



普通高等教育“九五”国家级重点教材

金属学原理

JINSHU
XUE
YUANLI

余永宁 编

冶金工业出版社

目 录

1 晶体学(Crystallography)	(1)
1.1 结晶状态及晶体的宏观特性	(2)
1.2 点阵、晶体结构(Lattice, Crystal Structure)	(3)
1.3 对称性, 空间变换(Symmetry, Space Translation)	(6)
1.3.1 对称变换(操作)(Symmetry Translation(Operation))	(7)
1.3.2 对称变换的解析式	(8)
1.3.3 点对称变换(操作)	(9)
1.3.4 第一类操作和第二类操作的联系和区别	(15)
1.4 晶系及布喇菲点阵	(16)
1.4.1 空间点阵类型(晶系)	(17)
1.4.2 布喇菲点阵(Bravais Lattice)	(22)
1.5 点阵几何	(26)
1.5.1 点阵的阵点直线、方向指数(Directional Indices)	(26)
1.5.2 点阵的阵点平面及平面指数(Crystal-Plane Indices)	(29)
1.5.3 晶带(Zone)及晶带定律	(30)
1.5.4 六方(和三方)晶系的4轴坐标系的方向指数及面指数	(32)
1.5.5 倒易点阵(Reciprocal Lattice)	(35)
1.5.6 倒易矢量在晶体学中几何关系的应用	(41)
1.6 晶体投影	(44)
1.6.1 球面投影	(44)
1.6.2 极射投影	(45)
1.6.3 吴氏网(Wulff Net)和极网(Pole Net)	(46)
1.6.4 标准投影图、标准极图(Standard Projection)	(49)
参考书目	(51)
练习题	(51)
附录 1-I 对称元素符号	(55)
附录 1-II 任意晶系的晶面间夹角的计算程序	(56)
附录 1-III 计算和画出任意晶系任意晶面的标准投影图的程序	(58)
2 晶体结构(Crystal Structure)	(65)
2.1 晶体结构符号	(65)
2.2 金属单质的晶体结构	(66)

2.2.1	面心立方结构	(66)
2.2.2	体心立方结构	(68)
2.2.3	密排六方结构	(69)
2.3	非金属单质的晶体结构	(71)
2.4	同素异构性(Allotropy)	(73)
2.5	金属晶体中的原子大小	(75)
2.6	合金相的相结构	(75)
2.6.1	一次固溶体	(76)
2.6.2	中间相	(80)
2.7	晶体缺陷(Crystal Defect)	(93)
	参考书目	(94)
	练习题	(95)
3	相图 (Phase Diagrams)	(96)
3.1	单元系(One Component System)	(98)
3.2	二元系(Binary System)	(99)
3.2.1	单相平衡和两相平衡	(99)
3.2.2	三相平衡	(101)
3.2.3	恒压二元相图的中间相	(102)
3.2.4	恒压二元相图中相区的邻接关系	(104)
3.2.5	有序-无序转变以及磁性转变在相图上的表示	(105)
3.2.6	恒压二元相图举例	(105)
3.3	三元系(Ternary System)	(108)
3.3.1	三元系相图的成分表达	(109)
3.3.2	杠杆规则	(110)
3.3.3	单相平衡和两相平衡	(111)
3.3.4	三相平衡	(114)
3.3.5	四相平衡	(121)
3.3.6	生成化合物的三元系以及相图的简化分割	(132)
3.3.7	实际三元相图分析和应用举例	(132)
3.4	相图热力学	(140)
3.4.1	自由能函数的表达式	(141)
3.4.2	过剩吉布斯自由能的解析表达式	(142)
3.4.3	用图解法求化学势	(144)
3.4.4	用作吉布斯自由能曲线公切线的方法构造相图	(145)
3.4.5	过剩吉布斯自由能数值对相图形貌的影响	(152)
3.4.6	计算相图	(154)
3.4.7	相图合成法	(157)
	参考书目	(158)

练习题.....	(158)
附录 3-1 以规则溶剂模型计算固相和液相平衡线的程序	(165)
4 金属和合金中的扩散(Diffusion in Metals and Alloys)	(169)
4.1 扩散机理(Mechanisms of Diffusion)	(169)
4.1.1 间隙机制(Interstitial Mechanisms)	(169)
4.1.2 空位机制(Vacancy Mechanisms)	(170)
4.1.3 换位机制(Exchange Mechanisms)	(171)
4.2 扩散的宏观理论(Macroscopic Theory of Diffusion)	(171)
4.2.1 参考系(Reference Frame)	(171)
4.2.2 流量和力之间的关系	(172)
4.2.3 菲克定律(Fick's Law)的一般表达式	(173)
4.2.4 二元系的扩散	(174)
4.2.5 扩散方程的解	(179)
4.3 扩散的微观理论(Microscopic Theory of Diffusion)	(194)
4.3.1 原子热运动与扩散系数	(194)
4.3.2 随机行走(Random Walk)与扩散距离	(195)
4.3.3 相关效应(Correlation Effect)	(196)
4.3.4 扩散系数的微观意义	(197)
4.4 高扩散率的通道(High-Diffusivity Path)	(201)
4.4.1 沿晶界扩散	(201)
4.4.2 沿位错扩散	(202)
4.4.3 沿表面扩散	(203)
4.4.4 高扩散率通道网络	(203)
4.4.5 多相二元合金的扩散	(204)
4.5 三元合金中的扩散	(208)
4.6 影响扩散系数的因素	(209)
4.6.1 温度的影响	(210)
4.6.2 压力的影响	(210)
4.6.3 组元特性	(211)
4.6.4 组元浓度	(212)
4.6.5 第三组元	(212)
4.6.6 晶体结构	(213)
4.6.7 晶体缺陷	(214)
参考书目	(214)
练习题.....	(214)
附录 4-1 误差函数 $\text{erf}(\beta)$ 表(β 值由 0 到 2.7)	(217)
附录 4-2 求钢板渗碳浓度分布例子的计算程序	(218)

5 凝固(Solidification)	(220)
5.1 凝固的热力学条件	(221)
5.1.1 平衡熔点(Equilibrium Melting Temperature)	(221)
5.1.2 压力对熔点的影响	(222)
5.1.3 曲率(Curvature)对熔点的影响	(223)
5.2 形核(Nucleation)	(223)
5.2.1 均匀形核(Homogeneous Nucleation)	(224)
5.2.2 非均匀形核(Heterogeneous Nucleation)	(227)
5.3 晶核的长大	(229)
5.3.1 液固界面的结构	(229)
5.3.2 晶核长大机制	(231)
5.4 凝固中的热输运	(234)
5.4.1 传热(Heat Transfer)的三种方式	(235)
5.4.2 热传导方程	(236)
5.4.3 凝固时界面的热能平衡	(236)
5.4.4 凝固时热传导方程求解的简单例子	(237)
5.5 单相固溶体凝固	(239)
5.5.1 平衡分配系数(Equilibrium Partition Coefficient)	(239)
5.5.2 平衡凝固与非平衡凝固(Equilibrium and Nonequilibrium Solidification)	(239)
5.5.3 界面前沿的溶质原子再分布	(241)
5.5.4 区域提纯(Zone-Refining)	(245)
5.6 液/固相界面形貌(Solid-Liquid Interface Morphology)	(246)
5.6.1 纯物质凝固时液/固相界面的稳定性	(246)
5.6.2 合金凝固时液/固相界面的稳定性	(247)
5.7 凝固微观组织	(252)
5.7.1 强制性生长和自由生长	(252)
5.7.2 胞晶的形成(Cell Formation)	(253)
5.7.3 胞状树枝晶(Cellular Dendrite)及柱状树枝晶(Columnar Dendrite)	(254)
5.7.4 自由树枝晶	(254)
5.7.5 凝固参数和微观组织形态之间的关系	(254)
5.8 共晶凝固和包晶凝固	(257)
5.8.1 共晶的凝固(Eutectic Solidification)	(257)
5.8.2 包晶凝固(Peritectic Solidification)	(265)
5.9 铸锭的凝固	(266)
5.9.1 铸锭的宏观组织	(266)
5.9.2 凝固时的体积变化以及气孔、夹杂的形成	(268)

5.9.3 铸锭组织的控制	(269)
5.10 偏析(Segregation)	(269)
5.10.1 显微偏析	(270)
5.10.2 宏观偏析	(270)
5.11 熔焊(Fusion Welding)	(272)
5.12 特殊凝固工艺	(274)
5.12.1 快速凝固(Rapid Solidification Process)	(274)
5.12.2 连续铸造(Continuous Casting)	(275)
参考书目	(275)
练习题	(276)
6 位错(Dislocations)	(278)
6.1 单晶体滑移	(278)
6.1.1 滑移要素- 滑移系(Slip System)	(278)
6.1.2 滑移带(Slip Band)和滑移线(Slip Line)	(279)
6.1.3 施密特(Schmid)定律	(280)
6.2 位错基本概念	(281)
6.2.1 理论切变强度(Theoretical Shear Strength)的估算	(281)
6.2.2 位错概念的引入	(283)
6.3 位错的几何形态	(284)
6.3.1 刃位错(Edge Dislocation)	(284)
6.3.2 螺位错(Screw Dislocation)	(285)
6.3.3 混合位错(Mixed Dislocation)	(285)
6.3.4 柏氏回路及柏氏矢量(Burgers Circuit and Burgers Vector)	(285)
6.3.5 位错核心结构	(288)
6.3.6 位错的观察	(290)
6.4 在弹性介质中的位错(Dislocation in Elastic Media)	(291)
6.4.1 直位错的应力场(Elastic Field of a Straight Dislocation)	(291)
6.4.2 位错线的能量(Energy of a Straight Dislocation)	(293)
6.4.3 位错受力(Forces on Dislocation)	(295)
6.4.4 映像力(Image Force)	(298)
6.4.5 位错线一般形状与各向异性介质	(299)
6.5 位错运动	(300)
6.5.1 位错滑动(Glide)和滑移(Slip)	(300)
6.5.2 交滑移(Cross Slip)	(303)
6.5.3 位错的滑移速度	(303)
6.5.4 位错攀移	(304)
6.5.5 位错运动引起的塑性变形	(306)
6.6 位错的产生和增殖	(306)

6.6.1	位错的起源(Origin of Dislocation)	(306)
6.6.2	在应力集中处位错的非均匀形核	(307)
6.6.3	位错的增殖(Dislocation Multiplication)	(307)
6.7	在整体中的位错	(309)
6.7.1	位错间的长程交互作用(Interaction Between Dislocations)	(309)
6.7.2	位错间的短程交互作用	(312)
6.7.3	带割阶的位错的滑移	(314)
6.7.4	位错塞积群(Dislocation Pile-up Group)	(315)
6.8	特殊晶体结构中的位错	(316)
6.8.1	fcc 金属	(317)
6.8.2	hcp 金属	(324)
6.8.3	bcc 金属	(327)
6.8.4	有序合金(Ordered Alloy)	(330)
6.9	位错和溶质原子的交互作用	(333)
6.9.1	位错和溶质原子的弹性交互作用	(334)
6.9.2	位错与溶质原子的静电交互作用	(335)
6.9.3	位错与溶质原子的化学交互作用	(335)
	参考书目	(335)
	练习题	(336)

7 晶态固体的表面和界面

(Surfaces and Interfaces in Crystalline Solids)	(339)
7.1 晶体表面	(339)
7.1.1 静态表面原子状态和表面结构	(339)
7.1.2 动态表面原子状态	(342)
7.1.3 表面热力学参数和表面能	(343)
7.1.4 晶体外形——Wulff 定律	(344)
7.1.5 极低温度(0K)的表面张力计算	(345)
7.1.6 表面吸附及分凝	(346)
7.2 晶粒界(Grain Boundary)	(348)
7.2.1 小角度晶界的位错模型	(349)
7.2.2 小角度界面的能量	(352)
7.2.3 晶界结构的一般几何理论	(353)
7.2.4 共格孪晶界(Coherent Twin Boundary)	(361)
7.2.5 大角度晶界的晶界能	(361)
7.2.6 晶界平衡偏析(Equilibrium Segregation)	(362)
7.2.7 晶界迁移	(364)
7.3 相界面(Phase Boundary)	(372)
7.4 多晶体和多相材料中的平衡	(375)

7.4.1 多晶体中的平衡形貌	(375)
7.4.2 相分布	(378)
参考书目	(379)
练习题	(379)

8 晶体的塑性形变(Plastic Deformation of Crystals) (382)

8.1 滑移的进一步讨论	(382)
8.1.1 关于临界分切应力	(382)
8.1.2 交滑移(Cross-Slip)	(383)
8.1.3 多系滑移(Polyslip)	(383)
8.1.4 在拉伸和压缩时晶体的转动	(385)
8.2 起始塑性形变及流变应力	(386)
8.3 单晶体的应力-应变曲线及加工硬化	(390)
8.3.1 应力-应变曲线	(390)
8.3.2 加工硬化理论	(392)
8.4 形变孪生(Deformation Twinning)	(393)
8.4.1 孪晶几何(Geometry of Twin Formation)	(394)
8.4.2 六方结构晶体中的孪生	(396)
8.4.3 体心立方结构晶体中的孪晶	(398)
8.4.4 面心立方结构晶体中的孪生	(399)
8.4.5 孪生的位错机制	(399)
8.4.6 孪生的一般特点	(400)
8.5 扭折带(Kink Band)和形变带(Deformation Band)	(402)
8.5.1 扭折带	(402)
8.5.2 形变带	(403)
8.6 多晶体的塑性形变	(405)
8.6.1 多晶体形变的特点	(405)
8.6.2 形变过程的宏观应变协调	(406)
8.6.3 形变过程的微观应变协调与微观组织变化	(408)
8.6.4 影响冷形变金属和合金微观组织结构的因素	(412)
8.6.5 形变过程宏观组织的变化	(412)
8.7 形变织构(Deformation Texture)	(414)
8.7.1 晶体取向的描述	(414)
8.7.2 取向分布的描述	(415)
8.7.3 形变织构的类型	(417)
8.8 复相合金的塑性形变	(422)
8.9 复合材料的形变	(423)
8.10 形变后的残余内应力	(424)
参考书目	(425)

练习题	(425)
9 回复和再结晶(Recovery and Recrystallization)	(428)
9.1 回复	(429)
9.1.1 储存能的释放(Release of Stored Energy)	(429)
9.1.2 电阻和密度的回复(Recovery of Resistance and Density)	(431)
9.1.3 机械性能的回复(Recovery of Mechanical Properties)	(433)
9.1.4 回复动力学(Recovery Kinetics)	(433)
9.1.5 回复过程结构的变化	(436)
9.2 再结晶	(441)
9.2.1 再结晶的基本规律	(441)
9.2.2 再结晶动力学	(442)
9.2.3 再结晶和回复的关系	(447)
9.2.4 再结晶的形核	(447)
9.2.5 再结晶核心的长大	(451)
9.2.6 第二相粒子的作用	(451)
9.2.7 再结晶时的脱溶	(453)
9.3 晶粒正常长大及二次再结晶	(454)
9.3.1 晶粒正常长大	(454)
9.3.2 退火孪晶	(459)
9.3.3 晶粒的非正常长大	(460)
9.4 再结晶织构(Recrystallization Texture)	(461)
9.4.1 典型金属和合金的再结晶织构	(461)
9.4.2 晶粒长大时织构的发展	(462)
9.4.3 再结晶织构理论	(463)
9.5 热加工过程的回复和再结晶	(464)
9.5.1 动态回复	(464)
9.5.2 动态再结晶	(465)
参考书目	(469)
练习题	(469)
10 固态转变(Transformations in Solids)	(471)
10.1 相变驱动力(Driving Forces of Phase Transformation)	(472)
10.1.1 纯组元多形性相变的驱动力	(472)
10.1.2 脱溶(Precipitation)转变的驱动力	(472)
10.2 相变的形核	(473)
10.2.1 形核的驱动力和核心成分	(473)
10.2.2 亚稳平衡过渡相的形成	(475)
10.2.3 形核理论	(476)

10.2.4	界面能的作用	(477)
10.2.5	应变能的作用	(478)
10.2.6	非均匀形核	(480)
10.2.7	随时间变化的形核速率	(484)
10.3	长大过程	(485)
10.3.1	界面过程控制的长大	(486)
10.3.2	长程扩散控制的长大	(489)
10.3.3	长大时界面的不稳定性	(493)
10.4	相变动力学	(493)
10.5	合金脱溶	(495)
10.5.1	脱溶贯序	(495)
10.5.2	空位在脱溶过程中的作用	(498)
10.5.3	颗粒粗化—Ostwald 熟化	(498)
10.5.4	时效硬化(Age Hardening)	(500)
10.6	不连续反应——在移动界面上的反应(Discontinuous Reactions— Reactions at a Moving Interface)	(501)
10.6.1	在移动晶界上的反应——共析转变	(501)
10.6.2	不连续脱溶(胞状脱溶)(Discontinuous precipitation)	(503)
10.7	块型转变(Massive Transformation)	(504)
10.8	连续型转变(Continuous Transformations)	(506)
10.8.1	调幅分解(Spinodal Decomposition)	(506)
10.8.2	有序-无序转变(Ordered-disordered Transformation)	(509)
10.9	按长大(生长)过程特征对相变(转变)的分类	(512)
	参考书目	(512)
	练习题	(513)

附录 晶体学点群和空间群(Crystallographic Point Group and Space Group) (516)

1	群的概念及群的基本性质	(516)
2	点群的描述和图示	(517)
3	点群的推导方法	(518)
4	确定(推导)物体点群的程序图	(528)
5	空间群概念	(529)
6	点式空间群	(530)
7	非点式空间群	(535)
8	空间群的点群和一般等效位置	(537)
9	空间群的推导方法	(537)
10	空间群符号	(539)
11	国际表简介	(540)

参考书目.....	(541)
练习题.....	(541)

1 晶体学(Crystallography)

现代使用的材料绝大部分是晶态(Crystalline)材料。晶态材料包括单晶材料、多晶材料、微晶材料和液晶材料等。我们日常使用的各种金属材料大部分是多晶材料。

人们对晶体的认识是从天然晶体开始的。由于天然晶体具有规则外形和宏观对称性,因此,最初人们认为只有规则外形的天然矿物才是晶体。到了20世纪初,发现了晶体X射线衍射现象,使人们能从微观更深的层次上来认识和研究晶体,间接地证明了晶体中的原子(分子)的规则排列。现代更可以用高分辨率电镜直接观察晶体中原子的规则排列,图1-1是用高分辨率电镜(High Resolution Electron Microscopy, HREM)观察硅晶体(110)面的原子

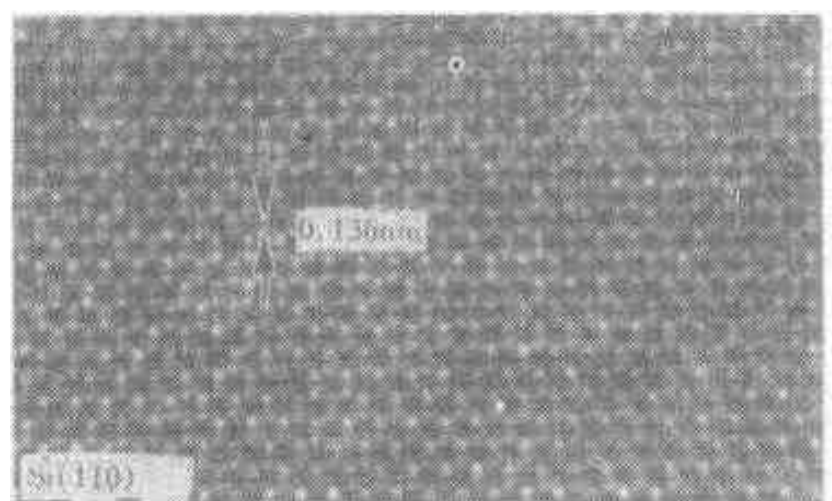


图1-1 用高分辨率电子显微镜观察硅的(110)面原子排列

排列情况。现在已经明确知道,物质结晶状态的本质特征是:结构基元(Motif,可以是原子、分子或络合离子)在空间呈不随时间变化的规则的三维周期排列。这一本质特征决定了晶体的宏观、微观特征和物理性质。

人们在对晶体的研究中总是把晶体的构造、生长和性质作为一个统一的综合问题来研究。通常用各种衍射方法、晶体化学方法、计算数学方法、对称性理论方法对晶体结构和实际晶体结构进行研究。在此基础上进一步研究晶体的生长、合成以及晶体物理问题。这些研究涉及到分子生物、固体物理、金属学、矿物学及聚合物等广泛领域。对晶体结构以及晶体生长进行的综合研究,可以获得控制组分和实际结构的知识,从而可以用各种手段来控制晶态材料的性质,据此还能探索具有非常宝贵性质的新晶体。事实上,对晶体的综合研究已经使人们制成了并且正在发展着一大批结构材料及功能材料。

从上面的叙述可知,晶体科学既是很多学科的基础,又是很多学科的边缘和交叉,它包含广泛的内容:(1)晶体几何学(Geometrical Crystallography),研究晶体的外表几何形状及它们之间的规律性;(2)晶体结构学(Crystallography),研究晶体内部质点排列的规律性以及晶体结构的不完整性;(3)晶体生成学(Crystallogeny),研究天然以及人工晶体的发生、成长和变化过程及其机制;(4)晶体物理学(Crystallophysis),研究晶体的光学、电学、力学等物理性质以及和它们相关的结构对称性;(5)晶体化学(Crystallochemistry),研究晶体的化学组成和晶体结构与晶体物理化学性质间的关系。晶体学内容如此广泛,使得应用晶体学的各个学科大都只根据各自的需要选择其中的部分内容作为自己的专业知识。在本章主要讨论晶体结构学中的基本知识,其它一些内容例如晶体结构的不完整性、晶体生成学将在其他章节讨论。另外的一些内容例如研究晶体的衍射法、晶体物理性能等将在其它课程中讨论。

1.1 结晶状态及晶体的宏观特性

前已述及,物质结晶状态的本质特征是:结构基元在空间呈不随时间变化的三维周期排列,它决定了晶体的宏观和微观物理性质。不具有这种特性的物质例如石蜡、玻璃等是非晶态物质。有一些有机高聚合物,它们的结构基元具有一维或二维的近似长程有序排列,其性质介于晶体和非晶体之间,这种物质称为液态晶体,简称**液晶(Liquid Crystal)**。晶态物质可以由多个晶体组成,由许多取向不同单晶体——晶粒随机排列的组合称**多晶体(Polycrystal)**,各个晶粒之间有晶界分隔开。当晶粒尺度很小(约为微米级)时称为**微晶(Crystallite)**。

为什么晶体结构会呈三维周期排列?这是因为原子间的交互作用力主要是键力,除了离子键基础上的静电力之外,还存在着其它类型如金属键、共价键以及范德瓦尔键等。每一种实际晶体中,各种键结合的机制都会存在,但在不同晶态物质中它们的相对贡献是不同的。虽然定量分析原子键合力十分困难,但我们可以用一个简单的双原子模型示意地描绘这些力的本性。如果2个原子相距无穷远,则原子间的作用力等于零,把这时的势能作为能量的参考态,即

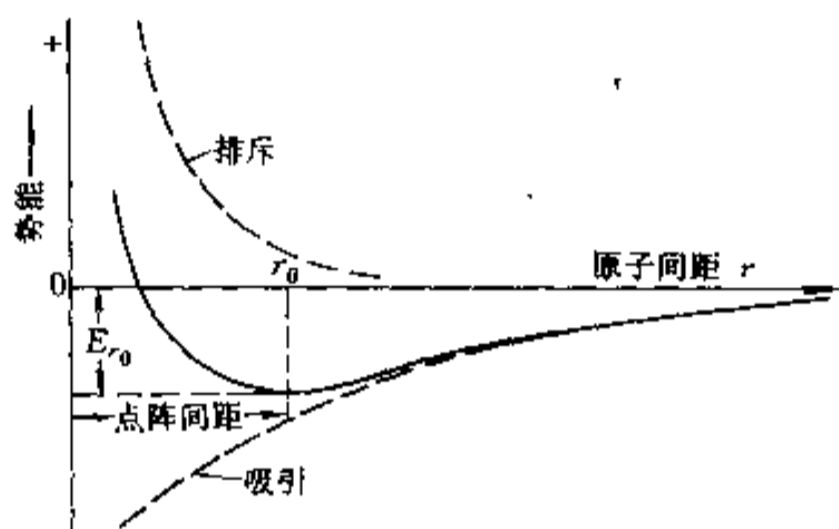


图 1-2 势能随原子间距的变化

为零值。当2个原子互相靠近,开始时引力为主要因素,由它引起的势能是负的,并且随距离减小其绝对值加大。当2个原子靠得很近时,原子核间的斥力变得重要了,它引起的势能是正的,势能随原子间距的减小而急剧增大。这样,总的势能将会在某一间距 r_0 时出现最小值(势阱),如图 1-2 所示。所以,在热力学零度下,原子按最低能态对应的间距周期排列。当不是热力学零度时,晶体中的原子处于热振动状态。由于势阱的非对称性,原子热振动振幅和非简谐性随温度升高而增大,非简谐性使原子间距加大。随着原子振动加大,原子间的距离 r_0 增大,即势能愈来愈高,到一定距离后,原子便不能处在由键力维持的固定周期位置上,从而出现液态。当振动动能超过键合能时,原子不再可能维持凝聚状态。由此看来晶态和非晶态都可以在一定条件下相互转化,当降低温度时,凝聚和晶化是必然的趋势。

晶体中结构基元的三维周期排列使晶体在宏观上具有一些共同的性质,它们是:

(1) 晶体的棱角

天然晶体的规则外形(具有棱角的表面)是晶体内部结构规律的反映,虽然有些晶体因受形成条件的限制,不具有规则外形,但是只要在平衡条件下,任何晶体都会长成规则的几何外形。通过晶体的溶解和蒸发等与晶体生长相反的过程也可以显现规则的有棱角的表面。面和棱的存在以及它们之间的规则性是晶体的宏观特性之一。晶体自发生长成规则几何外形的性质称**自限性**。晶态多而体的类型并不是太多的,并且它们的而间交角有严格的相互关系。如果取同一种晶态的几块晶体,在空间中把它们的一些面平行地放置(图 1-3),这些互相平行的而之间的夹角是守恒的。这些平行的面称为对应面,对应而的这种关系称为面角守恒定律。

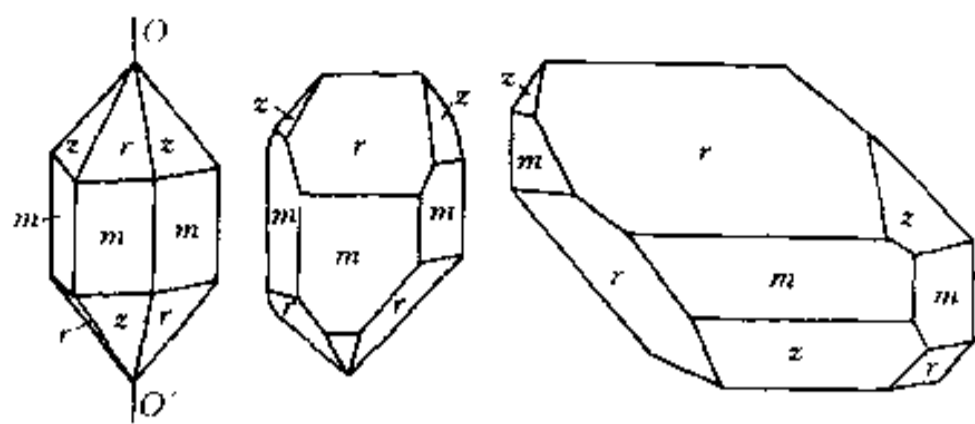


图 1-3 三块对应面发展不同的石英晶体

(2) **均匀性(Homogeneity)** 晶态物质任意部分的所有性质是完全相同的,这就是均匀性。晶态物质的均匀性使得可以把它们看作是连续物质,允许我们不使用间断的原子结构的概念来唯象地描述它们的许多物理性质。

(3) **各向异性(Anisotropy)** 晶体的性质可以是标量(例如相对密度、热容量等)、矢量(例如热导率、磁导率、光折射率等)或更普遍情况下的张量(例如介电系数、弹性系数、扩散系数等)。标量性质和晶体的位向无关,即与坐标的取向无关,这些性质是各向同性的;而矢量和张量性质则完全取决于在晶体中的方向,即在晶体中不同方向上这些性质是不同的,这种依赖关系就是各向异性。除了单晶体外,在液晶以及在天然和合成的聚合物中都存在各向异性。各向异性并非是在一切方向上性质都不相同,相反,在某些不同的、不连续变化的或间断的方向上,存在着有规律的等同性。如果是多晶体,由于晶粒取向在空间随机分布,因而从宏观上讲,晶粒的各向异性被“平均”或“淹没”了,整体显出了“各向同性”,这种现象称为伪各向同性。

(4) **对称性(Symmetry)** 如前所述,晶体的各向异性是指晶体的性质在某些不同的、不连续变化或间断的方向上存在着有规律的等同性,这恰是晶体对称性的表现。以图 1-3 中的石英晶体为例,将第一块晶体沿 $O-O'$ 轴转 120° 或 240° ,它的外形和原来的完全重合,这就是对称性。对称性的概念是自然科学中最普遍最基本的概念之一,它贯穿于整个晶体学研究中,是晶体学的基础。关于对称性的概念,在 1.3 节将作详细讨论。

1.2 点阵、晶体结构(Lattice, Crystal Structure)

晶体是由结构基元在空间呈不随时间变化的规则的三维周期排列而形成的,因此,研究晶体微观结构的首要任务就是研究周期排列的规律性。在研究结构基元周期排列的规律性时,结构基元本身的形状就不重要了,往往把它抽象为 1 个几何点。这样,结构基元的三维周期排列就被抽象为点的三维周期排列。研究结构基元的三维周期排列规律就可以转化为研究点的三维周期排列规律。

现在再来严格地讨论一下如何把 1 个晶体结构抽象为点的阵列。我们把晶体结构看成是结构基元组成的空间图案,这些图案基元按一定的周期平移能自身重合(在以后的讨论将会知道,这叫作平移对称)。若把每个基元抽象为 1 个点,显然,这些点也必须具有这种平移重合的特性。所以,在每个基元上选取的点,它们各自的物理和几何环境应该完全相同,这些点称为**等同点(Equivalent Point)**。仔细考察图 1-4(a)给出的图案,图案中有两种几何形貌

的花。这两种花的环境是不相同的,所以不能把每一朵花看作是1个结构基元,但相邻2朵不同形貌的花的组合却是1个结构基元。由各个基元中的等同点(例如图中A点以及在各基元中和它对应的点)组成的阵列就是这个图案的点阵(如图1-4(b)所示)。不论在基元中如何选取点,它和在其它基元中与它对应的等同点所构成的点阵都是相同的。例如图中的A和A',B和B'等点,它们的对应点抽象出来的点阵也和图1-4(b)的一样。现在可以对空间点阵(Space Lattice)下一个完整的严格的定义:在空间由点排列成的无限阵列,其中每一个点都和其它所有的点具有相同的环境,这种点的排列就称为空间点阵。

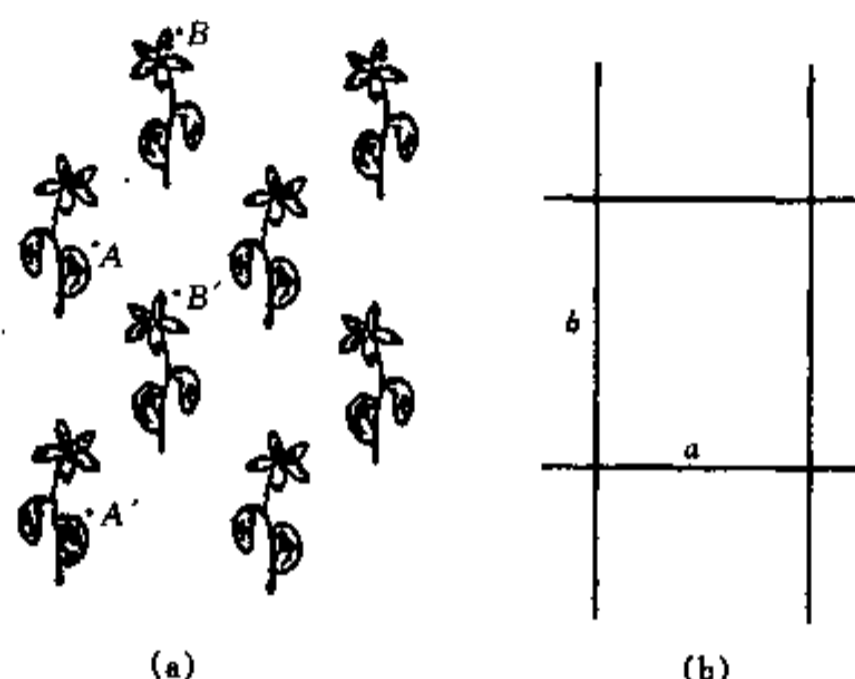


图 1-4 二维图案以及由它抽象出来的二维点阵

点阵中任意2个点连接的矢量称为点阵平移矢量(Lattice Translation Vector)。根据点阵的平移对称性,可以选取初基矢量(Primitive Translation Vector 简称基矢)来描述点阵平移矢量或点阵中的任意点。

对于一维点阵,选取连接最近邻的2个点的矢量作为初基平移矢量 a (它只包含1个点),点阵的任意点 r (用从原点到这点的矢量 r 表示,它也是平移矢量)可以用这个基矢来描述

$$r = pa \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (1-1)$$

应该注意,上面的描述和选取原点无关,无论原点如何选取,点阵是不会改变的。

对于二维点阵,则必须选择2个不共线的方向上连接最近邻点的矢量 a, b 作初基矢量来描述点阵,这2个基矢构成的平行四边形称为初基胞(Primitive Cell, 它只包含1个点)。点阵的任意点(任意平移矢量 r)可以选取任意阵点作原点用2个基矢来描述

$$r = p_1 a + p_2 b \quad p_1, p_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (1-2)$$

基矢的选择方式不是惟一的。例如图1-5的二维点阵中所有阴影平行四边形的2个非平行边都可以是基矢。但是,并不是由原点到2个最近邻点的非共线矢量都可以是基矢的,即并不是由原点到最近邻点的2个矢量所构成的平行四边形都是初基胞,例如图1-5中由AC和AB构成的平行四边形就不是初基胞,它的2个非平

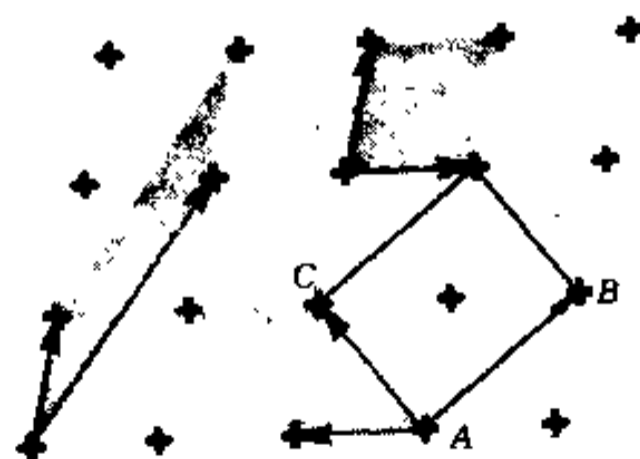


图 1-5 二维点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

行边就不是基矢。因为这个平行四边形中间包含了阵点(即它包含不止一个点),这个阵点以及和它等价的阵点不可能用(1-2)式来描述。

对于三维点阵,可以选择非共面、非共线的3个方向上的最近邻点的矢量 a, b, c 来描述点阵。这3个基矢构成的平行六面体也称为初基胞(它只包含1个点)。点阵中任一点(任一平移矢量 r)可以选定任一阵点作原点用这3个基矢来描述

$$r = p_1 a + p_2 b + p_3 c \quad p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (1-3)$$

同样,基矢的选择方式不是惟一的。图1-6描述了空间点阵中的几种选取初基胞的方法。但是,如果选择的平行六面体内部包含了阵点,以这个平行六面体的3个非平行边作为矢量是不可能用(1-3)式来描述空间的所有点(所有平移矢量)的,因而它们不能作为基矢,这个平行六面体也不是初基单胞。

根据上面的讨论,不论是一维、二维或三维点阵,初基胞及初基矢量选择的原则是:初基单胞(又称P单胞,对二维点阵简化为1个平面,对一维点阵简化为1个线段)只包含1个阵点,初基胞的非平行边是初基矢量。根据这个原则,初基胞必有如下性质:(1)每一个初基胞只包含1个阵点;(2)以1个阵点作原点,以初基胞作周期平移,可以覆盖整个点阵;(3)不管初基胞如何选择,它们的体积(二维的是面积,一维的是线段长)相等。

综合以上的讨论,一个无限的点阵 $T(r)$ 可以表达为

$$\begin{aligned} T(r) &= \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3=-\infty}^{\infty} \delta(x_1 - p_1 a, x_2 - p_2 b, x_3 - p_3 c) \\ &= \sum_{p_1, p_2, p_3=-\infty}^{\infty} \delta(r' - r_{p_1, p_2, p_3}) \end{aligned} \quad (1-4)$$

式中 r' 是从原点引的任意矢量,它的端点不一定是阵点,当端点是阵点时 δ 函数等于1,在其它处为零。上式表示了点阵中所有阵点的集合。

现在再回过头来看一下点阵中那些包含不止1个阵点的平行六面体(平行四边形),这些都是非初基胞,称它们为**复式初基胞(Multiple Primitive Cell)**。虽然构成这种初基胞的基本

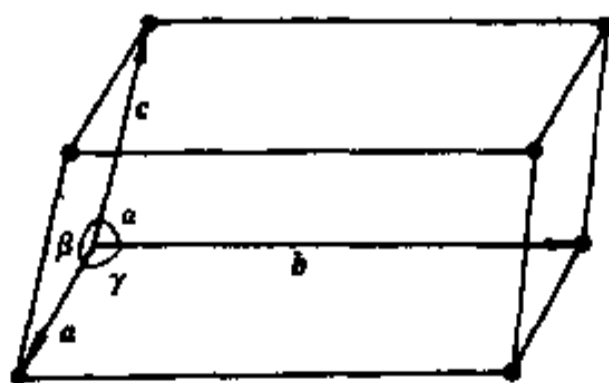


图1-7 晶体点阵常数示意说明

矢量不能按(1-3)式完全描述点阵的阵点,但是,有时为了更好地显示晶体的对称性,会选取这类复式初基胞来描述点阵(在1.5节讨论)。单胞的3个矢量(3个棱) a, b, c 的长度 a, b, c 以及3个棱之间的夹角 $\alpha(\angle bc), \beta(\angle ca), \gamma(\angle ab)$ 这6个参数(参看图1-7)称为**点阵常数(Lattice Parameter)**,它们是描述单胞特征的基本参数。

既然点阵是由晶体的结构基元抽象出来的,反过来

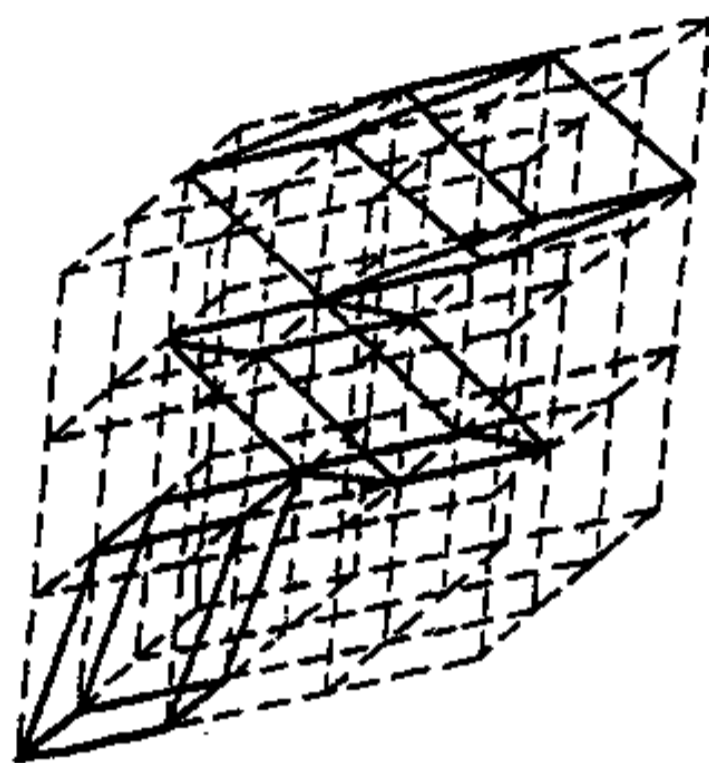


图1-6 空间点阵及初基胞
(初基矢量)的选取

说,可以由下式来说明点阵和晶体结构的关系:

$$\text{点阵} + \text{结构基元} = \text{晶体结构}$$

晶体结构是具有物质内容的空间点阵结构,如果晶体是由完全相同的原子组成,则每个原子就是 1 个结构基元,原子可以一一对应地和阵点重合。如果晶体结构基元由 1 个以上原子(同种或不同种原子)构成,则每 1 个结构基元的相应等价的原子都可以作为等同点抽象构成点阵,而不是由所有的原子作为等同点抽象来构成点阵。例如,氯化钠晶体(图 1-8)是 Na^+ 和 Cl^- 按一定几何规律排列成的,每 1 个 Na^+ 周围都有 6 个 Cl^- ,而每 1 个 Cl^- 周围也同样都有 6 个 Na^+ 。显然, Na^+ 和 Cl^- 周围的物理环境是不相同的,因此,单个 Na^+ 或单个 Cl^- 不是结构基元。若把 1 个 Na^+ 和相邻的 1 个 Cl^- 结合起来却可以是结构基元。所以,任意用 Na^+ 或 Cl^- 作为等同点抽象构成的点阵(如图 1-8 的虚线或实线)才是氯化钠晶体的空间点阵。这两种方式抽象的点阵是相同的。

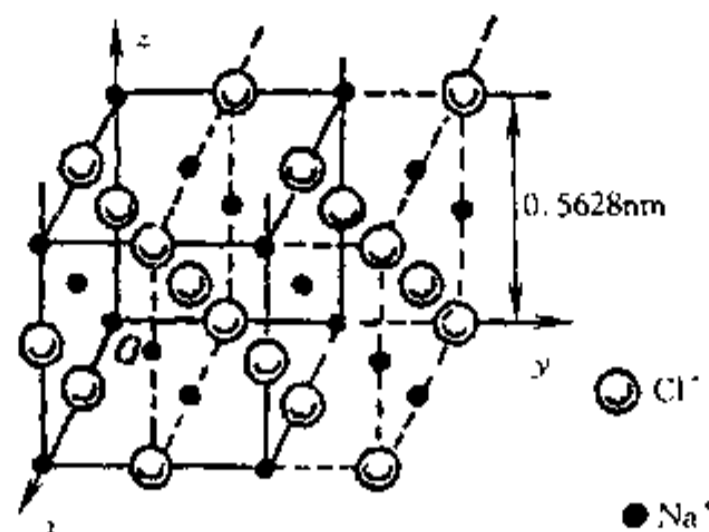


图 1-8 氯化钠晶体结构

每种晶体都有它特有的结构,但不同种类晶体(具有不同结构基元)可以有同种类型的空间点阵。例如,氯化钾、氯化锂的晶体结构和氯化钠的相似,它们可以看作是以 K^+ 或 Li^+ 取代氯化钠晶体结构中的 Na^+ 。显然,它们抽象所得到的点阵类型是完全相同的。

1.3 对称性,空间变换(Symmetry, Space Translation)

在讨论点阵时,已经明显地看到点阵都具有一定的对称性。事实上,自然界广泛地存在对称现象。原子、分子、植物、动物、人和机器以及许多艺术品都具有对称性,自然界规律也具有对称性。对称性基本上是在晶体学上发展并在逻辑上完善起来的,对称性理论是晶体学的基础。现在,对称性理论已扩展到非晶态物体中。

对称性是一种数学的规律性,所用到的数学是群论。在这一章中我们不系统地用群论来讨论对称性理论,只介绍对称性的基础概念,介绍点对称操作和相应的变换。把这些概念作为讨论晶体点阵的晶系和布喇菲点阵的基础。在本书最后的附录中将分别讨论晶体学点群和空间群。

任何物体(几何图形、晶体、函数)都可以在描述它的变量空间对它的整体作适当的变换,如果这种变换使物体本身重合(即它在变换后不变亦即转换成自己),这样的物体就是对称的,这样的变换就是**对称性变换**。物体变换成自身意味着物体某部分变换后和另一部分重合,这就是说物体具有(或可以划分成)**等同部分**。前面讨论晶体结构时说过,结构基元可以看作是等同部分。但是,等同部分的等同性可因考察的方面和层次而不一定相同。例如有些物体各部分几何等同而物理性质不一定等同。根据上面的叙述,对称性还可以有另外的一种说法:**物体可以分割成等同的部分**。具有等同部分这一概念是很重要的,但是,这些部分本身一般是非对称的(例如图 1-3 中的一种花与其它同类的花就是等同部分,但花本身并非具有对称性)。这些等同部分的相对位置是有规律的,经过适当变换可以重合。

概括地说对称性就是在描述物体变量的空间中物体经过某种变换后的不变性。

1.3.1 对称变换(操作)(Symmetry Translation (Operation))

上一节提到的对称变换实际上就是一种对称操作。从几何意义考察物体的对称性就是考察变换前后物体是否自身重合,如果重合了,这种变换就是一种对称操作。每一点的空间坐标有3个变量: x_1, x_2 和 x_3 ,以矢量 $\mathbf{r}(x_1, x_2, x_3)$ 表示。以 g 表示对空间坐标 \mathbf{r} 的变换,变换后的空间坐标变为 \mathbf{r}'

$$g[x_1, x_2, x_3] = x'_1, x'_2, x'_3; \quad g[\mathbf{r}] = \mathbf{r}' \quad (1-5)$$

上式的意义是由给定坐标 x_i 获得 x'_i 的方法。 g 可以作用在全部变量上,也可以作用在部分变量上。

如果物体 F 在 g 作用于它的变量后所得的结果不变,即

$$F[x_1, x_2, x_3] = F(g[x_1, x_2, x_3]) = F(x'_1, x'_2, x'_3) \\ F(\mathbf{r}) = F(g[\mathbf{r}]) = F(\mathbf{r}') \quad (1-6)$$

称 F 是对称物体, g 是对称变换(操作)。从广义上看, \mathbf{r} 可以是描述物体的任何变量,这时 \mathbf{r} 就可能不止是三维,而是三维以上的多维空间矢量。

对于每一个从 \mathbf{r} 到 \mathbf{r}' 的对称变换 g ,总存在一个从 \mathbf{r}' 到 \mathbf{r} 的逆变换 g^{-1} ,即

$$g^{-1}[\mathbf{r}'] = \mathbf{r} \quad (1-7)$$

逆变换也是对称变换。

对一个物体可以有若干个对称操作,根据式(1-5)和式(1-6)可知,由2个或更多个相继的相同或不同的对称操作构成的操作也是对称操作。对给定的物体的对称操作的集合就是**对称群(Symmetry Group)**。对称变换式(1-5)和式(1-6)可以有两种完全等价的解释:一种是在操作作用下,物体空间各点和全部位矢都相对一组固定参考轴移动;另一种是保持物体空间各点和全部位矢都固定不动而使坐标移动。前者是**主动操作(Active Operation)**,后者是**被动操作(Passive Operation)**,我们只采用主动操作。若采用主动操作,式(1-5)中的 x_i 和 x'_i 是在各个轴(X_1, X_2, X_3)都固定的系统中的坐标。若采用被动的操作,则物体固定而把参考轴从 X 转移到 X' 。很明显,主动操作变换正好是坐标系正变换的逆变换: $G[\mathbf{r}] = g^{-1}[\mathbf{r}]$ 。

点 \mathbf{r} 通过对称变换 $G[\mathbf{r}]$ 获得点 \mathbf{r}' ,这2个点称为对称的等同点。空间物体可看作是点的集合,经对称变换前后点的集合会完全重合。对称变换保持空间的度规性质不变,它是一种等体积变换,变换过程中空间不延伸,不扭曲,任何2点间距离保持不变。讨论空间的对称变换时,应采用1个不对称的实体作为对象,因为有任何对称性的实体经某些对称变换后仍会处在原处(例如1个球体,通过球心的任何轴,作任何角度的转动都留在原处),而使这些操作被淹没。现取不对称的四面体来讨论。取2个任意位置的等同的不对称的四面体 $ABCD$ 和 $A'B'C'D'$ (图1-9(a)),因为它们是等同的,所以它们的6个对应边完全相等。为了使 $ABCD$ 和 $A'B'C'D'$ 重合,进行如下操作:平移 $A'B'C'D'$ 使 A' 和 A 重合(图1-9(b)),绕 A 转动四面体使 B' 和 B 重合(图1-9(c)),绕 AB 转动使 C' 和 C 重合(图1-9(d))。再看另一种操作:绕图1-9(b)中 ABC 和 $A'B'C'$ 面的交线 q 转动使 B', C' 同时与 B, C 重合。三角形 ABC 与 $A'B'C'$ 重合后, D' 只可能有两种位置:和 D 重合;相对 ABC 和 D 成镜面位置(图1-9(d))。前者已经获得了四面体的空间对称变换,后者再经过 D' 相对 ABC 面作镜面反映才获得四面体的空间对称变换。通过这个例子可以看出,任何保持空间度规的变换都可以分解为平移、旋转、反映或这些变换的组合。只包含平移和旋转变换及其组合的变换称为**第一类变**

换或本征运动或简称运动,包含反映变换的称为**第二类变换**或非本征运动。

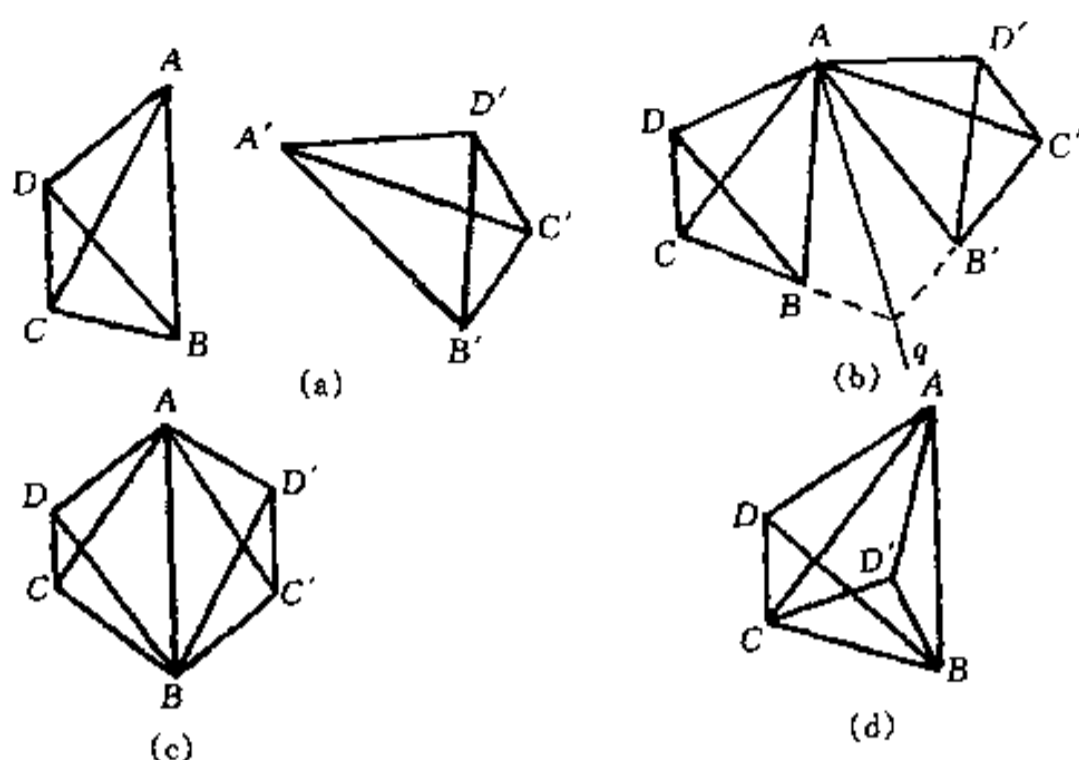


图 1-9 等同四面体(a)及它们的重合过程:(b)平移;(c)转动和(d)反映

1.3.2 对称变换的解析式

如果只有平移对称,设平移矢量为 t , 对称变换 $r' = G[r]$ 描写为

$$r' = r + t \quad (1-8)$$

和平移操作不同,旋转、反映等操作在操作过程中保持空间至少有 1 个点不动,这类对称操作称为**点对称操作(Point Symmetry Operation)**。前面说过,我们采用主动操作来讨论对称变换,现在讨论物体绕某个轴在逆时针方向任意旋转一个角度 θ 的一般解析式。将对称操作的不动点选作原点,放上右手笛卡尔坐标系,坐标系 3 个轴的单位矢量分别为 e_1, e_2, e_3 。在这个坐标系中的 1 个点 (x_1, x_2, x_3) 用从原点到这点的矢量 $r(x_1, x_2, x_3)$

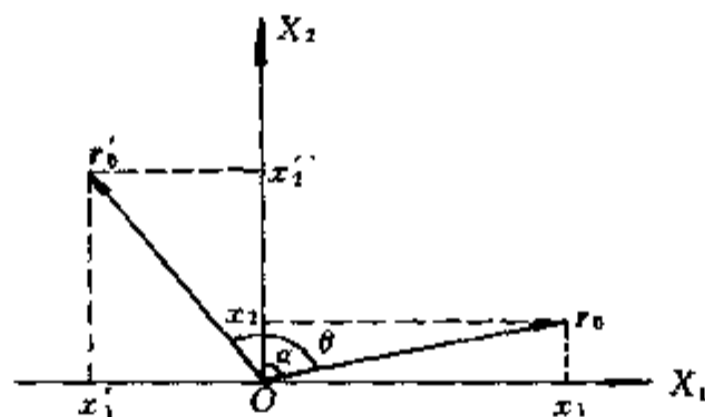


图 1-10 r_0 与 r'_0 的关系

表示。这个点绕坐标系某一个轴,例如 e_3 轴转动 θ 角后,点的新位置为 $r'(x'_1, x'_2, x'_3)$ 。因为是绕 e_3 轴转动,所以 $x_3 = x'_3$ 。同时,只需根据在 e_1, e_2 组成的面上 r 和 r' 的投影 $r_0(x_1, x_2)$ 和 $r'_0(x'_1, x'_2)$ 就可以找出 x_1, x_2 与 x'_1, x'_2 之间的关系。如图 1-10 所示, x'_1 和 x'_2 为

$$x'_1 = -|r|\sin(\theta - \alpha) = -|r|(\sin\theta\cos\alpha - \cos\theta\sin\alpha)$$

$$x'_2 = -|r|\cos(\theta - \alpha) = |r|(\cos\theta\cos\alpha + \sin\theta\sin\alpha)$$

而 $\cos\alpha = x_2/|r|, \sin\alpha = x_1/|r|$, 故

$$x'_1 = x_1\cos\theta - x_2\sin\theta$$

$$x'_2 = x_1\sin\theta + x_2\cos\theta$$

结果,从 r 到 r' 变换的解析式是

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \quad (1-9)$$

又可写成

$$r' = Rr \quad (1-10)$$

其中

$$R = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-11)$$

同理, r 绕 e_2 轴或 e_1 转动 θ 角变成 r' 的变换矩阵 R 分别是

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (1-12)$$

对于更一般的情况, 即 r 绕任意方向的单位矢量 $S = ue_1 + ve_2 + we_3$ (把 S 记作 $[uvw]$) 转动 θ 角到达 r' 的变换矩阵是

$$R = \cos\theta \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + (1 - \cos\theta) \begin{bmatrix} u \cdot u & u \cdot v & u \cdot w \\ v \cdot u & v \cdot v & v \cdot w \\ w \cdot u & w \cdot v & w \cdot w \end{bmatrix} + \sin\theta \begin{bmatrix} 0 & -w & v \\ w & 0 & -u \\ -v & u & 0 \end{bmatrix} \quad (1-13)$$

这个式子不作详细证明, 它已概括了式(1-11)和式(1-12)。例如, 绕 e_3 轴 ($u=0, v=0, w=1$) 转动; 绕 e_2 轴 ($u=0, v=1, w=0$) 转动; 绕 e_1 轴 ($u=1, v=0, w=0$) 转动, 把它们的 u, v, w 代入式(1-13)就获得式(1-11)和式(1-12)。

1.3.3 点对称变换(操作)

点对称操作保证操作前后最少有一点保持不动, 因此也可能会有线或面保持不动。当然, 还可能整体不动, 整体不动相当于没有操作(恒等操作或单位操作)。在操作过程中保持不动的点、线或面都是**对称元素(Symmetry Elements)**。在讨论对称操作时总是离不开对称元素的, 对称元素通常用两种符号表示, 一种是**国际符号(International Notation)**, 另一种是**熊夫利斯符号(Schoenflies Notation)**, 因为后者还广泛存在, 所以, 我们对两种符号一并介绍。下面讨论具体的点对称操作。

1.3.3.1 恒等操作(Identity, 又称单位操作)

恒等操作相当于没有任何操作。国际符号是 1, 熊夫利斯符号是 E , 合在一起记作 $1(E)$ 。从旋转的角度看, 恒等操作等价于对任何轴旋转了 0° 或 2π , 根据式(1-13), 它的操作矩阵是

$$\{1(E)\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-14)$$

因为变换矩阵是单位矩阵, 所以又称为单位操作。这个矩阵在任何坐标系中都是适用的。

1.3.3.2 旋转操作(Rotation Operation)

旋转操作是绕某一轴反时针方向旋转 $\theta = 2\pi/n$ 角度的对称操作, n 为正整数, 是**旋转轴(Rotation Axes)**的轴次。旋转轴就是这个操作过程中不动的线, 也就是这个操作的对称元素。旋转操作的国际符号为 $n_{[uvw]}$, 熊夫利斯符号为 $C_{n[uvw]}$ 。

我们将在以后证明, 在晶体学范畴, 旋转轴次 n 只能为 1、2、3、4 和 6。上面说过, 恒等操作相当于绕旋转轴转动了 0° 或 2π 。所以, 恒等操作的国际符号为 1。

$n(C_n)$ 连续操作了 m 次, 则记作 $n^m(C_n^m)$ 。它的变换矩阵也相应于原操作矩阵自乘了 m 次。一般 $m \leq n$, 当 $m=n$ 时, 实际上共旋转了 360° , 即回到原来位置, 所以 $n^n(C_n^n) = 1(E)$ 。

2 次轴(Two-fold Axes, Diad) $n=2, \theta=\pi$, 国际符号是 2, 熊夫利斯符号是 C_2 , 合在一

起记作 $2(C_2)$ 。图 1-11(a) 描绘了 2 次轴及其操作结果。图中有 2 只掌心都是向上的图形, 这 2 只手掌通过垂直纸面的 $2(C_2)$ 对称操作彼此相关。垂直于纸面的轴习惯记作 $[001]$, 在国际表(International Tables)中, 垂直于纸面的 2 次轴的图形符号以枣形符号来表示。经 $2_{[001]}$ 操作后, 指向页顶的手旋转到指向页底的手。我们用在旁边标有“+”或“-”号的圆圈, 或在圆圈内加逗号来表示任何一般物体。“+”号表示在纸面上方;“-”号表示在纸面下方。加了逗号的圆圈相对于不加逗号的圆圈表示改变了手性, 即经操作后由右手变成左手。由于用圆圈表示的简洁性, 在国际表中也采用它作为物体图示符号。图 1-11(a) 中, 在垂直于纸面的 $2(C_2)$ 操作下, 2 个圆圈交换了位置, 二者在纸上方的高度保持不变。因为操作没有改变手性, 所以, 2 个都是空的圆圈。图 1-11(a) 中还绘出另外一种取向的 2 次轴及与其相关的两个圆圈, 这个 2 次轴的方向是 $[010]$ 方向, 它在纸面上。在国际表中, 在纸面上的 2 次轴用带箭头的直线表示。绕这个 2 次轴操作之后, 2 个相关的圆圈都是空圆圈, 但是一侧的圆圈在纸面上方, 另一侧的圆圈在纸面的下方, 它们距纸面的距离相等。根据式(1-11)和式(1-12), 以 e_3 (即 $[001]$ 轴) 和 e_2 (即 $[010]$ 轴) 作二次旋转轴的变换矩阵为

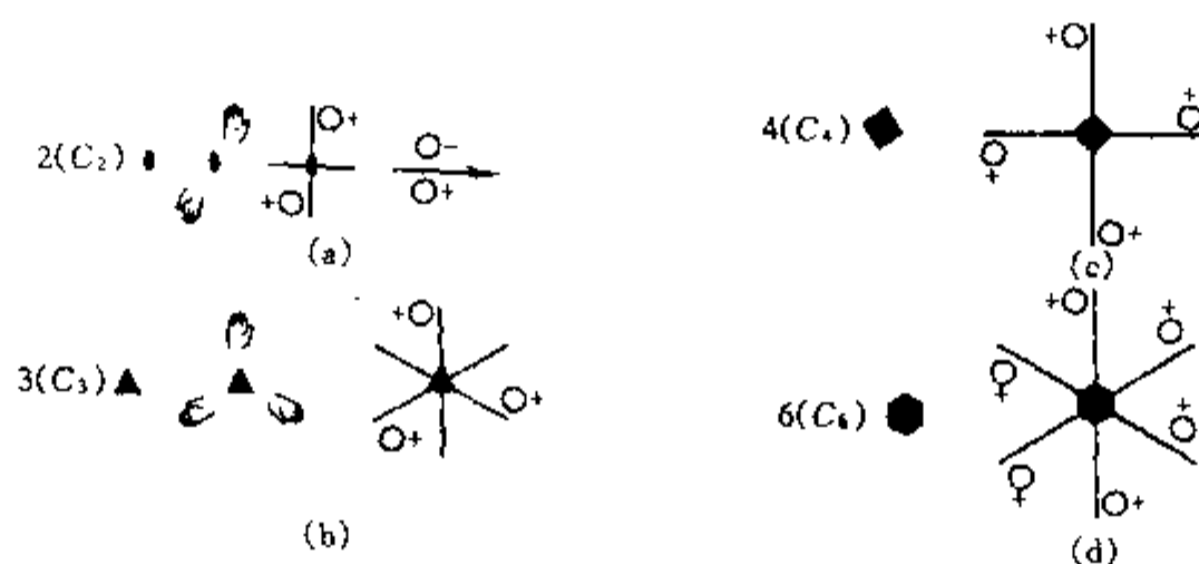


图 1-11 旋转对称轴操作及其图示符号

$$\{2_{[001]}\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \{2_{[010]}\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1-15)$$

连续进行两次 2 次旋转轴操作, 即 $2 \cdot 2 = 2^2$ 或 $C_2 \cdot C_2 = C_2^2$, 所得结果是恒等操作:

$$\{2_{[001]}^2\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{1(E)\}$$

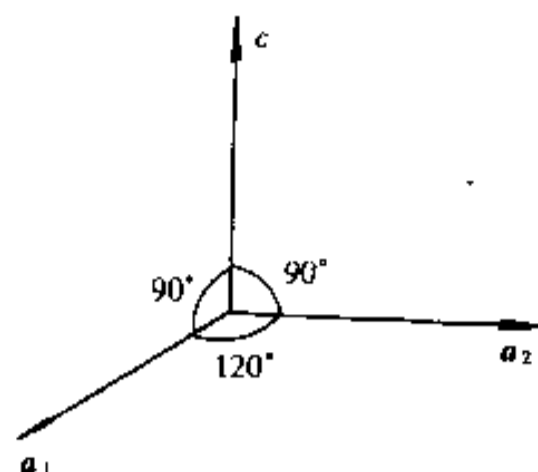
3 次轴 (Three-fold Axes, Triad) $n=3, \theta=2\pi/3$, 国际符号是 3, 熊夫利斯符号是 C_3 , 合在一起记作 $3(C_3)$ 。图 1-11(b) 描绘了 3 次轴及其操作结果。在国际表中, 垂直于纸面的 3 次轴其图形符号以实三角形表示。根据式(1-11), 以 e_3 ($[001]$ 轴) 作为 3 次旋转轴的变换矩阵为

$$\{3_{[001]}\} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \{3_{[001]}^2\} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \{3^3\} = 1(E) \quad (1-16)$$

因为 3 次旋转轴每转过 120° 就自身重合, 所以, 也常选用仿射坐标系: a_1 、 a_2 轴的单位矢量长度相同, 夹角为 120° , a_1 、 a_2 轴都垂直于 c 轴(图 1-12)。以 c 轴为旋转轴, 只可能有 a_1 和 a_2 轴交换位置。在这种坐标系下, 作一次 $3(C_3)$ 操作后, a_1 转到 a_2 位置, a_2 转到 $-(a_1+a_2)$ 位置。所以在这种坐标下以 c 轴作 3 次旋转轴的变换矩阵为

$$\{3(C_3)\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \{3^2(C_3^2)\} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(1-17) 图 1-12 3 次(6 次)旋转轴变换矩阵



采用的另一种坐标

用这种坐标系变换的优点是, 矩阵中各元素都是 0 或 ± 1 , 而不像式(1-16)那样出现非整数。

4 次轴(Four-fold Axes, Tetrad) $n=4, \theta=\pi/2$, 国际符号是 4, 熊夫利斯符号是 C_4 , 合在一起记作 $4(C_4)$ 。图 1-11(c)描绘了 4 次轴及其操作结果。在国际表中, 垂直于纸面的 4 次轴其图示符号以实正方形来表示。根据(1-11)式, 以 e_3 轴作为 2 次旋转轴的变换矩阵如(1-18)式所示。很容易看出, 连续两次的 4 次轴操作等于一个 2 次轴操作: $4^2(C_4^2) \equiv 2(C_2)$ 。这说明一些对称操作可能隐含另一些对称操作。

$$\left. \begin{aligned} \{4_{[001]}(C_{4[001]})\} &= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \{4_{[001]}^2(C_{4[001]}^2)\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{2_{[001]}\} \\ \{4_{[001]}^3(C_{4[001]}^3)\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \{4^4(C_4^4)\} &\equiv \{1(E)\} \end{aligned} \right\} \quad (1-18)$$

6 次轴(Six-fold Axes, Hexad) $n=6, \theta=\pi/3$, 国际符号是 6, 熊夫利斯符号是 C_6 , 合在一起记作 $6(C_6)$ 。图 1-11(d)描绘了 6 次轴及其操作的结果。在国际表中, 垂直于纸面的 6 次轴其图示符号以实正六边形表示。根据(1-11)式以 e_3 轴作 6 次旋转轴的变换矩阵为

$$\left. \begin{aligned} \{6_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \{6_{[001]}^2\} &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{3_{[001]}\} \\ \{6_{[001]}^3\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{2_{[001]}\} & \{6_{[001]}^4\} &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{3_{[001]}^2\} \\ \{6_{[001]}^5\} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \{6^6\} &= \{1(E)\} \end{aligned} \right\} \quad (1-19)$$

可以看出, $6^2(C_6^3) = 3(C_3)$; $6^3(C_6^2) = 2(C_2)$ 。和讨论 3 次轴时同样的理由, 可采用图 1-12 的坐标系, 这时以 c 轴为 6 次旋转轴的变换矩阵为

$$\{6_{[001]}^1\} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \{6_{[001]}^5\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-20)$$

1.3.3.3 平面反映 (Reflection Across a Plane, 又称镜像反映)

平面反映操作的结果使操作前后的两个物体互为**镜像 (Mirror Image)**。操作过程中, 在**镜面 (Mirror Plane)**上所有点都不动, 所以镜面就是对称元素。平面反映操作的国际符号是 m , 熊夫利斯符号是 σ , 合在一起记作 $m(\sigma)$ 。空间任一点作镜面操作的方法是: 过这一点向镜面作垂线, 并延伸到镜面的另一边, 在和原来点到镜面距离相等的距离上取点, 这个点就是原来点的镜像。图 1-13(a) 描绘了平面反映及其操作结果。在国际表中, 垂直于纸面的镜面其图形符号用一直线表示。1 个在镜面右边的手心向上的右手, 它在镜面左边的镜像是一个手心向上的左手, 因而平面反映操作是改变手性的。这种右手与左手的关系称为**对形关系 (Enantiomorphic Relation)**。旋转操作永远不能使右手系和左手系相互交换而彼此等价。如果两个物体具有相同的手性, 称它们彼此**同字 (Congruent)**, 否则是非同字的。反映操作的结果是非同字的。用圆圈表示任一物体, 如果它在镜面的一侧为空圆圈的话, 在另一侧则为带逗号的圆圈。如果镜面在纸面上, 在国际表中, 它的图形符号是用带直角的 2 个线段表示, 代表有镜像对称关系的 2 个物体的圆圈会重叠在一起, 并且手性相反。习惯上用 1 个分成 2 个半圆并分别在旁边标以“+”、“-”号 (以表明其一在纸面上方, 另一在纸面下方) 的圆圈表示, 在 1 个半圆中带有逗号而另 1 个半圆中不带逗号以表示镜面两侧物体手性的差别。很明显, 连续进行 2 次镜像操作等于恒等操作。

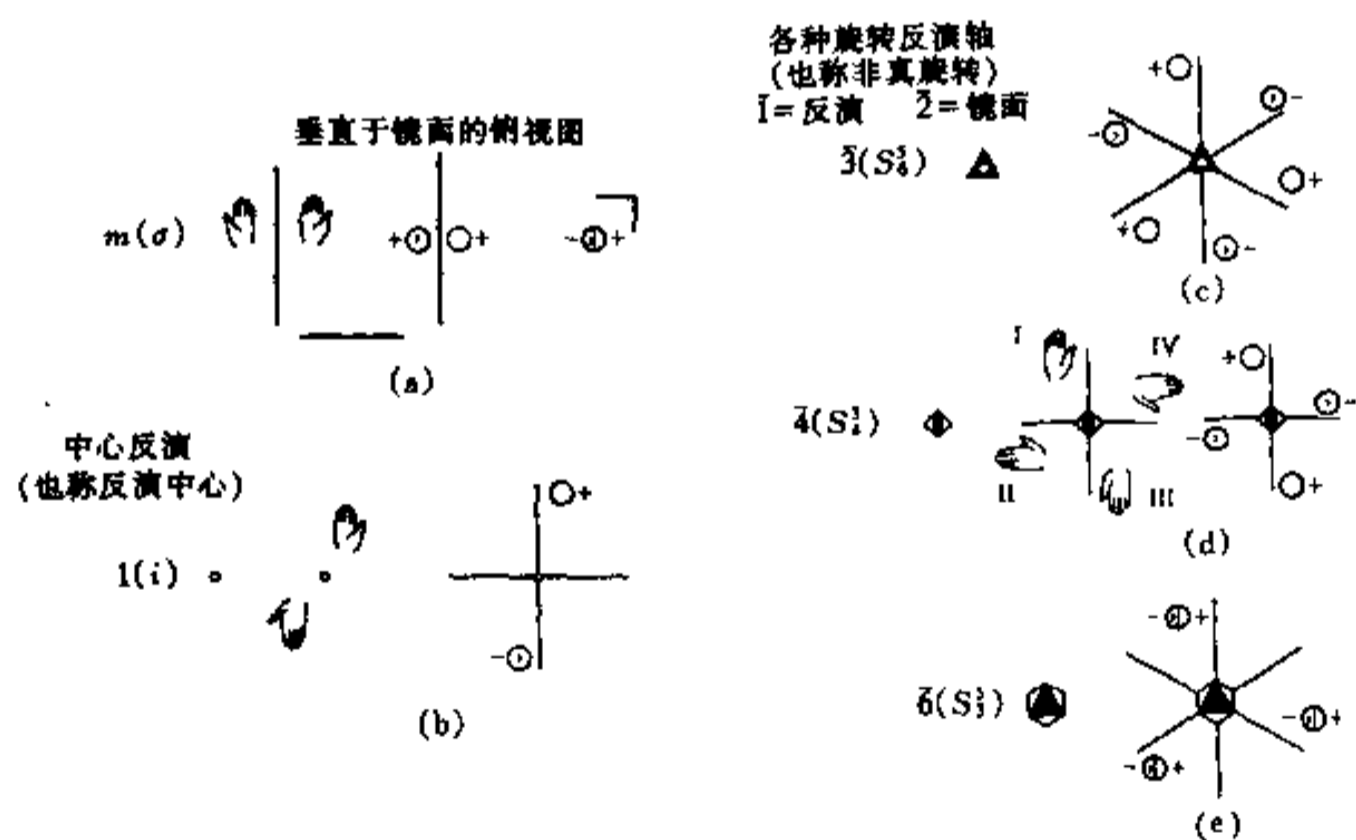


图 1-13 镜面、反演及旋转反演操作及其图示符号

镜面的熊夫利斯符号 σ 通常还带有下标。如果定义了一个轴为主轴, 垂直于这个主轴的镜面记为 σ_h , 因为定义的主轴方向一般是竖直方向, 所以镜面是水平放置, “h”就是表示水平; 包含主轴并包含另一轴的镜面记为 σ_v , “v”就是表示垂直; 包含主轴并包含其它两个轴的对角线的镜面记为 σ_d 。如果选坐标系 X_3 轴为主轴, 则 σ_h 的变换矩阵为

$$\{m_{[001]}\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \{m^2\} \equiv \{1(E)\} \quad (1-21)$$

1.3.3.4 反演(Inversion, 亦称对称中心 Centre of Symmetry)

空间任一点作反演操作的方法是:由这一点过规定的中心点连线并延伸,延伸到和原来点到中心点距离相等的距离处取一点,这2个点与规定的中心点具有反演对称关系。在操作过程中,这个中心点的位置保持不变,它就是反演(对称中心)的对称元素。图 1-13(b)描绘了反演操作及其结果。在国际表中,反演(对称中心)的图形符号表示为 1 个小圆圈。1 只手心向纸面上方、手指指向页顶的右手,经反演操作后变为手心向纸面下方、手指指向页底的左手。显然,这种操作结果是非同宇的。反演操作的国际符号是 $\bar{1}$, 熊夫利斯符号是 i , 合在一起记作 $\bar{1}(i)$ 。连续进行 2 次反演操作相当于恒等操作。如果坐标原点放在对称中心点,则反演的变换矩阵如下式所示。这个变换矩阵,对任何仿射坐标都是适用的。

$$\{\bar{1}(i)\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \{\bar{1}^2(i^2)\} \equiv \{1(E)\} \quad (1-22)$$

1.3.3.5 旋转反演(Rotation-Inversion, 非真旋转 Improper Rotation)

这种操作的国际方案和熊夫利斯方案不相同,熊夫利斯方案称这种操作为非真旋转。不论用哪一种方案,它都是由 2 种不同的操作复合而成的。一般来说组成这种复合操作的每一个操作本身不一定是对称操作。下面分别讨论这种操作的 2 种方案。

国际方案(International Approach) 在国际方案中,操作过程是先进行 $n(C_n)$ 旋转操作,接着再进行反演操作,这种复合操作是非同宇的。把这种复合操作写成两个操作的乘积(先操作的符号写在后面),即 $\bar{1}n(iC_n)$ 。用简略的国际符号代替 $\bar{1}n$, 写成 \bar{n} , 熊夫利斯符号写成 I_n 。由于晶体中的对称限制, n 也只能为 1、2、3、4 和 6 五种,也就是说,旋转反演只可能有五种情况。当 $n=1$ 时, $\bar{1}(i)$ 就是反演操作,不用再讨论。而 $n=2$ 时,显然就是镜像操作, $\bar{2}=m(\sigma)$, 也不再讨论。

我们先讨论比较容易想象的 $\bar{4}(I_4)$ 操作(图 1-13(d))。1 个掌心向纸面上方、手指指向页顶的右手(在图中的 I 位置),转过 $\pi/2$ 再对原点作反演操作,即 $\bar{4}$ 操作。结果得到掌心向纸面下方、手指指向右方的左手(在图中的 N 位置);把这只左手再继续进行这种操作,即 $\bar{4}^2$ 操作,得到掌心向纸面上方、手指指向页底的右手(在图中的 III 位置),这个结果表明 $\bar{4}^2 \equiv 2$, 即 $\bar{4}$ 操作隐含着 2 旋转轴操作。把第二次操作所得到的右手连续进行这种操作,即 $\bar{4}^3$ 操作,得到掌心向纸面下方、手指指向左方的左手(在图中的 II 位置),连续再进行这种操作,即 $\bar{4}^4$ 操作,得到进行全部操作前的右手,即 $\bar{4}^4 \equiv 1(E)$, 为恒等操作。图 1-12(d)还给出用带有表示高度、手性的圆圈表示 4 操作的常用简示图。应该注意到,具有 $\bar{4}$ 操作的图形中,既没有单独的 $\bar{1}$ 也没有单独的 4 操作,所以, $\bar{4}$ 操作确实是一种新的对称操作。在国际表中, $\bar{4}$ 的图形符号是由空的正方形并在对角线方向上加上 2 次轴符号构成的。因为 $\bar{4}$ 是复合操作,所以变换矩阵是 2 种操作的乘积,相乘时,先操作的矩阵排在后面。若旋转轴定为 e_3 轴,则变换矩阵为

$$\left. \begin{aligned}
\{\bar{4}_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\{\bar{4}_{[001]}^2\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \{2\} \\
\{\bar{4}_{[001]}^3\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\{\bar{4}_{[001]}^4\} &= \{1(E)\}
\end{aligned} \right\} \quad (1-23)$$

现在讨论 $\bar{3}$ 操作。如图 1-13(c) 所示, 图中靠近页顶在纸面上方的圆圈, 转过 $2\pi/3$ 到左下方位置, 继续进行一次中心反演操作, 得出右上方在纸面下的改变了手性的圆圈。特别注意到, 要连续经过 6 次 (而不是 3 次) 这样的操作才能回到原位。在国际表中, $\bar{3}$ 对称元素的图形符号是用中心带空圆圈的实心三角形符号表示。下面给出用图 1-12 的坐标系、以 c 作为旋转轴的 $\bar{3}$ 操作的变换矩阵为

$$\left. \begin{aligned}
\{\bar{3}_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\{\bar{3}_{[001]}^2\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{\bar{3}_{[001]}^2\} \\
\{\bar{3}_{[001]}^3\} &= \{\bar{3} \cdot \bar{3}^2\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \{\bar{1}\} \\
\{\bar{3}_{[001]}^4\} &= \{\bar{3} \cdot \bar{3}^3\} = \{\bar{3} \cdot \bar{1}\} = \{\bar{3}\} \\
\{\bar{3}_{[001]}^5\} &= \{\bar{3} \cdot \bar{3}^4\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\{\bar{3}_{[001]}^6\} &= \{1(E)\}
\end{aligned} \right\} \quad (1-24)$$

$\bar{6}$ 操作 (图 1-13(e)) 是不难理解的。在国际表中, $\bar{6}$ 对称元素的图形符号是一个正六边形中含一个实三角形。应该注意的是, $\bar{6}^6 = 1(E)$; $\bar{6}^2 = 6^2$; $\bar{6}^3 = m$; $\bar{6}^4 = 6^4$, 我们不再列出他们的变换矩阵。用图 1-12 的坐标系给出余下的 $\bar{6}$ 和 $\bar{6}^5$ 的变换矩阵

$$\left. \begin{aligned}
\{\bar{6}_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\{\bar{6}_{[001]}^5\} &= \{\bar{6} \cdot \bar{6}^4\} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}
\end{aligned} \right\} \quad (1-25)$$

熊夫利斯方案 (Schoenflies Approach) 熊夫利斯方案的非真旋转是先作相应数目的

旋转,紧接着对垂直于旋转轴平面进行反映。这种操作的熊夫利斯符号是 $S_n = \sigma C_n$ 。因为取旋转轴是竖直方向的,镜面就是水平面,镜面的下标为“h”,所以,这种操作符号常写作 $S = \sigma_h C_n$ 。另外,恒有 $S_n^m \equiv (\sigma_h C_n)^m$ 的关系。考察图 1-13(d),从手心向纸面上方、手指指向页顶的右手出发进行 S_4 操作,转动 $\pi/2$ 后再反映,得出的是掌心向纸页下方手指指向左边的左手,这一操作与 $\bar{4}^3$ 等效,所以常常写作 $\bar{4}^3(S_4)$ 。连续进行 S_4 操作,会发现 S_4 和 $\bar{4}$ 操作的对应关系为

$$\begin{array}{cccc} S_4 & S_4^2 = C_2 & S_4^3 & S_4^4 = E \\ \bar{4}^3 & \bar{4}^2 = 2 & \bar{4} & \bar{4}^4 = 1 \end{array}$$

利用图 1-13(c)来考察 S_6 操作,连续地进行 S_6 操作恰好导出图中按反时针顺序的各个位置,而按 $\bar{3}$ 操作则导出图中按顺时针的各个位置。因而 S_6 和 $\bar{3}$ 操作的对应关系为

$$\begin{array}{cccccc} S_6 & S_6^2 = C_3 & S_6^3 = i & S_6^4 = C_3^2 & S_6^5 & S_6^6 = E \\ \bar{3}^5 & \bar{3}^4 = 3 & \bar{3}^3 = \bar{1} & \bar{3}^2 = 3^2 & \bar{3} & \bar{3}^6 = 1 \end{array}$$

考察图 1-12(e),同样也可以发现 S_3 和 $\bar{6}$ 有对应关系

$$\begin{array}{cccccc} S_3 & S_3^2 = C_3^2 & S_3^3 = \sigma_h & S_3^4 = C_3 & S_3^5 & S_3^6 = E \\ \bar{6}^5 & \bar{6}^4 = 6^4 & \bar{6}^3 = m & \bar{6}^2 = 6^2 & \bar{6} & \bar{6}^6 = 1 \end{array}$$

所有上列的两种方案操作的对应关系都可以用操作变换矩阵来证明。

上面讨论了全部的点对称操作,把点对称操作的图示符号综合列于本章附录 1-1 中。

1.3.3.6 逆变换(逆操作,Inverse)

我们在前面说过,一个对称变换(操作)总存在一个逆变换(操作),如式(1-5)和式(1-6)的关系。显然,这两个操作之积一定为恒等操作。我们把上面讨论的点对称操作和其对应的逆操作间的关系以熊夫利斯符号表示如下:

对称操作	逆操作	备 注
C_n^m	C_n^{n-m}	
S_n^m	S_n^{n-m}	n 为偶数, m 为任何数
S_n^m	S_n^{2n-m}	n 和 m 均为奇数
$S_n^m = C_n^m$	C_n^{n-m}	n 为奇数, m 为偶数

E, i 和 σ 的逆操作是它们的本身。

1.3.4 第一类操作和第二类操作的联系和区别

分析上面讨论的变换矩阵可知,第一类操作 G^1 的行列式等于 +1,第二类操作 G^2 的行列式等于 -1。任意个第一类操作的组合(乘积) $G_1^1 G_2^1 G_3^1 \cdots = G_r^1$ 的行列式仍为 +1。因此,任意多个第一类操作的乘积仍是第一类操作。也就是说转动的乘积最终还是转动,不可能由第一类操作组合得到第二类操作。偶数次第二类操作的乘积是第一类操作,而奇数次第二类操作的乘积仍是第二类操作。

下面的一些定理概括了上面的结果。

定理 1 夹角为 $\theta/2$ 的 2 个镜面 m 和 m' ,它们的交线一定是以 θ 为旋转角的对称旋转轴,即

$$(m \cdot m')(\angle \theta/2) = n \quad n = \frac{2\pi}{\theta}$$

从图 1-14(a)看出, 1 个不对称四面体 T , 经 m 反映后为 T' , 再经 m' 反映到 T'' 。 T 经 2 次镜面操作到达 T'' , 因此 T 和 T'' 的手性是相同的; 从 T 、 T' 和 T'' 的任一个等同点向 m 和 m' 交线作垂线, 这 3 根线距离相等。所以, T'' 是由绕此垂线旋转了 θ 角所得的结果。由这一定理可知, 若有 1 个镜面 m 通过 n 个旋转轴, 则必有 n 个镜面同时通过此旋转轴。

定理 II 通过 2 个平行的相距为 $t/2$ 的镜面 m 和 m' 相继反映, 等于一次平移为 t 的操作。这可从图 1-14(b) 直接看出。

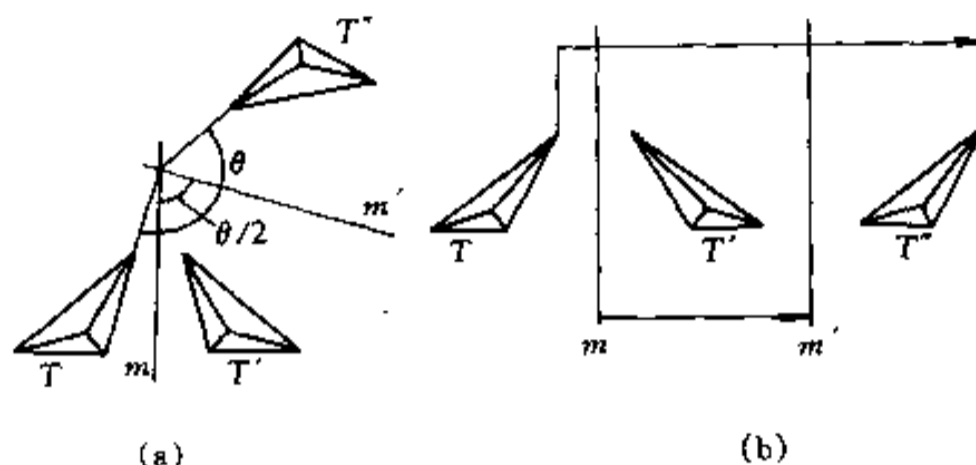


图 1-14 运动操作可看作 2 个镜面的相继反映

(a) 旋转 (m 和 m' 的交线是旋转轴); (b) 平移 (m 和 m' 平行)

定理 III 通过 2 个旋转轴 $n(\alpha)$ 和 $n'(\beta)$ 的交点必然能找到第 3 个对称轴 $n''(\omega)$, 后者的操作等于前二者之组合: $n(\alpha) \cdot n'(\beta) = n''(\omega)$ 。我们用图 1-15 来说明这个定理。根据上述定理 I, 可以用 $m_1 \cdot m_2$ (夹角为 $\alpha/2$) 和 $m_3 \cdot m_4$ (夹角为 $\beta/2$) 来代替 $n(\alpha)$ 和 $n'(\beta)$ 。 m_2 和 m_3 是过 $n(\alpha)$ 和 $n'(\beta)$ 的同 1 个镜面。同样根据上述定理 I 可知, m_1 和 m_4 的交线必然是 1 个旋转轴: $n''(\omega)$, ω 是 m_1 和 m_4 夹角的一倍。用式子表达为

$$n(\alpha) \cdot n'(\beta) = (m_1 \cdot m_2) \cdot (m_3 \cdot m_4) = m_1 \cdot E \cdot m_4 = n''(\omega)$$

这就证明了这一定理。

通过这 3 个定理的叙述, 我们看到, 第一类操作可以化为偶数个第二类操作。但是, 第一类操作的存在和使用是独立于第二类操作的。这样, 任何对称操作都可以表示为 1 个或几个镜面反映操作的结果。由此可见, 第二类对称性是空间和物体的基本性质, 它在晶体学中有重要作用。

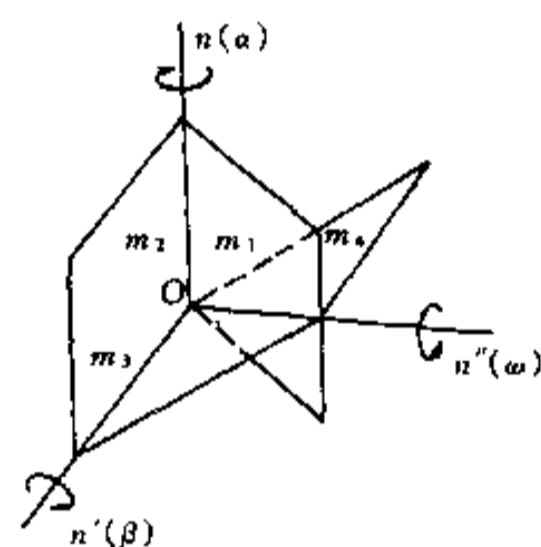


图 1-15 $n(\alpha)$ 和 $n'(\beta)$ 组合产生 $n''(\omega)$

1.4 晶系及布喇菲点阵

根据点对称操作的知识, 我们现在讨论如何按空间点阵的对称性来表征晶体和对它分类。首先应记住, 讨论的是晶体点阵, 晶体点阵的初基单胞周期平移必须填满整个空间。为此, 旋转轴次 (非真旋转轴次) 只能是 1、2、3、4 和 6 五种。下面证明这一点。考虑 2 个阵点 A 和 A' (图 1-16), 它们相距一个平移单位 t , 将某一旋转变换 G 及它的逆变换分别作用到 A 和 A' 点上, 以过 A 点垂直于纸面的轴逆时针方向转动 θ 角, 使 A 点到达 B 点; 又以过 A' 点垂直于纸面的轴顺时针方向转动 θ 角, 使 A' 点到达 B' 点。前面说过, 对称操作的逆操作也是

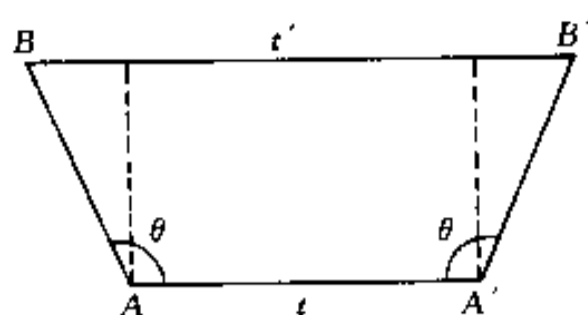


图 1-16 晶体中旋转轴次的限制的说明

对称操作。所以, B 和 B' 点应是阵点, 这就要求 BB' 间距离 t' 必定是平移单位 t 的整数倍: $t' = mt$ (m 是整数)。由图 1-16 中可看到

$$t' = -2t\cos\theta + t$$

这样就获得

$$\cos\theta = \frac{(1-m)}{2}$$

如果 m 是整数, $(1-m) = M$ 也是整数。在给定的 G 变换作用下, 为了使结果具有封闭性, θ 角必在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间, 即 $\cos\theta$ 在 -1 和 $+1$ 之间, 即 $|\cos\theta| \leq 1$ 。上式可写成

$$|M| \leq 2$$

于是 M 可以是 $-2, -1, 0, +1, +2$ 几种值。把这几个值代回上式, θ 值分别对应为 $\pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3, 0$ 。所以, 旋转轴次 $n = 2\pi/\theta$ 只能是 $2, 3, 4, 6, 1$ 等几种。

确定空间点阵类型, 首先是在空间点阵中如何选取单胞。同一种空间点阵, 可以有无限多种划分单胞的方式, 以前已经讨论过选取初基单胞的原则。在这里突出强调的是, 最重要和最首要的原则是这个单胞必须能充分地反映出空间点阵的对称性。在满足这个条件的前提下, 再使单胞的棱和棱之间的角度尽可能为直角, 最后考虑选取单胞的体积最小。这些原则是法国晶体学家布喇菲 (A. Bravais) 提出来的。根据布喇菲的这些原则, 首先把旋转对称应用到点阵上, 讨论它对单胞点阵常数的限制, 从而得到 7 种晶系 (Crystal Systems), 但是, 这 7 种晶系只是对晶体作的最粗略的分类。同一晶系的晶体, 不管其微观对称性的高低, 它们相应的点阵的对称性是一样的。

下而按对称操作导出 7 种晶系。

1.4.1 空间点阵类型(晶系)

三斜晶系 (Triclinic System) 除了 $1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$ 之外单胞再没有其它的旋转对称性, 在这种情况下, 单胞各个轴都不具有对称性, 轴之间也无任何固定关系, 所以单胞的几何形状没有特别的限制, 如图 1-20(1) 所示, 点阵常数间的关系为

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

单斜晶系 (Monoclinic System) 这种晶系的对称元素是 2 次旋转轴 $2(C_2)$ 或镜面 $m(\sigma)$ 。若把对称轴放在单胞的 c 方向, 称**第一种定向**; 若把对称轴放在单胞的 b 方向, 称**第二种定向**。现按第一种定向来看 2 次旋转轴加到单胞上所带来的限制。取 c 和 a 共面的面为纸面 (图 1-17)。由点阵概念可知, c 和 a 的端点是阵点, 沿这些矢量正向和反向平移所得的点也必是阵点。当绕 2 次轴 (c 轴) 转动 π 角度后, a 转到 a' 位置 (也在纸面上)。同样, a' 端点也是阵点位置。 $-a$ 端点引向 a' 端点的矢量 d 必平行于 c , 并必然有 $d = nc$ 的关系, 其中 n 可以是包括 0 的任意整数。从图 1-17 可知

$$d = 2a\cos\beta = nc$$

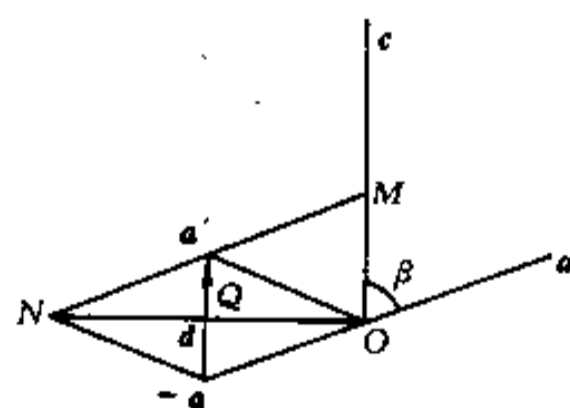


图 1-17 c 轴为 $2(C_2)$ 旋转轴时对单胞的限制

如果 $n=0$, β 就等于 $\pi/2$, 按单胞选轴的原则, 所选的轴就是真实晶系的 a 轴。若 $n \neq 0$, 设 $n=1$, 则 $d=c$ 。从原点 O 沿 c 轴引 d 长度到 M 点, M 点应是阵点。由 M 向 a' 端点引线并延伸相同距离到 N 点, N 点也应是阵点。很容易看出 ON 和 c 垂直。按单胞选轴原则, 应选 ON 作真实晶系的 a 而不是开始选的那个“ a ”轴, 因而 a 和 c 垂直。设 $n=2$, 则 $d=2c$, 显然在 d 的中点 Q 应是一个阵点。因 OQ 和 c 轴垂直, 根据选择单胞的原则, 也应选 OQ 作真实的 a 。当 n 为其它整数时, 也可按类似方法同样证明真实 a 轴一定和 c 轴垂直。同理也可证明 b 轴和 c 轴垂直。除此以外, 单胞参数不受其它限制。所以, 单胞的几何形状如图 1-20 中的 (2) 所示, 点阵常数间的关系为

$$\begin{array}{lll} \text{第一定向} & a \neq b \neq c & \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma \\ \text{第二定向} & a \neq b \neq c & \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta \end{array}$$

若用各轴的单位长度相等的直角坐标系讨论, 由于 $a \neq b \neq c$, 则点阵的阵点坐标大都不是整数。因在对称变换时各轴的长度不会改变, 所以, 以 a, b, c 作为坐标系 3 个轴的单位矢量更为方便。这时, 点阵中各阵点的坐标都为整数, 并且, 若用第一定向讨论时, 2 次对称轴的变换矩阵完全可以套用式 (1-15) 的变换矩阵。

正交晶系 (斜方晶系, Orthogonal System) 在这种晶系中的对称元素有 2 个或 2 个以上的 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}$ 轴 (即镜面)。在讨论单斜晶系时已说明, 若晶胞的 1 个棱是 2 次轴, 则它一定和晶胞的另外两个轴垂直, 现在有 2 个放在单胞 2 个轴上的 2 次轴, 很显然, 必要求 3 个轴互相垂直。但是, 单胞的这 3 个轴的长度没有任何限制。所以, 单胞的形状如图 1-20 中的 (4) 所示, 点阵常数间的关系为

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

根据 1.3.4 的定理 III, 通过 2 个 2 次轴交点 (原点) 必有第 3 个 2 次轴, 它和前 2 个 2 次轴垂直。就是说, 单胞的 3 个轴都是 2 次对称轴。

利用镜面和 2 次轴的适当组合也能导出正交晶系。

和讨论单斜晶系时所说的道理一样, 通常把单胞的 3 个轴作为坐标轴, 把 a, b, c 作为单位矢量, 这时, $2(C_2)$ 的变换矩阵和式 (1-15) 的一样。

四方晶系 (正方晶系, Tetragonal System) 考察 1 个 $4(C_4)$ 或一个 $\bar{4}(S_4^3)$ 操作对单胞的限制。把 $4(C_4)$ 轴放在单胞的 c 轴上, 因为 $4(C_4)$ 隐含 $2(C_2)$, 从讨论单斜晶系知道, 这时的 a 和 b 轴一定垂直于 c 轴。为了不产生多余的单胞轴, 4 次操作一定依次使 a 转动到 b , b 转动到 $-a$, 而 $-a$ 运动到 b , 这就要求 a 和 b 轴垂直, 并且这 2 个轴单位矢量的长度应相等。所以, 单胞的形状如图 1-20 中的 (10) 所示, 点阵常数间的关系为

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

用 $\bar{4}(S_4^3)$ 也可以导出这一晶系。

把坐标系放在单胞的 3 个轴上, 以 $a=b$ 作 a 轴和 b 轴的单位, 以 c 作 c 轴单位, 因为变换时 c 轴没有和其它轴交换, 这时 $4(C_4)$ 的变换矩阵和 (1-18) 式的一样。

立方晶系 (Cubic System) 从直观看, 一个立方系的单胞就是 1 个立方体, 如图 1-20 中的 (12) 所示, 点阵常数间的关系为

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

这样, 人们一定以为决定这一类单胞的主要对称元素是 3 个相互垂直的 4 次轴 $4(C_4)$ 。在下面的讨论可以知道, 这是不准确的。本质上, 决定立方系的主要对称元素是 4 个在体对

角线方向的 3 次轴 $3(C_3)$ 。立方系晶体中可以没有 4 次旋转对称,但一定不能没有对角线的 4 个 3 次旋转对称。

设 1 个 3 次轴 OD 和矢量 a 相交于 O 点(图 1-18)。因为 OD 为 3 次轴,所以必会导出另外 2 个矢量 b 和 c 。这 3 个矢量 a, b, c 的长度相等: $a=b=c$; 它们与 OD 间的夹角相等: $\angle AOD = \angle BOD = \angle COD$; 它们间两两的夹角也相等: $\angle AOC = \angle COB = \angle BOA$ 。用 a, b, c 构成一平行六面体,即可以构成 1 个单胞。若单胞的另一体对角线 CE 也是 1 个 3 次轴,则图 1-18 中的 CF, CO 和 CG 的长度应相等,它们和 3 次轴 CE 间的夹角也应该相等: $\angle OCE = \angle FCE = \angle GCE$; 它们两两间的夹角也相等: $\angle OCF = \angle FCG = \angle GCO$ 。因为六面体每一个面都是平行四边形,所以 $\angle OCF + \angle AOC = 180^\circ$ 。根据平行六面体性质,知 $\angle FCG = \angle BOA$, 又根据上述的 OD 和 CE 2 个 3 次轴的对称关系,结果得 $\angle FCO = \angle COA = 90^\circ$, 即这个单胞是 1 个立方体。由此可见,只要有 2 个 3 次轴就可以导出立方晶系。

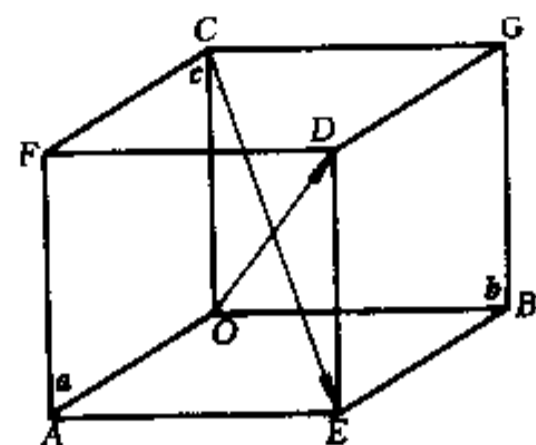


图 1-18 立方系所受的对称限制的说明

若把坐标系 3 个轴放在 a, b, c 上,体对角线 OD 的矢量 $d = a + b + c$ 。以 OD 为旋转轴,根据式(1-13), $S = (\sqrt{3}e_1 + \sqrt{3}e_2 + \sqrt{3}e_3)/3$, $\theta = 2\pi/3$, 导出变换矩阵

$$\{3_{[111]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1-26)$$

其实,我们不用严格的推导就可以看到,以 OD 方向作 3 次轴操作一次, a 到 b 位置, b 到 c 位置, c 到 a 位置。显然,操作过程中各轴作了交换,但是由于各轴的单位相等,所以,就得到如上的变换矩阵。

体对角线 CE 方向的矢量 $d = a + b - c$, 以 $[11\bar{1}]$ 表示这个矢量。以 $[11\bar{1}]$ 为 3 次轴操作一次, a 到 $-c$ 位置, b 到 a 位置, $-c$ 到 b 位置。所以,它的变换矩阵是

$$\{3_{[11\bar{1}]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1-27)$$

由这 2 个 3 次轴,必然导出另外 2 个 3 次轴

$$\{3_{[111]}\} \cdot \{3_{[11\bar{1}]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \{3_{[1\bar{1}1]}\}$$

$$\{3_{[11\bar{1}]}\} \cdot \{3_{[111]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \{3_{[\bar{1}11]}\}$$

这 2 个 3 次轴是立方体的另 2 个体对角线。再看 $3_{[111]}$ 和 $3_{[11\bar{1}]}$ 的组合

$$\{3_{[111]}\} \cdot \{3_{[11\bar{1}]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \{2_{[010]}\}$$

这个组合相当于以 b 作 2 次轴的操作,说明 b 轴是 2 次轴。同理, a 和 c 也都是 2 次轴。再仔细考察可以知道,如果再没有别的对称操作加进来,以上述的 4 个 3 次轴一定组合不出 4 次轴。所以,立方系晶体不一定有 4 次对称轴。相反,如果有 3 个互相垂直的 4 次轴,它们一定能组合出 3 次轴。例如 $\{4_{[100]}\} \cdot \{4_{[010]}\}$ 组合得 $\{3_{[111]}\}$

$$\{4_{[100]}\} \cdot \{4_{[010]}\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \{3_{[111]}\}$$

六方晶系 (Hexagonal System) 这种晶系具有单一的 $6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_6^5)$ 轴。现以 c 轴作为 6 次轴。从前面讨论可知,1 个 6 次轴必隐含 1 个同轴的 3 次轴。设 1 个点阵矢量 a , 它和 c 相交于原点,二者夹角为 β 。连续做两次 $6(C_6)$ 操作 (即一次 $3(C_3)$ 操作) 后, a 转到 b 位置 (图 1-19), a 和 b 的夹角为 γ 。以 a, b 和 c 3 个矢量构成的平行六面体作为单胞,现讨论 $6(C_6)$ 操作对此单胞各参数的限制。以 A 和 B 表示 a 和 b 矢量端点,这两个端点一定是阵点。过 A 和 B 并和 c 垂直的面和 c 交于 O' 点。因为 a 经 3 次轴操作到 b 位置,所以, $\angle AO'B = 120^\circ$ 。以 E 表示 AB 线的中点,显然 $\angle AO'E = 60^\circ$, $\angle AOE = \gamma/2$, 并且 OE 的矢量为 $(a+b)/2$ 。由 E 向 O' 连线,并外延到 E' 点,令 $O'E' = 2O'E$, 容易看出, $O'E$ 矢量是 a 绕 c 作了 $3^2(C_3^2)$ 操作后的位置,它和 c 轴的夹角也是 β , 同时 E' 点也

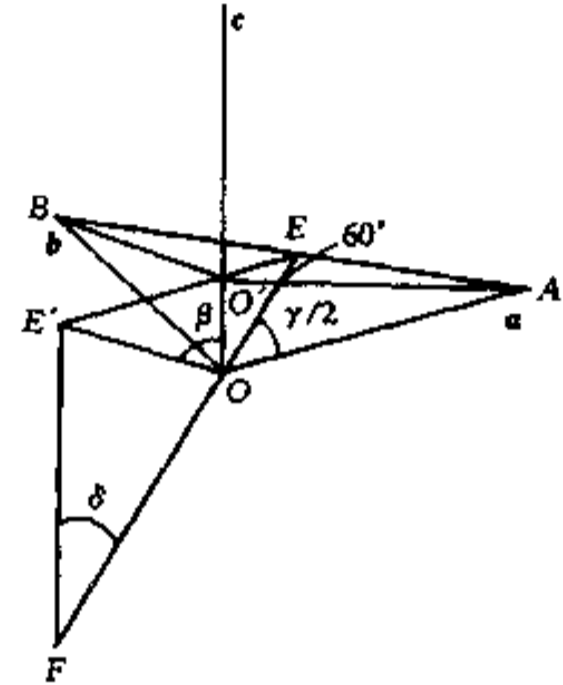


图 1-19 六方(三方)系单胞所受的对称限制的说明

应是阵点。由 E 向 O 连线,并外延到 F 点,令 $OF = 2OE$, 所以, OF 矢量是 $-(a+b)$, F 点也应是阵点。设 OE 和 c 夹角为 δ 。由于 F 和 E' 点都是阵点,所以, FE' 矢量 d 是点阵矢量,它是和 c 平行的。根据点阵的规律性,必有 $d = nc$ (n 为零或整数) 的关系。由 $\triangle OE'F$ 看出

$$\frac{d}{\sin(\pi - \beta - \delta)} = \frac{a}{\sin \delta}$$

即

$$d = \frac{a \sin(\beta + \delta)}{\sin \delta} = nc \quad (1-28)$$

若 $n=0$, 则 $\beta + \delta = 180^\circ$ 。由直角 $\triangle OO'E$ 得

$$\sin \delta = \frac{O'E}{OE} \quad (1-29)$$

另外,从直角 $\triangle O'EA$ 得 $O'E = O'A \cos 60^\circ$, 又从直角 $\triangle OO'A$ 得 $O'A = a \sin \beta$, $OO' = a \cos \beta$; 故 $O'E = (a/2) \sin \beta$ 。同时还有

$$OO'^2 + O'E^2 = OE^2$$

即

$$a^2 \cos^2 \beta + (a^2/4) \sin^2 \beta = OE^2$$

上式可写成

$$OE = a \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2 \beta} \quad (1-30)$$

把上式代回 (1-29) 式, 最后得

$$\sin \delta = \frac{\sin \beta}{\sqrt{4 - 3\sin^2 \beta}}$$

由于要求 $\beta + \delta = 180^\circ$, $\sin \delta = \sin(180^\circ - \beta) = \sin \beta$ 。把这一关系式代入上式,得

$$4 - 3\sin^2 \beta = 1 \quad (1-31)$$

故 β 应是 90° , δ 也是 90° 。把 $\beta = 90^\circ$ 代入式(1-30),得 $OE = a/2$, 又从直角 $\triangle OEA$ 可知 $OE = a \cos(\gamma/2)$, 故 $\gamma = 120^\circ$ 。当 n 等于不为 0 的其它整数时,也可以用类似的方法获得上述的关系。所以,六方晶系单胞形状如图 1-20 中的(8)所示,点阵常数间的关系为

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

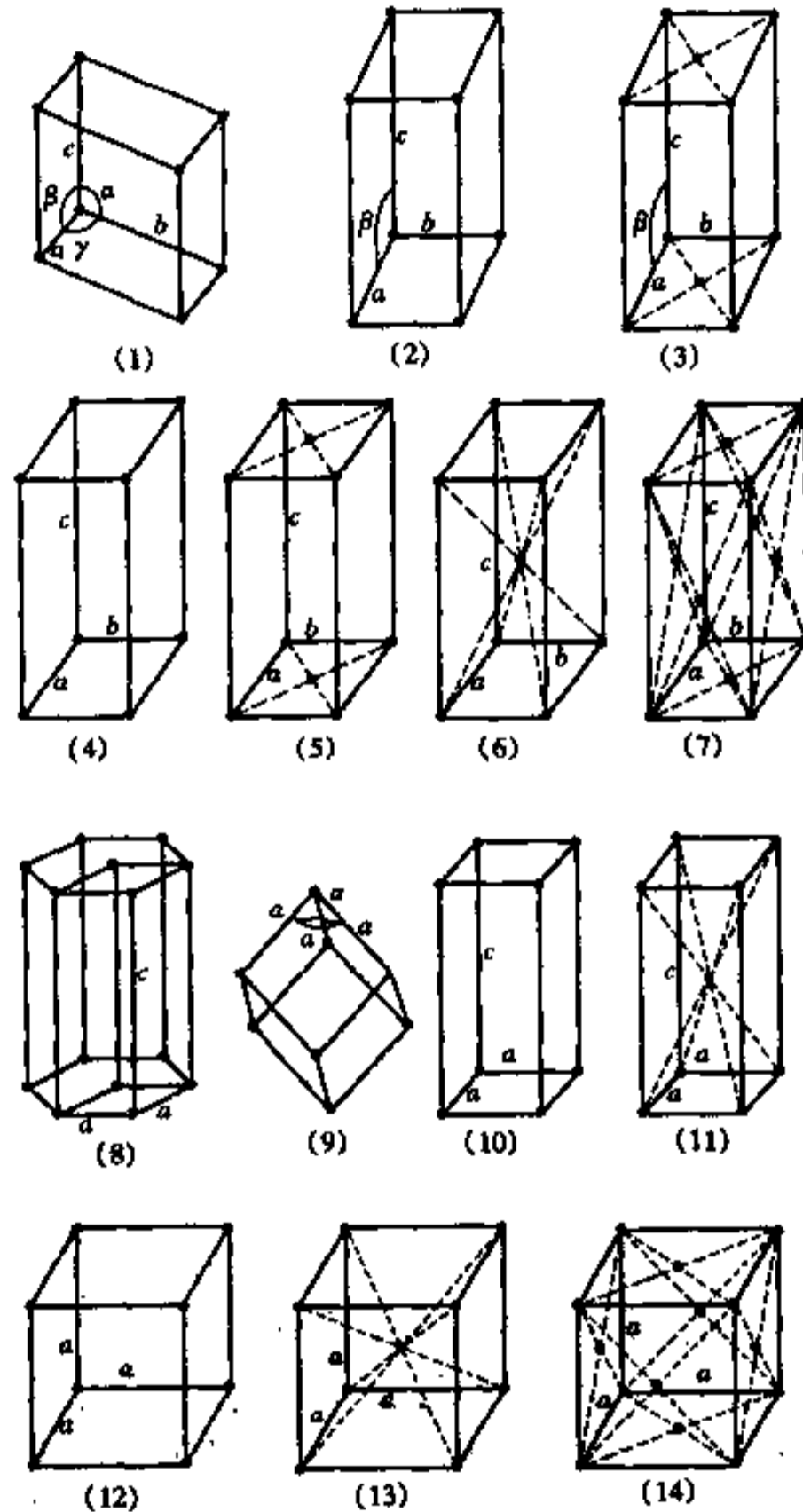


图 1-20 7 种晶系及 14 种布喇菲点阵的单胞

- (1)三斜(P);(2)简单单斜(P);(3)底心单斜(C);(4)简单正交(P);(5)底心正交(C);
(6)体心正交(I);(7)面心正交(F);(8)六方(P);(9)三方(R);(10)简单四方(P);
(11)体心四方(I);(12)简单立方(P);(13)体心立方(I);(14)面心立方(F)

1 个六方晶系的单胞不易显示出点阵和基矢族的真正对称性,如果把 3 个晶胞拼凑成 1 个六面棱柱体就能显示出其真实的对称性。因为这个原因,有一些书误把六方晶系单胞画成

六面棱柱体,其实这是不正确的。在目前国际表中还有一种三方晶系(Trigonal System),它定义为具有单一的 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 轴的晶系。显然,按上面同样的分析方法,知道这种晶系的单胞形状和六方晶系的完全相同。因而,有很多学者认为,最好把三方晶系看成是六方晶系的特殊情况,而不作单独处理。

菱形晶系(Rhombohedral System) 当具有单一的 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 轴时, $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 对称轴和单胞的一个轴(设 a 轴)夹角为某一角度 α , 经 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 操作后产生另外两个轴, 它们和 $\bar{3}(S_6^5)$ 轴夹角亦为 α 并且长度相等。这三个轴构成的六面体就是一个菱形单胞。单胞的形状如图 1-20 中的(9)所示, 点阵常数间的关系为

$$a=b=c \quad \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$$

其实菱形晶系是三方晶系的一种特殊情况。若先从单一的 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 定出三方晶系单胞, 它和六方晶系单胞是相同的。然后, 为了符合三方晶系对称条件, 在单胞一些特定位置再加上阵点, 就构成菱形单胞。关于在单胞内加上新阵点的详细情况, 将在下一节讨论。因为我们不采用三方晶系, 所以, 把菱形晶系作为 7 种晶系中的一种。

图 1-20 给出 7 种晶系单胞的形状。7 种晶系的对称性、点阵常数所受的限制综合列于表 1-1 中。

表 1-1 7 种晶系的对称性及点阵常数间的关系

晶系	对称性	轴长关系	轴夹角关系
三斜	$1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
单斜	$2(C_2)$ 或 $\bar{2}(C_2)$	$a \neq b \neq c$	第一种定向 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ 第二种定向 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
正交	两个 2 或 $\bar{2}$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方	$4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方	四个 3 或 $\bar{3}$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方	$6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_6^5)$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
菱方	$3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

1.4.2 布喇菲点阵(Bravais Lattice)

按照布喇菲选取单胞的原则, 根据旋转对称的限制, 已导出了 7 种晶系。这 7 种晶系的初基单胞(P 单胞)所代表的点阵就属于 7 种布喇菲点阵。现在, 我们试图把平移对称加入, 即在这 7 种单胞中的特殊位置加入阵点, 如果加入新的阵点后不破坏原来点阵的对称性, 而且又构成新的点阵, 这就是一种新的布喇菲点阵。在初基单胞(P 单胞)中加入了新的阵点, 它就变成了复式初基单胞。

很容易想象, 只有在 P 单胞中的高对称位置上加入新的阵点才有可能不破坏原来点阵的对称性, 才有可能构成实际的新布喇菲点阵。高对称位置是单胞体心上的点、各个独立面中心的点或某一面中心的点。这样, 构成新布喇菲点阵的过程实际上就是点阵的有心化(Centering of Lattices)过程。

下面分别讨论每一种形式的有心化, 然后讨论每一种晶系中有哪几种形式的有心化能满足点阵条件并构成新的点阵。

体心化(Body Centering) 把阵点加到 $(a+b+c)/2$ 矢量端点上(图 1-21(b))。这样的点阵用符号 I 表示,这种点阵的单胞含有 2 个阵点,它们的位置分别是 $(0,0,0)$ 及 $(1/2,1/2,1/2)$ 。

面心化(Face Centering) 把 3 个新的阵点加进 P 单胞,分别将它们放在单胞每个面的中心即放在 $(a+b)/2$ 、 $(b+c)/2$ 和矢量的端点上(图 1-21(c)),这样的点阵用符号 F 表示。这种点阵的单胞含有 4 个阵点,它们的位置分别是 $(0,0,0)$ 、 $(0,1/2,1/2)$ 、 $(1/2,0,1/2)$ 、 $(1/2,1/2,0)$ 。

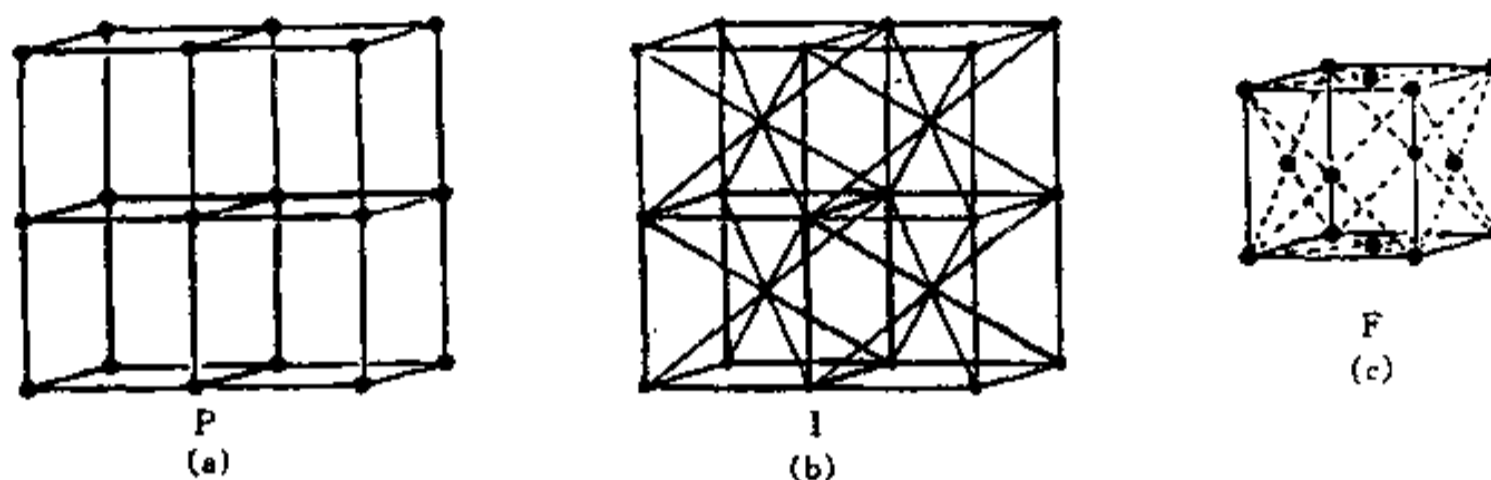


图 1-21 两种形式的有心化

(a)P 点阵;(b)体心 I;(c)面心 F((a)和(b)图画出了 4 个单胞)

底心化(单面心化, Base Centering, One-Face Centering) 只在单胞的 1 个面的中心上附加新阵点,这种点阵的单胞含有 2 个阵点。有三种方式底心化;加到 ab 面上,这种的点阵用符号 C 表示,2 个阵点的位置是 $(0,0,0)$ 、 $(1/2,1/2,0)$;加到 bc 面上,这种点阵用符号 A 表示,2 个阵点的位置是 $(0,0,0)$ 、 $(0,1/2,1/2)$;加到 ca 面上,这种点阵用符号 B 表示,2 个阵点的位置是 $(0,0,0)$ 、 $(1/2,0,1/2)$ 。

应该强调的是,除了面心(F)和底心(单面心)外,不可能在 2 个独立面附加阵点而构成点阵。例如在 bc 面心及 ac 面心加入阵点,即同时在 $(0,1/2,1/2)$ 及 $(1/2,0,1/2)$ 加入阵点(图 1-22)。如果以矢量 $(a+c)/2$ 作平移时,B 点 $(1/2,0,1/2)$ 移到 $(1,0,1)$ 位置,此处有 1 个阵点;而 A 点 $(0,1/2,1/2)$ 却移到 $(1/2,1/2,1)$ 位置,此处无阵点。说明 A 和 B 这 2 个阵点的几何环境是不同的,它们不符合点阵条件,所以并不可能形成点阵。也就是说,绝对没有双面心的有心化。

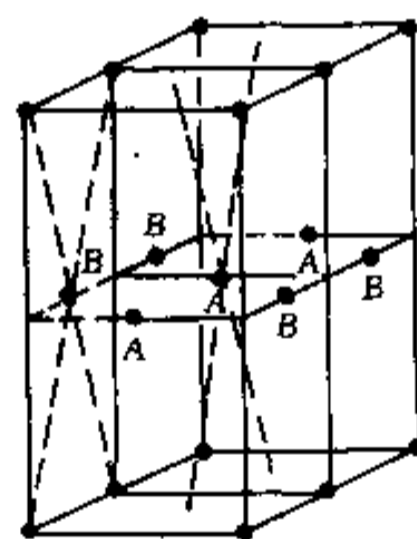


图 1-22 双面心不能构成点阵

特殊心化(Special Centering) 由三方晶系单胞获得菱形单胞的有心化过程是特殊有心化过程,这将在本节末详细讨论。

我们已经说过,各种晶系的 P 单胞所代表的点阵就是一种布喇菲点阵。现在对各晶系的 P 单胞有心化,如果它保持原来晶系的旋转对称性,同时又是一种新的点阵,那么就导出属于这一晶系的一种新的布喇菲点阵。

三斜系 这种晶系除了 $1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$ 外,无其它点对称性,其单胞的点阵常数无任何限制。任何方式的有心化,最终也只构成三斜系点阵,只不过它的单胞的棱长、棱夹角及单胞体积改变罢了。所以,三斜晶系只有一种布喇菲点阵,P 点阵。

单斜系 采用第一种定向讨论。以 c 轴作为惟一的 $2(C_2)$ 轴。首先看 B 面有心化的情

况,在 B 面中心加上阵点后,原来的 P 单胞就变成复式单胞。有心化后的点阵符合点阵条件,所以它是属于单斜系的一种新的布喇菲点阵。这种新的点阵中虽然也可以取出 1 个真正的 P 单胞(如图 1-23(a)中虚线所示),但这个 P 单胞不满足单斜晶系的对称性,而复式单胞能保持单斜晶系的对称性,所以采用复式单胞。这种在 B 面有心化构成的点阵称 B 点阵。同理也可以有 A 点阵。现在再看 C 面的有心化,如果按图 1-23(b)中虚线取 P 单胞,这个单胞虽然没有改变单斜晶系的对称性,但它只不过是 a 、 b 的长度和夹角改变了的 P 单胞罢了,所以没有构成新点阵。现在再看体心和全面心有心化的情况。若在单胞体心加入阵点,按图 1-23(c)中的虚线取单胞,这个单胞只不过是 1 个 a 、 b 长度和夹角都改变了的和 A 点阵或 B 点阵等价的底心单胞,也没有构成更新的点阵。若使单胞中全面心化(图 1-23(d)),也可按图 1-23(b)中的虚线取出 1 个底心单胞,所以也没有构成更新的点阵。综上所述,单斜晶系的第一定向只有 P 和 B (或 A)2 种布喇菲点阵,第二种定向则有 P 和 A (或 C)2 种布喇菲点阵,见图 1-20 中的(2)和(3),这两种定向是等价的。

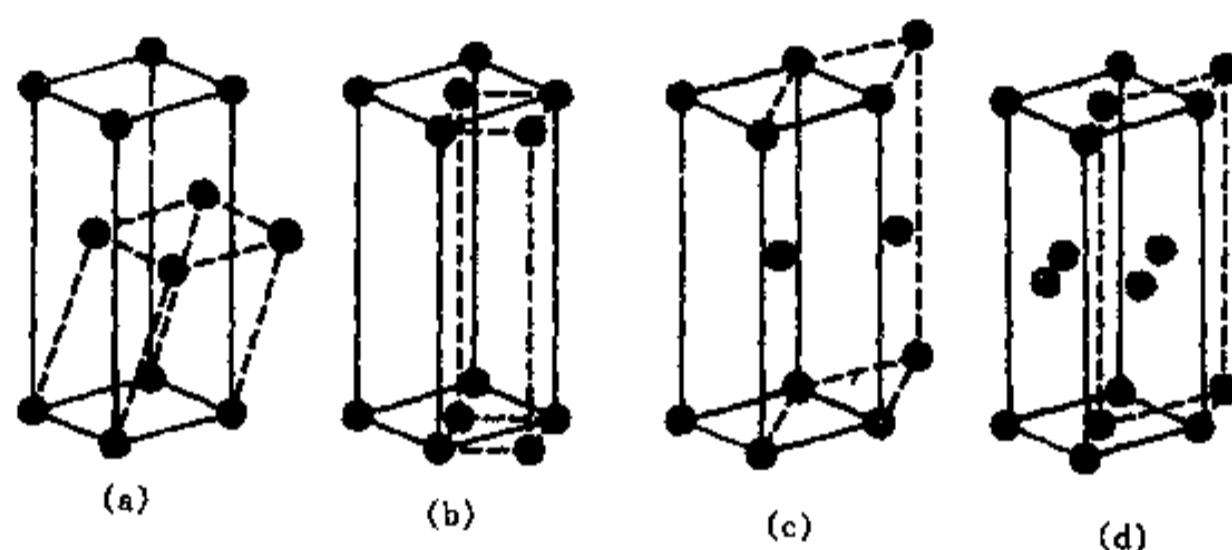


图 1-23 单斜系有心化的说明

正交晶系 从单斜晶系的有心化讨论可知,如果单胞 3 个棱长不受限制,只有在和单胞棱垂直的面有心化才可能构成新的点阵(对比图 1-23(a)和(b))。正交晶系单胞 3 个棱长不受限制,3 个棱互相垂直,所以,在 A 、 B 、 C 3 个面单独有心化构成的底心阵点都是新的点阵。这 3 种底心是等价的。由于正交单胞 3 个棱的交角都是 90° ,正交晶系单胞中体心化和全面心化不可能象单斜晶系单胞那样能取出 1 个新单胞(图 1-23(c)和(d)),因为这样取的单胞已破坏了各棱之间夹角要保持 90° 的关系(即破坏原来的旋转对称性),所以,体心和全面心均构成新的点阵。综上所述,正交晶系有 P 、底心、 I 、 F 4 个布喇菲点阵,见图 1-20 中的(4)、(5)、(6)和(7)。

四方晶系 虽然四方晶系单胞各个面和棱垂直,但由于棱长受 $a=b$ 的限制,使得 C 面底心并不构成新的点阵。如果 C 面单面心化,如图 1-24(a)所示,可以按图中虚线取 $a'=b'$ 但长度和原来单胞的 a 不同的四方 P 单胞,所以它不构成四方系的新点阵。若在 A 或 B 面底心化,它破坏了 c 轴的 4 次旋转对称性,所以也不能构成新的点阵。若在单胞体心放上阵点,这个复式单胞如图 1-24(b)实线所示,它维持了四方系的对称性,也符合点阵条件,所以构成新点阵。图中虚线是这种点阵的 P 单胞,但为了维持单胞的最高对称性,还是取实线所示的复式单胞作这种点阵的单胞。全面心化的单胞可以简化为体心单胞(图 1-24(c)),所以不能构成新的点阵。综上所述,四方晶系可以有 P 、 I 2 种布喇菲点阵,见图 1-20 中的(10)和(11)。

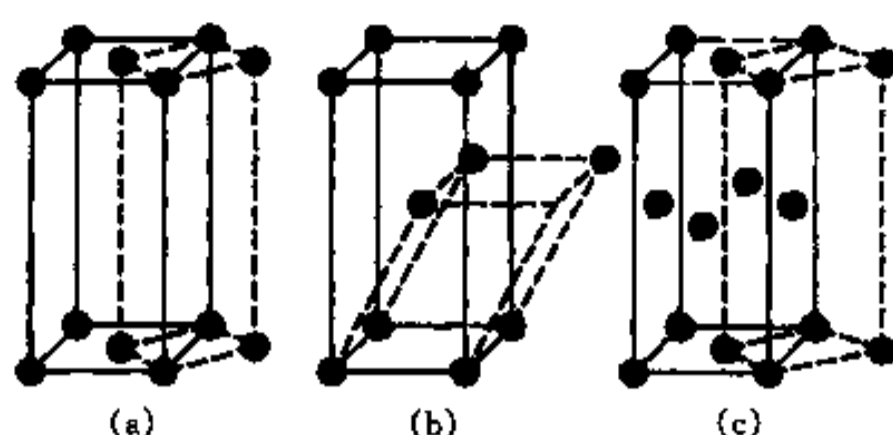


图 1-24 四方晶系的有心化, 只有体心才能构成新点阵

立方晶系 在单胞任何一个面的单面心化都破坏体对角线的 3 次轴的旋转对称性, 所以, 立方晶系不可能有底心点阵。体心化和全面心化并不破坏 3 次对称性, 并且确实是一种新的点阵。这 2 种点阵的 P 单胞如图 1-25 中的实线所示, 显然这种 P 单胞完全没有立方晶系的对称性, 所以, 还是取复式单胞作为这些点阵的单胞。综上所述, 立方晶系有 P、I、F 3 种布喇菲点阵, 见图 1-20 中的(12)、(13)和(14)。

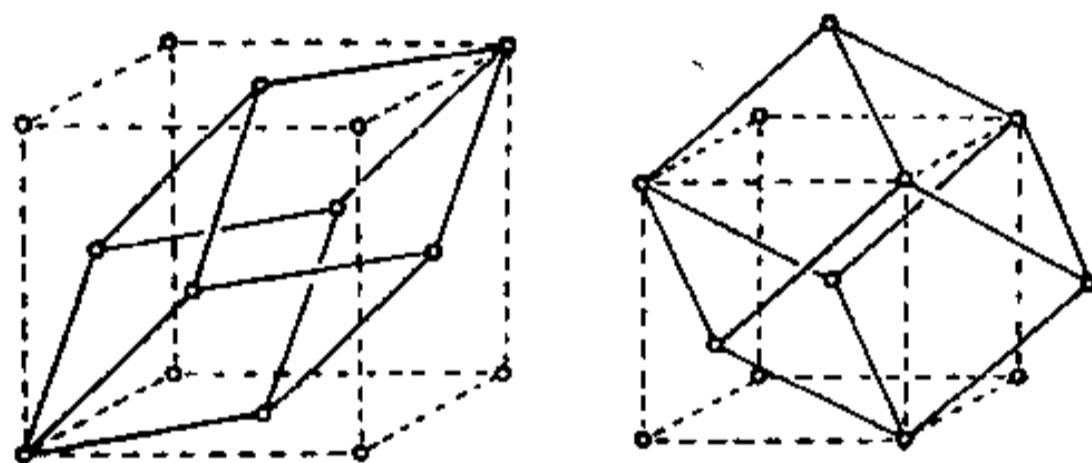


图 1-25 立方晶系(a)面心 F 和(b)体心 I 点阵划分来的 P 单胞

六方晶系和菱方晶系 由于这 2 种晶系联系密切, 所以放在一起讨论。这 2 种晶系都不可能有任何一种形式的底心、体心和全面心化, 因为在这些位置放进阵点都会破坏晶系原有的旋转对称性。现在讨论它们的特殊有心化问题。

在六方 P 单胞的 $(1/3, 2/3, 2/3)$ 和 $(2/3, 1/3, 1/3)$ 即 $\pm(1/3, 2/3, 2/3)$ 位置放入阵点, 如图 1-26(a) 所示。图 1-26(a) 是 4 个六方单胞的投影图, \circ 表示 $2c/3$ 高度, \times 表示 $c/3$ 高度。很容易看出, 加进阵点后, 每 1 个点都具有相同的环境, 因而这仍然是 1 个点阵, 但这时已失去 $6(C_6)$ 或 $6(S_6)$ 对称性, 而仍有 3 或 $\bar{3}$ 对称性。这种新点阵就是菱形晶系 (图 1-26(b))。因此菱形晶系的单胞有两种选取方式: 其一就是前面所给出的 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma$ 的方式, 这种方式的单胞仅含 1 个阵点; 另一种如现在讨论的, 选 c 轴为 3 次轴, 此时 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$, 这种方式的单胞含 3 个阵点。虽然后者是 1 个复式单胞, 但在分析晶体结构时用它比较方便。应该再次强调, 在前面已把菱形晶系作为基本晶系之一, 所以六方晶系的特殊有心化后没有增加新的布喇菲点阵。在六方晶系的 P 单胞中也可以把阵点加到 $\pm(1/3, 2/3, 1/3)$ 位置, 这也同样构成菱形点阵, 这点阵中的菱面体是相对前一种转动了 180° (图 1-26c)。把前者称为正定向, 后者称为反定向。为了避免混乱, 一般采用正定向。

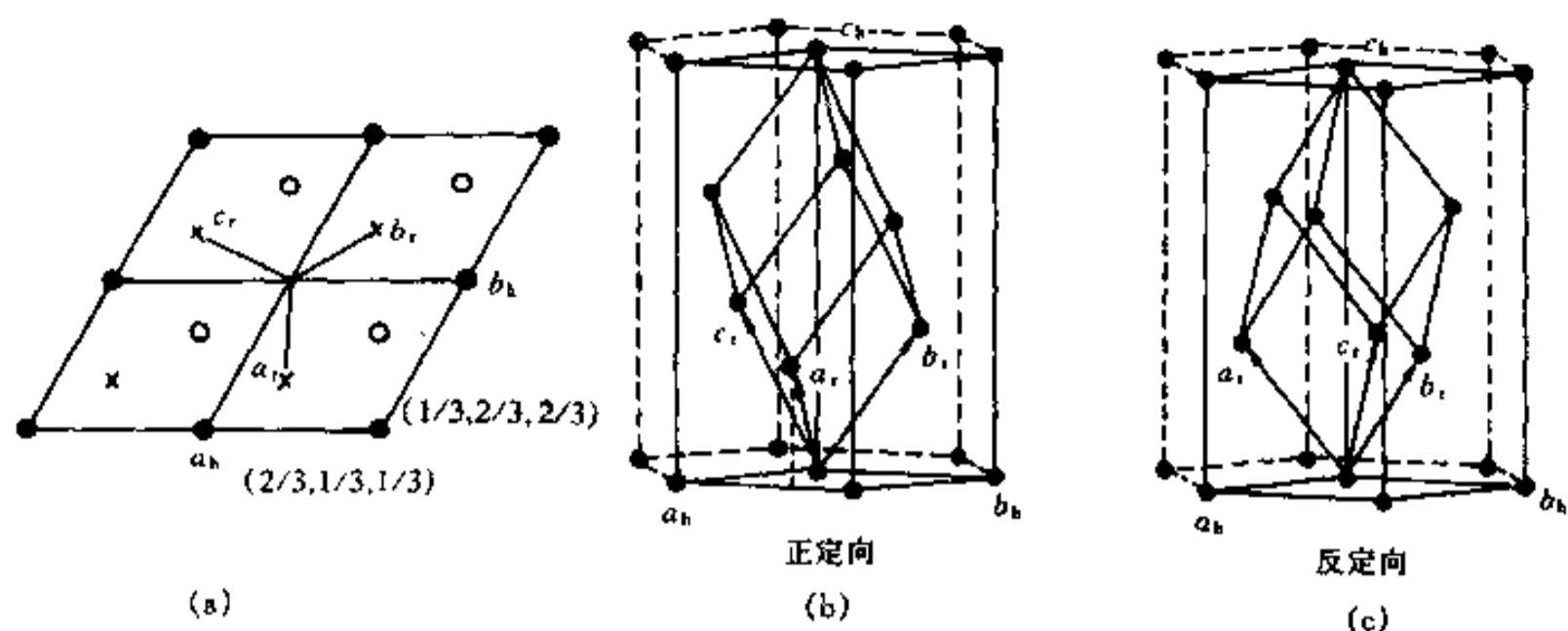


图 1-26 六方晶系和菱形晶系的关系

现在已经导出了全部的 14 种布喇菲点阵。在讨论的过程中,我们知道,所有复式单胞作为单胞的点阵都可以取出非复式的初基单胞,但由于这些初基单胞不反映点阵的基本对称性,所以不采用它们。把 14 种布喇菲点阵的单胞综合列于图 1-20 中。把各种晶系可能有的布喇菲点阵综合于表 1-2 中。

表 1-2 各种晶系可能具有的布喇菲点阵(共 14 种)

晶 系	可能具有的布喇菲点阵			
	初基(P)	底心	体心(I)	面心(F)
三斜	√	同 P 点阵	同 P 点阵	同 P 点阵
单斜	√	√	同底心点阵	同底心点阵
正交	√	√	√	√
四方	√	不可能	√	同 I 点阵
立方	√	不可能	√	√
六方	√	不可能	不可能	不可能
菱方	√	不可能	不可能	不可能

1.5 点阵几何

1.5.1 点阵的阵点直线、方向指数(Directional Indices)

点阵中任何两个阵点的连线(及其延线)构成点阵直线。点阵直线方向在非严格意义上又称为晶向(Crystal Directions)。点阵中由原点到任一阵点的矢量 r 都可用(1-3)式来表示:

$$r_{(p_1 p_2 p_3)} = p_1 a + p_2 b + p_3 c$$

式中 a, b, c 是单胞的 3 个基矢。 p_1, p_2, p_3 必然为有理数,并且也一定是整数。把 p_1, p_2, p_3 简化成 3 个互质的整数 u, v, w , 使 $u : v : w = p_1 : p_2 : p_3$, 再把 u, v, w 写进方括号内即 $[uvw]$, 它就是 r 矢量方向的方向指数。如果 u, v, w 这 3 个数中有负数,在写方向指数时,在这个数字上面加一横线。例如, $u : v : w = -1 : 1 : 2$ 时,方向指数写成 $[\bar{1}12]$ 。确定 1 个阵点直线的方向指数 $[uvw]$ 有如下两种办法:

(1) 把欲确定方向指数的阵点直线平移,使它通过原点(或者在阵点直线上选 1 个原

点),求直线上其它任1个阵点的坐标分量 p_1, p_2, p_3 ,再把它简化为3个互质指数 u, v, w ,即求得 $[uvw]$ 。简单地说,选取距原点最近邻的点,这个点的坐标数就是所求的 u, v, w 。

(2)在欲确定方向指数的阵点直线上任取2个阵点,它们的阵点坐标是 p_1, p_2, p_3 和 p'_1, p'_2, p'_3 ,将 $(p'_1 - p_1), (p'_2 - p_2), (p'_3 - p_3)$ 简化为3个互质的整数 u, v, w ,就获得由 p_1, p_2, p_3 阵点指向 p'_1, p'_2, p'_3 阵点的方向指数 $[uvw]$ 。简单地说,选取2个最近邻的点,它们的3个坐标数的差值就是所求的 u, v, w 。如果选取 p_1, p_2, p_3 作原点,则从原点引向任何1个阵点的方向指数就是这个阵点的3个坐标数简化的3个互质的整数。图1-27给出一些点阵直线的方向指数的例子。

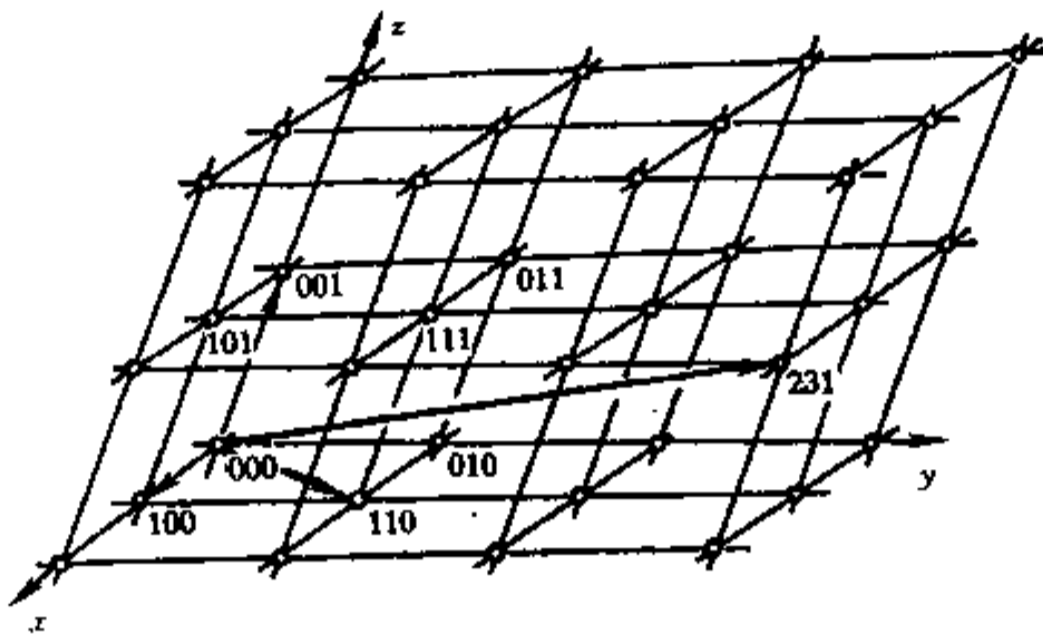


图1-27 点阵直线的例子

应该注意到, $[uvw]$ 和 $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$ 是指向相反的同方向。凡是平行的阵点直线它们的方向指数都是相同的。由于点阵的对称性,使得一些非平行的阵点直线经对称操作后完全重合,也就是说,这些阵点直线在几何上是完全等价的。把等价的阵点直线合归为同一种阵点线型,称为**方向族**,用 $\langle uvw \rangle$ 表示。点阵的对称性越高,归属于同1个方向族的阵点直线数目就越多。下面讨论各晶系中同属1个方向族的等价方向的数目。

三斜系 这个晶系只有 $1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$ 对称元素,再没有任何对称性。它的点阵常数间的关系是 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ 。因而 $\langle uvw \rangle$ 只包含1个方向或 $[uvw]$ 和 $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$ 2个等价指向。

单斜系 这个晶系具有单一的 $2(C_2)$ 和 $m(\sigma)$ 对称元素。若以第一种定向讨论,点阵常数间的关系是 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ 。单胞的3个棱长不等,为了保证方向的等价性,在1个方向族指数的3个指数不可能交换位置。 c 方向的2次轴只把 a 和 b 转到自身的反向,所以,同时改变 u 和 v 的正负号所得的方向是等价的,即 $[uvw]$ 和 $[\bar{u} \bar{v} w]$ 同属1个方向族。又考虑到镜面 m 使 c 轴也反映到自身的反向,所以单独改变指数中的 w 的正负号所得的2个方向同属1个方向族。结果,单斜系的 $\langle uvw \rangle$ 方向族包含 $[uvw], [\bar{u} \bar{v} \bar{w}], [u\bar{v}w], [\bar{u}vw]$ 4个等价的指向。

正交系 这个晶系具有2个或2个以上的 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}$ 对称元素,点阵常数间的关系是 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。单胞的3个棱长不等,因而在1个方向族指数的3个指数中不能交换位置。但3个棱都是2次轴,使得方向指数中的3个数字可以独立地改变正负号。结果,正交系方向族 $\langle uvw \rangle$ 包含 $[uvw], [\bar{u}\bar{v}\bar{w}], [u\bar{v}w], [\bar{u}vw]$ 和 $[\bar{u} \bar{v} w], [u\bar{v} \bar{w}], [\bar{u}vw], [u\bar{v}w]$ 等8个等价指向。

四方系 这个晶系具有惟一的 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4^3)$ 对称元素,点阵常数间的关系是 $a = b \neq c$,

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。因为 c 轴是 4 次轴 ($a=b$)，所以 1 个方向族的 3 个指数的前 2 个指数 u 和 v 可以交换位置。单胞 3 个棱的垂面都是镜面，故 1 个方向族的 3 个指数都可以独立地改变正负号。结果，四方系方向族 $\langle uvw \rangle$ 包含 $[uvw]$ 、 $[\bar{u}vw]$ 、 $[u\bar{v}w]$ 、 $[uv\bar{w}]$ 、 $[vuw]$ 、 $[v\bar{u}w]$ 、 $[v\bar{u}\bar{w}]$ 、 $[vu\bar{w}]$ 8 个方向以及它们的反向共 16 个等价指向。

立方系 这个晶系含 4 个在立方对角线方向的 $3(C_3)$ 对称元素，点阵常数间的关系是 $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。很明显，1 个方向族的 3 个指数可以任意交换位置，它们也可以独立地改变正负号。如果 3 个指数 u 、 v 、 w 的顺序不变，每个指数独立地改变正负号就有 $[uvw]$ 、 $[\bar{u}vw]$ 、 $[u\bar{v}w]$ 、 $[uv\bar{w}]$ 及它们的反向共有 8 个指向。 u 、 v 、 w 3 个指数互换共有 6 组，结果，立方系 $\langle uvw \rangle$ 方向族包含 $6 \times 4 = 24$ 个等价方向， $6 \times 8 = 48$ 个等价指向。

由于六方系的单胞并不反映点阵的对称性，等价指向的方向指数中 3 个数字往往不同。关于六方系等价指向的方向指数的规律将在 1.5.4 节中讨论。上面讨论的 5 种晶系中等价指向的方向指数间的规律列于表 1-3 中。

表 1-3 几种晶系中 $\langle uvw \rangle$ 方向等价指向的数目的规律

晶系	点阵常数的限制	$\langle uvw \rangle$ 中 u, v, w 的交换方式	$\langle uvw \rangle$ 含的等价指向数
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	u, v, w 不能交换位置，它们的正负号不能单独改变，只能同时改变	2
单斜(第一定向)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	u, v, w 不能交换位置， u 和 v 可以同时改变正负号	4
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	u, v, w 不能交换位置，但可以单独改变正负号	8
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	只有 u 和 v 可以交换位置， u, v, w 都可以单独改变正负号	16
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	u, v, w 都可以交换位置，并且都可以单独改变正负号	48

表 1-3 所列的等价方向指数数目是根据 v 、 u 和 w 的数字各不相同并且也是非零的情况得出的。如果 3 个指数中出现相同数字，而相同的数字又处在可交换位置上的话，它们的交换就不会出现新的方向；如果指数中出现零，零是没有正负之分的，所以当零处在可改变正负号的位置上时，改变正负号也不会出现新的指向。结果，当指数出现相同或零时，等价指向的数目是会减少的。以立方系为例，它的 3 个指数可以任意交换位置也可以独立地改变正负号，如果 $u=v$ ，则 u 和 v 换位不改变指向，因此，3 个指数互相交换位置的结果只有 3 组而不是 6 组指向，这样，等价指向数目减少了一半，即只有 24 个。例如 $\langle 112 \rangle$ 方向族只有 24 个等价指向。如果 $\langle uvw \rangle$ 方向族中 $u=v=w$ ，3 个指数互换位置不改变指向。3 个指数互相交换位置的结果只有 1 组而不是 6 组，所以，等价指向数目只有 8 个。例如 $\langle 111 \rangle$ 方向族只有 8 个等价指向指数。如果 3 个指数中出现 1 个零，它没有正负之分，结果，等价指向数目减少一半，即只有 24 个。例如 $\langle 120 \rangle$ 方向族有 24 个等价指向。按照这些原则可知， $\langle 110 \rangle$ 方向族因为它的指数有两个相同，等价指向数目应减少为 24 个，又因指数中有 1 个零，等价指向数目进一步减少一半为 12 个。同理， $\langle 100 \rangle$ 方向族的指数中除了 2 个指数相同外(它已把等价指向数目降为 24 个)，出现了 2 个零，每个零指数使等价指向减少一半，结果 $\langle 100 \rangle$ 方向族只有

6 个等价指向。

1.5.2 点阵的阵点平面及平面指数 (Crystal-plane Indices)

点阵中由阵点组成的平面在非严格意义上又称为**晶面** (Crystal Plane)。由坐标原点到平面上任 3 个阵点的矢量可以确定该平面的位置。任何 1 个阵点平面相对于坐标原点作平行移动 (或坐标系相对平面移动), 总能使阵点平面在坐标的 3 个参考轴上的截点是阵点, 即平面在 3 个轴 (它们的单位长度分别是 a 、 b 和 c) 的截距分别是 p_1a 、 p_2b 和 p_3c 。其中 p_1 、 p_2 和 p_3 (称外斯指数) 均为整数 (图 1-28)。这个平面的方程为

$$\frac{x_1}{p_1a} + \frac{x_2}{p_2b} + \frac{x_3}{p_3c} = 1 \quad (1-32)$$

如果以坐标轴单位长度表示, $x'_1 = x_1/a$, $x'_2 = x_2/b$, $x'_3 = x_3/c$ 则得

$$\frac{x'_1}{p_1} + \frac{x'_2}{p_2} + \frac{x'_3}{p_3} = 1$$

此式改写为

$$h'x'_1 + k'x'_2 + l'x'_3 = p \quad (1-33)$$

其中 $p = p_1p_2p_3$, $h' = p_2p_3$, $k' = p_3p_1$, $l' = p_1p_2$ 。由于 p_1 、 p_2 和 p_3 为整数, 所以, h' 、 k' 和 l' 也必为整数。通常把 h' 、 k' 和 l' 的公因子抽出, 把它们简化为互质的整数 h 、 k 和 l , 把 h 、 k 和 l 写进圆括号内, 即 (hkl) , 作为平面符号。这种方法首先由密勒 (W. H. Miller) 引用, 故称此为**密勒指数** (Miller Indices), 又称平面指数或**晶面指数** (Crystal-plane Indices)。在分析原子结构平面时, 它的平面指数经常会带有公因子, 例如 (220) 、 (422) 等, 但它们对应的点阵平面指数却是 (110) 和 (211) 。

从上面的讨论不难看出, 因为 $h:k:l$ 是点阵平面在坐标轴上截距长度 (以单胞轴的长度为单位) 的倒数简化成互质整数后的连比, 所以可以用点阵平面在坐标轴上截距的倒数求互质整数的简单办法来确定该点阵平面的指数。这里要注意的是, 当点阵面和某一轴平行时, 它和这一轴的截距为 ∞ , 截距的倒数为零。

根据面指数的定义可知, 1 个点阵平面的指数和坐标原点的选择无关; 平行面的面指数相同; 如果不考虑面的极性 (即不考虑面法线指向的方向), 则 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 是全同的面。由于点阵的对称性, 一些非平行的阵点平面经对称操作后会完全重合, 即这些面在几何上是完全等价的, 把这些等价面归属同一种面型, 称为**面族** (Form of Plane), 用 $\{hkl\}$ 表示。点阵的对称性越高, 归属于同一种面族的阵点面的数目越多。不同晶系点阵中, $\{hkl\}$ 所包含的等价面的数目是不同的。讨论面族的等价面的数目的方法和讨论方向族的一样, 所得结果也是相同的。但是, 要注意的是, 如果不考虑面的极性, 认为 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 完全等同, 则 1 个面族所包含的等价面的数目是表 1-3 所列出的数目的一半。当 $\{hkl\}$ 中出现指数相同或为零时, 它引起的等价面的数目的变化规律和方向族在同样情况下的变化规律是相同的。图 1-29 给出立方系一些晶面族的晶面及其晶面指数的例子。

我们再从数学角度来看面指数的几何意义。如图 1-30 中的 1 个阵点平面和 3 个参照

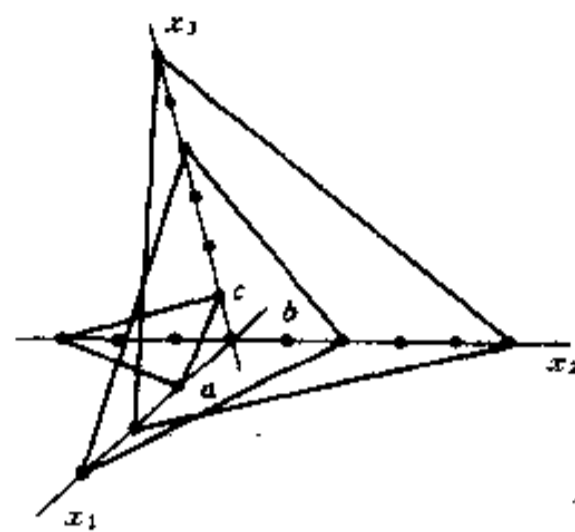


图 1-28 点阵平面的外斯指数 p_1, p_2, p_3 分别为 (256) 、 (324) 、 $(1\bar{3}1)$ 的平面

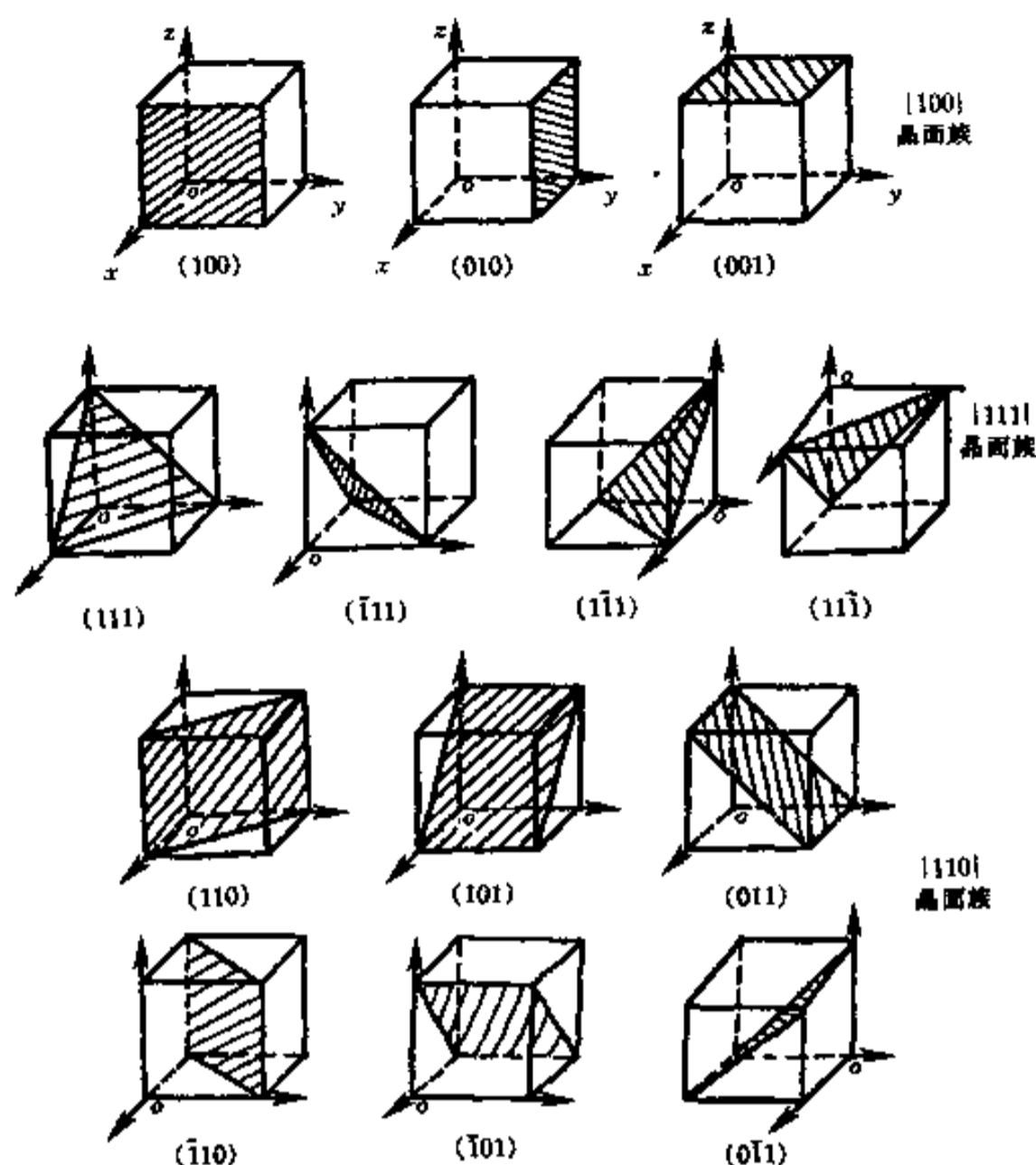


图 1-29 立方系一些晶面指数的例子

轴相截于 A, B, C 。从原点 O 引向平面 ABC 的垂线为 OD 。根据点阵的性质可知,任 1 个点阵面的所有平行面,它们将把点阵中所有的阵点包括无遗。这样, OD 一定是 ABC 面面间距 d 的整数倍; $OD=md$,其中 m 为整数。由图 1-30 看出,从原点引向面上任 1 点的矢量和此面法线单位矢量 \bar{n} 的点乘都等于 OD ,即等于 md 。这样

$$OA \cdot \bar{n} = OB \cdot \bar{n} = OC \cdot \bar{n} = md \quad (1-34)$$

上式又可写成

$$\frac{OA}{a} a \cdot \bar{n} = \frac{OB}{b} b \cdot \bar{n} = \frac{OC}{c} c \cdot \bar{n}$$

即

$$h : k : l = \frac{a}{OA} : \frac{b}{OB} : \frac{c}{OC} = a \cdot \bar{n} : b \cdot \bar{n} : c \cdot \bar{n} \quad (1-35)$$

这样可知, $h : k : l$ 是此面法线在 3 个坐标轴的方向余弦之比。根据 h, k, l 的这些性质可知,单胞的 a, b, c 单位轴长度(即 a, b, c)内各有 h, k, l 个 (hkl) 面通过; ab 面、 bc 面和 ca 面的对角线各有 $h+k, k+l$ 和 $l+h$ 个 (hkl) 面通过。单胞的体对角线有 $h+k+l$ 个 (hkl) 面通过。图 1-31 是 (324) 面系列,可以看出,在 a 轴长度上有 3 个面通过, b 轴长度上有 2 个面通过; c 轴长度上有 4 个面通过,体对角线有 9 个面通过。式(1-33)中的 p 可以是任何整数:0, $\pm 1, \pm 2 \dots$ 。 $p=0$ 时是过原点的面, $p=\pm 1$ 时是离原点最近的面,可以如此类推下去。

1.5.3 晶带(Zone)及晶带定律

晶带的概念是从晶体外形引出的。2 个晶面相交于 1 个晶棱,当晶面相交的棱彼此平行时,所有这些晶面构成 1 个晶带。晶面相交棱的直线称为晶带轴。晶带轴表示了晶带中各晶

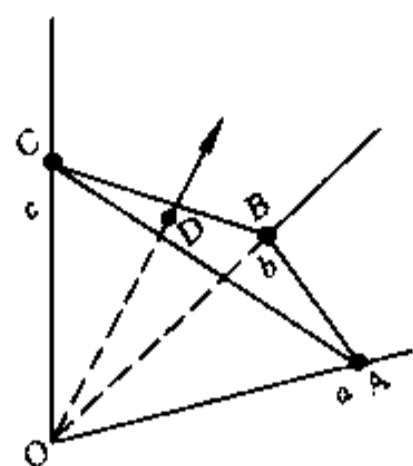


图 1-30 面指数的几何意义的讨论

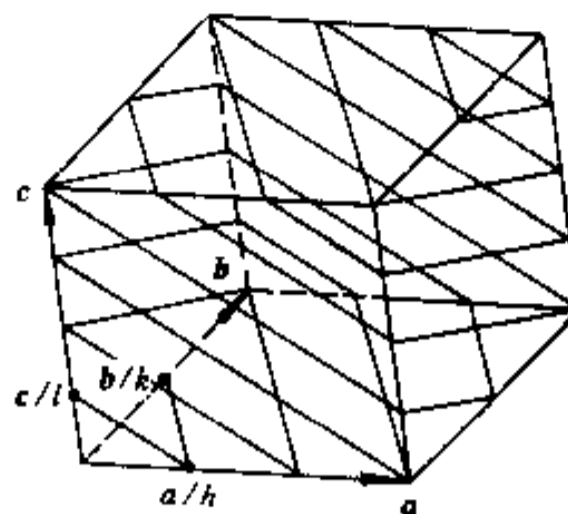


图 1-31 (324)面通过 1 个单胞的情况

面分布的特征,常以晶带轴作为晶带的标志,以晶带轴的方向指数表示该晶带的指数。晶带的概念用于点阵时,平行于某一方向的所有阵点平面的总体称为晶带,该方向是晶带轴。

19 世纪初,外斯(C. S. Weiss)发现在晶体外形上晶面与晶棱间有互相依存关系:“2 个晶带轴相交的平面必为一可能的晶面”,这称为晶带定律。这一规律显然是由晶体内部点阵排列的规律性所决定的。因为晶带轴就是“可能”的晶棱,即阵点直线;2 个阵点直线构成的阵点平面,即是“可能”的晶面。根据已知晶体晶面相交的晶棱,利用晶带定律可以求得未知晶面的位置,并可导出一切可能的晶面在晶体上的分布状况。

图 1-32 画出晶带轴为 $[101]$ 的晶带中的一些晶面。

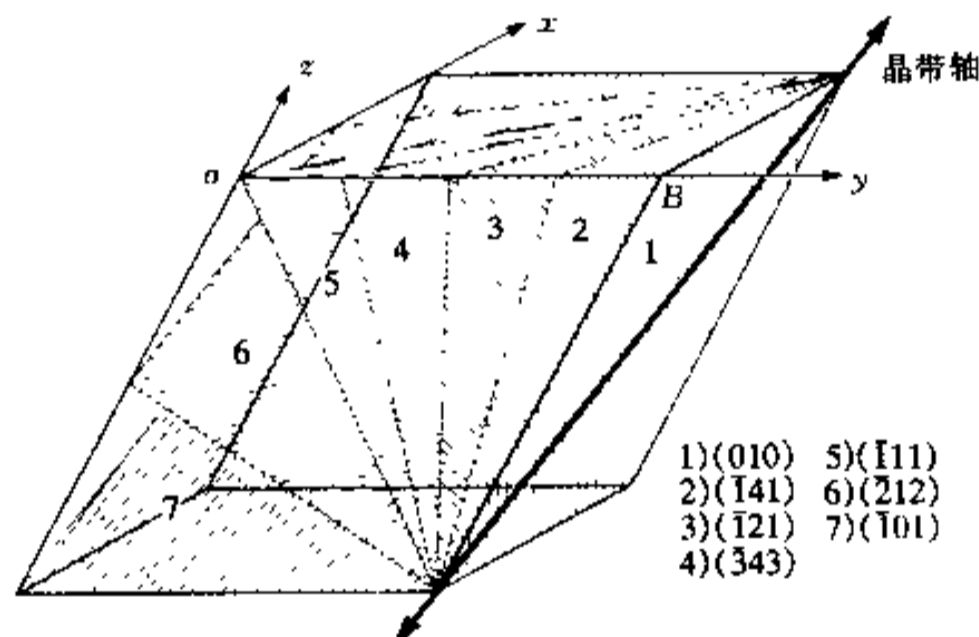


图 1-32 晶带轴为 $[101]$ 的晶带中的一些晶面

我们来看属于同一晶带轴的所有晶面 (hkl) 和晶带轴 $[uvw]$ 间的关系。式(1-33)中当 $p=0$ 时,即 (hkl) 面过原点:

$$hx'_1 + kx'_2 + lx'_3 = 0$$

在这面上的任一阵点坐标 (x_1, x_2, x_3) 都满足上式,从原点到这个面上某一阵点其矢量的方向指数 $[uvw]$ 中的 u, v 和 w 就是阵点的坐标分量。所以,在 (hkl) 面上任何 $[uvw]$ 方向(亦可理解为平行于 (hkl) 面的任何 $[uvw]$ 方向)的 u, v 和 w 都满足上式,故

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-36)$$

这称为晶带方程。利用这一方程可以得出一些有用的关系:

(1)求晶带轴的方向指数 已知 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 同属 1 个晶带,设晶带轴为 $[uvw]$ 。根据(1-36)式得

$$\begin{cases} h_1u + k_1v + l_1w = 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0 \end{cases}$$

根据上面 2 个方程,可求出 u 、 v 和 w 的连比关系

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \quad (1-37)$$

由此得晶带轴的方向指数 $[uvw]$ 。

(2) 求 2 个晶向构成的面的面指数 已知 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$, 同属于这 2 个晶带轴的面(即由 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 构成的面)的面指数 (hkl) , 根据式(1-36)得

$$\begin{cases} hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0 \\ hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0 \end{cases}$$

根据上面 2 个方程,可求出 h 、 k 和 l 的连比关系

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (1-38)$$

由此得出晶面的晶面指数 (hkl) 。

(3) 3 个面同属于 1 个晶带的条件 设 $(h_1k_1l_1)$ 、 $(h_2k_2l_2)$ 和 $(h_3k_3l_3)$ 同属 1 个晶带,其晶带轴为 $[uvw]$ 。根据(1-43)式得

$$\begin{cases} h_1u + k_1v + l_1w = 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0 \\ h_3u + k_3v + l_3w = 0 \end{cases}$$

若上式的 u 、 v 和 w 有非零解,要求下面的行列式为零

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-39)$$

由此得出 3 个面的面指数遵守的条件。

(4) 3 个点阵直线共面的条件 设 3 个点阵直线 $[u_1v_1w_1]$ 、 $[u_2v_2w_2]$ 、 $[u_3v_3w_3]$ 共面的面为 (hkl) , 即 (hkl) 同属于上述 3 个方向为晶带轴的晶带, 根据式(1-36)得

$$\begin{cases} hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0 \\ hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0 \\ hu_3 + kv_3 + lw_3 = 0 \end{cases}$$

若上式的 h 、 k 和 l 有非零解,要求下面的行列式为零

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-40)$$

由此得出 3 个共面的直线的方向指数遵守的条件。

1.5.4 六方(和三方)晶系的 4 轴坐标系的方向指数及面指数

由于六方(和三方)系的单胞不能反映点阵的对称性,为了适应对称配置,常把 3 个单胞拼成 1 个六面柱体(图 1-33),虽然它并不是真正的单胞,但用它来讨论一些问题是方便的。据此,采用 4 轴坐标。把原来的 a 和 b 轴标成 a_1 和 a_2 轴, c 轴保持不变,增加 1 个 $a_3 = -(a+b)$ 轴。和 3 轴坐标方向指数相似,4 轴坐标下的直线方向指数 $[uv tw]$ 的 u 、 v 、 t 和 w 是以该直线的任一阵点为原点,在直线上距原点最近的 1 个阵点坐标的 4 个轴分量。但这样做我们马

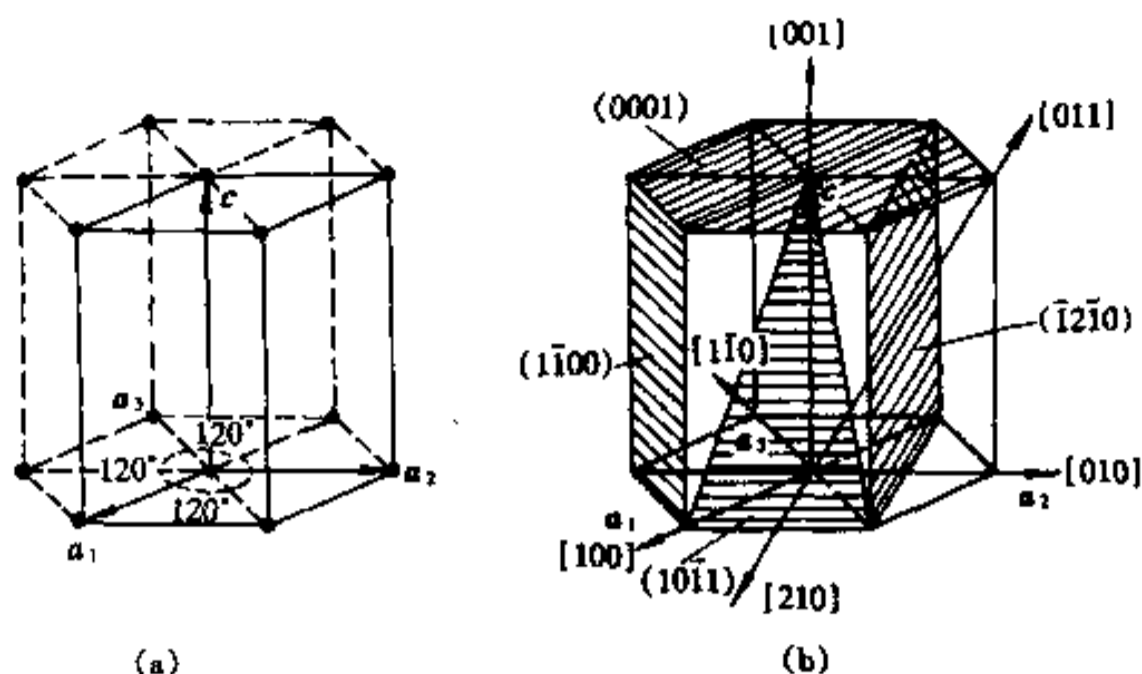


图 1-33 (a)六方系的单胞(实线)及 3 个单胞拼成的六面棱柱体(b)晶面和晶向指数的例子

上就遇到困难,因为这种方法定出的指数有无穷多种。这主要是因为要用共面的 3 个基矢来表示在该面上的矢量的方式有无穷多种面引起的。例如图 1-34 中在 a_1, a_2, a_3 轴共面的面(称基平面)上的 OA 矢量,它在 a_1 和 a_2 轴的分量 U 和 V 是 -2 和 -1 。按 a_1, a_2 轴坐标它的指数是 $[2\bar{1}]$,它是惟一的。但是,它在 a_1, a_2, a_3 轴上的分量 u, v 和 t 可以有无限种: $-2, -1, 0; 0, 1, 2; -1, 0, 1; \dots$ 等,如果写成指数则是 $[2\bar{1}0]; [012]; [\bar{1}01]; \dots$ 。图 1-34 中的 OB 矢量,它在 a_1 和 a_2 轴的分量 U 和 V 是 $-4, -3$,按 a_1, a_2 轴坐标它的指数是 $[4\bar{3}]$,它是惟一的。但是,它在 a_1, a_2, a_3 轴上的分量 u, v 和 t 可以是: $-4, -3, 0; -1, 0, 3; -5, -2, 7; \dots$ 等。所以,要使 1 个阵点直线在 4 轴坐标的指数是惟一的,就必需附加 1 个约束条件。根据 3 个轴

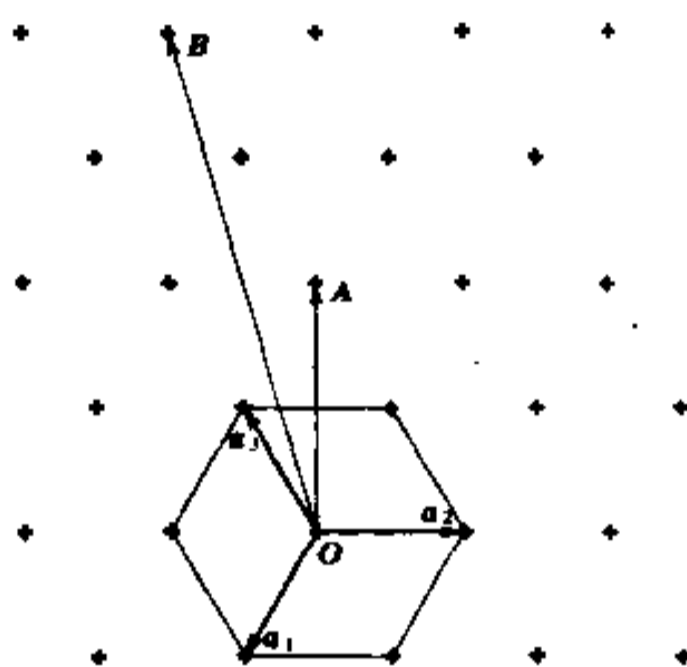


图 1-34 确定 1 个矢量在基面上 3 个基矢上的分量的方法

$$a_1 + a_2 + a_3 = 0 \quad (1-41)$$

的特点,要求指数 u, v 和 t 符合如下关系

$$u + v + t = 0 \quad (1-42)$$

附加了这个条件,指数就是惟一的了。图 1-34 中的 OA 矢量的 $[uvt]$ 惟一地确定为 $[\bar{1}01]$, OB 矢量的 $[uvt]$ 惟一地确定为 $[5\bar{2}7]$ 。为了符合式(1-41)的条件,在 4 轴坐标系标定 1 个方向指数时,需用“凑步”的方法来定出正确的指数。这种操作是很麻烦的。由于 3 轴坐标方向指数比较容易确定,而 4 轴坐标方向指数又常用,因而,人们找出 3 轴坐标方向指数和 4 轴坐标方向指数间的关系,先确定一个直线方向的 3 轴坐标方向指数 $[UVW]$,然后再按这一关系转换成 4 轴坐标方向指数 $[uvtw]$ 。现在讨论这一关系。设某一矢量 OP 在 3 轴坐标和 4 轴坐标下分别表示为

$$OP = Ua_1 + Va_2 + Wc$$

$$OP = ua_1 + va_2 + ta_3 + wc$$

考虑到(1-41)和(1-42)式的关系,上两式合并得

$$Ua_1 + Va_2 + Wc = ua_1 + va_2 + (u+v)(a_1 + a_2) + wc$$

整理后得

$$\begin{cases} U = 2u + v \\ V = u + 2v \\ W = w \end{cases} \quad (1-43)$$

及

$$\begin{cases} u = \frac{1}{3}(2U - V) \\ v = \frac{1}{3}(2V - U) \\ t = -(u + v) \\ w = W \end{cases} \quad (1-44)$$

上两式就是两种坐标的方向指数互相转换的关系式,如果所得数字是非互质的,最后应化为互质的整数。根据式(1-44),图 1-34 中的 OA 晶向应是 $[\bar{1}010]$, OB 晶向应是 $[\bar{5}270]$ 。

4 轴坐标系的面指数也用 4 个指数表示: $(hkil)$ 。确定 1 个面的面指数的方法和 3 轴系统的一样:先找出该面在 4 个坐标轴上的截距长度(以轴基矢长作单位长度),求它们的倒数后,再抽取公因子使其化为互质的整数,最后就获得 4 个指数 h, k, i 和 l 。4 轴坐标定出的面指数称为密勒-布喇菲指数。 $(hkil)$ 指数中的 h, k 和 i 间是有面定关系的,用图 1-35 说明如下。设某一面在 a_1, a_2 和 a_3 轴的截距分别为 OA, OB 和 OD ,从图中的几何关系得

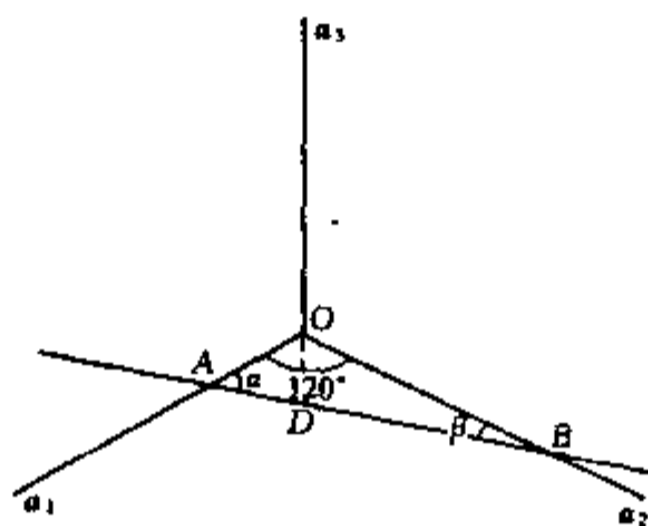


图 1-35 h, k 和 i 之间的关系

$$\frac{OD}{\sin \alpha} = \frac{OA}{\sin(60^\circ + \beta)}; \quad \frac{OD}{\sin \beta} = \frac{OB}{\sin(60^\circ + \alpha)}$$

因为 $\alpha + \beta + 120^\circ = 180^\circ$, 所以

$$\frac{OD}{\sin \alpha} = \frac{OA}{\sin(120^\circ - \alpha)}; \quad \frac{OD}{\sin(60^\circ - \alpha)} = \frac{OB}{\sin(60^\circ + \alpha)}$$

上两式取倒数后左右两端分别相加,得

$$\frac{\sin \alpha + \sin(60^\circ - \alpha)}{OD} = \frac{\sin(120^\circ - \alpha)}{OA} + \frac{\sin(60^\circ + \alpha)}{OB}$$

因为 $\sin \alpha + \sin(60^\circ - \alpha) = \sin(120^\circ - \alpha) = \sin(60^\circ + \alpha)$, 上式为

$$\frac{1}{OD} = \frac{1}{OA} + \frac{1}{OB}$$

而 OD 是 a_3 的负向,所以 h, k 和 i 间的关系为

$$h + k + i = 0 \quad (1-45)$$

从上面的讨论可知,六方系 3 轴坐标和 4 轴坐标的面指数转换是很容易的,只要在 3 轴坐标的面指数 (hkl) 的 k 和 l 间加上 $i = -(h+k)$ 即得 4 轴坐标的面指数 $(hkil)$ 。图 1-33(b) 给出六方系一些面的面指数的例子。

由六方系对称性可看出, (100) 或 $(10\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}0)$ 或 $(1\bar{1}00)$ 2 个面是等价的。但是很难

从 3 轴坐标指数(100)和(1 $\bar{1}$ 0)找出等价面指数间的规律性。而 4 轴坐标指数(10 $\bar{1}$ 0)和(1 $\bar{1}$ 00)却有规律性:即指数中的 h, k 和 i 3 个数可以互换位置,这正反映了六方系 6 次轴的特点,同时也可以看出 4 轴坐标指数的优点。下面我们来看六方系面族的等价面的数目:虽然 $\{hkil\}$ 指数中的 h, k 和 i 可以互换位置,但注意到 $h+k+i=0$ 的关系, h, k 和 i 不能单独改变正负号。指数中的 l 不能和其它指数换位,但可以单独改变正负号。结果, $\{hkil\}$ 面族含 12 个等价面。由同样的道理可知,对于 4 轴坐标的指向族 $\langle uvwv \rangle$ 含 24 个等价指向。同样应该注意到,如果指数出现重复或出现 0,则等价面或指向的数目减少。

1.5.5 倒易点阵(Reciprocal Lattice)

倒易点阵本身是一种几何构图,倒易点阵方法是一种数学抽象方法。1 个实在的晶体点阵经过一定的转化导出套抽象的点阵,这个抽象点阵的每 1 个阵点和实在晶体点阵中的 1 个点阵平面有相对应的倒易关系,这个抽象的点阵就是倒易点阵,抽象的点阵的空间称为倒易空间(Reciprocal Space)。初看起来,倒易点阵好象颇为抽象,甚至好象是臆造的,但是在以后可以知道,倒易点阵的衍射理论是一般的衍射理论,对任何一种衍射现象都适用。所以,它是了解射线在晶体中的衍射几何和诠释晶体射线衍射图谱的强有力工具。因此,学习倒易点阵可为以后的有关课程作基础准备。而在本章中,倒易点阵使我们更容易描述晶面的取向和晶面的面间距 d_{hkl} 等问题。

1.5.5.1 倒易点阵的定义

有 2 种点阵,它们的点阵参数分别是 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 和 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$,若两个点阵的基矢间存在如下关系:

$$\begin{cases} a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1 \\ a \cdot b^* = a \cdot c^* = b \cdot a^* = b \cdot c^* = c \cdot a^* = c \cdot b^* = 0 \end{cases} \quad (1-46)$$

则这 2 个点阵所确定的点阵互为倒易。如果 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 确定的点阵是真实点阵(正点阵),则 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 确定的点阵是前看的倒易点阵。根据定义, a^*, b^*, c^* 分别垂直于 bc, ca, ab 平面,如图 1-36 所示。

除了这种定义之外,还可以用另一种数学式来表达倒易点阵。设 Ω 为正点阵的单胞的体积,则

$$\Omega = c \cdot (a \times b) \quad (1-47)$$

而
$$c \cdot c^* = 1 = \frac{\Omega}{\Omega} = \frac{c \cdot (a \times b)}{\Omega}$$

因为 $(a \times b) \parallel c^*$, 所以

$$c^* = \frac{1}{\Omega} (a \times b)$$

同理
$$b^* = \frac{1}{\Omega} (c \times a); \quad a^* = \frac{1}{\Omega} (b \times c) \quad (1-48)$$

若设 Ω^* 为倒易点阵的单胞体积,即

$$\Omega^* = c^* \cdot (a^* \times b^*) \quad (1-49)$$

按同样的方法可得

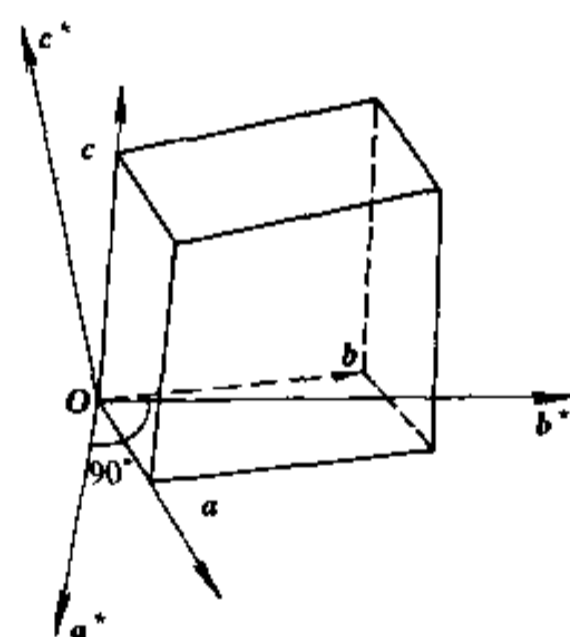


图 1-36 a^*, b^*, c^* 与 a, b, c 的关系示意图

$$\left. \begin{aligned} c &= \frac{1}{\Omega^*} (a^* \times b^*) \\ b &= \frac{1}{\Omega^*} (c^* \times a^*) \\ a &= \frac{1}{\Omega^*} (b^* \times c^*) \end{aligned} \right\} \quad (1-50)$$

正点阵单胞的体积 Ω 和倒易点阵单胞的体积 Ω^* 之间也存在倒易关系。因为 $c \cdot c^* = 1$ ，将式(1-48)和式(1-50)代入，得

$$\frac{1}{\Omega\Omega^*} (a \times b) \cdot (a^* \times b^*) = 1 \quad (1-51)$$

利用矢量运算公式

$$(A \times B) \cdot (C \times D) = (A \cdot C)(B \cdot D) - (A \cdot D)(B \cdot C)$$

式(1-51)变成

$$\frac{1}{\Omega\Omega^*} \{ (a \cdot a^*)(b \cdot b^*) - (a \cdot b^*)(b \cdot a^*) \} = \frac{1}{\Omega\Omega^*} = 1$$

$$\text{即} \quad \Omega = \frac{1}{\Omega^*} \quad \Omega^* = \frac{1}{\Omega} \quad (1-52)$$

1.5.5.2 正点阵基矢间夹角和倒易点阵基矢间夹角间的关系

根据基矢之间夹角的定义，有

$$\cos \alpha^* = \frac{b^* \cdot c^*}{b^* c^*}$$

把式(1-48)代入得

$$\cos \alpha^* = \frac{(c \times a) \cdot (a \times b)}{cba^2 \sin \beta \sin \gamma} = \frac{(c \cdot a)(a \cdot b) - (c \cdot b)(a \cdot a)}{cba^2 \sin \beta \sin \gamma}$$

最后得

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\text{同理得} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha} \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \quad (1-53)$$

按同样的方法可用倒易点阵的 α^* 、 β^* 、 γ^* 来表达正点阵的 α 、 β 、 γ ：

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha &= \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \\ \cos \beta &= \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*} \\ \cos \gamma &= \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*} \end{aligned} \right\} \quad (1-54)$$

1.5.5.3 倒易点阵的基本性质

根据倒易点阵的定义，倒易点阵有 2 个基本性质：

(1) 在倒易点阵中，从原点指向阵点 $[(hkl)]^*$ 的倒易矢量 $H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$ 必和正点阵的 (hkl) 面垂直，即倒易点阵的阵点方向 $[hkl]^*$ 和正点阵的 (hkl) 面垂直： $[hkl]^* \perp (hkl)$ 。

(2) H_{hkl} 的模等于正点阵 (hkl) 面的面间距 d_{hkl} 的倒数。

下面证明这 2 个基本性质。

在前面讨论过, (hkl) 面的法线单位矢量 n_{hkl} 和 3 个基矢 a, b, c 点乘的结果分别是 d_{hkl} 的 h, k, l 倍, 即

$$a \cdot n_{hkl} = h d_{hkl} \quad b \cdot n_{hkl} = k d_{hkl} \quad c \cdot n_{hkl} = l d_{hkl}$$

上面 3 个等式分别乘以 a^*, b^*, c^* 后相加

$$(a \cdot n_{hkl})a^* + (b \cdot n_{hkl})b^* + (c \cdot n_{hkl})c^* = d_{hkl}(ha^* + kb^* + lc^*) \quad (1-55)$$

用 a, b, c 分别点乘 (1-55) 式左端, 获得 $a \cdot n_{hkl}, b \cdot n_{hkl}, c \cdot n_{hkl}$, 这说明点乘前的矢量确为 n_{hkl} 。而 (1-55) 式右端的方向是 H_{hkl} 方向, 所以 H_{hkl} 平行于 n_{hkl} , 即 H_{hkl} 和晶面 (hkl) 面垂直。这就证明了第 1 个基本性质。

如上讨论, (1-55) 式实际上可以写为

$$n_{hkl} = d_{hkl} H_{hkl}$$

即

$$|H_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1-56)$$

这也就证明了第 2 个基本性质。

因为正点阵和倒易点阵之间是完全互为倒易的, 所以必然有正点阵的 $[uvw]$ 方向和倒易点阵的 $(uvw)^*$ 垂直; $r_{uvw} = ua + vb + wc$ 的模是倒易点阵 $(uvw)^*$ 面的面间距 d_{uvw}^* 的倒数, 即

$$[uvw] \perp (uvw)^* \quad (1-57)$$

$$|r_{uvw}| = \frac{1}{d_{uvw}^*} \quad (1-58)$$

由上述倒易点阵的性质可以知道, 倒易点阵中 1 个阵点 $[(hkl)]^*$ 代表了正点阵 (hkl) 面列, 所以, 倒易点阵中阵点的分布就代表着正点阵中一系列面列的分布。由此看出, 倒易点阵的概念可以使正点阵中的问题简化。

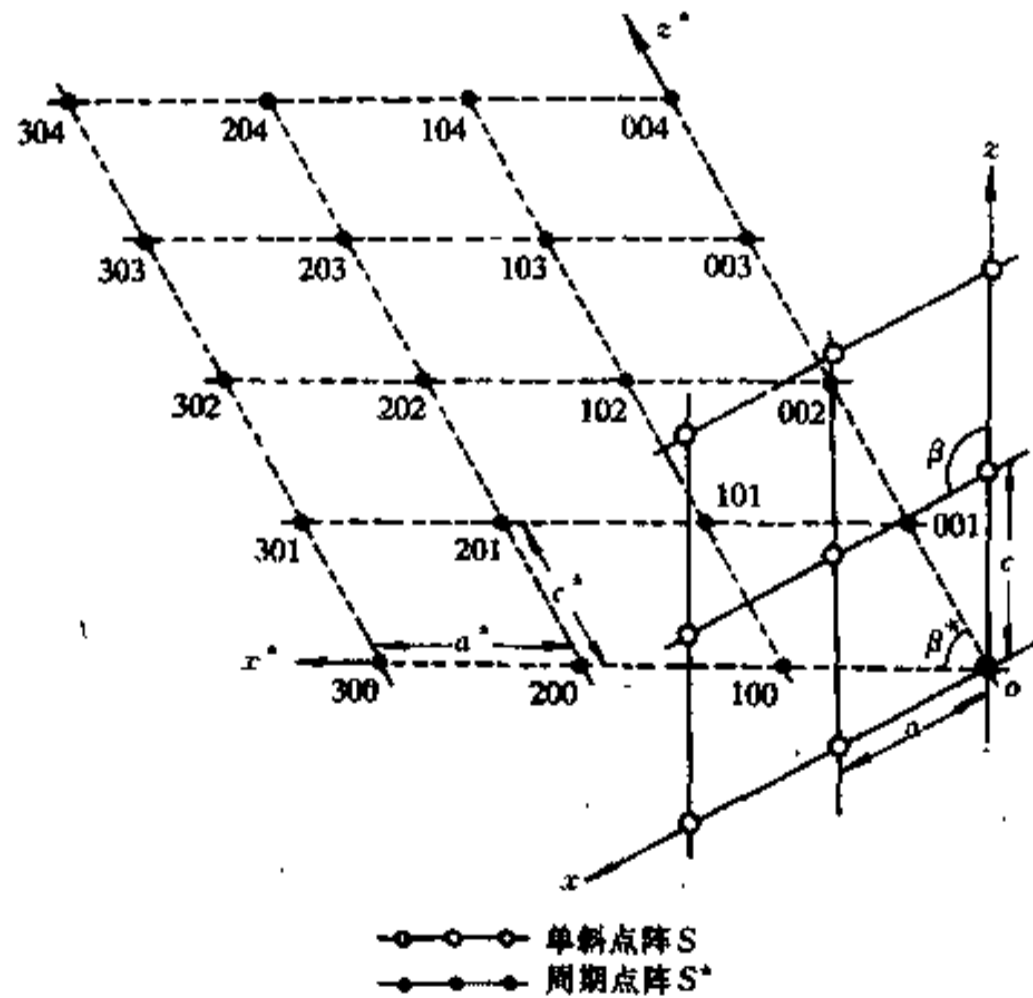


图 1-37 单斜晶系的正点阵与倒易点阵

1.5.5.4 由正点阵导出倒易点阵

根据倒易点阵的 2 个基本性质,倒易矢量 $H_{hkl}(=ha^*+kb^*+lc^*)$ 和正点阵的 (hkl) 面垂直,它的模等于 $1/d_{hkl}$ 。所以,倒易点阵的 3 个基矢 a^* 、 b^* 、 c^* 分别垂直正点阵的 (100) 、 (010) 、 (001) 面,它们的夹角分别是正点阵中这 3 个面的夹角,它们的模分别是 $1/d_{100}$ 、 $1/d_{010}$ 、 $1/d_{001}$,如果 d_{hkl} 的单位是 nm,则 a^* 、 b^* 、 c^* 的单位是 nm^{-1} 。求出了 a^* 、 b^* 、 c^* 的长度和它们间的夹角后,就确定了 $[(100)]^*$ 、 $[(010)]^*$ 、 $[(001)]^*$ 3 个倒易点,把 a^* 、 b^* 、 c^* 周期平移就获得相应的倒易点阵。图 1-37 是 1 个由正点阵导出倒易点阵的例子。

表 1-4 列出各种晶系正点阵与其对应倒易点阵的点阵参数间的关系。从中可以看到,正点阵和其对应的倒易点阵同属一种晶系。

表 1-4 各种晶系正点阵与其对应倒易点阵的点阵参数间的关系

晶系	单斜	正交	六方	菱形	正方	立方
正点阵	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单胞特征 单胞体积	$abc \sin \beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	$a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$	a^3	a^3
a^*	$\frac{1}{a \sin \beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a \sqrt{3}}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a \sqrt{3}}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{a}$
c^*	$\frac{1}{c \sin \beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
倒易点阵	90°	90°	90°	$\cos^{-1} \left(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)$	90°	90°
β^*	$180^\circ - \beta$	90°	90°	$\cos^{-1} \left(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)$	90°	90°
γ^*	90°	90°	60°	$\cos^{-1} \left(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)$	90°	90°
单胞特征 单胞体积	$\frac{1}{abc \sin \beta}$	$\frac{1}{abc}$	$\frac{2}{\sqrt{3} a^2 c}$	$\frac{1}{a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{1}{a^3}$
单胞特征	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ \neq \beta^*$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ $\gamma^* = 120^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $90^\circ \neq \alpha^* = \beta^* = \gamma^* < 120^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$

上面是基于各晶系的 P 单胞来讨论的。如果经有心化了的点阵,它的单胞是复式单胞。虽然由正点阵导出的倒易点阵也同属一个晶系,但倒易点阵的复式单胞的有心化型式不一定相同,即它们不一定属于同一种布喇菲点阵。以 P 单胞作为正点阵的单胞,在它的倒易点阵中的阵点 $[(hkl)]^*$ 中 h 、 k 、 l 具有公因子的话,例如 $[(200)]^*$ 倒易点反映正点阵的 (200) 面,而正点阵中 (200) 面并不是真实的点阵面。所以,对于单胞为 P 单胞的点阵,在与它相应的倒易点阵中,只有那些距原点最近的并且 3 个坐标数不含公因子(即互质的)的阵点才反

映正点阵的真实阵点面。这样,倒易点阵中所有的阵点可以表示为

$$\mathbf{H} = n\mathbf{h}\mathbf{a}^* + n\mathbf{k}\mathbf{b}^* + n\mathbf{l}\mathbf{c}^* \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots) \quad (1-59)$$

其中 h, k, l 是互质整数。 (hkl) 是正点阵中距原点最近的真实阵点面的面指数。当正点阵经有心化后, 即其单胞是复式单胞时, 距原点最近的真实阵点面的 3 个面指数可能包含公因子。例如, 体心点阵中并非 (100) 面而是 (200) 面距原点最近。所以, 在其倒易点阵中只出现 $[(200)]^*$ 点面不出现 $[(100)]^*$, 即 $[(100)]^*$ 点消失, 也就是说式 (1-59) 中的 h, k, l 是在正点阵单胞中必须经过有心化添加的阵点的面指数。设有有心化所添加的阵点坐标是 $[(xyz)]$, 若 (hkl) 过这一阵点, 根据平面方程, 应符合

$$hx + ky + lz = 0 \text{ (或整数)} \quad (1-60)$$

的关系。凡不符合上列关系的倒易阵点 $[(hkl)]^*$ 将消失。

图 1-38 中的倒易点阵, 若把白点和黑点都包括进去, 是 P 点阵的倒易点阵。若在正点阵的体心位置加上阵点, 有心化所附加的阵点坐标是 $[(1/2, 1/2, 1/2)]$, 根据 (1-60) 式可知, 倒易点阵的阵点 $[(hkl)]^*$ 中的 $h+k+l$ 必须等于偶数, 否则阵点将消失。例如, 在过倒易点阵中的 $[(100)]^*, [(010)]^*, [(120)]^*, [(210)]^*, [(111)]^* \dots$ 等点消失, 结果倒易点阵复式单胞变成面心单胞。图 1-38(a) 中的 \bigcirc 点就是应该失去的点, 余下的 \bullet 点构成实际的倒易点阵, 它的复式单胞是面心单胞。这个单胞具有 4 个阵点, 分别是 $[(000)]^*, [(011)]^*, [(101)]^*, [(110)]^*$ 。同时可以看到, 复式单胞的棱长已不是 a^*, b^*, c^* 而是 $2a^*, 2b^*, 2c^*$, 单胞体积变为 $8\Omega^*$ 。若在正点阵全面心位置上加上阵点, 有心化所附加的阵点坐标是 $[(0, 1/2, 1/2)], [(1/2, 0, 1/2)], [(1/2, 1/2, 0)]$ 。根据 (1-60) 式可知, 倒易点阵的阵点 $[(hkl)]^*$ 中的 h, k, l 必须同时为奇数或同时为偶数, 否则阵点将消失。在倒易点阵中的 $[(100)]^*, [(010)]^*, [(120)]^*, [(210)]^*, [(110)]^* \dots$ 等点消失, 结果倒易点阵复式单胞变成体心单胞。图 1-38(b) 中的 \bigcirc 点就是应该失去的点, 余下的 \bullet 点构成实在的倒易点阵, 它的复式单胞是体心单胞。这个单胞具有 2 个阵点, 分别是 $[(000)]^*, [(111)]^*$ 。同时可以看到, 复式单胞的棱长已不是 a^*, b^*, c^* 而是 $2a^*, 2b^*, 2c^*$, 单胞体积变为 $8\Omega^*$ 。

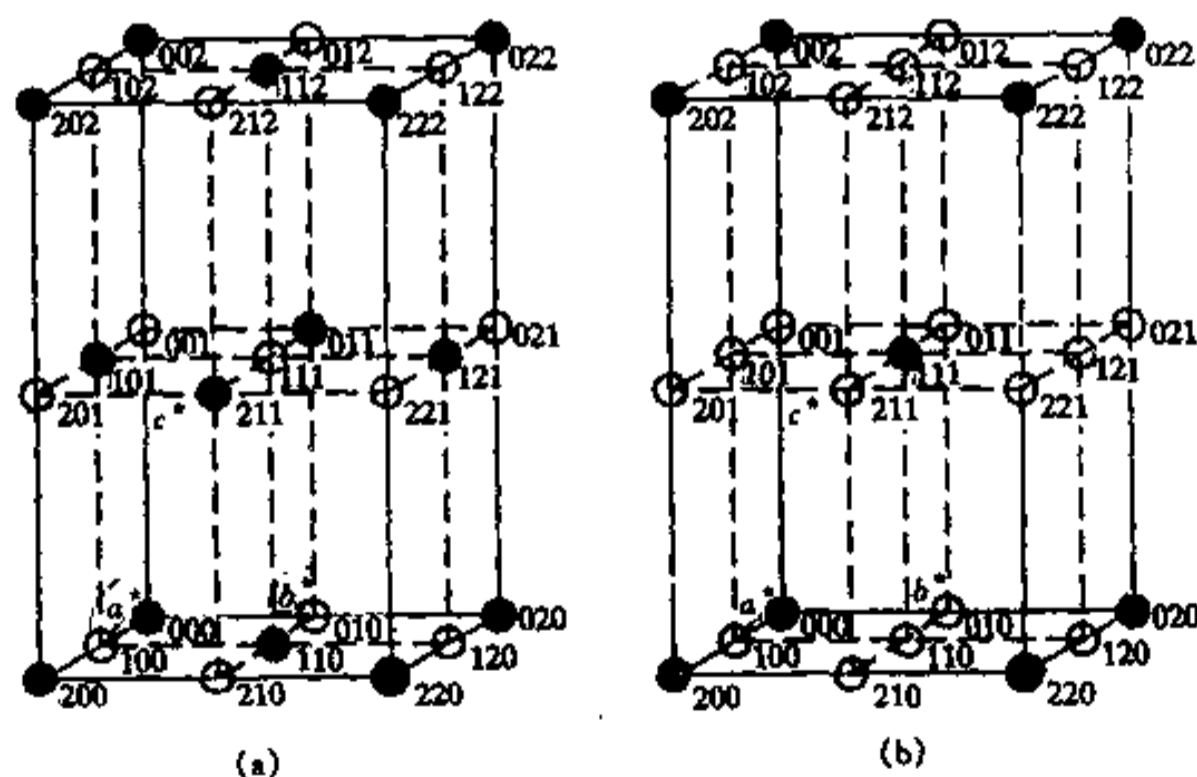


图 1-38 (a) 正点阵为体心点阵及 (b) 正点阵为面心点阵的倒易点阵

其它类型的有心化点阵, 可按同样的方法讨论。例如 C 面有心点阵, $[(hkl)]^*$ 中的 $h+k$

等于奇数的阵点将会消失；倒易点阵的复式单胞仍是C面心单胞，不过这时单胞棱长变为 $2a^*$ 、 $2b^*$ 、 c^* ，单胞体积变为 4Ω 。B面有心点阵或A面有心点阵的 $[(hkl)]^*$ 中，它们的 h 、 k 、 l 中分别满足 $h+l$ 或 $k+l$ 等于奇数的阵点将会消失的关系，同时单胞的棱长和体积作相应的变化。

在一开始讨论倒易点阵时就提到，倒易点阵的衍射理论是一般的衍射理论，正点阵衍射时可能的矢量正好是倒易点阵的 H_{hkl} 矢量。衍射点的每个点的权重是不同的，衍射点消失与否取决于反映晶体结构的特征函数——结构因子 F_{hkl} ，这些将在其它的课程作详细讨论，不过，所得结果和这里的结果是完全一致的。

1.5.5.5 晶带与倒易面

在正点阵中晶带轴为 $[uvw]$ 的晶面 (hkl) ，在倒易点阵中成为在 $(uvw)^*$ 面上的 $[(hkl)]^*$ 阵点。因为 $(uvw)^*$ 面与 $[hkl]^*$ 方向也应有平行关系，所以，同属1个晶带的所有晶面的倒易点应分布在1个过原点的倒易面上。反过来说，倒易点阵中1个过原点的平面，代表正点阵中的1个晶带。图1-39是说明这种关系的示意图。按这一关系，正点阵晶带轴 $[uvw]$ 与其晶带面 (hkl) 对应的倒易矢量一定垂直： $[uvw] \perp [hkl]^*$ ，即

$$(ua + vb + wc) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) = 0$$

上式展开就是晶带方程

$$uh + vk + lw = 0$$

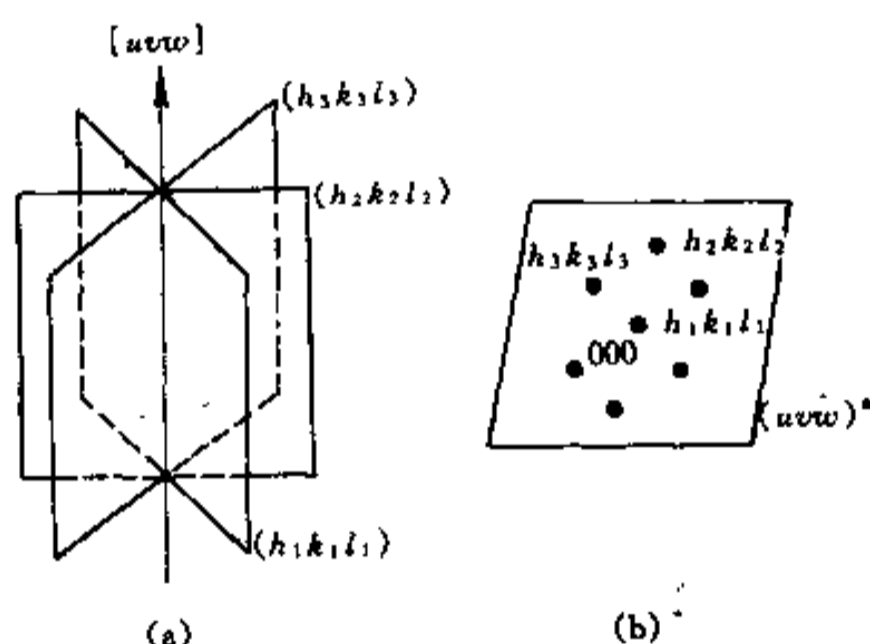


图 1-39 晶带及其在倒易点阵中的位置

(a)正点阵中的晶带；(b)晶带在倒易点阵中的相应位置

倒易点阵中的面 $(uvw)^*$ 也是一个面列(图1-40)，它的面间距 $d_{uvw}^* = 1/|r_{uvw}|$ (见式1-58)。这个面列过原点的面称为零阶面，依次按距倒易点阵原点的距离分别有一阶、二阶…等 N 阶面。零阶 $(uvw)^*$ 面代表正点阵的1个晶带。若认为 $(uvw)^*$ 面列所有面都代表 $[uvw]$ 晶带，这时的晶带称广义晶带。广义晶带只有在倒易点阵中才有明确意义。设在 N 阶倒易面上有倒易阵点 $[(hkl)]^*$ ，则

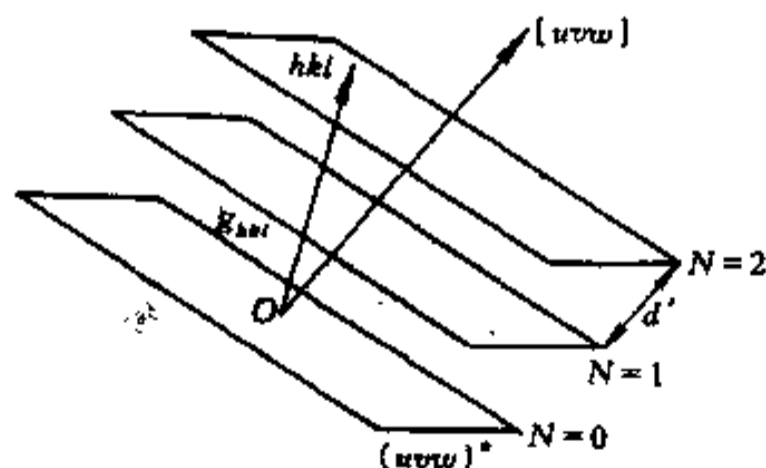


图 1-40 倒易点阵与广义晶带

$$\frac{\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{uvw}}{|\mathbf{r}_{uvw}|} = Nd^* \quad (1-61)$$

所以,有如下关系:

$$hu + kv + lw = N \quad (1-62)$$

这称为广义晶带方程。前面的(1-36)式实际上是 $N=0$ 时的广义晶带方程。

现在来看 1 个正点阵晶带中的晶面对应的倒易点在倒易点阵中分布的例子:作出面心立方 $[1\bar{2}1]$ 晶带的倒易点分布。我们知道,立方系的倒易点阵仍然是立方系, \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 之间互相垂直且等长。正点阵的 1 个方向对应倒易点阵中 1 个倒易面, $[1\bar{2}1]$ 对应的倒易面为 $(1\bar{2}1)^*$ 。图 1-41(a) 给出倒易点阵中的 $(1\bar{2}1)^*$ 面,这个面在倒易点阵坐标轴相截的阵点分别是 $[(200)]^*$ 、 $[(0\bar{1}0)]^*$ 、 $[(002)]^*$ 。前面说过,正点阵 1 个晶带所包含的晶面在倒易点阵中对应的倒易点分布在过倒易点阵原点的 1 个面上,因此,和 $[1\bar{2}1]$ 晶带对应的倒易点应分布在与 $(1\bar{2}1)^*$ 面平行并过倒易点阵原点的倒易面上。把 $(1\bar{2}1)^*$ 面沿着 \mathbf{b}^* 方向平移 1 个单位长度后,这个面就过原点,因而这个面上所有的点就是 $[1\bar{2}1]$ 晶带中所有面的倒易点。原来面上的 $[(200)]^*$ 、 $[(0\bar{1}0)]^*$ 、 $[(002)]^*$ 点在平移后的面上就变成了 $[(210)]^*$ 、 $[(000)]^*$ 、 $[(012)]^*$ 点。把这 3 个点描绘出来,再把它们周期地平移,然后消去在倒易点阵中该消失的点就获得所求结果。具体作法是:首先求出 \mathbf{H}_{210} 及 \mathbf{H}_{012} 的长度和夹角。 $|\mathbf{H}_{210}|$ 是正点阵 (210) 面的面间距 d_{210} (在下一节将要讨论如何求出面间距和晶面夹角,在这里我们先用其结果),根据式(1-68)

$$|\mathbf{H}_{210}| = \frac{1}{d_{210}} = \frac{\sqrt{0+1+2^2}}{a} = \frac{\sqrt{5}}{a}$$

其中 a 是正点阵的晶胞的棱长。按同样关系知 $|\mathbf{H}_{210}| = |\mathbf{H}_{012}|$ 。根据式(1-74), \mathbf{H}_{210} 和 \mathbf{H}_{012} 的夹角 θ 为

$$\cos\theta = \frac{2 \times 0 + 1 \times 1 + 2 \times 0}{\sqrt{2^2+1^2+0} \sqrt{0+1^2+2^2}} = \frac{1}{5}$$

所以, $\theta = 78.46^\circ$ 。根据计算结果,画出 $[(210)]^*$ 、 $[(000)]^*$ 、 $[(012)]^*$ 三点位置,再以 \mathbf{H}_{210} 和 \mathbf{H}_{012} 为基矢进行平移获得如图 1-41(b) 由虚线连接的点阵面。面为讨论的是正点阵是面心立方点阵,它的倒易点阵阵点的 3 个坐标必须同为奇数或偶数,否则这个阵点将会失去。所以,图中的 $[(210)]^*$ 、 $[(012)]^*$ 等点不会存在,消除了这些点后就获得真实的 $[1\bar{2}1]$ 晶带的倒易点在倒易点阵的分布,如图 1-41(b) 实线所连的阵点所示。其实因为 $\mathbf{H}_{202} \cdot \mathbf{H}_{222} = 0$, 所以用 \mathbf{H}_{202} 和 \mathbf{H}_{222} 作基矢进行平移更为方便。

1.5.6 倒易矢量在晶体学中几何关系的应用

1.5.6.1 点阵平面间距公式

由式(1-56)得

$$\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{H}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \quad (1-63)$$

$$= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*$$

把式中倒易点阵的 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 、 α^* 、 β^* 、 γ^* 按式(1-48)和式(1-53)换成正点阵的 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 、 α 、 β 、 γ ,就获得计算点阵平面面间距的普遍公式。这公式为

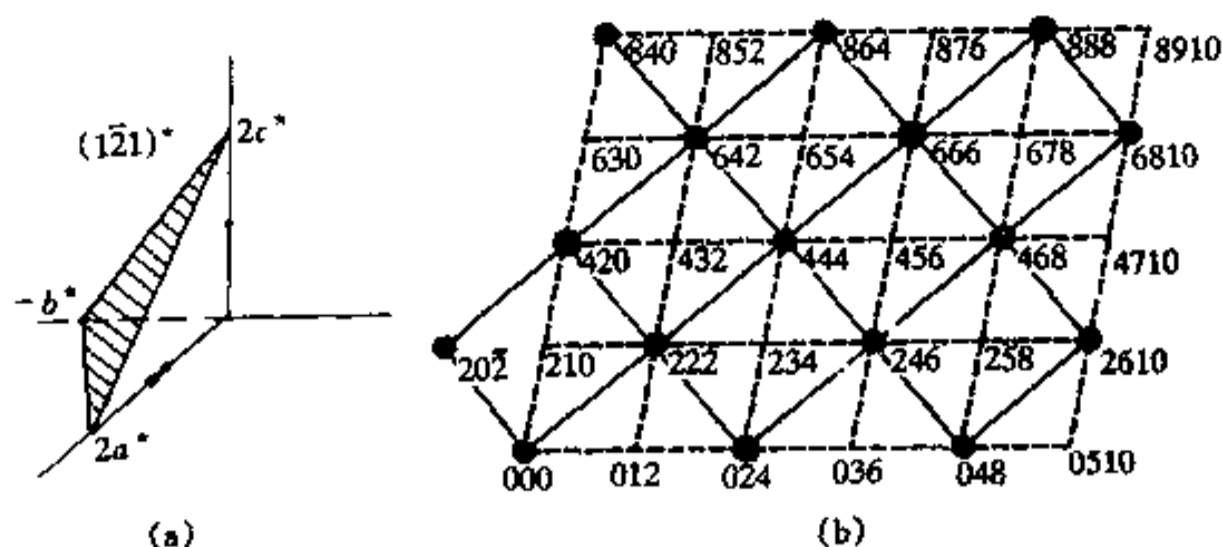


图 1-41 正点阵的 $[1\bar{2}1]$ 晶带的晶面在倒易点阵中的分布

(a)倒易点阵中的 $(1\bar{2}1)^*$, (b) $(1\bar{2}1)^*$ 面的阵点分布

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h/a}{\begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}} + \frac{k/b}{\begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & k/b & \cos\gamma \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix}} + \frac{l/c}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}} \quad (1-64)$$

对于单斜晶系(第一定向), 由于 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$, 所以

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} - 2hk \frac{\cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} \quad (1-65)$$

对于正交晶系, 由于 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 所以

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-66)$$

对于四方晶系, 由于 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 所以

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-67)$$

对于立方晶系, 由于 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 所以

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1-68)$$

对于六方晶系, 由于 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$, 所以

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-69)$$

1.5.6.2 求点阵平面的法线方向指数

正点阵中的面 (hkl) 与其法线 $[uvw]$ 一般不同名。但是, (hkl) 一定和它同名的倒易矢量 $[hkl]^*$ 垂直, 即 $[uvw] \parallel [hkl]^*$ 。因为只讨论方向, 所以不考虑矢量的绝对长度, 有

$$ha^* + kb^* + lc^* = ua + vb + wc$$

用 a^*, b^*, c^* 分别对上式同时点乘两端, 得

$$u = a^* \cdot a^* h + a^* \cdot b^* k + a^* \cdot c^* l$$

$$v = b^* \cdot a^* h + b^* \cdot b^* k + b^* \cdot c^* l$$

$$w = c^* \cdot a^* h + c^* \cdot b^* k + c^* \cdot c^* l$$

把上面 3 个式子写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a^* & a^* \cdot b^* & a^* \cdot c^* \\ b^* \cdot a^* & b^* \cdot b^* & b^* \cdot c^* \\ c^* \cdot a^* & c^* \cdot b^* & c^* \cdot c^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (1-70)$$

当知道倒易点阵基矢 a^* 、 b^* 、 c^* 后就可求平面 (hkl) 的法线方向指数 $[uvw]$ 。同理,可按式(1-70)求出与方向指数为 $[uvw]$ 的方向相垂直的面的面指数 (hkl)

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (1-71)$$

例如,对立方系, $a^* \cdot a^* = b^* \cdot b^* = c^* \cdot c^* = 1/a^2$; $a^* \cdot b^* = b^* \cdot c^* = c^* \cdot a^* = 0$ 。式(1-70)变成

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \frac{1}{a^2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \frac{1}{a^2} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

即 $u : v : w = h : k : l$ 。所以, (hkl) 面的法线指数和面指数同名,即为 $[hkl]$ 。对于其它晶系,由于单胞的 3 个棱长不完全相等,所以,晶面法线的方向指数中 3 个指数不可能化为互质的整数。从晶体点阵的角度看,这样的指数是没有意义的。如果为了特殊需要,也可用式(1-70)来求。

1.5.6.3 点阵平面的法线间的夹角

设 2 个面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$, 因为 $H_{h_1k_1l_1}$ 与 $n_{h_1k_1l_1}$, $H_{h_2k_2l_2}$ 与 $n_{h_2k_2l_2}$ 平行, 所以 $H_{h_1k_1l_1}$ 与 $H_{h_2k_2l_2}$ 的夹角就是 $n_{h_1k_1l_1}$ 与 $n_{h_2k_2l_2}$ 的夹角。设 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角为 θ , 则

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \frac{H_{h_1k_1l_1} \cdot H_{h_2k_2l_2}}{|H_{h_1k_1l_1}| |H_{h_2k_2l_2}|} \\ &= \frac{(h_1a^* + k_1b^* + l_1c^*) \cdot (h_2a^* + k_2b^* + l_2c^*)}{|h_1a^* + k_1b^* + l_1c^*| |h_2a^* + k_2b^* + l_2c^*|} \end{aligned} \quad (1-72)$$

对于立方系, 由于 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\Omega=a^3$; 并且 $a^*=b^*=c^*=1/a$, 故

$$\cos\theta = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}} \quad (1-73)$$

对于四方系, 由于 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\Omega=a^2c$; 并且 $a^*=b^*=1/a$, $c^*=1/c$, 故

$$\cos\theta = \frac{(h_1h_2 + k_1k_2)/a + l_1l_2/c}{[(h_1^2 + k_1^2)/a^2 + l_1^2/c^2]^{1/2} [(h_2^2 + k_2^2)/a^2 + l_2^2/c^2]^{1/2}} \quad (1-74)$$

对于正交系, 由于 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\Omega=abc$; 并且 $a^*=1/a$, $b^*=1/b$, $c^*=1/c$, 故

$$\cos\theta = \frac{(h_1h_2/a^2) + (k_1k_2/b^2) + (l_1l_2/c^2)}{(h_1^2/a^2 + k_1^2/b^2 + l_1^2/c^2)^{1/2} (h_2^2/a^2 + k_2^2/b^2 + l_2^2/c^2)^{1/2}} \quad (1-75)$$

对于六方晶系, 由于 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $\Omega=\sqrt{3}a^2c/2$; 并且 $a^*=b^*=2\sqrt{3}/3a$, $c^*=1/c$, 故

$$\cos\theta = \frac{[h_1h_2 + (h_1k_2 + h_2k_1)/2 + k_1k_2]4/3a^2 + l_1l_2/c^2}{[(h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2)4/3a^2 + l_1^2/c^2]^{1/2} [(h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2)4/3a^2 + l_2^2/c^2]^{1/2}} \quad (1-76)$$

对于单斜晶系(第一定向), 由于 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$, $\Omega=abcsin\gamma$; 并且 $a^*=1/asin\gamma$, $b^*=$

$=1/b\sin\gamma, c^*=1/c$, 故

$$\cos\theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2 \sin^2 \gamma} - \frac{(h_1 k_2 + h_2 k_1) \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{k_1 k_2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\left(\frac{h_1^2}{a^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2h_1 k_1 \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{k_1^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l_1^2}{c^2} \right)^{1/2} \left(\frac{h_2^2}{a^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2h_2 k_2 \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{k_2^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l_2^2}{c^2} \right)^{1/2}} \quad (1-77)$$

在本章附录 1-Ⅱ 中给出用 C 语言编写的计算任意晶系的晶面间夹角的程序。

1.6 晶体投影

点阵中的方向和点阵平面的方位以及它们之间的关系是三维空间的立体关系,用立体图形来表示是很不方便的,所以可用投影的办法把这些关系用平面图形表示出来。晶体投影的方法有多种,但广泛应用的是极射赤面投影(Sterographic Projection)。下面介绍这种投影及其应用

1.6.1 球面投影

把晶体的晶面、晶向以及它们之间的关系在 1 个球面上表达,这个球称参考球(Reference Sphere),这种表达方式就是球面投影。

球面投影的方法是把晶体放在参考球中心,要求晶体比参考球小得多,使得任何晶面和晶向都“通过”参考球中心。1 个晶向和参考球相交的点称迹点(Trace Point);1 个晶面延展和参考球相交为 1 个大圆,这个大圆就是该晶面在参考球上的面痕或称迹径,用此面痕表示该晶面。另外,又可以用该晶面的法线(通过参考球球心)和球面的交点表示该晶面,这个交点称极点(Poles)。相对于法线方向的晶向来说,这一点就是迹点。可以用 2 个面痕的夹角或极点之间的夹角量度 2 个晶面的夹角。图 1-42 表示了晶面的面痕和极点以及 2 个晶面的夹角。图中夹角为 α 的 2 个晶面,它们的极点分别为 P_1 和 P_2 。它们的面痕大圆的夹角以及 P_1 和 P_2 之间的夹角都是 α ,量度面痕夹角和量度极点夹角的结果是相同的。为了量度 P_1 和 P_2 之间的夹角,作通过 P_1 和 P_2 极点的有刻度的大圆(圆中虚线),由 P_1 到 P_2 之间的圆弧量出 P_1 和 P_2 点之间的角度。

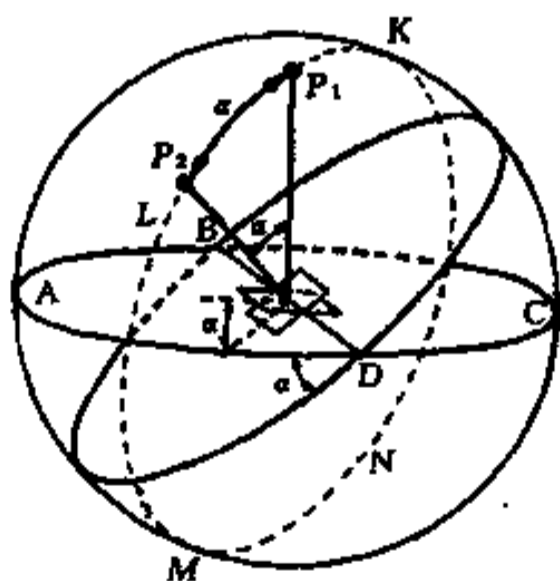


图 1-42 2 个晶面面痕和极点的夹角的测量

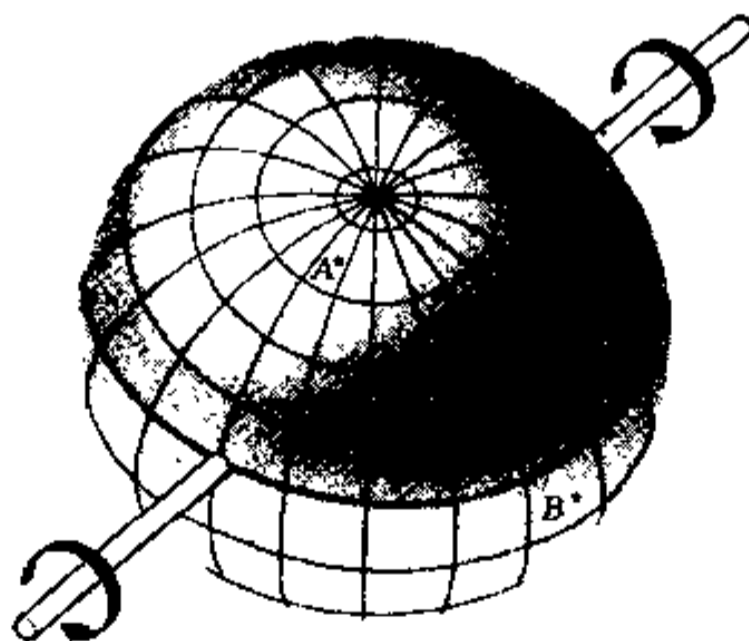


图 1-43 参考网格的示意图

为了方便量度,可以在参考球面上引入参考网格(Reference Grid)。参考网格类似于地

球的经线(Longitude)和纬线(Latitude),经线是过球 2 极点(Two Antipodal Points)的大圆,它们将赤道(Equator)等分为 360 份(或等间距的不同份数);纬线是平行于赤道的一系列小圆,他们将经线大圆等分为 360 份(或等间距的不同份数)。图 1-43 是参考网格的示意图。若要测量球面上 2 个极点(或迹点)A 和 B 之间的夹角,只要转动罩在参考球上的整个参考网格,使 A 和 B 点落在同一条经线上,读出 2 极点之间的纬度,就是这 2 极点之间的夹角。

1.6.2 极射投影

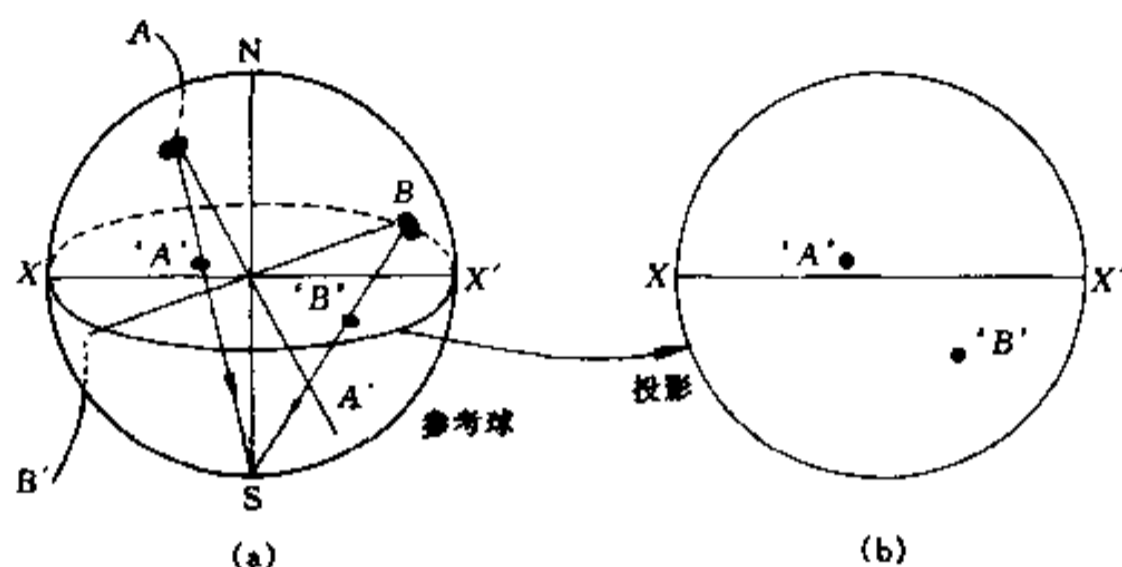


图 1-44 由球面投影转化为极射赤道投影

(a)北半球的 A、B 极点和下目测点 S 的连线在赤道面(投影面)相交 A'和 B'点;

(b)A 和 B 极点的投影图

球面投影虽然已把晶体几何图形的角关系变换到球面上,但它仍然是 1 个三维图形。利用它来分析晶体各晶面在空间的配置关系是不方便的。所以,往往把球面转化为一种平面关系。最普遍使用的方法是极射赤道投影,这种投影方法如图 1-44 所示。先过参考球球心作 1 平面,以它作为投影面,投影面和参考球相交的大圆称为基圆(Basic Circle),又称为赤道平面(Equator Plane)。垂直于投影面并过球心的轴 NS 为投影轴(Projection Axis)。投影轴在参考球上的 2 个交点 S 和 N 是参考球的南极和北极(South and north Poles)。这 2 个点又称下目测点和上目测点。处于上半球面上的极点(迹点)和下目测点相连,处于下半球面上的极点(迹点)和上目测点相连,它们的连线和投影面的交点就是极射投影点。

极射投影有时选取和视点另一侧(另一视点)相切的面作为投影面(图 1-45),投影时从视点和球面上极点相连线延长至投影面,所得交点就是投影点。这样的极射投影图和选择赤道面作投影面是完全一样的,只是尺寸大小改变罢了。

和赤道面平行的晶面,它的极射投影点必在

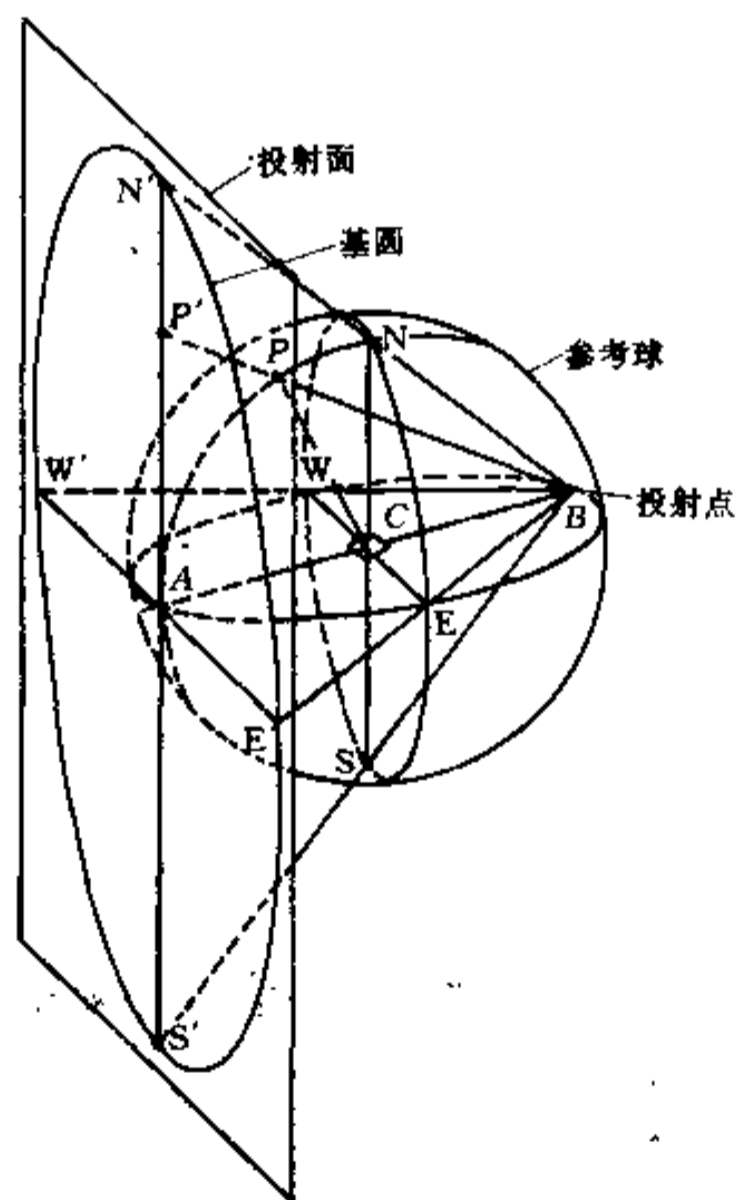


图 1-45 投影面放置在和投影球相切的面上

基圆中心;垂直于赤道面的晶面,它们的极点的投影必在基圆的圆周上。倾斜晶面的极点的极射投影必在基圆内,晶面法线与投影轴的夹角越小,则投影点距基圆中心越近;反之,就越趋向于基圆圆周。

投影球上的任意圆,不论是大圆或小圆,它们的极射投影一般是圆(图 1-46 的(b)、(d)、(f))或圆弧(图 1-46 的(a)、(c)、(e))。投影面在投影球上的面痕就是基圆,它的极射投影也一样是基圆(图 1-46(b))。在投影球上和投影面平行的小圆,它们的极射投影是以基圆中心为圆心的小圆(图 1-46(d))。在投影球上和投影面倾斜的小圆的极射投影仍是小圆,但是,它的圆心并不是投影球上的圆心的投影(图 1-46(f))。与投影面倾斜的大圆的极射投影是圆弧(图 1-46(c)),其实它是圆弧的极限情况。和投影面垂直的大圆的极射投影是过基圆圆心的直线(图 1-46(a))。与投影面垂直的小圆的极射投影也是 1 个圆弧(图 1-46(e))。

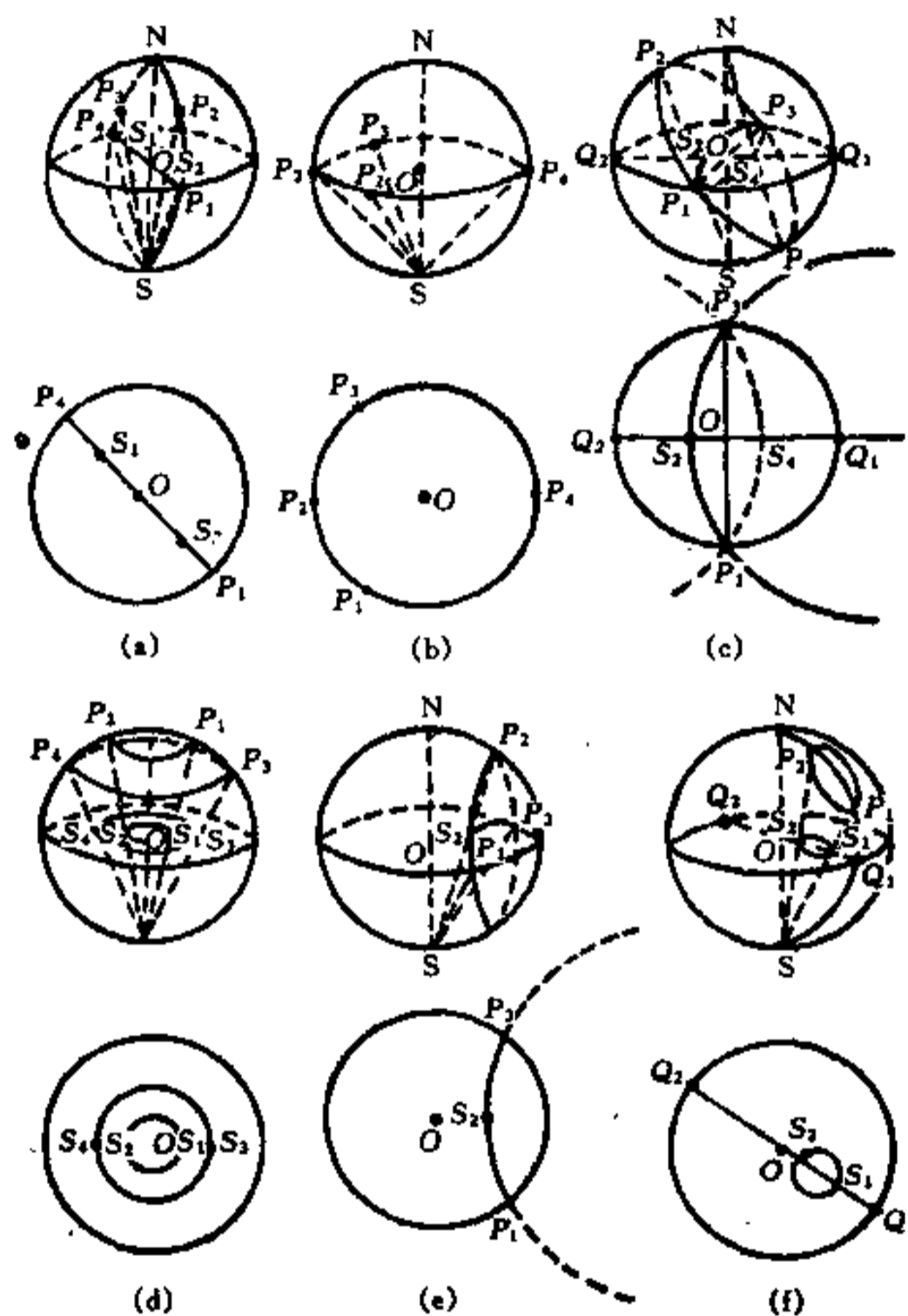


图 1-46 球面上的大、小圆的极射投影

(a)、(b)、(c)为大圆投影;(d)、(e)、(f)为小圆投影

1.6.3 吴氏网(Wulff Net)和极网(Pole Net)

前面说过,在投影球上极点(或迹点)间的夹角是用由经线和纬线组成的网格来量度的,对于极点(或迹点)极射投影间的夹角,也同样是用球面经线和纬线组成的网格的极射投影来量度。如果把目测点放在赤道上,球面经线和纬线组成的网格的极射投影如图 1-47 所示,称为吴氏网。如果把目测点放在球面经线和纬线网络的 N 极或 S 极,球面经线和纬线组成

的网格的极射投影称为极网。吴氏网上的经线是南北极走向,纬线是东西走向的;极网上的经线是过基圆中心的辐射线,而纬线是以基圆中心为圆心的同心圆。

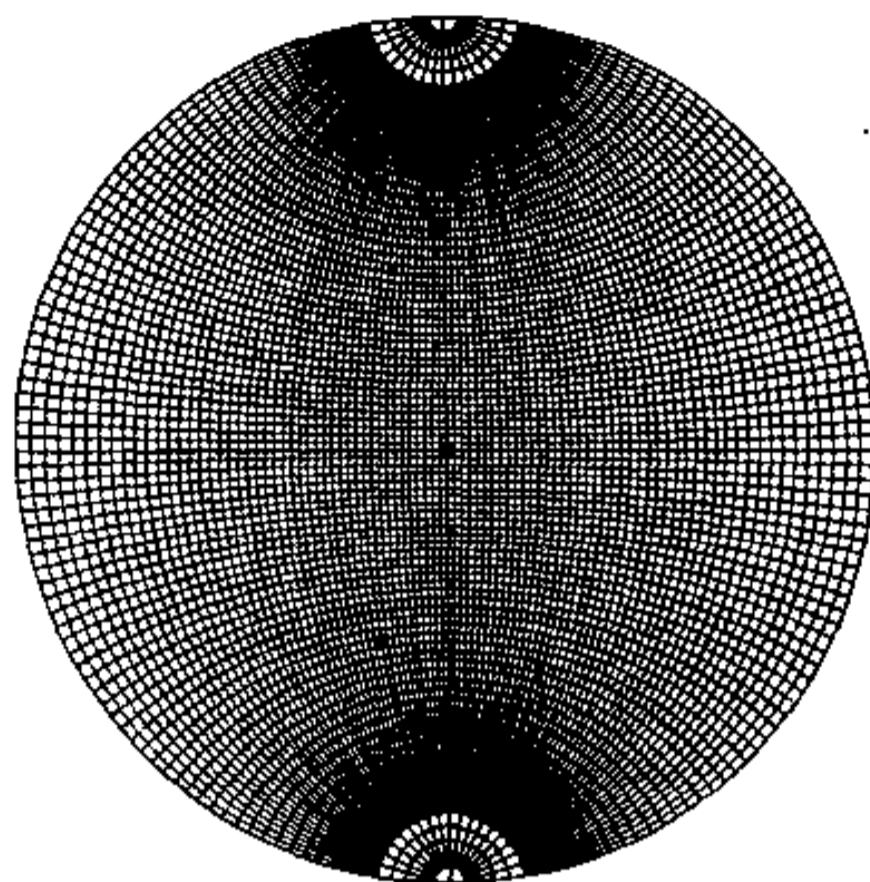


图 1-47 吴氏网

在吴氏网上除了标上 N 极和 S 两极外,通常还在赤道标上 W(西)和 E(东)。使用吴氏网时,在描图纸上画 1 个和吴氏网基圆大小相同的圆作为极射投影基圆,在基圆上描出要测量的极点(或迹点)的极射投影点,然后把它叠在吴氏网上,使投影基圆和吴氏网保持同心,投影图相对吴氏网作同心转动到合适位置进行测量。下面讨论一些应用吴氏网的例子。

2 极点(或迹点)之间角度测量 图 1-48(a)所示的极射投影图上有 P'_1 和 P'_2 2 个极点,把投影基圆和吴氏网重叠,将投影图相对吴氏网同心转动,直至 P'_1 和 P'_2 落在吴氏网的同一条经线上为止(图 1-48(b))。读出 P'_1 和 P'_2 点间的纬度差,它就是 P'_1 和 P'_2 间的夹角大小。在图 1-48(b)所示的情况下,夹角为 30° 。

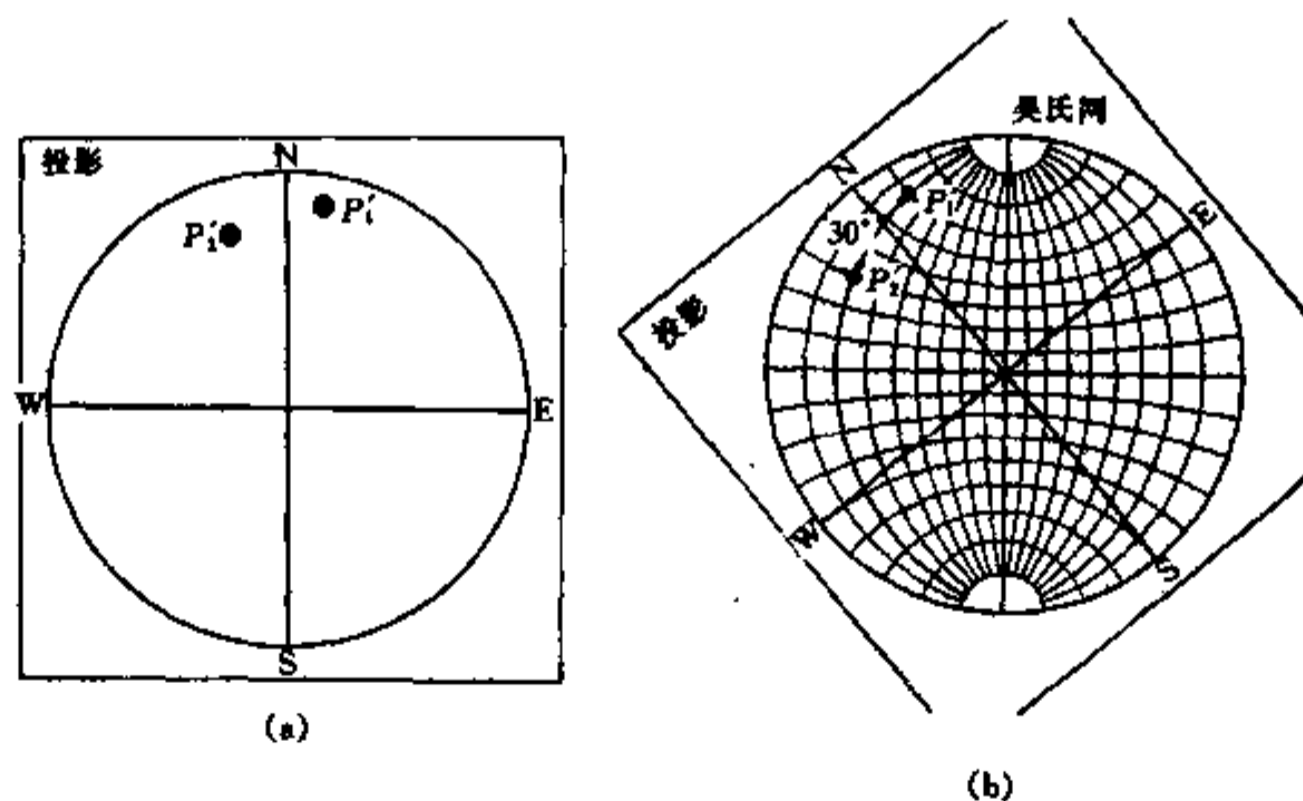


图 1-48 2 极点之间的角度测量

(a)投影图中的 P_1 和 P_2 极点,(b) P_1 和 P_2 极点夹角测量

极点所对应的面痕 1个晶面可以用其极点或面痕来表示。因为面痕是投影面上1个大圆,极点是晶面法线和投影球的交点,所以面痕大圆上各点和该极点相距 90° 。如要求出图1-48投影图中极点 P'_2 对应的面痕,把投影图基圆和吴氏网重叠,将投影图相对吴氏网同心转动,使 P'_2 点落在吴氏网的赤道上,在赤道上从 P'_2 点数 90° 得出另一点,过这点的经线就是所求面痕的极射投影,如图1-49所示。根据晶带轴与晶带之间关系,如果 P'_2 是 $[uvw]$ 迹点,则 $[uvw]$ 晶带所含晶面的极点必落在 P'_2 所对应的面痕上。

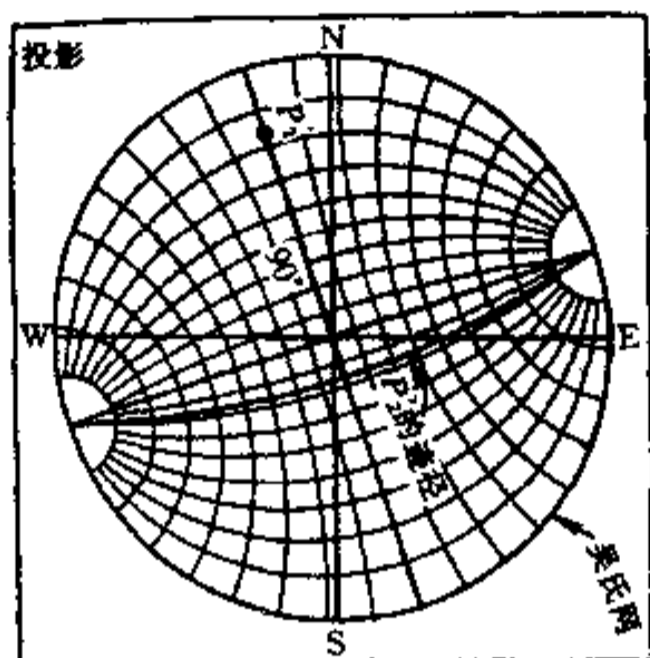


图 1-49 求极点对应的面痕(迹径)的方法

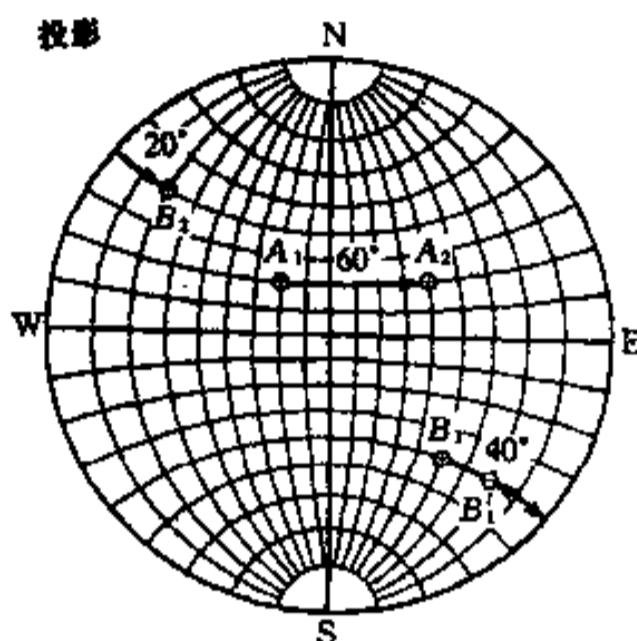


图 1-50 极点绕 N-S 轴转动

极点绕位于投影面上的轴转动 将投影图和吴氏网重叠,把转动轴绕吴氏网中心转动使与吴氏网的 N-S 轴重合,然后将需要转动的极点沿相应的纬度圆移动所需要转动的角度就获得结果。例如图1-50中转动轴已和 N-S 轴重合,把 A_1 点和 B_1 点绕 N-S 轴由 W 向 E 转动 60° (即沿纬度走过 60°)。从图看出,经过转动后, A_1 极点到达 A_2 点位置;而 B_1 点转动了 40° 后就到了投影图的基圆边缘,因此它还应从边缘再向里转动(回转) 20° 到达 B'_1 点位置。因为 A_1 、 A_2 和 B_1 极点在参考球上都是在投影面上侧,投影点以 \oplus 标记,而 B'_1 极点在投影面下侧,以 \ominus 标记。 B'_1 极点的反向 B_2 极点却是在投影面上侧,也以 \oplus 标记。

极点绕投影面法线转动 任何极点绕投影面法线转动,它在参考球的轨迹都是平行投影面的小圆或圆弧。根据图1-48(b)可知,这些小圆或圆弧的极射投影位置必在以基圆圆心为圆心并过该极点的小圆或圆弧上。直接在这小圆周上从该极点按转动方向量度转动角度,就获得转动后的位置。

极点绕倾斜轴转动 绕与投影面倾斜的轴的转动可以分解为绕在投影面上的轴以及绕投影面法线两种转动。首先将给定轴转动与上述两种轴之一重合,然后按上述的方法转动所要求的角度,在完成给定的转动后,再将轴转回原来位置。注意,作每一个转动时,必须使投影面上所有极点作相同的转动。例如我们要求图1-51(a)中的 A_1 极点绕 B_1 轴以顺时针方向转动 40° ,操作过程如图1-51(b)所示。首先把 B_1 转到吴氏网的赤道上,与此同时 A_1 也作相同的转动。然后绕 N-S 轴转动使 B_1 转到基圆中心处,这个转动的角度为 48° 。同样, A_1 点也应绕 N-S 轴转动(即沿纬度平行的线转动)相同的角度(48°)到 A_2 的位置。这时 B_2 垂直于投影面。把 A_2 沿着以 B_2 为中心的弧线转动所要求的角度(40°)到达 A_3 位置。最后,必须把 B_2 搬回到 B_1 位置,这时 A_3 也同步地绕 N-S 轴逆转动(即沿纬度平行的线转动) 48° 到达 A_4 的位置。这时, A_4 就是 A_1 绕 B_1 以顺时针方向转动 40° 后的位置。略去了图1-51(b)转动轨

迹后,各极点的位置如图 1-51(c)所示。从参考球看, A_1 是 1 个迹点, B_1 是 1 个极点, A_1 绕 B_1 转动的轨迹在参考球上是 1 个以 B_1 轴为中心的小圆弧,这个圆弧的极射投影仍是 1 个圆弧,但是在投影图上的圆弧的圆心并不是 B_1 极点。由转动关系可知, A_1 和转动后的 A_4 与 B_1 点有相同的角度,现在讨论的情况为 76° 。任意找 1 个和 B_1 点交角亦为 76° 的点,例如图 1-51(c)中的 D 点,在投影图上 A_1 、 A_4 和 D 点必在 1 个圆周上,用 A_1 、 A_4 及 D 点就可以确定小圆中心 C 的位置。

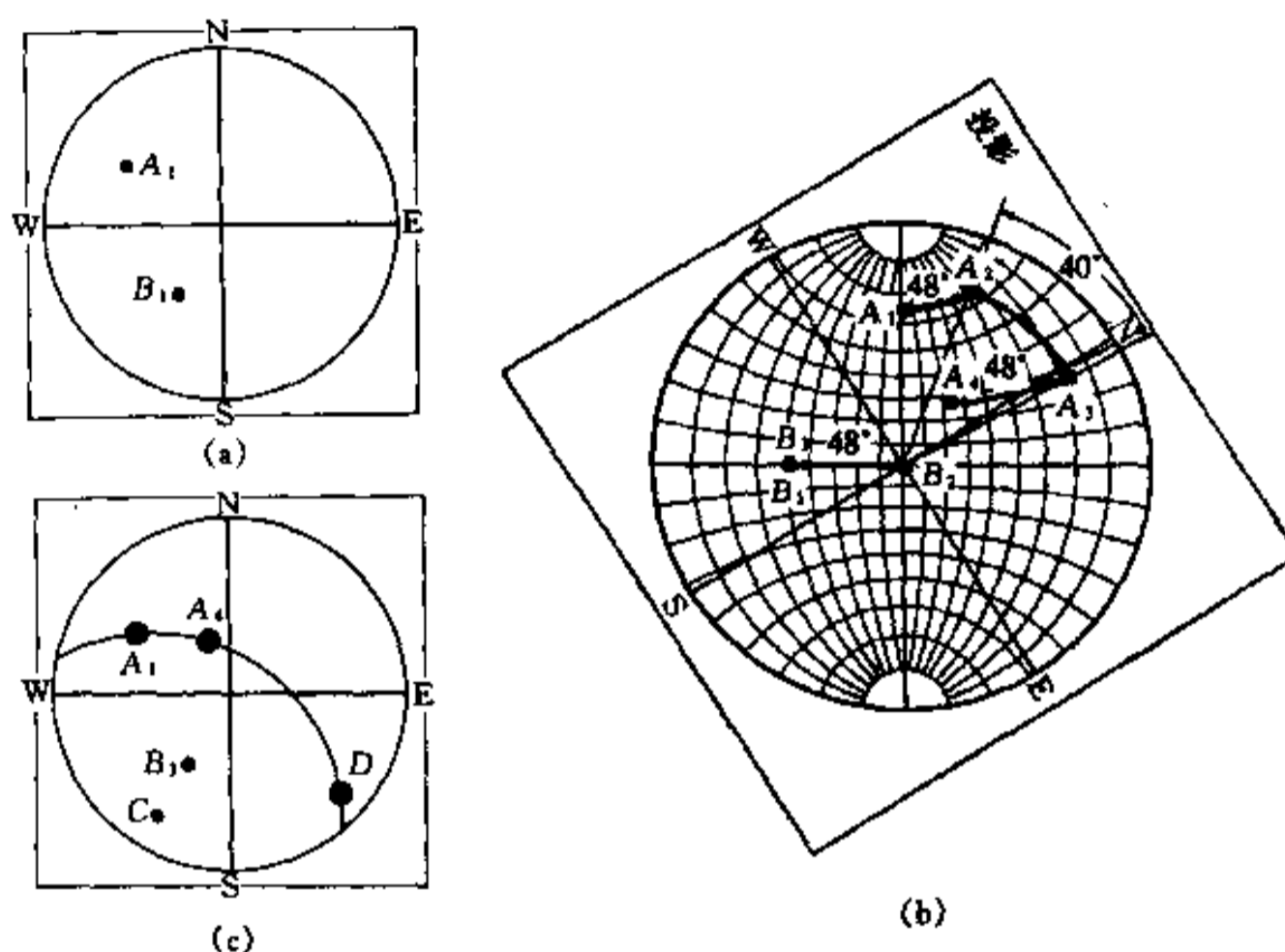


图 1-51 极点绕倾斜轴转动

1.6.4 标准投影图、标准极图(Standard Projection)

为了一目了然地看出晶体中所有重要晶面的相对取向(Orientation),通常制作标准投影图(或称标准极图)。制作这种投影图时,一般选择某个低指数晶面(例如(100)、(110)、(111)等)作为投影面,将其它重要的晶面(重要晶面的数目视具体需要而定)的极点投影到这个面上。如果所选的投影面是 (hkl) ,则此投影图就称作 (hkl) 标准投影图。图 1-52 是立方系(001)标准投影图的制作过程及其标准投影图。其实制作标准投影图并不一定需要先作球面投影,而可根据各晶面相互关系直接利用吴氏网绘制出来。下面以这个标准投影图为例说明制作方法。

因为是(001)的标准投影图,所以,(001)极点在投影图基圆中心。(001)极点相对应的面痕是基圆圆周,因此 $[001]$ 为晶带轴的晶带的极点都在基圆圆周上。如果在圆周上任意确定 1 点为(100),因(010)和(100)垂直,所以从(100)极点在大圆周上逆时针数 90° 就得(010)极点。(110)和 $(\bar{1}10)$ 也属 $[001]$ 晶带,计算它们与(100)和(010)的夹角,就可以定出极点位置。(110)与(100)和(010)的夹角均为 45° ,所以它的极点在基圆圆周(100)和(010)的极点中间位置。 $(\bar{1}10)$ 与(100)和(010)极点的夹角分别为 135° 和 45° ,它的极点在(010)极点沿大圆周逆时针转 45° 的地方。以 $[100]$ 为晶带轴的晶带在投影图过(010)及圆心的直径上,($0\bar{1}0$)及(011)晶面属于此晶带,同样,计算它们与(001)及(010)的夹角就可以定出它们的极点的位置。以 $[010]$ 为晶带轴的晶带位于投影面过(100)极点及圆心的直径上,(101)及 $(\bar{1}01)$ 晶面属

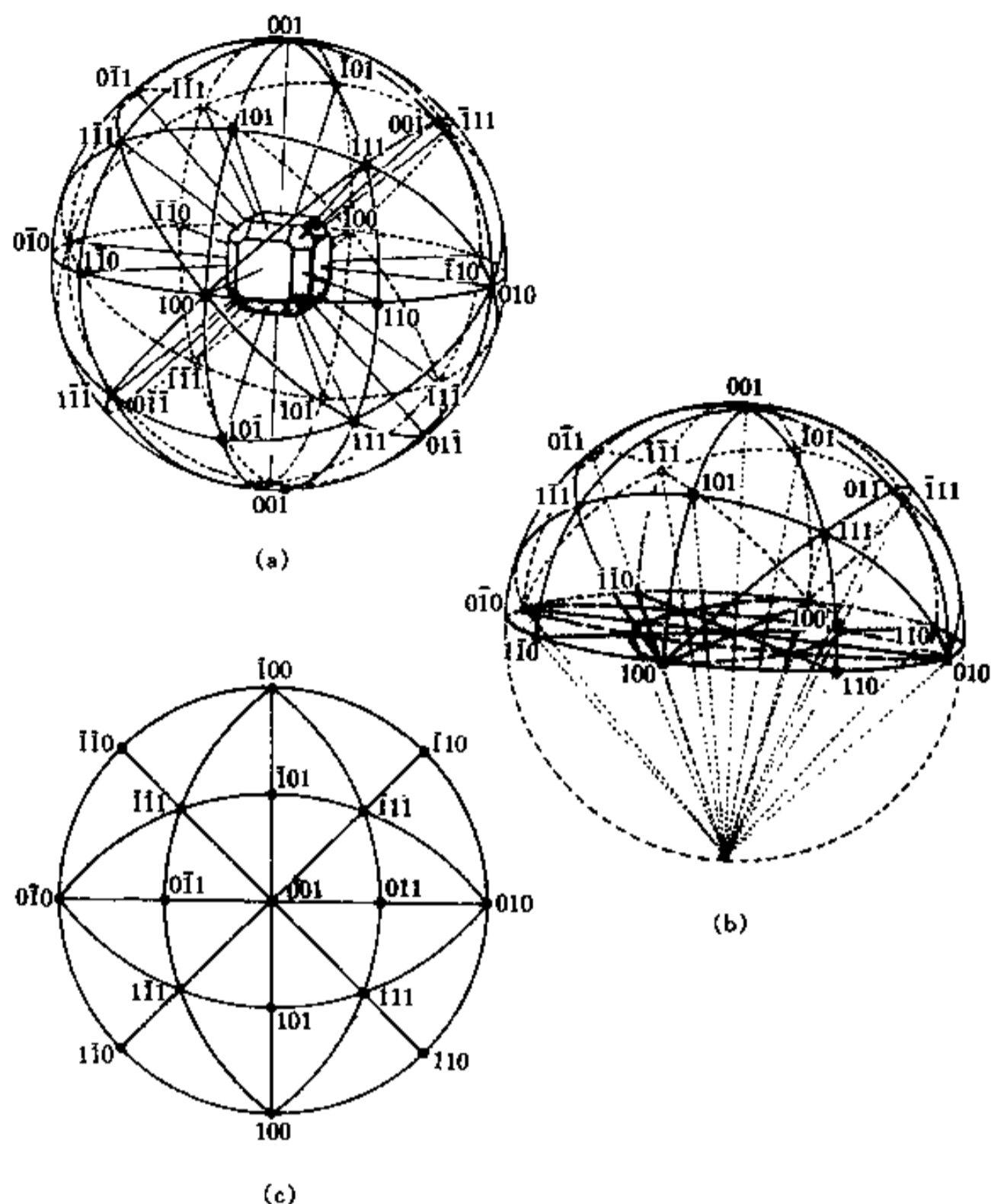


图 1-52 立方系标准(001)投影

(a)球面投影的情况;(b)极射赤面投影;(c)投影图

于此晶带,同样,计算它们和(010)及(001)的夹角就可定出它们的极点位置。过(010)及(101)的大圆弧是 $[0\bar{1}1]$ 晶带,而过(100)及(011)极点的大圆弧是 $[\bar{1}01]$ 晶带,而(111)同属 $[\bar{1}01]$ 及 $[0\bar{1}1]$ 晶带,所以这两个大圆弧交点必是(111)极点。按照类似的办法可以一一定出各重要晶面的极点。

1个晶面在空间的取向可以由它的法线与3个晶轴 $[100]$ 、 $[010]$ 、及 $[001]$ 的夹角确定。所以,制作标准投影图时,首先确定3个晶轴的迹点,然后计算任意晶面法线和3个晶轴的夹角,在投影图上用吴氏网量出这些角度就可获得这个晶面的极点。这是制作标准极图的最一般的方法。反过来,在投影图上任一点对应的密勒指数可以由量度它们与投影图上(100)、(010)和(001)3个极点的夹角来确定。例如图1-53的A极点,用吴氏网量出它与(100)、(010)及(001)的夹角分别为 ρ 、 σ 和 τ ,根据(1-35)式

$$h:k:l = a \cdot n : b \cdot n : c \cdot n = a \cos \rho : b \cos \sigma : c \cos \tau \quad (1-78)$$

就可以求出 (hkl) 。

一般的参考书常给出一些以常用的低指数晶面作为投影面的标准投影图。但是由于各个晶系的不同几何特点,人们根据需要选取的投影而各不相同,所以无法也不可能提供所有

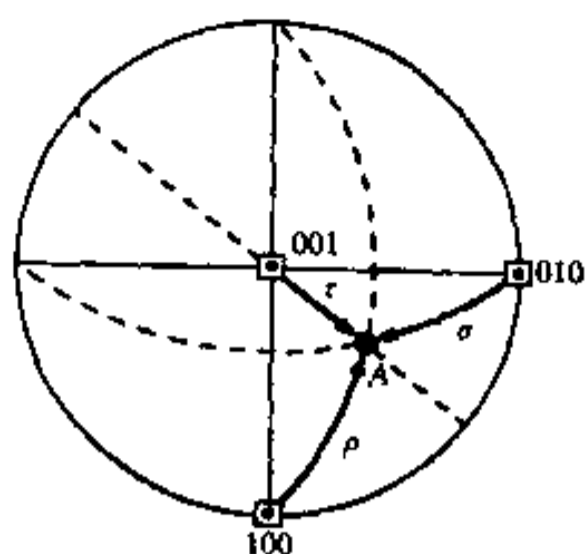


图 1-53 极点的密勒指数的测定

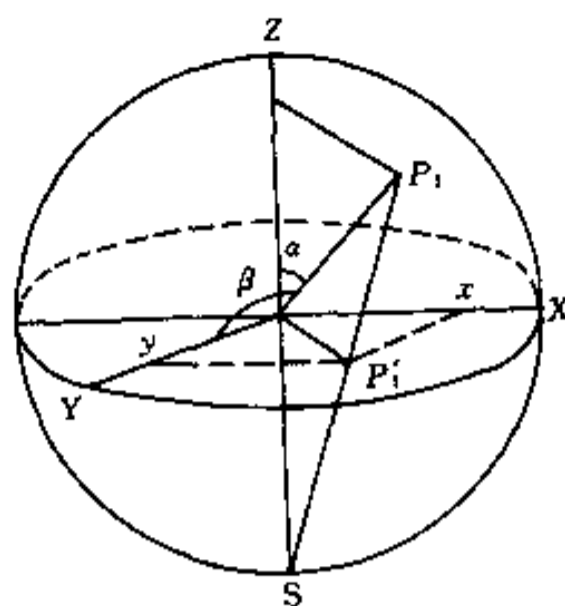


图 1-54 1 个极点在投影图上的坐标 (x, y)

任意晶面作为投影面的标准投影图,用计算机却很容易解决这个问题。用计算机绘制标准极图的原理是很简单的。若选定 $(h_1k_1l_1)$ 为投影面,则极射投影图中心极点就是 $(h_1k_1l_1)$ 。再选另 1 个与 $(h_1k_1l_1)$ 垂直的面 $(h_2k_2l_2)$,它的极点必然在投影基圆圆周上,以圆心到这 $(h_2k_2l_2)$ 极点的连线作 Y 轴,相应以正交关系在投影基圆上作出 X 轴。这样,只要求出任 1 个晶面 $(h_3k_3l_3)$ 极点在投影图上的坐标 (x, y) ,则可绘制 $(h_1k_1l_1)$ 标准极图。任 1 极点在投影图上的坐标按如下办法求得。如图 1-54 所示, $(h_1k_1l_1)$ 是投影面, $(h_2k_2l_2)$ 极点在 y 轴与圆周的交点上, P_1 是 $(h_3k_3l_3)$ 的极点,分别求出 $(h_3k_3l_3) \wedge (h_1k_1l_1)$ 及 $(h_3k_3l_3) \wedge (h_2k_2l_2)$ 的夹角 α 和 β 。设投影基圆半径为 1,则 P_1 点的空间坐标 (x', y', z') 为 $(\sqrt{1 - (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta)}, \cos \beta, \cos \alpha)$ 因为是极射投影,所以投影的径向长度缩小为原来的 $1/(1 + \cos \alpha)$,所以 P_1 点在投影图上的投影 P'_1 点的坐标 (x, y) 为

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{[1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta]^{1/2}}{1 + \cos \alpha} \\ y &= \frac{\cos \beta}{1 + \cos \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (1-79)$$

在本章的附录 II 中给出了用 C 语言编写的计算和画出以任意晶系任意晶面的标准投影的程序。在本书的最后的附录介绍晶体学点群及空间群。

参 考 书 目

- 1 因斯坦 B K 著. 现代晶体学(第一卷). 吴自勤译. 合肥: 中国科技大学出版社, 1990
- 2 本斯 C, 格莱泽 A M 著. 固体科学中的空间群. 俞文海, 周贵恩译. 北京: 高等教育出版社, 1984
- 3 张克从. 近代晶体学基础(上册). 北京: 科学出版社, 1987
- 4 王英华. 晶体学导论. 北京: 清华大学出版社, 1989

练 习 题

1. 把图 1-55 的图案抽象出 1 个平面点阵。
2. 图 1-56 的晶体结构中包含 2 类原子, 把这个晶体结构抽象出空间点阵, 画出其中 1 个结构基元。
3. 在图 1-57 的平面点阵中, 指出哪些矢量对是初基矢量对。请在它上面再画出 3 个不同的

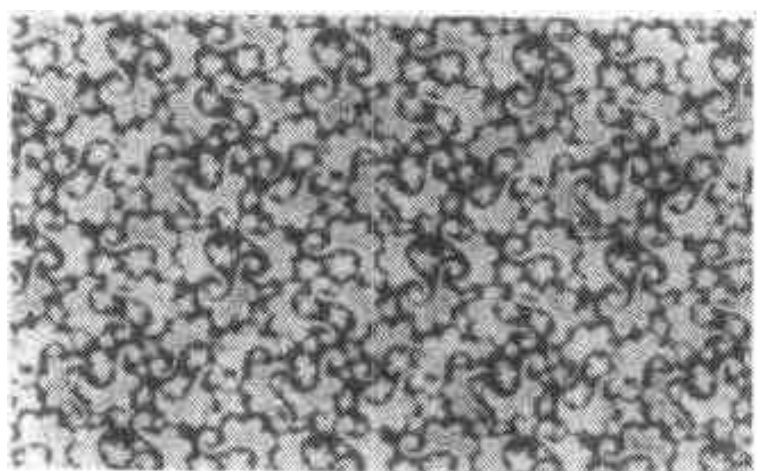


图 1-55

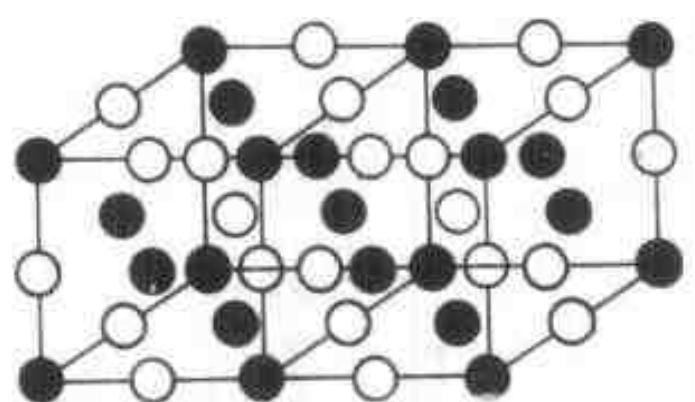


图 1-56

初基矢量对。

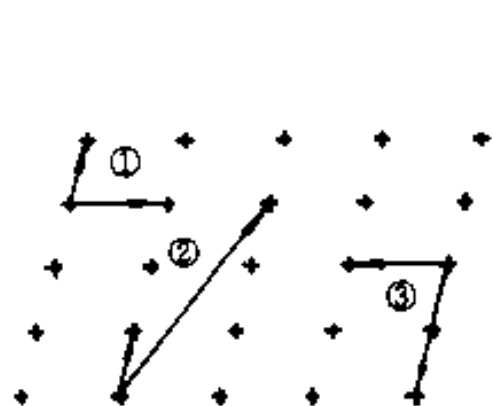


图 1-57

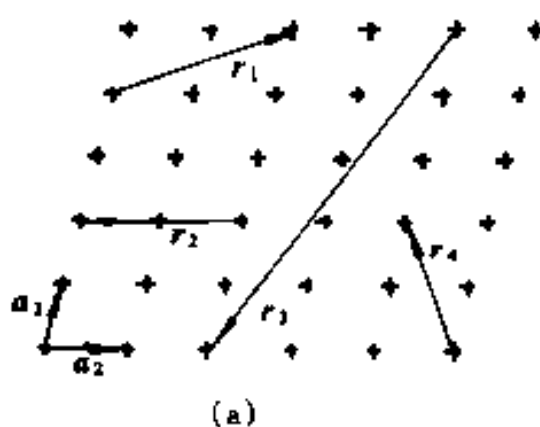
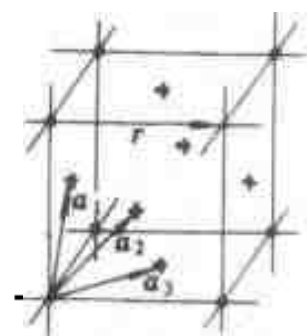
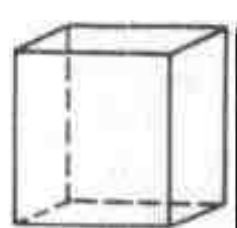


图 1-58

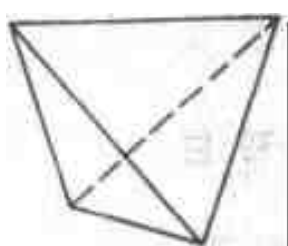


(b)

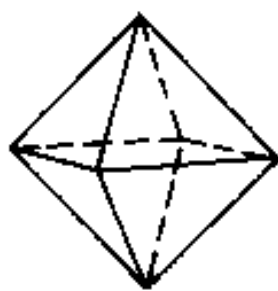
4. 用图 1-58(a)中所标的 a_1 和 a_2 初基矢量来写出 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_4 平移矢量的矢量式。用图 1-58(b)中所标的初基矢量 a_1 、 a_2 和 a_3 来写出图中的 r 矢量的矢量式。
5. 用矩阵乘法求出乘积 $\{2_{[100]} \cdot 4_{[001]}\}$ 的等价操作,再求 $\{4_{[001]} \cdot 2_{[100]}\}$ 的等价操作,这些结果说明什么?
6. 画出图 1-59 中各个形体所有的对称元素。其中(a)是立方体,(b)是四面体,(c)是八面体,(d)是正六面柱体。



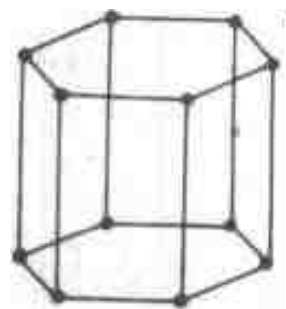
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1-59

7. 画出适当的图形证明:有平行的 2 次轴通过的 2 个相邻阵点之间的中点上有另 1 个 2 次轴;有平行的镜面通过的 2 个相邻阵点之间的中点上有另 1 个镜面。
8. 画出图 1-60 中 4 种平面点阵(它是无限大的)除平移外的所有对称元素及其所在位置(在有限个阵点画出就可以了)。
9. 立方 P、I 和 F 点阵,单胞轴长为 a ,给出这 3 种点阵的每 1 个阵点的最近邻、次近邻的点数,求出最近邻、次近邻的距离。
10. 对于立方 P、I 和 F 点阵,如果每个阵点放上硬球,证明可以填充的最大体积依次为

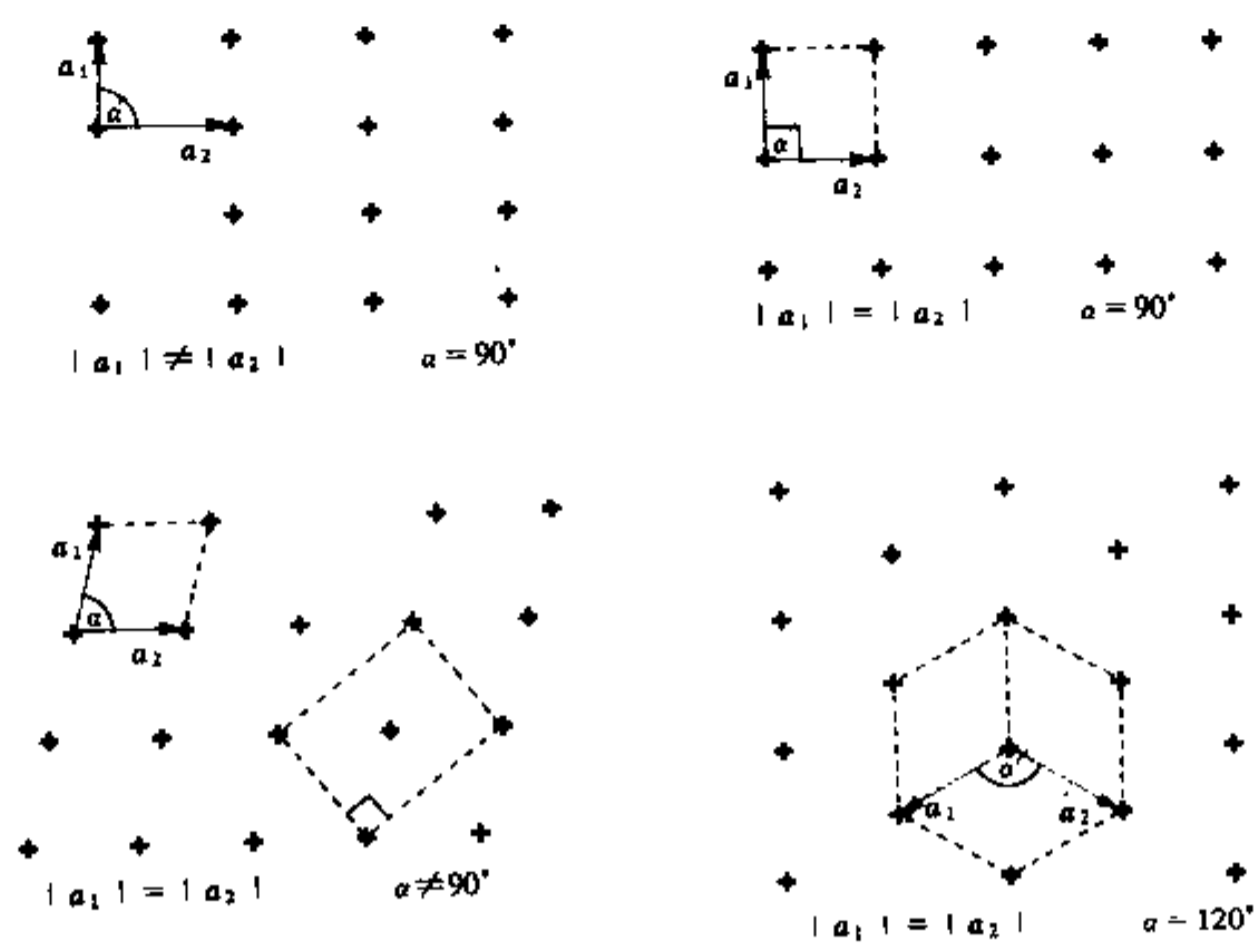


图 1-60

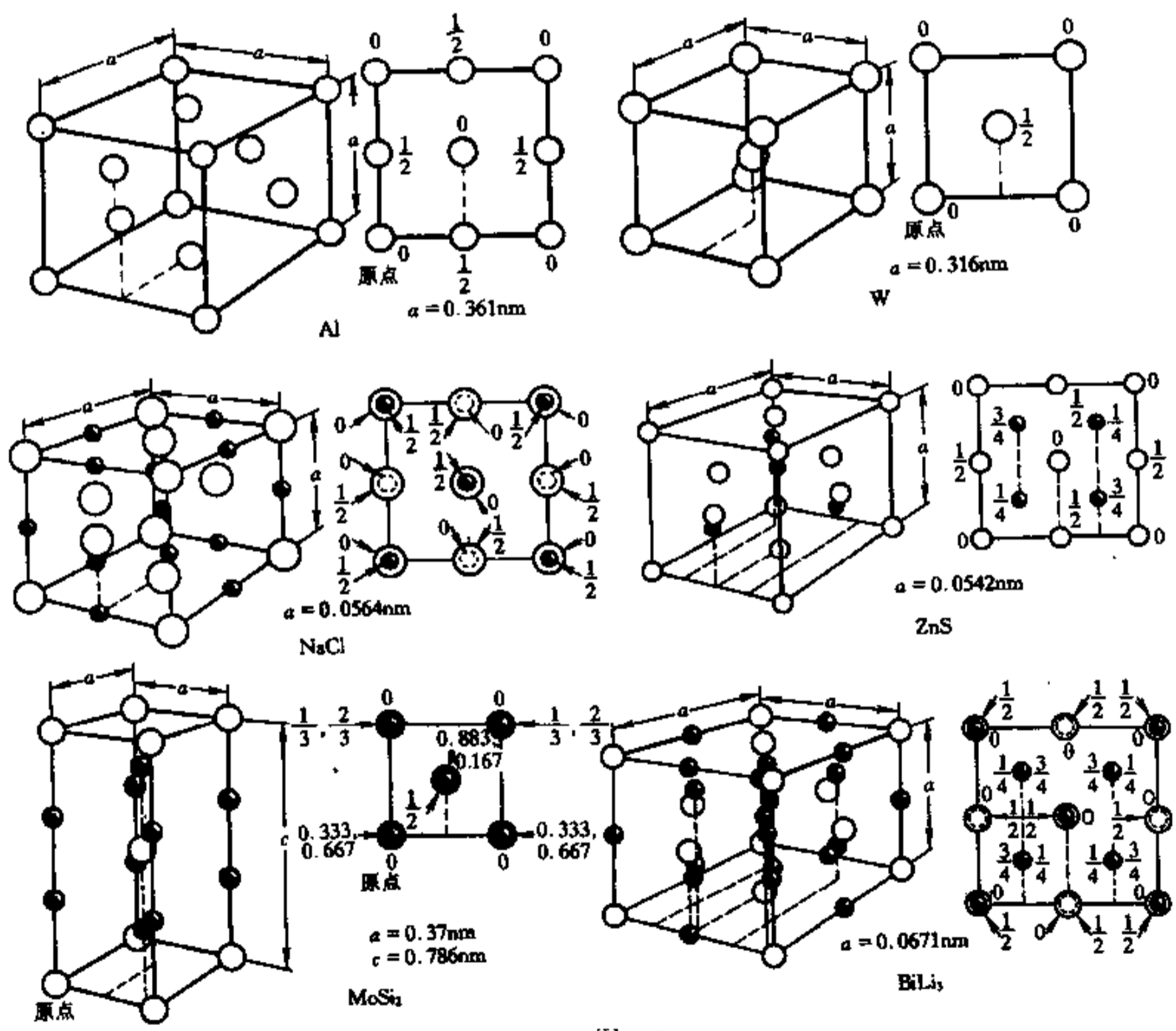


图 1-61

0.52、0.68 和 0.74。

11. 某正交晶系单胞中,在如下位置有单原子存在:① $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ 两种位置都是同类原子;② $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$ 上是 A 原子, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ 是 B 原子。问上 2 种晶胞各属于哪一种布喇菲点阵?
12. 图 1-61 给出 Al、W、NaCl、ZnS、MoSi₂ 和 BiLi₃ 结构的晶胞,图中每种结构右边的图是投影图,其中数字表示原子的坐标位置。指出它们的结构基元(用坐标位置写出)和布喇菲点阵。
13. 在单胞中画出 (010) 、 (110) 、 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 、 (312) 等晶面,画出 $[1\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}23]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[211]$ 等晶向。
14. 用 4 轴坐标系画出六方晶系的 $(11\bar{2}0)$ 、 (1012) 、 $(10\bar{1}1)$ 等晶面及 $[11\bar{2}0]$ 、 $[\bar{2}113]$ 、 $[\bar{3}125]$ 等晶向。
15. 写出图 1-62 中晶向 1、2、3、4 的 4 轴坐标晶向指数。
16. 列出三斜、单斜、正交及四方系中 $\{210\}$ 面族包含面的数目及其指数;列出六方系中 $\{21\bar{3}0\}$ 面族包含面的数目及其指数。
17. $(1\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2})$ 、 $(\bar{3}12)$ 面是否同属一个晶带?如是,求出晶带轴的方向指数。
18. 下列的晶面: (234) 、 $(20\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 (241) 、 $(\bar{2}21)$ 、 $(43\bar{2})$ 、 (101) 、 (010) 和 $(4\bar{3}2)$ 中有哪些面属于同一个晶带?求出晶带轴。
19. 画出面心立方点阵的 P 初基单胞,写出复式单胞的 $\{100\}$ 在初基单胞中的面指数。从这个例子你能否看出为什么这种点阵通常采用复式单胞来描述?
20. 正方点阵的初基单胞轴长 $a=0.25\text{nm}$ 、 $c=0.75\text{nm}$,用坐标纸画出 $\{h0l\}$ 的倒易阵点(h 和 $l\leq\pm 4$)。
21. 画出体心立方点阵 $[123]$ 晶带的倒易点(各指数 ≤ 10),画出面心点阵 $[11\bar{1}]$ 晶带的倒易点(各指数 ≤ 10)。
22. 求 Be(六方系, $c/a=1.57$)的 $(11\bar{2}3)$ 及 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 的夹角和这 2 种面的面间距。
23. 证明 P 单胞中的 (hkl) 面在单胞各轴长上分别各有 h 、 k 和 l 个面截过。
24. 证明立方系中的 (hkl) 面是按每隔 $(h^2+k^2+l^2)$ 个面重复堆垛的。
25. 编制一个电算程序计算和画出任一种晶系的任一晶带的倒易阵点。
26. 四方系点阵的 (111) 面与 (110) 面的夹角为 26.81° ,求它的轴比;再求 (111) 与 (101) 面的夹角。
27. 某点在极射赤面投影图上的坐标用从投影圆中心开始量的纬度和经度来表示。例如;N 极为 90°N , 0°E ;E 极为 0°N , 90°E ;余类推。A 面的大圆通过 N、S 极,并通过 0°N , 60°E , B 面的极点为 20°N , 70°W 。求 2 个面的夹角。画出 A 和 B 面大圆的投影,量这 2 个投影的夹角,验证极射赤面投影的保角性。
28. 极点 A 的坐标为 20°N , 50°E ,把它绕投影图的法线顺时针转动 70° ;从 N 向 S 看,以逆时针方向绕 N-S 轴转动 80° ;绕坐标为 20°S , 40°W 的极点顺时针转动 60° 。在上列每一种

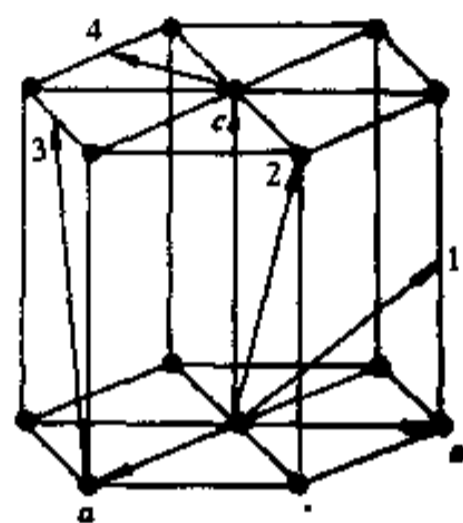


图 1-62

情况求出极点 A 转动后的位置,并画出转动路线。

29. 画一张立方系晶体的标准(011)投影图,在图上标出 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 的所有晶面的极点以及这些晶面构成的晶带的晶带圆。在画出的图中,若 $(\bar{1}00)$ 为N极, $(01\bar{1})$ 极点为E极,求坐标为 17°W 、 24.1°S 的晶面的面指数。
30. 画一张Be(六方晶系, $c/a=1.57$)的标准(0001)极射赤面投影图。在图上标出 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{2\bar{1}11\}$ 和 $\{10\bar{1}1\}$ 所有晶面的极点以及它们构成的晶带圆。
31. 测得1个立方晶系单晶体的3个低指数晶面的极点,设Z轴为投影面的法线,X和Y轴在投影面上,X、Y、Z构成右手坐标系, α 是极点方向在投影面上与Y轴的夹角,从投影图上看,顺时针方向转动为正, γ 是晶面极点方向(晶面法线方向)与X-Y面的夹角,极点方向在投影图上方为正。3个极点的 α 和 γ 角为: $124^\circ, 10^\circ$; $215^\circ, 9^\circ$ 及 $350^\circ, 16^\circ$ 。查看标准极图的低指数面间的夹角关系定出3个极点的面指数。(答案: (001) 、 (100) 、 (110))
32. 图1-63是1个立方系单晶体,它的取向是上题标定的取向。晶体的A面和投影面平行,B面和Y轴成 70° (如图示), pq 是A面和B面的交线,与X轴平行。1个晶面和A面及B面相交的痕迹与 pq 的夹角分别是 $\alpha=55^\circ$ 和 $\beta=157.5^\circ$,求此面的面指数(hkl)。

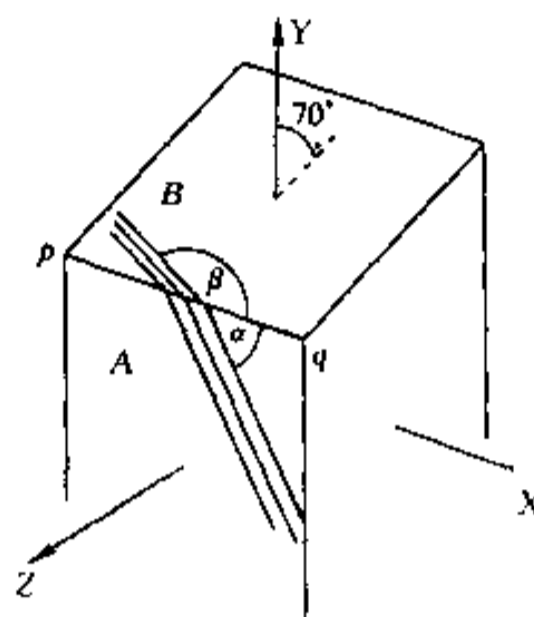








图 1-63

附录 1-1 对称元素符号




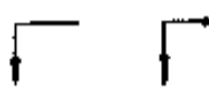






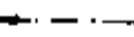
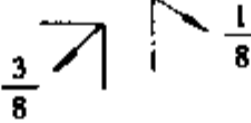
对 称 轴

名称	记号	符 号	滑 移 量	名称	记号	符 号	滑 移 量
一重旋转轴	1	—	—	三重螺旋轴	3_1		$\frac{1}{3}c$
一重反轴	$\bar{1}$	○	—		3_2		$\frac{2}{3}c$
二重旋转轴	2		—	三重反轴	$\bar{3}$		—
			—	四重旋转轴	4		—
二重反轴	$\bar{2}$	即镜面	—	四重螺旋轴	4_1		$\frac{1}{4}c$
二重螺旋轴	2_1		$\frac{1}{2}c$		4_2		$\frac{2}{4}c$
			$\frac{1}{2}a$ 或 $\frac{1}{2}b$		4_3		$\frac{3}{4}c$
三重旋转轴	3		—	四重反轴	$\bar{4}$		—
				六重旋转轴	6		—

续表

名称	记号	符 号	滑 移 量	名称	记号	符 号	滑 移 量
六重螺旋轴	6_1		$\frac{1}{6}c$	六重螺旋轴	6_4		$\frac{4}{6}c$
	6_2		$\frac{2}{6}c$		6_5		$\frac{5}{6}c$
	6_3		$\frac{3}{6}c$	六重反轴	$\bar{6}$		—

镜面和滑移面

名 称	记 号	符 号		滑 移 量
		⊥ 投 影 面	// 投 影 面	
镜 面	m			—
轴滑移面	a			$\frac{1}{2}a$
	b			$\frac{1}{2}b$
	c			$\frac{1}{2}c$
对角滑移面	n			$\frac{1}{2}(a+b)$
				$\frac{1}{2}(a+c)$
				$\frac{1}{2}(b+c)$
				$\frac{1}{2}(a+b+c)$ ①
“金刚石”滑移面	d			$\frac{1}{4}(a \pm b)$
				$\frac{1}{4}(a \pm c)$
				$\frac{1}{4}(b \pm c)$
				$\frac{1}{4}(a \pm b \pm c)$ ①

①仅存在于四方晶系和立方晶系。

附录 1- II 任意晶系的晶面间夹角的计算程序

```

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>

```

```
double a,b,c,al,be,ga,sal,sbe,sga,cal,cbe,cga,mm,nn,ss,f1,f2,f3;
```

```
/* 以下变量的说明
```

```
a,b,c: 三个基矢的长度
```

```
al,be,ga:三个基矢之间的夹角(角度值)
```

```
sal,sbe,sga:三个基矢之间的夹角的正弦值
```

```
cal,cbe,cga:三个基矢之间的夹角的余弦值
```

```
mm,nn,ss:倒易点阵三个基矢之间的夹角的余弦值
```

```
f1,f2,f3:倒易点阵三个基矢长度
```

```
fvect:矢量类型
```

以下为函数的说明

angle:计算倒易点阵中两个矢量间的夹角,即正空间中两个面的夹角

input:输入参数

```
*/
```

```
struct fvect
```

```
{
```

```
float x,y,z;
```

```
};
```

```
struct fvect cef,rif;
```

```
float angle(struct fvect aa,struct fvect bb)
```

```
{
```

```
float se1=aa.x * bb.x * sal * sal/a/a+aa.y * bb.y * sbe * sbe/b/b+aa.z * bb.z *  
sga * sga/c/c+(aa.x * bb.y+bb.x * aa.y) * mm+(aa.x * bb.z+bb.x * aa.z) * nn  
+(aa.y * bb.z+bb.y * aa.z) * ss;
```

```
float se2=sqrt(aa.x * aa.x * sal * sal/a/a+aa.y * aa.y * sbe * sbe/b/b+aa.z * aa.z  
* sga * sga/c/c+(aa.x * aa.y+aa.x * aa.y) * mm+(aa.x * aa.z+aa.x * aa.z) * nn  
+(aa.y * aa.z+aa.y * aa.z) * ss);
```

```
float se3=sqrt(bb.x * bb.x * sal * sal/a/a+bb.y * bb.y * sbe * sbe/b/b+bb.z * bb.  
z * sga * sga/c/c+(bb.x * bb.y+bb.x * bb.y) * mm+(bb.x * bb.z+bb.x * bb.z)  
* nn+(bb.y * bb.z+bb.y * bb.z) * ss);
```

```
float ee=se1/se2/se3;
```

```
if (fabs(ee)<0.01) ee=0;
```

```
return (ee);
```

```
}
```

```
void input(void)
```

```
{
```

```
double pi,angle1;
```

```

struct fvect p1,p2,p3;
printf("please input a,b,c\n");
scanf("%lf %lf %lf",&a,&b,&c);
printf("please input al,be,ga\n");
scanf("%lf %lf %lf",&al,&be,&ga);
pi=3.1415926/180;
al=al*pi;be=be*pi;ga=ga*pi;
sal=sin(al);sbe=sin(be);sga=sin(ga);
cal=cos(al);cbe=cos(be);cga=cos(ga);
mm=(cal*cbe-cga)/a/b;
nn=(cal*cga-cbe)/a/c;
ss=(cbe*cga-cal)/b/c;
f1=sal*sal/a/a;
f2=sbe*sbe/b/b;
f3=sga*sga/c/c;
printf("please input the first plane ");
scanf("%f %f %f",&cef.x,&cef.y,&cef.z);
printf("please input the second plane ");
scanf("%f %f %f",&rif.x,&rif.y,&rif.z);
angle1=angle(cef,rif);
angle1=acos(angle1);
printf("The angle between two plane is %f",angle1*180/3.1415926);
}

void main()
{
input();
}

```

附录 1- III 计算和画出任意晶系任意晶面的标准投影图的程序

```

#include <graphics.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>

```

```

#define r 220
/* r 极图圆圈半径 */

double a,b,c,al,be,ga,sal,sbe,sga,cal,cbe,cga,mm,nn,ss,f1,f2,f3;
/* 以下变量的说明
a,b,c: 三个基矢的长度
al,be,ga:三个基矢之间的夹角(角度值)
sal,sbe,sga:三个基矢之间的夹角的正弦值
cal,cbe,cga:三个基矢之间的夹角的余弦值
mm,nn,ss:倒易点阵三个基矢之间的夹角的余弦值
f1,f2,f3:倒易点阵三个基矢长度
fvect:矢量类型
cef,rif,upf:极图中中心点,最右面点和最上面点所代表的面的面指数
lim2:可以计算的面指数的三个数平方和的最大值
lim;lim2 的平方根

以下为函数的说明
mulc: 两个矢量叉乘法
angle:计算倒易点阵中两个矢量间的夹角,即正空间中两个面的夹角
ptov:倒易点阵空间矢量转换到正交坐标系,以便进行计算
input:输入参数
candraw: 判断某一个极图是否可以出现,例如(222)和(111)重合,
所以(222)不可以出现
drawangle:显示一个和极图中心面夹角 ac,和最右边面夹角 ar,和最上边面夹角 au 的
面;
drawpole:计算所有应当显示的面,调用 drawangle 画图
initgra:初始化图形
*/

struct fvect
{
    float x,y,z;
};
int midx,midy;
struct fvect cef,rif,upf;
int lim,lim2;

struct fvect mulc(struct fvect a,struct fvect b)
{

```

```

struct fvect te;
te.x=a.y*b.z-b.y*a.z;
te.y=a.z*b.x-b.z*a.x;
te.z=a.x*b.y-b.x*a.y;
return te;
}

float angle(struct fvect aa,struct fvect bb)
{
float se1=aa.x*bb.x*sal*sal/a/a+aa.y*bb.y*sbe*sbe/b/b+aa.z*bb.z*
sga*sga/c/c+(aa.x*bb.y+bb.x*aa.y)*mm+(aa.x*bb.z+bb.x*aa.z)*nn
+(aa.y*bb.z+bb.y*aa.z)*ss;
float se2=sqrt(aa.x*aa.x*sal*sal/a/a+aa.y*aa.y*sbe*sbe/b/b+aa.z*aa.z
*sga*sga/c/c+(aa.x*aa.y+aa.x*aa.y)*mm+(aa.x*aa.z+aa.x*aa.z)*nn
+(aa.y*aa.z+aa.y*aa.z)*ss);
float se3=sqrt(bb.x*bb.x*sal*sal/a/a+bb.y*bb.y*sbe*sbe/b/b+bb.z*bb.
z*sga*sga/c/c+(bb.x*bb.y+bb.x*bb.y)*mm+(bb.x*bb.z+bb.x*bb.z)
*nn+(bb.y*bb.z+bb.y*bb.z)*ss);
float ee=se1/se2/se3;
if (fabs(ee)<0.01) ee=0;
return (ee);
}

struct fvect ptov(struct fvect a)
{
struct fvect te;
te.x=a.x*f1+a.y*mm+a.z*nn;
te.y=a.x*mm+a.y*f2+a.z*ss;
te.z=a.x*nn+a.y*ss+a.z*f3;
return te;
}

void input(void)
{
float pi;
struct fvect p1,p2,p3;
printf("please input a,b,c/n");
scanf("%lf %lf %lf",&a,&b,&c);
printf("please input al,be,ga\n");
scanf("%lf %lf %lf",&al,&be,&ga);
pi=3.1415926/180;

```

```

al=al*pi;be=be*pi;ga=ga*pi;
sal=sin(al);sbe=sin(be);sga=sin(ga);
cal=cos(al);cbe=cos(be);cga=cos(ga);
mm=(cal*cbe-cga)/a/b;
nn=(cal*cga-cbe)/a/c;
ss=(cbe*cga-cal)/b/c;
f1=sal*sal/a/a;
f2=sbe*sbe/b/b;
f3=sga*sga/c/c;
printf("please input the center of the polefigule plane ");
scanf("%f %f %f",&cef.x,&cef.y,&cef.z);
printf("please input the right of the polefigule plane ");
scanf("%f %f %f",&rif.x,&rif.y,&rif.z);
printf("please input the largest the polefigule plane number * number");
scanf("%d",&lim2);
lim=(int) sqrt((float)lim2);
p1=ptov(cef);
p2=prov(rif);
upf=mulc(p1,p2);
p3=ptov(upf);
rif=mulc(p3,p1);
}

int candraw(int i,int j,int k)
{
int t,l;
i=abs(i);j=abs(j);k=abs(k);
if ((i*i+j*j+k*k)>lim2) return(0);
if ((i==0) && (j==0) && (k==0)) return(0);
if ((i<2) && (j<2) && (k<2)) return(1);
if (i>=2) t=i;
if (j>=2) t=j;
if (k>=2) t=k;
for (l=2;l<=t;l++)
if (((i%l)==0) && ((j%l)==0) && ((k%l)==0))
return(0);
return(1);
}

```

```

void drawangle(float ac,float ar,float au,char * s1,char * sy)
{
float y,x;
int xx,yy;
if (fabs(ac)>1) ac=ac/fabs(ac);
if (fabs(ar)>1) ar=ar/fabs(ar);
if (fabs(au)>0.999) au=au/fabs(au);
if (fabs(ac)<0.01) ac=0;
if (ac<0) return;
y=-au/(1+ac);
x=ar/(1+ac);
xx=(x*r+midx);
yy=(y*r+midy);
setcolor(WHITE);
setfillstyle( SOLID_FILL, YELLOW);
fillellipse( xx,yy,4,4);
outtextxy(xx-25,yy+5,sy);
outtextxy(xx-25,yy+10,s1);
}

```

```

void drawpole(void)
{
int i,j,k;
char s1[20],sy[20];
for (i=-lim;i<=lim;i++)
for (j=-lim;j<=lim;j++)
for (k=-lim;k<=lim;k++)
{
if (candraw(i,j,k))
{
struct fvect p;
float ac,ar,au;
p.x=i;
p.y=j;
p.z=k;
ac=angle(p,cef);
ar=angle(p,rif);
au=angle(p,upf);
sprintf(s1,"(%1d%1d%1d)",abs(i),abs(j),abs(k));

```

```

        strcpy(sy, " ");
        if (i < 0)
            strcat(sy, "-");
        else
            strcat(sy, " ");
        if (j < 0)
            strcat(sy, "-");
        else
            strcat(sy, " ");
        if (k < 0)
            strcat(sy, "-");
        else
            strcat(sy, " ");
        drawangle(ac, ar, au, sl, sy);
    }
}
}

```

```

void initgra(void)
{
    /* request auto detection */
    int gdriver = DETECT, gmode, errorcode;
    /* initialize graphics mode */
    initgraph(&gdriver, &gmode, "");
    /* read result of initialization */
    errorcode = graphresult();
    if (errorcode != grOk) /* an error occurred */
    {
        printf("Graphics error: %s\n", grapherrormsg(errorcode));
        printf("Press any key to halt:");
        getch();
        exit(1); /* return with error code */
    }
    midx = getmaxx()/2;
    midy = getmaxy()/2;
    setcolor(YELLOW);
    circle(midx, midy, r);
}

```

```
void main()
{
    input();
    initgra();
    drawpole();
    getch();
    closegraph();
}
```

2 晶体结构(Crystal Sturcture)

自 1912 年劳埃发现了 X 射线对晶体衍射现象以来,人们对大量晶体结构进行了测定,积累了大量的有关晶体结构的数据。这些数据包括结构类型、点阵常数、键长和键角等,并且总结归纳了一些结构形成的规律。

晶体结构有多种分类方法。一种是按化学键类型来分类,例如离子键(Ionic Bond)、共价键(Covalent Bond)、金属键(Metallic Bond)、范德瓦尔键(Van der Waals' Bond)等晶体结构;另一种是按化合物中各类原子的种类数目进行分类,例如单质晶体、二元化合物、多元化合物晶体等。显然,这两种分类方法都不是完美的。第一种方法的缺点是:①许多化合物晶体不是单一键型的,例如层状结构的石墨在层内是共价键与金属键之间的中间键型,而层之间却是范德瓦尔键型(见 2.3 节);②同一结构类型的晶体可能有不同的化学键,例如 NaCl 和 TaC 同属 AX 型晶体结构,但前者为离子键后者主要是金属键;③许多化合物晶体不是单一而是混合键型的。第二种方法的缺点是:一些形式上相同的化合物,其对称性却截然不同。例如 NaCl 和 NiAs 的晶体结构是不同的,其同属于 AX 型结构;而 NaCl 和 FeO₂ 分属 AX 和 AX₂ 型结构,但它们却具有相同的晶体结构。针对上述分类的缺点,人们考虑到晶胞的形状、大小与晶体生长习性间的联系等方面,将晶体结构分为等向型、层型和链型三种类型。尽管各种分类都有各自的特点和缺点,但是在讨论具体晶体结构时,通常不拘泥其分类方法,根据具体场合的需要,有时用这一种,有时用另一种。

2.1 晶体结构符号

通常用两种符号表示晶体结构的类型。第一种符号称结构符号(Structure Symbol),它是由《结构报告》年刊编者提出的。这类符号由大写英文字母加上 1 个数字构成。符号中的第 1 个大写字母表示结构的类型(表 2-1),后面的数字为顺序号,不同的顺序号表示不同的结构,例如 A1 是铜型结构,B2 是 CsCl 型结构等,C3 是 FeS₂ 结构等。第二种称 Pearson 符号,它的第 1 个小写英文字母表示所属晶系(用该晶系英文名的第 1 个字母),但因为三斜(Triclinic)晶系和四方晶系(Tetragonal)的第 1 个字母相同,所以三斜晶系用另 1 个英文“三斜”字(Anorthic)的字母 *a*,另外菱方点阵可看作是与六方的特殊心 R 相同的点阵,所以菱方的第 1 个字母仍用六方的 *h*。第 2 个大写英文字母表示它所属的布喇菲点阵类型(例如 P、I、F、C 等),第 3 个数字表示单胞中的原子数。表 2-2 列出了基本的 Pearson 符号。

表 2-1 结构符号第 1 个大写字母的含义

符 号	晶 体 类 型	符 号	晶 体 类 型
A	主要是纯组元	E-K	更复杂的化合物
B	AB 型化合物	L	合 金

符 号	晶 体 类 型	符 号	晶 体 类 型
C	AB ₂ 型化合物	O	有机化合物
D	A _m B _n 型化合物	S	硅酸盐

表 2-2 Pearson 符号的含义

晶 系	布喇菲点阵	Pearson 符号	晶 系	布喇菲点阵	Pearson 符号
三斜	P	aP	四方	P	tP
单斜	P	mP		I	tI
	C	mC	六方	P	hP
正交	P	oP	菱方	R	hR
	C	oC	立方	P	cP
	F	oF		F	cF
	I	oI		I	cI

这两种符号都可以使用。它们间有对应关系,例如 A 结构符号为 A1 对应的 Pearson 符号的 cF4,结构符号为 B2 对应于 Pearson 符号的 cP2 等。

2.2 金属单质的晶体结构

在元素周期表中,共有 70 多种金属元素。由于金属键不具有饱和性和方向性,使金属的晶体结构倾向于最大限度填满空间,即最紧密堆垛。衡量堆垛紧密程度的是致密度,又称空间填充的效率 η (Efficiency of Space Filling)。它定义为晶体结构中单位体积中原子所占的体积。一般把原子简单地看作是 1 个刚性球,以最近邻的 2 个原子的中心定义为原子直径,如果 1 个单胞的体积为 Ω ,1 个晶胞含有 n 个原子,则晶胞致密度 η 为

$$\eta = \frac{n \times V_{\text{原子}}}{\Omega} \quad (2-1)$$

和致密度相关的是每个原子的最近邻数目 (Nearest Neighbors), 或称配位数 (Coodinative Number), 简写为 CN。致密度越高, CN 值越大。与堆垛致密程度降低相对应的 CN 顺序分别为 12、8、6、4、2、1。单质晶体中最大的配位数为 12,但在一些非单质的晶体中, CN 可以大于 12 (见 2.6.3 节)。单质金属的 CN 没有 11、10、9 等数值是因为金属结构一般有高的对称性,虽然这些 CN 晶体的堆垛比 CN 为 8 的更紧密,但是它们的对称性远比 CN 为 8 的低,所以不会出现。金属结构大部分是密堆的,它们的 CN 大多是 12 或 8。CN 为 12 和 8 的结构是面心立方、密排六方和体心立方结构,大多数金属的晶体属于这些结构。

因为晶体结构是由其晶胞在三维空间周期重复堆垛而成,所以讨论晶体结构时只讨论其单胞就够了。我们将用原子刚性球模型讨论每个单胞所含的原子数以及这些原子在晶体坐标中的点阵坐标,讨论晶体结构的配位数、原子半径与点阵常数关系、致密度、原子堆垛方式以及晶体结构中的间隙等。

2.2.1 面心立方结构

图 2-1 是 1 个面心立方晶胞的示意图。这种结构的结构符号是 A1, Pearson 符号是 cF4。每个晶胞含 4 个原子,它们的坐标分别为 0 0 0, 0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2 和 1/2 1/2 0。这种结构的结构基元是单个原子。面心立方结构中任何一个原子都有 12 个最近邻原子 (图 2-1(c) 中 A 原子, 12 个黑圆表示它的 12 个最近邻的位置), 即 CN=12。最近邻的原子球是相

切的。面心立方结构的最密排面是 $\{111\}$ ，最密排方向是 $\langle 110 \rangle$ ，因而原子半径 r 是 $\frac{a}{4}[\bar{1}10]$ 的长度，即 $r = \frac{\sqrt{2}a}{4}$ 。因为面心立方结构的晶胞体积为 a^3 ，晶胞内含 4 个原子，所以它的致密度 η 为

$$\eta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

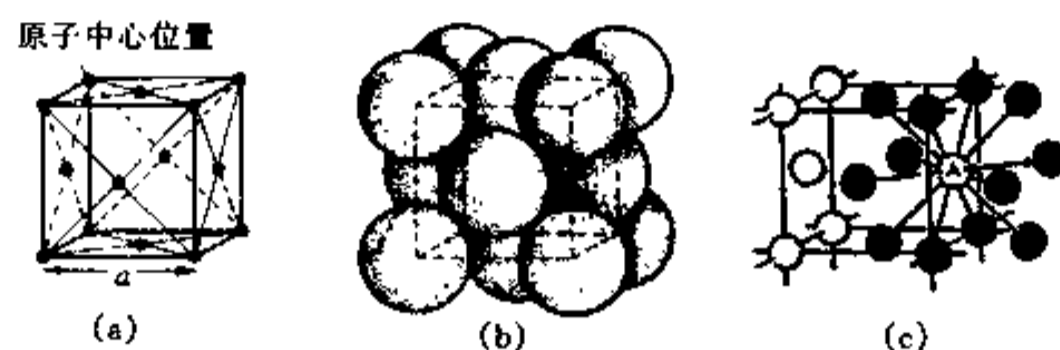


图 2-1 面心立方结构的晶胞
(a)晶胞；(b)晶胞内原子排列；(c)配位数的说明

而心立方结构是以 $\{111\}$ 最密排面按一定的次序堆垛起来的。 $\{111\}$ 面上的原子排列如图 2-2 所示，它是由刚性球以最紧密的方式排列起来的。设图上各刚性球的位置以 A 表示，在面上每个球和 6 个球相切。在 $\{111\}$ 面的上一层有两种可以紧密排列的位置，如图 2-2 中的 B 和 C 位置。B 位置和 C 位置的排列与 A 位置的排列是完全等效的。如果 A 位置在平面上平移 $\frac{a}{6}[\bar{1}12]$ ，就可以到达 B 位置或 C 位置。在 A 层上而原子只能排放在 B 位置或 C 位置一种位置上。设第二层放在 B 位置上，在这一层上面也出现两种可以紧密排列的位置，它们是 A 和 C 位置。若第三层原子放在 C 位置，它上而的两种可以紧密排列的位置分别是 A 和 B 位置。第四层原子放回 A 位置上，然后重复按 $\cdots ABCABCABC \cdots$ 堆垛，这就堆垛出面心立方结构，如图 2-2(b)所示。

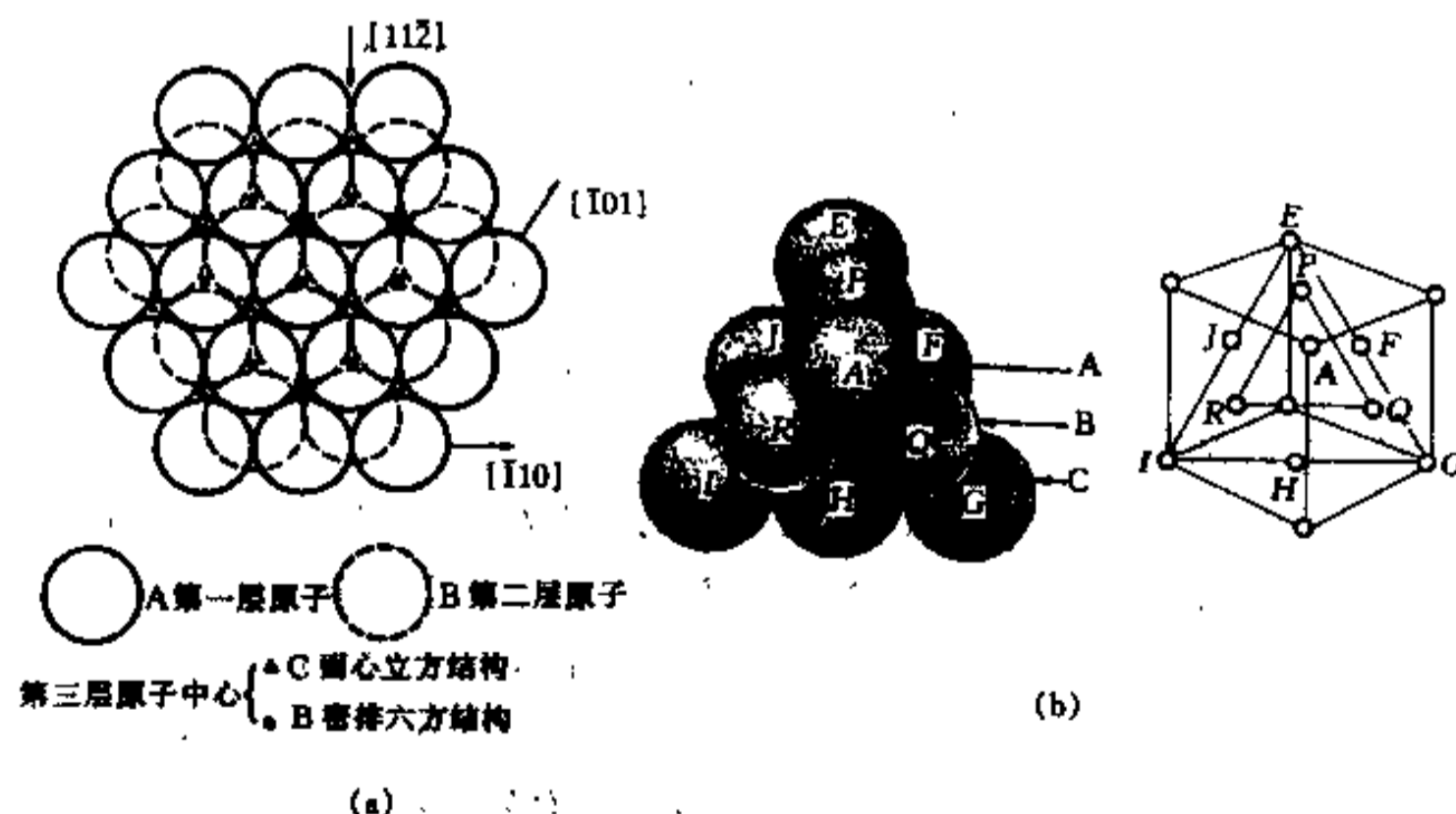


图 2-2 面心立方结构
(a)面心立方 $\{111\}$ 面原子排列及堆垛；(b)晶胞内三层 $\{111\}$ 面的堆垛

尽管面心立方结构是最紧密排列的结构，但它的致密度也只有 0.74，说明晶体结构中

仍有空隙。面心立方晶胞中有两种间隙,一种是**八面体间隙**(Octahedral Interstice),另一种是**四面体间隙**(Tetrahedral Interstice)。八面体间隙是由 6 个原子组成的八面体所围的间隙,在 1 个晶胞内有 4 个八面体间隙,它们的中心位置是 $1/2\ 1/2\ 1/2$ 及其等效位置(即晶胞各个棱的中点),如图 2-3(a)所示。间隙中心位置到最近邻原子中心的距离定义为原子半径和间隙半径之和。八面体间隙中心到最近邻原子中心的方向是 $\langle 100 \rangle$ 方向,在 $a\langle 100 \rangle$ 长度内包含 1 个原子直径和 1 个间隙直径,所以,八面体间隙半径为

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}\left[a - \frac{\sqrt{2}}{2}a\right] = 0.146a$$

或

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}[2\sqrt{2}r - 2r] = 0.414r$$

四面体间隙是 4 个原子组成的四面体所围的间隙。在每个晶胞内有 8 个四面体间隙,它们的中心位置是 $1/4\ 1/4\ 1/4$ 及其等效位置,如图 2-3(b)所示。四面体间隙中心到最近邻原子中心的方向是 $\langle 111 \rangle$ 方向,在 $\frac{a}{4}\langle 111 \rangle$ 长度内包含 1 个原子半径和 1 个四面体间隙半径,所以四面体间隙半径为

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = \frac{\sqrt{3}}{4}a - \frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.0794a$$

或

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 2\sqrt{2}r - r = 0.2247r$$

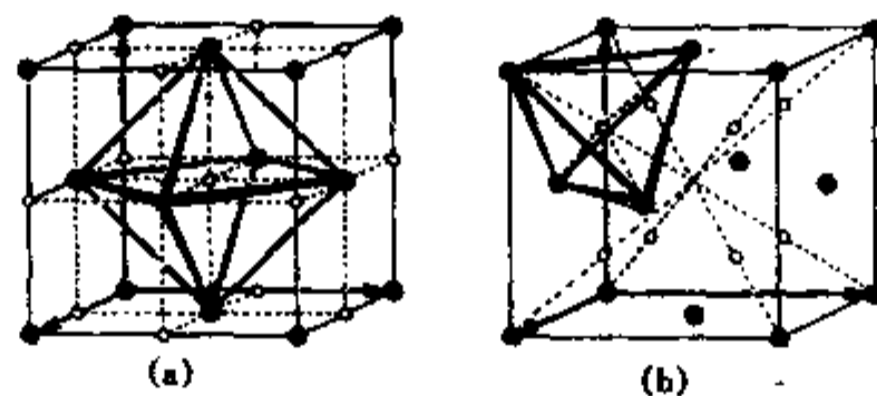


图 2-3 面心立方的八面体间隙(a)和四面体间隙(b)

在八面体间隙和四面体间隙中常常可以容纳某些半径较小的溶质或杂质原子。具有面心立方结构的金属有铜、银、金、铝、铅、铯、 γ 铁、 β 钴、 γ 锰…等。

2.2.2 体心立方结构

图 2-4(a)是体心立方晶胞的示意图。这种结构的结构符号是 A2, Pearson 符号是 cI2。这种结构的结构基元是单个原子。每个晶胞含 2 个原子,它们的坐标是 (000) , $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ 。体心立方结构每个原子有 8 个最近邻原子及 6 个次近邻原子(图 2-4(c))。次近邻原子间的距离仅比最近邻原子距离约大 15%,因此往往要考虑次近邻的作用,有时将配位数记为 8+6,即有效配位数大于 8。在体心立方结构中没有像面心立方中的 $\{111\}$ 那样的密排面,体心立方结构的最紧密排列面是 $\{110\}$,密排方向是 $\langle 111 \rangle$ 。因此原子直径是 $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ 的长度,即 $r = a\sqrt{3}/4$ 。因为体心立方结构的单胞为 a^3 ,晶胞内含 2 个原子,所以它的致密度 η 为

$$\eta = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{4}{3} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.68$$

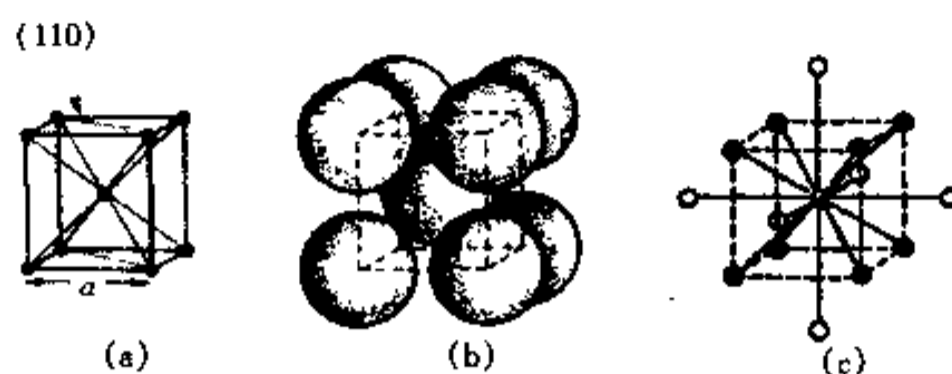


图 2-4 体心立方结构的晶胞

(a)晶胞;(b)晶胞内原子排列;(c)配位数的说明

体心立方结构以 $\{110\}$ 面每两层重复堆垛,即堆垛次序为 $\dots \alpha \beta \alpha \beta \dots$ 。

体心立方结构也有两种间隙,一种是扁八面体间隙,另一种是四面体间隙。扁八面体的中心位置位于晶胞立方体棱边的中心及立方体 6 个面的中心。每个晶胞有 6 个八面体间隙。这种间隙虽由 6 个原子围成,但间隙中心与 4 个原子中心相距为 $a\sqrt{2}/2$,而另 2 个原子中心相距为 $a/2$,所以它不是正八面体而在一个方向略受压缩的扁八面体。从图 2-5(a)可以看出八面体间隙半径 $r_{\text{八面}}$ 为

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2} \left(a - \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) = 0.0670a$$

或

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{\sqrt{3}} r - 2r \right) = 0.1547r$$

四面体间隙由 4 个原子围成,每个晶胞有 12 个四面体间隙。它们的中心的坐标是 $(1/2, 1/4, 0)$ 以及等效位置,如图 2-5(b)所示。这个四面体也不是正四面体,四面体的 6 个棱有 2 个长度为 a ,4 个为 $a\sqrt{3}/2$ 。间隙中心距四面体的 4 个原子中心的间距为 $\sqrt{5}a/4$,间隙半径 $r_{\text{四面}}$ 为

$$r_{\text{四面}} = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r = \frac{a\sqrt{5}}{4} - \frac{\sqrt{3}}{4} a = 0.126a$$

或

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{5}}{4} \frac{4}{\sqrt{3}} r - r = 0.291r$$

由此看出,虽然体心立方结构的致密度比面心立方结构的低,但它的间隙比较分散,即每个间隙的相对体积比较小,因此在体心立方结构中可能填入杂质或溶质原子的数量比面心立方结构的少。

具有体心立方结构的金属有:钒、铌、钽、钼、钨、 β 钛($>880^\circ\text{C}$)、 α 铁($<910^\circ\text{C}$)、 δ 铁($>1400^\circ\text{C}$)、 α 钨...等。

2.2.3 密排六方结构

图 2-6(a)是密排六方结构晶胞的示意图,注意图中的粗黑线的六面体是晶胞,面六面

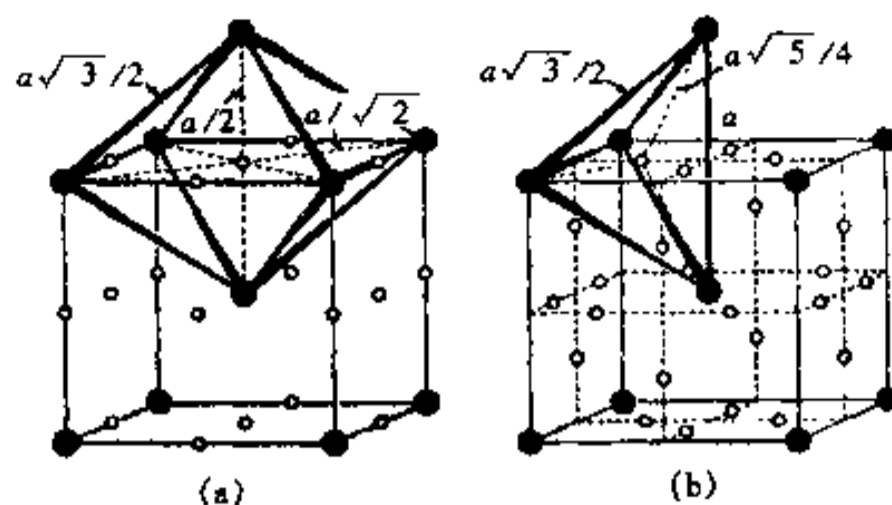


图 2-5 体心立方的八面体间隙(a)和四面体间隙(b)

棱柱仅为显示其对称性而给出的。这种结构的结构符号是 $A3$, Pearson 符号是 $hP2$ 。晶胞中含 2 个原子,它们位置的坐标是 $(0\ 0\ 0)$, $(2/3\ 1/3\ 1/2)$ 。应该注意到这 2 个原子不是等同的,因为他们的周围环境是不同的,应该把这 2 个原子的组合看成是 1 个结构基元,这样由它们抽象出来的布喇菲点阵是六方的 P 点阵,这正是 Pearson 符号是 $hP2$ 的原因。

密排六方结构也是一种密堆结构,它的 (001) 面和面心立方 $\{111\}$ 面具有相同的最紧密排列方式(图 2-2(a))。从图 2-2(a)看出,密排六方结构的 (001) 面每两层就重复堆垛,即 (001) 面按 $\cdots ABABAB \cdots$ 的顺序堆垛。如果 (001) 面每层的原子球都相切,则它的堆垛密度和配位数与面心立方的完全一样,即致密度为 0.74,配位数为 12(图 2-6(c))。在这种情况下,每个原子中心和它的最近邻原子的中心间的距离都是 a (图 2-6(c)中的 $d=a$),而 $d=a\sqrt{1/3+(c/a)^2/4}$,所以,理想紧密堆垛时的 c 轴和 a 轴的轴比 $c/a=\sqrt{8/3}=1.633$ 。事实上大多数金属的轴比在 1.58(铍)~1.89(镉)之间。当 $c/a \neq 1.633$ 时,图 2-6(c)中的 $d \neq a$,即在 (001) 面上原子间的最近邻原子的距离和原子与相邻的上、下层最近邻原子的距离不等,因而 CN 变为 $6+6$,这时致密度小于理想堆垛时的 0.74。

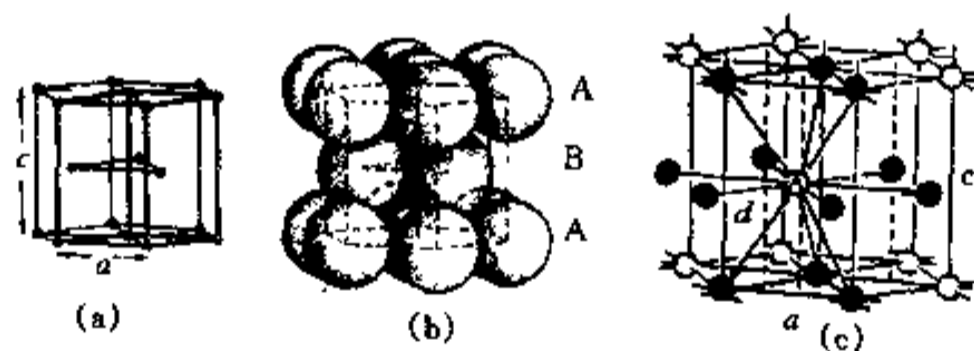


图 2-6 密排六方结构的晶胞:

(a)晶胞(粗黑线);(b) (001) 面的原子排列;(c)配位数的说明

密排六方结构的密排方向是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,因此,原子半径 $r=a/2$ 。和面心立方结构一样,密排六方结构有 2 种间隙:八面体间隙和四面体间隙。八面体间隙中心位置坐标是 $(2/3\ 1/3\ 3/4)$ (图 2-7(a))。1 个晶胞中有 2 个八面体间隙。如果是理想紧密堆垛,八面体间隙半径 $r_{\text{八面}}=0.414r$ 。四面体间隙中心位置坐标是 $(2/3\ 1/3\ 7/8)$ 及其等效位置(图 2-7(b)),每个晶胞含 4 个四面体间隙。如果是理想紧密堆垛,四面体间隙半径为 $r_{\text{四面}}=0.2247r$ 。理想密堆六方结构的间隙半径和原子半径间的关系和面心立方结构的完全一样。

具有密排六方结构的金属有:镁($c/a=1.624$)、锌($c/a=1.856$)、镉($c/a=1.89$)、 α 锆($c/a=1.593$)、铍($c/a=1.585$)、 α 钛($c/a=1.587$)、 α 钴($c/a=1.622$) \cdots 等。

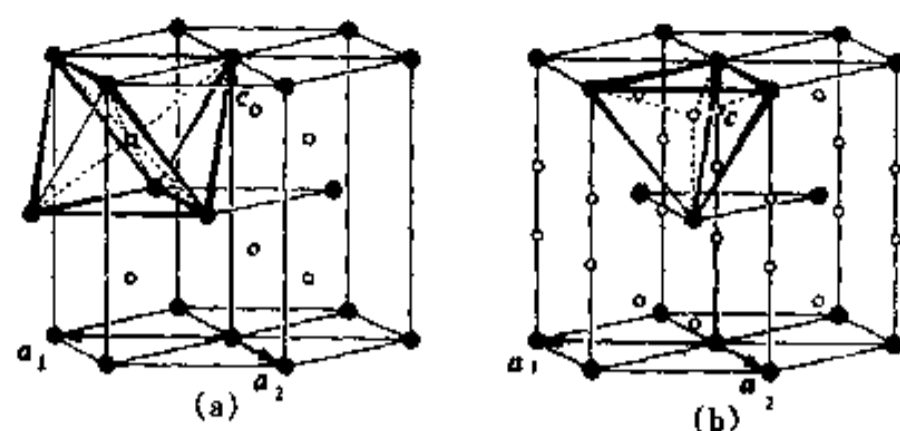


图 2-7 密排六方结构的八面体间隙(a)和四面体间隙(b)

2.3 非金属单质的晶体结构

在非金属单质的分子和晶体中,原子间的结合键多为共价键。由于共价键具有饱和性,所以每个原子所形成的共价键的数目受原子自身电子组态的限制,即受它本身所提供的与其他原子组成共同电子对数目的制约。它的配位数和它的化学键数相等,并符合 $8-N$ 规律,其中 N 为该元素在周期表中的族数。

第ⅣA族如碳、硅、锗和锡等元素,每个原子的共价键数目是 $8-4=4$,它们的配位数是4。硅是重要的半导体材料,所以对它的结构作较详细的讨论。硅具有金刚石类型结构,锗、 α 锡以及碳的一种同素异形结构(金刚石)也具有这种结构。图2-8(b)是金刚石结构单胞的示意图,结构中每个原子按四面体方向和另外4个原子以共价键相键合,这种键合方式不能形成封闭的分子,只能形成一种在三维空间无限延伸的大分子。这种结构可以看成是由2个面心立方点阵穿插而成,这2个面心立方点阵沿体对角线相对位移 $\frac{a}{4}\langle 111 \rangle$;或者看成是面心立方点阵中每个阵点包含2个原子。图2-8(a)是沿 $\langle 100 \rangle$ 方向观察的单胞顶视图,其中白点和黑点分别代表2个穿插的fcc点阵。这种结构的结构符号是A4, Pearson符号是cF8。很明显,每个晶胞含8个原子,并且堆垛方式也类似于fcc点阵,即……AA'BB'CC'AA'BB'CC'……。图2-8(d)是 (110) 截面,其中包含了最近邻原子的投影,结合图2-8(c)一起考察,可以看出它的堆垛顺序。虽然fcc的堆垛致密度很高(0.74),但金刚石结构的堆垛致密度却很低,只有0.34,这意味着金刚石结构的间隙比较大。对于硅来说,它的点阵常数 $a=0.357\text{nm}$,最近邻距离为 0.235nm 。硅的键合方式使电子完全约束在共享的共价键对中,没有可供导电的自由电子,但在热和光的激发下,可以激发一些电子参与导电。当掺杂原子(大多为Ⅲ或Ⅴ族)加入硅中,它们置换晶体中的硅的位置。这样的掺杂可以成为附加的导电电子源或空穴。例如,磷(Ⅴ族)就是代位施主(Donor),因为它的4个电子参与和硅构成共价键,第5个电子很容易分离出来作为导电电子;第Ⅲ族(例如硼和铝)加入硅中因为缺少1个电子参与和硅键合,导致空穴导电,它们是代位受主(Acceptor)。硅的结构性能取决于其晶体学取向, $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸强度最高, $\{111\}$ 面是密排面,最容易氧化。这些都是制造大规模集成电路(Very Large Scale Integration, VLSI)要考虑的重要因素。

图2-9(a)是石墨结构的模型。每1个碳原子固定和平面上相邻的其它3个碳原子键合,但另1个键却不固定,活动于六边环的上方或下方的1个平面内,具有金属键的性质。因此,石墨在平面层内是共价键和金属键混合的中间型键合,层与层间是范德瓦耳键键合。这种结

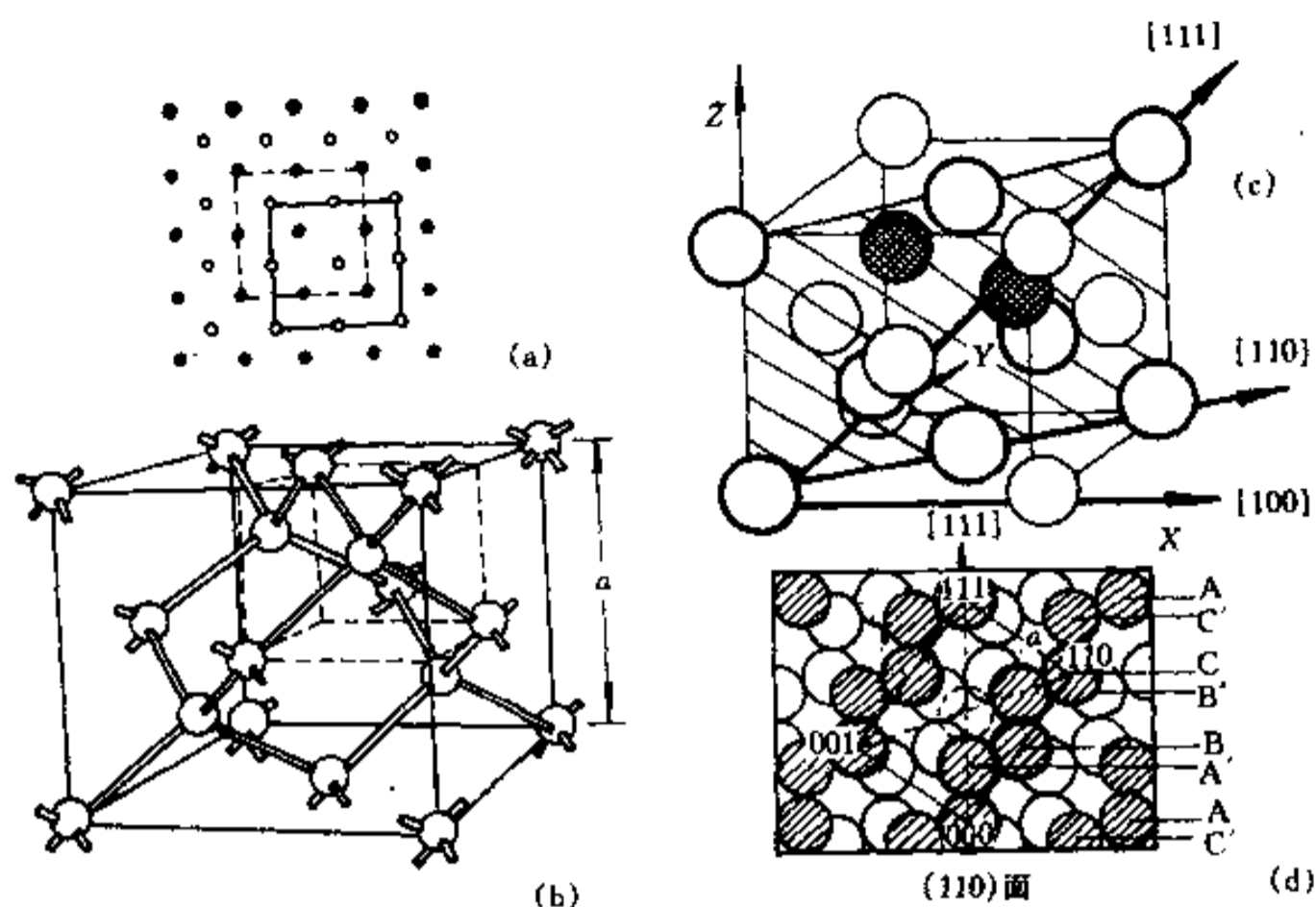


图 2-8 金刚石结构的说明

(a)单胞的顶视(沿 $[100]$ 方向)图;(b)金刚石晶胞的示意图;

(c)金刚石晶胞的 (110) 面;(d) (110) 面以及其最近邻原子的投影图

构的结构符号是 A9, Pearson 符号是 $hP4$ 。 β 锡具有经过畸变的金刚石结构,如图 2-9(b)所示。其中每个原子有 4 个最近邻,距离为 0.3022nm ,还有 2 个次近邻,距离为 0.3182nm ,故 CN 为 $4+2$ 。这类结构的结构符号是 A5, Pearson 符号是 $tI4$ 。碳有多种同素异构体(见下节)。在常温常压下,经常出现六方石墨或立方金刚石晶体结构。

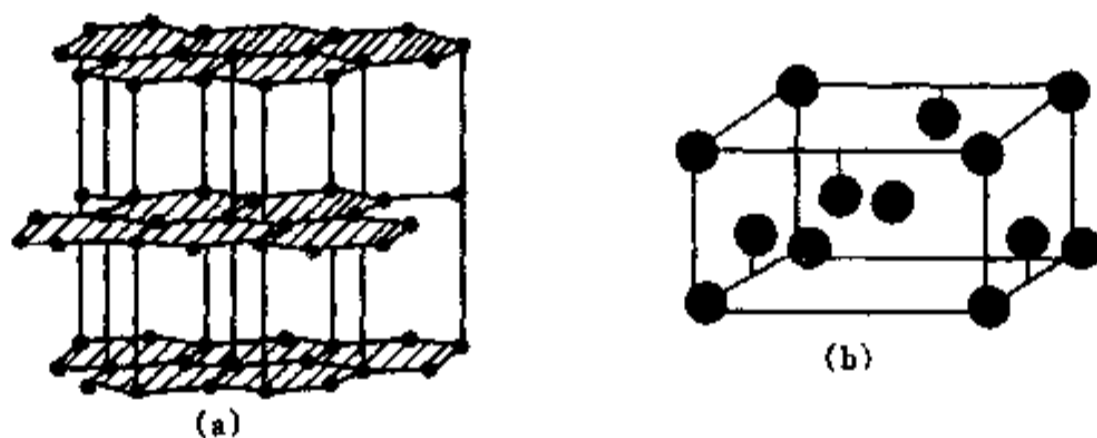


图 2-9 石墨(碳)的晶体结构(a)和 β 锡的晶体结构(b)

第 V 族以后的元素,原子在晶体中的往往呈层状或链状排列,层内或链内以共价键结合,层与层之间或链与链之间则以金属键或范德瓦耳键结合。

第 V A 族如磷、砷、锑、铋等元素,共价键数目为 $8-5=3$ 。砷、锑、铋在室温下稳定存在的晶体结构是菱方(三方)晶系,磷在室温下加压晶体结构也变成菱方晶系。图 2-10(a)表示 α 砷、锑、铋的晶体结构,它们的原子构成是三棱锥键,组成菱形晶胞。这种结构也可看成是由两套近于面心立方晶胞穿插而成,其中一套晶胞的原子稍偏离另一套的菱形棱的中点。从图 2-10(a)看出,这种结构是由皱褶的层状原子层排列而成的。这种结构的结构符号是 A7, Pearson 符号是 $hR2$ 。

第 VI A 族如硫、硒、碲等元素,每个原子的共价键数目为 $8-6=2$ 。这些元素的同素异构体很多(见 2.4 节),因而出现多种结构。图 2-10(b)表示硒和碲的晶体结构,它是由螺旋式的原子键所组成,原子沿 c 轴方向平行地呈螺旋状排列,原子链内是共价键合,而链之间是

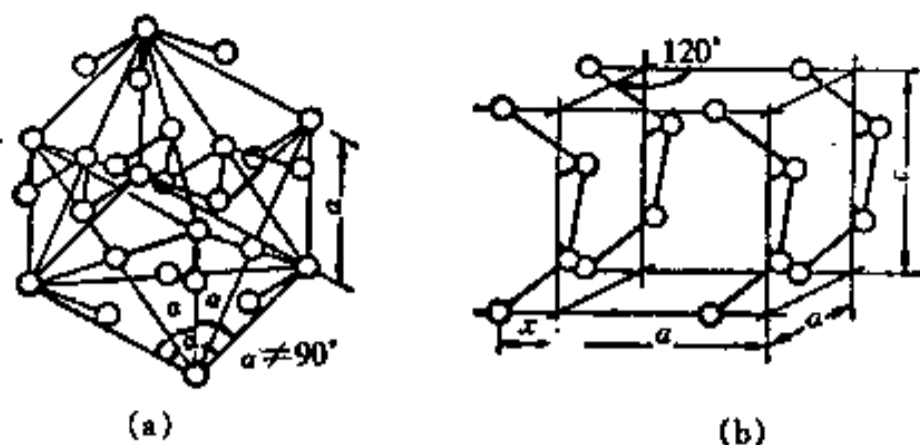


图 2-10 α 砷、锑、和铋的晶体结构(a)与硒和碲的晶体结构(b)

范德瓦尔键键合。这种晶体结构的结构符号是 A8, Pearson 符号是 $hP3$ 。

第 VII A 族卤族如氟、氯、溴和碘等元素, 每个原子的共价键数目为 $8-7=1$, 原子通过共用 1 个电子对形成双原子的分子, 这些分子由范德瓦尔键结合成晶体。例如, 碘的晶体结构如图 2-11 所示。

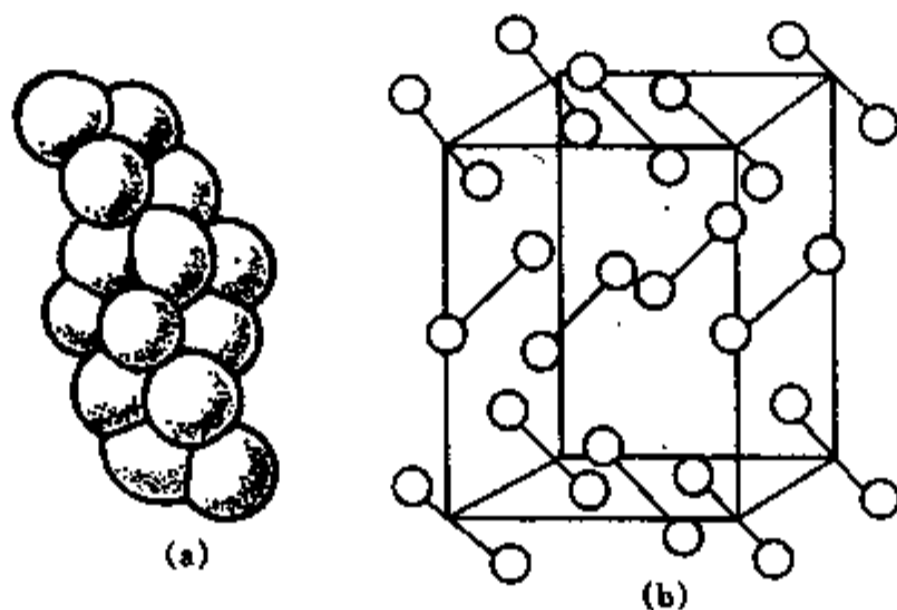


图 2-11 碘的晶体结构

(a) 碘分子中的堆积; (b) 碘分子在晶胞中的排列

2.4 同素异构性(Allotropy)

同素异构性又称多形性或同素异晶性。同素异构性是某些元素在温度或压力变化时, 晶体结构发生变化的一种特性。一般 ns 、 np 、 $(n-1)d$ 及 $(n-2)f$ 电子态间能量差别很小的金属元素族, 例如在周期表 I A 族、过渡族、镧族、稀土等元素会出现同素异构性。在金属元素中, 有 37 个元素具有同素异构性。具有同素异构的元素, 一般在低温时以 fcc、hcp 等密排结构稳定存在, 而高温时则以较不致密的结构稳定存在。

对于纯组元, 摩尔吉布斯自由能 G_m 与摩尔熵 S_m 、摩尔焓 H_m 的关系是 $G_m = H_m - TS_m$, 并且有

$$\left. \frac{dG_m}{dT} \right|_p = -S_m = - \int \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

关系。因为熵总是取正值的, 所以吉布斯自由能随温度升高而降低。一般来说, 在热力学温度零度时, 密排结构的焓比非密排的低; 同时, 在各个温度下, 非密排结构的熵总比密排结构的大, 这两种结构的吉布斯自由能随温度变化的曲线必会在某一温度 (T_0) 相交, 如图 2-12

所示。在 T_0 温度, 两种结构的吉布斯自由能相等, 出现两种结构相的平衡。低于 T_0 温度下, 密排结构的自由能比非密排的, 所以密排结构稳定存在; 相反, 高于 T_0 温度, 非密排结构稳定存在。这样, 温度变化就出现结构的转变。

