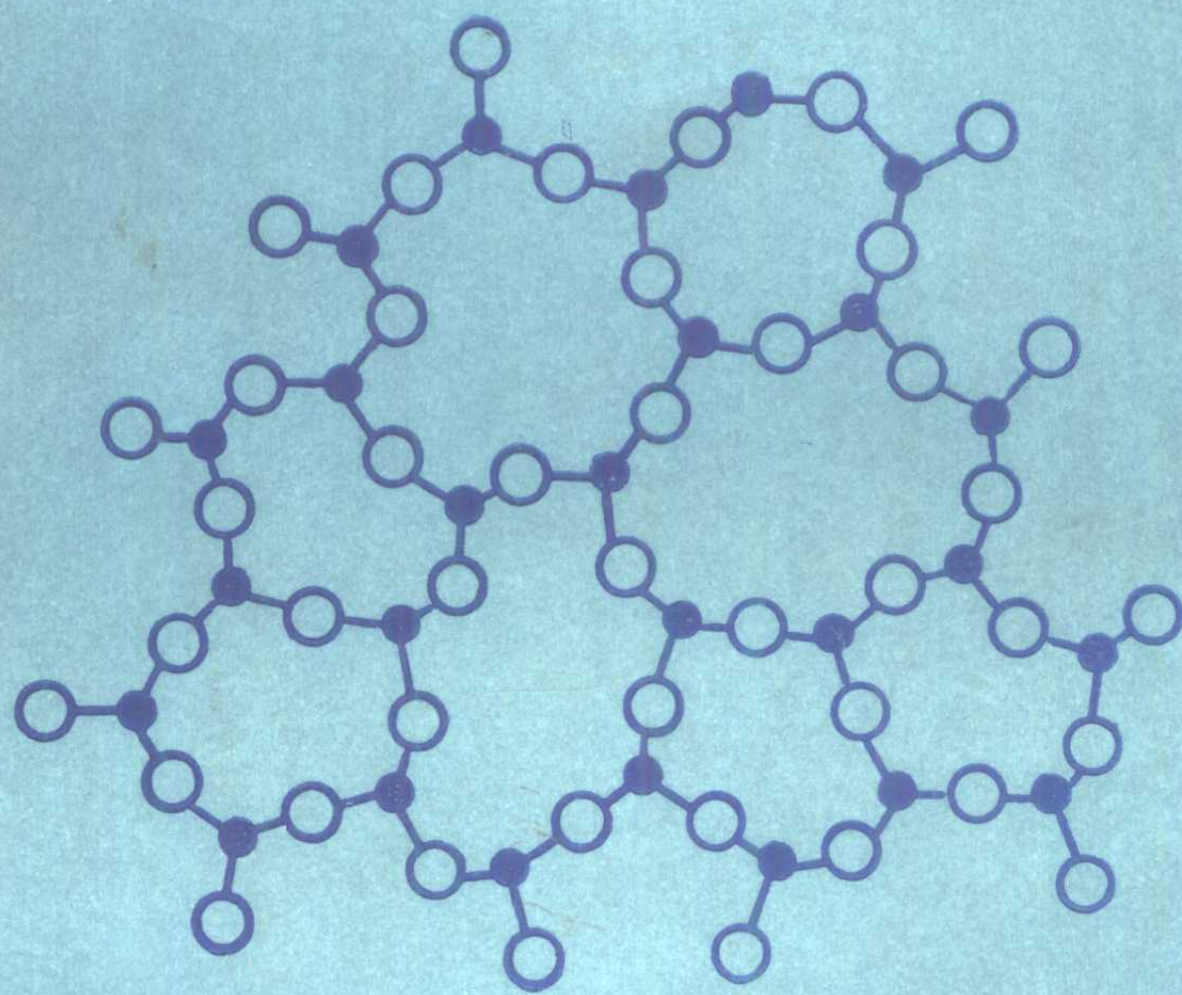


# 金属学原理

谢希文 路若英 编著



航空工业出版社



# 金属学原理

谢希文 路若英 编著

航空工业出版社

1989

## 内 容 提 要

本书系统地阐述了金属学的基本理论和知识,全书共十二章,包括金属和合金相的晶体结构、金属的凝固、二元相图、铁碳相图、三元相图、塑性变形、晶体缺陷、扩散、界面、回复、再结晶和晶粒长大、固态相变概论。编写本书时把内容的更新放在重要的地位,同时又力求便于读者自学,避免使内容庞杂和偏深。每章末都附有一些习题。

本书可作为高等学校机械制造类和冶金类金属材料及热处理、铸造、压力加工、焊接、腐蚀与防护等专业的教科书或主要参考书,也可供上述专业的科技人员自学和参考。

## 金 属 学 原 理

谢晋文 路若英 编著

---

航空工业出版社出版发行

(北京市和平里小关东里 14 号)

邮政编码: 100013

全国各地新华书店经售

北京市海淀吴海印刷厂印刷

---

1989年4月第 1 版

1989年4月第 1 次印刷

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 20.625

印数: 1-1750册

字数: 515千字

ISBN 7-80046-116-5/TG·002

定价: 4.10 元

## 前 言

金属学是研究金属的成分、结构、组织、加工工艺与其性能之间关系的一门学科，而金属学原理则侧重系统地阐述金属学的基本理论和知识。本书是根据1984年修订的金属学原理教学大纲，在编者多年的教学实践基础上编写的。

全书共分十二章，第一章介绍晶体学的基本知识和金属中常见的晶体结构；第二章介绍合金中各类相结构的特点；第三章介绍金属的凝固理论和铸锭组织的形成。通过这三章的学习，对于金属的晶体性和金属晶粒组织的形成过程能有初步的认识。第四章和第六章分别介绍二元相图和三元相图，通过这两章的学习，对于合金铸态组织的形成过程能有进一步的认识，并能分析实际的二元相图和三元相图。铁碳相图是一个比较复杂、但很重要的二元相图，同时也是学习碳钢、低合金钢和铸铁的基础，因此单列一章（第五章）。第七章介绍塑性变形的宏观规律，而第八章则在介绍晶体缺陷（主要是位错）的基础上，对塑性变形及有关现象作了更深入的分析。界面在许多金属学的物理过程中起重要的作用，因此单列一章（第十章），而没有作为面缺陷放在晶体缺陷一章中。第九章介绍扩散的宏观规律和微观机制。第十一章介绍变形金属在退火时发生的回复、再结晶和晶粒长大。最后一章简要概述了固态相变的特点。

使用本书时，不一定按照书中的顺序学习，通常在学完前三章后，就可以直接进入第七章以后各章，也可以与相图部分并行。实际上，许多章节都有密切的联系，先学的内容可以为后面打下基础，而后学的内容又可以加深对先学部分的理解。

随着科学与技术的飞速发展，金属学基本理论和知识的发展步伐也是很快的。在编写本书时，我们把内容的更新放在重要的地位，删除了一些陈旧过时的内容，但同时又力求便于读者自学，避免使内容庞杂和偏深。

为了更好地掌握和理解各章的基本内容，每章末都附有一些习题，初学者应当充分认识到独立完成习题的重要性。

本书可作为高等学校机械制造类和冶金类金属材料及热处理、铸造、压力加工、焊接、腐蚀与防护等专业的教科书或主要参考书，也可供上述专业的科技人员自学和参考。

本书第一、二、三、四、五、六、十一章由北京航空航天大学谢希文编写并任主编，第七、八、九、十、十二章由北京航空航天大学路若英编写，书中的金相图片由北京航空航天大学唐顺仙提供和复制。全书由北京科技大学余永宁教授审阅。

限于编者的水平，书中难免有谬误之处，恳请读者批评指正。

编者

1987年11月



# 目 录

## 第一章 金属的晶体结构

§ 1 晶体结构与空间点阵 .....	( 1 )
§ 2 点阵的描述 .....	( 2 )
§ 3 十四种空间点阵 ( 布拉菲点阵 ) .....	( 3 )
§ 4 晶胞中的位置坐标 .....	( 5 )
§ 5 晶面指数 .....	( 6 )
§ 6 晶向指数 .....	( 7 )
§ 7 晶带与晶带轴 .....	( 7 )
§ 8 立方晶系中的一些几何关系 .....	( 8 )
§ 9 六方晶系晶面指数及晶向指数的标定 .....	( 10 )
§ 10 晶体结构符号 .....	( 12 )
§ 11 金属中常见的晶体结构 .....	( 12 )
§ 11.1 面心立方结构 .....	( 13 )
§ 11.2 体心立方结构 .....	( 14 )
§ 11.3 密排六方结构 .....	( 14 )
§ 12 密堆积结构中原子面的堆积方式 .....	( 15 )
§ 13 密堆积结构中的间隙 .....	( 16 )
§ 13.1 间隙的类型 .....	( 16 )
§ 13.2 间隙的密度 .....	( 17 )
§ 13.3 间隙的大小 .....	( 17 )
§ 13.4 面心立方及密排六方结构中的间隙 .....	( 18 )
§ 14 体心立方结构中的间隙 .....	( 19 )
§ 15 其它类型结构 .....	( 20 )
§ 15.1 金刚石型结构 .....	( 20 )
§ 15.2 $\beta$ -Sn ( 白锡 ) 型结构 .....	( 20 )
§ 15.3 钨型结构 .....	( 21 )
§ 16 同素异晶性 ( 多形性、同素异构性 ) .....	( 21 )
§ 17 金属中的原子大小 .....	( 23 )
习 题 .....	( 24 )
参考文献 .....	( 25 )

## 第二章 合金相的晶体结构

§ 1 合金相的分类 .....	( 26 )
------------------	--------

§2 置换固溶体	(27)
§2.1 休姆-罗塞利规律	(27)
§2.2 达肯-葛瑞 (Darken-Gurry) 图	(28)
§2.3 葛施奈德纳 (Gschneidner) 规律	(30)
§3 间隙固溶体	(31)
§4 超点阵	(31)
§4.1 $\text{Cu}_3\text{Au}$ $\text{I}(\text{L}_{12})$ 型	(32)
§4.2 $\beta'$ - $\text{CuZn}$ ( $\text{B}_2$ ) 型	(32)
§4.3 $\text{CuAu}$ $\text{I}(\text{L}_{10})$ 型	(33)
§4.4 $\text{CuPt}(\text{L}_{12})$ 型	(33)
§4.5 $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{DO}_3)$ 型	(33)
§4.6 $\text{Mg}_2\text{Cd}(\text{DO}_{19})$ 型	(34)
§5 正常价化合物	(34)
§6 电子化合物 (电子相)	(35)
§7 间隙化合物 (间隙相)	(36)
§7.1 $R_x/R_M < 0.59$ 时的间隙化合物	(36)
§7.2 $R_x/R_M > 0.59$ 时的间隙化合物	(36)
§8 拉维斯 (Laves) 相	(37)
§9 $\sigma$ 相	(39)
§10 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 型结构	(41)
习 题	(42)
参考文献	(43)

### 第三章 金属的凝固

§1 液态金属的结构和性质	(44)
§2 金属凝固的热力学条件	(45)
§3 形核过程	(47)
§3.1 均匀形核过程	(48)
§3.2 形核率	(49)
§3.3 均匀形核理论与实验结果的比较	(50)
§3.4 非均匀形核过程	(51)
§3.5 晶粒细化剂	(53)
§3.6 熔化时的形核	(54)
§4 晶体的长大	(54)
§4.1 固、液相界面结构	(54)
§4.2 确定固、液相界面类型的判据	(56)
§4.3 晶体长大动力学	(56)
§4.4 固、液相界面的稳定性	(58)
§5 铸锭的组织	(60)



习 题	(62)
参考文献	(63)

## 第四章 二元相图

§1 系统、相、组元	(64)
§2 二元相图的表示和制作	(65)
§3 相律、杠杆定律及其应用	(66)
§3.1 相律	(66)
§3.2 杠杆定律	(68)
§4 匀晶系相图	(68)
§4.1 相图概述	(68)
§4.2 固溶体的“平衡”凝固过程	(69)
§4.3 固溶体的不平衡凝固过程	(69)
§4.4 晶内偏析与扩散退火	(70)
§5 固溶体凝固时溶质原子的重新分布	(71)
§5.1 液相成分保持均匀	(72)
§5.2 液相中的溶质仅通过扩散混合	(72)
§5.3 在相界面附近的液相中只有扩散, 其余部分还有对流, 可使液相成分保持均匀	(73)
§6 区域熔化	(75)
§7 成分过冷	(76)
§8 具有极小点的匀晶系相图	(77)
§9 匀晶系中固溶体的分解	(78)
§10 共晶系相图	(78)
§10.1 铅锡系相图及合金凝固过程分析	(78)
§10.2 亚共晶、共晶及过共晶合金显微组织的特点	(79)
§10.3 共晶体的分类	(80)
§10.4 共晶体凝固机制及动力学	(82)
§10.5 共晶体的范围	(83)
§10.6 不平衡凝固时出现的共晶体	(84)
§10.7 离异共晶体 (Divorced eutectic)	(85)
§10.8 固溶度极小时的共晶系相图	(86)
§10.9 过饱和固溶体的分解	(87)
§11 包晶系相图	(87)
§11.1 铂银系相图及合金凝固过程分析	(87)
§11.2 包晶反应机制	(89)
§11.3 固溶度极小时的包晶系相图	(90)
§12 合金二组元能形成中间相的相图	(90)
§12.1 中间相有一定的熔点	(90)

§ 12.2 中间相加热到一定温度要分解为液相及另一个固相 .....	( 91 )
§ 13 合金组元中有同素异构转变的相图 .....	( 93 )
§ 13.1 钛锆系相图 .....	( 93 )
§ 13.2 铪铌系相图 .....	( 93 )
§ 13.3 铁钨系相图 .....	( 95 )
§ 14 合金二组元在液态有限互溶的相图 .....	( 95 )
§ 15 二元相图中的恒温反应 .....	( 96 )
§ 16 合金的性能与相图的关系 .....	( 97 )
§ 17 相图的热力学解释 .....	( 100 )
习 题 .....	( 104 )
参考文献 .....	( 106 )

## 第五章 铁碳相图

§ 1 铁碳系中的相 .....	( 107 )
§ 2 铁-渗碳体相图 .....	( 108 )
§ 3 碳钢的显微组织 .....	( 109 )
§ 4 白口铸铁的显微组织 .....	( 111 )
§ 5 铁-石墨相图 .....	( 113 )
§ 6 灰口铸铁的显微组织 .....	( 114 )
§ 7 变质铸铁、球墨铸铁与可锻铸铁 .....	( 115 )
习 题 .....	( 116 )
参考文献 .....	( 116 )

## 第六章 三元相图

§ 1 三元合金成分的表示法 .....	( 117 )
§ 2 三元相图的表示法 .....	( 118 )
§ 3 三元系中的直线法则、杠杆定律及重心法则 .....	( 118 )
§ 3.1 直线法则与杠杆定律 .....	( 119 )
§ 3.2 重心法则 .....	( 119 )
§ 4 三元系中的两相平衡——合金三组元在固态能完全互溶的相图 .....	( 120 )
§ 4.1 相图概述 .....	( 120 )
§ 4.2 相律的应用 .....	( 121 )
§ 4.3 典型合金凝固过程分析 .....	( 121 )
§ 4.4 垂直截面分析 .....	( 122 )
§ 5 三元系中的三相平衡 .....	( 122 )
§ 6 三元系中的三相共晶平衡 .....	( 123 )
§ 6.1 相图概述 .....	( 123 )
§ 6.2 投影图、等温截面和垂直截面 .....	( 124 )
§ 6.3 典型合金凝固过程分析 .....	( 125 )



§ 7	三元系中的三相包晶平衡	(126)
§ 8	三元系中的四相平衡	(128)
§ 9	三元系中的四相共晶平衡	(129)
§ 9.1	相图概述	(129)
§ 9.2	典型合金凝固过程分析	(131)
§ 9.3	固溶度极小时的相图	(132)
§ 10	三元系中的四相包共晶平衡	(133)
§ 11	三元系中的四相包晶平衡	(134)
§ 12	三元系中的四相平衡小结	(136)
§ 13	三元系有中间相时的相图	(137)
§ 13.1	一个二元系有一个稳定化合物	(137)
§ 13.2	两个二元系各有一个稳定化合物	(138)
§ 13.3	三元系内有一个三元稳定化合物	(138)
§ 13.4	一个二元系有一个不稳定化合物	(138)
§ 13.5	三元系内有一个三元不稳定化合物	(141)
§ 14	三元相图所遵循的一般规律	(141)
§ 14.1	三元相图各类相区的特点	(142)
§ 14.2	三元相图等温截面中各类相区的特点	(142)
§ 14.3	三元相图垂直截面的特点	(143)
§ 15	实际三元相图分析	(143)
§ 15.1	金铋锗三元系	(143)
§ 15.2	金铅锡三元系	(144)
§ 15.3	银铋镉三元系	(145)
§ 15.4	铝铜镁三元系	(147)
§ 15.5	铁镍铬三元系	(150)
习 题		(154)
参考文献		(158)

## 第七章 金属的塑性变形

§ 1	单晶体的塑性变形	(159)
§ 1.1	滑移现象	(159)
§ 1.2	滑移系	(160)
§ 1.3	临界分切应力	(162)
§ 1.4	滑移时晶体的转动	(164)
§ 1.5	多滑移	(164)
§ 1.6	交滑移	(166)
§ 1.7	孪生	(166)
§ 1.8	扭折带	(169)
§ 1.9	单晶体的应力—应变曲线	(170)
§ 2	多晶体的塑性变形	(172)

§ 2.1	多晶体塑性变形的特点	(172)
§ 2.2	多晶体的屈服强度	(173)
§ 2.3	多晶体的应力—应变曲线	(174)
§ 3	金属经塑性变形以后组织和性能的变化	(174)
§ 3.1	组织的变化	(174)
§ 3.2	性能的变化	(177)
§ 4	合金的塑性变形	(178)
§ 4.1	固溶体合金	(178)
§ 4.2	多相合金	(180)
习 题		(181)
参考文献		(182)

## 第八章 金属晶体的缺陷

§ 1	晶体中原子的结合能	(183)
§ 2	点缺陷	(184)
§ 2.1	点缺陷的形成、结构和能量	(185)
§ 2.2	热力学平衡的点缺陷	(185)
§ 2.3	点缺陷的作用	(187)
§ 3	位错理论的产生	(187)
§ 3.1	完整晶体的理论切变强度	(187)
§ 3.2	位错概念的提出	(189)
§ 4	位错的类型与柏氏矢量	(190)
§ 4.1	刃型位错	(190)
§ 4.2	螺型位错	(191)
§ 4.3	柏氏矢量	(191)
§ 4.4	混合型位错	(194)
§ 4.5	位错的密度与分布	(195)
§ 5	位错的弹性性质	(196)
§ 5.1	概述	(196)
§ 5.2	位错的应力场	(198)
§ 5.3	位错的应变能	(201)
§ 5.4	位错的线张力	(202)
§ 5.5	作用在位错上的力	(203)
§ 5.6	位错之间的交互作用力	(204)
§ 5.7	位错与点缺陷的交互作用	(207)
§ 6	位错的运动	(209)
§ 6.1	位错的滑移	(209)
§ 6.2	位错的攀移	(211)
§ 7	位错的交割、增殖与塞积	(212)



§ 7.1	位错的交割	(212)
§ 7.2	位错的增殖	(216)
§ 7.3	位错的塞积	(218)
§ 8	实际晶体中的位错	(220)
§ 8.1	堆垛层错	(220)
§ 8.2	不全位错	(222)
§ 8.3	位错反应	(223)
§ 8.4	扩展位错	(224)
§ 8.5	位错的束集	(226)
§ 8.6	洛末-柯垂耳 (Lomer-Cottrell) 位错	(227)
§ 9	位错理论的应用	(229)
§ 9.1	加工硬化	(229)
§ 9.2	固溶强化	(229)
§ 9.3	第二相强化	(230)
习 题		(232)
参考文献		(235)

## 第九章 金属中的扩散

§ 1	菲克 (Fick) 第一定律	(236)
§ 2	菲克第二定律	(237)
§ 2.1	菲克第二定律	(238)
§ 2.2	菲克第二定律的解	(239)
§ 2.3	D 为变量时第二定律的解	(242)
§ 3	扩散的热力学理论	(244)
§ 3.1	扩散的驱动力	(244)
§ 3.2	扩散系数与迁移率	(244)
§ 4	扩散的微观理论	(245)
§ 4.1	无规行走与扩散距离	(245)
§ 4.2	原子迁移与扩散系数	(247)
§ 4.3	扩散机制	(248)
§ 5	几种扩散现象	(250)
§ 5.1	置换固溶体中的扩散	(250)
§ 5.2	表面扩散和晶界扩散	(253)
§ 5.3	反应扩散	(254)
§ 6	影响扩散的因素	(255)
§ 6.1	温度的影响	(255)
§ 6.2	成分的影响	(255)
§ 6.3	晶体结构的影响	(257)
§ 6.4	表面张力的影响	(258)

习 题 .....	( 258 )
参考文献 .....	( 259 )

## 第十章 界 面

§ 1 晶体表面 .....	( 261 )
§ 2 界面的几何自由度 .....	( 262 )
§ 3 晶界和亚晶界 .....	( 263 )
§ 3.1 小角度晶界 .....	( 263 )
§ 3.2 大角度晶界 .....	( 265 )
§ 4 相界 .....	( 266 )
§ 4.1 共格界面 .....	( 267 )
§ 4.2 半共格界面 .....	( 267 )
§ 4.3 非共格界面 .....	( 268 )
§ 5 孪晶界 .....	( 268 )
§ 5.1 共格孪晶界 .....	( 268 )
§ 5.2 非共格孪晶界 .....	( 268 )
§ 6 界面的能量和性质 .....	( 269 )
§ 6.1 小角度晶界的界面能 .....	( 269 )
§ 6.2 其它界面的界面能 .....	( 269 )
§ 6.3 界面的性质 .....	( 270 )
§ 7 晶界的运动 .....	( 271 )
§ 7.1 晶界运动的驱动力 .....	( 271 )
§ 7.2 影响迁移率的因素 .....	( 273 )
§ 8 界面能与组织形貌 .....	( 275 )
§ 8.1 单相组织 .....	( 275 )
§ 8.2 复相组织 .....	( 276 )
习 题 .....	( 278 )
参考文献 .....	( 278 )

## 第十一章 回复、再结晶和晶粒长大

§ 1 回复 .....	( 280 )
§ 1.1 退火过程的驱动能 .....	( 280 )
§ 1.2 电阻率、密度和加工硬化的回复 .....	( 281 )
§ 1.3 回复动力学 .....	( 282 )
§ 1.4 多边化 .....	( 282 )
§ 1.5 回复过程中显微组织的变化 .....	( 284 )
§ 2 再结晶 .....	( 285 )
§ 2.1 再结晶的基本规律 .....	( 285 )
§ 2.2 影响再结晶的主要因素 .....	( 285 )



§ 2.3	再结晶动力学	(287)
§ 2.4	再结晶的形核位置及形核机制	(289)
§ 2.5	再结晶组织的形成	(291)
§ 3	晶粒长大	(292)
§ 3.1	正常或连续晶粒长大	(292)
§ 3.2	反常晶粒长大	(293)
§ 3.3	晶粒长大过程中发展的组织	(294)
§ 4	动态回复与动态再结晶	(295)
§ 4.1	动态回复	(295)
§ 4.2	动态再结晶	(295)
习 题		(297)
参考文献		(297)

## 第十二章 固态金属中的相变

§ 1	固态相变热力学	(298)
§ 1.1	纯金属的固态相变热力学	(298)
§ 1.2	合金的固态相变热力学	(299)
§ 2	固态相变的形核	(300)
§ 2.1	均匀形核	(300)
§ 2.2	非均匀形核	(302)
§ 3	新相的长大	(304)
§ 3.1	界面控制的长大	(304)
§ 3.2	扩散控制的长大	(306)
§ 4	固态相变动力学	(306)
§ 5	脱溶反应	(308)
§ 5.1	脱溶的条件	(308)
§ 5.2	脱溶的形式	(309)
§ 5.3	时效过程的脱溶顺序	(310)
§ 5.4	脱溶动力学	(312)
§ 5.5	调幅分解	(313)
习 题		(315)
参考文献		(315)

## 第一章 金属的晶体结构

金属及合金在固态下都是晶体。所有晶体,按固体键的性质可以分为离子晶体、共价晶体、分子晶体和金属晶体。金属原子结构的特点是价电子少(一般只有一至二个),而且与原子核的结合极弱,实际上可以认为是自由的,因此价电子又称自由电子。在金属晶体中,自由电子是所有金属正离子所共有,并在金属正离子之间运动,形成所谓电子云,金属键就是电子云和金属正离子之间的静电引力。这种关于金属键的描述仅仅是一种简化了的说法,但是用这个简单的模型已经可以解释金属与合金中的许多现象。金属的许多性质都与金属晶体的特性密切有关。

本章分两大部分:第一部分是晶体学基础,介绍晶体学的最基本内容;第二部分是金属的晶体结构,着重介绍金属中最常见的三种晶体结构及其间隙,以及其它几种比较重要的晶体结构。

### §1 晶体结构与空间点阵

晶体结构的最突出特点就是周期性。一个理想晶体可以看成是由完全相同的基元(motif 或 basis)在空间按一定的规则无限重复得到的。这个基元可以是单个原子,也可以是一组相同或不同的原子。许多金属晶体结构的基元就是单个原子,如铝、铁、铜、银等,而结构复杂的 $\alpha$ -Mn,它的基元则多达 29 个原子。

周期重复的图形可以用点阵来描述。点阵是一个几何概念,它由无数的一维、二维或三维规则排列的点组成,构成一维、二维或三维点阵,其中每个点都有相同的环境。三维点阵又称空间点阵。

如果我们在晶体的一个基元中任意规定一点,然后在所有其它基元的相同位置也标出这一点,这些点的阵列就构成了该晶体的空间点阵。图 1.1(a)、(b)、(c)给出三种不同的二维周期重复图形,这三个图形的基元各不相同,但是却具有相同的二维点阵,如图 1.1(d)所示。

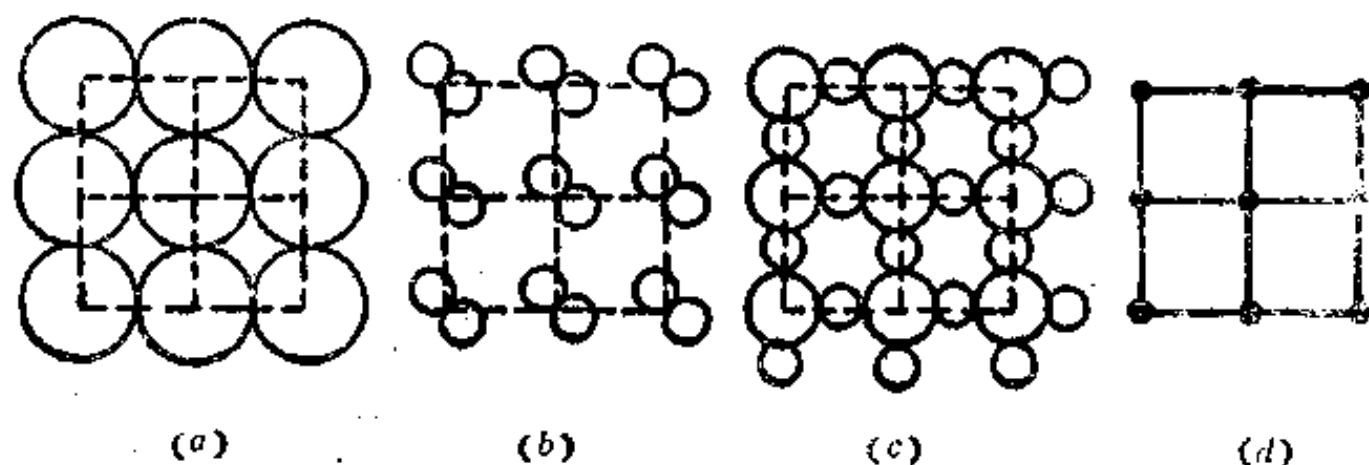


图 1.1 二维周期重复图形及其点阵

如果给出晶体中基元的原子种类、数目及排列情况，以及基元间的相对位置（这是由空间点阵决定的），这个晶体的结构也就完全确定了。换句话说，如果把基元放在空间点阵中每一个阵点的相同位置上，就可得到该晶体的结构。因此，晶体结构与空间点阵及基元的关系可以用下式表示：

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

应当注意到，上式并不是一个数学关系式，而是用来表示这三者之间的关系。

## §2 点阵的描述

如果点阵只能用画在纸上的点的阵列来描述，那将是非常不便的，特别是对于三维空间点阵就更加困难。

点阵可以用平移基矢来描述。对于二维点阵，需要选择始于同一原点的两个平移基矢  $a$  和  $b$ ，使得从一个阵点到任何另一个阵点的平移矢量  $r$  都可以用下式表示：

$$r = ua + vb \quad (1.1)$$

式中  $u$  和  $v$  都是整数，正负均可。

图 1.2 给出一个二维点阵，其中  $a_1$  和  $b_1$  为一对平移基矢，因为从一个阵点到任何另一个阵点的平移矢量  $r$  都可以用 (1.1) 式来表示。同理， $a_2$  及  $b_2$  也是这个二维点阵的一对平移基矢。但是  $a_3$  及  $b_3$  这一对矢量却不是平移基矢，因为从这一对矢量的原点到

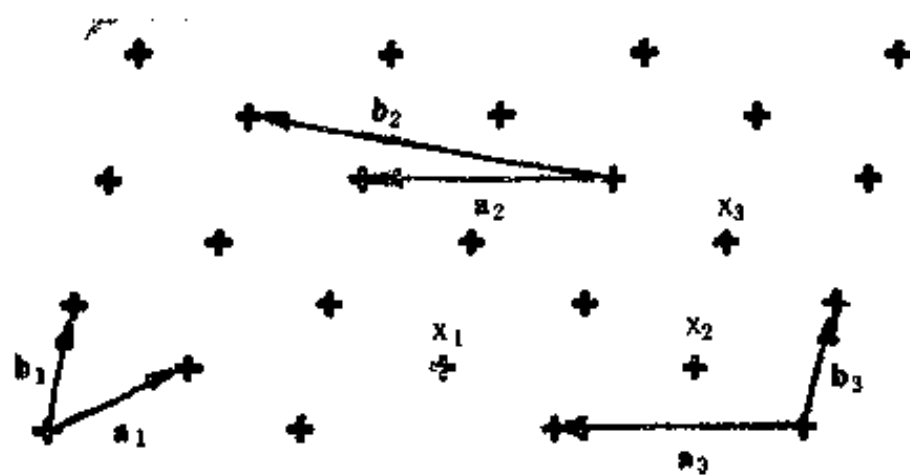


图 1.2 二维点阵及其平移基矢

$x_1, x_2, x_3$  等阵点的平移矢量均不能在  $u$  与  $v$  仍为整数的条件下用 (1.1) 式来表示，因此这两个矢量只能是两个点阵平移矢量。

对于三维点阵，需要选择始于同一原点的三个平移基矢  $a, b, c$ ，使得从一个阵点到任何另一个阵点的平移矢量  $r$  可以用下式表示：

$$r = ua + vb + wc \quad (1.2)$$

式中  $u, v, w$  都是整数，正负均可。

图 1.3 给出一个空间点阵（即三维点阵）及其平移基矢  $a, b, c$ ，图中的一个点阵平移矢量可用下式表示：

$$r = 2a + b + c$$

但是，仅仅给出从某个阵点画出的三个平移基矢还不能立即看出点阵的形状。如果以这三个基矢为棱边作出一个平行六面体，就可以很清楚地看到点阵的形状，这一平行六面体称为点阵晶胞，或简称晶胞。这种晶胞在空间无限重复堆垛就得到空间点阵。

为了表示晶胞的形状及大小，可将晶胞画在空间坐标上，坐标轴（又称晶轴）分别与晶胞的三个棱边重合，坐标的原点在晶胞的一个顶点，坐标轴的顺序按右螺旋规则（也可以按左螺旋规则，本书中均采用前者）。晶胞的棱边长度分别以  $a, b, c$  表示，其单位为纳米



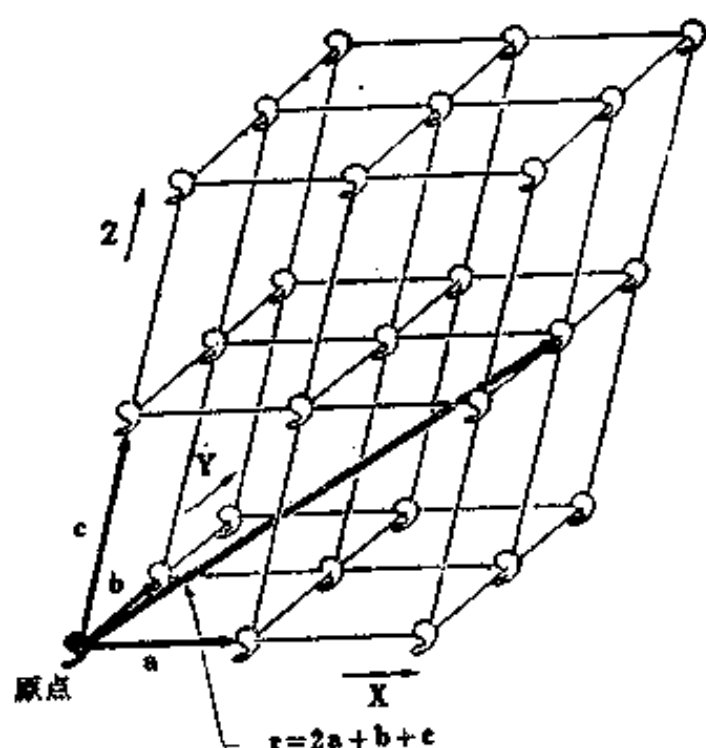


图 1.3 空间点阵及其平移基矢

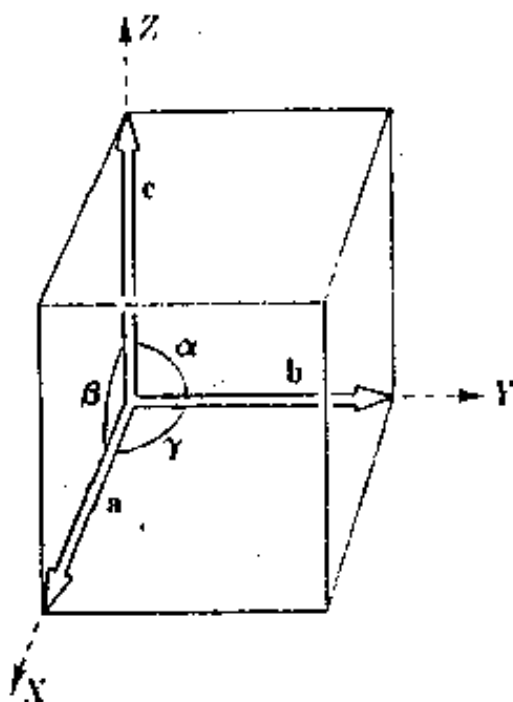


图 1.4 晶胞的空间坐标表示法

(即 nm,  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) 或埃 (即 Å,  $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ ); 棱间夹角 (即坐标轴夹角) 分别以  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  表示, 如图 1.4 所示。棱边长  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和棱间夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  共六个参数叫做点阵常数或晶格常数。

如果晶胞只在八个顶角各有一个阵点, 由于每个阵点为相邻八个晶胞所共有, 即只有  $1/8$  属于该晶胞, 因此一个晶胞只有一个阵点。这种晶胞又称简单晶胞。

如果在点阵晶胞的范围内, 标出相应晶体结构中各原子的位置, 这部分原子构成了晶体结构中有代表性的部分, 含有这一附加信息的晶胞称为结构晶胞, 这种晶胞在空间无限重复堆垛就得到晶体结构。

通常把点阵晶胞与结构晶胞都称之为晶胞, 但是要注意到, 这二者是有区别的。当晶体结构的基元只包含一个原子时, 结构晶胞与点阵晶胞的结点数目完全一样。但是对于前者, 结点代表晶体中原子所在的位置, 而对于后者, 结点则代表空间点阵中的阵点位置。

### §3 十四种空间点阵 (布拉菲点阵)

法国晶体学家布拉菲 (A.Bravais) 于 1850 年用数学 (群论) 方法推导出空间点阵只能有十四种, 根据其对称特点, 它们分别属于七个晶系。图 1.5 为十四种空间点阵的晶胞, 表 1.1 给出每种晶胞的名称、所属晶系、棱边及夹角关系、符号。

空间点阵的类型可以用皮尔逊 (Pearson) 符号表示, 该符号中第一个为小写字母, 代表所属晶系; 第二个为大写字母, 代表点阵类型, 详见表 1.2。

虽然菱方晶系的晶胞是简单晶胞, 但是却用 R 作为其点阵类型符号。

由图 1.5 及表 1.1 可以看到, 每个晶系都有一种空间点阵为简单点阵, 即可以用简单晶胞表示, 每个晶胞只包含一个阵点。其余空间点阵的晶胞不是简单晶胞, 每个晶胞包含两个或四个阵点。其实所有十四种空间点阵都可以用简单点阵来描述, 其晶胞也都是简单晶胞。例如, 面心立方点阵和体心立方点阵都可以用简单菱方点阵表示, 如图 1.6 (a)、

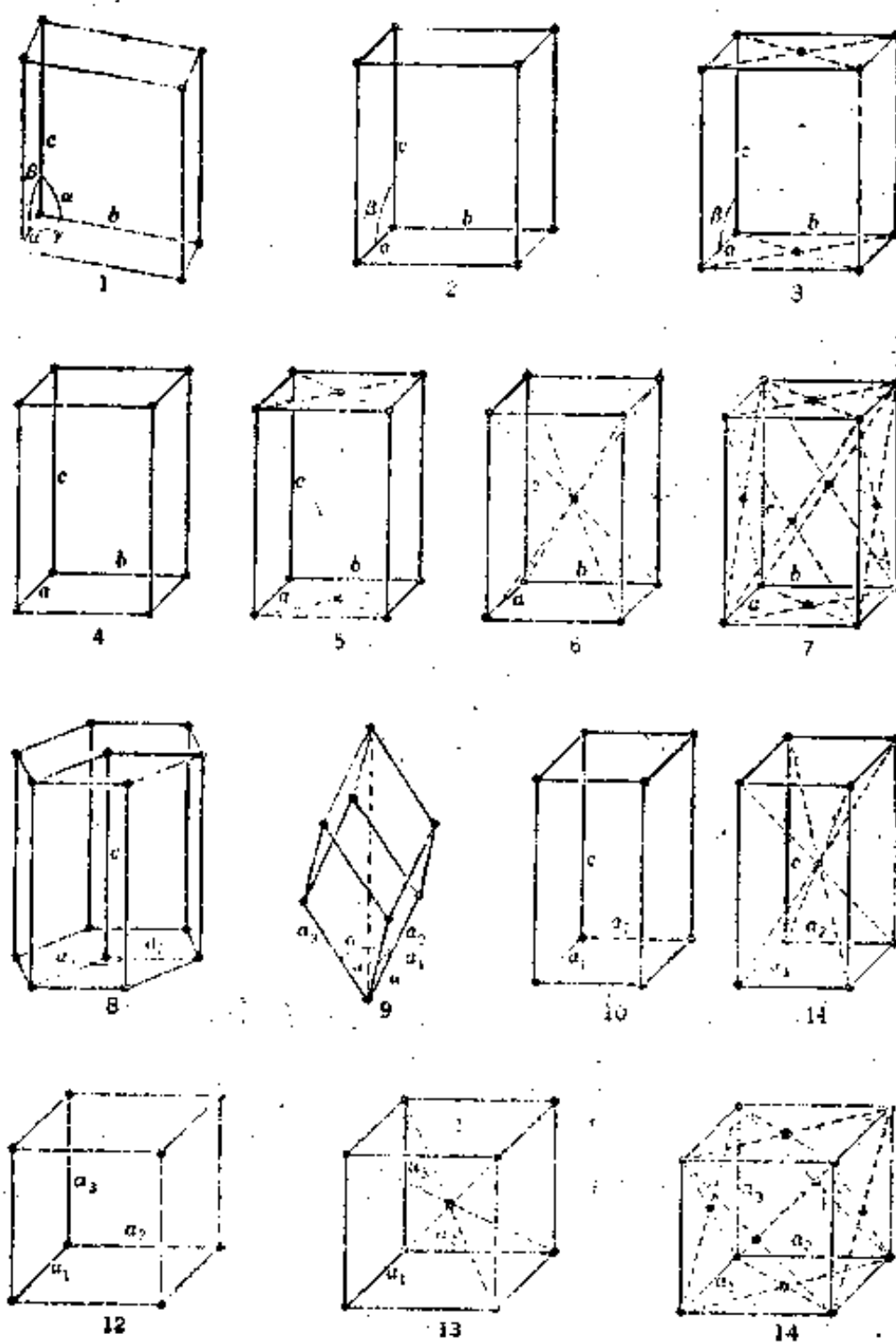


图 1.5 十四种空间点阵的晶胞

表 1.1 空间点阵 (参看图1.5)

晶 系	空间点阵	棱边长及夹角关系	符号	晶胞阵点数	分图号
三 斜	简单三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	aP	1	1
单 斜	简单单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	mP	1	2
	底心单斜		mC	2	3
正 交	简单正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	oP	1	4
	底心正交		oC	2	5
	体心正交		oI	2	6
	面心正交		oF	4	7
六 方	简单六方	$a_1 = a_2 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hP	1	8
菱方 (三角)	简单菱方	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	hR	1	9

续表 1.1

晶系	空间点阵	棱边长及夹角关系	符号	晶胞阵点数	分图号
四方 (正方)	简单四方	$a_1 = a_2 \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tP	1	10
	体心四方		tI	2	11
立方	简单立方	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cP	1	12
	体心立方		cI	2	13
	面心立方		cF	4	14

表 1.2 空间点阵符号

晶系	符号	点阵类型	符号
三斜	a	简单	P
单斜	m	底心	C
正交	o	体心	I
六方	h	面心	F
四方	t	菱方	R
立方	c		

(b) 所示。但是这种表示法的对称性较差，并带来不必要的复杂性。只有简单晶胞的三个棱边才能构成平移基矢。

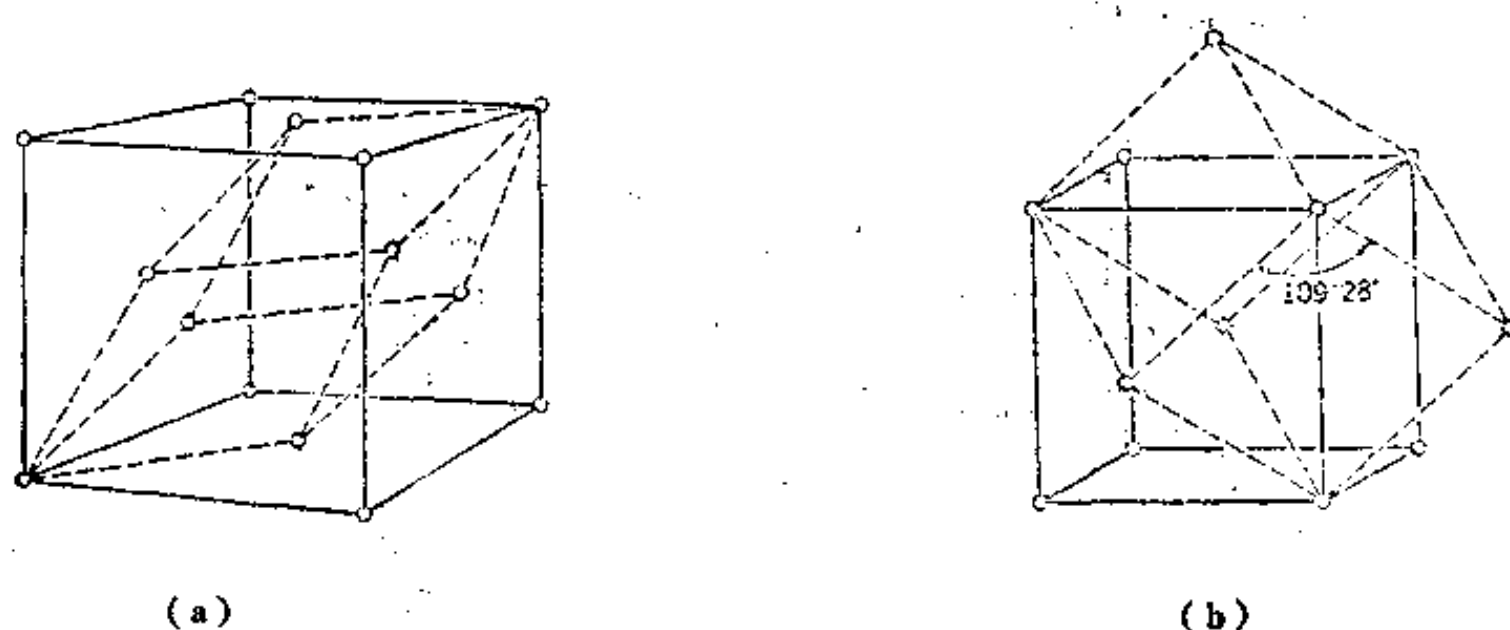


图 1.6 两个空间点阵晶胞的不同表示法

(a) 面心立方(实线)，简单菱方(虚线) (b) 体心立方(实线)，简单菱方(虚线)

简单六方点阵的晶胞可以有两种表示方式，一种是平行六面体，一个晶胞有一个阵点；另一种是六方棱柱，一个晶胞有三个阵点，其体积为前者的三倍(图 1.5 中第 8 分图)。六方棱柱可以更好地显示出点阵的六方对称性，但是这种晶胞需要用四坐标轴系来表示(见 §8)。还应指出，皮尔逊符号都是采用三坐标轴系来表示晶胞的。

#### §4 晶胞中的位置坐标

位置坐标用来表示晶胞中阵点或原子中心的位置，通常用韦斯可夫(Wyckoff)符号，



即如果从原点到  $(x, y, z)$  点的平移矢量为  $r_{xyz} = xa + yb + zc$ ，则此点的坐标为  $x, y, z$ 。因此，位置坐标是以晶胞的棱边长度为度量，而不是以某一长度单位（例如 nm 或 Å）来表示。坐标为负值时，在相应数字之上加一横线。

对于晶胞的阵点坐标或原子坐标，通常只给出晶胞含有的阵点（或原子）数并距原点最近的那些阵点（或原子）的坐标。例如，简单晶胞的阵点坐标为  $0, 0, 0$ （或  $000$ ），体心晶胞的阵点坐标为  $000$  和  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ；面心晶胞的阵点坐标为  $000$ ， $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ， $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ 。

