加一定量 CaO 、 MgO 就属这一机理。在 1200°C 左右,稳定的单斜 ZrO_2 转变成正方 ZrO_2 并伴有约 10% 的体积收缩,使制品稳定性变坏。引入电价比 Zr^{4+} 低的 Ca^{2+} (或 Mg^{2+}) 离子,可形成立方型的 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 稳定固溶体。这样既防止了制品开裂,又增加了晶体中空位浓度使烧结加快。

10.7.2.3 抑制晶粒长大

由于烧结后期晶粒长大,对烧结致密化有重要作用。但若二次再结晶或间断性晶粒长大过快,又会因晶粒变粗、晶界变宽而出现反致密化现象并影响制品的显微结构。这时,可通过加入能抑制晶粒异常长大的添加物来促进致密化进程。例如上面提及的在 Al_2O_3 中加入 MgO 就有这种作用。此时, MgO 与 Al_2O_3 形成的镁铝尖晶石分布于 Al_2O_3 颗粒之间,抑制了晶粒长大,并促使气孔的排除,因而可能获得充分致密的透明氧化铝多晶体。但应指出,由于晶粒长大与烧结的关系较为复杂,正常的晶粒长大是有益的,要抑制的只是二次再结晶引起的异常晶粒长大。因此,并不是能抑制晶粒长大的添加物都会有助于烧结。

10.7.2.4 产生液相

烧结时若有适当的液相,往往会大大促进颗粒重排和传质过程。添加物的另一作用机理,就在于能在较低温度下产生液相以促进烧结。液相的出现,可能是添加物本身熔点较低,也可能与烧结物形成多元低共熔物。例如在 BeO 中加入少量 TiO_2 、 SrO 、 ThO_2 ; 在 MgO 中加入少量 V_2O_5 或 CuO 等是属于前者;而在 Al_2O_3 中加入 CuO 和 TiO_2 、 MnO 和 TiO_2 以及 SiO_2 和 CaO 等混合添加物时,则两种作用兼而有之,因而能更有效加速烧结。例如在生产九五瓷 (95% Al_2O_3) 时,加入少量 CaO 和 SiO_2 ,因形成 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃可以使烧结温度降低到 1500°C 左右,并能改善其电性能。

但值得指出:能促进产生液相的添加物,并非都会促进烧结。例如对 Al_2O_3 ,即使是少量碱金属氧化物也会严重阻碍其烧结。这方面的机理尚不清楚,但可能与液相本身的粘度、表面张力以及对固相的反应能力和溶解作用可能是有关的。此外,还应考虑液相对制品的显微结构及性能可能产生的影响。因此,合理选择添加物常是个重要的课题。例如,作为高温材料的

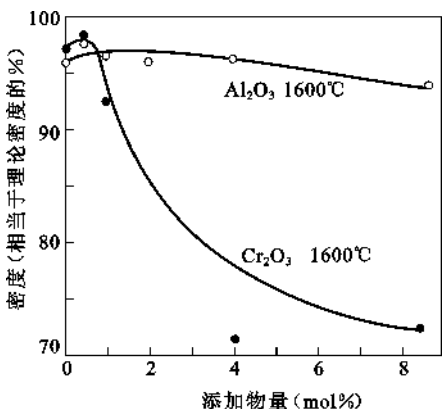


图 10.33 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 添加量对 MgO 烧结的影响

难熔氧化物烧结,形成液相虽可能有利于烧结,但却损害耐火性能,故必须统筹考虑。在作为高温材料的 MgO 烧结时,有人建议采用 LiF 作添加物,可得到良好效果。因为 LiF 是 MgO 的弱化模型物质,熔点仅 844°C ,当低温出现的 LiF 溶体,包裹了 MgO 颗粒并形成一层富含 LiF 的熔体膜时,使扩散和烧结加速了。而且在进一步烧结时, LiF 均匀地向 MgO 颗粒扩散,使烧结得以继续进行,但浓度逐渐降低。此外,随着温度的升高, LiF 开始挥发逸出,最后残留于 MgO 的 LiF 量甚少,对 MgO 烧结体的耐火性能几乎没影响。

添加物一旦选定,合理的添加量就是主要因素。从上述各种作用机理的讨论中可以预期,对每一种添加物都会有一个适宜的添加量。图 10.33 示出 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 添加量对 MgO 烧结的影响。图 10.33 表明,两曲线都呈现出不同程度的极值。当加入少量 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 时,烧结体致密度提高,但过量后,反而下降。对于 Cr_2O_3 其最佳加入量

约为 0.4%, 对于 Al_2O_3 则约为 1%。因为加入少量 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 可固溶于 MgO 中, 使空位浓度提高, 加速烧结。但过量后则部分与 MgO 反应生成镁铝尖晶石而阻碍烧结。

10.7.3 气氛的影响

实际生产中常可发现, 有些物料的烧结过程对气体介质十分敏感。气氛不仅影响物料本身的烧结, 也会影响各添加物的效果。为此常需进行相应的气氛控制。

气氛对烧结的影响是复杂的。同一种气体介质对于不同物料的烧结, 往往表现出不同的甚至相反的效果, 但就作用机理而言, 无非是物理的和化学的两方面的作用。

10.7.3.1 物理作用

在烧结后期, 坯体中孤立闭气孔逐渐缩小, 压力增大, 逐步抵消了作为烧结推动力的表面张力作用, 烧结趋于缓慢, 使得在通常条件下难以达到完全烧结。这时, 继续致密化除了由气孔表面过剩空位的扩散外, 闭气孔中的气体在固体中的溶解和扩散等过程起着重要作用。当烧结气氛不同时, 闭气孔内的气体成分和性质不同, 它们在固体中的扩散、溶解能力也不相同。气体原子尺寸愈大, 扩散系数就小, 反之亦然。例如, 在氢气气氛中烧结, 由于氢原子半径很小, 易于扩散而有利于气孔的消除, 而原子半径大的氮则难于扩散而阻碍烧结。实验表明 Al_2O_3 (添加 0.25% 的 MgO) 在氢气气氛中烧结可以得到接近于理论密度的烧结体, 而在氮、氩或空气中烧结则不可能。这显然与这些气体的原子尺寸较大、扩散系数较小有关, 对于氩气则还可能与它在 Al_2O_3 晶格中溶解性小有关。

10.7.3.2 化学作用

主要表现在气体介质与烧结物之间的化学反应。在氧气气氛中, 由于氧被烧结物表面吸附或发生化学作用, 使晶体表面形成正离子缺位型的非化学计量化合物, 正离子空位增加, 扩散和烧结被加速; 同时使闭气孔中的氧可能直接进入晶格, 并和 O^{2-} 离子空位一样沿表面进行扩散。故凡是正离子扩散起控制作用的烧结过程, 氧气气氛和氧分压较高是有利的。例如, Al_2O_3 和 ZnO 的烧结等。反之, 对于那些容易变价的金属氧化物, 则还原气氛可以使它们部分被还原形成氧缺位型的非化学计量化合物, 也会因 O^{2-} 离子缺位增多而加速烧结, 如 TiO_2 等。

值得指出, 有关氧化、还原气氛对烧结影响的实验资料, 常会出现差异和矛盾。这通常是因为实验条件不同, 控制烧结速度的扩散质点种类不同所引起。当烧结由正离子扩散控制时, 氧化气氛有利于正离子空位形成; 对负离子扩散控制时, 还原气氛或较低的氧分压将导致 O^{2-} 离子空位产生并促进烧结。

气氛的作用有时是综合而更为复杂的。图 10.34 是不同水蒸气压下 MgO 在 900°C 时恒温烧结的收缩曲线。可能看到, 水蒸气压愈高, 烧结收缩率愈大, 相应的烧结活化能降低。图 10.35 明显地反映出水蒸气介质对 MgO 烧结的促进作用。对于 CaO 和 UO_2 也有类似效应。这一作用机理尚不甚清楚, 可能与 MgO 粒子表面吸附 OH^- 而形成正离子空位, 以及由于水蒸气作用使粒子表面质点排列变乱, 表面能增加等过程有关。

对于 BeO 情况正好相反, 水蒸气对 BeO 烧结是十分有害的。因为 BeO 烧结主要按蒸发-冷凝机理进行的, 水蒸气的存在会抑制 BeO 的升华作用 ($\text{BeO}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{Be}(\text{OH})_2(g)$), 后者较为稳定)。

此外, 工艺上为了兼顾烧结性能和制品性能, 有时尚需在不同烧结阶段控制不同气氛。例

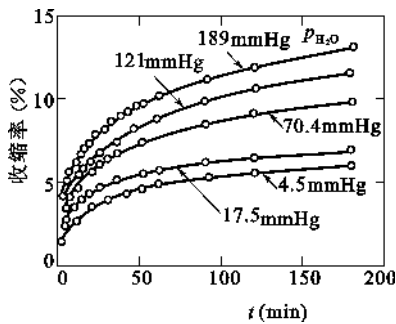


图 10.34 不同水蒸气压力下, MgO 成形体在 900℃ 烧结时的等温收缩曲线

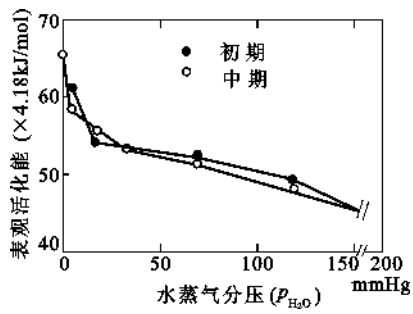


图 10.35 水蒸气压力对 MgO 烧结过程的表观烧结活化能的影响

如,一般日用陶瓷或电瓷烧成时,在釉玻化以前(900~1000℃)要控制氧化气氛以利于原料脱水、分解和有机物的氧化。但在高温阶段则要求还原气氛,以降低硫酸盐分解温度,并使高价铁(Fe^{3+})还原为低价铁(Fe^{2+}),以保证产品白度的要求,并能在较低温度下形成含高铁共熔体而促进烧结。

10.7.4 压力的影响

外压对烧结的影响主要表现在两个方面:生坯成型压力和烧结时的外加压力(热压)。从烧结和固相反应机理容易理解,成型压力增大,坯体中颗粒堆积就较紧密、接触面积增大,烧结被加速。与此相比,热压的作用是更为突出的。如表 10.7 所示,与普通烧结相比,在 $1.47 \times 10^4 \text{ kPa}$ 压力下,热压烧结温度降低了 200℃,但烧结体密度却提高了 2%,而且这种趋势随压力增高而增加。如果采用活性热压烧结,在 1300℃ 烧结 1h 即可达到 99.6% 的理论密度。

表 10.7 不同烧结条件下 MgO 的烧结致密度表

烧结条件	热压压力($\times 98 \text{ kPa}$)	烧结温度(℃)	烧结时间(h)	视密度(g/cm^3)	相当于理论密度的%
普通烧结	—	1500	4	3.37	94
热压烧结	150	1300	4	3.44	96
热压烧结	300	1350	10	3.48	97
活性热压烧结	240	1200	0.5	3.48	97
活性热压烧结	480	1000	1	3.52	98.4
活性热压烧结	480	1100	1	3.55	99.2
活性热压烧结	480	1300	1	3.56	99.6

对热压烧结机理尚有不同看法,但从粘性、塑性流动机理出发是不难理解的。因烧结后期坯体中闭气孔的气体压力增大,抵消了表面张力的作用,此时,闭气孔只能通过晶体内部扩散来充填,而体积扩散比界面扩散要慢得多,由于这些原因导致了后期致密化的困难。热压可以提供额外的推动力以补偿被抵消的表面张力,使烧结得以继续和加速。此外,在热压条件下,固体粉料可能表现出某种非牛顿型流体性质,当剪应力超过其屈服点时将出现流动,这相当于液相参与的烧结一样,传质速度加大,闭气孔通过物料的粘性或塑性流动得以消除。因此,采用热压烧结可以保证在较低温度和较短时间内制得高致密度的烧结体。对于有些物料甚至可达到完全透明的程度。上已述及,一般氧化物的泰曼温度为 $(0.7 \sim 0.8) T_m$,但在热压烧结时,通常可降低到 $(0.5 \sim 0.6) T_m$,有的还可以更低。如 MgO (T_m 约 2800℃) 在 750℃, 137.2MPa

压力下,热压烧结 15min 即可达到 95%理论密度。这一烧结温度仅约为 $0.33T_m$ 。可见,热压烧结不仅对于烧结本身,而且也对烧结体性质产生重要影响。作为一种新的烧结工艺已被广泛应用于氧化物陶瓷和粉末冶金生产。

本章小结

烧结是一个非常复杂的高温动力学过程,可能包含扩散、相变、固相反应等动力学过程。烧结及其中后期所伴随的晶粒长大和再结晶等,决定了材料显微结构的形成,也决定了材料最终的性质或性能。

由于烧结过程的复杂性,对其进行动力学描述时,只能针对不同的传质机理以及烧结不同阶段坯体中颗粒、气孔的不同形状和接触状况,采用简化模型,来建立相应的动力学关系。因此,目前所建立的动力学方程的应用范围极其有限,因为物料的接触状况很难与简化模型完全一致。实际上,目前对烧结过程的控制,绝大多数情况下,是从影响烧结的因素出发,利用已积累的实验数据,定性或经验性地控制烧结过程。

尽管如此,研究物质在烧结过程中的各种物理化学变化,对指导生产、控制产品质量,开发新材料仍然是非常重要的。并且随着计算机科学技术在烧结理论研究中的应用,烧结动力学方面的研究定会取得新的突破。

思考题与习题

10.1 名词解释:

烧结、烧结温度、泰曼温度、液相烧结、固相烧结、晶粒长大、二次再结晶、初次再结晶。

10.2 烧结推动力是什么? 它可凭哪些方式推动物质的迁移,各适用于何种烧结机理?

10.3 下列过程中哪一个能使烧结体强度增大,而不产生坯体宏观上的收缩? 试说明之。

(a) 蒸发冷凝; (b) 体积扩散; (c) 粘性流动; (d) 表面扩散; (e) 溶解沉淀

10.4 什么是烧结过程? 烧结过程分为哪三个阶段? 各有何特点?

10.5 某氧化物粉末的表面能是 $1 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$, 烧结后晶界能是 $5.5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 若用粒径为 $1 \mu\text{m}$ 的粉料(假定为立方体)压成 1 cm^3 的压块进行烧结, 试计算烧结时的推动力。

10.6 试就(a)推动力来源;(b)推动力大小;(c)在陶瓷系统的重要性来区别初次再结晶、晶粒长大和二次再结晶。

10.7 有人试图用延长烧结时间来提高产品致密度,你为此法是否可行,为什么?

10.8 假如直径为 $5 \mu\text{m}$ 的气孔封闭在表面张力为 $2.8 \times 10^{-3} \text{ N/cm}^2$ 的玻璃内,气孔内氮气压力是 0.8 大气压,当气体压力与表面张力产生的负压平衡时,气孔尺寸是多少?

10.9 在 1500°C , MgO 正常的晶粒长大期间,观察到晶体在 1h 内直径从 $1 \mu\text{m}$ 长到 $10 \mu\text{m}$,在此条件下,要得到直径 $20 \mu\text{m}$ 的晶粒,需烧结多长时间? 如已知晶界扩散活化能为 250.8 kJ/mol , 试计算在 1600°C 下保温 4h 后晶粒的大小,为抑制晶粒长大,加入少量杂质,在 1600°C 时保温 4h,晶粒大小又是多少?

10.10 假定 NiCr_2O_4 的表面能为 $6 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 由半径 $0.5 \mu\text{m}$ 的 NiO 和 Cr_2O_3 粉末合成尖晶石。在 1200°C 和 1400°C 时 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的扩散系数分别为: Ni^{2+} 在 NiO 中 $D_{1473} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{1673} = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$; Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中 $D_{1473} = 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{1673} = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 求在 1200°C 和 1400°C 烧结时,开始 1h 的线收缩率是多少? (假定扩散粒子的半径为 0.059 nm)

10.11 在制造透明 Al_2O_3 材料时,原始粉料粒度为 $2 \mu\text{m}$, 烧结至最高温度保温 0.5h,测得晶粒尺寸为 $10 \mu\text{m}$, 试问若保温时间为 2h,晶粒尺寸多大? 为抑制晶粒生长加入 0.1% MgO , 此时若保温时间为 2h,晶粒尺寸又有多大?

10.12 在 1500°C Al_2O_3 正常晶粒生长期间,观察到晶体在 1h 内从 $0.5\mu\text{m}$ 直径长大到 $10\mu\text{m}$ 。如已知晶界扩散活化能为 335kJ/mol ,试预测在 1700°C 时保温时间为 4h 后,晶粒尺寸是多少?你估计加入 $0.5\%\text{MgO}$ 杂质对 Al_2O_3 晶粒生长速度会有什么影响?在与上面相同条件下烧结,会有什么结果,为什么?

10.13 材料的许多性能如强度、光学性能等要求其晶粒尺寸微小且分布均匀,工艺上应如何控制烧结过程以达到此目的?

10.14 试分析二次再结晶过程对材料性能有何种效应?

10.15 特种烧结和常规烧结有什么区别?试举例说明。

10.16 (a) 烧结 MgO 时加入少量 FeO ,在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结,只有在氧分压高的气氛下才促进烧结;(b) 烧结 Al_2O_3 时,氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化,试分析其原因。

10.17 磁性氧化物材料被认为是遵循正常晶粒长大方程。当颗粒尺寸增大超出 $1\mu\text{m}$ 的平均尺寸时,则磁性和强度等性质就变坏,未烧结前的原始颗粒大小为 $0.1\mu\text{m}$ 。烧结 30min 使晶粒尺寸长大为原来的 3 倍。因大坯件翘曲,生产车间主任打算增加烧结时间。你想推荐的最长时间是多少?

10.18 分析添加物是如何影响烧结的?

11 腐蚀与氧化

本章提要

几乎所有材料在制备、加工和使用过程中都会与特定环境相接触。从物理化学方面考虑,材料或多或少地会与环境介质发生一系列相互作用,即材料在环境介质中会表现出特有的环境行为效应。在敞开物系中,腐蚀、氧化、磨损等是材料最基本的环境行为效应。这些效应直接影响材料的结构、性质及使用性能。

在具有腐蚀性的环境中,固体材料的化学组成和物理上的完整性经常地变化着。在化学腐蚀中,材料被腐蚀性液体所溶解或被腐蚀性气体所损伤。在电化学腐蚀过程中,由于形成了电流回路,金属原子会从固体材料中迁移出来。实际上,金属和某些陶瓷在高温下都会与周围气体发生反应,由于形成氧化物或其他化合物,结果可能导致材料破坏。高分子材料在高温下接触到氧气时会发生交联或降解。许多材料在受到辐射作用甚至在细菌作用下也会发生变化,最终导致材料形貌发生变化,性能衰减或劣化,甚至失效。

本章主要介绍有关腐蚀及氧化的类型、产生原因、防止及抑制腐蚀及氧化的途径等理论知识与技术,为材料性能最大限度地发挥提供必要的基础。

11.1 腐 蚀

11.1.1 材料腐蚀的基本概念

11.1.1.1 腐蚀及广义腐蚀

人们已经认识到,人类使用的金属和非金属材料很少是由于单纯机械因素(如拉、压、冲击、疲劳、断裂和磨损等)或其他物理因素(如热能、光能等)引起破坏的,绝大多数金属和非金属材料的破坏都与其周围环境的腐蚀因素有关。因此,材料的腐蚀问题已成为当今材料科学与工程领域研究的热点课题。

腐蚀现象十分普遍,除极少数贵金属(Au、Pt等)外,几乎所有材料在使用环境中都存在程度不同的腐蚀现象,材料发生腐蚀是一个热力学自发过程。金属和它所处的环境介质之间发生化学、电化学或物理作用,引起金属的变质和破坏,称为金属腐蚀。随着非金属材料越来越多地用作工程材料,非金属材料失效现象也日益引起人们的重视。高分子材料在加工、储存和使用过程中,由于内外因素的综合作用,其物理化学性能和机械性能逐渐变坏,以至最后丧失使用价值,这种现象称为高分子材料的腐蚀,亦称为老化。无机非金属材料通常具有良好的耐腐蚀性能,但因其化学成分、结晶状态、结构以及腐蚀介质的性质等原因,在任何情况下都耐蚀的无机非金属材料是不存在的。无机非金属材料除石墨以外,在与电解质溶液接触时不像金属那样形成原电池,故其腐蚀不是由电化学过程引起的,往往是由于化学作用或物理作用所引

起。因此,广义材料腐蚀是指材料由于环境的作用而引起的破坏和变质过程。

11.1.1.2 腐蚀的类型与分类

(1) 金属材料腐蚀类型

金属腐蚀可分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。全面腐蚀是常见的一种腐蚀,是指整个金属表面均发生腐蚀,它可以是均匀的也可以是不均匀的。全面腐蚀一般属于微观电池腐蚀。钢铁构件在大气、海水及稀的还原性介质中的腐蚀一般属于全面腐蚀。通常所说的铁生锈或钢失泽、镍的“发雾”现象以及金属的高温氧化等均属于全面腐蚀。局部腐蚀的类型很多,主要有点腐蚀(孔腐蚀)、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、湍流腐蚀等。从工程技术上看,全面腐蚀相对局部腐蚀其危险性小些,而局部腐蚀危险性极大。局部腐蚀通常是在没有什么预兆的情况下,金属构件就突然发生断裂,甚至造成严重的事故。从各类腐蚀失效事故统计来看:全面腐蚀占 17.8%,局部腐蚀占 82.2%。其中应力腐蚀断裂为 38%,点腐蚀为 25%,缝隙腐蚀为 2.2%,晶间腐蚀为 11.5%,选择腐蚀为 2%,焊缝腐蚀为 0.4%,磨蚀等其他腐蚀形式为 3.1%,可见局部腐蚀的严重性。

(2) 高分子材料腐蚀类型

高分子材料在加工、储存和使用过程中,由于内外因素的综合作用,其物理化学性能和机械性能逐渐变坏,以至最后丧失使用价值,这种现象称为高分子材料的腐蚀,亦称为老化。这里的内因指高聚物的化学结构、聚集态结构及配方条件等。外因指物理因素,如光、热、高能辐射、机械作用力等;化学因素,如氧、臭氧、水、酸、碱等;生物因素,如微生物、海洋生物等。老化主要表现在:① 外观的变化:出现污渍、斑点、银纹、裂缝、喷霜、粉化及光泽、颜色的变化;② 物理性能的变化:包括溶解性、溶胀性、流变性能,以及耐寒、耐热、透水、透气等性能的变化;③ 力学性能的变化:如抗张强度、弯曲强度、抗冲击强度等的变化;④ 电性能的变化:如绝缘电阻、电击穿强度、介电常数等的变化。

从本质上讲,高聚物的老化可分为化学老化与物理老化两类。化学老化是指化学介质或化学介质与其他因素(如力、光、热等)共同作用下所发生的高分子材料被破坏现象,主要发生主链的断裂,有时次价键的破坏也属化学老化。因此,化学老化又可分为化学过程和物理过程引起的两种老化形式。前者发生了化学反应,所导致的主链断裂是不可逆的,常见的老化形式见表 11.1,主要发生了大分子的降解和交联作用。降解是高聚物的化学键受到光、热、机械作用力、化学介质等因素的影响,分子链发生断裂,从而引发的自由基链式反应。如:

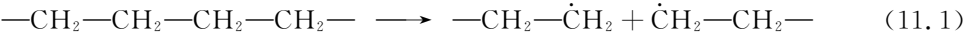
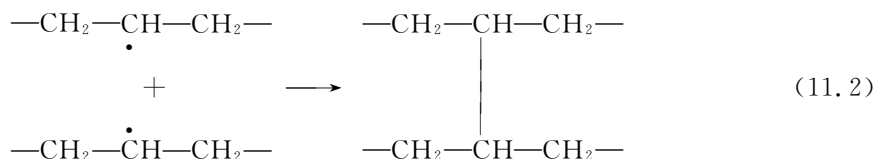


表 11.1 高分子材料的腐蚀形式

环 境		形 式
化 学	其 他	
氧	中等温度	化学氧化
氧	高 温	燃 烧
氧	紫外线	光氧化
水及水溶液		水 解
大气中氧/水气	室 温	风 化
水及水溶液	应 力	应力腐蚀
水或水气	微生物	生物腐蚀
	热	热 解
	辐 射	辐射分解

交联是指断裂了的自由基再互相作用产生交联结构,如:



降解和交联对高聚物性能影响很大。降解使高聚物的分子量下降,材料变软发粘,抗张强度和模量下降;交联使材料变硬、变脆、伸长率下降。

物理过程引起的化学老化没有化学反应发生,多数是次价键被破坏,主要有溶胀与溶解,环境应力开裂,渗透破坏等。溶胀和溶解是指溶剂分子渗入材料内部,破坏大分子间的次价键,与大分子发生溶剂化作用,引起高聚物的溶胀和溶解;环境应力开裂指在应力与介质(如表面活性物质)共同作用下,高分子材料出现银纹,并进一步生长成裂缝,直至发生脆性断裂;渗透破坏指高分子材料用作衬里,当介质渗透穿过衬里层而接触到被保护的整体(如金属)时,所引起的基体材料被破坏。

高聚物的物理老化仅指由于物理作用而发生的可逆性的变化,不涉及分子结构的改变。由于玻璃态高聚物多数处于非平衡态,其凝聚态结构是不稳定的。这种不稳定结构在玻璃化转变温度 T_g 以下存放过程中会逐渐趋向稳定的平衡态,从而引起高聚物材料的物理力学性能随存放或使用时间而变化,这种现象被称为物理老化或“存放效应”。物理老化是玻璃态高聚物通过小区域链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程,因此与存放的温度有关。在可观察的时标内,它发生在高聚物玻璃化转变温度 T_g 和次级转变温度 T_B 之间,所以又称为 T_g 以下的退火效应。

(3) 无机非金属材料腐蚀

无机非金属材料亦称为陶瓷材料,是指除有机高分子材料和金属材料以外的所有固体材料,其中大多数为硅酸盐材料。硅酸盐材料主要是指由硅和氧等组成的天然岩石、铸石、陶瓷、玻璃、水泥等。现代陶瓷作为结构材料和功能材料发挥的作用越来越大。

无机非金属材料通常具有良好的耐腐蚀性能,但因其化学成分、结晶状态、结构以及腐蚀介质的性质等原因,在任何情况下都耐蚀的无机非金属材料是不存在的。无机非金属材料除石墨以外,在与电解质溶液接触时不像金属那样形成原电池,故其腐蚀不是由电化学过程引起的,而往往是由于化学作用或物理作用所引起。

无机非金属材料是以地球表层 20km 左右的地壳中的岩石及岩石风化而成的粘土、砂砾为原料,经加工而成,因而其主要成分为各种氧化物如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 PbO 等。此外,现代陶瓷材料还采用人工合成的碳化物、氮化物、硅化物等来制造。

除熔融制品(如玻璃、铸石)外,陶瓷材料结构中或多或少地含有一定的孔隙。孔隙会降低材料的耐腐蚀性,因为孔隙的存在会使材料接触介质的面积增大,腐蚀不仅可发生在表面上而且也发生在材料内部,使得侵蚀作用明显增强。当化学反应生成物出现结晶时还会造成物理性能的破坏,例如制碱车间的水泥地面,当间歇地受到苛性钠溶液的浸润时,由于渗透到孔隙中的苛性钠吸收二氧化碳后变成含水碳酸盐结晶,体积增大,在水泥内部膨胀,使材料产生内应力破坏。

如果在材料的表面及孔隙中腐蚀生成的化合物为不溶性的,则在某些场合它们能保护材

料不再受到破坏,水玻璃耐酸胶泥的酸化处理就是一例。

当孔隙为闭孔时,受腐蚀性介质的影响要比开口的孔隙小。而当孔隙为开口时,腐蚀性液体容易透入材料内部。

无机非金属材料的耐蚀性还与其结构有关。晶体结构的耐腐蚀性较无定型结构高。例如二氧化硅处于结晶状态时,虽属耐酸材料但也有一定的耐碱性。而无定形的二氧化硅就易溶于碱溶液中。具有晶体结构的熔铸辉绿岩也是如此,它比同一组成的无定形化合物具有更高的化学稳定性。

11.1.1.3 材料腐蚀的特点

金属是导体,腐蚀时多以金属离子溶解进入电解液的形式发生,因此在大多数情况下可用电化学过程来描述。金属的腐蚀过程大多在金属的表面发生,并逐步向深处发展。无机非金属材料的腐蚀则以材料与介质的化学反应为主,并与材料的组成、显微结构、结晶状态、腐蚀产物的性质等因素密切相关。高分子材料的腐蚀与金属腐蚀有本质的区别。高分子材料一般不导电,也不以离子形式溶解,因此其腐蚀过程难以用电化学规律来说明。对于高分子材料,其周围的介质(气体、液体等)向材料内渗透扩散是腐蚀的主要原因。同时,高分子材料中的某些组分(如增塑剂、稳定剂等)也会从材料内部向外扩散迁移,而溶于介质中。因此在考察高分子材料的腐蚀时,介质的渗入、渗入的介质与材料间的相互作用和材料组分的溶出等问题是必需考虑的首要问题。

11.1.2 应力腐蚀

11.1.2.1 应力腐蚀概述

应力腐蚀(英文缩写 SCC, Stress Corrosion Crack)是指金属材料在特定腐蚀介质和拉应力共同作用下发生的脆性断裂。是应力与环境共同作用下的腐蚀行为,是局部腐蚀的一大类型。材料除受环境作用外还受各种应力作用,因此会导致较单一因素下更严重的腐蚀破坏形式。由于材料在环境中受应力作用方式不同,其腐蚀形式也不同。一般可分为:应力腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、湍流腐蚀、冲蚀等。在这类腐蚀中受拉应力作用的应力腐蚀是危害最大的局部腐蚀形式之一,材料会在没有明显预兆的情况下突然断裂。

SCC 是普遍而历史悠久的现象。公元前一世纪至公元一世纪间,古代波斯王国青铜少女头像上具有脆性开裂裂纹及裂纹大量分支的 SCC 特征;19 世纪下叶黄铜弹壳开裂,19 世纪末蒸汽机车的锅炉碱脆;20 世纪 20 年代铝合金在潮湿大气中的 SCC,30 年代奥氏体不锈钢 SCC,40 年代含 S 的油、气设备出现的开裂事故,50 年代航空技术中钛合金 SCC 等等。可见,SCC 现象是普遍存在,又是“灾难性的腐蚀”。因此在满足新兴工业对材料要求的同时,不能不考虑 SCC 对设备安全的威胁。SCC 广泛涉及国防、化工、电力、石油、宇航、海洋开发、原子能等部门,是近年来在腐蚀领域中研究最多的课题。

SCC 的破坏事故在工程中比例相当高。据美国杜邦公司统计,1968~1969 年,在全部设备腐蚀破坏中 SCC 占 21.6%。另据联邦德国一家大化工厂统计,1968~1972 年间,在全国设备腐蚀破坏事故中,SCC 超过总数的 1%。表 11.2 列举了美国和日本的部分调查结果。

表 11.2 SCC 占总腐蚀破坏的百分数

调查范围	材 料	调查年限	占总腐蚀破坏(%)
美国杜邦化学公司	各种材料	3 年	23
日本三菱化工机械公司	各种材料	10 年	45.6
日本国内综合调查	不锈钢	10 年	35.3
日本石油化工厂	各种材料	10 年	42.2
美国原子能电站	各种材料	10 年	18.7

我国有关 SCC 所造成的破坏事故未做系统的统计和估算,但问题也是严重的,例如,2.5 万 kW 汽轮机末级叶轮由于 SCC 而造成的叶轮开裂事故,原子反应堆的热交换管由于 SCC 而发生严重泄漏事故等。由 SCC 造成的经济损失是相当可观的,因此对材料的 SCC 研究已成为腐蚀领域重要课题。

11.1.2.2 应力腐蚀发生的条件和特征

(1) 应力腐蚀发生的条件

一般认为发生应力腐蚀断裂需要具备三个基本条件:

① 敏感材料

合金比纯金属更易发生应力腐蚀开裂。一般认为纯金属不会发生应力腐蚀断裂。据报导,纯度达 99.999% 的钢在含氮介质中没有发生腐蚀断裂,但含有 $w(\text{P})=0.004\%$ 或 $w(\text{Sb})=0.01\%$ 时,则发生了应力腐蚀开裂,纯铁中碳的质量分数为 0.04% 时,在热硝酸盐溶液中就容易产生硝脆等,说明合金比纯金属更易产生应力腐蚀开裂。

② 特定的腐蚀介质

对于某种合金,能发生应力腐蚀断裂与其所处的特定的腐蚀介质有关,而且介质中能引起 SCC 的物质浓度一般都很低。如 N_2O_4 中含有痕量的 O_2 就可使 Ti 合金贮罐发生破裂,在核电站高温水介质中仅含质量分数为百万分之几的 Cl^- 和 O_2 时,奥氏体不锈钢就可发生应力腐蚀开裂。表 11.3 列举了一些易产生应力腐蚀断裂的合金和特定的环境介质。

表 11.3 发生 SCC 的合金/环境体系

合 金	腐 蚀 介 质
低碳钢	热硝酸盐溶液、碳酸盐溶液、过氧化氢
碳钢和低合金钢	氢氧化钠、三氯化铁溶液、氢氨酸、沸腾氯化镁($w(\text{MgCl}_2)=42\%$)溶液、海水
高强度钢	蒸馏水、湿大气、氯化物溶液、硫化氢
奥氏体不锈钢	氯化物溶液、高温高压含氧高纯水、海水、 F^- 、 Br^- 、 $\text{NaOH-H}_2\text{S}$ 水溶液、 $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ 水溶液、二氯乙烷等
铜合金	氮蒸气、汞盐溶液、含 SO_2 大气、氨溶液、三氯化铁、硝酸溶液
镍合金	氢氧化钠溶液、高纯水蒸气
铝合金	氯化钠水溶液、海水、水蒸气、含 SO_2 大气、熔融氯化钠、含 Br^- 、 I^- 水溶液
镁合金	硝酸、氢氧化钠、氢氟酸溶液、蒸馏水、 $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ 溶液、 $\text{NaCl-K}_2\text{CrO}_4$ 溶液、海洋大气、 $\text{SO}_2\text{-CO}_2$ 湿空气
钛合金	含 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 水溶液、 N_2O_4 、甲醇、三氯乙烯、有机酸

③ 拉伸应力

拉伸应力有两个来源。一是残余应力(加工、冶炼、装配过程中产生)、温差产生的热应力

及相变产生的相变应力；二是材料承受外加载荷造成的应力。一般以残余应力为主，占事故的80％左右，在残余应力中又以焊接应力为主。

金属与合金所承受的拉应力愈小，断裂时间愈长。应力腐蚀可在极低的应力下(如屈服强度的5％~10％或更低)产生。一般认为当拉伸应力低于某一个临界值时，不再发生断裂破坏，这个临界应力称应力腐蚀开裂门槛值，用 K_{ISCC} 或临界应力 σ_{th} 表示。

另外，从电化学角度看，SCC在一定的临界电位范围内产生。一般发生在钝化-活化过渡区或钝化-过钝化区。表11.4及图11.1分别列出并示意出了SCC与电位的关系。

表 11.4 在不同环境介质中碳钢产生应力腐蚀开裂的电位范围

环境介质	碳化工作液	饱和 NH_4HCO_3	(质量分数)25% NaOH	(质量分数)35% NaOH	$\text{C}(\text{NaOH})$ =8mol/L NaOH	$\text{C}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ =4mol/L NH_4NO_3
温度(℃)	40	40	40	80	—	—
断裂电位范围 [mV(SCE)]	-600~-800	-400~-800	-500~-1200	-800~-980	-400~-800	+1400~-200

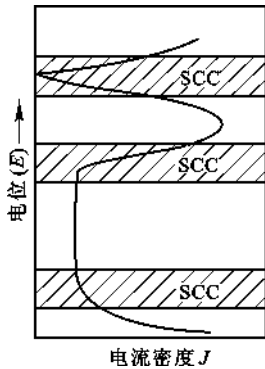


图 11.1 发生应力腐蚀断裂的电位区

(2) 应力腐蚀断裂特征

应力腐蚀断裂从宏观上属于脆性断裂，即使塑性很高的材料也无颈缩、无杯锥状现象。由于腐蚀介质作用，断口表面颜色呈黑色或灰黑色。晶界断裂呈冰糖块状，穿晶断裂具有河流花样等特征。SCC断口微观特征较复杂，视具体合金与环境而定，显微断口上往往可见腐蚀坑及二次裂纹。SCC方式有穿晶断裂、晶界型断裂、穿晶与晶界混合型断裂。断裂的途径与具体的材料-环境有关。裂纹走向与主拉伸应力的方向垂直。腐蚀裂缝的纵深尺寸比其宽度尺寸要大几个数量级，裂纹一般呈树枝状。

(3) 应力与断裂时间关系

应力腐蚀断裂是材料在应力和环境共同作用下，经过孕育期产生裂纹，然后裂纹逐渐扩展，达到临界尺寸。当裂纹尖端应力强度因子 K_I 达到材料断裂韧性 K_{Ic} 时发生失稳断裂。应力腐蚀断裂过程可分为三个阶段：