铁在 1394 C 以上体心立方结构 (δ -Fe) 稳定存在, 在 1394 ~ 912 C 范围内面心立方结构 (γ -Fe) 稳定存在, 但是 912 C 以下又重新回复到体心立方结构 (α -Fe)。在低温的那个转变, 即由面心立方结构转变为体心立方结构的转变, 看来不符合上述的从高温到低温由非密排转变为密排结构的规律, 这是 α -Fe 的铁磁转变影响的结果。体心立方铁的居里温度是 768 C, 低于 768 C 是铁磁性。在高温是非铁磁性, 由于磁无序的熵, 必须提供额外的热量, 所以比热容有很突然的变化, 图 2-13(a) 是面心立方铁及体心立方铁的比定容热容 c_v 随温度的变化曲线。这样, 虽然铁在高温到低温时即在 1394 C 产生体心立方铁 (δ -Fe) \rightarrow 面心立方铁 (γ -Fe) 的转变, 在 1394 C 以下, 体心立方铁的吉布斯自由能曲线在面心立方铁之上, 但由体心立方铁的 c_v 曲线可知, 因为铁磁转变, 使它的熵大幅度减小, 从而体心立方铁的吉布斯自由能曲线的斜率变缓, 所以和面心立方铁的吉布斯自由能曲线又再相交 (在 912 C), 在这个温度以下, 体心立方铁又重新变成稳定相 (图 2-13(b))。

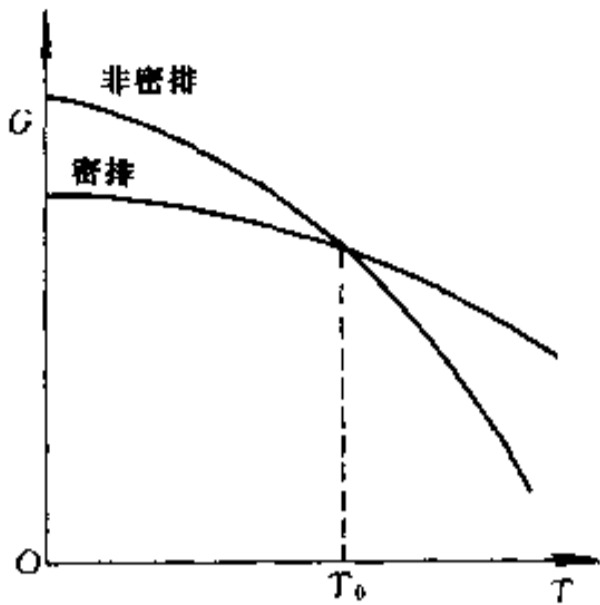


图 2-12 元素晶体结构作密排和非密排排列的吉布斯自由能曲线示意图

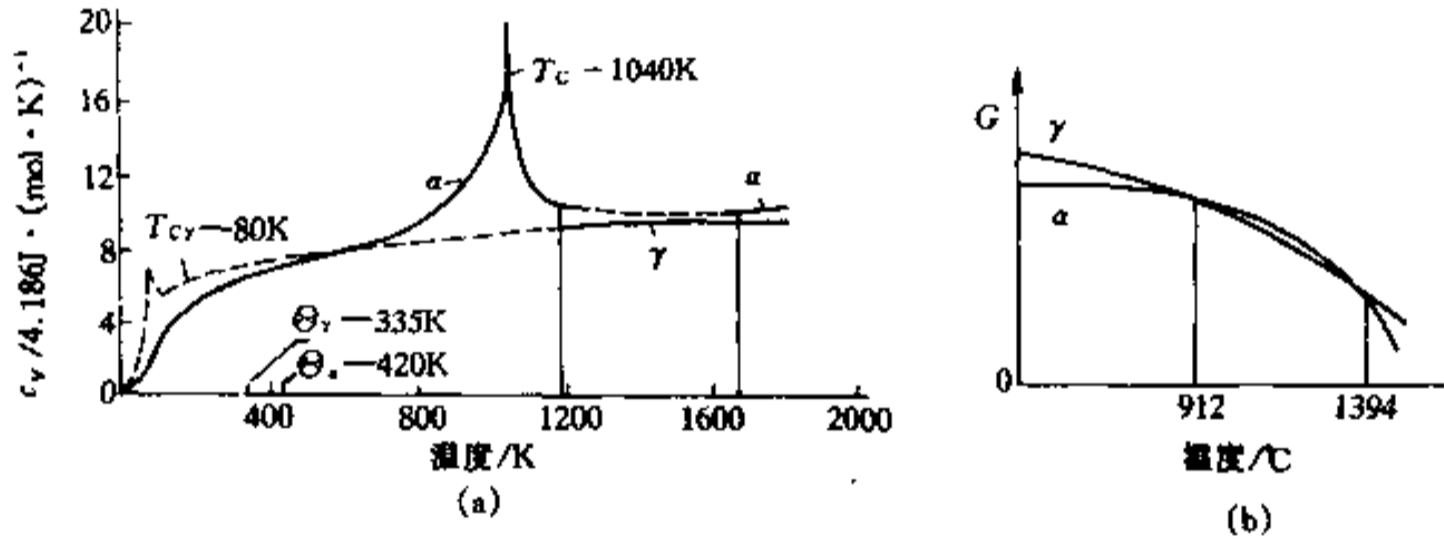


图 2-13 铁的同素异构转变

(a) 体心立方铁和面心立方铁的 c_v-T 曲线, Θ 是德拜温度, T_c 和 T_{cv} 分别是体心立方和面心立方的居里温度; (b) 体心立方和面心立方铁的自由能随温度变化曲线示意图

表 2-3 列出了一些元素的同素异构性的情况。

表 2-3 元素的同素异构性

元 素	晶 体 结 构	温 度 范 围	元 素	晶 体 结 构	温 度
铍 α -Be	hcp	1256 C 以下	锰 α -Mn	复杂立方	707 C 以下
β -Be	bcc	1256 ~ 1289 C	β -Mn	复杂立方	707 ~ 1088 C
钙 α -Ca	fcc	447 C 以下	γ -Mn	fcc	1088 ~ 1139 C
β -Ca	bcc	447 ~ 840 C	δ -Mn	bcc	1139 ~ 1246 C
铈 γ -Ce	fcc	726 C 以下	铁 α -Fe	bcc	912 C 以下

续表 2-3

元 素	晶 体 结 构	温 度 范 围	元 素	晶 体 结 构	温 度
δ -Ce	bcc	726~799 C	γ -Fe	fcc	912~1394 C
铪 α -Hf	hcp	1742 C 以下	δ -Fe	bcc	1394~1538 C
β -Hf	bcc	1742~2231 C	锡 α -Sn	fcc	13.2 C 以下
锆 α -Zr	hcp	872 C 以下	β -Sn	tbc	13.2~232 C
β -Zr	bcc	872~1865 C	铀 α -U	eco	668 C 以下
钛 α -Ti	hcp	883 C 以下	β -U	复杂四方	668~776 C
β -Ti	bcc	883~1672 C	γ -U	bcc	776~1133 C

2.5 金属晶体中的原子大小

根据电子理论,在结合键不改变的情况下,原子所占的体积与晶体结构无关。事实上,除了锡、铈、铀等少数元素外,一般金属元素的同素异构转变所带来的体积变化很小,一般小于1%,这和理论预测是相同的。前面用刚性球模型定义原子半径,由于配位数不同,晶体堆垛的致密度不同,根据上述理论和事实,原子半径应不相同,即原子半径应该和配位数有关。CN 愈大,堆垛愈致密,原子半径愈大。这样,如果对不同晶体结构的原子半径的比较时就需要修正,即要把他们修正为同一种配位数情况下来比较。根据上述原则,以 CN=12 为标准,原子半径因 CN 不同的修正关系如下:

配位数(CN)	4	6	8	10	12	14	16
修正系数	0.78	0.96	0.97	0.986	1	1.02	1.022

这种修正对结构简单的元素是比较合适的,但对于具有复杂结构或非立方结构金属,如镓、铋、铟、铊、铋、 α 锰、铀等就不大适用,因为这些元素的 CN 很难精确确定。

为了消除 CN 对原子大小的影响,往往用另一种方法来衡量原子大小:原子结构体积 (Volume of Structure per Atom) V_c ,它定义为每一原子所占的体积(包括了空隙体积)。 V_c 简单的计算方法是把每个晶胞的体积除以每个晶胞的原子数。另外,也可以由它反过来给出‘原子半径 r_v ’,即将原子结构体积拟合成一个球体时的半径, $r_v = (3V_c/4\pi)^{1/3}$ 这个‘原子半径 r_v ’不受 CN 的影响,可以在不同结构间进行相互比较。

以 α -Fe $\rightarrow\gamma$ -Fe(912 C)转变为例来看看原子半径及原子结构体积的变化。在 912 C, α -Fe 和 γ -Fe 点阵常数分别是 $a_\alpha=0.2904\text{nm}$ 和 $a_\gamma=0.3646\text{nm}$, α -Fe 和 γ -Fe 在 1 个晶胞内所含的原子数分别是 2 和 4,结构体积则分别是 $a_\alpha^3/2=0.01225\text{nm}^3$ 和 $a_\gamma^3/4=0.01212\text{nm}^3$,转变引起的相对体积变化为 $(a_\gamma^3-2a_\alpha^3)/a_\gamma^3\approx 1.06\%$ 。 α -Fe 和 γ -Fe 按原子结构体积折合的原子半径分别是 0.1430nm 和 0.1425nm,两者相差不大。但按刚球模型得出的原子半径却分别是 0.1257nm 和 0.1289nm,相差比较大,约为 2.5%,和上面给出的修正系数相近。

2.6 合金相的相结构

在金属中加入其它金属或非金属元素组成合金,合金组元间交互作用会形成具有一定结构和一定成分的合金相,根据合金相在相图中的位置可以将其分为固溶体 (Solid

Solution)和**中间相**(**Intermediate Phase**)两大类。位于相图端部的合金相和纯组元相连接,它的晶体结构保持纯组元的晶体结构,这类固溶体称**端际固溶体**(**Terminal Solid Solution**)或**一次固溶体**(**Primary Solid Solution**),简称固溶体。一次固溶体以外的其它相,在相图中的位置不和端际相连,都是化合物,它们的晶体结构和组成它们的组元不相同,简称为中间相。中间相也可能有一定的固溶度(**Solid Solubility**),这种固溶体称为二次固溶体。

2.6.1 一次固溶体

根据溶质原子在溶剂晶体结构中的位置,可将一次固溶体分为**置换(或代位)固溶体**(**Substitutional Solid Solution**)和**填隙固溶体**(**Interstitial Solid Solution**)。在置换固溶体中,溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置,如图 2-14 所示。如果两种组元可在整个二元系的各种成分比例下置换,它们就形成**连续固溶体**(**Continuous Series of Solid Solution**)。在填隙固溶体中,溶质原子处于溶剂晶体结构的间隙中,显然填隙固溶体只能有一定的溶解度,永远不可能有连续型的固溶体。

下面分别讨论各类固溶体。

2.6.1.1 置换固溶体

绝大多数金属彼此都能具有一定的固溶度,并形成置换固溶体。但由于溶质原子和溶剂原子尺寸不同,当一个溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置后,必然会使晶格发生畸变,即在溶质原子周围产生了晶格的弹性应变。如果溶质原子大于溶剂原子,则溶质原子溶入后将排挤它周围的溶剂原子(图 2-14(a));相反,如果溶质原子小于溶剂原子,则周围的溶剂原子产生松弛,向溶质原子靠拢(图 2-14(b))。溶质原子所引起的点阵畸变并不限于它的邻近局部地区,而是波及相当远的地方。溶质原子加入后,使固溶体的点阵常数变化。点阵常数相对于成分变化的趋势设想成线性关系,这称**费伽(Vegard)定律**,事实上,由于固溶体溶剂与溶质组元的交互作用,点阵常数随成分的变化往往偏离该定律,这种偏离有可能出现正偏差也有可能出现负偏差。

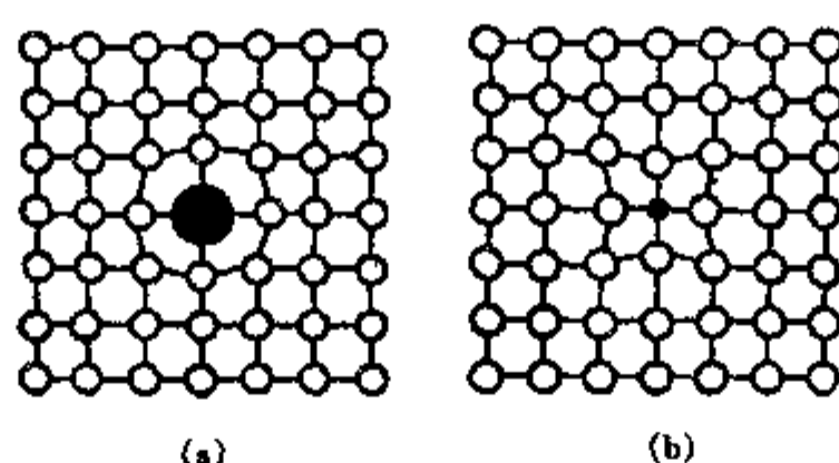


图 2-14 置换固溶体中溶质原子引起的晶格畸变
(a)溶质原子比溶剂原子大;(b)溶质原子比溶剂原子小

控制固溶体的固溶度的因素是多方面的,但至今仍未找到合适的考虑到多种因素影响的综合控制固溶度的定量理论,而仅有一些半经验性规律。休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)及其合作者经过几十年的研究,得出一些一般性的规律。综述如下:

(1)尺寸因素(Size Factor)。如果溶质和溶剂的原子尺寸相差大,固溶度则低。因为溶质加入引起的弹性畸变能达到一定限度时,使得固溶体不稳定。以 δ 表示溶质原子半径($r_{\text{质}}$)和溶剂原子半径($r_{\text{剂}}$)的相对差异

$$\delta = (r_{\text{质}} - r_{\text{剂}}) / r_{\text{剂}}$$

如果 δ 超过 $\sim 15\%$, 则固溶度必有限, 即 δ 小于 15% 对获得较大固溶度是有利的。实际上, 对于高熔点金属, 尺寸因素的有利范围在 $8\% \sim 10\%$ 。对于熔点低的软金属, 尺寸因素的有利范围比 15% 高一些。固溶度通常在某种程度上随 δ 增大而减小, 但在有利的尺寸因素范围内, 固溶度主要由其他因素控制, 尺寸因素则并不那么重要。

(2) 电负性价效应 (Electronegative Valency Effect)。两个组元能形成稳定的中间化合物必将限制一次固溶体的溶解度。两组元的电负性差大时, 越易形成稳定化合物, 则固溶度越低。当电负性差小于 $0.4 \sim 0.5$ 时, 才有可能获得较大的固溶度。

以原子半径及电负性为坐标, 把各元素的原子半径 (CN=12) 及电负性绘于图中, 如图 2-15 所示。如果讨论某一元素为基体的固溶体的固溶度时, 在图中以该元素为中心, 在原子半径坐标左右各取 15% 的宽度, 在电负性坐标上、下各取 0.4 的宽度, 这样围成的四边形所包含的元素, 原则上可以在所讨论元素中有较大的固溶度。实际上, 在这长方形的角上的元素, 无论尺寸因素及电负性因素都处于边缘条件, 对于中心元素较难获得较大的固溶度, 所以一般把长方形改成椭圆形。处于椭圆内的元素, 在中心那个元素中有较大的固溶度。图 2-15 中的椭圆是以钽为中心的。这种原子半径-电负性图又称作 Darken-Gurry 图。

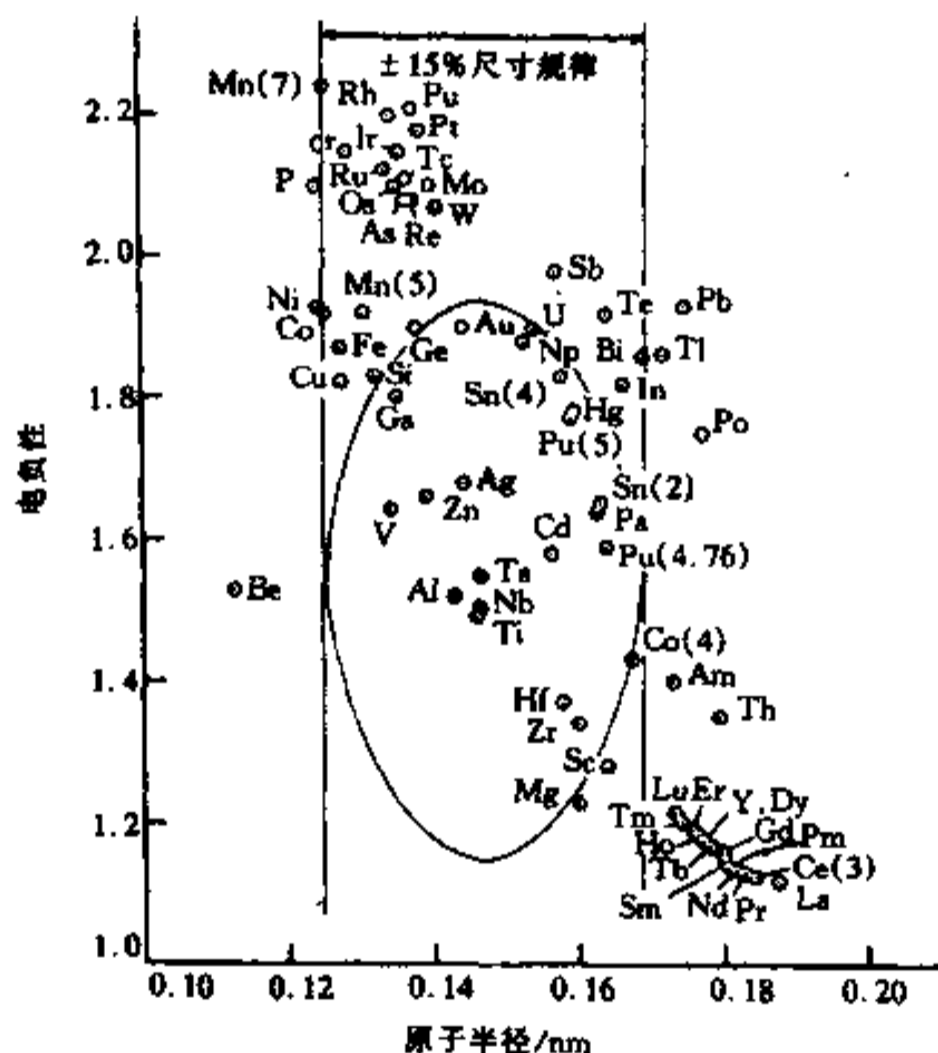


图 2-15 电负性-原子半径 (CN=12) 图

还有两个在某些情况下起重要作用的因素, 它们是价电子浓度 $C_{\text{电子}}$ (Electron Concentration) 和相对价效应 (Relative Valency Effect)。

(3) 价电子浓度。它定义为晶体结构中价电子总数对原子总数的比值。例如溶质原子分数为 N , 溶剂和溶质的原子价分别为 V 和 v , 则价电子浓度 (VEC) 为

$$\text{VEC} = Nv + (1 - N)V \quad (2-2)$$

应该注意到对贵金属和铝与过渡金属组成的合金来说, 价电子浓度的定量计算是困难的, 一种实际可行的办法是不把 d 电子计入, 并且在讨论相结构中的电子浓度时, 把 Fe、Co、

Ni、Pd 和 Pt 等认为是零价。

很多合金系中,价电子浓度是决定固溶度极限的重要因素。图 2-16(a)画出以 3 种贵金属(Cu、Ag、Au)为基的一次固溶体的最大固溶度范围。在图的右面的是合金系出现的具有密排六方结构的中间相的 VEC 范围,若合金系出现的中间相是体心立方结构,则画在图 2-16(b)中。除了 Cu-In 和 Cu-Sn 系外,出现立方结构中间相的合金系的初次固溶体的固溶度比出现密排六方结构中间相的合金系的高,即图 2-16(b)的体系(除 Cu-In 和 Cu-Sn)的一次固溶体固溶度比图 2-16(a)体系的高。同时,还看到银基合金一次固溶体的最大固溶度对应的 VEC 约为 1.4。金基合金则对应为 1.2~1.3,铜基合金的初次固溶体的最大固溶度对应的 VEC 稍为分散,但大体也在 1.4 附近。这些关系说明一次固溶体的固溶度和电子结构之间存在重要的联系,几十年来对这些现象提出过一些模型进行解释,虽然有过一些较好的解释,但仍不能认为对此已经有很好的特定理论。

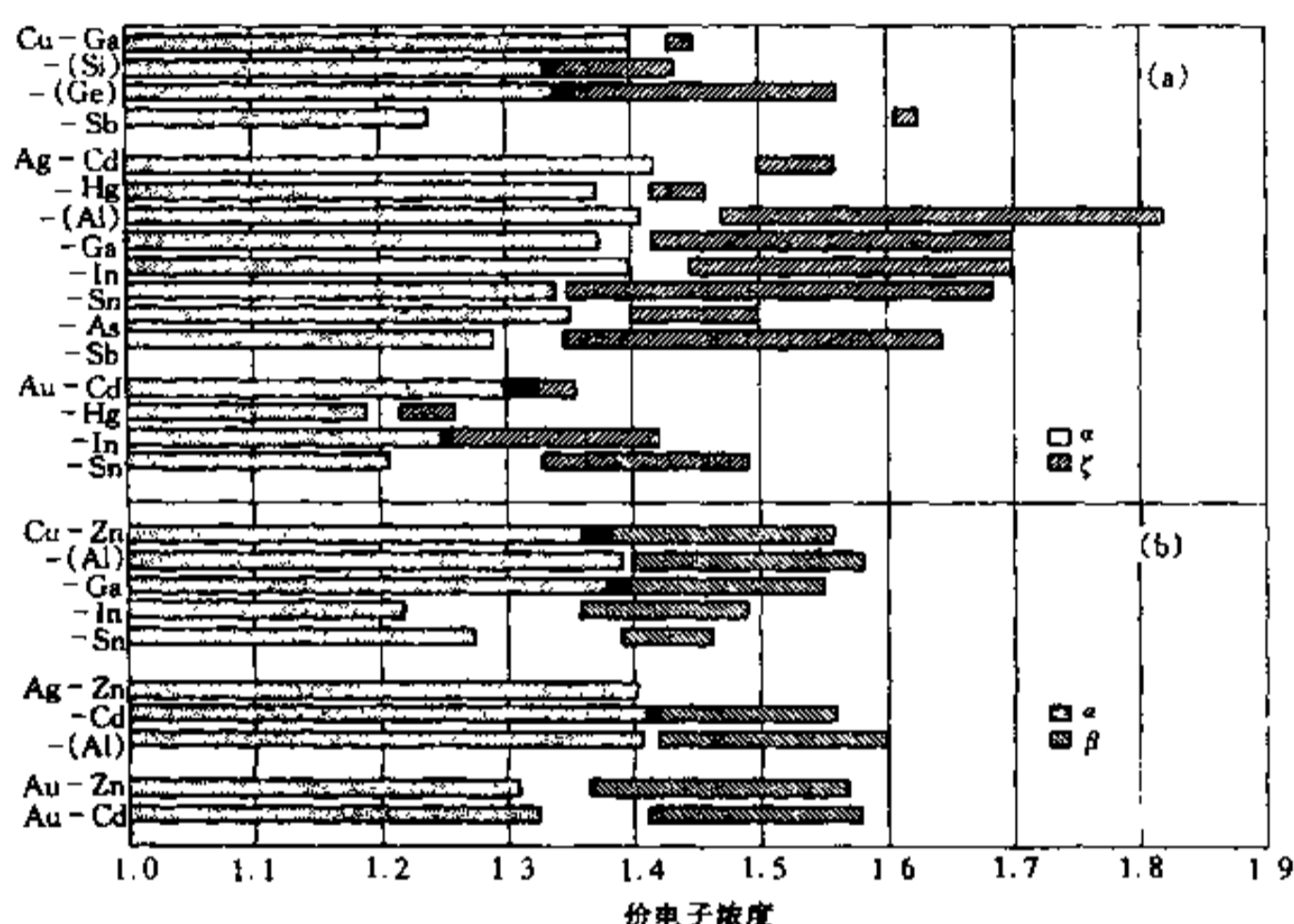


图 2-16 贵金属为基的一次固溶体及出现的中间相的溶解度范围

后来的工作发现,类似于在贵金属及其合金中建立的价电子浓度的关系原则上也适用于一些过渡族金属的固溶体,特别是具有面心立方结构的过渡族金属的固溶体。对于 Nb、Ta、Mo 和 W 在 Re 中,Mo 和 W 在 Os 中的一次固溶体,如果以平均族数(Average Group Number, AGN)来看的话(平均族数是指相应的惰性气体原子壳外的电子总数),面心立方结构的最大固溶度对应 AGN 值约为 8.4,对于 V 和 Cr 在 γ -Fe 和 Ni 中的固溶体也有类似效应。对于体心立方结构的金属也可能存在类似的关系,例如 Rh 和 Ru 在体心立方结构的 Mo 中的最大固溶度对应 AGN 约为 6.6。

(4)相对价效应。Hume-Rothery 及其合作者的早期研究指出,两元素的固溶度与它们的相对价有关。以低价元素为溶剂时,溶质的固溶度总是大于高价元素为溶剂时的固溶度,这称之为相对价效应。单价的 Cu、Ag 或 Au 与周期表中 B 元素(它们的价数大于 1)合金化时,这一效应是正确的。但是当两种高价元素形成合金时,相对价效应则不一定正确。所以它实际上还不是一般的原理。

2.6.1.2 填隙固溶体

如果溶质原子尺寸很小,它溶入溶剂基体时处在晶胞的间隙位置,形成填隙固溶体(图 2-14(b))。金属大多具有紧密堆积结构,它的间隙尺寸比金属原子尺寸小得多(见第 2.2 节),只有如氢、氧、氮、碳和硼(它们的原子半径都小于 0.1nm,分别是 0.046、0.060、0.071、0.077 和 0.097nm)才有可能作为溶质与金属构成填隙固溶体。实际金属晶体结构中的间隙半径都比上述的几个非金属原子的原子半径小,例如 γ -Fe 中的八面体间隙半径为 0.053nm, α -Fe 的八面体间隙半径为 0.019nm,四面体间隙半径为 0.036nm,上述的非金属原子填入这些位置会引起很大的晶格畸变,所以,填隙面溶体的溶解度都是非常低的。在面心立方结构中最大的间隙是八面体间隙,碳和氮在 γ -Fe 中最大原子固溶度分别为 8.9% 和 10.3%。因为每个晶胞中八面体间隙数目和原子数目相等,都是 4。因而在最大溶解度时,只有 $8.9/(100-8.9)=9.77\%$ 和 $10.3/(100-10.3)=11.5\%$ 的八面体间隙有碳和氮原子占据。体心立方结构虽然致密度比面心立方结构的小,但其间隙分散,每一个间隙的尺寸比较小。四面体间隙直径等于 $0.291r_{\text{原子}}$,八面体间隙在 $\langle 110 \rangle$ 方向尺寸为 $0.633r_{\text{原子}}$,在 $\langle 100 \rangle$ 方向尺寸为 $0.154r_{\text{原子}}$ 。虽然八面体间隙尺寸在一个方向上比四面体间隙小,但在另一个方向上都比四面体间隙大得多,所以填隙型溶质原子处在八面体间隙中。溶质原子溶入八面体间隙,在 $\langle 100 \rangle$ 方向引起畸变较大,在 $\langle 110 \rangle$ 方向引起畸变较小,这样对其周围引起的畸变是不均匀的,它是一种四方畸变。如果溶质原子在晶体中所有的八面体间隙位置随机分布,在宏观上的畸变还是均匀的,整体仍保持体心立方结构;但如果溶质原子是择优分布,例如都处在 X 轴(或其它轴)上的八面体间隙上,则在宏观上晶体结构就变成体心四方。由于体心立方结构的间隙尺寸比面心立方结构的小,所以其填隙固溶体的溶解度更低。例如碳和氮在 α -Fe 中最大原子固溶度分别为 0.1% 和 0.4%。因为 1 个晶胞中八面体间隙数目和原子数比为 3,因而在最大溶解度时也只 $0.1/(300-0.1)=0.033\%$ 及 $0.4/(300-0.4)=0.134\%$ 的八面体间隙分别被碳及氮原子所占据。

在多元系中,根据溶质原子大小,有些原子置换溶剂原子位置,另一些小原子则处在填隙位置,这类固溶体即是置换又是填隙型的。如 Fe-Cr-C 合金固溶体中,Cr 是取代 Fe 位置,C 则处于间隙位置。

2.6.1.3 固溶体的微观不均匀性

在面溶体中,溶质原子分布可能是无序(Random)的,即它们呈统计分布(图 2-17a 和 (b)),也可能是部分和完全有序(Ordered)的,即不同类原子表现出择优排列。完全有序的固溶体(图 2-17(c))也称超点阵(Superlattice),这是因为在 X 射线衍射时,与无序时相比出现一些新衍射环而得名的。有些面溶体中溶质原子会形成丛聚(Cluster,图 2-17(d)),丛聚可以杂乱散布,也可以按不同方式有序或有取向地散布,在固溶体中形成各种复杂的亚结构。溶质原子完全无序分布仅是一种理想情况,实际证据表明,不存在这种理想情况。因此,处于热力学平衡的固溶体可认为在宏观尺度是均匀的,而在原子尺度是不均匀的。

长程有序的固溶体通常认为它实质上是化合物,我们将在 2.6.2 节讨论。为了描述固溶体的微观不均匀性,引入短程序参数 α 。若 A、B 形成固溶体, x_A 是 A 组元的摩尔分数, P_A 为在 B 原子周围存在 A 原子的几率,则 α 定义为

$$\alpha = 1 - \frac{P_A}{x_A} \quad (2-3)$$

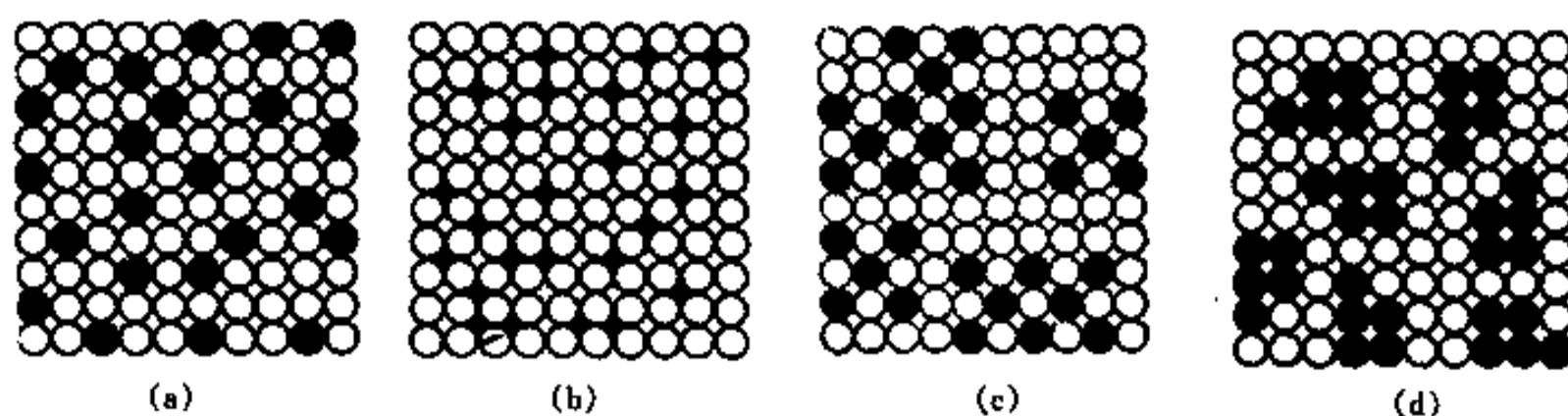


图 2-17 固溶体的示意模型

(a)置换型(无序);(b)填隙型(无序);(c)置换型(短程有序);(d)置换型(丛聚)

若 $P_A = x_A$, 则 $\alpha = 0$, 表明在 B 原子周围出现 A 的几率和固溶体中 A 的摩尔分数相等, 固溶体是完全无序的; 若 $P_A > x_A$, 则 $\alpha < 0$, 表明在 B 原子周围出现 A 的几率超过 A 的摩尔分数, 异类原子倾向为近邻, 出现短程有序; 如果 $P_A < x_A$, 则 $\alpha > 0$, 表明在 A 原子周围倾向出现 A 原子, 即同类原子倾向为近邻, 出现丛聚。例如, 在 Au-Cu、Au-Ni 固溶体中, 存在一定程度的短程有序; 在 Al-Ag、Al-Zn 固溶体中, 存在一定程度的丛聚。

2.6.2 中间相

在相图上凡不和相图端际相连接的相, 通称中间相, 它们都是化合物。中间相分成 3 类: (1)正常价化合物 (Valence Compound), (2)电子化合物 (Electron Compound) 及 (3)尺寸因素化合物 (Size-Factor Compound)。实际上, 不同的合金相之间并没有严格的分界线, 有些相同时具有不同类相的特征。下面按其主要特征讨论各类相的结构。

2.6.2.1 正常价化合物

正常价化合物中正离子的价电子数正好能使负离子具有稳定的电子层结构, 即 $A_m B_n$ 化合物中, 若 e_A 和 e_B 分别是正离子和负离子在非电离状态下的价电子数, 则有 $me_A = n(8 - e_B)$ 的关系。它的结合一般是离子键。但金属之间也有正常价化合物。正常价化合物的晶体结构主要有如下几种类型:

(1)NaCl 型结构。它是面心立方点阵, 结构符号为 B1, Pearson 符号为 cF8, 它的单胞如图 1-8 所示, 它可以想象为 2 个互相穿插的 fcc 点阵, 每个点阵占据另一点阵的八面体间隙位置。点阵的结构基元是由 1 个钠离子和 1 个氯离子组成。这类化合物的例子如 HfC、HfN、VC、TiC、ZrC、PbS、PbSe、UC、UO、VO 等。

(2)CaF₂ 型结构。它是面心立方点阵。结构符号为 C1, Pearson 符号为 cF12。它的单胞如图 2-18(a)所示, 它可以看作是 F 原子处在由 Ca 原子组成的面心立方点阵的四面体间隙中。点阵的结构基元是由 1 个钙离子和 2 个氟离子组成。这类化合物的例子如 Be₂B、Be₂C、Mg₂Si、Mg₂Pb、CoSi₂、 ζ -NiSi₂、UN₂、UO₂、VO₂ 及稀土的氢化物等。

(3)闪锌矿型 (ZnS) 结构。它是立方结构点阵。结构符号为 B3, Pearson 符号为 cF8。它的单胞如图 2-18(b)所示。点阵的结构基元是由 1 个锌原子和 1 个硫原子组成。这类化合物的例子如 AlSb、CdS、CdSe、CdTe、CuFeS₂、GaP、GaSb、InAs、InP、InSb、 β -MnS、 β -SiC、ZnO、ZnS、ZnSe 等。

(4)纤维锌矿型 (ZnS) 结构。它是六方结构点阵。结构符号为 B4, Pearson 符号为 hP4。它的单胞如图 2-18(c)所示。它可以想象为 2 个沿 c 轴错开 c/3 的密排六方点阵, 每个点阵占据另一点阵的四面体间隙位置。点阵的结构基元是由 2 个锌原子和 2 个硫原子组成。这

类化合物的例子如 AlN 、 BeO 、 CdS 、 CuH 、 InN 、 $\gamma\text{-MnS}$ 等。另外,很多本征半导体如 GaAs 、 GaSb 、 InSb 、 AlP 等具有这种结构。

(5) NiAs 型结构。它是六方结构点阵。结构符号为 $B8_1$, Pearson 符号为 $hP4$ 。它的单胞如图 2-18(d) 所示。它可以看作是 Ni 原子处在由 As 组成的密排六方的八面体间隙位置中。点阵的结构基元是由 2 个镍原子和 2 个砷原子组成。过渡族金属与非金属组成的许多化合物具有这种结构,其中不少是导体。这类化合物的例子如 CrS 、 CoS 、 CoSb 、 CoSc 、 CoTe 、 CrH 、 CrSe 、 NiS 、 FeS 、 FeSe 、 MnSb 、 NiTe 、 TiS 、 VS 、 VSb 等。

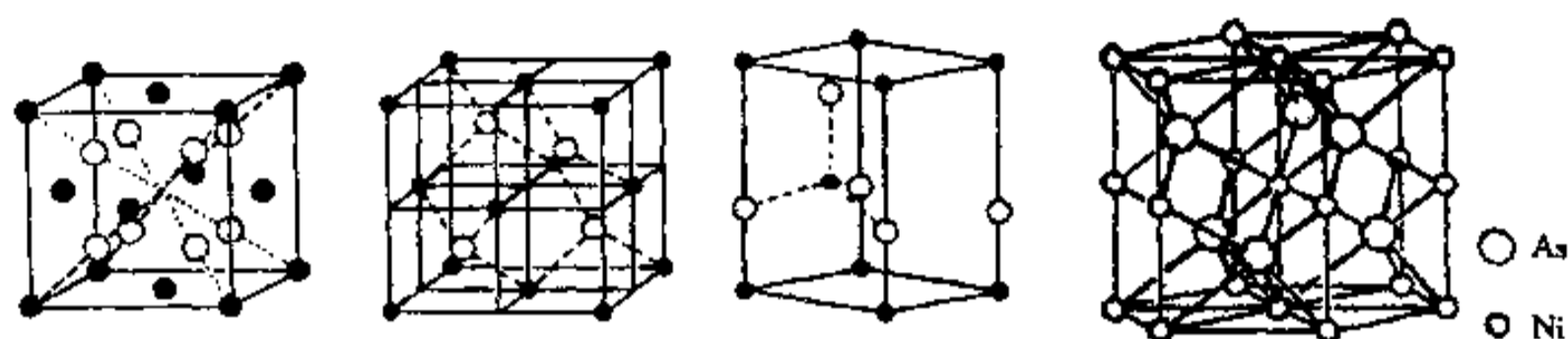


图 2-18 种正常价化合物的晶胞

(a) CaF_2 型结构; (b) 闪锌矿型 (ZnS) 结构; (c) 纤锌矿型 (ZnS) 结构; (d) NiAs 型结构

2.6.2.2 电子化合物

Hume-Ruthery 等发现很多化合物当它的价电子浓度相同时 (VEC 为 $21/14$ 、 $21/13$ 、 $21/12$) 会出现相同的结构,这类化合物称电子化合物或 Hume-Ruthery 相。另外,在间隙化合物中价电子浓度起非常重要的作用,所以,这两类化合物放在一起讨论。

Hume-Ruthery 相 这类相的稳定性范围的控制因素是 VEC,公式 (2-2) 已给出计算 VEC 的方法。这类相的成分范围较宽,即有很宽的固溶度。以中间相为基的固溶体一般称为二次固溶体。电子化合物首先是在研究 IB 族的贵金属 (Cu 、 Ag 、 Au) 与 IB、II B、IV B 族元素

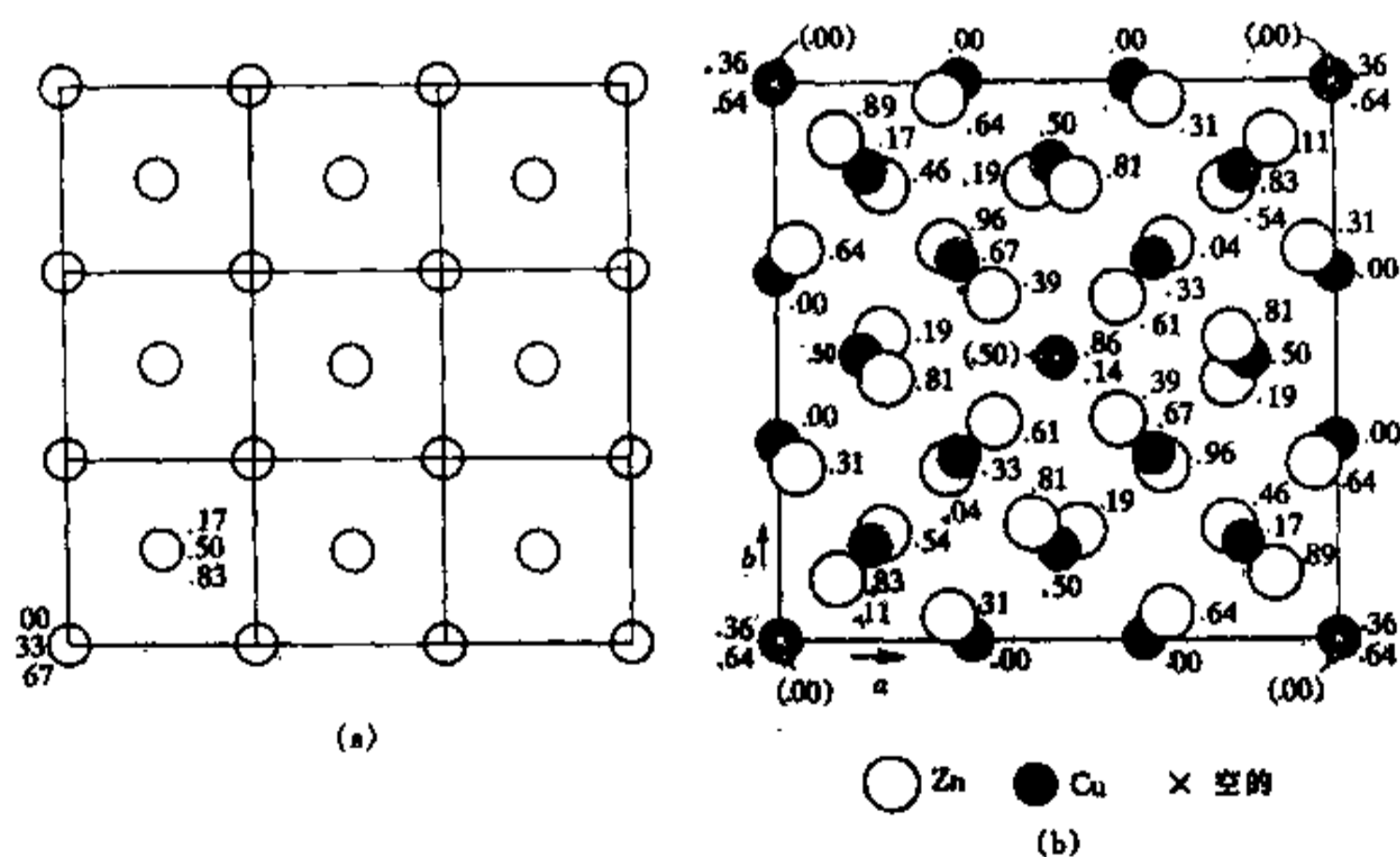


图 2-19 γ 黄铜结构

(a) 含 54 个原子的大立方晶胞; (b) 抽走 \otimes 原子后的 γ 相晶胞

所形成的合金(例如 Cu-Zn、Cu-Al、Au-Mg、Ag-Sn 等)时发现的,后来又在过渡族元素形成的合金系(例如 Fe-Al、Ni-Al、Co-Zn)等合金系中也发现这类化合物。

当电子浓度为 $3/2=21/14$ 时,多数情况下出现体心立方结构的 β 相(称黄铜结构,一些 β 电子相的电子浓度范围参见图 2-16(b)),或者出现密排六方结构的 ζ 相(一些 ζ 电子相的电子浓度范围参见图 2-16(a))。组成电子相的 2 个组元的原子尺寸相差大时,倾向于形成体心立方结构的 β 相;若原子尺寸相差小时倾向出现密排六方结构的 ζ 相,还有少数合金出现复杂立方的 β -Mn 结构。当电子浓度为 $21/13$ 时,在很多合金中出现复杂立方的 γ 相(γ 黄铜结构)。这种结构可以看成是由 27 个体心立方结构的晶胞堆积形成的 1 个大立方体,如图 2-19 所示,它的边长为小晶胞的点阵常数的 3 倍,大立方体中含有 54 个原子(图 2-19(a)),再把大立方体的顶点及中心位置的原子抽走,余下的 52 个原子位置经小量调整而得到 γ 晶胞(图 2-19(b))。当电子浓度为 $7/4=21/12$ 时,出现密排六方结构,其轴比 c/a 比理想轴比小,约为 1.55~1.58。表 2-4 列出了这三类电子相的结构及出现这些结构的相应合金系的一些例子。

表 2-4 一些电子相的例子

电子浓度	21/14			21/13	21/12
结构	bcc	β -Mn	hcp	γ 黄铜	hcp
合金	CuBe	Cu ₅ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
	CuZn	Ag ₃ Al	Cu ₅ Ge	Cu ₅ Cd ₈	CuCd ₃
	Cu ₃ Al	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Cu ₃ Sn
	Cu ₃ Ga*	CoZn ₂	AgCd	Cu ₉ Ga ₄	Cu ₃ Si
	Cu ₃ Sn		Ag ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	AgZn ₃
	Cu ₃ Si*		Ag ₃ Ga	Cu ₉ Sn ₈	AgCd ₃
	CoAl		Ag ₇ Sb	Cu ₃ Sn ₈	Ag ₃ Sn
	AgCd*		Au ₅ Sn	Ag ₅ Zn ₈	Ag ₅ Al ₃
	Ag ₃ Al*			Ag ₅ Hg ₈	AuZn ₃
	Ag ₃ In*			Ag ₅ Cd ₈	AuCd ₃
	AuMg			Ag ₉ In ₄	Au ₃ Sn
	AuZn			Mn ₅ Zn ₂₁	AuAl ₃
	FeAl			Fe ₅ Zn ₂₁	Au ₅ Al ₃
	CoAl			Ni ₅ Cd ₂₁	
	NiAl			Pt ₅ Be ₂₁	

根据合金理论,当电子浓度保持不变或减小时,合金可能产生空位,这是因为保持最佳电子能量的缘故。有意义的例子是 β 相,如 NiAl 和 CoAl,它们是电子浓度为 $3/2$ (Ni、Co 过渡族元素的价电子为零)的电子相,在非定比成分的富 Al 合金中确实看到了晶体密度突然下降和点阵收缩,见图 2-20。这种现象正说明为了使电子浓度不超过 $3/2$,当铝原子含量超过 50%时,必产生空位(空位亦为零价),以使镍原子数目和空位数目之和与铝原子数目相当。过量的空位处在原来镍原子的位置,即有过量的空位存在,这又称缺位固溶体。在 γ 黄铜结构的 γ -CuAl、 γ -CuGa 中也有类似的情况。理论指出, γ 结构的电子相在每个单胞中只

能有 87~88 个电子,以便电子浓度不超过 1.68~1.7(γ 结构每单胞有 52 个原子,见图 2-19),当电子浓度超过这范围,就会出现结构空位。

间隙化合物 间隙化合物通常是由原子半径比较大的过渡族金属(M)与原子半径比较小的非金属($X=H, B, C, N, O$)等组成的化合物,非金属原子占据金属原子的结构间隙位置。黑格(Hägg)按 M 和 X 的原子相对大小 R_X/R_M 来讨论这类化合物,X 占据的位置一般情况是

$R_X/R_M=0.23$, 占据四面体间隙, $CN=4$
 $R_X/R_M=0.41\sim0.59$, 占据八面体间隙, $CN=6$

6

如果 R_X/R_M 大于 0.59,例如硼化物和硅化物以及铬、锰、铁、铝的碳化物,则会形成复杂的结构。由于 Hägg 是从几何尺寸提出的规律,所以,一直认为形成间隙化合物的控制因素主要是原子尺寸因素。后来发现,在这类化合物中电子浓度起非常重要的作用,所以,把这类化合物放在电子化合物中讨论。

这类化合物的结构与化合物的价电子浓度有很明确的关系(表 2-5),这里的 VEC 和式(2-2)的计算不同,它是价电子数(包括过渡族金属及非金属的价电子)与框架原子数(即并非处在间隙位置的原子)的比值,而过渡族金属的价电子是把 d 或 f 电子计算入内的。例如 Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Co 的价电子数分别是 4、5、6、7、8 和 9。又例如 V_2C , V 的价电子数为 5, C 的价电子数为 4,框架原子数为 2,所以 V_2C 的 $VEC=(2\times 5+4)/2=7$ 。当 VEC 在 4~6 之间,形成体心立方结构;VEC 在 7~8 之间形成密排六方结构,VEC 在 8~10 之间形成面心立方结构。值得指出的是,电子浓度在 7~8 之间的 M_2X 一般是密排六方结构,但电子浓度大于 8 时,例如 Mo_2N 和 W_2N ,则是面心立方结构。电子浓度与结构的关系甚至对纯金属也是有效的(见表 2-5)。

表 2-5 间隙化合物的晶体结构类型及价电子浓度

晶体结构	金属/间隙化合物	电子浓度
bcc	Ti, Zr, Hf	4
	V, Nb, Ta	5
	Cr, Mo, W	6
hcp	V_2C, Nb_2C, Ta_2C /Re	7
	Nb_2N, Ta_2N	7.5
	Mo_2C, W_2C /RuOs	8
	Mo_2N, W_2N	8
fcc	TiC, ZrC, HfC /Fe	8
	Mo_2N, W_2N	8.5
	VC, NbC, TaC /Co, Rh, Ir	9
	TiN, ZrN, HfN	9
六方 P	VN, NbN _{0.94} /Ni, Pd, Pt	10
	WC, NbN	10

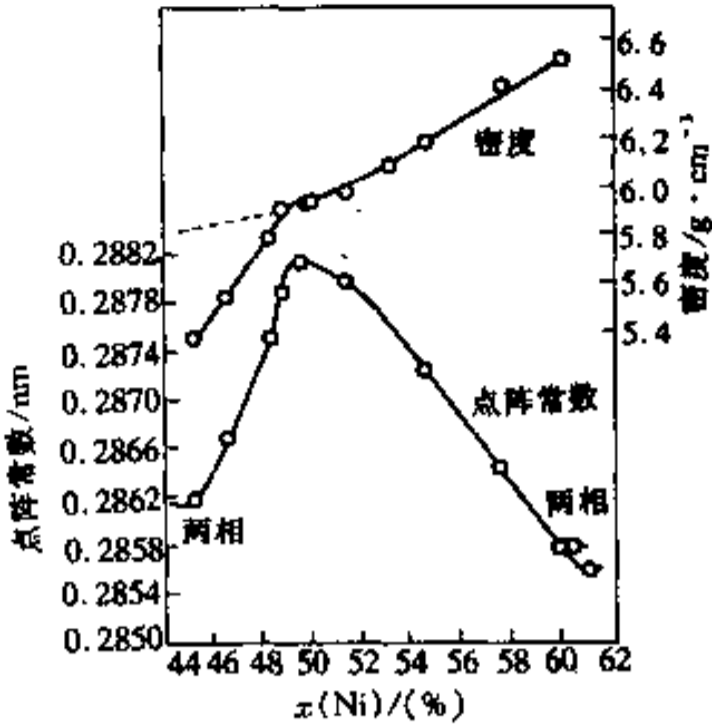


图 2-20 AlNi 的密度及点阵常数随 Ni 原子含量的变化

表中所列的间隙化合物常在合金钢中出现。另外还出现一些结构复杂的间隙化合物 ($R_X/R_M \approx 0.59$), 例如 Fe_3C 是铁碳系中的重要相, 又称渗碳体。它具有正交结构, 结构符号是 DO_{11} , Pearson 符号是 $oP16$, 一个晶胞含 12 个铁原子, 4 个碳原子。图 2-21 给出这种相结构的说明。其中图 2-21(a) 是在 c 轴方向的投影, 图中大的圈表示铁原子, 小的圈表示碳原子, 在它们旁边给以编号, 编号为 1 与 3, 2 与 4, 5 与 7, 6 与 8 的铁原子的 a 轴和 b 轴坐标相同, 在图 2-21(a) 上侧给出铁和碳各编号原子在 c 轴方向的位置。

Fe_3C 的晶体结构可以看作由 6 个铁原子构成的三角棱柱和在柱内的 1 个碳原子连接而成, 如图 2-21(b) 所示, 三角棱柱的每 1 个角(铁原子)为 2 个三角棱柱共享。 Fe_3C 的晶体结构的结构单元是 4 个取向不同的这样的三角棱柱构成。从图 2-21(b) 看出, 三角棱柱在 c 轴方向分两层, 分别用实线和虚线表示, 每层三角棱柱体都有 2 种取向。 Fe_3C 中各铁原子之间是纯金属键, 铁原子和碳原子之间可能同时存在金属键和离子键。

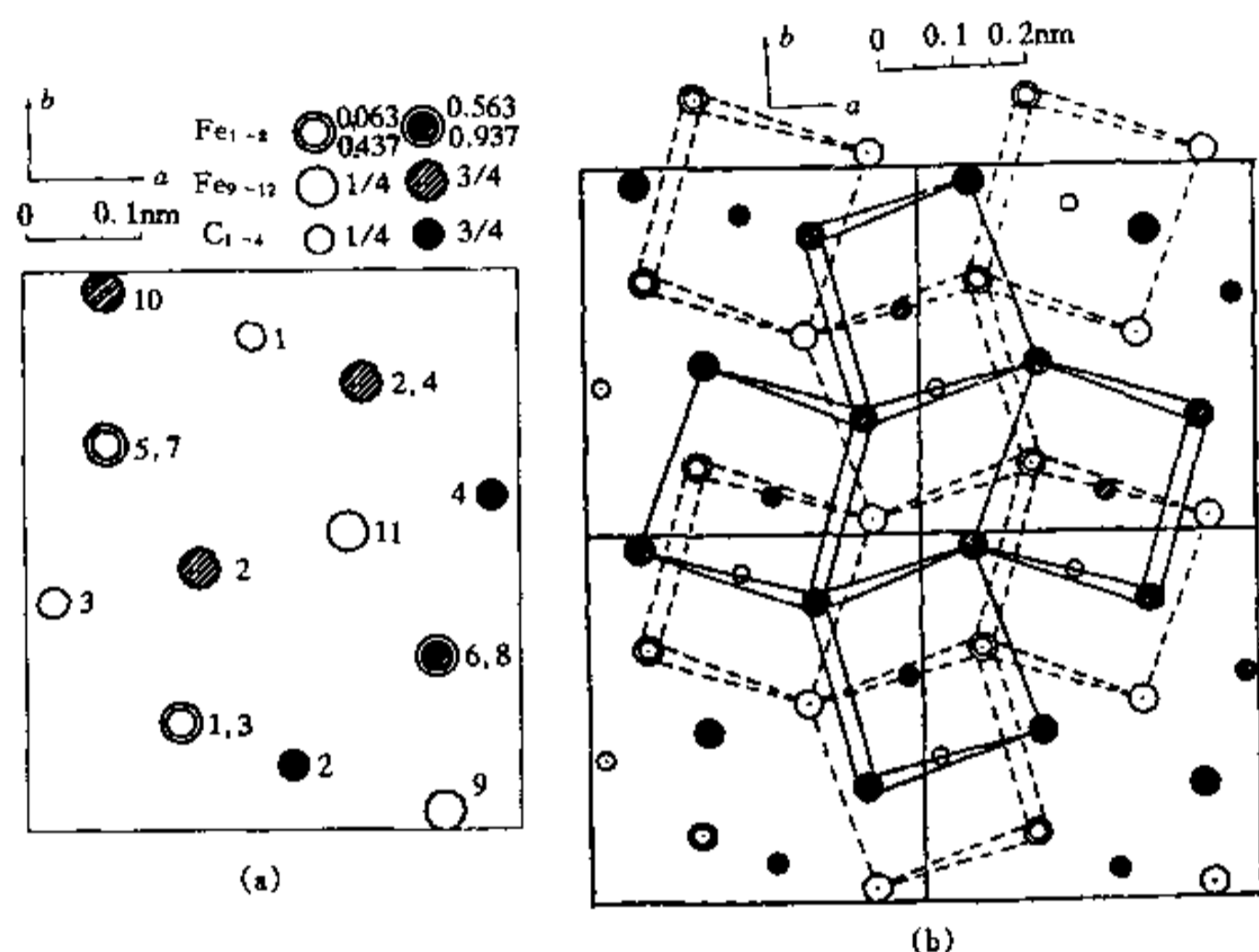


图 2-21 Fe_3C 结构的说明

(a) Fe_3C 晶胞在 a 与 b 轴平面上的投影; (b) 4 个相邻的晶胞以及三角棱柱的投影

间隙相类似离子或共价键材料, 具有高硬度、脆及高熔点的特点, 但在高温时力学性能则和金属相似, 有较好的塑性。某些化合物如 $\text{NbC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ (NaCl 型) 是超导体, 它的临界温度比较高, 为 17.5K; Pd、Pb-Ag 和 Pb-Cu 是非超导体, 但它们与氢形成的间隙化合物则是超导体。过渡族的硼化物和磷化物经快冷获得的非晶态, 它的力学性能和电学性能与钢相似。

2.6.2.3 尺寸因素化合物 (Size-Factor Compound)

研究了很多金属间化合物知道, 两组元原子间距 d_{AB} (A 原子和 B 原子间最短距离) 和浓度权重平均原子半径 \bar{R} (A_mB_n 化合物中 $\bar{R} = (mR_A + nR_B)/(m+n)$) 之间是密切相关的, 相关因子约为 0.99~1.00。另外, 代表结构特征的轴比 c/a 及 b/a 和致密度都处在很窄的范围, 近 700 种不同结构的化合物的平均致密度是 0.74 ± 0.04 (纯组元的最密堆垛的 fcc 和 hcp 的致密度是 0.74), 这些都表明, 在很多化合物的稳定结构中, 原子尺寸起很大作用, 并且倾向于紧密堆垛。

从刚性球模型看,同类型原子最紧密堆垛的配位数只能是 12,致密度为 0.74。在这种紧密堆垛结构中,存在四面体及八面体间隙。因为四面体间隙空间体积最小,而这种堆垛仍含有八面体间隙,所以这种堆垛还不是最紧密的。对于化合物,同时存在两种(或以上)尺寸不同的原子,如果利用两种原子大小不同配合,尽量以四面体堆垛就可以提高空间的利用率,获得 CN 比 12 大的(例如 CN=12,14,15,16 等)并且致密度大于 0.74 的结构。这类相有人又称之为**拓朴密堆相(Topologically Close-packed Phase)**。拓朴密堆相是由不规则的四面体填充空间的密堆结构。卡斯珀(Kasper)提出一些可以满足上述堆垛方式的规则多面体,这些多面体具有如下特征:(1)多面体的每个面都是三角形,(2)多面体是凸形的,(3)多面体每 1 个角和 5~6 个棱相连接。这些多面体称 Kasper 配位多面体。满足这些条件的多面体只有 4 种,它们的几何特征在表 2-6 和图 2-22 给出。

表 2-6 Kasper 配位多面体的几何特征

多面体类型	配 位 数			
	12	14	15	16
面的数目	20	24	26	28
由 5(6)个面配置成的顶点数目	12(—)	12(2)	12(3)	12(4)
棱边数	30	36	39	42

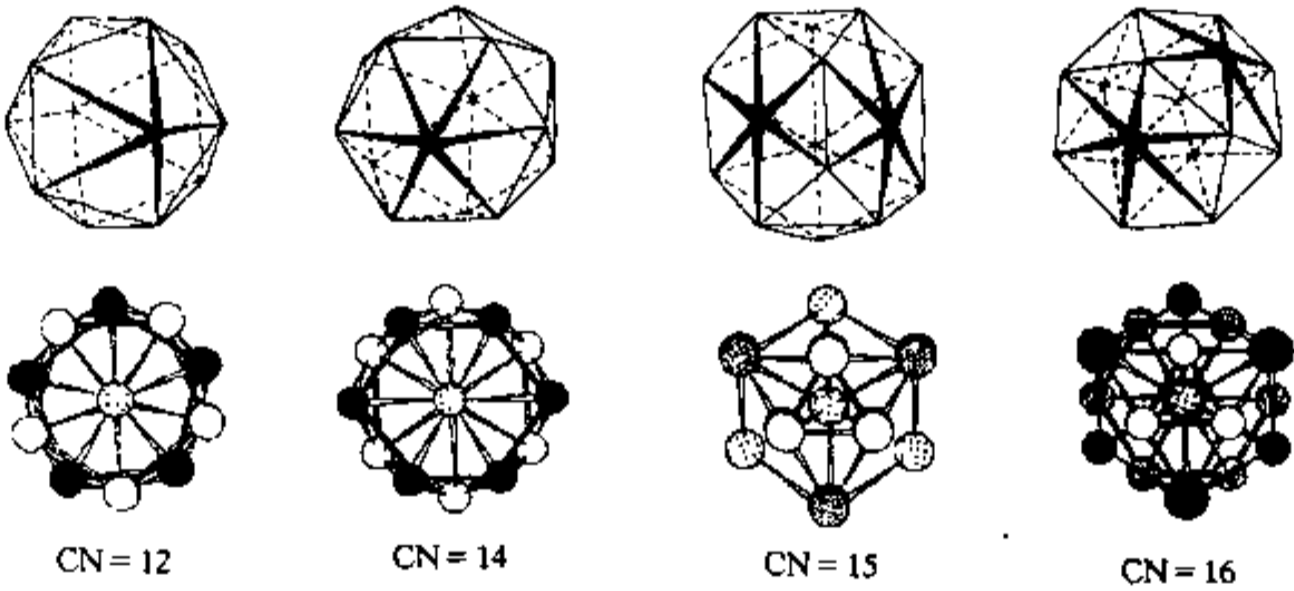


图 2-22 Kasper 配位多面体及其投影图

多面体的面数(F)、棱数(E)和角数(顶点数 V)符合欧拉(Euler)方程:

$$V - E + F = 2 \quad (2-4)$$

从 Kasper 配位多面体中心与多面体每一顶点连接构成相互连接的四面体。拓朴密堆相可以看成由 Kasper 配位多面体堆垛而成。较大的原子占据多面体的中心位置,位于多面体角上的原子可能处在 5 边形中心轴线的延长线上,它的表面配位数为 5;又可能处在 6 边形中心轴线的延长线上,它的表面配位数为 6。如果多面体顶角的表面配位数都为 5,则总配位数为 12;如果多面体顶角有一些表面配位数为 6,则总配位数大于 12(见表 2-6 和图 2-22)。另外,拓朴密堆相结构又可看成由原子密排层堆垛的层状结构。主层由较小的原子排列,排列成三角形、四角形和六角形网络图案,尺寸较大的原子常组成次层,次层原子位置对应着主层最大空隙处。网络结构通常用如下符号表示:取两络中任一原子,依次写出围绕着它的

多边形类型,例如三角形为3,四边形为4……等。如果有 n 个相邻接的 m 边形,则记为 m^n ,如图2-23(a)和(b)的网络,符号分别计为 3^6 和 4^4 ,如果有两类不同的多边形邻接,按同样的规则写出,如图2-23(c)的网络,1个原子由3个相邻接的三角形以及2个相邻接的四边形围绕,符号记为 $3^3 \cdot 4^2$;图2-23共给出拓扑密堆相中常见的8种原子层网络的式样。拓扑密堆相的类型很多,下面只简单介绍两种常见的相:Laves相和 σ 相。

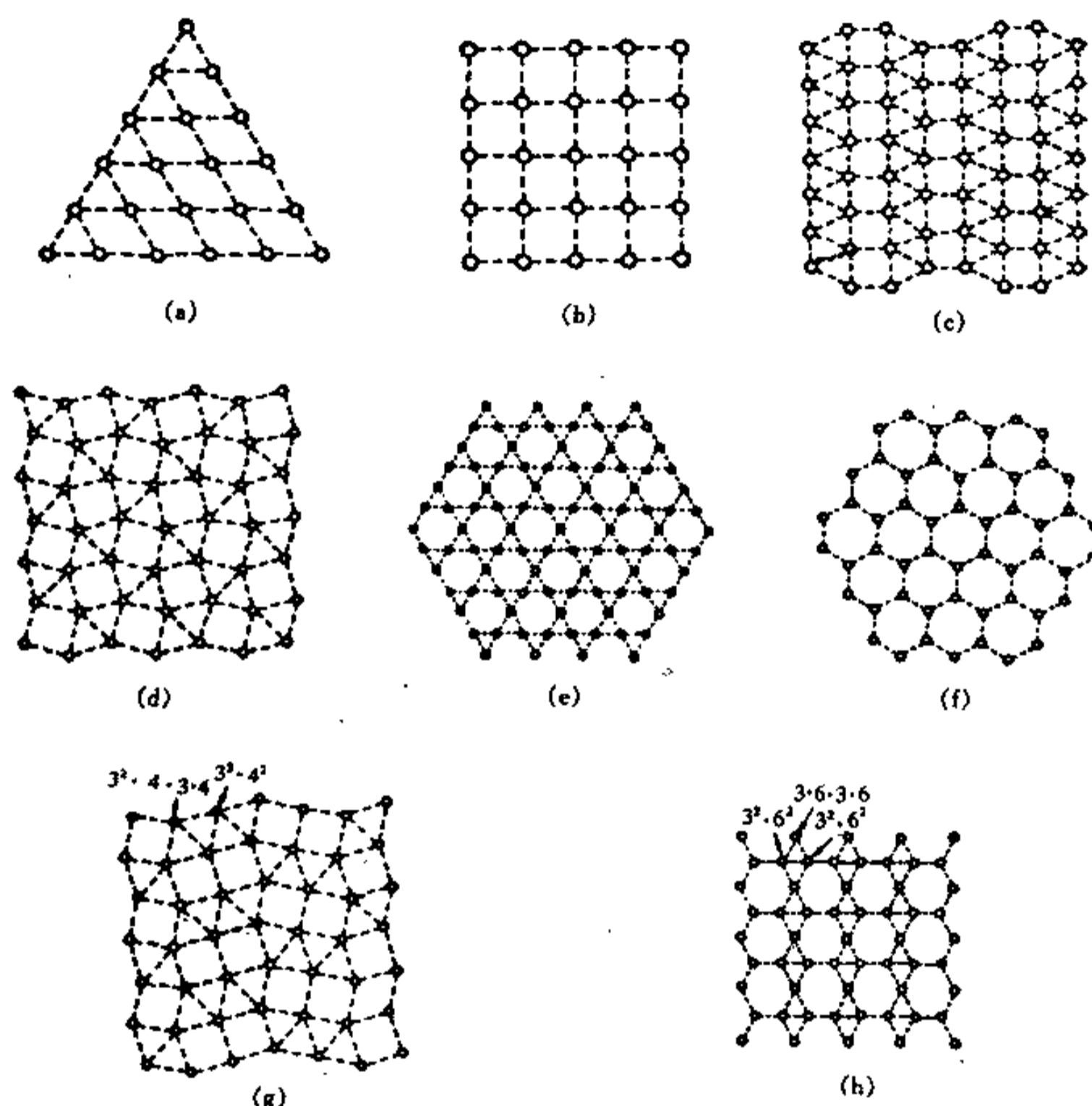


图 2-23 拓扑密堆相的原子密排层的网络结构型

(a) 3^6 型;(b) 4^4 型;(c) $3^3 \cdot 4^2$ 型;(d) $3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ 型;(e) $6 \cdot 3 \cdot 6 \cdot 3$ 型;
(f) 6^3 型;(g) $3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ 型;(h)1个 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 和2个 $3^2 \cdot 6^2$ 型

Laves 相 很多金属二元以及三元合金系有通式为 AB_2 的化合物,借助于两种不同大小的原子配合排列成密堆结构,称为Laves相。理论上Laves相的A原子和B原子半径比值 r_A/r_B 为1.255,实际上这比值约在1.05~1.68范围内。有人分析了164种Laves相,除了26种之外,其它所有的 r_A/r_B 均在1.1~1.4范围内。Laves相的晶体结构的典型代表是 $MgCu_2$ (立方)型、 $MgZn_2$ (六方)型和 $MgNi_2$ (六方)型等3种结构。最多的是 $MgCu_2$ 型结构,其次为 $MgZn_2$ 型结构,极少数为 $MgNi_2$ 型结构。

$MgCu_2$ 是立方结构,一个晶胞中含8个Mg原子,16个Cu原子。它的结构符号是C15, Pearson符号是cF24。 $MgCu_2$ 型结构的晶胞如图2-24所示。可以把它的大晶胞分为8个小立方体,Mg原子处在大立方体8个角、6个面心以及在晶胞内相间的4个小立方体中心位

置,另外 4 个小立方体内各有 1 个以 Cu 原子组成的四面体,四面体中心和小立方体中心重合。这样,每个 Mg 原子有 4 个 Mg 原子和 12 个 Cu 原子近邻, $CN=16$; 每个 Cu 原子有 6 个 Mg 原子和 6 个 Cu 原子近邻, $CN=12$ 。因而它可以看作是由 $CN12$ 和 $CN16$ 的配位多面体相互配合堆垛起来的。如沿 $[111]$ 方向观察,则它又可看成是由 Mg(A)原子和 Cu(B)原子层按一定次序排列起来的。图 2-25(a)分别给出 A 和 B 原子层的排列示意图。Mg(A)原子构成具有六方网络的双层原子(这两层的原子上、下对应),每 3 个双层作重复排列,即 XYZXYZ……排列。第一双层 X 在图中以 8 个原子为代表;第二双层 Y(在图中以 2 个原子为代表)等同于 X 层,但沿侧向有所偏移;第三双层 Z 也等同于 X 层,侧向亦有所偏移;第四双层回复到 X 层位置。B 原子组成四面体,四面体顶点与顶点相连接,形成层状,每一密排层成 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 网络。A 原子层和 B 原子层穿插在一起,较大的 A 镶嵌在小四面体之间的空隙中。

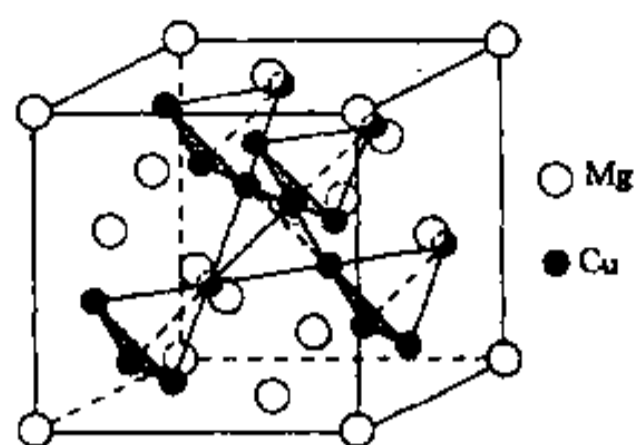


图 2-24 $MgCu_2$ 型结构的晶胞

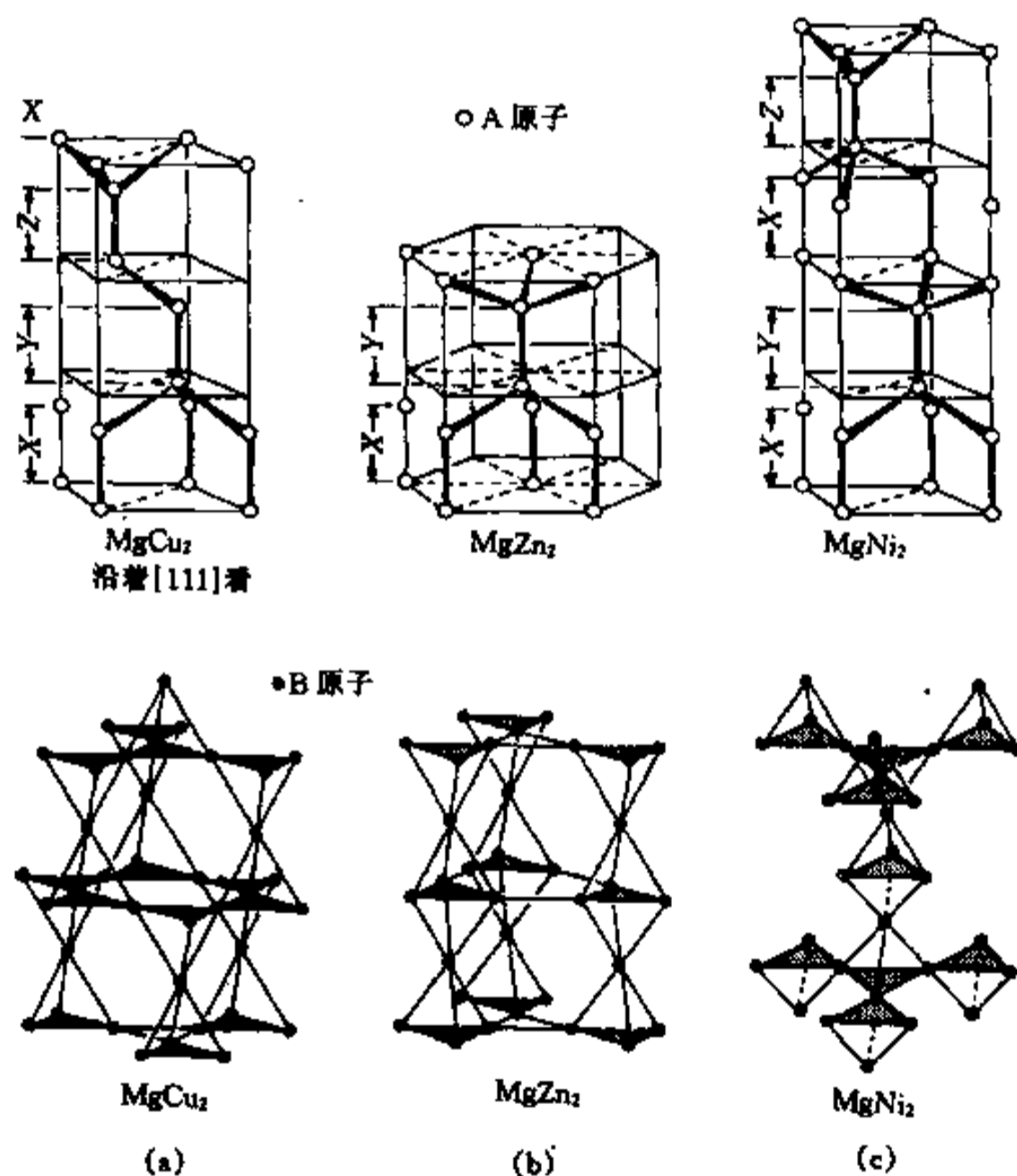


图 2-25 Laves 相的结构

上面的图表示 A 原子分布和双原子层堆垛方式。下面的图表示 B 原子分布和四面体堆垛方式

$MgZn_2$ 型结构是密排六方结构,结构符号是 $C14$, Pearson 符号是 $hP12$ 。每个晶胞有 12 个原子, Mg(A)和 Zn(B)原子的配位数分别为 16 和 12。它也可看作由 $CN16$ 和 $CN12$ 配位多面体相互配合堆垛起来的。如沿 $[001]$ 方向观察,则它又可看成是由 A 和 B 原子层按一定

次序排列而成。图 2-25(b)给出 A 和 B 原子层排列示意图。A 原子构成六方网络的双原子面,堆垛顺序为 XYXY……;B 原子组成小四面体,四面体顶与顶、底与底相连接,每一密排层成 3·6·3·6 网络。A 原子层和 B 原子层穿插在一起,较大的 A 原子镶嵌在小四面体之间的空隙中。

MgNi₂ 型结构是密排六方结构,结构符号是 C36, Pearson 符号是 hP24。每个晶胞有 24 个原子。如沿[001]方向观察,它可看成是由 A 和 B 原子层按一定次序排列而成。图 2-25(c)给出 A 和 B 原子层排列示意图。A 原子构成六方网络的双原子面,堆垛顺序为 XYXZXYXZ……。B 原子组成小四面体,小四面体的连接方式是上述两种结构的连接方式的混合。每一密排层也排成 3·6·3·6 两络。下表综合给出 Laves 相的三种结构的 A 和 B 原子排列情况。

结构类型	排列情况	
	A 原子	B 原子(小四面体)
MgCu ₂	XYZXYZ (沿[111])	顶点连顶点
MgZn ₂	XYXY (沿[001])	顶点连顶点,底面连底面
MgNi ₂	XYXZXYXZ(沿[001])	上述两种排列的混合

除了尺寸因素之外,电子浓度对 Laves 相的结构类型和稳定性亦起重要作用。Laves 相的存在范围随电子浓度的变化如图 2-26 所示。电子浓度约在 1.33~1.75 范围为 MgCu₂ 结构;在 1.8~1.9 范围为 MgNi₂ 结构;在 1.8~2.0 范围为 MgZn₂ 结构。从电子浓度的观点来看,也可以把 Laves 相看作是一种电子相。

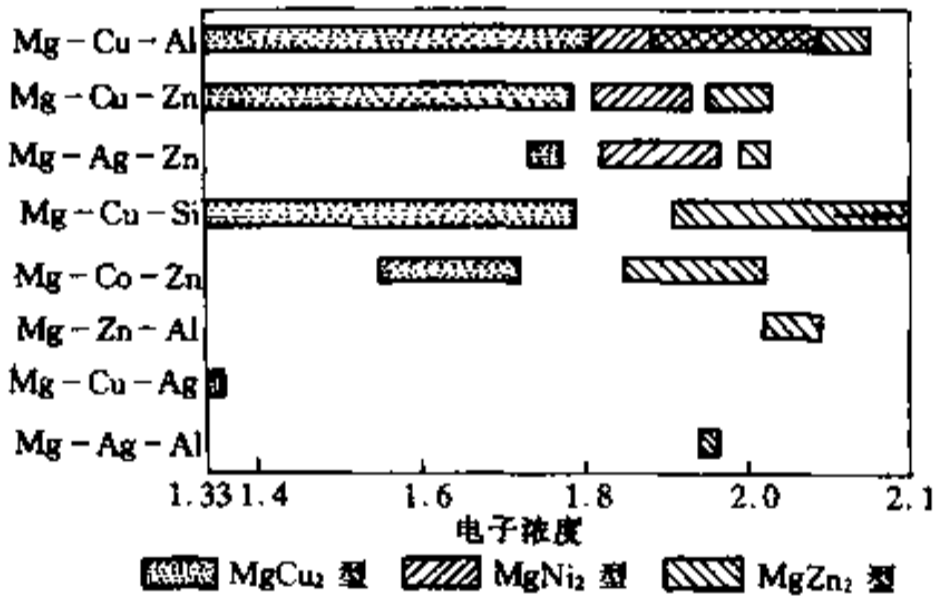


图 2-26 Laves 相的存在浓度范围随电子浓度的变化

许多合金系能形成 Laves 相,例如在合金钢中原子尺寸较小的合金元素锰、镍、铬可以置换铁的位置与尺寸大的合金元素钨、钼、铌等形成(W,Mo,Nb)(Fe,Ni,Mn,Cr)₂ 的 Laves 相。在高合金的不锈钢、铁基高温合金和镍基高温合金中会出现 Laves 相,它的出现往往对这些合金的性能有损害,所以通常通过控制合金成分加适当热处理来控制 Laves 相的出现。有些场合也会利用 Laves 相,例如耐热钢(奥氏体耐热钢)常利用 Laves 相作强化相。

σ 相 σ 相分子式写作 AB 或 A_xB_y,因 σ 相有一定的成分范围,所以其分子式只是大致的比值。组元 A 为 V、VI、VII 族过渡族金属,组元 B 为 VIIA 和 VII 族元素,如 FeCr、FeV、FeMo、CrCo、MoCrNi、WCrNi、(Cr,Mo,W)_x(Fe,Co,Ni)_y 等。σ 相的结构比较复杂,具有四方点

阵, $c/a \approx 0.52$ 。其晶体结构符号为 $D8_b$, Pearson 符号是 $tP30$ 。每个单胞有 30 个原子。晶胞如图 2-27 所示。晶胞中的原子处于 5 种不同的位置, 沿 $[001]$ 方向以 4 层重复排列。第 1 层是底面, 第 2、3、4 层在 c 轴方向的高度分别为 $c/4$ 、 $c/2$ 和 $3c/4$ 。图 2-28 是在 (001) 面上的投影图。上图中标记为 a 的原子, 共有 2 个, 配位数为 12, 在第 1 及第 3 层各有 1 个; 标记为 g 的原子共有 4 个, 配位数为 15, 在第 1 及第 3 层各有 2 个; 标记为 i 和 j 的有两类, 各有 8 个, 配位数分别为 14 和 12, 而两类原子在第 1 及第 3 层各有 4 个; 标记为 k 的原子共有 8 个, 配位数为 14, 在第 2 及第 4 层各有 4 个; 第 1 层的原子组成六边形和三角网格, 第 3 层的原子分布与第 1 层相同, 仅是取向不同。第 2 和第 4 层的原子恰好处在它的下一层的六边形的中心上。图 2-28 下面的图给出第 1 和第 3 层的原子排列。较大的原子倾向于占据配位数较高的图中标记为 g 的位置, 较小的原子倾向于占据配位数较低的图中标记为 a 以及 j 的位置, 标记为 i 以及 k 的位置则可能被大的或小的原子占据。

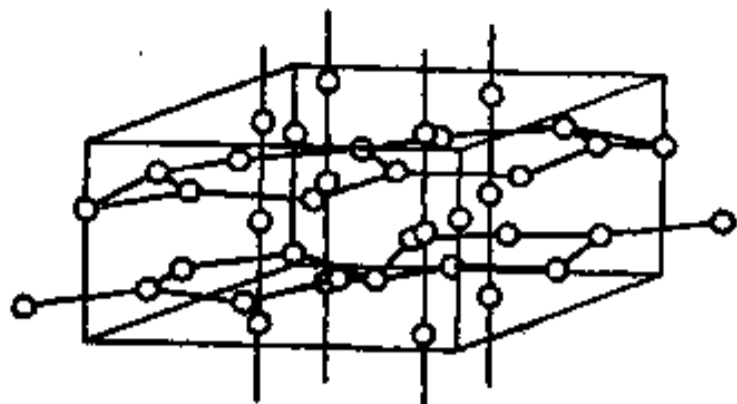


图 2-27 σ 相的晶胞

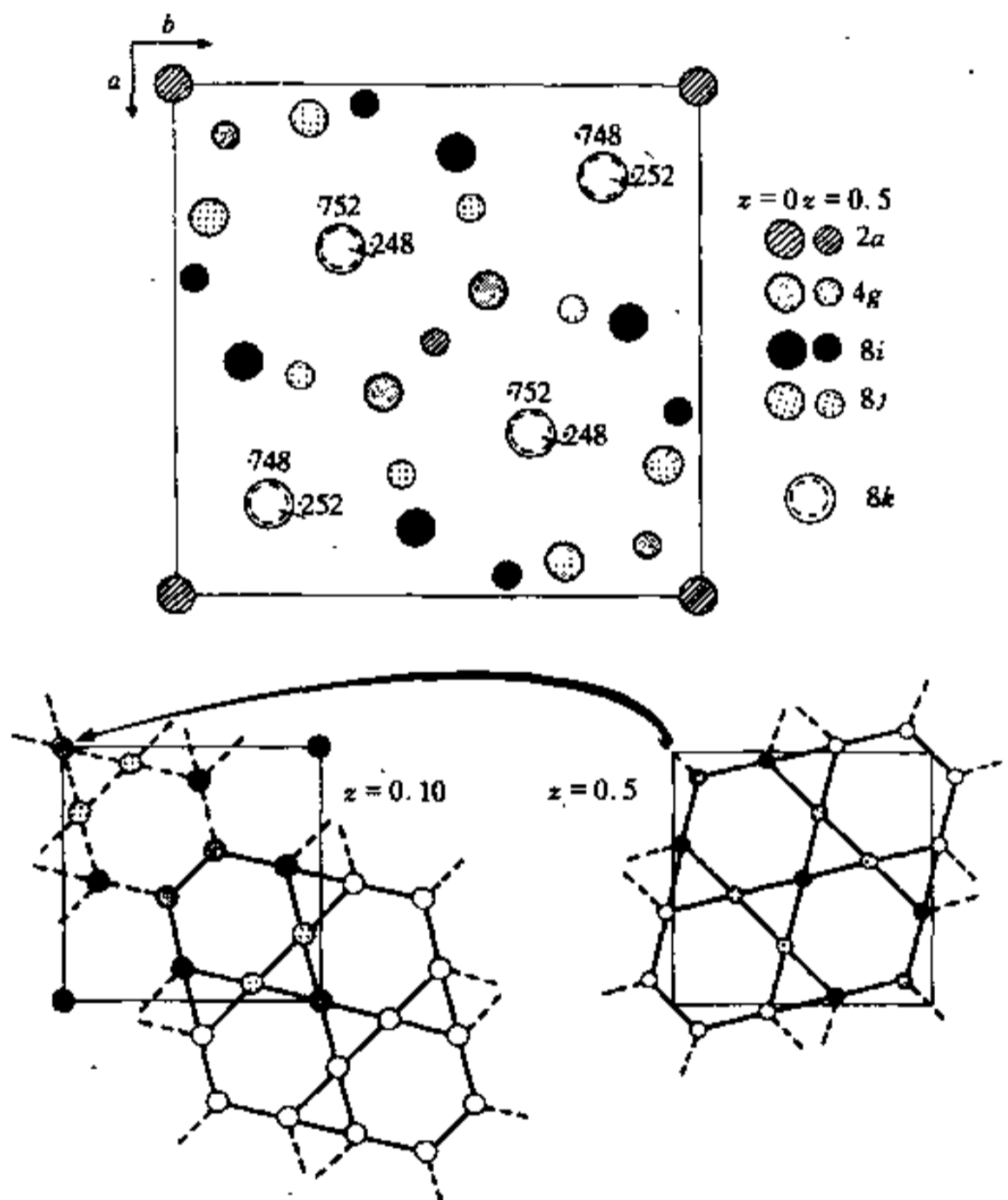


图 2-28 σ 相各原子在 (001) 面上的投影以及各层原子分布

在二元合金系中, 两组元 A 和 B 原子大小之差的相对值应小于 13%, 否则不能形成 σ 相; σ 相出现在 $s+d$ 层电子浓度在 6.2~7.2 范围, 即约在 7 左右。但有人怀疑金属原子是否

有如此高的平均电子浓度,认为很可能只能高达 5.76。 σ 相浓度范围比较宽,不同合金系的 σ 相存在的理论温度稳定范围不相同,加入第三组元会影响 σ 相存在的浓度范围和温度范围。经验得知,出现 σ 相的二元系的两组元之一的晶体点阵必为体心立方,另一为面心立方或密排六方点阵。 σ 相是高硬度的脆性相,在耐热钢和高温合金中会出现 σ 相,它的存在会降低钢和合金的塑性和韧性,一般都应避免它的析出。

2.6.2.4 有序固溶体(超结构)

某些在高温具有短程有序的面溶体,当其成分接近一定的原子比(例如 AB , AB_2 , AB_3 等),在低于一定的临界温度 T_c 时,可以转变为长程有序固溶体,有序固溶体也称超结构。

超结构的晶体结构 超结构的晶体结构主要有如下几种类型:

(1)面心立方结构为基的超结构。这类超结构主要有 Cu_3Au 型、 $CuAu$ 型及 $CuPt$ 型等三种结构。

Cu_3Au 型(LI_2 型) 这种结构可以想象在面心立方点阵中,晶胞的顶角是 Au 原子,晶胞各面心是 Cu 原子,如图 2-29(a)所示,这种超结构的结构符号是 LI_2 ,Pearson 符号是 $cP4$ 。因为 Cu 和 Au 的这种有序排列,使得这种晶体结构的布喇菲点阵由 F 点阵变为 P 点阵。这类超结构已在近 60 种合金中发现,例如 α' - $AlNi_3$ 、 $AlZr_3$ 、 Au_3Cu 、 Cu_3AuI 、 $CoPt_3$ 、 Cr_3Pt 、 Fe_3Ga 、 $FePd_3$ 、 Ni_3Fe 、 Ni_3Mn 、 Sn_3U 等。

$CuAu$ I 型(LI_0 型) 这种结构可以想象在面心立方点阵中,Cu 和 Au 原子在(002)面按一层 Cu 一层 Au 分层排列,如图 2-29(b)所示,这种超结构的结构符号是 LI_0 ,Pearson 符号是 $tP4$ 。因为 Cu 原子比较小,Cu 和 Au 的这种有序排列,使 c 轴比 a 轴短, $c/a=0.92$,变成四方点阵,同时布喇菲点阵也变成 P 点阵。这类超结构的例子如 $AgTi$ 、 $AlTi$ 、 $CuAuI$ 、 θ - $CdPt$ 、 $NiPt$ 、 γ'' - $FePd$ 、 θ - $MnNi$,等。

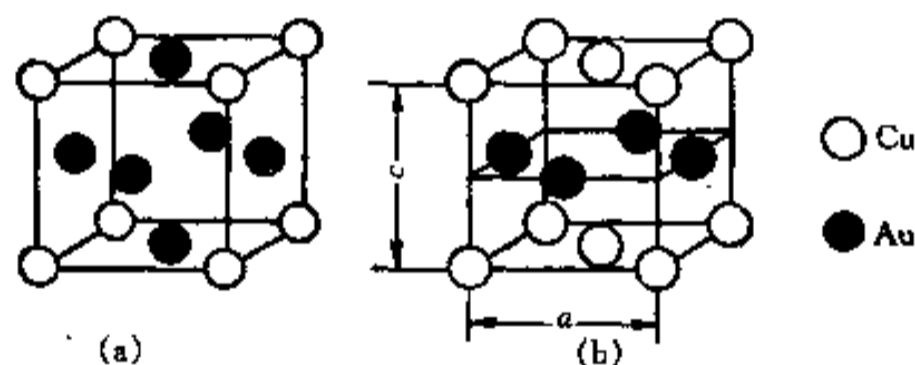


图 2-29 Cu_3AuI 超结构(a)和 $CuAuI$ 超结构(b)

$CuPt$ 型(LI_1 型) 这种结构可以想象在面心立方点阵中,Cu 和 Pt 原子在(111)面按一层 Cu 和一层 Pt 分层排列,如图 2-30(a)所示。由于 Cu 和 Pt 的原子尺寸不同,使立方点阵歪扭成菱形点阵。这种超结构的结构符号是 LI_1 ,Pearson 符号是和 $hR32$ 。当铂原子超过 50%时,多余的铂原子又在以 Cu 排列的(111)面有序地取代 Cu 的位置,如图 2-30(b)所示,当合金成分恰好是 Cu_3Pt_5 时,则原来富铜的原子面呈如图 2-30(b)那样完全有序排列。

(2)以体心立方结构为基的超结构。这类超结构主要有 $CuZn$ 型和 Fe_3Al 型两种。

$CuZn$ 型(B2 型) 在体心立方点阵中,铜原子占据体心位置,锌原子占据顶角位置,或者相反(二者是等效的),如图 2-31 所示,这种超结构的结构符号是 B2,Pearson 符号是 $cP2$ 。这类超结构的例子如 $AgCd$ 、 $AgZn$ 、 $AgMg$ 、 $CoTi$ 、 $NiTi$ 、 $FeAl$ 、 $FeCo$ 、 $FeTi$ 、 FeV 、 β - $NiAl$ 、 $AuZn$ 、 $CuBe$ 等。

Fe_3Al 型(DO_3 型) 由 8 个体心立方单胞组成的 1 个大单胞,把阵点分成 4 种位置(如

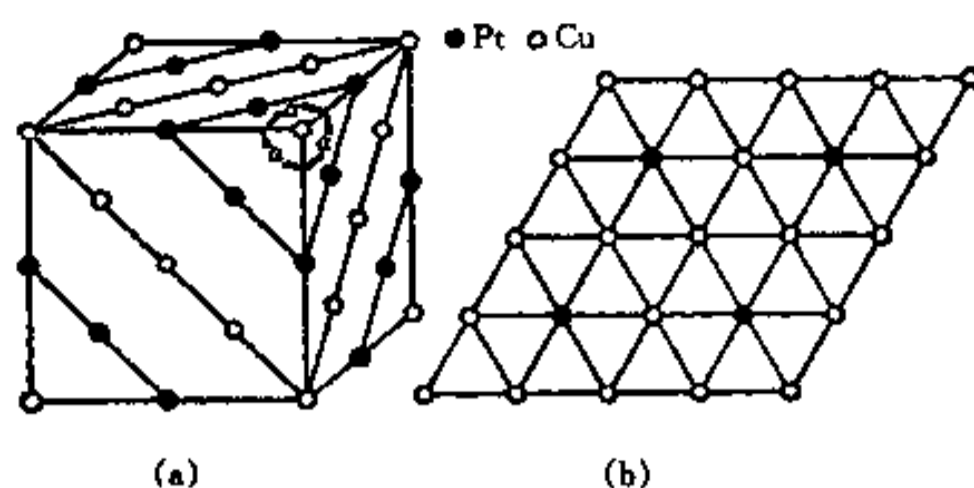


图 2-30 CuPt 型超结构(a)和 Cu_3Pt_5 的富铜(111)面上的原子分布(b)

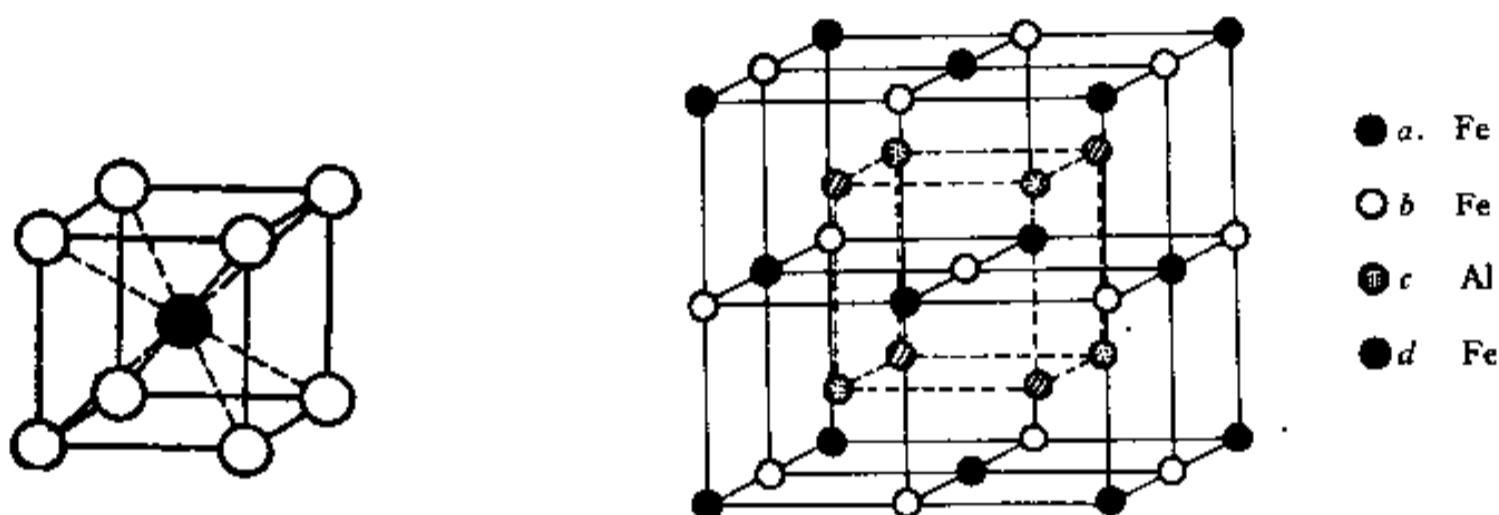


图 2-31 CuZn 型超结构

图 2-32 体心立方点阵中的四种位置和 Fe_3Al 型超结构

图 2-32 所示)。a 位置是大单胞的 8 个顶点及 6 个面心等位置；b 位置是大单胞的 6 个棱中点及大单胞的中心点等位置；c 和 d 位置是各小单胞的 4 个中心位置，但它们是交错分布的，即 c 位置旁边都是 d 位置，反之亦然。在 Fe_3Al 型超结构中，铁占据 a、b、d 位置，铝占据 c 位置(如图 2-32 所示)。当 Al 原子超过 25% 后(即 Al 的摩尔百分数 $x(\text{Al}) > 25\%$)，铝占据 b 位置，直到 $x(\text{Al}) = 50\%$ 时，就演变成如图 2-31 的 CuZn 型超结构。 Fe_3Al 型超结构的结构符号是 DO_3 ，Pearson 符号是 $cF16$ 。这类超结构的例子如 Fe_3Si 、 $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 、 Cu_3Al 、 Mn_3Si 、 Ni_3Sn 等，还有三元的 Cu_2MnAl 、 Cu_2MnGa 、 Cu_2MnSn 、 Ni_2TiAl 等。 Cu_2MnAl 的结构是：铜原子占据 a、b 位置，锰和铝分别占据 c 和 d 位置。 Cu_2MnAl 超结构有明显的铁磁性，而它的组元 Cu、Mn 和 Al 都不具有铁磁性，可以看出有序排列也同时改变电子结构。

(3) 以密排六方结构为基的超结构

Ni_3Sn 型(DO_{19} 型) 由 4 个密排六方单胞组成 1 个大单胞，锡原子占据大单胞 8 个顶点以及 1 个小单胞内的位置，其余点阵位置全部由镍原子占据，如图 2-33 所示。这种超结构的结构符号是 DO_{19} ，Pearson 符号是 $hP8$ 。这类超结构的例子如 Cd_3Mg 、 Mg_3Cd 、 Co_3Mo 、 Co_3W 、 Ni_3In 、 Ni_3Sn 、 Pt_3V 、 Mn_3Ge 等。

(4) 长周期超结构(Long-period Superlattice)

有些有序的超结构以一定大小的区域改变其位向交替地在一维或二维周期排列，这称为长周期超结构。典型的一维长周期超结构的例子是 CuAu I 型结构，这种超结构单胞中原子排列和

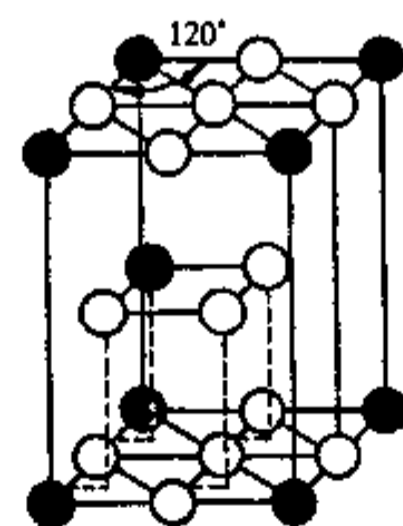


图 2-33 Ni_3Sn 型超结构

CuAuI 相同,但沿着 $[010]$ 方向经过 5 个晶胞后有 5 晶胞的取向是 (010) 面作 $(a+c)/2$ 位移;然后按此方法不断重复,如图 2-34 所示。每 5 个单胞之间虽然都是有序排列,但它们的位相不同。同一位相的有序区域称**有序畴**(Ordered Domain),有时也称为**反相畴**(Antiphase Domain)。2 个不同位相之间的界面称**反相畴界**(Antiphase Domain Boundary)。如果忽略了有序排列所引起的微量尺寸变化,两个反相畴界之间距离为 Mb , M 是超结构的半周期,在现在讨论的情况 $M=5$ 。CuAu I 型超结构只沿 b 方向作长周期性排列,是一维长周期超结构。

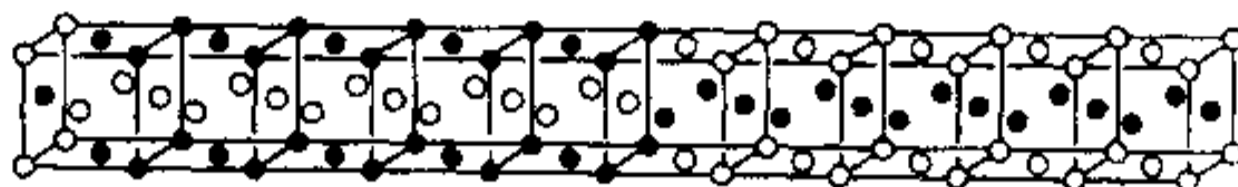


图 2-34 CuAu I 长周期超结构

某些 AB_3 合金有二维长周期超结构,它们的原子在两个方向作周期排列,反相畴界的间隔分别为 M_1a 和 M_2b 。

有序参数 固溶体在适当成分下变成有序的必要条件是异类原子之间相互吸引必须大于同类原子之间吸引,以 U_{AA} 、 U_{BB} 表示同类原子之间的交互作用能, U_{AB} 表示一对异类原子之间的交互作用能,则上述条件是

$$U_{AB} < \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \quad (2-5)$$

若符上述条件的并且是理想配比成分的合金,在适当的低温下就会转变为超结构, A 和 B 原子就会占据各自的位置。把有序时两类原子应该占据的位置分别记为 α 和 β 位置。在极低温度下,原子排列完全有序,即在 $\alpha(\beta)$ 位置找到 A(B) 原子的几率为 1。当温度升高时,原子的热运动使 A(或 B) 原子迁入“错误” β (或 α) 位置,使原子的有序分布程度降低。这样,在 α 位置找到 A 原子的几率就不再是 1, 设为 P 。用这些概念定义**长程有序参数** S (Long-range Order Parameter) S 。

$$S = (P - x_A) / (1 - x_A) \quad (2-6)$$

式中 x_A 是合金中 A 原子的摩尔分数。如果完全有序时, $P=1$, 长程有序参数 $S=1$; 完全无序时, $P=x_A$, 长程有序参数 $S=0$ 。

对于上一节所讨论的长周期超结构,虽然它在局部范围完全有序,但用长程有序参数 S 描述时却认为它偏离完全有序。为了描述这种情况,提出一个**短程有序参数** (Short-range Order Parameter) σ , 它定义为

$$\sigma = (q - q_r) / (q_m - q_r) \quad (2-7)$$

式中 q 是在给定温度下最近邻的异类原子的摩尔分数,而 q_r 和 q_m 则是在最大无序和最大有序时最近邻的异类原子的摩尔分数。在完全有序时, $\sigma=1$; 在完全无序时, $\sigma=0$ 。 S 是针对整个点阵排列的,而 σ 是针对近邻原子排列的。对于任何的超结构,随着温度上升,无论长程有序参数和短程有序参数都降低,直到有序-无序转变的

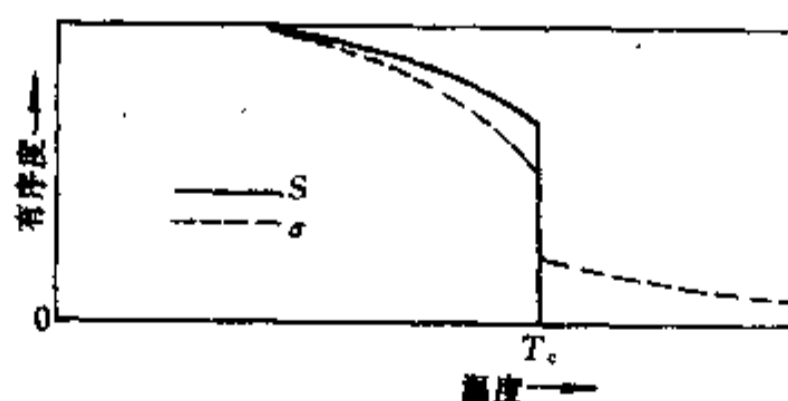


图 2-35 温度对 S 和 σ 的影响

临界温度 T_c 时,长程有序参数 S 降为零,而短程有序参数 σ 仍不会完全为零,随温度升高, σ 也继续降低。如图 2-35 所示。

2.7 晶体缺陷(Crystal Defect)

前面讨论的晶体结构都假设是完整且有规则排列的,这是理想情况。实际上,由于原子的热振动以及晶体的形成过程、加工过程及使用过程受到种种条件的影响,在实际的晶体结构中,原子(离子、原子团)并非完整的完全有规律排列的,它存在各种不完整性,即晶体缺陷。根据缺陷的尺寸特征,可以分为三类:

(1)点缺陷(Point Defect),它们在三维空间的尺寸很小(和原子大小相同的数量级),相对于整个晶体来说,可以把它们看成是零维的,即看成是 1 个点,故称点缺陷。晶体中的空位、间隙原子、杂质原子等是点缺陷。

(2)线缺陷(Line Defect),它们在二维方向上的尺寸很小,仅在 1 个方向上的尺寸较大,相对于整个晶体来说,可以把它们看成是一维的,即看成是 1 根线,故称线缺陷。晶体中的位错就是线缺陷。

(3)面缺陷(Plane Defect),它们在一维方向上的尺寸很小,而在其它二维方向上的尺寸比较大,相对于整个晶体来说,可以把它们看成是二维的,即看成是 1 个面,故称面缺陷。晶体中的晶界、相界、晶体表面、堆垛层错等是面缺陷。

尽管从整个晶体来看,原子(离子,原子团)是规则排列的,但在微观区域却存在不规则性(缺陷),这些不规则性对晶体很多物理化学过程以及性质起重要作用,它们在这些过程中常常扮演主要角色,面晶体的规则性则退居为舞台的背景。关于线缺陷及面缺陷将在第 6 章和第 7 章详细讨论,这里只讨论点缺陷。

点缺陷包括空位(Vacancy)、自间隙原子(Self-interstitial Atom)或称自间隙(Interstitialcy)、分位间隙原子(Split-interstitial Atom)、间隙型杂质原子和置换型杂质原子等,如图 2-36 所示。空位是晶体中 1 个空的点阵位置(图 2-36 中的 a);自间隙是 1 个原子挤入正常点阵之间的间隙中(图 2-36 中的 b);如果 1 个原子离开了点阵正常位置(从而产生 1 个空位)并挤入 1 个间隙位置中(从而产生 1 个自间隙),这样的一对点缺陷称弗伦克尔(Frenkel)缺陷(图 2-36 中的 c);自间隙还可以有另外一种形式,分位间隙原子(图中的 d);上述的空位、自间隙等点缺陷的存在都会破坏晶体的规则排列,它们使邻近的原子发生位移,即晶体发生畸变,从而产生点阵应变能。置换及间隙杂质(或溶质)原子也会使晶体产生畸变,从这一角度看,它们也是点缺陷(图 2-36 中的 f,e)。杂质(或溶质)原子已在第 2.5 节讨论过了,这里主要讨论空位和自间隙原子。

如上所述,空位和自间隙存在会产生点阵应变能,使晶体的内能(和焓)增加,也使振动熵增加。产生 1 个空位(自间隙)所增加的焓及增加的振动熵分别称空位(自间隙)形成焓 ΔH_f 及形成熵 ΔS_f 。另一方面,空位(自间隙)的存在破坏了晶体的规则排列,因而有比完整晶体更大的组态熵。在 N 个阵点中有 n 个空位(自间隙)存在,引起系统的吉布斯自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = n(\Delta H_f - T\Delta S_f) - T\Delta S_m = n\Delta G_f - T\Delta S_m \quad (2-8)$$

式中 ΔG_f 是空位形成自由能变化; ΔS_m 是在 N 个阵点中存在 n 个空位所引起的组态熵变

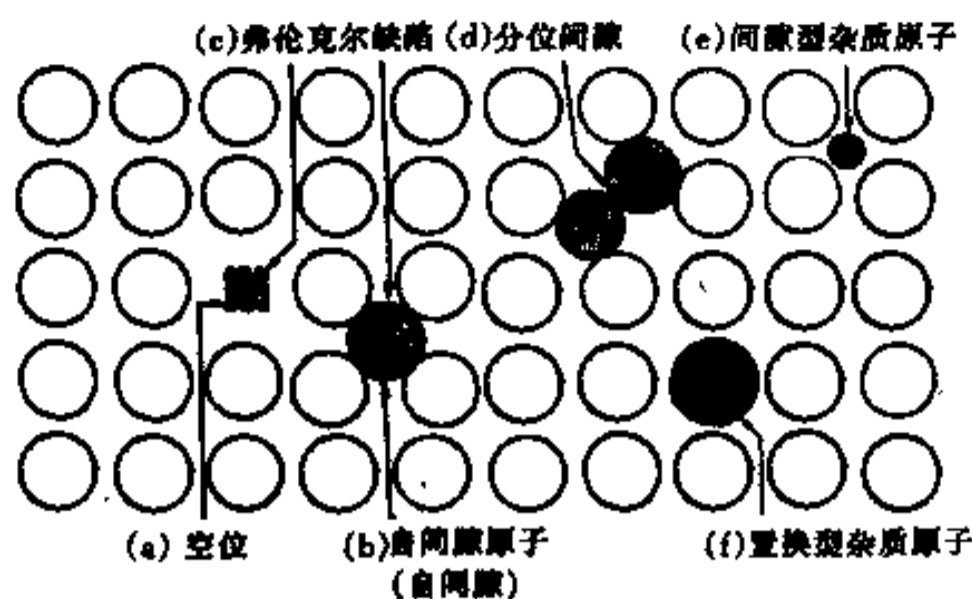


图 2-36 晶体中的点缺陷示意图

化。 ΔS_m 可表达为

$$\Delta S_m = k \ln W = k \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

代回式(2-8),得

$$\Delta G = n\Delta G_f - T k \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

ΔG 是随空位数目 n 而变化的,这个变化有极小值。对上式求极值,并利用 Stirling 近似式 $\ln N! \approx N \ln N - N$,得

$$\frac{d\Delta G}{dn} = \Delta G_f + T k \ln \frac{n}{N-n} = 0$$

因 n 比 N 小得多,空位浓度 $N_v = n/N \approx n/(N-n)$,根据上式,空位的平衡浓度 N_v 为

$$N_v \approx \frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \quad (2-9)$$

金属中的空位平衡浓度是很低的,即使在接近熔点温度也只有约 10^{-4} 。例如铝的 $\Delta H_f = 73.3 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $\Delta S_f = 20 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$,按式(2-9)计算所得在靠近熔点的温度(933K)时的平衡空位浓度 $N_v = 8.7 \times 10^{-4}$ 。空位浓度和温度间呈指数关系,所以在熔点以下比较低的温度其浓度就更低。自间隙的平衡浓度也可以用式(2-9)来计算,不过此时的形成焓和形成熵都换成自间隙的形成焓和形成熵。由于自间隙的形成焓比空位的约大1个数量级,所以它的平衡浓度更是非常低,一般在接近熔点时也只有 10^{-15} 。从高温冷却下来,空位平衡浓度应降低,为了保持平衡浓度,空位必须移动到它们可以湮没的如表面、界面或位错等点阵位置。如果冷却速度比较快,空位来不及移动到这些地方,过剩的空位就留下来,空位浓度就超过平衡浓度,即含过饱和空位,这些空位对许多物理化学过程的动力学有很重要的影响。自间隙原子的平衡浓度很低,一般并不重要,但是经很大的冷加工变形的金属,特别是遭受高能粒子辐照的固体,会产生大量的自间隙原子,这时自间隙的作用就不能忽略了。

参 考 书 目

- 1 Massalski T B. Structure of Solid Solutions. In: Cahn R W, Haasen P. eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983
- 2 Girgis K. Structure of Intermetallic Compounds, In: Cahn R W, Haasen P. eds. Physical

Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1983

- 3 Hume-Rothery W, Raynor G V. The Structure of Metals and Alloys. London. The Institute of Metals, 1956

练 习 题

1. 计算面心立方、体心立方结构的(100)、(110)、(111)等晶面的面密度, 计算密排六方结构的(0001)、(10 $\bar{1}$ 0)晶面的面密度。(面密度定义为原子数/单位面积)
2. 钛具有 hcp 结构, 在 20℃ 时单胞体积为 0.106nm³, $c/a=1.59$, 求 a 和 c 。求在基面上的原子半径。
3. 纯铁在 912℃ 由 bcc 结构转变为 fcc 结构, 体积减少 1.06%, 根据 fcc 形态的原子半径计算 hcc 形态的原子半径。它们的相对变化为多少? 如果假定转变前后原子半径不变, 计算转变后的体积变化。这些结果说明了什么?
4. 铜的相对原子质量为 63.55, 密度为 8.96g/cm³, 计算铜的点阵常数和原子半径。测得 Au 的质量分数为 40% 的 Cu-Au 固溶体, 点阵常数 $a=0.3795\text{nm}$, 密度为 14.213g/cm³, 计算说明它是什么类型的固溶体。
5. Fe-Mn-C 合金中, Mn 和 C 的质量分数为 12.3% 及 1.34%, 它是面心立方固溶体, 测得点阵常数 $a=0.3642\text{nm}$, 合金密度为 7.83g/cm³, 计算说明它是什么类型固溶体。
6. Zn 原子的摩尔分数为 3% 的 Cu-Zn 合金是固溶体, 铜的原子半径为 0.128nm, Zn 的原子半径为 0.133nm。假设点阵常数随 Zn 原子加入呈线性变化, 求此合金的密度。
7. CsI 具有 B2 结构, 若 Cs 和 I 的原子(离子)半径分别为 0.172nm 和 0.227nm, 求它的致密度。
8. 黄铜(CuZn)具有 B2 结构, 其 Zn 与 Cu 的摩尔百分数分别为 $x(\text{Zn})=46\%$ 、 $x(\text{Cu})=54\%$, 在 450℃ 时若有 90% 的 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 位置被铜原子占据, 问有多少百分数的(0 0 0)位置被铜原子占据?

3 相图(Phase Diagrams)

相图是在给定条件下体系中各相之间建立平衡后热力学变量轨迹的几何表达。描述热力学体系的变量可以分为两类：一类是**强度变量(Intensive Variables)**，当 2 个或更多个相同的体系联结成 1 个大体系时，其数值不变。强度变量是体系状态的特征，与物质的量无关。例如温度 T 、压力 p 以及各种摩尔量等都是强度变量。另一类是**广延变量(Extensive Variables)**。当 m 个相同的体系联结成 1 个大体系时，其数值增加 m 倍。例如物质的量 n 、摩尔体积 V_m 、摩尔内能 U_m 以及摩尔热容 C_m 等都是广延变量。显然，相图所采用的热力学变量应是强度变量。

若选熵 S_m 、体积 V_m 和组元 n_i 为独立变量，则体系摩尔内能 U_m 可表达为这些变量的函数：

$$U_m = U(S_m, V_m, n_1, n_2, \dots)$$

温度 T (热势)、压力 p (力学势) 和 μ_i (第 i 组元化学势) 等**热力学势(Thermodynamical Potential)**可表达如下：

$$T = \left(\frac{\partial U_m}{\partial S_m} \right)_{V_m, \sum n_i} \quad (3-1)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_{S_m, \sum n_i} \quad (3-2)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U_m}{\partial n_i} \right)_{S_m, V_m, \sum n_{j \neq i}} \quad (3-3)$$

式中 S_m, V_m, n_i 称为 T, p, μ_i 等强度变量的**共轭(Conjugate)**广延量。若以 ϕ_i 表示体系的热力学势， Q_i 表示与其共轭的广延量，则上面的 3 个式子可以统写成

$$\phi_i = \left(\frac{\partial U_m}{\partial Q_i} \right)_{Q_{j, j \neq i}} \quad (3-4)$$

对于含有 C 个组元的体系，由吉布斯-杜亥姆方程，有

$$S_m dT - V_m dp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0 \quad (3-5)$$

上式可以简写成

$$\sum Q_i d\phi_i = 0 \quad (3-6)$$

在等温等压条件下，式(3-5)左端只有是后的加和项，故

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3-7)$$

对于其它的偏摩尔量，在等温等压条件下，也有类似于式(3-7)的方程。从式(3-6)看出，含 C 个组元的体系，其中 1 个热力学势完全可由其它 $C-1$ 个热力学势表达，所以含 $C-1$ 个独立的热力学势(如果考虑表面张力、电势和磁势等，则相应的热力学势数目有所增加)。

在相图中采用的热力学变量不同,可以构成不同类型的相图,所以相图的类型可以有很多。但是,并不是任意选用热力学变量所获得的相图都是有实用意义的。对于冶金及材料科学工作者来说,最有实用意义和最熟悉的是以温度和成分 x_i (i 组元的摩尔分数)或 w_i (i 组元的质量分数)为坐标的相图。 x_i 为

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3-8)$$

x_i 和 w_i 是可以互相转换的。这类 $T-x_i$ (或 $T-w_i$) 相图比较容易测量,有很大的实用价值。已有的从实验测定的相图绝大多数属于此类,我们主要讨论这一类相图。

选取温度 T 、压力 p 和组元成分 x_i (或 w_i) 作为独立变量,体系中各相达到平衡时,平衡的相的数目 ϕ 应满足相律的要求。**相律 (Phase Rule)** 的形式为

$$F = C - \phi + 2 \quad (3-9)$$

其中 C 是相所含的**组元数**, F 是**自由度**数。所谓自由度是指可以独立改变而不影响体系平衡状态的强度变量的最大数目,也可以看作是在没有相的消失或出现情况下,可以改变的强度变量的最大数目。我们还应注意,虽然说 C 是相所含的组元数,但是可以用系统的组元数取代,因为若某一组元在有些相中存在,而在另一些相中不存在,则对缺乏这个组元的相来说少 1 个强度变量数,而在限制关系中也少 1 个物质传递平衡关系式。因此这种情况并不影响 F 值。所以,在应用相律时, C 可以看作是体系的组元数。

在相图上由热力学变量的轨迹把相图划分为各种**相区 (Phase Regions)**。从几何图形看,可以把这些相区看作是**拓扑单元 (Topological Units)**。拓扑单元间的拓扑关系应受到热力学平衡原理的约束,最基本的一条原理是不能违背相律的要求。从这点出发,相图中相邻相区中相的数目的差值一定是 1。更普遍地看,在多元相图中,某个区域内相的数目与邻接区域内相的数目之间有如下关系:

$$R' = R - D^- - D^+ \quad (3-10)$$

其中 R' 是邻接 2 个相区边界的维数; R 是相图的维数; D^- 、 D^+ 分别表示从 1 个相区越过边界进入邻接的另一相区后消失和出现的相的数目。在下面讨论具体相图时再讨论这一规则的应用。除此之外,相图中相线还要符合相线的“外延规则”,这也将下面讨论。一个正确的相图的各个相区(拓扑单元)必然符合正确的拓扑关系。我们可以利用正确的拓扑关系准则来判定所测得的(或计算的)相图可能产生的错误。

相图是描述体系平衡状态的,它只能说明在给定条件下达到平衡时应存在什么相,但不能说明达到平衡过程的动力学,也不能判断体系中可能出现的**亚稳相 (Metastable Phase)**。虽然在实际系统中经常会偏离平衡状态,但是平衡态的知识总是了解大多数过程的出发点。例如,研究 1 个元素对某种材料的影响,确定材料的某些工艺过程的参数等等都要依赖相图。事实上,固态材料往往难于达到整体稳定的平衡,甚至还可以长期处于亚稳状态。所以,实际测得的相图,多数都或多或少地偏离真正平衡,甚至有些相图中的某些相实际上是亚稳相。

这一章将分成两大部分讨论,前 3 节讨论相图的几何结构、各相相区(拓扑单元)的拓扑关系。其中单元系和二元系在其它课程中已有所介绍,在这里只作概括讨论,重点讨论三元系。第 4 节讨论相图的热力学分析和计算。由于课程要求和学时所限,只能以二元系相图为例,对相图的热力学分析和计算作简略的介绍。

3.1 单元系(One Component System)

根据相律,对于单元系

$$F = 1 - \phi + 2 = 3 - \phi$$

最大可能的自由变数为 2。因此完全描述单元系的相图是 1 个二维图形。

讨论单元系时常用的 3 个势函数是 T 、 p 、 μ , 这里的化学势 μ 实际上已经是摩尔吉布斯自由能。3 个强度量只有 2 个是独立的, 一般选取温度 T 和压力 p 为独立变量作出 p - T 相图。图 3-1 给出这类相图的例子, 它是硫的 p - T 相图。硫有两种同素异形晶体: α 和 β , 前者属于正交晶系, 后者属于单斜晶系。单相平衡时 ($\phi=1, F=2$) 自由度数为 2。事实上, 单相存在时, 有 2 个变量要确定, 例如 α 相单相, 要确定的是 T^α 和 p^α , 但这时没有任何约束方程, 所以温度和压力变化不影响 α 相的平衡态。这样, 单相区在相图上表现为一块面积。两相平衡 ($\phi=2, F=1$) 时自由度数为 1。事实上, 两相平衡时, 有 4 个变量要确定。例如 α 相和 β 相平衡要确定的是 T^α 、 p^α 、 T^β 、 p^β , 但有如下的约束条件

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$p^\alpha = p^\beta$$

$$\mu^\alpha(T^\alpha, p^\alpha) = \mu^\beta(T^\beta, p^\beta)$$

4 个变量有 3 个约束方程, 自由度为 1。因此, 两相平衡在相图中表现为 1 根线。三相平衡时 ($\phi=3, F=0$) 自由度数为 0。事实上, 三相平衡时, 要确定 6 个变量, 而恰好有 6 个约束方程, 所以自由度为 0。三相平衡在相图中表现为 1 个点。由于自由度不可能为负值, 所以单元系中最大可能出现的平衡相数目是 3。

根据式 (3-6), 相图中沿 α - β 平衡的相线 (图 3-1) 可以写出

$$S_m dT + (-V_m dp) = -n^\alpha d\mu \quad (3-11)$$

$$S_m dT + (-V_m dp) = -n^\beta d\mu \quad (3-12)$$

上式两相的广延量是相应 α 和 β 两相平衡的相线所确定的值。上两式相除消去 $d\mu$, 得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{S_m}{n}\right)^\beta - \left(\frac{S_m}{n}\right)^\alpha}{\left(\frac{V_m}{n}\right)^\beta - \left(\frac{V_m}{n}\right)^\alpha} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (3-13)$$

式中 ΔS_m 和 ΔV_m 是两相的摩尔熵差和摩尔体积差, 这就是克拉珀龙-克劳修斯方程。根据这一方程, 可以导出相图在三相点的两相平衡相线的外延规则 (Extension

Rule): 任两相平衡的相线外延一定进入第三相的相区中 (见本章练习题 1)。

相图邻接关系符合式 (3-10) 给出的规则。例如图 3-1 中, 从液相区进入液相和气相两相区, 没有相的消失, 但增加了气相, 即 $D^- = 0$ 和 $D^+ = 1$ 。相图是二维的, $R=2$, 故 $R'=1$ 。即说明液相区和液、气两相区的邻接区是 1 条线。实际上这条线就是两相平衡相线。又例如图 3-1 中从液相区进入三相平衡区 (三相点), 这时没有相消失, $D^- = 0$, 但增加了两个相 $D^+ = 2$, 相图是二维的, $R=2$, 故 $R'=0$, 即说明液相区和三相区邻接区是 1 个点, 实际上这个点

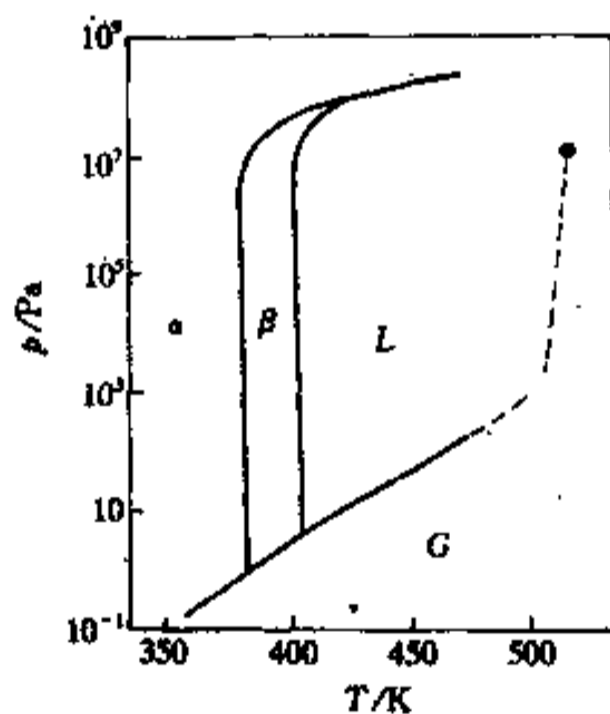


图 3-1 硫的相图

就是三相区本身。

在工程上还广泛应用另一种相图,即以热力学势和自身共轭广延量作变量所构成的图,例如 p - V 、 T - S 图。它们有一定的实用价值。这些图中的面积表达体系和环境交换的可逆功,在此不作讨论。

3.2 二元系(Binary System)

根据相律,对于二元系有

$$F = 2 - \phi + 2 = 4 - \phi$$

最大可能的自由度为 3。因此,完全描述二元系相图应占一个三维空间。对于二元系相图一般选取的 3 个强度变量是 T 、 p 、 x (或 w)。2 个组元 A、B 的摩尔分数之和为 1,即 $x_A + x_B = 1$ 。2 个组元的质量分数 w 之和为 1。我们感兴趣的大都是凝聚态(Condensed State)系统,对于凝聚态系统中的相平衡,通常每改变 10^5Pa 压力,其平衡温度改变约为 10^{-2}K 的数量级。因此,当压力变化不是很大的情况下,压力的影响可以忽略。所以我们主要讨论恒压(10^5Pa)的 T - $x(w)$ 相图。因为压力已经是固定了,这时只有 2 个可以独立改变的强度变量,在这种情况下相律的形式变为

$$F = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi$$

从上式可看出,在这类相图中,可能出现的最大相的数目是 3。下面分别讨论这类相图各种相区(拓扑单元)的几何结构。

3.2.1 单相平衡和两相平衡

单相平衡时($\phi=1, F=2$),自由度数 2,即温度 T 和成分 x (或 w)可以改变而不影响平衡状态。在恒压的 T - x (或 w)相图上单相平衡相区表现为一块面积。图 3-2 给出 Bi-Sb 的二元相图,图中固相线(Solidus Line)以下是固相单相区(Single Phase Region),液相线(Liquidus Line)以上是液相单相区。两相平衡时($\phi=2, F=1$),自由度为 1,即平衡相的 T (或 x)中有一个确定时,另一个也确定,平衡态也被确定。即是说,每一个参与两相平衡的相的成分是温度的函数。设 2 个平衡相为 α 和 β , $T^\alpha = f^\alpha(x_B^\alpha)$ 和 $T^\beta = f^\beta(x_B^\beta)$ 分别为 α 相和 β 相平衡时的相成分和温度的函数关系,这一函数关系在相图上表现为 2 条曲线。因为两相平衡,温度相同,2 个方程可共同表达为

$$f^\alpha(x_B^\alpha) = T = f^\beta(x_B^\beta) \quad (3-14)$$

这说明 T 、 x_B^α 和 x_B^β 中确定其中一个则三者全确定,改变其中一个则三者全变。进一步更全面地诠释上式,其具体内容是:1 个含 B 组元的恒压二元系,在温度 T 时有 $(\alpha+\beta)$ 2 个相共存,上式的前一等式是 α 相内的成分 x_B^α 随温度变化曲线;后一等式为 β 相内的成分 x_B^β 随温度变化曲线。当温度固定时,2 个共存的平衡相内的成分固定,它们的成分分别是等温水平线和这两条曲线的交点。例如图 3-2 的 Bi-Sb 相图中,在 700K 时,共存的两相为液相和固相,其平衡成分分别为 $x_{\text{Sb}}^{\text{S}} = 0.82$, $x_{\text{Sb}}^{\text{L}} = 0.37$,对应为相图中的 Q 和 P 点。PQ 的连线称为恒温连结线,简称连结线(Tie-Line 或 Conode),或称之为恒温杠杆。在此线上任何一点所代表的体系状态,都会发生两相平衡,而平衡的 2 个相的成分不因体系成分改变而改变。因此,把 2 条曲线所包围的区域称为两相区。式(3-14)表明, $T = f^\alpha(x_B^\alpha)$ 以及 $T = f^\beta(x_B^\beta)$ 2 条曲线中的任一条都不能称为“两相平衡曲线”,因为每条曲线上只有 1 个相。两相平衡应是式(3

14)所包含的全部概念。因此在恒压二元体系中,只有“两相平衡杠杆”,或者是一对共轭的温度-成分线,而没有所谓单独的“两相平衡曲线”。

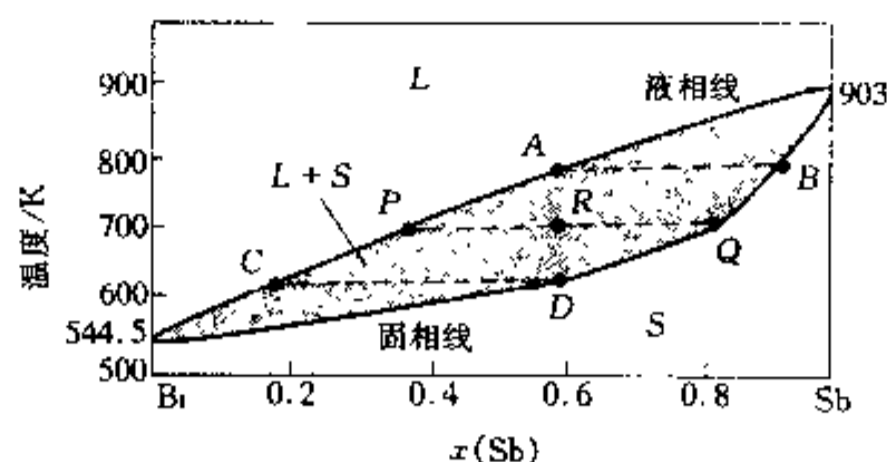


图 3-2 Bi-Sb 系相图

体系成分固定后(设为 x_B),在 T_1 温度参与平衡的两相的相对量由**杠杆规则(Lever Rule)**确定。杠杆规则表达为

$$\alpha(x_B^a) + \beta(x_B^b) = T = T_1 \quad (3-15)$$

这个式子所表达的内容规定为:成分为 x_B 的体系在 T_1 温度有 α 和 β 两相平衡共存, α 相和 β 相的成分是由 T_1 温度的恒温杠杆(连结线)在一对共轭线上的交点读出,分别为 x_B^a 和 x_B^b 。 α 相和 β 相所占的摩尔分数为

$$A^\alpha(x_B^a) = \frac{x_B^b - x_B}{x_B^b - x_B^a}$$

$$A^\beta(x_B^b) = \frac{x_B - x_B^a}{x_B^b - x_B^a} \quad (3-16)$$

如果成分以质量分数表示,则上式的 x 全部换成 w ,所得的量即为质量分数。既然对式(3-15)规定了具体内容,今后当我们写出式(3-15)后,应该想到它的含义以及包含了式(3-16)的内容。例如 Bi-Sb 二元系(图 3-2),成分 $x_{Sb} = 0.6$ (R 点)的二元系,在 700K 时的杠杆规则为

$$L(0.37 - P \text{ 点}) - 0.6(R \text{ 点}) - S(0.82 - Q \text{ 点}) \quad T = 700K$$

$$A^L(0.37)\% = \frac{0.82 - 0.6}{0.82 - 0.37} = 48.9\% (\text{摩尔分数})$$

顺便指出,式(3-15)是杠杆规则在平衡相图中的应用。式(3-16)是由物质守恒原理导出的,和体系是否平衡无关。如果我们撇开式(3-15)规定的全部内容,那么一个成分为 x_B 的体系,分成成分分别为 x_B^a 和 x_B^b 两部分,不论这两部分是否处于平衡,它们的相对摩尔量(或相对质量)都可以采用式(3-16)的形式来计算。正因为如此,我们常用式(3-16)计算一些亚稳相和非平衡相的相对量。

由一对共轭的温度-成分曲线围成的**两相区(Two Phase Region)**一般呈“透镜”状。但是,在某些二元系中,两相区会出现**最高点(Maximum)**或**最低点(Minimum)**。Fe-Ni 二元系的固-液两相区就是具有最低点的例子(图 3-10)。在最低(或最高)点两相成分相同。关于产生最低(或最高)点的原因将在本章 3.4 节讨论。

若两组元的液态或固态在高温时可以完全互溶,在低温时溶解度减少而不能完全互溶,就会出现**互溶间隙(Miscibility Gap)**。图 3-3 给出的 Cu-Pb 二元系相图可以看到液相出现互溶间隙。Au-Ni 二元系中的 Au-Ni 固溶体就是具有固溶体互溶间隙的例子(图 3-64)。在

互溶间隙中的两个相的结构是相同的,只是相的成分不同。

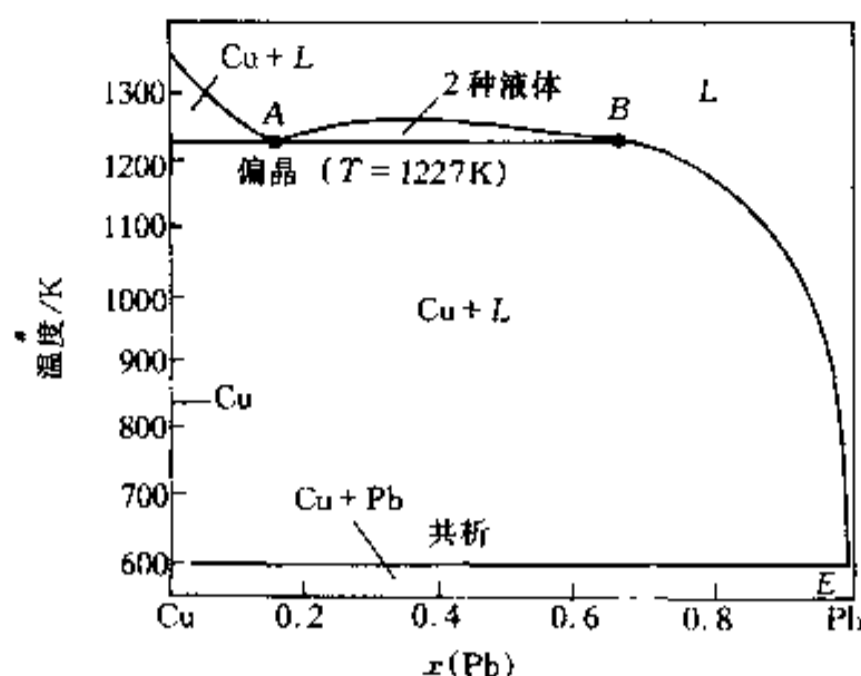


图 3-3 Cu-Pb 系相图

3.2.2 三相平衡

三相平衡($\phi=3, F=0$),自由度数为 0,即三相平衡只能在固定温度下发生,并且各共存平衡相的成分固定。因而平衡的 3 个相状态点是在一条恒温线上(水平线上)的 3 个点。处在这 3 个点最外的 2 个点之间任何一个成分的体系,在这个三相平衡温度下都出现三相平衡。因此,把这 3 个点的连线称为**三相区(Three Phase Region)**。

既然 3 个相互相平衡,则它们两两也相互平衡,3 个平衡相点的连线中任 2 点连线必为两相平衡的连结线。因而,三相区必和由这 3 个相两两组成的 3 个两相区连接。这 3 个两相区和三相区连接的方式只能有两种,如图 3-4 所示。第 I 类是在三相平衡温度以上连接 2 个两相区,在三相平衡以下连接 1 个两相区。第 II 类则反过来在三相平衡温度以上连接 1 个两相区,在三相平衡温度以下连接 2 个两相区。两类不同的连接方式在经过三相平衡温度时发生不同的反应,根据发生反应类型定义两种不同的三相平衡的类型。

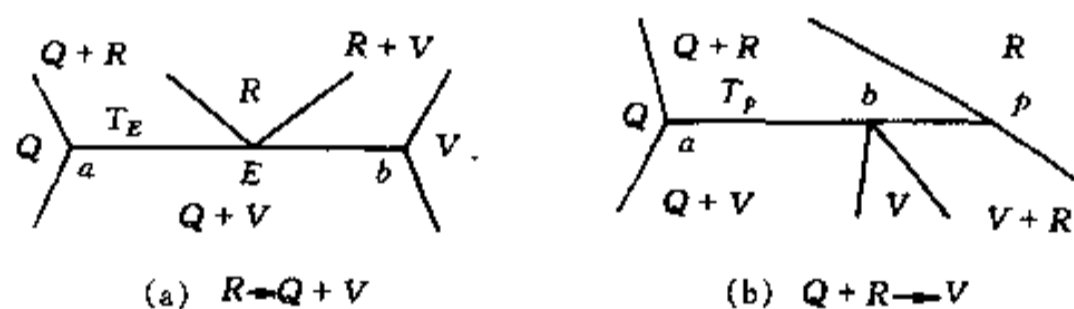


图 3-4 恒压二元相图的两类三相反应

第 I 类:我们看图 3-4(a)中一个特殊成分(E 点)的体系。在比三相平衡温度 T_E 高无限小温度间隔 dT ,即 $T+dT$ 的温度,体系是单相(R 相)平衡。若体系冷却至比 T_E 低无限小温度区间 dT 即 $T-dT$ 时,体系处于 Q 和 V 两相平衡,它们的成分分别为 a 和 b 点的成分。两相的相对量可以用杠杆规则求得。因而,可以推知在三相平衡温度 T_E 时,有如下反应:

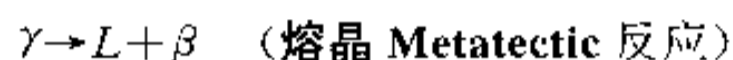
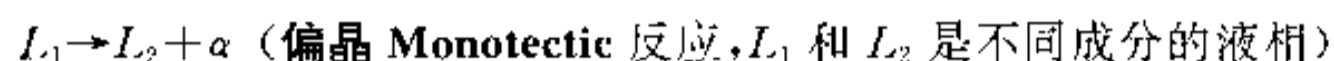


这类三相反应称**共晶型(Eutectic-type)**三相反应。该式表示在 T_E 时的平衡,由 1 个固定成分的体系,分成 3 个固定成分的相,根据物质守恒原理来计算各相的相对量,是一个不定解。所以,在三相平衡时,3 个相没有确定的相对量。当从高温冷却经过 T_E 温度,则会发生上式箭头方向反应;相反,当从低温加热经过 T_E 温度时,会发生反向的反应。在冷却或加热经过

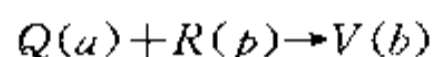
T_E 度时,若反应完全符合上式, $Q(a)$ 和 $V(b)$ 相应有一定的比例。根据杠杆规则,由 $R(E)$ 相反应生成 $Q(a)$ 和 $V(b)$ 相,2个相的量的比例应是

$$\frac{A^Q(a)\%}{A^V(b)\%} = \frac{\overline{Eb}}{\overline{aE}}$$

在 $a \sim b$ 以内的任一成分的体系,在 $T_E + dT$ 温度下都存在一定量的 E 成分的 R 相,因而在这个成分范围内的所有体系,在 T_E 温度时其中 $R(E)$ 相都会发生三相反应。如果把 R 、 Q 和 V 相的状态具体化,即它们可能是液相或固相,以 L 表示液相,其它希腊字母符号表示固相,则共晶型三相反应还可以分为下列各种反应:



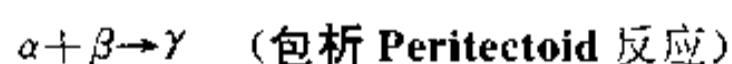
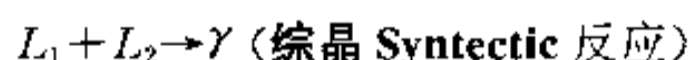
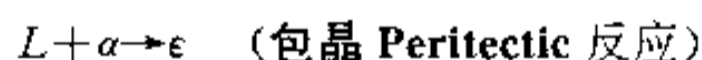
第II类:我们看图3-4(b)中一个特殊成分(b 点)的体系。在比三相平衡温度 T_p 高无限小温度区间 dT 即 $T_p + dT$ 时,体系处于 Q 相和 R 相平衡,它们的成分分别为 a 点和 p 点的成分。两相的相对量可以用杠杆规则求得。若体系冷却至比 T_p 低无限小温度区间即 $T_p - dT$ 的温度,体系处于 V 相单相平衡,它的成分为 b 点成分。因而,可以推知在三相平衡温度 T_p 时,有如下反应



这类三相反应称为**包晶型(Peritectic-type)**三相反应。三相平衡时3个平衡相没有确定的相对量。箭头方向表示降温经过 T_p 则发生该方向的反应,升温经过 T_p 则发生反方向的反应。在冷却或加热经过 T_p 时,若反应完全符合上式,则 $Q(a)$ 和 $R(p)$ 相应有一定的比例,根据杠杆规则,若 $Q(a)$ 和 $R(p)$ 两个相的量的比值为

$$\frac{A^Q(a)\%}{A^R(p)\%} = \frac{\overline{bp}}{\overline{ab}}$$

时,反应后恰好全部变成100% $V(b)$ 相。因为在 $a \sim p$ 范围的任一成分的体系在 $T_p + dT$ 都有 $Q(a)$ 和 $R(b)$ 两相平衡,所以在经过 T_p 温度时,都会发生上述的三相反应,但是,由于体系成分不同, $Q(a)$ 和 $R(b)$ 相的相对量不同,在反应后可能会有 $Q(a)$ 或 $R(b)$ 相剩余。包晶型三相反应还可以分为下列各种反应:



3.2.3 恒压二元相图的中间相

中间相(Intermediate Phase)一般都是化合物(Compound),它出现在相图的中间部分。中间相的相区是单相区,在相图上占一块面积,这面积所占的成分范围视2个组元在中间相的溶解度大小而定。应该说,完全没有溶解度的相是没有的。那些所谓的完全不溶解应该理解成溶解度极小。在某些情况下,中间相在一定温度下存在的成分范围并不包含这个相理想的配比成分或**化学计量成分(Stoichiometric Composition)**。例如Fe-Sb系中的 ϵ 相(图3-5),理想的配比成分为Fe、Sb原子各占一半,而相图中的 ϵ 相并不包含FeSb的成分点。

从化合物溶解时的状态看,化合物可以分为**同份熔化(Congruent Melting)**和**异份熔化**

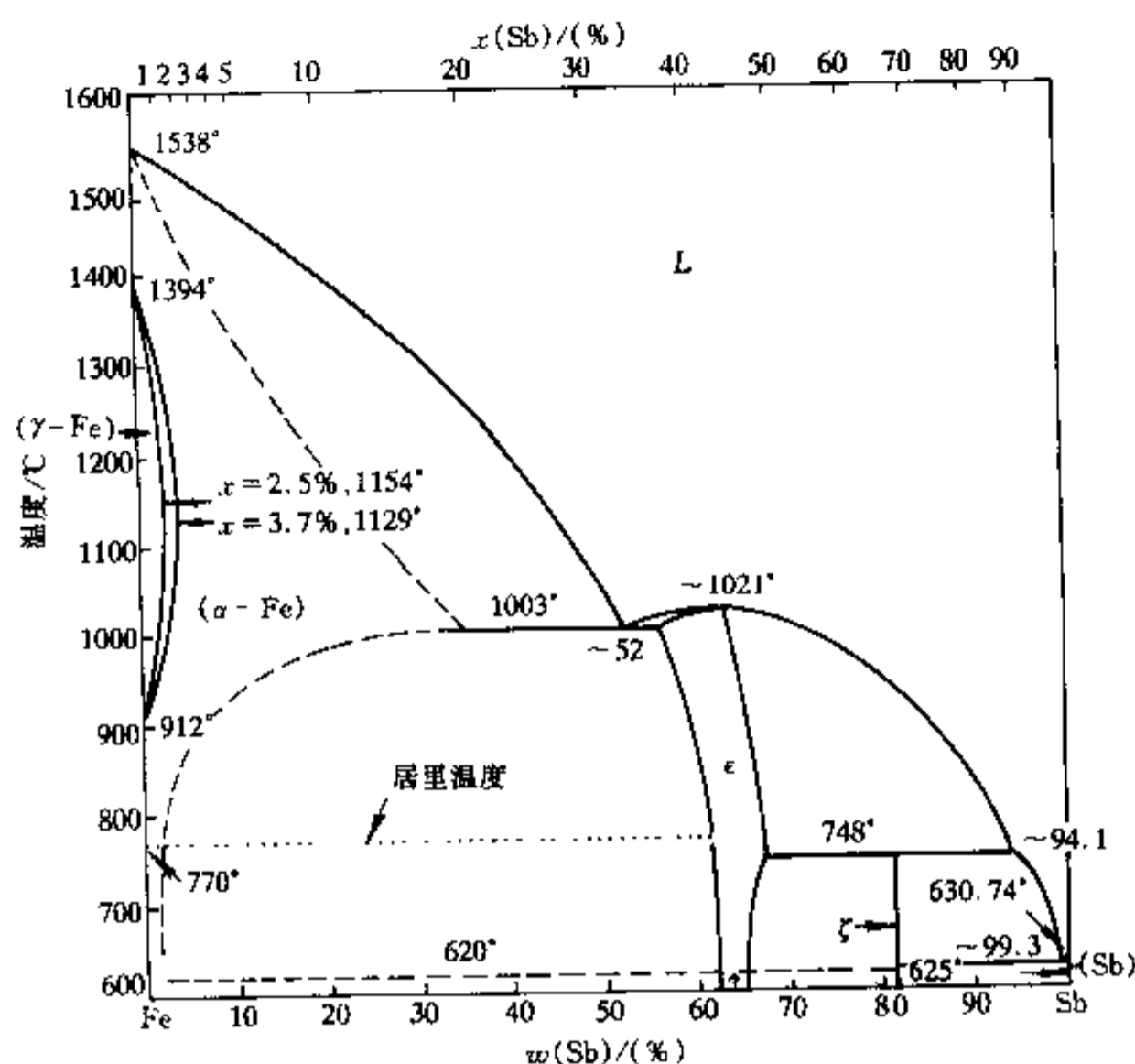


图 3-5 Fe-Sb 系相图

(Incongruent Melting)两种。同份熔化化合物是一种稳定化合物,这种化合物像纯物质一样,有固定的熔点(凝固点)。熔化(凝固)时,液相与固相的成分相同,所以同份熔化化合物既存在于固相,也存在于液相。在相图中液相线和固相线在对应这种化合物的成分点有一个最高点,也就是它的熔点(凝固点)。图 3-6 给出的 Ni-Nb 相图中 Ni_3Nb (β 相)和图 3-5 给出的 Fe-Sb 相图中的 ϵ 相都是同份熔化化合物的例子。事实上,当出现同份熔化化合物时,可以把这个化合物看作 1 个“纯组元”,这样,可以把 1 个复杂的二元相图分成 2 个或几个简单的二元相图。例如,图 3-6 的相图可以分成 Ni- Ni_3Nb 和 Ni_3Nb -Nb 2 个简单相图。图 3-5 的相图也可以从 ϵ 相最高点的对应成分划分成 2 个简单相图。

异份熔化化合物是一种不稳定化合物,往往在加热到它的熔点之前就发生分解,在液态时它已不存在。例如 Ni-Nb 系(图 3-6)中的 NiNb 化合物(γ 相),在加热到 1295°C 时就分解为液相和 Nb 的固溶体。又例如 Fe-Sb 系(图 3-5)中的 FeSb_2 化合物(ζ 相),加热到 748°C 就分解为液相和 ϵ 相。这两种化合物都是异份熔化化合物。

虽然同份熔化化合物一般是稳定的,但是不同的化合物的稳定程度也会有所区别,有些化合物在液态时仍只部分解离。大量实验资料表明,液相线和固相线在化合物成分点处的形状可以反映出化合物的稳定性以及化合物的解离程度。液相线和固相线在化合物成分点处的曲率半径越大,则化合物在熔化时的解离程度也越大。一般来说,化合物液态解离程度必然比固态大。从相图看,若化合物在液态时不解离,则液相线在最高点成锐角,即有奇异点,如图 3-7(a)、(b)所示。若化合物在液态时解离,则液相线最高点是平滑的,没有奇异点,如图 3-7(c)、(d)所示。若化合物在固态也发生解离,那么固相线在最高点处也是平滑的,如图 3-7(e)所示。

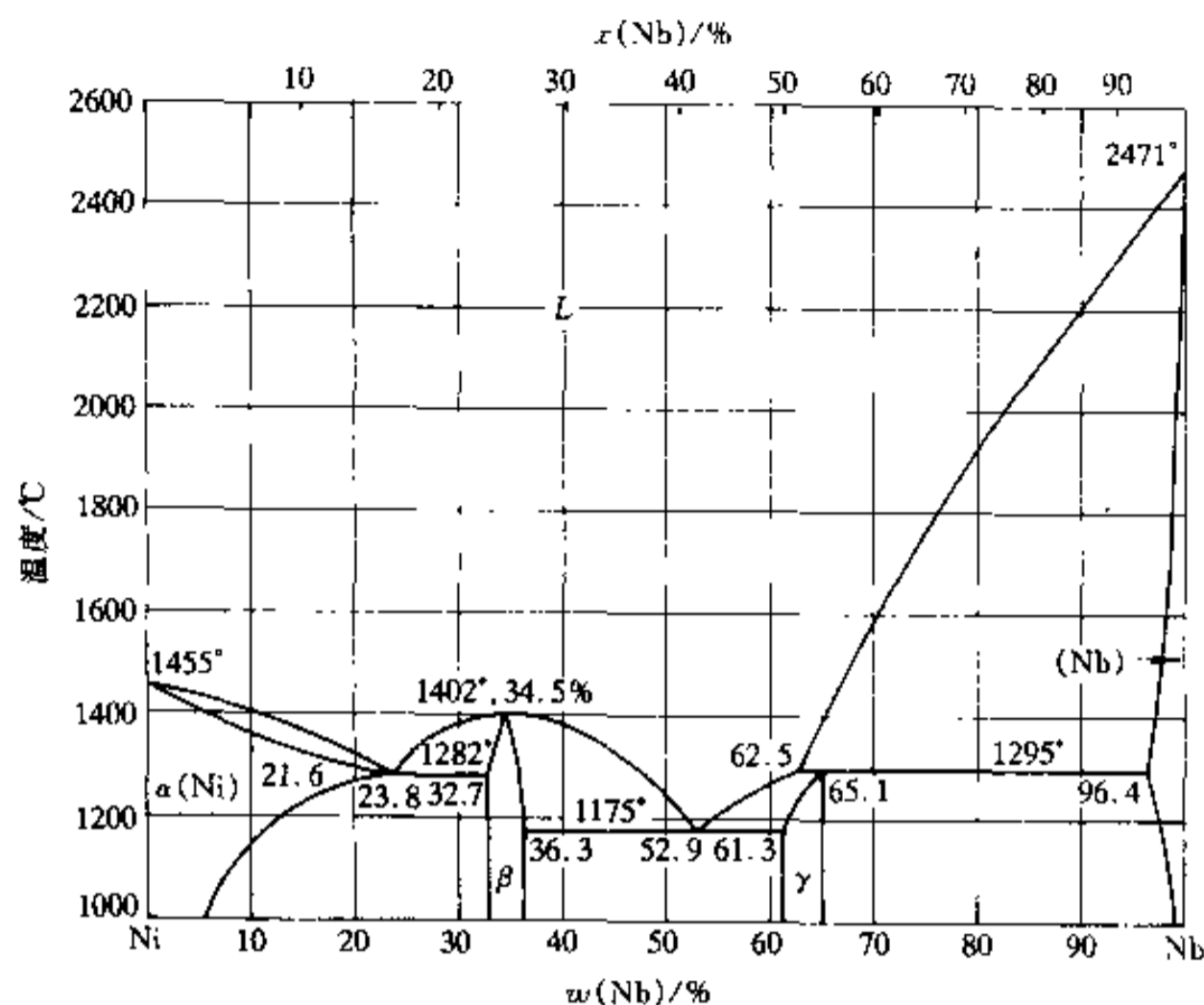


图 3-6 Ni-Nb 系相图

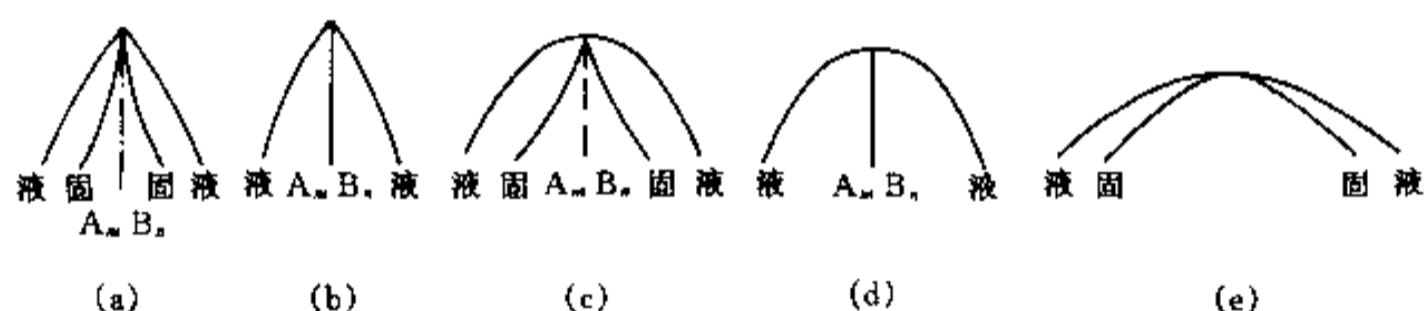


图 3-7 稳定程度不同的化合物的固-液相线形状

3.2.4 恒压二元相图中相区的邻接关系

二元系在恒压条件下参与平衡的最大相数是 3,所以在恒压相图中只可能存在单相区、两相区和三相区。这些相区间的邻接关系受相律的约束。单相区不能和单相区接触,单相区和两相区以线接触;单相区和三相区以点接触。两相区不能和两相区接触;两相区分别和参与平衡的 2 个单相的单相区以线接触;两相区和三相区以线接触,接触的线是两相区终止于三相区的两相连接线。三相区不能和三相区接触,三相区分别和参与平衡的 3 个单相区以点接触,这个接触点就是 3 个平衡相的成分点;三相区和 3 个两相区以线接触,这 3 个两相区分别是 3 个相中两两组成的两相区,所接触的 3 根线分别是这 3 个两相区的连接线。上面的论述和(3-10)式给出的邻接规则是完全相符的。例如从单相区进入两相区,不会有相消失, $D^- = 0$,但会出现 1 个新相, $D^+ = 1$,讨论的是二维相图, $R = 2$,故 $R' = 1$,即是说这 2 个相区以线邻接。又例如由单相区进入三相区(等温线),没有相消失, $D^- = 0$,新出现 2 个相 $D^+ = 2$,讨论的是二维相图, $R = 2$,故 $R' = 0$,即是说单相区和三相区以点接触。若两相区进入三相区,没有相消失, $D^- = 0$,新出现 1 个相, $D^+ = 1$,讨论的是二维相图, $R = 2$, $R' = 1$,即是说两相区和三相区以线接触。

三相平衡的 3 个点和 2 个两相区的边界线连接,这些线的外延一定进入相邻的两相区

而不会进入单相区内,这一规律称作“外延规律”。图 3-8 给出“外延规律”说明的示意图。

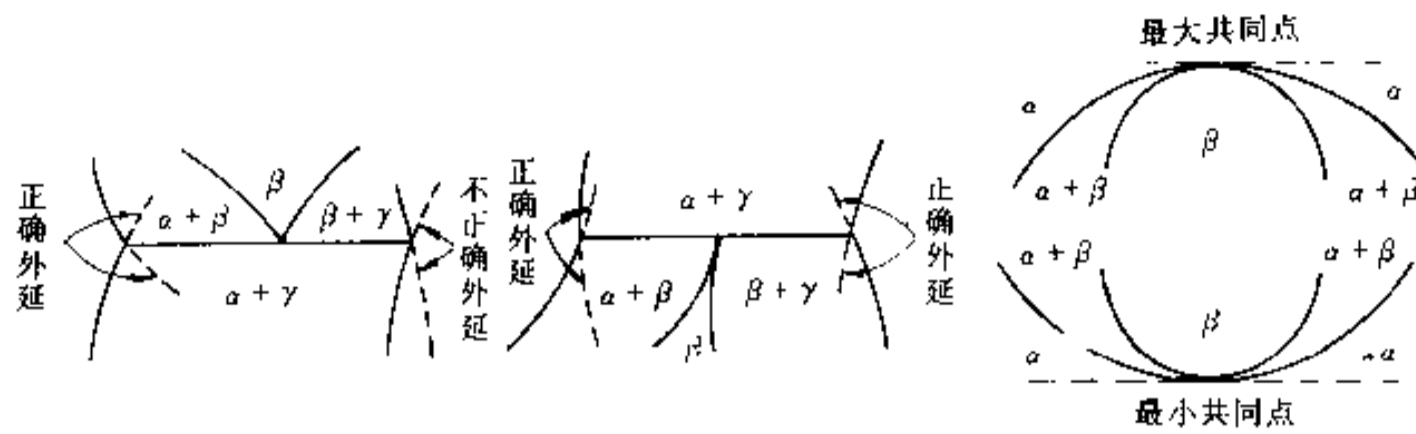


图 3-8 恒压二元相图相区结构以及其说明

当两相区出现最高或最低点时,两相平衡达到一对共轭线必于同一点通过最高或最低点。如果这些相线是光滑的话,过这点的切线必是水平线(图 3-8)。

3.2.5 有序-无序转变以及磁性转变在相图上的表示

有一些二元系的中间相在一定温度下会发生有序-无序转变(Order-Disorder Transformation)。一般说来,有序-无序转变可能是一级转变也可能是二级转变。例如 Fe-Ni 系,其中有序相 FeNi_3 (γ' 相)的有序-无序转变是一级相变,有序相和无序相之间有两相区分隔,如图 3-10 所示。二级转变不同于前面讨论的一级转变,这种转变没有相态的变化,转变时不需要大于点阵距离的长程扩散。因为转变时 2 个平衡相(有序相和无序相)的成分点是相同的,所以,这 2 个相区仅由一条线分隔,而不像一级转变的 2 个平衡单相区那样由一个两相区分隔。图 3-9 的 Cu-Zn 系中的 β 相(无序相)和 β' (有序相)相区之间只由一条相线分隔。如果有有序-无序平衡相线进入 $\alpha+\beta$ 或者 $\beta+\gamma$ 两相区,这条线是水平线,在这条线以上的温度是 β 相参与两相平衡,在这些线以下的温度是 β' 相参与两相平衡。实验表明,对于一些合金,若合金的有序相或无序相的结构为密排结构(如面心立方或密排六方),则转变会是一级相变;若其中之一为体心立方结构,则会是二级相变。

顺磁-铁磁转变(Magnetic Transformation)是二级相变,所以在相图上只有一条平衡相线,即顺磁(Paramagnetism)相和铁磁(Ferromagnetism)相之间没有两相区分隔。图 3-5 Fe-Sb 相图以及图 3-10 Fe-Ni 相图中的点线是磁性转变的临界线,亦即顺磁-铁磁相平衡线。

3.2.6 恒压二元相图举例

前面讨论了恒压二元相图中各种相平衡以及平衡相区的结构、相区的邻接规则等,根据这些知识,对于任何复杂的相图都不难分析了,因为所有相图也是由这些拓扑单元(相区)连接而成的。

现在分析几个具体的二元相图。图 3-6 给出 Ni-Nb 相图,在图中的相除了固溶体外,还有两个化合物。 Ni_3Nb (β 相)是同份熔化的稳定化合物; NiNb (γ 相)是异份熔化的化合物。在 1282°C 有共晶反应: $L \rightarrow \alpha + \text{Ni}_3\text{Nb}$; 在 1175°C 有另一共晶反应: $L \rightarrow \beta + \gamma$ 。在 1295°C 有一包晶反应: $L + \text{Nb} \rightarrow \gamma$ 。可以以同份熔化化合物 Ni_3Nb 为界把这个相图分成两个相图,其中一个仅含一个共晶反应的简单相图,其余部分为另一相图。

图 3-5 给出 Fe-Sb 相图。Fe 具有多形性转变,即同素异构(Allotrope)转变。在 1394°C 发生 $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 反应, $\delta\text{-Fe}$ 是体心立方结构, $\gamma\text{-Fe}$ 是面心立方结构。在 912°C 发生 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 反应, $\alpha\text{-Fe}$ 是体心立方结构。实际上 $\delta\text{-Fe}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 是同一种结构,在 Fe-Sb 二元系中连通为 1 个相区。 $\alpha\text{-Fe}$ 在 $\sim 770^\circ\text{C}$ 有一磁性转变。Fe-Sb 二元系含有 2 个化合物,一个是同份熔化

化合物 ϵ ,熔点为1021 C。 ϵ 相具有NiAs类型结构,这个相的化学计量成分为 $x(\text{Sb})=50\%$,但是相图中在低温时 ϵ 相区却不包含这个成分,而同份熔点成分 $x(\text{Sb})$ 却只是42%。 ϵ 相在 ~ 620 C有一磁性转变。另一化合物是异份熔化化合物 FeSb_2 (ζ 相),它具有白铁矿类型结构,在 ~ 565 C有磁性转变。相图中有3个三相平衡区:在1003 C有共晶反应: $L \rightarrow \alpha + \epsilon$; 748 C包晶反应: $L + \epsilon \rightarrow \zeta$;在625 C有另一个共晶反应: $L \rightarrow \zeta + \text{Sb}$ 。

图3-9给出Cu-Zn相图。其中 α 相是Zn溶于Cu中的固溶体,它具有面心立方结构, η 相是Cu溶于Zn中的固溶体,它是密排六方结构。Cu-Zn系中有4个中间相,其中 β 、 γ 和 θ 相分别是相应于电子浓度为21/14,21/13和21/12的典型电子化合物。 β 相具有有序-无序转变。Cu-Zn系中有6个三相反应:902 C包晶反应 $L + \alpha \rightarrow \beta$;834 C包晶反应 $L + \beta \rightarrow \gamma$;700 C包晶反应 $L + \gamma \rightarrow \delta$;598 C包晶反应 $L + \delta \rightarrow \theta$;558 C共析反应 $\delta \rightarrow \gamma + \theta$;424 C包晶反应 $L + \theta \rightarrow \eta$ 。

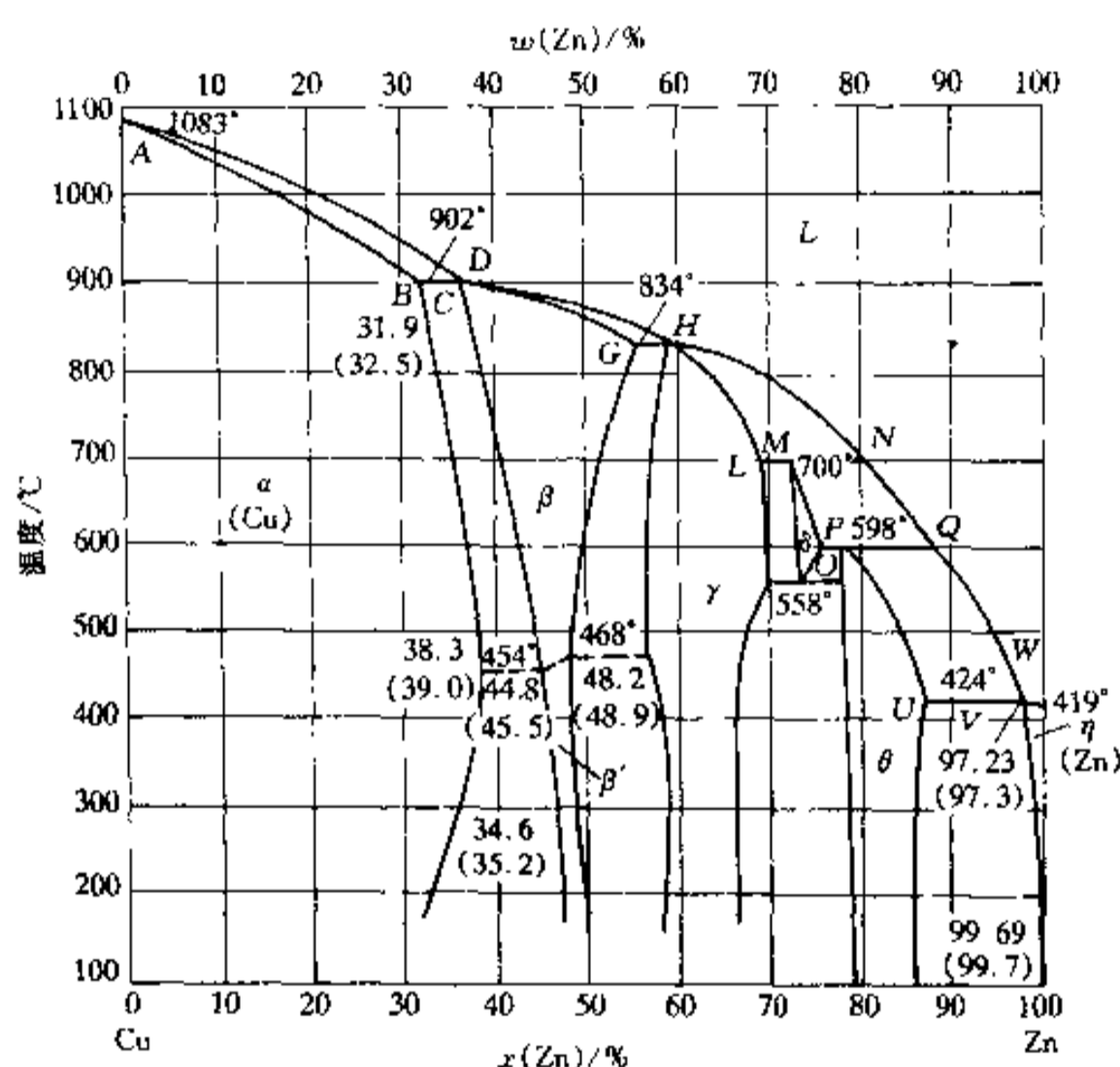


图3-9 Cu-Zn系相图

图3-10给出Fe-Ni相图。Ni是面心立方结构,它和 γ -Fe完全互溶,把 γ -Fe区域扩大。液相线和固相线之间有一最低共同点。除了 α -Fe有磁性转变外, γ 相也有磁性转变。在成分相当于 FeNi_3 处发生有序-无序转变。这个有序-无序转变是一级相变,所以它具有两相区。Fe-Ni系有1个三相反应:1517 C 包晶反应 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 。

图3-11给出Fe-C相图。由于工业上使用的铁-碳合金含碳量很低,所以给出的只是铁-碳相图常用部分。碳溶于3种同素异构铁中形成3种固溶体: α -Fe(C), γ -Fe(C)和 δ -Fe(C)。实际上 α -Fe和 δ -Fe是同结构的,所以,实质上只有2种固溶体:碳在面心立方体铁的固溶体 γ -Fe(C),也通常称之为奥氏体(Austenite);碳在体心立方铁中的固溶体 δ -Fe(C)和 α -Fe(C),通常也称之为 δ 铁素体和 α 铁素体(Ferrite)。下面以 δ 、 γ 和 α 简称这些固溶体。碳在 γ 中的溶解度比在 δ 和 α 的大,所以在相图上 γ 相的开启区域占有较大的面积。

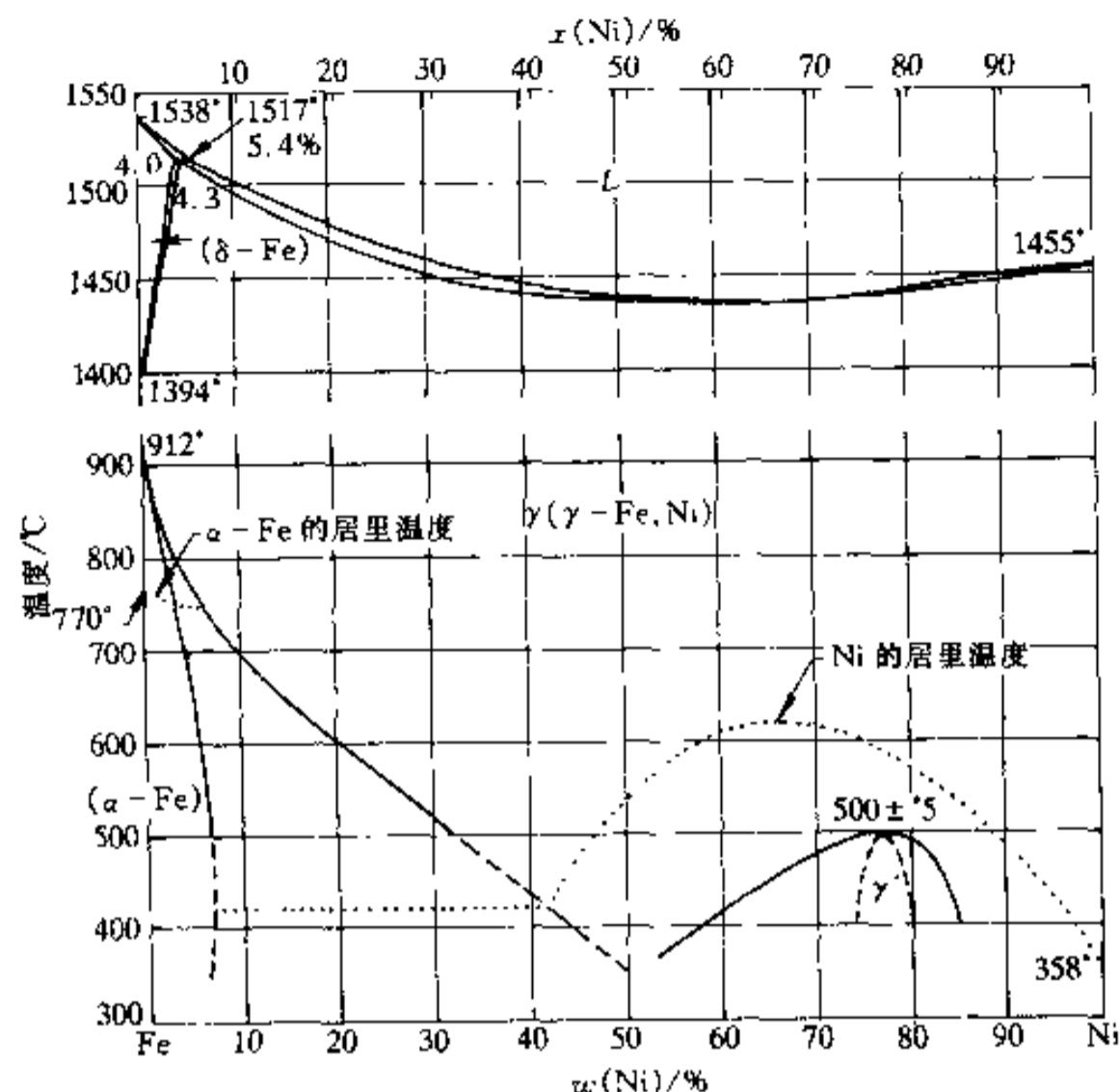
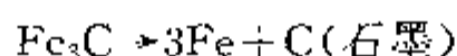


图 3-10 Fe-Ni 系相图

铁和碳形成 Fe_3C 化合物,常称之为**渗碳体(Cementite)**,它的成分为 $w(\text{C})=6.69\%$ 。渗碳体并不是稳定的化合物,在适当条件下,它会分解为铁和石墨碳



如果铁-碳系处于稳定状态,则铁-碳系中不会出现 Fe_3C ,而出现石墨。由铁和石墨碳组成的相图是稳定相图。由于动力学的原因,铁-碳系中通常出现渗碳体而不是石墨碳,所以,亚稳定的铁-渗碳体相图有更大的实用价值。图 3-11 是这两种相图的叠加。在相图中不涉及渗碳体参与平衡的相线,在两种相图中是相同的。但涉及渗碳体参与平衡的相线,由于稳定系渗碳体分解为铁和石墨,相线变为和石墨平衡的相线,在稳定和亚稳定相图中这些相线是不同的。一般来说,稳定相在溶剂中的溶解度比亚稳相的低。所以,图 3-11 中的稳定系相线在亚稳定系相线的左侧。

铁碳系中有 3 个三相反应。1495°C 包晶反应 $L(0.53) + \delta(0.09) \rightarrow \gamma(0.17)$, 括号中的数字表示该相的碳的成分(质量百分数)。亚稳系 1148°C 共晶反应 $L(4.3) \rightarrow \gamma(2.11) + \text{Fe}_3\text{C}$; 稳定系 1154°C 共晶反应 $L(4.26) \rightarrow \gamma(2.08) + \text{C}(\text{石墨})$ 。亚稳系 727°C 共析反应, $\gamma(0.77) \rightarrow \alpha(0.0218) + \text{Fe}_3\text{C}$; 稳定系 738°C 共析反应, $\gamma(0.68) \rightarrow \alpha + \text{C}(\text{石墨})$ 。 $\alpha\text{-Fe}$ 在 770°C 发生磁性转变, Fe_3C 在 $\sim 230^\circ\text{C}$ 发生磁性转变。

上面列举的相图中并没有包括恒压二元系所有可能发生的反应,例如偏晶反应、熔晶反应、包析反应等。在 Cu-Pb 系(图 3-3)和 Pb-Zn 系中都有一个偏晶反应,在 Cu-Sn 系、Fe-Re 系、Fe-S 系和 Fe-Zr 系中都有熔晶反应。在合金系中很少看到综晶反应,只在 K-Pb 和 K-Zn 系中出现。在很多合金系中,例如 Fe-Mo 系、Fe-Zn 系、Fe-Re 系和 Fe-S 系都有包析反应。对于这些相图不一一列举,可以按前面描述二元相图的一般规律进行分析。

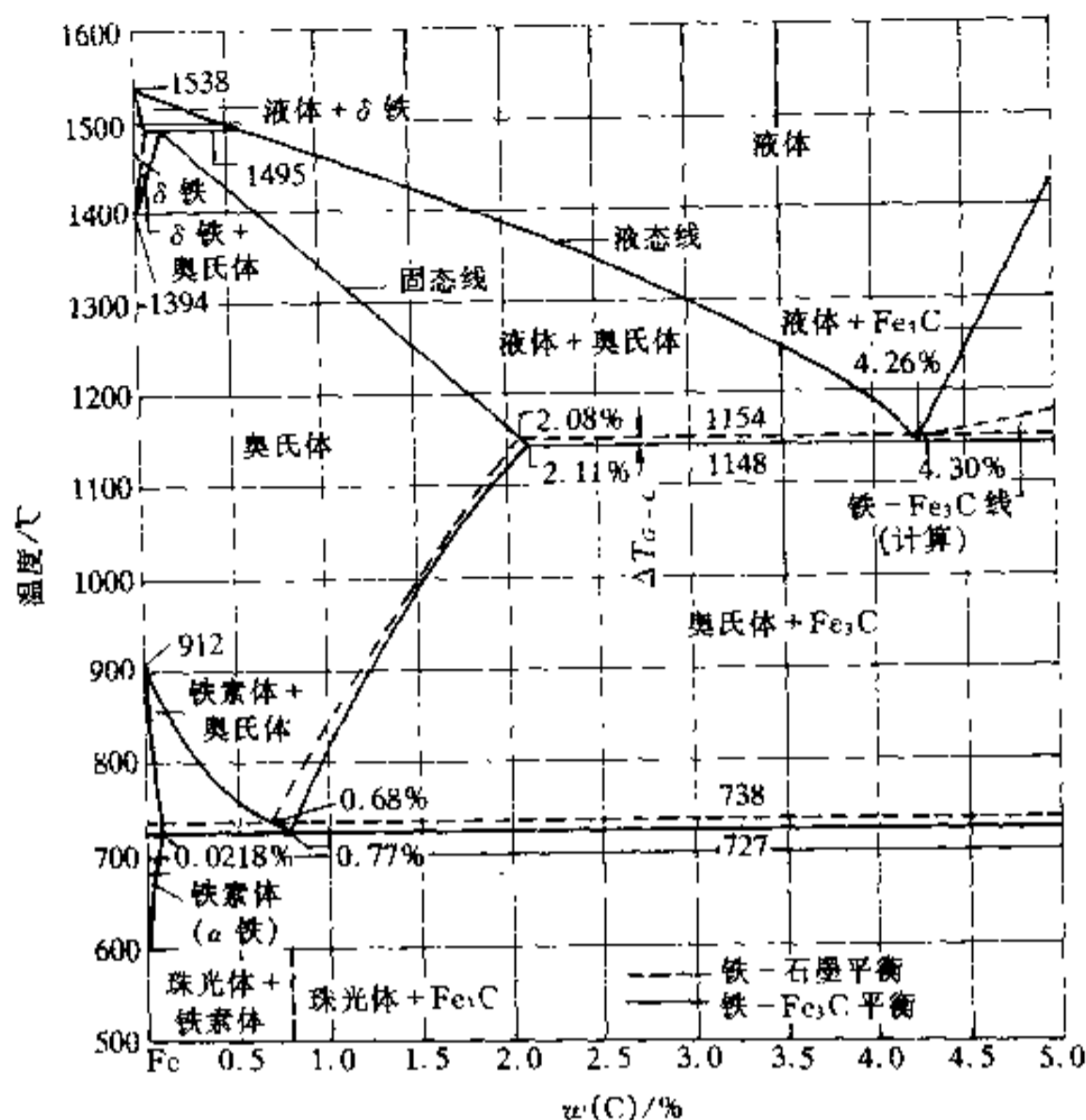


图 3-11 铁-碳系相图

3.3 三元系(Ternary System)

根据相律,对于三元系有

$$F = 3 - \phi + 2 = 5 - \phi$$

三元系最大可能的自由度为 4。因此,完全描述三元系相图应该用四维空间。但对于我们所关心的凝聚态体系,除非压力很大,一般都可以忽略压力的影响,所以,我们只讨论恒压 (10^5Pa) 相图。当固定压力后,最大可能的自由度数为 3。对于恒压三元相图,一般采用 T 、 x_A (或 w_A) 和 x_B (或 w_B) 3 个强度量作为变量,这样构成的相图仍占一个三维空间。一个三维的相图,除非用一个实际的三维模型,否则很难用二维图形准确地表示三维相图中各种相线、相区的位置和它们间的关系,所以,三维相图在实用上很不方便。另外,在实用上我们往往并不对所研究的三元系所有成分范围的体系都感兴趣,也并不是对所有温度范围的相平衡都感兴趣,所以,通常也没有必要得出一个完整的三元三维相图。如果除了固定压力以外还固定了另一个强度变量,这样就会获得二维相图。最常使用的二维相图有 2 种:第一种是固定温度获得的恒压恒温的二维相图,它相当于三维相图的**恒温截面 (Isothermal Section)**。由于三维的三元相图通常在底面安放成分坐标,以垂直于底面的线作为温度坐标,所以恒温截面又称**水平截面 (Horizontal Section)**。第二种是固定 1 个组元成分或固定其中 2 个组元成分比获得的二维相图,它相当于三维相图的一个**垂直截面 (Vertical Section)**。除了这些截面图以外,通常还应用投影图 (Projection),投影图也是一种形式上的二维相图。投影图是把三维相图的相线、相面全部 (或部分) 投影到底面上,这好像把相图在垂直底面方向压缩成为 1 个平面一样。有时把三维相图某些相面的等温线投影到底面上,这称为相面的等温线投影图。

我们这一节主要讨论如何分析和应用这些二维相图和投影图,为此必须首先了解三维相图的空间结构。但是,我们不过多地讨论具体的三维相图,而是着重讨论和了解三元相图中可能出现的各种相平衡的空间结构,研究由它们反映到截面图及投影图上的一般规律。在本节的最后还给出一些截面图和投影图的应用例子。

3.3.1 三元系相图的成分表达

由于3个组元的摩尔分数之和 $x_A + x_B + x_C = 1$, 质量分数之和 $w_A + w_B + w_C = 1$, 所以在三元系相图的成分表达方式中可以采用其中2个组元成分例如 w_A 和 w_B (或 x_A 和 x_B) 构成平面直角坐标, 而第3个组元的成分由 $1 - (w_A + w_B)$ 或 $1 - (x_A + x_B)$ 定出。图3-12给出这类坐标的例子, 图中M点的成分为 $w_B = 2\%$, $w_C = 3\%$, $w_A = 95\%$ 。这种坐标对第3个组元成分并不直观, 一般只在研究某一组元(例如A)成分占优势的那些体系时才采用这种坐标, 这时把非占优势的那2个组元(例如C和B)的成分构成直角坐标。

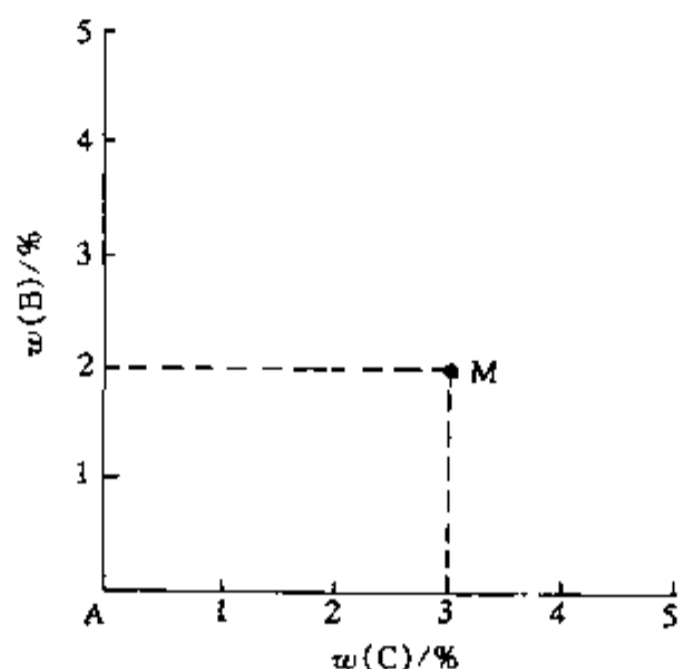


图3-12 成分的直角坐标表示

更一般的情况下, 为了使全部成分数据直观, 采用3个非独立的成分坐标: 等边三角形坐标。在成分

三角形(Composition Triangle)中, 只有2个成分是独立的, 但是第3个成分也可直接在成分三角形中读出。等边三角形坐标的安排是: 把3个纯组元安放在三角形3个顶点上, 3个

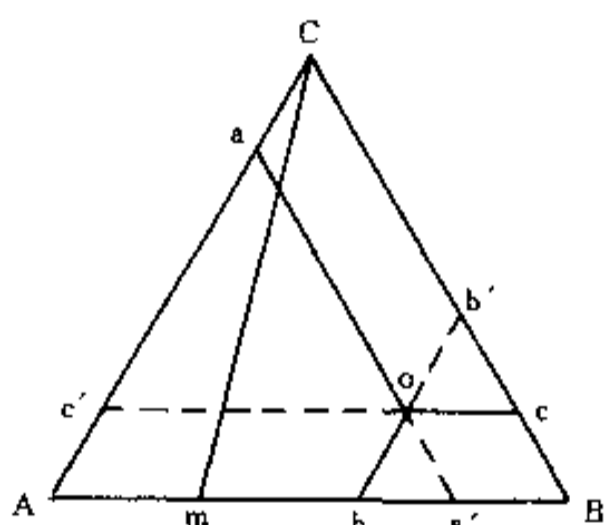


图3-13 成分等边三角形
 aa' 、 bb' 、 cc' 是等元线, Cm 是等比线

边分别表示由3个组元两两构成的3个二元系的成分坐标, 如图3-13所示。过三角形内任一点o作平行于三个边的线, 这三根线和三角形3个边分别交于a、a', b、b'和c、c'点, 若反时针方向取 \overline{Ab} 、 \overline{Bc} 、 \overline{Ca} , 这3个线段长度之和恰好等于三角形一个边长, 而一个边长又是表示100%的成分, 所以可以用这3个线段长度表示o点体系的3个组元的成分。为了和边上的二元系成分表示一致, 按反时针方向令 $\overline{Ca} = w_A$, $\overline{Ab} = w_B$, $\overline{Bc} = w_C$ 。同样也可以按顺时针方向, 令 $\overline{Ba'} = w_A$, $\overline{Ac'} = w_C$, $\overline{Cb'} = w_B$ 。因为 aa' 和 CB 线构成等腰梯形, 故 $\overline{Ba'} = \overline{Ca}$, 同理 $\overline{Ab} = \overline{Cb'}$, $\overline{Ac'} = \overline{Bc}$ 。所以, 2个方向

表示的成分是一致的。不难看出, A-B-C组成的所有不同成分的三元体系全部包含于成分三角形之内。用等边三角形表示成分还有2个特点: (1)从图3-13看出, 不论处在 aa' 线上任一点的体系, 它的A组元成分都是相同的。由此可知, 凡成分点落在与三角形边平行的线上的所有体系, 这个边所对的顶角所代表的那个组元的成分相同。即平行于成分三角形边的线都是等元线。极端地看, 成分三角形的3个边也是等组元线, 只不过相应的顶角的组元含量为零。(2)过成分三角形的1个顶点作的割线, 如图3-13中的 \overline{Cm} 线, 成分落在线上的所有体系中B组元和A组元的含量比是固定的, 它们是 $w_A/w_B = \overline{Am}/\overline{mB}$ 。由此可知, 凡成分落在过成分三角形某一顶点的割线上的所有体系, 割线两侧的2个顶点所代表的组元的含量比不变, 这些线称为等比线。

若研究的三元体系其中 1 个组元浓度很低,例如 A-B-C 系中 B 组元成分很低,这些体系的成分点必然落在成分三角形中靠近 \overline{AC} 边的一条狭长带上。为了把这部分相图能更清楚地表示出来,把成分三角形含有低浓度组元的 2 个边(\overline{AB} , \overline{CB})的长度放大,通常放大 5 倍或 10 倍,这时成分三角形变成等腰三角形,在实际应用时只取其一部分,例如取靠近 \overline{AC} 边的 1 个等腰梯形。在读取成分时,可过成分点作平行两腰的平行线,它和底边相交两点,从这两点在底边上读取各组元成分。例如图 3-14 的 o 点, \overline{oc} 和 \overline{oa} 是平行两腰的线,从 \overline{Ac} 读出 w_C , \overline{Ca} 读出 w_A , \overline{ca} 读出 w_B 。

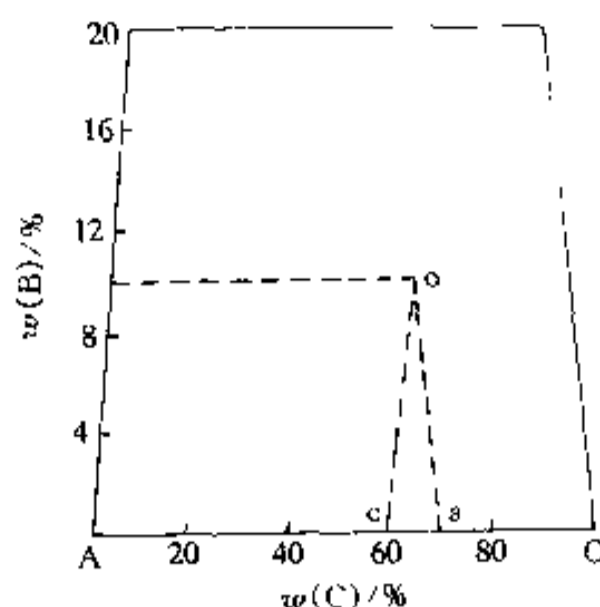


图 3-14 成分等腰三角形 o 点成分:
 $w(A) = 30\%$, $w(B) = 10\%$,
 $w(C) = 60\%$

3.3.2 杠杆规则

在恒温恒压下的三元系中,可以出现单相平衡、两相平衡、三相平衡和四相平衡。对于单相平衡,不存在相的相对量计算问题。对于四相平衡,由物质守恒原理求 4 个相的相对量是一个不定解问题,所以四相平衡时各相的相对量是不确定的。对于两相平衡和三相平衡可以用杠杆规则计算相的相对量。

在成分三角形中(图 3-15), $I_{(a)}$ 和 $J_{(b)}$ 两相平衡,其中 a 和 b 分别是 I 和 J 相两相的成分点,根据杠杆规则:(1)由 $I_{(a)}$ 和 $J_{(b)}$ 两相所组成的一切三元系成分点全部落在 \overline{ab} 直线上;(2)在该线上某一点成分为 x 的三元系中 $I_{(a)}$ 和 $J_{(b)}$ 的量之比为

$$\frac{A^I(a) \%}{A^J(b) \%} = \frac{\overline{xb}}{\overline{ax}}$$

或者

$$A^J(b) \% = \frac{\overline{ax}}{\overline{ab}} \times 100\%$$

$$A^I(a) \% = \frac{\overline{xb}}{\overline{ab}} \times 100\%$$

设 $L_{(c)}$ 、 $M_{(d)}$ 和 $N_{(e)}$ 三相平衡,其中 c、d 和 e 分别是 L、M 和 N 相的成分点(图 3-15),利用计算两相相对量的杠杆规则,可以导出计算三相相对量的杠杆规则:(1)由于由 $L_{(c)}$ 和 $M_{(d)}$ 组成的一切三元系全部落在 \overline{cd} 直线上,当加入第三相 $N_{(e)}$ 时,三元系成分只能在 \overline{cd} 直线靠 c 一侧。类似地讨论 \overline{de} 和 \overline{ec} 直线,最后可知:由 $L_{(c)}$ 、 $M_{(d)}$ 和 $N_{(e)}$ 三相组成的一切三元系全部落在 $\triangle cde$ 内;(2) $\triangle cde$ 内某一点成分 w 的三元系,它有 L、M、N 3 个相。连接 e 和 w 的直线与 \overline{cd} 线交于 e' 点,显然, $L_{(c)}$ 和 $M_{(d)}$ 相的混合成分一定是 e' 点成分。根据两相的杠杆规则,有

$$\frac{A^L(c) \%}{A^M(d) \%} = \frac{\overline{e'd}}{\overline{ce'}}$$

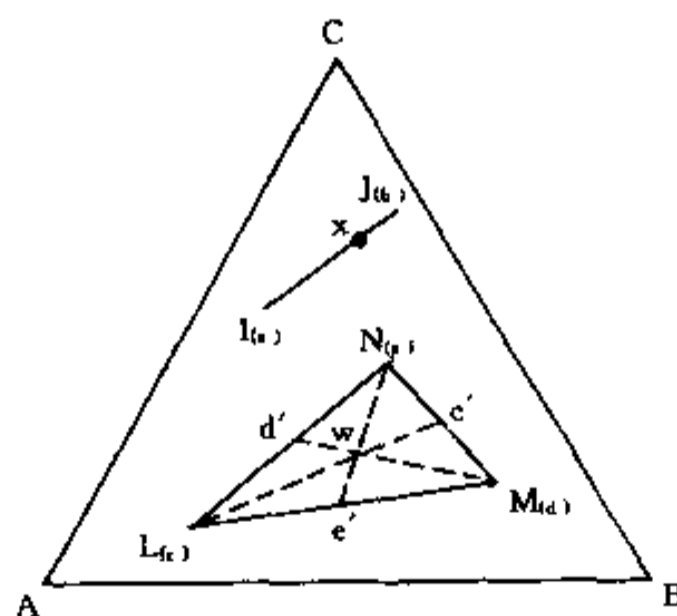


图 3-15 杠杆规则的应用

同理

$$\frac{A^M(d)\%}{A^N(e)\%} = \frac{\overline{c'e}}{\overline{dc'}}$$

$$\frac{A^N(e)\%}{A^L(c)\%} = \frac{\overline{d'c}}{\overline{ed'}}$$

进一步看,既然 $L_{(c)}$ 和 $M_{(d)}$ 的混合成分为 e' 点,现把这 2 个相看作是一个整体,则体系中只有这一个混合部分以及 $N_{(e)}$ 相,根据两相杠杆规则,有

$$A^N(e)\% = \frac{\overline{we'}}{\overline{ec'}} 100\% = \frac{\Delta c'wd}{\Delta ced} 100\%$$

同理

$$A^L(c)\% = \frac{\overline{wc'}}{\overline{cc'}} 100\% = \frac{\Delta ewd}{\Delta ecd} 100\%$$

$$A^M(d)\% = \frac{\overline{wd'}}{\overline{dd'}} 100\% = \frac{\Delta cwe}{\Delta ced} 100\%$$

上列的计算表明,如果在 $\triangle cde$ 3 个顶点 c, d 和 e 分别按 $L_{(c)}, M_{(d)}$ 和 $N_{(e)}$ 3 个相的相对量比例挂上重量,则 w 点恰好就是这个载重的三角形的重心,所以,上式又称为重心规则。

杠杆规则是由物质守恒原理导出的,和体系是否平衡无关。上面的讨论是杠杆规则在平衡相图中的应用,如果把上述讨论中的平衡相换成具有相同成分的某一“部分”,则不论这些“部分”中含有什么相,它们之间是否平衡,各“部分”的相对量也可以用杠杆规则来求出。

3.3.3 单相平衡和两相平衡

单相平衡时($\phi=1, F=3$),自由变数为 3,即温度 T 和组元成分可以改变而不影响相平衡状态。这样,在二元相图中单相区占据 1 个三维体积。单相区不论在恒温截面上或垂直截面上都表现为一块面积。

两相平衡的情况要复杂得多,下面就来讨论两相平衡。

3.3.3.1 在三维相图中两相平衡的空间结构

两相平衡时($\phi=2, F=2$),自由变数为 2,即平衡相的温度 T 以及其中 1 个组元的成分确定后,其它 2 个组元成分也被确定,平衡态也被确定。对于参与平衡相的成分与温度间(例如 α, β)有 $T=f^{\alpha}(w_A^{\alpha}, w_B^{\alpha})$ 和 $T=f^{\beta}(w_A^{\beta}, w_B^{\beta})$ 的关系,这一关系在相图上表现为 2 个曲面,即一对共轭面。这对共轭面所围的区域是两相区。图 3-16 给出 1 个具有两相平衡的相图的例子,图中有 2 个两相平衡。一个是液相 L 和固相 α 两相平衡,平衡的一对共轭面是 α 相的液相面(Liquidus Surface,图中 $T_A T_B T_C$ 构成向上凸的面)和 α 相的固相面(Solidus Surface,图中 $T_A T_B T_C$ 构成向下凹的面)。另一个是 α' 和 α'' 两相平衡,它们是 2 个同结构异成分相。这个两相区是由 A-C 二元系的溶解度间隙随着加入 B 组元扩展成三元系而得来的。当 B 组元增加到一定程度后这个两相平衡消失,汇溶成连续互溶的固溶体。图中 $abco$ 所围成的区域就是 α' 和 α'' 两相区, $abco$ 曲面是由一对共轭面连接成的曲面。

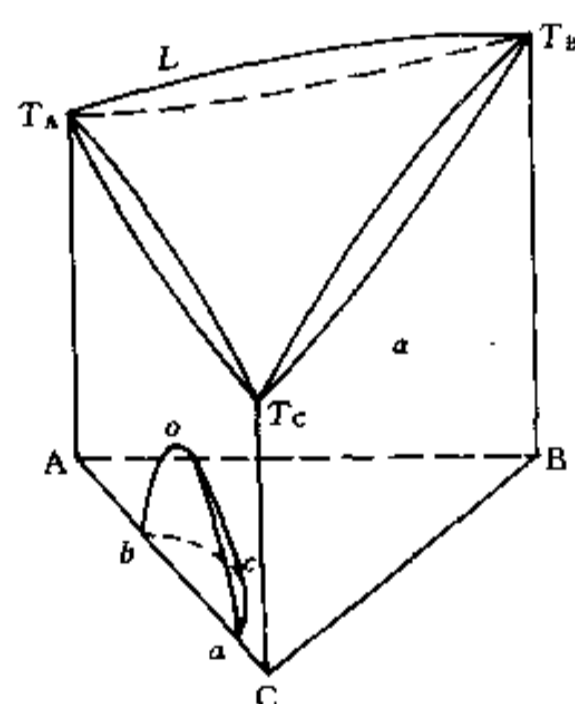


图 3-16 液、固态无限互溶,固溶体在低温时有互溶间隙的三元相图

根据上面讨论的例子可以得出两相区空间的一般规律:(1)两相区以一对共轭相面为

界;(2)两相区把它所含的2个相的单相区分隔开。因而,两相区和单相区以面接触,接触面就是平衡相的相面。关于两相区和三相区以及四相区的邻接规律将在讨论三相平衡和四相平衡时再讨论。也可以根据(3-10)式来讨论相区的邻接情况。从单相区进入两相区,没有相的消失, $D^-=0$,但新出现一个新相 $D^+=1$,现在讨论的是三维相图, $R=3$,故 $R'=2$ 。即是说单相区和两相区以面接邻,这和上面的讨论相一致。

3.3.3.2 截面图和投影图

两相区是以一对共轭面为界,所以不论在恒温截面或垂直截面都截出一对曲线。图3-17和图3-19分别给出图3-16三元相图的一些恒温截面和垂直截面。对于恒温截面,因为又固定了1个强度参数(T),自由变数下降为1,即两相平衡由一对共轭线确定(见图3-17),这对共轭线所包围的区域为两相区,2个平衡相的成分应该落在共轭线上。但是,要确定平衡相的成分还必须知道平衡相的某一组元的含量。例如图3-18(a)所表示的恒温截面中,有一对液相 L 和固相 α 平衡的共轭线,设三元体系成分为 o ,它处在 $L+\alpha$ 两相区内,平衡时应有 L 和 α 两相。设分析了平衡液相的 C 组元含量为 w_c ,作含 C 为 w_c 的等组元线和液相线相交(p 点)。这就是平衡液相的成分。连 p 点和三元体系成分点 o 的线和固相线交于 q 点,这就是平衡 α 相的成分。 \overline{pq} 线就是两相平衡连结线。由此可见,和二元系恒压相图不同,在二元系相图中,只要温度确定了,相应地连结线也确定。而现在的三元恒压恒温相图中,温度确定了后,连结线还不能确定,需要由实验测量才可以确定。一些实际的三元系的恒压恒温相图的两相区中,为了使用方便,同时给出测定的连结线。根据相平衡的限制,任何两条连结线不能相交。事实上,两相区是由无穷多条互不相交的连结线所填满的,在实用的相图上一般也只能给出部分的连结线。图3-17的恒温截面的两相区中都给出一部分连结线。

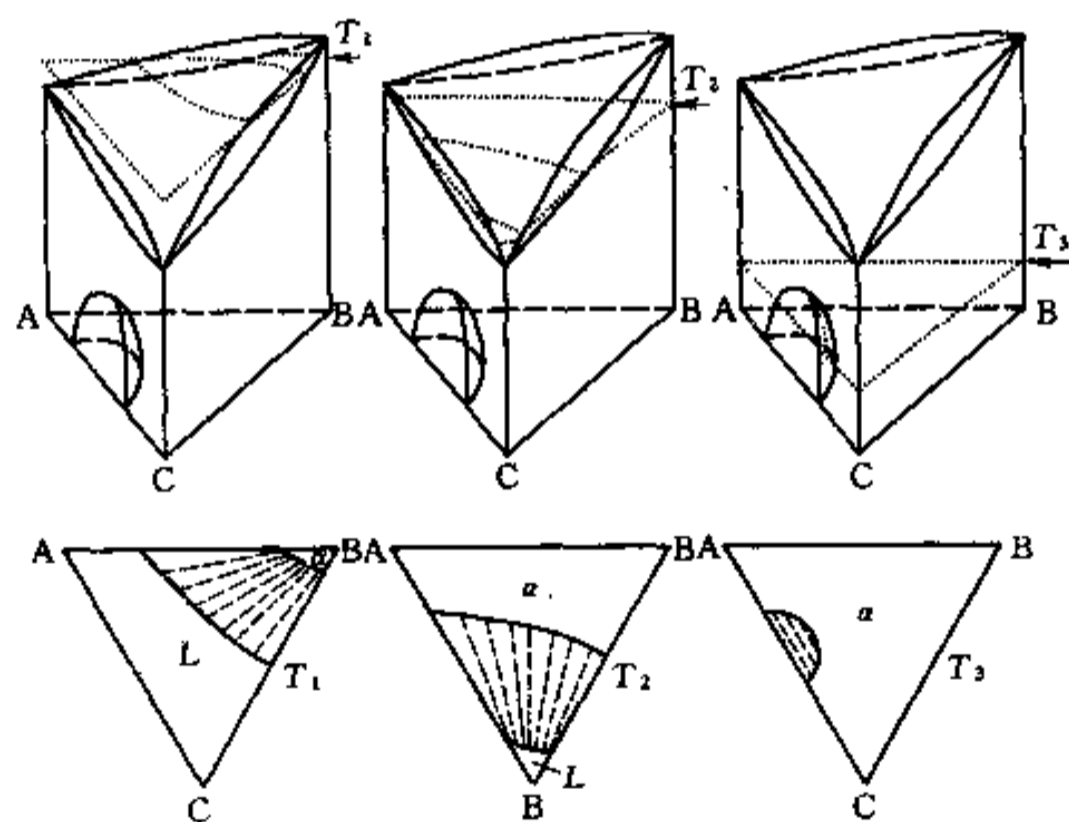


图 3-17 图 3-16 的三元相图的几个恒温截面

虽然连结线要由实验测出,但是,对于例如液-固平衡的特定情况,可以根据组元熔点的高低顺序来判断液-固平衡的连结线方向。这是以面相从液相结晶出来时结晶相中高熔点组元含量和低熔点组元含量之比值总比液相中的这一比值高的原理(选分结晶原理)为判据的。例如图3-18(b)给出A-B-C三元系的一个恒温截面,它包括了 L 相和 α 相平衡。这个三元系中 B 组元熔点最高, C 组元熔点最低。 o 成分体系处于两相平衡,根据上述规则,连结线

不可能处在 B_o 的连线上, 因为这时液相和固相中 A 组元成分和 C 组元成分之比相等。若要符合选分结晶的要求, 连结线只可能和 B_o 连线按组元熔点高低顺序方向有一定的偏转(图 3-18(b)), 这时

$$\frac{w_A'}{w_C'} = \frac{C_g}{A_g} > \frac{w_A'}{w_C'} = \frac{C_e}{A_e}$$

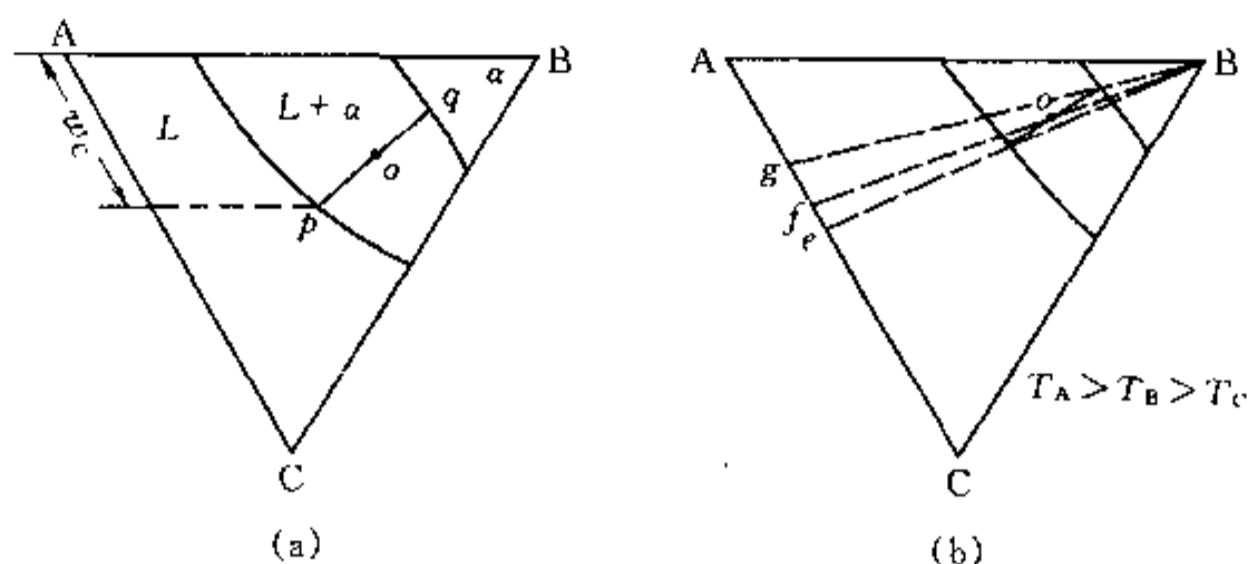


图 3-18 由三元相图的恒温截面确定平衡相的成分

(a) 连结线的测定; (b) 连结线方向的判定

垂直截面和两相平衡共轭面截出一对曲线(图 3-19), 这两条线并非平衡的共轭线, 因为两相平衡共轭线一般都不在同一个垂直截面上。虽然垂直截面的两相区在形貌上和二元相图的相似, 但本质上是不同的, 任何一条水平线和垂直截面两相区的两条边界线相交的线一般并非连结线, 所以, 只能从垂直截面了解体系在什么温度下处于什么样的平衡, 而不能在截面上得出平衡相的成分。

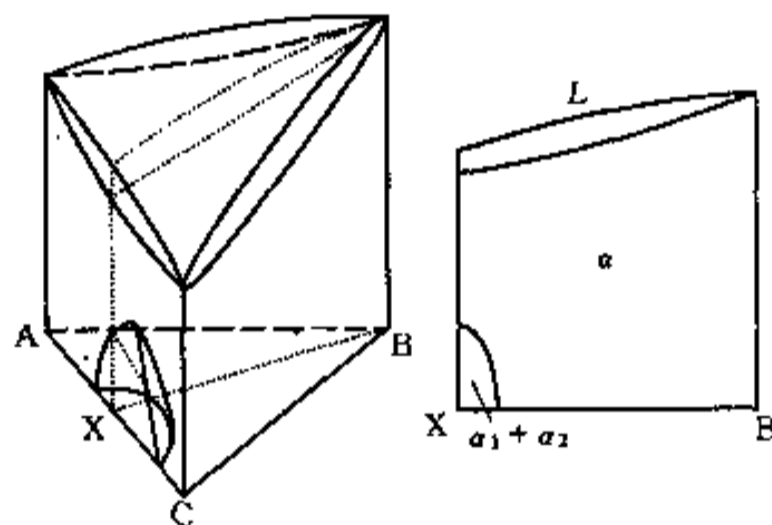


图 3-19 图 3-16 的三元系的一个垂直截面

过 $w_A=0$ (或 $w_B=0$, 或 $w_C=0$) 的等元线作的垂直截面, 即三维相图的 3 个侧面, 这些都是特殊的垂直截面, 它们就是 B-C (或 A-C, 或 A-B) 二元相图。只有在这些特殊截面的两相区边界线才是平衡共轭线。这样可以看出, 当三元相图的某 1 个两相平衡区和二元系的两相平衡区相连接时, 则三元相图的共轭面是二元相图的共轭线向空间发展而成的面。

在讨论截面上相区邻接关系时, 应该注意到, 由于相图维数减少了 1, 在截面上相区邻接维数也比三维相图中邻接的维数相应减少 1。

两相平衡的共轭面在投影图上是一块面积。图 3-16 的液相面和固相面的投影实际上是整个成分三角形。固态溶解度间隙的固溶度曲面投影就是投影面所在温度的恒温截面, 这些已能在图 3-16 中看清楚, 不再画出。每 1 个相面都可以有自己的等温线投影图, 等温线投影图实际上就是一系列等间隔的恒温截面和某一相面交截线的投影, 这些线和地图上的等高线是相似的。图 3-20 给出图 3-16 相图中各相面的等温线投影。从等温线投影图中等温线的密度可以看出相面在空间的陡度, 等温线密度越大, 面的陡度也越大。例如从图 3-20 看出, B 组元熔点最高, 液相面沿 BC 方向陡度最大, 沿 AC 方向陡度最小。在等温线投影图上还可

以看出各三元体系冷却(加热)经过该相区(从而进入某些特定相区)的温度。图 3-20 中的 X 成分体系,在冷却时,在 $t_5 \sim t_6$ 之间(靠近 t_6)和液相面相遇,即在这个温度进入 $L + \alpha$ 相区,也就是说在这个温度开始凝固。在 $t_7 \sim t_8$ 之间(靠近 t_8)和固相面相遇,即在这个温度进入 α 单相区,也就是说在这个温度凝固完毕。

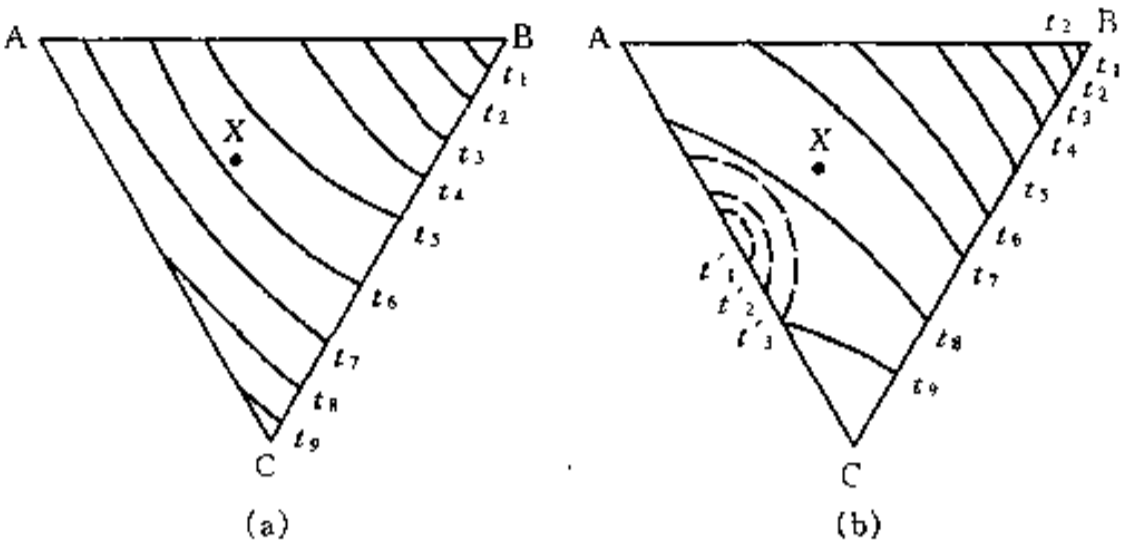


图 3-20 图 3-16 的相图中各相面的等温线投影图
(a)液相面等温线投影;(b)固相面(实线)及溶解度面
等温线投影(虚线); $t_1 \rightarrow t_9$ 及 $t'_1 \rightarrow t'_3$ 是降温方向

3.3.3.3 三元体系在冷却过程中穿过两相区时两平衡相成分的变化

过三元体系某成分点作垂直于成分三角形的垂线,若这条线穿过某一两相平衡的 2 个共轭面,和它们相交 2 点,体系在这 2 点之间的温度间隔中存在两相平衡。例如图 3-21 中 X 成分的体系在 L_1 点和 a_1 点之间存在液-固两相平衡。 L_1 点所在的温度就是体系在冷却时开始进入两相区的温度,在这个温度的连接线(图 3-21 中的 $L_1 a_1$ 线)必过 L_1 点。随着温度下降,连接线在空间的方向也改变,它按组元熔点高低顺序方向转动,液相成分从 L_1 点起沿着液相面变化,它走过的轨迹 $L_1 L_2 L_3 L_4$ 是液相面上一条空间曲线。同样,固相成分从固相面的 a_1 为起点沿面变化,它走过的轨迹 $a_1 a_2 a_3 a_4$ 是固相面上的一条空间曲线,曲线终止于体系成分点 a_4 上。这两条曲线连同连接线投影到底面上形成 1 个蝴蝶状的图形。在不同温度下两相平衡连结线不会保持在同 1 个垂直面上,这就可以看出在一般情况下为什么不能在垂直截面上找到两个平衡相的成分。

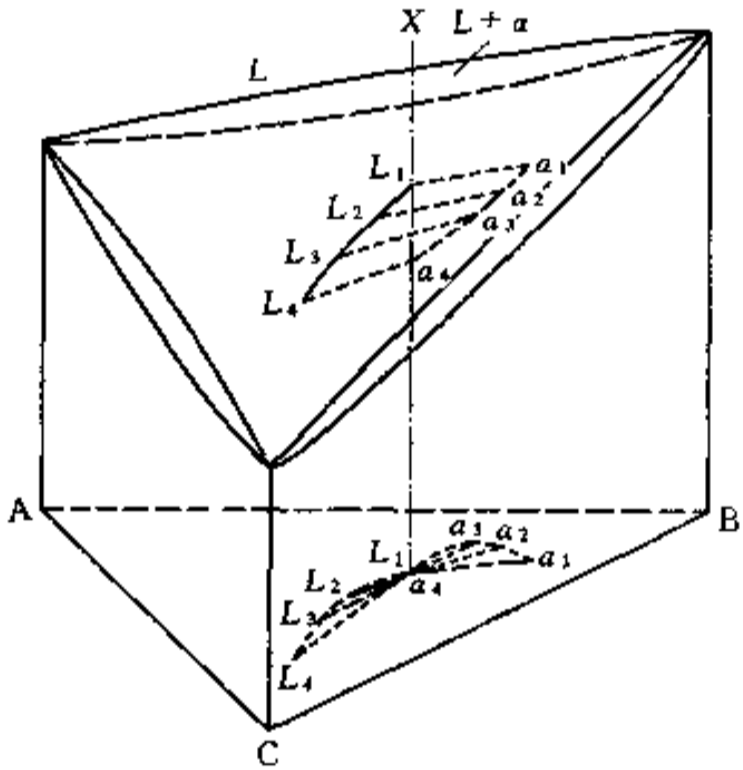


图 3-21 两相平衡连接线随温度的变化及它们的投影

在加热时所发生的变化是上述过程的逆变化,不再详细讨论。

3.3.4 三相平衡

在讨论二元系时已经指出,只能有两类可能的三相平衡,对于三元系,这种分析也是合适的。若以 R 、 Q 和 U 表示参与平衡的 3 个任意相,第一类是共晶型三相平衡: $R \rightarrow Q + U$;第二类是包晶型三相平衡: $R + Q \rightarrow U$ 。这两类不同的反应在相图中表现出不同的几何结构特

点。

3.3.4.1 在三维相图中三相平衡的空间结构

三相平衡时($\phi=3, F=1$)自由度数是1,也就是说每一个参与三相平衡的相的成分是温度的函数。 R 、 Q 和 U 3个相的相面方程分别是 $T=f^R(w_A^R, w_B^R)$, $T=f^Q(w_A^Q, w_B^Q)$ 和 $T=f^U(w_A^U, w_B^U)$,三相平衡时,应该有如下关系

$$T=f^R(w_A^R, w_B^R)=f^Q(w_A^Q, w_B^Q)=f^U(w_A^U, w_B^U) \quad (3-17)$$

这一关系在相图上表现为3条空间曲线,它们是3个相面两两相交的线,称**三相平衡相线**。如果知道相面的函数表达,可以解联立方程求出平衡相成分。

在恒压二元系中,三相平衡时3个相的相对量是不确定的。而在恒压三元系中,三相平衡时3个相的相对量是确定的,所以,在恒温截面上3个平衡相的成分点是不会落在一条直线上,它们构成1个三角形,三角形的每一条边都是两相平衡的连接线。这种三角形称为**连结三角形(Tie-Triangle)**。根据重心规则可知,在该温度能够发生这3个相平衡的三元体系成分只能落在这个三角形内。因而,三相区是由3根相线两两组成的面围成,每一个而是由两相平衡的连结线组成。从几何角度看这些面是由一根平行于底面的直线(长短可改变)在空间移动的轨迹。

3根相线在空间的相对位置可以有2种:一种是处于中间的那根相线在空间的位置比两旁的那两根高,另一种则相反,中间的那根相线的位置比两旁的低。这两种配置恰好代表两类不同的三相平衡的相区结构特点。图3-22分别表示两类三相平衡的三相区空间,箭头指向表示相线从高温到低温的走向。如果以不同温度的截面和它们相截,会获得一系列的连结三角形。对于上述的前一种三相空间,连结三角形顶点向着相线的降温方向,而后一种的连结三角形以底边向着相线的降温方向,这在它的投影图上看得更清楚。究竟这两种三相空间结构分别代表哪一类三相平衡,可以观察某些成分的体系经历三相区所发生的变化来判断。以图3-22(a)的 X 成分体系来讨论上述的前一种三相空间,在 T_2 温度时,体系开始进入三相区。从重心规则知,此时体系中只有 R 相, U 相和 Q 相的量为零。冷却到 T'_2 温度,此时 R 相完全消失,只有 Q 和 U 两相,再降低温度时体系要离开三相区。这表明在这一温度间隔体系经历了 $R \rightarrow Q+U$ 的反应,所以,这种三相空间属于共晶型的。以图3-22(b)的 X 成分体系来讨论另一种三相空间,在 T_3 温度时体系进入三相区。从重心规则知,此时体系有 R 和 Q 两相平衡。冷却到 T'_3 温度, R 和 Q 两相的量为零,只有 U 相,再降低温度时体系离开三相区。这表明在一温度间隔体系经历了 $R+Q \rightarrow U$ 的反应。所以,这种三相空间属于包晶型的。

根据以上的讨论可以得出三相空间结构的一般规律:(1)三相平衡是由3根相线确定,3根相线两两组成的面是由两相连结线组成的,这3个面围成的空间是三相区;(2)三相区和3个两相区以面接触,接触面就是围成三相区的面;(3)三相区和3个单相区以线接触,接触的线就是3根相平衡相线。三相区和四相区的邻接关系将在下一节讨论。这些邻接规律和式(3-10)所描述的是一致的。例如,从单相区进入三相区,没有相的消失, $D^-=0$,新出现了两个相, $D^+=2$,三维相图, $R=3$,故 $R'=1$ 。即单相区和三相区以线接触。又例如,从两相区进入三相区,没有相消失, $D^-=0$,新出现了一个相, $D^+=1$,三维相图, $R=3$,故 $R'=2$,即是说,三相区和两相区以面接触。注意,当讨论截面相区邻接关系时,由于相图的维数减少1,相应的接触维数也减少1,例如在截面上三相区和两相区以线接触,三相区和单相区以点接

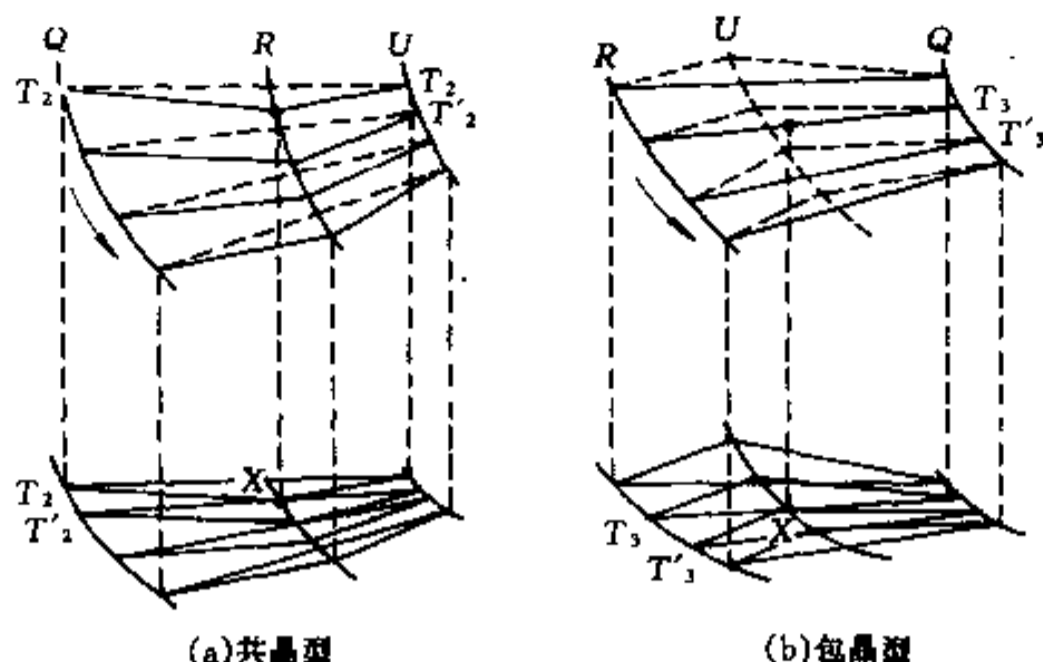


图 3-22 两种类型三相空间及其投影图(箭头方向是降温方向)

触。

3.3.4.2 截面图和投影图

三相区在恒温截面上一定是一个连结三角形,3个顶点是3个平衡相的成分点,因而可以用重心规则求处于三相平衡体系中3个相的相对量。根据邻接规律,三角形3个边各邻接一个两相区。图 3-23 表示三相区的一个恒温截面。

连结三角形顶点的单相区的相线必须遵从“外延规则”:在顶点上两条相线外延一定同时落入三相区(例如图 3-23 中的 R 相)或者同时落在三相区之外(例如图 3-23 中的 U 和 Q 相),并且两外延线的夹角一定小于 180° 。违背这一规则的相图是不正确的。

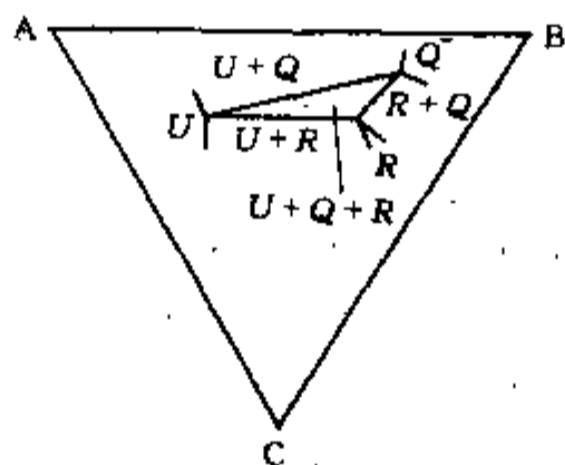


图 3-23 恒温截面上的三相区及其邻接区域

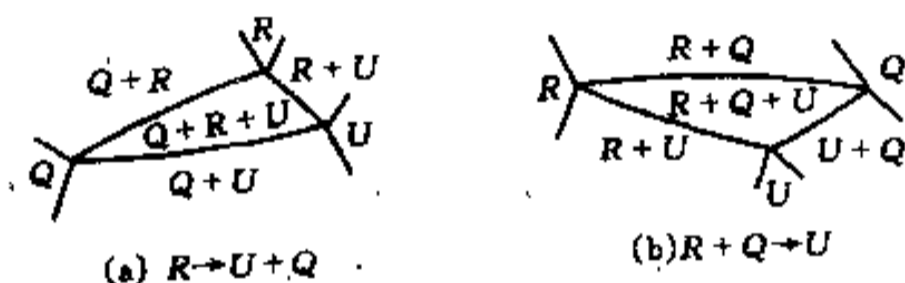


图 3-24 垂直截面上的三相区及其邻接区域

在垂直截面上,如果截面截过三相区所有的3个面,那么,三相区在截面上也表现为1个三角形。但它和恒温截面的三角形不同,这个三角形一般是曲边三角形。对于共晶型三相区,因为中间那根相线的空间位置比两旁的高,所以曲边三角形顶点朝上(图 3-24(a))。包晶型三相区中间那根相线的空间位置比两旁的低,所以曲边三角形顶点朝下(图 3-24(b))。这是从垂直截面判别三相反应类型的判据。如果垂直截面只截过三相区的2个面,截面上的三相区不是三角形,这样就不能从垂直截面判别三相反应类型。图 3-24 给出在垂直截面上三相区及其邻接区域的一般情况示意图。

三相区投影就是3根相线的投影。投影图上两两相线构成三相区3个面的投影,这3个投影面中一定有2个而和另一个而重叠(图 3-22)。

3.3.4.3 切线规则

共晶反应是在一个温度范围内进行的,在每一个温度析出的相的成分不同,各相的相对

量不同。切线规则是确定共晶型反应在某一温度瞬间所析出的 2 个相组成的体系的成分。从而根据杠杆规则可确定析出两相的相对比例。如图 3-25 表示 U 、 R 、 V 3 根三相平衡相线投影。在 T_0 温度时连结三角形是 $\triangle UMV$, R 相成分是 R 相线上的 M 点, 降温时, 这个成分的 R 相析出 U 相和 V 相。 R 相的成分沿 R 相线向低温移动, 当到达 T_1 温度时, 连结三角形为 $\triangle U'M'V'$ 。根据杠杆规则, 在 $T_0 \sim T_1$ 温度间隔析出的 $(U+V)$ 混合物的整体成分应是 $M'M$ 线和 $U'V'$ 线的交点 s 。根据 s 点可按

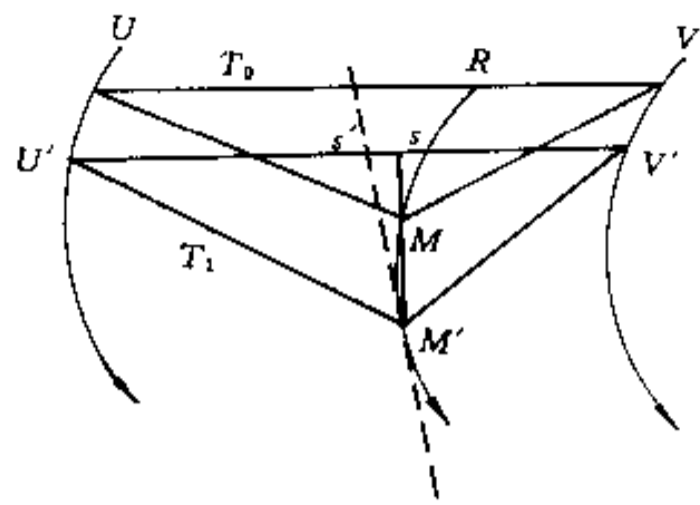


图 3-25 切线规则的示意图

杠杆规则在 $U'V'$ 线上确定 U 相和 V 相的比例。如果缩小温度间隔, 使 T_0 和 T_1 之间的温度间隔 ΔT 减小, 在极限情况 $\Delta T \rightarrow 0$ 时, 则 MM' 割线变成过 M' 点的切线。切线和该温度的连接三角形底边交于 s' 点, s' 点的成分就是在 T_1 温度下反应相析出的共晶混合物的成分。这种用作切线的方法获得某一温度下析出共晶物成分以及共晶物中两相相对量的规则称为切线规则。

3.3.4.4 含有三相区的三元相图简例

图 3-26 和图 3-27 分别给出包含 1 个共晶型反应和包含 1 个包晶型反应的 A-B-C 三元系恒压相图。在图 3-26 中, A-C 二元系是固、液相完全互溶的。A-B 和 B-C 二元系都是液态完全互溶、固态有限溶解并包含 1 个共晶反应的。如果不看 A-B-C 三元相图的 3 个二元系, 三元相图空间只有三相平衡的 3 根相线(图 3-26 中 3、4 和 5 线)构成。由于 A-B 和 B-C 2 个二元系的三相反应是同 1 个三相反应, $L \rightarrow \alpha + \beta$, 所以它们在空间发展连成同 1 个三相区。三相区由 3 根相线组成的面围成, 但是这个三相区空间在两侧二元系上收缩为 1 条水平线。三相区和 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 和 $\alpha+\beta$ 等 3 个两相区邻接。 $L+\alpha$ 两相平衡共轭面是 α 相的液相面(19、21、20 和 4 线围成的面)和 α 相的固相面(9、16、8 和 3 线围成的面), 这 2 个面分别和二元系的 $L+\alpha$ 两相平衡的共轭线连接。 $L+\alpha$ 两相区在三维相图中终止于 $L+\alpha+\beta$ 三相区的 1 个面上(1、2、3 和 4 线围成的面)。 $L+\beta$ 两相平衡共轭面是 β 相的液相面(17、18 和 4 线围成的面)和 β 相的固相面(5、6 和 7 线围成的面), 这 2 个面也分别和二元系的 $L+\beta$ 两相平衡的共轭线连接。 $L+\beta$ 两相区在三维相图中终止于 $L+\alpha+\beta$ 三相区的 1 个面上(1、4、2 和 5 线围成的面)。 $\alpha+\beta$ 两相平衡共轭面是 2 个面态溶解度面(12、3、13 和 15 线围成的面以及 10、14、11 和 5 线围成的面), 它们和二元系的固态溶解度共轭线连接。 $\alpha+\beta$ 两相区在三维相图中开始于 $L+\alpha+\beta$ 三相区的 1 个面(1、3、2 和 5 线围成的面), 而终止于相图的底面。 2 个液相面以上的空间是 L 相单相区。 α 相的固相面和 α 相的溶解度面左侧的空间是 α 相单相区。 β 相的固相面和 β 相的溶解度曲面右侧的空间是 β 相单相区。为了便于大家对相图的了解, 把 3-26 相图中各个相区拆开表示于图 3-28 中。

在图 3-27 中, A-C 二元系是固、液相完全互溶的。A-B 和 B-C 是液态完全互溶、固态有限溶解并包含一个包晶反应。同样, 如果不看 A-B-C 三元相图的 3 个二元系, A-B-C 三元相图的空间只有 3 根三相平衡相线。相图的具体结构以及相区关系可自行分析, 不再详细讨论。

图 3-29 给出图 3-26 相图的一些恒温截面。图 3-30 给出图 3-27 相图的一些恒温截面。

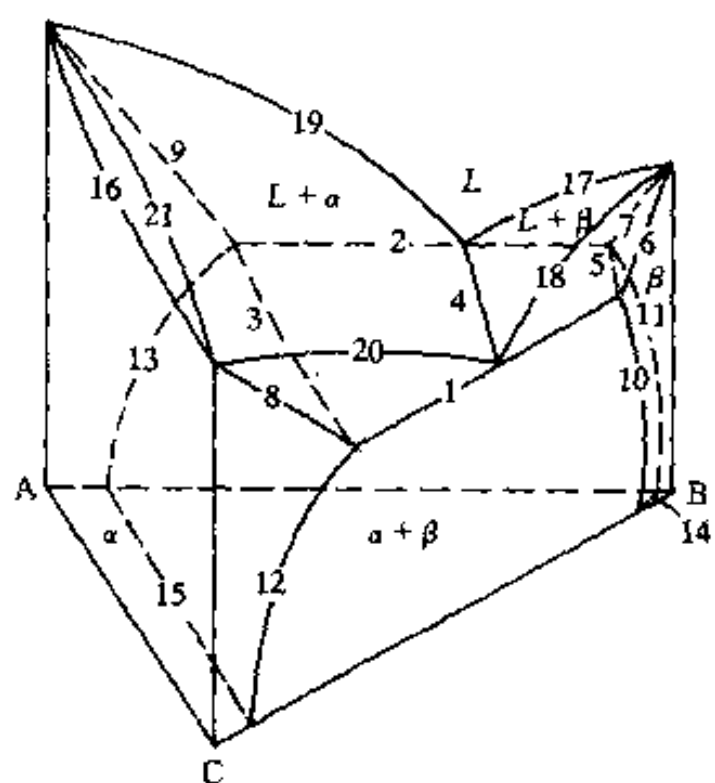


图 3-26 含有 1 个共晶三相区的三元相图

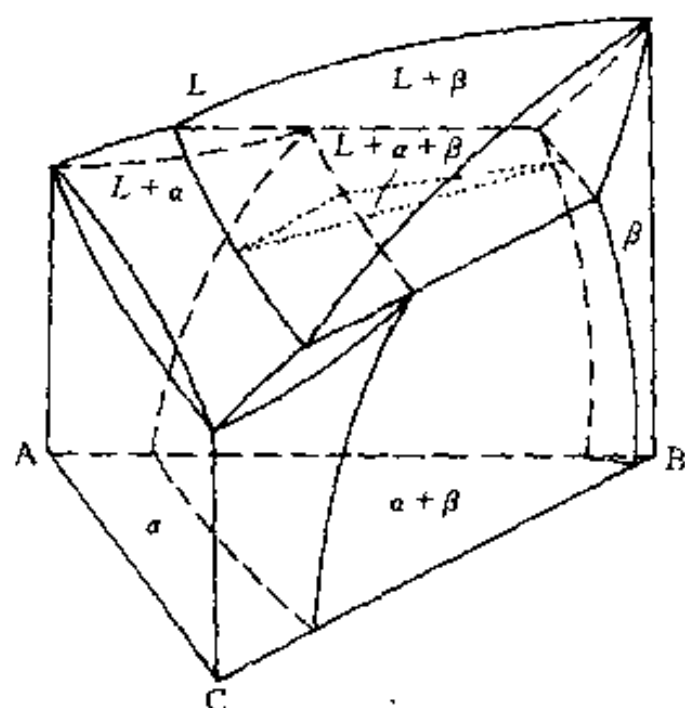


图 3-27 含有 1 个包晶二相区的三元相图

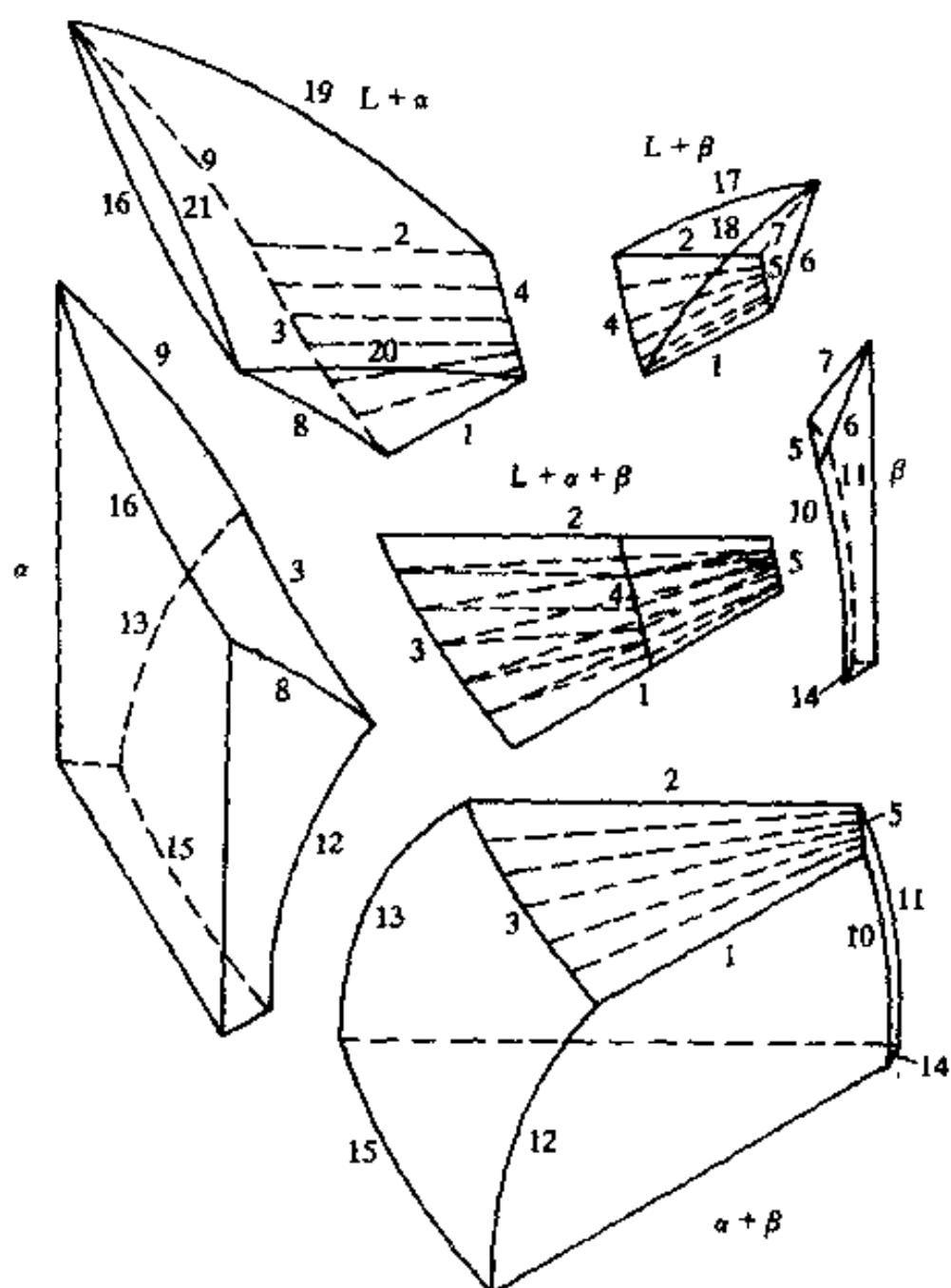


图 3-28 图 3-26 的三元系相图各相区拆开的示意图

应注意到恒温截面上的三相区是 1 个直边三角形。

图 3-31(a)和(b)分别给出图 3-26 相图及图 3-27 的 1 个垂直截面。这 2 个垂直截面都和三相区的 3 个面截过,所以,根据截面上的三相区形状可以清楚地判别三相反应的类型。

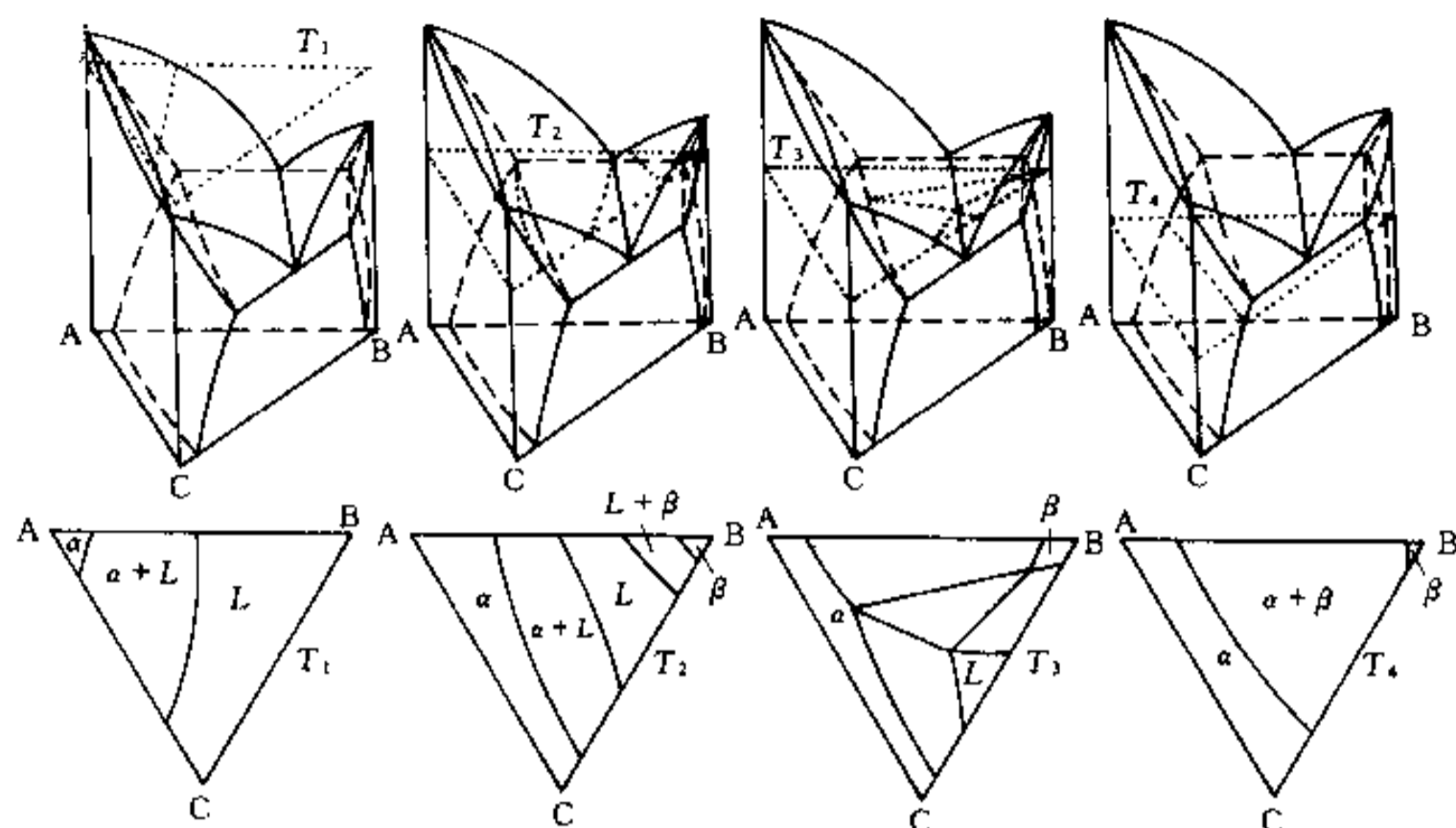


图 3-29 图 3-26 相图的一些恒温截面

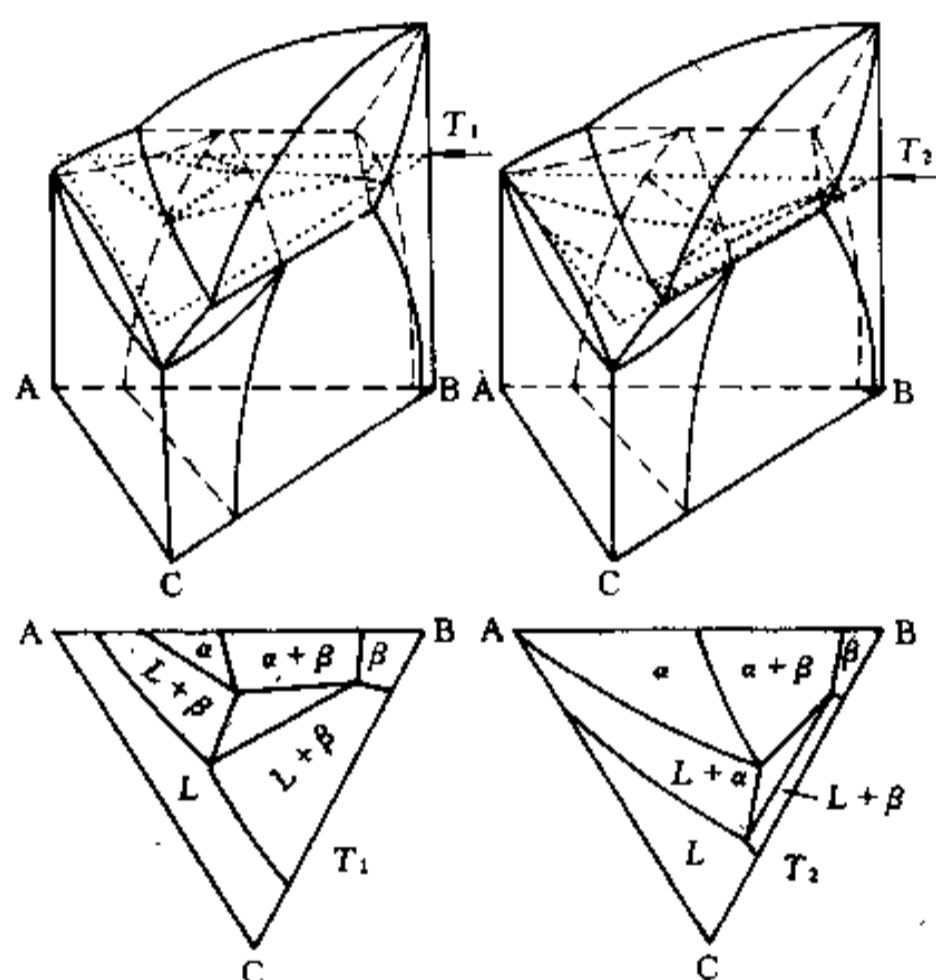


图 3-30 图 3-27 相图的一些恒温截面

图 3-32(a)和(b)分别给出图 3-26 及图 3-27 相图的投影图。因为这 2 个相图的三元空间中只有 3 根三相平衡相线,所以在投影图上除了三角形的 3 个边外,也只有 3 根线。投影图上另外 2 条虚线实际上是相图在投影面所在温度的恒温截面。投影图看来虽然简单,但它包含了相图中全部相面。例如图 3-32(a)中 $A\alpha\alpha'CA$ 面以及 $ALL'CA$ 面分别是 α 相的固相面和液相面的投影; $B\beta\beta'B$ 以及 $BLL'B$ 分别是 β 相的面相面和液相面的投影; $\alpha LL' \alpha'$ 、 $L\beta\beta' L' L$ 和 $\alpha\beta\beta' \alpha'$ 是围成三相区 3 个面的投影; $maa' m' m$ 和 $\beta nn' \beta' \beta$ 是 α 相和 β 相的固态溶解度面。对照图 3-27,读者可自行分析图 3-32(b)的投影图。

3.3.4.5 利用投影图分析体系变温过程发生的反应

因为投影图已包含了三维相图中的全部相面,如果体系成分确定了,就可知道体系成分

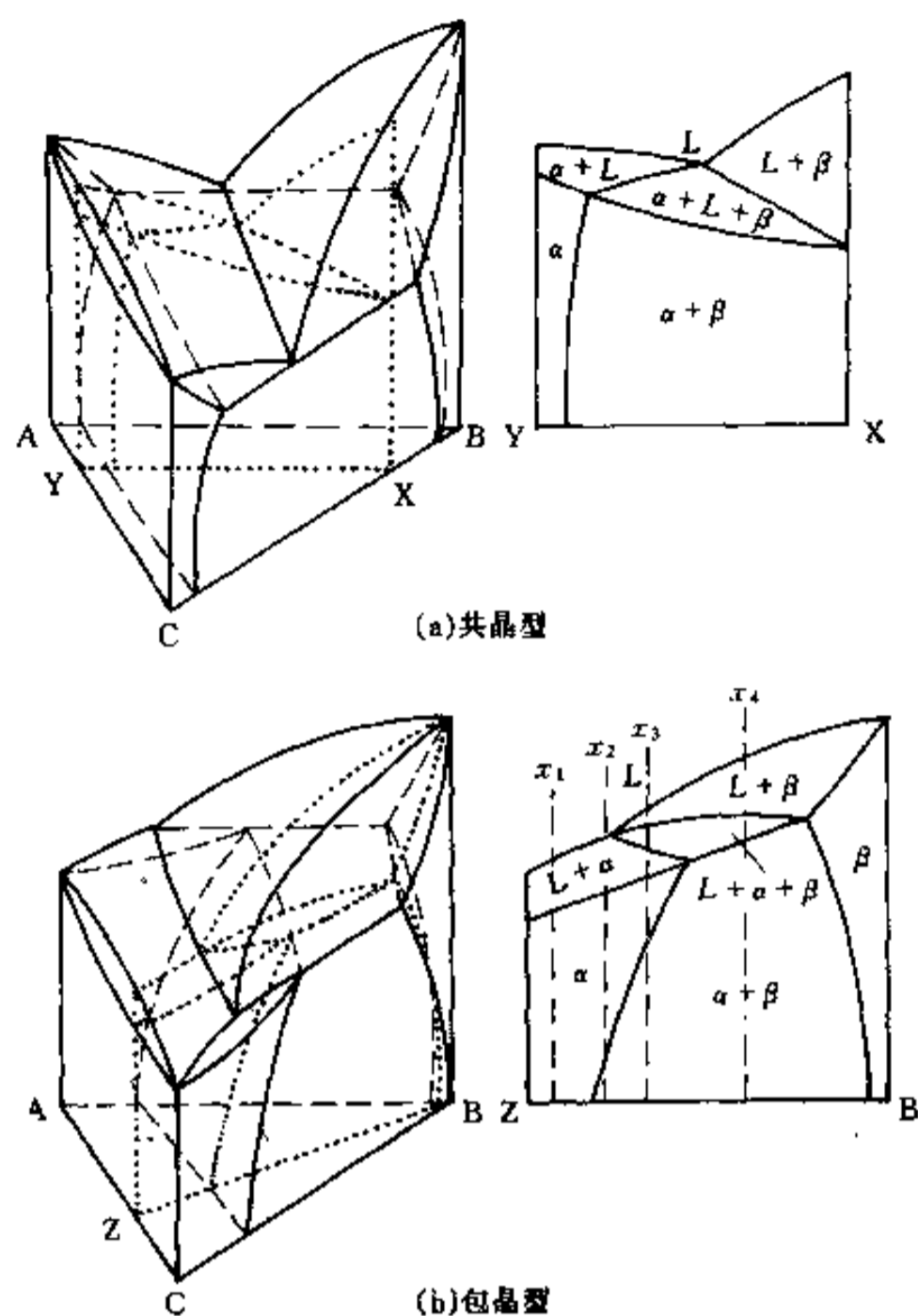


图 3-31 图 3-26 及图 3-27 相图的一个垂直截面

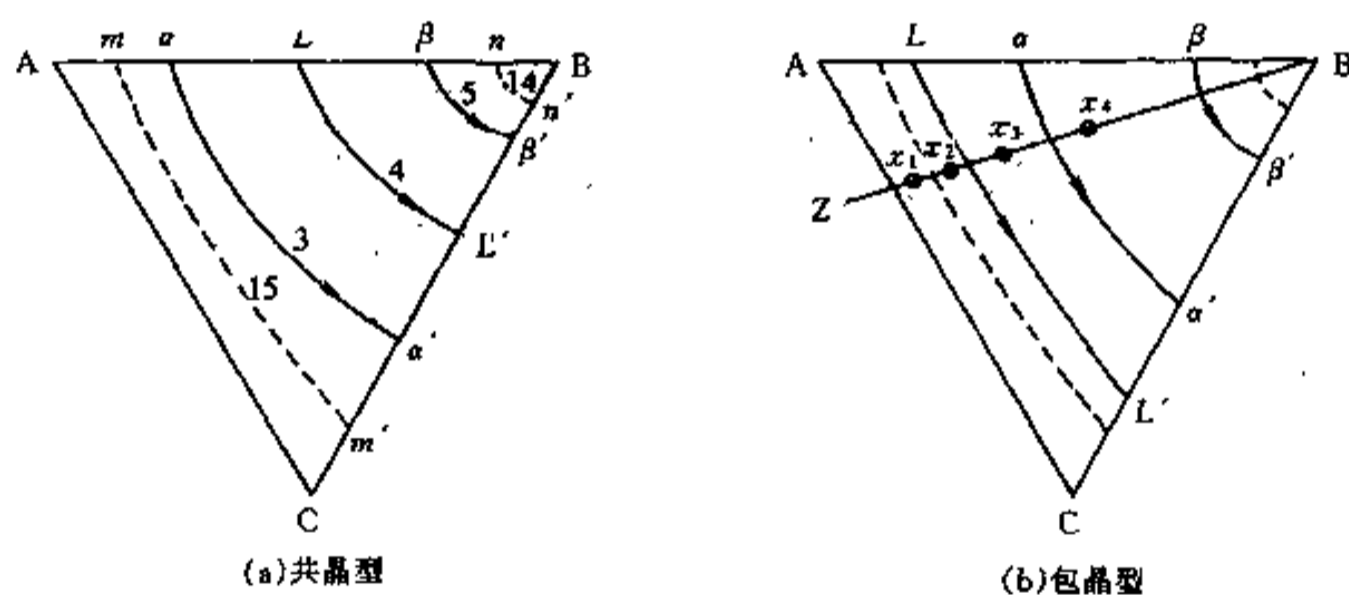


图 3-32 图 3-26 及图 3-27 相图的投影图

点和哪一些相面投影重叠,也即知道体系在变温过程会和哪一些相面相遇。体系在变温过程每遇到一个相面,必然伴随从一个相区转移到另一个相区。所以,当了解了各相区在空间的相对位置后,就可以知道体系在变温过程中发生的反应以及反应的顺序。

例如图 3-32(b)的 x_1 成分体系,这个成分和 α 相的液相面以及 α 相的固相面投影重叠。体系 x_1 从高温冷却下来必和这 2 个面相遇,根据空间结构可知,它首先遇到液相面,于是进入两相区,发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应,后来又和固相面相遇,离开两相区将以 α 单相保持到室温。又例如图 3-32(b)的 x_2 成分体系,这个成分点除了和体系 x_1 发生相同的反应以外,在较低温度

时体系穿过固态溶解度面,从 α 单相区进入 $\beta+\alpha$ 两相区,这时过饱和 α 相析出 β 相。又如图3-32(b)的 x_3 成分体系,这个成分点和 β 相的液相面投影重叠,三相区的2个面投影重叠,还和 α 相的固相面以及 α 相固态溶解度面投影重叠。体系从高温冷却下来首先和液相面相遇,进入两相区,发生 $L\rightarrow\beta$ 反应。从两相区继续冷却,一般可能有两个去向:进入单相区或三相区。但是现在成分点并没有和 β 相的固相面重叠,所以不会进入单相区而是进入三相区,发生 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 包晶反应,三相反应之后进入 $L+\alpha$ 两相区,然后又和 α 相的固相面相遇进入单相 α 区,最后又遇 α 相固态溶解度曲面,最终包含 $\alpha+\beta$ 两相。再例如图3-32(b)的 x_4 成分体系,这个成分的体系冷却时的变化和 x_3 成分体系几乎完全一样,仅是最后离开三相区进入 $\alpha+\beta$ 两相区,然后这个两相区保持到低温。为了更易于了解上面的论述,上面讨论的几个体系的成分点,相应地也在图3-31(b)的垂直截面上标出。在垂直截面上能更清楚地看清变温过程遇到的反应,并且可以确切地知道反应发生的温度。但是,一定要注意,一般不能在垂直截面上确定多相平衡时的平衡相成分。

3.3.5 四相平衡

以 R, Q, U 和 V 表示参与四相平衡的4个相,按冷却过程发生的反应看,4个相参与反应的类型只可能有三类:(1)由1个相反应生成3个相 $R\rightarrow Q+U+V$,称为共晶型四相反应,这类四相平衡称为第一类四相平衡;(2)由2个相反应生成另2个相 $R+Q\rightarrow U+V$,称为准包晶(Quasi-peritectic)型反应,这类四相平衡称为第二类四相平衡;(3)由3个相反应生成第四个相 $R+Q+U\rightarrow V$,称为包晶型反应,这类四相平衡称为第三类四相平衡。这三类不同的反应,在相图中表现不同的结构特点。

3.3.5.1 在三维相图中四相平衡的空间结构

四相平衡时($\phi=4, F=0$),自由变数为零。即在面定温度发生四相平衡,平衡相的成分也是固定的。因此,四相平衡是由同一个恒温截面上4个平衡相的成分点组成的。这4个点围成的面积是四相区,在这个区内的体系经过四相平衡温度时都会发生四相反应。由1个固定成分体系分成4个不同成分(平衡相成分)的部分,不可能求得这4个部分的相对量的确定解,所以,参与四相平衡的各相的相对量是不确定的。

四相区的空间结构是简单的,它只是1个恒温面。不同类型的四相平衡,平衡相成分点的相对位置是不同的。为了容易理解在相图中各类四相平衡的结构,首先讨论四相平衡区和其它相区的一般邻接规律:(1)四相区的4个点是4个平衡相的成分点,所以这4个点必和单相区连结,即四相平面和4个单相区以点接触;(2)4个平衡相两两必然平衡,所以,4个点两两连线必然是两相区的连接线,这样的线有6根,即四相平面和6个两相区连接,以线接触。(3)4个平衡相中任意3个也是互相平衡的,所以,四个点的任3点连成的三角形必是三相区的连结三角形。这样的三角形有4个,即四相平面和4个三相区连结,以面接触。上面的论述和式(3-10)的邻接规则是一致的。若从单相区进入四相区,没有相消失, $D^-=0$,但新出现了3个相, $D^+=3$,三维相图 $R=3$,故 $R'=0$,即单相区和四相区以点接触。若从两相区进入四相区,没有相的消失, $D^-=0$,但出现了2个新相, $D^+=2$ 平衡,三维相图 $R=3$,故 $R'=1$,即两相区和四相区以线接触。若从三相区进入四相区,没有相消失, $D^-=0$,出现一个新相 $D^+=1$,三维相图 $R=3$,故 $R'=2$,即三相区和四相区以面接触。

四相区和它所邻接的4个单相区,6个两相区、4个三相区的相对位置不同面构成了不同类型的四相平衡。最重要的邻接关系是三相区和四相平面的邻接关系,因为这个关系确定

了,其它相区的关系也随之确定。4个三相区与四相平面的邻接关系有三种:(1)四相平面是1个三角形,4个平衡相的成分点分别处在三角形3个顶点以及三角形内1个点上。在四相平面之上(高温部分)邻接3个三相区,它们是四相平面中的成分点和四相平面三角形3个顶点连成的3个三角形。在四相平面之下(低温部分)邻接1个三相区,它与四相平面三角形重合。具有这种邻接关系的四相区所代表的四相平衡为第一类四相平衡,它的空间结构示意图如图3-33(a)所示。(2)四相平面是1个四边形,在四相平面上下各邻接2个三相区,它们分别是由四相平面四边形2个对角线所分割成的2个连结三角形。具有这种邻接关系的四相区所代表的四相平衡为第二类四相平衡,它的空间结构如图3-33(b)所示。(3)四相平面是1个三角形,四相平衡成分点分别处在四相平面顶点以及三角形以内的1个点上。在四相平面之上邻接1个三相区,它就是三相平面三角形。在四相平面以下邻接3个三相区,它们是由四相平面三角形中的成分点和四相平面三角形3个顶点连成的3个三角形。具有这种邻接关系的四相区所代表的四相平衡为第三类四相平衡,它的空间结构如图3-33(c)所示。

四相平衡平面和4个三相区相接,而每一个三相区都有3根相线,因而四相平面必和12根相线相接,每一个平衡相成分点分别和3根相线连接。根据上述的四相平面和三相区连接的规律,3种类型的四相平面所连接的12根线的相对位置和温度走向如图3-34所示。图中箭头方向表示相线从高温到低温的方向。

上面介绍了三类四相平面和其它相区的邻接关系,但还没有说明它们为什么对应上面所说的3种四相反应类型。下面从某些特殊成分的体系经过四相平衡温度时发生的变化来说明。我们讨论四相平衡温度上和四相平衡温度下一个间隔为无限小的温度,讨论在这2个温度下存在的相及其相对量。如果某一相通过四相平衡温度后其相对量减少了,那么它一定是反应相;反之,相对量增加的相就是生成相。由于讨论的温度间隔很小,所以这2个温度截面都用四相平面来近似。

对于上述的第一种四相区空间结构,在四相平面范围内任选一个成分为 X 的体系,如图3-35(a)所示。在四相平衡温度 T_E 以上无限小温度间隔 ΔT ,即 $T_E + \Delta T$ 时,存在 $R + U + Q$ 三相平衡;但在 $T_E - \Delta T$ 温度却存在 $U + V + Q$ 三相平衡。经过四相温度后 R 相消失了,它一定是反应相。 V 相是新出现的,它一定是生成相。在 $T_E + \Delta T$ 温度, U 和 V 相的相对量近似为(见图3-35a)

$$A^U \% = \frac{\overline{Xu_1}}{\overline{Uu_1}} 100\%$$

$$A^V \% = \frac{\overline{Xq_1}}{\overline{Qq_1}} 100\%$$

稍低于四相平衡温度的温度 $T_E - \Delta T$, U 和 V 相的相对量近似为

$$(A^U \%)' = \frac{\overline{Xu_2}}{\overline{Uu_2}} 100\%$$

$$(A^V \%)' = \frac{\overline{Xq_2}}{\overline{Qq_2}} 100\%$$

显然 $(A^U \%)' > A^U \%$, $(A^V \%)' > A^V \%$,说明这2个相都有生成相,所以这种四相反应是 $R \rightarrow U + V + Q$ 。四相平面范围内任一个成分体系,都可以按类似的方式证明有这种反应。因而,这类四相空间确实属于第一类四相平衡的空间结构。

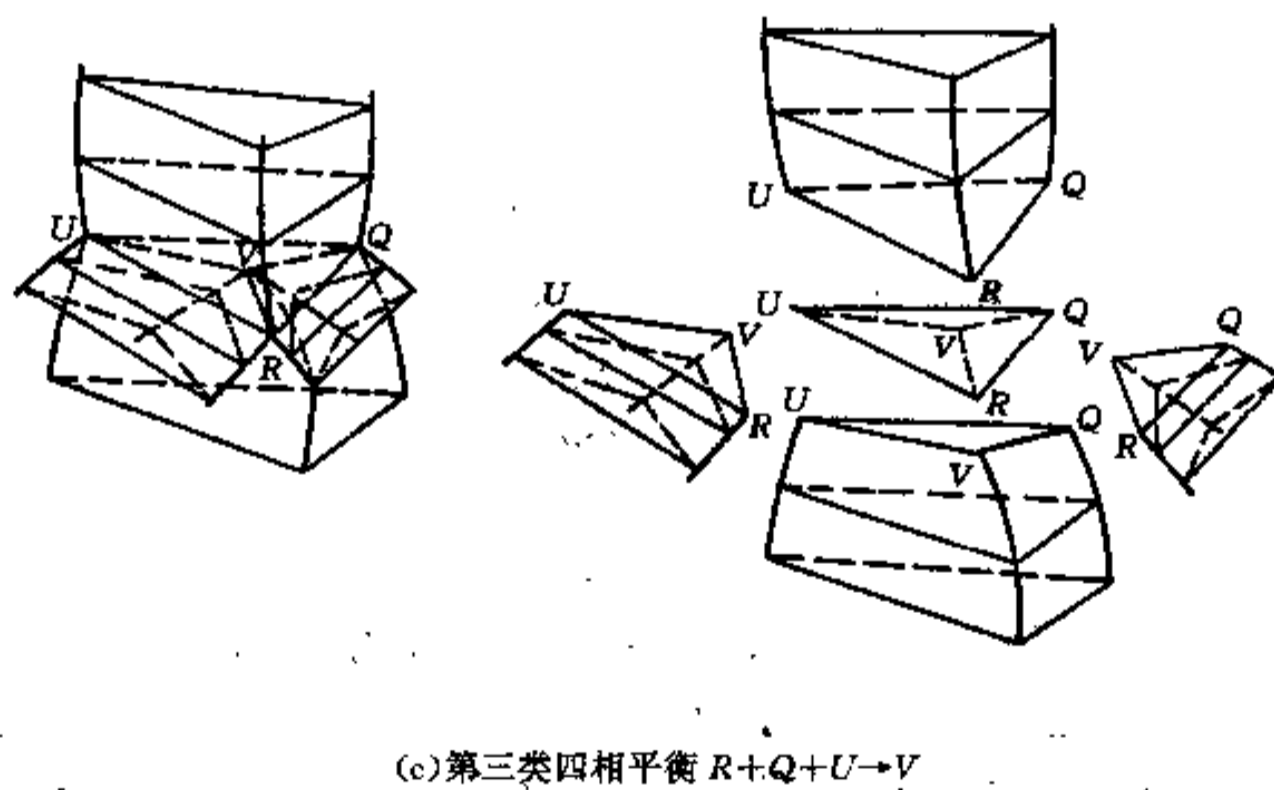
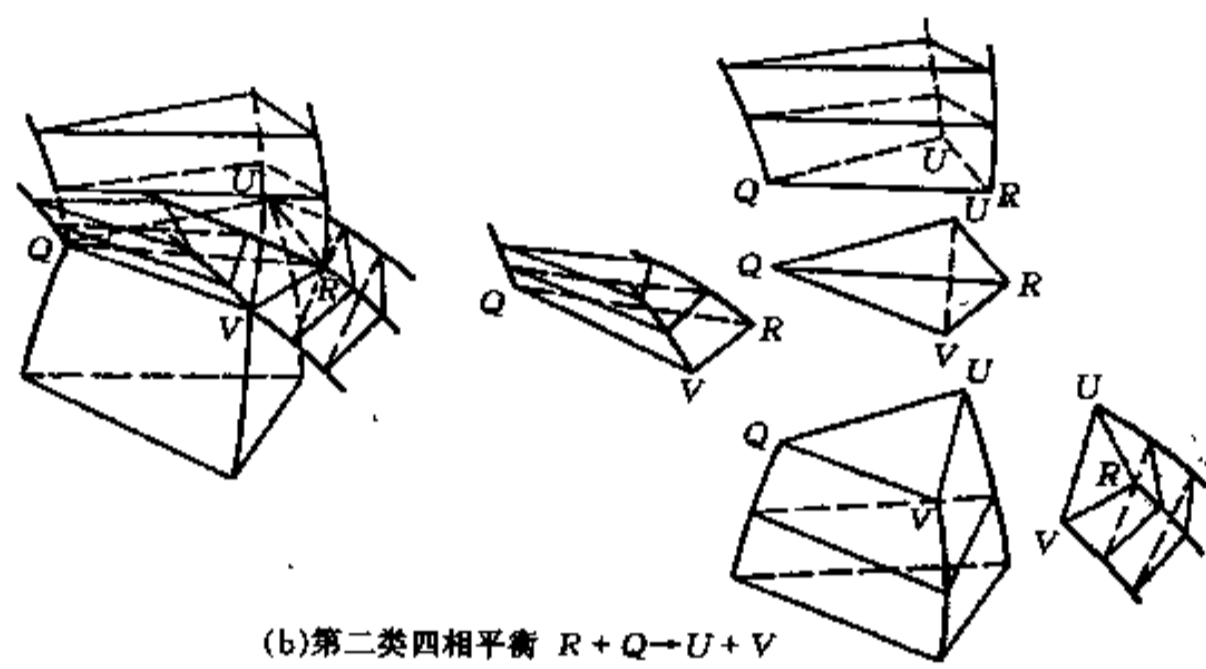
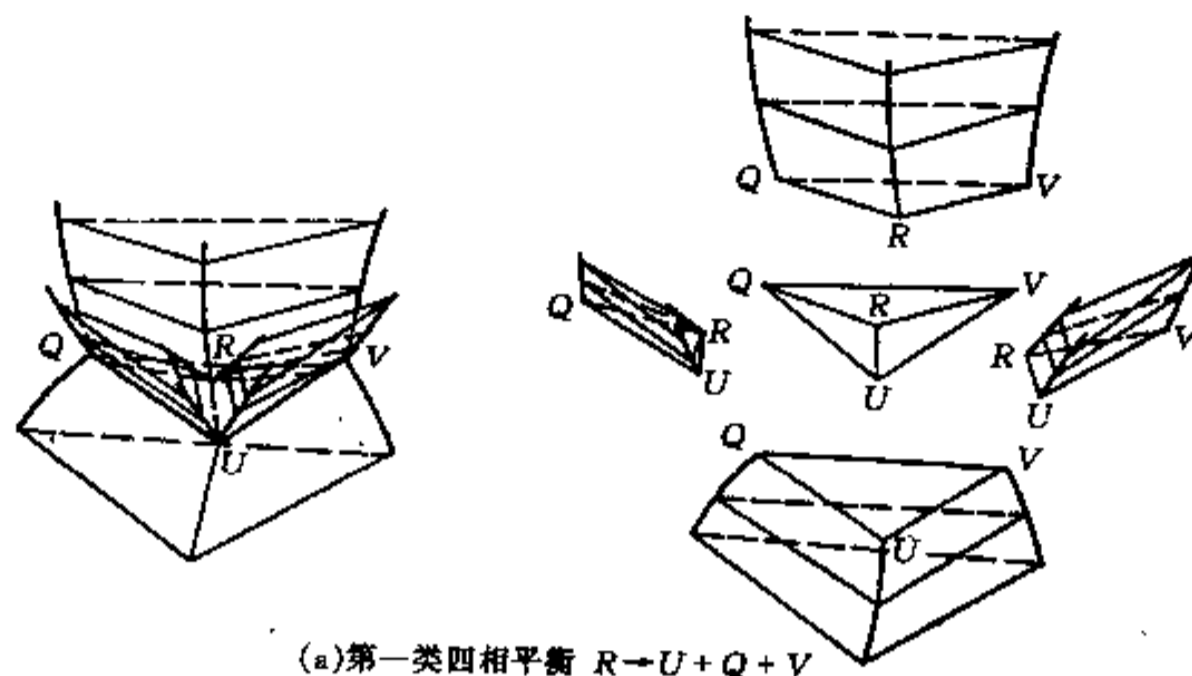


图 3-33 三类四相平衡平面及其邻接的相区的邻接关系

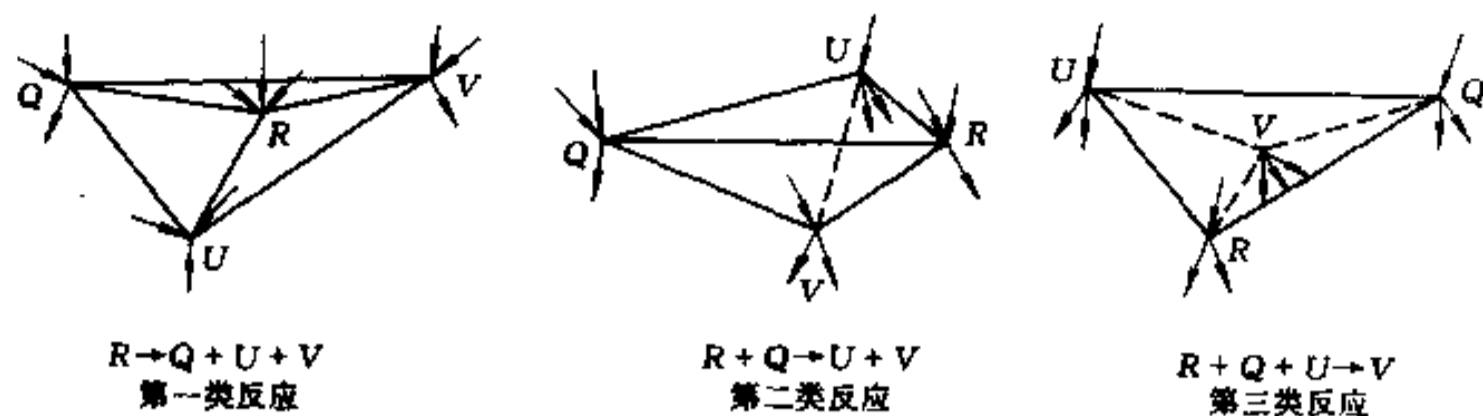


图 3-34 四相平面所连接的 12 根相线的温度走向，
箭头方向指向低温

对于上述的第二种四相区空间结构，在四相平衡温度之上有 $Q+U+R$ 以及 $Q+V+R$ 2 个三相区；在四相平衡温度之下有 $Q+U+V$ 以及 $U+V+R$ 2 个三相区。在四相平面范围任选一个 X 成分体系(图 3-35(b))。在四相平衡温度 T_p 以上无限小温度间隔 ΔT ，即 $T_p + \Delta T$ 时，存在 $R+Q+U$ 三相平衡；在 $T_p - \Delta T$ 温度存在 $Q+U+V$ 三相平衡。经过四相平衡温度 T_p 后， R 相消失，出现了 V 相，所以 R 相一定是反应相， V 相一定是生成相。在 $T_p + \Delta T$ 温度， U 和 Q 相的相对量近似为(见图 3-35(b))

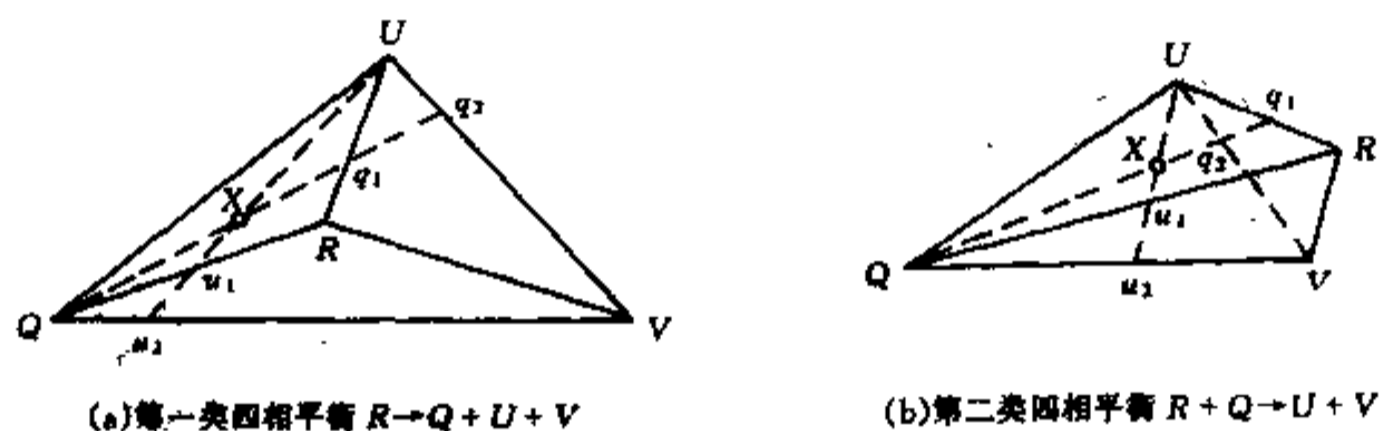


图 3-35 四相平衡类型的说明

$$A^U \% = \frac{\overline{Xu_1}}{\overline{Uu_1}} 100\%$$

$$A^Q \% = \frac{\overline{Xq_1}}{\overline{Qq_1}} 100\%$$

稍低于 T_p 温度 $T_p - \Delta T$ ， U 和 Q 相的相对量近似为

$$(A^U \%)' = \frac{\overline{Xu_2}}{\overline{Uu_2}} 100\%$$

$$(A^Q \%)' = \frac{\overline{Xq_2}}{\overline{Qq_2}} 100\%$$

显然， $(A^U \%)' > A^U \%$ ， $(A^Q \%)' < A^Q \%$ ，说明前者是生成相，后者是反应相，所以这种四相反应是 $R+Q \rightarrow U+V$ 。在四相平面范围内任一成分体系都可以用类似的方法证明有这种反应，因而这类四相空间结构确属第二类四相平衡的空间结构。这类四相平衡平面是 1 个四边形，四边形 2 条对角线所连结的 2 个两相是分别是 2 个反应相和 2 个生成相。对于第三类四相平衡不再说明，读者可以自行证明。

综合上面的讨论，把各类四相平衡的四相区的邻接关系列于表 3-1 中。

表 3-1 四相平面和与它相邻的相区间的关系

接触相区的类别	接触方式	接触相区数目	接触相区的名称 ^①	相 区 的 位 置 ^②	
单相	点接触	4	R、Q、U、V	第一类($R \rightarrow Q+U+V$)	R 相区在四相平面之上
				第二类($R+Q \rightarrow U+V$)	
				第三类($R+Q+U \rightarrow V$)	V 相区在四相平面之下
两相	线接触	6	RQ、RU、RV、UQ、UV、QV	第一类($R \rightarrow Q+U+V$)	(R+Q)、(R+U)、(R+V)相区在四相平面之上
				第二类($R+Q \rightarrow U+V$)	(R+Q)、(U+V)相区分别在四相平面之上和之下
				第三类($R+Q+U \rightarrow V$)	(U+V)、(R+V)、(Q+V)相区在四相平面之下
三相	面接触	4	RQV、RUV、RQU、UVQ	第一类($R \rightarrow Q+U+V$)	(R+Q+V)、(R+Q+U)、(R+U+V)相区在四相平面之上(U+Q+V)在四相平面之下
				第二类($R+Q \rightarrow U+V$)	(R+Q+U)、(R+Q+V)相区在四相平面之上
				第三类($R+Q+U \rightarrow V$)	(R+U+V)、(Q+U+V)相区在四相平面之下

① 4 个相名称为 R、Q、U、V。

② 这里的位置主要考虑在四相平面的之上、下的相区，在旁边的相区并未计入内。

3.3.5.2 截面图和投影图

四相平衡的温度是固定的，只有在四相平衡温度的恒温截面才可能截出四相区，这个四相区就是四相平面。在四相平面的各顶点各邻接 1 个单相区。这类截面是简单的，一般很少给出这种截面。为了进一步了解相图在四相平衡附近的结构，讨论四相平衡附近温度的恒温截面是很有必要的。图 3-36 给出在稍高于和稍低于四相平衡温度的恒温截面。对于第一类四相平衡，在稍高于四相平衡温度的恒温截面截出 3 个三相区，3 个三相区所共有的那个相的相区处在中间，这个相是四相反应的反应相，余下的 3 个相是生成相。在稍低于四相平衡温度的恒温截面只截出 1 个三相区，这 3 个相是生成相。对于第二类四相平衡，在稍高于四相平衡温度的恒温截面截出 2 个三相区，2 个三相区共有的那 2 个相是四相反应的反应相。在稍低于四相平衡温度的恒温截面也截出 2 个三相区，2 个三相区共有的那 2 个相是四相反应的生成相。对于第三类四相平衡，在稍高于四相平衡温度的恒温截面截出一个三相区，这 3 个相都有四相反应的反应相。在稍低于四相平衡温度的恒温截面截出 3 个三相区，3 个三相区共有的那个相区在中间，这个相是生成相。

在垂直截面上四相区是 1 条恒温线。如果截面截过所有的 4 个三相区，那么，第一类四相平衡在四相区恒温线上有 3 个三相区，3 个三相区共有的那个相是反应相，在四相区恒温线下面有 1 个三相区，这 3 个相是生成相。对于第二类四相平衡，在四相区恒温线上下各有 2 个三相区，同时在四相区恒温线上、下各有 1 个两相区。上面两相区的 2 个相是反应相，下面两相区的 2 个相是生成相。对于第三类四相平衡，在四相区恒温线上有 1 个三相区，这 3 个相是反应相，在四相区恒温线下面有 3 个三相区，3 个三相区共有的那个相是生成相。

图 3-37 给出截过 4 个三相区的三类四相平衡的垂直截面。可以根据四相区平面和三相区的邻接情况判定四相反应的类型以及反应式。如果垂直截面未能同时截过 4 个三相区，不可能靠单一个垂直截面来判别四相反应的类型。

四相平面附近的结构是由 12 条相线构成，所以投影图上除了四相平面投影外就是

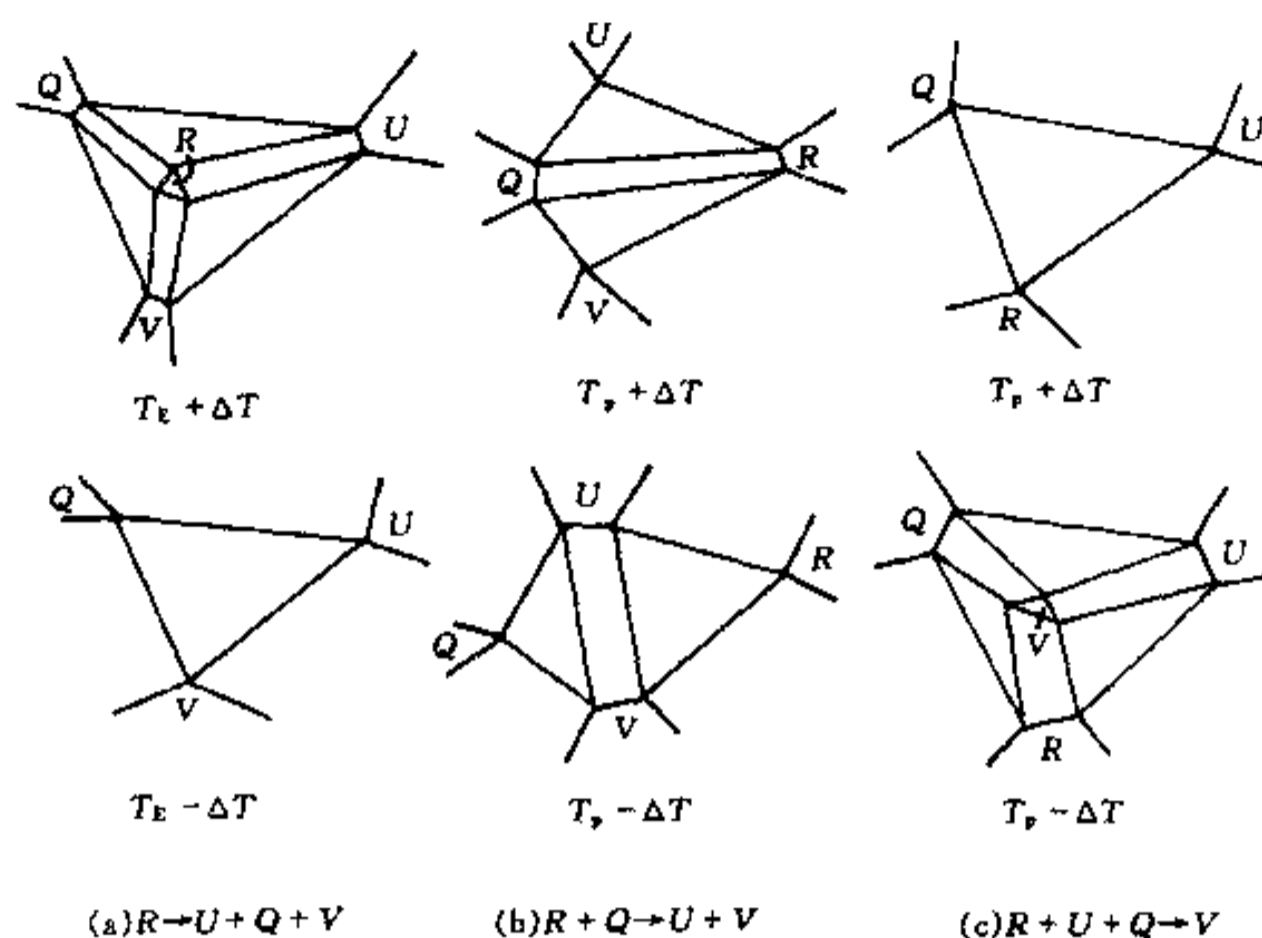


图 3-36 四相平衡温度上,下的恒温截面

(a)第一类四相平衡;(b)第二类四相平衡;(c)第三类四相平衡

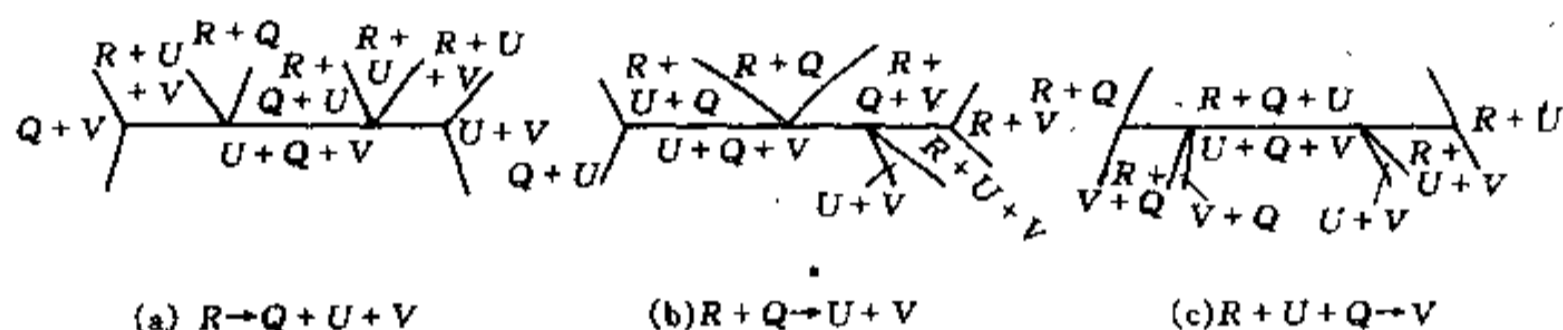


图 3-37 截过 4 个三相区(在四相区附近的)垂直截面

12 条相线的投影。图 3-38 给出三种类型四相平衡在四相区附近区域的投影图。图中的箭头表示沿相线的降温方向。

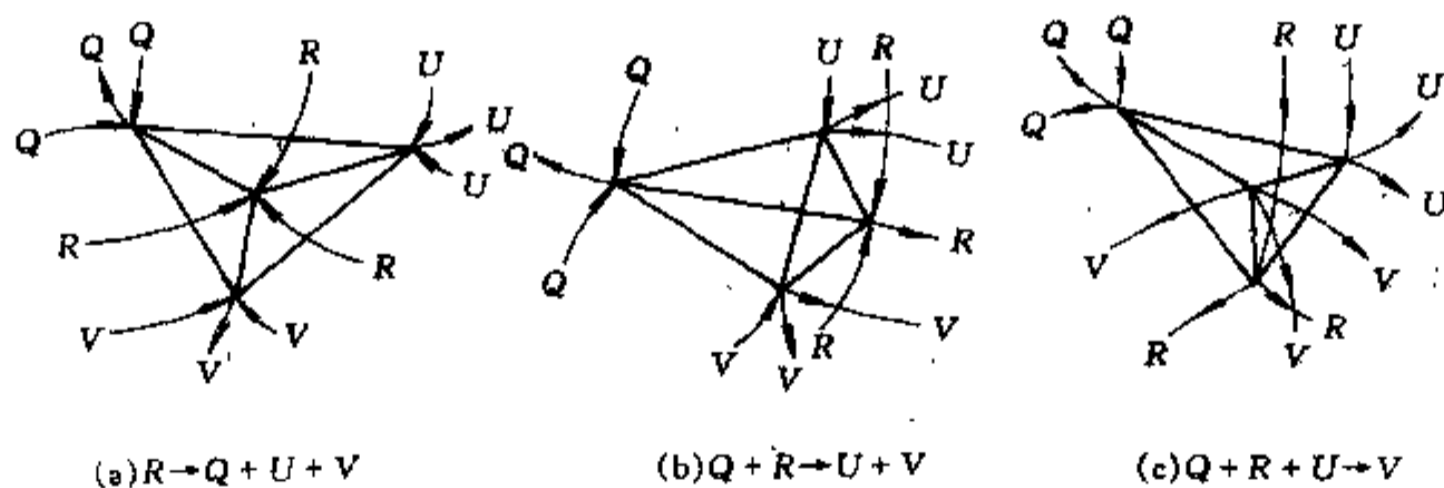


图 3-38 三种不同类型的四相平衡在四相区附近的投影图

如果参与反应的相有液相,则 12 根相线有 3 根是液相线。可以根据液相面投影在四相平衡温度附近的液相线温度走向来判别四相反应的类型和反应式。如果 3 根液相线都是降温汇聚到四相平衡温度,这是第一类四相反应。反应相是液相,3 个液相对应应的 3 个相都是生成相,如图 3-39(a)所示。如果有 2 根液相线降温汇聚到四相平衡温度,另一根线从四相平衡温度出发走向低温,这是第二类反应,反应相是液相以及由 2 根温度走向指向四相平衡

温度的液相线所构成的液相面对应的固相,其余 2 个液相面所对应的固相是生成相,如图 3-39(b)所示。如果有一根液相线从高温走来,另 2 个液相线从汇聚点走向低温,这是第三类四相反应。生成相是从汇聚点走向低温的 2 根液相线构成的液相面所对应的固相,反应相是其余 2 个液相面对应的固相和液相,如图 3-39(c)所示。这类规律也可以推广到不含液相的四相反应中。

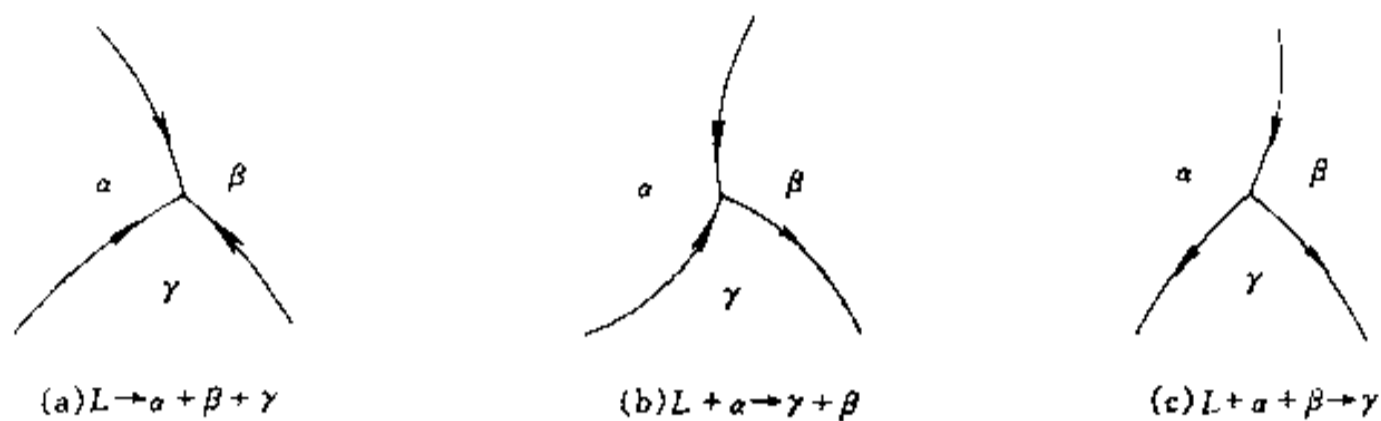


图 3-39 有液相参与反应的三种类型四相反应的 3 根液相线温度走向

3.3.5.3 含有四相区的三元相图简例

图 3-40、图 3-41 和图 3-42 分别给出含有第一类、第二类以及第三类四相反应的简单三元相图。为了更清楚地看清相图结构,把含有第二类四相反应的相图的相区拆开,画在图 3-43 上,这个图上每一条线的编号和图 3-41 的相同。

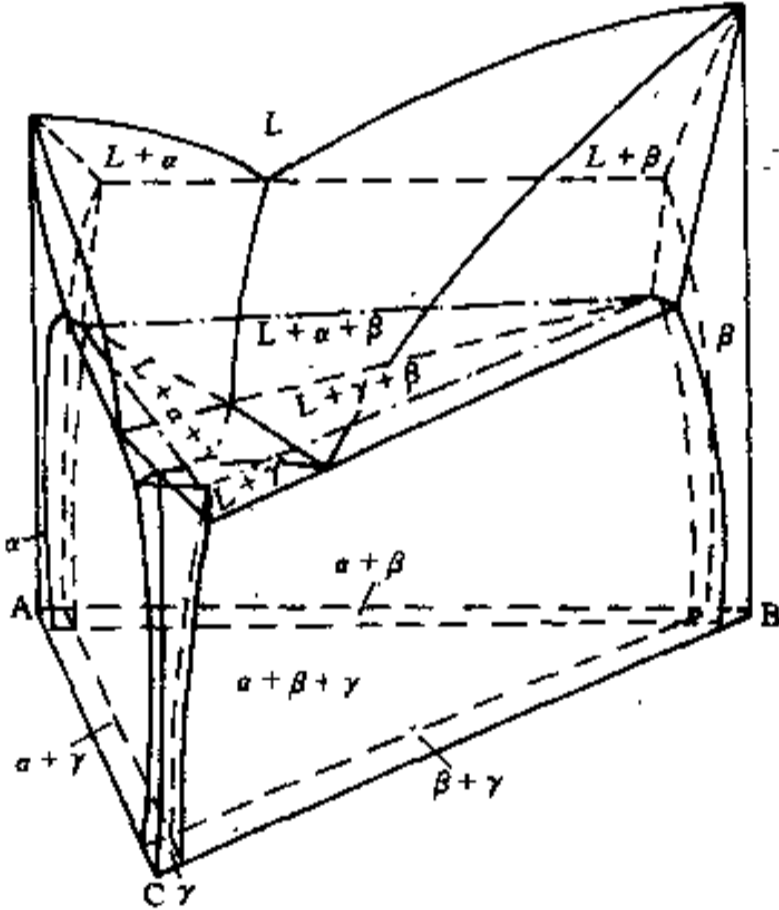


图 3-40 含有第一类四相反应
($L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$) 的三元相图

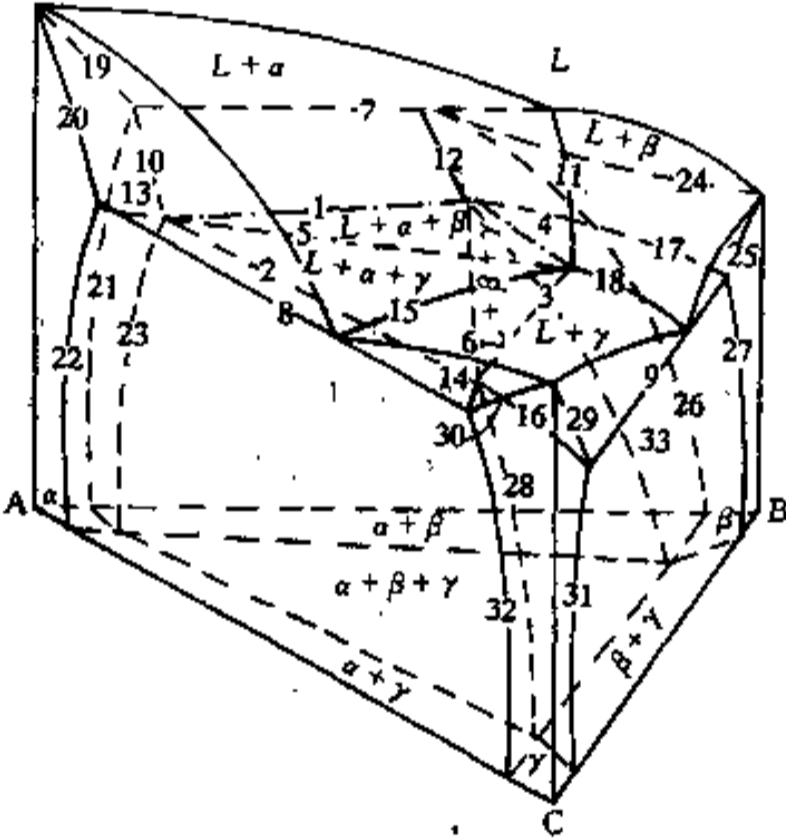


图 3-41 含有第二类四相反应
($L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$) 的三元相图

图 3-44(a)、图 3-45(a)和图 3-46(a)分别给出上面三个相图的投影图。这些投影图和图 3-38 基本上是相同的,其差别是这里的图多加了一个投影面温度下的恒温截面。根据前几节的讨论,这些投影图是易于分析的,这里不再详述。

3.3.5.4 根据投影图作出垂直截面的示意图

垂直截面在投影图上是一根直线。截面和相图空间的相面相截的线的投影,全部落在这根线上。在投影图上垂直截面的直线和某一相面投影重叠,反映截面在空间必和这个相面相

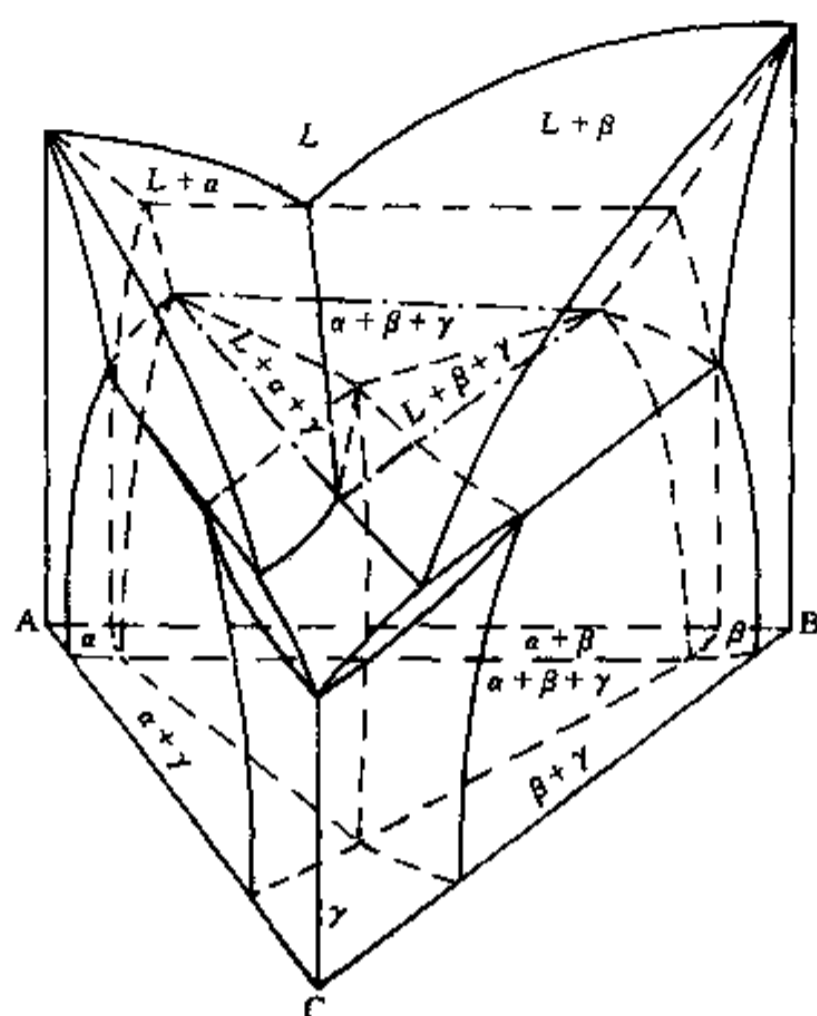


图 3-42 含有第三类四相反应($L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$)的三元相图

截,因而截面上相应有一根这个相面的截线。在投影图上垂直截面的直线和投影图上的相线相交,这些交点之间可能是截面和相面相截交线的投影。因为投影图包含了全部相图截线的投影,所以根据这些交点可以找到截面上全部相而截线的投影,再根据每一条截线的投影,可以作出垂直截面的示意图。在作图时,首先根据对投影图的认识,辨别哪些点之间的线段确是截面和相面相截的线的投影,然后把投影线回复为空间线段。这些线的成份位置可以由投影图上相应的交点位置准确地确定,但空间的位置(温度位置)却不能由投影图获得,所以,这些线的空间位置是不准确的。但是如果了解了各相面在空间的相对位置,也可以大体上定出截面上各条线的空间相对位置。从这点来看,我们获得的垂直截面是示意性的。当然,如果投影图中包含了相面的等温线投影,这就可以获得这个相面的温度信息,根据投影图就可以作出垂直截面和这个相而的交线的空间准确位置,从而作出准确的垂直截面。下面以几个例子来说明根据投影图作垂直截面示意图的方法。

图 3-44(a)中的 Y-Y' 截面。这个垂直截面的投影线和投影图相线交 5 个点,若包括 2 个二元系的交点则为 7 点,分别以 1~7 顺序给予标号,1—7 线是垂直截面与 α 液相面(AE₁EE₂A 面)交线的投影,在截面上这条交线应处在截面的最高位置;3—5 线是截面和四相平面的交线的投影,在截面上这条交线是 1 条水平线,位置在液相面以下;1—4 线和 1—3 线是截面和 $L + \alpha + \gamma$ 三相区中 2 个面($fbEE_1f$ 面和 $fbadf$ 面)的交线的投影,在截面上这 2 条交线都起于 A-C 二元系(截面的左侧)的 1 个点(A-C 二元系的共晶温度),终于四相平面上;4—7 线和 5—7 线是截面和 $L + \alpha + \beta$ 三相区中 2 个面($ebEE_2e$ 面和 $ebcge$ 面)的交线的投影,在截面上这两条交线都起于 A-B 二元系(截面的右侧)的 1 个点(A-B 二元系的共晶温度),终于四相平面上;2—3 线和 5—6 线是截面和 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区中 2 个面($b'baa'b'$ 面和 $b'bcc'b'$ 面)的交线的投影,在截面上这 2 条线都起于四相平面,终于投影面上。整个截面图如图 3-44(b)所示。图 3-44(a)中的另一垂直截面 X-X', 这个截面的投影线和投影图上的

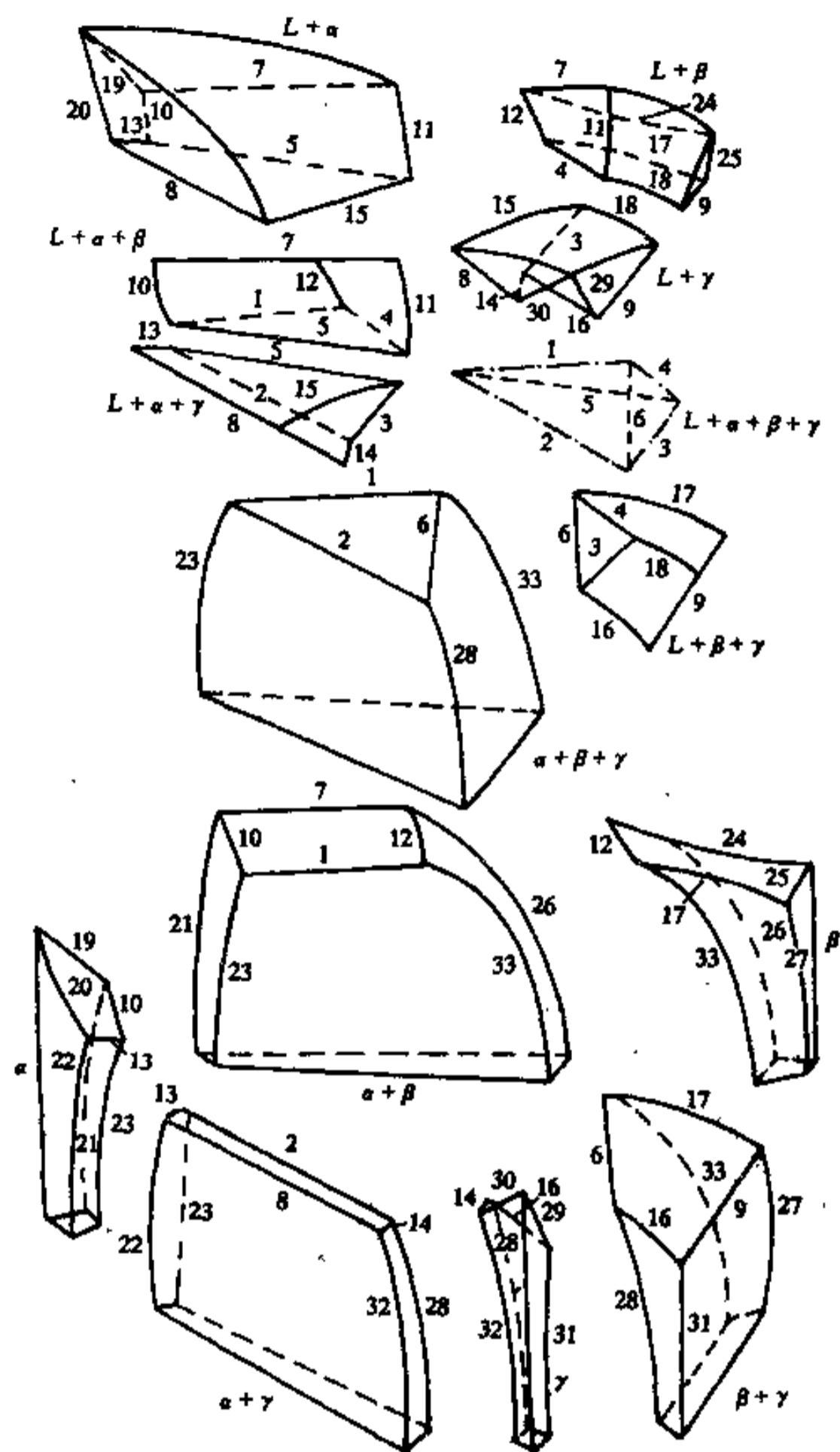


图 3-43 含有第二类四相反应的三元相图的
相区拆开的示意图(各线的编号和图 3-41 相同)

相线相交 4 点。1—6 线是截面和 α 液相面 (AE_1EE_2A 面) 交线的投影, 在截面上这条交线处于最高位置; 2—6 线是截面和 α 固相面交线的投影, 在截面图上这条交线的位置应在液相面以下, 一端和 A-B 二元系 (截面的右侧) 连接, 另一端和三相区连接; 1—2 线是截面和 $L+\alpha+\gamma$ 三相区 2 个面 ($fbEE_1f$ 面和 $fbadf$ 面) 的 2 条交线的投影, 在截面上这两条线起于 A-C 二元系 (截面的左侧) 的 1 个点 (A-C 二元系的共晶温度), 终于截面上固相线的同一点; 2—4 线是截面和 $\alpha+\gamma$ 两相共轭面之一 ($fbf'f'$ 面) 交线的投影, 在截面上它起于固相线和三相区相交的点上, 终止于 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区; 4—6 线是截面和 $\alpha+\beta$ 两相共轭面之一 ($e'b'bee'$ 面) 交线的投影, 在截面上这线起始于 A-B 二元系的 α 相溶解度曲线, 终止于 $\alpha+\beta+\gamma$

三相区;3—4 线和 4—5 线是截面和 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区中 2 个面($b'baa'b'$ 面和 $b'bcc'b'$ 面)交线的投影,这 2 条线和上面讨论的 2—4 线和 4—6 线在截面上相交于一点,成分位置在 4 点上,它们终止于投影面上。整个截面图如图 3-44(c)所示。

对于含有其它两种四相反应的相图的投影图可按同样方法作出垂直截面,图 3-45 和图 3-46 给出了作这些垂直截面的例子,读者可以根据给出的截面图按上面提出的原则进行分析。

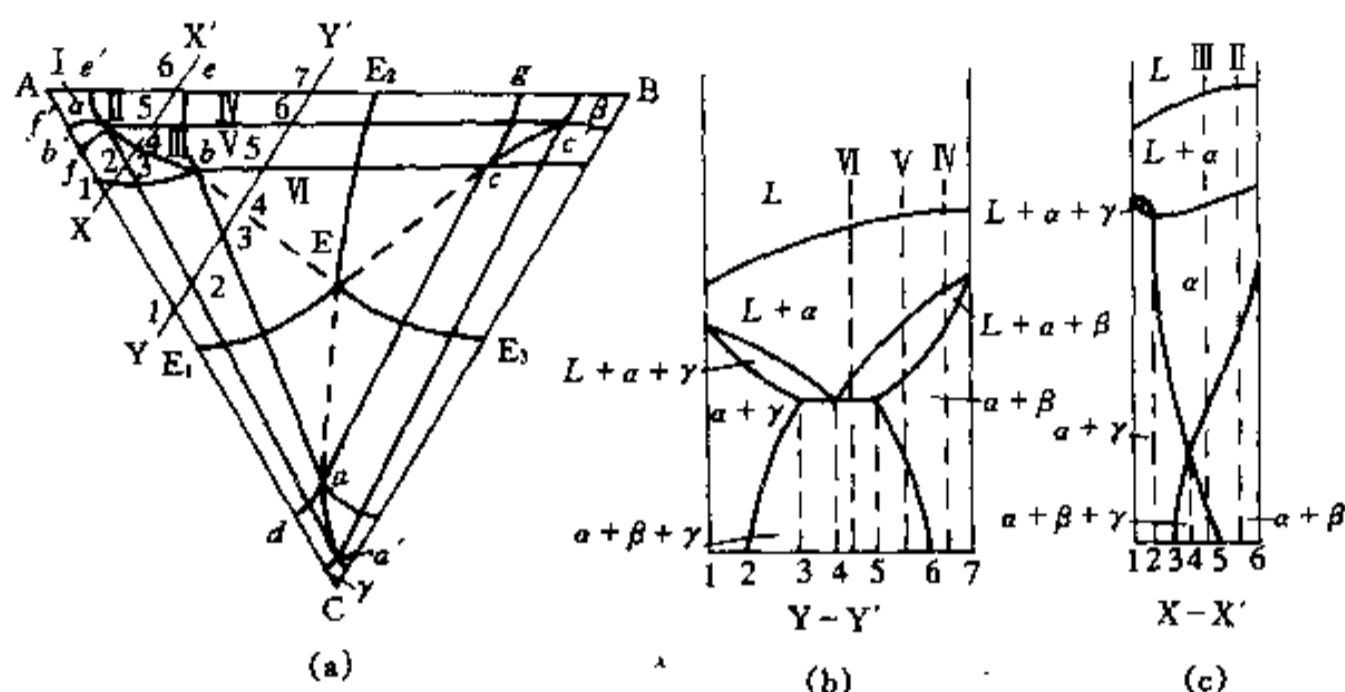


图 3-44 图 3-40 相图的投影图及垂直截面图

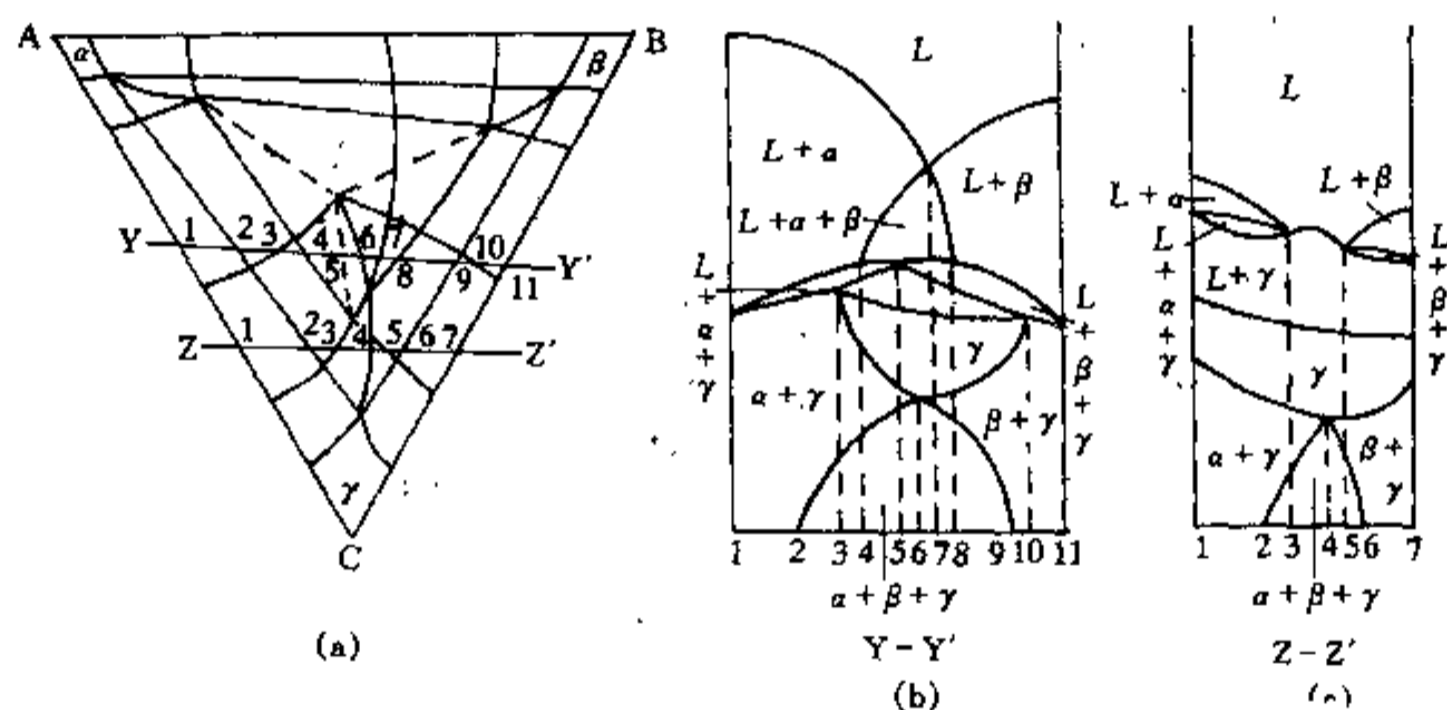


图 3-45 图 3-42 相图的投影图及垂直截面图

在考虑垂直截面上相区关系时,应该记住截面的 2 个边已经不是三元系了,它们可能是二元系(成分三角形边)或者是单元系(成分三角形的顶点),各种相平衡的自由变数相应减少 1 或 2。在垂直截面上两相区在二元系边上具有一个间隔,在单元系边上汇合成一点;三元系在二元系边上一定汇合为一点,三相区永不和单元系边线相遇,四相区永不和二元系边线相遇。

3.3.5.5 利用投影图分析体系变温过程发生的反应

在 3.3.4.5 节已讨论过怎样利用投影图分析体系在变温过程中发生的反应,这里的分析方法是相同的。以图 3-40 相图的投影图(图 3-44(a))为例,分析投影图中一些区域的成分体系冷却过程发生的反应。分析结果列于表 3-2 中。为了便于大家理解,在图 3-44 的垂直截

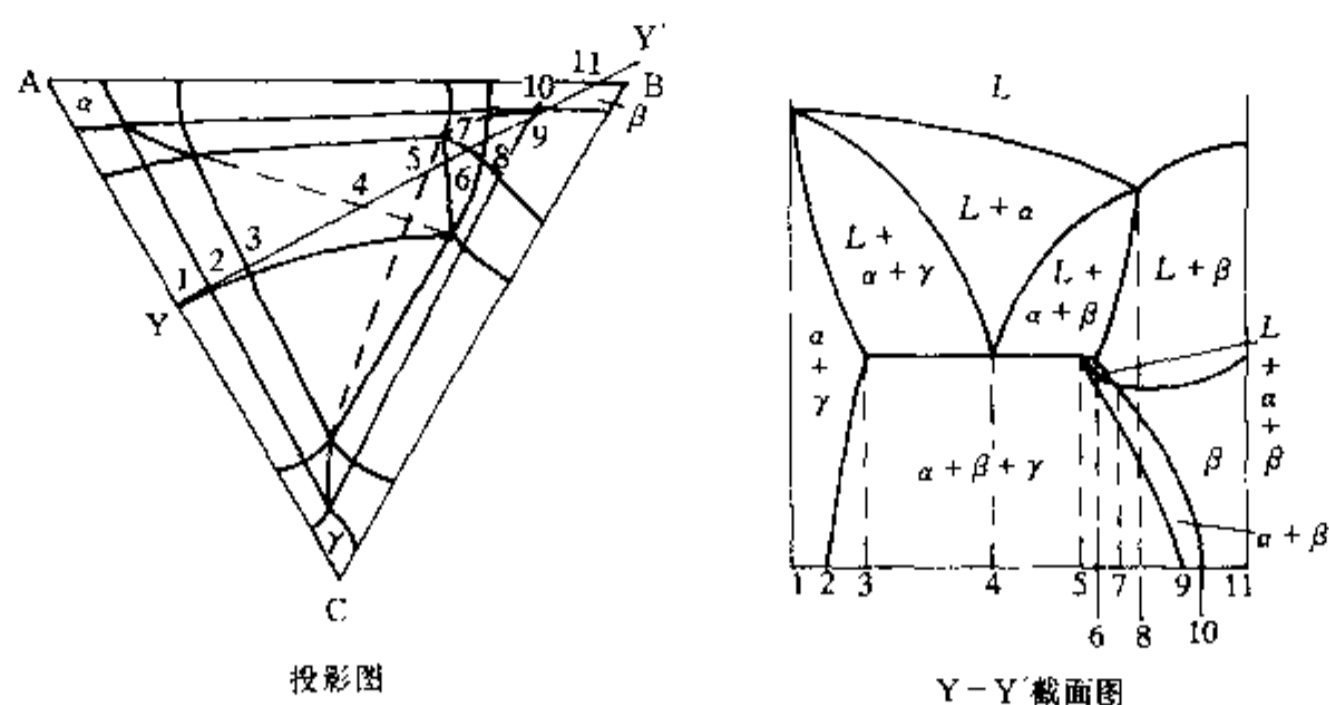


图 3-46 图 3-41 相图的投影图及垂直截面图

面上标出相应区域的一个成分,在截面图上能更清楚地看清冷却过程发生的变化。

表 3-2 图 3-44(a)所标出的各典型区域体系在冷却时发生的变化

区域	合金按温度高低顺序所遇到的相面	发生的反应及最终组织
I	AE ₂ EE ₁ A (α 相液相面) AebfA (α 相固相面)	$L \rightarrow \alpha$ α 相凝固完毕 在室温是 α 相
II	AE ₂ EE ₁ A (α 相液相面) AebfA (α 相固相面) $e'ebb'e'$ (α 相对 β 相的溶解度面)	$L \rightarrow \alpha$ α 相凝固完毕,进入 α 单相区 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (α 和 β 互相析出) 在室温是 α 相,其中有 β 析出相
III	AE ₂ EE ₁ A (α 相液相面) AebfA (α 相固相面) $e'ebb'e'$ (α 相对 β 相的溶解度面) $bb'c'cb$ (α, β, γ 三相空间的一个面)	$L \rightarrow \alpha$ α 相凝固完毕 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ α, β, γ 三相互析出 在室温是 α 相,其中有 β 析出相
IV	AE ₂ EE ₁ A (α 相液相面) $ebEE_2e$ (L, α, β 三相区上面的面) $ebcge$ (L, α, β 三相空间下面的面)	$L \rightarrow \alpha$ $L \rightarrow \alpha + \beta$ 二相共晶完成,进入 $\alpha + \beta$ 两相区 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 互析出,室温是 $\alpha +$ 共晶($\alpha + \beta$)
V	AE ₂ EE ₁ A (α 相液相面) $ebEE_2e$ (L, α, β 三相区上面的面) $ebcge$ (L, α, β 三相空间下面的面) $bb'c'ch$ (α, β, γ 三相空间的一个面)	$L \rightarrow \alpha$ $L \rightarrow \alpha + \beta$ 二相共晶完成,进入 $\alpha + \beta$ 两相区, $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 互析出 进入 $\alpha + \beta + \gamma$ 相区,三相互析出 室温是初晶 $\alpha +$ 共晶($\alpha + \beta$),其中有 γ 相析出
VI	AE ₂ EE ₁ A (α 相液相面) $ebEE_2e$ (L, α, β 三相区上面的面) abc (四相平衡面)	$L \rightarrow \alpha$ $L \rightarrow \alpha + \beta$ $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$,三相互析出 室温是初晶 $\alpha +$ 二相共晶($\alpha + \beta$) + 三相共晶($\alpha + \beta + \gamma$)

3.3.6 生成化合物的三元系以及相图的简化分割

在有些三元系中可以生成二元化合物或三元化合物,这些化合物可以是同分熔化的(稳定的)或是异分熔化的(不稳定的),出现化合物时,相图会比较复杂。如果生成的是稳定化合物,可以把它看作是1个“组元”,把这类相图分割成一些简单的三元系。例如,图3-47(a)的A-B-C三元系中含有 A_mB_n 二元稳定化合物,把 A_mB_n 看作1个“组元”,相图就分割成A-C- A_mB_n 和B-C- A_mB_n 2个简单三元系;又例如,图3-47(b)的A-B-C三元系中含有 $A_mB_nC_l$ 三元稳定化合物,把 $A_mB_nC_l$ 看成是1个“组元”,相图就分割成A-B- $A_mB_nC_l$ 、A-C- $A_mB_nC_l$ 和B-C- $A_mB_nC_l$ 3个简单三元系。

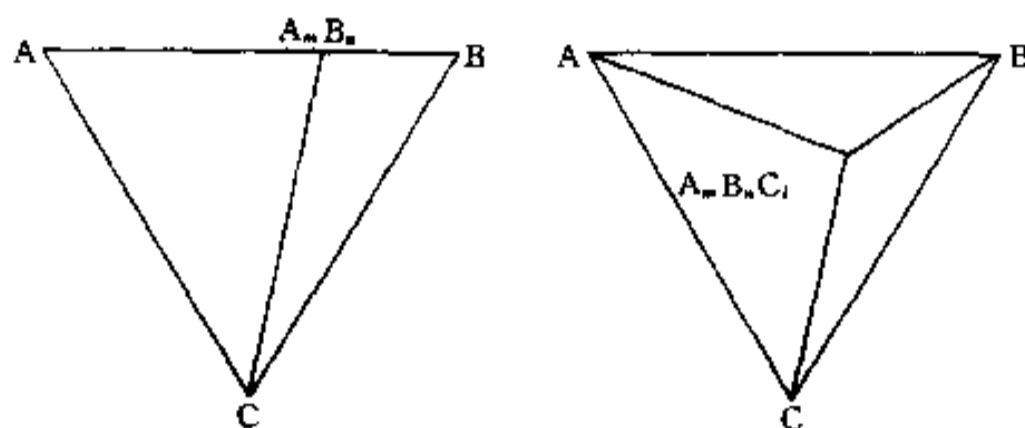


图 3-47 含有1个稳定化合物的三元系分割成几个简单的伪三元系

当三元系中存在多个稳定化合物时,相图简化分割的方式就不止一种,但实际上只可能有一种分割方式是正确的,究竟哪一种方式是正确的需要由实验确定。例如图3-48的A-B-C三元系,在A-C和B-C二元系中分别有1个稳定化合物 D_1 和 D_2 ,这时有2种简化分割的方式,如图中的实线和虚线所示。若按实线分割是正确的,则意味着化合物 D_2 和A可以平衡共存;若按虚线分割是正确的,则意味着化合物 D_1 和B可以平衡共存。如果2种分割都是正确的,则 AD_2 和 BD_1 线交点M成分体系会在一定温度范围出现4相,这是不可能的,所以这2种分割方式只能存在一种。取M成分体系,熔化后冷却作相分析,如果存在 D_1 和B两相,则虚线分割是正确的;如果存在 D_2 和A两相,则实线分割是正确的。当三元系含有多个稳定化合物时,可能的简化分割方式就更多了,但其中仍然只有一种分割方式是正确的,这需要由实验来确定的。如果实验的体系成分选择适当,可以不需要做很多实验就能确定哪一种分割方法是正确的。例如图3-49的例子中,A-B-C三元系含有 D_1 、 D_2 和 D_3 3个二元稳定化合物,含有 D_4 一个三元化合物,可能的简化分割方式如图所示。如果选择成分为M点体系作实验,熔化后冷却并进行相分析,若出现 D_1 和C两相,则肯定 CD_1 的分割线是正确的。根据明显的道理,所有和这条线相交的分割线都是不正确的,从而可以否定图中其它的虚线分割方法。

若三元系中含有 t 个三元稳定化合物,含有 b 个二元稳定化合物,可以简化分割成简单三元系的数目 n 为

$$n = 2t + b + 1 \quad (3-18)$$

3.3.7 实际三元相图分析和应用举例

3.3.7.1 等温线投影图的例子

以热处理光亮淬火介质成分的选择为例,光亮淬火介质是由KOH-NaOH- H_2O 组成的,它们是以熔融状态使用的,所以希望它们的配比能获得比较低的熔点。另外,熔融盐中含

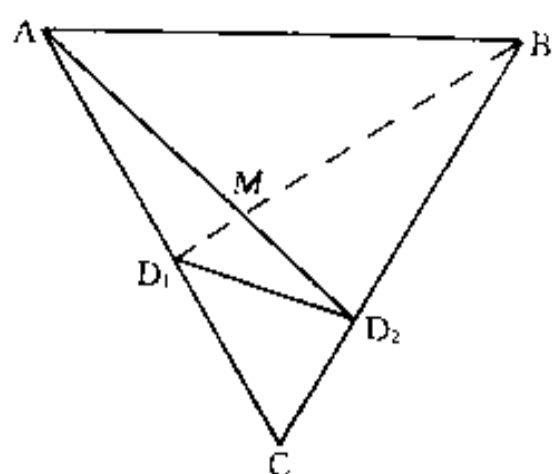


图 3-48 具有两个二元稳定化合物的相图的简化分割

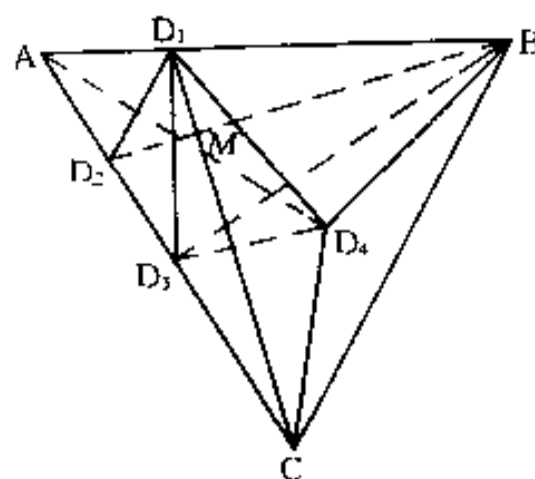


图 3-49 生成多个稳定的二元、三元化合物的相图的简化分割

水量高,其淬火能力强,但含水量过高会引起熔盐沸腾,所以水量一般限制在6%左右。为了选择满足这些要求的熔盐成分,必须参考 KOH-NaOH-H₂O 三元系的液相面等温线投影图。图 3-50 是用直角坐标给出的 KOH-NaOH-H₂O 三元系的液相面等温线投影图。纵坐标是表示 H₂O 的浓度,横坐标表示 NaOH 及 KOH 的浓度,在横坐标上 $w(\text{NaOH})$ 和 $w(\text{KOH})$ 二者之和为 100%,所以在这图中的各成分点其三组元成分之和是大于 100%的。图中等温线有一转折。在转折的左侧随 H₂O 量增加而熔点降低,转折的右侧则相反。转折点连线(图中虚线)随水量增加而走向低 NaOH 一边。若选定 $w(\text{H}_2\text{O})$ 量为 6%,熔点最低的熔盐成分约为 $w(\text{NaOH})=20\%$, $w(\text{KOH})=80\%$ 。故淬火介质选定为此成分,它的熔点约为 130℃

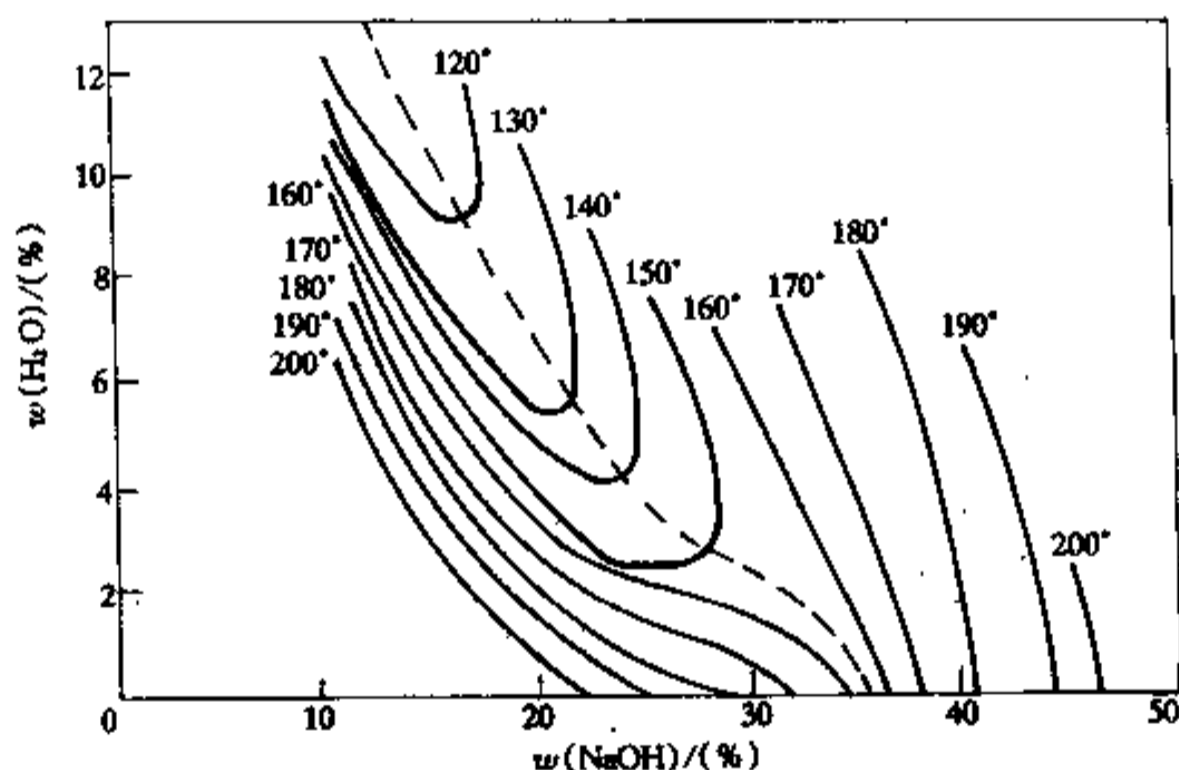


图 3-50 KOH-NaOH H₂O 液相面等温线投影图(图中度数表示℃)

3.3.7.2 恒温截面的例子

图 3-51 给出 Fe-C-B 三元系在富 Fe 一角的 2 个温度下的恒温截面。在恒温截面上,只要给出单相区,其它相区都可以知道了。因为 2 个单相区间邻接的一定是由 2 个单相区的相组成的两相区;三相区一定是三角形,3 个顶点连接的单相区的 3 个相就是这个三相区的 3 个相。在图中有一些相区没有标明存在的相,根据上述原则,它们的所含的相是明确的。在截面上有 3 个三相区,有 2 个三相区的相是相同的: $\gamma + \text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6 + \text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 。对比 900℃ 及 800℃ 两温度的截面(或者把 2 个截面重叠起来看),不难看出这 2 个三相反应是包晶型的。看图中的 X₁ 成分合金,在 900℃ 时是有三相: $\gamma + \text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6 + \text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$,可是到

800℃时,恰好只余下 $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 一个相了,这就看出其反应式应是 $\gamma + \text{Fe}_3(\text{C}, \text{B}) \rightarrow \text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 。另1个三相区是 $\gamma + \text{Fe}_3(\text{C}, \text{B}) + \text{Fe}_2\text{B}$ 。对比2个温度下的截面图可知它也是包晶型三相反应,因为三相区向低温的走向是以底边领先的。它的反应式是 $\gamma + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 。

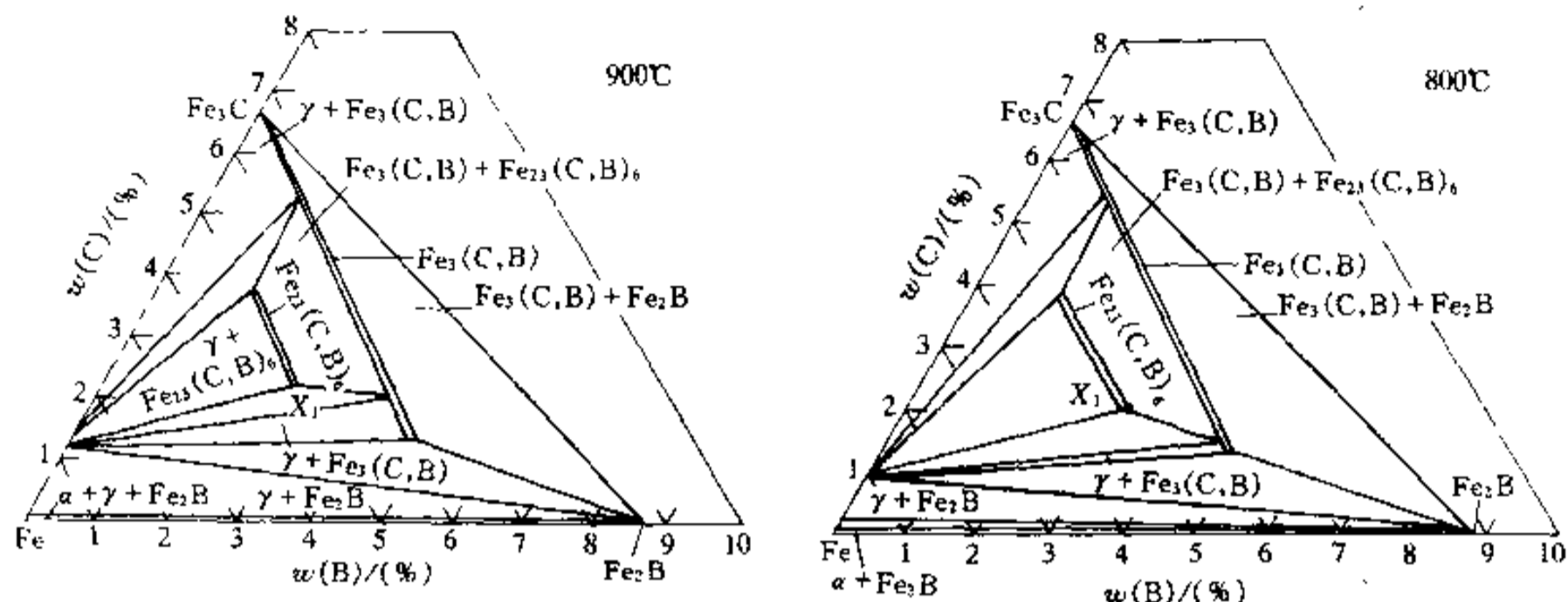


图 3-51 Fe-C-B 三元系在富 Fe 一角的恒温截面

3.3.7.3 垂直截面的例子

图 3-52 给出 Fe-Mo-C 三元系的 $w(\text{Mo})=2\%$ 的富 Fe 一侧的垂直截面。在图中有 4 个单相区: $L, \delta, \gamma, \alpha$ (相图中还有 $\text{M}_{23}\text{C}_6, \text{M}_2\text{C}, \text{M}_6\text{C}, \text{Fe}_2\text{MoC}, \text{Fe}_3\text{C}$ 等化合物相)。图中的两相区除了标明 $\delta + L, \delta + \gamma, L + \gamma, L + \text{Fe}_3\text{C}, \gamma + \text{Fe}_3\text{C}, \alpha + \gamma, \gamma + \text{M}_6\text{C}, \gamma + \text{M}_2\text{C}, \gamma + \text{Fe}_2\text{MoC}, \gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6, \alpha + \text{M}_6\text{C}, \alpha + \text{M}_2\text{C}, \alpha + \text{Fe}_2\text{MoC}, \alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 及 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 之外,剩余的 4 个两相区没有标出它含的相,这可由两旁的单相区来确定。相图中有 16 个三相区,全部没有标出各相区所含的相,它们也可以从三相区两旁的两相区来确定。例如在相图下部中间的那个三相区,左边是 $\alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 两相区,右边是 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 两相区,所以它一定是 $\alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Fe}_3\text{C}$ 三相区。其它的也可以按同样的方法定出相区所含的相。在这些三相区中,只有 2 个是可以从截面判断它的反应的,在稍低于 1500℃ 的 $\delta + L + \gamma$ 相区,它的曲边三角形是顶点向下的,所以是包晶反应。三角形两旁的那 2 个单相是反应相,故反应式是: $L + \delta \rightarrow \gamma$; 在 1100℃ ~ 1200℃ 之间的 $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 相区,它的曲边三角形是顶点向上的,所以是共晶反应,顶点所连的单相是反应相,故反应式为 $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 。相图中其它三相区都和四相水平线相接,在垂直截面上不能判定它们是什么反应。相图中共有 5 个四相区,它们都是水平线。根据水平线上下的三相区所含的相,可以确定四相区所含的 4 个相。这 5 个四相区,除了 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Fe}_2\text{MoC}$ 四相区外,其它 4 个四相区它们所邻接的 4 个三相区在截面图上都被截出来了,所以可以根据 4 个三相区在四相线上下分布来确定四相反应。这 4 个四相面上下各有 2 个三相区,都属于准包晶反应。从温度高低顺序看,首先是 $\gamma + \text{M}_6\text{C} + \alpha + \text{M}_2\text{C}$ 相区,四相面以上的两相是 $\gamma + \text{M}_6\text{C}$,四相面以下是 $\alpha + \text{M}_2\text{C}$,因而其反应是 $\gamma + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \alpha + \text{M}_2\text{C}$ 。紧接下面的是 $\gamma + \alpha + \text{M}_2\text{C} + \text{Fe}_2\text{MoC}$ 四相区,四相面以上的两相是 $\gamma + \text{M}_2\text{C}$,四相面以下的两相是 $\alpha + \text{Fe}_2\text{MoC}$,因而其反应是 $\gamma + \text{M}_2\text{C} \rightarrow \alpha + \text{Fe}_2\text{MoC}$ 。再下面的是 $\gamma + \alpha + \text{Fe}_2\text{MoC} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 四相区,四相面以上的两相区是 $\gamma + \text{Fe}_2\text{MoC}$,四相面以下的两相是 $\alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6$,因而其反应是 $\gamma + \text{Fe}_2\text{MoC} \rightarrow \alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 。最后一个四相区含 $\alpha + \gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Fe}_3\text{C}$ 四相,四相平面以上的两相区为 $\gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6$,四相平面

以下的是 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, 因而其反应为 $\gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, 所有四相平衡的 4 个相的成分都不能从截面上确定出来。

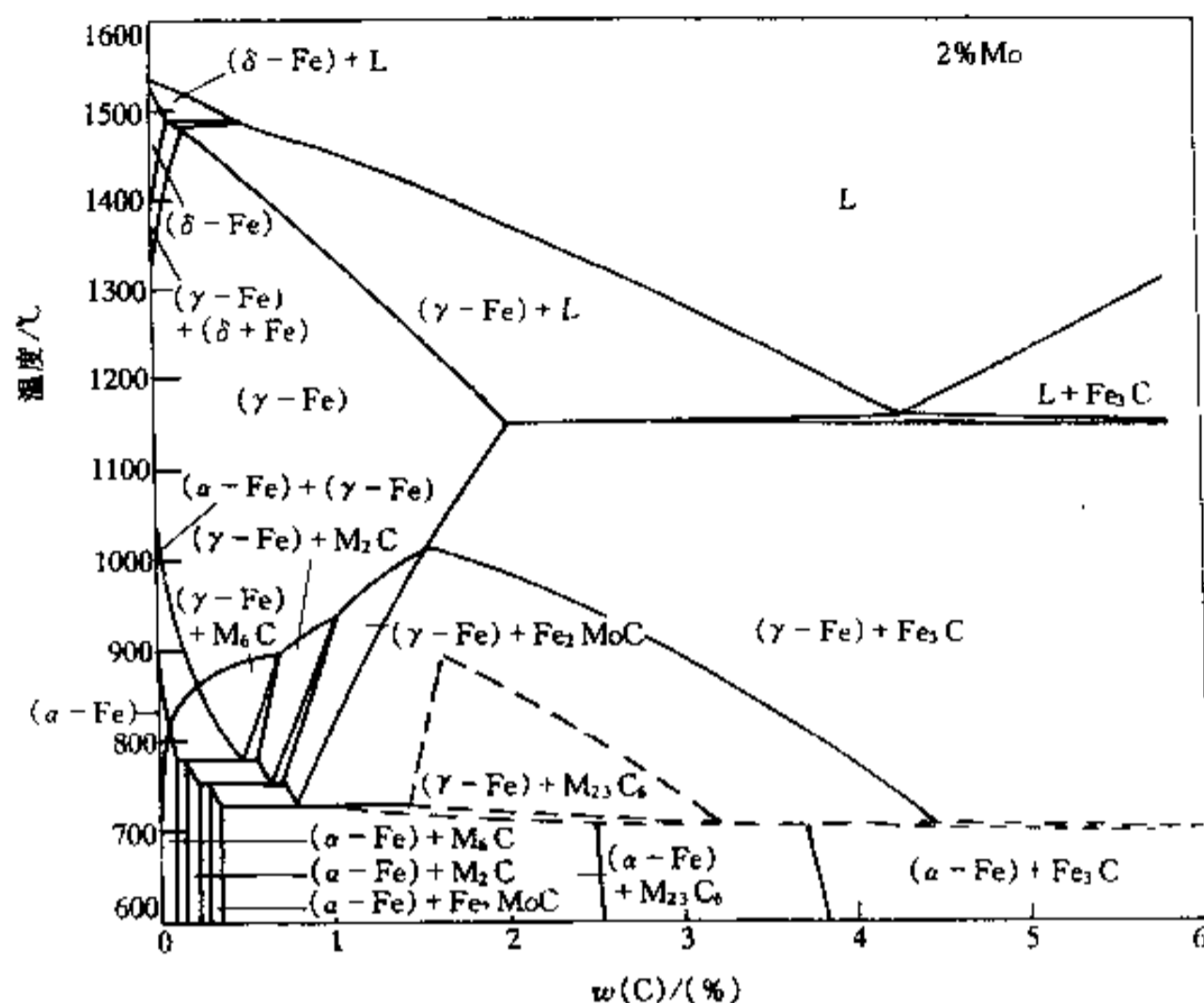


图 3-52 Fe-Mo-C 三元相图的 $w(\text{Mo}) = 2\%$ 垂直截面

3.3.7.4 液相面投影图的例子

液相面的交线就是三相平衡的液相成分变温线, 按照图 3-39 的讨论方法根据这些线的温度走向和互相汇合的情况, 可以判断发生的四相反应。图 3-53 给出 Fe-W-C 在低碳部分的液相面投影图, 图中的箭头是液相成分变温线从高温到低温的走向, 图中标出的相是各液相面所对应的相。图 3-53 的四相反应的温度及四相反应综合于表 3-3 中。