## §5 晶面指数

为了更精确地研究晶体的结构，需要用一种符号来表示晶体中的平面和方向（即晶面和晶向）的相对取向。现在广泛使用的密氏指数是由英国晶体学家密勒（W.H. Miller）提出的。

确定密氏指数的具体步骤如下：

1. 以各晶轴点阵常数为度量单位，求出晶面与三晶轴的截距  $m, n, p$ ；
2. 取以上截距的倒数  $1/m, 1/n, 1/p$ ；
3. 将以上三数值化简为比值相同的三个最小简单整数，即

$$1/m : 1/n : 1/p = h/E : k/E : l/E = h : k : l$$

其中  $E$  为  $m, n, p$  三数的最小公倍数， $h, k, l$  为简单整数；

4. 将所得指数括以圆括号，即  $(hkl)$ 。

图 1.7 为一些重要晶面的密氏指数。

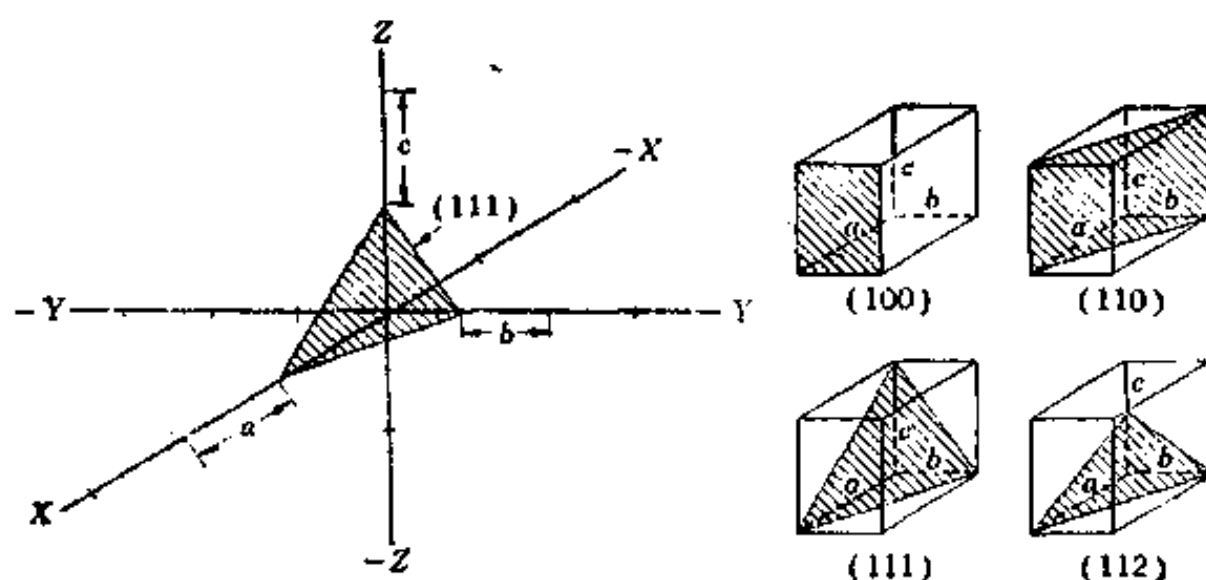


图 1.7 一些重要晶面的密氏指数

当晶面与某个坐标轴的截距为负值时，可在相应指数之上加一横线。如  $(\bar{h}kl)$  表示该晶面与  $x$  轴的截距为负值。凡是相互平行的晶面，其指数相同。此外， $\{hkl\}$  表示同一晶面族的各晶面，这些晶面在晶体中是等效的，即晶面上原子排列的情况完全相同，例如立方晶系中的立方体面都属于  $\{100\}$  晶面族，它包括以下各晶面：

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

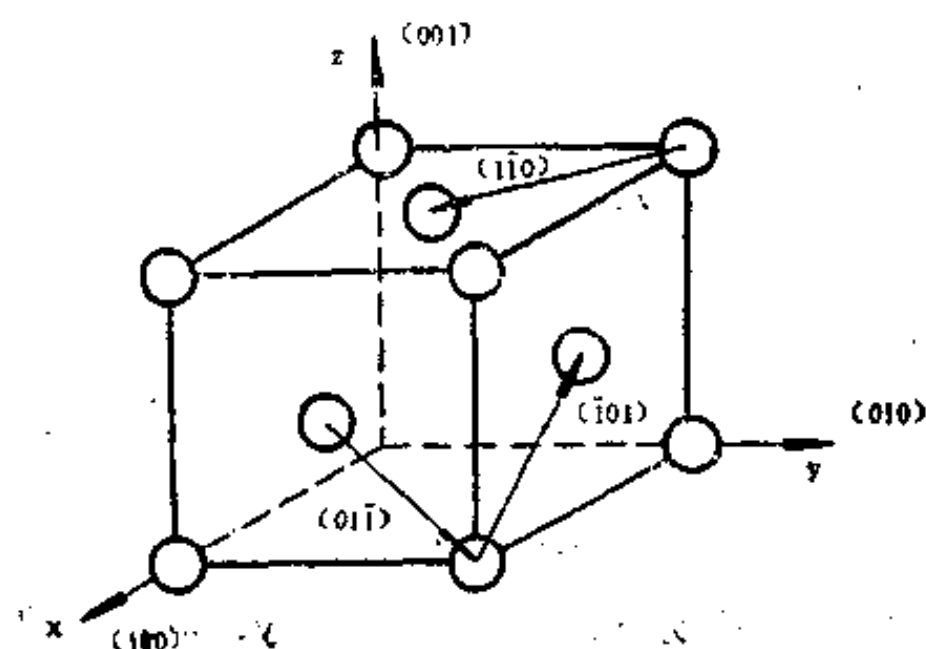
晶体的天然生长面和解理面的晶面指数都是小整数，又称有理指数定律，这也是晶体内部结构周期规则性的一个自然结构。

## §6 晶向指数

晶向指数用来表示连接晶体结构中任何两个结点的直线方向，确定晶向指数的步骤如下：

1. 通过晶轴原点作一有向直线平行于该晶向（或将原点平移至该晶向上）；
2. 在这条直线上任取一适当结点并求出此点的位置坐标；
3. 将上述位置坐标的比化为简单整数比，如  $u:v:w$ ；
4. 将所得指数括以方括号  $[uvw]$ 。

图 1.8 为面心立方晶胞中的一些晶向及其指数。



当某一指数为负值时，可在相应指数之上加一横线，如  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 。相互平行且指向一致的晶向具有相同的指数。此外， $\langle uvw \rangle$  表示同一晶向族的各晶向，这些晶向在晶体中都是等效方向，例如立方晶系中各棱边都属于  $\langle 100 \rangle$  晶向族，它包括以下各晶向：

$$\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$$

图 1.8 面心立方晶胞中的一些晶向及其指数

## §7 晶带与晶带轴

如果一系列非平行晶面都平行于（或包含）某一特定方向，则这些晶面同属于一个晶带，这个特定方向称为晶带轴。

同一晶带的晶面指数  $(hkl)$  与晶带轴的晶向指数  $[uvw]$  存在以下关系：

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1.3)$$

两个晶面  $(h_1k_1l_1)$  和  $(h_2k_2l_2)$  的晶带轴指数  $[uvw]$  可由下式确定：

$$\left. \begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= l_1h_2 - l_2h_1 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1 \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

图 1.9 将属于同一晶带的七个晶面表示在一个晶胞中，七个晶面的指数分别为：1.  $(100)$ 、2.  $(\bar{4}1\bar{1})$ 、3.  $(\bar{2}1\bar{1})$ 、4.  $(\bar{4}3\bar{3})$ 、5.  $(\bar{1}1\bar{1})$ 、6.  $(\bar{1}2\bar{2})$ 、7.  $(01\bar{1})$ ，晶带轴的指数为  $[011]$ 。

属于同一晶带的晶面指数，通常具有一定的数字对称性，例如在上例中， $k+l=0$ 。

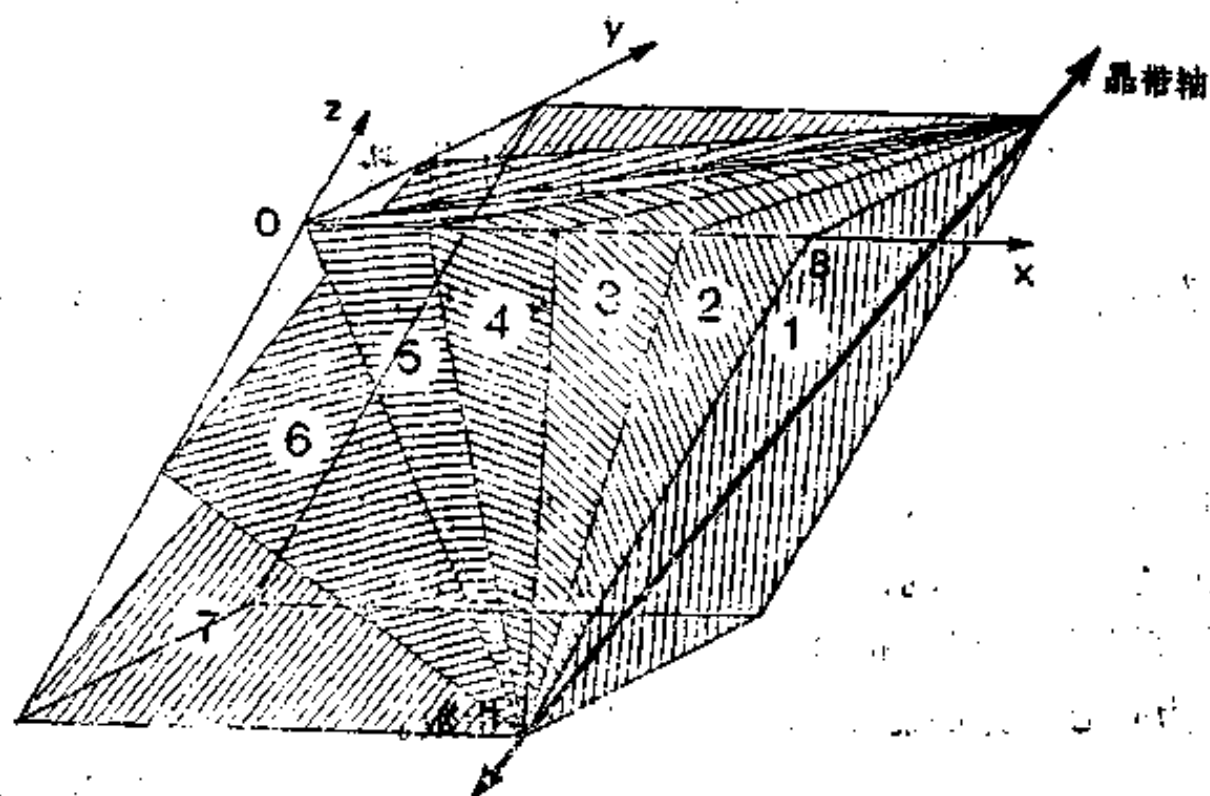


图 1.9 晶带与晶带轴

## §8 立方晶系中的一些几何关系

立方晶系中，三个晶轴相互垂直，沿三晶轴的点阵常数相等，因此有一些几何关系具有特殊性。

### 1. 晶向指数与方向余弦成正比

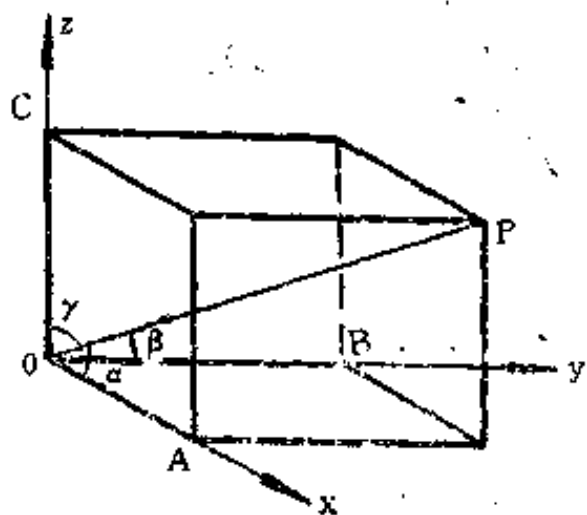


图 1.10 晶向指数与方向余弦的关系

设图 1.10 中，OP 的晶向指数为  $[uvw]$ ，OA、OB、OC 分别为 OP 在 x、y、z 轴的投影，可以得出， $OA=au$ ， $OB=av$ ， $OC=aw$ （a 为点阵常数）。由图可以得出， $\cos\alpha=OA/OP=(a/OP)u=mu$ （ $m=a/OP$ ）。同理， $\cos\beta=mv$ ， $\cos\gamma=mw$ 。因此，

$$u:v:w=\cos\alpha:\cos\beta:\cos\gamma \quad (1.5)$$

### 2. 二晶向之间的夹角

设图 1.11 中 P、Q 点的位置坐标分别为

$u_1v_1w_1$  和  $u_2v_2w_2$ ，则

$$\begin{aligned} (\overline{PQ})^2 &= a^2[(u_1-u_2)^2+(v_1-v_2)^2+(w_1-w_2)^2] \\ &= a^2(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+a^2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)-2a^2(u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2) \\ &= (\overline{OP})^2+(\overline{OQ})^2-2a^2(u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2) \end{aligned}$$

由余弦定理可得

$$(\overline{PQ})^2=(\overline{OP})^2+(\overline{OQ})^2-2(\overline{OP})\cdot(\overline{OQ})\cos\theta$$

比较以上二式可得

$$\cos\theta=\frac{u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2}{(u_1^2+v_1^2+w_1^2)^{1/2}\cdot(u_2^2+v_2^2+w_2^2)^{1/2}}$$

例如： $[100]$  与  $[111]$  二晶向间夹角的余弦为

$$\cos\theta=(1+0+0)/(\sqrt{1}\cdot\sqrt{3})=\sqrt{3}/3$$



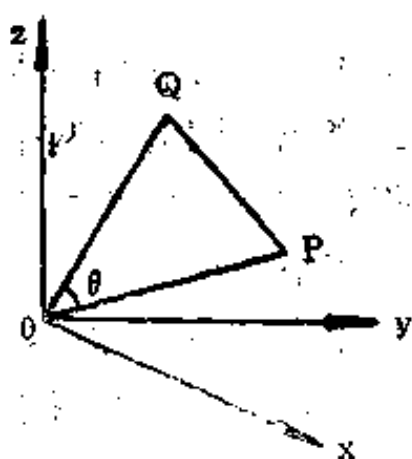


图 1.11 二晶向之间的夹角

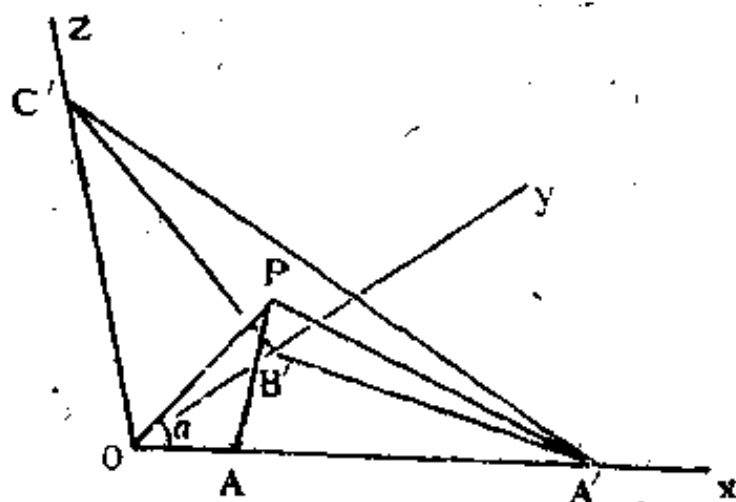


图 1.12  $(hkl) \perp [hkl]$

因此  $\theta = \cos^{-1}(\sqrt{3}/2) \approx 54^\circ 44'$

### 3. 指数相同的晶面与晶向相互垂直

设图 1.12 中  $A'B'C'$  面的指数为  $(hkl)$ , 则  $OA' = a/h$ ,  $OB' = a/k$ ,  $OC' = a/l$  ( $a$  为点阵常数)。设  $OP$  为  $A'B'C'$  面的法线, 作  $PA \perp OA'$ ,  $\cos \alpha = OP/OA' = OA/OP$ , 因此

$$OA = \overline{OP}^2 / OA' = (\overline{OP}^2 / a)h = nh \quad (n = \overline{OP}^2 / a)$$

同理, 如果作  $PB \perp OB'$ ,  $PC \perp OC'$ , 则  $OB = nk$ ,  $OC = nl$ 。因此  $P$  点的位置坐标为  $nh, nk, nl$ , 即  $OP$  的晶向指数为  $[hkl]$ , 因此

$$[hkl] \perp (hkl) \quad (1.7)$$

### 4. 两晶面之间的夹角

由于  $(h_1k_1l_1) \perp [h_1k_1l_1]$ ,  $(h_2k_2l_2) \perp [h_2k_2l_2]$ , 因此  $(h_1k_1l_1)$  与  $(h_2k_2l_2)$  二晶面间的夹角就是  $[h_1k_1l_1]$  与  $[h_2k_2l_2]$  二晶向间的夹角, 即

$$\cos \theta = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} \cdot (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}} \quad (1.8)$$

同理,  $[uvw]$  晶向包含在  $(hkl)$  晶面上的条件就是  $[uvw] \perp (hkl)$ , 代入上式可得

$$hu + kv + lw = 0$$

这也就是 (1.3) 式。

### 5. 简单立方点阵中的 $(hkl)$ 面间距 $d$

由图 1.12 可得

$$\cos \alpha = OP/OA' = d/(a/h) = d(h/a)$$

同理,

$$\cos \beta = d(k/a), \cos \gamma = d(l/a)$$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = d^2(h^2/a^2 + k^2/a^2 + l^2/a^2) = 1$$

因此

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (1.9)$$

由 (1.9) 式可以看出, 低指数晶面的面间距大, 例如  $(100)$ 、 $(110)$ 、 $(111)$ 、 $(210)$  各晶面的面间距分别为  $a$ 、 $a/\sqrt{2}$ 、 $a/\sqrt{3}$ 、 $a/\sqrt{5}$ 。由于在给定体积的点阵中, 阵点数为一定, 同时每一个阵点都在某个点阵面上, 因此面间距最大的晶面也是阵点最密排的面。

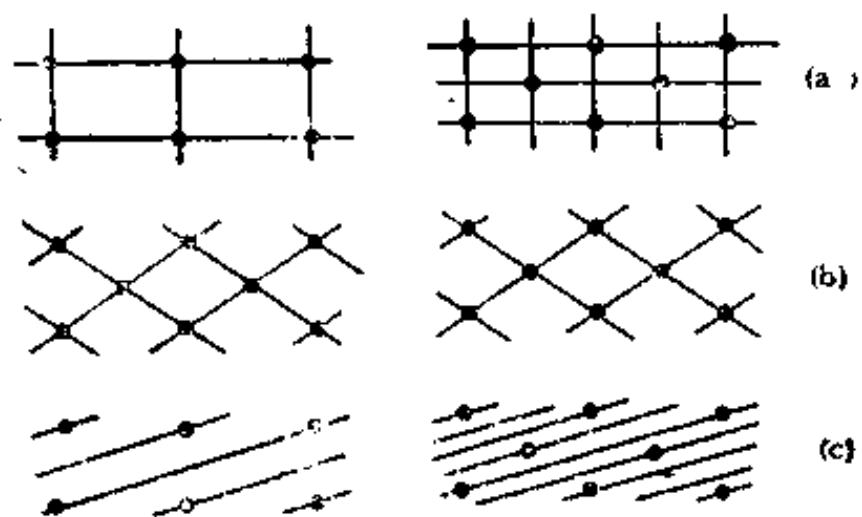


图 1.13 简单点阵与复合点阵中不同晶面的面间距

对于体心立方和面心立方点阵，上式需要修正，因此这两个点阵都是复合点阵。例如，体心立方点阵可以看成是由两个简单立方点阵相套而得，因此  $d_{100} = a/2$  而不是  $a$ 。

图 1.13 用二维图形说明有些晶面的面间距受复合点阵的影响 (a 及 c)，有的则不受影响 (b)。

## §9 六方晶系晶面指数及晶向指数的标定

六方晶系的晶面指数及晶向指数可以用两种指数来表示。

### 1. 密氏指数

密氏指数仍采用三坐标系 ( $a_1$ 、 $a_2$ 、 $c$ )，其中  $a_1$ 、 $a_2$  轴的点阵常数均为  $a$ 。晶面指数及晶向指数的求法与 §5 及 §6 相同。对于六方晶系，密氏指数的缺点是：同一晶面族或晶向族，其指数不类似，例如  $[100]$  与  $[110]$ ， $(100)$  与  $(\bar{1}10)$ ， $(1\bar{2}0)$  与  $(110)$  分别属于同一晶向族或晶面族，但从其指数却看不出这一关系。

### 2. 密布氏 (Miller-Bravais) 指数

密布氏指数采用四轴坐标系 ( $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $c$ )，其中  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  轴在同一平面上，轴间夹角均为  $120^\circ$ ，并都与  $c$  轴垂直， $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  三个轴的点阵常数均为  $a$ 。

#### 1) 晶面指数 ( $hkil$ )

密布氏晶面指数的求法与密氏指数的求法相同，即首先求晶面与四个轴的截距、取倒数、再化成简单整数，最后再括以圆括号。任一晶面与  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  轴截距的倒数之间始终存在如下关系：

$$i = -(h+k) \quad (1.10)$$

因此，如果已经求出某晶面的密氏指数，就可以利用上式关系直接写出相应的密布氏指数。

密布氏晶面指数的优点是同一晶面族具有类似的指数，例如  $\{10\bar{1}0\}$  晶面族包括以下晶面：

$$\{10\bar{1}0\} = (10\bar{1}0) + (01\bar{1}0) + (\bar{1}100) + (\bar{1}010) + (0\bar{1}10) + (1\bar{1}00)$$

#### 2) 晶向指数 ( $uvtw$ )

在四轴坐标系中，如果也按照三轴坐标系中的办法求晶向指数，则同一个晶向可以有多种不同的指数。例如，按照三轴坐标系，图 1.14 中  $OP$  的点阵平移矢量为

$$OP = -4a_1 - 3a_2$$

因此其密氏指数为  $[\bar{4}30]$ ；而按照四轴坐标系， $OP$  的点阵平移矢量可以有无数多的写法，例如：

$$\begin{aligned} OP &= -2a_1 - a_2 + 2a_3 \\ &= a_1 + 2a_2 + 5a_3 \\ &= a_2 + 4a_3 \end{aligned}$$

$$= -3a_1 - 2a_2 + a_3$$

$$= \dots\dots\dots$$

按照同样的办法,  $OP$  的晶向指数可以写成  $[\bar{2}120]$ 、 $[1250]$ 、 $[0140]$ 、 $[3\bar{2}10]$ 、……, 这显然是不合适的。

如果再增加一个条件, 即  $t = -(u+v)$ , 则密布氏晶向指数就只有一个解, 而且同一晶向族具有类似的指数。

现在来看怎样才能满足这一条件。

矢量  $OP$  在四坐标轴的垂直投影分别为:  $-5/2$ 、 $-1$ 、 $7/2$ 、 $0$ , 化简后为  $[\bar{5}270]$ , 满足  $t = -(u+v)$  条件。如果从原点出发, 以上述未经简化的垂直投影值, 依次沿四个坐标轴的方向移动, 则所得的点阵平移矢量为:

$$OP' = -\frac{5}{2}a_1 - a_2 + \frac{7}{2}a_3 = a \frac{3}{2} OP$$

即  $OP'$  与  $OP$  的方向一致, 因此  $[\bar{5}270]$  是  $OP$  的密布氏晶向指数, 但  $OP'$  的长度为  $OP$  的  $3/2$  倍。

如果  $OP$  是基面上的任一矢量,  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$  分别为  $OP$  在三晶轴的垂直投影, 可以证明:

$$OA + OB = -OC$$

$$OA + OB + OC = \frac{3}{2}OP$$

因此, 对于在基面上的任何晶向, 只要求出晶向上任一结点在  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  三晶轴的垂直投影, 并将其化为最小简单整数  $u$ 、 $v$ 、 $t$ , 即可得出此晶向的密布氏指数  $[uvt0]$ 。

至于三维晶向的密布氏指数, 首先也是求出晶向上任一结点在  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $c$  四晶轴的垂直投影, 然后将前三个数值乘以  $\frac{2}{3}$ , 再和第四个数值一起化为最小简单整数, 即可得出

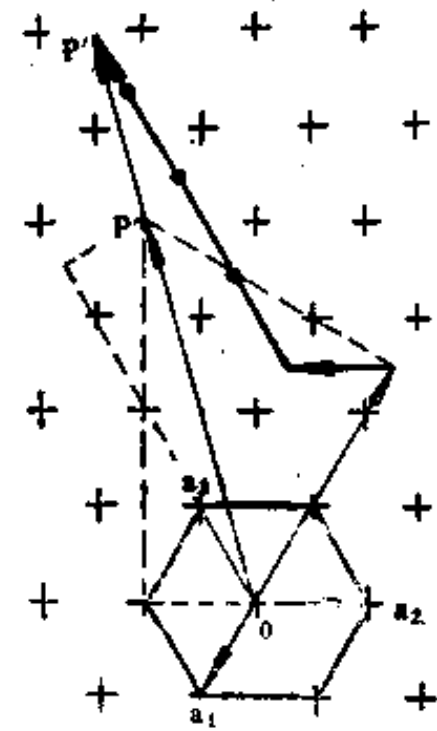


图 1.14 六方晶系点阵  
平移矢量的求法

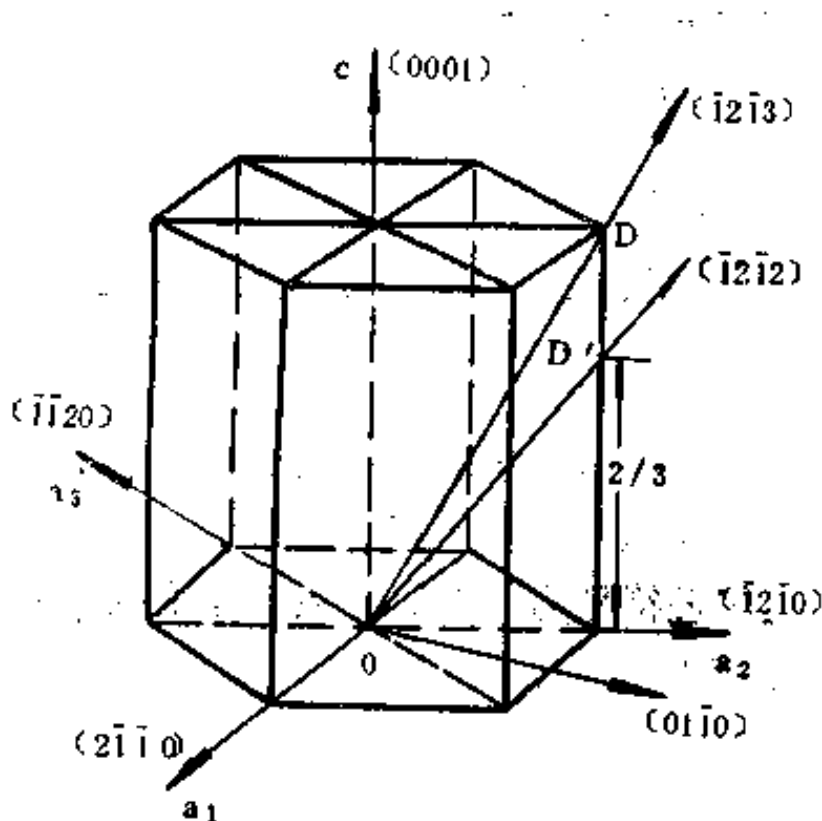


图 1.15 六方晶系的密布氏晶向指数

此晶向的密布氏指数。应当指出, 以上所说的垂直投影, 都是以各晶轴的点阵常数为度量单位。

例如, 图 1.15 中的  $OD$  方向在  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $c$  轴上的垂直投影分别为  $-1/2$ 、 $1$ 、 $-1/2$ 、 $1$ 。将前三个数值各乘以  $2/3$ , 再和第四个数值一同化简为  $-1$ 、 $2$ 、 $-1$ 、 $3$ , 因此  $OD$  的晶向指数为  $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 。

如果直接将这四个垂直投影值化简, 得到的指数为  $[\bar{1}2\bar{1}2]$ , 但这是  $OD'$  方向而不是  $OD$  方向。

图 1.15 中还给出一些晶向的指数。

如果  $[uvtw]$  晶向的密氏指数为  $[UVW]$ , 则二者之间的换算关系为:

$$u = \frac{1}{3}(2U - V)$$

$$v = \frac{1}{3}(2V - U)$$

$$t = -(u + v) = -\frac{1}{3}(U + V)$$

$$w = W$$

$$\text{或} \begin{pmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 2 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

$$U = u - t$$

$$V = v - t$$

$$W = w$$

$$\text{或} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

## §10 晶体结构符号

晶体结构的类型可以用一定的符号来表示，常用的有以下两种：

### 1. 结构报告符号

这是由每年出版一次的《结构报告》的编者提出的，该报告最初用德文名称 *Strukturbericht*，后改用英文名称 *Structure Reports*。

《结构报告》所用符号，第一个大写字母表示类型，后面的数字为顺序号，表示在该类中的不同晶体结构（参看表 1.3）。

表 1.3 《结构报告》规定的晶体结构符号

A 型	纯元素
B 型	AB 型化合物
C 型	AB <sub>2</sub> 型化合物
D 型	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub> 型化合物
E 至 K 型	更复杂的化合物
L 型	合金
O 型	有机化合物
S 型	硅酸盐

### 2. 皮尔逊符号

在 §3 中已经介绍过皮尔逊符号，该符号可用来表示晶体结构所属的晶系（第一个小写字母）、空间点阵（第二个大写字母）、以及晶胞所含原子数（大写字母后的数字）。

例如，金刚石的《结构报告》符号为 A4，它的皮尔逊符号为 cF8，这表明金刚石的晶体结构属于立方晶系的面心立方空间点阵，每个晶胞有八个碳原子。

## §11 金属中常见的晶体结构

金属中最常见的晶体结构有面心立方、体心立方和密排六方三种（参看表 1.4）。



表 1.4 元素在室温时的晶体结构

IA	IIA											IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	0				
3 Li A <sub>2</sub>	4 Be A <sub>3</sub>	<table><tr><td>1 H A<sub>2</sub><sup>a</sup></td><td>2 He A<sub>2</sub><sup>a</sup></td></tr></table>										1 H A <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2 He A <sub>2</sub> <sup>a</sup>	5 B A <sub>2</sub>	6 C A <sub>4</sub>	7 N C <sup>c</sup>	8 O M <sup>a</sup>	9 F M <sup>a</sup>	10 Ne A <sub>2</sub> <sup>a</sup>		
1 H A <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2 He A <sub>2</sub> <sup>a</sup>																				
11 Na A <sub>2</sub>	12 Mg A <sub>3</sub>	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII					IB	II B	13 Al A <sub>2</sub>	14 Si A <sub>4</sub>	15 P O	16 S O	17 Cl O <sup>a</sup>	18 Ar A <sub>2</sub> <sup>a</sup>		
19 K A <sub>2</sub>	20 Ca A <sub>2</sub>	21 Sc A <sub>3</sub>	22 Ti A <sub>2</sub>	23 V A <sub>2</sub>	24 Cr A <sub>2</sub>	25 Mn C	26 Fe A <sub>2</sub>	27 Co A <sub>2</sub>	28 Ni A <sub>2</sub>	29 Cu A <sub>1</sub>	30 Zn A <sub>2</sub>	31 Ga O	32 Ge A <sub>4</sub>	33 As A <sub>7</sub>	34 Se A <sub>8</sub>	35 Br O <sup>a</sup>	36 Kr A <sub>2</sub> <sup>a</sup>				
37 Rb A <sub>2</sub>	38 Sr A <sub>2</sub>	39 Y A <sub>3</sub>	40 Zr A <sub>2</sub>	41 Nb A <sub>2</sub>	42 Mo A <sub>2</sub>	43 Tc A <sub>2</sub>	44 Ru A <sub>2</sub>	45 Rh A <sub>2</sub>	46 Pd A <sub>1</sub>	47 Ag A <sub>1</sub>	48 Cd A <sub>2</sub>	49 In A <sub>4</sub>	50 Sn A <sub>4</sub>	51 Sb A <sub>7</sub>	52 Te A <sub>8</sub>	53 I O	54 Xe A <sub>2</sub> <sup>a</sup>				
55 Cs A <sub>2</sub>	56 Ba A <sub>2</sub>	57 La H	72 Hf A <sub>2</sub>	73 Ta A <sub>2</sub>	74 W A <sub>2</sub>	75 Re A <sub>2</sub>	76 Os A <sub>2</sub>	77 Ir A <sub>2</sub>	78 Pt A <sub>1</sub>	79 Au A <sub>1</sub>	80 Hg R <sup>a</sup>	81 Tl A <sub>3</sub>	82 Pb A <sub>4</sub>	83 Bi A <sub>7</sub>	84 Po C	85 At ?	86 Rn ?				
87 Fr ?	88 Ra A <sub>2</sub>	89 Ac A <sub>1</sub>																			
			58 Ce A <sub>1</sub>	59 Pr H	60 Nd H	61 Pm H	62 Sm H	63 Eu A <sub>2</sub>	64 Gd A <sub>2</sub>	65 Tb A <sub>2</sub>	66 Dy A <sub>2</sub>	67 Ho A <sub>2</sub>	68 Er A <sub>2</sub>	69 Tm A <sub>2</sub>	70 Yb A <sub>1</sub>	71 Lu A <sub>2</sub>					
			90 Th A <sub>1</sub>	91 Pa T	92 U O	93 Np O	94 Pu M	95 Am H	96 Cm H	97 Bk H	98 Cf ?	99 Es ?	100 Fm ?	101 Md ?	102 No ?	103 Lr ?					

(注) A<sub>1</sub>=面心立方; A<sub>2</sub>=体心立方; A<sub>3</sub>=密排六方; A<sub>4</sub>=金刚石型; A<sub>5</sub>=体心四方; A<sub>6</sub>=面心四方; A<sub>7</sub>=菱方; A<sub>8</sub>=三角; H=六方; R=菱方; O=正交; C=复杂立方; T=四方; M=单斜; ?=待定; a=低温存在。

### § 11.1 面心立方结构

《结构报告》符号为A1, 皮尔逊符号为cF4。面心立方结构的晶胞示于图 1.16(a)。晶胞的八个顶角各有一个原子, 但顶角上的每个原子同时为八个相邻晶胞所共有, 因此这八个原子只有一个属于这个晶胞。晶胞六个面的中心各有一个原子, 但每个面心原子同时为相邻的另一个晶胞所共有, 这六个原子只有三个属于这个晶胞。因此, 每个晶胞只有四个原子。

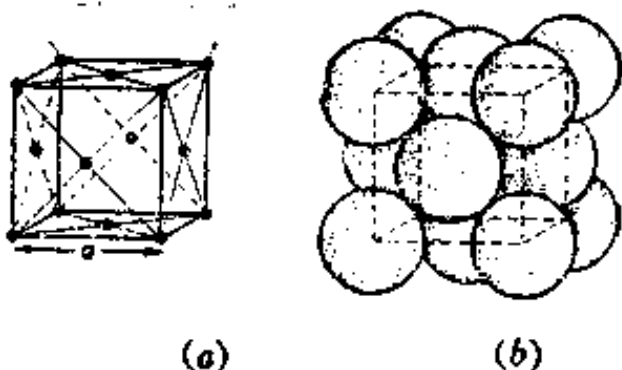


图 1.16 面心立方结构的晶胞

面心立方结构的原子坐标为: 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ; 与面心立方点阵的阵点坐标完全一样, 面心立方结构的基元就是单个原子。

晶体中原子的排列是相当致密的, 如果粗略地把原子看成是不可压缩的圆球, 那么由互相接触的圆球构成的模型能够更确切地表示晶体结构中原子排列的情况, 如图 1.16(b)所示。

晶体结构中任一原子最近邻的原子数目叫做该晶体结构的配位数。配位数愈大, 晶体中原子的密排程度愈大。由图 1.17 可以看出, 面心立方结构中 A 原子的最近邻原子有 12 个 (图中用“●”表示的原子), A 原子与这些原子的距离都是  $\sqrt{2}a/2$ 。因此, 面心立方结构的配位数为 12 (或写成 CN=12)。

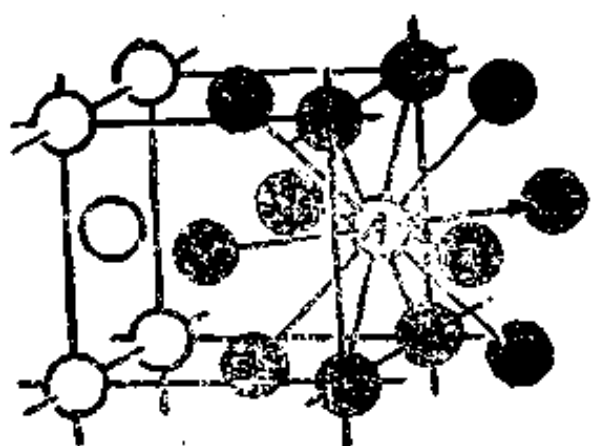


图 1.17 面心立方结构的配位数

在由相互接触圆球构成的晶胞模型内，原子所占体积 ( $V_0$ ) 与晶胞体积 ( $V$ ) 的比值叫做致密度。如果用  $\eta$  表示致密度，则  $\eta = V_0/V$ 。

在面心立方结构晶胞中，立方体面对角线长等于原子半径  $r$  的四倍，点阵常数与原子半径的关系为

$$a = (4/\sqrt{2})r$$

因此，面心立方结构的致密度为

$$\eta = \sqrt{2} \pi/6 \approx 0.74$$

### § 11.2 体心立方结构

《结构报告》符号为 A2，皮尔逊符号为 cI2。体心立方结构的晶胞示于图 1.18，每个晶胞有两个原子，其坐标为 000， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ，与体心立方点阵的阵点坐标完全一样，体心立方结构的基元也是单个原子。

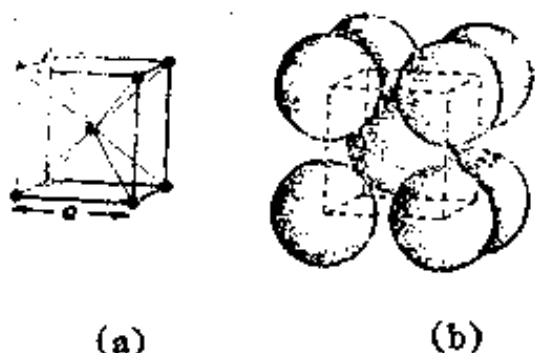


图 1.18 体心立方结构的晶胞

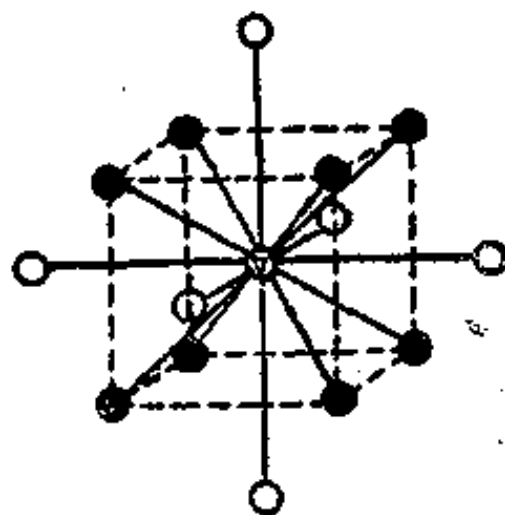


图 1.19 体心立方结构的配位数

由图 1.19 可以看出，体心立方结构中 A 原子的最近邻原子有 8 个（图中用“●”表示的原子），原子间距为  $\sqrt{3}a/2$ 。因此，体心立方结构的配位数为 8，即  $CN=8$ 。但是，A 原子还有 6 个次近邻原子（图中用“○”表示的原子），原子间距为  $a$ ，比最近邻的原子间距大 15.5%。因此，有时也把这 6 个次近邻原子包括在体心立方结构的配位数之内，即  $CN=8+6$ 。

在体心立方结构的晶胞中，立方体对角线长等于原子半径  $r$  的四倍，点阵常数与原子半径的关系为

$$a = (4/\sqrt{3})r$$

因此，体心立方结构的致密度为

$$\eta = \sqrt{3} \pi/8 \approx 0.68$$

### § 11.3 密排六方结构

《结构报告》符号为 A3，皮尔逊符号为 hP2。密排六方结构的晶胞示于图 1.20，每个晶胞有 6 个原子，图中采用四轴坐标系，这样可以更好地显示出它的六方对称性。但是四轴坐标系晶胞体积为三轴坐标系晶胞体积的三倍，而皮尔逊符号都是采用三轴坐标系表示晶胞的。因此，hP2 表示密排六方结构属于六方晶系简单六方空间点阵，一个晶胞有两个原子。

其坐标为  $000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ 。可以看出，密排六方结构的基元有两个原子。

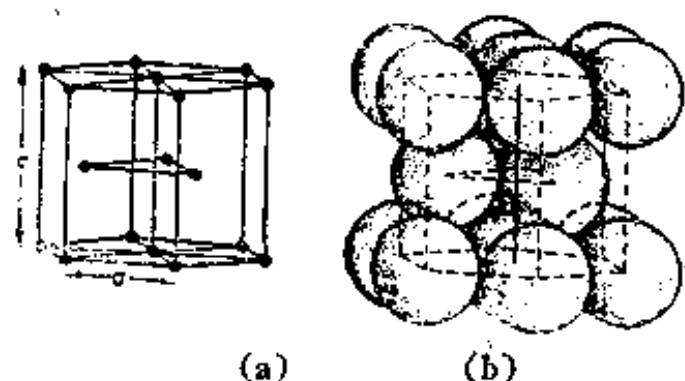


图 1.20 密排六方结构的晶胞

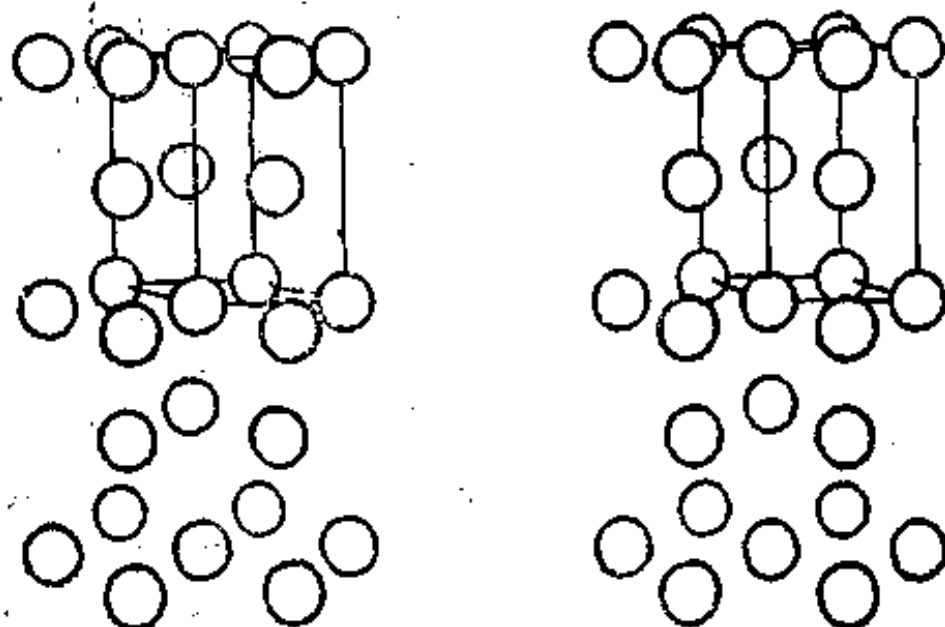


图 1.21 密排六方结构体视图

图 1.21 为密排六方结构体视图。一对体视图的间距大约等于眼瞳距离，观察体视图时，应当使左眼和右眼分别凝视左图和右图，两眼的视线保持平行，同时适当调整眼睛与图的距离，直到两个图溶合成一个三维立体图形。

由图 1.22 可以看出，密排六方结构中 A 原子的最近邻原子有 12 个（图中用“●”表示的原子），其中有六个原子与 A 原子同处于一个晶面，即  $(0001)$  基面上，原子间距为  $a$ ；A 原子的上、下  $(0001)$  面上还有三个近邻原子，这六个原子与 A 原子的间距不是  $a$ ，而是  $\sqrt{a^2/3 + c^2/4}$ 。在理想的密堆积情况下， $\sqrt{a^2/3 + c^2/4} = a$ ，由此可得

$$c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$$

这一数值就是密排六方结构的理想轴比值，在这种情况下，配位数为 12，即  $CN=12$ 。多数密排六方结构金属的轴比值并不恰好是 1.633，而是在 1.57 至 1.64 之间。例如，铍、 $\alpha$  钛、 $\alpha$  锆、镁的轴比值分别为 1.5847、1.5873、1.5893、1.6235。只有锌与镉是例外，其轴比值分别为 1.8563 和 1.8859，通常把其配位数写成  $CN=6+6$ 。

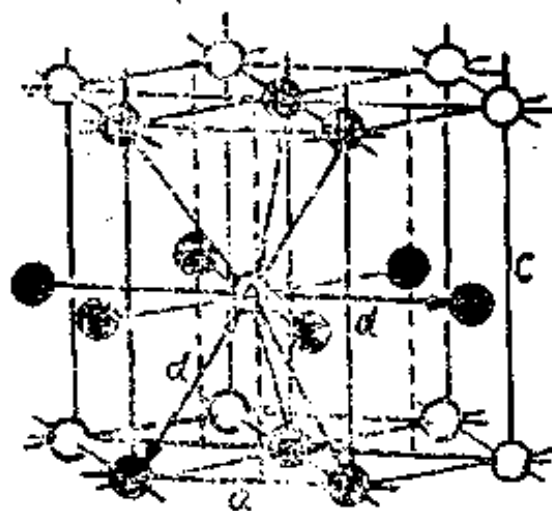


图 1.22 密排六方结构的配位数

数密排六方结构金属的轴比值并不恰好是 1.633，而是在 1.57 至 1.64 之间。例如，铍、 $\alpha$  钛、 $\alpha$  锆、镁的轴比值分别为 1.5847、1.5873、1.5893、1.6235。只有锌与镉是例外，其轴比值分别为 1.8563 和 1.8859，通常把其配位数写成  $CN=6+6$ 。