① 孕育期

孕育期是在无预制裂纹或金属无裂纹、无腐蚀孔和缺陷时，裂纹的萌生阶段，即裂纹源形成所需要的时间，又称为潜伏期、引发期或诱导期。孕育期的长短取决于合金的性能、腐蚀环境以及应力大小，一般约占总断裂时间 t_f 的90％左右。

② 裂纹扩展期

是指裂纹成核后到裂纹生长至临界尺寸所经历的时间。此阶段裂纹扩展速度与应力强度因子大小无关。裂纹扩展主要由裂纹尖端的电化学过程控制。实验证明，在这一阶段裂纹扩展速度介于没有应力下腐蚀破坏速度和单纯的力学断裂速度之间，一般在0.5~10mm/h的范围内。表11.5列出了一些合金应力腐蚀裂纹扩展数据。

表 11.5 不同合金的 SCC 裂纹扩展速率

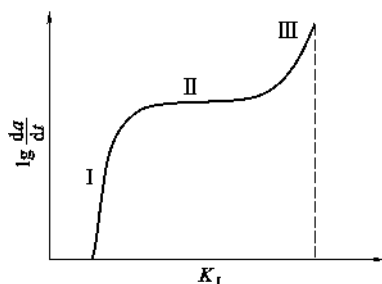
合 金	裂纹扩展速度(mm/h)	合 金	裂纹扩展速度(mm/h)
碳 钢	1	不锈钢(室温酸性氯化物)	25(mm/a)
铝 合 金	1~5	钛 合 金	10
铜 合 金	1~5	高强度钢	10
不锈钢(沸腾 MgCl_2)	1~5		

③ 失稳断裂

此阶段裂纹的扩展由纯力学因素控制。扩展速度随应力增大而加快,直至断裂。在有预制裂纹、腐蚀坑的情况下,应力腐蚀断裂过程只有裂纹扩展和失稳快速断裂两个阶段。

(4) 裂纹扩展速率 $\left(\frac{da}{dt}\right)$ 与 $K_{I\text{SCC}}$ 的关系

当裂纹尖端的 $K_I > K_{I\text{SCC}}$ 时,裂纹就会不断扩展。单位时间内裂纹的扩展量叫应力腐蚀裂纹扩展速率,用 $\frac{da}{dt}$ 表示。在应力腐蚀断裂过程中,裂纹的扩展速率 $\frac{da}{dt}$ 随着应力强度因子 K_I 而变化,如图 11.2 所示。图中有三个不同区域:

图 11.2 裂纹扩展速率与应力强度因子 K_I 关系曲线

① 区域Ⅰ 当 K_I 稍大于 $K_{I\text{SCC}}$ 时,裂纹经过一段孕育后突然加速发展,即在Ⅰ区内,裂纹生长速率对 K_I 值较敏感。

② 区域Ⅱ $\frac{da}{dt}$ 与 K_I 无关,通常说的裂纹扩展速率就是指该区速率,因为它主要由电化学过程控制,较强烈地依赖于溶液的 pH 值,粘度和温度;

③ 区域Ⅲ 失稳断裂区,裂纹深度已接近临界尺寸 a_{cr} ,当超过这个值时,应力强度因子 K_I 达到 K_{Ic} 时,裂纹生长速率迅速增加直至发生失稳断裂。

(5) 应力敏感系数

慢应变速率法(SSRT)是测定材料的 SCC 敏感性的快速试验法。评价合金应力腐蚀敏感性的参数可用应力腐蚀敏感系数 ϵ_f 来表示:

$$\epsilon_f = \frac{E_{fh}}{E_{fk}} \quad (11.3)$$

式中 E_{fh} ——介质中塑性应变速率;

E_{fk} ——空气中塑性应变速率。

ϵ_f 值愈大,愈耐应力腐蚀。

11.1.2.3 应力腐蚀机理

工程实际中 SCC 的体系太多,导致材料破裂的因素又非常复杂。所以不能企图用某一机理解释众多的应力腐蚀断裂问题。这里仅介绍较普遍接受的三种机理。

(1) 阳极快速溶解理论

何尔(Hoar)和希纳斯(Hines)首先提出阳极快速溶解理论。该理论认为裂纹一旦形成,裂纹尖端的应力集中导致裂纹尖端前沿区发生迅速屈服,晶体内位错沿着滑移面连续地到达

裂纹尖端前沿表面,产生大量瞬间活性溶解质点,导致裂纹尖端(阳极)快速溶解。据有关文献报导,裂纹尖端处的电流密度高达 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$,而裂纹两侧仅约为 $10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ 。图 11.3 示出了裂纹尖端、阳极溶解、裂纹扩展模型。裂纹尖端的溶解速度(电流密度 J_a)与裂纹扩展速率 v 有如下关系:

$$J_a = \frac{vnF\rho}{m} \quad (11.4)$$

式中 m ——金属的原子量;

ρ ——金属的密度;

n ——溶解金属的离子价数;

F ——法拉第常数。

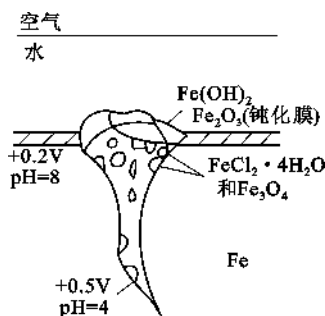
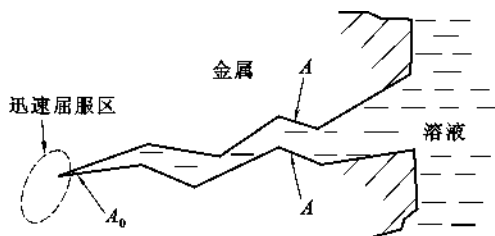


图 11.3 裂纹端部金属阳极溶解引起裂纹扩展的模型 图 11.4 由闭塞电池腐蚀所引起的 SCC 示意图

如在沸腾的 MgCl_2 溶液中,18-8 不锈钢在无拉伸应力条件下,阳极溶解电流密度只有 $10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$,而在应力腐蚀条件下,裂纹尖端处的阳极电流密度达到 $0.4\sim 2.0\text{A}/\text{cm}^2$,这相当于裂纹尖端扩展速度为 $0.5\sim 2.5\text{mm}/\text{h}$ 。这一结果表明,实测的阳极电流密度与快速溶解理论相符合。

(2) 闭塞电池理论

该理论认为,在已存在的阳极溶解的活化通道上,腐蚀优先沿着这些通道进行。在应力协同作用下,闭塞电池腐蚀所引发的腐蚀孔扩展为裂纹,产生 SCC。这种闭塞电池作用与孔腐蚀相似,也是一个自催化的腐蚀过程,在拉应力作用下使裂纹不断扩展,直至断裂。如图 11.4 所示。

(3) 膜破裂理论(滑移-溶解理论)

该理论认为,金属表面是由钝化膜覆盖,并不直接与介质接触。在应力或活性离子(Cl^-)的作用下易引起钝化膜破裂,露出活性的金属表面。介质沿着某一择优途径浸入并溶解活性金属,最终导致应力腐蚀断裂。对于穿晶型应力腐蚀断裂,用滑移-溶解理论可以得到满意的解释。图 11.5 示意出滑移导致膜破裂的机理。其中图 11.5(a)示出了膜没有发生破裂情况,由于应力小,氧化膜较完整、塑性好。若膜较完整且结合强度高,即使外加应力增大也只能造成位错在滑移面上塞积,不会暴露基体金属,如图 11.5(b)所示。当外力达到一定程度时,位错开动后膜破裂。另外,膜厚 t 与滑移台阶高度 h 相对大小也很重要,当 $h \geq t$ 时,容易暴露出新鲜的基体金属,如图 11.5(c),基体金属与介质相接触,发生阳极快速溶解,在此过程中形成“隧洞”,如图 11.5(d)。“隧洞”的形成是因为阳极溶解直至遇到障碍为止。如由于 O_2 的吸附,活性离子的转换,形成薄的钝化膜等。这些表面膜的形成,使溶解区重新进入钝态。此时

位错停止移动,即位错停止沿滑移面滑移(位错锁住),造成位错重新开始塞积,如图 11.5(e)所示。在应力或活性离子的作用下,位错再次开动表面钝化膜破裂,又开始形成无膜区,暴露金属又产生快速溶解。重复上述步骤,膜一次次修复(再钝化),又一次次破裂溶解,最终导致穿晶应力腐蚀破裂,如图 11.5(f)、(g)、(h)。这种钝化膜破裂理论对铜合金在氨溶液中是较适用的。应力腐蚀破裂速度基本上受表面膜生长速度控制。

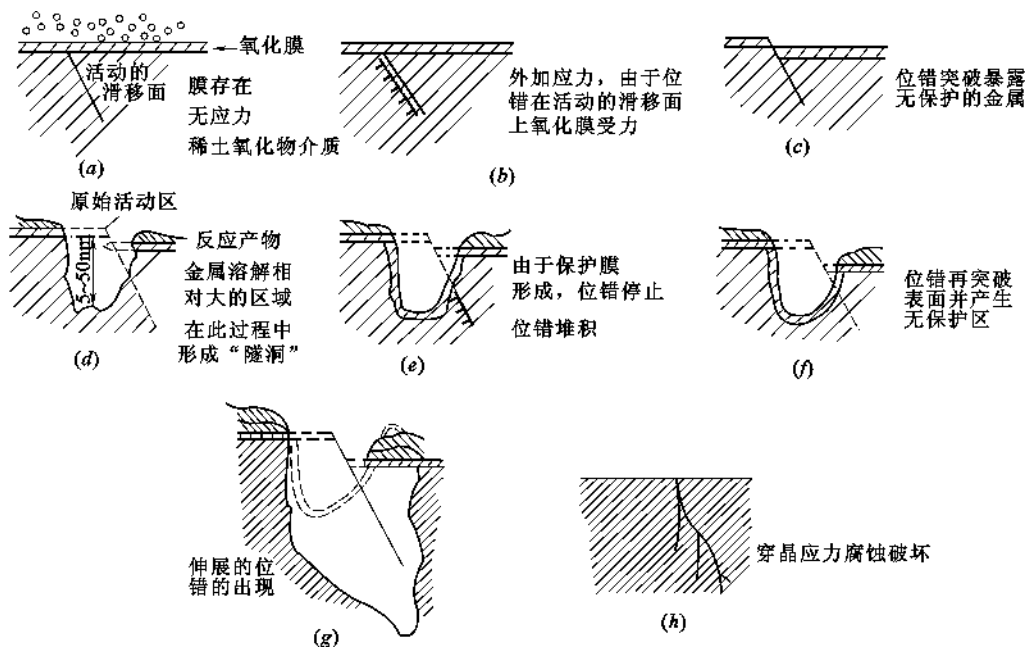


图 11.5 滑移-溶解机理模型示意图

11.1.2.4 应力腐蚀控制方法

目前对所有能引起 SCC 的金属(合金)-介质体系,提出较一致的控制方法是十分困难的。但是裂纹成核、裂纹扩展以及断裂(失稳扩展)的发生与冶金因素、环境、力学因素是相关的。

(1) 影响应力腐蚀断裂的因素

图 11.6 概括了产生应力腐蚀断裂的各种因素。

(2) 防止或减轻应力腐蚀的措施

① 合理选材

尽量避免金属或合金在易发生应力腐蚀的环境介质中使用。如接触海水的热交换器,采用普通碳钢比不锈钢更好。双相钢抗 SCC 性能最好,如用 1Cr 21Ni5Ti 双相钢的弯曲试样在沸腾的 $\omega(\text{MgCl}_2) = 42\%$ 的溶液中进行试验,试样经 2000h 仍未破裂。

② 控制应力

在制造和装配金属构件时,应尽量使结构具有最小的应力集中系数,并使与介质接触的部分具有最小的残余应力。残余应力往往是引起 SCC 的主要原因,热处理退火可消除残余应力,如碳钢构件在 650°C 退火 1h,可消除焊接引起的残余应力;冷加工后的黄铜件,如经过退火消除残余应力后,可避免在含 H_2O 及 NH_3 气氛或含 NH_4^+ 的水溶液中开裂。

③ 改变环境

通过除气、脱氧、除去矿物质等方法可除去环境中危害较大的介质组分。还可通过控制温

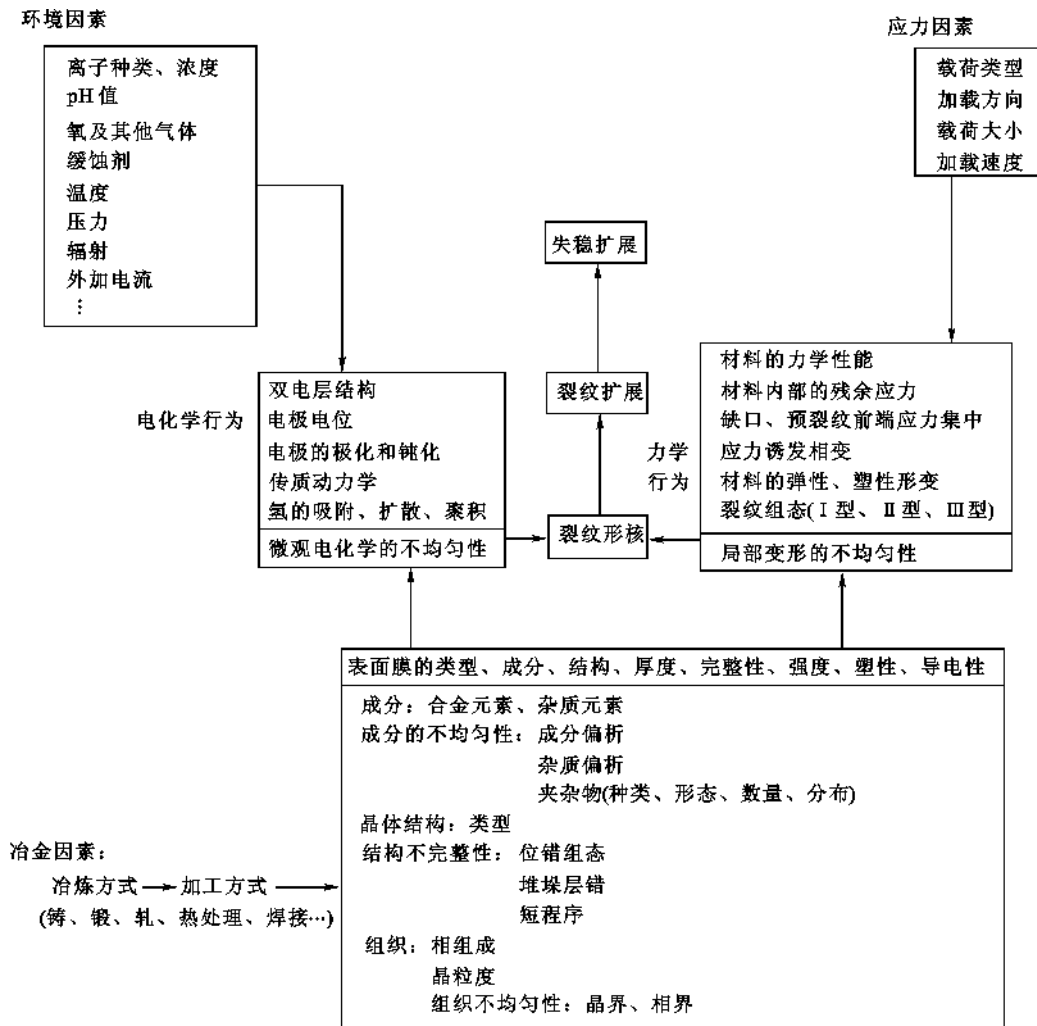


图 11.6 影响应力腐蚀断裂的因素

度、pH 值,添加适量的缓蚀剂等,达到改变环境的目的。例如,汽轮机发电机组用水,需要预先处理,降低 NaOH 的含量;核反应设备的不锈钢热交换器中,需将水中 Cl^- 及 O_2 的含量降低到 10^{-6} 以下,在含油气中加入粗吡啶,沸水中加入 NaNO_3 都是防止 SCC 的有效措施。

④ 电化学保护

金属(合金)发生 SCC 与电位有关。有些体系存在一个临界断裂电位值,如图 11.7 所示。8090 合金在电位高于 -700mV 时断裂,低于此值则不断裂。更多的体系存在一定的 SCC 敏感电位范围,通常是钝化-活化区(见图 11.1 及表 11.4)。因此,可通过电化学保护使金属离开 SCC 敏感区,从而抑制 SCC。

⑤ 涂层

好的镀层(涂层)可使金属表面和环境隔离开,从而避免产生 SCC。如输送热溶液的不锈钢管子外表面用石棉层绝热,由于石棉层中有 Cl^- 离子渗出,可引起不锈钢表面破裂,当不锈钢外表面涂上有机硅涂料后就不再破裂了。

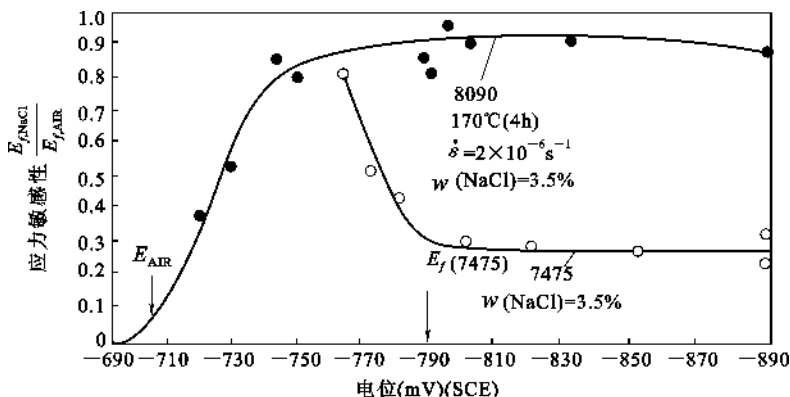


图 11.7 应力敏感性与外加电位的关系

11.1.3 晶间(晶界)腐蚀

晶间腐蚀是金属材料在特定的腐蚀介质中沿着材料的晶界发生的一种局部腐蚀。这种腐蚀是在金属(合金)表面无任何变化的情况下,使晶粒间失去结合力,金属强度完全丧失,导致设备突发性破坏。

许多金属(合金)都具有晶界腐蚀倾向。其中不锈钢、铝合金晶界腐蚀较为突出。在工业中,尤其在石油、化工和原子能工业中,晶间腐蚀占很大的比例,可导致设备破坏,危及正常生产。如有应力存在,由晶界腐蚀转变为沿晶应力腐蚀破裂的事故就更多了。

11.1.3.1 晶间腐蚀产生的条件

(1) 组织(显微结构)因素

晶界与晶内的物理化学状态及化学成分不同,导致其电化学性质不均匀。如晶界的原子排列较为混乱,缺陷多,易产生晶界吸附(C、S、P、B、Si)或析出碳化物、硫化物、 σ 相等。晶界为阳极、晶粒为阴极相,析出第二相一般为阴极相。

(2) 环境因素

腐蚀介质能显示出晶粒与晶界的电化学不均匀性,易发生晶间腐蚀的金属材料有不锈钢、铝合金及含钼的镍基合金等。

11.1.3.2 晶界腐蚀的机理

晶界腐蚀理论有两种:贫化理论和晶间杂质偏聚理论。下面用贫化理论分析 18-8 型奥氏体不锈钢的晶间腐蚀机理。

(1) 组织与晶间腐蚀敏感性关系

多数金属材料一般都要经历热处理和焊接等冶金过程。这些过程都会引起合金组织变化,如在晶界上析出碳化物或其他相。不锈钢(18-8)中碳的质量分数一般在 0.02%~0.15% 范围内。在室温下,碳在不锈钢中的溶解度为 0.02%~0.03%(质量分数),因此,不锈钢中碳处于过饱和状态,可见碳在奥氏体中的溶解度将随温度而变化。当加热温度在 1050~1100℃ 以上时,碳溶解在奥氏体中,溶解量为 0.1%~0.15%。若从高温缓慢冷却至室温时,大量的 Cr_{23}C_6 从奥氏体中析出;如从高温急冷至室温(淬火),则碳以过饱和状态固溶于钢中,这种过饱和固溶体是不稳定的。在低温重新加热(回火)过程中,碳以 Cr_{23}C_6 形式沉淀析出,使奥氏体不锈钢的晶间腐蚀敏感性增加。其变化过程如图 11.8 所示,经高温淬火后的晶粒间界上无

任何析出相,如图 11.8(a);在回火过程中出现了局部非常细小的碳化物,如图 11.8(b);在一定温度范围(敏化温度范围)内随回火时间的延长析出的 Cr_{23}C_6 以连续的网状存在,如图 11.8(c)、(d);此时晶间腐蚀最敏感,在此温度范围内继续延长时间,即长时间回火处理,将发生碳化物的聚集,晶间腐蚀将逐渐消除,如图 11.8(e)。

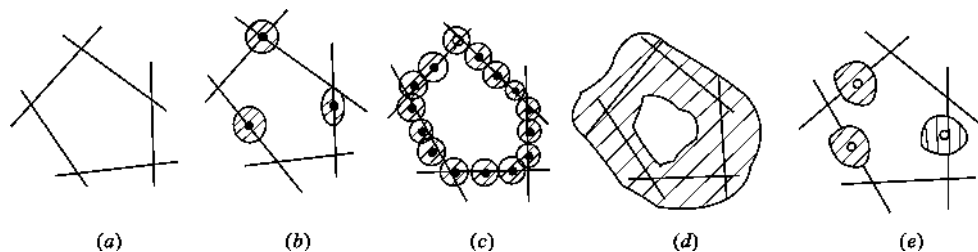


图 11.8 奥氏体不锈钢晶界结构在回火过程中的变化

(2) 贫化理论

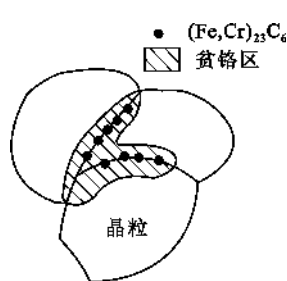


图 11.9 奥氏体不锈钢晶界上铬析出示意图

贫化理论认为,晶界腐蚀是由于晶界析出新相,造成晶界附近某一成分的贫乏化。如奥氏体不锈钢回火过程中($400\sim 800^\circ\text{C}$)过饱和碳部分或全部以 Cr_{23}C_6 形式在晶界析出,见图 11.9。 Cr_{23}C_6 析出后,碳化物附近的碳与铬的浓度急剧下降。由于 Cr_{23}C_6 的生成所需的碳是来自晶粒内部,铬主要由碳化物附近的晶界区提供。数据表明,铬沿晶界扩散的活化能为 $162\sim 252\text{kJ/mol}$,而铬在晶粒内扩散活化能约 540kJ/mol ,因此铬沿晶界扩散速度要比晶粒内扩散速度快得多。晶界附近区域的 Cr 很快消耗尽,而晶粒内铬扩散速度慢,补充不上,因此出现贫铬区。当贫铬区的含铬量远低于钝化所需的临界浓度($12.5\%\text{atm}$)时(严重时铬含量趋近于零),在晶界上就形成了贫铬区,一般贫铬区约 10^{-5}cm 宽。当处于适宜的介质条件下,就会形成腐蚀原电池, Cr_{23}C_6 及晶粒为阴极,贫铬区为阳极而遭受腐蚀,如图 11.9 所示。

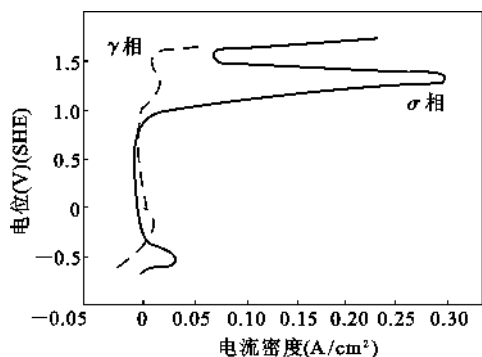


图 11.10 不锈钢中 γ 相及 σ 相的阳极极化曲线

(3) 杂质偏聚或第二相析出理论

对于低碳和超低碳不锈钢来说,不存在碳化物在晶界析出引起贫铬的条件。但一些实验表明,低碳甚至超低碳不锈钢,特别是高铬、高钼钢,在 $650\sim 850^\circ\text{C}$ 受热时,在强氧化性介质中,或其电位处于过钝化区时,也发生晶间腐蚀。这种晶间腐蚀与 σ 相在晶界析出有关。 σ 相是铁、铬金属间化合物,还可能溶解部分合金元素钼,它的形成温度为 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 。因此,奥氏体不锈钢在析出 σ 相的温度区内长时间受热,会由于 σ 相析出引起晶间腐蚀。有人测定了 σ 相的阳极极化曲线,如图 11.10 所示。可以看出,在过钝化电位下,发生 σ 相选择溶解。由此说明,这类晶间腐蚀是沿晶界分布的 σ 相选择性溶解引起的。另外,超低碳 18Cr-9Ni 钢,经 1050°C 固溶处理后,在强氧化性介质中,发生的晶间腐蚀,显然不是碳化物相和 σ 相析出引起的。Amigo 等人认为硅含

量对不锈钢在强氧化性介质中晶间腐蚀有影响,如图 11.11 所示,当硅质量分数约为 1% 时影响最大。

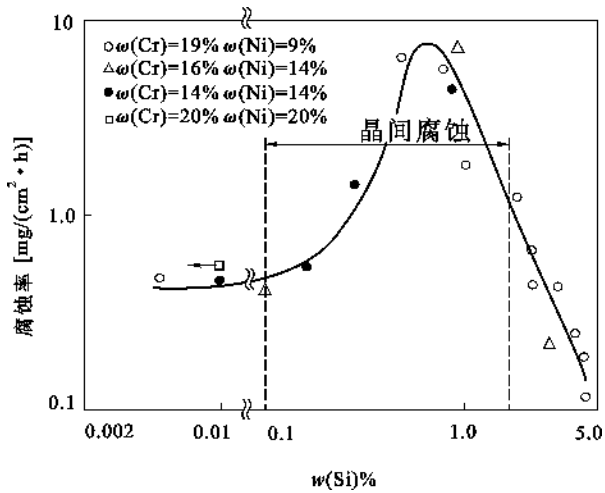


图 11.11 合金腐蚀速率与 Si 含量的关系(在 $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 溶液中,峰值区是晶间腐蚀)

有人认为,若晶界上有杂质偏析, $w(\text{P}) > 0.01\%$, $w(\text{Si}) > 0.1\%$ 时,在强氧化性介质中发生选择性溶解也引起晶间腐蚀。这与 Amigo 等人的报告的相符合。Al-Mg-Zn 合金及含 Mg 量较高的 Al-Mg 合金,由于晶界上析出 MgZn_2 或 Mg_5Al_8 而发生选择性溶解,导致这些合金的晶界腐蚀。

(4) 铁素体不锈钢的晶间腐蚀

铁素体不锈钢也有晶界腐蚀问题,在 900°C 以上高温区快冷(淬火或空冷)易产生晶间腐蚀。即使极低碳、氮含量的超纯铁素体不锈钢也难免产生晶间腐蚀。但在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 重新加热可消除晶间腐蚀。由此可见,铁素体不锈钢焊后在焊缝金属和熔合线处易产生晶间腐蚀。关于产生与消除晶界腐蚀倾向的条件及规律与奥氏体不锈钢不同,甚至相反。但研究表明,铁素体不锈钢的晶界腐蚀的本质与奥氏体不锈钢相同,即由晶界上析出铬的碳化物造成的。碳在铁素体不锈钢中的固溶度远比在奥氏体不锈钢中低,而且碳原子在铁素体中扩散速度较在奥氏体中高约两个数量级。这些特点使铁素体不锈钢甚至自高温区快冷时也较易在晶界析出碳化物,形成贫铬区。如采用较缓慢冷却速度或中温退火,铬由晶内向晶界迅速扩散,从而消除贫铬区。引起铁素体不锈钢产生晶间腐蚀的碳化物为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 型。

11.1.3.3 影响晶间腐蚀的因素

(1) 加热温度与时间

图 11.12 表明了 18Cr-9Ni 钢晶界析出 Cr_{23}C_6 与晶间腐蚀倾向的关系。由图看出,晶间腐蚀倾向与碳化物析出有关,但二者发生的温度与加热范围并不完全一致。在温度高于 750°C

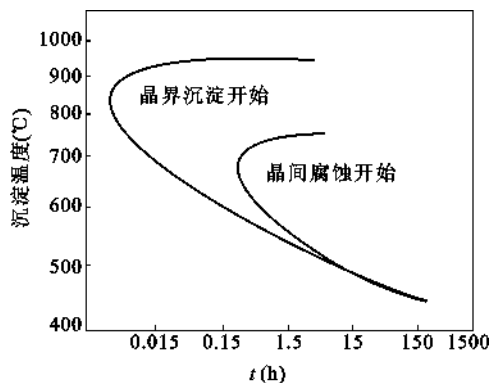


图 11.12 18Cr-9Ni 不锈钢晶界析出与晶界腐蚀倾向 ($w(\text{C}) = 0.05\%$, 1250°C 固溶, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ 溶液)

时,不产生晶间腐蚀,这是由于析出的碳化物虽聚集成颗粒状但不连续,另外,铬扩散较快。而温度在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 区间, Cr_{23}C_6 析出连续并呈网状,因此,晶间腐蚀倾向最严重。当温度低于 600°C ,铬和碳扩散速度随温度降低而变慢,需长时间才能产生晶间腐蚀倾向,温度低于 450°C 基本不产生晶间腐蚀倾向。

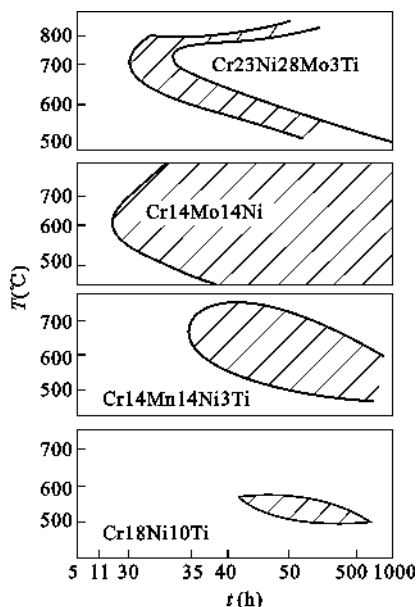


图 11.13 4 种成分的不锈钢 TTS 曲线

晶间腐蚀倾向敏感性与加热温度和时间关系的曲线,称为温度-时间-敏化图,简称为 TTS 曲线。TTS 曲线与合金成分有关。图 11.13 示出了 4 种成分的不锈钢 TTS 曲线。由图看出,钢的最短加热时间和晶间腐蚀敏感性大小(图中画线区)都与它的成分有关。TTS 曲线有助于制定正确的不锈钢热处理制度及焊接工艺,从而避免产生晶间腐蚀。

检验某种钢材是否有晶间腐蚀倾向,一般采用敏化处理工艺。钢材加热到晶间腐蚀最敏感的温度,恒温处理一定时间,这种处理工艺称为敏化处理。产生晶间腐蚀倾向最敏感的温度叫敏化温度。如 18-8 不锈钢最敏感温度 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$,产生晶间腐蚀倾向所需要的最短时间为 $1\sim 2\text{h}$ 。

(2) 合金成分

不锈钢中除了主要成分 Cr、Ni、C 外,还含有 Mo、Ti、Nb 等合金元素。它们对晶间腐蚀的作用如下:

① 碳:奥氏体不锈钢中含碳量愈高,晶界腐蚀倾向愈严重,导致晶间腐蚀碳的临界浓度为 0.02% (质量分数)。

② 铬:能提高不锈钢耐晶界腐蚀的稳定性。当铬含量较高时,允许增加钢中含碳量。例如,当不锈钢中铬的质量分数从 18% 提高到 22% 时,碳的质量分数允许从 0.02% 增加到 0.06% 。

③ 镍:增加不锈钢晶界腐蚀敏感性。可能与镍降低碳在奥氏体钢中的溶解度有关。

④ 钛、铌:都是强碳化物生成元素,高温时能形成稳定的碳化物 TiC 及 NbC ,减少了碳在回火时的析出,从而防止了铬的贫化。

11.1.3.4 防止晶间腐蚀的措施

(1) 降低含碳量

一般通过重熔方式将钢中碳的质量分数降至 0.03% 以下。这样即使在 700°C 较长时间回火也不会产生晶间腐蚀。也可采用 AOD 法炼制超低碳不锈钢($w(\text{C}+\text{N})\leq 0.002\%$)。

(2) 加入固定碳的合金元素

加入与碳亲和力大的合金元素,如 Ti、Nb 等,防止晶界腐蚀。对于含 Ti、Nb 元素的 18-8 不锈钢,在高温下使用时,要经过稳定化处理。即在常规的固溶处理后,还要在 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 保温 $1\sim 4\text{h}$,然后空冷至室温,以充分生成 TiC 、 NbC 。

(3) 固溶处理

固溶处理能使碳化物不析出或少析出,但对含 Ti、Nb 的不锈钢还要进行稳定化处理。

(4) 采用双相钢

采用铁素体和奥氏体双相钢有利于抗晶界腐蚀。由于铁素体在钢中大多沿奥氏体晶界分布,含铬量又较高,因此,在敏化温度受热时,不产生晶间腐蚀。目前,双相钢是抗晶界腐蚀的优良钢种。

11.2 氧化——界面在金属氧化中的作用

广义的金属氧化是金属在一定温度条件下与环境介质 O_2 (还有 S_2 、 Cl_2 、 N_2 、C 等) 间发生化学反应而引起材料损耗的不可逆腐蚀过程。暴露在环境介质中的金属材料一般会发生外氧化或内氧化。金属氧化时,氧化膜一旦生成,即在金属表面形成了一个气体/氧化膜/金属体系。在这一体系中,存在许多界面:气相/氧化膜(表面)、氧化膜/金属相界及氧化物/氧化物、金属/金属晶界,如图 11.14 所示。这些界面的结构、化学组成等在一定程度上制约金属的氧化动力学和氧化膜的物理和化学特性。目前,在金属氧化的机制研究方面,国外大量的研究报道集中在金属氧化膜的缺陷结构、氧化膜的传质、氧化膜的力学性质、活性元素效应(REE) 机制等方面。其实,这些过程大多与上述界面结构与组成元素的界面行为有关。

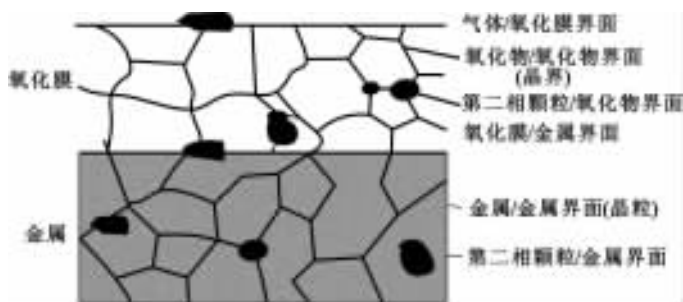


图 11.14 金属氧化过程中存在的几类界面

以下从界面角度出发,阐述金属的初期氧化,氧化的基本原理,REE 机制以及界面结构和杂质元素对金属氧化膜的生长、力学性质等影响。

11.2.1 金属氧化及其理论

11.2.1.1 金属的初期氧化

要全面了解金属的氧化过程和界面在氧化过程中的作用,就要了解金属最初是怎样与氧分子相互作用的,以及作为气体/金属界面的表面在这个过程中所起的作用,亦即金属的初期氧化。

研究金属的初期氧化,首先要制备出真正清洁的初始表面。一般认为,这只能在超高真空(UHV)系统内才能做到。因此,虽然人们早就根据化学和热力学知识来设想,金属的初期氧化过程应当经历物理吸附、化学吸附、氧化物成核和长大等阶段,但当时难以通过直接实验观测加以证实。20 世纪 50 年代,人们曾制备出具有多个不同取向晶面的球状 Cu 单晶,研究取向对氧化速率的影响(Hauffe,1965 年)。由于其初始表面并不是真正清洁的,所得出的结论被后来更严格的观测证明是不正确的。

20 世纪 60 年代末期,由于超高真空技术的发展和现代表面分析仪器在金属氧化研究中的应用,人们才得以真正认识金属的初期氧化过程,并在表面结构对这个过程的影响方面得出

了不少经得起时间考验的结果。不过,当时所使用的表面分析仪器,虽然在纵向空间分辨上达到了纳米甚至原子分辨的水平,然而由于探针的束斑较大,横向的空间分辨率不高,这些实验所提供的结果具有统计平均性质。人们不可能从这些数据中得知各个具体的微观过程,因而也就不可能了解到过程的复杂性。

20 世纪 80 年代初期,人们将高分辨电子显微术(HREM)用于金属的初期氧化过程中一些亚稳相的研究,发现了不少新的初期氧化产物,并确定了它们的结构。HREM 的特点是一方面能将横向分辨提高到纳米量级,有利于观测在纳米尺度内处于不同反应阶段产物的结构,同时又把对氧化反应的研究,从表面分析仪器只看到表面几层,深入到微晶内部,因而得出了表面分析方法得不到的结果,丰富了人们对金属初期氧化过程的认识。