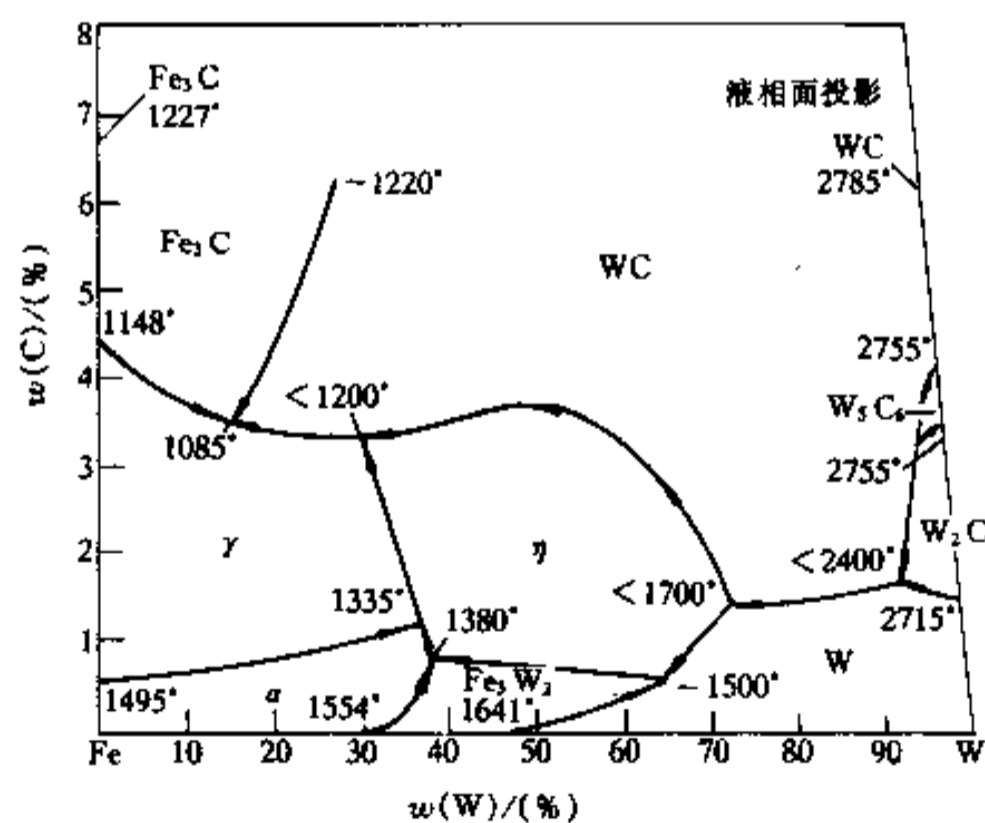
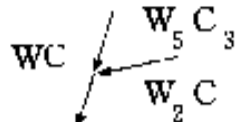
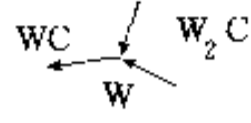
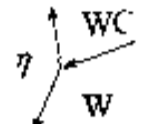
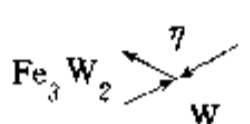
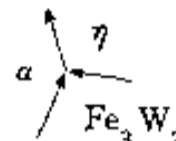
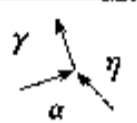
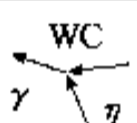
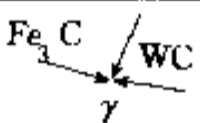


图 3-53 Fe-W-C 三元系在低碳部分液相面投影图

表3-3 图3-53的四相反应的类型及温度

相变温度/℃	液相成分变温线的温度走向	反应式
2755~2400		$L + W_5C_3 \rightarrow WC + W_2C$
~2400		$L + W_2C \rightarrow WC + W$
~1700		$L + WC + W \rightarrow \eta$
~1500		$L + W \rightarrow \eta + Fe_3W_2$
1380		$L + Fe_3W_2 \rightarrow \eta + \alpha$
1335		$L + \alpha \rightarrow \gamma + \eta$
~1200		$L + \eta \rightarrow WC + \gamma$
1085		$L \rightarrow \gamma + Fe_3C + WC$

3.3.7.5 投影图的例子

图3-54给出Bi-Cd-Sn三元系投影图。在3个二元系中,各有一个共晶反应: $E_1(138.5^\circ\text{C})$: $L \rightarrow \text{Sn} + \text{Bi}$; $E_2(145.5^\circ\text{C})$: $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd}$; $E_3(177^\circ\text{C})$: $L \rightarrow \text{Sn} + \text{Cd}$ 。Sn和Cd在Bi中基本没有溶解度,Bi和Sn在Cd中也基本没有溶解度。从图中看出,在 E_T 点(104°C)有1个四相反应: $L \rightarrow \text{Sn} + \text{Cd} + \text{Bi}$ 。现根据投影图讨论成分I和II冷却时的变化。I点成分为 $w(\text{Cd}) = 20\%$, $w(\text{Sn}) = 10\%$ 。I点在液相面的 150°C 和 175°C 等温线之间,可估计出约在 170°C 结晶出Bi晶体。由于投影图的 $\text{Bi}E_TE_2\text{Bi}$ 是三相空间的1个面的投影,I合金成分和它重叠,所以发生 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd}$ 共晶反应。在刚发生共晶反应时,因为面相成分就是纯Bi,所以液相成分应是Bi点和I点的连线与 E_TE_2 的交点a($w(\text{Cd}) = 28.5\%$, $w(\text{Sn}) = 18\%$)。从液相等温线投影图看出开始三相反应的温度稍高于 125°C 。在三相反应以前结晶出的初晶Bi的相对量 $A^{\text{Bi}}\%$ 等于:

$$A^{\text{Bi}}\% = \frac{\overline{Ia}}{\overline{\text{Bia}}} = 29.8\%$$

继续冷却到四相平衡温度(104°C)时,发生四相反应 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd} + \text{Sn}$ 。因为三相共晶的总成分一定是图中 E_T 点($w(\text{Cd}) = 21.5\%$, $w(\text{Sn}) = 27\%$),而在四相反应之前所结晶出来的是Bi和Cd,所以四相反应前结晶所得的固相平均成分一定在Bi和Cd的二元系上。那么,三相共晶的相对量 $A^{E_T}\%$ 为

$$A^{E_T}\% = \frac{\overline{Ib}}{\overline{E_Tb}} = 37\%$$

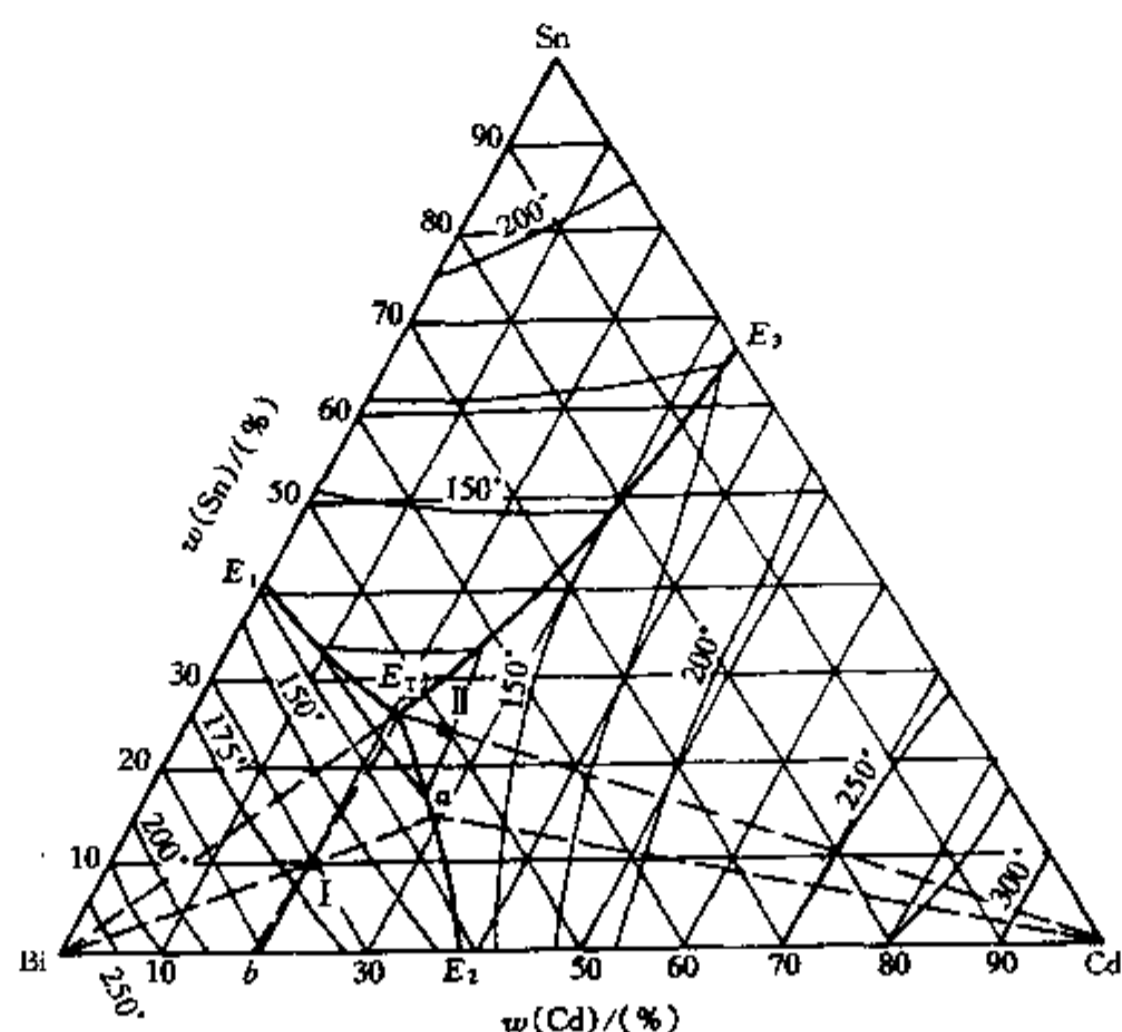


图 3-54 Bi-Cd-Sn 三元相图的投影图

冷却到室温时,此合金的组织由初生 Bi、两相共晶(Bi+Cd)及三相共晶(Bi+Cd+Sn)三种组织组成。两相共晶的相对量 $A^{E_2}\%$ 为

$$A^{E_2}\% = 1 - (A^{B_1}\% + A^{E_1}\%) = 33.2\%$$

合金 I 的成分为 $w(\text{Cd}) = 25\%$, $w(\text{Sn}) = 25\%$ 。它在 125°C 稍低的温度开始结晶出 Cd 固相。因为 I 点正好落在 $E_1\text{Cd}$ 线上,在冷却时它不经过三相区而直接从 $L + \text{Cd}$ 两相区进入四相区,发生 $L \rightarrow \text{Cd} + \text{Sn} + \text{Bi}$ 三相共晶反应。它的最终组织为初晶 Cd 和三相共晶(Cd+Sn+Bi),组织相对量直接可从 $\overline{E_1\text{Cd}}$ 线上计算。初生 Cd 相的相对量 $A^{\text{Cd}}\%$ 为

$$A^{\text{Cd}}\% = \frac{\overline{E_1\text{I}}}{\overline{E_1\text{Cd}}} = 5.7\%$$

三相共晶的相对量 $A^{E_1}\%$ 为

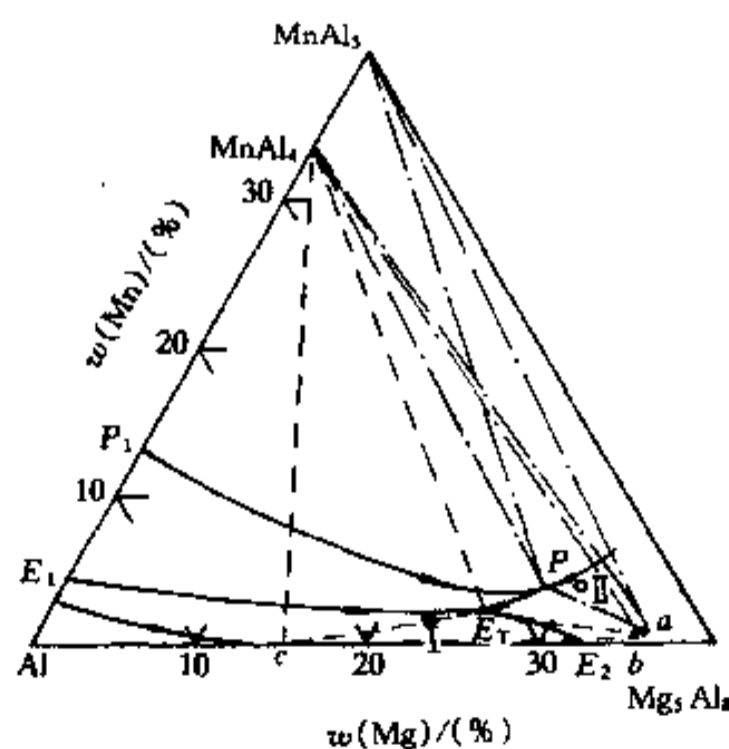


图 3-55 Al-Mg-Mn 三元相图富 Al 一角投影图

$$A^{Er}\% = 1 - A^{Cd}\% = 94.3\%$$

下面再分析另一个三元系的投影图。图 3-55 给出 Al-Mg-Mn 三元系(亚稳系)富 Al 一角的投影图。从图中看出它有 2 个四相区: $L + \text{Mg}_5\text{Al}_8 + \text{MnAl}_3 + \text{MnAl}_4$ 和 $L + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8 + \text{Al}$ 。从液相成分变温线的温度走向可知前者的平衡温度比后者的高。 $L + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 三相区和这 2 个四相区连接。三元系的反应和相应的二元系的关系列于表 3-4。

表3-4 图3-55的三元系的反应及其与二元系的关系

Al-Mn系	Al-Mg-Mn系	Al-Mg系
$L + \text{MnAl}_3 \rightarrow \text{MnAl}_4 \cdots (P_1)$	$L \rightarrow \text{MnAl}_3 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$	
	$L + \text{MnAl}_3 \rightarrow \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8 \cdots (P)$	
$L \rightarrow \text{Al} + \text{MnAl}_4 \cdots (E_1)$	$L \rightarrow \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$	$L \rightarrow \text{Al} + \text{Mg}_5\text{Al}_8 \cdots (E_2)$
	$L \rightarrow \text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8 \cdots (E_T)$	
	$\text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$	
	$\text{MnAl}_4 + \text{MnAl}_3 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$	

注:式中所写各相包括以它们为基的固溶体。

以成分 I 和 II 为例讨论合金冷却过程所发生的变化。成分 I 的合金冷却时首先结晶出 Al, 然后直接到达 $L + \text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 四相平面发生三相共晶, 三相共晶的相对量可用杠杆定理从 cE_T 线求出, 为 75.6%, 初生 Al 相的相对量为 $(100 - 75.6)\% = 24.4\%$ 。成分为 II 点的合金冷却时首先结晶出 Mg_5Al_8 , 随后发生 $L \rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}_8 + \text{MnAl}_3$ 的两相共晶, 由于不知道开始两相共晶时的连接三角形, 无法计算初晶 Mg_5Al_8 的相对量。这合金继续冷却经过第一个四相平面, 发生 $L + \text{MnAl}_3 \rightarrow \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 四相反应, 反应后余下 $L + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 三相, 再冷却经过第二个四相平面, 发生 $L \rightarrow \text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 四相反应, 最后进入 $\text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 三相区。

3.3.7.6 Fe-Cr-C 系相图

图 3-56(a)是 Fe-Cr-C 系立体相图的一角。图 3-56(b)是有液相参与的 3 个四相平衡的投影图。图 3-56(c)是只有固相参与的四相平衡的投影图。

Fe-C 系形成 Fe_3C 化合物, Cr-C 系可形成 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 化合物, 它们在三元系中都可溶入一定量的另一组元, 所以在三元系中这些化合物表达为 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 和 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 。另外, 在 Fe-C 系中高温出现的 δ 相以及低温出现的 α 相都是体心立方结构, 本质上是 1 个相, 它们的相区在三元系中连通, 所以 δ 和 α 应看作是 1 个相。按给出的投影图, 根据成分变温线走向、三元系和二元系的邻接关系等可以分析出这相图的各种三相及四相反应以及各反应间的关系, 分析结果列于表 3-5, 读者可以根据给出的资料及结果, 自行分析。

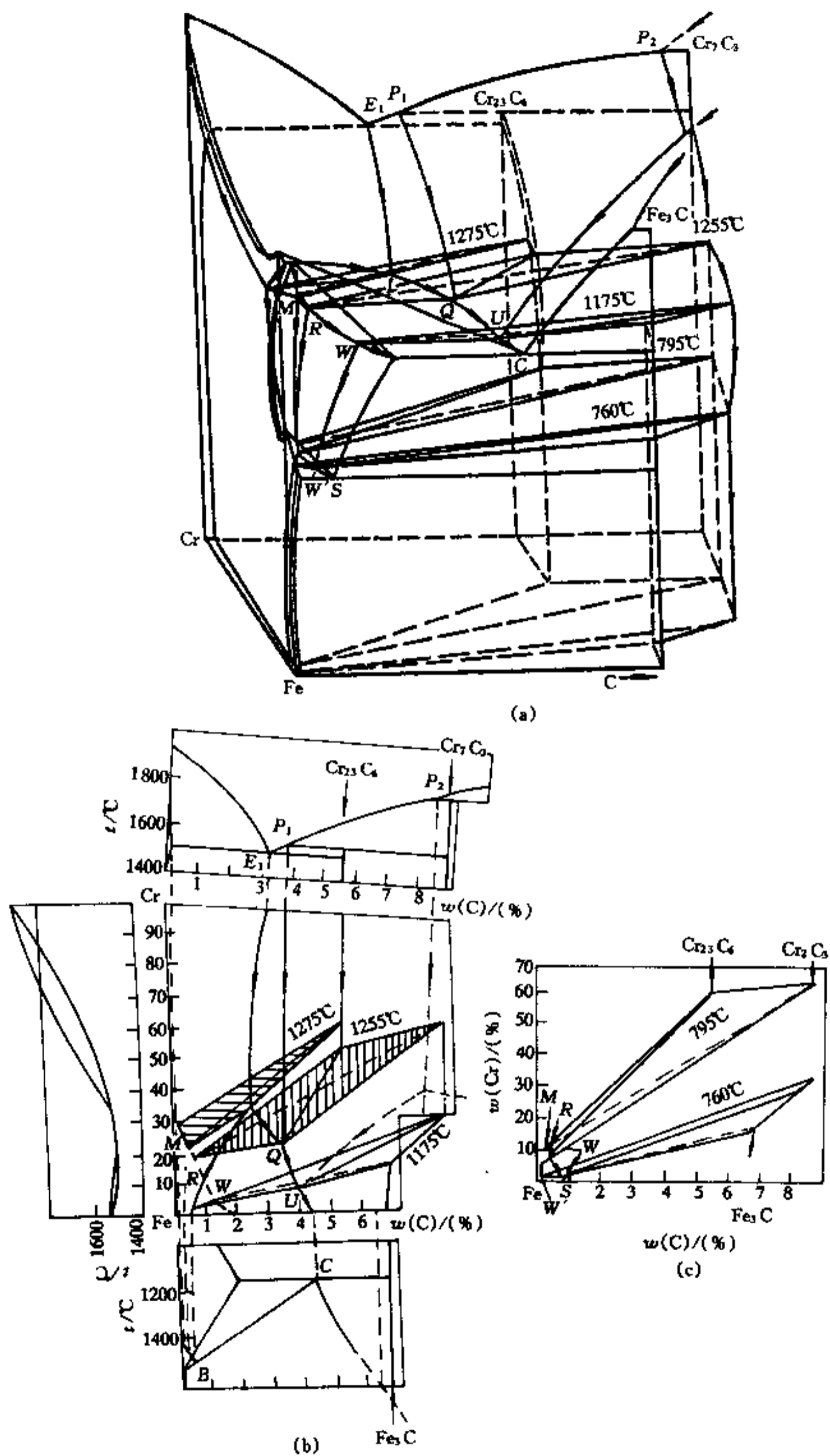


图 3-56 Fe-Cr-C 相图

表3-5 Fe-Cr-C系在富Cr一侧的各种反应及它们间的关系

Cr-C系	Fe-Cr-C系	Fe-C系
$L \rightarrow \alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \dots\dots (E_1)$		$\delta(\alpha) + L \rightarrow \gamma \dots\dots (B)$
	$L + \delta(\alpha) \rightarrow \gamma + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6 \dots\dots (G, 1275^\circ\text{C})$	
	$L + \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \dots\dots (P_1)$	
	$L + \gamma + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6 \quad \delta(\alpha) + \gamma + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$	
	$L + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6 \rightarrow (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \gamma \dots\dots (Q, 1255^\circ\text{C})$	
	$(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \gamma + L \quad (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \gamma + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$	
	$L + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Fe, Cr})_3\text{C}$	
	$L + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 \rightarrow \gamma + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} \dots\dots (U, 1175^\circ\text{C})$	
	$\gamma + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6 \rightarrow (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \alpha \dots\dots (795^\circ\text{C})$	$L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C} \dots\dots (C)$
	$\gamma + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 \quad (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \alpha + \gamma$	
	$(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \gamma \rightarrow \alpha + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} \dots\dots (760^\circ\text{C})$	
	$(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \alpha + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} \quad (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + \alpha + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$	$\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C} \dots\dots (S)$
	室温 室温	

3.4 相图热力学

相图是相平衡时热力学变量轨迹的几何表达,因此相图和热力学是密切相关的。一方面可以通过由实验测定的相图提取某些热力学数据;另一方面,由已有的热力学资料,通过计算也可以构造相图。不论是实验方法测定还是计算构造相图,其基本任务都是求出各个温度下体系达到平衡后各相的平衡成分。根据热力学原理可知,体系在恒温恒压下达达到平衡的条件是体系的总摩尔吉布斯自由能 G_m 最小。设体系有 ϕ 个相,第 i 个相的摩尔相对量为 P^i ,

则 $\sum_{i=1}^{\phi} P^i = 1$ 。第 i 个相摩尔吉布斯自由能为 G_m^i ,则体系的总摩尔吉布斯自由能为

$$G_m = \sum_{i=1}^{\phi} P^i G_m^i \quad (3-19)$$

平衡时 $G_m \rightarrow \text{最小}$

相平衡的判据是要求任一组元在各相的化学势相等,即

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(i)} = \dots = \mu_j^{(\phi)} \quad (3-20)$$

其中 $\mu_j^{(i)}$ 是第 j 组元在第 i 相的化学势。应该注意系统中各相处于平衡,不一定是系统的最终平衡,因为这些平衡的相可能是亚稳定相而不是稳定相。所以式(3-19)和式(3-20)有时是等价的,有时是不等价的。无论计算相平衡或是计算系统的稳定平衡都涉及各个相的摩尔吉布斯自由能,获得体系中各个相的摩尔吉布斯自由能随成分变化的关系是构造和计算相图的基础,所以我们首先讨论吉布斯自由能和成分间的函数表达式。在这里假设每一个相都足够大,以使表面能对吉布斯自由能的贡献可以忽略,因而讨论的自由能不包括表面能。另外,下面的讨论以二元系为主,对于多元系,其基本原理是相似的。

3.4.1 自由能函数的表达式

设二元系 A-B,在温度 T 时组元 A 和 B 在 ν 相中的化学势为

$$\mu_A^\nu = {}^*G_A^\nu + RT \ln a_A^\nu = {}^*G_A^\nu + RT \ln x_A^\nu + RT \ln \gamma_A^\nu \quad (3-21)$$

$$\mu_B^\nu = {}^*G_B^\nu + RT \ln a_B^\nu = {}^*G_B^\nu + RT \ln x_B^\nu + RT \ln \gamma_B^\nu \quad (3-22)$$

其中 ${}^*G_A^\nu$ 和 ${}^*G_B^\nu$ 分别表示纯组元 A 和 B 以 ν 相结构存在时的摩尔吉布斯自由能; a_A^ν 和 a_B^ν 是 ν 相中组元 A 和 B 的活度; γ_A^ν 和 γ_B^ν 是 ν 相中组元 A 和 B 的活度系数。这样,成分为 x_B^ν 、 x_A^ν 的 ν 相的摩尔吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} G_m^\nu &= x_A^\nu \mu_A^\nu + x_B^\nu \mu_B^\nu \\ &= x_A^\nu {}^*G_A^\nu + x_B^\nu {}^*G_B^\nu + RT(x_A^\nu \ln x_A^\nu + x_B^\nu \ln x_B^\nu) + RT(x_A^\nu \ln \gamma_A^\nu + x_B^\nu \ln \gamma_B^\nu) \end{aligned} \quad (3-23)$$

如果 ν 相是理想溶体,则 $\gamma_A^\nu = \gamma_B^\nu = 1$,上式简化成

$$(G_m^\nu)^I = x_A^\nu {}^*G_A^\nu + x_B^\nu {}^*G_B^\nu + RT(x_A^\nu \ln x_A^\nu + x_B^\nu \ln x_B^\nu) \quad (3-24)$$

其中 $(G_m^\nu)^I$ 表示理想溶体的摩尔吉布斯自由能。上式等号右边前两项是纯组元自由能的线性叠加,后一项是溶体中的混合熵项,它在 $x_A = x_B = 0.5$ 处有一极小值。理想溶体摩尔吉布斯自由能曲线如图 3-57 所示。把实际溶体的吉布斯自由能和理想溶体吉布斯自由能之差称为过剩吉布斯自由能或超额吉布斯自由能 (Excess Gibbs Energy)。过剩摩尔吉布斯自由能 $(G_m^\nu)^E$ 为

$$(G_m^\nu)^E = RT(x_A^\nu \ln \gamma_A^\nu + x_B^\nu \ln \gamma_B^\nu) \quad (3-25)$$

这样,实际溶体的摩尔吉布斯自由能 G_m^ν 又可以表示为

$$G_m^\nu = x_A^\nu {}^*G_A^\nu + x_B^\nu {}^*G_B^\nu + RT(x_A^\nu \ln x_A^\nu + x_B^\nu \ln x_B^\nu) + (G_m^\nu)^E \quad (3-26)$$

过剩摩尔吉布斯自由能 $(G_m^\nu)^E$ 反映实际溶体和理想溶体的差别,反映组元之间的交互作用,它的数值可以是正的也可以是负的。实际溶体吉布斯自由能(式(3-26))中线性部分之外的称混合吉布斯自由能 ΔG_m^ν ,它等于理想溶体的 $(\Delta G_m^\nu)^I$ 与 $(G_m^\nu)^E$ 之和

$$\Delta G_m^\nu = RT(x_A^\nu \ln \gamma_A^\nu + x_B^\nu \ln \gamma_B^\nu) + (G_m^\nu)^E = (G_m^\nu)^I + (G_m^\nu)^E \quad (3-27)$$

式中第一项 $(G_m^\nu)^I$ 是理想溶体的混合熵,它总是取负值的,当成分确定了,它是温度的线性

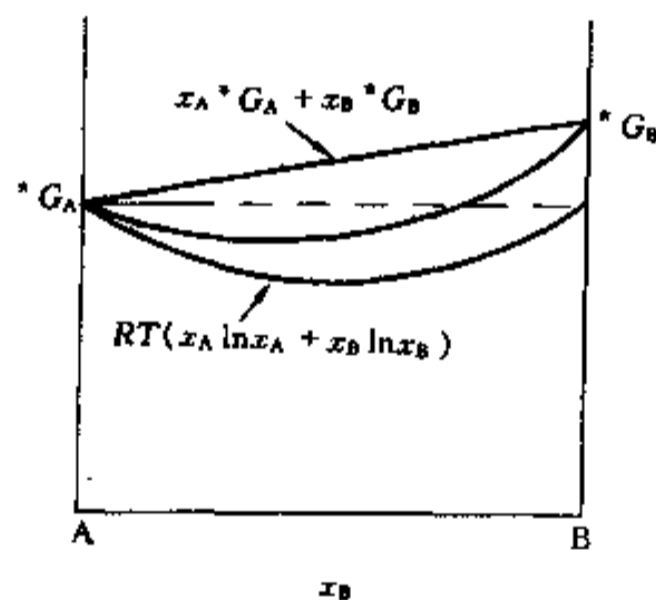


图 3-57 理想溶液的摩尔吉布斯自由能曲线

函数。第二项 $(G_m^E)^E$ 是过剩摩尔吉布斯自由能,它随温度变化较 $(G_m^E)^I$ 小。 $(G_m^E)^E$ 对摩尔吉布斯自由能曲线的形状有很大的影响,从而对相图的结构形貌有很大的影响。对于真实溶体,计算 G_m^E 遇到的主要困难在于求过剩摩尔吉布斯自由能 $(G_m^E)^E$ 的值。这个问题解决了,相图的热力学分析和计算就能解决。现在文献中已给出了许多有关 $(G_m^E)^E$ 的表达式,我们着重介绍规则溶体(Regular Solution)和亚规则溶液(Subregular Solution)模型导出的 $(G_m^E)^E$ 。

3.4.2 过剩吉布斯自由能的解析表达式

3.4.2.1 规则溶体模型

规则溶体模型假设溶体中的摩尔形成熵及偏摩尔熵与理想溶体的近似相同,即保留了随机混合的假设。还假设在全部温度和成分范围内,溶体的过剩摩尔吉布斯自由能和两组元成分乘积成正比。(在下面讨论中,如果只讨论一个相,则在各个参量中不再标上区别该相的上标,例如用 G_m 来表示 G_m^E)

$$(G_m)^E = \Omega x_A x_B \quad (3-28)$$

其中 Ω 是常数,称交互作用参数。它和组元的A-A、B-B、A-B原子对结合能有关。下面我们讨论 Ω 的物理意义。

设溶体中最近邻配位数为 Z ,1mol溶体中原子总数为 n_0 ,则1mol溶体中A原子总数 $n_A = x_A n_0$,B原子总数为 $n_B = x_B n_0$,在每个原子的最近邻中有 Zx_A 个A原子,有 $Zx_B = Z(1-x_A)$ 个B原子。因此,溶体中A-A原子对总数 n_{AA} 、B-B原子对总数 n_{BB} 以及A-B原子对总数 n_{AB} 分别为

$$\begin{aligned} n_{AA} &= \frac{1}{2} Z n_0 x_A^2 \\ n_{BB} &= \frac{1}{2} Z n_0 (1-x_A)^2 \\ n_{AB} &= Z n_0 x_A (1-x_A) \end{aligned}$$

设每一对原子的交互作用只与原子种类有关而与原子分布无关,同时,溶体的内能只考虑为最近邻原子间的交互作用能的总和,又忽略由于组元之间原子半径差异所引起的畸变能。以 u_{AA} 、 u_{BB} 和 u_{AB} 分别表示A-A、B-B和A-B原子的结合能,那么在0K时,1mol溶体的内能 u_0 可表示为

$$\begin{aligned} u_0 &= n_{AA} u_{AA} + n_{BB} u_{BB} + n_{AB} u_{AB} \\ &= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A^2 u_{AA} + (1-x_A)^2 u_{BB} + 2x_A (1-x_A) u_{AB}] \\ &= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A u_{AA} + (1-x_A) u_{BB} + x_A (1-x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})] \end{aligned} \quad (3-29)$$

式中前两项是纯组元A和B形成溶体之前的内能,它相当于0K时摩尔吉布斯自由能表达式中的 $x_A^* G_A + x_B^* G_B$ 项,第三项是形成溶体时内能的改变 Δu_0 ,即

$$\Delta u_0 = \frac{Z n_0}{2} x_A (1-x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = n_{AB} \phi' \quad (3-30)$$

其中
$$\phi' = u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}) \quad (3-31)$$

是溶体的能量参数,称为原子的**互换能**。它的物理意义是从纯组元A和B晶体的内部各取出一个原子互换,互换后两个晶体内部内能增值的一半。

由于我们已假设规则溶体的形成熵近似和理想溶体一样,并且我们讨论的是凝聚态,内

能和焓的差别可以忽略。所以上述的 Δu_0 项就是规则溶体和理想溶体在温度 0K 的吉布斯自由能差。当温度不是 0K 时,吉布斯自由能应增加

$$K(x, T) = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

一项,这一项随成分变化不大,随温度变化关系可近似看成是线性的,所以忽略 $K(x, T)$ 这一项完全不影响讨论结果。这样规则溶体的摩尔过剩吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} (G_m)^E &= Z x_A \frac{n_0}{2} (1 - x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \\ &= Z x_A (1 - x_A) \phi \end{aligned} \quad (3-32)$$

其中 $\phi = n_0 \phi'$, 对比(3-28)式,得交互作用参数 Ω 为

$$\Omega = Z \phi = \frac{Z n_0}{2} (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \quad (3-33)$$

从更广泛意义来看,可以通过实验方法估计 Ω 的值,也可以根据组成溶体的组元间电负性、原子尺寸等因素导出 Ω 的近似值。 Ω 值可正可负,其数值对不同二元溶体会有很大不同。下面我们将看到,即使用在数学上如此简单的规则溶体模型,也已经能为我们描述类型众多的相图了。

3.4.2.2 亚规则溶体模型

在规则溶体模型理论中,只考虑最近邻原子之间的交互作用,并且认为原子排列是完全随机的,因此交互作用参数 Ω 是常数。规则溶体对理想溶体的偏离是关于成分对称的。亚规则溶体模型考虑了次近邻原子的影响,把 Ω 看成是成分的线性函数,从而克服了规则溶体对理想溶体偏离关于成分对称的局限性。亚规则溶体的 Ω 表达为

$$\Omega = P_0 x_A + P_1 x_B \quad (3-34)$$

$$(G_m)^E = x_A x_B (P_0 x_A + P_1 x_B) = x_A x_B (P_0 + P_1 x_B) \quad (3-35)$$

P_0 和 P_1 是和温度有关的系数,由实验确定。其中 P_0 相当于规则溶体的 $Z\phi$, $P_1 = P'_1 - P_0$ 的物理意义是考虑了次近邻原子引起成分对配位数的影响。规则溶体中配位数不变,故 $P_1 = 0$ 。

3.4.2.3 过剩吉布斯自由能函数的多项式表达

除了上面介绍的规则和亚规则溶体模型外还有很多可供应用的模型。例如准化学模型、中心原子模型等等,不作一一介绍。虽然即便如规则溶体模型这样简化的模型也可以很大程度上构造和计算出较好的相图 and 解释多种多样的相图类型。但是由于模型过分简化,用它们构造或计算出来的相图与实际测定的相图间的吻合程度并不是都很理想。实际溶体不但焓项可能偏离成分的一次函数关系,而且原子间也可能不再是随机混合的。当这两个因素比较显著时,亚规则模型也会失效。为了更好地描述实际溶体,人们往往把规则溶体中的交互作用参数以成分多项式表达,使得过剩摩尔吉布斯自由能亦以成分表达式表达。常用的多项式列举如下:

$$(G_m)^E = x_A (1 - x_A) \sum_{i=0}^n \lambda_i x_A^i \quad (\text{Margules})$$

$$(G_m)^E = x_A (1 - x_A) \sum_{i=0}^n \eta_i (1 - 2x_A)^i \quad (\text{Redlich-Kister})$$

$$(G_m)^E = x_A(1-x_A) \sum_{i=0}^n \omega_i (1-x_A)^{n-i} x_A^i \quad (\text{Borelius})$$

$$(G_m)^E = x_A(1-x_A) \sum_{i=0}^n \delta_i P_i(1-2x_A) \quad (\text{Bale-Pelton})$$

其中 λ_i 、 η_i 、 ω_i 和 δ_i 都是常系数； $P_i(1-2x_A)$ 是以 $(1-2x_A)$ 作变量的 Legendre 多项式。上面所列多项式中有以 x_A 作自变量的，还有以 $(1-2x_A)$ 作自变量的。若以 $(1-2x_A)$ 作自变量，当把 x_A 换成 x_B 表达式时，形式一样，各系数的绝对值不变，只改变奇数项的符号，因而较为实用。另外，这种表达在应用高次项时，对舍入误差不敏感，这一优点在以 $(1-2x_A)$ 作自变量的 Legendre 多项式中更为突出。有人经过对比，提倡用 Redlich-Kister 提出的多项式，他们指出，多项式的第一项相当于规则溶体模型，第二项相当于亚规则溶体模型所引入的非对称效应，第三项是对随机混合假定修正的非随机混合效应。更高次项则是这三种效应的叠加。另外，有人从数学上证明了 Redlich-Kister 提出的多项式与幂函数的等价性，因而上述四种表达式是可以相互转换的。通常计算中只取 Redlich-Kister 提出的多项式的前三项，其后的四次以及高次项从物理意义上看并没有增加新的内容。

通过上面的描述，我们对溶体的热力学模型有一个较深入的认识。至少我们可以用数列或级数来精确描述实际溶体。在解决实际问题时，应该分析所讨论实际溶体的特点，抓住主要矛盾，选取适当的模型来近似描述它。

关于三元或更高元溶体的热力学模型，我们不作介绍，读者可根据需要参考有关文献。

3.4.3 用图解法求化学势

当获得某相的摩尔吉布斯自由能对于成分的函数后，根据化学势定义

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_j (j \neq i)} \quad (3-36)$$

可以求出化学势。还可以用图解法求出化学势。以 A-B 二元系为例讨论，二元系某一相（成分为 x_B ）的摩尔吉布斯自由能 G_m 为（参看式(3-23)）

$$G_m = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (3-37)$$

上式微分，得

$$dG_m = x_A d\mu_A + \mu_A dx_A + x_B d\mu_B + \mu_B dx_B \quad (3-38)$$

根据吉布斯-杜亥姆方程（参看式(3-23)），恒温恒压下有

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad (3-39)$$

则式(3-37)可简化为

$$dG_m = \mu_A dx_A + x_B d\mu_B$$

上式两端乘以 x_A/dx_B ，并利用 $dx_A = -dx_B$ ，得

$$x_A \frac{dG_m}{dx_B} = -\mu_A x_A + \mu_B x_A$$

把上式和式(3-36)相加，得

$$\mu_B = G_m + x_A \frac{dG_m}{dx_B} = G_m + (1-x_B) \frac{dG_m}{dx_B} \quad (3-40)$$

同理，有

$$\mu_A = G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A} \quad (3-41)$$

对于多元系,同样可以获得

$$\mu_i = G_m + (1 - x_i) \left(\frac{dG_m}{dx_i} \right)_{T, (j \neq i)} \quad (3-42)$$

从式(3-40)和式(3-41)可看出,若某相的成分为 x_B , 对应 G_m-x 曲线上 M 点(图 3-58),过 M 点作 G_m-x 曲线的切线,在 $x_B=0$ 和 $x_B=1$ 轴上的截距分别等于 μ_A 和 μ_B 。对于三元系,某相的摩尔吉布斯自由能随成分变化是一个曲面,则过曲面上指定成分点作切面,它在 $x_A=1, x_B=1$ 和 $x_C=1$ 三个轴的截距,分别表示该相在指定成分的 μ_A, μ_B 和 μ_C 。

用图解法求化学势比较简便,特别是用图解法构造和讨论相图更有直观效果。

3.4.4 用作吉布斯自由能曲线公切线的方法构造相图

A-B 二元系中含有 α 和 β 两相,设已获得 α 和 β 相在 T 温度下的 G_m-x 曲线,如图 3-59 所示。在两相平衡时,应有 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ 。即过 α 相和 β 相吉布斯自由能曲线平衡成分对应的点所作的切线在两端垂直轴($x_A=0$ 和 $x_A=1$)的截距相等,这两条切线只能是重叠的线。

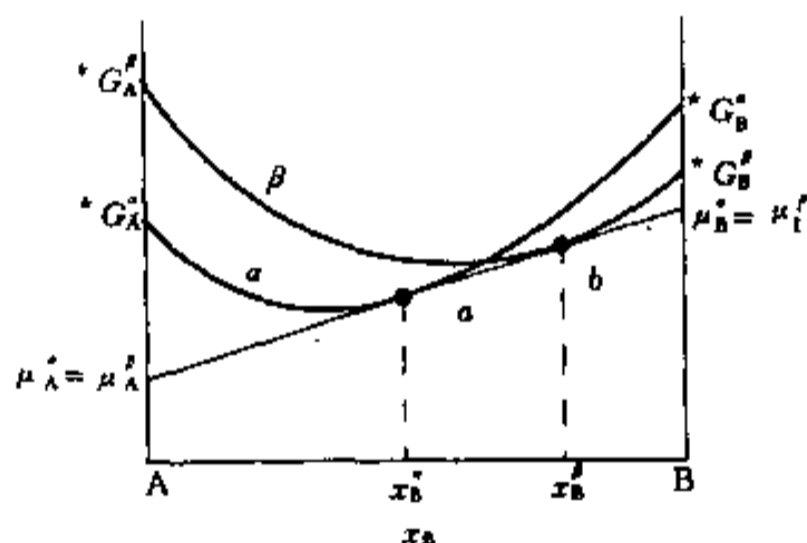


图 3-59 α 和 β 相的吉布斯自由能曲线用公切线求两平衡相的成分

反过来说,只要作吉布斯自由能公切线,其切点对应的成分就是平衡相的成分。例如对图 3-59 中的吉布斯自由能曲线作公切线,切点 a 和 b 对应 α 和 β 相成分 x_B^α 和 x_B^β 就是在 T 温度下 α 和 β 两相的平衡成分。由于吉布斯自由能曲线的绝对值不能确定,所以吉布斯自由能曲线的高低位置是任意性的,但是如果两条吉布斯自由能曲线都选择同一个标准态,就不会影响两条曲线的相对位置以及公切点的成分。处在

两个切点之间成分的体系,如果以两个平衡相存在,则体系的吉布斯自由能比以单独的 α 相或 β 相存在时更低。所以,两切点之间的成分范围是两相区。

如上所述,用作公切线的方法可以求出相平衡时两相的化学势以及平衡相的成分,利用对吉布斯自由能曲线作共切线求出平衡相成分从而构造相图的方法,称几何热力学方法。下面利用这种方法来构造和分析一些相图。

3.4.4.1 固态和液态完全互溶型的二元相图

图 3-60 给出 Ge-Si 相图以及 3 个温度下固相 S 和液相 L 的摩尔吉布斯自由能 G^S 和 G^L 曲线。 $^*G_{Ge}^S$ 和 $^*G_{Si}^S$ 分别是纯组元 Ge 和 Si 固态的摩尔吉布斯自由能, $^*G_{Ge}^L$ 和 $^*G_{Si}^L$ 分别是纯组元 Ge 和 Si 液态的摩尔吉布斯自由能, $\Delta^*G_{f(Si)} = ^*G_{Si}^L - ^*G_{Si}^S$ 是纯组元 Si 的熔化摩尔吉布斯自由能; $\Delta^*G_{f(Ge)} = ^*G_{Ge}^L - ^*G_{Ge}^S$ 是纯组元 Ge 的熔化摩尔吉布斯自由能。纯组元的熔化摩尔吉布斯自由能为

$$\Delta^*G_f = \Delta^*H_f - T\Delta^*S_f \quad (3-43)$$

式中 $\Delta^* H_f$ 和 $\Delta^* S_f$ 是熔化焓和熔化熵。从一级近似看, $\Delta^* H_f$ 和 $\Delta^* S_f$ 与温度 T 无关, 故 $\Delta^* G_f$ 近似为 T 的线性函数。若 $T < T_f$ (组元理论熔点), $\Delta^* G_f$ 为正值; 若 $T > T_f$ (组元理论熔点), $\Delta^* G_f$ 为负值。所以, 如图 3-60 所看到的, 当温度降低时, G^S 曲线相对于 G^L 曲线下降。在 1500°C 时, 所有成分下都是 $G^L < G^S$, 因而所有成分范围液相是稳定的。在 1300°C 时, G^S 曲线和 G^L 曲线交叉, 可以作出公切线, 其切点 P_1 和 Q_1 对应的成分分别是平衡的液相和固相成分。从 G_e 到 P_1 之间的成分, 体系以单相液相存在时自由能最小, 所以这个成分范围的稳定相是液相。从 P_1 到 Q_1 之间的成分, 体系自由能处于公切线上最低, 所以在这个成分范围是以液相和固相两相平衡, 相的相对量由杠杆规则确定。温度降低至 1100°C 时, 公切线的切点向高 Ge 浓度方向移动。当温度低于 937°C 时, 所有成分范围的体系都有 $G^S < G^L$ 关系, 所以所有成分的体系都以固相稳定存在。

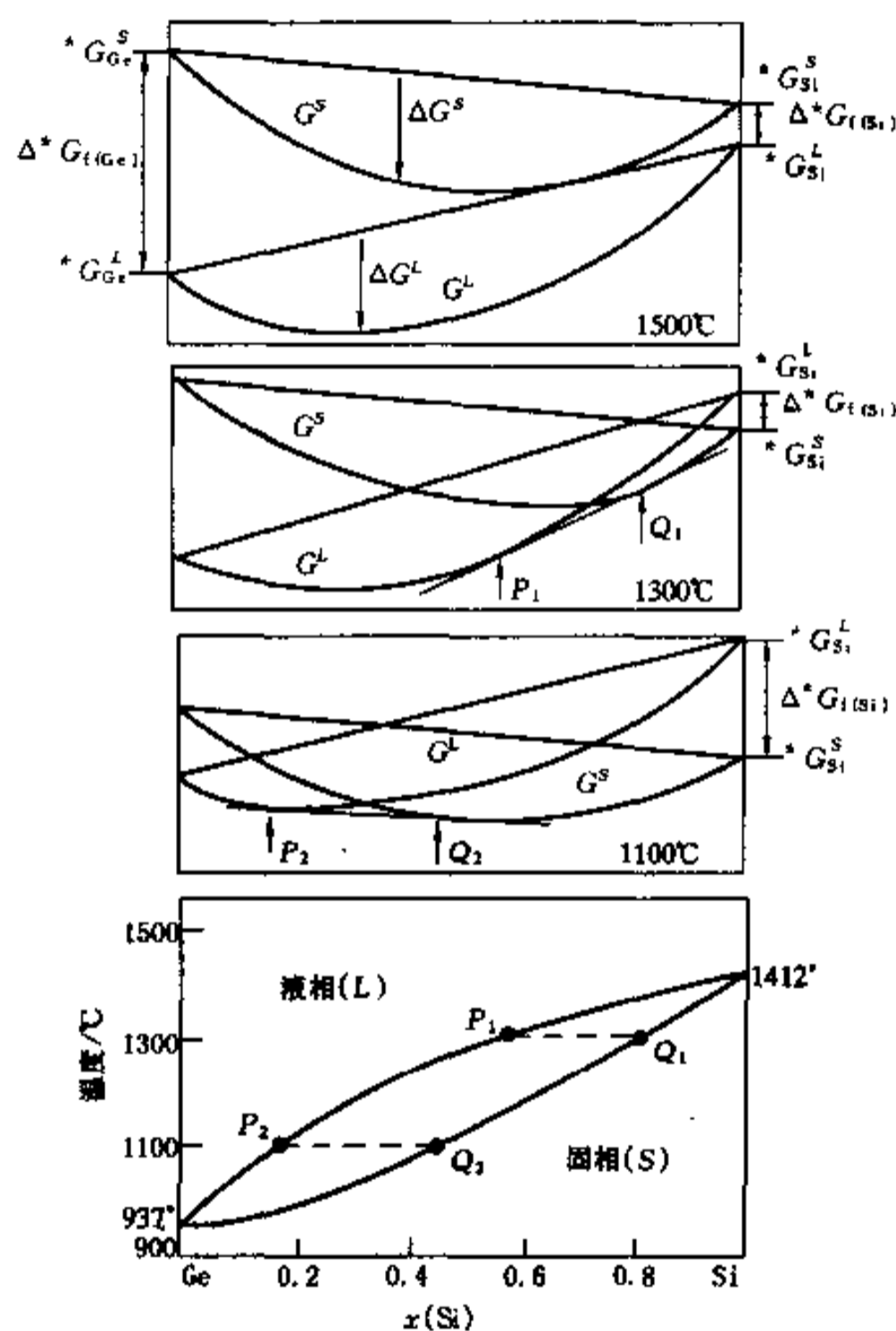


图 3-60 Ge-Si 相图及在 1500°C、1300°C 和 1100°C 的固相及液相自由能曲线

在相图上两相区宽窄程度取决于两相自由能曲线的相对位置。若熔化熵加大, 则 $\Delta^* G_f$ 随温度变化加大, 即在降温时 G^S 曲线相对于 G^L 曲线下降幅度大, 结果所得公切点之间间隔变宽, 最终使两相平衡的 2 条共轭线之间间隔变宽。为了看 $\Delta^* S_f$ 对两相区宽窄的影响, 讨论几个假想的二元系。设 A 的熔点 $T_A = 800\text{K}$, B 的熔点 $T_B = 1200\text{K}$ 。纯 A 和纯 B 的熔化焓相等并和温度无关, A 和 B 构成的液态和固态溶体都是理想溶体, 图 3-61 给出 $\Delta^* S_f = 3$ 、10 和 $30\text{J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 时计算所得的三个假想相图。从图中可看出 $\Delta^* S_f$ 的影响。一般典型的金

属的凝固熵约为 $10\text{J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。对于离子化合物, 它们的 $\Delta^* S_f$ 比较大, 所以, 二元系离子键的盐类或氧化物的相图中的两相区都比较宽阔。

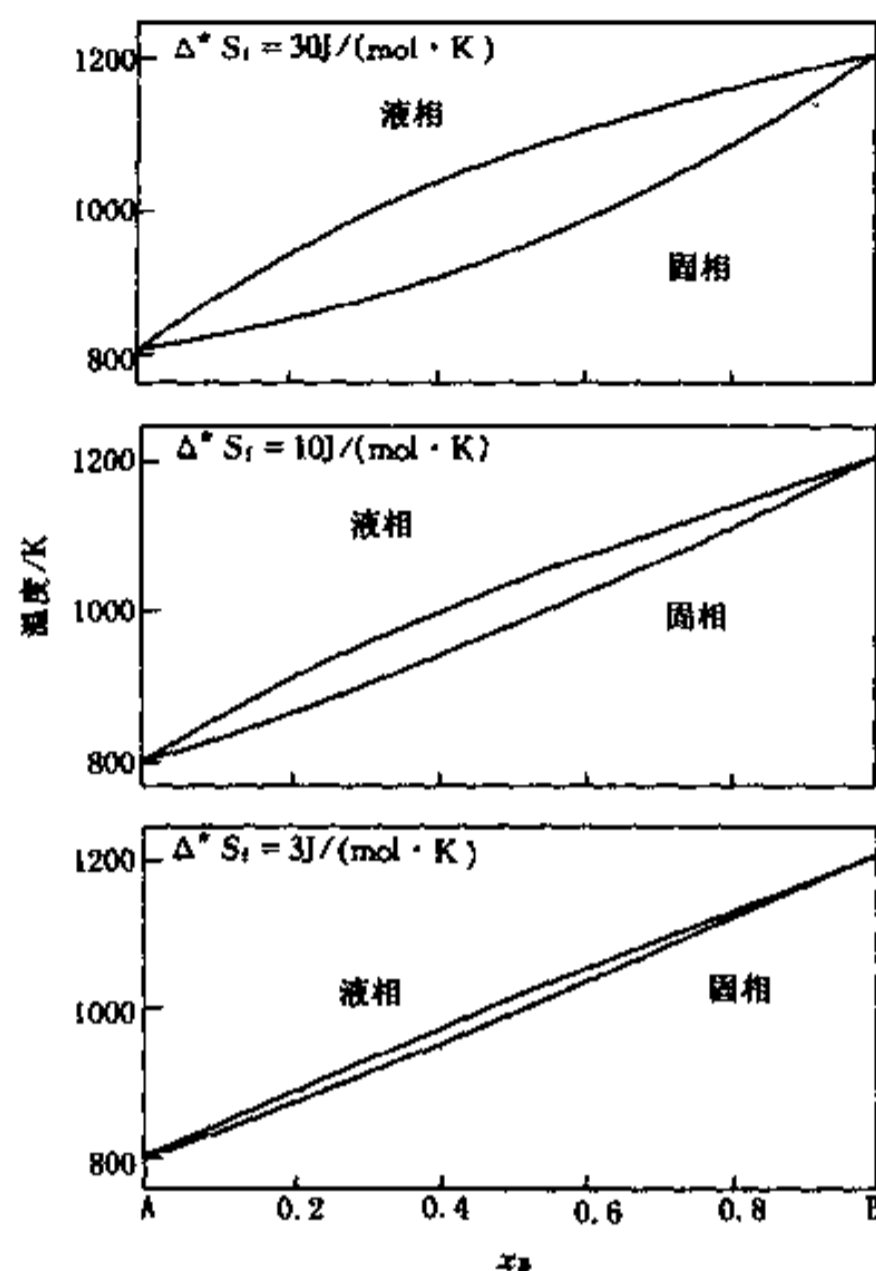


图 3-61 A-B 假想相图, A 和 B 在液态及固态都构成理想溶液

$T_A=800\text{K}$, $T_B=1200\text{K}$, $\Delta^* S_f=3, 10$ 和 $30\text{J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

对于实际溶体, $(G)^E \neq 0$ 。溶体偏离理想溶体, $(G)^E > 0$ 是正偏差, $(G)^E < 0$ 是负偏差。从规则溶体看, 如果 2 个组元倾向于结合, 即 $u_{AB} < (u_{AA} + u_{BB})/2$, 交互作用参数 Ω 为负值, $(G^L)^E < 0$ 。如果液相的 $(G^L)^E$ 比固相的 $(G^S)^E$ 更负, 即 $(G^L)^E < (G^S)^E$, 也就是说, 液相中两组元更倾向于结合。这样, G^L 曲线会比 G^S 曲线更往下凹, 在一定低的温度下自由能曲线的相对位置可能出现如图 3-62(a) 所给出的形式。在一些温度下自由能曲线会出现 2 条公切线, 两对公切点为 P_1, Q_1 和 P_2, Q_2 。这时同一温度下有 2 个液相和固相两相平衡区。随着温度降低, 这 2 个两相区接近。最后, 相图的固-液相区出现最低共同点。图 3-62(b) 给出固相和液相两相区具有最低共同点的 Cu-Au 相图。相反的情况, 如果 $(G^L)^E > (G^S)^E$, 建成组元在固相中更倾向于结合, 当 $(G^L)^E$ 比 $(G^S)^E$ 大得更多时, 相图中的固相和液相两相区会出现最高共同点。对于合金系, 这种最高共同点成分往往会出现金属间化合物。

3.4.4.2 溶解度间隙

当溶体的剩余自由能 $(G^v)^E > 0$, 从规则溶体看, 其交互作用参数 $\Omega > 0$, 这反映在溶体中 $u_{AB} > (u_{AA} + u_{BB})/2$, 即组元形成溶体有可能比形成组元的混合体的能量高。这种实际溶体的自由能曲线没有理想溶体的那样下凹, 甚至在绝对零度时曲线还会变为全部上凸曲线(因为 $T=0\text{K}$ 时 $(G^v)^1=0$), 如图 3-63 所示。在有限温度范围内, $(G^v)^1$ 总取负值。 $(G^v)^1$ 曲线在两端点 ($x_A \rightarrow 1$ 和 $x_B \rightarrow 1$) 处的斜率为

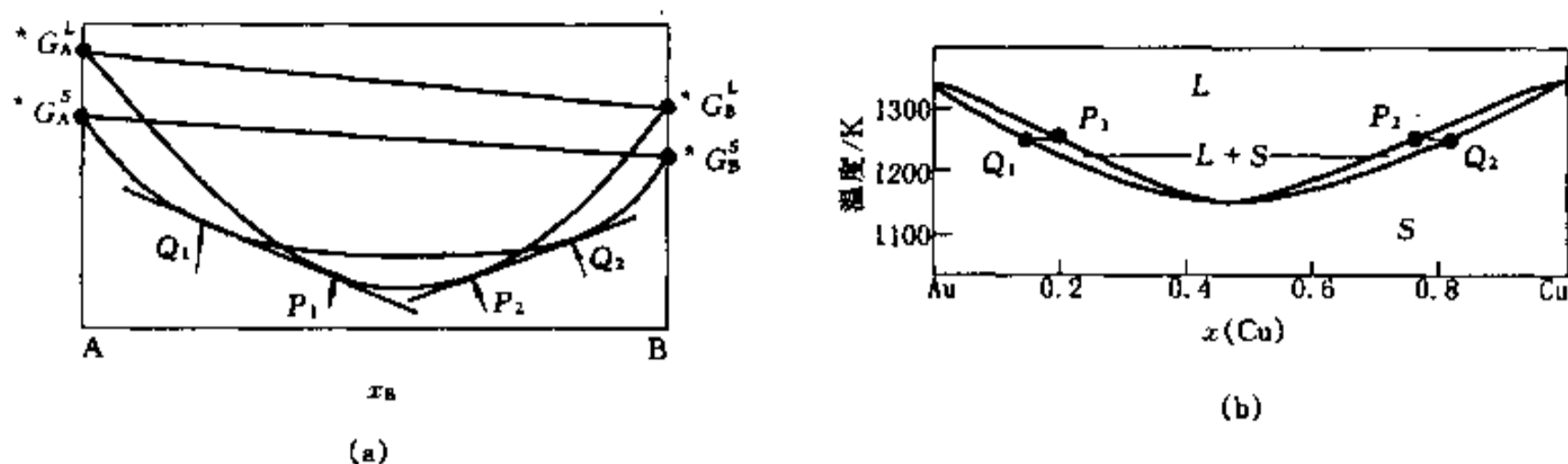


图 3-62 A-B 二元相图在某温度下液相和固相的自由能曲线(a)和 Cu-Au 系相图的液相线和固相线(b)

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \frac{d(\Delta G^v)^L}{dx_A} = \lim_{x_A \rightarrow 1} \frac{d(\Delta G^v)^L}{dx_B} = \infty$$

而 $(G^v)^E$ 在两端的斜率总是有限的值(符合亨利定律)。所以,除了 0K 外,不论温度多低,当 $x_A \rightarrow 1$ 和 $x_B \rightarrow 1$ 时 ΔG^v 始终取负值,这就会使 ΔG^v 曲线出现 2 个下凹的峰,如图 3-63 所示。根据公切线方法,可以获得同一种溶体不同成分的 2 个相的平衡(图 3-63 中的 N_1 和 N_2 点),也就是出现溶解度间隙。当温度高于某一个临界温度 T_c 后,在全部范围内 $(\Delta G^v)^L$ 的负值足够大,以抵消 $(\Delta G^v)^E$ 的正值,自由能曲线变成一条下凹线,溶解度间隙消失。当自由能曲线出现 2 个下凹峰时,这种曲线必出现 2 个拐点(图 3-63 中的 N_3 和 N_4 点)。出现拐点时,必有

$$\frac{d^2G}{dx_B^2} = 0$$

如果采用规则溶体模型,上式变为

$$\frac{d^2G}{dx_B^2} = RT \left[\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\phi}{RT} \right] = 0$$

$$\text{即} \quad \frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\phi}{RT} = 0 \quad (3-44)$$

上式就是自由能曲线的拐点方程,由此得拐点成分

$$(x_B)_\text{拐} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2RT}{Z\phi}} \quad (3-45)$$

由于 x_B 值需在实数区间内,即 $0 \leq x_B \leq 1$,故出现拐点的条件是

$$1 - \frac{2RT}{Z\phi} \geq 0 \quad \text{或} \quad \frac{Z\phi}{RT} \geq 2 \quad (3-46)$$

这也说明只有 $\phi > 0$ 而且温度 $T < Z\phi/2R$ 时,自由能曲线才会出现 2 个分开的拐点。当 $T = T_c = Z\phi/2R$ 时,2 个拐点重合,也就是溶解度间隙消失的临界温度。

我们曾说过, $(\Delta G^v)^E > 0$ 起因于组元尺寸和原子价差异较大等因素。虽然固相产生溶解度间隙,但在液相中原子间束缚不如固相那么强烈,它的影响也比固相的弱,在液相不一定产生溶解度间隙。然而因为固相的剩余自由能 $(G^S)^E$ 比液相的剩余自由能 $(G^L)^E$ 大,所以出

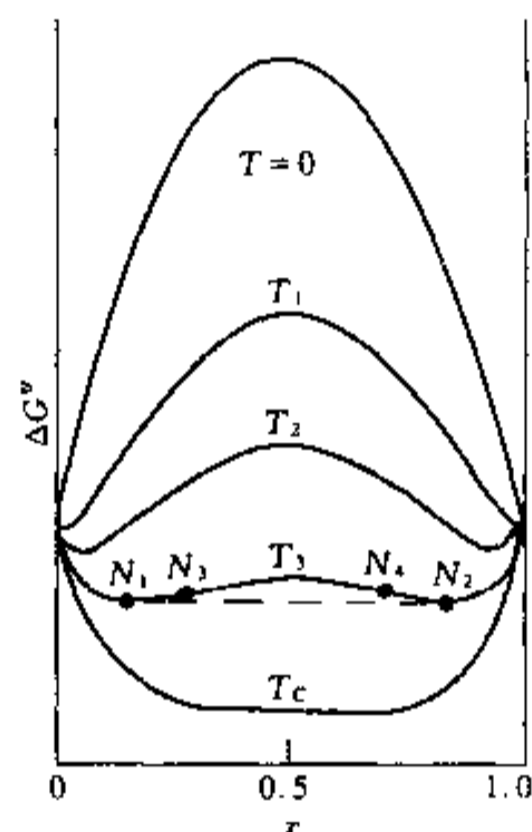


图 3-63 $(G^v)^E > 0$ 时溶体的 ΔG^v 曲线形状随温度的改变

现固相溶解度间隙往往伴随着液相线和固相线的最低公共点的出现。图 3-64 给出 Au-Ni 系相图以及一些温度下的固相自由能曲线, 这些图是说明出现固溶度间隙的例子。

当自由能曲线出现 2 个凹峰时, 公切线切点成分就是溶解度间隙在该温度的固溶度。按规则溶剂模型, 自由能曲线上各点的斜率可由下式确定:

$$\frac{dG}{dx_B} = {}^*G_B - {}^*G_A + RT \left[\frac{Z\phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} \right] \quad (3-47)$$

式中 ${}^*G_B - {}^*G_A$ 就是 *G_A 和 *G_B 连线的斜率。很易证明, 公切线斜率和这条线的斜率相等, 即公切点成分必须满足

$$\frac{Z\phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} = 0 \quad (3-48)$$

这就是固溶度方程。当固溶度很小时, $(1 - x_B)$ 及 $(1 - 2x_B)$ 均接近于 1, 上式近似简化为

$$x_B \approx \exp \left(-\frac{Z\phi}{RT} \right) \quad (3-49)$$

这是由规则溶剂模型导出的, 它只考虑了组元最近邻的交互作用, 并假设原子混合的随机性。形成固溶体时往往会引起畸变能, 如果把这一项也考虑进去, 以 ϵ 表示形成 1mol 溶体的畸变能, 则溶解度方程修改为

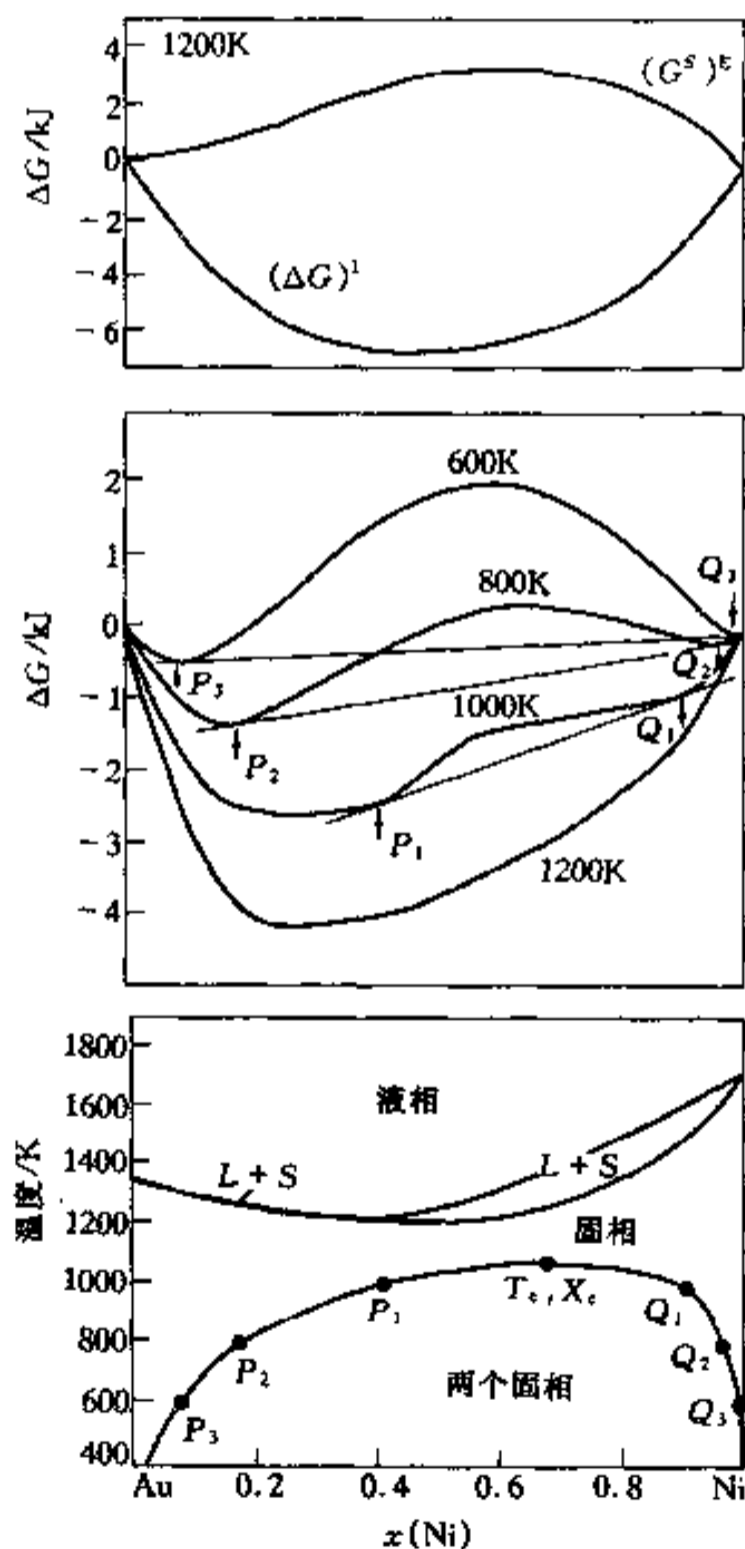


图 3-64 Au-Ni 系相图及一些温度下的固相自由能曲线

$$\frac{Z(\phi+\epsilon)}{RT}(1-2x_B)+\ln \frac{x_B}{1-x_B}=0 \quad (3-50)$$

因为 ϵ 总是正的,它总是使固溶度下降。如果把形成溶体带来的振动熵变化 ΔS 也考虑进去,对于稀固溶体,式(3-49)修改为

$$x_B \approx \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{Z(\phi+\epsilon)}{RT}\right) \quad (3-51)$$

实际上对于二元相图的实验结果,固溶度常有如下经验关系式:

$$x_B = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3-52)$$

其中 K_1 是实验系数,它相当于 $\exp(\Delta S/R)$; ΔH 为形成溶体的形成焓,相当于 $Z\phi$ 。

3.4.4.3 简单共晶系

上一小节讨论过 2 个固态结构相同的组元构成的二元系,如果两组元形成的固溶体的过剩自由能 $(G^S)^E > 0$, 因为一般都会有 $(G^S)^E > (G^L)^E$ 的情况,所以在固态出现溶解度间隙,而固相线和液相线会出现最低共同点。 $(G^S)^E$ 越大,固溶间隙越宽, $(G^S)^E$ 比 $(G^L)^E$ 越大,固相线和液相线的最低公共点越低。如果 $(G^S)^E$ 足够大,以使临界温度 T_c 比固相线的最低公共点温度高时,就会出现共晶反应。图 3-65 给出从自由能曲线公切点构造这种相图的示意图。

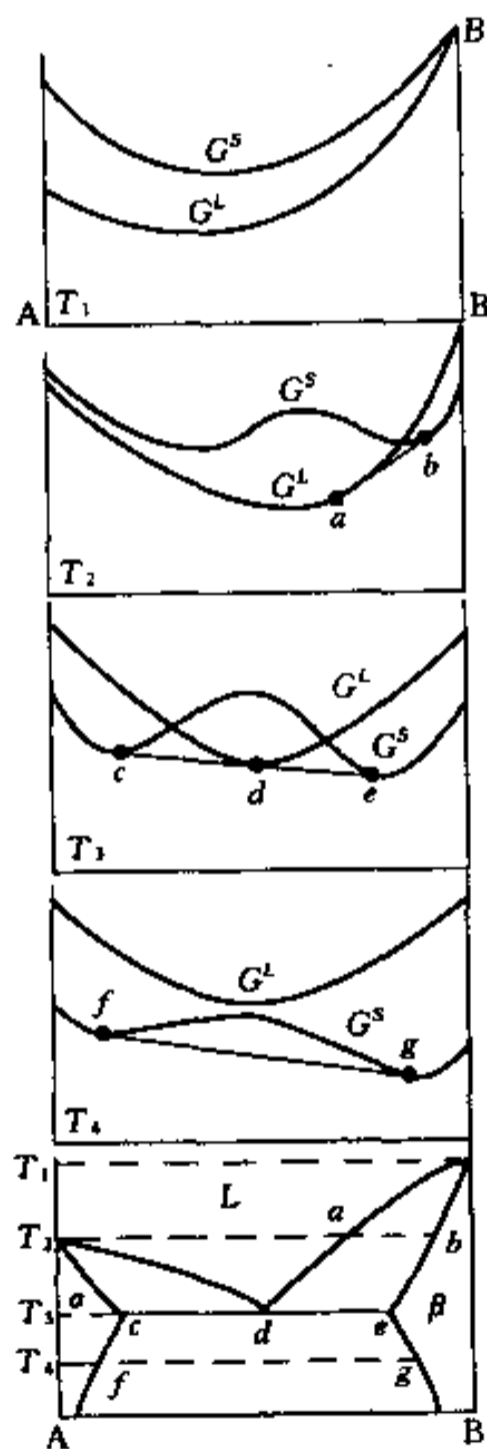


图 3-65 从自由能曲线构造简单共晶系相图的示意图

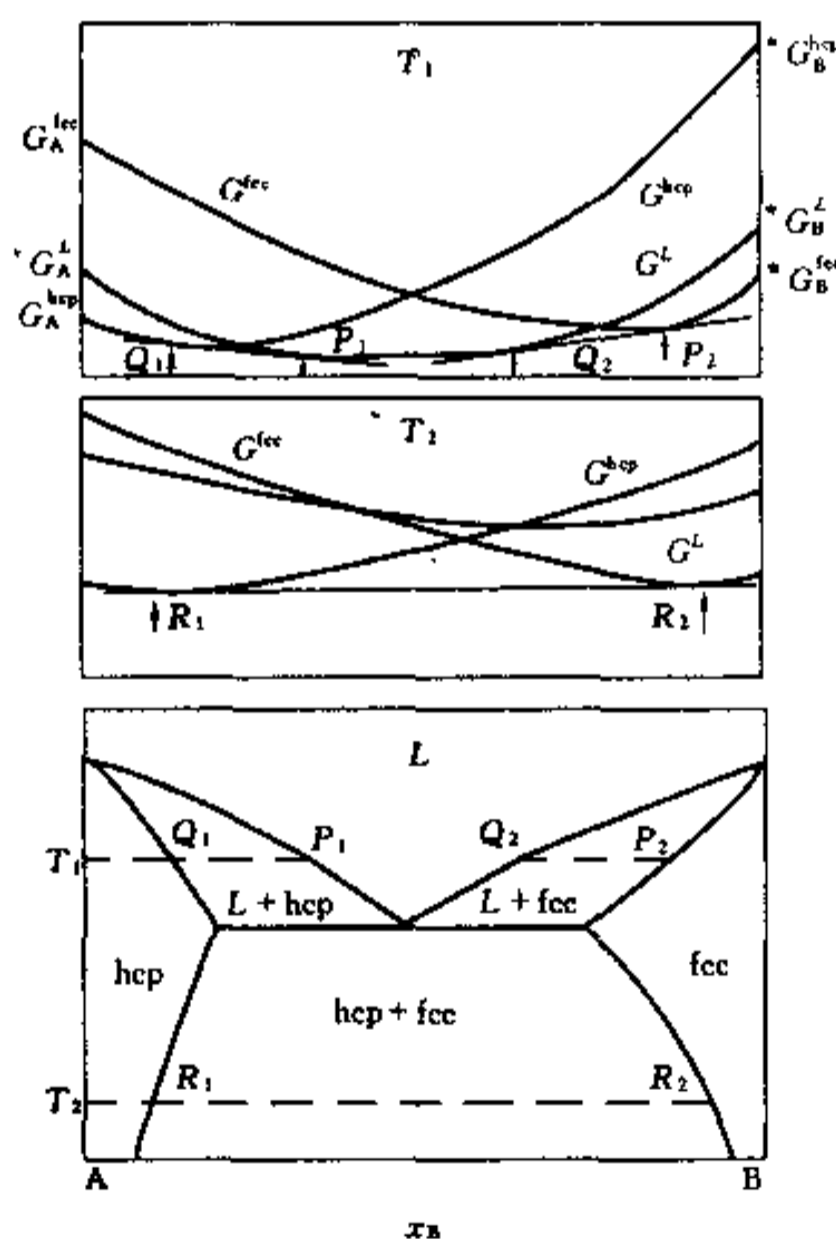


图 3-66 具有不同晶体结构的组元构成的简单二元系的自由能曲线及相图

如果 2 个组元的固态结构不同就不可能有一个在整个成分范围内连续互溶的固溶体存

在,则必有 2 条不同结构的固态自由能曲线。图 3-66 给出这种情况下构成的简单共晶系相图。在这种情况下,构造和计算相图所遇到的困难是如何计算自由能曲线。例如图 3-66 的相图中,不论在什么温度下 B 组元都不会获得 A 组元的结构(α),因而 $^*G_A^\alpha$ 就不能直接确定,同理, $^*G_B^\beta$ 也不能直接确定,这使得自由能曲线也难以直接确定。通常解决的办法是适当地选取化学势的标准态。例如选取 $^*G_A^\alpha = ^*G_A^\beta$,即活度的标准态相同。虽然这样的处理可以解除概念上的危机,但仍有不可逾越的困难。因为既然 α 相中 A 组元化学势的标准态定义为纯 A 构成的 β 相,那么当 x_A 趋近于 1 时, a_A^α 明显地和 x_A^α 不相等,这是明显的矛盾。在 Kaufman 和他的合作者共同推进下,国际“相图计算(CALPHAD)”组织对解决这问题做了很多工作,他们对一些金属根据某一种稳定存在的结构的 T, p 下的热力学数据作外推计算,而对另一些金属一方面进行理论估算,另一方面通过分析大量相图,选择对大多数系统都比较合适的数值作为数据。他们编辑了很多金属液态、fcc、hcp 和 bcc 结构的“点阵稳定参数”,即给出一组 $^*G^L$ 、 $^*G^{fcc}$ 、 $^*G^{hcp}$ 和 $^*G^{bcc}$ 的相对值。这就解决了计算自由能曲线的问题。

3.4.4.4 简单包晶系

如果组成二元系的 2 个组元的固态结构相同,并且固相的 $(G^S)^E > 0$,同时又足够大以使固相可以产生溶解度间隙而且 T_c 也足够高,又如果液相的 $(G^L)^E > 0$ 也足够大,以保证不产生液相和固相线最低共同点。若未达到 T_c 温度时固相已经熔化的话,这样就会出现包晶反应。图 3-67 给出从自由能曲线构造这种相图的示意图。

如果 2 个组元的固态结构不相同,不可能有一个在整个成分范围内连续互溶的固溶体存在,则必有 2 条不同结构的固态自由能曲线。这 2 条自由能曲线的计算和分析所遇到的问题在上面已讨论过,不再重复。

3.4.4.5 有中间相的二元系

中间相出现于相图中部,它是否全部都是化合物现仍有争议,但是只要出现中间相,说明组元间按某一定比例结合时其自由能比以溶体存在的低,因而一般来说,中间相的恒温自由能曲线都是比较窄的 U 形曲线。特别对于化合物,当成分离开理想配比成分时能量急剧升高。化合物越稳定,则曲线下凹越窄和越尖锐。经过精确分析可知,没有溶解度的相是极为稀少的,甚至不存在的。即使符合定比定律的化合物也有一定的成分范围,只是其成分范围很小而已,所以这种化合物的自由能曲线也应是一个很窄和很尖锐的 U 形曲线。

图 3-68 给出 Ag-Mg 相图,在 x_{Mg} 大约为 0.5 处存在一个中间相 β' 相区,在相图的上而给出一个温度的自由能曲线示意图。 β' 相的自由能曲线在 $x_{Mg}=0.5$ 两侧上升较快,这反映了 Ag 和 Mg 在 $x_{Mg}=x_{Ag}=0.5$ 的配比时形成稳定的晶体结构。由于 β' 相的自由能曲线凹峰处在液相的自由能曲线之下,所以有 2 条自由能公切线,这反映了 β' 相的固相线和液相

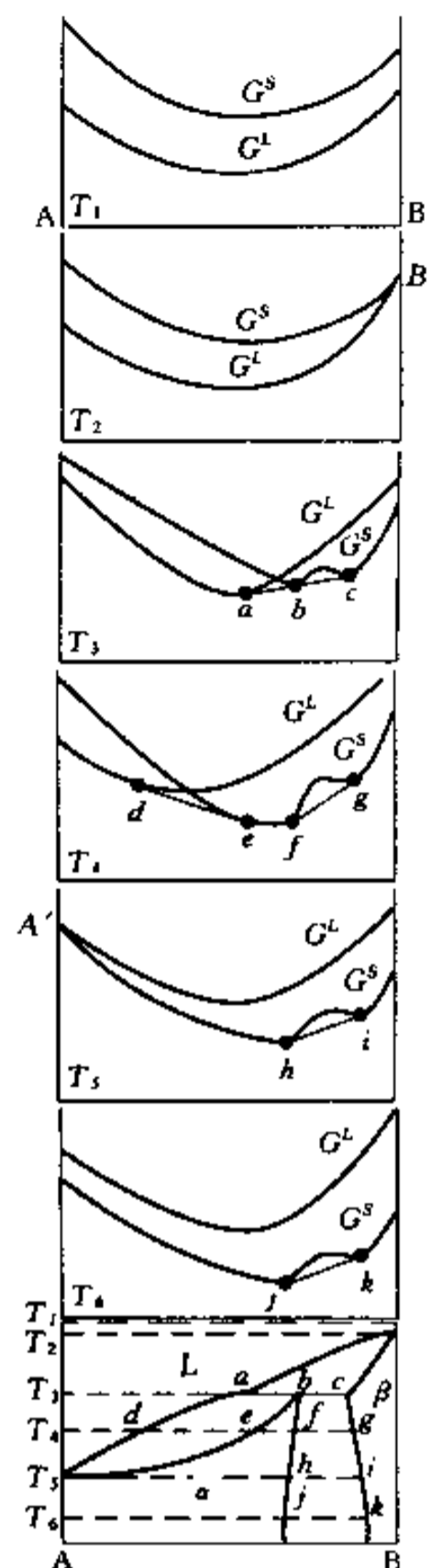


图 3-67 从自由能曲线构造简单的包晶系相图

线有一个最高共同点。虽然这个最高共同点的成分接近 $x_{Mg} = 0.5$ 但却并不精确为 $x_{Mg} = 0.5$ 。从热力学看,这是可能的,因为并没有理由说明最高共同点必须精确为这个成分。

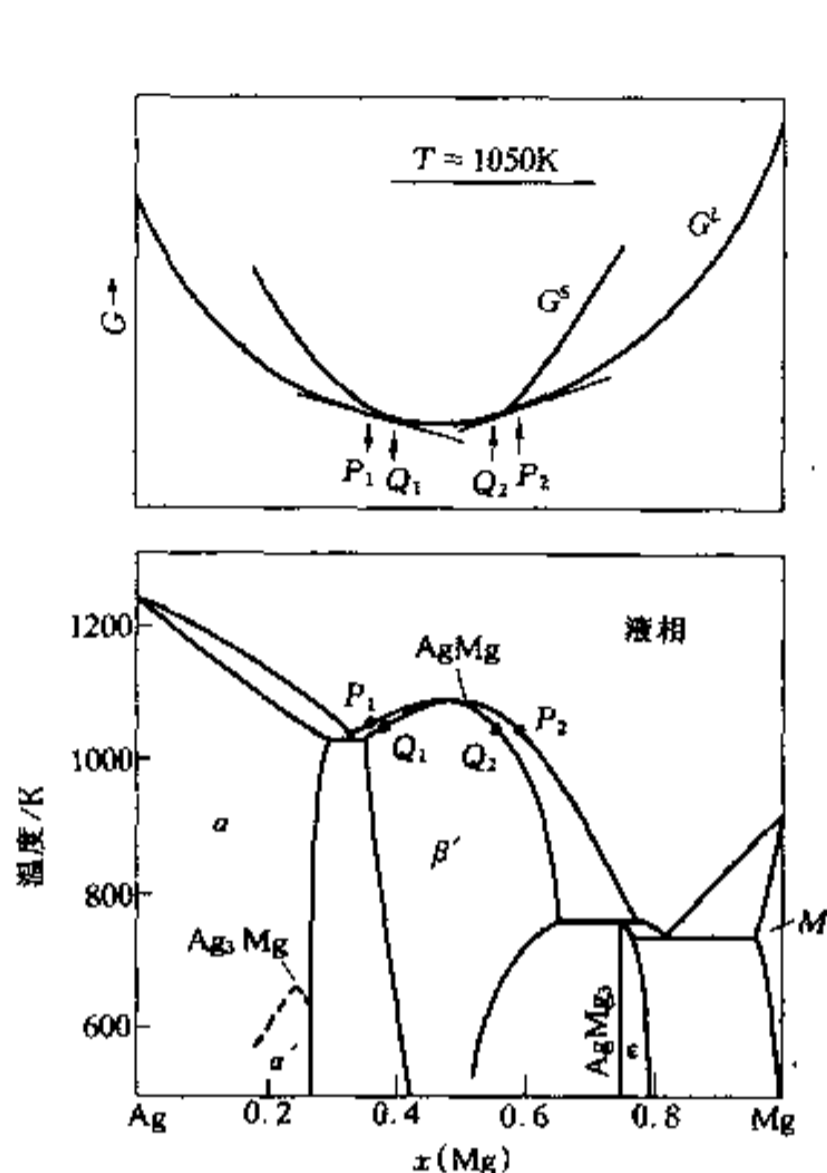


图 3-68 Ag-Mg 相图及在 1050K 的自由能曲线的示意图

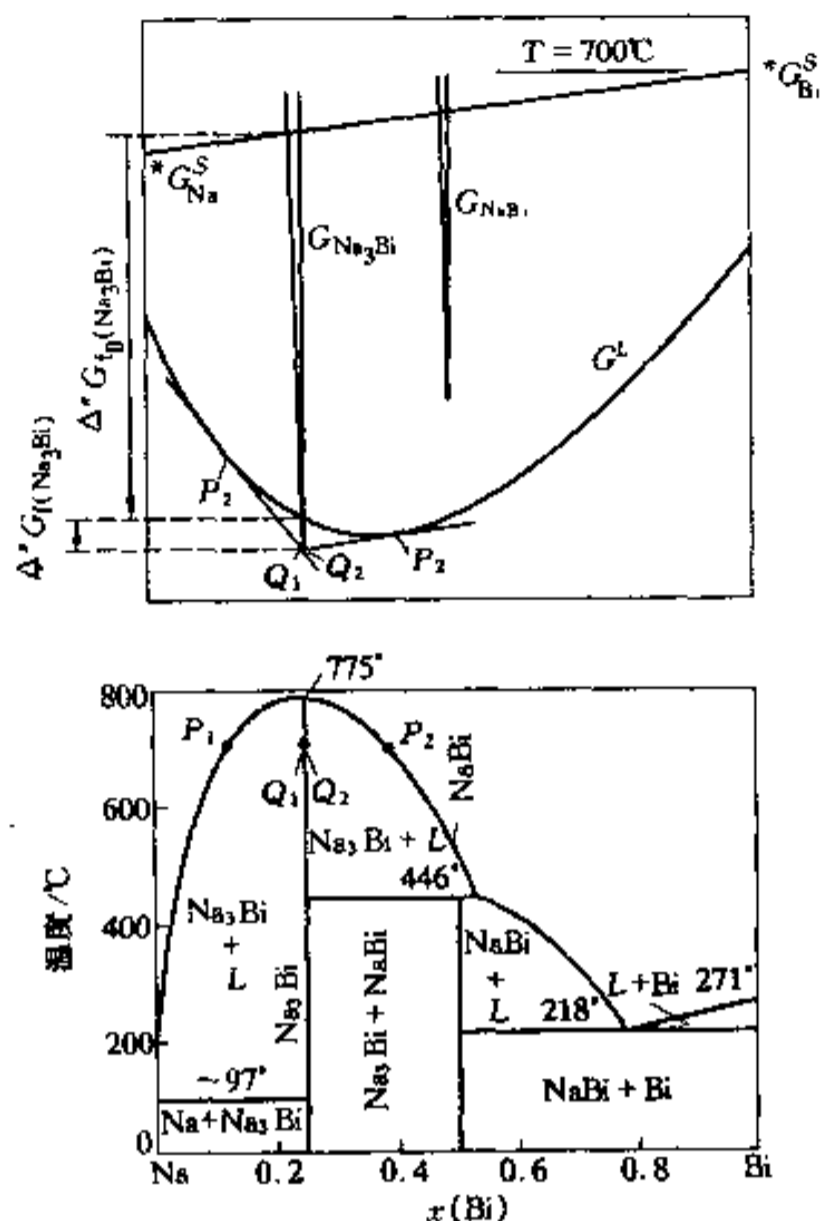


图 3-69 Na-Bi 相图及在 700°C 的自由能曲线示意图

图 3-69 给出 Na-Bi 相图,它含有 2 个符合理想配比的化合物 Na_3Bi 和 $NaBi$ 。 Na_3Bi 是同分熔化化合物, $NaBi$ 是异分熔化化合物。在相图上部给出在 700°C 时自由能曲线示意图。 Na_3Bi 和 $NaBi$ 的自由能曲线都是非常窄和有非常尖锐凹峰的。这是由于 Na 和 Bi 的电负性差异很大,它们形成的化合物可以看成是半离子化合物,当成分偏离其理想配比成分时,必会使 Bi 取代 Na 的位置或相反,这显然会使能量急剧上升。在 700°C 的自由能曲线示意图看出,液相自由能曲线和 Na_3Bi 的自由能曲线的公切线有 2 条: P_1Q_1 和 P_2Q_2 ,公切点 Q_1 和 Q_2 非常接近,虽然严格来说两者并不完全重合,但是由于这两点太近,在相图中不足以分辨为 2 个点,所以往往以一个点表示。在 Na_3Bi 和液相线产生最高共同点处,液相线的斜率为零,说明化合物在液态是完全解离的。Na-Bi 相图中另一个化合物 $NaBi$,它在包晶反应温度已分解。虽然我们从原则上强调了这些化合物的自由能曲线是有宽度的。但在计算这类相图时,为了方便,往往近似地把这些化合物的自由能曲线看作是没有宽度的。这样,在计算时只需要知道自由能曲线最低点的值就够了。这一点的值通常用化合物熔化自由能 $\Delta^*G_{l(Na_3Bi)}$ 以及化合物形成自由能 $\Delta^*G_{f(Na_3Bi)}$ 等表示,在图 3-69 中也给出了这些量的图示。

3.4.5 过剩吉布斯自由能数值对相图形貌的影响

从上面几节的讨论已经了解了固相和液相的过剩自由能对相图形貌的影响,这里以液态和固态均形成规则溶体、2 组元固态结构相同并且不形成中间相的假想二元系为例加以总结性的说明。假设组元 A 和 B 的熔化熵均等于 $10.0 J/(mol \cdot K)$ (一般金属的典型值),A

和 B 的熔点分别为 800K 和 1200K, 固相的交互作用参数 Ω^S 分别等于 -15, 0, 15, 30 kJ/mol, 液相的交互作用参数 Ω^L 分别等于 -20, -10, 0, 10, 20, 30 kJ/mol, 用这些数据计算的一组相图列于图 3-70。其中图 3-70(n) 是固相和液相均为理想溶体的相图; 图 3-70(n) 左侧两列相图的 Ω^L 为负值, 右侧三列相图的 Ω^L 为正值; 图 3-70(n) 上侧两行相图的 Ω^S 为正值, 下侧一行相图的 Ω^S 为负值。图 3-70(l~r) 是根据 $(G^L)^E - (G^S)^E$ 的符号不同, 固相和液相线发生最低或最高共同点的相图, $|(G^L)^E - (G^S)^E|$ 的值越大, 产生的共同点的温度越低或越高; 图 3-70(h) 是液相为理想溶体, 固相具有正偏差从而产生溶解度间隙, 最终形成共晶反应的相图。对比图 3-70(h) 和图 3-70(c), 看到由于 $(G^S)^E$ 增加而使固溶间隙变宽, 即固相溶解度减小。图 3-70(a~c) 表明液相自由能具有负偏差使液相的相对稳定性增加, 而使共晶温度下降。图 3-70(e, j, k) 中液相自由能曲线正偏差, 而出现液相溶解度间隙。而图 3-70(d) 和图 3-70(i) 中虽然液相自由能正偏差, 但偏差值不足够大, 未能发生溶解度间隙, 但从液相线某处变平(成 S 状), 说明出现溶解度间隙的倾向。

一般总认为参与共晶反应的固溶体在共晶温度下固溶度最大, 这种认识未必是正确的。

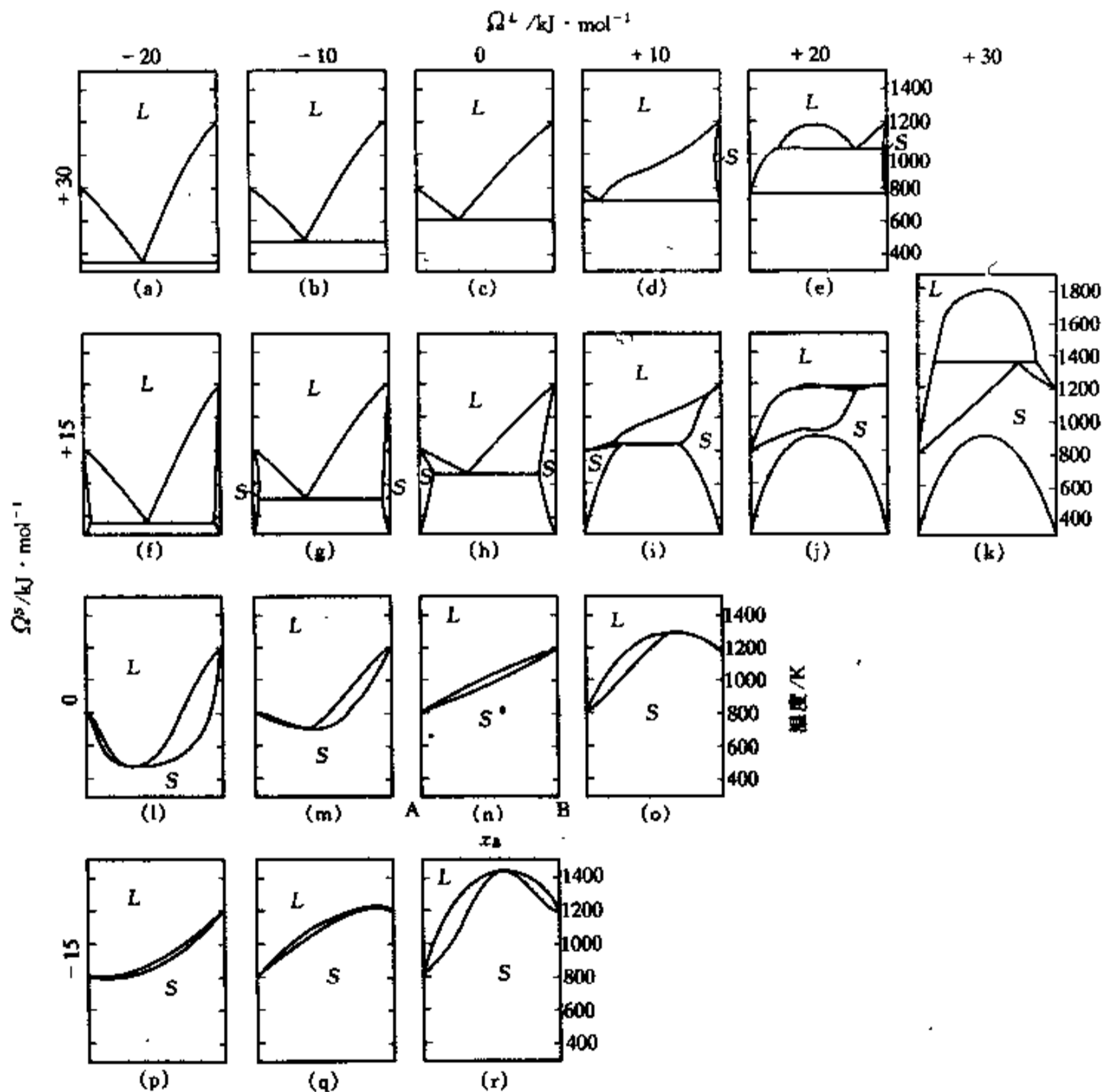


图 3-70 一组计算的液、固态均形成规则溶体的假想二元系相图
A 和 B 的熔点分别为 800K 和 1200K, A 和 B 的熔化焓均为 10.0 J/(mol · K)

图 3-70(d)说明甚至对于简单的规则溶体也并非是在共晶温度下溶解度最大,图中富 B 固溶体的最大溶解度对应的温度比共晶温度高。

从这一组假想相图再一次看到,即使用简单的规则溶体模型也可以说明因组元间差异的不同所引起相图的多样性。

3.4.6 计算相图

人类测定相图的历史已有百余年,经测定并且经审定所汇编的二元相图约 2380 个,尚有一千多个体系的相图尚未测定或尚未审定。这些遗留下来的体系的相图,大多数是难以测定的,因为其中有的是合金成分难以控制;有些是熔点很高使测定相图时要涉及高温技术;另外有一些则是它们难以达到相平衡。在已审定的二元相图中,也有相当一部分相图是因限于历史条件而尚未完全测定,或即使测定而不够准确的,这些相图需要进一步校准。对于三元系,目前的研究尚未涉及三元系总数($C_{83}^3=91881$)的 2%。对于那些已研究的三元系中,一般也只是测定了一些恒温截面,甚至还是部分成分范围的恒温截面。测定三元相图的工作量比测定二元相图的工作量大得多,例如,按测定相图所需要的样品数目来说,如果二元系需要 N 个,则三元系一般需要 N^2 个。由此可见,如果再考虑多元系,测定相图的工作量是巨大的。由此看来,发展计算相图方法是很必要的。对于二元系或恒温三元系可以把整个相图计算出来。对于多元系,由于相图难以几何表达,所以通常是按需要来计算某确定成分体系在指定温度下的平衡成分,而不是计算整个相图。

实际物质体系的相转变过程,很多情况下是依其亚稳定状态存在或依亚稳定状态变化的。测定的平衡图是无法预报亚稳定态的,但是通过计算,可以预报亚稳定状态。

前面已经说过,建立和计算相图都要依赖于溶体的自由能曲线,我们已经讨论了溶体的自由能曲线的数学表达以及按不同模型或按经验式描述的过剩自由能。原则上讲,溶体自由能的有关热力学参数可以根据物质结构基本原理计算出来,然后再根据热力学参数计算自由能。这样,从热力学参数一直到相图全部都通过计算来获得的方法,称为“从头计算方法 (Ab-initio Calculation of Phase Diagram)”。由于体系中原子间交互作用的复杂性,用这种方法来计算相图还有待长时间的探索。另一种更常用的方法是从实验测定或者根据一定模型从已测定的相图来提取自由能表达式中的热力学参量,据此再计算相图。这种方法称为热力学和相图的计算机耦合法 (The Computer Coupling of Thermodynamics and Phase Diagrams)。目前的所谓的计算相图,一般指的就是这种方法。

不论以体系自由能最小或者以组元在各个相中化学势相等作为依据来计算相图,都会遇到非线性函数。这样,若按体系自由能最小作为依据来计算,这就是非线性最优化问题;若按组元在各相化学势相等来计算,这就是求解非线性方程组问题。解决这些问题只能用数值方法。这样的方法运算工作量一般是很大的,需要采用计算机计算。现在发展的优化方法和求解非线性方程组的方法很多,相图的计算方法也在发展,下面只从原则上和以一些比较简单的方法来介绍相图的计算。

3.4.6.1 以体系自由能最小判据求平衡相成分

设 A-B 二元系中某成分体系在某一温度下有 α 和 β 相,2 相的相对量分别为 P^α 和 P^β , $P^\alpha + P^\beta = 1$,则体系的总摩尔吉布斯自由能 G 为

$$G = P^\alpha G^\alpha + P^\beta G^\beta = P^\alpha G^\alpha + (1 - P^\alpha) G^\beta \quad (3-53)$$

其中 G^α 和 G^β 可按式(3-24)式计算。计算时, ${}^*G_A^\alpha$ 、 ${}^*G_B^\alpha$ 、 ${}^*G_A^\beta$ 、 ${}^*G_B^\beta$ 为已知热力学参数, $(G^\alpha)^E$

和 $(G^{\beta})^E$ 按假设的模型或给定的经验式算出, 而其中交互作用参数也作为已知的热力学参数。当 α 和 β 成分改变时, P^{α} 和 P^{β} 量改变(用杠杆规则计算), G^{α} 和 G^{β} 也改变, 从而体系总摩尔吉布斯自由能 G 也改变。现在要求 α 和 β 相的成分为何值时体系自由能趋于最小。一般用最急下降法解决这个问题。首先选择适当的近似值 $(x_B^{\alpha})_1$ 和 $(x_B^{\beta})_1$ 作为计算的成分起点, 然后在这个点周围取上、下、左、右几个参考点(参看图 3-71):

$$\begin{aligned} b: [(x_B^{\alpha})_1 + \epsilon, (x_B^{\beta})_1]; & \quad d: [(x_B^{\alpha})_1 - \epsilon, (x_B^{\beta})_1] \\ c: [(x_B^{\alpha})_1, (x_B^{\beta})_1 + \epsilon]; & \quad e: [(x_B^{\alpha})_1, (x_B^{\beta})_1 - \epsilon] \end{aligned} \quad (3-54)$$

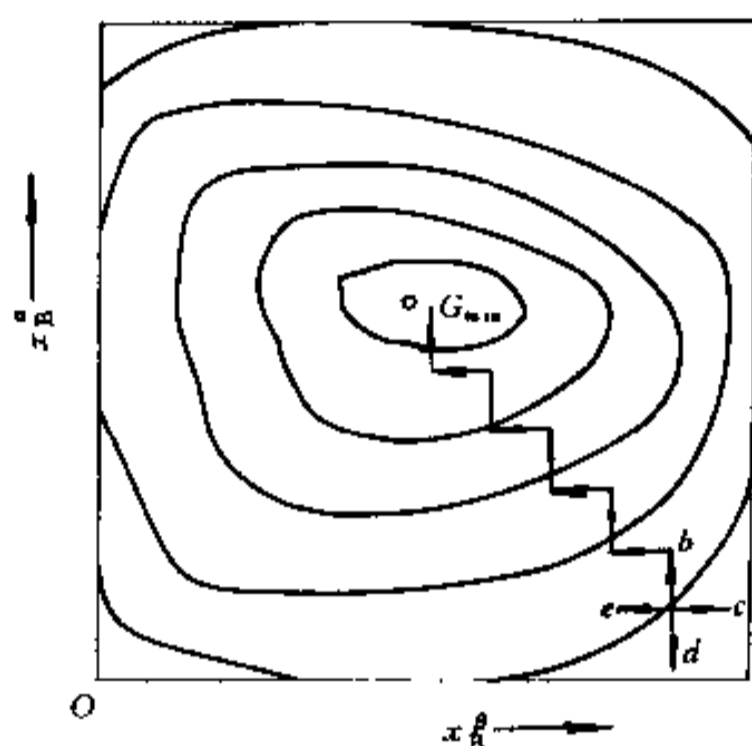


图 3-71 最急下降法的示意图

其中 ϵ 是一个微量, 计算时任意选取。把上列成分代入(3-26)式计算各点成分所对应的 α 相和 β 相自由能, 然后代入式(3-53)中计算各点对应的体系的总自由能。比较这些自由能, 选取最小值的点, 又以它为原始点重复上述计算, 逐次向降低自由能的方向推进(图 3-71)。假设运算第 n 次后, 成分为 $(x_B^{\alpha})_n, (x_B^{\beta})_n$, 周围没有更低的 G 值点, 再缩小范围(即减小 ϵ 值), 作同样的探索。作了相当的探索后, ϵ 小于规定数值, 并且所得成分 x_B^{α} 和 x_B^{β} 点周围又没有更低的自由能 G 值的点, 这成分就是该温度下的相平衡成分。改变温度, 用最急下降法作同样的计算, 就可以求得不同成分下的两相平衡成分, 从而获得相

平衡共轭线。

根据上述原则, 可以编制一个程序在计算机上进行计算。

3.4.6.2 以平衡相的化学势相等判据求平衡(不一定是稳定平衡)相成分

根据式(3-3)和式(3-40)以及式(3-23)和式(3-25)求得

$$\mu_i = {}^*G_i + RT \ln x_i + (\bar{G}_i)^E \quad (3-55)$$

式中 $(\bar{G}_i)^E$ 是组元 i 在所讨论的相的偏摩尔过剩自由能, 它可以根据不同溶剂模型或 $(G)^E$ 的经验式用类似式(3-39)和式(3-40)的方法计算出来。设 A-B 二元系在某温度下 α 相和 β 相平衡, 则 $\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}, \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$, 即

$$RT \ln \frac{x_A^{\alpha}}{x_A^{\beta}} = {}^*G_A^{\beta} - {}^*G_A^{\alpha} + (\bar{G}_A^{\beta})^E - (\bar{G}_A^{\alpha})^E \quad (3-56)$$

$$RT \ln \frac{x_B^{\alpha}}{x_B^{\beta}} = {}^*G_B^{\beta} - {}^*G_B^{\alpha} + (\bar{G}_B^{\beta})^E - (\bar{G}_B^{\alpha})^E \quad (3-57)$$

式中 ${}^*G_A^{\beta} - {}^*G_A^{\alpha}$ 以及 ${}^*G_B^{\beta} - {}^*G_B^{\alpha}$ 分别是组元 A 和组元 B 由 α 相转变为 β 相的相变自由能, 上面说过, 它们大多数可以从文献或一些热力学数据库查找出来, 是已知条件。解上面的方程组就可以求出平衡相的成分。现在已经有很多方法求解这种方程组, 牛顿-拉普森法是应用较广泛的一种, 这种方法还可以推广到多元系, 其原理如图 3-72 所示。

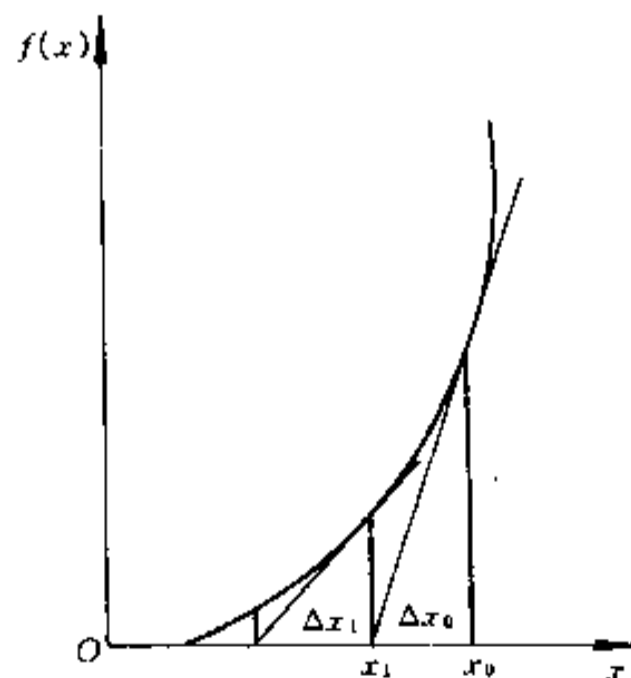


图 3-72 牛顿-拉普森原理的说明

设有一个一元高次方程 $f(x)=0$, 现求方程的根。先任选一个初始近似值 x_0 , 假设 x_0 和方程的根之间的误差为 Δx_0 , 则有

$$f(x_0 + \Delta x_0) = 0 \quad (3-58)$$

用泰勒公式展开上式, 并忽略 Δx_0 的二次及高次项, 得

$$\Delta x_0 = -\frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (3-59)$$

其中 $f'(x_0)$ 是 $f(x)$ 在 x_0 处的导数。根据上式, 获得第 1 个近似值 x_1

$$x_1 = x_0 + \Delta x_0 \quad (3-60)$$

再设 x_1 和方程的根的误差为 Δx_1 , 则

$$f(x_1 + \Delta x_1) = 0$$

同样, 用泰勒公式展开求 Δx_1 , 获得第 2 个近似值 x_2 。如此反复逐次迭代直至误差 Δx 小于规定误差值 ϵ 为止。 ϵ 是一很小的正数, 它代表计算的精度。假设迭代的次数为 n , 即要求 $\Delta x_n < \epsilon$ 。也可以要求 $|f(x_n + \Delta x_n)| < \epsilon$ 。当符合这些条件后, 所得的 x_n 值就作为所求的根。

利用这种方法求式(3-56)和式(3-57)联合方程的解, 为了书写方便, 令 $x = x_B^a, y = x_B^b$, 则式(3-56)和式(3-57)可写成:

$$F_A(x, y) = {}^*G_A^b - {}^*G_A^a + (\bar{G}_A^b)^E - (\bar{G}_A^a)^E + RT \ln \frac{1-y}{1-x} = 0 \quad (3-61a)$$

$$F_B(x, y) = {}^*G_B^b - {}^*G_B^a + (\bar{G}_B^b)^E - (\bar{G}_B^a)^E + RT \ln \frac{y}{x} = 0 \quad (3-61b)$$

设有近似值 x_0, y_0 与上式的真值的误差为 Δx_0 和 Δy_0 , 代入上式有

$$F_A(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

$$F_B(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

用多变量泰勒公式展开, 并忽略 Δx_0 和 Δy_0 的二次及高次项, 得

$$F_A(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_A}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_A}{\partial y} = 0 \quad (3-62)$$

$$F_B(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_B}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_B}{\partial y} = 0 \quad (3-63)$$

解此方程组, 得

$$\Delta x_0 = \frac{\begin{vmatrix} -F_A & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ -F_B & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}}, \quad \Delta y_0 = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & -F_A \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & -F_B \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}} \quad (3-64)$$

以 $x_1 = x_0 + \Delta x_0, y_1 = y_0 + \Delta y_0$ 再次代入式(3-61)求出下一对近似值 $x_2 = x_1 + \Delta x_1, y_2 = y_1 + \Delta y_1$ 。如此反复逐次迭代直至(假设迭代了 n 次) $|F_A(x_n, y_n)| < \epsilon$ 以及 $|F_B(x_n, y_n)| < \epsilon$ 为止。 ϵ 为规定误差, 它是一个很小的正数, 代表计算精度。

下面以规则溶体为例用牛顿-拉普森法计算液相和固相都无限互溶体系的液相线和固相线。把上面各个式子的 β 相看作液相, α 相看作固相。对于规则溶体, 有

$$\begin{aligned}(\bar{G}_A^L)^E &= \Omega^L (x_B^L)^2; & (\bar{G}_B^L)^E &= \Omega^L (1 - x_B^L)^2 \\ (\bar{G}_A^S)^E &= \Omega^S (x_B^S)^2; & (\bar{G}_B^S)^E &= \Omega^S (1 - x_B^S)^2\end{aligned}$$

另外,

$$^*G_A^L - ^*G_A^S = \Delta H_A - T\Delta S_A \quad (3-65)$$

$$^*G_B^L - ^*G_B^S = \Delta H_B - T\Delta S_B \quad (3-66)$$

ΔH_A 和 ΔS_A 是在 T 温度下 A 组元的熔化焓和熔化熵, 把 ΔH 和 ΔS 近似看作不随温度变化的, 在 A 组元的理论熔化温度 T_A 下, $^*G_A^L = ^*G_A^S$, 故 $\Delta H_A = T_A \Delta S_A$ 。同理, 在 B 组元理论熔化温度 T_B 下, $\Delta H_B = T_B \Delta S_B$, 式(3-65)和式(3-66)变成

$$^*G_B^L - ^*G_B^S = \Delta S_A (T_A - T) \quad (3-67)$$

$$^*G_B^L - ^*G_B^S = \Delta S_B (T_B - T) \quad (3-68)$$

式(3-61)和式(3-62)的具体形式是

$$F_A(x, y) = \Delta S_A (T_A - T) + RT \ln \frac{1-y}{1-x} + \Omega^L y^2 - \Omega^S x^2 = 0 \quad (3-69)$$

$$F_B(x, y) = \Delta S_B (T_B - T) + RT \ln \frac{y}{x} + \Omega^L (1-y)^2 - \Omega^S (1-x)^2 = 0 \quad (3-70)$$

$F_A(x, y)$ 对 x 和 y 的一阶导数是

$$\frac{\partial F_A}{\partial x} = RT \frac{1}{1-x} - 2\Omega^S x \quad (3-71)$$

$$\frac{\partial F_A}{\partial y} = -RT \frac{1}{1-y} + 2\Omega^L y \quad (3-72)$$

$F_B(x, y)$ 对 x 和 y 的一阶导数是

$$\frac{\partial F_B}{\partial x} = -RT \frac{1}{x} - 2\Omega^S (1-x) \quad (3-73)$$

$$\frac{\partial F_B}{\partial y} = -RT \frac{1}{y} + 2\Omega^L (1-y) \quad (3-74)$$

当给出了 ΔS_A 和 ΔS_B 以及 Ω^L 和 Ω^S 后, 就可以直接进行运算了。本章附录 3-1 给出了这个计算的 C 语言计算程序。为了编写方便, 把高熔点组元定为 A, 低熔点组元定为 B, 使用一些简单符号代替上面运算式符号: $P1 = \Omega^L$, $P2 = \Omega^S$, $DS = \Delta S$, 计算采用的温度间隔 $DT = \Delta T$ 。若固相和液相线无最高和最低共同点, 分 m 个温度间隔运算, 则 $DT = (T_A - T_B)/m$, 又令 $FAX = \partial F_A / \partial x$, $FAY = \partial F_A / \partial y$, $FBX = \partial F_B / \partial x$, $FBY = \partial F_B / \partial y$ 。由于 $F_A(x, y)$ 和 $F_B(x, y)$ 中有对数项, 要求各次迭代值满足 $|x_i - 0.5| < 0.5$ 以及 $|y_i - 0.5| < 0.5$ 以保证对数有意义。给定迭代结束的标准是 $[(F_A)^2 + (F_B)^2]^{1/2} < 0.01$ 。程序中要求输入有关数据以及 x 和 y 的原始值, 调整 x 和 y 的值以使它们保证满足 $|x_i - 0.5| < 0.5$ 以及 $|y_i - 0.5| < 0.5$ 。如果调整失败要求另输入新的 x 和 y 值。程序最后可以允许把计算结果存入指定文件。因为绘图程序太大, 所以程序只给出两相平衡的成分数据, 没有画出图形。

3.4.7 相图合成法

上面介绍了相平衡计算方法, 根据这些方法我们可以确定具体体系的一根平衡相线, 但相图是由多个平衡组合成的, 因而在相平衡计算完成以后, 仍需按一定的策略合成相图。

合成相图通常有两种方法。第一种方法是在变量空间内, 按一定规律布置网格, 计算每个格点处所有可能的平衡, 比较该格点处各种平衡态下的系统自由能, 选取最低的稳态平

衡。连接各网格点的稳定平衡,就可以合成整个相图。第二种方法是首先计算不变平衡(自由度为0的平衡)及单变量平衡,先不考虑它们是否属于稳定平衡。单变量平衡可由边缘子系统(例如,二元系相图边缘子系统就是组成二元系的2个单元系)开始计算,在于系中这些平衡就是不变平衡。相图由这些单变量平衡及不变平衡确定。这两种方法都被用以成功地合成相图。对比起来,第一种方法的工作量很大,而第二种方法却受到人工干预过多,不易提高合成的自动化程度。实际上,人们往往采用这两种方法之间的折衷方法。

参 考 书 目

- 1 张圣弼,李道子.相图——原理、计算及在冶金中的应用.北京:冶金工业出版社,1986
- 2 Pelton A D. Phase Diagrams. In: Cahn R W, Haasen P. eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983
- 3 Alper A M. Phase Diagrams, New York: Academic Press, 1970
- 4 Hansen M, Anderko K. Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw Hill, 1985
- 5 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编. 材料科学与技术丛书(第5卷,第1章). 刘治国等译. 北京: 科学出版社, 1998

练 习 题

1. 根据克拉佩龙-克劳修斯方程,导出单元系两相平衡线的“外延规则”。
2. 根据下列资料,作出 A-B 二元相图

$T_A = 1100^\circ\text{C}$	$T_B = 250^\circ\text{C}$
800°C	$\alpha(13) + L(25.5) \rightarrow \beta(22)$
760°C	$\beta(25) + L(30) \rightarrow \gamma(26.5)$
640°C	$\gamma(34) + \epsilon(36.5) \rightarrow \zeta(35)$
640°C	$\gamma(42) \rightarrow \epsilon(38.5) + L(58.5)$
590°C	$\gamma(32) + \zeta(33) \rightarrow \delta(32.5)$
586°C	$\beta(24.6) \rightarrow \alpha(16) + \gamma(25.5)$
582°C	$\zeta(34) \rightarrow \delta(33) + \epsilon(36)$
520°C	$\gamma(27) \rightarrow \alpha(16) + \delta(32.5)$
415°C	$\epsilon(37.5) + L(92) \rightarrow \eta(59)$
350°C	$\delta(32.7) \rightarrow \alpha(11) + \epsilon(36)$
227°C	$L(98) \rightarrow \eta(61) + B$

在 150°C 时 B 在 α 的溶解度为 1%。在 150°C 时 ϵ 相成分范围是 36%~37.5%, ϵ 相线和 γ 相线在 676°C 有最高共同点,共同点成分为 38%。在 150°C 时 η 相成分范围为 61%~62%, η 相有一个有序转变,在含 B 低一侧有序化温度为 189°C,在含 B 高一侧有序化温度为 186°C。A 几乎不溶于 B。

3. 根据 Fe-C 相图

(a) 计算 $w(\text{C})$ 为 0.1% 以及 1.2% 的铁碳合金在室温时平衡状态下相的相对量,计算共析体(珠光体)的相对量。

(b) 计算 $w(\text{C})$ 为 3.4% 的铁碳合金在室温时平衡状态下相的相对量。计算刚凝固完毕时

初生 γ 相(奥氏体)和共晶体的相对量。计算在共析温度下由全部初生 γ 相析出的渗碳体占总体(整个体系)量的百分数。计算在共晶体中最后转变生成的共析体占总体(整个体系)量的百分数。

4. 若已知体系成分以及此体系三相平衡时的 3 个平衡相的成分, 写出 3 个平衡相的相对量的解析式子。编制一个用计算机计算的程序。

5. 图 3-73 给出 A-B-C 三元成分三角形

(a) 定出图中的 P 、 R 、 S 三点的成分。问由 $2\text{kg}P$ 、 $4\text{kg}R$ 、 $7\text{kg}S$ 混合后的体系的成分是什么?

(b) 从图中定出含 C 为 80%, 而 A 和 B 组元浓度比等于 S 成分的合金的成分。

(c) 若有 $2\text{kg}P$ 成分合金, 问要配什么样成分的合金才能混合成 $6\text{kg}R$ 成分的合金?

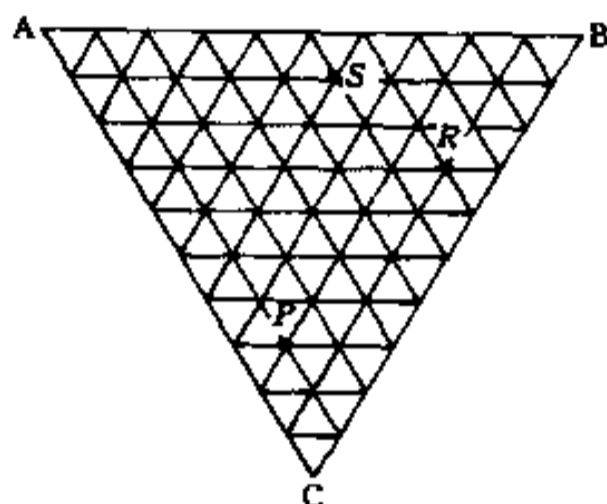


图 3-73

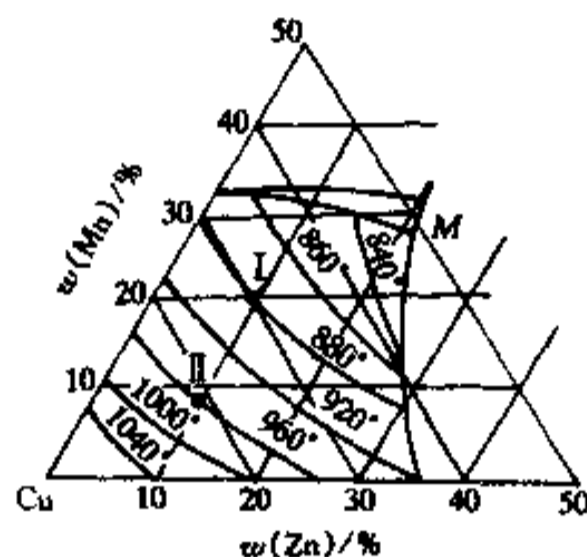


图 3-74

6. 图 3-74 给出 Cu-Mn-Zn 液相面的等温线投影图。写出 I、II 点的成分及它们的熔点。

7. 根据图 3-75 给出的投影图示意地画出 XY 及 ZT 的垂直截面, 并说明 I 及 II 成分合金冷却时发生的变化。

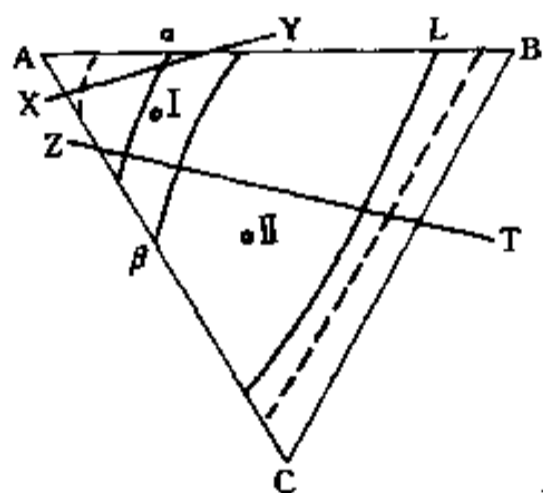


图 3-75

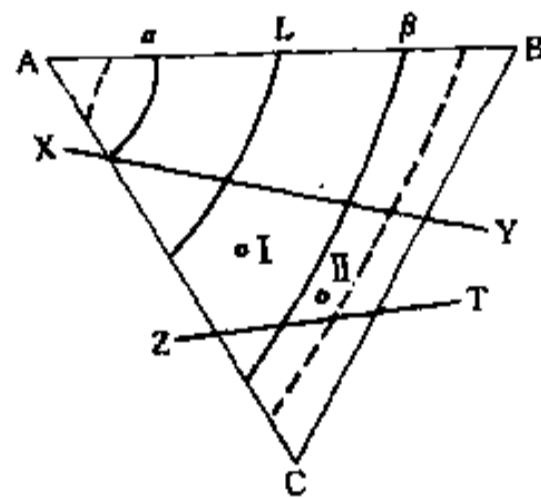


图 3-76

8. 根据图 3-76 给出的投影图, 画出 XY 及 ZT 的垂直截面示意图, 说明 I 及 II 成分合金冷却时所发生的变化。

9. 图 3-77 给出 Fe-Cr-C 系 $w(\text{Cr})$ 为 17% 的垂直截面。

(a) 把各相区的各相的名称填上。

(b) 从截面上能判断哪一些三相区的三相反应类型, 是什么反应?

(c) 有哪几个四相区, 哪些四相区能从截面上判断四相反应类型, 是什么反应?

(d) 1.5%C-17%Cr-Fe 合金加热时不出现液相的最高温度是多少?

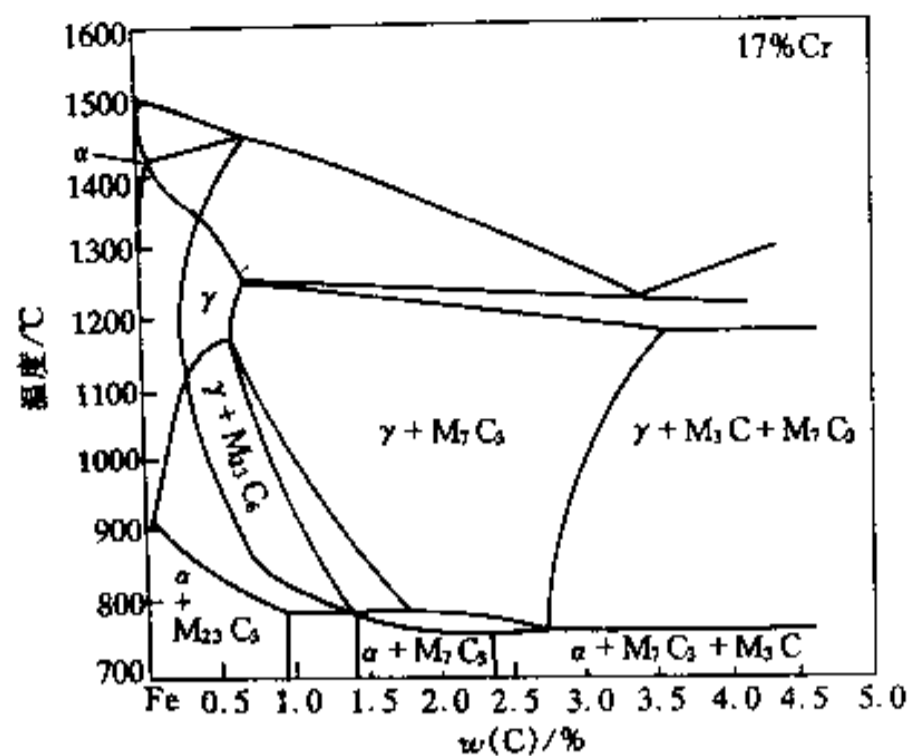


图 3-77

10. 图 3-78 所给出的 2 个投影图, 它们和图 3-44(a) 和图 3-46(a) 是同一类型的。

(a) 示意画出其中的 XY 和 ZT 的垂直截面图。

(b) 说明其中 I 和 II 成分的合金的冷却过程的变化。

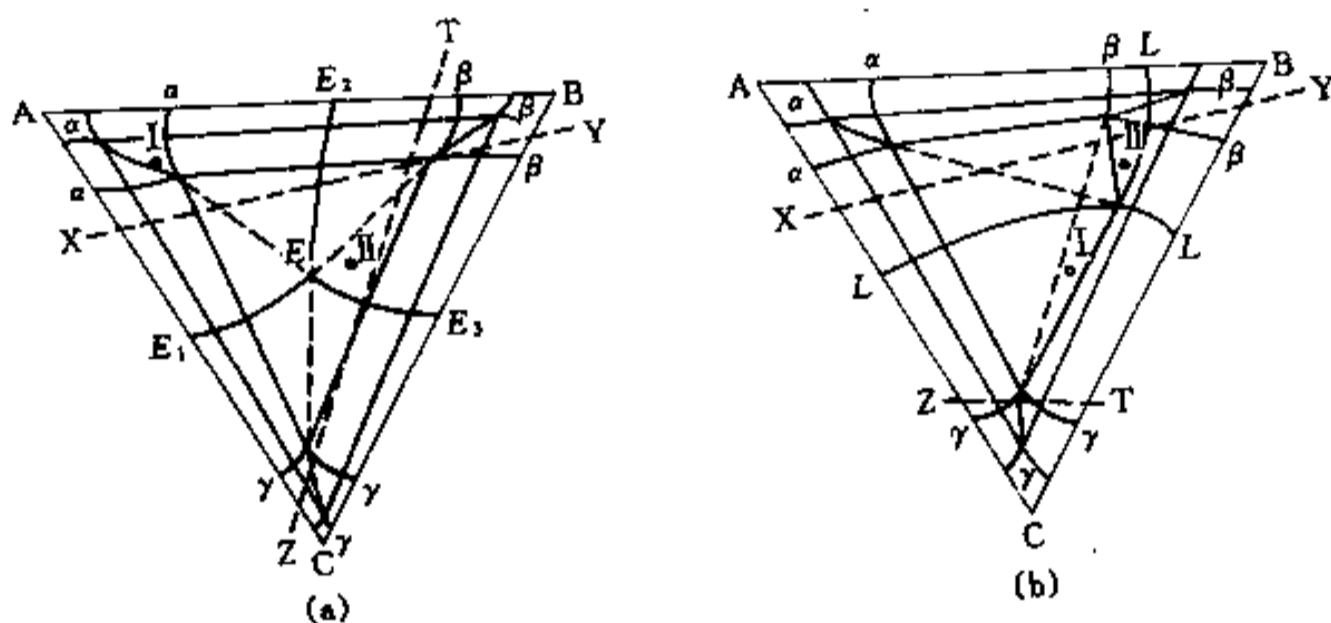


图 3-78

11. 图 3-79 给出 V-Cr-C 三元系的液相面投影图。列出所有的四相反应的反应式。

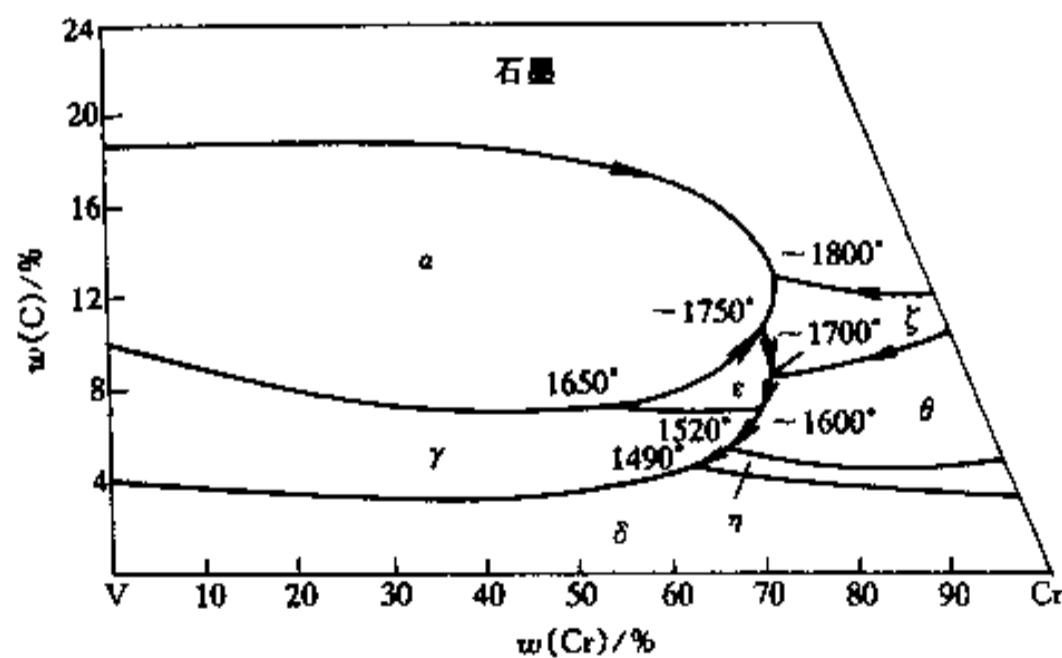


图 3-79

12. 图 3-80 给出 A-B-C 三元系液相面投影图, AB 系有一个稳定化合物 D, 设 A、B、C 和 D

都具有极小的溶解度。分析和写出所有的三相反应,写出所有的四相反应。画出这个体系的投影图。

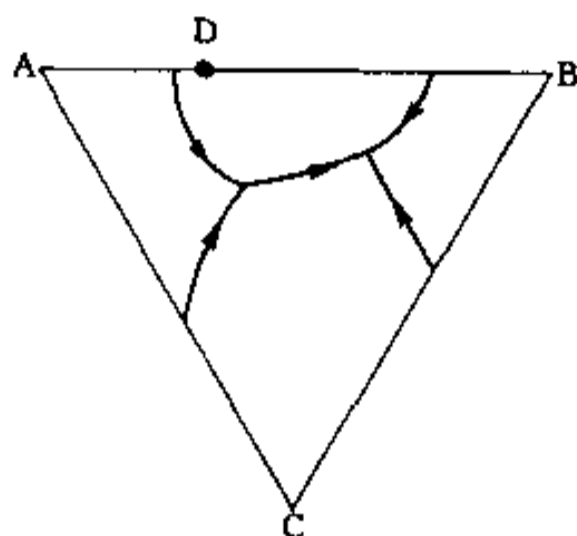


图 3-80

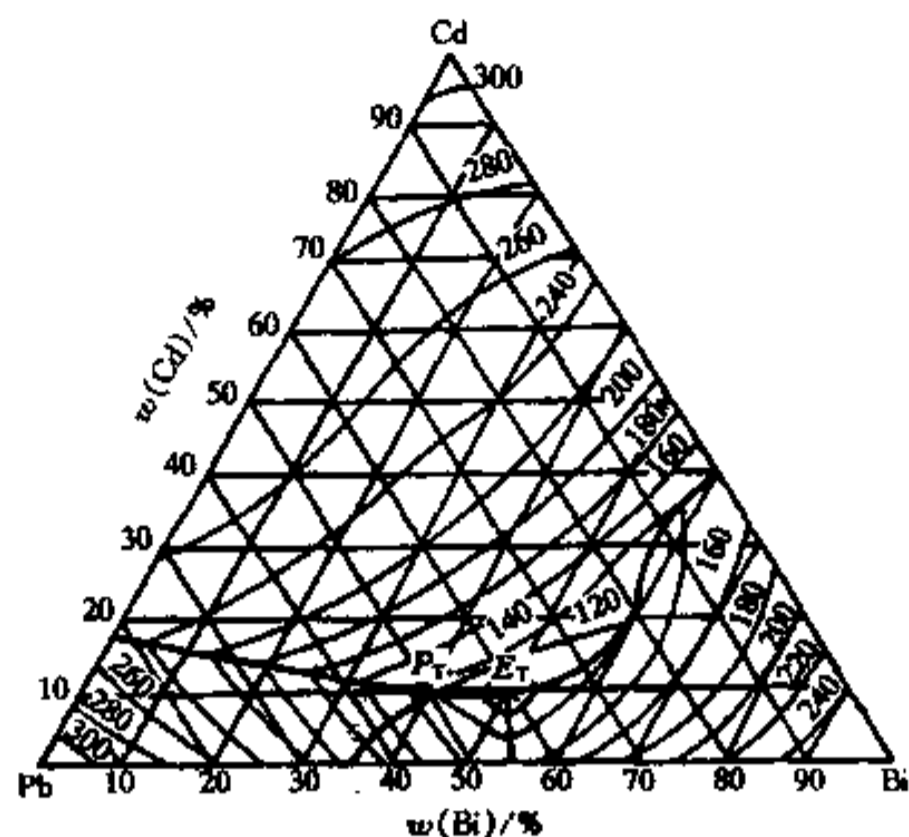


图 3-81

13. 根据给出的 Pb-Cd-Bi 三元系的投影图(图 3-81),并已知在固态下 Bi 和 Cd 对其它组元都没有溶解度, E_T 温度为 93.3°C 。
 (a) 写出 2 个四相反应的液相成分及四相反应式。
 (b) 画出 $w(\text{Cd})=20\%$, $w(\text{Pb})=20\%$; $w(\text{Pb})=30\%$, $w(\text{Cd})=6\%$ 和 $w(\text{Pb})=10\%$, $w(\text{Bi})=40\%$ 3 个合金的冷却曲线,在曲线转折点上标上温度,并计算冷却后的组织相对量。
14. 图 3-82 给出三元系 A-B-C 的一些资料:图 3-82(b)是液相面投影,图 3-82(c)是 500°C 恒温截面,图 3-82(d)是 C 的质量分数为 40% 和 C 的质量分数为 20% 恒元垂直截面。画出 C 的质量分数为 70% 的恒元垂直截面以及 $A_{50}B_{50}-C$ 的垂直截面。
15. 图 3-83 给出三元系 A-B-C 的一些资料:图 3-83(a)是 A-B、B-C 及 C-A 的连续展开图,图 3-83(b)是液相面投影图,图 3-83(c)是 3 个温度的三相平衡区投影,其中虚线是室温截面图。画出 $w(\text{B})=30\%$ 以及 $w(\text{C})=65\%$ 的垂直截面。
16. 图 3-84 给出 Au-Sb-Ge 三元系的一些资料:图 3-84(a)是 Au-Ge、Ge-Sb 及 Sb-Au 相图,图 3-84(b)是液相面投影图以及 2 个四相平衡投影,图 3-84(c)是 460°C 的恒温截面。作出 500°C 以及室温的恒温截面。作出 $x(\text{Ge})=10\%$ 的垂直截面。用表 3-4 的方式描述 Au-Sb-Ge 系发生的反应。
17. 根据铁碳相图获得 $\gamma\text{-Fe}_3\text{C}$ 平衡时 $\gamma\text{-Fe}$ 的浓度和温度关系(如下表),求 Fe_3C 在 $\gamma\text{-Fe}$ 的溶解热。

温度/ $^\circ\text{C}$	727	780	820	860	900	940	980	1020	1060	1100	1140
$w(\text{C})/(\%)$	0.770	0.881	0.987	1.100	1.213	1.333	1.474	1.619	1.760	1.912	2.074

18. 试证明亚规则溶体模型中,A-B 二元系溶解度间隙的临界温度 T_c 及系数 P_1 、 P_0 间关系如下:

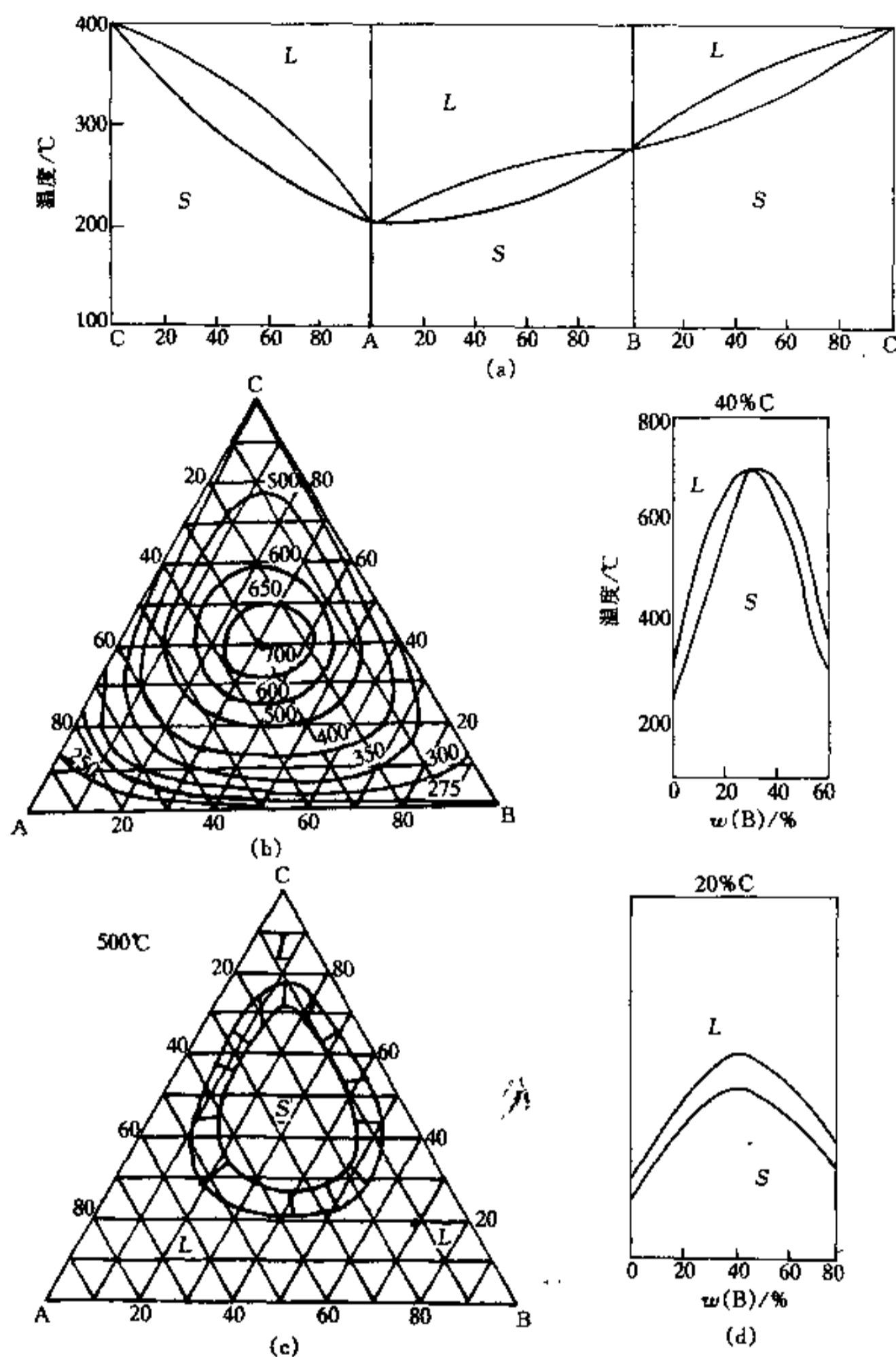


图 3-82

$$\frac{RT_c}{x_A x_B} = 3P_1 x_B - 2(P_1 - P_0)$$

$$\frac{RT_c}{x_A^2 x_B^2} = \frac{6P_1}{2x_B - 1}$$

19. 用自由能曲线以及切线方法证明二元相图两相平衡共轭线的“外延规则”。
20. 用自由能曲线以及公切线方法说明某些中间相存在的成分范围有可能不包含其理想配比的成分。
21. 证明两相平衡时在两相的相线出现最大(最小)共同点处 $dT/dx_B = 0$ 。
22. 图 3-85 给出 Cd-Bi 二元相图, 设 Cd-Bi 液相构成理想溶体。
(a) 求 Bi 和 Cd 的凝固潜热。

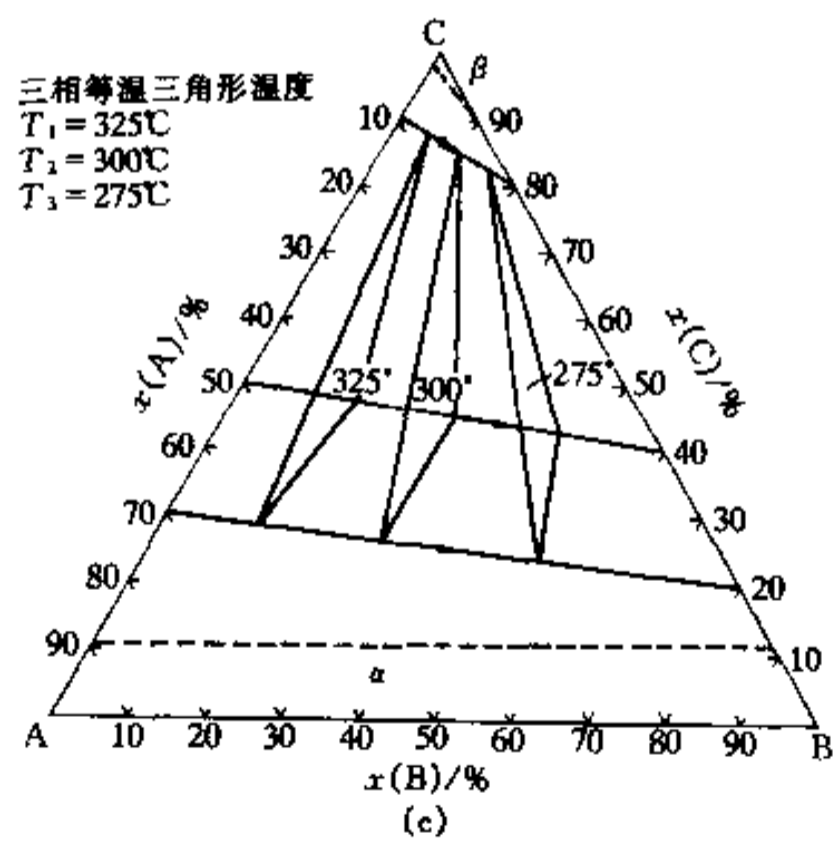
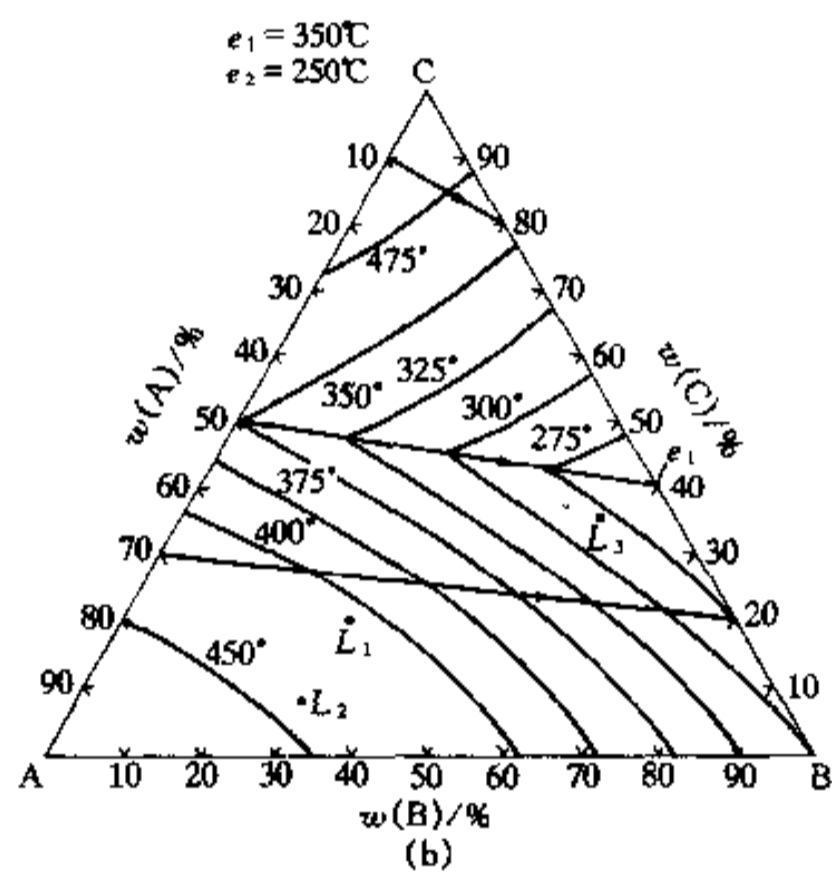
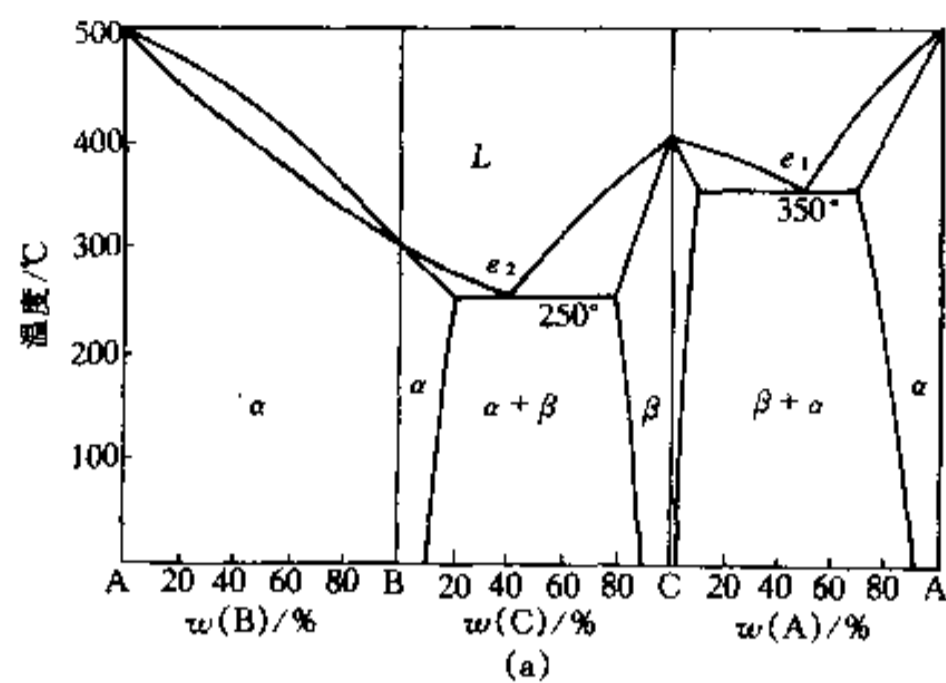
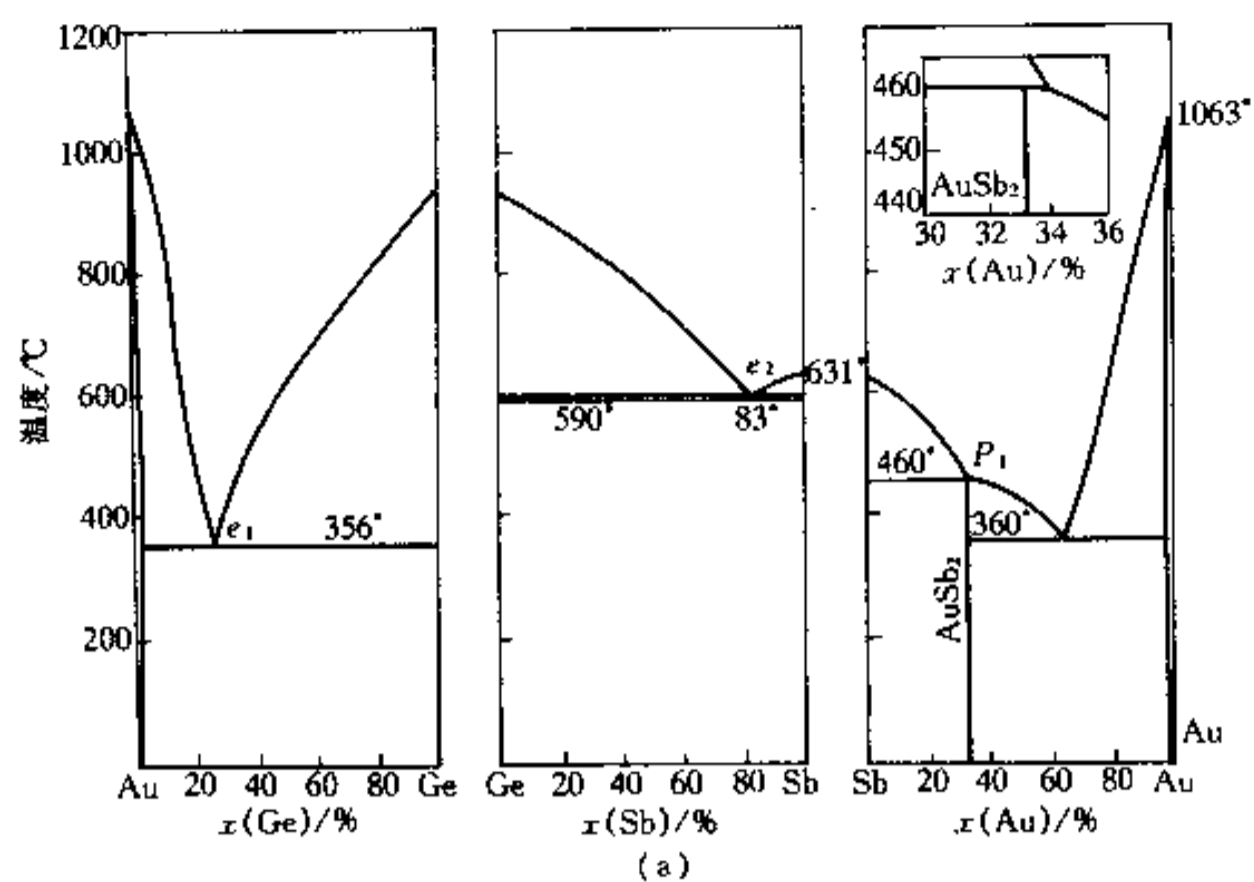


图 3-83



$P_1: x(\text{Au}) = 34\%, 460^\circ\text{C}$
 $E_1: x(\text{Ge}) = 27\%, 356^\circ\text{C}$
 $E_2: x(\text{Sb}) = 83\%, 590^\circ\text{C}$
 $E_3: x(\text{Au}) = 64\%, 360^\circ\text{C}$
 $\text{AuSb}_2: x(\text{Au}) = 33.3\%$
 $U_1 = 430^\circ\text{C}$
 $E_T = 288^\circ\text{C}$

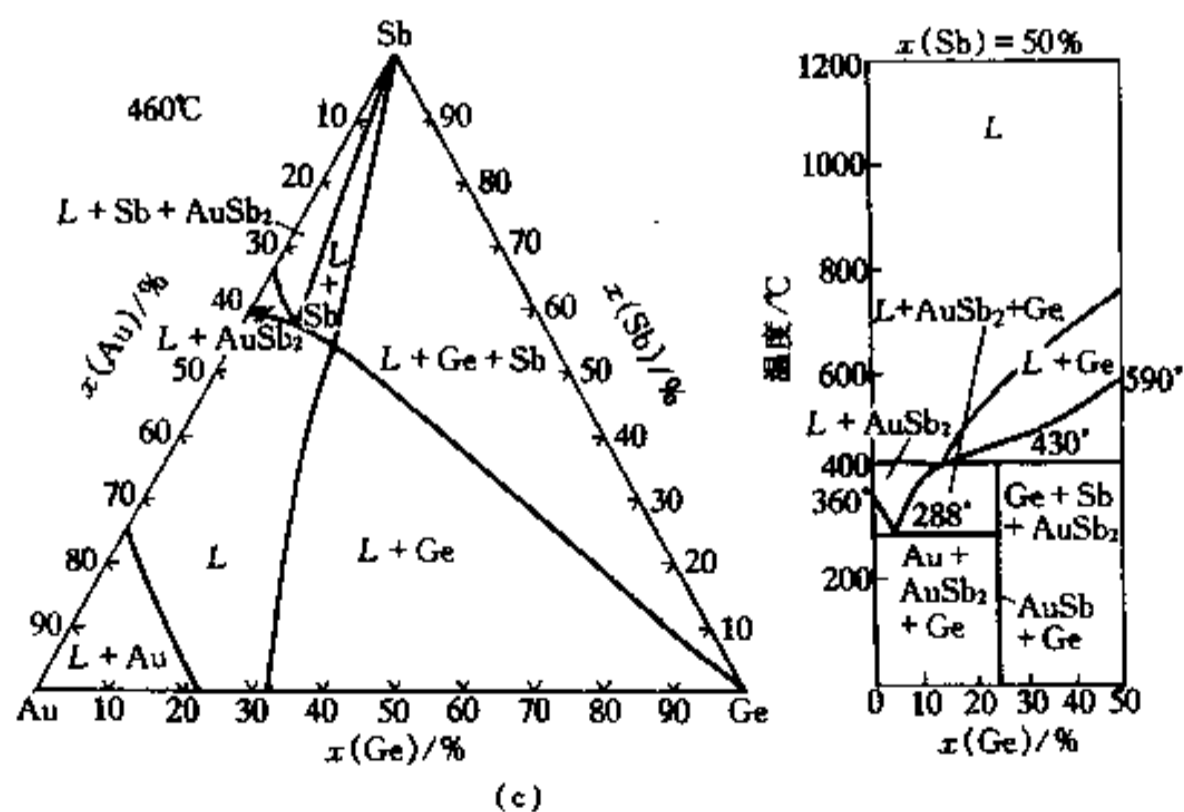
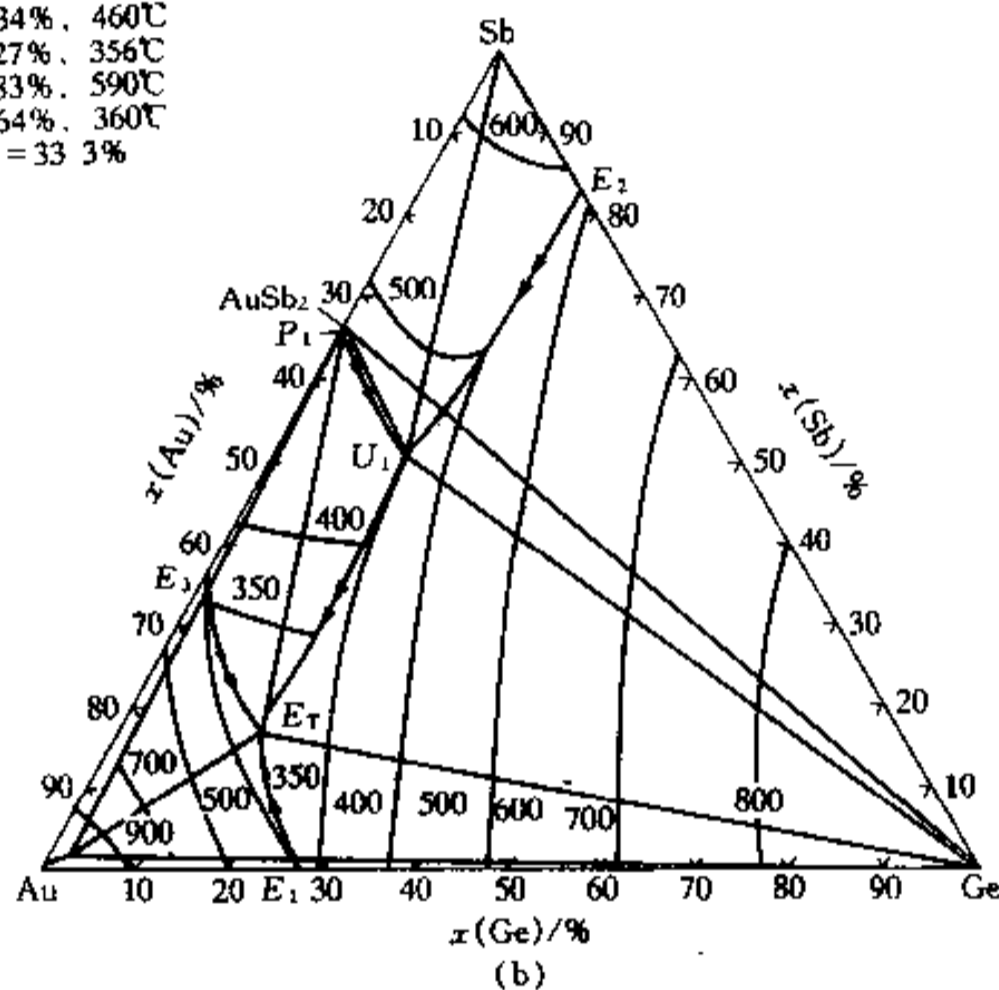


图 3-84

(b) 利用求得的凝固潜热资料, 计算 Cd-Bi 相图, 并和实际相图比较。

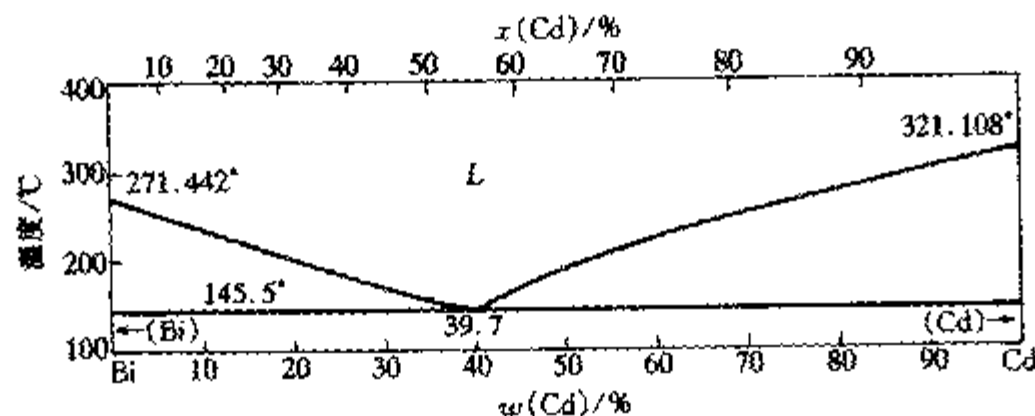


图 3-85

23. 设 A-B 二元合金系, 无论液相或固相都形成理想溶液。纯 A 金属相变自由能数据 (单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$\beta(\text{bcc}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^{\beta} = 2900\text{K}$	$\Delta G_A^{\beta \rightarrow L} = 4.186(5800 - 2.0T)$
$\epsilon(\text{hcp}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^{\epsilon} = 1900\text{K}$	$\Delta G_A^{\epsilon \rightarrow L} = 4.186(3800 - 2.0T)$
$\alpha(\text{fcc}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^{\alpha} = 1535\text{K}$	$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow L} = 4.186(3300 - 2.15T)$
$\beta \rightarrow \epsilon$		$\Delta G_A^{\beta \rightarrow \epsilon} = 8372$
$\alpha \rightarrow \epsilon$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \epsilon} = 4.186(-500 - 0.15T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 4.186(-2500 - 0.15T)$

纯 B 金属相变自由能数据 (单位 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$\beta \rightarrow L$	熔点 $T_B^{\beta} = 1420\text{K}$	$\Delta G_B^{\beta \rightarrow L} = 4.186(3980 - 2.8T)$
$\epsilon \rightarrow L$	熔点 $T_B^{\epsilon} = 2550\text{K}$	$\Delta G_B^{\epsilon \rightarrow L} = 4.186(5100 - 2.0T)$
$\alpha \rightarrow L$	熔点 $T_B^{\alpha} = 1780\text{K}$	$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow L} = 4.186(4980 - 2.8T)$
$\beta \rightarrow \epsilon$		$\Delta G_B^{\beta \rightarrow \epsilon} = 4.186(-1120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \epsilon$		$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \epsilon} = 4.186(-120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \beta} = 4186$

(a) 作出涉及液相的 T_0 - x_B 曲线图 (即各相的熔点-成分线)。 T_0 的定义为:

$$\Delta G^{v1 \rightarrow v2} = (1 - x_B) \Delta G_A^{v1 \rightarrow v2} + x_B \Delta G_B^{v1 \rightarrow v2} = 0$$

其中 $v1$ 和 $v2$ 代表任意两个相。

(b) 计算并作出 (1500K 以上部分) 的 A-B 相图。

24. 设 A 和 B 的熔点分别为 1200K 和 800K, 应用给出程序 (见附录), 计算 $\alpha+L$ 两相平衡共轭线。

$\Omega^L = 1, \Omega^S = 2$, A 和 B 熔化熵均为 $10\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

$\Omega^L = 1, \Omega^S = 2$, A 和 B 熔化熵均为 $20\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

$\Omega^L = 1, \Omega^S = 2$, A 的熔化熵均为 $5\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, B 的熔化熵均为 $20\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

说明熔化熵对相线形状的影响。

附录 3-1 以规则溶液模型计算固相和液相平衡线的程序

```
#include<math.h>
```

```
#include<graphics.h>
```

```
#include<process.h>
```

```
#include<stdio.h>
```

```
float dx,dy,t;
```

```
float p1,p2,ta,tb,dsa,dsb;
```

```
int m,n1,n2;
```

```
float x,y,dt;
```

```
float gao,gbo;
```

```
float fa,fb;
```

```
float temp[102],xx[102],yy[102];
```

```
/*
```

```
P1,P2 A 和 B 的交互作用系数 KJ/Mol
```

```
ta,tb A 和 B 的转变温度 K
```

```
dsa,dsb A 和 B 的转变熵变 KJ/Mol*K
```

```
*/
```

```
void calcu(void)
```

```
{
```

```
float fax,fay,fbx,fby;
```

```
float w;
```

```
fa=gao+p1*y*y-p2*x*x+8.314*t*log((1-y)/(1-x));
```

```
fb=gbo+p1*(1-y)*(1-y)-p2*(1-x)*(1-x)+8.314*t*log(y/x);
```

```
fax=-2*p2*x+8.314*t/(1-x);
```

```
fay=2*p1*y-8.314*t/(1-y);
```

```
fbx=2*p2*(1-x)-8.314*t/x;
```

```
fby=-2*p1*(1-y)+8.314*t/y;
```

```
w=fax*fby-fay*fbx;
```

```
dx=(fb*fay-fa*fby)/w;
```

```
dy=(fa*fbx-fb*fax)/w;
```

```
void main()
```

```
{
```

```
int i,j;
```

```
float eps;
```

```
char p[200];
```

```
printf("Please input p1,p2,ta,tb,dsa,dsb\n");
```

```
scanf("%f %f %f %f %f %f",&p1,&p2,&ta,&tb,&dsa,&dsb);
```

```

printf("Please input m,x,y\n");
scanf("%d %f %f",&m,&x,&y);
n1=0;
n2=0;
dx=0;
dy=0;
dt=(ta-tb)/m;
temp[0]=ta;
xx[0]=0;
yy[0]=0;
temp[m+1]=tb;
xx[m+1]=1;
yy[m+1]=1;
for(j=1;j<=m;j++)
{
t=ta-dt/2-(j-1)*dt;
gao=dsa*(ta-t);
gbo=dsb*(tb-t);
RUN:
for (i=1;i<=400;i++)
{
while (fabs(x-0.5)>=0.5)
{
x=x-dx;
n1++;
dx=dx/2;
x=x+dx;
if (n1>20) goto ERROR;
}
while (fabs(y-0.5)>=0.5)
{
y=y-dy;
n2++;
dy=dy/2;
y=y+dy;
if (n2>20) goto ERROR;
}
calcu();
eps=sqrt(fa*fa+fb*fb);

```

```

    if (eps<0.01) goto OK;
    x=x+dx;
    y=y+dy;
}
ERROR:
    printf("Failure,try again input x y\n");
    scanf("%f %f",&x,&y);
    n1=0;
    n2=0;
    goto RUN;
OK:
    temp[j]=t;
    xx[j]=x;
    yy[j]=y;
}
for (j=0;j<=m+1;j++)
    printf(" t=%f x=%f y=%f\n",temp[j],xx[j],yy[j]);
    printf("\ndo you want write result to file (y/n)?");
    scanf("%s",p);
    if((! strcmp(p,"y")) || (! strcmp(p,"Y")))
    {
        char name[200];
        FILE * stream;
        printf("input file name\n");
        scanf("%s",name);
        /* open a file for update */
        stream=fopen(name, "w");
        /* write some data to the file */
        for (j=0;j<=m+1;j++)
            fprintf(stream," t=%f x=%f y=%f\n",temp[j],xx[j],yy[j]);
        /* close the file */
        fclose(stream);
    }
}

```

4 金属和合金中的扩散

(Diffusion in Metals and Alloys)

实际经验告诉我们:除了一些特殊情况外,成分不均匀的单相体系会趋向变成成分均匀的体系。由热力学可知,一般情况下,这种体系同时也是平衡的体系。从不均匀体系到平衡体系的过程是一个不可逆过程(Irreversible Processes),也是体系熵增过程。体系各处成分发生变化的过程都涉及物质的宏观输运,这些过程是传质过程(Mass Transport)。在气体及液体中的传质过程主要通过对流进行的。此外,通过原子(分子)的无规运动,也可以导致宏观传质,这种过程称为扩散。在固体中基本上不发生对流,传质过程主要是扩散。在以后各章的讨论将会看到,在固体中发生的很多重要物理化学过程都和扩散过程相联系。

描述和研究扩散大致可以归纳为两个方面:宏观描述和微观描述。宏观描述是从宏观的角度按照不可逆过程热力学描述扩散流量(单位时间通过单位面积的物质质量)和导致扩散流的热力学力之间的关系。这种关系是线性的,它们间的比例系数称唯象系数(Phenomenological Coefficient)。在这个基础上,根据物质守恒,还可以导出物质浓度随时间变化的微分方程,当知道了唯象系数,根据一定的边界条件可以解出(解析解或数值解)某一瞬间的浓度场。微观描述主要是描述扩散过程的原子机制,即原子以什么方式从一个平衡位置跳到另一个平衡位置的。显然,这里最重要的参数是这种原子跳动的频率。和唯象系数不同,这些参数都有明确的物理意义的,而唯象系数只是一个比例系数罢了。如果扩散机制很清楚,那么唯象系数最终可以用原子跳动频率以及有关参数来描述。

虽然扩散的宏观描述可以完全不管微观机制而获得一般唯象方程,但是,由于在面溶体中溶质的固溶方式不同,晶体存在各种缺陷,使得原子的跳动方式并不惟一,这都会影响唯象性质。在分析和解唯象方程时,也或多或少涉及到扩散机制。所以,在讨论扩散的宏观和微观理论之前,先介绍扩散机制,然后介绍宏观和微观理论,之后,再讨论快速通道的扩散。作为总结,将讨论影响扩散系数的因素。在讨论过程中,也介绍一些实用例子,但是,更多的应用,将在本课程的后面各章中讨论。

4.1 扩散机理(Mechanisms of Diffusion)

在晶体中导致物质输运的最基元过程是原子从一个平衡位置到相邻另一平衡位置的跳动。现在已经知道多种可能的跳动机制,其中最重要的有间隙机制和空位机制,下面分别讨论这些机制。

4.1.1 间隙机制(Interstitial Mechanisms)

处在间隙位置的原子,从一个间隙位置跳到邻近另一个间隙位置上去,如图 4-1 中的(d)所示。间隙固溶体的溶质原子就是以这种机制穿过晶体点阵扩散的。对于置换式固溶

体,因为间隙原子的形成能很高,并且间隙原子的平衡浓度十分低,间隙机制对扩散的贡献可以忽略。但是,如果晶体处于非平衡态,例如晶体经受塑性变形或是辐照后,间隙原子浓度大幅度增加,则间隙机制的贡献不可忽略。这里所说的间隙原子和间隙固溶体中的间隙溶质原子不同。间隙原子的原子半径和处于平衡位置的原子相当,它们很难像图 4-1 中的(d)那样从 1 个间隙位置挤到另 1 个间隙位置中,而是往往把相邻的 1 个原子挤入相邻的间隙,自己进入平衡位置来完成 1 次移动,如图 4-1 中的(e)所示。在金属和合金中,间隙原子的中心往往并不正好处在间隙位置的中心上。例如,在低温经辐照后,间隙原子形成一种**挤列结构**(**Crowdion Configuration**),如图 4-1 中的(f)所示。这种挤列结构是由排在 1 列的相邻几个原子构成,由 n 个原子占据 $n-1$ 个原子位置,这时,这 n 个原子中没有 1 个原子的中心和间隙位置的中心相重合的。当这一挤列向前推进 1 个小距离,挤列的最后 1 个原子回到平衡位置,把挤列前面 1 个原子纳入挤列,这相当于 1 个间隙原子在这个方向移过了 1 个原子间距。在高温时,这种间隙原子的挤列结构会转化为一种所谓“哑铃”结构(**Dumbbell Split Configuration**),即 1 个间隙原子迫使 1 个处于平衡位置的原子也离位,这 2 个原子以原来平衡位置为中心,沿某一方向成对称排列,形成 1 个哑铃形状的原子对。对于面心立方晶体,哑铃排列方向为 $\langle 100 \rangle$;对于体心立方晶体,哑铃排列方向为 $\langle 110 \rangle$ 。扩散时,哑铃原子对中的 1 个原子跳到邻近 1 个位置,使邻近 1 个原子离位,构成新的哑铃原子对,而原来哑铃原子对的另一原子回复到平衡位置,这也相当于 1 个间隙原子跳动了 1 个原子间距。图 4-2 表示哑铃原子对以及跳动前后的排列情况。

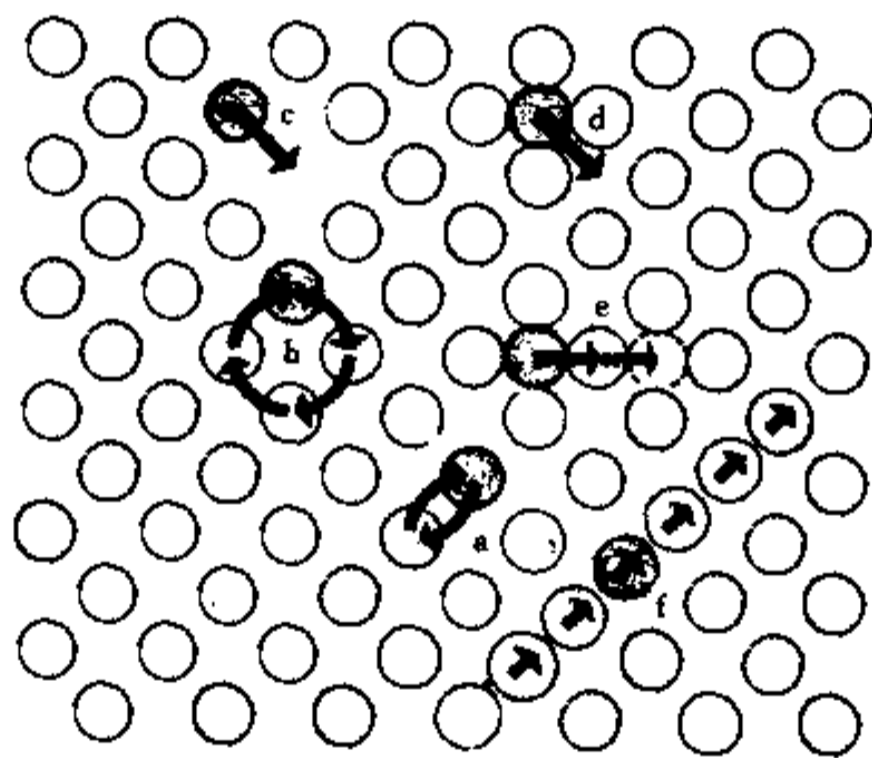


图 4-1 扩散机制的图示说明

a—直接换位;b—回旋式换位;c—空位机制;d—间隙机制;e—间隙原子邻近原子挤入相邻间隙位置;f—间隙原子的挤列机制

4.1.2 空位机制(Vacancy Mechanisms)

金属和合金中存在一定的空位浓度,在接近熔点时,空位浓度达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 位置分数。原子可以直接和空位交换位置而移动,如图 4-1 中的(c)所示。显然,空位使原子易于移动。在晶体中,除了存在单空位外,还存在一些空位团。例如双空位、三空位等。双空位与单空位数量的比值随温度增加而增加。故双空位对扩散的贡献也随温度增加而增加。在稀溶体中,溶质和空位通常会结合,结果形成溶质原子-空位对,它们也对扩散有贡献。根据分子动力学

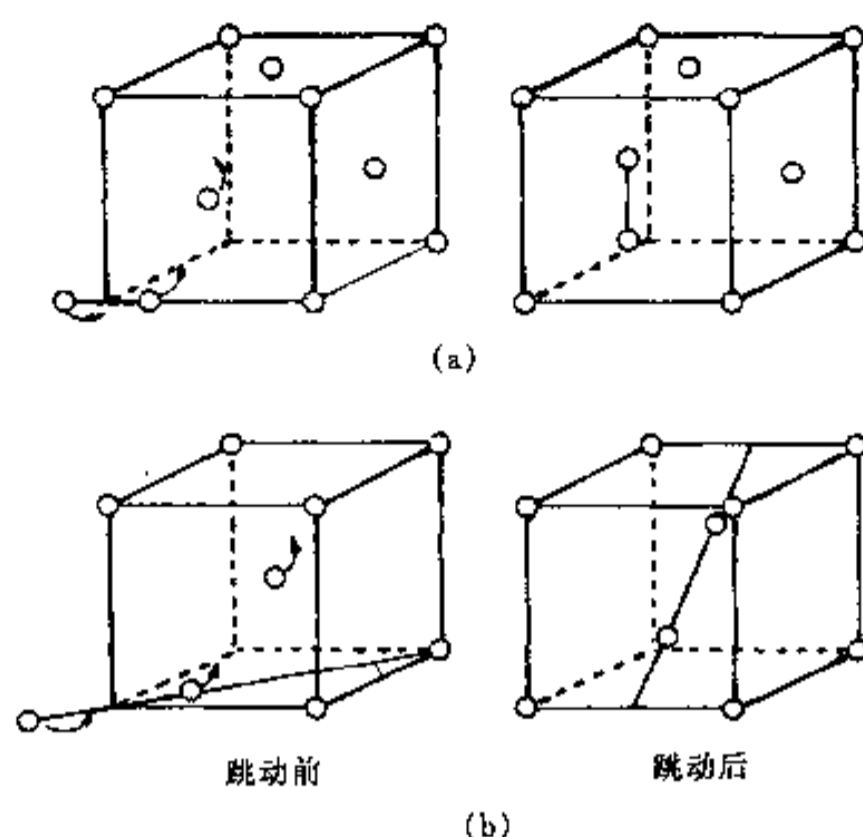


图 4-2 间隙式原子对以及原子跳动前后的排列情况
(a)面心立方;(b)体心立方

计算,在高温时,原子跳动频率略有增大,在先后两次跳动之间有动力学相关作用,使空位移动可以超过 1 个原子距离,这种所谓空位双重跳动在高温时对扩散亦有相当的影响。

4.1.3 换位机制(Exchange Mechanisms)

2 个相邻原子直接换位而达到原子迁移的效果,如图 4-1 中的(a)所示,是直接换位机制。在致密晶体中,由于这种直接换位过程使附近点阵产生很大的畸变,故需要很大的激活能,所以这种机制几乎不会发生。Zener 提出一种可以降低换位激活能的所谓回旋式换位机制(Cyclic Exchange Mechanism): n 个原子同时按一个方向回旋,以使原子迁移,如图 4-1 中的(b)所示,其中 $n=4$ 。虽然这样换位可以降低换位激活能,但是,需要一群原子同步地移动也是困难的,所以这种机制也是难以发生的。

4.2 扩散的宏观理论(Macroscopic Theory of Diffusion)

在了解了扩散的基元过程后,我们先不以这些基元过程为出发点来深入研究扩散过程,而首先观察分析扩散的宏观过程,建立描述扩散宏观过程的式子,然后再讨论微观理论。因为扩散是一个不可逆过程,它必须以适当的不可逆热力学式子来描述它。详细地讨论不可逆过程热力学不属于我们课程的范围,以后的讨论中涉及这个领域时,我们仅直接地用一些结果。

4.2.1 参考系(Reference Frame)

讨论扩散的一个重要参数就是扩散流量 J (Fluxes),它表示单位时间内通过单位面积的物质质量。流量总是相对于一定的参考坐标架而言的,如果系统中第 i 组元在某处相对于某一参考坐标架的移动速度为 v_i ,并且在那里的体积浓度为 C_i ^①,则这个组元在该处相对于所选参考坐标架的流量 J_i 为:

$$J_i = C_i v_i \quad (4-1)$$

① 这里所说的体积浓度 C_i 包括 i 的质量浓度 $\rho_i/\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 i 的浓度 $C_i/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 C 是它们的代号。

对于不同的参考坐标架,组元运动速度不同,从而流量也不同。讨论扩散过程常遇到好几种不同的参考系,它们对描述不同的过程有各自的作用。在这里,只简单介绍2种参考系。

实验参考系(Laboratory Reference Frame):这种参考系是相对于观察者不动的。一般把坐标架固定在所研究试样的端部,我们忽略试样尺寸的变化,因而这种参考坐标架也可以固定在离试样端部任一固定的距离处。相对这种参考系的扩散流量记为 J^0 。

点阵参考系(Lattice Reference Frame):这种参考系是把坐标固定在晶体点阵的原子而上。相对于这种参考系的扩散流量记为 J 。由于原子面难以看见,骤然看来,很难应用这种参考系。如果在晶体内插入**惰性标志物(Inert Markers)**,这些标志物可以是高熔点物质制造的细丝,也可以是存在于晶体内的氧化物粒子等,它们对扩散既无贡献又不改变扩散,只是随着邻近的原子面移动,它们相当于固定在晶体点阵原子面上一样。利用这些标志物可以获得点阵参考系。

相对于这两种参考坐标架的扩散流量,在某些情况下是相同的,但在很多情况下是不相同的。在扩散过程中,若在某处点阵参考系相对于实验参考系的运动速度为 v ,则在该处相对于两种参考坐标架的流量之间的关系为

$$J_i^0 = J_i + C_i v = C_i (v_i + v) \quad (4-2)$$

式中 J_i^0 和 J_i 分别是系统中 i 组元在所讨论处相对于实验坐标架和点阵坐标架的流量。对于空位机制,“组元”应包括空位,为了突出空位的作用,把空位流量另外写出,表示为 J_v (或 J_v^0),因而,以后的 J_i 中的 i 组元不包括空位。设系统中含有 n 个组元,系统的浓度 C 应为

$$C = \sum_{i=1}^n C_i \quad (4-3)$$

上式的 i 也不包括空位,因为空位浓度非常低,在计算其它组元浓度时可以忽略它。相对于点阵坐标架,由于点阵固定,所以通过点阵坐标架的流量总和为零,即

$$\sum_{i=1}^n J_i + J_v = 0 \quad (4-4)$$

如果在扩散过程能保持空位平衡浓度,即空位行为对不可逆过程的熵增不起作用,这时采用实验坐标架,由于坐标架相对于试样端部固定,相对于这个坐标架的空位流量为零,故其它各组元流量之和为零,即

$$\sum_{i=1}^n J_i^0 = 0 \quad (4-5)$$

联合式(4-2)、式(4-3)和式(4-5),获得这2个参考系间相对运动速度 v 和流量之间的关系

$$v = -\frac{1}{C} \sum_{i=1}^n J_i \quad (4-6)$$

应再次强调,上式中的求和项不包含空位流量。上式的负号表明点阵坐标架移动的方向是总流量方向的反向。这个式子所表达的物理意义是很容易理解的。例如一维扩散,若流向点阵参考系左侧的物质流量大于流向右侧的物质质量,而空位保持平衡浓度的话,则有净物质流流入左侧,在保持宏观尺寸不变时,点阵参考系就向右侧推进了。

4.2.2 流量和力之间的关系

维持一个不可逆过程的流量必须有适当的场的梯度,例如,热传导的热流必须靠温度梯度来维持。从广泛意义来说,这个温度梯度就是引起热流的力。换句话说,不可逆流量必须

有力(广义力)来维持。在等温扩散过程中,忽略热传导引起的扩散,忽略粘滞流动,不考虑化学反应,并且讨论的是非电解质的话,经过大量的实验发现,作为一级近似,对于大多数的不可逆现象,不可逆流量都是广义力的线性函数,可以普遍写出

$$J_i = \sum_k L_{ik}^0 F_k \quad (4-7)$$

式中 F_k 是第 k 组元的广义力; L_{ik}^0 是比例系数,称唯象系数。上式表明某组元流量不单和该组元的广义力有关,也和其他组元的广义力有关。

从式(4-4)和式(4-5)看出, n 元系(把空位也看作 1 个组元)中只有 $n-1$ 个流量是独立的。如果广义力用热力学力即化学势梯度 $(-\nabla\mu_i)$ 表示的话,根据吉布斯-杜亥姆关系,在恒温恒压条件下,有

$$\sum_i x_i \nabla\mu_i = 0 \quad (4-8)$$

的关系,式中 ∇ 是哈密顿算子 $(= \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k, i, j, k$ 分别是坐标架中 3 个坐标轴的单位矢量), x_i 是组元的摩尔分数或原子分数。它和体积浓度 C_i (单位体积的摩尔数或原子数)的关系为

$$x_i = \frac{C_i}{\sum C_i} = \frac{C_i}{C} \quad (4-9)$$

从式(4-8)看出,热力学力之间并非是完全独立的。考虑到所讨论的体系是固态,可以忽略各组元之间的偏摩尔体积的差异,为了在 n 元系中获得一组独立的热力学力,令

$$F_k = -(\nabla\mu_k - \nabla\mu_n)$$

显然, $F_n = 0$, 这样,只有 $n-1$ 个力是独立的。上面说过, n 元系中也只有 $n-1$ 个流量是独立的。所以,若用化学势梯度表示扩散流量,则 n 元系中各组元的扩散流量为

$$J_i = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\nabla\mu_k - \nabla\mu_n) \quad (4-10)$$

这时的唯象系数在数值上和式(4-7)的不同。根据不可逆过程热力学可知,如果流量之间相互独立,广义力也是相互独立的话,唯象系数矩阵是对称的,即

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (4-11)$$

这称为 Onsager 互易关系。另外,唯象系数矩阵也是正定的。

4.2.3 菲克定律(Fick's Law)的一般表达式

菲克定律是在 1855 年由菲克给出的扩散流量和浓度梯度的关系。现在以更广泛的形式来讨论流量和浓度梯度间的关系。把式(4-10)的化学势梯度换成浓度梯度 ∇C_k 来表示,得

$$J_i = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k \quad (4-12)$$

D_{ik} 是比例系数,称扩散系数(Diffusion Coefficient),它的单位是 cm^2/s 。对比式(4-10),扩散系数和唯象系数的关系是

$$D_{ik} = \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \frac{\partial(\mu_j - \mu_n)}{\partial C_k} \quad (4-13)$$

对于实验坐标架,根据式(4-2)和式(4-12),得

$$J_i^0 = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k + C_i v \quad (4-14)$$

式(4-12)和式(4-14)是实验参考系及点阵参考系下菲克第一定律的普遍表达式。同样可以看到,一个组元的扩散流量不单受自身的浓度梯度控制,也受其它组元的浓度梯度的控制。 $i=k$ 时, D_{ik} 即组元扩散流量和自身浓度梯度的比例系数;当 $i \neq k$ 时, D_{ik} 即扩散流量和其它组元浓度梯度的比例系数。

当我们讨论的系统是无源(即在系统中不会产生或消失物质)的话(我们前面已经说过,讨论的系统内无化学反应),那么系统中的物质守恒。在系统某一局部的流量的散度不为零时,某组元浓度在这局部地方会增加或减少,并遵从如下物质守恒方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (4-15)$$

上式第一项是向量算符和流量的点乘,即流量的散度,表示在某处单位时间、单位体积的物质的变化量;第二项表示该处的浓度(单位体积的物质质量)随时间的变化率。把式(4-12)代入式(4-15)中,得

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k) \quad (4-16)$$

这就是菲克第二定律。因为 n 个组元的浓度梯度只有 $n-1$ 个是独立的,所以上式有 $n-1$ 个偏微分方程。一般情况下扩散系数和浓度有关,从而在一个浓度场内各处的扩散系数也和位置有关,所以上面的偏微分方程是非线性的。非线性方程很难获得解析解,只能采用数值方法求解。如果所讨论的扩散过程浓度差的相对范围不太大(浓度最大变化和平均浓度的比值不超过20%),把扩散系数看作与浓度无关的常数,用这个浓度范围的扩散系数的平均值来近似作扩散系数。这样,上面的非线性方程就变成线性方程

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 C_k \quad (4-17)$$

其中 $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ 是拉普拉斯算符。在给出适当的边界条件和初始条件后,上式可以获得解析解。对于二元扩散,式(4-17)的解析解将在4.2.5节讨论。

4.2.4 二元系的扩散

前面从多元系出发,给出普遍的扩散唯象描述。多元扩散是复杂的,有一些问题仍在探索和发展,而对二元扩散已经进行了广泛的理论和实验的研究,所以我们选择二元扩散为主要讨论对象。

4.2.4.1 间隙固溶体中溶质原子的扩散

间隙固溶体中溶质原子的原子半径都是比较小的,它们处在溶剂点阵的间隙中,所以,它们以间隙机制扩散。溶剂原子则以空位机制扩散。间隙原子的扩散系数比溶剂的大好几个数量级,所以,一般情况下溶剂的扩散可以忽略。这种扩散就好像只有间隙原子在一个面定溶剂点阵框架的间隙中穿行一样。另外,间隙而溶体的溶解度都是很低的,浓度变化引起的体积变化可以忽略,这时,实验坐标架和点阵坐标架的相对运动速度 v 可看作为零,即这两种坐标是没有区别的: $J^0 = J$ 。由于整个浓度场的浓度差异不大,通常可以用一个平均的扩散系数来描述各处的扩散系数,即可以直接使用式(4-17)来求解浓度场。

4.2.4.2 置换固溶体的扩散

虽然在4.1节讨论了处在点阵的阵点上的原子可能的几种扩散机制,但是,经常起作用的却是原子和单个空位换位的机制,下面的讨论是基于这种机制来进行的。另外,我们也不

讨论其它场(电场、温度场等)的作用,只讨论存在浓度场的扩散,即化学扩散。

因为扩散是溶剂或是溶质原子和空位交换位置而进行的,所以,在 A-B 二元系中除了组元 A、组元 B 之外,把空位也看作是一个“组元”。首先看在两种坐标架下组元扩散流量间的关系。

根据式(4-6),点阵坐标架相对与实验坐标架的移动速度 v 为

$$v = -\frac{1}{C}(J_A + J_B) \quad (4-18)$$

把上式代入式(4-2),并注意到 $x_i = C_i/C$ 的关系,得

$$J_A^0 = -J_B^0 = x_A J_B - x_B J_A \quad (4-19)$$

这就是组元在两个坐标架下的流量间的关系。

在稀溶液中,忽略空位与组元间的交互作用,认为空位处于局部平衡,即 $\nabla \mu_v \approx 0$ 。这样,相对于点阵坐标架 Fick 第一定律的式(4-12)可写成

$$J_A = -D_A \nabla C_A \quad J_B = -D_B \nabla C_B \quad (4-20)$$

其中 D_A 和 D_B 分别是组元 A 和 B 的**禀性扩散系数**(Intrinsic Diffusion Coefficient)。把式(4-20)代回式(4-18),得

$$v = \frac{1}{C}(D_A - D_B) \nabla C_A = (D_A - D_B) \nabla x_A \quad (4-21)$$

把上式和式(4-2)及式(4-21)结合,得

$$J_A^0 = J_A + \frac{C_A}{C}(D_A - D_B) \nabla C_A = -D_A \nabla C_A + \frac{C_A}{C}(D_A - D_B) \nabla C_A$$

因为 $x_A + x_B \approx 1$, 所以

$$J_A^0 = -(x_A D_B + x_B D_A) \nabla C_A = -\tilde{D} \nabla C_A \quad (4-22)$$

其中 $\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$ 称**化学或互扩散系数**(Chemical or Mutual Diffusion Coefficient)。禀性扩散系数是组元相对点阵坐标架而言的,互扩散系数则是相对实验坐标架而言的。在 A-B 二元系中,禀性扩散系数 D_A 和 D_B 数值是不同的,而互扩散系数只有一个 \tilde{D} 。

\tilde{D} 以及点阵坐标架相对实验坐标架移动速度 v 是可以从实验测得的(在 4.2.5.2 中讨论),测出 \tilde{D} 和 v 后,根据式(4-21)和 $\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$ 关系可求出禀性扩散系数。

Smigelkas 和 Kirkendall 在 1947 年首先发现二元合金中 2 个组元的扩散速度不同,他们把 Cu 和 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 的 Cu-Zn 合金焊合起来(图 4-3(a)),在原始焊合面放入细钼丝作为惰性标志物,这个面称为 Kirkendall 平面。钼丝的熔点比铜高很多,在钼丝中空位形成能和迁移能也比周围材料高得多,结果,空位流不渗入标志物,标志物随点阵一起移动。实验表明在高温扩散后,标志面移向富 Zn 的一侧,这一现象称之为 Kirkendall 效应。图 4-3(b)是 Cu 和 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 的 Cu-Zn 组成的试样在 785°C 保温测得的界面(标志物)移动的距离与时间的关系。标志面的移动,说明 Zn 的扩散比 Cu 快(后来测得 D_{Zn} 比 D_{Cu} 约大 3 个数量级)。如果扩散时没有发生孔洞或表面隆起,放入的标志面就是我们用以作为点阵参考系的面,标志面相对试样一端的移动就是点阵坐标架相对于实验坐标架的移动。只要这个移动速度不为零,2 个禀性扩散系数就不相等(见式(4-21)),标志面总是移向富扩散快组元的一侧。Kirkendall 效应是研究固态扩散的一个重要发现,根据它可以摒弃直接换位机制,因为如果

2 个组元直接换位,标志面就不会移动,它们的禀性扩散系数只能相等。这个效应为空位机制提出了间接的证明。

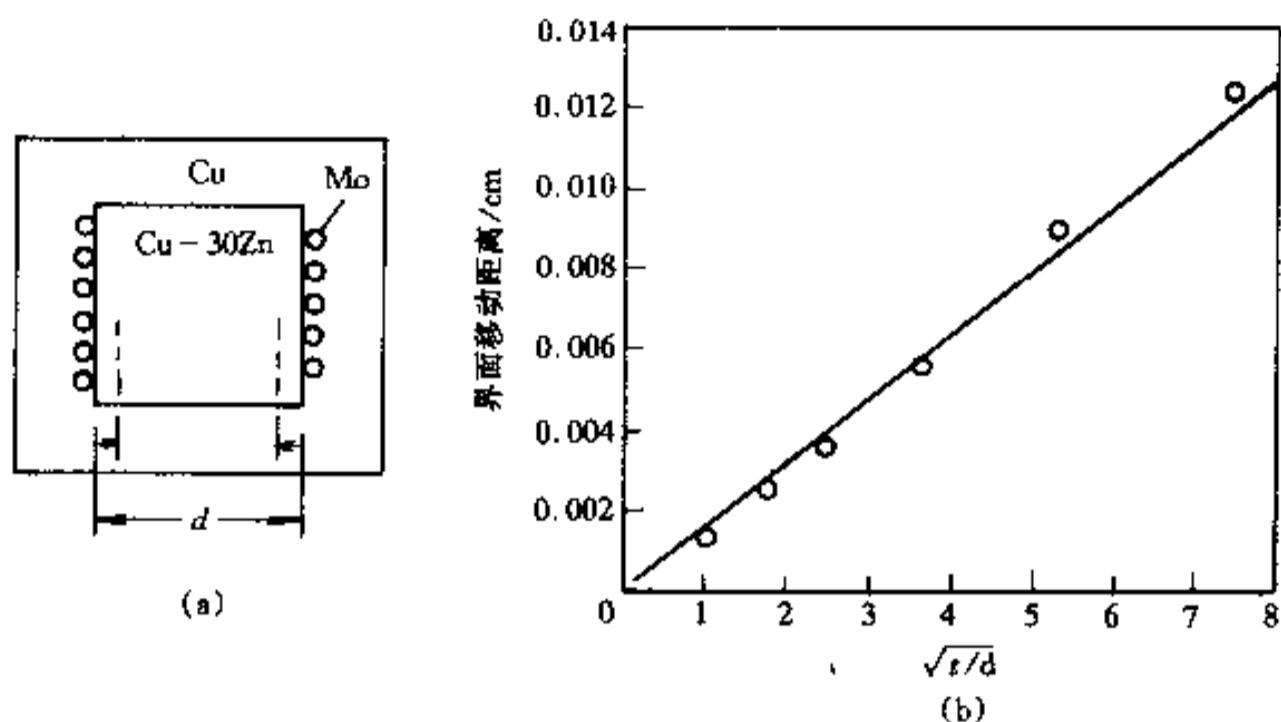


图 4-3 Smigelkas 和 Kirkendall 实验

(a)实验试样;(b)界面移动距离与时间的平方根的关系

禀性扩散系数是某组元扩散速度的表征,下面讨论禀性扩散系数与热力学函数间的关系。我们可以根据扩散流量与化学势间关系的式(4-10)及式(4-9)和式(4-20)通过运算导出禀性扩散系数与热力学性质间的关系。但是这样的推导从概念上稍微复杂一些,为了简单,我们用另一种比较简单但概念不十分严格的方法来导出这些关系。

在 A-B 二元固溶体中 B 组元的迁移速度 v_B 与同所受的“力” F_B 成正比,即

$$v_B = M_B F_B \quad (4-23)$$

式中的比例系数 M_B 称为 B 组元的迁移率(Mobility)。假设 A 组元的化学势梯度对 B 组元没有作用,从热力学看,对于一维扩散, $F_B = -\partial\mu_B/\partial x$ 。把上式代入式(4-1)得

$$J_B = -C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial x} = -C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (4-24)$$

所以, B 组元的禀性扩散系数是

$$D_B = C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} \quad (4-25)$$

因为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \gamma_B x_B$$

式中 a_B 和 γ_B 分别是 B 组元的活度和活度系数, $\partial\mu_B/\partial C_B$ 为

$$\frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} = RT \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{RT}{C_B} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right] \quad (4-26)$$

把上式代回式(4-25),得

$$D_B = M_B RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right) \quad (4-27)$$

同理,

$$\frac{\partial\mu_A}{\partial C_A} = \frac{RT}{C_A} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right] \quad (4-28)$$

$$D_A = M_A RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right) \quad (4-29)$$

式(4-27)和式(4-29)说明禀性扩散系数和迁移率成正比。根据吉布斯-杜亥姆方程,联合式(4-26)和式(4-28),得

$$\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right) = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right)$$

所以在式(4-27)和式(4-29)中的方括号内的函数是相等的,称它为**热力学因子(Thermodynamic Factor)**,以 φ 表示,即

$$\varphi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}$$

因此, D_B 和 D_A 可简写成

$$\begin{aligned} D_B &= M_B RT \varphi \\ D_A &= M_A RT \varphi \end{aligned} \quad (4-29a)$$

对于 B 在 A 中的极稀固溶液,因为活度系数近似为常数,所以热力学因子 $\varphi=1$,这时 D_B 变为

$$D_B = M_B RT \quad (4-27a)$$

但是,对于溶剂原子的禀性扩散系数 D_A 来说,不能用如式(4-27a)这样简单的形式。因为 $x_B \rightarrow 0$,所以,互扩散系数可以不涉及 D_A 而直接写成 $\tilde{D} = D_B$ 。

我们在上面反复地讨论了 2 种扩散系数,即禀性扩散系数 D_A 、 D_B 以及互扩散系数 \tilde{D} 。禀性扩散系数是相对点阵坐标架面言的,它一般和浓度有关;互扩散系数是相对实验坐标架面言的,一般它也 and 浓度有关。 \tilde{D} 可以通过 C_A 或 C_B 的浓度曲线来测量(见 4.2.5.4 节),根据 \tilde{D} 和惰性标志物移动的速度 v ,可计算该处禀性扩散系数。

下面我们还要介绍另一种扩散系数——**自扩散系数(Self-diffusion Coefficient)**。在纯物质中,虽然没有任何浓度梯度存在,但由于原子的热振动可以使一些原子跳离自身的位置。原来处在某局部的原子,经相当时间后,它们会跑到其它地方去。若经非常长时间后,这些原子会均匀地分布在各处。这种现象就是自扩散。由于各个原子的不可辨认性,如果不采取特殊办法,不容易描述这种现象。为了感知自扩散现象,一般采用该物质的**同位素(Isotope)**为**示踪物(Tracer)**,把示踪物作为扩散组元。因为同位素示踪原子的化学性质和非同位素原子的没有区别,它们的扩散行为是一样的,而示踪原子的浓度是可以测量的,这样就可以根据示踪原子的扩散行为来描述自扩散行为。自扩散系数常表示为 D^* 。对于均匀的 A-B 固溶体,其中的 A 或 B 组元也会在这均匀固溶体内自扩散。同样可以以 A 或 B 的示踪原子 A^* 或 B^* 来描述这种行为。组元 A(或 B)在 A-B 均匀固溶体中的自扩散系数以 D_A^* (或 D_B^*)表示。这些扩散系数也是和浓度有关的。

测量极稀固溶体溶质原子的自扩散系数通常是用溶质原子(B)的放射性同位素(示踪原子)在纯溶剂组元(A)中扩散的实验来实现的。如图 4-4(a)所示,在纯组元 A(溶剂)试样块的表面涂上一薄层组元 B 的放射性同位素 B^* ,使它向纯组元 A 中扩散。由于涂层极薄,扩散相当时间后构成示踪原子 B^* 在溶剂 A 中的极稀溶液,所以示踪原子的扩散系数 D_{B^*} 可以用式(4-30)来描述。从化学角度看,组元 B 和其示踪原子 B^* 是没有差别的,二者的迁移

率应相同,所以测得的示踪原子 B^* 的扩散系数和极稀溶液中组元 B 的禀性扩散系数相同

$$D_{B^*} = RTM_{B^*} = RTM_B = D_B \quad (4-30)$$

因为 D_B^{AB} 和浓度有关,测量 D_B^{AB} 时是在某一成分均匀的 A-B 固溶体试样块的表面涂上一薄层组元 B 的放射性同位素 B^* (图 4-4(b)),使它向 A-B 固溶体中扩散,测得某一浓度下的 D_B^{AB} 。

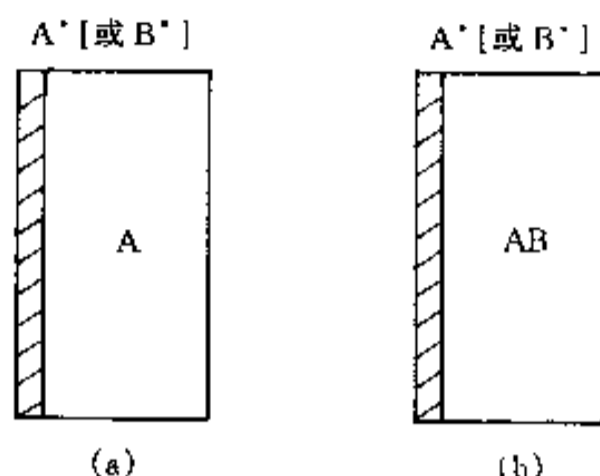


图 4-4 测量自扩散系数的实验试样

(a) 溶质原子在纯组元中扩散 D_{B^*} 或纯组元自扩散 D_{A^*} ;

(b) 在均匀固溶体中自扩散 D_A^{AB} 或 D_B^{AB}

上面讨论的是稀溶液的情况,对于一般非稀溶液,组元之间的交互作用不能忽略。Manning 以简化的随机合金模型出发,然后推广到一般非随机合金,得

$$\begin{aligned} D_B &= D_B^{AB} \varphi_B \\ D_A &= D_A^{AB} \varphi_A \end{aligned} \quad (4-31)$$

式中的 r 是一个反映组元间交互作用的系数,对这一系数的详尽分析已超过我们课程范围,这里不作详细讨论。如果忽略了这些交互作用,即 $r_A = r_B = 1$,这时式(4-31)就回到了式(4-28)的形式。这种简单形式的方程是早期由 Darken 导出的,再综合写出如下:

$$D_A = D_A^{AB} \varphi, D_B = D_B^{AB} \varphi \quad (4-32)$$

$$\tilde{D} = (x_A D_B^{AB} + x_B D_A^{AB}) \varphi$$

雷诺等人以 Au-Ni 二元系扩散实验验证上列方程。Au-Ni 在高于 800°C 时组成完全互溶固溶体(图 4-5(a)),图 4-5(b)是根据热力学计算的 900°C Au-Ni 合金的热力学因子 φ ,图 4-5(c)是实验测得的 D_{Au}^{Au-Ni} 和 D_{Ni}^{Au-Ni} 。图 4-5(d)中的实线是根据 Darken 方程用图 4-5(b)和(c)数据计算的互扩散系数,虚线是实验测得的互扩散系数(实验方法见 4.2.5.3 节),计算值和实验值在误差范围内是符合的。

Darken 公式和 Manning 公式中都含有热力学因子 φ 项,有时, φ 随成分或温度的变化远比扩散系数中其它项厉害得多,因为 φ 和二元系摩尔自由能随成分的二阶导数有关,根据第 3 章的式(3-23),自由能对 x 取二阶导数,得

$$\varphi = \frac{x_A x_B d^2 G}{RT dx_B^2} \quad (4-33)$$

在含有固溶度间隙的二元系中,当成分接近拐点线时, $d^2 G/dx_B^2 \rightarrow 0$, 即 $\varphi \rightarrow 0$, 从而使扩散系数大幅度减小。当成分处在拐点线之内时, $d^2 G/dx_B^2 < 0$, 从而扩散系数为负值,组元扩散的方向变成是从低浓度区向高浓度区,这称之为“上坡”扩散。

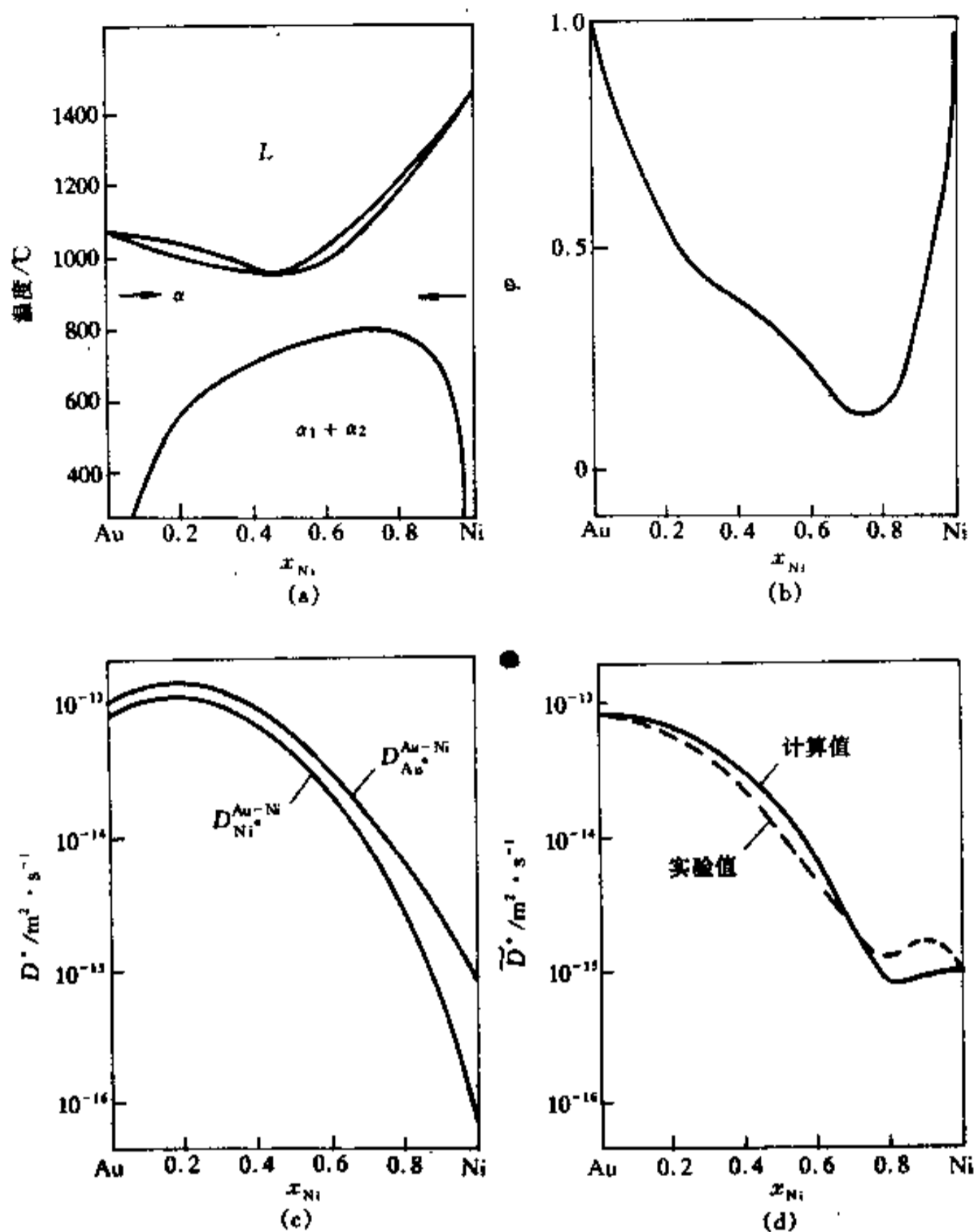


图 4-5 Au-Ni 合金的互扩散系数

(a) Au-Ni 相图; (b) 900°C 下的热力学因子; (c) 900°C 下测得的 D_{Au}^{Au-Ni} 和

D_{Ni}^{Au-Ni} ; (d) 实验测得的 \bar{D} 和由 (b) 及 (c) 的数据计算的 \bar{D}

4.2.5 扩散方程的解

在 4.2.3 中根据质量守恒定理给出了在无源和无化学反应系统的扩散微分方程(式(4-16)和式(4-17)),后来的讨论又知道 n 元系中这些方程有 $n-1$ 个是独立的。一般情况下, D 是浓度的函数,扩散微分方程是非线性的(式(4-16)),这需要用数值方法求解。如果假设 D 和成分无关,则扩散微分方程是线性的(式(4-17)),这样,在适当的边界条件和初始条件下可以获得解析解。

当我们已经知道了扩散系数,可以根据具体边界和初始条件下的扩散方程来预测某一瞬时的浓度场;同样也可以通过确定的边界和初始条件下进行扩散实验,从测定的浓度场反过来求出扩散系数。

根据具体边界条件的不同,扩散方程的解是不同的,在这一节中我们只讨论二元系一维扩散这种简单情况的解,并且也不太着重其中的数学过程,仅以此建立解的基本概念和介

绍解的基本应用。有关详细的论述可参考一些专门的论著。

4.2.5.1 稳态(Steady State)扩散

当扩散场中各处的浓度保持不变时,即浓度场不随时间而变,这称为稳态扩散。根据式(4-15),这时有

$$\nabla \cdot J = 0 \quad \text{或} \quad \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k) = 0 \quad (4-34)$$

即 $\partial C / \partial t = 0$ 。现以扩散系数为常数, $D_{ij} (i \neq j) = 0$ 时的 2 个例子来讨论稳态扩散。

考虑通过一个厚度为 d 的薄板的扩散。扩散系数为 D , 板的两侧表面 $x=0$ 和 $x=d$ 的浓度分别为 C_1 和 C_2 。扩散经过相当时间后,达到稳态。因为是一维扩散,故

$$J = -D \frac{dC}{dx} = \text{常数} \quad \text{所以} \quad \frac{dC}{dx} = \text{常数} = \frac{C_2 - C_1}{d}$$

在板内任一处的浓度 $C(x)$ 为

$$C(x) = \frac{x}{d} (C_2 - C_1) + C_1$$

通过板的任一处的扩散流量是相等的。即

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{d}$$

如果知道板厚 d 和板表面的浓度 C_1 和 C_2 , 就可以从实验得到的流量 J 求出扩散系数 D 。

再考虑通过壁厚为 d 的管壁的扩散。扩散系数为 D , 管的内壁半径为 r_1 , 外壁半径为 r_2 , 管的长度为 l , 如图 4-6 所示。当有扩散物质从管内通过管壁不断向外扩散, 达到稳态后, 内壁浓度为 C_1 , 外壁浓度为 C_2 。从图 4-6 可看出, 这种扩散是轴对称的, 即浓度只和 r 有关。我们把式(4-16)用柱坐标表达, 得

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (4-35)$$

这个方程的通解是

$$C = A + B \ln r \quad (4-36)$$

其中 A 和 B 是根据边界条件定出的系数。因 $r=r_1$ 时 $C=C_1$; $r=r_2$ 时 $C=C_2$, 即

$$C_1 = A + B \ln r_1 \quad C_2 = A + B \ln r_2$$

故
$$B = \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \quad A = C_1 - \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln r_1$$

把 A 和 B 代回式(4-36), 得出

$$C = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln(r/r_1) = \frac{C_1 \ln(r_2/r) + C_2 \ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (4-37)$$

在管壁各处的浓度梯度为

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1}{r} \frac{(C_2 - C_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

由此看出, 和薄板的情况不同, 在管壁各处的浓度梯度是不同的, 但它们不随时间而变。图 4-7 给出 $C_2=0, r_2/r_1=2, 5, 10$ 时管壁的浓度分布。在管壁各处的扩散流量为

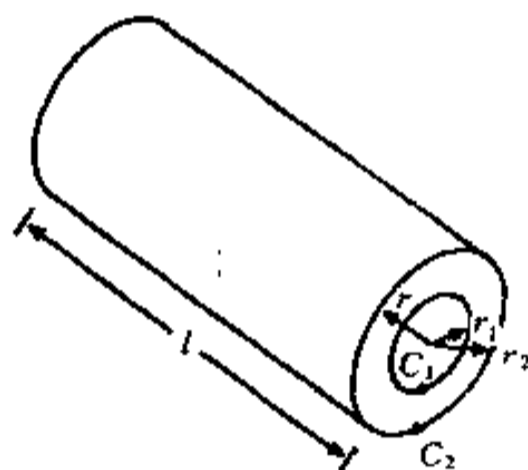


图 4-6 通过管壁的扩散

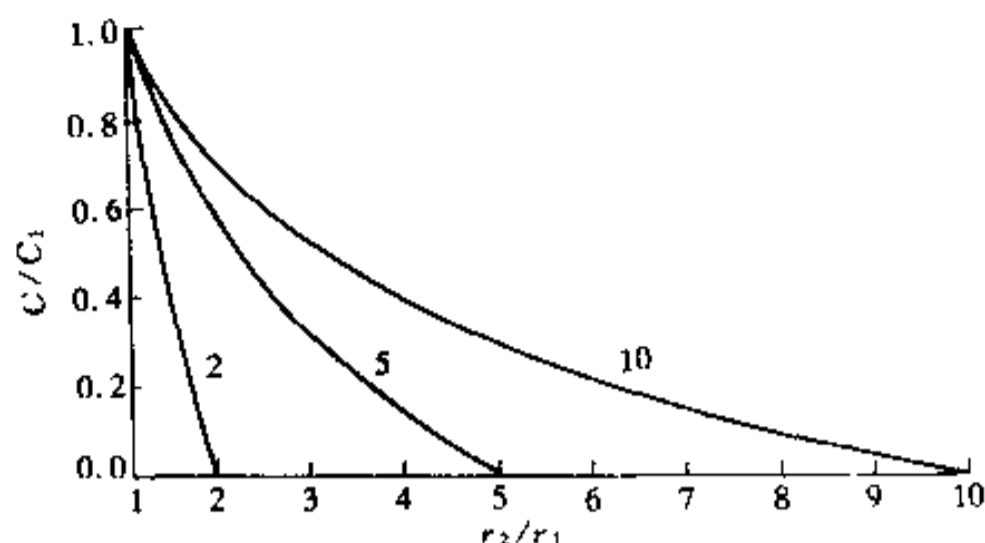


图 4-7 $C_2=0, r_2/r_1=2, 5, 10$ 时管壁的浓度分布

$$J = D \frac{1}{r} \frac{(C_1 - C_2)}{\ln(r_2/r_1)}$$

扩散 t 时刻后, 单位长度管子扩散的物质的量是

$$M = 2\pi r t J = 2\pi t D \frac{(C_2 - C_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

当测量出经 t 时刻后的扩散物质 M 后, 可以计算出扩散系数 D 。

4.2.5.2 扩散系数和浓度有关时扩散方程的积分解

对于二元系扩散, 如果采用实验坐标架, 因相对于这个坐标架的空位流量为零, 所以式 (4-17) 只有 1 个独立方程。对于置换型固溶体, 所用的扩散系数应是互扩散系数。对于间隙固溶体的间隙原子扩散, 所用的扩散系数就是间隙原子的扩散系数。在下面讨论中, 不区别哪一种扩散系数, 笼统用 D 表示。

我们讨论一维扩散的简单情况, 此时, Fick 第二定律变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (4-38)$$

以 $C=C(\lambda)$ 对上式作变量置换, 其中 $\lambda = x/\sqrt{t}$, 则上式变成常微分方程

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (4-39)$$

这就是大家所知的玻尔兹曼方程。这个方程的另一种形式是

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d\lambda}{D} = \frac{dD}{D} + \frac{d\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)}{\frac{dC}{d\lambda}} \quad (4-40)$$

对 λ 积分一次, 得

$$-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda = \ln D + \ln \frac{dC}{d\lambda} - \ln k_2 \quad (4-41)$$

再积分一次最后得

$$C = k_1 + k_2 \int_0^\lambda \frac{d\lambda}{D} \exp \left\{ \int_0^\lambda \left[-\frac{\lambda}{2D} d\lambda \right] \right\} \quad (4-42)$$

其中 k_1 和 k_2 是积分常数。因为 D 和浓度 C 有关, 所以在积分号之内是包含 C 的, 这样, 这个积分方程并不是一个严格的解, 还需要用数值方法才能获得真正的解。

4.2.5.3 扩散系数为常数时半无限长扩散偶扩散方程的解

半无限大的扩散偶(Diffusion Couple)是由不同成分的2根半无限长试样焊接一起而构成的,如图4-8所示。这种条件下的扩散是一维扩散。扩散偶实验是最广泛采用的方法。现在讨论扩散系数为常数(不随成分而变化)的情况。当所讨论的体系中浓度相对变化范围(最大浓度变化和平均浓度之比值)不大于20%时,可用这个浓度范围的扩散系数的平均值来近似整个场中的扩散系数值。当 D 为常数时,式(4-42)变为

$$C = k_1 + \frac{k_2}{D} \int_0^\lambda \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda \quad (4-43)$$

把上式换回以 x 作变量,得

$$C = k_1 + \frac{2k_2}{\sqrt{D}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) d\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

即

$$C = k_1 + \frac{k_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \operatorname{erf}(\beta) \quad (4-44)$$

其中

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (4-45)$$

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\zeta^2} d\zeta$$

$\operatorname{erf}(\beta)$ 是误差函数(Error Function), ζ 是一个哑变量(Dummy)。误差函数是1个列表函数,它的一些主要值参阅本章附录4-1。这个函数有如下性质:

$$\operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta); \operatorname{erf}(0) = 0; \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad (4-46)$$

除了用列表形式表达误差函数值外,还可以用下式相当精确地表达误差函数值:

$$\operatorname{erf}(\beta) = [1 + \pi \exp(-2\beta^2/3)/4\beta^2]^{-1/2} \quad (\beta > 0) \quad (4-47)$$

当 $\beta < 0$ 时,利用 $\operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta)$ 可得相应的函数值。这一式子对变量所有范围($-\infty < \beta < \infty$)的函数值最大误差不超过0.4%。

图4-8的扩散偶的边界条件和初始条件是

$$\left. \begin{aligned} C(x > 0, t = 0) &= C_1; C(x < 0, t = 0) = C_2 \\ C(x = \infty, t > 0) &= C_1; C(x = -\infty, t > 0) = C_2 \end{aligned} \right\} \quad (4-48)$$

把边界条件代入式(4-44),得

$$k_1 = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad k_2 = \frac{C_1 - C_2}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

最后,获得半无限大扩散偶在式(4-48)所表达的边界条件下的扩散方程的解

$$C = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-49)$$

$1 - \operatorname{erf}(\beta)$ 通常称为余误差函数,记作 $\operatorname{erfc}(\beta)$ 。

若已经知值扩散系数,在扩散 t 时刻后,对不同 x 值求出 $x/2\sqrt{Dt}$,然后从误差函数表查出或由式(4-47)计算出 $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ 的值,根据上式就可以获得浓度分布曲线。图4-8

给出几个时刻的浓度分布曲线。如果以 $(C - C_1)/(C_2 - C_1)$ 作纵坐标, 以 $x/2\sqrt{Dt}$ 作横坐标, 那么不论 C_1 和 C_2 为何值, 也不论任何时刻, 所得的曲线是相同的。从图 4-8 的浓度分布曲线看出, 浓度分布是以 $x=0$ 面成反对称的; 另外, 不论扩散过程的什么时刻 ($t \geq 0$), 在 $x=0$ 处的浓度维持常数。利用界面浓度维持常数这一特点, 对很多表面浓度维持常数而尺度可看作是半无限大的实际扩散问题, 可以套用这种解。若试样表面浓度为 C_s , 试样原始浓度仍为 C_1 , 则式 (4-44) 中的系数 k_1 变为 C_s , 系数 k_2 变为 $(C_1 - C_s)\sqrt{D/\pi}$, 这时的解为

$$C = C_s - (C_s - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-50)$$

还应该注意, 在这种情况下, 当 $x < 0$ 时这个解是没有意义的。 t 时刻渗入的总量 $Q_{(t)}$ 是 $(C - C_1)$ 在整个空间的积分 (从 0 到 ∞ 积分), 积分后得

$$Q_{(t)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (C - C_1) \sqrt{Dt} \quad (4-51)$$

包含误差函数形式的解一般称为误差函数解。这类解可用于讨论金属表面渗层 (例如钢的表面渗碳, 渗氮, 渗金属, 硅的掺杂预沉积等) 或脱层 (如钢的脱碳)。因为渗层相对于工件尺寸小得多, 工件可近似看作无限大, 如果渗层时表面保持或近似保持浓度不变, 并且扩散系数近似看作常数时, 可以直接使用这些式子求近似解。

从式 (4-48) 边界条件看到, 扩散偶两侧初始成分分布是均匀的, 在接合面处成分有突变。根据这一点, 把误差函数解推广到初始时几个不同成分的部分接合在一起并且整体近似是无限长时的扩散情况。这时, 可以把解写成包含若干个误差函数的线性式, 其中每一个误差函数的距离变量对应每一个成分突变位置。然后根据边界条件求出式中的系数来获得解。下面举一个以这种方法求解的例子。把一段长为 $2h$, 成分为 C_2 的试样, 两端各焊合成分为 0 的半无限长试样 (图 4-9), 在给定温度保温, 在这种情况的解中引入 2 个误差函数, 如果把坐标原点放在成分为 C_2 的那段的中点, 则这 2 个误差函数分别为 $\operatorname{erf}\left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 和 $\operatorname{erf}\left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}\right)$, 扩散方程的解写为

$$C = k_1 + k_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}\right) + k_3 \operatorname{erf}\left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-52)$$

k_1, k_2 和 k_3 是待定系数, 根据边界条件: $t=0$ 及 $-h < x < h$ 时, $C=C_2$, 得

$$C_2 = k_1 - k_2 + k_3$$

又 $t > 0$ 及 $x = \pm\infty$ 时, $C=0$, 得

$$0 = k_1 + k_2 + k_3$$

$$0 = k_1 - k_2 - k_3$$

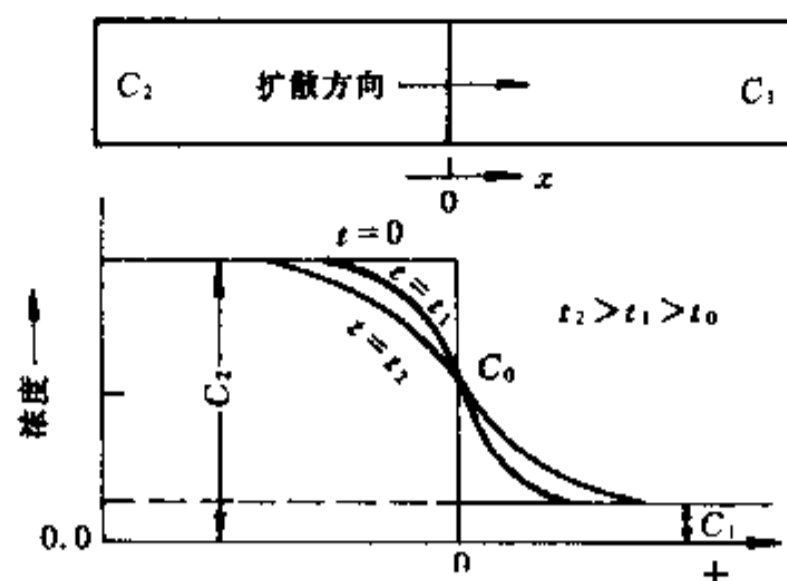


图 4-8 上部是扩散偶, 下部是经不同时间扩散后试样中的浓度分布

根据上列的 3 个方程,解出

$$k_1=0, \quad k_2=-\frac{1}{2}C_2, \quad k_3=\frac{1}{2}C_2$$

代入式(4-52)得

$$C=\frac{1}{2}C_2\left[\operatorname{erf}\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right)-\operatorname{erf}\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \quad (4-53)$$

图 4-9 给出以 C/C_2 和 x/h 为坐标的上式在 $t=0$ 以及几个不同 \sqrt{Dt}/h 值时的曲线。

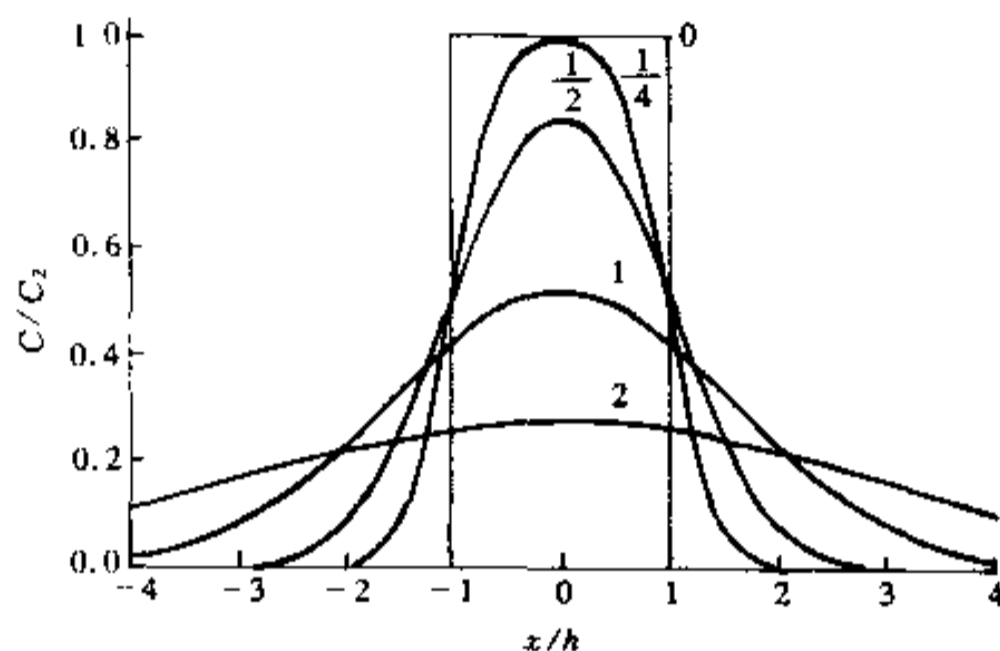


图 4-9 式(4-53)的浓度分布曲线,曲线上的数字是 \sqrt{Dt}/h

4.2.5.4 用扩散偶方法求扩散系数

扩散偶实验广泛用来测定扩散系数。把欲测定扩散系数的体系按成分要求设计扩散偶,在要求的温度下保温一定时间,再把扩散偶快速冷却到室温,然后剖开试样,精确地测出浓度分布曲线,根据浓度分布曲线来测定扩散系数。

如果扩散系数是常数,直接用浓度分布曲线和相应边界条件下的解的式子拟合,从而提取扩散系数。一般有 2 种简单的方法可以达到此目的:第一种方法是把浓度分布曲线各点的相对浓度和距离描绘在一种所谓几率纸上,此时曲线变为直线,根据直线来提取扩散系数;另一种方法是量出浓度分布曲线在坐标原点处(图 4-10 中的 P 点)的切线在 $C=C_1$ 上所截的距离 Z ,由 Z 计算 D 。从图中可以看出,浓度曲线在 $x=0$ 处的斜率等于 $-(C_2-C_1)/2Z$ 。另外,根据式(4-49)又得

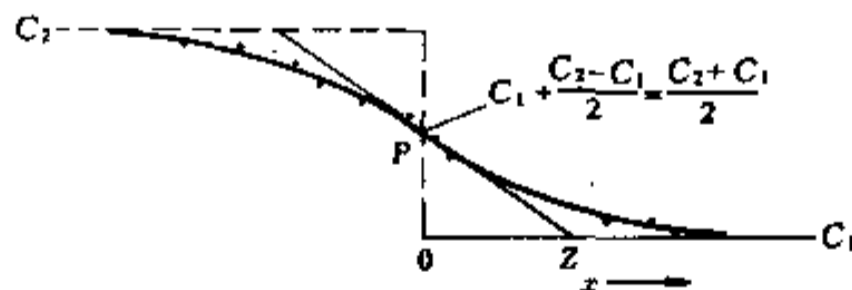


图 4-10 由扩散曲线提取 Z 值

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_1-C_2}{2\sqrt{\pi Dt}}$$

这样,扩散系数 D 为

$$D=Z^2/\pi t \quad (4-54)$$

如果 D 不能看作和成分无关, 那么浓度分布是不能直接应用式(4-49)描述。这时, 对式(4-39)乘以 $d\lambda$, 然后从 C_1 到 C 积分, 得

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \frac{dC}{d\lambda} \Big|_{C_1}^C$$

因为 $\frac{dC}{d\lambda} \Big|_{C_1} = 0$, 故

$$\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \frac{dC}{d\lambda} \Big|_C$$

把 $\lambda = x/\sqrt{t}$ 代回, 整理得

$$D = \frac{1}{2t \frac{dC}{dx} \Big|_C} \int_{C_1}^C x dC \quad (4-55)$$

根据物质守恒, 上式积分项必须满足

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 0 \quad (4-56)$$

的条件, 据此, 按如下方法定出式(4-55)的坐标原点: 实验获得浓度曲线后, 找出 1 个平面, 在这个平面两侧浓度曲线与 $C=C_1$ 和 $C=C_2$ 边所围成的面积相等(如图 4-11 中的面积 A_1 和面积 A_2 相等), 这个平面位置就是原点, $x=0$ 。在这个坐标下, 式(4-56)得到满足。这个平面称 Matano 平面。若求图 4-11 中的试样浓度为 C 的扩散系数, 用作图法求出曲线在 C 浓度的斜率 $\left(\frac{dC}{dx}\right)_C$ 和 $\int_{C_1}^C x dC$ 积分面积(图 4-11 中的阴影面积), 把它的数值代入式(4-55)就可求得扩散系数。如果还要测出组元 A 和组元 B 的禀性扩散系数, 那么, 除了按上述方法测得互扩散系数 D 外, 还应知道扩散过程中点阵坐标架相对于实验坐标架的漂移速度 v 。对于原始焊合面, 理论和实验都证明它的漂移距离正比于 \sqrt{t} (见图 4-3(b)), 因而漂移速度 $v = \Delta x / 2t$, 其中 Δx 是漂移距离。为了测出 Δx , 在原始焊合面放入惰性标志物, 如果忽略了因浓度不同面引起的点阵常数变化, 并且空位保持平衡浓度情况下, 则后来的 Matano 平面就是初始的焊合面的位置。这样, Matano 平面和标志物平面之间的距离就是 Δx , 根据 Δx 再连同测得的 D 就可以求出在标志平面处浓度的禀性扩散系数。

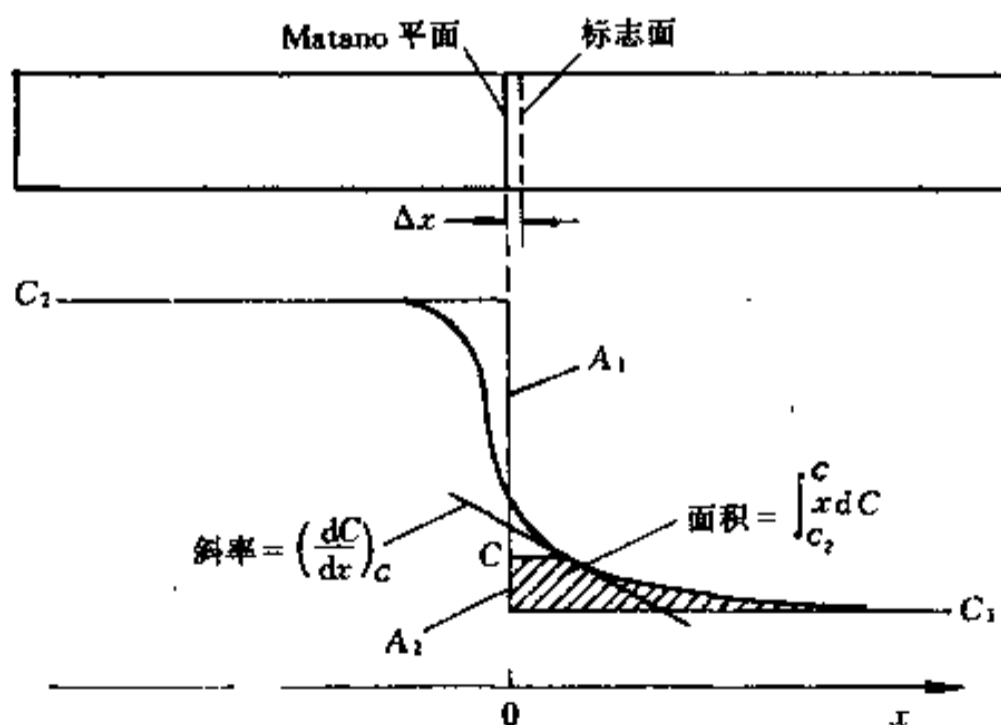


图 4-11 用扩散偶测量互扩散系数及禀性扩散系数

Kirkendall 效应经常伴随有另一种称为 Frenkel 效应的现象,在扩散退火时焊合面的一侧发生收缩,并出现微空洞,另一侧则有物质堆积,如图 4-12 所示。虽然从图中也看出 $D_A > D_B$,但是如果出现这一现象,式(4-21)不再适用,Matano 平面也不再和原来焊合面重合,也就是说,不能用上述方法测量互扩散系数和禀性扩散系数。

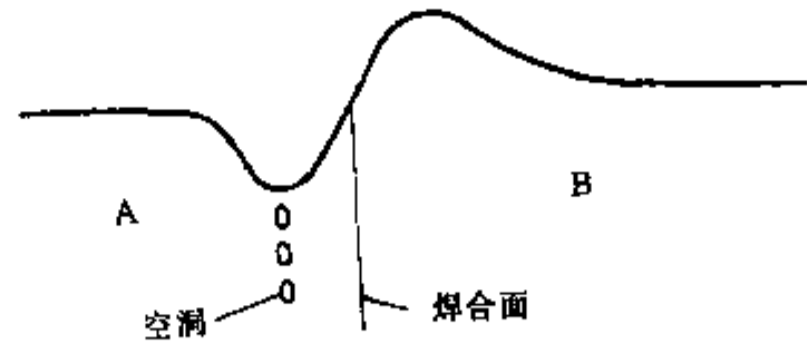


图 4-12 Frenkel 效应的示意图

4.2.5.5 扩散系数为常数时用分离变量获得的扩散方程解

一维扩散的 Fick 第二定律式(4-38)含 x 和 t 两个变量,它的解一定可以表达为以 x 为变量的函数 $X(x)$ 和以 t 为变量的函数 $T(t)$ 的乘积

$$C(x,t) = X(x)T(t) \quad (4-57)$$

把它代入式(4-38),得

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (4-58)$$

由于 x 和 t 是独立变量,所以上式左端和右端必然等于同一个常数。这样上式可以分作如下 2 个常微分方程

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda^2 D \quad (4-59)$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (4-60)$$

这 2 个微分方程很易解得

$$T = \exp(-\lambda^2 Dt)$$

$$X = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x$$

结果,解的形式为

$$C = (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (4-61)$$

其中 A 和 B 是积分常数。由于扩散系数为常数时的扩散方程是线性的,它的通解应由上面类型的式子叠加,得

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \cos \lambda_n x + B_n \sin \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (4-62)$$

其中的 A_n 和 B_n 也是常数。从上面的解看出,式(4-58)的常数取负值($-\lambda$)是为了使浓度对时间 t 收敛。这种形式的解用于初始状态($t=0$)时浓度不均匀分布的情况是十分方便的。因为任何一个初始浓度分布 $C=f(x)$ 总可以把它展开为富氏级数,式(4-62)中 A_n 、 B_n 和 λ_n 相应也可求出来。 $\exp(-\lambda_n^2 Dt)$ 是各级谐波振幅随时间的衰减因子。 $t=0$ 的(4-62)式就是初始的浓度分布。随着时间延长,振幅下降,这是一个均匀化过程。一个成分不均匀材料,经保温扩散以使其成分均匀的处理,称均匀化退火。

讨论一个最简单的例子。设初始浓度沿一维的分布是正弦型的

$$C(t=0) = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{l} \quad (4-63)$$

式中 $(\Delta C)_0$ 是初始状态时的浓度振幅, l 是分布的半周期(如图 4-13 所示)。根据式(4-62),

这种情况的解是

$$C = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right) \quad (4-64)$$

衰减因子中包含 $(-t/l^2)$ 项,所以原始浓度分布的波长越短,振幅衰减的速度就越大。例如,两个相同的合金都具有相同的不均匀成分,但其中一个经塑性变形压缩,厚度被压为原来的 $1/10$,其不均匀成分分布的波长也被压缩为原来的 $1/10$ 。设未压缩试样成分的半波长为 l_1 ,压缩试样成分半波长 $l_2 = l_1/10$,2个合金放在同一温度下进行均匀化退火,使压缩试样成分振幅衰减为原来的 $1/e$ (0.368 倍),即衰减因子等于 $1/e$ 时

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l_2^2}\right) = \exp\left(-\frac{100\pi^2 D t}{l_1^2}\right) = \frac{1}{e} \quad \text{即} \quad \frac{\pi^2 D t}{l_1^2} = \frac{1}{100}$$

而对于未压缩试样,在相同时间内的衰减为

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l_1^2}\right) = \exp\left(-\frac{1}{100}\right) = 99.00\%$$

即是说,压缩试样成分振幅衰减了 $(1 - 0.368) = 63.2\%$ 时,未压缩试样成分振幅只衰减了 1% 。从此可看出,波长对衰减速度的影响是非常大的。

如果原始成分不是正弦型分布,但有一定的波长 $(2l)$,这样,总可以把原始成分用富氏级数描述它,即把它分解成一系列谐波。初始浓度分布 $C(x, 0)$ 展成富氏级数为

$$C(x, 0) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n \cos \frac{\pi n x}{l} + B_n \sin \frac{\pi n x}{l} \right) \quad (4-65)$$

其中

$$A_n = \frac{1}{l} \int_{-l}^{+l} C(\zeta, 0) \cos \frac{\pi n \zeta}{l} d\zeta$$

$$B_n = \frac{1}{l} \int_{-l}^{+l} C(\zeta, 0) \sin \frac{\pi n \zeta}{l} d\zeta$$

显然,其中 $A_0/2$ 等于平均浓度 \bar{C} 。原来的浓度分布分解为半波长为 $l, l/2, l/3, \dots, l/n, \dots$ 等无限个谐波叠加。按式(4-62),这时的解为

$$C(x, t) = \bar{C} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n \cos \frac{\pi n x}{l} + B_n \sin \frac{\pi n x}{l} \right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 D t\right] \quad (4-66)$$

每一种谐波都按其自身的衰减因子 $\exp[-(n\pi/l)^2 D t]$ 衰减。因为高阶谐波的波长短,衰减速度快,所以控制均匀化过程速度的是几个低阶谐波。我们定量地看在相同时间内当主波($n=1$)振幅衰减到原来的 $1/e$ (0.368 倍)时,次级($n=2$)及第三级($n=3$)谐波衰减的程度。对于主波($n=1$),振幅衰减到原来的 $1/e$,即

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right) = \frac{1}{e} \quad \text{也即} \quad \frac{\pi^2 D t}{l^2} = 1$$

对于次级谐波,在相同时间内振幅衰减为原来的

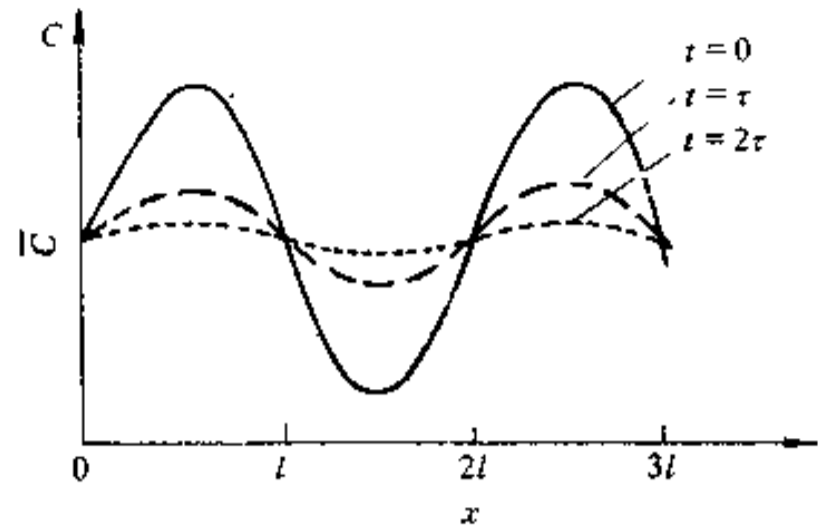


图 4-13 初始浓度是正弦分布,扩散退火时浓度振幅的衰减

$$\exp\left(-\frac{4\pi^2}{l^2}Dt\right)=\exp(-4)=0.018$$

倍,对于 $n=3$ 的谐波,在相同时间内振幅衰减为原来的

$$\exp\left(-\frac{9\pi^2}{l^2}Dt\right)=\exp(-9)=0.00012$$

倍,可见,高阶谐波的振幅比主波以快得多的速度衰减。这样,浓度分布很快就变成正弦(或余弦)分布,所以,对于这类问题,特别是扩散时间较长时,为了方便,常以单一的正弦(或余弦)波来近似描述。

我们注意到这种解中有一些特殊位置在整个过程中浓度保持不变,即位相为 $0, \pi, 2\pi$ 以及和这些位置相当的地方,它们的浓度始终等于平均浓度(图 4-13)。利用这点可以把这种解应用到两侧表面浓度保持不变的有限厚度板的扩散过程中去。例如,将一块板放在某种气氛中,维持两侧表面浓度不变下渗入或脱去其它元素的过程就是这一类扩散过程。在初始时刻,板的浓度是均匀的,但表面浓度却不同于板内浓度(比板内的高或低)。这样,首先以板的厚度为半波长,以表面浓度和板内浓度之差为振幅,把浓度分布开拓成富氏级数,最后套用式(4-66)就可获得这个问题的解。

设板厚为 l ,板的初始浓度为 C_0 ,在维持表面浓度为 C_s 条件下向板内渗入某一扩散组元。现把坐标原点放在板的一侧,把原来浓度分布开拓成假想的周期函数,如图 4-14 所示,其中一个周期初始时刻的浓度分布是

$$C(0 < x < l, t=0) = C_0$$

$$C(l < x < 2l, t=0) = 2C_s - C_0$$

把初始浓度分布展开成富氏级数,它的形式和式(4-65)一样。因为原始浓度分布为奇函数,所以系数 $A_n (n \neq 0)$ 必为 0,现在的系数是

$$A_0 = \frac{1}{l} \int_0^l C_0 dx + \frac{1}{l} \int_l^{2l} (2C_s - C_0) dx = 2C_s$$

$$B_n = \frac{1}{l} \int_0^l C_0 \sin \frac{n\pi x}{l} dx + \frac{1}{l} \int_l^{2l} (2C_s - C_0) \sin \frac{n\pi x}{l} dx = -\frac{4}{n\pi} (C_s - C_0)$$

其中 n 为奇数。把 A_0, B_n 代回式(4-65),得

$$C(x, 0) = C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \sin \frac{2j+1}{l} \pi x \quad (4-67)$$

图 4-14 给出上式 $n=1, 3, 5, 7, 9$ 等几个谐波曲线。虽然把初始浓度分布开拓成无限空间中的级数,但是,在我们的实际问题中,只有 $0 < x < l$ 的区间才有意义。这种初始条件下的解是

$$C(x, t) = C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \sin\left(\frac{2j+1}{l} \pi x\right) \exp\left[-\left(\frac{2j+1}{l} \pi\right)^2 Dt\right] \quad (4-68)$$

图 4-15 给出了这种情况下 2 个时刻的浓度分布。

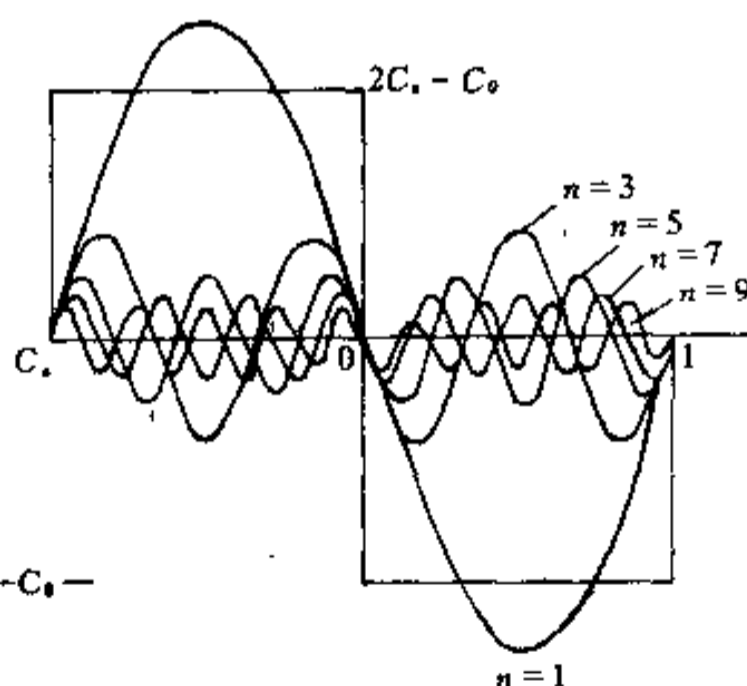


图 4-14 厚度为 l 原始浓度为 C_0 展成振幅为 $C_s - C_0$ 的富氏级数

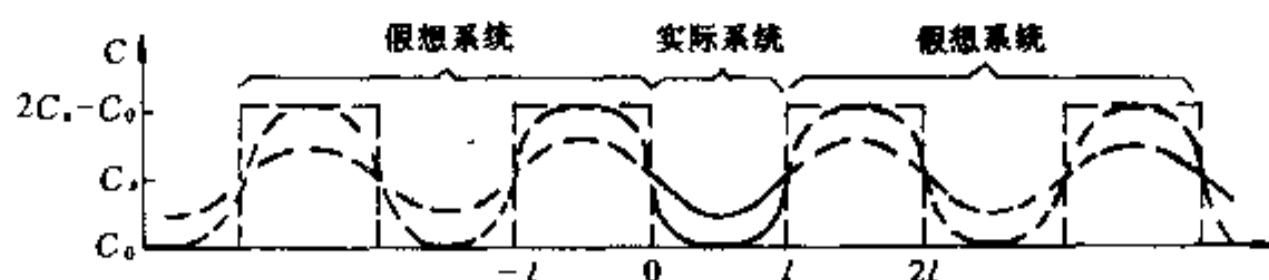


图 4-15 厚度为 l 原始浓度为 C_0 的板在表面浓度为 C_s 条件下渗入物质的浓度分布

4.2.5.6 扩散系数为常数时的高斯解

如果在刚开始时刻所有扩散组元浓集在宽度趋于零的极薄区域内,例如,在 1 根无限长的棒中部插入了一层极薄的扩散组元,如图 4-16(a)所示,组元向两边扩散。这样的扩散又称平面源扩散。扩散进行后,其浓度是对于原来扩散组元浓集平面对称分布的。这样的初始和边界条件和上面讨论的把原始浓度分布开拓为富氏级数的例子相似。但是,这时“板厚”趋于 0,初始的体积浓度趋于无限大。根据这些条件,把式(4-62)经一定的数学处理,得出的解为

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-69)$$

很易看出,上式确实是一维扩散的 Fick 第二定律的一个解。因为不论任何时刻,扩散组元的总量不变。把上式对 x 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分,得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = M \quad (4-70)$$

这说明式(4-69)中的 M 是扩散组元浓集层中单位面积的扩散物质质量。这些扩散物质开始时浓集在 1 个“平面”上,这个平面就是扩散物质的平面源。如果按无限大介质中扩散物质浓集在 1 根“线”或 1 个“点”上,它们就是扩散物质的线源或点源。这类扩散问题的解都具有高斯分布的形式,所以这类解又称高斯解。图 4-16(b)显示了面源扩散下 3 个不同时刻的浓度分布。

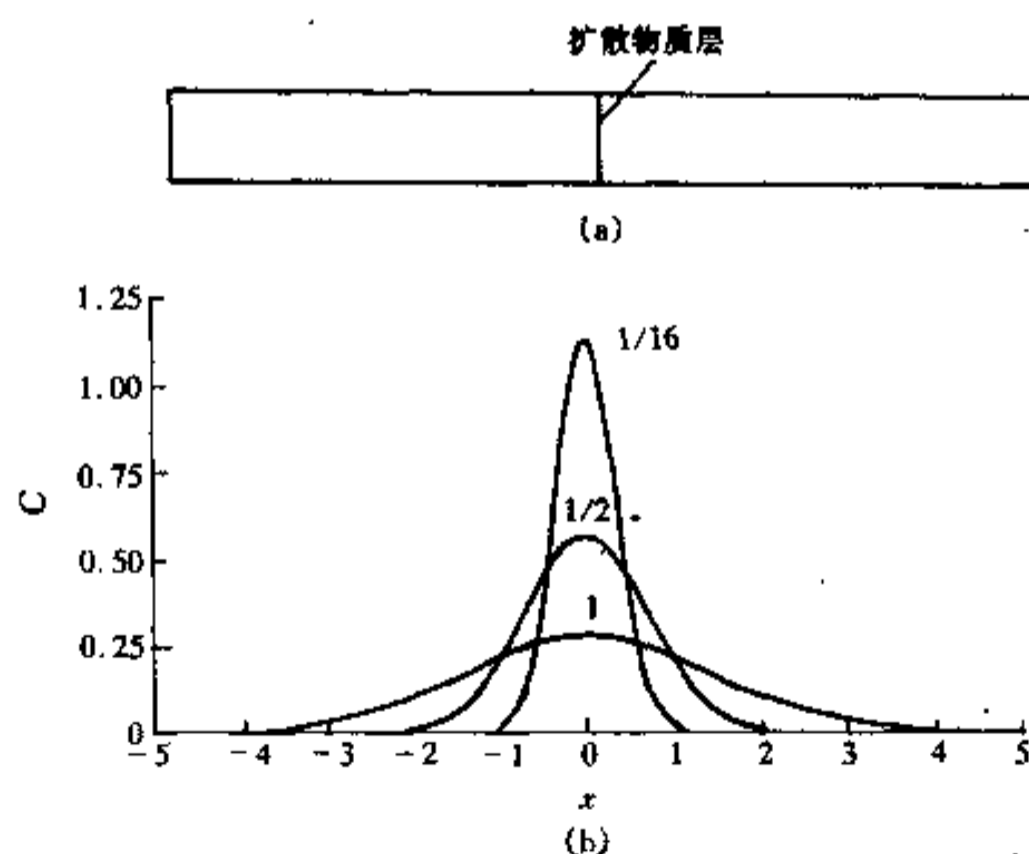


图 4-16 平面源扩散试样(a)在扩散不同时间后的浓度分布曲线(b)
(曲线上的数字是 Dt 的值)

当扩散过程中存在一堵不可穿透的“墙”时,例如,扩散物质抵达自由表面时,物质不可能穿越表面而消失,扩散物质仍滞留在试样之中。为了解决这样的问题,我们假想在墙的另一侧存在着另一系统,它是真实系统的镜面像,这堵墙就成为了真实系统和假想系统的对称平面。这个假想系统在真实系统一侧的扩散物质以及浓度分布就作为真实系统扩散物质遇到墙后反射回来的物质和浓度分布的描述。真实的扩散过程用这2个系统在不存在“墙”的情况下的解的叠加来近似描述。利用这种“反射”概念,可以把高斯解推广解决一些更特殊的扩散问题。

例如,扩散组元在开始时浓集于无限长试样的一侧表面,扩散组元只能向试样一侧扩散,表面也就成为扩散到另一侧的“墙”。利用反射概念,这时对称平面就是表面。真实系统和假想系统在不存在“墙”时的浓度分布都一样。如果把表面处定为 $x=0$, 并且 x 的正向指向系统内,这时扩散方程的解应是式(4-69)的两倍

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-71)$$

当 $x < 0$ 时,这个式子是没有意义的。

又例如,厚度为 d 的板在一侧涂上扩散物质,如果扩散时间比较短,扩散物质到达另一侧表面的量可以忽略时,如图 4-17(a)所示,那么直接可用式(4-71)的结果。如果估计的扩散距离比板厚 d 大,就应该用“反射”概念来计算扩散物质的浓度分布。这时以板的另一侧自由表面为对称平面,放入一个假想系统,如图 4-17(b)所示。这2个系统在不存在“墙”时的浓度分布都可用式(4-71)表示

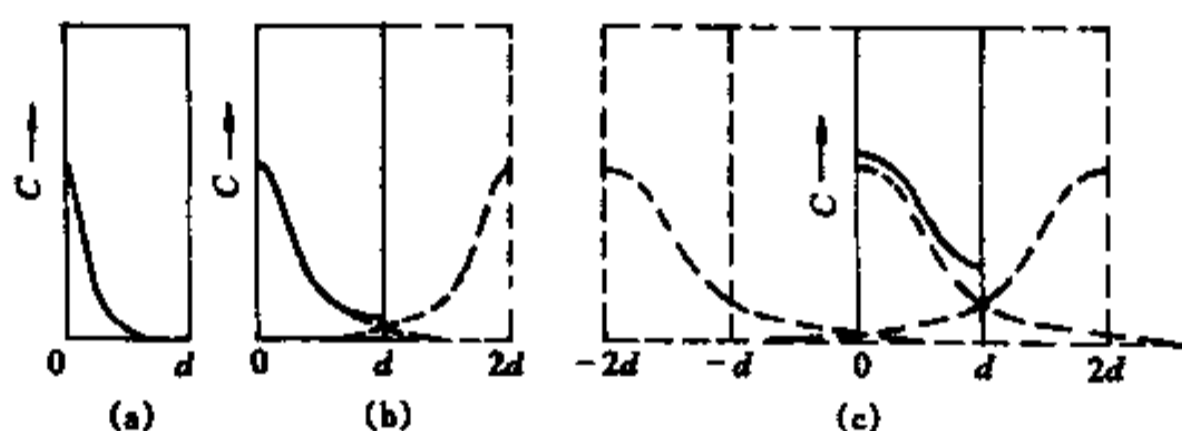


图 4-17 厚度为 d 的板在一侧表面涂上扩散物质的扩散情况(图中实线是最终结果)

(a) 扩散距离小于板厚; (b) 扩散距离大于板厚; (c) 扩散距离大于两倍板厚

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{真实系统})$$

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right) \quad (\text{假想系统})$$

最后,扩散过程的真实浓度分布是上面二者的叠加

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left[\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right) \right] \quad (4-72)$$

如果估计的扩散距离比 $2d$ 大,那么上式的第二项会在 $x=0$ 处又遇到“墙”,因而要以 $x=0$ 为对称平面,在 $x=-2d$ 处再附加一个新的假想系统,如图 4-17(c)所示,在板内浓度分布应该是

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left[\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x+2d)^2}{4Dt}\right) \right] \quad (4-73)$$

如果扩散时间很长,则可按这样的办法逐渐增加假想系统的数目。在解决实际问题时究竟要采用多少个假想系统,视扩散时间 t 而定,一般只需要考虑距离大约为 $2\sqrt{Dt}$ 之内那些镜像的假想系统就够了。在后面知道, $2\sqrt{Dt}$ 是一维扩散距离的大约估计。

上面所提出的3种解的形式是有密切关系的,例如可以由富氏级数解导出误差函数解和高斯解,也可以由高斯解导出误差函数解。

4.2.5.7 平方根关系

从上面的讨论我们看到,当表面浓度保持常数时,向半无限大介质扩散物质,因扩散引起的浓度改变都包含一个无量纲因子 $x/2\sqrt{Dt}$,由此可知:

(1)对任一给定浓度的透入距离和时间的平方根 \sqrt{t} 成正比。

(2)对任一点达到给定浓度所需要的时间和该点距表面的距离平方 x^2 成正比,和扩散系数成反比。

(3)通过单位表面积进入介质的扩散物质质量随时间的平方根而变。

对于原来浓度是均匀的半无限大介质,其表面浓度保持不变的情况下具有上述的性质外,对于在无限大介质中点源、线源和面源的扩散也具有这些性质。这些性质一般简称之为平方根关系。对于其它扩散的情况,它的浓度分布表达式中不单只包含 $x/2\sqrt{Dt}$ 因子或者表面浓度变化的情况,就不完全具有上述性质。

4.2.5.8 数值方法(Numerical Methods)

用解析方法解扩散方程一般是比较复杂的,并且只限于扩散系数为常数(若不是常数,也应是和浓度成简单函数关系)及简单形状的扩散场情况下,同时又要求边界条件是线性的才有可能获得解析解。实际问题很难完全满足这些条件。数值方法不受这些条件的限制。数值解所采用的方法一般是比较简单的,但是要进行大量的运算。在计算机已经普遍使用的今天,数值方法成为解微分方程的主要手段。数值解的方法很多,下面仍以扩散系数为常数的一维扩散为例,介绍用有限差分法求数值解的过程。

差分方法就是用有限差分(Finite-difference)近似表示微分的方法。为了使用差分法,通常用网格(一维或多维的,视所讨论域的维数而定)覆盖所讨论的域,网格中离散的格点的集合代替了原来的连续域。例如我们讨论的一维扩散,浓度是距离 x 和时间 t 的函数 $C(x, t)$ 。那么,我们讨论的这个域是二维的,其中一维是 x ,另一维是 t 。设网格是等间距的,间距分别为 Δx 和 Δt ,第 (i, j) 个格点表示距离为 $i\Delta x$ 、时间为 $j\Delta t$,每一个格点对应一个浓度, $C_{i,j}$ 表示距离为 $i\Delta x$ 经历时间为 $j\Delta t$ 的浓度。图4-18是 x, t 的二维网格。把扩散系数为常数的一维扩散的微分方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

用差分形式表示,当 x 保持不变(即 i 不变)用泰勒级数表示 $C_{i,j+1}$

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \delta t \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right)_{i,j} + \dots$$

忽略了 $O(\delta t)$ 高阶微量得

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\delta t} \quad (4-74)$$

这种差分式称为前差分式(Forward Difference Equations—FDE),还可以用如下的另外两

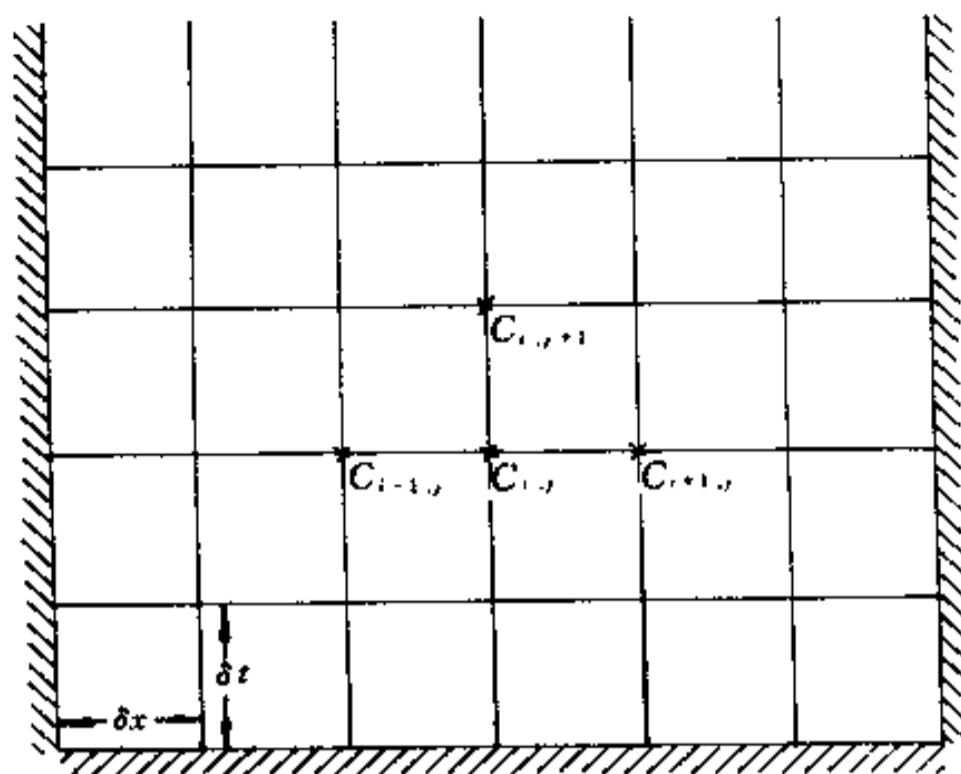


图 4-18 用作数值解的 x 和 t 的二维网格

种差分式来近似描述 $(\partial C / \partial t)_{i,j}$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\delta t} \quad (4-75)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j-1}}{2\delta t} \quad (4-76)$$

式(4-75)称为后差分式(Backward-Difference Formulae—BDF),式(4-76)称为中心差分式(Central Difference Formulae)。同样,当 t 保持不变,用泰勒级数表示 $C_{i+1,j}$ 和 $C_{i-1,j}$

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} + \delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta x)^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots$$

$$C_{i-1,j} = C_{i,j} - \delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta x)^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} - \dots$$

把二式相加,并忽略了 $O(\delta x)^2$ 高阶微量。得

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\delta x)^2} \quad (4-77)$$

若用前差分法,把式(4-74)和式(4-77)代入扩散方程,并整理得

$$C_{i,j+1} = R(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + (1 - 2R)C_{i,j} \quad (4-78)$$

其中 $R = D\delta t / (\delta x)^2$ 是一个无量纲因子。假如讨论一维扩散的物件长度为 l ,把长度分为 m 步,则 $\delta x = l/m$; 扩散总时间为 t ,把总时间分为 n 步,则 $\delta t = t/n$ 。 R 也可写为

$$R = \frac{D\delta t}{(\delta x)^2} = \frac{Dt m^2}{l^2 n} = T \frac{m^2}{n} \quad (4-79)$$

其中 $T = Dt/l^2$ 也是一个无量纲因子。因为式(4-78)是以现时间层的值来表示的,所导出的差分方程式(4-78)称作显式的差分方程(Explicit FDEs)。如若用后一个时间层的值来表示 $(\partial C / \partial x^2)_{i,j}$,即

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{(\delta x)^2} \quad (4-80)$$

那么导出的差分方程为

$$-C_{i,j} = R(C_{i+1,j+1} + C_{i-1,j+1}) - (1 + 2R)C_{i,j+1} \quad (4-81)$$

这称为**完全隐式差分方程**(Implicit FDEs)。如果按某一加权参数 λ ($\lambda=0\sim 1$) 和 $(1-\lambda)$ 分别代表时间层及下一时间层的值来表示 $(\partial^2 C/\partial x^2)_{i,j}$, 得到

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{i,j} = (1-\lambda) \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\delta x)^2} + \lambda \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{(\delta x)^2} \quad (4-82)$$

导出的差分方程为

$$(1+2R\lambda)C_{i,j+1} = R(1-\lambda)(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + R\lambda(C_{i+1,j+1} + C_{i-1,j+1}) + [1-2R(1-\lambda)]C_{i,j} \quad (4-83)$$

这称为一般隐式差分方程。当 $\lambda=0$, 它就是显式差分方程; $\lambda=1$, 它就是完全隐式差分方程。

对于显式方程, 当知道初始条件 $C_{i,0}$, 以及边界条件 $C_{0,j}$ 和 $C_{m,j}$, 就可计算 $j=1$ 时间层上所有位置的 $C_{i,1}$ ($i=1, 2, \dots, m$), 一般计算是从边界开始的。计算了第一时间的 $C_{i,1}$ 后, 根据 $C_{i,1}$ 计算第二时间层的各个 $C_{i,2}$ 。如此逐步计算, 最后得到所需要的 $C_{i,n}$ 的值。对于完全隐式或一般隐式方程, 则需要对每一时间层解一组联立方程, 然后再逐步推进。计算程序比显式复杂。

应用有限差分方法解偏微分方程时应注意几个问题, 其一是要考虑**稳定性**(Stability)。如果 Δx 和 Δt 的选择不合适, 则计算值出现摆动的现象。其摆动的幅度随计算次数的增加而增大, 这就是计算值的不稳定现象, 因此, Δx 和 Δt 的选择要满足一定的**稳定性判据**(Stability Criteria)。这种稳定性判据可用解析方法建立起来。根据最基本的道理也可以定出简单的稳定性判据, 例如, 显式方程式(4-78)中, 如果 $(1-2R) < 0$, 那么某点在前一个时间层的浓度越高, 则在后一个时间层的浓度就越低, 这是违背常理的。所以必然要求 $(1-2R) \geq 0$, 即 $R \leq 1/2$ 。对于二维和三维直角坐标情况, 分别要求 $R \leq 1/4$ 和 $R \leq 1/6$ 。但是对于一般隐式, 若 $0.5 \leq \lambda \leq 1$ 时, 则总是稳定的。另一问题是**收敛性**(Convergence), 即把时间和空间格子逐步分细以使得近似计算能接近于精确解。并不是所有偏微分方程的有限差分法模拟都具有这种收敛性的。详细讨论收敛性不是本课程范围。对于显式差分方程, 只要 $R \leq 1/2$ 是一定收敛的。

用有限差分近似解偏微分方程引起的误差有两类, 其一是**截断误差**(Truncation Error), 这是由于用有限差分代替导数引起的, 正如讨论式(4-74)和式(4-77)所知, 我们舍去了 $O(\delta t)$ 和 $O(\delta x)^2$, 因而对显式和完全隐式其截断误差总是小于或等于 $A(\delta t) + B(\delta x)^2$, A 和 B 是常数。另一类误差是数值误差, 即**舍入误差**(Round-off Error)。这种误差是在任何一种计算中对有效数字的限制所引起的, 如果系统是稳定的, 这种误差很小, 可以不考虑。

下面看一个例子, 1 块厚度为 5mm 的 $w(C)=0.2\%$ 的钢板, 在 950°C 渗碳 20h, 渗碳时保持表面浓度 $w(C)=0.8\%$, 求板内碳浓度分布。现用显式差分方程求解。 $l=5\text{mm}$, $t=20 \times 3600\text{s}$, 950°C 下碳在铁的扩散系数为 $2.096 \times 10^{-5} \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。首先计算 T 值:

$$T = \frac{Dt}{l^2} = 2.096 \times 10^{-5} \times 20 \times 3600 / 5^2 = 6.06036 \times 10^{-2}$$

选择时间和距离步长, 设时间步数 $n=120$, 距离步数 $m=30$, 计算 R 值:

$$R = T \frac{m^2}{n} = 6.06036 \times 10^{-2} \times \frac{30^2}{120} = 0.4545$$

因为 $R < 1/2$, 所以选择的步数是合适的, 现在的网格有 $(m+1)(n+1)$ 个格点, 以 i 表示距离步, j 表示时间步。初始条件是

$$C_{i,0}=0.2 \quad (i=1,2,\cdots,m-1)$$

边界条件是

$$C_{0,j}=C_{m,j}=0.8 \quad (j=0,1,2,\cdots,n)$$

应用式(4-78)就能解出最终浓度分布。在本章后面列出一个解此问题的C语言程序(见本章附录Ⅰ)。程序中已说明各符号的含义,运行程序时按指示输入各个量就可以了。程序判断 R 是否小于0.5,如不合适则要求重新输入 m 和 n 值。程序可以允许把计算结果输入指定的文件。上面的例子运算的结果列于表4-1中。为了对比,在表中也列出根据解析解式(4-68)计算的结果。表中的 $\Delta x=(5/30)\text{mm}$ 。因为浓度是对于板中心成对称分布,所以只列出从一侧边到板中心的浓度分布。

表 4-1 钢板渗碳计算结果

距离	$w(\text{C})/(\%)$		距离	$w(\text{C})/(\%)$	
	数值解	解析解		数值解	解析解
0	0.8	0.8	$8\Delta x$	0.4808	0.4870
$1\Delta x$	0.7527	0.7557	$9\Delta x$	0.4560	0.4596
$2\Delta x$	0.7062	0.7119	$10\Delta x$	0.4354	0.4360
$3\Delta x$	0.6612	0.6692	$11\Delta x$	0.4187	0.4164
$4\Delta x$	0.6185	0.6280	$12\Delta x$	0.4059	0.4009
$5\Delta x$	0.5787	0.5887	$13\Delta x$	0.3968	0.3898
$6\Delta x$	0.5423	0.5519	$14\Delta x$	0.3915	0.3831
$7\Delta x$	0.5096	0.5179	$15\Delta x$	0.3897	0.3808

4.3 扩散的微观理论(Microscopic Theory of Diffusion)

宏观的扩散流是由大量的原子无数次微观跳动组合而成的,但是,这个庞大的微观运动图像是怎样的呢?目前,我们还无法测出个别原子运动的轨迹,但是,有一种现成的图像——微观粒子的布朗运动可作为我们的借鉴。如果是这样,扩散过程是大量原子随机行走的组合。这种想法是不是合理?在前面讨论扩散方程的解看到,一般来说扩散透入的宏观距离是和时间的平方根成正比的。布朗运动也具有同样的规律。因而,可以猜想晶体中原子的跳动可能像布朗运动那样是一种随机行走现象。从下面的讨论可知,虽然在晶体中原子的跳动和布朗运动相似,但也有一定区别,那就是原子跳动并不是完全无规随机的。

4.3.1 原子热运动与扩散系数

宏观扩散流是由大量原子无数次随机跳动组合而成的,我们暂假设原子向各个方向的跳动是等几率的。那么,从统计角度看,从浓度高的一侧跳到浓度低的一侧的原子数目比其反向的多,这就是浓度梯度引起宏观扩散流的原因。由此看出,扩散系数的大小是由原子热运动的特性所决定的。

设 d 为原子1次跳动的距离,考虑间距为 d 的2个平行原子面(图4-19的1面和2面),1面和2面的原子面密度(单位面积上的原子数)分别为 n_1 、 n_2 , Γ 是单位时间内原子跳离其原来位置到邻近另一位置的次数,即原子迁移频率。在 δt 时间内,从1平面跳到2平面

上去的原子数目为 $\frac{1}{6}n_1\Gamma\delta t$, 而从 2 平面跳到 1 平面上去的原子数目为 $\frac{1}{6}n_2\Gamma\delta t$ 。1/6 因子是考虑原子在空间 6 个指向(前、后、左、右、上、下)跳动等几率性, 只有 1/6 的机会从 1 平面跳到 2 平面(或相反)。原子从 1 平面到 2 平面的实际扩散流量为

$$J = \frac{1}{6}(n_1 - n_2)\Gamma$$

1 面和 2 面的体积浓度为 $\frac{n_1}{d} = C_1$ 和 $\frac{n_2}{d} = C_2$ 。上式变为

$$J = \frac{1}{6}(C_1 - C_2)d\Gamma$$

由于 d 是很短的, 所以 $\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_2 - C_1}{d}$, 代入上式得

$$J = -\frac{1}{6}\Gamma d^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

和菲克定律比较得

$$D = \frac{1}{6}d^2\Gamma \quad (4-84)$$

导出上面的式子有两个假设:(1)原子跳动是随机的, 事实上原子跳动并不完全随机, 这将在后面的讨论中修正;(2)各方向每一次跳动的距离 d 都是相同的, 这只适用于立方系, 对于非立方系晶体, 不同方向跳动距离和迁移频率都不相同, 所以各个方向的扩散系数是不同的。

4.3.2 随机行走(Random Walk)与扩散距离

设 1 个原子从某点开始作随机行走, 第 i 次行走以 r_i 表示, 经 n 步后, 它的最终位置以 R_n 表示, 即

$$R_n = \sum_{i=1}^n r_i \quad (4-85)$$

如果行走步数不多, 我们无法估计 $|R_n|$ 的数值, 当走的步数 n 很大, 或者是求大量原子无规行走的平均距离时, 从统计的角度看, 这个问题是可以解决的。为了求 R_n 的模, 上式两边自我点乘

$$R_n^2 = \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j} \quad (4-86)$$

$r_i \cdot r_{i+j} = r_i \times r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}$, $\theta_{i,i+j}$ 是 r_i 和 r_{i+j} 之间的夹角。对于各向同性晶体, 原子每次跳动的距离是相等的, 每一次可能跳动的方向都是等几率的。以 r 表示每次跳动距离, 则(4-86)式变为

$$R_n^2 = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (4-87)$$

上式给出 1 个原子经 n 次跳动后的 R_n^2 , 我们考虑大量原子, 其中每一个都经过 n 次跳动, 每个原子的 R_n^2 并不相同的, 大量原子跳动距离的方均值 $\overline{R_n^2}$ 为

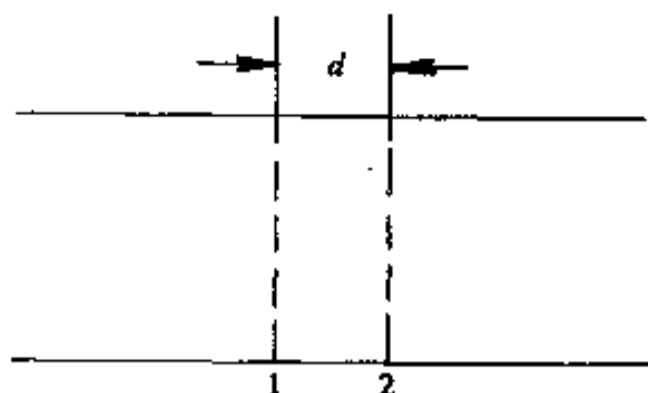


图 4-19 2 个相距为 d 的平行原子面

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,j} \right) \quad (4-88)$$

因为原子跳动的各方向都是等几率的,这样,任意一个 $\cos \theta_{i,j}$ 的正负值出现的几率是相等的。所以,式(4-88)中有关的余弦平均值为零,得

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n} r \quad (4-89)$$

因为 $n = \Gamma t$, 所以原子迁移的均方根距离和时间的平方根成正比 ($\propto \sqrt{t}$), 如果把作 $\sqrt{\overline{R_n^2}}$ 作为宏观扩散距离的量度, 那么原子真实迁移距离 nr 和宏观扩散距离的比为

$$\frac{nr}{\sqrt{n} r} = \sqrt{n} = \sqrt{\Gamma t}$$

Γ 对温度是非常敏感的函数。设在某一温度下 $\Gamma = 10^{10} \text{ s}^{-1}$, 经 1h 扩散后, 原子真实迁移距离是宏观扩散距离的 $\sqrt{10^{10} \times 3600} = 6 \times 10^6$ 倍, 即是说, 宏观扩散距离 1mm, 而每个原子平均迁移的总距离为几公里。

有很多方法能把扩散系数和无规行走联系起来, 最简单的办法就是直接把式(4-84)代入式(4-89), 注意到其中 d 和 r 是相当的, 故

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = \Gamma t d^2 = 6Dt \quad (4-90)$$

这个式子再一次说明为什么常把 \sqrt{Dt} 作为宏观扩散距离的估计。

4.3.3 相关效应(Correlation Effect)

空位机制的扩散过程中, 原子每次跳动都不是完全独立的, 我们用一个二维密排堆垛结构的例子说明这个问题。如图 4-20 所示, 1 个示踪原子(原来位置 6)和邻近的空位(原来位置 7)换位后(示踪原子处在位置 7, 空位处在位置 6), 下一次的跳动的去向可能是相邻的 1、2、3、4、5 和 6 位置, 如果示踪原子反回原来位置 6, 直接和空位换位就可以了。如果示踪原子要跳到位置 1, 那么要等待位置 1 的原子和空位交换位置后才有可能。如果示踪

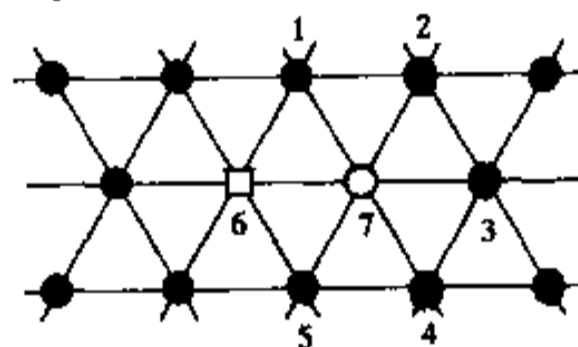


图 4-20 二维密排结构中示踪原子扩散移动相关性的说明

原子要跳到位置 2, 那么要等待空位和其它原子换位若干次换到位置 2 才有可能。这样看来, 示踪原子第二次向邻近各位置跳动的难、易程度是不同的, 显然, 跳回原来位置的机会最大, 其次是跳到 1 或 5 位置, 再次为 2 或 4 位置, 跳到位置 3 的机会最小, 这就是说明原子每次跳动不是独立的, 而是和上次跳动相关的。对于简单的间隙扩散机制, 因为每 1 个间隙原子邻近的间隙位置几乎都是空着的(间隙固溶体溶质浓度都很低), 间隙原子从 1 个间隙到邻近另 1 个间隙的跳动在所有方向上几乎都是等几率的, 所以没有相关效应。但是, 对于自间隙原子的扩散, 无论是挤列式或非挤列式机制, 每次跳动是有一定程度相关的。原子跳动的相关性, 使真实扩散系数 D_{act} 和以原子完全随机跳动导出的扩散系数 D_{ran} 有差异, 定义这 2 个扩散系数的比值 f_0 为**相关系数(Correlation Factor)**

$$f_0 = \frac{D_{\text{act}}}{D_{\text{ran}}} \quad (4-91)$$

因为原子每次跳动的非完全独立性, 式(4-86)的第二项不能为零, 根据式(4-91)得

$$f_0 = 1 + \left[\frac{2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j}}{\sum_{i=1}^n r_i^2} \right] \quad (4-92)$$

计算相关系数就是要计算 $\sum \sum r_i \cdot r_{i+j}$, 它的数值取决于扩散机制。现在, 用以估算 f_0 的基本方法有三类: (1) 用计算机模拟 (Monte Carlo Simulation) 求得真实的 D_{act} , 然后和假设随机跳动的 D_{ran} 比较, 以求得 f_0 ; (2) 设定一定的扩散模型, 根据模型计算出扩散流量, 然后和宏观扩散流量的表达式比较以求得 f_0 , 这种方法仅适用于稀的合金溶液; (3) 估算第一次跳动后, 原子跳到各邻近位置的几率, 然后根据式 (4-92) 来计算 f_0 。对几种晶体结构按空位和间隙自扩散机制计算的 f_0 列于表 4-2 中。

表 4-2 不同晶体结构中几种自扩散机制的相关系数 f_0

晶体结构	扩散机制	相关系数 f_0
金刚石结构	空位	0.5000
简单立方	空位	0.65311
体心立方	空位	0.72722
面心立方	空位	0.78121
密排立方	空位	0.78121
简单立方	间隙(a)挤列式	0.8000
	(b)非挤列式	0.96970
面心立方	间隙(a)挤列式	0.66666
	(b)非挤列式	0.72740

Manning 指出, 对于空位扩散机制, 可用如下简单公式估算相关系数:

$$f_0 = \frac{1 - \frac{1}{Z}}{1 + \frac{1}{Z}} = \frac{Z-1}{Z+1} \quad (4-93)$$

其中 Z 是原子在晶体中的配位数。这样, 只需要了解晶体的简单几何知识, 就可以近似估算相关系数。例如简单立方、体心立方和面心立方的配位数分别为 6、8 和 12, 用式 (4-93) 估算的 f_0 分别为 0.71、0.78 和 0.85, 和表 4-2 的值比较, 误差不超过 10%。

从表 4-2 看出, 相关效应对扩散系数的影响并不是很大的, 所以通常忽略相关效应对扩散系数的影响。但是相关效应理论还是重要的, 根据它可以通过用不同方法测量扩散系数来求出 f_0 , 从而确定扩散机制。

4.3.4 扩散系数的微观意义

在前而我们从宏观角度讨论过扩散系数的意义, 现在再从微观的角度讨论扩散系数。从式 (4-90) 可看出, 扩散系数和原子每次跳动距离的平方 d^2 以及跳动频率 Γ 成正比。 d 和晶体点阵类型以及点阵常数有关。对于典型的金属晶体, 它们的原子倾向于密堆排列, 所以 d 的差别不大。 Γ 和邻近扩散原子的位置数 Z 、这些邻近位置可以接纳扩散原子的几率 P 以及扩散原子能跳离平衡位置的频率 ω 有关, Γ 表示为

$$\Gamma = ZP\omega \quad (4-94)$$

ω 对温度非常敏感, 对于空位扩散机制, P 也对温度敏感, 所以 Γ 对温度是敏感的。虽然温度

改变由于热膨胀使 d 有所变化,但是, D 对温度的非常强烈的关系主要来源于温度对 Γ 的影响。

间隙固溶体中间隙原子从 1 个间隙位置跳到邻近 1 个间隙位置时必须经历 1 个使点阵中溶剂原子挤开的过程,如图 4-21 所示。即间隙原子通过 2 个间隙的中间位置时要克服能垒 ΔG_m ,这个能垒称迁移激活能。1 个间隙原子能够获得这种跳动的机会取决于 ΔG_m 和原子平均能量 kT 的比值,故 ω 为

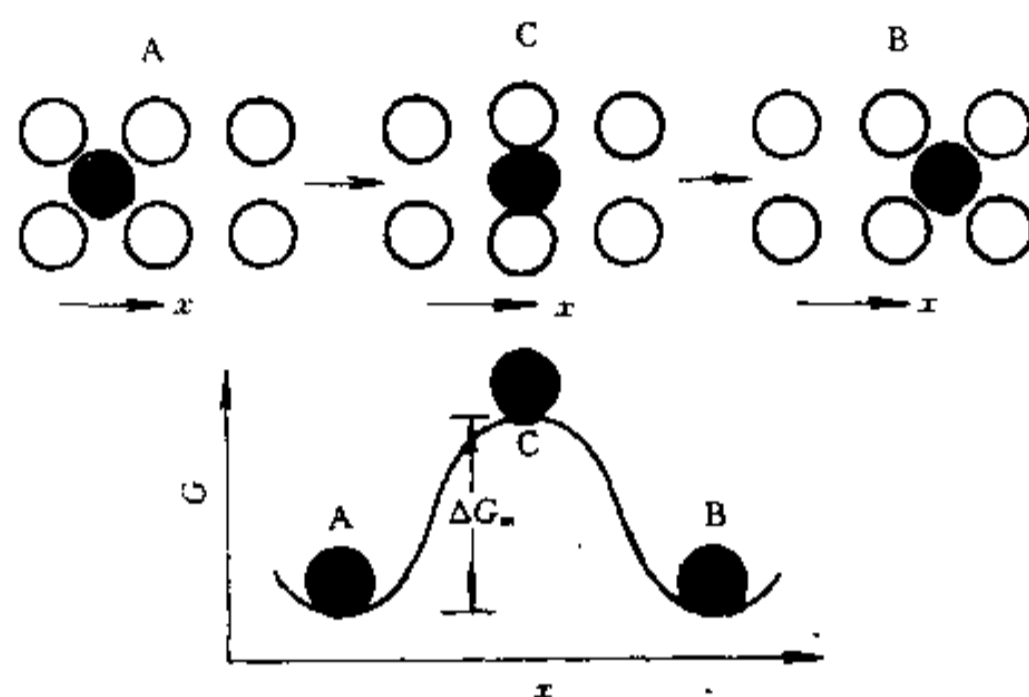


图 4-21 间隙原子从一个平衡位置(A)跳到相邻的平衡位置(B)过程所经历的中间过程(C)及需要克服的能势的示意图

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (4-95)$$

式中 ν 为原子的振动频率(德拜频率)。温度升高,原子平均动能加大, $\Delta G_m/kT$ 减小,扩散原子能跳入邻近间隙位置的几率增大。另外,因为间隙固溶体的饱和浓度都很低,可以近似看作间隙原子周围的间隙位置都是空着的,都可以让扩散原子跳入,所以 $P \approx 1$ 。显然原子跳动前后无相关性, $f_0 = 1$,故

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (4-96)$$

把迁移激活自由能写成 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$,其中 ΔH_m 是迁移激活焓, ΔS_m 是迁移激活熵,上式变为

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (4-97)$$

对于面心立方晶体,间隙位置的配位数 $Z=12$, $d=a\sqrt{2}/2$, a 是点阵常数;而对于体心立方晶体, $Z=4$, $d=a/2$ 。

置换固溶体中扩散原子以空位机制(图 4-1(d))迁移时,也会使邻近原子发生位移,即也需要克服一个在过渡位置的能量位垒 ΔG_m ,所以 ω 的表达式也和式(4-95)相同。因为扩散原子要和空位换位,所以,邻近位置可以让扩散原子跳入的几率 $P=x_v$, x_v 为空位浓度。故扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z x_v \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (4-98)$$

如果在扩散时空位保持平衡浓度,空位的平衡浓度是

$$x_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (4-99)$$

其中 ΔG_f 为空位形成能,最后扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_f}{kT}\right) \quad (4-100)$$

$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$, ΔH_f 和 ΔS_f 分别是空位形成焓和形成熵,故

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{kT}\right) \quad (4-101)$$

对于面心立方晶体 $Z=12$, $d=a\sqrt{2}/2$; 对于体心立方晶体 $Z=8$, $d=a\sqrt{3}/2$ 。

经验也证明了扩散系数和温度间的指数关系,扩散系数的经验表达式为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (4-102)$$

其中 D_0 近似看作不随温度变化的常数,称频率因子; Q 称扩散激活能。对比式(4-102)和式(4-97),对于间隙扩散机制

$$D_0 = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)$$

$$Q = \Delta H_m$$

对比式(4-102)和式(4-101),对于代位扩散机制

$$D_0 = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m$$

和间隙扩散机制不同,空位扩散机制的 D_0 还包含有关空位形成熵项,而且扩散激活能是空位形成焓和迁移激活焓的总和。

如果扩散过程中空位浓度不是平衡浓度,则扩散系数不能采用式(4-100),而要把真实的空位浓度代入式(4-98)。例如某一材料在高温 T_2 后保温后急冷到 T_1 温度,在 T_1 温度下进行扩散,若忽略了从 T_2 冷却到 T_1 过程消失的空位,在刚到达 T_1 时,空位浓度仍保持 T_2 温度下的平衡浓度,这时的扩散系数应是

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT_2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT_1}\right)$$

随着在 T_1 温度扩散时间延长,空位浓度逐渐到达 T_1 温度的平衡浓度,上式的 T_2 应改回 T_1 ,即扩散系数回复到式(4-100)的形式。

上面的讨论没有考虑组元浓度不同对原子跳动的影响,所以上面的讨论只适用于纯组元的自扩散。对于间隙固溶体的简单间隙扩散机制,由于间隙原子浓度一般是极稀的,这样,上面的讨论基本上是合适的。对于置换固溶体,因为异类原子存在,这首先是加大了扩散过程原子前后两次跳动的相关性,这是因为不同类型原子和空位换位的难易程度不同的缘故。由于情况非常复杂,所以到目前为止,还未能找到一个合适的一般式来估计相关系数。

对于极稀置换固溶体中的扩散,溶质原子的扩散系数相当于溶质浓度趋于零时的本性扩散系数。一般来说,溶质原子的 ω 和 P 与溶剂的 ω 和 P 有差异,从而溶质和溶剂的扩散系数不相同。这些差异的原因可以从两方面解释:一方面是原子价的不同,另一方面是原子尺

寸的不同。从原子价差异来看,如果溶质原子的价数比溶剂的高,当溶质原子取代1个溶剂原子后,这个位置形成高价正离子。虽然这也使得附近的电子密度增加,但总的来说,它对正电荷是排斥的,但是,如果它旁边出现空位,可以使系统能量降低。即是说,在溶质原子附近的空位形成能比溶剂的其它地方低,这使得溶质附近的空位浓度高,即提高了 P 值。又因为溶质原子和空位相吸引,也降低了溶质原子迁移激活能,即提高了 ω 值。结果,溶质原子扩散系数比溶剂的大。如果溶质原子的原子价比溶剂的低,会有相反的结果。图4-22给出了各种不同原子价的置换型溶质原子在银和铜中的扩散激活能,从图看到,除Ru外,其它都和理论分析相符。还应当注意到,对一些过渡族金属,由于它们在晶体中原子价不是十分确定的,所以,应用这种模型是会有问题的。另一方面,从原子尺寸差异来看,如果溶质原子尺寸比溶剂的大,它使邻近溶剂发生弹性畸变,为了降低能量,在附近吸引空位以松弛其畸变,因而在溶质附近的空位形成能比在溶剂其它地方的低,这就提高了 P 值。原子尺寸大的溶质原子使溶剂点阵膨胀,这使溶质原子迁移激活能降低,从而提高了 ω 值;相反,原子尺寸小的溶质原子使溶剂的点阵收缩,使溶质原子的迁移激活能增加。但是,这种效应对极稀固溶体的溶剂的扩散系数几乎没有影响。

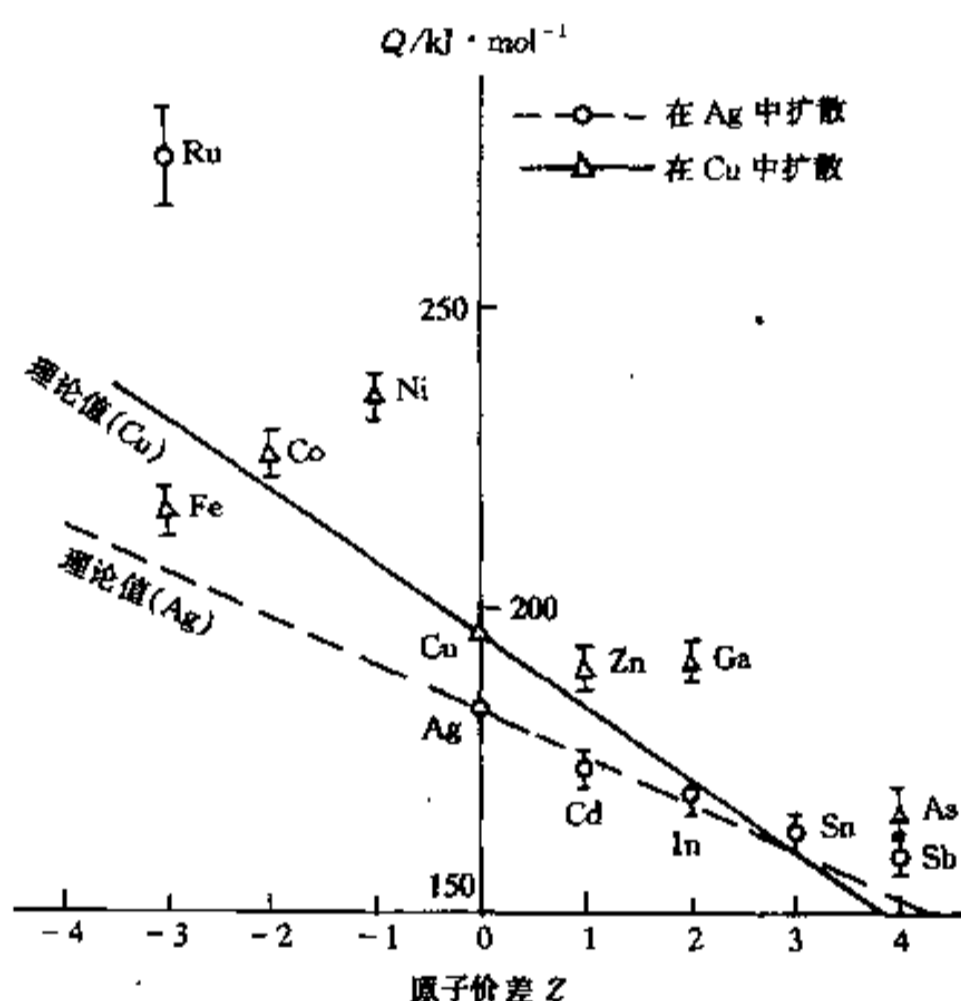


图4-22 不同原子价的溶质原子在Ag和Cu中的扩散激活能

对于稀的置换固溶体中的扩散,由于溶质原子数量比较多,除了溶质原子扩散随浓度变化以外,溶剂原子的扩散系数也受溶质浓度的影响。有很多工作是直接从原子跳动频率来估算扩散系数的,这种理论计算比较繁琐,我们不详细叙述。从它们的分析知扩散系数有如下关系

$$\begin{cases} D_A(x_B) = D_A^*(0)(1 + bx_B) \\ D_B(x_B) = D_B^*(0)(1 + Bx_B) \end{cases} \quad (4-103)$$

式中 $D_A(x_B)$ 和 $D_B(x_B)$ 分别是溶质原子的摩尔分数为 x_B 时溶剂和溶质的扩散系数; $D_A^*(0)$ 是溶剂的自扩散系数; $D_B^*(0)$ 是溶质浓度 $x_B \rightarrow 0$ 时溶质在纯溶剂中的扩散系数; b 和 B 是常数。实验观察指出:如果在固溶体中溶剂和溶质的扩散机制相同,则 b 和 B 的符号相同,并

且数值也大体相同。表 4-3 列出一些稀的面心立方合金在一些温度下 D_B^*/D_A^* 的比值和 b 系数。

置换固溶体中溶质浓度进一步提高,溶质原子不单与溶剂原子相邻,并且溶质和溶质相邻的情况也增多。溶质和溶剂交互作用更为复杂,空位的跳动更不是随机的。只有对少数的合金系,例如 Ag-Au、Au-Ni、Co-Ni、Cr-Ni、Cu-Ni、Fe-Ni、Fe-Pd、Ge-Si、Nb-Ti 和 Pb-Te 等合金研究过它们的二元系全部成分的扩散系数。研究指出:溶剂和溶质的扩散系数 D_A 和 D_B 仍然遵从式(4-103)的规律,在同一成分下, D_A 和 D_B 的差别一般不会超过 1 个数量级。如果差别超过 1 个数量级,则说明溶剂和溶质原子的扩散机制不同。

表 4-3 一些稀的面心立方合金(下列后一元素是溶质)的扩散系数

合 金	T/K	D_B^*/D_A^*	b	合 金	T/K	D_B^*/D_A^*	b
Ag-Cd	1060	3.8	4	Cu-Au	1133	1.15	8.1
	1133	3.28	9.2	Cu-Cd	1076	10.2	35
	1197	2.96	13.7	Cu-Co	1133	0.81	0
Ag-In	1064	5.7	17.5	Cu-Fe	1293	1.1	-5
Ag-Sn	1043	5.8	15.6	Cu-In	1089	11.4	43
Ag-Zn	1010	4.1	12.6	Cu-Mn	1199	4.2	5
	1153	3.9	12.7	Cu-Ni	1273	0.36	-5
Au-In	1075	8.6	71	Cu-Sb	1005	24.1	79
	1175	7.5	49	Cu-Sn	1014	15.5	40
Au-Sn	1059	16.4	130		1089	14.1	48
Au-Zn	1058	6.2	24	Cu-Zn	1168	3.56	7.5
	1117	5.7	23		1220	3.4	8.8

4.4 高扩散率的通道(High-Diffusivity Path)

在晶体中存在如表面、晶界、相界面、位错等缺陷,在这些地方原子排布不像完整晶体那样规则,它们的详细原子排布也还没有完全搞清楚,但一般是比较复杂的(见第 6 章和第 8 章)。由于这里的原子排布不是完全规则的,所以它们和点缺陷以及溶质原子有交互作用,以使它们的溶质原子浓度和完整晶体内的不同,同时这些地方的扩散系数比完整晶体的高。因为扩散较快,这些地方称为高扩散率通道。

4.4.1 沿晶界扩散

为了测定晶界的扩散系数,设计如图 4-23(a)的扩散实验:晶界厚度为 $2a$,垂直于表面,在表面上沉积一层放射性同位素。同位素原子从表面向晶内扩散。在扩散过程中,沿晶界扩散快,晶界内同位素浓度比晶界两侧的晶体高,使同位素原子也向晶界两侧扩散。以 C 表示晶内浓度, C' 表示晶界浓度, D_i 和 D_b 分别表示晶内及晶界的扩散系数,在晶界两侧的晶体内,扩散满足

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D_i \nabla^2 C \quad |x| > a \quad (4-104)$$

方程。在晶界内,浓度的变化除了受在晶界内扩散的影响外,还受从晶界两侧向晶体内扩散

的影响。因为晶界厚度不大,故假设晶界浓度和厚度方向 x 无关,这样得扩散方程为

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{D_1}{a} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\pm a} \quad x < a, \epsilon \rightarrow 0^+ \quad (4-105)$$

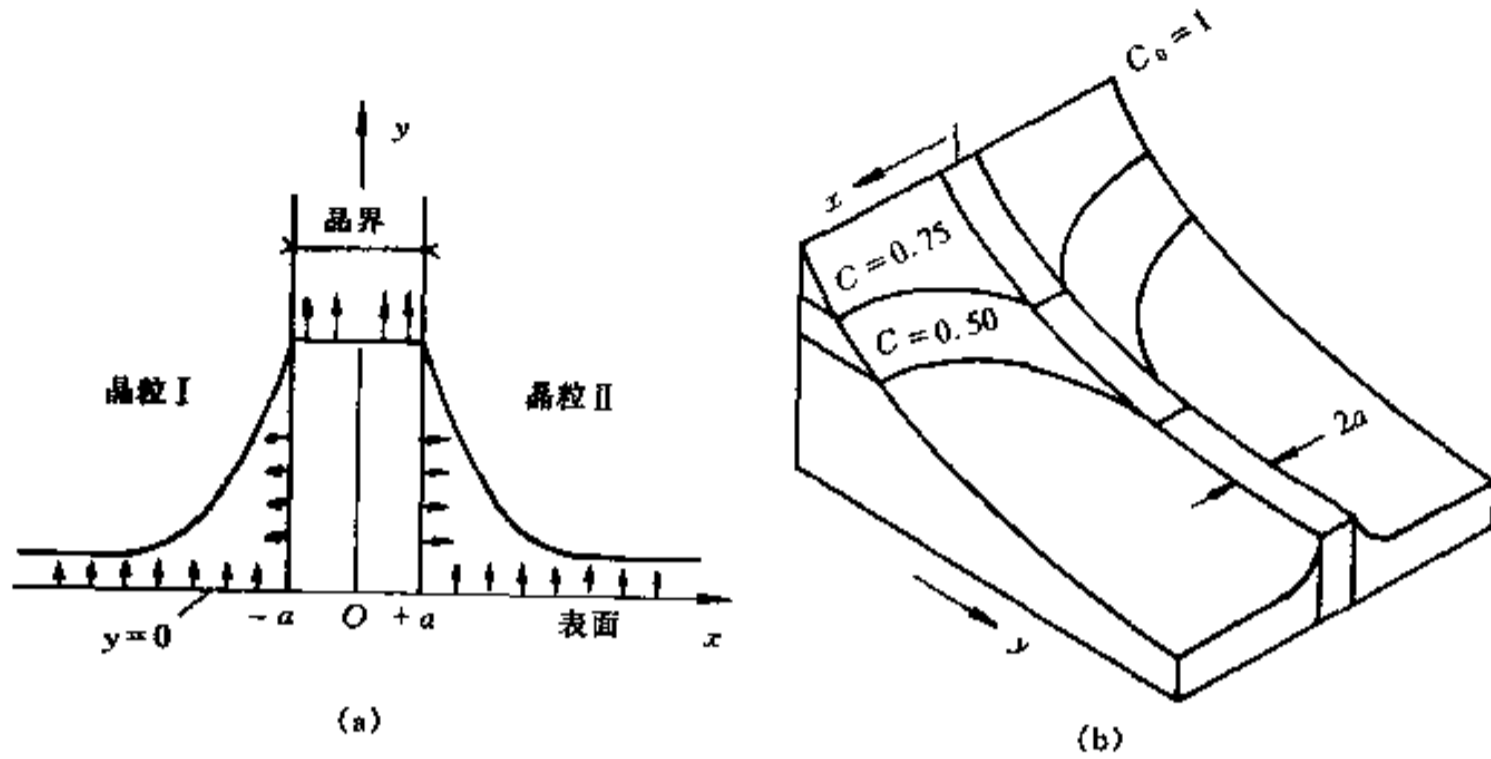


图 4-23 晶界扩散模型及晶界附近的浓度分布

其中第一项是沿 y 方向流量的散度,第二项是晶界和晶内之间的侧向物质交换量。在现在讨论的情况(自扩散),在两侧边界 $x=a$ 处, $C'=C$; 如果是溶质扩散,则 $C'=KC$, K 是晶界偏析因子(这里假设 C' 比晶界的饱和浓度小,即在晶界上不沉淀出第二相的情况)。根据图 4-23(a)的边界条件和初始条件,联合上面两个方程,可以获得解。在图 4-23(a)中给出某一时刻的等浓度线的示意分布;图 4-23(b)是沿晶界扩散的浓度轮廓示意图,图中把在表面处最高浓度 C_0 定为 1。分析表明:当因子 $\beta = \left(\frac{D_b}{D_1}\right) \left[\frac{Ka}{(Dt)^{1/2}}\right] > 1$ 时,晶界渗入晶内的影响才能明显可见,如图 4-24 所示。

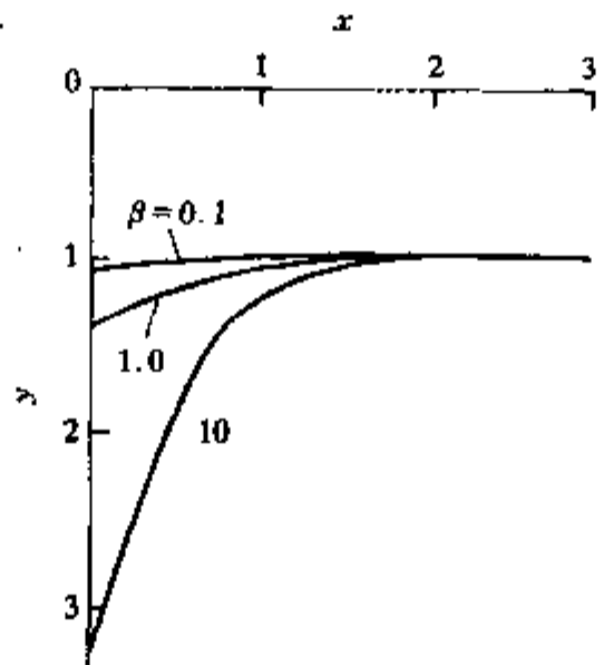


图 4-24 不同 β 值的 $C=0.2C_0$ 的成分轮廓线(C_0 是表面浓度)

实验测定每一 δy 层的示踪原子量是容易的。所以通常以距表面某一距高 y 的浓度积分值 \bar{C} 作为实验和理论分析的对比,积分值:

$$\bar{C}(y, t) = \int_{-\infty}^{-a} C(x, t) dx + \int_{-a}^a C'(x, t) dx + \int_a^{\infty} C(x, t) dx$$

实际上,当 β 足够大($\beta > 5$)时, $\ln \bar{C}$ 随 $y^{6/5}$ 变化。通过实验还不能直接测量出 D_b , 因为表达式中含有 $2aKD_b$ 项,故还需要进一步测量 K 和估算 $2a$ 值。实验指出,一般晶界的扩散激活能比晶内的低,对于自扩散,晶界的扩散激活能约是晶内的 0.4~0.6 倍。

4.4.2 沿位错扩散

位错可看作是 1 个管状的高扩散率通道。如果设管的半径为 a ,把式(4-105)中第二项适当修改(现在透过管的界面的扩散是二维扩散),则式(4-104)和式(4-105)都能适用。分析可知,若 y (沿位错方向)比在晶内的渗入深度大得多($y > 4[D_1t]^{1/2}$)时, $\ln \bar{C}$ 和 y 成线性关系

$$\frac{d \ln \bar{C}}{dy} = \frac{-A}{\left(K a^2 \frac{D_d}{D_1} - a^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4-106)$$

其中 D_d 是沿位错的扩散系数; A 是随时间稍有变化的函数。粗略地看, 对于单个独立的位错, $\ln \bar{C}$ 对 y 的变化斜率大体和时间无关。但是, 如果位错排列成位错墙(小角度界面), 则斜率随 $t^{-1/4}$ 而变化。同样, 若要测定扩散系数 D_d , 也要测定式中 K 和估算 a 。

4.4.3 沿表面扩散

处在晶体表面的原子, 它的很多键被割断了, 所以, 表面原子不像晶体内部原子那样规则排列, 表面原子会发生弛豫或重构, 出现较为松散的表面层, 所以表面也是高扩散率通道。如果把图 4-23(a) 中的一个晶粒(例如晶粒 I)去掉, 而换为真空, 那么, 晶界就变成了表面, 把式(4-105)稍加改变就可以应用于表面扩散。设表面层厚度为 δ , 应用这些方程的解以及通过实验测量浓度分布可以求出 D_s 和 δ , D_s 是表面扩散系数。所以, 要测定 D_s 也需要估算 δ 值。

一般来说, 表面的结构是比较复杂的, 它因处于表面的晶面不同面有很大差异, 同时也因温度变化而变化, 所以表面的扩散机制往往不止一种。因为表面张力会引起物质沿表面输运以改变表面形状, 往往利用这一现象来研究表面扩散。例如, 一个露出表面的晶界, 在高温下出现的沟槽就是通过表面扩散形成的。假设开始时晶界和表面垂直, 在晶粒界张力 σ_b 作用下, 晶界力图在 y 方向缩小其长度, 直到表面张力 σ_s 与其平衡, 如图 4-25 所示。在晶界与表面的交点处局部平衡时, σ_b 和 σ_s 的关系为

$$\sigma_b = 2\sigma_s \sin \theta$$

由于 σ_b 的作用, 在晶界与表面相交处出现沟槽。形成沟槽后, 两旁的表面出现曲面, 此处的原子比平面处具有更高化学势, 它驱使表面原子从晶界位置向两侧表面扩散。在界面张力以及表面扩散共同作用下, 沟槽会逐渐加深加宽。按这样的分析计算可以得出 σ_s 和 D_s 。采用这种方法分析时, 应该扣除体积扩散以及表面挥发或凝聚的影响, 同时还应不使表面受污染。表面扩散的激活能 Q_s 比晶界扩散激活能 Q_b 小。

4.4.4 高扩散率通道网络

在实际晶体中, 晶界(相界)、位错等的密度是很高的, 它们呈无规则分布构成高扩散率通道网络。以 l 表示网络的特征值, 对于晶界网络来说, l 就是晶粒平均直径; 对于位错网络来说, l 就是位错结点平均距离。按照体积扩散透入深度的估算值 $(D_v t)^{1/2}$ 和 l 的相对大小不同, 存在高扩散率网络时的扩散可以分成 3 种不同的情况:

(1) 当体积扩散可以忽略, 并且沿网络扩散透入深度大于 l 时, 扩散后沿网络的浓度曲线和以 D_b 或 D_d 代替 D_1 时的体积扩散的浓度曲线相同。

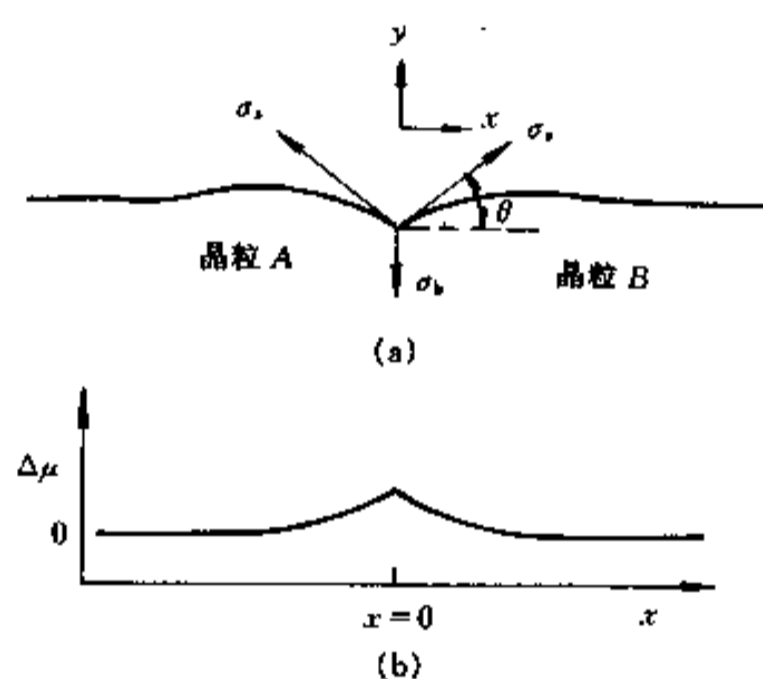


图 4-25 晶体表面形成的高扩散率通道
(a) 在 σ_b 作用下, 晶界与表面相交处出现沟槽;
(b) 沟槽处原子的化学势分布

(2) 当体积扩散不能忽略, 但体积扩散透入深度 $(D_v t)^{1/2}$ 比 l 小得多, 快速扩散通道的网络之间没有交互作用, 即一个通道的侧向扩散不会到达相邻的另一个扩散通道。这时, 可以根据 \bar{C} 和 y 的关系导出 $2aKD_b$ (或 Ka^2D_b)。

(3) 当体积扩散深度大于 l 时, 高扩散率通道扩散重叠, 本节所提出的方程和它的解都不适用。这时, 可以用一个简单的表达式来描述表观扩散系数 D_{app}

$$D_{app} = fD' + (1-f)D_l \quad (4-107)$$

式中 D' 是 D_b 或 D_a ; f 是高扩散率通道所占的点阵位置分数。

在多晶体中, 晶界所占的点阵位置分数很小, 所以, 只有在 D_b 和 D_l 差异比较大时, 才显示晶界对 D_{app} 的影响。虽然在任何温度下都有 $D_b > D_b > D_l$ 的关系, 但是所有扩散系数和温度间的关系都有如式(4-102)的形式。在高温时, D_l 和 D_b 的差异小一些, 所以在一定高温下晶界扩散对整体扩散的影响显不出来。图 4-26 是多晶体与单晶体银以及晶界的自扩散系数和温度的关系, 单晶体的扩散系数相当于晶内的扩散系数 D_l , 而多晶体扩散系数是多晶体中晶界和晶内扩散的共同起作用的表观扩散系数 D_{app} 。从图中可看出, 温度高于 700°C 后, 多晶体银和单晶体银扩散系数已经没有区别了, 也就是说, 晶界扩散的影响已显不出来了。

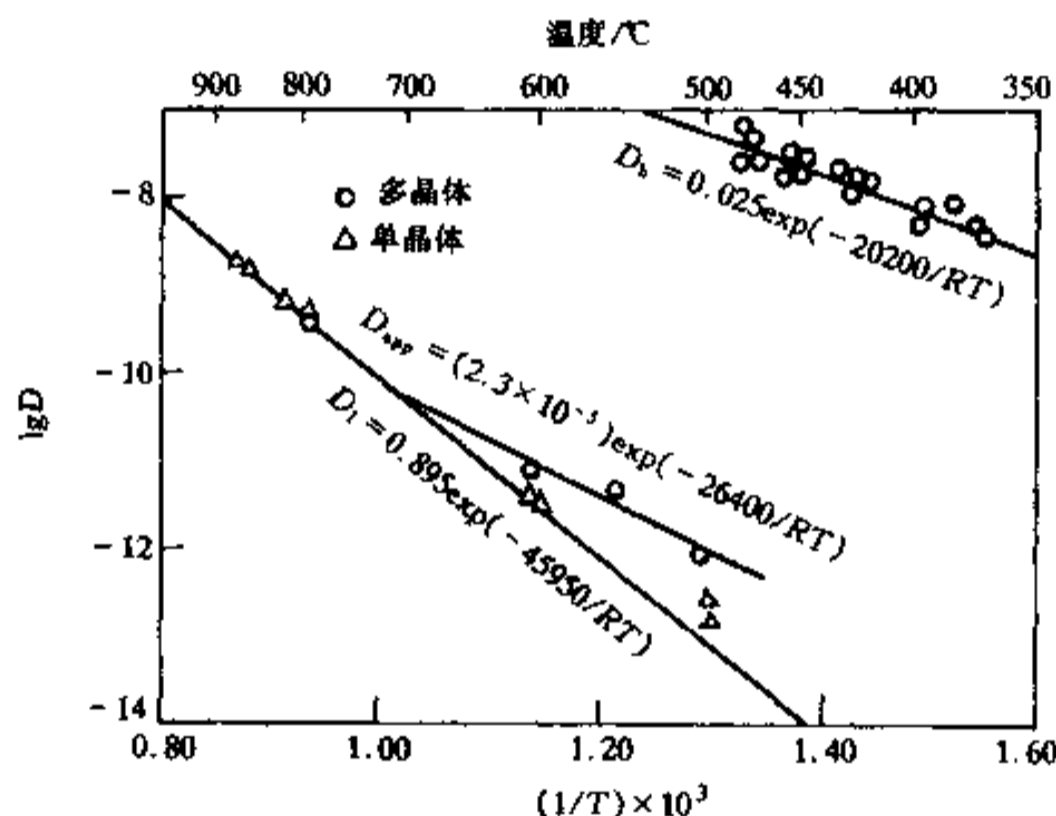


图 4-26 多晶体 Ag、单晶体 Ag 以及 Ag 晶界等的扩散系数

4.4.5 多相二元合金的扩散

如果 2 个组元不形成连续的无限互溶固溶体, 以这 2 个组元构成的扩散偶扩散后, 成分曲线会出现不连续的跳跃。以一个简单的二元系为例讨论这个问题。A-B 二元系的相图如图 4-27(a) 所示。现以纯 A (α 相) 和纯 B (β 相) 组成扩散偶, 并在 T_1 温度保温。图 4-27(b) 表示 A-B 二元系在 T_1 温度的 α 和 β 相的自由能曲线。我们看在界面处 B 在 α 相及 β 相的化学势, 它们可以用通过对 α 相及 β 相的自由能曲线所作的切线和纯 B 的纵坐标交点值来表示。在开始扩散时, α 相中 B 组元浓度趋于零, B 在 β 相的浓度趋于 1。B 在 α 相的化学势就是图 4-27(b) 中的 $(\mu_B^0)_\alpha$ 点, B 在 β 相的化学势就是 G_B 。这样, 在扩散偶的接合面处有化学势的跳跃, 使得 B 原子以很大的速度从 β 相转移入 α 相。同理, A 原子以很大速度转移入 β 相。随着扩散时间的延长, 界面上 α 相一侧 B 浓度上升, β 相一侧 B 浓度下降。保温 t_1 时间后, 设界面上 α 相一侧 B 浓度提高为 x_1^α , β 相一侧 B 浓度下降为 x_1^β (见图 4-27(d) 的 t_1 曲

线), B 组元在界面两侧的化学势分别为 $(\mu_B^a)_1$ 和 $(\mu_B^a)_2$, 在界面上仍存在化学势的跳跃(见图 4-27(c)的 t_1 曲线), B 从 β 相向 α 相以及 A 从 α 相向 β 相的转移继续进行。随着保温时间增加, 界面两侧的浓度差减小, 界面两侧的化学势差也减小(见图 4-27(c)和(d)的 t_2 曲线)。当扩散时间达到某一时刻(例如 t_3), 界面两侧浓度分别达到在 T_1 温度下两相平衡浓度 x^a 和 x^b , 这时界面上两侧化学势相等 $\mu_B^a = \mu_B^b$ (见图 4-27(c)和(d)的 t_3 曲线), 即在界面上两相达到局部平衡。虽然界面上两相达到局部平衡, 在界面处没有化学势跳跃, 但跨过界面仍存在化学势梯度, 所以, 扩散仍在继续进行, B 原子仍从 β 相向 α 相转移, 相反 A 原子仍从 α 相向 β 相转移。继续扩散使得界面一侧的 α 相中 B 浓度超过 x^a , 另一侧的 β 相中 B 浓度低于 x^b , 界面 α 相一侧 B 的化学势高于 μ^a , β 相一侧 B 的化学势低于 μ^b , 在界面上两相的局部平衡被打破, 因而会发生相的反应以维持界面上的局部平衡。所以, 总的看来, 扩散过程中在两相界面维持成分不连续跳跃, 并且不会出现一个两相混合的区域。

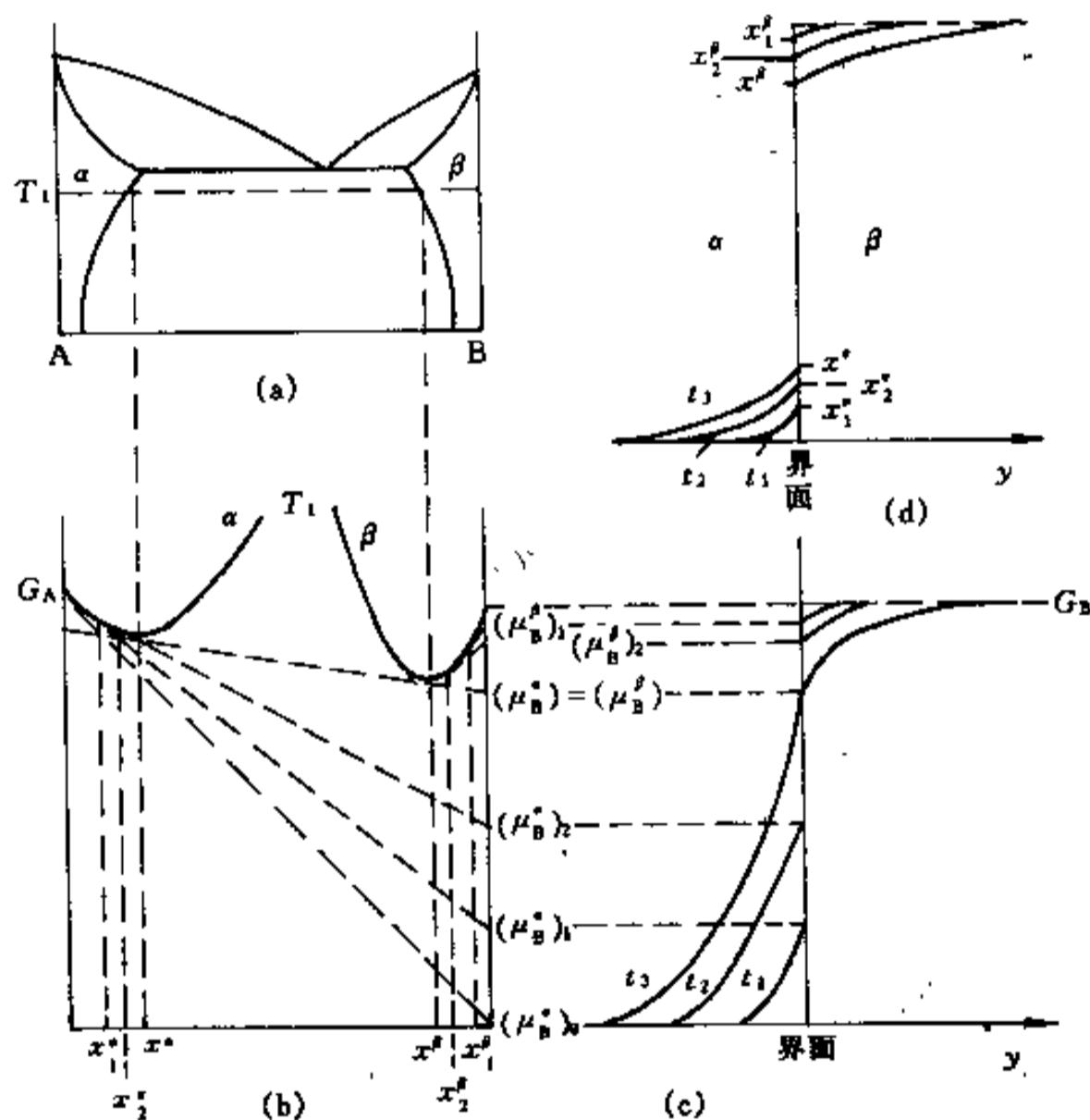


图 4-27 多相二元合金的扩散

(a) A-B 二元相图; (b) 在 T_1 温度下 α 相和 β 相的自由能-成分曲线; (c) A-B 扩散偶界面附近在不同时刻的化学势分布; (d) 界面附近的浓度(x_B)分布($t_3 > t_2 > t_1$)

在扩散过程中, 界面的局部平衡不断打破又不断地调整恢复, 这就会引起界面的推移, 界面的推移速度取决于组元在两侧的扩散速度和界面两侧的浓度差。现以 $C^{a\beta}$ 和 $C^{\beta a}$ 表示两侧 α 相和 β 相的平衡体积浓度, D_a 和 D_β 表示在 α 和 β 相的扩散系数。若界面在 Δt 时间内向 β 方向(图 4-27(d)中的 y 方向)推移了 Δy 距离, 那么在单位面积上必须通过扩散把多余的量为 $\Delta y(C^{\beta a} - C^{a\beta})$ 的组元量输运走, 在 Δt 通过界面输运的 B 组元物质量为

$$\left[D_a \left(\frac{\partial C_a}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_\beta \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

故

$$\Delta y (C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}) = \left[D_{\alpha} \left(\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left(\frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

界面推移速度为

$$v = \frac{\left[D_{\alpha} \left(\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left(\frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right]}{(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})} \quad (4-108)$$

现在先讨论简单的情况,假设扩散偶的一侧浓度保持不变。这种情况典型的例子如图4-28所示。成分 C_0 的 γ 相冷却到 T_1 温度析出片状 α 相,析出的 α 相成分是 $C^{\alpha\gamma}$,而在 α/γ 相界面上 γ 相的成分是 $C^{\gamma\alpha}$,而离 α 相远处的 γ 相成分仍是原来的 C_0 (参看图(4-28(b))).这样,在 γ 相中扩散引起界面的推移。根据式(4-108),界面推移速度 v 为

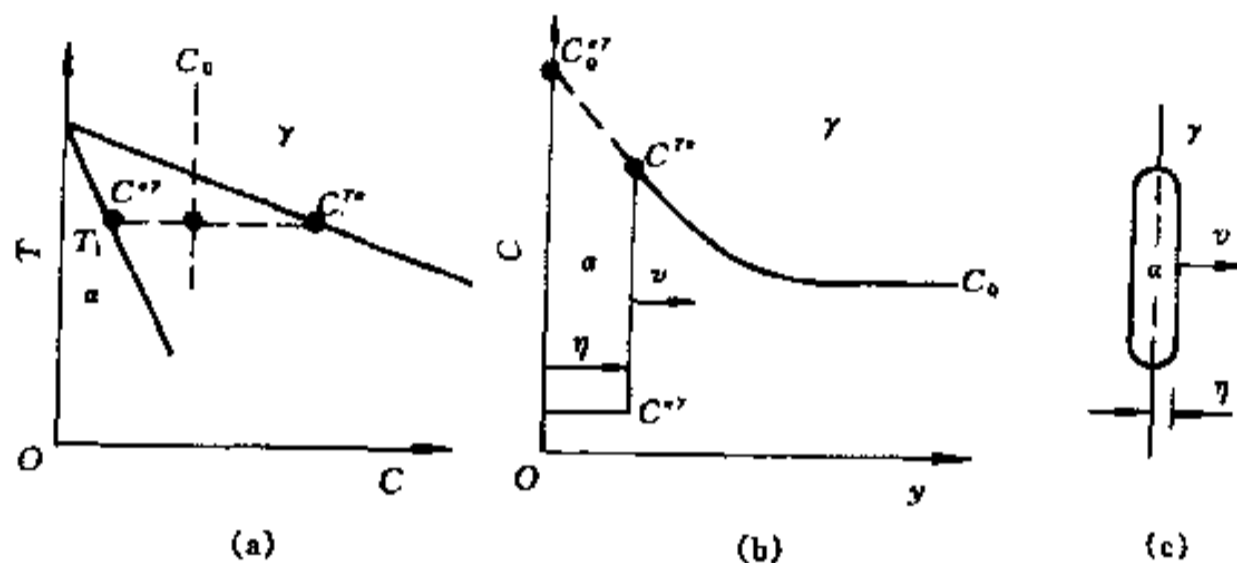


图 4-28 计算界面推移速度
(a)相图;(b)浓度分布;(c)第二相形貌

$$v = - \frac{D_{\gamma} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{\eta}}{(C^{\gamma\alpha} - C^{\alpha\gamma})} \quad (4-109)$$

其中 η 是界面的位置。为了求得 $\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{\eta}$,必须先求得 γ 相中的浓度分布。因为界面移动,不能简单地应用扩散方程的解。但是,由于界面移动距离和 \sqrt{Dt} 成正比,所以可套用误差函数解。假想开始时($t=0$)界面处浓度保持为某一不变的值 $C_0^{\gamma\alpha}$,求这种情况下的渗入浓度分布。把浓度为 $C^{\gamma\alpha}$ 处看作为界面的位置 η ,即 $C(\eta) = C^{\gamma\alpha}$ 。随着时间延长,浓度为 $C^{\gamma\alpha}$ 的位置逐渐向 γ 相一侧推移,把这一推移看作是界面推移,根据式(4-50),得

$$C = C_0 + (C_0^{\gamma\alpha} - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \right] \quad (4-110)$$

现在的 $C_0^{\gamma\alpha}$ 是不知道的,要靠 $C(\eta) = C^{\gamma\alpha}$ 来求出,把 $y = \eta$ 及相应的浓度 $C^{\gamma\alpha}$ 代入上式

$$C^{\gamma\alpha} = C_0 + (C_0^{\gamma\alpha} - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \right] \quad (4-111)$$

由此得

$$(C_0^{\gamma\alpha} - C_0) = \frac{(C^{\gamma\alpha} - C_0)}{1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right)} \quad (4-112)$$

最后得

$$C = C_0 + (C^{\gamma_a} - C_0) \frac{\left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \right]}{\left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \right]} \quad (4-113)$$

根据上式求界面处 γ 相的浓度梯度 $\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{\gamma}$, 得

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{\gamma} = \frac{(C^{\gamma_a} - C_0)}{\sqrt{\pi D_{\gamma}t}} \frac{\exp \left(-\frac{\eta^2}{4D_{\gamma}t} \right)}{\left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \right]}$$

把上式代入式(4-109)中, 最后得界面推移速度 v

$$v = \frac{D_{\gamma}(C^{\gamma_a} - C_0)}{\sqrt{\pi D_{\gamma}t}(C^{\gamma_a} - C^{\alpha'})} \frac{\exp \left(-\frac{\eta^2}{4D_{\gamma}t} \right)}{\left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \right]} \quad (4-114)$$

严格来说, 上式还不能算是一个实用式子, 因为 η 仍是一个待求值。因为扩散距离正比于 \sqrt{Dt} , 现把晶界移动距离定义为

$$\eta = 2\alpha_1 \sqrt{D_{\gamma}t} \quad (4-115)$$

其中 α_1 是一个速度系数, 故

$$v = \frac{d\eta}{dt} = \alpha_1 \sqrt{\frac{D_{\gamma}}{t}} \quad (4-116)$$

对比式(4-114), α_1 必须满足如下方程

$$\alpha_1 = \frac{(C^{\gamma_a} - C_0) \exp(-\alpha_1^2)}{\sqrt{\pi} (C^{\gamma_a} - C^{\alpha'}) [1 - \operatorname{erf}(\alpha_1)]} \quad (4-117)$$

用数值法解出 $\alpha_1 (\leq 1)$, 从而可以得出 $\eta(t)$ 和 $v(t)$ 。所以, 只要知道扩散系数和边界条件, 这个问题就可以解决。

当扩散偶两侧都有浓度梯度时, 可以按照类似的方法解决式(4-108)的速度问题。以扩散偶原来接合面为坐标原点, 界面位置仍设为 η , 界面推移速度为 v , 引入一个速度系数 α_2 , 则

$$\eta = \alpha_2 \sqrt{t}, v = \frac{\alpha_2}{2\sqrt{t}} \quad (4-118)$$

经过推导得知, α_2 必须符合如下方程

$$\alpha_2 = \frac{\eta}{\sqrt{t}} = 2 \frac{C^{\alpha'} - C_0^a}{C^{\alpha'} - C^{\gamma_a}} \sqrt{\frac{D_a}{\pi}} \frac{\exp(-\alpha_2^2/4D_a)}{1 + \operatorname{erf}(\alpha_2/2\sqrt{D_{\gamma}})} - \frac{C^{\alpha'} - C_0^{\gamma}}{C^{\alpha'} - C^{\gamma_a}} \sqrt{\frac{D_{\gamma}}{\pi}} \frac{\exp(-\alpha_2^2/4D_{\gamma})}{1 + \operatorname{erf}(\alpha_2/2\sqrt{D_{\gamma}})} \quad (4-119)$$

其中 C_0^a 和 C_0^{γ} 是扩散偶两侧的初始浓度。用数值法解出 α_2 , 界面推移速度就可以解决。

若 A-B 二元系含有一些中间相, 如图 4-29(a) 所示, 那么由 A 和 B 组成的扩散偶在 T_1 温度下保温并扩散一定时间后, 在扩散偶中分别出现一系列相邻接的单相区, 排列顺序和相

图中的顺序相同,沿扩散偶的浓度分布在相界面处出现不连续的跳跃,如图 4-29(b)所示。如果各相中的扩散系数差异不很大时,在扩散偶中各个相区所占的相对宽度大体和相图中各组元所占的相对宽度成比例。

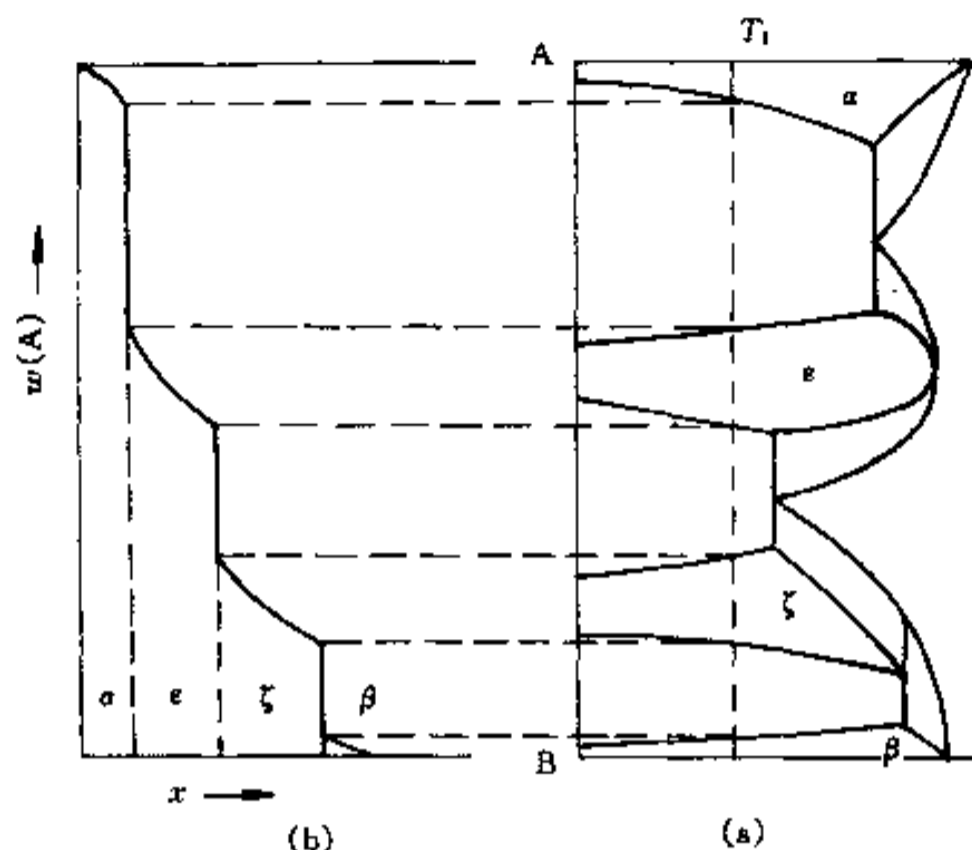


图 4-29 含有中间相的 A-B 二元系的扩散
(a) A-B 二元相图; (b) A 和 B 组成的扩散偶在 T_1 温度下扩散很长时间后的浓度曲线

4.5 三元合金中的扩散

在三元系中任一个溶质组元的扩散除了受溶剂的影响外,还受另一溶质组元的影响,有时这种影响还是很激烈的,所以扩散过程比二元系扩散复杂。为了看第三组元对扩散的影响,介绍一个达肯所作的有名的实验。达肯将 $w(C)=0.441\%$ 的 Fe-C 合金及 $w(C)=0.478\%$ 、 $w(Si)=3.89\%$ 的 Fe-C-Si 合金组成扩散偶,在 1050°C 扩散退火 13d, 然后测量碳浓度的分布。在原来的扩散偶中,碳浓度基本是均匀分布的,而扩散退火后,在接合面处出现碳的浓度跳跃,两侧出现碳的浓度梯度,出现了上坡扩散(Uphill Diffusion)现象,如图 4-30 所示。这个实验揭示了扩散不一定是下坡扩散。从根本看,扩散的驱动力是热力学力——化学势梯度。在大多数情况下,浓度梯度和化学势梯度是一致的,但在一些特殊情况下,浓度梯度和化学势梯度不一致,上面的例子就是这种不一致的情况。

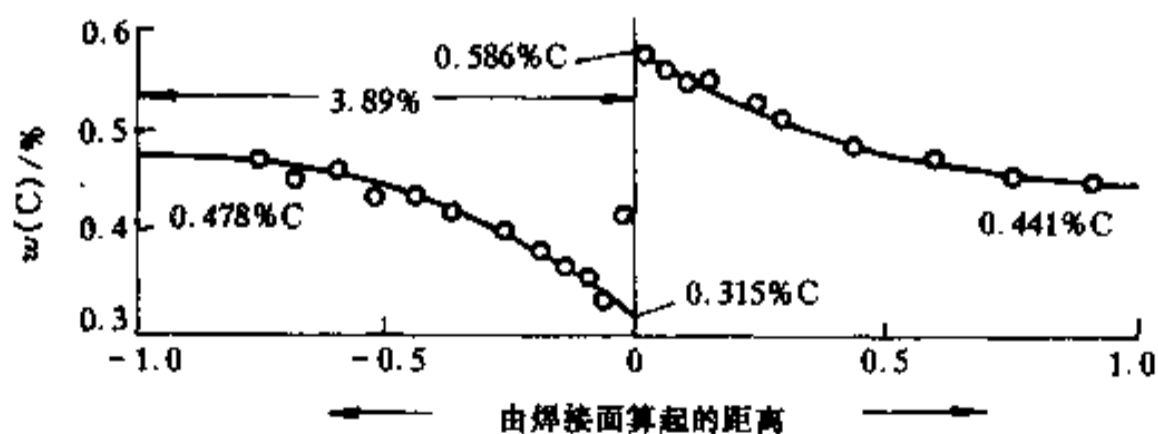


图 4-30 $w(C)=0.441\%$ 的 Fe-C 合金和 $w(C)=0.478\%$ 、 $w(Si)=3.89\%$ 的 Fe-C-Si 合金组成的扩散偶在 1050°C 保温 13d 后的浓度分布曲线

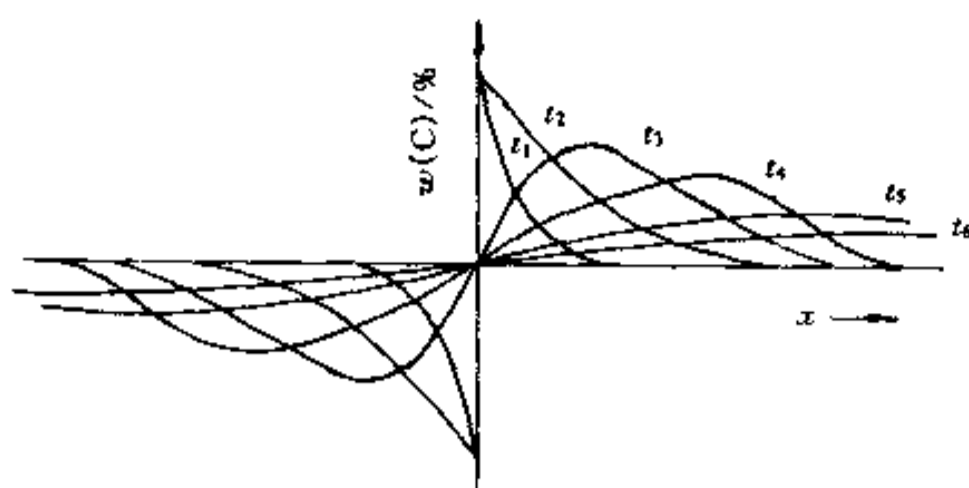


图 4-31 图 4-30 中的扩散偶中不同时刻碳浓度分布

硅对铁中碳的化学势有影响,扩散偶两侧的硅含量不同,使得在接合面上碳的化学势有不连续跳跃。高硅一侧碳的化学势比低硅一侧的高,所以碳从高硅一侧流向低硅一侧,而硅也是从高硅一侧流向低硅一侧。由于碳是间隙原子,硅是代位原子,硅的扩散比碳慢得多,所以在早期主要是碳的扩散。开始时,界面两侧碳的化学势不连续跳跃,促使碳很快地从高硅一侧向低硅一侧转移,并逐渐调整界面两侧浓度以使在界面上两侧碳的化学势相等,即在界面两侧碳的浓度分别维持某一固定值(见图 4-31)。虽然碳的化学势在界面相等,但在越过界面两侧仍存在碳的化学势梯度,碳继续从高硅一侧流向低硅一侧(见图 4-31 的 t_1 、 t_2 曲线)。当保温时间足够长,硅的扩散不能忽略,面硅的扩散又影响碳的化学势。当硅的浓度成连续分布时,在界面上,硅的浓度相等,导致碳的浓度也相等,碳的浓度分布如图 4-31 的 t_3 曲线所示。随后碳的扩散受硅的扩散所控制。如果扩散偶有限长,最后,当硅扩散沿扩散偶分布均匀后,碳也随之均匀分布。图 4-32 示意地表示扩散偶接合面两侧相应两个对称位置浓度随时间变化。最后的成分达到 C 点,即达到均匀化。

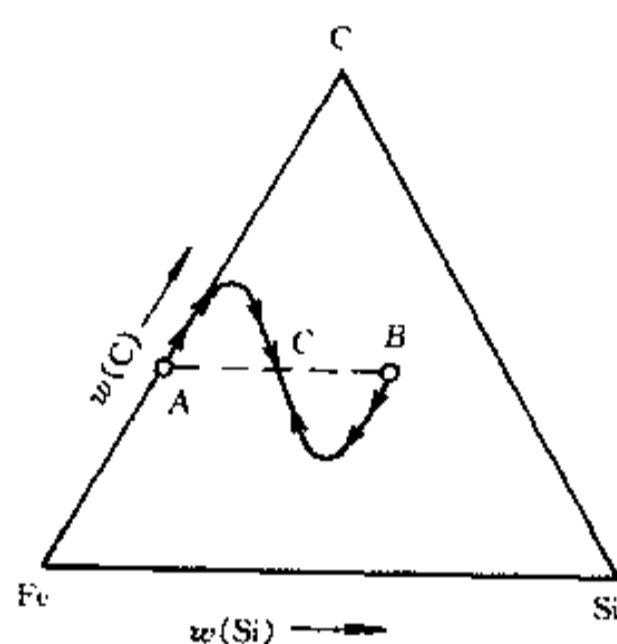


图 4-32 扩散偶接合面两侧对称位置浓度变化示意图

当然,三元系中组元并不一定都产生上坡扩散,但是通过上面例子可看到,由于组元间的交互作用,扩散过程将会复杂化。

4.6 影响扩散系数的因素

扩散系数是表征扩散量的一个重要参数,对于分析扩散的理论问题和实际问题都有重要意义。在上面各节的论述中已分析了扩散系数的宏观以及微观意义,并且,也讨论了一些影响扩散系数的因素,在这里再概括讨论影响扩散系数的因素。

从扩散系数的表达式看,扩散系数可以受外界条件(例如温度、压力等)影响,也可以受内部因素(例如晶体结构、组元性质以及化学成分等)的影响,而内部因素是通过扩散激活能 Q 和频率因子 D_0 的影响对扩散系数起作用的,下面分别讨论这些问题。

4.6.1 温度的影响

如果扩散系数中的频率因子不随温度变化(一般间隙扩散和各向同性介质中的自扩散近似地属于这种情况),扩散系数和温度间的关系具有 Arrhenius 方程形式

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

把上式写成对数形式,得

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-120)$$

即 $\ln D$ 和 $1/T$ 呈线性关系,并且该直线斜率等于 $-Q/k$ 。对于置换型组元扩散,严格地说, f_0 和温度有关,因而 D 和 T 之间的关系不再是 Arrhenius 方程的形式。虽然如此,一般仍用 Arrhenius 形式来表示它,这时 $\ln D - 1/T$ 斜率的意义改变了。把式(4-120)两端对 $1/T$ 取导,得

$$\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)} - \frac{Q}{k} \quad (4-121)$$

仿照 Arrhenius 方程形式,以 $\frac{Q'}{k} = -\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)}$, 则

$$Q' = Q - k \frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)}$$

因为 D_0 中只与 f_0 和温度有关,所以

$$Q' = Q - k \frac{\partial \ln f_0}{\partial (1/T)} = Q - E \quad (4-122)$$

如果 E 和温度有关,则 Q' 和 D_0 都与温度有关。从实验观察, E 的值是很小的,并且大体上可以看作是常数,这样,组元扩散系数就回到和自扩散系数相同的形式。事实上, $\ln D$ 和 $1/T$ 的关系总是或多或少地偏离线性关系,有的可能在高温时发生弯曲,有的可能随温度连续地弯曲,有的可能在高温和低温区构成 2 根不同斜率的直线。

对于激活能,一般来说,它随温度增加而稍有增加,这些现象可能有如下解释:

(1) 熵项和焓项都随温度变化;

(2) 不止一种扩散机制起作用。例如,大多数扩散机制是单个空位的原子交换机制,而在高温时,双空位机制的贡献增加,使高温时 $\ln D - 1/T$ 线弯曲。又例如在存在缺陷的介质中,扩散是体积扩散和高扩散率通道扩散的叠加,使得 $\ln D$ 随 $1/T$ 变化曲线出现 2 个不同斜率的直线段(见图 4-26)。再如扩散过程中发生几种类型的原子跳动,也使 $\ln D - 1/T$ 偏离线性;

(3) 对于半导体材料或离子晶体, $\ln D - 1/T$ 偏离直线的现象是在高温和低温时存在的畸变的性质不同的结果。

对于典型的金属和合金,根据熔点不同, D_0 在 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内, Q 在 $100 \sim 600 \text{ kJ/mol}$ ($\approx 1 \sim 6 \text{ eV}$) 范围。

4.6.2 压力的影响

根据热力学可知

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -V$$

其中 G 是吉布斯自由能 ($G = H - TS$), p 是压力, V 是体积。根据式(4-96)可得

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial p}\right)_T \approx -\frac{\Delta V_p + \Delta V_m}{kT} = \frac{\Delta V}{kT} \quad (4-123)$$

其中 $\Delta V = \Delta V_p + \Delta V_m$ 是激活体积, ΔV_p 和 ΔV_m 分别是点缺陷形成和迁移的体积变化。上式是忽略了 $\partial \ln f_0 / \partial p$ 和 $\partial \ln v / \partial p$ 两项而获得的, 前一项对于自扩散为零, 而后一项是很小的。 ΔV 值大体在 $0.5 \sim 1.3\Omega$ (Ω 是原子体积) 范围, 对于间隙型扩散机制, ΔV 是负值。

4.6.3 组元特性

从扩散的微观机制知道, 原子从 1 个平衡位置跳到另 1 个平衡位置必然会部分地破坏其邻近原子的结合键, 可以想像, 反映原子结合键能的一些宏观量如熔点 (T_m)、熔化潜热 (L_m)、体积压缩系数 (K_0) 以及升华潜热 (L_s) 等和自扩散激活能有密切关系。根据经验, 大多数金属的自扩散激活能大体有如下关系: $Q \approx 0.14T_m$ (kJ/mol); $Q = 15.2L_m$; $Q = 0.7L_s$; $Q = \Delta V / 4K_0$, 其中 ΔV 是激活体积。

图 4-33 给出一些金属的扩散激活能和熔点间的关系, 图中的直线对应 $Q = 0.14T_m$ (kJ/mol)。可以看出, 大多数金属都和经验规律符合得较好, 这类金属的自扩散属于正常自扩散, 因此称这些金属为正常金属。通常, 这些正常金属的自扩散系数在高温时亦会偏离 $\ln D - 1/T$ 线性关系 (有个别金属例如钠在全部温度范围 $\ln D - 1/T$ 都不是线性的), 它们的 D 值比由低温外推所得的高。这是高温时双空位机制的贡献加大造成的结果。

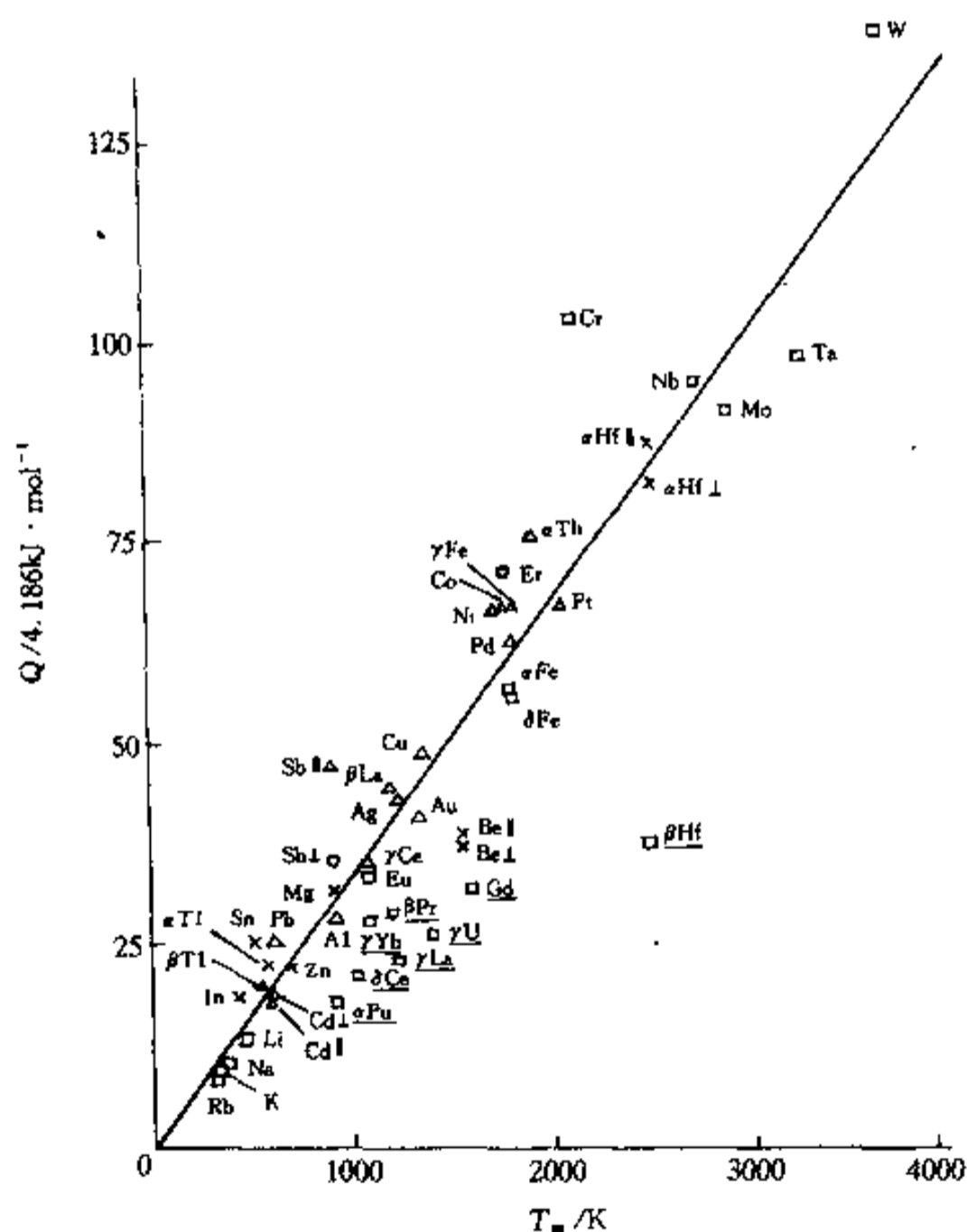


图 4-33 一些金属的自扩散激活能和熔点间的关系直线表达式 $Q = 0.14T_m$ (kJ/mol)

△—fcc; □—bcc; ×—其它结构

从图 4-33 看出, 有一些体心立方金属, 如 β -Hf、 γ -U、 ϵ -Pa、 γ -La、 δ -Ce、 β -Pr、 γ -Yb 和 β -

Cd, 还有 β -Ti 和 β -Zr (在图中没有给出) 等, 它们的 Q 值反常地低, 即不符合 $Q = 0.14T_m$ (kJ/mol) 的经验规律。另外, 它们的 D_0 也反常地低。从自扩散角度称这些金属为反常金属。在接近熔点时, 这些 bcc 结构金属的 D 比正常金属的 D 高 1、2 个数量级。对于这些反常金属扩散系数的反常情况尚无确切的解释, 但是, 这 10 个金属都要经过一个或多个相变才能达到稳定的 bcc 结构区域, 根据这点, 人们猜想在接近相变温度时可能出现一些有利于扩散的结构的胚, 从而使扩散系数反常地高。

4.6.4 组元浓度

二元置换固溶体中组元浓度对禀性扩散系数的影响已于 4.3.4 节讨论过。对于互扩散系数 \tilde{D} , 因为 \tilde{D} 和禀性扩散系数有关 (见式 (4-32)), 所以影响禀性扩散系数的因素都间接影响互扩散系数。如果组元在周期表的位置相距越远, 它们的原子尺寸相差越大, 化学性质相差也越大, 它们形成的固溶体中点阵畸变越大, 则降低原子迁移的势垒, 从而使 \tilde{D} 加大。由于两组元特性差异大, 它们形成的固溶体的固溶度也低, 所以, 一般加入溶解度低的组元时固溶体的 \tilde{D} 会加大。从熔点看, 加入的组元使固溶体的熔点降低, 那会使 \tilde{D} 增加, 反之亦然, 这些例子如图 4-34 所示。

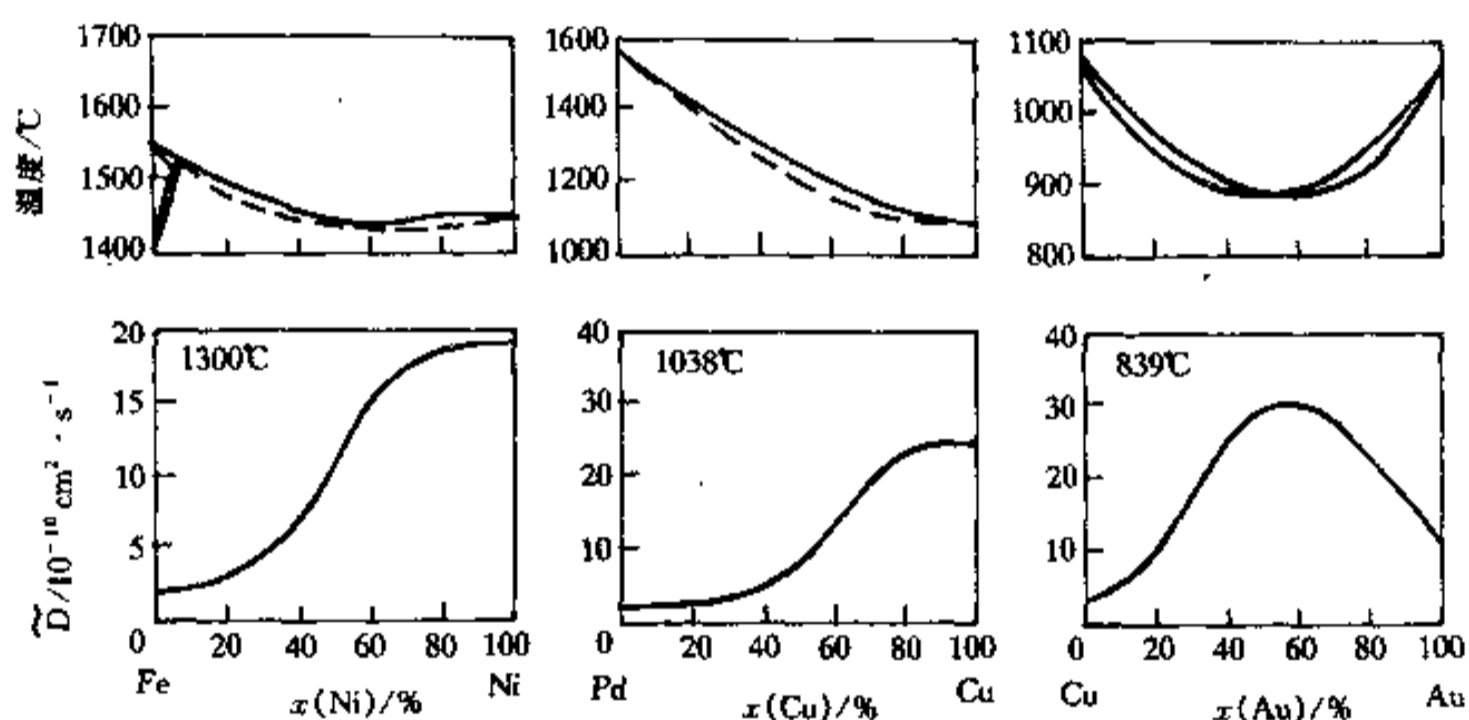


图 4-34 二元合金液相线温度高低与 \tilde{D} 的对应关系

4.6.5 第三组元

因为第三组元和原来组元有交互作用, 所以加入第三组元会影响原来组元的扩散。在 4.5 节中已举过一个例子, 现再以铁碳合金为例说明。加入能在合金中形成碳化物的元素, 即能形成比渗碳体更稳定的碳化物的合金元素, 它们和碳的结合比铁和碳的结合强, 使碳的迁移困难, 从而使碳的扩散激活能 Q 和频率因子 D_0 都有所增加, 综合的结果是使扩散系数减小。这些碳化物形成元素有锰、铬、钼、钨、钒、钛等, 它们的影响程度随着它们和碳形成的碳化物稳定程度增加而增加。对于那些在铁-碳合金中不能形成碳化物的元素, 如镍、硅等, 它们和碳的结合比铁和碳的结合弱, 不参与和碳的结合, 只增加晶体点阵的不完整性, 它们使碳的扩散激活能减小, 从而增加扩散系数。

第三组元与原来组元交互作用的方式是多种多样的, 甚至第三组元和缺陷 (空位、间隙原子、晶界等) 的交互作用也能影响原来组元的扩散系数。因组元之间交互作用而对扩散系

数产生影响的理论和实验分析研究也仅限于某些领域中所应用的组元和某些局部浓度范围,且现存的资料和数据也比较分散,我们不一一列举。

4.6.6 晶体结构

晶体的结构类型对扩散系数有很大的影响。一般来说在密堆结构点阵中扩散比非密堆点阵中扩散慢。这一规律既适用于代位溶质原子,也适用于间隙溶质原子。另外,扩散基体呈铁磁性或顺磁性也影响组元的扩散。以铁为例,它有2种点阵结构,体心立方点阵的 α -Fe和面心立方点阵的 γ -Fe, α -Fe有磁性转变,在低温时是铁磁性而在高温时是顺磁性。其它元素在铁中扩散的扩散激活能一般有如下关系:

$$(Q_{\alpha-Fe})_p < (Q_{\alpha-Fe})_f < Q_{\gamma-Fe}$$

其中下标p,f分别表示顺磁和铁磁。表4-4列出一些置换元素在铁中的扩散激活能Q以及频率因子 D_0 ,表中数据符合上面所说的关系。

表 4-4 一些置换元素在 Fe 中的扩散激活能和频率因子

扩散 组元	α -Fe(铁磁)		α -Fe(顺磁)		γ -Fe	
	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fe	6.40	291.7	1.77	236.5	1.05	283.9
Co	7.19	260.4	6.38	257.1	1.25	305.2
Cr	0.44	253.3	8.52	250.8	4.08	286.8
Cu	0.47	244.4	0.57	238.6	4.16	306.2
Mn	1.49	233.6	0.35	219.8	0.16	261.7
Ni	1.4	245.8	1.3	234.5	1.09	296.8
V	0.61	259.2	2.04	229.8	800	330.3
Ag	38	259.0	230	278.0		
As			4.3	219.8	0.58	246.6
W			0.29	230.7	1000	376.8
Mo					0.036	239.8
Pt					2.7	296.0

固溶体类型亦显著地影响扩散系数。间隙固溶体中的溶质原子处于基体的间隙位置,扩散可以直接迁移到邻近的间隙位置,而置换固溶体中置换原子通过空位机理扩散时,需要邻近有空位,所以它的扩散激活能包含了空位形成能,故激活能比间隙固溶体的间隙原子大得多。例如:氢、氧、碳、氮、硼等在铁中的扩散,在910℃的扩散系数比铁自扩散系数大几个数量级。表4-5列出这些和铁形成间隙固溶体的元素在铁中扩散激活能和频率因子。

最后,对于低对称性的晶体结构,扩散系数出现各向异性。例如,在六方晶体中,如果 $c/a > 1.633$,则垂直基面的扩散系数比平行基面的扩散系数要小些;反之,若 $c/a < 1.633$,则垂直基面的扩散系数比平行基面的扩散系数要大些。但是,随着温度升高,各向异性的差异减弱。图4-33中属于六方晶系的元素,都分别给出了垂直和平行基面的激活能数据(分别用 \perp 和 \parallel 符号表示),从中可以看出二者的差异。

表 4-5 和 Fe 形成间隙固溶体的组元在 Fe 中的扩散激活能和频率因子

扩散 组元	α -Fe		γ -Fe	
	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H	0.0011	11.53	0.0081	43.2
O	0.0372	97.6	5.751	168.9
C	0.0081	82.5	0.738	158.98
N	0.003	76.53	0.043	123
B	0.0023	79.56	0.002	87.92

4.6.7 晶体缺陷

晶界等晶体缺陷都是高扩散率的通道,在上面已经讨论了它们对整体的表观扩散系数的影响。

相界面和晶界类似,也是高扩散率的通道。

如果晶体存在过饱和空位浓度(例如高温淬火保留下来的空位),对于空位扩散机制,它是可以促进扩散的,这是因为增加了扩散原子邻近的空位数目。在一些合金中,由于加入第三组元,第三组元对空位结合较强而减慢原来组元的扩散速度,例如, $w(\text{Cu})=4\%$ 的 Al-Cu 合金中,高温淬火保留了过饱和空位,增加了扩散系数。但是,当合金中含有少量($\sim 0.1\%$)的 Sn、In 和 Cd 等组元,因它们和空位结合较强,从而减慢了铜的扩散,如果再加入少量的 Mg,因为 Mg 和 Sn、In 结合较强,解除了 Sn 和 In 对空位的结合,可以消除它的影响。

晶体缺陷除了扮演高扩散率通道以外,有时还起另一种作用。因为缺陷能吸附某些元素,从而降低这组元的扩散速度,这种作用在低温时更为显著。例如,测定不同试样的氢在 α -Fe 中的扩散系数,在 500°C 以下时,其扩散系数可以相差几个数量级,这是因为不同试样中含有不同的晶体缺陷所造成的结果。

参 考 书 目

- 1 Bocquet J L, Brebec J, Limoge Y. Diffusion in Metals and Alloys. In: Cahn R W, Haasen P, eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983
- 2 Kirkaldy J S. Diffusion in the Condensed State. Belfast: The Universities Press Ltd. 1987
- 3 Porter D A, Easterling K E 著. 金属和合金中的相变. 李长海, 余永宁译. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 4 Crack J. The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed. London: Oxford University Press, 1975
- 5 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编. 材料科学与技术丛书(第 5 卷, 第 2 章). 王佩璇等译. 北京: 科学出版社, 1998

练 习 题

1. 一块厚度为 d 的薄板, 在 T_1 温度下两侧的浓度分别为 $w_1, w_0 (w_1 > w_0)$, 当扩散达到平稳态后, 给出 (a) 扩散系数为常数, (b) 扩散系数随浓度增加而增加, (c) 扩散系数随浓度增加而减小等三种情况下浓度分布示意图。并求出 (a) 种情况板中部的浓度。

2. 上题 $d=2\text{mm}$, $w_1=1.4\%$, $w_0=0.15\%$ 。在 T_1 温度下 w_1 和 w_0 浓度的扩散系数分别为 $D_{w_1}=7.7\times 10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $D_{w_0}=2.5\times 10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。问板的两侧表面的浓度梯度的比值为多大? 设 $w=0.8\%\equiv\rho=60\text{kg}/\text{m}^3$, 问扩散流量为多少? (设扩散系数随浓度线性变化)
3. 根据图 4-5(b)和(c)给出的资料, 计算 $x(\text{Ni})=0.4$ 以及 $x(\text{Ni})=0.6$ 两种合金在 900°C 时的互扩散系数。并和实测数据作比较。
4. 一个封闭钢管, 外径为 1.16cm , 内径为 0.86cm , 长度为 10cm 。管内为渗碳气氛, 管外为脱碳气氛。在 1000°C 保温 100h 后(达到平稳态扩散), 共有 3.60g 碳逸出钢管。钢管的碳浓度分布如下所示:

r/cm	$w(\text{C})/\%$	r'/cm	$w(\text{C})/\%$
0.553	0.28	0.491	1.09
0.540	0.46	0.479	1.20
0.527	0.65	0.466	1.32
0.516	0.82	0.449	1.42

计算各个浓度下的扩散系数, 画出浓度-扩散系数曲线。

5. 一块厚钢板, $w(\text{C})=0.1\%$, 在 930°C 渗碳, 表面碳浓度保持 $w(\text{C})=1\%$, 设扩散系数为常数, $D=0.738\exp[-158.98(\text{kJ}/\text{mol})/RT](\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ 。问距表面 0.05cm 处碳浓度 $w(\text{C})$ 升至 0.45% 所需要的时间。若在距表面 0.1cm 处获得同样的浓度(0.45%)所需时间又是多少? 导出在扩散系数为常数时, 在同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式。
6. 上题, 问要在什么温度下渗碳才能在上题求出距表面 0.05cm 处获得碳浓度 $w(\text{C})$ 为 0.45% 所需要的相同时间内使距表面 0.1cm 处获得 0.45% 的碳浓度?
7. 在纯铜圆柱体一个顶端电镀一层薄的放射性同位素铜。在高温退火 20h 后, 对铜棒逐层剥层测量放射性强度 α (α 正比于浓度), 数据如下:

距顶端距离 x/cm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
α (任意单位)	5012	3981	2512	1413	524.8

求铜的自扩散系数。

8. $\alpha\text{-Fe}$ 薄板中含有一定量的氢, 均匀分布。在 20°C 下脱氢。设表面浓度为零, 若薄板厚度为 10mm , 问把全部氢的 90% 除掉要多长时间? 氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数: $D_0=0.0011\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=11.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。除了用解析解外, 设计一个程序, 用计算机求解, 对比所得结果。
9. 设一钢板在 920°C 分隔两种气氛, 钢板的厚度为 10mm , 原始碳含量 $w(\text{C})$ 为 0.1% , 钢板一侧和气氛的平衡碳势为 0.9% , 另一侧为 0.4% 。(a) 求 20h 后钢板的浓度分布。(b) 问经历多长时间钢板内的扩散达到平稳态? 此时碳以多大的流量从钢板的一侧扩散到另一侧? (用数值解。 $D=8.072\times 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
10. 一纯铜棒和另一个 $x(\text{Zn})=29.4\%$ 的 Zn-Cu 合金棒焊合成扩散偶, 退火 360h 后, Zn 浓度和距离 y 的关系如下:

$x(\text{Zn})/\%$	0.3	1.5	4.4	8.8	14.7	20.6	23.5	25.0	26.5	27.9	28.8	29.1
$y/10^{-2}\text{cm}$	35.1	33.2	31.5	30.0	28.2	24.7	21.6	19.1	15.8	10.2	4.0	0.0

确定 Matano 平面的位置, 计算 $x(\text{Zn})=5\%$ 处的互扩散系数。

11. 纯铜和 $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Zn-Cu 合金组成扩散偶, 在焊合面上插入标志丝, 在 785°C 保温

56d 后,测得标记丝移动了 0.0105mm,标记平面的 $x(\text{Zn})=22\%$,浓度梯度 $(\partial x_{\text{Zn}}/\partial y)=-0.089\text{mm}^{-1}$, $\int_0^{0.22} y dx_{\text{Zn}}=0.0161\text{mm}$,求浓度 $x(\text{Zn})=22\%$ 合金的互扩散系数和奥氏体扩散系数。问扩散偶中的标记丝向扩散偶的哪一侧移动?