在理想的密堆积情况下，密排六方结构中点阵常数与原子半径的关系为

$$a = 2r$$

由此可得出密排六方结构的致密度为

$$\eta = \sqrt{2} \pi / 6 \approx 0.74$$

可以看出，面心立方结构和密排六方结构的配位数和致密度相同，而且是金属晶体中原子排列最紧密的结构，通常把这两种结构称为密堆积结构。

## §12 密堆积结构中原子面的堆积方式

密堆积结构可以看成是由二维的密排原子面以最密排的方式堆积而得，不同的堆积方式

可得到不同的晶体结构。

得图1.23 为大小相同的圆球（代表原子）在二维的最密排方式，每个球的周围有六个球与其相切，每个球的周围有六个间隙，每个间隙周围有三个球，这种密排原子面又称六方最密排面，因为由每个球周围六个球的中心可连成一个正六边形。

由六方最密排面堆积在三维获得密堆积结构的条件是每个球都与另外 12 个球相切，因为密堆积结构的配位数为 12。图 1.23 中的第一层密排面（A 层）由中心在 A 的原子构成。第二层密排面的原子中心可以都放在间隙 B 之上，也可以都放在间隙 C 之上，由于空间的限制，只能取一种方案，其结果都是一样的。假如第二层密排面的原子中心都放在间隙 B 之上，第三层密排面正好在第一层之上，其余类推，这就是密排六方结构，密排面就是(0001)基面，它的堆积顺序为 ABABAB...，如图 1.24 (a) 所示。

假如密排面的堆积顺序为 ABCABC...，就会得到面心立方结构，如图 1.24 (b) 所示。

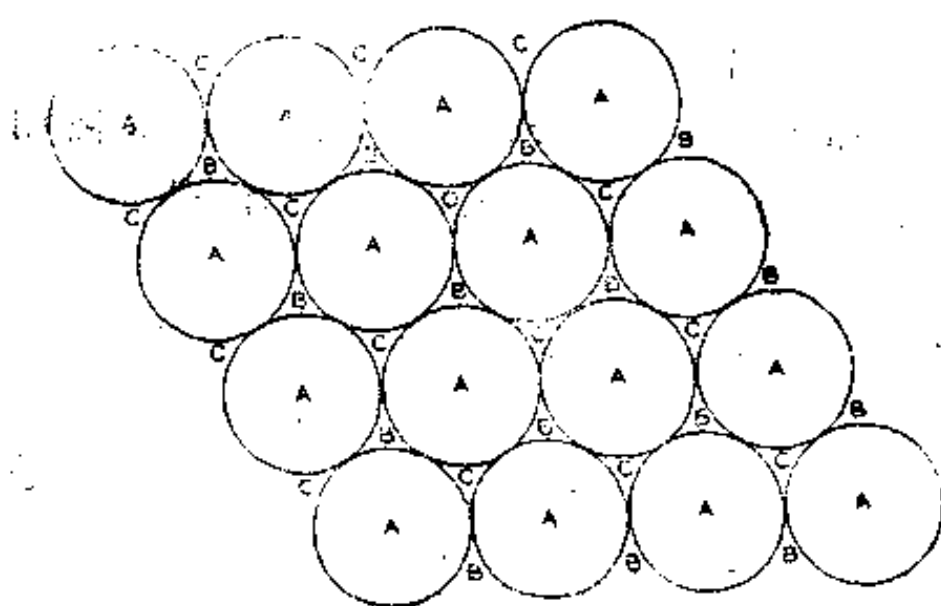


图 1.23 二维密排原子面及其堆积方式

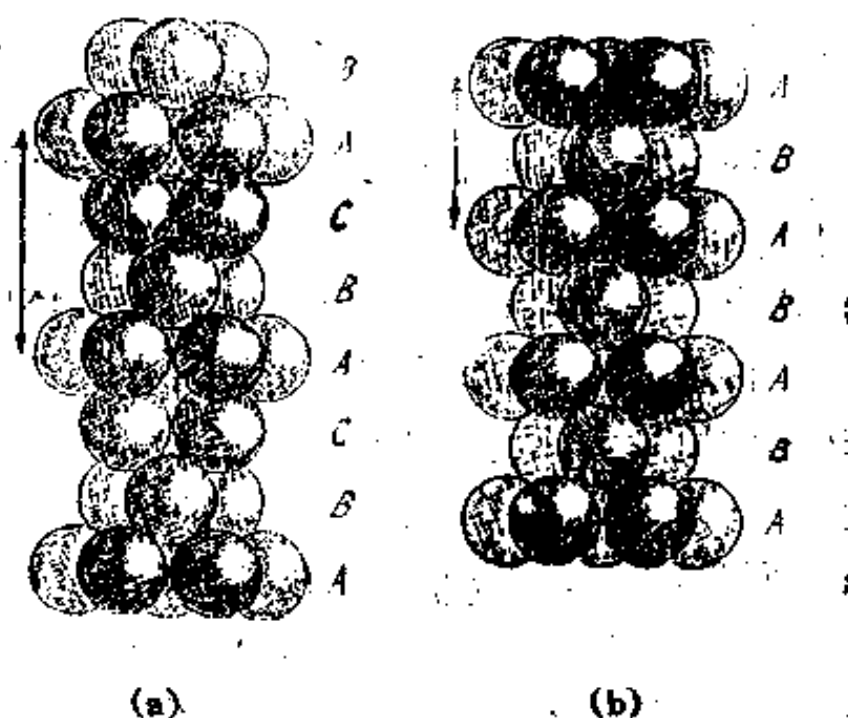


图 1.24 密排面的不同堆积方式  
(a)密排六方结构 (b)面心立方结构

示。此时密排面为 { 111 } 面，由于立方晶系有较高的对称性，在面心立方结构中，密排面有四个不同的取向，即垂直于  $\langle 111 \rangle$ ，而在密排六方结构中，密排面只有一个取向，即垂

## §13 密堆积结构中的间隙

金属晶体结构中的间隙可以容纳尺寸较小的其它元素的原子，形成间隙固溶体、间隙化合物等相结构（见第二章）。

### §13.1 间隙的类型

密堆积结构中有两类间隙，即四面体间隙和八面体间隙。

图 1.25 (a) 为四面体间隙的位置。密排面上三个相邻原子之间的间隙之上再放置一个原子，这四个原子之间就形成了一个四面体间隙，四个原子的中心构成了正四面体的顶角。

图 1.25 (b) 为八面体间隙的位置。第一层密排面上三个相邻原子之间的间隙（虚线）之上正对着第二层密排面上三个相邻原子之间的间隙（实线），这六个原子之间就形成了一



个八面体间隙，六个原子的中心构成了正八面体的顶角。

### § 13.2 间隙的密度

图 1.26 为密堆积结构中的两层密排面及所形成的两类间隙。

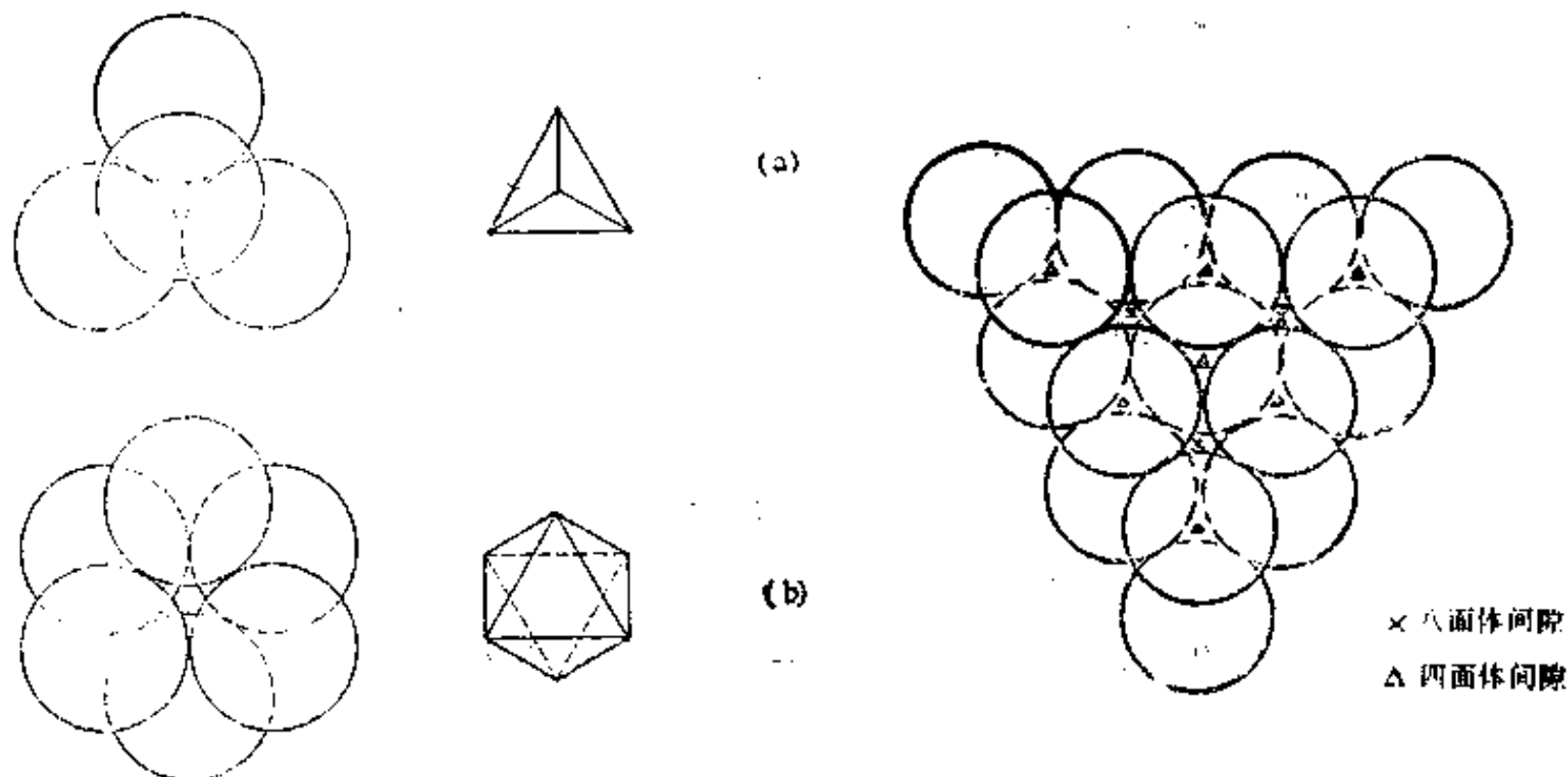


图 1.25 密堆积结构中的四面体间隙(a)和八面体间隙(b)

图 1.26 密堆积结构中两类间隙的分布

每个八面体间隙周围有六个原子，每个原子周围有六个八面体间隙(图中只表示出三个)，平均一个原子有一个八面体间隙。

每个四面体间隙周围有四个原子，每个原子周围有八个四面体间隙(图中只表示出四个)，平均一个原子有两个四面体间隙。

因此，在密堆积结构中，四面体间隙数是八面体间隙数的两倍，也是原子数的两倍。

### § 13.3 间隙的大小

#### 1. 四面体间隙

图 1.27 (a) 为画在立方体中的四面体，(b) 为沿立方体对角面切开后的图形

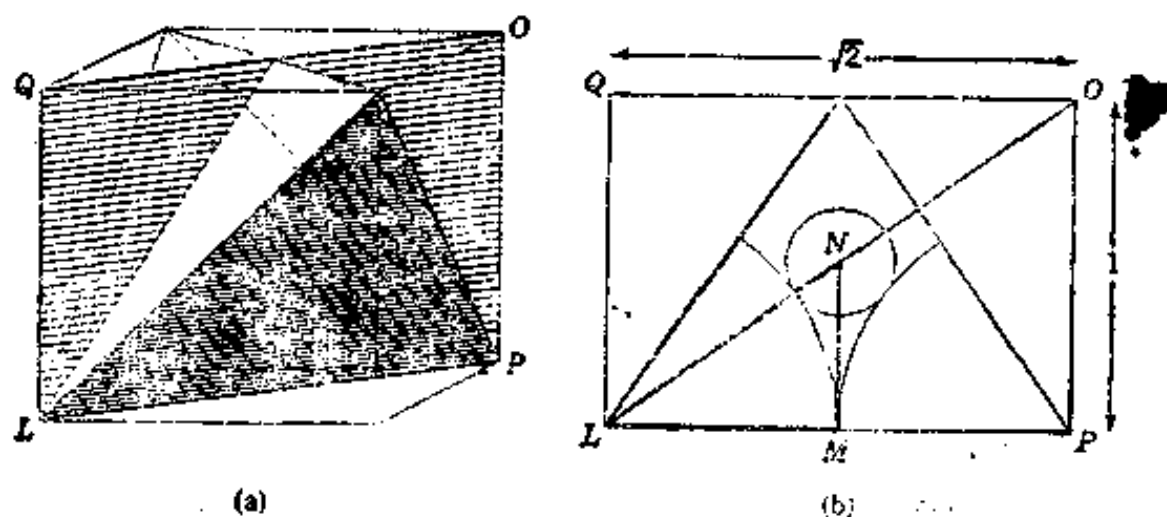


图 1.27 四面体间隙的大小

由于  $\triangle LMN \sim \triangle LPO$

$$LM/LN = LP/LO = \sqrt{2/3}$$

令  $r$  为代表间隙的球的半径， $R$  为密堆积结构中原子的半径，  
则

$$LM/LN = R/(R+r) = \sqrt{2/3}$$

$$\therefore r \approx 0.225R$$

## 2. 八面体间隙

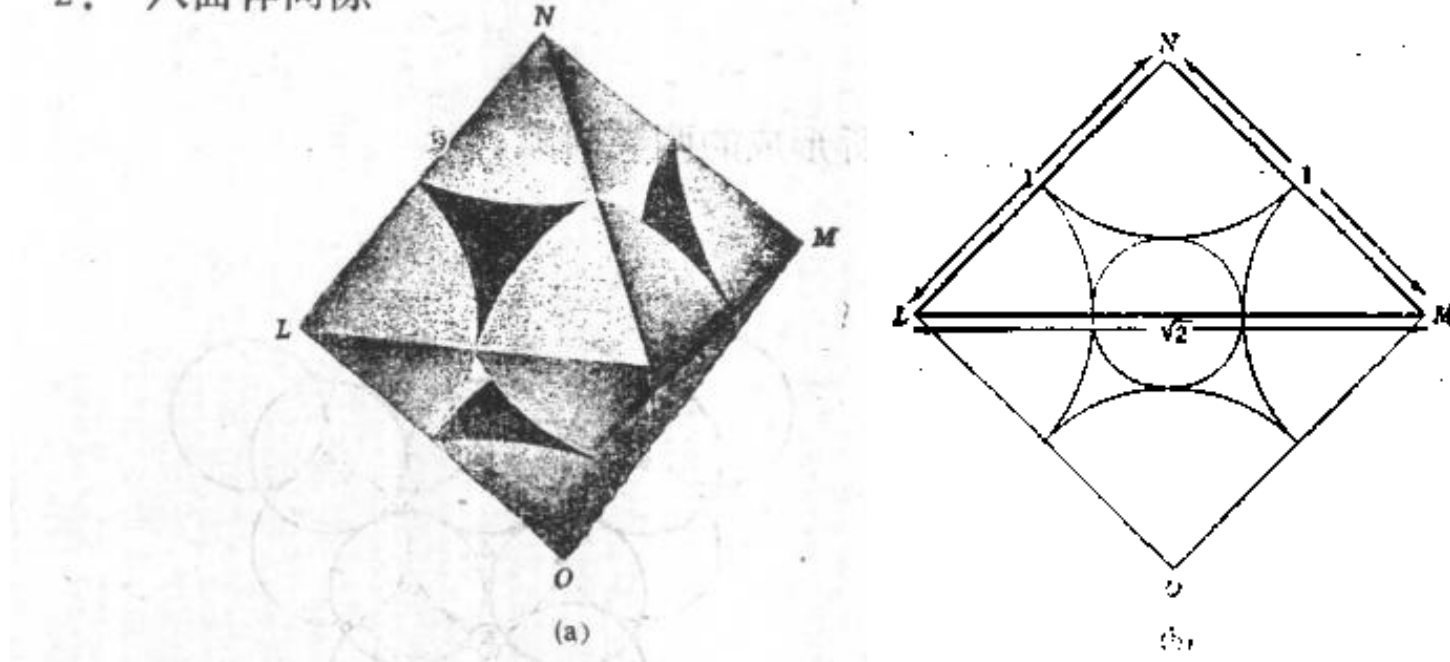


图 1.28 八面体间隙的大小

图 1.28 (a) 为八面体间隙及其周围的原子, (b) 为将其从中切开后的图形。LNMO 面通过四个相切的原子和代表间隙的中心, LNMO 为一正方形。

在等腰直角三角形  $\triangle LNM$  中

$$LM/LN = \sqrt{2}$$

令  $r$  为代表间隙的球的半径,  $R$  为密堆积结构中原子的半径,

则

$$LM/LN = 2(R+r)/2R = \sqrt{2}$$

$$\therefore r \approx 0.414R$$

## § 13.4 面心立方及密排六方结构中的间隙

图 1.29 (a) 为面心立方结构中的八面体间隙, 间隙的中心分布在晶胞立方体棱边的中心及立方体的中心。我们已经知道, 在密堆积结构中, 平均一个原子有一个八面体间隙, 因此, 在面心立方结构的晶胞中有四个八面体间隙, 其坐标为:  $\frac{1}{2}00$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $00\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。

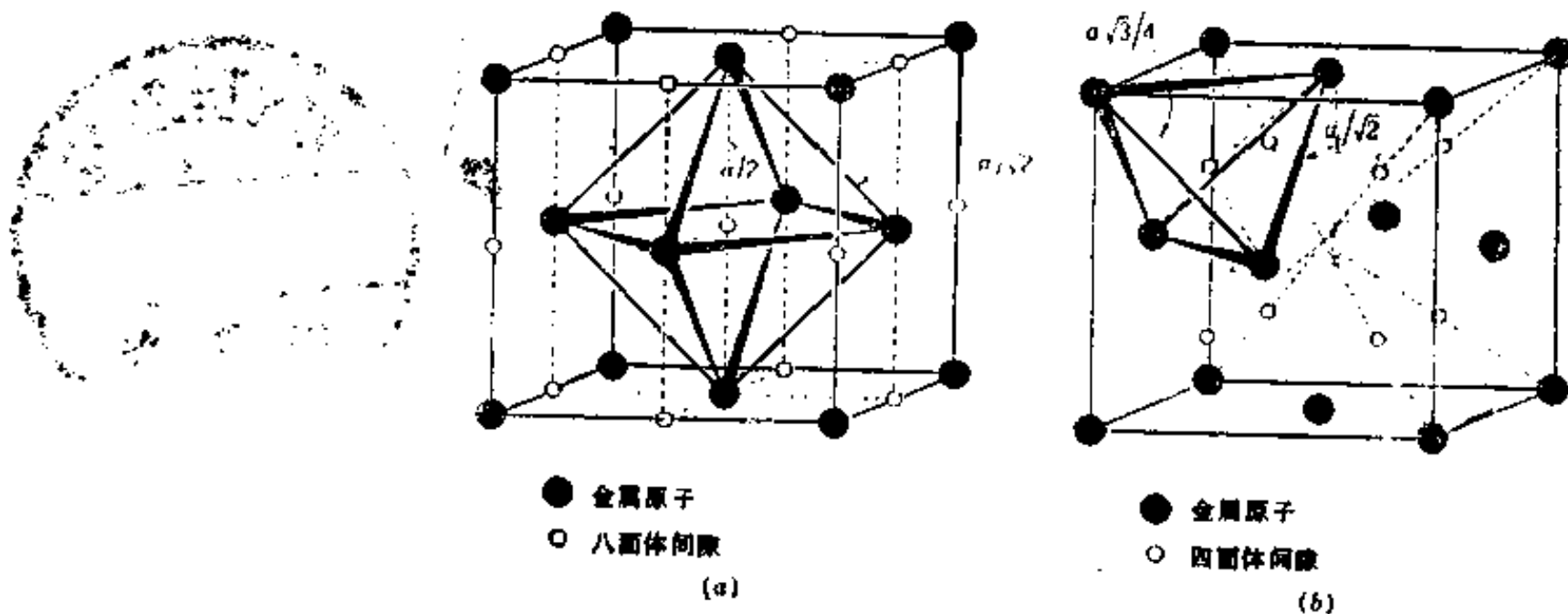


图 1.29 面心立方结构中的间隙

(a) 八面体间隙

(b) 四面体间隙

图 1.29 (b) 为面心立方结构中的四面体间隙, 如果把晶胞分成大小相等的八个小立方体, 则四面体间隙的中心正好位于这些小立方体的中心。我们已经知道, 在密堆积结构中,

平均一个原子有两个四面体间隙, 因此, 在面心立方结构的晶胞中有八个四面体间隙, 其坐标为:  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ 。

图 1.30 (a) 为密排六方结构中的八面体间隙, 在四轴坐标系的晶胞中, 有六个八面体间隙, 其坐标为:  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ 。

图 1.30 (b) 为密排六方结构中的四面体间隙, 在四轴坐标系的晶胞中, 有 12 个四面体间隙, 其坐标为:  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{5}{6}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{7}{6}$ ,  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{6}$ ,  $0\ 0\frac{2}{3}$ ,  $0\ 0\frac{4}{3}$ ,  $1\ 0\frac{2}{3}$ ,  $0\ 1\frac{2}{3}$ ,  $1\ 0\frac{4}{3}$ ,  $0\ 1\frac{4}{3}$ 。

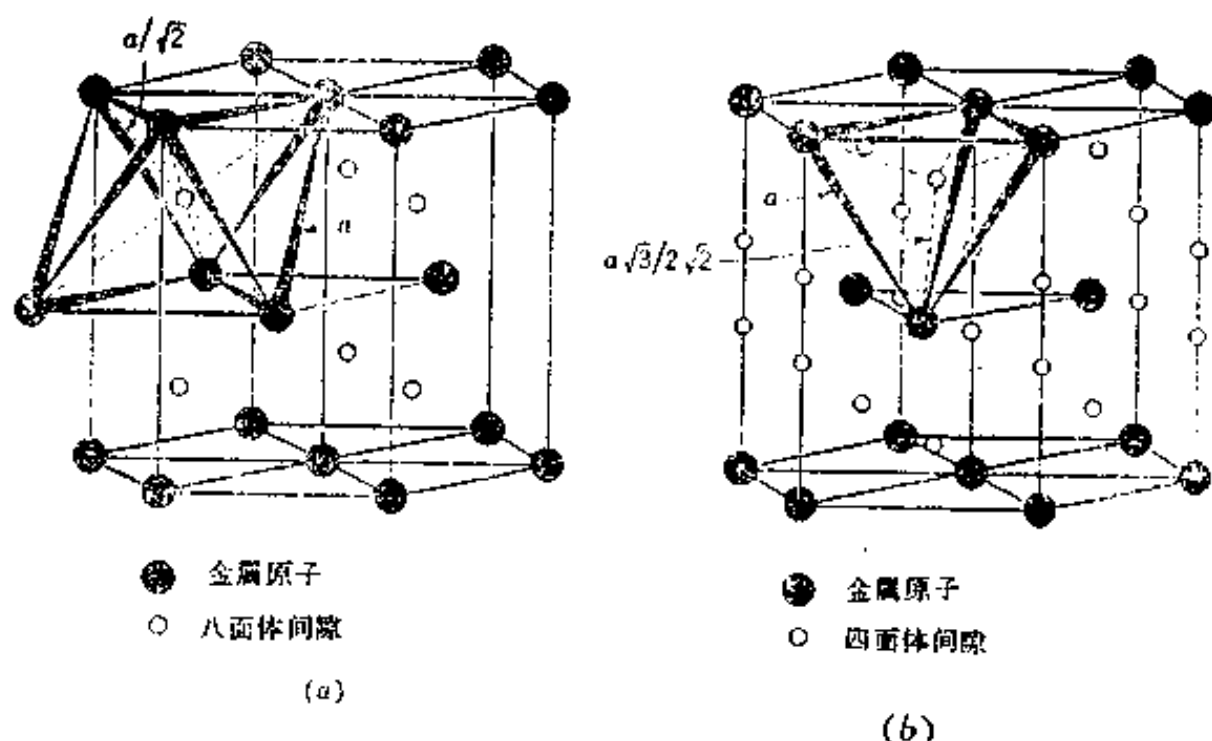


图 1.30 密排六方结构中的间隙  
(a)八面体间隙 (b)四面体间隙

以上两种间隙的坐标均按三轴坐标系标出。

## §14 体心立方结构中的间隙

体心立方结构不是密堆积结构, 但也有两类间隙, 一类是略受压缩的八面体间隙, 另一类是非正四面体间隙。

图 1.31 (a) 为体心立方结构中的八面体间隙, 八面体中有八个棱边长为  $(\sqrt{3}/2)a$ , 四个棱边的边长为  $a$ , 间隙半径  $r$  与原子半径  $R$  的关系为

$$r \approx 0.155R$$

八面体间隙位于晶胞立方体棱边的中心及立方体面的中心, 平均一个原子有三个八面体间隙, 因此, 一个晶胞中有六个八面体间隙, 其坐标为:  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $00\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}00$ ,  $0\frac{1}{2}0$ 。

图 1.31(b) 为体心立方结构中的四面体间隙, 四面体中有四个棱边的边长为  $(\sqrt{3}/2)a$ , 两个棱边的边长为  $a$ , 间隙半径  $r$  与原子半径  $R$  的关系为

$$r \approx 0.291R$$

一个体心立方晶胞中有 12 个四面体间隙, 其坐标为:  $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $0\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $0\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $0\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}0\frac{3}{2}$ ,  $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}0\frac{3}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$ ,  $\frac{1}{2}\frac{3}{4}0$ ,  $\frac{1}{2}\frac{3}{2}0$ ,  $\frac{3}{2}\frac{1}{4}0$ 。平均一个原子有六个四面体间隙。

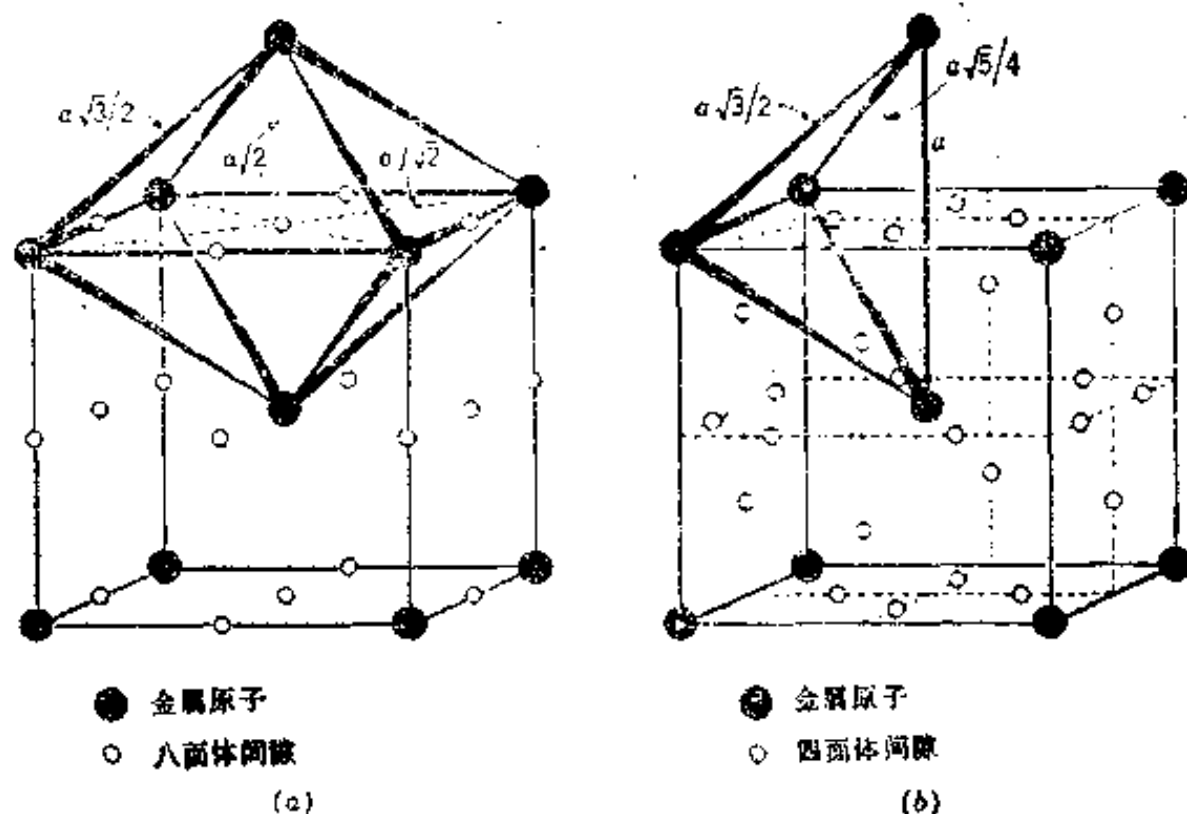


图 1.31 体心立方结构中的间隙  
(a)八面体间隙 (b)四面体间隙

## §15 其它类型结构

### § 15.1 金刚石型结构

《结构报告》符号为 A4，皮尔逊符号为 cF8，这表示金刚石结构属于立方晶系的面心立方空间点阵，一个晶胞有 8 个原子，锗、硅、 $\alpha$  锡均为金刚型石结构。金刚石结构的晶胞示于图 1.32，原子坐标为： $0\ 0\ 0$ ， $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ， $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ， $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ， $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ， $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ 。基元包括两个相同的原子，其坐标为  $000$ ， $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ 。

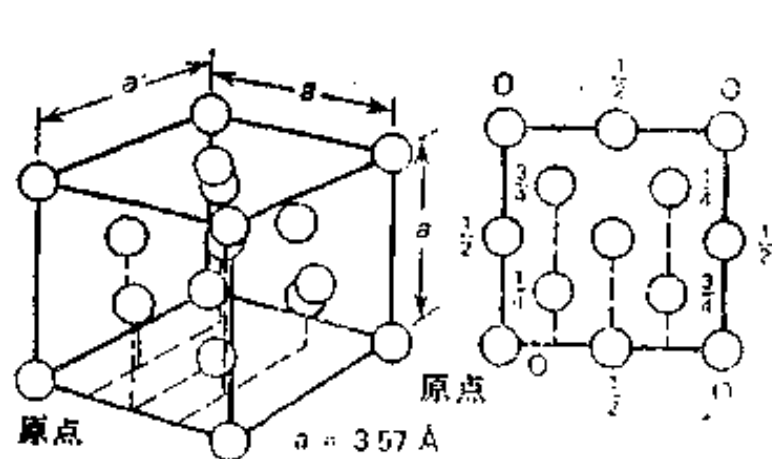


图 1.32 金刚石结构的晶胞

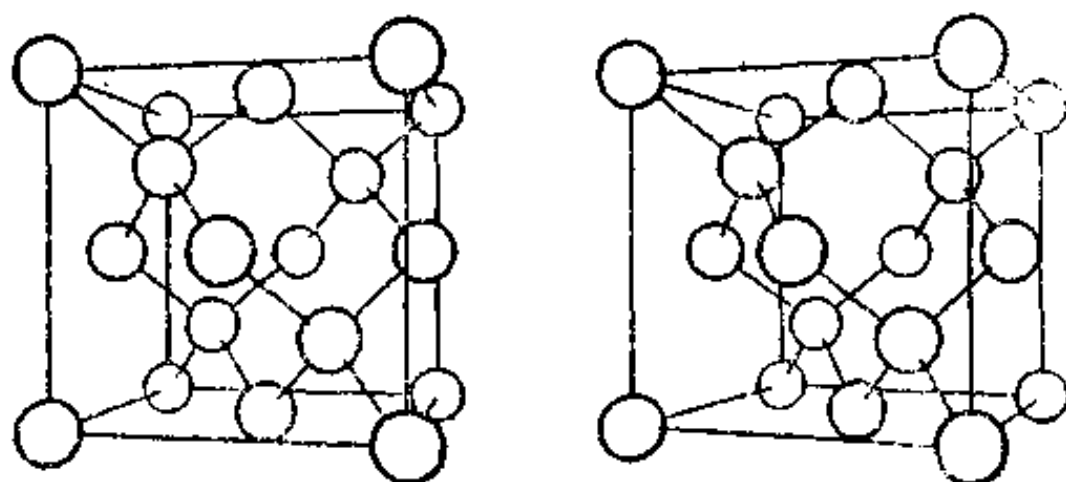


图1.33 金刚石结构体视图

金刚石为典型的共价晶体，配位数为 4，致密度只有 0.34，大约只有密堆积结构致密度的 46%。金刚石的点阵常数为： $a=0.357\text{nm}$ 。

### § 15.2 $\beta$ -Sn (白锡) 型结构

《结构报告》符号为 A5，皮尔逊符号为 tI4，这表示  $\beta$ -Sn 的结构属于四方晶系的体心四方空间点阵，一个晶胞有四个原子。

$\beta$ -Sn 结构的晶胞示于图 1.34, 原子坐标为:  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ,  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ 。基元包括两个原子, 其坐标为:  $0\ 0\ 0$ ,  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 。 $\beta$ -Sn 的点阵常数为:

$$a=0.583\text{nm}, c=0.318\text{nm}, c/a=0.545.$$

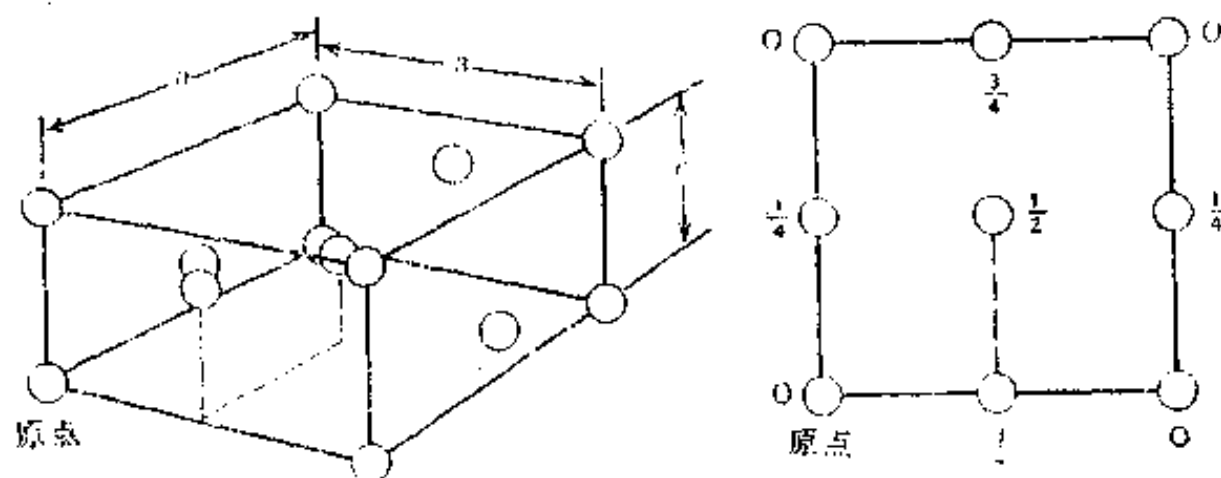


图 1.34  $\beta$ -Sn 结构的晶胞

### § 15.3 钢型结构

《结构报告》符号为 A6, 皮尔逊符号为 tI2, 这表示钢的结构属于四方晶系的体心四方空间点阵, 一个晶胞有两个原子, 其坐标为:  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 。基元为单个原子。

钢的点阵常数为:  $a=0.32512\text{nm}$ ,  $c=0.49467\text{nm}$   $c/a=1.52$ 。钢通常被看成是略有变形的面心立方结构,  $a=b=0.45979\text{nm}$ ,  $c=0.49467\text{nm}$   $c/a=1.076$ 。

## §16 同素异晶性 (多形性、同素异构性)

同素异晶性是指有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。金属元素中, 有 37 个具有同素异晶性。通常在元素符号前用不同的希腊字母  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ... 表示不同的同素异构体, 如  $\alpha$ -Fe、 $\beta$ -Ti 等。本节只简要介绍由于温度变化引起的同素异晶性。

铁在  $912^\circ\text{C}$  以下具有体心立方结构, 又称  $\alpha$ -Fe, 在  $912^\circ\text{C}$  至  $1394^\circ\text{C}$  之间具有面心立方结构, 又称  $\gamma$ -Fe, 从  $1394^\circ\text{C}$  到熔点 ( $1538^\circ\text{C}$ ) 又具有体心立方结构, 又称  $\delta$ -Fe。

图 1.35 为纯铁在不同温度时的原子间距及原子体积, 可以看出, 在发生同素异构转变的温度, 原子间距和原子体积都有一突变。例如, 在  $916^\circ\text{C}$  时,  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 的原子间距分别为  $0.2515\text{nm}$  和  $0.2578\text{nm}$ , 由此可以计算出在此温度下,  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 的原子体积 (指晶胞体积除以原子数) 分别为  $0.01224595\text{nm}^3$  和  $0.01211529\text{nm}^3$ 。因此, 当  $\gamma$ -Fe 转变为  $\alpha$ -Fe 时, 体积的变化为

$$\begin{aligned}\Delta V/V &= (0.01224595 - 0.01211529) / 0.01211529 \\ &= +0.0107847 \approx +1.1\%\end{aligned}$$

可见, 虽然铁在进行同素异构转变时, 原子间距有显著的变化 ( $\sim 2.44\%$ ), 但原子体积却出人意外地相近。

钛在  $883^\circ\text{C}$  以下具有密排六方结构, 又称  $\alpha$ -Ti, 从  $883^\circ\text{C}$  至熔点 ( $1672^\circ\text{C}$ ) 具有体心立方结构, 又称  $\beta$ -Ti。



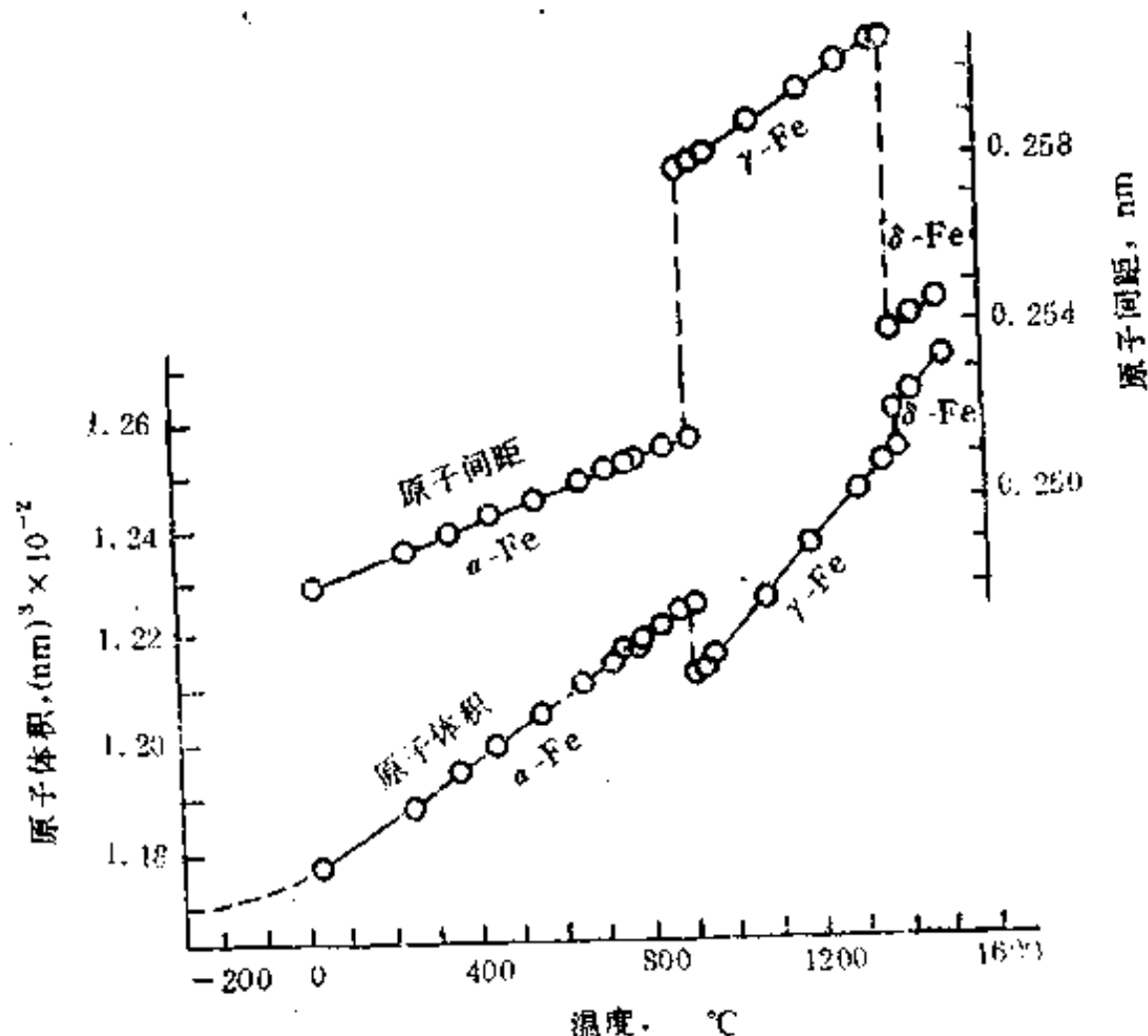


图 1.35 纯铁的原子间距及原子体积与温度的关系

锡在  $13.2^{\circ}\text{C}$  以上具有体心四方结构 (A5 型结构), 又称  $\beta\text{-Sn}$  或白锡;  $13.2^{\circ}\text{C}$  以下为金刚石型结构 (A4 型结构), 又称  $\alpha\text{-Sn}$  或灰锡。

白锡  $\rightleftharpoons$  灰锡的平衡温度为  $13.2^{\circ}\text{C}$ , 由于二者比容的巨大差别, 由白锡转变为灰锡需要有很大的过冷才能开始, 最大的转变速度大约在一  $40^{\circ}\text{C}$ 。例如, 高纯度锡在一  $10^{\circ}\text{C}$  放置 500 至 800 小时, 这一同素异构转变才能进行 1mm 的距离。但是如果将灰锡与过冷的 ( $13^{\circ}\text{C}$  以下) 白锡接触, 可以大大加快转变的开始。

白锡转变为灰锡时, 体积大约膨胀 26.4%, 可产生很大的应变能, 使灰锡变形及开裂, 成为灰色粉末状。这样, 灰锡在白锡的表面形核及长大处就会形成灰色小疱, 当人们还不了解锡的同素异晶性时, 就把这一现象称为“锡疫”。白锡中若有 0.05%Bi 或 0.1%Sb, 就可以阻止同素异构转变的进行。

放射性元素钚 (Pu) 的同素异构转变是最多的一个, 一共有六种不同的晶体结构, 如表 1.5 所示。

$\delta\text{-Pu}$  及  $\delta'\text{-Pu}$  还具有负的热膨胀系数。

表 1.5 钚的同素异晶性

同素异构体	温度范围 $^{\circ}\text{C}$	晶体结构	《结构报告》符号或晶胞原子数	皮尔逊符号
$\alpha\text{-Pu}$	$<120$	简单单斜	16	mP16
$\beta\text{-Pu}$	$120\sim210$	体心单斜	34	
$\gamma\text{-Pu}$	$210\sim315$	面心正交	8	oF8
$\delta\text{-Pu}$	$315\sim452$	面心立方	A1	cF4
$\delta'\text{-Pu}$	$452\sim480$	体心四方	A6	tI2
$\epsilon\text{-Pu}$	$480\sim540$	体心立方	A2	cI2

## §17 金属中的原子大小

在前面几节中，原子半径  $r$  是根据晶体结构中最近邻原子之间的距离  $s_0$  求出的 ( $r = s_0/2$ )。但是，原子间距随着配位数的减小而减小，这就使得在不同晶体结构的原子之间直接用最近邻原子间距进行比较变得复杂了。例如，铁在  $916^\circ\text{C}$  进行同素异构转变时，面心立方结构的  $\gamma\text{-Fe}$  ( $\text{CN}=12$ ) 的最近邻原子间距  $s_0=0.2578\text{nm}$ ，体心立方结构的  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\text{CN}=8$ ) 的最近邻原子间距  $s_0=0.2515\text{nm}$ 。尽管如此，金属的原子间距在物理冶金学中还起着重要的作用，例如，休姆—罗塞利 (Hume-Rothery) 关于一次固溶体的尺寸因素经验规律就是以  $s_0$  这一参数作为基础的 (见第二章 §2.1)。

戈德施密特 (Goldschmidt) 早在 1928 年就研究了配位数对最近邻原子间距的影响，他提出：不同结构的原子半径应该按照配位数为 12 的标准密堆积结构进行修正后再进行比较。不同配位数所需的经验修正值如下：

配位数(CN)	4	6	8	10	12	14	16
修正值(%)	12	4	3	1.4	0	-1.2	-2.2

这一关系表明，结构变化时，体积守恒是一个重要因素。例如，对于经典的面心立方  $\rightleftharpoons$  体心立方转变，如果点阵常数和原子半径分别用  $a$  和  $r$  表示，并假设原子体积 (晶胞体积除以晶胞原子数) 不变，则

$$(a_{\text{面心}})^3/4 = (a_{\text{体心}})^3/2$$

由于  $a_{\text{面心}} = (4/\sqrt{2})r_{\text{面心}}$ ， $a_{\text{体心}} = (4/\sqrt{3})r_{\text{体心}}$ ，因此

$$r_{\text{面心}} \approx 1.03r_{\text{体心}}$$

即体心结构的原子半径增加 3% 后，就相当于配位数为 12 时的原子半径。这说明在原子体积不变或基本不变时，配位数高的原子半径大于配位数低的原子半径。因此，金属元素的同素异构转变带来的体积变化很小，通常都小于 1% (见 §15 中  $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$  的例子)，只有象锡、铈、钚等少量元素是例外。从总体来看，密堆积结构并不见得比非密堆积结构致密得多。

尽管戈德施密特关于原子半径的修正办法用于结构比较简单的元素效果较好，但是对于具有复杂结构或非立方结构的金属，如镓、铋、铟、锡、锑、 $\alpha$ -锰、钚等就不大适用，这些元素的配位数很难确定。

消除配位数对原子大小影响的另一个办法就是采用一个新参数——原子体积 ( $\Omega$ )，即晶胞体积除以晶胞原子数，如果要求使用一维参数，可以用由  $\Omega$  导出的原子半径 ( $r_0$  或  $a$ )， $r_0 = (3\Omega/4\pi)^{1/3}$ 。例如， $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  在  $916^\circ\text{C}$  时的原子间距分别为  $0.2515\text{nm}$  和  $0.2578\text{nm}$ ，二者差别较大，但是其  $r_0$  值分别为  $0.143\text{nm}$  和  $0.1435\text{nm}$ ，两个数直接接近相等。原子体积  $\Omega$  的优点是受晶体结构和配位方式的影响较小，而且可以测定。