20 世纪 80 年代后期,由于新近发展的扫描隧道显微术(STM)在金属初期氧化过程研究上的应用,使人们对过程的直接观察真正进入到了原子水平。STM 一方面用前所未有的原子水平的直接观测对以往表面分析方法得出的许多结论进行了检验,另一方面又提供了以往用表面分析仪器观测不到的许多新现象。80 年代初它与同步发展的高分辨电子显微侧面成像技术(HREM-PIM)和近年来发展的高分辨电子显微正面成像技术(HREM-PVM)相辅相成,正在进一步丰富人们对初期氧化过程及表面与界面在这一过程中所起作用的认识。

金属的初期氧化是 O 在金属吸附并参加反应的过程,也是氧化膜二维的生长过程,在一般氧化条件下,这一界面过程是在瞬时完成的。在初期氧化膜覆盖金属表面后,不仅金属/氧化膜的界面反应过程,而且还有离子在氧化膜中的传质过程,对金属氧化都有明显的影响,下面对此作一简要介绍。

11.2.1.2 金属氧化的经典扩散理论

金属初期氧化完成后,氧化过程接着受到两个串联步骤的控制:金属与氧化膜的界面反应以及阴阳离子在氧化膜中的扩散。对于金属氧化受扩散控制的情况,Wagner 于 1933 年提出了著名的、被广泛采用的氧化扩散理论。Wagner 理论成立基于以下条件:金属氧化膜是致密完整的,气体/氧化膜界面、氧化膜/金属界面出现热力学平衡,氧化膜中存在局部热力学平衡,离子或电子在膜中的迁移速率是氧化的控制步骤等条件。根据 Wagner 理论,金属氧化膜的生长服从抛物线规律,如果以 ξ 表示氧化膜的生长厚度, t 为氧化时间,那么 Wagner 理论可以用下面的数学表达式来描述:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k'}{\xi} \quad (11.5)$$

式中 k' ——抛物线速率常数。

当金属氧化过程受阳离子扩散控制时,它可以表示为:

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_M^0}^{\mu_M'} D_M d\mu \quad (11.6a)$$

当金属氧化过程受阴离子扩散控制时,它可以表示为:

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_O^0}^{\mu_O'} D_O d\mu \quad (11.6b)$$

式中 D_M 、 D_O ——分别代表金属 M 和 O 通过氧化膜的扩散系数。

在生长的氧化膜(如 NiO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3)中,除氧化物点阵外,“短路”通道,例如晶界、亚晶界和位错管道等是阴、阳离子重要的扩散途径,尤其氧化物晶界的微观结构和掺杂状态对金

属氧化膜的生长有很大影响。因此, D_M 和 D_O 可分别表示为如下的形式:

$$D_M = (1 - f)D_M^L + fD_M^{gb} \quad (11.7a)$$

$$D_O = (1 - f)D_O^L + fD_O^{gb} \quad (11.7b)$$

式中 D_M^L, D_O^L ——金属 M 和 O 离子在氧化膜点阵中的扩散系数;

D_M^{gb}, D_O^{gb} ——金属 M 和 O 离子沿氧化膜晶界的扩散系数;

f ——平行于试样原始表面的氧化层单位面积内的短路扩散(以晶界扩散为主)的体积分数。

金属氧化膜内的晶界、小角晶界和位错是扩散离子的快速通道。常见的氧化条件下,氧化膜的生长往往受离子的晶界扩散所控制。

11.2.2 金属氧化的界面行为

11.2.2.1 金属与氧化膜界面的缺陷行为

在氧化膜/金属界面存在如下的缺陷:失配位错(Misfit Dislocation),取向位错(Misorientation Dislocation,它可以分为金属内和氧化膜中的取向位错),台阶(Ledge)和断接(Disconnection)等4种,如图11.15所示。界面缺陷行为,即点缺陷的产生和湮没过程,影响金属氧化膜的生长。具体地说,当氧化膜生长由阴离子扩散控制时,阴离子缺陷(空位 $V_O^{\bullet\bullet}$ 或间隙离子 O_i^{\bullet})通过取向位错和断接缺陷在氧化膜中攀移而在氧化膜/金属界面的湮没或产生,见图11.16(a);当氧化膜生长由阳离子扩散控制时,阳离子缺陷(空位 V_M^Z 或间隙离子 M_i^Z)通过界面失配位错和取向位错在金属中攀移而在氧化膜/金属界面的湮没或产生,见图11.16(b)。这就是近来提出的所谓 Pieraggi-Rapp 模型(Hirth, Piperaggi)。根据这一模型可知,一旦界面反应过程受阻,会抑制氧化膜的生长,降低氧化速率。因此,虽然在大多数情况下界面反应不是氧化的控制步骤,但是假如界面反应步骤受到阻碍,支持 Wagner 理论的条件不再成立。如果以 ω 代表单位面积内的氧化增重, t 为氧化时间,氧化膜的生长可以用下式表示:

$$\frac{d\omega}{dt} = \left(\frac{1}{k_i} + \frac{2\omega}{k_p} \right)^{-1} \quad (11.8a)$$

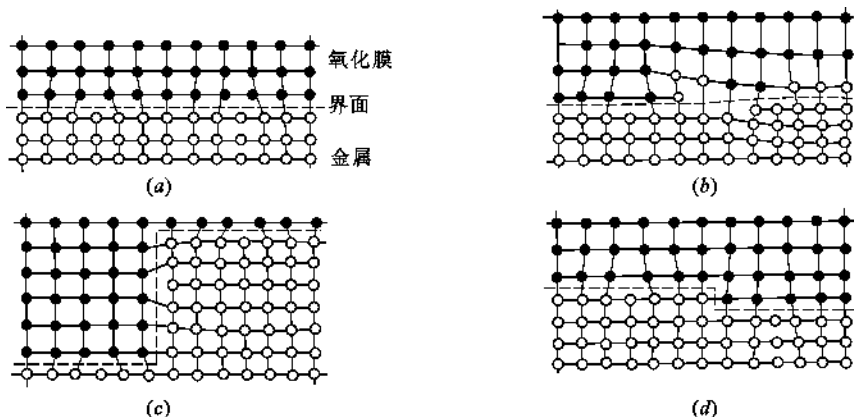


图 11.15 金属/氧化膜界面上几种界面线缺陷

(a) 失配位错; (b) 取向位错; (c) 台阶; (d) 断接

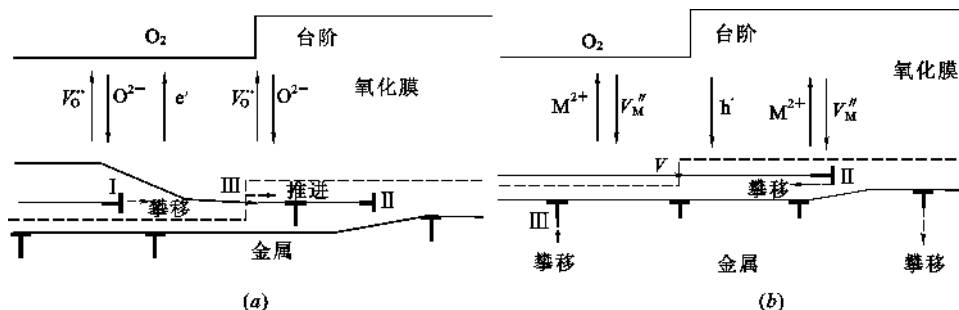


图 11.16 氧化膜生长过程中的相关截面示意图

(a) 由阴离子/空位扩散控制; (b) 由阳离子/空位扩散控制

式中 k_l, k_p ——界面反应步骤的线性氧化速率常数和扩散步骤的抛物线氧化速率常数。

考虑到氧化过程包括阴、阳离子的界面和扩散步骤, 等式(11.8a)又可改写成:

$$\frac{d\omega}{dt} = \left(\frac{1}{k_{la}} + \frac{2\omega}{k_{pa}} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{k_{lc}} + \frac{2\omega}{k_{pc}} \right)^{-1} \quad (11.8b)$$

式中 a, c ——阴、阳离子控制的氧化膜生长。

如果用 \bar{K}_l, \bar{K}_p 表示总的线性和抛物线常数, 那么

$$\frac{1}{\bar{K}_l} = \frac{1}{k_{la}} + \frac{1}{k_{lc}} \quad (11.9a)$$

$$\frac{1}{\bar{K}_p} = \frac{1}{(k_{la} + k_{lc})^2} \left(\frac{k_{la}^2}{k_{pa}} + \frac{k_{lc}^2}{k_{pc}} \right) \quad (11.9b)$$

根据 Wagner 经典理论, 如果 k_{la} 和 k_{lc} 值很大, 氧化膜生长只受扩散过程, 也即由 k_{pa} 和 k_{pc} 值控制。但是, 如果以某种方式抑制金属氧化的界面过程, 那么氧化膜生长受 k_{la} 和 k_{lc} 值控制。

11.2.2.2 界面结构、化学组成与氧化膜的力学行为

金属的氧化和冷却过程中, 在氧化膜中和氧化膜/金属界面分别产生生长应力和热应力。生长应力包括氧化时因阳离子的外扩散和金属中的体积发生变化诱发的几何学应力和膜横向生长产生的应力, 热应力是因温度发生变化时, 氧化膜与金属的热膨胀系数不同而在氧化膜/金属界面产生的。应力弛豫是导致氧化膜的开裂或剥落的直接原因, 而应力弛豫的机制与氧化膜/金属的界面结构、组成存在内在联系。对于阳离子外扩散起主导作用的氧化膜的生长, 伴随压应力在膜中产生。

压应力下的氧化膜破裂模型有两种, 模型 I 认为, 如果氧化膜/金属界面强结合, 则氧化膜破裂始于膜内剪切裂纹, 其后裂纹沿氧化膜/金属界面形核并扩展, 导致局部氧化膜剥离(图 11.17(a)); 模型 II 认为, 在相反条件下, 氧化膜/金属界面首先破裂, 引起该区域的氧化膜翘曲而进一步引发裂纹纵向贯穿整个氧化膜, 最终导致氧化膜剥离(图 11.17(b))。模型 I 和模型 II 的氧化膜剥落的临界应变 ϵ_c^s 和 ϵ_c^b 可以分别用下式表示:

$$\epsilon_c^s = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{dE_{ox}(1-\nu)}} \quad (11.10a)$$

$$\epsilon_c^b = \frac{1.22}{1-\nu^2} \left(\frac{d}{R} \right)^2 \quad (11.10b)$$

式中 γ_0 ——氧化膜/金属界面的破裂能量;

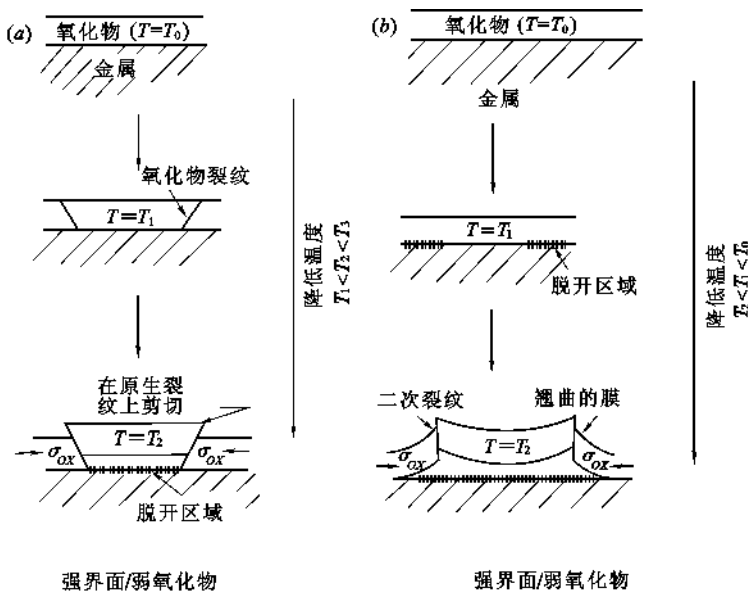


图 11.17 氧化膜剥落过程示意图

(a) 模型 I (强界面, 弱氧化物): 贯穿氧化膜的剪切开裂, 导致氧化膜由内界面剥离;

(b) 模型 II (弱界面, 强氧化物): 氧化膜由内界面剥离和翘曲, 导致贯穿整个氧化膜厚度的开裂

d ——膜厚;

E_{OX} 、 ν ——膜的杨氏模量和泊松比;

R ——剥离区的初始半径。

式(11.10a)中 $2\gamma_0$ 只考虑了氧化膜/金属界面是平滑的理想状态, 而实际上, 内界面是粗糙不平的, 见图 11.18。这种情况下, 内界面的破裂能量 γ_r 与 γ_0 存在如下关系:

$$\gamma_r = \gamma_0 \left(1 + \frac{0.1 E_{OX}}{2\gamma_0} \frac{r}{\lambda} \right) \quad (11.11)$$

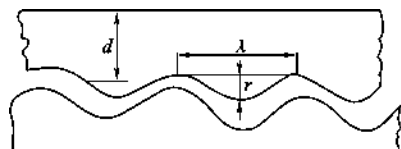


图 11.18 实际材料表面粗糙不平的金属/氧化膜界面示意图

由此可见, 增加界面的粗糙度 $\left(\frac{r}{\lambda}\right)$, 能增加氧化膜剥离所需的能量, 从而增加膜的粘附性。根据 Schütze 提出的另一氧化膜破裂的临界应变 ϵ_c^i 的计算方法为:

$$\epsilon_c^i = \frac{K_{IC}}{f \sqrt{\pi c_g}} \frac{\left(1 + \frac{r}{d}\right)(1 + \nu)}{E_{OX}} \quad (11.12)$$

式中 K_{IC} ——界面的断裂强度因子;

f ——几何因素 (≈ 1);

$2c_g$ ——最大界面应变处的物理缺陷长度。

可以看出, 降低 c_g , 能增加临界应变值, 提高界面的力学性能。

硫(S)降低氧化膜的粘附性的作用机制还存在争论。两种主要观点可以用式(11.10a)、式(11.11)和式(11.12)来描述。一种观点认为, 氧化时 S 在氧化膜/金属界面的偏聚, 降低氧化膜-基体间的结合力, 即 S 减小 γ_r 或 γ_0 值是膜破裂的原因; 另一种观点认为, 氧化膜/金属界面的结合本质上是紧密牢固的, 溶解的 S 有很强的向表面和晶界偏聚的趋势, 但不存在 S 在内

界面平衡偏聚的驱动力,因此,只有氧化时内界面产生物理缺陷,或膜与基体已经剥离时,S才立即向这些新产生的表面偏聚并促进缺陷的扩展和生长,即S稳定并增加内界面的 c_g 尺寸,导致氧化膜从内界面剥离。掺杂RE提高氧化膜的粘附性,也可能与它影响上述几个物理参量有关(将在下面介绍)。因此,杂质元素在内界面出现时,会影响氧化膜的力学性能。

11.2.3 界面与稀土活性元素效应

11.2.3.1 活性元素效应的微观机制

在金属中加入微量RE,能明显提高金属的抗氧化性能,即降低金属的氧化速率,增强氧化膜与金属基体的粘附性,这就是所谓的REE(Reactive Element Effect,简称REE),其中,金属中以加入稀土元素的效果最明显。REE现象从1937年发现以来,在金属氧化领域内一直受到关注,其焦点在于两个方面:(1)REE的微观机制是什么?(2)怎样设计含RE的抗氧化合金或涂层材料,现在国内外每年都有这方面的研究报道。目前提出的有关REE的机制主要有如下几种:

(1) 钉扎模型(The Pegging Model)

在氧化膜/金属界面附近的氧化膜中,围绕活性元素氧化物形成了大量氧化物突体,突体物由氧化膜向金属内部发展进而把膜“钉扎”在金属基体上。

(2) 空位陷阱模型(The Vacancy Sink Model)

活性元素氧化物充当空位的沉积“陷阱”,阻止氧化进行时空位在氧化膜/金属界面聚集形成空洞而由此造成氧化膜剥落。

(3) 膜的塑性模型(The Scale Plasticity Model)

活性元素在氧化膜晶界偏聚,阻止氧化过程中氧化物品粒长大,提高膜的塑性。

(4) 膜的生长模型(The Scale Growth Model)

活性元素抑制了氧化时阳离子(金属离子)的扩散,使氧化膜由氧化膜/金属界面向里生长,改善了膜的生长机制,降低了膜的生长应力。

(5) “过渡封接”模型(The“Graded Seal” Interface Model)

活性元素氧化物与生长的氧化物在氧化膜/金属界面反应,形成了一种热膨胀系数介于膜与基体之间的混合氧化物层,调节热循环过程中在膜与金属界面产生的应变。

(6) 化学键合模型(The Chemical Bonding Model)

活性元素在氧化膜/金属界面偏聚,增强了膜与基体间的化学键的结合力。

(7) “硫效应”模型(The“Sulphur Effect”Model)

氧化时,活性元素优先与S反应形成硫化物,避免在氧化膜/金属界面偏聚而造成的膜与基体的粘附性降低。

这些模型大多只能解释一些特定研究体系在一定氧化条件下的RE行为,对REE影响金属氧化的机制迄今还没有统一的认识。有人从微观及原子尺度来描述RE影响金属氧化行为的过程,试图从根本上解释REE机制,比较有代表性的有“界面毒化”模型(The Poisoned Interface Model,简称PIM)。

PIM模型是Piperaggi-Rapp模型的推论。它成立的基本条件是RE与成膜金属的离子半径之比较大,氧化膜中的RE存在向内界面偏聚的驱动力等。PIM模型认为,RE在金属氧化过程中向氧化膜/金属界面偏聚,偏聚的RE钉扎界面位错的攀移,阻止阳离子的界面反应(即

空位 $V_M^{z'}$ /间隙离子 $M_i^{z'}$ 在界面湮没/产生),从而降低阳离子的线性常数 k_l 并使之成为氧化的控制步骤。这样,金属氧化膜生长由阳离子过程控制转变为阴离子过程,导致氧化动力学降低。氧化膜生长通过阴离子的扩散进行时,能够维持氧化膜与金属的半共格界面,这自然就能解释 RE 改善氧化膜对金属基体的粘附性。但是,由于 PIM 模型忽略氧化膜晶界在氧化中的作用,只有在氧化温度高、晶格扩散起主导地位的情况下才可能有效,因而在解释许多体系的氧化行为方面依然有明显的局限性。

11.2.3.2 氧化膜晶界在氧化膜生长过程中的作用

在 β -NiAl 相初期氧化膜中存在大量的位错和孪晶界可充当氧化时离子的快速扩散通道;图 11.19 是在 α -Al₂O₃ 氧化膜中观察到的原子像,可以发现在其小角晶界存在大量位错。在一般氧化条件下,这些缺陷(包括晶界)充当了扩散“短路”,由式(11.7a)知道,它们主导氧化时的传质过程。

PIM 模型忽略了 RE 在氧化膜中的掺杂效应,尤其 RE 对氧化膜缺陷结构,尤其晶界的影响,因此,它并不能解释许多实验事实。例如,金属 Ni 表面分别沉积 Ni 及 Ni-La₂O₃ 复合镀层后,前者 900℃ 及 1000℃ 的氧化速率较金属 Ni 快,后者降低;并且,在该复合镀层已被氧化透时,也维持低的相对低氧化速率和良好的力学性能。这里的 REE 无法再用 PIM 模型来加以解释,因为,这时不可能产生 La³⁺ 向氧化层/Ni 基材界面偏聚。

实验结果还发现,Ni-La₂O₃ 复合镀层的氧化层晶粒明显细化,见图 11.20。鉴于在该氧化条件下,Ni²⁺ 沿 NiO 晶界的扩散是氧化的控制步骤,Ni-La₂O₃ 复合镀层的氧化层晶粒细化应该有加快氧化速率的趋势,那么其氧化速率为什么反而降低呢?这无疑是 La₂O₃ 通过某种机制阻止了 Ni²⁺ 沿晶界的短路扩散。对该复合镀层进行

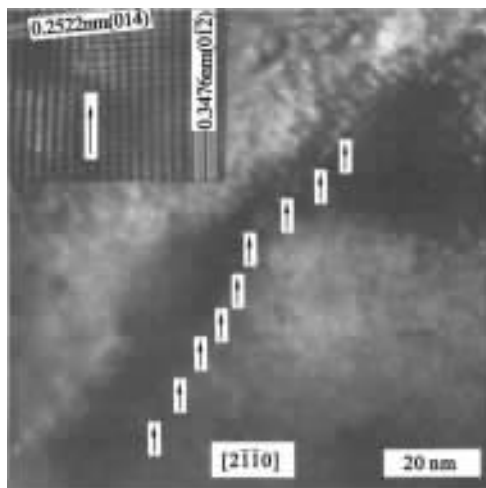


图 11.19 α -Al₂O₃ 膜中小角晶界上的位错簇

HREM 观察,发现其中夹杂 La₂O₃ 纳米颗粒,见图 11.21。通常认为,RE 氧化物为惰性氧化物,即在热力学条件下是稳定的,但其纳米氧化物颗粒可能是不稳定的,在高温氧化时易溶解于其他的氧化物中。

因此,La₂O₃ 影响 NiO 生长的机制可能是按如下的方式进行的:氧化时,La₂O₃ 纳米颗粒溶解产生 La³⁺ 向初期氧化膜与镀层的界面偏聚,进而向氧化膜内晶界偏聚。这一推测已被进一步的研究工作所证实。图 11.22(a)为 Ni-La₂O₃ 复合镀层在 1000℃ 氧化 5h 后,用 TEM 观察到的近表面氧化层局部区域的形貌像,图 11.22(b)是图 11.22(a)中所示晶界及左右 5 点的 EDX 微区成分分析结果,可以发现,La 在 NiO 晶界有明显的偏聚现象。当在 NiO 晶界偏聚的 La³⁺ 达到一临界浓度时,即可有效地阻止阳离子的短路扩散。正是由于这一原因,很难用 HREM 发现 NiO 中有 La₂O₃ 复合纳米颗粒。Ni-La₂O₃ 复合镀层的氧化层晶粒细化也证实 La³⁺ 在氧化层晶界偏聚,起“溶质拖曳”的作用阻止氧化过程中晶粒的长大。对离子注 Y 的 Ni20Cr 合金的氧化行为研究时,也发现在氧化初期,Y 优先氧化形成 Y₂O₃ 颗粒(<20nm),因此,这种 RE 氧化物小颗粒也会部分溶解产生 RE 离子而对阳离子晶界扩散产生影响。RE 离

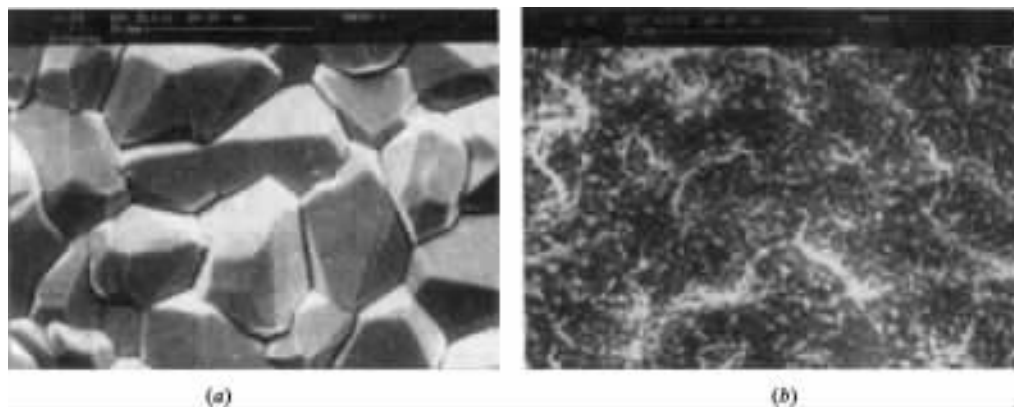


图 11.20 Ni 镀层

(a) Ni-La₂O₃ 复合镀层; (b) 在 1000℃ 氧化 20h 的表面 NiO 形貌

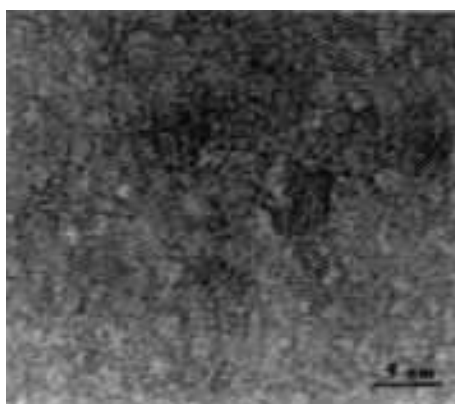


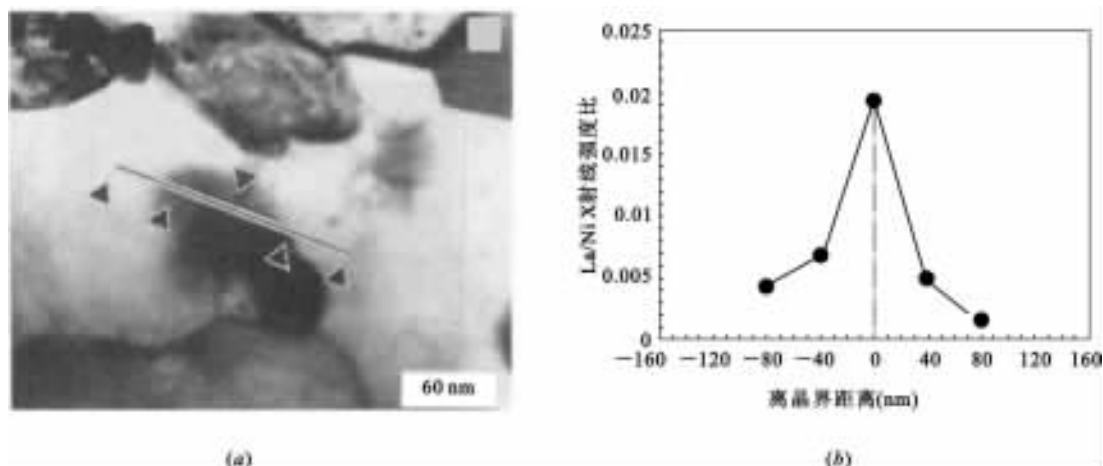
图 11.21 Ni-La₂O₃ 复合镀层中夹杂的 La₂O₃ 纳米颗粒

子偏聚氧化膜晶界,会通过以下几方面影响阳离子的晶界扩散:① 因掺杂效应降低晶界的点缺陷浓度;② 增加阳离子沿晶界的迁移熵;③ 降低阳离子在晶界的浓度。根据这一机制,RE 能有效改善金属的氧化行为,在于在金属中有产生 RE 离子的“源”,且其离子半径要大于成膜离子半径,否则,RE 离子会稳定存在于氧化膜点阵中。

11.2.3.3 RE 对界面力学行为的影响

图 11.23 为金属 Ni, Ni 镀层和 Ni-La₂O₃ 复合镀层在 1000℃ 氧化 5h 后都形成 NiO 氧化层,但从接收到的声发射(AE)信号发现, Ni-La₂O₃ 复合镀层的氧化层在冷却时发生开裂的事件数显著降低,这与由于 La₂O₃ 的掺入而改变了 NiO 层的力学性质有关。RE

提高金属的抗氧化性能表现在降低氧化速率和提高氧化膜对基体粘附性两个方面。根据式(11.10)、式(11.11)、式(11.12), RE 除通过降低氧化速率(即降低 d 值)来降低氧化进行时氧化膜中产生的内应力外,它还提高氧化膜的粘附性,其原因主要在于 RE 通过影响氧化膜/金属相界面的结构或化学组成而改变了决定氧化膜临界应变的 K_{IC} 、 γ_γ 、 c_g 、 r 和 λ 等几个物理参数的数值。其实,氧化膜/金属界面可以看作是扩展晶界,因此, RE 在晶界同样也可以改变晶界的力学性质。尤其对于强界面弱氧化膜情况,氧化膜沿晶界开裂,一方面加速氧化和氧化膜的横向生长,增大氧化膜中的压应力;另一方面裂纹会向氧化膜/金属界面扩展,促使氧化膜从内界面剥离。RE 在氧化膜晶界的特性除影响晶界扩散外,它在氧化膜晶界偏聚,还会增强氧化物晶粒间的粘结力。例如,离子注 Y 的 Ni₂₀Cr 合金的氧化膜中有 NiO、NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 氧化物组成,图 11.24 为这些氧化物层的 TEM 形貌像,发现 NiO 氧化物间易开裂(图 11.24(a)~(b)),其中不含 Y;而在 NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 氧化物中没有发现裂纹,氧化物晶粒也明显细化(图 11.24(c)~(d)),电子衍射及能谱分析证实有 Y 存在。这一结果说明 Y 可能在 Cr 的氧化物的晶界偏聚,增强了该氧化物晶界的结合强度。从理论上讲, RE 在晶界偏聚,通过增加氧化膜纵向裂纹产生及扩展所需要的能量而抑制氧化膜破裂。这也是图 11.23 所示的 Ni-

图 11.22 Ni-La₂O₃ 复合镀层

(a) Ni-La₂O₃ 复合镀层在 1000°C 氧化 5h 后, 用 TEM 观察到的近表面处的局部形貌像;

(b) 是用该电镜上的 EDX 分析(a)中所示晶界及左右 5 点的微区成分获得的结果, 可以看到 La 在 NiO 晶界的偏聚 La₂O₃ 复合镀层的 NiO 层比金属 Ni 和单 Ni 镀层的 NiO 层抗开裂性能强的原因之一。

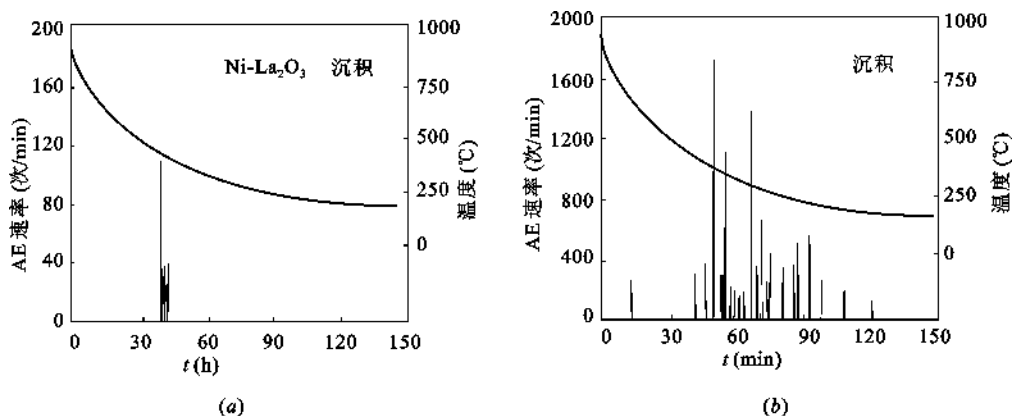


图 11.23 掺杂(a)与未掺杂 La₂O₃ 颗粒(b)的 Ni 镀层在 1000°C 氧化 5h 后在冷却过程中收集到的 AE 信号比较, 可以看到 Ni 镀层中掺进 La₂O₃ 颗粒后,

NiO 氧化层在冷却过程中发生开裂的事件数量显著降低

另外, 虽然微米级尺寸以上的 RE 氧化物颗粒掺进氧化膜中, 颗粒/氧化膜界面由于在热膨胀系数上的不匹配, 会成为裂纹的萌生源, 但是, 更小尺寸 (例如 100nm 以下) 的 RE 氧化物颗粒在氧化膜内, 确实可以阻止应力释放时裂纹在晶界的产生和扩展。其根本原因可能在于, 大尺寸 RE 氧化物颗粒与小尺寸颗粒掺进氧化膜后, 它们各自与氧化膜形成的异相界面的特性有差别。颗粒尺寸越小, 该界面越不稳定。图 11.25(a) 是在 Ni-La₂O₃ 复合镀层的 NiO 层中观察到的一尺寸为 60nm 的 La₂O₃ 颗粒, 图 11.25(b) 为其氧化物颗粒和 NiO 界面的原子像, 可以发现类似 NiLaO₃ 结构的相产生, 这可能是 NiO-La₂O₃ 颗粒界面扩散反应的产物。通过这一中间相的产生, 降低了两种氧化物在热膨胀系数上的失配度, 有利于阻止裂纹沿 RE 氧化物与形成的氧化膜的界面开裂。因此, RE 对氧化膜晶界结构的影响, 除减缓氧化速率、抑制晶粒长大外, 也明显影响到高温蠕变、晶界滑移等行为。

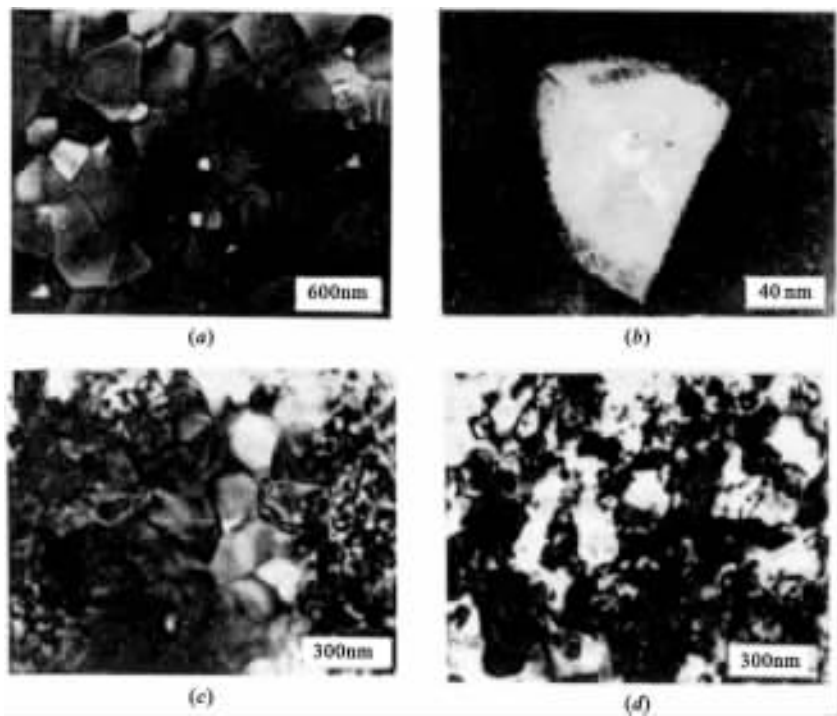


图 11.24 离子注 Y 的 Ni20Cr 合金在 1000℃氧化 5h 后观察到不同氧化物的 TEM 形貌像
(a) NiO 氧化物;(b) 是(a)中部分三角晶界出现的裂纹的高倍像;
(c) NiCr₂O₄ 尖晶石与 Cr₂O₃ 混合氧化物层区域;(d) NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 氧化物层区域

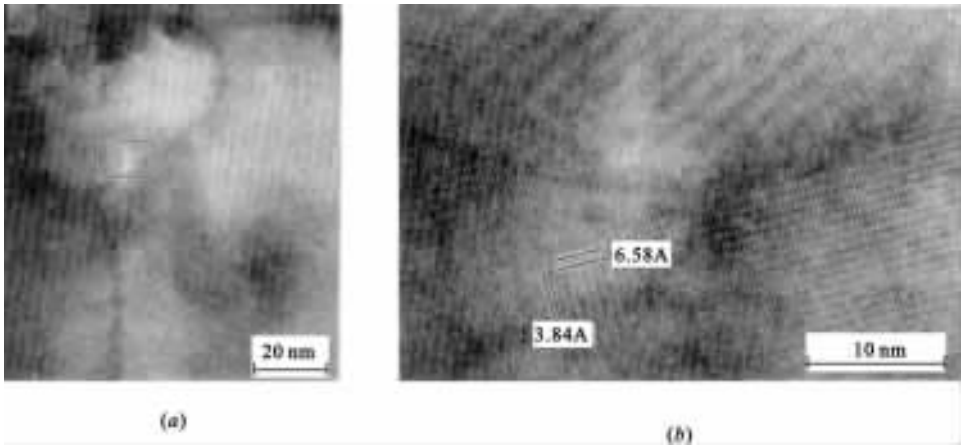


图 11.25 Ni-La₂O₃ 复合镀层
(a) NiO 氧化层中尺寸为 60nm 的 La₂O₃ 颗粒的 HREM 形貌像;
(b) 为(a)中方框区域内的原子像,在 NiO 与颗粒之间有一面间距 d_1 和 d_2 分别为 0.658nm 和 0.384nm 的相,其值分别对应于 NiLaO₃ 的(00 $\bar{1}$)和($\bar{1}$ 10)的面间距

11.2.4 内氧化合金中的金属/氧化物界面

在陶瓷功能材料、氧化物弥散强化合金、氧化物涂层、电子元件等先进技术材料中,由于金

属与氧化物在大多数材料性能上有极其明显的差别,因此,金属/氧化物界面对这些材料的使用性能有重要的甚至决定性的影响,例如,它们能够显著影响基体的硬度、疲劳寿命、抗拉强度、蠕变等机械性能和再结晶行为以及电学性能等。为了弄清金属与氧化物的界面行为,近来的一些国际会议强调要研究“理想”的金属-氧化物界面的粘结力、结构、晶体取向及化学和力学行为,合金内氧化是能产生这种金属-氧化物“理想”界面的方法。