12. 若以热扩散率 $a=\lambda/\rho c_p$ (其中 λ 是导热系数, ρ 是密度, c_p 是比定压热容) 代替扩散方程的扩散系数,温度代替浓度,则可得到传热方程。钢的顶端淬火试样如图 4-35 所示,试样加热 915°C 后取出,在底端喷水冷却,水温维持 24°C,设只从底面散热,冷却时钢的相变潜热可忽略,并设 λ, c_p 等不随温度而变。求冷却 5s 后以及 1min 后沿棒长的温度分布曲线(描出距顶端 0, 0.2, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0cm 处的温度即可),并求出各点在 725°C 时的冷却速度。 $a=0.127\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

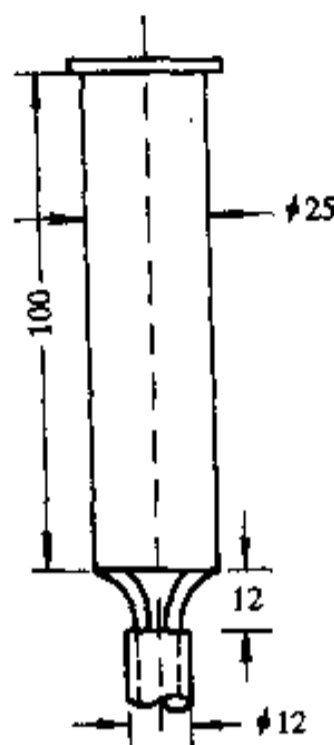


图 4-35

13. 设计一个计算程序用计算机检验 $\sqrt{R^2}=\sqrt{n}r$ 式。
14. 在 10^5Pa (1atm) 25°C 下,氢分子平均运动速度是 $13 \times 10^4\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,运动的平均自由程是 $19 \times 10^{-6}\text{cm}$,计算氢分子的扩散系数。
15. 在介质中放入一定量 M 的扩散物质,扩散物质近似为一个点,其体积可以忽略。扩散物质三维扩散,其扩散方程解为

$$C(r,t)=\frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

- (a) 给出在 $r \sim r+dr$ 球壳内发现扩散物质的几率;
(b) 给出 t 时刻扩散原子所走的平均距离 \bar{r}^2 ;
(c) 导出 $D=\Gamma d^2/6$ 。
16. 在 $\alpha\text{-Fe}$ 固溶体中碳的平均振动频率为 10^{13}s^{-1} , $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数 $a=2.9044 \times 10^{-10}\text{m}$,根据表 4-5 资料,求碳的扩散激活熵。
17. 在纯金属中若存在空位浓度梯度时会引起空位扩散流,证明空位扩散系数 D_v 和自扩散系数 D_s 有如下关系: $D_v/D_s=(f_v N_v)^{-1}$ 。其中 N_v 是空位的原子浓度。
18. 银的晶内扩散系数

$$D_i=7.2 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{190\text{kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

晶界扩散系数

$$D_b=1.4 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{90\text{kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

一个多晶体,晶粒尺寸为 $2 \times 10^{-5}\text{m}$,晶界厚度为 $5 \times 10^{-10}\text{m}$,求 527°C、727°C 及 927°C 的有效扩散系数,在哪个温度下晶界扩散的贡献可以忽略?

19. 图 4-26 中单晶体银在 500°C 时自扩散系数的实测值比高温外推所得值高约 2 个数量级,可能的原因是什么? 设位错线每个原子面“包含”约 10 个原子,沿位错线的扩散系数

$$D_d=0.1 \exp\left(-\frac{82\text{kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

估计晶体的位错密度 $\rho(\text{cm}/\text{cm}^3)$ 。

20. 图 4-36 是 A-B 二元系在温度 T_1 时的摩尔吉布斯自由能-成分(摩尔分数)图。设一块 B 浓度为 x_1 的 α 相和浓度为 x_2 的 β 相焊合在一起,问在这个温度下 A 和 B 原子迁移的方向是什么? 指出到达两相平衡时两相的浓度。若原来 α 相厚度为 l_1 , β 相厚度为 l_2 ,当整块合金达到平衡后,如何在成分-自由能图上表示系统的自由能降低量? 两相界面距原来焊合面多远? (设 A 和 B 的相对原子质量分别为 A_A 和 A_B ,忽略 A 和 B 的摩尔体积的差异)。

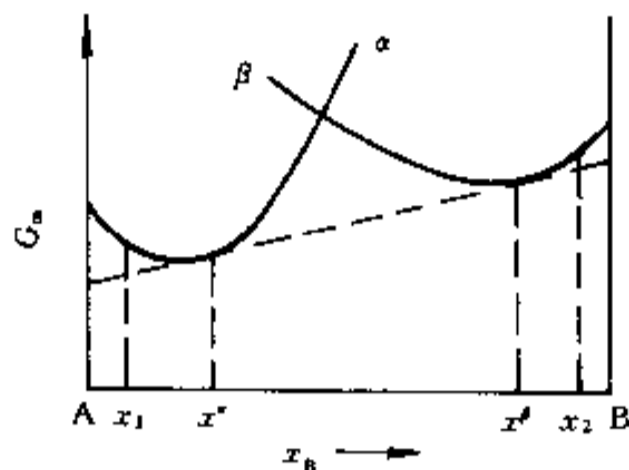


图 4-36

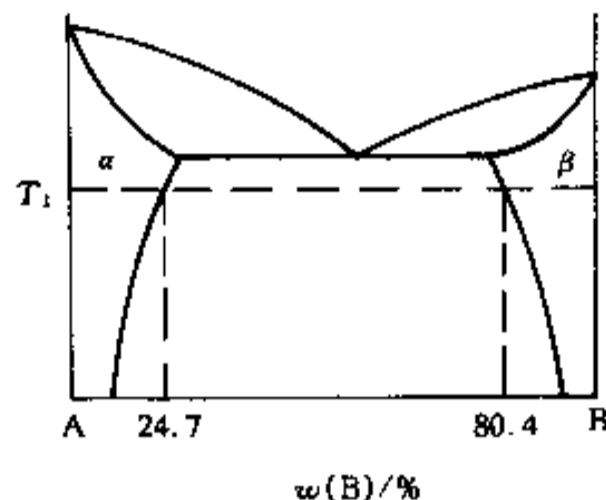


图 4-37

21. A-B 二元系如图 4-37 所示, A 和 B 组成扩散偶, 在 T_1 温度保温, 当 α 和 β 界面达到平衡后, 求界面的推移速度。设扩散系数和成分无关, 在 T_1 温度 B 原子在两相的扩散系数分别为 $D_B^{\alpha} = 7.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_B^{\beta} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

22. 用以下资料画出 $\ln D - 1/T$ 的曲线图, 假设所有误差集中在 D 上, 用最小二乘法求 D_0 和 Q 。

$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
T/K	1350	1100	950	800

附录 4- I 误差函数 $\text{erf}(\beta)$ 表 (β 值由 0 到 2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
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	0.7074	0.7112	0.7175	0.7288	0.7800	0.7861
0.8	0.7421	0.7480	0.7588	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7807	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8183	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.9991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9198	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
	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9999

附录 4- II 求钢板渗碳浓度分布例子的计算程序

```
#include <stdio.h>
#include <process.h>
/* 计算钢板扩散浓度参见数值解部分 */

float c[121][121];

void main()
{
    float l,d,t,c0,cl,cr,r;
    int m,n,i,j;
    char p[10];
    FILE * stream;

    /* l: 物件长度 (mm)
    d: 扩散系数 (mm2/s)
    t: 扩散时间 (s)
    c0: 物件内部初始浓度 (%)
    cl: 物件左边初始浓度 (%)
    cr: 物件右边初始浓度 (%)
    r: R 值
    m: 长度分割步数小于等于 120
    n: 时间步数小于等于 120
    i,j: 临时变量
    */

    printf("Please input l,d,t,m,n,c0,cl,cr/n");
    scanf("%f %f %f %d %d %f %f %f",&l,&d,&t,&m,&n,&c0,&cl,&cr);
    REINPUT:
    r=d*t*m*m/l/l/n;
    printf("R= %f\n",r);
    if (r>=0.5)
    {
        printf("R must less than 0.5,try again! \n");
        scanf("%d %d",&m,&n);
        goto REINPUT;
    }
}
```

```

for (i=0;i<=m;i++)
c[i][0]=c0;
for (j=0;j<=n;j++)
{
c[0][j]=cl;
c[m][j]=cr;
}
for (j=0;j<n;j++)
for (i=1;i<m;i++)
c[i][j+1]=(1-2*r)*c[i][j]+r*(c[i+1][j]+c[i-1][j]);
for (i=0;i<=m/2;i++)
printf("C(%2d)=%10.6f",i,c[i][n]);
printf("\ndo you want to write result to file (y/n)?");
scanf("%s",p);
if ((! strcmp(p,"y"))||(! strcmp(p,"Y")))
{
char name[200];
printf("input file name\n");
scanf("%s",name);
/* open a file for updating */
stream = fopen(name,"w");
/* write some data to the file */
for (i=0;i<=m/2;i++)
fprintf(stream,"C(%2d)=%10.6f\n",i,c[i][n]);
/* close the file */
fclose(stream);
}
}

```

5 凝固(Solidification)

凝固是人类最早使用的金属加工手段,据考证我国在商朝初期就已经制造和使用铸造青铜器,一直到生产力高度发展的当今社会,凝固技术仍在不断发展,并保持着它的魅力。几乎所有的金属及合金在成为可被人们使用的工件或器件以前都要经过凝固阶段。凝固的主要应用——铸造工艺是一种非常经济的成形方法,因为与固态相比,金属和合金在液态下的粘度比固态的约低 20 个数量级(图 5-1),液态金属可承受的剪切应力基本上等于零,因此无需象锻轧热加工时那样消耗大量能量以克服非常高的流变应力。另外,当铸造为最后一个成形工序时,凝固过程对铸件的性能影响极大,不同部位的性能有明显差异(图 5-2)。对于那些铸造不是成形最后工序的产品,凝固过程所产生的组织和缺陷对产品的性能也有重要的影响,而且,某些缺陷一旦形成便很难消除。基于对凝固规律的正确认识而发展起来的一些新工艺可以大大提高材料的性能,从而发展出一系列高新技术的材料。因此了解凝固过程进而优化凝固工艺有十分重要的意义。

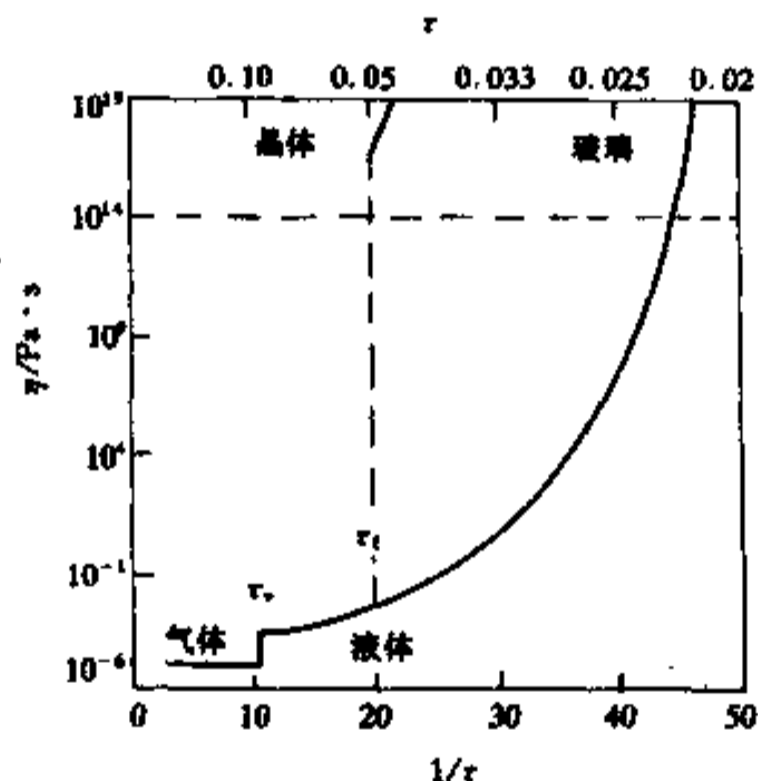


图 5-1 动力学粘度 η 与温度的关系
 τ 是约化温度,下标 f 和 v 分别表示熔点和沸点

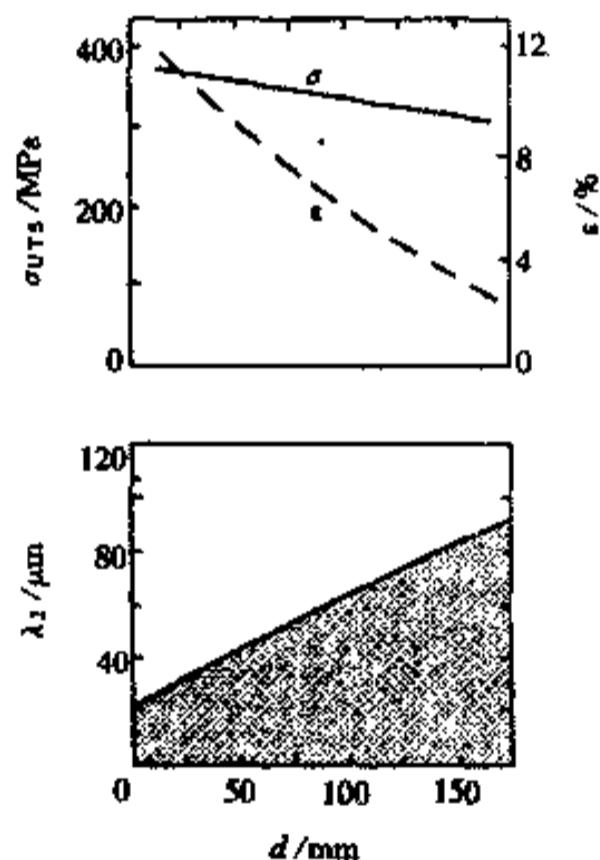


图 5-2 合金性能与铸件中的位置的关系
 σ_{UTS} 是拉伸极限强度; ϵ 是延伸率;
 d 是距铸件表面距离; λ_2 是枝晶间距

金属及合金从液态冷却的过程中,可能出现两种变化:通过结晶转变为晶体;或避开相变,由于粘度的下降,凝结为固态的非晶物质。工业实践中常见的为前者,后者必须借助于特殊的工艺技术才能实现。作为金属学课程的一部分,本章主要介绍结晶的基本理论。

实验观察表明,凝固过程是一个形核和长大的过程。图 5-3 是描述结晶过程的示意图。结晶开始时,液态金属或合金内形成一些微小的晶粒(称为晶核, Crystalline Nuclei),它们

不断长大，一直到液相完全消失为止。形核和长大过程在整个系统内是重叠交错的。凝固结束以后，一般情况下固态金属和合金是多晶体，不同的金属及合金在不同的结晶条件下所得到的晶粒的大小、形状、分布、晶体学取向、相的成分以及相对量不同，形成各种各样的组织，从而导致千差万别的性能，研究凝固过程的目的就是要深入认识凝固条件和凝固后的组织、结构及性能之间的关系。本章首先从热力学和动力学的角度介绍结晶形核和长大的基本规律，接着讨论传热、传质及液体流动对凝固过程的影响，最后应用这些理论分析铸锭组织、焊接及急速冷却条件下的凝固，并适当介绍若干新的凝固技术

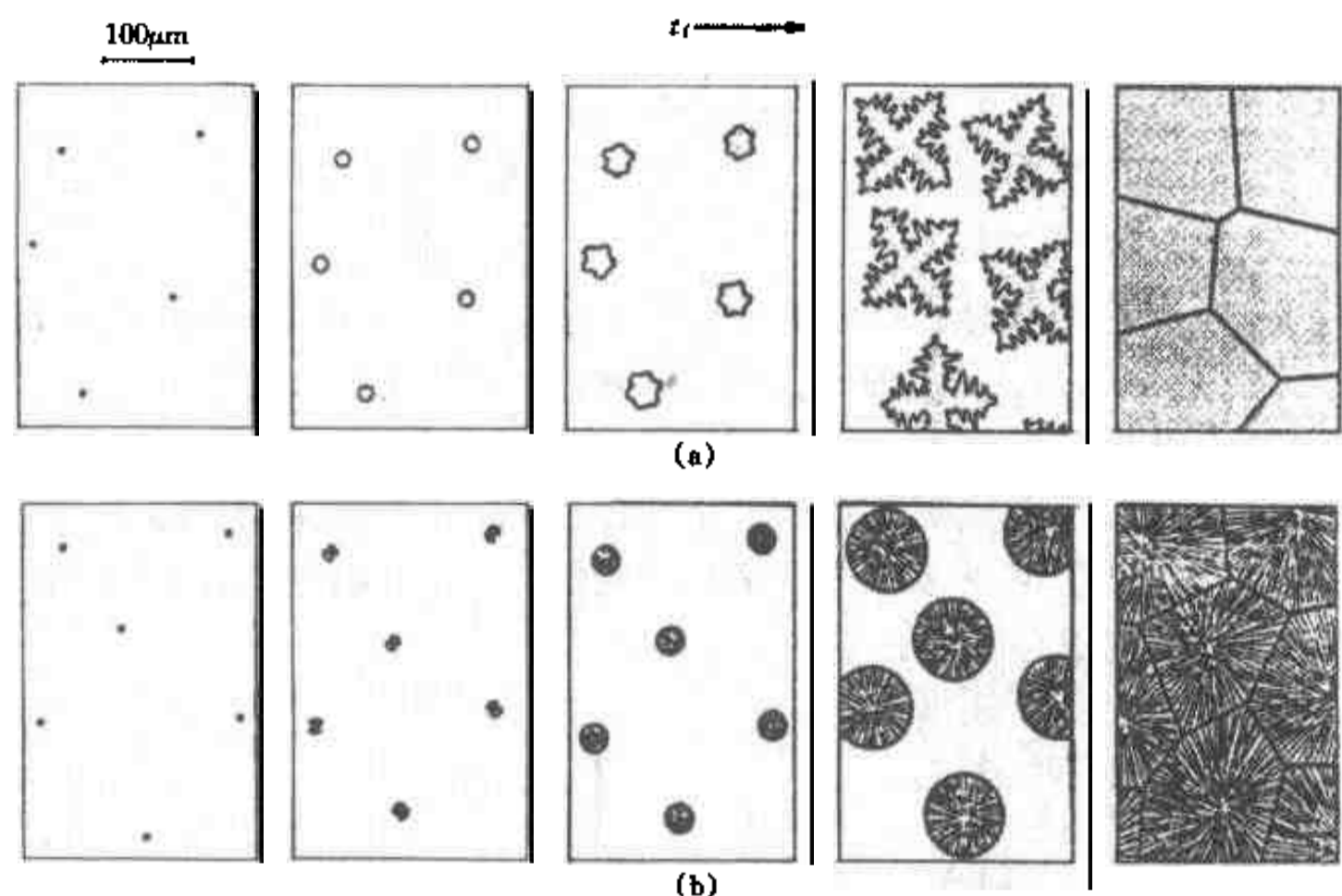


图 5-3 凝固过程示意图(t_f 为凝固时间)
(a)固溶体合金;(b)共晶合金

5.1 凝固的热力学条件

5.1.1 平衡熔点(Equilibrium Melting Temperature)

我们从讨论液相和固相的自由能曲线开始。在液相内原子的排列并不是三维有序的，其排列的规则性远比固态的差，所以液态的熵 S_L 比固态的熵 S_S 大；又因为熵为正值，所以液态的吉布斯自由能随温度变化的曲线 $G_L(T)$ 随 T 的下降速率必然大于固态的吉布斯自由能随温度变化的曲线 $G_S(T)$ 随 T 的下降速率；另一方面，在 $T=0K$ 时，吉布斯自由能的大小由焓 H 决定，因 $H_L(0) > H_S(0)$ ，即 $G_L(0) > G_S(0)$ 。液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线如在第 2 章讨论同素异构性时的密排与非密排结构的吉布斯自由能-温度曲线一样(图 2-12)，固相相当于密排结构，液相相当于非密排结构，两曲线存在交点，在交点对应的温度 T_m (在图 2-12 中交点记为 T_0) 下，液态和固态的吉布斯自由能相等， $G_L = G_S$ ，两相可以共存。 T_m 称为平衡熔点。在 T_m 温度下

$$(H_L - H_S)_m = T_m (S_L - S_S)_m \quad (5-1)$$

式中 $(H_L - H_S)_m = \Delta H_m$ 为摩尔熔化潜热(Latent Heat of Fusion)， $(S_L - S_S)_m = \Delta S_m$ 为摩尔熔化熵(Entropy of Fusion)，熔化时系统从环境吸热， ΔH_m 必大于零。上式可改为

$$(S_L - S_S)_m = \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (5-2)$$

当 $T < T_m$ 时

$$\Delta G = G_S - G_L = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \quad (5-3)$$

在温度变化不大时,近似地认为 $H_S - H_L$ 和 $S_S - S_L$ 不随温度而改变,则

$$\Delta G = -\Delta H_m + T \frac{\Delta H_m}{T_m} = -\frac{\Delta H_m}{T_m} \Delta T \quad (5-4)$$

式中 $\Delta T = T_m - T$, 称为过冷(Undercooling 或 Supercooling)度。由式(5-4)可见,只有 $\Delta T > 0$ 时,即实际温度低于平衡熔点时, ΔG 才小于零,液态向固态的相变才能自发进行。实际测得的冷却曲线表明(如图 5-4 所示),结晶开始的温度总是在平衡熔点以下,然后,伴随着凝固潜热的释放,液相的温度又会升高,这就是所谓的再辉现象,再辉的强弱与环境对系统的热提取率有关,热提取率越大,再辉越不明显。对纯金属而言,一般情况下,温度回升到 T_m 以下某一个温度,潜热释放的速率和热提取率相等,液相温度不再改变,冷却曲线上出现一个平台,直至凝固结束以后,体系的温度又继续降低(图 5-4(a))。如某环境的热提取率特别高(环境和体系的温差特别大时),则体系的温度在结晶出现以后仍会继续降低,只不过下降速率变慢(图 5-4(b))。如果热提取率特别小,也会出现潜热释放使液相温度回升到 T_m 以上导致凝固中断乃至已凝固的相发生部分重熔的现象。一般而言,因为合金的凝固在一个温度范围内发生,冷却曲线不会出现平台。

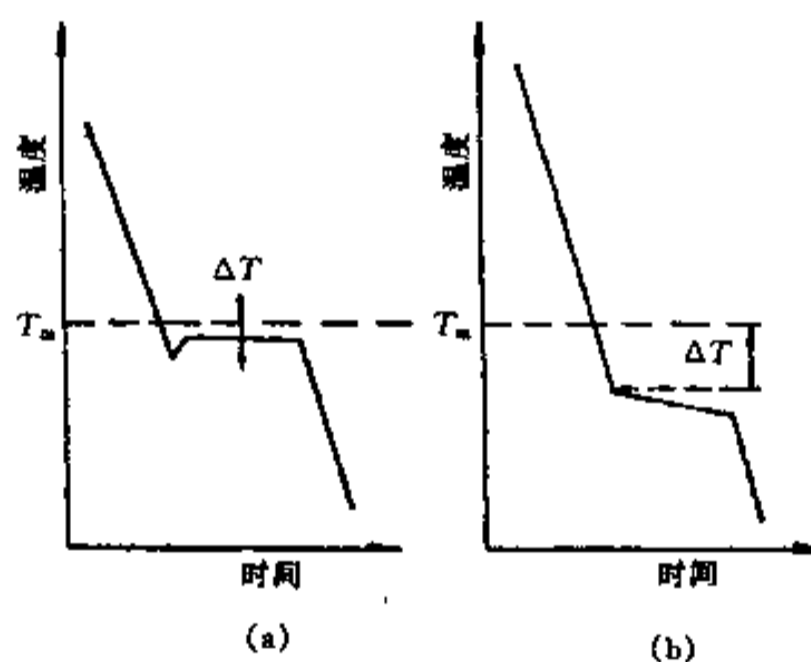


图 5-4 凝固时的冷却曲线

5.1.2 压力对熔点的影响

根据热力学理论,压力是一个自由变量,即使是单元系,压力的改变也会改变熔点。根据克拉珀龙-克劳修斯方程(见式(3-13))

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

当温度离平衡熔点不太远时,可以近似认为 $\Delta S = \Delta S_m$, 利用式(5-2),上式可写成

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{T_m \Delta V}{\Delta H_m} \quad (5-5)$$

对于一般的金属, $\Delta V < 0$, 所以,熔点随压力增加而升高。实际上由于压力变化导致熔点的改变是很小的。对多数金属, dT/dp 仅约为 $10^{-2} \text{K}/10^5 \text{Pa}$ 所以用改变压力来改变熔点的

办法没有很大实用价值。

5.1.3 曲率(Curvature)对熔点的影响

由于表面张力的作用,曲面两侧会产生压力差。设有一固态圆柱体和液相平衡,圆柱体曲率半径为 r ,取单位长度并且中心角为 2θ 的一段曲面讨论(图 5-5)。设固相和液相间比界面能(Interfacial Energy)为 γ (它的量纲和表面张力相同,为 J/m^2),则由界面张力产生的指向曲率中心的力为 $2\gamma\sin\theta$,这个力必然使曲面向曲率中心运动。如果曲面两端固定,则会使曲面逐渐变成平面。若要维持曲面的曲率,则必须有外力与之平衡。设曲面两侧存在压力差 Δp (在曲率中心一侧压力小),压力差使曲面承受的力为 $\Delta p \cdot 2r\sin\theta$ 。当两种力相当时,有

$$2\gamma\sin\theta = \Delta p 2r\sin\theta$$

由此可见,界面张力所产生的压力为

$$\Delta p = \frac{\gamma}{r} \quad (5-6)$$

对于任意一个微元曲面,若它的主曲率半径(Radius of Mean Curvature)为 r_1 和 r_2 时,按同样的道理,可得出界面张力所引起的附加压力 Δp 等于

$$\Delta p = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma \quad (5-7)$$

这一压力会导致固体的吉布斯自由能增加,摩尔吉布斯自由能的增加量 $\Delta G'$ 为

$$\Delta G' = V_s \Delta p = V_s \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma = 2\kappa \gamma V_s \quad (5-8)$$

式中 $\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ 为平均曲率; V_s 是固相摩尔体积。纯组元固-液两相平衡时,两相的吉布斯自由能差为零,即

$$\Delta H - T\Delta S + 2\kappa V_s \gamma = 0 \quad (5-9)$$

当温度和平衡熔点相差不大时,可以认为 $\Delta S = \Delta S_m$ 以及 $\Delta H = \Delta H_m$ 。同时利用式(5-2)得

$$T - T_m = - \frac{2\kappa V_s \gamma}{\Delta S_m} = - \frac{2\kappa V_s \gamma T_m}{\Delta H_m} \quad (5-10)$$

由上式可见,曲率越大(曲率半径越小),实际熔点越低。

5.2 形核(Nucleation)

如上节分析,液体过冷到平衡熔点以下就存在转变为固相的驱动力(Driving Force),原则上就会自发地凝固。如果创造合适的条件,使结晶核心(Nucleus)不依附于任何靠背自发形成,但这时形核要克服很大的势垒,使得液相会过冷到很低的温度才结晶。例如,在这种条件下液态镍要过冷到低于熔点 250K 的温度才开始结晶。但在实际场合下,装载液体的容器器壁及液体内存在的固态杂质对形核具有触发作用使形核势垒大大降低,不可能获得很大的过冷,最大过冷度仅为约 1K,低于这个温度,就不可避免地出现大量的晶核。由此看来,有

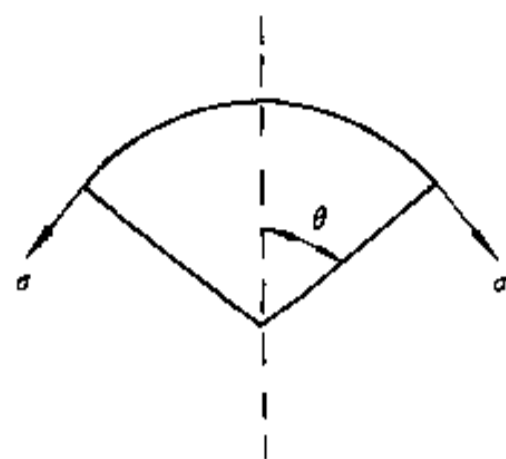


图 5-5 圆柱体的一段曲面

两种不同的形核方式,一种是新相的晶核在母相中不依附任何外来物而形成,因为它在母相各处所的形核几率都是相同的,故称**均匀形核**;另一种是新相核心依附于液体内存在的杂质或容器表面形成,相对均匀形核而言,称为**非均匀形核**。实际上,在一般的凝固过程中很难观察到均匀形核,非均匀形核往往起主要作用。尽管如此,我们还是从均匀形核开始讨论,因为均匀形核理论是形核理论的基础。

5.2.1 均匀形核(Homogeneous Nucleation)

考虑在一定过冷度 ΔT 下液相中形成一小块固相晶体,这使体系能量有两方面变化。一方面由于液相向固相的相变使体系的吉布斯自由能降低,液固两相体积吉布斯自由能之差构成了结晶的驱动力;另一方面,由于新的界面出现引起吉布斯自由能的增加成为相变的阻力。为了简单,设小晶体的形状为球形,半径为 r 。出现了这样的小晶体引起总的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (5-11)$$

式中 ΔG_v 为固/液两相单位体积吉布斯自由能的差。上式的体积项是负值,与 r^3 成正比;表面项是正值,与 r^2 成正比。因此,体系吉布斯自由能随小晶体尺寸 r 的变化会出现最大值,

如图 5-6 所示。为了求得极值条件下的 r^* ,令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$,得:

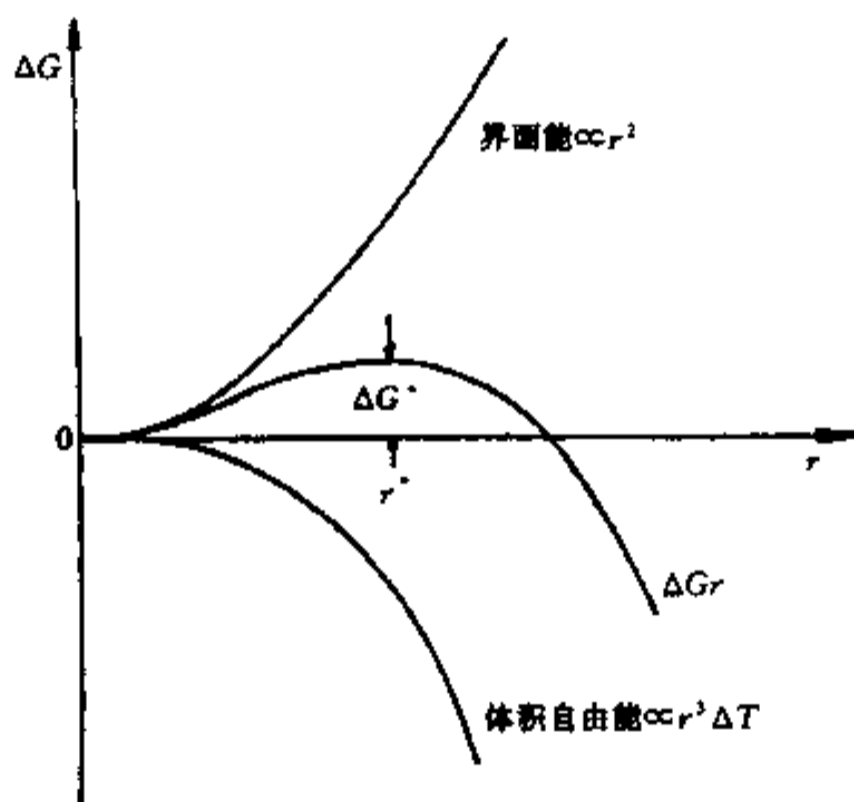


图 5-6 晶胚尺寸与吉布斯自由能 ΔG 变化的关系

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (5-12)$$

$r=r^*$ 的小晶体是一种临界状况,吉布斯自由能曲线在此处出现极大值。当 $r < r^*$ 时,如果小晶体长大会使吉布斯自由能升高,所以它倾向于重熔变回液态,这种小晶体称为**晶胚**(Embryo);当 $r > r^*$ 时,如果小晶体长大会使吉布斯自由能降低,所以它倾向于继续长大,成为实际的晶核。这样,具有 r^* 尺寸的小晶体称**临界晶核**(Critical Nucleus)。把 r^* 的表达式代入式(5-11),可得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (5-13)$$

ΔG^* 称为临界晶核形核功。将式(5-4)代入式(5-12)和(5-13),并且注意把摩尔热转换成单位体积热 $\Delta H'_m$,得临界晶核 r^* 和临界晶核形成功 ΔG^* 与过冷度间的关系

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H'_m \Delta T} \quad (5-14)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(\Delta H'_m \Delta T)^2} \quad (5-15)$$

由于临界晶核的表面积 $A^* = 4\pi(r^*)^2 = 16\pi\gamma^2/(\Delta G_v)^2$,所以 ΔG^* 又可以表达为

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}\gamma A^* \quad (5-16)$$

也就是说,均匀形核时液固两相体积吉布斯自由能之差只能补偿界面能的 2/3,余下的 1/3 表面自由能只能靠液相中能量分布的涨落提供。由此可见,在具有过冷的条件下,还需要液态的能量涨落才能使晶核的形成成为可能,从而实现结晶。

一定的过冷度对应一定的临界晶核尺寸,实际上这恰好反映了不同曲率的晶体具有不同的熔点。设和 r^* 对应的过冷度为 ΔT^* ,则对应 r^* 尺寸的晶体的熔点应为 $T_m - \Delta T^*$,这是很容易证明的。因为讨论的晶核是球状,临界晶核的平均曲率 $\kappa^* = 1/r^*$ 。把 κ^* 及式(5-14)代入式(5-10),就可以获得具有临界晶核尺寸 r^* 所对应的熔点 T_r ,

$$T_r - T_m = -\frac{2V_s \gamma T_m}{r^* \Delta H'_m} = -\frac{2V_s \gamma T_m \Delta H'_m \Delta T}{\Delta H'_m 2\gamma T_m} = -\Delta T^* \quad (5-17)$$

从另一角度看,具有半径为 r^* 的球状晶体吉布斯自由能每摩尔要比大块($r=\infty$)晶体的吉布斯自由能高 $2V_s\gamma/r^*$ (见式(5-8)),或者每单位体积高 $2\gamma/r^*$ 。尺寸为 r^* 的球状晶体的体积吉布斯自由能和液态的体积吉布斯自由能随温度变化曲线的交点(即尺寸为 r^* 球状晶体的熔点)和平衡熔点 T_m 相差恰好为 ΔT^* ,如图 5-7 所示。

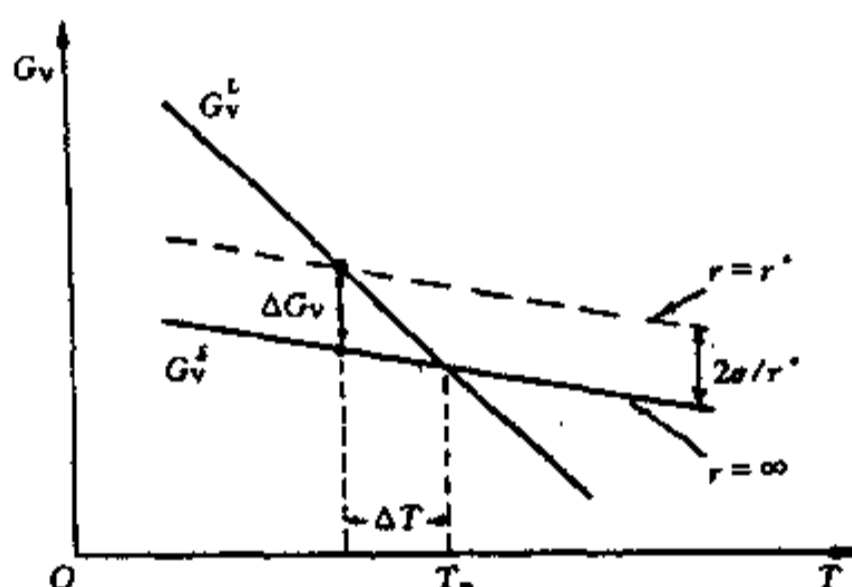


图 5-7 曲率半径为 ∞ 及曲率半径为 r^* 的固相和液相体积吉布斯自由能随温度的变化

现在探讨一下在液相中晶胚(或晶核)的来源。比起固相来说,液相中的原子排列要松散得多,它不存在长程规则排列。但在一定的温度下,由于原子(分子)的热运动,虽然在一段时间平均看,它的原子排列是完全无规的,但在某一瞬间看,则有许多的小而紧密排列的原子团(晶胚)存在。在这些小原子团内,原子排列类似于晶体。这就是晶胚(或晶核)的来源。这些原子团在空间上是此起彼伏,在时间上是时散时聚的,在固定的温度下,它们的统计分布不会改变。Turnbull 将液体处理为大小不同的小原子团组成的理想溶液。若含有 i 个原子的小原子团有 n_i 个,单个原子的数目为 n ,形成 n_i 个含 i 个原子组成的原子团的吉布斯自由能

变化 ΔG 为

$$\Delta G = n_i \Delta G_i - T \Delta S$$

式中 ΔG_i 为生成一个由 i 个原子组成的原子团的吉布斯自由能增量, ΔS 为 n_i 个原子团引起的组态熵, 对于理想溶液, 组态熵为

$$\Delta S = -k \left[n_i \ln \left(\frac{n_i}{n_i + n} \right) + n \ln \left(\frac{n}{n_i + n} \right) \right]$$

当原子集团与单个原子相混合达到平衡状态时, $\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} = 0$, 并且考虑到 $n \gg n_i$, 得

$$n_i = n \exp \left(\frac{-\Delta G_i}{kT} \right) \quad (5-18)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数, 这实际上就是玻耳兹曼分布。换言之, 出现由 i 个原子组成的原子团的概率为 $\exp(-\Delta G_i/kT)$ 。这个式子在 T_m 温度以上时, 对任何大小的原子集团都是适用的, 但在 T_m 以下温度时, 只有在 $r \leq r^*$ 的原子团才适用, 因为 $r > r^*$ 的原子团已成为稳定的固相了。事实上, 式(5-18)中的 ΔG_i 和式(5-11)中的 ΔG 相当。随着原子团尺寸的增加, 出现该尺寸原子团的概率会急剧降低。例如在 1m^3 液态铜中, 在平衡熔点时半径为 0.3nm 的原子团有 104 个, 但半径为 0.6nm 的原子团则只有 10 个。这种估计虽然是非常粗糙的, 但确实说明, 在每一个温度下存在一个最大的原子团尺寸

r_{\max} 。从仪器可观察到的角度看, 大于这个尺寸的原子团实际存在概率已小到难以观察到。 n_i 对温度也是敏感的, 当温度降低(即过冷度加大)时, ΔG_i 也减小, $\Delta G_i/kT$ 的总体是减小的, 结果使 n_i 增大。如果以同一个概率来定义 r_{\max} , 则 r_{\max} 是随温度降低而加大的。把临界晶核尺寸 r^* 随温度变化和 r_{\max} 随温度变化的曲线描绘在一起(如图 5-8 所示), 这两条曲线有一交点, 交点所对应的过冷度为 ΔT^* 。在小的过冷度(ΔT

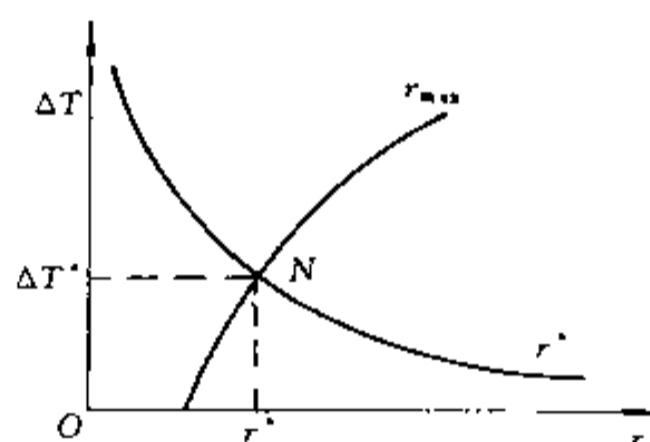


图 5-8 r^* 和 r_{\max} 随过冷度 ΔT 的变化

$< \Delta T^*$)下, r^* 比 r_{\max} 大, 实际上不可能有稳定的核存在; 当过冷度大时($\Delta T \geq \Delta T^*$), 就有足够的概率出现大于 r^* 的原子团并成长为稳定的固相晶体。所以只有在某温度下, 即过冷度大于一定值时, 才可能形核, 这个过冷度称形核临界过冷度 ΔT^* (Critical Undercooling for Nucleation), 相应的温度就是所谓形核温度。临界过冷度 ΔT^* 约为 $0.2T_m$ 。

形核率(Nucleation Rate) 定义为每单位时间单位体积内形成的核心数目, 它是描述结晶动力学的一个重要参数。形核率受两个因素控制, 一是系统中的能量涨落(Fluctuation), 即形核率取决于系统中原子集团具有超额能量为 ΔG^* 的几率, 这个几率和 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 因子成正比; 另一方面, 原子集团的形成和原子扩散能力有关, 即形核率取决于 $\exp(-Q/kT)$ 因子, 其中 Q 为扩散激活能(见第 4 章), 它基本不随温度而变化。可以把形核率 I 写成如下形式:

$$I = n_s^* \epsilon \nu_L n \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{kT} \right) \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \quad (5-19)$$

式中 n_s^* 是临界晶核表面与液体接触的原子数目(约为 100); ϵ 是原子在给定方向跳动的几率(约为 $1/6$); ν_L 是液体中原子的振动频率(约为 10^{13}); n 是单位体积中的原子数。对于上式的前一个因子, 因为 $\Delta G^* \propto 1/(\Delta T)^2$, 温度降低(ΔT 增大) $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 因子是增大的。

对于后一个因子, 温度降低 $\exp(-Q/kT)$ 是减小的, 这两个因子的共同作用使得形核率在熔点和无任何热激活温度 ($T=0K$) 之间的某一温度出现极大值。但需注意的是, 即使不存在扩散项时, I 也会出现极值, 扩散项的存在仅提高极值出现的温度。实际上, 对于金属材料来说, 由于晶体结构简单, 从液态到固态的原子重构比较容易实现, 结晶倾向十分强烈, 在到达形核温度时 (即达到临界过冷时), 形核速率就急剧升高, 如图 5-9 所示。对于玻璃和离子化合物, 晶体结构较复杂, 并且扩散激活能 Q 很高, 如冷却速度较快, 则液态可以在很大的过冷度下形核率仍小到几乎不能察觉。由于粘度随温度下降不断增加, 从而有可能得到固态的过冷的液体——非晶态材料。

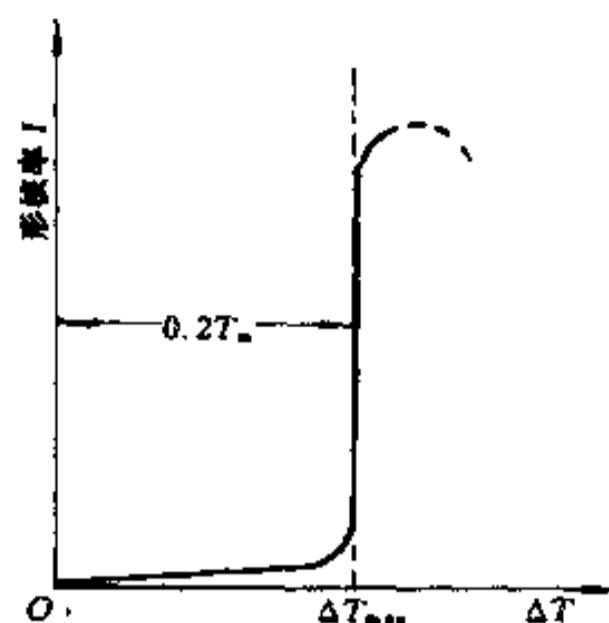


图 5-9 金属凝固的形核率和过冷度的关系

5.2.2 非均匀形核 (Heterogeneous Nucleation)

上面已谈到液体内存在的杂质及容器器壁可作为形核的基底, 当晶核和液相的固/液界面被晶核与外来固相之间的固/固界面部分取代时, 由于使核心的总界面能降低, 大大助长了形核过程。假设在模壁 M 平面上形成球冠状的 α 相晶核, 如图 5-10 所示。图中的 θ 角是固相和器壁间的浸润角, 晶核的大小取决于 α/L 界面能 $\gamma_{\alpha L}$ 、 α/M 界面能 $\gamma_{\alpha M}$ 以及 L/M 界面能 γ_{LM} 的相对大小。在核心、液体与模壁 3 相交点处, 由于表面张力的平衡, 有如下关系:

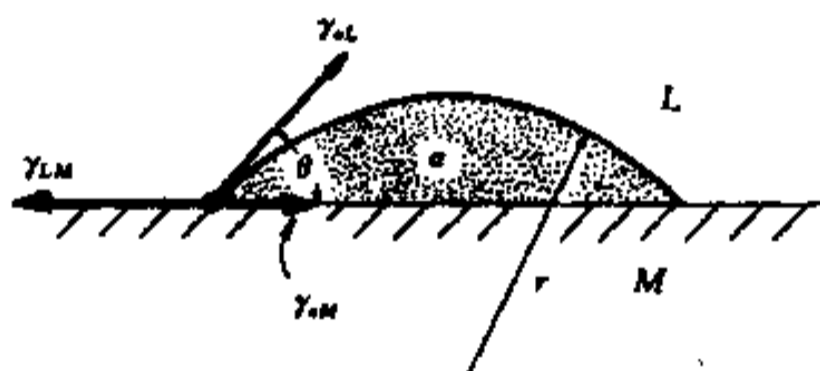


图 5-10 在平直靠背上形成球冠状的晶核

$$\gamma_{LM} = \gamma_{\alpha L} \cos \theta + \gamma_{\alpha M} \quad (5-20)$$

(注意, 上式并不是真正的平衡关系, 因为它忽略了 $\gamma_{\alpha L}$ 的垂直分量, 这将在第 7 章讨论)。形成球冠状晶胚引起总的自由能变化为

$$\Delta G = V_{\alpha} \Delta G_V + A_{\alpha L} \gamma_{\alpha L} + A_{\alpha M} (\gamma_{\alpha M} - \gamma_{LM}) \quad (5-21)$$

式中 V_{α} 为晶核体积, $A_{\alpha M}$ 和 $A_{\alpha L}$ 分别为晶胚与液相和模壁的接触面积。因为晶胚依附在模壁上, 它们的接触面积的界面能由 $\gamma_{\alpha M}$ 取代 γ_{LM} 。对于球冠形晶核, $A_{\alpha M}$ 、 $A_{\alpha L}$ 和 V_{α} 分别为

$$A_{\alpha M} = \pi R^2$$

$$A_{\alpha L} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

$$V_{\alpha} = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right)$$

其中 $R = r \sin \theta$ 。把这些表达式代回式 (5-21), 得

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad (5-22)$$

$$= \Delta G_{\text{均}} f(\theta)$$

上式右端前一个括号内的值相当于均匀形核时的能量变化 $\Delta G_{\text{均}}$, 后一个括号内的值是和浸润角 θ 有关的函数, 以 $f(\theta)$ 表示。和均匀形核相比, 非均匀形核的能量变化多了个 $f(\theta)$ 因子, 根据式 (5-12) 和式 (5-13), 不需再运算就可以直接写出非均匀形核的临界核心半径 r^* 和临界核心形成功 $\Delta G_{\text{非}}^*$

$$r^* = \frac{2\gamma_{\text{sl}}}{\Delta G_{\text{V}}}$$

$$\Delta G_{\text{非}}^* = f(\theta) \frac{16\pi\gamma_{\text{sl}}^3}{3(\Delta G_{\text{V}})^2} = f(\theta) \Delta G_{\text{均}}^* \quad (5-23)$$

应该特别注意到, 在相同的过冷度下, 非均匀形核的临界曲率半径和均匀形核临界半径是相同的。因为和浸润角有关的 $f(\theta)$ 总是小于 1 的, 所以非均匀形核的临界形核功总比均匀形核的小。图 5-11 给出 $f(\theta)$ 和 θ 的关系曲线, θ 越小, 即晶核和模壁的浸润越好, $f(\theta)$ 也越小, 模壁促发形核的作用越大。浸润的好坏取决于晶核和靠背基体间接触的结构, 如果它们的原子排列能有较好的匹配, 晶格参数接近, 则 γ_{sl} 就越小, 即浸润越好。

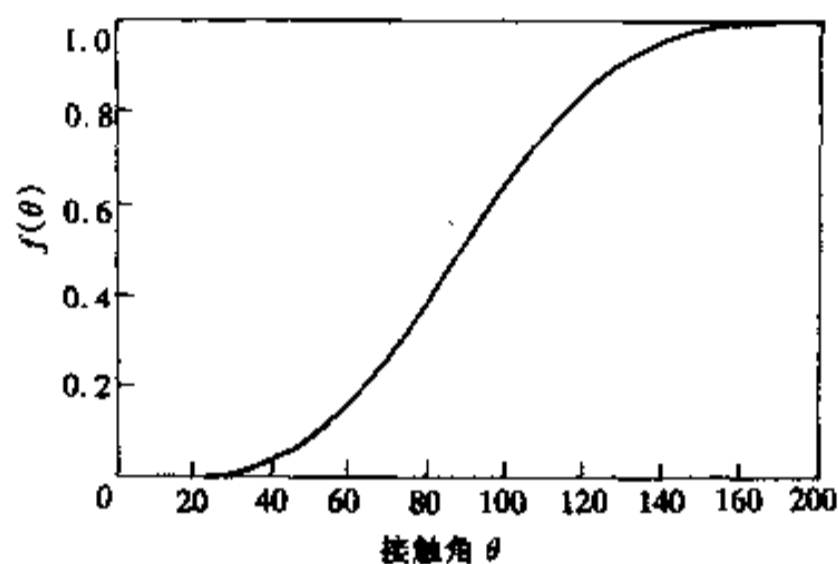


图 5-11 $f(\theta)$ 随 θ 的变化关系

若 $\theta=0^\circ$, $f(\theta)=0$, 相当于基底和晶核结构相同, $\Delta G_{\text{非}}^*=0$, 这样就不存在形核的问题, 可以直接长大, 这种长大称为外延生长。

若 $\theta=180^\circ$, $f(\theta)=1$, 晶核和基底完全不浸润, 基底不起作用。 $\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G_{\text{均}}^*$, 相当于均匀形核。

在 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 时, $f(\theta) < 1$, $\Delta G_{\text{非}}^* < \Delta G_{\text{均}}^*$ 。从图 5-11 看出, 浸润角越小, $f(\theta)$ 越小, 即形核功越小, 靠背促进形核的效能愈高。根据计算, 当 $\theta=30^\circ$ 时, $f(\theta)=0.02$; 当 $\theta=90^\circ$ 时, $f(\theta)=0.5$ 。说明即使 θ 很高, 基底对非均匀形核的作用也十分可观。

上面的讨论是假设模壁在微观上是平坦的。实际上作为靠背的基底一般是不光滑的, 现在讨论靠背基底曲率对形核的影响。很易得出, 不论是均匀形核或是非均匀形核, 临界晶核形成功与临界晶核的体积 V^* 都有如下的关系:

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* \Delta G_{\text{V}} \quad (5-24)$$

若形核的靠背不是平面, 在同一过冷度下, 即 r^* 相同情况下, 为了保持相同的浸润角, 凸曲面基底(图 5-12 中的 c)的晶核体积比平直基底(图 5-12 中的 b)的大, 从而形核功大。相反, 凹曲面基底(图 5-12 中的 a)的晶核体积比平直基体的小, 从而形核功小。所以, 凹的基底催发非均匀形核的能力更大。模壁表面上的微裂纹、小孔实质上是凹面基底的一种特殊形式, 它们对形核过程有相当重要的作用。

虽然非均匀形核的形核功比均匀形核的形核功小得多, 但还不能立即说非均匀形核的形核率一定比均匀形核的形核率高, 因为非均匀形核还取决于是否存在靠背以及靠背的多少。实际上, 在凝固时液相中都含有大量的形核靠背, 例如盛放液体的容器模壁、液体中含的

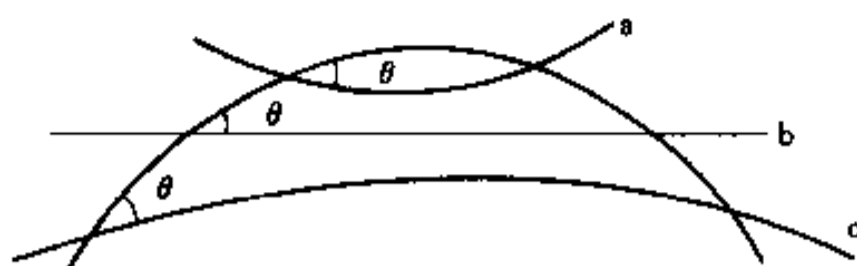


图 5-12 靠背基底的曲率不同对临界晶核体积的影响

微小固态微粒等,所以,实际的凝固过程中非均匀形核率总比均匀形核的形核率要高得多。即使 $\Delta G_{\text{非}}$ 与 $\Delta G_{\text{均}}$ 相差不很大,由于大量靠背的存在,也使非均匀形核率比均匀形核的形核率高很多。非均匀形核使临界过冷度大幅度减小,形核温度大大提高,凝固不能获得大的过冷度。特别对于金属和合金来说,除了非均匀形核外,再加上它有很大的结晶倾向,更是难以用一般的手段获得较大的过冷。

有时为了凝固后获得细小的晶粒,常常人为地在液相中加入作为形核靠背的形核剂。形核剂与结晶的固相间的界面能越低,催发形核的能力越大;形核剂越细越弥散,提供的形核靠背就越多,这样细化晶粒的效果就越好。对于铸造业,如何选择合适的形核剂是一个重要问题。

另外,有人还研究了振动对过冷液体形核的影响。用足够强的脉冲可促进过冷镍液的形核。这被认为是脉冲使液体的空穴破裂产生很高的压力,它可能达几千 MPa,这个压力显著改变液体的熔点,从而促进形核。但也有人认为振动促进成核的原因是晶粒破碎引起晶粒增殖。

5.3 晶核的长大

晶核形成后,原子必须连续地进入晶体才能使其生长。控制其生长过程的因素是:热扩散、质量扩散和界面张力。这些因素的相对重要性不仅取决于物质本身,还取决于凝固条件。这一节仅讨论原子从液相沉积到固相的动力学,其它过程以后再介绍。

5.3.1 液固界面的结构

在讨论晶核长大问题之前,有必要首先了解液/固相界面的微观结构。界面的结构不同,晶体长大时液相原子在它上面附着的难易程度也不同,从而对晶体的长大方式及长大速率有十分重要的影响。

凝固时,当 1 个原子从液相移到固相表面时,它也有可能从固相回到液相去,这种机会随原子在表面的位置不同而不同。为了说明这个问题,把原子看成是 1 个简单立方体,立方体的 6 个面表示它和近邻接触的面。原子在固/液界面的位置不同,其近邻原子数目也不相同。图 5-13 表示在界面上可以接纳原子的 4 种不同的位置,它们邻接固相原子数分别为 1、2、3 和 4。在图 5-13 中液相原子在固相界面上的 4 号位置比在 1 号位置重回到液相的概率低得多,因为 4 号位置和固相 4 个原子邻接,而 1 号位置只和 1 个固相原子邻接。换句话说,要使 1 号原子附着在晶体表面成为晶体的一部分,要有更大的驱动力,这就要求熔液有比较大的过冷度。可以设想,如果晶体的液/固界面结构不同,即如上所述的各种类型的界面位置数目不同,它们的长大方式和速率必然不同。比如说界面上的 4 号位置越多,它的生长就会越容易。

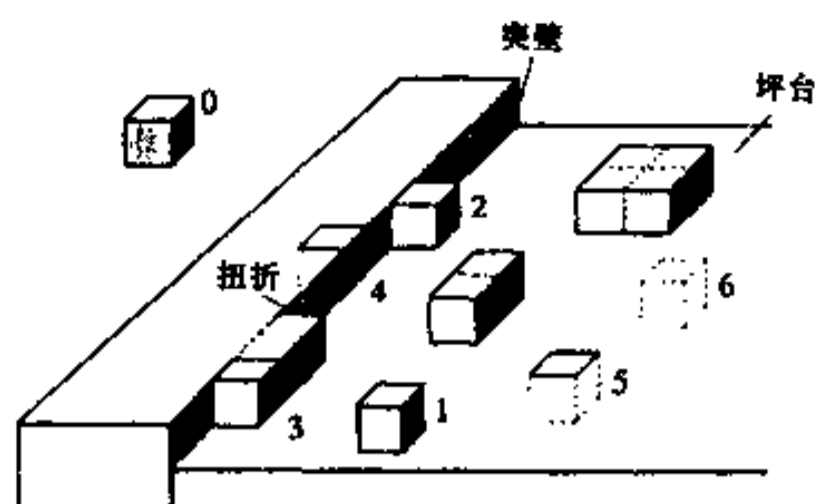


图 5-13 原子在固相界面上可能的位置

Jackson 用最近邻键模型讨论了液/固界面结构。他假设原来界面是平面,在平面上加入的原子是随机排列的。设在界面上有 n_i 个可能加入原子的位置,当加入了 n_A 个原子后,在平衡温度下引起焓的变化为 $n_i x(1-x)\xi\Delta H_m$,其中 $x=n_A/n_i$, ξ 是修正界面上平均近邻数的晶体学因子。设 ΔH_m 是平均每个原子的熔化焓; n_A 个原子在 n_i 个位置排列所引起的组态熵为 $-n_i k[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$ 。因而,引起的自由能变化 ΔG_s 为

$$\Delta G_s = n_i k T_m [\alpha x(1-x) + x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] \quad (5-25)$$

式中 $\alpha = \xi\Delta H_m/kT_m$ 。

根据上式作出不同 α 值下的 $\Delta G_s/n_i k T_m - x$ 曲线,如图 5-14 所示。可以看出,当 $\alpha \leq 2$ 时,在 $x=0.5$ 处有一个极小值。按照 Jackson 的思想,实际界面结构应使 ΔG_s 最小,在这种情况下 x 应等于 0.5,即实际界面上应有一半位置被固相原子随机占据。同样,在已连接在固相界面上的第一层原子面上也应该有一半位置被固相原子随机占据。这样,从原子尺度看,这种界面是不平整的,存在着一个约几个原子厚的过渡层,在这个过渡层内,两相不能截然分开,通常将这类界面称为粗糙(Rough)或非光滑(Non-Faceted)界面。图 5-15(b)是这种截面的原子排列模型。但需注意的是,所谓“粗糙”是就原子尺度面言的,在光学显微镜下,这种界面是平整的。当 $\alpha > 5$ 时, x 在接近 0 和 1 处出现极小值。此时界面上几乎所有的位置都被液相(x 接近 0)和固相(x 接近 1)原子占据,因此,

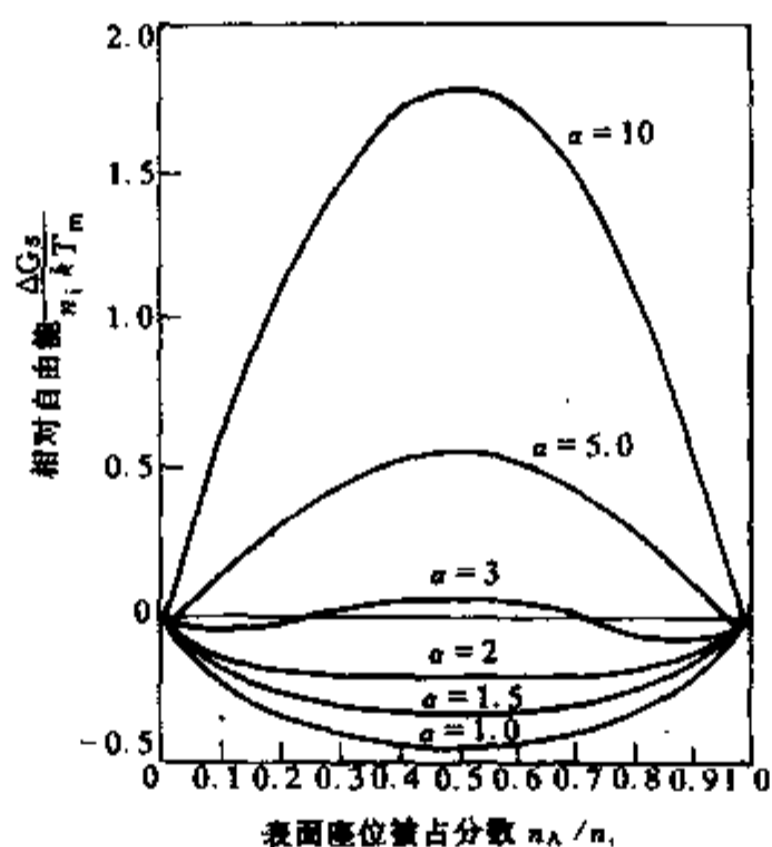


图 5-14 不同 α 值下的界面相对自由能 $\Delta G_s/n_i k T_m$ 随 n_A/n_i 的变化

从原子级尺度看,界面是光滑的,液、固两相被截然分开,这类界面称光滑(Faceted)界面。图 5-15(a)是这种界面的原子排列模型(见 7.1 节)。由于这类界面的能量和晶体学位向的关系很密切,所以往往呈坪台(Terrace,台阶状的面)的形式,以保证界面的大部分面积处于能量较低的晶体学平面上。在光学显微镜下,光滑界面是由若干个小面组成,所以也称为小面界面。当 $\alpha = 2 \sim 5$ 时,界面结构比较复杂,这里就不多介绍了。

实验证明,大多数金属和合金的液/固相界面是粗糙型的,多数无机化合物界面属光滑型的,某些类金属如 Bi、Sb、Si 的界面是这两类界面间的过渡型界面。

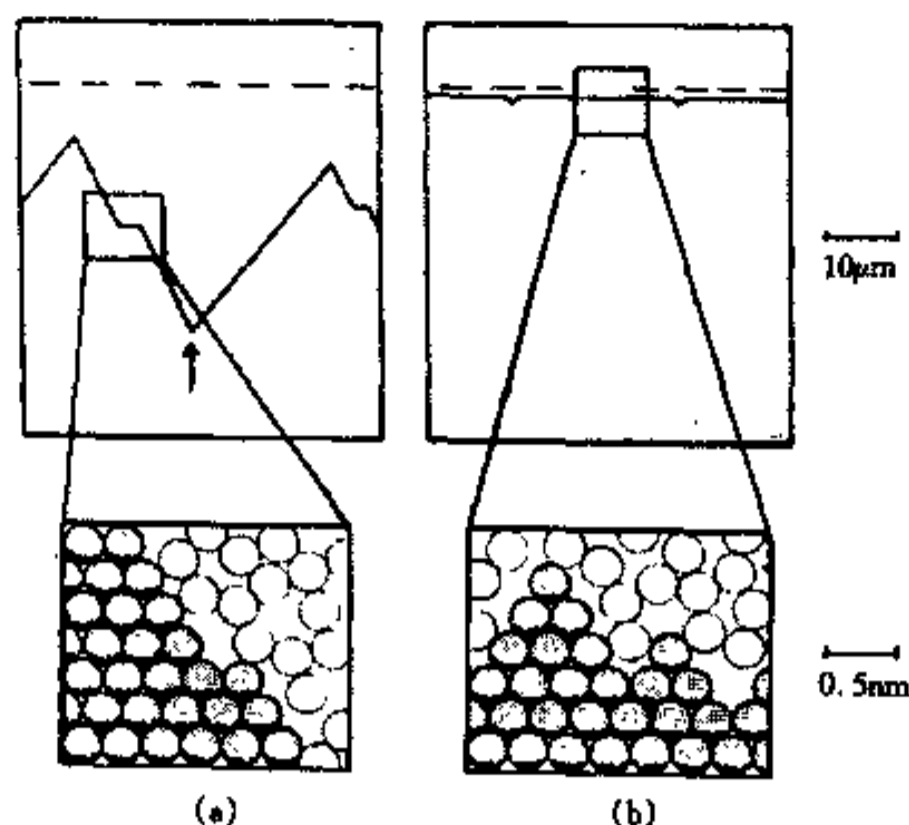


图 5-15 光滑型(a)及粗糙型(b)界面示意图

5.3.2 晶核长大机制

晶核的长大是原子从液相转移到固相的过程,这涉及热扩散、物质扩散和界面反应等基元过程。对于纯金属,只要原子从液/固界面液相一侧跳到固相一侧就可以完成物质的运输,不需要原子的长程扩散,所以,只要能维持动力学过冷,界面就可以迁移,迁移速度由界面过程所控制。这样,界面的结构对界面迁移的动力学就起决定的作用。根据液/固界面结构不同,晶核长大(界面迁移)机制有连续长大、二维形核和侧向长大、借助晶体缺陷长大等3种形式。

5.3.2.1 连续或均匀长大(Continuous or Uniform Growth)

这种长大也称正常长大,适用于粗糙型界面的长大过程。由于粗糙界面的所有空缺位置都可以有效地接纳从液相来的原子,通过原子不断地随机进入这些位置,界面即可向前推进,因此,这类长大是比较容易实现的。

界面迁移的驱动力是两相吉布斯自由能差 ΔG_{LS} 。在熔点以下,具有驱动力,原子会自发地从液相向固相迁动。但原子的扩散迁移过程还需要克服一定的能垒 ΔG_m 。图 5-16 示意地表示原子从液相一侧迁移到固相界面或相反的过程的能量变化。原子从液相迁入固相需要克服的能垒仅为 ΔG_m ,而原子从固相返回液相则需要克服的能垒为 $\Delta G_m + \Delta G_{LS}$ 。如果在液/固相平衡温度(即 $\Delta G_{LS} = 0$),原子从液相迁移到固相与原子从固相迁移回液相的几率是相同的,在存在过冷的情况下($\Delta G_{LS} \neq 0$),从液相向固相迁移的原子数才大于从固相向液相迁移的原子数,从而实现界面的宏观迁移。

由此可见,晶粒的长大同样需要一个过冷度,通常将这种过冷度称为动力学过冷。在下面的讨论可知,粗糙型界面迁移所需要的动力学过冷是很小的,一般只是几分之一度。

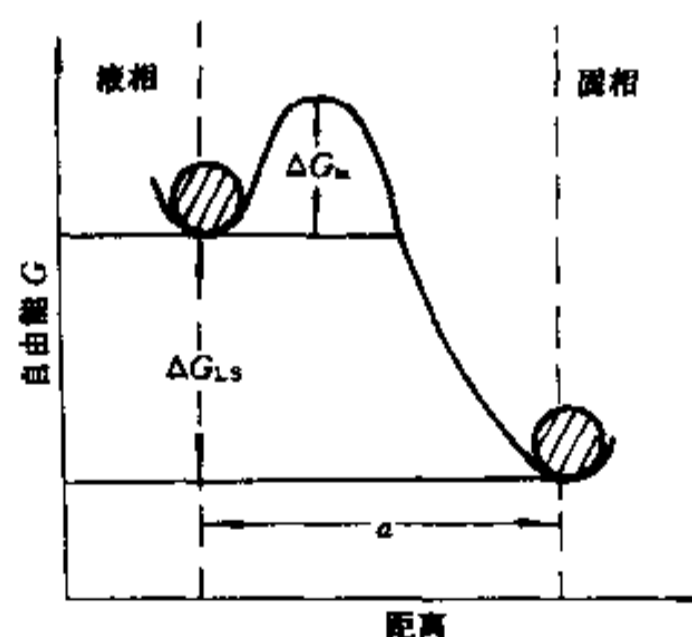


图 5-16 固液界面两侧自由能

在界面的液相一侧单位时间可以迁至单位面积固相界面的原子数为

$$P_1 n_L \nu_L \exp(-\Delta G_m/kT)$$

式中 ν_L 为液相原子振动频率; n_L 为界面的液相一侧单位面积的原子数; P_1 是界面能接纳原子的几率。同理,单位时间单位面积界面上的原子返回液相的原子数为

$$P_2 n_S \nu_S \exp[-(\Delta G_m + \Delta G_{LS})/kT]$$

其中 ν_S 、 n_S 和 P_2 的意义与上面的类似,只是把液相换成固相就可以了。在平衡熔点, $\Delta G_{LS} = 0$, 不会有净的原子流通过界面,即从液相迁到固相与从固相迁到液相的原子数相等,得 $P_2 n_S \nu_S = P_1 n_L \nu_L$ 。这样,单位时间通过单位面积从液相进入固相的净原子数为

$$J_{L \rightarrow S} = P_1 n_L \nu_L \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{kT}\right)\right]$$

设界面迁移速度为 v , 原子体积为 $\Omega (= V_m/N_A, V_m$ 为摩尔体积, N_A 为阿伏德罗常数), 则

$$v = J\Omega = \frac{P_1 n_L \nu_L V_m}{N_A} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{kT}\right)\right] \quad (5-26)$$

一般凝固的过冷度不会很大,可以认为 $\Delta G_{LS} \ll kT$, $1 - \exp(-\Delta G_{LS}/kT) \approx \Delta G_{LS}/kT$, 则

$$v = \left[\frac{P_1 n_L \nu_L V_m}{N_A kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \right] \Delta G_{LS}$$

ΔG_{LS} 是和过冷度正比的,并且,由于过冷不大时,把 $\exp(-\Delta G_m/kT)$ 粗略视为常数,则长大速度 v 也和 ΔT 成正比

$$v = \mu_1 \Delta T \quad (5-27)$$

金属的凝固多属于这种情况。有人估计 μ_1 约为 $100 \text{ cm}/(\text{s} \cdot \text{K})$ 数量级,因此界面前沿只要有很小的动力学过冷就可能获得较高的生长速率。

5.3.2.2 二维晶核的形成和长大

原子在光滑界面上的附着能力很低,若单个原子从液体附着到光滑的固体表面,很容易重新回到液体中去。但是如果原子附着在坪台的突壁(Ledge)和扭折(Kink)处(见图 5-13),则附着在固相的机会就大得多。所以,设想在界面长儿时,首先在晶体表面形成原子厚度的二维晶核(如图 5-17 所示),然后原子再附着在二维晶核所造成的突壁上,即二维晶核侧向长大,直至铺满整个原子层,然后重复这一过程,每铺满 1 层原子后,界面向前前进 1 个原子尺度。因为侧向长大的速度是很大的,所以晶核的长大速度是由二维核的形核速度所控制。和导出三维形核的形核率方法相似,导出这种情况下长大速度为

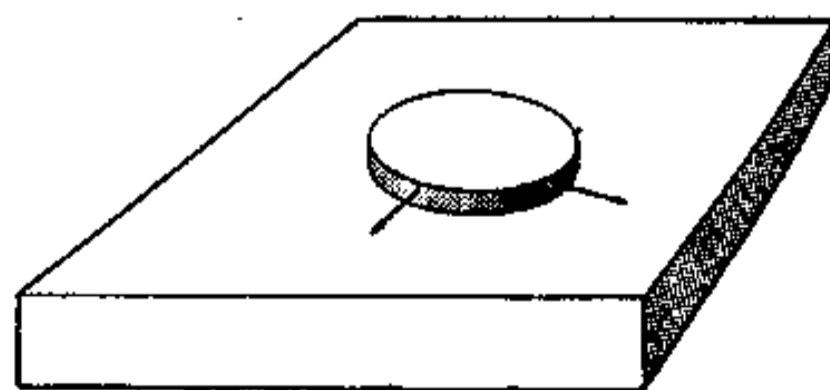


图 5-17 在光滑表面上形成的二维晶核

$$v = \mu_2 \exp(-b/\Delta T) \quad (5-28)$$

式中 μ_2, b 为常数。这种长大机制的实验数据不多。实际上,在过冷度不大时,二维晶核的临界晶核尺寸 r^* 相当大,依靠涨落来克服形核能垒(即形核功)是十分困难的,所以,要在相当大的过冷度下才可能以这种方式长大。

5.3.2.3 借助于晶体缺陷的生长

实际晶体内部存在着各种缺陷,有些缺陷可以提供某种连续长大的突壁。例如,一种称之为螺位错的线缺陷(见第6章),它在晶体表面露头就是这种突壁(如图5-18(a)所示)。螺位错在晶体表面产生螺旋的突壁,原子可以很容易进入螺旋突壁侧面,这种侧向长大永远不会使螺旋面消失,因而晶体可以不断地沿螺旋面长大。如果原子以相等速度进入突壁的各个部位,也就是说,突壁侧向各处延伸的线速度是相同的,由于突壁有一处(位错露头处)不动,所以突壁侧向各处的角速度不同,靠近位错露头处的最大,远离位错露头处的小。因此,随着生长进行,突壁发展为螺旋线状,如图5-18(b)所示。以这种方式长大的长大速度和过冷度的平方成正比

$$v = \mu_s (\Delta T)^2 \tag{5-29}$$

其中 μ_s 是一个材料常数。这种生长方式在具有光滑界面的物质凝固过程中常常被观察到。

把上面讨论的3种界面控制长大方式的长大速度和表面过冷度 ΔT 的关系综合描绘于图5-19中。从图看出,在小的过冷度下,具有光滑界面的物质是以借助螺位错方式长大的;在较大的过冷度下,是按类似与粗糙界面的连续长大的方式长大。因为过冷度小时,二维晶核不可能形成,而当过冷度大时,又易于按连续方式进行。所以,以二维形核方式长大的可能性是很小的。从定性的角度考虑,对于以小面(光滑平面)形态生长的材料,如金属间化合物

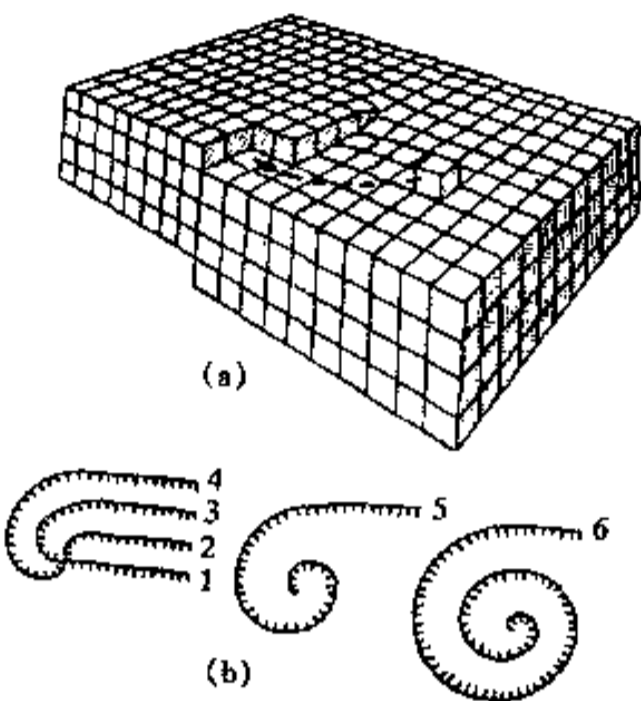


图5-18 螺旋长大
(a)在固/液界面上的螺位错露头产生的台阶,原子加入使台阶旋转;(b)随离开露头的距离加大,台阶旋转的角速度降低,突壁发展成螺旋线

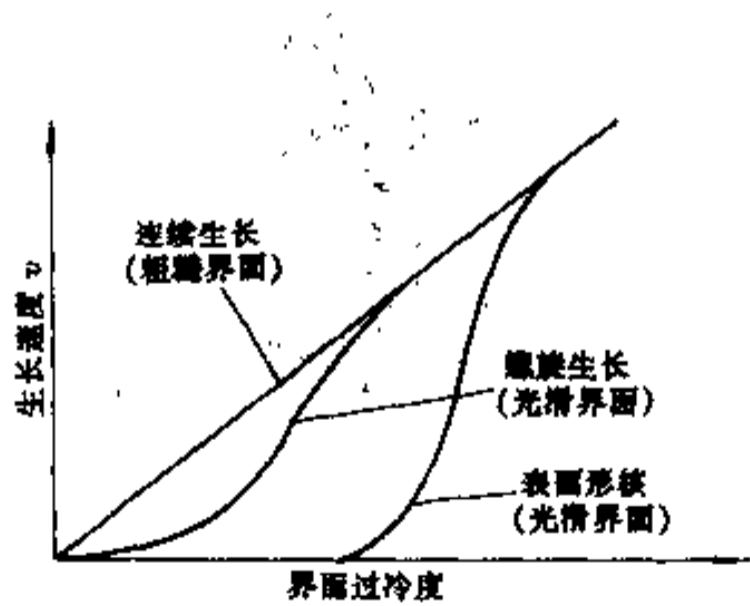


图5-19 3种典型的界面长大过程长大速度与过冷度的关系

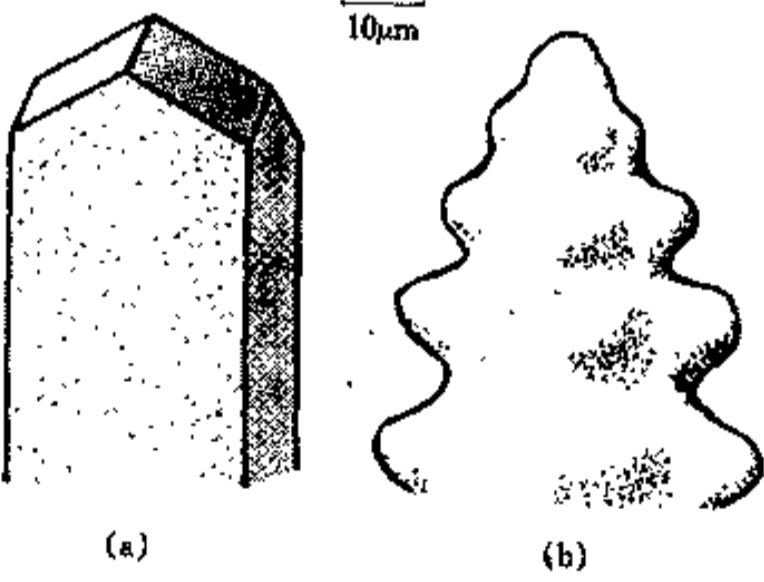


图5-20 小平面界面及粗糙型界面晶核生长形态

和矿物质,高指数界面固有的粗糙容易接纳原子,因此生长得很快,其结果,高指数界面消失,生长较慢的低指数界面成为晶体的表面。这样,表面往往是平直的或棱角形的(图 5-20(a))。对于以连续长大机制生长的材料,因为界面的粗糙特性,如果长大前沿区域有过冷,粗糙突出部分可以凸出长大,形成树枝状的形态(图 5-20(b))。

对于有成分变化的凝固过程,界面的推进除了受界面过程控制外,还受界面前沿的溶质扩散和热扩散过程所控制。溶质扩散速度比界面速度及热扩散过程速度慢得多,故界面长大速度的控制性因素为其前沿的溶质扩散;相应地,晶体的外形也主要由温度场及溶质扩散场所决定。但是,由于界面能的各向异性,晶体的生长也会存在微弱的各向异性特征,在一定条件下,会出现沿一定晶体学方向生长的树枝状晶(见第 5.7 节)。

5.4 凝固中的热输运

凝固过程总是过热液体在相对比较冷的容器(模子)内进行,过热液体降温放出的热量以及凝面放出的潜热都要通过一定的方式和途径散逸,即凝固过程伴随有热输运过程。热输运有传导(Conduction)、对流(Convection)和辐射(Radiation)3 种基本方式。过热液体在液体内通过对流把热传到表面和液相与已凝固固体的界面,传到界面的热及凝固潜热通过已凝固固体及模壁传导到模壁外侧,在模壁外侧通过模子的辐射和空气的对流把热散逸到四周。暴露的液体和已凝固固体表面也通过它们的辐射和空气对流把热散逸到四周。图 5-21(a)给出在模子中凝固时热输运及散逸的示意图。已凝固的面相和模子之间的接触不是严格贴合的,总存在气隙,所以从凝固的面体到模子的热输运是很复杂的,在固相和模子间界面的不同点的传热方式都可能不同,其中可能有传导、对流及辐射等各种方式,如图 5-21(b)示意所示。凝固过程的热输运对凝固及凝固后的组织形态有很大影响,凝面过程的热输运的详细分析很复杂,这里只讨论一些简单情况,给出一些思路。

在这一节先对 3 种基本传热方式简单回顾,然后再讨论热传导方程以及在一些特定情况下的解。

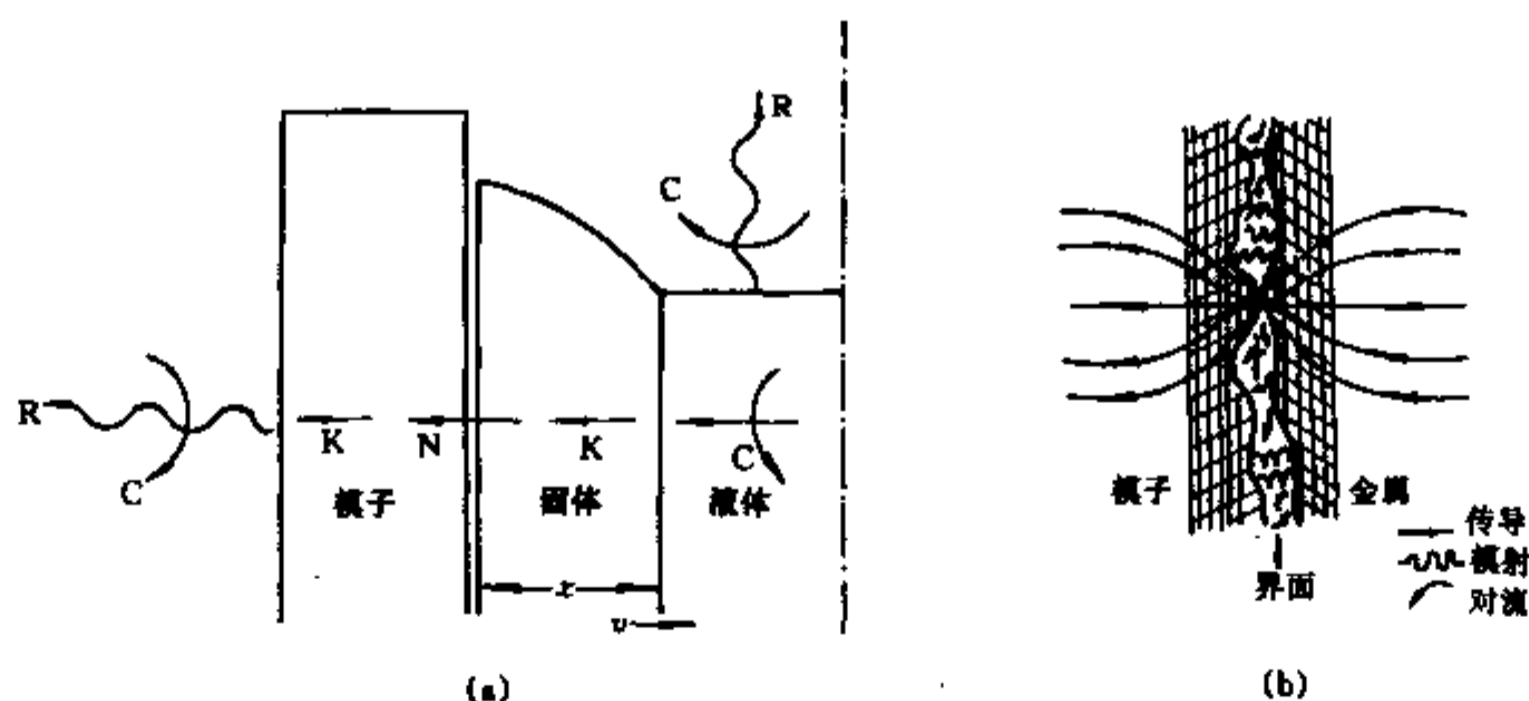


图 5-21 凝固过程的热输运

(a)在模子中凝固时热的散逸方式和途径的示意图,K 表示传导传热,C 表示对流传热,R 表示辐射传热,N 表示牛顿传热;(b)凝固体和模壁之间的传热示意图

5.4.1 传热(Heat Transfer)的三种方式

5.4.1.1 传导传热——傅立叶定律

依靠构成物质的微粒(如原子、分子、自由电子)的互相撞击从物体温度较高的区域向温度较低的区域传输热量的过程称为热传导。在实验观察的基础上,法国数学物理学家傅立叶(J. Fourier)提出了热传导定律。对于均匀的各向同性的介质,热传导定律可表达为

$$q = -\kappa \nabla T \quad (5-30)$$

式中 ∇T 为温度梯度(单位为 K/m); q 是与温度梯度的反方向上单位时间通过单位面积的热流量(单位为 W/m^2 , 其中 $W=J/s$); κ 为特定材料的热导率(Thermal Conductivity), 它是一个正的标量(单位为 $W/m \cdot K$), 式中的负号表示热流方向和梯度方向相反。热导率是一个很重要的材料性能系数, 各种工程材料的热导率相差十分悬殊, 纯金属的最大, 气体和蒸汽的最小, 非晶态的绝热材料 and 无机液体的热导率介于它们之间。下面是各类材料的典型热导率。

材 料	金 属	合 金	非金属液体	绝缘材料	气体(0.1MPa)
热导率/ $W(m \cdot K)^{-1}$	50~415	12~120	0.17~0.7	0.13~0.17	0.007~0.17

热导率随温度而变, 大多数纯金属的热导率随温度升高而减小, 而气体与绝缘材料的热导率却随温度升高而增加。

5.4.1.2 对流传热——牛顿导热定律

对流传热是液体或气体中通过循环流动使高温部分和低温部分互相混合从而使温度趋于均匀的过程。在外力作用下发生的对流称为强制对流(Forced Convection), 否则称为自然对流(Free Convection)。描述对流传热的牛顿定律为

$$Q = kA\Delta T \quad (5-31)$$

式中 Q 为单位时间对流传热热量(单位为 W); ΔT 为介质不同部分的温度差; A 为垂直于热流方向的截面面积; k 为常数, 称对流传热系数(Heat Transfer Coefficient, 单位为 $W/m^2 \cdot K$), 影响 k 的因素较复杂, k 一般用实验方法测出。

上面说过, 跨过凝固体和模子接触面的热输运是复杂的, 同样, 跨过不同介质接触界面的热输运也很复杂。它的热输运过程可能包含有接触界面间气体的对流和热传导以及介质之间的热辐射。为了处理简单, 一般把这些传热仍按对流换热的规律处理, 但此时越过界面的传热系数已不是一个严格意义的传热系数, 它没有清晰的物理意义, 只能根据具体条件测出。越过界面的传热系数的倒数 $1/k$ 称为界面热阻(Thermal Interfacial Resistance)。

5.4.1.3 辐射传热——斯忒藩-玻耳兹曼定律

辐射传热的物体以电磁波的形式向外发出的能量, 单位时间单位面积上辐射的热量数值可由下式决定:

$$Q = E\sigma T^4 \quad (5-32)$$

式中 σ 为斯忒藩-玻耳兹曼常量(Stefan-Boltzmann Constant), 等于 $5.67 \times 10^{-8} W/m^2 \cdot K^4$ 。 E 是恒小于 1 的无量纲物质常数, 称为辐射系数(Emissivity)。

在实际中往往涉及到 2 个物体之间的热辐射交换。如 2 个物体的温度分别是 T_1 和 T_2 (设 $T_1 > T_2$), 则温度为 T_2 的物体所吸收的净热量 Q 为

$$Q = F_{12} E A \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

式中 A 是物体 2 的接受面积; F_{12} 是物体 1 与物体 2 之间的角度因子。

5.4.2 热传导方程

热传导和扩散都是由物质微粒的热运动所引起的,它们遵循的规律是相似的。我们曾利用物质守恒推导出扩散方程(第 4 章);类似地,利用能量守恒按照完全相同的数学处理可得到热传导方程

$$\nabla \cdot [\kappa \nabla T] + q' = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5-33)$$

式中 q' 为内热源项(单位时间单位体积内放出的能量,单位为 W/m^3); c_p 为物体的比定压热容(单位为 $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$); ρ 为物质密度(单位 kg/m^3)。

若热导率为常数,则方程(5-33)可简化成

$$\nabla^2 T + \frac{q'}{\kappa} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5-34)$$

在无内热源的情况下进一步简化为

$$\nabla^2 T = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5-35)$$

式中的 $a = \kappa / \rho c_p$ 称为热扩散率(Thermal Diffusivity,单位为 m^2/s),在相同的温度场下,热扩散率越大,物体内热量传播得越快。在稳态条件下,即温度场不随时间变化($\partial T / \partial t = 0$)时,式(5-35)就成为简单的拉普拉斯方程

$$\nabla^2 T = 0 \quad (5-36)$$

5.4.3 凝固时界凝的热能平衡

对于纯物质,凝固发生在某一温度下,固相和液相被一个明确的移动界面所分隔。对混合物、合金及非纯材料,凝固发生在一个温度范围内,液相和完全凝固的固相被一个移动的两相区分隔。这里我们仅介绍前一种情况的一维问题,其它的问题可以参阅有关热传导的专著。

当固/液相被一个明确的界面分离时,这一界面上所需满足的基本条件为:(1)界面上相邻两相的温度相等($T_s = T_L$),通常可近似认为这个温度等于熔点 T_m ,即 $T_s = T_L = T_m$ 。(2)界面上必须满足能量平衡,即通过界面的总热流量应和凝固放出的潜热相等。如果不考虑凝固时因密度变化(相应体积变化)而造成的对流,一个平直的界面凝固移动时,通过界面的总热流量是从固相流出的热流量 q_s 和从液相流入的热流量 q_L 之差为 $q_s - q_L$,单位时间内单位界面移动所释放的潜热为 $\rho \Delta H_m (ds/dt)$ 。能量平衡得

$$-(q_s - q_L) = \rho \Delta H_m \frac{ds(t)}{dt}$$

$x = s(t)$ 为边界位置, $ds(t)/dt$ 是界面向 x 正向移动的速度,也可表达为 v_x 。等式左边的负号是因为热流的方向和界面移动方向相反而引入的。根据热传导方程式(5-30),上式变为

$$\kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - \kappa_L \frac{\partial T_L}{\partial x} = \rho \Delta H_m \frac{ds(t)}{dt} \quad (5-37)$$

式中 κ_s 和 κ_L 分别为固相和液相的热导率。上式就是界面热能平衡方程。在讨论凝固中界面推移时,除了根据特定的边界条件解热传导方程之外还必须使解满足界面的能量平衡条件。

5.4.4 凝固时热传导方程求解的简单例子

如果认为热导率不随温度改变,则热传导方程是线性的,但液/固相界面的边界条件是非线性的,不能应用叠加原理,对每一种情况必须分别予以处理,这样在多数情况下极难获得解析解,只有采用有限差分法、有限元法等数值求解。这里介绍两种简单情况的解析解。

(1)理想冷却情况。这种情况假设界面的热阻为零,温度分布完全依赖于金属内部的热传导。温度为 T_0 ($T_0 < T_m$) 的模子中注入温度为 T_1 ($T_1 > T_m$) 的过热液体,凝固从模壁开始然后向模子内部推进。设模外壁温度始终保持 T_0 不变,并认为在凝固开始的一瞬间液/固界面固相一侧温度为 T_0 ,液相一侧温度为 T_1 ,然后界面两侧的温度都跃变为 T_m ,即液/固界面处液相和固相的温度都等于 T_m 。如果以模壁处为 $x=0$, x 的正向指向模内,液/固界面的位置 $s(t)$,图 5-22 是这种冷却情况凝固时的温度分布示意图。根据式(5-35),固相热传导方程为

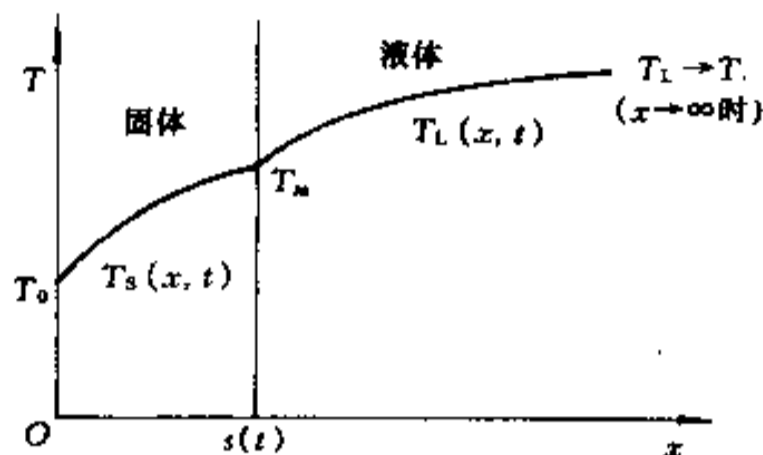


图 5-22 理想冷却凝固的液、固相温度分布及边界条件

$$\frac{\partial T_s}{\partial x^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (0 < x < s(t) \quad t > 0) \quad (5-38)$$

根据上述的边界条件,固相的热传导相当于以模外壁为边界并保持温度不变($T_s = T_0$)的半无限长传热的情况,参照半无限长扩散方程的解(第 4.2.5.3 节)得

$$T_s(x,t) = A_s + B_s \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{a_s t}} \right] \quad (5-39)$$

A_s 和 B_s 是常数。把固相的初始条件及边界条件 $T_s(0,0) = T_s(0,t) = T_0$, $T_s(s,t) = T_m$ 代入,得

$$A_s = T_0 \quad B_s = \frac{T_m - T_0}{\operatorname{erf}[s/(2\sqrt{a_s t})]} = \frac{T_m - T_0}{\operatorname{erf}[\lambda]}$$

其中 $\lambda = s/2\sqrt{a_s t}$,把 A_s 和 B_s 代回式(5-39),得

$$\frac{T_s(x,t) - T_0}{T_m - T_0} = \frac{\operatorname{erf}[x/2(\sqrt{a_s t})]}{\operatorname{erf}[\lambda]} \quad (5-40)$$

根据式(5-35),液相热传导方程为

$$\frac{\partial T_L}{\partial x^2} = \frac{1}{a_L} \frac{\partial T_L}{\partial t} \quad (s(t) < x < \infty \quad t > 0) \quad (5-41)$$

同样,根据上述的边界条件,液相的热传导相当于以固/液界面为边界并保持温度不变($T_L = T_m$)的半无限长传热的情况。参照半无限长扩散方程的解(第 4.2.5.3 节)并考虑界面位置是在改变的,得

$$T_L(x,t) = A_L + B_L \{1 - \operatorname{erf}[x/(2\sqrt{a_L t})]\} \quad (5-42)$$

A_L 和 B_L 是常数,把液相的初始条件及边界条件 $T_L(s,t)=T_m; T_L(\infty,t)=T_i$ 代入,得

$$A_L=T_i \quad B_L=\frac{T_m-T_i}{1-\operatorname{erf}[s/(2\sqrt{a_L t})]}=\frac{T_m-T_i}{1-\operatorname{erf}[\lambda\sqrt{a_S/a_L}]}$$

把 A_L 和 B_L 代回式(5-42),得

$$\frac{T_L-T_i}{T_m-T_i}=\frac{1-\operatorname{erf}[x/(2\sqrt{a_L t})]}{1-\operatorname{erf}[\lambda\sqrt{a_S/a_L}]} \quad (5-43)$$

上面获得的固相和液相的温度场方程式(5-40)和(5-43)还不是完全的解,因为其中的 λ 包含了界面位置 s ,它也是一个待求的量。为了获得完整的解,要求获得 λ 。考虑到在界面上满足能量平衡,把式(5-40)和式(5-43)代入界面能量平衡方程式(5-37),得到如下超越方程

$$\frac{\exp(-\lambda)}{\operatorname{erf}(\lambda)}+\frac{T_m-T_i}{T_m-T_0}\left(\frac{a_S}{a_L}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\kappa_L \exp[-\lambda\sqrt{a_S/a_L}]}{\kappa_S 1-\operatorname{erf}[\lambda\sqrt{a_S/a_L}]}=\frac{\lambda\Delta H_m \sqrt{\pi}}{C_{ps}(T_m-T_0)} \quad (5-44)$$

这个方程只含 λ 一个未知数,用它可以求出 λ 。但是这个方程是非显性的,需要用试探方法求解,用人工试探比较麻烦,一般利用计算机求解。一旦求出 λ 后,界面的移动速度也相应求出,同时从式(5-40)和式(5-43)可求出固相及液相的温度分布。

(2) 牛顿冷却情况。这种情况假设固相/铸模界面热阻很大,可以忽略固相和铸模内部温度梯度。铸模温度始终为 T_0 ,界面及固相的温度始终为 T_m ,液相的温度也处处为 T_m ,凝固过程中温度分布如图 5-23 所示。在这种极端情况,固相和液相的温度场已经确定,只需求出面/液相界面移动速度或界面随时间推移的位置 s 。根据界面热量平衡,凝固放出的潜热以“对流”方式传给铸模。根据牛顿冷却定律(5-31)式得

$$\rho_S \Delta H_m \frac{ds}{dt}=k(T_m-T_0) \quad (5-45)$$

将上式积分可得

$$s=\frac{k(T_m-T_0)}{\rho_S \Delta H_m} t \quad (5-46)$$

上述的两个例子是定向凝固的两种极端情况,在什么条件下可以近似使用这些结果,通常用毕渥数来衡量。毕渥数是衡量面金属内热传导和金属铸模界面传导的相对作用的参数,它定义为

$$Bi=\frac{kx}{\kappa_L} \quad (5-47)$$

式中 k 为界面对流传热系数; x 为特征尺度(定义为 $x=\text{体积}/\text{表面积}$)。分析表明, $Bi<0.1$ 时可以认为是牛顿冷却, $Bi>10$ 则可认为是理想冷却。

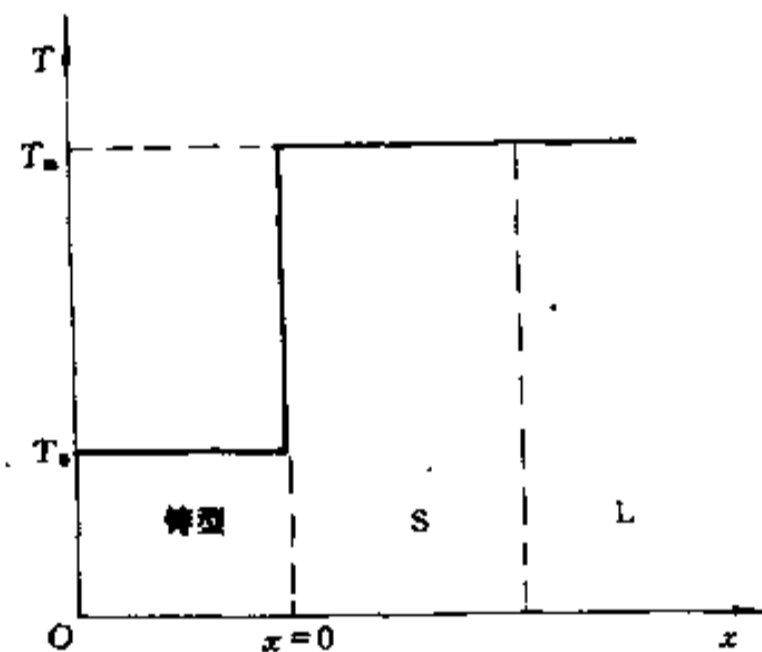


图 5-23 牛顿冷却凝固的液、固相温度分布及边界条件

5.5 单相固溶体凝固

5.5.1 平衡分配系数(Equilibrium Partition Coefficient)

固溶体凝固是在一个温度范围内进行,并且在两相区范围液相和固相的平衡成分是不同的。把固相平衡成分和液相平衡成分的比值定义为平衡分配系数 k_0 ,即

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (5-48)$$

图 5-24 表示两种不同平衡分配系数体系的相图。图 5-24(a)是 $k_0 < 1$ 的情况,图 5-24(b)是 $k_0 > 1$ 的情况。下面的讨论,如果没有特别的指出,都是讨论 $k_0 < 1$ 的情况。 $k_0 > 1$ 情况的讨论和分析方法与讨论 $k_0 < 1$ 的情况是相似的。

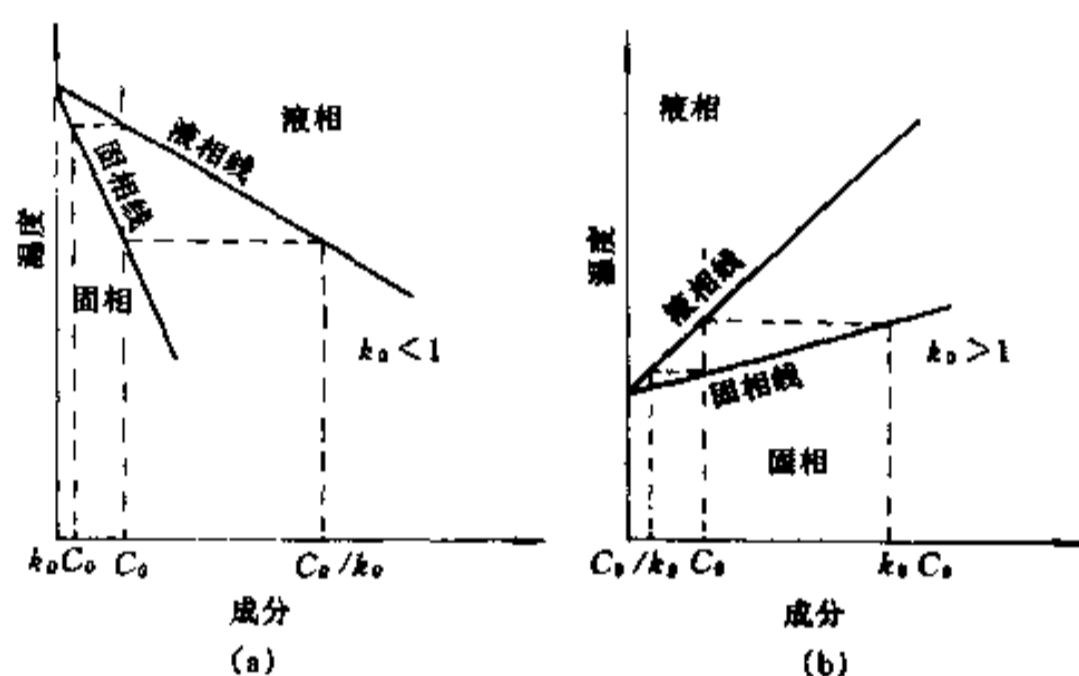


图 5-24 平衡分配系数

5.5.2 平衡凝固与非平衡凝固(Equilibrium and Nonequilibrium Solidification)

平衡凝固是指在凝固过程中固相和液相始终保持平衡成分,即冷却时固相和液相的整体成分分别沿着固相线和液相线变化。现讨论图 5-25(a)中的一个成分为 C_0 的 A-B 体系的液相凝固。液相缓慢冷却到液相线温度时开始凝固,结晶的固相成分是 k_0C_0 。冷却到 T_1 温度时固相和液相的成分分别为 α_1 和 L_1 ,用杠杆定理求得固相和液相的相对量分别是 10% 和 90%。冷却到 T_2 和 T_3 温度时也存在平衡的固相和液相,不过固相的相对量增加。冷却到达固相线温度时凝固完毕,固相的成分是系统的成分 C_0 。因为在每个温度结晶出来的固相成分不同,需要有足够的时间扩散均匀。所以,这样的凝固必须在非常慢的冷却速度下才能实现。

平衡凝固一般是很难实现的。当冷却速度稍大时,在每个温度间隔固相的溶质原子不可能扩散均匀,即固相的整体成分不可能达到平衡成分,这就是非平衡凝固。看图 5-25(b)中的一个成分为 C_0 的 A-B 体系的非平衡凝固过程。液相合金冷却到液相线以下某温度 T_1 开始结晶,结晶时设液/固界面两侧固相和液相保持局部平衡,按照相图可知,这时结晶的固相成分应为 α_1 ,界面处的液相成分为 L_1 。继续冷却,例如在 T_2 下凝固的固相成分是 α_2 。因为在固相中的溶质原子来不及扩散均匀(有时在液相中也是如此),这样,在 T_1 和 T_2 的温度间隔中固相的整体平均成分应在介乎 α_1 和 α_2 之间的某一成分,设为 α'_2 。同样,在液相中整体平均

成分也应与 L_2 有所偏离。因为原子在液相中的扩散能力要大得多,即使不考虑流动造成浓度的均匀化过程,这种偏离较之固相也要小得多。在随后的冷却过程,这种情况不断重复进行,一直到全部液相都凝固完毕为止。这样,把冷却过程每一个温度下固相和液相的整体平均成分分别连接起来,得到如图 2-25(b)相图中的偏离平衡固相线和平衡液相线的两条虚线。冷却速度越高,这种偏离越大。根据杠杆定则可以发现,在同一温度下,非平衡凝固的固相量比平衡凝固的固相量少;另外,非平衡凝固完全凝固的温度比平衡凝固完全凝固的温度低。

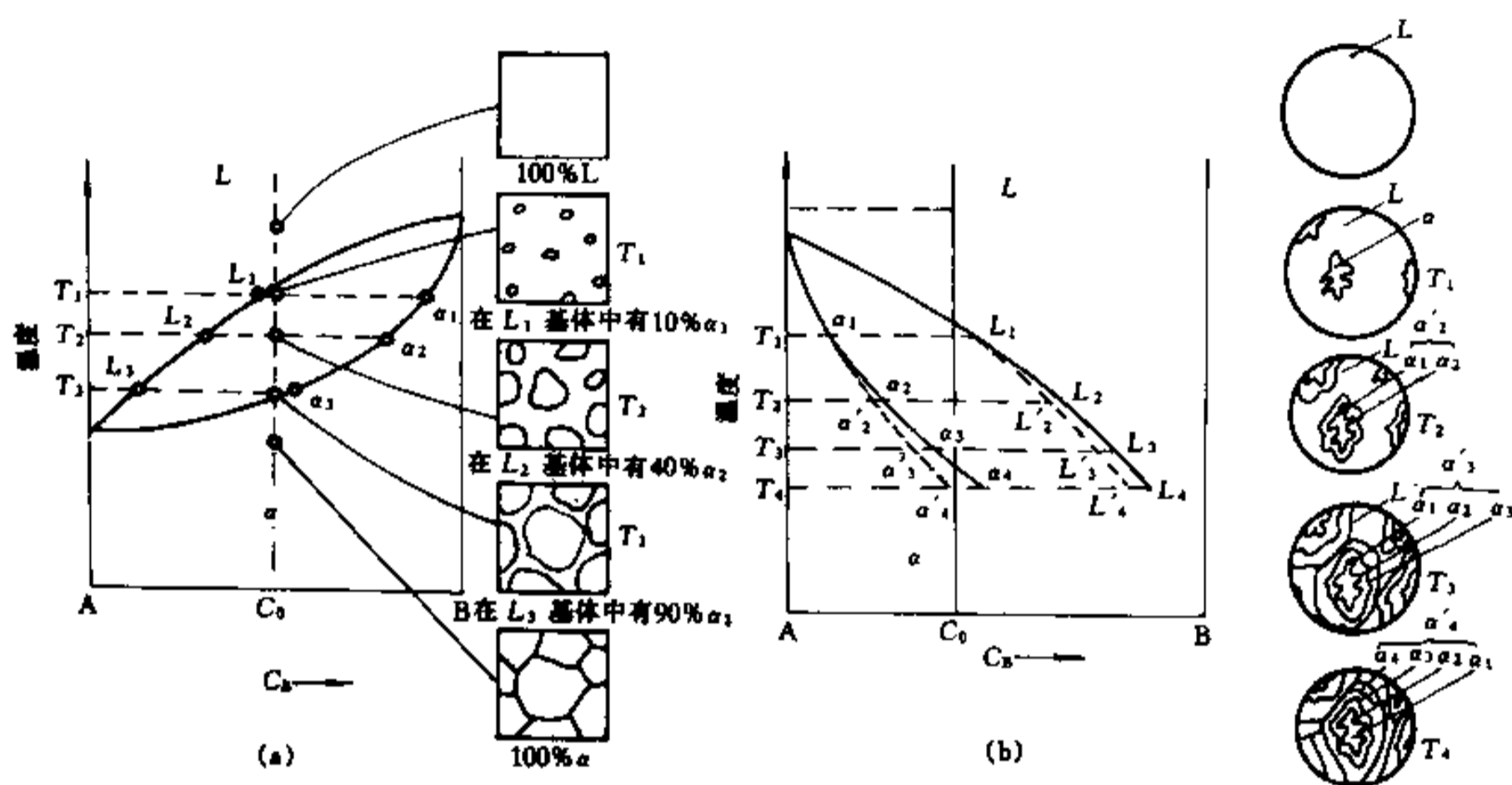


图 5-25 固溶体凝固的示意图
(a)平衡凝固;(b)非平衡凝固

由于固体中没有扩散均匀,所以在—个晶粒内从开始结晶的心部到晶粒外边缘的成分是变化的。图 5-25(b)右侧示意描述了凝固过程以及在晶粒内的成分不均匀分布。成分的不均匀分布称偏析(Segregation)。因为合金结晶通常按树枝状长大(见 5.6 节),这种成分不均匀分布是树枝状的,同时不均匀分布的尺度只是一个晶粒的大小,所以称这种偏析为树枝状显微偏析(Dendritic Microsegregation)或晶内偏析。具有这种偏析的凝固体,由于其内部成分不均匀,经浸蚀后各处的浸蚀程度不会相同,在光学显微镜下会显现出树枝状的形态。图 5-26 是 $x(\text{Cu}) = 25\%$ 的 Ni-Cu 合金快冷凝固后的组织,显示出凝固后的树枝偏析。凝固的这种偏析不是平衡态,如果把具有偏析的合金加热到高温,并保温足够时间,成分会重新均匀化。

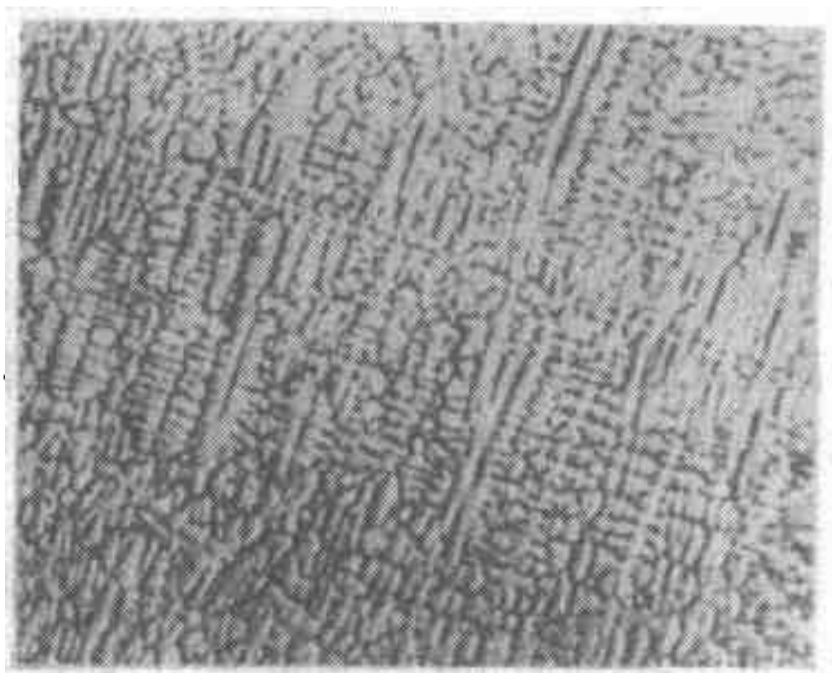


图 5-26 $x(\text{Cu}) = 25\%$ 的 Ni-Cu 合金
凝固的树枝状偏析, $\times 10$

5.5.3 界面前沿的溶质原子再分布

从上面的讨论可知,溶质原子在凝固过程发生再分布,凝固时溶质原子在液相(特别在界面的前沿)富集,降低了凝固点,再由于热消散的结果,在液相中存在温度梯度,结果会出现所谓的组分过冷,导致面/液界面的不稳定,从而凝固对组织形貌有重大的影响(见 5.6 节)。另外溶质原子在凝固过程的再分布还会使凝固后的合金出现偏析,偏析对合金的性能亦有重要影响。因此有必要深入地讨论凝固过程中溶质的再分配。

为了研究方便,讨论平直界面前沿的溶质原子再分布。考虑 1 个水平放置的圆棒状合金熔体,如图 5-27 所示,凝固从一端开始,逐渐向液相推进,这时宏观界面是平整的。为了讨论简单,作如下的假设:

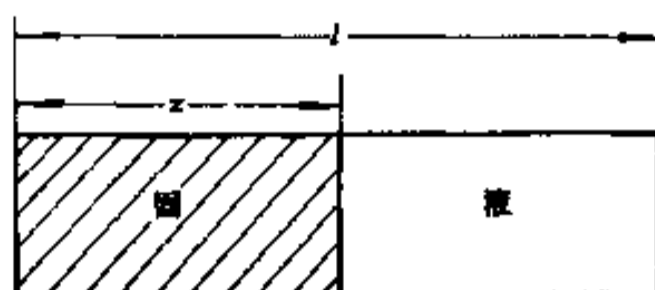


图 5-27 水平放置的棒状合金从一端开始顺序凝固

(1)晶体长大时界面始终处于局部平衡状态,即界面两侧的浓度符合相应界面温度下相图所给出的平衡浓度。

(2)没有过冷,也不考虑长大时的动力学过冷。

(3)界面的推移由其前沿的溶质扩散所控制。

(4)一般情况下,由于溶质在液体内的扩散系数(约为 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)比固体内的(约为 $10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$)大几个数量级,因此忽略固相内的扩散。

(5)相图中的液、固相线均近似为直线。即平衡分配系数不随温度变化。

下面讨论几种不同的情况。

5.5.3.1 液相溶质完全均匀混合的情况

这种情况显然是非平衡凝固中最简单的情况。实践证明,在相当多的情况下,可以近似按照这一情况处理。设凝固体积分数为 $f_s (=z/l, \text{见图 5-27})$ 时有 df_s 的面相形成,设界面两侧固相成分为 C_s ,液相为 C_L ,由溶质守恒可知,形成微量固相 df_s 所排出的溶质原子量 $(C_L - C_s)df_s$ 应等于液相内溶质原子量的变化 $(1 - f_s)dC_L$

$$(C_L - C_s)df_s = (1 - f_s)dC_L \quad (5-49)$$

对上式整理,并且用 $C_s = k_0 C_L$ 关系,得

$$\frac{df_s}{1 - f_s} = \frac{dC_L}{C_L(1 - k_0)}$$

上式两边积分,并因为 $f_s = 0$ 时 $C_L = C_0$,得

$$(k_0 - 1)\ln(1 - f_s) = \ln\left(\frac{C_L}{C_0}\right)$$

即

$$\left. \begin{aligned} C_L &= C_0 f_L^{(k_0-1)} \\ C_s &= k_0 C_0 (1 - f_s)^{(k_0-1)} \end{aligned} \right\} \quad (5-50)$$

式中 $f_L = 1 - f_s$ 为液相的体积分数。

式(5-50)称为非平衡杠杆规则(Non-Equilibrium Lever Rule)或 Scheil 方程。不难看出,如 $k_0 < 1$,随着凝固的进行, f_L 越来越少,固相及液相溶质浓度越来越高。看图 5-28(a)的 A-B 合金系的 C_0 成分的合金凝固的例子。合金液体自一端冷却,在 T_1 温度开始凝固,此时生成的固相成分为 $k_0 C_0$,由于固相把溶质原子排到液相,液相成分比 C_0 高,如图 5-28(b)所示。随着温度下降,凝固的固相成分比开始凝固时的高,同时液相富集的溶质原子越多,如图

5-28(c)所示。当温度下降到共晶温度 T_E 时,界面上固相浓度达到固溶体最大溶解度的浓度 C_{max} ,而所余下液相浓度却达到共晶成分 C_E ,这部分液相最后凝固为共晶,如图 5-28(d)所示。凝面后固相的浓度分布是和式(5-50)描述的相符。

5.5.3.2 液相无对流,溶质原子仅借液相中的扩散重新分布

如果没有搅拌和对流,液相内只能靠扩散进行成分均匀化。我们仍以图 5-28(a)中的 C_0 成分合金凝固为例来讨论。开始凝固时固相的溶质浓度必为 $k_0 C_0$,继续冷却,界面前沿的液相浓度必然高于 C_0 ,由于没有搅拌和对流,液相中离界面较远的地方仍然保持原始成分 C_0 ,这样在界面前沿就出现了浓度梯度,如图 5-29(a)所示。扩散使得界面前沿的浓度场发生变化,变化量为 $D_L d^2 C / dx^2$;另外,凝固时界面向前推进排出溶质原子,使界面前沿浓度场的浓度增加,增加量为 $R dC / dx$,其中 R 是界面推移速度。结果,界面前沿的浓度场随时间改变的微分方程为

$$\frac{dC}{dt} = D_L \frac{d^2 C}{dx^2} + R \frac{dC}{dx} \quad (5-51)$$

现在我们来分析凝固过程。凝固时固相的溶质浓度比 C_0 低,使得界面前沿有溶质的堆积,因为质量守恒,图 5-29(a)中固相和液相的阴影部分面积应相等。溶质的堆积在界面前建立了浓度梯度,导致溶质原子向液相远处扩散。界面的不断推进,堆积的溶质越多,浓度梯度越大,扩散越快。当界面温度达到如图 5-28(a)所表达的 T_3 温度时,界面推进所排出的溶质量等于液相中溶质扩散走的量,此时,界面前沿的浓度场不再随时间改变,即 $dC/dt=0$,凝固便进入平稳态。在进入平稳态之前是一个过渡阶段,称起始瞬态,求解这阶段的液相和固相的浓度场比较复杂。在平稳态下,液相溶质浓度场的微分方程变为

$$D_L \frac{d^2 C}{dx^2} + R \frac{dC}{dx} = 0 \quad (5-52)$$

这个平稳态的方程是常系数线性常微分方程,利用其特征代数方程求根,然后得出它的通解。再根据现在的边界条件 $C_L(0, t) = C_0/k_0$, $C_L(\infty, t) = C_0$ 得出解为

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D_L}\right) \right] \quad (5-53)$$

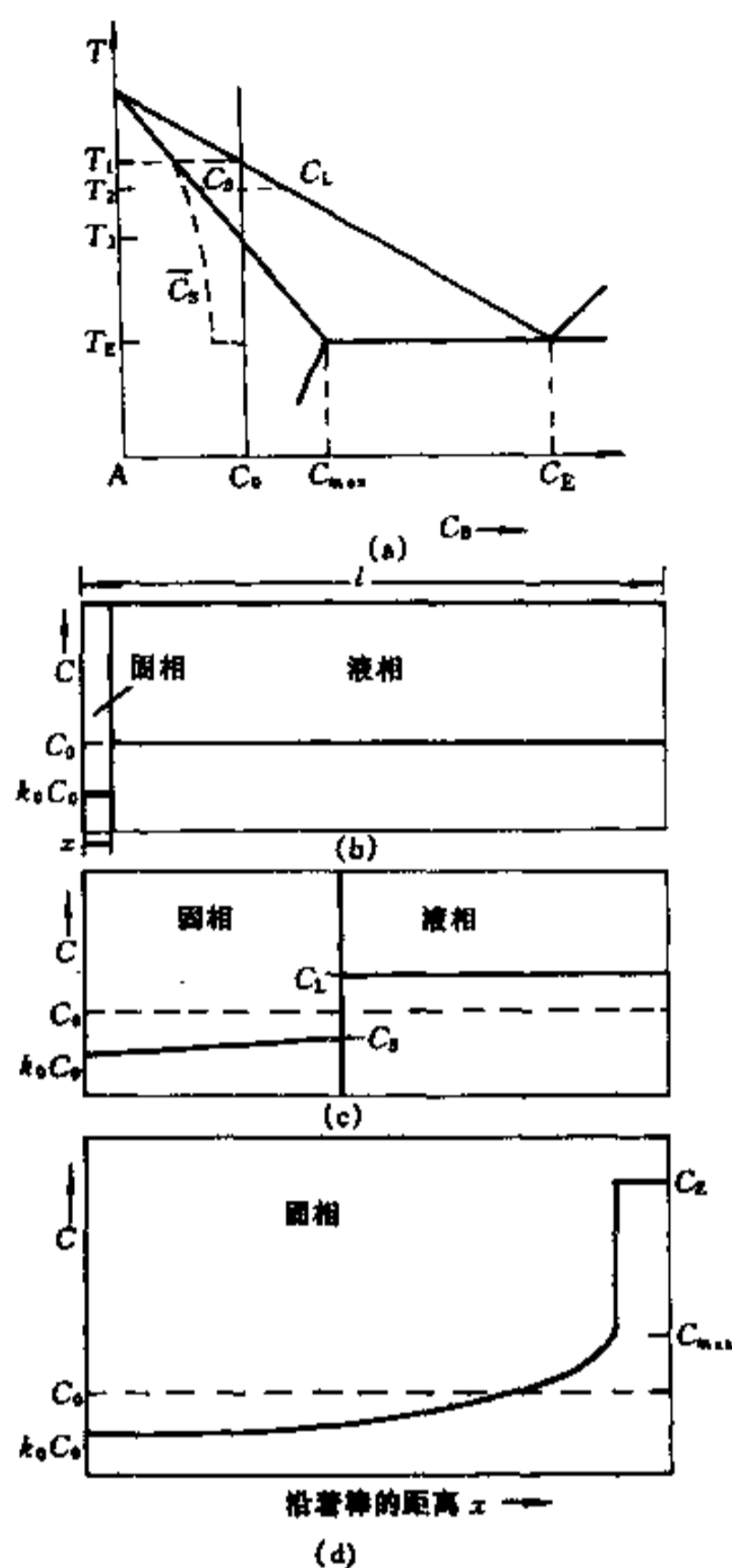


图 5-28 成分为 C_0 的合金从一端顺序凝固
界面是平面,假设固相完全不扩散而液相均匀混合;
(a)相图虚线是凝固过程固相浓度;(b)在稍低于
 T_1 时;(c)在 T_2 及(d)在 T_E 和稍低于
 T_E 温度的成分分布

图 5-29(b)是在平稳态下浓度分布的情况。从图中看出,从界面到成分为 C_0 处是溶质原子富集层。当 $x = D_L/R$ 时, $(C_L - C_0)$ 值降到最大值 $C_0(1 - k_0)/k_0$ 的 $1/e$, 把这个距离称特征距离。当液/固相界面离凝固器终端的距离小于 D_L/R 时, 终端的浓度就不再是 C_0 , 显然这时式(5-53)也就不再适用。这个最后的阶段称最终瞬态。和 5.5.3.1 节讨论的第一种情况一样, 如界面的浓度高于共晶成分, 在共晶温度下就会析出共晶体。

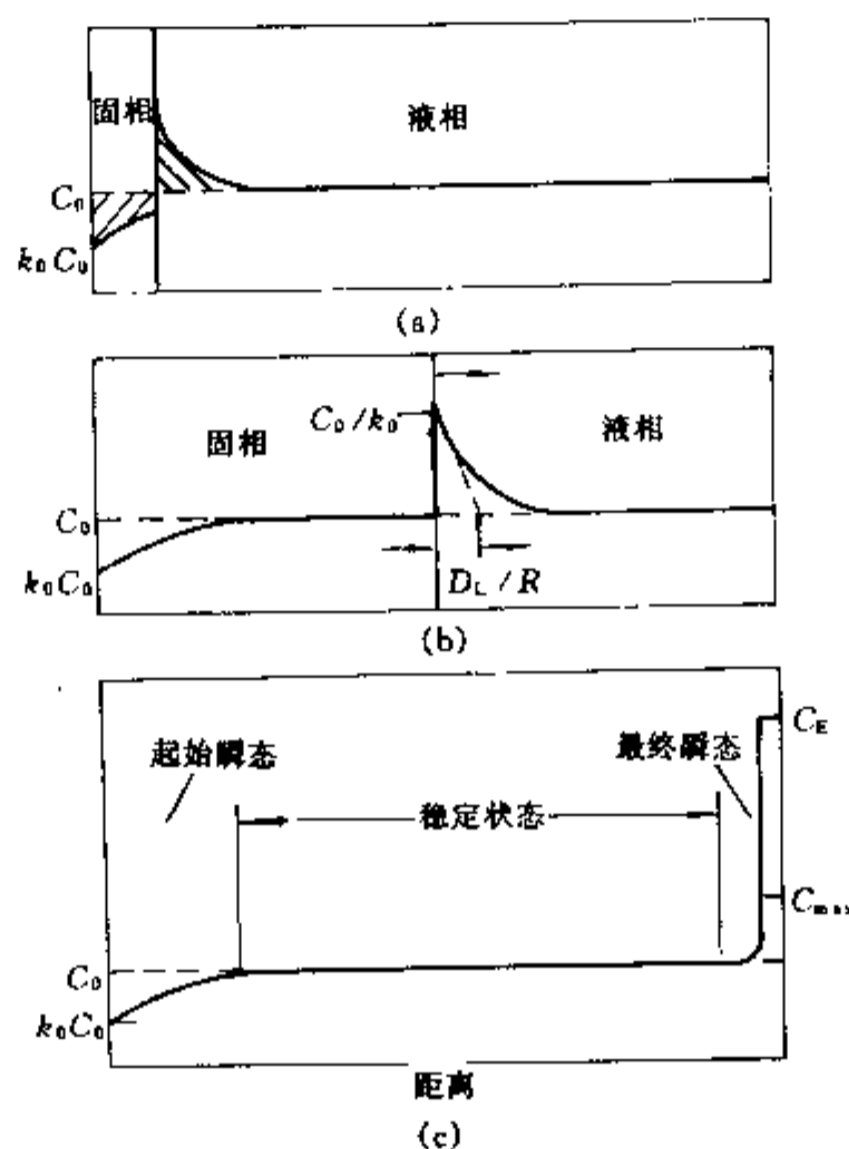


图 5-29 图 5-28(a)中的成分为 C_0 的合金从一端顺序凝固

界面为平面, 假设固相中完全不扩散, 液相中无搅拌, 仅有扩散;

(a) 界面温度稍低于熔点 T_1 时的成分分布; (b) 在 T_2 温度下稳态凝固;

(c) 在 T_E 及 T_F 温度以下的成分分布

由式(5-53)可知, 界面前沿的浓度分布的主要参量为 k_0 、 R 及 D_L , 加大界面移动速度和减小扩散系数的作用相似, 都使界面前沿液相的浓度分布变陡。图 5-30 给出 R 、 D_L 和 k_0 对液相中浓度分布的影响。

5.5.3.3 对流对界面前沿浓度分布的作用

实际生产中, 要使液相完全混合需要强烈的搅拌, 这难以实现, 但对流的作用总是或多或少地存在, 它可能由液相中各部分温度差异而造成(自然对流), 也可能由某些人为因素引起搅拌(强制对流)。此时, 物质的宏观输运由对流和扩散两个过程造成, 精确描述这种情况的浓度分布是极其困难的。但是不管对流如何强烈, 对流作用在液/面界面总会受到一定的阻碍, 在界面前沿会有一个很薄的平行于界面的层流, 其中流体的运动方向平行于界面, 因此这种层流不可能导致垂直于界面的物质输运, 也就是说在这一薄层内, 仅能依靠扩散进行物质输运, 这一薄层又称为扩散边界层, 以 δ 表示它的厚度。基于这一事实, 可以将界面前沿的液体分为扩散边界层和扩散边界层以外两个部分。在边界层内, 成分的均匀依靠扩散实现; 在扩散边界层以外, 由于对流使成分得以保持均匀。

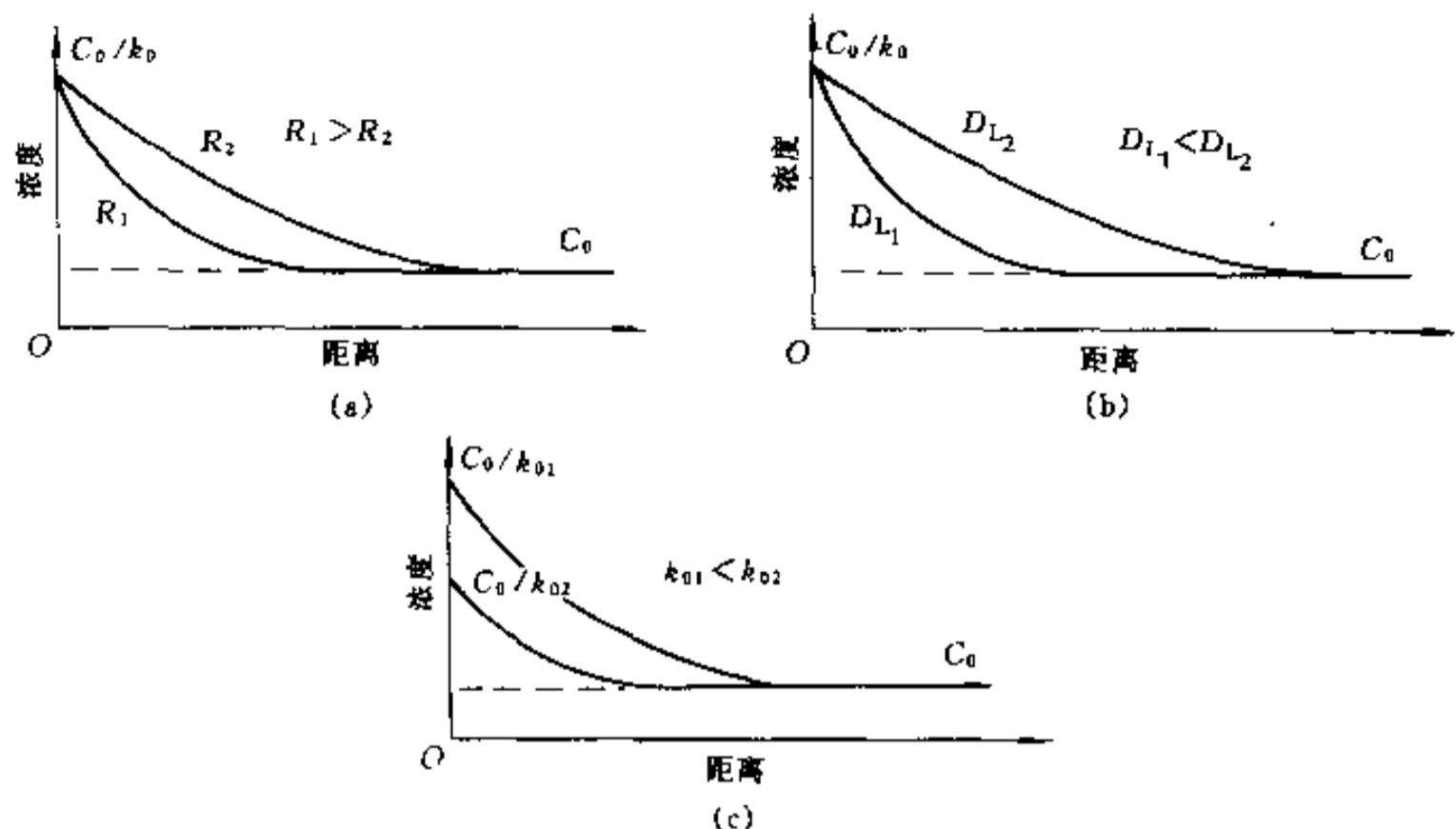


图 5-30 凝固速度 R (a)、扩散系数 D_L (b) 和平衡分配系数 k_0 (c)

对平稳态凝固界面前沿浓度的影响

和上一节讨论的情况相同,在平稳态阶段,界面前沿的浓度分布必满足式(5-52)的微分方程。因为扩散边界层外存在对流,界面处的液相浓度必然低于无对流的情况,设为 C_L^* ,相应界面的固相成分 $C_S^* = k_0 C_L^*$ 。另外,如液相容积很大,扩散边界层外的浓度实际上不受凝固的影响,即 $x = \delta$ 时 $C_L = C_0$ 。这样,问题的边界条件是: $C_L(0, t) = C_L^*$, $C_L(\delta, t) = C_0$ 。方程的解为

$$\frac{C_L - C_0}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp[-Rx/D_L]}{1 - \exp[-R\delta/D_L]} \quad (5-54)$$

上式还不算是一个真正的解,因为 C_L^* 还是一个未知量。当 $\delta \rightarrow \infty$ 时,即液相内无对流而只有扩散时, $C_L^* = C_0/k_0$,上式可转化为式(5-53)。

在平稳态时,利用物质守恒,即凝固所排出的溶质量等于扩散走的溶质量,有

$$R(C_L^* - C_S^*) = -D_L \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} \quad (5-55)$$

根据式(5-54)及边界条件,上式的右端为

$$D_L \left. \frac{dC_L}{dx} \right|_{x=0} = -R \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$$

把上式代回式(5-55),得

$$(C_L^* - C_S^*) = \frac{C_L^* - C_0}{1 - \exp[-R\delta/D_L]}$$

将 $C_S^* = k_0 C_L^*$ 代入,得

$$C_L^* = \frac{C_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-R\delta/D_L]} \quad (5-56)$$

或

$$\frac{C_S^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-R\delta/D_L]} = k_E \quad (5-57)$$

把 C_S^*/C_0 定义为有效分配系数 k_E , k_E 的值在 $k_0 \sim 1$ 范围。现在,当知道了界面推进速度 R 和扩散边界层厚度 δ 就可以得到 C_L^* (及 C_S^*),从而式(5-54)的浓度场也就完全确定了。其

实,我们更关心的是 C_L^* (C_S^*) 与 R 、 δ 间的关系。当讨论的系统确定后, C_0 、 k_0 和 D_L 都是确定的。当 $\delta \rightarrow \infty$ 时, $k_E = 1$, $C_S^* = C_0$, $C_L^* = C_0/k_0$, 这种极端情况相当于液相中只有扩散时的情况。 δ 越小, C_S^* 越低; 固相生长速度 R 越大, C_S^* 则越接近于 C_0 。当对流或搅拌的激烈程度加大, δ 减小时, 为了使 C_S^* 保持不变, 则必须使特征距离 $D_L/R < \delta$, 即必须增大生长速度 R 。在 $\delta \rightarrow 0$ 的极端情况, $k_E = k_0$, 相当于液相完全搅拌混合均匀的情况。实际生产中的凝固过程都会存在扩散, 所以 k_E 一般都大于 k_0 , 在 k_0 到 1 之间。图 5-31 示意表示不同 k_E 值, 即液体中溶质完全混合均匀(图 5-31b)、溶质部分混合(图 5-31d)以及液相中只存在扩散(图 5-31c)凝固后固相中的溶质分布。在图中还给出平衡凝固, 即在凝固过程液相和固相都完全扩散均匀时的固相溶质分布(图 5-31a), 实际上这种凝固是非常难以实现的。

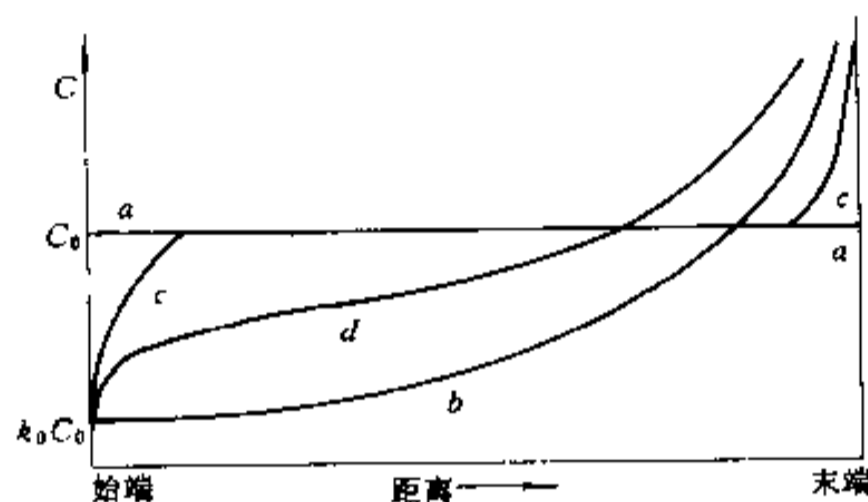


图 5-31 浓度为 C_0 的液体, 在凝固后试棒中的溶质浓度分布曲线

a—在固、液相中完全扩散; b—液相中完全混合;

c—在液相中仅有溶质扩散; d—液相中溶质部分混合

按照溶质守恒, 我们仍有类似于液体完全混合时溶质分布的微分方程, 即

$$(C_L - C_S^*) df_s = (1 - f_s) dC_L \quad (5-58)$$

在凝固开始即 $f_s = 0$ 时, $C_S^* = k_E C_0$, 显然, 我们只需将 Scheil 公式中的 k_0 和 C_S 用 k_E 和 C_S^* 代替, 就可得到上式的解, 即

$$C_S^* = k_E C_0 (1 - f_s)^{(k_E - 1)} \quad (5-59)$$

和

$$C_L = C_0 f_L^{(k_E - 1)} \quad (5-60)$$

上两式称为“修正的正常偏析方程”, 它适用于任何一种单相 (k_E 不变) 生长的平稳态的情况, 但上两式在建立平稳态前及接近凝固终了时是不适用的。

最后必须强调指出, 所有这些分析都是以液/固相界面是平面为前提的, 如果界面形状发生改变, 这些分析至多只能作出大致估计。实际上, 界面形状为非平面时溶质原子的分布仍是当前凝固理论研究的一个重要课题。

5.5.4 区域提纯 (Zone Refining)

根据凝固时先结晶的固相溶质浓度较低 ($k_0 < 1$) 的原理, 可以利用定向顺序凝固进行物质提纯。如果图 5-28 的凝固方式不是把样品整体同时熔化, 而是平行于样品截面的一薄层区域熔化, 熔区以恒定的速度 R 沿样品移动, 则可以有效地提纯。这种区域熔化重复次数越多, 提纯的效果越好。若同时使用几个熔化区(图 5-32), 试料相对加热器移动一次可以达到多次区域熔化的效果。

目前还没有描述经多次区域熔化后溶质浓度分布的一般方程, 但可以获得基本微分方程。设熔化区长度为 l_E , 第 n 次和第 $n-1$ 次的固相溶质浓度分别为 $C_{S(n)(L)}$ 和 $C_{S(n-1)(T)}$, 凝固

过程溶质进入熔化区的量等于熔化区内溶质增加的量

$$l_E dC_{S(n)}(x) = k_E [C_{S(n-1)}(x+l_E) - C_{S(n)}(x)] dx \quad (5-61)$$

第一次熔化时,原始试样成分是均匀的,设为 C_0 ,上式的解为

$$C_S = C_0 [1 - (1 - k_E) \exp(-k_E x / l_E)] \quad (5-62)$$

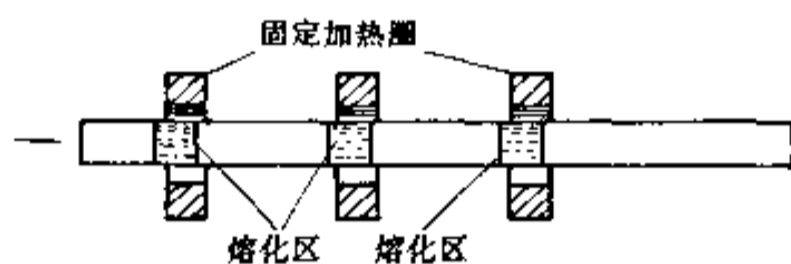


图 5-32 区域提纯过程示意图,

试棒有 3 个熔化区域

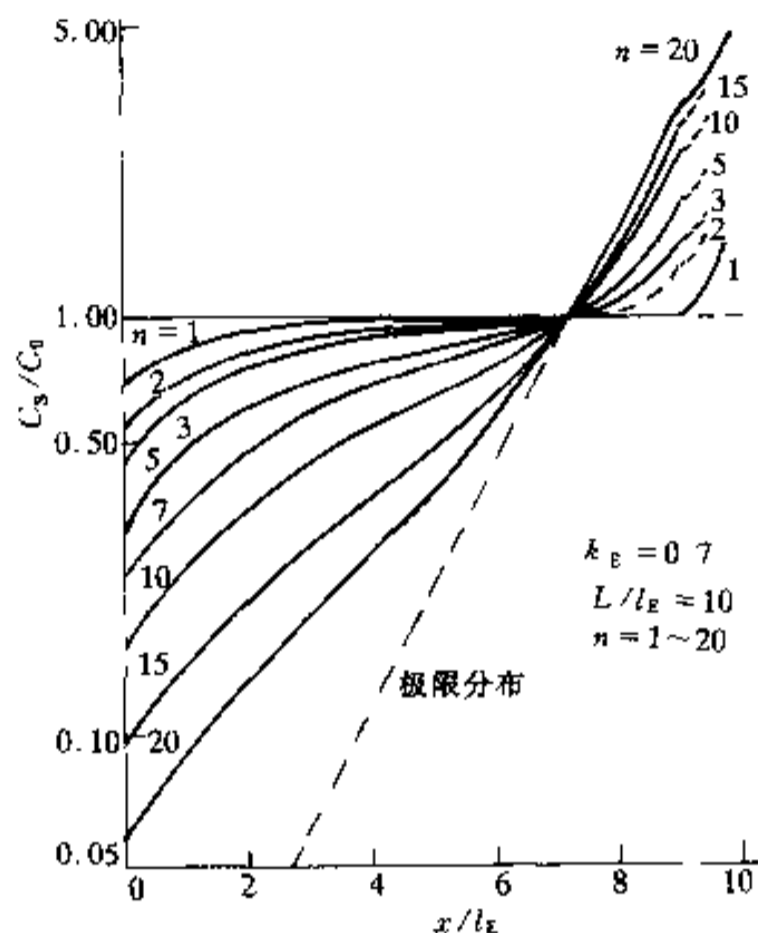


图 5-33 经过 n 次区域熔化的相对浓度分布

这式子在试样的末端不适用。图 5-33 表示经过 n 次区域熔化逐步提纯后的溶质浓度分布。区域提纯在生产纯净的半导体材料方面有很重要的作用。

5.6 液/固相界面形貌(Solid-liquid Interface Morphology)

凝固时,固相在生长过程中界面会出现随机的扰动。界面能否保持平面推进即界面是否稳定主要看扰动能否造成凸出长大而定。如果凸出的部分处于有利的生长条件,凸出部分随凝固过程增长得更快,则界面是不稳定的;相反,如凸出的部分面临不利的生长条件,随凝固过程而逐渐消失,则界面是稳定的。图 5-34 是用光学显微镜观察透明有机物(它的界面是非光滑型的)凝固时看到的情况。图 5-34(a)是界面不稳定的情况;图 5-34(b)是界面稳定的情况。

在不同的传热、传质及流动条件下,金属和合金在凝固过程中界面的稳定性不同,会表现出不同的液/固相界面形貌,由此对凝固后的组织及性能带来很大的影响,因此研究液/固相界面不同形貌的形成机理及影响因素在理论和实际方面均有十分重要的意义。

5.6.1 纯物质凝固时液/固相界面的稳定性

纯金属凝固时液/固相界面形貌由传热条件决定。界面前沿的温度梯度可分为正和负的两种情况,下面分别予以讨论。

(1)温度梯度为正的情况。液态金属在铸模中凝固时,由于模壁的强烈吸热作用,在靠近模壁处的温度最低,在中心处温度最高,此时结晶前沿的温度梯度是正的。对于粗糙界面的

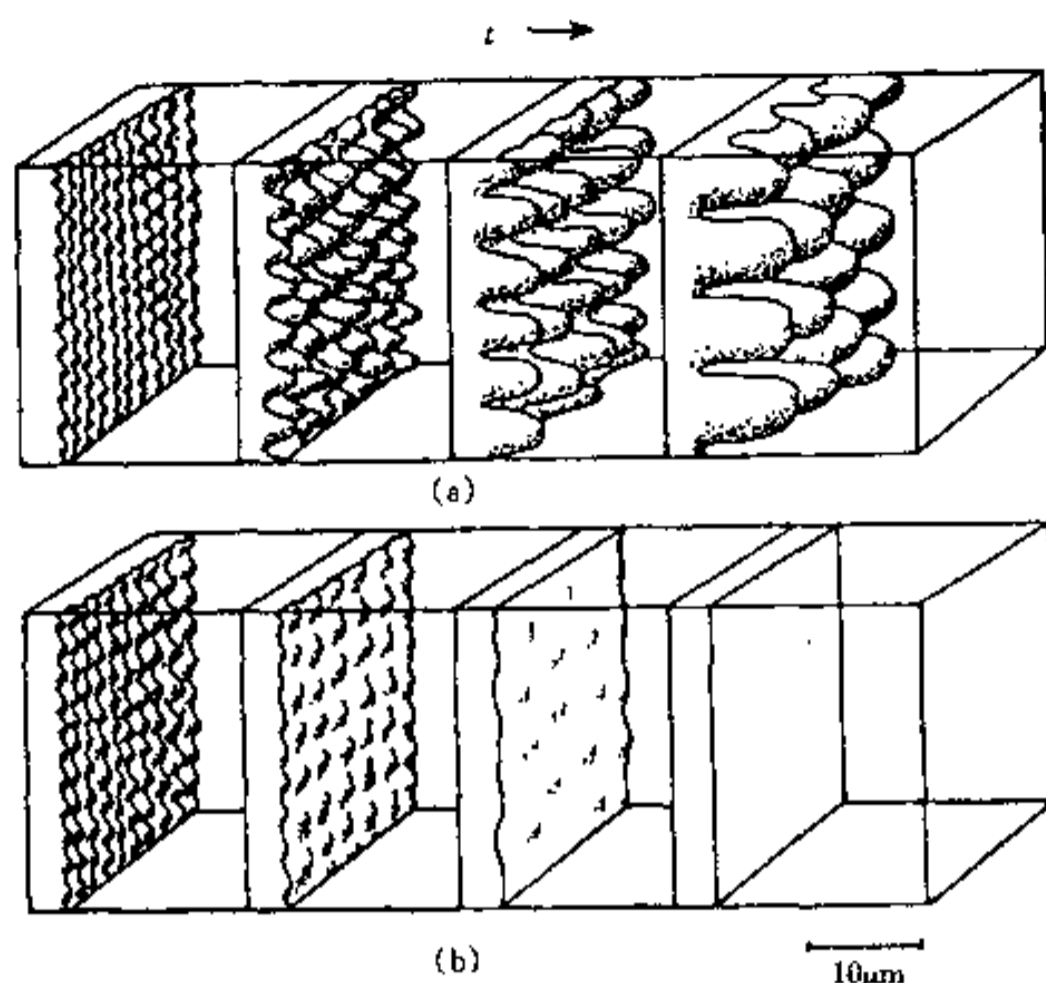


图 5-34 用光学显微镜观察透明有机物凝固粗糙型界面的发展

(a)不稳定;(b)稳定(按常规铸造条件下合金凝固的典型尺寸比例绘制)

晶体,界面是等温的,动力学过冷很小,约为 0.01 到 0.05K ,界面的位置就是 T_m 等温面的位置。如果界面上偶尔扰动出现一个凸起部分,由于伸入了高温区域,随即就熔化,或者长大速度变慢,等待其它部分推进,恢复到原来的平面状态。对于光滑界面的晶体,由于界面能的要求,生长不完全按垂直于模壁方向进行,而是由台阶的扩展来实现。此时的界面是台阶状的,组成台阶的小平面和 T_m 等温线成一定角度,但宏观上界面的平均位置和等温面还是平行的。在这种情况下动力学过冷约为 $1\sim 2\text{K}$ 。在正的温度梯度下,小平面过多地凸向液体同样会造成局部推动速度的降低,因而宏观界面也保持稳定的平面形貌。所以,当纯物质的凝固前沿是正的温度梯度时,界面总是稳定的。

(2)温度梯度为负的情况。如果凝固前液相有很大的过冷,凝固时放出的潜热使液/固相界面的温度提高,则可能出现温度梯度为负的情况(图 5-35)。液/固相界面无论是光滑界面还是粗糙界面,如果界面出现一个小的凸出部分,它可以伸入过冷的液相而继续长大,形成柱晶,界面的平面状态被破坏。柱晶的侧面也可以发生类似过程,这样就形成树枝状晶(Dendrite)。这种由于温度梯度为负值时造成的树枝状晶体常称为热枝晶。形成树枝状晶体的过程如图 5-35 所示。

凝固结束后,纯金属中的树枝晶是很难观察到的,但如果在凝固过程中倾倒掉剩余的液体,就可以看到长大过程液/固相界面的形貌。

5.6.2 合金凝固时液/固相界面的稳定性

合金凝固时因在固/液相界面前沿有溶质排出($k_0 < 1$),所以,固相生长除了受热通量影响外,还受溶质扩散的影响,溶质的扩散往往对界面形貌起主要控制作用。当液/固界面前沿温度梯度为负时,和纯物质凝固的情况相同,界面可以凸出长大,并可能成树枝状长大。当液/固界面前沿温度梯度是正时,根据溶质扩散分布情况的不同,界面的稳定性不同,导致界面形貌的多样性。

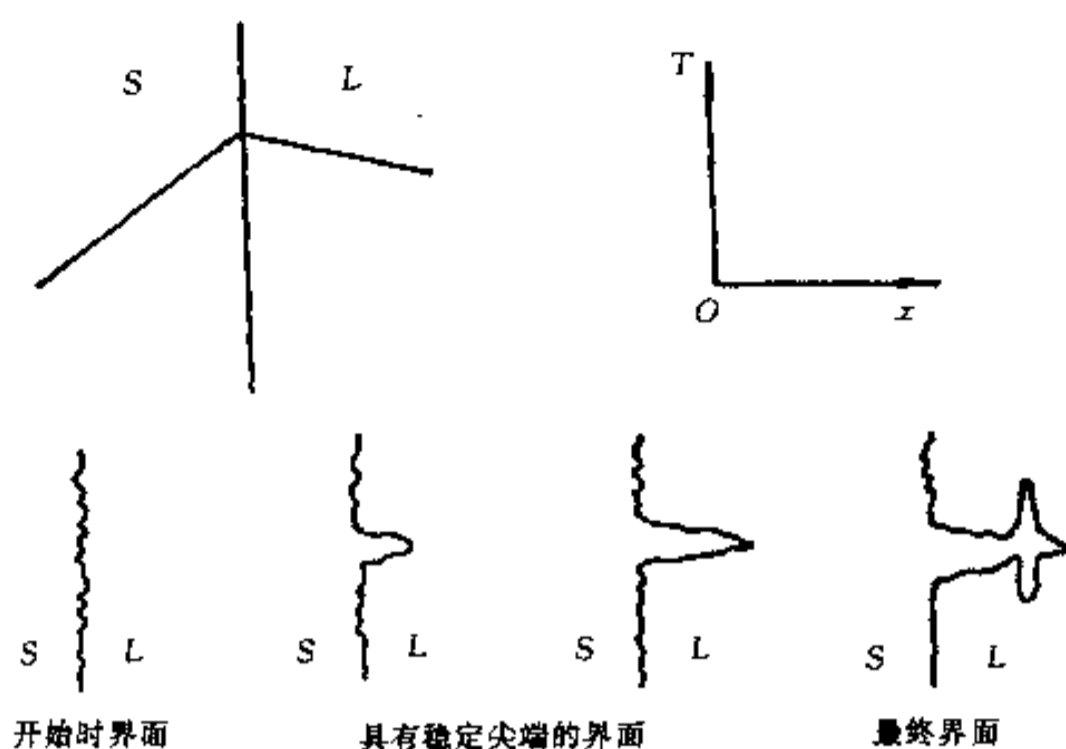


图 5-35 温度梯度为负时纯金属的液/固界面

5.6.2.1 过冷减小——组分过冷 (Constitutional Supercooling)

对于纯物质凝固的情况,如果液/固界面前沿液相温度梯度是正的,那么在固/液界面前沿任何地方都不存在过冷。但是,对于合金凝固的情况,即使在液/固界面前沿有正的温度梯度,在液固前沿也可能出现过冷。讨论图 5-36(a) 合金系的 C_0 合金凝固,设这合金系的 $k_0 (< 1)$ 为常数,并且设在液相中无任何对流,只有溶质的扩散。在平稳态时,界面前沿的溶质浓度分布可用式 (5-53) 来描述,如图 5-36(c) 所示。由于界面前沿溶质富集,相应地,界面前沿的液相的凝固点比 T_0 低,在远离界面处液相的成分保持为 C_0 ,所以该处液相的凝固点回复为 T_0 ,如图 5-36(d) 所示。把界面前沿的温度分布线(在相界面前沿不远的距离内可近似认为是直线,如图 5-36(b) 所示)和液相凝固点变化线重叠起来,如图 5-36(e) 所示,从图看出,如果界面前无溶质堆积,则液相的凝固点应为 T_0 ,在 T_0 与实际温度线之间是界面前各处的液相的过冷的大小。现在因为界面前液相的熔点降低,使过冷减小,只余如图 5-36(e) 中的影线区上下线之间的大小。影线所对应的过冷称组分过冷。当存在组分过冷时,使得平直的界面的偶然扰动凸出可以持续长大下去,这样的界面是不稳定的。界面前沿的组分过冷区大小取决于实际温度场的温度梯度 (dT/dx) 和熔点分布曲线在界面处的梯度 (dT_L/dx),只有 ($dT_L/dx > dT/dx$) 才会存在组分过冷。

设液相线斜率为常数 m_L ,则溶质成分和其平衡熔点 T_L 的关系可表达为

$$T_L = T_m + m_L C_L \quad (5-63)$$

把式 (5-53) 代入上式,获得界面前沿平衡熔点 T_L 分布

$$T_L = T_m + m_L C_0 \left[1 + \frac{(1-k_0)}{k_0} \exp\left(-\frac{R_x}{D_L}\right) \right] \quad (5-64)$$

设界面前沿液相的温度梯度为 G_L ,界面前沿各处的温度为

$$T = T_b + G_L x \quad (5-65)$$

其中 T_b 是界面温度,在平稳态下界面处的液相浓度为 C_0/k_0 ,故 $T_b = T_m + m_L C_0/k_0$,则上式可以写成

$$T = T_m + \frac{m_L C_0}{k_0} + G_L x \quad (5-66)$$

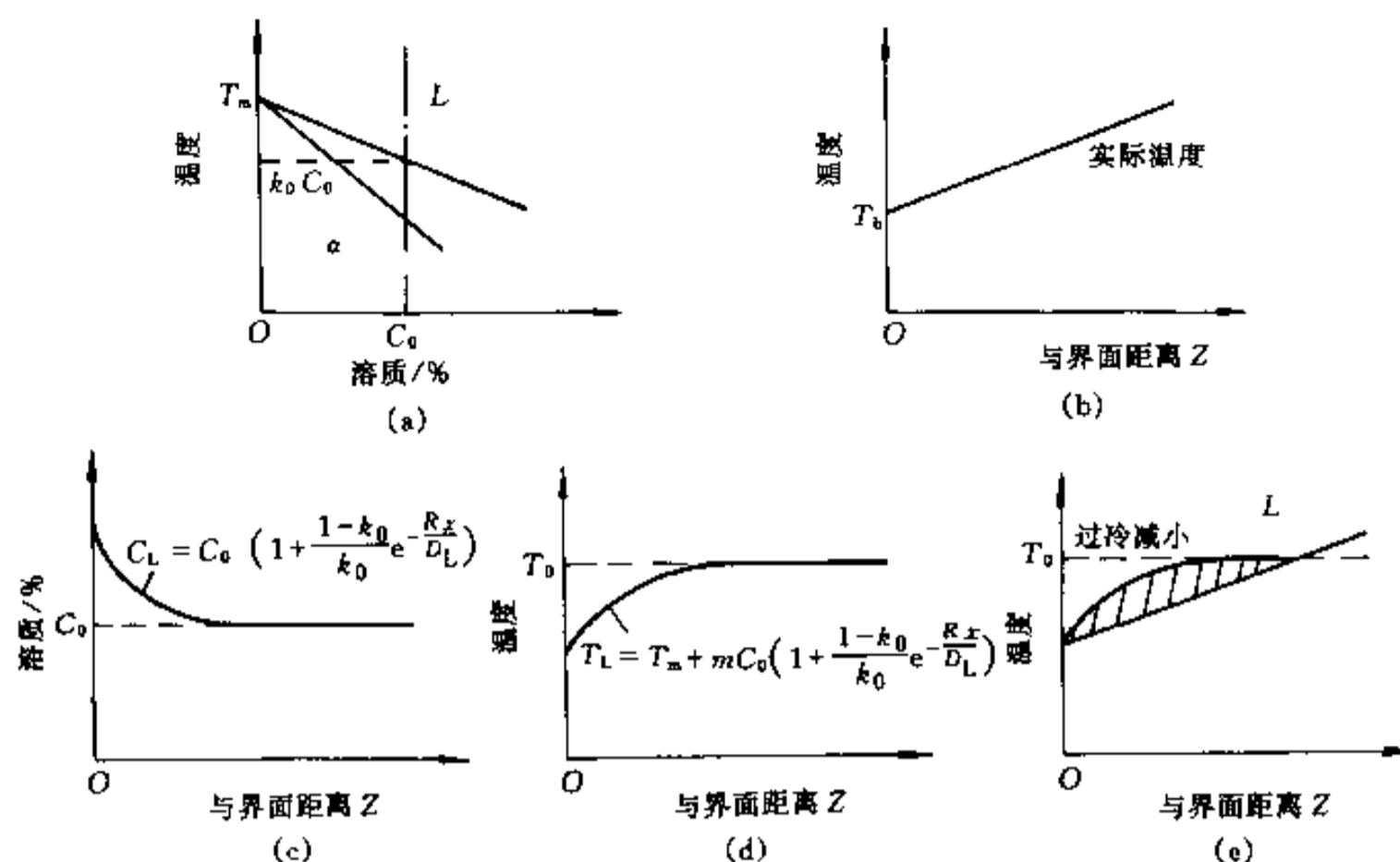


图 5-36 合金凝固的过冷减小 组分过冷

(a) 相图; (b) 界面前沿的温度分布; (c) 界面前沿的溶质分布; (d) 界面前沿各处的熔点;
(e) 是 (b) 和 (d) 图的重叠。影线区是组分过冷区

按照出现组分过冷(即界面不稳定)的临界条件 $(dT_L/dx) > (dT/dx)$, 得

$$\frac{|m_L| C_0 (1-k_0)}{D_L k_0} \geq \frac{G_L}{R} \quad (5-67)$$

在上面的讨论中, 一直假设液相中没有对流, 如考虑液体中存在对流, 则用式(5-56)代入式(5-63), 按上述相同的步骤可得:

$$\frac{G_L}{R} \leq \frac{|m_L| C_0}{D_L k_0} \frac{(1-k_0)}{k_0 + (1-k_0) \exp(-R\delta/D_L)} \quad (5-68)$$

这个式子包括了式(5-67), 因为当 $\delta \rightarrow \infty$ 时它和式(5-67)相同。

出现组分过冷的倾向大小取决于合金系本身的物理特性和外界条件。合金系的液相线斜率 m 越大, 原始浓度 C_0 越高; 溶质在液相的扩散系数 D_L 越小, k_0 越小 ($k_0 < 1$) 则组分过冷倾向越大。实验表明, 在一般的凝固条件下, 固溶体中溶质浓度如超过 0.2% 便会出现组分过冷。另外, 界面前沿温度梯度 G_L 越小, 凝固速度 R 越大, 则组分过冷倾向越大。同时, δ 越小, 即对流搅拌越强烈, 越不利于出现组分过冷。

5.6.2.2 界面稳定性理论(Interface Stability Theory)

上面说过, 组分过冷出现的条件式(5-68)就是界面失稳的判据。但是, 这个判据是过分简化了的, 因为它忽略了其它一些重要的因素。这些因素有固相的传热、凝固放出的潜热以及液/固界面的界面张力等。固相的传热及凝固潜热必然影响液相的温度场; 界面张力对凸出的界面产生一种所谓的毛细管力(Capillarity Force), 它阻碍界面扰动的形成; 前两者又会影响界面前沿的溶质分布。综合考虑这些因素, 得出更为普遍的界面失稳判据为

$$m_L G_C \frac{\omega^* - \frac{R}{D_L}}{\omega^* - \frac{R}{D_L} (1-k_0)} - T_m \frac{\gamma \omega^2}{\Delta H} - \frac{\kappa_S G_S + \kappa_L G_L}{2 \kappa} \geq 0 \quad (5-69)$$

式中 G_S 和 G_L 分别是固相和液相中的温度梯度; $\bar{\kappa} = (\kappa_S + \kappa_L)/2$ 是固、液相的平均热导率; γ 是液/固界面张力; ΔH 是单位体积熔化热; T_m 理论熔点。并且

$$\omega^* = \left[\frac{R}{2D_L} \right] + \left[\left(\frac{R}{2D_L} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \quad \omega^2 = \omega_x^2 + \omega_y^2 \quad (5-70)$$

$$G_C = \frac{(1 - k_0)C_0 R}{k_0 D_L} \quad (5-71)$$

式中 ω_x 和 ω_y 分别是界面前沿二维方向的空间扰动频率。 G_C 为 $\delta = \infty$ 时界面前沿液相中的溶质浓度梯度, 可根据式(5-53)获得。式(5-69)有三项, 第一项中的 $m_L G_C$ 总是正的, 它反映溶质的富集程度, 溶质越富集, $m_L G_C$ 值越大, 界面越不稳定; 第一项的分式表明溶质沿固液界面发生波动及进行扩散对稳定性的影响, 这个分式是正值, D_L 值越大, 分式值越大, 界面越不稳定; 第二项是反映界面张力引起的毛细管力, 这项(包括负号)始终为负值, 即界面能增加有利于界面稳定; 第三项由温度梯度决定, 当温度梯度为正时有利于界面稳定, 而它为负时则不利稳定。综合看, 当温度梯度是正时, 对于给定的空间扰动频率, 若第一项大于后两项之和, 界面就会失稳。

首先我们看这个判据和组分过冷判据有什么关系。如果界面长大速度很慢, $\omega^* \approx \omega \gg R/D_L$, 毛细管力非常小并且完全充分扩散, 式(5-69)的不稳定判据简化为

$$m_L G_C \geq \frac{\kappa_S G_S + \kappa_L G_L}{2\bar{\kappa}} \quad (5-72)$$

当传热速度比潜热释放速度快得多即 $\Delta H \ll 2\kappa_L G_L$ 时, $\kappa_S G_S \approx \kappa_L G_L$, 上式进一步简化为

$$m_L G_C \geq \frac{\kappa_L}{\bar{\kappa}} G_L \quad (5-73)$$

如果又认为固相和液相的热导率相等, $\kappa_L = \kappa_S$, 把 G_C 代入, 则上式和组分过冷的判据完全一样。

现在再来进一步分析式(5-69)的判据。把式中的第一项的分式记为 $m_L G_C f(\omega)$, 式(5-69)重写成

$$f(\omega) - T_m \frac{\gamma \omega^2}{\Delta H m_L G_C} - \frac{\kappa_S G_S + \kappa_L G_L}{2 \bar{\kappa} m_L G_C} \geq 0 \quad (5-74)$$

由于上式的第三项总是负值, 所以第一和第二项之和小于零时界面一定是稳定的。把第一和第二项之和用 ξ 表示, 称作稳定函数(Stability Function), $\xi \leq 0$ 是绝对稳定的。若界面扰动的空间频率 ω 很小时, 可简化为

$$f(\omega) \approx \frac{D_L^2}{R^2 k_0} \omega^2 \quad (5-75)$$

即

$$\xi = \left(\frac{D_L^2}{R^2 k_0} \right) \omega^2 - \frac{T_m \gamma}{\Delta H m_L G_C} \omega^2 \leq 0 \quad (5-76)$$

或

$$A_0 = \frac{k_0 T_m \gamma}{m_L G_C \Delta H} \left(\frac{R^2}{D_L^2} \right) \geq 1 \quad (5-77)$$

时界面是绝对稳定的。 A_0 是一个无量纲因子。上式是界面绝对稳定的判据(Absolute Stability Criterion)。长大速度 R 很大时界面才有可能达到绝对稳定。把 A_0 的对数与稳定函数 ξ 作图(图 5.37), 图中曲线右侧是稳定的, 左侧是不稳定的。式(5-74)的界面不稳定判据又可

以写成

$$\xi - \frac{\kappa_s G_s + \kappa_l G_l}{2\kappa m_l G_c} \geq 0 \quad (5-78)$$

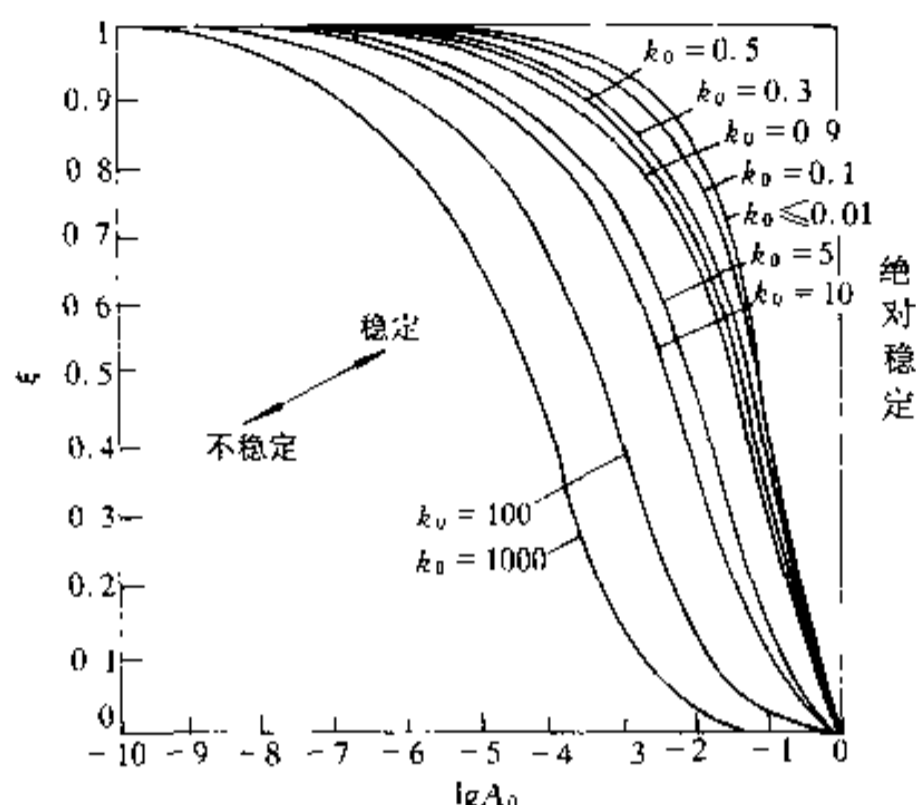


图 5-37 不同 k_0 值下稳定函数 ξ 随 $\lg A_0$ 的变化

根据传热原理,在固相的传热应等于液相的传热与凝固放出的潜热之和,即 $\kappa_s G_s = \kappa_l G_l + R\Delta H$ (见式(5-37)),再把 G_c 的表达式(5-71)代入上式,最后得

$$\xi \frac{\kappa_s + \kappa_l}{2\kappa_l} \frac{m_l}{k_0 D_L} \frac{C_0(1-k_0)}{k_0 D_L} \geq \frac{G_l}{R} + \frac{\Delta H}{2\kappa_l} \quad (5-79)$$

这是界面不稳定的普遍判据。与组分过冷判据式(5-67)相比,上式右段多了 $\Delta H/2\kappa_l$ 一项,左端多了 $(\kappa_s + \kappa_l)/2\kappa_l$ 及 ξ 因子。可以看出,放出潜热是有利于界面稳定的; R 较小时,右端的第一项是主要的,第二项作用不大; R 大时,则需考虑第二项,有些非金属材料有较高的 $\Delta H/2\kappa_l$ 值,这一项不能忽略;此外,某些非金属在定向凝固时 $(\kappa_s + \kappa_l)/2\kappa_l$ 的值很大,达到 2,也容易失稳。

图 5-38 给出 Al-Cu 合金凝固过程中在液相温度梯度为 $2 \times 10^4 \text{K/m}$ 时界面稳定性与合金成分 C_0 和界面速度 R 的关系。图右边的直线是绝对稳定界线,其右侧是绝对稳定的;图左边的两条直线分别是组分过冷及式(5-73)的判据,线的左侧是稳定的;因而在左、右直线之间的区域是不稳定区域。图 5-39 用另一种方式给出不同成分的 Al-Cu 合金凝固时界面稳定与各参数间的关系。图的横坐标是界面速度 R ,纵坐

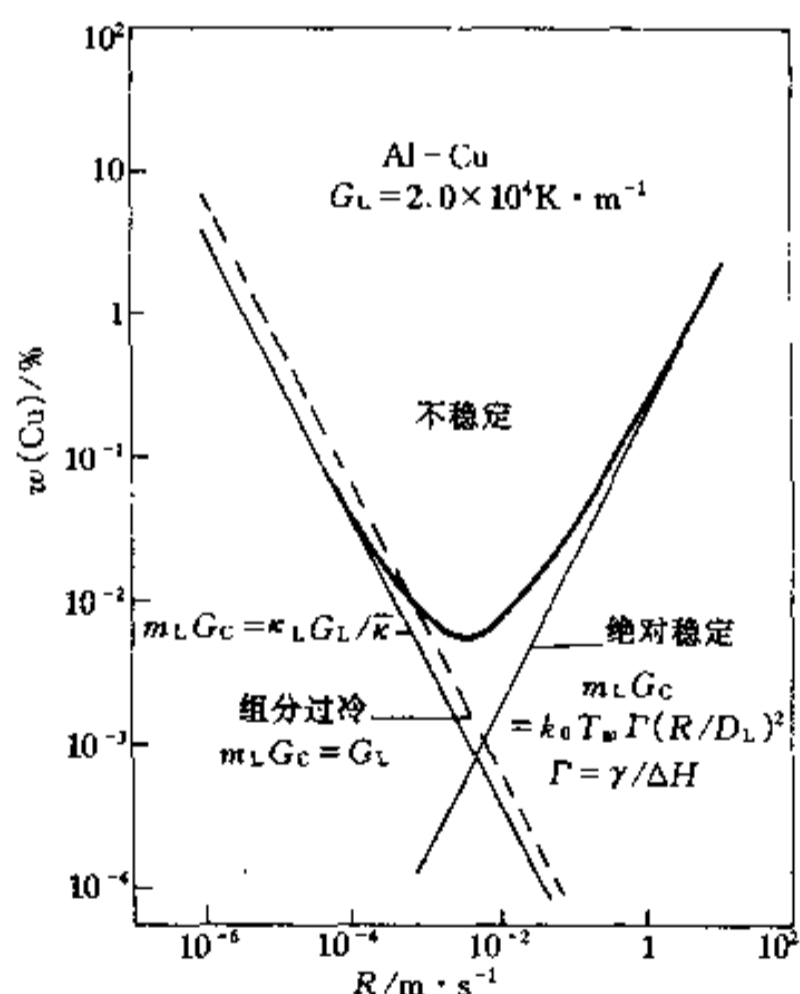


图 5-38 Al-Cu 合金在液相温度梯度为 $2.0 \times 10^4 \text{K/m}$ 下定向凝固界面稳定性与界面速度 R 及铜的浓度的关系。其中直线分别对应于组分过冷、修正的组分过冷判据和绝对稳定判据,曲线相应于界面稳定理论

标是液相的温度梯度 G_L ，图中从左而上的直线是等 $G_L R$ (等于冷却速度 dT/dt) 线。从图看出，在非常高的界面速度下，界面是绝对稳定的，这个稳定界限和液相的温度梯度无关；在很低的界面速度下界面也是稳定的；只在中等的界面速度下界面才是不稳定的。这个不稳定区域范围的大小取决于合金成分和液相的温度梯度，成分越低、液相温度梯度越高，不稳定的界面速度范围越小。总的来说，合金单向凝固时组分过冷判据是很好的近似；但界面扰动的空间波长短(即 ω 大)并且界面速度大时，由于毛细管力的作用，界面是绝对稳定的；这个绝对稳定的界面速度取决于溶质浓度而和液相的温度梯度无关(图 5-39)。

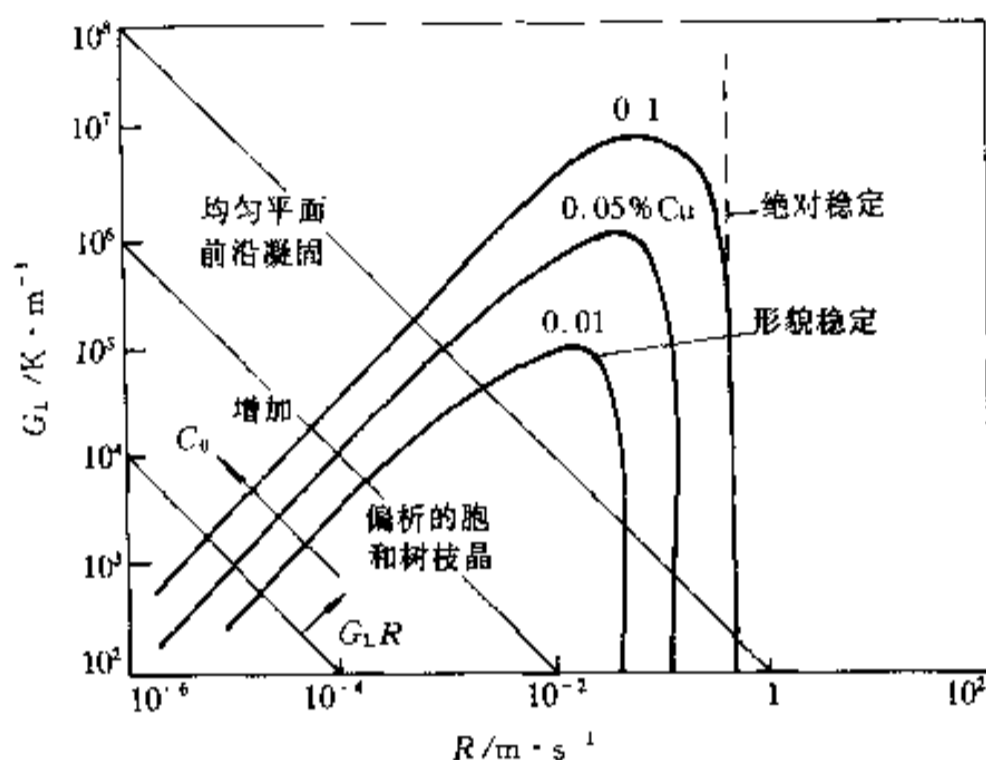


图 5-39 不同成分的 Al-Cu 合金在不同的界面速度 R 及液相温度梯度 G_L 的界面形貌

5.7 凝固微观组织

5.7.1 强制性生长和自由生长

熔融液体注入模子后，热通过模壁向外散逸，晶体以和散热相反的方向生长(即定向凝固或柱状凝固)，这通常称为强制性生长。就是说，等温线的前进速度限定了晶体的生长速度。凝固时首先在模壁上形核，它们的晶体学取向是任意的，但是长大速度最大的晶体学方向和传热方向平行的那些晶核会更快地长大伸入液相，这样的竞争长大结果会导致晶粒的择优取向。例如，在立方系金属中， $\langle 001 \rangle$ 方向长大速度最大，如某一个晶粒的 $\langle 001 \rangle$ 轴与热流量方向接近，这个晶粒的生长速度就会超过其它晶粒，晶粒长大成柱状晶，每个柱晶与其相邻接柱晶之间的晶体学取向相差很小，它们间的晶界大都是小角度晶界。这个过程的示意图如图 5-40 所示。

如果液相普遍存在过冷，则在液相中各处可以独立形核和生长，这些晶核长大直至与其它晶核长大相遇为止，最后获得等轴晶粒。通常称这种长大方式为自由生长。无论强制生长或者自由生长，只要长大的界面前沿有过冷(或组分过冷)，都可能以树枝状长大。

在强制性长大时，经常遇到的一种情况是，凝固进行到一定程度后，在柱状晶生长前沿的熔液因逐渐冷却而获得少许过冷，在模子中部就可能单独形核以自由方式长大，结果在模子中部形成等轴晶(图 5-40)。

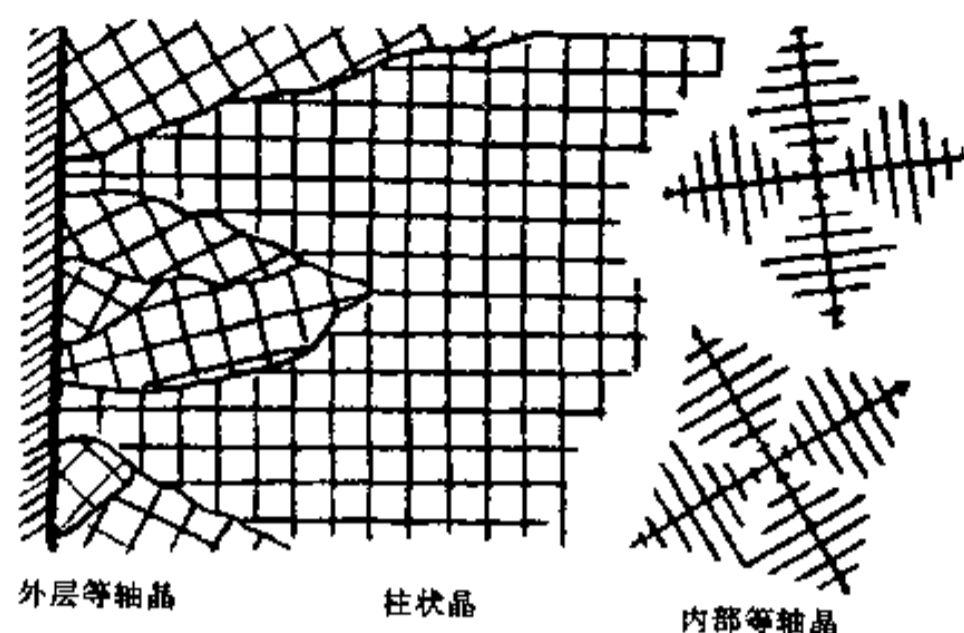


图 5-40 柱状和等轴枝晶微观组织形成过程

5.7.2 胞晶的形成(Cell Formation)

在强制性生长的定向凝固时,若存在使界面失稳的条件,界面受到扰动就会失稳凸出。界面成为凸峰和凹谷的正弦形状。若体系的 $k_0 < 1$,凸端除了向生长方向排出溶质,还向侧向排出溶质,而凹谷处往往积累由凸端排出的多余溶质,因此凹谷处生长得慢,并且使它附近的长大受到抑制。另外,凹谷的出现又会激发起凹谷邻近区域发生另外的凸出,这时,界面形状不再是正弦形状,其间距比初始扰动的波长大得多,这样的过程最终形成胞状组织(Cellular Structure)。胞状组织凸出的长度不能超过组分过冷区的长度(一般为 $0.01 \sim 0.1\text{cm}$)。图 5-41 给出从平直界面发展为胞状的过程(a)→(e)示意图。凸出的胞晶在适当的条件下也可能发展为树枝晶,这将在下面讨论。

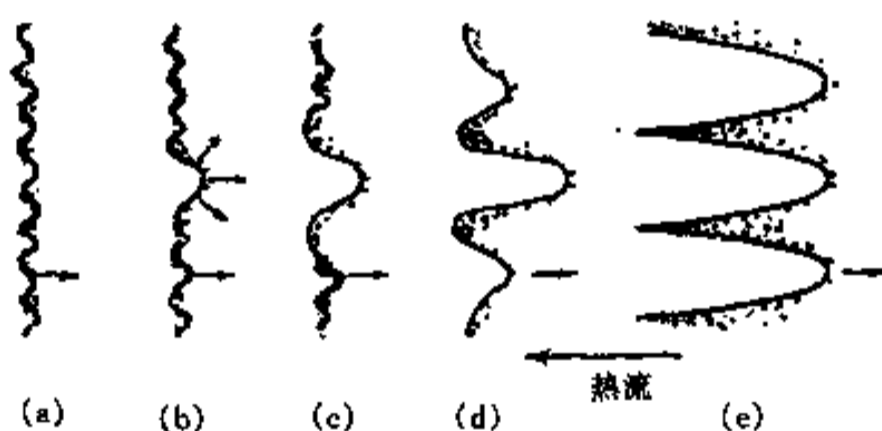


图 5-41 平面界面被破坏而变成胞状

界面前沿的组分过冷不大时,界面只能有凸出不大的胞晶(Cellular),胞边上的凹谷不会相互连接,界面前沿只有一些分离的小凹坑,或称之为痘点(Node)。一个晶粒和液相接触的界面往往不止有一处凸出,也即是说,一个凸出的部分并不是一个晶粒。有些合金,例如四方结构的 Sn 基合金和面心立方结构的 Pb-Sn 合金,痘点排列是规则的;而密排六方结构的 Zn-Cd 合金,痘点排列是不规则的。界面前沿的组分过冷增大,界面上的胞晶凸出多一些,胞晶是不规则的,边上的凹谷部分连接起来,形成断续的不规则沟槽网络。组分过冷再加大,不规则胞晶边的凹谷沟槽完全连接起来。组分过冷继续增大,形成伸长的胞晶,组分过冷很大时,胞晶大体是正六边形。应该注意,在一个晶粒发展起来的胞晶是亚结构,它们间的边界是小角度晶界,取向差 $1^\circ \sim 5^\circ$ 。图 5-42 是说明界面形貌随组分过冷加大而变化的示意图。图 5-43 是一些真实的界面形貌例子。其中左侧的照片是合金在凝固过程把液体倒掉所观察到的凝面表面形貌,组分过冷自上而下是加大的。右侧是与左侧对应的在凝面表面下附近的金相

照片,在照片中观察到的溶质偏析分布和左侧照片的沟槽形状相对应,但照片的放大倍数不完全相同。

5.7.3 胞状树枝晶(Cellular Dendrite)及柱状树枝晶(Columnar Dendrite)

开始时,胞状结构的生长方向垂直于液/固界面,而且与晶体学取向无关。随着凝固速度增加(组分过冷增大),胞晶生长方向开始转向长大速度最大的晶体学方向(立方晶体金属为 $\langle 100 \rangle$),胞晶的横截面也受晶体学因素影响而出现侧向的凸出,这称为二次枝晶(Secondary Dendrite)。把出现二次枝晶的胞晶称为胞状树枝晶,把胞状树枝晶的主干称一次树枝晶(Primary Dendrite)。由于一次树枝晶由胞晶发展而来的,所以一些相邻的一次树枝晶是来自一个晶粒。对于溶质量少或凝固范围(即两相区的温度间隔)窄的合金,其胞状树枝晶形貌是在主干上长出短而密的二次枝晶。如果凝固范围较宽和冷却速度足够大,从二次枝晶上还可以长出三次或更高次的枝晶。这种一次主干平行于热流方向的高度分枝的晶体称柱状树枝晶。

一次枝晶的间距 λ_1 以及二次枝晶的间距 λ_2 都和 G_L 及 R 有密切关系,一般认为 λ_1 和 G_L 和 R 间的关系为

$$\lambda_1 = A_L G_L^{-m} R^{-n} \quad (5-80)$$

式中 A_L 、 m 和 n 都是常数。不同研究者提供的数据很不相同,有人认为 $m \approx 0.5$, $n \approx 0.25$ 。二次枝晶的间距为

$$\lambda_2 = B_L (G_L R)^{-n} \quad (5-81)$$

式中 B_L 为常数, $n \approx 1/3$ 。因为枝晶间距和 $G_L R$ (冷却速度)有一定关系,所以常用凝固后的枝晶间距来估计凝固的冷却速度。但是要注意的是,在凝固完毕之前二次枝晶还会发生粗化(第10章)。

5.7.4 自由树枝晶

自由树枝晶组织是在界面前沿温度梯度为负值时形成的,因为散热并非是定向的,所以长成的晶粒的形貌是等轴的。如果液/固界面能是各向同性的,则晶体呈球形时总表面能最小,因此球形是能量最低的形貌;但如果界面能明显各向异性,则晶体倾向于以低界面能的晶面露在外面,使晶体成为一个多面体。由于多面体棱角的长大速度比较高,多面体便逐渐成长为星形,进而生长出分枝成为自由树枝晶,图5-44是这一过程的示意说明。图5-45是Ni-Co合金按自由树枝晶长大后的组织的照片。尽管每个晶粒都是以自由树枝方式长大,由于在凝固完毕后所有树枝间隙都被填满,按理是不能看出树枝形貌的,但是因为在树枝间隙都含有比较多的溶质,这种形式的成分的不均匀分布称为枝晶偏析(Dendrite Segregation),它可通过浸蚀能把树枝干显露出来(见图5-26)。

5.7.5 凝固参数和微观组织形态之间的关系

上面的讨论已经告诉我们,温度梯度 G_L 和生长速率 R 是决定微观组织形态和尺度的2个最基本凝固参数,一个 G_L/R 值对应某一恒定不变的微观组织形态(平面晶、胞状晶、柱状

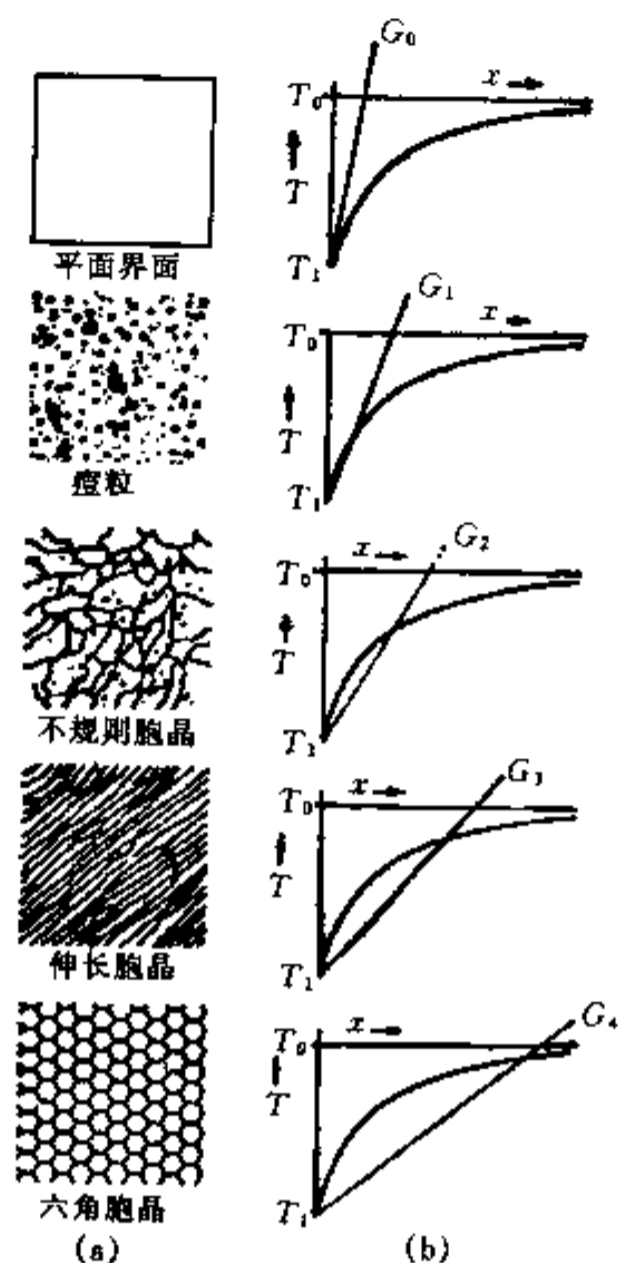


图5-42 Pb和Sn凝固的组分过冷加大时界面形貌的变化

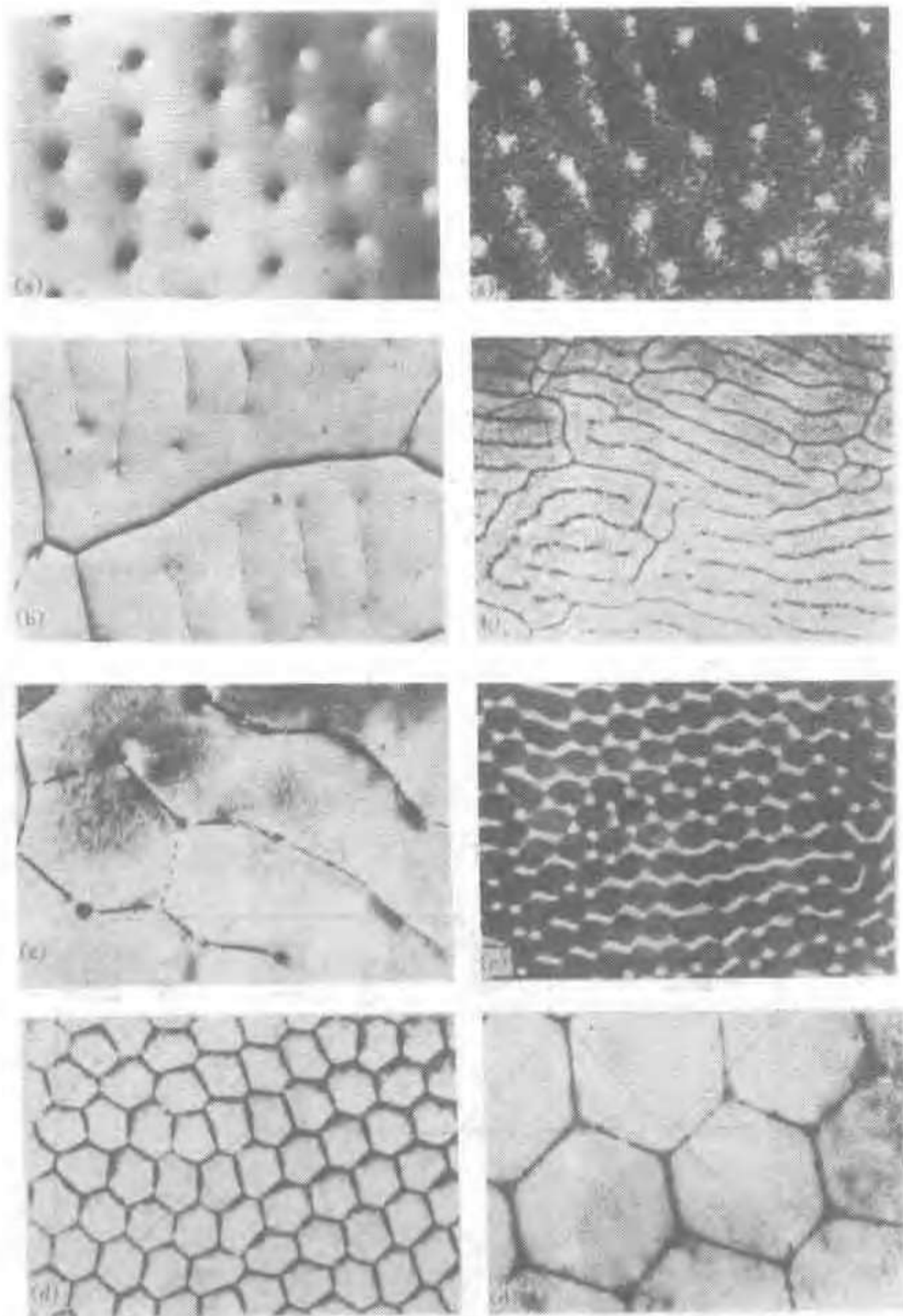


图 5-43 左侧的照片是在不同组分过冷的凝固过程中把液体倒掉观察到的凝固前沿的界面形貌,右侧是在紧靠界面下面的金相照片(组分过冷自上而下是加大的)

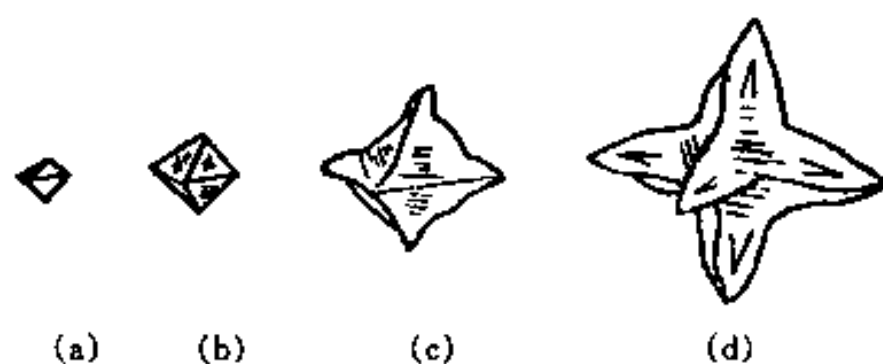


图 5-44 由八面体晶体发展为树枝干的过程

晶、等轴晶)；另一方面，一个 $G_L R$ 值相应一个组织的不变尺度。

图 5-46 概括了典型单相合金(凝固温度间隔为 50K)的生长速率 R 和液相温度梯度 G_L 对组织形貌的影响。图中自右下方引向左上方的一组直线是等 $G_L R$ (等冷却速度)线，冷却速度从左下方向右上方增大。而从左下方引向右上方的线(图中粗灰线)是等 G_L/R 线。随着 G_L/R 逐渐加大，凝固界面从平直状变成胞状，然后再变成柱状树枝晶最后成为等轴树枝晶。图中两条粗灰线是由平面界面转化为柱状树枝晶以及由柱状树枝晶转化为等轴树枝晶的界限。同一个 G_L/R 值下，即相应同类凝固形态下，随着 $G_L R = dT/dt$ 增加(即从图中的左下角向右上角方向推移)，组织变细。这个图对实际生产控制组织是很有帮助的，例如生产单晶涡轮叶片所需的条件是在粗水平线的左上区域(D.S 即为定向凝固)。生产完善的单晶(例如生产半导体单晶硅)的条件，应在这条粗水平线的左端。对于单晶生长来说，都必须淘汰所有最初存在的晶体而剩余一个。在常规铸造中，生长条件随时间的变化大体遵循图 5-46 中倾斜的箭头方向变化。急冷凝固(在 5.12 节中再讨论)是在右上方很远的区域。在这样的冷却条件

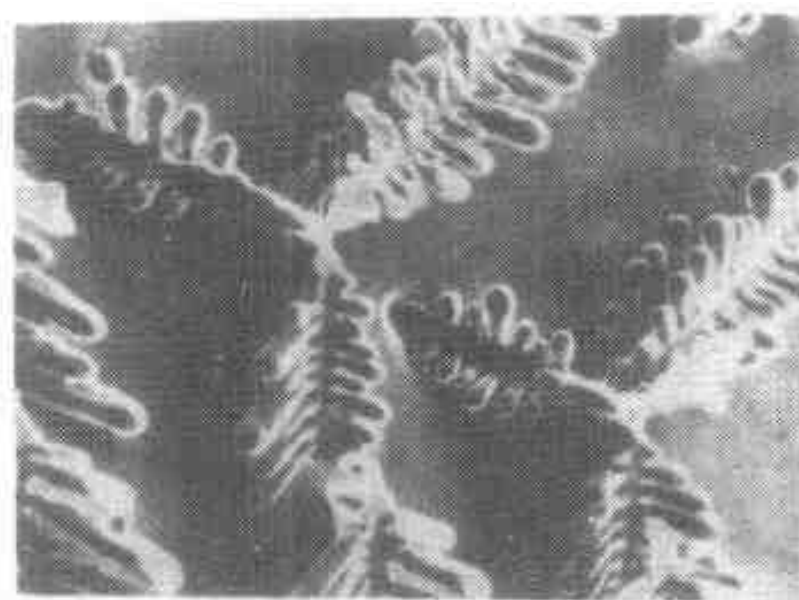


图 5-45 $w(\text{Co})=10\%$ 的 Cu-Co 合金凝固后经深浸蚀用扫描电镜观察的照片, $\times 150$

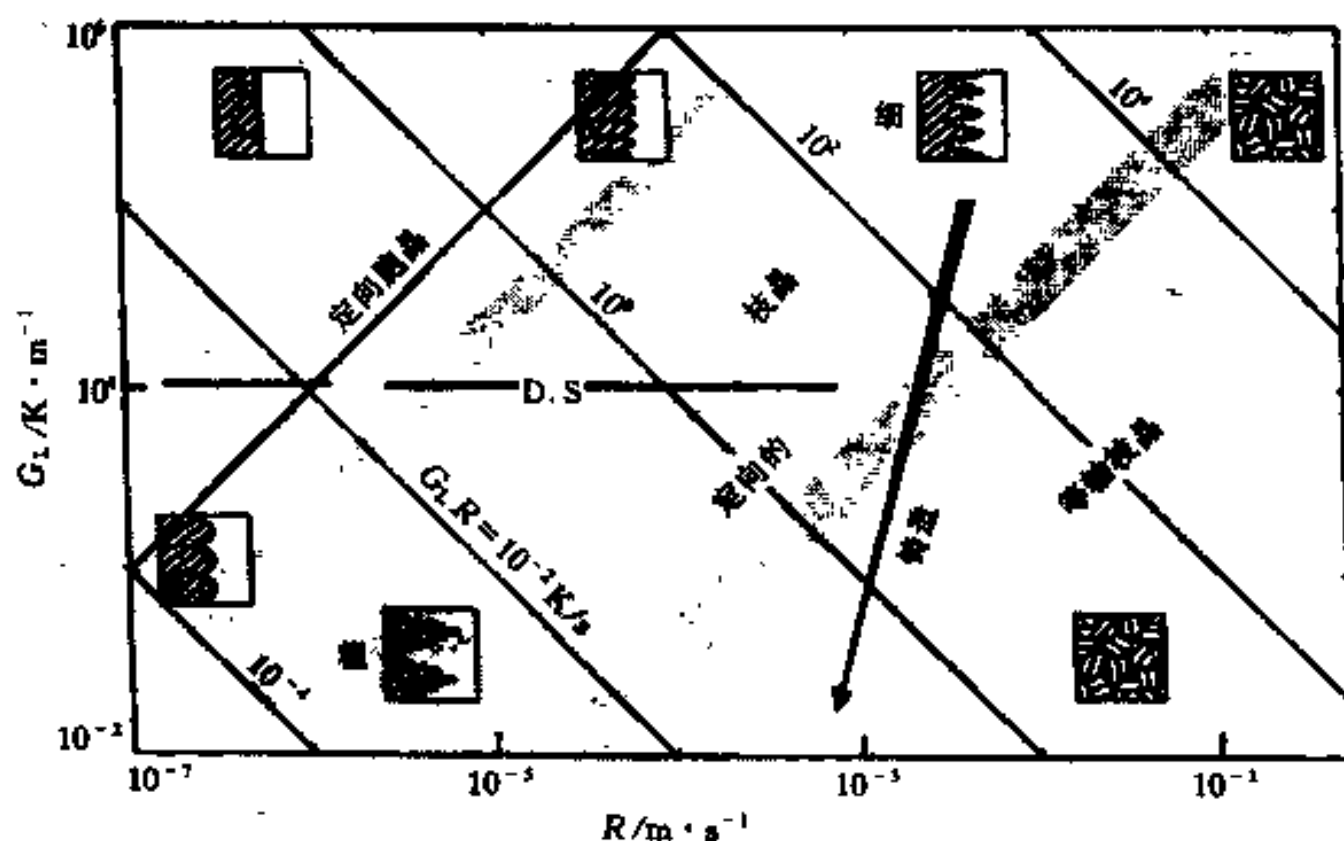


图 5-46 单相合金凝固的组织形貌与 R 及 G_L 的关系

下, k_E 将趋近于 1。这样, 当 G 、 R 能独立改变时, 不论粗的和细的枝晶都可以生成, 定向凝固方法的价值也就在于此。即可以将微观组织控制到某种程度以获得最佳性能。最后应该注意到, 图 5-46 和图 5-39 本质上是相同的。

5.8 共晶凝固和包晶凝固

5.8.1 共晶的凝固 (Eutectic Solidification)

共晶凝固中, 从液相同时结晶出两个固相。以图 5-47 中 A-B 二元系为例讨论共晶缓慢冷却的平衡凝固过程。成分为 $w(B)=60\%$ (共晶成分) 的合金从液态冷却到共晶温度 T_E 发生共晶反应: $L_{(60\%B)} \rightarrow \alpha_{(30\%B)} + \beta_{(90\%B)}$ 。 α 和 β 两个相在液相中交替长大成两相混合组织 (称共晶组织), 凝固完毕后继续冷却, 共晶组织形貌不会改变, 但由于 α 和 β 的平衡成分改变, 使共晶中 α 和 β 两个相的相对量有所改变。图 5-47 左边是共晶成分合金平衡凝固过程的组织示意图。如果合金成分偏离共晶 (Off Eutectic) 成分, 例如图 5-47 成分为 $w(B)=80\%$ 的合金, 从液态冷却时首先进入 $L+\beta$ 两相区, 结晶出 β 固溶体, 随着温度下降, β 相的相对量

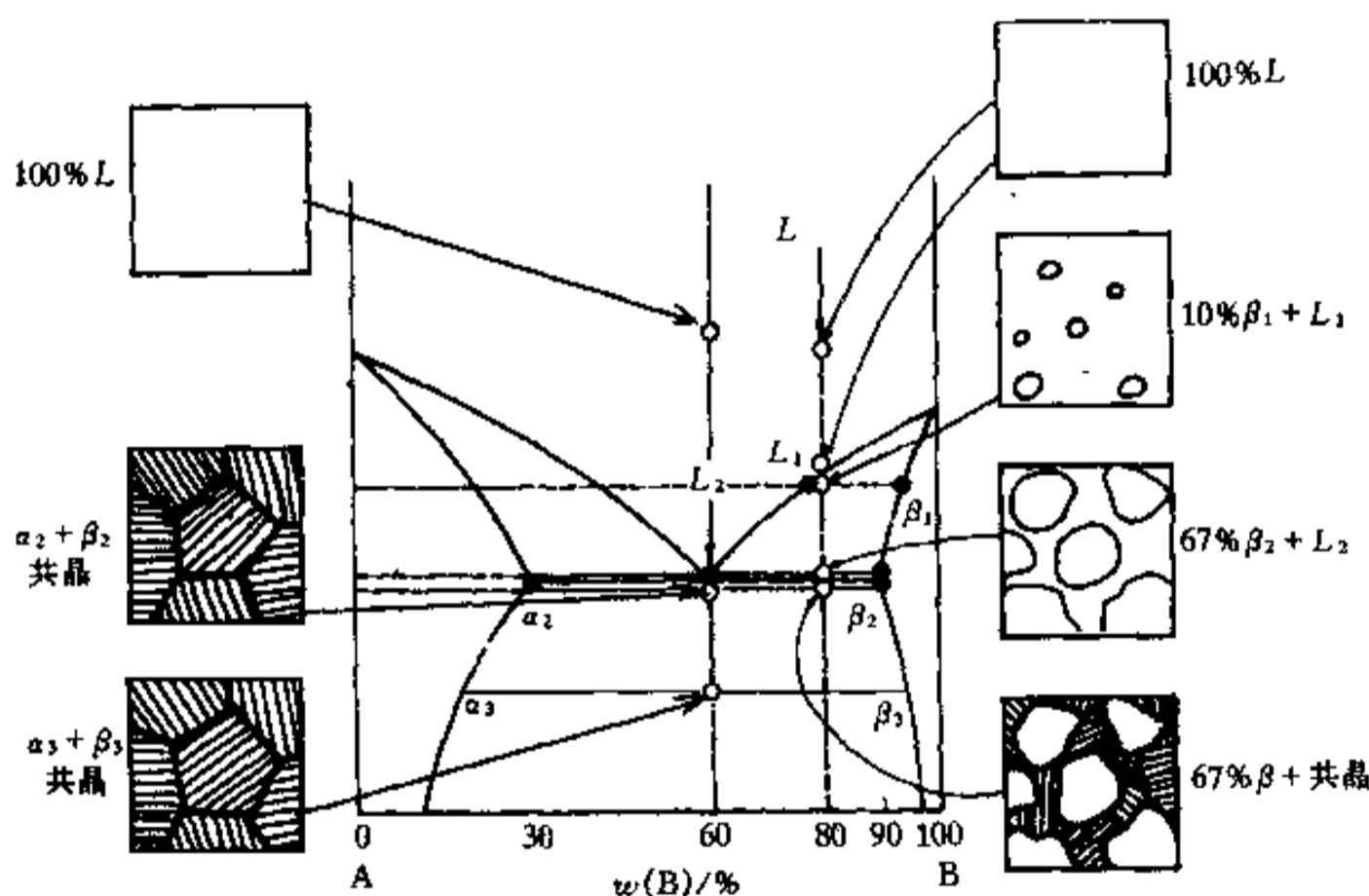


图 5-47 A-B 含共晶反应的二元合金缓慢冷却的平衡结晶过程

增多。当合金冷却到共晶温度稍高的温度 (T_E+1°) 时, 液相成分近似等于共晶成分 ($w(B)=60\%$), β 相成分近似等于最大溶解度成分 ($\beta_{2(90\%B)}$)。冷却到共晶温度稍低的温度 (T_E-1°), 共晶成分的液体全部反应成共晶体, 而 β 相成分仍近似于 β_2 的成分。结果最后组织为 β + 共晶体。应该注意这时也只有 α 和 β 两相, α 相全部在共晶体中, 而 β 相则一部分在共晶体中, 另一部分是共晶前结晶出来的, 把这部分 β 相称先共晶相。图 5-47 右边是 $w(B)=80\%$ 合金平衡冷却过程的组织示意图。从相图可看出, 凡处在 α_2 和 β_2 之间成分范围的合金在平衡冷却时都会发生共晶反应, 共晶的相对量取决于合金成分偏离共晶成分的大小, 偏离共晶成分越远, 共晶量越少。一般把成分在共晶成分左边并有共晶反应的合金称亚共晶合金 (Hypoeutectic Alloy), 而在右边的称过共晶合金 (Hypereutectic Alloy)。所谓亚共晶或过共晶只是相对的, 取决如何看相图。

共晶凝固的类型是多种多样的,通常可分为正常(规则)和异常(非规则)2 大类。在正常的共晶凝固中,共晶体的 2 个固相和液相的界面都是非光滑的,共晶体和液相的界面呈平面状,在成长着的共晶前沿是比较平整的。共晶体中 2 相同时协同地向液相生长,它们或呈交替片层状(Lamellar)的组织,如 Al-CuAl_2 共晶(图 5-48);或一相呈棒状(Rod-like)分布在另一相中,如 MnSb-Sb 共晶(图 5-49)。正常共晶凝固的共晶体组织形貌究竟是片层状或是

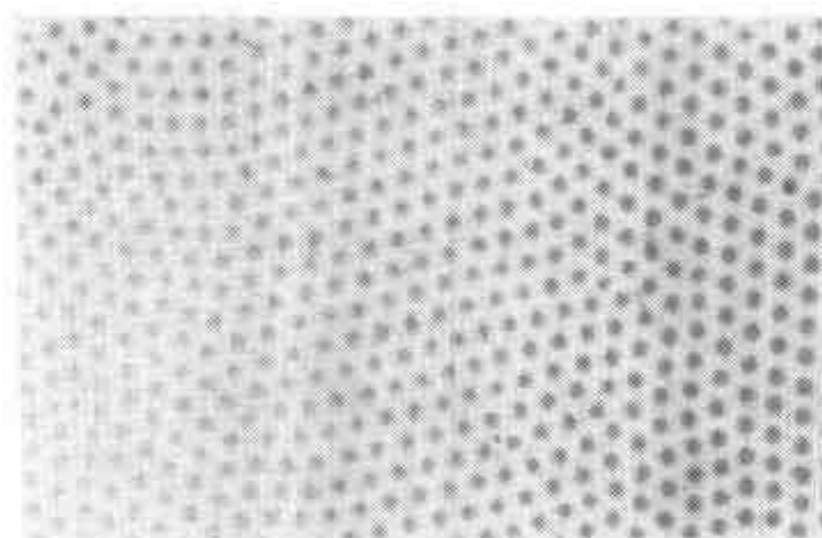
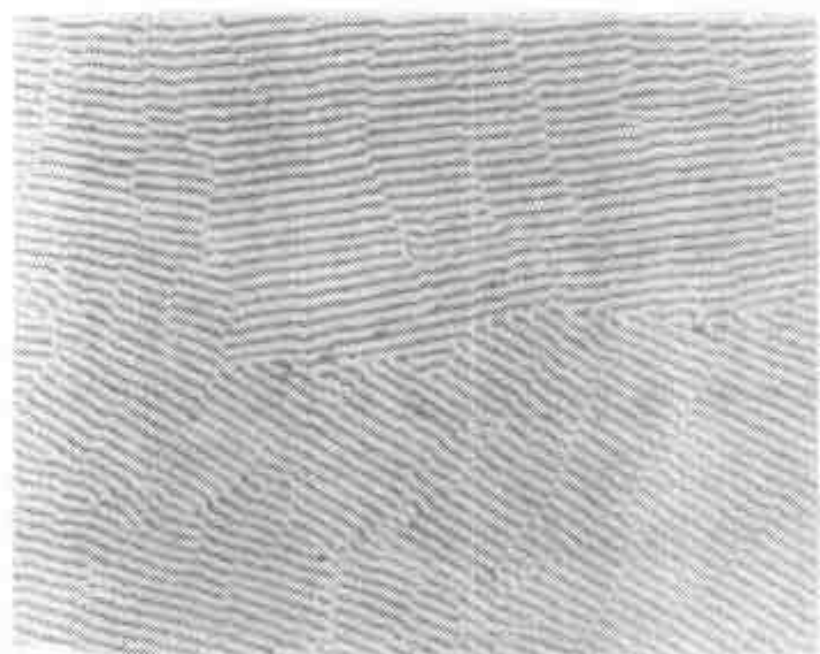


图 5-48 CuAl_2 -Al 的片层状共晶组织, $\times 165$

图 5-49 MnSb-Sb 共晶组织(基体为 Sb), $\times 400$

棒状,是由共晶组织的总界面能决定。可以证明,如果 2 相的间距(即一相中心到另一相中心的间距)相同时,若 2 相中的一相体积占约 28% 以下,则棒状分布的界面总面积较片层状分布的小,否则片层状共晶相界面的总面积小。另一方面,片层状组织的相界是平面,2 相可能呈某种取向关系以降低比界面能。因此,当一相体积在 30%~50% 时,总是有利于片层组织的形成;而一相体积在 30% 以下时,共晶组织是片层状还是棒状就要看降低总界面面积还是降低比界面能哪一方面起主导作用而定。在异常共晶凝固中,共晶体中一个固相的界面是光滑的,共晶中的一个固相通常比另一固相率先伸入液体中,共晶体的前沿是不规则的。共晶体的形貌非常多样化,如在 Al-Si 合金中共晶体中的 Si 就是共晶中率先伸入液体的相,它呈小薄片形(图 5-50)。需要注意的是,在金相显微镜下观察到的共晶组织,只是它的二维形态,与试样表面的方位不同会呈现不同形貌,因此确定三维形态,仅仅依靠一个视场往往是不够的。

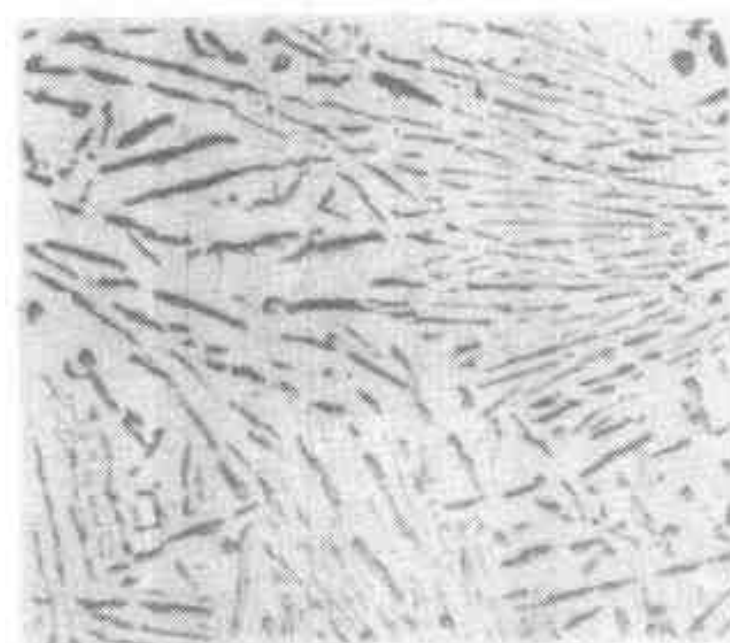


图 5-50 Al-Si 共晶组织
(基体为 Al), $\times 160$

5.8.1.1 片层共晶的形核和长大

在共晶温度下虽然可以同时结晶出 2 个固相,但是,共晶凝固时总是有 1 个相领先形核。随着领先相的形成,会排出(或吸收)溶质原子,使界面附近液相富(或贫)溶质原子,必然有利于另一相的结晶,另一相结晶时也如此,于是就形成了两相的交替组织。共晶中两相交替成长,并不意味着共晶中每一片都要单独形核。其实各片之间实际上是通过如图 5-51 所示的“搭桥”方式相连接,使同类相的片层增殖形成 1 个共晶团。由 1 个晶核成长出 1 个两相交替的共晶团又称共晶领域(Eutectic Colony)。X 射线和电子衍射的研究都证明了在 1 个

共晶领域内同一相的片层的晶体学位向是相同的。另外,在共晶反应中,共晶体的两相常有一定的位向关系,这样可以降低片层间界面的比界面能。例如在 Al-CuAl_2 共晶中,存在如下的取向关系: $\{111\}_{\text{Al}} // \{211\}_{\text{CuAl}_2}$, $\langle 101 \rangle_{\text{Al}} // \langle 120 \rangle_{\text{CuAl}_2}$ 。

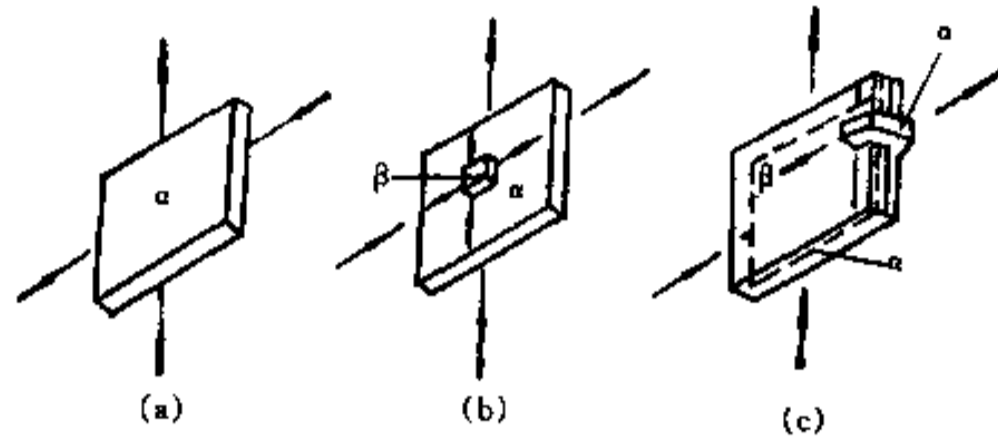


图 5-51 片层状共晶桥接长大过程

(a) α 相核心; (b) 在 α 相侧面形成 β 相核心; (c) 搭桥长大

一个共晶系的相图如图 5-52(a) 所示。在过冷度 ΔT 温度下,从共晶成分液相凝固出来的 α 相和 β 相的成分分别为 $x_{\alpha L}$ 和 $x_{\beta L}$ (摩尔浓度),在 α 相及 β 相前沿的液相成分分别为 $x_{L\alpha}$ 和 $x_{L\beta}$ 。这样,在片层共晶前沿侧向就存在浓度差 $\Delta x_L = x_{L\alpha} - x_{L\beta}$ 。由于在共晶体前面较远的地方液相仍保持为 x_E ,所以在共晶体前沿的正向也存在浓度梯度。图 5-53(a) 表示共晶体 α 和 β 相前沿 B 的浓度分布及 B 原子的等浓度线(和图 5-52 不同的是图 5-53 用的是体积浓度),图 5-53(b) 表示共晶体长大时 B 的扩散流。一般来说,共晶体的成长是由其界面前沿的侧向扩散控制的,片层间距 λ 越小,即两相中心距离越短,则扩散距离也越短,且浓度梯度也越高,两相的生长速度也就越高。但是,共晶体的片层间距不能无限地减小,因为 λ 愈小,总的相界面积愈大,系统因增加大量的界面能而使系统的能量大幅度升高,增加的界面能会抵消一部分转变驱动力,从而抑制共晶的生长。在这两种相反的因素共同作用下,可以期望在一定凝固条件下,会有一个特定的片间距 λ 。

我们暂不考虑共晶前沿两相的曲率的影响。在单位体积中片层间距为 λ 的共晶体的总相界面积为 $2/\lambda$,所以,凝固产生片层间距为 λ 的共晶体的摩尔自由能变化 ΔG_λ 为

$$\Delta G_\lambda = \Delta G_{(\infty)} + \frac{2\gamma V_m}{\lambda} \quad (5-82)$$

式中 $\Delta G_{(\infty)}$ 是 $\lambda \rightarrow \infty$ 时共晶反应的摩尔自由能变化(它为负值); V_m 为共晶的摩尔体积; γ 是共晶中两固相间的比界面能。显然, $\Delta G_{(\infty)}$ 的数值必须达到足以补偿总的界面能时共晶凝固才能进行。对于 $\Delta G_{(\infty)}$ 仅能完全补偿总界面能(即 $\Delta G_\lambda = 0$) 的极限情况,这时所对应的片层间距 λ_c 是可能的最小的片层间距。

$$\lambda_c = -\frac{2\gamma V_m}{\Delta G_{(\infty)}} \quad (5-83)$$

在过冷度 ΔT 不是很大时,根据式(5-4)相同的办法,得

$$\Delta G_{(\infty)} = -\frac{\Delta H \Delta T}{T_E}$$

式中 T_E 是共晶平衡温度, ΔH 是共晶熔化潜热。把它代回式(5-83),得

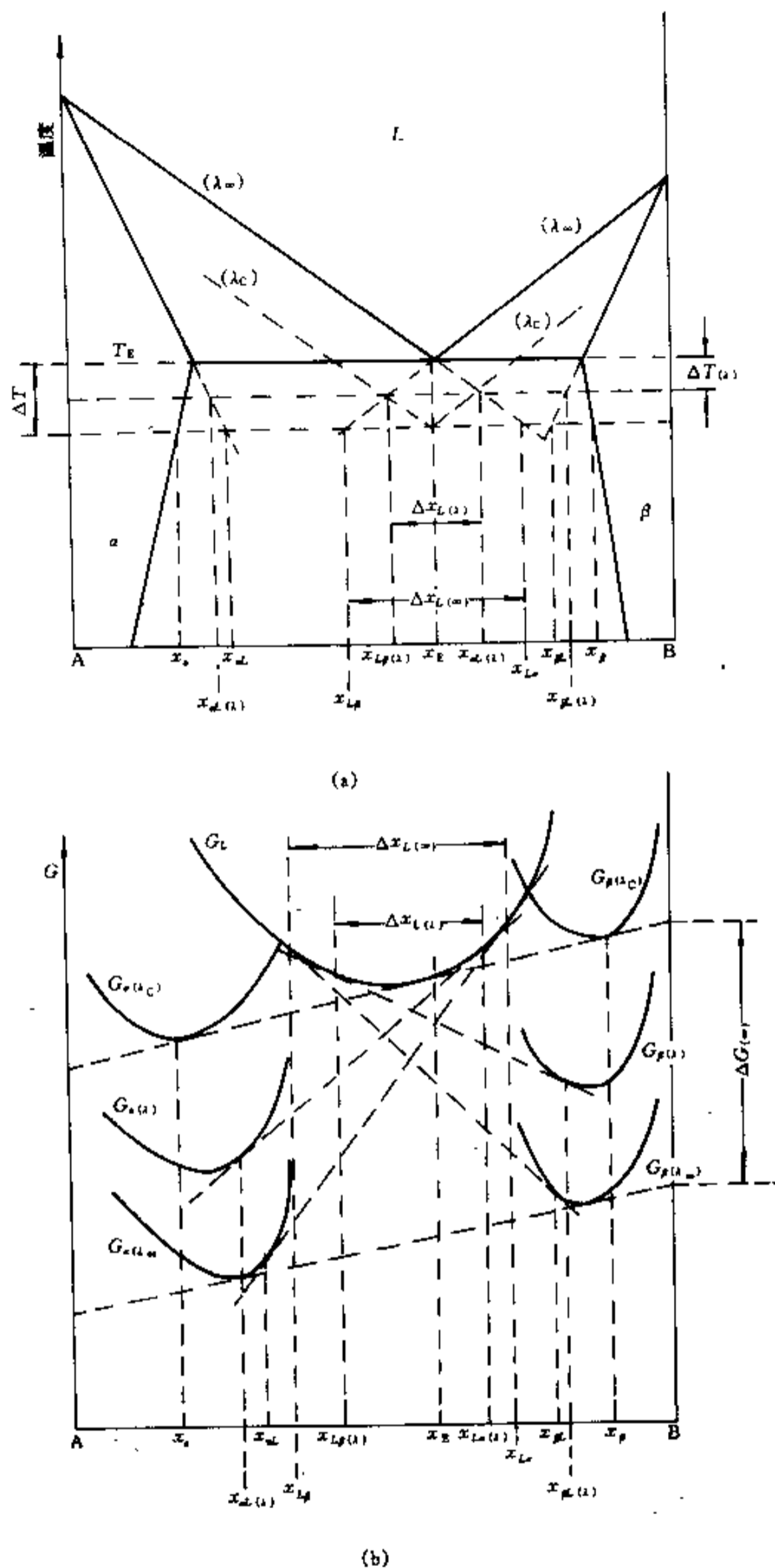


图 5-52 共晶凝固

(a)相图；(b)在 $T_E - \Delta T$ 的温度下各相的自由能曲线；下标 ∞ 表示大块晶体，下标 λ_c 和 λ 表示片层间距为 λ_c 和 λ 的情况，界面能使共晶中两相的自由能增加

$$\lambda_c = \frac{2\gamma V_m T_E}{\Delta H \Delta T} \quad (5-84)$$

对于给定的合金， γ 、 V_m 及 T_E 都是常数， ΔT 越大，则 λ_c 愈小。当共晶具有 λ_c 片层间距时，凝

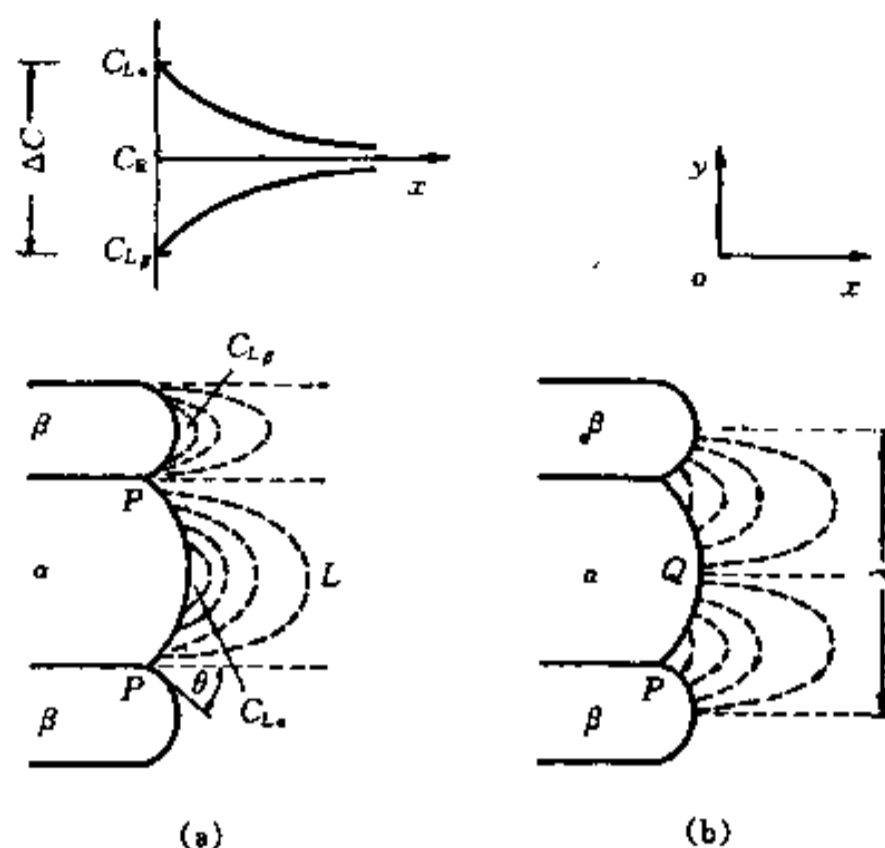


图 5-53 共晶生长

(a) α 和 β 相前沿的液相中 B 浓度曲线; (b) 在共晶推进时的 B 扩散流

固的相变驱动力 $\Delta G_{(\infty)}$ 全部耗费于界面能上, 这实际上是不可能进行转变的。我们还可以从自由能曲线的变化来看这个问题。由于界面能存在, 使 α 和 β 相的摩尔自由能升高, 当共晶具有 λ_c 片层间距时, α 和 β 相的摩尔自由能分别提高到使液相和共晶中 2 个面处于三相平衡, 即液相和共晶产物的自由能相等(图 5-52(b)), 这当然也不会有共晶反应。另外, 也可以理解为因存在较高的总界面能, 使 α 和 β 相的熔点下降, 即相图中的液相线下降, 相应地共晶温度也下降。片层间距为 λ_c 时共晶温度下降恰好是 ΔT (图 5-52(a))。在这个温度下, 2 个固相前沿的液相成分均为 x_E , 侧向没有浓度梯度, 不可能有定向的传质过程, 显然不可能有共晶反应。如果 λ 处在 $\infty \sim \lambda_c$ 之间, 则总界面能 $(2\gamma V_m)/\lambda$ 小于 $(2\gamma V_m)/\lambda_c$, 驱动力 $\Delta G_{(\infty)}$ 除了补偿总界面能外, 还有部分可供驱动共晶生长。这时 α 和 β 相的自由能 $G_{(\lambda)}$ 曲线必然在 $G_{(\infty)}$ 和 $G_{(\lambda_c)}$ 之间(图 5-52(b)), 与 α 和 β 相平衡的液相成分分别为 $x_{L\alpha(\lambda)}$ 和 $x_{L\beta(\lambda)}$, 共晶片层前沿侧向浓度差为 $\Delta x_{L(\lambda)} = x_{L\alpha(\lambda)} - x_{L\beta(\lambda)}$, 界面的侧向出现浓度梯度, 造成共晶体两相生长条件。如果两相的固/液界面都是非光滑的话, 因为它们都容易迁动, 所以这种共晶的长大是由扩散控制的, 则共晶的长大速度 R 应正比于溶质原子在液相的扩散流量 $D_L(dC_L/dy)$ (下面所用的浓度是体积浓度 C , 如果其下标与上述的 x 浓度相同, 表示二者经换算后是相同的)。 dC_L/dy 是共晶前沿的浓度梯度, 它并不是一个恒定值, 在扩散区内各处是不同的, 一般粗略地把它近似为 $(C_{L\alpha(\lambda)} - C_{L\beta(\lambda)})/\lambda$ (即 $\Delta C_{L(\lambda)}/\lambda$), 所以

$$R = \frac{B_1 D_L \Delta C_{L(\lambda)}}{\lambda} \quad (5-85)$$

其中 B_1 是比例系数。从图 5-52 看出, $\Delta C_{L(\lambda)}$ (和 $\Delta x_{L(\lambda)}$ 相对应) 又和 λ 有关, 当 $\lambda \rightarrow \infty$ 时为 $\Delta C_{L(\infty)}$ (和 $\Delta x_{L(\infty)}$ 相对应), 它的值可以由相图平衡液相线($\lambda = \infty$) 外延得到。而 $\lambda = \lambda_c$ 时, $\Delta C_{L(\lambda)} = 0$ 。可以把 $\Delta C_{L(\lambda)}$ 表达为

$$\Delta C_{L(\lambda)} = \Delta C_{L(\infty)} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \quad (5-86)$$

将上式代入式(5-85), 得

$$R = B_1 D_L \Delta C_{L(\infty)} \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \quad (5-87)$$

在过冷度不大时, $\Delta C_{L(\infty)}$ 和过冷度 ΔT 成正比, 于是上式又可写成

$$R = B_2 D_L \Delta T \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \quad (5-88)$$

式中 B_2 是另一个比例系数。式(5-87)和(5-88)的 λ 是未知数, 所以仍不能得出 R 。实验结果表明, 一定的过冷度确实与一定的片层间距相对应。Zener 假设在给定的过冷度下 λ 的值应使共晶的长大速率最大。把式(5-88)对 λ 求 R 的极值, 得最大长大速度时的 λ 等于 $2\lambda_c$, 把 $\lambda = 2\lambda_c$ 代入式(5-88), 得

$$R = B_2 D_L \frac{\Delta T}{2\lambda_c}$$

由式(5-84)可知 $\Delta T \propto 1/\lambda_c$, 于是有如下关系:

$$R\lambda^2 = B_3 \quad (\text{常数}) \quad (5-89)$$

$$\frac{R}{(\Delta T)^2} = B_4 \quad (\text{常数}) \quad (5-90)$$

实际上, 最大长大速率假设并没有明显的物理根据, 但有趣的是, 在很多情况下, 式(5-89)和式(5-90)不但对片层共晶而且对棒状共晶也与实验结果相符得很好。图 5-54 是片层共晶的实验结果。例如 Pb-Sn 共晶的实验测定得到 $B_3 = 33 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $B_4 \approx 1 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-2}$ 。也就是说, 如凝固速度 $R = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 则片间距约为 $5 \mu\text{m}$, ΔT 约为 1K。

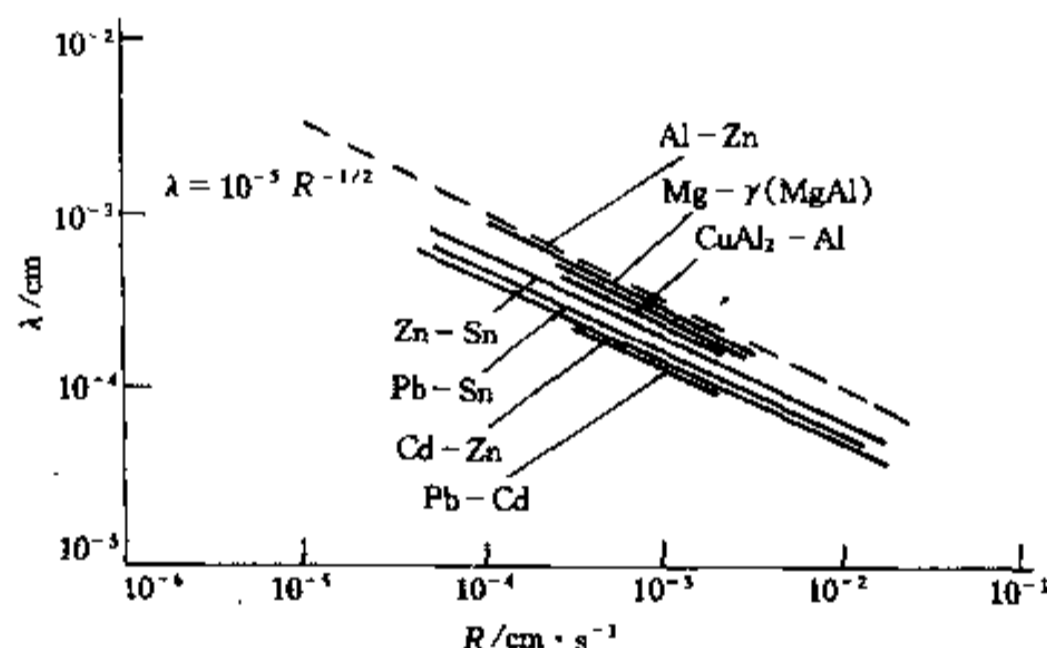


图 5-54 一些共晶系的共晶片层间距与凝固速度的关系

前面的讨论没有考虑共晶体中两相表面曲率的影响, 事实上, 共晶前沿的过冷包括两方面的贡献:

$$\Delta T = \Delta T_r + \Delta T_D \quad (5-91)$$

式中 ΔT_r 是克服界面曲率影响所需要的过冷, ΔT_D 则为造成界面前沿侧向浓度梯度所需要的过冷(严格地说, 还应有一项动力学过冷 ΔT_i , 但我们目前考虑的是正常凝固, 2 个固相和液相的界面都是非光滑的, ΔT_i 很小, 可以忽略不计)。完善的共晶理论还应考虑液面界面前的液相成分分布, 由于这个成分连续地变化, 所以从 α 相前沿到 β 相前沿的 ΔT_D 也是连续变化的。因为界面基本是等温的, 即 ΔT 约为常数, 从而 ΔT_r 也必须伴随变化, 这样共晶体 α 相和 β 相前沿的曲率是变化的。更详细的理论在这里不讨论了。

5.8.1.2 第三组元对共晶凝固的影响

共晶凝固的平面前沿并不总是稳定的。如果二元共晶合金中含有杂质或其它少量合金元素,这些杂质或合金元素在固液相的重新分配,可能在界面前沿建立一个组分过冷区,从而造成共晶领域界面向胞状(共晶领域内两相仍为层状或棒状)的转变,这样共晶中的两相就会改变方向,形成扇状或其它形状的异常组织。图 5-55 是共晶的胞状组织。一般在胞壁间富集杂质。当杂质含量很高而 G_L/R 较低时,这种胞状组织也会发展转化成为树枝状组织。

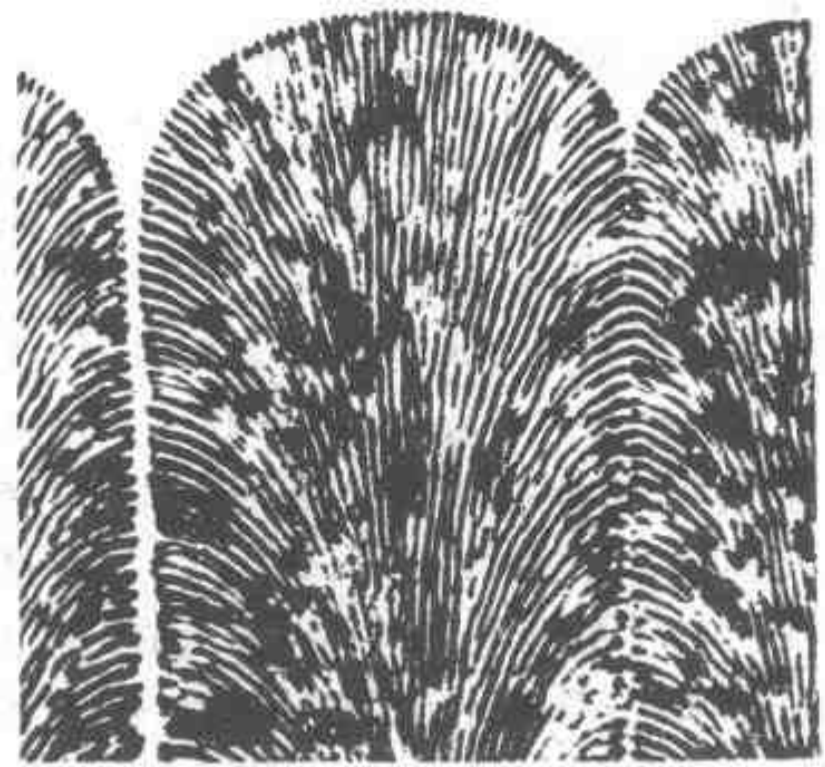


图 5-55 一种透明有机物的胞状共晶体及凝固前沿

5.8.1.3 亚共晶和过共晶合金的凝固

当合金成分偏离共晶成分但冷却时仍发生共晶反应的合金,在冷却过程中先结晶出面溶体晶体,然后再产生共晶。

(1) 定向凝固。图 5-56(a) 成分为 C_0 的亚共晶合金的液相在略低于 T_1 的温度发生凝固,形成树枝状先共晶 α 相,树枝主干及二次(高次)枝晶长大时把溶质排出到界面附近的液相中,当溶质富集到达共晶成分 C_E 时便凝固成共晶。 α 相枝晶仍伸入到 α 和液相的两相区内(图 5-56(b))。共晶前沿的温度接近于共晶温度 T_E ,而树枝尖端的温度接近于 T_1 。凝固结束后,在先共晶相周围分布共晶组织。如果冷却过程每一瞬间不能保持平衡的话,先共晶相的成分会偏离平衡成分,在枝晶心部的溶质原子含量少而在边缘的溶质原子含量多,与此同时,使共晶组织的相对量增加。

过共晶合金的冷却凝固过程和亚共晶合金相同,仅是先共晶相不同罢了。

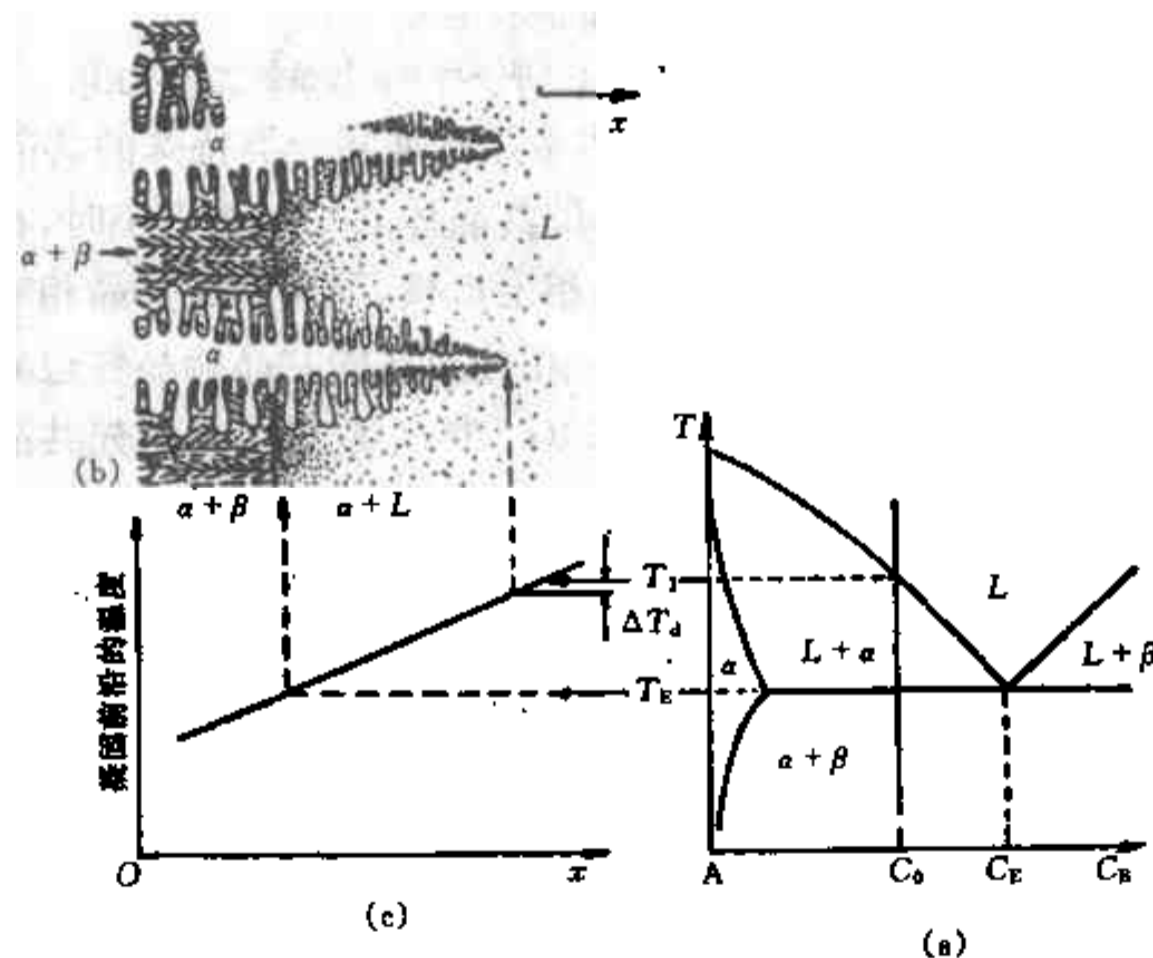


图 5-56 在某一温度梯度下亚共晶的凝固
(a)相图;(b)凝固前沿的示意图;(c)凝固前沿的温度分布

(2)共晶成分扩展——伪共晶(Pseudo-eutectic)。一般来说,只有共晶成分的液相冷却时才能得到完全共晶组织。然而实验表明,在非平衡凝固的条件下,成分在共晶点附近的合金也可能获得100%的共晶组织。这种非共晶成分的合金凝固后得到的100%共晶组织称为伪共晶组织。

液态合金只要能过冷到液相线延长包围的区域(如图5-57(a)中的影线区),2个固相都具有过冷度,从热力学考虑,2个相可以同时结晶而获得共晶(伪共晶)组织。影线区为共晶的共生区。合金的成分越接近共晶成分,就越容易得到伪共晶组织。

如果把动力学条件也考虑在内,则共晶共生区成分范围不一定和图5-57(a)的相同。当共晶中两相结晶速度相差很大时,那么,结晶快的相就会形成类似先共晶相的组织,而不能得到全部共晶组织。所以,真正的共晶共生区并不一定在平衡液相线的延长线下方。Kofler发现,在2个组成相具有相近熔点的情况下才出现对称的共晶共生区。而当两组成相的熔点相差悬殊时,平衡共晶成分点通常偏向低熔点相一边,而共晶共生区则偏向高熔点相一边。出现这种现象的原因是:2个组成相的形核生长都需要组元的扩散,如果组成相的成分与液相差比较大,则通过扩散达到所要求的成分相对困难,于是结晶速度就比较低。如果液相成分偏向高熔点组元一边,则有助于减小液相和该组元成分的差别,从而使2个组成相成长速度趋于一致,形成有利于两相协调长大的条件。图5-57(b)和(c)表示2共晶组元熔点差异而使共晶共生区偏离共晶对称位置的情况。

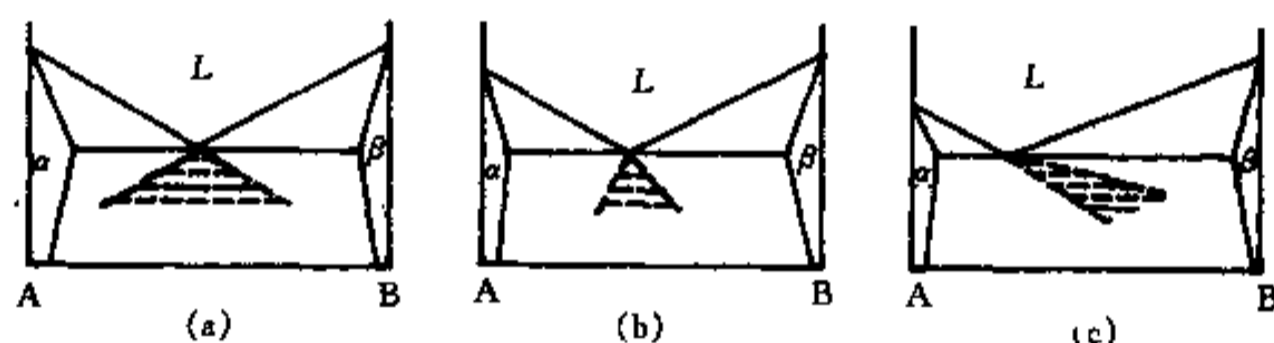


图 5-57 共晶的共生区

(a)根据热力学观点的共生区;(b)和(c)是一些共晶体系的实际共生区

(3)离异共晶(Divorced Eutectic)。离异共晶并不是某一类特殊的共晶,它只是指一种特殊的组织形态。当先共晶相的相对量很大时,即共晶体的相对量很小时,在形成共晶时,共晶中不是先共晶相的那个相不易依附在先共晶相上形核,因而使先共晶相继续发展,把本应属于共晶的那部分也占去了,最后共晶中的另一相分布在先共晶相晶粒边界上,从而失去共晶的形貌,这类组织称为离异共晶组织。图5-58(a)中 C_0 成分合金的先共晶相量非常大,所以凝而时易出现离异共晶。对于某些在相图看是得不到共晶体的合金,例如图5-58(a)中的 C_1 成分合金,如果非平衡凝固,因固相线偏离平衡固相线,也可能出现共晶,但是由于共晶量很小,往往出现离异共晶组织。由于这种组织是非平衡的,在低于共晶温度长时间扩散退火可以消除这种组织。当共晶成分点很靠近一个纯组元一边,即共晶体中两相的相对量相差悬殊时,相对量很小的相往往分布在相对量大的相之间的缝隙中,失去通常的共晶形貌,这也称离异共晶。例如Sn-Al合金系就是这种情况(图5-58(b)),在该系共晶成分以左的合金,甚至共晶成分合金凝固时都可能出现离异共晶组织。图5-58(c)是 $x(\text{Al})=50\%$ 的Sn-Al合金凝固后所观察到的离异共晶组织。

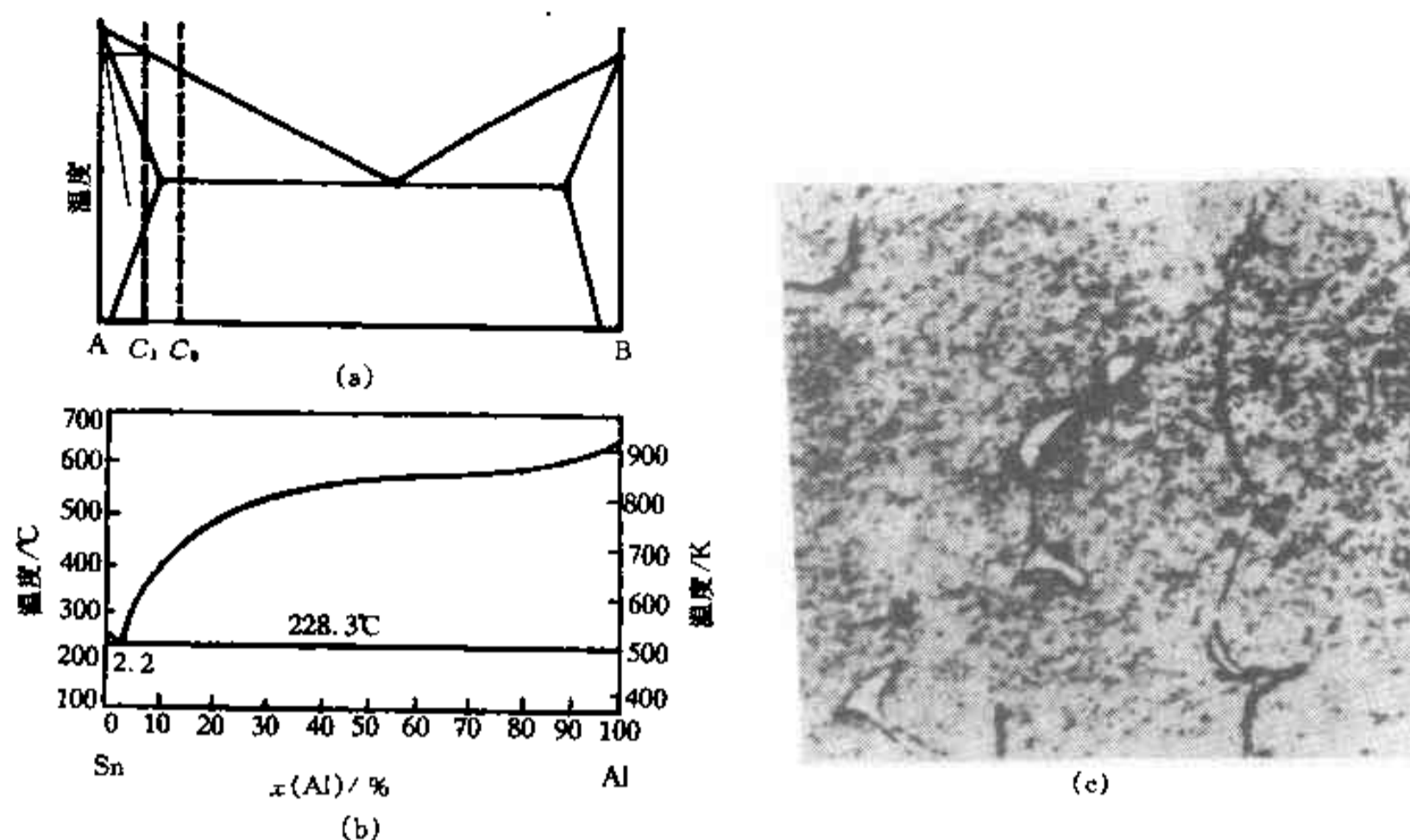


图 5-58 易发生离异共晶的体系及合金

(a)、(b)相图；(c) $x(\text{Al}) = 50\%$ 的 Sn-Al 合金凝固后的离异共晶组织

5.8.2 包晶凝固(Peritectic Solidification)

图 5-59 是一个含 $L + \beta \rightarrow \alpha$ 包晶反应的典型相图,包晶反应温度为 T_P , C_P 成分点称包晶点。在平衡凝固条件下,在 $C_P \sim C_\beta$ 范围的成分都可能发生包晶反应。

讨论 C_0 成分(40%B)的合金缓慢冷却(平衡凝固)的情况。当合金冷却进入 $L + \beta$ 两相区(即从 β 液相线温度到包晶温度 T_P)时,发生固溶体 β 相结晶,它的结晶过程已经讨论过了。当温度到达包晶温度稍高的温度(例如 $T_P + 1^\circ$)时,有成分为 20%B 的液相($L_{(20\%)}$)和成分为 77%B 的 β 相($\beta_{(77\%)}$)两相平衡,它们的相对量分别是 $A^L = 35.1\%$ 和 $A^\beta = 64.9\%$ 。这两个相在经过包晶温度发生包晶反应,转变为单一的成分为 C_0 的 α 相($\alpha_{(40\%)}$),所以,在包晶温度稍低的温度(例如 $T_P - 1^\circ$)全部为单一的 α 相,见图 5-59。包晶反应一般是生成相(α 相)依附于反应的固相(β 相)形核,逐渐把 β 相包围起来,把参与反应的液相和固相隔开,因生成相 α 的成分与反应液相和 β 相均不相同,必须有液相和 β 相之间的物质输运才能达到 α 相所必要的成分。通过扩散靠消耗液相和 β 相使 α 长大。图 5-59 右侧的一个组织图示意说明包晶反应的中间过程。如果合金成分偏离 C_0 成分,则在包晶反应温度存在的两相的相对量不是正好发生完全反应的比例,这样在包晶反应后除了生成相之外还会留下多余的液相(图 5-59 中 C_0 以左的成分)或者留下多余的固相(图 5-59 中 C_0 以右的成分)。例如图 5-59 中的 C_1 ($w(\text{B}) = 27\%$) 成分合金,在包晶温度稍高的温度下也是存在 $L_{(20\%)}$ 和 $\beta_{(77\%)}$ 两相,两相的相对量分别是 $A^L = 73.4\%$ 和 $A^\beta = 26.6\%$,其中液相的比例比完全包晶反应的大,在包晶反应后,除了生成相 $\alpha_{(40\%)}$ 相外,还会余下部分液相 $L_{(20\%)}$,相对量为 $A^L = 65\%$ 。随后冷却液相继续结晶出固溶体 α 相,直至到达 α 的固相线温度时,剩余的液相全部结晶为 α 相。对于图 5-59 中 C_0 成分以右的合金,在包晶反应前也是有 $L_{(20\%)}$ 和 $\beta_{(77\%)}$ 两相,但包晶反应后余下的是 $\beta_{(77\%)}$ 相,最终有 α 和 β 两相。

因为包晶反应要通过固相扩散,这个过程是很慢的,所以在一般的冷却条件下包晶反应

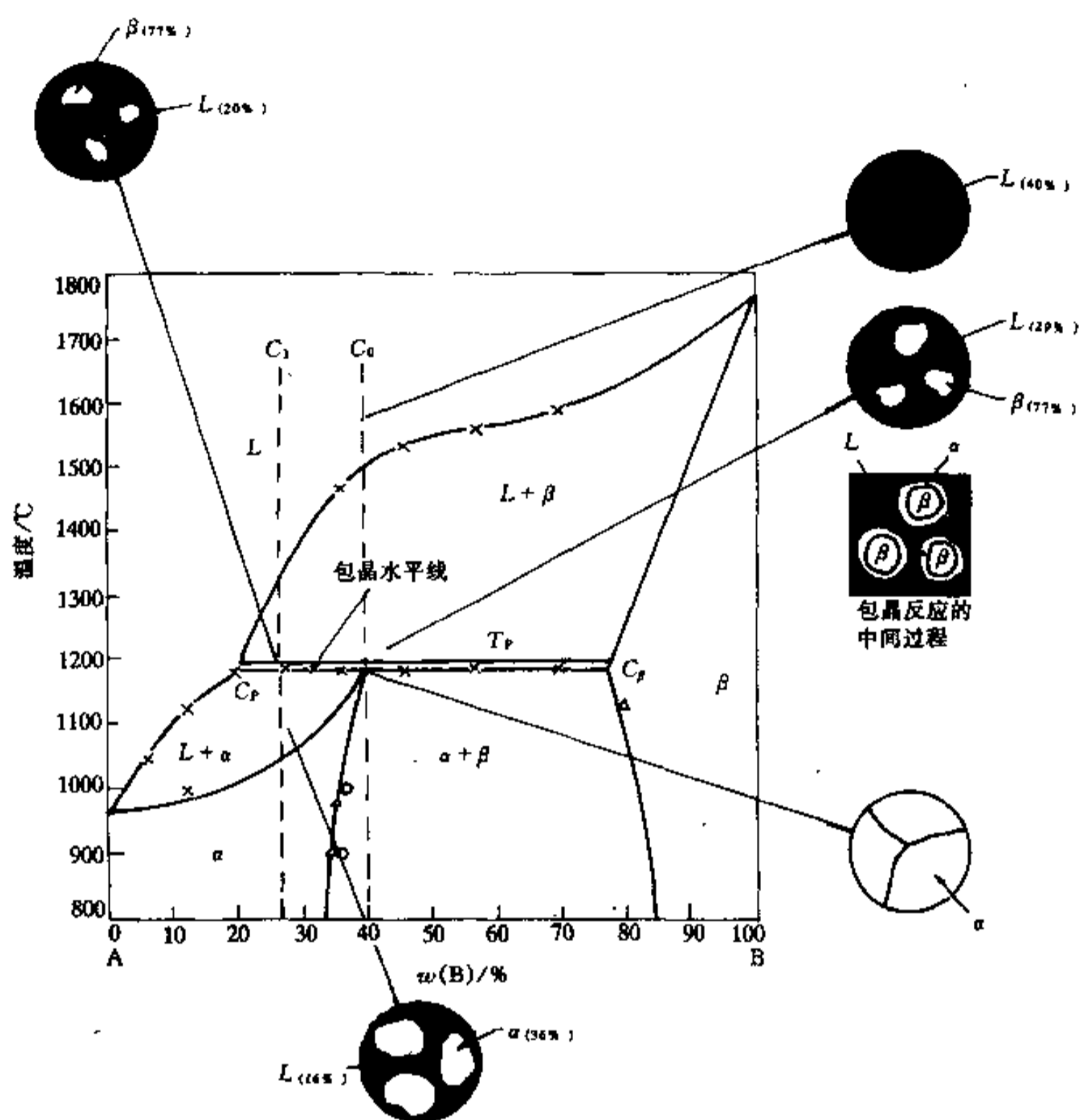


图 5-59 一个含包晶反应的体系及平衡凝固过程和组织

是很难反应完全的,即使是如图 5-59 中的 C_0 成分合金,甚至是 C_0 以左的成分合金,冷却后仍然有 β 相留下;而在 C_0 以右成分的合金,则有比平衡时多的 β 相。同时,无论在 β 相或 α 相内,都存在晶内偏析。这些非平衡组织在适当的温度长时间保温会通过扩散慢慢回复为平衡组织。

Fe-C 相图中也包含有包晶转变 $\delta + L \rightarrow \gamma$,但由于 C 原子在高温下的扩散系数很高,包晶转变进行得很快,可以将全部 δ 铁转变为比较稳定的 γ 铁。

5.9 铸锭的凝固

5.9.1 铸锭的宏观组织

铸锭的典型组织如图 5-60 所示。在铸锭的最外层是细晶区,又称激冷区(Chill Zone),由随机取向的等轴细晶组成;然后是柱状晶区(Columnar Zone),由平行于热流方向排列的柱状晶粒组成;铸锭中心为等轴晶区(Equiaxed Zone),由较粗大的随机取向等轴晶粒组成。这 3 个晶区的相对厚度取决于铸锭的成分及凝固条件,有时可能只有其中的 1 个或 2 个晶

区。例如不锈钢常常全部是柱状晶,而经细化晶粒处理的铝合金中则全部为等轴晶。下面讨论各晶区形成的原因。

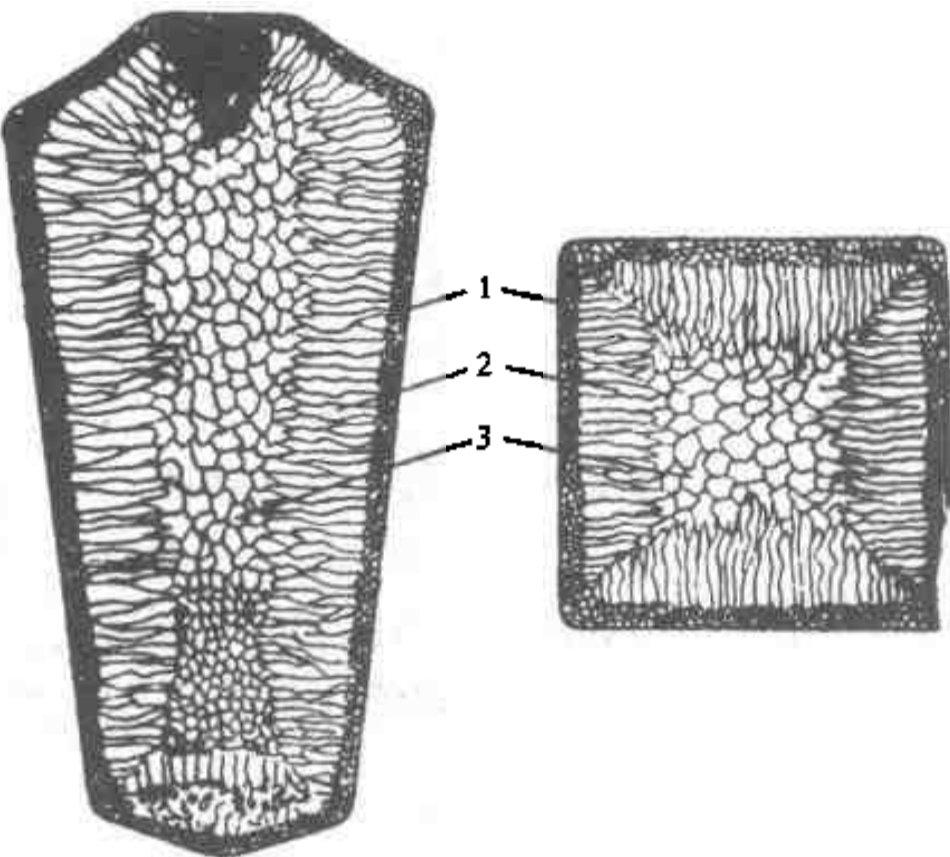


图 5-60 铸锭的纵截面和横截面的组织示意图
1—等轴细晶区;2—柱晶区;3—中心等轴晶区

(1)细晶区(激冷区)。金属液体浇入铸模后,与温度较低的模壁接触的液体会产生强烈的过冷,产生大量的晶核,并向液相内生长。当模壁被加热以后,这些晶体在湍流熔液的影响下,有很多从模壁上脱离下来。如果浇铸温度较低,铸锭尺寸不很大,整个液体很快全部冷却到熔点以下,因此各处都能形核,造成全部等轴细晶粒的组织。在一般情况下,铸模中心部分的液体会长时间停留在液相线温度以上,因此大部分离开模型的晶粒会重新熔化,只有那些仍然靠近模壁的晶粒成长而形成细晶区。

(2)柱状晶区。金属液体浇入铸模以后,模壁被金属加热温度不断升高,并且由于结晶时潜热的释放,使模壁处的温度梯度降低。细晶区前沿不易形核,随着液相温度逐渐降低,已生成的晶体向液体内生长。但由于晶粒生长速度是各向异性的,那些生长速度最快方向与热流方向一致的晶粒会超出其它晶粒而优先长大,而其它晶粒的成长则会被抑制(见图 5-40),这样就形成了柱状晶区。当枝晶向前生长时,会产生二次枝晶轴和三次枝晶轴。随着晶体直径变大时,某些三次枝晶轴长入原来一次轴邻近的区域的前方,这就形成了另一个一次晶轴。所以,每个柱状晶都会含许多一次枝晶轴,如图 5-61 所示。因为柱状晶是择优长大的结果,所以柱状晶通常有择优取向。

柱状晶区的厚度主要由等轴晶区的出现所控制,如果条件不利于等轴晶区的形成,则柱状晶继续长大。因此,通常借助于控制最后的等轴晶形成来控制柱状晶区的大小。

(3)等轴晶区。在凝固过程中从开始凝固的等轴激冷晶游离以及枝晶的熔断而产生的大量游离自由细晶体,它们随熔液的对流漂移到铸锭中心部分,如果中心部分熔液有过冷,则这些

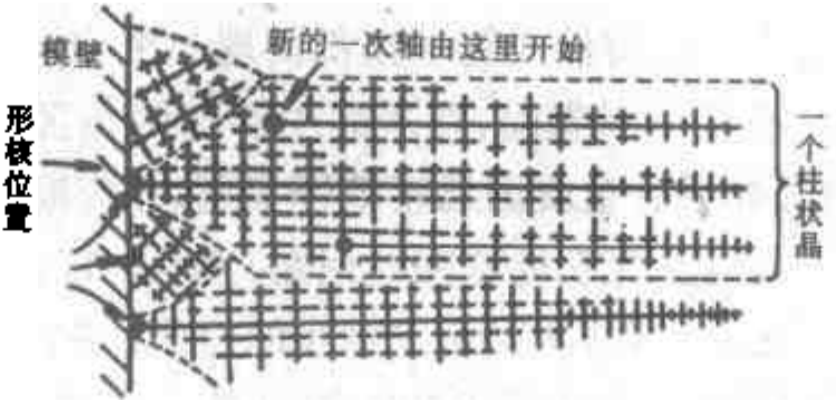


图 5-61 一个柱状晶包含多个一次枝晶

游离细晶体作为籽晶最终长成中心的等轴晶区。因此,游离细晶越易形成,以后的中心等轴晶区越大。

游离晶体是怎样形成的?在浇注后,模壁的激冷形成晶核,当溶质的分配系数 $k_0 < 1$ 时,晶体与模壁的相交处熔液将会富集溶质原子,使这些地方晶粒不易生长,结果在晶体根部形成脖颈,如图 5-62(a)所示。具有脖颈的晶体不易沿模壁方向与邻近晶体连接成凝固壳,在液体对流冲击下会断开而成游离晶体。随着温度降低,对流减弱,这种游离也减弱,最后形成凝固壳。在形成凝固壳后,由于振动等其它原因也会使部分枝晶断开而游离。由于铸模内液体的温度和成分的不均匀,游离晶体在移动的过程中有可能重熔,亦可能成长。如果游离晶体以树枝晶长大,一次枝晶长大时,枝晶周围会形成溶质聚集层,当一次枝晶侧面开始长出二次枝晶时,枝晶根部的溶质浓度变得更高,相应熔点降低,其生长速度就要慢于枝晶的前端,而形成一个较细的颈部;另一方面,晶体生长时要放出潜热,液体中的对流又造成温度波动,这些都可能使部分枝晶细颈重熔导致二次枝晶和一次枝晶的脱离,这就使游离晶体增殖。游离晶体增殖的示意图如图 5-62(b)所示。柱状枝晶长大时也会按类似的机制使部分枝晶熔断而成游离晶体。

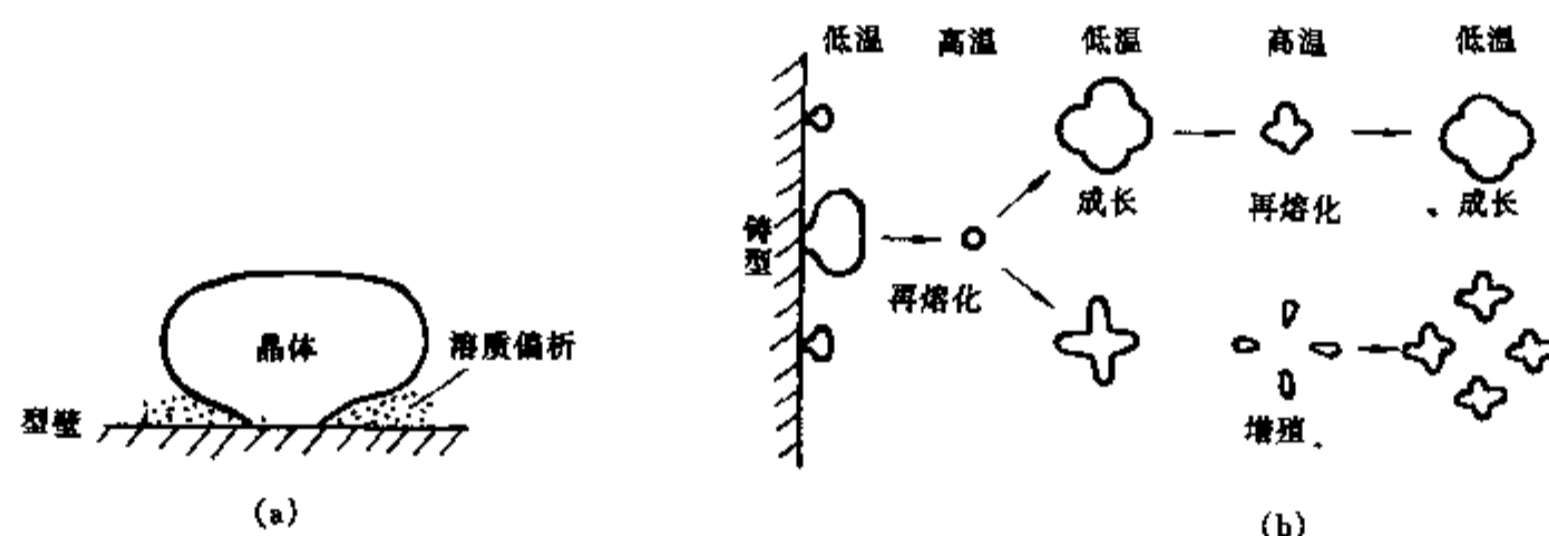


图 5-62 游离晶体的形成

(a)模壁上晶体根部脖颈的形成;(b)游离晶体的增殖

除了上述的形成游离晶体的方式外,在大型铸锭的凝固过程中,由于液体表面形核造成的结晶雨也可以成为游离晶体。

5.9.2 凝固时的体积变化以及气孔、夹杂的形成

大多数金属在凝固时要收缩,如果没有液态金属补充,便会出现收缩空洞(Shrinkage Cavity)。

铸件或铸锭从模壁顺序向内凝固,随着凝固进行,余下的液体水平面也连续下降,当凝固完成时铸件或铸锭顶部出现一个空洞(端穴)或深的管(缩管 Shrinkage Pipe)。合金在一个温度范围凝固,在凝固中存在两相区,两相区因有固相存在,与粥状相似,所以也称粥状区。如果合金凝固温度范围很宽,相应凝固的粥状区也很宽,枝晶的缝隙处凝固时,需要液体流入以补充它的收缩。但是,有一些缝隙在完全凝固之前已被封闭了,液体无法流入以填补它的收缩,从而留下细小的空洞。在铸锭中,存在的这些小空洞称疏松(Porosity)。又因为特定的铸件或铸锭的收缩量是一定的,所以如果存在疏松,将会减小最终的集中缩穴或缩管。

在金属锭子中常存在气泡,这些气泡主要来源于两方面:(1)在液态中溶入了气体,气体

在固相的溶解度远低于液相,从而冷凝时将脱溶析出形成气泡,它随着晶体长大而长大。如果气泡长大速度比晶体生长速度大,气泡长大到一定尺寸后会逸出液相;如果气泡长大速度比晶体长大速度小,晶体长大会把气泡包围,把气泡留在锭内;(2)由于在凝固时发生化学反应产生气泡。例如沸腾钢锭结晶时,钢中的碳和氧反应形成 CO 及少量 CO₂ 等气泡,如果气泡没有逸出液体,则留在凝固后的铸锭中。

凝固过程中,金属和气体作用形成化合物,它们残留于锭子内,这就是非金属夹杂物(Non-metallic Inclusion)的来源。杂质原子在枝晶间以及晶界的偏聚亦可能形成夹杂物,例如硫在铁中可以在枝晶间及晶界处偏聚形成 FeS,有时会在晶界处形成连续的一层 FeS 薄膜。

5.9.3 铸锭组织的控制

决定铸锭力学性能的最重要因素是柱状晶区和中心等轴晶区的相对宽度、中心等轴晶区晶粒的大小等。细晶区通常只有几个晶粒厚,其作用有限。柱状晶区中常有择优取向,相互平行的柱状晶接触面及相邻垂直的柱状晶粒界面常常聚集杂质、非金属夹杂物和气泡等,它是铸锭的脆弱结合面,例如方锭子的对角线处就是这些弱面,铸锭热加工时很容易沿这些面断裂。等轴晶没有择优取向,没有脆弱的界面,性能是各向同性的,加载时裂纹不易生长,所以一般铸件都要求等轴晶粒组织。另一方面,柱状晶区组织粒为致密,不像等轴晶区含有较多的气孔和疏松。对于塑性好的金属,有时为了获得较致密的铸锭而要求得到柱状晶。在某些情况下,如要求某一方向的特殊性能也可以用一定的工艺使铸件由取向相近的柱状晶组成。

根据中心等轴晶区形成的原理,等轴晶形成的条件可以归纳为以下几个方面:

(1)低的浇注温度。有利于保存游离晶体,防止它们重新熔化。

(2)大的液固线间距,即大的凝固温度范围。在同样的温度梯度下,一次枝晶比较长,这样就有利于细弱的颈状二次枝晶的形成。

(3)铸模的冷却能力。金属模的冷却能力很大,模壁促发形核的数目增多,因此很快形成一个凝固壳,难以造成“颈”状晶粒从模壁游离的条件。另一方面,金属模中液体温度梯度较大,在同样的凝固范围,一次枝晶较短,颈状二次枝晶不易形成。所以,铸模的冷却能力高,不易促使等轴晶晶核形成。

(4)对液体金属施加搅拌和振动,可以帮助枝晶的熔断、破碎,增加游离细晶的数目。另外还可以加快消除过热以保留中心等轴晶区的籽晶。

(5)加入形核剂,促进非自发晶核的形成。

最后,液体金属本身的性质也对中心等轴晶区的形成有重要作用。合金的熔点较低则会延迟开始凝固的时间,有利于保持较小的温度梯度。溶质的分配系数 k_0 如小于 1, k_0 愈小(或 $k_0 > 1$, 则 k_0 愈大),则凝固时偏析愈大,产生的枝晶脖颈很细,更易脱离成为中心等轴晶区的籽晶。

5.10 偏析(Segregation)

合金在凝固过程中有溶质的再分布,并且凝固过程往往未能扩散均匀,使凝固后的而相的成分不均匀,这就是所谓的偏析现象。在第 5.5 节中已经较多地讨论了凝固过程中以及凝

固后的溶质分布,但是由于偏析问题的重要性,故在这里再系统地加以概括描述。根据偏析存在的尺度大小,通常把偏析分为宏观偏析(Macrosegregation)和显微偏析(Microsegregation)两大类。宏观偏析是指和工件尺寸相当的尺度范围内的成分不均匀性,微观偏析是指在二次枝晶轴间距尺度范围内的成分不均匀性。

5.10.1 显微偏析

按存在的形式不同显微偏析可分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析三种。

(1)胞状偏析。单相合金凝固界面前沿出现组分过冷时,平直界面会失稳。当组分过冷不大时,界面以胞状前沿推进。 $k_0 < 1$ 时,在胞状晶边界接点处溶质富集最严重。当 $k_0 > 1$ 时,情况恰好相反。这种成分的不均匀性称胞状偏析。定量的实验研究表明,在胞状晶边界接点处的溶质浓度比平均浓度可能大 2 个数量级。但是,由于实际条件的复杂性,至今尚无满意的理论来定量讨论胞状偏析。胞状偏析可以通过扩散退火来减轻或消除。

(2)枝晶偏析。合金在树枝状凝固时,枝晶干的中心和外部溶质浓度不同,这就是枝晶偏析。溶质浓度的分布因液相中溶质的混合条件不同而不同。当 $k_0 < 1$ 时,由于溶质在枝晶间富集,在有些情况下,会出现第二相。图 5-63 是用电子探针测量 Al-Cu 合金枝晶偏析的例子,图中给出 Cu 的等浓度线,线的数字越高,Cu 的浓度越高,在一些地方(图中的黑块)还出现 AlCu_2 相。冷却速度越快,扩散越不充分,则偏析越严重;元素在固相中扩散系数 D_s 越小,偏析越严重;相图中液固相线水平距离(成分间隔)越大,偏析越严重;第三组元使某元素的溶质平衡分配系数 k_0 减小($k_0 < 1$),则偏析加大。

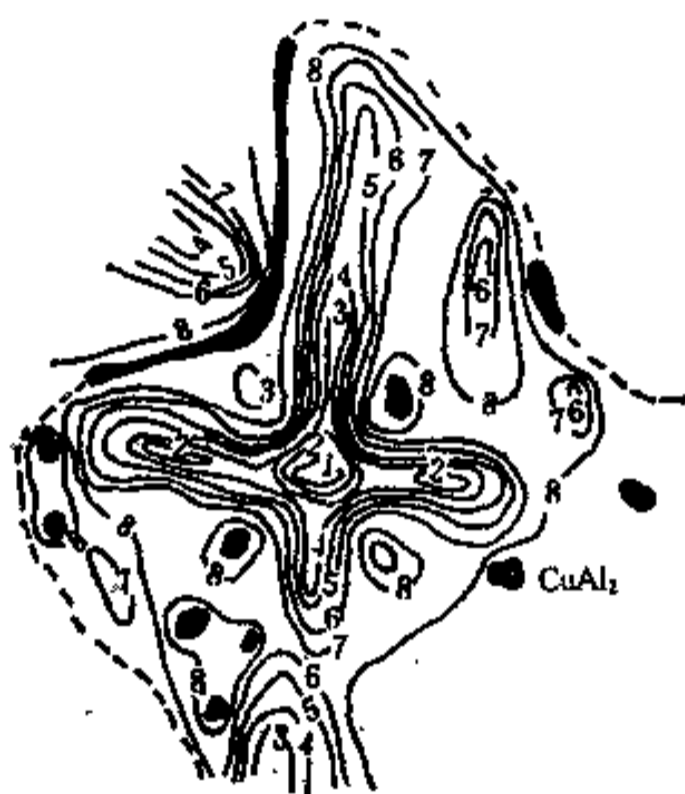


图 5-63 Al-Cu 合金等轴晶内的 Cu 等浓度线

枝晶偏析可以通过扩散退火来减轻或消除。枝晶偏析的均匀化速度强烈地依赖于枝晶间距(即浓度分布的间距)而不是原始浓度的最大差别。

(3)晶界偏析。凝固时若晶界与长大方向平行,由于表面能的要求,在晶界与界面相交之处会产生沟槽,如图 5-64(a)所示。典型的沟槽深约 10^{-3}cm 。若存在组分过冷时,会在晶界沟槽处产生明显的偏析。另外,若界面前堆积溶质原子($k_0 < 1$),在 2 个长大的晶粒相碰时形成晶界,晶界容纳了较多的溶质原子,如图 5-64(b)所示。这两种情况都会形成晶界偏析。

5.10.2 宏观偏析

宏观偏析表现为铸件、铸锭的内外或上下各部位之间化学成分的不均匀性。铸锭或铸件的宏观偏析主要有正常偏析、反常偏析和比重偏析等三种。

(1)正常偏析。对于 $k_0 < 1$ 的情况,合金在铸锭先凝固区域的溶质浓度低于后凝固的区域($k_0 > 1$,则相反),这样的成分差异是正常的,故称为正常偏析。这种偏析通常是凝固的液/固界面呈平面状或近乎平面状才有可能产生。如果枝晶状组织得到充分发展,由于明显的枝晶偏析,使铸锭中心部分不会富集很多的溶质。

(2)反常偏析。成分分布的情况与正常偏析的正好相反,对于 $k_0 < 1$ 的合金铸锭或铸件,

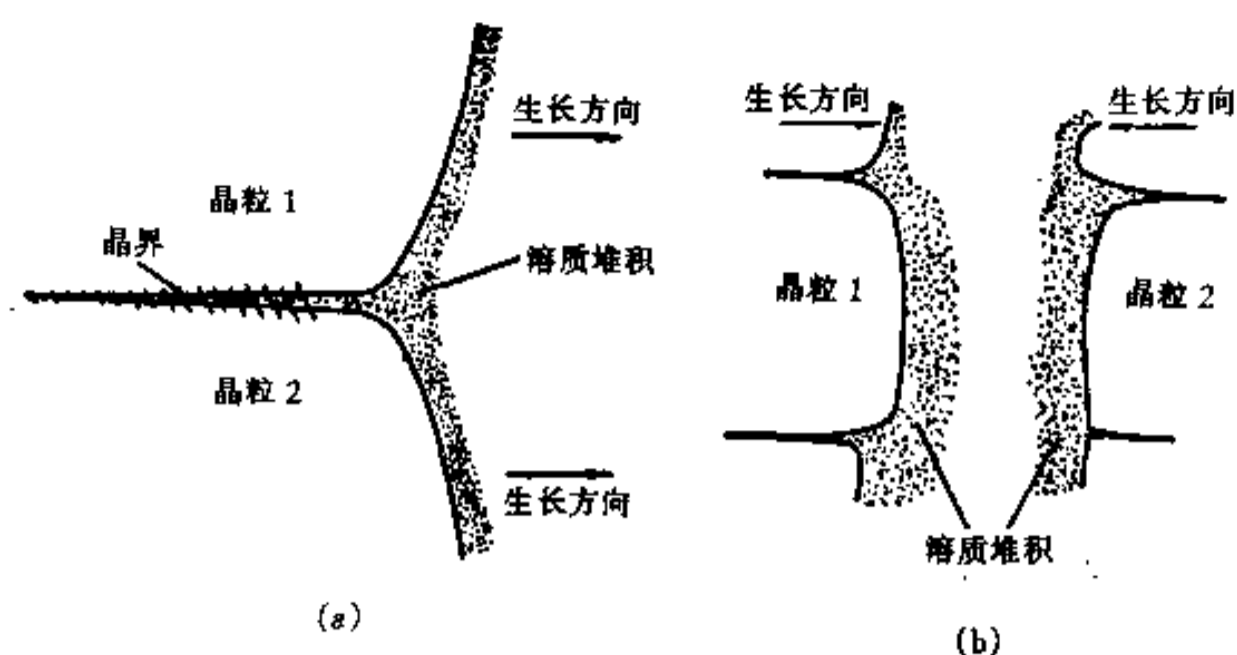


图 5-64 晶界偏析的形成

(a) 晶界沟槽的截面示意图; (b) 两晶粒相碰形成的晶界偏析

外层的溶质元素含量高于内层。引起反常偏析的原因一般认为是在枝晶最后凝固时由于体积收缩,富集溶质的液体沿枝晶间的间隙通道倒流回收缩区域,使铸锭外层溶质浓度反常地增高。显然凝固时膨胀的合金(这类合金很少),一定不会产生反常偏析。

(3) 比重偏析。如果结晶出来的固相和液相的密度差别很大,结晶出来的固相就会上浮或下沉,而开始结晶的固相含溶质少($k_0 < 1$),这就在铸锭上、下部造成成分的差异。因固、液相密度不同而引起的成分不均匀性称比重偏析。

所有上述各种偏析的结合可以形成复杂形式的宏观偏析。例如图 5-65 是大的镇静钢钢锭中的溶质分布的示意图。其中正号表示成分比平均成分高,称正偏析;负号表示成分比平均成分低,称负偏析。由于外壳层凝固速度很大,杂质和合金元素来不及向内转移,所以它的成分和钢的平均成分相同。在柱状晶形成和成长期间,杂质和合金元素富集在柱状晶间的隧道中。这时,一方面在钢锭中液相发生扩散,另一方面而由于钢液温度比较高,密度低,产生钢液的循环流动,循环流动把柱状晶前沿富集杂质和合金元素的钢液带到锭子的心部,形成正偏析。在中心等轴晶形成期间,发生游离晶体下沉,游离晶体含杂质及合金元素少,它的下沉引起钢锭下部的负偏析。锭子的上部是最后凝固的,所以在那里也浓集了杂质和溶质。在钢锭的纵截面上,还看到 V 形及 A 形的正偏析带。关于 V 形偏析带产生的原因,一般认为是与钢锭心部大小

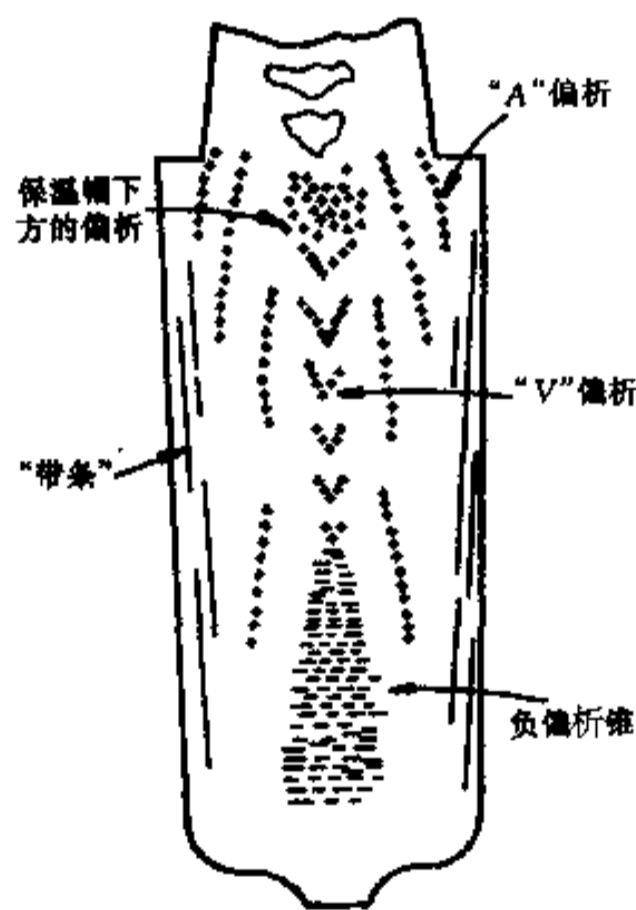


图 5-65 在大的镇静钢锭中的偏析分布

不同枝晶的 V 形沉积有关。沉积层发生凝固收缩时,枝晶的沉积层妨碍钢液穿过,于是形成 V 形偏析带。关于 A 形偏析产生的原因,有多种说法。有人认为当中心等轴晶带结晶初期晶体下沉时,被排挤的一部分钢液上升,而与此同时,钢锭在继续凝固,这部分富集杂质及合金元素的钢液被仍在生长的柱晶带留住,形成了 A 形偏析带。A 形偏析带有多条,说明这个过程是周期性进行的。

总的来说,铸锭中是不希望存在偏析的,因为它对机械性能有明显的影响。显微偏析可以借助于均匀化扩散退火加以消除,但是,固相扩散太慢,这要消耗很长的时间和能源。至于宏观偏析,不可能靠扩散退火来消除,只能靠控制凝固过程来防止或减弱它。由于凝固收缩和枝晶间液相的温度差、浓度差所造成的密度差异会使两相区内液体在枝晶间隙内流动,这些液体通常是高度偏析的,它的宏观流动必然会造成宏观偏析。如枝晶间液体流动速度正好能供给局部凝固收缩所需要的物质量,则不会有宏观偏析产生。而在单位时间内局部凝固收缩所需的物质量取决于凝固速度 R (等温线移动速度) 及收缩率 β , 收缩率 β 的值一般都很小的,因此如果凝固速度 R 的绝对值大,枝晶间液相流动速度足够小,并且两者方向相反,就有利于消除宏观偏析。根据上固的讨论,减小宏观偏析的措施为:

- (1) 保证液相原始成分均匀,使液相内的成分差别减小,从而减少液体流动速度。
- (2) 铸锭的高度不宜过高,以避免过高的流体静压力,从而减少液体流动速度。
- (3) 加入孕育剂细化枝晶组织,或者先造成枝晶状骨架,增加流动阻力。
- (4) 加大冷却速度,缩短两相区凝固时间,增加固液相界面推进速度。

5.11 熔焊(Fusion Welding)

熔焊焊接时,焊条和基体金属之间产生电弧,基体金属和焊条熔化,形成熔池,随着焊接电弧移动,一边产生熔池而另一边则是熔池的凝固,这个过程和连续铸造过程很相似。图 5-66 是熔焊的熔池(Weld Pool)及附近的不同区域。其中包括混合区(Composite Region)、非混合区(Unmixed Zone)、部分熔化区(Partially Melted Zone),在熔池下面还有热影响区(Heat-affected Zone)。由于在熔池中有金属-气体、金属-液体的交互作用,熔池的凝固及凝固后的固态转变,热影响区的固态转变等,使焊接后的组织非常复杂。这里只简单地介绍一些最基本的概念。

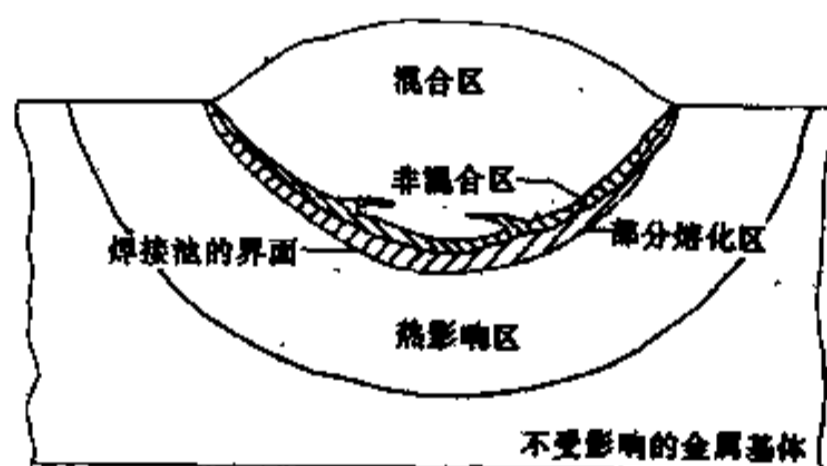


图 5-66 熔池的各个区域示意图。

焊接时的凝固过程同样包括形核与长大两个阶段。

(1) 形核。焊接产生的熔池的成分和基体金属基本相同,两者之间浸润性很好,浸润角 $\theta \approx 0^\circ$, 所以,几乎没有形核位垒,熔池温度稍低于平衡熔点就会在基体金属上形核,更准确地说,并没有独立的形核事件,只有基体金属在液/固相界面的外延生长。凝固晶体及其赖以生长的基体金属的晶粒间有相同的晶体结构和晶体学取向。

(2) 长大。电弧下熔池的温度很高,而基体金属本身又是一个高效率的热阱,故凝固的初期熔池中的温度梯度很高(实际的温度梯度还和具体的工艺参数有关,如埋弧焊的输入功率

通常大于钨极惰性气体保护焊,前者熔池中的温度梯度小于后者),晶体以平界面的方式长大,随着时间的推移,温度梯度逐渐下降,平面界面转变为胞状前沿。

类似于铸锭的凝固,在凝固的初期阶段,如果某些晶粒的位向较之其它晶粒更有利于长大,这些晶粒就会长得更快,更粗大,并且阻止了位向不利的晶粒生长,而导致形成有一定取向的柱状晶组织(图 5-67(a))。

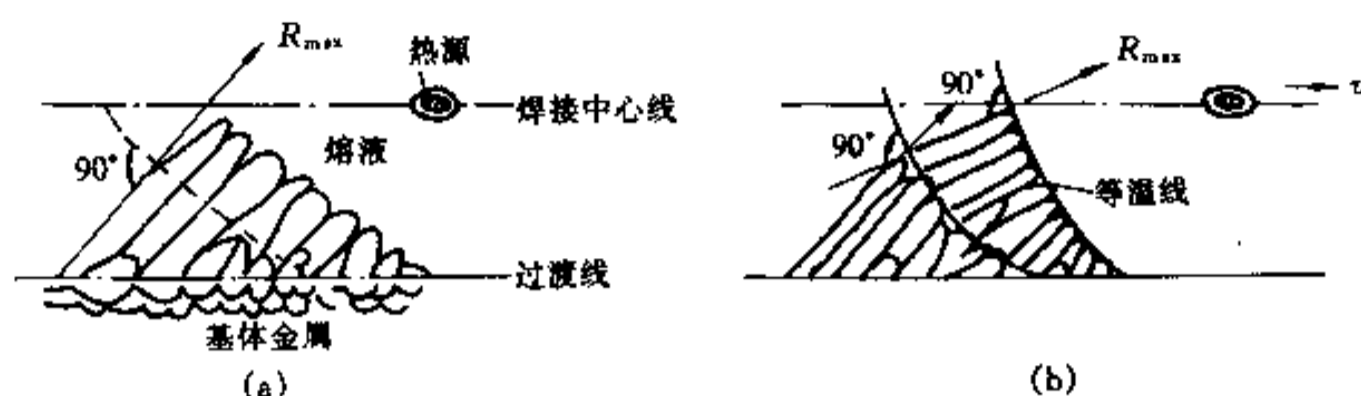


图 5-67 焊缝中柱状晶的形成

(a)焊缝中的柱状晶尽量在平行温度梯度方向长大;(b)当择优方向(主轴方向)

偏离温度梯度方向时,长大方向会突然改变

为满足焊接过程连续性,晶体的成长速度 R 和焊接速度 v 必须保持同步,这表示在图 5-68 中。从图中看出,为使晶体生长速度 R 跟上焊接速度 v ,必须满足

$$R = v \cos \theta \quad (5-92)$$

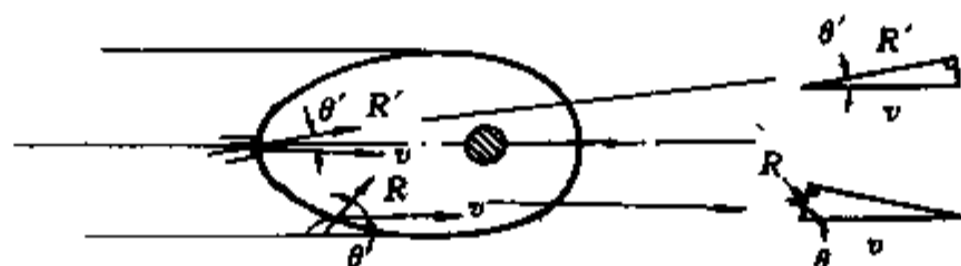


图 5-68 以速度矢量形式说明晶体长大速度和焊接速度的关系

式中 θ 为成长方向(即同等温面垂直的方向)和电弧移动方向之间的夹角。随着电极(热源)的不断移动,对于给定的位置,温度梯度的方向也在不断改变,成长中的柱状晶为了保持其主轴(即成长速度最大的方向)和温度梯度方向一致(即和等温面垂直),同时又保持它们的择优长大方向的要求,通常造成长大方向的突然改变,如图 5-67(b)所示。 $\cos \theta$ 由电弧周围温度分布决定,而电弧周围温度分布则由焊接工艺和被焊金属的热物理性质所决定,因此,凝固组织形貌与工艺参数有十分密切的关系。研究表明,焊速越大, θ 越大,柱晶主轴的成长方向越垂直于焊缝的中心线;相反,当焊接速度越小时,柱晶的主轴越弯曲。但无论焊接速度如何,在开始结晶时即熔池边缘处 θ 总是最大(即 $\cos \theta$ 最小)的,故晶体成长速度 R 也最小,而在中心线处($\theta \approx 0^\circ$) R 最大,同时这里的温度梯度最低,界面前沿组分过冷很大,从而导致自由树枝晶的形成。根据不同的焊接工艺,除了柱状晶外,还可能有等轴晶区。

综上所述,焊接凝固特征可以概括为以下几个方面:

- (1)凝固首先在基体金属的晶粒上以外延的方式实现生长。
- (2)晶体长大速度开始时比较低,首先形成平面界面,然后转变为胞状凝固。
- (3)晶体长大的中期是胞状树枝晶凝固,形成有一定择优取向的粗大柱状晶组织。
- (4)在凝固中心线的最后凝固阶段,晶体长大速度很快,此处有显著的偏析。最后的枝晶结构可能是等轴的。

5.12 特殊凝固工艺

5.12.1 快速凝固(Rapid Solidification Process)

从原则上说,实现快速凝固需要使液相在结晶以前获得很大的过冷。而根据形核一节的分析可知,可能有两种途径达到这个要求:1)高的冷却速度,使液相来不及形核便已冷却到很低的温度;2)避免非均匀形核以获得大的过冷。由于技术上的困难,目前多是通过第一条途径来实现快速凝固,所以有时也称为急冷凝固。

从传热学的观点看,要获得很高的冷却速度必须具备的条件是:小的试样断面;与热阱间有良好的热交换(很低的界面热阻)以及热阱本身应具有极佳的导热能力。目前,有很多实现急冷凝固的手段,归纳起来,主要是以下3种方法:

(1)雾化方法,其原理如图5-69(a)所示。在高压气体、蒸汽或水射流的作用下,金属熔液柱流被冲击雾化成很小的液滴,雾化的液滴在环境中飞行,急速冷却和凝固,成为微细的固态粉末。这种方法在亚声速射流的情况下,冷却速度一般不超过 10^4K/s ;如采用超声射流,冷速可达 10^5K/s ,此时粉末尺寸可达到 $1\mu\text{m}$ 左右。

(2)旋凝方法,如图5-69(b)所示,借助于惰性气体压力,将液态金属或合金冲射到一个高速旋转的辊轮面上,在合适的工艺条件下,即能得到连续的薄带,带厚约为 $20\sim 200\mu\text{m}$,冷却速度为 $4\times 10^5\sim 5\times 10^5\text{K/s}$ 。

(3)高能束流方法,如图5-69(c)所示,无论是雾化方法或旋凝方法,理论上冷速都受到金属和热阱之间界面热阻的限制,高能束流的方法则将如激光束,电子束,离子束的高能束流扫过大块试样表面,使被扫描区急速原位熔化和冷却,此时界面热阻几乎为零,如果束流的能量足够高,冷速可达 10^8K/s 。

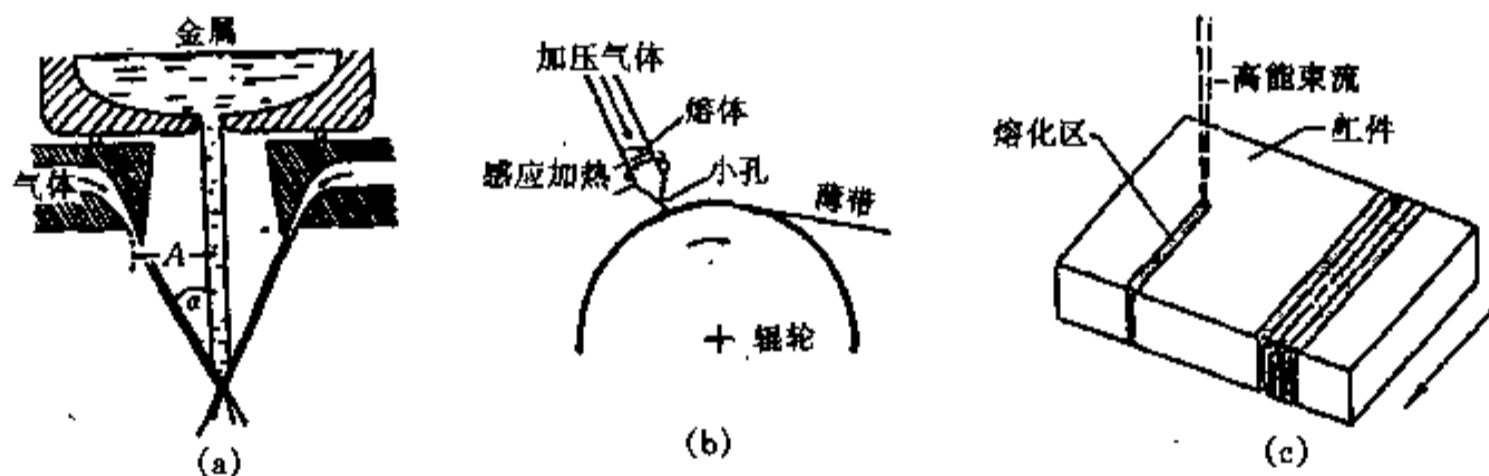


图 5-69 急冷凝固示意图

(a)雾冷法;(b)旋凝法;(c)高能束流法

金属和合金的快速凝固会给凝固后组织和性能带来一系列重要的影响。首先,显微组织会大大细化,由冷却速度和枝晶间距的关系可知,冷却速度越快,枝晶间距越小。实验结果表明,利用上述急冷手段,枝晶间距一般小于 $1\mu\text{m}$;由于在很高过冷度下大大提高形核率,晶粒尺寸和第二相粒子会大大细化。其次,在快速凝固条件下,结晶体内的偏析会非常小,固溶度也会显著提高。如果结晶时潜热释放所造成的温度回升不超过固相线的温度,则结晶相的成分和液相的成分完全一致,不再存在溶质原子在凝固过程的再分配,因此,偏析现象不但完全消除,固溶度也可显著提高。第三,在很大的过冷度下结晶,可能出现各种相图中不存在

的热力学亚稳相,在极端的情况下,如形核完全被抑制,则液相金属或合金的原子组态会被“冻结”而形或非晶态的金属玻璃。

由于快速凝固对凝固后组织的影响,而态金属和合金的力学、物理性能也会有很大的变化。由快速凝固而使许多新一代的材料相继问世,已或为材料中的一个重要家族。

由上述的雾化、旋凝方法得到的快速凝固材料是以低维的形式出现的(微细粉末可看作是零维;薄带可看作是一维),如成为实用性的三维材料,一般需经过烧结(如热挤压、热等静压,烧结成型)。如果烧结工艺不当,例如长时间的高温停留会在很大程度上丧失快速凝固后的组织优势,实际上这一点也成为快速凝固材料转入商用的一个重要阻碍。

5.12.2 连续铸造(Continuous Casting)

大多数的型材都要经过浇注成铸锭、锭子开坯、初轧等阶段后才能最后轧制成形,连续铸造的方法取消了开坯初轧工序,直接铸成板材。这种方法的示意图如图 5-70 所示。将金属液从中间包注入一个无底的水冷结晶器中,并将铸成的金属壳从结晶器中拉出获得板材。显

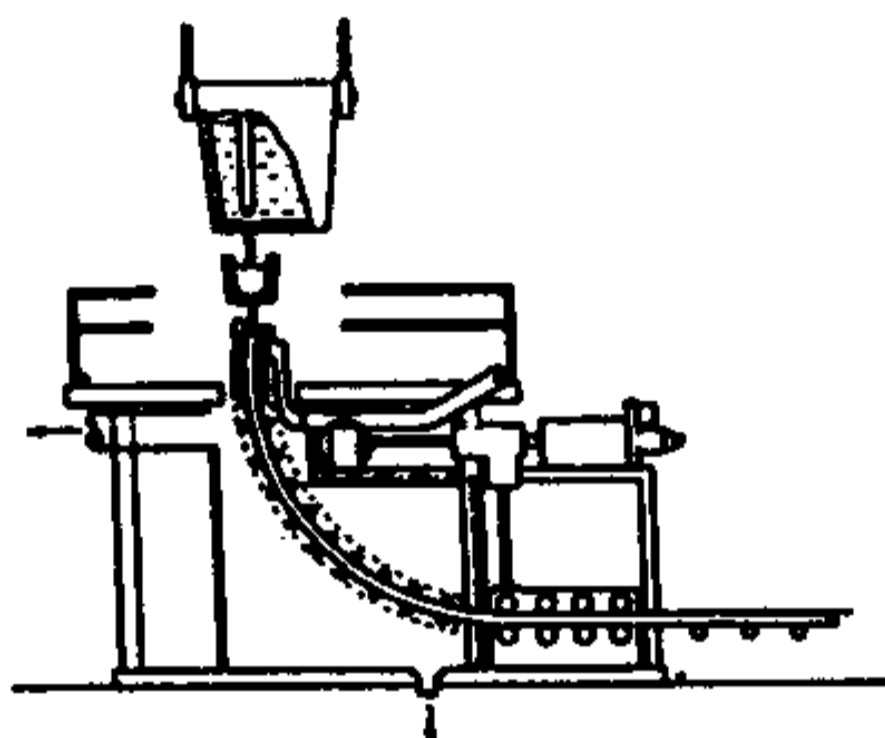


图 5-70 连铸过程示意图

然,适当地控制凝固壳的形成和拉壳的速度是保持工艺连续和稳定的关键。利用计算机对连铸过程模拟,可获得温度分布、凝固壳出现的位置及沿轴向尺寸的变化等资料。但是,由于界面情况在不同凝固阶段的变化、金属液体在结晶器内的运动等使得实际过程相当复杂。虽然如此,现在计算机模拟连铸过程的工作已经相当成熟。

参 考 书 目

- 1 弗莱明斯著,凝固过程,关玉龙等译,北京:冶金工业出版社,1981
- 2 戴维斯著,凝固与铸造,舒震等译,北京:机械工业出版社,1981
- 3 Porter D A, Easterling K E 著,金属和合金中的相变,李长海、余永宁译,北京:冶金工业出版社,1988
- 4 Biloni H. Solidification. In: Cahn R W, Haasen P eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam; North-Holland Physics Publishing, 1983
- 5 Minkoff I. Solidification and Cast Structures. New York; John Wiley & Sons Ltd., 1986

练 习 题

1. 估计 1cm^3 的铜在熔点温度含 10 个原子和 60 个原子的原子团数目。液态下铜原子体积为 $1.6 \times 10^{-29} \text{m}^3$, γ_{sl} 为 $0.177 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, $T_m = 1356 \text{K}$ 。
2. 镍的平衡熔点为 1728K , 固相的 $V_s = 6.6 \text{cm}^3/\text{mol}$, 液/固相界面能 $\gamma = 2.25 \times 10^{-5} \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 如球形粒子半径是 1cm , $1\mu\text{m}$, $0.01\mu\text{m}$ 时, 熔点各降低多少? 设 $\Delta H = 18066 \text{J}/\text{mol}$ 。
3. 镍在获得过冷度为平衡熔点(K)的 0.18 倍时均匀形核, 问在大气压下的平衡熔点温度下能均匀形核所要求的压力多大? 凝固的体积变化为 $\Delta V = -0.26 \text{cm}^3/\text{mol}$ 。
4. 为什么 r_{max} 会随过冷度 ΔT 而变?
5. 证明无论对非均匀形核和均匀形核下式均成立: $\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* |\Delta G_v|$
6. 铸模壁的裂缝张角在非均匀形核中的作用是什么? 裂缝在表面张口宽度如何影响非均匀形核?
7. 金的 $T_m = 1336 \text{K}$, $\gamma_{\text{sl}} = 0.132$, $\gamma_{\text{lv}} = 1.128$, $\gamma_{\text{sv}} = 1.400 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, 其中下标 S、L 分别表示固相和液相, V 表示气相。说明金可在 T_m 以下熔化。(熔化潜热为 $1.2 \times 10^9 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$)。
8. 证明熔化熵 $\Delta S = 4R$ (R 为气体常数) 时固/液界面以粗糙界面最稳定, 设 $\xi = 0.5$ 。
9. 式(5-25)中的晶体学因子 $\xi = \eta/v$, η 为表面层最近邻原子数, v 为固体内部原子的最近邻原子数。界面指数越高, η/v 越小。对面心立方金属, η/v 最大为 0.5, 如何用熔化熵判别液固界面的类型。
10. 一个铝锭厚 25cm , 在无过冷的情况下注入砂模。假设模/金属间的热阻和固态金属/液态金属间的热阻可以忽略不计。
(a) 若砂模很薄(设 3cm), 砂模外侧温度保持 300K , 砂模很快建立平稳态传热, 问多长时间这个锭可以完成凝固。
(b) 若砂模很厚, 凝固只靠砂模导热进行。问多长时间这个锭可以完成凝固。已知铝的熔点 $T_m = 933\text{K}$, 熔化潜热 $\Delta H = 3.97 \times 10^5 \text{J}/\text{kg}$, 铝的密度 $\rho_m = 2.7 \times 10^{-3} \text{kg}/\text{cm}^3$, 砂型的比热容 $c_{\text{pm}} = 1.13 \times 10^3 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 砂型的热导率 $\kappa_m = 6.06 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 密度为 $1.58 \text{g}/\text{cm}^3$ 。
11. 铝在钢模中超高速冷却, 钢模保持 300K , 钢模/金属间的界面热阻为 $0.24 \text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, $\kappa_{\text{Al}} = 2.2 \text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。假定传热为界面控制(即牛顿冷却), 问液/固界面推移速度是多大? 这种情况是否符合原假设的界面控制传热?(可采用上题的数据)
12. 画出 $k_0 > 1$ 时和图 5-31 对应的 a 、 b 、 c 、 d 各线。
13. Al-Cu 相图可简化为: $T_m(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$, 共晶温度 $T_E = 546^\circ\text{C}$, 铜在铝中的最大溶解度 $w(\text{Cu}) = 5.65\%$, 共晶成分 $w(\text{Cu}) = 33\%$, 固、液相线均为直线。液相中铜的扩散系数 $D_L = 3 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 如果合金在无对流的条件下凝固, 液/固界面是平面的, 界面推移速度为 $5\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
(a) $w(\text{Cu}) = 0.5\%$ 的 Al-Cu 合金在平稳态下凝固时界面温度是什么? 扩散层(即溶质富集的特征距离)厚度是多大? 为了保持平面界面, 根据组分过冷判据估算液相温度梯度应为多大。
(b) 如合金为 $w(\text{Cu}) = 2\%$, 和前面的条件相同, 回答 a) 中的各个问题。

- (c) 如合金为 $w(\text{Cu})=2\%$, 固相无扩散, 液相充分混合, 画出凝固后固相的成分分布, 在固相百分比是多少时出现共晶组织?
14. 根据界面稳定性的普遍判别式, $w(\text{Cu})=0.5\%$ 的 Al-Cu 合金界面推移速度为 $5\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 为了保持平面界面, 估算液相温度梯度应为多大? 若界面绝对稳定时, 界面推移速度应多大? (设固体热导率为液体的一半, $\gamma=5 \times 10^{-6} \text{J}/\text{cm}^2$, 其它需要的数据可从上面各题找出)。
15. 当胞状晶长入对流液体时, 它们总是向上升的流向方向生长, 试给以定性解释。
16. 如果界面前沿温度梯度很低, 碳在 δ 铁中扩散很快 (能完成包晶反应), 画出 $w(\text{C})=0.25\%$ 的 Fe-C 合金凝固界面附近的组织示意图。若温度梯度很大, 界面是稳定的, 设所有液、固相线都是直线, 忽略固相中的扩散, 并且液相完全均匀混合, 画出组织分布图, 并定量地说明各种组织的相对量。
17. 图 5-71 为 Pb-Bi 二元相图, $w(\text{Bi})=20\%$ 的合金定向凝固, 设固相无扩散, 液相完全混合, 求共晶体的量。

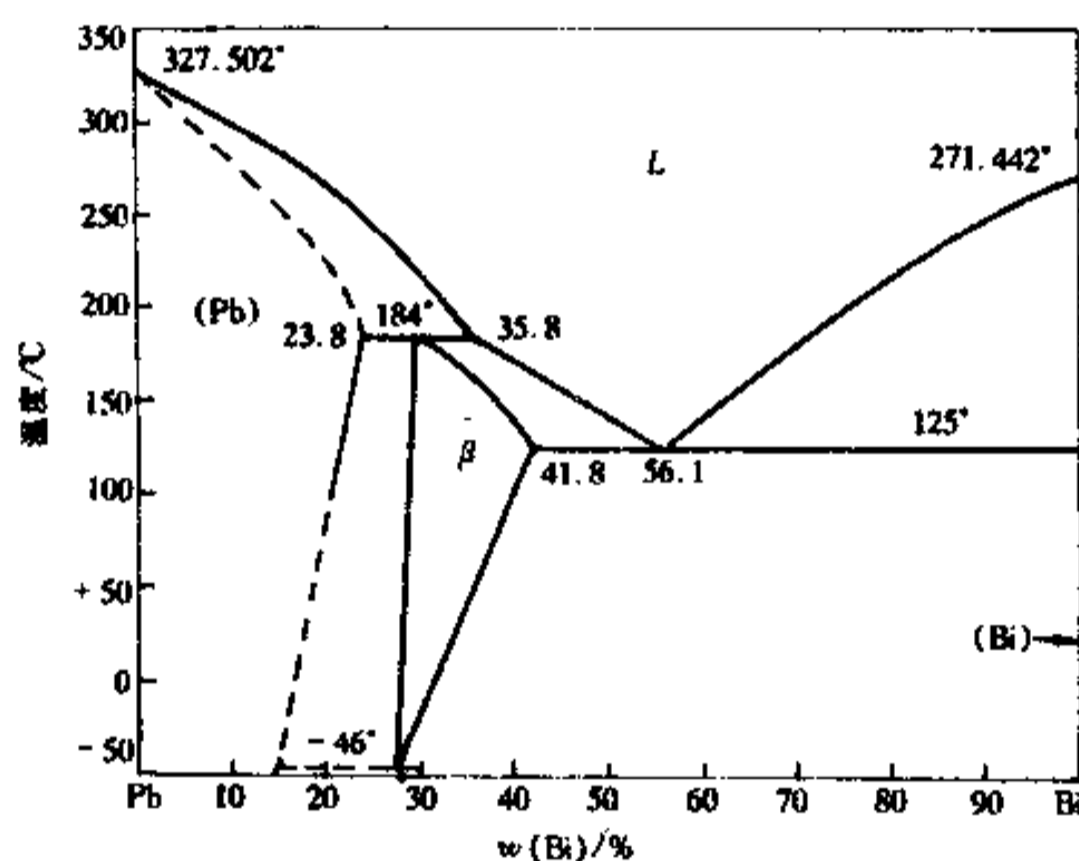


图 5-71

18. 如果片层状和棒状共晶两相的中心间距相等, 并且两种形貌的共晶中的比界面能相等。证明存在一个相体积百分数的临界值, 大于这个临界值则形成棒状组织, 否则为片层状组织。
19. 若含硅的低合金钢锭, 存在枝晶偏析, 枝晶臂距是 $500\mu\text{m}$ 。在 1200°C 下扩散退火, 若要求偏析振幅减小到原来的 10% , 应保温多长时间? 已知 1200°C 下碳在奥氏体的扩散系数是 $2.23 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 硅的扩散系数是 $7.03 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

6 位错(Dislocations)

晶体的机械性能(屈服强度、断裂强度等)和晶体的物理性能(比热容、弹性模量等)不同,它是结构敏感的。即使是同一种材料,其力学性能因经历的热的或冷的加工过程不同而不同。另外,根据晶体结构计算出来的强度(理论强度)和实际测量的强度之间的巨大差异,人们推测晶体结构远非完整,其内部一定存在某种缺陷(Defect),这种缺陷的运动及交互作用决定了晶体的力学性质。在20世纪30年代初,人们引入位错这种晶体缺陷,并发现它们会影响材料的宏观性质。在随后的二十多年发展了一套较为完整的位错理论,这些理论成功地解释了晶体的很多力学行为。事实上,在19世纪末和20世纪初人们就已觉察到位错的存在,并且有些位错性质的基本理论在发现它们之前就已经有系统的陈述。在20世纪50年代末,在电镜下直接观察到了位错,从而位错理论就成为解释和研究晶体力学行为的坚实基础。对于晶体结构来说,规则的完整排列是主要的,而非完整性则是次要的;但对于晶体的力学性能来说,起主要作用的却是晶体的非完整性,晶体的完整性却居于次要地位。即在观察和解释各种力学行为时,晶体的完整性退居为舞台的背景,而扮演主角的却是缺陷。理在还知道,晶体的力学性能还与其电子结构有关,但是,无论如何,晶体缺陷还是起主要作用的。

虽然我们从机械性能的角度引入位错,但是,无论是单独的成群体的位错,对晶态固体的其它化学和物理性能都是有很大影响的。

为了比较容易地接受位错的概念,在这一章首先简单地介绍晶体塑性变形(主要是滑移)的特点,然后介绍位错的基本概念。在介绍位错时,不着重于它的数学理论计算,只着重于它的几何及物理概念。关于塑性变形的更多讨论,位错理论对力学行为的更多解释,则放在下一章以及一些后续课程中。

6.1 单晶体滑移

塑性(Plasticity)是指材料加载变形后全部去载仍然残留的永久变形。在低温,塑性形变(Plastic Deformation)的基本方式有滑移(Slip)、孪生(Twin)和扭折(Kink)等3种。在这一章,为了说明位错概念,只讨论滑移的基本特点。对滑移更为详尽的讨论以及对其它塑性变形方式的介绍,将在第7章进行。

6.1.1 滑移要素—滑移系(Slip System)

滑移是指在外力作用下晶体沿某些特定的晶面和晶向相对滑开的形变方式。滑移的特定晶面称滑移面(Slip Plane),特定晶向称滑移方向(Slip Direction)。滑移面和滑移方向合称为滑移要素。对于一定的晶体结构,不论载荷大小或载荷的取向如何,滑移要素的类型一般都是确定的。在一般情况下,滑移面和滑移方向是晶体的密排和较密排的晶面及密排方向。面心立方晶体的滑移面是 $\{111\}$,滑移方向是 $\langle\bar{1}10\rangle$ 。体心立方晶体的滑移面通常是 $\{110\}$,还

有可能是 $\{112\}$ 和 $\{123\}$,而滑移方向都是 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 。密排六方晶体的滑移面一般是基面 $\{0001\}$,还可能是柱面 $\{10\bar{1}0\}$,取决于 c/a 轴比的值。当 c/a 大于或接近理想堆积时的值(1.633)时,滑移面是基面,滑移方向是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$;而当 $c/a < 1.633$ 时,滑移而是柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 或是锥面 $\{11\bar{2}2\}$,滑移方向是 $\langle 11\bar{2}2 \rangle$,也可能是 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 。表 6-1 列举了三种典型结构金属的滑移要素。

表 6-1 三种典型结构金属的滑移要素

结构	金属	滑移面	滑移方向	c/a
fcc	Al	$\{111\}$	$\langle 10\bar{1} \rangle$	
	Cu			
	Ag			
	Au			
	Ni			
bcc	α -Fe	$\{110\}\{211\}\{321\}$	$\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	
	Mo	$\{211\}$		
	W	$\{211\}$		
	K	$\{321\}$		
	Nb	$\{110\}$		
hcp	Mg	$\{0001\}\{10\bar{1}0\}$	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	1.623
	Cd	$\{0001\}$		1.886
	Zn	$\{0001\}$		1.856
	Be	$\{0001\}$		1.586
	Ti	$\{10\bar{1}0\}\{0001\}\{10\bar{1}1\}$	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \langle 11\bar{2}3 \rangle$	1.587
	Zr	$\{10\bar{1}0\}\{0001\}\{10\bar{1}1\}$		1.593

1 个滑移面和 1 个滑移方向组成 1 个滑移系统(或简称滑移系)(Slip System),而心立方结构有 12 个滑移系,体心立方结构有 48 个滑移系,而密排六方结构一般只有 3 个滑移系。在外力作用下,并不是所有的滑移系都会开动的,只能是其中 1 个或几个滑移系开动,那些没有开动的滑移系称为潜在滑移系(Potential Slip System)。

6.1.2 滑移带(Slip Band)和滑移线(Slip Line)

当某一滑移系开动时,并不是在这个滑移系中所有的晶面都会均匀地滑移的,而仅是不均匀地分布在某些地方。若在形变前把晶体表面仔细抛光,形变后在表面上会观察到很细的滑移痕迹——滑移带,图 6-1(a)是钴单晶在室温形变后用扫描电镜观察到的表面的滑移带,图 6-1(b)是铝单晶经 7%形变后用光学显微镜观察到的表面的滑移带。仔细分析,每 1 个滑移带是由很多细线——滑移线组成。图 6-1(c)是滑移带结构的示意图。1 个滑移带是由若干滑移层构成,滑移层则对应于滑移线。滑移层的宽度约为 100 原子直径,滑移量约为 1000 个原子直径。

在慢速变形时,观察到滑移带(滑移线)是从无到有,由浅到深(对应滑移带内新的滑移线增多,整个滑移带的滑移量增加),由短到长(两头增长),数目由少到多。由此看出,整个形变过程是不连续的。快速形变时,因为这些过程太快,上述的过程不易观察到,好象过程是突