## 习 题

1.  $a_1, a_2, a_3$  为面心立方空间点阵简单晶胞的平移基矢 (图 1.36), 试用这些基矢描述点阵平移矢量  $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5$ 。

2. 用简单晶胞表示体心立方与面心立方点阵时 (参看图 1.6), 求新的点阵常数与原点阵常数  $a$  的关系以及三棱边的相互夹角。

3. 说明一个面心四方结构相当于体心四方结构。

4. 说明一个底心四方结构相当于简单四方结构。

5. 作图表示出  $\{111\}$  及  $\{110\}$  晶面族的各晶面。

6. 求图 1.37 所示立方晶胞中两个晶面的指数。

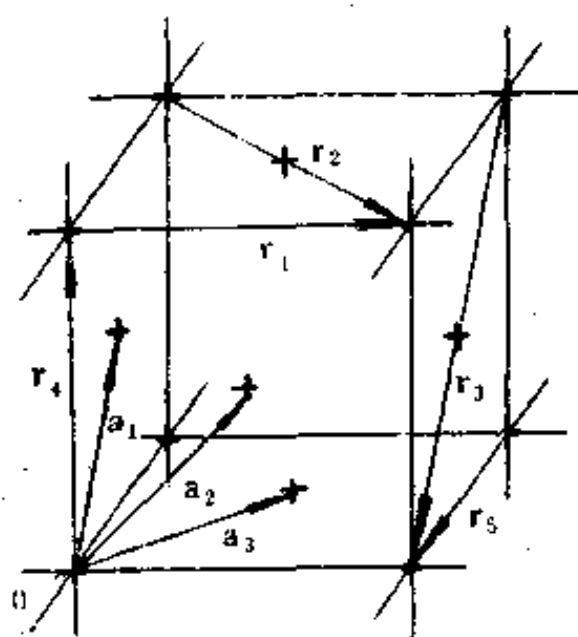


图 1.36 面心立方空间点阵简单晶胞的平移基矢和平移矢量

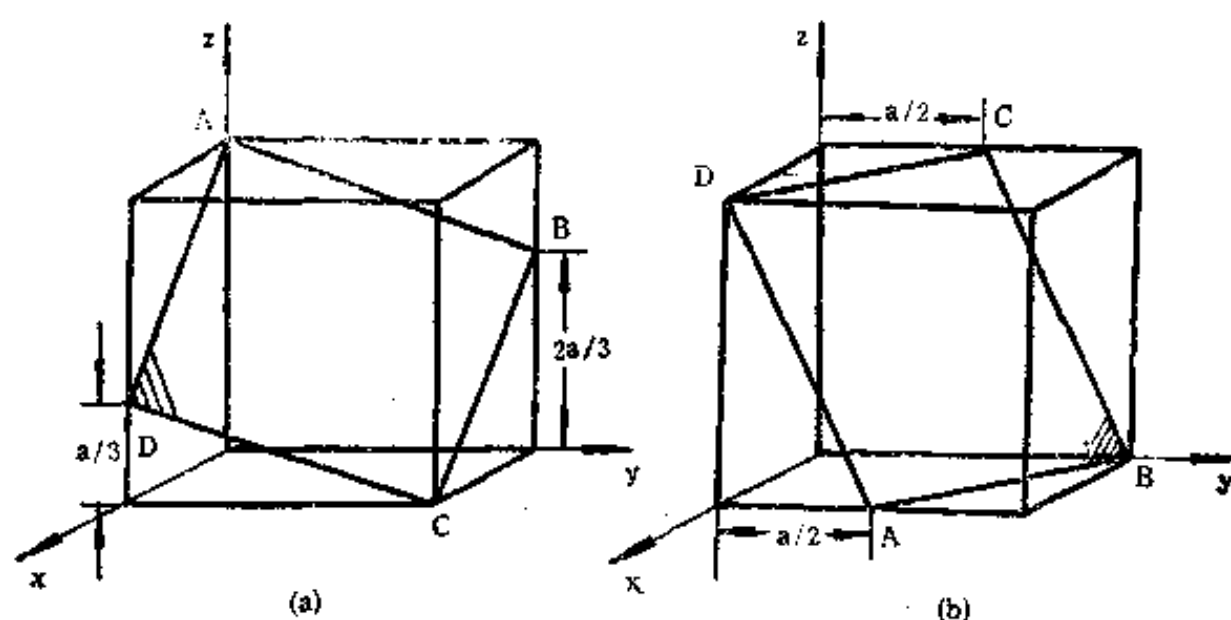


图 1.37 立方晶胞中的两个晶面

7. 求上题两个晶面与晶胞所交的四边形四个边及对角线的晶向指数。

8. 求  $(110)$ 、 $(\bar{1}12)$ 、 $(123)$  晶面的晶带轴, 并绘图表示出。

9. ①求以下两组晶面的晶带轴:  $(121)$  与  $(100)$ 、 $(001)$  与  $(111)$ ; ②求以上两晶带轴构成的晶面及其指数。

10. 以下晶面中, 有四个属于同一晶带, 指出这四个晶面及其晶带轴:  $(234)$ 、 $(20\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(241)$ 、 $(221)$ 、 $(432)$ 、 $(101)$ 、 $(010)$ 、 $(432)$ 。

11. 证明在四方晶系中,  $[111]$  不垂直于  $(111)$ 。

12. 在四方晶系中, 下列各组方向与晶面是否互相垂直? 1)  $[100]$ ,  $(100)$ ; 2)  $[110]$ ,  $(110)$ ; 3)  $[011]$ ,  $(011)$ 。

13. 试求体心立方结构中,  $(001)$ 、 $(101)$ 、 $(210)$  诸晶面的面间距。

14. 试求面心立方结构中,  $(010)$ 、 $(111)$ 、 $(1\bar{1}0)$  诸晶面的面间距。

15. 画出  $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  晶向族中各晶向。

16. 在  $(0\bar{1}10)$  面上绘出  $[2\bar{1}\bar{1}3]$  方向。

17. 证明密排六方结构中, 轴比值  $c/a \approx 1.633$ 。
18. 作图画出六方晶系的 $[121]$ 方向并写出其密布氏指数。
19. 在六方晶系晶胞内画出 $[1\bar{1}23]$ 和 $[\bar{2}243]$ 方向并写出此方向的密氏指数。
20. 在一个四方晶系晶胞内画出 $\langle 121 \rangle$ 晶向族的所有方向。
21. 在一个四方晶系晶胞内画出 $\{123\}$ 晶面族的各晶面。
22. 计算面心立方、体心立方和密排六方晶胞的致密度。
23. 写出  $A3$ 、 $A4$ 、 $A5$  结构中的基元及其原子坐标, 这三种结构各属于什么空间点阵?
24. 写出密排六方结构的八面体间隙和四面体间隙的坐标(图 1.30 中有八面体及四面体轮廓包围的两个间隙)。
25. 与密堆积结构相比较, 体心立方结构的间隙有何特点?
26. 金刚石结构中(图 1.32), 最近邻的原子间距为  $1.544 \text{ \AA}$ , 试求其点阵常数。
27. 在体心立方结构晶胞的 $\{100\}$ 面上按比例画出在此面上的原子以及八面体间隙和四面体间隙(间隙也用圆表示, 并注明其半径)。

### 参 考 文 献

1. A.H.Windle, 《A First Course in Crystallography》, G. Bell & Sons Ltd., 1977.
2. C.S.Barrett and T.B.Massalski, 《Structure of Metals》, Third Revised Edition, Pergamon Press, 1980.
3. A.Cottrell, 《An Introduction to Metallurgy》, Second Edition, SI Units, Arnold, 1975.
4. L.V.Azaroff, 《Introduction to Solids》, McGraw-Hill Book Company, 1960.
5. A.G.Guy, 《Introduction to Materials Science》, McGraw-Hill Book Company, 1972.
6. R.W.Cahn and P.Haasen(Ed.), 《Physical Metallurgy》, Part I, North-Holland Physics Publishing, 1983.

## 第二章 合金相的晶体结构

当金属元素与其它金属或非金属元素组成合金时, 会形成一个、两个或更多的相, 统称为合金相。合金的性质与组成合金各个相的性质有关, 同时也与这些相在合金中的数量、形状及分布有关。本章着重介绍一些重要的合金相的晶体结构特征及其形成规律。

### §1 合金相的分类

合金相可分为一次固溶体和中间相两大类。

当合金相的晶体结构保持溶剂组元的晶体结构时, 这种相就称为一次固溶体或端际固溶体, 简称固溶体。根据溶质组元的原子在溶剂组元晶体结构中的位置, 可将一次固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体。对于前者, 溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置; 对于后者, 溶质原子位于溶剂组元晶体结构的间隙。

溶质原子在固溶体中的分布可以是随机的, 即呈统计分布; 也可以是部分有序或完全有序; 对于后者, 又称超点阵或超结构, 此时异类原子趋于相邻; 此外, 溶质原子还有可能形成丛聚, 即同类原子趋于相邻。丛聚可以呈随机弥散分布, 也可以呈有序分布或按一定取向分布。事实上, 实验中还没有见到溶质原子呈完全随机分布的固溶体。因此, 只能在宏观尺度上认为处于热力学平衡的固溶体是真正均匀的, 而在原子尺度上并不要求也是均匀的。图 2.1 为不同类型固溶体的示意图。

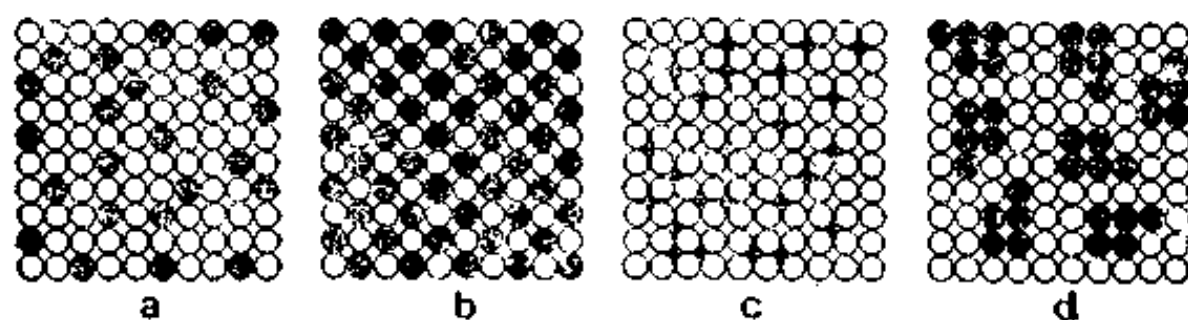


图 2.1 不同类型固溶体示意图

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

除了一次固溶体以外的所有各相都属于中间相。中间相可分为三个主要类型:

1. 价化合物——化合物中的所有原子或是接受或是给出价电子, 使  $s$  态和  $p$  态完全填满或完全空着。
2. 电子化合物 (电子相) ——平均电子浓度相同的相具有相同的晶体结构。
3. 尺寸因素化合物——组成化合物的元素的相对原子体积决定所形成的结构。

应当指出, 不同的合金相之间并没有严格的分界线, 有些相同时具有几种相的特征。例如, 不少中间相可以作为溶剂形成固溶体, 又称二次固溶体, 二次固溶体也可以形成超点



降。

## §2 置换固溶体

大多数一次固溶体是置换固溶体，溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置，置换固溶体仍保持溶剂组元的晶体结构，只是点阵常数有变化。

### §2.1 休姆—罗塞利规律

英国科学家休姆—罗塞利等人从 1926 年起对不同溶质在铜、金、银等金属中的固溶度做了大量的实验研究工作，一直延续了三十多年，得出了一些预测固溶度以及某些中间相的成分范围和稳定性的经验规律，这就是所谓的休姆—罗塞利规律，其要点如下：

#### 1. 尺寸因素

尺寸因素  $\delta$  可以用下式表示：

$$\delta(\%) = [(d_B - d_A)/d_A] \times 100 \quad (2.1)$$

式中  $d_A$  及  $d_B$  分别为溶剂和溶质的原子间最近距离。

当  $|\delta| > 15\%$  时，固溶度就很小，又称 15% 规则。但是如果  $|\delta| < 15\%$ ，即当尺寸因素在有利的范围内时，它的重要性则变为第二位的，即固溶度的大小取决于其它一些因素。因此，15% 规则是一个否定性的规则，它强调了尺寸因素在固溶度很小时所起的作用。

#### 2. 电化学因素

如果预期两个元素能形成固溶体，则二者的电化学性质必须相似。如果两元素的电化学性质差别较大，则更容易形成化合物。当两元素能形成稳定的中间化合物时，一次固溶体的固溶度就受到限制；中间相愈稳定，一次固溶体的固溶度就愈小，这一原则又称为负电原子价效应。例如ⅠA族的Mg与ⅣA族的Pb、Sn、Ge、Si可形成正常价化合物 $Mg_2Pb$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Mg_2Ge$ 、 $Mg_2Si$ ，其熔点分别为823K、1051K、1388K、1375K，其稳定性也愈来愈大，上述溶质在以镁为溶剂的一次固溶体中的最大固溶度分别为8、3、0、0（原子百分数）。

#### 3. 电子浓度因素

电子浓度  $e/a$  是指合金中价电子数与原子数之比：

$$e/a = Z_A(1 - v_B) + Z_B v_B \quad (2.2)$$

式中  $Z_A$  和  $Z_B$  分别为 A、B 组元的价电子数， $v_B$  为 B 组元的摩尔分数。

对许多合金系的经验研究表明，电子浓度是决定固溶度范围及某些中间相稳定性的最重要因素之一。例如，铜、银、金与许多元素（特别是副 B 族元素）形成的二元一次固溶体的最大固溶度可以用电子浓度来表示，如图 2.2 所示。图中与一次固溶体平衡的中间相具有密排六方结构（图 a）或体心立方结构（图 b）。由图可以看出，在银基合金中，一次固溶体的最大固溶度所对应的电子浓度值都在 1.4 附近；在铜基合金中，数据比较分散，但最大固溶度的范围仍然略低于 1.4；在金基合金中，最大固溶度较小，大约在 1.2 至 1.3 之

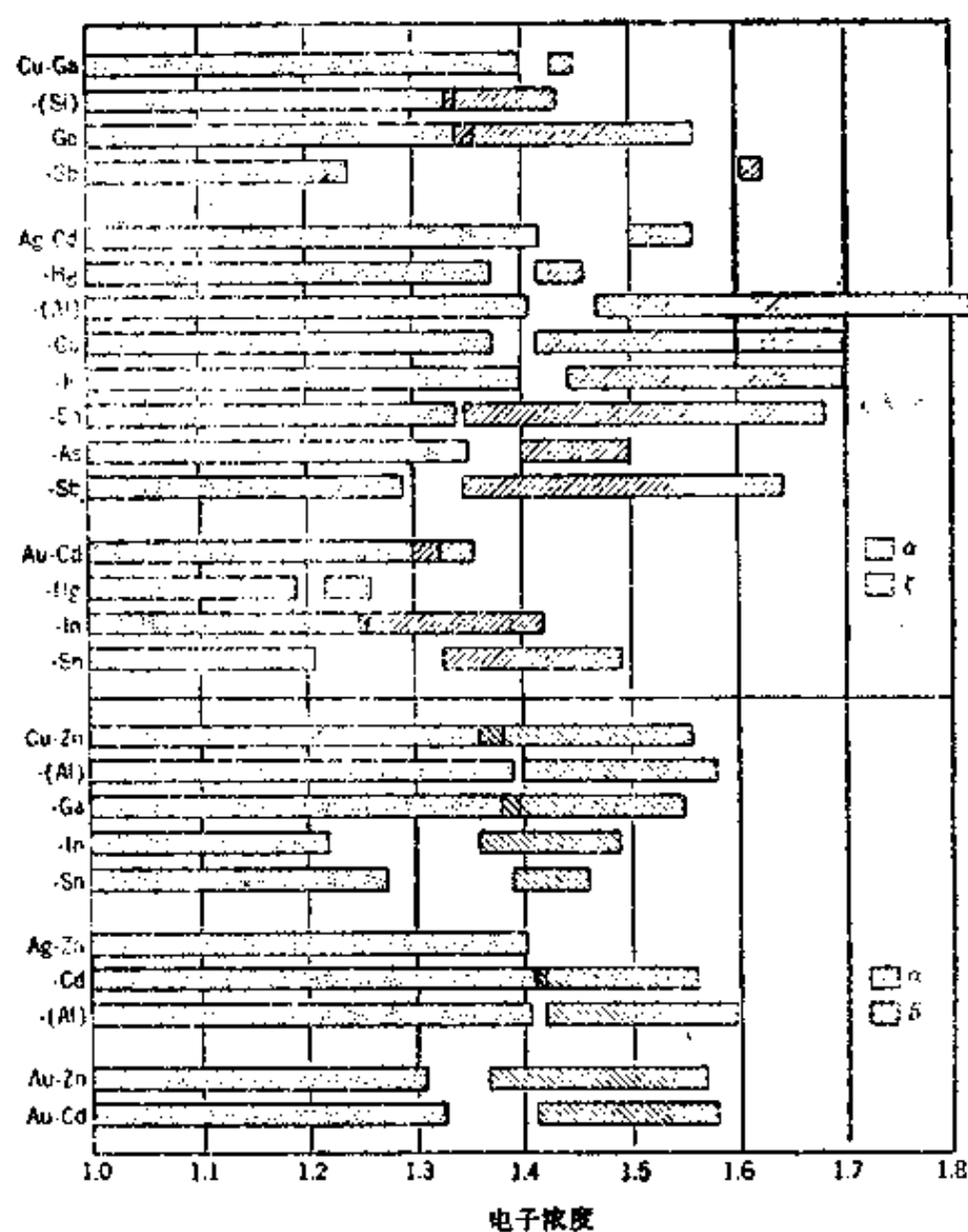


图 2.2 铜、银、金基固溶体及其相邻中间相的成分范围  
(用电子浓度表示)

间。

尽管最大固溶度并不准确对应于某一独特的电子浓度值，但是从这一规律可以预期不同价的溶质元素的最大固溶度。例如，二价、三价、四价溶质元素在银基固溶体中的最大固溶度分别约为 40、20、13%（原子百分数）。

早些时候，休姆—罗塞利等人认为两个元素的相互固溶度与其原子价有关，即高价元素作为溶质在低价元素中的固溶度大于低价元素在低价元素中的固溶度。这一原则又称相对原子价效应，它可以成功地用于单价的铜、银、金与周期表中副B族高价元素形成的合金，例如，铜可以固溶 38.3% Zn，但锌只能固溶 2.8% Cu；银可以固溶 42.2% Cd，但镉只能固溶 7% Ag。现在已经知道，相对原子价效应并不能作为一条普遍规律，因为当两组元都是高价的元素形成合金时，常常无法根据其原子价来判断哪一个元素具有较大的固溶度；此外，也存在一些合金系，其中低价元素作为溶质在低价元素中有更大的固溶度。

## § 2.2 达肯—葛瑞 (Darken-Gurry) 图

休姆—罗塞利规律中，只有第一条是定量的。50 年代初，达肯和葛瑞提出同时用尺寸

因素和电负性来预测固溶度大小。他们把代表各元素的点标在以电负性\*为纵坐标、原子半径(CN=12时)为横坐标的图中,又称达肯-葛瑞图(图2.3)。如果两点比较靠近,则这两个元素之间就可能有较大的相互固溶度。达肯和葛瑞提出在上图中以代表溶剂元素的点为中心作一椭圆,其中一个轴为溶剂电负性的 $\pm 0.4$ ,另一个轴为溶剂原子半径的 $\pm 15\%$ 。凡是位于椭圆内的点在溶剂中都有较大的固溶度(以5%为分界线),位于椭圆外的点在溶剂中的固溶度较小或几乎不互溶。

表 2.1 元素的电负性值

																<div>H 2.1</div>						
Li 1.0	Be 1.5															B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1		
Na 1.0	Mg 1.3															Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.4	Cl 2.9		
K 0.9	Ca 1.1	Sc 1.2	Ti 1.3	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.7	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.6	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.8						
Rb 0.9	Sr 1.0	Y 1.1	Zr 1.2	Nb 1.3	Mo 1.3	Tc 1.4	Ru 1.4	Rh 1.5	Pd 1.4	Ag 1.4	Cd 1.5	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.0	I 2.2						
Cs 0.9	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.2	Ta 1.4	W 1.4	Re 1.5	Os 1.5	Ir 1.6	Pt 1.5	Au 1.4	Hg 1.5	Tl 1.5	Pb 1.6	Bi 1.7	Po 1.8	At 2.0						
Fr 0.9	Ra 0.9	Ac 1.0	镧族元素 1.0-1.2 锕族元素 1.0-1.2																			

1963年,威伯等人用达肯-葛瑞方法检验了62个溶剂元素的1455个固溶体,在预测固溶度较大的514例中,314个预测准确,可靠性为61.7%;在预测固溶度较小的941例中,798个预测准确,可靠性为84.8%。两种情况合在一起,在1455例中,1115个预测准确,可靠性为76.6%。如果只用尺寸因素预测,上述三种情况的可靠性分别为50.1、90.3、67.6%。因此,用达肯-葛瑞法预测有较大固溶度时,可靠性提高11.6%;预测固溶度很小时,可靠性略有降低(-5.5%);总的可靠性提高了9.0%。

图2.3中的两条垂线分别与椭圆的短轴两端相切,如果只考虑尺寸因素,位于这两条垂线之间的各元素在钽中都可能有一定的固溶度。由于不少元素的电负性与钽的电负性相差较大而位于椭圆之外,因此用达肯-葛瑞图预测是否有较大固溶度时,可靠性提高。但是也有一些可溶于某溶剂的元素,其原子半径及电负性与溶剂的差别分别在 $\pm 15\%$ 和 $\pm 0.4\%$ 以内,但却在椭圆之外,因而降低了预测有较小固溶度的可靠性。

• 元素的电负性是鲍林(L. Pauling)在30年代提出的,它用来描述原子接受电子的倾向。电负性强的原子,其外层电子几乎完全填满,这类原子很容易接受电子。原子序数大的元素,由于外层电子距原子核较远,受它的吸引较弱,因而其电负性较弱。通过给每个元素一个电负性值而使其电负性量化,表2.1列出元素的电负性值,可以看出,电负性最强的元素是氟、氧、氮,其电负性分别为4.1、3.5、3.1,电负性最弱(也就是电正性最强)的元素是铯金属,其电负性从0.9到1.0。一般金属元素的电负性小于2.0(铂系元素和金除外),而非金属元素的电负性则大于2.0(硅除外)。

### § 2.3 葛施奈德纳 (Gschneidner)

**規 續**

1979 年，葛施奈德纳仔细地分析了威伯等人检验达肯—葛瑞方法可靠性所提供的数据，他认为在用达肯—葛瑞方法进行分析以前，应将各元素分成两类（图 2.4），第一类（d 类）基本在周期表中 IB 族以左，其晶体结构基本都是金属中常见的结构；第二类（sp 类）基本在周期表中 IB 族以右，其晶体结构是多样化的，其中也包括金属中常见的结构，但是与其外层电子构造有密切的关系，同一族的晶体结构基本相同，但不同于相邻族元素的晶体结构，而在 d 类元素中，相邻 3~4 族元素的晶体结构常常是相同的。葛施奈德纳提出了分四种情况预测固溶度：

### 1. 二组元都是 d 类元素

可以用达肯—葛瑞方法预测是否可形成固溶度较大或较小的固溶体，其可靠性均在80%左右。

## 2. 二组元都是 sp 类元素

1) 如果二组元的晶体结构或虽不相同但都具有金属中常见的结构, 可以用达肯-葛瑞方法预测。

2) 如果二组元的晶体结构不同, 则不会形成固溶体或固溶度很小, 这时不需要使用达肯-葛瑞判据。

### 3. 溶剂为 d 类元素、溶质为 sp 类元素

1) 如果 sp 类元素具有金属中常见的结构, 则达肯—葛瑞判据适用。

2) 如果 sp 类元素不具有金属中常见的结构, 则不易形成固溶体或固溶度很小, 这时也不需要使⤿达肯一葛瑞判据。

#### 4. 溶剂为 sp 类元素、溶质为 d 类元素

不论二者具有哪种晶体结构，只能形成固溶度较小的固溶体，因此也不需要使用达肯—葛瑞判据。

用葛施奈德纳提出的规律来预测二组元是否能形成固溶度较大的固溶体,其可靠性约为74%,大约比仅仅

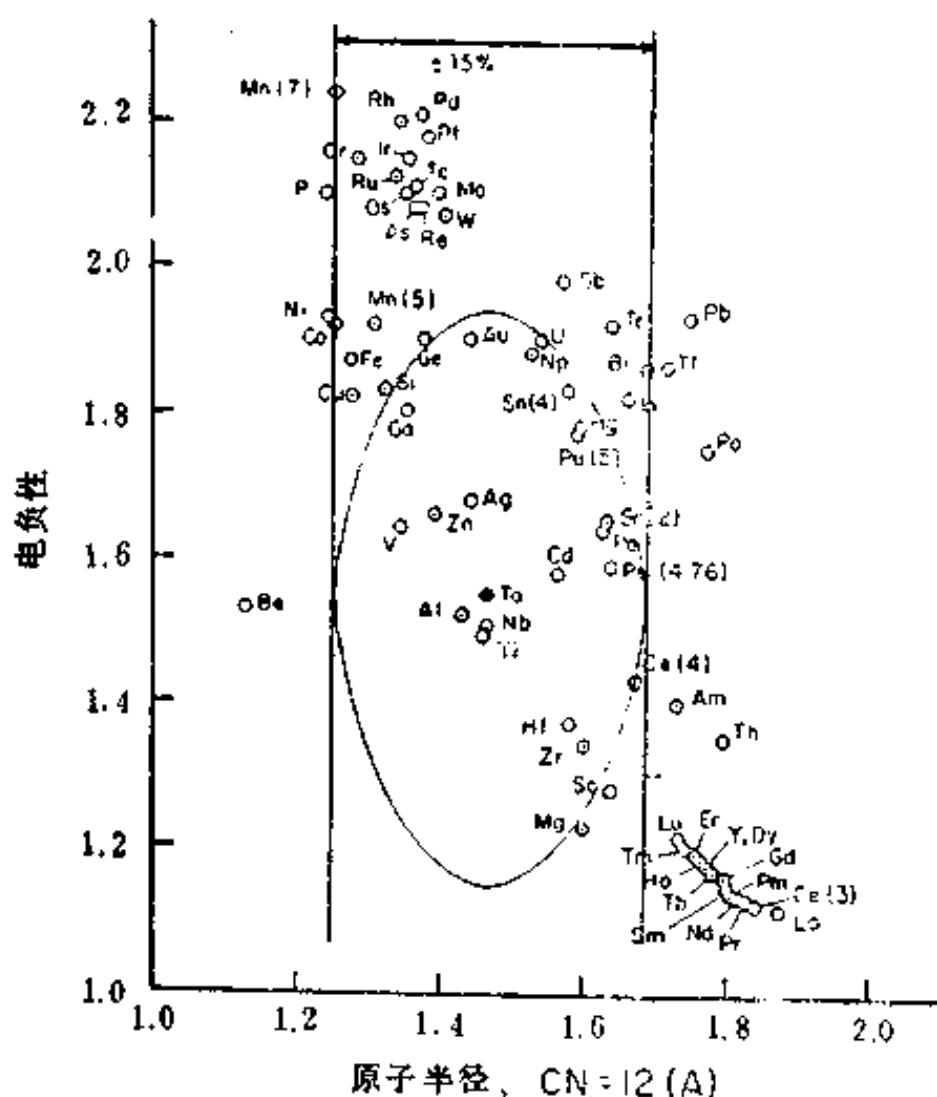


图 2.3 达肯—葛瑞图(椭圆以钨为中心)

IA		IIA												IIIB		IVB		VB		VIB	
Li	Be											B	C	N	O						
Na	Mg	IIIA	IIIA	IVA	VA	VA	VA	VIIIA			VIII A			IB	IIIB	Al	Si	P	S		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po						
Fr	Ra	Ac																			
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Th	Pa	U																			

d 类  sp类 

图 2.4 d 类及 sp 类元素在周期表中的位置

使用达肯—葛瑞判据提高20%左右。若用来预测是否只能形成固溶度较小的固溶体或基本不能互溶，其可靠性与达肯—葛瑞方法相近，因此总的可靠性也有了改善。

### §3 间隙固溶体

当溶质原子足够小，可以填充溶剂结构的间隙时，可形成间隙固溶体。在密堆积金属结构中，间隙的尺寸与金属原子直径相比是很小的，只有象氢、硼、碳、氮等非金属元素的原子才能形成间隙固溶体，这些元素的原子半径都小于  $1\text{\AA}$ （见表 2.2）。形成间隙固溶体时，点阵常数总是增加。

表 2.2 氢、硼、碳、氮、氧的原子半径

元 素	H	B	C	N	O
原子半径, $\text{\AA}$	0.46	0.97	0.77	0.71	0.60

在面心立方结构中，最大的间隙为八面体间隙， $r=0.41R$ 。在  $\gamma\text{-Fe}$  中， $r=0.53\text{\AA}$ ，碳及氮最多可分别溶入 8.9% 和 10.3%。由于面心立方结构中，八面体间隙数等于晶胞原子数，因此在最大固溶度时，八面体间隙被碳和氮占据的百分数分别为 9.8% 和 11.5%。

体心立方结构中的间隙更多，但其尺寸更小，因此，作为溶剂形成间隙固溶体时，最大固溶度反而比面心立方结构小得多。例如在  $\alpha\text{-Fe}$  中，四面体间隙  $r=0.29 R=0.36\text{\AA}$ ，八面体间隙  $r=0.154 R=0.19\text{\AA}$ ；可是碳或氮原子却溶于八面体间隙，因为体心立方结构的弹性各向异性大，局部畸变使点阵局部变为体心四方，但平均来说，仍保持为立方。由于尺寸因素很不利，碳和氮在  $\alpha\text{-Fe}$  中的最大固溶度分别只有 0.1% 和 0.4%。这分别相当于 0.033% 和 0.13% 的八面体间隙被碳和氮所占据。但是，如果形成马氏体，可使 1% 以上的间隙有碳原子，并使晶体结构变为四方。

在多组元系统中，有些溶质原子位于溶剂结构的间隙，另一些则取代溶剂原子的位置。例如在锰钢中，碳原子处于  $\alpha\text{-Fe}$  的八面体间隙，而锰原子则取代铁原子的位置。

### §4 超点阵

许多固溶体在低温时会成为有序固溶体，此时异类原子趋于相邻，这种相又称为超点阵或超结构。

只有在理想配比成分（ $A_2B$ 、 $AB$ 、 $AB_2$  等）并具有简单金属晶体结构的理想单晶体中，才有可能得到完全有序的状态。实际上，由于晶体中存在各种缺陷和晶界，因此，绝大多数情况下，不可能存在完全有序的状态。现在已经知道，有序固溶体中存在一些有序畴，在其中溶质与溶剂的原子可以呈完全有序的排列，但是各有序畴之间，原子排列的步调并不一致，结果在相邻畴界处会有较多的同类原子相邻。有序畴有时又称为反相畴，在一个晶粒内，它的数量相当多。反相畴的存在已经通过薄膜透射电子显微分析技术得到证实。



当固溶体成分不在理想配比值时,有序化的程度还要减少,进行有序化的温度也比理想成分的低,此外,有序化还伴随着其它性质(如硬度、导电率)的变化。

当异类原子间的作用力很强时,发生无序的临界温度  $T_c$  可以高于材料的熔点。具有这种特性的合金就很象化合物。当作用力不太强时,一个有序固溶体到了某一临界温度就有可能成为无序固溶体,即使其成分对应于象化合物那样的理想配比值。许多典型的合金相在温度升高时会发生这种变化。最后,如果有序化力微弱(例如,原子浓度低的一次固溶体),临界温度有可能低于在合理时间内有可能达到平衡的温度,这时无序状态就固定下来不再变了。已经知道,将一个完全有序的合金转变为无序状态所需的激活能约为  $1.5 \sim 2\text{eV}$ ,与扩散或冷形变后回复所需的激活能为同一数量级。

典型的超点阵与三种主要的金属结构、即面心立方(A1)、体心立方(A2)、密排六方(A3)有关。超点阵的类型一般用《结构报告》符号表示。基于A1、A3的超点阵有  $L1_2$  ( $\text{Cu}_3\text{Au}$  I)、 $\text{DO}_{19}$  ( $\text{Mg}_3\text{Cd}$ )、 $L1_0$  ( $\text{CuAu}$  I)、 $L1_1$  ( $\text{CuPt}$ )等;基于A2的超点阵有  $B2$  ( $\beta'$ - $\text{CuZn}$ )、 $\text{DO}_8$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ )等。下面简要介绍这几种超点阵的晶体结构特征。

#### § 4.1 $\text{Cu}_3\text{Au}$ I ( $L1_2$ ) 型

$\text{Cu}_3\text{Au}$  I 是最早研究的超点阵之一。无序时的结构为面心立方(A1),金、铜两种原

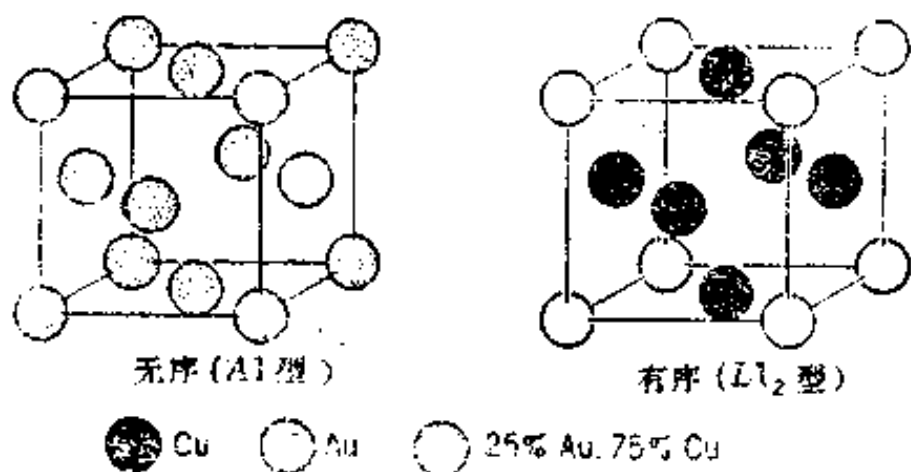


图 2.5  $\text{Cu}_3\text{Au}$  I 超点阵的晶胞

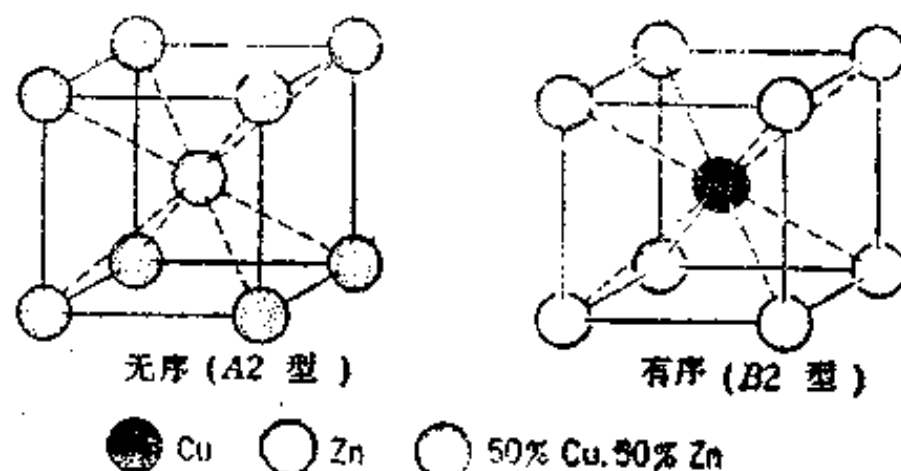


图 2.6  $\beta'$ - $\text{CuZn}$  超点阵的晶胞

子呈随机分布。如果在  $390^\circ\text{C}$  以下退火,就成为有序的  $\text{Cu}_3\text{Au}$  I 型结构,金原子位于晶胞的顶角,铜原子位于面心位置,如图 2.5 所示。 $\text{Cu}_3\text{Au}$  I 的皮尔逊符号为  $\text{cP}4$ ,基元包括一个金原子和三个铜原子,其坐标为:  $\text{Au}(000)$ 、 $\text{Cu}(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 。

已经在大约六十个合金系观察到  $L1_2$  型结构,典型的例子有:  $\alpha''$ - $\text{Au}_3\text{Cd}$ 、 $\alpha'$ - $\text{AlCo}_3$ 、 $\text{Pt}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Al}_3\text{U}$ 、 $\text{AlZr}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{V}$ 、 $\text{FeNi}_3$ 、 $\text{FePd}_3$ 、 $\text{MnNi}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{U}$ 、 $\text{TiZn}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{U}$ 等。

#### § 4.2 $\beta'$ - $\text{CuZn}$ (B2) 型

这个结构是琼斯(Jones)和赛克斯(Sykes)在1937年用x射线技术确定的,无序时的结构为体心立方(A2),有序化后具有  $\text{CsCl}$ (B2)型结构(图 2.6),皮尔逊符号为  $\text{cP}2$ ,基元包括一个铜原子和一个锌原子,其坐标为:  $\text{Zn}(000)$ 、 $\text{Cu}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 。

这类超点阵在合金系中经常可以遇到,皮尔逊列举出大约七十种 B2 型超点阵,如  $\beta$ - $\text{AuCd}$ 、 $\beta$ - $\text{AlNi}$ 、 $\beta$ - $\text{NiZn}$ 、 $\text{LiTi}$ 等。

### § 4.3 CuAu I ( $L1_0$ ) 型

在铜金系中含 47—63% 金范围内会出现 CuAu I 型超点阵, 在 (001) 面上交替形成铜原子层和金原子层, 如图 2.7 所示。CuAu I 型结构的皮尔逊符号为  $tP4$ , 属于简单四方空间点阵, 轴比值  $c/a=0.93$ , 基元包括两个铜原子和两个金原子, 其坐标为: Cu(000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ )、Au( $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ )。理想配比成分 CuAu 的临界有序化温度约为  $385^{\circ}\text{C}$ 。

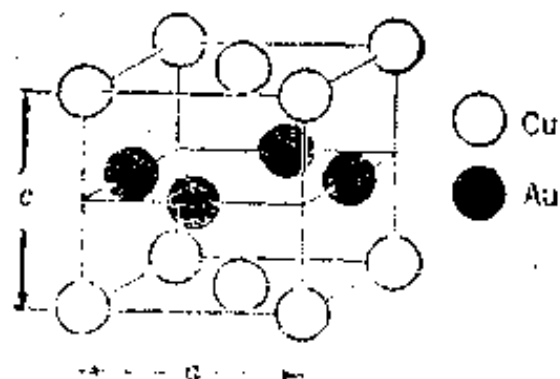


图 2.7 CuAu I 超点阵的晶胞

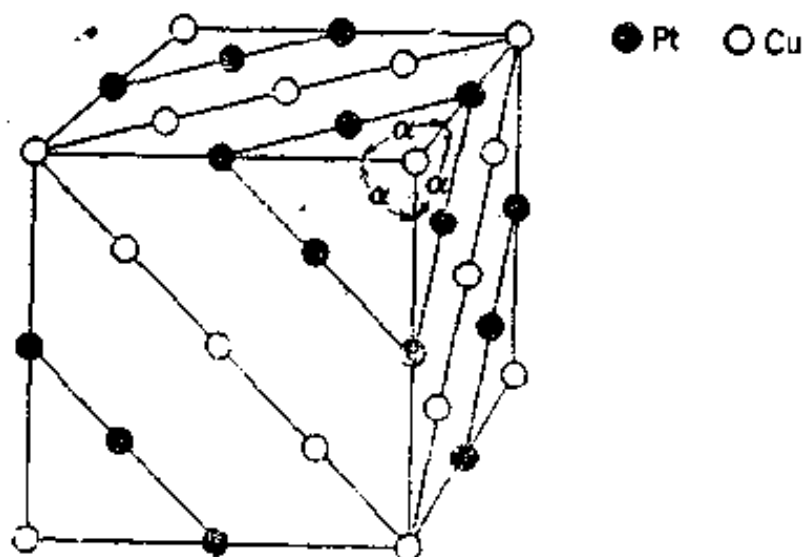


图 2.8 CuPt 超点阵的晶胞

CuAu I 型超点阵可以在许多合金系中见到, 如 AgTi,  $\theta$ -CdPt, AlTi, CoPt, CuTi, FePd, FePt 等。

### § 4.4 CuPt( $L1_1$ ) 型

无序时的结构为面心立方 ( $A1$ ), 有序化后在 (111) 面上交替形成铜原子层和铂原子层, 使晶胞产生畸变, 由立方系变为菱方系, 如图 2.8 所示。CuPt 型结构的皮尔逊符号为  $hR32$ , 基元包括 16 个铜原子和 16 个铂原子。

### § 4.5 $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{DO}_{19})$ 型

当铝加入到体心立方的  $\alpha$ -Fe 中时, 最初铝原子随机置换铁原子, 但是当铝含量超过 18% 后, 铝原子就集中在图 2.9 中的 x 处, 当成分到达  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (25% Al) 时, 这一过程

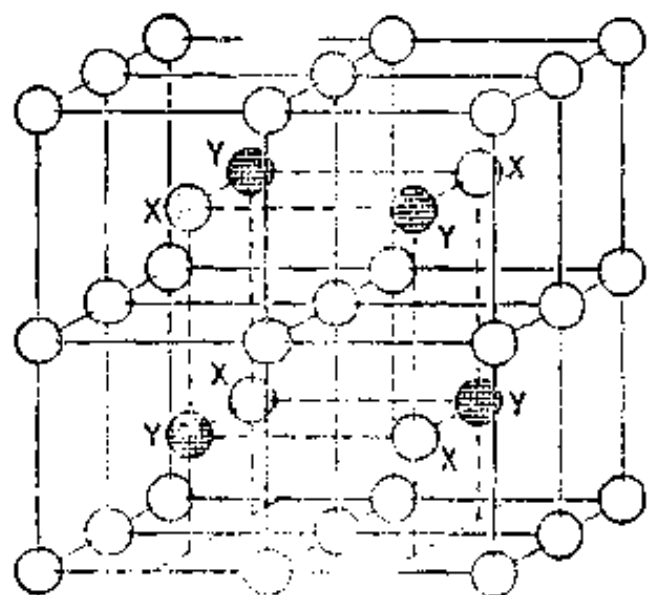


图 2.9  $\text{Fe}_3\text{Al}$  超点阵的晶胞

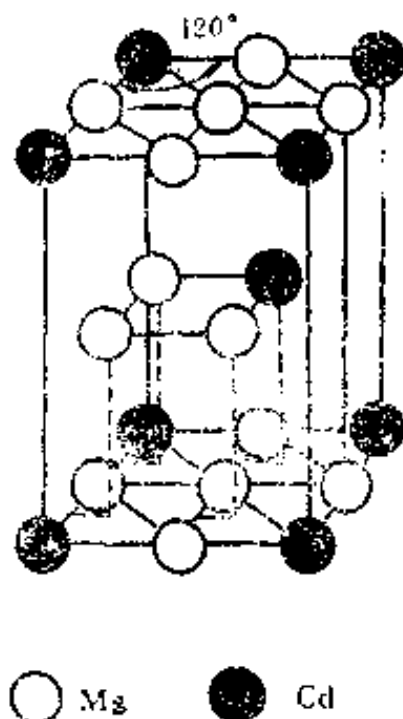


图 2.10  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  超点阵的晶胞

就告完成。 $\text{Fe}_3\text{Al}$  的皮尔逊符号为  $\text{cF16}$ , 属于面心立方空间点阵, 基元包括三个铁原子和一个铝原子, 其坐标为:  $\text{Fe}(000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ 、 $\text{Al}(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ 。

当铝含量由 25% 增加到 50% 时, 所增加的铝原子占据图 2.9 中的 Y 位置, 直到 X 及 Y 位置均为铝原子所占据, 这时的成分对应于  $\text{FeAl}$ , 其结构与  $\beta'$ - $\text{CuZn}$  相同, 即 B2 或 CsCl 型结构, 皮尔逊符号为  $\text{cP2}$ 。

具有  $\text{Fe}_3\text{Al}$  型结构的超点阵还有  $\alpha'$ - $\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Sb}$ 、 $\text{BiLi}_3$ 、 $\text{Mg}_3\text{Pr}$  等。

#### § 4.6 $\text{Mg}_3\text{Cd}(\text{DO}_{19})$ 型

无序时的结构为密排六方, 图 2.10 为  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  超点阵的晶胞, 其点阵常数  $a$  对应于无序时的两倍。 $\text{Mg}_3\text{Cd}$  超点阵的皮尔逊符号为  $\text{hP8}$ , 基元包括六个镁原子和两个镉原子。具有  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  型结构的超点阵还有  $\text{Al}_3\text{Th}$ 、 $\text{Cd}_3\text{Mg}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}$ 、 $\text{Co}_3\text{Mo}$ 、 $\beta$ - $\text{Ni}_3\text{Sn}$  等。

### §5 正常价化合物

正常价化合物是价化合物中比较简单的一种, 这种化合物  $\text{A}_m\text{B}_n$  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

$$me_c = n(8 - e_A) \quad (2.3)$$

式中  $e_c$  及  $e_A$  分别为在非电离状态下正离子及负离子中的价电子数。

金属元素可以和周期表中  $\text{IVB}$ 、 $\text{VB}$ 、 $\text{VIB}$  族的元素形成正常价化合物, 化合物具有比较简单的、不同于其组成元素的晶体结构, 并且有独特的物理及化学性质, 通常其熔点、硬度及脆性均较高。

正常价化合物的晶体结构主要有以下几种类型:

1.  $\text{NaCl}(\text{B1})$  型 皮尔逊符号为  $\text{cF8}$ , 图 2.11(a) 为其晶胞, 基元包括两个原子, 如  $\text{HfC}$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{PbS}$  等。
2.  $\text{CaF}_2(\text{C1})$  型 皮尔逊符号为  $\text{cF12}$ , 图 2.11(b) 为其晶胞, 基元包括三个原子, 如  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Pb}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  等。
3. 闪锌矿 ( $\text{ZnS}$ , 立方) ( $\text{B3}$ ) 型 皮尔逊符号为  $\text{cF8}$ , 图 2.11(c) 为其晶胞, 基元包括两个原子, 如  $\text{AlSb}$ 、 $\text{BeS}$ 、 $\alpha$ - $\text{CdS}$  等。
4. 硫锌矿 ( $\text{ZnS}$ , 六方) ( $\text{B4}$ ) 型 皮尔逊符号为  $\text{hP4}$ , 图 2.11(d) 为其晶胞, 基元包括四个原子, 如  $\text{AlN}$ 、 $\text{MgTe}$ 、 $\beta$ - $\text{CdS}$  等。硫锌矿又称为纤维锌矿。