内氧化是自表面扩散的 O 与合金中的较活泼金属溶质反应析出氧化物颗粒的过程。在满足 Wagner 内氧化理论的假设条件的情况下,即:① 化学计量的氧化物在反应前沿区析出;② 溶质元素的析出氧化物固溶度低;③ 内氧化平面均匀推进,氧化物析出在内氧化前沿完成,在内氧化区不再有析出反应;④ 通过内氧化反应区的溶质氧化物的摩尔分数一定;⑤ 内氧化过程主要由 O 在合金基体中的扩散控制。如果以 ξ 代表内氧化深度,那么内氧化动力学可以用下式表示:

$$\frac{d\xi}{dt} = \left[\frac{N_O^{(S)} D_O}{2\nu N_B^{(O)} t} \right]^{1/2} \quad (11.13)$$

式中 D_O ——O 在基体中的扩散系数;

$N_O^{(S)}$ 、 $N_B^{(O)}$ ——在合金表面和氧化组元 B 中溶解的 O 原子的体积分数;

ν ——氧化物化学计量参数;

t ——时间。

对于一定的析出的内氧化物体积分数,析出物的尺寸(或数目)、形态,主要决定于内氧化反应前沿溶质原子在已有析出物的继续长大与新的析出物形核之间的竞争结果。根据 Wagner 内氧化理论,Bohm 和 Kahlweit 提出了内氧化析出物的均匀形核模型。该模型假设在距离合金表面 X ,与前一个已形成的形核点间距(垂直方向上)为 ΔX 处有新核形成,推算出内氧化层中单位体积内析出物数量 $N_v(x)$ 与 X 存在以下关系:

$$N_v(x) \approx \frac{1}{\Delta X^3} = \left(\frac{X}{\Delta X} \right)^3 \frac{1}{X^3} \quad (11.14)$$

式中 $\frac{X}{\Delta X}$ ——与合金表面的 O 浓度、合金中溶质浓度以及已形核处、新核生成处的溶质中 O 浓度有关的常数。

根据 Bohm 和 Kahlweit 经典模型,可以作出以下两点重要预测:① 合金表面 O 浓度一定时,单位体积内析出的内氧化物数目与内氧化深度的三次方成反比,② 内氧化深度一定时,单位体积内析出的内氧化物数目与合金表面的 O 浓度的三次方成正比。这就是说,在内氧化初期,析出的形核过程起主导作用,大量析出物出现在合金的近表面层,随后的内氧化,析出物的长大起主导作用,单位体积内的析出物的密度降低。

在 Ag-Cu 合金的内氧化体系中,发现内氧化物的析出密度随内氧化深度的变化关系并不符合 Bohm-Kahlweit 模型。用 HREM 观察内氧化合金,发现在其中存在高密度的堆垛层错四面体(SFT);金属-氧化物界面应该是空位的湮没场所,在 Ag/CuO 界面极其附近的基体中,用 HREM 也观察到 SFT,它们之间以及与位错线之间串联在一起,见图 11.26。内氧化时,SFT 在内氧化前沿形成,有利于促进新的氧化物的形核而非已有析出物的长大,这解释了随内氧化深度增加,单位体积内的 CuO 析出密度反而增加的反常现象。

内氧化析出物的形貌受析出物/基体间的界面能的影响,球状颗粒析出有利于界面面积和

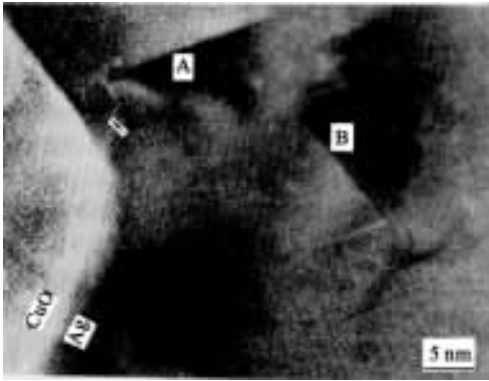


图 11.26 Ag-9.5at%Cu 在 850℃氧化 8.5h 后在内氧化层中观察到的原子像;在析出的 CuO/Ag 界面附近可以发现有一 SFT(箭头所指), 邻接该 SFT 处,有一位错线(A 处),在该位错线的右端,串联着一组尺寸不同的 SFT(B 处)

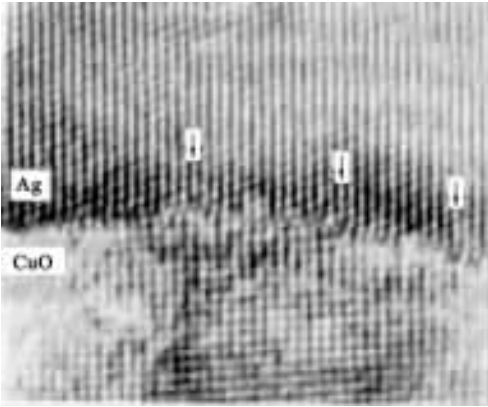


图 11.27 在析出的 CuO 和 Ag-Cu 合金基体界面出现明显的失配位错

总能量的降低,而高应变能利于针状、圆片状和平板状颗粒析出。从结晶学上讲,界面结晶学特性由金属与氧化物晶格的取向关系(OR)和它们的界面取向关系(IO)决定。具有不同 ORs 的析出物一般出现不同的形状。在不受外部制约的情况下,有特定 ORs 的析出物会在金属或氧化物中形成平行于低指数面的尖角型的小面。对于一定的 OR,没有简单的准则预测择优的 IOs,这在 Ag-CuO 内氧化合金体系中也可观察到。从 Ag-CuO 界面的原子像看, $\frac{(111)_{\text{Ag}}}{(111)_{\text{CuO}}}$ 界面是半共格结合关系,界面不存在台阶,因此不是 CuO 生长的择优取向,见图 11.27。

11.3 辐射损伤

暴露在辐射下的材料会发生许多不同的问题,造成材料结构和性质的改变。

(1) 金属

高能量的辐射(例如中子)可把原子撞离它的正常位置,而形成间隙原子及空位,这些点缺陷可以显著改变金属材料的电学性质如导电性,也可以影响材料的力学性质,如使延性材料变得硬而脆。退火有助于消除辐射产生的损伤。

(2) 陶瓷

辐射也能在陶瓷材料内部产生点缺陷,一般情况下,辐射对陶瓷材料的力学性质影响不大,因为它本身就是脆性材料,但辐射对材料的物理性质,如电学性质、光学性质等会产生显著影响。

(3) 聚合物

即使是低能量辐射,也能改变聚合物的结构,链会断裂而使聚合度降低或造成分支,如此一来,聚合物的强度便会降低。辐射破坏的防护方法有两类:一类是通过聚合物本身的化学结构修饰以增加材料的辐射稳定性,称为内部防护;另一类是外加防护剂,称为外部防护。防护作用方式有三种不同情况:一种是局部牺牲式,使添加剂或防护结构优先发生氧化乃至破坏,

降低辐射对聚合物主体结构的破坏作用,从而达到保护材料基本性能的目的。再一种是缓冲式或海绵式,使辐射激发的活性聚合物的能量转移到防护物质上,在不引起化学反应的情况下由防护剂将所接受的能量耗散掉。第三种方式是补偿式,是高聚物在降解过程中同时发生交联作用,或使已降解的聚合物再通过适当方式重新偶联,使性能不发生明显改变。

本章小结

材料发生腐蚀是一个热力学自发过程,除极少数贵金属(Au、Pt等)外,几乎所有材料在使用环境中都存在程度不同的腐蚀现象,腐蚀现象十分普遍。金属腐蚀是金属在环境介质中发生化学、电化学或物理作用,导致金属的变质和破坏。无机非金属材料在一些特殊环境下,如高温或强腐蚀介质中,也会发生物理化学作用,导致材料性能劣化,即无机非金属材料也存在腐蚀现象。高分子材料的腐蚀是指高分子材料在加工、储存和使用过程中,由于内外因素的综合作用,其物理化学性能和机械性能逐渐变坏,以至最后丧失使用价值的现象,亦称为老化。广义材料腐蚀是指材料由于环境的作用而引起的破坏和变质过程。

金属材料的腐蚀分全面腐蚀和局部腐蚀两大类。从工程技术上看,局部腐蚀危险性更大。局部腐蚀通常是在没有什么预兆的情况下,构件突然发生断裂,甚至造成严重的事故。局部腐蚀包括点腐蚀(孔腐蚀)、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、湍流腐蚀等。应力和环境共同作用下的腐蚀形式包括应力腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、湍流腐蚀、冲蚀等。

在实际应用中,通过优化的组分设计、适当的制备工艺及保护、合理的应力与环境介质控制等途径,可以抑制、降低材料的腐蚀及氧化,尽可能使材料性能最大限度地得到利用。

思考题与习题

11.1 名词解释及符号意义:

全面腐蚀、局部腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、湍流腐蚀、缝隙腐蚀、 $K_{\text{I SCC}}$ 、 $\frac{da}{dt}$ 。

11.2 以不锈钢在充气的 NaCl 溶液中孔腐蚀为例,简述小孔腐蚀的机理。

11.3 为提高 18Cr-9Ni 不锈钢的抗点腐蚀性能,可在钢中加入哪些元素?

11.4 应力腐蚀裂纹扩展速率 $\frac{da}{dt}$ 与 K_{I} 值之间的关系如图 11.2 所示,试指出曲线上的两个端点各代表材料的什么特征值?并根据此图说明裂纹扩展速率 $\frac{da}{dt}$ 与 K_{I} 值的关系。

11.5 影响晶间腐蚀的因素有哪些?

11.6 简述应力腐蚀的机理及减少应力腐蚀的措施。

11.7 试述硅酸盐材料的腐蚀机理及影响腐蚀的因素。

11.8 玻璃的腐蚀有哪几种形式?简要说明之。

11.9 混凝土的腐蚀有哪几种形式?简要说明之。

11.10 以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 复合材料为例说明陶瓷基复合材料的氧化行为。

11.11 什么是高分子材料的腐蚀?有何主要表现?

11.12 何为高分子材料的物理老化,其特点是什么?物理老化对性能有何影响?

12 疲劳与断裂

本章提要

结构材料以强调力学性能为其突出特征。许多结构材料在使用中会受到交变应力(循环载荷)的作用,在循环载荷下,材料表现出疲劳断裂特性。在极度寒冷地区使用的金属器械或结构,常发生低温脆断。由低温脆断导致的脆性断裂事故,在桥梁、海洋工程、油气输送管线等领域时有发生。另外在航空发动机、锅炉、化工、电站等设备中,有些结构性构件需在高温条件下长时间运行,材料在高温及载荷作用下会出现蠕变及蠕变损伤。温度的反复突变可能引起热疲劳,时间的反复循环可能导致低周或高周疲劳损伤。所有这些都是材料在一些极端环境下表现的环境行为效应,对材料的安全使用极其重要。基于此,本章主要介绍疲劳的相关知识、低温断裂与疲劳、高温蠕变与疲劳、环境断裂以及不同材料的疲劳断裂特性,目的在于从科学领域过渡到工程领域,实现科学与工程有机结合提供必要的知识准备。

12.1 疲 劳

在循环载荷下,材料或结构经历着局部性的损伤积累过程,一旦达到足够的应力或应变循环后,材料产生裂纹,并随着循环次数的递增,出现裂纹的稳定扩展,最后达到失稳扩展或断裂。疲劳与断裂(Fatigue and Fracture)是研究在交变载荷作用下材料及结构中裂纹的萌生、扩展与断裂的力学行为、微观机理及其工程应用,包括研究带裂纹的材料与结构的剩余强度、寿命估算和延寿措施等。因此疲劳与断裂的研究对于提高产品性能、改进加工工艺、保证零件质量及延长使用寿命等具有重要的理论和实际意义。

12.1.1 疲劳的概念

12.1.1.1 疲劳概念及研究层次

材料或构件在交变应力(应变)作用下发生的破坏称为疲劳破坏或疲劳失效。疲劳破坏是材料、构件和机械最常见的失效方式,占构件全部失效的 50%~90%。疲劳属于断裂的一个分支,但疲劳不同于断裂,疲劳失效并不一定引起构件的断裂,断裂是疲劳破坏的最终结果。材料在外载荷作用下,将发生变形直至断裂,材料的变形和断裂可以从不同的角度和尺度进行研究,如图 12.1 所示。从宏观的角度,主要研究材料在外载荷作用下的应力-应变行为,涉及的研究尺度为 $10^{-4} \sim 10^2 \text{ m}$,属于工程的范畴,目的是寻找材料变形和断裂的控制参量及判据,改进工程设计准则,主要的研究工具是力学和数学;从微观的角度,主要研究材料变形和断裂的过程,研究尺度为 $10^{-9} \sim 10^{-3} \text{ m}$,属于材料科学的范畴,目的是弄清材料变形和断裂的机制

及影响因素,寻找改善材料变形和断裂的途径,固体物理学、位错理论和物理冶金学是最有力的研究工具。疲劳部分从宏观与微观相结合的角度,讨论在变动载荷作用下,材料的断裂行为、过程及影响因素,如图 12.1 所示。影响构件疲劳行为的因素很多,见图 12.2。这些因素可以分为四类:材料、外载荷、环境条件和构件的形状和尺寸。按外载荷的大小,疲劳可分为高周疲劳和低周疲劳。对于金属材料,通常把疲劳失效周次 $N_f > 10^4 \sim 10^5$ 的疲劳称为高周疲劳,反之称为低周疲劳;若每个周期内的载荷参量不随时间而变化,称为恒幅疲劳,否则则为变幅疲劳;由变动的外载荷与腐蚀介质共同作用的疲劳为腐蚀疲劳;温度高于再结晶温度或高于 $(0.5 \sim 0.6)T_m$ 时的疲劳,属于高温疲劳, T_m 为金属的熔点。由于温度的变化形成的变动热应力引起的疲劳,称为热疲劳;低温影响材料的疲劳行为,还没有关于低温疲劳的确切定义;应变速率大于 10^2 s^{-1} 的疲劳问题属于冲击疲劳。非金属材料作为结构材料应用得愈来愈广泛,其疲劳问题日益受到人们的关注。

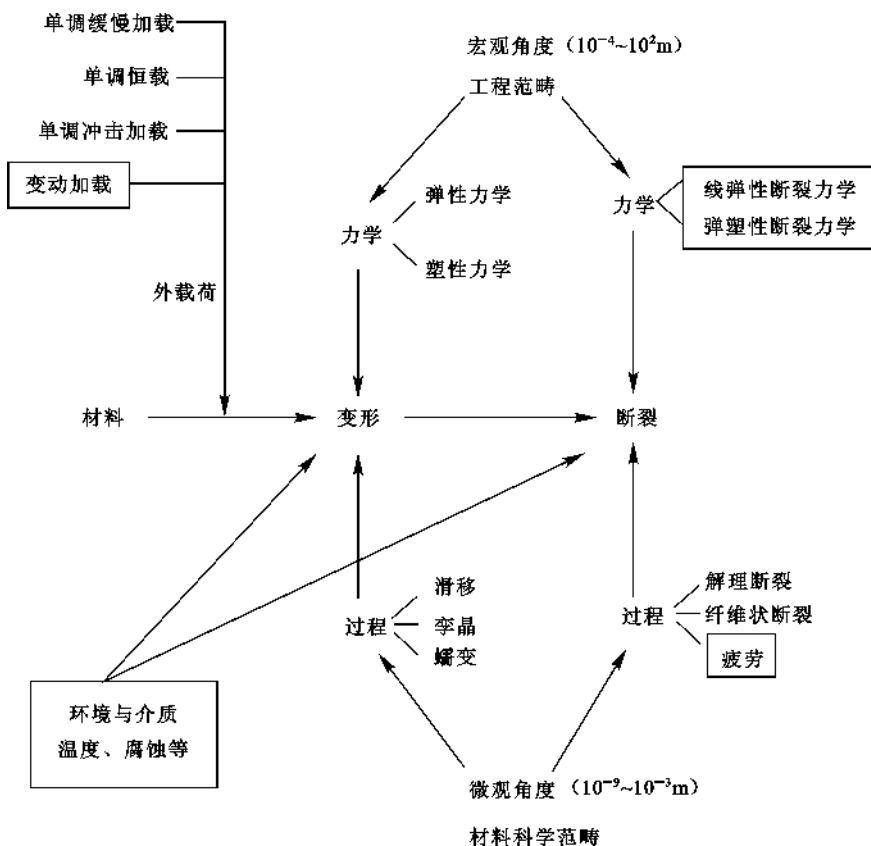


图 12.1 断裂与疲劳的研究范围尺度

12.1.1.2 疲劳失效的特点

疲劳断裂与静载荷作用下的断裂不同,有其本身的特点。

(1) 疲劳断裂表现为低应力下的破坏断裂

疲劳失效在远低于材料的静载极限强度甚至远低于材料屈服强度下发生。对于金属材料,相应于 10^7 周次的旋转弯曲疲劳强度 σ_{nb} 与抗拉强度 σ_b 之比值 $\frac{\sigma_{nb}}{\sigma_b}$ (疲劳比) 为 $0.25 \sim 0.6$;

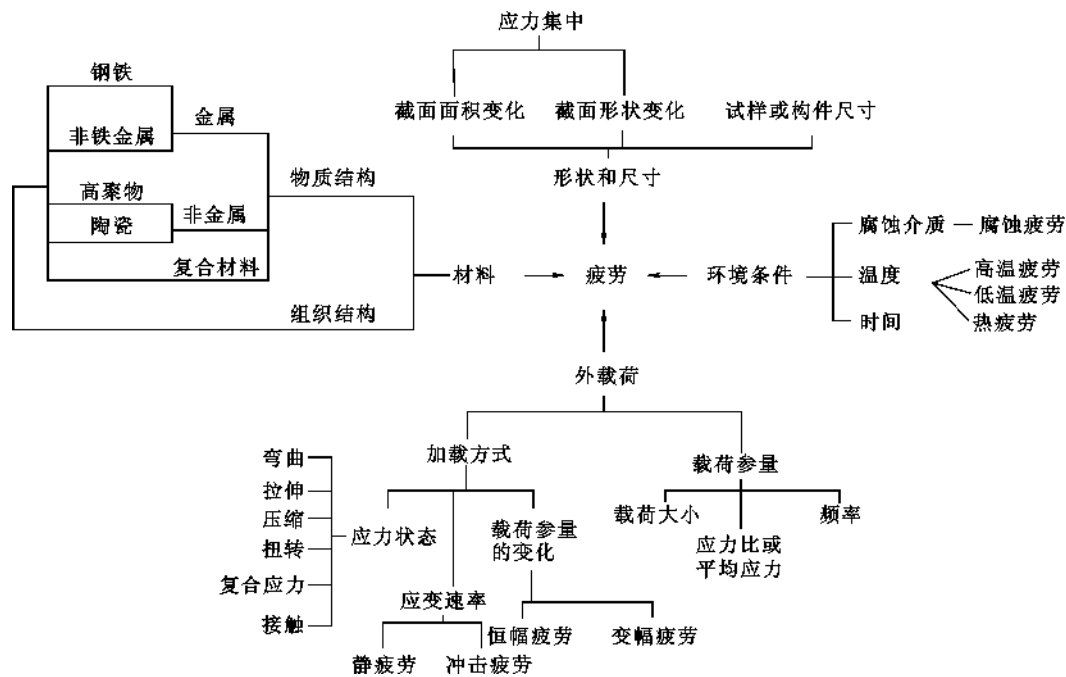


图 12.2 机件疲劳行为的影响因素

由于拉压疲劳强度 σ_{rc} 约等于 $0.8\sigma_{rb}$ ，则 $\frac{\sigma_{rc}}{\sigma_b}$ 则更低些。大多数工程塑料的抗压疲劳强度与抗拉强度之比只有 $0.2 \sim 0.35$ 。

(2) 疲劳破坏宏观上无塑性变形

因此与静载荷作用下材料的破坏相比，具有更大的危险性，但是对于金属材料，疲劳本质上属于韧性断裂(Ductile Rupture)。

(3) 疲劳是与时间有关的一种失效方式，具有多阶段性。

疲劳失效过程是累积损伤的过程。由交变应力(应变)作用引起的损伤是随着载荷次数逐次增加的，这种累积损伤效应已被无数试验和实践所证实。如图 12.3 所示，碳钢在 $\sigma_a = 310\text{MPa}$ 的交变应力作用下，疲劳寿命为 30000 周次，图中实线为其 $S \sim N$ 曲线；若在应力幅为 310MPa 的交变应力作用下运行不同周次后再测其 $S \sim N$ 曲线，结果如图中虚线所示。由此可见，随着循环次数的增加， $S \sim N$ 曲线左移，表明循环加载在材料内部引起了累积损伤。

(4) 与单向静载断裂相比，疲劳失效对材料的微观组织和材料的缺陷更加敏感

这是因为疲劳有极大的选择性，几乎总是在构件材料表面的缺陷处发生。含碳 0.71% 的钢，显微组织为珠光体和索氏体时，其抗拉强度分别为 945MPa 和 961MPa，后者比前者高 1.7%，但它们的旋转弯曲疲劳强度分别为 378MPa 和 418MPa，后者比前者提高了 10%。与抛光的表面相比，垂直于外力方向的试样表面机械加工刀痕可使金属的疲劳强度降低 15%~20%，但这种刀痕对其抗拉强度没有明显影响。

(5) 疲劳失效受载荷历程的影响

图 12.4 为钢的拉伸应力应变曲线，加载到 A 点卸载再重新加载，其抗拉强度 σ_b 与末卸载的相同，即未受到载荷史的影响；疲劳失效则不然，过载损伤会导致疲劳强度的下降(如图12.3

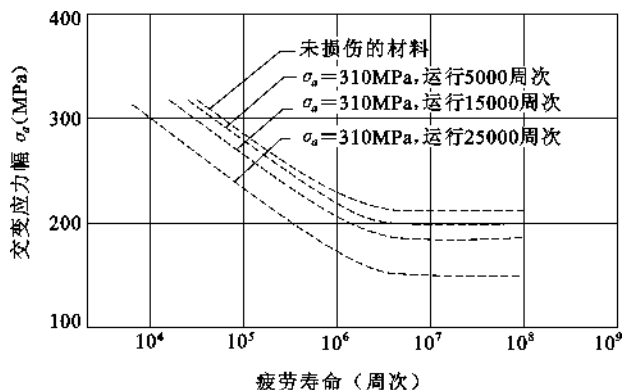


图 12.3 碳钢的疲劳积累损伤曲线

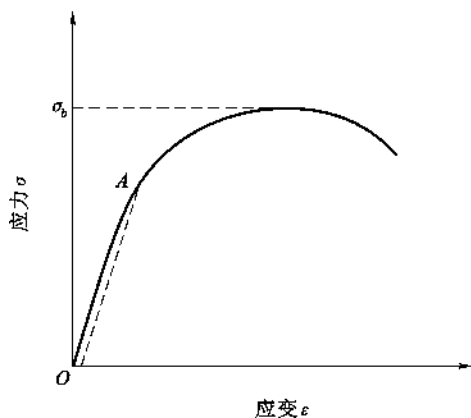


图 12.4 工程应力-应变曲线

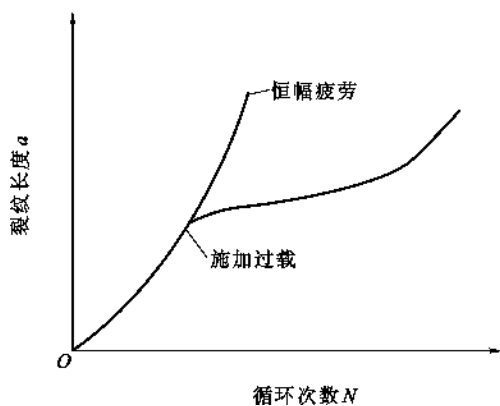


图 12.5 过载引起疲劳裂纹扩展延滞效应

所示),但一定的过载也会延缓疲劳裂纹的扩展,延长疲劳寿命,如图 12.5 所示。

12.1.2 疲劳裂纹扩展的物理模型

疲劳裂纹的扩展,一般可分为三个阶段,见图 12.6。在极低的扩展速率下,约 $\frac{da}{dN} < 10^{-6} \text{ mm/次}$ 时,为非连续区,呈现一种结晶学形态的断口(A段);当 $\frac{da}{dN} > 10^{-5} \text{ mm/次}$ 时,为连续扩展区(B段),断口形态以疲劳条纹为主;当 $\frac{da}{dN} > 10^{-3} \text{ mm/次}$ 时,进入失稳扩展区(C段),断口形态以“韧窝”(Dimple)、晶间断裂或纤维状为主。整个扩展过程可以近似地以“S”形曲线来描述。图 12.6 中 ΔK_{th} 与 ΔK_c 分别为疲劳门槛值与最终断裂强度因子, ΔK 为应力强度因子幅值。

根据疲劳断口表面与应力轴的相对位向,裂纹扩展可分为切应变型(第一阶段扩展)和正应变型(第二阶段扩展)。在 20 世纪 60 年代有关研究迅速发展,所提出的裂纹扩展模型基本上可分为三类,即滑移型、钝化型和再生核型,见表 12.1。

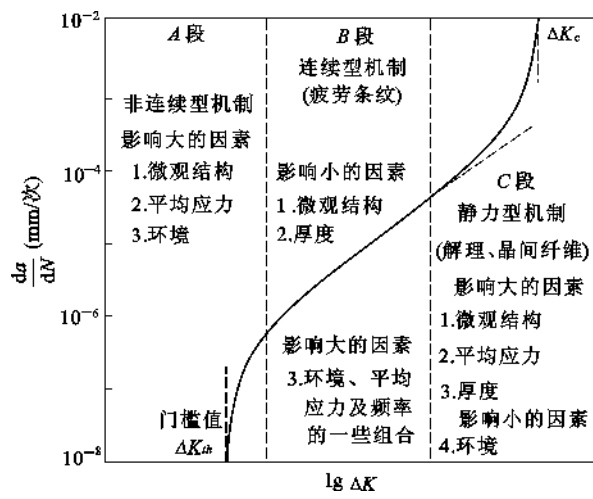


图 12.6 $\frac{da}{dN} \sim \Delta K$ 曲线及其微观机制示意图

表 12.1 疲劳裂纹扩展的物理模型

	切应变型(第一阶段)	正应变型(第二阶段)
滑 移 型	持续滑移(Gell 与 Leverant,1968)	双滑移(Schijve,1964)
钝 化 型	范性钝化(Laird,1967)	范性钝化(Laird 与 Smith,1962)
再生核型	再生核(Grosskneutz,1962)	脆性范性交替(Forsyth 等,1961)

以上这些模型基本上都以对称断口表示,但是中国学者欧阳杰与作者近 20 年来对 Al、Mg、Cu、Ti、Fe、Ni,钢等大量构件和试样进行深入观察和分析,特别是采用了配对断口的扫描电镜观察,发现每对疲劳断口是非对称的,以交替滑移面开裂机制为主,沿着“Z”形断裂途径延伸。

20 世纪 80 年代以来,为了预测工程零部件在使用条件下的疲劳寿命,裂纹闭合现象引起人们的重视。裂纹闭合现象是指疲劳裂纹在外加拉应力作用下,裂纹张开位移仍为零的状态。一般认为裂纹闭合的机制有 3 种:即塑性诱发(Plasticity-Induced)、氧化物诱发(Oxide-Induced)和粗糙度诱发(Roughness-Induced)的闭合,见图 12.7。疲劳裂纹尾部残留的塑性变形材料导致裂纹过早地闭合,即被定义为塑性诱发的闭合(图 12.7(a))。当裂纹表面发生严重氧化,积留着氧化物碎屑时,即被定义为氧化物诱发闭合(图 12.7(b))。裂纹表面腐蚀产物的形成及导致的闭合也可归于此类。由于裂纹表面的粗糙度及局部 II 型位移导致的闭合称为粗糙度诱发闭合(图 12.7(c))。现有的闭合模型可以给出裂纹闭合行为的物理图像及定性地解释许多复杂的裂纹扩展行为,在测量方法及工程应用方面还有待进一步深入研究。

12.1.3 疲劳裂纹扩展的力学行为与特征

20 世纪 60 年代以来,对工程材料中疲劳裂纹扩展的 B 阶段(见图 12.6)进行了大量的研究并有了一些较深入的了解。C 阶段裂纹扩展迅速,但在实际构件的寿命中所占比重很小,因此具有较大的组织结构、应力状态和环境介质敏感性的裂纹初期扩展的 A 阶段愈来愈受到人们的重视。

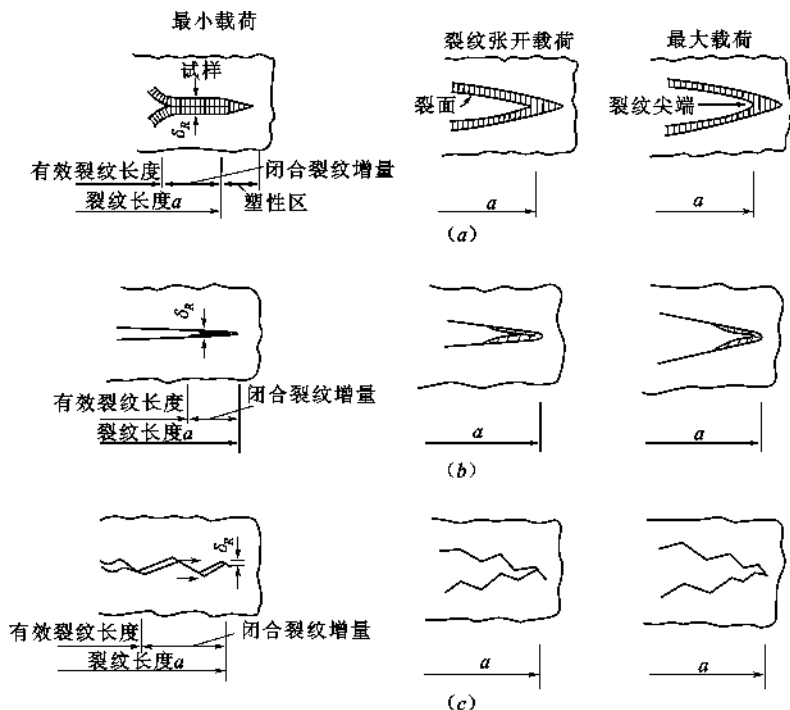


图 12.7 裂纹闭合的三种形式

(a) 塑性诱发闭合; (b) 氧化物诱发闭合; (c) 粗糙度诱发闭合

12.1.3.1 疲劳极限与疲劳门槛值(Endurance Limit and Fatigue Thresholds)

图 12.8 所示缺口试件中的应力/应变场和疲劳裂纹萌生与扩展区的示意图。图中 σ_{\max} 为最大应力, σ_0 与 σ_N 为光滑与缺口疲劳极限; ΔK_{th} 为疲劳门槛值; K_t 为应力集中系数。由图 12.8(a) 可以看出, 裂纹起始和初期扩展受缺口塑性应力应变场控制。在缺口塑性区之外, 裂纹的扩展受裂纹尖端场控制, 取决于应力强度因子幅值(范围) ΔK 。对于钝缺口, 裂纹起始需要较高的外加应力, 该外加应力使裂纹一旦起始, 其 ΔK 必将超过门槛值 ΔK_{th} , 使裂纹一直扩展下去; 对于锐缺口, 裂纹在较低的应力下即可起始。当裂纹进入缺口弹性区后可能会出现 ΔK 小于 ΔK_{th} 的情况, 使裂纹停止扩展。此时以 $\frac{\sigma_0}{K_t}$ 表示的传统的缺口疲劳强度是保守的, 见图 12.8(b)。Lukas 曾导出缺口与光滑试件疲劳极限 σ_N 与 σ_0 的关系:

$$\sigma_N = \frac{\sigma_0}{K_t} \left[1 + \frac{1.14}{\rho} \left(\frac{K_{atb}}{\sigma_c} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

式中 K_t ——应力集中系数;

K_{atb} ——基本门槛值, 等于 $\frac{1}{2} K_{th}$;

ρ ——缺口半径;

σ_c ——临界应力。

疲劳极限与疲劳门槛值分别反映了交变载荷作用下材料对裂纹萌生和裂纹扩展的抵抗力。因为裂纹的萌生与扩展的机制不同, 对于现有的工程金属材料, 在使疲劳极限提高的同时往往降低了疲劳门槛值, 反之亦然。

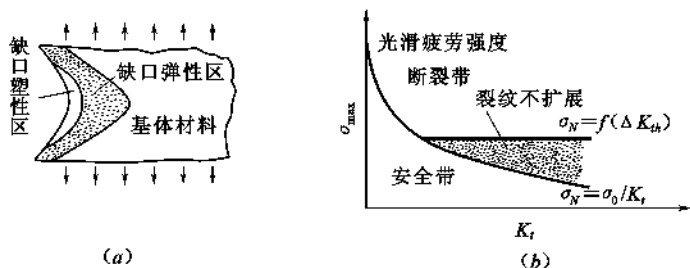


图 12.8 缺口试件中的应力/应变场和疲劳裂纹萌生与扩展区的示意图

(a) 缺口试件中应力/应变场; (b) 光滑、缺口疲劳极限 σ_N 与门槛值 ΔK_{th} 的相互关系

12.1.3.2 小疲劳裂纹的扩展行为

小裂纹问题的提出是由于在与长裂纹相同的名义驱动力下,小裂纹扩展较快;在长裂纹的

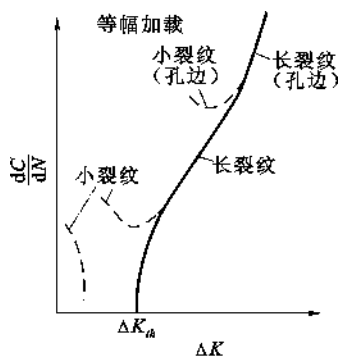


图 12.9 典型的小裂纹与长裂纹扩展行为示意

门槛值之下,小裂纹仍以较高的速率扩展,见图 12.9。通常情况下小裂纹现象主要出现在下述 3 种情况:① 裂纹长度与材料的特征微观尺寸相比不够大;② 裂纹长度与裂尖前方的塑性区尺寸相比不够大;③ 裂纹长度小于某一值。其中:① 由于连续介质力学的局限性;② 由于线弹性断裂力学的局限性;③ 主要是由于裂纹闭合效应随裂纹长度变化尚未达到稳定引起的。第①种情况的小裂纹对材料的显微组织十分敏感,在晶界或夹杂物处会出现减速或停止扩展。对于一般结构材料,这类小裂纹的上限尺寸约为 10 倍的特征显微尺寸,如晶粒尺寸、第二相和夹杂物的分布等。实际上,引起小裂纹行为的各种因素常常是混杂在一起的。

12.1.3.3 裂纹闭合行为

Elber 根据实验观察到的裂纹闭合现象提出了有效应力

强度因子的概念,定义为:

$$\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{op} \quad (12.1)$$

式中 K_{max} ——最大应力强度因子;

K_{op} ——裂纹完全张开时对应的应力强度因子;

ΔK_{eff} ——有效应力强度因子,即裂纹扩展的有效驱动力。

裂纹闭合的 3 种主要机制如前面图 12.7 所示。任何影响这些机制的力学、环境及材料的组织和性能因素都会影响裂纹的闭合效应,在门槛值附近尤其显著。图 12.10(a)表示了 2090-T8E41 铝锂合金的裂纹闭合应力强度因子 $\frac{K_{cl}}{K_{max}}$ 与 ΔK 的关系,图中 K_{max} 为最大应力强度因子, R 为应力比。 K_{cl} 的最高点发生在门槛值处。图 12.10(b)是相应的裂纹扩展速率与 ΔK 和 ΔK_{eff} 的关系,可见 ΔK_{eff} 能在很大程度上解释应力比 R 对 $\frac{da}{dN}$ 的影响。

12.1.3.4 变幅载荷下的裂纹扩展

在飞行器和机件的运行中,由于启动、停车、巡航和外加载荷的变化,特别是超载或低载循环的出现,零部件的实际寿命和等幅加载或线性累积计算的结果有较大偏离,其中超载大小、

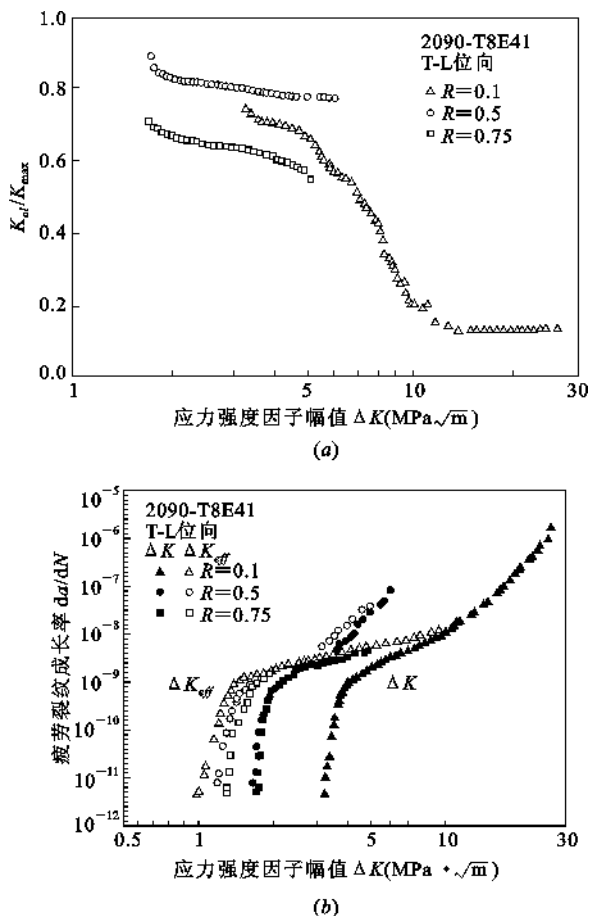


图 12.10

(a) 裂纹闭合应力强度因子 $\frac{K_{cl}}{K_{max}}$ 与 ΔK 的变化; (b) 裂纹扩展速率与 ΔK 和 ΔK_{eff} 的关系

次数和顺序等对零部件寿命有显著的影响。

(1) 超载下的延缓效应(Retardation Effect)