然完成的。

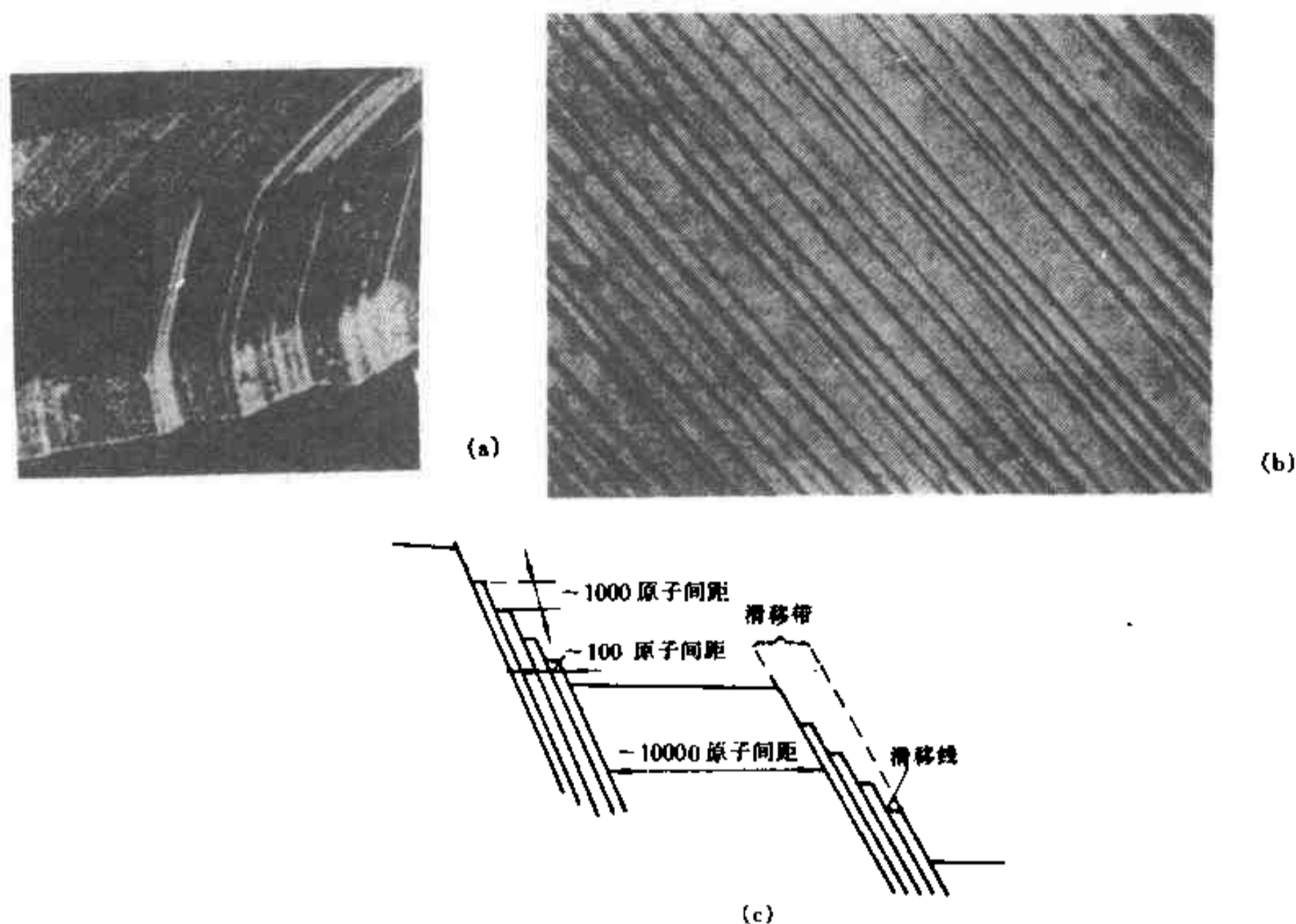


图 6-1 滑移变形

(a)用扫描电镜观察到形变钴单晶的表面形貌;(b)用光学显微镜观察经7%形变的铝的表面图像,×140;(c)滑移带结构的示意图

6.1.3 施密特(Schmid)定律

滑移时,滑移面沿滑移方向相对滑动,这需要在滑移面内沿滑移方向上有适当的分切应力。现在看外加拉伸应力 σ 和滑移面内沿着滑移方向分切应力(Resolved Shear Stress, RSS) τ 之间的关系。设拉伸力 F 和滑移面法线夹角为 φ ,和滑移方向夹角为 λ ,如图6-2所示。从图不难看出

$$\tau = \frac{F}{A_0} \cos \lambda \cos \varphi = m \sigma \quad (6-1)$$

式中 A_0 是试样和 F 垂直的截面积; $\sigma = F/A_0$ 是所加的拉伸应力; $m = \cos \lambda \cos \varphi$ 是外加力相对于晶体滑移系的取向因子(Orientation Factor),又称Schmid因子。从六方结构金属的实验知道,在同一形变温度及相同形变速度下,滑移系开始滑移时的拉伸应力和取向因子 m 之间有双曲线关系,如图6-3所示。这说明滑移系开动所需要的分切应力是一个常数,和外加力的取向无关。把

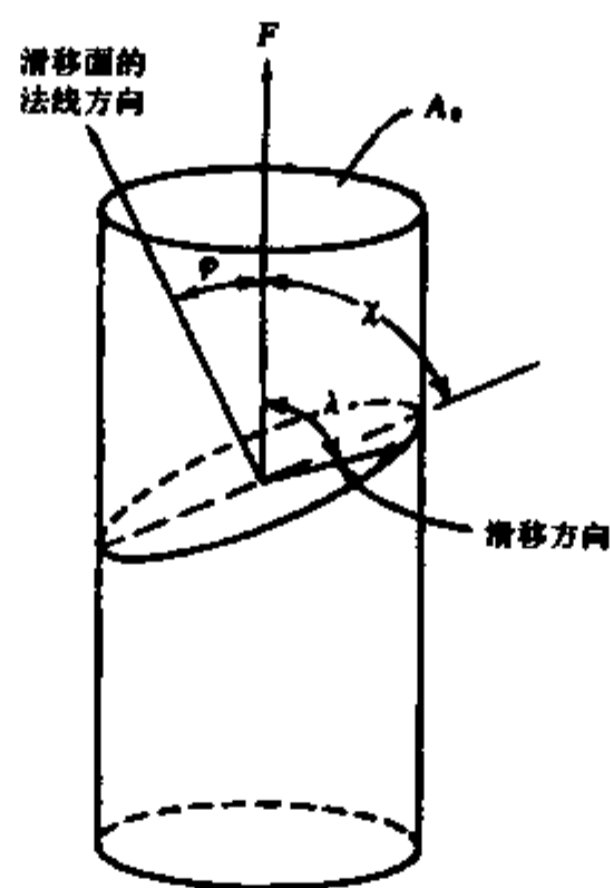


图 6-2 拉伸力在滑移系上的分切应力

滑移系开动所需要的最小分切应力称为临界分切应力(Critical Resolved Shear Stress, CRSS), 记为 τ_c 。滑移系开动所需要的临界分切应力是和外力取向无关的常数的规律称 Schmid 定律或临界分切应力定律。如果把滑移面开动所对应的正应力看作是屈服强度(Yield Strength), 则屈服强度和外加力的取向有关。从图 6-3 看出, $m=0.5$ ($\lambda=\varphi=45^\circ$) 时屈服强度最低, 即这种取向最“软”。 m 的数值越小, 屈服强度越高, 取向越“硬”。

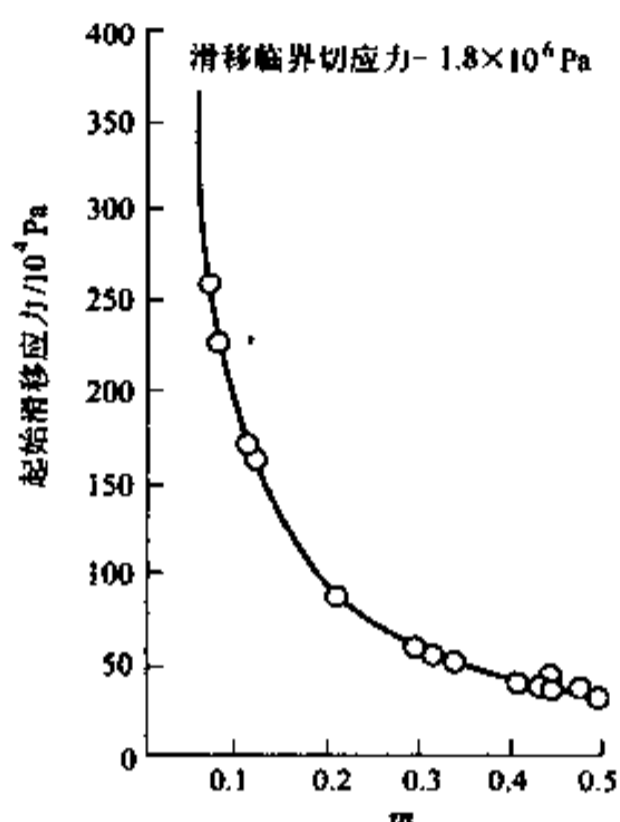


图 6-3 高纯度锌单晶体开始滑移时的 τ_c 与 m 的关系

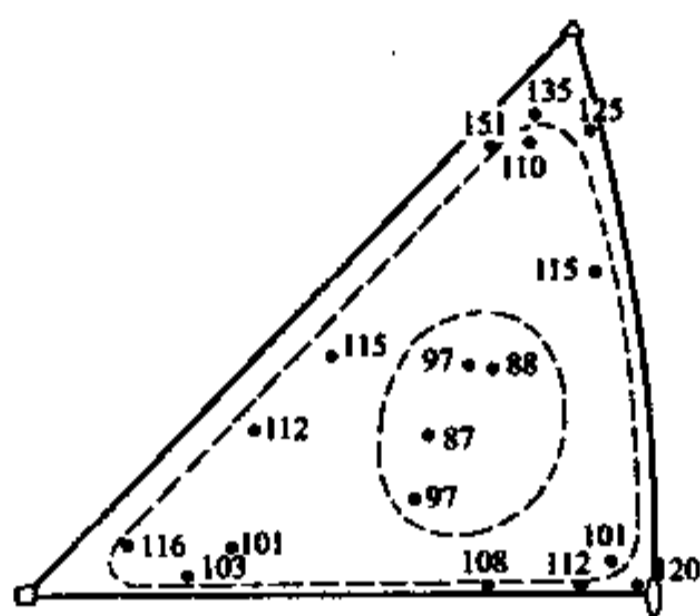


图 6-4 铜单晶临界分切应力值与外力取向的关系(图中数字的单位是 g/mm^2)

对于面心立方结构, 如果形变时严格限制只有 1 个滑移系开动, 那么, Schmid 定律还是成立的。但是, 由于面心立方结构的潜在滑移系很多, 外力在某些取向下, 在 2 个或几个潜在滑移系的分切应力相等, 因而会不止 1 个滑移系开动, 从而使问题复杂化。所以 Schmid 定律只在某些取向范围(只有单系滑移)内才适用。图 6-4 是铜单晶体的临界分切应力与外加拉伸应力取向的关系, 可以看出, 只有取向在(001)极射赤面投影三角形中间部分时才较好地遵守 Schmid 定律。

对于体心立方结构, 一般是不遵守 Schmid 定律的, 这是由于它的位错核心的特殊结构造成的(见 6.9 节)。

我们说过, 在同一形变温度、形变速度下临界分切应力 τ_c 是常数。显然, 温度、形变速度还有晶体的杂质等都会影响 τ_c 。温度升高, τ_c 降低, 在高于某一温度以后, τ_c 不再变化。这些将在第 8 章讨论。

6.2 位错基本概念

6.2.1 理论切变强度(Theoretical Shear Strength)的估算

滑移是滑移面之间相对滑动的过程, 2 个完整晶面之间的相对滑动所需要的切应力是很容易计算出来的。以一个简单立方的密排面的相对滑动为例来估算切变强度。设图 6-5 (a) 上部原子相对下部原子作刚性位移, 例如位置 A 的原子移到 B 位置等, 这要求同时断开

上下两层原子间的键。从图 6-5(b)看到,处于 A 和 B 平衡位置(相距为 b)的能量是最低的,作用到原子上的内力为零(图 6-5(c))。当原子不是处于平衡位置(即不处在 A, B 等位置)时,能量升高,并在 2 个平衡位置的中点(即在 $b/2$ 位置)时能量最高。原子不处于平衡位置时将受到一个大小等于能量曲线斜率值的恢复力(图 6-5(c))。在 A, B 之间中点 Q 左侧,所受的力都是正的,即受一个拉回到原来平衡位置的力,这力在 $b/4$ 处最大。在 Q 右侧,所受的力都是负的,即受一个推到相邻平衡位置的力,这力在 $3b/4$ 处最大。在 Q 点,原子受力为零,但只要稍偏离这一位置原子就受推离这个位置的力,所以它仅是亚稳位置。图 6-5(b)的能量曲线的精确形状取决于原子间键合力的本质,为了分析简单,假设能量曲线是正弦形式。这样,要使原子面相对切开所需要的切应力 τ 表达为

$$\tau = \tau_c \sin \frac{2\pi x}{b} \quad (6-2)$$

式中 τ_c 是滑移面作相对刚性滑移要克服的最大切应力,即为理论切变强度; x 是原子相对移动距离; b 是 2 个平衡位置间距离。在弹性变形范围,应力和应变服从胡克定律

$$\tau = \mu \gamma \quad (6-3)$$

式中 μ 是拉梅系数,对于各向同性弹性体,它等于切变模量 G ; γ 是切应变。因为弹性切应变很小, γ 可以近似为 x/a , a 是 2 个相对切动的面的面间距。另外,位移很小时, $\sin(2\pi x/a)$ 也可近似为 $2\pi x/a$,此时式(6-2)变成

$$\mu \frac{x}{a} \approx \tau_c \frac{2\pi x}{b} \quad (6-4)$$

把上式重新排列,得

$$\tau_c \approx \frac{\mu b}{2\pi a} \quad (6-5)$$

因为 a 和 b 是同一数量级,二者近似相等,最后得

$$\tau_c = \frac{\mu}{2\pi} \quad (6-6)$$

上面的分析是基于把能量曲线需设为正弦曲线,实际上考虑到原子间的斥力的短程性,能量曲线不是正弦形的,并且峰值也没有那样高(图 6-5(c)中的虚线),所以上面的估计是过高的, τ_c 的更合理值约为 $G/30$ 。可见,理论切变强度和切变模量相差约 1 个数量级。但是,实验测定的切变强度是很低的,它比理论切变强度低 2~4 个数量级。表 6-2 给出了一些金属材料的理论切变强度和实验屈服强度值。

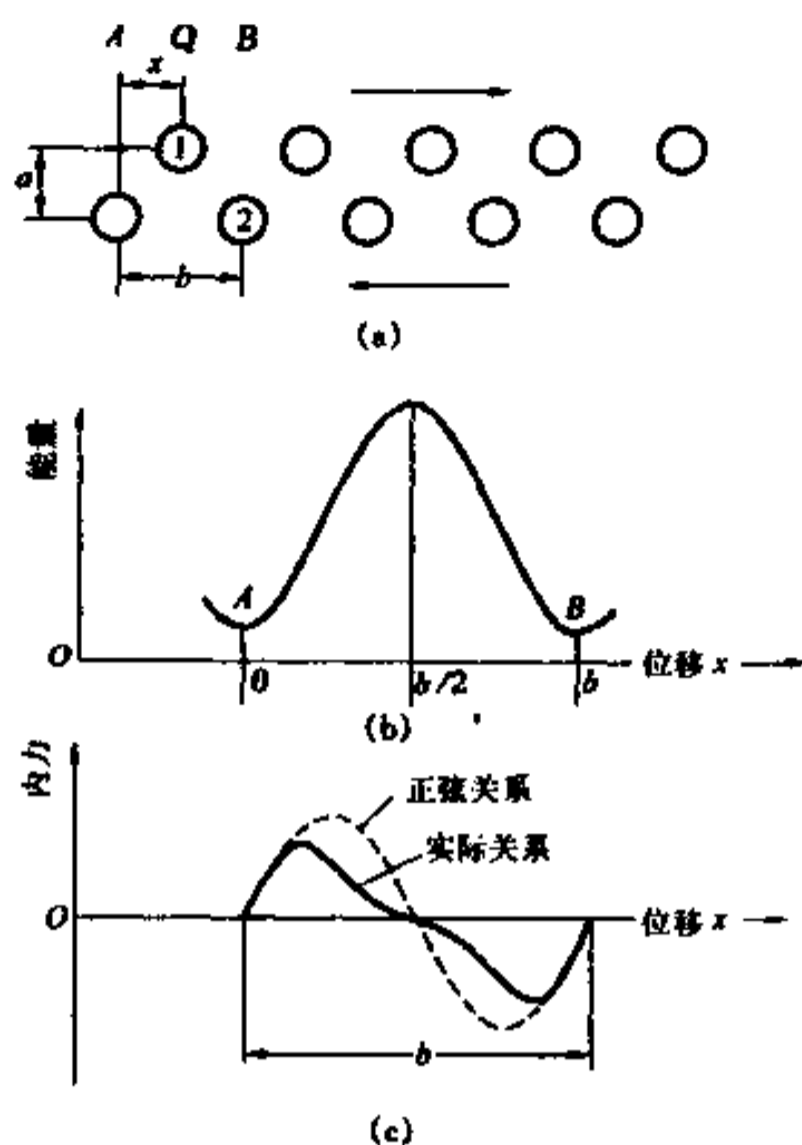


图 6-5 理论切变强度的估算

(a)形变前滑移面两侧原子的排列;(b)原子处于不同位置的能;(c)原子所受的恢复力

表 6-2 一些金属材料的实验屈服强度及理论屈服强度

材 料	理论强度(G/30)/GPa	实验强度/MPa	理论强度/实验强度
银	2.64	0.37	$\sim 7 \times 10^3$
铝	2.37	0.78	$\sim 3 \times 10^3$
铜	4.10	0.49	$\sim 8 \times 10^3$
镍	6.70	3.2~7.35	$\sim 2 \times 10^3$
铁	7.10	27.5	$\sim 3 \times 10^2$
钨	11.33	71.6	$\sim 2 \times 10^2$
铌	3.48	33.3	$\sim 1 \times 10^2$
镉	2.07	0.57	$\sim 4 \times 10^3$
镁(柱面滑移)	1.47	39.2	$\sim 4 \times 10$
钛(柱面滑移)	3.54	13.7	$\sim 3 \times 10^2$
铍(基面滑移)	10.32	1.37	$\sim 8 \times 10^3$
铍(柱面滑移)	10.32	52	$\sim 2 \times 10^2$

6.2.2 位错概念的引入

理论切变强度和实际屈服强度的巨大差异,使人们努力寻找其原因。根据塑性变形的晶体学性、不均匀性和滑移行为是逐渐扩展等特点,人们设想在晶体中会存在某些缺陷,这些缺陷可以使形变过程在局部地方发生、扩展,而不需要2个晶面作整体的相对刚性滑动,如果是这样,就有可能降低晶体滑移所需要的力。为了符合塑性形变的特点,这些缺陷至少必需满足如下3个条件:

(1)由这种缺陷运动面引起的滑移要符合滑移的基本特征。

(2)这种缺陷是易动的,按这种设想所估计的临界分切应力应和实测值相近,同时它不象点缺陷那样容易受热激活所影响。

(3)能说明这些缺陷的来源和增殖。

我们暂且不管滑移从什么地方开始,假设在滑移面上有部分面积已经滑移,如图6-6中的影线区域。因为这区域已经滑移,在此面上、下两侧相对滑动了1个原子间距 b ,但上、下层原子仍处在平衡位置,即和没有滑移时一样。在这区域之外是没有滑移的,滑移而上、下层原子也处于平衡位置。这样,在已滑移区域和没有滑移区域的交界处(图6-6中的封合环C)必然存在很大畸变,它就是要寻找的缺陷,称之为位错。应该注意,实际上位错并不是按这种方式形成的,位错的起源和增殖将在第6.6节讨论,但是这种处理可以把位错定义为滑移区与未滑移区交界(更准确地说是滑移区与未滑移区间的过渡区域)。显然,滑移区的扩展是位错移动的结果。这样,滑移并不需要整个滑移面的原子相对切动,只需要调整位错周围少量原子就可以了,滑移必然在一个比较低的切应力水平下发生。另外,由于滑移区是逐渐扩展的,这也和观察到的滑移是一个传播过程相符合。

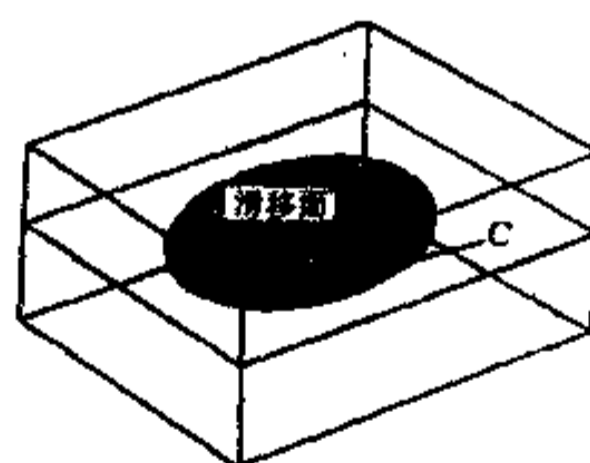


图 6-6 滑移区与未滑移区的交界C——位错线示意图

6.3 位错的几何形态

位错是已滑移区与未滑移区的交界,现在研究滑移区与未滑移区交界(位错)的几种几何形态。

6.3.1 刃位错(Edge Dislocation)

取一简单立方晶体,如图 6-7(a)所示。晶体(001)面的 $ADFE$ 上、下两部分从一侧开始相对滑动一个点阵常数 b ,滑移终止在晶体内部,图 6-7(b)中的影线表示已滑移区域,滑移区与未滑移区交界(图中的 FE)垂直于滑动方向。滑移后,在滑移区边缘上部多了 1 个半原子面(图中的 $EFGH$),多余半原子面的下侧(FE)就是 1 根位错线, E 和 F 分别是位错在晶体两边的露头。这种位错称刃位错,它使晶体产生的畸变如图 6-7(c)所示(为了简单,图中只画出 3 个原子层的晶体)。如果把图中的晶体倒转,则半原子面在下侧。习惯上把半原子面在上方的称正刃位错,表示为“ \perp ”;半原子面在下方的称负刃位错,表示为“ \neg ”。从上面讨论可知,所谓正刃位错及负刃位错仅是相对面言的。

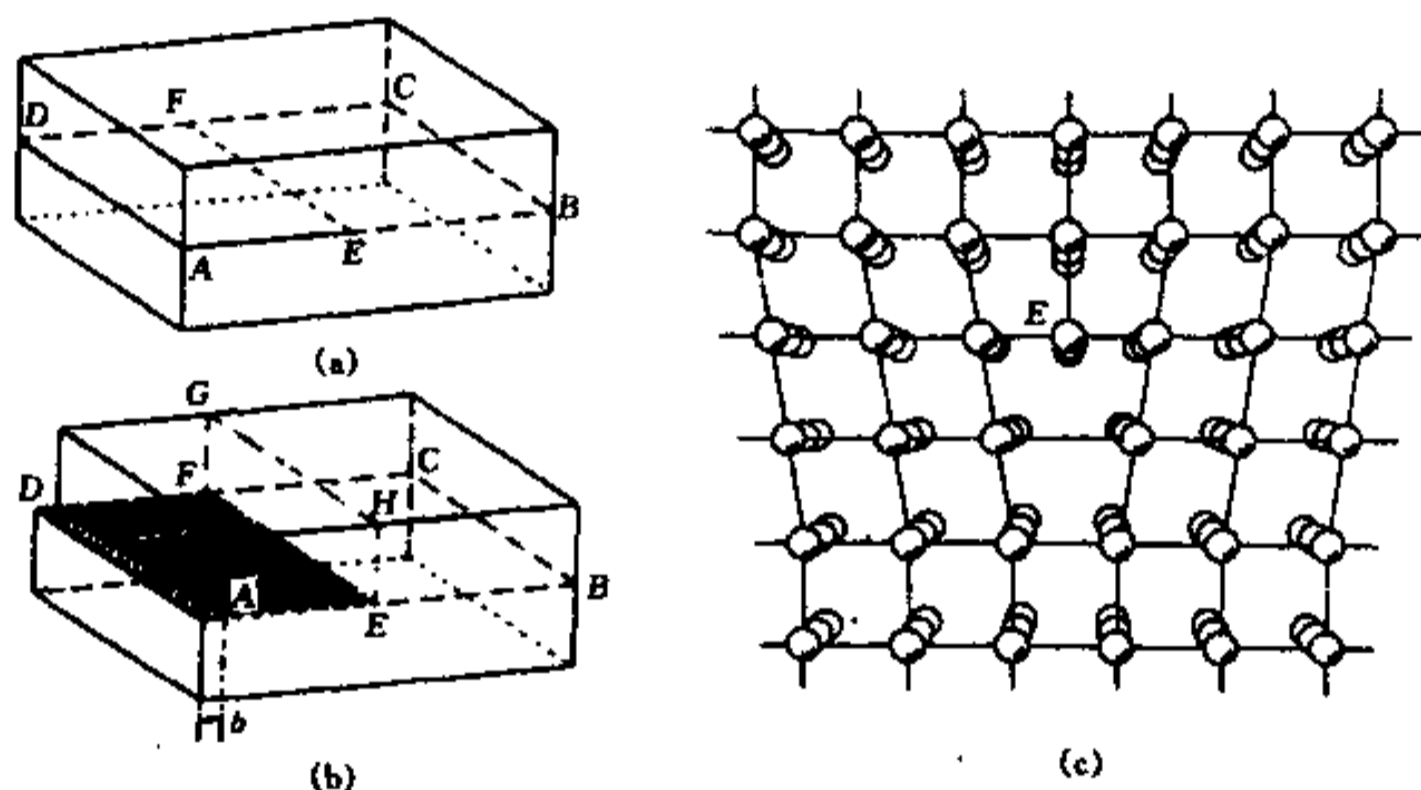


图 6-7 刃位错的原子模型

(a)晶体上侧的相对下侧滑动;(b)在滑移区边缘为正刃位错;(c)简单立方中正刃位错的原子模型

因为刃位错存在,滑移面上或下侧有多余的半原子面,在滑移面上、下两侧原子的位垒曲线不再是正弦型的了。以正刃位错为例,设滑移面下侧有 N 列原子,上侧则有 $N+1$ 列原子,在滑移面两侧原子的位垒曲线应写或如下形式:

$$U = -A \cos 2\pi \frac{x}{b} \left(\frac{N+1}{N+1/2} \right) - A \cos 2\pi \frac{x}{b} \left(\frac{N}{N+1/2} \right) \quad (6-7)$$

这时,位垒曲线出现拍频,在靠近位错中心处的振幅显著降低,在中心处的能谷是空着的。图 6-8 是正刃位错 $N=6$ 时的位垒曲线。如果空能谷旁边的原子由于热起伏而跳入空能谷,其它部分原子位置稍作调整就相当于位错移动了 1 个原子间距 b 。如果外加 1 个切应力,位垒曲线对于位错中心就不对称,从而更有利于原子定向跳入空能谷,这样,位错在滑移面上容易运动就不难理解了。

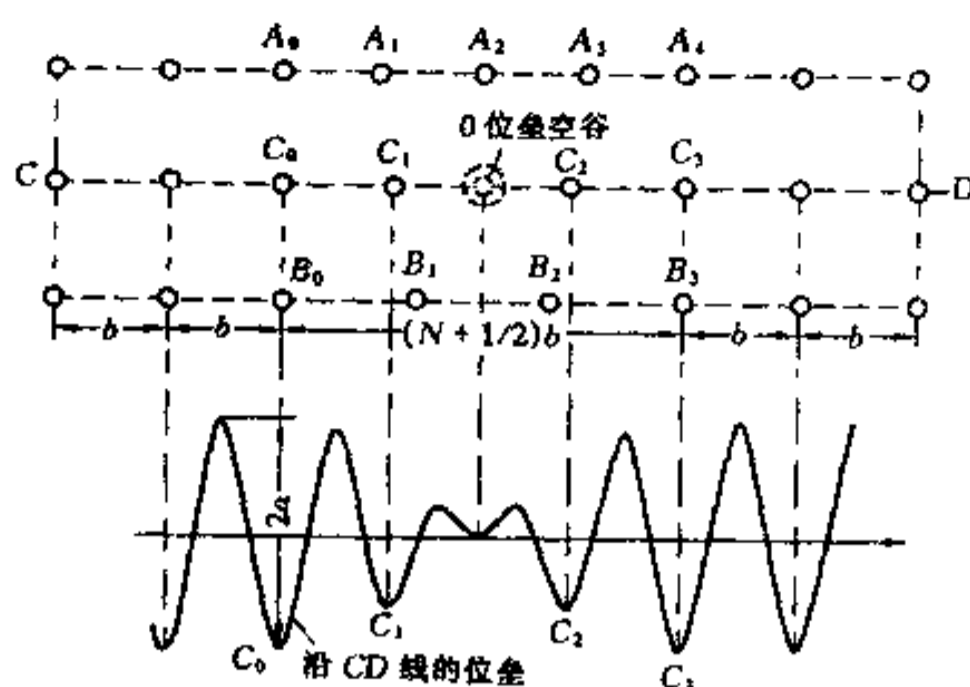


图 6-8 刃位错存在时滑移面两侧原子的位垒曲线($N = 6$)

6.3.2 螺位错(Screw Dislocation)

如果晶体的滑移区按另一种方式传播,即滑移区与未滑移区交界平行于晶体滑动方向,如图 6-9(a)和(b)所示。图 6-9(a)中的晶体的滑移面上侧向前滑动,图 6-9(b)中的晶体的滑移面上侧向后滑动。这类滑移区域和未滑移区域的交界 OO' 定义为螺位错线, O 和 O' 分别是位错在晶体两边的露头。图 6-9(c)是立方晶体的螺位错模型,图中只画了 3 层原子面。图 6-9(d)是图 6-9(c)的顶视投影图(画出多层原子面),其中 \circ 表示滑移面上侧原子, \bullet 表示滑移面下侧原子。如果绕位错线按‘原子步’作回路,这个回路是 1 根螺旋线,螺位错因此得名。如果这根螺旋线是 1 根右螺旋线,如图 6-9(a)、(c)和(d)所给出的位错,则称右螺位错;如果回路是 1 根左螺旋线,如图 6-9(b)所给出的位错,称左螺位错。注意,左螺位错和右螺位错之间没有相对意义,它们是绝对的,即 1 根右螺位错不论从哪一个角度看,都不会变成左螺位错。和刃位错一样,只需调整位错线附近少量原子位错就可以运动,位错是易动的。

6.3.3 混合位错(Mixed Dislocation)

上面介绍的刃位错和螺位错线都是直线,但一般情况下,滑移区的边界不是直的,所以,位错线通常是弯曲和形状不规则的。图 6-10(a)表示一个弯曲的滑移区的边界,在接近 B 端的边界是刃位错,而接近 A 端的边界则为螺位错,在其它部分可以看作是刃位错和螺位错的混合体,所以称之为混合位错。图 6-10(b)是简单立方晶体中混合位错滑移面两侧的原子位置的示意图。

上面介绍的位错的结构基本上能满足 6.2.2 节中所提出的第(1)、(2)项要求,而第(3)项则有待后面讨论解决。同时,位错和滑移的关系也很好说明了晶体力学性能的结构敏感性。

6.3.4 柏氏回路及柏氏矢量(Burgers Circuit and Burgers Vector)

滑移区的滑移面两侧相对滑动了 b ,由于 b 是晶体的平移矢量,所以滑移后滑移区的滑移面上不会留下任何痕迹,只有滑移区和未滑移区交界处的原子组态发生错排,所以 b 集中体现了位错这种缺陷所造成的晶格畸变。把 b 定义为位错的柏氏矢量。位错线的柏氏矢量用柏氏回路的方法来确定。其步骤如下:(1)首先人为地规定位错线的正向,以 t 表示位错线的单位矢量;(2)以位错线正向为轴环绕位错线在离开位错线附近的原子严重错排的区域作右螺旋闭合回路,这回路称柏氏回路;(3)用同样的方法在不含位错的完整晶体中作回路:

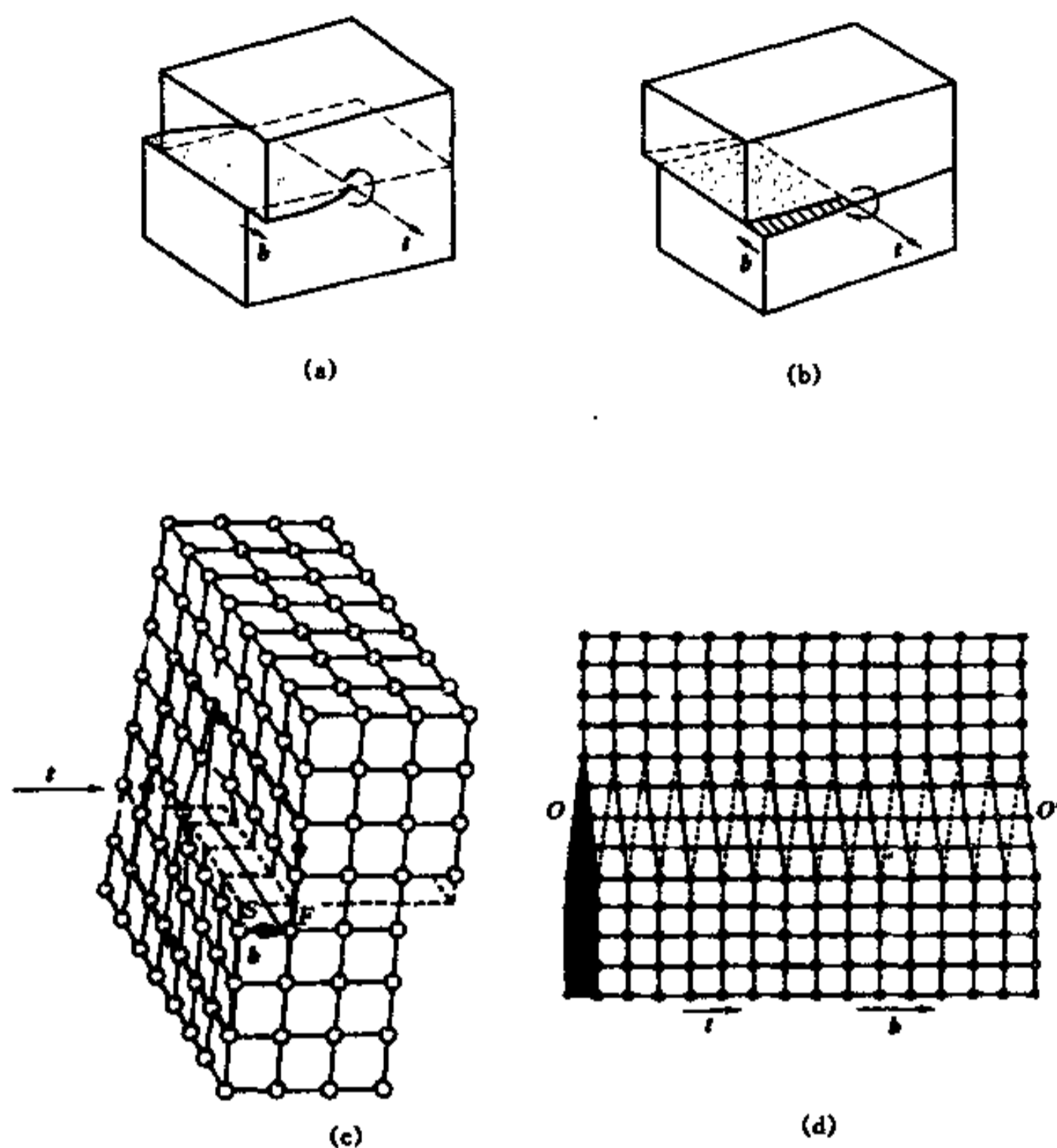


图 6-9 螺位错模型

(a) 滑移面上侧向前滑动获得右螺位错; (b) 滑移面上侧向后滑动获得左螺位错;
(c) 简单立方晶体中右螺位错的晶体模型; (d) 是图(c)的顶视图(注意这里的原子层比图(c)的多)

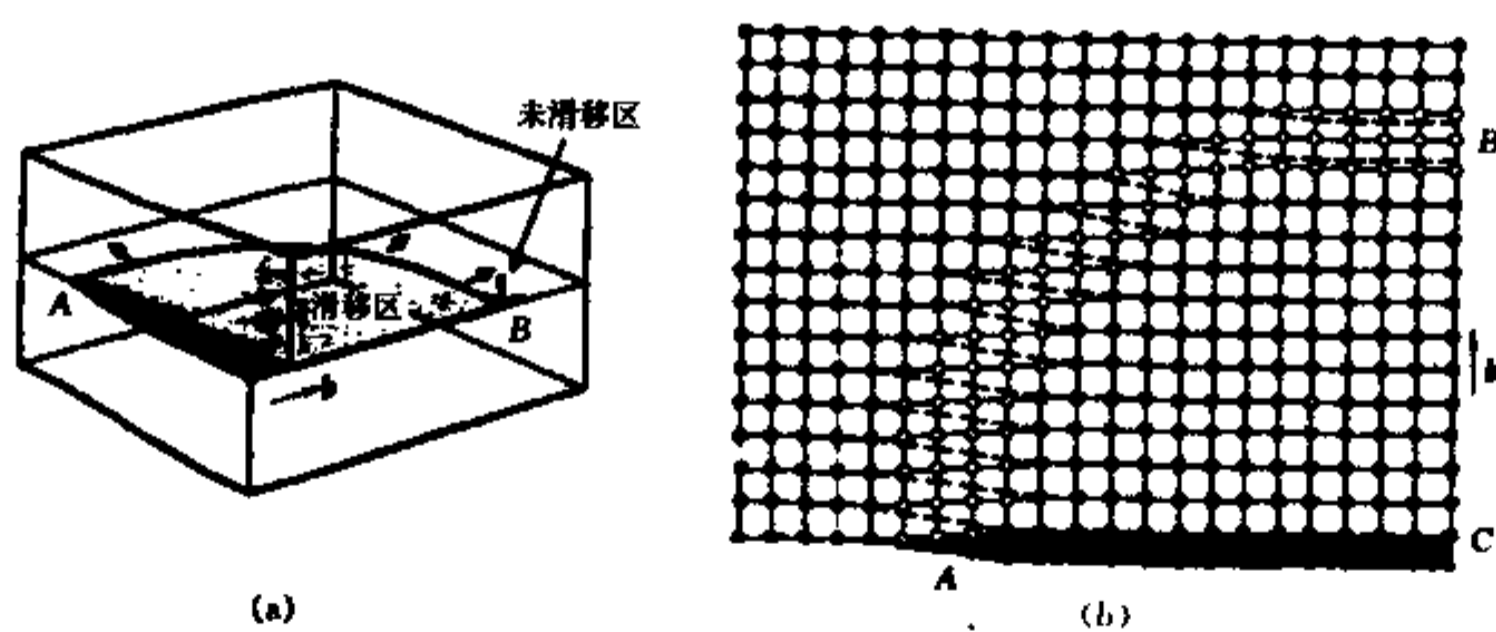


图 6-10 混合位错

(a) 滑移区的边界(AB)是曲线; (b) 简单立方晶体中混合位错的滑移面两侧的原子位置

(4)比较这2个回路,绕位错线所作的回路是闭合的,而在完整晶体中所作的相同回路是不闭合或是重叠的,从这个回路的终点向始点连接所得的矢量,就是位错线的柏氏矢量 b 。绕位错作右螺旋回路,在完整晶体的相同回路中由终点引向起点的矢量来确定位错柏氏矢量的方法,记为RH/FS法。在确定柏氏矢量时,因为位错线的正向是人为规定的,所以规定位错线的正向相反时,所得的柏氏矢量也同时反向。

图6-11给出确定柏氏矢量的例子。在图6-11(a)和(c)中的 $MNOPQ$ 就是对应绕刃位错和螺位错的柏氏回路,而在图6-11(b)和(d)中的 $MNOPQ$ 就是在完整晶体中作的相同回路,这2个回路都不闭合。使回路不闭合的 QM 段就是柏氏矢量。

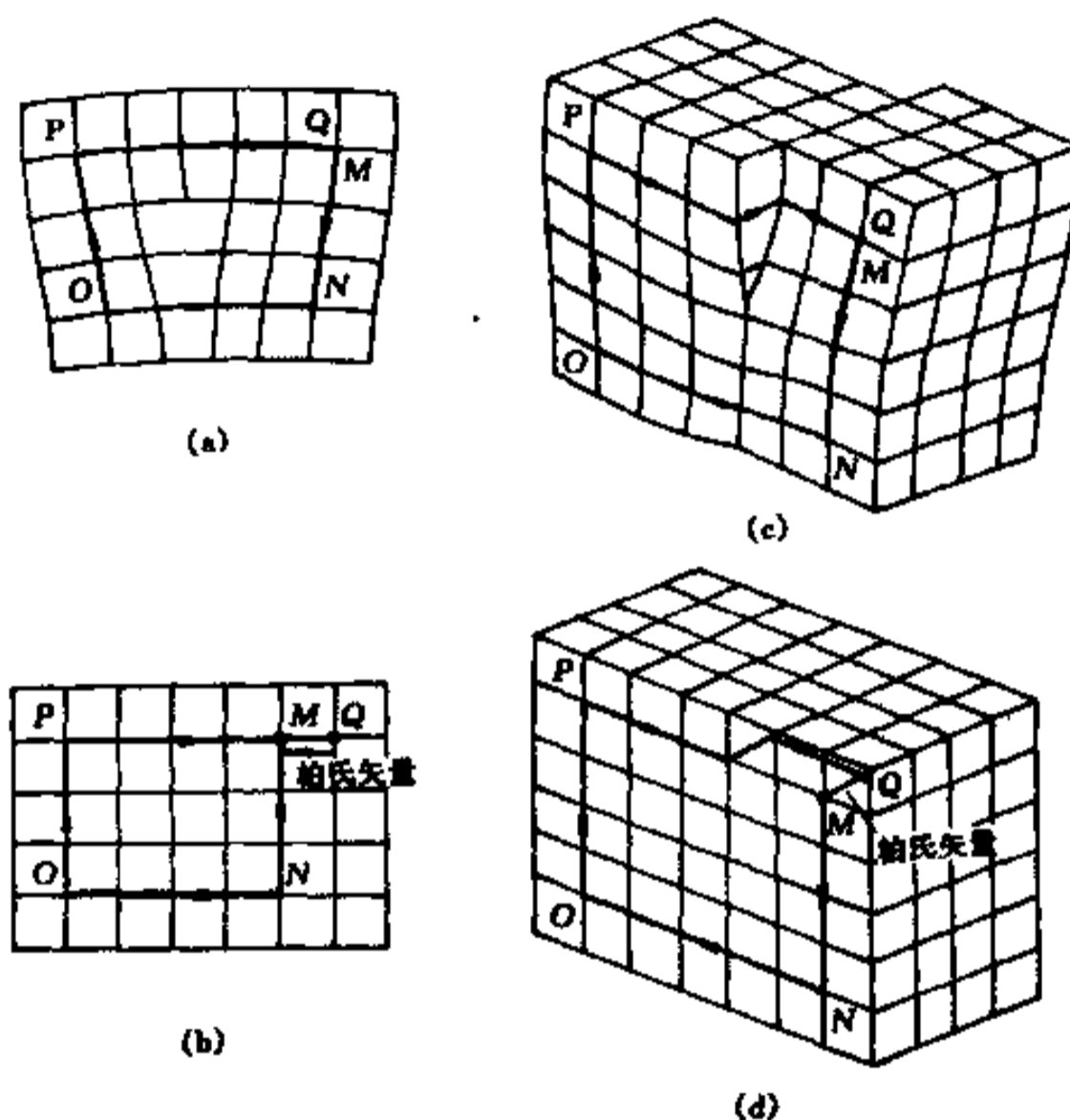


图6-11 柏氏矢量的确定

绕(a)刃位错和(b)螺位错的柏氏回路;(c)和(d)是在完整晶体中的相同回路

从数学角度看,对于连续系统, b 由绕位错的回路 C 的弹性位移 u 的线积分得出是(图6-12)

$$b = \oint_C du \quad (6-8)$$

既然柏氏矢量是位错线的一个特征量,可以用它来明确地定义位错的类型。从图6-11看出,位错线及其柏氏矢量垂直(即 $t \cdot b = 0$)的是刃位错,位错线及其柏氏矢量平行的是螺位错。若 $t \cdot b = |b|$ 称右螺位错, $t \cdot b = -|b|$ 时称左螺位错。位错线及其柏氏矢量既非垂直又非平行的是混合位错。

因为柏氏矢量是滑移区的相对滑动矢量,它决定了位错周围的晶格畸变量,所以对于一根位错的柏氏矢量是惟一的。柏氏回路任意扩大、移动,只要在扩大和移动过程不和原位错线或其它位错线相遇,那么,回路中包含的畸变不会改变,所以由它确定的柏氏矢量也不会

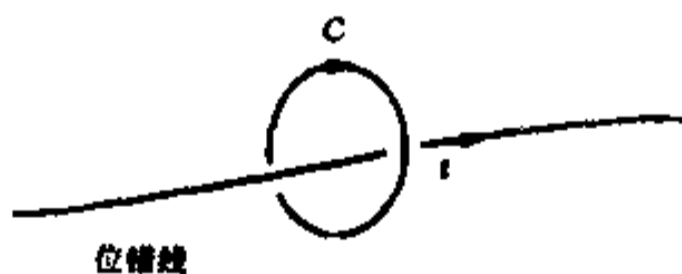


图6-12 对正向线 t 的右旋回路

改变,这就是柏氏矢量的守恒性。从这一点引申,我们可以得到如下的重要概念:

(1) 1 根不分岔的位错线不论它的形状如何变化,它只有 1 个恒定的柏氏矢量。

(2) 1 根位错线不能终止在晶体内部,只能终止于晶体表面或晶界;若它终止在晶体中部,它必和其他位错线相连接,相交于 1 个接点(Node),或者自成封闭的位错环(Loop)。

(3) 汇聚在 1 点的各位错线,如果从汇聚点向外的方向定为正向,则它们的柏氏矢量总和为零,即 $\sum b_i$,这类似于电路中的 Kirchhoff 定律。现在证明这一规律。

设柏氏矢量分别为 b_1, b_2, b_3 的 3 个位错汇聚于 O 点,如图 6-13 所示,如把绕 b_1 的位错的柏氏回路扩大,移动到包围其它 2 个位错的区域,因为在移动过程中完全没有遇上其它位错,所以这个回路所确定的柏氏矢量始终不变,仍为 b_1 。从另一方面看,这回路包括了 b_2, b_3 2 个位错,因而这回路所垒积的点阵畸变应为这 2 个位错点阵畸变之和,即 $b_2 + b_3$ 。但是考虑到大回路和 2 个小回路的方向相反,故:

$$b_1 = -(b_2 + b_3)$$

即

$$\sum b_i = 0$$

(6-9)

既然位错不能终止在晶体内部,因此,在晶体中的位错组态常是位错网络,图 6-14 是晶体中位错网络排列的示意图。除了位错网络外,位错还可以单独的位错环的形式存在。在经强烈冷加工后,晶体中的位错组态很复杂,经常出现现象发团一样的位错“缠结”(Dislocation Tangle),这些将在第 7 章讨论。

用 ρ 表示晶体中总位错含量,称位错密度(Dislocation Density),它定义为单位体积中含位错的总长度,即 $(=L/V)$,其中 V 为体积, L 中的位错线总长度。另一种有时使用更为方便的定义是在单位面积上截过的位错数目。如果所有的位错线平行且垂直于表面,这两种定义的密度值是相同的。但对于完全随机排列的位错组态,体密度是面密度的 2 倍。在充分退火的金属晶体中 ρ 通常在 $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ 之间。位错密度随塑性变形面快速增加,强烈冷加工金属的典型值约为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。在非金属晶体中 ρ 通常低些,例如在精心制备的半导体晶体中 ρ 可低至 10cm^{-2} 的值。

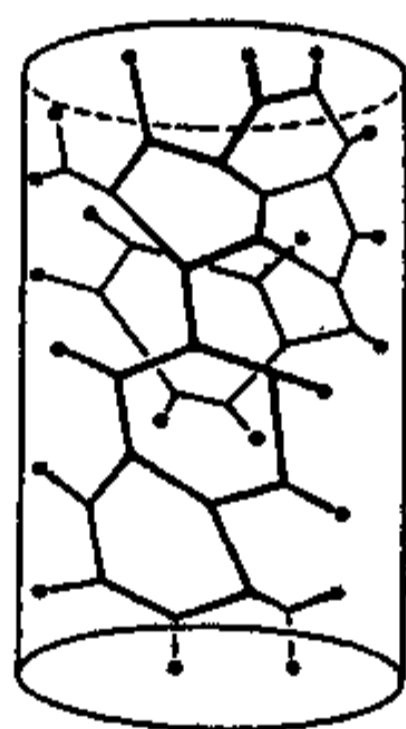


图 6-14 晶体中位错网络排列的示意图

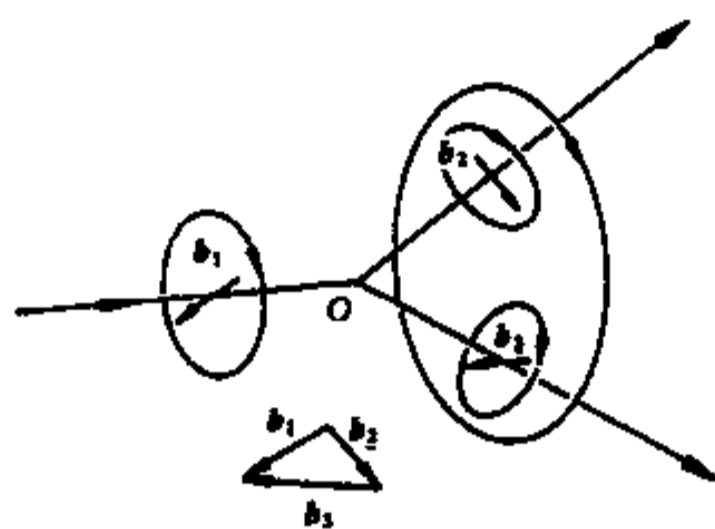


图 6-13 汇聚在一个结点上的 3 根位错及柏氏矢量守恒的说明

6.3.5 位错核心结构

位错所引起的畸变大部分集中在原子排列不太精确的核心区域。我们按如下的方法来定量描述这种错排。在简单立方晶体中插入 1 个多余半原子面‘制造’1 根柏氏矢量为 b 的刃位错,如图 6-15(a)所示。为了容纳位错,在滑移面上侧(A)和下侧(B)的原子分别发生了位移 $u(A)$ 和 $u(B)$,即沿滑移面有原子的错排(Disregistry)。这个错排用 2 个在滑移面上下处于相邻位置的原子间的位移差 $\Delta u = u(B) - u(A)$ 来定义。 Δu 的最大值为 $b/2$ 。以 b 为单位 Δu 与离开位错中心距离 x 的关系表示于图 6-15(b)中。 Δu 随离开位错中心迅速减小。把错排大小大于其最大值一半 ($\pm b/4$) 的那段距离定义为位错宽度 w (Width of the

Dislocation), 在位错宽度范围内, $-b/4 \leq \Delta u \leq b/4$ 。计算机模拟发现位错宽度通常在 $b \sim 5b$ 之间, 取决于原子间势能和晶体结构。密排金属的位错宽度比较大; 共价键材料例如硅、金刚石等的位错宽度比较窄。

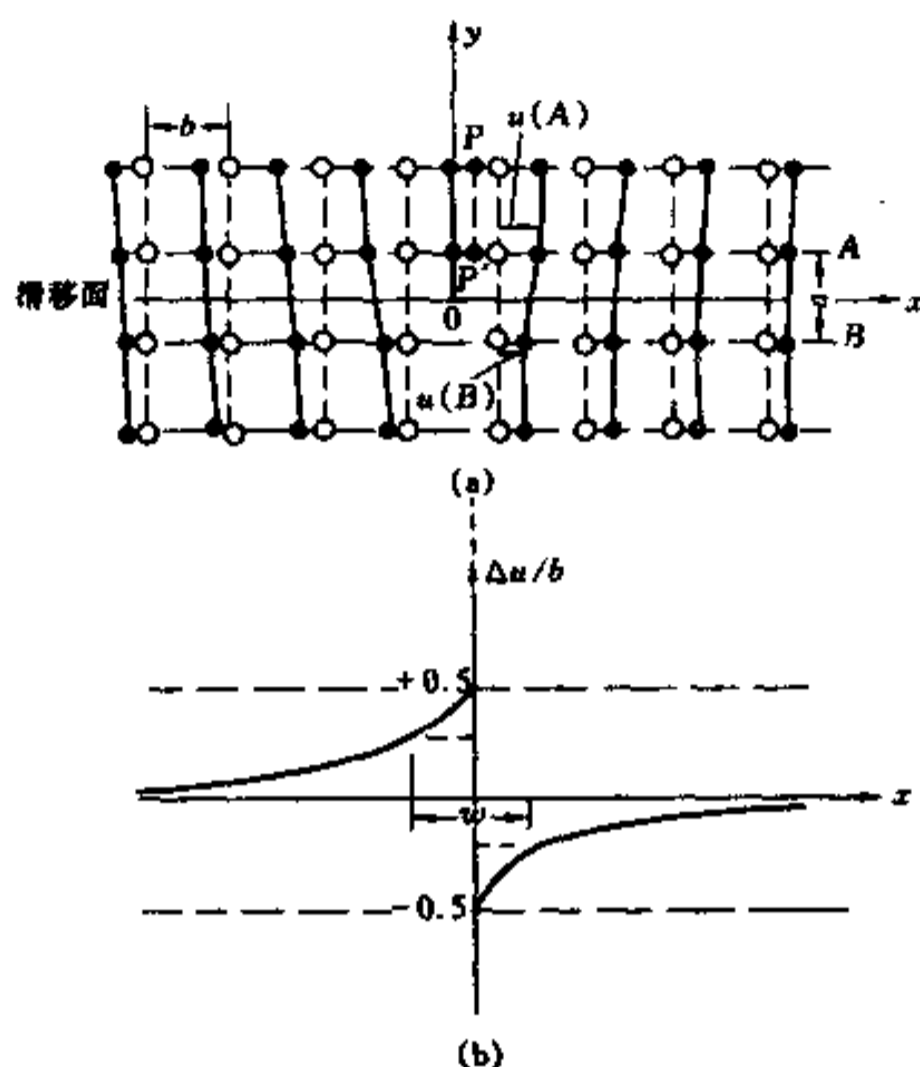


图 6-15 位错核心结构

(a) 插入半原子面前(空心圆)后(实心圆)的原子位置, PP' 表示 $x=0$ 处原子的移动;

(b) 是图(a)位错在滑移面两侧原子的位移差 Δu

还可以用对错排曲线求导数的方法来描述核心结构。错排曲线(图 6-15(b))在位错中心($x=0$)处是不连续的, 为了讨论方便, 当 Δu 是负值时加上 b 值, 使曲线变成连续曲线, 如图 6-16 所示。这时, 对错排曲线求导数得

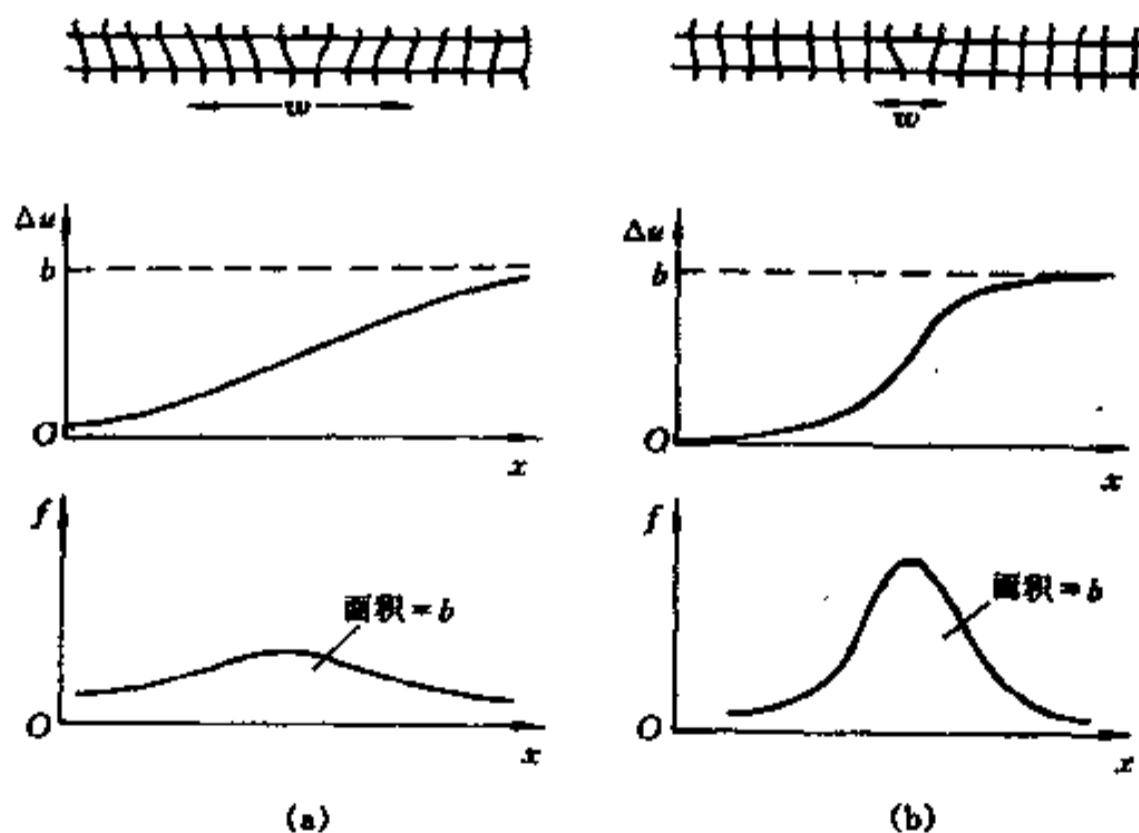


图 6-16 简单立方晶体中宽的(a)和窄的(b)刃位错的原子位置、错排 Δu 和柏氏矢量分布函数 f

$$f(x) = \frac{d(\Delta u)}{dx} \quad (6-10)$$

因为 $f(x)$ 曲线下面的面积等于 b , 所以称 $f(x)$ 为柏氏矢量分布函数 (Distribution Function of Burgers Vector)。从图 6-16 看到, 分布函数清楚地显示错排集中于何处。当 2 个和多个位错靠得很近时, 这个函数特别有用。另外, 为了表述计算机模拟获得的位错核心原子结构的细节时, $f(x)$ 和 Δu 也是很有用的。

6.3.6 位错的观察

位错概念引入晶体之初, 限于当时的实验条件还未能直接观察到位错, 但曾经采用多种间接的方法研究位错的排列组态、位错密度和柏氏矢量等。例如用浸蚀的办法使位错在晶体表面的露头被浸蚀出浸蚀坑, 图 6-17 是氟化锂表面浸蚀出的位错露头的浸蚀坑。还有在透明晶体中以沉淀相缀饰的办法来显示位错的缀饰法等。这些技术很难提供位错特征的详细信息, 现在已基本不用了。还有是 X 射线拓扑法, 它也只能在位错密度很低时应用。最早直接观察位错是 Meuter 在 1956 年用电子显微镜对铂酞花青晶体的观察, 因为当

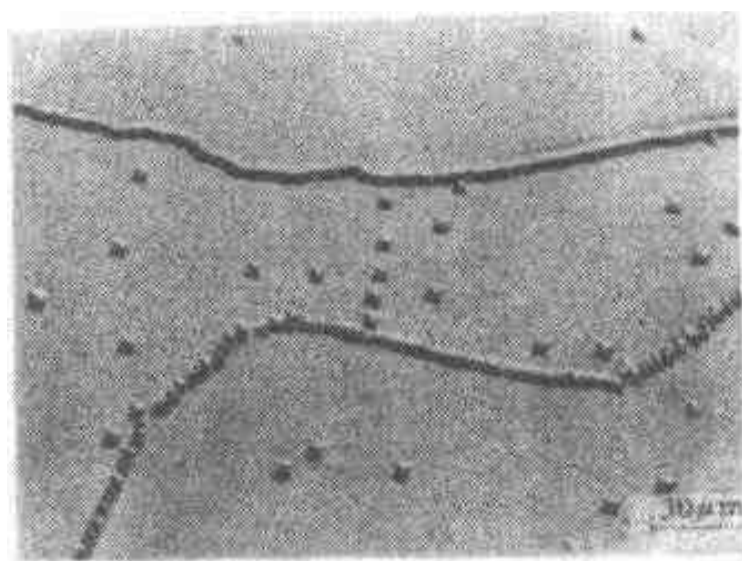
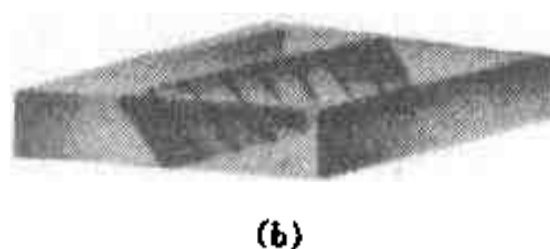
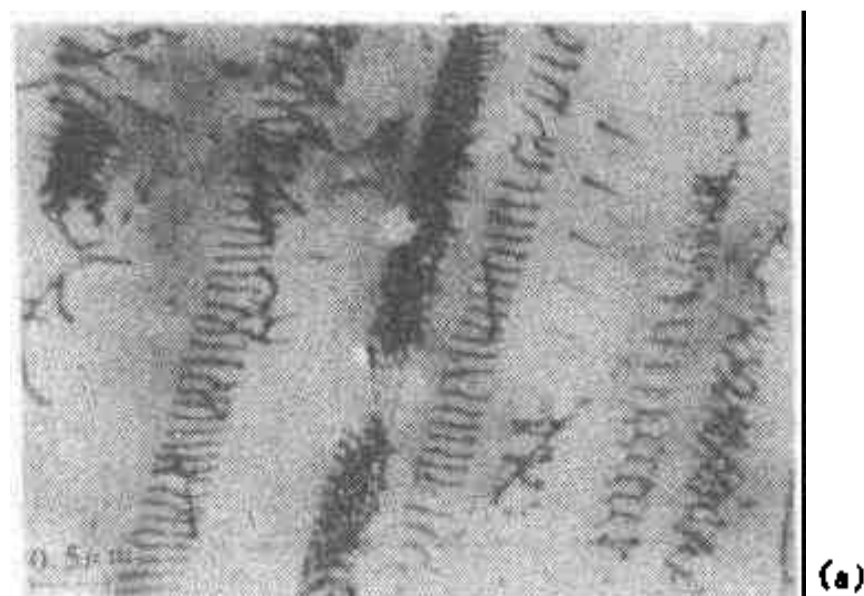


图 6-17 氟化锂表面的浸蚀坑, 每一个坑对应一个位错露头

时的电子显微镜的分辨率不高, 所以选择点阵常数比较大的铂酞花青晶体并用两层晶体叠加的水纹图形来观察位错。随着电子显微镜的不断发展, 透射电子显微术 (TEM) 已是研究位错性质和过程的常用方法。对能量在 $10^5 \sim 10^9 \text{ eV}$ 的电子来说, 厚度小于 100 nm 至 1000 nm 的薄膜晶体是透明的。由于位错附近的晶体发生畸变, 致使原子面弯曲, 若弯曲的原子面处于布喇格角使电子衍射面偏离主电子束, 通过不同的衍射面使位错成像, 这是一种应变衬度成像。图 6-18(a) 是用透射电子显微镜观察到的不锈钢薄膜中的位错映像, 图 6-18(b) 是在薄膜中排在滑移面上的位错的示意图。近年出现高分辨率电子显微镜能够直接观察到原子面和原子, 它可以用来更直接地观察位错, 图 6-19 在电镜下是直接观察锗晶体中的位错。



(b)

(a)

图 6-18 用 TEM 观察位错

(a) 18Cr-8Ni 不锈钢薄膜中的平面排列的位错; (b) 在薄膜中排列在滑移面上的位错的示意图

额外半原子一面的位置

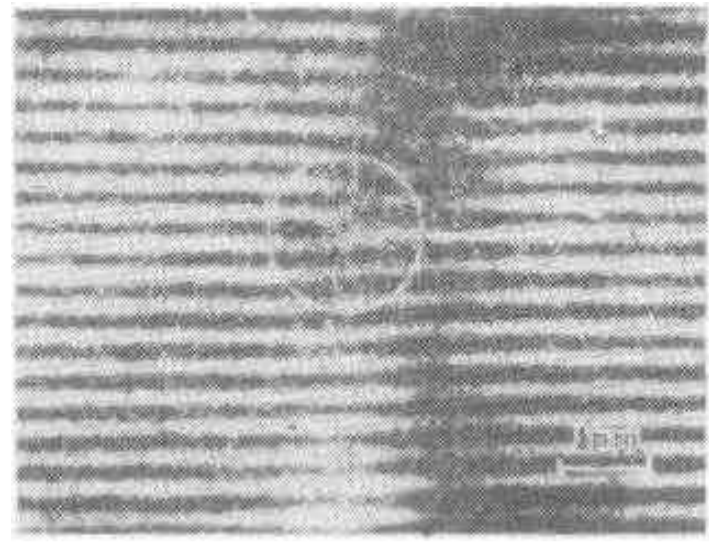


图 6-19 锺晶体中位错的电子显微镜图像

6.4 在弹性介质中的位错(Dislocation in Elastic Media)

位错线是局部畸变的区域,在它附近必然产生长程弹性应力场和弹性应变能。为了研究这一应力场和能量,我们假设晶体是连续的各向同性的弹性介质,并忽略位错中心附近的点阵结构的影响,根据线弹性理论就可以获得非常接近真实情况的位错应力场的表达形式。当知道了应力场后,可以求出位错存在所引起的弹性应变能,可以解决位错间的弹性交互作用、位错和点缺陷的弹性交互作用等问题。

6.4.1 直位错的应力场(Elastic Field of a Straight Dislocation)

6.4.1.1 直螺位错的应力场

为了计算应力场,首先应选定模型。取 1 个中空圆柱体,把坐标的 z 轴放在圆柱体的中心轴上,沿 xz 面将圆柱体切开一半,如图 6-20(a)所示,然后沿此割面将其两侧在 z 方向上相对位移 b ,再粘合起来,如图 6-20(b)所示。这样的模型所产生的应力场和一个右螺位错的长程应力场相当。因为割面可以在任一径向面上作出,所以弹性应变是完全轴对称的。从模型直觉地看出,它的应力场是纯切应力场。根据这个模型的边界条件可以用经典的弹性力学方法把应力场求出。现在用一种非严格的简单办法来求出应力场。

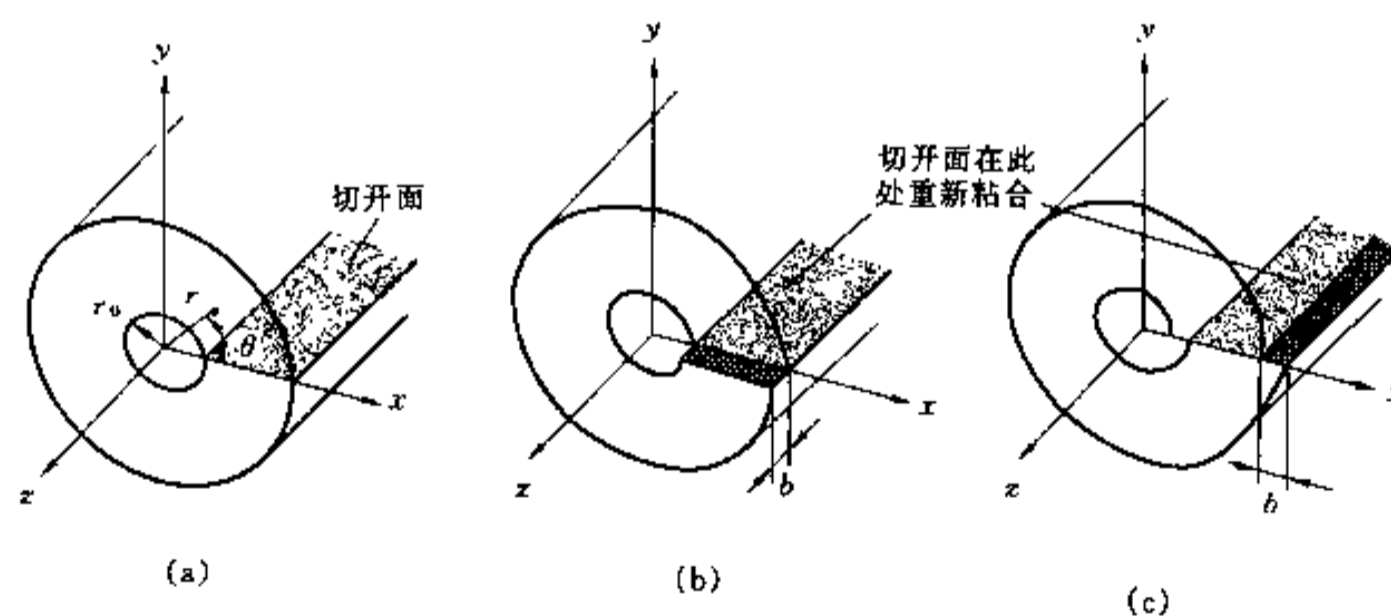


图 6-20 计算直位错弹性应力场的模型

(a)中空圆柱体沿 xz 面切开一半;(b)割面沿 z 轴切动 b ,螺位错模型;(c)割面沿 x 轴切动 b ,刃位错模型

根据应力场的轴对称性,采用柱坐标,在滑移面处设定 $\theta=0$ 。因为是纯切应力场, σ_{rr} 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 和 σ_{zz} 为零,并且根据模型的切变方式知, γ_{rz} 和 $\gamma_{\theta z}$ 也为零,而 $\gamma_{r\theta}$ 只和 r 有关。如果把距中心轴

为 r 的圆柱面以割面两侧为起点和终点拉开成平面, 很容易获得 $\gamma_{z\theta}$

$$\gamma_{z\theta} = \frac{b}{2\pi r} \quad (6-11)$$

根据胡克定律, 相应的切应力 $\tau_{z\theta}$ 为

$$\tau_{z\theta} = G\gamma_{z\theta} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (6-12)$$

式中 G 为切变模量, 其它方向应力分量为零

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{rz} = 0 \quad (6-13)$$

把式(6-12)和式(6-13)换成直角坐标, 得

$$\begin{aligned} \tau_{rz} &= -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{yz} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = 0 \end{aligned} \quad (6-14)$$

应力场与 z 无关。对于左螺位错, 它的应力场的所有分量均反号。

应力和应变与 $1/r$ 成反比, 当 $r \rightarrow 0$ (即 $x \rightarrow 0, y \rightarrow 0$) 时, 应力将是无限大, 这是不合理的。前面已经讨论过, 位错中心是严重畸变区, 在这里不适用线弹性理论, 因而上述结果不适于位错中心区域, 这也是弹性模型采用空心圆柱的原因, 空心区域的半径 r_0 是核心区域。从式(6-12)和(6-11)看出, 当 $r \approx b$ 时, 应力达到理论切变强度, 并且应变超过 10%, 因而合理的 r_0 取值范围在 b 到 $4b$ 之间, 即绝大多数场合 $r_0 \leq 1\text{nm}$ 。

6.4.1.2 直刃位错的应力场

取 1 个中空的圆柱体, 把坐标的 z 轴放在圆柱体的中心轴上, 将圆柱体沿 xz 而切开一半(图 6-20a), 然后再沿此割面将其两侧在 x 方向相对位移 b , 再粘合起来(图 6-20c)。这样的模型所产生的应力场和 1 个刃位错产生的长程应力场相当。根据边界条件, 按弹性理论求得

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -Dy \frac{(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= Dy \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} &= Dx \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \tau_{xz} &= \tau_{yz} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-15)$$

其中 $D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$

式中 ν 为泊松比; G 为切变模量。这个应力场和 z 无关。若位错反号则应力场各分量全部反号。和讨论螺位错的应力场时的同样理由, 这些式子都不能应用于位错中心区域。

现在分析刃位错应力场的特点。在滑移面上方 ($y > 0$), σ_{xx} 是负的, 即受压力, 而在滑移而下方 ($y < 0$), σ_{xx} 是正的, 即受张力; 在 $x = 0$ 及 $x = \pm y$ 处, $\tau_{xy} = 0$, 即 τ_{xy} 在这些界限变号; 在滑移而上 ($y = 0$), 只有切应力 τ_{xy} , 并且 τ_{xy} 为最大值。图 6-21 是正刃位错周围的应力场的正值和负值的分布。

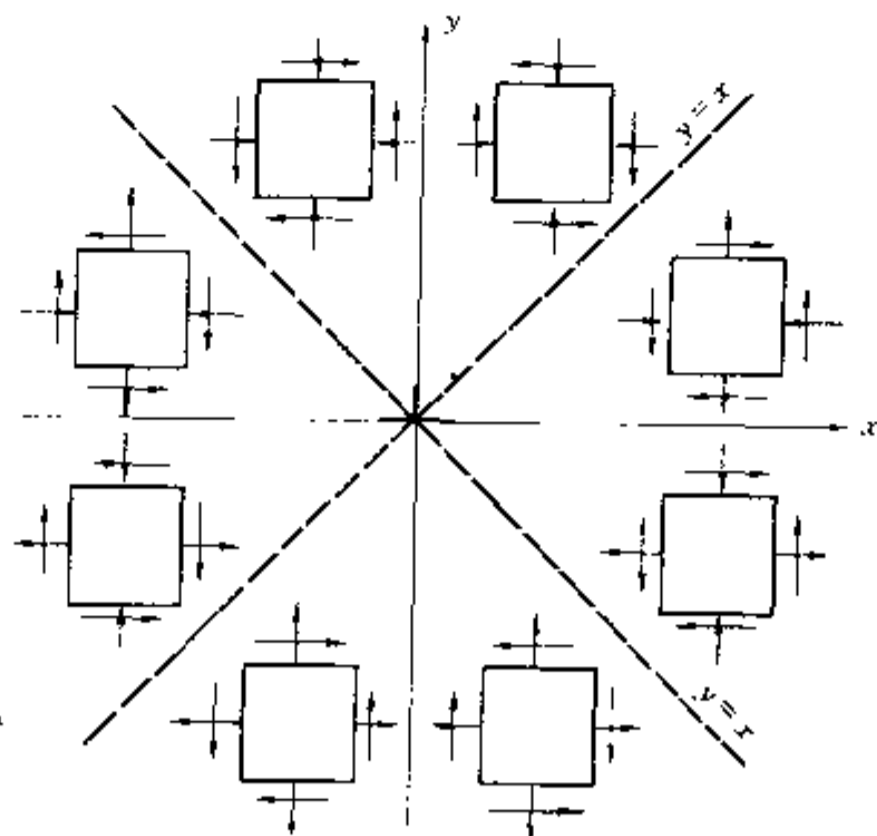


图 6-21 正刃位错周围的应力场的正值和负值的分布

为了了解各应力分量大小的分布,常在 x - y 平面上画出应力场的等应力线。为此,将式 (6-15) 以 r 和 θ 表达 ($r^2 = x^2 + y^2, \tan\theta = y/x$), 得

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -D \frac{\sin\theta(2 + \cos 2\theta)}{r} \\ \sigma_{yy} &= D \frac{\sin\theta \cos 2\theta}{r} \\ \tau_{xy} &= D \frac{\cos\theta \cos 2\theta}{r} \end{aligned} \right\} \quad (6-16)$$

设各应力等于某一常数 K , 用上式得出的各应力分量的等应力线的方程。图 6-22 是刃位错各应力分量的等应力线。从等应力线的形状和分布可以概括上面对应力场性质的分

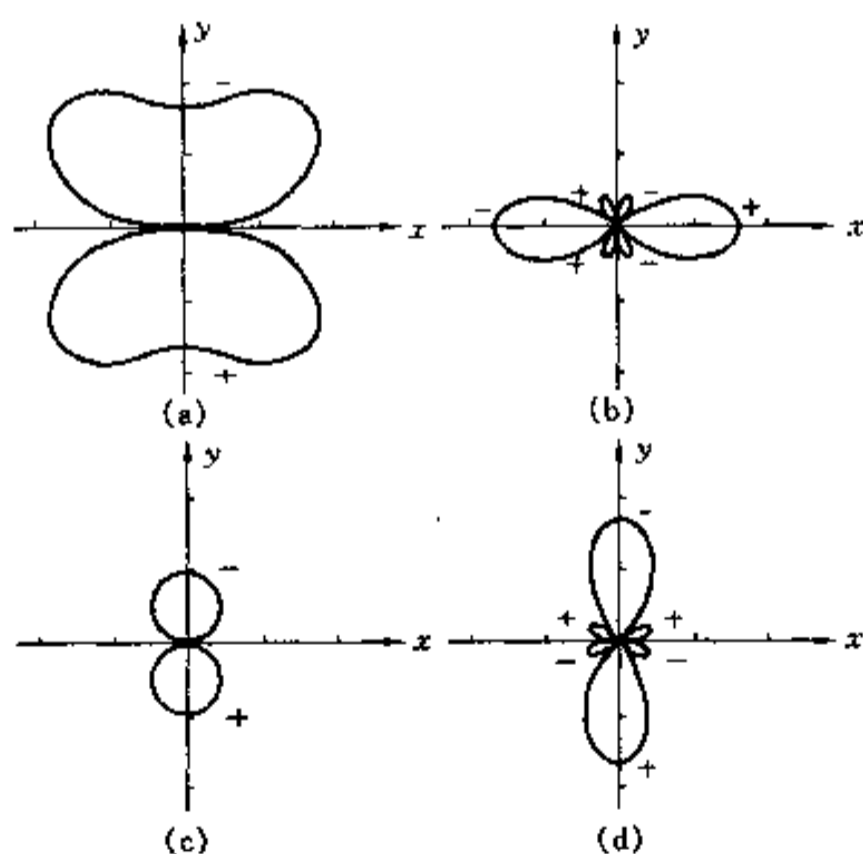


图 6-22 刃位错周围应力场等应力线形状(各分量的应力值相等)

(a) σ_{rr} ; (b) $\sigma_{\theta\theta}$; (c) σ_{zz} ; (d) τ_{xy}

析。

6.4.1.3 混型直位错的应力场

从上面讨论的直刃位错和直螺位错的应力场可以看出,它们的应力场没有重叠的分量,它们的应力场互不影响。因为混型直位错可看成是刃型分量和螺型分量位错的叠加,所以混型直位错的应力场也可以由刃型分量和螺型分量位错的应力场叠加得出。

6.4.2 位错线的能量(Energy of a Straight Dislocation)

和位错引起的畸变相关的应变能 E 包括弹性应变能 E_{el} (Elastic Strain Energy) 和核心能量 E_{core} (Energy of Dislocation Core) 两部分。 E_{core} 指核心区域的能量, E_{el} 指储存在核心以外的能量。因为能量具有广延性质,讨论的能量都指单位长度位错线所引起的能量。

在位错周围的弹性应力场中,相应存在着弹性应变能,把应力场的应变能密度 w 与单位长度位错线对应的晶体体积积分就能求出位错的应变能 E_d 。对于螺位错,在柱坐标下只有一项应力分量,应变能密度 $w = \gamma_{z\theta} \tau_{z\theta}$, 故单位长度应变能为

$$\begin{aligned} E_{el(s)} &= 2\pi \int_{r_0}^R w r dr = 2\pi \int_{r_0}^R \gamma_{z\theta} \tau_{z\theta} r dr \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \end{aligned} \quad (6-17)$$

对于刃位错,用对应应变能密度积分的方法来计算 E_{el} 十分复杂。按简单的物理意义可得容易处理的方法,这就是把 E_{el} 看作是“制造”位错时使剖面位移 b 反抗位错自身应力场所作的功。对于图 6-20(c) 中剖面上的单位长的面积元 $dA = dx$, 在 x 方向相对位移 ab 时 ($0 \leq a \leq 1$), 相当已形成 1 个柏氏矢量大小为 ab 的刃位错,这个位错在滑移面上 x 处的切应力 τ'_{xy} 为

$$\tau'_{xy} = \frac{Gab}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{x}$$

在这个切应力的作用下,剖面 dx 位移 bda 作的功 dW 为

$$dW = \frac{Gab^2 da}{2\pi(1-\nu)} \frac{dx}{x}$$

若剖面位移从 0 到 b (即 a 从 0 到 1), 整个剖面克服应力场作的功 (即位错的 E_{el}) 为

$$\begin{aligned} E_{el(R)} &= \int_0^1 \int_{r_0}^R \frac{Gb^2 a}{2\pi(1-\nu)} \frac{da dx}{x} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^R \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{dx}{x} \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \end{aligned} \quad (6-18)$$

用同样方法对螺位错计算,结果和式 (6-17) 表示的一样。对于混合位错,它的 E_{el} 也可以简单地由它的刃型分量和螺型分量的应变能加和得出。1 个柏氏矢量 b 与位错线交角为 φ 的混型位错,其刃型分量的柏氏矢量等于 $b \sin \varphi$, 螺型分量的柏氏矢量等于 $b \cos \varphi$ 。根据式 (6-17) 和式 (6-18), 单位长度混合位错的弹性应变能 $E_{el(M)}$ 为

$$E_{el(M)} = \frac{Gb^2}{4\pi} \left(\frac{\sin^2 \varphi}{1-\nu} + \cos^2 \varphi \right) \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0} \quad (6-19)$$

式中

$$\frac{1}{K} = \frac{\sin^2 \varphi}{1-\nu} + \cos^2 \varphi$$

比较刃位错、螺位错和混合位错的应变能的式子可知,螺位错的应变能最小,刃位错的最高,刃位错的应变能比螺位错的高 $1/(1-\nu)$ 即约 1.5 倍。从能量式子看出,当 $r_0 \rightarrow 0$ 及 R

$\rightarrow \infty$ 时,位错应变能均趋于无限大。在前面已经讨论过,位错应力场的式于在位错中心附近不适用,所以 r_0 不能取零值;而 $R \rightarrow \infty$ 是没有实际意义的,因为实际晶体不是无限大,并且在实际晶体中的亚结构尺寸限制了应力场的范围。另外,在含有许多位错的晶体中,位错倾向形成使叠加的长程应力场互相抵消的某种组态,使系统总能量降低(从而每根位错的能量也降低),所以 R 值约为随机排列位错间距的一半。又因 R 是处在对数项中,所以,位错能量大部分集中在位错中心的附近,而当 R 相当大时,位错应变能对 R 值的选择不大敏感。

上面的讨论完全没有考虑位错中心部分的能量,这部分能量的计算相当复杂。对 E_{core} 的早期估计指出,它约为直位错总能量的 10%~25%。把这一数值计算入内,可以用式(6-19)把单位长度位错的总能量改写为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{\lambda b} \quad (6-20)$$

用计算实际的原子间势能的方法对一系列材料计算,求得 $\lambda \approx 1/4$, 这一 λ 值支持了上面对 E_{core} 的估计。值得注意的是, $\lambda = 1/4$ 仅适用于求位错的总能量,它并不意味着位错中心区域 r_0 仅为 $b/4$ 。

从上面的各个公式可看到,相对来说,单位长度位错的能量与位错类型、 R 和 r_0 值的变化关系不大。如果取 $r_0 \approx b$ (约为 $2.5 \times 10^{-6} \text{cm}$), 取 $R \approx 10^{-3} \text{cm}$, 则单位长度位错应变能约为

$$E = k_r Gb^2 \quad (6-21)$$

式中 $k_r \approx 0.5 \sim 1.0$ 。若取 $G = 40 \text{GPa}$, $b = 0.25 \text{nm}$, 单位长度位错应变能约为 $2.5 \text{ nJ} \cdot \text{m}^{-1}$, 如果把应变能分摊在每个原子面(即 b 长度位错线)上,位错应变能约为 $Gb^3 \approx 0.65 \text{ aJ}$ (4 eV)。可以看出,位错的弹性应变能还是很大的。

根据估算,位错存在引起体系的排列熵值并不大,所以,在室温下位错的吉布斯自由能可以用位错的应变能和心部能量来近似。在含许多位错的晶体中,即使在高温,位错的排列熵也不足以使系统的吉布斯自由能变为负值。所以,从热力学角度来看,晶体中的位错是不稳定的。但是,由于位错间相互作用,形成一种亚稳组态,即使经长时间的充分退火,也不能完全消除位错。一般经充分退火的金属,其位错密度 ρ 仍达 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

6.4.3 位错受力(Forces on Dislocation)

我们先讨论广义力的定义。如果物体的能量为 E , 它随广义坐标 η 的变化而变化,那么认为物体在 η 方向受广义力 F_η

$$F_\eta = - \frac{\partial E}{\partial \eta} \quad (6-22)$$

当外应力加到晶体上时,位错会响应。位错运动时能量会发生改变,因而位错就受到一种机械力(Mechanical Force)。其实没有真正的力作用在位错附近的原子上,而只是受一种如式(6-22)定义的虚力(Virtual Force)。为了方便起见,把位错看成是1根实体的“线”,这个力作用在这根线上。作用在位错上的机械力也可以由晶体中的内应力源引起,这些内应力源可以是其他位错、点缺陷,甚至是位错自身的作用力(Self-Force)等。另外,位错会对热力学变化产生响应,从而也会受化学力(Chemical Force)的作用。

6.4.3.1 位错所受的机械力

位错运动反抗外力作用引起晶体势能变化,从而位错受力。为了了解位错在外力场中的

受力,首先要了解位错运动的类型(关于位错运动的更详细介绍见 6.5 节)。位错的柏氏矢量不因位错运动而改变,所以位错运动扫过的面两侧,必引起相对移动 b 。单位长度位错 t 向任意方向移动了 dd ,位错线扫过的面积 ds 为

$$ds = t \times dd = nds$$

式中 n 是 ds 的法向单位矢量。运动引起的体积变化 ΔV 为

$$\Delta V = b \cdot ds = b \cdot nds \quad (6-23)$$

当位错线在 t 与 b 共面的面运动时, $b \cdot n = 0$, 即 $\Delta V = 0$, 这种运动称保守运动 (Conservation Motion), 它就是我们熟悉的滑移, t 和 b 共面的面称位错的滑移面。当位错不在滑移面上运动时, $b \cdot n \neq 0$, $\Delta V \neq 0$, 这种运动称非保守运动 (Nonconservation Motion)。非保守运动伴随有体积变化, 为了保持晶体的连续性, 必须通过物质输运来补偿位错附近的体积变化。实际上一般的非保守运动可以分解为在滑移面上运动 (滑移, 保守运动) 和垂直于滑移面运动 (攀移, 非保守运动) 的合成。现在分别讨论位错在滑移及攀移方向的受力。

位错滑移没有体积变化, 只使滑移面两侧相对切动 b , 所以在任一任意外加应力场 σ 作用下, 只要找出在滑移面滑移方向的分切应力 τ_g , 就可以求得势能的变化 δW_p 。设长度为 δL 位错在滑移面扫过 δd 距离, 则在 $\delta L \delta d$ 面积上在 b 方向的切力为 $\tau_g \delta L \delta d$, 位错移动外力做功为 $b \tau_g \delta L \delta d$ 。这相当于晶体势能减小 $\delta W_p = -b \tau_g \delta L \delta d$ 。根据受力的定义, 单位长度位错在滑移面上受的滑移力 F_g 为

$$F_g = -\frac{\delta W_p}{\delta L \delta d} = \tau_g b \quad (6-24)$$

上式只给出受力的大小, 至于力的方向是和位错运动方向相同, 即处处和位错线垂直。注意, 位错线可以是不同形状的, 但是, 只要是在滑移面上同一根位错线, 在均匀应力场作用下, 位错处处受的滑移力大小相等, 而力的方向处处垂直于位错线。

位错的攀移伴随着刃位错的半原子面的扩大或缩小, 一般把半原子面缩小称正攀移, 半原子面扩大称负攀移。处在坐标 z 轴上的 1 根刃位错, 位错的滑移面为 xz 面。当长度为 δL 的位错向上攀移 δd 间距时, 体积变化 $\Delta V = -b \delta L \delta d$, 外加应力场 σ 中只有 σ_{xx} 分量对这一体积变化做功, 这功等于 $-\sigma_{xx} b \delta L \delta d$ 。这个功相当于势能减小 $\delta W_p = \sigma_{xx} b \delta L \delta d$ 。根据受力的定义, 单位长度位错线受的攀移力 F_c 为

$$F_c = -\frac{\delta W_p}{\delta L \delta d} = -\sigma_{xx} b \quad (6-25)$$

受力方向是攀移 y 方向 (垂直滑移面方向), 这力也是处处和位错线垂直的。如果 σ_{xx} 是正的, 即半原子面受张压力, 有利于半原子面扩张, 所以受力是 y 的负向; 相反, 如果 σ_{xx} 是负的, 则受力是 y 的正向 (指向半原子面的方向)。推广来看, 在外加应力场 σ 作用下, 只要找到该应力场在刃位错半原子面的正应力 σ_{xx} , 就可以求出刃位错的攀移方向的受力 (等于 $-\sigma_{xx} b$)。

普遍地说, 在任意应力场 σ 作用下, 只要找到该应力场在位错的滑移面滑移方向上的分切应力 τ_g (从而算出 F_g) 以及找出刃位错半原子面受的正应力 σ_c (从而算出 F_c), 就可以求得位错在外力场中的受力。式 (6-1) 就是应力场只有一个拉伸应力下求得的 τ_g 。对于给定应力场 σ , 1 根柏氏矢量为 b 任意取向 t 的位错线受力的更一般表达式是

$$F_i = \sum_{j=x}^z \sum_{m=x}^z \sum_{k=y}^z \epsilon_{ijk} \sigma_{jm} b_m t_k \quad (6-26)$$

式中 $j=x, y$ 或 z, ϵ_{ijk} 是置换张量, 它的数值为

$$\epsilon_{ijk} \begin{cases} = +1 & \text{若 } ijk \text{ 是 } xyz \text{ 的偶置换} \\ = -1 & \text{若 } ijk \text{ 是 } xyz \text{ 的奇置换} \\ = 0 & \text{若任意 2 个下标相同} \end{cases}$$

6.4.3.2 位错的线张力 (Tension of Dislocation Line)

当应力源是位错自身的应力场时, 原则上也可按上面讨论机械力的方法来求出自身的作用力(自力)。但因为在位错中心处的应力发散使得自力分析复杂化, 使得用这种方法发生困难。处理这个问题的最简单方法是线张力近似法。这种方法把位错线看成是一根有张力的弹性绳, 因为位错的弹性能和它长度成正比, 故有尽量缩短的趋势, 所以位错就有线张力。线张力 Γ 的单位就是单位长度位错线的能量。按式(6-21)的近似, 线张力可以定义为每增加单位长度位错线所引起的能量的增加, 因此, $\Gamma = E$ 。

位错线弯曲时, 位错的线张力使位错线受一指向曲率中心的力, 这力力求把位错线变直。只有存在反向外力时位错才能保持弯曲状态。对于在滑移面弯曲的位错, 曲率半径为 R 的弧线 δs , 它在曲率中心所对的圆心角为 $\delta\theta$, 如图 6-23 所示。线张力在 δs 上产生指向曲率中心的力为 $2\Gamma \sin(\delta\theta/2) \approx \Gamma \delta\theta = \Gamma \delta s / R$, 如果要维持这一弯曲状态, 必须在 δs 上加 1 个和上述的力反向而大小相等的力。设加在单位长度位错线上滑移力为 $\tau_g b$ (见(6-24)式), 则在平衡时有如下关系:

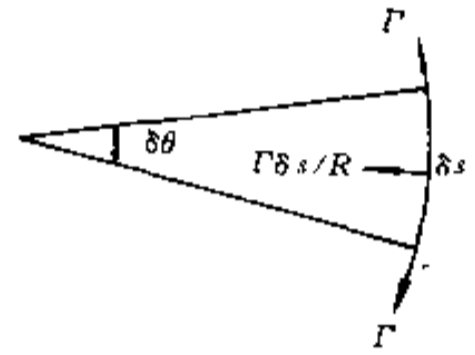


图 6-23 在线张力作用下的弯曲位错线段

$$F \delta s = \tau_g b \delta s = \Gamma \frac{\delta s}{R}$$

即

$$\tau_g = \frac{\Gamma}{bR} = \frac{kGb}{R} \quad (6-27)$$

上式是假设刃型、螺型和混型位错的单位长度上的能量都是相等而得出的, 所以在线张力为常数的近似条件下弯曲位错线是一段圆弧。实际上, 螺位错的能量最低, 所以线张力会产生 1 个力矩把位错线转至螺位错取向, 使整体位错的形状近似为椭圆形, 它的主轴平行于柏氏矢量, 轴比近似为 $1/(1-\nu)$ 。但对一般的计算来说, 式(6-27)已是足够好的近似。

线张力模型计算的力仅与位错的局部曲率有关, 而与远离此处的位错线的形状无关。自力的线张力近似只是对 $R \gg b$ 的圆或椭圆时才是合理的处理, 否则这种处理是无效的。这时自力的计算是复杂的。但在一般情况下, 线张力总是自力的主项, 所以线张力还是自力的很好的描述。

6.4.3.3 位错所受的化学力

如果晶体中有过饱和的点缺陷存在, 它们在刃位错线上沉积, 就会使位错攀移。可以想象, 过饱和点缺陷存在会对位错攀移方向施加 1 个附加的作用力, 这种力是化学力, 又称为“渗透力”(Osmotic Force)。

设作用在单位长度正刃位错攀移方向的力 F 使 δl 位错正攀移了 δs 距离, 做功 $F \delta l \delta s$, 引起 $b \delta l \delta s$ 的体积变化, 并吸收了 $b \delta l \delta s / \Omega$ 个空位, 其中 Ω 是单个原子体积。因而空位形成能变化了 $F \Omega / b$, 这样在存在位错时空位平衡浓度减少为

$$c = \exp[-(E_f + F \Omega / b) / kT] = c_0 \exp(-F \Omega / b kT) \quad (6-28)$$

式中 c_0 和 E_f 分别是无应力晶体中空位浓度和空位形成能; k 是 Boltzmann 常数。相反, 如果在刃位错附近相对于 c_0 出现空位的过饱和或欠饱和时, 相当于对单位长度位错线施加一个

$$F_s = \frac{bkT}{\Omega} \ln \frac{c}{c_0} \approx \frac{kT}{b^2} \ln \frac{c}{c_0} \quad (6-29)$$

的力。这个力就是化学力。式中后一项的近似是以 b^3 近似原子体积 Ω 而得出的。尽管具有一定的过饱和点缺陷(例如高温淬火获得的过饱和空位浓度)会提供位错的攀移力, 但在一般情况下, 渗透力并不大的。

6.4.4 映像力(Image Force)

现在来看位错的应变能是否随位错的位置改变而改变。如果晶体很大, 位错的应变能因位错位置改变而引起的变化很小, 是可以忽略的, 因而位错不会受力。但是, 如果位错靠近自由表面, 它的一部分应变能会被松弛掉, 越靠近表面, 松弛的能量越多。为了降低能量, 位错就有逸出表面的倾向, 即自由表面对位错有一吸力。1 个平行于表面距表面为 λ 的直螺位错, 其单位长度的弹性应变能为

$$E_{el} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{\lambda}{r_0} \quad (6-30)$$

和式(6-17)相比, 这里用 λ 取代了式(6-17)中的 R 。根据受力的定义, 单位长度位错所受自由表面的吸力 F_{im} 为

$$F_{im} = \frac{\partial E_{el}}{\partial \lambda} = \frac{Gb^2}{4\pi\lambda} \quad (6-31)$$

这个力相当于在自由表面外侧与位错成镜面对称的位置放入 1 个反号螺位错(图 6-24)对真实位错的作用力。可以按放入这一假想位错的方法来求表面对位错的作用力。因为这一假想位错是真实位错相对自由表面的映像, 称它为映像位错。位错受自由表面的作用力因此又称为映像力。刃位错的映像力也可按同样的方法计算, 所得的结果只是在式(6-31)分母中多一个 $(1-\nu)$ 的因子。

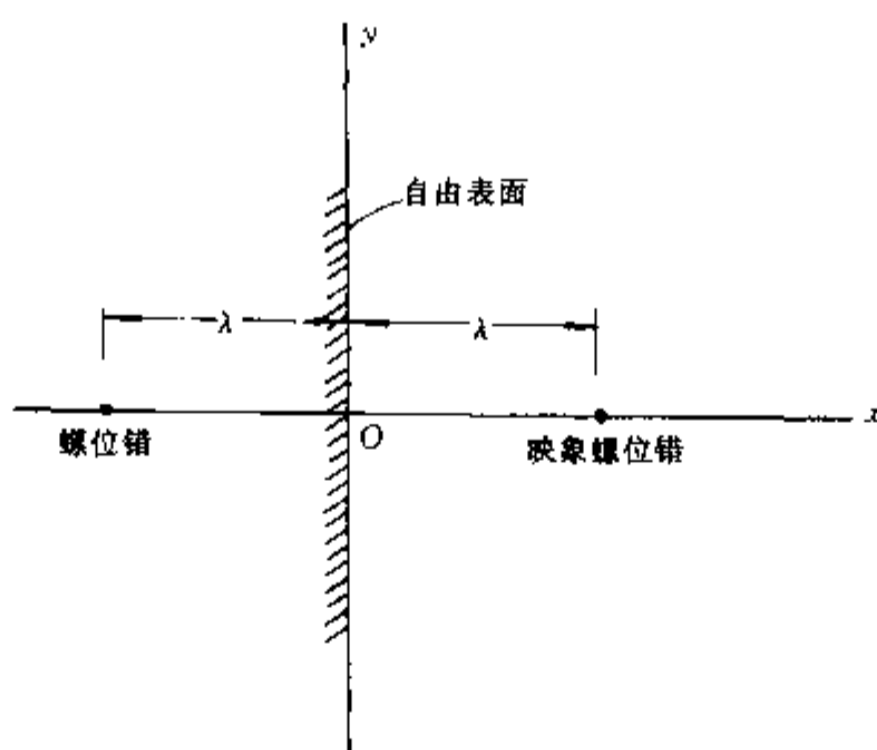


图 6-24 靠近自由表面的螺位错所受的映像力

在 2 个弹性模量不同的材料边界附近的位错, 界面也会对它产生映像力。如果位错处在弹性模量低材料一边, 因它越过界面的应力场的应变能比原来的大, 所以界面对位错给予斥力; 相反, 位错处在弹性模量高的材料一边时, 界面对位错给予吸力。这样, 在考虑表面对

位错的作用时,要注意表面是否“干净”,若表面被氧化物所覆盖,一般金属氧化物比金属的弹性模量大,如果位错与表面距离比较大,氧化层的作用可以忽略;但位错与表面的距离和氧化物厚度相当时,由于氧化层的作用,此“表面”给予位错的力可能是相斥的。

在薄膜晶体中(例如在透射电镜观察的样品中),映像力将起重要作用。同时还必须注意到,靠近晶体表面的第2个位错既受自身的映像力又受第1个位错的真实位错和其映像位错的应力场作用的力,因此,位错偶极子、位错环和弯曲位错与表面的交互作用就非常复杂,一般只能用映像力给出近似结果。

6.4.5 位错线一般形状与各向异性介质

前面各章节中导出的位错应力场、能量和位错间的交互作用都是针对在无限长直位错的,如果要分析位错的真实形状,问题就复杂多了。

位错的弹性应变能是它在晶体中引起的弹性能密度对整个体积的积分。因弹性应变能密度是应力场的函数,位错间的交互作用力(见式(6-29))也是应力场和位错线位置的函数,弹性应变能的积分是否容易求得,或者交互作用力是否容易计算,都取决于应力场 σ 的形式。上面讨论过,对于直位错是比较简单的,但对于弯曲的或多边形位错则比较复杂。除了某些形状的位错有解析解之外,大多数情况都要用数值解,在这里不作介绍了。庆幸的是,对直位错所得的结果已足够使我们了解位错的许多性质。

在各向异性弹性体中,即使是直位错,也几乎必须用数值解来求应力场 σ ,所以情况更为复杂。最简便的处理方法是把在各向同性介质中所用的式子中的材料常数例如 G 、 ν 等改用合适的值,再用这些式子去处理相应的各向异性弹性体的位错问题。这些合适的 G 、 ν 等的数值称作有效各向同性常数,表6-3汇集了用这一方法计算的常见的立方金属的有效各向同性 G 和 ν 的值。除了表中带星号的那一列的值外,用这些数值近似求出无限长直位错的各向异性应力场和能量误差在1%~2%,要注意的是,给定金属的有效常数是随不同晶面而不同的,这取决于材料各向异性的程度。已经证实,对一些复杂位错的问题,这些数值能很好地描述各向异性的结果。

表 6-3 某些常见的立方金属的位错的有效切变模量 G (单位为 GPa)和泊松比 ν

fcc	A	$[1\bar{1}0](111)$	$[110](111)$	$[11\bar{2}](111)$	111
Ag	3.01	$G=26.6$	4.35	27.8	48.7*
		$\nu=0.449$	0.918	0.434	
Al	1.21	$G=25.9$	22.6	25.9	39.7*
		$\nu=0.360$	0.447	0.359	
Au	2.90	$G=24.7$	6.70	25.9	48.9*
		$\nu=0.498$	0.872	0.484	
Cu	3.21	$G=42.1$	10.1	44.2	69.0*
		$\nu=0.431$	0.861	0.413	
Ni	2.51	$G=78.6$	64.4	80.7	126.3*
		$\nu=0.363$	0.526	0.351	

续表 6-3

bcc	A	$[\bar{1}11](110)$	$[111](110)$	$[100](110)$	110	$[\bar{1}11](211)$
Cr	0.69	$G=128.4$ $\nu=0.102$	120.8 0.187	114.6 0.260	150.4*	128.4 0.103
Fe	2.35	$G=62.5$ $\nu=0.473$	80.5 0.341	98.1 0.060	115.9*	62.5 0.485
Mo	0.77	$G=130.1$ $\nu=0.248$	122.7 0.291	116.2 0.358	175.6*	130.1 0.249
Nb	0.51	$G=44.3$ $\nu=0.270$	37.4 0.391	34.6 0.474	63.0*	44.3 0.278
Ta	1.56	$G=61.2$ $\nu=0.428$	68.3 0.365	74.9 0.251	104.9*	61.2 0.432
V	0.78	$G=50.1$ $\nu=0.313$	47.5 0.355	45.8 0.397	74.5*	50.1 0.311

注：每列的标题指明位错的面和 b 方向，这些面不一定是滑移面。带星号的是 $G/(1-\nu)$ 值。各向异性比 A 是金属偏离各向同性固体 ($A=1$) 的程度。

6.5 位错运动

前已述及，位错的任何运动都可以分解为滑移和攀移。刃位错的柏氏矢量和位错线垂直，因此它的滑移面是惟一的，任何偏离这个面的运动都是非保守运动。螺位错的柏氏矢量和位错线平行，因此以位错线方向为晶带轴的所有晶面都可能成为滑移面。螺位错在任何面上运动都是滑移，所以它没有非保守运动。另外，螺位错从 1 个滑移面转到另 1 个滑移面滑移称交滑移 (Cross Slip)。对于刃位错，攀移的实质是位错的半原子面扩大和缩小，使半原子面缩小的称正攀移；反之，使半原子面扩大的称负攀移。

我们知道在位错扫过的面两侧会相对滑移 b ，问题是究竟哪一侧滑动了 b ？仔细考察位错的运动和滑移的关系可以总结为右手定则，如图 6-25 所示。以右手中指指向位错运动方向，食指指向位错线正向，则拇指指向沿柏氏矢量方向滑动的那部分晶体。

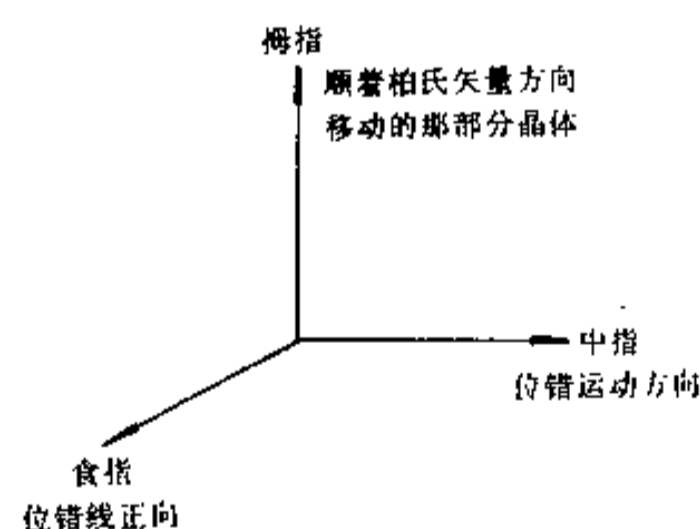


图 6-25 判定晶体滑动方向的右手定则的说明

6.5.1 位错滑动(Glide)和滑移(Slip)

滑动和滑移通常是同义的，但严格地说，滑动是指单个位错的行为，而滑移则指多个位错的行为。位错在滑移面上受力，就会有滑动的倾向，只要所受的滑移力足以克服滑移的阻力，位错就可

以滑动。在前面的讨论已经知道，在排列不十分规则的位错核心区域中，只需要很少的几个原子作小的相对位置改变就可使位错移动。例如图 6-8 中，原子 C_2 相对原子 A_2 和 A_3 作很小移动即可将空能谷移动一个原子间距，并且这个过程随位错继续滑动而重复。所以，只需

很小的分切应力(RSS)就可以使位错在滑移面上滑动。

位错核心区域的原子错排导致位错核心具有能量并且阻碍位错运动。这种阻碍来源于晶体不连续排列的本性以及位错中心原子排列的特征。当位错在周期排列的点阵移动时会改变其能量,从而位错移动时受到周期性的晶格阻力。计算这个晶格阻力是一个困难的问题,Peierls 最早注意到点阵施加于位错上的力的周期本质,Nabarro 对它作定量的计算。他们假设图 6-15(a)中原子面 A 和 B 间的作用力是正弦函数型的,在平衡时,在 A 和 B 面上产生的错排力被上下两块半晶体的弹性应力所抵消。根据这些条件求出 Δu 的解析形式,求出应力场,然后由 Δu 和正弦力分别计算出错排能和两块半晶体中储存的弹性能,两者加和得出单位长度位错的能量,这个能量为

$$E_p = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{\zeta} \quad (6-32)$$

其中
$$\zeta = \frac{a}{2(1-\nu)} \quad (6-33)$$

式中 a 为滑移面间距; ζ 是从位错中心原子最大错排处到原子错排为最大错排一半处的距离,定义为位错半宽度,即 $w=2\zeta$ 。螺位错的半宽度是 $a/2$ 。式(6-33)和式(6-18)在形式上很相似,只是以 ζ 取代了 r_0 。再仔细地研究位错核心的错排情况,图 6-15(a)的位错向右移动,例如移动到 PP' ,则 A 和 B 面上的原子不再满足 Δu 的平衡分布,错排能升高。Peierls 和 Nabarro 计算了单位长度位错能量与位置间的关系函数,发现它以 b 为周期变化,其最大振幅(称 Peierls 能)为

$$E_p = \frac{Gb^2}{\pi(1-\nu)} \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) \quad (6-34)$$

周期性的能量函数的最大斜率就是使单位长度位错在晶体内克服晶格阻力运动的临界力。它除以 b 后得出 Peierls 应力

$$\tau_p = \frac{2\pi}{b^2} E_p = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi a}{b(1-\nu)}\right) \quad (6-35)$$

若设 $a \approx b$ 和 $\nu=1/3$, $\tau_p \approx 10^{-4}G$ 。可以看出,这一简单的模型成功地说明切变强度比理论切变强度低,并正确地预测了实际切变强度的数量级。它再一次说明位错的易动性。

对于一般的金属, $\nu=1/3$ 。根据式(6-33)得到的位错宽度 $2\zeta \approx 3a/2$,这表明位错宽度是很窄的。不过这一计算值过小,这是由于计算时假定原子的作用力用正弦近似的结果。原始的 P-N 模型是比较粗糙的,后来有很多人对它进行修正,现在更是用更逼真的计算机模拟方法取代 Peierls 方法。尽管如此,Peierls 方法所得的结果仍然普遍被认为具有有效的定性特点。例如,从式(6-34)和(6-35)看出,无论 E_p 和 τ_p 都和 $\exp(-a/b)$ 成正比,因而若位错处在低指数面(即密排或较密排面,它们的面间距 a 比较大),位错的柏氏矢量是密排方向(即 b 小)时,位错运动要克服的 τ_p 最小,这些位错最易动,这 and 实际观察到的滑移面是密排或较密排的面以及滑移方向是密排方向相符合的。又例如,式(6-35)表明,位错宽度越窄, τ_p 越高。密排金属的位错宽度较大, τ_p 很小($\leq 10^{-6} \sim 10^{-5}G$),甚至可以忽略;而一些如硅和金刚石等共价键的晶体,位错宽度很窄, τ_p 很高($\sim 10^{-3}G$),以致几乎不能变形。

应该要说明的一点是, τ_p 和晶体的屈服应力是有区别的, τ_p 是位错在晶体中滑移所需的临界分切应力,而晶体屈服应力则是晶体宏观塑性形变的临界分切应力。虽然位错滑动应反映晶体的塑性形变,但是 τ_p 的计算没有考虑晶体中其它缺陷的作用,是按非结构敏感处

理的,而实际的晶体的屈服强度则是结构敏感的。

位错处于 Peierls 能谷使其能量最低,图 6-26 描述了以 z 轴方向为 Peierls 能谷的位错线能量与它在滑移面上位置间的函数关系。单位长度位错的能量 E_0 因 Peierls 能而以振幅为 E_P (通常 $< E_0$) 周期为 a (x 方向点阵的重复距离) 呈周期变化。如果认为位错只需克服 τ_P 就可以滑动,即不考虑位错滑动的其他阻力,在低温时,位错要整根翻越 Peierls 势能才能滑动。但在一定温度条件下,由于原子热运动会使位错中心排列稍为“模糊”,从而使 τ_P 有所降低。同时,由于热激活使位错在某些地方翻越 Peierls 势能而出现弯结(Kink),由于侧向是非密排方向,弯结侧向运动所需的 RSS 比整根位错翻越 Peierls 势能的 τ_P 低,因此,位错滑动往往靠弯结侧向(z 方向)运动来使整根位错向前(x 方向)运动,如图 6-26 所示。

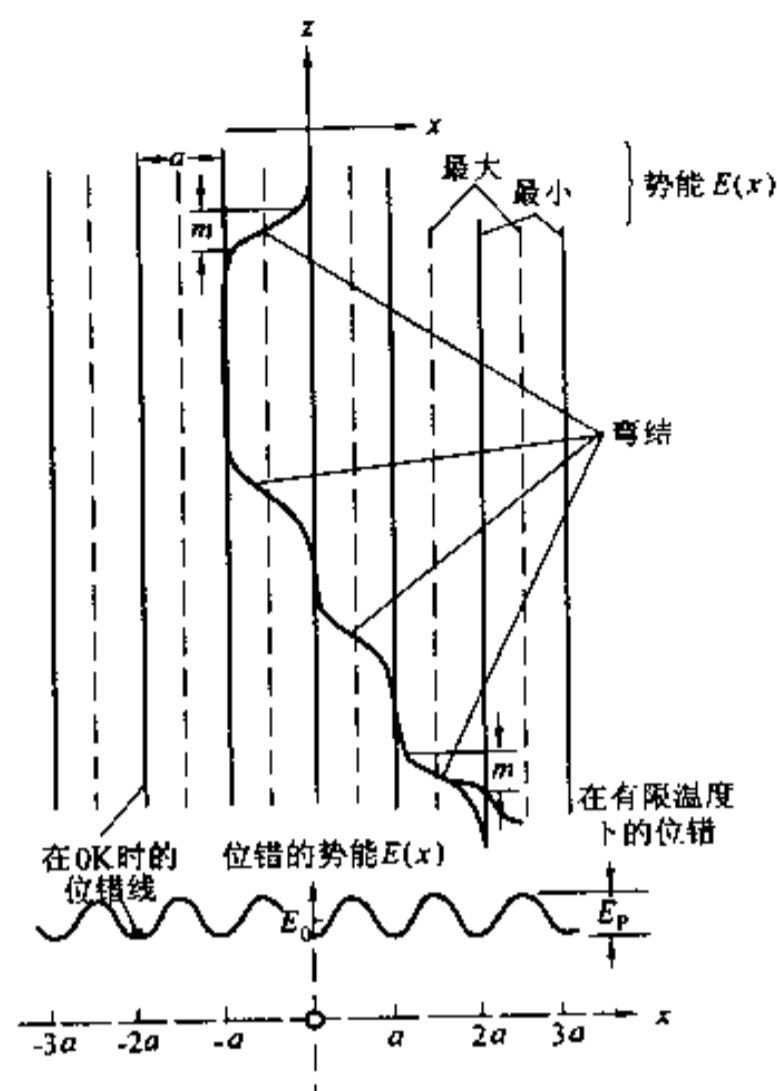


图 6-26 因 E_P 使位错线势能随位错线位置改变的示意图

在弯结处位错从一个能量值位置延伸到相邻的极小值位置。弯结的形状和长度 m 取决于 E_P 。一方面,位错力图尽可能多地躺在 Peierls 能的极小值位置,使 $m=0$;另一方面,位错也希望尽可能地缩短长度来降低能量,得出 $m \gg a$ 的直线。由这两方面的要求取得平衡来决定弯结的形状和长度。因此, E_P 高会使 m 值低,反之使 m 值高。实际上,由热激活形核形成的双弯结(Double-Kink)两端的位错是反号的,它们会相互吸引。这样形核拱起的长度要足够大才能使双弯结稳定存在,这个稳定距离的典型值约为 $20b$,它远比上而讨论的 m 值大。

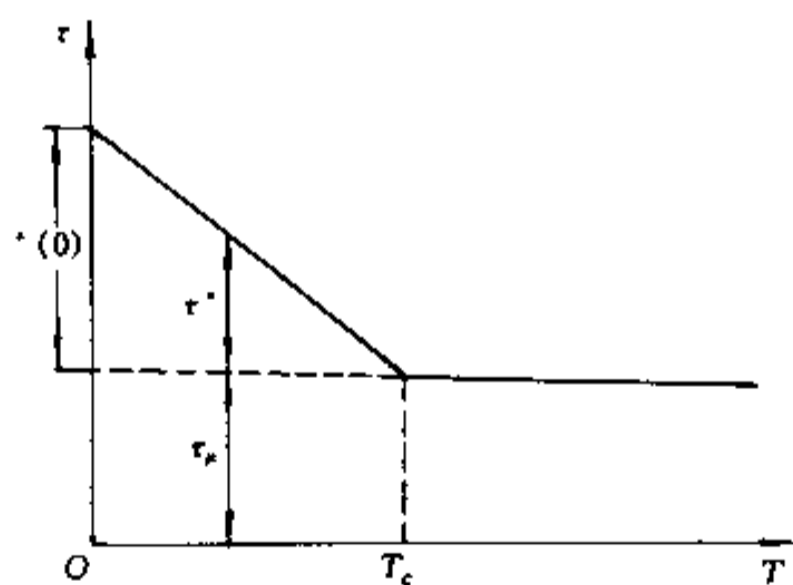


图 6-27 Peierls 机制流变应力随温度的变化

如果在很低的应力作用下,已存在的弯结会开始滑动,直至滑动到位错端部的结点为止(这时所产生的塑性变形是很小的,它是屈服前的微塑性),结果在 Peierls 能谷留下长段的位错。要继续变形,或者整根位错翻越 Peierls 能势(在 0K 及极低温的情况),或者靠热激活形成双弯结由弯结的侧向滑动来使整根位错向前滑动(在较高温的情况)。因此,随着温度升高,热激活变得越来越重要,在给定应变速率下流变应力(即维持塑性变形的应力)下降,直到某一临界温度 T_c 时流变应力几乎维持不变。通常

把流变应力 τ 分成几乎和温度无关的非热分量 τ_p 及一个和温度有关的热分量 τ' ,如图 6-27 所示。温度的影响取决于形成稳定双弯结的能量,这个能量又以一种非简单的方式随 E_P 增加而增加。对于 fcc 金属,形成能很低,随着温度升高,流变应力很快降低到 τ_p 的水平。所以,

这类晶体只有在非常低的温度时晶格阻力对流变应力才会有明显的影响。

6.5.2 交滑移(Cross Slip)

因为螺位错的柏氏矢量和位错线平行,所以原则上通过位错线的任何面都是可能的滑移面。但是,在实际晶体中螺位错也是倾向于在某些特殊的晶面滑动(见 6.1.1 节中讨论的滑移系),这是因为不同的面上滑动所需要克服的晶格阻力是不同的。但是,螺位错可以在特定的滑移面晶面族之间滑动。例如,在 fcc 晶体中,滑移系的晶面是 $\{111\}$,螺位错可以在以它的柏氏矢量方向 $\langle 110 \rangle$ 为交线的 2 个 $\{111\}$ 面上转移。这种滑动过程称交滑移。图 6-28 说明交滑移过程。在图 6-28(a)中, $b = \frac{1}{2}[\bar{1}01]$ 的位错在 (111) 面上滑动, $(1\bar{1}1)$ 面也包含 $[\bar{1}01]$ 方向,如果在某点局部应力场发生改变使得在这个面上滑动有利,那么螺位错可以交滑移到这个面上,并在这个面上滑动,如图 6-28(c)所示。同样,在合适条件下,这个过程可以反向进行,即螺位错滑回原来的 (111) 面,这称为双交滑移(Double Cross Slip),如图 6-28(d)所示。双交滑移是位错绕过滑移面上障碍物的重要机制,也是那些有多种滑移面材料产生波浪形滑移线的原因。

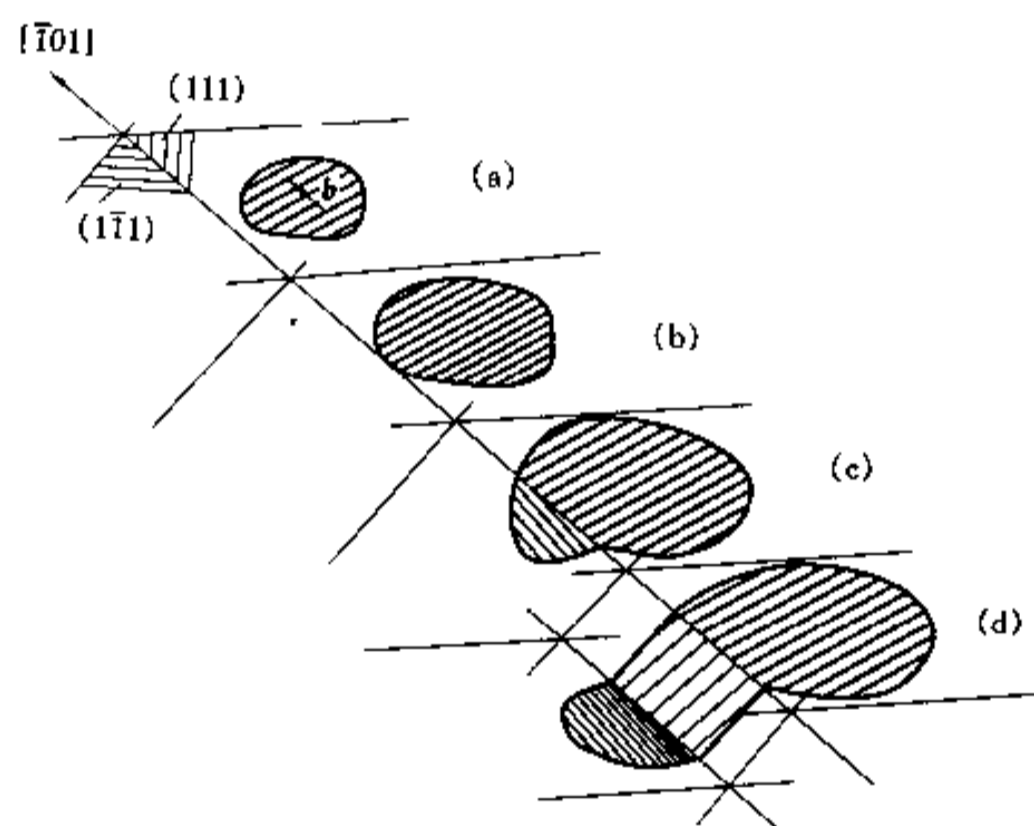


图 6-28 fcc 金属中的交滑移,柏氏矢量平行于 (111) 面和 $(1\bar{1}1)$ 面的交线 $[\bar{1}01]$

6.5.3 位错的滑移速度

位错可以在很大速度范围内滑动,滑动速度取决于外加的切应力、温度、晶体纯度和位错类型。图 6-29 给出几种材料的位错滑动速度 v 范围与外加切应力 τ 的关系。在很高和很低的应力下, v 与 τ 接近线性关系,而由低温到高温的过渡范围则是非线性关系。当位错以高于 $0.1c_t$ (c_t 为横波声速)的速度运动时,认为是高速运动。位错滑动相当于弹性波的传播,因弹性场中信号的速度等于声速,声速在弹性场的地位类似于光速在电磁场的地位,因而人们很容易得出位错运动的极限速度是声速的结论。但是,关于位错运动是否存在一个极限速度现在还有争论。在高速运动时,位错的应力场、能量都会改变。

位错运动速度高于 $0.5c_t$ 时,位错运动的阻力来自冲击波辐射。在 Peierls 能垒较小的纯金属中,在高于临界分切应力下,位错运动相当自由,在 $10^{-3}c_t \leq v \leq 0.5c_t$ 范围内,位错运动

速度由声子和电子散射引起的粘性阻尼决定

$$\tau = Bv/b \quad (6-36)$$

式中 B 是粘滞拖曳系数。在很低温时,电子散射起主要作用,而在高温时声子散射起主要作用并随温度近似地线性增加,故位错滑动速度随温度升高而降低。当 $v \leq 10^{-3}c_t$ 时, v 对应力非常敏感, v 与 τ 间有如下经验关系

$$v = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m \quad (6-37)$$

式中 τ_0 是位错以单位速度滑移时的切应力; m 为指数。对于一些材料, m 值异常地大,例如硅铁 m 值达 40,对于这类材料,不一定能应用上式。图 6-29 中主要给出的是 $v \leq 10^{-3}c_t$ 的关系。

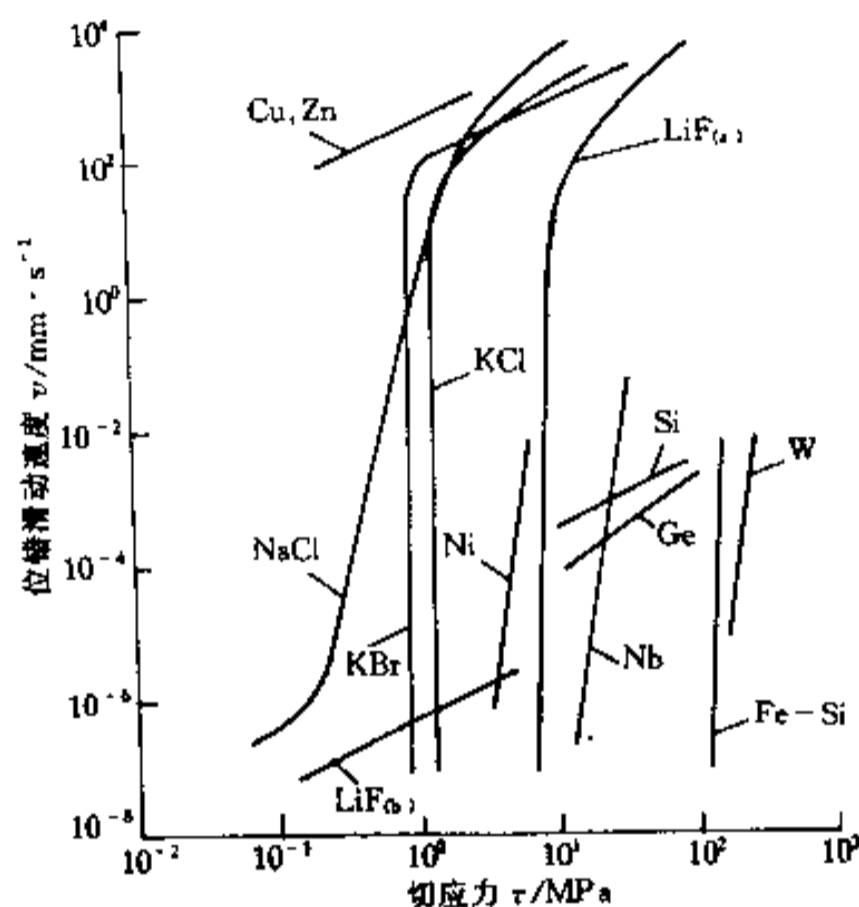


图 6-29 各种晶体中位错滑动速度 v 与外加切应力的关系

Ge 和 Si 晶体的数据分别在 450℃ 和 850℃ 获得,其余的均在 20℃ 获得

6.5.4 位错攀移

位错攀移伴随点缺陷形成,因而引起攀移的外力所作的功应能补偿点缺陷形成所需要的能量。在外力场下单位长度位错受的攀移力为 σb (见式(6-25)),设 b 长度位错攀移了 b 距离,则外力做功为 $Fcb^2 = \sigma b^3$ 。设点缺陷形成能为 E_f ,则位错攀移所需的应力 $\sigma = E_f/b^3$ 。如果形成的点缺陷是空位,空位形成能 E_f 约等于 $Gb^3/5$,所以,位错攀移需要外力 σ 和切变模量 G 同一数量级,即和理论强度相当,因而单靠外力攀移是不可行的。

从统计看,一整列原子移出或移入是不可能的,实际上点缺陷只能单个地移出或移入。当单个点缺陷移入或移出刃位错时,位错线上产生一对割阶(Jog)。图 6-30 示意地表示一小段刃位错攀移同时产生的 2 个割阶。和弯结一样,割阶也是位错线上的台阶,但是二者有本质的不同(见 6.7.2 节)。当存在割阶时,位错可以像靠弯结侧向运动而滑移一样靠割阶侧向运动而攀移,当割阶从位错一侧攀移到另一侧时,整根位错就向上攀移了 b 的距离。这样使位错攀移容易得多。和晶体中具有平衡空位浓度类似,在位错上的割阶也有相应的平衡浓度 C_j ,它定义为单位长度位错线上的割阶数目。若割阶的平均距离为 L ,则 $C_j = 1/L$ 。这时,整根

位错的攀移速度 v 就取决于割阶的侧向攀移速度 v_l 和割阶的浓度 C_j , 它们间的关系为

$$v = bC_j v_l \quad (6-38)$$

在外力场作用下, 割阶侧向负攀移移动了 1 个原子间距, 放出 1 个空位。如图 6-30 中右边的割阶向左运动 1 个原子间距就放出 1 个空位, 这个空位还必须再移动至少 1 个原子间距才能保证它不再被割阶吸收而复原。若外加应力场使割阶向右移动的力为 $F_c b$, 则这个过程的激活能 U 是

$$U = E_f + Q_m - F_c b^2 \quad (6-39)$$

式中 Q_m 是空位迁移能, 而 $E_f + Q_m$ 就是原子的自扩散激活能(见第 4 章)。设 z 为空位可以跳出的位置数, 则单位时间空位跳出的数目为

$$n' = z\nu \exp\left(-\frac{E_f + Q_m - F_c b^2}{kT}\right) \quad (6-40)$$

式中 ν 为原子振动频率。如果位错附近有饱和空位存在, 它对位错产生渗透力 F_s , 这个力是使图 6-30 右边的割阶向右移动的。因而, 单位时间空位跳入的数目是

$$n'' = z\nu \exp\left(-\frac{E_f + Q_m - F_s b^2}{kT}\right) \quad (6-41)$$

单位时间割阶放出的净空位的数目 $n = (n' - n'')$ 为

$$n = z\nu \exp\left(-\frac{E_f + Q_m}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{F_c b^2}{kT}\right) - \exp\left(\frac{F_s b^2}{kT}\right) \right] \quad (6-42)$$

每放出 1 个空位, 割阶向左移动 b 距离, 所以 v_l 为

$$v_l = zb\nu \exp\left(-\frac{E_f + Q_m}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{F_c b^2}{kT}\right) - \exp\left(\frac{F_s b^2}{kT}\right) \right] \quad (6-43)$$

因为自扩散系数 $D_s \approx zb^2\nu \exp\left(-\frac{E_f + Q_m}{kT}\right)$, 故

$$v_l = \frac{D_s}{b} \left[\exp\left(\frac{F_c b^2}{kT}\right) - \exp\left(\frac{F_s b^2}{kT}\right) \right] \quad (6-44)$$

把 v_l 代入式(6-45), 得整根位错的攀移速度 v

$$v = D_s C_j \left[\exp\left(\frac{F_c b^2}{kT}\right) - \exp\left(\frac{F_s b^2}{kT}\right) \right] \quad (6-45)$$

因为攀移极难在低温实现, 在足够高的温度下, $F_c b^2 \ll k_B T$ 及 $F_s b^2 \ll k_B T$, 则上式可简化为

$$v = D_s C_j \frac{(F_c - F_s) b^2}{kT} \quad (6-46)$$

从上式可以看出, 若割阶附近的空位浓度产生的渗透力 F_s 比外力场的弹性力大时, 则会使割阶产生正攀移, 即上式的 v 是负值。当 $F_s = F_c$ 时, 割阶与空位处于平衡态, $v = 0$ 。但这种平衡不是稳定平衡, 因为位错负攀移放出空位, 在割阶附近的空位浓度比远处高, 从而在割阶附近建了空位浓度场, 空位扩散降低割阶附近的空位浓度, 即当 $F_s < F_c$, 割阶又进行负攀移。因此, 攀移过程是由扩散过程控制的, 故攀移速度是很慢的。

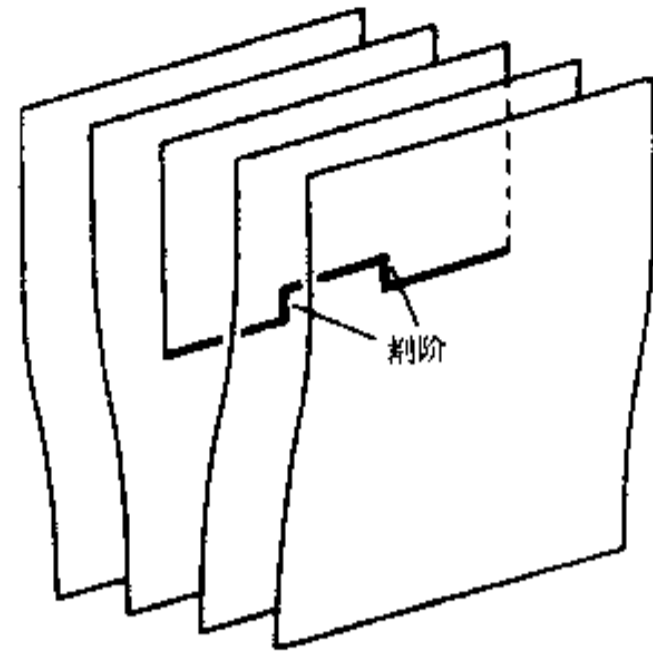


图 6-30 刃位错上的割阶

6.5.5 位错运动引起的塑性变形

现在讨论位错在滑移面的滑动对晶体塑性变形的贡献。在体积 $V = \Delta x_1 \cdot \Delta x_2 \cdot \Delta x_3$ 的晶体中, $\Delta x_1 \Delta x_2$ 是滑移面, 当 1 个位错扫过整个滑移面 (即扫过 $\Delta x_1 \Delta x_2$ 面积) 就产生 b 的滑移量, 若在外力作用下有长度为 L 的位错线在滑移面上运动, 移动的平均距离为 d , 则扫过的总面积为 Ld , 产生的总滑移量为 $Ldb/\Delta x_1 \Delta x_2$, 相应的切应变 γ 为

$$\gamma = \frac{Ldb}{\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3} = \frac{L}{V} db = \rho_v db \quad (6-47)$$

式中 ρ_v 是运动位错的密度。有时位错密度 ρ_v 也可用单位面积位错的露头数 ρ_s 表示, 如果位错线在空间随机分布, 则可以证明 $\rho_v = 2\rho_s$ 。所以有时上式 ρ_v 也可以用 ρ_s 代替。式(6-47)两端对时间取导数, 得

$$\dot{\gamma} = \rho_v v b \quad (6-48)$$

式中 $\dot{\gamma}$ 是切变速度; v 是位错运动平均速度。

只有刃位错才可能有攀移运动。刃位错的攀移相当于半原子面的扩张或缩小, 从宏观看, 攀移对垂直刃位错半原子面方向有塑性拉伸形变。按上面同样的方式讨论, 它的塑性应变及应变速率和式(6-47)及(6-48)表示的一样, 不过这时左端的不是切应变而是正应变。

6.6 位错的产生和增殖

从热力学条件看, 晶体中单位长度位错的熵对吉布斯自由能的贡献为 $-2kT/b$, 而单位长度位错的应变能约为 Gb^2 , 因为 Gb^2 的典型值约为 5eV, 在 300K 时 kT 为 (1/40)eV, 所以位错引起的自由能变化是正的, 因此在无应力的晶体中位错的平衡浓度应为零。但前面已经说过, 即使经充分退火的晶体中, 仍有 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 的位错密度。从熔融状态凝固的晶体, 也具有与此相当的位错密度。即是说, 在晶体形成的过程已经产生了大量的位错, 这些位错是如何产生的? 另外, 每 1 个位错逸出晶体仅提供 1 个原子间距的滑移量, 这样, 即使在晶体中已存在一定量位错, 经形变后, 这些位错是否应该耗尽? 事实上, 晶体经塑性形变后, 位错密度不是减小而是大幅度地增加的, 经大冷加工量的金属的位错密度可达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。这说明在晶体形成以后的加工过程位错还会大量增殖, 这些位错是如何增殖的? 如果这些问题得不到解答, 位错机制和位错理论都难以成立。

6.6.1 位错的起源 (Origin of Dislocation)

如果在完整晶体中萌生 1 个位错, 即位错的均匀形核, 是需要很大的应力的。其估计, 这个应力的数量级相当于理论强度值。在屈服应力条件下, 位错形核所需的激活能为几千电子伏特。因此, 在屈服条件下, 热力学的晶体中不可能有位错的均匀形核。但是, 在刚长成的晶体中却有各种各样的产生位错的源。这些源如:

(1) 在“籽晶”中本来就存在位错和其它缺陷, 其中一些位错穿出表面导致晶体绕着它生长 (见图 5-18), 晶体生成时, 位错一起进入成长着的晶体中。

(2) 凝固界面不同部分的碰挤而产生位错。

(3) 在杂质颗粒或在很大的温度梯度区域由于热收缩不同而产生的内应力使位错非均匀形核。

(4) 材料之间在外延时接触产生的点阵错配引起位错。

(5)在急冷或受辐照的材料中的过饱和空位或间隙原子萌生位错环及位错环的长大。

6.6.2 在应力集中处位错的非均匀形核

在一个完整的晶体中,不可能通过位错的均匀形核萌生位错,但在一定条件下在晶体某些地方位错可以非均匀形核方式产生。例如在表面形核时,由于映像力作用,可以减少形核激活能;表面台阶向晶体内萌发半位错环时,因为减小一部分表面能,这也降低了形核激活能;在夹杂与基体接触处因热膨胀不同引起的应力集中诱发位错形核。作为例子,讨论最后一种情况。

1个镶嵌在晶体中的球形(半径为 r)刚性夹杂,它的膨胀系数与基体的不同。从高温冷却下来,基体和夹杂的收缩量不同,夹杂附近的基体会引起很大的应力。在平行于晶体的滑移方向上,以过球心为轴直径为 $\sqrt{2}r$ 的圆柱与球面相交的界面上获得最大的切应力,如图6-31(a)所示。这个应力集中可能接近理论强度值,这样,在和夹杂交界的柱面上萌生一小段位错环(图6-31(b)),位错的刃型部分在圆柱面上朝远离夹杂表面的方向移动,位错环的2个螺型部分平行于轴线沿柱面向相反的方向移动(图6-31(c)),当2个螺位错相遇后就放出1个沿柱面的位错环(图6-31(d))。这个过程不断重复就放出一串位错环,直至应力集中被松弛到不足以萌生位错为止。

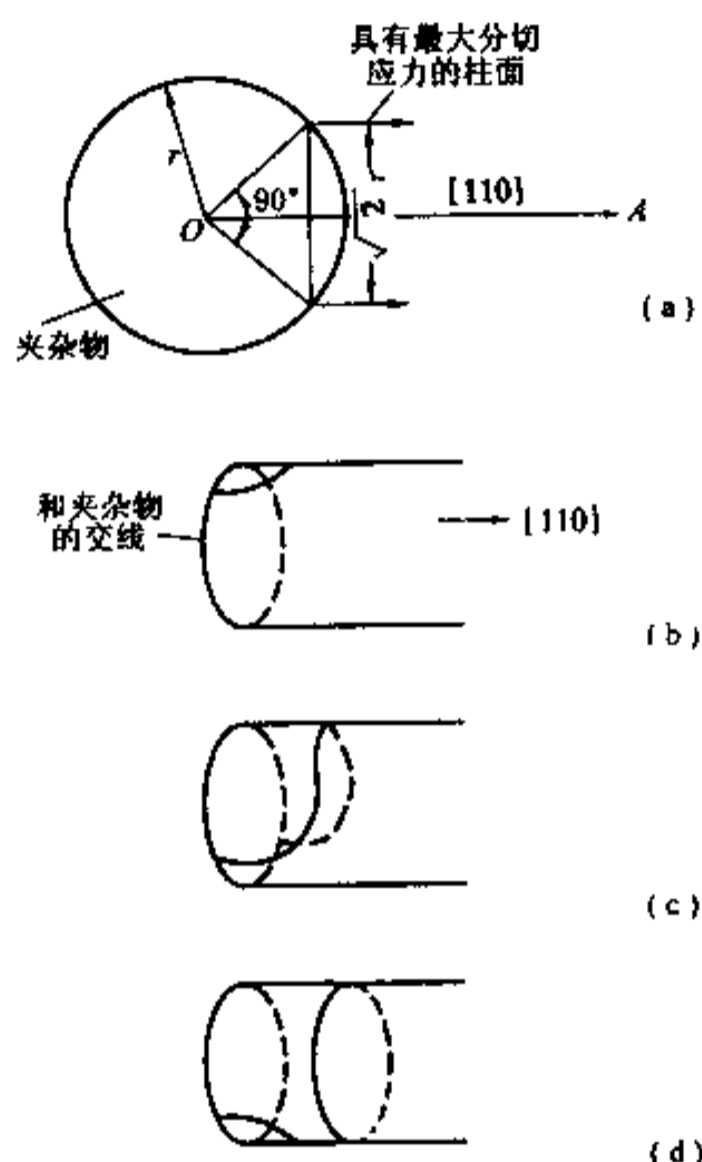


图6-31 在刚性球形夹杂与基体界面上萌生位错的示意图

6.6.3 位错的增殖 (Dislocation Multiplication)

在塑性形变过程中,位错密度随变形过程而增加。位错可以以多种方式增殖,这些增殖位错的地方称为位错源。图6-32表示一种所谓 Frank-Read 位错源(F-R源)增殖过程。 AB 是一段滑移面为纸面的位错, A 和 B 点由不在纸面的位错线连接着,它是位错网的结点。在外力作用下位错线朝受力方向弯曲,扩大。图6-32(a)、(b)、(c)、(d)和(e)分别表示位错线弯曲和扩大过程。注意到在图(d)中 C 和 C' 是异号位错,它们互相吸引、对消,最后分成两部分,一部分是一个完整的位错环,另一部分则回到原来 AB 位置。这个过程的不重复就可以不断地放出位错。这种机制对形成宽的滑移带起着重要的作用。

根据式(6-27),使1个位错弯曲所需要的力和位错的曲率半径成反比,F-R源开动时,位错弯曲的最小曲率半径是 $l/2$, l 是 AB 的长度(图6-32(b)),因而开动F-R源最低限度受力 $F=2\Gamma/l$,而位错线张力约为 $Gb^2/2$,所以开动F-R源的最小分切应力约为 Gb/l 。一般 l 约为 $1\mu\text{m}$, b 约为 0.1nm ,故开动F-R源的分切应力约为 $10^{-4}G$ 。这个值接近晶体的屈服应力。

经过双交滑移的位错如果在倾斜的交滑移面上的那部分位错相对地不可动,它们可以成为在2个原滑移面上的钉扎点,这对钉扎点可作为F-R位错源开动(图6-33)。这就是双

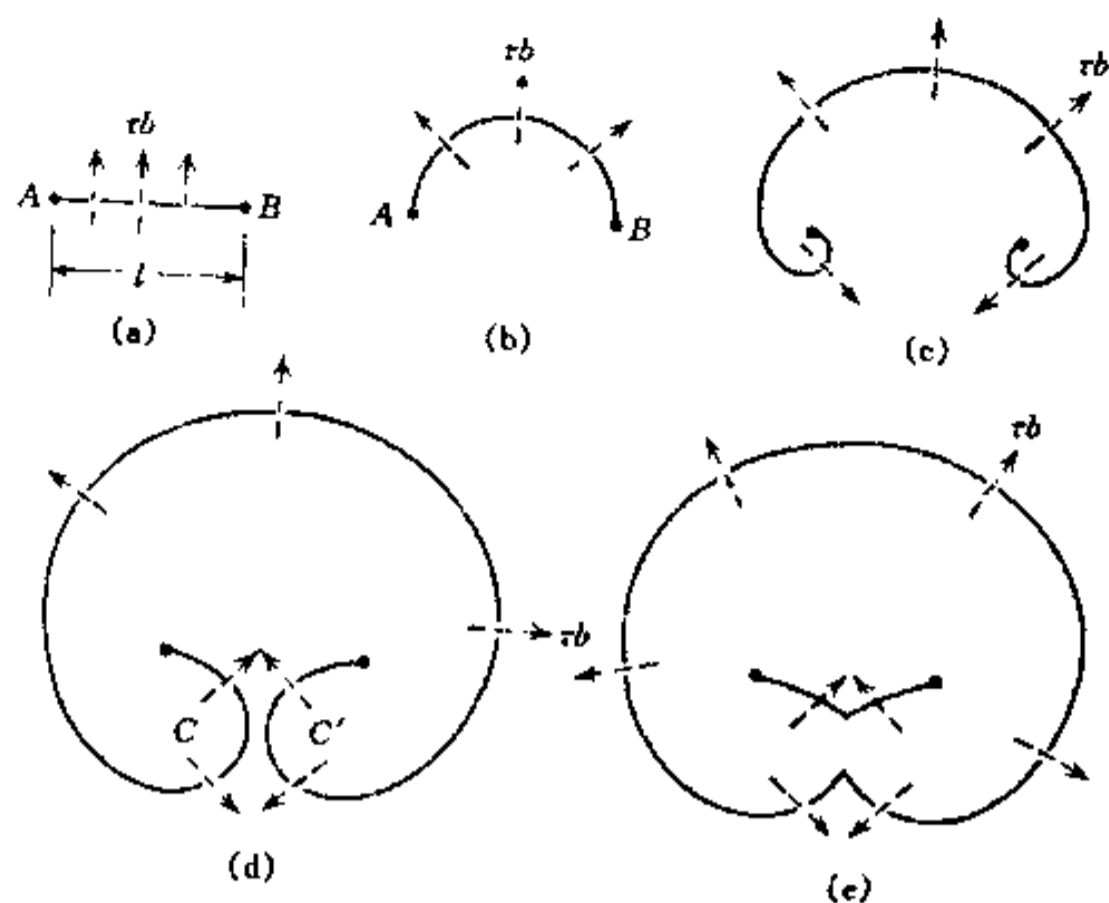


图 6-32 F-R 位错源增殖位错的示意图

交滑移的位错增殖机制。

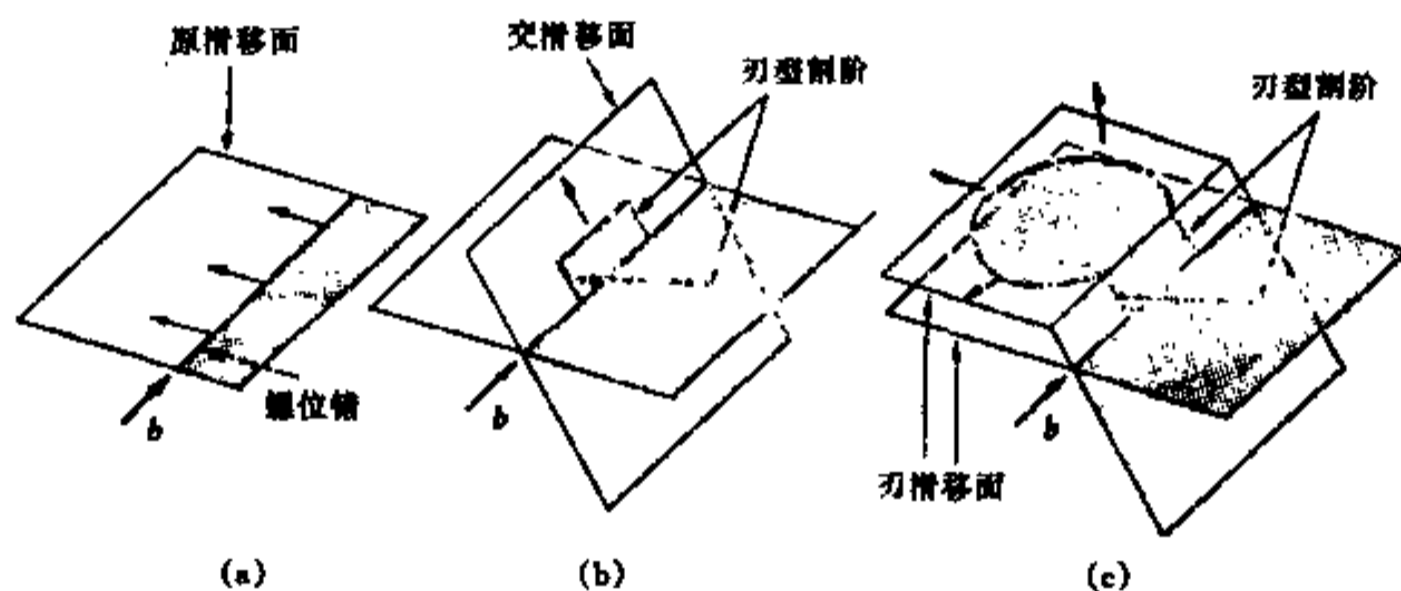


图 6-33 螺位错双交滑移形成 F-R 源

(a) 一个螺位错在滑移面上移动; (b) 螺位错的一段交滑移到另一个滑移面上; (c) 这段位错交滑移会和原滑移面平行的面, 生成一对割阶, 它钉扎原滑移面位错而形成 F-R 源

当割阶高度很大时(大于 $20\mu\text{m}$), 割阶两端所连接的位错间的相互作用可以忽略, 它们各自可以自由地在滑移面上运动(图 6-34)。但是, 这 2 个位错的一端是被割阶钉扎, 它们只能以这点为轴心作旋转运动, 它们每转一面, 就放出 1 个位错到晶体外, 晶体滑移面相对滑动了 b , 所以, 这也是一种增殖位错的源, 这种位错源称单边 F-R 源。

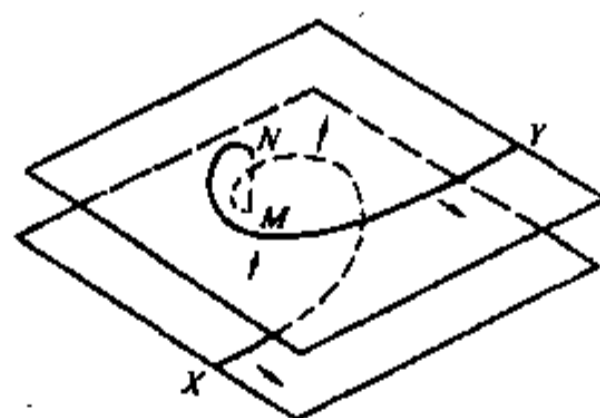


图 6-34 一个很大的割阶 NM , 在两端的位错 NY 、 MX 各自在自己的滑移面运动

F-R 源的增殖是通过位错滑移进行的。按同样的方式, 位错可以通过攀移来增殖, 这种位错源称 Bardeen-Herring 源(简称 B-H 源)。B-H 源开动过程和图 6-32 相似, 不过图中 AB 位错的柏氏矢量垂直于纸面, 位错在纸面上的运动是攀移。这时, 每增殖 1

个位错环,在环内多了一层(或少了一层)原子面。如果有过饱和空位浓度存在,空位在 B-H 源沉积,就使 B-H 源攀移开动。据估计,开动 1 个长度为 10^{-4}cm 的 B-H 源所需要的过饱和空位浓度在 300K 时约为平衡浓度的 1.05 倍,在 600K 时约为 1.02 倍,可见开动 B-H 源所需要的空位浓度偏离平衡浓度并不大。

6.7 在整体中的位错

前面的讨论主要是针对单个位错行为,事实上在晶体中总是有大量位错存在,所以要考虑位错间的交互作用,考虑 1 个位错运动受其它位错的影响,同时还要考虑作为群体的位错的特性。

6.7.1 位错间的长程交互作用(Interaction Between Dislocations)

根据位错的弹性性质,位错之间必有弹性交互作用,这种交互作用有长程的和短程的。由于对任意形状位错间的交互作用的分析十分复杂,在这里仅介绍直位错间的交互作用。尽管如此,直位错交互作用的知识也有助于了解一般位错交互作用的基本概念。

按照受力的普遍定义,求出两位错间的交互作用能随 2 个位错间距的变化率,就是这 2 个位错间的交互作用力。如果不想定量计算作用力的大小,只了解两位错是相斥还是相吸,简单的判别方法就是考察 2 个位错叠加前后的能量是增加还是减小,如果能量增加,这 2 个位错是相斥的,反之是相吸的。设柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B 2 个位错,合成后的位错的柏氏矢量 $b = b_A + b_B$ 。由式(6-21)可知,这些位错单位长度能量分别正比于 b_A^2 、 b_B^2 和 b^2 。因此若 $b^2 > (b_A^2 + b_B^2)$,2 个位错合成在能量上不利,这 2 个位错是相斥的;相反,若 $b^2 < (b_A^2 + b_B^2)$,2 个位错合成在能量上有利,这 2 个位错是相吸的。若 $b^2 = (b_A^2 + b_B^2)$,2 个位错是相吸还是相斥还要具体分析位错的类型。从几何上来看,若 b_A 与 b_B 交角是锐角,必然有 $b^2 > (b_A^2 + b_B^2)$ 关系,所以两者相斥;若 b_A 与 b_B 交角是钝角,必然有 $b^2 < (b_A^2 + b_B^2)$ 关系,所以两者相吸。这种判别位错是否相互吸引或者是否相互排斥的判据称 Frank 判据。

定量计算 2 个位错间交互作用力的简单方法是把其中一个位错(例如 A 位错)的应力场看作是另一位错(例如 B 位错)的“外加应力场”,根据上节求作用在位错上的机械力的方法,很容易求出 B 位错在 A 位错的应力场下的受力,这些力就是 A 位错对 B 位错的作用力。下面用这种方法讨论平行位错间的交互作用。按这种方法,设 σ^A 是 A 位错的应力场, b^B 和 l^B 分别为 B 位错的柏氏矢量和位错线,根据式(6-26),可以求出 A 位错对 B 位错的交互作用力的普遍通用式

$$F_i^{A \rightarrow B} = \sum_{j=x}^z \sum_{m=x}^z \sum_{n=x}^z \epsilon_{ijk} \sigma_{jm}^A b_m^B l_k^B \quad (6-49)$$

6.7.1.1 2 个平行螺位错间的交互作用

A 和 B 2 个平行右螺位错的柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B ,为了讨论方便,把位错 A 放在坐标的 z 轴上, B 位错处在 (x, y) 处,如图 6-35 所示。如果讨论 A 位错对 B 位错的作用力,把 A

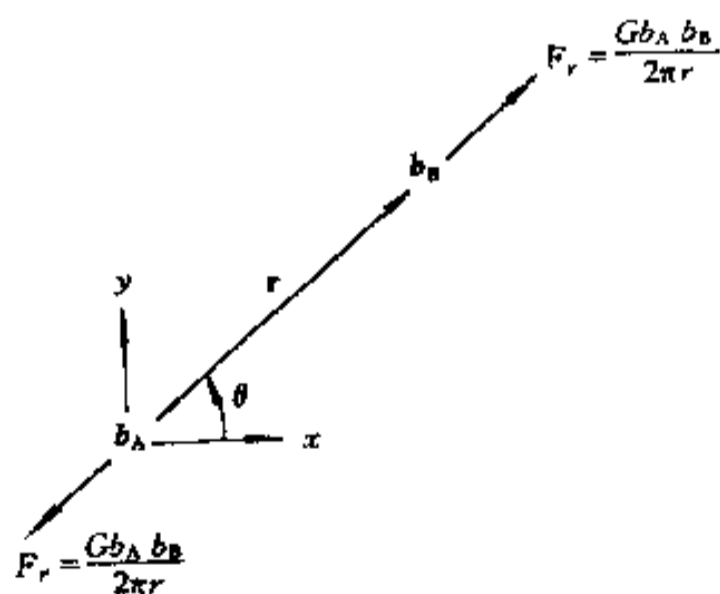


图 6-35 2 个平行的螺位错的相对位置及交互作用

位错的应力场看作是外加应力场。因为平行的直位错在位错线方向上(即 z 方向)没有交互作用力,所以只需要讨论 x 和 y 方向的力就可以了。螺位错在任何面运动均为滑移,所以讨论 x 方向的受力时,即是 B 位错在平行 xz 面的滑移面上的受力。因为 b_B 平行于 z 轴,所以能使 B 位错在这个滑移面受力的分切应力为 $(\tau_{yx})_A$, $(\tau_{yx})_A$ 由 (6-14) 式给出,并根据式 (6-24), x 方向受力 $F_x^{A \rightarrow B}$ 为

$$F_x^{A \rightarrow B} = (\tau_{yx})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (6-50)$$

2 个同号位错是相互排斥,根据这点来确定力的指向。讨论 y 方向受力时,即是 B 位错在平行于 yz 面的滑移面上的受力, A 位错使 B 位错在这个滑移面上受力的分切应力为 $(\tau_{xz})_A$, $(\tau_{xz})_A$ 由式 (6-14) 给出,根据式 (6-24), B 位错在 y 方向受力 $F_y^{A \rightarrow B}$ 为

$$F_y^{A \rightarrow B} = (\tau_{xz})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (6-51)$$

在讨论 B 位错对 A 位错的作用力时,可以把 B 位错的应力场看作是位错的外加应力场面求得。所得结果和上式一样,不过受力的方向相反。如果用式 (6-26),可得同样的结果。

如果讨论 A 位错与 B 位错间的径向(即 r 方向)的交互作用,因为这时的滑移面是 rz 面, A 位错能使 B 位错在这个滑移面受力的应力分量为 $(\tau_{\theta z})_A$, $(\tau_{\theta z})_A$ 由式 (6-12) 给出,根据式 (6-26),在 r 方向受力 $F_r^{A \rightarrow B}$ 为

$$F_r^{A \rightarrow B} = (\tau_{\theta z})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi r} \quad (6-52)$$

这个力的指向是 r 的正向。其实, F_r 是 F_x 和 F_y 合成的结果。

6.7.1.2 2 个平行刃位错间的交互作用

同号刃位错 A 和 B 的柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B , 位错放在 z 轴, 柏氏矢量都和 x 轴平行。讨论 A 位错对 B 位错的作用力时,把 A 位错的应力场式 (6-15) 看作是外加应力场, B 位错在 x 方向受力是 B 位错在滑移面上的受力, A 位错在 B 位错滑移面上滑移方向的分切应力为 $(\tau_{xy})_A$, $(\tau_{xy})_A$ 由式 (6-15) 给出,根据式 (6-26), B 位错在 x 方向受力 $F_x^{A \rightarrow B}$ 为

$$F_x^{A \rightarrow B} = (\tau_{xy})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (6-53)$$

两个同号刃位错相斥,据此来确定力的指向。在 y 方向受力是使 B 位错攀移的力,能使 B 位错攀移的正应力是 $(\sigma_{xx})_A$, $(\sigma_{xx})_A$ 由式 (6-15) 给出,根据式 (6-26), B 位错在 y 方向受力 $F_y^{A \rightarrow B}$ 为

$$F_y^{A \rightarrow B} = \frac{Gb_A b_B}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (6-54)$$

B 位错对 A 位错的作用力和上两式一样,不过力的方向相反。如果用式 (6-26),可得和式 (6-53)、式 (6-54) 同样的结果。

因为滑移是塑性形变的一种主要机制,使位错滑移的力是大家比较关心的,我们来进一步讨论 $F_x^{A \rightarrow B}$ 。B 位错滑动在滑移面进行,滑移面平行于 xz 面,所以 B 位错滑动时 y 坐标是不变的。在 y 面定的情况下, $(\tau_{xy})_A$ 仅随 x 面变。在 $x = \pm y$ 及 $x = 0$ 时 $(\tau_{xy})_A$ 等于零,同时在 $x \rightarrow \pm \infty$ 时 $(\tau_{xy})_A$ 也为零,即 B 位错在无穷远处和在 $x = \pm y$ 位置受力为零。我们知道,在 2 个零值位置之间必有一个位置出现根值,并且越过受力为零的位置受的力必变号(即方向改变)。为了讨论方便,用 $n = x/y$ 代入式 (6-53),得

$$F_x = \frac{Gb_A b_B}{2\pi(1-\nu)y} \frac{n(n^2-1)}{(n^2+1)^2} \quad (6-55)$$

若 A 和 B 位错的柏氏矢量相同,以 $Gb^2/2\pi(1-\nu)y$ 作单位,则 F_x 和 n 的关系如图 6-36 的实线所示。为了求出 F_x 的极值以及对应的 n 值,令 $\partial F_x/\partial n=0$,得 $n=\pm 2.414$ (即 $\theta=\arctan(y/x)=3\pi/8$)的位置获得相斥极大值。 $n=\pm 0.414$ (即 $\theta=\pi/8$)是相吸的极大值,对应的 F_x 的最大值为 $\pm 0.25Gb^2/2\pi y(1-\nu)$ 。当 A 位错存在时,B 位错在滑移面运动迟早会受到大小为 $0.25Gb^2/2\pi y(1-\nu)$ 的附加阻力,这种阻力对晶体的塑性变形的加工硬化起很大作用。B 位错在 $x=0$ 及 $x=y$ 的位置处受 A 位错的作用力为零,但从图 6-36 看出,若 B 位错处在 $x=y$ 位置上,如果它稍偏离这一位置,将立刻受到使 B 位错离开这一位置的力,所以这个位置只是准稳定位置。若 B 位错处在 $x=0$ 位置上,如果它稍偏离这一位置,将立刻受到使 B 位错回复到 $x=0$ 位置的力,所以在这个位置是稳定平衡位置。同号刃位错在垂直于滑移面方向排列是稳定的(图 6-37(a))。这样的排列的位错墙(Dislocation Wall)实际上是一种晶界(见第 7 章)。

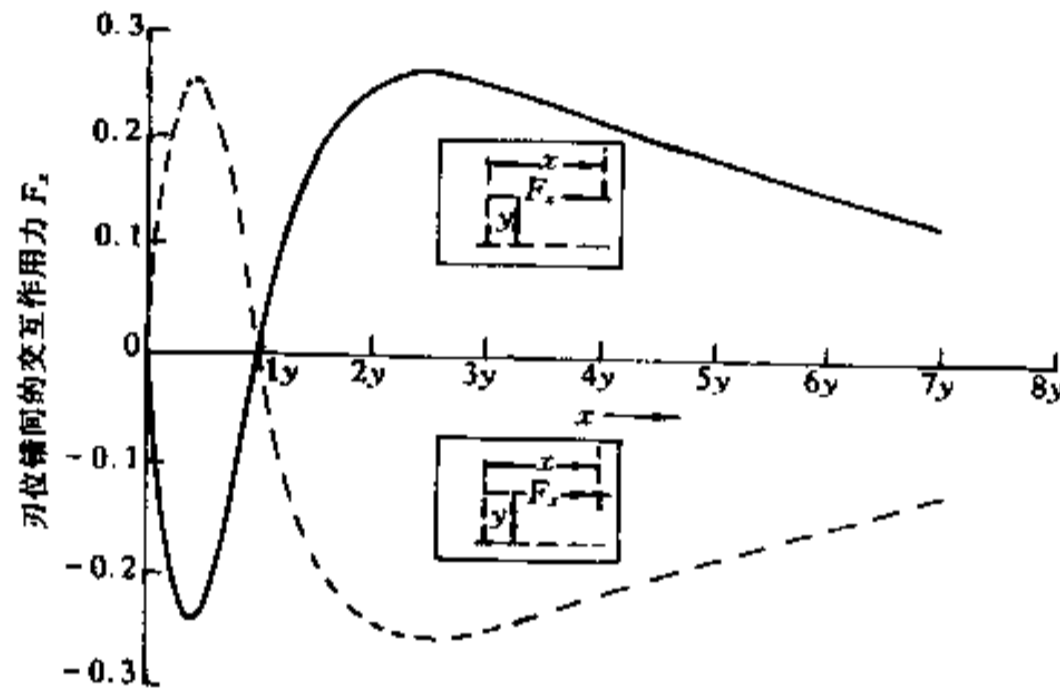


图 6-36 两平行刃位错的相互作用力

F_x 的单位是 $Gb^2/2\pi(1-\nu)y$;实线是 2 个同号位错间的作用力,虚线是 2 个异号位错间的作用力

图 6-36 中的虚线是 2 个异号刃位错交互作用的 F_x 随 n 的变化曲线,其结果和 2 个同号位错的交互作用相似,不过力的方向相反。异号位错在垂直于滑移面的排列只是准稳定的,而在 $x=\pm y$ 位置排列则是稳定的(图 6-37(b)),2 个异号位错的这种排列构成稳定的位错偶极子(Dipole)。

6.7.1.3 平行螺位错和刃位错的交互作用

因为平行的刃位错和螺位错的应力场没有重叠的分量,所以,它们间的交互作用为零。为了进一步说明这一点,把螺位错放在 z 轴,把刃位错放在 (x, y) 位置上。刃位错在 x 方向受螺位错的交互作用力 $F_x = (\tau_{xy})_s b_E$,因为 $(\tau_{xy})_s = 0$,所以 $F_x = 0$;刃位错在 y 方向受力 $F_y = (\sigma_{xx})_s b_E$,因为 $(\sigma_{xx})_s = 0$,所以 $F_y = 0$ 。这就证明平行的螺位错和刃位错间无交互作用。

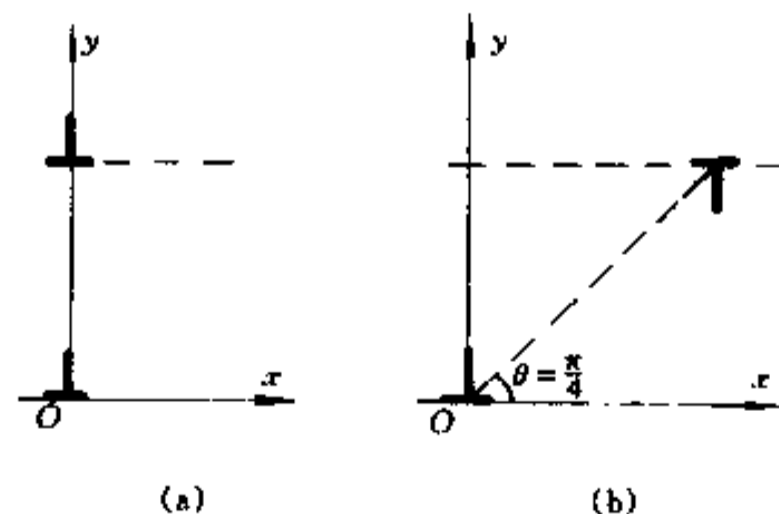


图 6-37 两平行刃位错的稳定位置
(a)同号位错,(b)异号位错

6.7.1.4 平行混合位错间的交互作用

因为平行的刃位错与螺位错之间无交互作用,所以1个直的混合位错可以看成是平行螺位错和刃位错的叠加。2个平行的混合位错间的相互作用可直接把它看成是它们间的螺型分量的交互作用及刃型分量的交互作用之和。

6.7.2 位错间的短程交互作用

2个非平行的位错在外力作用下靠近时在靠近点附近有交互作用,这种交互作用涉及的范围取决于2个位错的交角 θ 和2个位错间距离 r 的大小。如果2个位错相互垂直,交互作用涉及的位错长度趋于零;如果2个位错平行,则交互作用涉及整根位错,所以交互作用涉及的位错长度集中在中间一段长度约为 $\pi r \cos\theta$ 的位错段上。如果2个位错相吸引,则2个位错容易相吸汇合在一起;如果2个位错相排斥,若有足够的外力也能使位错靠近。无论相吸或相斥,都需要有附加的力才能使2个位错交割而过,在交割后位错有可能留下割阶,割阶对位错的继续运动是会产生阻力的。

6.7.2.1 割阶

2个位错相交割后,必在对方留下一个和自身柏氏矢量 b 大小和方向相同的一小段位错。如果这小段位错的滑移面和原来位错的滑移面相同,由于位错的线张力作用,通过滑移可使这小段位错消失,这种位错小段称作弯结。如果这小段位错的滑移面和原来位错的滑移面不同,小段位错不可能靠滑移而消失,这种位错小段称为割阶。下面看一些位错交割的例子。

图6-38(a)表示1个柏氏矢量为 b_A 的刃位错 A 滑动与穿过滑移面的 B 、 C 、 D 3个位错交割的情况。交割后在这3个位错留下大小为 b_A 的一小段位错,即 B 位错的 B_1B_2 、 C 位错的 C_1C_2 和 D 位错的 D_1D_2 段。 B 位错是刃位错, B_1B_2 也是刃位错,但是它的滑移面和原来 B 位错的不同,不能靠滑移而消失,所以 B_1B_2 是割阶。 C 位错是刃位错,但 C_1C_2 是螺位错,它的滑移面和原来 C 位错的滑移面是同一个面,它可以通过滑移使 C 位错重新变直而消失,所以 C_1C_2 是弯结。 D 位错是螺位错, D_1D_2 是刃位错, D_1D_2 的滑移面是原来位错 C 的一个滑移面。虽然包含螺位错的所有面都可以是螺位错的滑移面,但在实际晶体中,短位错在不同面的运动的阻力是不同的,只有在密排面或较密排的面运动才是容易运动的(见6.1节),所以螺位错的真实滑移面还是有限的。尽管 D_1D_2 的滑移面是原位错 C 的一个滑移面,但 D_1D_2 是割阶或是弯结还要看原来的 D 位错的真正滑移面而定。位错 A 截过 B 、 C 、 D 3个位错,自然它也被 B 、 C 、 D 3个位错截过。 B 位错的柏氏矢量和 A 位错线平行,所以在 A 位错不会截出任何的小段位错。 C 位错对 A 位错截出 A_1A_2 ,它是螺位错,滑移面和原来 A 位错的一样,所以它是弯结,会在张力的作用下消失。 D 位错对 A 位错截出的 $A_1'A_2'$ 是刃位错,它的滑移面和原来 A 位错的不同,不会由张力引起滑移而消失,它是割阶。

图6-38(b)表示1个螺位错 A 滑动与穿过滑移面的 B 、 C 、 D 3个位错相截的情况,其中 B 、 C 和 D 位错和图6-38(a)的一样,但截出的一小段位错和图6-38(a)的不同。可以看出, B 位错的 B_1B_2 是弯结, C 位错的 C_1C_2 是割阶, D 位错的 D_1D_2 是刃位错,需要考虑原来螺位错 D 的真实滑移面来确定它是割阶还是弯结。对于 A 位错, B 位错和它相截不出现小位错段,而 A_1A_2 是刃位错,螺位错 A 的滑移面也是它的滑移面,所以它是弯结, $A_1'A_2'$ 是刃位错,它是割阶。从上面的分析可看出,割阶都是刃位错。但不能说相截出来的小段位错是刃位错就一定是割阶。

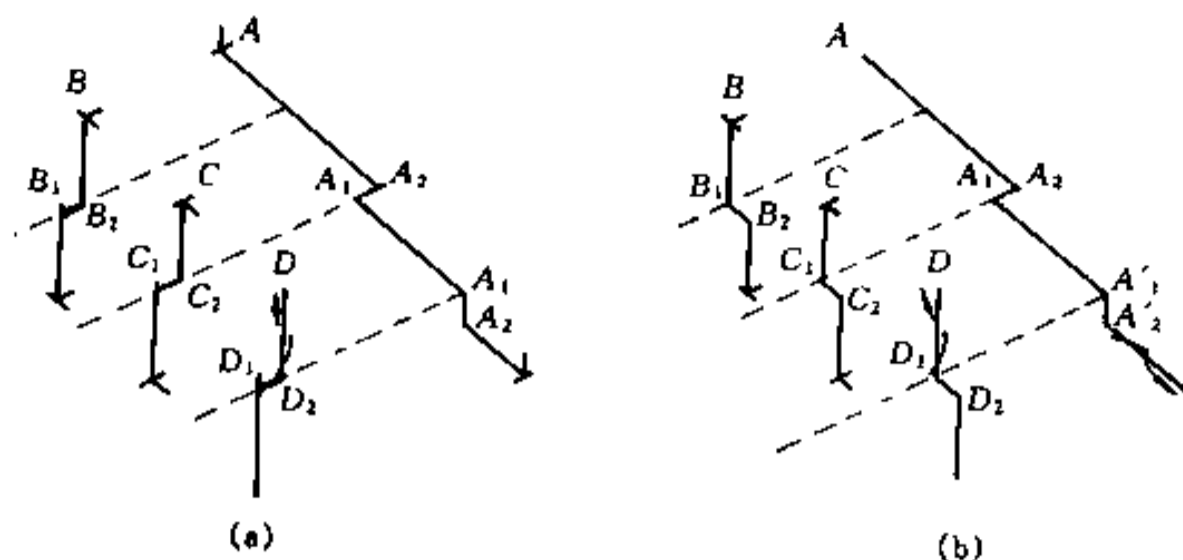


图 6-38 位错的交截例子

上面所谈到的割阶的长度只有原子间距的大小,但也会有几个原子间距甚至上百个原子间距长的大割阶。位错存在割阶,会增加位错的能量。如果是大割阶,增加的能量可近似为因增加其长度而增加的能量。如果长度只有1个或几个原子间距的割阶,则由于它的长程应力场会被原位错的应力场抵消,所以它的能量比按增加位错长度所增加的位错能量要小,其能量和位错心部能量相当。长度为1个原子间距的割阶的能量,粗略估计约为零点几个 Gb^3 ,即对普通金属而言约为几分之一电子伏特。位错运动和其它位错相截产生割阶要额外做功,使位错运动的阻力增大。另外,带割阶的位错(如图6-38(b)中交截后的螺位错),在滑移面作滑移保守运动时, $A_1'A_2'$ 是割阶则作攀移(非保守)运动,使割阶后面产生一系列空位或间隙原子(见图6-41),这也增加位错运动阻力,对形变阻力有贡献。

带有大割阶的螺位错运动时,由于割阶是刃位错,在原螺位错滑移方向只能攀移,它不易移动,使割阶两侧的位错在上、下2个滑移面上运动形成位错偶极子,如图6-39(a)所示。位错偶是晶体中常见的位错形态之一。位于2个相距不太近的平行滑移面上2个异号位错,在各自滑移面相对滑过时,由于位错间相互吸引,使它们的一段位错相互平行,这对相互平行的位错是异号刃位错(图6-39(b))。若其中1个位错在平行段的一端的螺位错局部改变了它的滑移面,就使原来在2个滑移面的位错线变成1个位错偶极子和1个带割阶的位错,如图6-39(c)所示。图6-39(d)是在透射电子显微镜观察的Co-9Fe合金薄膜中的位错偶极

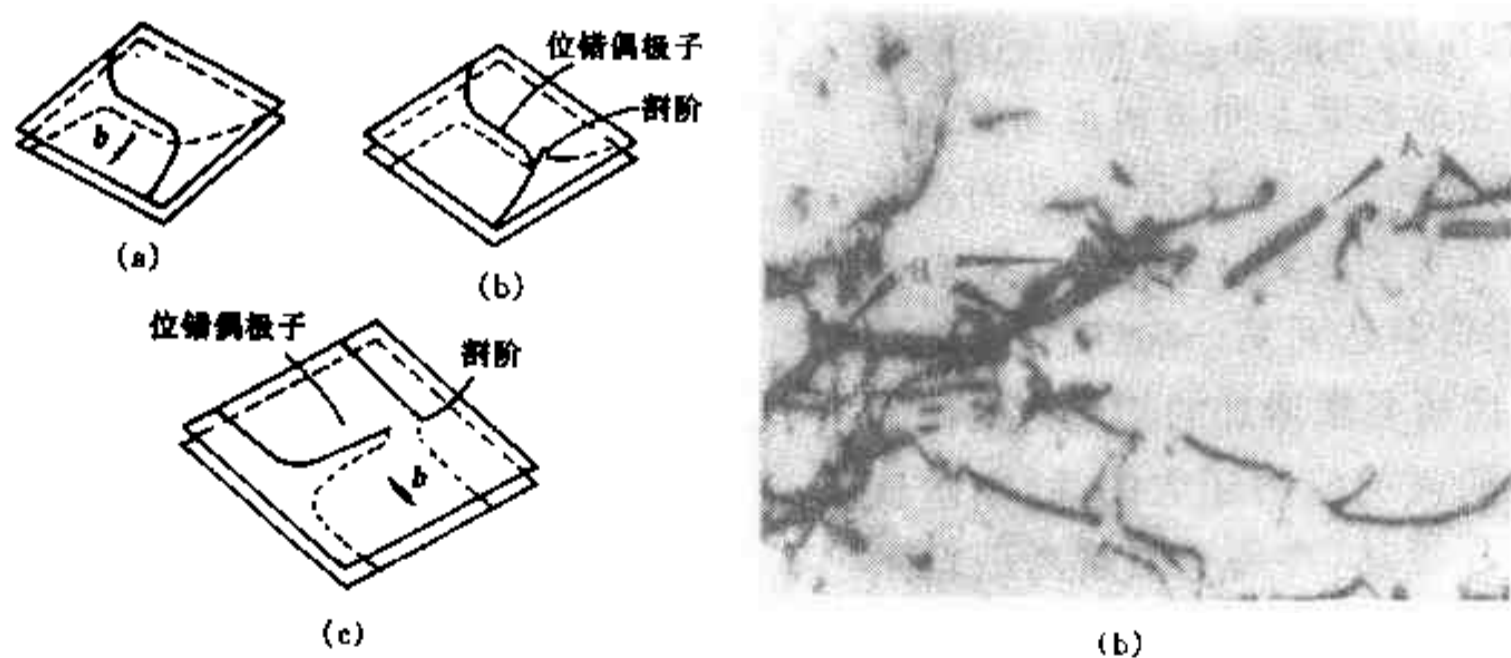


图 6-39 位错偶极子的形成

(a)带长割阶的螺位错运动形成位错偶; (b)和(c)2个不同滑移面上异号刃位错相对运动时位错偶的形成; (d)Co-9Fe中的位错偶极子, $\times 50000$

子。

6.7.2.2 汇合位错

在2个滑移面上分别有 LL' 及 MM' 螺位错, 它们的柏氏矢量 b_2 和 b_1 的交角是钝角(图 6-40(a)), 2 个位错是相吸的。2 位错靠近时, 由于吸力作用, 在靠近 MM' 的一段 LL' 位错在另一个滑移面滑动使和 MM' 平行, 见图 6-40(b), 然后结合成新位错段 NN' , 如图 6-40(c) 所示。为了进一步减小能量, 位错线的排列就转化成如图 6-40(d) 那样的结构。2 位错继续运动要从这种汇合状态拉开。拉开时, 除了形成割阶做功外, 还必须把汇合位错缩回以达到脱离, 这要作附加功。对面心、体心立方金属进行过估算, 附加的功是割阶形成能的一半, 所以这一项不能忽略。因而, 形成汇合位错增加了位错交割时的阻力, 它对形变阻力有较大贡献。

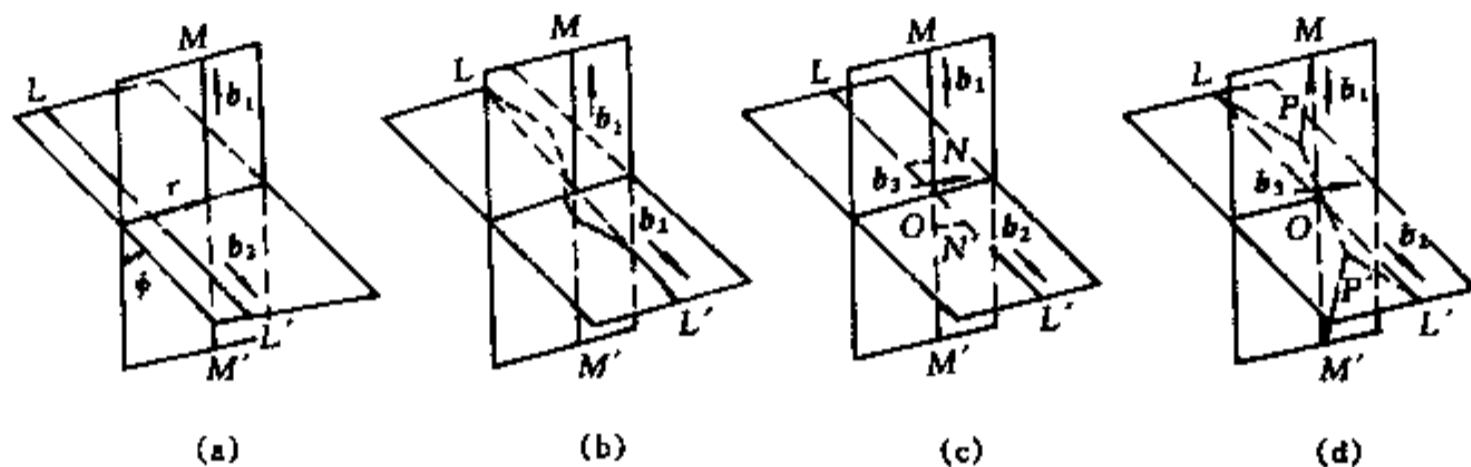


图 6-40 汇合位错形成的示意图

6.7.3 带割阶的位错的滑移

带割阶的位错滑动是一种滑移和攀移的混合形式。当 1 个割阶被滑移位错带着运动时, 因滑移的方向不同, 可能产生一连串空位或一串间隙原子。设 1 根位错上每相距 L 有一同号割阶, 如图 6-41(a) 所示。在外力场作用下, 位错开始滑动, 但割阶仍不能动。这样, 在割阶之间的位错在滑移面上向位错运动方向弯曲拱起, 如图 6-41(b) 所示, 弯曲的半径 R 取决于外加切应力 τ 的大小(见式 6-27)。如果弯曲达到某一临界值时, 位错进一步弯曲所要求增加的切应力比使割阶作攀移所需的应力还大的话, 割阶就随位错一起运动, 在每一割阶后面留下一串空位或间隙原子, 如图 6-41(c) 所示。因为攀移速度很慢的, 所以这根位错的滑移速度由割阶攀移速度所控制。割阶的攀移速度和式(6-44)相似, 不过, 现

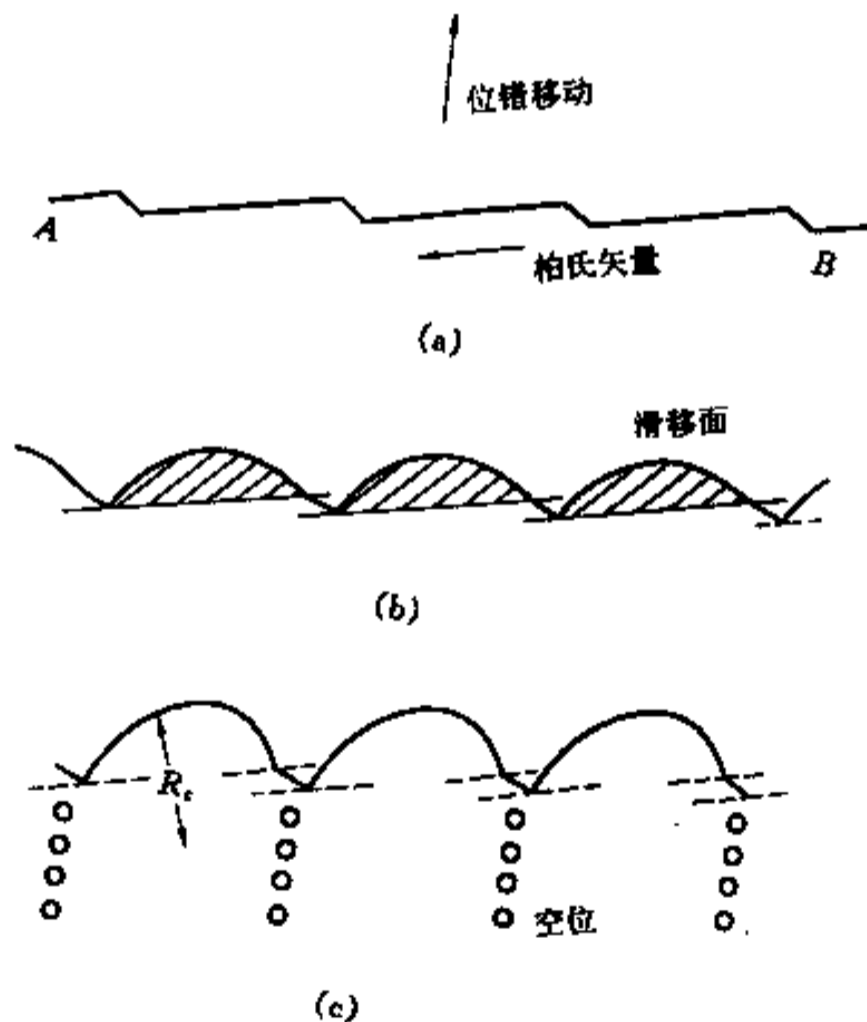


图 6-41 带割阶的位错运动

(a)带割阶的位错; (b)在切应力作用下位错在滑移面弯曲;
(c)位错运动, 在割阶后留下一串空位(或间隙原子)

在外力提供的功是外力对位错滑移做的功。位错前进 1 个原子间距, 每 L 长位错滑移做功 $\tau b^2 L$, 如果没有过饱和空位浓度存在, 割阶的攀移速度 v_j 为

$$v_j = \frac{D_s}{b} \exp\left(\frac{\tau b^2 L}{kT}\right) \quad (6-56)$$

割阶的攀移速度是整根位错滑移的控制速度, 所以这也是带割阶位错的滑移速度。

6.7.4 位错塞积群(Dislocation Pile-up Group)

在切应力的作用下, 由同 1 个位错源(见 6.6 节)放出的位错在障碍前受阻, 这个源放出的位错就在障碍前排列起来, 这一组位错组态称为塞积群。这些位错是同号的, 所以不会结合。使位错滑移受阻的障碍是晶界、第二相粒子、不动位错等。为了定量地描述塞积群, 把塞积群中的位错从障碍物前按 1、2、3... 顺序编号, 第 1 个位错到最后一个位错间的长度定义为塞积群长度 L , 把坐标原点放在塞积群的中点, 如图 6-42 所示。障碍物只对塞积群的领头

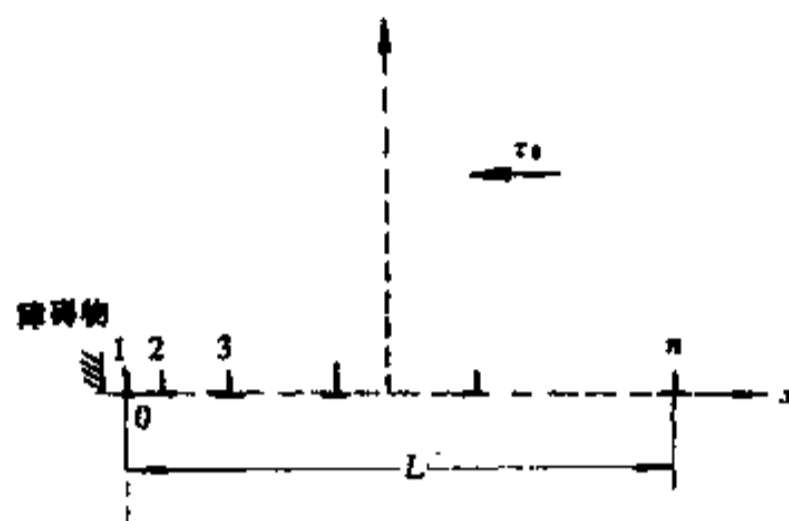


图 6-42 外加切应力 τ 作用下
位错在障碍物前塞积

位错有作用力, 这样, 除了领头位错外, 塞积群中每一个位错受到外加切应力的作用同时也受群中所有其它位错的交互作用。这样, 第 j 个位错受的总力 F_j 为

$$F_j = \frac{Gb^2}{2\pi K} \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_j - x_i} + \tau_0 b \quad (6-57)$$

式中 K 值视位错类型而定, 而 τ_0 是外加应力场中使位错在滑移面上受力的应力分量。在平衡时, F_j 应为零。这样式(6-57)就有 $n-1$ 个方程, 解这个 $n-1$ 个联立方程就可以求得每一个位错的位置(x_j)。解联立方程是很麻烦的, 但可用一种比粒容易的近似方法来求塞积群中位错的分布。这种办法是把位错塞积群看作是位错沿整个塞积长度连续分布的, 这些位错的柏氏矢量相同, 都是 b , 而在各处的位错密度(单位长度的位错数目)是不同的, 以 $n(x)$ 表示, 在 $x \sim x+dx$ 有 $n(x)dx$ 个位错存在, 所以, 对于刃位错塞积群, 式(6-57)等于零时可写成

$$\tau_0 b + \int_{-a}^a \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{n(x')dx'}{x - x'} = 0 \quad (6-58)$$

式中 $a = L/2$ 。解此方程得

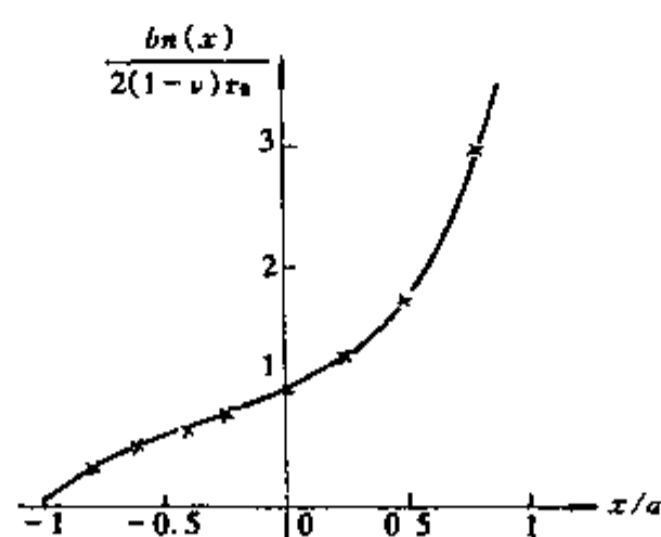
$$n(x) = \frac{2\tau_0(1-\nu)}{Gb} \left[\frac{x+a}{a-x} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6-59)$$

图 6-43(a)是按上式得出的 $n(x)$ 和 x 的关系, 该图的横坐标单位是 x/a , 纵坐标的单位是 $n(x)b/2(1-\nu)\tau_0$ 。从图看出, 塞积群内位错的分布是不均匀的, 在靠近障碍物一边, 位错密度大。图 6-43(b)是用透射电子显微镜观察到不锈钢在晶阶前的位错塞积群, 其中位错的分布和上式的分析是符合的。塞积群的位错总数 n 为

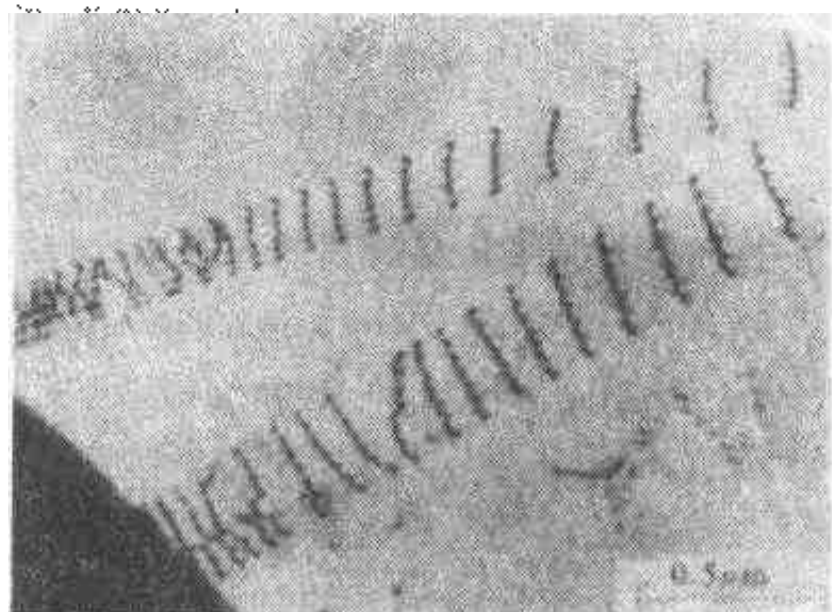
$$n = \int_{-a}^a n(x)dx = \frac{\pi(1-\nu)L\tau_0}{Gb} \quad (6-60)$$

从上式可以看出, 当塞积群的位错总数相同时, 外加切应力愈大, 塞积群的长度愈短。

现在应用虚功原理估算塞积群对障碍物的作用力。设在外应力作用下领头位错向障碍



(a)



(b)

图 6-43 位错塞积群

(a)塞积群的位错密度分布(按 6-59 式得出);(b)不锈钢中在晶界前的位错塞积群

物方向移动了 δx , 由于整个塞积群要保持平衡, 所以每个位错也移动 δx , 这样, 外力对塞积群做功为 $\tau_0 n b \delta x$; 而障碍物只对领头位错有作用, 设施加给领头位错的切应力为 τ , 当领头位错移动 δx 时, 障碍物这一反作用力做功为 $\tau b \delta x$ 。上述两种功应相等, 故

$$\tau = n \tau_0 \quad (6-61)$$

上式表明, 塞积群在障碍物处产生了很大的应力集中, 应力为外加应力的 n 倍。这一应力集中对材料塑性变形行为有很大作用(见第 7 章)。

塞积群产生的应力场是群内所有位错的应力场叠加, 叠加的计算是很麻烦的, 但是, 在离开塞积群很远的地方, 可以把整个塞积群看成是处于塞积群重心处(离位错源到领头位错约 $3/4$ 处)的 1 个柏氏矢量为 nb 的大位错, 用这个大位错的应力场来表示塞积群的应力场。

螺位错和混合位错的塞积群和上面的讨论方法一样, 仅是应力场中多了个 $1/K$ 的因子。

6.8 特殊晶体结构中的位错

在前面的讨论中, 除了讨论位错的点阵模型外, 只是泛泛地用 1 根位错线和 1 个柏氏矢量来描述位错, 而没有和具体的晶体结构相联系。事实上, 位错滑移后为了保持晶体不被破坏, 位错的柏氏矢量不能是随意的。一般来说, 如果柏氏矢量是晶体的单位平移矢量, 那么位错扫过后应使扫过的而两侧晶体不会发生错排。柏氏矢量为单位平移矢量的位错称全位错 (Perfect Dislocation)。为了使位错自身的能量最低, 大多数晶体中的全位错的柏氏矢量是最短的平移矢量, 例如, 简单立方的 $a\langle 100 \rangle$, 面心立方的 $a\langle 110 \rangle/2$, 体心立方的 $a\langle 111 \rangle/2$, 密排六方的 $a\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$ 等, 这和观察到的滑移方向是一致的。若柏氏矢量不是晶体的平移矢量, 而比单位平移矢量小, 那么, 当这种位错扫过后, 位错扫过的面两侧必产生错排, 即出现错误的堆垛, 这称堆垛层错或层错 (Stacking Fault)。在个别情况下, 如果这些错排不导致增加很多能量, 那么, 这种位错是可能存在的。这类位错称部分位错 (Partial Dislocation), 也有人称之为不全位错或半位错。部分位错必然伴随有层错, 也可以说部分位错线是层错的边界线。

6.8.1 fcc 金属

位错的结构和晶体的排列有关,先讨论有关晶面的堆垛,然后再讨论晶体中的位错。

6.8.1.1 堆垛及堆垛层错

因为滑移面或孪生面(参见第7章)都是密排或较密排的面,所以需要研究这些面的堆垛情况。在第2章已经介绍过面心立方结构最密排面是 $\{\bar{1}11\}$,它是按每3层重复堆垛排列的,即堆垛顺序为

$$\cdots\cdots\cdots ABCABCABCABC \cdots\cdots\cdots$$

图6-44(a)是面心立方 $\{\bar{1}11\}$ 面原子排列示意图,图中标明了A、B和C层的投影位置,并标出一些有用的晶向。为了清楚地看清 $\{\bar{1}11\}$ 面的堆垛,应找1个和 $\{\bar{1}11\}$ 面垂直的面,例如 $\{110\}$ 面。 $\{110\}$ 面和 $\{\bar{1}11\}$ 面的交线是 $[1\bar{1}2]$,所以在 $\{110\}$ 面上的 $[1\bar{1}2]$ 方向就表示1个 $\{\bar{1}11\}$ 面,如图6-44(b)所示。因为 $\{110\}$ 面是按每2层重复堆垛的,图中的实线和虚线是2层 $\{110\}$ 面的投影。从图6-44(b)看出,最近邻的 $\{\bar{1}11\}$ 面每隔3层重复堆垛。

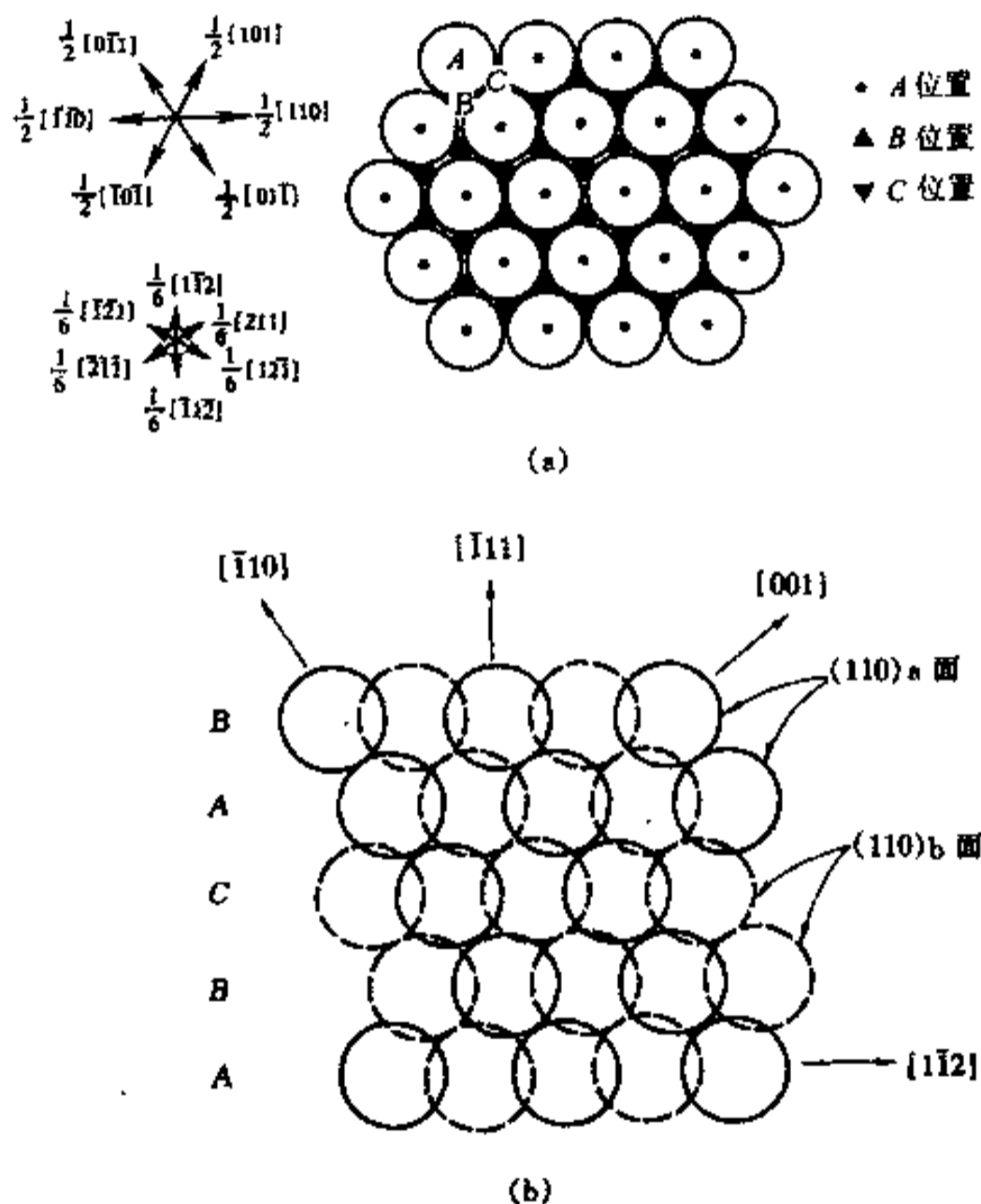


图 6-44 面心立方 $\{111\}$ 面堆垛的说明

(a) $\{\bar{1}11\}$ 原子排列示意图;(b)从 $\{110\}$ 面看 $\{\bar{1}11\}$ 的堆垛

如果某一层 $\{\bar{1}11\}$ 面相对近邻一层切动 $a\langle 112\rangle/6$,例如图6-44中的C层以及C层以上的晶体相对B层切动 $a[1\bar{1}2]/6$,即C位置切动到A位置,切动后C层以上的晶体各层位置作如下变化: $C\rightarrow A, A\rightarrow B, B\rightarrow C$,结果变成

$$\cdots\cdots\cdots ABCABCAB : ABCABCABC \cdots\cdots\cdots$$

在上式的B:A处发生了错误堆垛,即发生了堆垛层错。这种层错称内禀层错(Intrinsic

Fault), 又因为这种层错是通过滑移形成的, 故又称滑移型层错。把晶体相对移动而获得层错的移动矢量称层错矢量(Fault Vector)。上述层错也可以通过抽去 1 层($\bar{1}11$)面(例如抽去 C 层)而形成。图 6-45(a)是从(110)面观察内禀层错的情况。应该注意到原来密排方向($[\bar{1}10]$ 方向)发生了 2 个原子长度的曲折, 产生了 1 个原子厚的孪晶层, 在层错处出现了几层密排六方排列(即 ABAB 排列)。

如果在($\bar{1}11$)面的堆垛中任意插入 1 层($\bar{1}11$)面(例如在 B 和 C 层之间插入 1 层 A), 于是堆垛顺序变成

$$\cdots \cdots \cdots ABCABCAB : A : CABCABC \cdots \cdots \cdots$$

在上式的 B : A : C 处发生错误堆垛, 即层错。这种层错称外禀层错(Extrinsic Fault), 又因这种层错是通过插入 1 层面而形成, 故又称插入型层错。图 6-45(b)是从(110)面观察外禀层错的情况。应该注意到原来密排方向($[\bar{1}10]$ 方向)发生了 3 个原子长度的曲折, 产生了 2 个原子厚的孪晶层。

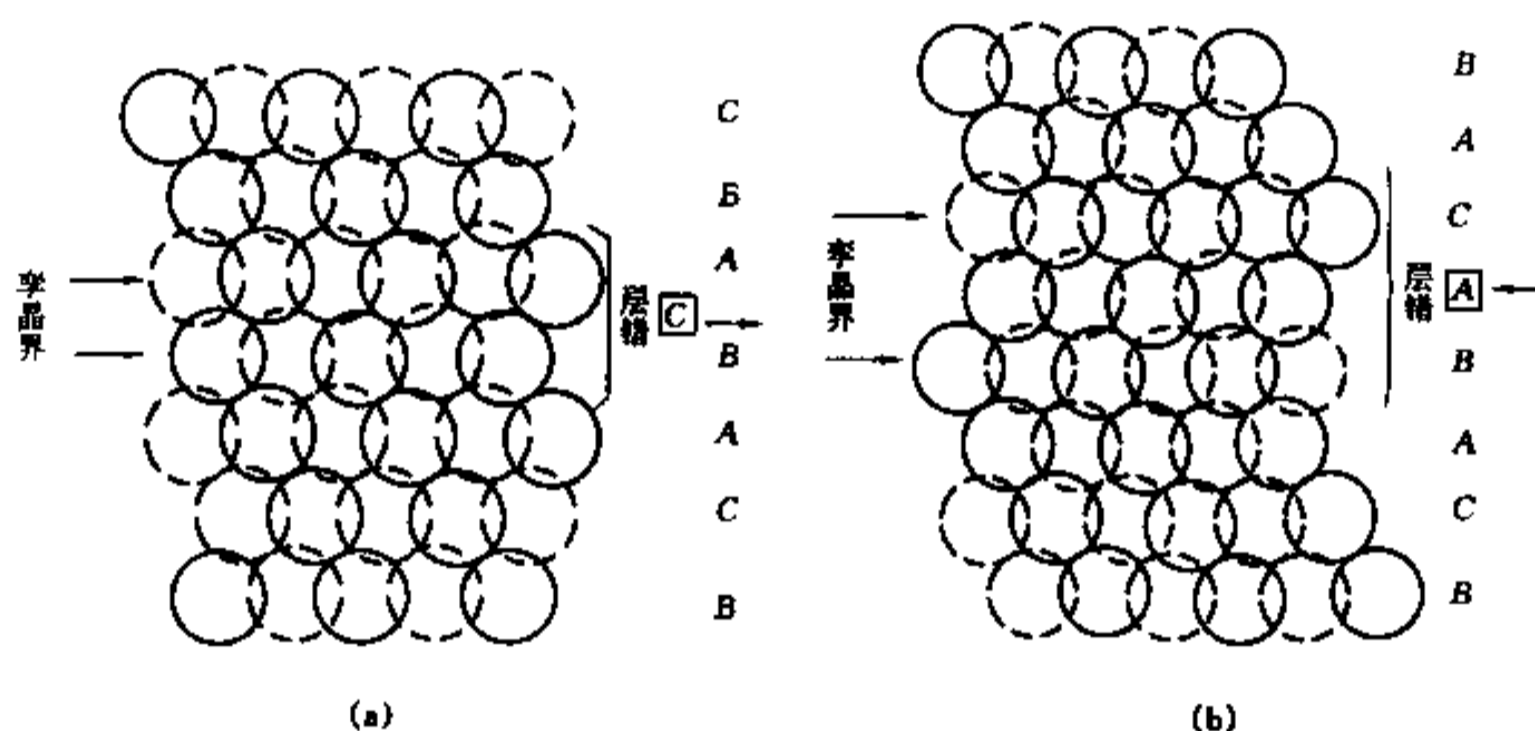


图 6-45 面心立方结构中的层错

(a)用滑移方式或抽去 1 层原子的方式形成的层错;(b)用插入 1 层原子的方式形成的层错

因为层错使晶面产生错排, 所以会使能量增加, 单位面积层错所增加的能量称层错能(Stacking Fault Energy)。对应不同的层错矢量所引起的层错能不同。不是任何层错矢量的层错都能存在的, 只有如上所述的少数层错矢量的层错能比较低才可能存在。为了说明这点, 我们仔细考察上述的两类层错, 虽然层错使原子面发生了错排, 但是它的每一层原子和最近邻原子层间都是最紧密接触, 因而没有破坏原子间最近邻键合情况, 面仅是次近邻原子间键合发生变化, 所以这样的错排引起的能量增加是很小的。通过计算晶体{111}面刚性平移前后的能量知道, 除非平移矢量为 $a\langle 110 \rangle/2$ 类型矢量, 平移前后能使晶体恢复完整堆垛, 否则都会使能量升高。但 $a\langle 112 \rangle/6$ 类型的平移使晶体能量为局部最小值。对铝计算的层错能随层错矢量变化证实了这一分析, 见图 6-46。层错的层错能因不同的物质而不同, 如 Ag、Au 和 Cu 的层错能分别约为 16 、 55 和 $73 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 这些层错能是比较低的; 又如 Al、Ni 的层错能分别约为 200 、 $400 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 这些层错能是比较高的。但相对于晶界能(约为 $800 \sim 1000 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$)来说, 层错能是比较低的。

6.8.1.2 全位错

面心立方结构的全位错的柏氏矢量是 $a\langle 110 \rangle/2$ 。图 6-47 是说明柏氏矢量为 $a[110]/2$

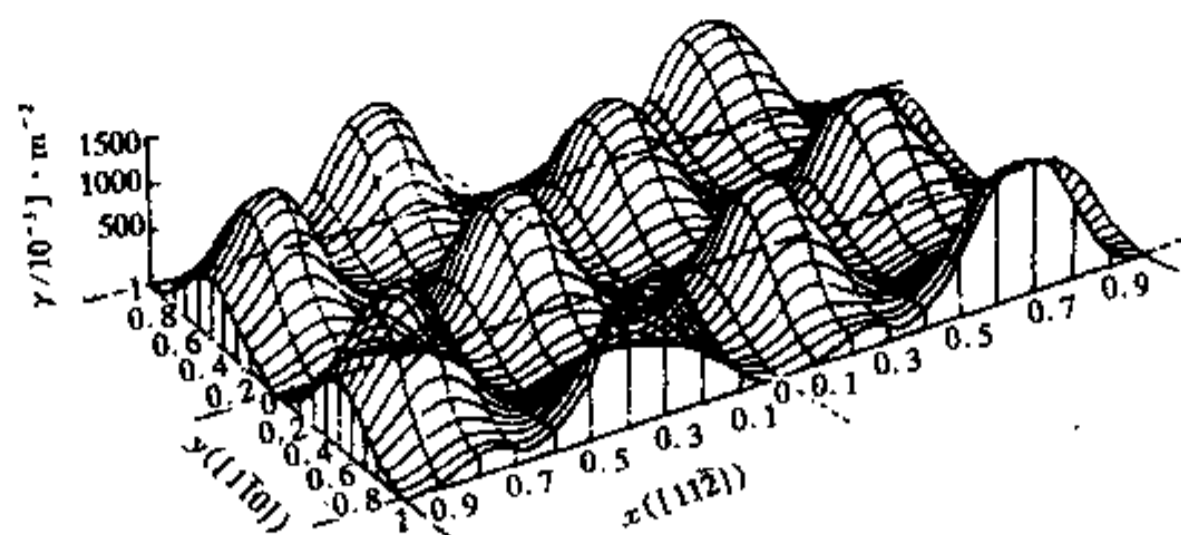


图 6-46 对铝计算的层错能随(111)面上的层错矢量的变化

图中 x 方向的标尺是 $\frac{a}{2}\langle 112 \rangle$, y 方向的标尺是 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 。对于 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 类型平移矢量,

晶体是完整的,层错能为零。对于 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 类型平移矢量,获得局部的最小值

滑移面是 $(\bar{1}11)$ 的刃位错的示意图。其中图 6-47(a)表示刃位错的半原子面位置,图 6-47(b)是从缺半原子面一侧向上看滑移面上下的原子排列情况。这个刃位错的半原子面是 (110) 面,在 $a[110]/2$ 间隔内含有 2 层 (110) 面,所以图 6-47(a)中包含了 2 层半原子面(图中的实线和虚线),面在图 6-47(b)中这 2 层半原子面表现为弯曲的原子列。滑移时,若全位错向左移动,则图 6-47(b)上层原子(白圆圈)向右滑动,滑动的距离为 $a[110]/2$,即从 Δ 位置到相邻的 Δ 位置,相应图 6-47(a)中 2 层半原子面向左移动 $a[\bar{1}\bar{1}0]/2$ 。

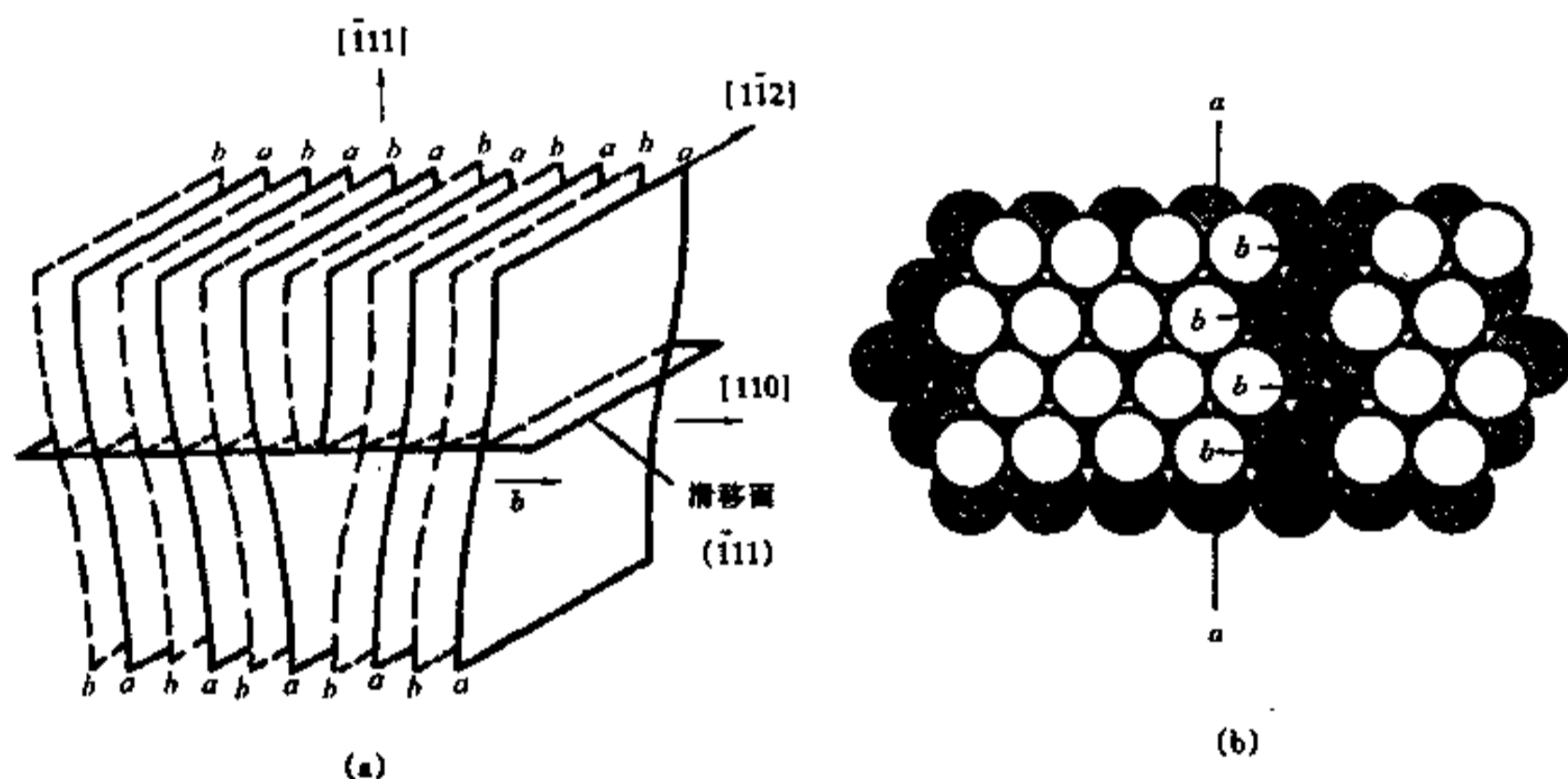


图 6-47 面心立方结构在 $(\bar{1}11)$ 面上柏氏矢量为 $a[110]/2$ 的全位错

(a)垂直于 $(\bar{1}11)$ 面的 (110) 面排列,表示半原子面的位置;

(b)滑移面上、下两侧原子排列,灰色的是有半原子面的一侧

6.8.1.3 部分位错

层错的边界就是位错线,它的柏氏矢量是产生层错时 2 个 $\{111\}$ 面相对位移的位移矢量。

如果层错是 $\{111\}$ 面相对切动 $a\langle 112 \rangle/6$ 面形成的,那么层错与晶体完整部分交界的位错的柏氏矢量就是 $a\langle 112 \rangle/6$ 。这个矢量比单位平移矢量小,所以是部分位错。这种部分位错称为 Shockley 位错。图 6-48 表示在 $(\bar{1}11)$ 面上的 1 个纯刃型 Shockley 位错。其中上面的图

是(110)面,水平线是 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面,位错线和纸面垂直;下面的图是层错面 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 上、下两侧原子排列的投影。图中实线表示没有层错存在时的完整晶体,虚线表示出现了层错后的晶体排列。层错是由一部分晶体滑动了 $a[\bar{1}1\bar{2}]/6$,即图 6-48 中的 C 层滑到 A 位置,C 层以上的晶体也跟着一起滑动后产生的。从图 6-48 看出,这种部分位错的滑移面就是层错所在面,即 $\{\bar{1}11\}$ 面,位错的滑移伴随层错的扩大或缩小。若 Shockley 位错作非保守运动离开滑移面,则会使晶体产生严重错排,要耗费很大能量,所以实际上 Shockley 位错是不可能攀移的。

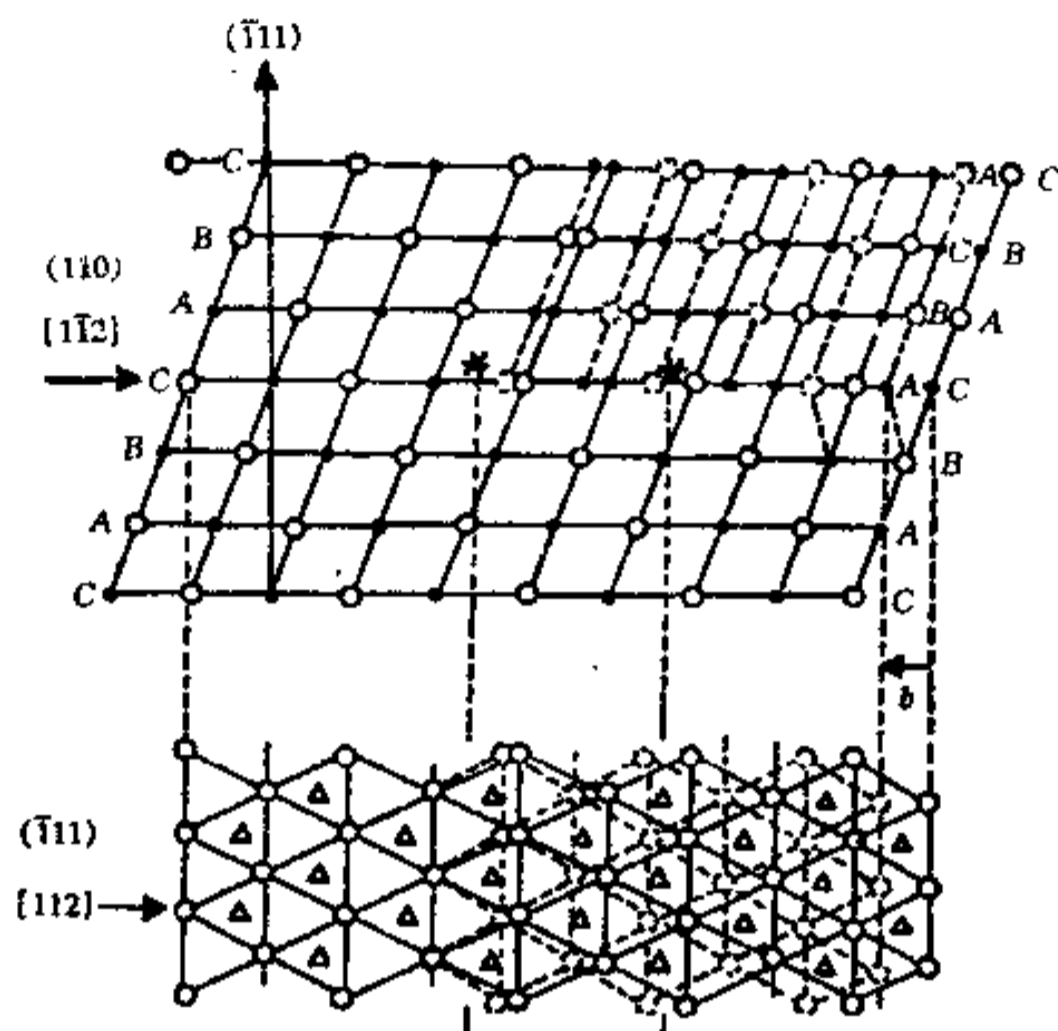


图 6-48 面心立方结构中在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上的纯刃型 Shockley 部分位错

如果层错是由抽去或插入 1 层(111)面而形成的,即层错面相对位移了 1 个(111)面间距($a[111]/3$),那么层错与完整部分交界处的位错的柏氏矢量就是 $a[111]/3$,这个矢量比单位平移矢量小,所以层错的边缘也是部分位错,这种部分位错称为 Frank 位错。抽去 1 层(111)面所对应的部分位错称负 Frank 位错;插入 1 层(111)面所对应的部分位错称正 Frank 位错。图 6-49 是层错在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面的 Frank 位错,上面的图是从(110)面看,下面的图是层错所在的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上、下两侧原子排列的投影。无论是正或负 Frank 位错,它们在层错所在的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上的运动都是攀移运动,攀移运动伴随层错的扩大或缩小。位错滑移会使位错离开层错所在的面,导致晶体产生严重错排,要耗费很大能量,所以实际上 Frank 位错是不可能滑移的。若有很大过饱和空位(例如从高温淬火至低温时),过饱和空位在密排晶面沉积成空位片,当空位片尺寸达到一定尺寸时,这片空位不稳定,空位两侧晶面“崩塌”下来形成 1 片层错,层错的边缘是负 Frank 位错。若有过饱和的自间隙原子(例如经严重辐照时),过饱和的自间隙原子也会在密排面沉积成原子片,实际上形成了 1 片层错,这层错的边缘是正 Frank 位错。

6.8.1.4 扩展位错(Extended Dislocation 或 Split Dislocation)

一个全位错运动使滑移面两侧原子相对位移 $a\langle 110 \rangle/2$ 。如果图 6-50 的全位错向左移动时,在滑移面不含半原子面的一侧原子向右移动 $a[110]/2$,即图 6-50(a)中从 C 位置到邻近的另一个 C 位置。如果把这一移动分成两步:第一步从 C 位置到邻近的 A 位置,即移动 a

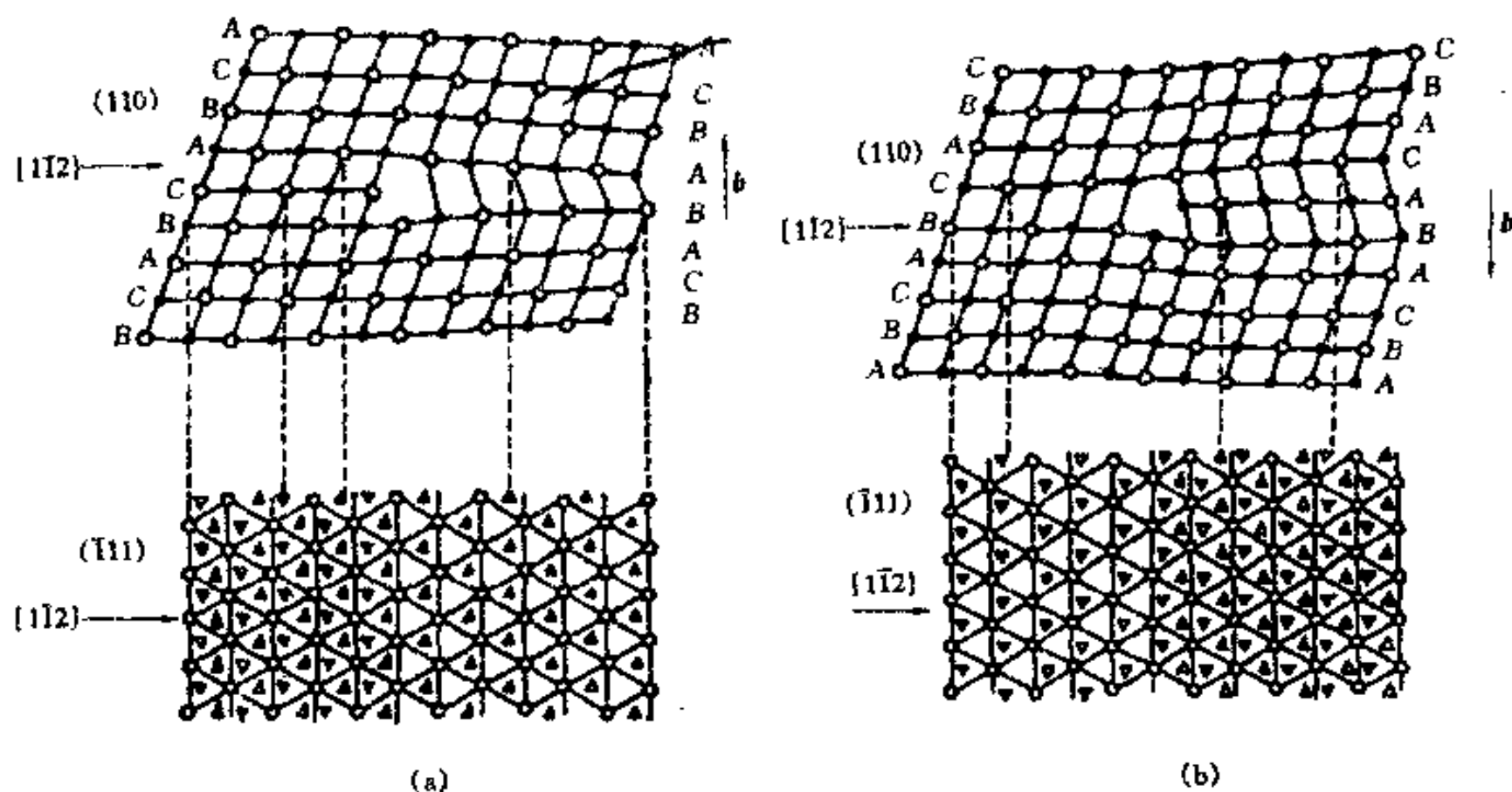


图 6-49 面心立方结构中的负 Frank 位错(a)和正 Frank 位错(b)

$[211]/6$, 然后再从 A 位置移动到另一个 C 位置, 即移动 $a[12\bar{1}]/6$ 。这两步的每一步都是从密排缝隙滑过, 显然这样移动是比较容易的。当完成第一步移动时, 相应形成一窄带(此时窄带约一排原子)的层错, 如图 6-50(a)所示, 在这窄带层错的两侧存在柏氏矢量分别为 $a[211]/6$ 和 $a[12\bar{1}]/6$ 的 Shockley 位错。这个过程是 1 个全位错分解为 2 个 Shockley 部分位错, 位错分解过程柏氏矢量应该守恒。过程的反应式为

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[12\bar{1}] \quad (6-62)$$

1 个全位错分解为 2 个部分位错并中间夹着 1 个层错带这一整体称扩展位错。单纯从位错的自身能量看, 全位错的这一分解是可行的, 因为 $[12\bar{1}]$ 和 $[211]$ 方向的夹角是锐角 ($=60^\circ$), 即分解前的柏氏矢量平方 ($=a^2/2$) 大于分解后 2 位错的柏氏矢量平方和 ($(a^2/6) + (a^2/6) = (a^2/3)$)。但是考虑到分解后的 2 个部分位错相斥, 使它们之间包含 1 个一定宽度的层错区域, 如图 6-50(b)所示。这样, 全位错能否真正分解为 2 个部分位错还需要考虑这部分展错的能量。

设一个混合全位错的柏氏矢量和位错线的夹角为 φ , 分解为 2 个 Shockley 位错后, 2 个位错的柏氏矢量与位错线的夹角分别是 $\varphi+30^\circ$ 和 $\varphi-30^\circ$, 如图 6-51 所示。2 个部分位错间的斥力为

$$F = \frac{Gb^2}{8\pi d(1-\nu)} \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\varphi}{2-\nu}\right) \quad (6-63)$$

式中的 b 是全位错的柏氏矢量; d 为两部分位错的距离。由于 2 部分位错间有层错存在, 在层错能的作用下力求使 2 个部分位错复合, 这个力的数值等于层错能 γ 。当扩展位错处于力学平衡时, 即 $F=\gamma$ 时, 2 个部分位错的平衡间距 d_0 为

$$d_0 = \frac{Gb^2}{8\pi\gamma(1-\nu)} \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\varphi}{1-\nu}\right) \quad (6-64)$$

从上式可看出, 展错能越高, 扩展位错的平衡宽度越窄。从表 6-3 取 Cu 的 $[11\bar{2}](111)$ 系的

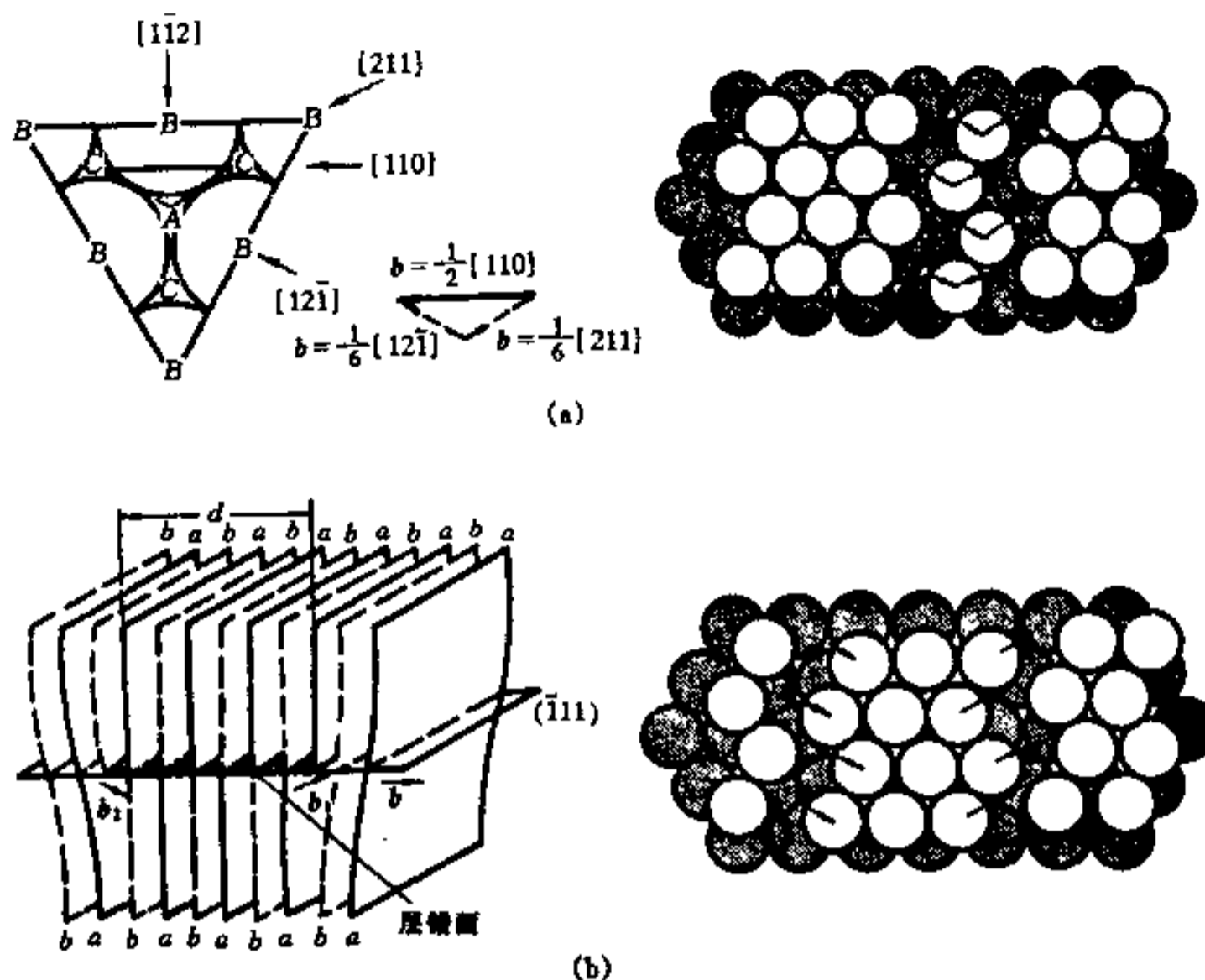


图 6-50 面心立方结构的全位错分解成扩展位错

G 和 ν 值, 并取上面引用的 γ 值 ($45\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), 得出 d_0 在 2.2 和 7.0nm 之间。Ag 中的 d_0 约为 Cu 中的 2 倍, 而 Al 中的 d_0 约为 Cu 中的 1/4。

扩展位错同样可以在滑移面滑移运动, 2 个部分位错先后扫过后, 相当于完成 1 个全位错扫过的作用, 即上面所讲的 1 个全位错的滑移由两步滑移来完成。1 个纯螺全位错是可以交滑移的, 但分解成扩展位错后在扩展状态是不能进行交滑移的, 因为部分位错离开层错所在的面会引起严重错排。如果扩展位错要发生交滑移, 其中一种方式是首先在外力作用下扩展位错在局部按式 (6-62)

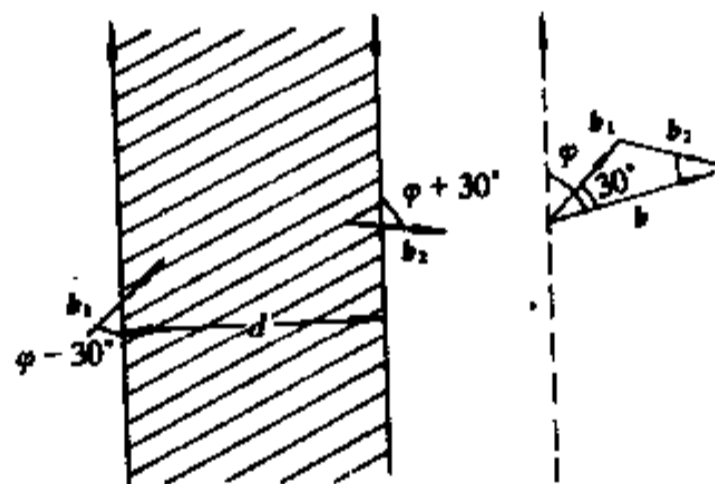


图 6-51 混合全位错分解为扩展位错柏氏矢量间的关系

反向反应, 即束集成一小段全位错, 然后这段全位错交滑移到另一滑移面。位错交滑移到另一滑移面后再重新在这个滑移面分解成扩展位错。这个过程可用图 6-52 来说明。图中在 $(\bar{1}11)$ 面上柏氏矢量为 $a[110]/2$ 全位错分解

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[12\bar{1}]$$

其中一段位错束集成 $a[110]/2$ 全位错 (面 6-52(a)), 它交滑移到 $(1\bar{1}1)$ 面上, 然后在 $(1\bar{1}1)$ 面上再分解成扩展位错 (面 6-52(b))

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[21\bar{1}]$$

随着在 2 个滑移面交线上的 2 个结点沿交线向外延伸, 可完成整根位错的交滑移。

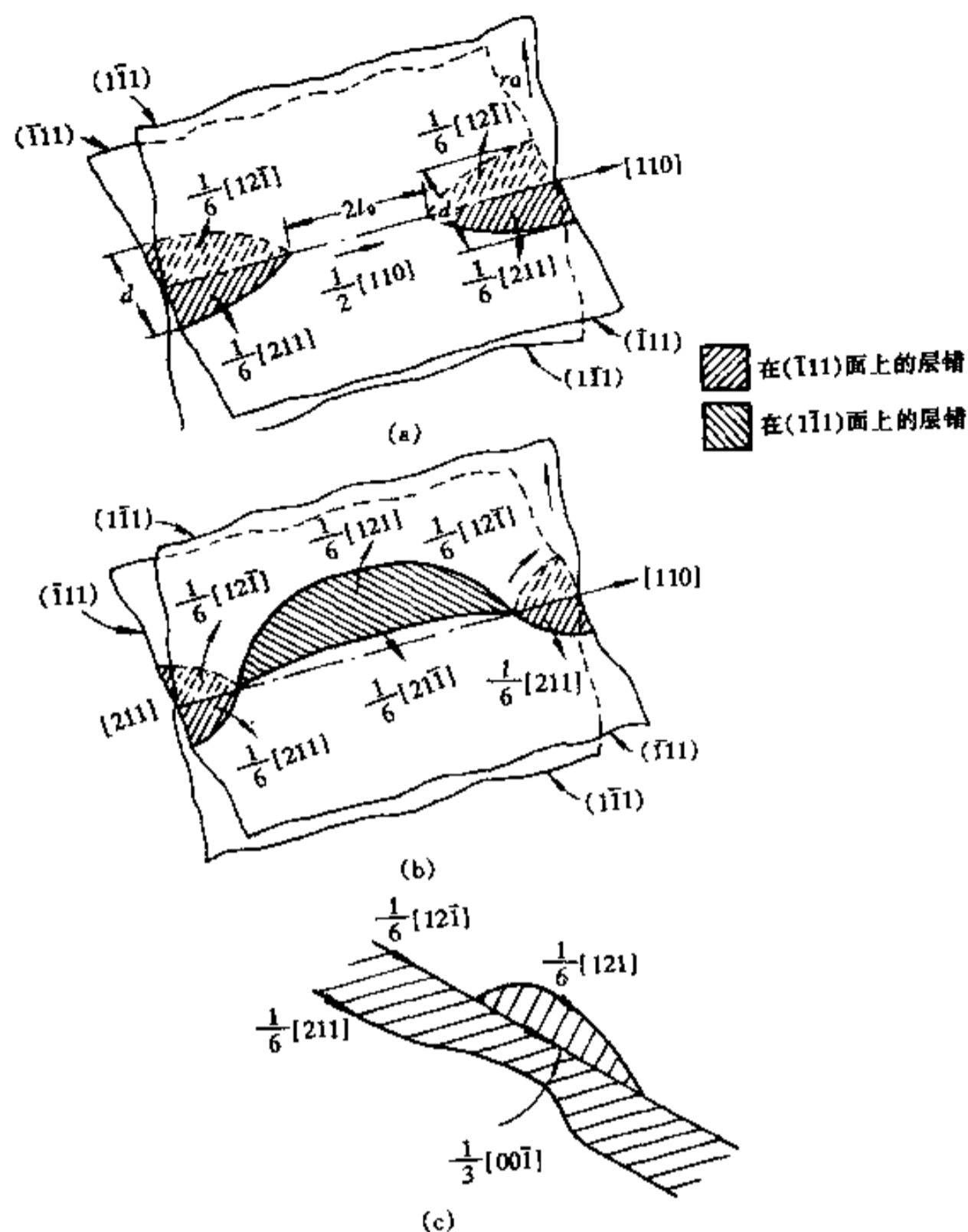


图 6-52 扩展位错的交滑移

(a)和(b)是通过束集进行交滑移;(c)是通过 Shockley 位错反应进行交滑移

另一种交滑移方式是扩展位错中领先运动的柏氏矢量为 $a[12\bar{1}]/6$ 的部分位错首先发生分解

$$\frac{a}{6}[12\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{3}[00\bar{1}] + \frac{a}{6}[121]$$

其中 $a[121]/6$ 的滑移面是 $(1\bar{1}1)$, 所以这个 Shockley 位错就滑移到 $(1\bar{1}1)$ 面上, 而 $a[00\bar{1}]/3$ 位错不能动, 留在 $(\bar{1}11)$ 面和 $(1\bar{1}1)$ 面的交线上, 如图 6-52(c) 所示。当在 $(\bar{1}11)$ 面上后的 $a[211]/6$ Shockley 位错移动到 $(\bar{1}11)$ 面和 $(1\bar{1}1)$ 面的交线上时, 和 $a[00\bar{1}]/3$ 位错反应

$$\frac{a}{6}[211] + \frac{a}{3}[00\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[21\bar{1}]$$

$a[21\bar{1}]/6$ 位错也可以在 $(1\bar{1}1)$ 上滑移, 结果也完成了交滑移。

扩展位错的这两种方式交滑移都要增加能量的, 前者是扩展位错束集需要额外能量, 后者是领先的部分位错分解需要额外能量。这样扩展位错的交滑移就需要外力或者热激活的帮助。因此, fcc 金属中位错的交滑移的难易程度是应力、温度和层错能 γ 的敏感函数。

6.8.1.5 Lomer-Cottrell 位错

若在 2 相交的 $\{111\}$ 面上各有 1 扩展位错, 它们相遇后, 领头的 Shockley 位错可能发生反应而形成不动位错。[图 6-53(a) 表示在 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上各有 1 个全位错, 柏氏矢量分别为 $a[\bar{1}10]/2$ 和 $a[10\bar{1}]/2$, 它们各自分解成扩展位错(图 6-53(b))

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

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[1\bar{1}2] \quad \text{在}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{面}$$

2 个扩展位错向 (111) 面与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的交线 $[0\bar{1}1]$ 运动, 它们的领头位错相遇后发生如下的位错反应:

$$\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[1\bar{1}2] \rightarrow \frac{a}{6}[011]$$

从能量观点看, 这个反应是可行的。反应生成的 $a[011]/6$ 位错的位错线在 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的交线 $[0\bar{1}1]$ 上, 它是 1 个纯刃位错, 滑移面是 $[011]$ 和 $[0\bar{1}1]$ 组成的面, 即 (100) 面。这个位错各在 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面通过层错分别和一个 Shockley 部分位错相联系, 构成 1 个劈形的层错带(图 6-53(c))。这个位错不能在 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上滑动, 同时由于被 2 个部分位错拖住, 又不能在自己的滑移面 (100) 上运动, 结果变成了不动位错。这种位错称 Lomer-Cottrell 位错(简称 L-C 位错), 又称面角位错。实际上, 象图 6-53 那样 2 个平行的扩展位错相遇的机会并不多, 因为在大多数的情况下, 2 个滑移面上的扩展位错并不平行。所以, L-C 位错往往是在 2 个相交的滑移面上滑移的位错相交截时进行反应面形成的。由于 (111) 面相交的可能组合有 6 种, 因而在形变时产生 L-C 位错的机会很多。这种不动的面角位错成为滑移面上其它位错运动的障碍, 所以它又称 Lomer-Cottrell 阻塞(L-C Lock)。形变时形成 L-C 位错是面心立方金属加工硬化的重要机制。

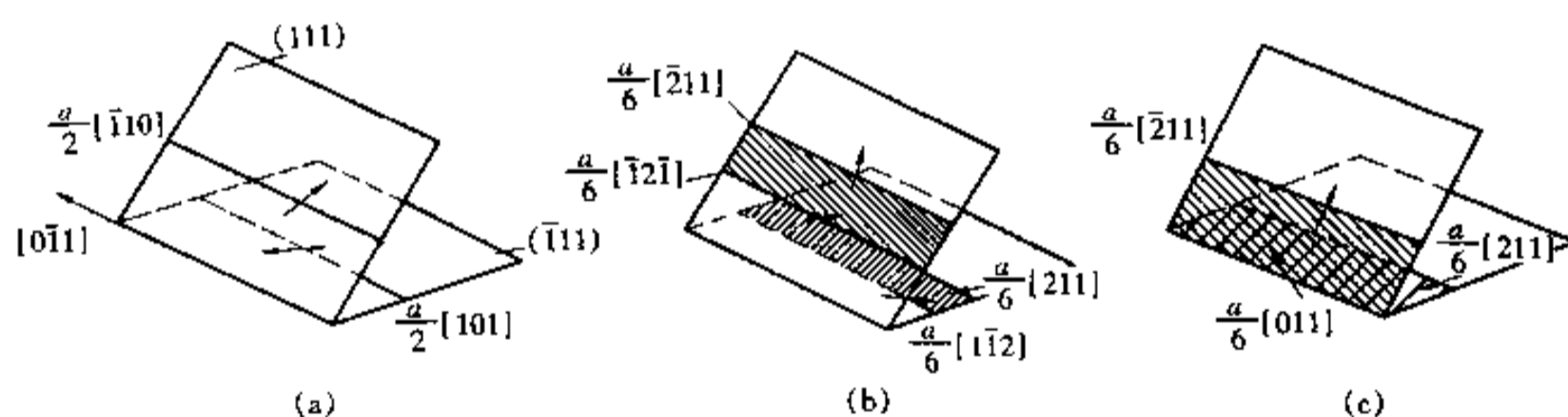


图 6-53 Lomer-Cottrell 位错形成的示意图

6.8.2 hcp 金属

hcp 基面 (0001) 的原子排列情况和 fcc 中的 $\{111\}$ 面是一样的, 和 fcc 不同的是它们按每 2 层重复堆垛, 堆垛顺序为

$$\cdots ABABABAB \cdots$$

hcp 材料的 c/a 轴比因材料而异, 只有 $c/a = (8/3)^{1/2} \approx 1.633$ 的理想情况(没有一种实际的 hcp 材料是这种情况的)才可能像 fcc 那样密排堆垛。所以 hcp 中的位错的滑移行为比 fcc 复杂。

6.8.2.1 堆垛层错

(0001) 面的堆垛可以有不影响最近邻关系的 3 种不同的堆垛层错。第一种层错按如下

方式产生:抽出1层基面原子面,这样使得2层相同位置的面(例如AA或BB)相邻接,产生能量非常高的层错,为了降低能量,此层错上部的晶体滑动 $a\langle 10\bar{1}0\rangle/3$,这个过程中堆垛顺序变化是

$$\cdots ABABABAB \cdots \rightarrow \cdots ABABBABA \cdots \rightarrow \cdots ABABCBCB \cdots$$

最后形成的层错称 I_1 型层错。第二种层错是在完整晶体中滑移 $a\langle 10\bar{1}0\rangle/3$ 得来的,这个过程中的堆垛顺序变化是

$$\cdots ABABABAB \cdots \rightarrow \cdots ABABCACA \cdots$$

最后形成的层错称 I_2 型层错。对镁计算的层错能说明这种层错存在的相对稳定性,见图6-54(a)。在图中看到,在相对于原点的层错矢量为 $a[11\bar{2}0]/6 + a[1\bar{1}00]/6 = a[10\bar{1}0]/3$ 时有局部的能量最低值。 I_1 和 I_2 型层错都是内禀层错。第3种层错是外禀层错E,它是由插入1层额外原子面所产生的,这个过程中的堆垛顺序变化是

$$\cdots ABABABAB \cdots \rightarrow \cdots ABABCABAB \cdots$$

这种层错引入了1薄层fcc的堆垛(ABC),其层错能的主要贡献来自次近邻原子面堆垛顺序的改变。因此, $\gamma_E \approx 3\gamma_{I_2}/2 \approx 3\gamma_{I_1}$ 。现在还没有基面层错能的确切值,其估计值约在 $15 \sim 900 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 范围。

对于棱柱面,一般很难有稳定的层错存在。但按紧约束估算及使用对势和多体势进行模拟的结果表明,在一些金属中可能存在层错矢量为 $\langle 11\bar{2}x\rangle/6$ 的亚稳层错,其中 $x \approx 0.7 \sim 0.9$ 。图6-54(b)对镁的计算证明了这点。

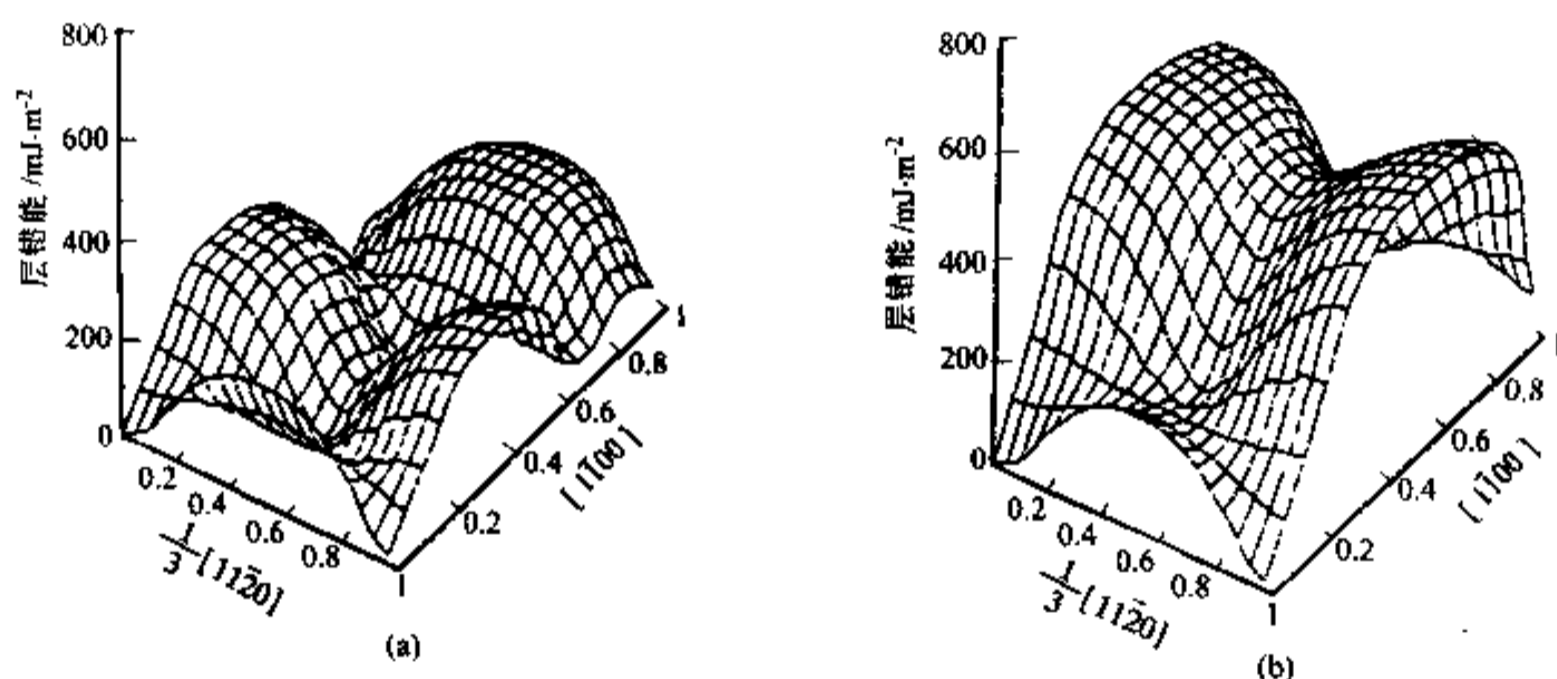


图 6-54 镁的层错能表面形状的计算结果
(a)基面;(b)棱柱面

6.8.2.2 全位错

hcp 结构中最短的柏氏矢量是 $a\langle 11\bar{2}0\rangle/3$,全位错的柏氏矢量一般是 $a\langle 11\bar{2}0\rangle/3$,对于不以基面为滑移面的金属,全位错的柏氏矢量还可能是 $\langle 11\bar{2}3\rangle$ (见表6-1)。因为基面上的滑移系很少(只有3个),独立滑移系更少(只有2个),因而在多晶体变形时基面的滑移不足以提供足够的独立滑移系,所以还会发生棱柱面的滑移(棱柱面也只有2个独立的滑移系)。但是,即使基面和棱柱面同时参加滑移也不足以提供足够的独立滑移系(见第7章),因此,在这些金属的塑性变形中偶然开动的其它滑移系以及其它的变形机制(如孪生,见第7章)起重要的作用。

当晶体处在柏氏矢量为 $a\langle 11\bar{2}0\rangle/3$ 的位错不起作用的位向以及在高应力作用下,柏氏

矢量为 $a\langle 11\bar{2}3\rangle/3$ 的位错也会发生滑移,其滑移面为 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}$ 。这种位错的核心结构复杂,但它与形变孪生可能有密切关系。

6.8.2.3 部分位错

因为 hcp 的 (0001) 面和 fcc 的 (111) 面的排列一样,所以以 $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle(0001)$ 为滑移系的金属的情况和 fcc 金属的 $\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2\rangle\{111\}$ 滑移相似,全位错可以分解成以 2 个 Shockley 部分位错为边界的 I_2 层错带,即扩展位错。柏氏矢量反应为

$$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle \rightarrow \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0\rangle \quad (6-65)$$

部分位错的柏氏矢量与全位错的柏氏矢量的夹角也是 $\pm 30^\circ$,前面说过,基面滑移的金属的全位错在一定条件下也可能在柱面 $\{1\bar{1}00\}$ 上滑动,但这种滑动所需的临界分切应力要比基面的高 1~2 个数量级,这是因为棱柱面上的亚稳层错能比基面上的稳定层错能高的结果。计算机模拟表明,即使位错在 $\{1\bar{1}00\}$ 上分解,螺位错仍然可能在 (0001) 面上作有限的扩展,从而使位错在棱柱面上滑动需要很高的临界分切应力。

当存在过饱和空位或间隙原子时,空位或间隙原子也会沉积形成小片并形成位错环。如果空位在基面沉积,空位片两侧崩塌下来便形成 A 和 A 或 B 和 B 层邻接的高能排列。为了降低能量,要把层错相邻的 1 层的堆垛改变。例如,如果原来的高能层错是 BB 相邻排列,若把上面的 B 层连带上部晶体一起移动 $\frac{1}{3}[\bar{1}100]$ 使 B 到 C 位置, A 到 B 位置,这相当有 1 个 $\frac{1}{3}[\bar{1}100]$ 的 Shockley 位错在层错面扫过;然后再在原层错的上面一层(即原来层错中的 B 层的上一层 A,现在经第一次移动后变为 B 层)再移动 $\frac{1}{3}[1\bar{1}00]$ 使 B 到 A 位置, C 到 B 位置,这相当于有一个和上述的 Shockley 位错反号的位错即 $\frac{1}{3}[1\bar{1}00]$ 位错在层错面上一层面扫过,结果形成了 E 型层错。这个过程基面的堆垛变化为

$$\cdots BABBABA \cdots \rightarrow BABCB CB \cdots \rightarrow BABCABA \cdots$$

虽然堆垛经过了这些变化,但层错矢量没有改变,仍是 $\frac{1}{2}[0001]$ 。在层错边缘是 Frank 部分位错,见图 6-55(a)。另外,也可以只有上述的第一个步骤直接消除高能层错。即过程为

$$\cdots BABBABA \cdots \rightarrow BABCB CB \cdots$$

这时层错是 I_1 型层错,见图 6-54(b),层错矢量是

$$\frac{1}{2}[0001] + \frac{1}{2}[\bar{1}100] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}203]$$

因为 I_1 型层错能比 E 型层错的层错能低,所以这种方式是主要的。

间隙原子在基面沉积会形成 E 型层错,层错矢量为 $\frac{1}{2}[0001]$,边缘是 Frank 部分位错,见图 6-55(c)。因为 E 型层错的层错能较高,在合适的条件下会萌生一个 Shockley 位错扫过层错面使层错变为 I_1 型层错,层错矢量为 $\frac{1}{6}[\bar{2}203]$,见图 6-55(d)。

有时还会发现(例如在锌和镉中)有柏氏矢量为 $[0001]$ 的棱柱全位错环,相信是由双层间隙原子在基面上沉积而产生的。在经大剂量辐照的钛和锆中,可以看到在棱柱面上柏氏矢

量为 $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的全位错环。这些情况在此不作详细叙述。

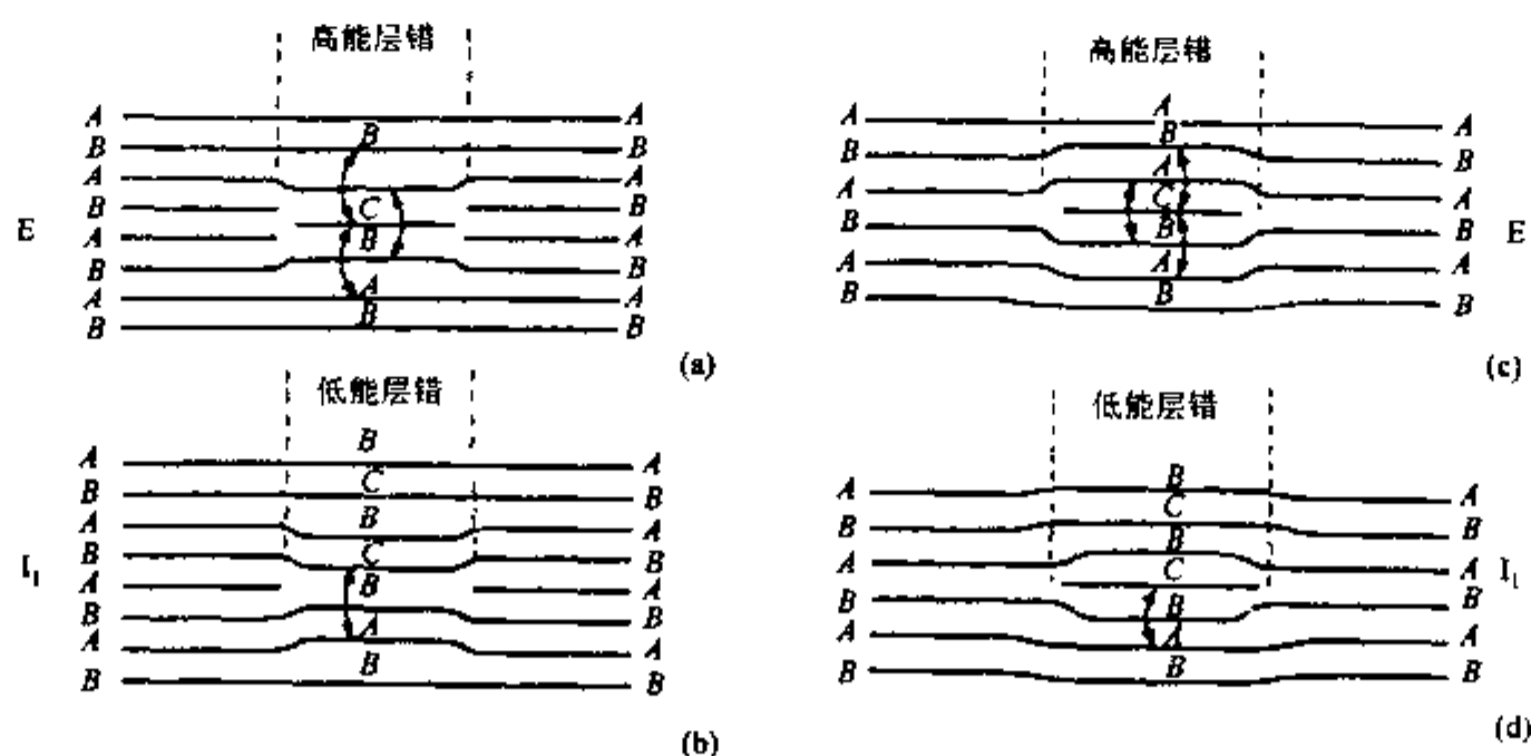


图 6-55 在 hcp 金属基面上的空位环(a,b)和间隙原子环(c,d)经过 2 个可能的使高能层错转变为低能层错的反应后,基面堆垛次序的示意图

6.8.3 bcc 金属

体心立方常见的滑移面是 $\{110\}$, 孪生面是 $\{112\}$, 所以, 只可能在这些面出现稳定层错。但是, 在实验中没有观察到 bcc 金属的堆垛层错, 它的层错能可能很高 (通常约为 $200 \sim 1000 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$), 这由计算机计算层错能表面所证实。图 6-56 是对钼中的 $\{110\}$ 和 $\{112\}$ 面计算的层错能表面。从图中看出, 在这 2 个面不可能出现稳定的层错。因此, 位错的简单分解模型是不恰当的, 必须从位错核心结构来了解位错的行为。

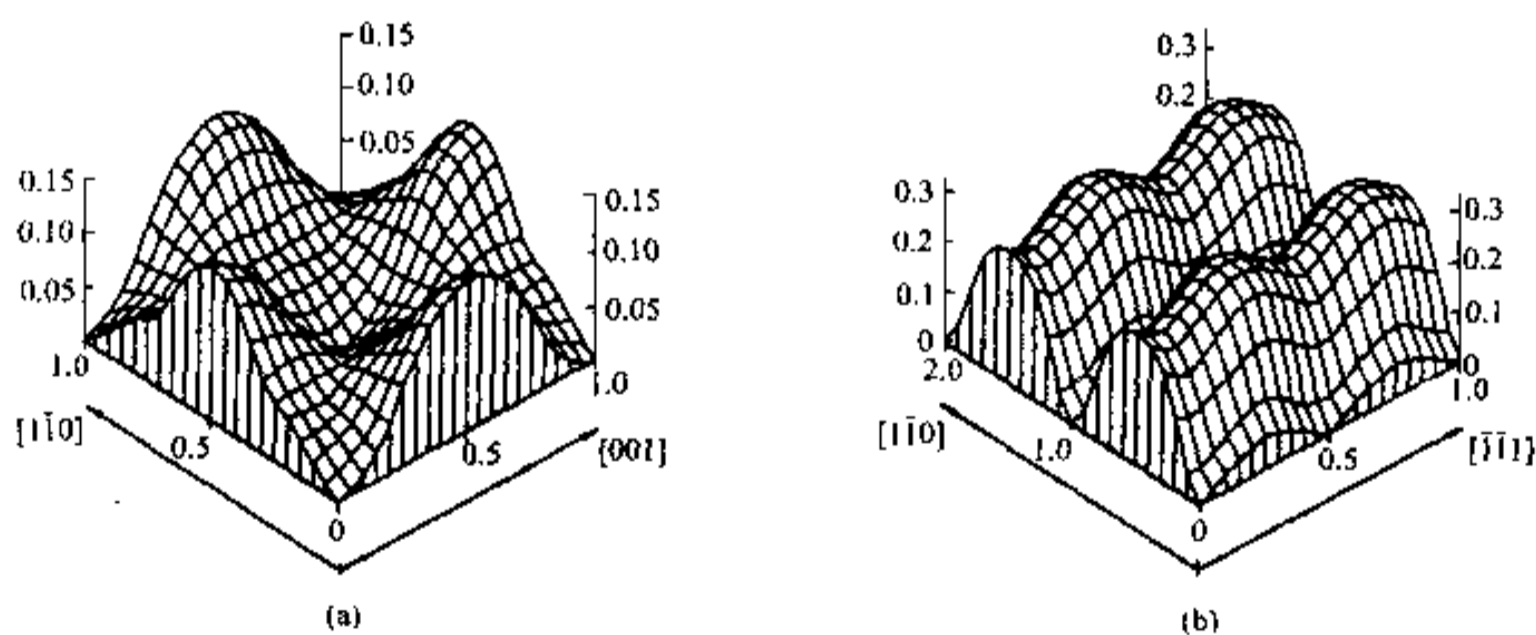


图 6-56 钼的层错能表面形状的计算结果
(a) $\{110\}$ 面; (b) $\{112\}$ 面

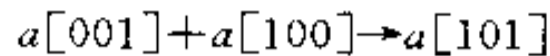
6.8.3.1 全位错

体心立方结构中位错的柏氏矢量是 $a[111]/2$, 而滑移面则不很确定, 它随成分、温度和形变程度而异, 通常是 $\{110\}$, 还可以是 $\{112\}$ 或者 $\{123\}$ 。体心立方结构的潜在滑移系很多, 高达 48 种。另外, 若在 $\{110\}$ 滑移面上 2 个 $a[111]/2$ 型位错发生反应

$$\frac{a}{2}[\bar{1}11] + \frac{a}{2}[1\bar{1}1] \rightarrow a[001]$$

这一反应是降低能量的,而 $a[001]$ 位错的滑移面也是 (110) ,所以在体心立方结构中柏氏矢量为 $\langle 100 \rangle$ 型的全位错也是可能存在的。偶尔在位错网络中可观察到这种位错。对具有这种大的柏氏矢量的刃位错进行的计算机模拟表明,在刃位错的半原子面下侧的核心区域会产生很大的张应力,它会引起原子键的断开,在此处产生微裂纹。所以,这种位错不会参与塑性变形;同时, $\{100\}$ 面是主解理面,上述的位错反应可能是裂纹形核的机制。

还有,如下的反应



在反应前后的能量相同,但因 2 根位错合并为 1 根位错后,位错核心的能量有所降低,所以这一反应也会发生。因而,在 bcc 金属中柏氏矢量为 $\langle 101 \rangle$ 型的全位错也可能存在。

6.8.3.2 位错核心的扩展

我们先看 1 个全位错移动的情况。图 6-57(a) 是 $(1\bar{1}0)$ 面的投影, $(1\bar{1}0)$ 面每 2 层就重复堆垛,所以 $(1\bar{1}0)$ 投影图上有 2 种排列,分别以虚线和实线表示。若在 $(1\bar{1}0)$ 面上的 1 个柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的全位错滑移,使上层原子从 A 位置滑动到邻近的另一个 A 位置,即完成 $a[111]/2$ 的滑动。如果这滑移分三步进行:第一步为 AA' 滑动 $a[110]/8$;第二步为 $A'A''$,即滑动 $a[112]/4$;第三步为 A'' 到 A 即滑动 $a[110]/8$,这三步的结果相当于滑动了 $a[111]/2$ 。这三步滑动的第二步是使原子从下层原子排列的缝隙滑过,比一步滑动容易。三步滑动相当 1 个全位错的按如下方式分解

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{8}[110] + \frac{a}{4}[112] + \frac{a}{8}[110]$$

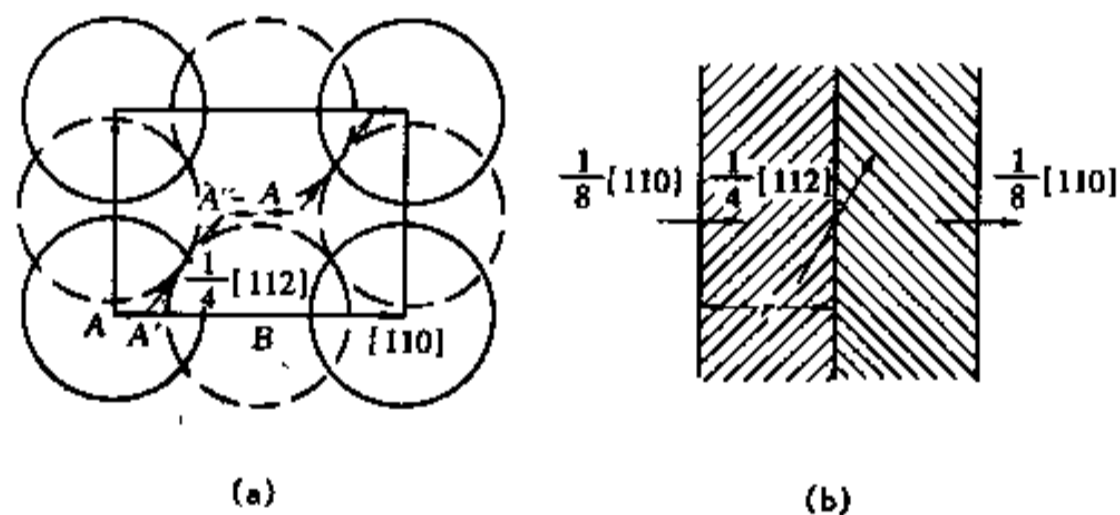


图 6-57 体心立方金属 $(1\bar{1}0)$ 面上全位错核心的平面扩展的说明

因为 bcc 中的层错能很高,事实上这 3 个位错不可能扩展成如 fcc 中的扩展位错,只能认为是核心的扩展,上面的式子是表示 $a[111]/2$ 核心在 $\{110\}$ 面上平面扩展为 2 个 $a[110]/8$ 核心和一个 $a[112]/4$ 核心,它们也称之为分位错(Fractional Dislocation)。分位错之间是不稳定的高能层错,如图 6-57(b)所示。分位错与 Shockley 部分位错不同,分位错不是稳定层错的边界。3 个分位错同在 1 个滑移面上,他们可以一起滑移。对于纯螺位错,位错核心可能作非共面式扩展。在以 $\langle 111 \rangle$ 为交线 3 个 $\{110\}$ 面上的非共面扩展的情况是

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{4}[111] + \frac{a}{8}[110] + \frac{a}{8}[101] + \frac{a}{8}[011]$$

相交于 $[111]$ 的 $(1\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1})$ 和 $(0\bar{1}1)$ 面分别是 $a[110]/8$ 、 $a[101]/8$ 和 $a[011]/8$ 分位错的滑移面,3 个分位错在这 3 个面滑开构成螺位错核心的非共面扩展。图 6-58(c) 是这种扩展的示意图,图 6-58(a) 是由计算机模拟所得的在 (111) 面上的原子位置和位移差(由箭头表

示),位移的方向垂直于纸面,图 6-58(b)则是图(a)的另一种等效的组态。为了更清楚地看出各面的位向,图 6-58(d)给出 $[111]$ 晶带的 $\{110\}$ 和 $\{112\}$ 面的取向。

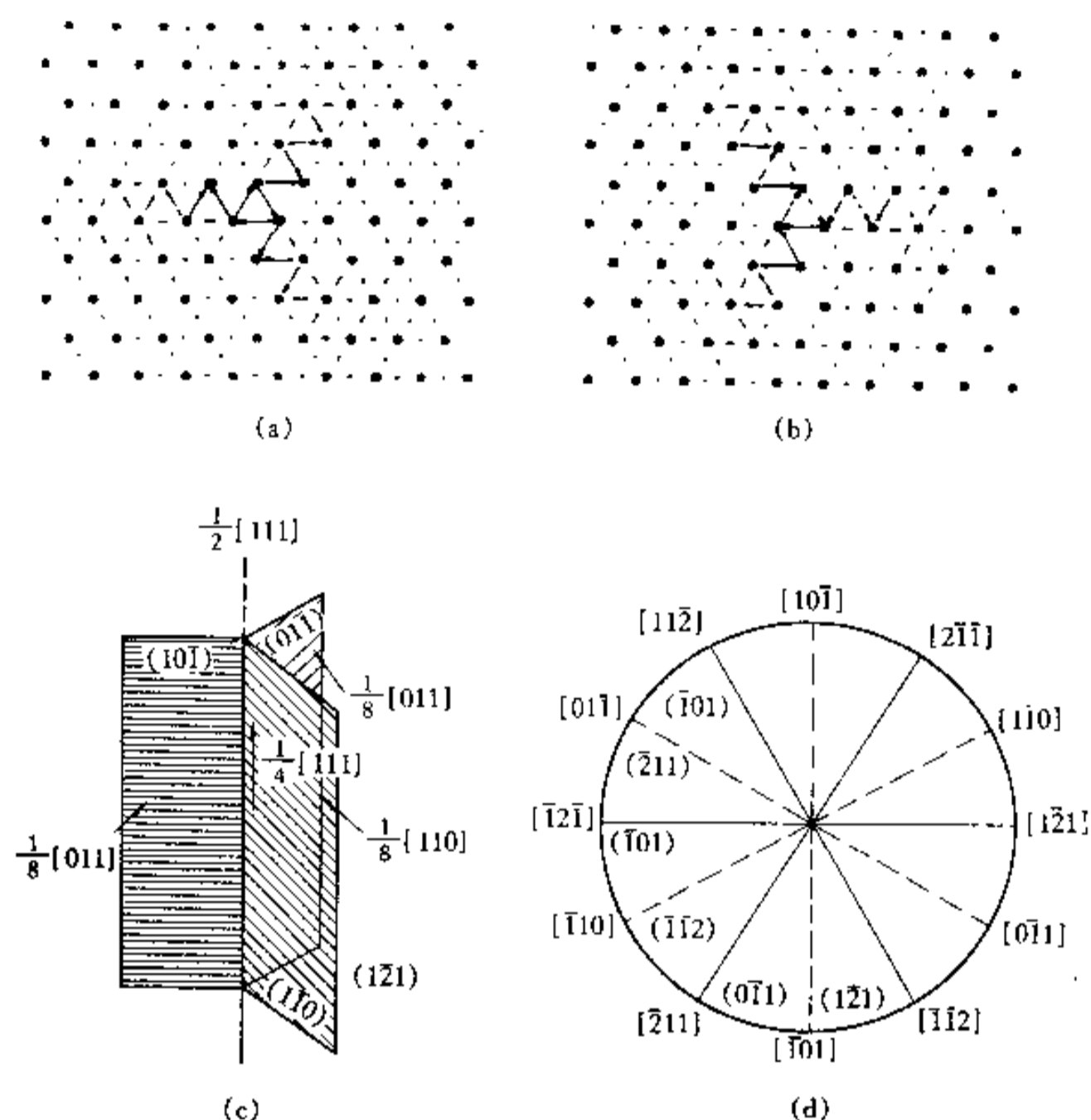


图 6-58 bcc 中柏氏矢量为 $a[111]/2$ 螺位错核心在 3 个以 $[111]$ 为交线的 $\{110\}$ 面上非共面扩展

(a)在 $\{111\}$ 面上的原子位置 and 位移差(由箭头表示),位移方向垂直于纸面;
(b)是(a)的另一种等效的组态;(c)是(a)的立体示意图;(d) $[111]$ 晶带的 $\{110\}$ 和 $\{112\}$ 面的取向

$a[111]/2$ 型纯螺全位错在 $\{112\}$ 面可能共面扩展和非共面扩展。例如在 $(11\bar{2})$ 面上的柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的螺位错核心作如下分解:

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{3}[111] + \frac{a}{6}[111]$$

2 个分位错共处在 $(11\bar{2})$ 面上,它可以在滑移面上滑移。图 6-59(a)示意表示这种平面扩展。柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的纯螺位错核心也可以在以 $\langle 111 \rangle$ 为交线 3 个 $\{112\}$ 面非共面扩展:

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{6}[111] + \frac{a}{6}[111] + \frac{a}{6}[111]$$

3 个分位错分别处在以 $[111]$ 为交线的 3 个 $\{112\}$ 面,即 $(11\bar{2})$ 、 $(1\bar{2}1)$ 和 $(\bar{2}11)$ 面上,如图 6-59(b)所示。图 6-59(c)是从 $[111]$ 方向看这种核心非共面扩展。这种中心无分位错的三叶结构是不稳定的,其中 1 个 $a[111]/6$ 分位错会回到中心上去,变成图 6-59(d)所示的任何一种形式。

核心作非共面扩展的位错必须把分位错压回变成共面扩展的形式才可以滑移,所以螺

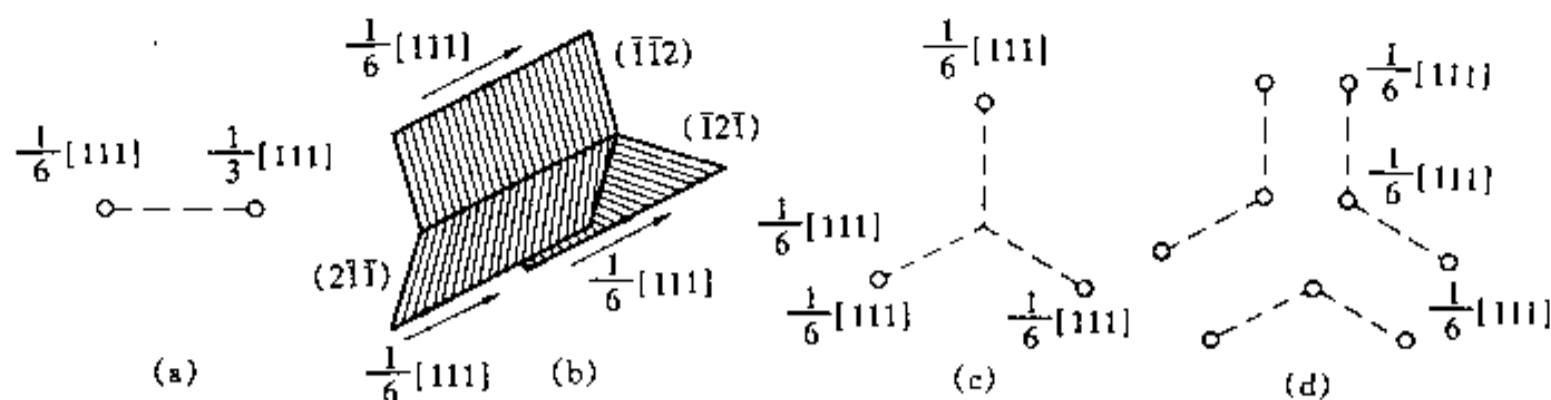


图 6-59 螺位错核心的共面与非共面扩展

(a) $a[111]/2$ 位错核心在 $(11\bar{2})$ 面上共面扩展;

(b) $a[111]/2$ 螺位错核心在 3 个以 $[111]$ 为交线的 (112) 上非共面扩展;

(c) 从 $[111]$ 方向看位错核心的非三叶结构; (d) 位错核心非共面扩展的稳定形式

位错滑移的 CRSS 比刃位错的高。对晶体加上外力时,在发生滑移之前位错核心已经发生变化。例如在 $(\bar{1}01)$ 面上施加切应力使图 6-58(a) 中的螺位错向左滑动, $(\bar{1}01)$ 面上的分位错会把核心向左扩展,另外 2 个分位错则向中心束集。在整个位错滑动前位错核心结构已改变。如果加反向的切应力, $(\bar{1}01)$ 面上的分位错向右移动,其它 2 个分位错却不易向中心束集。这样,这在相反方向施加切应力使位错滑动的 CRSS 是不同的。计算机的模拟表明,螺位错核心对于不同的非切分量应力的响应是不同的,这与实验中发现的压缩、拉伸效应(即二者的屈服应力不同)是吻合的。这说明了体心立方结构滑移不遵从 Schmid 定律的原因。

6.8.3.3 棱柱位错

当间隙原子或空位在晶体的晶面上凝聚时会形成棱柱位错。一般认为在 bcc 金属中,间隙原子和空位在密排面 $\{110\}$ 凝聚。这样所生成的位错柏氏矢量为 $\langle 110 \rangle/2$ 类型,并且,这些位错和 1 个不稳定的高能层错相连。为了降低能量,在其形成的早期就会以如下的两种反应之一使层错上下的面发生切动以转变为全位错

$$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle + \frac{1}{2}\langle 001 \rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 111 \rangle$$

$$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle + \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$$

第一种反应生成的位错能量较低,所以在很多金属中都观察到具有这种柏氏矢量的棱柱位错环。在 α -Fe 及其合金中观察到的位错环柏氏矢量是 $\langle 100 \rangle$,为什么它不按第一种反应以生成较低能量的位错环还无法解释。

6.8.4 有序合金(Ordered Alloy)

在有序合金中,不同类型的原子占据有序结构中各自的位置,这类结构又称超点阵(Superlattice)。由于其结构的特点,在有序合金中的位错和无序固溶体中的很不同。先以简单的二维有序结构阐述一些基本概念,然后再以一种典型的有序结构(Li_2 超点阵)讨论其位错的特点。

图 6-60 是 AB 二维有序结构的示意图,它是正方点阵。在完整有序结构中,每 1 个 A 原子以 4 个 B 原子作为最近邻;反之,每 1 个 B 原子以 4 个 A 原子作最近邻。在有序晶体中可能存在反相畴(Antiphase Domain),即有序相位不同的小块,畴之间存在反相畴界(Antiphase Boundary, APB),它是一种面缺陷。在 APB 两侧的晶体结构的取向相同,仅是 APB 一侧原子和另一侧不正确原子类型相邻接,见图 6-60 中的虚线和实线。在每一个畴中,原子

排列是正确有序的。APB 和堆垛层错不同,层错的近邻原子数目不正确,而 APB 只是近邻原子类型不正确,所以形成 APB 比形成稳定的层错的限制性要少,它可以发生在好几个晶体学平面上,可以是平面也可以是曲面。对于图 6-60 的二维结构,如果是无序结构,点阵常数是 a ,因而 1 个全位错的柏氏矢量为 $\langle 10 \rangle$ 类型。但是,如果是有序结构,它的点阵常数变为 $2a$,1 个全位错的柏氏矢量为 $\langle 20 \rangle$ 类型。因为位错的能量和柏氏矢量的平方成正比,为了降低能量,这个全位错会分解为 2 个部分位错,它的柏氏矢量反应为

$$[20] \rightarrow [10] + [10]$$

部分位错的柏氏矢量类型为 $\langle 10 \rangle$ 。2 个部分位错是同号的,所以相互排斥。当 2 个部分位错推开后,在它们之间留下一片 APB(图 6-60)。和前面讨论扩展位错相似,这 2 个部分位错的平衡距离由 2 个位错间的相互作用以及 APB 能之间取得平衡来确定。由此可见,APB 的边缘是 1 个部分位错,这个位错的柏氏矢量又称作 APB 矢量。在无序相中 $\langle 10 \rangle$ 类型位错是全位错,而在有序相中 $\langle 10 \rangle$ 类型位错是部分位错,为了不引起混淆,在有序结构中的 $\langle 10 \rangle$ 位错仍称为一般位错,而把 $\langle 20 \rangle$ 类型位错称为超位错(Super-dislocation)。

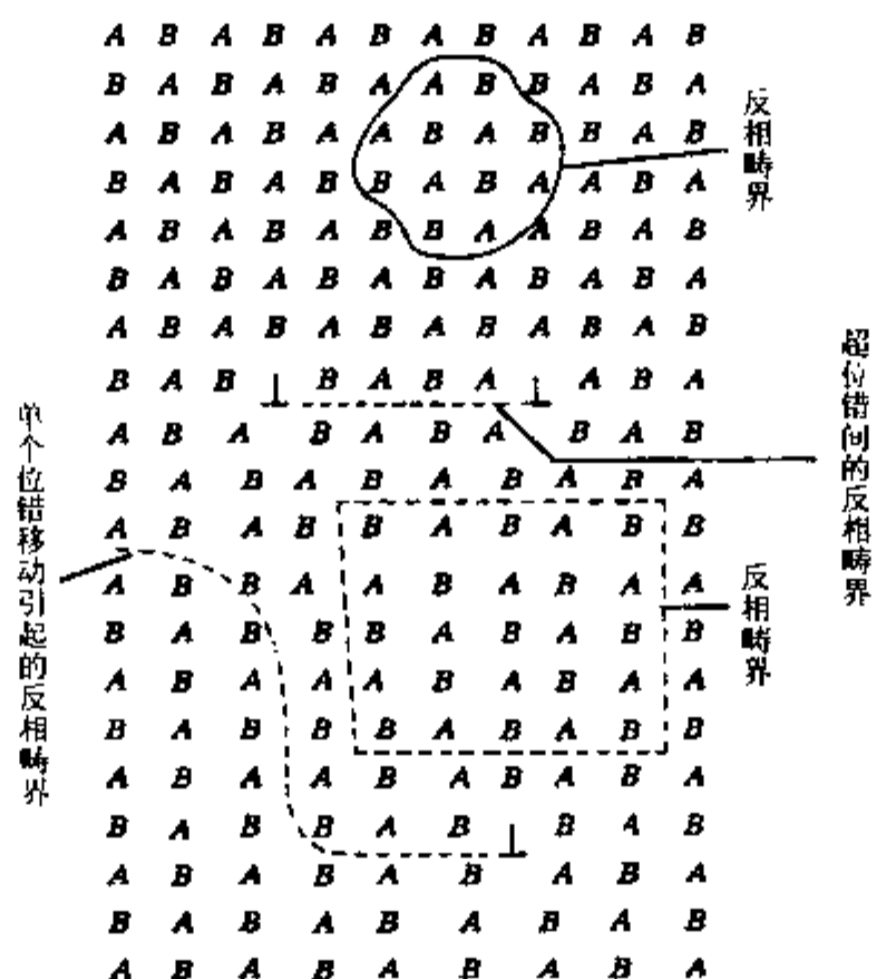


图 6-60 二维有序结构的示意图

图中有两个反相畴界,一个是曲线状的,一个是直边的。还有因单个位错运动引起的反相畴界以及超位错间所伴随的反相畴界

Li_2 型或 $Cu_3Au(B_3A)$ 型超点阵如图 6-61 所示。如果是无序,它是 fcc 结构,有序后则降低了它的对称性,变成每个单胞具有 4 个原子的简单立方结构。A 原子占据一个位置,B 原子则占据其它 3 个位置。这样,在晶体中可能有四种类型的畴:I 型是 A 占据 $(0,0,0)$ 位置,II 型是 A 占据 $(0, 1/2, 1/2)$ 位置,III 型是 A 占据 $(1/2, 0, 1/2)$ 位置,IV 型是 A 占据 $(1/2, 1/2, 0)$ 位置。这些畴足以使晶体形成反相畴界的网络。

图 6-62 是 Li_2 超点阵的两层 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 面原子排列的投影。在图 6-62(a)的 $\{111\}$ 面中,一层而切动 $\langle 110 \rangle/2$ (例如 X 切动到 Y 位置)将产生反相畴界,如果再切动 $\langle 110 \rangle/2$ (例如使原来的 X 切动到 Z 位置)则恢复原来的有序排列。在图 6-62(b)的 $\{100\}$ 面中,一层面同样

切动 $\langle 110 \rangle/2$ (例如 X 切动到 Y 位置) 并没有使两层面之间的最近邻排列发生变化, 但是次近邻排列却发生了变化, 这种切动也产生 APB。再切动 $\langle 110 \rangle/2$ (例如使原来的 X 切动到 Z 位置) 则恢复原来的有序排列。这样, 在 LI_2 结构中不论在 $\{111\}$ 或 $\{100\}$ 面上一个柏氏矢量为 $\langle 110 \rangle$ 的超位错都会以由一片 APB 连接起来的 2 根 $\langle 110 \rangle/2$ 位错 (超部分位错) 的形式存在。2 个超部分位错间的距离由 2 位错的弹性斥力和 APB 能 (典型值约为 $10 \sim 100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 间的平衡决定。

LI_2 超点阵的位错还可能与其它形式。 $\langle 110 \rangle$ 超位错扩展为 2 个 $\langle 110 \rangle/2$ 超部分位错后, $\langle 110 \rangle/2$ 位错可能按在无序合金的 fcc 中那样再扩展, 扩展为 2 个与 Shockley

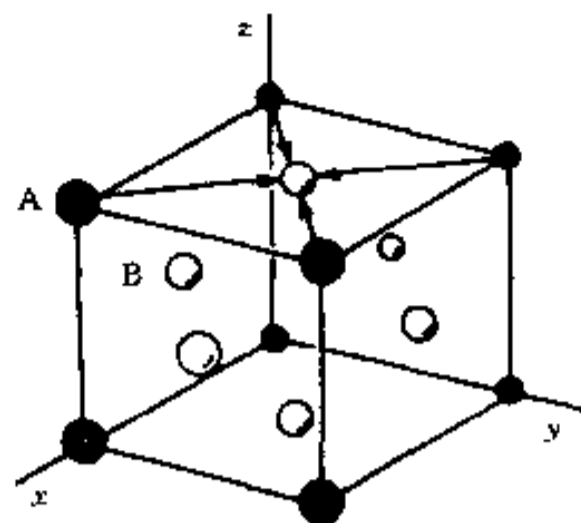


图 6-61 LI_2 型 B_3A 超点阵的单胞 (○ 和 ● 分别表示 B 和 A 原子, 矢量表示 A 原子移动后形成的 I ~ IV 型的位置)

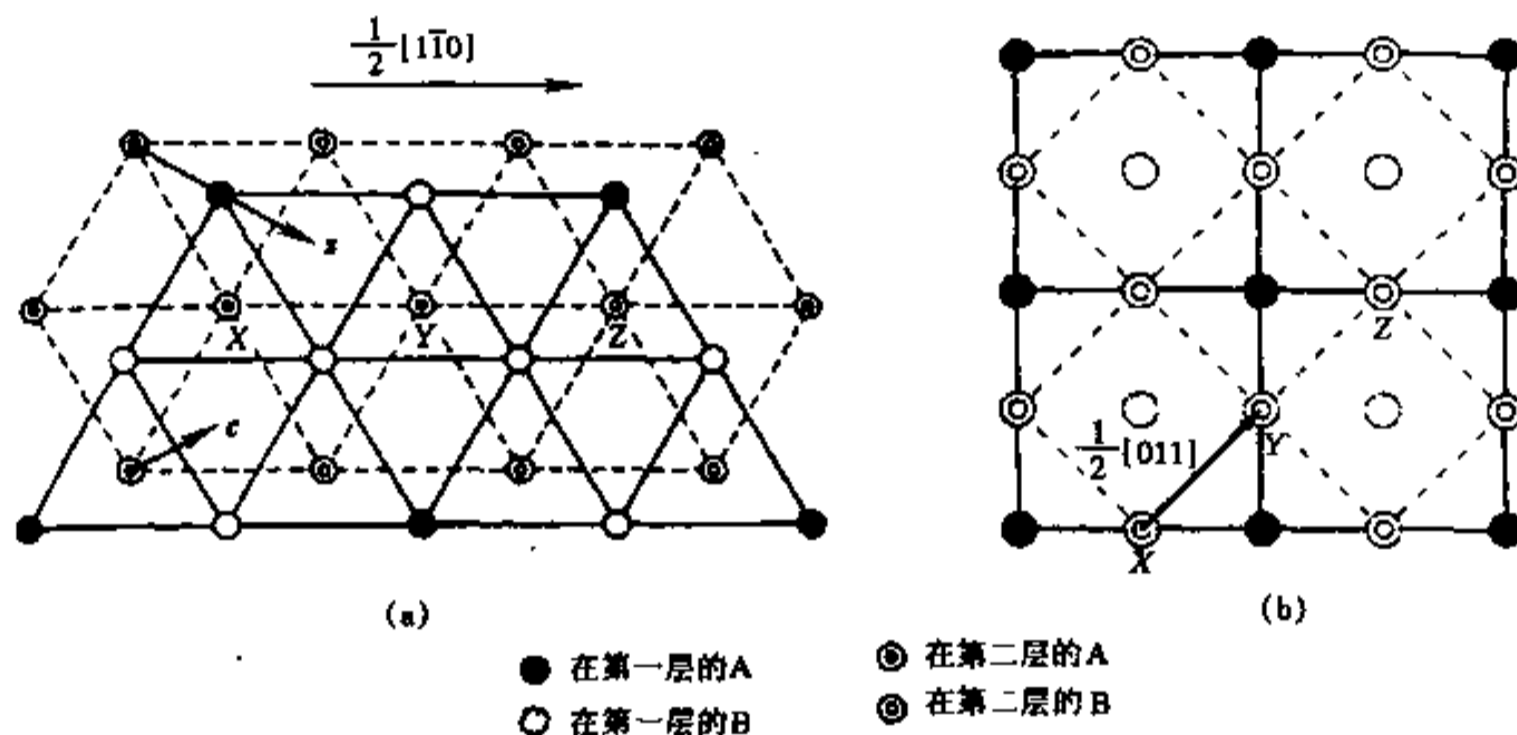


图 6-62 B_3A 超点阵中相邻两原子层的排列
(a) $\{111\}$ 面, (b) $\{100\}$ 面

位错相当 $\langle 112 \rangle/6$ 位错, 即如图 6-62(a) 中的 c 矢量。超部分位错扩展后, 在 2 个位错之间形成一种复合堆垛层错 (Complex Stacking Fault, CSF), 整体结构的示意图表示于图 6-62(b) 中。如果在 $\{111\}$ 面上相对滑移 $\langle 112 \rangle/3$ 矢量, 即图 6-62(a) 中的 s 矢量, 滑动后产生一种超点阵内禀堆垛层错 (Superlattice Intrinsic Stacking Fault, SISF)。对于某些合金, 这种层错也可能是稳定的。这样, 在 LI_2 超点阵中的 $\{111\}$ 面上的 $\langle 110 \rangle$ 超位错就有四种基本形式: 第一种是单个的超位错; 第二种是 2 个超部分位错并夹着一层稳定的 APB, 如图 6-63(a) 所示; 第三种是每个超部分位错分解为 $\langle 112 \rangle/6$ Shockley 位错, 它们夹着一层稳定的 CSF, 如图 6-63(b) 所示; 第四种是 2 个 $\langle 112 \rangle/3$ 超位错并夹着一层稳定的 SISF, 如图 6-63(c) 所示。可以想象在图 6-63 中的在 $\{111\}$ 面上的三种位错的 Peierls 力都较低, 而 $\langle 110 \rangle$ 超位错的实际结构取决于 APB 的能量和稳定性。

在 $\{100\}$ 面上的超位错扩展后, 其 $\langle 110 \rangle/2$ 超部分位错的核心可能在 $\{111\}$ 面扩展, 它们的可能形式示意地表示于图 6-64 中, 图中只给出 (010) 面上的一个 $[\bar{1}01]/2$ 超部分位错, 相应的另一个超部分位错在图中没有画出。在 (a) 和 (b) 图中, CSF 是稳定的, $[\bar{1}01]/2$ 超位错在 $\{111\}$ 面或 $(1\bar{1}1)$ 上扩展分解成 2 个 Shockley 位错。整个位错扩展的宽度 r 以及 2 个

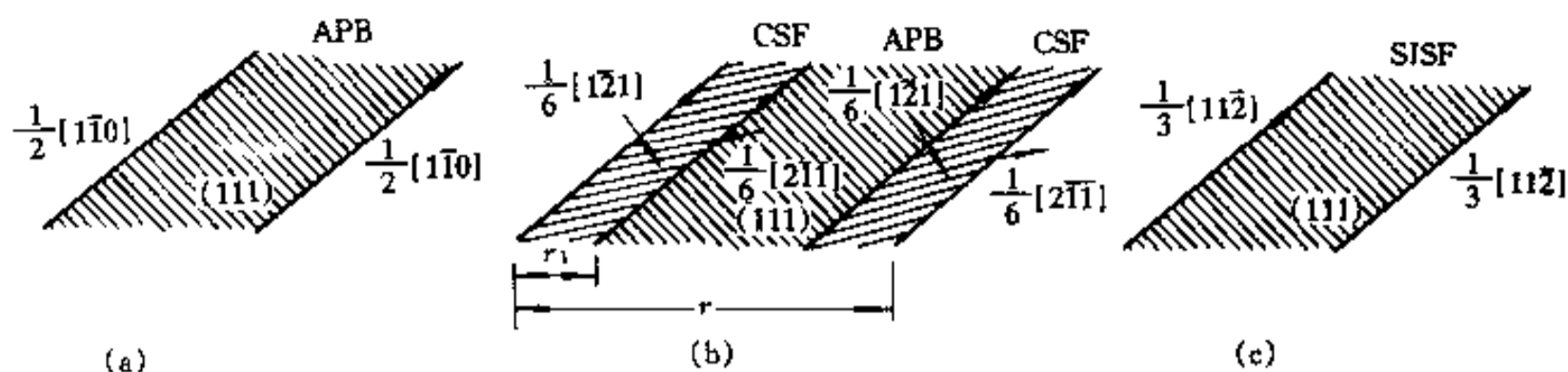


图 6-63 在 LI_2 超点阵 $\{111\}$ 面的 $\langle 110 \rangle$ 位错的 3 种形式

Shockley 位错间的宽度 r_1 取决于 APB 和 CSF 能以及位错类型。图(c)表示 CSF 不稳定的情况,超位错核心在 $\{111\}$ 和 $\{1\bar{1}1\}$ 面上扩展。这些扩展状态使得位错难以运动,这个位错只有在高应力下当核心发生束集才能在 $\{010\}$ 面上滑动,或者在 APB 拖曳下在 $\{010\}/\{111\}$ 或 $\{010\}/\{1\bar{1}1\}$ 面上交替运动来滑动。

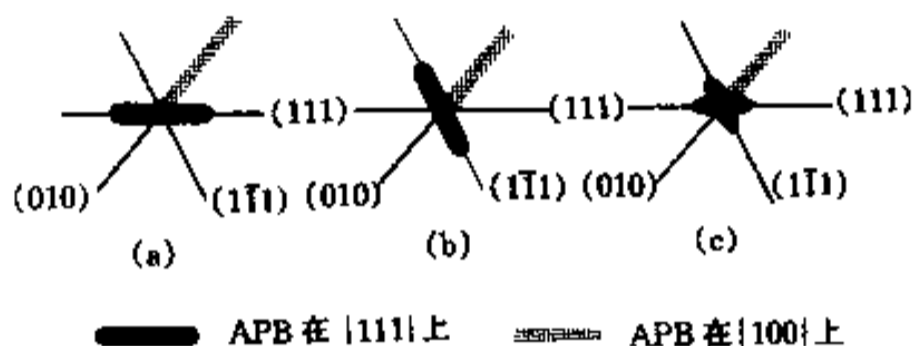


图 6-64 在 LI_2 超点阵 $\{010\}$ 面的 $\langle 110 \rangle/2$ 超部分位错核的扩展情况

因为在 $\{100\}$ 面的 APB 两侧最近邻原子排列没有变化,只是次近邻排列发生变化,所以可以料想 $\{100\}$ 面的 APB 能比在 $\{111\}$ 面的低。尽管如此,实验发现, Cu_3Au 和 Ni_3Mn 等一些合金中的超位错主要在 $\{111\}$ 面扩展,在低温至中温条件下以 $\{111\}/\langle 110 \rangle$ 滑移为主。这是因为:①在无序合金中 $\langle 110 \rangle/2$ 位错在 $\{111\}$ 面上扩展,有序合金可能继承下来也在 $\{111\}$ 面上扩展,需要克服一定能垒才能交滑移到 $\{100\}$ 面,使得螺位错稳定地在 $\{111\}$ 面上;②在 $\{111\}$ 面上的超位错的总能量比在 $\{100\}$ 面上的低,这是因为前者分裂为弹性能较低的部分位错;③在 $\{100\}$ 面上的 Peierls 力比较高,这可从图 6-64 的超位错的扩展情况看出来。当温度升高时,在 $\{111\}$ 面上的超部分位错的热激活束集和交滑移到 $\{100\}$ 面上会产生不动位错,从而增加在 $\{111\}$ 面滑动的临界分切应力,这种因热激活交滑移到 $\{100\}$ 面而引起 $\{111\}$ 面滑移的限制称 Kear-Wilsdorf 阻塞。这是温度升高使形变阻力增加的原因。大多数 LI_2 合金都出现这种现象。当 $\{111\}$ 面没有稳定的 APB 时, $\langle 110 \rangle$ 位错是不动的(见图 6-64),仅在高应力和热激活帮助下才能引发运动,这时,形变阻力随温度升高而降低。

其它的有序合金,其位错核心结构对合金的性能亦起重要作用,在这里不详细讨论了。

6.9 位错和溶质原子的交互作用

位错与溶质间的交互作用有弹性的、静电的、化学的及有序分布的等几种。关于有序分布的情况在上一节已讨论过了,这一节只讨论其它的几种交互作用。同时,在讨论弹性交互作用时,只讨论一级效应。

6.9.1 位错和溶质原子的弹性交互作用

位错和溶质原子都会产生弹性应力场,它们同时存在时会产生交互作用,结果是降低(松弛)各自的应力场。松弛位错的正应力场产生科氏(Cottrell)气团,松弛位错的切应力场会产生斯诺克(Snoek)气团。

6.9.1.1 Cottrell 气团

如果只考虑一级效应,只有刃位错才有正应力场,所以只有刃位错才有 Cottrell 气团。若位错存在水静压力 p ,溶质原子引起的体积变化为 ΔV ,则位错和溶质原子的交互作用能 $U = p\Delta V$ 。设固溶体中溶剂的原子半径为 R ,溶质的原子半径为 R' ,尺寸错配 $\epsilon = (R' - R)/R$ 。一个溶质原子引起的体积变化为 $\Delta V = 4\pi R^3\epsilon$ 。极坐标表示的刃位错应力场的水静压力 p 为

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \frac{Gb \sin\theta}{3\pi r} \quad (6-66)$$

刃位错和溶质原子间的交互作用能为

$$U = p\Delta V = \frac{4}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) Gb\epsilon R^3 \frac{\sin\theta}{r} = A \frac{\sin\theta}{r} \quad (6-67)$$

式中 $A = \frac{4(1+\nu)}{3(1-\nu)} Gb\epsilon R^3$

因为式(6-66)的应力场不适用于位错中心部分, r 取值的下限约为 b ,但这时所得的近似值已比较差了。从上式看出,当溶质原子比溶剂大(即 ϵ 为正值)时,在刃位错下半部($\pi < \theta < 2\pi$)时 U 是负的,即溶质原子被吸引到刃位错下侧;相反,若溶质原子比溶剂原子小时,则被吸引到上侧。溶质原子在位错周围汇集,称 Cottrell 气团。在位错附近溶质原子的浓度分布遵从 Boltzmann 分布

$$c(r, \theta) = c_0 \exp\left(-\frac{U(r, \theta)}{kT} \right) = c_0 \exp\left(-\frac{A \sin\theta}{rkT} \right) \quad (6-68)$$

式中 c_0 是平均浓度。若位错带有 Cottrell 气团,当位错滑移时,会改变气团相对于位错的平衡位置,从而提高了体系的弹性应变能,所以气团对位错滑移有一拖曳的阻力,对位错起钉扎作用。如果位错运动非常缓慢,气团能扩散跟上,这时气团对位错运动的阻力是很小的;如果位错运动很快,气团无法跟上位错,即位错摆脱气团,这时气团对位错运动的阻力也是很小的;只有在位错中等速度运动时,位错才强迫拖着气团一起运动,此时气团对位错运动的阻力最大。

6.9.1.2 Snoek 气团

当溶质原子引起的畸变是非球形对称时,切应力和它会有交互作用。体心立方结构间隙固溶体的溶质原子处在八面体间隙,溶质原子引起的畸变是四方性的,碳在 α -Fe中的固溶体就是一个例子。在 α -Fe中,碳随机分布在 $\left[\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right]$, $\left[0 \ \frac{1}{2} \ 0\right]$ 及 $\left[0 \ 0 \ \frac{1}{2}\right]$ 三种等效位置,这三种位置的最大畸变轴分别是 x 、 y 和 z 轴。这三种位置的溶质原子和位错的交互作用能不同,并随与位错的相对位置而改变。在位错(螺位错)切应力作用下,位错附近的溶质原子都会跳到交互作用能最低的位置上去,使得溶质原子呈有序分布,这就是 Snoek 效应。位错周围溶质原子有序分布称 Snoek 气团。和 Cottrell 气团不同,形成 Snoek 气团只需跳动 $a\sqrt{2}/2$ 距离而不需要长程扩散,所以在很短时间内就可完成。同样,Snoek 气团对位错滑

移运动有钉扎作用,它的作用和 Cottrell 气团同等强烈。不过,在高温时,由于原子有序跳动太快,Snoek 气团的作用就不明显了。

6.9.2 位错与溶质原子的静电交互作用

根据电子理论,电子从压缩区向伸张区流动,因而在刃位错滑移面两侧出现电偶极现象。一个和溶剂原子价数不同的溶质原子溶入,相当于有一定数量的点电荷加入,因而产生静电交互作用。静电交互作用一般只是弹性交互作用的 $1/3 \sim 1/7$ 倍。

6.9.3 位错与溶质原子的化学交互作用

面心立方结构的层错相当于有一薄层六方结构,在平衡状态下,溶质原子在层错和基体两部分的平衡浓度不同,溶质原子的不均匀分布阻碍位错运动。溶质原子的这种分布称铃木(Suzuki)气团。这种交互作用不是弹性而是化学性的。

如果假设溶质 B 在溶剂 A 的面心立方结构和六方结构中构成理想溶液,则按热力学可算出在层错中的溶质原子浓度 c_1

$$c_1 = \frac{c_0 \exp(H/kT)}{1 - c_0 + c_0 \exp(H/kT)} \quad (6-69)$$

式中 c_0 是平均浓度; $H = \Omega(\gamma_A - \gamma_B)/h$; γ_A 和 γ_B 分别是纯 A 和纯 B 的层错能; Ω 是原子体积; h 是层错厚度(约 $2 \sim 3$ 个原子厚)。当把具有铃木气团的扩展位错(图 6-65(a))拉出脱离气团,即扩展位错中的层错的溶质浓度恢复 c_0 ,同时在原来层错区的地方留下一个成分为 c_1 的面心立方结构区(图 6-65(b)),这时引起的吉布斯自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \frac{h}{\Omega} d_0 [(G^f - G^b)_{c_0} - (G^f - G^b)_{c_1}] \quad (6-70)$$

式中 G^f 和 G^b 分别是面心立方结构和六方结构每原子的吉布斯自由能;下标 c_0 和 c_1 表示成分为 c_0 和 c_1 ; d_0 是扩散位错的平衡宽度。这一能量变化必须由外力做功来补偿。若使位错滑移的外切应力为 τ ,单位长度位错受的滑移力为 τb ,扩展位错移动 d_0 (扩展位错宽度)后就可以摆脱气团,故外力做功为 $\tau_b d_0$,这个功应和式(6-70)相等,则

$$\tau_b = \frac{h}{\Omega} [(G^f - G^b)_{c_0} - (G^f - G^b)_{c_1}] \quad (6-71)$$

按理想溶液计算 c_0 和 c_1 浓度下的自由能,代入上式,得

$$\tau = \frac{hHc_0(c_0 - 1)[1 - \exp(H/kT)]}{b\Omega(1 - c_0 + c_0 \exp(H/kT))} \quad (6-72)$$

这就是具有铃木气团时,扩展位错运动附加的切应力。一般来说,化学交互作用对强度的贡献比弹性交互作用小,但弹性交互作用随温度上升而减小,而铃木效应不大随温度变化,所以在高温时它显得比较重要。

参 考 书 目

- 1 哈宽富. 金属力学性质的微观理论(第1章,第2章). 北京:科学出版社,1983
- 2 Hirth J P. Dislocation. In: Cahn R W, Haasen P, eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Arm-

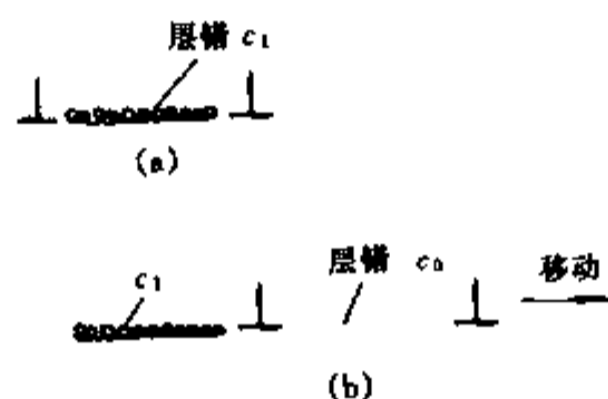


图 6-65 具有铃木气团的扩展位错从气团中拉出
(a)拉出前;(b)拉出后

sterdam; North-Holland Physics Publishing, 1983

- 3 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编. 材料科学与技术丛书(第 1 卷, 第 7 章). 王佩璇等译. 北京: 科学出版社, 1998

练 习 题

1. 说明面心立方结构的潜在滑移系有 12 个, 体心立方结构的潜在滑移系有 48 个。
2. 单晶体铜受拉伸形变, 拉伸轴是 $[001]$, 应力为 10^4Pa . 求作用在 (111) 面 $[\bar{1}01]$ 方向的分切应力。
3. 证明位错线不能终止在晶体内部。
4. 一个位错环能否各部分都是螺位错? 能否各部分都是刃位错? 为什么?
5. 单晶体受拉伸形变, 拉伸轴是 $[001]$, 求对 $b=a[\bar{1}01]/2$ 及 t 平行于 $[1\bar{2}1]$ 的位错滑移和攀移方向所受的力。已知 $a=0.36\text{nm}$ 。
6. 写出距位错中心为 R_1 范围内的位错弹性应变能。如果弹性应变能为 R_1 范围的一倍, 则所涉及的距位错中心距离 R_2 为多大?
7. 晶体滑移面上存在一个位错环, 外力场在其柏氏矢量方向的切应力为 $\tau=10^{-1}G$, 此位错环在晶体中能扩张的半径为多大? (用第 5 题的数据)
8. 面心立方晶体中, 把 2 个平行的同号螺位错从 100nm 推进到 8nm 做功多少? 已知 $a=0.3\text{nm}$, $G=7\times 10^{10}\text{Pa}$ 。
9. 晶体中, 在滑移面上有一对平行刃位错, 它们的间距该多大才不致在它们的交互作用下发生移动? 设位错的滑移阻力(切应力)为 $9.8\times 10^5\text{Pa}$, $\nu=0.3$, $G=5\times 10^{10}\text{Pa}$ 。(答案以 b 表示)
10. 若空位形成能为 73kJ/mol , 晶体从 1000K 淬火至室温(约 300K), b 约为 0.3nm , 问刃位错能否攀移?
11. 当位错的柏氏矢量平行 x 轴, 请证明不论位错线是什么方向, 外应力场的 σ_{xx} 分量都不会对位错产生作用力。
12. 当存在过饱和空位浓度时, 请说明任意取向的位错环都受一力偶作用, 这力偶使位错转动变成纯刃位错。
13. 若面心立方晶体(铜)中开动的滑移系为 $(111)[\bar{1}01]$
 - (a) 若滑移是由刃位错运动引起的, 给出位错线的方向。
 - (b) 若滑移是由螺位错引起的, 给出位错线的方向。
 - (c) 如第 5 题的外力作用下, 求刃位错及螺位错线受力的大小和方向。 $a=0.36\text{nm}$ 。
14. 设位错每隔 10^3b 长度有 1 个割阶, 外力场在滑移面滑移方向的分切应力为 $5\times 10^5\text{Pa}$, 求位错在室温(约 300K)下的滑移速度。 $b=0.3\text{nm}$, 自扩散系数 $D_s=0.009\exp(-1.9\text{eV}/kT)\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 。
15. 在同一滑移面上有 2 个互相平行的位错, b 大小相等, 夹角为 30° , 这 2 个位错在滑移面上的相互作用力为零时, 柏氏矢量和各自位错的夹角是多大?
16. 若 2 位错的相对位置如图 6-66 所示, 问外力场哪一个应力分量能使 2 位错在各自滑移面上滑移?

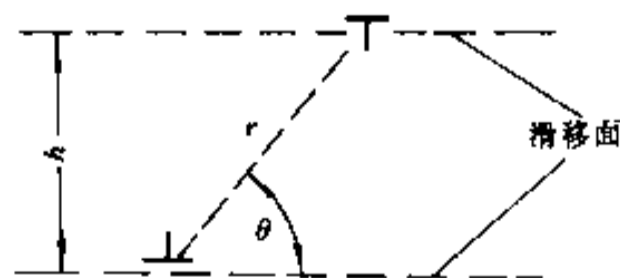


图 6-66

问要附加多大的切应力才能使 2 个位错相对滑过? $G=5 \times 10^{10} \text{Pa}$, 2 个滑移面相距 $h=20 \text{nm}$, $b=0.35 \text{nm}$, $\nu=0.3$ 。

17. 设使位错滑移需要克服的阻力(切应力)对铜为 $9.8 \times 10^5 \text{Pa}$, 对 $w(\text{Si})=3\%$ 的 Fe-Si 合金为 $1.5 \times 10^8 \text{Pa}$, 合金的切变模量 G 分别是 $4 \times 10^{10} \text{Pa}$ 以及 $3.8 \times 10^{11} \text{Pa}$ 。问在表面的低位错密度层有多厚? 点阵常数 $a_{\text{Cu}}=0.36 \text{nm}$, $a_{\text{Fe-Si}}=0.28 \text{nm}$ 。
18. 拉伸试验的应变速度一般是 $1 \sim 10^{-6} \text{s}^{-1}$, 设能动的位错密度为 10^8cm^{-2} , 计算位错的平均速度。 $b=0.3 \text{nm}$ 。
19. 以爆破成形加工工件, 应力波持续的时间约 10^{-6}s , 若工件变形量为 10% , 可动位错密度为 10^{10}cm^{-2} , 位错的平均速度多大? $b=0.3 \text{nm}$ 。
20. 简单立方晶体(100)面有 1 个 $b=[0\bar{1}0]$ 的刃位错。
 - (a) 在(001)面有 1 个 $b=[010]$ 的刃位错和它相截, 相截后 2 个位错产生弯结还是割阶?
 - (b) 在(001)面有 1 个 $b=[100]$ 的螺位错和它相截, 相截后 2 个位错产生弯结还是割阶?
21. 简单立方晶体(100)面有 1 个 $b=[001]$ 的螺位错。
 - (a) 在(001)面有 1 个 $b=[010]$ 的刃位错和它相截, 相截后 2 个位错产生弯结还是割阶?
 - (b) 在(001)面有 1 个 $b=[100]$ 的螺位错和它相截, 相截后 2 个位错产生弯结还是割阶?
22. 晶粒直径为 $50 \mu\text{m}$, 若在晶界萌生位错所需的应力约为 $G/10$, 晶粒中有位错源, 问要多大的外力才能使晶界萌生位错? 塞积群中位错很多时, 可以假设塞积群长度和位错源到领头位错的距离相同。 $b=0.3 \text{nm}$ 。
23. 设三维位错密度 $\rho=10^6 \sim 10^7 \text{cm}/\text{cm}^3$, 粗略假设位错源开动是塑性变形的开始, 估算 Pb、Cu、Al 和 Ni 开始塑性变形的应力。已知它们的切变模量分别是 Al: $2.6 \times 10^{10} \text{Pa}$; Cu: $4 \times 10^{10} \text{Pa}$; Pb: $0.5 \times 10^{10} \text{Pa}$; Ni: $7.9 \times 10^{10} \text{Pa}$ 。点阵常数分别是 Al: 0.40nm ; Cu: 0.36nm ; Pb: 0.49nm ; Ni: 0.35nm 。
24. 图 6-67 表示在同一直线上有柏氏矢量相同的 2 个同号刃位错 AB 和 CD, 距离为 x , 它们作 F-R 源开动。
 - (a) 画出这 2 个 F-R 源增殖时的逐步过程, 二者发生交互作用时, 会发生什么情况?
 - (b) 若 2 个位错是异号位错时, 情况又会怎样?

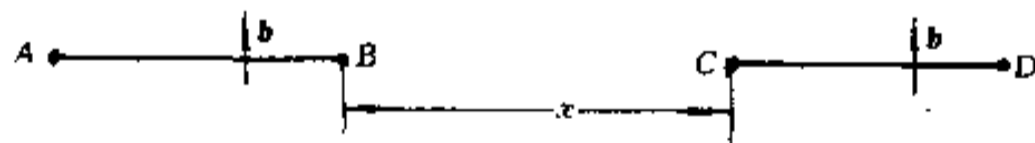


图 6-67

25. 在 fcc 结构中, 下面的 2 个位错反应 $\frac{a}{2}[\bar{1}10] + \frac{a}{2}[101]$ 及 $\frac{a}{2}[\bar{1}10] + \frac{a}{2}[110]$, 哪一个能进行? 对于后一个反应, 2 个位错和 $[1\bar{2}1]$ 平行, 假设位错心部能量为位错弹性应变能的 $1/10$, $\nu=1/3$; 这时又会怎样?
26. 证明面心立方结构中, 如果 $a[100]$ 位错是纯螺位错, 下式的反应是可行的: $\frac{a}{2}[110] + \frac{a}{2}[1\bar{1}0] \rightarrow [100]$ 。如果是纯刃位错则是不可行的。若 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 位错滑移运动, 上式反应在哪些面上进行?

27. 写出位错反应 $\frac{a}{2}[01\bar{1}] + \frac{a}{2}[2\bar{1}1]$ 的反应结果, 这个反应能否进行? 形成的位错能不能滑动? 为什么?
28. 有一反应 $\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}1]$ 。设 2 个 Shockley 部分位错的间距为 d 。
- (a) 若 $\frac{a}{2}[10\bar{1}]$ 是纯刃位错, 计算 2 个 Shockley 部分位错间的作用力; 若 $\frac{a}{2}$ 是螺位错, 作用力又是多少?
- (b) 设层错能 $\gamma = 10^{-2} \text{ J/cm}^2$, $G = 7 \times 10^{10} \text{ Pa}$, 点阵常数为 0.3 nm , $\nu = 1/3$ 。求上述两部分位错的扩展宽度。
- (c) 问把这扩展位错从平衡距离拉到 2 nm , 要做功多少?
29. 以螺位错为例, 计算 Al、Ni 和 Cu 的扩展位错的平衡宽度。切变模量见第 23 题, 层错能数据见 6.8.1 节。
30. 图 6-68 中 A 是面心立方结构中的扩展位错, B 是封闭的位错环, 它的柏氏矢量和 A 左边的部分位错的相同。A 和 B 向左移动时, 不改变其形状和尺寸, 问位错扫过后滑移面两侧原子的移动方式是否相同?