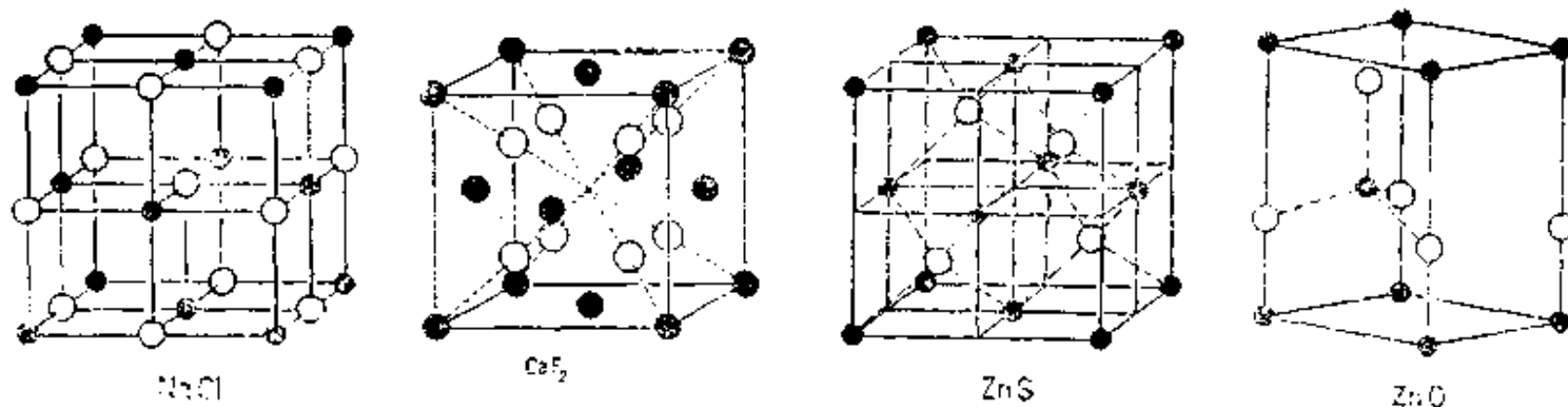


图 2.11 几种正常价化合物的晶胞  
(a)  $\text{NaCl}$  (b)  $\text{CaF}_2$  (c) 闪锌矿 (d) 硫锌矿

## §6 电子化合物 (电子相)

长期以来,人们注意到铜、银、金等贵金属与副 B 族金属组成的相图有非常相似的地方,所形成的相具有典型的金属性质,相区的成分范围也较宽。除了  $\gamma$  相以外,这些相的结构都比较简单并具有典型的金属结构。但是这些相并不是在所有系统中相同的成分范围形成,也不是在所有系统都有这些相。

休姆—罗塞利在二十年代提出用电子浓度值来表征这些相。例如,在铜锌系中, $\beta$  相、 $\gamma$  相、 $\epsilon$  相的假想化学式分别为  $\text{CuZn}$ 、 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  和  $\text{CuZn}_5$ , 相应的电子浓度值分别为  $3/2$  (1.5)、 $21/13$  ( $\sim 1.62$ )、 $7/4$  (1.75)。1933 年,伯纳尔 (Bernal) 建议把这些相称为电子化合物,后来又有人把这些相称为休姆—罗塞利相或休姆—罗塞利化合物。

由于这些相都有较宽的成分范围,其所对应的电子浓度值也有一定范围,而且不同相的电子浓度范围还有一定的重叠。因此,根据一个假想的化学式给出一个特定的电子浓度值已经没有什么重要意义,从化学意义上看,也不应该算是化合物。马萨尔斯基 (T.B. Massalski) 认为将这种相称为电子相更为恰当。表 2.3 给出一些有代表性的电子相及其电子浓度范围和晶体结构。表中无序的  $\beta$  相只在高温时稳定,冷却时要变为有序相  $\beta'$  (见本章 §4) 或进行共析分解。不同合金系的  $\gamma$  相的结构不完全一样,但非常相近,且晶胞都比较大,例如铜锌系中的  $\gamma$  相,一个晶胞有 52 个原子,《结构报告》符号为  $\text{D}_{8h}$ , 皮尔逊符

表 2.3 一些有代表性的电子相

晶体结构	立 方 系			密 排 六 方	
	体心立方	复 杂 立 方		$c/a=1.633$	$c/a=1.57$
电子浓度范围	1.36—1.59	$\gamma$ -黄铜 $\text{D}_{8h}$ , cI52	$\beta$ -Mn $\text{A}_{13}$ , cP20	1.22—1.83	1.65—1.89
合 金 系	Cu—Be	Cu—Zn	Cu—Si	Cu—Ga	Cu—Zn
	Cu—Zn	Cu—Al	Ag—Al	Cu—Si	Cu—Sn
	Cu—Al	Cu—Ga	Au—Al	Cu—Ge	Ag—Cd
	Cu—Ga	Cu—In	Co—Zn	Ag—Cd	Ag—Zn
	Cu—In	Cu—Si		Ag—Al	Au—Zn
	Cu—Si	Cu—Sn		Ag—In	Au—Cd
	Cu—Sn	Ag—Cd			
	Ag—Cd	Ag—In			
	Ag—Al				
	Ag—In				
	Au—Al				

号为 cI52。具有  $\beta$ -Mn (A13) 结构的电子相 ( $\mu$  相) 出现在 Cu-Si、Ag-Al、Au-Al、Co-Zn 等合金系, 其电子浓度值范围与通常只在高温下稳定的、具有体心立方结构的电子相 ( $\beta$  相) 相近。

## §7 间隙化合物 (间隙相)

过渡族金属与氢、硼、碳、氮等元素常常可以形成具有金属性质的高熔点、高硬度、但较脆的化合物。如果使这种相弥散分布在钢中, 则可以产生显著的强化作用。这种相也广泛用于粉末冶金领域。

黑格 (G. Hägg) 系统地研究了这类化合物并称之为间隙化合物 (有些人称之为黑格化合物或间隙相)。可以根据非金属原子与过渡族金属原子半径比值 ( $R_X/R_M$ ) 对这类化合物进行分类。当  $R_X/R_M < 0.59$  时, 形成简单结构, 当  $R_X/R_M > 0.59$  时, 形成复杂结构。

### § 7.1 $R_X/R_M < 0.59$ 时的间隙化合物

金属原子多数位于面心立方或密排六方结构的位置, 少数情况下位于体心立方或简单六方结构的位置, 小的非金属原子位于间隙处。通常这些中间相对应于简单的分子式  $MX$ 、 $M_2X$ 、 $M_4X$ 、 $MX_2$ , 但实际成分常常包括一定范围, 与间隙的填充程度有关。

$MX$  通常具有 NaCl (B1, cF8) 型或 ZnS (闪锌矿, B3, cF8) 型结构。金属原子位于面心立方结构的原子位置, 非金属原子在八面体间隙位置 (NaCl 结构) 或 B3 中的硫原子位置 (ZnS 结构)。例如 ZrN、TiN、VN、ZrC、TiC、TaC、VC、ZrH、TiH 等。

$M_2X$  通常具有  $Fe_2N$  (L'3, bP3) 型结构, 如  $Fe_2N$ 、 $Cr_2N$ 、 $Mn_2N$ 、 $Nb_2N$ 、 $Ta_2N$ 、 $V_2N$ 、 $W_2C$ 、 $Mo_2C$ 、 $Ta_2C$ 、 $V_2C$ 、 $Nb_2C$  等, 金属原子位于密排六方结构的原子位置, 非金属原子位于八面体间隙位置, 如图 2.12 所示。

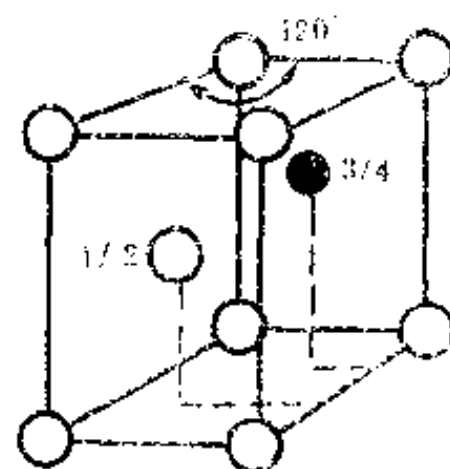


图2.12  $Fe_2N$  型结构的晶胞

许多结构简单的间隙化合物在固态可以双双无限互溶, 形成连续固溶体, 例如钒、钛、铌、钽、锆的碳化物中, 几乎任意两个都可以无限固溶。钒、钛、铌、锆的氮化物也是如此 (ZrN-VN 除外)。

### § 7.2 $R_X/R_M > 0.59$ 时的间隙化合物

铬、锰、铁、钴的碳化物 ( $R_X/R_M = 0.60-0.61$ ) 以及铁的硼化物属于此类。

$Fe_3C$  (渗碳体) 是铁碳系中的一个重要的相, 具有正交结构, 《结构报告》符号为  $DO_{11}$ , 皮尔逊符号为 oP16, 一个晶胞有 16 个原子, 其中 12 个为铁原子, 四个为碳原子。图 2.13 为  $Fe_3C$  晶胞在 xy 平面上的投影并标出各原子的 z 轴坐标。

可以把由六个铁原子构成的三角棱柱看成是  $Fe_3C$  的结构单元, 每个三角棱柱内都有一个碳原子, 如图 2.14 所示。图中给出四个相邻晶胞在 xy 平面上的投影, 从  $[001]$



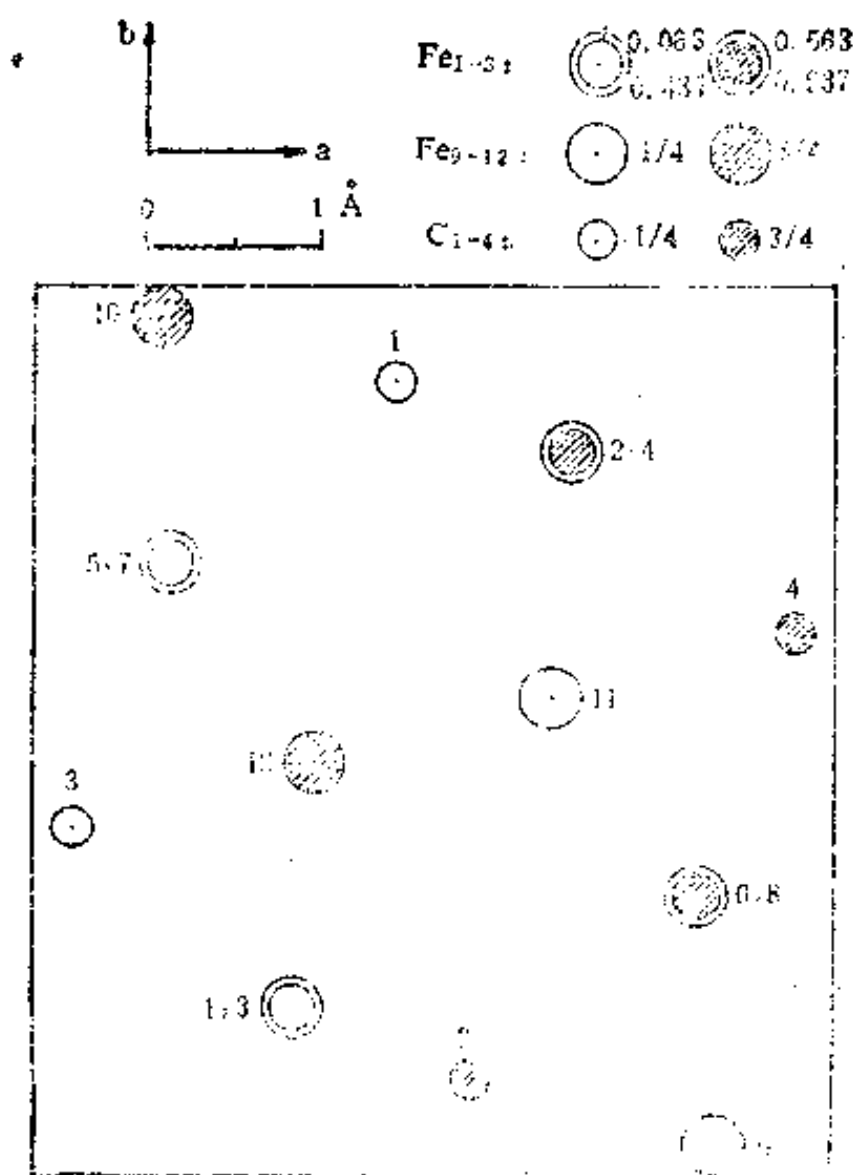


图 2.13  $\text{Fe}_3\text{C}$  晶胞在  $xy$  平面上的投影

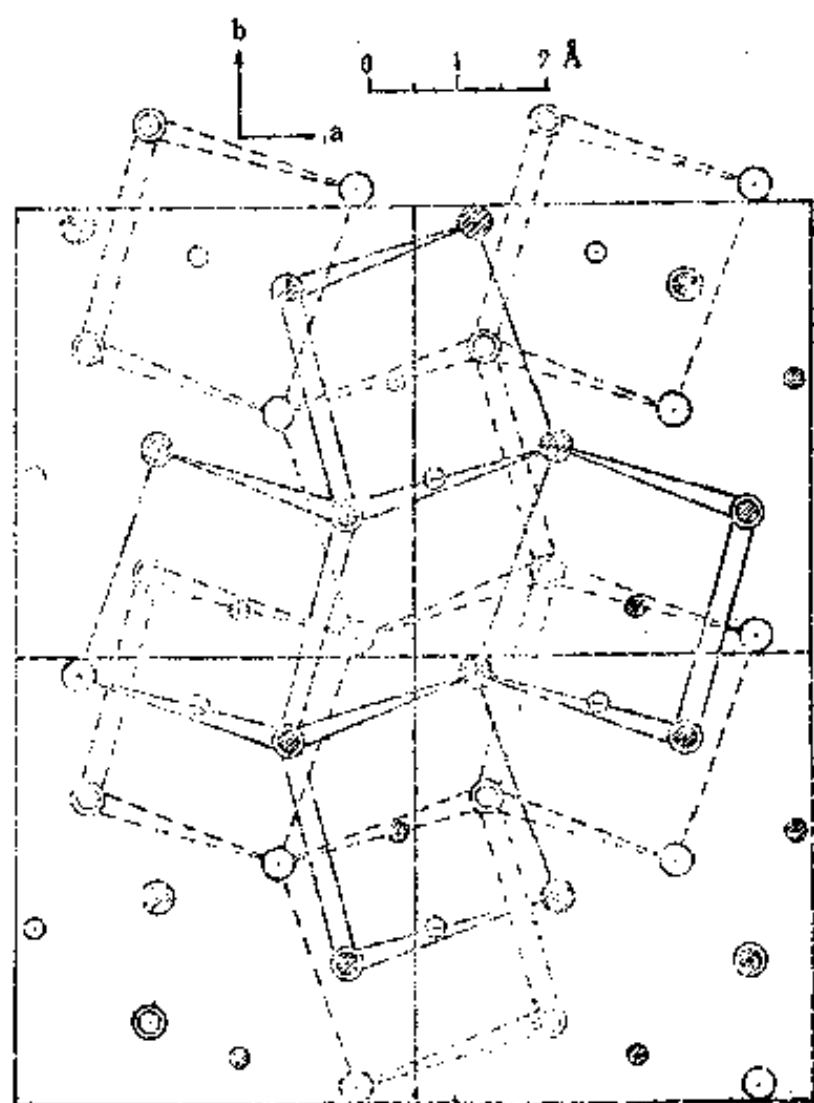


图 2.14 同图 2.13, 示出  $\text{Fe}_3\text{C}$  的结构单元

方向往下看, 这些三角棱柱在晶胞  $z$  轴方向分成两层, 上面一层用实线表示, 下面一层用虚线表示, 每层的三角棱柱都有两种取向。

## §8 拉维斯 (Laves) 相

有许多中间相可以用化学式  $\text{AB}_2$  表示, 且  $A$  原子较大, 其结构是  $\text{MgCu}_2$ 、 $\text{MgZn}_2$ 、 $\text{MgNi}_2$  三个相互有关的结构中的一个。这些结构的原始研究工作主要是由拉维斯、维特 (Witte) 等人在三十年代中期进行的, 1939 年舒尔策 (Schulze) 建议把这些相称为拉维斯相。表 2.4 列出一些有代表性的拉维斯相。

形成拉维斯相的两个元素在周期表中可以相距较远, 但也可以很靠近, 如  $\text{KNa}_2$ 。同一元素在某个拉维斯相中可以是较大的元素  $A$ , 而在另一个拉维斯相中则为较小的元素  $B$ , 例如  $\text{MgCu}_2$  和  $\text{LaMg}_2$ 。拉维斯相中既有过渡族元素, 也有非过渡族元素。在内维特 (Nevitt) 所分析的 223 个拉维斯相中, 有 210 个至少有一个组元是过渡族元素, 具有  $\text{MgCu}_2$  型结构的有 152 个, 具有  $\text{MgZn}_2$  型结构的有 67 个, 只有少数几个具有  $\text{MgNi}_2$  型结构。

如果分别来看拉维斯相三种结构中  $A$  原子和  $B$  原子的排列情况, 就可以看到这三种结构的相似和不同之处。图 2.15 为拉维斯相中较大的  $A$  原子的排列情况,  $A$  原子组成双层六方网络, 上层原子正对着下层原子。图 a 中的双层原子是沿着  $[111]$  方向排列的, 一共有三种取向的双层原子, 在图中分别用  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  表示。图中示出  $X$  位置的八个原子,  $Y$  位置双层原子只有两个, 就像密排结构中的第二密排层一样。在  $Z$  位置的双层原子也只有两个, 相对于  $Y$  位置产生了横向移动。这样, 双层原子的排列顺序为  $XYZXYZ\cdots$ 。

MgZn<sub>2</sub> 及 MgNi<sub>2</sub> 晶胞中双层原子沿 [001] 方向的排列顺序分别为 XYXYXY…… (图 b) 和 XYXZXYXZ…… (图 c)。

表 2.4 一些有代表性的拉维斯相

类 型	MgCu <sub>2</sub> 型	MgZn <sub>2</sub> 型	MgNi <sub>2</sub> 型
晶 系	立 方	六 方	六 方
结构符号	C15, cF24	C14, hP12	C36, hP24
实 例	AgBe <sub>2</sub> TiBe <sub>2</sub> NaAu <sub>2</sub> LaMg <sub>2</sub> BiAu <sub>2</sub> KBi <sub>2</sub>	CaMg <sub>2</sub> ZrBe <sub>2</sub> KNa <sub>2</sub> TaFe <sub>2</sub> NbMn <sub>2</sub> UNi <sub>2</sub>	NbZn <sub>2</sub> ScFe <sub>2</sub> ThMg <sub>2</sub> HfCr <sub>2</sub> β-Co <sub>2</sub> Ti UPt <sub>2</sub>

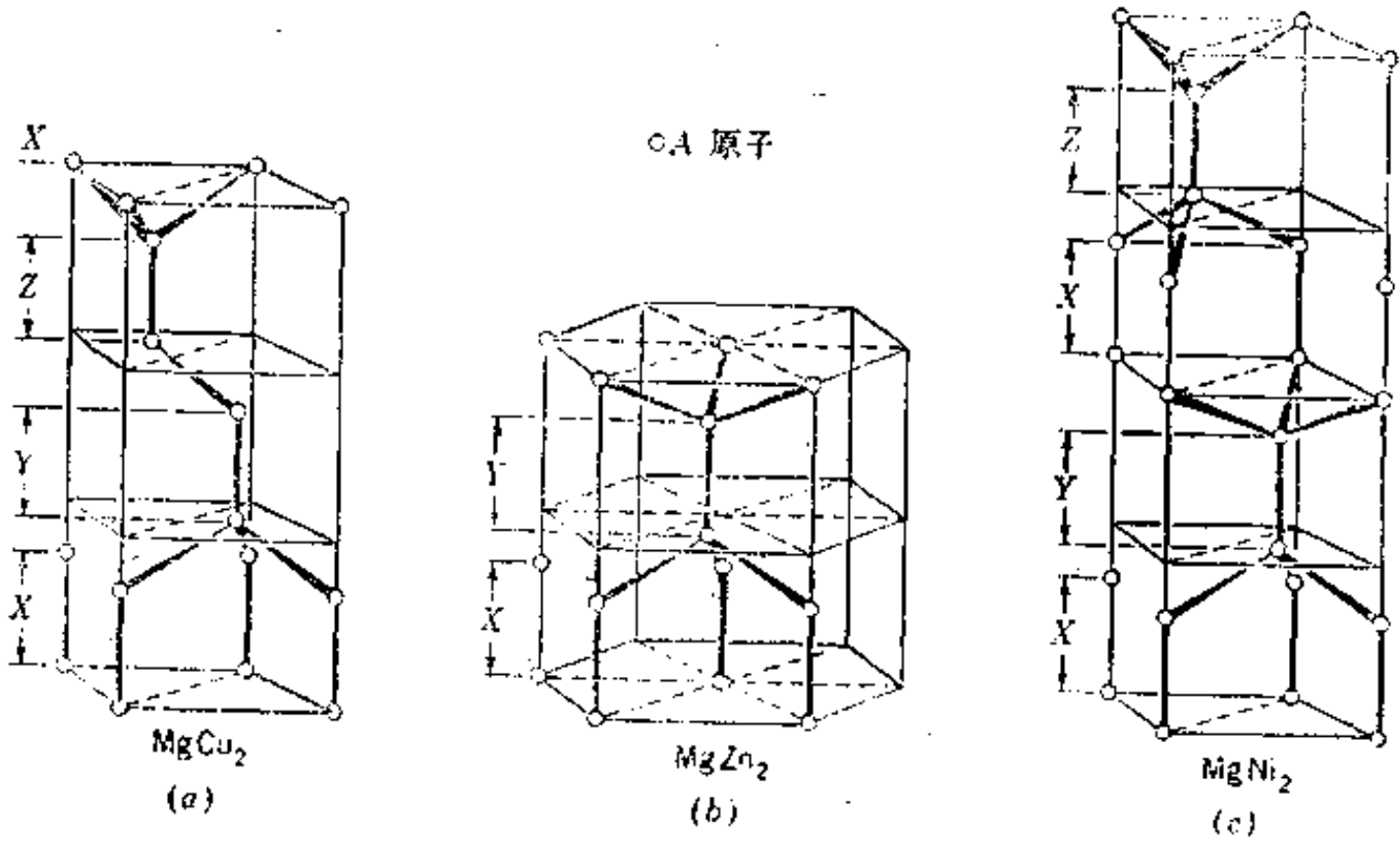


图 2.15 拉维斯相中A原子的排列情况  
(a) MgCu<sub>2</sub> (b) MgZn<sub>2</sub> (c) MgNi<sub>2</sub>

拉维斯相中较小的 B 原子均位于四面体的顶角，如图 2.16 所示。在 MgCu<sub>2</sub> 结构中，B 原子构成的各四面体之间只在顶角处相连 (图 a)；在 MgZn<sub>2</sub> 结构中，四面体之间交替地在顶角及底面相连 (图 b)；而在 MgNi<sub>2</sub> 结构中，四面体之间兼有以上两种连接方式 (图 c)。

图 2.17 (a) 为 MgCu<sub>2</sub> 晶胞中，A、B 两种原子分布的透视图，镁原子处于 金刚石结构的原子位置，如果把晶胞分成八个小立方体，其中四个小立方体的中心各有一个镁原子，而由铜原子构成的四个四面体则分布在另外四个小立方体中。

一般认为形成拉维斯相的主要因素是几何上的原因，也就是尺寸因素所决定的，使两种

原子以一种方便的形式填充空间。按照图 2.17 (b) 所示的最佳空间填充情况, A、B 原子

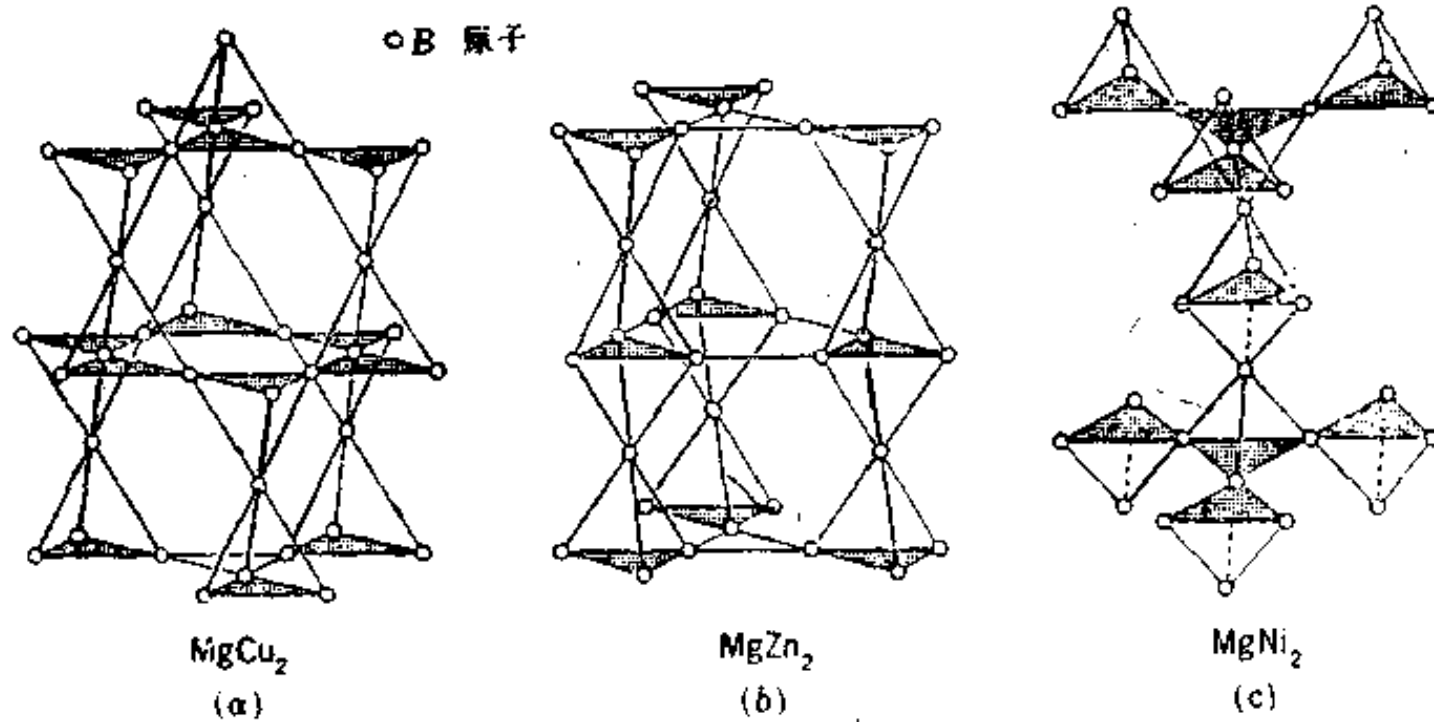


图 2.16 拉维斯相中 B 原子的排列情况  
(a) MgCu<sub>2</sub> (b) MgZn<sub>2</sub> (c) MgNi<sub>2</sub>

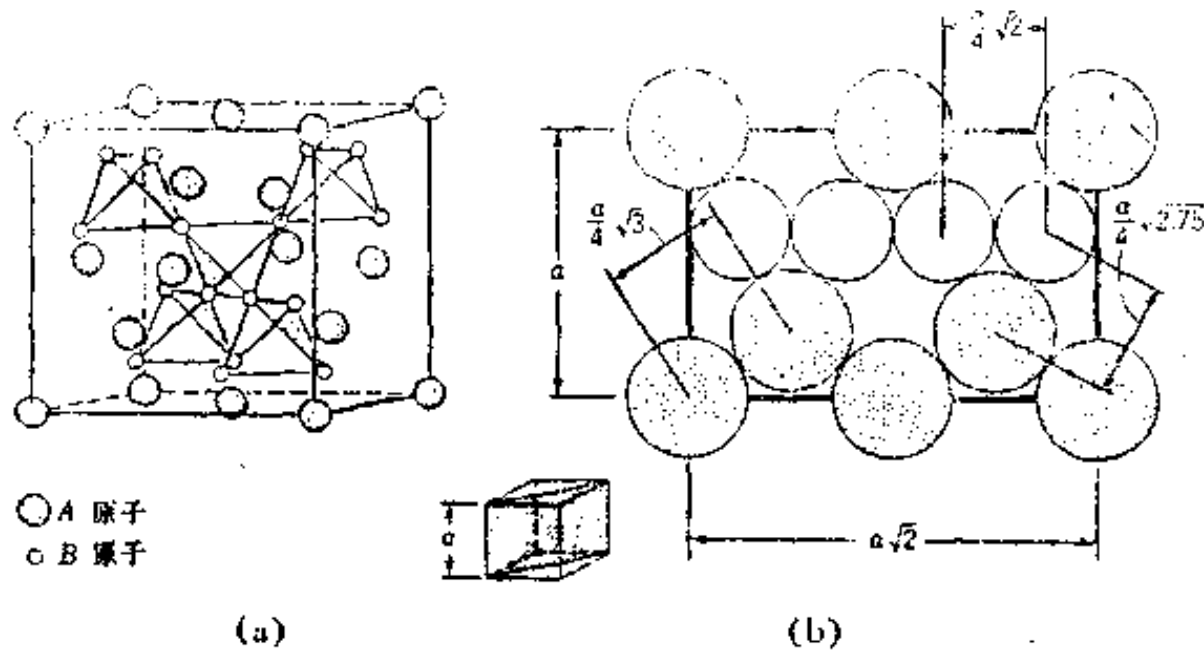


图 2.17 A、B 原子在 MgCu<sub>2</sub> 结构中的分布  
(a) 晶胞透视图; (b) (110) 面上的分布情况

半径的比值应为:  $r_A/r_B = \sqrt{3/2} \approx 1.225$ 。实际上, 若按戈德施密特半径计算纯元素的原子半径比值, 则已知拉维斯相的原子半径比值在 1.05 至 1.68 之间。德怀特 (Dwight) 曾分析过 164 个拉维斯相, 原子半径比值大多在 1.1 至 1.4 之间, 只有 26 个在此范围以外。德怀特认为在判断是否会形成拉维斯相时, 戈德施密特半径并不是一个重要因素, 只要求 A 原子比 B 原子大, 且二者在一起时还可以膨胀或收缩以达到理想的比值。有时, 原子半径比值在典型范围内, 却不形成拉维斯相。因此, 几何因素并不是形成拉维斯相的充分判据。

## §9 σ 相

σ 相在常温下硬而脆、无磁性。在含铁及铬的耐热合金和复杂钢中, 由于成分控制不好或热处理不当, 会产生 σ 相的沉淀而使机械性能变坏, 因此对 σ 相进行了大量的研究工作。

$\sigma$  相常见于由过渡族元素组成的系统中。这个相的显著特征就是成分范围较宽，以及在不同合金系中能稳定存在的温度范围不同。看来原子尺寸因素和电子浓度因素都对  $\sigma$  相的形成和稳定性起作用。

$\sigma$  相属于四方晶系，轴比值  $c/a \approx 0.52$ ，《结构报告》符号为  $D8_h$ ，皮尔逊符号为  $tP30$ ，一个晶胞有 30 个原子。 $\sigma$  相的结构可以看成是由卡戈枚 (Kagomé) 网络 (原子层) 沿  $[001]$  方向堆垛而成，相邻卡戈枚网络相距  $1/2$  点阵常数，二者相对旋转  $90^\circ$  并有一定错动。图 2.18(b) 为卡戈枚网络在  $z=0$  和  $1.0$  时的位置，图 2.18(c) 为卡戈枚网络在  $z=0.5$  时的位置。在  $z$  约等于  $1/4$  及  $3/4$  处还各有四个原子，位于上下两层六角网络的中心。图 2.18(a) 为  $\sigma$  相晶胞中卡戈枚网络及其中所夹的原子在  $(001)$  面上的投影，图中还标出五种不同的原子位置，组成  $\sigma$  相的元素根据其原子大小占据不同的位置。

有些研究者把  $\sigma$  相看成是电子化合物，根据已知  $\sigma$  相的平均成分，其电子浓度约为 6.93。

$\sigma$  相的成分范围随所属的合金系而变，图 2.19 给出一些二元系中  $\sigma$  相的成分范围。

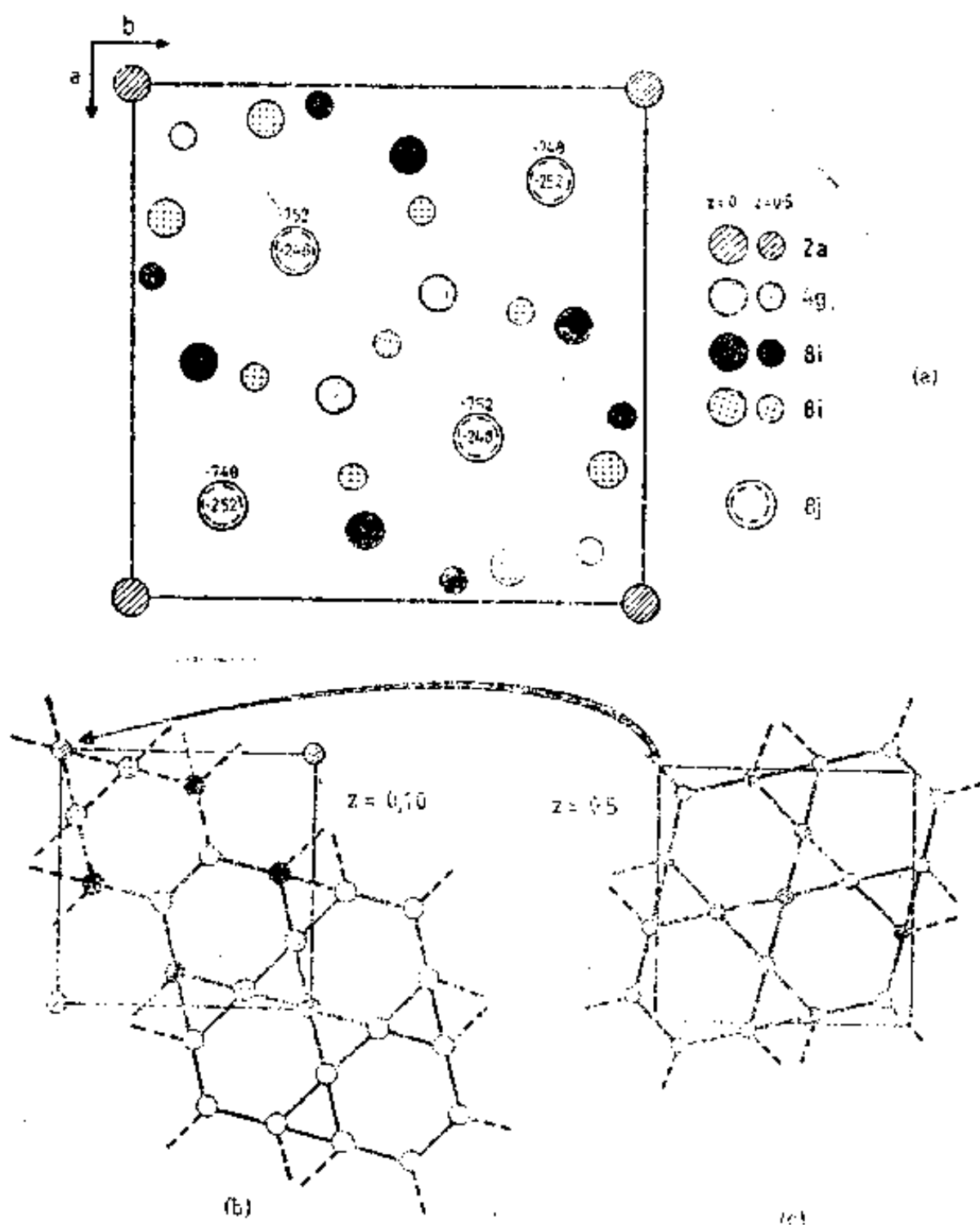


图 2.18 用卡戈枚网络描述  $\sigma$  相的结构

(a)  $(001)$  面上投影，(b)  $z=0$  和  $1.0$  时的网络投影位置，(c)  $z=0.5$  时的网络投影位置

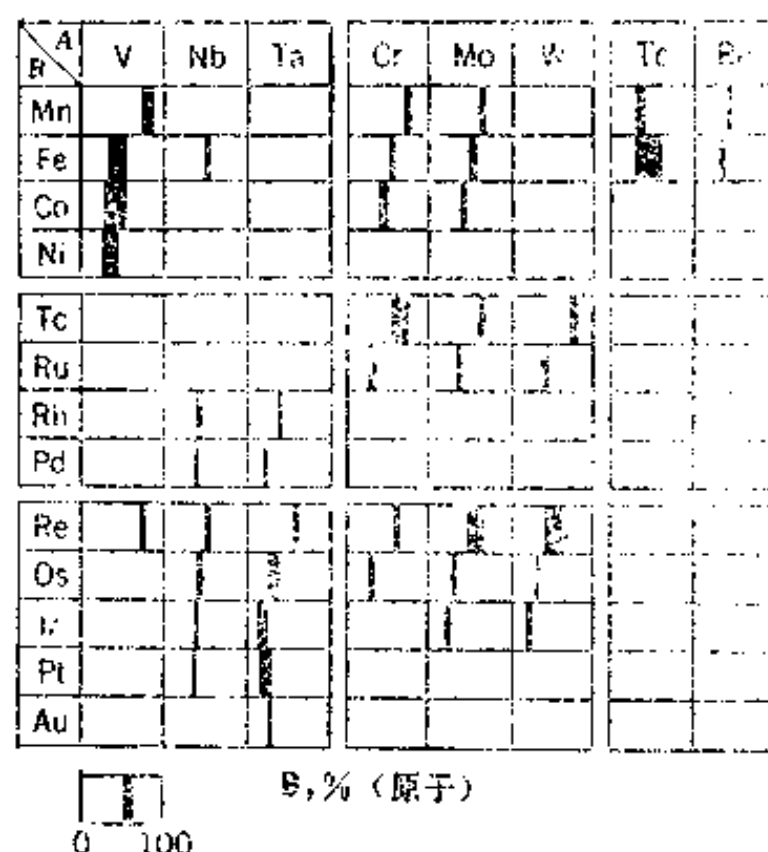


图 2.19 一些二元系中  $\sigma$  相的成分范围

## §10 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 型结构

$\text{Cr}_3\text{Si}$  型结构 (A15, cP8) 中, 作为  $\text{A}_3\text{B}$  化合物的 A 元素为 IV 到 VI 族的过渡族元素, B 元素可以是过渡族元素或非过渡族元素, 化合物中二组元原子半径比值在 0.84 至 1.12 之间。

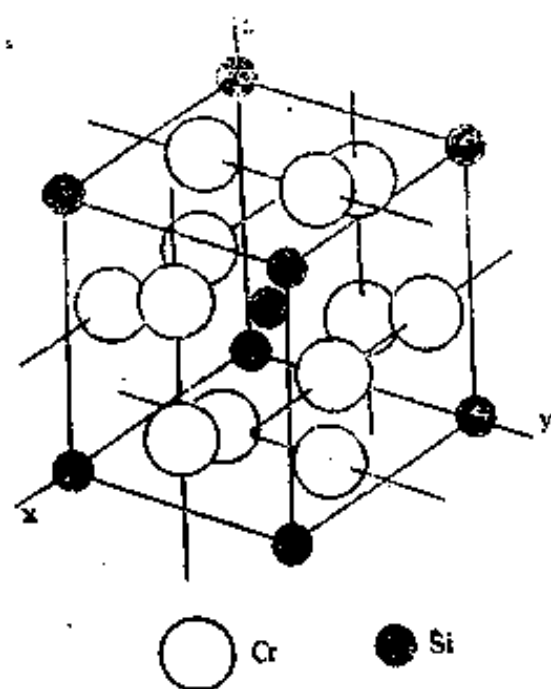


图 2.20  $\text{Cr}_3\text{Si}$  的晶胞

图 2.20 为  $\text{Cr}_3\text{Si}$  的晶胞, 硅原子位于体心立方结构的位置, 铬原子沿  $\langle 100 \rangle$  晶向形成三组互相垂直并通过立方体面中心的原子链。

$\text{Cr}_3\text{Si}$  结构属于简单立方空间点阵, 一个晶胞有八个原子, 其中有六个铬原子, 其坐标为:  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{3}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{3}{2}$ ; 两个硅原子, 其坐标为:  $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。

$\text{Cr}_3\text{Si}$  结构可以看成是层状结构 (图 2.21), 主层位于  $z=0, 1/2, 1.0$  处, 次层位于  $z=1/4, 3/4$  处。主层由铬、硅两种原子组成六边形和三角形混合网络, 在  $z=1/2$  处的主层相对于上、下二主层旋转  $90^\circ$  并有一位移。次层全部由铬原子组成四方形网络, 各次层上下都对准。

一些 A15 型化合物具有超导性, 因而引起人们的注意, 例如  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  的超导温度 ( $T_c$ ) 为 23.2K, 在 1986 年超导材料有新的突破以前, 这是最高的  $T_c$  值。

人们通常把间隙化合物、拉维斯相、 $\sigma$  相、 $\text{Cr}_3\text{Si}$  型结构等相归属于尺寸因素化合物, 即尺寸因素是形成这种相的主要判据, 但不是唯一的判据, 属于这类化合物的相还有很多。有些研究者把拉维斯相、 $\sigma$  相、 $\text{Cr}_3\text{Si}$  型结构等相归属于拓扑密堆积结构, 有兴趣的读者可以阅读文献 [8]。

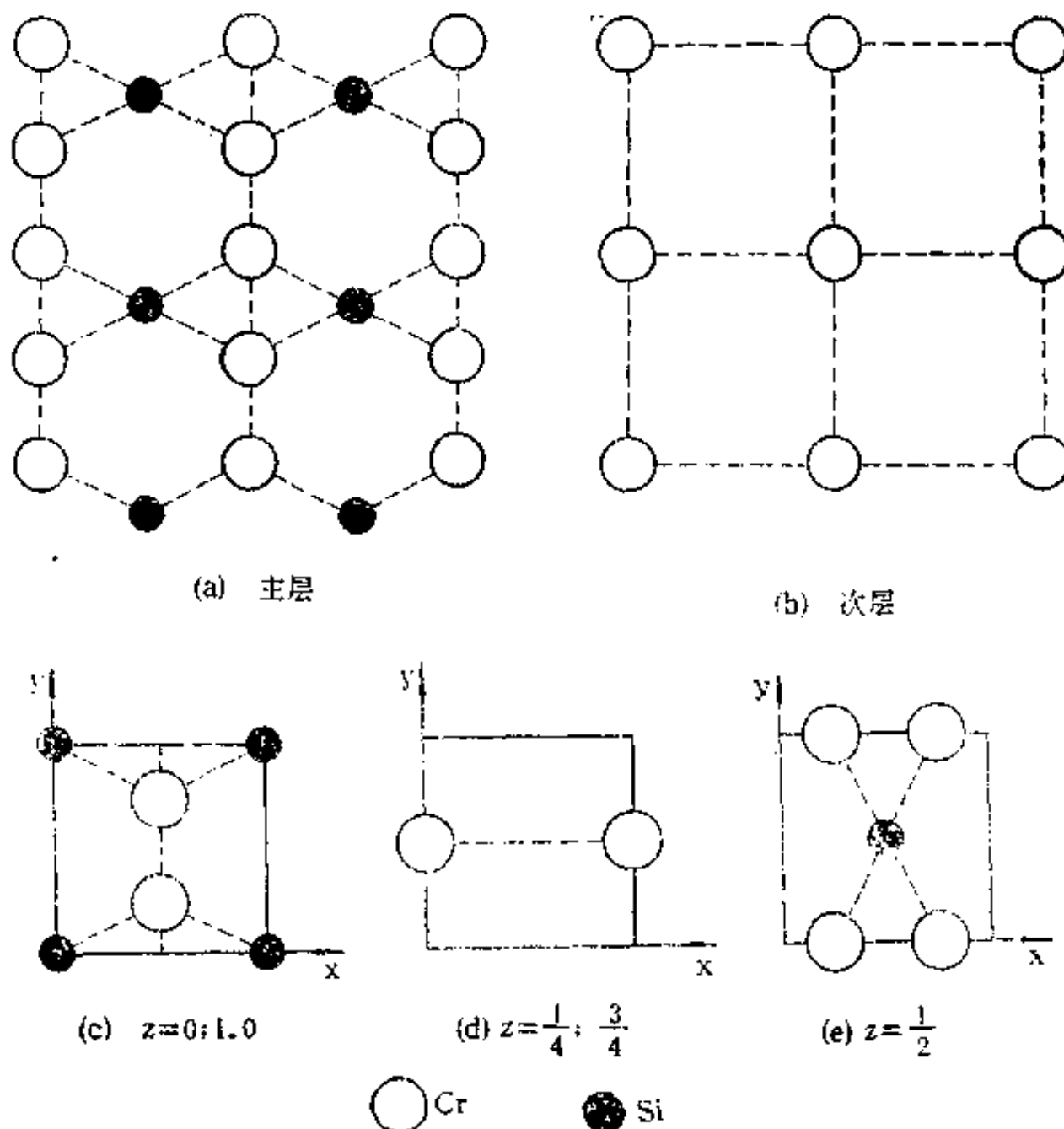


图 2.21  $\text{Cr}_3\text{Si}$  各层结构

## 习 题

1. 为什么说 15% 规则是一个否定性的规则?
2. 怎样利用达肯—葛瑞图预测固溶体的形成?
3. 用葛施奈德纳提出的规律预测是否能形成固溶度较大的固溶体时, 为什么可靠性较之达肯—葛瑞方法有较大的改进?
4. 碳和氮在  $\alpha\text{-Fe}$  中的最大固溶度分别为 0.1% 和 0.4%, 已知碳、氮原子均位于八面体间隙, 试分别计算八面体间隙被碳原子和氮原子占据的百分数。
5. 碳和氮在  $\gamma\text{-Fe}$  中的最大固溶度分别为 8.9% 和 10.3%, 已知碳、氮原子均位于八面体间隙, 试分别计算八面体间隙被碳原子和氮原子占据的百分数。
6. 解释下列超点阵所属的空间点阵:  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ 、 $\beta'\text{-CuZn}$ 、 $\text{CuAuI}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Cd}$ 。
7. 给出下列化合物结构中基元的原子坐标 (参看图 2.11):  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{ZnS}$  (立方)、 $\text{ZnS}$  (六方)。
8. 为什么把电子化合物称为电子相更合适些?
9. 给出  $\text{Fe}_2\text{N}$  (或  $\text{W}_2\text{C}$ ) 结构中基元的原子坐标 (参看图 2.12)。
10. 简述拉维斯相的晶体结构特点。



11. 计算  $\alpha$  相晶胞的原子数。
12. 给出  $\text{Cr}_3\text{Si}$  结构中铬原子与其14个近邻原子的距离（注：一共有三种不同距离）。

### 参 考 文 献

1. C.Barrett and T.B.Massalski, 《Structure of Metals》, Pergamon Press, 1980.
2. R.W.Cahn and P.Haasen(Ed.), 《Physical Metallurgy》, Part I, North-Holland Physics Publishing, 1983.
3. P.Haasen, 《Physical Metallurgy》, Cambridge University Press, 1978.
4. L.H.Bennett(Ed.), 《Theory of Alloy Phase Formation》, The Metallurgical Society of AIME, 1980
5. L.S.Darken and R.W.Gurry, 《Physical Chemistry of Metals》, McGraw-Hill Book Company, 1953.
6. 谢希文, 关于间隙相与间隙化合物, 《材料科学与工程》, 1984 年第二期, 28.
7. 谢希文, 关于渗碳体的晶体结构, 《材料科学与工程》, 1985 年第一期, 44.
8. A.K.Sinha, Topologically Close-packed Structures of Transition Metal Alloys, Progress in Materials Science, Vol.15, Part 2, Pergamon Press, 1972.