图 12.11 为 Ly-12 铝合金在几种典型的超载情况下的 $\alpha-N$ 曲线。可以看出单个拉应力超载和压-拉超载对疲劳裂纹扩展具有最大的延缓效应,而拉-压超载较前二者的延缓效应为小,单个压缩超载对裂纹扩展速率影响不大。微观分析表明,超载延缓效应是与裂纹尖端超载塑性区尺寸、应变量大小的以及裂纹张开位移有关,超载后产生裂纹扩展延缓效应主要因素有 3 个:① 裂纹尖端前方超载塑性区内的残余压应力阻止裂纹的延伸;② 裂纹尖端后方的闭合效应阻止裂纹张开;③ 裂纹尖端前方超载塑性区内晶体缺陷密度的增加进一步阻止裂纹的延伸。

1989 年 McEvily 等对 100% 超载下的铝合金延缓效应作了定量分析,他们发现延缓周次 N_d 与超载塑性区尺寸和试样厚度 A 的比值呈 U 形变化关系,见图 12.12。他们导出的延缓周次的关系式为:

$$N_d = \frac{K_{OL}^2}{\pi \sigma_y A} \times \left[\frac{1}{(\Delta K - E.C. - K_{th})^2} + \frac{1}{(\Delta K - \Delta K_{th})^2} \right] \quad (12.2)$$

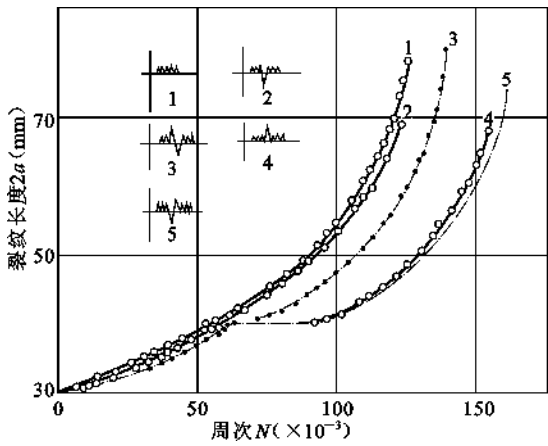


图 12.11 不同形式的超载对裂纹扩展及寿命的影响

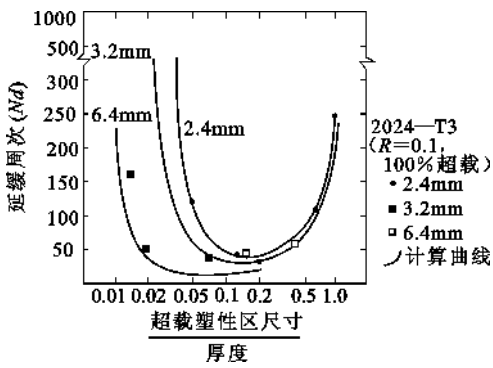


图 12.12 延缓周次(N_d)随超载(OL)塑性区尺寸与试样厚度比值的变化

式中 A ——试验常数;

σ_y ——屈服强度;

K_{OL} ——超载应力强度因子;

$E. C.$ ——“过度闭合(Excess Closure)”,可用下式表示之:

$$E. C. = 0.6 K_{OL} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{K_{OL}^2}{2\pi\sigma_y^2 B} \right)^{1.2} \right] \right\} \quad (12.3)$$

(2) 变幅载荷下裂纹扩展特征

在变幅加载下的裂纹扩展速率和恒幅加载下的扩展速率不同。除上述超载延缓效应外,扩展还会出现停滞或加速,变幅加载下裂纹扩展取决于加载历史,一般认为变幅加载引起的载荷交互作用主要表现为裂纹闭合程度的变化。此外裂纹尖端的钝化、裂纹尖端前方材料的加工硬化、裂纹尖端前方的残余应力及裂纹扩展方向的改变都会使裂纹扩展减速。压缩超载产生的裂纹扩展的加速或延缓效应的降低主要是由于压缩超载减少了裂纹闭合效应。在门槛值状态下施加一个大的压缩超载会使裂纹重新开始扩展。

图 12.13 所示应用裂纹闭合效应来说明变幅加载中裂纹扩展的特性。在恒幅加载中穿插单峰超载,可观察到明显的裂纹扩展速率的延缓,见图 12.13(a);当最大载荷幅值减小后裂纹扩展速率的延缓见图 12.13(c);当最大载荷增大后裂纹扩展的加速见图 12.13(b);在随机加载中 K_{op} 在整个加载历程中都在变化,从而可以观察到裂纹扩展速率的瞬时延缓与加速见图 12.13(d)。

可以认为裂纹闭合是变幅加载下载荷交互作用的主要因素。假若服役载荷历史下裂纹闭合效应 K_{op} 可由实验或理论分析来确定,则恒幅下的 $\frac{da}{dN} \sim \Delta K_{eff}$ 数据可以用于预测变幅下的疲劳寿命。

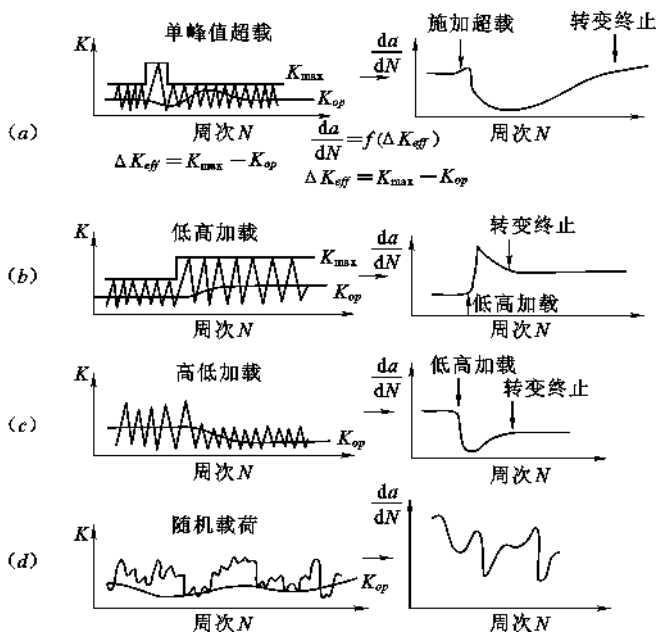


图 12.13 应用裂纹闭合效应说明变幅加载中裂纹扩展的特性

12.2 低温断裂与疲劳

在高寒地区作业的钢铁材料制造的机械和结构,常常发生低温脆断。矿山采掘机械、交通运输机械、海洋工程结构、油气输送管线、桥梁、船舶等由于低温造成的脆性断裂事故时有发生。低温致脆的最大特点是存在某一特定的温度范围,在此温度范围以上的断裂是韧性断裂,不显示脆性断裂的特征。低于此温度范围,为无韧性特征的脆性断裂;在此特定温度范围内的断裂,则显示韧-脆过渡形态,同时具有不同程度的韧性和脆性的断裂特征。表示这种随温度变化而发生韧性-脆性转化的方法,最常用的就是夏比试样系列冲击试验曲线,用冲断试样所消耗的能量或断口上韧性断口面积所占的比值来表示材料所处的韧脆状态。曲线的上平台位置的断裂为韧性撕裂(纤维状断口),下平台为脆性解理断裂。上平台与下平台之间即为兼有韧-脆特征的韧-脆转化温度范围。韧-脆转化温度是工程上至为关心的低温性能指标,是处理低温脆断问题的重要数据。低温下的疲劳问题,近年来在科学研究上也有很大进展,以下进行简要介绍。

12.2.1 韧-脆转化理论

体心立方结构和六方结构的金属常表现出低温脆性,工程上广泛使用的铁素体、珠光体类型的钢均有低温脆性。一些铸铁材料和中低碳钢,其夏比冲击试验的脆性转化温度就在 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围。这样的温度正是许多机械服役过程中经常遇到的条件,因此,如何降低材料在高寒地区的韧-脆转化温度,就成为材料科学与工程的重要任务之一。降低钢中碳含量,降低硅含量及其他杂质,在钢中加入 Ni 和其他细化晶粒的成分,都能有效地降低韧-脆转化温度。细化晶粒的热处理工艺也是降低韧-脆转化温度的有效措施。

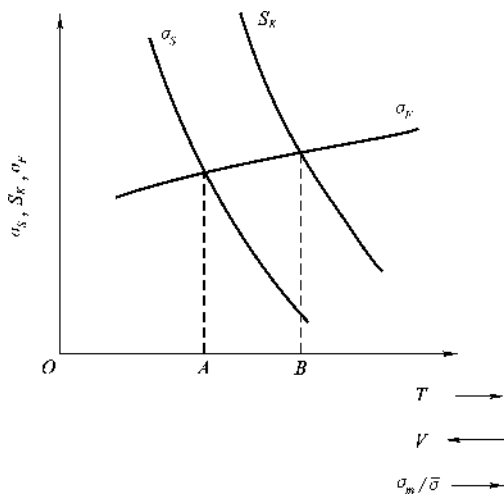


图 12.14 σ_F, σ_s, S_K 随 T, V 和 $\frac{\sigma_m}{\bar{\sigma}}$ 的变化

韧-脆转化如图 12.14 所示,图中表示解理断裂应力 σ_F 基本上不随温度变化,而屈服点 σ_s 和韧性断裂应力 S_K 则随温度升高而急剧降低并与 σ_F 曲线存在交点。图中 A 点以下为无塑性变形的解理断裂,相当于夏比系列冲击试验的下平台。B 点以上为经过塑性变形的纤维断裂,相当于夏比冲击试验曲线的上平台。AB 之间为经过塑性变形之后的解理断裂,为韧-脆转化过程。但这还不能解释实际断口上看到的既有解理断裂又有纤维断裂的复杂情况。这种既有解理断裂又有纤维断裂的复杂断口的形成原因,是由于多晶体晶粒处于不同方位,一些处于有利于解理断裂方位的晶粒发生解理断裂,处于有利于纤维断裂方位的晶粒则发生纤维断裂。另外,沿试样断面各个部位应力状态不同,三点弯曲夏比冲击试样,缺口根部

处于强烈三向拉伸平面应变状态,两侧面为平面应力状态,背面与摆锤刀口接触处,承受弯曲加载的压应力和刀口施加的接触应力,为三向压应力状态,因而断口中心部位可能是解理断裂而断口两侧可能是纤维断裂的剪切唇。背面也是剪切断裂,反应在冲击功和断口形态上都显示为韧-脆转化。这也表明了应力状态是影响材料韧-脆行为的重要因素。

12.2.1.1 Stroh 的韧脆转变温度理论

Stroh 的韧-脆转变温度理论认为,金属中的应力集中可能导致两种结果,其一是激活附近的 F-R 源产生韧性断裂,其二是产生微裂纹导致脆性断裂。韧-脆转变就是这两种机制竞争的结果。在一定的应力下,要激活被钉扎的 F-R 源需要相应的激活能 $U(\sigma)$,则 F-R 源能保持不被激活的平均时间为:

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp \left[\frac{U(\sigma)}{kT} \right] \quad (12.4)$$

式中 ν ——位错振动频率;

k ——玻耳兹曼常数。

在 t 时间内,不被激活的几率 p 与 τ 有下述关系

$$p = \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad (12.5)$$

从式(12.4)、式(12.5)得:

$$p = \exp \left\{ -\nu t \cdot \exp \left[\frac{U(\sigma)}{kT} \right] \right\} \quad (12.6)$$

F-R 源不被激活就表明导致脆断的可能,故 p 就表示在某一温度下脆断的几率。如将式(12.6)改写成:

$$\ln \left(\ln \frac{1}{p} \right) = \ln \nu t - \frac{U(\sigma)}{kT} \quad (12.7)$$

则显然可见,由于双对数的关系,随着温度的升高, p 值将很快从 1 变到 0,它的确表现出转变是发生在很狭窄的温度范围内这一实验事实,如将 p 趋于零的温度视为转变温度 T_c ,则近似

地可得:

$$T_c = \frac{U(\sigma)}{k \ln t} \quad (12.8)$$

根据碳钢的实验结果,按上式求得的 $U(\sigma) \approx 0.28 \text{ eV}$,这和位错受杂质原子的钉扎作用所计算的结果完全一致。

12.2.1.2 韧-脆转化的 Cottrell 模型-Petch 屈服理论解释

韧-脆转化亦可以用 Cottrell 模型和 Petch 屈服理论来解释,根据 Cottrell 模型,材料的屈服强度为:

$$\sigma_y \geq \frac{2G\gamma}{K_y^s} d^{-\frac{1}{2}} \quad (12.9)$$

解理断裂时,解理断裂应力 $\sigma_F = \sigma_y$ 。当屈服强度 σ_y 大于式(12.9)右端数值时,将发生裂纹的失稳扩展;当 σ_y 小于右端数值时,裂纹处于稳定状态。利用 Hall-Petch 关系 $\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-\frac{1}{2}}$,可将式(12.9)改写为:

$$(\sigma_i d^{\frac{1}{2}} + K_y) K_y^s = \alpha G \gamma \quad (12.10)$$

式中 α ——包括应力状态影响在内的系数。

式(12.10)中对温度有强依赖关系的项主要有 σ_i 。 σ_i 又包含两个组成分量,一个是对温度不敏感但对结构敏感的分量,来自长程位错应力场的影响,这一分量数值很小,可以忽略;另一分量对温度极为敏感,来自晶格阻力和点缺陷所引起的短程应力的影响。这样,位错的摩擦阻力可写为:

$$\sigma_i = B \exp(-CT) \quad (12.11)$$

式中 T ——绝对温度;

B, C ——由试验确定的常数。

将式(12.11)代入式(12.10),由于脆断的临界条件为 $T = T_K$,于是可得出 T_K 与一系列可确定数值的参量之间的关系为:

$$T_K = C^{-1} \ln \left(\frac{BK_y^s d^{\frac{1}{2}}}{\alpha G \gamma - K_y K_y^s} \right) \quad (12.12)$$

可见,冷脆转化温度 T_K 取决于材料晶粒的大小 d 、Hall-Petch 式的斜率 K_y^s 和 K_y 、比表面能 γ 和应力状态 α 。

温度降低和变形速度增加使 σ_i 和 K_y 增大,因而引起脆化, K_y 对温度的依赖性因热处理而异,(淬火材料的 K_y 值对温度依赖性较大,表现为随温度降低而升高;而对于一般退火、正火材料,其 K_y 值与温度无关。能明显改变晶粒大小的各种合金化热处理手段,均能显著地改变材料的脆化趋势,晶粒愈细,冷脆转化温度愈低。

12.2.2 低温疲劳

12.2.2.1 低温对疲劳强度的影响

低温疲劳的研究首先集中于低温对材料疲劳极限和 $S \sim N$ 曲线的影响。研究结果表明,温度降低,光滑试样的疲劳极限比室温下有明显提高,表 12.2 列举了一些材料的低温疲劳强度,表 12.3 所示为材料在低温下的疲劳缺口系数。可见缺口试样的疲劳强度提高得不明显,缺口敏感性有所增加。因此,把常温下测得的疲劳强度用于低温零件设计一般是安全的,但是

材料在低温下疲劳缺口敏感性提高,因此低温下更要注意处理好应力集中问题。但对 BCC 和 HCP 等存在韧脆转化的材料,疲劳强度也有韧脆转化的问题。

表 12.2 一些材料的低温疲劳强度

材 料		疲劳极限或疲劳强度 (MPa)					
		20℃	−40℃	−78℃	−188℃	−253℃	−269℃
铜(10 ⁴ 次)		100	—	—	145	240	360
黄铜(5×10 ² 次)		175	185	—	—	—	—
铸铁(5×10 ² 次)		60	75	—	—	—	—
软钢(疲劳极限)		185	—	255	570	—	—
碳钢(疲劳极限)		230	—	290	625	—	—
Ni-Cr 钢(疲劳极限)		540	—	580	765	—	—
硬铝(5×10 ² 次)		115	145	—	—	—	—
铝合金 (10 ² 次)	2014-T6	100	—	—	170	310	—
	2020-T6	125	—	—	155	280	—
	7075-T6	85	—	—	140	240	—

表 12.3 材料在低温下的疲劳缺口系数

材 料	疲劳缺口系数 K_f					
	基数 $N=10^4$		$N=10^5$		$N=10^7$	
	20℃	−196℃	20℃	−196℃	20℃	−196℃
镍钢(500℃回火)	1.16	2.04	1.59	3.42	4.26	3.12
低合金钢	1.09	2.27	1.36	2.46	2.33	3.58
18/8 不锈钢	1.64	2.31	2.61	3.62	4.77	3.86
镍铬钢(650℃回火)	1.09	1.93	1.55	3.00	3.68	5.76
镍铬钢(440℃回火)	1.63	3.40	2.44	3.70	1.82	3.35
钛 合 金	1.51	1.73	1.55	1.70	2.68	2.50
铝合金 LY12	1.32	1.74	1.42	1.90	2.28	2.24
铝合金 LC9	1.55	2.00	1.51	2.17	2.00	2.78
镁合金	1.31	1.75	1.70	1.95	2.41	2.50

12.2.2.2 低温下疲劳裂纹的萌生与扩展

对 FCC 铝合金,在整个 ΔK (应力强度因子幅值)范围内,均表现出随温度下降,门槛值 ΔK_{th} 上升,疲劳裂纹扩展速率 $\frac{da}{dN}$ 下降;对 BCC 结构的 HQ80 钢,则在 $\frac{da}{dN} \sim \Delta K$ 曲线 3 个阶段中,随试验温度下降,变化趋势各不相同。在低 ΔK 区,温度下降,曲线右移,显示有利的影响;在中 ΔK 区和高 ΔK 区,随温度下降,曲线先下移,后上移,斜率增大,出现了疲劳裂纹扩展的韧脆转变。曾有文献报道,随温度下降,疲劳门槛值 ΔK_{th} 升高;HQ80 钢的试验也表明近门槛区随温度下降, $\frac{da}{dN}$ 下降, ΔK_{th} 升高的原因是:随温度下降,由于热激活提供的克服位错运动障碍的能力减小,导致屈服强度 σ_y 和循环屈服强度 σ_{cy} 升高,因而 ΔK_{th} 升高。疲劳裂纹扩展第Ⅰ阶段受材料强度,即抗塑性变形能力大小的支配;第Ⅱ阶段的 $\frac{da}{dN}$ 则决定于强度和韧性的配合。

描述第Ⅱ阶段疲劳裂纹扩展的 Paris 公式为：

$$\frac{da}{dN} = A(\Delta K)^m \quad (12.13)$$

式中 ΔK ——裂纹扩展的驱动力；

m ——反映裂纹扩展速率对驱动力敏感程度的参数。

对于中、低强度钢, m 值随 K_{IC} 的升高而降低, 当 K_{IC} 增大到某数值后, m 值趋于恒定值, 表明 m 转折点对应的韧性是减缓裂纹扩展速率对韧性的最大要求, 如图 12.15 所示。可以设想, 随温度下降, 韧性值降低到相当于 m 的转折点时, 疲劳裂纹扩展将发生韧脆转变。HQ80 钢不同温度下的 A 、 m 和 K_{IC} 值列于表 12.4。可见, 室温至 -60°C , m 值和 K_{IC} 值变化不大; 低于 -60°C 时, m 值发生较大的增长, K_{IC} 发生明显下降。可以认为, 裂纹扩展韧脆转变温度低于 -60°C 。

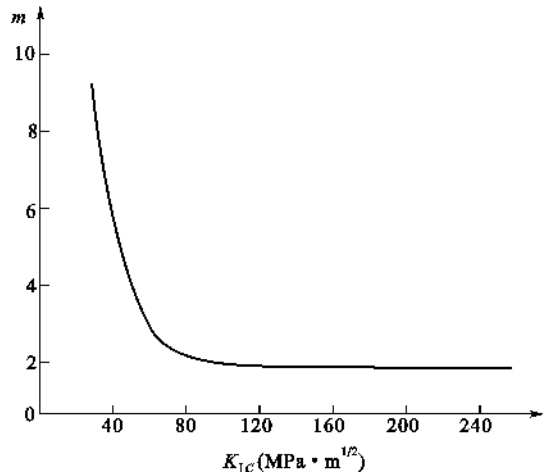


图 12.15 m 值随 K_{IC} 变化的曲线

表 12.4 HQ80 钢不同温度下的 A 、 m 和 K_{IC} 值

温度($^{\circ}\text{C}$)	A	m	$K_{IC}(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$
室温	7.2824×10^{-9}	2.8702	104.8
-40	2.0346×10^{-9}	3.0169	110.3
-60	5.6273×10^{-9}	2.8699	98.6
-90	4.2799×10^{-10}	3.6143	82.1

12.3 高温蠕变与疲劳

在电站设备、化工设备、锅炉和航空发动机等设备中, 有些构件需要在高温下长期运行, 其服役条件涉及在载荷持续作用下的蠕变和蠕变损伤, 温度反复急剧变化引起的热疲劳, 高温氧化、腐蚀以及与时间有关的高周和低周疲劳损伤。例如, 航空汽轮发动机叶片的使用温度可高达 1000°C , 最大瞬时应变接近 0.35% , 其失效方式为热机械疲劳、高周疲劳及蠕变。用 Cr-Mo-V 钢制造的汽轮机转子使用温度约为 550°C , 在启动和停机时, 承受低周疲劳和蠕变。高温构件一般具有较长的设计寿命, 例如, 核反应堆和发电设备设计寿命为 30 年左右, 民用飞机发动机的设计寿命为 25000h (3×10^4 次飞行)。对高温零部件进行设计和评估时, 大体包括以下三个阶段:

- (1) 对构件的危险部位进行应力分析;
- (2) 根据材料的氧化抗力、高温屈服强度、蠕变强度、疲劳强度等性能选择材料;
- (3) 根据实验室短期的试验数据、有关的失效判据和寿命预测方法进行设计计算。

通常这种设计计算, 用材料的短期试验结果外推构件的长期服役行为。

12.3.1 高温蠕变

12.3.1.1 蠕变、蠕变极限和持久强度

(1) 蠕变曲线

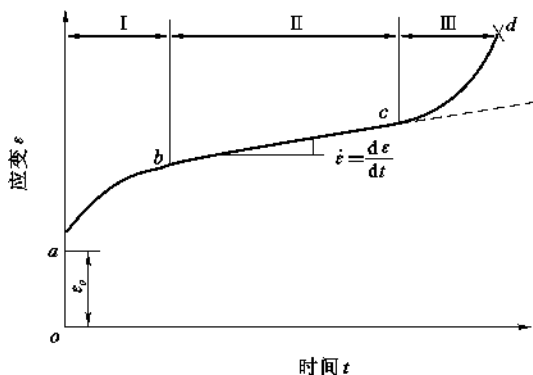


图 12.16 典型蠕变曲线

当温度 $T \geq (0.3 \sim 0.5)T_m$ (T_m 为熔点, 单位为 K) 时, 金属材料在恒载荷的持续作用下, 发生与时间相关的塑性变形, 称为蠕变。相应的应变与时间关系曲线称为蠕变曲线。金属材料的典型蠕变曲线可以分为三个阶段, 如图 12.16 所示。 oa 线段是施加外载荷后试样的瞬时应变 ϵ_0 , 不属于蠕变; 若应力超过该温度下材料的屈服强度, 则瞬时应变包括弹性应变和塑性应变, 否则只有弹性应变。曲线 $abcd$ 表明应变是随时间增长逐渐产生的, 称为蠕变; 蠕变曲线上任一点的斜率表示该点的蠕变速率, 用 $\dot{\epsilon}$

表示。 ab 段为蠕变第一阶段, 其蠕变速率随时间而逐渐减小, 故又称为减速蠕变阶段; bc 段为蠕变第二阶段, 又称恒速蠕变或稳态蠕变阶段, 即其蠕变速率保持恒定; 蠕变第三阶段 (cd 段) 的蠕变速率随时间延长急剧增大直至断裂, 称为加速蠕变阶段。

蠕变曲线各阶段持续时间的长短随材料和试验条件而变化。如图 12.17 所示, 同一材料, 当减小应力或降低温度时, 蠕变第二阶段增长, 甚至无第三阶段发生; 相反, 当应力较大或温度较高时, 蠕变第二阶段缩短, 甚至消失, 试样经过减速蠕变后很快进入第三阶段而断裂。

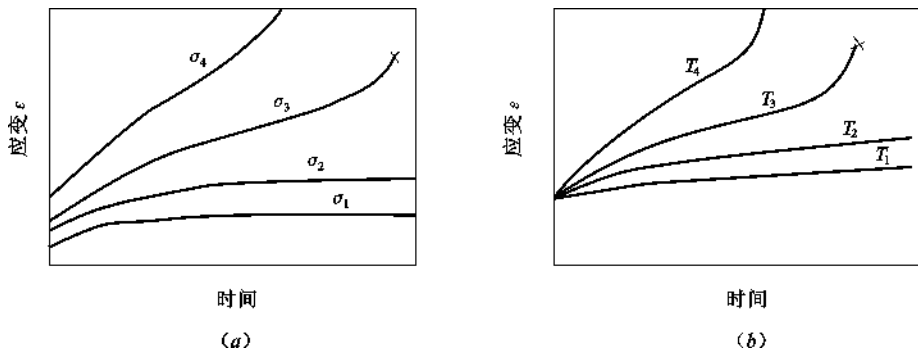


图 12.17 应力和温度对蠕变曲线影响示意图

(a) 等温曲线 ($\sigma_4 > \sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$); (b) 等压力曲线 ($T_4 > T_3 > T_2 > T_1$)

(2) 蠕变极限和持久强度

蠕变极限是高温长时期载荷下材料对变形的抗力指标, 是高温强度设计的重要依据。它有两种表征方法: 一种是在给定温度下, 规定时间内产生一定蠕变总量的应力值, 以 $\sigma_{\epsilon\%/t}^{\circ C}$ (MPa) 表示。例如 $\sigma_{1\%/10^5 h}^{565^{\circ C}} = 54 \text{ MPa}$, 表示材料在 $565^{\circ C}$, 10^5 h 后蠕变应变量为 1% 的蠕变极限为 54 MPa。另一种是在一定温度下, 产生规定的稳态蠕变速率的应力值, 以 $\sigma_{\dot{\epsilon}\%/h}^{\circ C}$ (MPa) 表示。例如, $\sigma_{10^{-5}\%/h}^{580^{\circ C}} = 94 \text{ MPa}$, 表示材料在 $580^{\circ C}$ 蠕变速率为 $10^{-5} \%/h$ 时的蠕变极限为 94 MPa。蠕变极限可以通过较高应力测得的蠕变曲线和蠕变速率, 然后用内插法或外推法求出。但是,

由于材料长期暴露在高温下,可能发生组织变化和相应的抗力上的变化,所以外推时应慎重对待。

蠕变极限适用于失效方式为过量变形的那些高温零部件,对于锅炉、管道等构件,其主要破坏方式是断裂而不是变形,设计这类构件时,关心的是材料抵抗蠕变断裂的抗力,称为持久强度。它是在一定温度下,规定时间内使材料断裂的最大应力值,以 σ_r° 表示。例如, $\sigma_{300h}^{700^{\circ}\text{C}} = 150\text{MPa}$,表示材料在 700°C ,经 300h 后断裂的应力为 150MPa。

工程上实用的持久强度值,同样需用较短时间的试验数据外推长时间的持久强度值。构件在高温长时间运行时,材料的组织变化可能引起脆化导致脆断,致使材料的强度升高、塑性降低,因此,材料承受蠕变变形能力的大小是另一个重要的高温力学性能指标,称为持久塑性,用蠕变断裂时的相对伸长率和相对断面收缩率表示。

12.3.1.2 蠕变断裂

蠕变断裂有两种情况:一种对于那些不含裂纹的高温零部件,在高温长期服役过程中,由于蠕变裂纹相对均匀地在构件内部萌生和扩展,显微结构变化引起的蠕变抗力的降低以及环境损伤导致的断裂。其设计依据是光滑试样在恒定载荷作用下材料的蠕变曲线和持久强度。另一种情况是高温工程构件中,原来就存在裂纹或类似裂纹的缺陷,其断裂是出于主裂纹的扩展引起的。显然对这类构件的设计、安全评定和寿命估算需要了解主裂纹在高温外载荷作用下的扩展规律,这方面的研究开始于 20 世纪 60 年代后期,属于高温断裂力学的范畴,目前仍在发展之中。

研究表明,对于不含裂纹的构件或试样,其稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}_s$ 与蠕变断裂时间或加速蠕变阶段开始时间 t_f 之间存在以下经验关系:

$$\dot{\epsilon}_s^{\beta} t_f = C_f \quad (12.14)$$

式中 β, C_f ——材料常数。

式(12.14)的实际意义在于,在早期稳态蠕变阶段得到 $\dot{\epsilon}_s$ 后,再通过较高应力和较高温度的短期蠕变试验获得 C_f ,则长期蠕变断裂寿命即可由 $t_f = \frac{C_f}{\dot{\epsilon}_s^{\beta}}$ 预测。 C_f 的物理意义是反映了材料蠕变断裂的临界应变,而蠕变断裂的总应变除了稳态应变外,还包括减速蠕变应变和加速蠕变应变,况且材料可能发生颈缩,因此,只有稳态蠕变阶段起决定作用的情况下,式(12.14)才适用。大量试验结果表明, β 接近 1,不发生颈缩时, C_f 为 0.03~0.08。材料的 β 和 C_f 值可在相关工程设计手册中查阅。

对于含有裂纹或类似裂纹缺陷的构件,其蠕变断裂是在裂纹或缺陷尖端再萌生蠕变裂纹,即裂纹开裂、主裂纹扩展和断裂的过程。缺口构件的开裂时间(裂纹扩展孕育期) t_i 与缺口根部截面的初始应力 σ_0 和绝对温度 T 间有如下关系:

$$\frac{1}{t_i} = A_i \sigma_0^c \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (12.15)$$

式中 A_i, C ——与温度有关的材料常数;

Q_i ——开裂激活能。

裂纹体的蠕变开裂时间可用应力强度因子 K_I 描述:

$$t_i = A'_i K_I^{-C'} \quad (12.16)$$

式中 A'_i, C' ——与温度有关的材料常数。

12.3.1.3 蠕变断裂机制图

晶间断裂是蠕变断裂的普遍形式,高温低应力下情况更是如此。这是因为温度升高,多晶体晶内及晶界强度都随之降低,但后者降低速率更快,造成高温下晶界的相对强度较低的缘故。晶间断裂有两种模型:一种是晶界滑动和应力集中模型,另一种是空位聚集模型。第一种模型认为在蠕变温度下,持续的恒载将导致位于最大切应力方向的晶界滑动,这种滑动必然在三晶粒交界处形成应力集中。如果这种应力集中不能被滑动晶界前方晶粒的塑性变形或晶界的迁移所松弛,那么当应力集中达到晶界的结合强度时,在三晶粒交界处必然发生开裂,形成楔形空洞,如图 12.18 所示。晶界滑移和晶内滑移可能在晶界形成交截使晶界曲折。曲折的晶界和晶界夹杂物阻碍了晶界的滑动,引起应力集中,导致空洞形成,如图 12.19 所示。第二种模型认为垂直于拉应力的

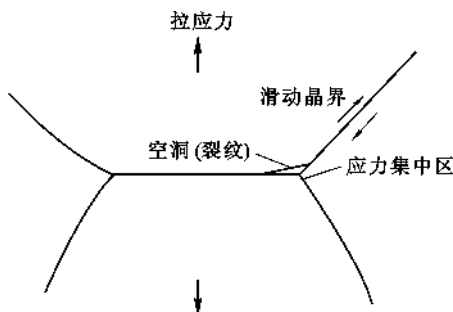


图 12.18 晶界滑动在三晶粒交界处形成楔形空洞

那些晶界上,当应力水平超过临界值时,通过空位聚集的方式萌生空洞,如图 12.20 所示。空洞核心一旦形成,在应力作用下,空位由晶内和沿晶界继续向空洞处扩散而使空洞长大并互相结合形成裂纹。

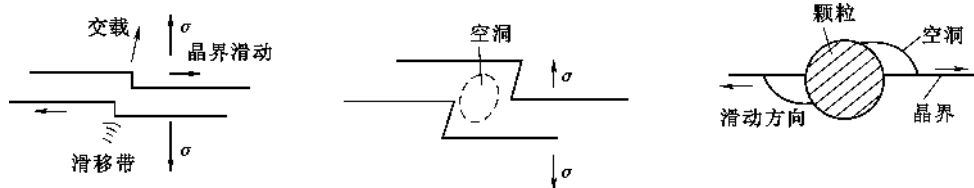


图 12.19 晶界滑动在曲折晶界处和晶界夹杂物处形成的空洞

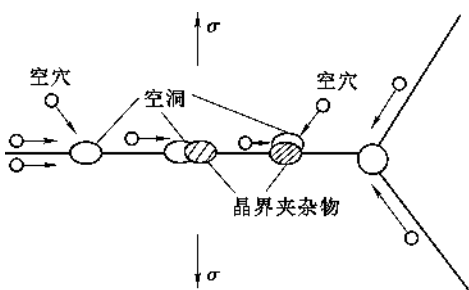


图 12.20 空位聚集成空洞

蠕变断裂究竟以何种方式发生,取决于具体材料、应力水平、温度、加载速率和环境介质。这些因素对断裂机制的影响可以用一种简化的方式通过断裂机制图表示。影响蠕变断裂机制的最重要因素是应力、温度和加载速率,因此,断裂机制图的纵坐标通常为规范化流变应力 $\frac{\sigma_R}{E}$,横坐标为断裂时间 t_f 或相对温度 $\frac{T}{T_m}$ 。图 12.21 为横坐标为断裂时间的 Ni-

monic80A 合金的断裂机制图;图 12.22 为横坐标为

相对温度的断裂机制图示意图。

在高应力高应变速率下,温度低时,金属材料通常发生滑移引起的解理断裂或晶间断裂,这属于一种脆性断裂方式,其断裂应变小。即使在较高温度下,多晶体在发生了整体屈服后再断裂,断裂应变一般也不超过 10%。温度高于韧脆转变温度 T_b ,断裂方式从脆性解理断裂或晶间断裂转变为塑性穿晶断裂。它是通过在第二相界面上空穴萌生、长大和连结的方式发生的,断口的典型特征是韧窝。应力高时,这种出于空穴长大的断裂方式瞬时发生,不属于蠕变

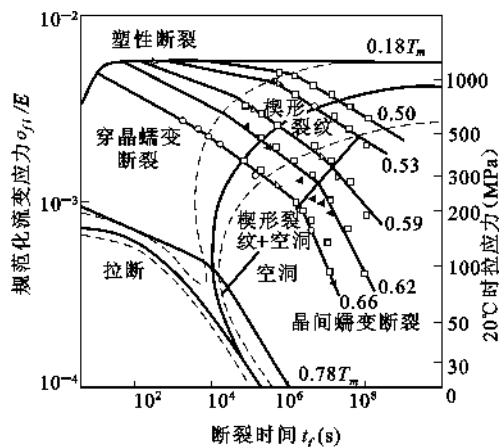


图 12.21 Nimonic 80A 合金断裂机制图

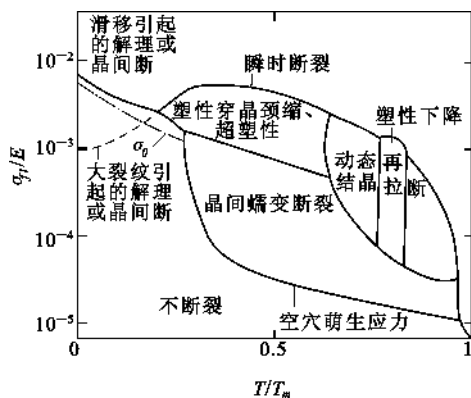


图 12.22 断裂机制图示意图

断裂;应力较低、温度相对较高时,空洞由于缓慢蠕变而长大,最终导致断裂。这种断裂伴随有较大的断裂应变,理论上其值远高于 100%。但是,实际上由于局部颈缩使试样在较小应变下即过早断裂。

在较低应力和较高温度下,通过空位在晶界聚集形成空洞和空洞长大的方式发生晶界蠕变断裂,这种断裂是由扩散控制的,低温下由空穴扩散导致的这种断裂过程十分缓慢,实际上观察不到断裂的发生,如图 12.22 所示左下角无断裂区。

高温高应力下,在强烈变形部位将迅速发生回复再结晶,晶界能够通过扩散发生迁移,即使在晶界上形成了空洞,空洞也难以继续长大,因为空洞的长大主要是依靠空位沿晶界不断向空洞处扩散的方式完成的,而晶界的迁移能够终止空位沿原晶界的扩散,结果蠕变断裂以类似于“颈缩”的方式进行,即试样被拉断。