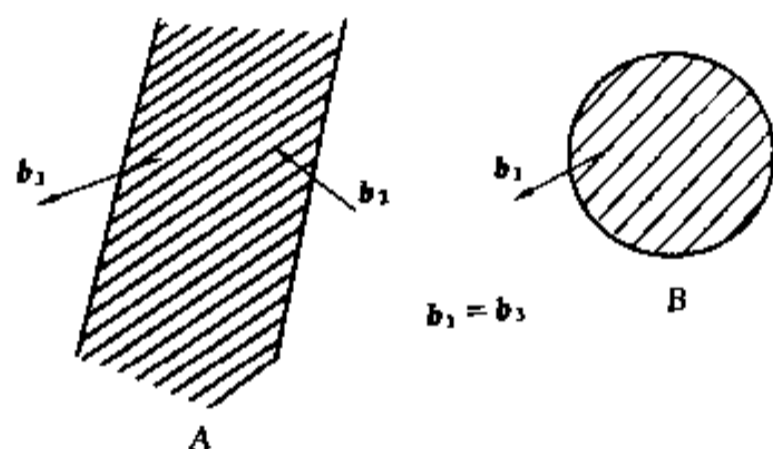


图 6-68

31. AB 是 B_2 型有序结构

- (a) 画出垂直于 (101) 并包含 $[\bar{1}11]$ 方向的面的原子排列。
- (b) 利用上图画出一个纯刃位错, 它的滑移面为 (101) , $b = \frac{a}{2}[\bar{1}11]$ 。
- (c) 位错移动后是如何破坏有序排列的?
- (d) 若此时有序合金中有一对平行的同号位错, 它们一起移动会有什么效果? 试推测这对位错是否稳定。

7 晶态固体的表面和界面 (Surfaces and Interfaces in Crystalline Solids)

晶态固体的表面与界面是构成晶态固体组织的重要组成部分。相对于理想完整晶体来说,表面和界面是晶体缺陷,它们是二维(严格说不完全是二维)的结构缺陷。表面和界面的结构不同于晶体内部的结构,因而具有很多重要的不同于晶体内部的性质,这些性质不仅在晶体的一系列物理化学过程中起重要作用,而且对固态晶体的整体性能也具有很重要的影响。例如晶体生长、外延生长、摩擦、润滑、磨蚀、分凝、断裂、表面钝化、催化吸附、扩散以及各种表面的热粘附、光吸收和反射、热电子和光电子的吸收和反射等都和表面微观结构有直接的关系。晶体中的界面迁动、异类原子在晶界的偏聚、界面的扩散率、材料的力学和物理性能等也都和界面结构有直接的关系。正因为如此,对表面和界面结构的研究是现代材料学科中一个活跃的课题,特别是近 20 年来表面科学已成为一门新兴的综合性学科。由于表面和界面结构的复杂性,还有相当多的问题没有完全搞清楚,限于课程的性质,本章只着重介绍表面和界面结构的基本概念,同时也相应介绍它们的一些性质。有关表面和界面的更多问题,会在其它课程中遇到。更详尽的内容,可以参阅有关专著。

7.1 晶体表面

随着技术科学的发展,越来越多的技术领域和表面科学密切相关。因而研究和了解表面的微观结构,机械、物理和化学性质,表面与外界系统交互作用的规律,对发展和推动这些科学技术领域以及开发和利用新型材料是必须的。

7.1.1 静态表面原子状态和表面结构

晶态固体的表面区不仅包括固体表面最外几层原子面,而且还应计入表面附近的真空区。如果表面有吸附层,还应计入这部分空间体积。一般情况下,表面区域大致包括以表面原子终结平面为基准,分别向体内和真空方向延伸 $1 \sim 1.5\text{nm}$ 的范围。从晶体学角度看,所谓表面是指晶体内的三维周期性结构开始破坏一直到真空之间的整个过渡区域,一般它的厚度还只有几个原子层。

所谓“静态”是指表面原子静止地处在平衡位置。静态结构只是真实结构的一种近似描述,但是这种近似描述有助于了解表面原子排列的特征。

7.1.1.1 清洁表面区电子密度分布的变化

由于在垂直表面方向上晶体内部周期性遭到破坏,因而在表面附近的电子波函数发生变化,形成新的电子态。这种电子态波函数的变化又必然影响表面原子排列。新的原子排列又影响电子波函数,这种相互影响最后建立起 1 个与晶体内部不同的自洽势,在表面形成一个势垒。由于微观的隧道效应,必然使一些具有较大动能的电子可以穿透势垒,在表面形成

一层稀薄的电子云,而体内邻近表面处的电子云密度有所降低,于是在表面形成1个偶电层。图7-1是描述金属晶体表面偶电层的示意图。图中六边形是每个原子的元胞,大黑点表示原子中心位置,小黑点的密度表示电子云的密度。图7-1(a)是无表面影响的电子云均匀分布的情况,图7-1(b)是表面电子逸出在表面形成电子云的情况,图7-1(c)是最终形成表面偶电层的情况。对于金属材料,电子向真空深入的距离大约为0.1nm,电子密度的分布是随其离开原子实平面深入真空中的距离以指数形式迅速衰减,其特征厚度约为晶体体内的点阵常数。对于半导体和绝缘体,用共价键和离子键来描述电子波函数比用电子云来描述更合适,此时,由于表面层共价键或离子键在表面法线方向发生极化而产生偶电层。这里不详细讨论。

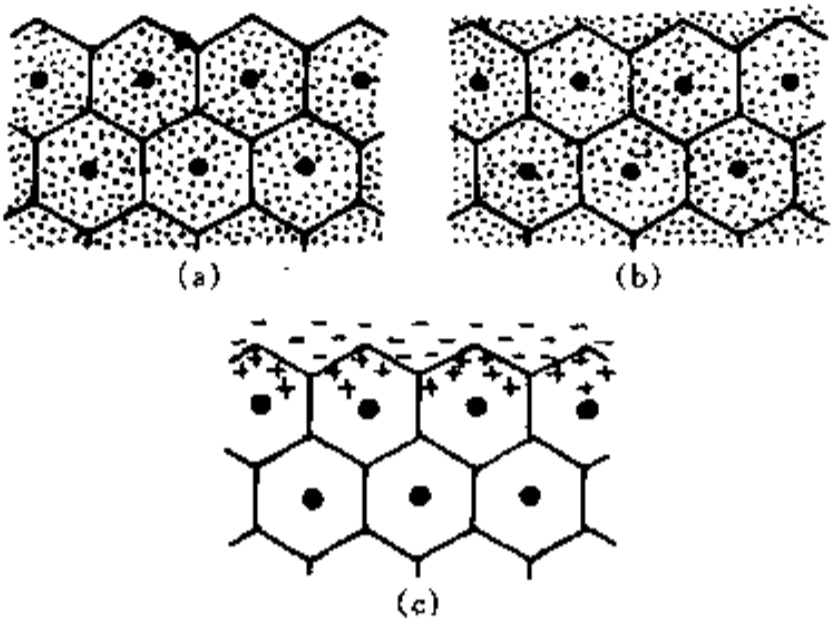


图7-1 表面偶电层的示意图

7.1.1.2 表面弛豫和再构(Relaxation and Restruction)

除了上面讨论的清洁表面电子向表面法线方向的弛豫外,表面原子也会发生向表面法线方向的弛豫。表面原子的弛豫可以是向外膨胀或向内收缩,这由于表面原子在真空一侧丧失了近邻原子面出现“悬挂键”,表面及表面附近的原子达到新的平衡位置。图7-2是表面原子弛豫的简单示意图。图7-2(a)是理想的解离表面,所谓理想的解离表面是指它的原子排列和电子密度分布与分割形成表面前的一样。图7-2(b)是表面一层原子向外弛豫(也可以向内)的情况,即它与第二层原子面间距大于(也可以小于)晶体内相应的晶面间距,这种弛豫可以在表面延续几层原子(图7-2(c)),但是,各层偏离晶体内相应的晶面间距,从最外层向内各层依次减小。一般来说,弛豫过程保留了平行表面的原子排列的二维对称性

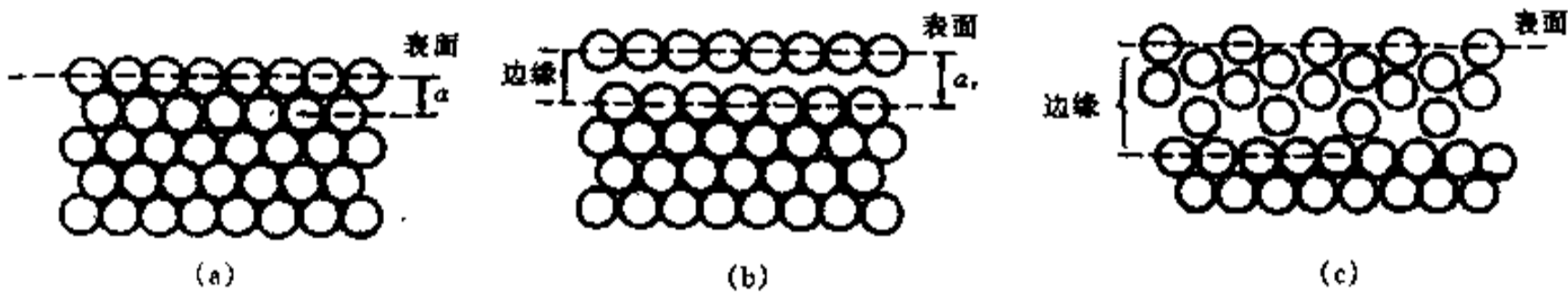


图7-2 固体表面原子位置的重新排列

(a)理想解离表面;(b)表面向外弛豫;(c)外层4个原子层的再构(假象模型)

下面再看半导体锗、硅等金刚石结构晶体清洁表面的情况。图7-3(a)是锗的{111}面的原子排列图,图中大圆圈表示最外层原子,小圆圈表示次外层原子。由于最外层原子有1个

键(或1个价电子)伸向真空方向,没有配对(有1个“悬挂键”),电子要和第二层原子中的电子配对,使有些最外层原子(图7-3(a)中箭头向下的原子,占外层原子数目的3/4)被拉向第二层原子。因为这些原子向下移动,必然挤压第二层中的一些原子发生横向移动(图7-3(a)中带箭头的小圆圈表示的原子,箭头方向表示横向移动的方向)。这些原子横向的移动又会排斥另一些最外层原子(图7-3(a)中箭头向上的双圆圈表示的原子,占外层原子数目的1/4)向真空方向移动。表面原子的弛豫运动使理想解离表面产生形变。图7-3(b)画出了图7-3(a)的AB剖面的弛豫情况。从图中可以看到,原来表面的那一层原子弛豫变成了2层原子,上子层比理想解离面高0.17nm,下子层低0.13nm。这样,锗的{111}表面是个隆起高度达0.3nm的高低不平的表面。

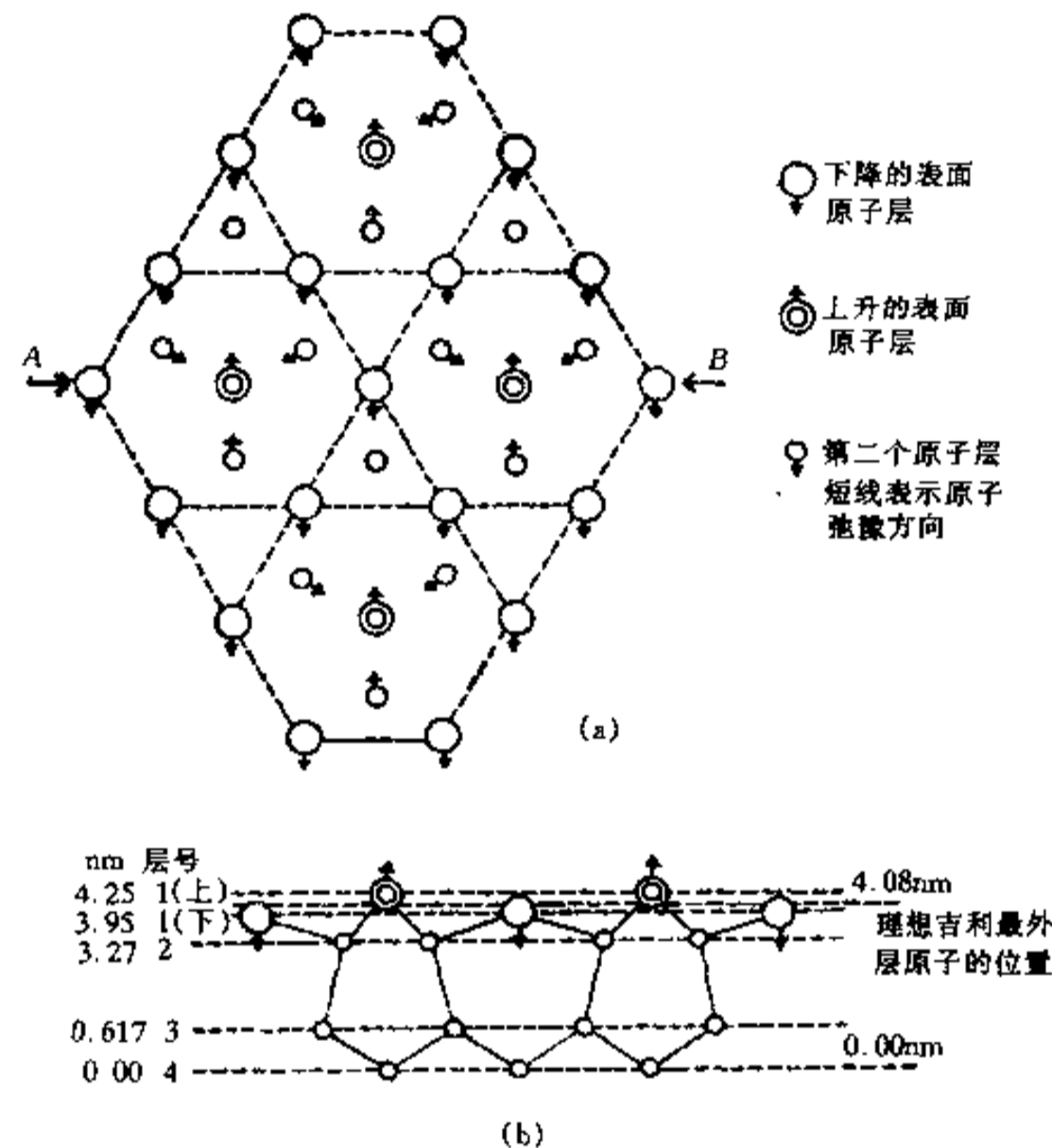


图7-3 金刚石结构的锗的{111}清洁表面弛豫状况
(a)俯视图;(b)AB剖面图

很多人用低能电子衍射(Low-Energy Electron Diffraction, LEED)研究清洁晶体表面的原子弛豫和再构,这些研究主要是针对面心结构金属表面,特别是铝和镍这2种金属的{001}、{110}和{111}表面的。研究表明,Al、Ni、Cu和Au等的{001}表面基本没有表面法向弛豫,它的排列和清洁的理想解离表面状况大体一样,表面{001}面间距与晶内的面间距相差不超过2.5%~5%。面心立方结构金属的{110}表面有大于5%表面法向收缩。面心立方结构金属的{111}表面的实验数据不大一致,例如有人认为Ni的{111}表面层约有等于或少于2%的收缩,有人认为Al的{111}表面可能有反常的约2%的扩张弛豫。对于体心立方结构,例如Na、V、Fe、W、Mo等晶体,它们中大多数的{100}、{110}和{111}表面没有明显的表面法向弛豫,而Mo的{100}表面却发生了很大的表面法向弛豫,收缩约11%~12%。

对于由多种原子组成的晶体,因为每种原子收缩和扩张的情况不一样,使表面层原子的弛豫会比上面讨论的复杂。

晶体(例如上面讨论的硅等半导体晶体)的表面区域除了在表面法线方向发生变化外,平行表面方向上也发生变化。这种变化打乱了原来的理想解离表面上原子的排列,在按照表面各原子受力的状态,进行再次排列而构成新的二维点阵结构。这种新的结构比晶体内部的复杂,表面区域中不同于晶体内部的结构称为晶体的再构表面点阵结构,而具有原来理想解理表面的二维点阵结构的表面称为衬底表面,把经过再构具有再构点阵结构的表面称为再构表面。虽然表面的法向弛豫可以发生在几个原子层中,但再构现象最明显的是在最外层中。除了少数金属(如金、铂等)外,大多数面心立方和体心立方结构的金属的理想解离 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 清洁表面都没有明显的再构现象。半导体锗和硅等金刚石结构的晶体的表面都会产生明显的再构。另外,同一种材料的同一种晶面的表面,根据它所经历的过程不同(经不同温度退火),表面弛豫的方式和弛豫的距离是不同的。如果发生再构表面,它们的再构结构也会不同。关于晶体表面再构的研究尚不充分,对一些晶体表面产生再构点阵的机制也有不同见解,这里不作讨论。

除了因表面原子在表面法线方向弛豫而引起表面再构外,如果表面受其它原子的作用,甚至其它原子(这些原子可以来自外部,也可以来自内部)进入到表面中,也会引起表面的再构,再构后的这种表面称为覆盖表面。在大多数面心立方和体心立方结构的金属中 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 的覆盖表面的结构都比较简单,而少数金属(金和铂) $\{100\}$ 覆盖表面的结构比较复杂,半导体锗、硅等覆盖表面的结构更为复杂。化合物覆盖表面的结构比单质表面的复杂。

7.1.2 动态表面原子状态

上节讨论的静态表面原子状态,相当于热力学温度 0K 时的情况。从原子尺度上看,每个原子层都是 1 个理想的平面,在这个平面中原子是二维有序的周期排列,这样的表面称完整光滑突变表面。当温度不是 0K 时,由于原子的热运动,原来的光滑表面可能出现一些缺陷,表面形成低晶面指数的坪台(Terrace),坪台边缘是单原子(分子)的突壁(Ledge)、单原子(分子)尺度的扭折(Kink)。此外还有表面吸附的单原子和表面空位。图 7-4 是描述的单晶表面各种缺陷的 TLK 模型(参阅 5.3.1 节)。

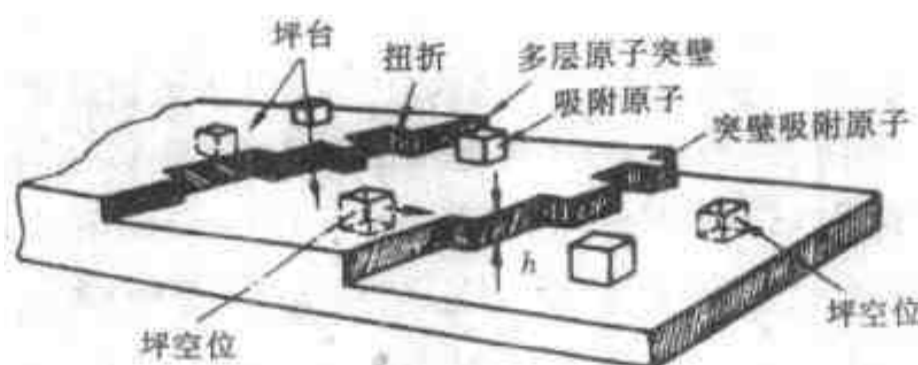


图 7-4 单晶表面的 TLK 模型

当温度超过 0K 时,表面层个别原子可能获得足够能量跃迁到表面层之上,同时在表面层留下 1 个空位。当 $kT/E_v < 0.6$ (k 是玻耳兹曼常数; T 是绝对温度; E_v 为形成 1 个空位的激活能)时,表面只形成少量的跃迁原子和空位;温度升高到 $kT/E_v \approx 0.6$ 时,跃迁的原子数目增加,分散在表面上的原子可能聚集结合在一起,形成一个个孤立的坪台,空位也结合成空位团,在表面形成空缺。这时,沿表面法线方向有 2 层是不完整的,这种表面结构称双层结

构或粗糙突变结构。当温度更高时,即 $kT/E_v > 0.6$ 时,坪台和空缺的面积不断加大,当达到一定程度时,不仅表面最外层的原子,就是次外层或更低层的原子层的原子也可能跃迁,在大坪台上形成新的小坪台,在大空缺中形成新的小空缺,这样的表面产生(称为)复层结构,又称粗糙渐变结构。图 7-5 是不同 kT/E_v 值时表面结构的示意图。

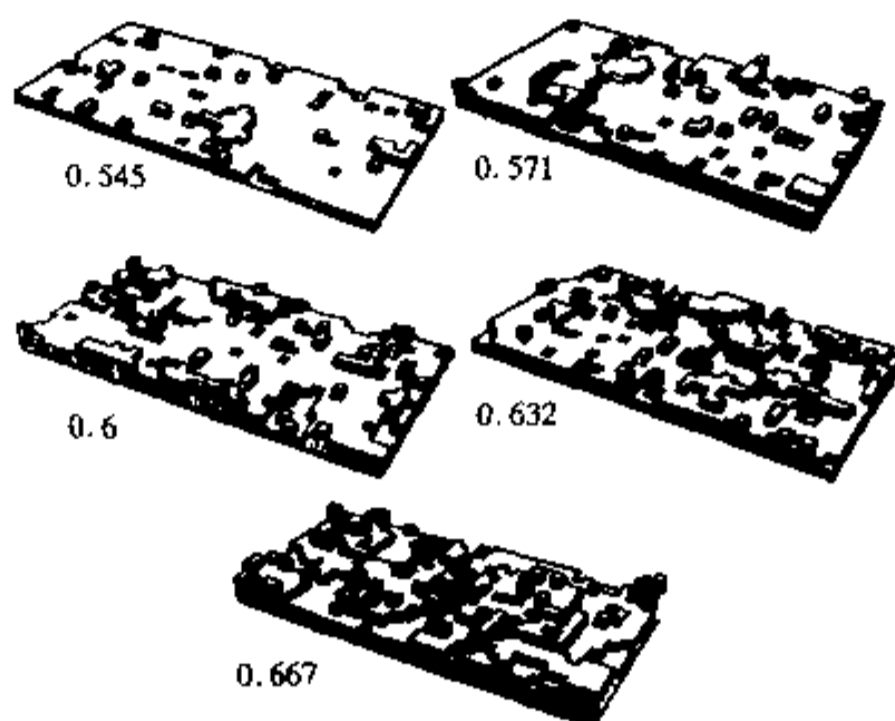


图 7-5 不同 kT/E_v 值时表面结构示意图

7.1.3 表面热力学参数和表面能

7.1.3.1 表面张力-表面能定义

表面张力最初是在研究液体表面时提出的。液体表面存在一种使表面缩小的张力,因而表面增大时,就需要有外力克服表面张力做功,它使表面能量增加。这种随着表面增加所增加的能量称表面形成能或表面内能(单位为 J)。显然表面内能是广延量,用起来很不方便,故常用形成单位面积表面所需做的功表征表面性质,称为表面张力(Surface Tension),也称表面能(Surface energy),用 γ_s 表示(单位 J/m^2 ,也可以是 N/m)。我们把液体的表面能和表面张力的概念借用到固体表面上来,这时固体表面能定义为:在保持系统的温度 T 、体积 V 、化学势 μ 不变的条件下,把处于与其蒸气平衡时的晶体可逆地解理所做的功,把这个功除以新生的 2 个表面面积就是这两个表面的表面能(表面张力) γ_s 。

7.1.3.2 表面相的热力学参数

我们把整个表面层(包括从晶体体内相到与晶体平衡的蒸气相的整个过渡区域)看作一个相。其实这样定义“表面相”是不严格的,因为根据相的定义:“相是系统中任一均匀的部分”,而表面层是非均匀的。如果把非均匀作均匀近似时,对于温度 T 、压强 p 等强度量不会有什么变化;而对另一些诸如摩尔内能 U_m 、摩尔熵 S_m 、摩尔吉布斯自由能 G_m 等广延量,必须要对表面层各处作加权平均。吉布斯巧妙地避开这一困难,他设想由晶体和其蒸气组成的两相系统,它们由一个数学界面(既无原子也无体积,称吉布斯等摩尔面)分开,并使这个面所通过的点都满足“近邻实体条件”,从表面相的状态参数与体内相的状态参数关系,获得表面相的状态参数。根据吉布斯处理的方法得恒温时表面能为

$$\gamma_s = \left(\frac{dG_s}{dA} \right) \quad (7-1)$$

式中 G_s 是表面相自由能。上式在恒温下积分,因为 $A=0$ 时 $G_s=0$,故

$$G_s = \gamma_s A \quad (7-2)$$

根据热力学参数间的关系及上式可得表面相熵 S_s 和表面张力间的关系

$$S_s = - \left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_A = -A \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_A \quad (7-3)$$

表面内能 U_s 为

$$U_s = G_s + TS_s = \gamma_s A - TA \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_A \quad (7-4)$$

其它的表面相的函数,也可由表面相的各种状态函数求出。例如表面相的摩尔定容热容 $(C_V)_s$

$$(C_V)_s = T \left(\frac{\partial S_s}{\partial T} \right)_V = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-A \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_A \right]_V = -TA \left(\frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial T^2} \right)_{V,A} \quad (7-5)$$

前面说过,吉布斯等摩尔面既没有原子也没有体积,但处理的结果却有内能、熵和自由能,这看起来是很奇怪的。如果我们记住热力学处理物质性质时,把物质看作是连续体,无需去研究其微观原子结构,把物质的性质用确定的连续函数来描述,这就不会奇怪了。但是,没有物质的数学面,却只有用原子构成的物理体才有的热容,这一矛盾是吉布斯纯热力学方法必然出现的。要避开这种矛盾,应从更接近表面实际情况的统计物理方法来考虑,更详细的情况,这里不作讨论了。

7.1.4 晶体外形——Wulff 定律

实验表明,晶体的表面张力 γ_s 依赖于表面的取向,即取决于表面的晶面类型 (hkl) ,为了表明表面张力 γ_s 对表面取向的强烈依赖关系,往往采用 1 个矢量来表示表面张力 γ_s ,这个矢量的方向和所描述的表面法向一致,这个矢量的长度(模)与所描述表面的表面张力大小成正比。这样,晶体各个晶面的表面能 $\gamma_{s(hkl)}$ 就可以用球坐标中的矢径表示出来。图 7-6 (a)给出简单立方系的 $[001]$ 晶带中一些晶面的表面张力矢径。把这些矢径都平移到 1 个公共原点上(图 7-6(b)),并把这组矢径的端部联结起来,可以得到 1 条曲线。按这样的方法对

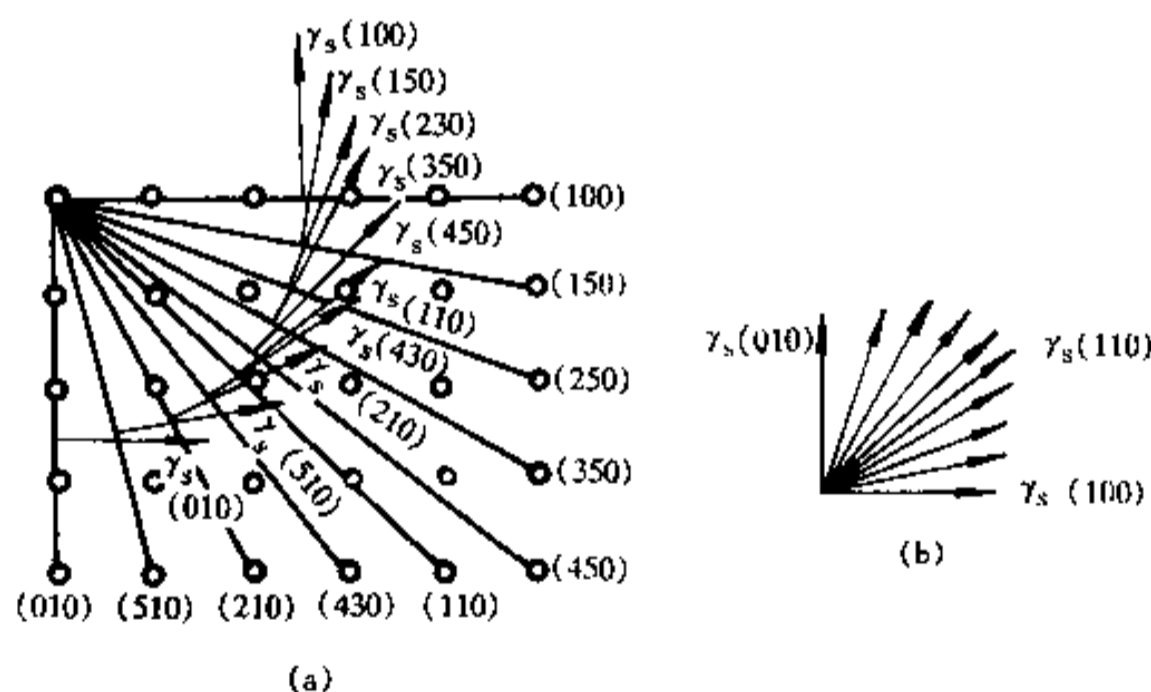


图 7-6 简单立方晶体中各晶面的表面张力矢径和矢径簇

其它的 (hkl) 表面作矢径,再把矢径端部联结起来,可以得到 1 个曲面,这个曲面称表面张力 γ_s 曲面(γ_s -plot)或 Wulff 曲面,往往用函数 $\gamma_{s(hkl)}$ 表示这个曲面。实验发现,晶体表面张力曲面不是球面,它具有该晶体点阵的对称性。吉布斯指出,对于没有体力作用的晶体,在体积保持恒定时,晶体的平衡形状是 $\gamma_{s(hkl)}$ 对整个晶体表面积分为最小的形状,即总表面能最小的

形状。Wulff 根据 γ_s 曲面用作图法得出了平衡条件下晶体外形。具体方法是：在 γ_s 曲面上每一点作垂直于从原点到此点的矢径的平面，所有这些平面的内包迹围成的形状就是平衡条件下晶体的外形，这也称为 Wulff 定律。例如图 7-7 的二维 γ_s 图，作出通过表面张力矢径 1、2、3、4……的尖端且与其垂直的平面 I、II、III、IV……。因为是二维图，这些面退化为一组线。从图可看出，这些平面包迹就是用粗线所画出来的折面（六边形），它就是平衡晶体外形的截面。其实，一般情况下，从上述方法得到的晶体外形就是由 γ_s 曲面中的鞍点或脐点（如图中的 m, n, o, p, \dots ）所对应的晶面组成的曲面。由于脐点对应的表面张力 γ_s 最小，所以也可以说，平衡条件下晶体的外形是由表面张力取最小值的面构成的，这和吉布斯提出的原理是相同的。

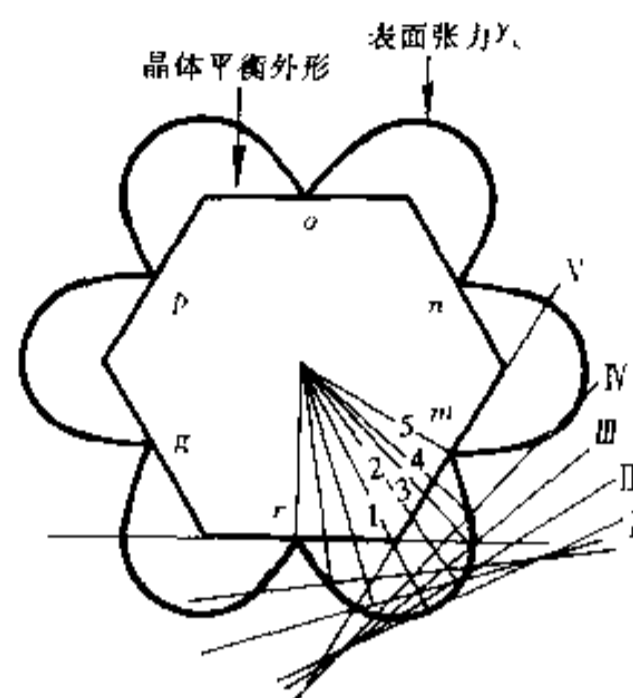


图 7-7 Wulff 定律的二维作图说明

如果原来的表面不是表面能极小的表面，这些表面是不稳定的，它将会发生小面化。小面化过程是不稳定表面上的一些原子离开其平衡位置，转移到其它位置上，与另外一些原子组成 1 个新的属于平衡形状取向的小平面。经过小面化过程，原来 1 个原子尺度平滑的不稳定表面变成由很多小平面对组成的有棱角的粗糙表面。这个过程最终是降低系统总的表面能的。图 7-8 是不稳定表面小面化的示意图。

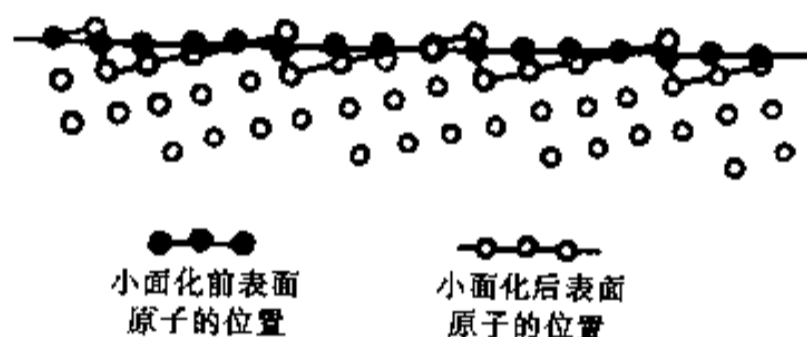


图 7-8 不稳定面的小面化

固态原子迁移率很低，所以，只有很细小的晶体才能达到平衡形状。但是，在宏观上平整的晶体表面，在微观上都是小面化的原子尺度的粗糙表面。

对一些面心立方金属（如 Cu, Ni 和 Pt）的研究表明，清洁的表面 γ_s 值随取向的变化约为 10%，但吸附了杂质原子后， γ_s 值随取向的变化

较大，从而促使表面的小面化。离子键晶体及结合键具有方向性的晶体 γ_s 值随取向变化的幅度比金属大。

7.1.5 极低温（0K）的表面张力计算

在 0K 度或极低温下，表面是（或近似是）理想的完整突变光滑平面，表面上的原子完全有序排列，这时物理表面在任何一点都与吉布斯等摩尔面相重合，故表面熵 S_s 为 0，表面张力 γ_s 就等于表面势能 E_s 。用考察原子间势能或键能的方法，可以计算出表面张力 γ_s 。

设 2 个原子间第 j 种键的键矢量为 q_j ，任一个 (hkl) 表面的外法线单位矢量为 n 。那么只有那些与 n 夹角小于 $\pi/2$ （即 $q_j \cdot n > 0$ ）的键矢量才会穿过 (hkl) 表面，当晶体以这个面分开时，它才对表面能有贡献。以 V_A 表示 1 个原子在晶体中所占的体积（即晶体体积除以晶体的原子数），穿过 (hkl) 表面的这个键矢量 q_j 的面密度为

$$\rho_{(q_j)} = \frac{q_j \cdot n}{V_A} \quad (7-6)$$

与这个键矢量 q_j 对应的键能若为 $\varphi_{(q_j)}$ ，则单位面积断开的键能就是 $\rho_{(q_j)}\varphi_{(q_j)}$ 。考虑到晶体有各种键，因而表面势能 E_s 应对 j 求和，即

$$E_s = \gamma_s = \frac{1}{2} \sum_j \rho_{(q_j)} \varphi_{(q_j)} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{n}}{V_A} \varphi_{(q_j)} \quad (7-7)$$

式中的 $1/2$ 因子是考虑 1 个断键分摊在形成的 2 个表面上, 求和是对 $\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{n} > 0$ 的 j 求和。

图 7-9 举出 1 个有四次旋转对称轴的二维点阵计算表面能的例子。图 7-9(a) 给出二维正方点阵(点阵常数为 a , 所以原子体积 $V_A = a^2$)以及最近邻的键矢量和次近邻的键矢量。由于点阵的对称性, 所以在极坐标中只考虑 $1/4$ 部分, 其它部分也就清楚了。

一个法线和 $[10]$ 方向夹角为 θ 的表面, 法线单位矢量为 $[\cos\theta, \sin\theta]$ 。由于点阵的对称性, 在极坐标中, 只讨论 θ 角从 0 到 $\pi/2$ 变化范围就够了。若仅考虑最近邻键, 只有 $\mathbf{q}_{[10]}$ ($= [10]a$) 和 $\mathbf{q}_{[01]}$ ($= [01]a$) 键穿过表面, 这两种键的性质是相同的, 它们分键能相等, 设为 φ_1 , 根据(7-7)式, 表面势能为

$$E_{s(\theta)} = \gamma_{s(\theta)} = \frac{\varphi_1}{2a^2} (\mathbf{q}_{[10]} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{q}_{[01]} \cdot \mathbf{n}) = \frac{\varphi_1}{2a} (\cos\theta + \sin\theta)$$

上式是 1 个过原点直径方向为 $[11]$ 直径长为 $\varphi_1/\sqrt{2}a$ 的圆。把对称的其它部分一起考虑, Wulff 曲面图如图 7-9(b) 所示。如果把次近邻的键矢量也考虑进去, 表面法线和 $[10]$ 方向夹角在 $\pi/4 \sim \pi/2$ 范围(不包括 $\pi/4$, 即图 7-9(c) 的 I 区域)内, 应考虑的键矢量有 $[10]a$ 、 $[11]a$ 、 $[01]a$ 和 $[\bar{1}1]a$, 设 $\langle 11 \rangle$ 类型键的键能为 φ_2 , 这样, 表面势能为

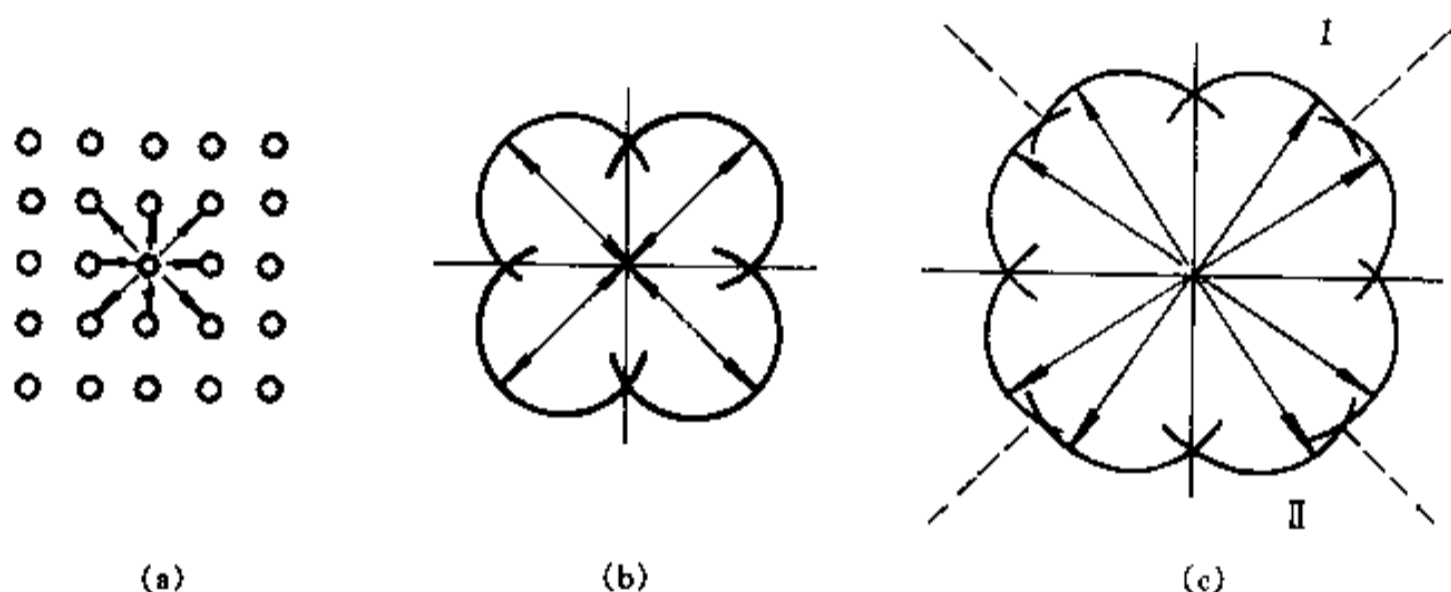


图 7-9 立方二维点阵

(a) 原子排列和所考虑的键矢量 \mathbf{q}_j ; (b) 和 (c) 分别考虑了最近邻和次近邻键的 γ_s 图的情况

$$\begin{aligned} E_s(\theta) = \gamma_s(\theta) &= \frac{a}{2a^2} \{ \varphi_1 [[10] + [01]] \cdot \mathbf{n} + \varphi_2 [[11] + [\bar{1}1]] \cdot \mathbf{n} \} \\ &= \frac{1}{2a} [\varphi_1 (\cos\theta + \sin\theta) + 2\varphi_2 \sin\theta] \end{aligned}$$

如果设 $\varphi_2 = \varphi_1/4$, 把对应的其它 7 个部分一起表示出来, 它的 γ_s 图如图 7-9(c) 所示。

用式(7-7)计算表面张力时, 利用了刚性点阵近似的假设。事实上由于表面弛豫的现象应该用有弛豫时的键矢量 \mathbf{q}' , 取代原来的键矢量, 同时不能用刚性模型计算势函数 φ , 应根据具体情况选取适当的模型来计算。

7.1.6 表面吸附及分凝

吸附(Adsorption)与分凝是材料表面的重要物理现象。表面吸附是指固(或液)相和气相的两相系统中, 分子或原子从气相到固(或液相)/气相界面上的堆积; 表面分凝是指从固(或液)相中溶质从凝聚相到固(或液)相/气相界面上的堆积。吸附和分凝使表面和交界面的

组分和结构发生变化,这些变化会引起材料实际表面的一系列物理、化学及力学性能发生变化。我们只讨论单相固体和蒸气交界面的平衡吸附和分凝的情况。

表面的不均匀性和体内的不均匀性是有区别的。前者是由于交界面的特殊性质引起的,后者是由材料的体内性质所引起的。材料体内,可以用相图来描述相之间的平衡关系的。如果形成了与蒸气相平衡的相,称作凝聚;如果形成了与固溶体相平衡的相,称为沉积。凝聚物或沉积物本身可能是化合物或溶体,它可能出现在表面上。相反,在晶体和蒸气之间的过渡区,原子的结合与体内相不同,它也可能出现平衡结构和组分,但不能用体内的相来描述,而需要引入吸附和分凝来描述过渡区中组分和结构的不均匀性,这一不均匀性是由界面效应所引起的。

表面吸附可分为物理吸附和化学吸附两种。物理吸附是反应分子靠范德瓦尔斯力吸附在固/气交界面上。每一个原子或分子在某种程度上都是可极化的,当它接近表面时,表面原子和吸附原子相互极化,使系统能量降低。相互极化导致小的偶极子吸引,而形成范德瓦尔斯力。由于范德瓦尔斯力的作用较弱,所以被物理吸附的分子在结构上变化不大,和在气态中的分子状态差不多。由于物理吸附热较低,所以在低温时表面以物理吸附为主。化学吸附类似化学反应,吸附剂和吸附物的原子和分子间发生电子转移,改变了吸附分子的结构。和物理吸附不同,化学吸附时吸附剂与吸附物分子或原子之间的作用力主要是静电库仑力。在化学吸附中,如果吸附剂和吸附物之间发生了完全的电子转移,使吸附剂和吸附物的原子或分子变成离子,两者之间结合是纯离子键,这就称为离子吸附。如果在化学吸附中,吸附剂和吸附物之间的电子转移不完全,两者之一或双方都提供电子作为共有化电子,形成局部价键(共价、离子或配位键),同时,两者之间的共有化电子不是等同的,这称为化学键吸附。化学吸附的结合力主要是共有化电子与离子实之间的库仑力。在实际的化学吸附中,除了上述两种情况外,也会有两者兼有的情况。

由于物理吸附和化学吸附的物理化学过程不同,它们之间有不同之点:①吸附热不同。吸附本身是一个放热过程,吸附热是负值。化学吸附中,吸附热与化学反应热同数量级,一般为几十 kJ/mol,而物理吸附最多不超过几个 kJ/mol。显然化学吸附的脱附温度比同种固体物理吸附的高。②吸附和脱附的速率不同。物理吸附过程一般不需要热激活,而大多数化学吸附类似化学反应,是一个热激活过程,需要一定的激活能,所以化学吸附的吸附及脱附的速率比物理吸附的慢。③吸附的选择性不同。化学吸附因化学本性的原因具有很高的选择性,即一种固体表面只能吸附某些气体而不吸附另一些气体。例如氢会被钨和镍化学吸附却不能为铝化学吸附。而物理吸附则无选择性,任何气体在任何固体表面在气体沸点附近都可以进行物理吸附。④吸附层的厚度不同。化学吸附总是限于单原子层,或单分子层,而物理吸附在低压下是单层,在高压下会变成多层。⑤吸附态的光谱不同。物理吸附只能使原来吸附分子的特征吸收峰发生一些位移,或使吸收峰的强度有所改变,而化学吸附会在紫外、红外或可见光谱区产生新的吸收峰。

物理吸附和化学吸附之间也有一定的联系。有些化学吸附可以直接在吸附剂和吸附物之间进行,但相当多的化学吸附必须先经过物理吸附之后再进行化学吸附的。物理吸附和化学吸附可以在一定条件下转化。例如,氢分子在铜表面上的物理吸附,经活化而进一步与铜催化表面接近可以转化为解理面氢化学吸附。另外,在某些情况下,在物理吸附之后,吸附物和吸附剂之间相互作用力会起到拉长某些化学键的作用,甚至使分子的化学性质改变,使得

难以区别它是物理吸附还是化学吸附。

吸附的平衡吸附量是由吸附剂和吸附物本身的性质决定的,外部条件(如温度、压力)也有一定的影响。按热力学知道,对于表面相有

$$dE_s = TdS_s + \sum_i \mu_i dx_i^s + \gamma_s dA$$

式中 μ_i 和 x_i 分别是表面第 i 种物质的化学势和摩尔分数。体系处于平衡态时,任意小的变化,表面性质可从 E_s 方程求出:

$$dE_s = d(TS_s) + d\sum_i \mu_i^s x_i^s + d(\gamma_s A)$$

把上两式相减得吉布斯吸附方程

$$d\gamma_s = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (7-8)$$

式中 γ_s 和 S_s 分别是单位表面的表面能和表面熵; Γ_i 是单位表面吸附第 i 种物质的量。当温度不变时,式(7-8)变为

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j (j \neq i)} \quad (7-9)$$

如果与表面平衡的蒸气是理想气体,因为有 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ 的关系。其中 p_i 是组元 i 的分压; μ_i^0 是在 10^5Pa (1atm) 下纯蒸气 i 的化学势。这样(7-9)式变为

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial \ln p_i} \right)_{T, p_j (j \neq i)} \quad (7-10)$$

7.2 晶粒界(Grain Boundary)

晶态材料大多数是多晶体,晶界对多晶体的物理化学性质有重要影响。普通多晶体材料的晶粒直径在 $15 \sim 24 \mu\text{m}$ 之间,超细晶粒材料的晶粒直径小于 $1 \mu\text{m}$,近来又发展所谓纳米级晶粒材料,晶粒直径约在纳米数量级。晶粒越细小,晶界在多晶体材料的物理化学性能上所起的作用越为重要。

晶界的性质取决于它的结构。晶界结构首先取决于它邻接的 2 个晶粒的相对取向,而 2 个晶粒间的相对取向往往可以用两晶粒通过某一轴 u 旋转一个(最小)角度 θ 来描述。但即使是相对取向相同,晶界在 2 个晶粒之间的位置不同,即晶界的空间取向不同,晶界的结构和性质也不会相同。所以,从几何的角度看,一个晶界必须由

- (1) 获得相对取向的旋转轴 u 的取向;
- (2) 最小旋转角度 θ 的值;
- (3) 晶界(假设是平面)在晶体中的位置。

来定义。相对于 1 个参考坐标系(可以选 1 个晶粒的晶体坐标)确定 1 个旋转轴 u 的取向应有 2 个变量,例如在球坐标下某一轴的辐角和极角,这就有 2 个自由度;旋转角度 θ 的大小又是 1 个自由度。因此,确定 2 个晶粒间的取向需要 3 个自由度。晶界的位置由晶界法线 n 取向确定,这也需要 2 个变量。所以,从几何上描述一个任意的晶界需要 5 个自由度。这 5 个自由度称宏观自由度(Macroscopic Degrees of Freedom)。除了 5 个宏观自由度之外,晶界结构还依赖 3 个微观自由度(Microscopic Degrees of Freedom)。这 3 个微观自由度是 2 个平行及 1 个垂直于晶界的刚性平移。另外,晶界结构也还依赖原子水平的局部位移。同时,

晶界结构还受内部的诸如原子键合、成分和结构缺陷等参数以及外部的诸如温度和压力等变量的影响。

一般人们按晶界的取向差把晶界分为小角度晶界(Low Angle Grain Boundaries, LAGB)和大角度晶界(High Angle Grain Boundaries, HAGB)。取向差小于 10° 的属于 LAGB, 取向差大于 15° 的属于 HAGB。取向差在 $10^\circ \sim 15^\circ$ 范围的晶界根据对它感兴趣的性质, 可以看成是小角度晶界或大角度晶界。

晶界结构的研究和探索经历了很长的过程。在 20 世纪初, 人们假设晶界是一层非晶薄膜, 后来由于从实验观察到晶界很多性质具有各向异性, 所以, 晶界的非晶薄膜假设很快被否定了。随后, 又发现晶界能、晶界对位错滑移的阻碍、沿晶界扩散、晶界迁移和晶界偏聚等现象和 2 个晶粒间的相对取向有密切关系, 特别是近来用高分辨率电镜(High Resolution Electron Microscopy, HREM)观察晶界(例如图 7-10), 发现它的结构并不是杂乱无章的, 而是具有一定的周期性, 并且, 晶界只涉及几个原子层的厚度。对于小角度晶界, 它是由排列的位错构成, 晶界结构和性质是取向差的函数。对于大角度界面, 一般来说, 它的性质和结构并不是取向差的函数, 但其中一些“特殊”大角

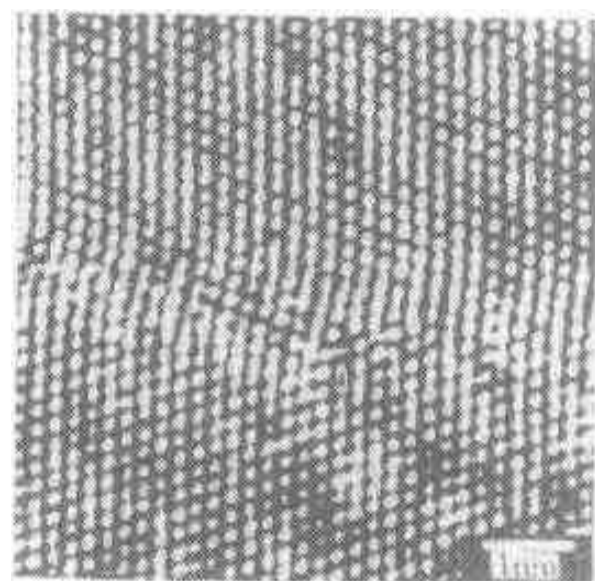


图 7-10 显示 Nb 晶界的 HREM 图像, 箭头处是晶界($\Sigma 5(210)[100]$), 它不是平直的, 有很多小台阶

度晶界, 却对应于取向差有特殊的结构和性质。过去描述大角度晶界的模型中, 和现代晶界结构模型在概念上相接近的是岛屿模型, 这个模型认为晶界由许多原子配置良好的岛屿(好区)及环绕它们的原子配置较为混乱的区域(坏区)组成。近代发展的重位点阵模型以及更一般化的 O 点阵模型, 可以定量地描述晶界的几何性质。但是这些晶界的几何结构模型并不能正确地推断晶界能量, 因而也无法对晶界原子结构作出的描述。虽然如此, 几何结构模型毕竟给出了晶界结构周期性的框架。这个框架可作为进一步研究或计算晶界原子排列结构的基础。利用计算机, 结合适当的原子间势能公式, 通过一定方法可以计算出最低能量的晶界原子结构。根据计算, 反过来可以对几何结构模型一些概念进行修正。晶界结构研究的最终的目的还是了解晶界对多晶体物理化学性能所起作用的机制, 从而控制和获得所希望的性能。

虽然对晶界结构和性质已作了大量的实验和理论工作, 但仍存在很多未了解的问题, 特别是已有的工作大多是针对静态晶界作出的, 如果是移动的晶界, 它的结构和性质就更不清楚, 更不用说要考虑移动晶界伴随的其它各种可能变化了。由于晶界的复杂性, 在这一章只介绍晶界结构和性能的一些最基本概念。

7.2.1 小角度晶界的位错模型

小角度晶界有两种简单的模型, 一种是倾转晶界(Tilt Boundary), 另一种为扭转晶界(Twist Boundary)。设 u 是获得两晶粒间取向的旋转轴单位矢量, n 是晶界面法线单位矢量。倾转晶界的条件是 $u \cdot n = 0$; 而扭转晶界的条件是 $u = n$, 晶界平面是 2 个晶粒的共同晶体学平面。

图 7-11 为简单立方晶体中的对称倾转晶界示意图。晶界两侧的相对取向是以 $[100]$ 轴

转动 θ 角产生的, 交界面是 1 个对称面, 并和 2 个晶粒平均的 (100) 面平行。2 个晶粒以这种方式接合起来必会在连接区域产生畸变, 为了松弛这些畸变, 在界面上出现一排刃位错, 从图 7-11 很易看出, 位错柏氏矢量 b , 位错间距 D 和旋转角 θ 间应有如下关系

$$\frac{b}{D} = 2 \tan \frac{\theta}{2} \approx \theta \quad (7-11)$$

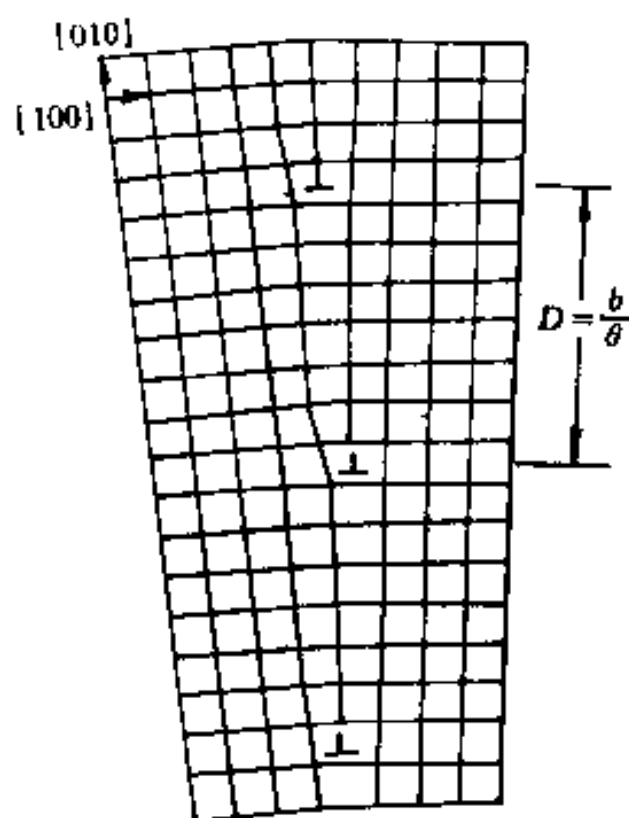


图 7-11 简单的对称倾转晶界

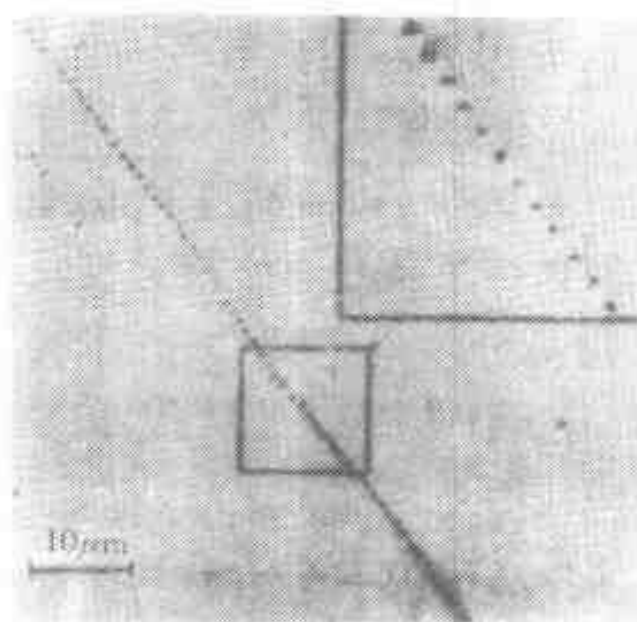


图 7-12 锗中的小角度晶界的侵蚀坑

实验可以直接验证式(7-11)。图 7-12 是沿 Ge 晶体的对称倾转晶界经腐蚀后所得结果, 其中每 1 个侵蚀坑对应 1 个位错露头, 测得位错间距为 $2.585 \mu\text{m}$ 。X 射线测得旋转角为 $38''$, 按式(7-11)计算位错间距为 $2.972 \mu\text{m}$, 它和实际还是吻合的。

如果晶界偏离对称面位置, 例如晶界处于它和平均的 $[100]$ 方向成 ϕ 角的位置, 这种晶界称非对称倾转晶界。如图 7-13 所示, 这时界面上要靠两组不同的刃位错共同松弛结合面的畸变。⊥ 类型的位错数目应是 $n_{\perp} = (\overline{EC} - \overline{AB})/b$, ⊥ 类型的位错数目则应是 $n_{\perp} = (\overline{CB} - \overline{EA})/b$ 。因为晶界面和平均的 $[100]$ 夹角为 ϕ , 所以晶界和右侧晶体的 $[100]$ 的夹角是 $\phi + \frac{1}{2}\theta$, 和左侧晶体的 $[100]$ 夹角为 $\phi - \frac{1}{2}\theta$ 。假设 $AC=1$, 则这两类位错的平均间距是

$$D_{\perp} = \frac{1}{n_{\perp}} = \frac{b}{\cos(\phi - \frac{\theta}{2}) - \cos(\phi + \frac{\theta}{2})} \approx \frac{b}{\theta \sin \phi}$$

$$D_{\parallel} = \frac{1}{n_{\parallel}} = \frac{b}{\sin(\phi + \frac{\theta}{2}) - \sin(\phi - \frac{\theta}{2})} \approx \frac{b}{\theta \cos \phi}$$

(7-12)

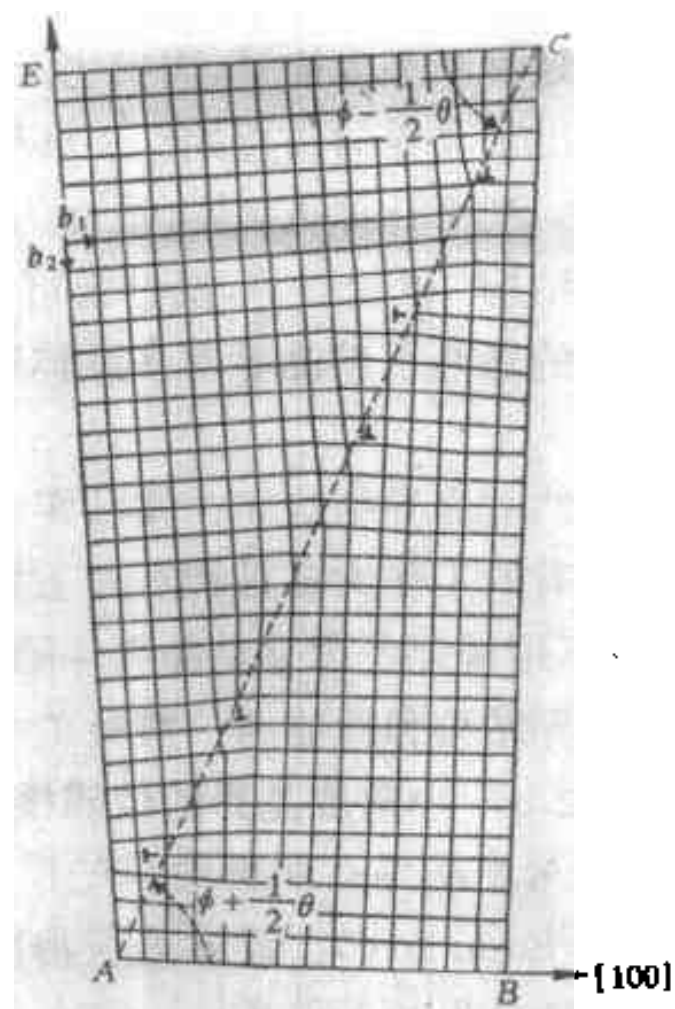


图 7-13 简单立方晶体中的不对称倾转晶界的位错模型

图 7-14 是简单立方晶体中以 $[001]$ 为旋转轴 u , 转动

θ , 晶界面是(001)的扭转界面示意图, 图中纸面是(001)面。这种晶界必需包含两组交叉的螺位错才可以松弛接合面的畸变。很容易证明, 两组螺位错各自的位错间距仍是 $D=b/\theta$ 。

一般的小角度界面大都不会是纯倾转或纯扭转晶界, 而是二者的混合。下面介绍描述界面位错分布的普遍公式 Frank-Billy 公式。图 7-15 (a) 中左边和右边分别是 2 个晶体点阵 L_1 和 L_2 , 设 L_1 和 L_2 的取向分别由参考点阵 L 以原点 O 经均匀线性变换 A_1 和 A_2 获得。 n 是界面的单位法向矢量。 $OP=P$ 是它们的界面上的一个矢量。现在讨论界面上 P 矢量所截的位错的柏氏矢量总和 B^L 。假设位错线正向指出纸面, 根据 FS/RH 规则, 在图 7-15(a) 中的以 P 点为起点作右旋通路 $PB_2A_1OA_2B_1P$; 然后在完整晶体 (如图 7-15 (b) 的 L) 中作同样的回路 $Q_2Y_1X_1OX_2Y_2Q_2$, 这个回路并不闭合, 由回路终点 Q_2 指向起点 Q_1 的矢量将是所求的 B^L 。因为

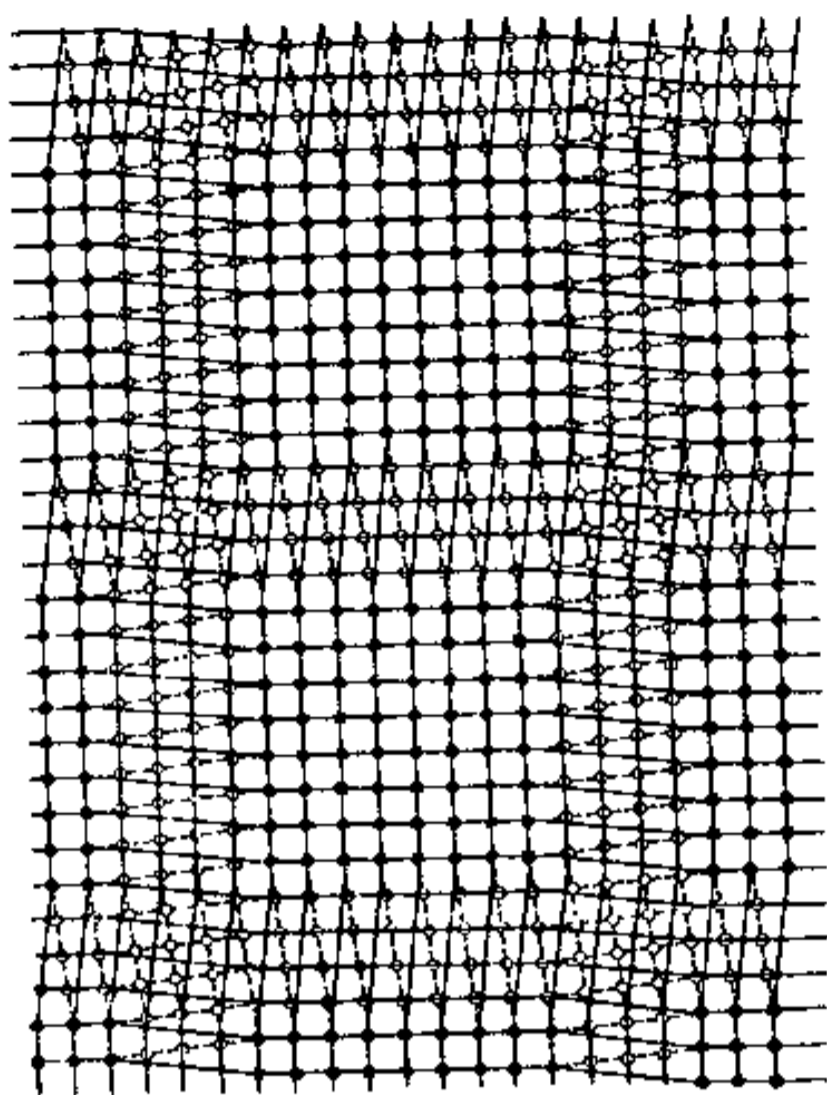


图 7-11 简单立方晶体中的扭转晶界示意图 (晶界面是(001))

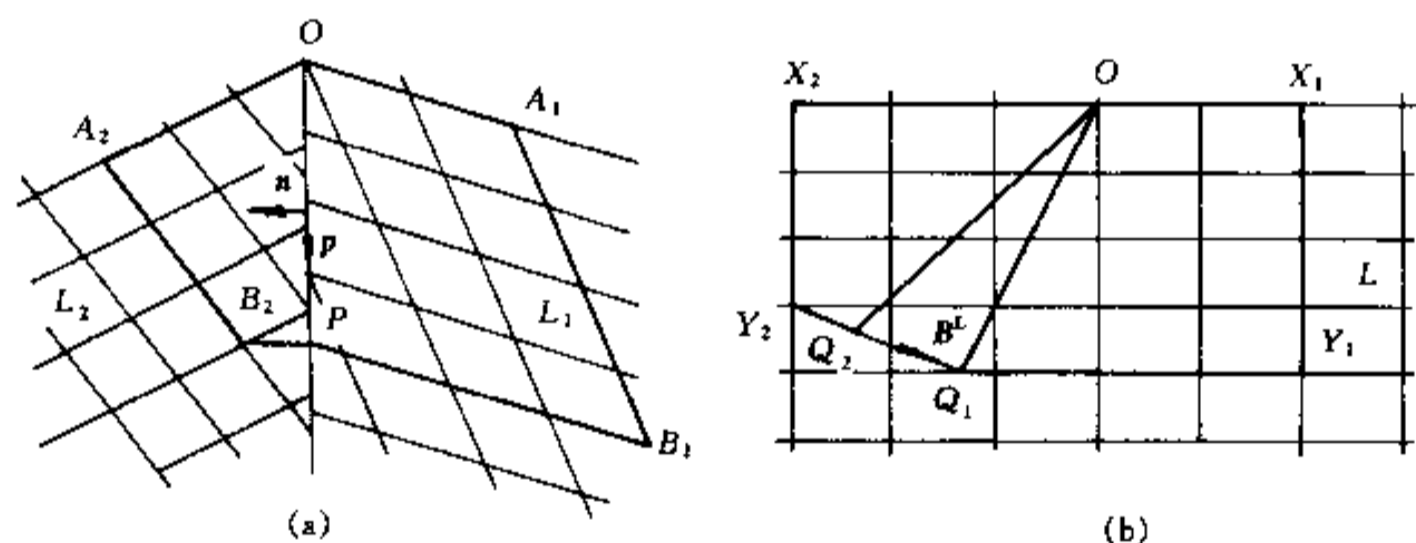


图 7-15 导出 Frank-Billy 公式的示意图

$$B^L = Q_2Q_1 = OQ_1 - OQ_2 \quad (7-13)$$

而

$$A_1 \cdot OQ_1 = P = A_2 \cdot OQ_2 \quad (7-14)$$

即

$$OQ_1 = A_1^{-1}P \quad OQ_2 = A_2^{-1}P$$

所以

$$B^L = Q_2Q_1 = (A_1^{-1} - A_2^{-1})P \quad (7-15)$$

如果以 L_2 作为参考条件, 则 A_2 变为单位矩阵 I , 以 A 表示 A_1 , 则上式可改写为

$$B^L = (A^{-1} - I)P \quad (7-16)$$

我们用这个式子时对图 7-13 所表示的非对称倾转晶界上位错分布作一验算。若以右侧晶体点阵为参考点阵, 以晶体坐标作坐标, 则

$$A = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

因为讨论小角度晶界, θ 很小, 可以作如下近似: $\cos \theta \approx 1$; $\sin \theta \approx \theta$, 则

$$(A^{-1} - I) = \begin{bmatrix} 0 & \theta & 0 \\ -\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

在晶界上取一单位长度的矢量 r , 这个矢量应表示为 $[\cos \phi \quad \sin \phi \quad 0]$, 结果 B^L 为

$$B^L = \begin{bmatrix} 0 & \theta & 0 \\ -\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta \sin \phi \\ -\theta \cos \phi \\ 0 \end{bmatrix}$$

即 B^L 在坐标 x, y, z 3 个方向上的分量 B_1^L, B_2^L 和 B_3^L 分别为 $\theta \sin \phi, -\theta \cos \phi$ 和 0。因为 r 截过的位错和图中的纸面垂直, 所以上类型位错的柏氏矢量总和等于 B_1^L , 而 \perp 型位错的柏氏矢量总和等于 B_2^L 。这和前面讨论是一致的。

最后必须指出的是, 从上面应用 Frank-Bilby 公式对位错界面的分析中, 只能知道位错的方向和位错的平均距离, 但并不能确切了解位错真实分布情况, 也不能给出任何关于位错核心处原子排列情况的信息, 这是晶界几何结构理论共同不足之处。

7.2.2 小角度界面的能量

晶界能是一个重要的物理量, 下面用一种简便的方法, 以对称倾转晶界为例, 计算小角度晶界的能量。因为小角度界面是由位错构成的, 所以晶界能量就是位错的能量。位错能量分为弹性应变能及位错中心能量两部分。对称倾转晶界由一组平行的间距 $D = b/\theta$ 的同号刃位错组成, 可以认为, 在离开位错的距离大于 D 处的弹性应力场基本抵消, 所以, 在晶界上单位长度的位错的能量可写为

$$W_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{b} + W_{c0} \quad (7-17)$$

式中 G 是切变模量; ν 是泊松比; W_{c0} 是位错中心的能量。利用式(7-11), 得单位面积的界面能 γ_b 为

$$\gamma_b = \frac{W_E}{D} = \frac{\theta}{b} W_E = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} W_{c0} = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (7-18)$$

其中 $E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$, $A = \frac{W_{c0}}{E_0 b}$ 。若单位长度位错核心能量近似为 $E_0 b$, 则 $A \approx 1$ 。如果对式(7-18)中的 E_0 和 A 作适当的修正, 这个式子可以适用于计算其它类型小角度界面能量。

从式(7-18)看出, 在开始时晶界能随 θ 角增大而增大。当 θ 很大时, 虽然晶界上位错数目很多, 但引起畸变区域变窄, 使界面能有降低的倾向, 所以会在某一 θ_m 值时获得最大值。当 θ 角比较大时, 因位错密度比较大, 位错心部能量的影响、位错弹性应力场的高次项的影响以及界面两侧的形变影响都不能忽略, 所以, 这一式子只适用于小角度 ($\leq 10^\circ$) 界面。由式(7-18)求出 θ_m 得

$$\theta_m = e^{(A-1)} \quad (7-19)$$

θ_m 的值大约在 $15^\circ \sim 25^\circ$ 之间。若 $E_0 \approx 1.2 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\max} \approx 0.6 \text{ J/m}^2$, θ_m 的典型值约 25° 。为了验证式(7-18)的关系是否正确, 先把它写成无量纲的形式

$$\frac{\gamma_b}{\gamma_{bm}} = \frac{\theta}{\theta_m} \left[1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right] \quad (7-20)$$

然后对各种金属求其 γ_b/γ_{bm} 与 θ/θ_m 两比值的关系, 看它们是否落在同一条曲线上。图 7-16

给出 4 种金属的实际数据以及式(7-18)的理论曲线,结果表明式(7-18)描述小角度晶界能是合适的。

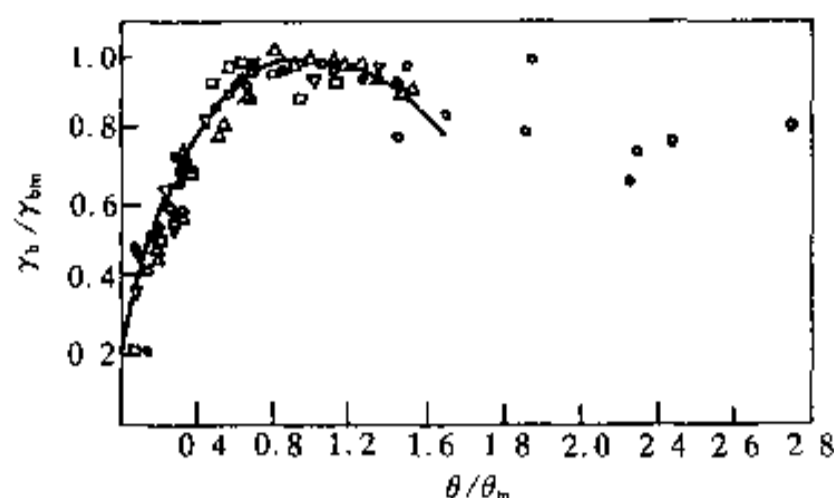


图 7-16 相对晶界能的实际数据及与其理论曲线的比较

7.2.3. 晶界结构的一般几何理论

前已述及过,任何 2 个晶粒间的界面都处在与两侧晶粒呈现或多或少的适配 (Matching) 位置。晶界结构的几何模型就是用数学方法描述 2 个周期点阵间的适配图样。上面所讨论的 Frank-Bilby 公式就是一个晶界结构的几何模型,但是这个模型只局限于小角度界面,我们进一步探求更一般化的几何模型。

假想 2 个不同取向的晶体互相穿插,我们把其中的原子看作是数学几何点,即把 2 个穿插的晶体看作是 2 个穿插的点阵。图 7-17(a) 是 2 个简单立方点阵的一种互相穿插的例子,其中的黑点和白点分别代表两种不同取向的点阵的阵点。具有这 2 个穿插点阵间的取向差的任何晶界可以按如下方式构成:(a) 在 2 个穿插点阵的空间中引入 1 个平面(例如图 7-17(a) 中的 GB 线),在面的一侧去掉一种阵点,在另一侧去掉另一种阵点,这个平面就是晶界。这种操作获得晶界结构的刚性点阵。当 2 个晶粒的取向差固定时,比较稳定的晶界是晶界两侧原子匹配较好的晶界,即晶界希望在穿插点阵间匹配最好(Best Fit)位置多的面通过。界面上匹配位置越多,界面能量越低。(b) 为了进一步降低能量,晶界刚性点阵中的阵点发生弛豫,到达能量低的位置,这样构成最终的晶界结构。如果和很早以前的岛屿模型相比,匹配好的位置就是好区,其它是坏区。根据这种设想,下面分别讨论穿插点阵的匹配好位置以及相应的晶界结构几何模型。

7.2.3.1 相符点阵(Coincidence Site Lattice, CSL)

相符点阵,也称为重合位置点阵或重位点阵。设想 2 个点阵(L_1 和 L_2)互相穿插,通常把 L_1 作为参考点阵,把获得两晶粒相对取向的所有转换(例如平移、旋转)都由 L_2 完成。当 2 个点阵的相对取向给定后, L_2 就可以由 L_1 绕公共轴 $[uvw]$ 旋转 θ 角度而获得。互相穿插的 L_1 和 L_2 点阵,如果有阵点重合,这些点必然构成周期性的相对于 L_1 和 L_2 的超点阵,这个超点阵就是 CSL。CSL 的阵点相对 L_1 和 L_2 是没有畸变的位置,也就是最佳匹配的位置。如图 7-17(a) 是简单立方晶体绕 $[001]$ 轴旋转 28.1° 后产生的 CSL。其中黑点是原来的点阵,白点是旋转后的点阵,用线连接起来的是 CSL,它是变换前后 2 个晶体点阵的超点阵。超点阵晶胞与实际点阵单胞体积之比记为 Σ (它只取奇数),它的倒数代表 2 个点阵的相符点的密度,即实际点阵中每 Σ 个阵点有 1 个阵点重合。例如图 7-17(a) 的 CSL 的 $\Sigma=17$,图中每 17 个白点(黑点)就有 1 个点与黑点(白点)重合。 Σ 值越低,2 个穿插点阵的相符的阵点的频率越高。对于极端情况,当 $\Sigma=\infty$ 时,表示 2 个穿插的点阵之间完全不相符;若 $\Sigma=1$,则 2 个点阵

的阵点全部相符,也即是2个点阵是同一点阵、不是任何取向关系的2个点阵穿插后都会出现 CSL 的,对于立方结构点阵,1个点阵 L_1 绕 $[u\ v\ w]$ 轴转动 θ 获得 L_2 ,2 个穿插点阵能形成某一 Σ 值的 CSL 要满足以下条件:

$$\begin{aligned}\Sigma &= X^2 + NY^2 \\ N &= u^2 + v^2 + w^2 \\ \theta &= \arctan(Y\sqrt{N}/X)\end{aligned}\tag{7-21}$$

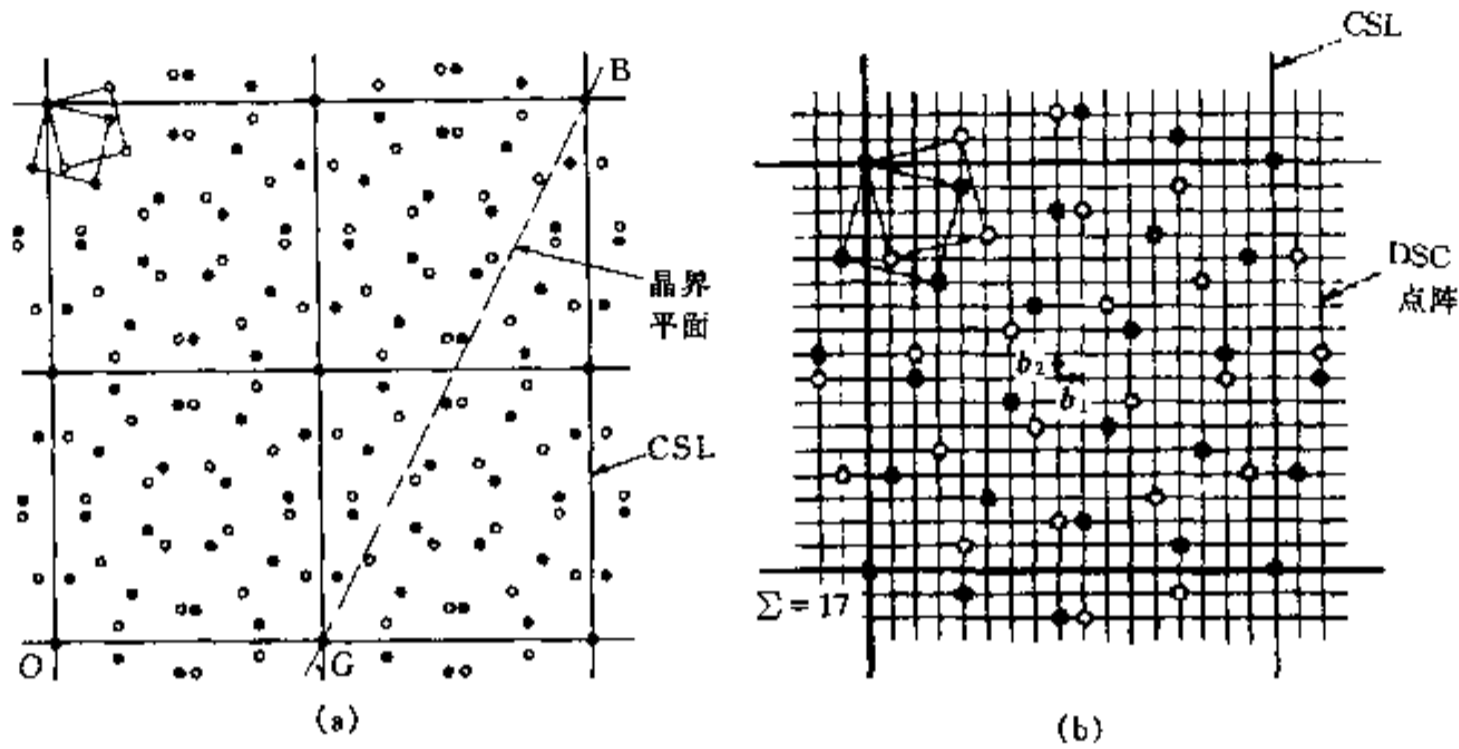


图 7-17 相符点阵

(a)立方点阵 $[001]/28.1^\circ$ 构成的 $\Sigma=17$ 的二维 CSL 点阵;
(b)在(a)基础上建立起来的 DSC 点阵,其基矢为 b_1 和 b_2

式中 $u、v、w$ 是旋转轴方向指数; X 和 Y 是两个没有公因子的整数; Σ 为最小奇数。例如图 7-17(a)中的 CSL 点阵,因为旋转轴是 $[001]$,所以 $N=1$,设 $X=4,Y=1$,得到 $\Sigma=17$,从而 $\theta=\arctan(1/4)=28.1^\circ$,这个相符点阵是 $[001]/28.1^\circ$ 。又例如,面心立方点阵,绕 $[111]$ 轴转动,此时 $N=3$,设 $X=2,Y=1$,得到 $\Sigma=7,\theta=\arctan(\sqrt{3}/2)=81.8^\circ$ 。因为 $[111]$ 是三次轴,若顺时针转动 81.8° ,它等效于逆时针转动 $120^\circ-81.8^\circ=38.2^\circ$,这个相符点阵是 $[111]/38.2^\circ$ 。又例如绕 $[111]$ 轴转动 60° ,得 $\Sigma=3$ 的相符点阵,2 个点阵的这种取向关系是孪晶取向关系(见 8.4 节)。表 7-1 列举了立方系统绕低指数轴旋转而获得的一些相符点阵的旋转角 θ 和 Σ 。

表 7-1 立方系统绕低指数轴转动的一些相符点阵的 θ 和 Σ

旋转轴	Σ	最小转角 θ°	旋转轴	Σ	最小转角 θ°
100	5	36.9	210	3	131.8
100	13	22.6	210	5	96.4
100	17	28.1	211	5	101.6
110	3	70.5	211	11	63
110	9	38.9	310	7	115.4
110	17	86.6	310	13	76.7
110	19	26.5	311	9	67.1
111	3	60	311	15	50.7
111	7	38.2	322	9	152.7
111	19	46.8	322	13	107.9

对于六方结构晶体,因为 c/a 一般是无理数,不可能有三维的 CSL,只有 $(c/a)^2$ 是有理数时才可能找到 CSL。因此,对一个真实的六方系点阵,只能将 c 轴稍作伸长或压缩以便使 $(c/a)^2$ 为有理数并最接近真实 $(c/a)^2$ 的点阵来定义 CSL。例如 Zn 的 $c/a=1.595$,要讨论 CSL 时,通常用 $(c/a)^2=5/2$ 即 $c/a=1.581$ 的点阵作近似描述。

如果两晶粒间的晶界通过两晶粒间 CSL 的密排或较密排面(图 7-17 中的 GB),则 2 晶粒在晶界处的原子有较好的匹配,晶界的核心能就较低,并且晶界长程应变场的作用范围和晶界结构的周期相近。这样,晶界的弹性应变能随 Σ 减小和随晶界周期缩短而降低。例如,面心立方点阵以 $\langle 100 \rangle$ 为轴转动 38° 的对称倾转晶界,晶界就是通过 CSL 点阵密排面的,如图 7-18(a)所示。图中黑点是 CSL,其中 AC 称为阶,AB 称为阶长,BC 为阶高,用阶长表示晶界结构为……333333……。实验观察和计算机模拟研究表明,许多穿过 CSL 密排面的晶界还会产生刚性松弛,即晶界两侧点阵相对位移到能量较低处,如图 7-18(b)所示。刚性位移后,晶界上的原子为了进一步降低能量还可能作少量局部位位置调整,这称之为原子松弛。经过刚性位移和原子松弛的晶界,严格意义上的相符点阵的关系就没有了,但由于这些松弛不包含转动,所以并不破坏晶界上的阶长和周期性,而可以进一步降低晶界能量。CSL 模型不能任意推广到与能量相关的晶界性能研究中去,尽管如此,CSL 模型对人们从几何上理解晶界结构的周期性是有意义的,同时它也是计算机模拟晶界原子排列结构初始状态的基础。

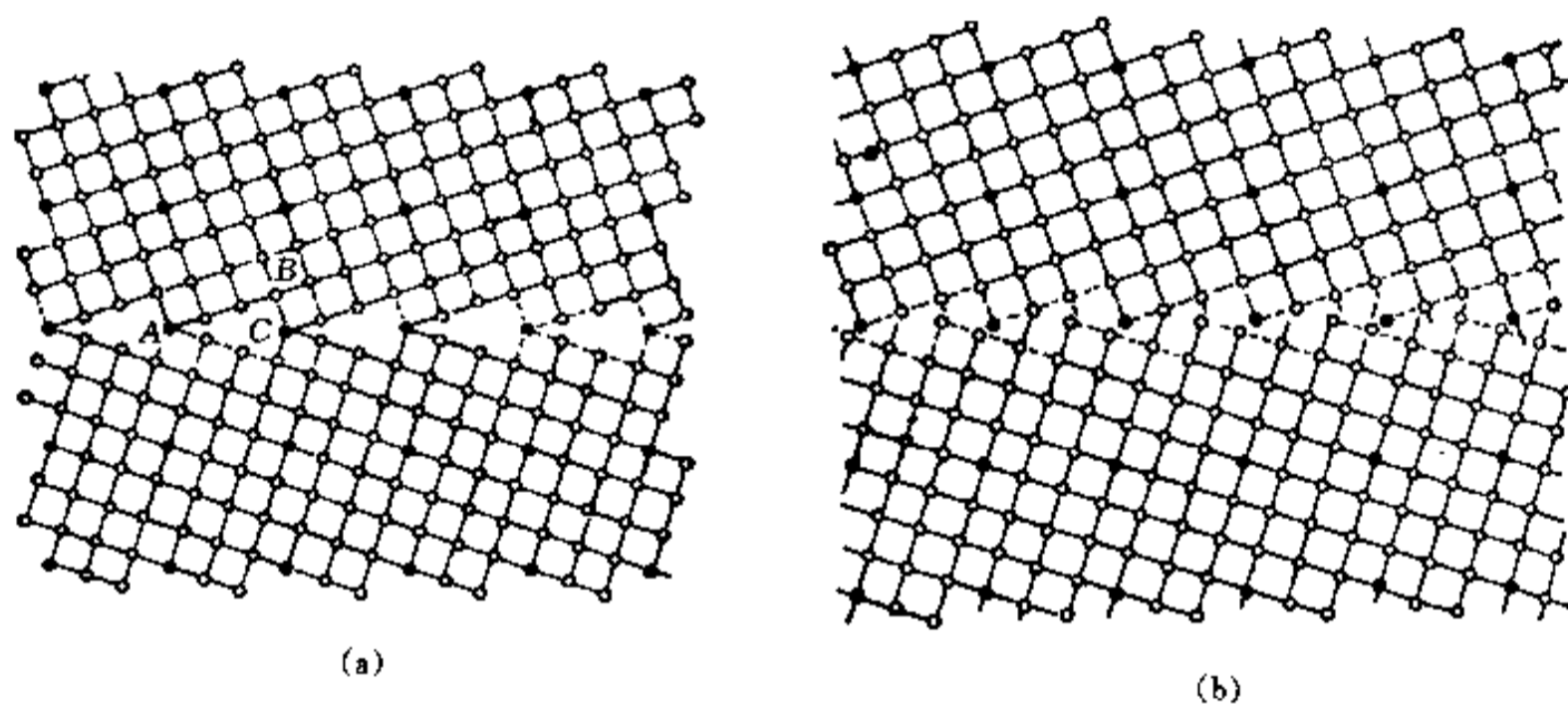


图 7-18 面心立方点阵的对称倾转晶界

(a)面心立方结构中的 $\langle 100 \rangle / 38^\circ$ 倾转晶界,黑点是相符点阵;

(b)是(a)的晶界经刚性松弛的晶界结构

若 2 晶粒的取向确定了,晶界两侧的点阵虽然具有同样的对称性,但如果晶界的位置不同,晶界结构也不会一样。例如,2 晶体点阵穿插具有如图 7-19(a)所示 $\Sigma=17$ 的 CSL,它们间的晶界有两种位置:一种位置是晶界平面是 $\{530\}$,如图 7-19 中左下方的晶界;另一种位置是晶界平面是 $\{410\}$,如图 7-19 中右上方的晶界。如果用阶长表示左下方的晶界,它的结构可描述为……444……,即每 4 个原子出现 1 个台阶;而右上边的晶界,它的结构可描述为……|212||212|……,即由 2 个原子的台阶加上 1 个原子的台阶作为周期重复排列的。我们说过,这些晶界也会发生松弛。

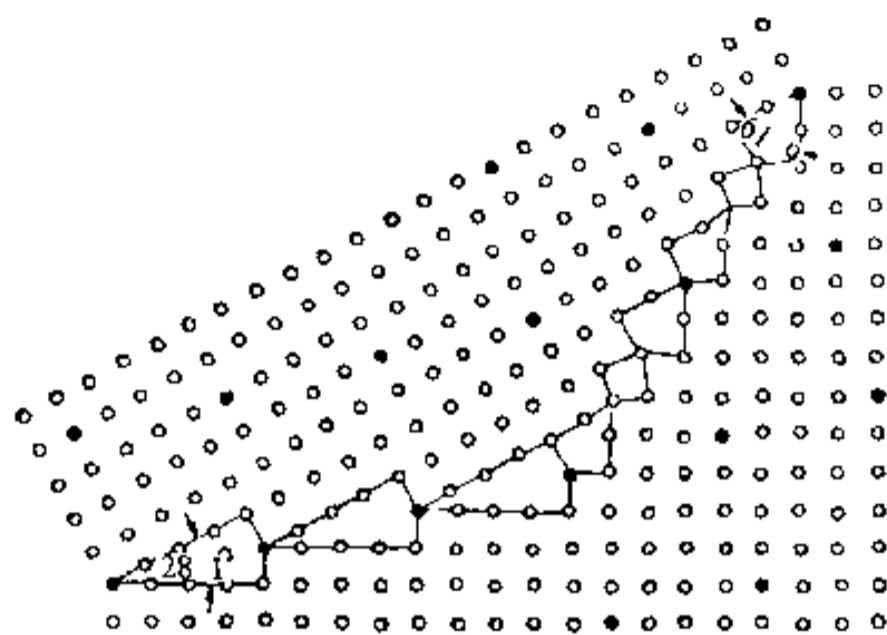


图 7-19 面心立方结构中的 (100) 28.1° 的倾转晶界

7.2.3.2 O 点阵 (O-Lattice)

O 点阵是 CSL 推广的更一般化的点阵。在 2 个具有相同晶胞穿插点阵 I_1 和 I_2 中,找出具有相同环境的点(不一定是阵点),这些相同环境点(所谓相同环境的点也就是具有相同晶胞内坐标的几何点)组成的点阵就称为 O 点阵。显然 CSL 点阵一定是 O 点阵,它是 O 点阵的子集。我们再看图 7-17(a)的 CSL,把它再描画在图 7-20 中。从图中看出,除了原来的 CSL(即相当于 2 个实际晶体点阵晶胞内坐标是 $[0,0]$ 点)之外,在 2 个实际晶体点阵晶胞内坐标是 $[0,1/2]$ 和 $[1/2,0]$ 的几何点以及 2 个晶胞内坐标是 $[1/2,1/2]$ 的几何点(它们上面都没有原子)都是 O 点阵的阵点,因此 CSL 是此 O 点阵的超点阵。图 7-17 中 2 个点阵的取向是以其中 1 个点阵的任一阵点为原点,以 $\langle 001 \rangle$ 轴转动 28.1° 得来的。显然,以图中的 O 点阵的任一个阵点作原点(Origin),经相同变换操作也可以获得同样结果,O 点阵因此而得名。另外还可以看到,O 点阵是 2 个穿插点阵中匹配最好的位置。前面说过,CSL 是 O 点阵的一个子集,但是,2 个晶体点阵穿插必需在特殊的取向关系下才能出现 CSL,而 2 个晶体点阵穿插在任何取向关系下都会找到 O 点阵。

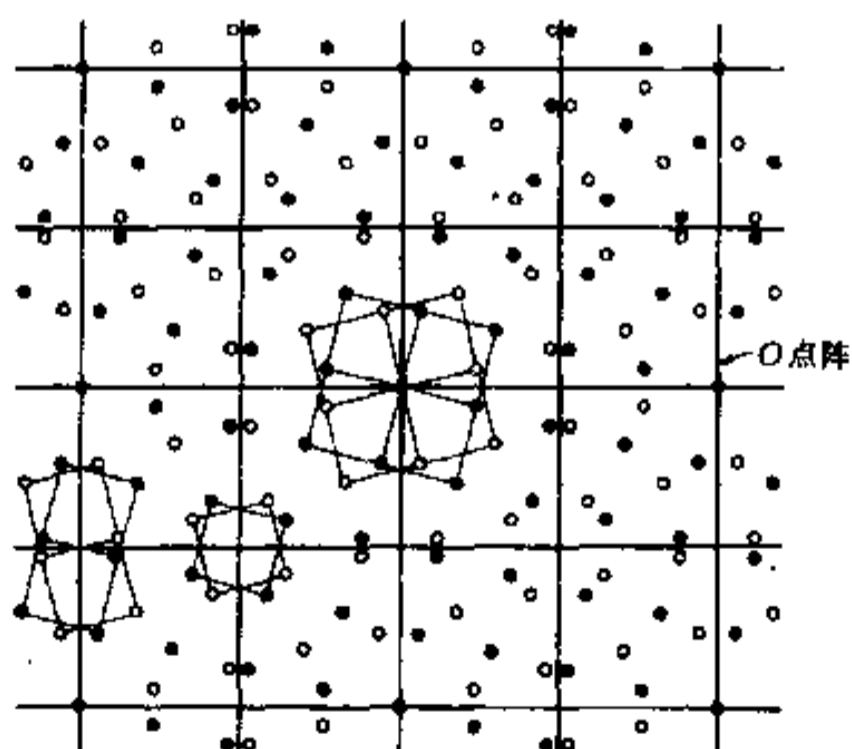


图 7-20 在图 7-17(a)所示的 CSL 基础上建立起来的 O 点阵,在图中标明了三类 O 点阵

我们现在用较定量的方法来描述 O 点阵。设 L_1 点阵以某一点 O_P (不一定是阵点) 作原点, 通过均匀线性非退化变换 A , 由点阵 L_1 得出点阵 L_2 。由 O_P 点到 L_1 点阵任一阵点 X_1 的矢量 $O_P X_1$ 变换后成为由 O_P 点到 L_2 点阵的某一阵点 X_2 的矢量 $O_P X_2$, $O_P X_1$ 和 $O_P X_2$ 的关系是 (见图 7-21)

$$O_P X_2 = A \cdot O_P X_1 \quad (7-22)$$

$$X_1 X_2 = X_1 O_P + O_P X_2$$

$$\text{而} \quad = -A^{-1} O_P X_2 + O_P X_2$$

$$\text{即} \quad X_1 X_2 = [I - A^{-1}] O_P X_2 \quad (7-23)$$

根据上式, 如果选择一个固定 X_2 阵点, 任意改变

X_1 阵点, 则可以导出全部 O 点阵的阵点。例如, 再在 L_1 中任取阵点 X_1' , 则 X_1' 点经过 A 变换到 L_2 中的 X_2 点必然要由另一个原点 O_P' 变换得来, 即

$$X_1' X_2 = [I - A^{-1}] O_P' X_2$$

把上式和式 (7-23) 左右两端相减, 得

$$X_1 X_1' = [I - A^{-1}] O_P O_P' \quad (7-24)$$

式中 X_1, X_1' 是点阵 L_1 的点阵矢量, $O_P O_P'$ 则是 O 点阵的点阵矢量。如果是 L_1 的最短点阵矢量 (位错的柏氏矢量 $b_i^{(L_1)}$), 则 $O_P O_P'$ 是 O 点阵的基矢 $X_i^{(O)}$ 。式 (7-24) 又可写成

$$X_i^{(O)} = (I - A^{-1})^{-1} \cdot b_i^{(L_1)} = T^{-1} b_i^{(L_1)} \quad (7-25)$$

其中 $T = I - A^{-1}$

满足上式的条件是 $\det T \neq 0$ 。如果当 T 的秩为 1 时, O 点阵将退化为 O 面 (例如切变的不变平面); 当 T 的秩为 2 时, O 点阵将退化为 O 线 (例如, 倾转晶界的旋转轴)。前面说过, O 点阵是 CSL 的更一般化点阵, 如果 X_2 点是相符点阵的阵点, 用 $X_1 = X_2$ 的特殊选择, 这时式 (7-23) 的左端为 0, 即存在 $O_P = X_2$ 的解, 所以阵点 X_2 和阵点 X_1 都是原点, 因而 CSL 本身是 O 点阵的子集。

现在举一个求 O 点阵的例子。设简单立方点阵, 点阵常数为 1。 L_2 点阵的取向是由 L_1 点阵绕 $[001]$ 轴旋转 θ 得来。即变换 A 为

$$A = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

式 (7-25) 中的 $T = I - A$ 为

$$T = I - A = \begin{bmatrix} 1 - \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta & 1 - \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

因为是绕 z 轴转动, 每层 xy 面是相同的, 所以为了计算方便, 我们把上述讨论简化为二维问题, 即只讨论 xy 面的点阵。计算得

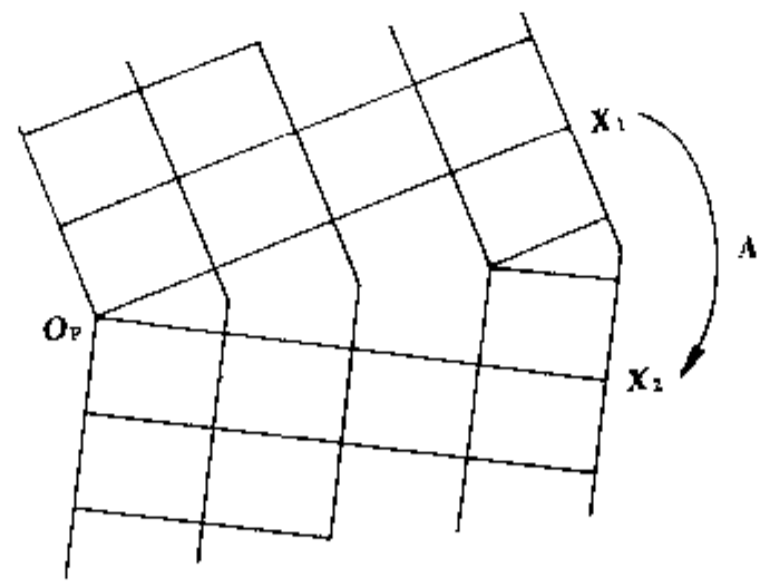


图 7-21 导出 O 点阵的示意图

$$T^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1-\cos\theta}{2(1-\cos\theta)} & \frac{\sin\theta}{2(1-\cos\theta)} \\ \frac{-\sin\theta}{2(1-\cos\theta)} & \frac{1+\cos\theta}{2(1-\cos\theta)} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cot(\theta/2) \\ -\cot(\theta/2) & 1 \end{bmatrix}$$

L_1 点阵的基矢是 $[1\ 0]$ 和 $[0\ 1]$, 根据式 (7-25) 求得

O 点阵的基矢为 $[\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cot\frac{\theta}{2}]$ 和 $[\frac{1}{2}\cot\frac{\theta}{2} \frac{1}{2}]$ 。

图 7-22 表示 L_1 点阵和 O 点阵的关系。图中 \odot 点是 O 点阵的阵点, O 点阵基矢的长度为

$$\left[\left(\frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{1}{2}\cot\frac{\theta}{2} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{2\sin(\theta/2)}$$

从图看出, 这个 O 点阵相当由绕 $[001]$ 轴转动 $-(90^\circ + (\theta/2))$ 并且垂直旋转轴膨胀 $1/(2\sin\theta/2)$ 获得的。对于图 7-20 表示的 O 点阵, 其中的 L_1 与 L_2 间的变换 A 与上面讨论的相同, 但它们的转角是 28.1° , $\cot(28.1/2) = 4$, 因此 O 点阵的基矢为 $[1/2 - 2]$ 和 $[2\ 1/2]$ 。这和图 7-20 表示的一致。

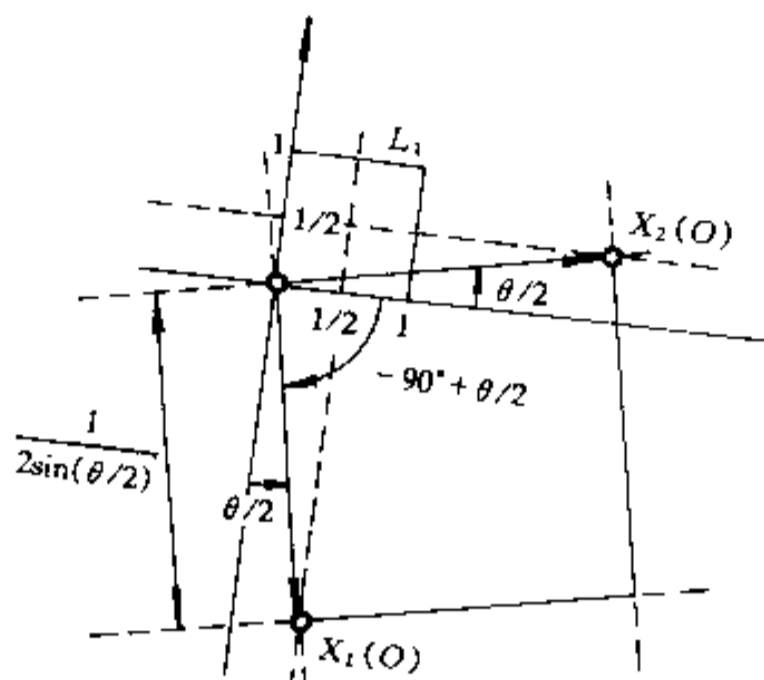


图 7-22 L_1 点阵和 O 点阵的关系

从几何角度看, O 点阵是 2 个穿插点阵匹配最好的位置 (图 7-20)。界面从 O 点阵的点阵面 (特别是密排面) 通过会使界面对两侧原子有良好的匹配。可以认为在这样的界面上的 O 阵点之间的中线存在位错 (它不一定是实在的位错线, 而是概念上的几何位错线) 来容纳晶界上的错配。比较式 (7-13) 和 (7-25), 可以看到它们是很相似的。如果设想在界面上有位错存在, 根据式 (7-25), O 点阵基矢 $X_i^{(O)}$ 所穿过的位错, 其柏氏矢量的总和为 $b^{(L)}$ 。这样, 在晶界面上的 O 点阵阵点是两侧晶粒匹配最好的位置, 在 O 阵点的中间, 从几何上认为是位错线 (不一定是实际上的位错) 核心的地方。对照很早以前的岛屿模型, 同样可以认为 O 阵点附近是好区, 而分隔 O 阵点的区域就是坏区。

O 点阵概念的缺点是对给定取向关系的 L_1 和 L_2 点阵, 由 L_1 变换到 L_2 的变换 A 不是惟一的。这是因为 O 点阵是由变换性质而不是由取向来定义的。例如, 简单立方的对称倾转晶界是点阵 L_1 与经某一个轴转某一角度而获得的 L_2 之间的晶界, 显然, 旋转轴就是 O 线, 这一线点阵贯穿 CSL 点; 这种情况也可以通过在晶界面的均匀切变获得, 此时, 切面就是 O 面, O 面是晶界本身, 并且所有类似的平行面都穿过 CSL 点。 O 点阵的不惟一性使得在把由 O 点阵定义的数学概念上的位错和实际观察的位错联系起来时要特别小心。变换 A 的合理选择应是使 O 点阵的体积最大, 即使得通过 O 点阵的晶界所含的位错数量最少。

7.2.3.3 DSC 点阵

DSC 点阵对讨论晶界台阶和晶界位错是非常重要的, DSC 名称是由 Displacement-Shift Complete 的首个字母组合而成。DSC 点阵是将 2 个贯穿点阵所有实际阵点连接起来的最大的公共点阵。它除了包括两点阵的实际阵点之外, 还包括不属于 2 个实际点阵的“虚点阵”的阵点。例如图 7-17(b) 是在图 7-17(a) 基础上建立起来的 DSC 点阵, 它的基矢是图中表示的 b_1 和 b_2 。从图中看出, 相符点阵是 DSC 点阵的超点阵。DSC 有一个重要性质: 当 2 个实际晶体点阵相对平移任何 1 个 DSC 基矢量时, 界面上原子排列花样不改变, 只是花样的原点移动了。另外, 在立方系晶体点阵中, DSC 点阵与 CSL 互为倒易, 即界面上原子错配程

度增大时,相应 CSL 尺寸增大,而 DSC 点阵尺寸减小。

我们知道,界面能与界面阵点的几何花样有关。界面的几何花样往往倾向于具有低能量的排布花样,低能量界面应该具有短周期性和对称性,例如通过 CSL(或 O 点阵)的密排或较密排面。如果偏离这种低能量排布花样,界面能会提高,这时,界面总是引进“次位错”(Secondary Dislocation)以保持原有低能量界面的几何花样,这些次位错的柏氏矢量就是 DSC 点阵矢量。例如立方结构点阵的 $[001]$ 转动 53.1° 对称相符倾转晶界(图 7-23a),晶界结构是 $\cdots 222 \cdots$,如果两晶粒取向差偏离 3.1° ,即取向差为 50.0° 时,为了使晶界面保持低能的结构花样,在晶界上会引入次位错,这时晶界结构变为 $\cdots |22322' \cdots$,其中 2 个次位错出现在长阶处,次位错的柏氏矢量是 DSC 点阵矢量(图 7-23(b))。

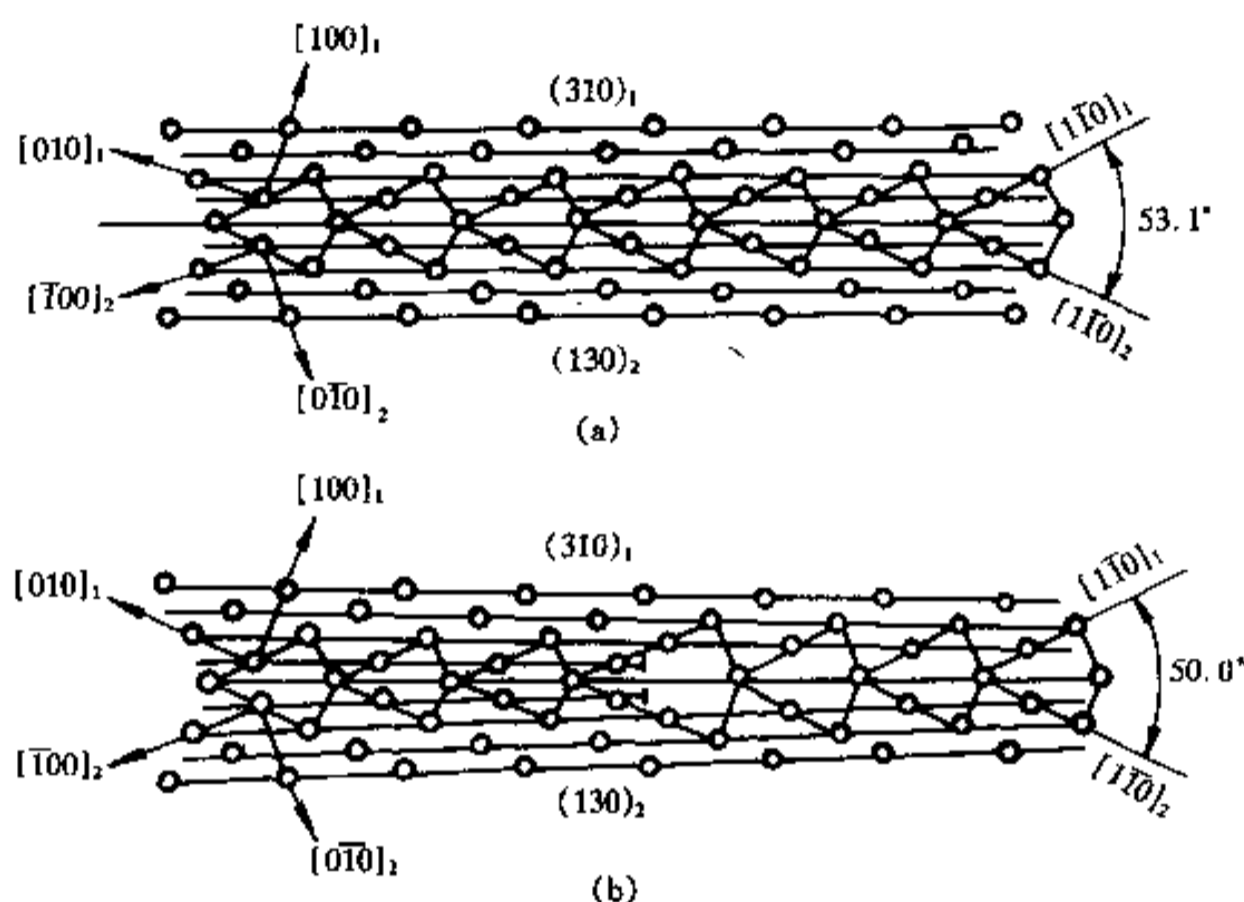


图 7-23 DSC 点阵

(a) $(001)/53.1^\circ (\Sigma=5)$ 对称倾转晶界; (b) $\Delta\theta=3.1^\circ$ 时次位错结构的示意图

按 O 点阵(包括 CSL)模型的大角度晶界,界面上除了一次位错,次位错网络外,还会有空位、空位团,错链(Disjunction,即晶界面两边阶长不等时出现的缺陷)等缺陷。

7.2.3.4 结构单元模型(Structure Unit Model)

从上面讨论知道,晶界上的周期性的周期越长,界面两侧匹配程度越差,从而晶界能越高,因而任何长周期结构的晶界都倾向于分解成经一定应变的短周期结构。图 7-24 是面心立方三种以 $[001]$ 为旋转轴的对称倾转晶界中结构单元的例子。图 7-24(a)是 2 个面心立方点阵贯穿产生 $\Sigma=5$ 的几何结构,空圆圈及三角形分别表示 2 个贯穿的点阵,虚线是 (210) 面。图中由黑线勾划的梯形经松弛畸变后变成如图 7-24(b)的四边形的结构单元,每个单元以 B 表示,显然图 7-24(b)的晶界面是 (210) 面,晶界结构为 $\cdots BBBB \cdots$ 。图 7-24(c)是 $\Sigma=17$ 的对称倾转晶界的松弛结构,平行于 (530) 面的界面由两种松弛畸变结构单元组成,一种结构单元和图 7-24(b)的一样(标以 B),另一种结构单元是完整晶体($\Sigma=1$)平行于 (110) 面的结构单元,如图 7-24(e)中标记为 A 的结构单元(图中虚线平行于 (110) 面)。B 结构单元两侧晶粒的取向是 $\Sigma=5$ 的对称倾转的取向,而结构单元 A 两侧的取向差为 0,综合两种结构单元的晶界结构为 $\cdots ABBABB \cdots$,结构单元这样排列构成 $\Sigma=17$ 的对称倾转晶

界。图 7-24(d) 是 $\Sigma=37$ 的对称倾转晶界的松弛结构, 平行于(750)面的晶界也由 A 和 B 两种松弛畸变了的结构单元构成, 晶界结构为……AABABAABAB……。对于非对称倾转晶界和扭转晶界, 同样可用结构单元描述, 不过扭转晶界情况要复杂得多。结构单元模型的局限性是它仅对用低指数轴(例如 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 及可能还有 $\langle 112 \rangle$)的纯倾转及扭转晶界才有可能有效描述。从理论上讲, 结构单元模型原则上也可以用于高指数旋转轴的晶界, 但实际上它需要的结构单元类型数目很多, 以致失去结构单元的意义。

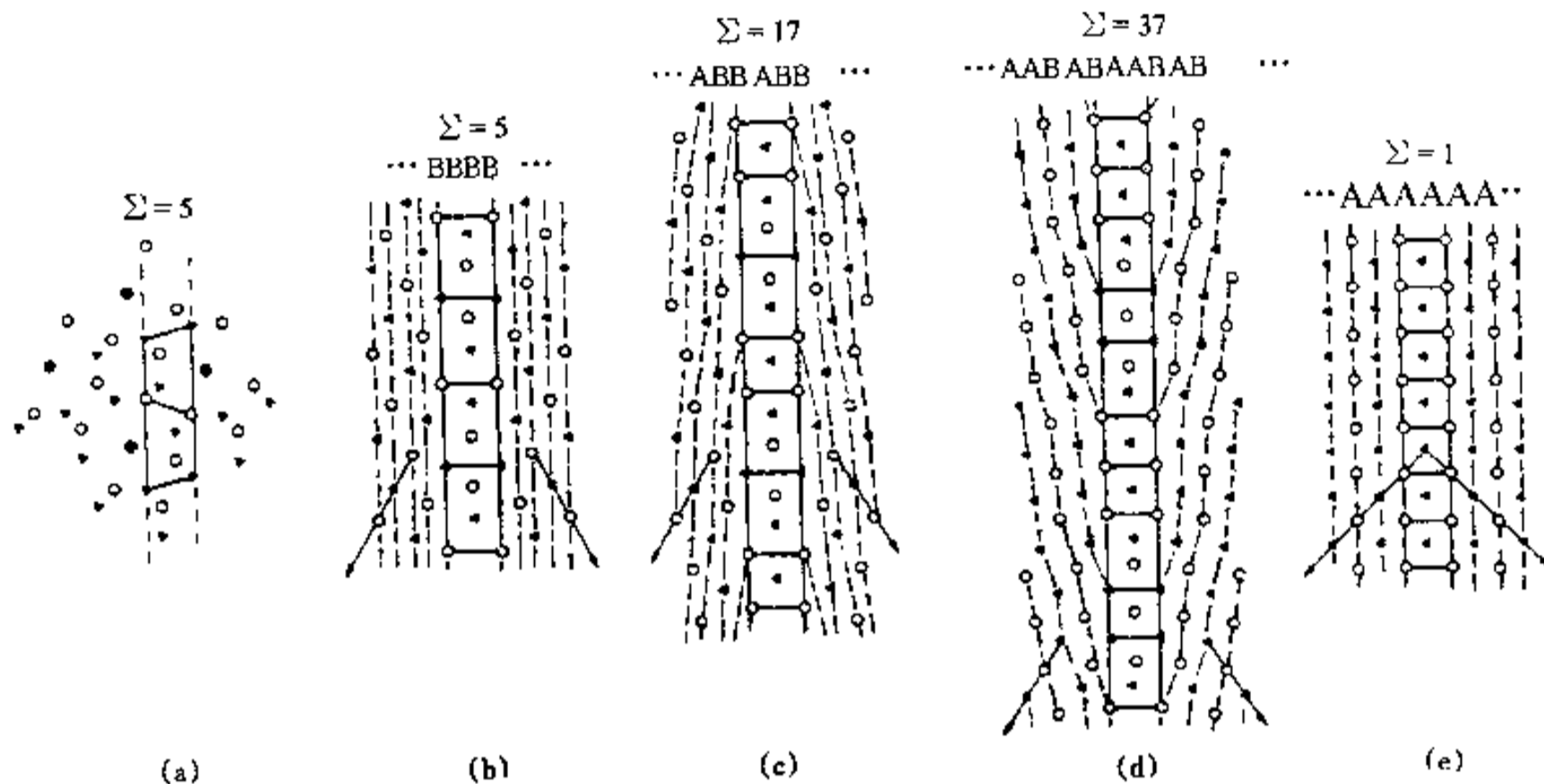


图 7-24 fcc 点阵以 $[001]$ 轴旋转的对称倾转晶界的结构单元模型

(a) $\Sigma=5$ 的 CSL, 黑圆点是相符点阵, 虚线平行于(210)面;

(b) $\Sigma=5$ 晶界的松弛结构, 晶界是由 B 结构单元组成;

(c) $\Sigma=17$ 晶界的松弛结构, 界面是由 A 和 B 结构单元以…ABB…顺序重复排列, 平行于(530)面;

(d) $\Sigma=37$ 晶界的松弛结构, 晶界由…AABABAABAB…顺序重复排列, 晶界面是(750);

(e) 是 $\Sigma=1$ (即完整晶体) 的情况, 平行于(110)面构成的结构单元, 以 A 表示

7.2.3.5 多面体单元模型(Polyhedral Unit Model)

对称及非对称倾转晶界有一重要特征: 在晶界处形成多面体群体的堆垛。例如, fcc 结构以 $\langle 110 \rangle$ 作转轴的对称倾转晶界中, 这些多面体是四面体、八面体、三棱柱体、加盖三棱柱体、阿基米德方形反棱柱体、加盖阿基米德方形反棱柱体和五角双棱柱体等 7 种, 晶界上多面体是密排堆垛的。在以 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 112 \rangle$ 作转轴的对称倾转晶界中, 也发现这些多面体, 但它们并不是密排堆垛。图 7-25 是以 fcc 晶体结构的 $\langle 100 \rangle$ 为轴转动 36.9° ($\Sigma=5$) 的对称倾转晶界上三棱柱体的堆垛。体心立方结构中以 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 轴旋转的对称倾转晶界也有类似的多面体特征的堆垛。

由于在晶界处连接 2 个晶体要求的相容性并不能完全由多面体堆垛来满足, 因此, 晶界结构不可能完全由多面体组成, 即使在低能晶界, 仍会存在与多面体结构不同的原子排列。这些位置可能是杂质原子易偏析的位置, 所以, 可以依靠这一模型对晶界偏析作定量分析。另外, 多面体堆垛可看作是晶界的匹配良好的“好区”, 其它区域是“坏区”。多面体堆垛模型仅能描述晶界, 不可能预测晶界处多面体是如何分布的, 不可能预测这种分布是如何随晶粒间取向及界面取向分布而改变的, 因而不能像其它模型那样对晶界结构进行数学处理, 这是

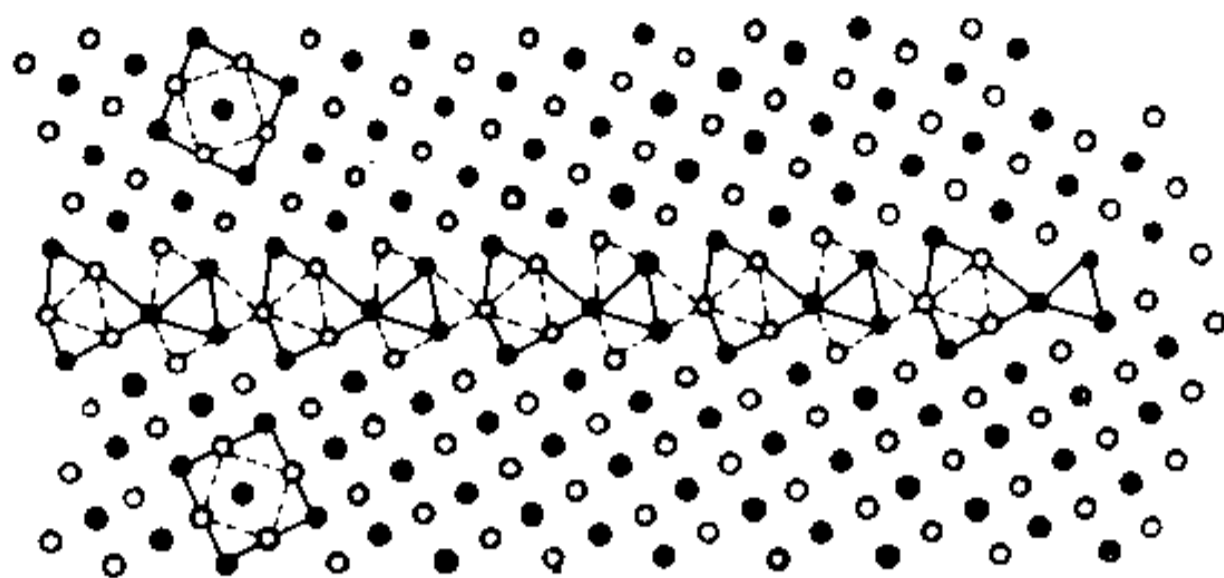


图 7-25 fcc 晶体(100)轴转动 36.9° ($\Sigma = 5$) 的对称倾转晶界上三棱柱体的堆垛

该模型的局限性。

除了上述的各种晶界结构模型外,还有旋错模型(Dislocation Model),认为在晶界上分布旋错,以及其它模型等,我们不作详细讨论了。所有的大角度晶界模型对解释一些特殊大角度晶界是有效的,但对于应用到那些与特殊大角度晶界偏离较大或任意大角度晶界上仍有争议。另外,所有的模型都忽略了界面的电性,而有一些晶界是对电子结构敏感的。

7.2.4 共格孪晶界(Coherent Twin Boundary)

2 个晶粒的取向相对于某一晶面(孪晶面)互为对称时称孪晶。如果 2 晶粒的晶界精确地平行于孪晶面,晶界上的原子在两侧完全匹配,即原子坐落在界面两边晶体的点阵位置上的组合(见 8.4 节),这种界面称共格孪晶界。例如 fcc 结构,孪晶位向是以(110)轴转动 70.5° ($\Sigma = 3$) 获得的取向,而共格孪晶界是对称倾转晶界,界面是(110)面(见图 8-24)。

7.2.5 大角度晶界的晶界能

前面讨论过小角度晶界的晶界能和取向关系间的关系(7-18)式。晶界能是由晶界长程应变场的弹性能以及晶界狭小区域内原子相互作用的核心能组成。在小角度晶界中,晶界能主要部分是晶界应变场的弹性能,应变场又是组成晶界的点阵位错阵列造成的。对于大角度晶界,核心能占晶界能的主要部分,一般晶界能和取向差 θ 的关系不大,不能用式(7-18)来估算能量。对于特殊取向的晶界,式(7-18)可以描述不均匀分布的初基位错的附加能量。应用相符点阵模型,这样的不均匀分布可以定义为在初基位错均匀分布的相符位置上叠加上 DSC 位错。这样,晶界能再不是取向差 θ 的光滑函数,而会出现一些尖谷。 $\gamma_b - \theta$ 曲线的尖谷点对应于特殊大角度晶界的取向,计算的 $\gamma_b - \theta$ 曲线确实在特殊大角度晶界的取向处出现能量的最低尖点。图 7-26(a)和(c)是铝的一些对称倾转晶界的 $\gamma_b - \theta$ 曲线,但对于测量的 $\gamma_b - \theta$ 曲线(图 7-26(b)和(d)),只在 $\Sigma = 3$ (共格孪晶界)和 $\Sigma = 11$ 的取向才出现晶界能的最低尖点,在 $\Sigma = 5$ 和 $\Sigma = 9$ 的取向处却不出现晶界能的最低尖点。有人测量高纯度金属的晶界能发现,这些特殊大角度晶界能比以前测量的低。可以认为, $\gamma_b - \theta$ 曲线在一些特殊大角度晶界取向处不出现晶界能最低尖点的原因是晶界有杂质偏聚。对 Ag-Au 和 Cu-Pb 的晶界能测量发现,如果发生晶界偏析,偏析越严重,则特殊大角度晶界能越是和一般的随机大角度晶界能相近。图 7-27 是说明这一现象的示意图。

综观实验测量的晶界能值,有人认为晶界能与由宏观自由度定义的晶界几何条件没有简单的关系,诸如低的 Σ 值等参数作为描述低能晶界是没有必要的。晶界能主要取决于晶

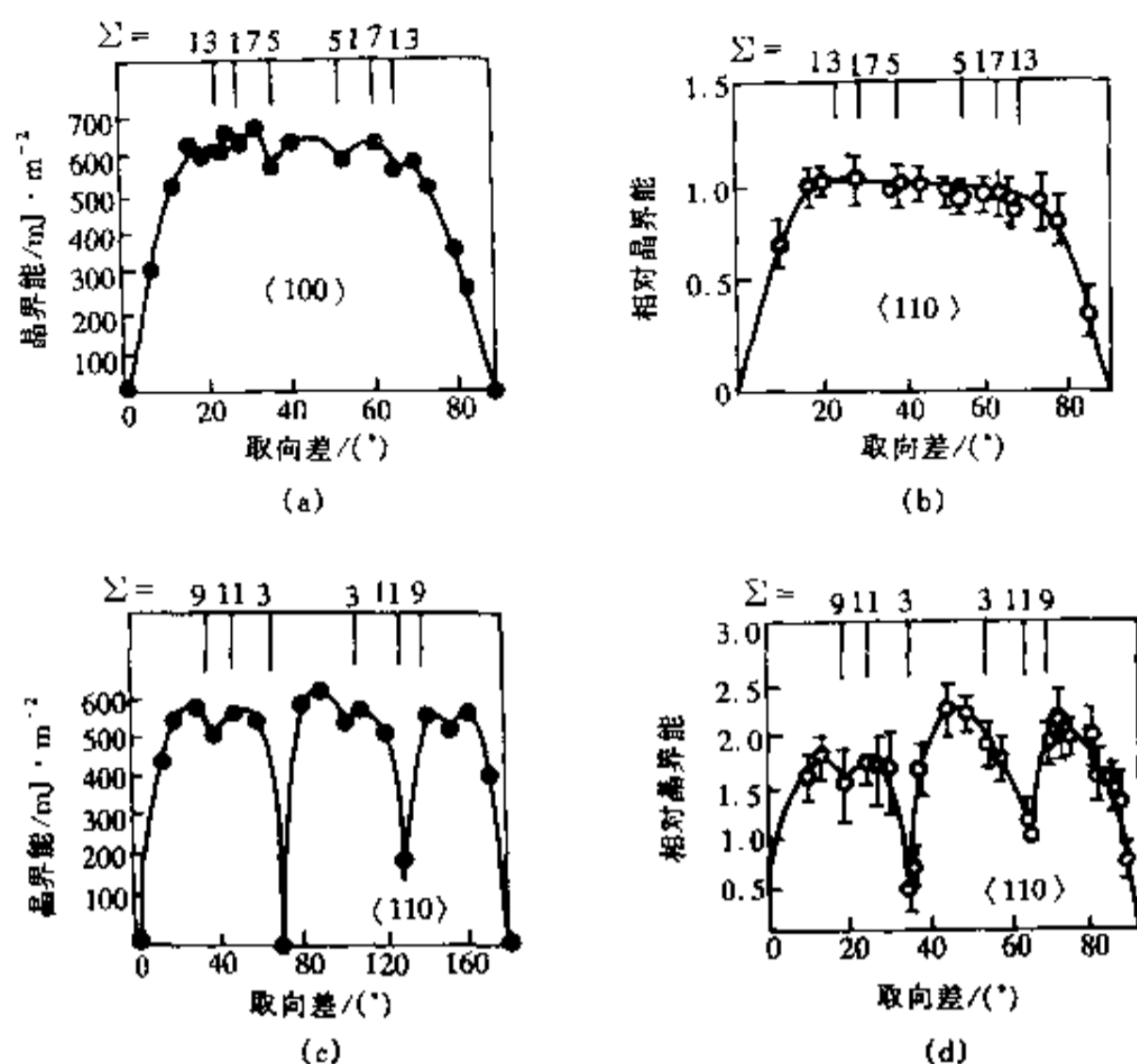


图 7-26 铝中以 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 为转轴的对称倾转晶界在 650°C 下晶界能的计算值(a 和 c)和测量值(b 和 d)

界的微观结构和原子键合强度。计算机模拟表明,晶界的局部体积膨胀或自由体积对晶界能有重要作用,它与晶界能大小有线性关系。

实际上,除了上面讨论晶界结构项外,晶界能还应含有“化学项”,即应考虑化学键能的贡献。对于大角度晶界,这种化学项的确是忽略的,因为它往往占主导地位。如果仅根据上面讨论的几何模型用纯几何参数来推算晶界能是不合适的。虽然有一些只用结构模型模拟计算晶界能也得出过较好的结果,但这可能是巧合。

金属的大角度晶界能值大约是几百 $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$,对于特殊大角度晶界的能量要低一些,例如在图 7-26 中看到的孪晶界能,它只是同一种金属的晶界能的几十分之一。

7.2.6 晶界平衡偏析(Equilibrium Segregation)

一般来说,晶界结构比晶内松散,溶质原子处在晶内的能量比处在晶界的能量要高,所以溶质原子有自发地向晶界偏聚的趋势,这就会发生晶界偏析。这种偏析使系统能量降低,它是一种平衡偏析。

设 P 个溶质原子随机地分布在 N 个晶内点阵位置上, p 个溶质原子独立地随机分布在 n 个晶界位置上,由溶质原子分布引起的自由能 G 为

$$G = pe + PE - kT \{ \ln n! N! - \ln [(n-p)! p! (N-P)! P!] \} \quad (7-26)$$

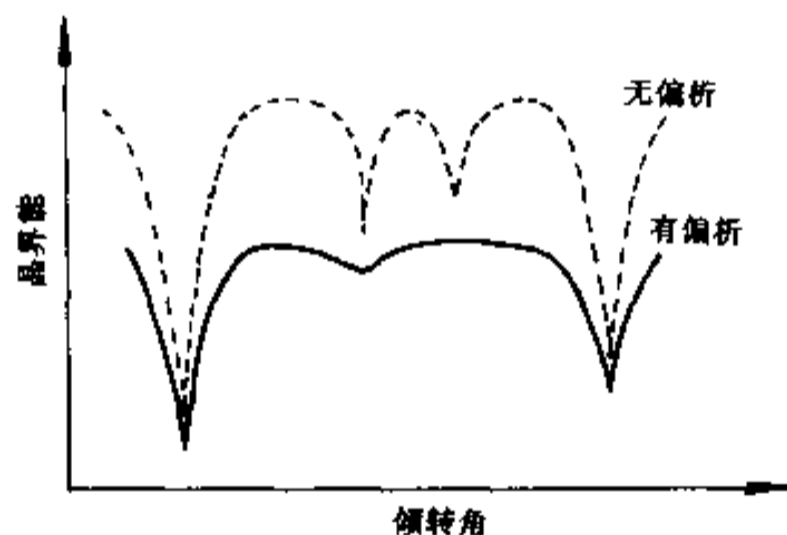


图 7-27 有(实线)和没有(虚线)溶质原子在晶界偏聚时的晶界能与取向差间关系的示意图

式中 E 和 e 分别是溶质原子在晶内点阵及在晶界的能量; 含 kT 的项是溶质原子在晶内及晶界的排列熵。 G 最小是系统的平衡态, 以 p 为变量对 G 微分 (注意 $P+p$ 为常数), 并令它等于 0, 求得

$$\frac{C_B}{C_B^0 - C_B} = \frac{C_C}{1 - C_C} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-27)$$

式中 C_B^0 是在晶界的原子位置分数; C_B 和 C_C 分别是晶界中和晶内的溶质原子分数; ΔG 是溶质原子在晶界与在晶内的吉布斯自由能差 (在这里实际上等于 $e - E$), 它包括了除排列熵项以外的熵项的能量。一般 $C_C < 1$, 近似认为 $C_B^0 \approx 1$, 上式可重写成

$$-\frac{\Delta G}{kT} = \ln \frac{C_B}{(1 - C_B)C_C} \quad (7-28)$$

还有一种描述溶质原子在晶界偏聚浓度的简单式子:

$$C_B = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-29)$$

式中 C_0 是溶质平衡浓度。如果认为 $C_B \ll 1$, $C_C \approx C_0$, 则式 (7-28) 就变成式 (7-29)。从上面的式子看出, 晶界偏析随溶质的平衡浓度而增加。溶质原子在静态晶界偏析的程度和它在溶剂中的溶解度有关。图 7-28 是一些合金系中的溶质溶解度与它在晶界中的富化程度间的关系, 从图看出, 溶解度低的溶质原子在晶界偏析的程度大。

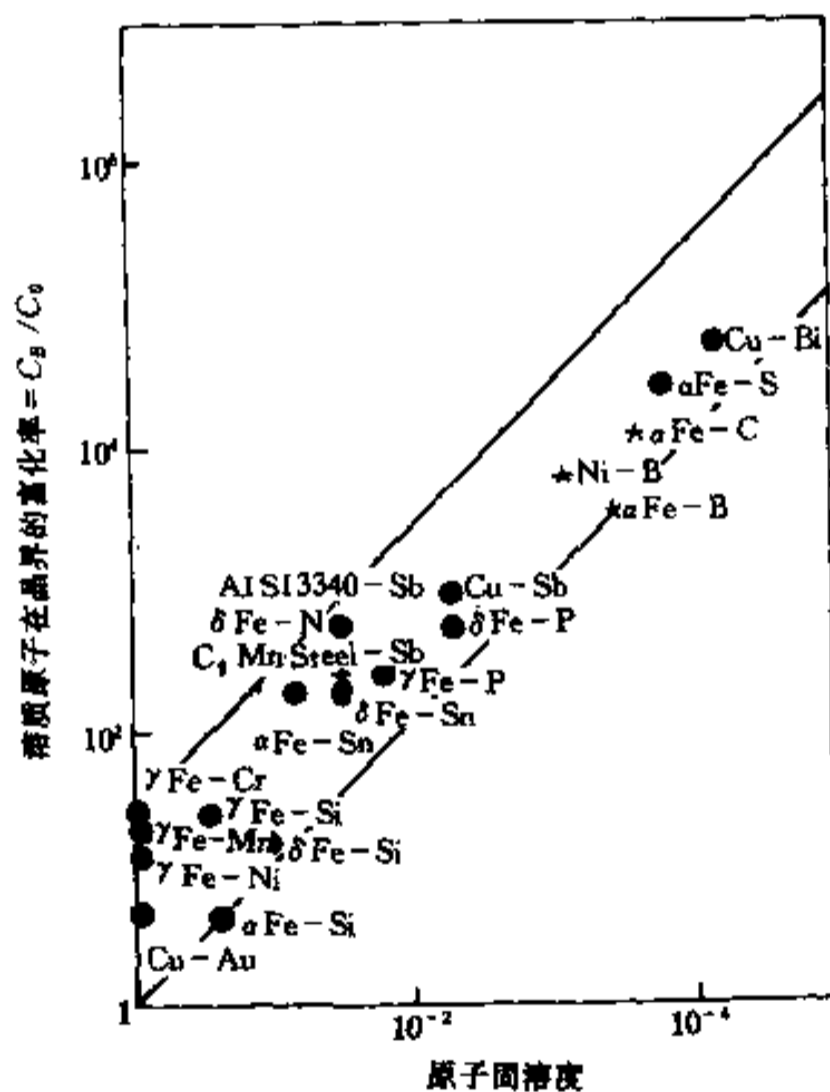


图 7-28 一些合金系的溶质原子固溶度和溶质在晶界富化程度间的关系

随着温度增加, 由于溶质原子在晶内和在晶界的能量差别减小, 即 ΔG 减小, 晶界偏析也减弱。

原子在晶界富集对材料很多物理化学现象起重要作用, 例如晶界硬化、不锈钢的敏化、晶界腐蚀、粉末烧结过程和回火脆性等都有重要作用。

7.2.7 晶界迁移

在一定的驱动力作用下,晶界可以迁移。晶界迁移在晶粒长大特别是在冷加工金属材料的退火过程中有重要作用(见第8章)。在高温时更易发生晶界迁移。由于晶界迁移过程涉及的原子过程比较快,同时这一迁移过程都是在远离平衡条件下进行的,使得对晶界迁移无论实验研究或是理论处理都十分困难。另外,晶体中含有很少量的杂质对晶界迁移就有很大的影响,所以,很难测定晶界的禀性迁移率(Intrinsic Mobility)。虽然现在对晶界结构已有一定的了解(见前面的讨论),也有不少在晶界结构基础上对晶界迁移的模拟,但模拟结果与实验结果间定量吻合得很好的情况并不多。

晶界迁移的微观机制涉及晶界邻域的原子过程,它受晶界结构、外界条件(特别是温度和作用于晶界的力)以及点缺陷(溶质和空位等)等因素的影响。对于小角度晶界,因为它是由位错组成的,晶界迁移是以这些位错的滑移和攀移的方式进行。对于大角度晶界,晶界迁移的基本过程是原子从晶界的一侧热激活跳动(Thermally Activated Atomic Jump)到另一侧。晶界还可以因突壁、台阶或晶界位错等晶界禀性缺陷的迁动面迁移。某些情况下,晶界可以以原子团无扩散协调运动的方式迁动。在特殊条件下,晶界会同时发生滑动和迁动。

7.2.7.1 晶界迁移率(Mobility of Grain Boundry)

引起晶界发生迁动的驱动力是晶界两侧的化学势差。平直的晶界两侧不存在化学势差,如果晶界是曲面,则晶界两侧存在化学势差。设弯曲晶界的平均曲率是 $(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})/2$,其中 r_1 和 r_2 分别是主曲率半径,弯曲的界面在曲率为正一侧的压力大于曲率为负一侧的压力,晶界两侧的压力差(见式(5-7))为

$$\Delta p = \gamma_b \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-30)$$

式中 γ_b 是晶界能。在恒温下,晶界两侧的化学势差为

$$\Delta \mu = V_m \gamma_b \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-31)$$

式中 V_m 是摩尔体积。曲率为正一侧的化学位大于曲率为负一侧的化学位,原子从曲率为正一侧移向曲率为负一侧,结果晶界向着曲率为正的曲率中心方向移动。

经冷变形的金属在再结晶退火时,再结晶晶粒与未再结晶晶粒间也存在化学位差,它也是晶界移动的驱动力,这个驱动力比晶界曲率引起的驱动力大得多。这些将在第9章讨论。

一般认为晶界移动速度 v_b 正比于晶界所受的净驱动压力 $p(=\Sigma p_i)$,它们间的比例常数 M 称为晶界迁移率。即

$$v_b = Mp \quad (7-32)$$

对晶界迁移速度及驱动压力的实验测量不多,虽然以前有些实验结果和上式不大相同,但是近期的实验结果重新确认了上式的关系。

小角度晶界的迁移率 小角度晶界是由位错构成的,因此,构成小角度晶界的位错滑移和攀移是晶界迁移速度的控制因素。小角度晶界的结构和能量是晶界取向差的函数,所以,小角度晶界迁移率对晶界取向差是非常敏感的。在取向差很小的情况,随着取向差增加,晶界上位错的间距减小,使迁移率降低。图7-29是锌的低取向差($<2^\circ$)对称倾转晶界在350℃恒晶界驱动压力下的晶界迁移速度与取向差的关系,它显示迁移率随取向差增加而下降。当晶界取向差达到中等大小并逐渐变为大角度晶界时,晶界迁移率大幅度上升。已经确认,大

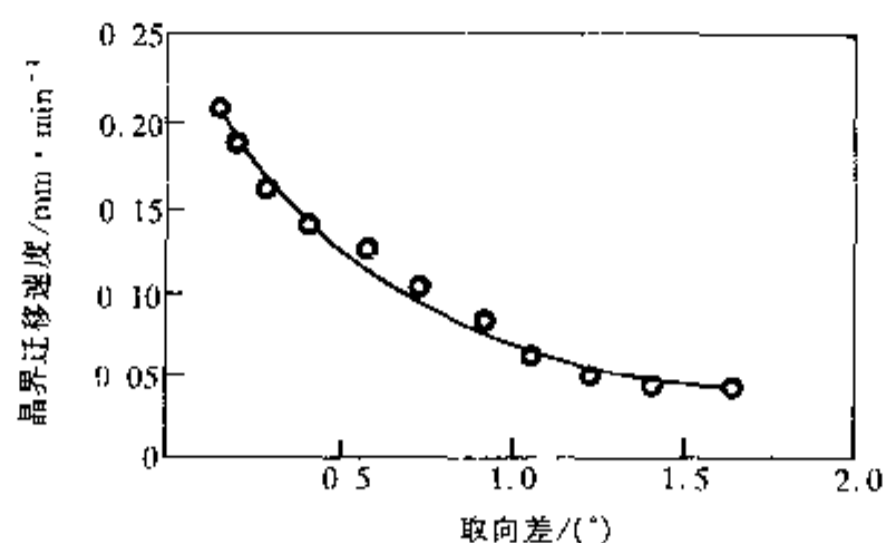


图 7-29 锌的低取向差 ($<2^\circ$) 对称倾转晶界在 350 K 恒晶界驱动压力下的晶界迁移速度与取向差的关系

角度晶界的迁移率比小角度晶界的迁移率大得多。例如铜,取向差为 20° 的对称倾转晶界的晶界能是取向差为 2° 的晶界能的 4 倍,而迁移率却是约 250 倍。又例如对经冷变形的 99.995% 纯铝在 300°C 退火中测得,大角度晶界的迁移率是小角度晶界的 19~25 倍。综合来看,晶界迁移率和晶界取向差的关系如图 7-30 所示。

下面进行简单的理论分析。设晶界的曲率半径为 R ,这时晶界所受的驱动力 $p = 2\gamma_b/R$ (见式 (7-30)),根据式 (7-32),晶界的迁移速度为

$$v_b = M \frac{2\gamma_b}{R} \quad (7-33)$$

把小角度晶界能的式子 (见式 (7-18)) 代入,得

$$v_b = \frac{2ME_0\theta}{R} (A - \ln\theta) = \frac{2c_1MGb\theta}{R} \quad (7-34)$$

其中 θ 是取向差角, $c_1 = (A - \ln\theta)/4\pi(1-\nu)$, 它可近似看作是常数。

现在分析几种情况:

(1) 当取向差很小 ($\theta \rightarrow 0$) 的情况。这时晶界中的位错的距离比较大,单个位错的行为起主要作用。单位长度曲率半径为 R 的位错所受的向心力 F 约为 $Gb^2/2R$ (见式 (6-27))。若 F 作为攀移力,当忽略过饱和空位并且 $Fb^2 \ll kT$ 的情况下,位错的攀移速度 v_d (见式 (6-46)) 为

$$v_d = D_{scj} \frac{Fb^2}{kT} \quad (7-35)$$

把上述的 F 代入,得

$$v_d = \frac{D_{scj}Gb^4}{2kT} \frac{1}{R} \quad (7-36)$$

由于认为各个位错是独立的,所以晶界上各位错的速度都如上式所示。晶界的迁移速度 v_b 和与位错的迁移速度 v_d 相同,令式 (7-34) 和 (7-36) 相等,即

$$\frac{2c_1MGb\theta}{R} = \frac{D_{scj}Gb^4}{2kT} \frac{1}{R}$$

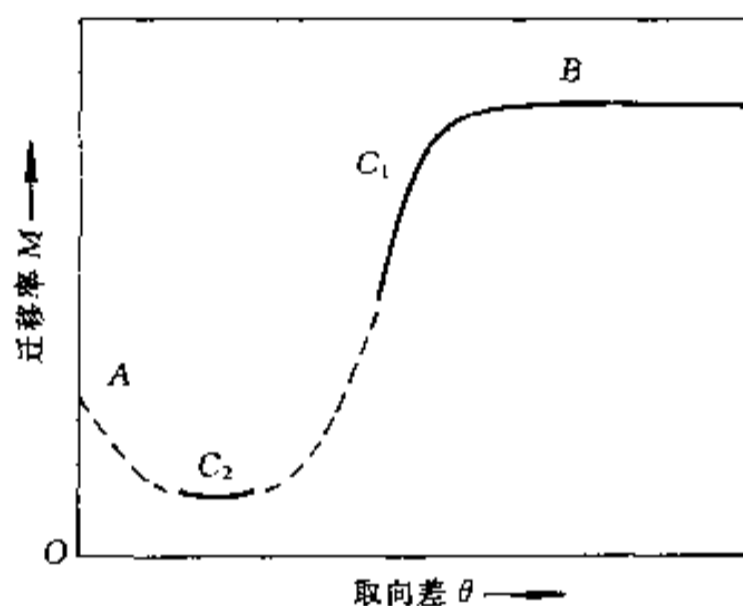


图 7-30 一般小角度晶界的迁移率与取向差可能的关系示意图

图中的字母对应文中所讨论的各种情况,实线的区域为一些实验数据所证实

得晶界迁移率

$$M = \frac{D_{sc} b^3}{4c_s k T \theta} \quad (7-37)$$

这种情况下位错的攀移是晶界迁移的主要机制,符合 $v_b = Mp$ 的关系,迁移率 M 与 θ 成反比。这一阶段相应于图 7-30 中的从 A 到 C_2 的曲线。

(2)取向差很大($\theta > 15^\circ \sim 20^\circ$)的情况。这时晶界中的位错核心重叠,已经是大角度晶界,原子跨过晶界的跳跃是晶界移动的控制机制。这时符合 $v_b = Mp$ 关系, M 与 θ 无关。这一阶段相应于图 7-30 示意图中的 B 段。有关大角度晶界的迁移在下面将会继续讨论。

(3)取向差为中等的情况。这一阶段的控制机制还不很清楚,一般认为存在 2 个相反的因素:一种是如在(i)所讨论的使 M 随 θ 减小的因素;另一种是因 θ 增大时位错间距即空位源到阱的距离减小使位错攀移速度增加,从而使 M 随 θ 增加而增加。后一种情况占主要地位的取向差大约在 $10^\circ \sim 20^\circ$ 范围,相应图 7-30 中的 C_1 段。

(4)如(1)中所述,取向差极小时, M 随 θ 增加而下降。下降到空位源—阱起控制作用时 M 达到最小值。在最小值阶段的实际速度控制机制现在还不清楚,所以这一阶段的分析十分困难,也不清楚 M 是否与驱动力有关。这一阶段(θ 约为几度)。这一阶段相应图 7-30 中的 C_2 段。

7.2.7.2 大角度晶界的迁移率

大角度晶界迁移涉及跨过界面的扩散过程,可以预料,它的迁移率与温度以及晶界结构(晶界的取向差、晶界的位置)有关,特别是与存在的杂质浓度有密切关系。

温度的影响 大角度晶界的迁移率与温度之间通常服从 Arrhenius 关系

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (7-38)$$

其中 M_0 是常数; Q 是晶界迁移的表观激活能。对于高纯度金属晶界迁移的表观激活能的值大体和晶界扩散激活能相当。并不是在所有温度范围内激活能均相同,在很高的温度下,激活能降低。这可能是因为如下两方面的原因引起的:其一是晶界结构特别是特殊大角度晶界的结构在高温时变得比较无序;其二是高温时可能改变晶界迁移的机制。对于非高纯金属或合金,晶界迁移率随温度的变化就复杂得多,一般在不同温度范围有不同的激活能。

晶界取向差的影响 晶界取向差对晶界迁移率的影响和杂质浓度有密切关系,这里先讨论高纯度的情况,其它情况在介绍杂质浓度影响时再讨论。很多实验工作发现,高纯度金属晶界取向差在某些特殊取向附近时晶界迁移率很高。例如:铝,取向为 $\langle 111 \rangle / \sim 40^\circ$ 的晶界有很高的迁移速度;铜,取向为 $\langle 111 \rangle / 22^\circ \sim 38^\circ$ 和 $\langle 100 \rangle / 19^\circ$ 的晶界有很高的迁移速度。还有其它类似的情况,一并归纳于表 7-2 中。骤然看来,发生快速迁移的晶界的取向关系都和晶界上有很多相符位置有关。但是,仔细研究表 7-2 发现,发生快速迁移的晶界的取向的转角并非精确地对应该 Σ 值所要求的角度,有些还在比较大的范围内变动。因而,高迁移速度的晶界不是必须在晶界有大量数目的相符位置。相反,大家都知道, $\Sigma = 3$ 的李晶界上所有原子位置都是相符位置,而这种晶界的迁移率却是极低的。在下面的讨论将会知道,晶界迁移率与晶界取向差之间的关系和溶质原子是密切相关的。

表 7-2 快速迁移的晶界取向

最近的相符关系		实验关系	金 属	结 构
Σ	转角($^\circ$) 轴	转角($^\circ$) 轴		
$\Sigma=7$	38.2 $\langle 111 \rangle$	35~45 $\langle 111 \rangle$	Al	fcc
		38 $\langle 111 \rangle$	Cu	fcc
		36~42 $\langle 111 \rangle$	Pb	fcc
$\Sigma=13a$	22.6 $\langle 100 \rangle$	23 $\langle 100 \rangle$	Al	fcc
		19 $\langle 100 \rangle$	Cu	fcc
$\Sigma=13b$	27.8 $\langle 111 \rangle$	30 $\langle 111 \rangle$	Cu	fcc
		30 $\langle 111 \rangle$	Ag	fcc
		20~30 $\langle 111 \rangle$	Nb	bcc
$\Sigma=13$	30 $\langle 0001 \rangle$	30 $\langle 0001 \rangle$	Zn	hcp
		30 $\langle 0001 \rangle$	Cd	hcp
$\Sigma=17$	28.1 $\langle 100 \rangle$	26~28 $\langle 100 \rangle$	Pb	fcc
		30 $\langle 100 \rangle$	Al	fcc
$\Sigma=19$	26.5 $\langle 110 \rangle$	27 $\langle 110 \rangle$	Fe-Si	bcc

杂质的影响 溶质杂质对晶界迁移率影响很大,非常少的杂质含量就可以使迁移率降低几个数量级。图 7-31 给出杂质铜、镁和银含量对变形铝的再结晶晶粒长大速度及表观迁移激活能的影响。图中表明,晶界迁移速度及晶界迁移表观激活能随杂质浓度变化有 2 个明显不同的区域。杂质浓度高时,由于晶界偏聚杂质溶质,杂质原子扩散是晶界迁移速度的控制因素,这时晶界迁移率比较低;杂质浓度低时,晶界迁移可以摆脱杂质溶质气氛,这时晶界迁移率比较高,并且与杂质浓度无关。杂质对晶界迁移的表观激活能的影响也有类似的影响,见

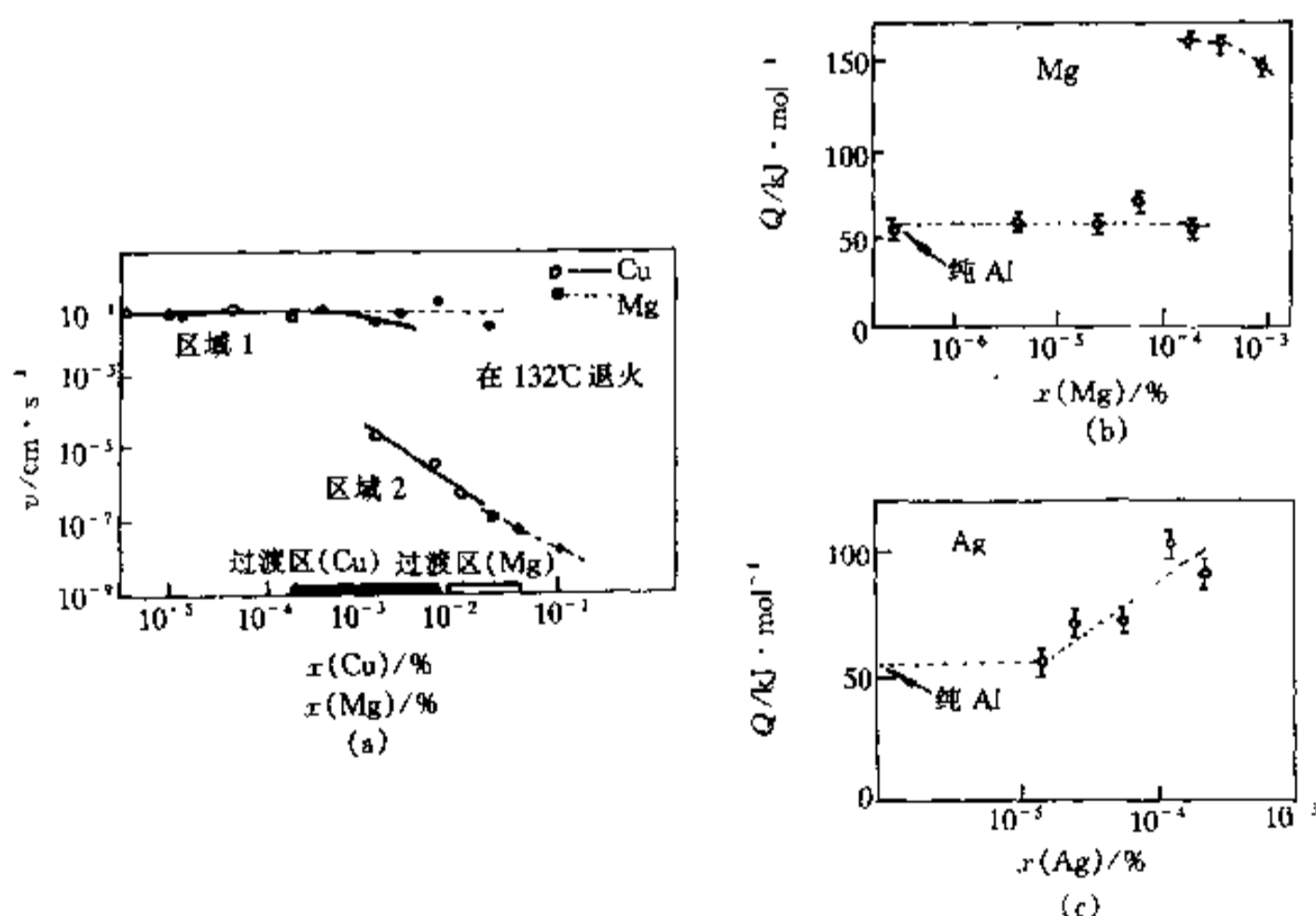


图 7-31 杂质对变形铝晶粒长大速度的影响

(a)铜和镁杂质对长大速度的影响;(b)镁对晶界迁移激活能的影响;(c)银对晶界迁移激活能的影响

图 7-31(b)和(c)。在大多数情况下,杂质浓度低时,晶界迁移表观激活能与杂质类型无关,它大体接近自扩散激活能或溶质在溶剂中的扩散激活能。从图 7-31(a)看到,铜和镁浓度对铝的晶界迁移影响的 2 个区域间是跳跃过渡的,而银浓度对 2 个区域的影响则是连续的(图 7-31(c))。事实上,对同一种溶剂,不同杂质引起的 2 个区域过渡的临界浓度是不同的,并且在低速区域杂质对迁移速度降低的量也是不同的。

杂质在晶界偏聚的程度取决于晶界的结构。特殊大角度晶界结构中有很多相符位置,所以它不像普通大角度晶界那样对杂质敏感。所以,杂质对特殊大角度晶界迁移的影响比对普通大角度晶界迁移的影响小得多。图 7-32 是微量锡对纯铅晶界迁移速度的影响,从图可以看出,微量的杂质对普通大角度晶界迁移速度的降低(达几个数量级)

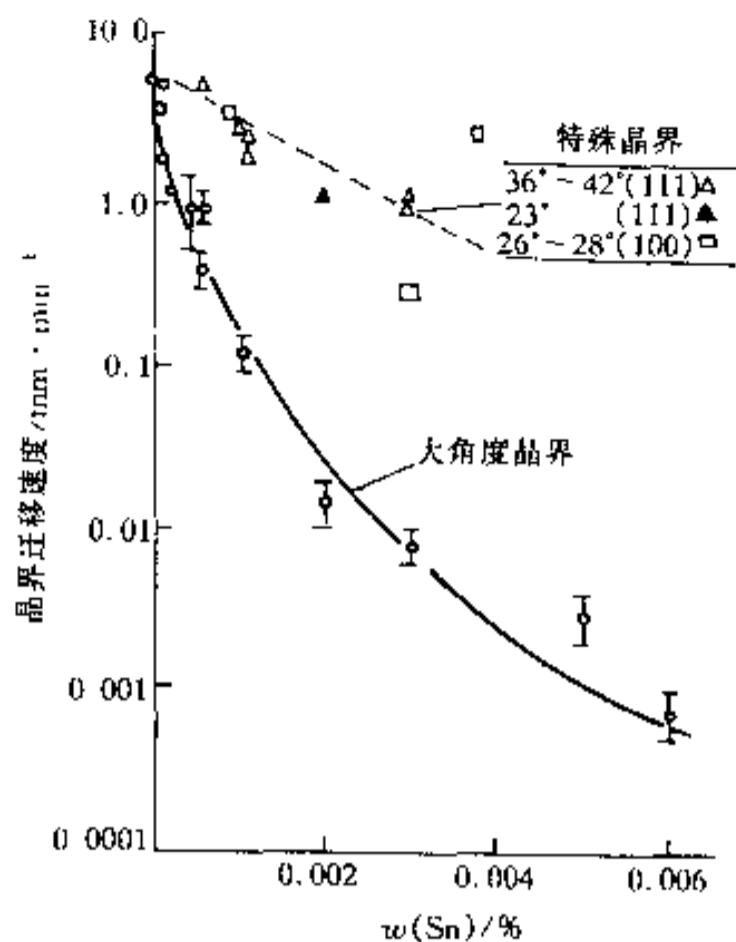


图 7-32 300℃时在相同驱动力下微量锡对区域提纯铅的一般大角度晶界和特殊晶界移动速度的影响

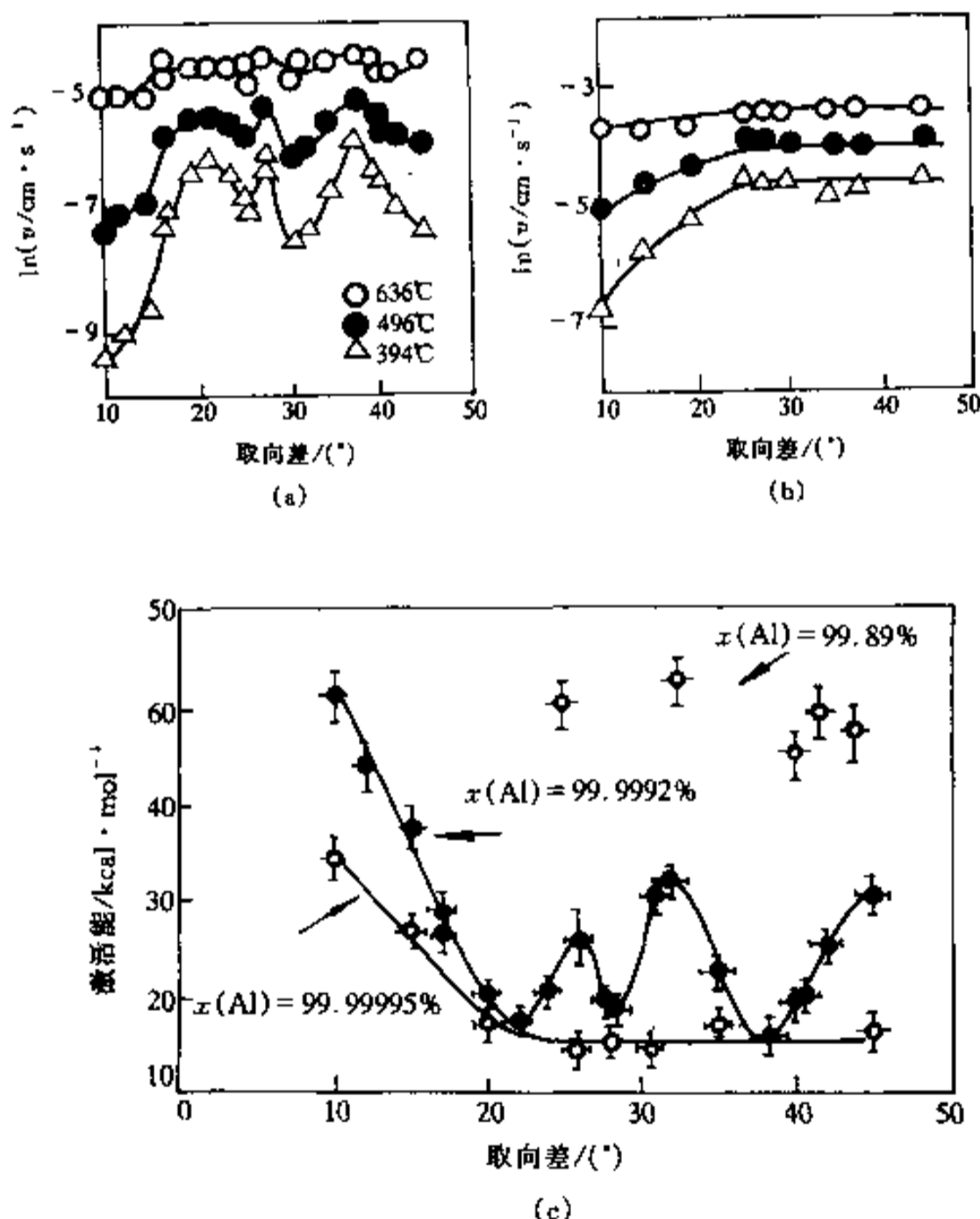


图 7-33 铝中的(100)倾转晶界的迁移率

(a)99.9992%铝的晶界迁移率与晶界取向差及温度的关系;(b)99.99995%铝晶界迁移率与晶界取向差及温度的关系;(c)不同纯度的铝晶界迁移激活能与晶界取向差的关系

比对特殊大角度晶界迁移速度大得多。但是在极高纯度下,普通大角度晶界和特殊大角度晶界的迁移率却相同,即迁移率与晶界取向差无关。图 7-33 是不同纯度的铝中的 $\langle 100 \rangle$ 倾转晶界的倾转角对晶界迁移率的影响。图 7-33(a)是 $x(\text{Al}) = 99.9992\%$ 的情况,图中除了在高温(图中的 636 C 的情况,因为高温下已不能保持特殊大角度晶界结构的有序性)外,对应特殊大角度晶界的晶界迁移速度都比较高。但是极高纯度时,如图 7-33(b)表示 $x(\text{Al}) = 99.99995\%$ 的情况,不出现对应特殊大角度晶界的迁移速度高的现象。图 7-33(c)给出的晶界迁移表观激活能也表明在极高纯度下晶界迁移激活能和晶界的取向差无关。因而可以知道:大角度晶界迁移率与晶界取向差的关系来自杂质在晶界偏聚程度与晶界取向差的关系,它并不是晶界迁移率的禀性结构关系。关于溶质对晶界的钉扎的理论分析将在下面讨论。

还有一些实验发现,在低浓度时,大角度晶界的迁移率也和晶界取向差无关。我们可以用图 7-34 示意综合杂质和晶界取向差对晶界迁移率的影响。图中表示只在高纯度(非极高纯度)的浓度范围内,某些特殊大角度晶界才会有较大的迁移率。

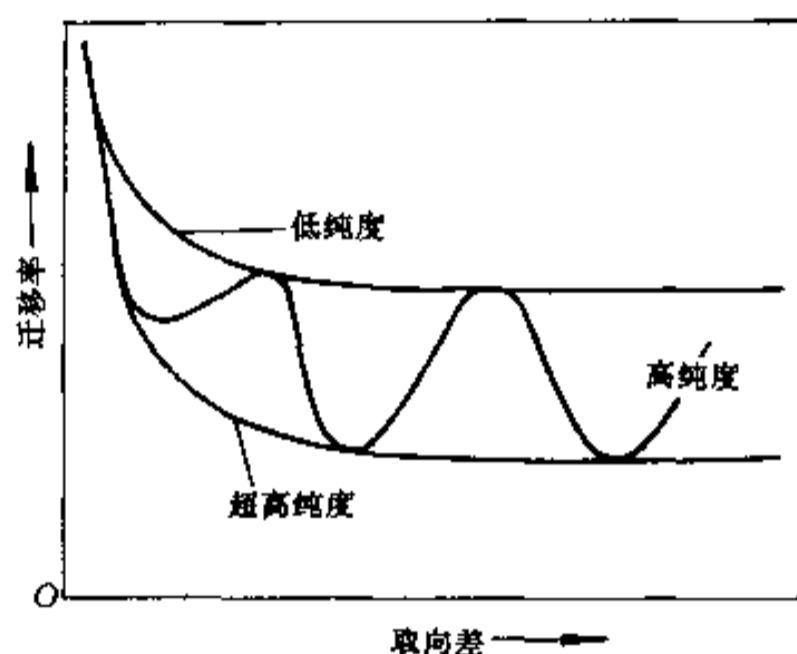


图 7-34 不同纯度的晶界迁移率与晶界取向差的关系

纯金属大角度晶界迁移的理论分析 讨论大角度晶界热激活迁移速度的方法和讨论结晶时晶核界面推移速度的方法是非常相似的,见(5-26)式,我们就现在的情况作进一步的讨论。

图 7-35(a)是大角度晶界的简单模型,晶界厚度为 δ 。假设原子由热激活从晶粒分离(例如图 7-35(a)中的 A 和 B)进入晶界中比较无序的区域

(例如图 7-35(a)中的 C),然后原子重新与一个晶粒连接。如果垂直界面的 2 个相反方向的原子流量相等,则晶界是静止的。但如果存在晶界迁移驱动力,则有一个方向的流量比相反另一方向的流量大,这就导致晶界迁移。设晶界两侧的吉布斯自由能差(例如图 7-35(b)中晶粒 2 与晶粒 1 的吉布斯自由能差)为 ΔG ,原子从晶粒分离要求的激活能为 ΔG_m 。设在单位时间能从晶粒跳跃分离出来的次数为 $\nu \exp(-\Delta G_m/kT)$,其中 ν 是原子振动频率。如果单位面积晶界上有 n 个可能跳跃分离的位置,但是并不是所有这些位置都能够跳跃分离的,根据原子在晶界的结构位置不同,只有 nA_j 个原子真正能够跳跃分离出来, A_j 称晶界结构因子。这样,晶界一侧晶粒在单位时间单位面积上有 $nA_j \nu \exp(-\Delta G_m/kT)$ 个原子分离出来。这些分离出来的原子并不是所有都能在晶界另一侧晶粒找到合适的连接位置,所以在引入一个描述能成功连接的适应因子 A_A 。结果从晶粒 1 到晶粒 2 的原子流量为

$$A_j A_A n \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

同样道理,从晶粒 2 到晶粒 1 的原子流量为

$$A_j A_A n \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G}{kT}\right)$$

故从晶粒 1 到晶粒 2 的净原子流量 J 为

$$J = A_j A_A n \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) [1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)] \quad (7-39)$$

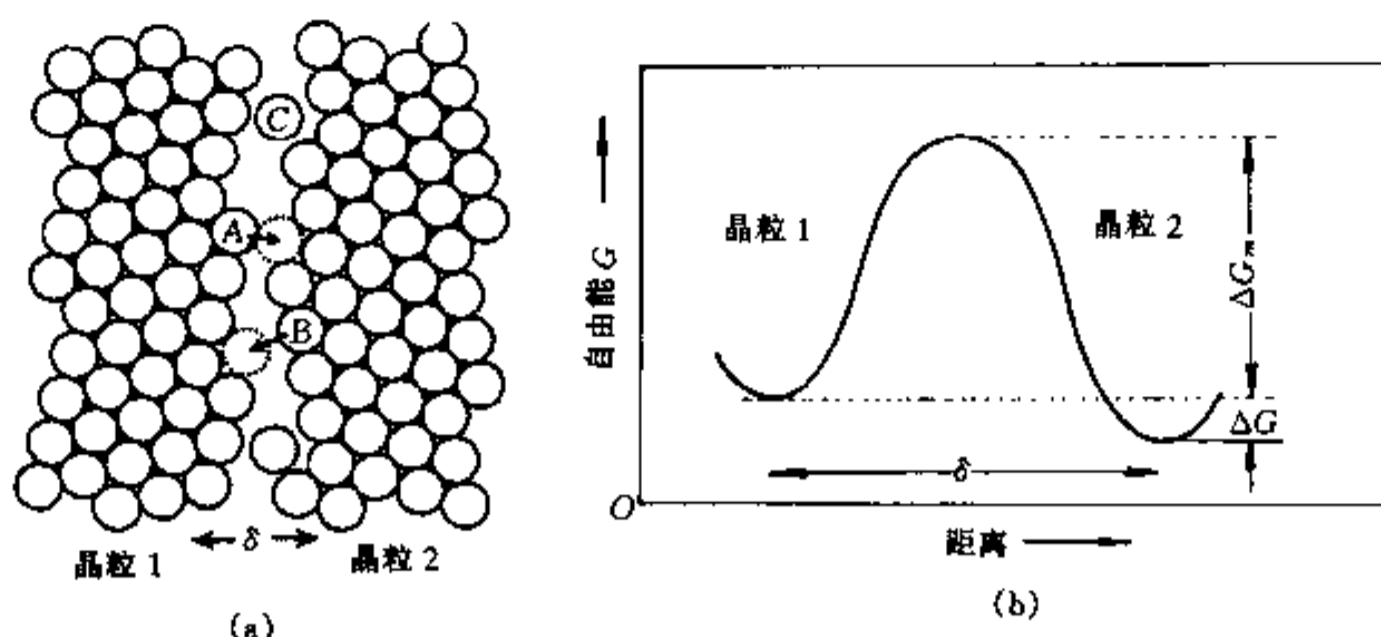


图 7-35 以原子跳跃方式的晶界迁移

(a) 迁移机制; (b) 一个原子跨过晶界跳跃的自由能变化

设原子间距为 b , 则晶界迁移速度 v 为

$$v = J \frac{b}{n} = A_j A_A b v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) [1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)] \quad (7-40)$$

ΔG 比较小, 一般 $\Delta G \ll kT$, 把 $\exp(-\Delta G/kT)$ 按级数展开, 忽略高次项, 上式变为

$$v = A_j A_A b v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G}{kT} \quad (7-41)$$

设晶界迁移驱动压力为 p , 则 $\Delta G = pV_a \approx pb^3$, 其中 V_a 是原子体积。最后, 晶界迁移速度为

$$v = \frac{A_j A_A b^4 v}{kT} p \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (7-42)$$

上式中的 $A_j A_A b^2 v \exp(-\Delta G_m/kT)$ 近似等于晶界扩散系数 D_b , 上式简化为

$$v = \frac{b^2 D_b}{kT} p \quad (7-43)$$

可以看出晶界迁移率 $M = b^2 D_b / kT$ 。也就是说, 晶界迁移的表观激活能与晶界扩散激活能相当。

上面的讨论是基于晶界迁移的基元过程是单个原子跳跃过程。事实上, 晶界两侧的原子可以按单个或几个原子的原子团激活, 并且激活的原子可以直接连接到晶粒上, 也可以保留在晶界区域或在晶界区域移动, 所以上式是比较简略的。

如果溶质在晶界上偏聚, 因为溶质原子在晶内和在晶界的能量差异 (ΔG), 使得溶质原子对晶界有一个作用力 $F (=d\Delta G/dx, x$ 是距离)。当晶界是静态即不动时, ΔG 和溶质浓度分布是以晶界镜面对称的 (图 7-36(a) 和 (c) 中的实线), 所以溶质原子对晶界的总作用力为零 (图 7-36(b))。当晶界移动时, 溶质浓度分布相对于晶界变成非对称 (图 7-36(c) 中的虚线表示晶界从左向右移动时的溶质

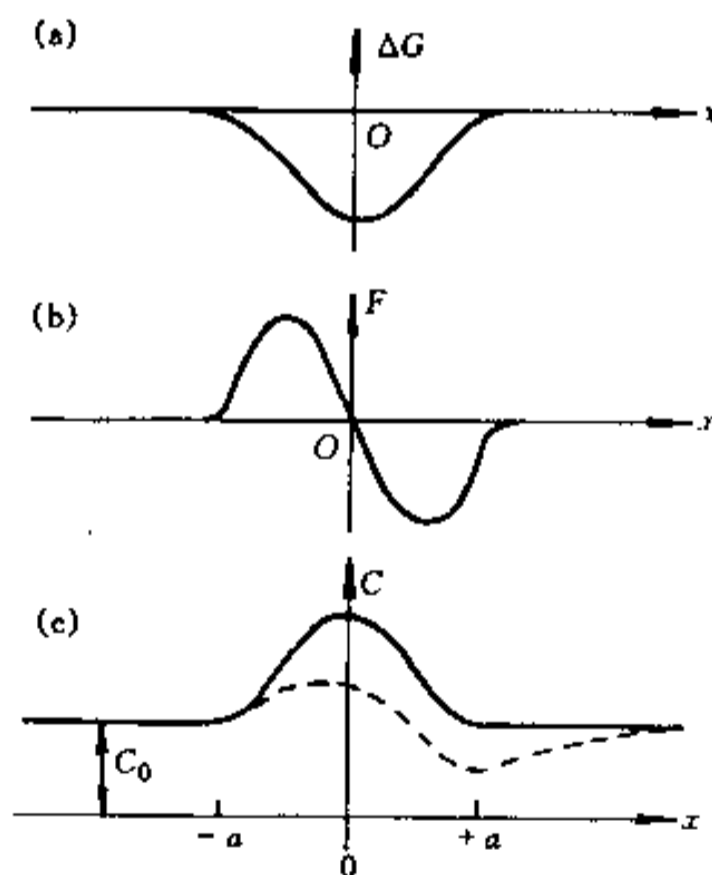


图 7-36 溶质与晶界交互作用的示意图
(a) 溶质原子在晶内与在晶界的能量差 $\Delta G(x)$;
(b) 溶质原子与晶界间的交互作用力 $F(x)$;
(c) 晶界附近的溶质浓度分布, 实线是静态晶界的情况, 虚线是晶界从左向右移动的情况

浓度分布),溶质分布的重心落在移动晶界的后面,这样,溶质对晶界产生一个拖曳力。对于晶界低速移动的情况,晶界驱动压力与晶界移动速度间有如下关系

$$p = \frac{v}{M} + \alpha C_0 v \quad (7-44)$$

式中 M 是没有溶质时(即是纯时)的晶界迁移率; α 是常数。从上式看出,晶界移动速度和溶质浓度成反比。导出上式时,假设扩散系数在整体材料中是常数,这适用于稀溶质浓度($C_0 < 0.1\%$)的情况。对于中等晶界移动速度的情况,晶界迁移驱动压力与晶界移动速度间的关系是很难计算的。当晶界移动速度达到某一临界值后,晶界可以摆脱溶质原子气氛,这时有如下关系

$$p = \frac{v}{M} + \frac{C_0}{\alpha' v} \quad (7-45)$$

式中 α' 是另一常数。上式的第一项是主要的,因而,溶质浓度对晶界迁移的影响不大。把式(7-44)和式(7-45)联合表示为

$$p = \frac{v}{M} + \frac{\alpha C_0 v}{1 + \alpha \alpha' v^2} \quad (7-46)$$

当晶界移动速度很低时,上式的 $\alpha \alpha' v^2 \ll 1$,可以忽略,上式就变成式(7-44);而当晶界移动速度很高时, $\alpha \alpha' v^2 \gg 1$,则上式变成式(7-45)。按这个模型的推测,晶界移动到达某一速度时,溶质对晶界的拖曳力最大,如图 7-37 所示。同时,可以预料,温度升高,减弱溶质对晶界拖曳的作用(图 7-37)。这时因为温度升高减弱溶质在晶界上的偏聚的缘故。

综合上面关于溶质原子对晶界拖曳的讨论,晶界移动驱动力与晶界移动速度的关系示意地表示于图 7-38 中。其中直线表示纯材料的情况,它可用式(7-44)描述。当溶质浓度比较低时,曲线略偏离纯材料的直线,曲线是连续变化的。当溶质浓度很高时,曲线出现 S 状,并且是不连续变化的(图 7-38 中的虚线),曲线左侧一般符合式(7-44)的关系,而右侧则符合式(7-42)的关系。

实际晶界不是平面而含有台阶的(见图 7-10),台阶的原子总是可以优先跳出的,原子从晶界一侧的台阶移出在晶界扩散再移入晶界另一侧的台阶导致晶界迁移。按台阶模型,把式(7-42)中的结构因子 A_i 和适应因子 A_A 改为另一个修正因子 Ψ 就可表达台阶机制的晶界迁移速度

$$v = b v \Psi \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{pb^3}{kT} \quad (7-47)$$

Ψ 是包含了晶界厚度 d 以及晶界台阶结构细节的函数

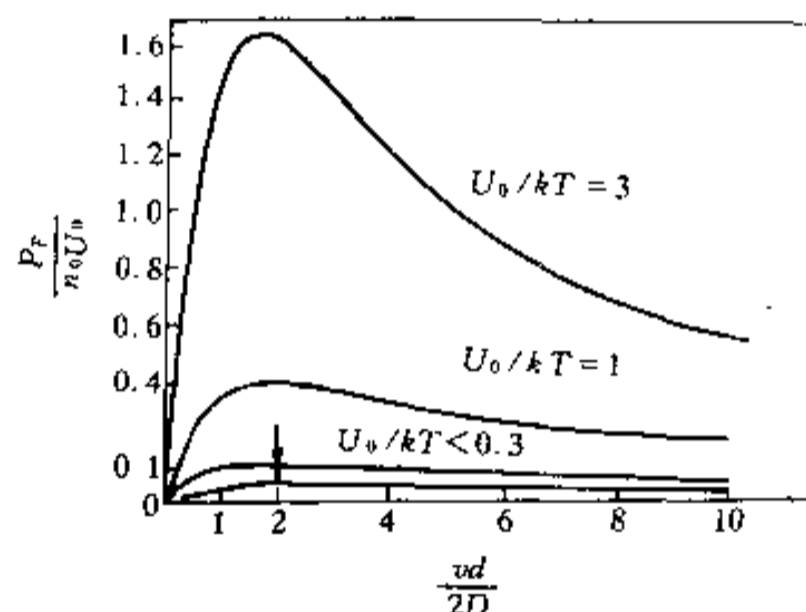


图 7-37 溶质对晶界拖曳力随溶质浓度和温度的变化

v 是界面的移动速度; d 是界面厚度; D 是溶质扩散系数; p_F 是溶质对单位面积界面的作用力;
 n_0 是单位体积中的溶质原子数; U_0 是界面最近邻的溶质原子与界面的交互作用力

$$\Psi = \frac{c}{b} \left[1 + \frac{b}{d} \left(\frac{1}{f_1} - \frac{1}{f_2} \right) \right] \quad (7-48)$$

式中 c 是常数; f_1 和 f_2 是晶界两侧晶粒的台阶密度的函数。晶界迁移率取决于晶界取向差以及通过 f_1 和 f_2 建立的晶界面取向。例如, 对于 fcc 金属两晶粒取向以 $\langle 111 \rangle$ 轴转动的情况, $\langle 111 \rangle$ 孪晶界的台阶密度最低, 其迁移率也最低。

晶界台阶与晶界位错有密切关系, 通常晶界位错核心就存在台阶。例如图 7-39 给出的 fcc 材料中接近 $\Sigma=5$ 的晶界中就有晶界位错, 位错的柏氏矢量为 $1/10\langle 310 \rangle$ 。晶界台阶的高度取决于位错的柏氏矢量、晶界面的晶体学关系。图 7-39(a) 中的晶界位错的柏氏矢量和晶界

平行, 位错可以在晶界滑移移动; 图 7-39(b) 中的晶界位错的柏氏矢量和晶界斜交, 位错在晶界移动需要联合滑移和攀移。如果晶界位错移动只需要滑移, 那么, 它引起的晶界迁移是非热激活的, 适当的外加分切应力就可使晶界迁移。

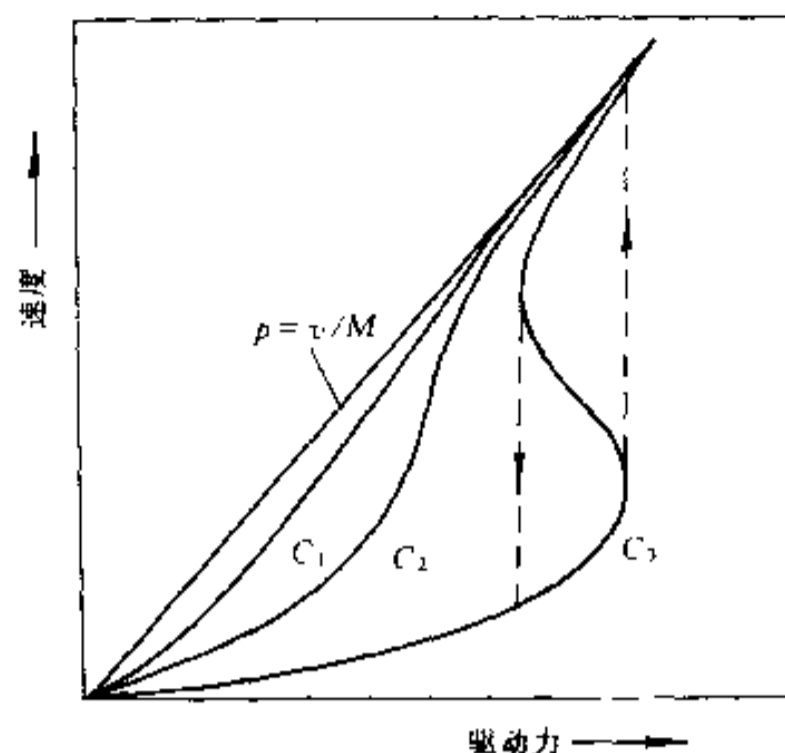


图 7-38 不同溶质浓度下 ($C_3 > C_2 > C_1$) 驱动力与晶界移动速度间的关系

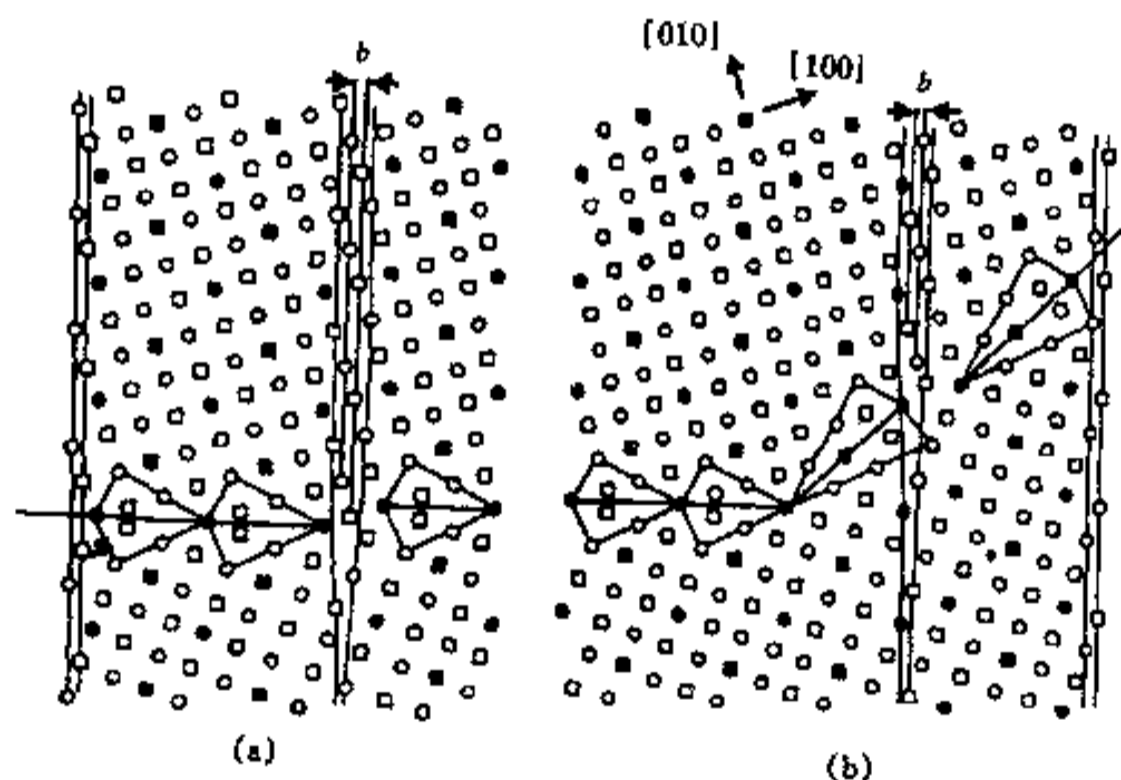


图 7-39 fcc 点阵中 $\Sigma=5$ 的倾转晶界

(a) 晶界位错的柏氏矢量平行于晶界; (b) 晶界位错的柏氏矢量与晶界斜交; 空心符号表示 $\{001\}$ 面的 ABA... 堆垛, 实心符号表示相符位置

7.3 相界面 (Phase Boundary)

相界面也同样可以用上面对晶界的几何描述来讨论, 但是因为相界面相隔的两相往往是结构不同的, 所以相界面的结构要比晶界结构复杂。除了个别情况外, 相界面一般很难有精确的 CSL, 但 O 点阵的概念仍然可以使用。对相界面结构的深入研究仍十分不足, 这里只介绍一些简单的例子。

O 点阵的晶界模型对相界一样适用。现在讨论一个简单错配的相界。2 个位向相同但点阵常数不同 $a_\alpha < a_\beta$ 的 α 和 β 相, 如果它们间的相界是 (100) 面, 那么, 固定 α 相, 对 β 相作均匀膨胀后和 α 相互穿插就出现 O 点阵 (也是 CSL), 如图 7-40(a) 所示。图中 \times 和 \bullet 分别是 α 和 β 点阵的阵点, \circ 是 2 个点阵重叠的阵点。设 O 点阵中 2 个相邻的阵点间有 n 个 β 相和 $n+1$ 个 α 相点阵的阵点 (具体在图 7-40(a) 中 $n=4$)。若以 β 点阵作为参考点阵, 那么, 从 β 相点阵变换到 α 相点阵需要作均匀的膨胀, 均匀膨胀变换为 $[\frac{n+1}{n}a_\alpha]I$, 其中 I 是单位变换。显然, 当 β 相的阵点 $[pn \quad qn \quad tn]$ (其中 p, q, t 分别等于 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 都是相符位置, 即 α 点

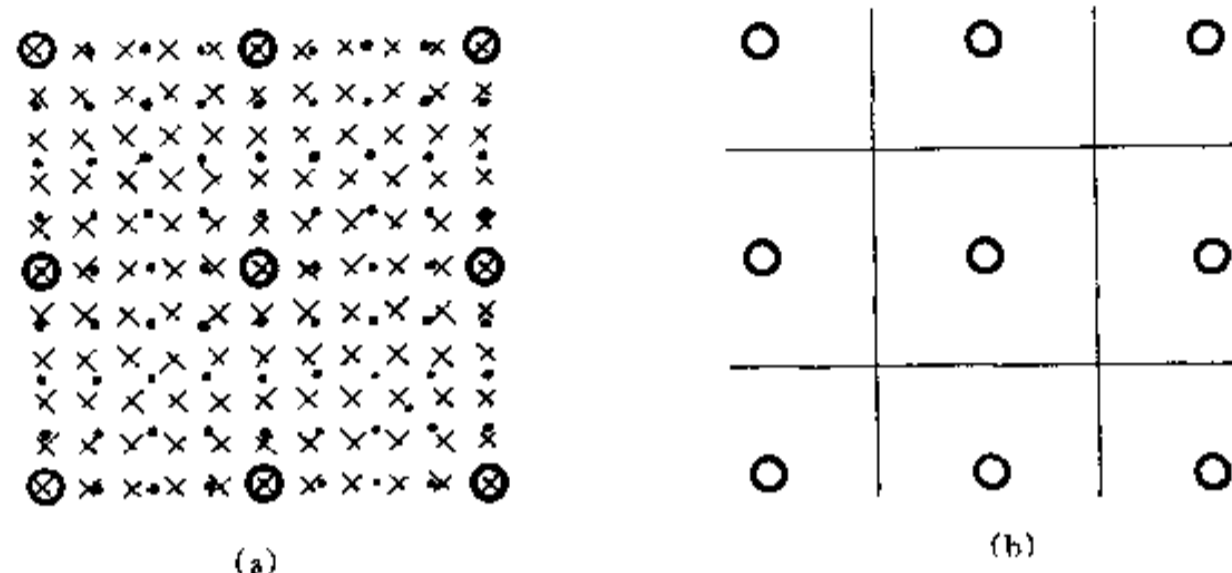


图 7-40 2 个点阵常数不同取向相同的简单立方点阵

(a) 经均匀膨胀形成 O 点阵其中 \bullet 和 \times 分别代表 2 个点阵的阵点。 \times 和 \bullet 重叠的点是 CSL 也是 O 点阵; (b) 表示 O 阵点之间中线是物理位错线

阵和 β 点阵的阵点重合, 所以相符点阵的基矢长度为 $(n+1)a_\alpha$ 。根据式 (7-25) 知, CSL 基矢应截过的位错的总柏氏矢量大小为 a_α , 即有一个柏氏矢量为 a 的物理意义的位错通过。O 点阵的阵点是 2 个点阵间匹配最好的位置, 在 O 阵点之间由位错集中容纳其它的错配, 这些位错称作错配位错 (Misfit Dislocation)。图 7-40(b) 是图 7-40(a) 的位错线位置, 圆圈表示 O 阵点。图 7-41 是过图 7-40 晶界面上 2 个 O 阵点间的截面上原子排列的示意图 (注意, 和图 7-40 略有不同, 这里的 $n=5$), 其中包含一个错配位错。事实上, 对于这种简单情况, 在界面上两侧点阵的错配度 δ 为

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{(a_\alpha + a_\beta)/2} \quad (7-49)$$

这些错配由错配位错容纳。在界面上错配的柏氏矢量 $b = (a_\alpha + a_\beta)/2$, 所以, 错配位错的间距 D 为

$$D = \frac{b}{\delta} = \frac{(a_\alpha + a_\beta)^2}{4(a_\alpha - a_\beta)} \quad (7-50)$$

对于图 7-40 的情况, 近似地认为 $a_\alpha \approx a_\beta$, $b = a_\alpha$, 则 $\delta = (a_\beta - a_\alpha)/a_\beta = 1/(n+1)$, 所以 $D = (n+1)a_\alpha$ 。由于错配位错存在, 整个界面是半共格 (Semicohherent) 的, 即除了在错配位错的区

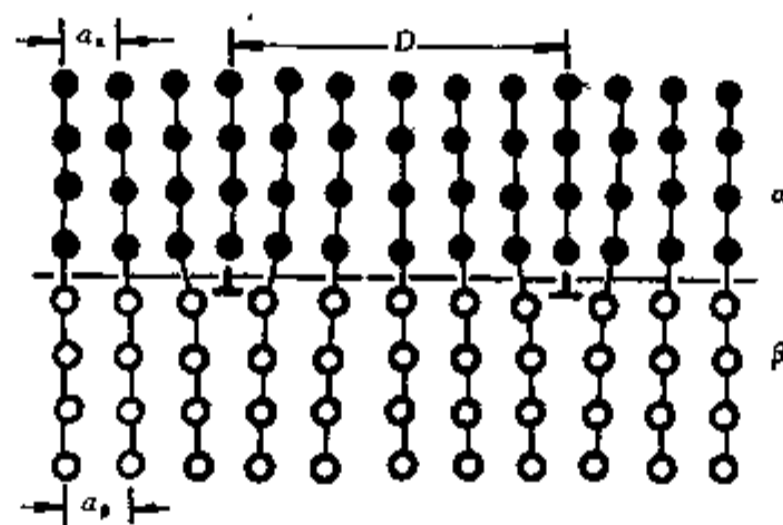


图 7-41 界面上的错配位错示意图

域,界面上其它区域两侧点阵完全匹配,是共格区域。若相界两侧点阵面错配度 δ 加大,则界面上错配位置密度加大,共格区域减小。当 $\delta > 0.25$ 时,大约每隔4个原子就有1个位错,因此,相邻位错的心部畸变区域几乎连接,整个界面实际上已无任何共格区域存在,也就是说,界面已经变成非共格(Incoherent)界面。

在 fcc/bcc 两相合金系中,两相间的取向关系一般为 $\{111\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$,例如对于钢中奥氏体(fcc)和铁素体(bcc)的情况,这2个平面间的错配度 $\delta \approx 0.025$,相应的柏氏矢量 $b = 0.2\text{nm}$,所以界面上位错间的距离约为8nm。我们仔细观察一下 $\{111\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$ 界面(图7-42(a)),它只有约8%的原子处于近似共格的位置上,这些共格区域是图中虚线所圈的平行四边形范围。为了提高共格程度,在界面上插入与界面垂直的单原子厚的结构小台阶,台阶间距为0.3nm,在每一台阶的顶面上都可以通过原子位置的局部调整而生成许多共格小块,如图7-42(b)所示,结果使整个界面上的共格程度增加至25%。在结构台阶的顶面上,2个共格小块之间用错配位错来容纳这个区域内的错配,使界面的共格程度又进一步提高至32%。因为结构台阶的存在,使得界面偏离原共格平面,偏离角度 θ 随两相的点阵常数比和位向关系而变化。例如含Si的低碳钢中奥氏体(fcc)与魏氏体(bcc)的这种界面, θ 角

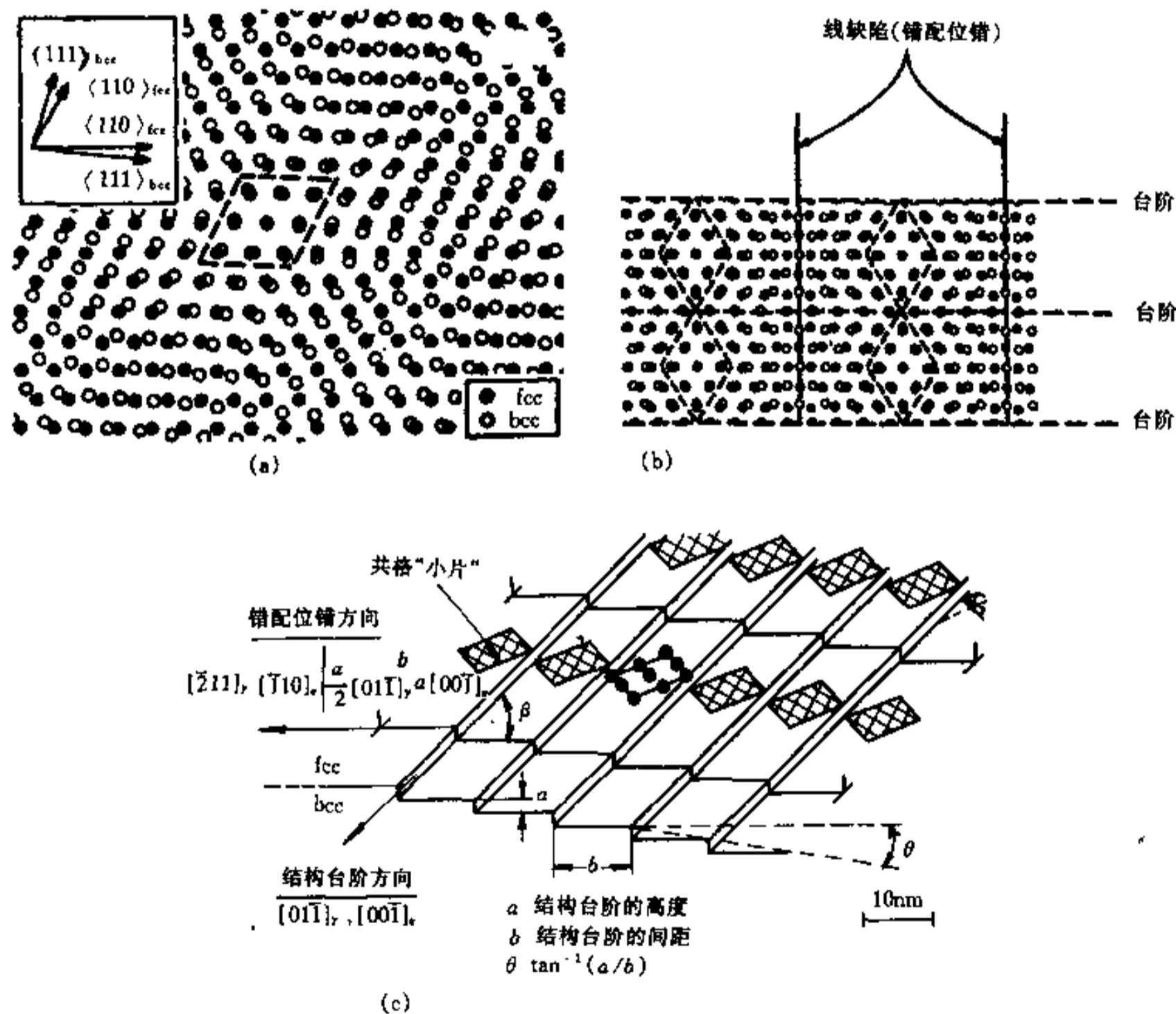


图 7-42 相界面的几何

(a) fcc 与 bcc 有 $\{111\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$ 位向关系的界面原子排列情况; (b) 界面上由结构台阶和错配位错提高共格程度, 结构台阶存在, 使界面偏离共格平面; (c) 是 (b) 图中界面的等效示意图

在 $9^{\circ} \sim 18^{\circ}$ 之间。这类界面的结构特征是固定的,不能离开界面。所以,这类界面是不可能移动的,只能通过形成成长台阶和这些台阶的侧向移动来完成界面的法向移动,即由台阶机制来完成界面移动。成长台阶和结构台阶无论在几何尺寸、共格程度、可动性等方面都不相同的。

讨论相界面能量比讨论晶界能量要复杂得多,因为相界面两侧的结构(甚至成分)不同,所以化学键能不那么单一,使定量估算相界面能更为复杂化。

7.4 多晶体和多相材料中的平衡

晶界和相界都是高能区,从热力学角度看,应该把晶界或相界减少到极小。例如,一个多晶体在足够长的时间后理应变成单晶体,但事实并非如此,这是因为晶体中的晶界(或相界)通过自身的调整,使得在晶界或相界相交接处产生亚平衡(Metastable Equilibrium),晶界能(相界能)对控制材料的显微组织形貌有重要作用。

7.4.1 多晶体中的平衡形貌

图 7-43 是 $w(\text{Mo})=4\%$, $w(\text{Ni})=79\%$, $w(\text{Fe})=17\%$ 的 Ni-Fe-Mo 合金退火后的单相显微组织照片。在组织中有大角度晶界、小角度晶界、共格和非共格孪晶界,组织的形貌取决于各种晶粒在空间的连接方式。由于界面能(界面张力)的作用,一般的规律是:在平衡时 2 个晶粒相遇于 1 个面(晶面),3 个晶面相遇于 1 条线(晶棱),4 个晶粒相遇于 1 点(晶粒角隅)。即 1 个晶面由 2 个晶粒共有,1 个晶棱由 3 个晶粒及 3 个晶面所共有,1 个晶粒角隅由 4 个晶粒、4 个棱、6 个晶面所共有,这些是多晶体组织中的共享关系。根据欧拉方程,多晶体中的晶粒数 N_0 、晶面数 N_2 、晶粒棱数 N_1 和晶粒角隅数 N_0 间符合如下的拓扑关系:

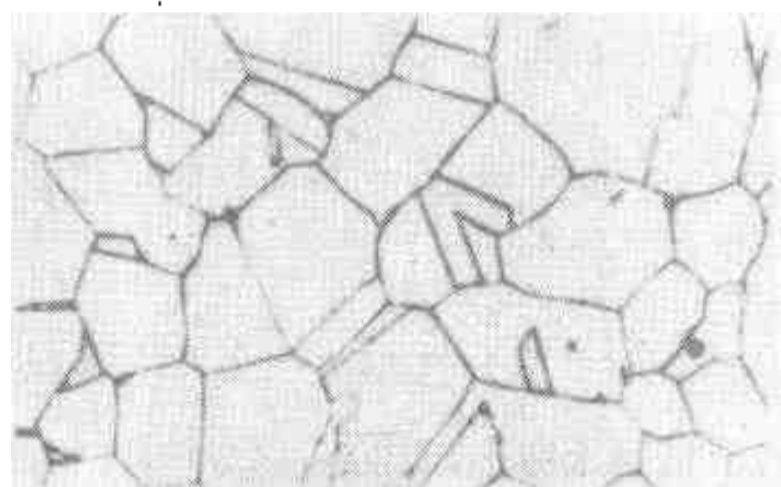


图 7-43 Ni-Fe-Mo 合金经退火后的显微组织, $\times 85$

$$N_0 - N_1 + N_2 - N_3 = 1 \quad (7-51)$$

根据上述的共享关系,有

$$\begin{aligned} N_0 &= 2N_1 \\ 6N_0 &= N_2 \bar{N}_{20} \end{aligned} \quad (7-52)$$

式中的 \bar{N}_{20} 是每个晶面所含的角隅的平均数。还可以导出有关 N_3 、 N_2 、 N_1 和 N_0 的另外一些关系式,这些拓扑关系对定量分析组织是很有用的。

如前面讨论可知,即使 2 个晶粒的取向关系不变,晶界位置不同时晶界的结构也会不同,从而晶界能不同,即界面能和界面的位置有关。这就是说,界面会承受指向低能位置的力。若晶界的一端固定,另一端单位面积界面就会受 $\partial\gamma/\partial\alpha$ 的力,其中 γ 是界面能, α 是界面相对于固定端的转角。如果界面保持亚平衡,界面的这一端必须有和上述相反的力作用以保证界面不发生转动。现在用图 7-44 来分析晶界亚平衡的条件。这个图是垂直晶粒棱的截面, O 点是晶粒棱的位置,它连接 3 个晶粒以及 3 个晶界。晶粒之间的界面能分别以 γ_{12} 、 γ_{23} 、 γ_{31}

表示。晶粒棱在 O 点位置时单位长度棱长系统的能量 G_O (只考虑晶界引起的能量) 为

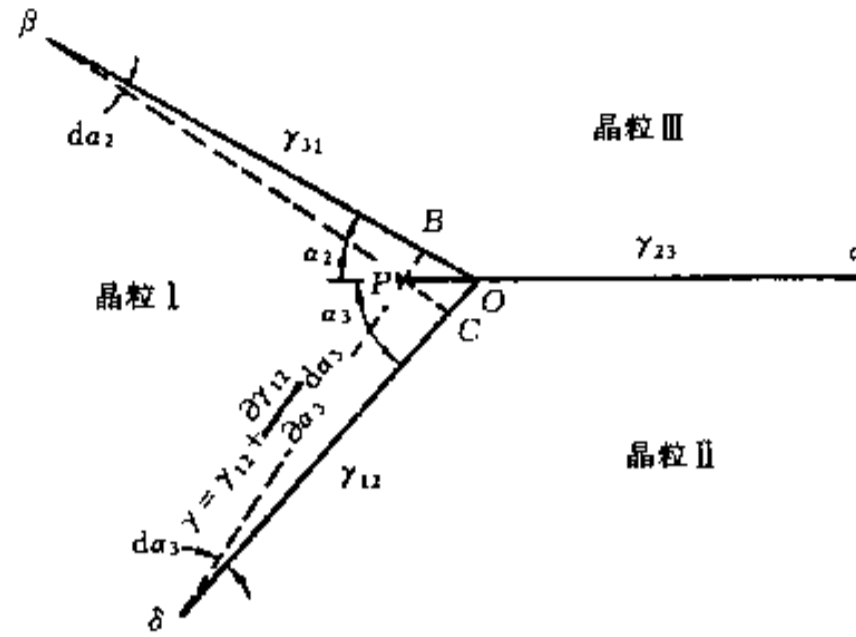


图 7-44 一个垂直于晶粒棱的截面, 讨论晶界平衡的条件

$$G_O = \gamma_{23} \overline{O\alpha} + \gamma_{31} \overline{O\beta} + \gamma_{12} \overline{O\delta} \quad (7-53)$$

若棱的位置从 O 点作无穷小位移到 P 点位置, 这时系统的能量 G_P 为

$$G_P = \gamma_{23} \overline{P\alpha} + (\gamma_{31} + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2) \overline{P\beta} + (\gamma_{12} + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3) \overline{P\delta} \quad (7-54)$$

式中 $\partial \gamma_{31} / \partial \alpha_2$ 和 $\partial \gamma_{12} / \partial \alpha_3$ 是晶界能随位置改变的变化率。晶粒棱移动前后系统能量的变化 ΔG 为

$$\Delta G = \gamma_{23} (\overline{P\alpha} - \overline{O\alpha}) + \gamma_{31} (\overline{P\beta} - \overline{O\beta}) + \overline{P\beta} \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 + \gamma_{12} (\overline{P\delta} - \overline{O\delta}) + \overline{P\delta} \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3 \quad (7-55)$$

因为位移是无穷小, 即 \overline{OP} 是无穷小, 可有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} \overline{P\beta} - \overline{O\beta} &\approx -\overline{OB} = -\overline{OP} \cos \alpha_2 \\ \overline{P\delta} - \overline{O\delta} &\approx -\overline{OC} = -\overline{OP} \cos \alpha_3 \\ \overline{PB} &\approx \overline{P\beta} d\alpha_2 = \overline{OP} \sin \alpha_2 \\ \overline{PC} &\approx \overline{P\delta} d\alpha_3 = \overline{OP} \sin \alpha_3 \end{aligned} \right\} \quad (7-56)$$

把上面的关系代入式(7-55), 并且考虑到平衡时 $\Delta G = 0$, 得

$$\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos \alpha_2 - \gamma_{12} \cos \alpha_3 + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} \sin \alpha_2 + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} \sin \alpha_3 = 0 \quad (7-57)$$

这就是晶界平衡时所必需满足的条件。因为这式子并没有涉及晶界的结构, 所以它对于相界也是适用的。一般的大角度晶界(非特殊晶界)的晶界能与晶界的位置关系不大, 即 $\partial \gamma / \partial \alpha \approx 0$, 这时式(7-57)变成

$$\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos \alpha_2 - \gamma_{12} \cos \alpha_3 = 0 \quad (7-58)$$

这关系可直接由界面张力平衡导出, 同样这式子对于相界也是适用的。对于小角度晶界、特殊大角度晶界(例如孪晶界), 由于界面处在低能的位置, 当界面偏离这些位置时晶界能会有很大的提高, 即 $\partial \gamma / \partial \alpha > 0$, 这些界面不易移动, 晶界越稳定, $\partial \gamma / \partial \alpha$ 值就越高, 界面就越不易移动。

平衡时, 界面张力与界面间的夹角的关系还有另一种表达方法(图 7-45):

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \alpha_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \alpha_2} \quad (7-59)$$

注意这里的 α_2 和 α_3 和式(7-51)中的定义不同。上式对相界也适用。如果我们回顾讨论结晶的非均匀形核时的各个界面张力平衡的情况(图 5-10 和式(5-20)),发现那时的平衡式子和现在的式(7-58)是不同的。为了进一步讨论,我们把图 5-10 再列出(图 7-46(a)),其平衡式是

$$\gamma_{LM} = \gamma_{L\sigma} \cos \theta + \gamma_{\sigma M} \quad (7-60)$$

这个式子并不反映平衡关系,因为 $\gamma_{L\sigma}$ 在垂直模壁

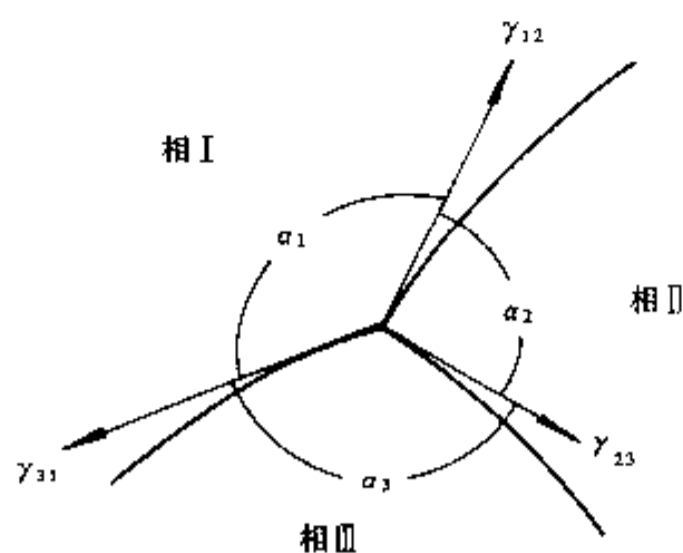


图 7-45 界面张力平衡示意图

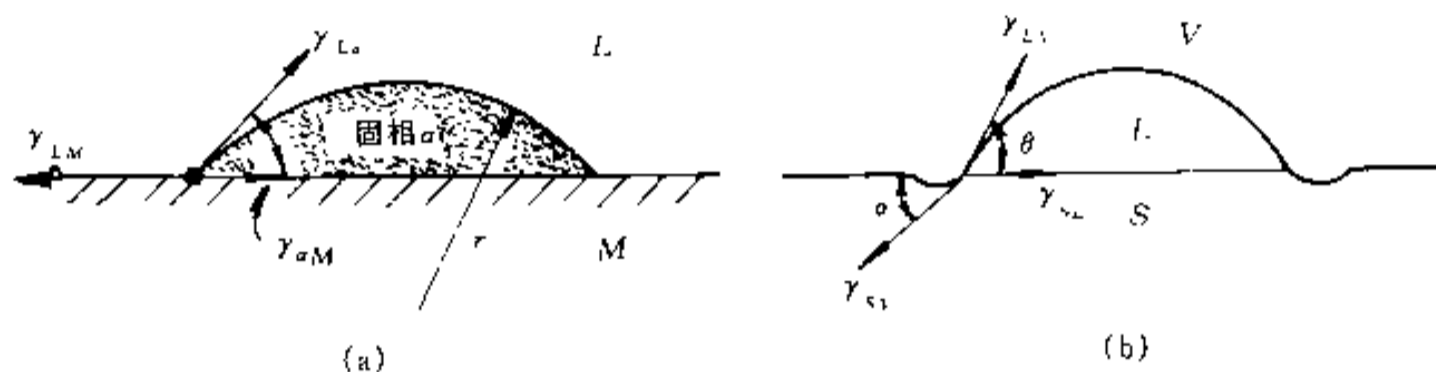


图 7-46 相界面的平衡

(a) 在模壁上非均匀形核的相平衡；(b) 设想的液(L)、固(S)和气(V)相间界面

方向的分量没有得到平衡。如果模壁水平放置,重力可能对此分量有所抵消。为了在各相相交的棱上获得平衡,满足式(7-60),模壁不能保持平面而应该出现凹坑。在太空实验室作的实验(几乎没有重力的作用)证明了这一点。图 7-47 是 $w(\text{Ni}) = 3\%$ 的 W-Ni 合金在太空实验室液相烧结所得的扫描电镜照片,从照片中可以看到在固相 S、液相 L 与气相 V 的接触棱上,固相是下凹的,如图 7-46(b)所示。虽然式(7-60)并不是平衡条件,但长期以来用它来讨论非均匀形核获得了良好的结果,这可能是因为形核和长大的时间很短,固相扩散也很慢,在 3 个相接触处没有达到平衡时晶核已经长大了。

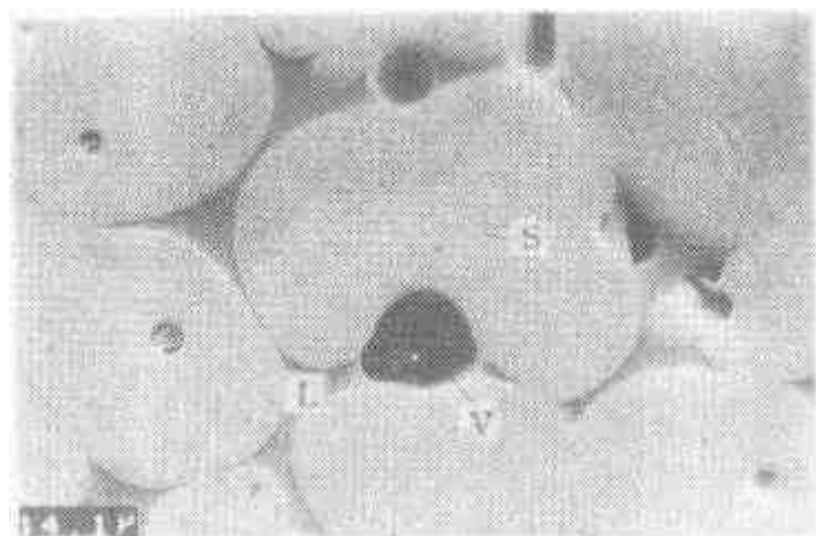


图 7-47 在几乎没有重力条件下液相烧结的 $w(\text{Ni}) = 3\%$ 的 W-Ni 合金的扫描电镜照片

根据式(7-59)的平衡条件,单相多晶体平衡时,在金相磨面(严格来说,在与晶棱垂直的面上)的晶界应交成 3 线结点,线与线之间夹角接近 120° 。为了实现 120° 的要求,晶粒的边数不同,晶界的曲度不同。其规律是大晶粒的边数多,小晶粒的边数少,曲率中心在小晶粒一侧,即小晶粒凹面向内,大晶粒凹面向外,如图 7-48 所示。由晶界曲率驱动晶界移动的规律可知,界面将向小晶粒一侧移动,最后大晶粒把小晶粒吞并。若 4 个晶粒相交于 1 个棱,在一定条件下,它会自动分解为 2 个三面棱;在界面上看,1 个四棱结点要分解为 2 个三棱结点,如图 7-49 所示。这种分解使系统能量降低。

单相多晶体平衡时,在 4 个晶棱相交的角隅上两两晶棱间的交角应是 109.5° 。没有一种

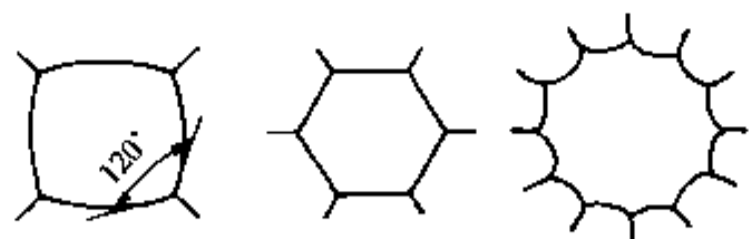


图 7-48 界面曲度随晶粒边数不同而变化

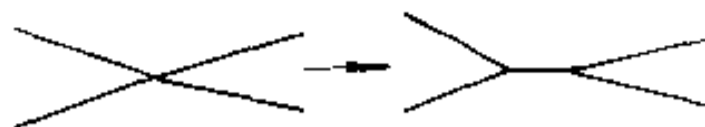


图 7-49 四棱结点分解为 2 个二棱结点

规则的多面体可以填满空间并且它们的棱之间符合平衡条件的,满足这些要求的最接近的是规则 14 面体(Tetrakaidecahedron)(图 7-50(a)),它们能填满空间,但棱之间不具有完全正确的角度。把规则 14 面体作一些改动使得各棱之间的夹角都等于 109.5° ,这时,它的面和棱都必须有一些弯曲,如图 7-50(b)和(c)所示。这两种多面体分别称为 α 和 β 十四面体,由它们堆垛可以填满空间又满足平衡条件。因此,常把它作为单相多晶体的完整晶粒形状模型。

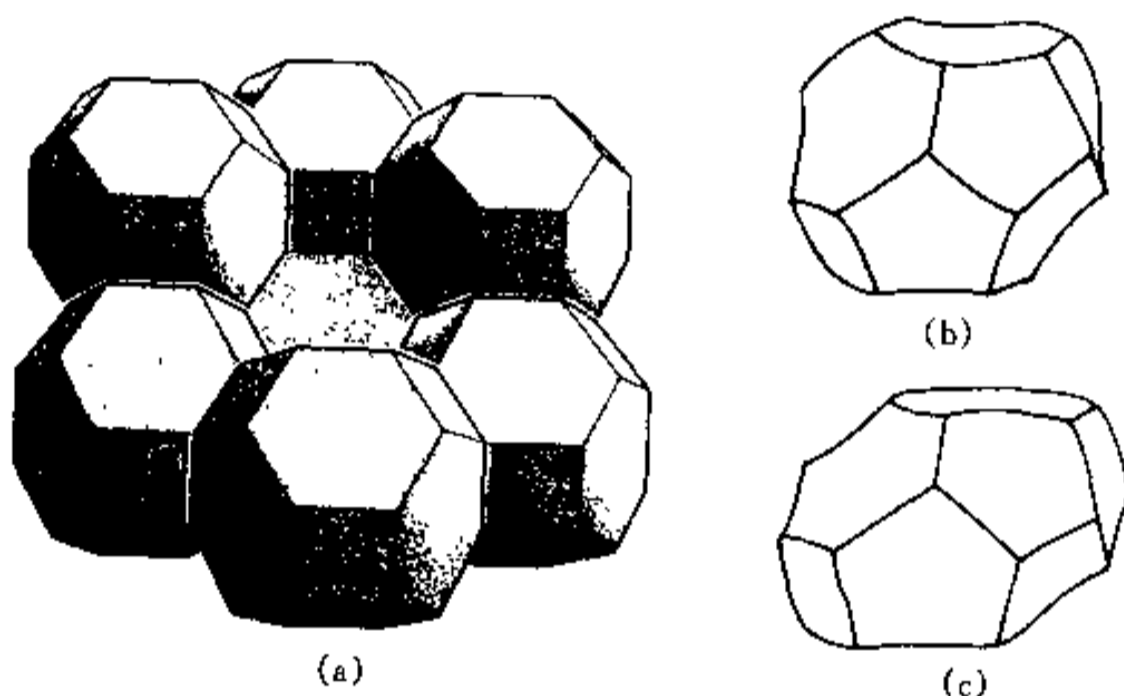


图 7-50 十四面体

(a)规则十四面体;(b) α -十四面体;(c) β -十四面体

7.4.2 相分布

对于多相系统,在晶粒棱上连接的不是一种相。若是两相系统,如图 7-51 中的 I 和 II 相,在平衡时,有如下关系:

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{11}}{2\gamma_{12}} \quad (7-61)$$

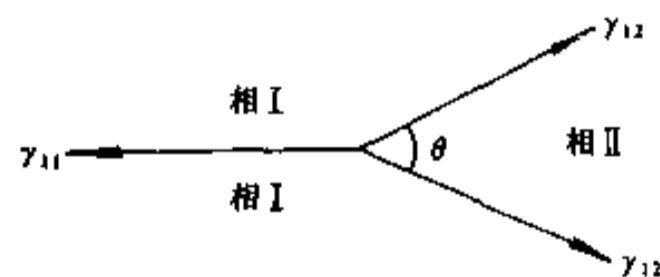


图 7-51 相界与晶界平衡关系的示意图

式中 γ_{11} 是 I 相的界面能; γ_{12} 是 I 相和 II 相间的相界面能。 θ 角的大小决定了第二相的形貌,而它又取决于晶界能与相界面能之比。从式(7-61)看出,相界面能不能小于晶界面能的一半。先看两种极端的情况:当 $2\gamma_{12} \leq \gamma_{11}$ 时(即 $\theta=0$), II 相与 I 相完全浸润, II 相沿 I 相晶界渗入,甚至把 I 相的晶粒完全剥离;当 $\theta=180^\circ$ 时, II 相与 I 相完全不浸润, II 相在 I 相的角隅上成球状。 θ 角从 0° 逐渐增加时, II 相由在 I 相的界面分布逐渐变为在 I 相的晶粒棱上分布,然后在角隅上分布。图 7-52 是不同 θ 角下的第二相分布的形态。第二相分布的设计对粉末冶金液相烧结是很重要的。液相烧结的关键是选择一种

合适的外加剂,这种外加剂可以在烧成温度初始阶段形成有合适粘度的液相,并使它与晶粒有互溶作用,增加液相与晶粒的浸润性,促使材料致密化。在致密化以后的烧成后期,随着成分的变化,固液两相的 θ 角增大,液相会聚集到晶粒的交界处,使材料进一步致密化。

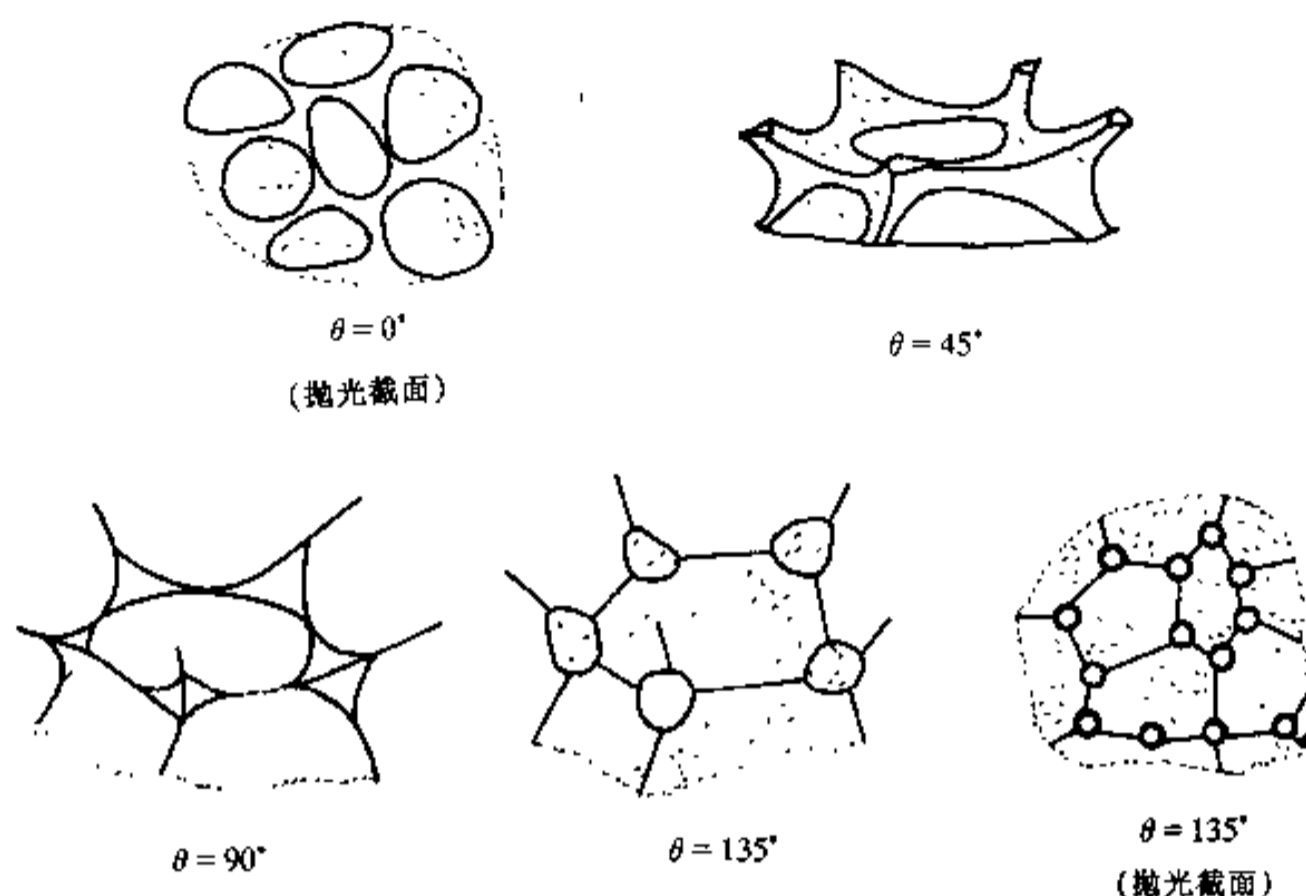


图 7-52 不同 θ 角下的第二相分布

参 考 书 目

- 1 李恒德,肖纪美 主编. 材料表面与界面. 北京:清华大学出版社,1990
- 2 哈宽富. 金属力学性质的微观理论. 北京:科学出版社,1983
- 3 卡恩 R W,哈森 P,克雷默 E J 主编. 材料科学与技术丛书(第1卷. 第9章). 王佩璇等译. 北京:科学出版社,1998
- 4 Humphreys F J, Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena, New York: Pergamon, 1995

练 习 题

1. 估计 fcc 结构以 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 作表面的表面能。设升华热为 $L_s(\text{J/mol})$, 点阵常数为 a 。
2. 简单立方晶体的 $[100]$ 轴倾转晶界, 晶界上排列柏氏矢量为 $[00\bar{1}]$ 的位错的平均距离为 4nm , 柏氏矢量为 $[010]$ 的位错的平均距离为 8nm , 点阵常数 $a=0.3\text{nm}$ 。这是具有几个自由度的晶界? 取向差多大? 求出晶界的法线与 $[010]$ 夹角。
3. 简单立方晶体中, 3 个倾转晶界相交 1 个晶粒棱上, 它们两两之间获得取向差的转轴相同, 各晶界与倾转对称位置夹角分别为 φ_1 、 φ_2 和 φ_3 , 位错密度分别为 ρ_1 、 ρ_2 和 ρ_3 。求证:

$$\sum_i \frac{\rho_i}{\sin\varphi_i + \cos\varphi_i} = 0 \quad (i=1, 2, 3)$$

说明用这一式子来验证位错界面模型的优点。如图 7-53 所示的 3 个晶界,测量得到如下数据,根据这些数据验证上述式子。

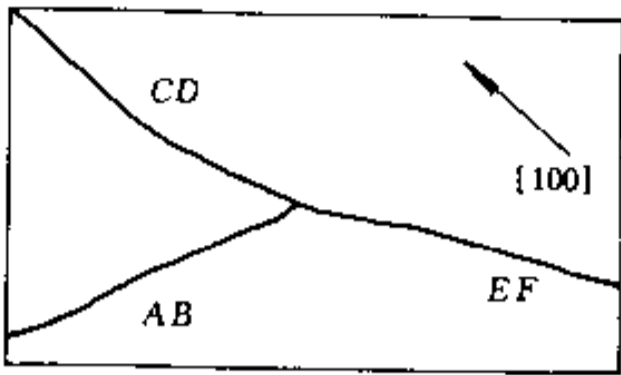


图 7-53

晶界	与[100]方向的夹角 φ	ρ/cm^{-1}
CD	6	2.01×10^3
AB	56	1.95×10^3
EF	32.5	4.46×10^3

4. 测量 Fe 和 Pb 的小角度晶界能和取向差的数据如下,证明它们符合 $\gamma_b = E_0 \theta (A - \ln \theta)$ 的关系,设 $A \approx 1$,估计 E_0 值。把估计的 E_0 值和理论计算的 E_0 值作比较。 $G_{\text{Fe}} = 8.8 \times 10^{10} \text{Pa}$, $G_{\text{Pb}} = 1.01 \times 10^{10} \text{Pa}$, $a_{\text{Fe}} = 0.286 \text{nm}$, $a_{\text{Pb}} = 0.494 \text{nm}$,设泊松比 ν 都为 1/3。

Fe	$\theta(\text{度})$	2.13	4.73	5.32	5.90	7.69	13.4
	$\gamma/\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	0.227	0.473	0.587	0.612	0.761	0.973
Pb	$\theta(\text{度})$	2.85	3.42	6.27	8.00	12.00	
	$\gamma/\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	0.065	0.081	0.115	0.122	0.149	

- fcc 晶体以[100]为轴转动多大的角度才会出现 $\Sigma = 5$ 的相符点阵? 画图加以证明。
- Bi 在 Cu 的晶界上偏聚后按 $(C_B/C_B^0 = 0.99)$ 使 Cu 变脆,估算室温下 Bi 在晶内的浓度为多大? 设 Cu 的晶粒直径约为 0.01mm,估计 Bi 的平均浓度多大时能发生这种现象。设 Bi 原子在晶内引起的畸变能为 $6.6 \times 10^4 \text{J/mol}$,Bi 在 Cu 晶界上的畸变能可忽略,晶界为单原子层, $C_B^0 \approx 1$ 。原子体积约为 0.0425nm^3 。
- 如果 Bi 在 Cu 晶界中含量是饱和浓度的 1/3 就可以消除 Cu 的脆性,问要加热到什么温度淬火才能消除其脆性?
- 硫在 $\alpha\text{-Fe}$ 晶界中富集,在 700℃ 时富集率 C_B/C_C 为 7170;在 500℃ 时富集率为 15700,估算硫原子与 $\alpha\text{-Fe}$ 原子的键合能(答案以 kJ/mol 表示)。
- 有一个 fcc 结构和 hcp 结构的共格界面,两相取向关系为 $\{111\}_{\text{fcc}} // \{0001\}_{\text{hcp}}$; $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{hcp}}$,点阵常数 $a_{\text{fcc}} = 0.33 \text{nm}$, $a_{\text{hcp}} = 0.26 \text{nm}$ 。问晶界上有什么样的位错? 位错是如何布置的? 位错间距有多大?
- 设二维长方形晶体,边长为 L_1 和 L_2 , L_1 和 L_2 两边的界面能分别为 γ_1 和 γ_2 ,若面积保持不变,求证其平衡形状有 $L_1/L_2 = \gamma_2/\gamma_1$ 的关系。
- 一种金属板,其中含有稳定的第二相粒子(在退火时不溶解),体积分数为 2×10^{-2} ,平均直径为 $0.5 \mu\text{m}$,问退火后晶粒直径能否超过 $50 \mu\text{m}$? (基体与第二相间的界面能是常数)

12. 一根很细的铜丝, 一个大角度晶界贯穿其截面, 晶界和丝轴成 25° 。经退火后, 晶界发生什么变化? 变化的驱动力随界面与丝轴的夹角 θ 如何变化? 若上述的晶界是孪晶界, 退火时会发生什么变化, 为什么?
13. 金属 A 中的第二相 B 在晶内为球状, 在 A 的界面上为双球冠状。设 B 在 A 上的浸润角为 120° 以及 0° 这两种情况下, B 在晶界上还是在晶内稳定? 双球冠体积为 $2(\pi R^3[(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/3])$; 双球冠的表面积为 $2[2\pi R^2(1 - \cos\theta)]$, 其中 R 是球冠的曲率半径。

8 晶体的塑性形变

(Plastic Deformation of Crystals)

材料的强度和塑性是两个很重要的力学性能,它决定了零件和构件的加工成形的工艺性能,同时它又是零件和构件的重要使用性能。材料的力学性能是结构敏感的,它和材料的组织和结构有密切关系,确切地说,它和晶体中的缺陷有密切关系。塑性形变的主要机制是滑移,原则上可以用滑移的临界分切应力去估计起始塑性形变切应力的大小,而临界分切应力取决于位错源开动所需的力以及位错运动所需克服的 $P-N$ 力等阻力。起始塑性形变所需要的切应力越高,晶体材料的屈服强度越高。随着形变量增加,位错不断增殖,位错间的交互作用又增大了位错运动的阻力,从而呈现加工硬化现象。这一章在对滑移的初步了解的基础上,进一步讨论滑移,再讨论起始塑性流变和加工硬化,然后还将讨论塑性形变的如孪生和扭折等其它机制。孪生和扭折等形变机制也是和位错密切相关的。最后讨论多晶体的形变。在较高温度形变时出现的晶界滑动和扩散型形变等形变机制,将在其它课程讨论。

8.1 滑移的进一步讨论

第6章已经讨论了滑移系、滑移线和临界分切应力,但讨论仅限于单个滑移系开动,然而,在外力(例如拉伸或压缩)作用下,晶体可以不止一个滑移系开动,因而滑移现象是比较复杂的,在这里对滑移作进一步的讨论。

8.1.1 关于临界分切应力

在6.1.3节讨论过临界分切应力定律(Schmid定律)。塑性变形开始一般是位错滑移,位错核心结构对晶体的塑性变形影响很大。实际上,只有位错核心在滑移面上是二维分布的场合,例如面心立方金属以及密排六方在基面滑移的金属,才遵守 Schmid 定律,并且临界分切应力与温度的相关性不大。位错核心不是在滑移面二维分布的场合,例如体心立方的螺位错核心以及密排六方在棱柱面滑移的螺位错的核心作非共面扩展(见6.8.3节),这时就偏离 Schmid 定律,并且临界分切应力与温度的相关性很大。图8-1概括地示意表示这两种情况临界分切应力对温度的相关性以及相应的位错核心态的能量。从图看出,对于临界分切应力对

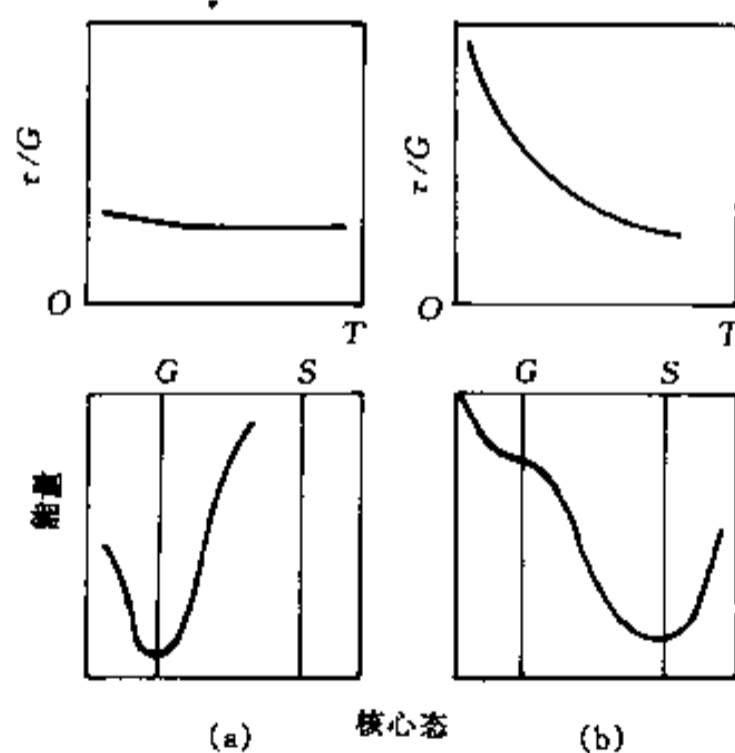


图 8-1 晶体中临界分切应力对温度的相关性
及相对应的位错核心态能量示意图

- (a) 临界分切应力对温度不敏感;
(b) 临界分切应力对温度敏感

温度不敏感的情况(图 8-1(a)),在滑移面内的可动(Glissile)位错核心是稳定的;而对于临界分切应力对温度敏感的情况(图 8-1(b)),可动位错核心是不稳定的,在滑移面外扩展的不能自由运动的(Sessile)位错核心是稳定的。在一些有序合金中,存在稳定的 S 核和亚稳定的 G 核(见 6.8.3 节),位错在滑移过程中由 Glissile 核到 Sessile 核的转变会产生不规则的温度与流变应力的关系,这里不详细讨论。

8.1.2 交滑移(Cross-Slip)

2 个或多个滑移面共同按 1 个滑移方向滑移称交滑移。图 8-2(a)是交滑移的模型,滑移面 I 和滑移面 II 共同按同 1 个滑移方向滑移,所以,交滑移形成的滑移线(带)是折线形状。图 8-2(b)是铝单晶体形变交在表面上看到的交滑移的痕迹。当很多滑移面参与交滑移时,滑移线(带)甚至可以变成弯曲的形状。体心立方结构的滑移面可以是 $\{110\}$ $\{112\}$ 和 $\{123\}$,而滑移方向都是 $\langle 111 \rangle$,所以很容易多个滑移系开动而发生交滑移。结果,滑移线(带)就不是折线而变成弯曲的线。 α -Fe 形变出现波纹状的滑移线(图 8-2(c))就是一个典型的例子。

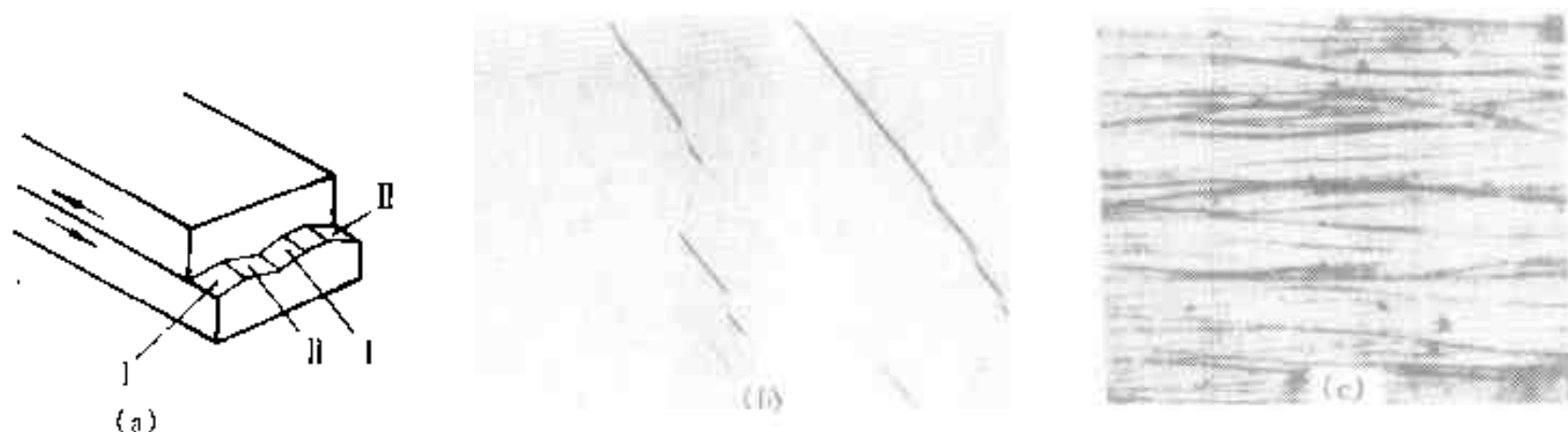


图 8-2 交滑移

(a)交滑移模型;(b)形变铝单晶体表面观察到的交滑移痕迹;

(c) $w(\text{Si})=3\%$ 的 Fe-Si 合金在室温形变后观察到的波纹状的交滑移痕迹

在 6.5.2 节已讨论过交滑移的位错机制,交滑移的本质是螺位错从一个滑移面移动再转到另一个滑移面的运动。所以从本质上看,图 8-2(a)的交滑移模型是不完全正确的,因为交滑移并不是几个滑移面“同时”滑动,而是由螺位错“顺序地”使多个滑移面滑动。如果位错已分解成扩展位错,在交滑移前必须通过热激活使扩展位错束集为全位错,这些过程是需要耗费能量的,它所需的能量大小和位错扩展宽度有关。层错能越低,扩展位错宽度越大,耗费的能量越大,位错交滑移越困难。所以,对于低层错能的材料,位错很难交滑移,这时,位错运动是平面型的,称平面滑动(Planar Glide)。对于高层错能的材料,位错比较容易交滑移,滑移线呈波纹状,称波纹滑动(Wavy Glide),见图 8-2(c)。交滑移容易与否,对材料的应变硬化有很大的影响。层错能越低,位错不易通过交滑移越过遇到的障碍,从而加大了应变硬化(见 8.3 节)。

8.1.3 多系滑移(Polyslip)

当外力的取向使 2 个或多个滑移系上的分切应力均达到临界分切应力值时,这些滑移系可以同时开动而发生多系滑移。以 fcc 结构为例讨论力轴在不同取向下发生的多系滑移。图 8-3 是 fcc 结构的(001)标准极射赤面图,在图中把 3 个 $\{001\}$ 类型的面的极点标为 w,把 6 个 $\{110\}$ 类型的滑移面的极点分别标上 I、II、III、IV、V、VI 的记号,4 个 $\langle 111 \rangle$ 类型的滑移方向分别标上 A、B、C、D 记号。若外力轴取向处在每一个由 $\{001\}$ 、 $\{011\}$ 、 $\{111\}$ 为顶点的曲

边三角形内时,只有1个滑移系的取向因子最大,即只有1个滑移系开动。在图8-3中把外力轴处在各曲边三角形时所开动的滑移系,以A I、A II…B V、B VI等的方式标出。例如力轴取向处在(001)、(011)、和 $\bar{1}\bar{1}1$ 3个极点为顶点的三角形内,(111)[101]滑移系(即B V)的取向因子最大,只有这个滑移系开动;又例如力轴取向处在(001)、 $\bar{1}01$ 和(111)3个极点为顶点的三角形内, $\bar{1}\bar{1}1$ [011]滑移系(即C I)的取向因子最大,只有这个滑移系开动(图8-3(b))。外力轴取向处在三角形的边上,有2个滑移系的取向因子最大且相等,这2个滑移系就是这个三角形边邻接的2个区域所开动的滑移系。例如外力轴处于图8-3(a)的A-I线,能开动的滑移系是B V和B VI。当外力轴取向是 $\langle 110 \rangle$ 时, $\langle 110 \rangle$ 极点所邻接的4个三角形内所能开动的滑移系的取向因子相等且最大,这4个滑移系能同时开动。例如外力轴处于图8-3(a)的极点I(即[011])时,能开动的滑移系就是B V、B VI、A II和A VI;外力轴处于VI极点时,能开动的滑移系是C I、C II、B I和B VI。当外力轴取向是 $\langle 111 \rangle$ 时, $\langle 111 \rangle$ 极点所邻接的6个三角形所能开动的滑移系的取向因子相等且最大、这6个滑移系能同时开动。例如外力轴取向处于图8-3(a)极点A(即 $\bar{1}\bar{1}1$)时,能开动的滑移系是B V、C I、C VI、D V、D I和B VI。同理外力轴取向是 $\langle 001 \rangle$ 时,能开动的滑移系是8个。例如外力轴取向是 $\bar{1}001$ (即投影图的中心点)能开动的滑移系是C II、B II、D I、A II、B V、C I、A I和D V。

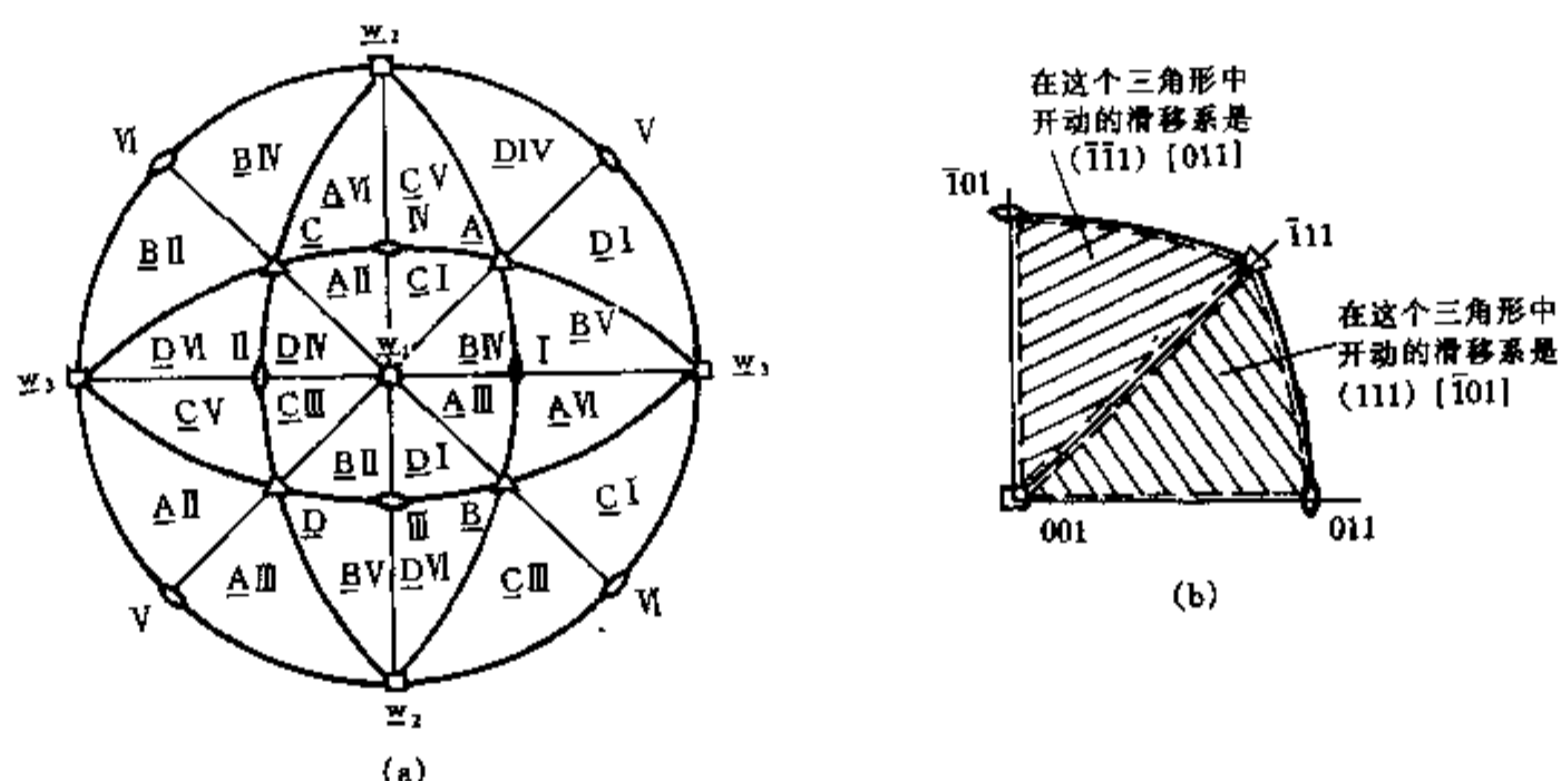


图8-3 面心立方结晶体力轴不同取向所开动的滑移系

发生多系滑移时,在抛光表面看到不止一组的滑移线,而是两组或多组交叉的滑移线。由于多个滑移系开动,位错交截产生割阶及位错带着割阶运动等原因使位错运动阻力增加,因而强度也增加。外力轴处于只有1个滑移系开动的取向,材料的强度是比较低的,这样的取向称为软取向;外力轴处于易多滑移的取向称为硬取向。对于fcc结构在(001)极射赤面投影图上的每1个曲边三角形中心部分时,因这时只有1个滑移系开动,所以是软取向;在靠近三角形各边及顶点的部分很易有多个滑移系开动,所以是硬取向。回顾第6章图6-4的关于铜单晶临界分切应力值与外力轴取向的关系,临界分切应力的大小分布和上述分析的“软”和“硬”取向的分布是相对应的。虽然临界分切应力应该是常数,和力轴取向无关,但这是指单一滑移系开动而言的。在实际测量屈服点时,往往是有一定的塑性变形量,而对于fcc

结构,外力处在易发生多滑移的取向时,很难不发生多滑移,所以测得的临界分切应力就高。

体心立方结构的滑移系很多,也容易出现多系滑移;而密排六方结构由于滑移系少,不易出现多系滑移。

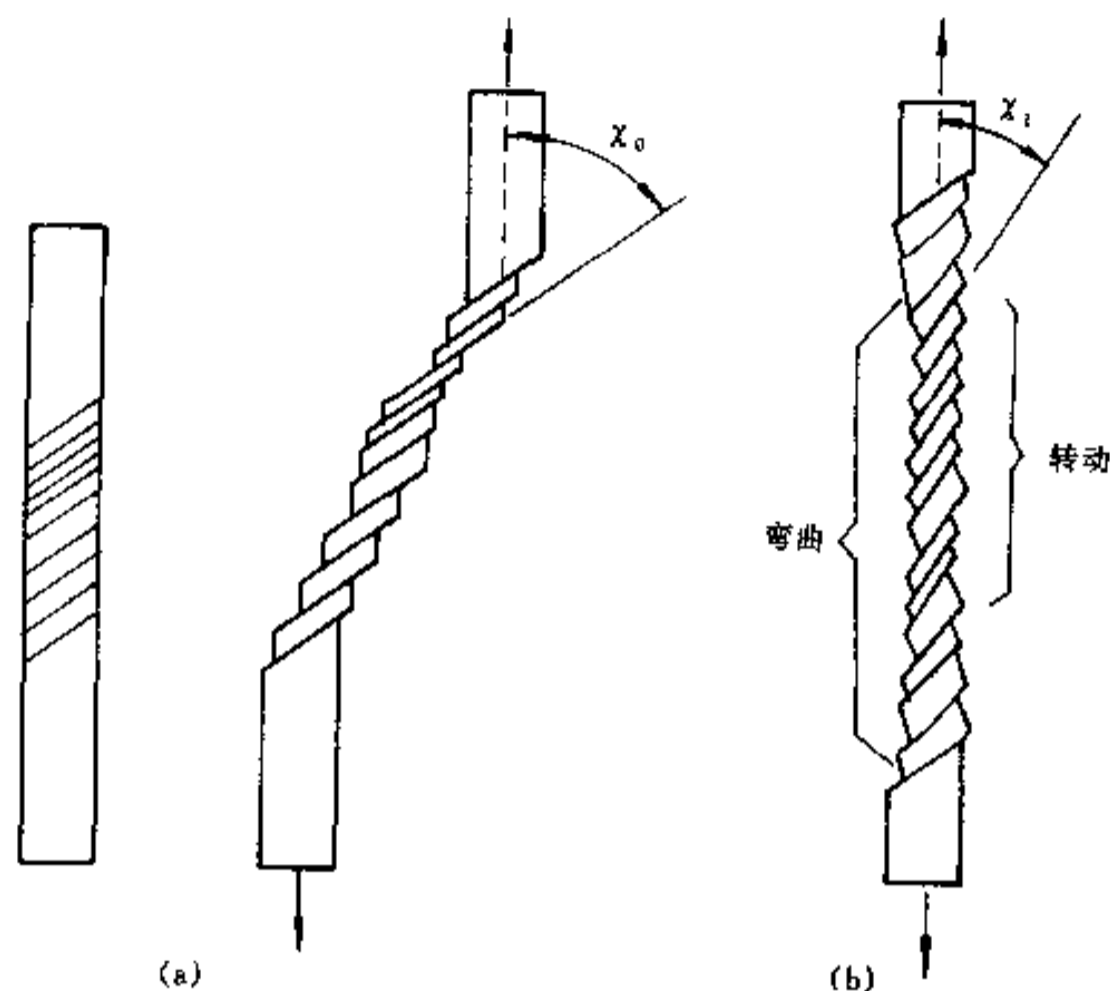


图 8-4 拉伸时晶体的转动

(a) 拉伸时不受约束滑移层的相对滑动,不发生转动;

(b) 固定夹头拉伸时滑移面的转动($\chi_1 < \chi_0$)

8.1.4 在拉伸和压缩时晶体的转动

如果晶体在拉伸时不受约束,滑移时各滑移层象推开扑克牌那样一层层滑开,每一层和力轴的夹角 χ_0 保持不变,如图 8-4(a) 所示。但是在实际的拉伸中,夹头不能移动,这迫使晶体转动,在靠近夹头处由于夹头的约束晶体不能自由滑动而产生弯曲,在远离夹头的地方,晶体发生转动,转动的方向是使滑移方向转向力轴,如图 8-4(b) 所示。在压缩时也会使晶体转动,转动的方向是使滑移面和力轴垂直,如图 8-5 所示。滑移时晶体发生转动,使晶体各部分相对外力的取向不断改变,各滑移系的取向因子也发生变化。如果起始取向 χ_0 和 λ_0 大于 45° ,在转动时取向因子加大,出现软化,这种软化称几何软化(Geometrical Softening)。转动使 χ_1 和 λ_1 小于 45° ,取向因子又重新减小,出现硬化,这种硬化称几何硬化(Geometrical Hardening)。当晶体转动到使 2 个滑移系的分切应力相等时,2 个滑移系便同时开动。以面

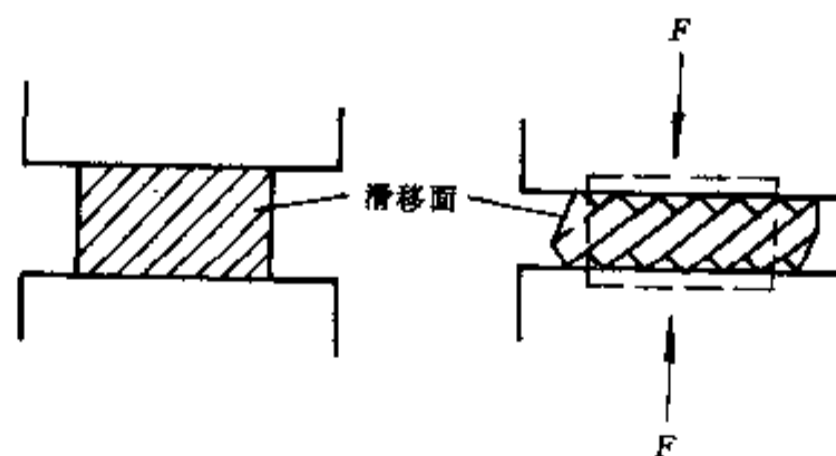


图 8-5 压缩时晶体的转动

心立方晶体的拉伸为例子,若外力轴的取向处在(001)极图 P 极点,如图 8-6 所示。从图 8-3(b)可知,力轴处在 P 极点时能开动的滑移系是 BN,即(111)[101],滑移时晶体的[101]方向力图转动到力轴方向。为了观察方便,在图 8-6 中用力轴的转动来表示晶体的转动,即力轴沿着过 P 极点与[101]极点的大圆转动。当力轴转动到达曲边三角形的边线即(001)极点和($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)极点连线时,则正在开动的滑移系(111)[101]和潜在的共轭滑移系($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)[011]的切应力相同,原则上这 2 个滑移系可以同时开动。但是实际上原滑移系继续滑动,而共轭滑移系暂不开动,力轴继续转动若干度进入(001)极图的另一个曲边三角形后共轭滑移系才开动,这种现象称“超射”(Overshoot)现象。这说明在共轭滑移系中的潜在硬化比原来的滑移系的实际硬化要大一些。共轭滑移系开动后,力轴又沿着过超射位置与(101)极点的大圆作反向运动,重新回到(001)极点和($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)极点连线上,共轭滑移系滑移也可能发生超射现象。对于超射现象不严重的晶体,经一次或两次超射后,力轴就处在(001)-($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)连线上。继续变形,2 个共轭滑移系会同时开动,使力轴沿(001)-($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)连线转动,直至到($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)极点位置为止。对于高合金晶体,超射现象严重,可能经过多次超射才到($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)极点位置。力轴处在($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)极点位置是稳定位置,所谓稳定位置,是指力轴按任何方向离开这一极点方向,因变形转动都会使力轴回到这一极点方向上来。

体心立方晶体滑移转动一般不会出现超射现象,这说明体心立方的共轭滑移系的潜在硬化总是比原来滑移系的实际硬化小。

8.2 起始塑性形变及流变应力

Schmid 定律是描述起始塑性形变的临界分切应力的定律。临界分切应力的确切物理意义是什么呢?理论上说,它是在滑移系上第一个位错开动所需要的切应力。但是,从实际的实验来说,不可能测量到这样微小的塑性形变。实际测得屈服点都是对应某一定量的塑性形变的应力,即此时已有了一定数量的位错运动。这样,测出的临界分切应力(塑性形变的起始应力)已不是单一的一个位错运动需要克服的阻力,而还应包含一些运动位错间交互作用引起的阻力。可以设想,如果测量仪器的灵敏度越高,所测量出来的塑性形变的起始应力就越低。我们就在这样的背景下讨论塑性形变的起始应力。

流变应力(Flow Stress)是指在某一塑性形变量下的应力。从理论上讲,流变和起始塑性形变是属于同一类问题,因为流变应力可看作是经一定形变的材料的临界分切应力。但是,经过了一定预形变后的材料中的位错结构毕竟是和原始状态的不同,所以这两者研究的对象还是有一定差异的。由于我们一再强调实际测量的临界分切应力实质上是已有一定形

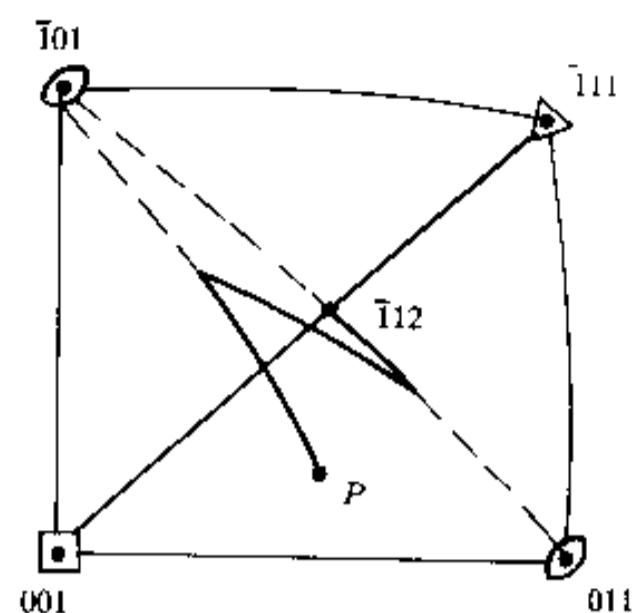


图 8-6 面心立方晶体滑移过程中晶体转动而产生双滑移

变量下的应力,也可以说,它是在一定形变量下的流变应力。所以,在不太精确的意义下,我们在这里不细致地区分二者的差异,按同类问题处理。

材料起始塑性变形就标志着材料发生屈服,在实际测量的应力-应变曲线中,大多数材料是没有明确的弹性形变和塑性形变的分界点的,所以一般是人为地按一定条件来确定屈服应力,这种屈服应力称为条件屈服应力。在工程研究中,特别对多晶材料,用具有 0.2% 残余塑性形变所对应的应力 $\sigma_{0.2}$ 作为屈服应力,如图 8-7(a) 所示。另一种方法是把应力-应变曲线的弹性阶段及塑性阶段曲线外推的交点 σ_s 作为屈服应力,如图 8-7(b) 所示。这些条件屈服应力显然还不是真正屈服所需要的临界应力。

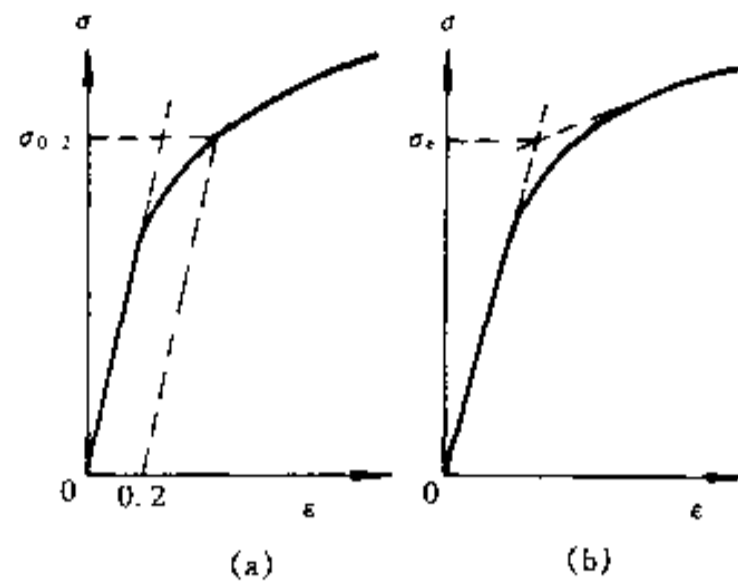


图 8-7 $\sigma_{0.2}$ 及 σ_s 的确定

从理论上分析,由位错源激活放出第一个位错并滑出晶体可看作是塑性形变的开始。如前面所述,即使用比较精密的仪器,也不可能测量到如此微小的塑性形变,所以,实验所获得的起始塑性形变实质上已经有一定量位错运动。位错源开动所需要的应力、位错运动所要求克服的种种阻力,都可以作为起始塑性形变应力——临界分切应力的估计。下面分别讨论对临界分切应力的各种估计:

(1) 在第 6 章已经讨论了以 F-R 源开动所需切应力作为临界分切应力的估计的问题,开动 F-R 源所需的切应力 τ_r 为(见第 6.6.3 节)

$$\tau_r = \frac{Gb}{l} \quad (8-1)$$

式中 l 是位错源的长度,它可以看作是三维位错网的网孔直径,约为 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{cm}$,由此估计出的临界分切应力和实际的相近。

(2) 从位错滑移克服的晶格阻力 τ_{PN} 来看,由于晶格阻力涉及位错原子结构,目前还难以精确计算。但一般的看法是,对于软金属,晶格阻力很低,它可能不是临界分切应力的主要贡献;而对硬金属,晶格阻力则是临界分切应力的主要贡献。

(3) 从位错运动克服的位错间的长程交互作用看,例如刃位错在滑移面移动,要克服在平行滑移面上其它刃位错的弹性作用产生的阻力,这个阻力 τ_G 正比于 Gb^2/l (见第 6.7.1 节),其中 l 是平行于滑移面的距离。如果把这一阻力看作是对临界分切应力的主要贡献,则 τ_G 为

$$\tau_G = \alpha \frac{Gb}{l} \quad (8-2)$$

式中 α 为常数,取决于位错排列情况。

(4) 从位错运动克服位错间的短程交互作用看,位错在滑移面运动,和穿过滑移面的其它位错(称为林位错)交割形成割阶,割阶形成能约为 $\alpha'Gb^3$, α' 是小于 1 的常数(见 6.7.2 节),形成割阶所耗费的能量必须靠外力做功来补偿。如果把这外加切应力看作是对临界分切应力的贡献,它的估计如下:设位错核心宽度为 d ,林位错的平均间距为 l (如图 8-8 所示),滑移面上 1 个滑移位错截过每 1 个林位错,外加切应力做功为 τ_bld ,若位错能截过,外

力做功和割阶形成能相等

$$\tau_1 b l d = \alpha' G b^3 \quad (8-3)$$

故位错切割林位错所需的切应力为

$$\tau_1 = \alpha' \frac{G b}{l} \quad (8-4)$$

式中 α' 是常数(约为 0.1)。

(5) 如果位错和林位错交割产生会合位错, 它继续前进时把会合位错拉开也要耗费能量, 这也需要外加切应力做功来补偿(见 6.7.2 节)。若把这外加切应力看作是对临界分切应力的贡献, 它的估计如下: 如图 8-9 中 2 位错交割产生长度为 $2dx$ 的汇合位错 BE , 当拉开时 2 位错变回直线(图中虚线), 假设所有位错段长度都是 l , 并且图中 $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ 。在切应力 τ_μ 作用下, 汇合位错缩短 $2dx$, 即拉开后变为 4 段长度为 $\cos\phi dx$ 的位错, 这引起能量增加 ΔE 为

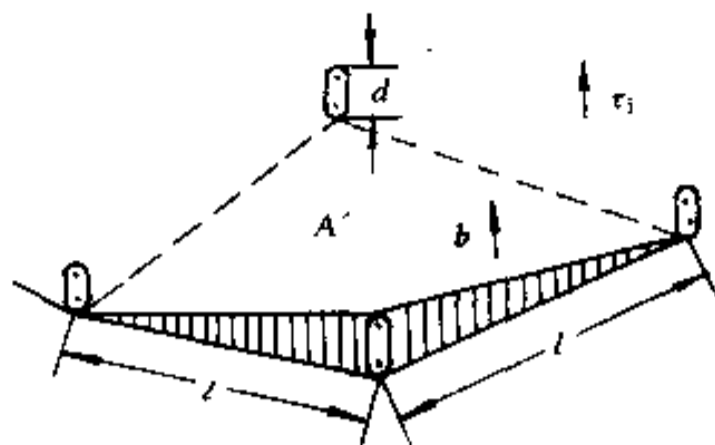


图 8-8 位错交截做功的示意说明

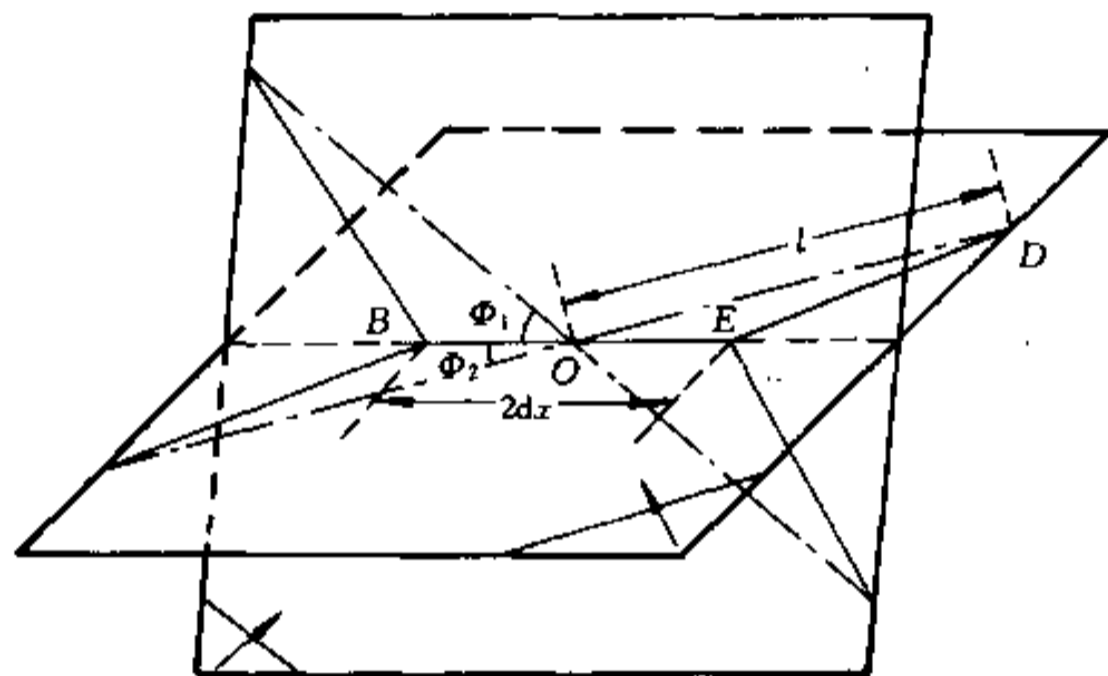


图 8-9 汇合位错拉开做功的示意说明

$$\Delta E = [4 \cos\phi dx - 2dx] W \quad (8-5)$$

式中 W 为单位长度位错线能量(约为 $G b^2/2$)。若会合位错能拉开, 外加切应力使每段 l 位错滑移扫过如图 8-9 中 OED 三角形面积(约为 $l dx/2$)做功, 4 段位错共做功 $2\tau_\mu b l dx$ 。故

$$\tau_\mu = \alpha \frac{G b}{l} \quad (8-6)$$

式中 α 是常数(约为 0.2~0.3)。

(6) 带割阶位错运动时必伴随产生点缺陷(见第 6.8.3 节)。设每 l 长位错有 1 个割阶, 则每 l 长位错滑移前进 b 距离, 就产生 1 个点缺陷, 如果位错能拖着割阶前进, 形成点缺陷所消耗的能量必须靠外加应力作为做功来补偿。若把这外加切应力看成是对临界分切应力的贡献, 它的估计如下: 设产生的点缺陷是空位, 空位形成能为 $\alpha G b^3$, 外加切应力 τ_D 在 b 距离做功为 $\tau_D b^2$, 故

$$\tau_D = \alpha \frac{G b}{l} \quad (8-7)$$

式中 α 是约为 0.2 的常数。

从上面的讨论可知, 除了晶格阻力外, 不论把临界分切应力看作是由 τ_G 、 τ_1 、 τ_μ 、 τ_D 甚至

开动 F-R 源的切应力 τ_c 的贡献, 它们都具有相同的形式

$$\tau = \alpha \frac{Gb}{l}$$

虽然 α 因不同机制而略有差异, 但所有结果和实验测得的临界分切应力的数量级一样。各式中的 l 也可以近似设为截面上的 2 个位错露头的间距, 即位错面密度的平方根 $\sqrt{\rho_s}$, 则上面讨论的各式也可以写成

$$\tau = \alpha Gb \sqrt{\rho_s} \quad (8-8)$$

临界分切应力随温度升高有所降低。从上面讨论的各种机制的式子来看, 临界分切应力随温度的变化仅是来自切变模量随温度变化的间接影响, 但这一影响是比较小的, 所以, 长程交互作用引起的阻力随温度的变化是很小的。对于如位错和林位错相截形成割阶或带着割阶滑动等短程交互作用引起的阻力, 因为这些过程只涉及几个原子间距, 热激活对这些过程会有很大作用。温度上升使这些过程易于进行, 所以临界分切应力随温度上升而降低。当温度高时, 热激活提供足够的能量, 使得临界分切应力不再随温度变化。图 8-10(a) 是两种不同形变速率下的单晶镉基面滑移的临界分切应力与温度间的关系, 对锌和镁的单晶也得到类似的结果。六方晶系非基面滑移的临界分切应力比基面滑移的高很多, 并且随温度变化也剧烈得多, 图 8-10(b) 给出的单晶镁基面滑移和棱柱面滑移的临界分切应力与温度的关系。面心立方结构的层错能对临界分切应力的温度关系有明显影响, 层错能低的比层错能高的临界分切应力随温度变化较缓慢。体心立方结构的临界分切应力和杂质有密切关系, 随温度变化也比较激烈。总的来看, 软金属的临界分切应力一般比较低, 随温度变化也较小, 硬金属的临界分切应力比较高, 随温度变化也比较剧烈。一般可以把临界分切应力与温度关系在高温及低温用两条不同斜率的直线来近似(图 8-10), 甚至有的金属(例如 $w(\text{Fe}) = 99.96\%$ 的纯铁)单晶可以近似为三段直线。这说明临界分切应力可能是上面所说的各种机制贡献的总和, 在不同温度范围其主导作用的机制不同。

晶体屈服后继续形变也要克服上述的各种阻力, 所以, 原则上式(8-8)对流变应力也适用。流变应力与温度的关系也大体类似于图 8-10 的关系。

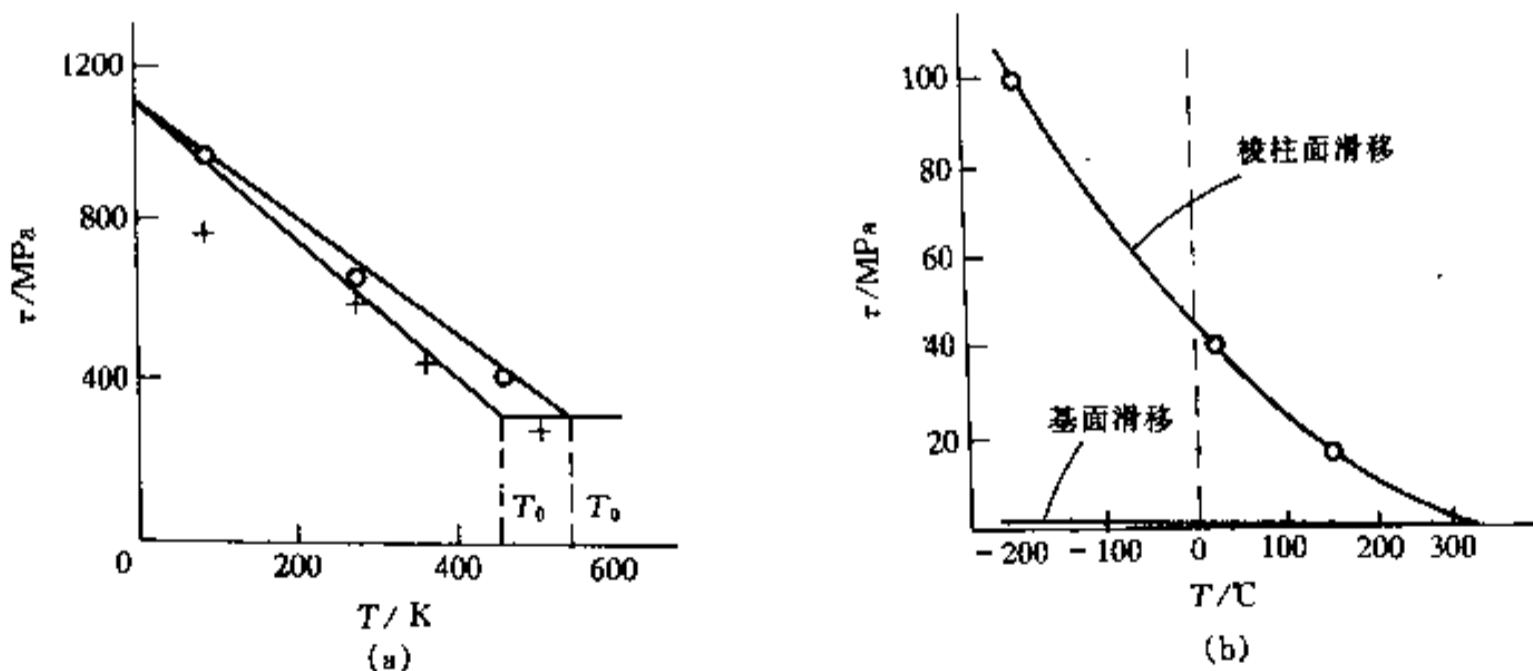


图 8-10 临界分切应力与温度的关系

(a) 不同形变速率的镉单晶基面滑移; (b) 镁单晶基面与柱面滑移

8.3 单晶体的应力-应变曲线及加工硬化

材料的当前行为仅仅与它的当前状态(组织结构)有关。我们已经知道,在外力作用下,位错的长程滑动导致低温条件下的塑性变形。位错的弹性应力场大都阻碍其它位错的运动,故流变应力决定于当前的位错密度。运动位错可以在晶体表面、晶界等缺陷处湮没,但这种消失是不完全的,有些位错是以位错段或位错环的方式留存下来,并且它们是在当前的应力水平下不能动的。这样改变了当前的组织状态,即增加了位错密度。也就是说,材料在加工时强度和硬度都会增加,这种现象称加工硬化(Work Hardening)或应变硬化(Strain Hardening)。在低温($T < 0.3T_m$)条件下施加应力时,韧性材料的强度可以增加2个到3个数量级。在某些情况下,强度甚至可以增加达到理论强度的一半。所以,加工硬化现象是十分值得关注的。

材料的应力-应变曲线是表述施加在试样上的应力和由此应力产生的应变之间的关系,它是定量描述加工硬化性质的依据。为了了解金属的加工硬化性质,在作应力-应变曲线前应把试样放在靠近熔点的温度下做长时间退火,以消除已经引入的任何加工硬化。通常测量应力-应变曲线用拉伸的办法,这时获得的是正应力-正应变曲线,即 σ - ϵ 曲线。切应力 τ 和切应变 γ 间的曲线能更好地反映试样的变形特点,但 τ - γ 曲线不易直接测量,一般由 σ - ϵ 曲线转换来获得。对于单系滑移的情况,如果拉伸的夹头可以自由移动(图8-4(a)),拉伸应力 σ 和拉伸长应变 ϵ 与滑移面的切应力 τ 和产生的切应变 γ 间有如下关系:

$$\tau = \sigma \sin \chi_0 \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \lambda_0}{(1 + \epsilon)^2}} \quad (8-9)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sin \chi_0} \left(\sqrt{(1 + \epsilon)^2 - \sin^2 \lambda_0} - \cos \lambda_0 \right) \quad (8-10)$$

式中 χ_0 和 λ_0 分别是滑移平面和滑移方向与力轴的初始夹角。若知道拉伸转动后的最终取向 χ_1 和 λ_1 ,则也可以把切应变 γ 表达为

$$\gamma = \frac{\cos \lambda_1}{\sin \chi_1} - \frac{\cos \lambda_0}{\sin \chi_0} \quad (8-11)$$

如果夹头不能转动(图8-4(b)),并且试样比较长,夹头效应引起的误差不太大,上面的式子也可近似用来把拉伸的 σ - ϵ 曲线转换成 τ - γ 曲线。

8.3.1 应力-应变曲线

对于如铜、银、铝和金等金属单晶的典型应力-应变曲线的示意图如图8-11所示。面心立方晶体的潜在滑移系很多,图8-11的曲线是在形变初始时只有1个滑移系开动情况下获得的。除了弹性外,应力-应变(τ - γ)曲线可分为3个阶段:第I阶段,应力-应变(τ - γ)曲线的斜率 $\theta_I (=d\tau/d\gamma)$ 很低,约为 $10^{-4}G$,这阶段称易滑移阶段(Region of Easy Glide)。易滑移阶段终止

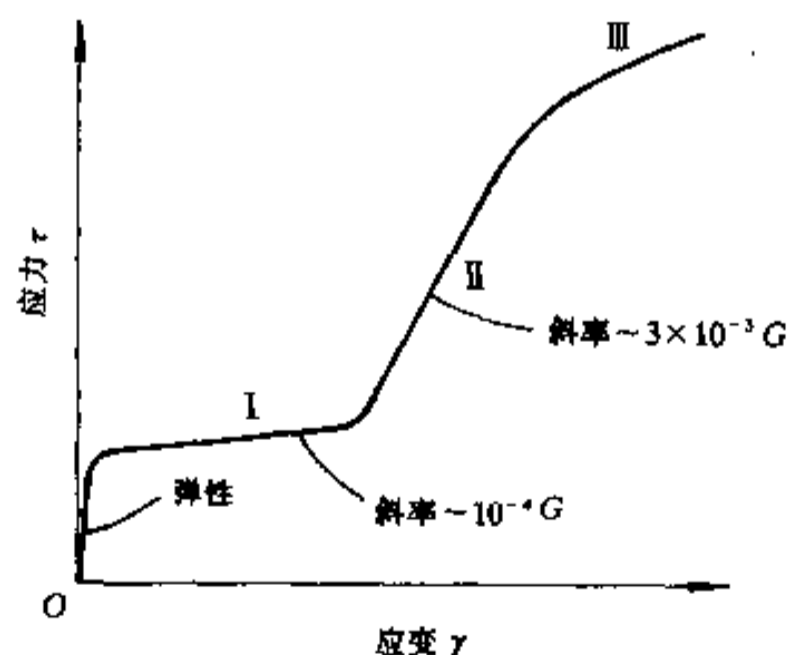


图8-11 面心立方单晶典型的应力-应变(τ - γ)曲线示意图

在应变约为 0.05~0.2 处。第Ⅰ阶段,应力和应变关系仍是线性的,但斜率 θ_1 比第Ⅰ阶段的约大 30 倍,它与试样相对于轴的取向、温度甚至合金度等关系不大,这阶段称线性硬化阶段 (Region of Linear Hardening)。第Ⅱ阶段,应力-应变曲线为一抛物线,即随着应变加大硬化率减少。这阶段称抛物线或动态回复阶段 (Region of Parabolic or Dynamic Recovery), 第Ⅲ阶段大约在应变为 0.3~0.5 处开始,具体数值与试验温度有关。温度高时,此值小。温度非常低时第Ⅲ阶段会消失。第Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ阶段存在范围的大小取决于金属的纯度、形变温度(和形变速率)、晶体的原始取向、晶体的大小和形状以及表面条件等因素。金属越纯,第Ⅰ阶段越短,但 θ_1 变化不大。力轴相对于晶体是软取向(见图 6-5)时,即形变主要为单滑移时,第Ⅰ阶段比较长,并且 θ_1 较小;力轴相对于晶体是硬取向时,特别在取向三角形(图 6-5)靠近 $[111]$ 和 $[001]$ 边上时, θ_1 较大。力轴取向对 θ_1 也有类似影响,但不如对 θ_1 的影响大。形变温度越低,第Ⅰ、Ⅱ阶段越长,但 θ_1 和 θ_2 与温度无关。第Ⅲ阶段开始时的应力 τ_1 对温度非常敏感,温度越高, τ_1 越小。形变速率的影响和温度的影响是相反的,降低温度的影响相当于增加形变速率的影响。试验晶体的尺寸越小,位错易于滑出晶体,因而第Ⅰ阶段越长。如果试样表面有氧化层或涂镀层,位错不易逸出晶体,会使第Ⅰ阶段缩短甚至消失。

六方结构晶体的滑移系少,如果形变时晶体取向合适,滑移限制在基面上进行,这样就只有一组平行的滑移面滑移,应力-应变曲线上的第Ⅰ阶段就很长,应变量可达 100%~200%。如果条件合适,六方晶体的应力-应变曲线也会出现如面心立方晶体应力-应变曲线的 3 个典型阶段。图 8-12 是纯锌(99.995%)在 294K 力轴相对于晶体不同取向的应力-应变曲线。取向在远离 $[0001]$ - $[10\bar{1}0]$ 对称线时,应力-应变曲线有明显的三个阶段;但取向靠近 $[0001]$ - $[10\bar{1}0]$ 对称线时,由于多系滑移的影响,第Ⅰ阶段缩短甚至消失。

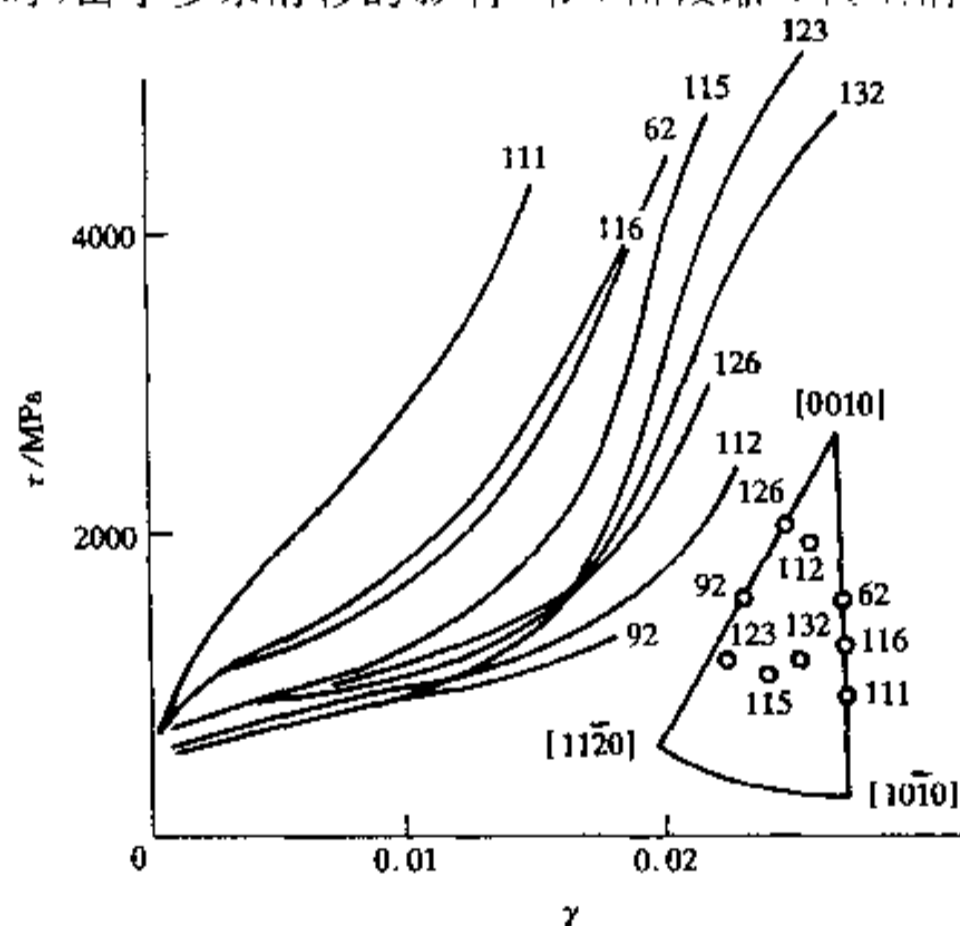


图 8-12 纯锌在 294K 的应力-应变(τ - γ)曲线

六方晶体的应力-应变曲线也受形变温度、形变速度、金属的纯度的影响,而纯度的影响还特别大。

体心立方晶体的滑移系很多,非常容易发生多系滑移,所以一般很难观察到应力-应变曲线的第Ⅰ阶段。对区域提纯铌在室温形变获得明显的 3 个阶段的应力-应变曲线(图 8-13),它的 θ_1 约为 $G/600$ 。对于 $w(\text{Fe})=99.95\%$ 的纯铁也观察到形变的 3 个阶段,它的第Ⅰ

阶段不如铌的长, θ 的范围约为 $G/400 \sim G/900$ 之间。

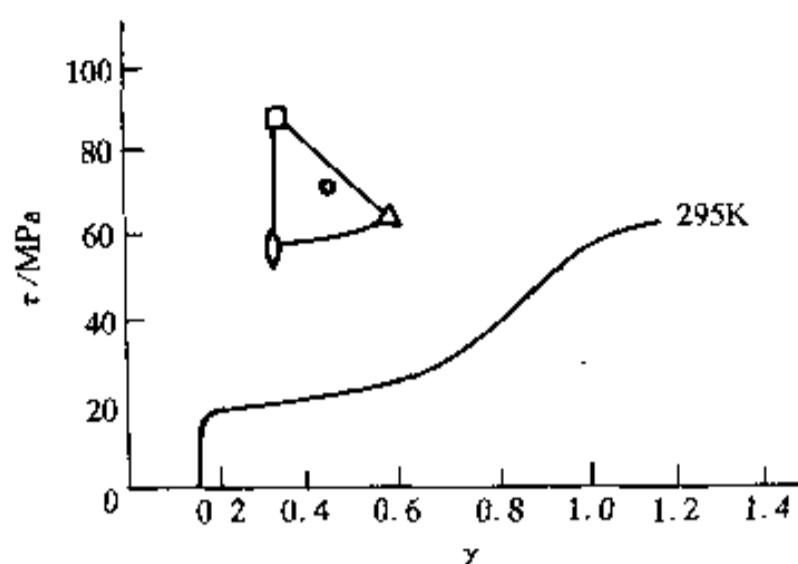


图 8-13 经区域提纯的铌单晶在室温下的应力-应变 (τ - γ) 曲线(应变速率为 $4.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$)

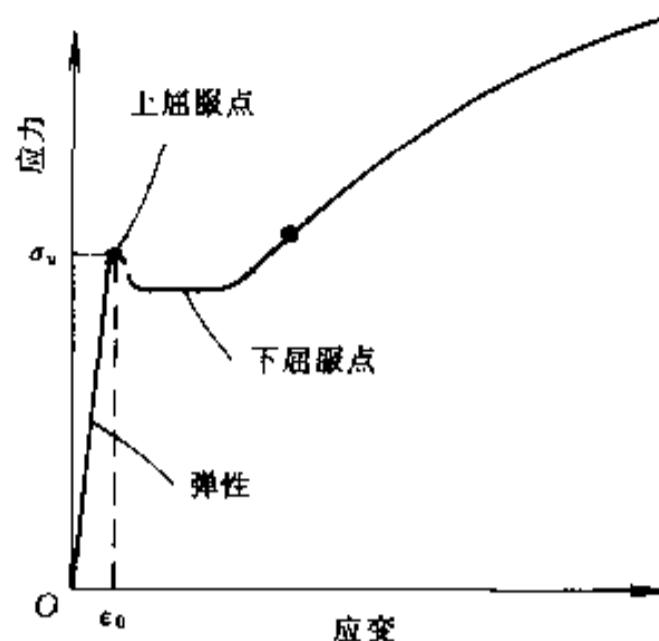


图 8-14 含有少量杂质的体心立方晶体的应力-应变(τ - γ)曲线

如果体心立方金属含有微量的如碳、氮等间隙原子,不论它是单晶体或多晶体,它的应力-应变曲线都会出现一个上屈服点和下屈服点(图 8-14)。在上屈服点前是弹性形变,在上屈服点之后开始塑性形变。塑性形变一旦开始,应力会有一个降落,即在一个低应力水平(下屈服点)下继续形变,这时应力-应变曲线呈水平线,加工硬化率为零。之后,试样开始加工硬化,这时获得正常的应力-应变曲线。

上面对 3 种不同晶体结构的讨论都可看到应力-应变曲线存在 3 个阶段的普遍特征,但是,实际上第 I 阶段不是完全线性的,第 II 阶段也不是真正的抛物线。后来知道,在第 II 阶段中,材料的硬化能力降低的速率比抛物线降低的要快,而且在大多数情况下,它的降低会渐近到达一个饱和应力 τ_s 值。多晶体形变时由于要与相邻晶粒进行弹塑性协调(见 8.6.3 节),结果在超过微塑性范围后,单个晶粒就会激活 1 个以上的滑移系,所以在应力-应变曲线上不存在第 I 阶段。

在 20 世纪 70 年代末和 80 年代初,发现还有“第 IV”阶段。在第 II 阶段到达饱和应力 τ_s 之前第 IV 阶段就已经开始了。第 IV 阶段可以理想化为具有恒定的与温度相关的加工硬化速率的阶段。第 IV 阶段的现象的认识还没有完全统一,我们不作详细讨论。

8.3.2 加工硬化理论

影响加工硬化行为的内、外因素很多,内部因素有晶体结构、晶体取向或织构、堆垛层错能、化学成分、显微组织的几何形状和尺寸以及当前位错亚结构;外部因素有温度、应变速率、形变模式、预形变史以及试样尺寸及表面与体积的比率等。尽管影响因素如此之多,但对于晶体结构差异很大的材料来说,加工硬化的现象却几乎是一样的,这也可从上述的几种晶体结构的应力-应变曲线看出。所以我们可以着重讨论加工硬化的一般性行为。

人们对于第 I 阶段和第 II 阶段的加工硬化理论没有很大的分歧看法,但对第 III 阶段的硬化理论的看法至今仍有很大的分歧。下面简单介绍各阶段的硬化理论:

硬化的第 I 阶段(易滑移阶段)只有单一的滑移系开动,滑移的总量主要是通过新滑移面的开动而不是靠原来的滑移面增加滑移量来实现。由于应力水平低,同一个滑移面放出的位错的间隔比较大。这个阶段的硬化是来自单个位错间的长程应力场,所以硬化率很低。

硬化的第 II 阶段(线性硬化阶段)的理论很多,不管哪一种理论,都会涉及如下的一种或

多种机制：

(1)原滑移系中位错塞积产生的长程应力场导致另一滑移系(次滑移系)开动,于是产生大量林位错,位错滑动和林位错交割,增加位错滑移的阻力。

(2)林位错滑移使原滑移系中的 F-R 源产生大量割阶,带割阶的位错运动阻力加大。

(3)第二滑移系开动,形成越来越多的 L-C 不动位错,以 L-C 位错为核心逐渐形成包括位错环、长位错偶组成的位错辫,它成为位错塞积的有效障碍。位错辫的长程应力场又阻止相邻滑移面中的位错滑移,同时,位错密度也越来越大,这样就增大了形变的抗力。

(4)由局部应力场(短程交互作用)引起硬化。

所有的第Ⅱ阶段硬化理论除了要求定性解释硬化原因外,还要能定量地说明硬化的线性关系,并且估算的硬化率要和实测的相符,这里就不详细讨论了。

硬化的第Ⅲ阶段(动态回复阶段)是在应力足够大时,螺位错大量交滑移到别的滑移面,或者塞积群前的障碍在塞积群的高的应力集中下被“摧毁”,从而使塞积位错群的高应力场得以松弛,结果硬化率下降。塞积群中的螺位错交滑移后,在原滑移面和交滑移面留下两群刃位错(图 8-15),如果温度不高,不易攀移,就形成胞状结构。因为热激活也能帮助交滑移,这就解释了为什么第Ⅲ阶段开始时所需的应力因形变温度高而降低。

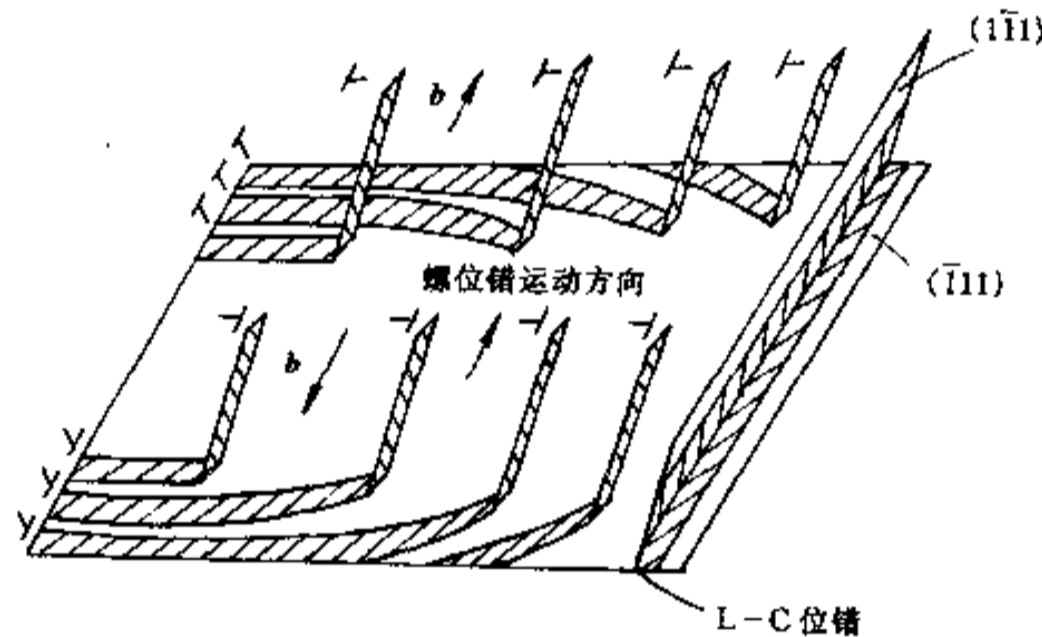


图 8-15 塞积群中螺位错交滑移后留下两群刃位错

8.4 形变孪生(Deformation Twinning)

孪生(Twinning)是塑性形变的另一种机制,孪生是产生孪晶(Twin)的过程。孪晶是指晶体中原子排列以某一晶面(称孪生面)成镜面对称的部分。孪晶可以在形变过程形成,可以在晶体生长时形成(如自然孪晶),也可以在退火及相变过程形成。图 8-16(a)是天然石英的孪晶的外形图,图 8-16(b)表示沿图中方解石体对角线加压力形成的孪晶。现在,在高分辨率电镜下可以直接地看到孪晶界两侧的原子排列。图 8-17 是钻石(面心立方结构)的孪晶的高分辨率电镜照片,在照片中清楚地看出原子以孪晶面成对称排列的情况。关于这一照片将在讨论面心立方结构孪晶时再作进一步讨论。

从上面对孪生的简单叙述可以看出孪生和滑移的差别:(1)滑移使滑移面两侧相对滑动一个完整的平移矢量(柏氏矢量),面孪生则在孪晶内所有的面都滑动,滑动的距离并非是整个的平移矢量,每个面的滑动量和距孪生面的距离成正比。(2)滑移后整个晶体的位向没有

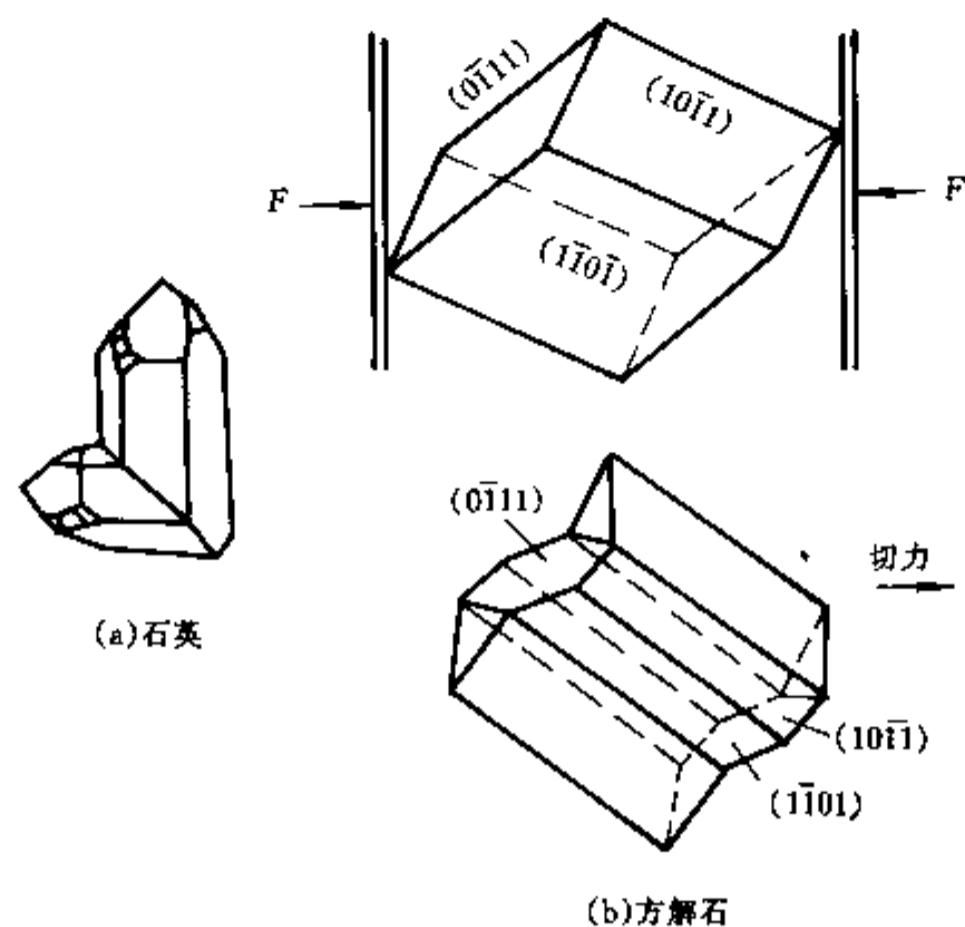


图 8-16 孪晶的外貌

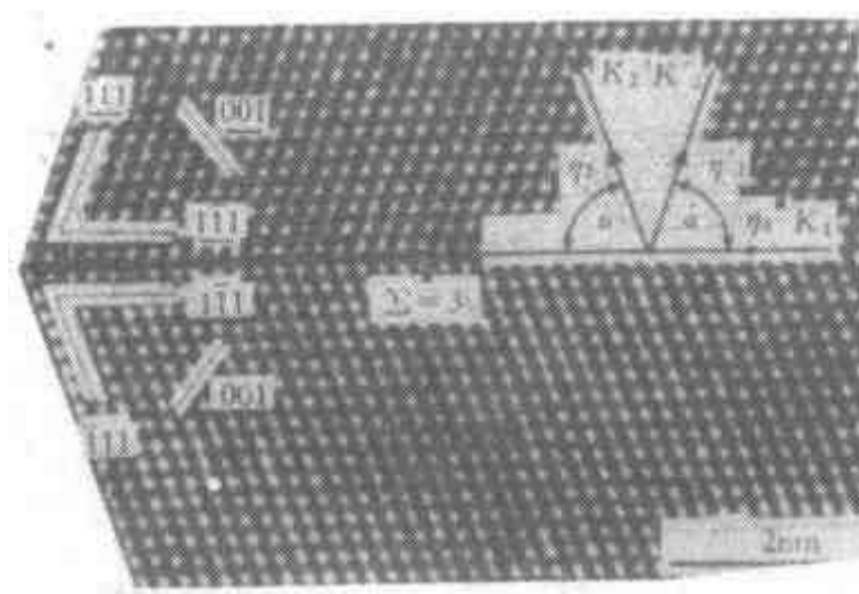


图 8-17 面心立方晶体孪晶的高分辨率电镜照片

改变,而孪生则使孪晶部分的位向与基体成对称。(3)滑移使表面出现台阶(滑移线),表面重新抛光后,滑移线消失;孪生则使表面出现浮凸,因孪晶与基体的取向不同,表面重新抛光后并浸蚀后仍能看到。图 8-18(a)是锌预先抛光并形变后观察到的表面形变痕迹,除了看到孪晶外还看到自左下到右上的滑移线,图 8-18(b)是图 8-18(a)的同一试样再次抛光和浸蚀后的组织,这时已看不到滑移线,只看到孪晶。

8.4.1 孪晶几何(Geometry of Twinning Formation)

用一个半径为单位长度的晶球来说明孪晶几何(图 8-19)。把直角坐标架的原点放在球心上,赤道平面(XOY 面)是孪生面(Twinning Plane),球的上半部形成孪晶。在孪生过程中,赤道平面既不改变形状又不改变位置,称这个平面就是孪生面,又称第一不畸变面(First Undistorted Plane),以 K_1 表示。孪生的切动方向称孪生方向(Twinning Direction),以 η_1 表示。垂直于 K_1 面并包含 η_1 方向的平面称为切变平面(Shear Plane)。孪生切动时,上半球各点的 X 和 Z 坐标都不改变,只有 Y 坐标改变。设球的顶点($Z=1$)切动的距离为 S ,即孪生切变 $S/Z=S$ 。在不同的 Z 坐标点的切动距离为 SZ ,即孪生切动的大小与距孪生面的

下关系, $K'_1=K_2$ 、 $K'_2=K_1$ 、 $\eta'_1=\eta_2$ 和 $\eta'_2=\eta_1$ 则称这孪晶是原来孪晶的倒易孪晶, 反过来也是如此; 混合型或有理型孪晶: 4 个孪生元素均是有理指数。对称性较高的晶体结构(如多数金属晶体)的孪晶一般都属于混合型孪晶。

表 8-1 列出 3 种典型金属晶体结构的孪生元素、孪生切应变 S 以及孪生所产生的最大相对伸长。不同结构的孪晶元素不同, 在六方结构晶体中, 因 c/a 轴比不同其孪生元素也不同。

表 8-1 一些金属的孪生元素

金属	晶体结构	c/a 轴比	K_1	K_2	η_1	η_2	S	$(l'/l)_{\max}$
Al, Cu Au, Ni Ag, γ -Fe	fcc		$\{111\}$	$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	$\langle\bar{1}12\rangle$	$\langle112\rangle$	0.707	41.4%
α -Fe	bcc		$\{112\}$	$\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$	$\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$	$\langle111\rangle$	0.707	41.4
Cd	hcp	1.886	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle10\bar{1}1\rangle$	$\langle1011\rangle$	0.17	8.9
Zn	hcp	1.856	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle10\bar{1}1\rangle$	$\langle1011\rangle$	0.139	7.2
Mg	hcp	1.624	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle10\bar{1}1\rangle$	$\langle1011\rangle$	0.131	6.8
Zr	hcp	1.589	$\{1121\}$	$\{0001\}$	$\langle1126\rangle$	$\langle1120\rangle$	0.64	37.0
			$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle10\bar{1}1\rangle$	$\langle1011\rangle$	0.167	8.7
			$\{1121\}$	$\{0001\}$	$\langle1126\rangle$	$\langle1120\rangle$	0.63	36.3
Ti	hcp	1.587	$\{1122\}$	$\{1124\}$	$\langle1123\rangle$	$\langle2243\rangle$	0.225	11.9
			$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle10\bar{1}1\rangle$	$\langle1011\rangle$	0.167	8.7
			$\{1121\}$	$\{0001\}$	$\langle1126\rangle$	$\langle1120\rangle$	0.638	36.9
			$\{1122\}$	$\{1124\}$	$\langle1123\rangle$	$\langle2243\rangle$	0.225	11.9
Be	hcp	1.568	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle10\bar{1}1\rangle$	$\langle1011\rangle$	0.199	10.4

8.4.2 六方结构晶体中的孪生

在 3 种典型金属结构中, 六方结构金属是最经常出现孪晶的。因为孪生往往在滑移困难时出现, 六方晶系的滑移系很少, 所以容易出现孪晶; 又因六方晶系的孪生应变 S 比较低(见表 8-1), 孪生引起的应变能和 S^2 成正比, 所以六方晶系孪生比较容易。六方结构的孪生面有多种, 但常见的孪生面 K_1 是 $\{10\bar{1}2\}$, 孪生方向是 η_1 是 $\langle10\bar{1}1\rangle$, 相应的 K_2 是 $\{\bar{1}012\}$, η_2 是 $\langle1011\rangle$ 。

现在分析六方结构中孪生元素为 $K_1(10\bar{1}2)$, $K_2=\{\bar{1}012\}$, $\eta_1=[10\bar{1}1]$, $\eta_2=[1011]$ 的孪生。因为切变平面垂直于 K_1 和 K_2 面又包含 η_1 和 η_2 方向, 故选择切变平面投影图来分析孪生是最方便也是最清晰的。和 $(10\bar{1}2)$ 及 $(\bar{1}012)$ 垂直的面是 (1210) 。图 8-20 是 (1210) 面的投影图, 其中实线表示没有发生孪生(基体)的原子排列, 虚线是表示发生孪生(孪晶)的原子排列。从图 8-20 看出, K_1 和 K_2 的夹角为 α , $\alpha=(180^\circ-2\theta)$, 而 $\tan\theta=(c/\sqrt{3}a)$ 。所以

$$S=2\cot\alpha=2\frac{1}{\tan\alpha}=2\frac{1}{\tan(180^\circ-2\theta)}=-2\frac{1}{\tan 2\theta}$$

所以

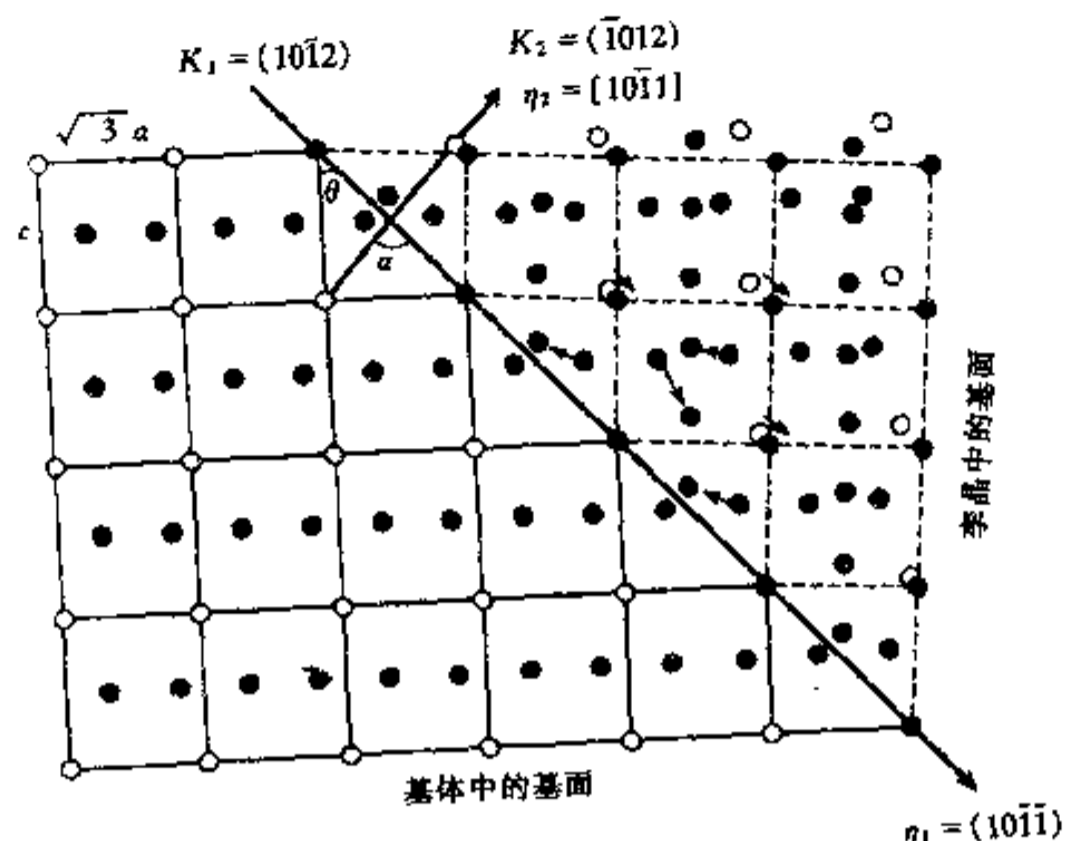


图 8-20 从(10 $\bar{1}$ 2)面原子排列看六方晶体的孪生几何

$$S = \frac{\tan^2 \theta - 1}{\tan \theta} = [(c/a)^2 - 3] \frac{\sqrt{3}a}{3c} \quad (8-13)$$

切变 S 随 c/a 值而变化, 当 $c/a = \sqrt{3}$ 时, 即 $\alpha = 90^\circ$ 时, $S = 0$ 。 $c/a > \sqrt{3}$ 时, S 是正值; $c/a < \sqrt{3}$ 时, S 是负值。即六方结构晶体的孪生是有极性的, c/a 以 $\sqrt{3}$ 为分界, 使孪生切动的方向相反。以锌($c/a = 1.856$)和镁($c/a = 1.624$)的孪生进一步说明这一问题。从图 8-20 看出 K_1 和 K_2 面的分角平面恰好是(0001)面, 锌的(10 $\bar{1}$ 2)面(K_1 面)与(0001)面夹角为 47° , 镁的(10 $\bar{1}$ 2)面(K_1 面)与(0001)面的夹角为 43° , 图 8-21 给出锌和镁孪生前后的 K_2 位置。对于锌, 孪生切变 S 是顺时针方向的, 而镁则是逆时针方向的。如果外加力轴平行于基面, 锌的孪生使晶体在平行于基面方向伸长, 锌在拉伸时才能形成孪晶; 而镁的孪晶则使晶体在平行于基面的方向缩短, 所以在压缩时才能形成孪晶。

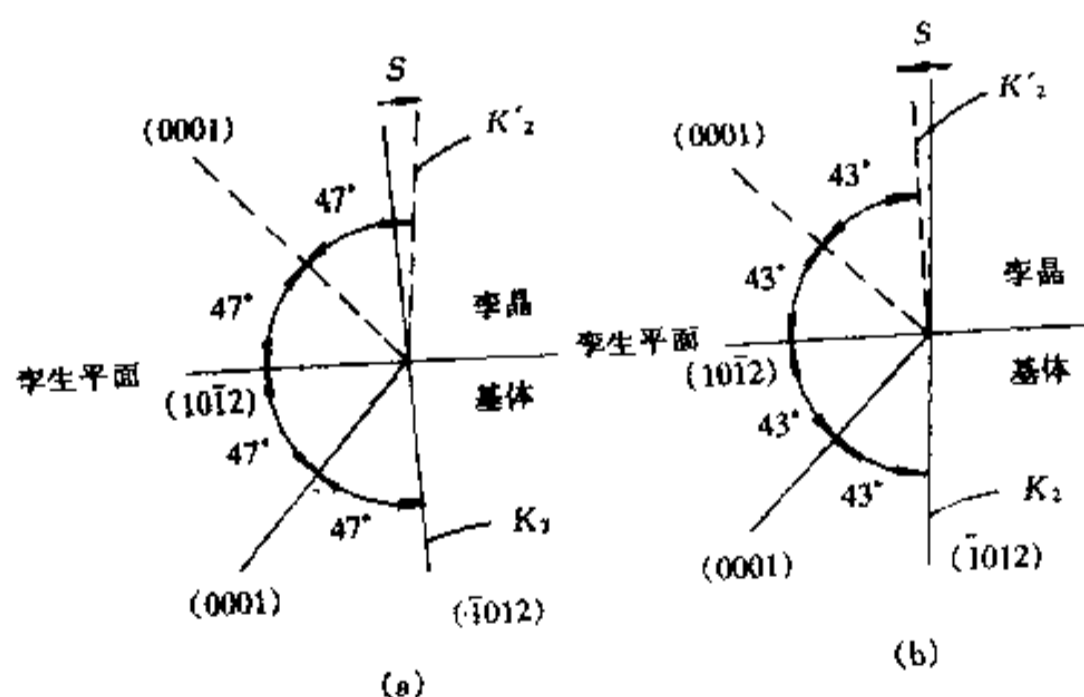


图 8-21 锌(a)和镁(b)中的孪生几何

我们再考察图 8-20 中孪生前后原子的排列情况。孪生时如果每一层(10 $\bar{1}$ 2)面都发生均

匀切变,则会破坏六方结构,所以除了每隔 2 层原子发生均匀切动外,在均匀切动的 2 层面之间原子发生“扰动”,迫使它滑到孪晶所要求的位置,图中箭头方向表示原子从孪生前位置“扰动”滑到孪生要求的位置。注意到原子这些“扰动”包含了垂直于孪生面的移动分量。显然,孪生时要求原子“扰动”所发生的垂直孪晶面的移动越小,形成孪晶越有利。

8.4.3 体心立方结构晶体中的孪晶

体心立方结构中的孪晶现象最早研究的对象是铁,钢在高应变速率或在低温形变试验中很容易形成孪晶,钢中的孪晶又称纽曼(Neu-mann)带(图 8-22)。体心立方结构中少量的间隙原子会抑制孪生。钨、钼、铌等合金在室温低应变速率下也能形成孪晶。体心立方结构的孪生要素是 $K_1 = \{112\}$, $K_2 = \{\bar{1}\bar{1}2\}$, $\eta_1 = \langle 11\bar{1} \rangle$, $\eta_2 = \langle \bar{1}11 \rangle$ 。 $\{112\}$ 与 $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ 面的夹角 $\alpha = 70.53^\circ$, 故孪生应变 $S = 2 \cot 70.53^\circ = 0.707$ 。孪生的切变平面是 $(11\bar{1}0)$, 图 8-23 是 $(11\bar{1}0)$ 面原子排列示意图, $(11\bar{1}0)$ 面是按每 2 层重复堆垛的, 图中○和●分别表示这 2 层 $(11\bar{1}0)$ 面的排列位置。图中的

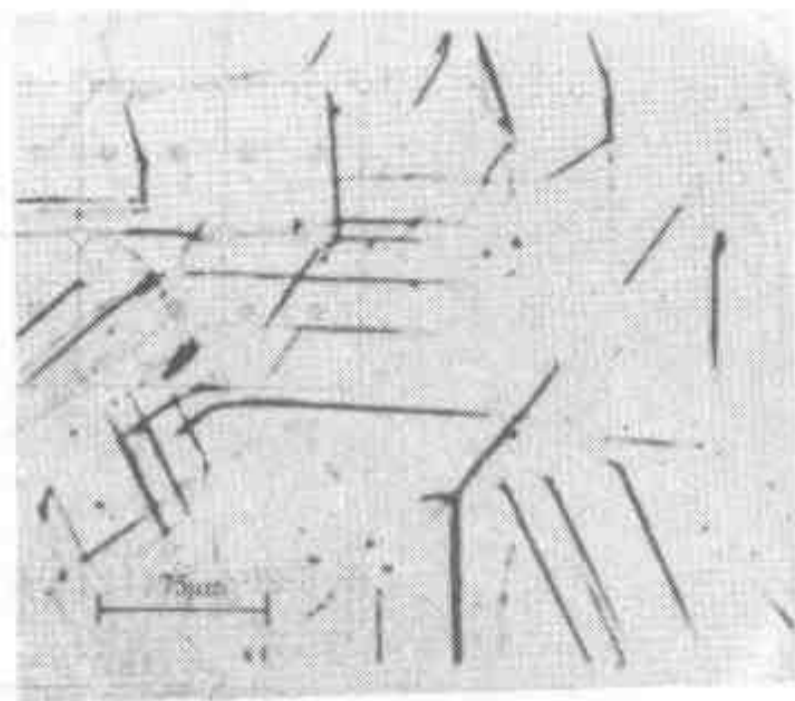


图 8-22 α -Fe 中的孪晶(纽曼带)

长方形对角线方向是 $\eta_1 = [11\bar{1}]$ 方向,也是一层 $\{112\}$ 面和 $(11\bar{1}0)$ 的交线。 $\{112\}$ 面是按每 6 层重复堆垛的,堆垛顺序为

.....ABCDEFABCDEF.....