### 第三章 金属的凝固

绝大多数的金属制品，在其加工制造的最初阶段，都要在熔炼后铸造，使其成为铸锭或铸件。铸锭和铸件的组织及性能与其凝固过程有密切的关系，本章介绍凝固过程的有关知识，首先简要介绍液态金属的结构和性质，然后，着重讨论晶核的形成以及晶体长大过程的基本理论和规律，最后运用这些基本概念分析金属铸锭组织的形成。

#### §1 液态金属的结构和性质

对气体或固体的研究要比对液体的研究容易些。在气态，原子（或分子）间的作用力要小得多，可以应用理想气体的定律。在固态，原子的规则排列可以用  $x$  射线法准确测出，对于晶体缺陷的研究也已取得不少进展。虽然液态与固态同属于凝聚态，但是液态中原子的排列却不如固态那样规则，同时又必须考虑原子间的作用力，再加上液体一般所处的温度比较高，因此在研究液态的结构时，不论在实验技术上或是数学处理上所遇到的困难都要大得多。

研究液态金属结构的方法有两大类。一类是间接的方法，即测定液态金属的一些物理性质并与固态金属相应的性质进行比较，从而推测液态金属的结构。另一类是直接的方法，即用  $x$  射线衍射及中子衍射的方法直接研究液态金属的结构。

根据形状和体积的性质，可以简单地区别气体、液体和固体。气体没有一定的形状和体积，可以完全充满盛置它的容器。液体占有一定的体积，但是没有一定的形状，它的形状就是容器的形状。固体有一定的体积和形状。从上述这些性质可以看出，液体中原子间具有较强的结合力，但是比固体有更大的易动性。液体具有较低的压缩性，这说明液体中原子的排列比较致密。流动性是液体的基本特征，这表明液体中原子的排列不象固体那样有规则。

金属熔化时性质的变化要比蒸发时小得多，例如熔化潜热一般仅为蒸发潜热的2.5~5%；铜的熔化潜热约为  $1.3 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，而其蒸发潜热则约为  $33.5 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，这说明将原子完全相互分开所需的能量大约相当于从固态到液态结构变化所需能量的25倍。在面心立方结构中，每个原子有12个最近邻，因此在12个“最近邻键”中，每个“最近邻键”为两个原子所共有。如果忽略表面原子具有较少的最近邻，键数约为原子数的六倍。因此，每个原子的蒸发潜热等于断开六个键所需做的功，即等于六个键的能量。熔化大约只需上述能量的1/25，而且键没有完全被破坏，平均来看，可以认为每个键被一个能量约小4%的键所代替。

当晶体具有密堆积或接近密堆积的结构（如面心立方、密排六方或体心立方）时，相同数目原子随机（或比较随机）堆放时将占据更大的体积，即液体的密度略低于固体。这一情况适用于几乎所有的金属，只有位于周期表中金属与非金属交界处的镓和铋例外（镓和铋凝固时，体积的膨胀分别为3.32%和3.22%）。致密度较低的晶体，其液体的密度高于固体，如锆与硅。

以上比较表明，液态金属的性质介于固态和气态之间，但更接近于固态金属的性质。

用原子的尺度来描述液态金属的结构要困难得多,对于怎样来描述最合适也存在很不相同的意见。x 射线衍射法的研究结果表明,液体中原子间的最近距离与晶态非常相邻,但最近邻原子数要少些。例如,配位数为 12 的金属在液态时,每一个原子的最近邻约有 11 个原子;配位数为 8 的金属在液态时,每一个原子的最近邻约有 7 个原子。这说明在液态,原子间的作用力虽然有所减弱,原子的运动比在固态时自由些,即原子的排列具有随机性,但是有以下的限制,一个是任意两个相邻原子的中心间距不能小于原子直径,另一个是任何地方的空隙不能大到可以再插入一个原子。以上关于液态金属结构的描述是在一段时间内取平均值所得的结果,这段时间比原子进行一次热振动所需时间 ( $1/\nu_L$ ,  $\nu_L$  为原子热振动频率,其数量级为  $10^{13}\text{s}^{-1}$ ) 长得多。

另一种描述认为在任一瞬间,由于系统中的能量起伏,液体中存在一定数目大小不等、随机取向的短程有序原子团(以下简称原子团),其原子排列就像晶体那样规则,相邻原子团之间可以有一些“自由空间”。随着系统中的能量起伏,这些原子团时而形成、时而减小以至消失。

可以从热力学的角度来考虑这些原子团,不同大小原子团的相对数目可用下式表示:

$$n_i/n = \exp(-\Delta G/kT) \quad (3.1)$$

式中  $n$  为单位体积原子数,  $n_i$  为  $n$  个原子中含有  $i$  个原子的原子团数目,  $\Delta G$  为  $n_i$  与数目相同的单个原子的自由能差。由 (3.1) 式可知,  $\Delta G$  增加时,  $n_i$  减小。 $\Delta G$  的来源有两个,一个与固、液相的自由能差有关,另一个是把固相与液相分开的界面能。前者在固、液相平衡的温度时为零,高于熔点时为正值,低于熔点时为负值,后者永远为正值。 $\Delta G$  可用下式表示:

$$\Delta G = V\Delta G_0/V_0 + A\sigma \quad (3.2)$$

式中  $V$  为原子团的体积,  $A$  为其表面积,  $\Delta G_0$  为固液相的摩尔自由能差,  $V_0$  为固相的摩尔体积,  $\sigma$  为单位面积界面能。已有的事实表明,接近熔点时,在一立方厘米体积的液体内, (3.1) 式中的原子团永远不会大到可以包括数百个原子。

## §2 金属凝固的热力学条件

金属学中许多很重要的现象都包含有相变过程,凝固过程就是其一。相变过程决定于以下两个条件:

1. 热力学条件,即相变是否有可能发生。
2. 动力学条件,即相变是否能以有用的速率进行。

由吉布斯自由能定义,

$$G = H - TS \quad (3.3a)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3.3b)$$

式中  $G$  为吉布斯自由能,  $H$  为焓,  $T$  为热力学温度,  $S$  为熵。

由焓的定义:

$$H = U + PV \quad (3.4a)$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (3.4b)$$

式中  $U$  为内能,  $P$  为压力,  $V$  为体积。

由热力学第一定律:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (3.5)$$

式中  $Q$  为热量。

将  $dU$  及  $dH$  代入 (3.3) 式, 可得

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT \quad (3.6)$$

在可逆过程中,

$$dS = \delta Q/T \quad (3.7)$$

代入 (3.6) 式

$$dG = VdP - SdT \quad (3.8)$$

因此, 在恒压条件下,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3.9)$$

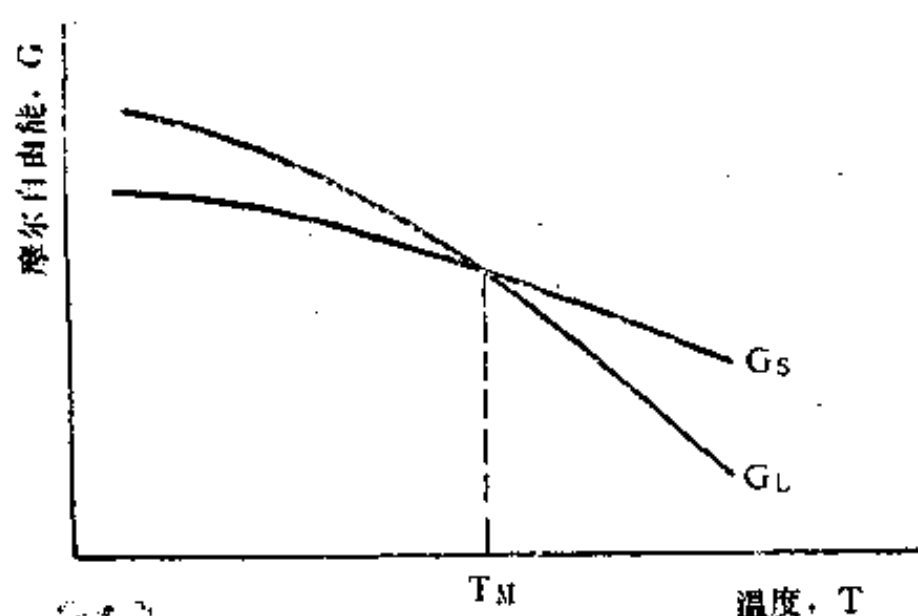


图 3.1 液相和固相的自由能—温度曲线

当  $T < T_M$  时,  $G_S < G_L$ , 根据热力学第二定律, 只有引起系统自由能降低的过程才能自发地进行, 因此液相有可能进行凝固。在实际中可以看到液相冷却到  $T_M$  以下还保持其亚稳态而不凝固, 这一现象叫做过冷。过冷液相所处的温度  $T$  与  $T_M$  之差叫做过冷度  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_M - T$ )。过冷度愈大, 固、液二相的自由能差也愈大, 液相就愈不稳定, 凝固的倾向就愈大。可见固、液二相的自由能差是引起系统进行凝固的热力学驱动力。因此可以说, 过冷是凝固过程的热力学条件。

由 (3.3) 式可得出温度为  $T$  时, 固、液二相的自由能差为

$$\begin{aligned} \Delta G_V &= G_S - G_L = H_S - TS_S - (H_L - TS_L) \\ &= (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \\ &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad (3.10)$$

当  $T = T_M$  时,  $\Delta G_V = 0$ ,

$$\Delta S = \Delta H/T_M \quad (3.11)$$

可以近似地认为凝固时,  $\Delta H$  及  $\Delta S$  均与温度无关, 将 (3.11) 式代入 (3.10) 式可得

$$\Delta G_V = \Delta H \Delta T/T_M \quad (3.12)$$

系统的熵恒为正值, 并随温度的升高而增加, 因此, 吉布斯自由能与温度的关系曲线向上凸并随温度的升高而降低。已知金属在液态时的熵值大于在固态时的熵值, 因此液相的  $G-T$  曲线总是比固相的  $G-T$  曲线陡, 如图 3.1 所示。图中  $G_L$  及  $G_S$  分别为液相及固相的摩尔自由能, 二曲线的交点  $T_M$  就是平衡熔点又称理论凝固温度, 此时  $G_L = G_S$ , 固、液二相保持平衡, 液相不会自发转变为固相。当  $T > T_M$  时,  $G_L < G_S$ , 此时液相更稳定。

式中  $\Delta H$  为凝固潜热, 由系统放出, 因此为负值, 通常其单位为  $\text{J/mol}$ ,  $\Delta T$  为过冷度。由 (3.12) 式可以看出, 过冷度愈大, 凝固的驱动力愈大。

现在来看当温度和压力都改变时, 固、液二相的自由能变化。由 (3.8) 式可得

$$dG_L = V_L dP - S_L dT \quad (3.13a)$$

$$dG_S = V_S dP - S_S dT \quad (3.13b)$$

平衡时,  $T = T_M$ ,  $dG_L = dG_S$ , 因此

$$\begin{aligned} dT/dP &= (V_S - V_L) / (S_S - S_L) = \Delta V / \Delta S \\ &= T_M \Delta V / \Delta H \end{aligned} \quad (3.14)$$

上式就是克莱佩隆 (Clapeyron) 方程。当凝固温度的变化与  $\Delta V$ 、 $\Delta H$  相比较小时,  $T_M$  可看作常量, 这时上式可近似地写成

$$\Delta T = (T_M \Delta V / \Delta H) \Delta P \quad (3.15)$$

例如, 已知锡的平衡熔点为  $232^\circ\text{C}$ , 其原子量为 118.7, 凝固潜热为  $-7205 \text{ J/mol}$ , 在  $232^\circ\text{C}$  时固相及液相的比容分别为  $0.1416$  及  $0.14549 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 当压力为 1000 大气压时, 熔点的增加为

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{(232 + 273) \times [(0.14549 - 0.1416) \times 10^{-6} \times 118.7] \times (1000 \times 1.013 \times 10^5)}{7205} \\ &= 3.28^\circ\text{C} \text{ (或 K)} \end{aligned}$$

可见, 金属在通常条件下进行凝固时, 压力的变化对熔点的影响是微不足道的。

固、液相之间界面的曲率对平衡熔点也有影响。设固相是半径为  $r$  的球, 则在固相内有一附加压力  $\Delta P$ , 当球的半径由  $r$  增加到  $r + dr$  时,  $\Delta P$  所做的功应等于界面自由能的增加, 即

$$\Delta P \times 4\pi r^2 \times dr = [4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2] \sigma$$

$$\text{由此} \quad \Delta P = 2\sigma / r \quad (3.16)$$

式中  $\sigma$  为单位面积界面能并假定  $\sigma$  为各向同性。

可以参照 (3.13) 式写出弯曲界面使液相和固相产生的自由能差:

$$\Delta G_L = -S_L \Delta T_r \quad (3.17a)$$

$$\Delta G_S = V_S dP - S_S \Delta T_r = 2V_S \sigma / r - S_S \Delta T_r \quad (3.17b)$$

平衡时,  $\Delta G_L = \Delta G_S$ , 由以上二式可得

$$\Delta T_r = 2V_S \sigma / (\Delta S r) = 2V_S T_M \sigma / (\Delta H r) \quad (3.18)$$

如果固、液界面是平直的,  $r \rightarrow \infty$ ,  $\Delta T_r = 0$ ; 当  $r$  为一有限值时, 由于  $\Delta H$  为负值, 因此使平衡熔点降低,  $\Delta T_r$  又称由于曲率半径产生的过冷。

### §3 形核过程

当液态金属具备凝固条件时, 不论凝固过程进行得多么快, 总是需要一定的时间来完成这一状态的转变, 即一定有一个液相与固相共存的阶段。凝固过程开始时, 总是首先在液相的某些局部区域出现很小的固相核心, 即晶核, 这就是形核过程, 又称成核过程。然后晶核逐渐长大, 最后完成全部的转变, 这就是晶体长大过程。在晶体长大过程中, 还会继续形成

新的晶核。凝固过程就是形核过程和晶体长大过程的总和，在这一过程中，液相逐渐减少以至最后完全消失。

本世纪初，人们开始用显微镜观察一些透明有机化合物晶体的形核及长大过程，并测出形核率（单位时间内在单位体积液相中形成的晶核数目）及长大线速度与过冷度的关系。

对于晶核的性质，最初人们认为在显微镜下看到的晶核是由该物质本身的分子所组成。但是以后的许多研究工作证实这种论点是不正确的，它忽略了物质中的杂质或其它不均匀性（例如容器壁、模壁等）在凝固过程中所起的巨大作用。在实际的系统中，不均匀性或多或少总是存在的，晶核常常是围绕或依附这些不均匀处形成的，这种形核过程叫做非均匀形核过程，我们平时所遇到的形核过程几乎都是非均匀形核过程。但是为了更好地研究非均匀形核过程，首先需要研究理想均匀系统中的均匀形核过程，在这种过程中，虽然晶核也是首先在系统的某些局部区域出现，但是出现的几率到处是一样的。

### § 3.1 均匀形核过程

我们已经知道，当温度高于或低于平衡熔点时，液体中都有大小不等的短程有序原子团，其分布由（3.1）式确定。同时也知道，过冷是凝固过程的热力学条件，通常把处于过冷的原子团称为晶胚，因为如果它能够长大，就可成为晶核。因此，分析过冷液体中形成晶胚后系统自由能的变化，可以了解形核的条件以及影响形核的因素。

对于半径为  $r$  的晶胚，由（3.2）式可得

$$\begin{aligned}\Delta G &= \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V / V_s + 4\pi r^2 \sigma \\ &= \frac{4}{3} \frac{\Delta H \Delta T}{T_m V_s} \pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma\end{aligned}\quad (3.19)$$

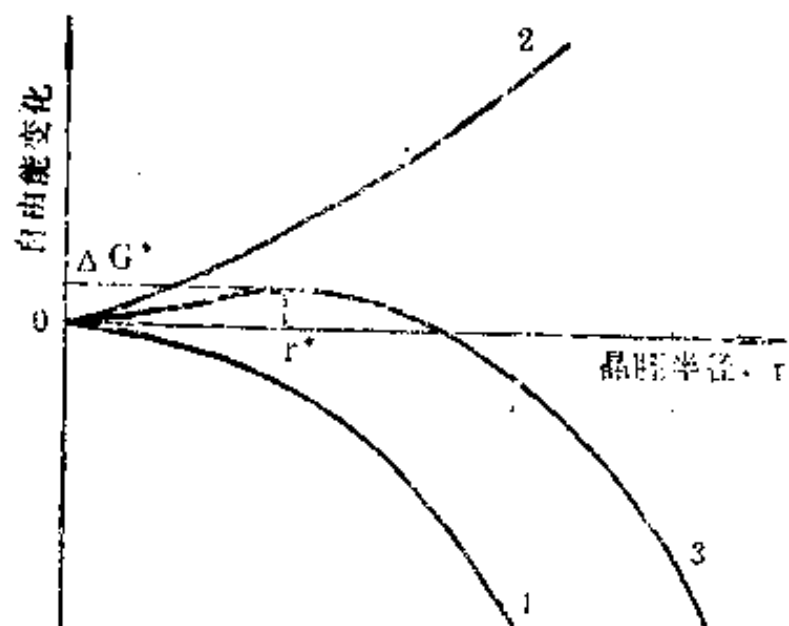


图 3.2 系统自由能的变化与晶胚半径的关系

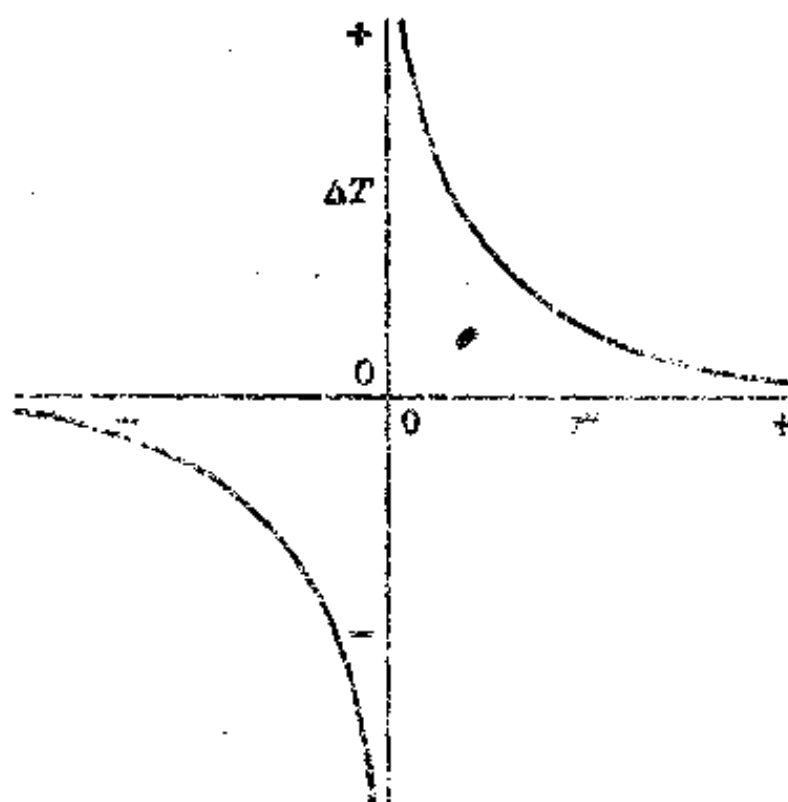


图 3.3 临界晶核半径与过冷度的关系

上式表明，在一定的过冷度  $\Delta T$  下，系统自由能的总变化仅为晶胚半径的函数。

上式的重要特点是体自由能项与晶胚线尺寸的立方成正比，而界面能项与晶胚线尺寸的



平方成正比,因而这里便有了尺寸效应,如图 3.2 所示。图中曲线 1 为体自由能项的变化,曲线 2 为界面能项的变化,曲线 3 为曲线 1 与曲线 2 的代数和,即系统自由能的总变化与晶胚半径的关系。

由曲线 3 可以看出,当  $r < r^*$  ( $r^*$  为对应于  $\Delta G^*$  时的  $r$  值) 时,界面能项占优势,因此这种晶胚是不稳定的,它只能不断地减小,因为只有这样才能使系统的自由能降低。当  $r = r^*$  时,  $\Delta G = \Delta G^*$ , 只要  $r$  稍为增大,  $\Delta G$  就显著降低。这就表明,只要晶胚半径达到  $r^*$  或更大时,它就能稳定地发展,成为固相的晶核。通常把  $r^*$  称为临界晶核半径。

将  $\Delta G$  取极值,便可求得

$$r^* = -2\sigma V_s / \Delta G_v = -2\sigma T_M V_s / \Delta H \Delta T \quad (3.20)$$

由上式可以看出,  $r^*$  随过冷度的增大而减小,如图 3.3 所示。图中的两条曲线都具有物理意义,上面一条表示温度低于  $T_M$  时,固相在液相中的形核,固相具有凸表面,曲率半径取正值。下面一条表示温度高于  $T_M$  时,液相在固相中的形核,从固相看,界面为凹表面,曲率半径为负值。一个实例就是水珠在过饱和或过冷水蒸汽中凝聚,以及水蒸汽气泡在过热沸腾的水中形成。

将  $r^*$  值代入 (3.19) 式,可得出  $\Delta G^*$ :

$$\Delta G^* = -\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_v^2} = -\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_M^2 V_s^2}{\Delta H^2 \Delta T^2} = -\frac{1}{3} \times 4\pi (r^*)^2 \sigma \quad (3.21)$$

$\Delta G^*$  代表形成临界晶核所需克服的能量,又称形核功,其数值等于临界晶核界面能的  $\frac{2}{3}$ ,它是由系统中的能量起伏提供的。当过冷度较小时,临界晶核半径较大,这就要求系统中有较大的能量起伏。根据统计力学的观点,偏离平均值愈大的能量起伏,其出现的几率愈小。因此,尽管这时凝固过程的热力学条件已经具备,形核的可能性仍很小。随着过冷度增大,临界晶核半径显著减小,这种尺寸晶胚出现的几率就大得多,因为它所需要克服的能量要小得多。因此凝固过程的动力学条件就是在过冷的液相中是否有足够数量的晶胚达到临界尺寸,使凝固过程能以有用的速度进行。

### § 3.2 形核率

在推导均匀形核时的形核率时,要作两个简化的假设。第一个假设是单位体积中的临界晶核数由 (3.1) 式确定,并且在形核开始后保持不变。第二个假设是只要临界晶核增加一个原子就可以长大。这样,单位时间内在单位体积液相中形成的晶核有效数目  $I$  为:

$$I = n_i^* n_s^* v_{Ls} \quad (3.22)$$

式中  $n_s^*$  为一个临界晶核周围的原子数,其数值大约为 100;  $v_{Ls}$  为原子越过液、固界面的频率,  $v_{Ls} \approx v_L/6 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$  ( $v_L$  为液相原子的振动频率); 由 (3.1) 式可知

$$n_i^* = n \exp(-\Delta G^*/kT), \quad n = 6.02 \times 10^{23} / V_s \approx \frac{1}{2} \times 10^{23} \text{ 。$$

经过整理后, (3.22) 式可以写成:

$$I = B_1 \frac{D_L}{D_{LM}} \exp \left\{ -\frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_s^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} \right\} \quad (3.23)$$

式中  $B_1$  与临界晶核尺寸及界面能有关,  $D_L$  及  $D_{LM}$  分别为液相在  $T$  及  $T_M$  时的扩散系数, 对于液态金属,  $D_L/D_{LM} \approx 1$ ,  $B_1$  约为  $10^{20} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

形核率对指数项的变化非常敏感, 对于可察觉的形核率, 即使  $B_1$  改变几个数量级, 也不会对计算出的过冷度有多大影响。

形核率表达式的形式使  $I$  值在一定过冷度范围内一直非常小, 难于测出, 而当过冷度达到某一临界值  $\Delta T_c$  后,  $I$  值又急剧增加, 以致于不可能用实验的方法测定形核率(图 3.4a)。因此, 用临界过冷度  $\Delta T_c$  或形核温度  $T$  表征金属的均匀形核特性是比较方便的。

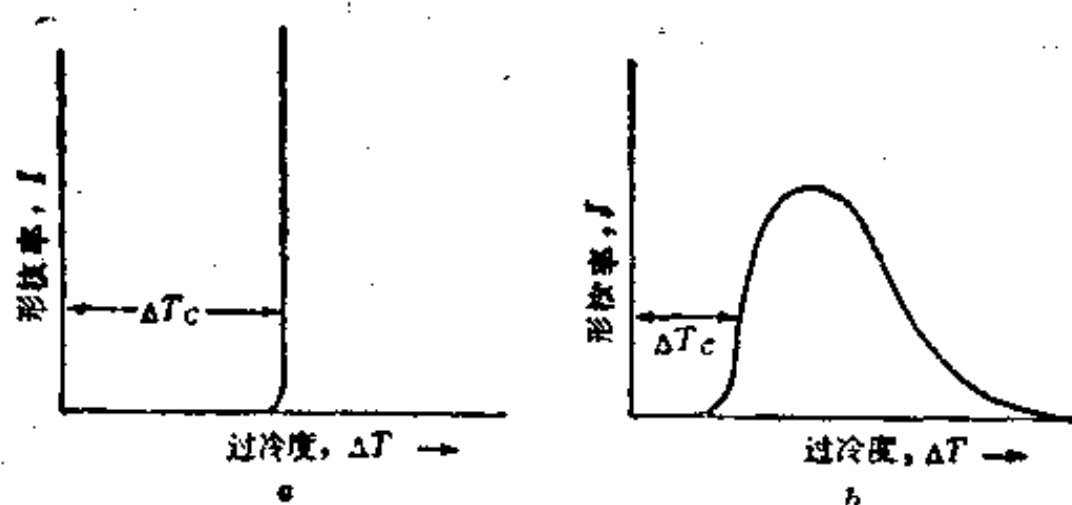


图 3.4 形核率与过冷度的关系(示意图)  
(a)金属 (b)玻璃和聚合物

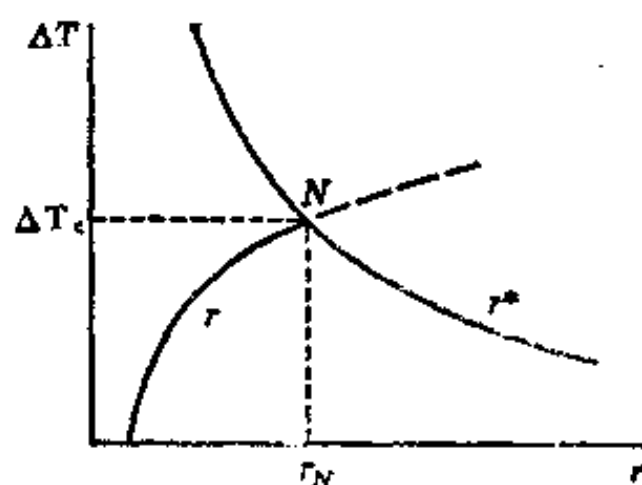


图 3.5 均匀形核条件示意图

由(3.23)式还可以看到, 如果测出了临界过冷度并假定一个合理的  $I$  值, 由于其它参数均为已知,  $\sigma$  值就可以计算出。

临界过冷度的含义可以定性地说明如下: 晶胚的最大半径随过冷度的增大而增加, 如图 3.5 中的曲线  $r$  所示, 即使在平衡熔点 ( $\Delta T=0$ ), 最大晶胚所含的原子数也远多于一个。如果把图 3.3 中的曲线也画在图 3.5 中, 则由二曲线的交点  $N$  就可得知临界过冷度  $\Delta T_c$  及临界晶核半径  $r_N$ 。

如果液体的扩散系数随着过冷度的增加而显著减小, 如玻璃和聚合物等, 则(3.23)式中的  $D_L/D_{LM}$  项在较低温度下将起主导作用。随着过冷度由零逐渐增大, 形核率先由零逐渐增大, 到了某一个过冷度时达到最大值, 然后由于扩散系数  $D_L$  显著减小, 形核率开始减小一直到零, 如图 3.4b 所示, 这时液体将保持其亚稳态而不进行凝固。

### § 3.3 均匀形核理论与实验结果的比较

前面曾指出, 我们平时遇到的形核过程几乎都是非均匀形核过程, 因此早些时候人们曾认为不可能有均匀形核过程。

五十年代初, 特恩布尔 (Turnbull) 等人将液态金属分成直径只有 10 微米左右的微滴, 使绝大部分微滴中不含有可进行非均匀形核的杂质, 这些微滴彼此分离, 悬浮在其它不会与之起作用的液体中, 这样就有可能排除杂质对形核过程的影响。例如, 当微滴直径为 10 微米时, 一立方厘米的液体大约可以分成  $2 \times 10^9$  (20 亿) 个微滴, 如果一立方厘米液体中含有可进行非均匀形核的杂质  $10^9$  个, 则 95% 的微滴中将不含有这种杂质。实验结果表明, 微滴的形核特性与图 3.4 所示的一致, 形核所需的过冷度要比通常大块金属

大得多，一旦微滴在某一临界过冷度形核，它的长大过程是非常迅速的。此外，微滴可以在小于 $\Delta T_c$ 的过冷度下长时间不形核。微滴可以达到的最大过冷度约相当于其熔点( $T_M, K$ )的18~20%。特恩布尔认为这一过冷度就是均匀形核所需的过冷度。根据这一过冷度计算出的液、固界面能 $\sigma$ 可换算成摩尔界面能 $\sigma_m$  ( $\sigma_m = Z_1^{1/3} V_1^{2/3} \sigma$ , 式中 $Z$ 为亚佛伽德罗数,  $V_s$ 为摩尔体积)。  $\sigma_m$  与  $\Delta H$  的比值对于金属约为0.5, 对于类金属约为0.3, 与简单理论预期的一致。

六十年代初, 一些研究者又成功地使大块金属及合金获得大的过冷度, 他们采用的办法是将熔化的金属放在粘滞的玻璃中, 不使金属与坩埚壁接触, 同时玻璃还可能溶解金属中可作为形核剂的杂质。用这种办法可以使上千克的金属过冷到微滴所能达到的过冷度。七十年代初, 雅伍德(Yarwood)等采用悬浮熔化方法, 可使数克重的金属达到临界过冷度, 如果使金属在粘滞的玻璃中进行悬浮熔化, 可以使金属中的杂质进一步减少, 从而获得更大的过冷度。

近年来, 佩雷派茨柯(Perepezko)等人将微滴技术做了改进, 所得的最大过冷度几乎是早期工作的一倍(见表3.1), 他们认为以前特恩布尔等所得的最大过冷度仍属非均匀形核过程, 同时指出, 早期计算出的 $\sigma$ 值也偏低, 大约应增加50%。例如锡和铋的 $\sigma$ 值应当分别由54mJ/m<sup>2</sup>和59mJ/m<sup>2</sup>提高到77.5mJ/m<sup>2</sup>和69.6mJ/m<sup>2</sup>。佩雷派茨柯等认为, 根据目前的实验结果, 最大过冷度应由0.2 $T_M$ 提高到0.33 $T_M$ 左右, 但这是不是均匀形核过程仍需进一步的工作来证实。

表 3.1 一些金属微滴的最大过冷度(近期工作与早期工作的比较)

金 属	早 期 工 作			近 期 工 作	
	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta T/T_M$	工作年代	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta T/T_M$
铝	130	0.14	1950	160	0.17
铋	135	0.15	1950	210	0.23
铋	90	0.17	1950	227	0.42
铅	80	0.13	1950	153	0.25
锡	118	0.23	1950	183	0.37
汞	80	0.34	1952	88	0.38
镓	150	0.50	1966	174	0.57
铟	—	—	—	110	0.26
铊	—	—	—	236	0.33

对于不同试验中最大过冷度的差异, 特恩布尔推测可能有以下三方面的原因: (i) 微滴表面的涂层, 不论是玻璃态还是晶态, 由于不同的热收缩, 会产生足够的应力使热力学平衡温度发生变化; (ii) 微滴的进一步细化会使过冷度显著增加; (iii) 有些杂质含量少到对 $T_M$ 没有明显的影响, 但却可能使过冷度有明显的变化。

### § 3.4 非均匀形核过程

前面已经指出, 金属及大多数其它液体一般只能过冷几度就要开始凝固, 只有一些容易形成玻璃态的液体例外。这时金属将依附外来物(模壁或不溶于液态金属的杂质)进行非均

匀形核，以避免均匀形核所需克服的巨大能量。

为了便于分析，假设晶胚 S 依附的基底为一平面 C，且 S 的形状为被平面基底 C 切割的、半径为  $r$  的球体的一部分，又称球冠， $\theta$  为晶胚与基底的接触角（图 3.6）。令  $\sigma_{LS}$  代表液相与晶胚之间的单位面积界面能， $\sigma_{LC}$  代表液相与基底之间的单位面积界面能， $\sigma_{SC}$  代表晶胚与基底之间的单位面积界面能。

在晶胚、液相和基底的交界处，表面张力的平衡条件为：

$$\sigma_{LC} = \sigma_{SC} + \sigma_{LS} \cos \theta \quad (3.24)$$

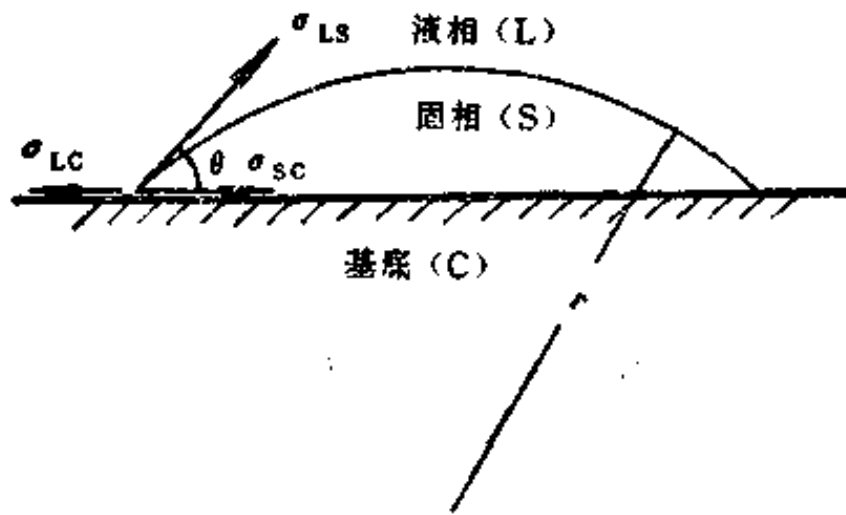


图 3.6 非均匀形核示意图

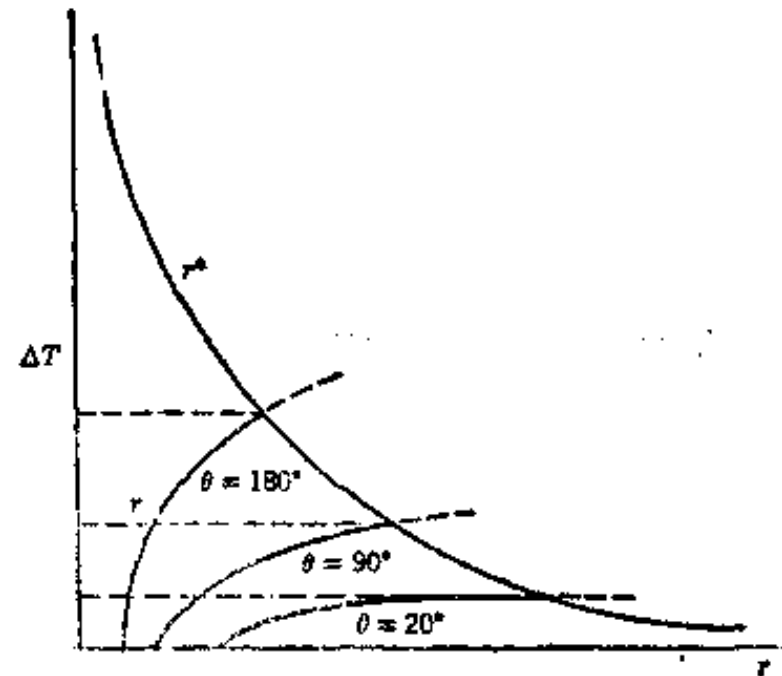


图 3.7 非均匀形核条件示意图

当晶胚 S 依附在基底 C 上后，系统自由能的总变化为：

$$\Delta G_{\#} = V \Delta G_v / V_s + \Sigma A \sigma \quad (3.25)$$

$$\text{式中} \quad \Sigma A \sigma = (A_{LS} \sigma_{LS} + A_{SC} \sigma_{SC}) - A_{SC} \sigma_{SC} \quad (3.26)$$

$V$  为球冠体积， $V = \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) / 3$

$A_{LS}$  为球冠表面积， $A_{LS} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$

$A_{SC}$  为球冠底面积， $A_{SC} = \pi (r \sin \theta)^2$

$$\text{因此，} \quad \Sigma A \sigma = \pi r^2 \sigma_{LS} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3.27)$$

代入 (3.25) 式后可得

$$\Delta G_{\#} = \left[ \frac{\pi r^3 \Delta G_v}{3 V_s} + \pi r^2 \sigma_{LS} \right] (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3.28)$$

将  $\Delta G_{\#}$  取极值，便可求得

$$r_{\#}^* = -2 \sigma_{LS} T_M V_s / \Delta H \Delta T \quad (3.29)$$

将  $r_{\#}^*$  代入 (3.28) 式，可得出  $\Delta G_{\#}^*$ ：

$$\Delta G_{\#}^* = \Delta G^* \left[ \frac{2 - \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right] = \Delta G^* f(\theta) \quad (3.30)$$

虽然  $r_{\#}^*$  与  $r^*$  在数值上相同，但是前者的晶核仅仅是球体的一部分，所包含的原子数目少得多，假定一定体积的晶胚出现的几率与其形状无关，那么在一定过冷度下， $\theta$  角较小、体积相同的晶胚应具有较大的半径  $r$ 。图 3.7 示意地给出不同  $\theta$  角时，晶胚最大半径

与过冷度的关系，图中也给出  $r_{\#}^*$  与过冷度的关系。由不同  $\theta$  角的曲线  $r$  与曲线  $r_{\#}^*$  的交点给出非均匀形核的条件。可以看出， $\theta$  角愈小，非均匀形核所需的过冷度愈小。图中  $\theta=180^\circ$  时的曲线  $r$  就是图 3.5 中的曲线  $r$ 。

再看 (3.30) 式，当  $0 < \theta < 180^\circ$ ， $f(\theta) < 1$ ，即  $\Delta G_{\#}^* < \Delta G^*$ 。因此，非均匀形核时需克服的能量总是小于均匀形核时需克服的能量，而且  $\theta$  值愈小， $\Delta G_{\#}^*$  值也愈小。当  $\theta$  值为  $0^\circ$  及  $180^\circ$  时， $\Delta G_{\#}^*$  分别为零及  $\Delta G^*$ ，这是两个极端的情况，前者相当于基底 C 本身就已经是一个晶核，因此不需要再有一个形核过程，后者则相当于均匀形核过程，因为此时  $\sigma_{sc}$  值已很大，液相已无法依附在外来物表面形核。

下面用类似的方法分析非均匀形核时形核率的表达式。令  $n_{\#}^*$  为单位体积液相中具有临界尺寸的晶胚数， $n_s'$  为单位体积液相中基底表面原子数，则

$$n_{\#}^* = n_s' \exp(-\Delta G_{\#}^*/kT) \quad (3.31)$$

与 (3.22) 式类似，非均匀形核时的形核率为：

$$I_{\#} = n_{\#}^* \omega^* v_{LS} \quad (3.32)$$

式中  $\omega^*$  为一个临界晶核周围的原子数， $v_{LS}$  为原子越过液、界固面的频率。将有关数值代入 (3.32) 式中后可得：

$$I_{\#} = B_1' \frac{D_L}{D_{LM}} \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_s^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right] \quad (3.33)$$

式中  $B_1'$  与临界晶核尺寸、界面能及  $n_s'$  有关。 $B_1'$  与  $B_1$  只差一个因子  $n_s'/n$ 。对于金属， $B_1$  约为  $10^{33} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $D_L/D_{LM} \approx 1$ ，(3.33) 式可以写成：

$$I_{\#} = \frac{n_s'}{n} 10^{33} \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_s^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right] \quad (3.34)$$

(3.34) 式与 (3.23) 式类似，主要的差别是能量减小了，减少了的量与接触角  $\theta$  有关。同时还可以看到，形核率还与  $n_s'$  成正比。图 3.8 示意地给出金属中含有不同效能形核剂时形核率与过冷度的关系，图中曲线 3 为均匀形核，曲线 1 及曲线 2 为非均匀形核。

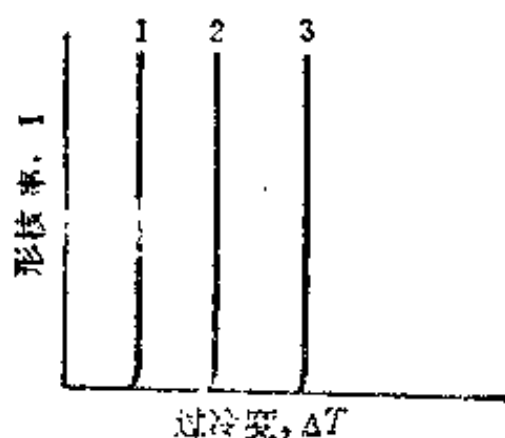


图 3.8 金属的形核率与过冷度的关系示意图

时形核率与过冷度的关系，图中曲线 3 为均匀形核，曲线 1 及曲线 2 为非均匀形核。

对于非均匀形核理论也做过许多改进。许多人注意到基底表面的几何外形可能相当重要，例如表面粗糙程度及局部坑、槽都可能对形核有很大影响，保留在小洞穴中的金属甚至在平衡熔点以上仍为固态。假定半径为  $a$  的圆柱形洞内保留有固态金属，如果过冷度为  $\Delta T$  时的临界半径为  $a$ ，则在该过冷度下它就可以作为临界晶核而长大。

### § 3.5 晶粒细化剂

金属中的杂质以及模壁对形核过程的巨大影响广泛用于生产实际中。通常都希望铸锭具有细晶粒组织（特别是一些高强度合金铸锭），以改善其变形加工性能，此外，细晶粒铸件也具有较高的高度和延性。因此在铸锭或铸件生产中，常常有意在液态金属中加入一些能促进非均匀形核的物质，或在模壁上涂刷一些上述物质，这种物质叫做晶粒细化剂或形核剂。

根据非均匀形核理论, 一个有效的晶粒细化剂应当使晶胚与形核基底之间具有较小的接触角, 根据(3.24)式,  $\sigma_{LC}$  与  $\sigma_{SC}$  的差别较大时,  $\theta$  角就较小。随着晶胚与基底点阵错配度的减小和化学亲合力的增加,  $\sigma_{SC}$  应减小。此外, 一个有效的晶粒细化剂在液态金属中应尽可能稳定, 具有最大的表面积和最佳的表面特性(例如比较粗糙或有凹坑)。目前对于  $\sigma_{LS}$  的了解还不多, 注意力主要集中在点阵错配度对  $\sigma_{SC}$  的影响。人们发现, 随着固相与形核剂点阵错配度的增加, 非均匀形核所需的过冷度也增加。例如, 葛利克斯曼(Glicksman)和蔡尔茨(Childs)发现, 钇是锡的有效形核剂, 但是它的有效性(用形核所需过冷度的大小来衡量)取决于晶体的取向。当棱柱面暴露在熔体中时就要比基面更有效, 因为棱柱面的原子间距离与锡沿  $a$  轴的原子间距离几乎完全一致。但是也有例外情况, 例如铂与银的点阵适配度要比铂与锡好, 但是作为形核剂, 铂对锡更为有效。很明显, 此时基底表面的化学、物理特性在促进形核方面所起的作用要比点阵适配因素更为重要。

对于许多工业合金, 都有行之有效的晶粒细化剂, 实验结果表明, 选用适宜的晶粒细化剂, 可以使非均匀形核所需的过冷度只有  $0.1^{\circ}\text{C}$  左右。不过这些晶粒细化剂目前还都是通过反复试验研制出来的, 因为虽然我们现在对非均匀形核的一般规律已经比较清楚, 但是目前还不能根据形核剂在化学、晶体结构、几何形状等方面的特性来预测其形核能力。

### § 3.6 熔化时的形核

如果与凝固必须有过冷这一规律相对比, 可能会认为晶体熔化时必须有过热才行, 但是事实并非如此, 熔化可以始于晶体表面而测不出其过热。

当液相的核在固相与其蒸汽之间的表面形成时, 由于固、汽界面能大于固、液界面能与液、汽界面能之和, 因此如果在固相的表面形成一薄层液相, 就不会受阻于表面能。例如金的三种界面能( $\text{J/m}^2$ )分别为: 固—汽 1.4; 固—液 0.132; 液—汽 1.128。因此, 当液相薄膜在金的表面形成时, 表面能还可降低  $0.140\text{J/m}^2$ , 这说明晶体表面的液相薄膜甚至在熔点以下就可以形成。例如, 在冰的熔点以下就可以在其表面形成液相薄层, 不过在金属中还没有见到过这种情况。

但是, 如果对晶体的内部进行加热, 就可以产生过热, 例如用聚焦红外线加热冰的内部可使表面保持在较低温度。在某些情况下, 在坩埚或容器壁的小裂纹中或材料中外来杂质的缝隙中的固体可以在过热条件下不熔化。这一点还有一些实际应用, 因为这些没有熔化的固相可以作为随后冷却时的晶核, 并使凝固后长成的晶体具有与熔化前相同的取向。如果要改变晶体的取向, 就需要将液相过热, 使留在裂纹或缝隙的固相熔化。