12.3.2 高温疲劳

12.3.2.1 材料在高温下的疲劳行为

温度升高影响材料的滑移,使晶界强度降低,并加速氧化速率,从而影响裂纹萌生过程。由于高温下位错易攀移,因而易产生交滑移。对于层错能低材料,温度升高能促进持久滑移带形成,因而加速表面疲劳裂纹的萌生。在蠕变温度范围内,温度升高或在恒温下,随着应变速率的降低,相对奥氏体不锈钢基体来说,晶界被弱化了。因此,温度较低时(25~400℃),奥氏体不锈钢疲劳裂纹以穿晶方式萌生;但在较高温度下(650~835℃),裂纹在晶界萌生。随着温度的升高,其他耐热合金也发生类似的穿晶裂纹向晶界裂纹的转变。在空气中,晶界弱化归因于蠕变损伤和晶界氧化的综合作用,哪个因素是控制因素取决于循环波形。如果材料承受连续的对称循环应变,晶界弱化主要归因于晶界氧化。例如,在循环应变作用下,高温真空疲劳试验结果表明,铸造的 Udimet500 合金和 304 不锈钢裂纹都在晶粒内萌生;而在空气中,相同温度下,两种合金的疲劳裂纹都萌生于晶界。在不对称的慢-快和带有拉应变保持时间的循环应变作用下,不论在真空中还是在空气中,304 不锈钢高温疲劳裂纹都萌生于晶界。表明蠕变损伤引起的晶界弱化是影响疲劳裂纹萌生抗力的主要因素。

除了循环波形外,材料的化学成分、显微组织和环境也对高温疲劳行为有显著影响。高温

疲劳是一个复杂的课题,涉及疲劳、蠕变和环境影响等几个与时间有关的过程的交互作用,这些过程在高温疲劳损伤中的相对作用随具体材料而异。尽管对各种高温合金,如镍基超合金、低合金铁素体钢和 300 系列不锈钢的高温疲劳行为已经进行了广泛的研究,但是上述三个微观机理在高温疲劳中的作用仍需大量的研究工作加以澄清。

室温具有明显疲劳极限的钢铁材料,当温度超过 420°C 时,不再存在确定的疲劳极限。疲劳是材料的局部损伤过程,这种损伤集中于表面,而蠕变是由材料内部的各个局部变形及全部损伤引起的。2.25Cr-1Mo 钢处于淬火回火高强度组织状态下,蠕变强度较低,其高温疲劳强度主要取决于拉应变保持时间内造成的蠕变损伤;在退火组织状态下,表面氧化膜的形成和龟裂是决定其高温疲劳强度的主要因素,而蠕变损伤相对来说可能是次要的。

高温氧化明显地影响材料的疲劳行为,影响的大小取决于材料、加载频率和波形。细化晶粒和晶界弥散沉淀能延长材料的高温疲劳寿命。但是,这种影响取决于加载波形和应变速率。应变速率较高时,晶粒度对连续应变循环低周疲劳性能基本上没有什么影响。

12.3.2.2 高温疲劳机理

材料在高温循环载荷作用下,疲劳寿命随加载频率降低、拉应变保持时间增加和温度升高而降低的现象归因于疲劳-蠕变-环境的交互作用。蠕变损伤过程是在静荷循环应力(应变)作用下,晶界裂纹或空洞萌生、长大和连结的过程。晶界滑动是晶界空洞和裂纹萌生的先决条件,但是,空洞和裂纹的长大及蠕变断裂却有两种不同的观点。高温下由于晶界相对被弱化,在外载荷作用下,晶界发生滑动。但由于晶界不是平直光滑的,晶界可能存在夹杂物,如果晶界与滑移带、亚晶界相交将形成台阶,因而晶界滑动将在这些不连续的部位及三晶粒交汇处产生应力集中,裂纹或空洞即在这些应力集中部位萌生。当外加应力较低、温度较高时,晶界应力集中通过原子扩散和蠕变而被松弛,空洞的长大和蠕变断裂是通过空穴向垂直于外力的晶界聚集过程完成的。当应力较高、应变速率较大、温度较低时,晶界滑动引起的应力集中不会被松弛,晶界上已经形成的裂纹将继续通过晶界滑动方式而生长。对于高温疲劳失效,上述蠕变损伤机制仍然有效。

研究表明,纯金属和固溶合金中,晶界上没有第二相存在,晶界容易滑动,裂纹(空洞)主要在与外应力轴成 45° 的那些晶界上形成,表明裂纹(空洞)的形成与晶界滑动有关。一个值得注意的结果是只有当频率超过某临界值时才能观察到晶界裂纹(空洞),低于临界频率无裂纹(空洞)形成。

20 世纪 70 年代以来,已广泛研究了加载频率和保持时间对高温工程合金高温疲劳行为的影响。这些高温合金主要是不锈钢和镍基超合金。结果表明,在真空中,晶界空洞和蠕变断裂只有当循环加载频率低于某临界值时才发生,有腐蚀性介质存在时,临界频率增大,疲劳寿命降低。与纯金属和固溶合金高频率疲劳试验结果不同,高温工程合金在高温循环载荷作用下,空洞形成于与外应力轴垂直的晶界上。若循环波形为梯形波,保持时间短时,保持时间的影响与连续的平衡循环降低频率的影响相同,即相同的断裂时间对应于相同的循环时间而与波形无关;保持时间长时,与连续平衡循环相比,在相同的循环时间内,前者比后者造成更大的损伤。

上述高温疲劳裂纹和空洞形成与频率关系显示的一些相互矛盾的试验结果归因于空洞和裂纹形成的机理不同。对于晶界容易滑动的纯金属和固溶合金,裂纹(空洞)形成于晶界滑动所引起的应力集中部位;对于高温工程合金,空洞形成于发生应力松弛的晶界。对于前者,只

有当频率超过某一临界频率,晶界的迁移来不及使晶界应力集中发生松弛时,裂纹(空洞)才能形成。对于后者,空洞是由空穴聚集形成的,其临界频率对应于稳定空洞萌生的孕育期。在循环载荷作用下,频率高时,在加载期间只能形成尺寸较小的不稳定空洞,在反向加载过程中,这些空洞将通过空穴的扩散而消失;只有当频率低于临界值时,才可能形成稳定的空洞核心。

氧化和腐蚀环境能引起循环加载过程中表面滑移台阶的钝化,并通过下述机制促进蠕变损伤的发生:

(1) 空洞表面吸附氧降低了表面能,因而减小了稳定空洞的临界尺寸。

(2) 氧与晶界元素发生反应,形成的氧化物像楔子一样嵌入晶界,增大了作用在晶界上的拉应力。

(3) 晶界上氧化物的形成降低了晶界聚合力,促进了晶界扩散,使形成晶界稳定空洞的临界频率增大。

(4) 空气中,高温疲劳的晶界空洞还可能以另外的方式萌生。如果氧与晶界元素的反应产物是气体,那么这些气体在晶界上以气泡形式存在,由于这些气泡具有很高的内压力,它们将成为稳定的空洞核心促进蠕变损伤的过程。

上述反应既加速了疲劳裂纹的萌生,也加速了疲劳裂纹的扩展。

12.4 环境断裂——氢脆

12.4.1 氢脆

12.4.1.1 氢压裂纹

在材料中某些缺陷位置,H能复合成 H_2 ,室温时它是不可逆反应,即 H_2 不会再分解成H。随着进入该缺陷的氢浓度的增加,复合后 H_2 的压力也增大。当氢压大于屈服强度时就会产生局部塑性变形,如缺陷在试样表层,则会使表层鼓起,形成氢气泡。当氢压等于原子键合力时就会产生微裂纹,称氢压裂纹。它包括钢中白点、 H_2S 浸泡裂纹、焊接冷裂纹以及高逸度充氢时产生的微裂纹。

(1) 钢中的白点

钢材剖面酸洗后有时可以看到像头发丝一样的细长裂纹,其宽度一般约 $1\mu m$,故也常称为“发裂”。如沿着这些裂纹把试样打断,在断口上可观察到具有银白色光泽的椭圆形斑点,故称为“白点”。它实际上是一个内部充满 H_2 的钱币形裂纹。

白点形成的原因一般公认是氢压的作用,当这个内压超过钢的断裂强度时就导致了发裂(白点)的形核和扩展。钢中的含氢量是决定能否产生白点的基本因素。钢的化学成分和组织结构对白点的产生有很大的影响。奥氏体钢、铁素体钢及莱氏体钢对白点不敏感,容易形成白点的钢主要是重轨钢、合金结构钢和一些合金工具钢。钢在冷却过程中产生的内应力,即热应力和相变应力,是促进白点形成的重要因素。防止白点的最根本措施是降低钢中的氢含量,如低氢冶炼(原料均烘烤),真空除气等。一旦发现钢包或钢锭中氢含量超标,则可通过轧后缓冷(堆放在坑中)的方法使过饱和的氢通过扩散而排出。

(2) H_2S 诱发裂纹

碳钢或低合金管线钢在 H_2S 溶液中浸泡时,即使不存在外应力,试样内部也会产生微裂

纹,裂纹呈台阶状。如裂纹处在试样表面附近,则容易在表面引起鼓泡。一般认为,这是由氢压引起的。 H_2S 在钢的界面上反应生成 H ,它进入试样后就富集在夹杂物(特别是长条状的 MnS)周围(夹杂是氢陷阱),复合成 H_2 ,产生氢压,当分子氢压大于临界值时就会产生裂纹。随着氢的不断进入,这些裂纹向前扩展并互相连接。提高管线钢抗 H_2S 裂纹的措施主要是降低钢中 S 含量,减轻宏观和微观偏析以及使 MnS 夹杂球化。

(3) 焊接冷裂纹

焊接过程是个局部冶炼过程,焊条及大气中的水分会进入熔池变成 H ,当进入的氢量较高时,在焊后的冷却过程中就有可能产生氢压微裂纹(类似于钢中白点)。采用低氢焊条,焊前焊条和工件烘烤,焊后工件缓冷等措施就可避免焊接冷裂纹。

(4) 充氢(或酸洗)过程中产生的微裂纹

在酸洗或电解充氢过程中也有可能产生氢压裂纹。一般认为这种裂纹是内部氢压引起的。电解充氢时出现的不可逆氢损伤(氢鼓泡或裂纹)主要是充氢逸度过高引起的。降低充氢电流密度,不加毒化剂(如 As_2O_3 , CS_2 等)或用熔盐充氢代替溶液充氢,就可避免充氢过程中出现不可逆氢损伤。

12.4.1.2 氢致化学变化导致的氢脆——氢腐蚀

材料在高温高压氢环境下使用较长时间后,有时在晶界附近能产生很多气泡或裂纹,从而引起构件的失效,这种不可逆损伤一般称为氢腐蚀。在高温高压下 H 进入钢中后与碳化物反应生成甲烷。形成的 CH_4 分子不能从钢中扩散出来,就在晶界夹杂物处形成气泡,并有很大压力。随着 CH_4 的不断形成,气泡不断长大,当气泡中 CH_4 的压力大于材料在该温度下的强度时就会使气泡转化成裂纹。

在钢中加入 Cr 、 Mo 、 Ti 、 V 、 Nb 等强碳化物的形成元素,它们就能取代 Fe_3C 而形成合金碳化物,这些合金碳化物很难分解,从而可使 CH_4 的压力大大下降。另外,加入 Cr 、 Mo 等合金元素会使材料高温强度升高。总之,改善氢腐蚀的主要途径是加入强碳化物的形成元素(Cr 、 Mo 、 Ti 、 V 、 Nb)。钢中加入 Cr 、 Mo 、 Ti 、 V 、 Nb 等合金元素后就可使材料在 H_2 中安全使用的温度和压力大大提高。例如碳钢在高压 H_2 中使用温度小于 $250^\circ C$,否则就会发生氢腐蚀。如加入 $6\%Cr+0.5\%Mo$,则使用温度可高于 $600^\circ C$ 。不同钢种在不同 p_{H_2} 下的安全使用温度曲线称为 Nelson 曲线。利用 Nelson 曲线就可为高温高压 H_2 中工作的压力容器选择合适的材料。

12.4.1.3 氢致相变导致的氢脆

(1) 氢化物析出导致氢脆

很多金属或合金(如 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Re 等)能形成稳定的氢化物,氢化物是一种脆性中间相,一旦有氢化物析出,材料的塑性和韧性就会下降,即氢化物析出导致材料变脆。这是一种氢致相变引起的氢脆。由于氢化物相引起的氢脆和氢的扩散、富集过程无关,因而即使高速加载(如冲击)或低温试验也能反映出氢化物引起的氢脆。

(2) 氢致马氏体相变

对于不稳定型奥氏体不锈钢(如 Ni 、 Cr 含量相对低的 304、321、316 钢),在室温时是奥氏体,材料的塑性和韧性很好。但如深冷淬火(低于 $-60^\circ C$)或室温冷加工,则部分奥氏体就会转变成马氏体(hcp 的 ϵ 相或 bcc 的 α' 相)。一旦出现马氏体相(它是脆化相),材料的塑性和韧性就明显下降。大量实验表明,不稳定型奥氏体不锈钢在电解充氢时会发生氢致马氏体相变,形

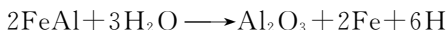
成 ϵ 或 α' 马氏体。一般认为,氢致马氏体相变的本质和冷加工诱发马氏体相变相同,因为充氢时表层会产生很高的压应力,这个局部应力能诱发马氏体相变。另一方面,氢能使奥氏体的堆垛能下降,这就有利于马氏体相变的发生。

对 Ni、Cr 含量高的稳定型奥氏体不锈钢(310、310S),深冷淬火和室温冷加工均不会产生马氏体相变。同样在电解充氢时也不会生成 α' 马氏体相,但有可能生成不稳定的 ϵ 马氏体,它在室温容易分解。加 N 能抑制氢致不稳定 ϵ 马氏体的形成。

12.4.1.4 可逆氢脆

上述氢损伤(氢压裂纹,氢腐蚀,氢致相变)是不可逆的。一旦发生,无法通过中温或室温除氢处理使之恢复。由此造成材料的塑性损失也是不可逆的,故称为不可逆氢脆。

固溶的氢在拉伸过程中通过扩散和富集导致材料塑性下降称为可逆氢脆。因为如果在拉伸前或屈服前把试样中的氢除去(室温放置或中温加热),则可使塑性恢复。即使初始氢含量很低(或介质致氢能力很弱),通过应力诱导扩散,氢能逐渐富集,从而也会引起塑性损失。如 FeAl、Fe₃Al、Ni₃Al 等金属间化合物在空气中(含极少量 H₂O,它能分解出 H)拉伸时塑性很低,但在真空或 O₂ 中拉伸,则塑性很高。这是一种典型的可逆氢脆。通过反应



生成 H 进入试样,在拉伸过程中通过应力诱导扩散而富集,使得在形变的早期阶段裂纹就能形核、扩展,导致材料断裂应变(塑性)明显下降。一旦隔断氢的来源(在真空或 O₂ 中拉伸),则塑性又能恢复。

12.4.1.5 氢致滞后断裂

在恒载荷(或恒位移)条件下,原子氢通过应力诱导扩散富集到临界值后,就引起氢致裂纹形核、扩展,从而导致低应力(外加应力低于抗拉强度;对预裂纹试样,外加应力强度因子 $K_{\text{I}} < K_{\text{IC}}$)断裂的现象称为氢致滞后断裂。所谓滞后是指氢扩散富集到临界值需要经过一段时间,故加载后要经过一定时间后氢致裂纹才会形核和扩展。如把原子氢除去后就不会发生滞后断裂,故它也是可逆的。

(1) 门槛应力

外加恒应力, H 就会通过应力诱导扩散而富集在最大应力处,经过足够长时间后,最大应力处的局部氢浓度由式(12.17)(氢的应变场球对称 $\epsilon_1 = \epsilon_2$)或式(12.18)(非球对称 $\epsilon_1 > \epsilon_2$)给出。

$$C_{\sigma} = C_{\text{H}} \exp\left(\frac{\sigma_{\text{h}} \bar{V}_{\text{H}}}{RT}\right) \quad (12.17)$$

式中 C_{σ} ——应力作用时的氢浓度;

C_{H} ——无应力作用时的氢浓度;

$$\sigma_{\text{h}} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}{3};$$

\bar{V}_{H} ——氢在该金属中的偏摩尔体积(恒温恒压条件下,在金属中加入 1mol 氢所引起的金属体积变化称为氢在该金属中的偏摩尔体积,单位为 cm³/mol)。

$$C_{\sigma} = C_{\text{H}} \exp\left(\frac{-U}{RT}\right) = C_{\text{H}} \exp(V \sum \epsilon_i \sigma_i) \quad (12.18)$$

式中 V ——金属的摩尔体积;

ϵ_i ——氢的摩尔应变场;

σ_i ——氢的摩尔应力场。

虽然外加单向应力 σ , 但夹杂或第二相顶端会产生局部应力集中, 可以认为 $\sigma_h = \alpha\sigma$, 其中 α 是和夹杂形状有关的应力集中系数。随着外加 σ 的增加, $C_\sigma = C_H \exp\left(\frac{\alpha \bar{V}_H \sigma}{RT}\right)$ 也增大, 当 C_σ 等于临界值 C_h 时, 就会使氢致裂纹形核、扩展, 最终导致滞后断裂。这时所对应的外加应力 (能发生氢致滞后开裂的最低外应力) 就是氢致滞后断裂的门槛应力 σ_c , 即

$$\sigma_c = \frac{RT}{\alpha \bar{V}_H} (\ln C_h - \ln C_H) \quad (12.19)$$

当 $\sigma < \sigma_c$ 时, 即使经过无限长时间 (应力诱导氢扩散已达到平衡), C_σ 也不能等于临界值 C_h , 因而不会引起氢致开裂。如果 $\sigma > \sigma_c$ 时, 代入式 (12.17) 算出的平衡氢浓度 C_σ 远大于 C_h , 由于扩散富集的氢浓度 $C_\sigma^*(t)$ 是随扩散时间 (加载时间) 延长而不断增大的, 其极限值为 C_σ , 即 $C_\sigma^*(t=\infty) = C_\sigma$ 。当 $\sigma > \sigma_c$ 时, $t = t_F$ 时扩散富集的氢浓度就等于临界值 C_h , 即 $C_\sigma^*(t=t_F) = C_h$ 。很显然, σ 愈大, t_F 愈小, t_F 也称为滞后开裂 (或断裂) 时间。

(2) 门槛应力强度因子 K_{IH}

裂纹前端存在应力集中, 平面应变条件下的三向应力 σ_h 为:

$$\sigma_h = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}{3} = \frac{2(1+\nu)K_I}{(3\sqrt{2\pi r})} \quad (12.20)$$

当 $r \rightarrow 0$ 时, $\sigma_h \rightarrow \infty$, 但实际上晶体结构是不连续的, 其最大应力不会等于无限大。也就是说, 晶体中的裂纹实际上是一个曲率很小的尖缺口, 缺口顶端 ($r = \frac{\rho}{2}, \theta = 0$) 的最大 σ_h 为:

$$\sigma_h = \frac{2(1+\nu)K_I}{3\sqrt{\pi\rho}} \quad (12.21)$$

代入式 (12.17) 可知, 随外加应力强度因子 K_I 增大, 通过应力诱导扩散富集的氢浓度 C_σ 不断增加, 当 $K_I = K_{IH}$ 时, 经足够长时间后最大氢浓度 $C_\sigma = C_h$, 从而引起氢致裂纹的形核和扩展。由此可得

$$K_{IH} = \frac{3RT\pi\rho}{2(1+\nu)\bar{V}_H} (\ln C_h - \ln C_H) \quad (12.22)$$

K_{IH} 就是氢致滞后断裂的门槛应力强度因子。其物理意义及测量方法和门槛应力 σ_c 完全相同, 惟一的区别是前者适用于含裂纹构件 (试样), 后者则适用于无裂纹构件 (试样)。

(3) 裂纹扩展速率 $\frac{da}{dt}$

因为 K_{IH} 远小于断裂韧性 K_{IC} , 因而当 $K_{IH} < K_I < K_{IC}$ 时, 经过一段孕育期后, 通过应力诱导扩散, 富集的氢就会等于临界浓度 C_h , 而引起氢致开裂, 原来的疲劳预裂纹向前扩展。在恒载荷条件下, 随氢致裂纹扩展 (a 增大), 裂纹尖端应力强度因子 $K_I = \sigma Y a^{1/2}$ 也不断增大, 当 K_I 增大至 K_{IC} 时, 试样 (或构件) 就发生滞后断裂。实验可以测出 $a-t$ 曲线, 从而可求出氢致裂纹扩展速率 $\frac{da}{dt}$ 。

12.4.1.6 氢致断裂断口形貌

无论是慢应变速率拉伸 (氢致可逆塑性损失), 还是恒载荷下的氢致滞后断裂, 氢致断裂可能获得韧性断口 (韧窝), 也可能获得脆性断口 (沿晶、解理或准解理)。如氢致断裂是韧窝断

口,则称为氢致(促进)韧断。这时尽管断口形貌是韧窝(它是韧断标志),但对慢应变速率拉伸来说,延伸率或面缩率将下降,即要发生氢致塑性损失。对恒载荷试样来说,滞后断裂门槛值(σ_c 或 K_{IH})均比无氢时直接拉断的值(σ_b 或 K_{IC})要小,故仍称为氢脆。氢致韧窝断口和无氢时的韧窝断口可能有些差别(如韧窝更小,更浅),但也可能差别不大。

氢致断口形貌显然与材料本身的成分和组织结构有关,除此之外影响最大的是氢浓度及开裂时外加应力(或外加 K_I)的大小。对慢拉伸试样,外加应力一直在改变,从断口上很难确定不同开裂部位所对应的外加应力值,因而影响断口形貌最主要的因素是氢浓度 C_H 和材料强度。一般来说,随强度升高,氢致断口形貌由韧窝变为解理(沿准解理)或沿晶。随 C_H 升高,断口形貌也由韧窝变为解理或沿晶。

对恒载荷试样,除了强度和氢浓度外,开裂部位的 K_I 也是主要因素。因为外加恒载荷下通过应力诱导扩散,使富集的氢浓度等于临界值后就会使预裂纹试样的裂纹逐渐扩展(a 增大),裂纹尖端前方 $K_I = Y\sigma\sqrt{a}$ 也会随裂纹增长而增大,当 $K_I = K_{IC}$ 时试样就发生滞后断裂。对恒位移试样,随裂纹扩展(a 增大), K_I 下降,当 $K_I = K_{IH}$ 时裂纹就止裂。故恒位移试样靠近疲劳裂纹区 K_I 高,止裂区 K_I 低。总之滞后断裂断口上沿裂纹扩展方向不同部位的 K_I 是不同的。大量实验表明,当 σ_s 和 C_H 中等匹配时,氢致滞后断口形貌与 K_I 有关。 K_I 高(恒载荷试样的尾部;恒位移试样靠近预裂纹区),是韧窝断口; K_I 中等则为准解理和解理断口, K_I 低则为沿晶断口。但对某些材料,沿晶断口的 K_{IH} 比解理断口的 K_{IH} 更高。但 K_I 高是韧性断口, K_I 低是脆性断口,这一点是普遍的。当然断口形貌随 K_I 的变化明显依赖 σ_s 和 C_H 。并不是每一个氢致滞后断口上均可看到 3 种不同的断口形貌(韧窝,准解理,沿晶)。当 σ_s 较高或 C_H 较高或两者均高时,可获得全部沿晶或解理(准解理)断口;当 σ_s 较低,或 C_H 较低或两者均较低时,氢致断口可以全部是韧窝。

12.4.2 氢致开裂机理

12.4.2.1 氢压理论

在 H_2 环境中, H_2 分解成 H 进入金属,其浓度 C_H 和 \sqrt{p} 成正比。反过来,如果溶解在金属中的 H 进入某些特殊区域(如夹界或第二相界面、空位团)就会复合成 H_2 ,即 $2H \rightarrow H_2$,这时该处的 H_2 气压力 p 就和 C_H^2 成正比,但由于 H_2 不是理想气团,压力较高时要用逸度 f 代替,则有:

$$f = \left(\frac{C_H}{B}\right)^2 = C_H^2 \exp\left(-\frac{2\Delta H}{RT}\right) \quad (12.23)$$

当局部区域 C_H 很高,从而按上式算出的逸度换算成压力后等于原子键合力 σ_{th} ,则就会使局部地区的原子键断裂而形成微裂纹。在高逸度(用 H_2SO_4 溶液,加毒化剂或高电流密度)电解充氢时,充氢过程中就会产生氢鼓泡(出现在表层)或氢致微裂纹。它与是否存在外加应力无关,也不需滞后时间(即不需要应力诱导扩散、富集),这完全是氢压 p 等于 σ_{th} ,从而使原子键断裂而形成的微裂纹。对 Fe、Al 这类金属及合金, C_H 随湿度升高而升高。如冶炼或焊接时进入的 C_H 较高,它以 H 的形式固溶于晶格,快冷时,随着溶解度的降低,H 来不及扩散跑出试样(或构件),这时 H 将倾向复合成 H_2 ,从而产生氢压。当按式(12.22)求出的 f 换成 p 等于 σ_{th} 时就会使微裂纹形核。在第 12.4.1 节中提到的各种不可逆氢损伤,如钢中的白点、 H_2S 诱发的裂纹、焊接冷裂纹以及充氢时产生的鼓泡和裂纹,只能用氢压理论来解释。但对

于可逆氢损伤,如氢致可逆塑性损失以及氢致滞后开裂,仅仅用氢压理论无法解释。氢致微裂纹或微空洞形核后,H进入复合成 H_2 产生的氢压可能促进裂纹核的稳定性或促进其扩展,但对裂纹形核起控制作用的并不是氢压。

当试样中初始氢浓度很低时,要想通过位错扫过夹杂或应力诱导扩散使氢浓度升高几个数量级(以便使局部地区氢压等于 σ_{th})非常困难,甚至根本不可能。最重要的一点,是用氢压理论无法解释氢致塑性损失或氢致滞后开裂的可逆性。按氢压理论,卸载前形成的微裂纹中充满着压力接近 σ_{th} 的 H_2 ,卸载后分子 H_2 不会扩散跑出。重新加载,尽管平均氢浓度已降低,但H仍可通过扩散(包括应力诱导)进入微裂纹,使其中的 p 不断增大到等于 σ_{th} ,从而可使氢压裂纹继续不断扩展,直至断裂。但事实上却不是如此。Fe-3%Si单边缺口试样在动态充氢条件下慢拉伸,当氢致裂纹形核后停止拉伸,这时如果吸出电解液停止充氢(不卸载),裂纹就将逐渐停止扩展。待裂纹完全止裂后保持几小时,再加入电解液继续充氢,发现充氢很长时间裂纹也不重新扩展。即使在充氢前增加少量载荷然后再充氢,止裂的裂纹也不重新扩展。然而,如果在重新动态充氢后进行慢速拉伸,虽然拉伸仅使载荷有极微小的增加,但已经止裂的裂纹很快就能重新扩展。按氢压理论,重新充氢时裂纹应继续扩展,但事实上却不能。这个实验表明,氢致滞后裂纹形核扩展和局部塑性形变有关,氢压的存在并不起控制作用。

12.4.2.2 氢降低键合力(弱键)理论

氢降低原子键合力理论认为,当局部应力集中 σ_{yy} 等于原子键合力 σ_{th} 时,原子键就破裂,从而微裂纹形核;固溶的原子氢能使原子键合力从 σ_{th} 降为 $\sigma_{th}(H)$ 。这就是说,使氢致微裂纹形核所需的局部应力集中将从 $\sigma_{yy}=\sigma_{th}$ 降为 $\sigma_{yy}(H)=\sigma_{th}(H)$ 。这样一来就会使造成局部应力集中所需的临界外加应力从 σ_c 降为 $\sigma_c(H)$,或使临界应力强度因子从 K_{IC} 降为 K_{IH} 。如局部应力集中为 σ_{yy} ,每单位面积原子数为 n ,则集中力为 $\frac{\sigma_{yy}}{n}$,当它等于原子键合力 σ_{th} 时,微裂纹就形核,即裂纹形核判据为:

$$\sigma_{yy} \geq n\sigma_{th} \quad (12.24)$$

Oriani假定 $\sigma_{th}(H)=\sigma_{th}-\alpha C_\sigma$,其中 α 是比较系数, C_σ 为富集后的氢浓度,因而氢致裂纹形核判据为:

$$\sigma_{yy} = n\sigma_{th} - \alpha n C_\sigma \quad (12.25)$$

早期均用线弹性断裂力学来计算 σ_{yy} ,加载裂纹尖端将钝化成一个曲线为 ρ 的尖缺口,最大应力处在缺口顶端,即 $\sigma_{yy}=\frac{2K_I}{\sqrt{\pi\rho}}$,Oriani认为, $\sigma_{yy}=\frac{K_I}{k\sqrt{\rho}}$,其中 k 为数值系数。当式(12.24)满足时,外加应力强度因子就等于断裂韧性 K_{IC} (严格来说是裂纹形核的门槛应力强度因子 K_{Ii}),即

$$K_{IC} = nk\sqrt{\rho}\sigma_{th} \quad (12.27)$$

代入式(12.25)可得氢致开裂门槛值

$$\frac{K_{IH}}{k\sqrt{\rho}} = \frac{K_{IC}}{k\sqrt{\rho}} - \alpha n C_\sigma \quad (12.28)$$

上式中 C_σ 值是指应力诱导扩散富集后的氢浓度,由式(12.17)给出, $C_\sigma=C_H\exp\left(\frac{\sigma_{th}\bar{V}_H}{RT}\right)\cdot\sigma_{th}$ 由式(12.21)给出,即 $\sigma_{th}=\frac{K_I}{q\sqrt{\rho}}$,其中 q 也是数值系数。在氢致开裂临界条件, $K_I=K_{IH}$,从而

$\ln\left(\frac{C_\sigma}{C_H}\right) = \frac{K_{IH}\bar{V}_H}{RTq\sqrt{\rho}}$, 把它代入式(12.27)就可估算 K_{IH} 。

对于金属材料而言,在任何条件下在微裂纹形核前加载时裂纹尖端将首先发射位错,即首先发生局部塑性变形。从宏观来看,当裂纹尖端区应力等于有效屈服应力 σ_{ys} 时就将产生局部塑性变形,从而裂纹尖端附近应力将等于 σ_{ys} 。即使考虑加工硬化,裂纹尖端及其塑性区中最大应力 σ_{yy} 不会超过 $(3\sim 5)\sigma_s$,从而式(12.24)或式(12.25)不会成立,因为 $n\sigma_{th}$ 远大于 $5\sigma_s$ 。在什么情况下局部应力集中才有可能等于原子键合力 $n\sigma_{th}$,从而式(12.24)成立呢?如认为裂纹尖端发射位错后存在一个无位错区,这时在考虑位错列的屏蔽效应后,仍可用线弹性断裂力学来计算裂纹尖端(已钝化成尖缺口)或无位错区中的应力。当外加应力较高时,尖缺口顶端或无位错区中的应力集中 σ_{yy} 有可能等于键合力,从而式(6.27)式和式(6.28)的判据有可能成立。另一种高应力集中来源于位错塞积群。当位错塞积群(或塞积长度 L)足够大时,塞积群前端局部应力就可等于 σ_{th} 。总之,只有首先发生局部塑性变形,局部应力集中才有可能等于被氢降低了的原子键合力。由此可知,只有局部塑性变形发展到临界条件,才能通过弱键理论引起氢致开裂。另一方面,键合力随氢浓度 C_H 而线性下降的假定并没有任何实验依据,当氢浓度较高时, σ_{th} 下降应平缓,故对数下降比线性下降更合理。应当指出式(12.24)和式(12.25)是裂纹形核判据,而不是试样断裂判据。

尽管氢降低原子键合力的物理本质目前并不十分清楚,而且还没有直接的实验证明氢是否能使原子键合力大幅度下降,但氢能降低原子键合力似乎已被广为接受。氢降低原子键合力是否是氢致开裂的决定性因素目前还有争议。但只要氢能降低键合力,就能促进裂纹的形核和扩展,这一点是无可争议的。

对氢致不可逆损伤只能用氢压理论才能解释,但它并不排斥弱键理论。因为固溶的原子氢使原子键合力降低后在更低的内氢压下就可使氢压裂纹形核,在这种情况下,氢压理论占主导地位,氢降低键合力仅占次要地位。对需要通过应力诱导氢扩散、富集后才能导致微裂纹形核的氢致滞后断裂,氢压理论并不占主导地位。在这种情况下氢降低键合力理论是否占主导地位呢?不一定。前面已指出,只有首先发生局部塑性变形,局部应力集中才有可能等于被氢降低了的原子键合力,从而引起氢致裂纹形核。氢能促进局部塑性变形,究竟氢促进局部塑性变形还是氢降低原子键合力是氢致裂纹形核的关键,需要进一步研究。

氢降低原子键合力理论中需要进一步研究的问题如下:① 用什么实验能直接证明氢能降低原子键合力?② 键合力随氢浓度下降的定量表达式;③ 氢降低键合力和氢促进局部塑性变形是否有关系。利用量子力学第一原理可计算氢对键合力的影响,但工作刚刚开始。

12.4.2.3 氢降低表面能理论

氢降低表面能理论认为,氢吸附在表面就会使表面能由 γ 降为 $\gamma(H)$ 。根据 Griffith 理论,断裂应力 σ_c 或断裂韧性 K_{IC} 与 $\sqrt{\gamma}$ 成正比,因而当氢使 γ 下降,必然使 σ_c 降为 $\sigma_c(H)$,或使 K_{IC} 降为 K_{IH} ,即:

$$\sigma_c(H) = \sqrt{\frac{2\gamma(H)E}{(1-\nu^2)\pi a}}, \quad K_{IH} = \sqrt{\frac{2\gamma(H)E}{(1-\nu^2)}} \quad (12.28)$$

但是对于金属材料来说,裂纹扩展总会涉及局部塑性变形,从而要消耗塑性变形功 γ_p ,而且 γ_p 远远大于表面能。故这时 σ_c 和 K_{IC} 应当用 Orowan 公式,即 $\sigma_c^2 = \frac{(2\gamma + \gamma_p)E}{(1-\nu^2)\pi a}$, $K_{IC}^2 =$

$\frac{2\gamma + \gamma_p}{1 - \nu^2} E$ 。由于 γ 远小于 γ_p , 因此如果氢吸附仅仅降低表面能, 而并不使塑性变形功 γ_p 下降, 则氢不能使 σ_c 和 K_{Ic} 明显下降。已经导出:

$$\frac{\gamma_p(H)}{\gamma_p} = \frac{\rho(H)\gamma(H)}{\rho\gamma} \quad (12.29)$$

即氢通过降低 γ 和 γ_p (氢使应变局部化) 从而使 γ_p 或有效表面能 $2\gamma_{eH} = 2\gamma + \gamma_p$ 下降。原子间相互作用力的最大值就是原子键合力 σ_{th} , 而相互作用力曲线下曲面积就等于 2γ 。由此可知, σ_{th} 和 γ 有关, 其具体关系与所采用的原子相互作用势有关。可以认为, $\gamma = \alpha\alpha\sigma_{th}$, 其中 $\alpha > 1$ 是数值系数, α 是解理面上原子间距, 故可认为表面能 γ 和原子键合力 σ_{th} 成正比。由此可知, 氢降低表面能 γ 和氢降低原子键合力 σ_{th} 是一致的。对 FeAl, 量子力学计算表明, 氢使原子键合力的下降百分数等于氢使表面能下降的百分数。

根据 Gibbs 吸附方程, 表面吸附气体 (如 H_2 、 O_2 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 、 CS_2 等) 均使表面能下降。吸附 O_2 、 SO_2 、 CO 等虽然使 γ 下降, 但并不发生滞后断裂, 也不会使 σ_c (或 K_{Ic}) 明显下降。相反, 当 H_2 中混有少量 O_2 或 SO_2 、 CO 、 CO_2 、 CS_2 时, 由于它们在 α -Fe 上的吸附能力比 H_2 更强, 从而阻碍 H 的吸附及进入, 即能减弱或抑制氢致开裂。由此可知, 吸附虽然能降低表面能, 但并不一定能引起滞后断裂或产生可逆塑性损失。

如果认为氢吸附降低 γ 的同时也能使 γ_p (或 γ_{eff}) 大幅度下降, 则就可解释氢使 σ_c 和 K_{Ic} 明显下降的实验事实。但在推导 γ_p 和 γ 的关系, 如式 (12.29) 时, 没有限定吸附物质的本质, 因此, 按式 (12.30), 其他气体 (如 O_2 、 SO_2 、 CO 等) 吸附降低 γ 的同时也会使 γ_p 下降, 从而也会导致 σ_c 和 K_{Ic} 明显下降, 这和实验事实不符。由此可知, 即使式 (12.30) 成立, 也只能从形式上解释氢通过降低 γ 能使 σ_c 或 K_{Ic} 明显下降, 但却无法解释 H 吸附和 O_2 (或 SO_2 、 CO) 吸附的本质区别, 即仍然没有找到氢致滞后开裂的本质。按 $\gamma = \alpha\alpha\sigma_{th}$, 降低表面能和降低原子键合力本质相同。一般认为, 氧原子进入金属后不会降低原子键合力 σ_{th} , 但 O_2 吸附在表面却会使表面能 γ 下降, 由此可知, 至少对 O_2 来说, 降低 γ 和降低 σ_{th} 并不一致, 其原因有待进一步研究。由此可知, 用氢降低原子键合力来解释氢降低表面能似乎更为合理。