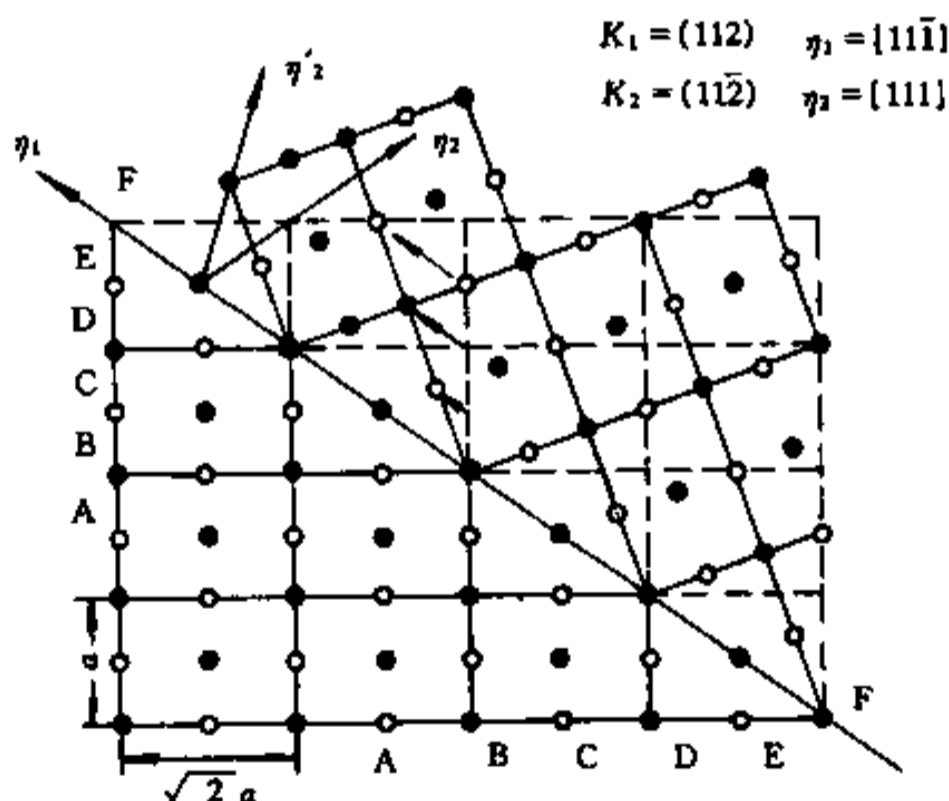


图 8-23 从 $(11\bar{1}0)$ 面原子排列看体心立方晶体的孪生几何

如果从某一层(例如图中的 A 层)开始,每层都切动 $a[11\bar{1}]/6$,即第一层(A 层)沿 $[11\bar{1}]$ 切动 $a\sqrt{3}/6 = 0.2886a$ (即 A 层切动到 E 层位置),第二层沿 $[11\bar{1}]$ 切动 $2a\sqrt{3}/6$ (即 B 层切

动到 D 层位置), 如此切动逐层递增, 结果堆垛顺序变成

$$\cdots \cdots \overset{\wedge}{\text{ABCDE FEDCBA}} \cdots \cdots$$

这就是以 \hat{F} 层为孪生面的孪晶。(112) 面的面间距为 $\sqrt{6}a/6 = 0.4082a$ 。距孪生面最近邻的 (112) 面切动距离为 $0.2886a$ 。这样, 孪生应变 S 应等于 $0.2886/0.4082 = 0.707$, 这和前面的计算是相符合的。

8.4.4 面心立方结构晶体中的孪生

层错能比较低的面心立方结构晶体会出现形变孪晶, 层错能高的金属和合金则只有在深低温和高应变速率才会出现孪晶。面心立方结构不易出现孪晶的原因是它的滑移系很多以及孪晶应变很大 ($S = 0.707$), 但面心立方结构晶体很容易出现退火孪晶 (见第 9 章)。面心立方结构的孪生元素是 $K_1 = \{1\bar{1}1\}$, $K_2 = \{\bar{1}11\}$, $\eta_1 = \langle \bar{1}12 \rangle$, $\eta_2 = \langle 1\bar{1}2 \rangle$ 。(111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 的夹角为 $\alpha = 70.53^\circ$, 故孪生应变 $S = 2\cot 70.53^\circ = 0.707$ 。孪生的切变平面为 $(1\bar{1}0)$ 。图 8-24 是 $(1\bar{1}0)$ 面原子排列示意图, $(1\bar{1}0)$ 面是按每 2 层重复堆垛的, 图中 \circ 和 \bullet 分别表示这 2 层 $(1\bar{1}0)$ 面原子排列位置。图中长方形对角线是 $\eta_1 = \langle \bar{1}12 \rangle$ 方向, 也是一层 (111) 面的在切变平面的迹痕, (111) 面是按每 3 层重复堆垛的, 堆垛顺序为

$$\cdots \cdots \text{BCABCABCABC} \cdots \cdots$$

如果从某一层 (例如 B 层) 开始每 1 层都切动 $a[112]/6 = 0.4082a$, 即 B 层切动到 C 层位置, C 层切动到 A 层位置, 如此类推, 结果堆垛顺序变成

$$\cdots \cdots \text{BCABCA} \overset{\wedge}{\text{CACBA}} \cdots \cdots$$

这就是以 \hat{C} 层为孪晶界的孪晶。(111) 面的面间距为 $a\sqrt{3}/3 = 0.5774a$ 。孪生应变 $S = 0.4083/0.5774 = 0.707$, 这和前面计算是相符的。前面图 8-17 给出的钻石的 (110) 面的原子排列的高分辨率电镜照片, 图中标出了 K_1 、 K_2 、 η_1 和 η_2 , 这个照片和图 8-24 的原子排列示意图是一致的。

8.4.5 孪生的位错机制

由前面讨论可知, 孪生时产生均匀切变, 它是由每层原子面都分别切动同 1 个矢量得来的。可以想象, 这种均匀切变是部分位错相继扫过每一层面面形成的。例如体心立方结构的孪生, 可以想象为每一层 $\{112\}$ 面都有 1 个柏氏矢

量 $a\langle 111 \rangle/6$ 的部分位错扫过。不能设想每层 $\{112\}$ 面都恰好有 1 个柏氏矢量为 $a\langle 111 \rangle/6$ 的部分位错存在并同时扫过。所以问题是: 1 个部分位错在 1 个面上扫过后如何能转入相邻的下一个面上去的。Cottrell 和 Billy 提出的极轴孪生机制能很好地解决这问题。下面仍以体心立方结构为例介绍这种孪生的位错机制。

设在 (112) 面上有柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的全位错 (如图 8-25 的 AOC), 在某些适当条

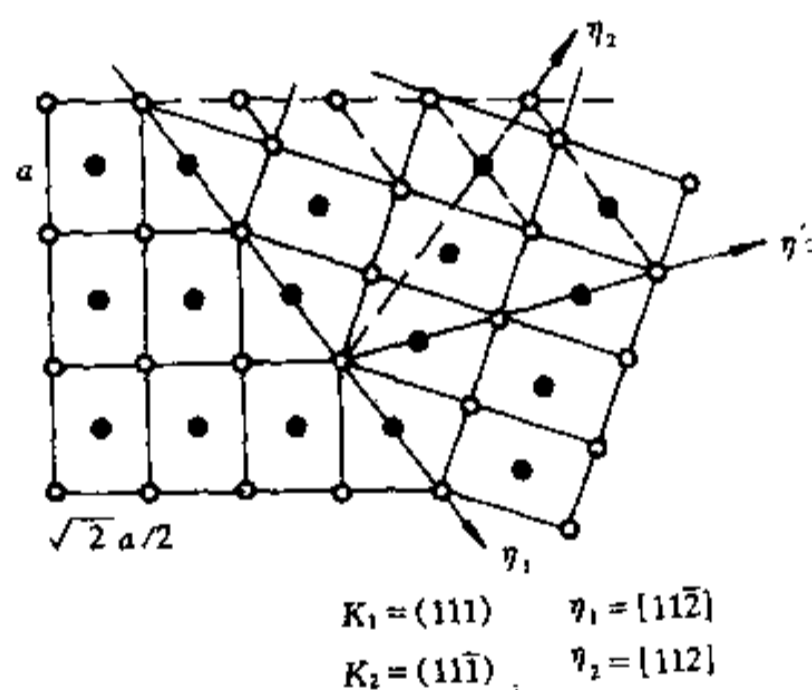


图 8-24 从 (110) 面原子排列看面心立方晶体的孪生几何

件下,全位错中的一段 OB 发生分解

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{3}[112] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \quad (8-14)$$

式中的 $a[112]/3$ 部分位错在 (112) 面不能滑移,而 $a[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/6$ 部分位错则能在 (112) 面上滑移,所以,原来 OB 段全位错变成柏氏矢量为 $a[112]/3$ 的 OB 段及柏氏矢量为 $a[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/6$ 的 $OEDB$ 段部分位错,在 2 个位错间夹着一片层错。 (112) 和 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面交线方向是 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, OE 段部分位错就是螺位错,在适当

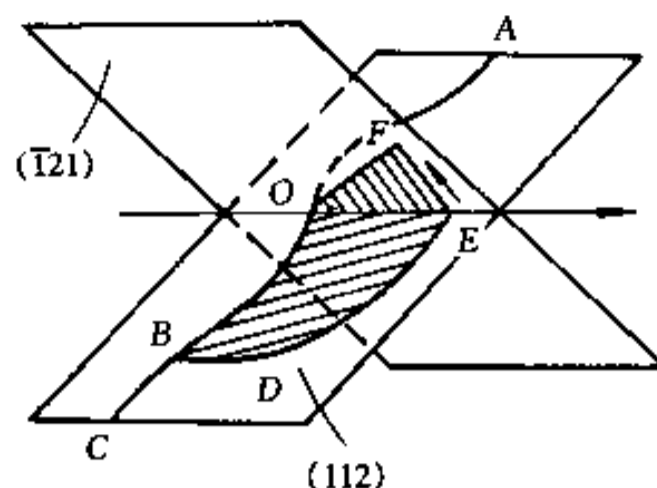


图 8-25 体心立方结构中的孪生位错机制

条件下, OE 可以交滑移到 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面上去。 OE 位错在 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面扫动时,因为 O 点被不能滑移的 OB 段位错拉住,所以在孪生过程中不动,成为极轴机制中 1 个结点。 OB 位错可以作如下分解

$$\frac{a}{3}[112] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{2}[101] \quad (8-15)$$

$a[\bar{1}\bar{2}1]/6$ 是 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面的面间距,即 OB 段位错的柏氏矢量有 1 个垂直于 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 而大小为 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面间距的分量, OE 位错每扫过 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面一次,和极轴位错相交截一次,产生 1 个大小为 $a[\bar{1}\bar{2}1]/6$ 的割阶,扫动位错就到了邻近的 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 面。随着这个过程不断进行,就形成孪晶。

还有另外一些解释孪生的位错机制,这里不作一一介绍了。

8.4.6 孪生的一般特点

前面已经讨论过孪生和滑移的差别,除此以外,孪生还有一些普遍的特点:

(1) 孪晶出现的频率和尺寸取决于晶体结构和层错能的大小。对于 bcc 结构金属及高层错能的 fcc 结构金属,如 Cu (层错能 $\gamma_{\text{SEF}} \sim 80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)、Al ($\gamma_{\text{SEF}} \sim 170 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 等,形变的主要机制是滑移,在低的形变温度或高的形变速率下才可能发生孪生。对于低层错能 ($\gamma_{\text{SEF}} \sim 20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 的 fcc 金属和合金如银、黄铜、奥氏体不锈钢等形变时很易发生孪生。例如, $w(\text{Zn}) = 10\%$ 的 Cu-Zn 合金在应变 $\epsilon \sim 0.05$ 时就发生孪生,一旦孪晶出现后,很快出现孪晶丛集的应变条痕 (Strain Marking), 图 8-26 是该 Cu-Zn 合金 (黄铜) 在室温压缩 32% 观察到的应变条痕 (孪晶)。在轧制过程随着形变量增加孪晶会转动沿轧制面排列。层错能很低的 fcc 金属和合金,例如 $w(\text{Si}) = 8.8\%$ 的 Cu-Si 合金 ($\gamma_{\text{SEF}} \sim 3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), 当轧制应变 $\epsilon = 0.4$ 时,在 4 个 $\{111\}$ 面都会出现堆垛层错和孪晶 (图 8-27), 这样排列的孪晶因孪晶间的相互制约,在应变量增加时孪晶不可能转动沿轧制面排列。形变量在 $\epsilon = 0.4 \sim 0.5$ 时就出现切变带 (见下节)。当应变量不是很大 ($\epsilon \sim 1.2$) 时会沿切变带出现裂缝。

对于 hcp 金属,它们的潜在滑移系少,形变开始时一般是滑移,在很低的应变量下 ($\epsilon < 0.2$) 就发生孪生。在低应变时,孪晶通常是长的薄层状,并且很快加厚变成宽的透镜状 (图 8-18)。另外,当 $c/a > 1.633$ 时,只在 1 个孪晶系即 $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$ 发生孪晶;而当 $c/a < 1.633$ 时,则可以在多个孪晶系发生孪晶 (表 8-1)。

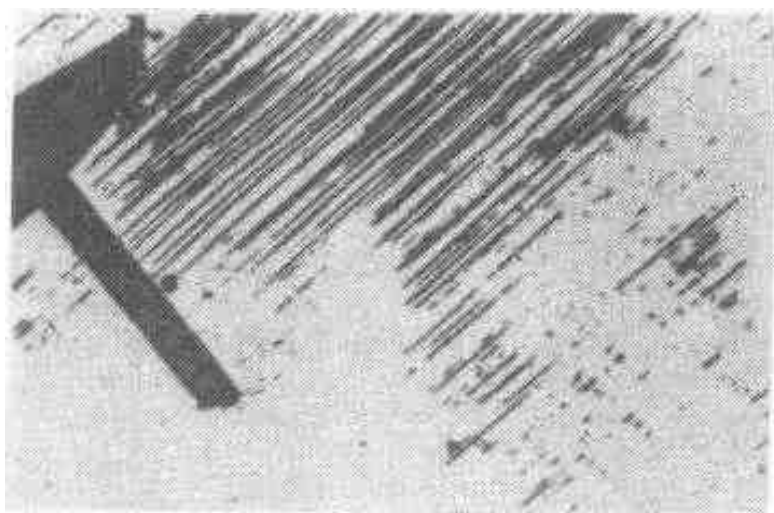


图 8-26 $w(\text{Zn})=10\%$ 的 Cu-Zn 合金(黄铜)在室温压缩 32% 观察到的应变条痕(孪晶)

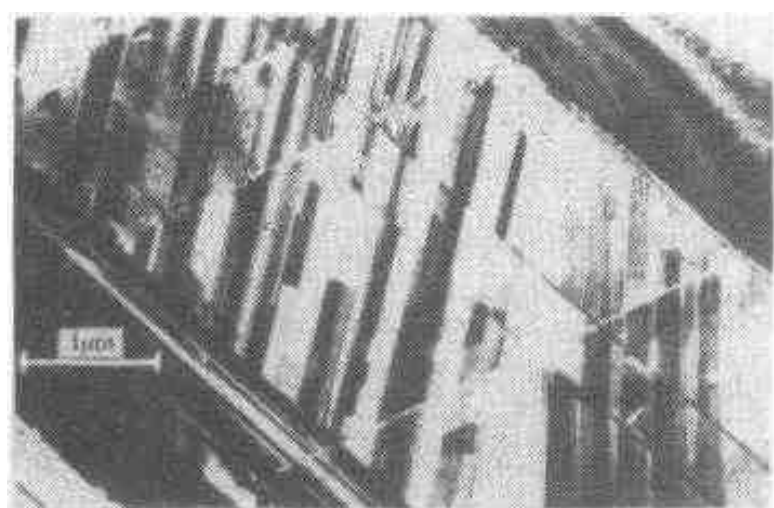


图 8-27 轧制的 $w(\text{Si})=8.8\%$ 的 Cu-Si 合金中的层错和很细的形变孪晶 (1μm 的标尺平行与轧制方向)

(2) 孪生经常在高应力集中处形核, 孪生“形核”所需要的应力远比使孪生长大(位错的滑动)的大, 因而出现孪生时应力-应变曲线会有突然下降。图 8-28(a)、(b)分别给出的镉单晶和 $w(\text{Au})=25\%$ 的 Au-Ag 合金单晶的应力-应变曲线, 曲线上的锯齿状起伏就是孪晶造成的。每当产生一片孪晶, 应力-应变曲线伴随着一次起伏。因每形成一片孪晶会发生一定的应力松弛, 所以有时能发出爆裂声。孪生需要的应力比滑移高, 例如孪生所需应力为基面滑移的 5~10 倍, 因而形变时一般先发生滑移, 当滑移受阻碍时, 才在应力集中处萌发孪晶。至于孪生是不是存在 1 个临界分切应力问题, 尚有争议。试验测定的临界分切应力的数据非常分散, 更使人们对此问题存在疑问。

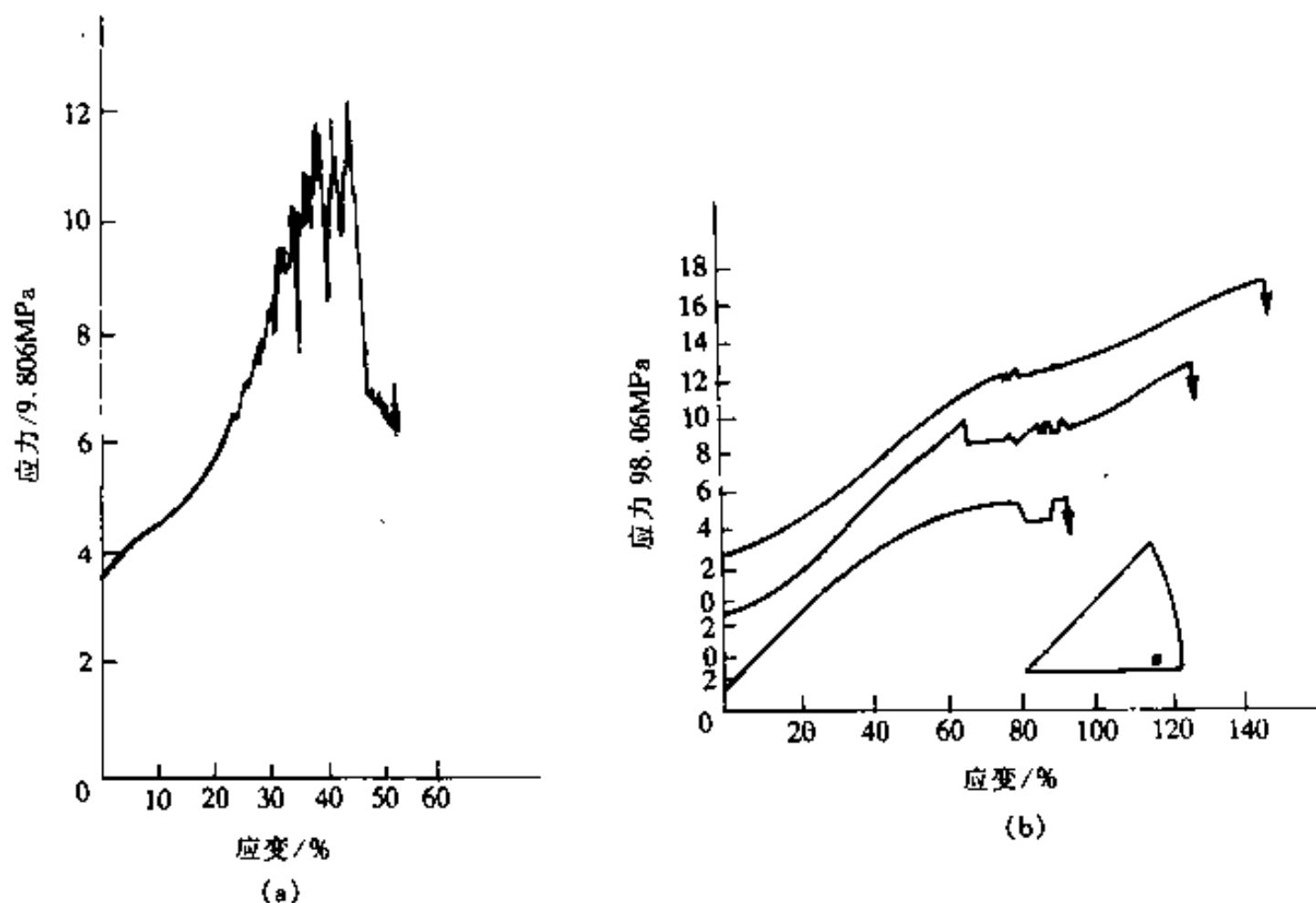


图 8-28 镉单晶拉伸的应力-应变曲线(a)(拉伸轴与 $[0001]$ 的相对取向为: $\varphi=93^\circ, \lambda=17.3^\circ$)和 $w(\text{Au})=25\%$ 的 Au-Ag 合金单晶拉伸的应力-应变曲线(b)。曲线中的锯齿处产生孪晶

(3)根据孪晶几何的分析,孪生区域应由 2 个与基体共格的孪生面为边界。所谓共格界面是指在界面上原子排列与界面两侧晶体的原子排列完全匹配的界面。事实上,孪晶的形貌经常是透镜状的(图 8-18),所以,孪晶界面必含共格及非共格部分。按照孪生的位错机制,非共格部分界面可以由部分位错排列来组成,如图 8-29 所示。透镜状孪晶的透镜角 β 是控制孪晶厚度的。如果孪生切变大,孪生伴随的畸变切应变大, β 角(孪晶厚度)减小;相反,孪生切变小,孪生伴随的畸变切应变小, β 角(孪晶厚度)大。因为 hcp 的孪生切变比立方系的低(表 8-1),所以它的孪晶厚度比立方的宽(比较图 8-18 和图 8-22、图 8-26)。另外,由于孪生时会引起不均匀应变,所以必需沿孪晶透镜直径有某些类型的点阵调整。如果基体塑性较好,很容易以点阵的扭折带或滑移来减低或消除孪生引起的不均匀应变,这样, β 角就比较大(孪晶厚度大);相反,如果基体塑性不好,不容易用其它变形方式消除孪生引起的不均匀应变, β 角就比较小(孪晶厚度小)。

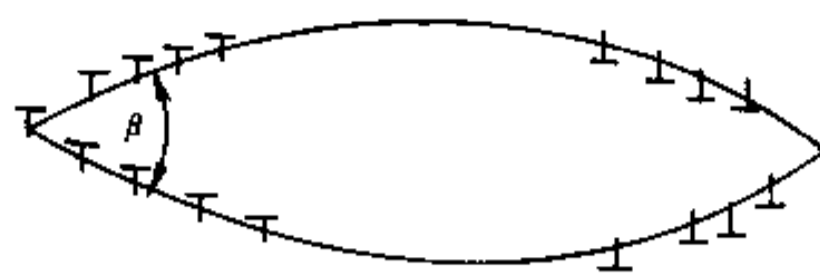


图 8-29 透镜状孪晶非共格边界的位错排列的示意图

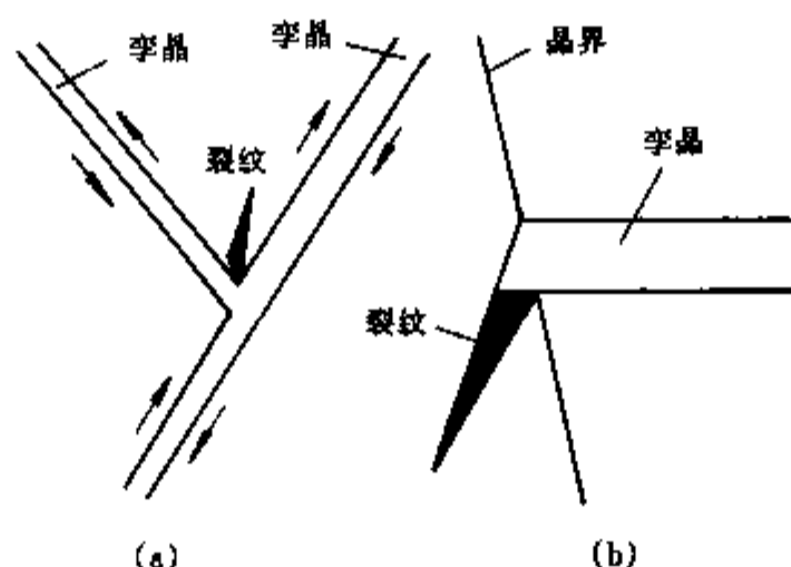


图 8-30 在孪晶交叉处(a)及孪晶与晶界相遇处(b)产生裂纹

(4)表 8-1 给出了完全由孪生引起的形变造成的晶体的相对伸长(l/l_0)的最大值,其中 l 和 l_0 是孪生前和孪生后的长度。由表可以看出,完全由孪生提供的形变量是很小的,特别是六方结构晶体更是这样。尽管如此,孪生对形变还是有相当影响的。因为孪生调整了晶体的取向,使原来不易的滑移可能得以继续进行。塑性较大的金属的孪生现象可以一直延续到断裂。在前面讨论知道,孪生时要求基体有滑移或扭折等方式协调以减小孪生产生的应变,如果基体的塑性不好,不易协调,将会促发裂纹。裂纹常出现在孪晶的交叉点和孪晶与晶界相交处,如图 8-30 所示。

8.5 扭折带(Kink Band)和形变带(Deformation Band)

孪生是一种不均匀的塑性形变,但其点阵取向是有规则的。除孪生之外的不均匀塑性形变一般在比较大的区域发生,在这个区域的点阵取向和基体并不对称,点阵转动的大小取决于晶体结构以及形变量的大小,这个区域和基体间的连接面一般是高指数面。常见的这类不均匀形变主要有扭折带和形变带。

8.5.1 扭折带

扭折是塑性形变的一种基本形式。一般在滑移和孪生发生困难时才会发生扭折,扭折是突然出现的。图 8-31(a)是镉单晶体压缩方向平行于滑移面压缩时产生的扭折带的照片。压缩方向平行于滑移面的压缩显然是不容易滑移的,为了松弛外力,局部晶格绕某轴产生旋转

而形成扭折。在扭折带中包含大量不均匀堆积的滑移位错,图 8-31(b)是描述这个扭折带中位错分布的示意图,图中的平行线是表示滑移面。在扭折面 K 两边的滑移线虽然是镜面对称的,但晶格却并非是对称的。除了压缩外,在拉伸时也会出现扭折。图 8-32 是锌单晶在拉伸形变时出现的扭折带外貌和描述扭折带的示意图。

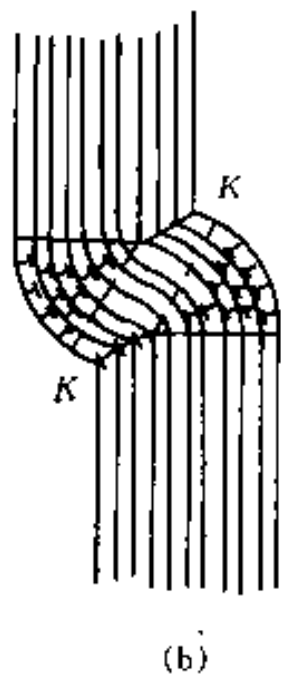


图 8-31 铅单晶体压缩时出现扭折带外貌
(a)及描述扭折带的示意图(b)

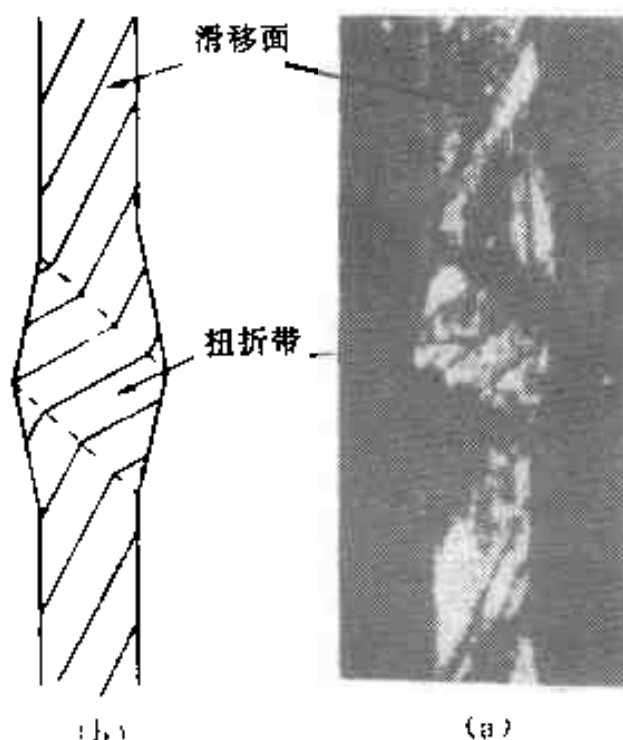


图 8-32 锌单晶体拉伸时出现扭折带外貌(a)
及描述扭折带的示意图(b)

在面心立方结构如铝、铜、银、金、镍和 α 黄铜中均发现扭折带,它们往往在形变的第 II 阶段出现。图 8-33(a)是铝单晶在室温拉伸时在表面看到的扭折带形貌,扭折带一般宽约 0.05mm,间距约 1mm,带的取向一般垂直于滑移面。扭折带的结构可以看作是以 $\langle 112 \rangle$ 方向为轴相对于基体的局部晶格旋转,所以,可以想象扭折带中的位错分布会如图 8-33(b)所描述的那样。面心立方结构拉伸时,当拉力轴接近 (001) 标准极射赤面投影图单位三角形的 $\langle 100 \rangle - \langle 110 \rangle$ 边时,扭折带特别明显,带的间距也大。当力轴接近 $\langle 100 \rangle - \langle 111 \rangle$ 时,扭折带不太明显;力轴处在 $\langle 100 \rangle - \langle 111 \rangle$ 边上时,扭折带会完全消失。当力轴接近 $\langle 111 \rangle - \langle 110 \rangle$ 边时,扭折带细而不规则,宽度也加大。

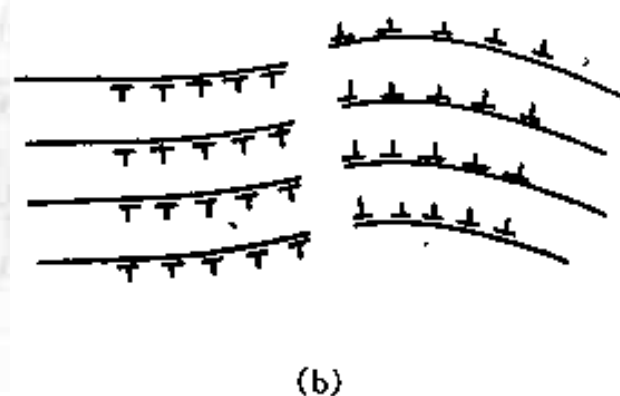
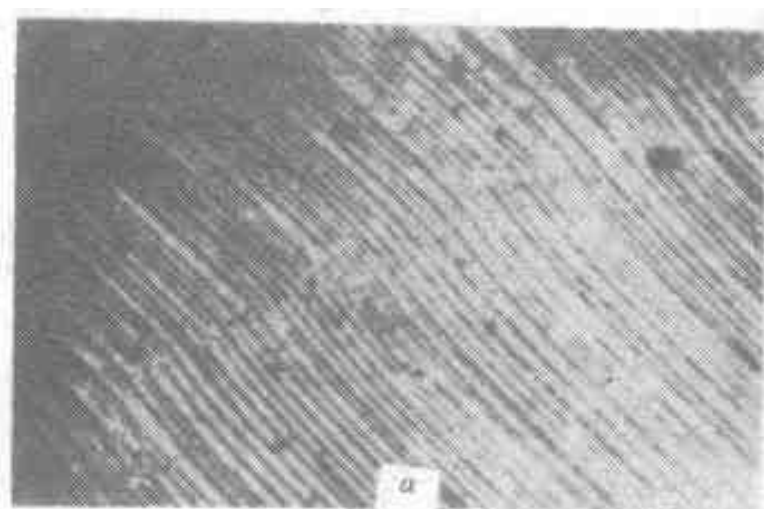


图 8-33 铝单晶在室温拉伸时出现的扭折带(a)
及扭折带中位错排列的示意图(b)

8.5.2 形变带

如果晶体相对于给定的应力状态是不稳定的话,形变时晶体会发生转动,力图转动到稳定的取向(见图 8-6)。在某些取向以及某些应力状态下,晶粒发生的局部转动会使晶体从单一的取向分裂成两种互补的取向的局部区域,这就是形变带。可见,形变带也是一种不均匀

的塑性形变。

现讨论铝单晶经特殊形变——在带槽的模子(Channel Die)中压缩产生形变带的例子。带槽的模子如图 8-34(a)所示,使用带槽的模子的目的是使变形在平面应变下进行。形变前的单晶相对于模子的取向是: $[001]$ 平行于压缩轴方向, $[\bar{1}10]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 分别平行于槽的纵向(X_1)和槽的横向(X_3)。若以 (001) 为极射赤面投影的投影图,以这单晶的 $\{110\}$ 极点表示它的取向,形变前单晶的取向如图 8-34(b)所示。经 70% 压缩形变后,晶体取向以 X_3 轴相对转动分裂成两种取向:一种是 (112) 面平行于压缩面, $[\bar{1}11]$ 平行于 X_3 轴;另一种是 $(\bar{1}12)$ 面平行于压缩面, $[111]$ 平行于 X_1 轴,如图 8-34(c)所示。不同取向的区域在光学显微照片上表现出不同的衬度。图 8-34(d)是上述铝经形变后横截面的光学显微照片,其中不同衬度的条带就是取向不同的区域,这样的条带就是形变带。形变带与相邻的区域间的取向差可达几度,在形变带间的过渡区域的取向散布在上述两种取向之间。当用透射电镜观察时,在带内和基体内都可看到长的平行于滑移面的亚晶。在大的形变量下,某些局部地方的形变带间的过渡区域会发展成大角度晶界。

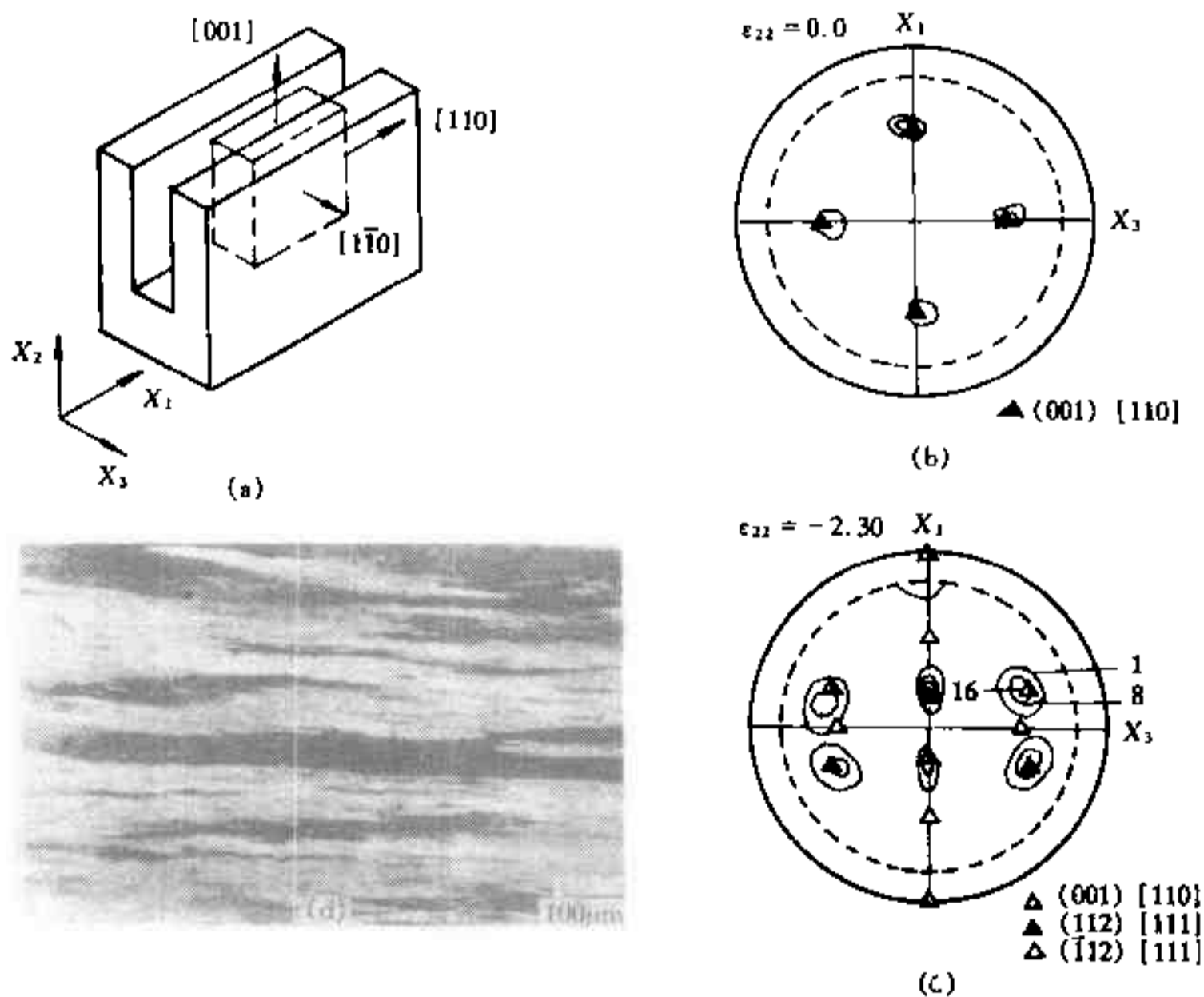


图 8-34 铝单晶在带槽模子中压缩形成形变带

(a)带槽的模子及在模子中晶体的取向;(b)形变前单晶的取向(以 (001) 为投影面的 $\{110\}$ 极点表示);
(c)经压缩 70% 后的取向;(d)经 70% 压缩的横截面的光学显微照片

除了上面的特殊形变条件下产生形变带外,在其它形变方式下某些局部区域在合适条件下也会出现形变带。形变带和扭折带都是在特殊条件下滑移的表现,它们都是因形变形成取向与晶体其余部分不同的区域,在它们的边缘并不是晶界,它有一定的宽度,是取向逐渐过渡的区域,称这个过渡的边界为过渡带(Transition Band)。形变带的点阵转动是逐渐的,

而扭折带的取向变化却是突然发生的,并且扭折带两侧的边界是平行的。由于这两种不均匀变形的方式有很多相似的地方,所以有人不特别区分这两种变形形式。

在很多立方系结构金属变形时都观察到形变带,但在六方结构金属变形时却很少出现形变带。形变带的宽度和间距是随金属的纯度、晶体的原始取向、形变温度等而变化。例如铜的形变带很窄,铝的形变带可以很窄也可以很宽。多晶体变形时晶粒变形因受邻近的晶粒变形的约束,会产生这些不均匀变形形式,但它出现的形变带的宽度比单晶体的形变带窄些。

8.6 多晶体的塑性形变

8.6.1 多晶体形变的特点

多晶体是由单晶体组成,一般情况下,多晶体中各晶粒的取向是随机分布的,2个相邻的取向不同的晶粒间存在晶界。多晶体的这些结构特点使得它的形变行为有很多不同于单晶体的特点。

形变时,因多晶体中每一个晶粒的取向相对于力轴的“软”和“硬”情况不同,各晶粒形变的先后以及形变量也不同。为了保持整体的连续性,每个晶粒的形变必受相邻的晶粒所制约,加以每个晶粒的不同边界所邻接的晶粒的取向关系亦不相同,使一个晶粒从晶内到晶粒的各个边界的形变不同。图8-35给出的对铝多晶体形变试样测量的局部延伸率充分说明这些特点。从图8-35给出的结果可以归纳出以下各点:(1)跨过晶界的延伸率变化是连续的,(2)在靠近晶界处的延伸率较小,(3)细晶粒形变较均匀且强度高;相反,大晶粒形变不均匀,强度低。

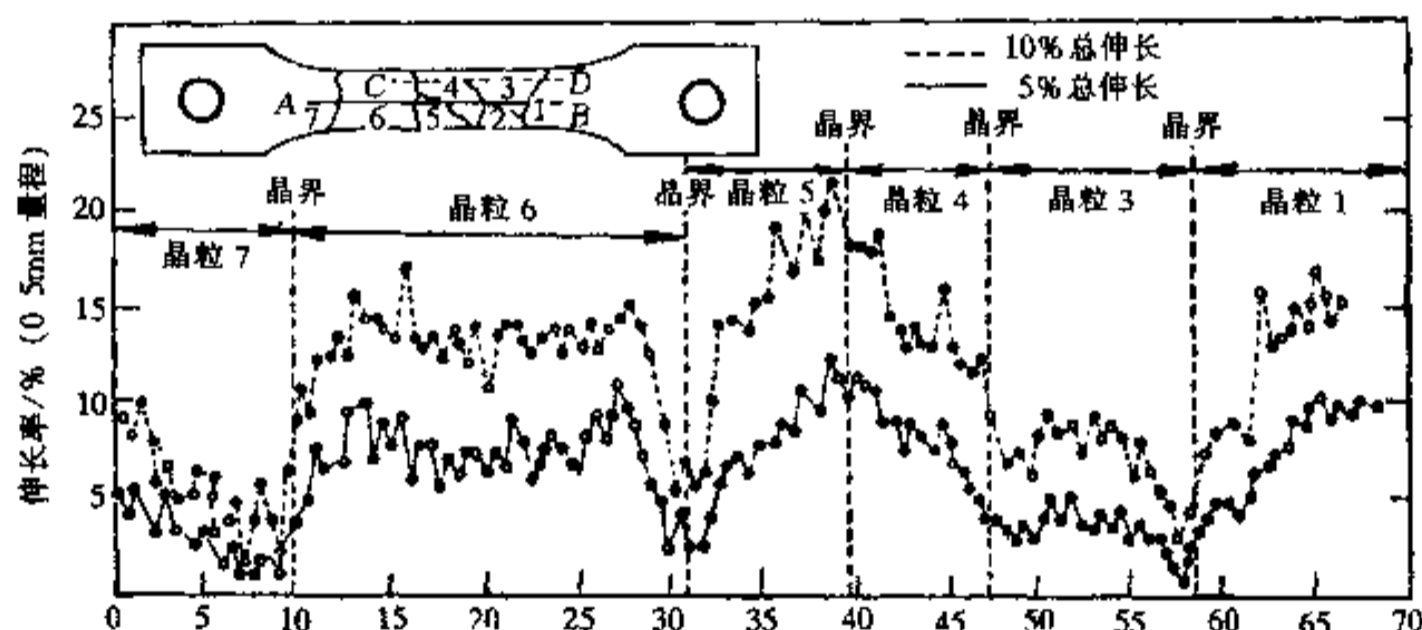


图 8-35 对铝多晶体形变试样测量的局部延伸率,下面的曲线的总延伸率是 5%,上面曲线的总延伸率是 10%

关于多晶体的晶粒平均尺寸 d 与屈服强度 σ_y 间有如下经验关系:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (8-16)$$

式中 σ_0 称晶内阻力或晶格摩擦力; k_y 是和晶格类型、弹性模量、位错分布及位错被钉扎程度有关的常数。这一关系称为 Hall-Petch 关系,大多数多晶体材料都具有这种关系。图 8-36 是软钢的下屈服强度与晶粒尺寸的关系,这些关系和式(8-16)是符合的。除了屈服强度外,流变应力、断裂强度等与晶粒尺寸间也有类似于式(8-16)的关系,只是不同情况下式中的 σ_0 与 k_y 常数的意义及数值不同。式(8-16)可以用位错理论或其它方法导出,这些将在其它课

程讨论。

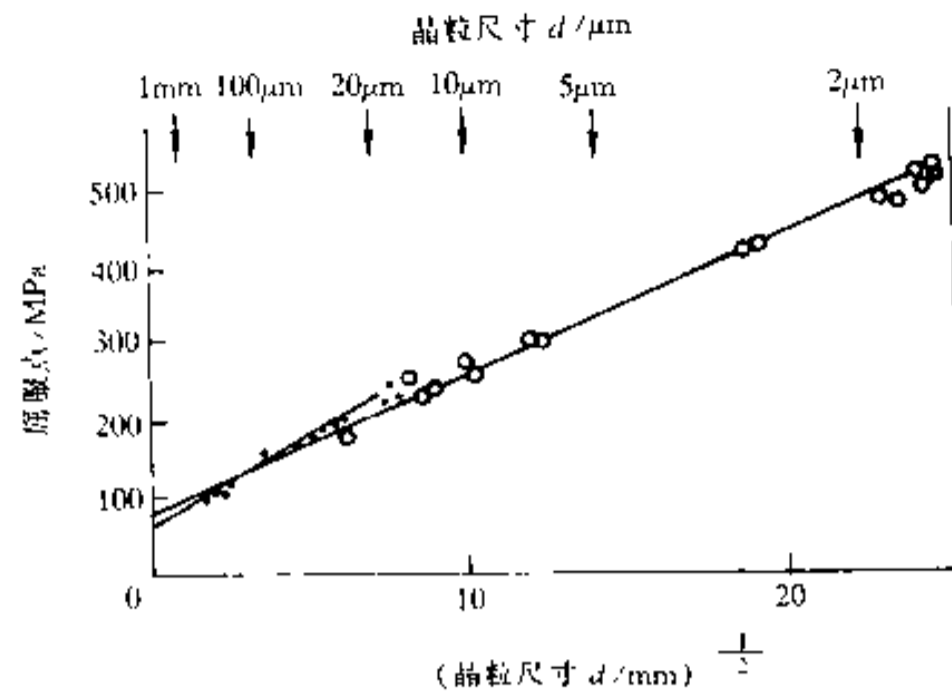


图 8-36 几种软钢的晶粒尺寸和下屈服点的关系

现以 2 个晶粒组成的试样作拉伸试验来探索晶界存在引起强度增加的来由。试验结果表明,试样的屈服强度随 2 个晶粒取向差加大而加大;把试验所得的取向差与强度的关系曲线外推到取向差为零时,屈服强度大体和单晶体的各种取向的屈服强度的平均值接近。这个试验说明晶界本身对强度的贡献不是主要的,而对强度的贡献主要来自晶粒间的取向差。由于相邻晶粒取向不同,为了保持形变时应变连续,各晶粒形变要协调,在晶界附近会有多个滑移系开动,图 8-37 是铝多晶体形变时晶界附近多系滑移的照片,这个多系滑移层约有几个 μm 厚,正是这些多系滑移增加了形变阻力,从而增加强度。

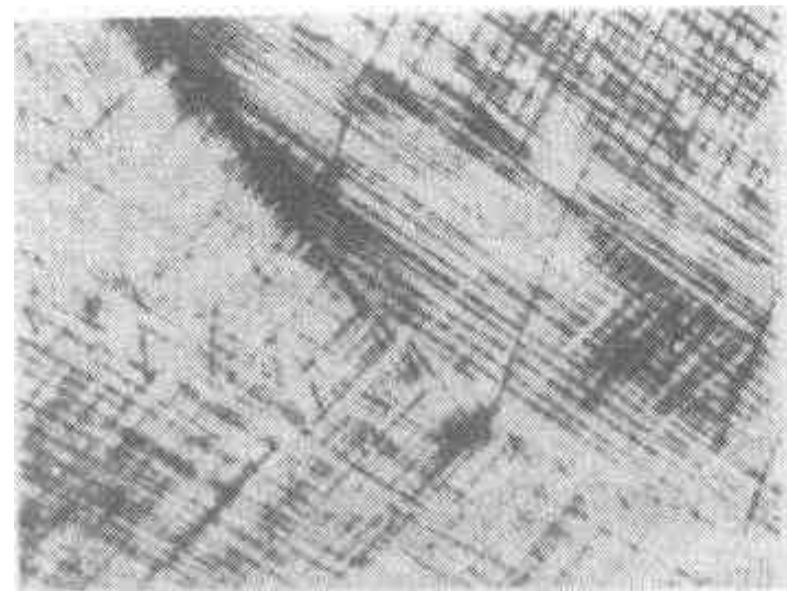


图 8-37 铝多晶体形变在晶界附近出现的多系滑移

8.6.2 形变过程的宏观应变协调

在这里的“宏观”是指光学显微镜观察的尺度范围而言的。

最早有关多晶体塑性形变的模型是 Sachs 模型,这个模型假设多晶体中各个晶粒的形变是自由的,即多晶体各处的应力状态是连续的。这个假设和实际不符(见图 8-35)。为了保证在形变过程在晶界处不产生空洞或张开,必须保持应变连续, Taylor 模型就是以这一要求为基础的。Taylor 模型假设各晶粒形变是均匀的,跨过晶界的应变就自然会保持连续。我们知道,要用 6 个应变分量来描述任意一个应变状态,因为塑性形变体积基本不变,即 3 个正应变之和不变,所以 6 个应变分量中只有 5 个是独立的。也就是说,只要改变 5 个独立应变分量就可以获得任何一种应变状态。因此,要使晶粒间的应变保持连续,则必须有 5 个独立的滑移系开动。所谓独立滑移系是指它滑移的结果不能由共同开动的其它滑移系组合所代替。

为了检查所提出的模型是否和实际相符,通常是对比由单晶体拉伸的应力-应变曲线导出多晶体的拉伸应力-应变曲线与实际的多晶体的应力-应变曲线,看它们符合的程度。单向拉伸应力 σ 和在滑移系上的分切应力 τ 的关系为(见式(6-1))

$$\sigma = \bar{m} \tau \quad (8-17)$$

式中 $m = (\cos \lambda \cos \varphi)^{-1}$ 。对于多晶体, 我们唯象地假设 m 存在一个平均值 \bar{m} :

$$\bar{m} = \frac{\int m' N(m') dm'}{\int N(m') dm'} \quad (8-18)$$

式中的 $N(m') dm'$ 为 m' 值在 $m' \sim m' + dm'$ 间的晶粒数。由实验求得单晶的切应力 τ -切应变 γ 曲线

$$\tau = f(\gamma) \quad (8-19)$$

又因为

$$\gamma = \bar{m} \epsilon \quad (8-20)$$

式中 ϵ 是沿拉伸轴方向的正应变。这样把式(8-19)和(8-20)代回式(8-17)就得到多晶体的拉伸曲线:

$$\sigma = \bar{m} f(\gamma) = \bar{m} f(\bar{m} \epsilon) \quad (8-21)$$

不同的形变模型求出的 \bar{m} 值不同。如果滑移不受限制, 并且滑移系数目无限多的话, 获得的 \bar{m} 值最小, 等于 2。Taylor 模型考虑了应变的连续性, 以最小功原理求出面心立方多晶体的 \bar{m} 等于 3.06。但用 $\bar{m} = 3.06$ 按单晶体应力-应变曲线导出的多晶体的应力-应变曲线和实际的并不相符, 图 8-38 就是这两种曲线的比较的例子。图中给出了纯铝用单晶体室温下的 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸应力-应变曲线按 $\bar{m} = 3.06$ 导出的多晶体应力-应变曲线及实际的多晶体 (晶粒尺寸 $d = 0.2\text{mm}$) 室温下的应力-应变曲线 (用单晶 $\langle 111 \rangle$ 取向的拉伸曲线是因为这种取向拉伸形变会产生多滑移, 它更接近多晶形变的情况), 从图看出, 用 Taylor 模型所预测的和实际还是有较大差别的。

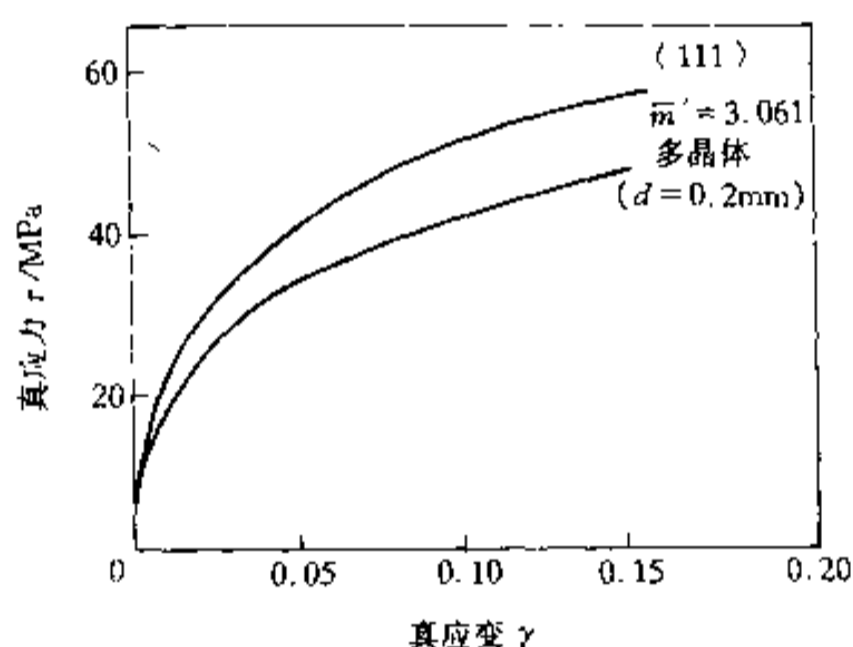


图 8-38 $\alpha(\text{Al}) = 99.99\%$ 的纯铝在室温的多晶体 (晶粒尺寸 $d = 0.2\text{mm}$) 的应力-应变曲线及按 Taylor 模型用单晶 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸的应力-应变曲线导出的多晶体应力-应变曲线

虽然从理论上分析形变时为了使各晶粒的宏观协调必须有 5 个独立的滑移系开动, 但是对于特殊形状的晶粒, 例如扁平的晶粒或伸长的晶粒就不需要 5 个独立滑移系开动就可以宏观协调保持连续。实际上在 1 个晶粒各区域开动的滑移系数目可以不同, 一般都少于 5 个 (参看图 8-37 和下节的讨论)。各区域开动的滑移系只协调它邻接的晶界附近的应变保持连续, 而整个晶粒则由各个区域联合来共同协调。晶粒分成开动不同数目滑移系的区域必然把晶粒“碎化”成若干取向有差别的小块, 在每一小块中的形变是比较均匀的, 而它和与它相邻接的其它小块的形变式样会很不相同。因为晶粒内各区域开动的滑移系数目不同, 各区域间出现一定的位向差, 从而在抛光并浸蚀的试样上各区域表现的衬度不同。实际上, 这就是前面讨论的形变带。图 8-39 是纯铝多晶体经扭转形变 (应变为 5%) 后的隧道衬度显微照片, 照片中显示了晶粒内的“碎化”情况, 测量出相邻区域的取向差可高达 4° 。随着应变量的加

大,晶粒“碎化”通常出现形变带和扭折带。应变量大时,还会出现切变带(见下节)。



图 8-39 多晶纯铝经 5% 扭转应变的隧道显微照片,显示晶粒“碎化”的情况

形变时宏观协调的难易一定程度取决于晶粒尺寸,晶粒小时各晶粒间形变比较均匀。晶粒越大,形变越不均匀,晶粒“碎化”的现象越强烈。大晶粒形变只要求局部开动比较少的滑移系(少于 5 个),结果流变应力会降低。这就是小晶粒材料比大晶粒材料强和硬的原因。

8.6.3 形变过程的微观应变协调与微观组织变化

对高层错能金属,形变的主要机制是滑移。在形变时位错因交互作用而群集成高密度的组态,典型的位错结构是位错缠结、二维的位错墙及三维形状近似等轴的位错胞状结构。位错的胞状结构的胞壁是由一定厚度的高位错密度的位错缠结构成,而胞内的位错密度则是低的(见图 8-40)。这种胞状结构是外力引发位错运动后为了降低整体材料的能量而产生的松弛结构。随机分布位错群集实质上是“回复”过程(见第 9 章),位错群集使它们间的交互作用能大大地降低,并且因相互屏蔽使长程应力场也大大降低。群集的位错的柏氏矢量类型增多会使应力屏蔽更有效,同时也使位错胞间的微取向差减小。所以,位错

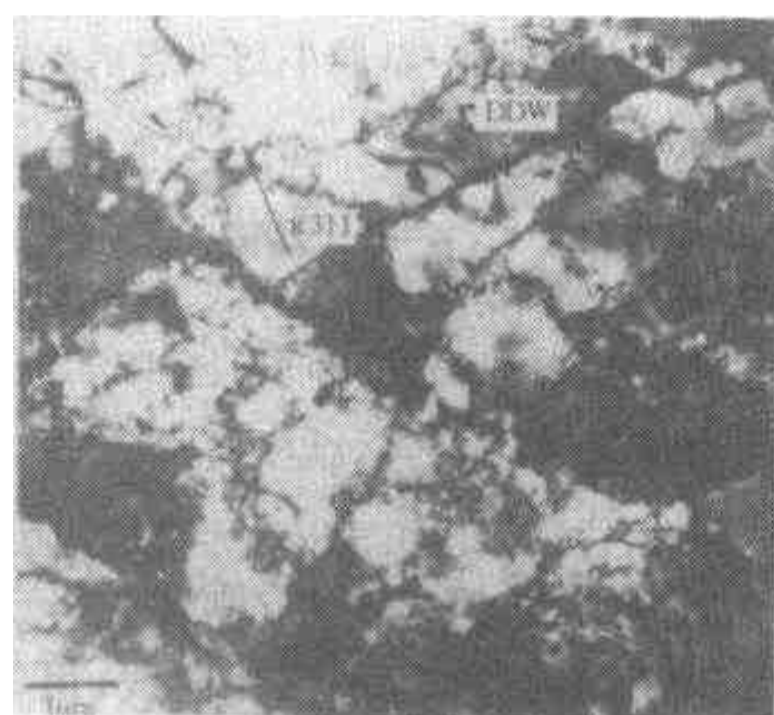


图 8-40 纯镍经 20% 形变量冷轧的显微组织

群集是一种低能量的位错结构(Low Energy Dislocation Structure,简称 LED)。在形变单晶体中也含位错胞状结构等低能量的位错结构。随着应变量的增加,虽然晶粒被拉长,但胞的形状保持等轴状,并且胞内的位错密度进一步减小,胞壁中的位错排列逐渐规则,使胞壁变窄,胞之间的取向差加大,这是形变过程的动态回复的结果(见 9.1.5 节)。

上面说过,要使多晶体形变整体协调,要求各个晶粒中不同区域开动一定数量的滑移系。开动的滑移系数目的多少受两方面的条件所制约。首先,开动的滑移数目不能太少,因为这会使形变协调困难;另外,为了形成 LED 也需要一定数量的滑移系开动。但如果开动的滑移系数目太多,则位错交截形成的割阶数目多,使得在给定应变下的流变应力高,这样在能量上是不利的。所以,综合这两方面的因素,各区域开动的滑移系的合理数目一般是 3~5 个。

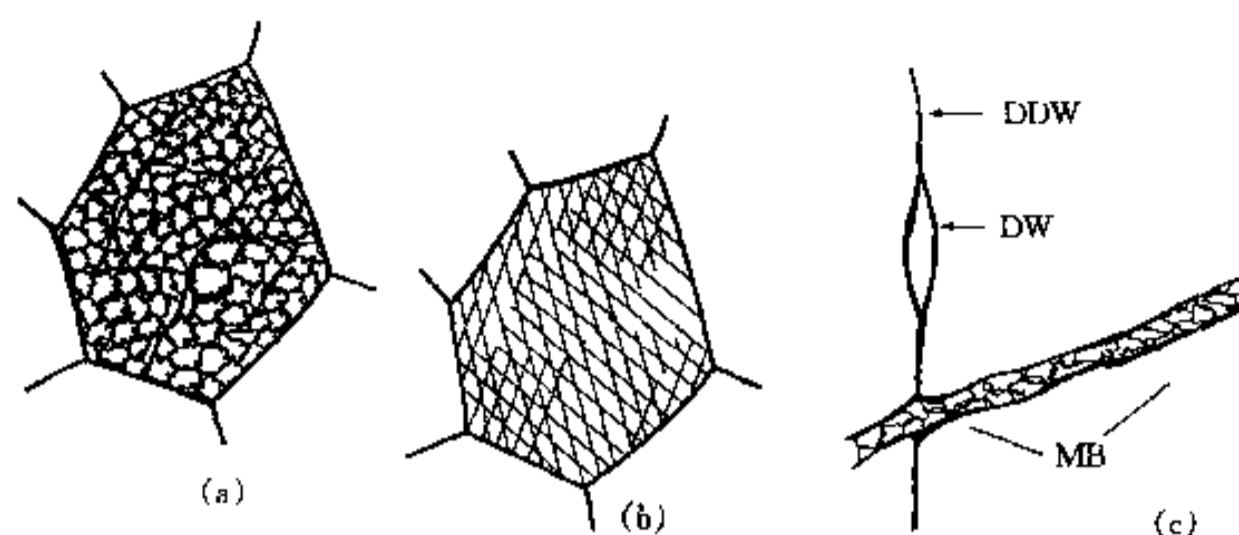


图 8-41 多晶体形变而导致的晶粒“碎化”

(a)由稠密位错墙(DDW)分隔开的胞块(CB)及CB中含的普通位错胞状结构的示意图;

(b)和图(a)对应的各胞块中的滑移线示意图;(c)显微带(MB)内的结构

晶粒内各区域开动的滑移系数目不同从而使晶粒“碎化”,“碎化”的各区域由过劳带或稠密位错墙(Dense Dislocation Wall, 简称为 DDW)分隔开(图 8-41),分隔开的每个区域称胞块(Cell Block, 简称为 CB)。在胞块中含一般的位错胞状结构。图 8-41(a)和(b)是说明“碎化”成的胞块的结构以及对应的各胞块的滑移线的示意图。随着形变进行 DDW 会分裂成两个或多个大体平行的位错墙,平行的位错墙构成显微带(Microband, 简称 MB),MB 中间同样含普通位错胞状结构(图 8-41(c)),在 MB 内开动的滑移系与它分隔的 CB 的不同。图 8-40 是纯镍经 20%形变量冷轧的显微组织,其中显示了胞块、胞块中的普通位错胞状结构以及胞块的边界 DDW(或 MB)晶粒。晶粒“碎化”成胞块(CB)是因为协调形变所必需的,因此,分隔它们的边界如 DDW 和 MB 称为“几何必需边界(Geometrically Necessary Boundary, 简称 GNB)”。各个 CB 内开动的滑移系数目不同,因此 CB 间的取向差(即 GNB 两侧的取向差)比较大。在 CB 内的位错胞结构是形成低能量位错结构的结果,胞壁群集了随机分布的位错,胞壁称为“伴生位错边界(Incidental Dislocation Boundary, 简称 IDB)”。在 CB 内开动的滑移系是相同的,即在 CB 内所有的位错胞状结构内开动的滑移系是相同的,所以位错胞状结构之间的取向差(即 IDB 两侧的取向差)是很小的。随着应变量大,普通位错胞的胞壁中的位错密度增至一定程度时,使得 CB 内各位错胞开动的滑移系不再完全相同,它们就成为新的胞块(CB),这样胞壁已从 IDB 转变成 GNB,即 CB 细化了。所以,GNB 和 IDB 两侧的取向差都随应变量大而增大,而它们间的间距都随应变量大而减小,但 GNB 两侧的取向差增加量和间距的减小量比较大,而 IDB 两侧的取向差增加量和间距的减小量比较小,如图 8-42 所示。

MB/DDW 的取向可以是晶体学的(即平行于滑移面)和非晶体学的。根据晶粒原始取向不同导致开动的滑移系数目不同,使得 MB/DDW 的取向不同。如果开动的滑移系属于一个或两个滑移面,则 MB/DDW 倾向于平行于滑移面 $\{111\}$,即它的取向是晶体学的;如果开动的滑移系属于 3 个和 4 个滑移面,则 MB/DDW 是非晶体学的。

在中等应变量大时,局部切变使已存在的显微带受干扰形成 S 形状的结构,这些局部切变区域称 S 带(S-Band),有些形变带又称切变带(Shear Band)。图 8-43 是经 50%轧制形变的铝的纵截面看到的 S 带,图中的点线表示 MB 是如何被 S 带切动产生局部倾斜的,箭头以及

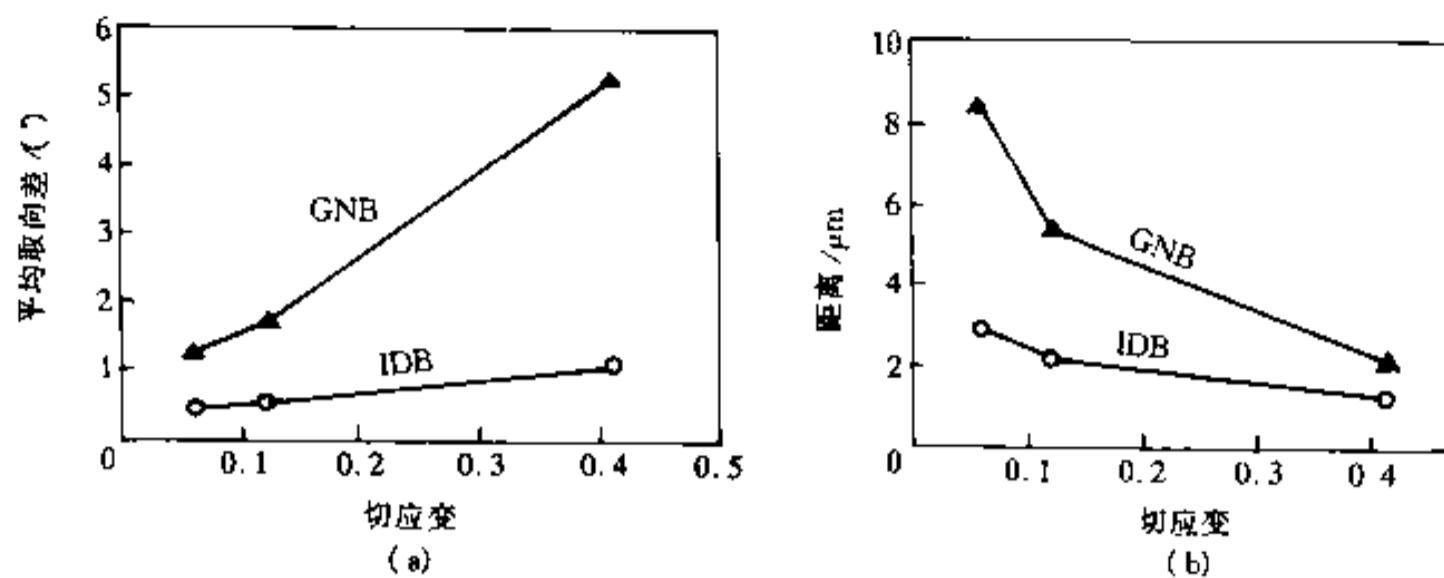


图 8-42 胞状结构随应变量的变化

(a)GNB 和 IDB 的平均取向差随应变量的变化;(b)GNB 和 IDB 的间距随应变量的变化

标出的 S 字处表示 S 带, S 带的切平面大体平行于 (111) 面, 即它们与 (111) 面夹角相差不超过 5° 。

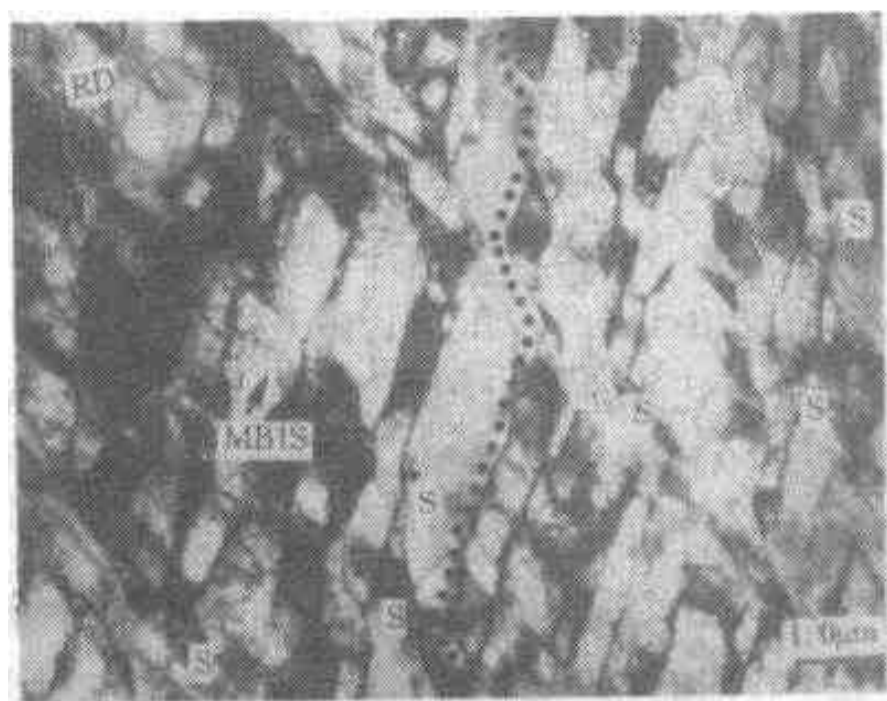


图 8-43 经 50% 轧制形变的铝的纵截面看到的 S 带

在较大应变时, S 带内继续切动形成成长的层状位错边界 (Lamellar Boundary), 在原来一些 S 带之间形成新的 S 带, 密集(layered)的层状位错边界构成大体与轧制方向平行的层状结构 (Lamellar Structure), 其中的胞块 (CB) 长而窄, 每个胞块的横向只含 1 个普通位错胞结构, 长的层状边界的平均间距约为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。层状边界团集成成长的层带 (Lamellar Band, 简称 LB), 层带的宽度约为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。图 8-44 是经 60% 轧制形变的铝板纵截面的组织结构照片以及这照片周围的组织的示意图 (在示意图部分没有画出普通位错胞状结构)。图中标出了 S 带、MB、LB 以及轧制方向 (RD) 和原来的晶界 (GB)。

S 带是层带 (LB) 的先驱, 图 8-45 是从 S 带过渡到层带的示意说明图。图 8-45(a) 表示一组 S 带使已存在的 MB/DDW 发生局部倾斜, 但 S 带的间距比较大; 图 8-45(b) 表示形变继续进行时在原先的 S 带之间增加新的 S 带, 使一段 MB/DDW 倾斜变为大体平行于轧制方向; 图 8-45(c) 表示在已有的 S 带间有更多的 S 带形成, 被 S 带切动形成的 MB/DDW 台阶在能量上是不稳定的, 为了降低能量, 这些台阶状的 MB/DDW 会逐渐变直。最后就形成层带。

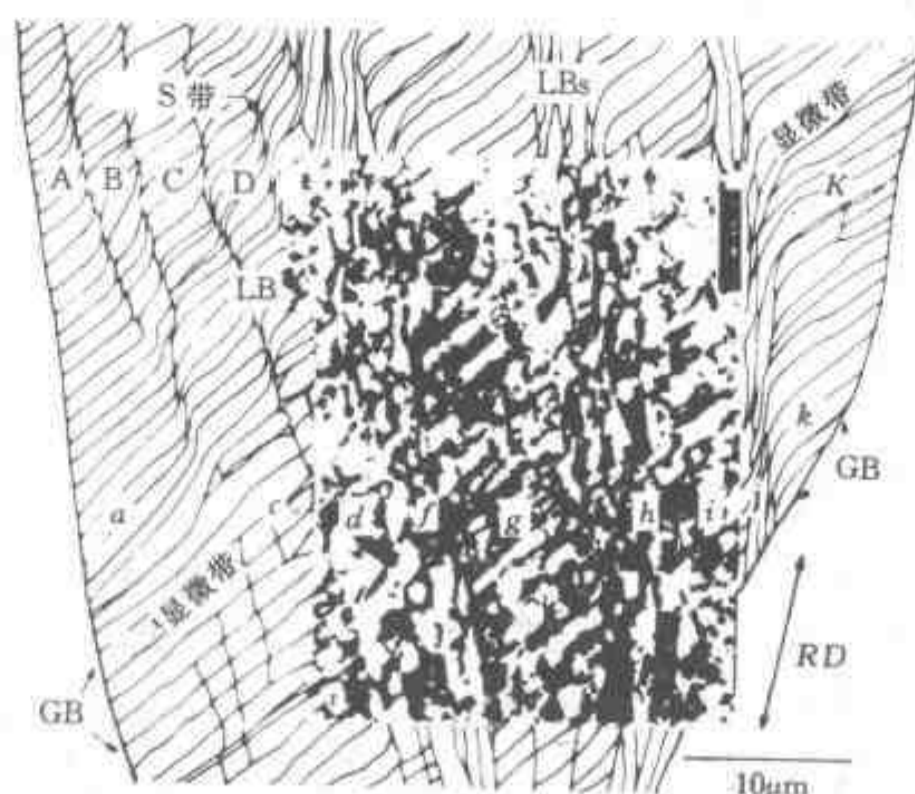


图 8-44 经 60% 轧制变形的铝板纵截面的组织
以及其周围的组织结构的示意图

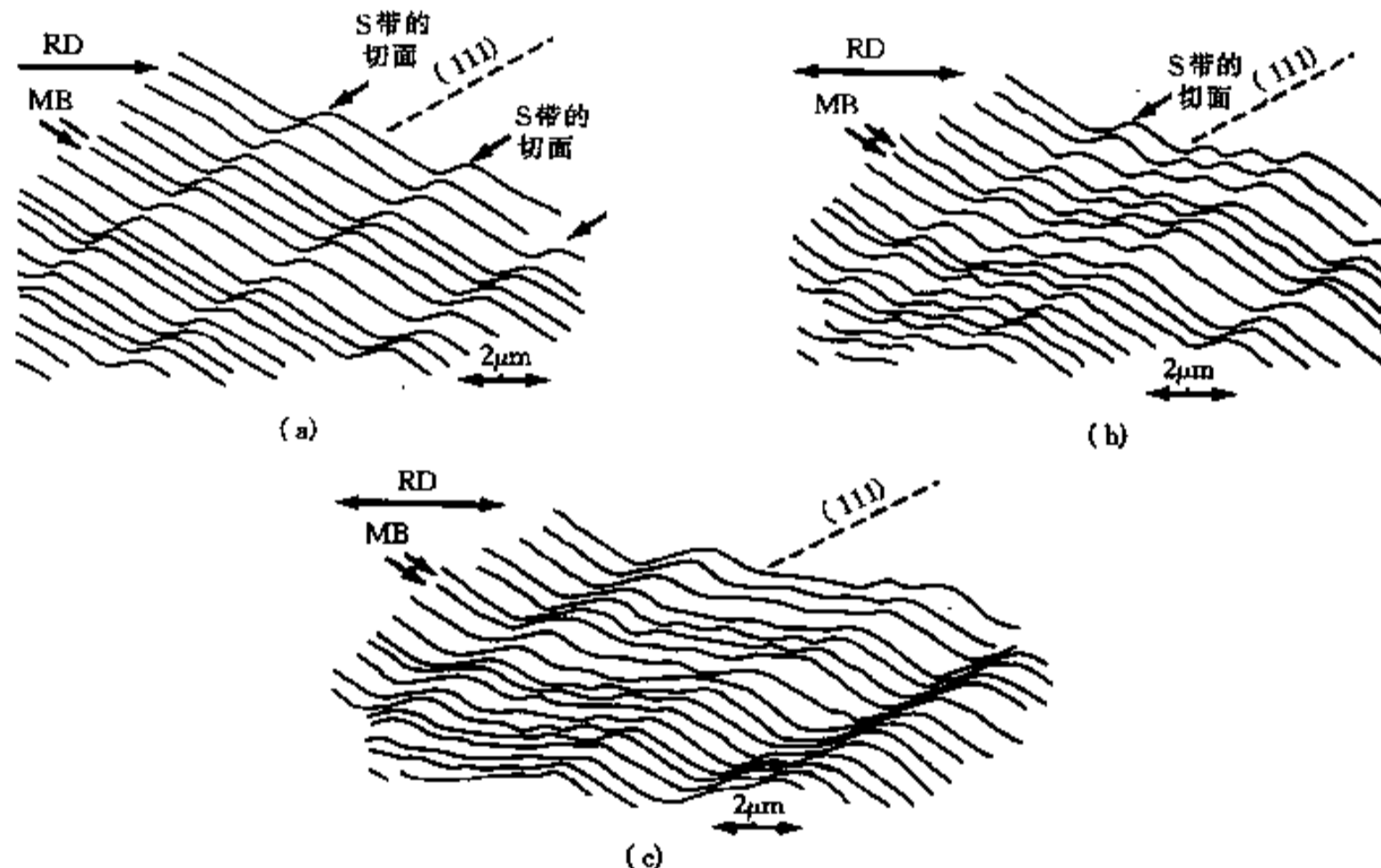


图 8-45 MB/DDW 与 S 带的交互作用的示意图,说明如何从 S 带产生层带(LB)

在多晶体形变过程中,除了原始晶粒是大晶粒外,一般不会出现形变带。例如原始晶粒尺寸为 $800\mu\text{m}$ 的铝形变时出现形变带,而原始晶粒尺寸为 $50\sim 100\mu\text{m}$ 的铝形变时就很难观察到形变带。在讨论单晶体的形变带时知道,由形变带的过渡区域可以转化成大角度晶界,在不出现形变带时,层带的发展也可以转化成大角度晶界。

从变形过程的组织演变看出,在形变初期晶界是位错运动的主要障碍,但是在形变的过程中在晶粒内部形成各种类型的次生界面,使得原始晶界的作用随应变的增加变得越来越不重要了。

上面的讨论大都集中于面心立方金属(如铝、镍和铜等),因为近期对这些金属研究得比

较详细。对于其它金属,它们形变时也很可能会出现类似的结构,已经知道,最低限度会出现位错胞状结构这类低能位错结构(LEDS)以及出现晶粒“碎化”等,详细的细节还待进一步研究。

8.6.4 影响冷形变金属和合金微观组织结构的因素

上面概括地叙述了冷形变组织结构的一般情况,但因金属的结构、晶粒大小、层错能大小不同,是否有溶质原子或第二相以及形变方式不同等因素而各有差异。

高层错能材料(如铝、镍和铜等)的层错能大小对显微结构变化的影响并不显著,在这些材料中均能看到普通胞状结构、DDW、MB及亚晶等组织结构,各种组织的特征大体不受层错能大小的影响。但对于镍和镍-钴合金,随着层错能增加,位错数量增加,同时MB的间距增加。层错能低材料位错分解成扩展位错,它不易交滑移和攀移,不易形成明显的普通胞状结构,而形成一种所谓Taylor点阵,它是由一组平行的密度大体均匀的符号相反的位错的三维排列结构,目前对这种结构了解还不多。另外,还会产生形变孪晶。中等层错能的材料(如黄铜和奥氏体不锈钢等),显微结构还取决于晶粒的局部取向。有些晶粒的取向易于滑移,另一些晶粒的取向易于孪生,结果显微组织中有些区域含位错胞状结构和显微带,另一些区域含孪晶,还有些区域则滑移和孪生都会发生。

前已指出大晶粒比小晶粒表现更明显的不均匀形变行为,晶粒“碎化”更显著,形成MB的倾向也更大。对于中小尺寸($35\sim 80\mu\text{m}$)晶粒,其中的MB有从晶粒一侧晶界扩展到另一侧晶界的倾向,而大晶粒($>80\mu\text{m}$),MB往往在晶粒中部终止。

若有硬的不变形第二相颗粒存在,由于形变协调的需要会形成更多的几何必需边界(GNB),使得在给定应变下会有更高的位错密度。对于大颗粒,这些位错集中在颗粒附近有可能形成形变带,在形变带内位错排列成取向差比较大,大小约为 $0.1\mu\text{m}$ 的亚晶。对于小颗粒,几何必需的位错通常以位错环或位错缠结分布在颗粒附近。弥散粒子会钉扎位错,使位错不易交滑移,阻碍普通胞状结构形成。

溶质原子常与位错发生交互作用。当溶质原子偏聚在位错形成溶质原子气团时,降低了位错的运动率,也降低形成普通胞状结构的倾向。另外,溶质原子可以通过对层错能的影响来影响形变行为。溶入高价金属原子超过一定限度时,使层错能降低,不利于普通胞状结构的形成,也会出现Taylor点阵。

形变温度提高有利于位错交滑移和攀移,因而普通胞状结构明显,并且胞的尺寸增大。形变温度高减少了位错与第二相颗粒的交互作用,会使大颗粒附近的形变带尺寸减小,同时形变带内的点阵转动也减少。但是,在高温时第二相粒子聚集长大,也会在很大的颗粒附近形成形变带。形变速率的作用与温度的作用相反,提高形变速率相当于降低形变温度的作用。

8.6.5 形变过程宏观组织的变化

多晶体形变时,原来等轴状的晶粒形状会发生改变,改变的方式因加工方式而异。在轧制时,晶粒的等轴形状转变为扁平状。当轧制变形约为50%时,原始晶粒仍容易辨认,随应变的增加,原始晶粒结构因变形诱发的次生结构而变得模糊,当变形约为90%时已不能辨认原始晶粒了。图8-46是低碳钢经65%形变量冷轧后在轧面(R)、纵截面(L)和横截面(T)的晶粒形状照片。拉拔时,等轴晶粒沿拉拔方向拉长转变为长的细棒或细丝状。在纵截面看,晶粒是长的平行于拉伸轴的棒状,而在横截面晶粒仍为等轴状。对于体心立方金属,拉拔后

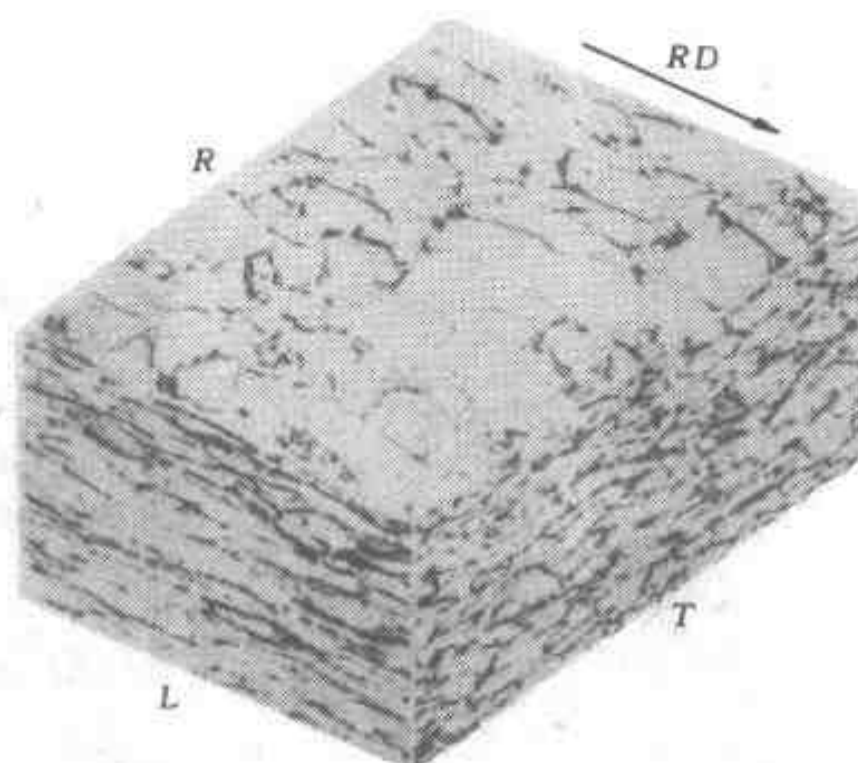


图 8-46 低碳钢经 65% 形变量冷轧后在轧面(R)、纵截面(L)和横截面(T)的晶粒形状照片

在横截面却是卷曲的晶粒结构,图 8-47 是经 2.7 真应变拉拔的铁丝在横截面观察到的卷曲的晶粒结构。这种结构是体心立方金属拉拔形变早期形成的 $\langle 110 \rangle$ 拔丝织构(见下节)以及多个滑移系开动的几何关系造成的。面心立方金属在大形变量的轴对称压缩时也会出现这类组织。在旋压(Swage)时,晶粒在轴向也是伸长的纤维状,而在横截面则出现螺旋状组织,图 8-48 (a)和(b)是压缩量为 87% 的旋压钨丝的纵截面和横截面的组织。

在形变时,除了晶粒形状发生改变外,材料中的夹杂物的形状和分布也发生改变。可变形的夹杂物沿形变方向伸长,而不易变形的夹杂物则跟着金属基体流变沿流变方向分布。形变

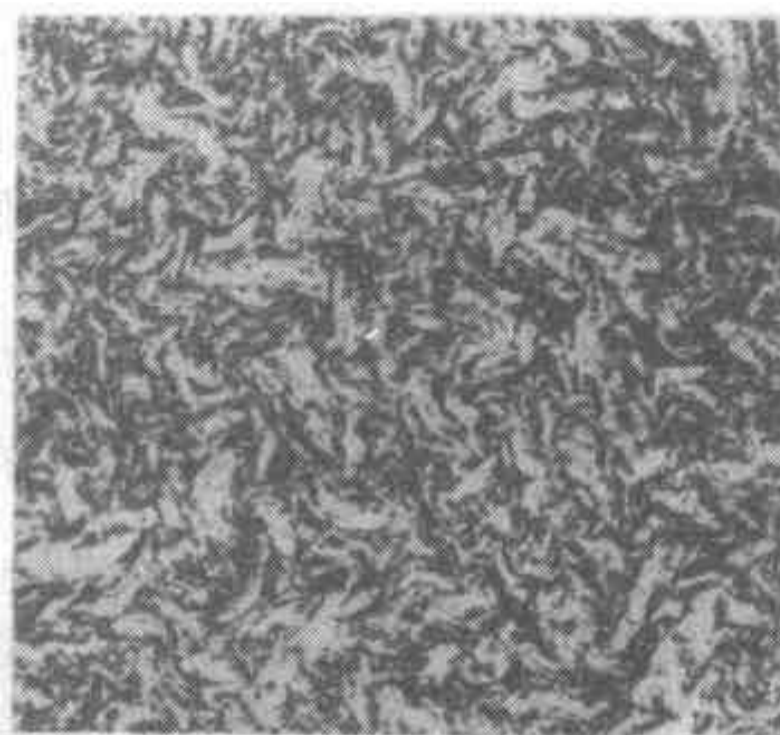


图 8-47 经 2.7 真应变拉拔的铁丝在横截面观察到的卷曲的晶粒结构

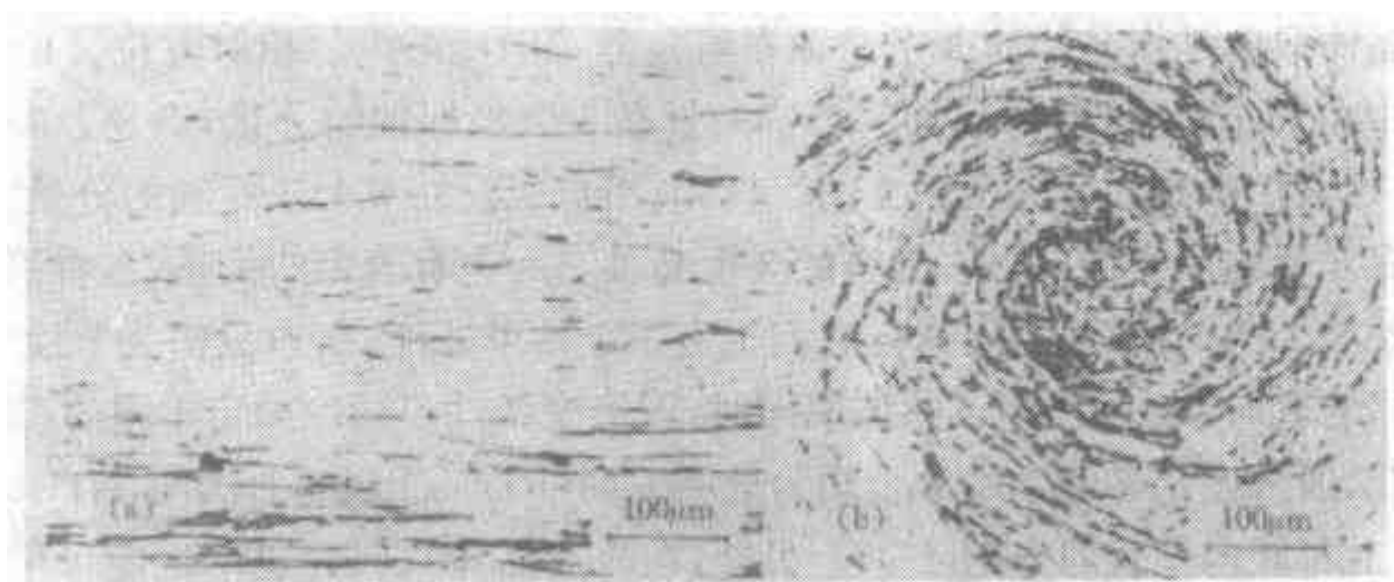


图 8 48 压缩量为 87% 的旋压钨丝的纵截面(a)和横截面(b)的组织

时晶粒形状的改变连同夹杂物形状和分布改变使在宏观上出现流线(Flow line),在模锻时流线平行于锻模的轮廓(图 8-49)。如果锻件在使用时锻造流线平行于主应力轨迹和垂直于潜在裂缝开裂方向,锻件的断裂抗力会明显加强。正因为如此,锻件性能优于铸件。

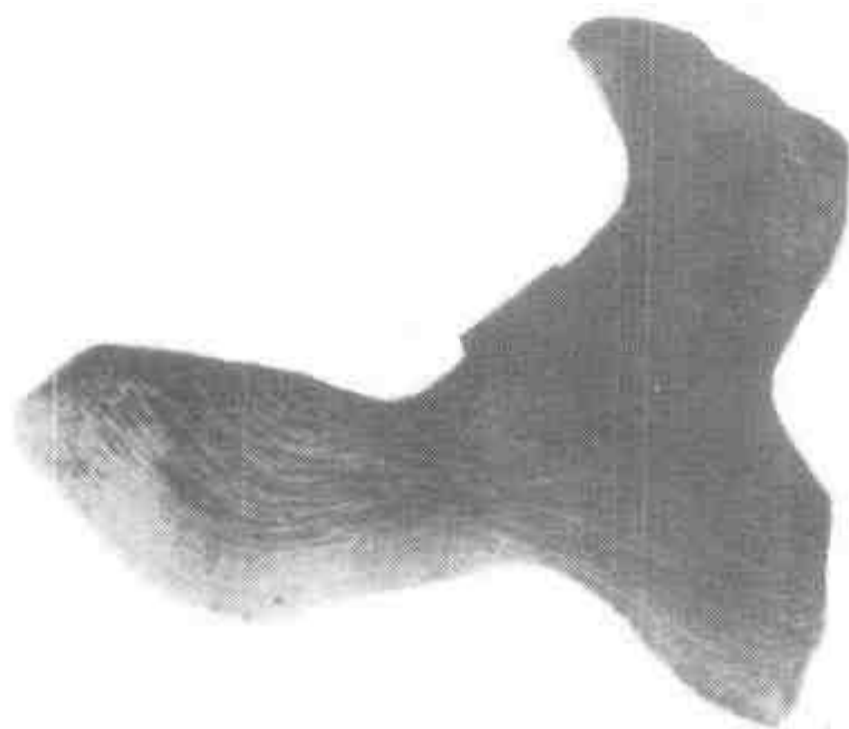


图 8-49 模锻件截面上看到的流线

最后应注意的是,形变后的组织是不稳定的,在一定温度下会转变为稳定组织,所以上述的晶粒形状改变只是对冷加工而言的。如果是热加工,在形变过程晶粒变形时又伴随再结晶(见第 9 章),晶粒可能回复为等轴状,但是夹杂物却不会因热加工而回复加工前的形状,所以,热加工后流线仍然存在。

8.7 形变织构(Deformation Texture)

形变总是在取向有利的滑移系和孪生系上发生,结果使得形变后晶体的取向并非是任意的。随着形变进行,各晶粒的取向会逐渐转向某一个或多个稳定的取向,这些稳定的取向取决于金属材料的晶体结构及形变方式。多晶体的晶粒取向集中分布在某一个或某些取向附近的现象称择优取向(Preferred Orientation),多晶体的择优取向称织构。织构的含义还不止如此,从广义看,多晶体中晶粒取向偏离随机分布的现象都称为织构。

8.7.1 晶体取向的描述

所谓晶体取向是指晶体的 3 个晶轴在给定参考坐标系内的相对方位。1 个晶轴的方向在坐标系中由 3 个变量(例如晶轴的单位矢量在 3 个坐标轴的分量)确定。3 个晶轴共有 9 个参量,但这 9 个参量并非完全独立的。例如,单位矢量在 3 个坐标轴的分量的平方和等于 1,这样就有 3 个约束条件;另外,晶系的 3 个晶轴之间也有确定的关系(参看第 1 章表 1-1),例如立方系 3 个晶轴相互垂直,这样它们也有 3 个约束条件。所以只需 3 个独立的参数就可以描述晶体的取向。在实际描述晶体取向时,因形变条件不同而设定不同的参考系。例如对于轧制形变,通常设定参考系的 3 个轴为轧制方向(RD)、轧制面的法向(ND)以及轧板的横向(在轧面上和轧向垂直的方向 TD)。另外,在描述晶体取向时也不一定采用 3 个晶轴,而是采用某一晶面 $\{hkl\}$ 的法线(立方系法线的晶向指数和晶面指数相同)、晶面上的某一晶向 $[uvw]$ 以及在晶面上和 $[uvw]$ 垂直的另一方向 $[rst]$ 等 3 个相互垂直的方向在参考坐标上的

取向来描述。下面以立方系为例说明轧制条件的参考坐标下对晶体取向的描述。

3个晶轴转换到晶体的任意3个互相垂直的方向 $[uvw]$ 、 $[rst]$ 和 $[hkl]$ 的转换矩阵 g 可以用它们的单位矢量在3个坐标轴的分量构成的矩阵来表示

$$g = \begin{bmatrix} u & r & h \\ v & s & k \\ w & t & l \end{bmatrix} \quad (8-22)$$

注意,上式矩阵中的元素已不是原来的方向指数,而是经归一化处理的数值。例如 $[112]$,在取向矩阵中3个分量分别是 $1/\sqrt{6}$ 、 $1/\sqrt{6}$ 和 $2/\sqrt{6}$ 。

3个晶轴和轧制参考坐标轴重合时的取向称原始取向,从原始取向相对于坐标轴作3个独立的转动来获得任意取向。这3个独立的转动如图8-50所示。首先以板的法线方向(即晶体的 $[001]$ 方向)转动 φ_1 角,然后以转动后的 $[100]$ 轴再转动 ϕ 角,最后以两次转动后的 $[001]$ 再转动 φ_2 角获得最终的取向。 φ_1 、 ϕ 和 φ_2 3个独立的转角称欧拉角。以3个欧拉角为坐标,构成取向空间。最一般的情况, φ_1 、 ϕ 和 φ_2 的取值范围都是 $0 \sim 2\pi$,考虑晶体和试样的对称性,对于立方系, φ_1 、 ϕ 和 φ_2 的取值范围在 $0 \sim \pi/2$ 就可以了。根据坐标变换(参照第1章的坐标变换)获得经欧拉角转动后的晶体取向 g 为

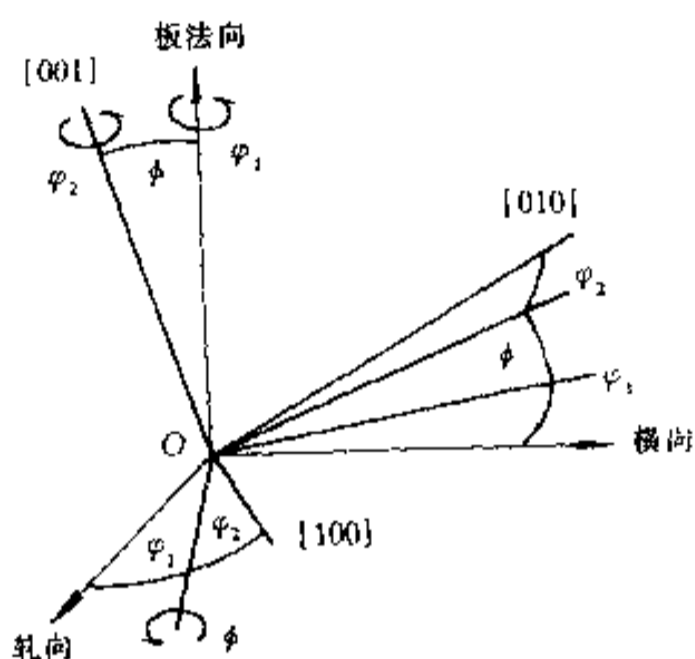


图 8-50 晶体取向的 3 个欧拉转动角

$$g = \begin{bmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0 \\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8-23)$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi & \sin\varphi_2\sin\phi \\ -\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi & -\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi & \cos\varphi_2\sin\phi \\ \sin\varphi_1\sin\phi & -\cos\varphi_1\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix}$$

对比(8-22)式和(8-23)式,可以得出任意 $(hkl)[uvw]$ (加上 $[rst]$)在轧制坐标系对应的取向空间的欧拉角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$,或由取向空间中任意的欧拉角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 得出所对应的晶体的 $(hkl)[uvw]$ 。

8.7.2 取向分布的描述

极图(Pole Figure) 极图是常用的传统描述取向分布的方法。极图是表示被测材料中各个晶粒的某一选定晶面 $\{hkl\}$ 的取向分布的图形。为了便于测定和表示晶面的取向,参考坐标架必须与材料的外观几何相联系。在极图表示法中,选材料外观上3个彼此正交的特征方向作坐标架,例如对于轧制板材,以轧向 RD、横向 TD 和轧面法线 ND 作坐标架。以轧面作为投影面,作出各晶粒某晶面 $\{hkl\}$ 在参考球球面上极点,把每个点代表的晶粒体积作为这个点的权重,这些极点在球面上的加权密度分布称极密度分布,球面上极密度分布在赤道平面上的投影称为 $\{hkl\}$ 极图。如果多晶体是完全无规取向的,极密度分布在整个参考球球面上是均匀分布的;相反,如果多晶体存在织构,则球面上的极密度分布是不均匀的,极密度

会在某些取向上偏高,投影后,极点也在这些取向附近密集。为了在极图上便于分析,常在极图上勾画出等密度线(参见图 8-51)。

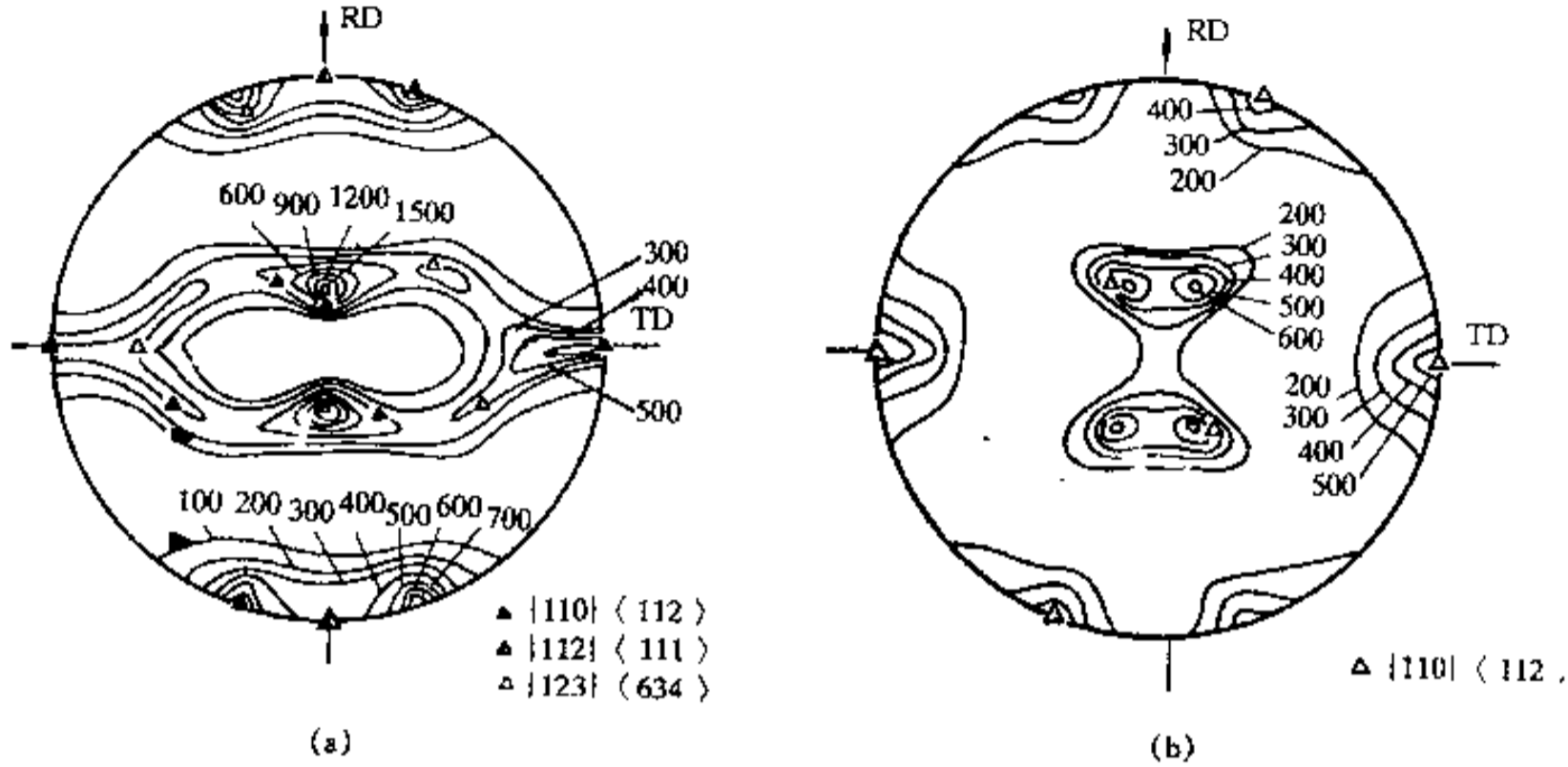


图 8-51 轧制极图

(a)经 95%形变量轧制纯铝的 111 极图;(b) $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Cu-Zn 合金经 90%形变量轧制的 111 极图

取向需要 3 个独立变量来表达,而极图是 1 个二维平面图,所以在极图上要用 3 个或 3 个以上的点来表示 1 个取向,这样会导致在极图分析中选点和点的组合时不可避免地带有若干的任意性。这种任意性使得材料的极图不仅在织构较弱时会导致误判,甚至对于强织构时也有误判的可能。

反极图(Inverse Pole Figure) 和极图相反,反极图是描述多晶体材料中平行于材料的某一外观特征方向的晶向在晶体坐标架的空间分布的图形,参考坐标架的 3 个轴一般取晶体的 3 个晶轴(或低指数的晶向)。作反极图时将设定的外观特征方向的晶向均标于其中,从而反映该外观特征方向在晶体学空间的分布。取与晶体的主轴垂直的面作为投影面,把这一立体分布图形经极射赤面投影成为被测材料的该特征方向的反极图。

取向分布函数(Orientation Distribution Function, 简称 ODF) 极图和反极图是用二维图形来描述空间取向分布的,它们都有局限性。采用空间取向 $g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 的分布密度 $f(g)$ 则可以表达整个空间的取向分布,这称为空间取向分布函数(ODF)。ODF 是根据极图的极密度分布计算出来的,计算的方法是把极密度分布函数展开成球函数级数,相应地把空间取向分布函数展开成广义球函数的线性组合,建立极密度球函数展开系数和取向分布函数的广义球函数展开系数的关系,测量若干各极图(极

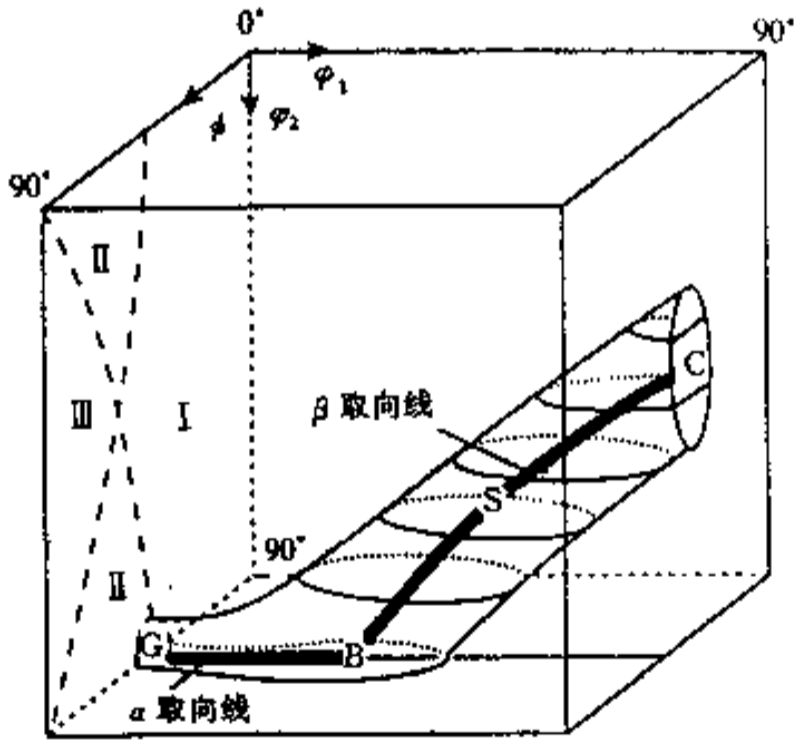


图 8-52 面心立方金属晶粒取向在取向空间的聚集区域

密度分布),就可以计算出 ODF。ODF 是三维图形,用立体图表示不方便,所以,一般用固定 φ_2 (或固定 φ_1) 的一组截面来表示。例如,用每 5° 为间隔的 φ_2 作出 $0^\circ, 5^\circ, \dots, 90^\circ$ 等 19 个截面的一组 ODF 图形(图 8-53)。

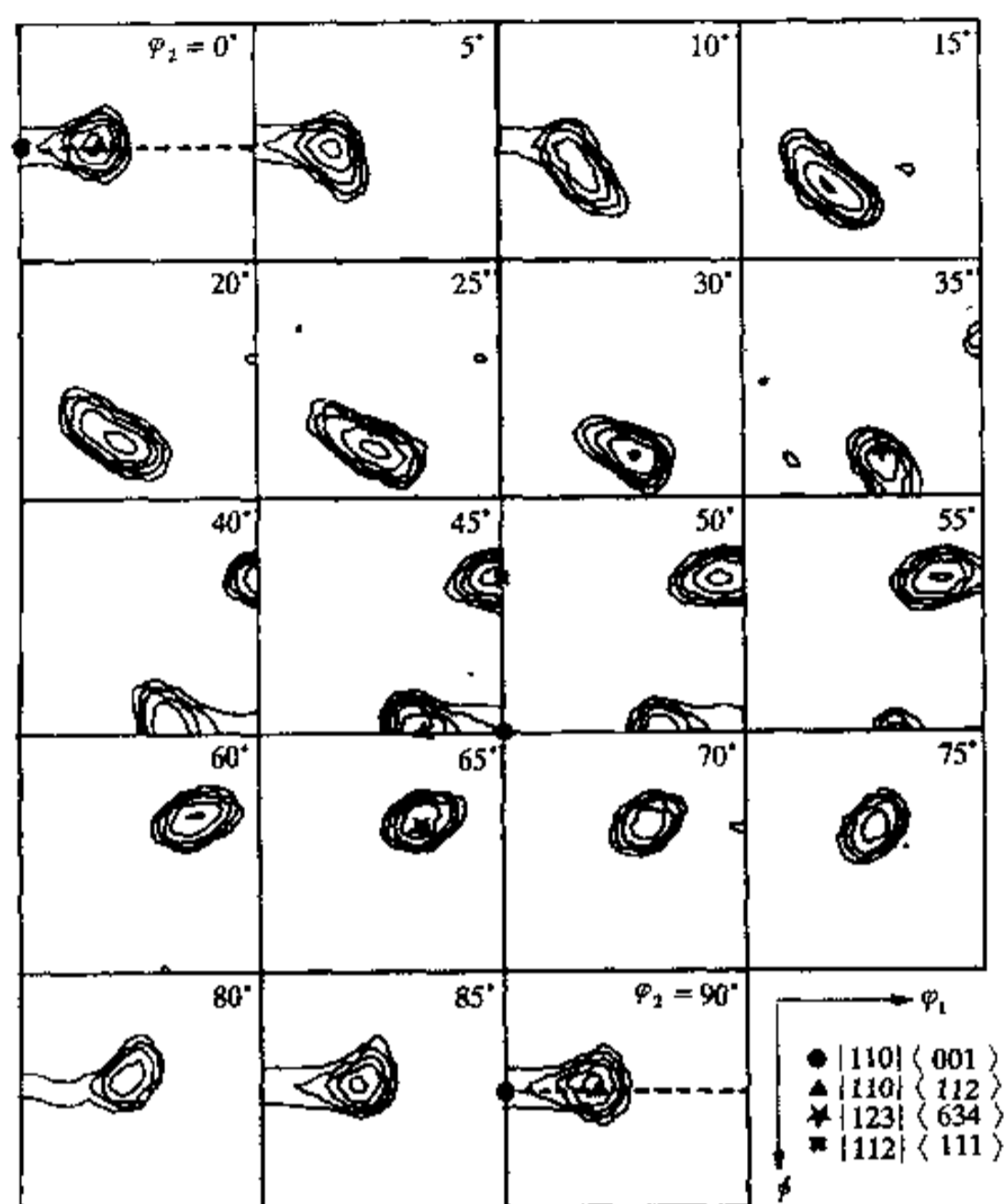


图 8-53 工业纯铝经 95% 形变量冷轧的织构
(密度水平: 2, 4, 7, 12, 20, 30), 最大密度 = 27.0

8.7.3 形变织构的类型

形变织构的类型取决于形变金属的本质及加工方式。其中有轧制织构(Rolling Texture)、拉拔织构(Fibre 或 Wire Texture)等。

8.7.3.1 轧制织构

轧制织构是在轧制形变时出现的织构,表现为各晶粒的某一晶面 $\{hkl\}$ 平行于轧制面,某一方向 $\langle uvw \rangle$ 平行于轧制方向,这样的轧制织构表示为 $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ 。

面心立方金属轧制织构 高层错能的金属(如铝和铜等)在大形变量轧制后获得的织构的 111 极图如图 8-51(a)所示,而低层错能金属和合金(如银和黄铜等)在大形变量轧制后获得的织构的 111 极图如图 8-51(b)所示。这两种情况的轧制织构是有差别的。通常把高层错能材料对应的织构称纯金属型织构(Pure Metal Texture),而把低层错能材料对应的织构称合金型织构(Alloy Type Texture)。中等层错能金属和合金的轧制织构介乎这两种情况之间。面心立方金属和合金可能出现的轧制织构组分、它们的名称和对应的取向空间的欧拉角综合于表 8-2 中。图 8-52 表示这些织构组分在取向空间的位置。

表 8-2 轧制 fcc 金属的组织组分

组分,符号	$\{hkl\}$	$\langle uvw \rangle$	φ_1	ϕ	φ_2
铜,C	112	111	90	35	45
S	123	634	59	37	63
高斯,G	011	100	0	45	90
黄铜,B	011	211	35	45	90
立方	001	100	0	0	0

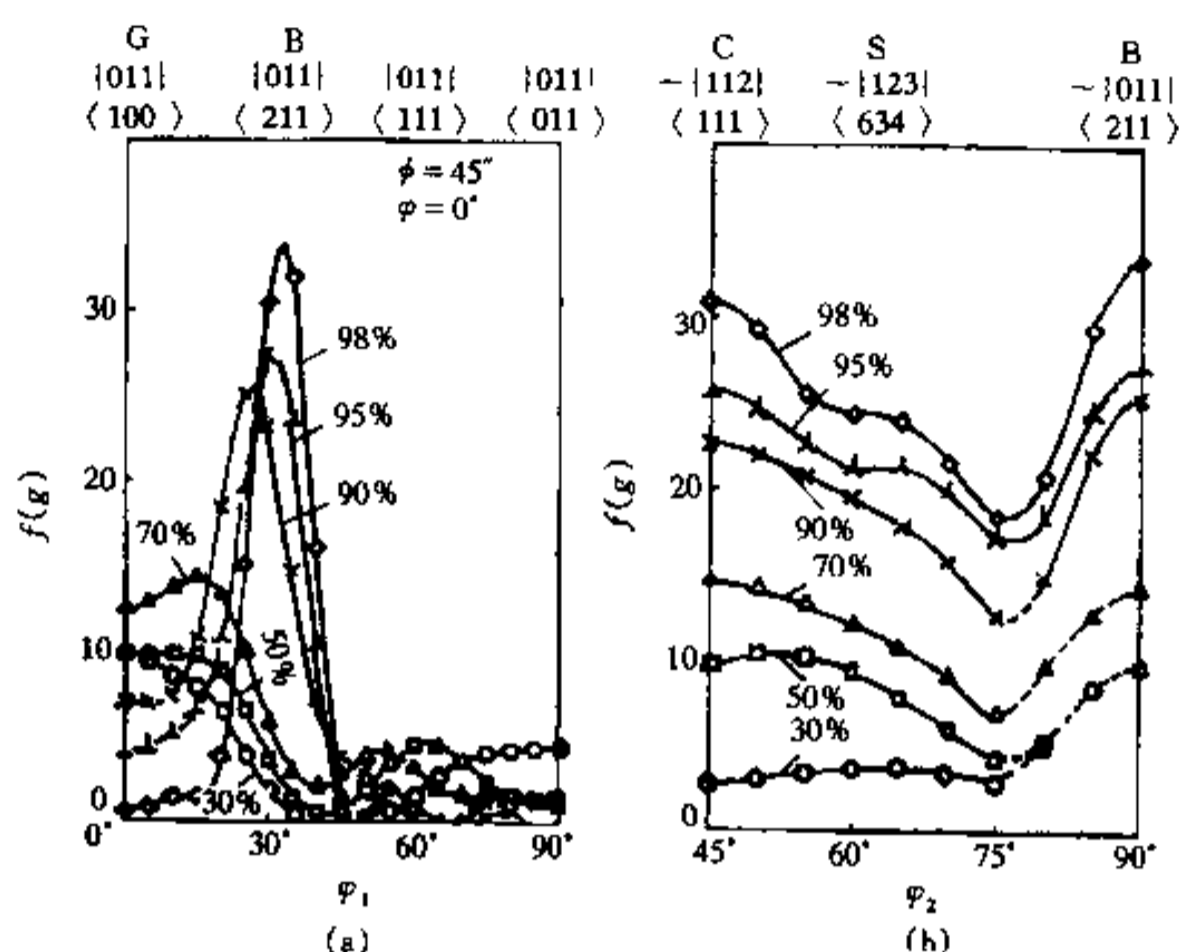


图 8-54 工业纯铝轧制过程的 ODF 取向线分析

(a) α 取向线; (b) β 取向线

图 8-51(a)和图 8-53 给出纯金属型组织的典型例子。图 8-51(a)是经 95%形变量轧制纯铝的 111 极图,图 8-53 是用一组等 φ_2 的截面(各截面的 φ_2 间隔是 5°)描述经 90%冷轧形变工业纯铝的取向分布,其中各线是截取分布函数(取向密度)的等密度线。从图看出,纯金属型组织主要含有 $\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ (B 组织), $\{123\}\langle\bar{6}34\rangle$ (S 组织)和 $\{112\}\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$ (C 组织)等。但是组织也不是只由这些高密度组分组成,而是由 $\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ (B 组织)通过 $\{123\}\langle\bar{6}34\rangle$ (S 组织)到 $\{112\}\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$ (C 组织)的散布分布,即轧制过程中晶粒取向在取向空间内的所谓 β 取向线上聚集(见图 8-52)。 β 取向线在取向空间的位置是: φ_2 是 $45^\circ \rightarrow 90^\circ$,而 φ_1 和 ϕ 不十分确定,随不同金属和不同变形条件而略有变动,大体是从 B 取向经 S 取向到达 C 取向。另外在轧制过程中常会出现 $\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ (B 组织)和 $\{011\}\langle 100 \rangle$ (G 组织),它们的空间位置处在 $\varphi_2 = 0$ (或 0°), $\phi = 45^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ \rightarrow 90^\circ$ 的所谓 α 取向线上。B 取向处在 β 取向线和 α 取向线的交点上。因为面心立方金属的组织的取向都集中在 α 和 β 取向线上,所以,只要考察这两条取向线上的取向的变化,就可以看出形变过程中各种取向的变化。图 8-54(a)和(b)分别是工业纯铝冷轧变形过程时 α 和 β 取向线上各取向强弱的变化情况。从图中可以看出, β 取向线的取向随着变形量增加而逐步增强(图 8-54b),各晶粒取向不断转到 C 和 B 取向上,也同时部分转动到 S 取向上。G 取向是一个中间的稳定取向,许多晶粒在轧制过程中会转动到 G 取向,但是后来又沿着 α 取向线转回 B 取向。

图 8-51(b)给出合金型结构的典型例子。它是 $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Cu-Zn 合金(黄铜)经 96%形变量轧制的 111 极图。从图看出,合金型结构主要含 $\{110\}\langle 112\rangle$ (B 结构)组分。合金型结构也含少量的 G 结构组分。在轧制变形时,B 取向不断增强,而 G 取向保持一定的强度。图 8-55 是 $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Cu-Zn 合金轧制过程的 ODF 取向线分析,显示了 α 取向线和 β 取向线上各取向随形变量变化的情况。

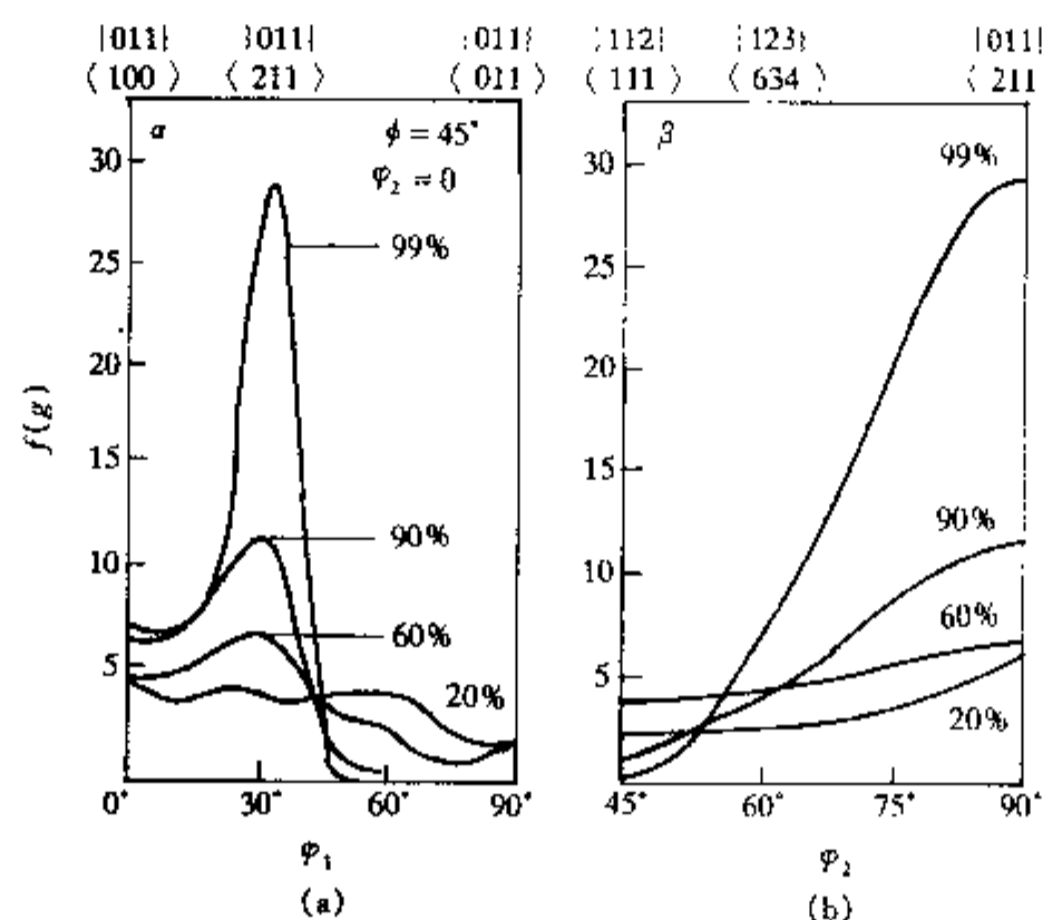


图 8-55 Cu-Zn 合金轧制过程的 ODF 取向线分析
(a) α 取向线; (b) β 取向线

体心立方金属轧制结构 体心立方金属轧制结构主要有 $\{111\}\langle uvw\rangle$ 和 $\{hkl\}\langle 110\rangle$ 两类。主要有 $\{112\}\langle 110\rangle$ 、 $\{111\}\langle 110\rangle$ 、 $\{111\}\langle 112\rangle$ 、 $\{001\}\langle 110\rangle$ 和 $\{110\}\langle 110\rangle$ 等类型。表 8-3 给出这些取向在取向空间的欧拉角。

表 8-3 轧制 bcc 金属的组织组分

$\{hkl\}$	$\langle uvw\rangle$	φ_1	ϕ	φ_2
001	110	0	0	45
112	110	0	35	45
111	011	60	54.7	45
111	112	90	54.7	45
110	110	0	90	45

图 8-56 给出了体心立方金属形变以及再结晶(第 9 章)取向聚集的区域。其中的 α 取向线是 $\varphi_1=0^\circ, \phi=0^\circ\rightarrow 90^\circ, \varphi_2=45^\circ$ 的线, α 取向线上的重要取向有 $\{001\}\langle 110\rangle, \{112\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 110\rangle$ 等。 γ 取向线是 $\varphi_2=0^\circ\rightarrow 90^\circ, \phi=54.7^\circ, \varphi_1=45^\circ$ 的线。 γ 取向线上重要的取向有 $\{111\}\langle 011\rangle, \{111\}\langle 112\rangle$ 。 α 取向线与 γ 取向线在 $(0^\circ, 54.7^\circ, 45^\circ)$ 处相交。 η 取向线是 $\varphi_1=0^\circ, 90^\circ, \phi=0^\circ\rightarrow 45^\circ, \varphi_2=0^\circ$ 的线。 η 取向线上的重要取向有立方取向 $\{001\}\langle 100\rangle$, 它的取向角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 是 $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$; 高斯取向 G $\{011\}\langle 100\rangle$, 它的取向角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 是 $(0^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$, 这些取向

一般在再结晶时出现。此外还有 ζ 取向线和 ϵ 取向线等。

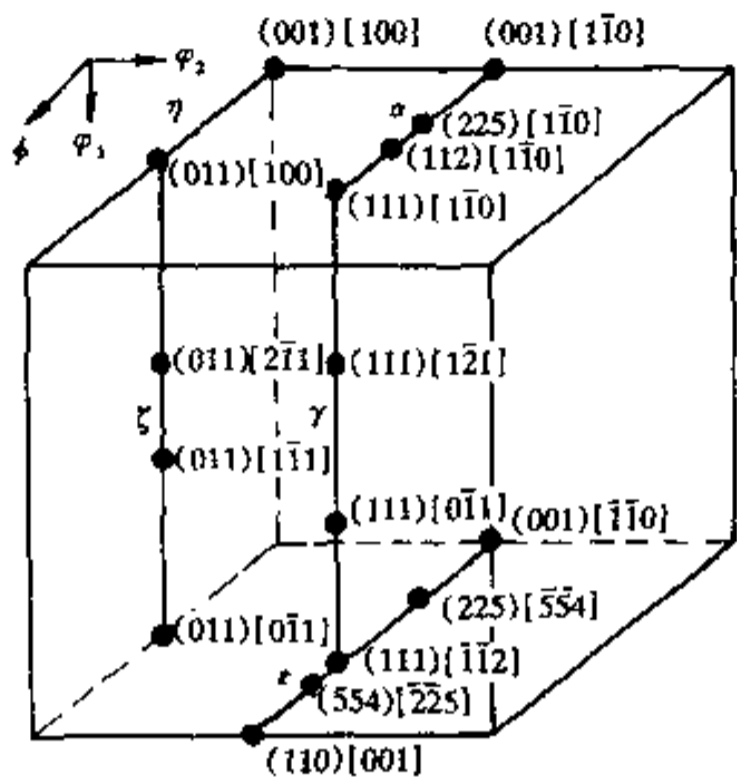


图 8-56 体心立方金属晶粒取向在空间内的聚集区域

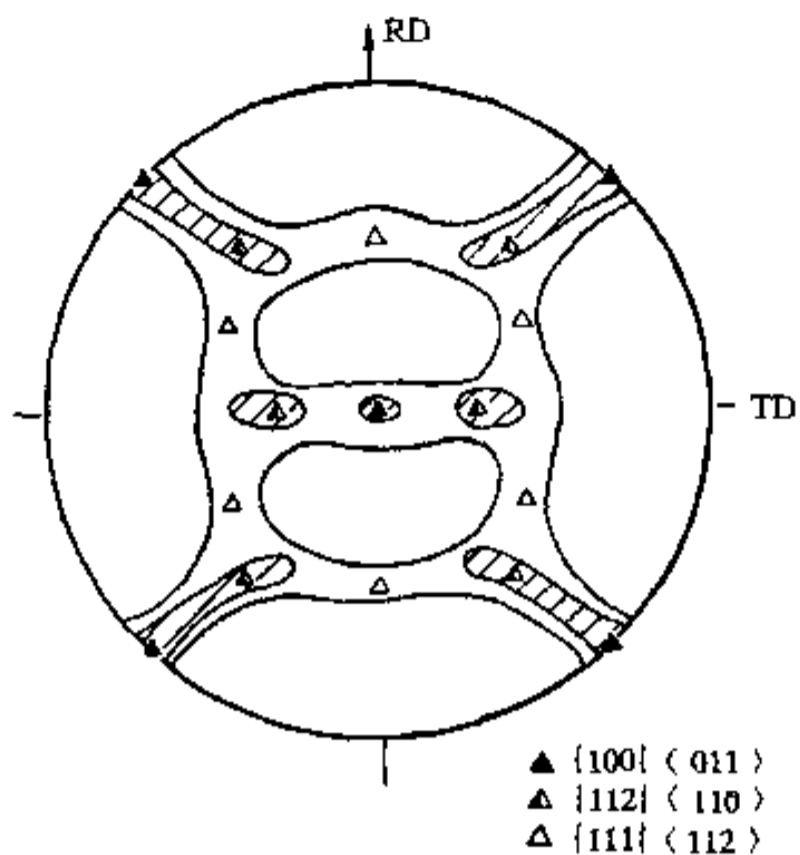


图 8-57 纯铁经 98.5% 形变量
冷轧的 200 极图

材料的化学成分对体心立方金属各形变织构组分的强弱有很大影响。工业纯铁的冷轧织构组分主要有 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 和 $\{112\}\langle 110 \rangle$,若含有少量的碳或氮(低于 0.01%),则冷轧织构除了 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 和 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 组分外,还会有 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 和 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 组分。图 8-57 给出纯铁经 98.5%形变量冷轧织构的 200 极图。因为体心立方金属冷变形织构的取向都是集中在 α 和 γ 取向线上,为了简单,可以只看这两条取向线上的取向强弱的变化就可以得出形变过程中织构随变形过程的变化。图 8-58(a)和(b)分别是工业纯铁冷轧变形过程时 α 和 γ 取向线的变化情况。从图中可以看出,当形变量小于 25%时,各晶粒的取向主要聚集于 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 取向附近;形变量到 55%后, α 取向线上的取向密度增加比较明显;随后形变量增加直至 92%,晶粒取向主要集中到 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 和 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 取向附近,并且 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 取向要在形变量比较大时才增加。 γ 线上的密度增加不明显。

六方金属的轧制织构 六方金属的轧制织构研究比较少。 c/a 接近理想值(1.633)的金属,由于主要在基面滑移,轧制织构有很强 $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 组分(图 8-59a)。 $c/a > 1.633$ 的锌和镉等金属,轧制时滑移和孪生共同作用,织构组分是基面以 TD 轴为转轴倾转约 $20^\circ \sim 30^\circ$ (图 8-59(b))。 $c/a < 1.633$ 的铍、铅、锆和钛等金属,织构组分是基面以 RD 轴(是 $\langle 10\bar{1}0\rangle$)为转轴倾转约 $30^\circ \sim 40^\circ$ (图 8-59c)。

8.7.3.2 其它织构

拉拔织构 单向拉伸和拉拔形变会使多晶体各晶粒某个晶向平行于拉伸或拉拔方向, 这种晶粒的择优取向称丝织构, 也称纤维织构 (Fibre Texture), 以平行于拉伸或拉拔方向的晶向 $\langle uvw \rangle$ 表示。面心立方金属的拉拔变形织构主要是 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 丝织构。六方金属的拉拔织构较复杂, 可能是 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 丝织构 (钛), 可能是 $\langle 0001 \rangle$ 丝织构 (镁), 或可能还有其它类型

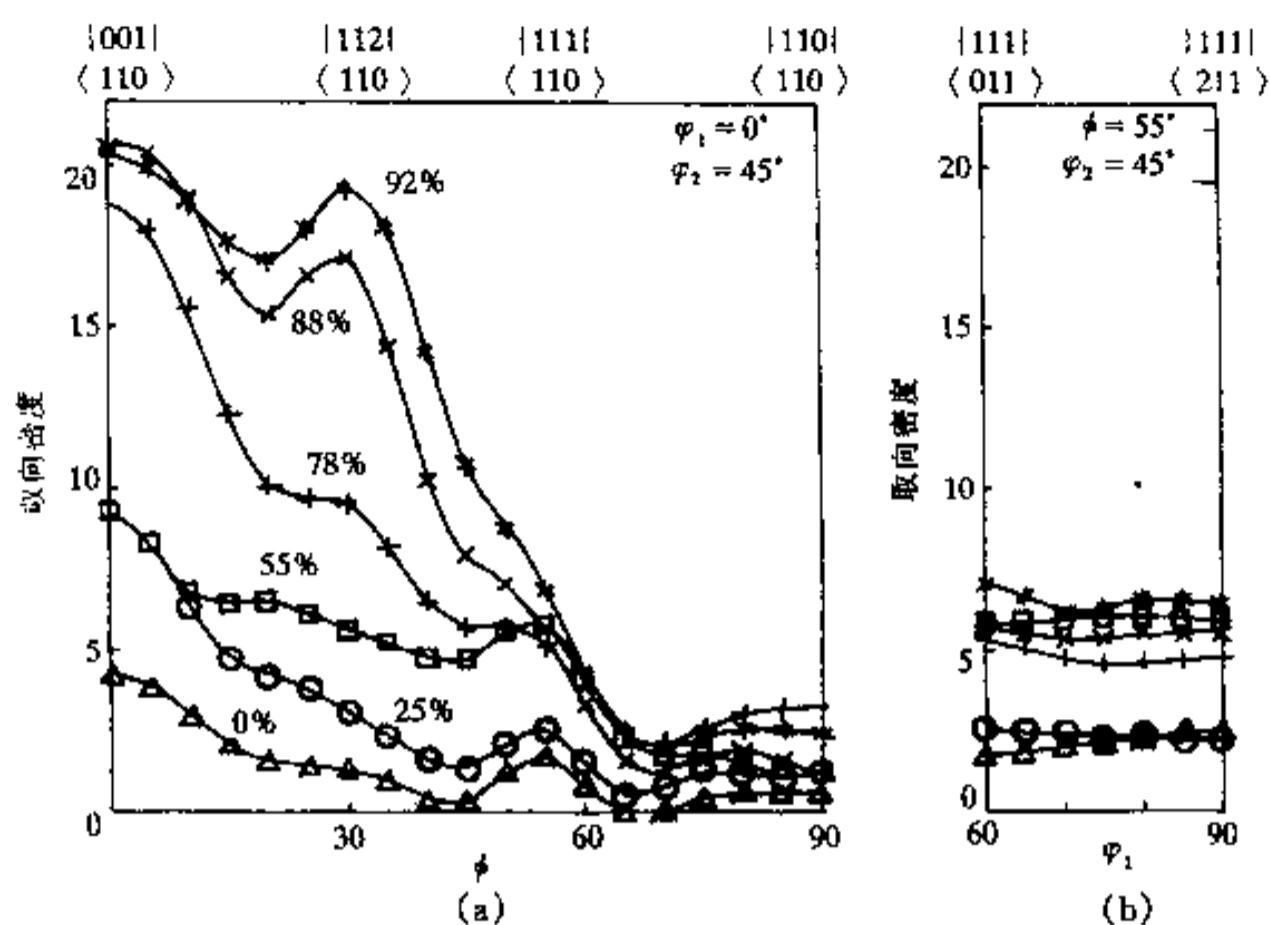


图 8-58 工业纯铁取向分布函数的取向线分析
(a) α 取向线; (b) γ 取向线 (图中的 % 数字是轧制形变量)

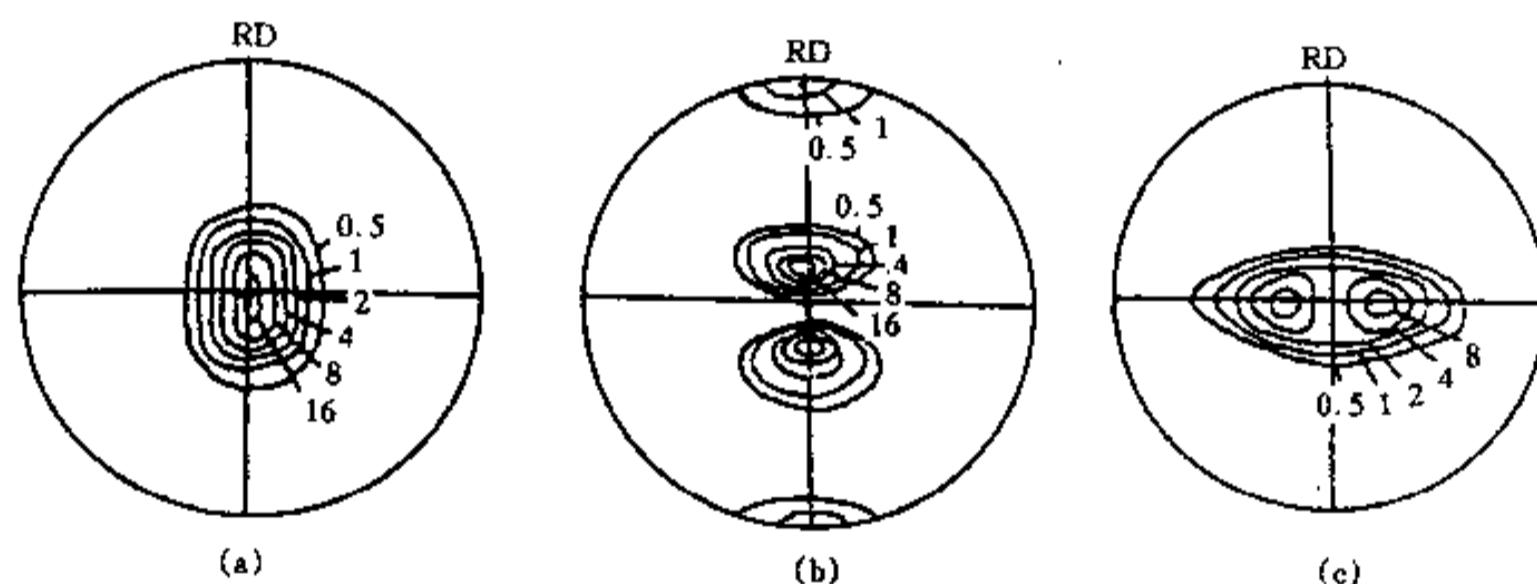


图 8-59 hcp 金属的冷轧结构(0002 极图)
(a) 镁, $c/a=1.62$; (b) 锌, $c/a=1.88$; (c) 钛, $c/a=1.59$

的结构。对于丝织构, 经常用反极图来表示, 即极图上标出拉拔方向在晶体坐标系中的分布密度, 图 8-60(a) 是 $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Cu-Zn 合金的冷拔结构的反极图。

冷锻织构 冷锻压形变会使多晶体中各晶粒的某一晶面垂直于压力轴方向, 这种择优取向分布亦称纤维织构。面心立方金属冷锻压产生的织构因层错能高低而异, 层错能高的 (如铜) 主要是 $\langle 110 \rangle$ 纤维织构, 它的反极图如图 8-60(b) 所示。层错能低的 (如 $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Cu-Zn 合金) 会同时产生一些 $\langle 111 \rangle$ 纤维织构, 它的反极图如图 8-60(c) 所示。

金属中出现织构后,它的力学性能、磁学性能和导热性能等会出现各向异性。织构出现是否有利视具体使用场合而定。例如,为了避免力学性能的不均匀性,不希望出现织构,但是有时利用织构达到定向强化的目的。

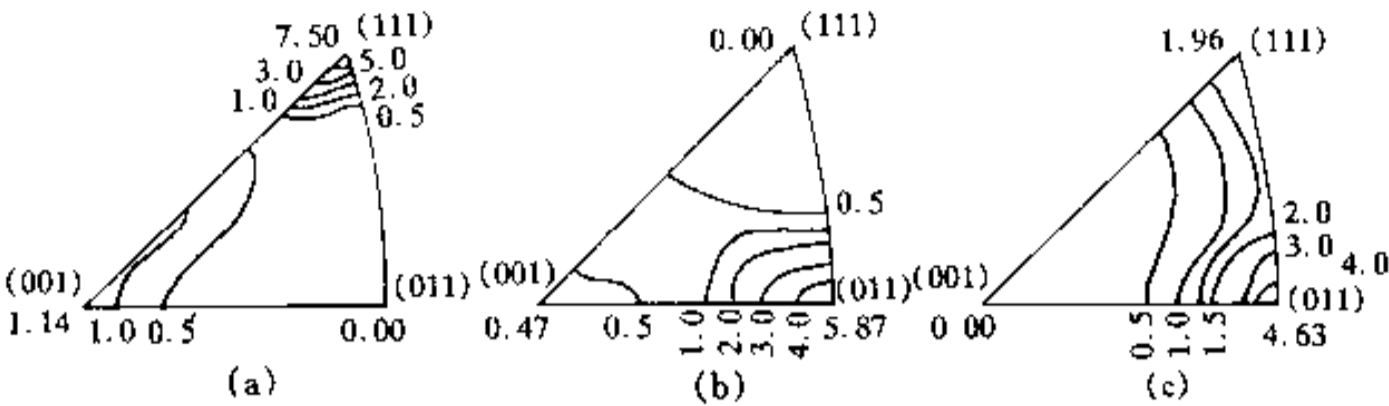


图 8-60 反极图
(a)Cu-Zn 合金的拔丝织构;(b)纯铜的冷镦织构;(c)Cu-Zn 合金的冷镦织构

8.8 复相合金的塑性形变

复相合金形变的情况除了取决于基体的性能外还取决于第二相的性质、数量、形状和分布。先讨论 2 个相的塑性较好的情况,这个问题仍未有很好的解决办法,一般有两种近似处理方法:

(1)假设形变时 2 个相具有同样的应变,在给定应变下,2 个相的流变应力 σ_1 和 σ_2 必不相同,合金的平均应力 $\bar{\sigma}$ 用下式表示:

$$\sigma = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2 \tag{8-24}$$

式中 f_1 和 f_2 分别是 2 个相的体积分数。例如,图 8-61(a)中的虚线就是按上式计算的 $f_1 = f_2 = 0.5$ 的近似平均流变应力。

(2)假设形变时 2 个相保持宏观的应力平衡,2 个相具有相同的应力,在给定应变下,2 个相的应变 ϵ_1 和 ϵ_2 必不相同,合金的平均应变 $\bar{\epsilon}$ 用下式表示:

$$\epsilon = f_1 \epsilon_1 + f_2 \epsilon_2 \tag{8-25}$$

图 8-61(b)中的虚线就是 $f_1 = f_2 = 0.5$ 的近似平均应变。

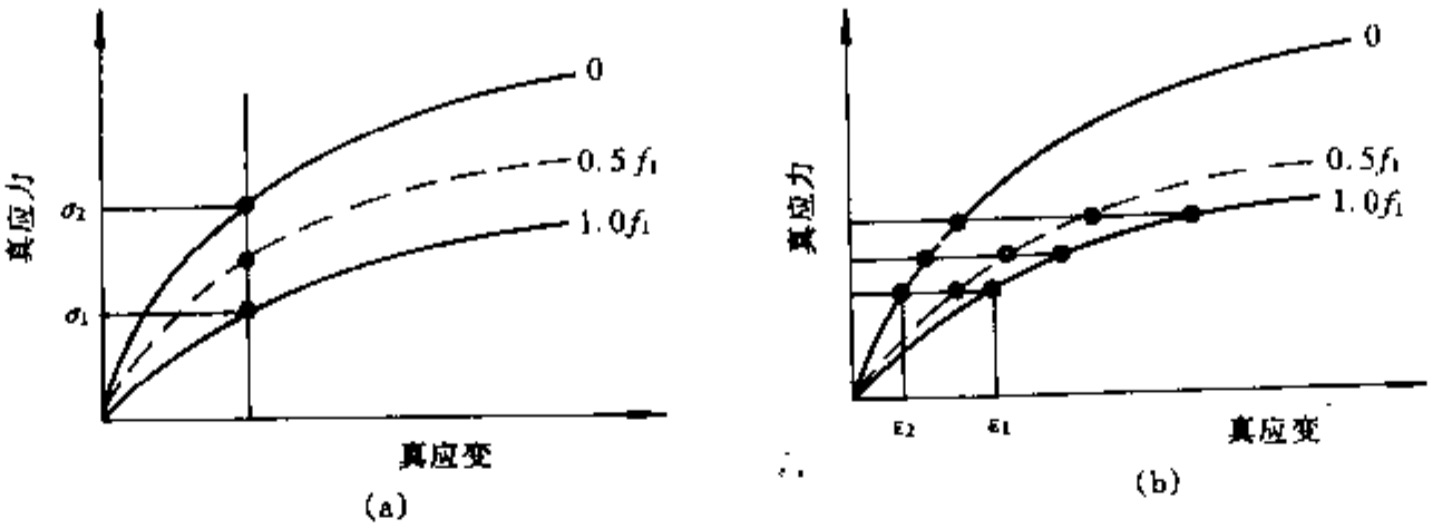


图 8-61 复相合金形变两种假想情况
(a)等应变假设;(b)等应力假设

显然,这两种假设都是不正确的。在上面讨论单相金属和合金形变时已经知道,形变过程中各晶粒中的形变是极不均匀的,第二相存在更加大了这种不均匀性,所以,第一种假设与实际不符;按第二种假设,2相应变不连续分布,则在界面处会出现裂缝,这也是和实际不符的。实际上,形变时总是从较弱的相开始,随着形变量的增加,在某些界面处的应力集中导致较硬的相形变。在形变过程要求跨过相界面的应力和应变都要保持连续性。

如果复相合金有1个相的塑性较好,另1个相是脆性相,则除了2个相的相对量外,脆性相的形状和分布对合金塑性起重大作用。脆性相的分布可能有三种情况:(1)脆性相连续地沿塑性相晶界分布并把塑性相包围起来;(2)脆性相不连续地分布在塑性相的晶界上;(3)塑性相不连续地分布在塑性相内。第一种情况是最坏的,因为脆性相在空间把塑性相分割开,合金很易沿脆性相开裂。例如铜和金中若含少量的铋时,铋在铜和金的晶界形成一层很薄的膜,铋是脆性相,使铜和金变脆。又例如高碳钢中出现脆性的 Fe_3C 网状组织也是引起钢的脆性的原因。如果连续分布的脆性相变成不连续分布,可以大大减少它的脆性。例如含铋的铜中有少量的氧存在,铋和氧形成铋的氧化物,它结集成小的颗粒不连续地分布在铜的晶界上,降低了铋对铜的塑性的损害。

脆性相分布在塑性的基体相时,塑性形变只在基体相进行。塑性相滑移的自由程(即从脆性相到脆性相间的距离)对合金的塑性和强度都有很大的影响,其强度反比于塑性相的自由程。若第二相数量很少并且呈弥散分布时,这使合金强化。当粒子间距达某一临界值时,强化效果最大。

8.9 复合材料的形变

复合材料是由2种或2种以上固相组分以微观或宏观形式混合加工成的材料,一般是由强度远大于基体的增强相(颗粒或纤维状)和基体组成。只含一种增强相的金属基复合材料可以看成是一种特殊形式的合金。复合材料受外载荷时,负载可通过软的基体形变传递到增强相上去。复合材料形变可以归纳为如下的4个阶段:(1)基体和增强相都是处于弹性形变阶段,这是外加载荷小于基体弹性极限之前的阶段;(2)基体发生塑性形变而增强相仍处于弹性形变阶段;(3)基体和增强相都处于塑性形变阶段;(4)增强相断裂导致材料断裂阶段。其中第二阶段最重要,是复合材料塑性形变的主要阶段。

在第一阶段,复合材料的杨氏模量 E_C 符合“混合定律”,即

$$E_C = f_I E_I + f_M E_M \quad (8-26)$$

其中 f 是体积分数,下标C、I和M分别表示复合材料、增强相和基体。在第二阶段,复合材料的流变应力 σ_C 也可用“混合定律”表述

$$\sigma_C = f_I \sigma_I + f_M \sigma_M \quad (8-27)$$

这一式子和复相合金以应变连续假设的式(8-25)相同。这一表达式在很大形变范围内是有效的,但是,由于基体和增强相的泊松比不相同会引起少量的偏差。如果以 σ_{II} 表示增强相的极限强度, σ_M 表示当增强相经受极限形变时基体的实际应力,则复合材料的极限强度 σ_{IC} 也可以用“混合定律”来表述

$$\sigma_{IC} = f_I \sigma_{II} + f_M \sigma_M \quad (8-28)$$

显然,为了使复合材料的极限强度比基体的大,最低限度要加入体积分数为 $f_I \geq (\sigma_{IM} - \sigma_M) /$

$(\sigma_H - \sigma_M)$ 的增强相。如果 σ_M 比 σ_{LM} 小得多, 最低限度要加入的增强相的体积分数也可近似为 $f_1 \geq \sigma_{LM} / \sigma_H$ 。

上面的讨论是基于纤维增强相是长连续的, 实际上, 一般纤维长度是有限的, 所以是非连续的, 纤维的强化效应被纤维两端的低应力所减弱。这时两相间的载荷传递是复杂的过程, 但可以用一个简单和有用的假设来近似表述这种情况: 即假设纤维两端载荷传递为零, 并在距端部 $l_c/2$ 处达最大值 σ_{max} (图 8-62(a)), l_c 可由下式求得:

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{max}}{2\tau_m} \quad (8-29)$$

式中 τ_m 是基体的切变强度; d 是纤维的直径。 l_c/d 称纤维的临界长径比。由此看出纤维的长度对复合材料的强度有很大的影响, 纤维越短, 复合材料的强化效果越差。图 8-62(b) 表示复合材料中的纤维长度对复合材料的断裂强度的影响, 图中的纵坐标是短纤维复合材料的实际断裂强度与连续长纤维复合材料的断裂强度的比值, 横坐标是以 l_c 为单位的纤维长度。复合材料的形变行为是比较复杂的, 这里不作详细的讨论了。

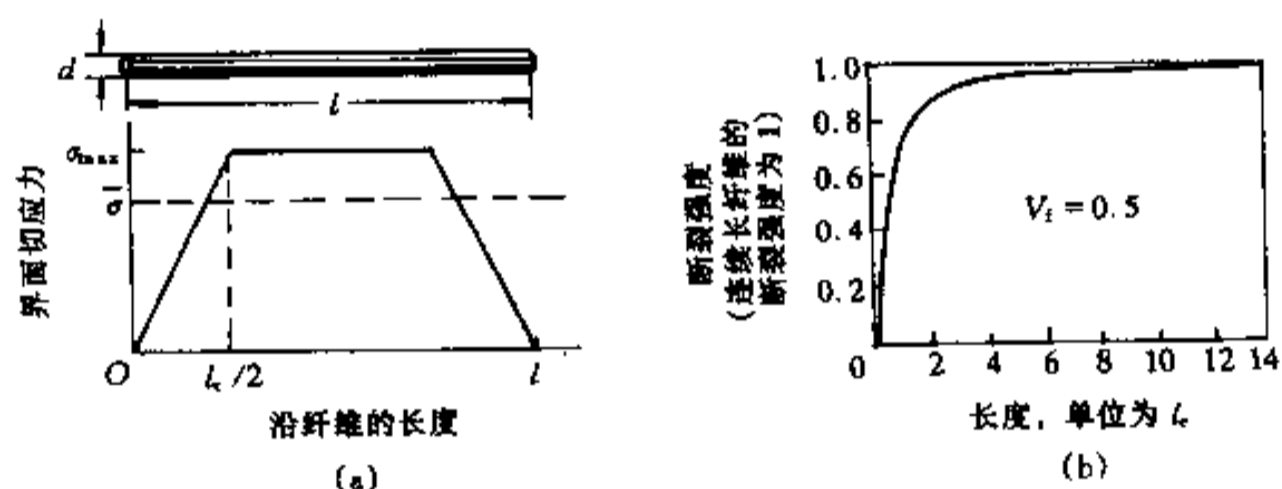


图 8-62 复合材料的力学性能

(a) 界面切应力随纤维长度的变化;

(b) 复合材料的断裂强度随纤维长度的变化 (纤维体积分数 $V_f = 0.5$)

8.10 形变后的残余内应力

金属经受形变时, 外力做功的大部分以热的形式散掉, 只有一小部分 (约 10%~15%) 以残余内应力的方式储存在形变金属中。储存能 (Stored Energy) 随形变量加大而加大, 但它占形变总功的分数却随形变量加大而减小, 如图 8-63 所示。储存能是以形变后残留内应力和应变方式存在的, 通常把残余内应力分为三类:

第一类残留内应力 它是在整个工件中处于平衡的力, 当除去工件的某一部分时, 这种力的平衡就被破坏, 并会引起变形。这类内应力是由宏观尺度上的不均匀形变引起的。例如在轧制时若轧制的板材表面的形变量比中心部分的

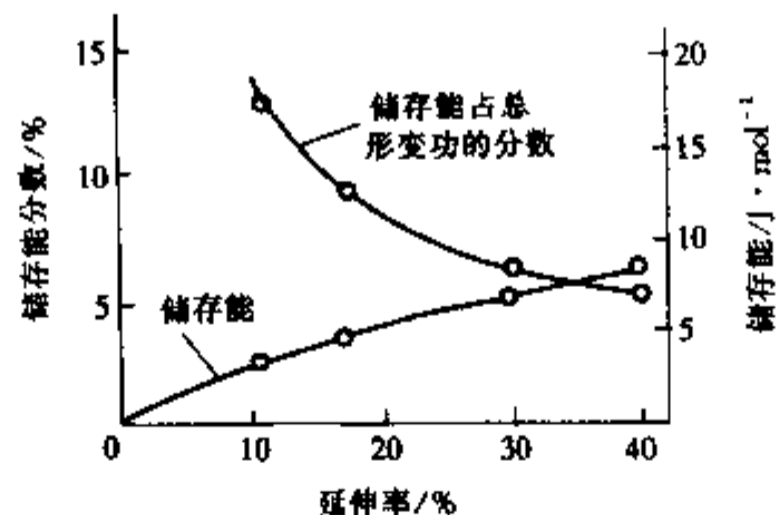


图 8-63 纯铜冷加工后储存能及储存能占总形变功的分数随形变量的变化

形变量大,为了保持板材的连续性,形变量大的表面层承受压缩的内应力,而心部承受伸张的内应力。这类内应力使金属的力学性能和磁学性能局部地变为有向性,故在工业上有重要意义。这类残余内应力产生的弹性应变能只占总储存能的1%左右。

第二类残留内应力 它是在晶粒或亚晶粒以及滑移面所包围的体积内处于平衡的力,它的大小和方向是无规的。这类内应力是在晶粒尺度范围内的不均匀形变引起的,它产生的弹性应变能占总储存能的10%左右。

第三类残余内应力 它是在晶界或滑移面附近少量原子群范围的亚稳定平衡的“力”。更确切地说,它是由形变产生的位错和点缺陷引起的。由于它涉及的范围太小,称之为应力不太合适,所以,更确切地应称之为“畸变”。因为第三类残留畸变和原子热运动偏离平衡位置的作用有类似之处,所以,相对于热运动的动畸变而言称第三类畸变为静畸变。这类畸变的能量是形变后的储存能的主要组成部分。可以根据这些缺陷的密度和能量来估计储存能的大小。

因为空位和间隙原子的迁移率很高,除非在极低的温度下变形外,它们可以在形变过程中逸散,所以,它们对储存能的贡献很小。在室温形变的情况,大部分储存能是由形变过程位错的积累(包括密度增加和排列方式)引起的。根据机械性能用(8-8)式估计位错密度 ρ ,再根据位错能量 E_d 来估计储存能 E_D : $E_D = \rho \cdot E_d$ 。如果形变组织是由亚晶组成,储存能由亚晶直径 D 和和小角度界面能 γ_s 来估算。单位体积的亚晶界面积约为 $3/D$,则储存能 $E_D \approx 3\gamma_s/D$ 。应该注意到 γ_s 和晶界两侧的取向差有关,因而,储存能大小因材料含不同类型的织构而不同。另外,对于高层错能材料,位错易交滑移和攀移,在形变时易发生动态回复,从而减小形变后的位错密度,致使储存能减小。一般来说,储存能大约为几十~几百J/mol。相对于熔化热(例如铜为~13kJ/mol)以及相变潜热(例如铁的多型性转变为~0.92kJ/mol)来说,储存能是非常低的。虽然储存能很低,它却是引起形变材料性能改变的原因,也是形变材料发生回复和再结晶的驱动力(见第9章)。

参 考 书 目

- 1 哈宽富. 金属力学性质的微观理论. 北京:科学出版社,1983
- 2 Richard W. Hertzberg. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983
- 3 Bay B, Hansen N. *Acta Metall. Mater.*, 1992, 40: 205~219
- 4 Humphrey F J, Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. New York: Pergamon, 1995
- 5 卡恩 P W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编. 材料科学与技术丛书(第6卷 第1、2、3章). 颜鸣皋等译. 北京:科学出版社,1998

练 习 题

1. 细铜棒两端固定,从100℃冷却到0℃,问发生的内应力有多大? 铜的热膨胀系数 $=1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,弹性模量 $E=1.103 \times 10^{11}\text{Pa}$ 。
2. 板材轧制时,设弹性变形量从表面到中心是线性的。(a)压下量不大时,表面仍处在弹性范围,画出加载及卸载时从表面到中心的应力分布;(b)表面发生了塑性形变,但中心仍处

于弹性范围,画出加载及卸载时从表面到中心的应力分布。

3. 体心立方晶体可能的滑移面是 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 及 $\{123\}$,若滑移方向为 $[\bar{1}11]$,具体的滑移系是哪些?
4. 铜单晶表面平行于 (001) 面,若晶体可以在各个滑移系滑移,画出表面出现的滑移线的痕迹,求出滑移线间的角度。若铜晶体表面平行于 (111) 面,情况又如何?
5. 铝的临界分切应力为 $2.40 \times 10^5 \text{Pa}$,当拉伸轴为 $[001]$ 时,引起屈服所需要的拉伸应力是多大?
6. 一个简单立方晶系的双晶,它们滑移系为 $\{100\}\langle 100 \rangle$,双晶体的取向及力轴取向如图 8-64 所示,问哪一个晶体首先滑移? 在哪一个滑移系滑移?
7. 面心立方晶体拉伸时,力轴处在 $[001]$ 及 $[110]$ 组成的面上,它的等效滑移系有几个? 是哪些?
8. 面心立方晶体拉伸时,力轴为 $[110]$,写出滑移的等效的滑移系。
9. 面心立方晶体沿 $[131]$ 轴拉伸,确定如下滑移系的分切应力: $(111)[011]$ 、 $(111)[10\bar{1}]$ 、 $(111)[1\bar{1}0]$ 。拉伸应力为 $6.9 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

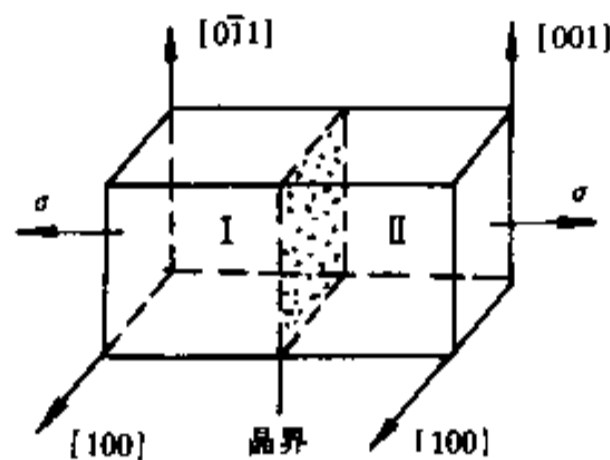


图 8-64

10. Mg 可在 $\{10\bar{1}0\}$ 及基面间交滑移,又可在 $\{10\bar{1}1\}$ 及基面间交滑移;
 - (a)以一单胞表示出这两种交滑移的可能性。
 - (b)在 $(10\bar{1}0)$ 及 $(10\bar{1}1)$ 间能否交滑移? 说明之。
11. 分析单晶体拉伸时所发生的转动方向,说明原因。
12. 示意画出单晶的应力-应变(τ - γ)曲线,并表出各阶段。铝(层错能约为 200mJ/m^2)和不锈钢(层错能约为 10mJ/m^2)哪一种材料形变第 III 阶段开始得更早? 这两种材料滑移特征有什么区别?
13. 一个圆柱形面心立方单晶,晶体的原始取向是 $[517]$ 平行于圆柱中心轴线。(a)在 (001) 标准极射赤面投影图上标出加载轴线的起始位置;(b)开始滑移的滑移系是什么?(c)确定第一次超射的加载轴线位置。(d)在这一阶段形变中,晶体转动角度有多大?(e)计算在第一次超射时的切应变量。
14. 面心立方金属孪生的 K_1 和 K_2 都是 $\{111\}$,在一个特定的 $\{111\}$ 面,例如 (111) 面有几种产生孪晶的方法,写出它们的 η_1 的方向指数。
15. 计算 Be 和 Zr 孪生时的切应变量。Be 和 Zr 的孪生元素如下:

$$\text{Be: } c/a = 1.5847, K_1 = \{10\bar{1}2\}, K_2 = \{1012\}$$

$$\text{Zr: } c/a = 1.589, K_1 = \{1122\}, K_2 = \{11\bar{2}4\}$$

若 Be 和 Zr 晶体表面是基面,孪晶的宽度为 h ,求表面浮凸的高度是多少?

16. $c/a = 1.800$ 的 hcp 金属,它最可能的滑移系是什么? 如图 8-65 的三种取向及加载方式,确定哪一种方式会产生滑移? 哪一种方式会产生孪生(只考虑 $\{10\bar{1}2\}$ 的孪生)?

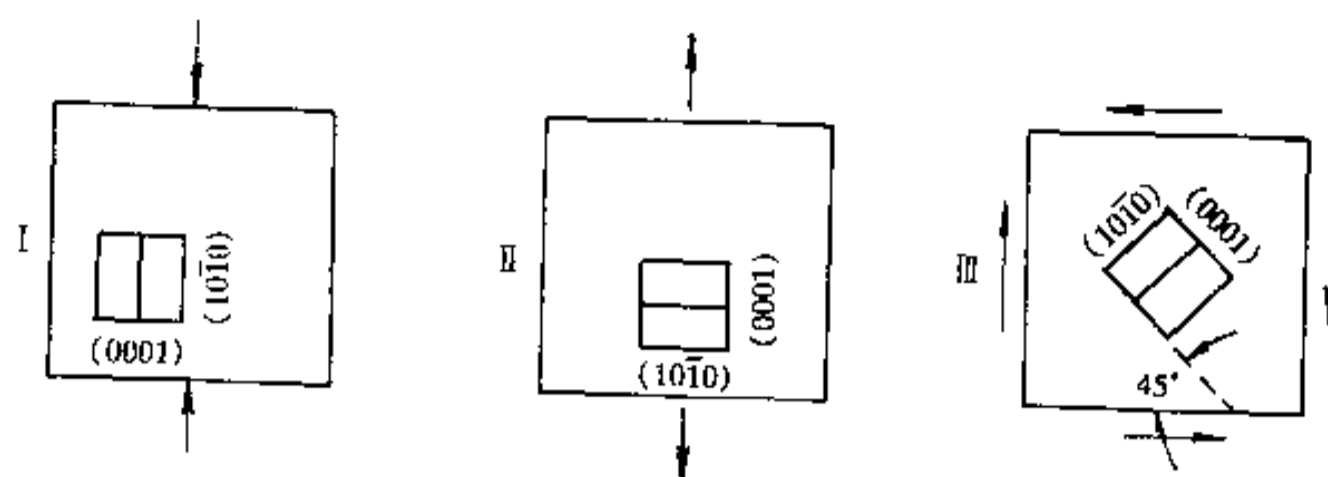


图 8-65

17. 画出立方系(100)[001]轧制组织的(100)极图的示意图。
18. 画出铝的[100]拔丝组织及铁的[110]拔丝组织的反极图。
19. 对低碳钢测得不同晶粒大小的下屈服点数据如下：

$d/\mu\text{m}$	250	111	37	18	10	6.9	5.4	3.0
σ_s/MPa	103	131	193	207	275	303	341	428

问 d 和 σ_s 间是否符合 Hall-Petch 关系？用最小二乘法求出 Hall-Petch 关系中的常数。

9 回复和再结晶

(Recovery and Recrystallization)

金属和合金经形变后,它的显微组织结构会发生变化,其变化程度随着形变量加大而加大,并且形式也越来越复杂。形变过程中消耗的机械能大部分转化为热,只有一小部分(约百分之几,具体数值随材料而不同,并和形变程度、形变温度、形变速率以及形变方式等因素有关)储留在形变材料之中。这种储存能主要依附于点缺陷、位错和层错等形式的缺陷而存在于晶体中。储存能的数值并不大(约几十到几百 J/mol),在室温形变时大多数纯金属晶体储存能不会超过 100J/mol,对于固溶体合金,储存能也很少超过 800J/mol。小形变量的单晶体,储存能的典型值不超过 20J/mol。可见,储存能的数值比相变潜热(熔化热大约几十 kJ/mol,多形性转变潜热亦达几 kJ/mol)小得多。但从热力学角度看,冷形变金属是不稳定的,只要有合适的动力学条件,它就会向低能状态转变,即消除形变所带来的“损伤”,恢复形变前的组织结构状态。任何能导致减小或消除“形变损伤”的热处理,都称为退火。

形变金属退火包括一系列使形变状态不断转变为低能状态的过程,习惯上把这些过程划分为如下 3 个阶段:回复(Recovery)、再结晶(Recrystallization)和晶粒长大(Grain Growth)。实际上,这种划分并不是严格的,各阶段经常会发生重叠。

回复是冷形变金属退火时最早发生的变化过程,它包括不涉及大角度晶界迁动的所有变化:点缺陷的消除、位错的对消和重新排列、多边形化或亚晶形成等都属于回复阶段的变化。在这个阶段中,因为所有变化都不涉及大角度晶界迁动,所以形变的晶粒仍维持原来形状。如果存在形变组织,组织也不会发生变化。另外,有一种特殊类型的回复,即消除各种加工过程所引起的第一类内应力的回复。这种回复的热处理退火称为应力松弛退火,对这个问题不作进一步的讨论。

再结晶是通过形核和核心长大的方式来消除形变合金畸变的过程。再结晶的核心基本上是无畸变的,它往往在局部形变程度高的地方形成,核心的边界是大角度晶界。再结晶核心靠消耗周围不稳定的形变组织而长大。当全部形变组织都被新的再结晶晶粒所占据时,再结晶过程结束。因为再结晶主要通过大角度晶界迁动来完成,所以再结晶后会引起很大的局部再取向,形变组织可能发生变化。

回复和再结晶的驱动力都是储存能,因而这 2 个过程是相互竞争的。一旦发生了再结晶,已经再结晶了的地方已消除了变形结构,那里就不再有回复发生。所以,回复的程度取决于再结晶的难易。相反,因为回复降低了储存能即降低了再结晶的驱动力,因而,预先的回复会推迟再结晶的发生。另外,回复过程是提供再结晶核心的,所以这 2 个过程之间没有明显的界线。

在再结晶完成后,晶界会继续迁动,但迁动的速度比较慢。晶界迁动引起晶粒间相互吞并,晶粒长大。由于总体积不变,晶粒尺度增大会使晶粒数目减少,总的晶界面积也减少。减

少系统的总晶界能是这一阶段的驱动力。晶粒长大分为正常晶粒长大和异常晶粒长大。在正常晶粒长大过程中,所有晶界迁动速度大致相同,晶粒尺寸始终是均匀的。在异常晶粒长大过程中,只有少数晶界迁动,少数晶粒吞并周围的晶粒,这些晶粒长大到很大的尺寸。这些异常长大的晶粒经常伴随组织明显的变化。异常晶粒长大也称作两次再结晶(Secondary Recrystallization),相应地把前面描述的再结晶阶段称作一次再结晶(Primary Recrystallization)。但是,通常说再结晶这一术语时,不必再加说明,指的就是一次再结晶。

9.1 回复

回复阶段所发生的变化都不涉及大角度晶面的迁动,因而回复仅是形变材料的结构完整化过程。这个过程是通过点缺陷消除、位错的对消和重新排列来实现的,对于冷变形材料,后一个过程是主要的。位错重新排列形成小角度晶界并使小角度晶界迁动。这些结构变化在形变基体各处或多或少地同时发生,可以认为回复过程是均匀的。图 9-1 是形变金属回复时不同阶段结构变化的示意图。图 9-1(a)和图 9-1(b)是形变形成的位错缠结和胞状结构,图 9-1(c)是胞内的位错重排列和对消,图 9-1(d)是胞壁的锋锐化形成亚晶,图 9-1(e)是亚晶的长大。在退火时这些结构变化的各个阶段是否发生取决于材料的纯度、应变量、变形温度和退火温度等。其中有些过程在变形时也会发生,这就是所谓动态回复。另外,各阶段之间并没有明确界线,它们之间会相互重叠。

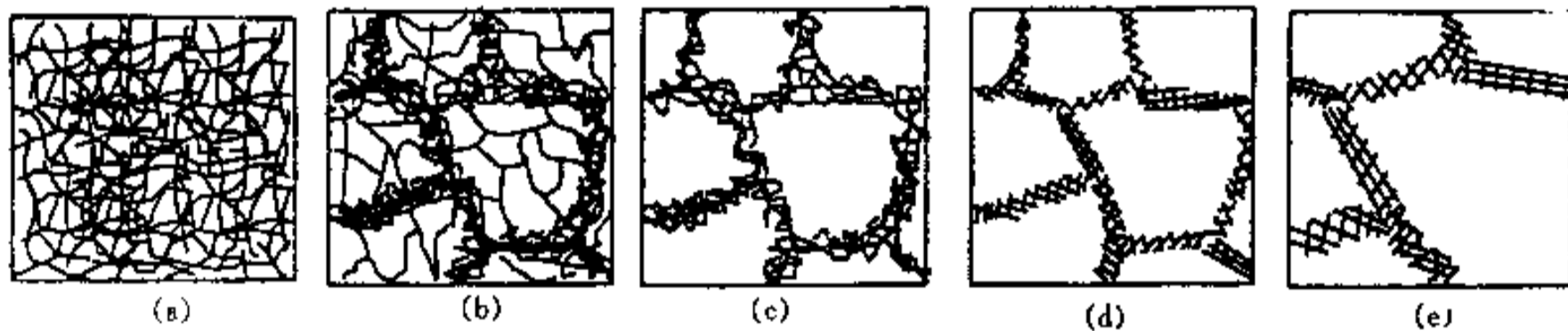


图 9-1 塑性变形金属材料回复各阶段的组织结构示意图

随着结构的变化,物理和机械性能也有变化,它们向着未形变前的值变化。除了特殊情况外,回复阶段的显微组织结构未能恢复到未形变前的显微组织结构状态,所以,并不是所有的物理及机械性能在这个阶段都能恢复到未形变前的数值。根据回复过程的变化,可以用以下方法跟踪和研究回复过程:

- (1) 量热法,测量回复时放出的储存能;
- (2) 电阻法,测量回复过程电阻的减小量;
- (3) 测量回复过程硬度或流变应力的降低量;
- (4) 测量回复过程位错密度的减小以及位错排列结构的变化;
- (5) 测量因形变而使 X 射线谱中线的宽展和在回复过程中锋锐化程度。

下面以这些测量方法所得的结果讨论回复过程。

9.1.1 储存能的释放(Release of Stored Energy)

形变金属中的储存能是回复及再结晶的驱动力。测量退火过程释放的储存能量及储存能释放过程的动力学,可以获得回复过程的有用信息。由于储存能以热的形式放出来,一般用高灵敏度的示差量热计可直接测量释放的储存能量。测量形变及未形变试样在相同升温

速度加热退火时二者的功率差可间接测量释放的储存能量。

图 9-2 是以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度加热退火测得的 99.96% 纯镍形变试样和标准试样(不经形变)之间的功率差。图 9-2(a)和(b)的试样分别经过 70% 和 10% 的压缩形变。图中曲线下的面积正比于释放的能量。低形变量试样图 9-2(b)在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现 3 个释放能量峰。低温的 2 个峰对应回复阶段,它和空位的消失有关。高温那个峰对应再结晶阶段。回复释放的总能量大于再结晶释放的能量。高形变量试样(图 9-2(a))只有 2 个峰。在约 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的那个峰对应再结晶阶段,它发生再结晶的温度比低形变量试样的低得多。低温的那个峰对应回复,它和低形变试样的第一个回复峰对应。原来在低形变量试样看到的第二个回复峰和再结晶峰重叠而看不清。

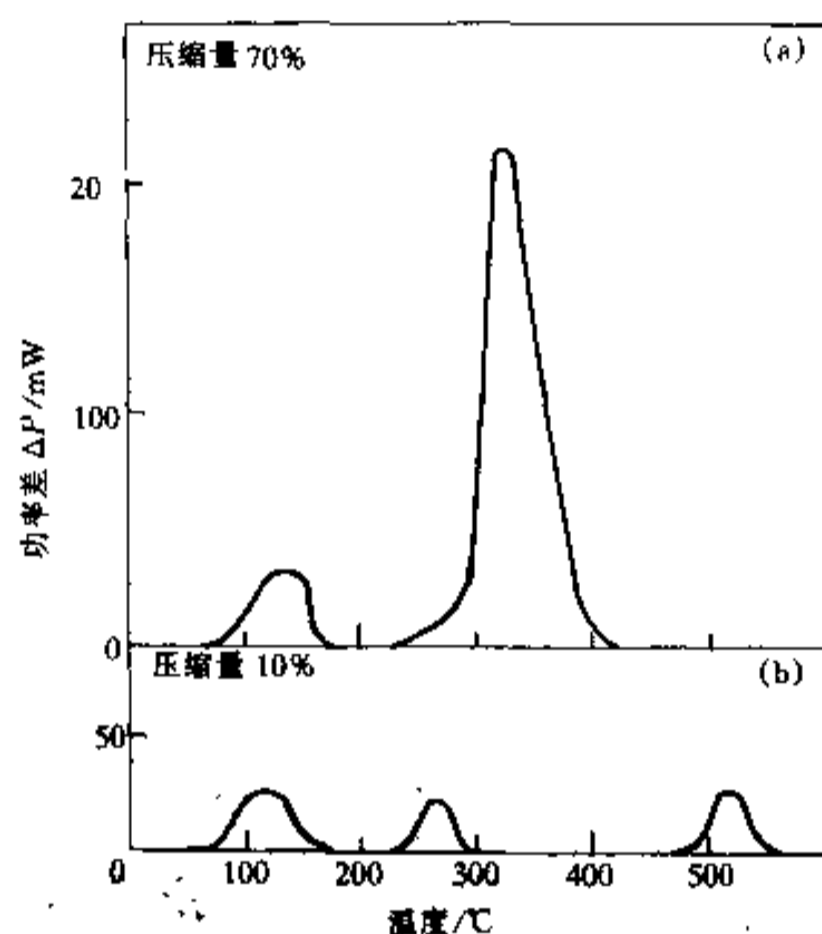


图 9-2 经压缩形变及未形变的纯镍以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热时的功率差随加热温度的变化

要解释低形变量和高形变量试样在退火时释放能量的差别,必须了解再结晶的机制。简单的解释如下:再结晶核心总是在局部形变程度高的区域形成的,在低形变量的试样中,能形成核心的区域很少,当最终形成再结晶核心和少量大角度晶界时,由于以前的回复已释放了大部分储存能,已没有足够的驱动能使核心以可察觉的速度长大,结果在比较高的温度下才进行再结晶。在高形变量试样中,能形成核心的区域很多,稳定的再结晶核心易于在整个试样形成,在第二个回复峰的能量完全释放之前,再结晶就可以通过大角度晶界迁动而开始了,结果在比较低的温度下开始再结晶。

总的看来,低形变量试样的总储存能少,大部分储存能在回复阶段释放出来,只有一小部分供作再结晶的驱动能,再结晶要在比较高的温度下发生,甚至有些情况下可以完全回复而不发生再结晶。例如密排六方单晶,在变形时在一个滑移系下产生很大的应变的情况,又例如立方金属单晶在易滑移阶段(即单滑移系滑移)的情况,即使形变量大,在退火时也可以完全回复而不发生再结晶。高形变量试样的总储存能高,在回复过程只释放其中一小部分,大部分供作再结晶的驱动能,再结晶可以在较低温度下发生。除了形变量之外,对于同一种金属,它所含的杂质,它经受的形变方式等都会影响能量释放的温度谱。例如,当镍的纯度增至 99.999% 时,回复的第二个峰消失。由于回复和空位的消散有关,这显示了杂质和空位以

某种方式相联系,杂质可以延缓空位的消除。另外,杂质原子可以钉扎位错,它阻止形变时的动态回复,提高了储存能,从而加速退火时的回复,延缓再结晶。所以,一般来说,纯度越高,再结晶开始的温度越低(对比图 9-2(a)和图 9-4)。对于不同的金属,层错能的大小对回复释放能量与再结晶释放能量的比值影响非常大,因为在回复阶段有部分能量释放是由于位错发生重新排列和消除引起的,层错能越低,位错攀移或交滑移离开原滑移面越困难(在极端情况下,甚至不发生位错的重新排列和消除),这样回复释放能量所占的分数就越少。另外,空位扩散的难易程度不同,也会影响能量释放谱。例如,在铜和铝中空位扩散比在镍中容易,在室温时空位已完全可以扩散消散,所以在室温以上不会出现因空位消失的释放能量峰。铝的层错能比较高,在室温以上回复释放的能量全部是由于位错重新排列的结果。

在等温退火时,一般是先发生回复然后才发生再结晶。再结晶出现的时间因退火温度和试样的形变量而异。退火温度高,在回复很短时间后就出现再结晶。退火温度低,则再结晶出现的时间推迟,如果温度太低,甚至实际上不出现再结晶。形变量越大,出现再结晶时间越早,再结晶所释放的能量所占的比例也越大。图 9-3 是纯铜经两种不同拉伸应变(真应变分别为 0.28 和 0.16)后等温退火时能量释放率随退火时间变化的关系。从图中可以看出,低形变试样再结晶出现的时间比高应变的迟。回复过程只释放少量的能量,并且它不因形变量不同而有很大差异,而低形变量试样释放的总能量比高形变量试样低,所以高应变试样再结晶释放的能量所占比例比低应变的试样大。

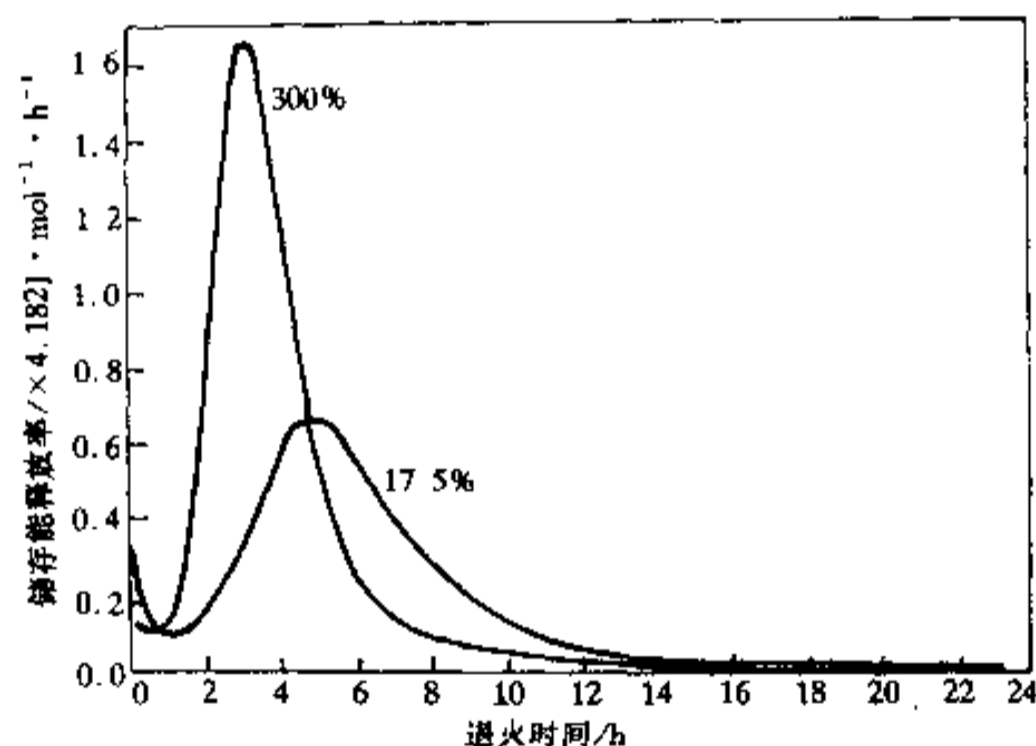


图 9-3 纯($w(\text{Cu})=99.999\%$)铜经两种不同拉伸应变后在 189.7°C 等温退火时
储存能释放随时间的变化关系(%数字是延伸率)

9.1.2 电阻和密度的回复 (Recovery of Resistance and Density)

金属经冷加工形变后,产生空位、位错和层错等晶体缺陷,电子定向流动时被这些缺陷散射而使电阻增加。通过退火,减少或消除缺陷,电阻相应降低,即电阻得以回复。另外,由于缺陷减少和消除,密度也相应增加。

图 9-4 是 $w(\text{Ni})=99.85\%$ 的纯镍经 70% 压缩形变后以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热时电阻率改变($\Delta\rho$)、相对密度变化($\Delta d/d$)和能量释放率随退火温度的变化关系。从图中可以看出,对应两个回复储存能释放峰的位置,电阻率和密度都有明显的变化,表现为电阻率降低和密度增加。在回复与再结晶之间的温度范围内,没有储存能的释放,相应也没有电阻率和密度的

变化。发生再结晶时,电阻率显著下降,密度也有所增加。

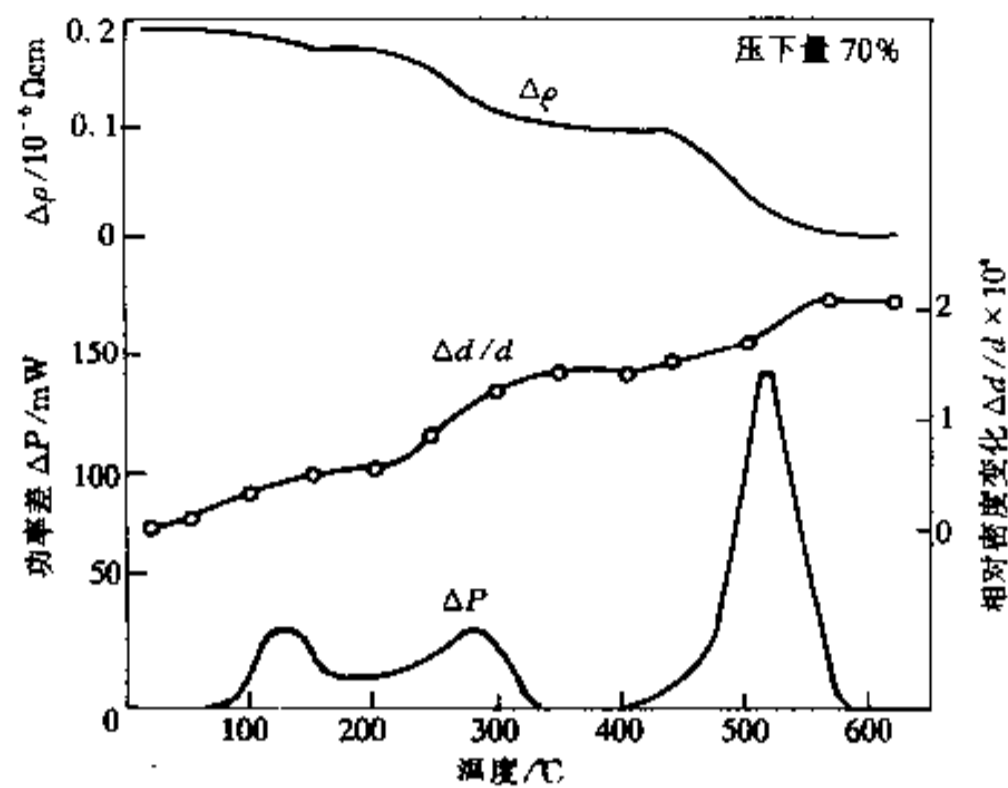


图 9-4 经 70% 压缩形变的 99.85% Ni 以 600 min 速度加热时电阻率、密度和能量释放率随温度的变化

缺陷消除的机制很多,不同机制所需要的激活能不同,它们发生的温度范围也不同。范布伦(Van Buern)分析了经辐射和形变硬化的铜和金退火的大量研究资料,对退火过程电阻率回复所对应的机制分类归纳于表 9-1。虽然不能说他的归纳分类是全面和惟一的,并且对其中一些过程的具体机制仍有争议,但大体来说,他还是给出了回复各个阶段最主要和最重要的机制,因而有重要的参考价值。

大体来说,在低温($T < 0.2T_m$, T_m 是以热力学温度表示的熔点)加热时,回复只涉及点缺陷的运动:点缺陷迁移湮没在阱(如晶界、位错等处)中;在中温($0.2T_m < T < 0.35T_m$)加热时,回复涉及位错的简单滑移或交滑移迁动,同时,空位也湮没在位错处使位错攀移,从而使异号位错相互对消,位错重新排列形成小角度界面;在高温($T > 0.35T_m$)加热时,位错攀移比较容易,位错攀移和交滑移使亚晶合并,逐渐形成大角度界面,大角度界面发生迁动,这时实质上已是再结晶了。

表 9-1 铜和金电阻率回复的基本过程

阶 段	基本过程	温度范围/K	激活能/eV	过程的基本机制
回复: 点缺陷消失	I	30~40($0.03T_m$)	0.1	间隙原子-空位对重新结合
	II	90~200[($0.1 \sim 0.15$) T_m]	0.2~0.7	间隙原子迁移
	III	210~320[($0.16 \sim 0.20$) T_m]	0.7	空位迁移到阱,空位对迁移
回复: 多边形化	IV	350~400[($0.27 \sim 0.35$) T_m]	1.2	空位迁移到位错,位错重新分布(形成小角度界面)和部分消失
一次再结晶	V	400~500[($0.35 \sim 0.40$) T_m]	2.1	位错攀移和热激活移动而部分消失以及形成大角度界面

注:金属的纯度变化可改变过程的温度范围。

上面讨论的是连续加热时的情况。当进行等温退火时,在退火早期阶段电阻率随时间延长急剧下降,后来变化缓慢,最终趋向于一个稳定值。不同温度退火,这一稳定值不同。退火温度越高,稳定值越低。图 9-5 是形变铜在不同温度下退火时电阻随退火时间的变化。图中

的电阻全部是在 4.2K 温度下测量的。这些曲线显示出回复阶段的典型动力学特征。

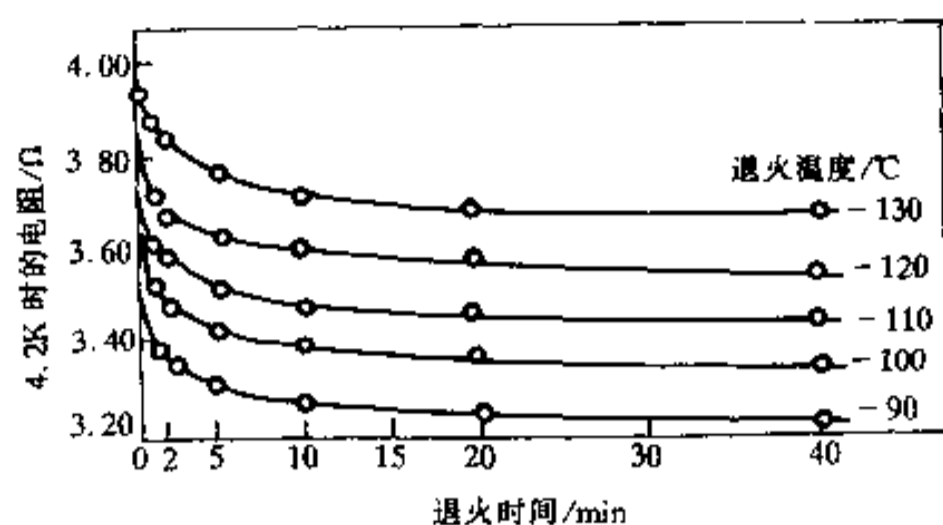


图 9-5 经扭转形变的铜在不同温度下电阻随保温时间的变化

9.1.3 机械性能的回复 (Recovery of Mechanical Properties)

流变应力和硬度是位错密度和位错分布的函数,所以,只有在发生位错迁动时才会有机械性能的回复。在低温回复时,因为只涉及点缺陷的运动和消失,机械性能几乎保持不变。在较高温度回复时,机械性能回复程度取决于金属和合金的形变性质以及金属和合金本身的特征。如果塑性形变具有层状性质的,例如六方晶体结构金属形变时只在基面滑移,又例如立方晶体在易滑移阶段发生单系滑移等就属于这类情况。这时晶体没有严重的局部点阵弯曲,即没有可供再结晶形核的地方,所以不会发生再结晶。这样,只要通过回复就可以完全消除加工硬化。如果塑性形变具有湍流性质的,例如单晶体的多系滑移、多晶体形变(一般都会产生多系滑移),特别是靠近晶界的复杂形变就属于这种情况。这时晶体出现很多严重的局部点阵弯曲区域,这样,除了在高温回复可以消除一部分加工硬化外,只有在再结晶时才能消除全部加工硬化。普遍的规律是:形变量越大,塑性流变越具有湍流性质,回复退火使加工硬化消除的分数越小。六方晶体通过易滑移面能获得较大的形变量,已经说过,它是可以通过回复退火完全消除加工硬化的,因而这种情况应属例外。

对于高层错能的金属和合金,例如铁和铝,因为位错易于交滑移和攀移,在回复阶段位错相应有一定程度的对消和重新排列,所以机械性能有一定程度的回复。如果形变量很小,甚至在回复阶段就可以使机械性能完全回复。对于低层错能的金属和合金,位错不易交滑移和重新排列,在回复阶段机械性能只能有少量回复。

为了描述机械性能回复的程度,引入 $r = (\sigma_m - \sigma_r) / (\sigma_m - \sigma_0)$ 作为回复参数。其中 σ_m 为形变后的流变应力, σ_0 为未形变(或完全退火)的流变应力, σ_r 为回复过程的流变应力。显然, r 就是回复的分数, $(1-r)$ 是残余的硬化分数。图 9-6 是纯铁在 0℃ 下拉伸形变 5% 后经不同温度退火时 $(1-r)$ 随退火时间的变化关系。从图看出,加工硬化回复的动力学特征和电阻率回复的动力学特征是相似的。在开始阶段,流变应力急剧下降,然后逐渐趋于某一稳定值。这个稳定值随退火温度升高而减小。从位错密度看,在开始的流变应力急剧下降阶段平均位错密度有略微减小,而当流变应力达稳定值后,位错密度仍不断缓慢减小。这说明与形变时流变应力和位错密度的平方根成线性关系不同,回复时流变应力不完全取决于位错密度。在下面还会讨论到,流变应力还和亚晶的尺寸有关。

9.1.4 回复动力学 (Recovery Kinetics)

我们已经看到,在等温退火时无论电阻回复及机械性能回复都具有十分相似的动力学

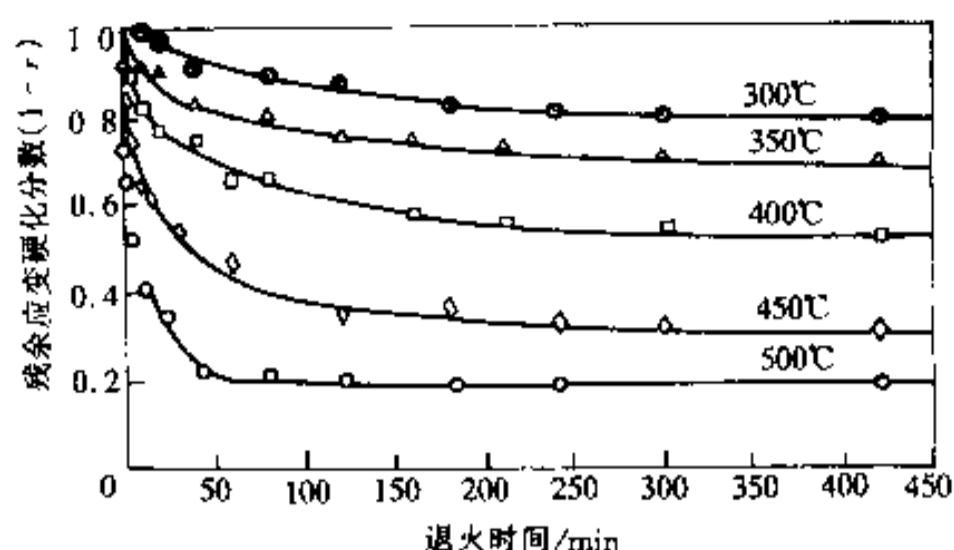


图 9-6 在 0°C 下形变 5% 的铁在不同温度下等温退火残余硬化分数随时间的变化

特征,它们的共同点是:无孕育期,开始阶段变化速率最快,然后逐渐变慢,最后变化速率趋于零,性质回复到某一稳定的特征值。不同性质回复对应不同的机制,其回复激活能不同,从而回复速率也不同。这样,冷加工金属会显现一个回复现象的谱。如果回复现象对应的是单一过程依次各个阶段,那它们的激活能就应该相同。

从经验看,回复动力学有两种类型: I 型动力学符合如下关系:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{a}{t} \quad (9-1)$$

式中 r 是泛指各种性能的回复分数; a 是和温度有关的常数。给定温度时,上式积分得

$$r = a \ln t + b \quad (9-2)$$

b 也是和温度有关的常数。上式表明,回复分数 r 和退火时间的对数成线性关系。

回复速率 dr/dt 和温度的关系一般是 Arrhenius 型的,从(9-1)式知道, dr/dt 也可以以性质回复到某一程度所需的时间的倒数 $1/t$ 表示,故 dr/dt 或 $1/t$ 和热力学温度 T 之间符合如下关系:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{a}{t} = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (9-3)$$

式中 A 是速率常数; Q 是和过程有关的激活能; R 是气体常数。上式两边取对数得

$$\ln \frac{dr}{dt} = \ln \frac{a}{t} = \ln A - \frac{Q}{RT} \quad (9-4)$$

当以 $\ln(dr/dt)$ 或 $\ln(1/t)$ 对 $1/T$ 作图,获得直线,直线斜率为 Q/R 。按这一关系可以通过实验求得不同回复温度下回复到某一程度的时间 t ,作出 $\ln t - 1/T$ 图(图 9-7),从而求出激活能。如果从实验求得激活能,把测得的值和某些已知过程激活能相比较,可以推断回复过程的机制。

I 型回复动力学符合如下关系:

$$\frac{dr}{dt} = -c_1 r^m \quad (9-5)$$

式中 c_1 是常数。上式积分得

$$r^{-(m-1)} - r_0^{-(m-1)} = (m-1)c_1 t \quad (9-6)$$

经切变的单晶锌回复动力学是 I 型动力学,如图 9-7 所示,这些关系符合式(9-4),并且在 $r=0.1 \sim 0.4$ 之间所有直线的斜率相同。这表明在这个回复分数范围内的激活能相同,即在这个回复阶段对应同一个回复机制。根据图 9-7 求出的激活能平均值为 83.84J/mol。这

个数值和锌沿六次轴(c 轴)方向上的自扩散激活能相近,因而可以推断这个阶段的回复机制是和空位沿 c 轴方向迁移相关。多晶体回复动力学一般是I型动力学。例如在0℃经变形5%的多晶铁恒温回复在一定回复范围内 r 与 $\ln t$ 间有线性关系,见图9-8(a)。

经复杂形变的金属和合金,回复过程往往包含不止一种机制,所以,回复表观激活能 Q 通常不是常数。有实验指出,回复激活能 Q 和回复程度 r 呈线性关系

$$Q = Q_0 - m(1 - r) \quad (9-7)$$

式中 m 是常数; Q_0 是回复过程完成时的激活能。图9-8(b)是在0℃经变形5%的多晶铁的回复激活能与回复分数间的关系,在一定温度范围,它们间有线性关系。对于更为一般的复杂情况,回复激活能和回复程度也并非具有严格的线性关

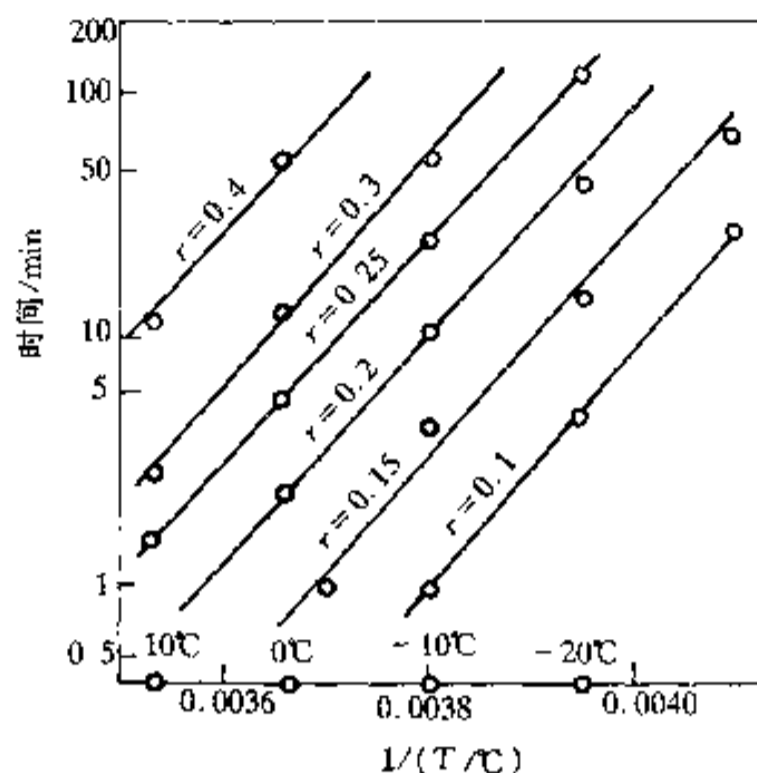


图9-7 在-50℃切变的单晶锌应变硬化回复到不同的 r 值所需时间与温度的关系

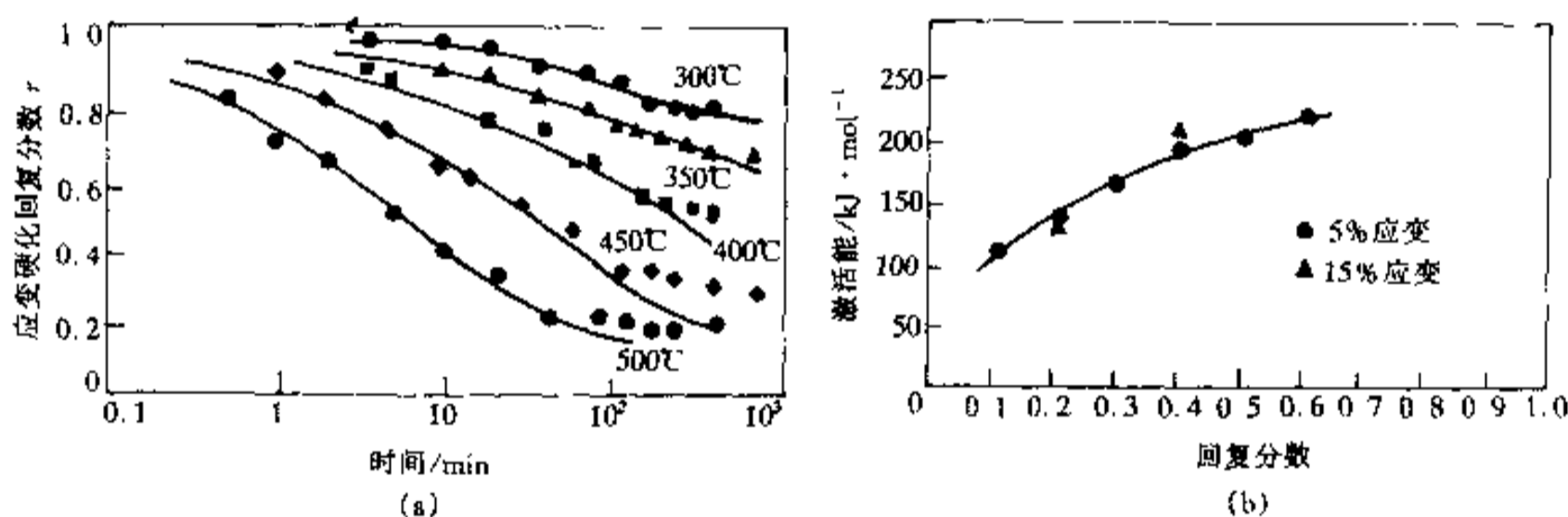


图9-8 多晶铁在0℃形变5%的回复动力学

(a)应变硬化的回复程度 r 与 $\ln t$ 间的函数关系;(b)回复激活能 Q 与回复分数间的关系

系。

若回复过程的机制主要是位错偶极子对消,回复动力学是II型动力学。位错偶极子对消,使位错密度 ρ_s 降低,位错密度变化速率为

$$\frac{d\rho}{dt} = -k\rho^2 \quad (9-8)$$

式中 k 为常数,式(9-8)积分得

$$(\rho_s^{-1} - \rho_{s0}^{-1}) = kt \quad (9-9)$$

可见,位错密度回复是动力学是II型的,对比式(9-7), $m=2$ 。如果把位错密度与流变应力的关系(见式(8-8))代入得

$$\sigma^{-2} - \sigma_0^{-2} = k_1 t \quad (9-10)$$

式中 σ 和 σ_0 分别是退火前和完全退火后的流变应力; k_1 为另一常数。实验知道,储存能释放率符合二级动力学过程,由此可以推想到,形变金属储存能和位错密度成正比。

对于变形后具有复杂位错结构的材料,提出了一些回复动力学模型。例如假设回复主要由位错攀移控制,得出的结果和式(9-10)一样,也是Ⅱ型动力学。在高温时,攀移是扩散控制过程,回复激活能与自扩散激活能相同;而在低温时,割阶形成也是攀移的决定因素,所以,回复激活能除了自扩散激活能外,还要加上割阶形成能。又例如,假设回复机制主要由位错的热激活滑移控制,则回复是Ⅰ型的,回复激活能随位错密度减少而增加,即随退火时间而增加。

上面提出的回复动力学模型,多数是和实验结果符合的。但是还应注意如下事实:机械性能和结构间的关系比上述模型考虑的要复杂得多;位错对消和重新排列可能不是不连续的而是协作过程;溶质及堆垛层错对位错迁移率的影响;在整个显微结构中回复并非处处均匀的等等。因此,对于回复动力学还有很多工作要做。

9.1.5 回复过程结构的变化

回复过程中空位迁动和消失是不会影响显微组织的,只要涉及位错迁动时才会影响显微组织。位错迁动和重新排列所引起的显微组织的变化主要是多边形化和亚晶形成和长大。

9.1.5.1 多边形化(Polygonization)

多边形化这一词起源于单晶体经一定程度弯曲后退火所发生的一种简单的显微组织变化。一个单晶体弯曲后,晶体上侧的尺寸比下侧的长,即在上侧应存在许多额外的点阵平面,这些平面终止在晶体内,它的边缘就是刃位错。对于特殊的情况,如果滑移面平行于晶体上

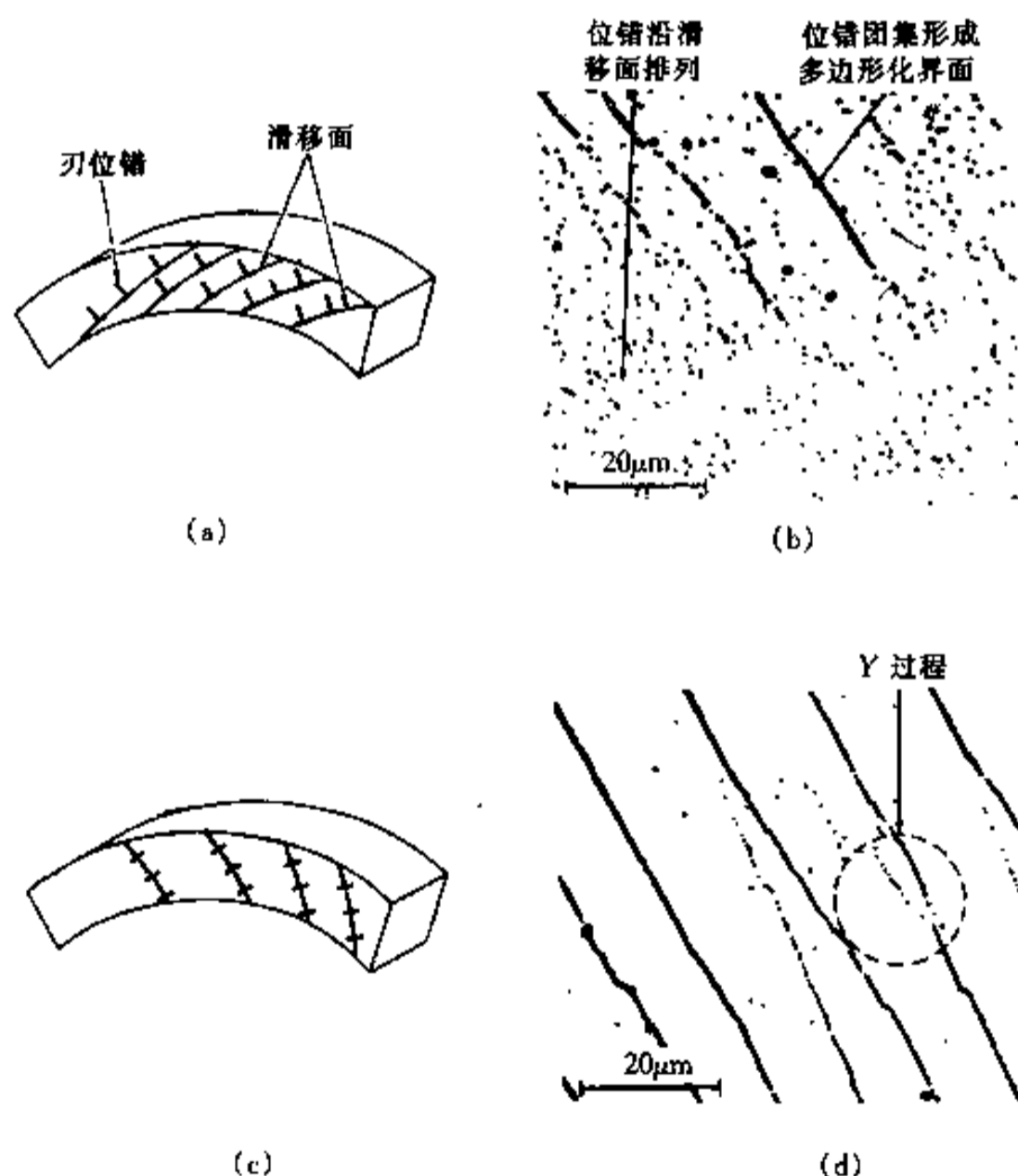


图9-1-5 铁硅合金单晶经弯曲塑性变形后(a)和在回复退火时(c)多边形化的示意说明:
(b)和(d)是经回复退火逐渐形成多边形化结构的组织照片

下表面,当晶体弯曲半径为 R ,位错的柏氏矢量为 b ,则过量的同号刃位错密度就是 $1/Rb$ 。退火时,由于位错的交互作用,位错会在垂直于滑移面方向排列成位错墙,即形成对称倾转晶界。因为形变后晶体中圆滑弯曲滑移面分裂成有刃位错墙分隔开的多边形边段,所以这个过程称为多边形化。图 9-9(a)是一个经塑性弯曲的 bcc 单晶体滑移面分布的同号刃位错示意图,图 9-9(c)是各滑移面上的位错相互吸引形成位错墙(多边形化)的示意图。现在,多边形化这一词已经有更广泛的含义,它泛指回复过程中有位错重新分布而形成确定的亚晶结构的过程。图 9-9(b)和(d)是形变铁-硅合金的多边形化的例子,图 9-9(b)是在 700℃ 经 1h 回复退火沿滑移面排列的位错部分地转化为位错墙,即逐渐多边形化。图 9-9(d)是在 925℃ 回复 1h 的结构,这时大多数位错都集中在多边形化边界中,邻近的位错墙逐渐合并(Y 过程)。

9.1.5.2 亚晶形成

在变形的多晶体材料中,形变结构比较复杂。在晶粒内含有很多位错胞结构(Cell),胞内的位错密度比较低,而胞之间是由高位错密度的位错缠结构成的漫散胞壁(见第 7 章)。在回复过程中,胞内的位错越来越少,胞壁的位错重新排列和对消,使胞壁减薄而逐渐变锋锐,最后形成位错网络。也就是说,胞壁完全锋锐了的胞块就转化为亚晶。漫散胞壁的锋锐化过程实质上是一种复杂的多边形化过程。因为在形变时胞块形成是涉及复杂的多系滑移的,所以胞壁中含有多种不同柏氏矢量的位错,因而锋锐了的胞壁(即亚晶界)包含不止一种类型的位错组列。图 9-10 是在室温经 5% 形变的纯铝以及它在 200℃ 经不同时间回复退火的电子显微照片。图 9-10(a)是冷加工后的组织,它由胞块构成,它的漫散的胞壁中包含高密度的位错缠结;图 9-10(b)是在 200℃ 经 0.1h 退火的组织,这是回复早期阶段的组织,胞壁中的位错缠结已开始变化,位错变得不那么混乱而稍直了些;图 9-10(c)是退火 50h 的组织,胞内的位错大多迁移到胞壁中去了,一些位错环收缩消失,胞壁中位错排成网络,胞已基本转化为亚晶;图 9-10(d)是退火 300h 的组织,此时亚晶已长大,亚晶界是由稳定的位错网络组成。

9.1.5.3 亚晶粗化和长大

亚晶形成后,材料仍然保留有较大的储存能,亚晶将会进一步长大以减少小角度界面面积来降低储存能,使得某些较大的亚晶吞并较小的亚晶而长大。亚晶长大的驱动压力 $p = \alpha\gamma_s/R$ (见 7.2 节),其中 γ_s 是亚晶界能; α 是形状因子(数量级约为 1); R 是亚晶的曲率半径。因为亚晶长大的驱动力和小角度晶界能 γ_s 成正比,所以,亚晶长大速度是亚晶间取向差的函数。

对称倾转界面可以由构成它的位错滑动而迁动,在低温下就可以有很高的迁移率。但因为实际变形情况比较复杂,从而变形结构复杂,这种由对称倾转界面组成的变形结构对亚晶长大所起的作用不大。

连接于 1 个棱上的 3 个亚晶界,其中位错密度较低的亚晶界(图 9-9(d)的圆圈中亚晶界 Y 结点处)内的位错会迁移到位错密度较高的亚晶界中,其中一些对消,其它的使被迁入的亚晶界的位错密度更高,这些亚晶界连成稳定的位错网络。结果,原来位错密度较低的亚晶界消失,即亚晶长大。

李振民分析了亚晶粗化的机制,其过程如图 9-11 所示。图 9-11(a)是聚合以前的原始亚晶结构,中间 2 个亚晶间有微弱的取向差。如果这 2 个亚晶要聚合为一,就需要把它们间的界面(图中的 CH)消除,这样其中 1 个亚晶必须转动,如图 9-11(b)所示。转动过程必然引起

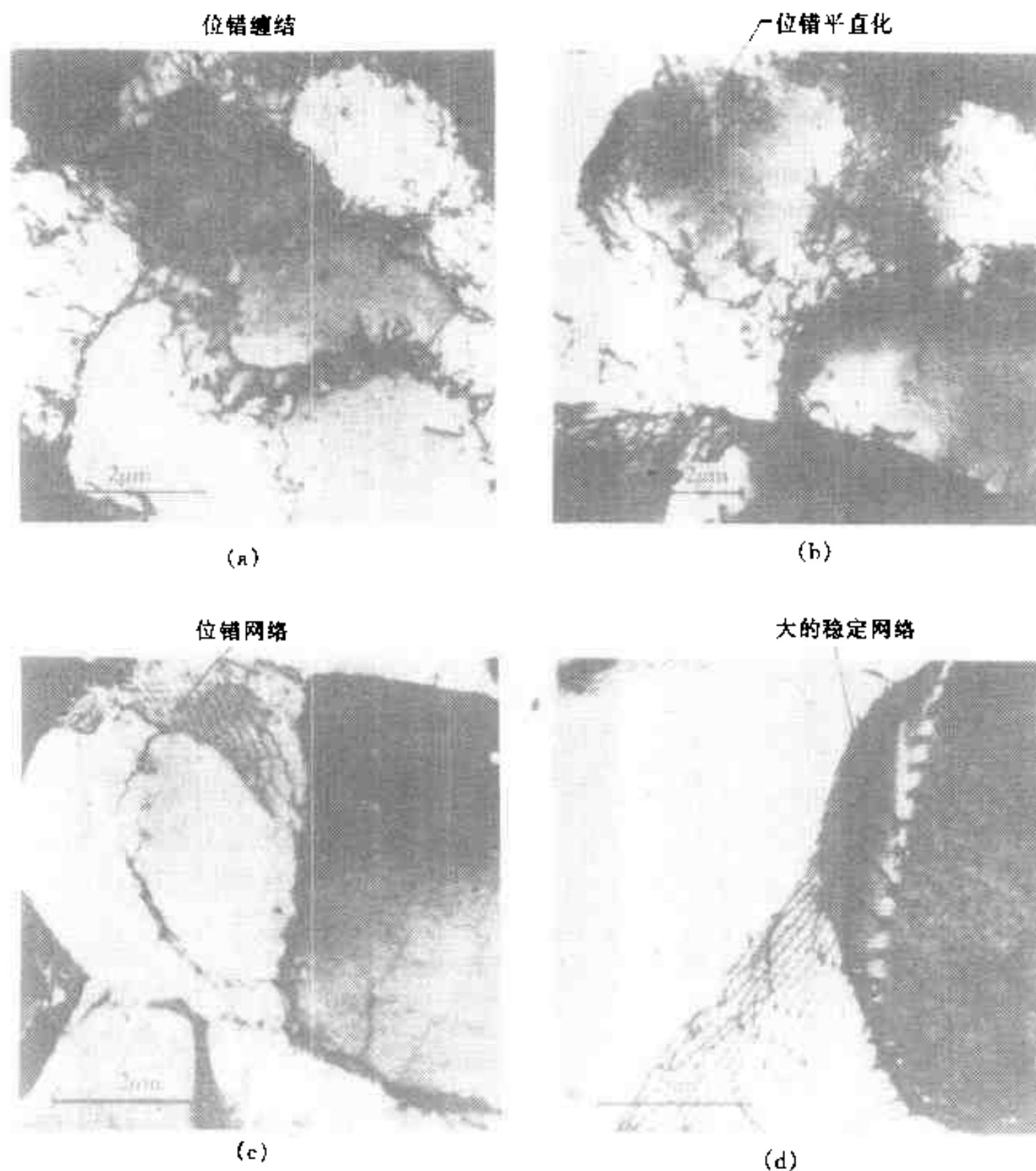


图 9-10 纯铅在室温下经 5% 冷加工形变后在 200°C 回复退火不同时间的显微组织变化

原子从影线面积沿界面扩散到空白面积中去。这个过程的实质是亚晶界上的位错的协同运动或是空位的协同运动。图 9-11(c) 表示聚合后的亚晶结构。聚合后的亚晶边界再作几何调整, 使 BCD 以及 IHG 界面变直。图 9-11(d) 是最后的亚晶结构。图 9-12 是用透射电子显微镜观察 $w(\text{Ni})=6\%$ 的 Al-Ni 合金薄膜在 580°C 退火的原位变化, 图中 \times 处亚晶界的消失是这种机制的直接证据。

胡郁在研究冷轧 Fe-Si 单晶体退火过程时发现: 再结晶晶核是在点阵弯曲和位错密度比较高的显微带状区中的亚晶聚合而成。根据观察他提出如图 9-13 示意表示的亚晶聚合模型。在图中边界的粗细示意表示两亚晶界取向差的大小。图 9-13(a) 表示未形核前的亚晶结构, 图 9-13(b) 表示其中 A 和 B 、 C 和 D 亚晶聚合, 图 9-13(c) 表示 2 个已聚合的亚晶再聚合, 图 9-13(d) 表示已聚合粗化的晶界成为大角度晶界, 它实际上已是再结晶核心(图中的 R)。

Jones 等提出另一个亚晶粗化聚合模型, 如图 9-14 所示。图中 AB 是原始晶界, 晶粒 1 和 2 内为多边形化组织。在晶粒 1 靠近晶界 AB 处有性质基本相反的亚晶界(相邻的亚晶界中所含的是反号位错), 通过位错的运动, 这些亚晶很易和很快聚合, 形成一个大的亚晶, 这

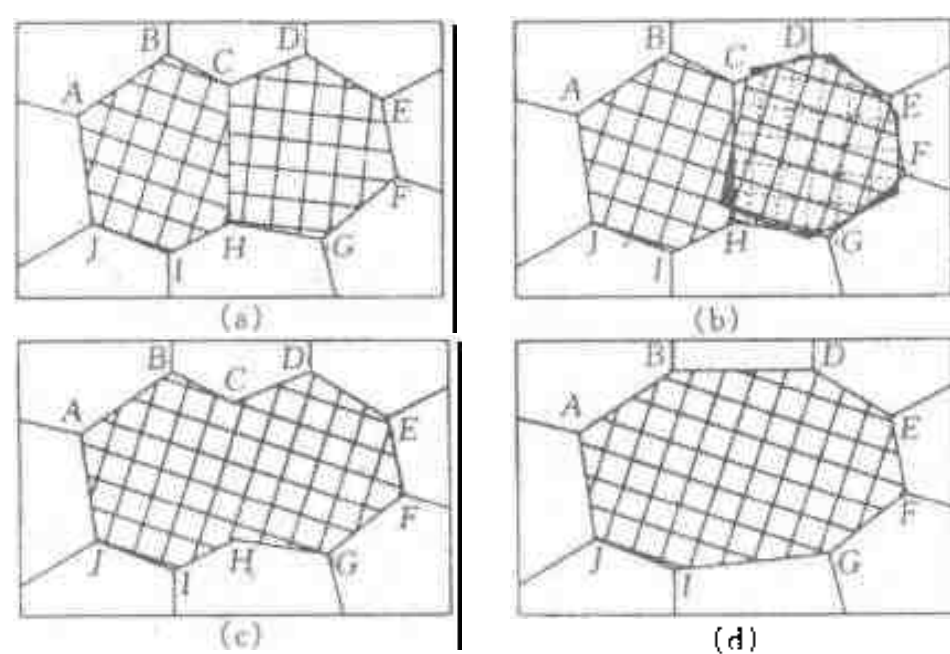


图 9-11 亚晶转动聚合粗化模型

(a) 聚合前的亚晶结构; (b) 1 个亚晶发生转动; (c) 刚聚合的亚晶结构; (d) 通过亚晶界迁移得到的最终亚结构

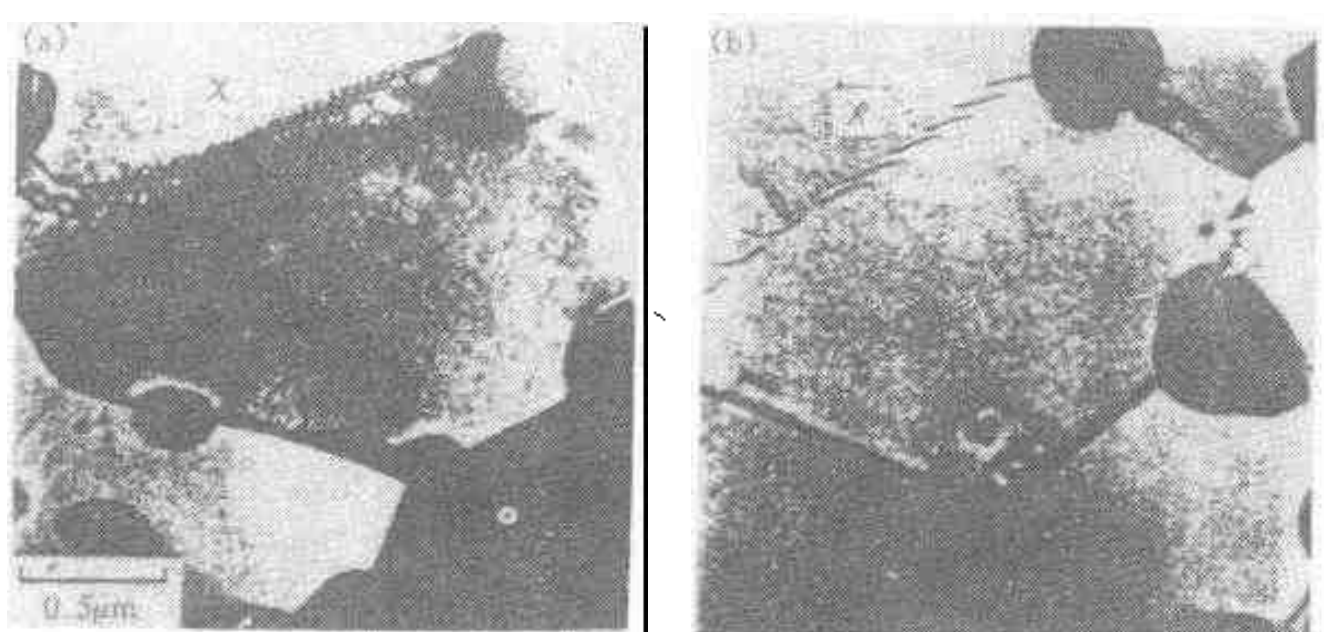


图 9-12 用透射电子显微镜观察 Al-Ni 合金薄膜在 580℃ 退火的组织变化, 注意在 (b) 处的位错边界消失

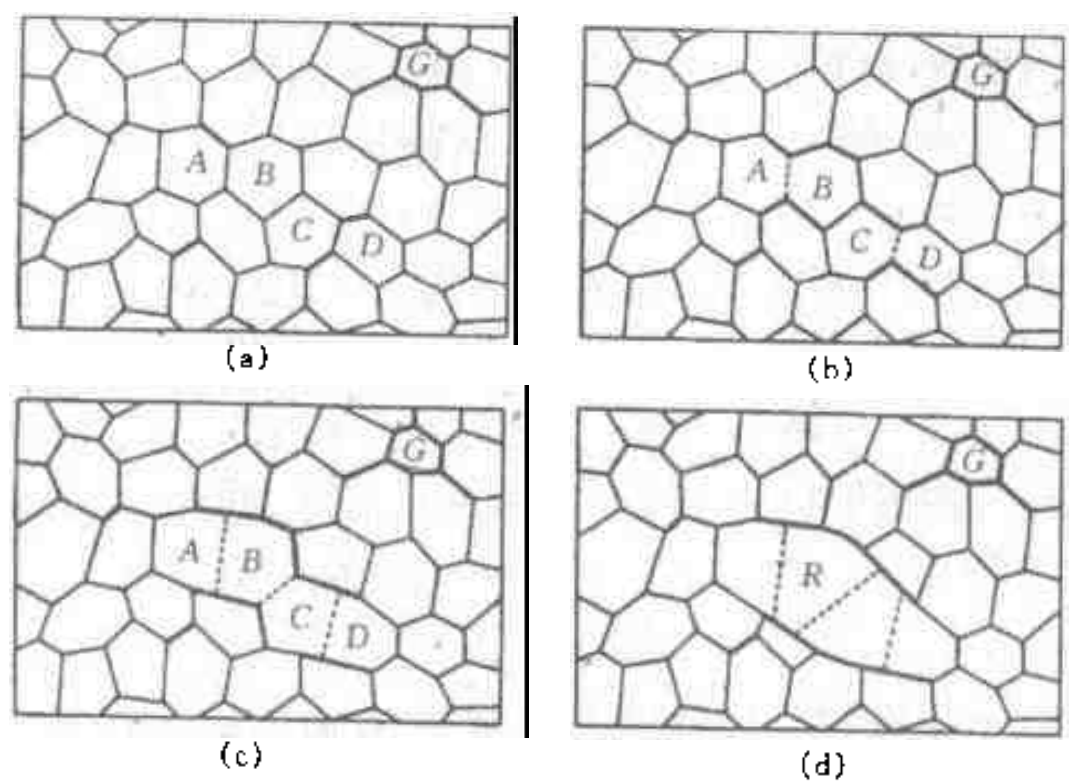


图 9-13 亚晶聚合模型

(a) 聚合前的亚晶结构; (b) A 与 B 以及 C 与 D 亚晶分别聚合; (c) 聚合的亚晶进一步聚合; (d) 最终形成了再结晶晶核 (R)

个大亚晶开始向两侧晶粒长大, 它的界面逐渐变成大角度晶界, 也就是说成为一个实际上的

再结晶晶核。

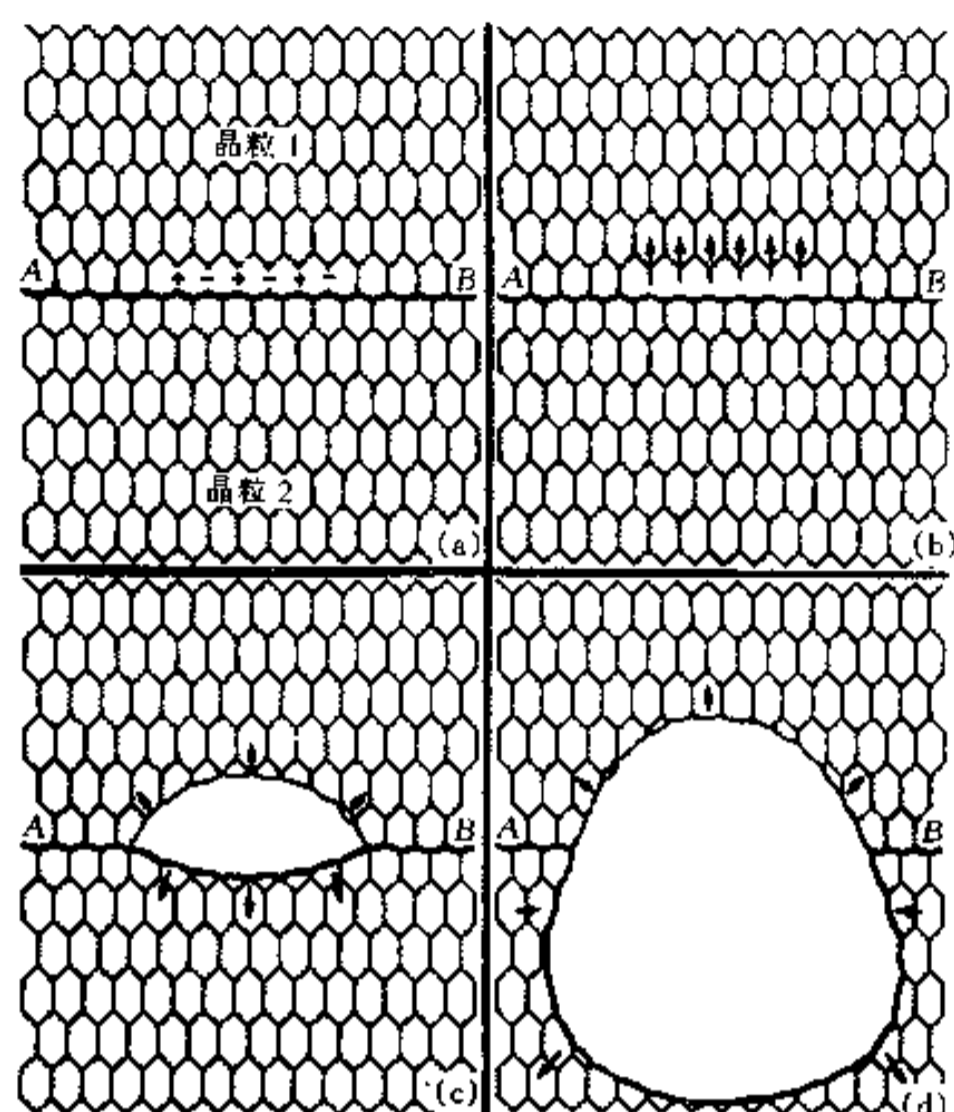


图 9-11 在原来晶界(AB)处亚晶聚合形成再结晶核心

形变后位错胞结构的胞壁漫散程度不同,回复时发生的多边形化的难易程度也不同。对于层错能高的金属,例如铝和铁等,位错基本上不分解扩展,所以交滑移和攀移能力高,在形变过程中胞壁已开始了锋锐化过程,在形变后形成相当锋锐的位错胞结构,在以后的回复过程中差不多只有亚晶的长大(参看图 9-10(b)和(d))。对于层错能比较低的金属,例如铜和银等,形变后形成的位错胞结构具有厚而漫散的胞壁;对于层错能很低的金属和合金,例如 α 黄铜和奥氏体不锈钢等,形变后只形成不完整的胞状结构。这些合金和金属,回复时有一个较长的胞壁锋锐化过程,有一些甚至形成不了锋锐的胞壁。

从形变铝的回复可以看到,经过短时回复晶粒形态未发生很大变化时,亚晶形态却已有很大改组。这样看来,取向差极小的亚晶界活动性比通常的小角度晶界大得多,这已经在第 7 章讨论过(见图 7-30)。

胞壁锋锐化形成亚晶以及随后亚晶长大都会使硬度和流变应力得到一定程度的恢复。由于在回复的早期阶段胞内的位错已减少了很大一部分,因而以后的强度只取决于亚晶的尺寸而不取决于亚晶中的位错密度。流变应力 σ 和亚晶尺寸 d 的一般关系为

$$\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-m} \quad (9-11)$$

式中 σ_0 和 k_y 是常数。对于冷加工态,胞壁是漫散的,这时 $m \approx 1$ 。随着回复过程的进行,亚晶逐渐长大, m 值逐渐下降,最后下降至 0.5,这时和大家所知的 Hall-Petch 公式相同。

如果材料中存在第二相粒子,这些粒子可以是形变前存在的也可以是在退火过程沉淀出来的。弥散的第二相粒子钉扎位错影响位错的相互对消和重新排列以及小角度界面的形成,从而阻碍回复过程。弥散的第二相粒子也能钉扎亚晶界,阻碍亚晶长大。和粒子对一般晶界迁动的影响一样,第二相粒子的存在,使亚晶长大存在一个极限尺寸(见 9.2.6 节)。

9.2 再结晶

再结晶是通过形核和长大来消除形变和回复基体的过程。大体来说,这个过程首先要经历一段孕育期,然后在某些有利位置形成基本上无应变的晶核,这些晶核部分或完全地被大角度晶界所包围。晶核通过大角度界面迁动而长大。再结晶完成后,整个基体由再结晶晶粒所占据。由于再结晶核心的长大是通过大角度界面的迁动来实现的,所以,再结晶后会消除或改变原来的形变织构。再结晶的驱动力是回复后还没有释放的那部分储存能,如前所述,回复所能释放的能量的多少取决于一系列因素(见 9.1.1 节),因为回复时大多数情况都形成了亚晶,所以再结晶的驱动力主要和亚晶界中的位错相联系。

从再结晶的形核和长大的角度看,再结晶与一般的相变相似。但是,这两个过程的本质是不相同的,因为它们的驱动力是根本不同的。相变的驱动力是形成的新相和母相之间的摩尔吉布斯自由能差,即驱动力来自系统的化学自由能差异,而再结晶的驱动力则是形变金属和合金的机械储存能。由此看出,相变过程必有一个临界温度,只有达到或越过这个临界温度才会有相变驱动力,即达到或越过这个温度才可能发生相变。所以,这个临界温度是热力学意义的温度。对于形变的金属和合金,从它经受形变的一瞬间开始,就获得储存能,也即是说它立刻就具有回复和再结晶的热力学条件,原则上就可以发生回复和再结晶。温度不同,只是过程的速度不同罢了。所以,再结晶并没有一个热力学意义的明确的临界温度。为了比较各种材料再结晶过程,人为地定义了“再结晶温度(Recrystallization Temperature)”,再结晶温度定义为在一定时间内刚好完成再结晶的温度。显然,定义刚好完成再结晶的时间越长,再结晶温度就越低。所以,所谓的再结晶温度是个动力学意义的温度。在工业上,通常规定在 1h 内刚好完成(常用完成 95% 或 98%)再结晶的温度为再结晶温度。

下面先从再结晶过程的基本规律开始讨论,然后再讨论再结晶过程的各个细节。

9.2.1 再结晶的基本规律

通过大量的实验总结出再结晶的基本规律是:

(1) 需要超过某个最小的形变量才能发生再结晶,这个最小的形变量称临界形变程度(Critical Deformation Degree)。

(2) 再结晶温度随形变量增加而降低,但当形变量大到一定程度后,再结晶温度趋于某一稳定值(见图 9-20)。

(3) 再结晶刚完成时的晶粒尺寸主要取决于形变量而和退火温度关系不大。形变量越大,再结晶刚完成的晶粒尺寸越小,见图 9-15。在相同的形变量下,若给定退火时间,则晶粒尺寸随退火温度增加而增加,这是再结晶后晶粒长大的结果。

(4) 原始晶粒尺寸越大,要获得相同的再结晶温度的形变量越大。

(5) 形变温度越高,要获得相同程度的应变硬

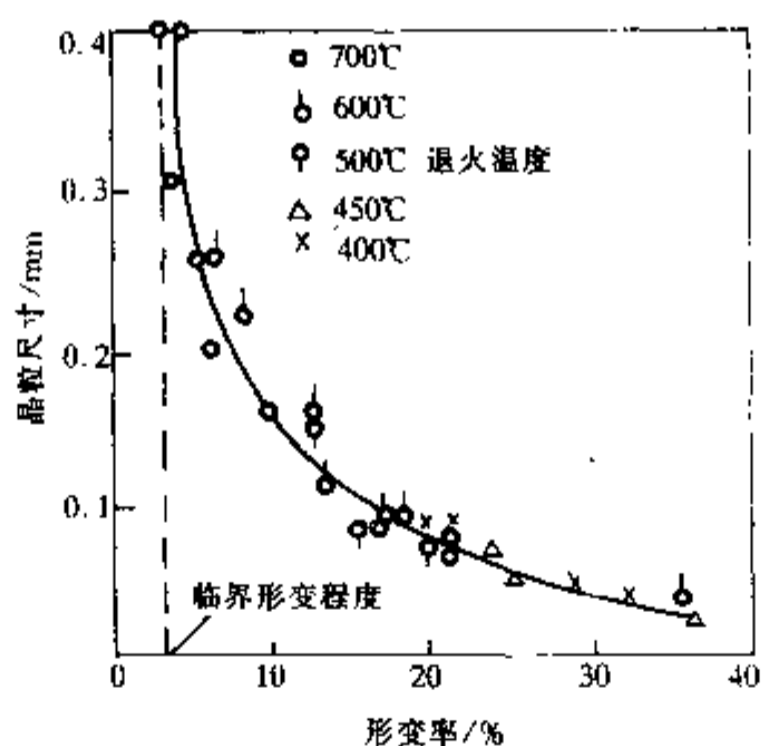


图 9-15 α -黄铜再结晶终了的晶粒尺寸和再结晶前冷加工变形量的关系

化所需的形变量越大。这也意味着在一定的形变量下,形变温度越高,使以后再结晶温度越高,再结晶后的晶粒尺寸越大。

(6) 新晶粒不会长入取向相同或取向略有差异的形变晶粒中。

(7) 再结晶完成后继续加热,晶粒尺寸增大。

上面的再结晶规律中,有一些已包括了影响再结晶以及晶粒长大 2 个过程的因素即影响再结晶动力学的因素。而规律(7),实质上已和再结晶无关。

如果从再结晶的形核及核的长大两个基元过程来考虑再结晶,即使还不了解其中过程的细节,也不难理解上述的规律。核心在应变硬化最大即位错密度高的局部区域形成,所以需要有一定的(临界)形变量才能提供这些区域,这就是规律(1)。形核是个热激活过程,所以在较长时间和较高温度下,核心形成的概率增加,因而再结晶所需要的形变量相应减小,这就是规律(2)。正因为形核是热激活的,所以再结晶往往有孕育期。

形核和长大 2 个过程的竞争和平衡决定了再结晶完成后的晶粒尺寸,即晶粒尺寸取决于形核率和长大速度的相对比值。形核率很大而长大速度不大时晶粒尺寸小;相反,形核率不大而长大速度很快时则晶粒尺寸大。再结晶形核率随形变量增长很快,而长大速度则随温度增长较慢,这就可以解释规律(3)。在多晶体形变时,晶界附近形变复杂,这些地区往往是高储存能区,也是晶核易出现的地区,因而原始晶粒越小,以后再结晶越能促发形核,这就可以解释规律(4)。由于在比较高的温度下形变晶体中的位错密度较低,以后再结晶形核率较低,这就可以解释规律(5)。规律(6)明确了再结晶是一种通过大角度界面推移而实现的过程。

从再结晶的经验规律看到,再结晶温度受形变量、原始组织甚至退火时间等因素的影响,这说明再结晶温度并非是热力学概念而是动力学概念。当形变量足够大时,一般纯金属的再结晶温度大体为 $(0.35 \sim 0.4)T_m$, T_m 是热力学温标下的熔点温度。

人们常常关心再结晶后的晶粒尺寸,并通过控制形变量以及退火温度和时间来获得所希望的晶粒大小。一种所谓的再结晶图(Recrystallization Diagram)就是描述形变量、给定退火时间下的退火温度和退火后晶粒尺寸之间关系的图示。图 9-16 是纯铁退火 1h 的再结晶图,这个图具有相当的典型性,但是,有一些再结晶图会比这复杂的多。由于除了形变量外,影响再结晶形核和长大还有其它因素,例如原始晶粒尺寸、杂质等,所以这些再结晶图也只是一种近似的表示,近年来已不大使用再结晶图了。

临界形变量是能使金属和合金发生再结晶的最小形变量,金属经临界形变量形变以后,只有很少的形核位置,所以退火后获得大的晶粒。如果经临界形变量形变后,再缓慢加热或使它缓慢地通过陡的温度梯度,这样开始形成极少量核心以很快速度长大,其它的潜在形核位置在实现形核前就会被很快长大的核心推移吞并掉,结果获得更大的晶粒。曾利用这种方法制备铝、铅、硅-铁等的大晶粒(单晶)。对于密排六方金属则不能用这种方法制备大晶体,因为它们在形变时很容易形成孪晶,在孪晶处是易于形核的位置,这样不易保证形成极少数晶核。另外,对于铜、银、金等金属,因为易于形成退火孪晶(见 9.3.2),它破坏单一取向,也不宜用这种方法获得单晶。

9.2.2 再结晶动力学

再结晶是形核和长大的过程,它的动力学和相变动力学相似,再结晶的等温动力学曲线具有典型的 S 型特征,如图 9-17 所示。再结晶退火开始时有一段孕育期,然后再结晶速度逐

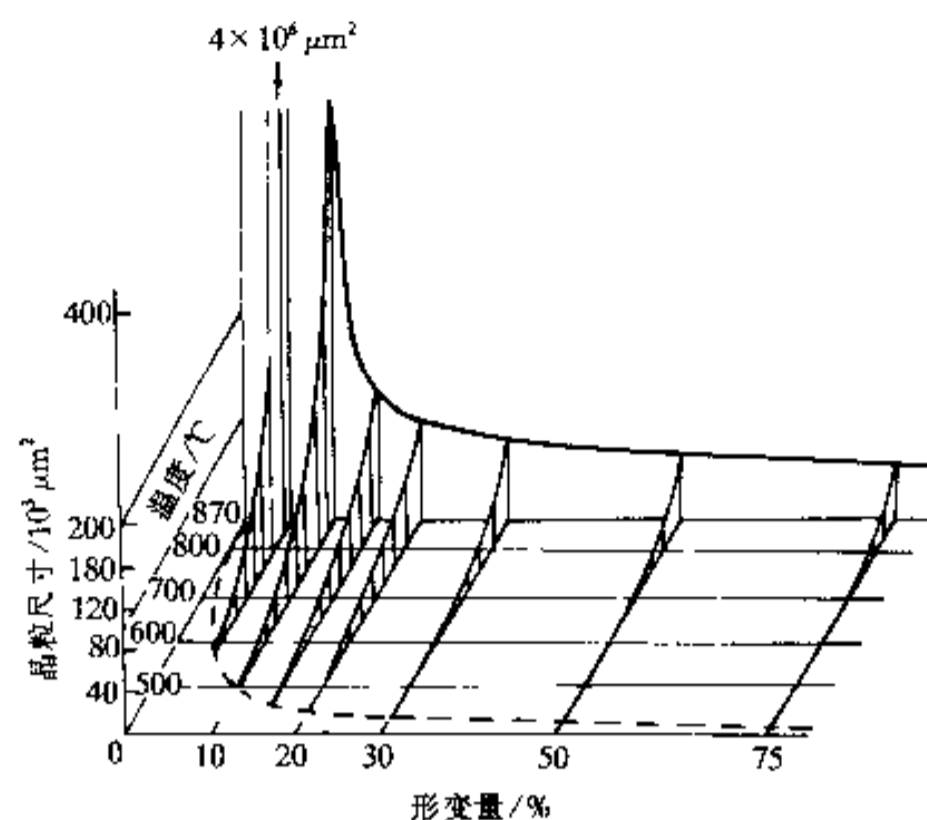


图 9-16 纯铁退火 1h 的再结晶图

渐增加，一直增至某一近似恒定的速度，最后速度又逐渐下降。约翰逊(Johnson)和梅尔(Mehl)最早导出恒温转变动力学曲线的数学表达式。他们假设形核率不随时间变化，形核地点在整个体积内随机分布；所有核心的长大速度相同，各向同性，并且也不随时间变化；核心在相碰处停止长大。由此导出动力学方程的过程如下：

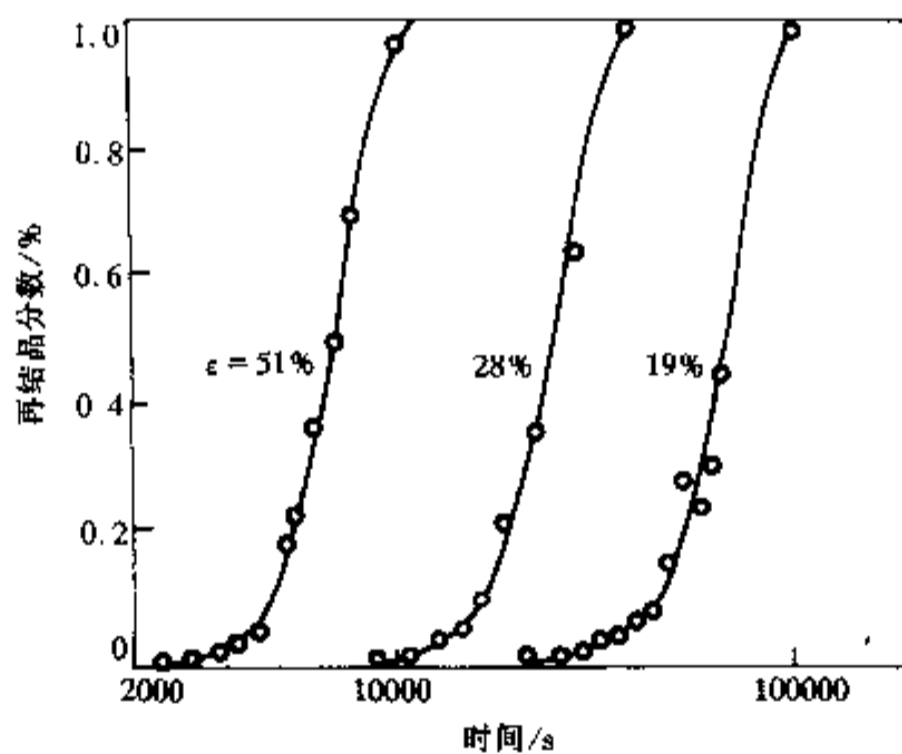


图 9-17 经不同程度拉伸形变的纯铝(99.97%)在 350℃退火的再结晶动力学曲线

设在再结晶时间 t 前某一时刻 τ 形成 1 个晶核，如果在长大过程中未与其它晶核相碰，则在 t 时刻此晶核的体积 V 为

$$V = fG^3(t-\tau)^3 \quad (9-12)$$

式中 f 是形状因子，因形状不同而异，若是球状， $f = 4\pi/3$ ； G 为长大速度。若假想晶粒之间不相碰，并且未再结晶体积不改变，则在 t 时刻内单位体积中获得再结晶所占的体积 X_{ex} 为

$$X_{ex} = \int_0^t VNd\tau = \int_0^t fG^3(t-\tau)^3Nd\tau \quad (9-13)$$

式中 N 为形核率(单位时间在单位体积中的形核数目)。实际上，再结晶过程中，未再结晶体积是不断减少的，上式的计算是偏高了的。设在单位体积中再结晶体积所占的分数为 X ，余

下未再结晶体积则为 $(1-X)$, 真实的再结晶增量 dX 和上面讨论的假想情况下再结晶增量 dX_{ex} 应有如下关系:

$$dX = (1-X)dX_{ex} \quad (9-14)$$

上式积分得

$$X_{ex} = -\ln(1-X) \quad (9-15)$$

把式(9-15)代回式(9-13), 得

$$-\ln(1-X) = \int_0^t fG^3(t-\tau)^4 N d\tau$$

或

$$X = 1 - \exp\left[-\int_0^t V N d\tau\right] \quad (9-16)$$

因设 G 和 N 不随时间而变, 故

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4} fG^3 N t^4\right] \quad (9-17)$$

上式是按三维长大导出的, 如果核心二维(板状)长大或一维(丝状)长大, 把核心的体积代入式(9-16)中, 则可得类似式(9-17)的方程, 这时 G 和 t 的方次有所降低。这几种结果都列于表 9-2 中。

表 9-2 等温再结晶的动力学方程

再结晶 类 型	Johnson 和 Mehl ^① $N = \text{常数}$	JMA 方程 $N = a \exp(-vt)$
三维 (块状)	$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4} fG^3 N t^4\right)$	$X = 1 - \exp(-Bt^n)$ $3 \leq n \leq 4$
二维 (板状)	$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3} f\delta G^2 N t^3\right)$	同上方程 $2 \leq n \leq 3$
一维 (丝状)	$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} f\delta^2 G N t^2\right)$	同上方程 $1 \leq n \leq 2$

①其中 δ 表示板状核心厚度或丝状核心截面半径。

事实上, 形核率和长大速度随时间而变的。若假定形核率 N 随时间增加而下降, 其形式为 $N = a \exp(-vt)$, a 和 v 是常数, 这样得出的动力学方程为

$$X = 1 - \exp(-Bt^n) \quad (9-18)$$

上式称 Avrami, Johnson-Mehl 方程(JMA 方程)。式中 B 和 n 是取决于再结晶类型的参数。为了对比, 把 JMA 方程也列于表 9-2 中。后来梅尔等测量形变量不大的铝的再结晶形核率, 发现形核率确实随时间呈指数形式变化。但是, 近期的研究已经清楚, 随着形变量不同, 形核机制可能显著不同; 而且长大速度和大角度晶界迁移率有关, 受很多因素控制, 并不是所有的核心的长大速度都相同。考虑到再结晶的复杂性, 还不能得到可用来专门描述再结晶动力学的普遍关系式。作为近似, 一般采用 Avrami 方程的形式描述再结晶动力学, 这时式中的 B 和 k 参数视具体情况而定。对式(9-18)两端取双对数, 得

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = \ln B + n \ln t \quad (9-19)$$

由于 B 是常数, 所以没有特别注意它的正负号。将 $\ln[1/(1-X)]$ 及 t 画在对数坐标图上, 可得一条直线。其斜率是 n , 截距是 $\ln B$ 。图 9-18 是这种图的一个例子。它是 $x(\text{Cu}) = 0.0068\%$ 的铝在 0°C 经形变量为 40% 轧制, 然后在不同温度下退火所得的动力学曲线。根据绘制的

图,测得 $k=2$ 。

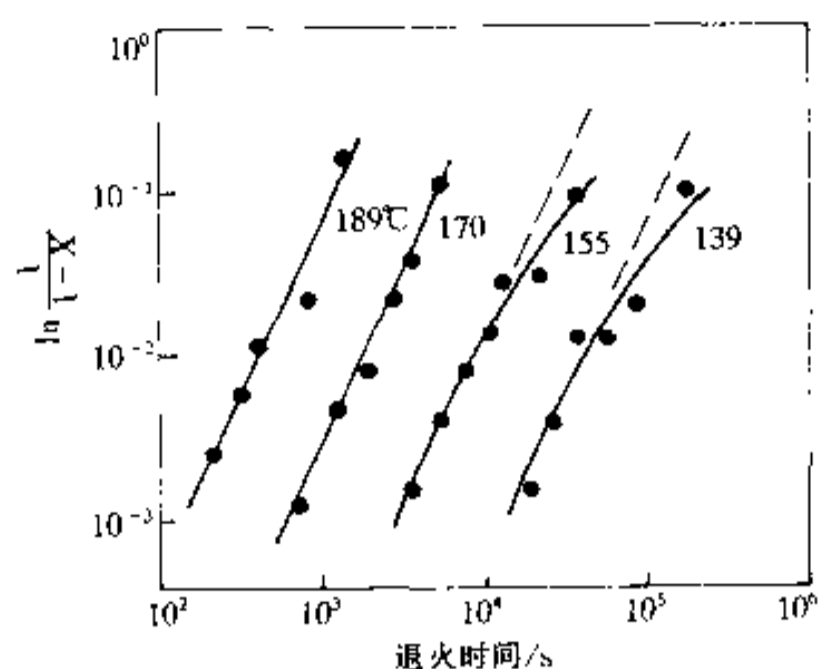


图 9-18 $w(\text{Cu})=0.0068\%$ 的区域精炼铝在 0°C 经 40% 形变量轧制后,在不同温度退火的动力学曲线,图中数字是退火温度

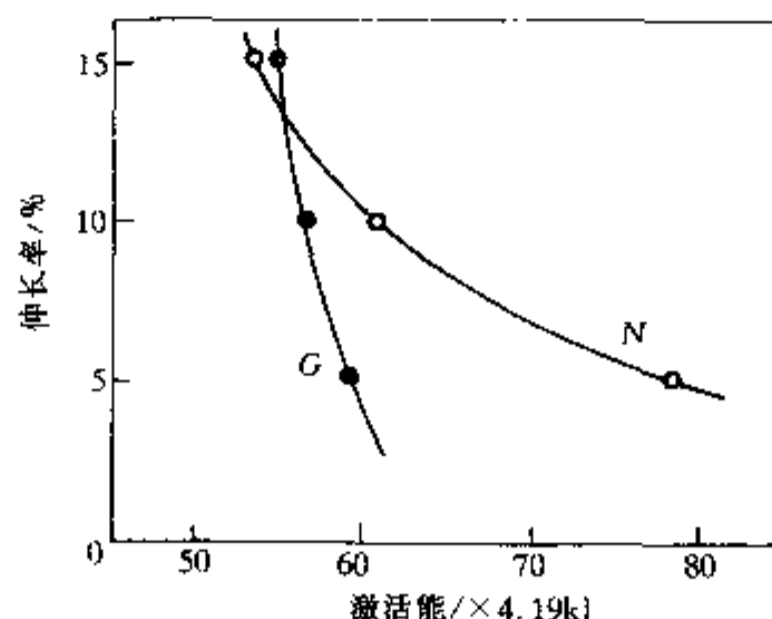


图 9-19 铝的再结晶形核和长大激活能与形变量的关系(N 为形核率, G 为长大速度)

Anderson 和 Mehl 根据形核和长大速度与温度之间的关系估算了铝经不同程度拉伸形变后的再结晶形核激活能和核心长大激活能,如图 9-19 所示。两种激活能均随形变量增加而降低,但二者的变化率有很大差异。当形变量小于 5% 时,形核激活能比长大激活能高得多;在形变量均为 12% 时,二者近似相等;形变量继续加大,则长大激活能比形核激活能高,但二者差别不很大。从这些数据可以解释为什么存在“临界形变量”以及刚完成再结晶时的晶粒尺寸随形变量加大而减小等现象(图 9-15)。

再结晶动力学受一系列因素影响,有一些已经在讨论再结晶基本规律时说过。概括来说,影响再结晶动力学的因素有:(1)形变量。需要一个最低的形变量(1%~5%)才有足够的储存能作为驱动力和提供可形核的位置,低于这个变形量不会发生再结晶。在这个变形量之上,变形量增大,使储存能以及形核的位置增加,加速再结晶(图 9-17)。(2)变形方式。单晶体的易滑移阶段变形,不会产生再结晶形核所需要的“位向梯度”(见 9.2.4 节),进而只产生回复而不发生再结晶。压缩变形的影响不如拉伸变形的影响大,在同样的变形量下,拉伸变形比压缩变形材料的再结晶温度低。图 9-20 是说明这一现象的例子。(3)晶粒取向。变形晶粒的结构及储存能大小取决于开动的滑移系,即取决于晶粒的

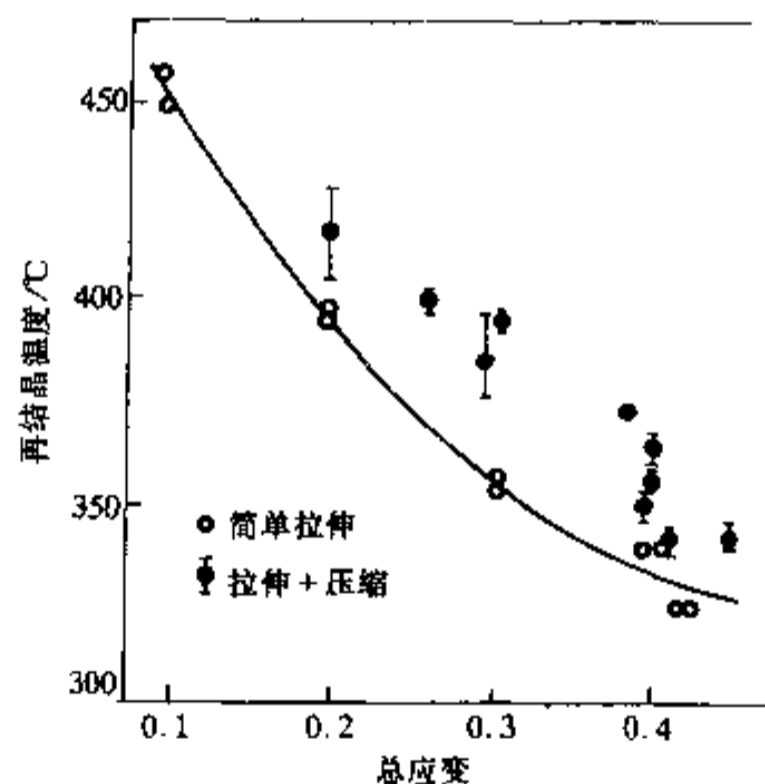


图 9-20 经拉伸和压缩的铜的再结晶温度随变形量的变化

原始取向,所以,晶粒的原始取向影响再结晶的形核位置和形核驱动力。对于多晶体材料,再结晶速度取决于变形前的织构及变形织构。对形变铁的储存能测量指出,不同轧制织构的储存能不同。例如对于 $\{hkl\}\langle 110 \rangle$ 轧制织构,储存能 E 的大小的顺序是: $E_{\{110\}} > E_{\{112\}} > E_{\{100\}}$ 。

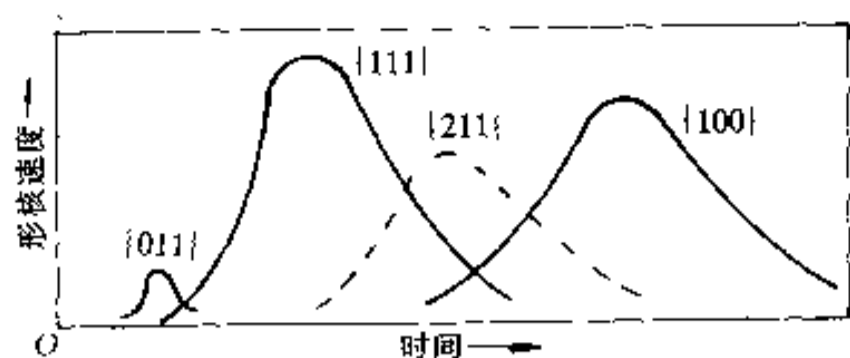


图 9-21 形变铁的再结晶形核速率与晶粒取向间关系的示意图

可以预测这几种织构组分的再结晶形核先后顺序和形核速度如图 9-21 所示。这一预测还没有为实验所证实,但不同织构材料的再结晶速度确实不同。含不同组分变形织构的材料在再结晶时由于各织构组分再结晶先后不同而使再结晶不均匀。另外,即使是同一种变形织构,如果原始织构不同,因为形变时形成相同的变形织构所经历的变形途径不同,使得他们的变形结构不同,从而再结晶速度亦不同。(4)原始晶粒

尺寸。在低形变应变量($\epsilon < 0.5$)下,储存能随原始晶粒尺寸减小而增加,有利于再结晶。但从再结晶形核看,原始晶粒尺寸对再结晶动力学有相反的两方面影响:一方面,由于晶界是有利的再结晶形核位置,原始晶粒尺寸小,以后再结晶的形核位置多,有利于再结晶;另一方面,原始晶粒小,变形比较均匀,减少形核位置,不利于再结晶。原始晶粒尺寸不同还可能影响变形织构,这也会影响再结晶动力学。总的看来原始晶粒小会加速形变后的再结晶。图 9-22 是不同原始晶粒尺寸的铜经 93% 变形量冷轧再在 225℃ 再结晶退火的动力学曲线。细晶粒($15\mu\text{m}$)的再结晶速度是粗晶粒($50\mu\text{m}$)的 20 倍,这种影响是由于产生织构造成的。(5)溶质原子的影响。溶质原子通常是延缓再结晶的,因它对再结晶的形核和长大都有影响,但主

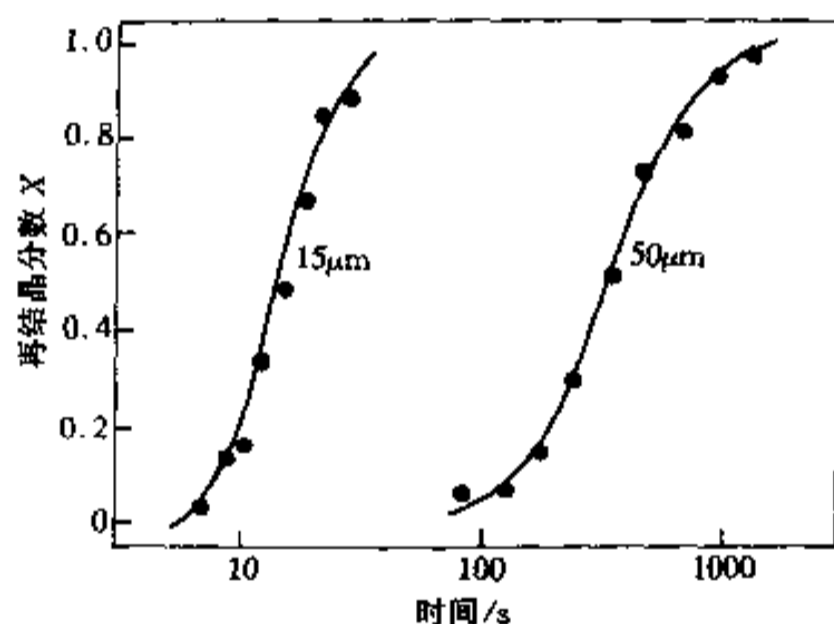


图 9-22 不同原始晶粒尺寸的铜经 93% 变形量冷轧后在 225℃ 退火的动力学曲线

要是通过对晶界迁移率的影响而提高再结晶温度。对比几种大轧制量区域提纯和工业纯材料的再结晶温度就可以说明。区域提纯的铝、铜、铁、镍和锆的再结晶温度分别为 50°、80°、300°、300°和 170℃,而工业纯的铝、铜、铁、镍和锆的再结晶温度则分别为 200°、180°、480°、600°和 450℃。溶质原子对再结晶动力学的影响取决于溶质和溶剂的性质,有时很微量的溶质原子就有很大的作用。例如在高纯度铝中加入极少量的铁($w(\text{Fe}) \approx 0.004\%$)就使再结晶温度提高 $\sim 100^\circ\text{C}$ 。(6)形变温度和形变速度。如果在能发生位错攀移等热激活过程的温度下变形,在变形过程中会发生动态回复。变形温度越高,变形速度越慢,这些热激活过程进行得越完全,使得变形后的储存能减少,从而延缓了再结晶。(7)退火条件的影响。退火温度对再结晶有很大的影响。若以再结晶 50% 的时间 $t_{0.5}$ 来描述退火温度,有如下关系:

$$\frac{1}{t_{0.5}} = C \exp \left[-\frac{Q}{kT} \right] \quad (9-20)$$

式中 C 为常数。上式表明 $\ln(t_{0.5})$ 与 $1/T$ 有线性关系, 直线斜率就是再结晶激活能 Q 。图 9-23 是经 60% 变形量的 $w(\text{Si}) = 3.5\%$ 的 Fe-Si 合金的 $t_{0.5}$ 与 $1/T$ 间的关系, 从图测得的激活能为 290 kJ/mol。一般来说, 这样得出的激活能不易和再结晶机制联系起来, 它是整体转变的表观激活能, 并且往往不是常数。例如, 它可以因材料的纯度和变形量而变化。此外, 退火时的加热速度对再结晶速度也有很大的影响: 加热速度越慢, 使得经历退火前各温度的时间越长, 能发生更多的回复, 从而降低再结晶的驱动力, 延缓再结晶。

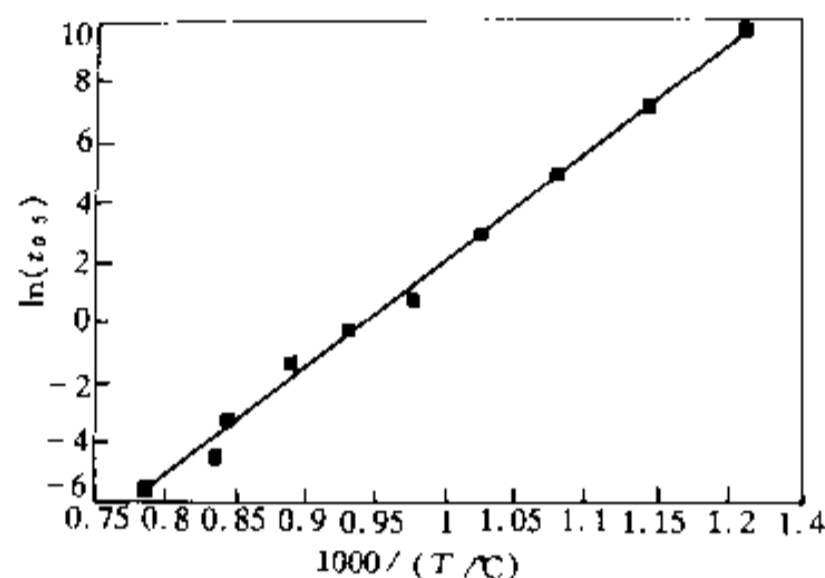


图 9-23 经 60% 变形量的 Fe-Si 合金的 $t_{0.5}$ 与 $1/T$ 的关系

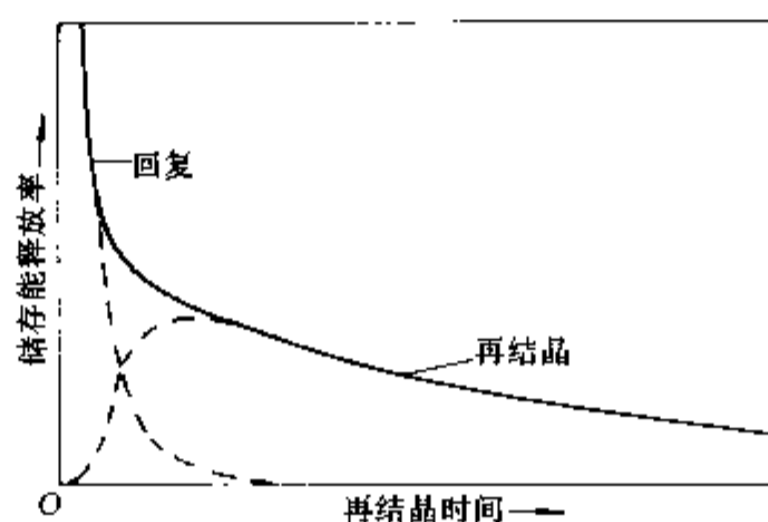


图 9-24 在等温退火时回复和再结晶的储存能释放率

9.2.3 再结晶和回复的关系

在本章开始时已经介绍了回复和再结晶是 2 个互相竞争的过程, 回复阶段释放的储存能越多, 再结晶驱动力越低, 越延缓再结晶的进行。一般情况下, 回复和再结晶会有重叠。图 9-24 是等温退火时储存能随时间释放的示意图, 它表明了回复和变形再结晶阶段的重叠。在再结晶的同时, 在尚未再结晶的基体上继续进行回复, 这就会不断减少供给再结晶的驱动力, 结果减慢了新晶粒的长大速度, 再结晶延缓, 使其动力学关系偏离 Avrami 方程。这种现象越是低温越显著。图 9-18 中低温的那 2 条线在退火后期偏离直线就是这种原因引起的。

加入杂质, 对回复及再结晶的激活能有不同的影响, 由于杂质显著延缓再结晶晶粒的长大, 它往往使再结晶激活能的增加比回复激活能的增加更多, 因而使再结晶减慢更甚, 由此也会使再结晶动力学关系偏离 Avrami 方程。这种影响在温度低时更显著。

回复和再结晶这 2 个互相竞争的过程在退火过程中起作用的相对大小则取决于材料本身、材料的纯度、工艺条件以及其它因素。

9.2.4 再结晶的形核

通过大量的实验观察知道, 再结晶核心优先在原来晶界以及在局部变形不均匀的区域 (有位向梯度的区域) 形成, 任何成功的形核理论都必须能说明如下的实验事实:

(1) 核心优先地在局部形变度高的区域形成, 这些区域是形变带、晶界、夹杂附近、孪晶交界处以及自由表面附近等。

(2) 当形变量高于某一临界值后, 形核率随形变量增加而急剧增加。

(3) 一般情况下 (至少是在中等形变量情况下是如此), 核心的晶体学位向与它形成所在

的形变区域的晶体学位向有统计关系。

(4)核心不能长入和它的位向差别不大的区域中。一个有效核心的晶体学位向必须与它要长入的应变基体的晶体学位向有显著差异,它们的取向差应有 12° 或更大些,视不同的金属和形变程度大小而异。

按照经典形核理论(参看 5.2 节),因为再结晶的驱动力(储存能)远比一般相变的驱动力小,而晶界能却和相变的相界能差不多,所以,相对于驱动力来说,形成核心所支付的大角度界面的总界面能非常高,因而形核的临界核心尺寸非常大($>0.1\mu\text{m}$),以至实际上不能实现。或者,从另一个角度看,当形成一个合理尺寸的核心时,必须在几个 nm 范围内有 20%数量级的局部弹性应变,这也是不可能的。这样,所谓再结晶核心并不是热力学意义的核心,它只是在形变结构中再结晶前预先存在的几乎没有变形的小体积罢了。下面讨论几种已被人们普遍接受的形核机制。

(1)应变诱发晶界迁动(Strain-Induced Boundary Migration, SIBM)形核。由于形变不均匀,在原来的大角度界面两侧的局部储存能可能不同,即位错密度不同。位错密度低的区域长入相邻位错密度高的晶粒中,形成“舌状物”。凸进高位错密度晶粒的这块“舌状物”是几乎无应变硬化的。这个鼓胀的亚晶就作为再结晶核心。图 9-25 是这种模型的示意图。图 9-26 是经 40%压缩形变的铝在 328 C 退火 1h 后观察到的应变诱发晶界迁动的实际例子。在这个例子中看到晶界一侧有很多凸出的“舌状物”,经证实这些“舌状物”的位向和它借以凸出的形变区域的位向相同。因为“舌状物”凸出的长大方向并不一定平行于所取的截面,它们有一些起源于截面之上(或之下),所以,虽然它们和原来晶界一侧的晶粒相连接,在截面上却看到孤立的小岛。这种机制对于低应变材料特别重要。由于新长成的晶粒和原来的在晶界凸出的晶粒位向相同,所以可以预料,以这种机制形核所获得的织构和原来的形变织构相同。

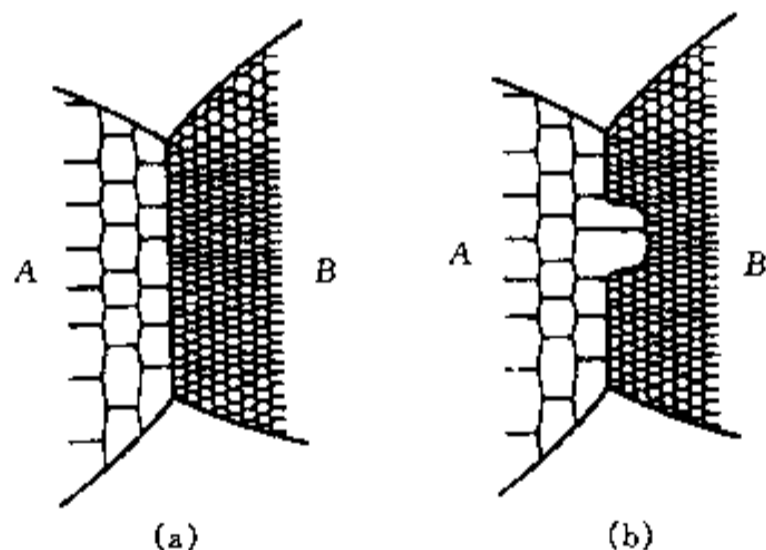


图 9-25 应变诱发晶界迁动的示意图
(a)迁动前的结构;(b)迁动时的结构

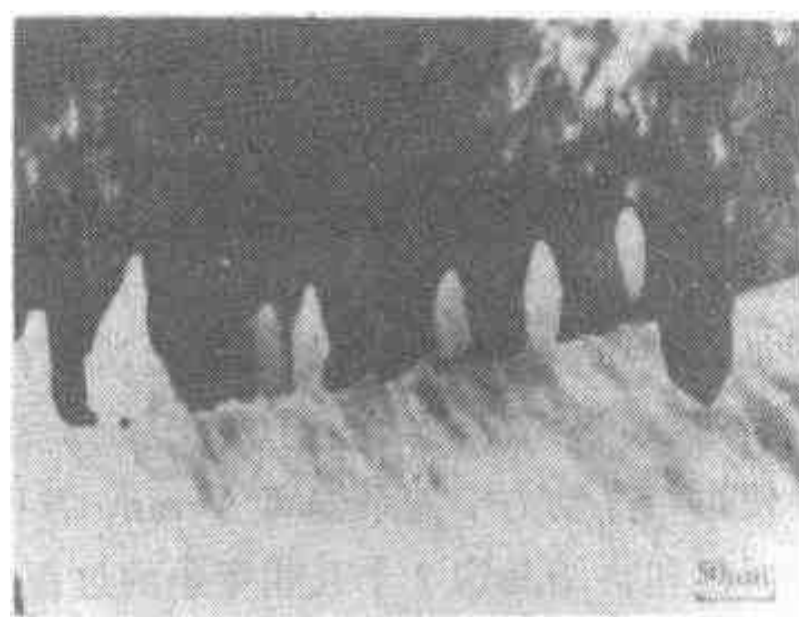


图 9-26 经 40%压缩形变的铝在 328 C 退火 1h 后观察到的应变诱发晶界迁移

Bailey 和 Hirsch 分析了 SIBM 过程的动力学。如图 9-27 中的水平线表示原来一个大角度晶界,上面的晶粒具有更高的位错密度。在热激活作用下,原晶界上直径为 $2L$ 的一部分以曲率半径为 R 的曲度向上拱出。设 E 为拱起部分晶界两侧单位体积的储存能差, γ_b 为晶界能。当拱起部分再向前推进使体积增加 dV , 相应增加界面积 dA 。这个推进过程使吉布斯自由能的变化 ΔG 为

$$\Delta G = (\gamma_b \frac{dA}{dV} - E) dV \quad (9-21)$$

要使推进过程能实现,应该 $\Delta G < 0$ 。故推进条件是

$$\gamma_b \frac{dA}{dV} - E < 0 \quad (9-22)$$

用简单的几何模型可以求出 dA/dV 。若拱起是球面,则

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{R}$$

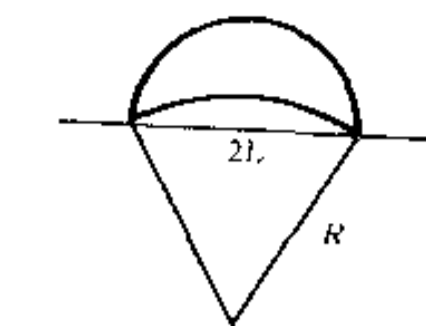


图 9-27 Bailey-Hirsch 的

结晶形核模型的示意图
把上式代入式(9-22),并且考虑拱起部分要经历最小曲率半径 $R_{\min} = L$ 才能自发地不断推进,所以热激活拱起的尺度 L 必须符合如下关系才可能构成实在的核心:

$$L \geq \frac{2\gamma_b}{E} \quad (9-23)$$

以拉伸形变量为 20% 的银为例, $E \approx 1.66 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $\gamma_b = 0.4 \text{ J/m}^2$, 根据式(9-23)计算得 $L > 5 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。Baily 的实验给出 $L \approx 10^{-6} \text{ m}$, 说明这个分析结果还是和实际接近的。

作为拱起的低位错密度区域是怎样得来的仍然不十分清楚,它可能是在形变过程直接留下来的,因为在形变过程中位错积累的速度和晶粒位向有关,而晶界两侧的位向不同,两侧的储存能不同,有可能在某些晶界两侧的储存能相差很大,其中一侧可以作为拱起的再结晶核心。另外,也可能是在晶界一侧邻域优先回复形成低密度亚晶,这些低位错密度亚晶向位错密度高的晶界另一侧拱起而成为再结晶核心。

(2) 亚晶聚合粗化形核。如前面讨论,在回复时亚晶以各种方式长大。当亚晶聚合粗化到一定的尺寸,它和周围环境的位向差达到 12° 或更大一些时,这个亚晶的晶界已基本变成大角度晶界,它以比较大的速度迁动,就成为一个有效的核心。要形成大角度晶界,就必须要有取向梯度存在。图 9-28 示意说明取向梯度对回复后组织的影响。图中每 1 小格表示 1 个亚晶,它们的数字代表相对于左侧亚晶(数字为 1)的取向,数字和 1 相差越大,取向差越大。图 9-28(a)的亚晶在整体上没有取向梯度,回复后虽然亚晶长大了,但并不存在大角度晶界(图 9-28(b))。图 9-28(c)的亚晶在整体上存在取向梯度,回复后长大了的亚晶间的取向差很大,形成了大角度晶界(图 9-28(d))。

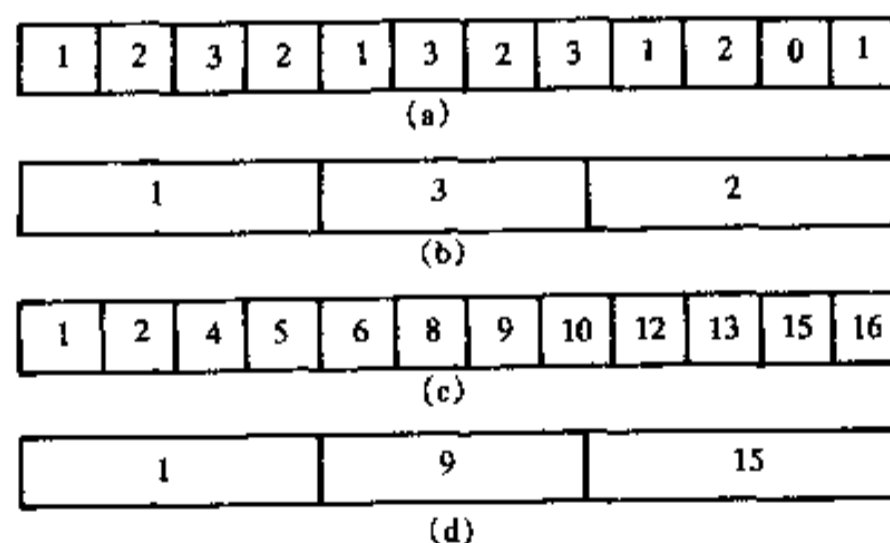


图 9-28 取向梯度对回复后的组织结构的影响

数字代表相对于左侧亚晶(数字为 1)的取向,数字和 1 相差越大,取向差越大;

(a)和(c)是形变后的亚晶结构;(b)和(d)是回复后的组织结构

在大应变变形下,再结晶时经常在原来的晶界邻域形核。因为形变时在晶界附近总是多个滑移系开动使得那里有较大的取向梯度,所以在那里易于形核。还不清楚在界面附近形核和 SIBM 形核是否有区别。

形变过程形成的过渡带(Transition Band)中亦有很大的取向梯度,这些地方也是形核的位置。过渡带中的取向梯度是滑移过程及形变所经过的应变路径的结果。在这些地方形核会导致再结晶晶粒的择优取向。所以,这种形核机制对产生的再结晶组织有很重要的意义。图 9-29(a)是过渡带的示意图。在过渡带中的亚晶是伸长的,在垂直于过渡带方向的位向梯度大,平行于过渡带的方向的位向梯度小,这样,平行于过渡带的亚晶界面能 γ_i 比垂直于形变带的亚晶界的界面能 γ_r 大。在退火时,界面相接的三叉点处(图 9-29(b)中的 b 点)达到平衡应有以下关系

$$\cos\phi = \frac{\gamma_i}{2\gamma_r}$$

如果图 9-29(b)中的 b 点和 c 点能推移并连接在一起,则 $abdfgh$ 亚晶会连续地长大。通过简单的几何运算,满足这个要求的条件是:

$$D_r > \frac{4}{3} \left[(d_r + d_i) \left(\frac{4\gamma_i^2}{\gamma_r^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9-24)$$

式中 D_r 、 d_r 和 d_i 等符号的意义如图 9-29 中所示。

可见,有大的取向梯度(即大的 γ_i/γ_r 值)并且足够长的亚晶会迅速长大形成再结晶核心。

这两种形核机制中,胡郇强调了亚晶聚合机制,他认为应变诱发界面迁动前期也有亚晶的聚合粗化。这些问题仍有争议。通过对铝、铁和铜的研究,可以作如下的概括:在适量形变程度时,亚晶聚合粗化机制是主要的机制,而在高形变程度及低层错能金属中,SIBM 机制是主要的机制。这种差别的原因尚不十分清楚。

不论是亚晶聚合粗化或是应变诱发晶界迁动都需有比较陡的位向梯度存在。位向梯度是形核的关键,如果没有位向梯度,即使有很大的形变量也不会发生再结晶。例如,锌以单滑移获得近 200% 的应变量,由于位向梯度不大,不发生再结晶;又例如爆炸冲击形变金属,虽然加工硬化激烈,但位向梯度并不大,也不易再结晶。形变时,晶体转动形成的形变带之间有很大的位向差异,晶界附近形变复杂也会使这些区域有很大的位向梯度,事实上核心确实是在这些区域形成。这些核心的前身就是这些区域中的某个亚晶,这就说明为什么再结晶后的晶体学位向与借以形成它的区域的位向之间有一定的统计关系。形变方式不同,位向梯度陡的程度不同,它按压缩、轧制、拉拔和锻造、冲击形变的顺序减小,再结晶也按同一顺序减弱。

最近还提出另一种再结晶形核机制:某些低层错能合金中,在回复阶段形成了非常小的

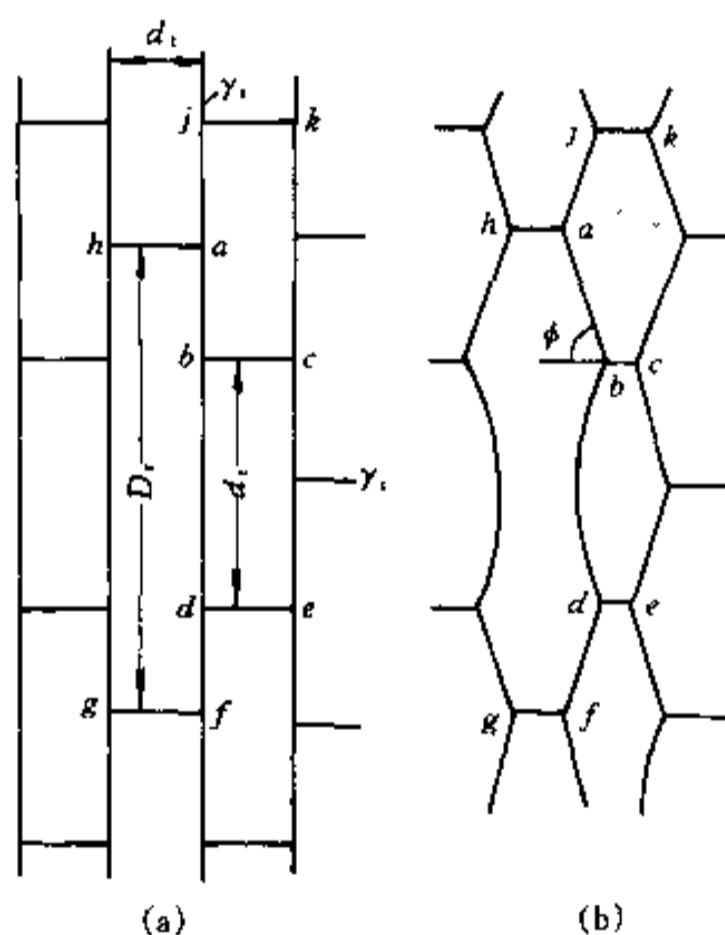


图 9-29 过渡带中亚晶的聚合粗化
(a)形变形成的过渡带结构示意图;(b)退火时在截面上的三叉点松弛达到的平衡态

孪晶,它们作为核心以SIBM机制长大。这类孪晶并不是将在后面讨论的晶粒长大时产生的退火孪晶。这两种孪晶形成的原因,都可以由降低总的界面能来解释(见9.3.2节)。

9.2.5 再结晶核心的长大

再结晶核心长大在本质上是大大角度界面迁移,迁移的驱动力是形变的储存能。在再结晶退火时,由于在再结晶的同时形变不断回复,使长大驱动力不断减小,晶核的长大速度逐渐变慢。

有关大大角度晶界迁动的一般概念已在第7章已讨论过了(见图7-35和式(7-40))。前面已经说过,形变储存能是不大的。对于大形变量金属的储存能以20J/mol估算,则分摊到每个原子的能量约为 3.32×10^{-23} J,即 pb^3 约为 2.07×10^{-4} eV。在500K时, kT 约为0.043eV,即 $pb^3/kT \approx 0.004$ 。所以,再结晶核心长大的界面移动速度可直接用(7-43)式,即

$$v = \frac{b^2 D_b}{kT} p = Mp$$

其中

$$M = \frac{b^2 D_b}{kT}$$

从上式看出,界面迁移速度和界面迁移驱动力成正比,比例系数 M 定义为晶界迁移率,即在单位界面面积上受单位驱动力作用下的迁移速度。晶界迁移激活能和晶界自扩散激活能相当,这对高纯金属是符合事实的。例如高纯铝的晶界迁移激活能约为 1.05×10^{-19} J/原子,晶界的自扩散激活能约为 1.089×10^{-19} J/原子,二者相当。但是,如果金属含有杂质原子,上面的结果是不适用的。关于杂质原子对晶界的拖曳作用可参看7.2.8节。

9.2.6 第二相粒子的作用

大多数工业用合金都含有2个或2个以上的相,因此了解两相材料的再结晶行为有重要意义。第二相可能在形变前已经存在,也可能在随后退火时在过饱和基体中析出。传统的工业合金通常含少于5%体积分数的第二相,所以,我们主要讨论这种情况。

如果第二相粒子在变形前已经存在,第二相粒子对再结晶有3方面的重要影响。

(1)可能增加形变储存能而增加再结晶的驱动力。这是因为它使形变后的结构复杂,使位错密度增加的缘故。有关含第二相粒子材料的形变储存能的测量数据不多。图9-30是含 Al_2O_3 粒子的铜以及纯铜的形变储存能与形变应变量间的关系,这是第二相粒子存在增加形变储存能的例子。

(2)粒子附近可能作为再结晶的形核位置。大而硬且间距宽的第二相粒子,由于形变时粒子附近出现更多的不均匀形变区,特别是这些区域有很大的显微取向差(例如, $2\mu m$ 大小的粒子附近取向差可达 45°),这就可以促发形核(Particle Stimulated Nucleation of Recrystallization, PSN)。如果粒子很小,形变时它使位错分布得均匀和稳定,亚晶间的平均取向差很小,因而不利于形核,甚至可能完全抑制形核。故粒子尺寸要超

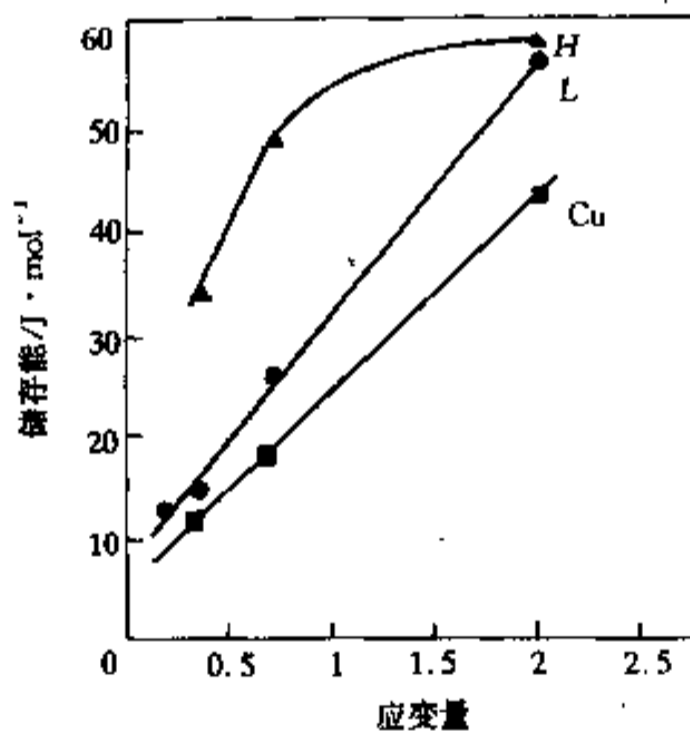


图9-30 含 Al_2O_3 粒子的铜以及纯铜的形变储存能与形变应变量间的关系

H线是粒子直径

$d=46nm$, 体积分数 $f_v=1.5 \times 10^{-2}$, L

线是 $d=38nm$, $f_v=4 \times 10^{-3}$

过某个临界尺寸后才会加速形核,这个临界尺寸因形变量不同而不同。形变量减小,临界尺寸增加。在很多合金体系中,临界尺寸约为 $1\mu\text{m}$ 。粒子间距太小,在每个亚晶能发展成为有效核心之前就和粒子相遇,这使得形核困难;另外,粒子相距太近,也限制了应变诱发晶界迁动形核机制的实现。一般认为,当粒子间距小于形变基体中亚晶平均直径的 2 倍时,形核就困难。

(3)弥散和稠密分布的第二相粒子钉扎晶界,阻碍它的迁动。

上述 3 种影响中前两种是加速再结晶的,后一种是阻碍再结晶的。究竟粒子以哪一种影响起主要作用取决于第二相粒子的本质(是硬的还是可变形的)、第二相粒子尺寸 r 、粒子的间距 λ 和第二相的体积分数 f_v 。 r 、 λ 和 f_v 之间是相关的,如果粒子是球状的,并且均匀分布,则它们间有如下关系:

$$\lambda = r \sqrt{\frac{2\pi}{3f_v}} \quad (9-25)$$

图 9-31 是第二相尺寸以及体积分数(粒子间距)对再结晶动力学综合影响的示意图。图中的斜线(这一斜线大致为 $f_v/r = 0.2\mu\text{m}^{-1}$,并因应变的大小不同而有所不同)是加速再结晶和减慢再结晶的界线,其中实线是低应变量的情况,虚线是高应变量的情况。当 $f_v/r > 0.2$,即斜线的右侧是减慢再结晶的区域;当 $f_v/r < 0.2$,即斜线的左侧是加速再结晶的区域。当粒子尺寸一定时,粒子的体积分数要有一定量(从而使粒子间距小子某一临界值)才会加速再结晶,图中的 AB 线就是表示这一体积分数的界线。 f_v 小于这一临界值,即 AB 线左面的区域,对再结晶速度没有影响; f_v 大于这一临界值,即 AB 线右面的区域,加速再结晶。AB 线的位置取决于形变时动态回复的多少。如果材料易于动态回复(例如 Al),则临界体积分数要大一些,即 AB 线右移;反之则左移。图上侧的水平线是表示粒子能促发再结晶形核的最小粒子尺寸($\sim 1\mu\text{m}$)。

图 9-31 的关于第二相粒子对再结晶动力学影响的示意图是过分简化了的,因为它对其它的影响因素并没有考虑在内。

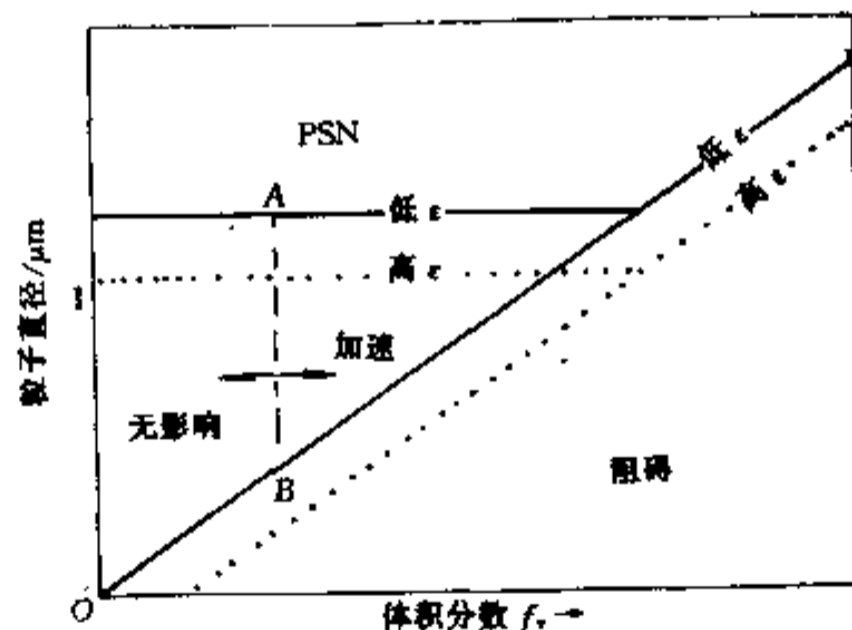


图 9-31 第二相粒子尺寸、体积分数以及形变量对再结晶动力学影响的示意图

如果第二相粒子是共格的,一般来说,这些粒子的尺寸和间距都比非共格第二相粒子小,它们总是钉扎晶界的。由于晶界而共格,在形变时位错可以由基体直接穿过第二相粒子,所以,在第二相粒子附近不会出现很大的位向梯度。另外,这种细小弥散的共格粒子使形变时不易形成明显的位错胞状结构,使多边形化困难。所有这些都使共格粒子不会加速形核。结

果,共格的第二相粒子的存在总是延缓再结晶的。

小气泡或空洞亦有钉扎晶界的作用。例如,掺杂少量的钾、铝和硅等氧化物的钨丝,在烧结过程中氧化物大部分挥发掉而剩余一系列空洞,加工时它们沿加工方向伸长,退火时分裂为成串平行于丝轴的小空洞,阻止晶粒在垂直于轴的方向生长,形成沿轴向伸长的相互闭锁的晶粒。这样的组织会提高钨丝的蠕变强度。

9.2.7 再结晶时的脱溶

过饱和固溶体在形变和退火过程中,脱溶和再结晶两个过程互相竞争和互相影响,再结晶程度取决于二者瞬时的平衡。形变引入的点阵缺陷促进脱溶和再结晶形核,脱溶析出第二相粒子反过来又影响再结晶形核和钉扎晶界从而延缓再结晶。显然,它们之间的交互作用对温度是非常敏感的。

图 9-32 示意地综合了过饱和固溶体形变后再结晶和脱溶之间的关系。其中 T_1 是合金的固溶线温度,在此温度以上不会发生脱溶。 AC 线是没有脱溶时的在各温度下的再结晶开始时间, BD 曲线是发生了脱溶的再结晶开始时间。可以看到因脱溶粒子的存在而延缓了再结晶。两条点线分别表示经形变和没经形变的脱溶恒温动力学曲线,因为形变可以加速脱溶,所以经形变的合金的恒温动力学曲线在时间上比较靠前。真实的再结晶行为按温度可以分为 3 种情况: I. $T > T_1$ 时,这时没有脱溶发生,再结晶行为与固溶体的一样; II. $T_1 > T > T_2$ 时,在脱溶之前已发生再结晶,再结晶行为和 I 情况相同; III. $T < T_2$ 时,在再结晶前已发生脱溶,粒子控制回复速度,最终延缓再结晶。有时会在迁移的大角度晶界上发生不连续脱溶(见 10.6.2 节)。

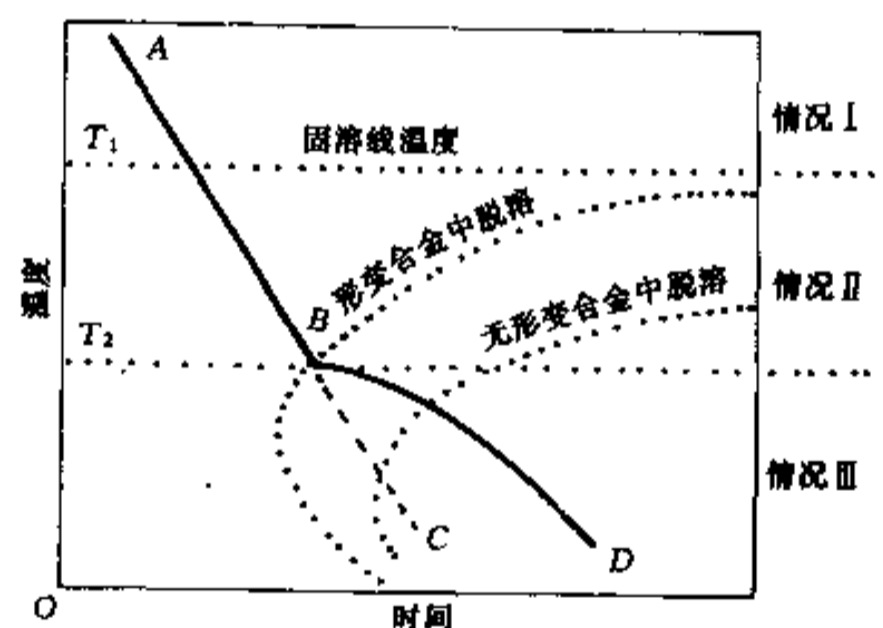


图 9-32 再结晶和脱溶的交互作用

如果在回复时发生脱溶,一般脱溶析出的第二相粒子多,粒子尺寸小且间距小,使再结晶不易形核,并且因为析出的质点对晶界钉扎,结果可以完全抑制再结晶。在这种情况下,随着保温时间延长,脱溶质点聚集长大,形变基体的位错排列发生改变,逐渐减小位错密度和调整亚晶的取向差和尺寸,最后使基体恢复为形变前的结构状态。虽然严格来说这些过程并不是再结晶,但是由于最后使得形变基体恢复为原来的未形变状态,有人称这过程为连续再结晶(Continuous Recrystallization)或原位再结晶(In-situ Recrystallization)。这种现象首先在 Al-Cu 合金中观察到。图 9-33 是连续再结晶过程的示意图。其中图 9-33(a)是描述脱溶质点对位错钉扎,随着质点长大,位错重排和对消,使亚晶的尺寸和取向差增加;图 9-33(b)描述亚晶被脱溶质点钉扎;图 9-33(c)描述脱溶质点进一步聚集长大时,亚晶界通过 γ 结点

的移动或转动聚合而消失。这些过程之所以称为原位再结晶是因为基体的形变结构是在原位逐渐消除的。另外,称之为连续再结晶是相对于正常的再结晶而言的。因为形变基体是在原位逐渐变化恢复为未形变时的状态,这些变化是连续的;而正常再结晶是靠大角度界而扫过使形变基体恢复为未形变状态的,这样,越过界而有从形变状态到未形变状态的不连续变化,为此有人称正常再结晶为不连续再结晶(Discontinuous Recrystallization)。

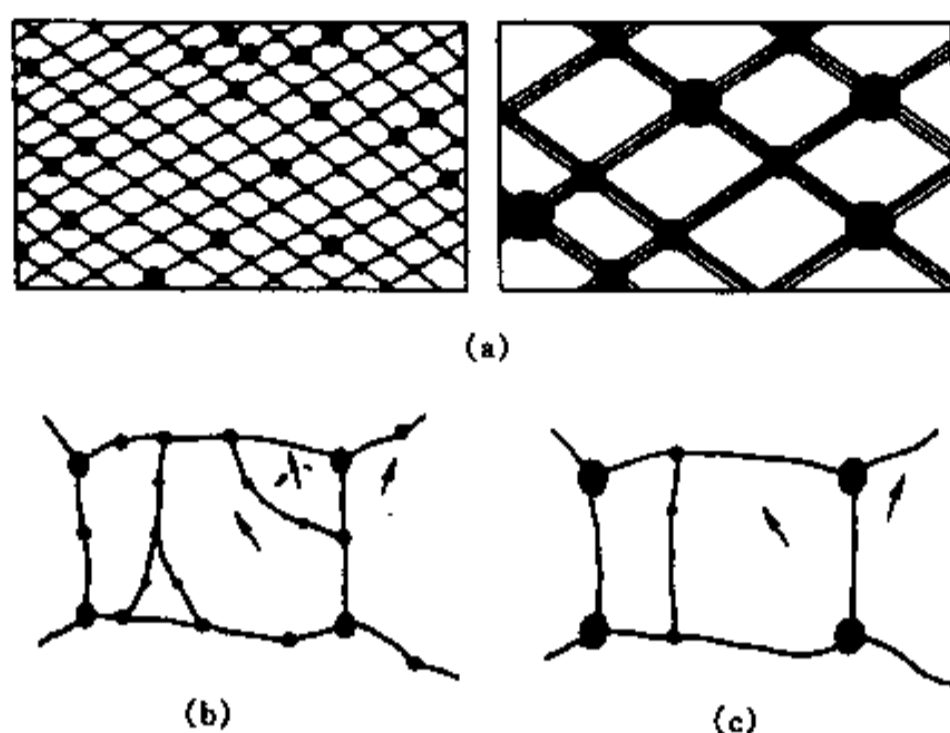


图 9-33 连续再结晶示意图

(a)没有能作为再结晶核心的亚晶,随着质点聚集长大,位错对消和重排列,亚晶形成,亚晶尺寸和取向差增加(由线的宽度表示);(b)亚晶被质点钉扎;(c)在较小的质点溶解后,亚晶通过Y结点移动(左)或通过亚晶转动(右)而长大

9.3 晶粒正常长大及二次再结晶

再结晶完成以后,虽然形变储存能已完全释放,但材料仍未达到最稳定状态。因为组织中含有晶界,为了减少总的界面能,晶粒力求长大。晶粒长大的驱动力是总界面能的减少,这部分能量是不大的,例如晶粒直径由 $10\mu\text{m}$ 增加 10 倍,即增加到约为 $100\mu\text{m}$,释放的能量约为 1J/mol ,大约相当于再结晶时释放能量的 $1/100$ 。晶粒长大可分为两类,即正常晶粒长大(Normal Grain Growth,或称连续的晶粒长大)和异常晶粒长大(Abnormal Grain Growth,或称不连续晶粒长大),后者也称为二次再结晶(Secondary Recrystallization)。通常,相对于二次再结晶这一名词,把前面讨论的再结晶称为一次再结晶。

晶粒正常长大的特点是长大速度比较均匀,在长大过程中,晶粒的尺寸分布和形状分布几乎不变。作为一级近似看,晶粒长大前后的组织就像一张照片未经放大和经放大后的情况一样,如图 9-34(a)所示。晶粒的异常长大是组织中少数晶粒并吞基体中其它较小的晶粒而长大,这时晶粒的尺寸分布出现 2 个峰,少数大晶粒最终把较小的晶粒全部吞没,然后在这个基础上重新开始正常晶粒长大,如图 9-34(b)所示。

9.3.1 晶粒正常长大

在 7.4 节讨论过单相多晶体平衡形貌的拓扑关系,并且知道,对于二维晶粒结构,只有正六面体排列才能填满空间和满足界面张力平衡条件。如果是其它形式的排列,必导致晶粒长大。现再用一个例子来说明。如图 9-35(a)所示的二维多晶体中有 1 个五边形晶粒,为了

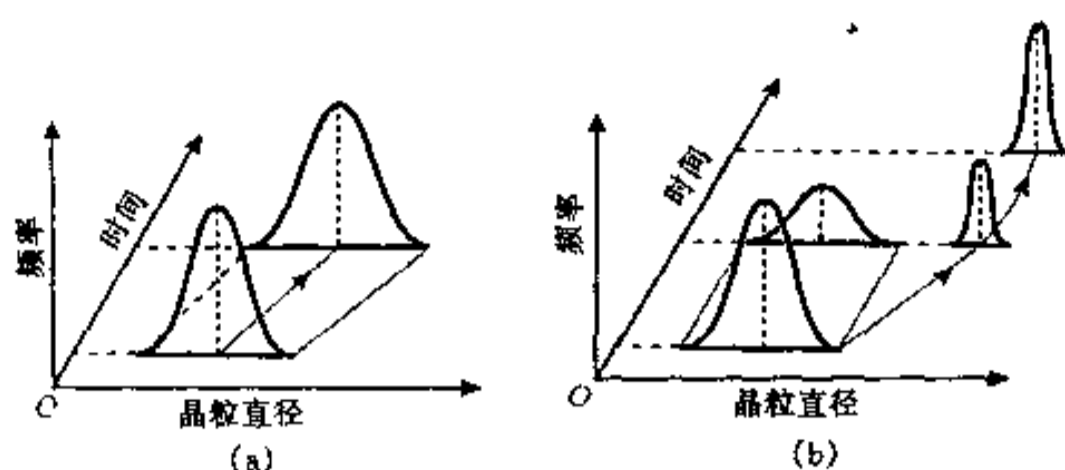


图 9-34 正常晶粒长大(a)及异常晶粒长大(b)的晶粒尺寸分布变化示意图

保持每个晶粒平均有 6 个边,会出现 1 个七边形晶粒(图 9-35(a)中带十号的晶粒)。平衡时,在三棱结点上各边之间应维持 120° 。这样,五边形和七边形接触的边必须弯曲。在 7.4 节讨论知道,凡是少于 6 个边的多边形晶粒与正常晶粒接触的边其曲率中心在自身晶粒的一侧。由于弯曲晶界两侧的压力差,使晶界向曲率中心方向移动。在上述二维多晶体的情况中,五边形晶粒收缩,最终收缩形成四棱结点(图 9-35(b))。四棱结点是不稳定的,它分解成 2 个三棱结点,形成了四边形晶粒(图 9-35(c))。这个四边形晶粒有 2 个边和七边形晶粒接触,按上述的方式,四边形晶粒亦会收缩,变成三边形晶粒(图 9-35(d))。最后三边形晶粒完全消失,留下 1 个新的五边形晶粒以及和它相邻的七边形晶粒(图 9-35(f))。这些过程不断重复,晶粒数目不断减少,即晶粒长大了。由此可见,正常晶粒长大是局部表面张力平衡的拓扑学和几何学所要求的互相作用的结果。对于三维空间的多晶体,晶粒既要填满空间又要在晶粒角隅上使晶界张力保持平衡,晶界面和晶棱都需要适当弯曲(见 7.4 节),弯曲的界面一定会移动。所以,三维晶粒结构的晶粒长大是不可避免的。

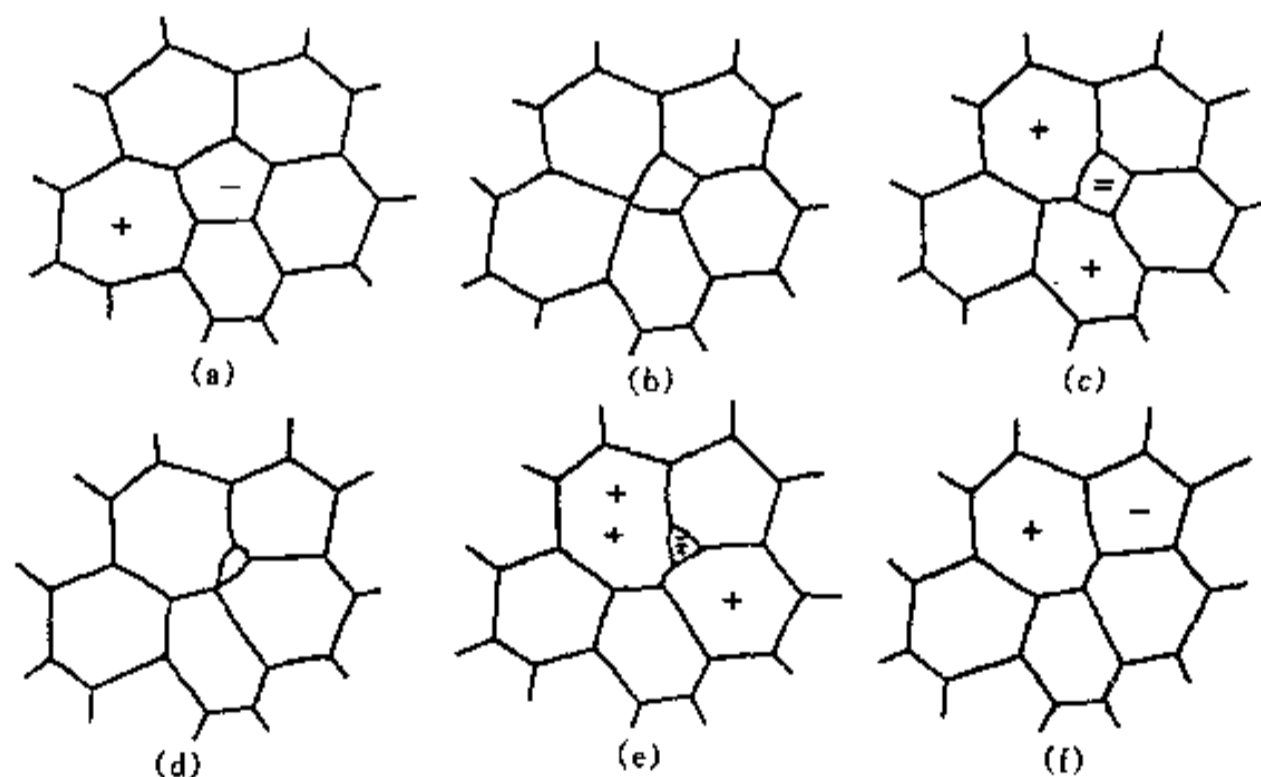


图 9-35 二维晶粒长大示意图

(a)具有少于和大于六边形晶粒导致不稳定;(b)~(f)五边形晶粒收缩和消失

9.3.1.1 正常晶粒长大动力学

晶界移动速度 v 和晶界移动驱动压力 p 有如下关系(见式(7-32)):

$$v = Mp$$

式中 M 是晶界迁移率。因为正常晶粒长大的驱动压力 p 是由界面曲率引起的,如果假设晶

粒是球状, $p = \gamma_b/D$, 其中 γ_b 是界面能, D 是晶粒直径(见式(7-30))。 p 是很小的, 所以, 可以直接用式(7-43), 并把驱动压力带入, 得

$$v = \frac{b^2 D_b}{kT} p = \frac{b^2 D_b \gamma_b}{kTD} \quad (9-26)$$

式中 b 是原子间距, D_b 是晶界扩散系数。在恒温下, 上式可以简化写为

$$\frac{dD}{dt} = \frac{c_1}{D} \quad (9-27)$$

$$c_1 = \frac{2b^2 D_b \gamma_b}{kT}$$

上式积分得

$$\bar{D}^2 - \bar{D}_0^2 = 2c_1 t = c_2 t \quad (9-28)$$

在极端情况, 即 $\bar{D}^2 \gg \bar{D}_0^2$ 时, 上式可写成

$$\bar{D}^2 = c_2 t \quad (9-29)$$

式(9-28)和式(9-29)可写成更一般的形式

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = c_2 t \quad (9-30)$$

$$\bar{D} = c_2 t^{1/n} \quad (9-31)$$

常数 n 称为晶粒长大常数, 在上面的理论分析, $n=2$ 。

大多数材料晶粒长大测量的 n 值都不精确地等于 2。例如, 一些如 Al、Fe、Pb 和 Sn 等的区域提纯金属(杂质仅百万分之几), n 值在 2~4 范围, 平均为 2.4 ± 0.4 ; 对大多数陶瓷材料, n 值在 1~4 之间, 例如 ZnO、MgO、CdO 和 UO_2 等陶瓷材料, n 值约为 3。实测的 n 值与理论 n 值($=2$)的偏离可能有如下两方面原因引起的: (1) 导出晶粒长大的理论式子是假设晶界迁移率是常数, 即晶界移动速度与驱动压力成正比。但极微小的杂质原子对晶界就有很大的拖曳作用, 除非在非常低或非常高的晶界移动速度下, 否则晶界迁移率是随晶界移动速度变化的(见图 7-38)。即使是非常纯的金属, 在高温时晶界的结构和晶界的迁移率也会改变的。(2) 有些经验分析表明, 晶粒长大驱动力随晶粒长大而减小, 这可能是因为固溶体中存在不易扩散的溶质原子的丛集(Cluster), 它像存在的第二相粒子一样对晶界起钉扎作用(见下节)。

在刚完成一次再结晶的晶粒尺寸分布的宽度(即晶粒尺寸的漫散程度)由原来的形变量决定, 这种分布特征在以后晶粒正常长大时保持下去。原来的形变量越大, 再结晶晶粒尺寸均匀度越高, 即尺寸分布的宽度越窄。晶粒尺寸分布越不均匀, 必然有比较多的晶面面积小的晶粒, 这类晶粒更易于收缩, 因而加速晶粒长大。这样, 晶粒长大动力学直接和一次再结晶晶粒尺寸均匀度也和原来形变程度有关。

9.3.1.2 第二相粒子对晶粒长大的影响

弥散第二相粒子对晶界移动有钉扎作用, 它对控制材料中晶粒尺寸有很重要作用。下面看晶界穿过 1 个第二相粒子发生的情况。晶界开始穿过粒子时, 晶界面积减小, 即减少了总的界面能量, 这时粒子是帮助晶界前进的。但当晶界到达粒子的最大截面处后, 晶界继续移动又会重新增加晶界面积, 即增加了总的界面能量, 这时粒子对晶界移动产生拖曳力, 即起钉扎作用。Zener 最早讨论第二相粒子对晶界移动阻碍作用的机制, 故把这种钉扎作用称之为 Zener 钉扎(Zener Pinning)。

Zener 假设: (1) 第二相颗粒的是尺寸相同的球, (2) 颗粒是随机地均匀分布的, (3) 以晶粒的半径来表达晶界的曲率半径 r 。晶界从粒子中心位置继续移动时, 晶界的面积随晶界距颗粒中心距离 x 而改变, 晶界面积增加相当与界面截过的粒子面积减小。截过粒子的面积为 $\pi(r^2 - x^2)$, 如图 9-36 所示。所以, 晶界面积随 x 的增加率为

$$-\frac{d\pi(r^2 - x^2)}{dx} = 2\pi x \quad (9-32)$$

显然, 在 $x=r$ 处增加率最大, 等于 $2\pi r$ 。所以, 晶界移动时单个第二相颗粒使晶界能的最大增加率为 $P_r = 2\pi r\gamma_b$ (γ_b 为界面能), 它就是粒子对界面移动的钉扎力。还可以有多种不同的方法导出这个钉扎力, 但它们所得的结果都是相同的。若单位面积晶界上有 N_s 个第二相粒子, 则第二相粒子对单位面积晶界移动的拖曳力 P_z 为

$$P_z = 2\pi r\gamma_b N_s \quad (9-33)$$

这样的计算并不是严格的, 因为如果假设晶界是刚性平面时, 那么, 统计来看, 促使晶界前进和拖曳晶界的粒子的作用相当 (图 9-37(a)), 晶界所受的总力为零。如果有钉扎力发生, 晶界必须局部松弛改变它的平面状态 (图 9-37(b))。

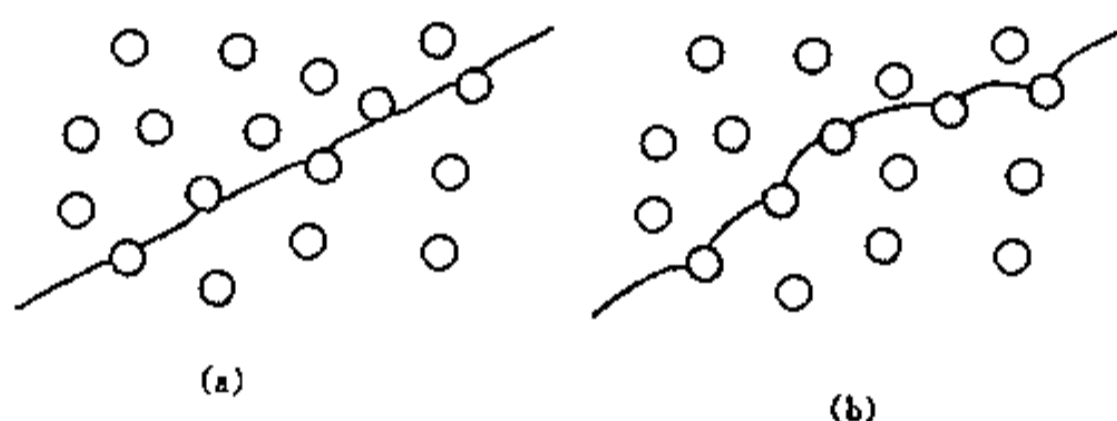


图 9-37 颗粒与刚性平面晶界(a)和柔性晶界(b)的交互作用

晶粒长大时, 因晶界曲率而在晶界两侧产生的压力差等于 $2\gamma_b/R$ (见式(7-30)), 其中 R 是晶粒曲率半径。这样, 存在第二相粒子时, 当晶粒两侧的压力差与单位面积晶界移动阻力相等时, 即

$$\frac{2\gamma_b}{R} = 2\pi r\gamma_b N_s$$

时停止长大。所以最终晶粒平均半径 R^* 为

$$R^* = \frac{1}{\pi r N_s} \quad (9-34)$$

根据体视学原理可知, 如果粒子均匀随机分布, 则单位体积中粒子的数目 N_v 与单位面积随机截面截过粒子数目 N_s 有如下关系:

$$N_s = N_v r \quad (9-35)$$

设 f 为第二相的体积分数, 因每一个颗粒体积为 $(4\pi r^3)/3$, 那么 N_v 为

$$N_v = \frac{3f}{4\pi r^3} \quad (9-36)$$

把式(9-35)和式(9-36)代回式(9-34),得到晶粒停止长大时最终晶粒半径 R^* 为

$$R^* = \frac{4r}{3f} \quad (9-37)$$

这种讨论是非常粗糙的,因为:(1)考虑颗粒在整个体积(包括晶界上)均匀分布,而实际上颗粒往往择优地分布于晶界上;(2)认为颗粒的形状及尺寸是相同的,而实际颗粒形状和尺寸不会是均匀的;(3)用品粒尺寸(半径)来表达晶界曲率半径,而实验测量的晶粒尺寸往往不是晶粒半径,这混淆了测量的晶粒尺寸与真实的晶界曲率半径的差别。

为了克服这些局限性,有人对这一模型提出改进。因为晶粒尺寸通常用测量晶粒的截线长度(λ_g)来表示,(截线长度是任意一根测量线穿过晶粒所截过晶粒的长度,这一长度并不等于晶粒的直径),因而晶界的曲率并不简单是这种晶粒尺寸的倒数,而需要有一校正系数,即晶粒平均曲率 $\bar{R} = \zeta/\lambda_g$,其中 ζ 是校正系数。对于不同系统 ζ 不相同,它可以由实验测出。例如对于精炼铝, $\zeta = 0.31$; 对于烧结 Al_2O_3 , $\zeta = 0.28$ 。这样,晶界移动的力变成

$$P_d = 2(\zeta\gamma_b/\lambda_g) \quad (9-38)$$

颗粒对晶界的阻力 P_r 作如下修正:首先,颗粒尺寸也用颗粒的平均截线长度 λ_p 表示。设 A_s^π 为单位面积晶界被颗粒占去的面积,相应单位面积晶界减少晶界能 $(E_s)_i = \gamma_b A_s^\pi$, $(E_s)_i$ 的梯度就是对晶界的钉扎力,以 $(E_s)_i$ 除以颗粒的平均截线长度的一半 $\bar{\lambda}_p/2$ 表示其平均梯度,这样,单位面积受到颗粒的拖曳力 $P_r = \gamma_b A_s^\pi / (\bar{\lambda}_p/2)$ 。考虑第二相颗粒并不是均匀分布的,所以引入一个空间分布因子 η , 定义为 $\eta = f_m/f$, 其中 f_m 是在晶界的颗粒体积分数。 η 也是可以实验测量得或按一定模型求出。根据体视学原理

$$\eta = \frac{f_m}{f} = \frac{A_s^\pi}{A_s^\xi},$$

式中 A_s^ξ 是指在随机截面上截得颗粒的面积分数,同时 $A_s^\xi = f$, 所以 P_r 为

$$P_r = \frac{2A_s^\pi\gamma_b}{\lambda_p} = \frac{2\gamma_b\eta f}{\bar{\lambda}_p} \quad (9-39)$$

当 $P_r = P_d$ 时,求得最终晶粒尺寸 $\bar{\lambda}_p$

$$\frac{2\zeta\gamma_b}{\lambda_g} = \frac{2\gamma_b\eta f}{\bar{\lambda}_p} \quad (9-40)$$

即

$$\bar{\lambda}_p = \frac{\zeta\lambda_g}{\eta f} \quad (9-41)$$

这是一个比较普遍和实用的式子,因为它不需要假设颗粒形状,也考虑了颗粒的不均匀分布,并且可用通常惯用的截线长度来描述晶粒和颗粒的尺寸。当假设颗粒是均匀分布时,则 $\eta = 1$, 又若假设晶粒和颗粒都是球状,则截线长度和球的半径成正比,式(9-40)中 λ_g 和 $\bar{\lambda}_p$ 都可换回 R 和 r , ζ 因子就等于 $4/3$, 这样就回到 Zener 式子(9-37)的形式。

事实上,晶粒长大一般在高温时比较重要。在高温时,还应当考虑第二相颗粒的稳定性。因为第二相颗粒在晶粒长大过程中可能粗化或溶解,使得粒子和晶粒长大的交互作用变得复杂。随退火温度上升和(或)弥散颗粒量减少而增加。在这种情况下,晶粒长大规律并不是由瞬时晶粒尺寸所控制,而是由瞬时晶粒尺寸和最终的极限尺寸之差的大小所控制。从降低晶界的总能量的观点来看,一个晶粒的尺寸最低限度要比其邻近的晶粒大 30% 才有可能吞并邻近晶粒而粗化。因而,使晶粒停止长大的第二相颗粒尺寸不仅和晶粒平均尺寸正比,同时也和瞬时晶粒的不均匀度有关。在退火过程中只要第二相颗粒不随晶粒同时粗化,晶粒长

大到一定程度就会停止,这种影响称为弥散相抑制。

9.3.1.3 织构和表面对晶粒长大的影响

如果一次再结晶后形成很锋锐的织构,由于晶粒之间取向差不大(少于 10°),这样的晶界的晶界能比较低。由于晶粒长大的驱动力是界面能,所以存在锋锐的织构时,阻碍晶粒的长大,这种影响称为织构抑制。

对于薄板材,当很多晶粒长大到其尺寸横跨板材厚度时,长大的晶粒两面都暴露于表面,这些晶粒的长大变成了二维长大。二维长大时,一方面晶界是圆柱弯曲而不是三维长大时的球状弯曲,降低了长大驱动力;另一方面露在自由表面上的晶界由于晶界张力与表面张力平衡而形成表面蚀沟,这些蚀沟总是与晶界的瞬间位置相连,它随晶界移动而移动,结果对晶界产生钉扎作用。当在板面上测量的平均晶粒直径达到 2~3 倍板厚时,晶粒长大会完全停止,这种影响称为厚度抑制。

9.3.2 退火孪晶

在一些中等和低层错能的面心立方金属(例如铜族金属及其固溶体、铅以及奥氏体不锈钢等)的退火组织中经常看到一些两边界面平直的孪晶片。平直的界面是共格的孪晶界面,平行于 $\{111\}$ 面,孪晶的台阶以及孪晶终端是非共格的。除了上述情况外,在很多金属间化合物和陶瓷材料中也发现退火孪晶。图 9-38(a)是晶粒中的退火孪晶的示意图。虽然在回复过程也会产生孪晶,但是大部分退火孪晶是在一次再结晶过程中形成,它们随着晶粒长大而长大。在晶粒长大过程中亦有为数不多的孪晶形成。

图 9-38(b)是描述再结晶退火时孪晶产生的示意图。图中 A、B、C 三个晶粒交汇于 1 点, A 和 C 为再结晶晶粒, B 为形变晶粒, C/A、C/B 和 B/A 界面都是大角度界面,它们都向 B 晶粒推移。由于特定位向的偶然性,设 A 晶粒的某一种孪晶 T 的位向接近 C 晶粒的位向,那么 T/C 界面的界面能比 A/C 的界面能低很多。这样,在三叉点推移过程中由于偶然错排使三叉点处的 A 晶粒出现孪晶 T 时,总的界面能仍有可能降低,即 $\gamma_{A/T}L_{13} + \gamma_{T/C}L_{23} + \gamma_{B/T}L_{12} < \gamma_{A/C}L_{23} + \gamma_{A/B}L_{12}$, 那么这个孪晶就是稳定的。孪晶随着晶粒长大而长大,当原来结点推移遇到另一个结点时,孪晶长大就终止。这样的模型,说明了退火孪晶片数和三晶粒相交结点数成正比。另外,还发现退火孪晶密度随形变的位错密度增加而增加。

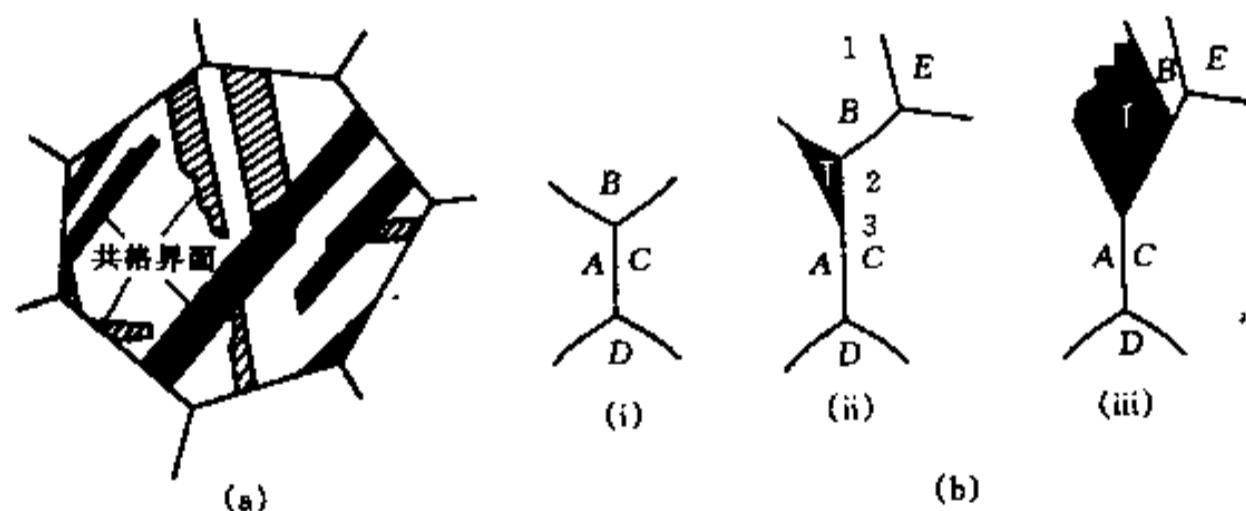


图 9-38 退火孪晶

(a)晶粒中的退火孪晶;(b)退火孪晶生成的示意图

根据上面的讨论可知,孪晶界界面能 γ_T 和界面能 γ_b 的比值 γ_T/γ_b 很小时易于产生退火孪晶,小角度界面的界面能 γ_b 比较低,所以小角度界面的迁动不会产生孪晶。对于一些 γ_T

较高的金属,例如铝,一般 $\gamma_T/\gamma_b \approx 0.2$,这个比值较高,所以在铝中看不到退火孪晶。体心立方金属和合金的孪晶界面能较高,一般不易产生退火孪晶。但是,在一些体心立方合金中例如铁-铝合金也看到退火孪晶。

9.3.3 晶粒的非正常长大

有些材料在一次再结晶后,继续延长退火时间,在一定条件下,晶粒的正常长大被少数几个晶粒突然快速长大而中断,快速长大的大晶粒不断吞并邻近的原来正常尺寸的晶粒,直至这些晶粒全部被吞并掉为止。由于这些少数长大的晶粒长大动力学以及显微组织与一次再结晶相似,所以有时称这种晶粒的不均匀长大过程为二次再结晶。图9-39是 $w(\text{Si})=3\%$ 的Fe-Si合金的二次再结晶早期的晶粒组织。

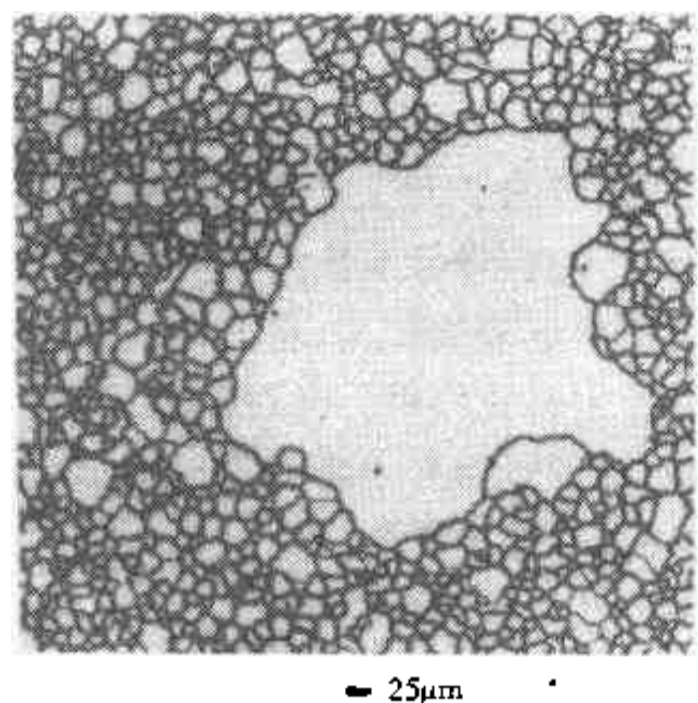


图9-39 Fe-Si合金二次再结晶早期的组织

二次再结晶必须超过一个十分确定的最低温度才发生。二次再结晶的大晶粒并不是由重新形核长大而获得的,它仅是原来一次再结晶的一些特殊晶粒经历一定孕育期后长大而成。这些特殊的晶粒比平均的一次再结晶晶粒尺寸大得多,并且它们的晶体学位向一定偏离一次再结晶织构。

发生二次再结晶的前提必须有某些因素抑制(例如前面讨论的弥散相抑制、织构抑制及厚度抑制等)晶粒的正常长大,因为只有一般的晶粒长大很慢时,特殊大的晶粒才能有效地长大。在这样的前提下,要实现二次再结晶必须有某些晶粒能摆脱抑制长大的因素。

对于弥散质点抑制晶粒正常长大的情况,当加热到更高温度时,由于质点的不均匀分布和不均匀溶解,在较少弥散质点以及质点尺寸较小的地方会有某几个晶粒的界面可以摆脱钉扎而迁动,结果发生二次再结晶。这样的二次再结晶过程一般不会产生二次织构。

对于一次再结晶后存在锋锐的织构而抑制晶粒正常长大的情况,当偶然有少数晶粒的位向显著偏离织构的位向,这些晶粒的界面能一定比其它的晶粒的界面能高,即它更易迁动。当加热到更高温度时,这些晶粒就以比其它晶粒大得多的速度长大。这样的二次再结晶过程也不会产生锋锐的二次织构。如果在许多正常的一次晶粒中有少数晶粒处于特殊位向,它们的界面有很高的迁移率,在晶粒长大时,这些晶粒会快速长大,这样的二次再结晶过程会形成锋锐的二次织构。具有立方织构的铝、铜、镍合金和铁硅合金都是因为在这种原因发生二次再结晶的例子。

对于板材的晶粒正常长大受到厚度抑制的情况,因为晶粒都贯穿板厚,晶粒的表而能就起重要作用。不同晶面的表而能是不同的,那些在板面上表面能低的晶粒有利于长大,这就会使晶粒不均匀长大。这样的二次再结晶过程必然会伴随二次织构,织构的发展受表而能各向异性所控制。表面吸附杂质或退火时炉气气氛都会影响表面能,从而影响织构的发展。例如 $w(\text{Si})=3\%$ 的硅铜片, $\{110\}$ 和 $\{001\}$ 面的表而能比较低,当正常晶粒长大受板厚抑制时,通过二次再结晶获得 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 高斯织构;若适当控制预先的压力加工过程以及高温退火炉气气氛。则二次再结晶可获得 $(100)\langle 001 \rangle$ 立方织构。

9.4 再结晶组织(Recrystallization Texture)

具有形变组织的材料在再结晶退火时会再度获得组织,这称为再结晶组织或退火组织。再结晶组织可能和原来的形变组织一致,但更经常和原来的形变组织完全不同。退火组织在晶粒长大过程中还会继续发展。少量的其它元素的加入也能改变再结晶组织。另外,虽然普遍注意到形变组织和再结晶组织间的关系,但是,形变前的材料的取向对再结晶组织也起很大的作用。

再结晶组织是十分复杂的,这里不可能对金属再结晶组织作全面描述,仅以一些典型金属的例子来说明。

9.4.1 典型金属和合金的再结晶组织

面心立方金属的再结晶组织 再结晶组织和形变组织有密切关系。面心立方金属和合金的形变组织已在第8章讨论过,这里不再重复。变形量很大的冷轧铜及中等和高层错能的金属和合金,退火后的再结晶组织含有很强的 $\{001\}\langle 100 \rangle$ 立方织构组分含量。如果层错能比较低,因为产生退火孪晶,故还会含上述织构的镜面对称取向的组分。少量的合金元素,例如在铜中加入Al、Be、Cd、Mg、Ni、P、Sb、Sn和Zn,其相应的质量分数分别为5%、1%、0.2%、1.5%、4.2%、0.03%、0.3%、1%、4%,因为它们大都会降低层错能,从而改变了形变的组织,结果会降低再结晶组织中的立方织构组分的含量,并且增加 $\{236\}\langle 385 \rangle$ 织构组分含量或同时有 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 高斯织构的组分。图9-40为含Zn、Al、Ge或P的铜合金的再结晶织构组分含量随合金元素或约化层错能 $\gamma_{RSFE}(=\gamma_{SFE}/Gb$,其中 γ_{SFE} 是层错能, G 是切变模量, b 是柏氏矢量)的变化。从图看出,随着合金元素量增加, γ_{RSFE} 降低,立方织构组分含量降低直至消失。在 $\gamma_{RSFE} \approx 2.85 \times 10^{-3}$ (相应 $w(\text{Zn}) \approx 8\%$, $w(\text{Al}) \approx 3\%$, $w(\text{Ge}) \approx 2\%$)处再结晶组织有明显的变化;当合金元素量高于上述值后, $\{236\}\langle 385 \rangle$ 组分织构含量很快增加;在 $\gamma_{RSFE} \approx 1.8 \times 10^{-3}$ 附近此织构组分含量达最大值。对于含P的铜合金,随着P的加入,立方织构组分很快消失,然后高斯织构组分含量增长;含Ge的铜合金也有少量的高斯织构组分。除了合金元素能使再结晶的立方织构组分含量降低外,原始粗的晶粒、低的退火温度等也会降低再结晶组织中的立方织构组分的含量。铝在冷轧后退火会生成较锋锐的再结晶组织。经低形变

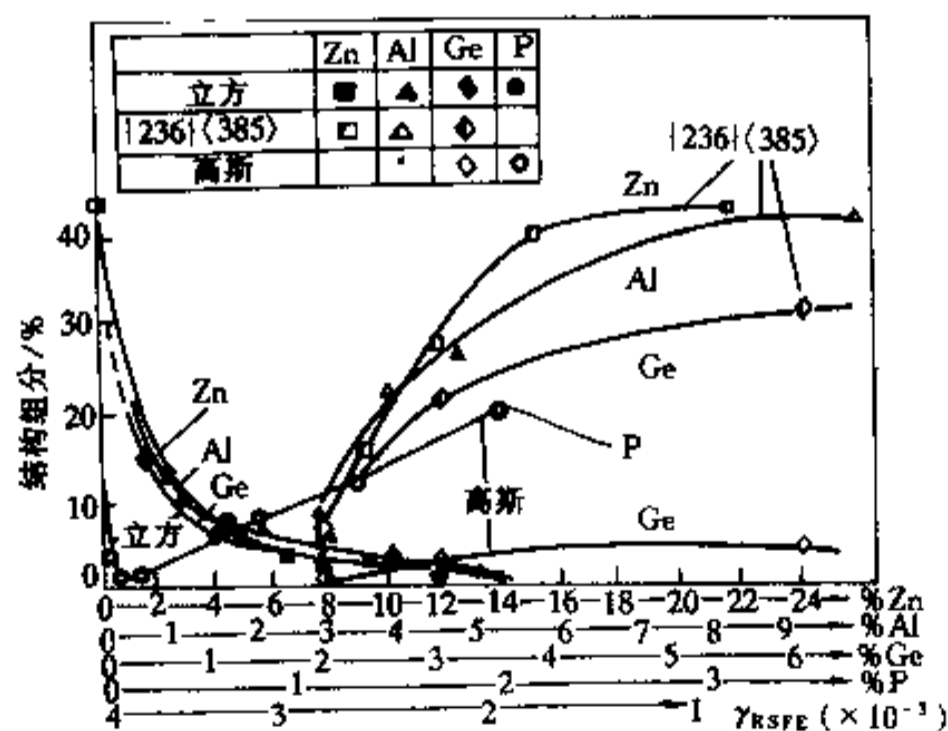


图 9-40 一些铜合金的再结晶织构组分含量随合金元素及约化层错能 γ_{RSFE} 的变化

量轧制的铝板在 450℃ 退火时,主要发生回复和原位再结晶,冷轧织构仍保留。经中等轧制形变量(冷轧 70%, 90%)的铝板在退火时出现黄铜型 $\{110\}\langle 11\bar{2}\rangle$ 和立方型 $\{110\}\langle 001\rangle$ 织构,但仍有部分形变织构保留下来。经高轧制变形量的铝板退火时,主要出现 R 织构 $\{124\}\langle 21\bar{1}\rangle$ 和立方织构 $\{100\}\langle 100\rangle$ 。这两种织构组分含量的多少与铝板的纯度有关。高纯铝的立方织构较强, R 织构较弱。

体心立方金属的再结晶织构 低碳钢板是工业上大量使用的材料,所以,对 Fe-C 合金的再结晶织构有比较多的关注。工业纯铁冷轧织构主要由 α 取向线上织构和 γ 取向线上织构组成(见 8.7.3.1 节)。再结晶退火后, α 取向线的织构会消失, γ 取向线织构则随退火时间逐渐增强。低碳钢也有这种变化。图 9-41 是冷轧减缩量为 85% 的铜在 700℃ 退火下再结晶不同阶段的 α 取向线和 γ 取向线上取向密度的变化。说明 α 取向线的织构会消失, γ 取向线织构则随退火时间逐渐增强。应注意到 α 取向线上的 $\{111\}\langle 11\bar{0}\rangle$ 组分位置恰好是 α 取向线和 γ 取向线的交点。无间隙原子(IF 钢)的杂质元素及间隙原子含量非常低,再结晶织构组分主要是原来在 γ 取向线上的形变织构组分的增强。

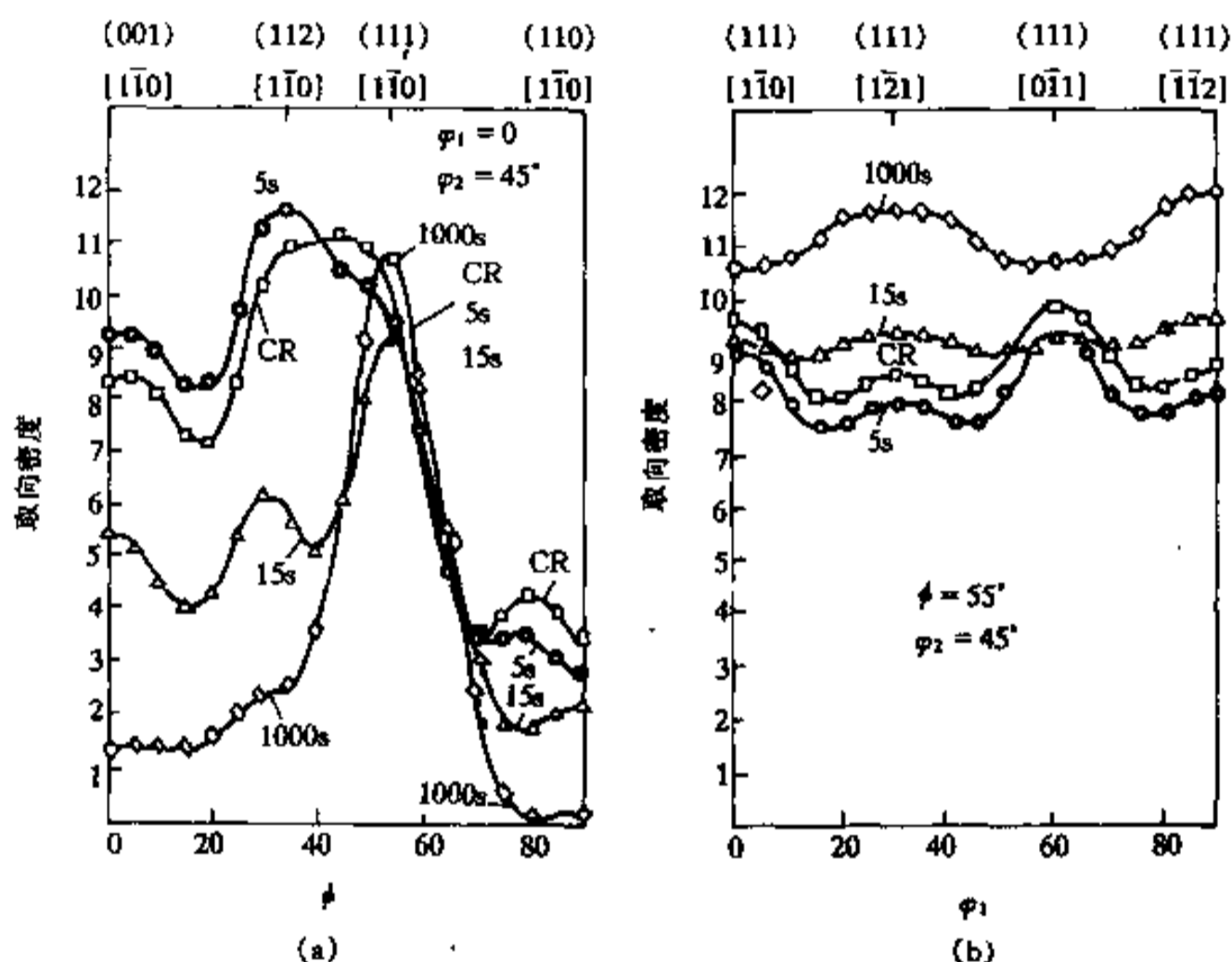


图 9-41 冷轧减缩量为 85% 的铜在 700℃ 退火下再结晶不同阶段的 α 取向线 (a) 和 γ 取向线 (b) 上取向密度的变化

9.4.2 晶粒长大时织构的发展

晶粒长大使织构变化有两种情况:①由不同的织构组分取代原来的织构组分;②保留原来的织构,但使织构更锋锐和更强。第一种情况通常在二次再结晶时发生。例如冷轧铜板,原来的立方织构被以 $\{111\}$ 旋转 $30^\circ \sim 40^\circ$ 的新取向取代;又例如银和 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 的 Cu-Zn 合金(黄铜),原来的低层错类型的 $\{236\}\langle 38\bar{5}\rangle$ 织构被 $\{110\}\langle 1\bar{1}2\rangle$ 织构所取代;再例如 $w(\text{Mg}) = 3\%$ 的 Al-Mg 合金,原来的立方织构被靠近 $\{013\}\langle 23\bar{1}\rangle$ 所取代。第二种情况通常在一般商业合金中发生,因为商业合金含有足够多的弥散第二相以抑制晶粒的长大,使它不易发生晶粒的非正常长大。图 9-42 给出几种 fcc 结构的商业金属和合金在再结晶退火时,随着晶粒长大(退火温度升高)原来的立方织构增强的例子。

9.4.3 再结晶组织理论

再结晶组织的本质取决于新晶粒的取向以及这些晶粒的形核和长大速率的相对关系。长期以来对于再结晶组织的形成机制存在着争论,现在有取向形核理论(Oriented Nucleation Theory)和取向生长理论(Oriented Growth Theory)两类不同观点。众所周知,再结晶核心在形变基体中已经存在,除非发生形变孪晶可以改变取向外,不可能有其它取向存在。事实上,再结晶组织一般都与形变组织不同,所以不论什么理论,首要的问题是解释新的取向是如何产生的。下面分别介绍这两种观点。

取向形核理论 在形变组织基体上形成特定的晶体学取向的核心,这些核心长大而成的晶粒必然会具有相对于基体位向的某种特定取向。因为基体是择优取向的,所以这些晶核长大后的晶粒也必然具有择优取向。例如,经热轧的面心立方晶体,一般具有立方 $\{001\}$ $\langle 100 \rangle$ 组织,冷轧形变过程会逐渐转向S取向 $\{123\}\langle 634 \rangle$ (见8.7.3.1节),在转动过程中形成具有取向梯度的过渡带,在过渡带中有一些立方取向晶体残留在转动的轨迹各处。因这些立方取向的晶体附近的取向梯度比较大,在再结晶退火时它们就成为再结晶核心,结果最后形成很强的再结晶立方组织。有一些金属和合金的再结晶组织与冷轧前的初始组织有密切关系,往往再结晶组织就是冷轧前的初始组织,这种现象和取向形核有关。由于再结晶过程比较复杂,影响再结晶的因素很多,因此在很多情况下再结晶时不一定完全是取向形核,即使取向形核为主导的过程,也不可能完全排除有其它取向的核心的形成。

取向长大理论 该理论认为核心不必是有特殊取向的,但只有那些相对于基体的某些有利特殊取向的核心才具有较大的长大速度,其它取向的核心因为它们的界面迁移速度太慢,在竞争生长中被淘汰。结果,再结晶后具有与形变基体取向有关的组织。这些具有高迁移率的特殊晶界的晶粒取向关系如表7-2所列(见第7章)。例如,对面心立方金属,有利于生长的取向关系是再结晶晶体相对于形变基体绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动约 40° ;对体心立方金属,则是绕 $\langle 110 \rangle$ 轴转动约 27° ;对密排六方金属,是绕 $\langle 0001 \rangle$ 轴转动约 30° 。支持取向长大理论的例子如:工业纯铝再结晶的R组织与形变的S组织相对于形变组织恰好有近似的绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动约 40° 的关系,结晶时R组织增长与S组织的减少同步进行。另外,在R组织基本形成后,又出现 $\{001\}\langle 310 \rangle$ 组织组分,这种取向与退火前的C组织恰好也有绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动约 40° 的关系。又例如,IF钢再结晶出现的 $\{554\}\langle 225 \rangle$ 组织,它和退火前 α 取向线的 $\{112\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 组织有绕 $\langle 110 \rangle$ 轴转动 27° 的关系。对取向长大理论亦有不少的质疑,例如:(1)以某轴转动特定角度的取向关系的等效转动方式有多种,而只有一种转动方式才能符合上面描述的形变组织与再结晶组织间的关系,因此,取向长大的效果是否还要依赖于取向形核?(2)实际的再结晶一般不可能存在取向长大所要求的严格取向关系;(3)实验测定的形变晶粒取向表明,在很小距离(几个微米)内就有很大的取向变化(可达 20°),这样,取向长大所要求的基体的严格取向关系被破坏;(4)在无变形材料中具有高迁移率的某些低 Σ 或CSL晶界,

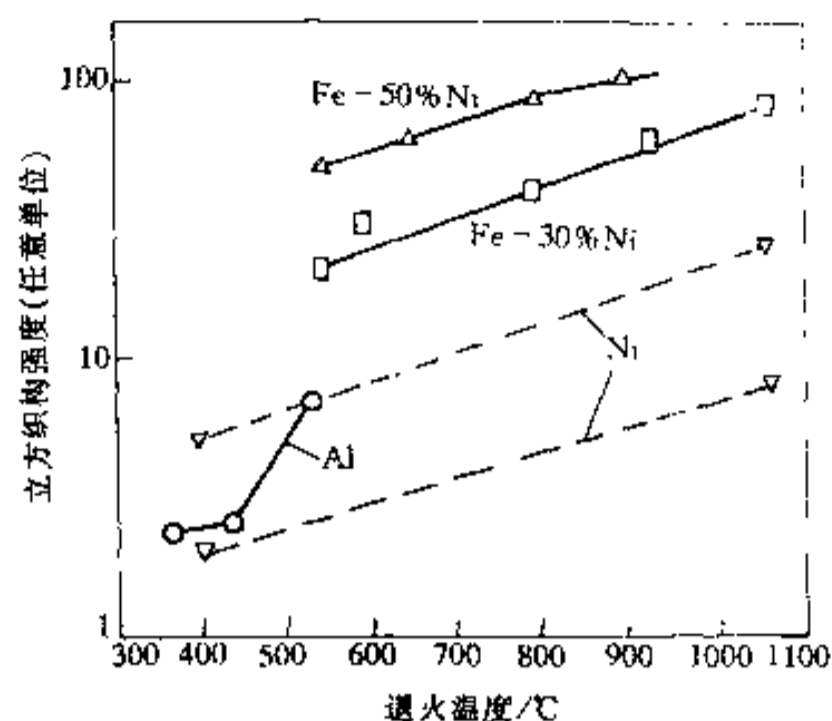


图 9-42 fcc 结构的金属和合金立方组织随晶粒长大而加强

很难认为在再结晶时这类晶界还能保持原来的结构。

如上所述,取向形核理论和取向生长理论各有自身的实验证据,亦有各自不能解释的实验现象,即有各自的局限性。一般认为,对于中等程度形变的单晶,取向长大毫无疑问是主要的控制机制。但对于多晶体,形变组织必然是比较漫散的,并且显微结构也比较复杂,再结晶组织主要由取向形核所决定,取向长大只在已经取向形核所确定的取向条件下起作用。

对于退火后保留的形变组织,一般认为决定性过程是取向形核。例如,应变诱发形核,原位(连续)再结晶等都是不改变原来晶体学取向的;又例如,通过适当的退火工艺获得大量和原来基体位向相同的核心但抑制其长大,这样也可获得保留组织。

退火后究竟获得怎样的组织取决于一系列因素,这些因素诸如金属材料本身的性质,材料所含的杂质,原来形变组织的类型以及退火温度等。若材料存在组织,必然使性能产生各向异性。适当控制再结晶组织,对于获得某些材料的特殊性能具有重要意义。例如,普通冲压用的钢板如果存在组织,冲压后冲压件会出现薄厚不均,并且在冲压件边缘会出现一些凸出部分(称为“制耳”),这是不希望的,在这种情况下要求尽量减小组织。对于超深冲钢板(无间隙原子钢,IF 钢),为了满足超深冲性能的要求,希望沿板面任何方向与板面法线的塑性应变比尽可能大,这样要求比较强的 $\{111\}$ 面平行于板面的组织。又例如,对于 $w(\text{Si})=3.5\%$ 的电工用的硅钢板希望有 $\{110\}\langle 001\rangle$ 组织(高斯组织)和 $\{100\}\langle 001\rangle$ 组织(立方组织),这样的钢板有很好的导磁性能(一般硅钢片的组织是二次再结晶组织)。控制生成和减弱再结晶组织都是有实际意义的,具体方法因材料和所需组织类型而异,这是一个比较复杂的问题,在这里不作详细讨论。

9.5 热加工过程的回复和再结晶

在材料的再结晶温度以上的加工过程称为热加工。在加工过程中伴随发生的回复过程和再结晶过程称为动态回复(Dynamic Recovery)和动态再结晶(Dynamic Recrystallization),即是说它们是在形变过程同时发生的回复和再结晶。热加工完毕(或中断热加工过程)去除外力后,加工时进行的回复和再结晶过程还会继续进行,这时的回复过程和前面讨论的在无外力作用下的回复过程一样,称之为静态回复;加工时正在进行的再结晶,在去除外力后可能发生两种情况:其一是在动态再结晶时已形成的再结晶核心以及正在推移的再结晶晶粒界面,不必再经过任何孕育期继续长大和推移,这一过程称亚动态再结晶;另一是经过一段孕育期后,在形变的基体上,重新形成再结晶核心并长大,这一过程和前面讨论的在无外力作用下的再结晶过程一样,称之为静态再结晶。虽然动态过程因形变硬化和软化机制同时开动而引起和静态过程不同的一些特点,但动态与静态过程具有很多相同的特征。下面介绍动态回复和动态再结晶的基本概念。

9.5.1 动态回复

在热加工过程中,一方面因形变使位错不断增殖和积累,另一方面,通过热激活使位错偶对消、胞壁锋锐规整化形成亚晶以及亚晶合并等过程也在进行,这些过程因外加应力对小角度晶界移动和反号位错对消提供了附加的驱动力而以更快的速度进行。即是说在应变硬化的同时发生动态回复。这两类相反的过程在热变形中相互消长程度取决于被热加工金属材料的本性、形变速率和形变温度等因素。对于高层错能材料,位错的交滑移和攀移过程容

易进行,因而热加工时容易发生动态回复,甚至回复过程可以完全和应变硬化平衡,这时,在应力-应变曲线上出现流变应力不随应变而变的稳态流变。在到达稳态阶段前,由于加工硬化速度大于回复速度,随着应变增加,位错密度增加,亚晶也在发展,晶粒伸长。在稳态流变阶段中,晶粒仍随流变方向伸长,但位错密度保持不变,回复所形成的亚晶保持等轴形状,并且其尺寸大体保持不变。图 9-43 综合描述了发生动态回复的应力-应变曲线以及显微组织的变化。另外,在稳态阶段中,虽然流变应力保持常数,但还没有达到显微组织的真正稳态,在亚晶界面张力以及位错密度的作用下,原来的晶界会发生局部的迁动,使伸长晶粒的晶界变成锯齿状。

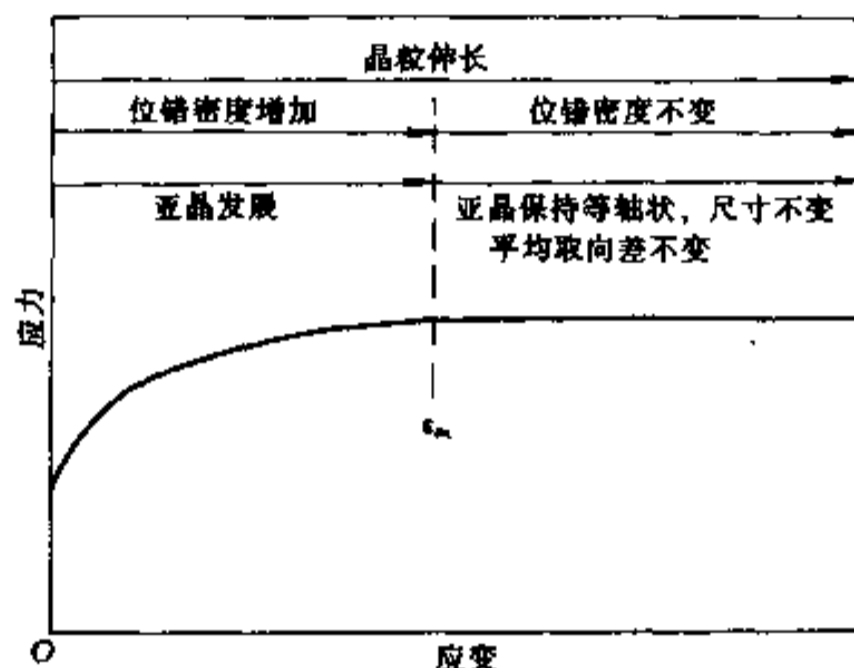


图 9-43 发生动态回复的应力-应变曲线以及显微组织的变化

ϵ_m 是开始稳态流变的应变

在同一个应变速率下,形变温度越高,动态回复进行得越快,因而在稳态流变阶段的位错密度越低,亚晶尺寸也比较大。在同一形变温度下,应变速率愈低,在相同的位错增殖积累条件下,有更多的时间进行动态回复,所以在稳态流变阶段的位错密度较低,亚晶尺寸较大。相反,当形变温度低或应变速率比较高时,在稳态流变阶段的位错密度较高,亚晶尺寸较小。对于低层错能或中等层错能材料,回复过程不如高层错能材料容易,动态回复往往难以同步抵消形变时位错的增殖积累,当位错积累到一定程度后就会促发再结晶形核,即发生动态再结晶。

9.5.2 动态再结晶

具有低或中等层错能的金属,它的回复过程比较慢,热加工过程中,动态回复未能同步抵消加工过程中位错的增殖积累,在某一临界形变条件下,会发生动态再结晶。在再结晶时,大量位错被再结晶核心的大角度界面推移而消除,当这样的软化过程占主导地位时,流变应力下降,应力-应变曲线出现峰值。由于在再结晶形核和长大的同时材料继续形变,再结晶形成的新晶粒也经受形变,即硬化因素又重新增加。当新晶粒内形变达到一定程度后,又可能开始第二轮再结晶。在这样复杂的硬化和软化的叠加情况下,应力-应变曲线有可能周期地出现峰值。

材料发生动态再结晶时,应力-应变曲线可能出现单峰也可能出现多峰。当应变速率高或者形变温度低时,应力-应变曲线出现 1 个宽阔的单峰。当应变速率减小或者形变温度增加时,应力-应变曲线会从单峰过渡到多峰形状。图 9-44 是说明应变速率及形变温度对发生

动态再结晶材料的应力-应变曲线影响的例子。图 9-44(a)是含 $w(\text{C})=0.25\%$ 的钢在恒定温度下以不同形变速度扭转形变的真应力-应变曲线。从图中可以看到只有应变速率小于 $0.065/\text{s}$ 时,应力-应变曲线才出现多峰形状。图 9-44(b)是 $w(\text{C})=0.68\%$ 的以应变速率为 $1.3 \times 10^{-3}/\text{s}$ 在不同温度下拉伸形变的应力-应变曲线。从图中看出,在高于 825°C 的温度下形变时,应力-应变曲线才会出现多峰形状。出现单峰或多峰的简单解释是:在高应变速率或低的形变温度下,再结晶的速度慢,当第一轮再结晶未完成时就开始第二轮再结晶,所以,在应力-应变曲线出现第一个峰后,材料始终保持部分再结晶状态,应力-应变曲线就平滑化了;而在低应变速率或高形变温度下,往往在第一轮再结晶完成后才开始第二轮再结晶,这些过程重复,应力-应变曲线就出现多峰摆动的形状。下面进一步半定量地讨论这些现象。

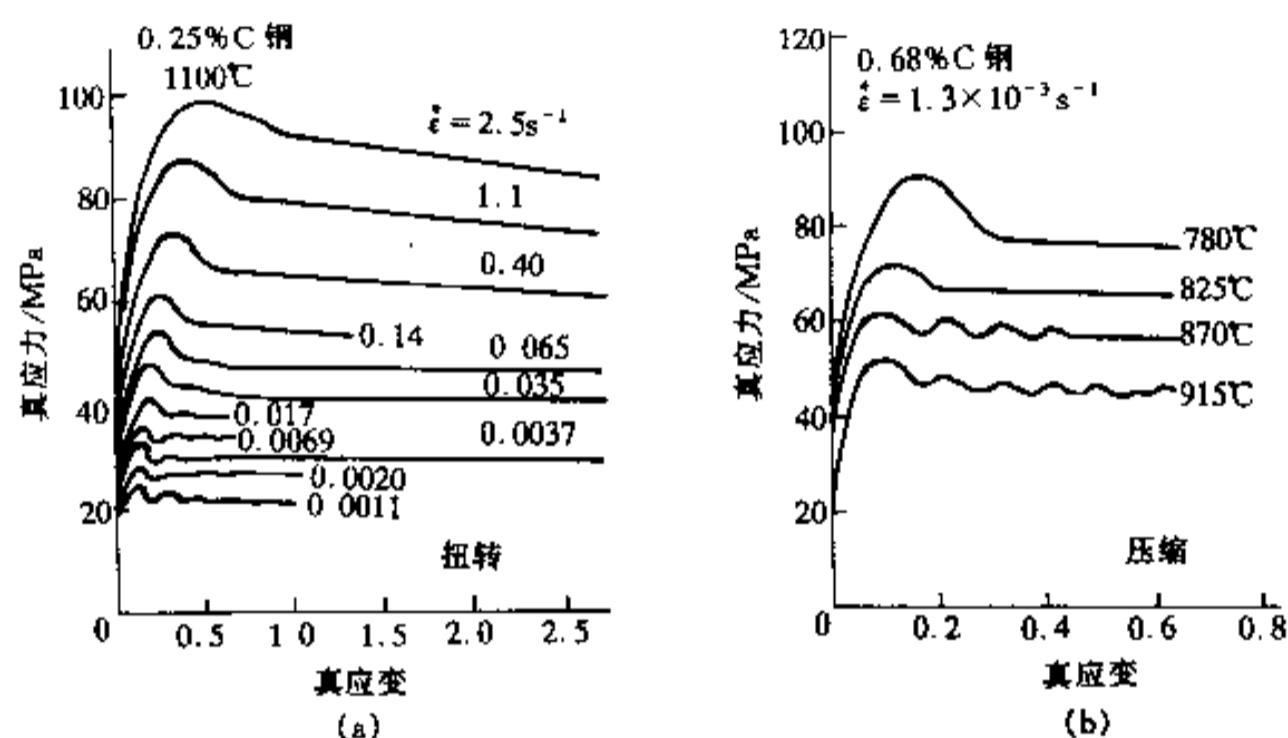


图 9-44 碳钢的动态应力-应变曲线

(a) 0.25% 碳钢在 1100°C (γ 相) 热扭转形变的变形速度对应力-应变曲线的影响; (b) 0.68% 碳钢在不同温度下 (γ 相) 以 $1.3 \times 10^{-3}/\text{s}$ 应变速率单轴压缩的应力-应变曲线

热加工时,材料中的位错必须积累到一定程度才能形成再结晶核心,即是说要经历一定的孕育应变量 ϵ_c 才会开始再结晶。当开始再结晶后,应力-应变曲线就显示软化状态,即应力随应变增加而下降,相应出现第一个峰值。以 ϵ_p 表示出现第一个峰值时的应变值。在实验时,观察到组织有少量再结晶(例如 2%)就确定为再结晶开始,由此确定 ϵ_c 值,但是少量再结晶还不足以立刻使整个试样软化,所以, ϵ_c 一般总是略小于 ϵ_p 的。为了讨论方便,经常近似地认为 $\epsilon_c \approx \epsilon_p$ 。从再结晶开始到再结晶完成(例如再结晶完成 98%)需要经历一段时间,与此同时形变继续进行。在这段时间内所对应的应变增量 ϵ_x (即完成再结晶时对应的应变 ϵ_s 和 ϵ_c 的差值)称为“长大”应变,一般近似地认为 $\epsilon_x \approx \epsilon_s - \epsilon_p$ 。热加工的应力-应变曲线出现单峰形状或是周期的多峰形状取决于 ϵ_c 和 ϵ_x 的相对大小。当 $\epsilon_c > \epsilon_x$, 这对应于低应变速率或高加工温度下热加工的情况。应变达 ϵ_c 大小后,发生第一轮再结晶,相应应力-应变曲线出现第一个峰值。由于 $\epsilon_c > \epsilon_x$, 所以在再结晶开始到终了期间,所有的再结晶区域重新加工硬化不可能积累达到孕育应变 ϵ_c 的应变值,因而不会在已经再结晶了的地方出现第二轮再结晶。在这种情况下,加工过程由 2 个相反的过程重叠:一是应变硬化,它包括在未再结晶区域及已进行第一轮再结晶区域应变硬化;另一是第一轮再结晶的继续进行的软化过程。在早期,再结晶速率逐渐增加,软化过程起主导作用,整体的应力-应变曲线表现为软化状态。在再结晶后期,再结晶速率越来越慢,硬化过程越来越起主导作用,往往在还没有完成再结晶

时整体的应力-应变曲线表现为硬化状态,即应力随应变的增加而增加。当早期再结晶区域的应变积累达 ϵ_c 的应变值时,第二轮再结晶开始,整体的应力-应变曲线又开始出现软化状态,便出现第二个峰值。如此继续下去,应力-应变曲线会周期性地出现峰值。当 $\epsilon_c < \epsilon_x$,这时对应于高应变速率或低的加工温度的情况。同样,在应变达 ϵ_c 大小后,发生第一轮再结晶,相应的应力-应变曲线出现峰值。由于 $\epsilon_c < \epsilon_x$,当第一轮再结晶进行一定分数后,最早再结晶处可能积累了 ϵ_c 大小的应变值,在那里就开始第二轮再结晶。整体的应力-应变曲线继续表现为软化状态。这些过程继续,使得在同一时刻可以发生不止一轮的再结晶,而每一轮再结晶都处在各自的不同阶段(再结晶的分数不同),最后会达到具有从 0 到 ϵ_c 不同大小的应变的各个区域的平衡分布,这时,总体的流变应力是各个不同区域不同流变应力的平均值,应力-应变曲线会出现稳态流变,应力-应变曲线只出现单一的峰值。

Luton 和 Sellars 用计算机模拟热加工的应力-应变曲线,结果如图 9-45 所示。其中图 9-45(a)是 $\epsilon_c > \epsilon_x$ 的情况,应力-应变曲线规则地周期地出现峰值。图 9-45(b)是 $\epsilon_c < \epsilon_x$ 的情况,应力-应变曲线只出现一个峰,最后曲线趋于一个稳值。由于模拟时条件是简化了的,所以它和真实曲线有所差异。例如它的曲线出现周期峰是很规则的,并且可以无限地周期延续下去。事实上,实验表明,应力-应变曲线的峰值逐渐减小,经 2~8 个周期后峰会完全消失;又例如模拟曲线在峰值处的应变以及达到稳态的应变都比实测的大两倍,而稳态流变应力则比实测的低。这些差异是模拟曲线没有考虑动态回复的影响,认为 ϵ_x 是常数;也没有考虑再结晶核心往往在晶界形成这一事实。后来 Sandstrom 和 Lagneborg 提出的模型把在动态再结晶同时发生的动态回复以及再结晶时晶粒尺寸变化考虑进去,近似认为流变应力只由亚晶内平均位错密度所决定,而再结晶界面推移的驱动力则由亚晶界内的位错密度决定。当亚晶界内的位错密度达到某一临界值后晶界迁动而成为再结晶核心。假设了移动界面前后的位错密度分布,推算出单峰以及多峰的应力-应变曲线。根据界面迁动使位错密度分布越来越不均匀,使得多峰应力-应变曲线在大应变下峰逐渐消失。这个模型还可以半定量地估计应变速率对稳态时的晶粒尺寸 D_s 的影响。

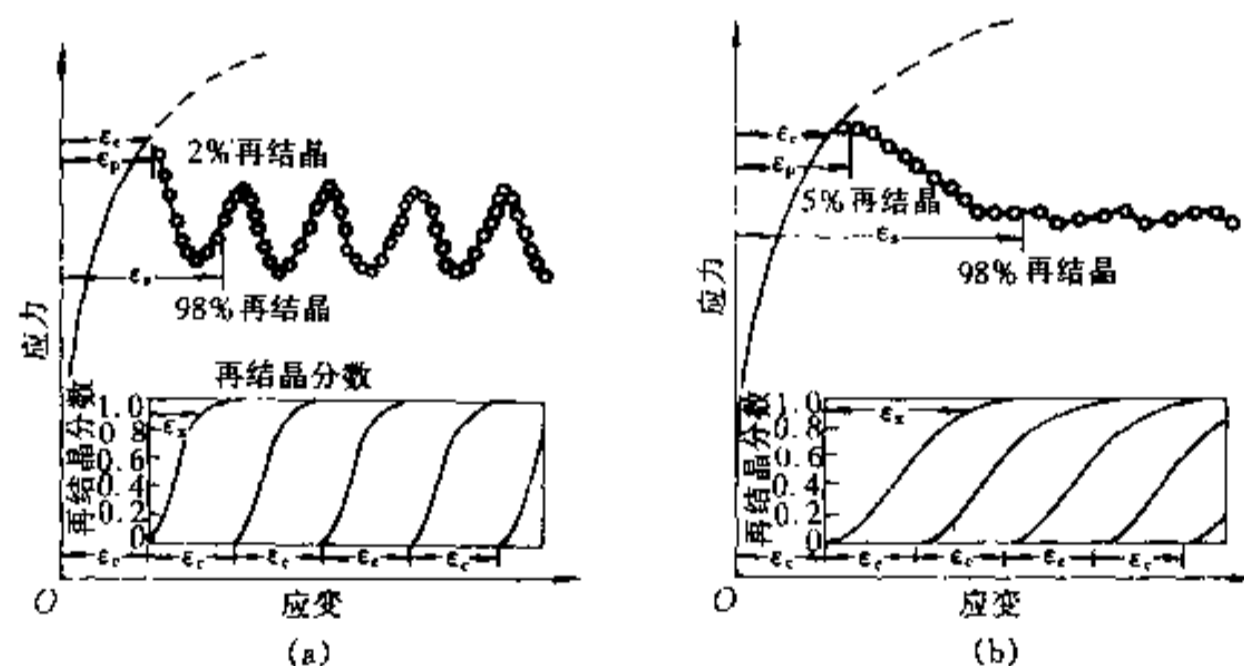


图 9-45 用计算机模拟动态再结晶的应力-应变曲线
(a) $\epsilon_c > \epsilon_x$ 的情况; (b) $\epsilon_c < \epsilon_x$ 的情况

为了在室温研究动态再结晶过程的组织,必须防止在热加工停止后冷却到室温这一段时间内发生的亚动态再结晶、静态再结晶以及材料可能发生的相变,这需要获得足够大的冷却速度。例如,为了研究 $w(C)=0.16\%$ 的碳钢在 940℃ 拉伸过程的动态再结晶组织,停止拉

伸后以氢气淬火,冷却速度达 $2500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 。图 9-46 是用这种冷却方法观察动态再结晶的晶粒尺寸的实验结果。实验材料的原始晶粒尺寸为 $32\mu\text{m}$,在 $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以不同的应变速率拉伸。图中 $P_i(i=1,2,3)$ 表示出现各次峰所对应的位置。实验表明,如果发生晶粒粗化,对应的应力-应变曲线出现多峰;如果发生晶粒细化(稳态晶粒尺寸 D_s 最低限度是原始尺寸 D_0 的一半)则应力-应变曲线出现单峰。同时可以看到在高应变速率下(图中 $1.48\times 10^{-1}/\text{s}$ 及 $18/\text{s}$)应力-应变曲线经历 1 个峰后晶粒尺寸就达到平稳状态。

因为低应变速率和高形变温度的作用相似,同样,高应变速率和低形变温度的作用相似,所以通常用一个概括了变形温度 T 的应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的称之为 Zener-Hollomon 参数 Z 来描述热加工参数。 Z 定义为

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) = F(\sigma_m) \quad (9-42)$$

式中 Q_0 为表观形变激活能(和应力几乎无关); R 为气体常数; σ_m 是应力-应变曲线第一个峰的流变应力值。因为 σ_m 随 $\dot{\epsilon}$ 而变,所以 Z 可以表示为 σ_m 的函数。不同的文献描述 Z 和 σ_m 的关系不同,他们分别把 Z 表示为 $\sigma_m^n \exp(\beta\sigma_m)$ 或 $(\sinh\alpha\sigma_m)^n$ 等函数,其中 n, α, β 等为常数。总的来说 Z 大对应 σ_m 也大。以 Z_c 表示应力-应变曲线从单峰过渡到多峰的临界 Z 值。实验表明, Z_c 和热加工材料的原始晶粒尺寸 D_0 有关,也和稳态晶粒尺寸 D_s 有关。从图 9-47 看出,当 $2D_s \leq D_0$, 应力-应变曲线是单峰的,并且动态再结晶时发生晶粒细化;当 $2D_s \geq D_0$, 应力-应变曲线是多峰的、并且动态再结晶时发生晶粒粗化。可以找出 $Z-2D_s$ 曲线来作出区别两种类型动态再结晶的显微组织机制的图形。图 9-47 是这类显微组织机制图形的示意图。图中画出 $Z-2D_s$ 曲线,如果 $Z-D_0$ 的状态点在曲线上侧(即影线区域),其应力-应变曲线是单峰的,并且动态再结晶发生晶粒细化;如果 $Z-D_0$ 的状态点在曲线下侧区域,其应力-应变曲线是多峰的,并且动态再结晶发生晶粒粗化。如果固定 Z 值,即固定 $\dot{\epsilon}$ 和形变温度的配合,原始晶粒尺寸 D_0 大于这个 Z 值所对应的稳态晶粒尺寸两倍($2D_s$)时,应力-应变曲线是单峰的,晶粒细化直至尺寸达到 D_s 为止;如果 D_0 小于这个 Z 值所对应的稳态晶粒尺寸两倍($2D_s$)时,应力-应变曲线是多峰的,晶粒粗化直至晶粒尺寸达到 D_s 为止。图中各点所联系的水平线以箭头指

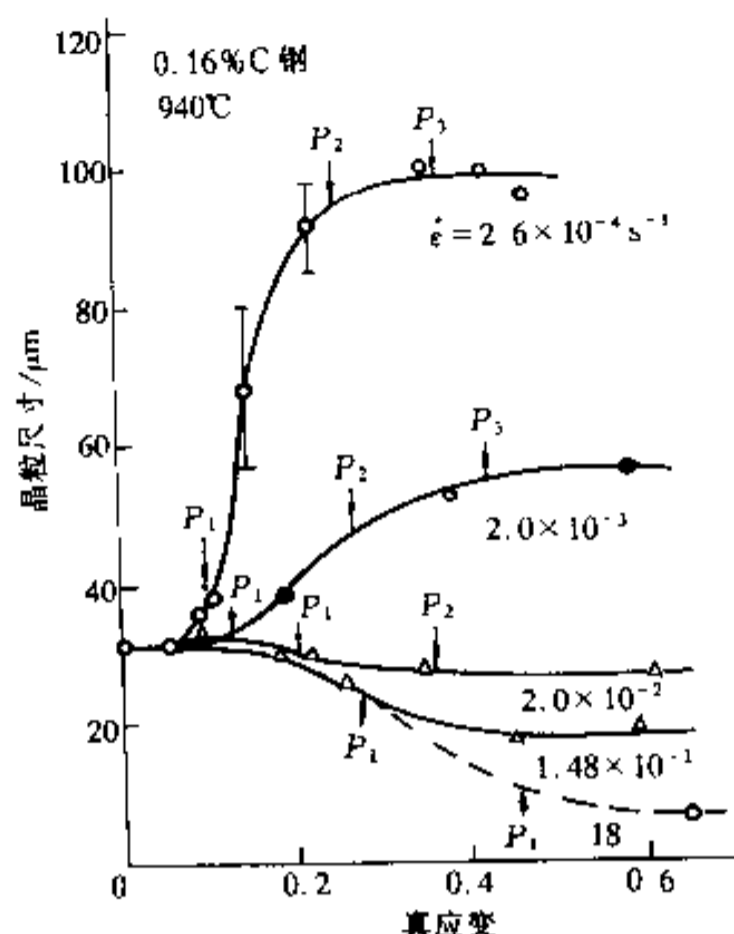


图 9-46 0.16% 碳钢在 $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拉伸时应变及应变速率对平均晶粒尺寸的影响

$P_i(i=1,2,3)$ 指出流变应力峰值对应的应变值

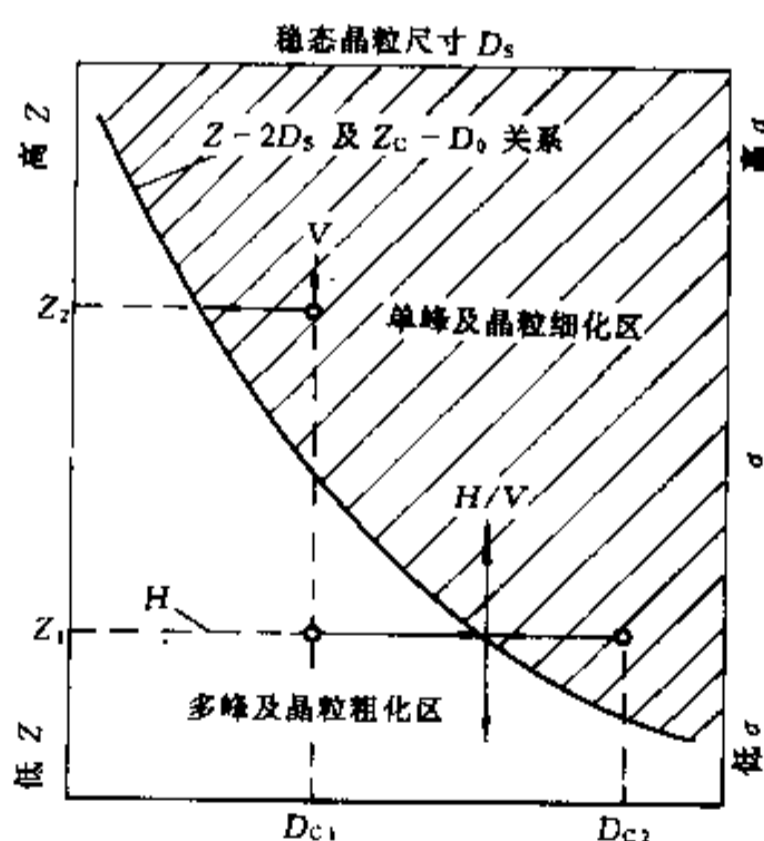


图 9-47 两种类型动态再结晶的显微组织机制示意图

向表明在某一固定 Z 值下动态再结晶时晶粒尺寸的变化方向。在生产实际中,选择适当的加工温度 T 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的配合,即选择适当的 Z 值以达到控制热加工后晶粒大小的目的。

概括来说,动态再结晶的一般特征如下:

(1)材料发生动态再结晶时其应力-应变曲线出现 1 个宽阔的峰或多个峰,这取决于 Z 值和原始晶粒尺寸 D_0 。

(2)到达某一临界应变 ϵ_c 才会开始动态再结晶,这个临界值比峰值应变略低。峰值对应的应力 σ_m 与 Z 有相关的关系。

(3) ϵ_c 随应力 σ 或 Z 值的降低而降低。

(4)动态再结晶的稳态晶粒尺寸 D_s 随着应力 σ 减小而增加。

(5)虽然原始晶粒小使动态再结晶加速,但流变应力和稳态晶粒尺寸 D_s 几乎与原始晶粒尺寸无关。

(6)虽然在非常低的应变速率和很大原始晶粒尺寸时动态再结晶也会在晶粒中形核,但通常都在原来的晶界上形核。

参 考 书 目

- 1 Cahn R W. Recovery and Recrystallization. In: Cahn R W, Haasen P, eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983
- 2 Hsun Hu(胡郇). 物理冶金进展评论,中国金属学会编译组译. 北京:冶金工业出版社, 1985
- 3 T Sakai, Jones J J. *Acta metall.* 1984, 32: 189~209
- 4 Himmel L. Recovery and Recrystallization of Metals. New York: Interscience Publishers, 1963
- 5 Humphrey F J, Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. New York: Pergamon, 1995

练 习 题

1. 纯金属在不同温度加热后在水中淬火,它的电阻率比缓慢冷却时的高 $\Delta\rho_0$, $\Delta\rho_0$ 正比于空位浓度。
(a)如果忽略了淬火过程中消失在阱中的空位,根据图 9-48 的实验数据求出空位形成能。
(b)该金属经 700℃ 加热淬火并在不同温度恒温退火后,测得电阻率变化 $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ ($\Delta\rho_0$ 是淬火后电阻率的增加值, $\Delta\rho$ 是退火后的电阻率和不经淬火的电阻率差)数据如下: $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = 2 \times 10^{-2}$ 时,在 165℃ 及 140℃ 退火分别需要保温时间为 17.65min 和 61.76min; $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = 5 \times 10^{-2}$ 时,在 165℃、140℃ 及 118℃ 退火分别需要保温时间为 13.24min、46.16min 及 167.65min,求出电阻回复的激活能。
2. 如图 9-49 所示,1 个单晶体经弯曲后,估计导致弯曲的同号刃位错的总柏氏矢量的大小。求这些位错的位错密度。(设单个位错的柏氏矢量为 b)
3. 多边形化后形成的亚晶界包含 n 个刃位错,亚晶间的取向差为 10^{-3} 弧度。设多边形化前位错间无交互作用,问多边形化后释放了多少能量(以百分数表示)。(晶界能 $E_B = E_0\theta$ (A

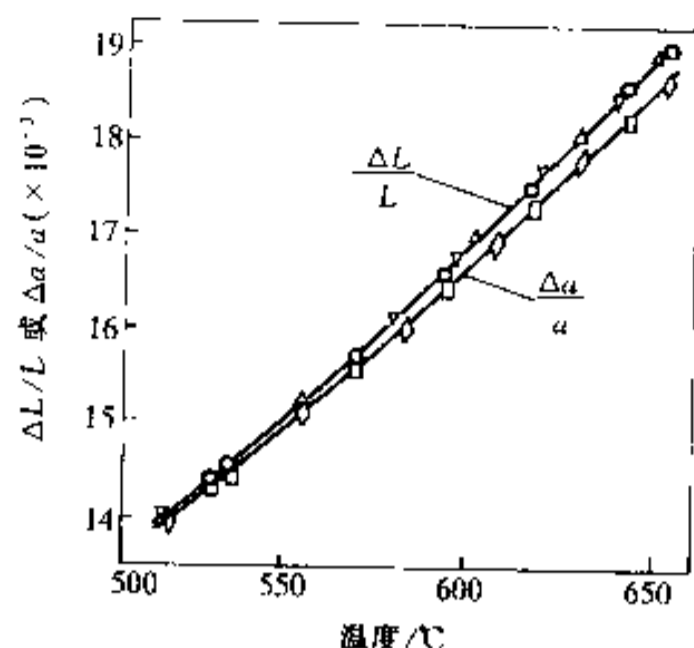


图 9-48

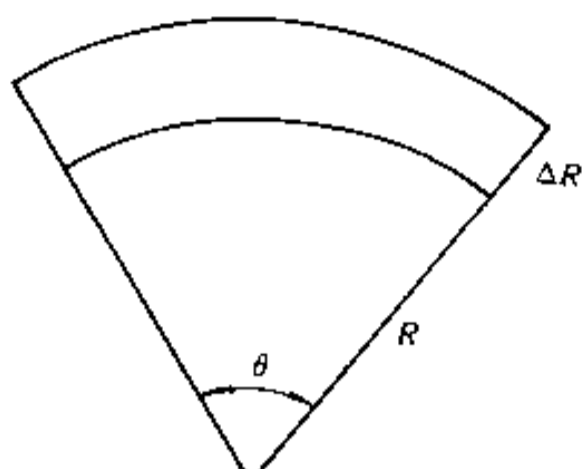


图 9-49

$-\ln\theta)$, 设其中 A 等于 0.5)。

如果 2 个这样的亚晶界合并形成 1 个新的亚晶界, 问取向差加大多少? 合并前后释放能量多少?