## §5 晶体的长大

### § 4.1 固、液相界面结构

晶体自熔体的长大过程就是原子不断地从液相叠放在晶体上的过程, 这一过程进行的方式和快慢程度主要取决于固、液相界面的结构。从原子的尺度上看, 固、液相界面结构有两种不同的类型:

#### 1. 粗糙界面(图3.9a)

液相到固相的过渡包括几层原子面, 这些原子面构成了粗糙界面, 又称扩散界面或非



小平面界面。在界面的范围内，原子排列的规则性随着靠近完全是晶态一侧而逐渐增加，熔化潜热的释放也逐渐完全。图 3.9a 中的虚线示意地把界面层属于固相和液相的原子分开。

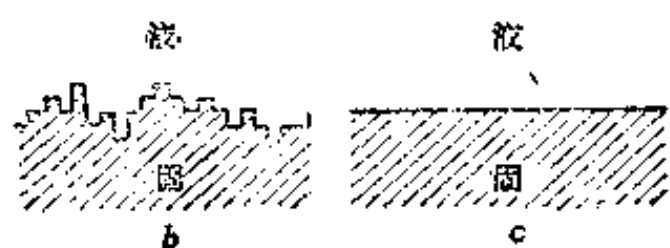
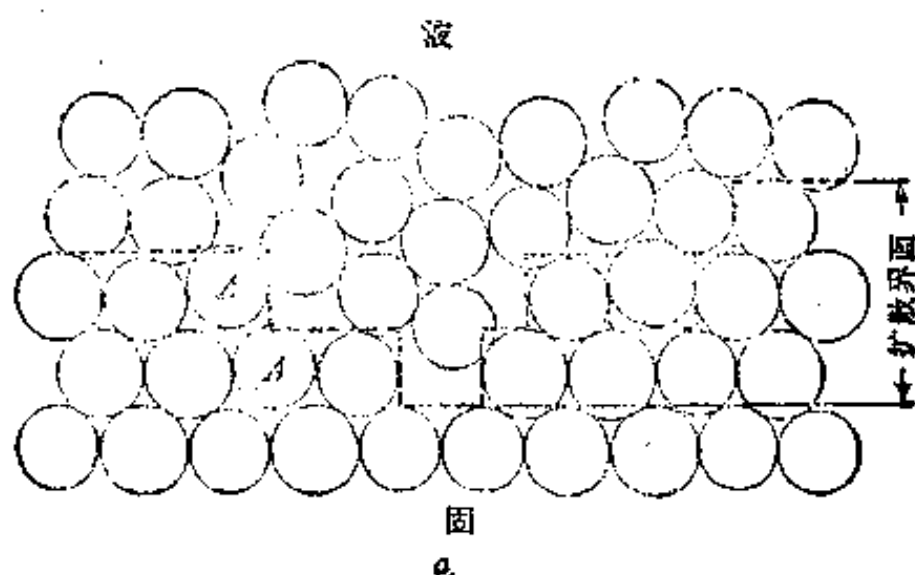


图 3.9 两种类型界面

(a) 粗糙界面中原子的堆放 (b) 粗糙界面示意图 (c) 原子尺度的光滑界面

为了简便起见，以后就只用这种分界线表示粗糙界面（图 3.9b）。应当看到，实际上并不能十分肯定地把界面层的原子归属于液相或固相。在分界线以上，有些原子是密堆积的，而在分界线以下，有些原

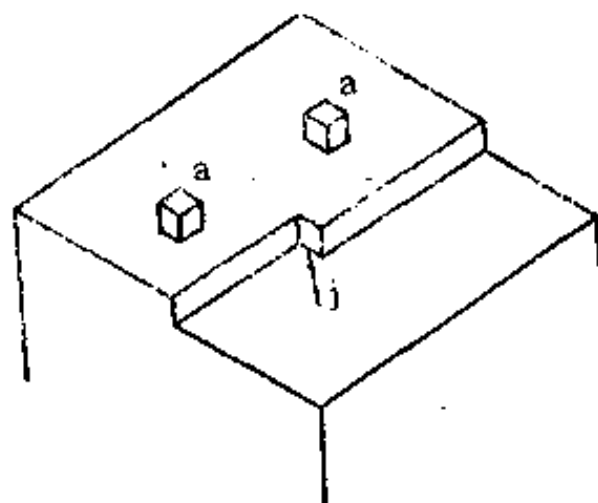


图 3.10 原子尺度光滑界面上的一个台阶，台阶在 j 处有一折接，并有两个被吸附的原子（在 a 处）

子则略为偏离其晶体结构的结点位置。粗糙界面的重要特性是，从界面到固相，界面层原子的热力学性质连续地从液态改变到固态。大多数金属以及  $\text{CBr}_4$  凝固时属于这种情况。

## 2. 光滑界面（图3.9c）

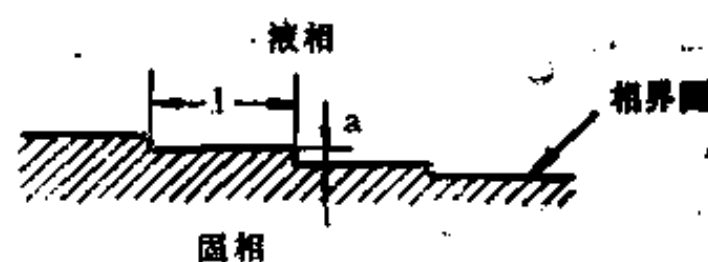
又称小平面界面，液相到固相的过渡可以想像为只跨越一层原子面，这一设想主要来源于气相沉积时对相界面结构的假设并已为实验所证实。凝固过程中的相界面可能并不是这样，至少也有几层原子厚。但是，适用于原子尺度光滑界面的经典规律基本上仍可用于许多从液相转变为固相时稍有些粗糙的界面。大多数氧化物和有机晶体以及铋、镓、锑、砷、硅、锗等类金属和半导体凝固时属于这种情况。

这两种界面中，粗糙界面的长大要比光滑界面容易得多。图 3.10 为由密堆积面构成的理想光滑界面，只是界面上有一台阶，并在 j 处折接，台阶的高度为一个原子厚，折接处相错一个原子间距。如果有一个原子叠放在固体密堆积面上的 a 处，它只能有三个最近邻原子并释放  $3/6$ ，即一半的熔化潜热。但是，如果这个原子叠放在 j 处，则在其下面有三个最近邻原子，而且在同一层原子面上也有三个最近邻原子，因此这个原子将释放出所有的熔化潜热。这样，原子叠放在 j 处的驱动力要比叠放在 a 处大一倍，任何一个已叠放在 a 处的原子迁移到 j 处也会降低其能量。因此，界面上的折接处是晶体长大时原子叠放的有利位置，而一个理想的粗糙界面上的许多原子位置就好像是这种折接。

粗糙界面不仅比光滑界面更容易长大，而且长大的机制也不相同。对于理想的光滑界面，绝大多数的原子位置都可供叠放，因此界面的推进或多或少是比较均匀的，晶体的这种长大机制又称为连续长大或均匀长大。对于原子尺度上的光滑界面，长大优先在台阶处进行，它将横向扫过界面，如图 3.11 所示，这种长大机制称为横向长大或不均匀长大。

## § 4.2 确定固、液相界面类型的判据

1958 年, 杰克逊 (Jackson) 分析了在平衡熔点时, 光滑界面上叠放了不同数量的原子后, 界面自由能的变化。如果用  $N$  代表光滑界面上可以叠放原子的位置数目,  $N_A$  代表叠放在光滑界面上的原子数目, 那么  $N_A/N$  就可以代表界面的粗糙程度。当  $N_A/N=0.5$  时,



长大示意图

界面最粗糙, 当  $N_A/N \approx 0$  时, 光滑界面上只叠放了极少的原子, 当  $N_A/N \approx 1$  时, 光滑界面只缺少为数不多的原子, 因此在这两种情况下, 界面基体上都是光滑或接近光滑的。令  $\Delta G_s$  为界面自由能的变化,  $\eta_1$  为界面原子的最近邻原子数,  $n_0$  为晶体内部原子的配位数。杰克逊得出一个重要的参数

$$\alpha = \left( \frac{\Delta H_M}{kT_M} \right) \left( \frac{\eta_1}{n_0} \right) \quad (3.35)$$

又称  $\alpha$  因子, 并作出不同  $\alpha$  值时的  $\Delta G_s/NkT_M$  与  $N_A/N$  的关系曲线, 如图 3.12 所示。

$\alpha$  由两个因子组成: 第一个是  $\Delta H_M/kT_M$ , 也就是熵原子的熔化熵, 它与具体的材料有关; 第二个是  $\eta_1/n_0$ , 它与处于界面的晶面有关,  $\eta_1/n_0$  总是小于 1。当熔化较大, 表面是密堆积面时,  $\alpha$  值也较大。

图 3.12 中的曲线包含两类不同的界面, 当  $\alpha$  值小于 2, 界面有一半位置叠放了原子 (即  $N_A/N=0.5$ ) 时, 自由能最低, 这就是粗糙界面, 大多数金属凝固时就属于这种情况, 其  $\Delta H_M/kT_M$  值大约等于 1。当  $\alpha$  值大于 2, 界面只叠放了极少的原子或只缺少为数不多的原子 (即  $N_A/N$  趋于 0 或 1) 时, 自由能最低, 这就是光滑界面, 这种情况常见于有机晶体中, 其典型的  $\Delta H_M/kT_M$  值大约等于 6。 $\alpha$  值等于 2 时, 界面介于粗糙界面与光滑界面之间。

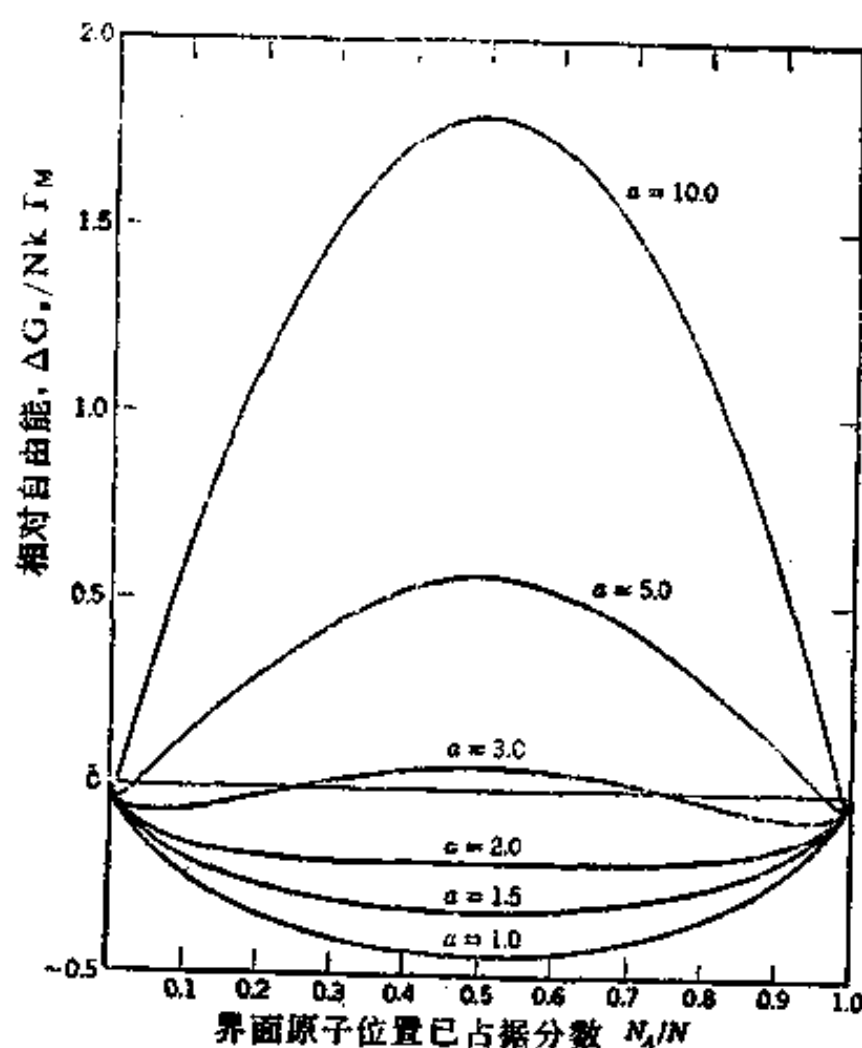


图 3.12 相对界面自由能与界面原子位置已占据分数的关系曲线

杰克逊关于固、液相界面的模型只考虑在光滑界面上增加单层原子, 但是用  $\alpha$  因子已经可以成功地预测不同晶体固、液相界面的形貌。至于由多层原子构成的界面模型, 在概念上是简单的, 但是在数学处理上却非常复杂, 必须用计算机模拟才行。即使在多层原子的界面模型中,  $\Delta H_M/kT_M$  值也是重要的, 即随着  $\Delta H_M/kT_M$  值的减小, 界面层的厚度增加。图 3.13 为用计算机模拟得出的粗糙界面透视图 ( $\Delta H_M/kT_M=1.5$ )。

## § 4.3 晶体长大动力学

前面已经指出, 固、液相界面结构对晶体的长大机制有决定性的影响, 晶体的长大机制



图 3.13 粗糙界面透视图

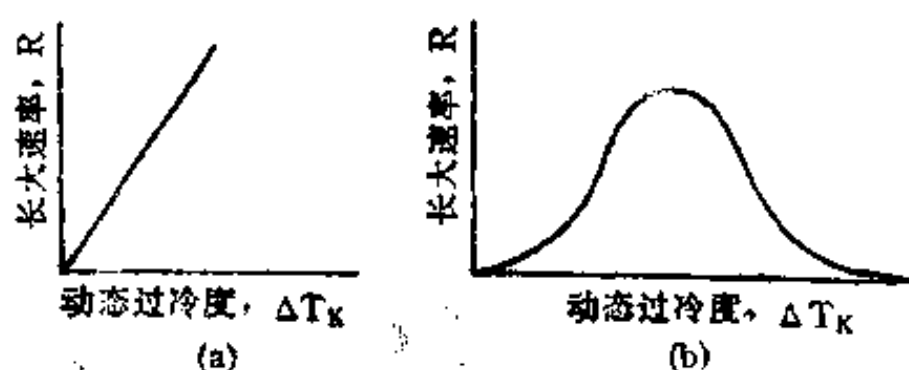


图 3.14 长大速度与过冷度的关系

(a) 金属 (b) 氧化物或有机聚合物

主要有均匀长大（或连续长大）、二维形核长大和螺型位错长大三种，每种机制的长大规律可以用凝固速率  $R$ （单位时间内界面向前推进的距离）与驱动这一过程所需的动态过冷度  $\Delta T_K$ （又称界面过冷度）的关系来表示。

### 1. 均匀长大（或连续长大）

假定粗糙界面上所有的原子位置都可供叠放，则长大速率  $R$  与动态过冷度  $\Delta T_K$  的关系为

$$R = B_2 \frac{D_L}{D_{LM}} \Delta T_K \quad (3.36)$$

式中  $B_2$  为一常数，其单位为  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

如果扩散系数  $D_L$  随着动态过冷的增大与平衡熔点时的  $D_{LM}$  值相差不大，则长大速率与动态过冷度成线性关系，如图 3.14(a) 所示，金属就属于这种情况。当  $D_L$  随温度有较大的变化时，如氧化物玻璃和聚合物等，则长大速率随着动态过冷度  $\Delta T_K$  的增大而增加到最大值，随后又减小，如图 3.14(b) 所示。

对于具有高扩散能力的材料（如金属），验证 (3.36) 式的线性规律是困难的。对于典型的金属，(3.36) 式中  $R/\Delta T_K$  值的数量级为  $100 \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在实验室用通常不难获得的长大速率（例如  $0.01 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ）进行晶体生长试验时，界面过冷度  $\Delta T_K$  的数量级只只有  $10^{-4} ^\circ\text{C}$ ，这是一个非常难以测定的量。目前尽管对试验数据的准确性尚有怀疑，但是有一点结论是完全肯定了的，即这种材料在低长大速率时的动态过冷度是非常小的。

### 2. 二维形核长大

这是横向长大（或不连续长大）的一种方式。为了获得横向长大所必需的表面台阶，在原子尺度光滑表面上一定要有一个二维形核阶段。二维形核问题在物理概念和数学处理上都与三维形核问题类似。如果临界二维晶核是半径为  $r^*$ 、高度为  $a$  的圆柱体（图 3.15），则形成界面二维晶核所需克服的能垒  $\Delta G_i^*$  为

$$\Delta G_i^* = 2\pi r^* a \sigma + \pi r^{*2} a \Delta G/V_s \quad (3.37)$$

这种情况下的长大速率  $R$  与动态过冷度  $\Delta T_K$  的关系为（图 3.16）

$$R = B_s \frac{D_L}{D_{LM}} \exp(-B_s'/\Delta T_K) \quad (3.38)$$

式中  $B_s$  及  $B_s'$  均为常数，就像均匀形核时的情况一样， $B_s$  对  $R$  的影响很小。

当  $\Delta T_K$  值很大时，二维形核率很大，台阶之间的距离达到原子间距数量级，这时 (3.38) 式就不再适用，而更接近连续长大规律。因此，通常都是在较小的动态过冷度下验证 (3.42) 式的适用性。在理想（没有位错）冰晶体的长大实验中，希里西（Hillig）发现

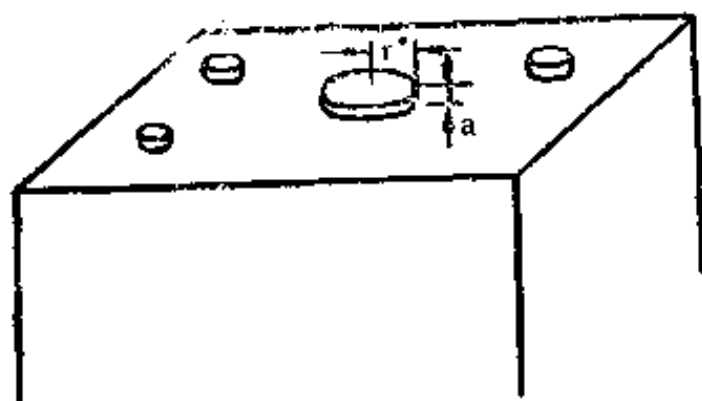


图 3.15 光滑密堆积表面上的二维原子团

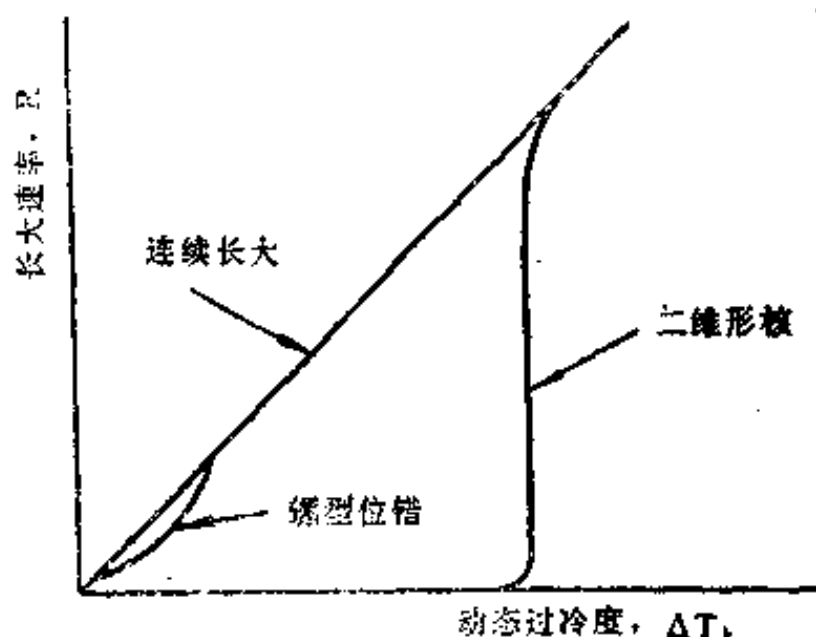


图 3.16 不同长大机制的长大速率与动态过冷度的影响

当 $\Delta T_k < 0.03^\circ\text{C}$  时, 长大速率小到难以测定, 而当 $\Delta T_k$  值较大时, 长大速率符合(3.42)式的规律(图 3.17)。所有的研究工作都证实无位错晶体是以二维形核机制进行长大的, 而且凝固后都具有明显的小平面。一旦这些晶体引入位错后, 长大速率就迅速增加, 这说明长大机制发生了变化(见下一小节)。

### 3. 螺型位错长大

如果晶体中的螺型位错线与晶体表面相交, 则在位错露头处有可供长大的台阶, 而且在长大过程中不会消失(图 3.18), 因此也就不需要有二维形核, 使晶体能在小得多的过冷度下长大, 此时生长速率  $R$  与 $\Delta T_k$  的关系(图 3.16)如下:

$$R = B_4 \frac{D_L}{D_{LM}} (\Delta T_k)^2 \quad (3.39)$$

式中  $B_4$  为常数。由图 3.16 可以看出, 在较大过冷度下, 晶体的长大机制由螺型位错长大转为连续长大, 在双硅酸钾、双硅酸钠等材料中均见到这种长大机制。

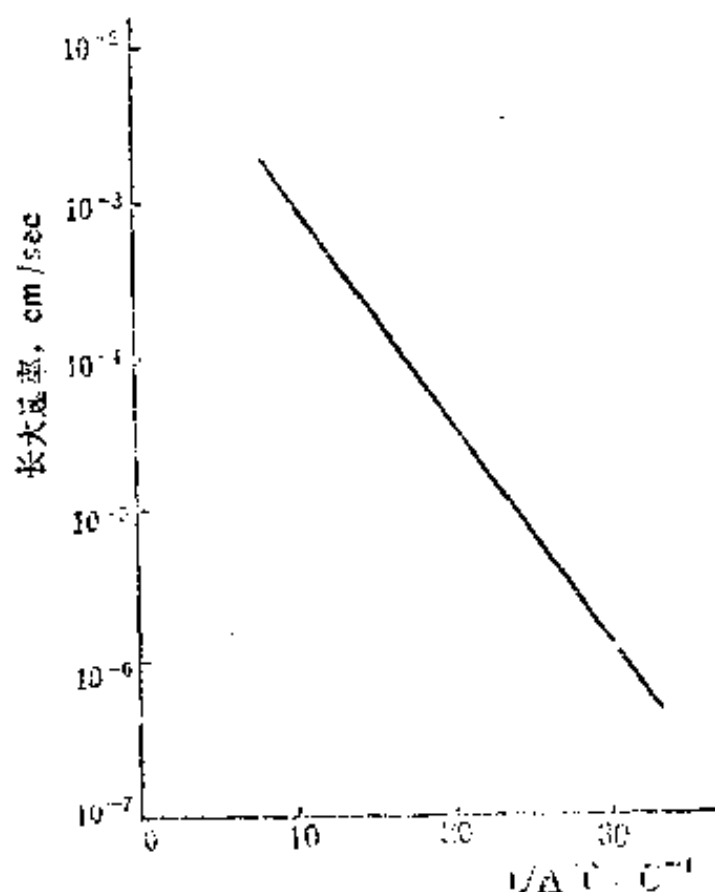


图 3.17 理想冰晶体沿 c 轴的长大动力学

### § 4.4 固、液相界面的稳定性

金属凝固时, 固、液相界面的稳定性与液相中的温度梯度密切相关。为了简化凝固条件, 可将金属放在一个水平的细长模子中并在单向散热条件下进行凝固, 界面处的动态过冷度为 $\Delta T_k$ 。大多数情况下, 液相具有正温度梯度(图 3.19a), 这时比较平直的粗糙界面是稳定的, 因为如果在相界面的某个地方产生一个小凸起伸入到液相中, 该处的过冷度小于 $\Delta T_k$ , 这部分固相的长大速率就要减慢下来, 直到这部分界面恢复平直。如果在特殊条件下使液相具有负温度梯度(图 3.19b), 偶而伸入到液相中的小凸起部分就会处于

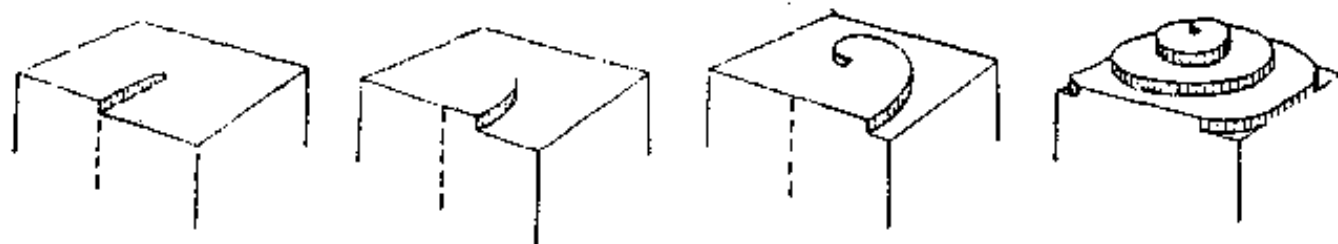


图 3.18 围绕螺型位错形成螺旋线过程示意图

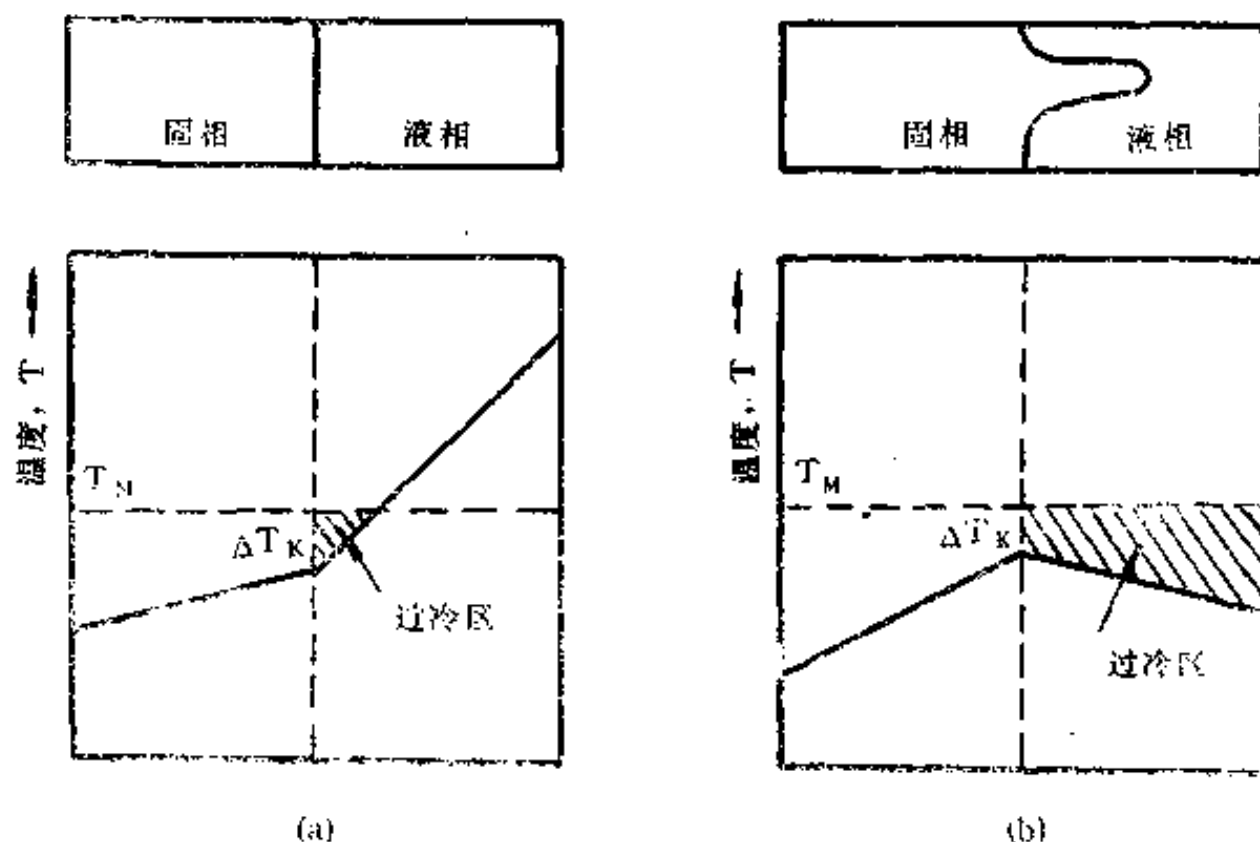


图 3.19 纯金属凝固时液相中的温度分布

(a) 正温度梯度 (b) 负温度梯度

比界面处更大的过冷度，既有利于长大，又有利于凝固潜热的散发，这样就形成又一个枝芽。随着枝芽的形成而放出的凝固潜热，又提高了枝芽相邻液相的温度。因此，类似的枝芽只能在一定距离之外的界面处形成，这样便形成了互相平行而间距又几乎相等的枝芽（图 3.20a），这就是枝晶的主轴，又称一次分枝。由于在垂直于一次分枝的方向上，液相也具有负温度梯度，例如图 3.20a 中 b—b 截面上液相，紧靠分枝的温度比分枝之间的温度高，即  $T_A > T_B$ 。这种温度梯度的存在又促使一次分枝上长出二次分枝（图 3.20b），最后

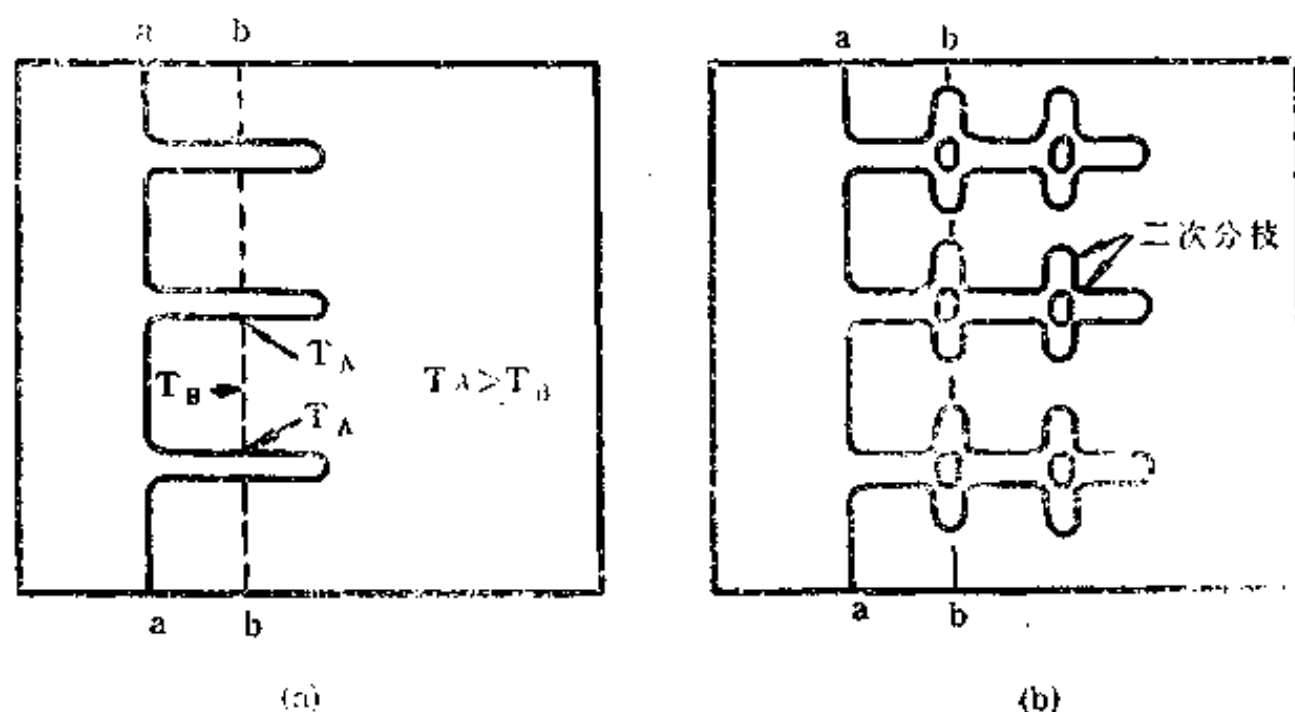


图 3.20 枝晶成长示意图

(a) 一次分枝间的温度分布 ( $T_A$ ) ( $T_B$ ) (b) 二次分枝形成



将形成一个具有多次分枝的枝晶(图 3.21)。

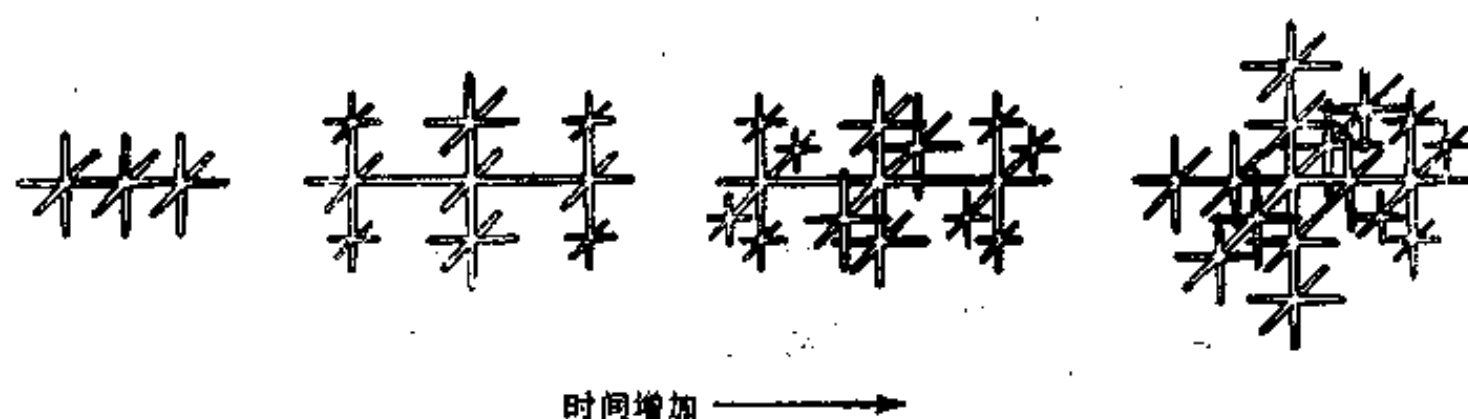


图 3.21 枝晶形成示意图



图 3.22 钢锭缩孔处的枝晶 5×

当枝晶长大放出潜热使其周围液相的温度升高到熔点时,枝晶即停止生长。剩下的液体只能通过已凝固相的固相散出其热量才能进行凝固,这就相当于液相具有正温度梯度时的长大方式,即平整的固液界面逐渐穿过已形成的枝晶骨架向液相推进,这就是填补枝晶空隙的阶段。这一阶段要比枝晶长大时慢得多,例如纯锡经  $2^{\circ}\text{C}$  过冷,枝晶主轴的长大速率为  $0.07\text{cm/s}$ ,而随后固液界面的推进速

率仅为  $0.006\text{cm/s}$ 。通常不可能使纯金属按照枝晶方式进行凝固的数量超过其总量的 10%。

如果液体的补给充分,金属的纯度也较高,枝晶最后将长成一个致密的晶粒,这时就不易分辨出枝晶的主轴及各个分枝。但是在铸锭的缩孔处,由于液体的补给不充分,凝固后就可以明显地看到枝晶,图 3.22 为低碳钢铸锭中心缩孔处枝晶的扫描电子显微照片。

实验证明,枝晶的不同分枝之间最大会有  $3\sim 4^{\circ}$  的位向差,这是由于在枝晶形成的初期,这些分枝比较细而且强度很低,加上液体中的对流都会使这些分枝移动或变形。

实际上,对固液界面稳定性起决定性作用的是金属中的杂质或合金元素,关于这一点将在下章中讨论。

## §5 铸锭的组织

金属凝固后的晶粒一般比较粗大,用宏观方法往往就可以显示出它的组织。图 3.23 为典型的铸锭横剖面宏观组织示意图。通常铸锭的晶粒组织由三个区域组成,最外层由细小的等轴晶粒组成,又称细晶粒区。接着是垂直于模壁,长而粗的柱状晶粒区。中心部分也是由等轴晶粒组成,但是比表层的晶粒大,这个区域叫做等轴晶粒区,细晶粒区总是很薄的一层,对性能的影响很小。

根据凝固条件的不同及其它因素的影响,有时只能见到一个或两个晶粒区。例如,不锈钢锭通常只有柱状晶粒区,而没有中心的等轴晶粒区,细晶粒区也很薄或没有;而经过晶粒细化处理的铝合金铸锭,其组织可以全部都是比较细小的等轴晶粒。



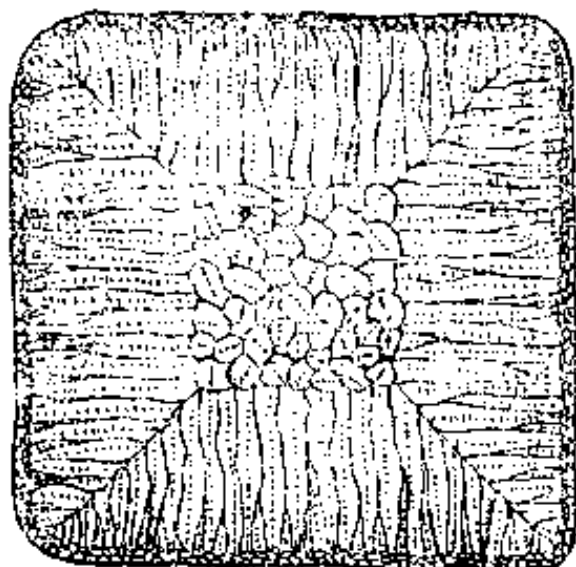


图 3.23 铸锭晶粒组织示意图

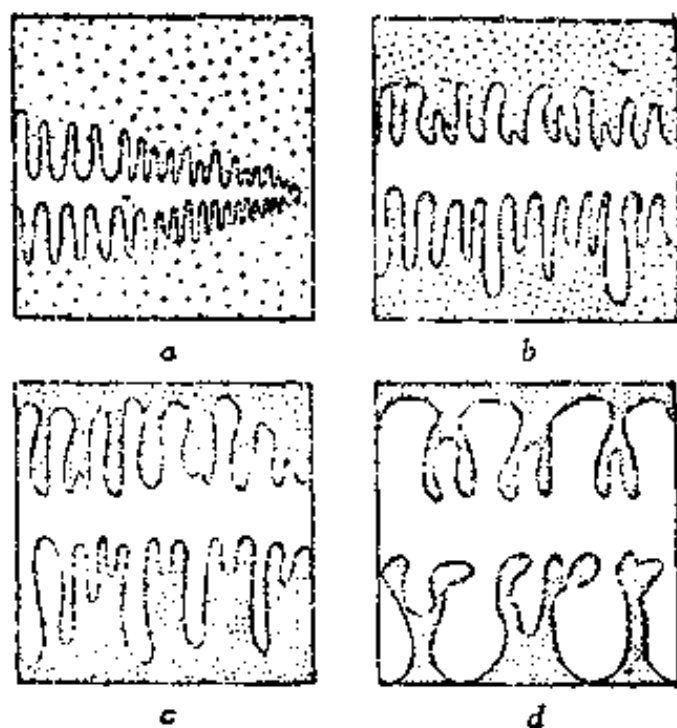


图 3.24 枝晶粗化示意图

当液态金属浇入温度远低于其熔点的铸模时，与模壁接触的一层液体的温度迅速降低到熔点以下，因而可以大量地形核，并长大成为表层的细晶粒区。通常这些晶粒没有一定的位向，但是晶体沿不同方向的长大速率并不一样，只有那些长大速率最大的方向与铸锭散热方向平行的晶粒才能得到优先的发展，结果便形成了比较粗大的柱状晶粒。由于铸锭的散热方向垂直于模壁，因此柱状晶粒将沿着垂直于模壁的方向长大。柱状晶粒的宽度通常比细晶粒区的晶粒大 5~10 倍，柱状晶粒之间的取向几乎是一致的，这一现象叫做择优取向。对于立方系金属，长大方向为  $\langle 100 \rangle$ ，对于密排六方金属，长大方向为  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 。

对于铸锭中心部分等轴晶粒区形成的解释，过去曾认为当液态金属的温度趋于均匀并略低于熔点时，即可普遍进行非均匀形核，也就是说，铸锭中的每一个晶粒都是通过形核及长大得到的。实际上，这种情况只有当液态金属含有强形核剂时才是正确的。现在已有充分的试验根据证实，晶粒增殖是铸锭中数量众多的晶粒的重要来源，而晶粒增殖主要是由于枝晶臂的重熔造成的。

枝晶臂的重熔是在枝晶的粗化过程中产生的。在已形成的枝晶臂中，曲率半径较小的更不稳定而会熔化，另一些则可继续长大，因此枝晶臂重熔的驱动力是表面能的减小。图 3.24 为枝晶粗化示意图，图中由 (a) 到 (d) 均为同一位置，可以看出，在这一过程中，许多较小的分枝消失，而一些较大的分枝则长大。

图 3.25 为琥珀腈枝晶粗化过程的显微照片，试验在等温条件下进行，(a) 到 (d) 为同一位置，每张照片相隔 20 分钟。由图可以看到，两个较小的分枝 (E 和 F) 逐渐熔化，而相邻的两个比较粗大的分枝 (D 和 G) 则继续长大。

由于重熔而与枝晶主干分离的分枝一旦被带到稍有过冷的液体中，就可以不经过形核而进行长大。在这里对流起了极好的作用，它不仅能输送枝晶臂，还可以散发液体中的过热，使枝晶臂到达该处时就有条件进行长大。此外，浇注时在液态金属中产生的涡流也会在固液相界面处产生热脉冲，加速了枝晶臂的重熔。对流对铸造金属晶粒大小的重要作用已为许多试验所证实，当对流作用减弱时，晶粒尺寸就较大，柱状晶粒也容易得到发展。如果没有对流，即使散热速率很高，铸锭外层的细晶粒区也不会形成。

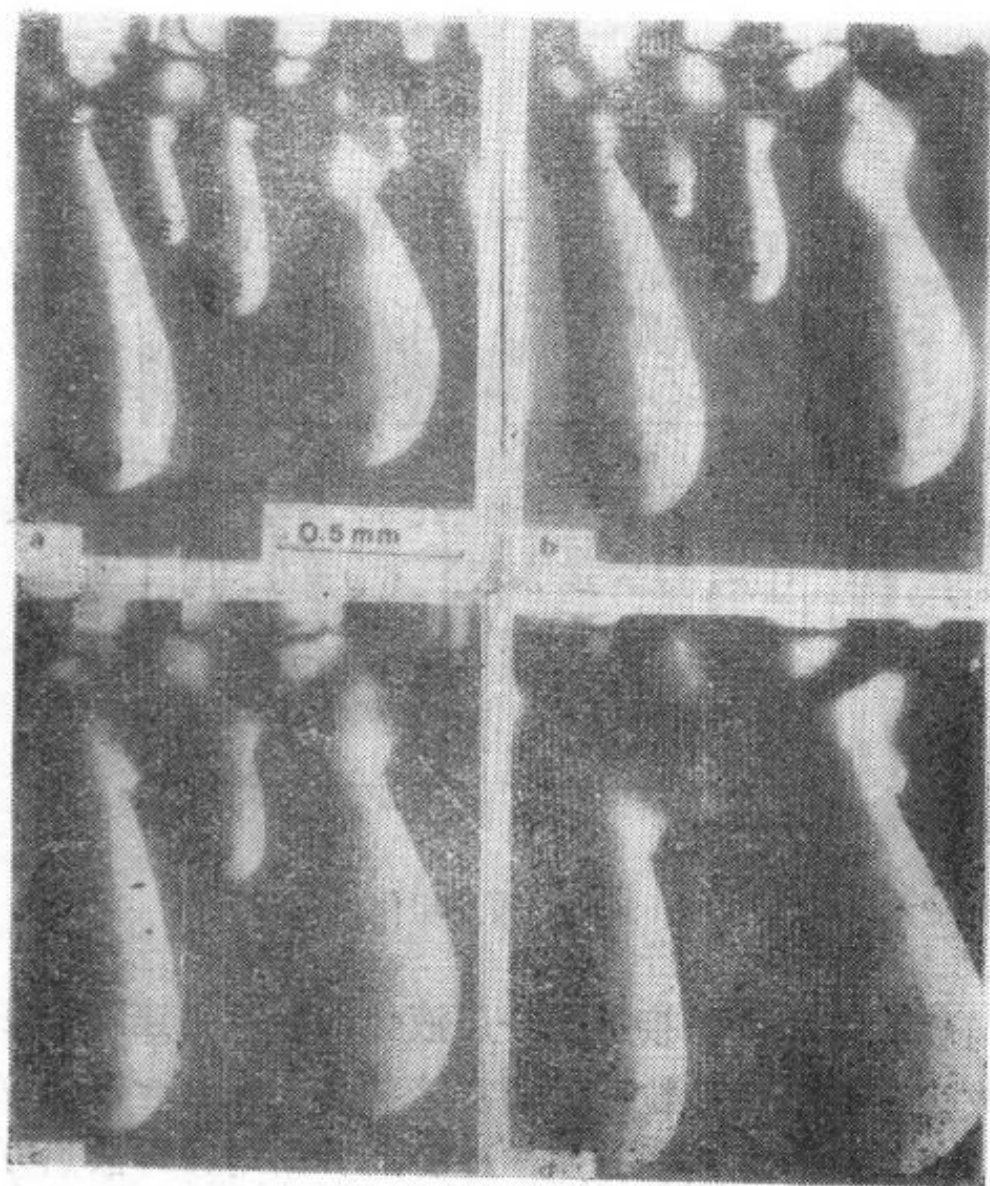


图 3.25 琥珀腭枝晶粗化过程

合金凝固时一般都要排出溶质原子，在固液相界面附近的液相中形成成分过冷区，为等轴晶粒区的形成创造了有利的条件，这一点将在下一章中讨论。

一般情况下，常常要求铸锭及铸件具有细小等轴晶粒组织。目前，细化铸锭晶粒的途径不外有以下两类办法：

1. 在液态金属中加入晶粒细化剂；
2. 加强液态金属在凝固过程中的流动。例如：使金属在凝固过程中作变向的旋转运动；将金属在电磁场中进行凝固；往液态金属中吹入惰性气体的气泡；使金属在振动作用下进行凝固。

## 习 题

1. 如果纯镍凝固时的最大过冷度与其熔点 ( $T_M=1453^\circ\text{C}$ ) 的比值为 0.18，试求其凝固驱动力。 ( $\Delta H=-18075\text{J/mol}$ )
2. 纯镍在大气压力下均匀形核时的过冷度如上题所示，试求纯镍能在 1726K 均匀形核所需的压力。 ( $\Delta V=V_S-V_L=-0.26\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $1\text{atm}=1.013\times 10^5\text{Pa}$ ,  $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$ )
3. 纯镍在曲率为零时的平衡熔点为 1726K，试求当镍的半径为 1cm、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$  的球时，熔点将下降多少？ ( $V_S=6.6\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\sigma=255\text{erg/cm}^2$ )
4. 均匀形核时，形核率可以用 (3.23) 式表示。镍的最大过冷度，早期的数据为  $319^\circ\text{C}$ ，近期的数据为  $480^\circ\text{C}$ ，令  $I=100\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ，试计算在这两个过冷度下的  $\sigma$  值。 ( $\Delta H=-4320\text{cal/mol}$ ,  $V_S=6.6\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $T_M=1453^\circ\text{C}$ )
5. 在 (3.23) 式中，已知  $B_1=10^{23}\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  时，纯镍的  $\Delta T=319^\circ\text{C}$ ， $I=100\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ，试计算  $B_1=10^{20}$  及  $10^{26}\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  时的  $\Delta T$  值。（其余参数的数值不变）
6. 铋的最大过冷度，早期数据为  $90^\circ\text{C}$ ，近期的数据为  $227^\circ\text{C}$ ，令  $I=100\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ，试计算在这两个过冷度下的  $\sigma$  值。 ( $\Delta H=-12.5\text{cal/mol}$ ,  $T_M=271.3^\circ\text{C}$ ，原子量为 209，密度为  $9.80\text{g/cm}^3$ )
7. 已知纯镍形核时，当  $I=100\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  时， $\Delta T=480^\circ\text{C}$ ，求过冷度增大或减小

10C 时的形核率 (其余参数的数值不变), 所求数据是否符合金属均匀形核时的一般规律?