12.4.2.4 氢致开裂新机理

(1) 氢致裂纹形核的原位研究

利用螺钉和垫块自加载的恒位移试样, 可以研究氢致裂纹的形核和扩展过程, 以及它们和局部塑性变形的关系。把 $Ti_3Al + Nb$ 预裂纹 (或缺口) 恒位移试样放在 $400^\circ C$ 的真空中保持 20min 后抛光, 裂纹前端加载及 $400^\circ C$ 蠕变后产生的滑移线已全部被消除。把加载试样放于 $400^\circ C$ 的 H_2 中, 经 0.5min 后裂纹前方就出现很多直的滑移线, 继续在 H_2 中放置, 则裂纹尖端前方滑移线不断增多。这就表明, 氢促进了位错的发射、增殖和运动。继续充氢 0.5min, 这时沿滑移带出现氢致微裂纹。继续充氢, 沿滑移带形核的不连续氢致裂纹互相连接。由此可知, 只有当氢促进的位错发射和运动 (即氢致局部塑性变形) 发展到临界状态时, 才使氢致微裂纹沿滑移带不连续形核并解理扩展。对预充氢的 $Ti_3Al + Nb$ 恒位移试样也有类似结果。对高强度钢、铝合金以及奥氏体不锈钢的氢致开裂原位研究均获得类似的结果, 即只有当氢促进的局部塑性变形发展到临界条件时, 氢致裂纹才开始形核。氢致裂纹可以从缺口顶端形核, 也可在裂纹前方塑性区中不连续形核。裂纹可沿滑移带形核, 但大多数情况下并不沿滑移带。恒载荷下, 氢促进局部塑性变形发展到临界条件导致微裂纹形核的过程, 类似于空气中拉伸时随

载荷增加局部塑性变形发展到临界条件而导致解理裂纹的形核。

利用带有环境室的 TEM 可原位研究低压 H_2 条件下位错发射和裂纹形核的关系。对一系列材料的研究表明,试样保持恒位移,通入低压 H_2 之后首先促进位错增殖和运动,当它发展到临界条件时就引起氢致裂纹形核和扩展。

人们设计了一个供 TEM 用的恒位移加载台,从而可原位研究氢致裂纹和氢促进位错发射、运动之间的关系。对 Fe_3Al 的 TEM 试样,用恒位移台加载出现微裂纹后,预蠕变 18h 后位错结构已稳定。在 1atm 的 H_2 中放置 12h 后裂纹尖端位错组态已发生明显改变,但氢致裂纹尚未形核。这表明,氢促进位错发射和运动发生在氢致裂纹之前,只有当氢促进的位错发射、运动达到临界值才会引起氢致裂纹的形核。

对高强度钢 TEM 试样,无论是放在 H_2 中或在水介质中原位观察,结果完全类似。当氢促进的位错发射、增殖和运动发展到临界条件,局部应力集中等于原子键合力,原子键断开就引起氢致微裂纹的形核;氢致微裂纹可在原裂纹顶端连续形核,也可在裂纹尖端前方无位错区中不连续形核。

(2) 氢致裂纹和空拉裂纹形核的对比

Ti_3Al+Nb 恒位移试样在空气中加载时裂纹尖端首先出现局部塑性变形。如保持恒位移在空气中放置,则裂纹尖端局部塑性变形不会发生明显变化,解理微裂纹也不会形核。只有增加外应力(或升高 K_I)才能使裂纹尖端局部塑性变形增大(塑性区也增大)。只有当这种外应力引起的局部塑性变形发展到临界条件,才导致解理微裂纹的不连续形核和互相连接。对 $TiAl$ 也有类似结果。由此可知,只有当连续加载引起的局部塑性变形发展到临界条件,局部应力集中等于原子键合力,原子键断开从而引起微裂纹形核。由此可知,氢致裂纹和空拉时解理裂纹的形核过程完全类似,裂纹形核和局部塑性变形的关系也相同。两者不同点就在于原子氢本身能促进局部塑性变形。因此,和空拉时相比,在更低的外应力(或 K_I)下,氢致局部塑性变形就会达到临界条件,即氢致裂纹形核所对应的外应力(即门槛应力或门槛应力强度因子)就比空拉时要小。

对脆性金属间化合物,加载时裂纹尖端首先发射位错,只有当外力引起的位错发射和运动达到临界条件,无位错区中的应力集中等于原子键合力,从而引起微裂纹形核。在 TEM 下,氢致解理裂纹形核过程和空拉时解理裂纹的形核完全类似,主要不同之处在于,由于氢对位错发射和运动的促进作用,和空拉相比,在更低的外应力下氢促进的位错发射、运动就能达到临界条件,从而使氢致裂纹形核。

(3) 氢致开裂新机理

氢促进位错发射和运动(即促进局部塑性变形),因此,在比空拉时更低的外应力下,氢促进的局部塑性变形就会发展到临界条件,使得局部地区(如裂纹尖端无位错区、位错塞积群前端)的应力集中 σ_y 等于被氢降低了的原子键合力 $\sigma_{th}(H)$,从而导致氢致微裂纹在该处形核。原子氢进入微裂纹就复合成 H_2 产生氢压,它能使微裂纹稳定化,同时也能协助局部应力使之解理扩展。这个氢致开裂新机理考虑了氢促进局部塑性变形,氢降低原子键合力以及氢压的作用。

由于氢的促进作用,和空拉相比,在更低的外应力下,氢致局部塑性变形就会达到临界条件,而在某些地区建立起足够大的应力集中。另外,氢又能降低原子键合力。这样一来,使局部应力等于 $\sigma_{th}(H)$,从而使氢致裂纹形核所留的最低外应力(即门槛应力 $\sigma_c(H)$,或门槛应

力强度因子 K_{IH}) 显然就比空拉时的相应值要低。另一方面, 氢促进局部塑性应变的同时也使应变高度局部化。因而当宏观平均应变 $\epsilon_f(H)$ 还很小时, 应变集中处的局部应变 ϵ' 就已等于临界断裂应变 ϵ_f , 从而导致光滑试样早期脆断, 即 $\epsilon_f(H) < \epsilon_f$, 这就是氢致塑性损失。由于应变局部化, 临界氢致塑性区面积远比空拉时的相应值要小, 故有氢时塑性变形功(它和面积有关) $\gamma_p(H)$ 就比空拉时的相应值要小, 因而氢致裂纹扩展阻力 $R(H) = 2\gamma_{eff}f(H) = 2\gamma(H) + \gamma_p(H)$ 就比空拉时裂纹扩展阻力 $R = 2 + \gamma_p$ 要小。另外, 氢降低键合力也使表面能下降, 即 $\gamma(H) < \gamma$, 从而也可导致 $K_{IH} = \left[\frac{2\gamma_{eff}(H)E}{1-\nu^2} \right]^{1/2}$ 小于 K_{IC} 。总之, 上面的论述表明, 从微观上看, 氢促进位错发射和运动; 但从宏观上看, 氢使门槛应力(或应力强度因子)下降, 也使临界断裂应变下降, 从而使材料变脆。因为只有当氢通过应力诱导扩散、富集到等于临界值 C_{th} 时, 才会明显促进局部塑性变形并使应变高度局部化, 同时也使 σ_{th} 明显下降, 从而在低的外应力下就导致开裂。这就表明, 氢致滞后开裂及其力学参量 $\sigma_c(H)$ 、 K_{IH} 、 $\epsilon_f(H)$ 等, 本质上是和扩散富集的氢浓度 C_s 有关。因为 $C_s = C_H f(\sigma, t, V_H, T)$, 由此就可定性解释氢致断裂力学参量对试样中可扩散氢浓度 C_H 、应变速率(包含时间 t)、温度 T 的依赖关系。

从定性上看, 这个新理论包含了氢促进局部塑性变形理论、氢降低键合力或表面能理论以及氢压理论。可以解释为何从微观上看氢能促进局部塑性变形, 但从宏观上看却是氢脆(门槛值下降, 断裂应变或延伸率下降, 有时断口形貌也由韧变脆)。因为只有扩散、富集的氢浓度 C_s 达到临界值才能使氢的各种影响(氢促进局部塑性变形, 降低键合力, 形成较大的氢压)变得明显, 因此根据这个新理论导出的氢致滞后断裂力学参量, 如门槛应力或门槛应力强度因子等, 均与 C_s 有关, 从而就可定性解释试样中可扩散氢浓度、氢陷阱、温度以及形变速度对氢致开裂敏感性的影响。

根据这个定性理论我们力图进行定量处理, 但问题尚未解决。利用裂纹形核的应力判据, 即局部应力集中等于被氢降低了的原子键合力就会引起氢致裂纹的形核, 可以求出氢致裂纹形核的门槛应力 $\sigma_c(H)$, 但无法求出裂纹失稳扩展从而导致氢致滞后断裂的门槛应力。另外, 我们仅处理了位错塞积群前端局部应力集中引起的开裂过程, 对无位错区中应力集中引起的氢致开裂却无法处理。因为氢通过促进局部塑性能在更低的外应力下就会在裂纹尖端形成无位错区, 但是无位错区中的应力集中如何和氢促进位错发射和运动定量地相联系呢? 这是问题的关键。我们给出的氢促进空洞形核理论也比较粗糙, 由于利用了能量处理, 仅给出空洞可长大的临界尺寸。要计算氢致空洞形核以及氢致切断(空洞长大, 连接)的临界应力或临界应力强度因子还需进一步研究。我们导出了氢致沿晶断裂门槛值的表达式, 但推导时仅利用了氢降低表面能理论, 氢促进局部塑性变形如何反映, 如何量化? 总起来看, 要使氢致开裂机理量化还有很多工作要做。

12.5 材料的疲劳与断裂

当前应用较为广泛的新型材料有复合材料、粉末合金及陶瓷材料等, 其疲劳断裂行为的某些典型示例阐述如下。

12.5.1 纤维强化复合材料

复合材料的疲劳与断裂是固体力学的一个重要分支, 它研究由两种或多种不同性能的材料

料在宏观尺度上组成的固体材料,因此具有非均匀性和各向异性。加上材料几何(形状、分布及含量)、铺层几何(单层厚度、铺层方向和顺序等)以及一些特殊的力学问题(层间应力、边界效应、脱胶等)使复合材料疲劳与断裂的研究较常规材料更为复杂。研究工作一般分为三个层次:① 微观力学研究:通过对分子、晶体和结合键的微观分析,研究基体与纤维的力学特性及其结合问题。② 细观力学研究:通过分别研究纤维与基体的力学行为来分析单层材料的力学特性及其相互的配合问题。③ 宏观力学研究:根据单层材料的力学行为研究多层材料与结构的力学特性、设计准则与计算方法。

纤维强化复合材料的失效机制有 4 种:基体开裂、分层、纤维断裂和界面脱胶。这些失效机制的组合产生了疲劳损伤,从而造成强度和刚度的降低,这些损伤的类型和程度取决于材料性能、铺层排列和顺序以及加载方式等。

图 12.23 为复合材料层压板疲劳损伤扩展过程的示意图。损伤过程分为两个明显阶段:第一阶段是均匀开裂,裂纹仅限于单层内。第二阶段是裂纹相互作用加剧损伤的局部化。图中 CDS 为特征损伤状态(Characteristic Damage State),表征着由第一阶段向第二阶段转变,处于无裂纹相互作用的裂纹饱和状态。图 12.24 所示两种层压板疲劳寿命的实例。图 12.24(a)为玻璃/环氧层压板的数据,图 12.24(b)为石墨/环氧层压板的数据。图中 ϵ_{\max} 与 ϵ_c 分别为最大应变与临界应变。在图中最上边是纤维断裂损伤分散带,接下来是代表基体开裂、界面破坏和分层损伤疲劳寿命的分散带。疲劳寿命下限是 90° 脱胶而引起分层时所对应的最小应变。图中可以看出两者的疲劳极限 $\epsilon_{d.L.}$ 均为 0.46% 。

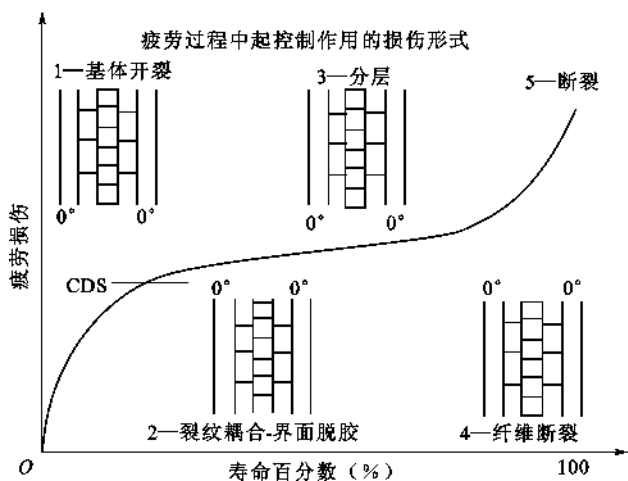


图 12.23 复合材料层压板疲劳损伤扩展过程示意图

图 12.25 示出了硼/铝金属基复合材料在疲劳载荷下分为 3 个损伤区图中 $\frac{S}{S_{ult}}$ 为应力比; $\frac{E_N}{E_0}$ 为弹性模量降低比值。当载荷较低时,不出现明显的疲劳损伤;在失效力以上为损伤积累区,在一定加载循环数之后造成弹性模量的降低; $S \sim N$ 曲线上方为断裂区,即由疲劳损伤区(基体开裂)过渡到断裂区(0° 纤维断裂)。

20 世纪 80 年代,以 Al_2O_3 、B 纤维强化 Mg 与 Ti 基复合材料迅速发展。该类复合材料疲劳断裂的微观机制包括:① 在裂纹尖端前方由于纤维断裂或界面分离形成微裂纹;② 主裂纹尖端与纤维和微裂纹的交互作用;③ 主裂纹与微裂纹的连接;④ 纤维造成裂纹的弯折。

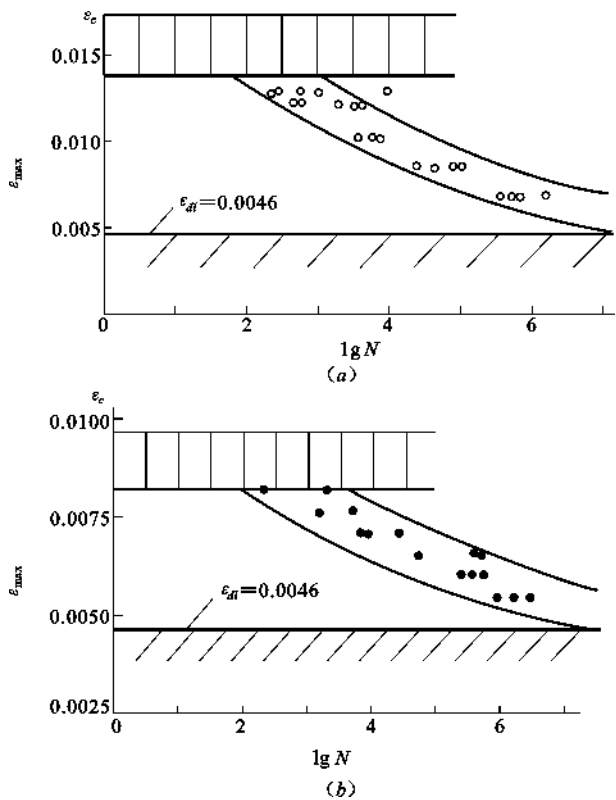


图 12.24 层压板疲劳寿命图

(a) 玻璃/环氧(0, ±45, 90)_s; (b) 石墨/环氧(0, 45, 90, -45₂, 90, 45, 0)_s

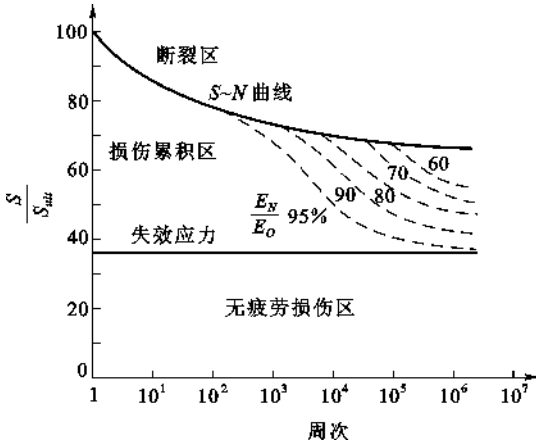


图 12.25 硼/铝复合材料的疲劳特性

实验结果表明, 高强度和高刚度的纤维, 适当弱的基体/纤维界面是抗裂纹扩展最理想的复合材料。

12.5.2 颗粒强化复合材料

颗粒强化复合材料是新发展出的新型结构材料。虽然采用非连续质点增强的复合材料的强度与刚度比连续纤维增强的材料略低, 但由于产品各向同性较好, 并可采用粉末冶金、铸造、锻压等一般加工技术制备, 颗粒增强复合材料仍得到重视。其中以 SiC 质点增强铝合金的复合材料已取得了一些进展。如含有 20% SiC 颗粒增强的 2124 高强度铝合金。加入 SiC 颗粒

对第二阶段裂纹扩展速率影响不显著, 但提高了材料的疲劳门槛值。对上述材料的裂纹闭合效应也进行了观察, 发现闭合应力强度因子 K_{cl} , 在所施加的 K_{max} 范围内基本上趋于稳定。由裂纹路径的 SEM 照片可明显看出粗糙度诱发闭合和两种裂纹尖端屏蔽机制 (Crack Tip Shielding Mechanism), 裂纹桥接和裂纹分叉。显然, 这些现象将有利于减缓裂纹扩展速率,

提高材料的抗疲劳裂纹扩展的性能。

目前颗粒增强的复合材料中,除 SiC/Al 外尚有以 TiC 增强 Ti(Cerme Ti),以 SiC 增强 Ti-6Al-4V 板材,以 TiC 强化不锈钢、工具钢、铁基合金(Ferro-TiC),高温耐蚀和耐磨材料,以及用 W 或 Al₂O₃,质点增强铜基合金等电子材料等。

12.5.3 铝-锂合金

铝-锂合金由于加入锂后使铝合金密度降低,刚度增加,近年来在飞机构件上已得到应用。其中 Al-Li-Cu-Mg-Zr 为基的合金更为重要。Zr 的加入是为了阻止再结晶和推迟晶粒长大。联合加入 Mg 是为了形成 Al₂CuMg 相,能使滑移分散,而在 Al-Li 二元合金中则为平面滑移。

图 12.26 示出 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金在不同时效状态下的裂纹扩展行为。其中欠时效(UA)的合金具有最低的扩展速率和最高的门槛值,其值可达 $5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$,较其他时效状态高出 1~2 倍。欠时效状态表现出小于面状断裂,所产生的“Z”形扩展路径能促进粗糙度诱发的裂纹闭合,从而降低了裂纹的驱动力 ΔK_{eff} 。而过时效状态(OA)表现出比较干直的断裂途径和较小的裂纹闭合。图中还表明 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的疲劳抗力优于 Al-Cu-Mg 合金。

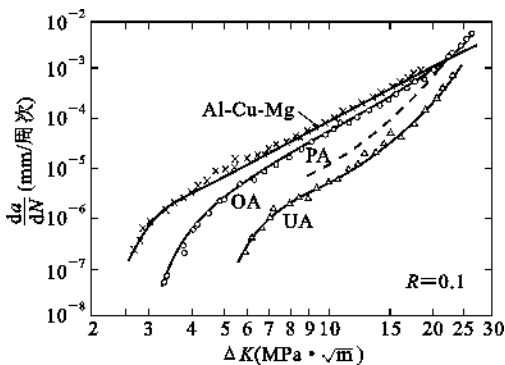


图 12.26 Al-Li-Cu-Mg-Zr 在不同时效状态下的裂纹扩展行为(OA 过时效, PA 峰值时效,UA 欠时效)

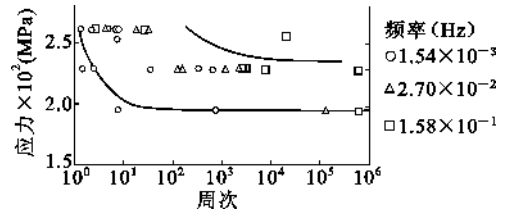


图 12.27 Al₂O₃ 陶瓷材料四点弯曲疲劳试验的 S~N 曲线

12.5.4 陶瓷材料

20 世纪 80 年代,新一代的陶瓷材料相继问世,它们所具有的综合高温力学性能是一般材料所达不到的。

一般陶瓷材料包括多晶体 Al₂O₃ 热压 Si₃N₄,相变韧化 MgO-PSZ,Y₂O₃-TZP 等。这种一般为单相的陶瓷材料,当外加应力超过 K_{IC} 时即产生失稳断裂。在陶瓷材料中,内部缺陷对其寿命影响较大,这些缺陷往往对静强度影响不甚显著。图 12.27 示出 Al₂O₃ 陶瓷材料的疲劳特性,可以看出,该材料的 S~N 曲线散布较大,对应力比和频率也较为敏感。

在压缩循环应力下,上述陶瓷材料均出现由缺口根部产生的疲劳裂纹扩展。在一些单相材料中,如 Al₂O₃,在最初几次压缩循环中首先出现沿晶断裂。

20 世纪 80 年代已在飞行器中得到推广应用的陶瓷复合材料为 C 或 SiC 连续纤维增强 SiC 或石墨基复合材料,C/SiC 或 SiC/SiC 复合材料的阻力曲线(R-曲线)示于图 12.28。可以看出二维 C/SiC 的韧性较 SiC/SiC 的韧性为优。

这些复合材料的断裂过程为：① 在应力集中区产生预裂纹；② 纤维与基体部分脱开，载荷由纤维传递；③ 纤维断裂并将纤维由基体中拔出。

图 12.29 为陶瓷材料疲劳裂纹扩展的可能机制示意图。陶瓷材料由于在交变载荷下裂纹尖端塑性区较小，其断裂机制和一般金属不同，但是其他非弹性变形机制依然存在，如微裂纹和相变塑性的产生，强化相的变形和相界面的滑动等，这些变形过程与位错在金属中运动一样，将产生不可逆的疲劳损伤。图 12.29 所示的可能的微观机制分为两大类，即本质(Intrinsic)机制和表观(Extrinsic)机制。本质机制包括在裂纹尖端前方产生疲劳损伤，这种损伤在卸载时表现明显，它相当于金属中某些形式的裂纹尖端的钝化和锐化，或在卸载时对断口表面的接触引起的剪切断裂。表观机制中卸载的作用是影响裂纹驱动力幅值，这可能导致裂纹尖端屏蔽的减弱，包括相变韧性的退化，桥接区的损伤和韧性强化相的疲劳等。

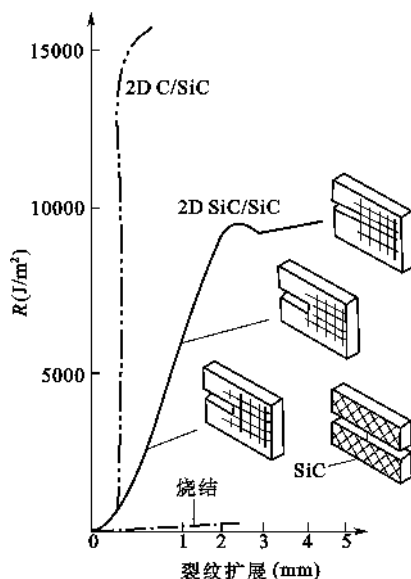


图 12.28 SiC 基复合材料的裂纹扩展行为

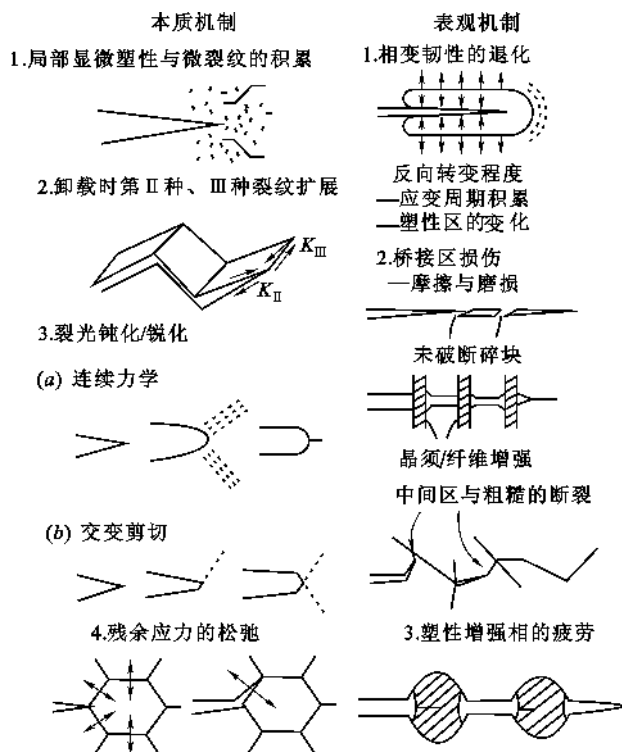


图 12.29 陶瓷材料疲劳裂纹扩展的可能机制示意图

(a) 连续力学; (b) 交变剪切

本章小结

疲劳与断裂主要研究在交变载荷作用下材料及结构中裂纹的萌生、扩展与断裂的力学行为、微观机理及其工程应用,包括研究带裂纹的材料与结构的剩余强度、寿命估算和延寿措施等。

低温致脆的最大特点是存在某一特定的温度范围,在此温度范围以上的断裂是韧性断裂,不显示脆性断裂的特征。低于此温度范围,材料破坏表现为无韧性特征的脆性断裂;在此特定温度范围内的断裂,则显示韧-脆过渡形态,同时具有不同程度的韧性和脆性的断裂特征。

最常用的表征随温度变化而发生韧性-脆性转化的方法是夏比冲击试验,用冲断试样所消耗的能量或断口上韧性断口面积所占的比值来表示材料所处的韧-脆状态。

韧-脆转化温度是工程上至为重要的低温性能指标,是处理低温脆断问题的重要数据。

材料在高温下的失效方式有热机械疲劳、高周疲劳、低周疲劳及蠕变。高温零部件设计与评估涉及以下内容:构件的危险部位应力分析;材料的氧化抗力、高温屈服强度、蠕变强度、疲劳强度等性能评价;根据实验室短期的试验数据、有关的失效判据和寿命预测方法设计计算。在此基础上,用材料的短期试验结果外推构件的长期服役行为。

思考题与习题

12.1 解释下列概念:

疲劳、低温疲劳、热疲劳、韧-脆转化温度、氢致断裂、疲劳强度、蠕变强度

12.2 试述疲劳失效的特点。

12.3 分析材料高温下的失效方式。

12.4 简述氢脆的类型。

12.5 试述氢致开裂机理。

参考文献

- 1 冯端,师昌绪,刘治国.材料科学导论.北京:化学工业出版社,2002
- 2 石德珂.材料科学基础.北京:机械工业出版社,2002
- 3 潘金生,仝健民,田民波.材料科学基础.北京:清华大学出版社,1998
- 4 徐恒钧.材料科学基础.北京:北京工业大学出版社,2001
- 5 周亚栋.无机材料物理化学.武汉:武汉工业大学出版社,1994
- 6 徐祖耀,李鹏兴.材料科学导论.上海:上海科学技术出版社,1986
- 7 叶恒强.材料界面结构与特性.北京:科学出版社,1999
- 8 《高技术新材料要览》编辑委员会.高技术新材料要览.北京:中国科学技术出版社,1993
- 9 谢希文,过梅丽.材料科学基础.北京:北京航空航天大学出版社,1999
- 10 [美] L. H. 范弗莱克著,夏宗宁,邹定国译.材料科学与材料工程基础.北京:机械工业出版社,1984
- 11 [美]唐纳德. R. 阿斯科兰著,刘海宽,王鲁,李临西等译.材料科学与工程.北京:宇航出版社,1988
- 12 朱永峰,张传清.硅酸盐熔体结构学.北京:地质出版社,1996
- 13 干福熹.现代玻璃科学技术.上海:上海科学技术出版社,1988
- 14 干福熹.光学玻璃.北京:科学出版社,1960
- 15 P. 贝尔塔等著,侯立松等译.玻璃物理化学导论.北京:中国建筑工业出版社,1983
- 16 叶瑞伦,方永汉,陆佩文.无机材料物理化学.北京:中国建筑工业出版社,1986
- 17 浙江大学,武汉建筑材料学院,上海工学院,华南工学院.硅酸盐物理化学.北京:中国建筑工业出版社,1980
- 18 陆佩文,黄勇.硅酸盐物理化学习题指南.武汉:武汉工业大学出版社,1992
- 19 沈钟,王果庭编著.胶体与表面化学.北京:化学工业出版社,1997
- 20 R. 霍夫曼著,郭洪猷,李静译.固体与表面.北京:化学工业出版社,1996
- 21 孙大明,席光康编著.固体的表面与界面.合肥:安徽教育出版社,1996
- 22 贺可音.硅酸盐物理化学.武汉:武汉工业大学出版社,1995
- 23 顾惕人,朱步瑶,李外郎等编著.表面化学.北京:科学出版社,1994
- 24 郑林庆.摩擦学原理.北京:高等教育出版社,1994
- 25 华中一,罗维昂.表面分析.上海:复旦大学出版社,1989
- 26 Raul C. Hiemenz 著,周祖康,马季铭译.胶体与表面化学原理.北京:北京大学出版社,1986
- 27 印永嘉.大学化学手册.山东:山东科学技术出版社,1985
- 28 何福城,朱正和.结构化学.北京:人民教育出版社,1979
- 29 邵美成.鲍林规则与键价理论.北京:高等教育出版社,1993
- 30 三井利夫,达崎达,中村英二著,倪冠军,王永令,林盛卫,印庆瑞译.铁电物理学导论.北京:科学出版社,1983
- 31 B. A. 利哈乔夫, P. H. 哈伊罗夫著,丁棣化,周如松译.向错理论导论.武汉:武汉大学出版社,1989
- 32 P. 哈森著,肖纪美,马如璋,吴兵,杨顺华译.物理金属学.北京:科学出版社,1984
- 33 周玉.陶瓷材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995
- 34 徐祖耀.相变原理.北京:科学出版社,1988
- 35 周公度.无机化学丛书第十一卷无机结构化学.北京:科学出版社,1982
- 36 R. E. 纽纳姆著,卢绍芳,吴新涛译.结构与性能的关系.北京:科学出版社,1988
- 37 冯端.凝聚态物理学丛书金属物理学第二卷相变.北京:科学出版社,1990
- 38 日本化学会编,董万堂,董绍俊译.无机固态反应.北京:科学出版社,1985
- 39 方俊鑫,陆栋主编.固体物理学上册.上海:上海科学技术出版社,1981

- 40 方俊鑫,陆栋主编. 固体物理学下册. 上海:上海科学技术出版社,1981
- 41 黄勇,崔国文编著. 相图与相变. 北京:清华大学出版社,1987
- 42 吴季怀编著. 材料科学基础. 广州:暨南大学出版社,1996
- 43 陈进化. 位错基础. 上海:上海科学技术出版社,1984
- 44 温树林. 材料结构学. 北京:科学技术出版社上册,1989
- 45 温树林. 材料结构学. 北京:科学技术出版社下册,1989
- 46 Askeland, D. R. . The Science and Engineering of Materials, 3rd edition. Brooks/Cole Publishing Co., Pacific Grove, CA, 1994
- 47 William D. Callister, Jr. Materials Science and Engineering An Introduction. Fifth Edition Singapore: John Wiley & Sons (ASIA) Pte Ltd, 2002
- 48 Donald. R. Askeland. The Science and Engineering of Materials. 2nd Ed. Wadworth Inc. , 1990
- 49 Ohring M. Engineering Materials Science. Academic Press, San Diego, CA, 1995
- 50 Ashby. M. F. and D. R. H. Jones. Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties and Applications, 2nd edition. Pergamon Press, Oxford, 1996
- 51 Ashby. M. F. and D. R. H. Jones. Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design, Pergamon Press, Oxford, 1986
- 52 McMahon C. J. , Jr. and C. D. Graham Jr. . Introduction to Engineering Materials: The Bicycle and the Walkman, Merion Books, Philadelphia, 1992
- 53 Barrett, C. R. , W. D. Nix, and A. S. Tetelman. The Principles of Engineering Materials, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ, 1973
- 54 Flinn, R. A. and P. K. Trojan. Engineering Materials and Their Applications. 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1990
- 55 Jacobs, J. A. and T. F. Kilduff. Engineering Materials Technology. 3rd Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996
- 56 Murray, G. T. . Introduction to Engineering Materials—Behavior, Properties, and Selection, Marcel Dekker, Inc. , New York, 1993
- 57 Rails, K. M. , T. H. Courtney, and J. Wulff. Introduction to Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1976
- 58 Schaffer, J. P. , A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, Jr. , and S. B. Warner. The Science and Design of Engineering Materials, 2nd edition, WCB/McGraw-Hill, New York, 1999
- 59 Shackelford J. F. . Introduction to Materials Science for Engineers, 4th edition, Prentice Hall, Inc. , Upper Saddle River, NJ, 1996
- 60 Smith, W. F. . Principles of Materials Science and Engineering. 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1995
- 61 Van Vlack, L. H. . Elements of Materials Science and Engineering. 6th edition, Addison-Wesley Publishing Co. , Reading, MA, 1989
- 62 Azaroff, L. F. . Elements of X-Ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company, New York, 1968. Reprinted by TechBooks. Marietta, OH. , 1990
- 63 Barrett, C. S. and T. B. Massalski. Structure of Metals. 3rd edition. Pergamon Press, Oxford, 1980
- 64 Buerger, M. J. . Elementary Crystallography. John Wiley & Sons, New York. 1956
- 65 Cullity, B. D. . Elements of X-Ray Diffraction. 3rd edition. Addison-Wesley Publishing Co. , Reading, MA, 1998