4. 经大形变量的冷加工的铜块, 储存能为 $2 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 大角度界面能的典型值为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。如果按照经典的均匀形核理论, 形成再结晶临界晶核尺寸有多大? 若储存能主要由位错贡献, 建立位错密度和临界核心尺寸的关系。如果形成 1 个半径为 2 nm 的核心, 要求形核处的位错密度多大? 评论经典形核的可能性。($G \approx 4 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $b \approx 0.25 \text{ nm}$)。
5. 厚度为 40 mm 厚的铝板, 轧制成一侧为 20 mm 另一侧仍保持为 40 mm 的楔形板, 经再结晶退火后, 画出从 20 mm 的一侧到 40 mm 一侧的截面的组织示意图。并说明。
6. 厚度为 $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的铁硅合金板, 其中的晶粒已穿透合金板的厚度。一个表面为 $\{110\}$ 在板面上截面为圆形的圆柱体晶粒, 被表面为 $\{100\}$ 的基体所包围, 若 $\{100\}$ 表面能比 $\{110\}$ 表面能高 $0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 大角度晶界能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 估计圆柱体晶粒能长大的最小半径。
7. 高纯度铜经冷加工后, 其屈服强度提高 4 倍, 经不同温度再结晶退火, 获得 50% 再结晶的时间 t 和退火温度的关系如下:

温度/°C	50	80	110	140	170
时间 t/min	1.47×10^8	2.8×10^6	1.02×10^5	5.93×10^3	5.07×10^2

它们符合 $\ln t = A + \frac{B}{T}$ 关系。其中 A 和 B 为常数, T 是热力学温度。

上述材料制成电器元件分别在 100°C 及 140°C 下工作, 若零件设计时要求强度为完全再结晶时的强度, 并且用的安全系数为 2, 求元件的寿命。(性能恢复大体正比于再结晶量)。

8. 下面是在不同温度下保温晶粒长大实验所测得的数据, 如果忽略了晶粒开始长大时的尺寸, 问晶粒界移动速度是否和驱动力成正比。求出晶界迁移的激活能。

保温时间/h		0.25	0.5	1	2
平均晶粒尺寸/ 10^{-3} cm	475°C	1.1	1.5	2.1	3.0
	500°C	1.6	2.2	3.2	4.5
	600°C	2.8	3.9	5.5	7.8
	650°C	3.3	4.7	6.6	9.4

10 固态转变(Transformations in Solids)

固态转变是金属学中的一个很重要的课题,因为大多数工业合金在铸造成形后的冷却过程都会发生固态转变;此外,很多工业合金通常要经过特定的热处理,在热处理过程中通过固态转变改变了它的组织和性能。固态转变包括回复、再结晶以及各种相变,但回复和再结晶在第9章已专门讨论过了,故在这一章仅讨论固态中的相变。

相变的分类方法有多种:

(1)按相变时热力学参数变化的特征分类。把相变分为一级(First-order)相变和高级(High-order,二级,三级,……)相变。在相变时两相的化学势相等,但化学势的一阶偏微商不相等,这类相变称一级相变。因为化学势的一阶偏微商可能是体积、熵(和焓),所以这类相变时体积、熵(和焓)有突变。当相变时,两相的化学势相同,化学势的一阶偏微商也相等,即相变时无体积、熵(和焓)的突变,但化学势的二阶偏微商不相等,这类相变称二级相变。因为化学势的二阶偏微商可能用材料的压缩系数、膨胀系数及比热容来表达,所以相变时有比热容、膨胀系数和压缩系数的突变。如此类推,相变时两相的化学势的 $(n-1)$ 阶偏微商相等,而 n 阶偏微商不等时,称为 n 级相变。晶体的凝固、升华、熔化以及金属和合金中大多数固态相变都属于一级相变。磁性转变、有些合金中的有序-无序转变、超导态转变等属于二级相变。二级以上的高级相变不常见。

(2)按相变方式分类。相变过程一般经历涨落,吉布斯把涨落分成两类。一类是在很小范围(很小体积)中原子发生相当强烈重排的涨落;另一类则是在很大范围(大体积)中原子发生轻微重排的涨落。由前一种涨落形成新相核心,然后向周围长大,这类相变称为形核-长大型相变。由于形成核心,核心和母相间有界面存在,因而引入了不连续区域,就这个意义看,相变是非均匀的(Heterogeneous)、不连续的(Discontinuous),也有人称之为非均匀或不连续相变。由于在金属学中非均匀和不连续这两词常常另有别的意思(如非均匀形核,不连续脱溶),为了不至引起混乱,不采用这种名称。通常把这类相变称为形核和长大型转变(Nucleation and Growth Reaction)。当相变的起始状态和终态之间存在一系列连续的状态时,可以由后一种涨落连续地长大成新相,这类相变称为连续型相变(Continuous Transformations)。

(3)按相变时原子迁移特征分类。在相变过程中,相变依靠原子(或离子)的扩散来进行的,称为扩散型相变(Diffusive Phase Transformations);若相变过程没有原子(或离子)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,称无扩散型相变(Nondiffusive Phase Transformations)。

当母相转变到新相时,只引起结构的对称性改变,相变过程以有序参量表征的,这称为有序-无序转变。并不是所有相变都涉及原子迁移的,例如磁性转变就仅涉及电子旋转方向的改变。

上面是从不同角度来把相变分类的。显然,任何一种相变在各种分类中都会有它自己的位置。例如,凝固相变就是一级、形核-长大型、扩散型相变。

相变过程还可以根据母相和新相间的界面特征、新相长大过程的控制因素等更细致地分类。但是,只有了解更多的相变过程才会更好地理解这种分类方法,所以,在本章最后再把这种分类的方法加以介绍。

因为无扩散型以及半无扩散型相变在其它课程讨论,本章不讨论这些相变。

10.1 相变驱动力(Driving Forces of Phase Transformation)

当母相失稳而新相具有较高稳定性时,相变过程就自发进行。如果是封闭体系,过程会引起摩尔熵的增加;若体系处在恒温、恒压下,则会使摩尔吉布斯自由能降低。在恒温恒压条件下,通常把摩尔吉布斯自由能的净降低量不大严格地称之为相变驱动力。

10.1.1 纯组元多形性相变的驱动力

在第2章中已讨论过纯组元多形性转变的驱动力(见2.4节),在第5章也讨论过纯组元凝固的驱动力(见5.1.1节),在这里作简单的回顾。

若发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的多形性转变,母相 α 转变成新相 β 的相变驱动力 $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ (J/mol)为

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} - T \Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (10-1)$$

式中 $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 及 $\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 分别表示从每摩尔 α 转变为 β 的焓及熵的变化。其实, $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 就是相变潜热。如果过冷度不大, $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和 $\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 可近似看作为常数,并用两相平衡时的 $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和 $\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 表示,则

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (10-2)$$

式中 T_0 是 α 与 β 的平衡温度。如果过冷度比较大, $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和 $\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 不能看作常数,这时应按标准的热力学方法求出相变驱动力 ΔG_m 。

10.1.2 脱溶(Precipitation)转变的驱动力

一个亚稳定的过饱和固溶体 α ,它析出第二相 β 而自身变为更稳定的固溶体 α' ,这种反应称为脱溶反应。它的反应式可写为 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 。析出的 β 相可以是稳定相也可以是亚稳定相, α' 相晶体结构和 α 的一样,但其成分是平衡状态或靠近平衡状态的成分。图10-1给出一个合金脱溶的例子。如图给出的A-B二元系相图(图10-1a),成分为 x_0 (以B的摩尔分数表示)的 α 相,在温度 T_1 发生 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 脱溶相变,当相变终了系统达稳定平衡态后,即 α 相和 β 相的成分都是该温度的平衡成分时,两相的成分由 G_m^α -成分曲线和 G_m^β -成分曲线的公切线切点确定,即图10-1(b)中的 x_α 和 x_β 。这时反应的驱动力 $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta}$ 为

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = G_m^{\alpha' + \beta} - G_m^\alpha \quad (10-3)$$

式中 $G_m^{\alpha' + \beta}$ 是转变后($\alpha' + \beta$)混合组织的摩尔吉布斯自由能; G_m^α 是转变前 α 相的摩尔吉布斯自由能; $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta}$ 的大小相当于图10-1(b)中DC长度。根据热力学关系式 $G_m = \sum x_i \mu_i$,其中 μ_i 是i组元的偏摩尔自由能(化学势), G_m^α 为

$$G_m^\alpha = (1-x_0) \mu_{A(x_0)}^\alpha + x_0 \mu_{B(x_0)}^\alpha \quad (10-4)$$

而 $G_m^{\alpha' + \beta}$ 为

$$G_m^{\alpha' + \beta} = (1-x_0) \mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_0 \mu_{B(x_\beta)}^\beta \quad (10-5)$$

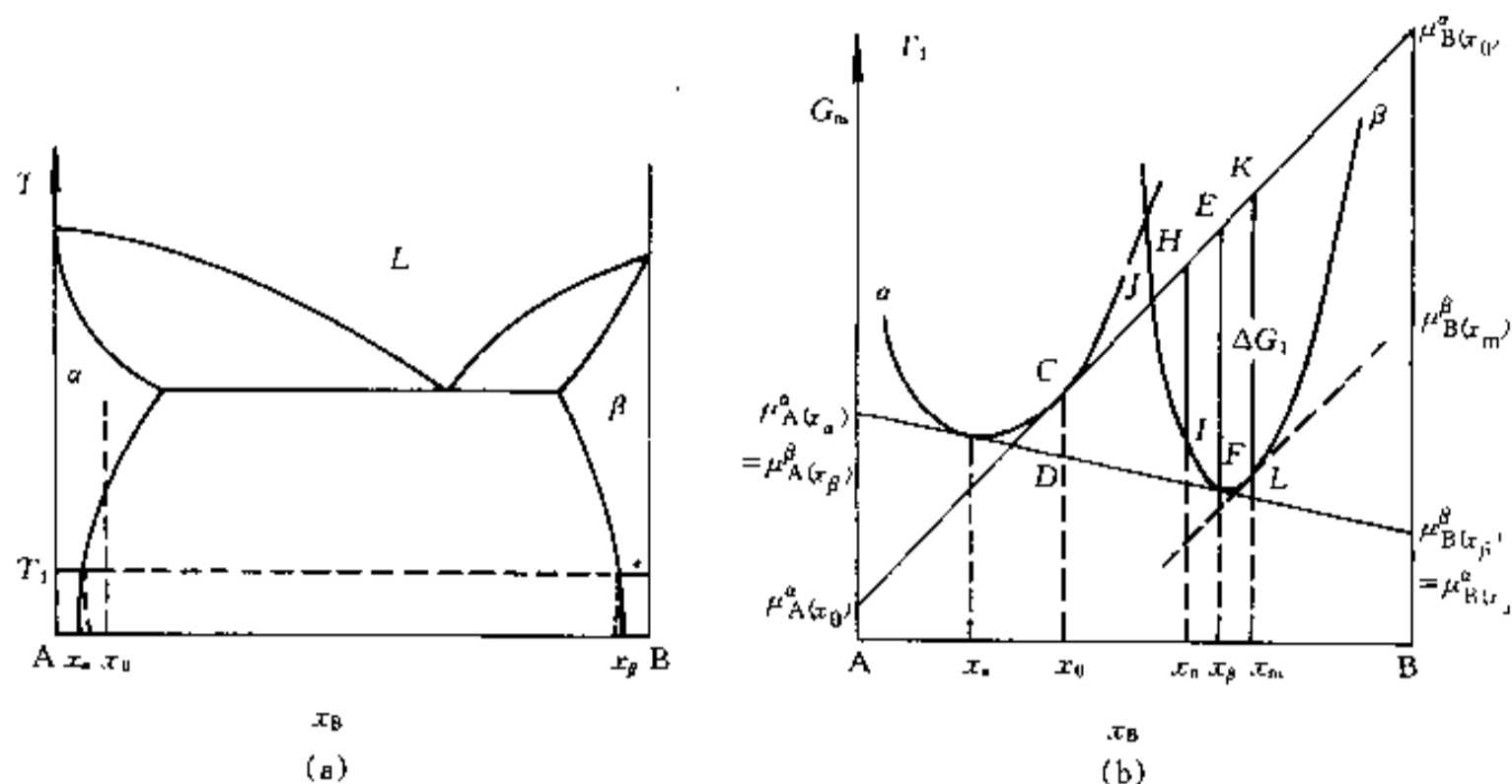


图 10-1 二元合金中脱溶反应的例子

(a) A-B 二元相图 (x 为摩尔分数); (b) 温度 T_1 时 α 和 β 的 G_m - x 图

上两式中的化学势如图 10-1(b) 中用自由能曲线切线在 A 和 B 轴的截距定义。把式 (10-4) 和 (10-5) 代入式 (10-3), 得

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = (1-x_0)(\mu_A^{\alpha}(x_a) - \mu_A^{\alpha}(x_0)) + x_0(\mu_B^{\alpha}(x_a) - \mu_B^{\alpha}(x_0)) \quad (10-6)$$

以 $\mu_i^{\Phi} = G_{mi}^{\Phi} + RT \ln a_i^{\Phi}$ (见式 (3-21), 其中 a_i^{Φ} 是 i 组元在 Φ 相中的活度) 代入上式, 得

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = RT \left[(1-x_0) \ln \frac{a_A^{\alpha}(x_a)}{a_A^{\alpha}(x_0)} + x_0 \ln \frac{a_B^{\alpha}(x_a)}{a_B^{\alpha}(x_0)} \right] \quad (10-7)$$

如果有活度数据, 可以准确地求出 $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta}$, 否则需要按假设的溶体模型求出自由能的过剩项, 对上式进行估算。如果 α 相是理想溶体, 活度和成分相等, 则上式可简化为

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = RT \left[(1-x_0) \ln \frac{1-x_a}{1-x_0} + x_0 \ln \frac{x_a}{x_0} \right] \quad (10-8)$$

10.2 相变的形核

对于形核-长大型相变, 形核是相变的必要过程。在母相上通过涨落发展成较稳定的小的集合体, 这种小的集合体若能长成稳定 (或亚稳定) 结构, 它就是新相核心。形核过程可以是扩散的或无扩散的。扩散形核过程可以同时完成晶体结构和成分的变化, 也可以使成分不变仅使晶体结构改变 (如块形相变) 或使结构不变仅成分改变 (如一些脱溶相变)。马氏体相变的形核是无扩散形核, 这种核心只改变结构而不改变成分。在各种固态相变类型中, 多数是扩散形核。了解扩散形核的基本模型和动力学, 对研究相变过程的规律以及利用这些规律解决工业实际问题都是重要的。在这一节, 只讨论扩散形核。

10.2.1 形核的驱动力和核心成分

上面讨论的是体系从始态到转变终态时的摩尔吉布斯自由能变化, 即相变的总驱动力, 但是从母相形成新相核心时, 析出新相的量相对母相的量来说是很少的, 这时摩尔吉布斯自由能变化不能用式 (10-7) 计算。当从大量的浓度为 x_a 的 α 相中析出很少量浓度为 x_β 的 β 相时, 即把成分为 x_β 的少量物质由 α 相移至 β 相, 这时自由能的变化 ΔG_1 为

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= (1-x_\beta)\mu_{A(x_\beta)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_\beta)}^\alpha - [(1-x_\beta)\mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_0)}^\alpha] \\ &= RT \left[(1-x_\beta) \ln \frac{a_{A(x_\beta)}^\alpha}{a_{A(x_0)}^\alpha} + x_\beta \ln \frac{a_{B(x_\beta)}^\alpha}{a_{B(x_0)}^\alpha} \right] \quad (10-9)\end{aligned}$$

从图 10-1(b) 看出, 上式的 $(1-x_\beta)\mu_{A(x_\beta)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_\beta)}^\alpha$ 相当于图中的 F 点, 它的物理意义是成分为 x_β 的 β 相的摩尔吉布斯自由能, $(1-x_\beta)\mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_0)}^\alpha$ 相当于图中的 E 点, 它的物理意义是在大量的成分为 x_0 的 α 相中取出少量的成分为 x_β 的物质的摩尔吉布斯自由能。 ΔG_1 的大小相当于 FE 线长度。如果 α 相是理想溶体, 式(10-9)的活度可以用成分代替

$$\Delta G_1 = RT \left[(1-x_\beta) \ln \frac{1-x_\beta}{1-x_0} + x_\beta \ln \frac{x_\beta}{x_0} \right] \quad (10-10)$$

如果从大量成分为 x_0 的 α 相中析出少量任意成分的 β 相, 按上面分析可知, 自由能变化 ΔG_1 的大小可以由 β 相的自由能曲线与过 x_0 成分点的 α 相自由能曲线切线(图 10-1(b) 中的 CE 线)之间的距离来量度。例如, 若析出 β 相的成分为 x_β , 则 ΔG_1 大小为图中 IH 长度。

由上面讨论可知, 核心成分不同, 驱动力是不同的。从图 10-1(b) 看, 由 x_0 成分的 α 相析出的 β 相核心的成分只有大于 J 点对应的成分时才可能有形核驱动力。对 β 相自由能-成分曲线作一平行于 CH 的切线, 当核心成分对应于切点成分 x_m 时, 形核驱动力为最大。这时形核驱动力相当于图中的 LK 长度。以最大驱动力形成的核心的成分一般不是平衡 β 相的成分(x_β)。当 β 相的自由能-成分曲线比较窄时, x_β 和 x_m 差别不大, 形核驱动力可以近似由式(10-9)求出。如果 β 相的自由能-成分曲线比较平缓, 则 x_m 和 x_β 差别比较大, 不能按式(10-9)求驱动力。这时应该首先求出核心成分, 然后再求形核驱动力。根据平行切线的数学关系式

$$\left[\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right]_{x_0} = \left[\frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right]_{x_m} \quad (10-11)$$

以及式(3-23)的自由能表达式, 按照选定的溶体模型, 把上面的等式具体化, 就可以求出核心成分 x_m 。以核心成分 x_m 再求形核驱动力 ΔG_1 。因为两条切线平行, 所以形核驱动力 ΔG_1 (LK 长度)可以用 $\mu_{B(x_m)}^\beta - \mu_{B(x_0)}^\alpha$ 或 $\mu_{A(x_m)}^\beta - \mu_{A(x_0)}^\alpha$ 表达, 即

$$\Delta G_1 = \mu_{A(x_m)}^\beta - \mu_{A(x_0)}^\alpha = \Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{A(x_m)}^\beta}{a_{A(x_0)}^\alpha} \quad (10-12)$$

按给定的溶体模型, 可对上式进行估算。如果 α 相和 β 相都是理想溶体, 则式(10-12)为

$$\Delta^0 G_B^{\alpha \rightarrow \beta} - \Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{x_0}{1-x_0} = RT \ln \frac{x_m}{1-x_m} \quad (10-13)$$

式中 $\Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta}$ 及 $\Delta^0 G_B^{\alpha \rightarrow \beta}$ 分别是纯 A 和纯 B 从 α 相转变为 β 相的摩尔吉布斯自由能变化, 它们也称为晶格稳定参数。当纯组元相变的热焓变化 $\Delta H_1^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和熵变化 $\Delta S_1^{\alpha \rightarrow \beta}$ 已知或直接知道晶格稳定参数时, 可对式(10-11)用试探解法求出核心成分 x_m 。然后把 x_m 和 x_0 成分取代式(10-12)中的活度, 得形核驱动力

$$\Delta G_1 = \Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{1-x_m}{1-x_0} \quad (10-14)$$

事实上, 这种用平行切线求形核驱动力的方法只有在一定条件下才是正确的。因为形成新相核心时, 新相和母相之间分隔界面, 由于界面能的存在, 使 α 相和 β 相的自由能都会改变, 这会引起核心的成分改变。现假设这种表面效应仅集中在析出相 β 中, 这样 β 相的自由

能成分曲线将会升高,如图 10-2 中的 β^* 线所示。自由能曲线升高的大小和 α 与 β 相间的表面自由能 γ 以及核心的尺寸有关。核心的尺寸越小,析出的新相的总表面积越大,引起新相的总表面能越大,从而使自由能越高。通过 α 相的自由能-成分曲线上对应成分为 x_0 的点作切线(如图中的 CK 线),如果它也恰好和 β 相某一核心尺寸 r^* 相对应的成分-自由能曲线相切,显然,这个切点对应的成分 x^* 就是考虑了表面效应的核心成分,同时 r^* 也是相应的临界核心尺寸, LK 线长度就是这种情况下的形核驱动力。过 L 点作 β 相的自由能-成分曲线的切线,一般来说这条切线和 CK 线并不平行的,所以不能用式(10-11)来确定核心的成分。当某相存在压强 p 时,其自由能将增加 pV , V 为某相的摩尔体积。表面效应相当于界面两侧存在压强差 Δp , Δp 和界面能 γ 的关系可表示为(参见第 7 章)

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10-15)$$

式中 r_1 和 r_2 是界面的主曲率半径。为了简化讨论,设新相核为球体,即 $r_1 = r_2$, 并只取析出相的压强,即令 $p^* = 0, \Delta p = p' = 2\gamma/r$ 。也就是说,曲率半径为 r 的 β 相,其自由能曲线升高的值为 $p'V^\beta = 2\gamma V^\beta/r$ 。图 10-2 中两条切线在 A 和 B 轴的截距差分别为 $\mu_{A(x^*), p^\beta}^\beta - \mu_{A(x^*)}^\alpha$ 以及 $\mu_{B(x^*), p^\beta}^\beta - \mu_{B(x^*)}^\alpha$, 其中下标 p^β 表明 β 相压强为 p^β 。显然,这两个截距差分别为 $p^\beta V_A^\beta$ 及 $p^\beta V_B^\beta$ 。这样就说明了只有 $V_A^\beta = V_B^\beta$ 时,用上述的平行切线法求核心成分及形核驱动力才是正确的。当 $V_A^\beta \neq V_B^\beta$ 时,从图 10-2 看出

$$\frac{\mu_{B(x_0)}^\alpha - \mu_{B(x^*)}^\beta}{\mu_{A(x_0)}^\alpha - \mu_{A(x^*)}^\beta} = \frac{V_B^\beta}{V_A^\beta} \quad (10-16)$$

根据式(3-21),上式变为

$$\Delta^0 G_B^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{B(x^*)}^\beta}{a_{B(x_0)}^\alpha} = \frac{V_B^\beta}{V_A^\beta} \left(\Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{A(x^*)}^\beta}{a_{A(x_0)}^\alpha} \right) \quad (10-17)$$

当知道活度和偏摩尔体积,或者按照给定的溶体模型就可以求出 β 相的核心成分 x^* 。

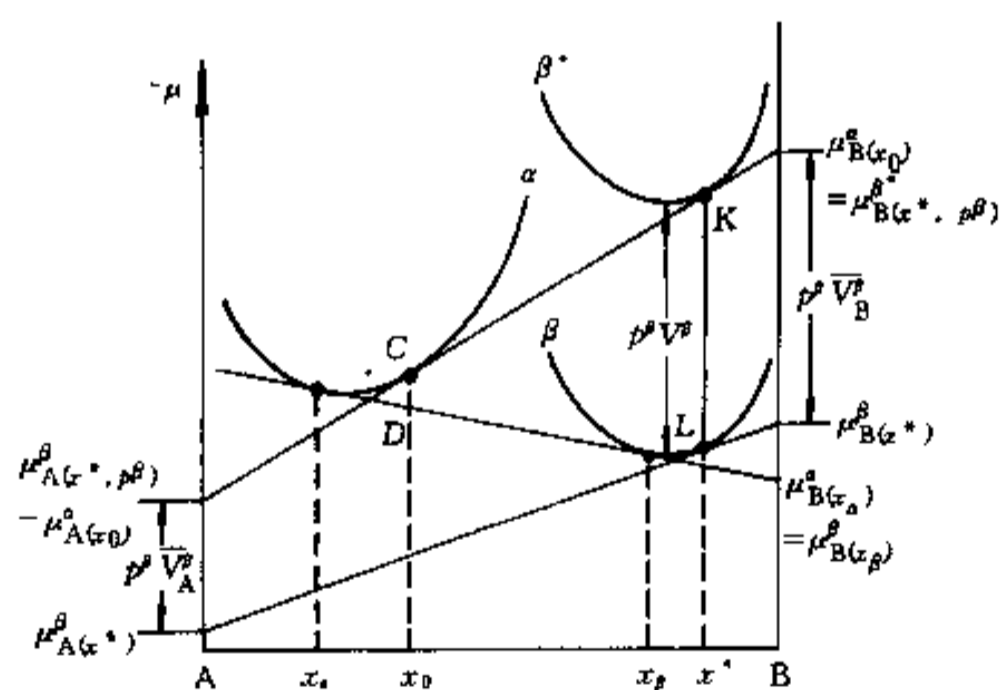


图 10-2 表面效应(仅集中在 β 相)对自由能-成分曲线的影响

10.2.2 亚稳平衡过渡相的形成

从相变的总体看,相变应以转变成最稳定相告终,这是因为这个过程的总吉布斯自由能降低得最多。例如, A-B 系中和 α 相平衡的有稳定的 β 相以及亚稳定的 β' 相,图 10-3 给出它们在某一温度 T 下的自由能曲线。成分为 x_0 的 α 相,在 T 温度析出稳定的 β 相,最终变为

稳定的 $\alpha + \beta$ 时自由能降低为 CD 段长度。如果析出亚稳定的 β' 相, 转变为 $\alpha + \beta'$ 时自由能降低为 CE 段长度。显然, 转变为稳定相比转变为亚稳定相自由能降低更多。但是, 转变时形核的驱动力却不能用 CD 或 CE 来表示。为了讨论简化, 用平行切线法来求形核驱动力。从图 10-3 看出, 形成亚稳相 β' 核心的驱动力 (LK 的长度) 比形成稳定相 β 的核心的驱动力 (JI 段长度) 大, 因而, 在析出稳定平衡相之前, 可能优先析出 β' 亚稳相。但从总的平衡趋势看, 亚稳相将最终消失。因为 β' 是在转变为平衡相之前的一种过渡性产物, 往往称为过渡亚稳相。这种过渡亚稳相能够存在多久, 还要看相变的动力学条件。铁-碳合金中的 Fe_3C 相是亚稳定相的典型例子, 在铁-碳合金中, 石墨是稳定相, 但由于它形成十分缓慢, 以至我们常看到的是亚稳定的 Fe_3C 相而不是石墨。

10.2.3 形核理论

经典形核理论是由 Volmer 和 Weber 以及 Becker 和 Doring 对汽-液和汽-固相变提出的, 并且由 Becker 首先将其应用于固态相变。该理论的基本点已在 5.2 节中讨论过。但固态相变有不同于凝固相变的特点。其一是母相的弹性模量不为零, 形成的新相和母相间有任何的体积质量差异时, 都会在母相和新相引起弹性应变, 即形核时会附加弹性应变能。其二是母相和新相都是晶体, 新相核心和母相不同取向的匹配会使界面能和应变能不同, 引起了核心形状多样性。

若形成新相晶胚体积为 V_β , 界面积为 A_β , 它引起的弹性应变能分摊到每单位体积新相的值为 ΔG_E^V , 则形成这一晶胚引起的摩尔吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = V_\beta \Delta G_1^V + A_\beta \gamma + V_\beta \Delta G_E^V \quad (10-18)$$

式中 $\Delta G_1^V = \Delta G_1 / \bar{V}_\beta$ (\bar{V}_β 是 β 相的摩尔体积), 即形成单位体积 β 相核心的形核的驱动力; γ 是两相间的界面能。上式第一项和第三项都和 V_β 有关, 其中 ΔG_1^V 是负值, ΔG_E^V 是正值。因而, 形核产生应变能实质上就是减少了形核的驱动力。所以, 只有 ΔG_1^V 的数值比 ΔG_E^V 的数值

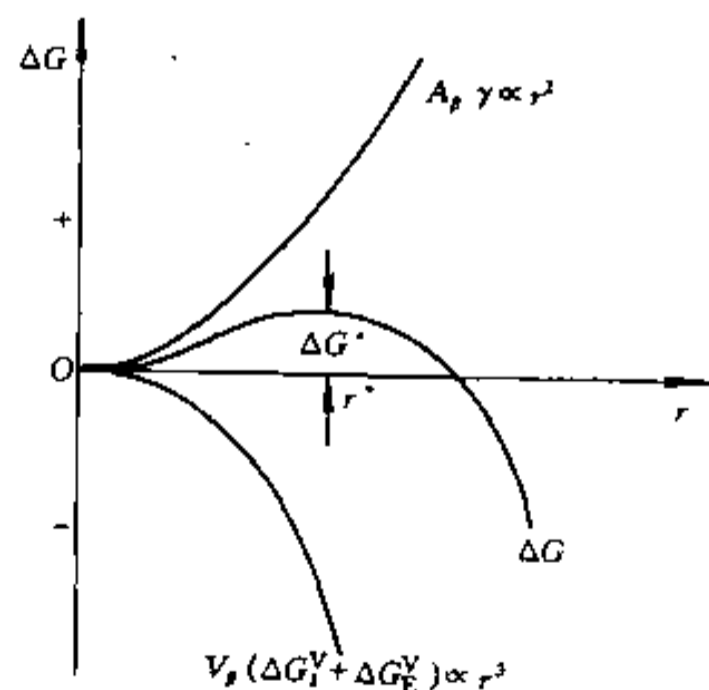


图 10-4 球状新相晶胚尺寸 r 和 ΔG 的关系

大时, 才有可能形核。最简单的情况是形成球状的新相胚, 设其半径为 r , 则 $V_\beta = 4\pi r^3/3$, $A_\beta = 4\pi r^2$ 。式(10-18)中 ΔG 随 r 变化如图 10-4 所示。从图看出, 存在 1 个临界尺寸 r^* , 当胚的尺寸为临界尺寸时, 它长大和消失的概率是相同的。当 1 个原子附加上这样的胚后 ($r > r^*$), 它的尺寸就比临界尺寸大, 它长大可以连续降低自由能, 所以它就成为 1 个实在的核心, 这种尺寸的胚称为临界尺寸核心。形成临界尺寸核心所增加的自由能 ΔG^* 称为临界核心形成功。式(10-18)对 r 取导数, 并令其为零, 可求得临界核心尺寸 r^* 。

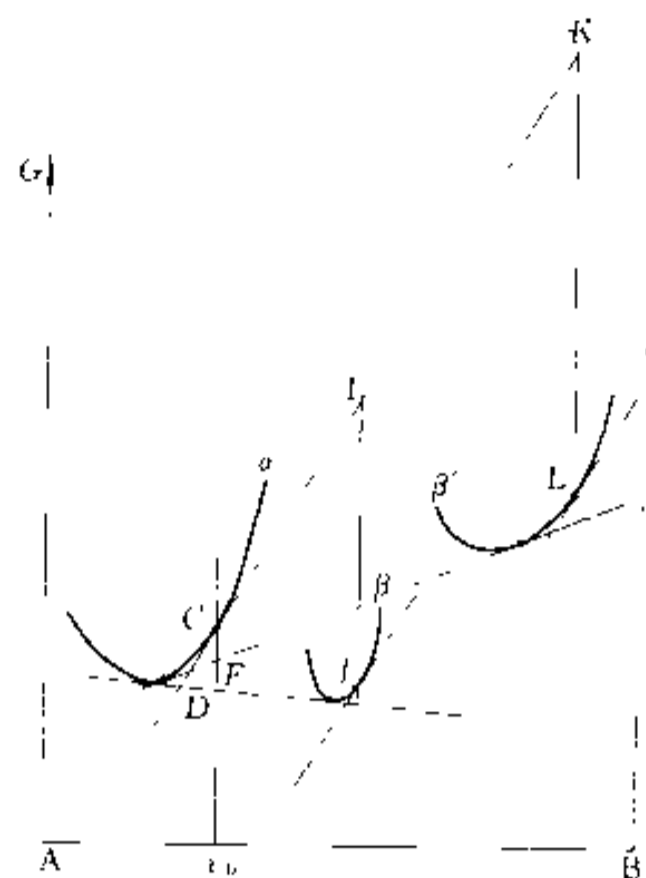


图 10-3 α 相和稳定 β 相以及亚稳定 β' 相的自由能-成分曲线

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_1^v + \Delta G_E^v} \quad (10-19)$$

用 r^* 再代回式(10-18), 得临界核心形成功 ΔG^*

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_1^v + \Delta G_E^v)^2} \quad (10-20)$$

用统计力学方法可以简单地求出每单位体积的形核速率 I , 对于临界尺寸的晶核的平衡浓度(个/单位体积) n^* 为

$$n^* = n_v \exp\left\{-\frac{\Delta G^*}{kT}\right\} \quad (10-21)$$

式中 n_v 是单位体积中能够形成核心的原子位置数。已经知道, 只要在临界晶核上加 1 个原子, 它就可以稳定长大, 也就是成为 1 个稳定的核心。现设 A^* 是临界核心的表面能接受原子的原子位置数, 核心表面附近的原子能跳到核心上去的频率为 $\nu \exp(-\Delta G_m/kT)$ 。其中 ν 是原子振动频率, 通常是 10^{13}s^{-1} 的数量级, ΔG_m 是原子迁动激活能。结果, 形核率 I 为

$$I = n_v A^* \nu \exp\left\{-\frac{\Delta G_m}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta G^*}{kT}\right\} \quad (10-22)$$

这个式子和在第 5 章讨论凝固时导出的式子基本是一致的(见式(5-19))。

当临界核心作为核心长大以后, 就减少了临界核心的数目。形成新的临界核心的数目总是补偿不了由于长大而减少的数目, 所以, 实际存在的临界核心数目远比平衡数目 n^* 少。真实形核率应是式(10-22)乘上 1 个约为 0.05 的修正因子。由于形成临界核心和临界核心长大的速度都是和原子扩散有关, 所以修正因子接近 1 个常数。因为 ΔG^* 的大小依赖于驱动力, 驱动力是随温度变化的, 这导致形核率 I 随温度激烈变化, 所以形核速率前的因子的精确数值并无重要意义。实际应用式(10-22)来估算新相晶粒数目时仍然还存在很多问题, 其中包括在计算 ΔG^* 的表达式中的 γ 和 ΔG_E^v 难以确定(见 10.2.5 节), 还包括了熟化效应使一些成长的核心再度溶解消失(见 10.5.3 节)。但是, 尽管还存在这些定量上的困难, 上述的形核理论对解释很多相变实际问题还是成功的。最突出的例子是形核理论可以成功地解释形核率随过冷度微弱增加而急剧增加的事实。若从不易察觉到的形核速率(例如 $1 \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)的过冷度再增加约 10%, 按这形核理论算出形核速率增加约 10^6 倍(见练习题)。虽然形核率在开始时随过冷度加大迅速增加, 但由于 ΔG_m 几乎与温度无关, 所以, 在很大过冷时, 形核率又从新降低。形核理论还可以解释在脱溶反应中经常出现一些与母相在界面上匹配较好的亚稳相的事实。因为形核率对形核功(从而对界面能 γ)非常敏感, 如果能降低界面能 γ 则可以使形核率大幅度增加。形核理论还可以解释新相和母相间出现的各种取向关系, 因为这些取向关系会导致界面能 γ 有最低的值(这些将在下一节进一步讨论)。

10.2.4 界面能的作用

从式(10-18)可知, 界面能是形核的阻力, 在形核过程中它起很重要的作用。在固态相变中, 新相和母相均是晶体, 因此新相和母相在界面上的原子排列结构有可能完全匹配(完全共格界面)、不完全匹配(半共格界面)以及混乱的完全不匹配(非共格界面)三种情况。显然, 两相间界面能随着界面两侧原子排列匹配程度加大而减小, 两相在界面上匹配程度取决于两相在界面上晶面间的错配度 δ 的大小(见 7.3 节)。形核时总希望有最低的总表面能。非共格的界面能太高以至于基本上不可能形成全部界面都是非共格界面的核心。如果调整核心和母相的取向关系, 使核心出现尽量多的共格或半共格界面, 这样会减小形核功, 形核过

程便易于进行。如果母相和稳定的新相的晶体结构差异很大,以至于不管新、母相如何调整取向关系也不可能形成共格的低能界面,则有可能形成与母相呈共格界面关系的另一种亚稳定相晶核。对于共格界面,界面两侧原子排列的间距差异是由两相的弹性应变能承担的。当新相长大到较大尺寸时,引起的弹性应变能太大,将会在界面上引入位错网络来降低弹性应变能,这时界面变成半共格界面。新相长大到更大尺寸时,共格(半共格)关系使总界面能的减少不足以补偿维持共格(半共格)所引起的弹性能或结构能,新相和母相间就失去共格关系。另外,如果转变过程中母相因再结晶或晶粒长大改变了母相的晶体取向,也会使新相和母相间的共格关系丧失。

新相和母相的结构不同时,如果调整新相和母相的取向关系可能出现 1 个低能的共格或半共格界面,一般来说,不再会有其它匹配良好的面。即是说,即使新相和母相选择一定的取向关系可以出现共格或半共格界面,这样的取向关系也不可能使 1 个三维的晶核的所有界面都是共格或半共格的,还一定会有部分界面是高能的非共格界面。如果作出新相界面取向和界面能的关系图(γ 图),它大致地成球状,但在垂直于共格(半共格)面方向有两个很深的脐点,如图 10-5 所示。按照 Wulff 法则可以知道新相的平衡形状是圆盘状,圆

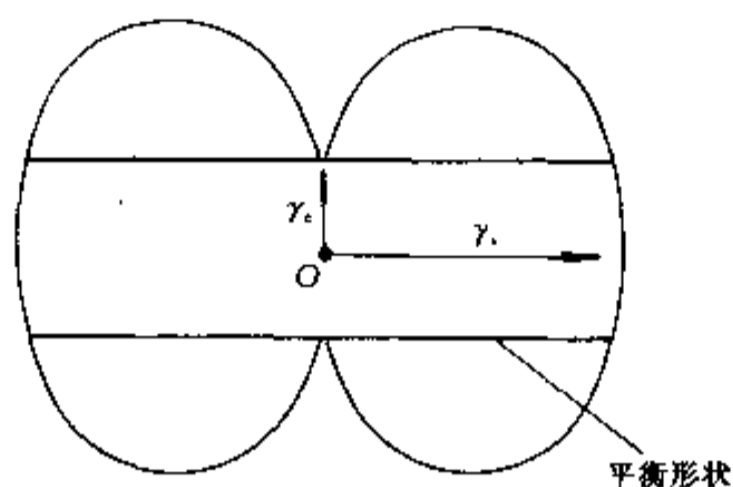


图 10-5 析出相界面的 γ 图的一个截面,它显示了具有共格(或半共格)界面的析出相的圆盘形状

盘面平行于新相和母相良好匹配面。圆盘的直径和厚度的比值等于非共格界面能 γ_n 和共格(半共格)界面能 γ_c 的比值(γ_n/γ_c)。实际观察到的析出相的形状可能偏离这些理想形状,因为上面的讨论没有考虑体积弹性应变能;另外,在长大时由于共格(半共格)面的迁移速度比非共格面低,所以圆盘的直径和厚度比要比上述的大得多。

根据上面讨论的道理可以知道,新相往往在平行于母相的特定面析出,母相的这个面称为惯习面(Habit Plane,也有人译为惯析面)。同时又可以知道片状析出相一般都会和母相有一定的取向关系。有取向关系的典型例子如:Al(母相, fcc 结构)- Ag_2Al (析出相, hcp 结构),它们间的取向关系是 $(111)_{\text{fcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$; $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{hcp}}$, 惯习面是 $(111)_{\text{fcc}}$ 。又如 Al-Cu 合金中的 Al(母相, fcc 结构)- θ (析出相, tet 结构),它们间的取向关系是 $(001)_{\text{fcc}} // (001)_{\text{tet}}$; $\langle 100 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 100 \rangle_{\text{tet}}$, 惯习面是 $(100)_{\text{fcc}}$ 。

有一些体系它们之间仅有匹配好的方向,例如 Fe-Cu 系, $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$, 析出相是针状的。

如果新相界面的 γ 图是各向同性的,即 γ 图近似球状,这样析出的新相核心的是球状的。有两种情况新相界面取向的 γ 图是球状的:其一是当母相和新相的结构相同,二者的点阵常数又相近的情况,例如 Al-Ag 合金中脱溶析出的“G. P 区”就是球状的;其二是当母相和新相之间完全找不到可以匹配良好的晶面和晶向的情况,这时新相界面的任何取向都只能是非共格界面,核心也是球状。

10.2.5 应变能的作用

形核产生的应变能抵消一部分形核驱动力,所以应变能在形核过程亦起重要作用。

根据形成新相核心产生的应变能的来源可把应变能分两类:第一类是新相和母相间共

格界面引起的；第二类是形成的新相核心体积不同于在形成核心前原来这个区域的母相的体积所引起的。这种体积的差异可能由多种途径引起：其中一种途径是核心中原子数目和形成核心前原来这个区域中母相的原子数目相同，但新相和母相的每一个原子所占据的体积不同。大多数相变属于这种情况；另一种途径是由于母相中各组元的扩散速度有显著差别，使得形成的核心中包含的原子数和形成核心前这个区域的母相的原子数目不相同。Cu-Zn合金中从 β 相中析出富锌的 γ 相核心就是这种情况的例子。在 β 相中锌的扩散速度比铜大，流入核心的锌原子流量比流出核心的铜的原子流量大，因而使得在核心中的原子数目比原来这个区域 β 相中的多，结果产生膨胀应变。

形核所引起的弹性应变能一般取决于母相和析出新相核心的形状和弹性性质。金属和合金的弹性模量都比较大，一般在几十~几百 GPa 范围，在核心附近的局部弹性应变会产生很大的应变能。应变能随应变的平方增加。例如铝的弹性模量为 70 GPa，1% 的应变就会引起 $3.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (35 J/mol) 的应变能，若 5% 应变则引起 $25 \times 3.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 的应变能。当应变能比较大时，可能以在界面引入位错（增加了界面能）或者位错移动产生塑性变形来松弛应变。对于膨胀型应变，可以靠位错攀移或者点缺陷的扩散运动来松弛应变，但只有在温度比较高时，才可能实现位错攀移和空位扩散。

当析出物和母相完全共格时，应变能是由共格应变引起的。如果母相是各向同性、并且母相和新相的弹性模量相等，则总的弹性应变能 ΔG_{el} 和析出物形状无关。假设泊松比 ν 为 1/3，在这种条件下 ΔG_{el} 为

$$\Delta G_{\text{el}} = 4G\delta^2V \quad (10-23)$$

式中 G 是母相的切变模量； V 是新相所在区域的原来母相的体积。总的应变能和新相体积成正比，并随点阵错配度平方 δ^2 ($\delta = [a_{\text{新相}} - a_{\text{母相}}]/a_{\text{母相}}$) 成正比。当新相弹性模量不同于母相时，则应变能与形状有关。新相弹性模量大时，呈球状时应变能最小；若新相弹性模量小时，呈圆片状时应变能最小。实际上，母相一般都不是各向同性的，析出的新相往往以它引起最大应变的方向和母相低弹性模量方向平行以使总的应变能最低。当析出新相是圆片状时，在片面方向的错配度较小（几乎为零），在垂直于片面方向的错配比较大，如图 10-6 所示。这样，当母相各向异性时，析出圆片状新相的盘面法线平行于母相弹性模量低的方向（对于大多数立方系这个方向为 $\langle 100 \rangle$ ）。

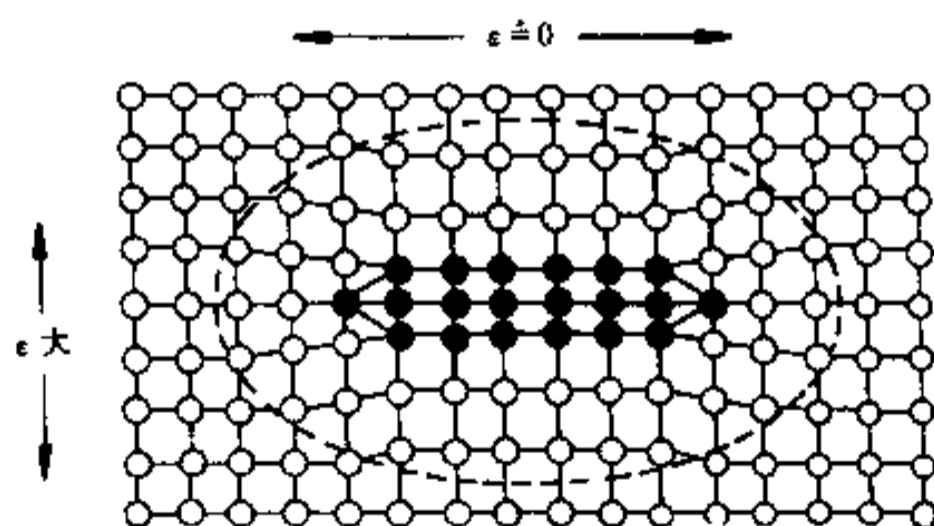


图 10-6 一个共格的圆片状新相

在平行于片面方向的错配较小，在垂直于片面方向的错配最大

对于非共格析出物，这时没有上述的共格应变，仅有由于新相体积和新相所在区域原来

母相体积的差异 $\Delta V (=V_p - V_a)$ 引起的应变。若析出相是 1 个旋转椭球 (以椭圆的 1 个轴作旋转轴旋转而成的椭球), 设旋转轴为 c 轴, 另一轴为 a 轴, 这个旋转体的形状取决于 c/a 的比值。旋转椭球体引起的弹性应变能 ΔG_{st} 为

$$\Delta G_{st} = \frac{2}{3} G \frac{(\Delta V)^2}{V} f(c/a) \quad (10-24)$$

式中 $f(c/a)$ 是考虑形状影响的因子, 如图 10-7 所示。给定了 ΔV 及新相体积后, 应变能随形状而变化。球状 ($c/a=1$) 时应变能最高, 薄圆盘状 ($c/a \rightarrow 0$) 应变能最低, 针状 ($c/a \rightarrow \infty$) 的应变能大小处于二者之间。若考虑弹性各向异性, $f(c/a)$ 的函数形式仍保留下来, 只是它的实际值略有变化。

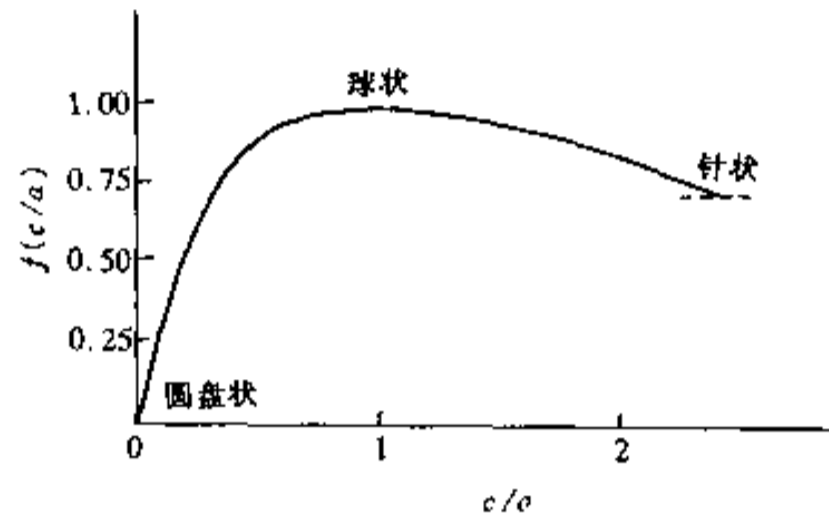


图 10-7 在式(10-24)中的 $f(c/a)$ 随 c/a 的变化关系

核心总是倾向于以使其总的表面能和应变能最小的方式形成, 因而析出物的形状是总应变能和总表面能综合影响的结果。对于共格的析出物, 从总界面能看, 一般以球状的最低, 但从应变能看, 一般以片状最低。当错配度比较低时 ($\delta < 5\%$), 应变能的影响不如界面能重要, 析出物以球状存在可达最小的自由能; 当错配度比较高时 ($\delta > 5\%$), 析出物呈圆盘状, 因为虽然这会引起总界面能增加, 但可以被共格应变能降低所补偿。新相的真实平衡形状仍由总的表面能和应变能综合作用而决定。对于非共格的析出物, 当 $\Delta V/V$ 很小时, 界面能起主要作用, 新相大略呈球状; 若 $\Delta V/V$ 较大, 则新相可能是针状或圆盘状。

10.2.6 非均匀形核

实验中发现现在固态中形核的位置往往不是任意的, 它经常集中在基体中的一些特殊位置——晶体缺陷 (如晶粒界、晶粒棱边及角隅、位错、堆垛层错等) 上形成。在这些地方形核可以抵消部分缺陷, 消失的那一部分缺陷的吉布斯自由能可提供克服形核位垒, 从而降低形核功, 所以这些地方有利于形核。由于在缺陷上形核, 形核位置不是完全随机均匀分布, 故称非均匀形核。

10.2.6.1 在界面上形核

在晶界形核降低形核功的程度取决于母相晶界的界面能 γ_{ss} 和新母相间的界面能 γ_{sp} 的比值 $K (= \gamma_{ss}/\gamma_{sp})$ 。但是, 在界面的不同地点 (晶界面, 晶粒棱边和角隅) 形核降低形核功的程度是不同的。在各种位置形核的临界形核功的实际表达式和形核所作的假设有关。我们用最简单的情况来说明晶界对形核的作用。假设核心的界面是非共格的、核心表面能与取向和自身曲率无关, 并忽略应变能, 那么在晶界上形成核心的最适合形状是以母相晶界面为对称的两个相接的球冠, 如图 10-8(a) 所示。这时核心和界面交线处的静力平衡条件为

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} = \frac{K}{2} \quad (10-25)$$

其中 θ 是核心和母相间的接触角。若 $2\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\alpha\alpha}$ ，新相“浸润”晶界，则不存在形核位垒，第二相是液相时会发生这种情况。这时，第二相将被毛细管作用拉到晶界上，整个晶界被一层第二相薄膜所覆盖。析出相是固相时，一般 $2\gamma_{\alpha\beta} > \gamma_{\alpha\alpha}$ ，这时形核就需要克服一定阻力。在晶界上形成晶胚的能量变化 ΔG_b 为

$$\Delta G_b = V_\beta \Delta G_1^\vee + A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} \quad (10-26)$$

式中 V_β 是核心体积； $A_{\alpha\beta}$ 是新产生的新相界面面积； $A_{\alpha\alpha}$ 是形成胚时消失的母相晶界面面积。把球冠的面积和体积等代入上式，可获得球冠的临界半径 r^* ，它和母相的界面能无关，为

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_1^\vee} \quad (10-27)$$

临界核心形成功 ΔG_b^* 为

$$\Delta G_b^* = \Delta G^* \frac{1}{2} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \quad (10-28)$$

式中 ΔG^* 是均匀形核时的临界核心形成功（见式(10-20)）。

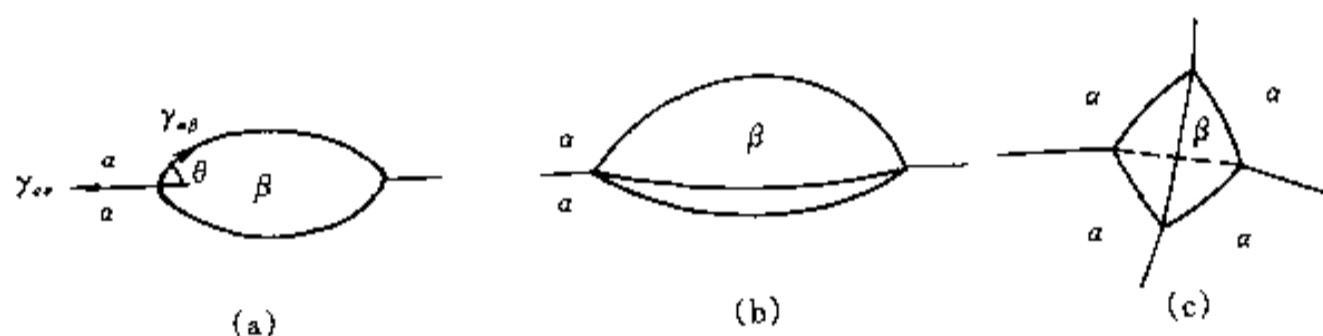


图 10-8 在晶界不同部位形核

(a)在晶界面上；(b)在棱边上；(c)在角隅上

在晶粒棱边和晶粒角隅上形核（图 10-8(b)，(c)），形核位垒降低更多，即形核功更低。它们的形核功的形式和(10-28)式相似，都是 $\cos\theta$ 的函数，只是函数形式有所不同。把在晶界面、晶粒棱边和角隅的临界核心的形成功和均匀形核的临界核心形成功的比值统一写成

$$f_i = \frac{\Delta G_i^*}{\Delta G_3^*} \quad (10-29)$$

上式各符号的下标 i ($i=0, 1, 2, 3$) 的数值表示形核所依附的地点的维数。即在体积形核（均匀形核）时为 3，在界面上形核时为 2，在晶粒棱边上形核时为 1，在晶粒角隅上形核时为 0。根据前面讨论知道， $f_3(\cos\theta) = 1$ ， $f_2(\cos\theta) = (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) / 2$ 。 f_i 和 $\cos\theta$ 的关系表示于图 10-9 中。可以看出，在所有的 K 值下都有 $f_0 < f_1 < f_2 < f_3$ 的关系。 $\cos\theta \geq \sqrt{3}/2$ 时，棱边形核自由能位垒变为零； $\cos\theta \geq \sqrt{2}/\sqrt{3}$ 时，角隅形核自由能位垒为零。上面的讨论是核心与它所邻接的母相各个晶粒的界面能都是相同的

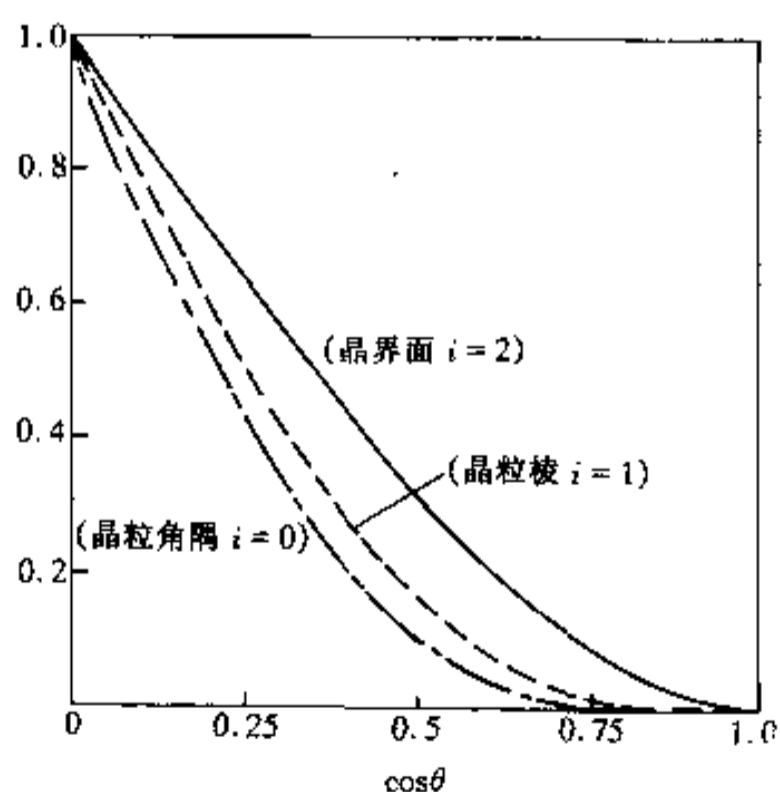


图 10-9 函数 f_i 随 $\cos\theta$ 的变化关系

情况,如果核心点阵和相邻接的母相晶粒之一的点阵匹配良好,那么,核心和这个晶粒间的界面部分或全部共格(半共格)的话,可以进一步减小形核功。当核心和这个晶粒仅存在一种特定取向关系的低能共格(半共格)界面,则核心在这晶粒的一侧的形状是被切一角的球冠,这个切面是一个低能的界面,如图 10-10(a)所示。当核心和母相都是立方点阵结构,如果核心点阵和邻接的母相的晶粒之一的点阵匹配良好并且错配度很小时,那么核心仍是双球冠状,但这两个球冠是不对称的。在匹配良好的一侧是曲率半径较小的球冠,界面是共格的;另一侧则是曲率半径较大的球冠,界面是非共格的,如图 10-10(b)所示。

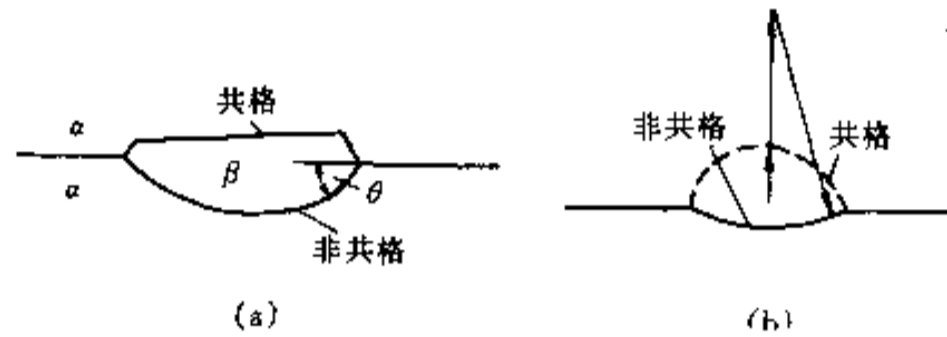


图 10-10 在界面上形成的新相核心和母相的一个晶粒形成共格界面

虽然非均匀形核的形核功都比较小,但并不意味着非均匀形核的形核率一定高,因为形核率除了和形核功有关外还和单位体积中形核位置的原子数 n_v 有关。以 $(n_v)_i$ 表示在单位体积中不同形核位置的原子数, i 的定义和前面一样。显然, $(n_v)_i$ 按 i 从 $3 \rightarrow 0$ 的顺序大幅度减小。若设晶粒尺寸为 L , 晶界厚度为 d , 则 $(n_v)_1$ 和 $(n_v)_3$ 的关系为

$$(n_v)_i = (n_v)_3 \left(\frac{d}{L} \right)^{3-i} \quad (10-30)$$

根据式(10-22)和式(10-30),得

$$\frac{I_i}{I_j} = \left(\frac{d}{L} \right)^{j-i} \exp \left\{ -\frac{(f_i - f_j) \Delta G^*}{kT} \right\} \quad (i, j=0, 1, 2, 3) \quad (10-31)$$

式中 i 和 j 分别表示形核的不同位置。对上式取对数,得

$$\frac{kT}{\Delta G^*} \ln \frac{I_i}{I_j} = (j-i)R - (f_i - f_j) \quad (10-32)$$

式中 $R = (kT/\Delta G^*) \ln(d/L)$, 它是一个比较各位形核的形核率的一个重要的参数。设 $i > j$, 因为 R 为负值, $(f_i - f_j) > 0$, 所以, $(i-j)R < (f_i - f_j)$ 时, $I_i < I_j$ 。若 $I_i = I_{i+1}$, 则

$$R = f_i - f_{i+1} \quad (10-33)$$

上式右边是 $\cos\theta$ 的函数, 据此, 画出各种形核位置形核率相等时的 $R-K$ 曲线, 这些线划分了不同位置形核获得最大形核率的区域, 如图 10-11 所示。图 10-11 中的曲线的细节取决于导出 f_i 值时所作的假设, 因而对于各个真实系统, 各曲线的形状是略有不同的。但一般来说, 小的 $\cos\theta$ 值, 大的晶粒以及大的形核驱动力(小的 ΔG^*)有利于均匀形核; 相反则有利于在角隅处形核。原则上, 若驱动

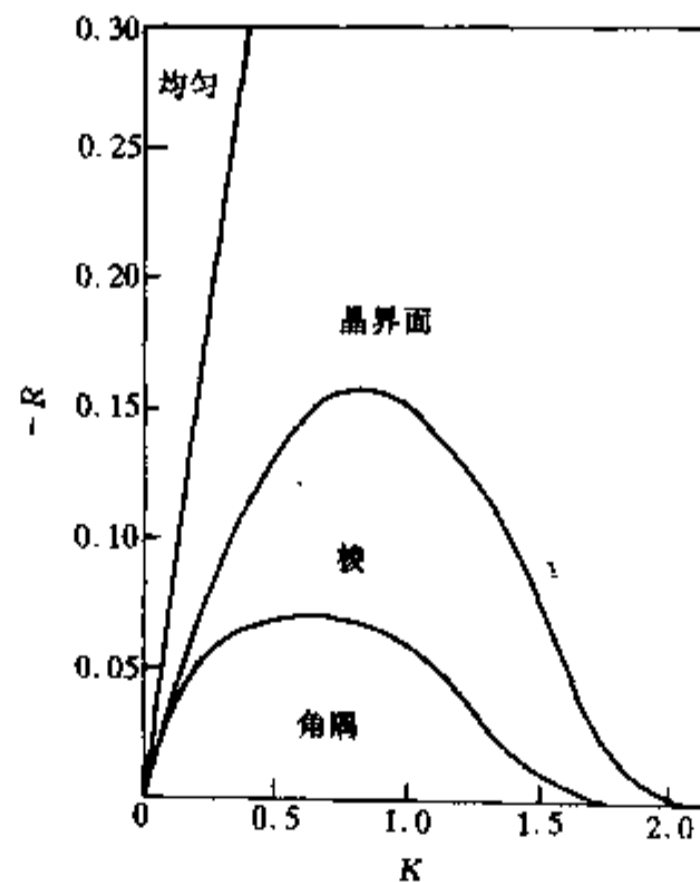


图 10-11 在晶界不同位置形核获得最大形核率的 R 和 K 范围的示意图

力增加(过冷度加大),开始时主要在角隅处形核,然后依次是晶粒棱边、晶界面,最后是均匀形核。等温相变时,可能整个相变过程只在一种形核地点(最大形核率的形核地点)上形核,也可能在相变早期阶段,居支配地位的形核地点已被相变产生的新相全部占据,即这类形核地点饱和了。形核只在另一种相对来说形核率较大的地点形成。由于在不同位置形核的形核率可以相差很大,所以,在很多情况下,处于支配地位的形核位置被形核饱和后,实际上就停止形核了。

10.2.6.2 在位错上形核

大量实验观察表明位错可以几种方式帮助形核。首先,在位错上形核可以松弛一部分位错的畸变能,使形核功减小;其次,位错附近的溶质原子气团以及位错作为快速扩散通道对形成富溶质的核心提供有利条件。按 Cahn 等的分析,他们假设核心沿位错线析出,核心在垂直位错线的截面上呈圆形,截面上的半径是沿位错线变化的,它沿位错线的截面如图 10-12 所示。若在单位长度上形成一个半径为 r 的圆柱形的新相核心,自由能改变为

$$\Delta G = \pi r^2 \Delta G_1^v + 2\pi r \gamma - A \ln \frac{r}{r_0} \quad (10-34)$$



图 10-12 位错上的核心形状的示意图

式中 A 是位错能量的常数(见第 6 章, $A = Gb^2/4\pi K$, K 值因位错类型而定); r_0 是位错中心区域的大小。上式的第一项(新母相的体积自由能差值)和第三项(位错能量)都是负值,第二项(表面能量)是正值。如果形核时产生应变能,可以包括在第一项中来扣除。由 $\partial \Delta G / \partial r = 0$ 求出临界半径 r^*

$$r^* = \frac{\gamma}{2\Delta G_1^v} \left[1 \pm \left\{ 1 + \frac{2A\Delta G_1^v}{\pi\gamma^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (10-35)$$

以 $\alpha^D = 2A\Delta G_1^v / \pi\gamma^2$, 它是负值,因此,只有 $\alpha^D \geq -1$ 时 r^* 才有实根,当 $\alpha^D < -1$ 时, r^* 无实根,图 10-13 表示了 $\Delta G-r$ 曲线的这两种情况。这样,当 $\alpha^D < -1$ 即形核驱动力比较大(过冷度或过饱和度比较大)时,在 $\Delta G-r$ 曲线上没有极点,即在位错上形核不需要形核功。如果扩散过程允许的话,相变过程会自动地进行。但当 $\alpha^D \geq -1$ 即形核驱动力不很大(过冷度或过饱和度不很大)时,在 $\Delta G-r$ 曲线上出现两个极点,在 $r=r'$ 处出现 ΔG 的最低值,这时可粗略地看作和位错自发形成的溶质气团相类似。在 $r=r^*$ 处出现 ΔG 的最高值,它相当于形核功。但是,比起均匀形核来说,形核功是小的。当 $\alpha^D \geq 0.4 \sim 0.7$ 时,在位错上的形核就比较明显。如果位错

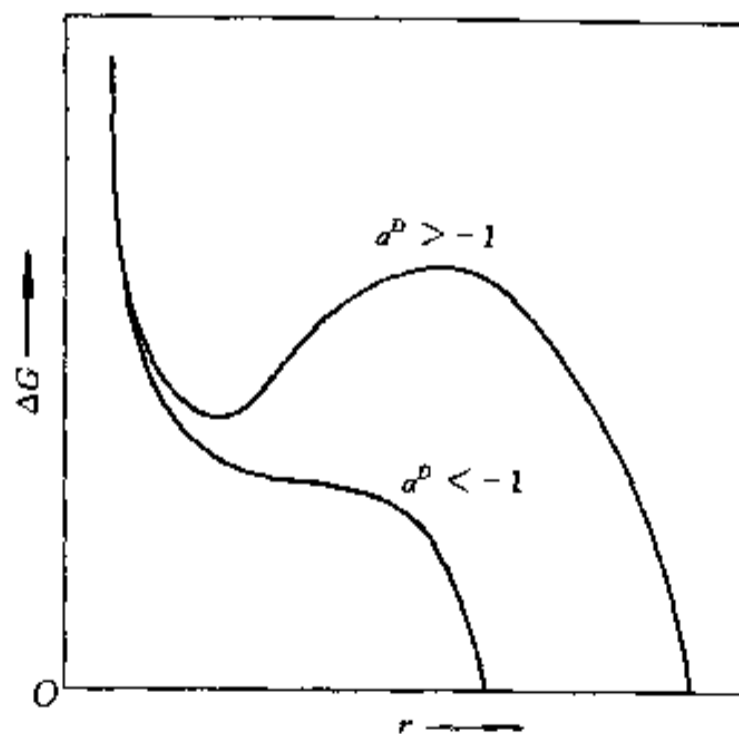


图 10-13 在位错上形核时形核自由能 ΔG 与核半径的关系

密度为 10^8cm^{-2} , 取合理的界面能值 ($\gamma = 0.2 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$), 以及一定的过冷度 (过饱和度约 30%), 相应 $\alpha^0 = -0.6$, 按 Cahn 等的理论计算得 $r^* = 0.2 \text{nm}$, $r^* = 1 \text{nm}$, 这些数值是比较合理的。据此计算所得的形核率是 $10^{14} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ 。根据式 (10-22) 计算的均匀形核的形核率则是 $10^{-64} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$, 由此可见, 除了在过冷度 (过饱和度) 很高时实现的共格均匀形核外, 一般均匀形核是难以实现的。

10.2.6.3 在层错上形核

在 fcc 晶体中, 如果层错能比较低, 全位错会分解为扩展位错, 在扩展位错中的层错实际上是几个原子层的 hcp 晶体。如果从 fcc 母相中析出 hcp 新相, 则层错已准备了结构条件, 只需成分涨落来形核。但是, 如果层错中有铃木气团, 层错也可能为形核准备了成分条件, 所以层错是潜在的形核位置。根据层错结构的特点, 这类核心必然存在如下的取向关系

$$\begin{aligned} (111)_{\text{母相}} // (0001)_{\text{新相}} \\ [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{母相}} // [11\bar{2}0]_{\text{新相}} \end{aligned}$$

这样的取向关系又保证了获得良好匹配的低能的共格 (或半共格) 界面。Al-Ag 合金中 α 相 (fcc 结构) 脱溶析出过渡相 γ' (hcp 结构) 的形核是在层错形核的典型例子。

在 fcc 晶体中 1 个全位错发生 $\frac{a}{2} [110] -$

$\frac{a}{3} [111] + \frac{a}{6} [11\bar{2}]$ 的反应, 2 个部分位错也产生

着 1 个层错带。其中的 $\frac{a}{3} [111]$ Frank 部分位错攀移可以放出空位。如果析出新相体积比原母相大, 在层错边缘形核, 伴随不全位错攀移核心形成和长大可吸收因位错攀移放出的空位来降低它的应变能。这类型形核的典型例子是含 Nb 的奥氏体不锈钢中析出 NbC 化合物。析出过程的示意图如图 10-14 所示。图 10-14(a) 表示 NbC 核心在层错 (E) 一端的 Frank 位错 (F) 边缘上形核, 图 10-14(b) 表示位错的割阶 (J) 运动提供空位使 NbC 长大, 图 10-14(c) 表示 Frank 位错的连续攀移一方面使 NbC 长大, 另一方面扩大了层错区, 图 10-14(d) 表示 Frank 位错全部包围了 NbC 而又形成 1 个新鲜的可供形核的位错。这样的过程不断重复而重复形核。

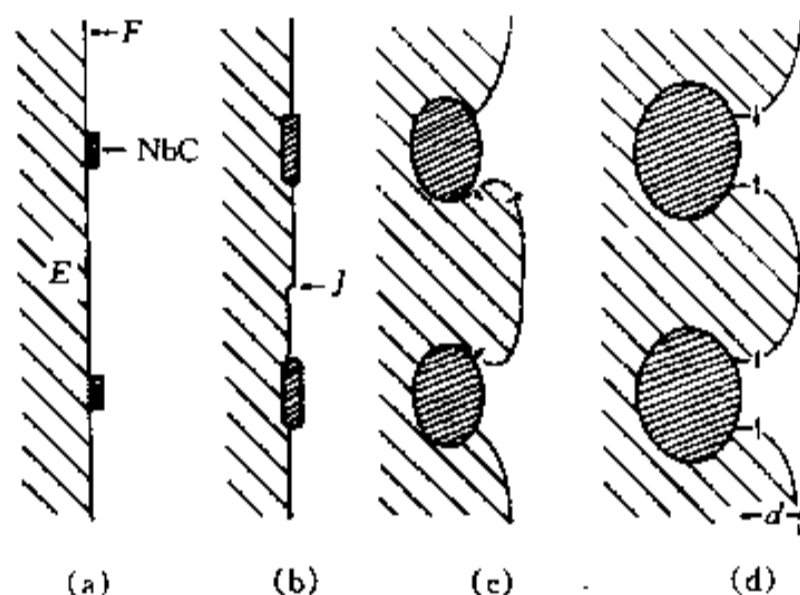


图 10-14 NbC 在 Frank 部分位错上形核和长大的示意图

10.2.6.4 空位对形核的作用

因为空位提高扩散速度并且能补偿析出新相引起的部分体积膨胀而降低应变能, 所以, 如果在母相中存在过饱和的空位浓度应是有利于形核的。然而, 单个空位和小的空位团难以观察到, 所以, 空位对形核的作用只有间接的证据, 并且有些间接证据还存在争议。

10.2.7 随时间变化的形核速率

由于形成临界核心要经历一系列原子反应过程, 原子扩散过程需要时间, 所以形核是有孕育期的。在气相中, 孕育期大约为微秒数量级, 但在固相中, 由于原子扩散速度慢, 一般需要秒的数量级。这样, 形核速率需要经过一段过渡时间才逐渐地增加到稳态值。在达到稳态值以前的形核率 $I(t)$ 不象稳态形核率 I 那样能作出直接推导, 一般把 $I(t)$ 近似地表示为

$$I(t) = I \exp\left\{-\frac{\tau}{t}\right\} \quad (10.36)$$

式中 τ 为形核的孕育期; t 为等温时间。当保温时间 t 比孕育期大得多时, $I(t) \rightarrow I$ 。显然保温时间 t 只在小于完成相变时间才是有意义的, 所以, 建立稳态形核率所需的时间与完成相变的有效时间之比是一个重要的参数, 它的大小依赖于形核功。若形核功小, 形核容易, 这个比值小, 则在整个相变过程中, 形核对时间的依赖并不重要。形核功增大时, 形核困难, 这个比值大, 则形核的过渡期间显得重要。

当相变产物是复相时, 也可能导致形核率与时间有关, 但这时的原因和上面的不同。设第一种相在母相的晶界形核, 第二种相在第一种相晶界以恒定的速度(单位面积单位时间形核数目)形核, 那么, 总的形核率随时间变化关系就和第一种相表面积随时间变化的关系相同。第一种相表面积的增长和第一种相的形核率以及第一种相长大速度有关, 因而在不同系统中形核率对时间依赖的关系会很不相同。

10.3 长大过程

核心长大过程就是新相界面向母相迁动的过程。迁动的驱动力(长大的驱动力)是新相和母相的摩尔吉布斯自由能差 $\Delta G^{\alpha\beta}$ 。但是, 由于新相的界面耗费了一部分能量, 使得长大驱动力总比 $\Delta G^{\alpha\beta}$ 小。随着新相粒子长大, 分摊在每摩尔新相上的界面能减小, 因而长大驱动力随着长大过程逐渐增加。为了讨论方便, 我们把长大驱动力记为 $\Delta G_{\alpha/\beta}$ 。当新相和母相成分相同时, 界面上母相一侧的原子摆脱母相跨越界面依附到新相中, 界面便向母相推移。这时长大只涉及界面的最近邻的原子过程, 一般称之为“由界面处原子过程控制的长大”, 或简称为界面过程控制长大。当新相和母相成分不相同, 新相界面的推移除了需要上述的界面最近邻的原子过程外, 还可能要涉及原子的长程扩散过程。因而长大过程可能受界面过程控制或受扩散过程控制, 也可能同时受界面过程和扩散过程控制, 这要取决于界面过程的难易程度。例如图 10-15(a)所示的 A-B 系的 x_0 成分的 α 相, 在 T_1 温度下析出 β 相, α 相和 β 相在 T_1 温度的成分-自由能曲线如图 10-15(b)所示。当 α 相析出成分为 x_s 的富 B 的 β 相后, 一般来说, 在界面附近的 α 相贫 B。假设在界面上的 α 相的成分为 x'_α , 则 α 相心部和界面上的浓度差为 $x_0 - x'_\alpha$, 心部和界面 B 组元的化学势差如图 10-15(b)中的 IJ 段的数值, 它驱使 B 原子向 α 界面扩散。界面两侧的 B 组元的化学势如图 10-15(b)中的 KJ 段的数值, 它驱使 B 原子原子跨过界面进入 β 相。界面上 α 相成分不同(它可能从 x_0 到 x_s 之间变化), α 相心部和界面上 B 组元的化学势差(浓度差)以及界面两侧的 B 组元化学势也不同。若在界面上的 α 相的成分从 x_0 变化到 x_s , 则界面两侧的 B 组元化学势由图上的 JK 段的数值(最大值)变化至零, 而 α 相心部和界面上的化学势差即由零变化为图 10-15(b)上的 IK 段数值。当界面过程不易进行时(界面难以迁动), 要求尽可能大的界面迁动驱动力来克服界面迁移的势垒。由于界面过程很慢, 使得有足够时间把界面推动所需要吸收的溶质原子从 α 心部扩散到界面。这时界面上 α 相的成分为 x_0 , 界面迁动过程由界面过程所控制, 界面前沿 α 相的成分基本不变, 如图 10-15(c)中的虚线所示。当界面过程是很容易进行时, 只需要少许的驱动力界面即可迁移, 因而界面上的 α 相成分可以维持平衡成分 x_0 。由于界面过程很快, 只需要从 α 心部把溶质原子扩散到界面, 界面可以立刻吸而迁移, 所以, 界面迁动由扩散过程控制, 界

面前沿 α 相的成分分布如图 10-15(c) 中的实线所示。当界面前沿 α 相的成分调整为某一 x'_a 值, 界面过程驱动力以及 α 相心部和界面上的化学势差(扩散驱动力)的相对大小相等, 使得界面迁动吸收的溶质原子速率恰好和扩散所提供的溶质原子速率相平衡, 所以, 界面迁动由界面过程及扩散过程共同控制。

下面分别讨论界面过程和扩散过程控制的长大。

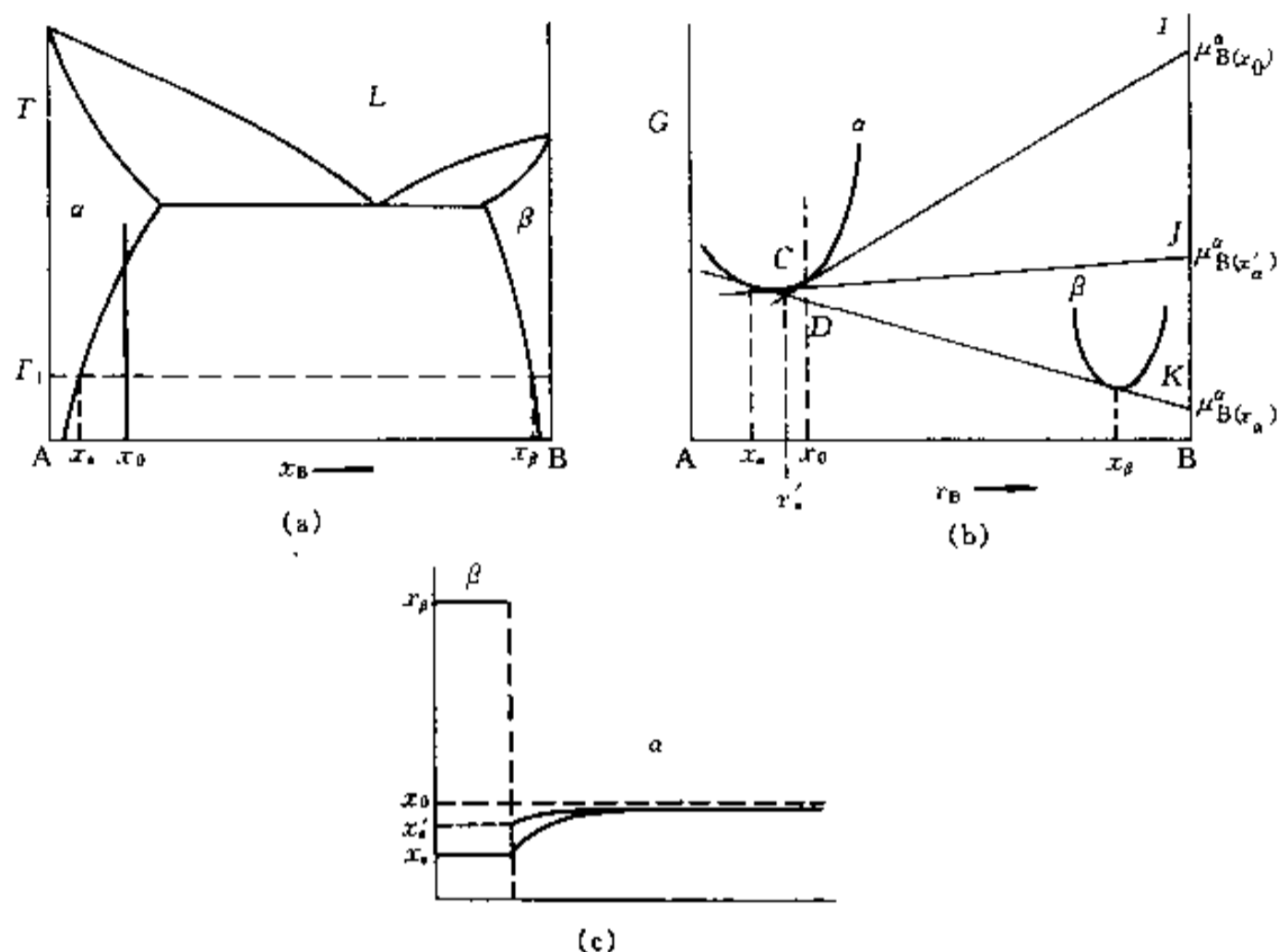


图 10-15 新相和母相成分不同时界面行动的驱动力和界面前沿的浓度分布

I (a) A-B 二元相图; (b) 自由能-成分曲线; (c) 界面前沿的成分分布

10.3.1 界面过程控制的长大

界面过程是指在界面母相一侧原子转移到新相一侧上的过程, 界面过程的具体机制以及难易程度取决于界面的结构。根据界面两侧原子在界面推移过程迁动的方式不同, 界面过程可以分为热激活和非热激活两种。

10.3.1.1 非热激活长大

界面推移时原子从母相迁移到新相并不需要跳离原来位置, 也不改变相邻原子的排列次序, 而是靠切变方式使整层母相原子转变为新相。这个过程不需要热激活, 所以称非热激活长大。

如果新相的界面是半共格界面, 由界面上的位错滑动引起界面向母相迁动, 这就是非热激活长大过程。以这种方式移动的界面称滑动界面。但是, 并非所有半共格界面都是滑动界面。滑动界面的首要条件是界面所在的晶面不是界面上位错的滑移面, 并且界面位错在两个相中的滑移面是连续的。位错滑移后, 使每一个滑移面两侧相对发生 1 个大小为柏氏矢量的切动, 结果使母相结构切变成新相结构。图 10-16 是滑动界面的示意图。

滑动界面的一个实例是 fcc 结构中每隔 1 个 (111) 面依次地存在 1 个肖克莱不全位错构成的 fcc 和 hcp 之间的半共格界面, 如图 10-17 所示。界面中位错的滑移面在 fcc 和 hcp 中是连续的, 位错的柏氏矢量和宏观界面成一定角度。当这组位错向 fcc 一侧推进, 引起 fcc \rightarrow hcp; 相反则 hcp \rightarrow fcc。从宏观看, 相界的面是一个任意面(可以是无理面), 但在微观结构看,

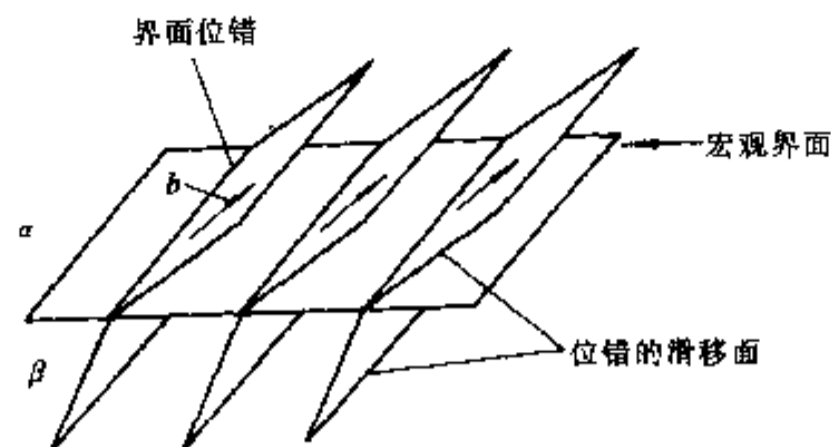


图 10-16 界面的非热激活滑动的示意图

宏观界面由一组台阶构成,台阶高度为两个密排面的厚度,台阶的宽面是共格的。这种界面必然对应于两相的如下取向关系:

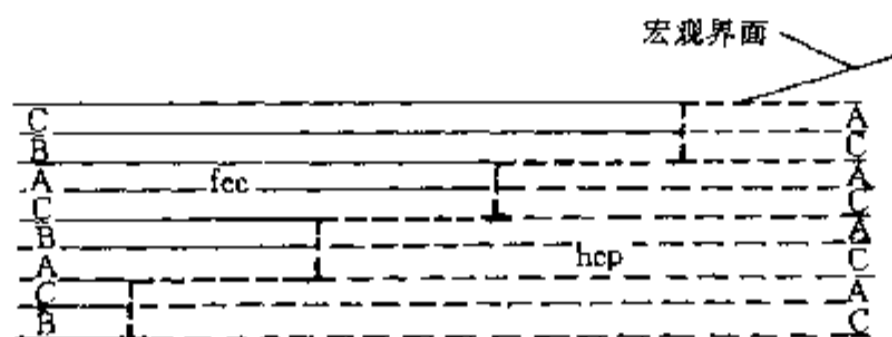


图 10-17 一组肖克莱部分位错构成 fcc 结构与 hcp 结构间的一个可滑动的半共格界面

$$(111)_{\text{fcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$$

$$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{hcp}}$$

如果界面的位错是同一种位错,则界面移动会使晶体发生很大的宏观形状变化(图 10-18(a)),从而引起很大的应变能。为了不引起这么大的应变,一般在界面上包含 fcc 结构中(111)面上三种肖可莱位错(例如柏氏矢量分别为 $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$, $\frac{a}{6}[\bar{1}21]$, $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 的位错),并且这三种位错的数量相等,这些位错滑动使滑动面两侧原子发生的排列次序和由单一种位错滑动时的相同。这样的晶界滑动后就不再会发生宏观的整体变形(图 10-18(b))。

其它的滑动界面比上述的复杂得多,但上面所讨论的原则仍是适用的。这类界面推移的速度往往是很大的,推移速度对温度不敏感。

10.3.1.2 热激活长大

界面的推移靠单个原子随机地独立地跳越界面而进行。原子的跳迁需要克服一定位垒,这需要热激活帮助。所以界面的这种迁动是热激活的,界面迁动速度对温度是非常敏感的。

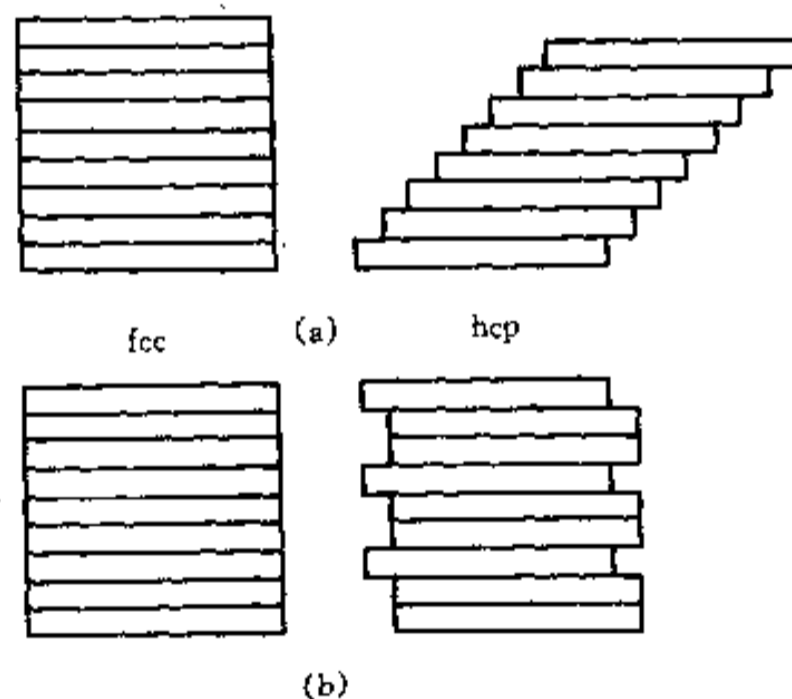


图 10-18 fcc 的密排面以不同方式切成 hcp 结构的示意图

(a)只用一种肖可莱部分位错;(b)用三种同等数目的肖可莱部分位错

关于靠单个原子随机地独立地跳跃过界面而使相界面移动的速度已在第5章讨论晶核长大讨论过(见式(5-26)),固相核心的热激活长大速度和它基本是一样的。把(5-26)式的 ΔG_{LS} 换成固态转变 $\alpha \rightarrow \beta$ 的驱动力 $\Delta G_{\alpha\beta}$,把式子指数前的系数写成 B ,它包括了新相接纳原子的能力,这时界面移动的速度为

$$v = B \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right] \left[1 - \exp\left[-\frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{kT}\right]\right] \quad (10-37)$$

显然,当恒温转变时,长大速度是常数。当过冷度小时,转变驱动力 $\Delta G_{\alpha\beta}$ 很小, $\Delta G_{\alpha\beta} \ll kT$,上式 $\exp\left[-\frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{kT}\right] \approx 1 - \frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{kT}$,则(10-37)式简化为

$$v = B \frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{kT} \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right] \approx \frac{D_b}{kT} \frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{d} \quad (10-38)$$

式中 D_b 是原子在晶界的扩散系数; d 是晶界的宽度。界面的迁移率 M 为

$$M = \frac{v}{\Delta G_{\alpha\beta}} = B \frac{\exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right]}{kT} \approx \frac{D_b}{kT} \frac{1}{d} \quad (10-39)$$

当过冷度很大,即 $\Delta G_{\alpha\beta}$ 很大时, $\Delta G_{\alpha\beta} \gg kT$,可以认为 $\exp(\Delta G_{\alpha\beta}/kT) \rightarrow 0$,界面迁移速度 v 为

$$v = B \frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{kT} \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right] \approx \frac{D_b}{d} \quad (10-40)$$

纯金属的多形性转变中的长大过程是界面过程控制的热激活长大的典型例子。但是,一般由于纯金属中总有一些微量杂质,在相界面上吸附了杂质,它们会对界面的迁移起拖曳作用(见第9章),这样会使长大速度延缓。如果转变的过冷度比较大(例如大于50K),界面迁动的驱动力足够大,这种溶质拖曳影响并不是重要的问题。

对于多形性转变时新相和母相具有完全共格界面的情况,单个原子随机地从母相跳到新相去会消耗很多能量,除了长大驱动力非常高的情况下,推移速度是很低的。例如 $(0001)_{\text{hcp}} // (111)_{\text{fcc}}$ 的共格界面(图10-19(a)),1个原子从fcc一侧跳到hcp一侧,在这个原子周围出现不全位错环,并且在这个原子相接的界面是一个高能层错面(图10-19(b)),结果形成了高能的不稳定结构。如果从fcc一侧同时转移2个原子到hcp一侧,也会出现类似的高能结构(图10-19(c))。只有同时加入3个、5个或6个原子才构成比较合理的结构(图10-19(d),(e))。如此看来,共格界面的接纳能力是很低的,它是很难迁动的。避免长大时遇到这样的困难的办法是用“台阶”机制长大。若界面有现存的台阶,如图10-20中的 AB 、 CD 和 EF 是共格界面, BC 、 DE 面是长大台阶,台阶面是非共格的,台阶面上接纳原子比共格宽面上容易,即接纳因子比共格面的大。原子可以加入台阶面使台阶侧向移动。当台阶伸展把界面覆盖后,界面沿法线方向推移了1个台阶厚度。当现存的“台阶”都沿界面推进长大完了之后,需要出现新的台阶。新台阶是靠宽面上以非均匀形核的方式形成。虽然台阶沿侧向伸展是容易的,但是形成新台阶是困难的,所以台阶机制长

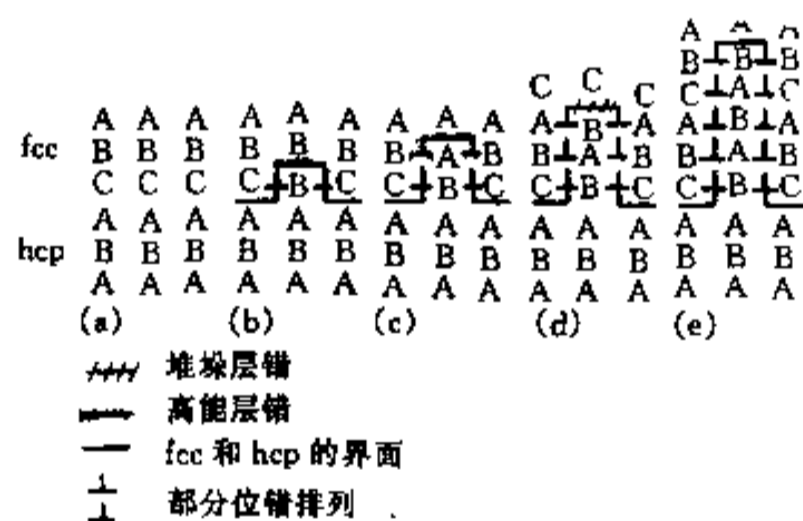


图 10-19 fcc-hcp 结构间的共格界面

(a)的迁动;(b)和(c)是不稳定的结构;

(d)和(e)是较合理的结构

大往往由共格宽面上形核产生新台阶的过程所控制。图 10-20(b)给出 1 个台阶长大的实际例子,它是 Al-1.5%Mg₂Si 合金中析出的 Mg₂Si(β 相),该图是从电子显微镜观察到的图像,图 10-20(c)是根据观察和测量描绘的析出粒子的示意图(应注意到,这种析出转变并不是多形性转变)

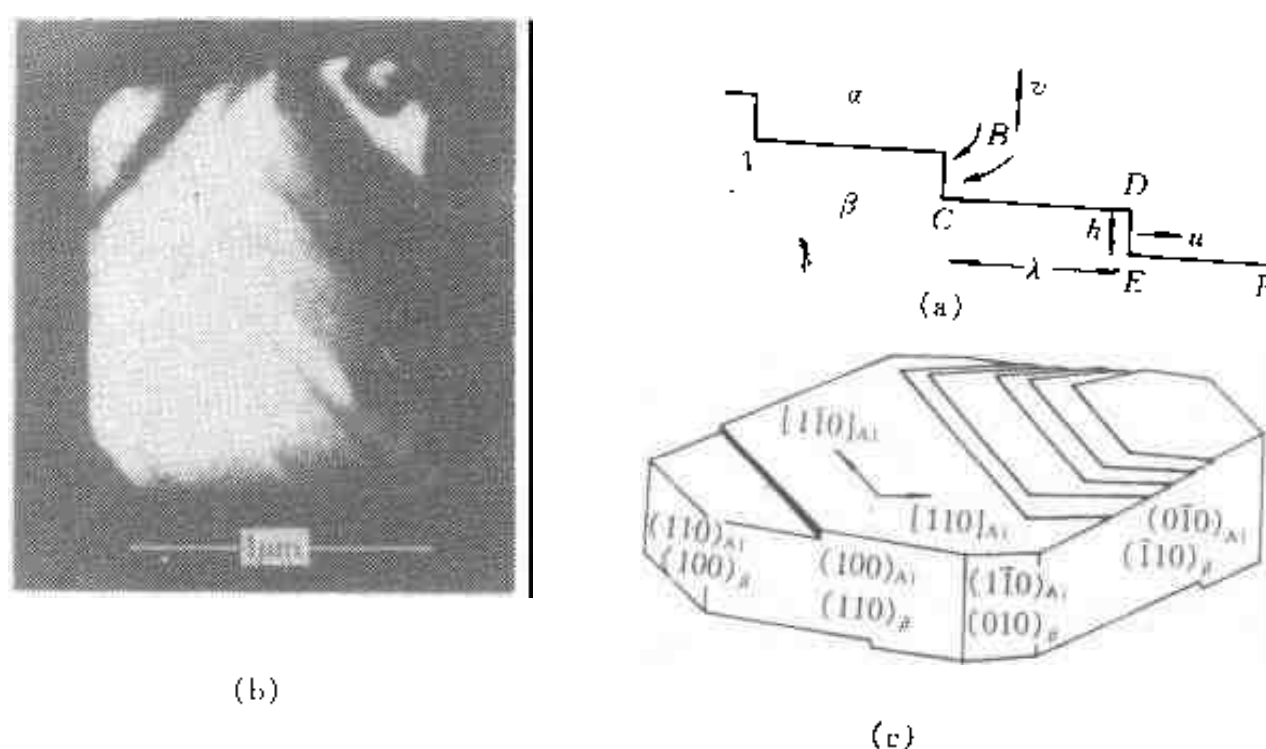


图 10-20 “台阶”长大机制

(a)界面台阶侧向伸展而迁动的示意图;(b)Al-1.5%Mg₂Si 合金中的析出相 Mg₂Si(β)的台阶长大;(c)是(b)照片的晶体学示意图

当界面以台阶机制长大时,长大速度和界面推移驱动力的线性关系(即式(10-39))不再成立。对于一些简单的情况,长大速度正比于驱动力的平方;更复杂的情况,则会出现更复杂的关系。

一般来说,在驱动力足够高的情况下,所有类型的界面均可以连续生长,驱动力小于某个临界值时需要以台阶机制生长。对于结构非常漫散的界面(例如大角度界面),这个临界驱动力很低,以致几乎在所有条件下都是连续生长;而对于结构非常陡的界面(例如共格界面),临界驱动力太高,以致几乎都是台阶式生长。

应该注意到,对于一些复杂的相界面,例如 fcc-bcc 间的半共格界面(见第 7 章)只能靠台阶机制生长,而生长台阶的侧面可能存在相当程度的共格性,它也并不是完全由扩散控制的过程。

10.3.2 长程扩散控制的长大

无论是扩散过程控制或是界面过程和扩散过程共同控制长大,都是通过对新相和母相界面上的扩散流量的计算来确定界面推移速度的。我们仍然以图 10-15(a)的合金例子来讨论,不过把其中的成分表示由原来的摩尔分数 x 改成体积浓度 C (它包括 $\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$ 或 $c(\text{mol}/\text{m}^3)$),一切下标的意义不变。

10.3.2.1 简单形状新相粒子长大

在第 4 章中已讨论过具有平直界面的新相长大问题,现在把讨论扩展到更广泛的具有简单形状的新相粒子的长大情况。以 r 表示垂直界面的坐标,母相在界面上的成分为 C_a (如果是界面过程和扩散过程共同控制,则这一成分变为某一成分 C'_a ,它的数值取决于界面控制的程度)。当单位面积界面在 δt 时间向母相推移了 δr ,新相吸收了 $\delta r(C_\beta - C_a)$ 摩尔 B 原子,这些物质应由母相中扩散输运来提供。在 δt 时间内,扩散到单位面积界面上 B 原子的数

量为 $\delta t D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta}$, 其中 D 是溶质在母相中的扩散系数, η 是界面位置。这样, 界面迁移速度 v 为

$$v = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{r=\eta} = \frac{D}{(C_\beta - C_\alpha)} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta} \quad (10-41)$$

上式的 $\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta}$ 是在界面上母相中的浓度梯度, 它可以根据具体相变的边界条件和初始条件对扩散方程解出浓度场后求得。在难以获得浓度场的解析表达式的复杂情况下, 可用数值解来求在界面的浓度梯度。现简化讨论, 把上式的浓度梯度以 $\Delta C / y_d$ 来表示, 其中 ΔC 是母相中心与界面上的浓度差, y_d 是有效扩散距离。上式变为

$$v = \frac{\Delta C}{(C_\beta - C_\alpha)} \frac{D}{y_d} \quad (10-42)$$

如果界面是平面, 随着界面向前推移, 溶质不断消耗, y_d 必然连续地增加, 这导致长大速度连续地下降。如果界面是凸向母相的, y_d 大体正比于凸出的曲率半径。球状和圆柱状新相粒子长大也使扩散有效距离增加, 也导致长大速度的下降。当界面的曲率半径恒定时, 长大速度也恒定, 圆盘状析出的边缘及针状的顶端的长大就属于这种情况。

根据扩散第二定律(见第 4 章)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D \nabla C) \quad (10-43)$$

D 一般是成分的函数, 上面的方程是很难解的。现假设扩散系数 D 和成分(从而和位置)无关, 其数值取扩散涉及的浓度范围的扩散系数的平均值。考虑到一维、二维和三维对称的情况, 上式改写为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + (j-1) \frac{D}{r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (10-44)$$

式中 $j=1, 2$ 和 3 分别表示一维(平板状)、二维(圆柱状)和三维(球状)长大的情况。在 $t=0$ 时只有 α 相, 故初始条件为 $C(r, 0) = C_0$, 假设界面保持局部平衡, 故 2 个边界条件之一是

$$C(\eta, t) = C_\alpha \quad (10-45)$$

即在任何时刻界面上的浓度都是 C_α 。由于新相粒子不断长大, 界面位置 η 也是时间 t 的函数。另一个边界条件比较复杂, 它受邻近新相粒子的影响。当新相粒子长大的扩散场和邻近的粒子的扩散场未发生重叠时, 可以简单地看成是单个粒子在无限大母相中生长的情况, 这时第二个边界条件是

$$C(\infty, t) = C_0 \quad (10-46)$$

根据这样的初始条件和边界条件, 式(10-43)的解为

$$C(r, t) = C_0 + (C_\alpha - C_0) \frac{\varphi_j(r/\sqrt{Dt})}{\varphi_j(\eta/\sqrt{Dt})} \quad (10-47)$$

其中

$$\varphi_j(x) = \int_x^\infty \xi^{j-1} \exp(-\xi^2/4) d\xi \quad (10-48)$$

因为 η 正比于 \sqrt{Dt} , 引入 1 个决定长大速度的无量纲因子——长大系数 α_j , 即

$$\eta = \alpha_j \sqrt{Dt} \quad (10-49)$$

$$v = \frac{d\eta}{dt} = \frac{\alpha_j}{2} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (10-50)$$

只要求出长大系数 α_j , 则可获得长大速度。把式(10-49)代入式(10-47), 并求新相粒子界面上的浓度梯度, 得

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta} = (C_0 - C_a) \frac{1}{\sqrt{Dt}} \frac{(\alpha_j)^{1-j}}{\varphi_j(\alpha_j)} \exp\left(-\frac{\alpha_j^2}{4}\right) \quad (10-51)$$

把上式代入式(10-41), 得

$$v = \Omega \frac{(\alpha_j)^{1-j}}{\varphi_j(\alpha_j)} \sqrt{\frac{D}{t}} \exp\left(-\frac{\alpha_j^2}{4}\right) \quad (10-52)$$

其中 $\Omega = (C_0 - C_a) / (C_\beta - C_a)$ 是无量纲过饱和度参数。对比式(10-50), α_j 应满足如下方程:

$$(\alpha_j)^j = 2\Omega \frac{\exp(-\alpha_j^2/4)}{\varphi_j(\alpha_j)} \quad (10-53)$$

α_j 是 Ω 的复杂函数, Ω 从 0 变到 1 时相应 α_j 从 0 变到 ∞ 。 $\alpha_j \ll 1$ 和 $\alpha_j \gg 1$ 时, 上式可简化, 对于一维长大

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Omega & (\alpha_1 \ll 1) \\ \alpha_1 &= \left\{ \frac{2(C_\beta - C_a)}{(C_\beta - C_0)} \right\}^{\frac{1}{2}} & (\alpha_1 \gg 1) \end{aligned} \right\} \quad (10-54)$$

对于三维球形长大, 则

$$\left. \begin{aligned} \alpha_3 &= (2\Omega)^{1/2} & (\alpha_3 \ll 1) \\ \alpha_3 &= \left\{ \frac{6(C_\beta - C_a)}{(C_\beta - C_0)} \right\}^{\frac{1}{2}} & (\alpha_3 \gg 1) \end{aligned} \right\} \quad (10-55)$$

在更一般情况下, 必须从式(10-53)求得 α_j , 由于此式对 α_j 是一个隐式方程, 除了用计算机试探求解外, 无法直接解出, 所以发展了一些近似解法。最简单和常用的一种近似解是线性梯度近似解。它假设新相界面前沿母相的浓度梯度是线性的。根据物质守恒, 对于一维长大, 以片状物中线作 r 坐标的原点, 图 10-21 中影线面积应相等, 即 $y_d = 2\eta(C_\beta - C_0) / (C_0 - C_a)$ 。故

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta} = \frac{(C_0 - C_a)}{y_d} = \frac{(C_0 - C_a)^2}{(C_\beta - C_0)} \frac{1}{2\eta} \quad (10-56)$$

把上式代入式(10-42), 得

$$v = \frac{C_0 - C_a}{2(C_\beta - C_a)^{1/2}(C_\beta - C_0)^{1/2}} \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{\alpha_1^*}{2} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (10-57)$$

此时的生长系数 α_1^* 为

$$\alpha_1^* = \frac{C_0 - C_a}{(C_\beta - C_a)^{1/2}(C_\beta - C_0)^{1/2}} \quad (10-58)$$

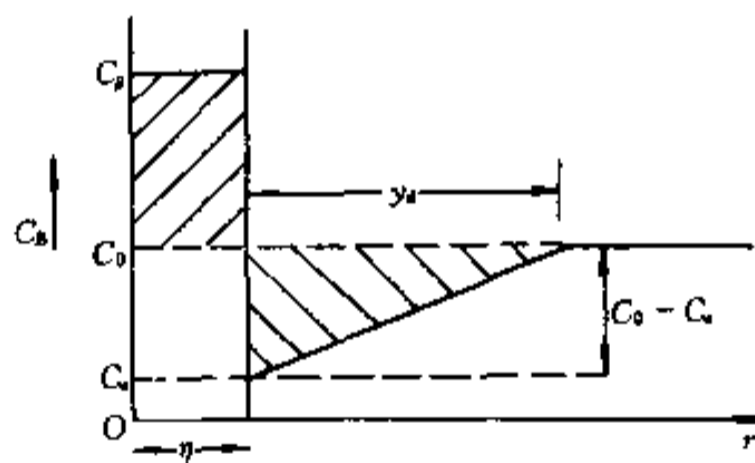


图 10-21 一维长大的线性梯度近似

上式应用于一维长大的实际情况的效果是好的。对于三维(球形)长大,只有在高过饱和浓度下即 $C_\beta - C_0 \ll C_\beta - C_a$ 时线性浓度梯度近似才是有效的。这时溶质原子只在新相粒子周围很薄一层贫化。因为 $C_\beta - C_0 \ll C_\beta - C_a$, 所以, $(C_0 - C_a)/(C_\beta - C_a) \approx 1$, 由式(10-58)看出,这时的生长系数会很大,利用式(10-54)及式(10-55)中 $\alpha_i \gg 1$ 的式子,得 $\alpha_3^* \approx \sqrt{3} \alpha_1^*$ 。

在低过饱和度下,即 $C_\beta - C_0 \gg C_0 - C_a$ 时,通常用固定界面的稳态解近似, $\partial C / \partial t = 0$, 这时式(10-43)变成拉普拉斯方程

$$\nabla^2 C = 0 \quad (10-59)$$

按前面所提的边界条件,解得

$$C = C_0 + \frac{r_1}{r} (C_a - C_0) \quad (10-60)$$

式中 r_1 是新相粒子的半径,故

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r_1} = \frac{1}{r_1} (C_0 - C_a) \quad (10-61)$$

把式(10-61)和式(10-42)对比,这时有效扩散距离 y_d 等于 r_1 。把式(10-61)代入式(10-41),

并且因为 $r_1 = \alpha_3^* \sqrt{Dt}$, $v = \frac{\alpha_3^*}{2} \sqrt{\frac{D}{t}}$, 最后获得这种近似的长大系数 α_3^*

$$\alpha_3^* = \sqrt{2\Omega} = \sqrt{2} \frac{(C_0 - C_a)^{1/2}}{(C_\beta - C_a)^{1/2}} \quad (10-62)$$

对于盘状物边缘和针状物顶端增长的计算是很复杂的,增长速度随边缘或顶端曲率不同而不同,但是由实验观察知道它们是以恒速增长的,这说明它们的曲率半径是不变的,在它们的前面有 1 个稳态的扩散场。盘状边缘及针状顶端的曲率半径是对应最大长大速度时的曲率半径,它和体系的过饱和度有关。在这里不作详细讨论了。

10.3.2.2 具有台阶界面的新相长大

前面讨论过多形性转变的“台阶”长大,这种长大的前后是没有成分变化的。对于相变过程伴随成分改变的情况,如果界面具有台阶(图 10-20),台阶的宽面是半共格界面,窄面是非共格界面。由于半共格界面难以迁动,也往往靠非共格界面侧向长大而使整个界面向前推进。台阶侧向长大和盘状物边缘增长相似。析出的新相需要成分变化,必须伴随长程扩散。在这种情况下,精确地解扩散方程求台阶附近的浓度场是复杂的,常用式(10-42)作侧向长大速度 u 的近似估计,令有效扩散距离 $y_d = kh$, k 是常数, h 是台阶高度,得

$$u = \frac{D\Delta C}{(C_\beta - C_a)hk} \quad (10-63)$$

如果台阶宽面的宽度为 λ , 则界面推移速度 v

$$v = \frac{D\Delta C}{k(C_\beta - C_a)\lambda} \quad (10-64)$$

只要各个析出物的扩散场不重叠,界面推移速度反比于台阶间距(即台阶宽面的宽度 λ)。但是,式(10-64)是假定小台阶有恒定的距离 λ 得出的,这需要在长大过程中不断提供新的台阶。在宽面上一般靠重复表面形核或其它机制来产生新台阶,各种机制提供的台阶都很难具有恒定的 λ 。一般的情况是,当界面存在台阶时,台阶侧向长大使界面有较快的推移速度,一旦台阶侧向长大而消耗尽后,界面几乎不能再推进,等待下一批台阶形成后才能使界面再推进。作为例子,观察 $w(\text{Ag}) = 15\%$ 的 Al-Ag 合金在 400°C 时 γ 片长大的情况(图 10-22),图

中黑圆点是 γ 片随时间增厚的数据。从数据看出,增加一定厚度后,接着在一段时间间隔内,厚度几乎不增加,这正是等待形成新台阶的阶段。另外,各阶段增厚的速度不同的,这表明台阶形核是速度的控制过程。作为比较,图中给出同一系统由扩散控制生长时非共格平直界面增厚的上限和下限曲线。

10.3.3 长大时界面的不稳定性

在讨论凝固一章已经知道,在某些条件下,成长的新相的界面是不稳定的。在界面上有任何小的区域偶然的凸出,它们可以保留下来并继续地向凸出方向长大,获得树枝状的形貌。但是,在固态转变时新相长大一般很少看到树枝状形貌,即界面是稳定的。有2个因素都可能促使固态相变时界面不会不稳定。

(1)界面能的强烈各向异性以及不易移动界面。当界面具有 γ 图的脐点取向时,这种界面是难动的(见图10-5)。界面的任何凸出不单只增加了界面面积,同时凸出部分的界面能比原来脐点取向时的界面能高得多。这样界面上偶然的凸出能量急剧增加,使凸出不会稳定。

(2)沿晶界扩散以及析出相内扩散。一般凸起部分前沿浓度梯度比较大,这有利于凸起部分继续向前生长。但是,沿界面的快速扩散以及析出相中的扩散可以减弱凸起部分前沿的浓度梯度,起稳定界面作用。

还有一些其它因素例如新相的间距比较小或是具有长厚比率比较大的新相粒子促使界面稳定。

10.4 相变动力学

在第9章讨论过再结晶动力学,并导出Avrami动力学方程。因为再结晶是形核和核的长大过程,所以这个方程在固态转变形核和核的长大过程中同样是适用的。

$$X = 1 - \exp(-Bt^n) \quad (10-65)$$

不同的形核和长大过程假设,上式的 n 值不同,它在1~4之间变化。对于界面控制长大的情况,形核率为恒值时, $n=4$;若形核率随时间增加, $n>4$;形核率随时间减小 $n<4$ 。在晶界形核并且形核饱和后 $n=1$;在晶粒棱边形核并且饱和后, $n=2$ 。对于扩散控制长大的情况,根据形核和长大所作假设不同,表10-1汇总了在不同实验条件下观察到的 n 值。只要形核机制没有变化, n 值和温度无关。 B 值与形核和长大速度有关,所以,它对温度是敏感的。新相形成的分数 X 随时间的变化关系式(10-65)的图形如图10-23(a)所示。

随着驱动力的增加,形核率很快增加,但是生长速率受到激活能几乎与温度无关的激活过程控制,若从高温相转变为低温相,随着温度降低,虽然相变驱动力增加,但扩散能力减小,所以相变速率先是增加,然后再降低。这导致许多综合转变动力学曲线(时间-温度-转变曲线即TTT曲线)具有C型曲线的特征,如图10-23(a)所示。若从低温相转变为高温相,常

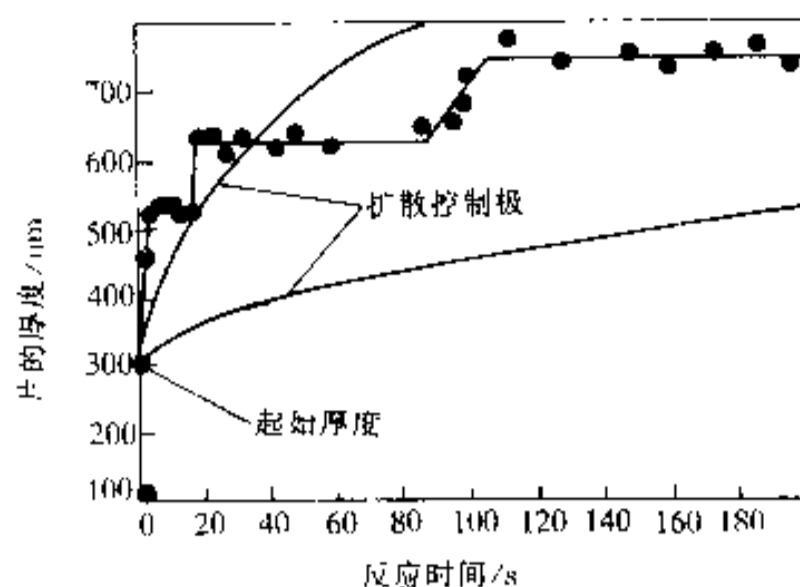


图 10-22 Al-Ag 合金在 100°C 时 γ 相片层厚度随时间的变化

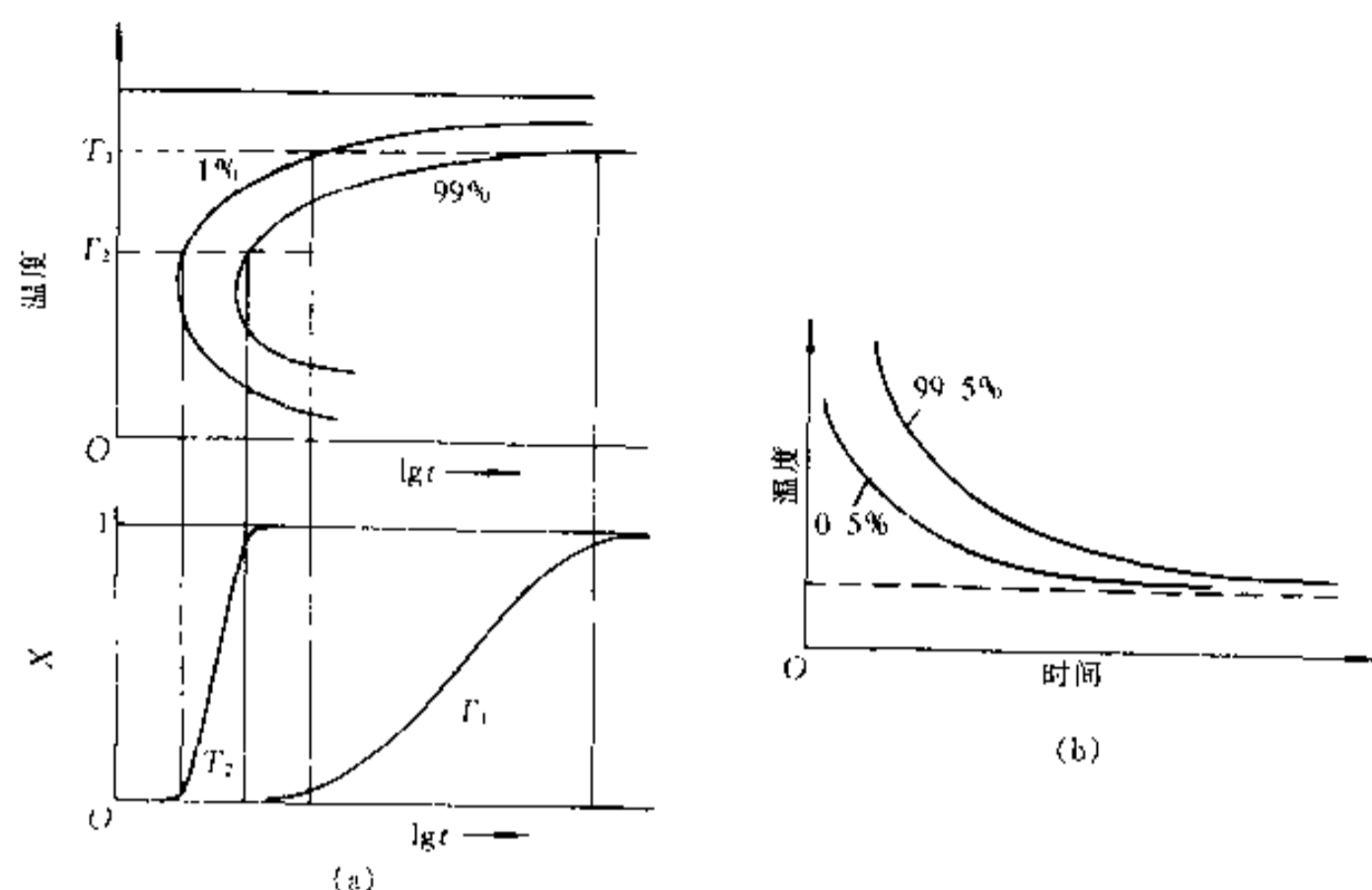


图 10-23 相变的综合动力学曲线(TTT 曲线)

(a)降温反应;(b)升温反应

随温度的提高,无论相变驱动力及扩散能力都增大,所以相变速度亦增加,不会出现 C 型曲线的特征,如图 10-23(b)所示。

表 10-1 动力学方程 $X=1-\exp(-Bt^n)$ 中的 n 值

情 况		n 值
(a)	多形性相变,非连续沉淀,共析分解,界面控制长大等	
	形核率递增	>4
	形核率为恒值	4
	形核率递减	$3\sim4$
	零形核率(点状形核地点已饱和)	3
	晶界面形核(饱和后)	1
	晶界棱形核(饱和后)	2
(b)	扩散控制长大	
	新相由小尺寸长大,形核率递增	$>5/2$
	新相由小尺寸长大,形核率为恒值	$5/2$
	新相由小尺寸长大,形核率递减	$3/2\sim5/2$
	新相由小尺寸长大,零形核率	$3/2$
	新相具有相当尺寸长大	$1\sim3/2$
	针状、片状新相具有有限长度,比两相间距小	1
	长柱体(针)的加厚(端际完全相遇)	1
	很大片状新相的加厚(边际完全相遇)	$1/2$
	薄膜	1
	丝	2
	位错上沉淀(很早期)	$\sim 1/2$

10.5 合金脱溶

当一个合金在高温时是单相,冷却到低温时变成不稳定的过饱和固溶体,它将会脱溶分解,图 10-1 是发生脱溶反应的二元合金及相图的示意例子。在合金实际脱溶过程中,由于析出的平衡相的结构通常和基体有较大差异,所以往往并不是一开始就析出平衡相,而是先析出一些形核位垒比较低的过渡相,最后才析出平衡相,所以合金脱溶时遵循一定的脱溶贯序。不同合金的脱溶贯序及产物不同,同一种合金,在高温脱溶也不一定有如低温脱溶时的完整贯序。脱溶合金析出的早期产物及过渡相往往与母相是共格和半共格的,通常利用这些弥散析出物使合金硬化,发展成所谓时效硬化合金。下面以 $w(\text{Cu})=4\%$ 的 Al-Cu 合金为例来讨论脱溶问题。

10.5.1 脱溶贯序

图 10-24 是 Al-Cu 合金富 Al 一侧相图。把 $w(\text{Cu})=4\%$ 的 Al-Cu 合金加热到 540°C 以上温度,合金成为以 Al 为基的单相 α 固溶体,快速冷到低温,使 α 保留下来成为过饱和固溶体。在低温保温会发生过饱和固溶体脱溶分解,析出平衡相是 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 相。

若过饱和 α 固溶体在 180°C (或以下)保温,首先形核的脱溶物不是 θ 相,而是和母相完全共格的富 Cu 区,它呈盘状,盘面垂直于基体低弹性模量方向,即 $\langle 100 \rangle$ 方向,如图 10-25 所示。

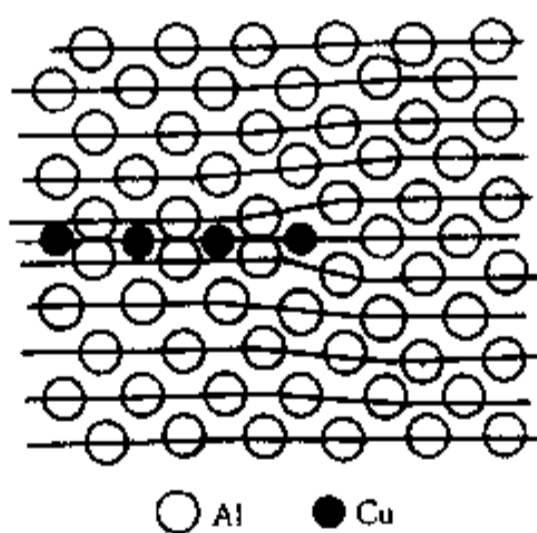


图 10-25 平行于 $\langle 100 \rangle$ 面并穿过 G.P. 区的截面

这些盘状产物大约有 2 个原子层厚,直径为 10nm ,它们相互间约距离 10nm 。这些产物无法在金相显微镜下观察到,在 1938 年由 Guinier 和 Preston 分别独立地借助于 X 射线衍射条纹检测到的,所以称这类产物为 G.P. 区。图 10-26 (a) 是在电子显微镜下观察到的 G.P. 区图像。在所用的电镜下, G.P. 区仍是无法分辨的,但由于垂直 G.P. 区方向上的共格错配畸变,引起电子衍射强度局部变化,从而表现为图像上看到的衬度。

在 G.P. 区形成之后,接着析出一种称作 θ'' 的过渡相, θ'' 具有正方结构,它基本上是一个畸变了的 fcc 结构,铜和铝原子分别各排列在 (001) 面上。 (001) 面的原子排列和基体的一致(图 10-27,为了对比,图中同时给出了 fcc 的晶体结构)。 θ'' 相是以 $\{100\}_\theta$ 为惯习面的完全共格盘状脱溶物,它和基体的取向关系是

$$(001)_{\theta''} // (001)_\alpha$$

$$[001]_{\theta''} // [001]_\alpha$$

θ'' 相厚度达 10nm ,直径达 100nm 。图 10-26 (b) 是产生了 θ'' 相的 Al-Cu 合金的透射电子显微

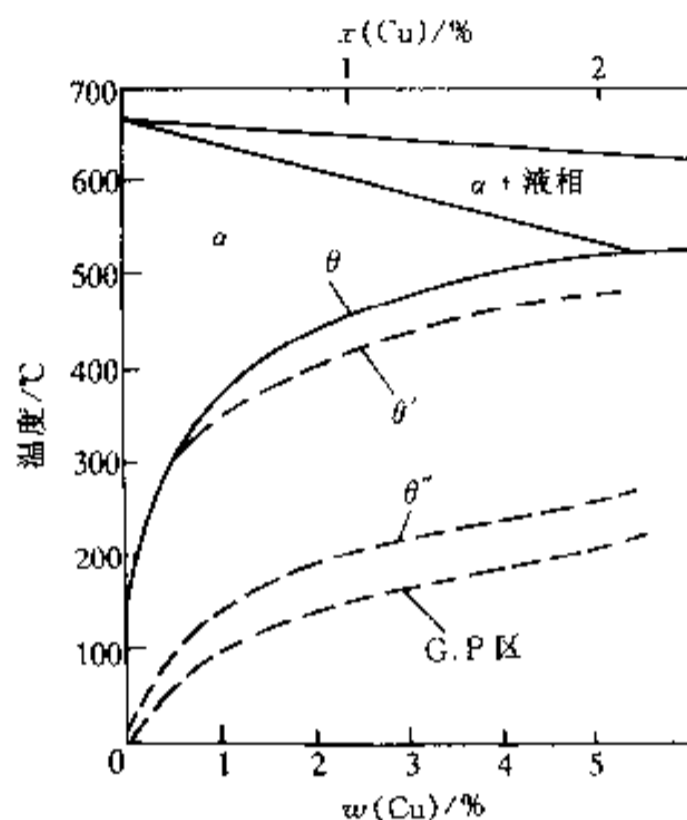


图 10-24 Al-Cu 合金在富 Al 一侧的相图

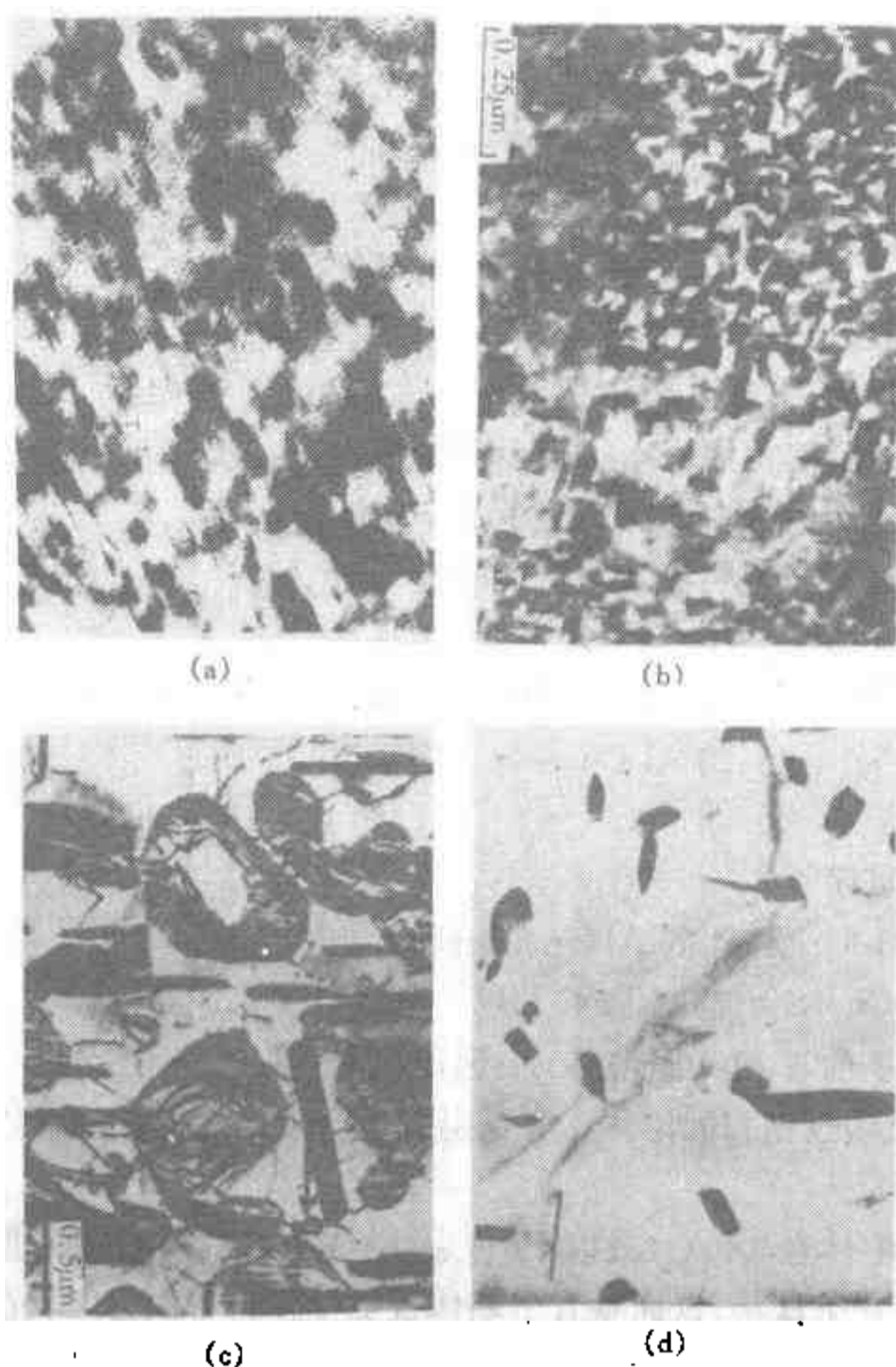


图 10-26 Al-Cu 合金脱溶不同阶段的显微组织
(a)G. P 区;(b) θ' 相;(c) θ'' 相;(d) θ 相

照片。和 G. P 区一样, θ' 脱溶物是借助于共格应变场显出衬度的。

在析出 θ' 相之后,析出的另一种过渡相是 θ'' 相,它也是正方结构,成分近似于 CuAl_2 。它的(001)面原子排列和原子间距也和基体的一样,但(010)面和(100)面的排列和基体的不同(图 10-27),在[001]方向的错配比较大,因此 θ'' 的惯析面以及和基体的取向关系和 θ' 的一样。 θ'' 片的宽面开始时是完全共格的,随着长大面丧失共格。片的侧面是非共格或是复杂的半共格结构。 θ'' 片的直径约为 $1\mu\text{m}$,并且在宽面上有错配存在。图 10-26(c)给出 θ'' 片的透射电子显微照片。

平衡相 θ 的成分接近于 CuAl_2 ,它具有复杂体心正方结构,如图 10-27 所示,它没有一个面能和基体良好匹配, θ 和基体只能形成非共格或复杂的半共格界面。图 10-26(d)是析出 θ 相后的显微组织照片。

θ'' 相是在原来的 G. P 区位置上出现的,因为 G. P 区显然是 θ'' 相的非常有利的形核位置。 θ 相则是在基体中的位错上形核,位错的应变场减小形核的错配度。随着 θ 长大周围的 θ'' 相溶解。在更长时间保温后,平衡相 θ 在晶界上或是在 θ' 与基体界面上形核。随着 θ 相长大, θ' 溶解。图 10-28 示意地给出 G. P 区以及各种相的自由能-成分图。G. P 区和基体有相同

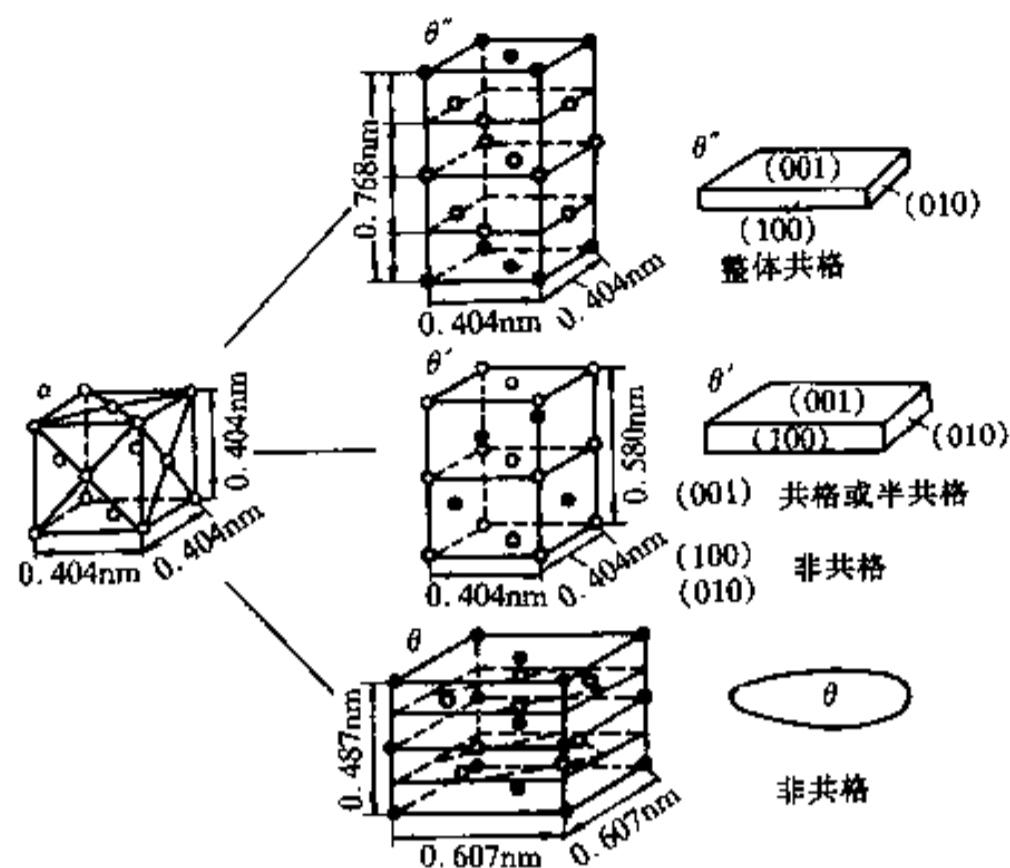


图 10-27 Al-Cu 合金中 θ'' 、 θ' 和 θ 相的晶格关系

的晶体结构,它和基体的自由能-成分曲线是同一根线,过渡相 θ'' 相和 θ' 不如平衡相稳定,具有较高的自由能。用作公切线的办法可以得到与各种产物相平衡的基体相的不同成分 α_1 、 α_2 、 α_3 和 α_4 。成分为 α_0 的母相的脱溶贯序是: $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{G.P. 区} \rightarrow \alpha_2 + \theta'' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta$ 析出,其自由能按如下顺序降低(见图 10-28):

$$G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3 \rightarrow G_4$$

当达到最低自由能的平衡态时即获得 $\alpha_4 + \theta$ 相时,转变停止。虽然析出平衡相 θ 时能量降低最多,即驱动力最大,但由 G.P. 区和过渡相的结构看出,形成 G.P. 区或过渡相核心具有低的界面能和弹性应变能,要求较低的形核位垒,所以先于平衡相析出。从自由能-成分曲线看出,不是任何成分的母相在任何温度下都可以有如上述的完整析出贯序的。当过饱和度低(过冷度小)的情况下,例如图 10-28 中的母相成分在 $\alpha_4 \sim \alpha_3$ 之间,相应图 10-24 中处于 θ' 线以上的过冷区间,只可能析出平衡相 θ 。只有在过饱和度大(过冷度很大)时,例如成分在 α_1 以右,相应图 10-24 中处于 G.P. 区线以下时,才可能获得析出 G.P. 区和过渡相的完整析出贯序。当合金在低温时脱溶析出 G.P. 区,把它加热到 G.P. 区的固溶线以上温度保温, G.P. 区将会溶解,相应析出在该过饱和度(过冷度)允许产生的产物——低温产物在高温溶解,这种

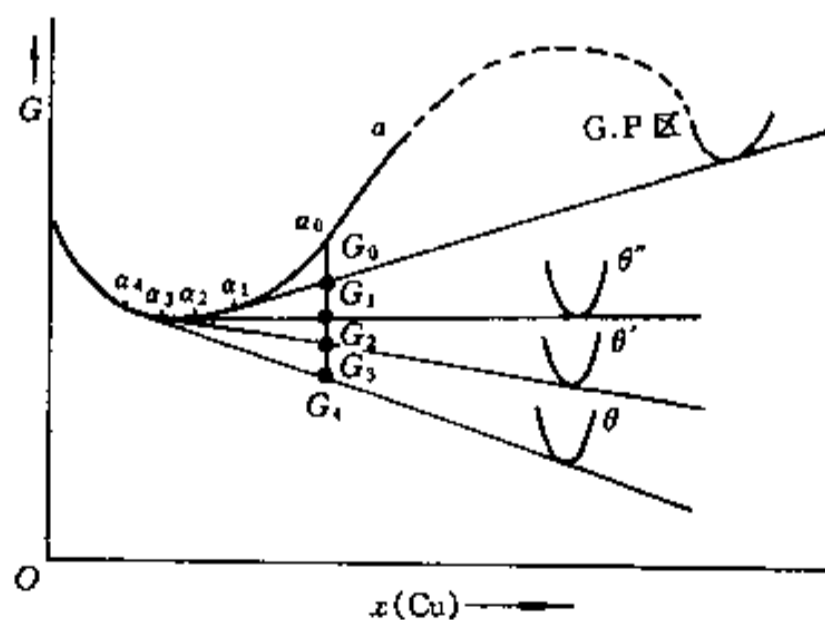


图 10-28 Al-Cu 合金中析出 G.P. 区及平衡相时自由能-成分曲线的示意图

现象称为回归。

其它的一些脱溶型合金的脱溶贯序列于表 10-2。它们析出的 G. P 区视其和基体的错配度不同可能是球状、盘状和针状(见 10.2.3 节)。

表 10-2 一些脱溶型合金脱溶时的析出贯序

基体金属	合 金	脱 溶 贯 序
铝	Al-Ag	G. P 区(球状) $\rightarrow \gamma'$ (片状) $\rightarrow \gamma$ (Ag_2Al)
	Al-Cu	G. P 区(盘状) $\rightarrow \theta''$ (盘状) $\rightarrow \theta'$ (片状) $\rightarrow \theta$ (CuAl_2)
	Al-Cu-Mg	G. P 区(棒状) $\rightarrow S'$ (条状) $\rightarrow S$ (CuMgAl_2) (条状)
	Al-Zn-Mg	G. P 区(球状) $\rightarrow \eta'$ (片状) $\rightarrow \eta$ (MgZn_2) (片或条状)
	Al-Mg-Si	G. P 区(棒状) $\rightarrow \beta'$ (棒状) $\rightarrow \beta$ (Mg_2Si) (片状)
铜	Cu-Be	G. P 区(盘状) $\rightarrow \gamma'$ $\rightarrow \gamma$ (CuBe)
	Cu-Co	G. P 区(球状) $\rightarrow \beta$ (Co) (片状)
铁	Fe-C	ϵ 碳化物(盘状) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ (片状)
	Fe-N	α'' (盘状) $\rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$
镍	Ni-Cr-Ti-Al	γ (立方或球状)

10.5.2 空位在脱溶过程中的作用

在获得过饱和固溶体(高温快速冷却到室温)的同时会获得过饱和浓度的空位。空位加快了原子扩散速度,加速形核过程。事实上,按在低温形成的 G. P 区的速度来估算的扩散系数比从高温数据外推所得的扩散数据大几个数量级,这一差异间接说明了空位的加速扩散作用。另外,同一合金经不同固溶处理温度淬火至低温同一温度保温,固溶处理温度最高的合金(相应最大过饱和空位)的初始转变速度最大。若固溶处理后合金在脱溶温度以上某一中间温度停留(使空位浓度减小),这会使以后转变速度降低。

晶体中的缺陷如位错和界面等是超额空位的阱,由于空位的扩散比较快,在淬火形成过饱和固溶体时晶界(位错)附近的空位不可避免地部分逸散到晶界(位错)上,使晶界附近有一个低空位浓度区,如图 10-29(a)所示,与此同时在晶界附近出现一个无脱溶物区域(Precipitation Free Zone, PFZ, 如图 10-29(b)所示)。因为在一定的脱溶温度,要使形核成为现实,需要相应的临界空位过饱和浓度。PFZ 的宽度由空位浓度分布确定,如图 10-29(c)所示。在低温时,过冷度大,脱溶的驱动力高,则临界空位过饱和度较低,形成较窄的 PFZ。对于大的冷却速度,减小了空位浓度分布宽度,也形成较窄的 PFZ。

如果在冷却过程中在晶界上脱溶形核,由于析出的高溶质原子浓度的新相吸收了晶界附近的溶质原子,使晶界附近的基体的过饱和度降低,在随后产生脱溶分解,这也是造成晶界附近的 PFZ 的另一个原因。

10.5.3 颗粒粗化—Ostwald 熟化

脱溶后期阶段,脱溶出平衡相,它的量接近平衡时的数量。由于分散的脱溶物使系统会有很高的总界面能,此时系统仍不是稳定的。为了减小总的界面能,脱溶颗粒将以大颗粒长大,小颗粒溶解的方式粗化。这种在成分接近平衡的基体中脱溶较子的竞争性长大一般称作 Ostwald 熟化。粗化过程和吉布斯—汤姆逊效应有密切关系。根据吉布斯—汤姆逊效应,与颗粒相邻接的基体中的溶质浓度随粒子曲率半径不同而不同,大的粒子的溶解度比小粒子的

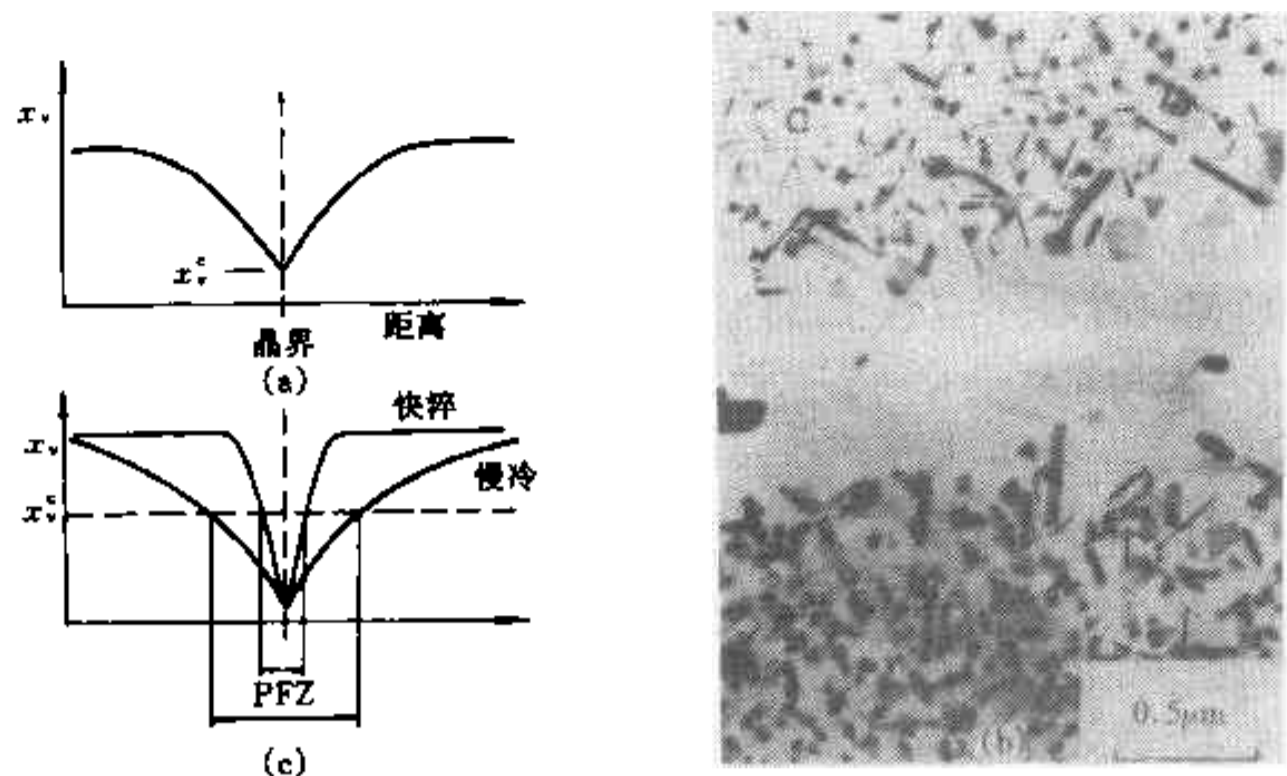


图 10-29 在快速冷却过程中由于空位向晶界散逸而形成 PFZ

(a)空位浓度分布曲线;(b)Al-Ge 合金中在晶界附近的 PFZ;(c)PFZ 与临界空位浓度 x_v^e 的关系

溶解度低,所以在粒子和小粒子之间的基体形成了浓度梯度,溶质原子从小粒子边缘流向大粒子边缘,促使大粒子长大,小粒子收缩溶解。按照扩散控制长大理论,可以估算粒子长大速度。

设粒子是球状,半径为 r_1 。粒子以速度 v 增大,粒子长大过程在单位时间吸收的溶质量为 $v4\pi r_1^2(C_\beta - C_r)$,其中 C_β 和 C_r 分别是析出相和在界面母相的体积浓度;这些溶质原子需要在基体中扩散来供给,流向粒子的扩散通量为 $4\pi r_1^2 D(\partial C / \partial r)$,故

$$vr_1^2(C_\beta - C_r) = r_1^2 D \frac{dC}{dr} \quad (10-66)$$

即

$$\frac{dr}{r^2} = \frac{DdC}{r_1^2 v (C_\beta - C_r)} \quad (10-67)$$

上式左端 r 从 r_1 到 ∞ 积分,相应右边 C 从 $C = C_r$ 到 $C = C_\beta$ 积分,这里假设在离粒子远处,基体浓度相当于粒子系统平均粒子半径 \bar{r} 所对应的溶解度 C_r ,积分后得

$$v = \frac{D(C_\beta - C_r)}{r_1(C_\beta - C_r)} \quad (10-68)$$

对于稀的端际固溶体,根据吉布斯-汤姆逊方程,不同半径粒子的溶解度 C_r 为

$$C_r = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT r} \right) \quad (10-69)$$

式中 C_∞ 是粒子曲率半径为 ∞ 时在界面上母相的浓度; γ 是界面能; V_m 是摩尔体积; R 是气体常数。把上式代入式(10-68),并且认为 $C_\beta - C_r \approx C_\beta - C_\infty$,得

$$v = \frac{2D\gamma V_m C_\infty}{(C_\beta - C_\infty) RT r_1} \left(\frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (10-70)$$

上式描述于图 10-30 中。由上式可知,当 $r_1 = 2\bar{r}_1$ 时长大速度最大。假设粒子以最大速度长大,即在 t 时刻平均粒子半径

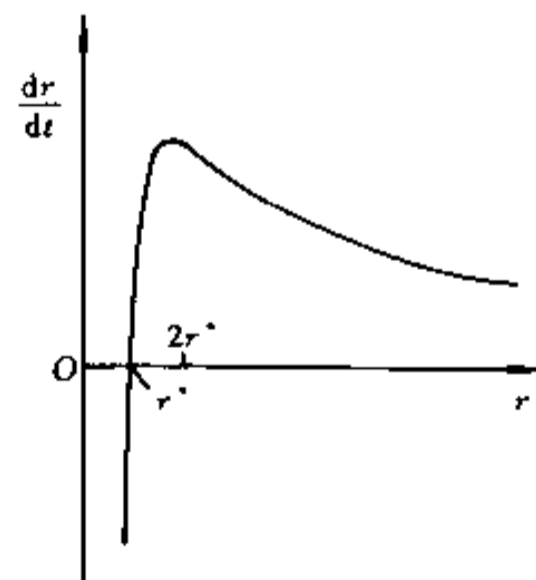


图 10-30 粒子长大速度和粒子半径的关系

\bar{r}_1 为

$$\bar{r}_1^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{3}{2} \frac{\gamma D C_a V_m t}{RT} \quad (10-71)$$

式中 \bar{r}_0 为初始平均半径,在足够长的时间后可以忽略不计。这一结果经广泛地多次定性及定量检验,都是比较成功的。但是仍然存在一些问题:例如实验所得的 \bar{r}_1^3-t 的曲线斜率比式(10-71)预期的大,并且粒子尺寸分布比预期的宽;又例如在讨论时把基体浓度用 C_r 代替,并且没有考虑相邻粒子对局部扩散场浓度的影响等。另外在实际过程中,可能存在共格应变能、界面能的各向异性,粒子形状非球状等都会使问题复杂化。

粒子竞争性长大在早期形核长大时期已经存在了,这是因为随着形核长大的同时基体的溶质原子浓度逐渐降低,即降低了基体的过饱和度。这样相应的临界核心尺寸变大,那些早期形成的核心在随后长大所达到的尺寸比已增大的临界核心尺寸小时会重新溶解。

10.5.4 时效硬化(Age Hardening)

一切有关性能随时间变化过程都统称时效(Ageing)过程。在合金脱溶过程中,一般在开始时硬度都提高,只是在脱溶后期硬度才重新下降。脱溶合金随着脱溶过程硬度升高的现象称时效硬化。图 10-31 是 Al-Cu 合金时效硬化的例子。

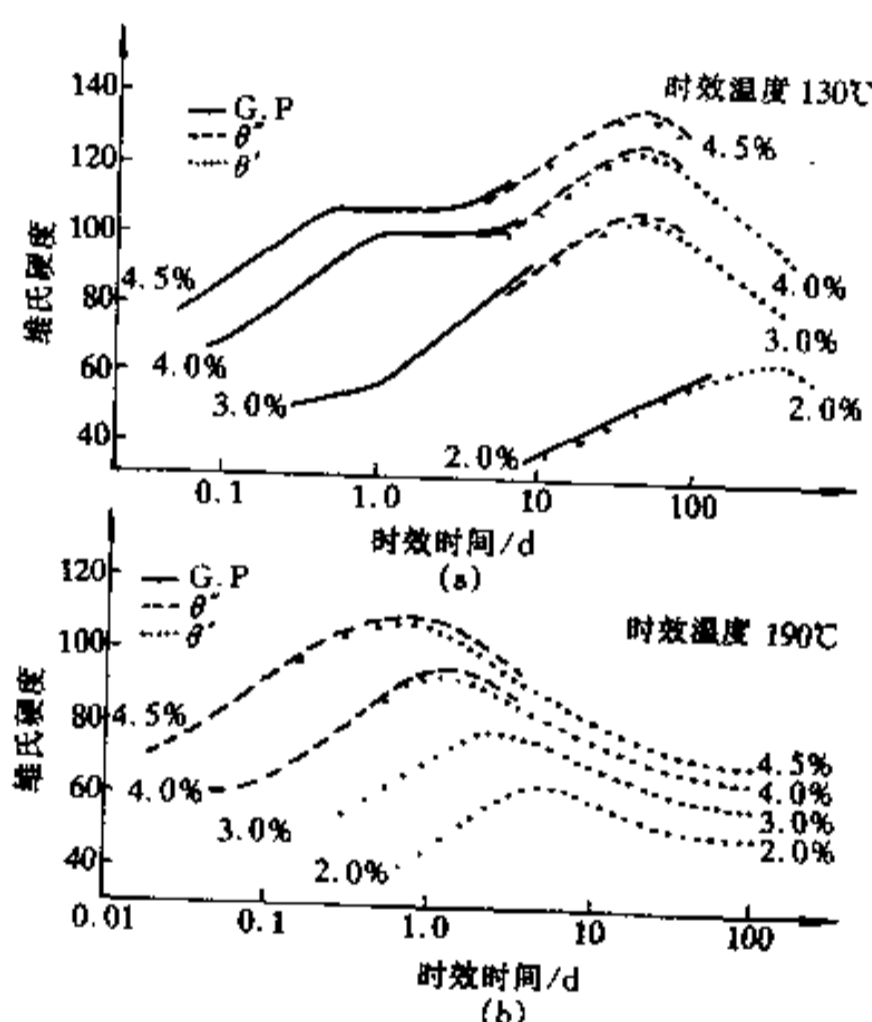


图 10-31 不同成分的 Al-Cu 合金在 130°C 和 190°C 时效时硬度随时间的变化
曲线上的数据是合金中铜的质量分数

脱溶形成 G.P. 区后,位错运动通过 G.P. 区时需要额外的应力,使合金的硬度提高。随着共格 θ'' 脱溶物的形成,位错运动需穿过高应变的基体区域,硬度将进一步提高。最后随着 θ' 的形成和 θ'' 共同作用下,硬度达最高值。当 θ'' 逐渐溶解, θ' 长大,它们的间距变大,位错有可能在脱溶物之间拱弯绕过,硬度开始降低。析出平衡相 θ 以及以后 θ 相的聚集长大,硬度便大幅度降低。时效过程超过获得峰值硬度时,称之为过时效(Overageing)。

在高温时效时,脱溶的第一产物可能不是 G.P. 区。例如 $w(\text{Cu})=4.5\%$ 的 Al-Cu 合金在 190°C 时效的第一脱溶物是 θ'' 。在较高温度时效,脱溶的驱动力小,形成的脱溶物较粗, θ''

的最大体积分数也减小,这两个因素都是使较高温度时效的硬度峰值比低温时效的低的原因。另外,在较高温度下扩散速度较快,因而达到峰值的时间较短。

在低温时效虽然获得的硬度峰值高,但要达到峰值则需很长的时效时间。为了使工业合金热处理有好的经济效果,应在合理的处理时间内获得要求的性能。一些高强度时效硬化合金采用双时效工艺:先在 G. P 区固溶线以下较低温度时效,以获得高弥散分布的 G. P 区,然后在较高温度下时效,这时已析出的 G. P 区作为非均匀形核的位置,这样获得比单纯在较高温度时效弥散得多的脱溶产物分布,使在较短时间获得较好的硬化效果。

10.6 不连续反应——在移动界面上的反应(Discontinuous Reactions——Reactions at a Moving Interface)

这一节讨论发生在移动界面得到两相产物的反应。移动界面可能是相界也可能是晶界,前者的例子是共晶或共析反应,后者的例子是不连续脱溶。“不连续”这个词往往会引起混淆,但是,我们在本章一开始时就已经把它澄清了,即这里的“不连续”仅有它的狭义意义,而不是指相变分类中的“不连续”。

10.6.1 在移动晶界上的反应——共析转变

共晶反应已在第 5 章讨论过了,这里讨论共析反应(Eutectic Reaction)。共析转变是指 1 个高温固相在低温时分解产生其它 2 个固相的反应。如图 10-32(a)的共析成分 γ 相,在低于共析温度将发生 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 的反应。共析反应在原来 γ 相的晶界形核,根据 γ 相晶界结构和成分的不同,可能先形成 α 或 β 的核心。当其中一相的核心形成后,它周围的基体的成分对

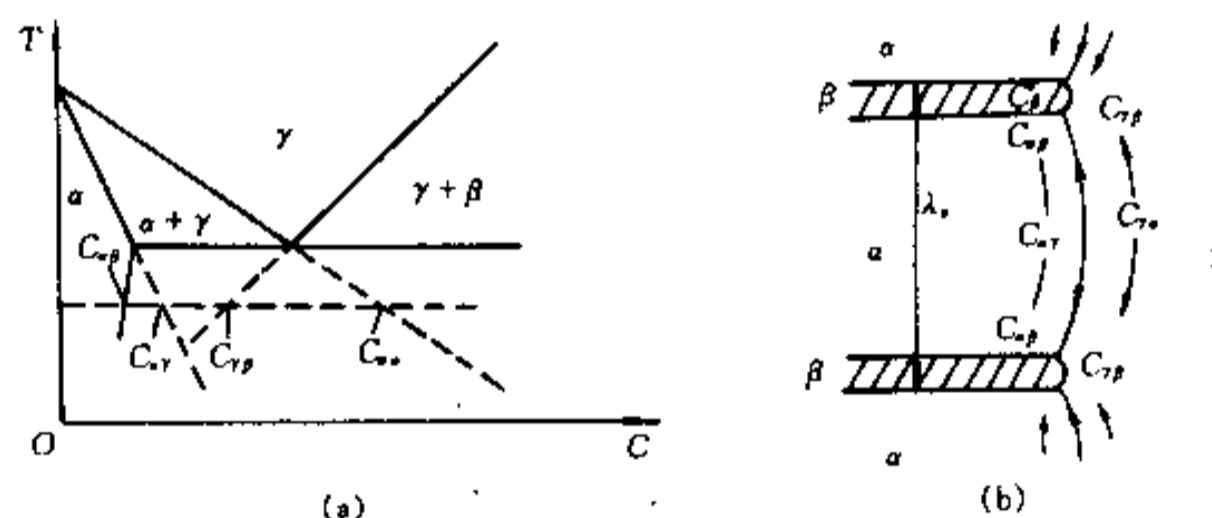


图 10-32 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 共析转变

(a)含 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 共析反应的相图;(b) $\alpha + \beta$ 片层状结构长大

形成另一相有利,另一相核心在原先一相旁边形成。这样在侧向两相交替出现形成片层状共析体(图 10-32(b)),片层状共析体共同向母相推进长大。实际的共析长大情况可能复杂得多,图 10-33 给出 γ -Fe 转变为 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 共析体的示意图。图 10-33(a)是在“干净的”的 γ 晶界上形核;其中(i) Fe_3C 在晶界上形核,与界面一侧的 γ 成共格,并有取向关系,与另一侧 γ 之间是非共格界面;(ii) α 相在 Fe_3C 旁形核,它与 γ 也有一定的取向关系(也构成 α 和 Fe_3C 间的取向关系);(iii)形核过程向侧面重复;(iv)以分叉机制形成新的片层。图 10-33(b)是当晶界已存在先共析 Fe_3C 相时,共析体将在非共格的一边形核和长大。此时会形成 Fe_3C 和 α -Fe 间不同的取向关系。图 10-33(c)表示生长后期的共析团。

在共析温度以下某一过冷度 ΔT 下,由相图外推获得 γ 相和 α 及 β 平衡的成分(图 10-

32(a)) $C_{\gamma\alpha}$ 及 $C_{\gamma\beta}$, α 相和 γ 及 β 相平衡的成分 $C_{\alpha\gamma}$ 、 $C_{\alpha\beta}$ 。片层共析体前沿的 γ 相中存在浓度差 ΔC_γ , 在 α 相中亦存在浓度差 ΔC_α 。在共析前沿的 γ 相的浓度梯度近似为 $2\Delta C_\gamma/\lambda_s$, 其中 λ_s 是片层间距(图 10-32(b))。假设溶质扩散发生在距相界面厚度为 $\lambda_s/2$ 的层内, 并假设两相的摩尔体积相同, 根据反应扩散的溶质质量守恒获得长大速度 v

$$v = \frac{2D\Delta C_\gamma}{f_\alpha f_\beta} \frac{1}{C_\beta - C_\alpha} \frac{1}{\lambda} \quad (10-72)$$

式中 f_α 和 f_β 是两相的相对宽度(相对体积分数)。式(10-72)没有考虑 α 和 β 间的界面能的作用。当形成片层状组织, 必然有相当一部分驱动力消耗在形成的片层状结构中的界面能上。以 $\gamma_{\alpha\beta}$ 表示 α 和 β 相界面能, 则单位体积共析组织中的总界面能是 $2\gamma_{\alpha\beta}/\lambda_s$, 每摩尔共析组织的总界面能是 $2\gamma_{\alpha\beta}V_m/\lambda_s$ 。因为消耗了一部分驱动力(相当于实际过冷度减小或相当于 γ 相中的浓度差减小), γ 相中浓度差由原来的 ΔC_γ 降低为 $\Delta C_{\gamma\lambda}$ (图 10-34)。引入 λ_{sc} , 当 $\lambda_s = \lambda_{sc}$ 时, $\Delta C_{\gamma\lambda} = 0$, 即全部相变驱动力转化为 $\alpha + \beta$ 的界面能, 这是 $\alpha + \beta$ 两相可能得到最小片层间距的情况。可以简单地把 $\Delta C_{\gamma\lambda}$ 表达为

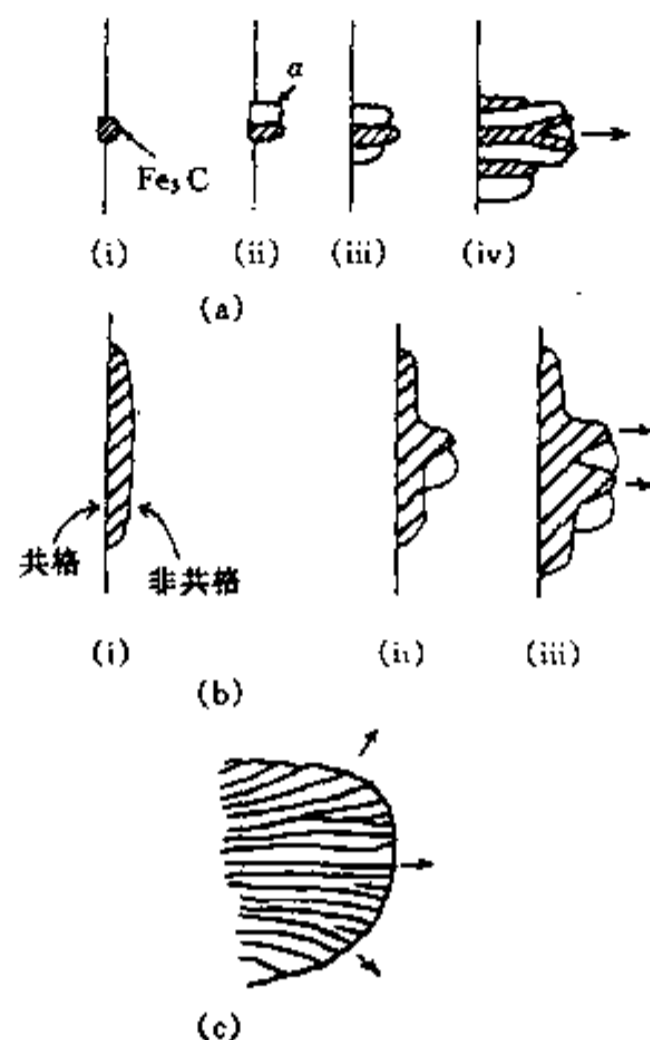


图 10-33 γ -Fe 共析分解为 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 的形核和长大的示意图

$$\Delta C_{\gamma\lambda} = \Delta C_\gamma \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right) \quad (10-73)$$

则式(10-72)变为

$$v = \frac{2D\Delta C_\gamma}{f_\alpha f_\beta (C_\beta - C_\alpha)} \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right) \quad (10-74)$$

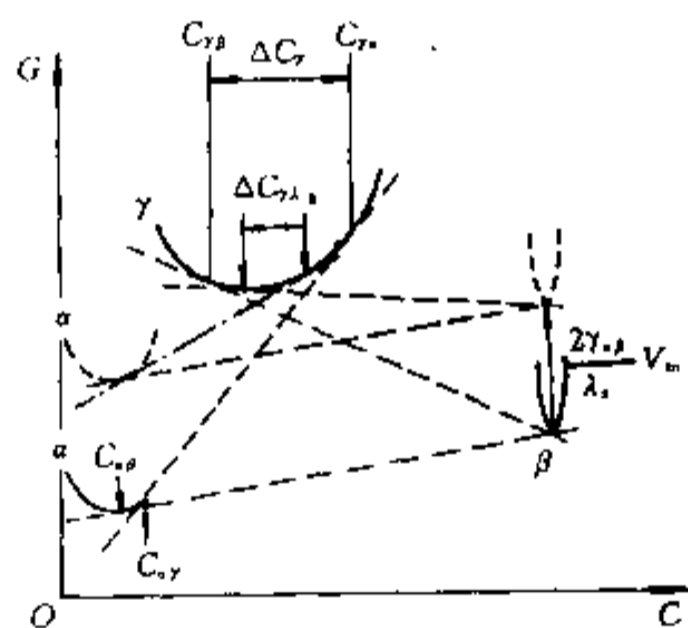


图 10-34 和相图 10-32(a)对应的各相的自由能-成分曲线, 由于片层间距为 λ_s 的每摩尔共析体的自由能提高 $2\gamma_{\alpha\beta}V_m/\lambda_s$ 。

母相 γ 中成分差从 ΔC_γ 降低为 $\Delta C_{\gamma\lambda}$ 。

铁-碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ (珠光体转变) 是共析反应的典型例子(图 10-35 是向 γ 相长大的珠光体团)。在珠光体转变时, 由于碳在 α 铁中扩散比在 γ 铁中扩散快得多, 碳在 α 中扩散起重要作用, 因而在 α 中扩散亦需要考虑。由于界面是快速扩散的通道, 共析体可能通过界面扩散长大。如果是这样, 式(10-74)中扩散厚度应从 $\lambda_s/2$ 减为晶界厚度 δ_b , 并且考虑到在晶界的成分偏析, ΔC_γ 应变为 $K_\gamma \Delta C_\gamma$, 其中 K_γ 是溶质在晶界及 γ 相的分配系数。严格地说, 溶质在 α/γ 以及 β/γ 界面的分配系数是不同的, 但是具体的分配系数难以知道, 所以以一个平均值 K_γ 来取代这两个系数。考虑了这些因素, 式(10-74)变为

$$v = \frac{8D_b K_\gamma \Delta C_\gamma \delta_b}{f_\alpha f_\beta (C_\beta - C_\alpha)} \frac{1}{\lambda_s^2} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right) \quad (10-75)$$

在上面式(10-74)及式(10-75)中, 含有 λ_s 和 λ_{sc} 两个未知数。实验表明: 一个给定的生长

速度对应一个特定的 λ_s 值。早期 Zener 假定实际 λ_s 是最大长大速度时的片层间距, 根据式(10-75)和式(10-74), 对于体积扩散机制, $\lambda_s = 2\lambda_{sc}$, 对于界面扩散机制, $\lambda_s = 1.5\lambda_{sc}$ 。后来 Puls 和 Kirkaldy 以实际 λ_s 是最大熵增时片层间距, 对于体积扩散机制得 $\lambda_s = 3\lambda_{sc}$, 对于界面扩散机制, $\lambda_s = 2\lambda_{sc}$ 。由于 λ_s 和 λ_{sc} 的相关关系, 只要求得最小片层间距 λ_{sc} 就可以知道长大速度。然而估算 λ_{sc} 需知道共析转变的驱动力和共析产物两相界面能。在过冷度 ΔT 下, 共析转变总驱动力, 即没有消耗界面能时的相变吉布斯自由能差 $\Delta G(\infty)$ 的最简单近似为

$$\Delta G(\infty) = \frac{\Delta H \Delta T}{T_E} \quad (10-76)$$

式中 ΔH 是热焓差; T_E 为共析平衡温度。这部分能全部消耗于两相界面能时对应的片层间距就是最小片层间距 λ_{sc} , 故

$$\lambda_{sc} = \frac{2\gamma T_E V_m}{\Delta H \Delta T} \quad (10-77)$$

因而实际的共析片层间距 λ_s 也和过冷度成反比。体积扩散控制的共析长大速度 $v \propto D(\Delta T)^2$, 见式(10-74); 界面扩散控制的共析体长大速度 $v \propto D_b(\Delta T)^3$ 。

10.6.2 不连续脱溶(胞状脱溶)(Discontinuous Precipitation)

脱溶温度比较低时, 如果脱溶产物在晶界形核, 并且在这个脱溶温度下界面扩散速度远大于体积扩散速度时, 会出现两相式脱溶: $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 。其中 α 是过饱和固溶体, β 是平衡脱溶相, α' 是仍含有一定过饱和度的 α 相。 α' 和 β 成片层状, 片层状产物界面向过饱和的基体推进。

虽然 α' 和 α 相晶体结构相同, 但是成分不同, 并有界面分开。也就是在这个意义上称之为不连续脱溶。大量实验证明了在界面两侧 α 相成分的跳跃, 并且在 α' 仍保留了一定的过饱和度。图 10-36 是测得 $x(\text{Al}) = 8.8\%$ 的 Mg-Al 合金 α 相不连续脱溶时(过饱和 α 相在 220°C 保温 30min)迁动界面两侧 α 相的成分分布。从图可以看到, 在界面两侧成分有不连续地跳跃。在 220°C 时 α 相的平衡成分 $x(\text{Al}) = 3.2\%$, 但在 α' 相成分却为 $x(\text{Al}) = 5.8\%$, 这表明了 α' 仍是有一定过饱和的固溶体。

另外, 从图中还可以看到脱溶产物前沿的基体成分是不变的, 所以也说明了脱溶时的溶质重新分配并不靠基体的体积扩散来进行。

因为脱溶温度相当低, 界面扩散比体积扩散有利得多, 所以通过界面的扩散进行溶质的再分配。图 10-37 是说明不连续脱溶形核以及其发展过程的示意图。因为脱溶产物总体是靠着界面突出的胞状, 所以, 也有把这类反应称胞状脱溶。从胞状脱溶物的形态及成分分布来看, 这一反应非常类似共析反应。所以, 胞状脱溶界面推进

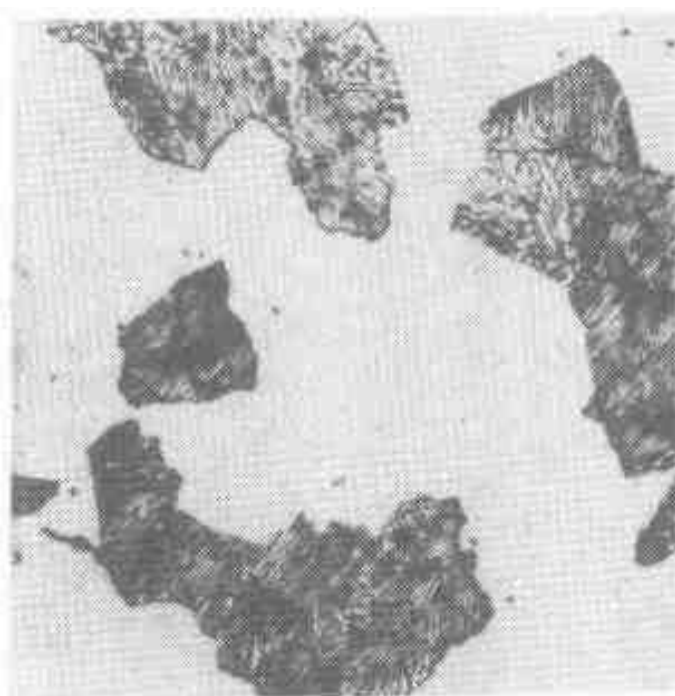


图 10-35 正在向 γ 相推进的珠光体团

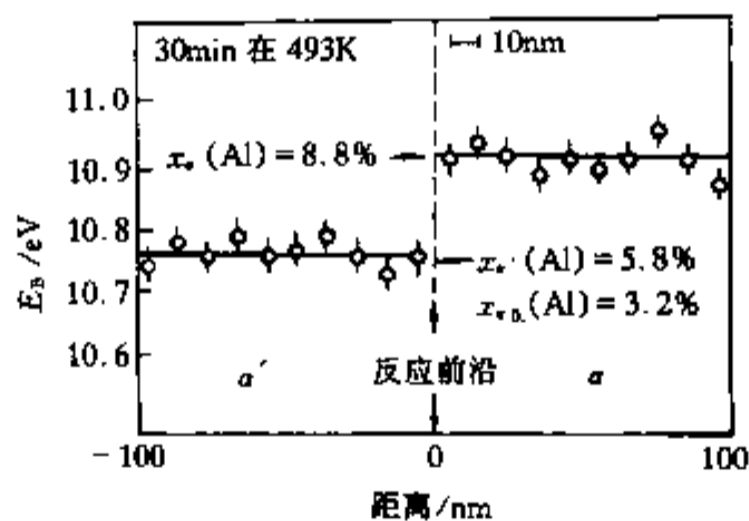


图 10-36 Mg-Al 合金不连续脱溶时界面两侧 α 相的电子能损 (从而得出浓度分布)

速度可以用式(10-75)描述。

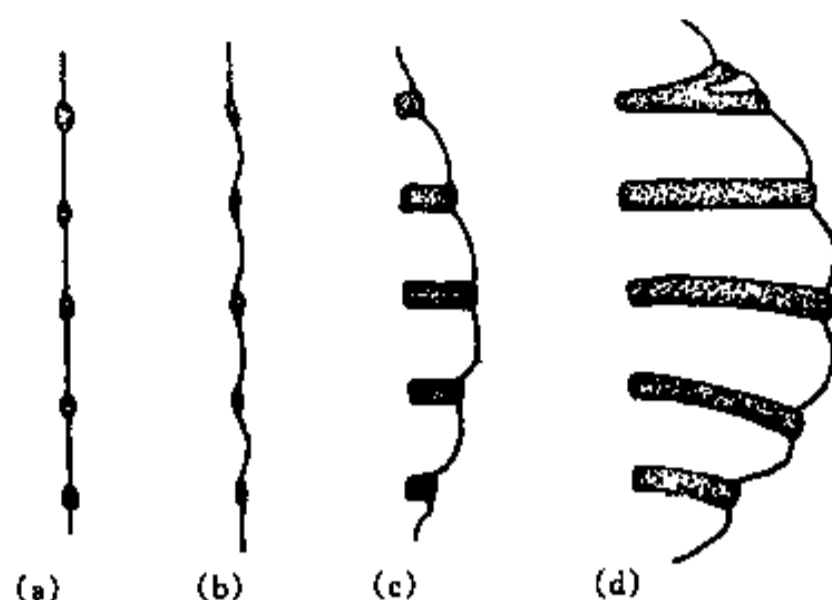


图 10-37 胞状脱溶发展的示意图

界面形核发展成两相式脱溶过程的机制随合金不同而异,其机制还不完全清楚。同时,也不清楚为什么在一些合金中能形成胞状脱溶面在另一些合金中却不形成。

通常一般的脱溶过程会产生弥散分布的过渡脱溶产物,这有利于机械性能的提高;不连续脱溶获得粗大的平衡相,并且随着胞状产物推进把原来过渡脱溶产物溶解掉,使机械性能变坏,所以不希望出现不连续脱溶。

10.7 块型转变(Massive Transformation)

在图 10-38 两种相图所指出的合金成分,在冷却时发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 反应。在合适的冷却速度下,形成的新相核心的成分可以和母相的相同,非共格的新相界面依靠短程扩散以非协同方式快速向母相推进,这种相变称之为块型转变。为了区别正常的 $\beta \rightarrow \alpha$ 平衡分解,把块型转

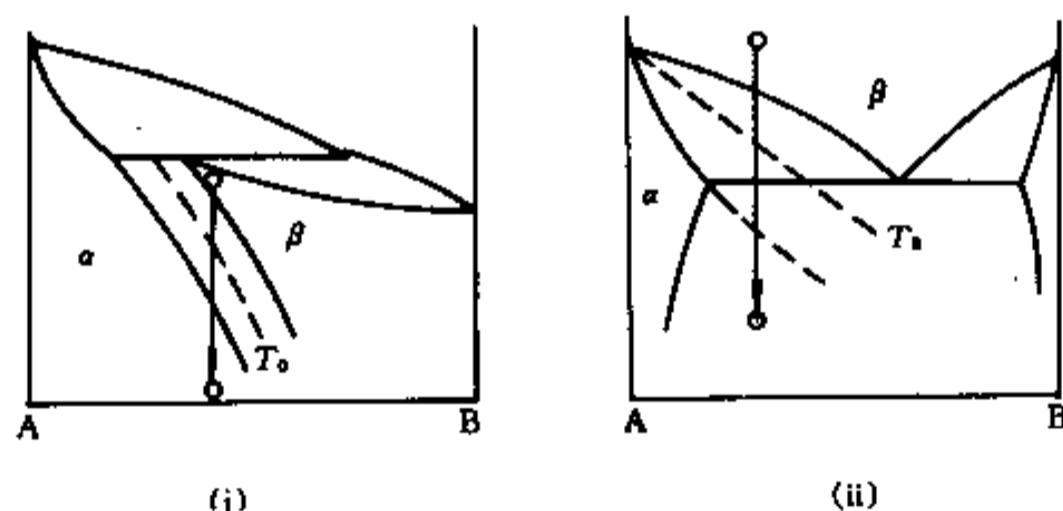


图 10-38 可能发生块型转变的合金相图例子

变写为 $\beta \rightarrow \alpha_m$, 下标 m 表示块型转变,这类转变最早是在铜系合金中发现的,现在知道,在铁基以及其它的一些合金系也有块型转变。块型转变是热激活型的形核-长大相变,在冷却和加热过程都可以发生。上面所说的合适的速度是指,冷却(加热)速度必须足够快以抑制借助于长程扩散分解为平衡相的相变过程,但又不能太快,以免使热激活生长变得不可能而发生无扩散型的马氏体转变。块型转变在动力学上介于平衡反应和马氏体相变之间,这可以清楚地借助于 TTT 曲线图 10-39 表示出来。图中冷却曲线③冷却速度太慢,没有避开长程扩散

引起的转变,而冷却曲线①则冷却速度太快,不但长程扩散转变,甚至块型转变也被抑制,冷却到低温发生马氏体转变。在图中块型转变的50%转变线非常靠近0%线,这也表明块型转变的转变速度是很快的。

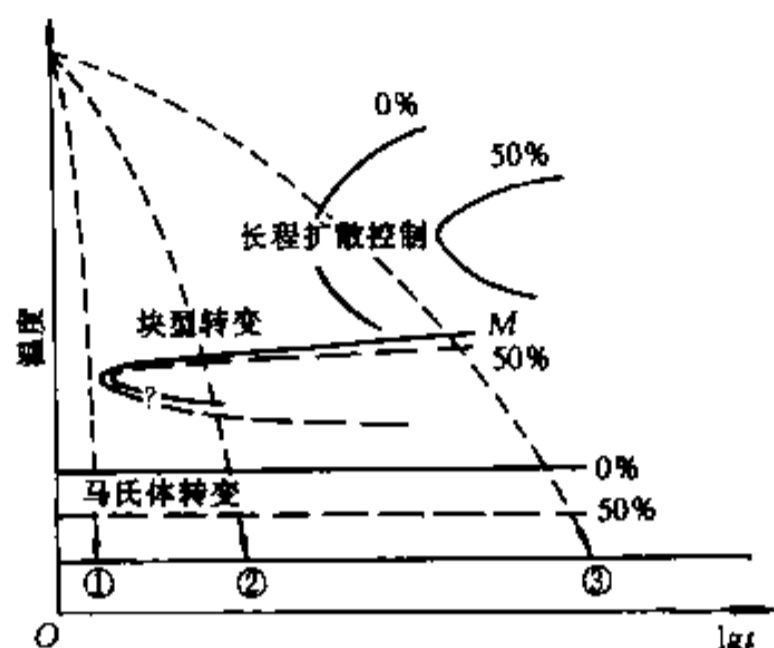


图 10-39 表示可能发生块型转变条件的动力学曲线示意图

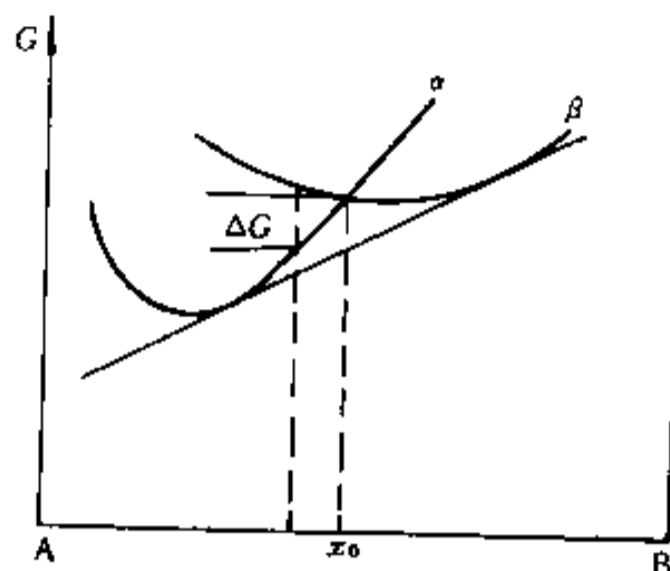


图 10-40 α 和 β 相的吉布斯自由能-成分曲线示意图

从热力学条件看,块型转变产物的摩尔吉布斯自由能必须比母相的低。图 10-40 表示图 10-38 中低于相线某一温度的 α 相和 β 相的成分-吉布斯自由能曲线示意图。很显然,在这一温度下,只有两条曲线相交点以左成分的合金才能发生有 β 相转变为同成分的 α_m 相。也就是说,只有这些成分才有可能在这个温度发生块型转变。把各个温度的这一交点画在相图上,如图 10-38 的虚线所示,这条线标记为 T_0 线。这样,快速冷却到 T_0 温度以下是块型转变的必要条件,但是实际的块型转变通常还要在更低的温度即在平衡相图的单相区内才能发生。如果先快速冷到单相区以获得块型转变的产物的核心,然后再加热到两相区(T_0 温度下),也可以在两相区内进行块型转变。

块型转变通常在晶界形核,然后很快长入周围母相中。新相的生长可以和母相具有取向关系,也可以没有取向关系。相界往往具有不规则外形,它常常可以穿过母相的原始晶界。由此看出,生长机制必然是热激活的,相界面必然是非共格的。因为新相和母相成分相同,所以原子只需作很少的几次热激活跳跃就可跨越界面,即不需长程扩散就可以使界面迁动,因而界面迁动速度比长程扩散的快,并且界面移动是界面过程控制的。界面迁动过程和单相材料中的再结晶过程很相似,但是块型转变的驱动力比再结晶的要大几个数量级,所以块型转变速度也远远比再结晶的快。

根据块型转变的特点,从极端情况看,所有纯物质多形性转变也可以认为是块型转变。以 Cu-Zn 合金的 $\beta \rightarrow \alpha_m$ 为例看一个实际的块型转变例子。从 Cu-Zn 合金相图(图 3-9)看出,在大约 450℃ 以下 α 相的溶解度随温度降低而增加, T_0 线也会和 α 相溶解度线发生同样的转折,因而,只有 $x(\text{Zn})$ 大约为 38% 的很窄的范围

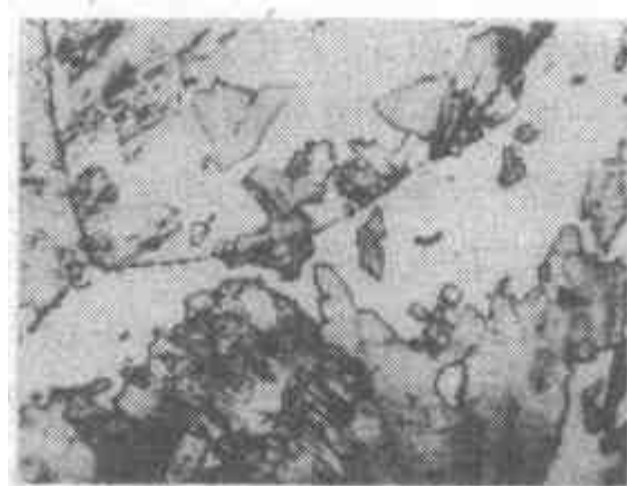


图 10-41 $x(\text{Zn})=38.7\%$ 的 Cu-Zn 合金从 850℃ 向 0℃ 盐水淬火后的显微组织照片,在 β 相(暗灰色)晶界上发生块型转变生成 α 相, $\times 30$

内的合金有可能发生 $\beta \rightarrow \alpha_m$ 块型转变。图 10-41 是 $x(\text{Zn}) = 38.7\%$ 的 Cu-Zn 合金有 850°C 向 0°C 盐水淬火在晶界处形成块型 α 的显微照片。

最后还要说明的是,块型转变这个术语是来源于转变产物具有不规则形状的块状的金相形貌(图 10-41)。但是,由形貌来定义相变是不能揭示相变本质的,往往会引起混乱。例如某些马氏体转变产物在金相组织上也呈块状;在铁合金和铜合金中块型转变和马氏体转变发生在相同的成分范围,观察到的组织有时可能由这两种完全不同反应机制的产物构成的混合体。因而,有时不能单从金相形貌来简单判断是否是块型转变产物。虽然块型转变这个术语如上述会引起混乱,但由于历史原因,这个名词还是为大家所接受了。

10.8 连续型转变(Continuous Transformations)

前面讨论的相变都属于形核-长大型相变,现在讨论吉布斯所定义的另一类相变——连续型相变。连续型相变仅发生在原来的晶体结构和转变后的晶体结构都相同(或在液相和气相这样没有严格的晶体结构)的系统中。这是一种扩散型的转变,但转变没有形核位垒,由在母相中大范围的原子发生轻微重排的涨落连续地长大成新相。调幅分解和二级反应的有序-无序转变属于连续型转变,下面分别讨论这两种转变。

10.8.1 调幅分解(Spinodal Decomposition)

考虑一个具有溶解度间隙的相图,如图 10-42 所示。高温的 α 相快速冷却到 T_0 温度,如果成分在溶解度间隙平衡成分和拐点线之间,母相的任何成分涨落都导致系统吉布斯自由能的升高(见图中的 x_0 成分合金),转变需要克服形核位垒,这时导致前面讨论的脱溶分解,最后获得成分分别为 x_1 和 x_2 的 α 平衡相。如果成分在拐点线之间,母相的任何涨落都导致系统吉布斯自由能的减小(见图中的 x' 成分合金),系统自动地分解成富 A 和富 B 两部分,通过上坡扩散两部分的成分连续地变化,直至达到平衡成分 x_1 和 x_2 为止。这类转变称为调幅分解。这一名词是从国外翻译过来的,但国内的译名很不统一,争论不少。因为这类转变在拐点线之内发生,有人直接称这种转变为拐点分解。因为吉布斯把拐点称为“亚稳-失稳界限”,有人称这类转变为失稳分解。又因为转变把母相分成富 A 和富 B 两部分,这些部分之间的成分是连续分布的,根据这些特点,有人称这种转变为调幅分解。我们在这里采用“调幅分解”,也并不是说这个译名一定比其它更合理,只是在讨论时需要有一个名称。不论这一名称是什么,主要的是应该知道这类转变的实质。

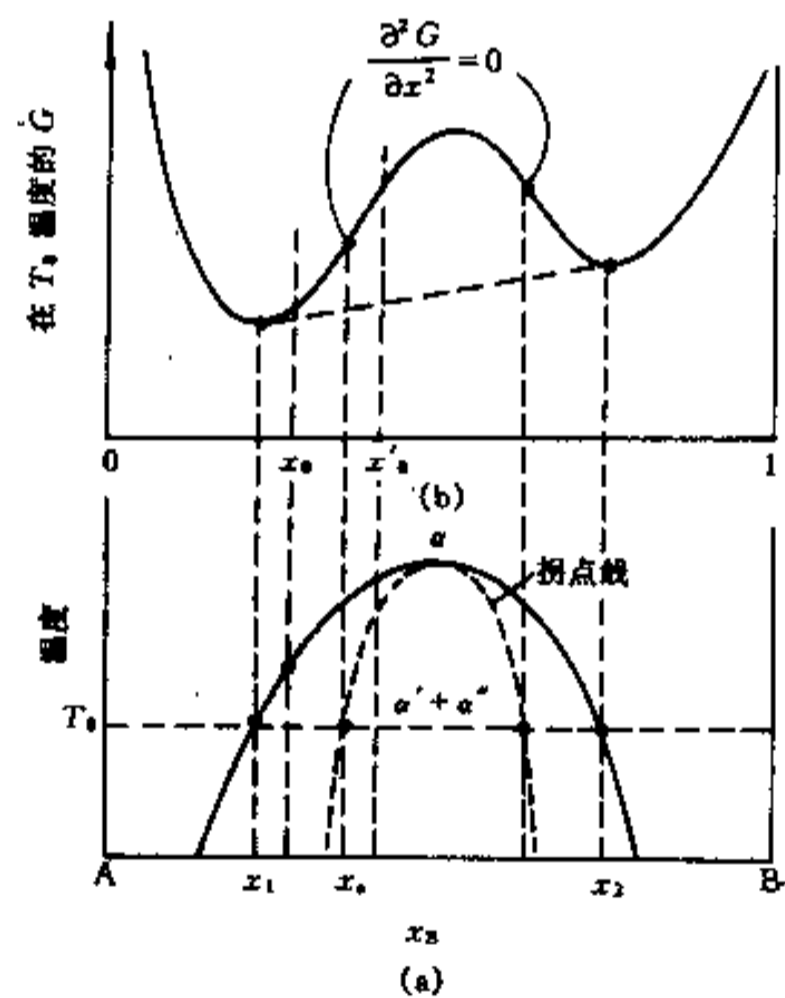


图 10-42 调幅分解

(a)具有固溶度间隙的相图;(b)在 T_0 温度下的吉布斯自由能-成分曲线示意图

根据式(4-32)和式(4-33),在二元系中互扩散系数 \tilde{D} 是

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= (x_A D_B^{AB} + x_B D_A^{AB}) \varphi = (x_A D_B^{AB} + x_B D_A^{AB}) \frac{x_A x_B}{RT} \frac{d^2 G}{dx_B^2} \\ \tilde{D} &= M_D \frac{d^2 G}{dx_B^2}\end{aligned}\quad (10-78)$$

式中 $M_D = (x_A D_B^{AB} + x_B D_A^{AB}) x_A x_B / RT$, 称为扩散迁移率。由于在拐点以内成分的 α 相的 $d^2 G / dx_B^2$ 是负值, 即扩散系数是负值, 结果, 只要有微小的成分涨落就导致原来均匀的固溶体不稳定, 通过上坡扩散使振幅不断增加(如图 10-43 所示)。按照扩散方程解(见式(4-73)), 涨落的波长 λ 越小, 转变速度越高, 如果是这样, 则应该分解成 A 和 B 相间的有序固溶体。事实上情况并不是这样。因为受到界面能和共格应变能的作用, λ 有一个最小值, 低于这个值, 调幅分解不可能出现。下面讨论如何估计能产生调幅分解的波长的临界值。

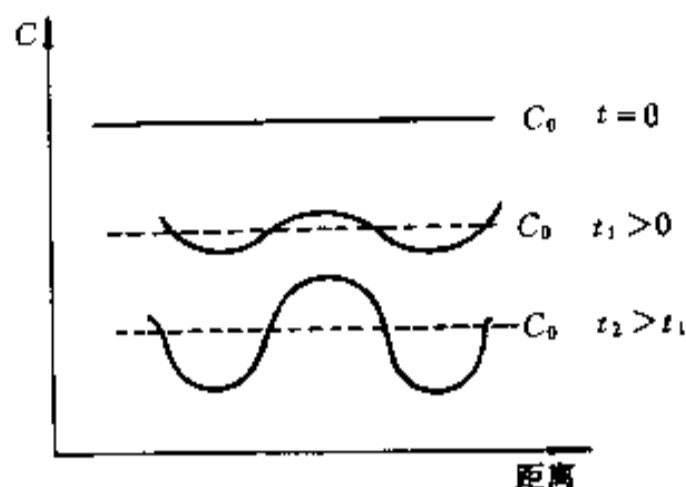


图 10-43 成分在拐点线以内并开始成为均匀的固溶体的成分随时间变化的示意图

调幅分解早期阶段富 A 和富 B 区之间成分是连续变化的(图 10-43), 成分连续变化引起能量的增加, 这能量的大小与成分的梯度有关, 故称为“梯度能(Gradient-Energy)”。在有偏聚倾向的固溶体中, 同类原子对的能量比异类原子对的能量低。与富 A 和富 B 的均匀固溶体相比, 在具有成分梯度的固溶体中, 原子近邻的异类原子数增多, 这就是梯度能的来源。为了减小这一能量, 促使溶质分布均匀化的下坡扩散。根据非均匀固溶体热力学, 梯度能使扩散系数增加 $-2M_D K \nabla^2 C$, 其中 K 是梯度能系数, 它于同类和异类原子对的键合能的差异以及原子作用距离有关; C 是体积摩尔浓度。

如果构成固溶体组元的原子尺寸不同, 固溶体的点阵常数随成分变化。这样, 成分差异会引起共格应变能。同样, 为了减小这一能量, 也会促使溶质分布均匀化的下坡扩散。共格应变能使扩散系数增加 $2M_D \eta^2 E / (1-\nu)$ 。其中 η 是每单位成分差异引起点阵常数 a 的相对变化, 即 $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dx}$; E 和 ν 分别是弹性模量及泊松比。

最后, 调幅分解时的扩散流量可表达为

$$J = -M_D \left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} - 2K \nabla^2 + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla C \quad (10-79)$$

严格来说, 一切扩散过程都会引起梯度能和应变能, 上式对所有扩散过程都是适用的。但是, 当扩散距离小于 $1\mu\text{m}$ 时梯度能才显著, 在共格时应变能才显著, 所以在一般扩散过程这些都可以忽略。

按扩散第二定律, 并忽略 $d^2 G / dx_B^2$, K , η , E 等对成分的变化, 得成分随时间的变化关系

$$\frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot J = -M_D \left[\left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla^2 C - 2K \nabla^2 C \right] \quad (10-80)$$

这一微分方程的解是(见 4.2.5.5 节)

$$C = C_0 + A \exp[R(\beta)t] \cos(\beta r) \quad (10-81)$$

式中 C_0 是原始均匀时的成分; β 是波数 $2\pi/\lambda$; λ 是特殊涨落的波长; r 是距离; A 为常数; R

(β)是振幅因子,它为

$$R(\beta) = -M_D \beta^2 \left\{ \frac{d^2G}{dx_B^2} + 2K\beta^2 + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right\} \quad (10-82)$$

从式(10-81)看到,只有 $R(\beta)$ 为正值时,振幅才会随时间增加。因为上式中的括号中的梯度能项及应变能项一定为正值,所以 d^2G/dx_B^2 只能为负值,并且负值大到足以抵消梯度能和应变能项时才有可能发生调幅分解。故发生调幅分解的条件是

$$-\left(\frac{d^2G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) > \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \quad (10-83)$$

从上式看出,能否发生调幅分解,和特殊涨落的波长 λ 有关。但是,由于应变能项和波长无关,所以,即使 $\lambda \rightarrow \infty$,也需要 $\frac{d^2G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} < 0$ 才可能发生调幅分解。所以,能够发生调幅分解的温度与成分的极限是

$$\frac{d^2G}{dx_B^2} = -2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \quad (10-84)$$

由上式定义的线在相图中称为共格拐点线(Coherent Spinodal),它全部在化学拐点线($d^2G/dx_B^2=0$)之内。根据同样道理,存在共格应变场时,溶解度间隙线也改变,它全部落在非共格溶解度间隙之内。图 10-44 给出具有溶解度间隙(非共格)相图,图中给出相应的化学拐点线、共格溶解度间隙和共格拐点线。这样,必须在共格拐点线之内才发生调幅分解。并且分解最终出现平衡产物的成分由共格溶解度间隙线决定。

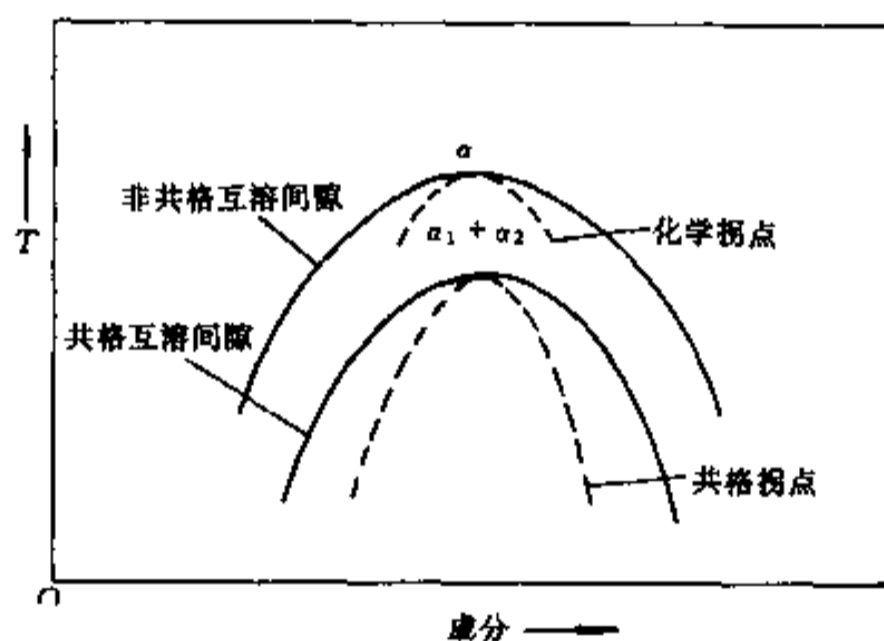


图 10-44 固溶度间隙中的化学拐点和共格拐点

除了在含有稳定的溶解度间隙的系统会发生调幅分解外,凡是能形成 G.P 区的系统都具有亚稳定的溶解度间隙,即 G.P 区固溶线,它们在高过饱和度时 G.P 区有可能以调幅机制形成。

当 λ 很小时,式(10-83)一定不能满足。把式子两端取相等获得一个临界波长 λ_c 。原则上,大于 λ_c 的任何波长都有可能发展成调幅分解。但是,由于各种波长所对应的振幅因子 $R(\beta)$ 是不相同的,调幅分解是那些具有最大振幅因子的波长发展起来的。图 10-45 给出 $R(\beta)$ 随 λ 变化的示意图,它随波长变化有较尖锐的极大值,一般调幅分解的波长大体在 λ_m 附近。随过冷度加大, λ_m 减小。调幅分解的调幅组织波长很小,只能在电子显微镜下观察。图 10-46 是 $w(\text{Cu})=66.3\%$, $w(\text{Ni})=30\%$, $w(\text{Cr})=2.8\%$, $w(\text{Mn})=0.7\%$, $w(\text{Zr})=0.15\%$, $w(\text{Ti})=0.05\%$ 的 Cu-Ni-Cr-Mn-Zr-Ti 合金从 950℃ 固溶处理后慢冷后的电镜照片,照片观

察到调幅分解的结构。由于调幅组织弥散,通常会有好的力学性能,一些磁性合金(例如永磁合金 Alnico)也通过获得调幅组织来取得优异的磁性性能。

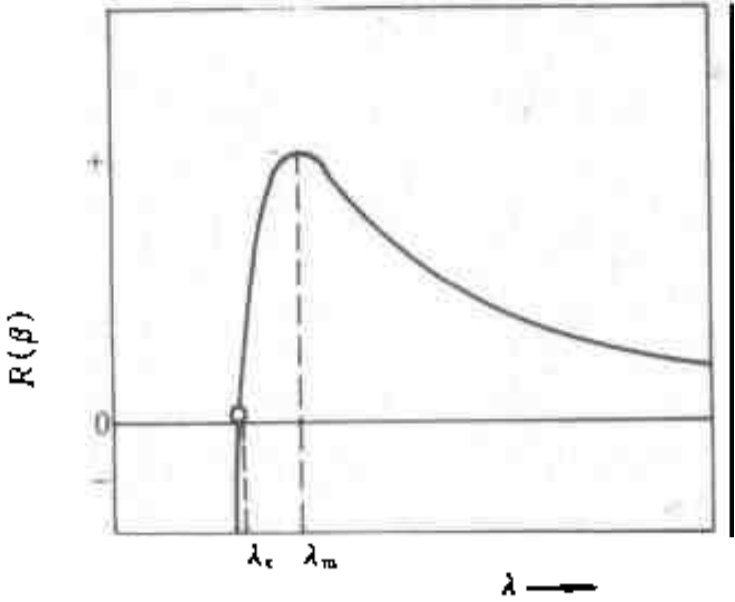


图 10-45 $R(\beta)$ 随 λ 的变化示意图
(在共格拐点以下)

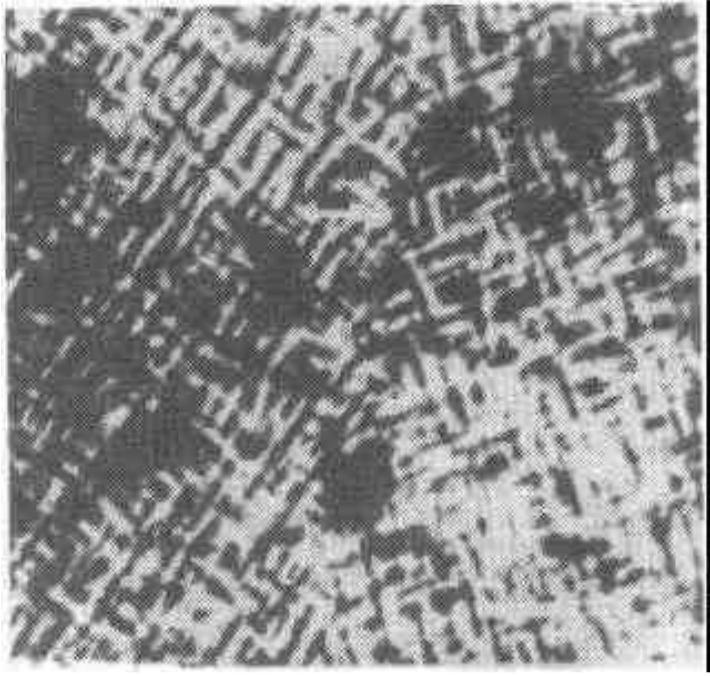


图 10-46 Cu-Ni-Cr-Mn Zr Ti 合金从 950℃ 慢冷获得的调幅分解结构, $\times 28500$

10.8.2 有序-无序转变(Ordered-disordered Transformation)

在第 2 章中已经讨论过有序固溶体的晶体结构,定义了短程有序参数 σ 以及长程有序参数 S ,并且也介绍了 LI_0 、 LI_1 、 LI_2 、 $B2$ 、 DO_3 、 DO_{19} 等几种常见的有序点阵结构。在第 3 章指出了固溶体的交互作用参数 Ω 为负值时固溶体中的原子倾向于以异类原子邻近,这样,在低温就出现有序的倾向。在第 3 章中还指出无序 \rightarrow 有序转变可能是一级相变也可能是二级相变,并相应地讨论了具有这两类转变的有序相区在相图中的表现形式。在这里进一步讨论无序 \rightarrow 有序转变的特点。

有两种可能的机制使一个无序结构转化为有序结构:(1)在整个晶体内均匀地出现局部性重新排列,使短程有序程度逐渐提高,最终导致长程有序;(2)先形成小的有序区域,称之为有序畴(Ordering Domain),然后这些畴逐渐长大形成有序结构。这两种机制分别和调幅分解及脱溶析出等价,前者是二级转变,即是连续型转变;后者是一级转变,即形核长大型转变。

图 10-47 表示单晶体中的这两种机制的无序 \rightarrow 有序转变的长程有序参数 S 和短程有序参数 σ 随温度变化的示意图。在热力学温度零度时,晶体以最高的有序(最低的自由能态)排列,这时组态熵为零。对于连续型转变机制,当温度升高时由于熵的影响,长程有序参数 S 连续地降低,直到某一临界温度 T_c 时降为零。短程有序度也相应降低,但是由于 $\Omega < 0$,即使

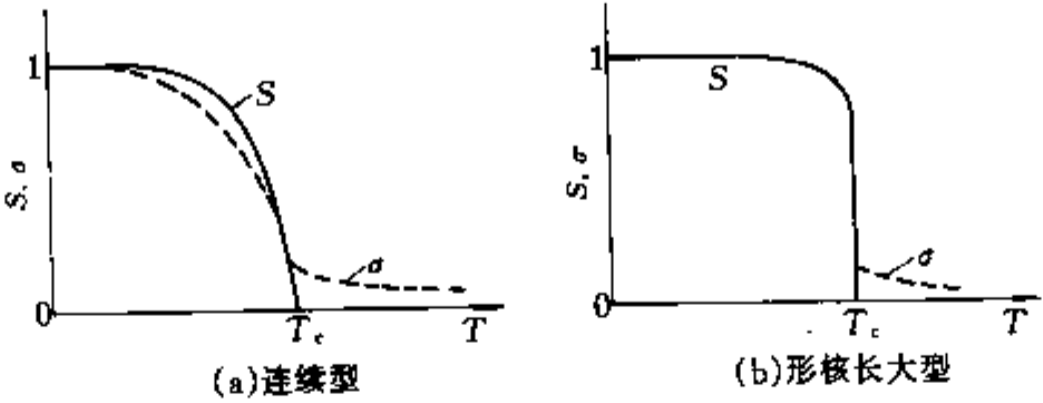


图 10-47 两种不同转变机制的无序 \rightarrow 有序转变的长程有序参数 S 和短程有序参数 σ 随温度的变化

到达 T_c 或 T_c 以上温度,仍存在一定的短程有序。对于形核长大转变型机制,加热一直到接近 T_c 温度时,长程有序参数 S 只是稍许减小,一旦到达 T_c 温度时, S 突然变为零。和上面讨论的理由相同,在 T_c 以上温度仍存在一定的短程有序。一般来说,连续型的有序化速度是很快,而形核长大型有序化速度则比较慢。

无序-有序转变按形核长大机制转变时,由于在转变温度以上就存在着短程有序以及转变前后的晶体结构基本相同,所以核心是共格的,形核的应变能是比较低的。虽然有序化的驱动力比较低,但由于形核的这些有利条件,使得形核基本上是均匀的,即不大依赖于晶体缺陷形核。1 个核就是晶体中的 1 个有序区域,这些区域又称作有序畴。由于各个核心是独立形成的,所以每个畴中异类原子排列的“相位”是可能不同的,当 2 个相位不同的畴相遇时会出现界面,在界面两侧的原子具有错误的排列,这 2 个畴称作反相畴 (Antiphase Domain),它们的界面称作反相畴界 (Antiphase Boundary, APB)。例如考察 Cu_3Au (是有序相,具有 L1_2 结构) 结构,图 10-48(a) 表示从 $\{100\}$ 面考察的 2 个不同相位的畴的 Cu 和 Au 原子排列,图 10-48(b) 和图 10-48(c) 表示 2 个反相畴相连而形成的反相畴边界。和讨论一般相变后的晶粒大小的道理一样,过冷度越大,有序化转变完成 (即无序基体刚刚完全消失

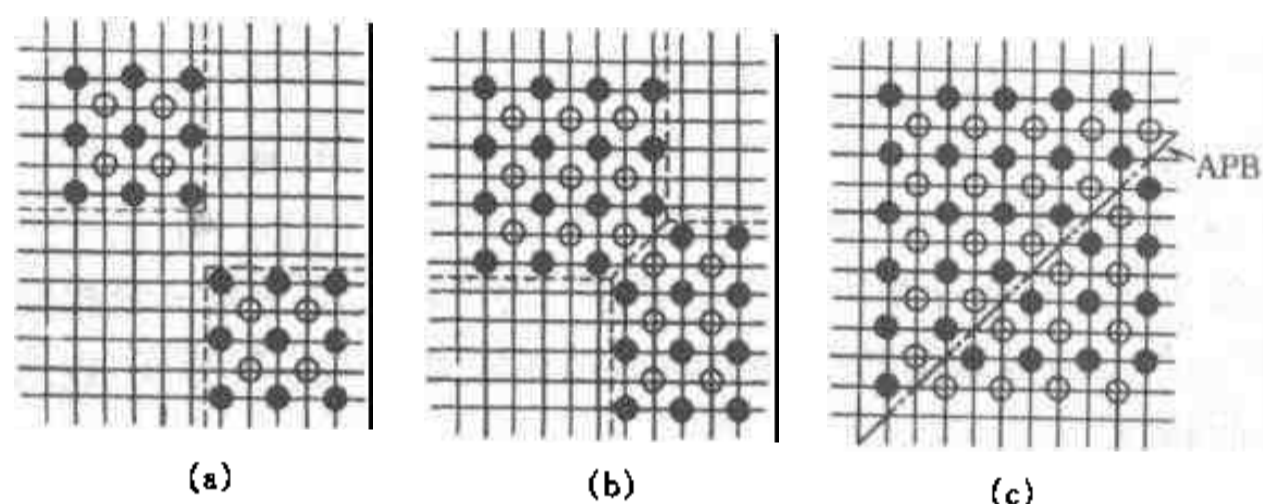


图 10-48 从 $\{100\}$ 面看 Cu_3Au 的两个不同相位的有序畴长大相遇形成的反相畴界

时)的畴的尺寸越小。对每一个畴内的长程有序度如图 10-47(b) 那样变化,但是对于整个试样来说,由于反相畴的存在,整体的长程有序参数是很低的,只有畴的不断粗化才使整体的长程有序参数增加。畴的粗化速度和有序结构的类型有关。例如 Cu_3Au 的无序点阵是 fcc 点阵, Au 原子可以占有 fcc 中的 4 个原子位置的任一种位置构成有序点阵,即 Au 原子可以有 4 种排列方式来构成有序点阵。4 种有序畴能形成稳定的反相畴结构,使畴的粗化速度很慢。图 10-49 是有序的 Cu_3Au 的薄膜电子显微照片,照片中显示反相畴界 (由于成像方法的原因,大约有 $1/3$ 的畴界看不到)。



图 10-49 Cu_3Au 中的反相畴界, $\times 32600$

又例如 CuZn (是有序相,具有 B2 结构),无序相是 bcc 结构,有序相是由简单立方的 Cu 原子和 Zn 原子点阵穿插而成,因而只可能有两种有序畴,不能形成稳定的反相畴结构,结果畴的粗化速度较快。对于偏离有序相的化学计量成分的合金有序化时,不符合理想配比成分的多余原子往往被排到反相畴界上,形成比较厚的反相畴界。

Cook, de Fontaine 和 Hilliard 等提出和调幅分解相似的离散点阵模型来讨论有序-无序的连续型转变,对于具有和有序相相同的理想配比成分合金,在 T_c 温度下,梯度能系数 K 具有负值, d^2G/dx^2 都是正值(和调幅分解相反),使无序相转变为有序相。根据和调幅分解类似的分析,获得振幅因子 α 随 a/λ (a 是简单立方点阵常数, λ 是波长)的变化如图 10-50 (b)所示。从图看到,最大振幅发生在 $a/\lambda=1$ 处,即是说最大和最小成分发生在相邻的点阵位置,也即是获得有序结构。同时分析可知,当在和

$$\frac{d^2G}{dx^2} = -32K/a^2 \quad (10-85)$$

相应的温度以上时,在所有 a/λ 值下的振幅都是负的,如图 10-50(c)所示,这时不可能以连续型转变进行有序化,这个温度称为临界不稳定温度 T_{instab} 。在 T_c 和 T_{instab} 之间,只可能以形核长大型转变进行有序化。作为对比,图 10-50(a)给出调幅分解的情况 ($d^2G/dx^2 < 0, K > 0$),这个图和图 10-45 是等价的。

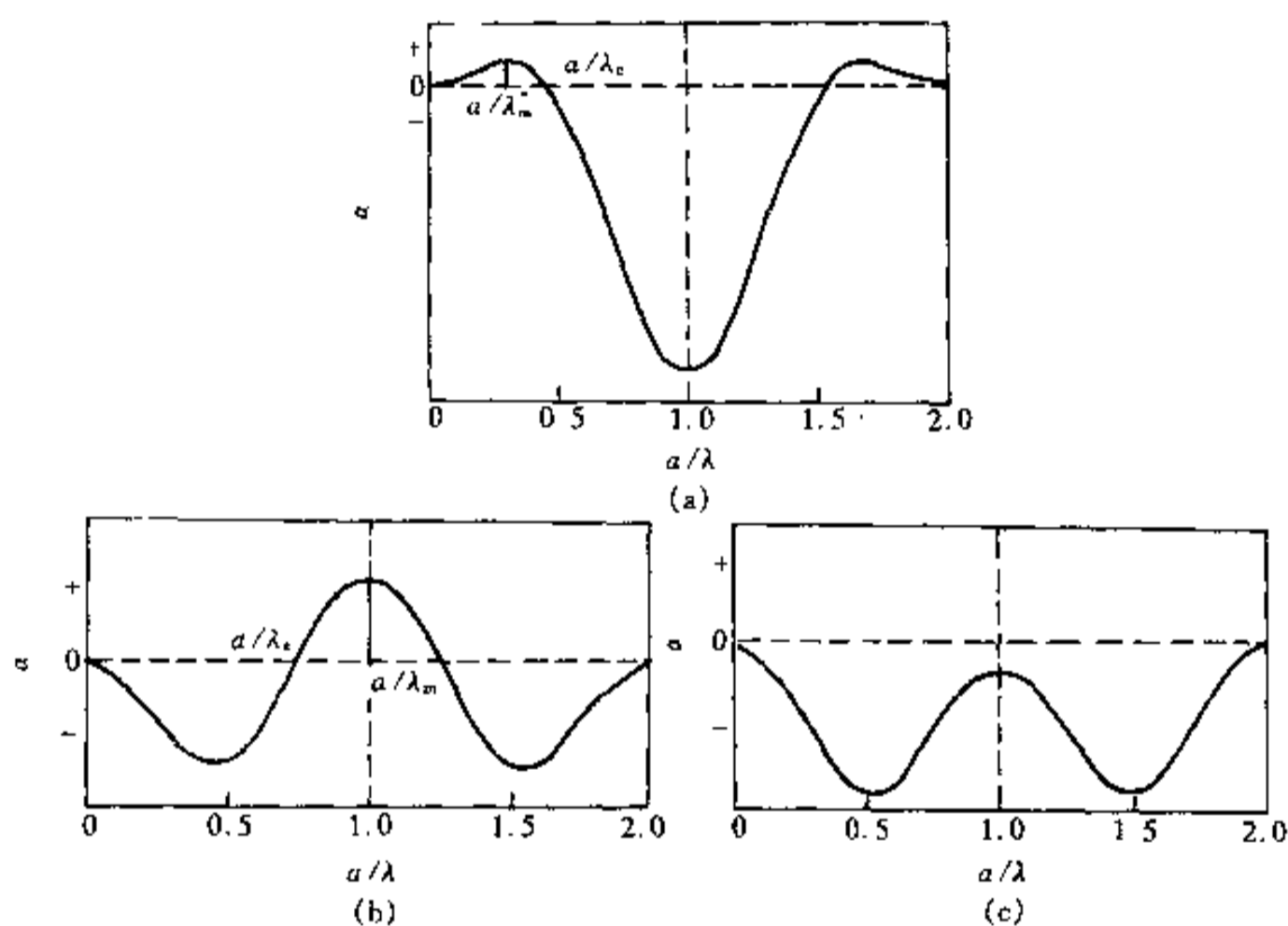


图 10-50 连续型转变的离散型点阵模型中的振幅因子
(a)调幅分解;(b)在 T_{instab} 温度以下有序化;(c)在 T_{instab} 温度以上有序化

例如 Cu-Ti、Cu-Ti-Sn 等合金经过调幅分解后在富溶质的区域最终可能获得有序相。Soffa 和 Laughlin 以有序相和无序相的吉布斯自由能-成分曲线来说明这类有序化的可能性,如图 10-51 所示。图 10-51(a)表示在所有成分范围内无序相都不可能发生调幅分解,而有序相则可能。在有序相的吉布斯自由能-成分曲线拐点 S_1 右侧的成分(例如 C_0)的合金,有序化降低吉布斯自由能(其大小如图中 PQ 表示),然后有序相发生调幅分解,逐渐获得符合理想配比成分的有序相。在 S_1 左侧成分(例如 C'_0)的合金,有序化后降低自由能大小如图中 $P'Q'$ 表示,它不能发生连续型有序化,仅以形核方式形成符合理想配比成分的有序相。图 10-51(b)表示无序相可以发生调幅分解的情况。在无序相自由能曲线拐点以右的成分,例如 (Y'_0)的合金,往往无序相先调幅分解,当溶质原子富集到接近有序相的理想配比成分时,发生有序化转变。

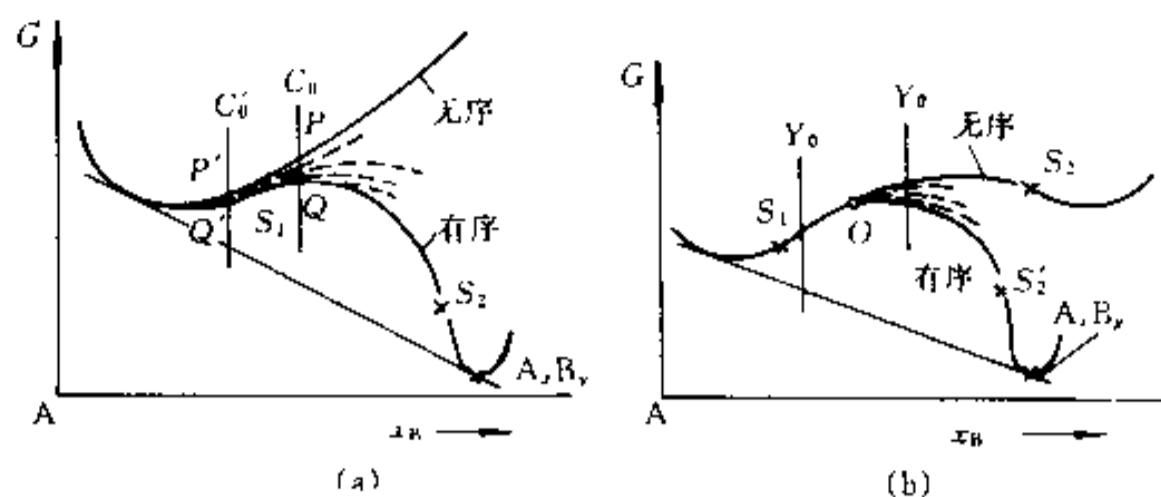
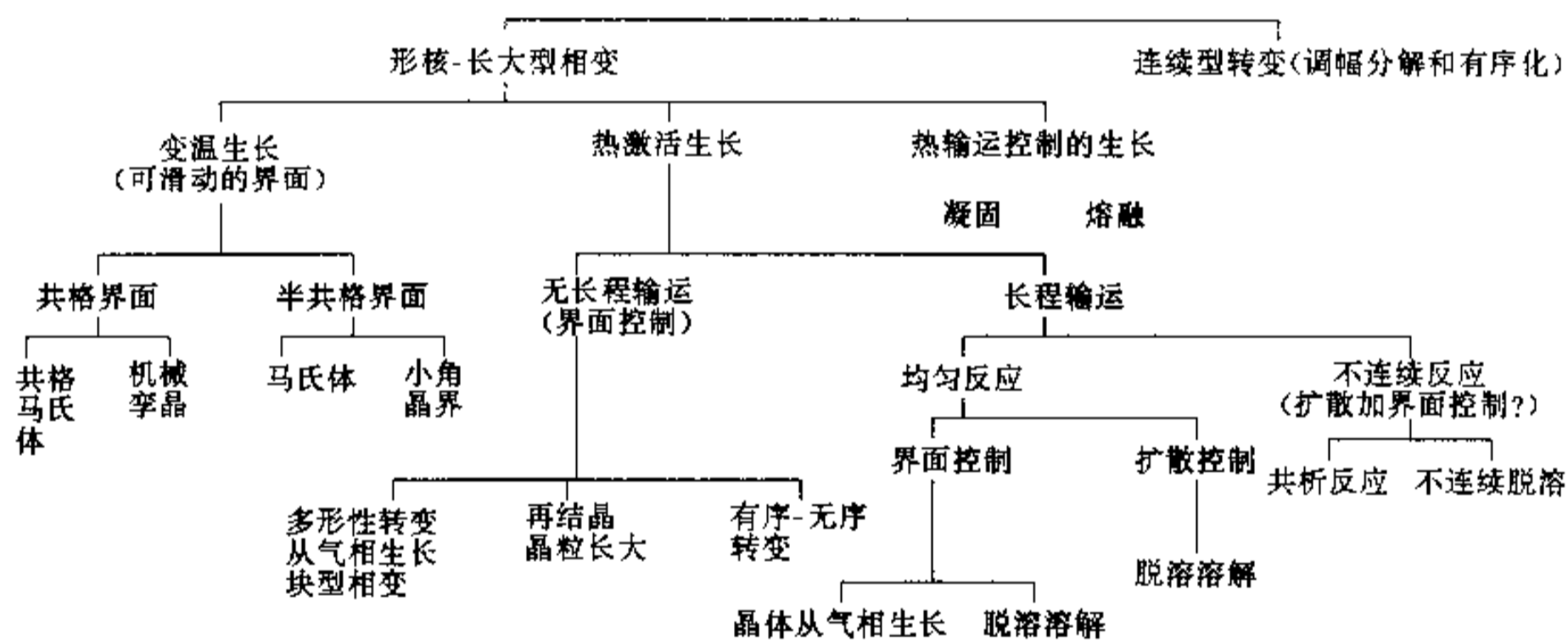


图 10-51 说明调幅分解和连续有序化的吉布斯自由能-成分曲线的示意图

10.9 按长大(生长)过程特征对相变(转变)的分类

在本章开始时,已经介绍了 3 种相变分类的方法,在比较详细地讨论了各种相变(不包括马氏体相变)之后,我们介绍 Christian 提出的根据相变过程中新相和母相间的界面特征和新相长大过程的控制因素来进行相变分类的方法,列于表 10-3 中。这一张表概括了本章所讨论内容的框架,仔细阅读这一张表,一定程度上可作为本章的总结。

表 10-3 相变按生长过程分类(Christian)



参 考 书 目

- 1 Porter D A, Easterling K E 著. 金属和合金中的相变. 李长海, 余永宁译. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 2 Doherty R D. Diffusive Phase Transformations in the Solid State. In: Cahn R W, Haasen P, eds. Physical Metallurgy, 3rd Ed. Amsterdam; North-Holland Physics Publishing, 1983
- 3 Christian J W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. London; Pergamon Press, 1975
- 4 Phase Transformations. Seminar of ASM. Chapter 6, 7, 8, 10, 11, 12. 1968

- 5 徐祖耀,相变原理.北京:科学出版社,1988
- 6 卡恩 R W,哈森 P,克雷默 E J 主编.材料科学与技术丛书(第 5 卷 第 4,5 章).刘国治等译.北京:科学出版社,1998

练 习 题

1. 由内耗法测出 Fe_3C 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的平衡溶解度为

$$C = 0.736 \exp\left(\frac{-4850}{T}\right)$$

其中 $T(\text{K})$ 为温度。求在 627°C Fe_3C 的颗粒半径为 10nm 、 100nm 以及 1000nm 时它在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度。问颗粒的曲率半径多大才对溶解度有实质性的影响。 $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 的界面能为 $0.71\text{J}/\text{m}^2$, Fe_3C 的摩尔体积为 $23.4\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

2. 纯金属多形性转变 $\alpha \rightarrow \beta$ 在某一过冷度下两相体积吉布斯自由能差为 $7 \times 10^5 \text{kJ}/\text{m}^3$, α/β 界面能为 $0.6\text{J}/\text{m}^2$ 。若忽略形核的应变能,求形成球状、立方体以及直径(D)和厚度(t)比(D/t)为 20 的圆盘状核心的临界核心尺寸和临界核心形成功。
3. 导出二元合金中母相 α 和析出相 β 均为理想溶体以及规则溶体的相变总驱动力和形核驱动力(以 J/mol 表示)。设原始成分为 x_0 , 在脱溶温度 α 相平衡成分为 x_α , 脱溶物核心成分和 β 相平衡成分近似相等为 x_β , 交互作用系数为 Ω 。
4. 本题讨论符号和上题相同,现讨论 α 和 β 均为理想溶体的情况。在 600K , $x_0 = 0.1$, $x_\alpha = 0.02$, $x_\beta = 0.95$, α/β 界面能为 $0.5\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, 两相偏摩尔体积同为 $10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
(a) 求相变总驱动力和形核驱动力(以单位体积的吉布斯自由能表示)。
(b) 求均匀形核的临界核心尺寸(球状)。
(c) 脱溶后,脱溶粒子间距为 50nm ,问粒子平均半径为临界核心半径 r^* 的多少倍?
(d) 转变前后总吉布斯自由能降低多少? 还有多少以界面能形式保留下来?
5. Al-Mg 置换固溶体,估计溶质原子 Mg 产生的错配应变能,以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\text{eV}/\text{原子}$ 表达。说明你估算时所用的假设。 Al 的原子半径为 0.143nm 、切变模量 $G = 2.5 \times 10^{10} \text{Pa}$, $\nu = 0.3$, Mg 的 a 轴长 0.32nm 。
6. 设母相和析出相的切变模量 G 相同,母相是各向同性连续介质。若形成共格的核心,导出球状和圆盘状核心长大丧失共格时的尺寸的表达式。
7. 在 Al-Ag 和 Al-Cu 合金中,从以 Al 为基的固溶体中分别析出富 Ag 和富 Cu 的析出物。 Al 、 Ag 和 Cu 的原子半径为 0.143nm 、 0.144nm 和 0.128nm 。若简单地由原子半径估计错配度 δ ,并简单地认为析出物的非共格界面能为 $0.5\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$,共格界面能为 $0.05\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。 Al 的切变模量 $G = 2.6 \times 10^{10} \text{Pa}$,又设析出物的切变模量和 Al 的相同,估计这两种析出物丧失共格的尺寸。
8. α 为母相, β 为析出相, α/β 界面能为 $0.5\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, α/α 界面能为 $0.6\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。
(a) 求 β 相在 α 相界面上形核(双球冠状)的接触角 θ 以及在界面上形核的 $f(\theta)$ 因子。
(b) 利用第 4 题中数据的结果,设 α 相界面厚度 δ 和晶粒直径 D 之比 $\delta/D = 10^{-5}$,求 $\ln(I_2/I_3)$ 。(I_2 和 I_3 分别为在界面和在晶粒内形核的形核率)
9. γ 相晶粒直径为 1mm ,晶界厚度为 1nm ,在 1000K 析出 α 相, γ/α 非共格界面能为 $0.5\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$,共格界面能 $0.05\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, α 相在 γ 晶界上接触角为 60° ,形核驱动力 $\Delta G_1 = 5 \times 10^8 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

m^{-3} 。问若在晶内以共格圆盘状(直径 D 和厚度 t 之比 $D/t=10$)均匀形核以及在晶界上非均匀形核(双球冠状,界面都是非共格),哪一种情况的形核率大?

10. 利用第 4 题的结果,设母相(fcc 结构)的 $G=5 \times 10^{10} \text{Pa}$, $\nu=0.3$,最近邻原子间距 0.14nm 。若在刃位错上形核,如果简单地假设核心是圆柱状,长度为直径的两倍,又设位错密度为 10^7cm^{-2} (简单地认为都是刃位错),位错线上每原子面包含 10 个原子,大约估计 $\ln(I_{\text{位错}}/I_{\text{均匀}})$,求核心临界直径。

11. 纯铁发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 多形性转变,界面是非共格的,估计在 1150K 以及 900K 时 $\alpha\text{-Fe}$ 界面迁移速度。晶界扩散激活能近似为 120kJ/mol ,原子间距 $\approx 0.248 \text{nm}$ 。

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{J/mol})$$

其中系数:

温度范围 K	A	B	C	D	E
$740 < T \leq 860$	-269693	1294.373	-2.288242	1.7794×10^{-3}	-5.156663×10^{-7}
$860 < T \leq 940$	5442896	-24104.31	40.02958	-2.953537×10^{-2}	8.167968×10^{-6}
$940 < T \leq 1080$	243631.7	-932.2832	1.350039	-8.736977×10^{-4}	2.126265×10^{-7}
$1080 < T \leq 1240$	587297	-1967.562	2.473726	-1.382798×10^{-3}	2.898708×10^{-7}

12. $w(\text{C})=0.25\%$ 的 Fe-C 合金, γ 相在 800°C 保温析出 α 相, α 相只在 γ 相的晶界形核,很快形核位置饱和,即 α 铺满了所有 γ 相的晶界,再增厚长大。 α/γ 界面是非共格界面, γ 相的晶粒直径为 0.04mm ,平衡成分为 $C(\gamma)=0.32\%$; $C(\alpha)=0.02\%$ 。在 800°C 时,碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数为 $1.48 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, α 长大时以 γ 相中浓度梯度为线性近似,求平衡时 α 相的厚度以及达到平衡时的时间(忽略形核饱和的时间)。

13. 锰在 282°C 时 $\beta \rightarrow \alpha$ 等温转变的转变量摩尔分数 x 和转变时间的关系如下所列:

x	0.04	0.18	0.49	0.89
t/s	1260	2000	2820	3900

假设转变动力学服从 Avrami 关系,求出其中指数 n ,并推断可能的形核及长大的方式。

14. 当转变时间很短时,Avrami 方程可作怎样的简化?

(a) 若形核都是在晶粒角上,并且假设晶核都是在转变开始瞬间形成,形核位置饱和,核心以恒速长大,以简单的模型,利用 Avrami 简化式子,证明指数 $n=3$ 。

(b) 若在晶界形核,并且假设晶核都是在转变开始瞬间形成,形核位置饱和,核心以恒速

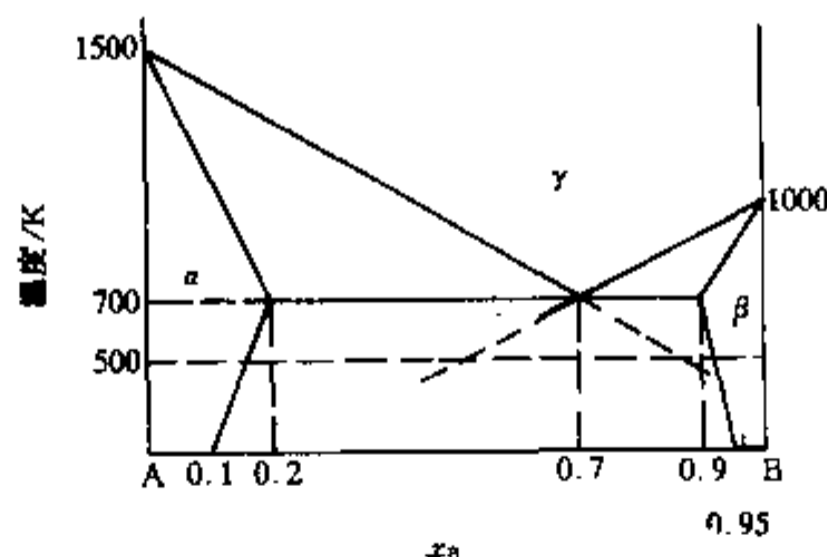


图 10-52

长大,以简单的模型,利用 Avrami 简化式子,证明指数 $n=1$ 。

15. A-B 二元系相图如图 10-52 所示,在 500K 发生 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 共析转变。设共析长大是由体积扩散控制的,求共析片层间距及共析体的长大速度。共析转变的熵变 $\Delta S = 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, α/β 界面能 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 扩散系数 $D = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。
16. A-B 二元系,富 B 的 β 相颗粒分布在 α 相中,颗粒尺寸不均匀,平均半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 。 α/β 界面能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,在 1000K,在 α 相中扩散系数为 $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,两相的摩尔体积近似为 $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$,在 1000K, α 相和 β 相的平衡浓度分别为 2% 和 90%。
- (a)在此时,半径为 $0.05 \mu\text{m}$ 及 $1.5 \mu\text{m}$ 的颗粒的界面移动速度是多大?
- (b)求平均半径从 $0.1 \mu\text{m}$ 长大到 $0.3 \mu\text{m}$ 所需要的时间?
17. A-B 二元系固态完全互溶(α 相),并存在溶解度间隙,间隙的 $T_c = 800 \text{ K}$ 。在 550K, B 的摩尔分数 $x_B = 0.4$ 时,自由能-成分曲线 $d^2G/dx^2 = -95.32 \text{ J}$,测得在该成分下 $D_A^B = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_B^B = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。若调幅分解的 $\lambda_m = 100 \text{ nm}$,问以多大的冷却速度从高温 850K 冷却下来才可以避免在 550K 发生调幅分解?

附录 晶体学点群和空间群

(Crystallographic Point Group and Space Group)

群(Group)是某些具有相互联系规律的元素组合。晶体对称操作符合一定规律的组合,这种群就是**对称群(Symmetry Group)**。晶体外形是一个有限对称图像,对有限对称图像进行对称操作时,至少保持一点不动,也就是说,这些对称操作是点对称操作,它们组成点对称群,称为**点群(Point Group)**。通过这些群描述晶体外形的对称性和晶体宏观性质的最低对称性。讨论点对称操作会有哪些可能的组合方式,这样可以根据点对称性对晶体作进一步的划分。

为了阐明晶体对称群的原理,首先对群所具备的基本性质及有关一些基本概念加以说明。

1 群的概念及群的基本性质

群是某些具有相互联系规律的一些元素的组合。群的元素可以是字母、数字、对称操作、点阵等。群 G 可以表示为

$$G = \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_n\}$$

其中 a_1, a_2, \dots, a_n 为群的元素, n 为群的阶数。若 n 是一个有限数,则 G 是一个有限群;若 n 是一个无限数,则 G 是一个无限群。任何一个群都应具备如下 4 个基本性质。

(1)**封闭性(Closure)**。群 G 的 n 个不等效元素中,任两个元素组合,或一个同类元素自身组合都是群中的一个元素。即 $a_i, a_j \in G, a_i \cdot a_j \in G$ 。其中 $i, j = 1, 2, \dots, n$, 符号 (\in) 表示相互组合。

(2)群中所有元素遵守**结合律**。即 $a_i, a_j, a_k \in G$, 则 $(a_i \cdot a_j) \cdot a_k = a_i \cdot (a_j \cdot a_k)$ 。组合的次序不能改变。

(3)有惟一的**单位元素(E)**。单位元素又称**恒等元素(Identity Element)**。它和群中任何一个元素的组合是元素本身。即 $a_i \in G$, 则 $E \cdot a_i = a_i \cdot E = a_i$ 。

(4)群中每一个元素 a_i 必有一个相应的**逆元素(Inverse Element)** a_i^{-1} , 使得 $a_i \cdot a_i^{-1} = a_i^{-1} \cdot a_i = E$ 。

我们现以一个 4 次对称轴 C_4 的全部对称操作所构成的群 G_4 来说明群的这 4 个基本性质。群 G_4 表示为:

$$G_4 = \{C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4 \equiv E\}$$

可以看出,群 G_4 含一个恒等元素 $G_4^4 \equiv E$, 群 G_4 中任 2 个元素组合必是群中另一个元素,例如 $C_4^1 \cdot C_4^2 = C_4^3$, 这说明群 G_4 的封闭性。先使晶体绕 C_4 轴旋转 270° , 然后旋转 180° , 再紧接旋转 90° , 它们作用的结果明显地等于先使晶体旋转 270° 再紧接旋转 180° , 然后再旋转

90°的结果,这两组操作的效果均等于旋转了180°。即 $(C_4^1 \cdot C_4^2) \cdot C_4^3 = C_4^1 \cdot (C_4^2 \cdot C_4^3) = C_4^2$,这说明群 G_4 符合结合律。在群 G_4 中先绕 C_4 轴顺时针旋转90°或180°,再紧接着逆时针方向旋转90°或180°,先后两次操作之组合显然等于恒等操作 E 。即 $C_4^1 \cdot C_4^{-1} = C_4^{-1} \cdot C_4^1 = E$,这说明群 G_4 中每一个元素都可找到一个逆元素。这样群 G_4 完全具有群的4个基本性质,因而它确实是一个群。

两个独立群的直接积 现有两个独立群 G_A 和 G_B 。 $G_A = \{a_1, a_2 \cdots a_n\}$ 是 n 阶群, $G_B = \{b_1, b_2 \cdots b_m\}$ 是 m 阶群。两个群中除恒等元素外,没有其它共有元素,两个群的元素间相乘有交换律,即 $a_i \cdot b_j = b_j \cdot a_i$ 。两个群的直接积 G 以 $G_A \otimes G_B$ 表示:

$$G = G_A \otimes G_B = \{a_1 b_1, a_1 b_2, \cdots a_1 b_m, \cdots a_2 b_m, \cdots a_n b_m\} \quad (\text{附-1})$$

G 仍然是一个群(证明从略),并且是 $n \times m$ 阶群。群的直接积是扩大群的一种最简单的方法,这个概念可直接应用于研究物理体系的对称性。

设在晶体几何外形中,已有两个独立的操作元素 ϵ' 和 ϵ'' ,这两个操作元素各自的点群分别为

$$G' = \{E, x'_2, \cdots x'_n\}$$

$$G'' = \{E, x''_2, \cdots x''_n\}$$

上式的 ϵ' 和 ϵ'' 的直接积一定是晶体几何外形的对称操作。把 ϵ' 和 ϵ'' 的元素排成表的形式,其中 ϵ' 的元素排作第一行, ϵ'' 的元素排作第一列。表中处于第 i 行和第 j 列的位置,是 x'_i 和 x''_j 的组合 $(x'_i \cdot x''_j)$ 。这些组合表示在如下面的乘法表中。

E	x'_2	x'_3	x'_n
x''_2	$x''_2 x'_2$	$x''_2 x'_3$	$x''_2 x'_n$
x''_3	$x''_3 x'_2$	$x''_3 x'_3$	$x''_3 x'_n$
...
...
...
x''_n	$x''_n x'_2$	$x''_n x'_3$	$x''_n x'_n$

在这个晶体几何外形的点阵中,除了 ϵ' 和 ϵ'' 两个独立的对称元素外,由于二者组合的结果,一定还会产生其它对称元素。因此在这个晶体几何外形的点群 G 中,称群 ϵ' 和群 ϵ'' 是群 G 的**子群(Subgroup)**。子群的定义是:若群 ϵ' 的全部元素是群 G 中的元素,并且两者的结合律相同,称群 ϵ' 是群 G 的子群,而群 G 是群 ϵ' 的母群。如果对称元素 ϵ' 与 ϵ'' 组合后,可以得出此晶体几何外形的全部对称元素,这样的2个对称元素称为群 G 中的2个**生殖元素(Generating Element)**。

2 点群的描述和图示

晶体对称元素的对称操作可用相应的变换矩阵来表示,每一个对称操作对应一个矩阵,对称操作的组合与其相应的矩阵以相同的方式组合所得的结论是相同的。因此,点群可由一组矩阵表示,这一组矩阵组成的群与其相应的对称操作点群是**同构或同态**的群。同构指两个群同阶并且有相同形式的乘法表,群中元素存在一一对应关系。同态指两个不同阶的群,其

中一个群是另一个群的 n 倍,它们的元素间存在 $n:1$ 的对应关系。点群的另一种表示是该点群的所有对称元素的极射投影以及一般位置点的**正规点系**(RPS, **Regular Point System**)的极射投影。所谓一般位置点是指不处在对称元素上的点,而正规点系是指某一点经过点群所有对称操作导出的全部点的集合。很明显,在极射投影图中,一般位置点的正规点系的总点数(又称等效位置点数)和点群的阶数相等。点群中所有对称操作都经过一个共同点,在球面投影时,这个点应是参考球的中心;在极射投影时,这个点应在投影基圆的中心。

每一种点群都有自身的符号:熊夫利斯符号和国际符号。一般把 2 种符号并排写出,即熊夫利斯-国际符号。熊夫利斯符号诸如 $C_n, D_n, C_{nh}, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}, S_4, T, O, T_h, T_d, O_h$ 等,下标的 n 是 1、2、3、4 或 6 数字, h, v 和 d 分别表示平行、垂直和在面对角线位置的镜面。点群的国际符号一般由 3 个位序组成,每一个位序都代表 1 个与特征对称元素取向有一定联系的方向,3 个位序代表的方向如附表 1 所列。在国际符号中的某一位序上所标出的对称元素就代表在该位序相应方向上所出现的对称元素。如在某一位序上标出的对称轴或旋转反演轴就代表在该位序相应方向为对称轴或旋转反演轴;在某一位序上标出的镜面就代表在该位序相应方向是镜面的法线方向。当在某一位序上同时存在对称轴及与其垂直的镜面时,则用 n/m 表示,例如 $2/m, 4/m$ 等。按这种规则写出的国际符号称**完全符号**(Full Point Group Symbol)。另外还规定一种简略符号,它是完全符号的一个简化,例如完全符号某位序方向只有 1 次轴(即无对称轴)可以不写出来;又例如某些镜面不写它的法线方向等。一般情况下,完全符号中常包含一些多余的信息,而在其简略符号中已能找到全部对称元素。在下面的讨论中,除了在那些国际完全符号有意义的晶系外,其它晶系我们都只给出简略符号。

附表 1 国际符号中 3 个位序代表的方向

晶 系	3 个位序所代表的方向		
	1	2	3
立方晶系	a	$a+b+c$	$a+b$
六方晶系	c	a	$2a+b$
四方晶系	c	a	$a+b$
正交晶系	a	b	c
三方晶系	$a+b+c$	$a-b$	$2a+b$
三方晶系(取六方晶胞)	c	a	—
单斜晶系	b	—	—
三斜晶系	—	—	—

3 点群的推导方法

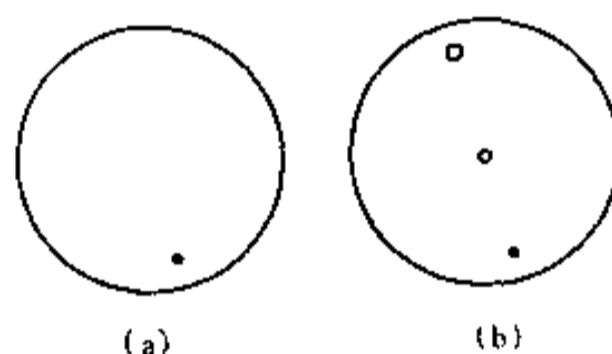
对晶体外形的研究,人们发现共有 32 种晶态,每一种晶态对应着一种点群。可以用不同方法导出 32 种点群。其中一种方法是从五种循环群 $1(C_1), 2(C_2), 3(C_3), 4(C_4), 6(C_6)$ 开始,再在每种循环群上加进各种新的对称操作,例如在垂直于循环群对称轴的方向加上 2 次对称轴;在垂直于循环轴的方向或包含循环轴加上镜面;用非真旋转轴代替真旋转轴等。用这些操作或者这些操作的某一种组合可能会得出一些新的点群。这样最终导出 32 种点群。这种导出方法的优点是通过对导出过程可以使我们更彻底地了解对称操作。另一种导出点群的方法是首先找出仅由真旋转构成的所有群,这种纯旋转结晶学点群共有 11 种。然后在这 11

种点群的基础上,把每一种都加上反演对称操作,又获得 11 种点群,这是 11 种中心对称的结晶学点群。由这 11 种中心对称点群,又可以找出与 11 种纯旋转点群不同的 10 种非中心对称子群,最后导出了 32 种点群。这样的导出方法是一种最快和最好的方法。上述的两种导出方法有一个共同的缺点,就是导出点群后,还要再确定每一种点群分属于哪一种晶系。用推导 7 种晶系的方法也可以推导出 32 种点群。对每一种晶系在保证晶系的对称性不变的前提下,加入可能的对称操作,例如加入垂直于旋转轴(包含反演旋转轴)的 2 次轴或镜面、包含旋转轴加入镜面等依次导出属于每一种晶系的点群。这种导出方法的优点在于使点群与晶系的关系十分明确。我们在下面将用这种方法导出 32 种点群。在导出点群时应该注意在每一个点群中都有主导生殖对称元素,群内其它对称元素可以由主导生殖对称元素组合增殖生成。如果由一组矩阵表示点群,则生殖对称元素的变换矩阵就是点群的生成矩阵。

三斜晶系 三斜晶系单胞的棱长及其夹角不受任何限制。它可能的对称操作是 1 (C_1)或 $\bar{1}(i)$ 。这晶系可以有 2 个点群。

1)如果物体只有一个 1 (C_1)恒等操作,它所属的点群是 1 阶的 $\{C_1\}$ 或 $\{1\}$ 。它的熊夫利斯符号是 C_1 ,国际简略符号是 1,即点群符号是 C_1-1 。这种点群符号和其对称操作符号相同。因为 C_1-1 点群只有一种单一对称操作,所以,尽管点群符号和对称操作符号相同也不会引起混乱。这种点群的生殖对称元素就是 $C_1(E)$,生殖矩阵就是恒等操作的变换矩阵。这种点群的极射投影图如附图 1(a)所示。在图中没有标出对称元素的投影,因为任何方向都可以是 1 次轴,故不能标出它的位置。投影图中的一般位置点的等效点只有一个点,因为经对称操作后这个点仍在原来位置。

2)如果物体有 1 (E)和 $\bar{1}(i)$ 对称操作,这个点群是 2 阶的: $\{E, i\}$ 或 $\{1, \bar{1}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_i ,国际简略符号是 $\bar{1}$,即点群的符号是 $C_i-\bar{1}$ 。这个点群的生殖对称元素是 $\bar{1}$,生殖矩阵就是反演操作的变换矩阵。这种点群的极射投影图如附图 1(b)所示:在图的心标出对称中心。一般位置点的等效点系是一个在上半球(用●表示)另一个在下半球(用○表示)的 2 个等效点。



附图 1 三斜系各晶类的投影图

(a)点群 C_1-1 ; (b)点群 $C_i-\bar{1}$

从上述两种点群的极射投影再一次说明在投影图

上一般位置的正规点系的数目和点群具有对称操作的数目相同,即与点群的阶数相同。

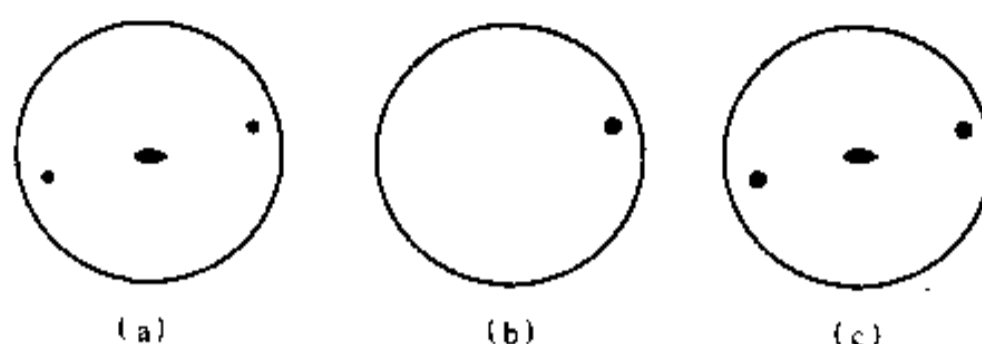
除了上述两种点群,我们不可能再增加任何对称操作而使物体仍属于三斜晶系,所以,属于三斜晶系的晶类只有两种。 $C_i-\bar{1}$ 点群的对称操作最多(不严格地说它具有最高的对称性),称这种点群为该晶系的全对称点群。

单斜晶系 对称操作 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}(\sigma_h)$ 规定了单斜晶系单胞棱长及夹角的关系,第一种定向: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$; 第二种定向: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 。

3)当物体具有单个 2 次对称轴时,它所属的点群是 2 阶的: $\{E, C_2\}$ 或 $\{1, 2\}$ 。它的熊夫利斯符号是 C_2 ,国际符号是 2,即点群符号是 C_2-2 。第一定向时生殖对称元素方向是在 c 轴,第二定向则在 b 轴。点群的符号也和单个对称操作相同。这种点群的极射投影图第一种定向如附图 2(a)所示: 2 次轴在投影图中心,一般位置点的等效点系是 2 个同在上半球的等效点。

4)当物体具有单一的 $\bar{2}$ 即 m 对称时,它所属的点群是 2 阶的: $\{E, \sigma_h\}$ 或 $\{1, m\}$ 。它的熊

夫利斯符号是 C_s , 国际符号为 m , 即点群符号是 C_s-m 。这种点群的生殖元素是镜面, 生殖矩阵就是镜面的变换矩阵。这种点阵的极射投影图(第一定向)如附图 2(b)所示: 大圆周是镜面的面痕, 一般位置点的等效点系是在上半球和下半球 2 个点, 它们的投影位置重合, 以 \odot 表示。



附图 2 单斜系各晶类的投影图

(a) 点群 C_2-2 ; (b) 点群 C_s-m ; (c) 点群 $C_{2h}-2/m$

5) 当物体同时具有 2 和 $\bar{2}$ 即 m 对称时, 由于 $\{2_{(001)}\} \cdot \{\bar{2}_{(001)}\} = \{\bar{1}\}$, 所以必然存在反演对称性, 所以它所属的点群是 4 阶的: $\{E, C_2, \sigma_h, i\}$ 或 $\{1, 2, m, \bar{1}\}$ 。它的熊夫利斯符号是 C_{2h} , 其下标 2 表示有 2 次轴, 下标 h 表示有一水平的(和 2 次轴垂直的)镜面。它的国际符号为 $2/m$ 。即点群的符号是 $C_{2h}-2/m$ 。因为 $\bar{1}(i)$ 是由 $\bar{2}(C_2)$ 及 $\bar{2}(m)$ 组合增殖出来的, 所以这点群的基本生殖对称元素只是 2 次轴和镜面, 生殖矩阵是 2 次轴及镜面的变换矩阵。这种点群的极射投影图(第一种定向)如附图 2(c)所示: 2 次轴在投影圆的中心, 大圆周是镜面的面痕。一般位置点系的等效点系有 4 个点, 2 个在上半球, 2 个在下半球, 在投影图上, 上半球和下半球的点重叠。

除了上述 3 种点群, 我们不可能再增加任何对称操作而使物体仍属于单斜晶系, 所以属于单斜晶系的晶类只有 3 种。 $C_{2h}-2/m$ 的对称操作最多, 它是该晶系的全对称点群。其它 2 个点群 C_2-2 及 C_s-m 的对称操作都包含在 $C_{2h}-2/m$ 的对称操作之中, 所以点群 C_2-2 和点群 C_s-m 是点群 $C_{2h}-2/m$ 的子群。

属于单斜晶系 3 个晶类的第二定向的投影图可参阅附表 3。

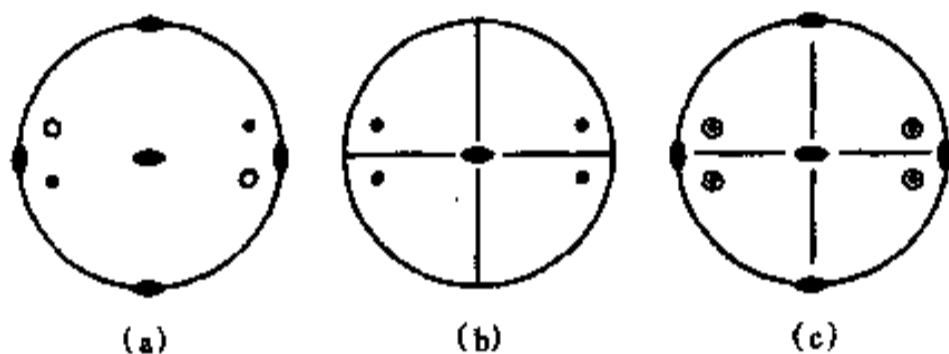
正交晶系 2 个互相垂直的 2 次轴或 2 个镜面规定了正交晶系单胞的棱长及其夹角关系: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

6) 当物体具有 2 个互相垂直的 2 次对称轴时, 根据 1.3.4 节中的定理 III 可知, 必有和这 2 个 2 次轴垂直的第 3 个 2 次轴。所以, 它所属的点群是 4 阶的: $\{E, C_{2[100]}, C_{2[010]}, C_{2[001]}\}$ 或 $\{1, 2_{[100]}, 2_{[010]}, 2_{[001]}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 D_2 , 国际完全符号是 222, 简略符号也是 222, 即点群符号是 D_2-222 。由于第 3 个 2 次轴是前 2 个 2 次轴增殖出来的, 所以这个点群的基本生殖对称元素只是 2 个互相垂直的 2 次轴, 它们的变换矩阵是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 3(a)所示。图中除了位于投影圆中心的 2 次轴外, 还有 2 个在赤道面上的 2 次轴。一般位置等效点系共有 4 个点。从现在起我们不再详细分析它们的位置, 读者可以根据对称操作自行分析。

7) 当物体具有 2 个互相垂直的镜面对称时, 根据 1.3.4 中的定理 I 可知, 2 个镜面的交线必是一个 2 次轴, 所以, 它所属的点群是 4 阶的: $\{E, C_{2[001]}, \sigma_{v[100]}, \sigma_{v[010]}\}$ 或 $\{1, 2_{[001]}, m_{[100]}, m_{[010]}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_{2v} , 国际完全符号是 $mm2$, 简略符号也是 $mm2$, 即点群符号是 $C_{2v}-mm2$ 。因为 2 次轴是由 2 个垂直镜面增殖出来的, 所以这个点群的基本生殖对

称元素只是两互相垂直的镜面,它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 3(b)所示:2 个相互垂直镜面垂直于赤道面,其交线的迹点在投影图中心,是一个 2 次轴。一般位置点的等效点系共有 4 个点。

8)把点群 222 和点群 mm 组合形成一个新点群,它仍保持正交晶系的对称性。因这两点群共同有 C_2 和 E ,使组合后减少了 2 个对称操作,即只余 6 个对称操作。但是,2 个镜面和一个在镜面上的 2 次轴组合,必得和原来 2 个镜面垂直的第 3 个镜面。3 个相互垂直的镜面的组合,获得反演中心,即 $\{m_{[100]} \cdot \{m_{[010]} \cdot \{m_{[001]} = \{\bar{1}\}$ 。这样,又增加了两个对称操作,结果,这个点群是 8 阶的: $\{E, C_{2[001]}, C_{2[010]}, C_{2[001]}, \sigma_{v[100]}, \sigma_{v[010]}, \sigma_{v[001]}, i\}$ 或 $\{1, 2_{[100]}, 2_{[010]}, 2_{[001]}, m_{[100]}, m_{[010]}, m_{[001]}, \bar{1}\}$ 。它的熊夫利斯符号是 D_{2h} ,国际完全符号是 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$,省略符号是 mmm ,即点群符号是 $D_{2h}-mmm$ 。其实,3 个互相垂直的镜面必然会增殖出 3 个互相垂直的 2 次轴(3 个镜面的交线),所以,这种点群的基本生殖对称元素是 3 个互相垂直的镜面,它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 3(c)所示:这个图其实是 D_2-222 点群及 $C_{2v}-mm2$ 点群投影的叠加。一般位置点的等效点系共有 8 个点。



附图 3 正交系各晶类的投影图
(a)点群 D_2-222 ; (b)点群 $C_{2v}-mm2$; (c)点群 $D_{2h}-mmm$

除了上述三种点群,我们不可能再增加任何对称操作而使物体仍属于正交晶系,所以,属于正交晶系的晶类只有三种。 D_2-222 点群和 $C_{2v}-mm2$ 点群是点群 $D_{2h}-mmm$ 的于群, $D_{2h}-mmm$ 是该晶系的全对称群。

四方晶系 对称操作 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(I_4)$ 规定了四方晶系单胞棱长及其夹角的关系: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

9)当物体只有单个 $4(C_4)$ 操作时,它所属的点群是 4 阶的: $\{E, C_4^1, C_4^2 = C_2, C_4^3\}$ 或 $\{1, 4, 4^2 = 2, 4^3\}$ 。点群的熊夫利斯符号 C_4 ,点群的国际完全符号是 411,简略符号是 4,即点群符号 C_4-4 。这种点群具有单一的对称操作,点群的符号和对称操作符号相同,生殖对称元素是 4 次轴,它的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 4(a)所示:在投影图中心有一个 4 次轴,一般位置点的等效点系有 4 个点。

10)当物体只有单 1 个 $\bar{4}(I_4, S_4^3)$ 操作时,它所属的点群是 4 阶的: $\{E, I_4, I_4^2 = C_2, I_4^3\}$ 或 $\{1, \bar{4}, \bar{4}^2 = 2, \bar{4}^3\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 S_4 ,国际符号是 $\bar{4}$,即点群符号是 $S_4-\bar{4}$ 。这种点群的符号和对称操作符号也是相同的。这种点群的生殖对称元素就是 $\bar{4}$ 轴,它的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 4(b)所示,在投影图中心有 1 个 4 次反演轴。一般位置点的等效点系共有 4 个点。

11)在点群 4 中垂直于 4 次轴加上镜面 m ,不改变四方晶系的对称性。由于 $\{4^2\} \cdot \{m\} =$

$\{\bar{1}\}, \{4\} \cdot \{\bar{1}\} = \bar{4}$, 这样由 4 和 m 这两个对称元素组合增殖出 $\bar{1}(i)$ 和 $\bar{4}(I_4, S_4^3)$ 2 个新的对称操作。因为 $\bar{4}^2(I_4^2, S_4^2) = 2(C_2) = 4^2(C_4^2)$, 所以这个点群是 8 阶的: $\{E, C_4^1, C_4^2 = I_4^2, C_4^3, I_4^1, I_4^3, \sigma_h, i\}$ 或 $\{1, 4, 4^2 = \bar{4}^2, 4^3, \bar{4}^3, m, \bar{1}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_{4h} , 国际完全符号是 $\frac{4}{m}11$, 简略符号是 $4/m$, 即点群的符号是 $C_{4h}-4/m$ 。这种点群的生殖对称元素是 4 次轴和镜面 m , 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 4(c) 所示: 投影图中心有 1 个 4 次轴, 投影大圆圆周是镜面的面痕。一般位置点的等效点系共有 8 个点。

12) 在点群 4 中垂直于 4 次轴方向加上 1 个 2 次轴, 假定 2 次轴和 a 轴重合, 这样也不改变四方晶系的对称性。4 次轴必然把 a 轴上的 2 次轴增殖产生一个和 b 轴重合的 2 次轴。同时, 2 次轴和 4 次轴的组合, 又产生另一个 2 次轴: $\{2_{[010]}\} \cdot \{4_{[001]}\} = \{2_{[110]}\}$ 。这个 2 次轴在 $[110]$ 方向, 由 4 次轴再把这个 2 次轴增殖产生 1 个 $[1\bar{1}0]$ 方向的 2 次轴。这样, 这个点群是 8 阶的: $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3, C_{2[100]}, C_{2[110]}, C_{2[010]}, C_{2[1\bar{1}0]}\}$ 或 $\{1, 4, 4^2, 4^3, 2_{[100]}, 2_{[110]}, 2_{[010]}, 2_{[1\bar{1}0]}\}$ 。这个点群的熊夫利斯符号是 D_4 , 国际完全符号和简略符号都是 422, 即点群符号是 D_4-422 。因为四方晶系国际符号第三个序列是 $a+b$ 方向, 所以, 这个点群的国际符号中的第三序列的 2 表明在 $a+b$ 方向有 2 次轴。这种点群的生殖对称元素是一个 4 次轴和一个在 a 方向的 2 次轴, 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 4(d) 所示: 投影图中心有 1 个 4 次轴以及在投影面上 4 个夹角互为 45° 的 2 次轴。一般位置点的等效点系共有 8 个点。

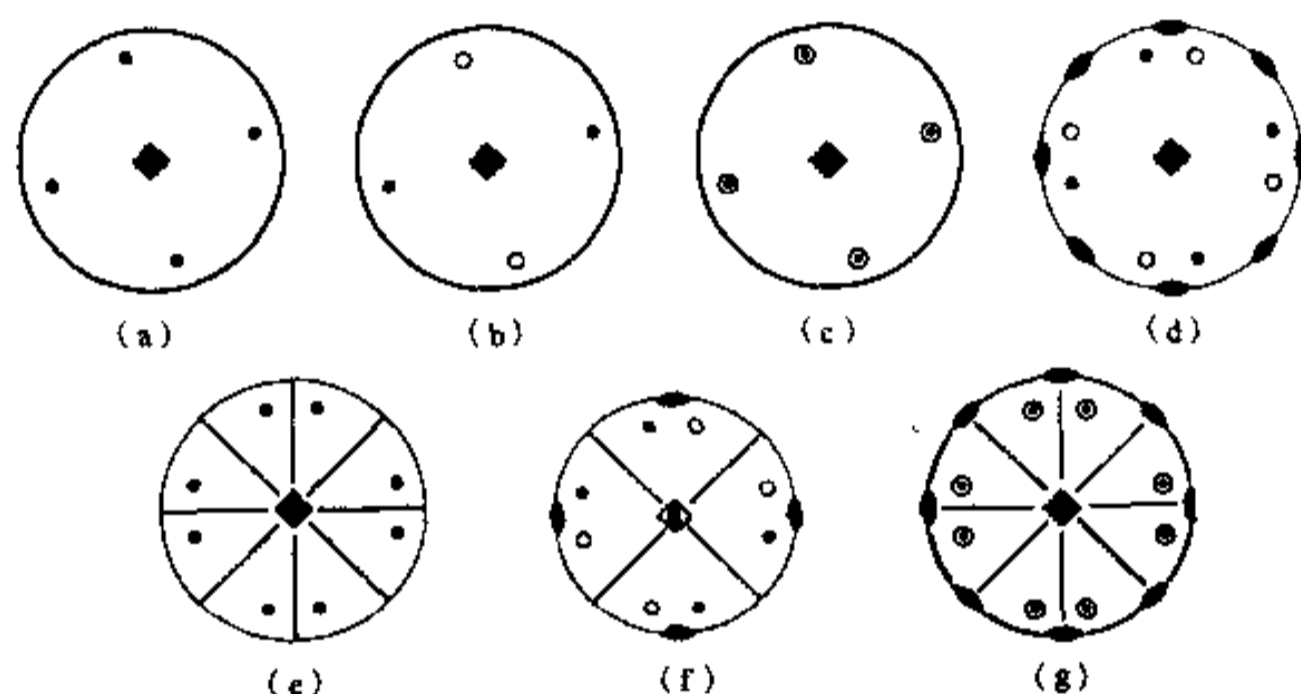
13) 在点群 4 中通过 c 和 a 轴加上镜面 m , 这样不改变四方系的对称性。4 次轴必把这个镜面增殖产生另一个通过 c 和 b 的镜面。同时, 4 次轴和镜面组合, 又会产生另一个镜面: $\{m_{[010]}\} \cdot \{4_{[001]}\} = \{m_{[110]}\}$, 4 次轴把这个镜面增殖产生另一个镜面 $\{m_{[1\bar{1}0]}\}$ 。这样, 这个点群是 8 阶的: $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3, 4\sigma_v\}$ 或 $\{1, 4, 4^2, 4^3, 4m\}$ 。上面括号内的 $4\sigma_v$ 和 $4m$ 表示 4 个镜面, 为了简便, 没有进一步写出它们的法线方向。点群的熊夫利斯符号是 C_{4v} , 国际完全和简略符号都是 $4mm$, 即点群符号是 $C_{4v}-4mm$ 。这种点群的生殖对称元素是一个 4 次轴和一个包含 c 和 a 轴的镜面, 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 4(e) 所示: 投影图中心有一个 4 次轴以及垂直于投影面的 4 个镜面, 一般位置点的等效点系共有 8 个点。

14) 在点群 $\bar{4}$ 中垂直于 4 次非真旋转轴加上 1 个 2 次轴, 假定 2 次轴和 a 轴重合, 这没有改变四方系的对称性。 $\bar{4}$ 操作必然把 a 轴上的 2 次轴增殖产生一个和 b 轴重合的 2 次轴。 $\bar{4}$ 轴和垂直于它的 2 次轴组合产生镜面: $\{2_{[100]}\} \cdot \{\bar{4}_{[001]}\} = \{m_{[110]}\}$, $\bar{4}$ 轴会把这个镜面增殖产生一个新的镜面 $m_{[1\bar{1}0]}$ 。这样, 这个点群是 8 阶的: $\{E, I_4, I_4^2 = C_2, I_4^3, C_{2[110]}, C_{2[010]}, \sigma_{v[110]}, \sigma_{v[1\bar{1}0]}\}$ 或 $\{1, \bar{4}, \bar{4}^2 = 2, \bar{4}^3, 2_{[100]}, 2_{[010]}, m_{[110]}, m_{[1\bar{1}0]}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 D_{2d} , 国际完全符号和简略符号都是 $\bar{4}2m$ 。即点群符号是 $D_{2d}-\bar{4}2m$ 。这种点群的增殖对称元素是 $\bar{4}$ 和 $2_{[100]}$, 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射赤道面投影图如附图 4(f) 所示: 在投影图中心有 1 个 $\bar{4}$ 轴, 赤道面上 $[100]$ 及 $[010]$ 方向 2 个 2 次轴, 垂直赤道面法线方向为 $[110]$ 及 $[1\bar{1}0]$ 两个镜面。一般位置点的等效点系有 8 个点。

15) 把点群 $4/m$ 和 $4mm$ 组合起来, 因为 2 个点群都有四方晶系的对称性, 组合起来的点群也保持四方晶系的对称性。因原来 2 个点群共同有 C_4 和 E 对称元素, 组合起来后减少了 4 个对称操作, 即由原来的 $8+8=16$ 个对称操作减为 12 个对称操作。但是, 组合后水平的镜面和每一个垂直的镜面组合增殖一个 2 次轴, 例如 $\{m_{[100]}\} \cdot \{m_{[010]}\} = \{2_{[010]}\}$, 水平镜

面和 4 个垂直的镜面组合共增殖 4 个 2 次轴,即又增加了 4 个对称操作。结果,这个点群是 16 阶的: $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3, C_{2[100]}, C_{2[010]}, C_{2[110]}, C_{2[\bar{1}\bar{1}0]}, I_4, I_4^3, \sigma_h, \sigma_{v[100]}, \sigma_{v[010]}, \sigma_{v[110]}, \sigma_{v[\bar{1}\bar{1}0]}, i\}$ 或 $\{1, 4, 4^2, 4^3, 2_{[100]}, 2_{[010]}, 2_{[110]}, 2_{[\bar{1}\bar{1}0]}, \bar{4}, \bar{4}^3, m_{[001]}, m_{[100]}, m_{[010]}, m_{[110]}, m_{[\bar{1}\bar{1}0]}, \bar{1}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 D_{4h} , 国际完全符号是 $\frac{2}{m} \frac{4}{m} \frac{2}{m}$, 简略符号是 $4/mmm$, 即点群符号是 $D_{4h}-4/mmm$ 。这种点群的生殖对称元素是 4 次轴以及和 4 次轴垂直的镜面、包含 4 次轴的镜面,这 3 个对称元素是点群的生殖对称元素,它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影如附图 4(g)所示:图中心一个 4 次轴,在投影面上 4 个互为 45° 的 2 次轴及垂直投影面并包含 2 次轴的 4 个镜面。一般位置点的等效点系共有 16 点。

上面讨论的 7 种点群,在其中再加任何对称操作都不能保持四方晶系的对称性,所以属于四方晶系的晶类只有 7 种。其中点群 $C_{4h}-4/m$ 和 $D_{4h}-4/mmm$ 是中心对称的,点群 $D_{4h}-4mm$ 是四方晶系的全对称点群。



附图 4 四方系各晶类的投影图

(a)点群 C_4-4 ; (b)点群 S_4-4 ; (c)点群 $C_{4h}-4/m$; (d)点群 D_4-422 ;
(e)点群 $C_{4h}-4mm$; (f)点群 $D_{2d}-42m$; (g)点群 $D_{4h}-4/mmm$

三方(菱方)晶系 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(I_3, S_6^5)$ 对称操作规定了三方晶系单胞的棱长和夹角的关系: $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma$ 。

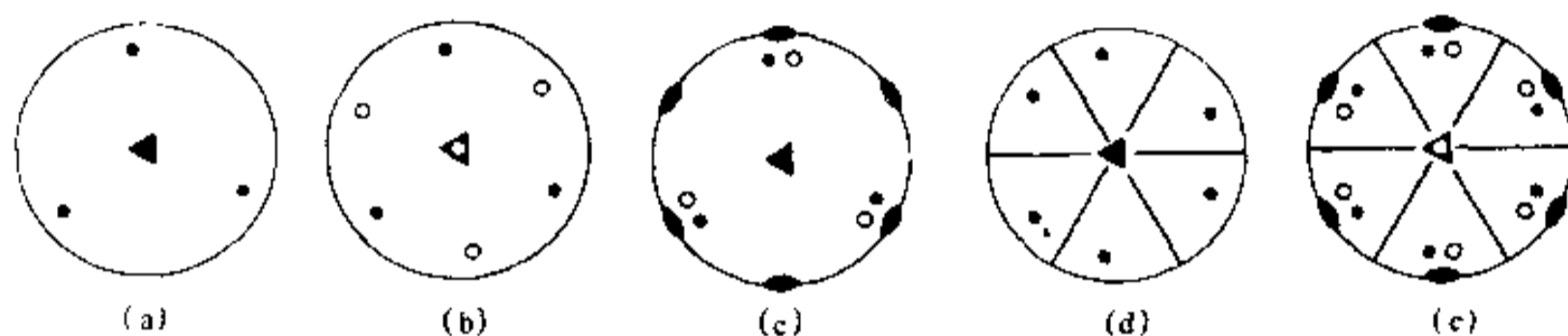
16) 当物体具有单一的 3 次轴操作时,它所属的点群是 3 阶的: $\{E, C_3, C_3^2\}$ 或 $\{1, 3, 3^2\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_3 , 国际符号是 3, 即点群符号 C_3-3 。这种点群符号和对称操作符号是一致的。这种点群的生殖对称元素就是 3 次轴,它的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 5(a)所示:图中心一个 3 次轴。一般位置的等效点系共有 3 个点。

17) 当物体具有单一的 $\bar{3}(I_3, S_6^5)$ 旋转轴对称操作时,它构成的点群是 6 阶的: $\{E, I_3, I_3^2, I_3^3=i, I_3^4=C_3, I_3^5\}$ 或 $\{1, \bar{3}, \bar{3}^2, \bar{3}^3=\bar{1}, \bar{3}^4=3, \bar{3}^5\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_{3i} 或 S_6 , 国际符号是 $\bar{3}$ 。即点群符号是 $C_{3i}-\bar{3}$ 。这种点群的生殖对称元素是 $\bar{3}$ 轴,它的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影如附图 5(b)所示:图中心一个 3 次反演轴。一般位置的等效点系共有 6 个点。

18) 在点群 3 中垂直于 3 次轴加上 2 次轴,3 次轴必然把 2 次轴增殖产生另外两个 2 次

轴。这样构成的一个点群仍保留三方晶系的对称性。它是6阶的： $\{E, C_3, C_3^2, 3C_2\}$ 或 $\{1, 3, 3^2, 2, 2, 2\}$ 。这种点群的熊夫利斯符号是 D_3 ，国际完全符号和简略符号是32，即点群符号是 D_3-32 。这种点群的生殖对称元素就是3次轴和一个垂直于3次轴的2次轴，它们的变换矩阵就是点群的变换矩阵。这样点群的极射投影图如附图5(c)所示：在投影图中心有一个3次轴，在投影面上3个互成 120° 的2次轴。一般位置的等效点系共有6个点。

19)在点群3中通过3次轴加入一个镜面，3次轴必然把镜面增殖产生另外2个通过3次轴的镜面。这样构成的新点群仍保留三方晶系的对称性。这个点群是6阶的： $\{E, C_3, C_3^2, 3\sigma_v\}$ 或 $\{1, 3, 3^2, 3m\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_{3v} ，国际完全符号或简略符号是 $3m$ ，即点群符号是 $C_{3v}-3m$ 。这种点群的生殖对称元素是3次轴和过3次轴的镜面。它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图5(d)所示：投影图中心一个3次轴，3个互成 120° 并垂直投影面的镜面。一般位置点的等效点系共有6个点。



附图5 三方系各晶类的投影图

(a)点群 C_3-3 ; (b)点群 $C_{3v}-3$; (c) D_3-32 ; (d) $C_{3v}-3m$; (e) $D_{3d}-3m$

20)把点群32和点群 $3m$ 组合，这个新点群也应保持三方晶系的对称性。组合后，虽然3个2次轴及3个镜面它们各自成 120° ，但是3个镜面都一定不能包含2次轴，因为如果是这样就必然会增殖一个水平镜面(和 C_3 轴垂直)，这就破坏了3次对称性。结果，3个2次轴只能和3个镜面垂直。因原来2个点群共同有一个 C_3 对称元素，组合后就减少了3个对称操作，即由原来的 $6+6=12$ 个对称操作减为9个对称操作。但是，组合后一个镜面和与其垂直的2次轴组合增殖产生一个对称中心 $\bar{1}(i)$ ，对称中心和3次轴组合又增殖产生一个3次反演轴 $\bar{3}$ ，这样又增加了 I_3, I_3^2 和 $I_3^3=i$ 3个对称操作，结果，这个点群是12阶的： $\{E, C_3=I_3^4, C_3^2=I_3^2, 3C_2, 3\sigma_v, I_3, I_3^2, I_3^3=i\}$ 或 $\{1, 3=\bar{4}^4, 3^2=\bar{3}^2, 2, 2, 2, 3m, \bar{3}, \bar{3}^5, \bar{3}^3=\bar{1}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 D_{3d} ，国际完全符号是 $\bar{3} \frac{2}{m}$ ，简略符号是 $\bar{3}m$ ，即点群符号是 $D_{3d}-\bar{3}m$ 。这种点群的生殖对称元素是 $\bar{3}(I_3, S_6^5)$ 和过 $\bar{3}$ 轴的镜面 $\sigma_v(m)$ ，这两种对称操作的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图5(e)所示：投影图中心一个3次反演轴，3个互成 120° 并垂直投影面的镜面及3个在镜面对角线上的2次轴。一般位置点的等效点系共有12个点。

除了上述的5种点群，不可能增加任何对称操作而不改变三方晶系的对称性，所以，属于三方晶系的晶类只有5种。其中点群 $D_{3d}-\bar{3}m$ 是中心对称的，并且，它是三方晶系的全对称点群。

六方晶系 含有一个6次轴 $6(C_6)$ 或6次反演轴 $\bar{6}(I_6, S_6^5)$ ，规定了六方晶系的单胞的棱长及其夹角关系： $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ 。

21)当物体具有单一的 $6(C_6)$ 轴时，它所属的点群是6阶的： $\{E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5\}$ 或 $\{1, 6, 6^2, 6^3, 6^4, 6^5\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 C_6 ，国际符号是6，即点群符号是 C_6-6 。这个点群符

号和对称操作符号是相同的。这种点群的生殖对称元素就是 6 次轴, 它的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 6(a) 所示: 只有图中心 1 个 6 次轴。一般位置点的等效点系共有 6 个点。

22) 当物体具有单一的 6 次反演轴 $\bar{6}(I_6, S_6^5)$ 时, 它所属的点群是 6 阶的: $\{E, I_6, I_6^2, I_6^3 = \sigma_h, I_6^4, I_6^5\}$ 或 $\{1, \bar{6}, \bar{6}^2, \bar{6}^3 = m, \bar{6}^4, \bar{6}^5\}$ 。 $\bar{6}^3 = m$, 即这类点群有 1 个和 $\bar{6}$ 轴垂直的镜面。点群的熊夫利斯符号是 C_{3h} , 国际符号是 $\bar{6}$, 即点群符号是 $C_{3h}-\bar{6}$ 。点群的生殖对称元素就是 $\bar{6}$ 轴, 它的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 6(b) 所示: 图中心 1 个 6 次反演轴, 投影面上 1 个镜面, 一般位置点的等效点系共有 6 个点。

23) 在点群 C_6-6 中加上 1 个和 6 次轴垂直的镜面, 这个新点群不改变六方晶系的对称性。镜面和 6 次轴组合必增殖产生对称中心 $\bar{1}(i)$, 从而也增殖产生 6 次反演轴 $\bar{6}$, 连续二次 6 操作后进行 $\bar{1}$ 操作就增殖出 3 次反演轴 $\bar{3}$ 。这样, 这个点群是 12 阶的: $\{E, C_6, C_6^2 = I_6^2, C_6^3 = I_6^4, C_6^4 = I_6^5, C_6^5 = I_6, I_6^3 = \sigma_h, I_6^5, I_6, I_6^3, i\}$ 或 $\{1, 6, 6^2 = \bar{6}^2, 6^3 = \bar{6}^3, 6^4 = \bar{6}^4, 6^5 = \bar{6}^5, \bar{6}, \bar{6}^2 = m, \bar{6}^3, \bar{6}^4, \bar{6}^5, \bar{1}\}$ 。点群的熊夫利斯符号 C_{6h} , 国际符号 $6/m$, 即点群符号为 $C_{6h}-6/m$ 。点群的生殖对称元素是 6 次轴及垂直于 6 次轴的镜面, 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 6(c) 所示: 在投影图中心 1 个 6 次轴, 投影面上 1 个镜面, 一般位置点的等效点系共有 12 个点。

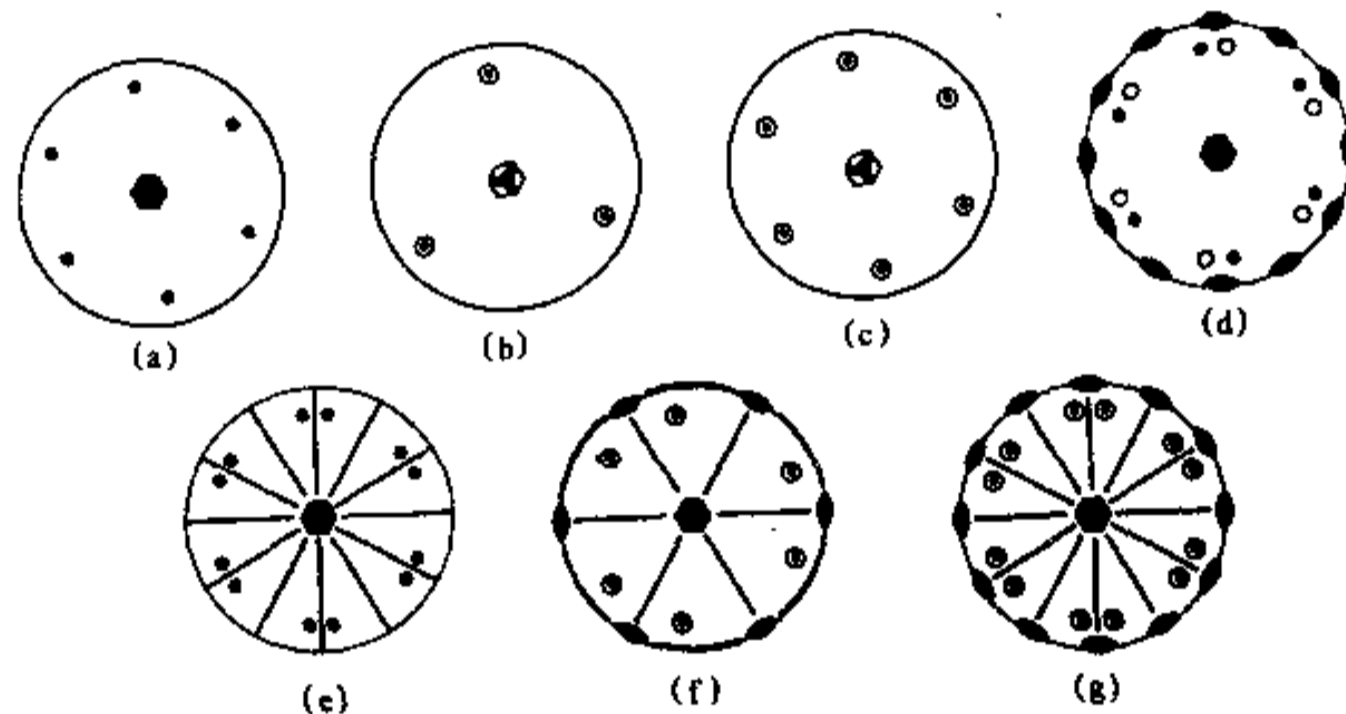
24) 在点群 C_6-6 中垂直于 6 次轴加入 1 个 2 次轴, 形成的新点群不会改变六方晶系的对称性。6 次轴把加入的 2 次轴增殖为 3 个和它垂直的 2 次轴, 6 次轴和 3 个 2 次轴组合产生在原来 3 个 2 次轴对角线位置上的另外 3 个 2 次轴。这样, 点群是 12 阶的: $\{E, C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3^2, C_6^5 = C_3, 3C_2', 3C_2''\}$ 或 $\{1, 6, 6^2 = 3, 6^3 = 2, 6^4 = 3^2, 6^5 = 2', 2', 2', 2'', 2'', 2''\}$ 。其中 C_2' 和 $2'$ 表示在六方系 a_1, a_2, a_3 轴上的 2 次轴, C_2'' 和 $2''$ 表示在投影面上和 a_1, a_2, a_3 轴垂直的 2 次轴。点群的熊夫利斯符号是 D_6 , 国际完全符号和简略符号都是 622, 即点群符号为 D_6-622 。点群的生殖对称元素是 6 次轴, 以及与其垂直的 1 个 2 次轴, 它们的变换矩阵就是这个点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 6(d) 所示: 在投影图中心 1 个 6 次轴, 在投影面上 3 个互成 120° 的 2 次轴, 3 个在投影面上和前 3 个 2 次轴垂直的 2 次轴, 即在投影面上 6 个互为 30° 的 2 次轴。一般位置点的等效点系共有 12 个点。

25) 在点群 C_6-6 中通过 6 次轴加入 1 个镜面, 形成的新点群不改变六方晶系的对称性。6 次轴把加入的镜面增殖成 3 个通过 6 次轴的镜面, 6 次轴和这 3 个镜面组合增殖出在原来 3 个镜面对角线位置的另外 3 个镜面。这样, 点群是 12 阶的: $\{E, C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3^2, C_6^5 = C_3, 3\sigma_v, 3\sigma_d\}$ 或 $\{1, 6, 6^2 = 3, 6^3 = 2, 6^4 = 3^2, 6^5 = 3m', 3m''\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 D_{6h} , 国际完全符号和省略符号是 $6mm$, 即点群符号是 $D_{6h}-6mm$ 。点群的生殖对称元素是 6 次轴以及通过 6 次轴的 1 个镜面, 它们的变换矩阵是这个点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 6(e) 所示: 在投影图中心 1 个 6 次轴, 6 个垂直于投影面互成 30° 的镜面, 一般位置点的等效点系共有 12 个点。

26) 在点群 $C_{3h}-\bar{6}$ 中垂直于 $\bar{6}$ 轴加入 2 次轴形成的新点群不改变六方晶系的对称性。 $\bar{6}$ 轴把 2 次轴增殖成 3 个 2 次轴; $\bar{6}$ 轴和与其垂直的 2 次轴组合产生 3 个包含 $\bar{6}$ 轴和 2 次轴的镜面。这样, 点群是 12 阶的: $\{E, I_6, I_6^2 = C_3, I_6^3 = \sigma_h, I_6^4 = C_3^2, I_6^5 = I_6, 3C_2, 3\sigma_v\}$ 或 $\{1, \bar{6}, \bar{6}^2 = 3, \bar{6}^3 = m, \bar{6}^4 = 3^2, \bar{6}^5 = 2, 2, 2, 3m\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 D_{3h} , 国际完全符号和简略符号是 $\bar{6}m2$, 即

点群符号是 $D_{3h}-\bar{6}m2$ 。点群的生殖对称元素是 $\bar{6}$ 轴和垂直于 $\bar{6}$ 轴的 2 次轴。它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 6(f) 所示: 在投影图中心一个 $\bar{6}$ 轴, 3 个在投影面上互为 120° 的 2 次轴, 3 个垂直于投影面并过 2 次轴的镜面及在投影面上的镜面, 一般位置点的等效点系共有 12 个点。

27) 把点群 $C_{6h}-6/m$ 和点群 $C_{6v}-6mm$ 组合起来形成的新点群仍保留六方晶系的对称性。因原来 2 个点群共同有 C_6 对称元素, 组合后减少 6 个对称操作, 即有原来的 $12+12=24$ 个对称操作减为 18 个对称操作。但是, 组合后 6 次轴和包含它的镜面组合增殖产生 6 个垂直于 6 轴的 6 个 2 次轴, 这又增加了 6 个对称操作, 结果这个点群是 24 阶的, 我们不具体写出其中的 24 个对称操作, 读者可以自行写出。点群的熊夫利斯符号是 D_{6h} , 国际完全符号是 $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, 简略符号是 $6/mmm$, 即点群符号为 $D_{6h}-6/mmm$ 。点群的生殖对称元素是 6 次轴和垂直于它的 1 个镜面及 2 次轴, 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 6(g) 所示: 图中心 1 个 6 次轴, 6 个在投影面上互成 60° 的 2 次轴, 6 个垂直投影面并过 2 次轴的镜面及在投影面上的镜面, 一般位置点的等效点系共有 24 个点。



附图 6 六方系各晶类的投影图

(a) 点群 C_6-6 ; (b) 点群 $C_{3h}-\bar{6}$; (c) 点群 $C_{6h}-6/m$; (d) 点群 D_6-622 ;
(e) 点群 $C_{6v}-6mm$; (f) 点群 $D_{3h}-\bar{6}m2$; (g) $D_{6h}-6/mmm$

除了上述 7 种点群, 再加上其它任何对称操作都不可能保持六方晶系的对称性。所以六方晶系共有 7 种晶类, 其中 $C_{6h}-6/m$ 和 $D_{6h}-6/mmm$ 点群具有中心对称性, $D_{6h}-6/mmm$ 是六方晶系的全对称点群。

立方晶系 4 个相互间夹角为 $109^\circ47'$ 的 3 次轴决定了立方晶系单胞的棱长及其夹角关系: $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

28) 具有 4 个相同的夹角为 $109^\circ47'$ 的 3 次轴, 它们的相互组合必然增殖产生 3 个互相垂直的 2 次轴。立方晶系单胞的 3 个基轴就在这 3 个 2 次轴上, 而 4 个 3 次轴就位于立方单胞的 4 个体对角线上。点群是 12 阶的: $\{E, C_{3[111]}, C_{3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}, C_{3[1\bar{1}\bar{1}]}, C_{3[\bar{1}11]}, C_{3[11\bar{1}]}, C_{3[\bar{1}\bar{1}1]}, C_{3[\bar{1}1\bar{1}]}, C_{2[100]}, C_{2[010]}, C_{2[001]}\}$ 或 $\{1, 3_{[111]}, 3_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}, 3_{[1\bar{1}\bar{1}]}, 3_{[\bar{1}11]}, 3_{[11\bar{1}]}, 3_{[\bar{1}\bar{1}1]}, 3_{[\bar{1}1\bar{1}]}, 2_{[100]}, 2_{[010]}, 2_{[001]}\}$ 。点群的熊夫利斯符号是 T , 国际符号是 23, 即点群符号是 $T-23$ 。因为国际符号第二序列对于立方系是指 $a+b+c$ 方向, 所以在这个序位上写 3。点群的生殖对称元素是一个 2

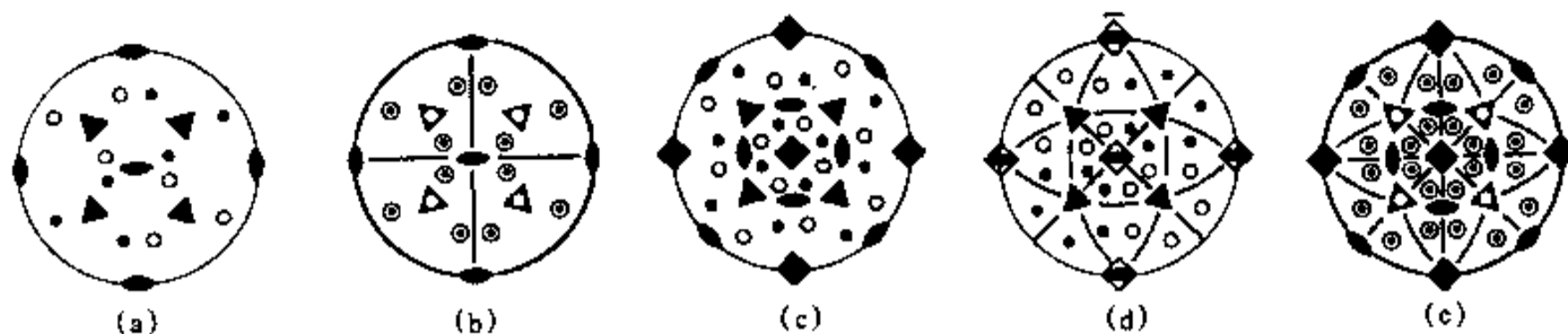
次轴和体对角线上的 3 次轴, 它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。这种点群的极射投影图如附图 7(a) 所示: 在投影图的 $\{111\}$ 极点位置的 4 个 3 次轴, 3 个单胞轴位置的 2 次轴。一般位置点的等效点系共有 12 个点。

29) 在上述的点群 $T-23$ 中垂直于 c 轴加 1 镜面, 形成的新点群仍保留立方晶系的对称性。加了水平镜面后, 因为在水平面上有 2 个 2 次轴, 根据 1.3.4 节所讨论的定理可知, 一定会有通过 2 个 2 次轴垂直于投影面的镜面, 3 个互相垂直的镜面组合增殖产生反演中心 $\bar{1}(i)$, 而 $\bar{1}(i)$ 和 3 次轴组合, 构成 3 次反演轴 $\bar{3}$ 。结果这个点群是 24 阶的。这个点群的元素太多了, 我们不一一写出, 读者可以根据讨论前面点群的办法, 找出 24 个对称元素。这种点群的熊夫利斯符号是 T_h , 国际完全符号是 $\frac{2}{m}\bar{3}$, 简略符号是 $m\bar{3}$, 即点群符号是 $T_h-m\bar{3}$ 。点群的生殖对称元素是镜面和 3 次反演轴 $\bar{3}$ 。它们的变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 7(b) 所示: 在投影面的 $\{111\}$ 位置上 4 个 $\bar{3}$ 轴, 单胞 3 个轴为 2 次轴, 单胞 3 个轴两两构成 3 个镜面。一般位置点的等效点系共有 24 个点。

30) 把点群 $T-23$ 中的 3 个 2 次轴换成 4 次轴, 形成的新点群不改变立方晶系的对称性。4 次轴和 3 次轴组合增殖产生 $\{110\}$ 方向的 2 次轴, 结果增殖 6 个 2 次轴。这样, 点群是 24 阶的。读者可自行找出点群中 24 个对称元素。点群的熊夫利斯符号是 O , 国际完全符号和省略符号是 432, 即点群符号是 $O-432$ 。点群的生殖对称元素中 3 次轴和 4 次轴, 它们的对称变换矩阵就是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 7(c) 所示: 在投影面上 $\{111\}$ 位置 4 个 3 次轴, 单胞的 3 个轴为 4 次轴, 在 $\{110\}$ 位置 6 个 2 次轴。一般位置点的等效点系共有 24 个点。

31) 点群 23 在 $\{110\}$ 面加入镜面, 3 次轴和镜面组合必然获得 6 个 $\{110\}$ 面的镜面。原来的 2 次轴和加入的镜面组合, 例如 $\{m_{[1\bar{1}0]}\} \cdot \{2_{[100]}\} = \{4_{[001]}\}$, 使原来的 $2_{[001]}$ 变成 4 次反演轴 $\bar{4}$ 。同理, 原来的 3 个 2 次轴都变成 4 次反演轴。结果点群是 24 阶的。点群的熊夫利斯符号是 T_d , 国际完全符号和简略符号是 $\bar{4}3m$, 即点群符号是 $T_d-\bar{4}3m$ 。点群的生殖对称元素是 $\bar{4}$ 轴和 3 次轴, 它们的变换矩阵是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 7(d) 所示: 在投影面上 $\{111\}$ 位置 4 个 3 次轴, 单胞 3 个轴为 $\bar{4}$ 轴, 6 个 $\{110\}$ 的镜面。一般位置点的等效点系共有 24 个点。

32) 把点群 $T_h-m\bar{3}$ 和点群 $O-432$ 组合起来, 形成的新点群仍保留立方晶系的对称性。因原来 2 个点群共有 4 个 C_3 , 即共同有 9 个对称操作, 组合后减少 9 个对称操作; 点群 $T_h-m\bar{3}$ 的 3 个 C_2 和点群 $O-432$ 的 3 个 C_4 重合, 这又减少了 3 个对称操作。组合后共减少 12 个对称操作, 即由原来 $24+24=48$ 个对称操作减为 36 个对称操作。但是, 镜面和包含它的 2 次轴增殖 6 个 $\{110\}$ 方向的镜面, 这增加了 6 个对称操作; 反演中心和 C_4 组合又增殖 3 个 I_4 , 因 $C_4^2=I_4$, 这实际只增加了 6 个对称操作。结果点群是 48 阶的。点群具有 3 个 4 次轴, 4 个 3 次反演轴, 6 个 2 次轴, 9 个镜面和 1 个反演中心。点群的熊夫利斯符号是 O_h , 国际完全符号是 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, 简略符号是 $m\bar{3}m$, 即点群符号是 $O_h-m\bar{3}m$ 。点群的生殖对称元素是 4 次轴、 $\bar{3}$ 反演轴和在 $\{110\}$ 方向的 2 次轴, 它们的变换矩阵是点群的生殖矩阵。点群的极射投影图如附图 7(e) 所示: 在投影面上 $\{111\}$ 位置 4 个 $\bar{3}$ 轴, 单胞 3 个轴为 4 次轴, 过单胞 3 个轴两两构成 3 个镜面及 6 个 $\{110\}$ 的镜面。一般位置点的等效点系共有 48 个点。



附图 7 立方系各晶类的投影图

(a)点群 $T-23$; (b)点群 $T_h-m\bar{3}$; (c)点群 $O-432$; (d)点群 $T_d-\bar{2}3m$; (e)点群 $O_h-m\bar{3}m$

除了上述 5 种点群外,立方晶系不可能再有其它品类。5 种点群中 T_h 和 $O_h-m\bar{3}m$ 具有中心对称,后者是该晶系的全对称点群。从这 5 种点群可以看到立方晶系不一定有 4 次轴,例如点群 $T-23$ 和点群 $T_h-m\bar{3}$ 就没有 4 次轴。另外,立方晶系并不一定总是具有最高的对称性,例如四方晶系的点群 $D_{4h}-4/mmm$ (16 阶)和六方晶系的点群 $D_{6h}-6/mmm$ (24 阶)就比立方晶系的点群 $T-23$ (12 阶)的对称性高。

综合上面的讨论,把 32 种点群的符号、对称组合、主导生殖元素的方向、阶数以及点群导出方法综合列于附表 2 中,把它们的极射投影图综合列于附表 3 中,其中四方晶系采用第二定向的。在附表 3 中的每一方格,中间的圆是极射投影图,左上角是国际符号,右上角的 i 表示该点群具有中心对称,左下角给出这个点群的基本对称元素,右下角是国际完全符号。

4 确定(推导)物体点群的程序图

讨论了 32 种点群后,再分析一下点群的符号以及推导点群的程序。

先讨论熊夫利斯符号和晶系的关系。 T 和 O 晶类属于立方系。符号下标的 3、4、6 表示该晶类分属三方、四方和六方晶系,但 $C_{3h}(=\bar{6})$ 和 D_{3h} 晶类例外,它们属于六方晶系。符号下标的 1、2 或无数字的晶类属于低级晶族中的三斜、单斜和正交晶系,但是 D_{2d} 例外,它属于四方晶系。

从点群符号和推导过程的关系看,最简单的是循环点群,它的符号是 C_n ,如果垂直于主轴还有一个或一个以上的 2 次轴(用 C'_2)表示,点群符号是 D_n 。如果以上 2 个点群再加 1 个 σ_h 镜面,则点群符号分别是 C_{nh} 和 D_{nh} 。如果有一个或一个以上 σ_v 镜面加到 C_n 上,就用符号 C_{nv} 。而 D_n 只能再加上 σ_d 镜面,点群符号是 D_{nd} 。点群 S_4 、 S_6 和 C_i (也有时称为 S_2) 都只有 S_n 类型的对称操作。立方系点群的符号有些特殊。其中点群 T 只有 C_2 和 C_3 类型对称操作。点群 T_h 是由点群 T 加上反演中心而得到的。点群 O 只有 C_2 、 C_3 、 C_4 对称操作,而 O_h 是由点群 O 加上反演中心而得到。 T_d 是 O_h 的子群,它是 T 点群加上镜面 σ_d 而得到的。附图 8(a) 是确定某一物体点群的程序图。首先根据是否有 3 次轴把立方点群单独分开考虑,然后,再按图中的程序图仔细考查所有点群的对称操作,最后确定出所属的点群。

如果使用国际符号,同样也从最简单的循环点群 n 开始,如果有一个 2 次轴垂直于主轴,则在 n 后加上数字 2,得到 $n2$ 。如果还有镜面垂直于主轴 n ,点群符号就写成 nm 。如果还有与这种镜面不同的对角镜面,点群的符号写成 nmm (如 $4mm$ 、 $3m$ 、 $6mm$ 等),如果既有竖直镜面也有水平镜面,那一定有 2 次轴,点群符号就写成 n/mmm (如 $4/mmm$ 、 $6/mmm$ 等)。

Figure 1 consists of two flowcharts, (a) and (b), used for identifying a group based on specific criteria.

Flowchart (a):

- Start: 是否含有 C_m ? (Is it contained in C_m ?)
 - 是! (Yes!) → 是否只有 S_{2n} ? (Is it only S_{2n} ?)
 - 是! (Yes!) → S_4 或 S_6
 - 否! (No!) → 是否有 σ ? (Is there σ ?)
 - 是! (Yes!) → C_{1h}
 - 否! (No!) → 是否有 i ? (Is there i ?)
 - 是! (Yes!) → C_i
 - 否! (No!) → C_i
 - 否! (No!) → 是否有 C_2 ? (Is there C_2 ?)
 - 是! (Yes!) → 是否有 σ_h ? (Is there σ_h ?)
 - 是! (Yes!) → D_m
 - 否! (No!) → 是否有 σ_h ? (Is there σ_h ?)
 - 是! (Yes!) → C_m
 - 否! (No!) → 是否有 σ_d ? (Is there σ_d ?)
 - 是! (Yes!) → D_m
 - 否! (No!) → 是否有 σ_v ? (Is there σ_v ?)
 - 是! (Yes!) → D_2
 - 否! (No!) → C_m

Flowchart (b):

 - Start: 是否有 n ? (Is there n ?)
 - 是! (Yes!) → 是否只有 n ? (Is it only n ?)
 - 是! (Yes!) → 4 或 6
 - 否! (No!) → 是否有 m ? (Is there m ?)
 - 是! (Yes!) → m
 - 否! (No!) → 是否有 I ? (Is there I ?)
 - 是! (Yes!) → I
 - 否! (No!) → 1
 - 否! (No!) → 是否有 $2(\perp n)$? (Is there $2(\perp n)$?)
 - 是! (Yes!) → 是否有 $m(\perp n)$? (Is there $m(\perp n)$?)
 - 是! (Yes!) → $\frac{n^2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
 - 否! (No!) → 是否有 $m(\perp n)$? (Is there $m(\perp n)$?)
 - 是! (Yes!) → n/m
 - 否! (No!) → 是否有 $m(\perp n)$? (Is there $m(\perp n)$?)
 - 是! (Yes!) → $m(\perp n)$
 - 否! (No!) → 是否有 $m(\parallel n)$? (Is there $m(\parallel n)$?)
 - 是! (Yes!) → $\approx \bar{n} m 2$
 - 否! (No!) → n^2

附图 8 确定某一物体点群的程序图

5 空间群概念

讨论过 32 种点群之后,现在要讨论如何描述晶体(假设是无限大的)结构的对称性。能使三维周期物体(无限大晶体)自身重复的几何对称操作的集合就是空间群。

一个周期性物体的对称操作必然包含平移操作。在 1.2 节中就已经介绍过用平移矢量来描述点阵的周期性,所有平移矢量的集合构成 1 个平移群。式(1-3)的 $r_{p_1 p_2 p_3}$ 实际上就表示 1 个平移群,它是 1 个无限群。空间群的全部对称操作是由点对称操作和平移操作组成。以 $\{D/t\}$ 表示空间操作算符,则空间操作对一般位矢作用可表示为

$$\mathbf{r}' = \{D/t\} \mathbf{r} = D\mathbf{r} + \mathbf{t} \quad (\text{附-2})$$

式中 D 是点对称操作的变换算符; t 是平移操作。可以证明, 由式(附-2)定义的操作集合仍然构成一个群(证明从略)。

点阵的空间对称操作中除了使单胞平移到每一个其它单胞的操作(对于有限群操作数为有限值 N , 对于无限群操作数则为无穷大)之外, 还有使初基单胞所含的实体(晶体结构中的结构基元)变换到本身的 h 个对称操作, 所以, 空间群共有 Nh 个对称操作, 其中一组特殊操作是 h 个对称操作与平移群恒等操作(即零平移)的组合, 即这个组合只有 h 个对称操

作。这 h 个对称操作称为**空间群的基本操作**。而 h 个对称操作和初基点群平移(非零平移)的组合称为**空间群的非基本操作**。

在某些空间群的对称操作中,其中有可能比初基点群平移小的平移 τ ,它与旋转或镜面结合称之为螺旋操作或滑移操作。这样,空间群可分为两大类:其中一类的对称操作全部作用于同一个公共点上的,不包含任何一个比初基平移还要小的平移 τ ,这类空间群称为**点式空间群(Symmorphic Space Group)**;另一类则至少有一个含有平移 τ 的操作,这类空间群称为**非点式空间群(Nonsymmorphic Space Group)**。点式空间群有 73 种,非点式空间群有 157 种,空间群共有 230 种。在这里不详细地逐一讨论属于各种晶系的空间群,只是从一些基本原则和概念对两类空间群作简单介绍。

6 点式空间群

通常获得点式空间群的办法就是把 32 种点群和 14 种布喇菲点阵直接组合,即每一种点群都可以同所属晶系中可能有的布喇菲点阵 P、I、F 或 C 相结合。我们强调组合是由同属一种晶系的点群和布喇菲点阵组合,因为把不属于同一种晶系的点群和布喇菲点阵组合是不相容的,这里不作详细讨论了。正交晶系包含有全部可能的布喇菲 P、I、F 和 C 点阵,所以我们以正交晶系为例来讨论如何以上述的方式组合来导出空间群。

正交点群有 D_2 -222、 C_{2v} - $mm2$ 和 D_{2h} - mmm 三种。若取 1 个点对称性为 C_{2v} - $mm2$ 的物体(结构基元)以合适的取向放到 1 个阵点上,由于平移对称性,也即每一个阵点也放上这样的物体。如果这个物体是由原子(或分子)按 C_{2v} - $mm2$ 对称性排列起来的原子(或分子)集团组成,那就构成了一种晶体结构。我们再回头来看以合适的取向放到阵点上的含义。如果希望每个阵点都具有正交对称性,那么放置物体时必须使它的镜面和 2 次轴沿单胞某一轴方向放置。这样导出的晶体结构,才会既有平移对称性又能使任何一个阵点都有 C_{2v} - $mm2$ 的点对称性,而正是这两种类型的对称操作是描述整个晶体结构对称性的基本操作。

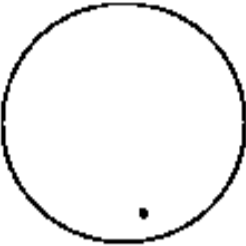
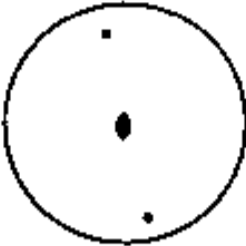

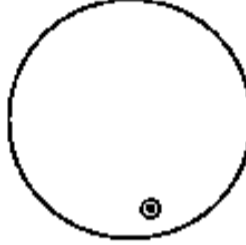
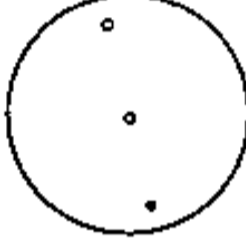
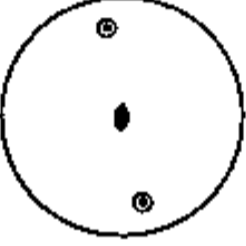

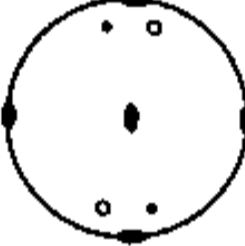

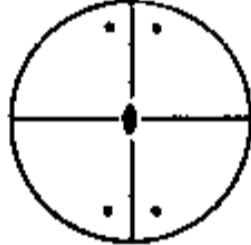
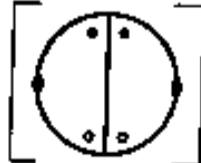
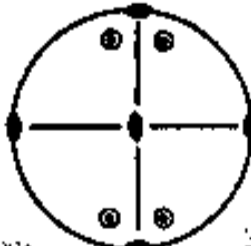
附表 2 32 种 点 群

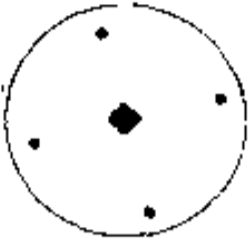
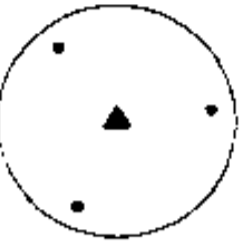
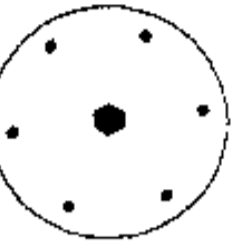
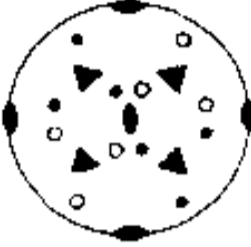
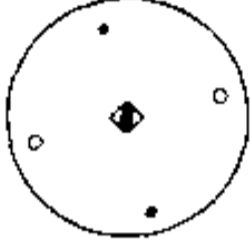
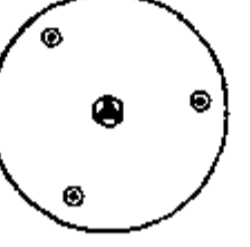
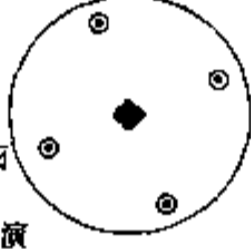
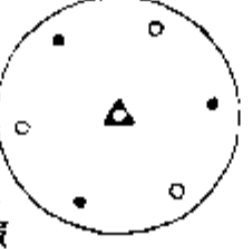
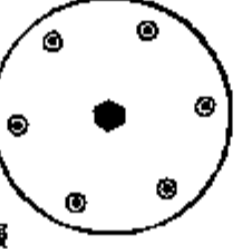
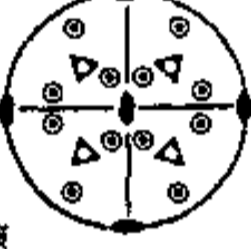
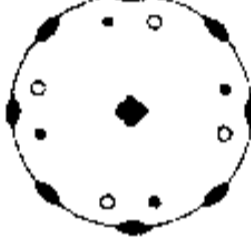



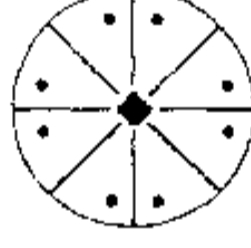
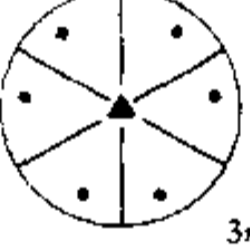
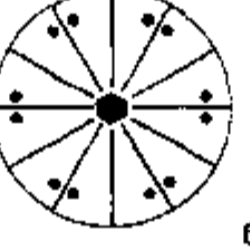
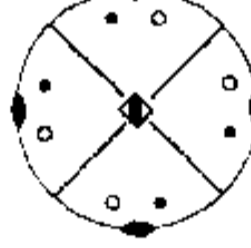
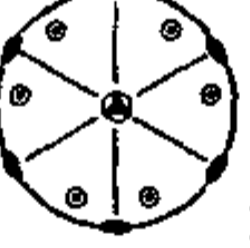


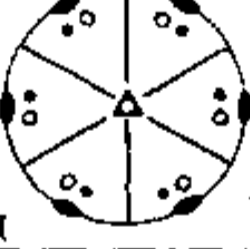


晶族	晶系	对称组合	点群符号 (熊-国际)	主导生殖对称元素方向			阶数	导出方法
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
低级	三斜	C_1	C_1 -1				1	
		(i)	C_1 - $\bar{1}$				2	
	单斜	C_2	C_2 -2		2		2	
		(σ)	C_s - m		m		2	
		$C_2 \cdot (\sigma) \cdot (i)$	C_{2h} -2/ m		2/ m		4	C_2 -2 和 C_s - m 组合
	正交	$3C_2$	D_2 -222	2	2	2	4	
		$C_2 \cdot 2(\sigma)$	C_{2v} - $mm2$	m	m	2	4	
		$2C_2 \cdot 3(\sigma) \cdot (i)$	D_{2h} - mmm	2/ m	2/ m	2/ m	8	D_2 -222 和 C_{2v} - $mm2$ 组合

续附表 2

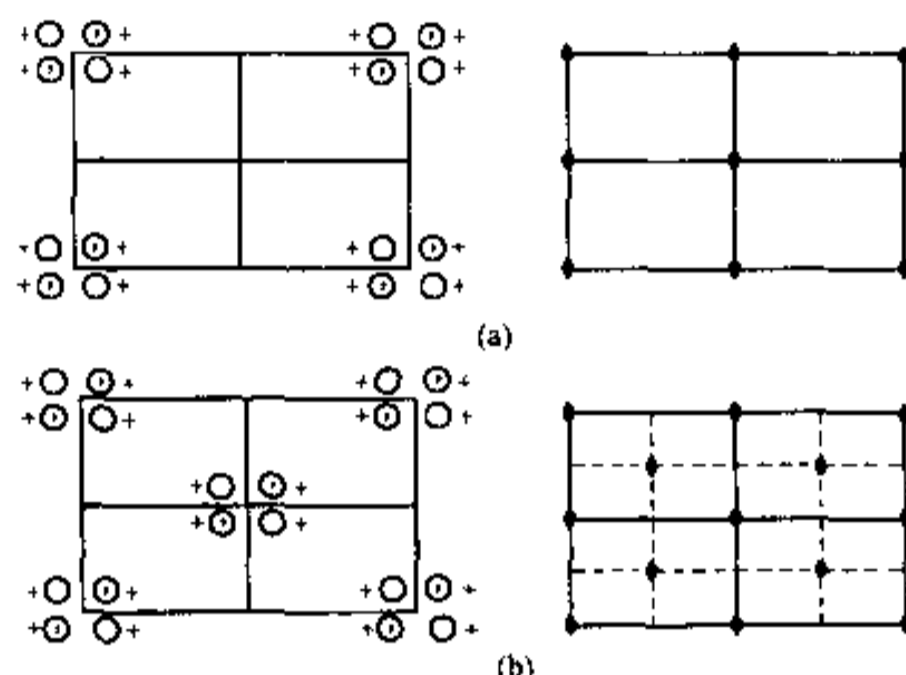
晶 族	晶 系	对称组合	点群符号 (熊-国际)	主导生殖对称元素方向			阶 数	导 出 方 法
				a	b	c		
				c	a	$a+b$		
中 级	四 方	C_4	C_4-4	4			4	
		$I_4(S_4)$	$S_4-\bar{4}$	$\bar{4}$			4	
		$C_4 \cdot (\sigma) \cdot (i)$	$C_{4h}-4/m$	$4/m$			8	垂直 1 次轴加镜面
		$C_4 \cdot 4C_2$	D_2-422	1	2	2	8	垂直 4 次轴加 2 次轴
		$C_4 \cdot 4(\sigma)$	$C_{4v}-4mm$	1	m	m	8	包含 1 次轴加镜面
		$I_4 \cdot 2C_2 \cdot 2m$	$D_{2d}-42m$	$\bar{4}$	2	m	8	垂直 $\bar{4}$ 轴加 2 次轴
		$C_4 \cdot 2C_2 \cdot 5(\sigma) \cdot (i)$	$D_{4h}-4/mmm$	$4/m$	$2/m$	$2/m$	16	D_2-422 和 $C_{4v}-4/m$ 组合
	三 方			c	a			
		C_3	C_3-3	3			3	
		$I_3(S_6)$	$C_{3i}-\bar{6}$	$\bar{6}$			6	
		$C_3 \cdot 3C_2$	D_3-32	3	2		6	垂直 3 次轴加 2 次轴
		$C_3 \cdot 3(\sigma)$	$C_{3v}-3m$	3	m		6	包含 3 次轴加镜面
		$I_3 \cdot 3C_2 \cdot 3(\sigma)$	$D_{3d}-\bar{6}m$	$\bar{6}$	$2/m$		12	D_3-32 和 $C_{3v}-3m$ 组合
				c	a	$2a+b$		
	六 方	C_6	C_6-6	6			6	
		$I_6(S_6)$	$C_{3h}-\bar{6}$	$\bar{6}$			6	
		$C_6 \cdot (\sigma) \cdot (i)$	$C_{6h}-6/m$	$6/m$			12	垂直 6 次轴加镜面
		$C_6 \cdot 6C_2$	D_2-622	6	2	2	12	垂直 6 次轴加 2 次轴
		$C_6 \cdot 6(\sigma)$	$C_{6v}-6mm$	6	2	2	12	包含 6 次轴加 2 次轴
		$I_6 \cdot 3C_2 \cdot 3(\sigma)$	$D_{3h}-\bar{6}m2$	$\bar{6}$	m	2	12	垂直 $\bar{6}$ 轴加 2 次轴
		$C_6 \cdot 6C_2 \cdot 7(\sigma) \cdot (i)$	$D_{6h}-6/mmm$	$6/m$	$2/m$	$2/m$	24	$C_{6h}-6/m, C_{6v}-6mm$ 组合
高 级	立 方			a	$a+b+c$	$a+b$		
		$4C_3 \cdot 3C_2$	$T-23$	2	3		12	
		$4C_3 \cdot 3C_2 \cdot 3(\sigma) \cdot (i)$	T_h-m3	$2/m$	3		24	垂直 2 次轴加镜面
		$3C_4 \cdot 4C_3 \cdot 6C_2$	$O-423$	4	3	2	24	$T-23$ 中 2 次轴换成 4 次轴
		$4C_3 \cdot 3I_4 \cdot 6(\sigma)$	$T_d-\bar{4}23$	4	3	m	24	平行 $a+b$ 方向加镜面
		$3C_4 \cdot 4C_3 \cdot 6C_2$ $9(\sigma) \cdot (i)$	O_h-m3m	$4/m$	3	$2/m$	18	T_h-m3 和 $O-432$ 组合

附表 3 32 种点群的极射赤面投影图

对称操作	正 斜	单斜(第一定向)
一次真旋转轴	1 	2 
一次旋转反演轴	$\bar{1}$ 	$\bar{2}$ 
一次旋转轴和对称中心的组合或非真旋转轴和固有的对称中心的组合	$\bar{1}$ 或反演 	$\frac{2}{m}$ 或 $\bar{2}$ 均 + 反演 
非平行旋转轴的组	单斜(第二定向) (12=2) 	正 交 222 
		222
两非个真旋转轴和一个真旋转轴的组但不包含对称中心	$(\bar{2}=m)$ 	$2mm$ 
两非个真旋转轴和一个真旋转轴的组但不包含对称中心	—	—
非平行旋转轴的组具有固有对称中心或必须加入对称中心	$(12+反演=\frac{2}{m})$ 	mmm 
		222 或 $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ 均 + 反演

四方	三方	六方	立方
4 	3 	6 	23 
4 4	3 3	6 6	233 233
$\bar{4}$ 	—	$\bar{6}$ 	—
$\frac{4}{m}$ 	$\frac{3}{m}$ 	$\frac{6}{m}$ 	$m\bar{3}$ 
4 或 $\bar{4}$ 均 + 反演	$\frac{3}{m}$ 3 或 $\bar{3}$ + 反演	6 或 $\bar{6}$ 均 + 反演	$\frac{2}{m}\bar{3}$ $\frac{2}{m}\bar{3}$ + 反演
422 	32 	622 	432 
422 422	322 32(2)	622 622	432 432
4mm 	3m 	6mm 	—
$\bar{4}22$ 4mm	$\bar{3}22$ 3m(m)	$\bar{6}22$ 6mm	—
$\bar{4}2m$ 	—	$\bar{6}m2$ 	$\bar{4}3m$ 
$\bar{4}22$ $\bar{4}m2$	—	$\bar{6}22$ $\bar{6}m2$	$\bar{4}32$ $\bar{4}3m$
$4/m\bar{3}m$ 	$\bar{3}m$ 	$6/m\bar{3}m$ 	$m\bar{3}m(4/m\bar{3}m)$ 
422 或 $\bar{4}22$ 或 $\bar{4}22$ 或均 + 反演	$\bar{3}22$ 或 $\bar{3}22$ + 反演	622 或 $\bar{6}22$ 或 $\bar{6}22$ 或均 + 反演	$\bar{4}32$ 或 $\bar{4}32$ 或 $\bar{4}32$ + 反演
$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{3}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$

附图 9(a) 是正交点阵的阵点上放上对称性为 $C_{2v}-mm2$ 的物体的空间群的俯视图。图中画出单胞的轮廓, 原点选在左上角, a 轴指向页底, b 轴指向右, c 轴从页面指出来。和前面的讨论方法一样以圆圈排列来表示它的对称性, 在左边的图中每个阵点的对称性用一般位置点的等效点系表示。其中每一个圆圈既可以代表晶体中单个原子, 也可以代表原子集团。在右边的图上给出对称元素的配置。在 origin 有一个沿 c 方向的 2 次轴和 2 个镜面(用粗线表示)。通过平移对称操作在其它阵点同样也有相同圆圈排列和对称元素配置。应该注意的是, 这些点对称操作和平移对称操作的组合, 又会引出许多新的非基本对称操作, 这种现象在导出其它空间群时也会经常遇到。在现在的例子中是在相邻的 2 次轴之间中点上出现另一些 2 次轴, 在通过的 2 个相邻阵点的镜面之间中点上有另一些镜面(如附图 9(a) 右边图形所示)。这种空间群的国际符号是 $Pmm2$, 其中 P 代表初基点阵, $mm2$ 代表空间群的基本操作。导出的非基本操作(即附加的 2 次轴和镜面)在符号上没有表示出来。按同样方法, 把晶系的其余 2 个点群 D_2-222 和 $D_{2h}-mmm$ 和 P 点阵结合, 可以获得 $P222$ 和 $Pmmm$ 两个空间群。



附图 9 正交晶系的两种空间群
(a) $Pmm2$; (b) 空间群 $Cmm2$

附图 9(b) 是正交 C 点阵的阵点上放上对称性为 $C_{2v}-mm2$ 的物体空间群的俯视图。其中左图是每个阵点的一般位置点等效点系, 右图是对称元素的配置。同样, 点对称元素和平移的组合又引出一些新的非基本对称操作。在右图中的虚线表示滑移面(将在下一节讨论), 这种滑移面是导出的非基本对称操作。这种空间群的国际符号是 $Cmm2$ 。按同样方法, 把正交晶系其余的 2 个点群 D_2-222 和 $D_{2h}-mmm$ 与 C 点阵结合, 可以获得 $C222$ 和 $Cmmm$ 两个空间群。同理, 由正交点群的 3 个点群再和正交 I 点阵、正交 F 点阵组合各可以获得 3 个空间群。 $I222$ 、 $Imm2$ 、 $Immm$ 和 $F222$ 、 $Fmm2$ 、 $Fmmm$ 。这样, 对于正交晶系, 总共有 $3 \times 4 = 12$ 种不同的空间群。

上述的推导过程完全可以推广到其它晶系的空间群。把上述办法依次用于 7 种晶系, 共导出 66 种空间群。如果再考虑点群元素与布喇菲点阵之间的取向关系, 又能得到另一些空间群。例如, 在正交晶系中, A 、 B 和 C 三种底心是彼此等价的。但是, 当它们和点群 $C_{2v}-mm2$ 组合时, 沿 c 方向的 2 次轴既可能垂直于有心面(C 底心情况)也可能平行于有心面(A 和 B 底心情况), 这两种情况是互不相同的。所以除了原来导出的 2 次轴垂直于有心面的 $Cmm2$ 空间群外, 还有另一个 $Am2$ 空间群。这样, 由于考虑到这种点对称元素相对于布喇菲点阵

的取向关系,又得到 7 种空间群(在附表 4 中带有星号的那 7 种),结果总共得出 73 种点式空间群。附表 4 列出 73 种点式空间群的国际符号及其所属的晶系。

附表 4 73 种点式空间群

晶系	布喇菲点阵	空 间 群
三斜	P	$P1, P\bar{1}$
单斜	P	$P2, Pm, P2/m$
	P 或 C	$B2, Bm, B2/m$ (第一种定向)
正交	P	$P222, Pmm2, Pnmm$
	C, A 或 B	$C222, Cmm2, Amm2^*, Cmmm$
	I	$I222, Im2, Immm$
	F	$F222, Fmm2, Fmmm$
四方	P	$P4, P\bar{4}, P4/m, P422, P4mm, P\bar{4}2m, P\bar{4}m2^*, P4/mmm$
	I	$I4, I\bar{4}, I4/m, I422, I4mm, I\bar{4}2m, I\bar{4}m2^*, I4/mmm$
立方	P	$P23, Pm3, P432, P\bar{4}3m, Pm3m$
	I	$I23, Im3, I432, I\bar{4}32, Im3m$
	F	$F23, Fm3, F432, F\bar{4}32, Fm3m$
三方	P	$P3, P\bar{3}, P312, P321^*, P3m1, P31m^*, P\bar{3}1m, P\bar{3}m1^*$
(菱方)	R	$R3, R\bar{3}, R32, R3m, R\bar{3}m$
六方	P	$P6, P\bar{6}, P6/m, P622, P6mm, P\bar{6}m2, P\bar{6}2m^*, P6/mmm$

7 非点式空间群

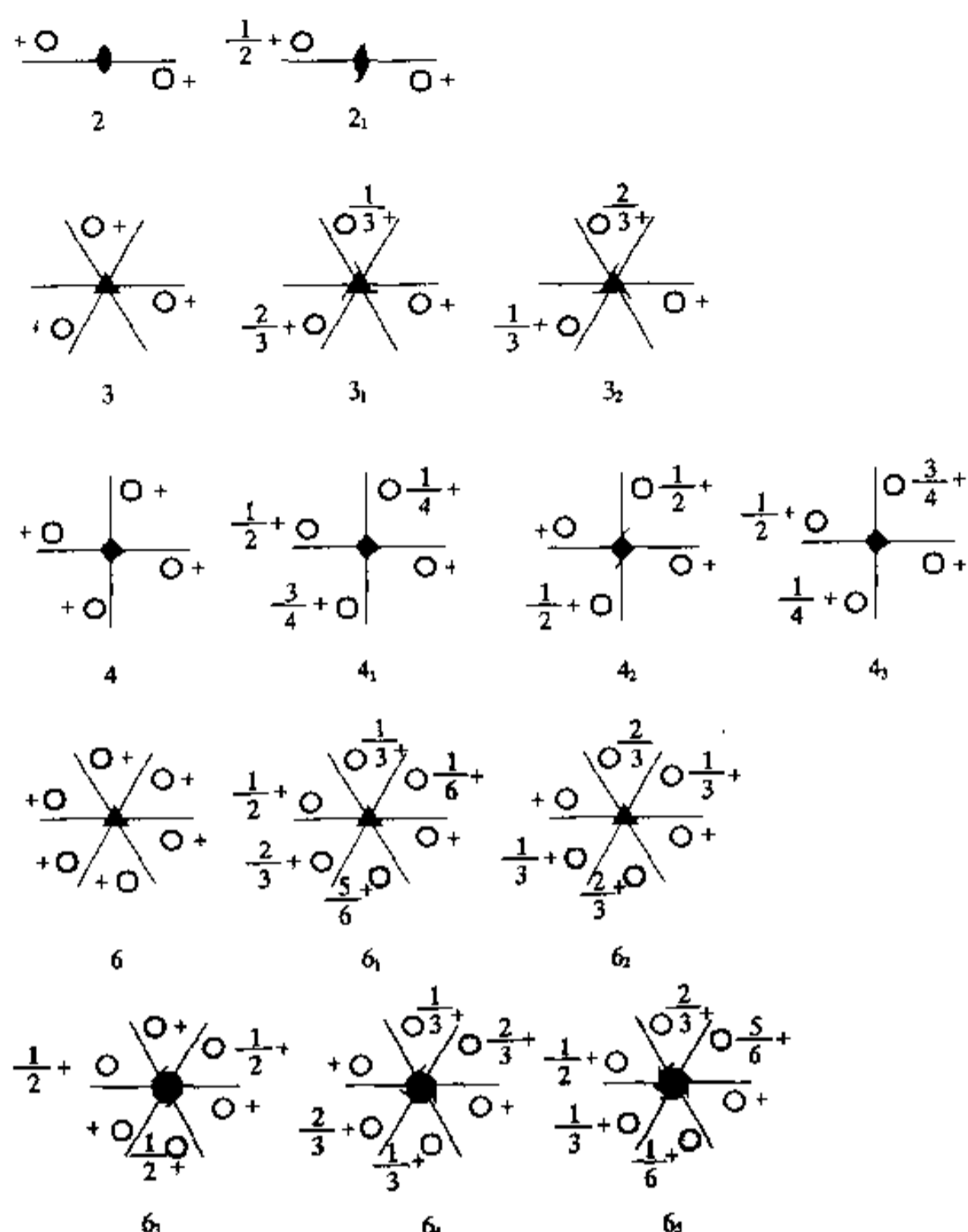
非点式空间群必包含 1 个非初基平移 τ 的非点式操作。因为引入了这种非点式操作,又可以导出 157 种非点式空间群。

非初基平移操作和旋转轴及镜面的结合,产生了螺旋轴(Screw Axes)和滑移面(Glide Plane)对称操作。非点式操作的空间变换也和式(附-2)相同,不过这里应该用非初基平移 τ 来代替 t 。下面分别讨论这两种非点式操作。

螺旋轴 螺旋轴的国际符号为 n_s ,其中 n 是旋转阶次, s 是小于 n 的整数,平移量是 s/n 单位平移矢量。当对称图像绕螺旋轴 n_s 旋转 $2\pi/n$ 角度,继而沿轴的平行方向平移 s/n 单位平移矢量的距离后使对称图像的等同部分重合,它就是一种对称操作。这种复合操作的两种操作的先后次序是不影响最后结果的。和旋转轴一样,螺旋轴次只可能有 1、2、3、4 和 6 五种,相应的基转角为 360° 、 180° 、 120° 、 90° 和 60° 旋转后的平移矢量 $\tau = ts/n$, t 为与平移矢量 τ 相平行的基矢。

螺旋轴 n_s 的基本对称操作可表示为 $\{(2\pi/n) \cdot T(s/n)t\}$ 。它的对称群为 $\{(2\pi/n) \cdot T(s/n)t\}^p$,其中 $p=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。附图 10 表示各种螺旋轴(n_s)的对称操作效果,从图中可以看出,右旋的 3_2 螺旋轴相当于左旋的 3_1 螺旋轴;右旋的 4_3 螺旋轴相当于左旋的 4_1 螺旋轴;右旋的 6_5 和 6_4 螺旋轴分别相当于左旋的 6_1 和 6_2 螺旋轴;而 4_2 和 6_3 螺旋轴则左旋和右旋是等效的。所以通常规定,在同轴次的螺旋轴 n_s 中,凡 $s \leq n/2$ 的螺旋轴为右旋螺旋轴,凡 $(n/2) < s < n$ 的螺旋轴为左旋螺旋轴,而 $s = n/2$ 的螺旋轴则无左右旋之分,称中性螺旋轴。螺旋

轴的图形符号可参看第 1 章的附录 1-1。



附图 10 所有可能的晶体学螺旋轴操作

滑移面 上面讨论了真旋转和平移的组合,导出了螺旋轴。如果用非真旋转同平移组合,结果证明,只有 $\bar{2}$ (或 m) 这一种非真旋转可以同平移组合产生新的对称操作。这种由镜面和平移组合产生的对称元素称为滑移面。滑移面的基本操作可表示为 $\{m \cdot \tau\}$ 。它的对称群为 $\{m, \tau\}^p$ 其中 $p=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。晶体中有 3 种不同的滑移面,即**轴向滑移**、**对角线滑移**和**金刚石滑移**。所有滑移中,都是经镜面操作后再平移单胞周期的某一分数的距离。和螺旋轴的操作相同,镜面和平移两步操作的先后次序是不重要的。

轴向滑移中的镜面可以是 ab, bc, ca 面,平移矢量 τ 是某一轴基矢的 $1/2$ 。很明显镜面不可能和滑移方向垂直。例如,镜面垂直于 a 轴,平移矢量 $\tau = b/2$,这种轴向滑移称为 b 滑移面(附图 11(a))。对角线滑移又称为 n 滑移。它的平移矢量一般是 $(a+b)/2, (b+c)/2, (c+a)/2$,附图 11(b)表示镜面垂直于 c 轴,平移矢量是 $(a+b)/2$ 的 n 滑移。金刚石滑移又称 d 滑移,它的平移矢量是四方和立方晶系的 $(a+b)/4, (b+c)/4, (c+a)/4$ 或 $(a+b+c)/4$ 。各种滑移的图形符号可参看第 1 章的附录 1-1。

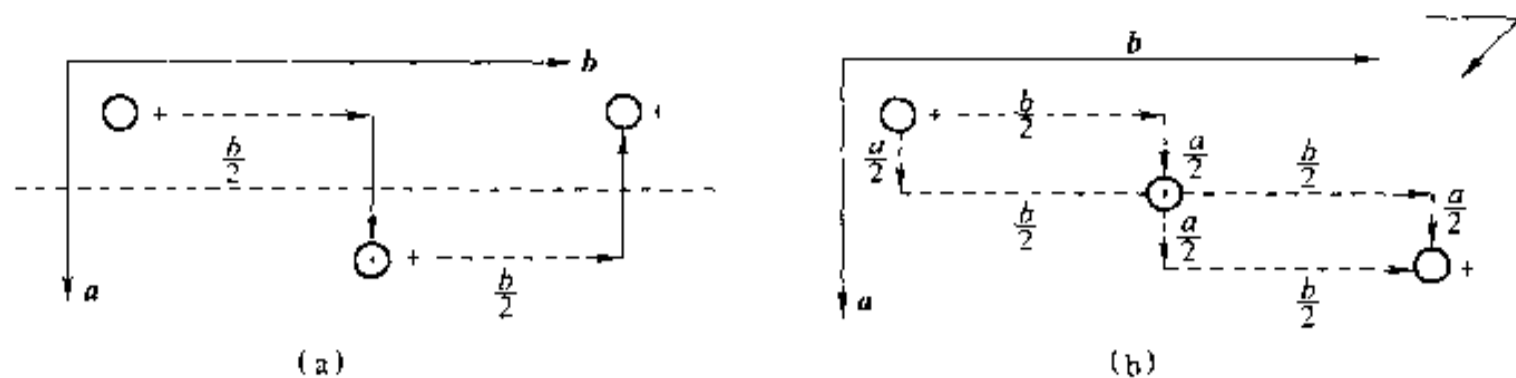


图 11 h 滑移面(a)和 n 滑移面(b)的滑移图像

8 空间群的点群和一般等效位置

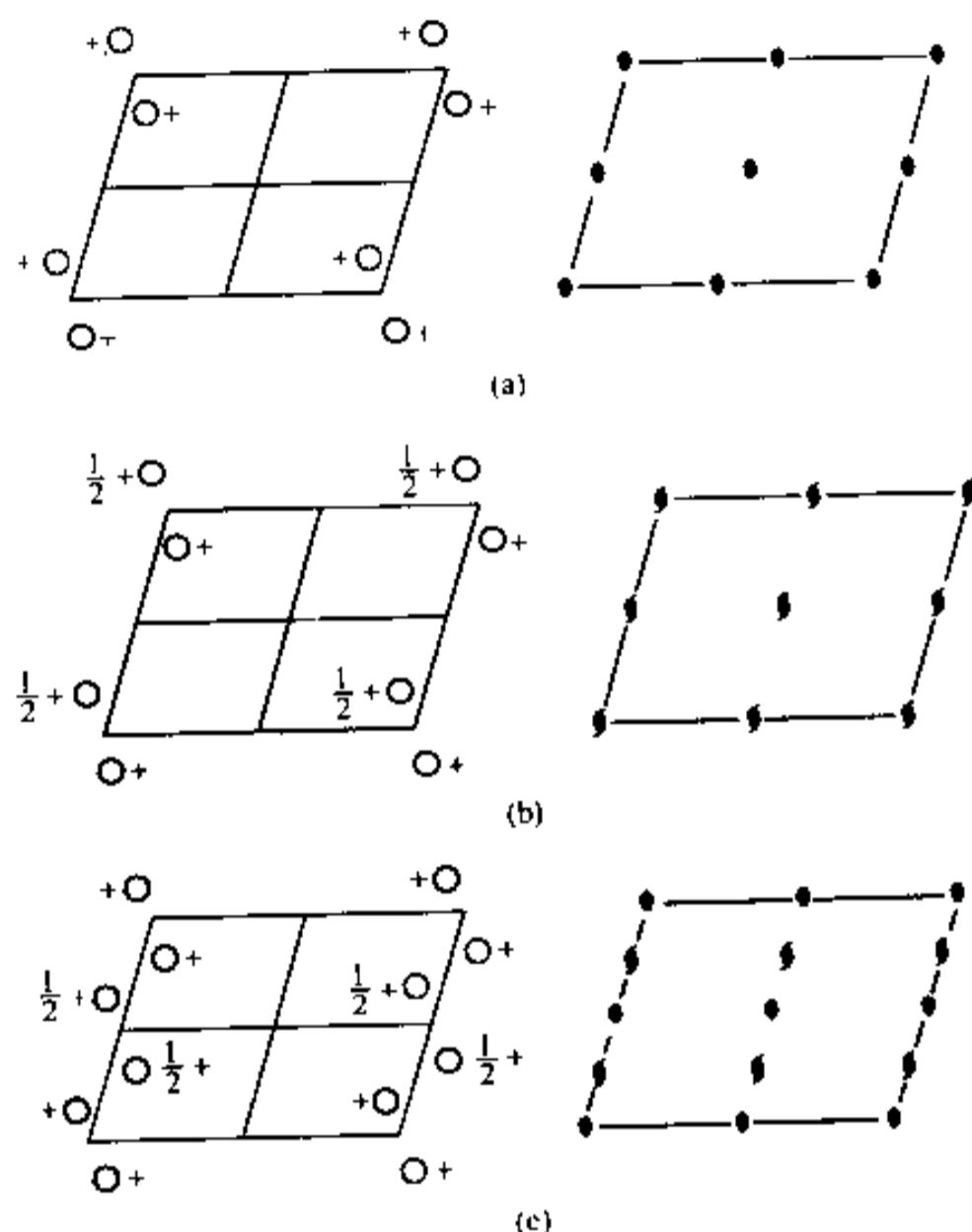
当空间群的全部平移 t 和 τ 都等于零时所得到的操作的集合定义为空间群的点群 G_p 。前面说过,空间点阵的对称群中只有使初基单胞所含的实体变换到本身的 h 个对称操作才是空间群的基本操作,即除了使点阵周期重复的平移 t 组成的平移群外的 h 个对称操作是空间群的基本操作。对于点式空间群,因为本来就没有非初基平移 τ ,所以 G_p 的操作就是空间群 G 的基本操作。例如,假定 4_1 是 G 的对称操作,由它得到的 G_p 的操作是 4 ,显然它不是该空间群的对称操作。但是,非点式空间群的 G_p 和非点式空间群具有同形性,有一一对应关系,并且 G_p 必然是 32 种点群之一。在描述点群时也已经使用一般等效位置的方法。在这里,一般等效位置同样是由一个一般位置点经 h 个对称操作作用于它而得到的。一般等效位置由 h 个位置组成,空间群的任何一个基本或非基本对称操作作用到这一组位置时,将不会再产生新的位置。在表达时,常用平移对称操作把这一组点集中排列到某个方便的原点周围。只要给出点阵(P、C、F、I)和一组 h 个一般等效位置,就可以完全描述该空间群。 h 个一般位置使我们知道空间群的全部基本操作,从而知道所属的晶系,而点阵类型可以使我们知道平移点群的全部操作。

9 空间群的推导方法

关于 230 种空间群的推导工作,早在 1890 年由俄国晶体学家费多罗夫完成,其后又由德国科学家熊夫利斯和英国学者巴罗分别在 1891 年和 1894 年利用不同的推导方法,独立地得出了相同的结果。在文献上用得最多的是熊夫利斯方案,这套方案的基本概念简单,处理直截了当。这种方案是从 73 个点式空间群出发,然后试探替换各种可能的滑移面和螺旋轴,看是否得出新的空间群。在这个过程中,既不能漏掉任何可能的空间群,又不能出现重复的空间群,结果可以导出全部 230 种空间群。推导全部空间群的工作量很大,这里不作具体介绍,只就一个简单例子说明导出办法,这也将使我们对空间群有较深入的认识。

三斜空间群除了有两种点式空间群 P1 和 P2 之外,它不可能再有其它的非点式空间群。对于单斜晶系,它只有两种点阵,即 P 点阵和 B 点阵(第二种定向),而具有单斜对称性的点群有 C_2-2 、 $C_{1h}(C_s)-m$ 和 $C_{2h}-2/m$ 等三种。我们立刻可知,单斜晶系有 6 种点式空间群。由于这种晶系含有 2 和 m 对称操作,这意味着可能产生含有 2_1 螺旋轴和滑移面的空间群。我们由点群 C_2-2 出发,它和 P 点阵组合获得点式空间群 P2。如果用 2_1 替换 2 次轴,所得到

空间点群是 $P2_1$ 。附图 12(a) 和 (b) 分别表示 $P2$ 和 $P2_1$ 两种空间群的俯视图。图中单胞轴放置以及左和右两种图形的意义和附图 9 的完全一样。从图中看出, 对称元素 2 和 2_1 与平移操作又引出一些新的非基本操作, 在两个 2 轴中点出现新的 2 轴, 在两个 2_1 轴中点也出现新的 2_1 轴。现在点群 C_2-2 的空间群中已经不可能再有其它非点式操作了。继续以 C_2-2 点群和 B 点阵组合获得 B2 点式空间群。仔细地考察 B2 空间群, 它的俯视图如附图 12(c) 所示。从图看出, 2 次轴和平移操作结合会在两个 2 次轴中点出现了非点式操作 2 次螺旋轴

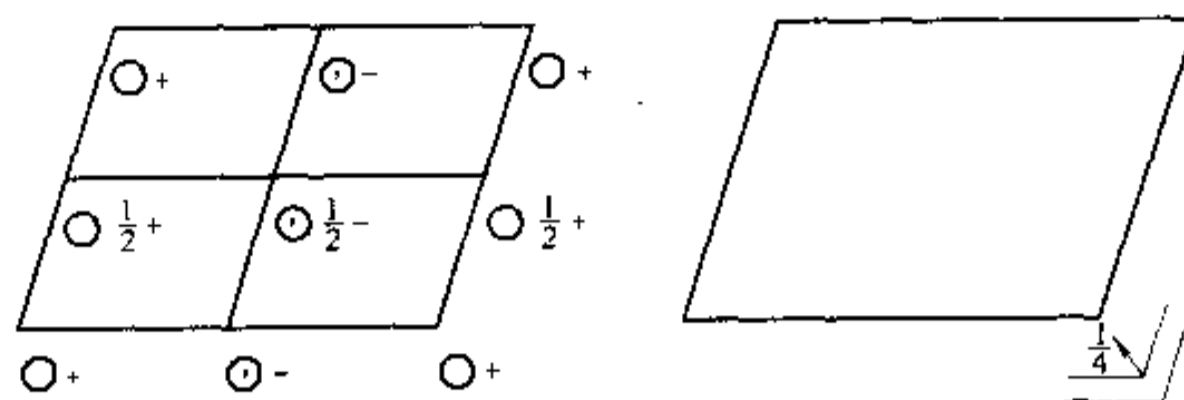


附图 12 点群 C_2-2 同形群的俯视图

(a) 空间群 $P2$; (b) 空间群 $P2_1$; (c) 空间群 B2

2_1 。虽然含有非点式操作, 但因为它是非基本操作, 所以这个空间群仍是点式空间群。如果用 2_1 螺旋轴替换 B2 空间群的基本操作 2 旋转轴, 它获得的是和原来的 B2 相同的空间群, 只是原点有了移动, 所以这时没有得到新的空间群。我们看到, 空间群 $P2$ 、 $P2_1$ 、B2 的点群都是 C_2-2 , 所以它们是点群 C_2-2 同形的空间群。我们再讨论点群 C_s-m 的单斜点群, 它和 P 点阵及 B 点阵组合获得 Pm 和 Bm 两种点式空间群。因为 C_s-m 点群只有镜面操作, 惟一可能的非点式操作是 b 滑移。把滑移操作考虑进去就得 Pb 和 Bb 两种新的空间群。点群 C_s-m 同形的空间群共有 Pm 、 Pb 、 Bm 、 Bb 等 4 种。为了了解滑移操作, 我们对 Bb 空间群作较详细的讨论。附图 13 是 Bb 空间群的俯视图, 图形的规则和附图 9 的相同。从图看出, 在纸面上一个一般点 (x, y, z) 经 b 滑移操作后到达 $(x, \frac{1}{2} + y, -z)$ 位置, B 底心点 $(\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z)$ 经 b 滑移操作后到达 $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$ 位置, 这 4 个点就是这种空间群的 4 个一般等效位

置。仔细考虑这 4 个点,我们发觉由 (x, y, z) 经 n 滑移也可到达 $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ 位置,即移动体对角线一半后再经垂直于 z 轴的镜面反映,这个镜面必在 z 和 $z/2$ 位置的中点,即镜面必经过 $(0, 0, 1/4)$ 点。所以空间群 Bb 也可以用 Bn 标记,但是,习惯还是采用 Bb 标记。



附图 13 Bb 空间群非俯视图

由于篇幅的关系,不可能逐一分析各种空间群,在需要的时候,可以根据这些方法去分析。

10 空间群符号

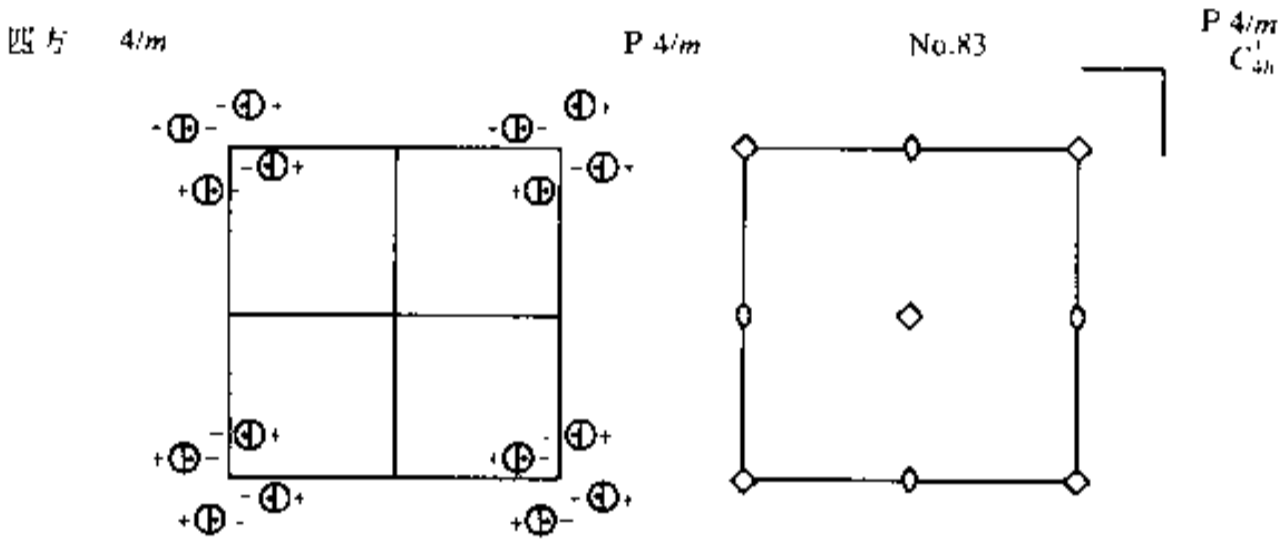
在上面讨论时已引入了一些空间群符号,在这里再综合介绍空间群符号的规律性。和点群符号一样,空间群符号也有国际符号和熊夫利斯符号两种。空间群的熊夫利斯符号在同形点群符号上添加一个数字 $(1, 2, 3, \dots)$ 指标后,就变成该点群的同形空间群了。例如前面讨论 C_2 点群的同形空间群 C_2^1 (即国际符号 $P2$), C_2^2 (即国际符号 $P2_1$) 和 C_2^3 (即国际符号 $B2$) 等。符号的数字指标表示出这个空间群在某一定同形点群中的顺序号码,最终号码表明属于同一点群有多少个同形空间群。空间群的国际符号由两部分组成,最前面的大写英文字母 (P, A, B, C, I, F) 表示空间群的平移群,在空间群中一定含有作为子群的平移群,它是用以描述晶体结构周期性的;符号的第二部分是与其同形点群相应的同形对称元素。它们一般是由 3 个位序组成,分别表示空间群中主导方向上的对称元素,所规定的方向与点群国际符号 3 个位序相应的方向相同(见附表 1)。对于简单点群的同形空间群,因为对称元素少,用一个位序也不至引起混乱,这些空间群符号的第二部分只用一个位序。例如空间群 $P2_1/m$, P 代表平移群,它属于单斜初基点群, $2_1/m$ 表示在点阵平行 c 轴有 2 次螺旋轴 (2_1) 和垂直于 b 轴的镜面,相应空间群的点群为 $2/m$ 。 $P2_1/m$ 是点群 $2/m$ 的同形空间群。又例如空间群 $Imm2$ 中, I 代表平移群,它属于正交体心点群, $mm2$ 表示在 a 和 b 方向都是镜面法线, c 轴方向上有 2 次轴,空间群的点群是 $mm2$ 。 $Imm2$ 是点群 $mm2$ 的同形空间群。

熊夫利斯符号的优点是它使我们一眼就看出空间群的点群,并且它与参考轴的选取无关,但是它的数字是任意的,不能由它导出全部对称元素和一般等效位置。国际符号的优点是根据它能使我们找出此种空间群所具有的全部对称操作和一般等效位置,即从这样一个简单符号就可以充分描述空间群的全部特征,这正是国际符号突出成功之处。虽然国际符号不能直观地看出空间群的点群,但要找出它也不困难,只要把所有的螺旋轴都用它们等价的点式旋转轴代替,所有的滑移面都用镜面代替,再略去点阵符号,最后得到的就是对应点群的国际符号了。例如空间群 C_4 (即熊夫利斯符号 C_4^1), $P2_1/C$ (即熊夫利斯符号 C_2^3), $I2_12_12_1$

(即熊夫利斯符号 D_2^8)、 $Pna2_1$ (即熊夫利斯符号 C_{2v}^8) 等对应的点群分别是 $m(C_s)$ 、 $2/m(C_{2h})$ 、 $222(D_2)$ 、 $mm2(C_{2v})$ 。由于国际符号各位序有一定的轴向规定,所以,国际符号不允许单胞任意选取参考轴。

11 国际表简介

如果想要全面了解某种晶体的对称性和相应空间的各种性质,简捷的方法是查阅晶体学国际表(International Table for Crystallography, Volume A, Space Group Symmetry; ed by Hahn, 1983)。附图 14 给出国际表中介绍第 83 号空间群 $P4/m(C_{4h}^1)$ 的一页,以它为例子了解国际表的一般结构。图中第一行最右边是空间群的国际符号,它下面是空间群的熊夫利斯符号;往左是空间群序号(这个序号是从三斜晶系空间群 $P1$ 开始一直到立方系空间群 $Ia3d$ 为止,最后一个序号是 230)、空间群的完全符号、点群符号和晶系;往下两个图形分别



附图 14 国际表的一页

位置数 乌科夫符号 点对称性			中心原点在中心 等效位置坐标	反射条件 一般位置
8	<i>l</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, \bar{z}; x, \bar{y}, z;$ $\bar{y}, x, z; y, \bar{x}, \bar{z}; \bar{y}, x, \bar{z}; y, \bar{x}, z;$	$hkl;$ $hk0;$ $00l$ } 无条件 特殊位置
4	<i>k</i>	<i>m</i>	$x, y, 1/2; \bar{x}, \bar{y}, 1/2; y, x, 1/2; y, \bar{x}, 1/2;$	} 无条件
4	<i>j</i>	<i>m</i>	$x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; y, x, 0; y, \bar{x}, 0;$	
4	<i>j</i>	2	$0, 1/2, z; 1/2, 0, z; 0, 1/2, \bar{z}; 1/2, 0, \bar{z};$	$hkl; h+k=2n$
2	<i>h</i>	4	$1/2, 1/2, z; 1/2, 1/2, \bar{z};$	} 无条件
2	<i>g</i>	4	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z};$	
2	<i>f</i>	$2/m$	$0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2;$	} $hkl; h+k=2n$
1	<i>e</i>	$4/m$	$0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0;$	
1	<i>d</i>	$4/m$	$1/2, 1/2, 1/2;$	} 无条件
1	<i>c</i>	$4/m$	$1/2, 1/2, 0;$	
1	<i>b</i>	$4/m$	$0, 0, 1/2;$	
1	<i>a</i>	$4/m$	$0, 0, 0;$	

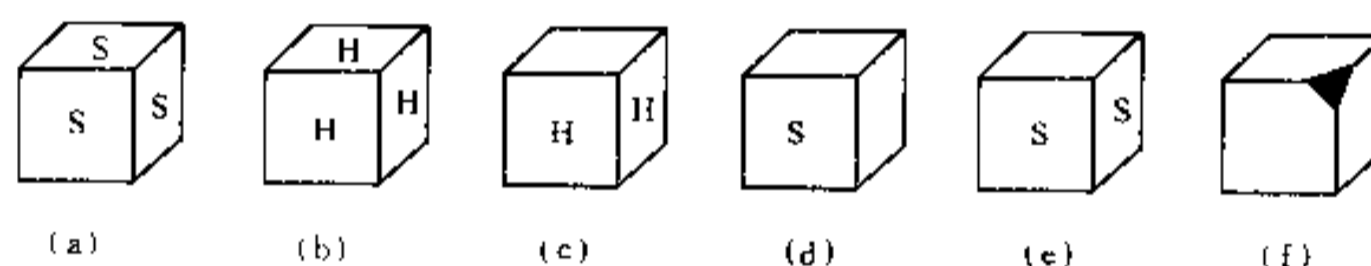
是对称元素系(右图)和一般等效点系的位置(左图);图下面从左到右分别给出一般等效点系和特殊等效点系中点的数目、乌科夫符号(说明每种位置对称性高低程度,“a”代表最高,以字母顺序依次排下去,直到对称性最低的 1(C₁)为止)、点群的对称性,在给定原点下等效位置的坐标以及能出现衍射线的指数条件。

参 考 书 目

- 1 因斯坦 B K 著,现代晶体学(第一卷),吴自勤译,合肥:中国科技大学出版社,1990
- 2 本斯 C,格莱泽 A M 著,固体科学中的空间群,俞文海,周兴恩译,北京:高等教育出版社,1981

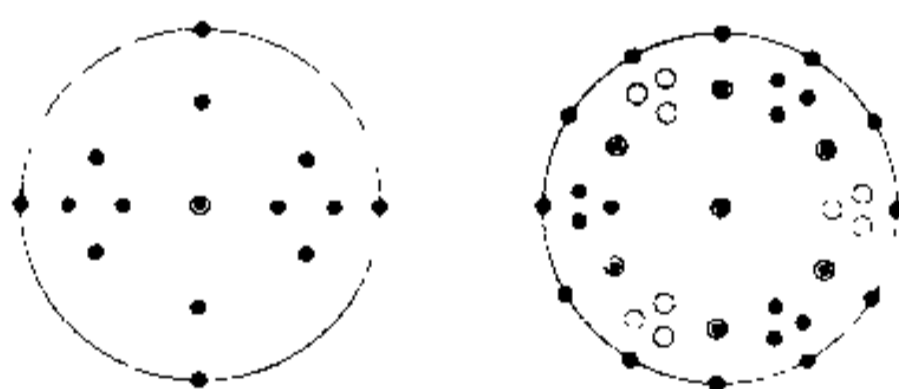
练 习 题

1. 写出图 1-59(第 1 章练习题)中各形体的点群。写出图 1-61(第 1 章练习题)各晶体结构的
2. 空间群的点群
2. 有图 15 中的 6 个立方体,有些面上印上了字母,其中(c)、(d)和(e)的顶面和底面是空白的,(f)所有的面都是空白的,只有 1 个角被截去等边三角形。确定它们的点对称群。



附图 15

3. 根据图 16 的两个投影图确定它们的点群。并在图上画出所有的对称元素。



附图 16

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 金属学原理 - 余永宁 - 1 0 9 0 0 8 3 2

作者 =

页数 = 1 0 0 0

S S 号 = 0

出版日期 =

目录
正文