附录 1 材料科学基础重要名词术语

陶瓷 Ceramics 是以高强度,高熔点,低延性和低导电性为特征的一类材料。

金属 Metals 是以良好的延性,强度和导电性为一般特征的一类材料。

合金 Alloys 指不同金属或金属与非金属组成的物质,合金比金属具有更好的性能。

聚合作用 Polymerization 是指单体分子联合成高分子或聚合物的过程。

聚合物 Polymers 是指有机分子联成高分子链或网络时所获得的一类材料。聚合物的特性是强度低,熔点低及导电性差。

热塑性塑料 Thermo plastics 是指很易形成有用形状的特种聚合物。一般说来,这种聚合物具有链状结构。

热固性塑料 Thermo sets 通常是很脆弱的特种聚合物,这种聚合物具有三维网络结构。

复合材料 Composites 是由金属、陶瓷或聚合物所组成的具有独特性能的一类材料。

阳离子 Cation 当原子——通常是金属原子——失去价电子时形成的正离子为阳离子。

阴离子 Anion 当原子——通常非金属原子——接受一个或多个电子时产生的负离子为阴离子。

有色金属 Nonferrous alloy 是指以某种非铁金属为基的合金。

难熔金属 Refractory metals 指熔化温度高于钛的金属。

超级金属 Super alloys 指一组具有特别的耐热,抗蠕变和耐蚀性能的镍基,铁-镍基和钴基合金。

晶体结构 Crystal structure 指材料中由原子排列成有规则的,重复的点阵。

密勒指数 Miller-indices 描述晶体内结晶方向和晶面取向的量化指标。

面间距 Inter planar spacing 指密勒指数相同的两个相邻晶面之间的距离。

点阵 Lattice 几何上描述晶体结构的空间网格。

点阵参数 Lattice parameter 指晶胞各边的长度和各边之间的夹角。

阵点 Lattice points 指组成点阵的点。

长程有序 Long-rang order 在晶体中很广的范围内形成原子间有规则的重复性排列。

堆积因子 Packing factor 指原子占据空间的分数。

多晶型 Polymorphism 同素异构性,即具有一种以上晶体结构。

堆垛顺序 Stacking sequence 指密排晶体堆垛的顺序。如顺序为 ABABAB,即为密排六方晶胞。如顺序为 ABCABC,则为面心立方结构。

四面体 Tetrahedron 指原子以配位数等于 4 的方式形成的多面体。

晶胞 Unit cell 仍然保持整个点阵全部特性的最小点阵单元。

结合能 Binding energy 是将两个原子从其平衡位置分离至无限远处所需要的能量。

离子键 Ionic bond 正负离子由于静电引力而形成的结合键。

共价键 Covalent bond 原子共有价电子时两个原子间形成的键。

金属键 Metallic bond 指原子的价电子和正电荷核之间的静电吸引。

范德瓦耳键 Van der Waals bond 指极化分子键的弱静电吸引。极化分子在不同部位具有集中的正电荷和集中的负电荷。

电负性 Electro negativity 是原子接受电子而形成阴离子的相对倾向性。

原子间距 Inter atomic spacing 是两个原子中心之间的平衡间距。

配位数 Coordination number 是原子排列中最近邻的原子数或离子周围异类离子的数目。

泡利不相容原理 Pauli exclusion principle 指材料中能量相同的电子不多于 2 个,而且这 2 个电子的磁自旋方向必须相反。

极化分子 Polarized molecule 指正负电荷中心不重合的分子结构。

同素异构 Allotropy 指在不同温度和压力下,晶体能以一种以上结构形式存在的特性。

各向异性 Anisotropy 不同方向具有不同性能的现象。

ASTM 晶粒度数 ASTM grain size number 放大 100 倍后每平方英寸中的晶粒数目,作为结晶材料中晶粒尺寸的量度。

铁氧体磁性 Ferrimagnetism 指两类强度不同,方向相反的偶极子形成一个净磁场的磁性现象。

磁畴 Domains 指材料中偶极子全部排列整齐的微小区域。

铁磁性 Ferromagnetism 磁畴取向一致,以致电磁消失后仍然保持着净磁化的现象为铁磁性。

顺磁性 Paramagnetism 指在磁场作用下电子自旋取一致方向时所形成的净磁矩。

抗磁性 Diamagnetism 指由轨道电子的磁矩引起的一种作用,使偶极子外加磁场稍有反向。

反铁磁性 Antiferromagnetism 系指相邻磁偶极具有相反方向,因而净化强度为零的现象。

玻尔磁子 Bohr magnetron 为一个磁矩的强度。

硬磁 Hard magnet 具有大磁滞回线和剩磁的铁磁材料为硬磁。

软磁 Soft magnet 在交变场中具有小磁滞回线和小能量损耗的铁磁性材料。

磁滞回线 Hysteresis loop 在电场或磁场作循环时,极化或磁化强度的变化所形成的回线。

磁感应强度 Inductance 指由磁场作用引起的磁通量密度。

磁矩 Magnetic moment 一个电子所引起的磁场强度。

磁导率 Magnetic permeability 为磁场强度与磁感应强度或磁化强度的比值。对作用磁场强度的比值。

磁化率 Magnetic susceptibility 为磁化强度对作用磁场强度的比值。

磁化强度 Magnetization 为单位容积内所有磁矩的总和。

矮顽力 Coercive field 为消除材料极化或磁化所需的电场或磁场强度。

电容器 Capacitor 由电介质和导体片层交替排列组成的电器件,它具有存储电荷的能力。

电容率 Permittivity 材料极化和储存电荷的能力。

- 介电常数 Dielectric constant** 为材料的电容率与真空电容率的比值,表示材料极化和储存电荷的相对能力。
- 介电损耗 Dielectric loss** 为材料在每次电场交变时所损耗的能量的分数值。
- 介电强度 Dielectric strength** 为两个导电体极板之间所能保持的最大的电场强度。
- 居里温度 Curie temperature** 为材料中铁电或铁磁性质发生变化的温度。
- 偶极子 Dipoles** 指电荷或磁矩不平衡的原子或原子组合。
- 极化 Polarization** 指偶极子排列一致,从而能永久保存电荷的现象。
- 电子极化 Electronic polarization** 指因原子中的电子向一侧移动而形成的原子极化现象。
- 离子极化 Ionic polarization** 因正负离子偏移引起的离子晶体的极化。
- 分子极化 Molecular polarization** 指由某些分子或晶体结构的不对称性引起的极化现象。
- 电致伸缩 Electrostriction** 指材料在电场作用下发生的尺寸变化。
- 铁电效应 Ferroelectricity** 外电场作用下电畴取向一致,电场消失后仍然保持着净极化的现象为铁电效应。
- 压电效应 Piezoelectricity** 指某些材料在电场变化时,尺寸也随之变化,而尺寸变化也可形成电场的效应。
- 饱和强度 Saturation** 在场的作用下,全部偶极子都已排列一致时所获得的最大极化或磁化强度。
- 空间电荷 Space charge** 指在材料表面或内部界面上建立的电荷,在电场的作用下,它们可以运动,从而成为极化的一部分。
- 无规立构 Atactic** 指当非对称链节沿高分子链随机排列所组成的聚合物结构。
- 反式立构 Syndiotactic** 指单体的非对称基团交替排列在链两侧的聚合物。
- 枝化 Branching** 指一个单独的高分子链同另一个高分子链相连接的现象。
- 缩聚物 Condensation polymer** 是两种以上的单体分子通过化学反应生成的高分子链。同时有副产物生成。
- 共聚物 Copolymer** 由一种以上单体相结合所产生的加聚物。
- 交联 Cross-linking** 指高分子链相连接在一起产生三维网络高分子的过程。
- 聚合度 Degree of polymerization** 是聚合物中单体的数目。
- 全同立构 Isotactic** 指单体中非对称的集团都处于链的同一侧的聚合物。
- 迁移率 Mobility** 指载流子在材料内部易于运动的程度。
- 超导性 Superconductivity** 是材料在电流通过时不呈现阻抗的属性。
- 温度电阻系数 Temperature resistivity coefficient** 是表明温度对电阻率影响的系数。
- 热敏电阻 Thermistor** 是对温度变化特别敏感的半导体器件,可以用于精确的温度测量。
- 本征缺陷 Intrinsic defect** 即热缺陷。
- 空穴 Hole** 是价带中未填满的能级。电子运动时可以填充空穴,从而使空穴也发生运动,电荷被传输。
- 间隙缺陷 Interstitial defect** 是质点进入到正常晶格间隙所形成的点缺陷。

置换型缺陷 Substitutional defect 是异类原子取代正常阵点上的原子后所产生的点缺陷。

弗伦克尔缺陷 Frenkel defect 是正常格点上的质点进入间隙位置,同时在原格点上留下 1 个空位时生成的一种点缺陷。

肖特基缺陷 Schottky defect 是质点离开正常格点后进入表面新位置,同时在晶体内部留下空位所形成的一种点缺陷。

空位 Vacancy 当某一阵点上失去原子时即形成空位。

位错 Dislocation 是晶体中的一种线缺陷。可以用位错运动解释晶体的变形方式。

刃型位错 Edge dislocation 是将额外的半个原子面插入点阵而形成的位错。

螺型位错 Screw dislocation 是将晶体扭转一个原子间距形成的位错,位错周围原子配置是螺旋状的。

伯氏矢量 Burgers vector 指位错每移动一步的方向和距离。

临界分剪应力 Critical resolved shear stress 是使位错运动产生滑移所需要的最小剪应力。

交叉滑移 Cross slip 位错的滑移系发生改变的现象。

弗兰克-瑞德源 Frank-Read source 指一个被钉住的位错在应力作用之下会产生附加的位错。该机制至少是引起应变硬化的部分原因。

晶体滑移 Slip 指位错通过点阵运动时产生的塑性变形。

滑移方向 Slip direction 指位错在点阵中运动的方向。滑移方向与伯氏矢量的方向相同。

滑移面 Slip plane 是滑移时位错经过的原子面。一般是晶体结构中的密排面。

滑移系 Slip system 是滑移面和滑移方向所组成的系统。

攀移 Climb 在热缺陷作用下位错在垂直于滑移面方向上的运动。

晶粒 Grain 晶体中点阵相同并只有单一取向的部分称为晶粒。

晶界 Grain boundary 是代表两个晶粒之间边界的面缺陷。晶界两边的点阵取向不同。

小角度晶界 Small angle grain boundary 是使缺陷表面两侧的点阵取向发生微小变化的位错阵列。

堆垛层错 Stacking fault 是在面心立方或密排六方结构的密排方向上不正常的堆垛顺序造成的面缺陷。

倾斜晶界 Tilt boundary 是由刃型位错排列组成的小角晶界。

孪晶晶界 Twin boundary 是一种其两侧点阵呈镜像对称异常排列的面缺陷。孪晶边界可以移动并引起材料变形。

扭转晶界 Twist boundary 是由螺型位错排列组成的小角晶界。

固溶体 Solid solution 固态条件下一种物质以原子尺寸溶入基质中形成的单相均匀的晶体。

固溶强化 Solid solution strengthening 在材料的结构中有目的地引入点缺陷以使材料强度提高。

应变硬化 Strain hardening 是对材料进行变形或冷加工使位错数目增加,从而提高材

料强度的方法,也称作冷作硬化、冷加工硬化(Work hardening)。

玻璃 Glass 原子之间只有短程有序的固体非晶态材料。

短程有序 Short-rang order 原子排列只在很短距离(通常只有数个原子间距)内是有规则和重复的。

各向同性 Isotropy 指在所有方向上性能相同的现象。

玻璃形成剂 Glass formers 是容易在工艺过程中形成玻璃的具有高粘度和强度的氧化物。

网络中间体 Intermediates 指加入玻璃中,帮助扩大玻璃网络的氧化物,可是这种氧化物通常并不能独自形成玻璃。

网络改变剂 Modifiers 指加入玻璃时,能破坏玻璃网络并最终导致结晶的氧化物。

玻璃化 Vitrification 指玻璃的熔化或形成。

反玻璃化 Devitrification 指通常在高温下,从玻璃中析出晶体的现象。

偏硅酸盐 Metasilicates 指一组具有环状或链状结构的硅酸盐。

正硅酸盐 Orthosilicates 指一群由单个硅酸盐四面体单元组成的硅酸盐结构,也称为橄榄石结构。

焦硅酸盐 Pyrosilicates 指以一对硅酸盐四面体单元为基础形成的一类硅酸盐结构。

(助)熔剂 Flux 是加入陶瓷原材料中降低熔化温度的添加剂。

钢化玻璃 Tempered glass 是在冷却过程中加预应力以使强度改善的玻璃。

固体表面 Solid surface 固体与真空接触或与本身蒸汽相接触的界面。

固体界面 Solid interface 固体与其他固体接触的界面。

弛豫表面 Relaxation surface 垂直于表面方向的晶格参数不同于晶体内部的表面。

弛豫表面 Reconstruction surface 垂直于表面方向的晶格参数不同于晶体内部的表面。

粘附 Adhesion 固-液或固-固界面上的一种界面行为。

吸附 Adsorption 固-气界面上的一种界面行为。

润湿 Wetting 固-液界面上的一种界面行为。

铺展 Spreading 固-液界面上的一种界面行为。液体完全平铺于固体界面上。

同相界面 Homophase boundary 界面两侧相组成相同。

异相界面 Heterophase boundary 界面两侧相组成不同。

平衡偏析 Equilibrium segregation 杂质在界面偏析达到平衡的界面。

晶界迁移 Grain boundary migration 晶界的运动。

相 Phase 是在平衡条件下,在任何地方都有同样成分、同样组织和同样性能的材料。

相图 Phase diagram 相图是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。

吉布斯相律 Gibbs phase rule 描述多相系统自由度、独立组分数、相数以及能够对系统产生影响的外界因素数目之间关系的法则。

二元相图 Binary phase diagram 由两个组元所构成的相图。

三元相图 Ternary phase diagram 三组元之间的相图。

凝固范围 Freezing range 指液相线温度和固相线温度之差。

杠杆规则 Lever rule 确定系统中每相的相对数量的规则。

有限溶解度 Limited solubility 一种物质在第二种物质中的溶解度是有限的。

液相线 Liquidus 为凝固过程中固体开始形成的温度。

固相线 Solidus 为液体完全凝固的最高温度。

溶解度 Solubility 一种物质完全溶解于另一种物质中而不产生第二相的数量为溶解度。

连结线 Tie line 在相图中两个固相组成点之间的连线,一条界线对应一条连接线。

无限溶解度 Unlimited solubility 一种物质在第二种物质中无限溶解而不产生第二相时的溶解度。

均匀化热处理 Homogenization heat treatment 用以减少非平衡凝固过程中所出现偏析的热处理方法。

共晶反应 Eutectic reaction 是一种三相反应,其中一种液相凝固产生两种固相。

共析反应 Eutectoid reaction 是一种三相反应,其中一种固相转变成为另外两种固相。

等值线 Isopleth 指穿过三元相图的一个纵剖面,表示在一种组分的量固定时任一温度下存在的相。

等温线 Isothermal plot 指穿过三元相图的一个横截面,表示在一种给定温度下所存在的相。

包晶反应 Peritectic 一种三相反应,即一种固相及一种液相在冷却时生成第二种固相。

包析反应 Peritectoid 一种三相反应,即两种固态相在冷却时结合成第三种固相。

沉淀 Precipitate 指当超过溶解度极限时,从原来的母相中形成的固相。

奥氏体 Austenite 是铁中面心立方晶体结构的名称。

贝氏体 Bainite 是一种含有铁素体和渗碳体的双微观组分,是钢在比较低的温度下进行等温转变的产物。

渗碳体 Cementite 指硬而脆的金属间化合物 Fe_3C ,在钢中呈适当弥散分布时将产生强化作用。

铁素体 Ferrite 是铁中体心立方晶体立方的名称。

马氏体 Martensite 是在钢和其他材料中,通过无扩散无热转变而形成的一种非稳态相。

珠光体 Pearlite 是一种片层状的两相微观组分,含有铁素体和渗碳体,钢在正常冷却过程中即可生成,在较高温度下等温转变时也可生成。

渗碳 Carburizing 是一种使碳扩散至钢中的表面硬化技术。

铸铁回火 Drawing 是对可锻铸铁进行重复加热,使珠光体球化,使马氏体回火,或使两者石墨化,以减少渗碳中结合碳含量的一种处理方法。

马氏体淬火 Mar quenching 将奥氏体淬火至刚高于 M_s 点并保温,直至整个钢的温度达到平衡,然后再进一步冷却产生马氏体。该过程可降低残余应力和淬火开裂。也叫做马氏体回火(Mar tempering)。

正火 Normalizing 是由奥氏体化和空冷已产生细珠光组织的一种简单的热处理。

工艺退火 Process anneal 是用于消除全部或部分冷加工效应的一种低温热处理。

淬火退火 Quench anneal 是用于控制奥氏体不锈钢中碳化物沉淀和晶体间腐蚀的热处理。

- 残余奥氏体 Retained austenite** 指淬火期间有与反应有关的体积膨胀,不能转变为马氏体的奥氏体。
- 回火马氏体 Tempered martensite** 指马氏体挥霍时形成的铁素体和渗碳体的混合物。
- 扩散 Diffusion** 原子在材料内部的迁移或运动。
- 激活能 Activation energy** 是引起特定反应所需要的能量。扩散时,激活能与使原子从一个点阵位置运动到另一个位置所需要的能量有关。
- 浓度梯度 Concentration gradient** 是不均匀介质中成分随距离的变化率,是一个矢量。
- 扩散系数 Diffusion coefficient** 是与原子的扩散速率有关的,依赖于温度的系数。
- 菲克第一定律 Fick's first law** 是将扩散通量与扩散系数和浓度联系在一起的方程。
- 菲克第二定律 Fick's second law** 是描述材料中原子通过扩散重新分布的速率的偏微分方程。
- 通量 Flux** 是单位时间内通过单位横截面的原子数目。
- 间隙扩散 Interstitial diffusion** 是质点在晶体中从一个间隙位置向另一个间隙位置的迁移。
- 空位扩散 Vacancy diffusion** 指原子离开正常点阵位置而去填充晶体中空位的扩散。
- 填隙子扩散 Interstitialcy diffusion** 是原子离开其正常点阵位置去填充间隙位置的扩散机制。
- 柯肯达尔效应 Kirkendall effect** 指由于扩散偶中扩散速率不同而使原始界面移动的现象。
- 表面扩散 Surface diffusion** 是质点沿着各种表面,如裂纹或微粒表面进行的扩散。
- 晶界扩散 Grain boundary diffusion** 指原子沿着晶界进行的扩散。
- 体积扩散 Volume diffusion** 是原子通过晶体内部的扩散。
- 相变 Phase transformation** 从一种结构转变为另一种结构的过程。
- 体积模量 Bulk modulus** 即压缩模量,表征在压缩载荷作用下材料体积减小量的弹性性能。
- 压缩系数 Compressibility** 为体积模量的倒数。
- 热容 Heat capacity** 是使 1mol 的材料温度升高 1℃ 所需的能量。
- 凝固 Solidification** 是物质由液体转变为晶体的现象。
- 冷却速率 Cooling rate** 为给定时间变化下的温度变化。高的冷却速率通常会提高铸件的强度。
- 异质成核 Heterogeneous nucleation** 指液体在杂质表面上形成临界尺寸固体的现象。
- 均质成核 Homogeneous nucleation** 指在高度过冷情况下大量液体原子聚集形成临界尺寸固体现象。
- 临界半径 Critical radius** 是新相能够稳定成长的最小尺寸。
- 晶胚 Embryo** 指液体或熔体中原子聚集时形成的细小的不能稳定成长的新相区域。
- 晶核 Nucleus** 是液体或熔体中原子聚集形成的能够稳定成长的新相区域。
- 晶粒细化 Grain refinement** 是有控制地加入异质成核剂以增加材料中晶粒数量的方法。
- 晶粒度强化 Grain size strengthening** 是减少晶粒尺寸,增加晶界面积,从而提高材料

强度的方法。

弥散强化 Dispersion strengthening 是使 1 相以上的相混合在一起使材料的强度提高的方法。

过冷 Under cooling 为使成核自发进行,液体必须冷却到低于平衡凝固点的温度。

混溶间隙 Miscibility gap 指相图上的一个区域,其中包括组织基本相同但又不相混合或互不相溶的两个相。

时效硬化 Age hardening 是一种特殊的弥散强化热处理方法。通过固溶处理、淬火及时效,会形成共格沉淀,从而产生显著的强化作用,也称为沉淀硬化。

人工时效 Artificial aging 为了提供形成沉淀所需要的热能,将已固溶处理及淬过火的合金再加热到固相线以下的温度,称作人工时效。

共格沉淀 Coherent Precipitate 指一种沉淀,其晶体结构与原子排列都与其母相有着连续的关系。

自然时效 Natural aging 指经固溶处理和淬火的时效硬化合金在室温下就可以形成共格沉淀并产生最佳强化效果的现象。

固溶处理 Solution treatment 是时效硬化热处理的第一个步骤。合金被加热到溶解度曲线以上使第二相溶解,产生均匀的单相组织。

应变能 Strain energy 指沉淀在成核及长大过程中,使沉淀与周围的母相适应所需的能量。

过饱和固溶体 Supersaturated solid solution 当材料从高温单相区快速冷却到低温双相区所形成的无第二相沉淀的固溶体。由于淬火相中含有的合金元素超过了溶解度极限,就形成了这种元素的过饱和相。

固相反应 Solid phase reaction 有固体参与的反应。

动力学 Dynamics 过程进行的快慢。

机理 Mechanism 过程进行的方式或途径。

反应活性 Reaction activity 描述反应进行的难易程度的指标。

界面反应 Interface reaction 接触界面上的化学、物理过程。

扩散动力学 Diffusion dynamics 扩散速率控制的动力学过程。

化学动力学 Chemistry dynamics 化学反应速率控制的动力学过程。

过渡范围 Transition range 扩散速率和化学反应速率共同控制的动力学过程。

熟料 Grog 经固相反应或烧结而产生物理、化学作用后所得到的矿物组织。

烧结 Sintering 是赋予材料性能的一种高温处理工艺,原子向接触点的扩散使颗粒间形成粘结,进一步扩散最终填满各种剩下的孔隙并使材料的致密度提高。

比热容 Specific heat 是使单位质量的材料温度变化一所需的热量。

表面自由能 Surface free energy 是与正在长大的固体和液体之间的表面有关的能量增量。

体积自由能 Volume free energy 是材料凝固时除界面能外单位体积的自由能的变化。

晶粒长大 Grain growth 为了减少晶界面积,晶界以扩散方式运动。其结果是小晶粒缩小并消失,而另一些晶粒则长大。

多边形组织 Polygonized structure 是一种亚晶粒组织,产生于晶粒长大或退火过程中。

择优取向 Preferred orientation 是材料的晶粒、夹杂物或其他微观特征由于加工而形成的一种按特定方向或特定平面排列的方式。

再结晶 Recrystallization 是指在消除冷加工过程中产生的全部应变硬化效应的一种中温退火热处理方法。

再结晶温度 Recrystallization temperature 指在退火过程中应变硬化效应得以消除的温度。

残余应力 Residual stresses 指材料在加工过程中产生的应力,它残存于材料组织中,而不使材料变形。

陶瓷粘结 Ceramic bond 指用在高温下形成的玻璃状产物粘结陶瓷材料的过程。

耐火材料 Refractories 指能长时间耐高温的一类陶瓷材料。

矿渣 Slag 是熔化或精炼的过程中从金属熔体形成的氧化物产物。

蜂窝 Honeycomb 是将铝带连接并展开而得到的轻质而有刚性的组件,该组件可作为飞机部件的心材。

掺杂 Doping 指向半导体中加入可控数量的杂质,以增加电荷流子的数量。

超塑性 Superplasticity 指材料经受极大量的均匀变形的能力。为了使材料具有超塑性行为,必须对温度、晶粒度、应变速率进行严格控制。

阳极 Anode 指由于给出电子和离子而产生腐蚀的部位。

阳极化 Anodizing 是一种阳极保护技术,是有意地使金属表面产生一层厚的氧化膜。

粗糙不平 Asperities 指运动零件表面上参与粘着磨损的小凸起。

阴极 Cathode 为接受电子的部位,在腐蚀过程中产生某种副产品。

气蚀 Cavitation 指在流动液体内部因气泡破裂而产生的压力使材料表面浸蚀的现象。

化学腐蚀 Chemical corrosion 指由于材料和周围液体之间的溶解或化学反应而使原子从材料去除的现象。

腐蚀疲劳 Corrosion fatigue 指由于腐蚀和交变载荷的联合作用而使材料产生的加速断裂。

缝隙腐蚀 Crevice corrosion 是一种特殊的浓度原电池,其中因缝隙内氧的浓度低而产生腐蚀。

电化学原电池 Electrochemical cell 是在两种材料之间电子和离子可以通过分别的途径流通,从而产生电流的电池,这种电流又会导致腐蚀或电镀。

电化学腐蚀 Electrochemical corrosion 指在电化学原电池中由于电流的产生使离子从材料中移出而产生的腐蚀。

电极电位 Electrode potential 与材料的腐蚀倾向性有关。电位使产生于某种材料与标准电极之间的电压。

电解质 Electrolyte 是在电化学原电池中具有导电性的介质。

电镀 Electroplating 指在某个电化学原电池中离子在阴极上的沉积析出。

电化学序列 Galvanic series 是合金在某种特定环境中根据腐蚀倾向性的排列。

缓蚀剂 Inhibitors 是在电解质中的添加剂,它们优先移向阳极或阴极,引起极化并降低腐蚀速率。

晶间腐蚀 Intergranular corrosion 是在晶粒边界的腐蚀,其原因是晶界偏析或沉淀析

出而产生局部电池作用的原电池。

氧化 Oxidation 指金属与氧反应产生金属氧化物的现象。这种反应一般在高温下发生得最快。

氧化反应 Oxidation reaction 是一种阳极反应,通过这种反应向电化学原电池供给电子。

钝化 Passivation 指由于在阳极表面形成具有保护作用的覆盖层,使电流电路中断,从而产生强烈阳极极化现象。

损耗阳极 Sacrificial anode 是用一种更呈阳极性的材料与被保护的材料进行电联结,从而实现阴极保护。这一阳极被腐蚀使给定的材料得到保护。

应力原电池 Stress cells 是在材料的不同区域由于外加应力或残余应力的差异而产生的电化学腐蚀原电池。

应力腐蚀 Stress corrosion 指由于施加应力加速腐蚀速率而引起的材料劣化。

脆性断裂 Brittle fracture 指很小或完全没有变形的材料断裂。

解理 Cleavage 指材料晶粒中沿特定结晶面发生的脆性断裂。

贝壳状断裂 Conchoidal fracture 是玻璃的特征断裂面,在裂纹源附近上镜面区,撕裂线指向裂源。

蠕变断裂 Creep failure 指高温下材料发生的过度变形或挠曲,但不断裂。

临界断裂韧性 Critical fracture toughness 是使材料裂纹扩展所需要的应力集中。

延性断裂 Ductile fracture 是发生显著变形的材料断裂方式。

疲劳断裂 Fatigue fracture 指材料在循环载荷作用下发生的断裂。

晶间断裂 Intergranular fracture 指材料沿晶间发生的断裂。

应力腐蚀断裂 Stress-corrosion fracture 是在腐蚀和低于屈服强度的应力的综合作用下发生的断裂。

应力强度因子 Stress intensity factor 指由材料缺陷引起的应力集中。

应力断裂 Stress-rupture fracture 指因长时间的高温作用而发生的断裂。

穿晶断裂 Transgranular fracture 指通过晶粒内部而不是沿晶界发生的材料断裂。

疲劳寿命 Fatigue life 指在某一特定应力下,材料发生疲劳断裂前的循环数。

疲劳强度 Fatigue strength 是使材料经 5 亿次循环发生疲劳断裂时所需的应力。

疲劳试验 Fatigue test 测量材料受低于屈服强度的应力反复作用时对断裂的抗力。

延性 Ductility 是指材料受力的作用时发生永久变形而不断裂的最高应力。

弹性形变 Elastic deformation 是除去载荷时,材料中可以恢复的形变。

持久极限 Endurance 指在疲劳试验中,材料不发生断裂的最高应力。

硬度试验 Hardness test 测量材料对锐利物体穿透的抗力。通常的试验方法有布氏、洛氏、努氏和维氏试验。

冲击能 Impact energy 是标准试样受载荷的突然作用而断裂所需要的能量。

弹性模量 Modulus of elasticity 即杨氏模量(Young's modulus),指应力-应变弹性段的斜率。

塑性变形 Plastic deformation 是对材料施加载荷然后除去载荷时,材料所发生的永久变形。

%断面收缩率 %Reduction in area 指拉伸试验过程中,试样横截面积减少的总百分数。

断裂时间 Rupture time 是在某一特定温度和应力下,试样由于蠕变而断裂所需的时间。

刚度 Stiffness 为材料中产生的弹性变形的定性量度。高刚度材料具有高弹性模量。

拉伸强度 Tensile strength 是在拉伸试验中,与最大载荷相对应的应力。

韧性 Toughness 是材料冲击性能的定性量度。能够抵抗冲击断裂的材料是韧性材料。

转变温度 Transition temperature 指冲击试验中,材料呈现脆性行为的最高温度。

屈服强度 Yield strength 指材料中刚刚开始永久塑性变形的作用应力。

应力松弛 Stress relaxation 指在恒应变条件下,经过一段时间之后,由于粘弹变形而使作用在材料上的应力减少的现象。

附录2 元素的离子半径表

族 周期		附录2 元素的离子半径表										0		电子层	0 族 电子数										
1		H		<p>注：本数据（单位nm）是基于正负离子半径比的准则得出的，它只对于正离子同F和O结合的情况是精确适用的，仅有B³⁺（Ⅲ）、B³⁺（Ⅳ）、S⁶⁺（Ⅳ）、P⁵⁺(Ⅳ)、Si⁴⁺(Ⅵ)的半径值低于适应于它们配位的最小值在0.002nm以上，括弧内为其他负离子半径的容许近似值。H、C、N的半径值未予以考虑，格子内左边阿拉伯数字指示氧化态，罗马数字指示配位数（符号Sq = 正方形配位，Py=三角锥形配位，L和H分别指示低自旋与高自旋状态）</p>										He											
		Ⅱ A												ⅢA	ⅣA	V A	VIA	VIIA	Ne		K	2			
2		Li 1 Ⅳ 0.068 Ⅵ 0.082												Be 2 Ⅲ 0.035 Ⅳ 0.035										L K	8 2
3		Na 1 Ⅳ 0.107 V 0.108 Ⅵ 0.110 Ⅶ 0.121 Ⅷ 0.124 Ⅸ 0.140												Mg 2 Ⅳ 0.066 V 0.075 Ⅵ 0.080 Ⅶ 0.097		ⅢB	ⅣB	V B	ⅥB	ⅦB	Ⅷ		I B	Ⅱ B	Al 3 Ⅳ 0.047 V 0.056 Ⅵ 0.061
4		K 1 Ⅵ 0.146 Ⅶ 0.014 Ⅷ 0.159 Ⅸ 0.163 X 0.167 Ⅻ 0.168		Ca 2 Ⅵ 0.108 Ⅶ 0.115 Ⅷ 0.120 Ⅸ 0.126 X 0.136 Ⅻ 0.143		Sc 3 Ⅵ 0.083 Ⅶ 0.095	Ti 2 Ⅵ 0.094 3 Ⅵ 0.075 4 V 0.061 Ⅵ 0.069	V 2 Ⅵ 0.087 3 Ⅵ 0.072 4 Ⅵ 0.067 5 Ⅵ 0.044 V 0.054 Ⅵ 0.062	Cr 2 Ⅵ L 0.081 H 0.090 3 Ⅵ 0.070 4 Ⅳ 0.052 Ⅵ 0.063 5 Ⅳ 0.043 6 Ⅳ 0.038	Mn 2 Ⅵ L 0.075 H 0.091 Ⅵ L 0.069 H 0.101 V 0.066 Ⅵ L 0.066 H 0.073 4 Ⅵ 0.062 6 Ⅳ 0.035 7 Ⅳ 0.034	Fe 2 Ⅳ H 0.071 Ⅵ L 0.069 H 0.086 Ⅳ H 0.057 Ⅵ L 0.063 H 0.073	Co 2 Ⅳ H 0.065 Ⅵ L 0.073 H 0.083 Ⅳ L 0.061 H 0.069	Ni 2 Ⅵ 0.077 3 Ⅵ L 0.064 H 0.068	Cu 1 Ⅱ 0.054 2 Ⅳ Sq 0.070 V 0.073 Ⅵ 0.081	Zn 2 Ⅳ 0.068 V 0.076 Ⅵ 0.083 Ⅷ 0.098	Ga 3 Ⅳ 0.055 V 0.063 Ⅵ 0.070	Ge 4 Ⅳ 0.048 Ⅵ 0.062	As 5 Ⅳ 0.048 Ⅵ 0.058	Se 2 Ⅵ (0.188) Ⅶ (0.190) 6 Ⅳ 0.037	Br 1 Ⅵ (0.188) Ⅶ (0.134) 7 Ⅳ 0.034	Kr			N M L K	8 18 8 2
5		Rb 1 Ⅵ 0.157 Ⅶ 0.164 Ⅷ 0.168 X 0.174 Ⅻ 0.181		Sr 2 Ⅵ 0.121 Ⅶ 0.129 Ⅷ 0.133 X 0.140 Ⅻ 0.148		Y 3 Ⅵ 0.098 Ⅶ 0.110 Ⅸ 0.118	Zr 4 Ⅵ 8.0 Ⅶ 8.6 Ⅷ 9.2	Nb 2 Ⅵ 0.079 3 Ⅵ 0.078 4 Ⅵ 0.077 5 Ⅳ 0.040 Ⅵ 0.072 Ⅶ 0.074	Mo 3 Ⅵ 0.075 4 Ⅵ 0.073 5 Ⅵ 0.071 5 Ⅳ 0.050 V 0.058 Ⅵ 0.068 Ⅶ 0.079	Tc 4 Ⅵ 0.072	Ru 3 Ⅵ 0.076 4 Ⅵ 0.070	Rh Ⅵ 0.075 Ⅶ 0.071	Pb Ⅱ 0.067 2 Ⅳ Sq 0.072 Ⅵ 0.094 Ⅶ 0.084 Ⅵ 0.070	Ag Ⅱ 0.075 Ⅳ Sq 0.110 V 0.120 Ⅵ 0.123 Ⅶ 0.132 Ⅷ 0.138 3 Ⅳ Sq 0.073	Cd 2 Ⅳ 0.088 V 0.095 Ⅵ 0.103 Ⅶ 0.108 Ⅷ 0.115 Ⅸ 0.139	In 3 Ⅵ 0.088 Ⅶ 0.100	Sn 2 Ⅶ 0.130 4 Ⅵ 0.077	Sb 3 Ⅳ Py 0.085 V 0.088 5 Ⅵ 0.069	Te 4 Ⅲ 0.060	I 1 Ⅵ (0.213) Ⅶ (0.107) 5 Ⅵ 0.103	Xe			O N M L K	8 18 18 8 2
6		Cs 1 Ⅵ 0.178 Ⅶ 0.182 Ⅸ 0.186 X 0.189 Ⅻ 0.196		Ba 2 Ⅵ 0.144 Ⅶ 0.147 Ⅷ 0.150 Ⅸ 0.155 X 0.160 Ⅻ 0.168		La—Lu	Hf 4 Ⅵ 0.079 Ⅶ 0.091	Ta 3 Ⅵ 0.075 4 Ⅵ 0.074 5 Ⅵ 0.072 Ⅶ 0.077	W 4 Ⅵ 0.073 6 Ⅳ 0.050 Ⅳ 0.068	Re 4 Ⅵ 0.071 5 Ⅵ 0.060 6 Ⅵ 0.060 7 Ⅳ 0.048 Ⅵ 0.065	Os 4 Ⅵ 0.071	Ir 3 Ⅵ 0.081 4 Ⅵ 0.071	Pt 2 Ⅳ Sq 0.068 4 Ⅵ 0.071	Au 3 Ⅳ Sq 0.078	Hg 1 Ⅲ 0.105 2 Ⅱ 0.077 Ⅳ 0.104 Ⅵ 0.110 Ⅷ 0.122	Tl 1 Ⅵ 0.158 Ⅶ 0.168 Ⅸ 0.184 3 Ⅵ 0.097 Ⅶ 0.108	Pb 2 Ⅳ Py 0.102 Ⅵ 0.026 Ⅶ 0.137 Ⅸ 0.141 Ⅹ 0.147 Ⅺ 0.157 4 Ⅵ 0.086 Ⅶ 0.102	Bi 3 V 0.107 Ⅵ 0.110 Ⅶ 0.119	Po 4 Ⅶ 0.116	At	Rn			P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7		Fr		Ra 2 Ⅶ 0.156 Ⅻ 0.172		Ac—Lw																			

镧系	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	3 VI 0.113 VII 0.118 VII 0.126 IX 0.128 X 0.136 XII 0.140	3 VI 0.109 VII 0.122 IX 0.123 VII 0.137 4 VI 0.088 VII 0.105	3 VI 0.108 VII 0.122 4 VI 0.086 VII 0.107	3 VI 0.106 VII 0.120 IX 0.117	3 VI 0.104 VII 0.117	3 VI 0.104 VII 0.117	2 VI 0.125 VII 0.133 3 VI 0.103 VII 0.111 VII 0.115	3 VI 0.102 VII 0.112 VII 0.114	3 VI 0.100 VII 0.110 VII 0.112 4 VI 0.084 VII 0.096	3 VI 0.099 VII 0.111	3 VI 0.098 VII 0.110	3 VI 0.097 VII 0.108	3 VI 0.096 VII 0.107	3 VI 0.095 VII 0.106	3 VI 0.094 VII 0.105
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		4 VI 0.108 VII 0.112 IX 0.117	4 VII 0.109 5 VII 0.099 IX 0.103	3 VI 0.112 4 VII 0.106 VII 0.108 IX 0.113 5 VI 0.084 VII 0.104 6 II 0.053 IV 0.056 VI 0.081 VII 0.096	2 VI 0.118 3 VI 0.110 4 VII 0.106	3 VI 0.109 4 VI 0.088 VII 0.104	3 VI 0.108 4 VII 0.103	3 VI 0.106 4 VII 0.103	3 VI 0.104 4 VII 0.101	3 VI 0.103					

【内容简介】

“材料科学基础”是高等学校材料科学与工程一级学科专业课程体系中一门重要的学科基础课程。《材料科学基础》是教育部高等教育百门精品课程教材建设计划立项研究项目教材,是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是“材料科学基础”国家级精品课程教材。

本书主要从一级学科层次上阐述材料的组成与结构、制备与加工、性质、使用性能等材料科学与工程主要要素之间的相互关系及其制约规律。全书主要包括 12 章内容:材料引言、晶体结构、晶体结构缺陷、非晶态结构与性质、表面结构与性质、相平衡与相图、基本动力学过程——扩散、材料中的相变、材料制备中的固态反应、烧结、腐蚀与氧化、疲劳与断裂等。

本书可供高等学校材料科学与工程一级学科(本科)专业的学科基础课程教学使用,也可作为二级学科专业的学科基础课程教材使用,同时还可作为材料类相关专业工程技术人员的阅读参考书。

关于本教材多媒体教学课件的阅读与获取,请读者访问武汉理工大学国家级精品课程“材料科学基础”网站(<http://202.114.88.54/new/jw03/index.htm>)。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/张联盟,黄学辉,宋晓岚编.—2 版.—武汉:武汉理工大学出版社,2008.8

“材料科学基础”国家级精品课程教材

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

教育部高等教育百门精品课程教材建设计划立项研究项目

普通高等学校材料科学与工程类专业新编系列教材

ISBN 7-5629- -

I. 材… II. ① 张… ② 黄… ③ 宋… III. 材料科学-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 005303 号

出版发行:武汉理工大学出版社(武汉市珞狮路 122 号 邮政编码:430070)

<http://www.techbook.com.cn> (理工图书网)

E-mail:tiandaoquan@126.com

印 刷:武汉理工大印刷厂

开 本:787×1092 1/16

印 张:39.25

插 页:1

字 数:1002 千字

版 次:2008 年 8 月第 2 版

印 次:2008 年 8 月第 3 次印刷

印 数:7001~10000 册

定 价:48.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:(027)87394412 87383695 87384729

版权所有,盗版必究。