8. 非均匀形核时, 形核率  $I$  的表达式如 (3.33) 式所示。已知  $f(0)=1$  时, 纯镍的  $\Delta T=480^{\circ}\text{C}$ , 试计算  $\theta$  值由  $15^{\circ}$  改变到  $180^{\circ}$  时 (间隔为  $15^{\circ}$ ),  $\Delta T$  值的变化。  
(其余参数的数值不变)

9. 比较晶体长大的三种机制及其与固液界面结构的关系。

10. 分析铸锭典型晶粒组织的形成过程。

### 参 考 文 献

1. Bruce Chalmers; 《Principles of Solidification》, John Wiley & Sons, Inc., 1964.
2. Merton C. Flemings; 《Solidification Processing》, McGraw-Hill Book Company, 1974.
3. American Society for Metals; 《Liquid Metals and Solidification》, ASM, 1958.
4. H. Biloni; Solidification, in 《Physical Metallurgy》, Part I (R. W. Cahn & P. Haasen, Ed.), North-Holland Physics Publishing, 1983.
5. A. G. Guy; 《Introduction to Materials Science》, McGraw-Hill Book Company, 1972.
6. Peter Haasen; 《Physical Metallurgy》, Cambridge University Press, 1978.
7. John H. Pearpezo; Nucleation in Undercooled Liquids, Materials Science and Engineering, (1984), 65, 125—135.
8. Kenneth A. Jackson; Crystal Growth Kinetics, Materials Science and Engineering, (1984), 65, 7—13.
9. American Society for Metals; 《Metals Handbook》, Ninth Edition, Volume 9, ASM, 1985.
10. C. A. Pampillo et al. (Ed.); 《Aluminum Transformation Technology and Applications—1981》, American Society for Metals, 1982.

## 第四章 二元相图

尽管纯金属广泛用于工业中，但是大多数金属材料都是合金。相图是研究合金的一个重要工具，相图又叫做状态图或平衡图。纯金属相图能给出系统在不同温度及压力下所处的状态。合金在加工处理过程中，压力基本不变，即保持为一个大气压。因此，常见的合金相图是表示系统在平衡状态下的相组成与温度及成分之间关系的一种图形。这里，相组成包括相的数目、成分及含量。

由相图还可以得知合金的凝固或熔化温度以及系统中可能有的固态相变或其它转变。合金的性能与相图有一定的关系，如果我们掌握了有关相图的知识，就可以通过相图预测合金的某些性能。

虽然任何实际系统中进行的过程都在不同程度上偏离平衡状态，但是掌握平衡状态下的情况也是认识大多数过程的出发点，因此相图对于生产过程也有重要的指导作用。例如，可以根据相图确定合金的熔炼温度及浇铸温度、热加工温度范围、预计进行热处理的可能性和确定热处理规范。

二元相图是合金相图中最简单、然而也是最基本和最常用的。学完本章后，应当能看懂实际的二元相图并根据相图分析合金在接近平衡状态时的显微组织，同时还应初步了解合金的成分、组织与性能之间关系的一般规律。

### §1 系统、相、组元

在热力学中，我们将所研究的原子、分子等集体叫做系统，又称体系或简称系。换句话说，系统是在指定范围内的一种或几种物质。例如我们要研究的是镍与铜的合金，系统就是镍和铜。

系统中具有同一聚集状态的任何均匀部分叫做相，不同的相之间有分界面，因此任何相都可以机械地和系统中的其它部分分开。例如由盐的水溶液组成的系统只有一个相，如果使此溶液的浓度超过饱和溶解度，就会出现未溶解的盐，这时系统就有两个相。又如水与冰在  $0^{\circ}\text{C}$  时能够平衡存在，尽管水和冰的分子式都是  $\text{H}_2\text{O}$ ，但二者处于不同的状态，因此系统中有两个相。

能够把系统中处于平衡状态的每个相的成分表示出来的最少的物质数目叫做组元数，每一个这种独立物质都是这个系统的组元。例如，铁碳合金系统中的两个组元是铁和碳，而铁素体、奥氏体、渗碳体都是这个系统中的相。由一个组元组成的系统叫做单元系，由两个和三个组元组成的系统分别叫做二元系和三元系，由两个以上组元组成的系统又称多元系。

## §2 二元相图的表示和制作

二元相图采用两个坐标轴，纵坐标用来表示温度，叫温度轴；横坐标用来表示成分，叫成分轴或浓度轴。令 A 和 B 代表合金的两个组元，则横坐标的一端代表纯组元 A，另一端代表纯组元 B，任何一个由 A、B 二组元组成的合金，其成分都可以在成分轴上找到相应的一点。

合金的成分可以用重量百分数或原子百分数表示，一般情况下，如果没有特别的注明，都是指重量百分数。设二元系中，一个组元的原子量为  $A_1$ ，它的重量百分数和原子百分数分别为  $X$  和  $Y$ ，另一个组元的原子量为  $A_2$ ，则两种百分数的换算关系如下：

$$Y = 100X / [X + (100 - X)A_1/A_2] \quad (4.1)$$

$$X = 100Y / [Y + (100 - Y)A_2/A_1] \quad (4.2)$$

由上式还可以得出，二组元的重量百分数之比等于原子百分数之比乘以原子量之比：

$$X/(100 - X) = (A_1/A_2) [Y/(100 - Y)] \quad (4.3)$$

有了温度和成分这两个坐标轴，任一温度下的任一成分合金都在相图中有它相应的一点，由该点可以得知此合金在该温度的相组成，即合金中含有的相及其成分。

相图中有一系列曲线，有时还有水平线段，这些线把相图分成若干个不同的相区，图 4.1 给出三个不同类型的二元相图。

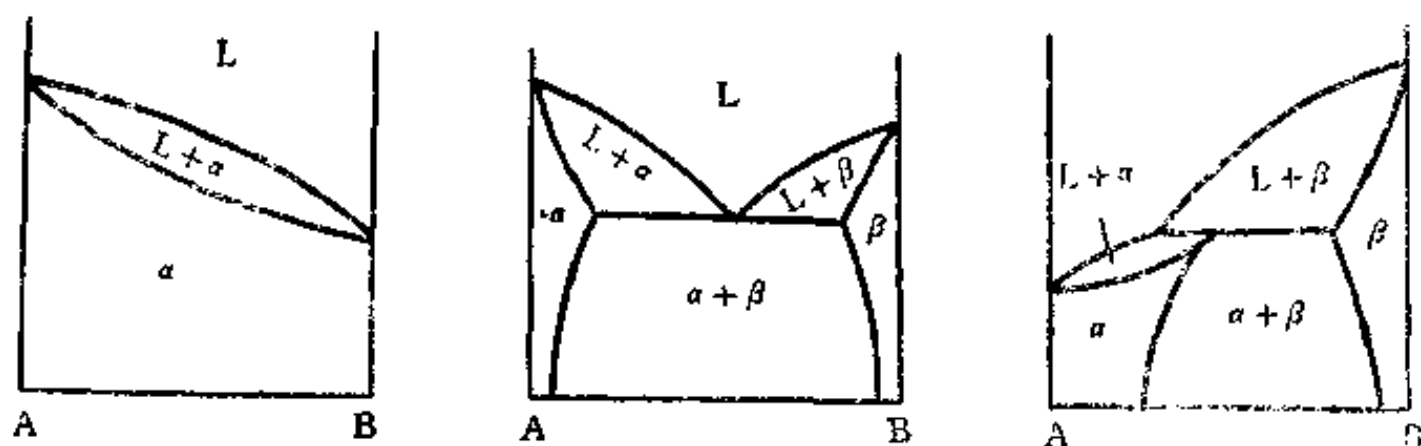


图 4.1 三个不同类型的二元相图

一定成分的合金加热或冷却时，在相图上的表示就是对应于该合金的成分点平行于温度轴上下移动，若与相图上的某一条线相遇，则交点所对应的温度就是该合金从一种相组成状态转变为另一种相组成状态的温度，又称临界点。因此，相图的制作过程也就是合金临界点的测定过程。

当合金的相组成状态因温度的改变而发生某种变化，合金各种性质的变化或多或少带有突变性，这样就可以通过测量合金的性质来确定其临界点，这也就是用实验方法测定临界点并构成相图的依据。

目前已有许多测定合金临界点的方法，常用的有热分析、差热分析、金相分析、x 射线、电阻、热膨胀、磁性、机械性能等方法。不论哪一个合金系，都不可能只用一种方法就



能精确测出所有的临界点。通常都是各种方法配合使用，以充分利用每一种方法的特点。例如，合金凝固时产生的热效应比较明显，因此用热分析法测定合金开始凝固的临界点就比较适当。热分析是将大约 50 克的合金加热到熔点以上，然后以大约每分钟  $1^{\circ}\text{C}$  的速率均匀而缓慢地冷却下来，在冷却过程中每隔相等的时间记录其温度，得出合金的冷却曲线。由于合金凝固时要放出潜热，使冷却曲线的斜率发生变化，与此相对应的温度就是合金的开始凝固温度。

用实验方法测定相图时，由于一些动力学方面的因素，常常很难得到准确的平衡相界位置。例如，用热分析法测定合金凝固终止温度时，试验者常常低估达到平衡状态所需的时间，而得出的临界点偏低（见 §4.3）。

相图也可以根据合金热力学的原理及有关的热力学数据计算出，对于比较简单的相图，有时可得到相当精确的结果。例如，帕斯科（Pascoe）与马可韦亚克（Mackowiak）于 1970 年计算出的铜镍系相图与早期测定的且认为比较精确的相图有较大的出入，尤其是固相线的位置。随后不久，费斯特（Feest）与陶赫蒂（Doherty）重新测定了铜镍相图，与计算结果的吻合程度很好，如图 4.2 所示。随着现代计算机技术的发展，相图计算不断取得新的进展，但由于合金中原子相互作用的复杂性，目前还不能普遍地准确计算出相图，特别是相平衡关系比较复杂的相图，但是用来预测未知的多元相图，通常可以大大减轻实验工作量。

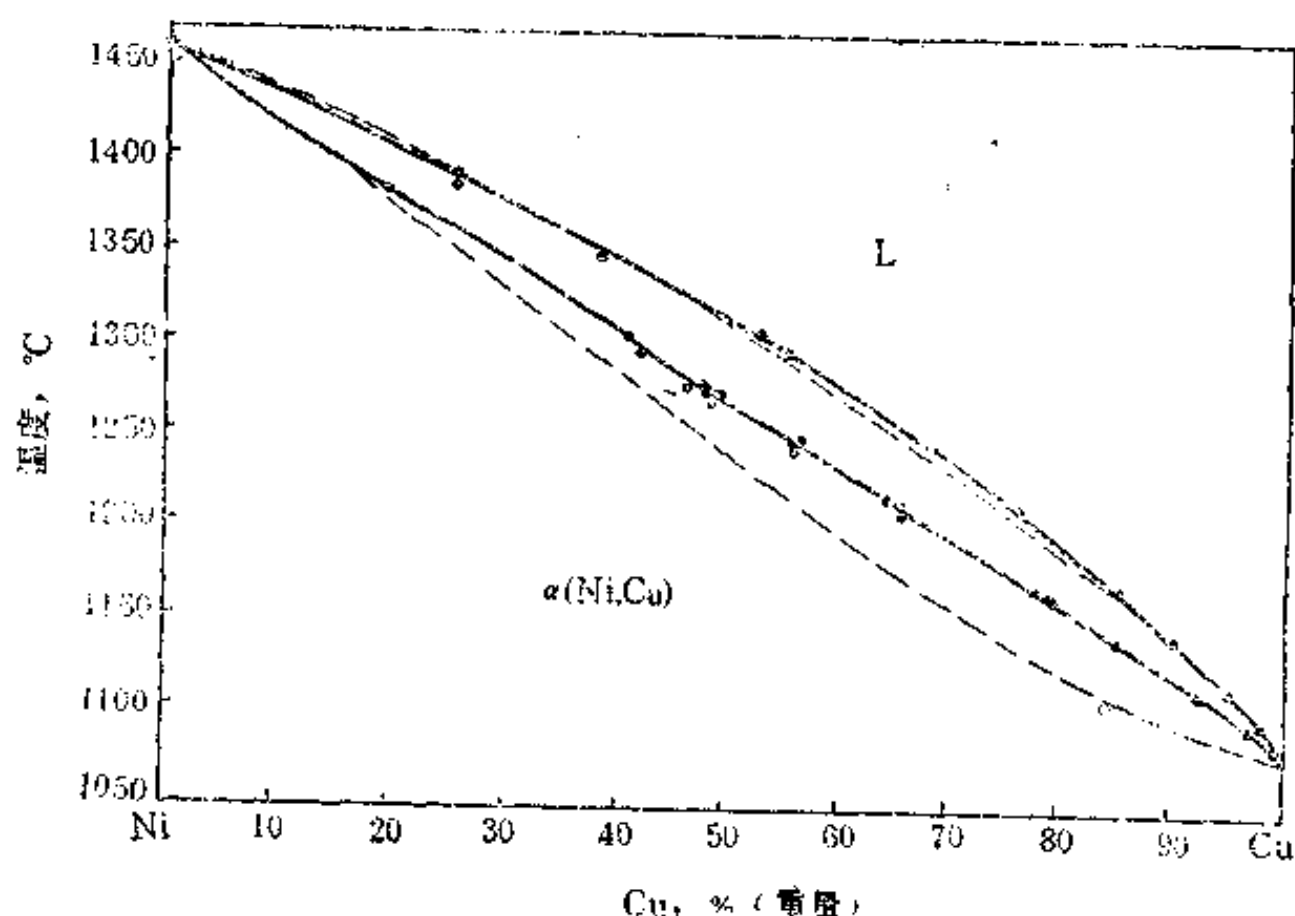


图 4.2 铜镍系相图（虚线—早期试验结果；实线—计算结果；  
·—费斯特等的试验数据点）

### §3 相律、杠杆定律及其应用

#### §3.1 相律

相律是一个最简单也是最重要的规律，利用它可以不很费事地、几乎是机械地解决许多重要问题。在分析和研究相图时，相律是一个有力的工具。



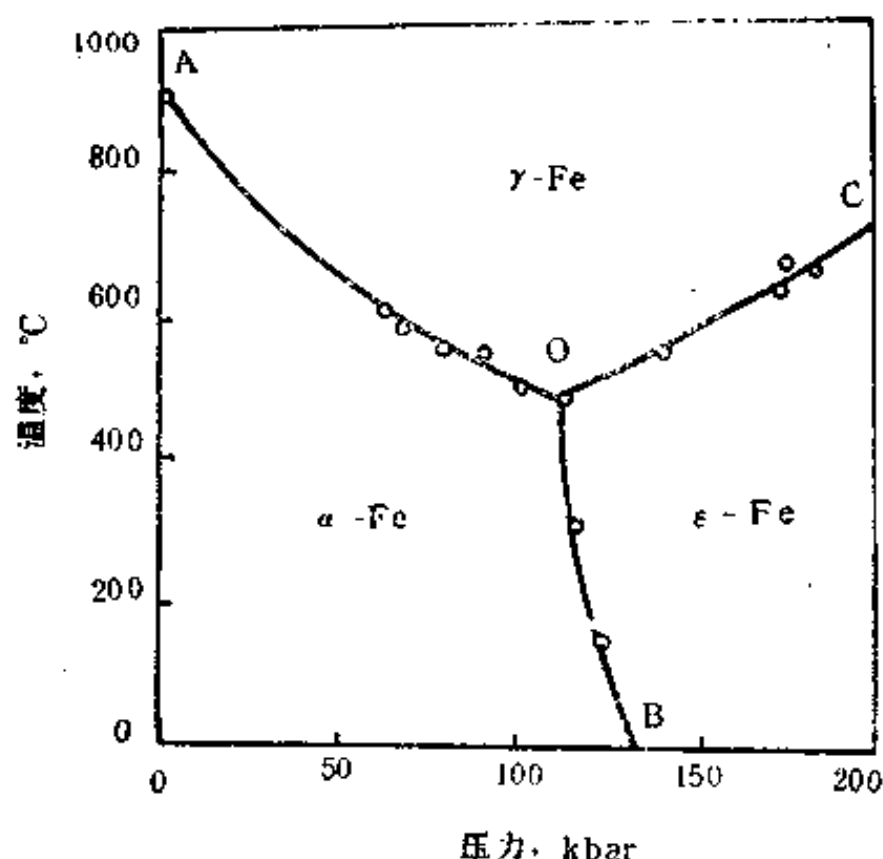


图 4.3 铁的相图

图中有 OA、OB、OC 三条线把相图分成三个区域：在 AOB 范围内为体心立方结构的  $\alpha$  铁，在 AOC 范围内为面心立方结构的  $\gamma$  铁，在 BOC 范围内为密排六方结构的  $\epsilon$  铁。

当系统处于单相状态（例如  $\alpha$  铁）时，我们可以在一定的范围（AOB）内任意改变温度和压力，仍能使铁保持为  $\alpha$  铁，并且不产生新的相，这时系统有两个自由度，由（4.3）式也可得出  $F=2$ 。

当系统处于两相平衡（例如  $\alpha+\gamma$ ）时，温度和压力必须沿 OA 线变化，才能保持（ $\alpha+\gamma$ ）两相平衡，即系统的自由度只有一个，如果是温度，则压力只能随温度而变，由（4.3）式也可得出  $F=1$ 。

当系统处于（ $\alpha+\gamma+\epsilon$ ）三相平衡时，系统的温度和压力都是已定值（即图中的 O 点），这时系统的自由度为零，由（4.3）式也可得出  $F=0$ 。

金属及合金的加工处理过程通常都在大气压力下进行，因此系统的可变因素数应当减去一个（即压力），这样，（4.3）式就变为：

$$F=C-P+1 \quad (4.4)$$

例如当纯金属系统处于单相（固态或液态）时，系统的自由度  $F=1$ ，即温度可以在一定的范围内任意变动而仍保持为固相（或液相）。当金属开始熔化（或凝固）、处于两相平衡时，系统的自由度  $F=0$ ，即温度必须保持不变，这说明纯金属的熔化（或凝固）是在恒温下进行的。

当二元系处于单相状态时（图 4.1 中的 L、 $\alpha$ 、 $\beta$  单相区），系统的自由度  $F=2$ ，即温度和相的成分可以在一定的范围（即该单相区）内任意变动而仍保持为该单相。当二元系处于两相平衡时（图 4.1 中的 L+ $\alpha$ 、L+ $\beta$ 、 $\alpha+\beta$  两相区），系统的自由度  $F=1$ ，如果这一个自由度是指温度，则相的成分就由温度来决定，不能任意改变，它同时还说明，二元合金的凝固过程是在一个温度范围内进行的。当二元系处于三相平衡时，系统的自由度

相律能定量地表示出系统的自由度数与组元数和相数之间的关系，系统的自由度数是其的可变因素（或称变量，即温度、压力和相的成分）的数目，这些因素在一定的范围内可以任意改变而不使任何原有的相消失，也不产生任何新相。相律的数学表达式如下①：

$$F=C-P+2 \quad (4.3)$$

式中  $F$  为自由度数、 $C$  为组元数、 $P$  为相数。

图 4.3 为铁的相图，它能告诉我们铁的状态与温度及压力的关系。

这是一个单组元系统，没有成分的变化。

① 相律的推导可参阅任何物理化学教科书。

数  $F=0$ ，即温度和三个相的成分均为已定值，不能任意改变。由相律还可以看出，在平衡状态下，二元系中不可能同时有四个相平衡存在。

严格地说，相律只能在平衡系统中应用，但是实际的状态和实际的转变都不是真正平衡的，如果相律只能用于严格的平衡系统，那么它的应用将是极为有限的。但是，实际转变过程的中间阶段与平衡状态的偏离程度不大，因此根据相律得出的结论与实际情况的出入是在试验误差范围以内，也就是说，对于接近平衡状态的非平衡状态，相律仍然可以做出可靠的结论，这样就大大地扩大了相律的应用范围。例如相图就是在尽可能接近平衡状态条件下测定的，因此相律能够鉴定相图的正确性。

### §3.2 杠杆定律

杠杆定律可用来计算处于两相平衡的二元合金中每个相的重量百分数或两个相的重量比。设合金  $m$  在  $t_1$  温度处于  $(\alpha+\beta)$  两相平衡， $\alpha$  相和  $\beta$  相的成分分别在  $a$ 、 $b$  点（图 4.4），杠杆定律的数学表达式为：

$$W_\alpha = \frac{mb}{ab} \times 100, W_\beta = \frac{ma}{ab} \times 100 \quad (4.5a)$$

或  $W_\alpha / W_\beta = mb / ma \quad (4.5b)$

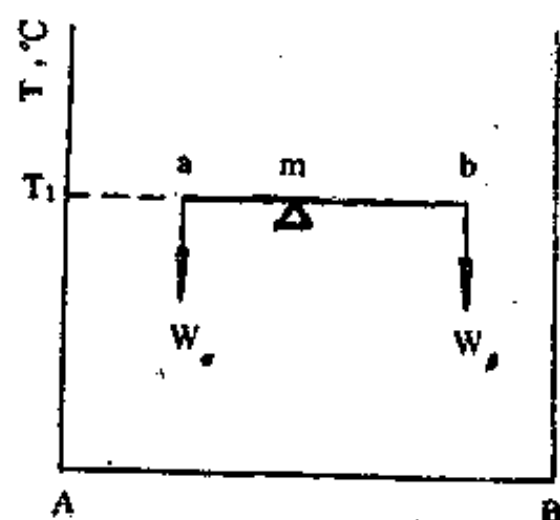


图 4.4 杠杆定律的推导

式中  $W_\alpha$  及  $W_\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的重量百分数。

杠杆定律的证明如下：

根据已知条件可得出以下联立方程，

$$W_\alpha + W_\beta = 100 \quad (4.6)$$

$$W_\alpha \cdot a + W_\beta \cdot b = m$$

(4.5) 式就是上式的解。

两平衡相成分点之间的连线  $ab$ （又称连接线）可比拟为力学上的第一类杠杆的杠杆长度，合金的成分点位于杠杆的支点，两个相的重量分别集中在各自的成分点，当杠杆达到平衡时，即可得出 (4.5) 式。

## §4 匀晶系相图

匀晶系是指合金二组元在液态及固态均能完全互溶的系统，镍铜系就是一个实例。

### §4.1 相图概述

图 4.2 所示的镍铜系相图是最简单的一种相图，图中只有两条线，将相图分成三个不同的相区。上面一条线叫液相线，下面一条线叫固相线，它们分别代表不同成分合金的开始凝固温度和凝固终了温度，这两条线交于纯镍和纯铜的熔点。在液相线以上，所有的合金都处于液态（用  $L$  表示）；在固相线以下，所有的合金均处于固态（用  $\alpha$  (Ni, Cu) 或  $\alpha$  表示），在液相线和固相线之间，合金处于液相与固相并存的两相平衡状态。如前所述，当系统处于两相平衡时，系统的自由度数为 1，这说明温度可以作为独立的变量在一定的范围内（即

液相线与固相线之间)任意变动,而仍保持两相平衡状态。但是,在任一给定温度下,处于平衡的两个相的成分都已完全确定,不能任意改变。此时液相和固相的成分应当分别是在此温度刚要开始凝固和开始熔化的成分。

当温度改变时,液相及固相的成分将分别沿液相线和固相线改变。因此,液相线和固相线还有另一个重要含义,即这两条线分别代表在液、固两相平衡的温度范围内,两个相的成分随温度而变化的轨迹,这个两相区也可以看成是由无数根连接线所构成。

## § 4.2 固溶体的“平衡”凝固过程

现在来分析图 4.5 中含 50% 铜的合金自液态非常缓慢冷却时的凝固过程,并假定固、液相之间能保持平衡。当合金冷却到与液相线相交的  $T_1$  温度时,由液相要凝固出成分为  $x_1$  的固相,它的含镍量比原液相高。随着温度的降低,凝固过程不断进行,液相及固相的成分分别沿液相线及固相线改变。到了  $T_2$  温度时,液相成分在  $x_3$ , 固相成分在  $x_2$ 。这里所指的固相是指合金中所有的固相,而在  $T_1$  至  $T_2$  温度之间凝固的固相,其含镍量在  $x_1$  至  $x_2$  之间。因此,先凝固的固相,其成分也要随着温度的降低而沿着固相线改变。当温度接近  $T_3$  时,合金中只剩下很少量的液相,其成分接近  $x_4$  点。当温度到达  $T_3$  时,所有固相的成分都在 50% 铜处,也就是合金的原始成分。

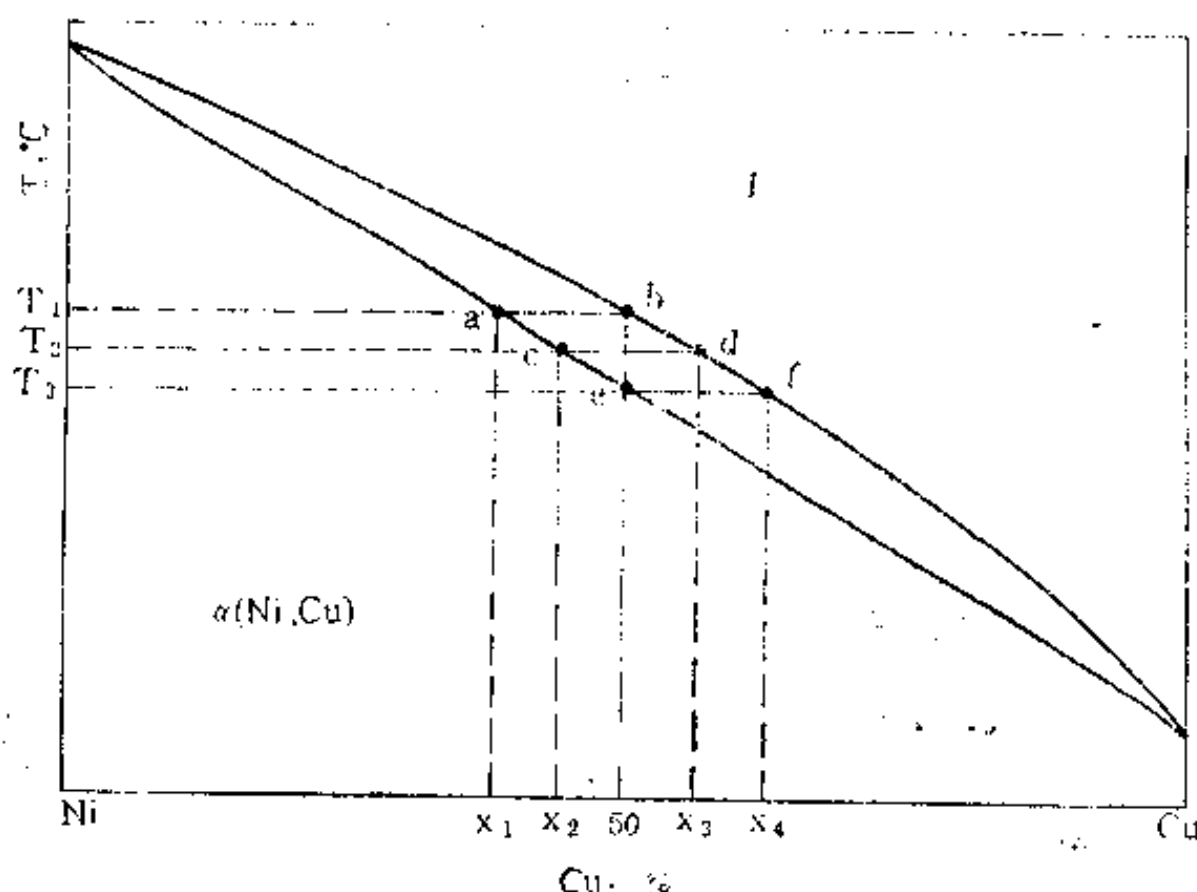


图 4.5 固溶体的“平衡”凝固过程

从以上的分析可以看出,固溶体合金在整个凝固过程中,由液相凝固出与它自身成分不同的固相,而且液相和固相的成分还不断地分别沿液相线  $bdf$  段和固相线  $ace$  段变化。液相和固相成分的变化是通过扩散进行的(有时液相中还有对流的作用),而固相中的扩散要比液相中的扩散慢几个数量级,因此,如果按照上述方式进行凝固,即使合金的数量不多,也需要很长的时间才能完成。

## § 4.3 固溶体的不平衡凝固过程

实际生产中,合金不可能按照上述方式进行凝固,即使在实验室条件下极缓慢地冷却,

也远不能使合金随时达到平衡。假定在凝固过程中,通过扩散和对流的作用,液相的成分能保持均匀,而固相中的扩散可忽略不计。当含 50% 铜的合金冷却到  $T_2$  温度时,已凝固的固相,其成分在 a、c 之间,因此,固相的平均成分应在 a、c 之间的某一点  $c'$ (图 4.6),液相的成分则改变到 d。当合金冷却到  $T_3$  时,固相的平均成分在  $e'$  点,即尚未达到 50% 铜,此时合金中一定还有剩余的液相。当温度降低到  $T_4$ 、固相的平均成分到达 50% 铜(即 g 点)时,凝固过程才告结束,图 4.6 中的虚线  $ac'e'g$  代表固相平均成分变化的轨迹。

从以上的分析可以看出,固溶体合金的不平衡凝固过程使合金的凝固终了温度降低,而且固相的成分是不均匀的,先凝固的部分含高熔点组元较多。

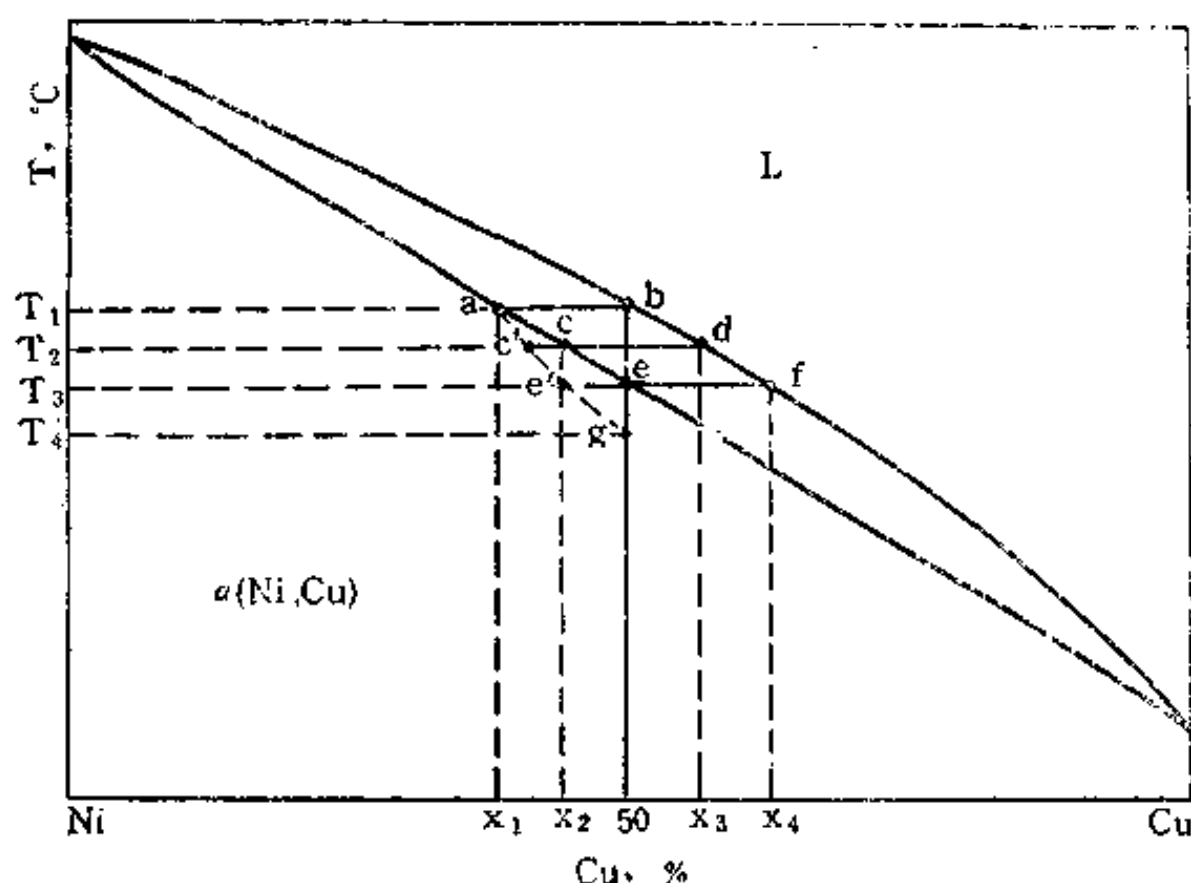


图 4.6 固溶体的不平衡凝固过程

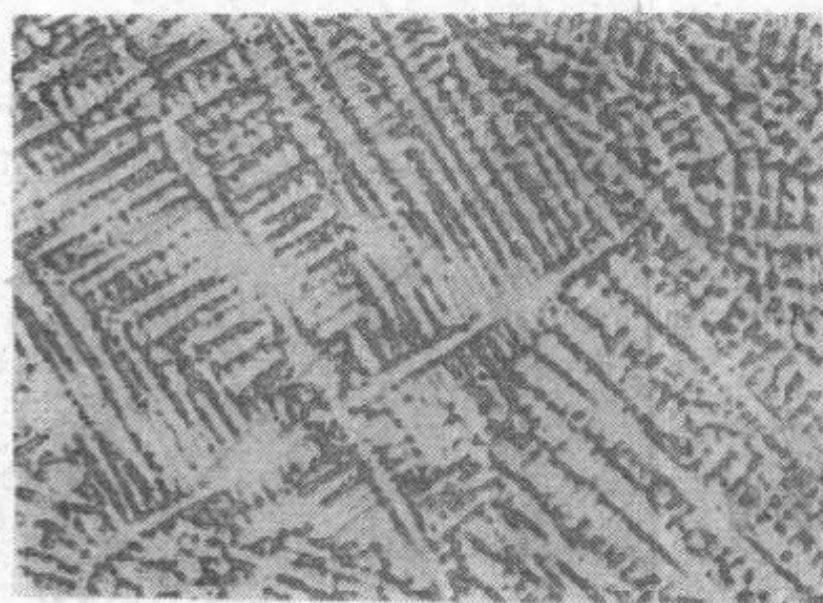
#### § 4.4 晶内偏析与扩散退火

合金凝固时一般均以枝晶的形式长大(这个问题后面还要讨论),枝晶的主干(即先凝固部分)含高熔点组元较多,而枝晶分枝的间隙部分(即后凝固部分)含低熔点组元较多,这种在一个枝晶的范围内成分不均匀的现象,叫做枝晶偏析。由于一个枝晶相当于一个晶粒,所以枝晶偏析又叫做晶内偏析。图 4.7(a)为含 70% 铜的镍铜合金凝固后的枝晶偏析组织,看起来好像是由两种相组成,实际上,这是由于枝晶的主干含镍较多,比较不易受腐蚀,表面比较光,反光能力强,因此在显微镜下呈白亮色。枝晶分枝之间含铜较多,受腐蚀较深,表面比较粗糙,反光能力弱,因此呈暗灰色。

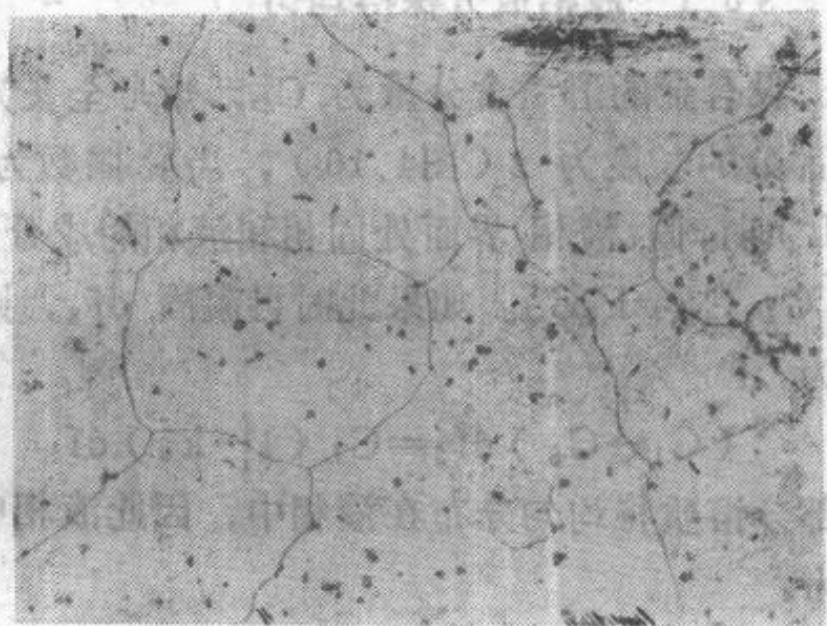
枝晶偏析程度的大小与相图的形状有密切的关系,固相线与液相线的水平距离及垂直距离愈大,合金凝固时,固、液二相的成分变化也愈大,枝晶偏析就愈显著。

具有枝晶偏析的铸锭或铸件,通常强度不高,也比较脆,它的机械性能和物理性能也不均匀。枝晶偏析组织还容易引起晶内腐蚀,降低合金的抗腐蚀性。枝晶偏析组织对于变形加工也是很不利。因此,铸锭及大多数铸件是不希望有枝晶偏析的。

为了消除合金中的枝晶偏析,需要进行专门的热处理,即在相当高的温度下长时间加热,



(a)



(b)

图 4.7 Ni-70%Cu 合金的显微组织 (85×)

(a) 铸造后

(b) 均匀化后

这种热处理叫做扩散退火或均匀化。对于大多数合金，温度每降低  $50^{\circ}\text{C}$ ，扩散速率大约要减慢 50%，因此扩散退火的温度应尽可能地高，但是应低于合金的实际凝固温度，否则合金将部分熔化（又称过烧）而使铸锭或铸件报废。铸锭经过均匀化处理后，塑性会有明显的提高，为随后的变形加工提供了有利的条件。图 4.7(b) 为 Ni-70%Cu 合金均匀化后的显微组织，此时合金的组织由均匀的固溶体晶粒组成，看起来和纯金属的组织一样，图中的黑色小颗粒为氧化物。

## §5 固溶体凝固时溶质原子的重新分布

查尔默斯 (Chalmers) 等人在五十年代初期开始研究固溶体合金在定向凝固过程中，溶质原子的重新分布。液态金属放在细长的石墨熔舟中，并放在具有温度梯度的炉中，使合金自熔舟的左端逐渐向右凝固，固、液相界面在宏观尺度上保持平直（图 4.8）。合金的这种凝固过程基本上相当于大型铸锭中从模壁到中心的凝固过程，但是对各种因素（例如温度分布、液相中的对流和搅拌等）可以进行比较精确的控制。



图 4.8 定向凝固示意图

在进行以下分析时，有几点简化的假设：

- 1) 固、液相界面处始终维持平衡，固液二相的成分可由相图确定，相界面处的动态过冷忽略不计。
- 2) 在所研究的成分范围内，固相线和液相线均可看成是直线。因此，处于平衡的固液二相的溶质含量比为常数，即  $k_0 = C_s/C_L = \text{常数}$ （图 4.9），这一比值又称平衡分配系数。
- 3) 固、液相界面在宏观尺度上保持平直。
- 4) 固相中的扩散可以忽略不计。

下面根据凝固时液相中溶质原子混合的三种不同情况分别进行讨论。



## § 5.1 液相成分保持均匀

设合金的溶质含量为  $C_0$ ，熔舟全长为  $L$ ，已凝固部分的长度为  $z$  (图4.10)，当凝固数为  $f_s$  ( $f_s = z/L$ ) 时，固、液相界面处固相和液相的成分分别为  $C_s$  和  $C_L$ ， $C_s = k_0 C_L$ 。如果此时再凝固  $df_s$ ，则排出的溶质为：

$$(C_L - C_s) df_s = C_L (1 - k_0) df_s \quad (4.7)$$

这部分溶质将均匀分布在液相中，因此液相中溶质的增量为：

$$(1 - f_s) dC_L \quad (4.8)$$

以上二式应相等，经整理后可得出下式：

$$dC_L / C_L = (1 - k_0) df_s / (1 - f_s) \quad (4.9)$$

上式积分后并根据边界条件 ( $f_s = 0$  时， $C_L = C_0$ ) 可得：

$$C_L = C_0 (1 - z/L)^{k_0 - 1} \quad (4.10)$$

或

$$C_s = k_0 C_0 (1 - z/L)^{k_0 - 1} \quad (4.11)$$

图 4.11 中曲线 a 为当  $k_0 = 0.35$  时，按照 (4.11) 式计算出的固相中溶质原子沿棒长方向的分布。

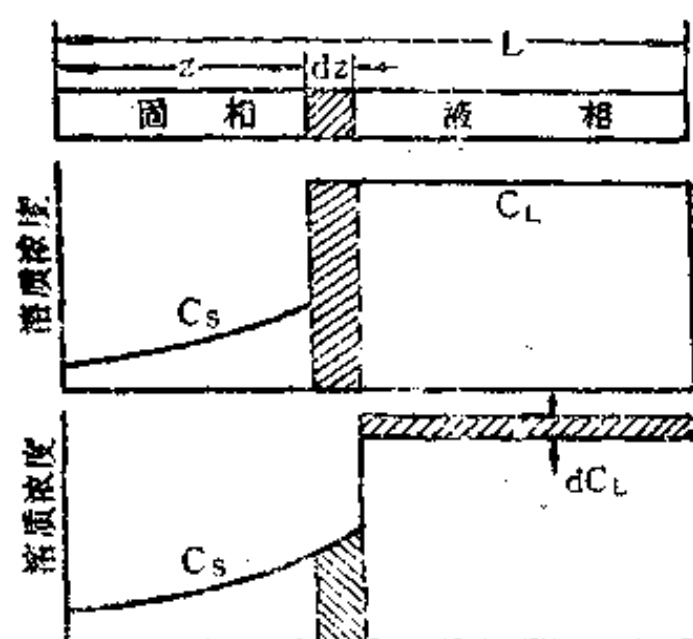


图 4.10 液相成分保持均匀时固相成分的分布

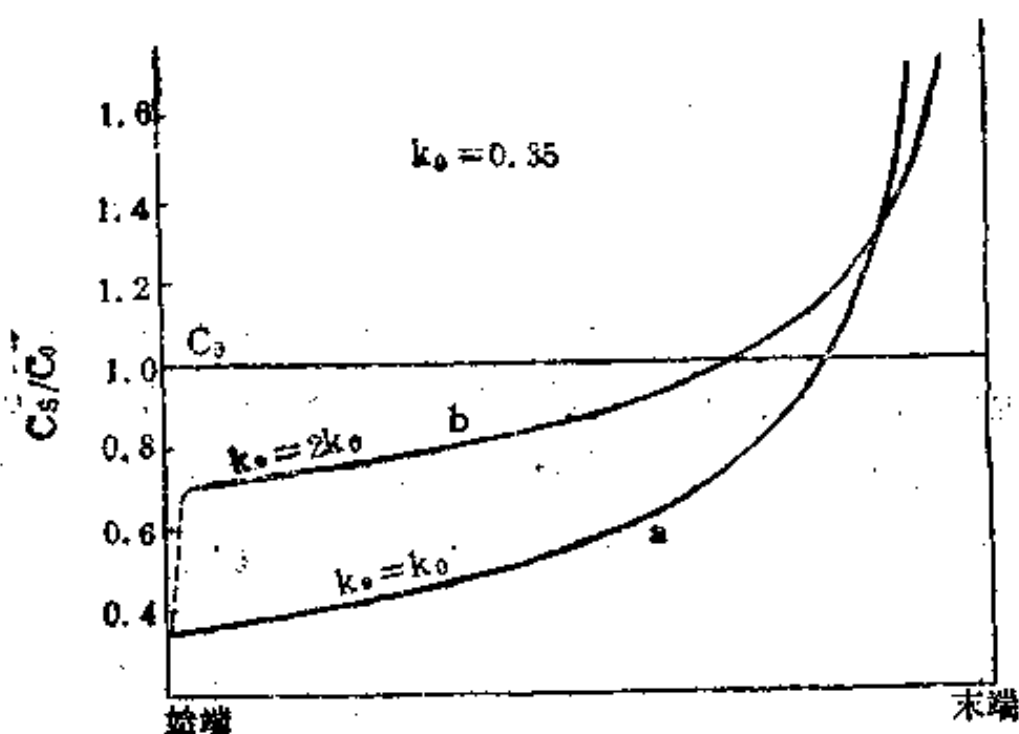


图 4.11 液相中溶质原子在不同混合条件下固相溶质原子沿棒长的分布

## § 5.2 液相中的溶质仅通过扩散混合

如果在凝固过程中，由固相排到液相的溶质原子只能通过扩散混合，在固、液相界面处液相一侧会产生溶质原子的堆积。固、液相界面处液相的溶质原子浓度以几乎是指数的规律增加，直到达到  $C_0/k_0$  (图 4.12)，此时由固相排到液相的溶质原子等于扩散出去的量。此后新形成的固相成分保持为  $C_0$ ，即达到了稳态，直到凝固接近末端时，液相的扩散受阻，界面处液相的成分再次迅速增加，最后凝固的固相浓度可以比原始浓度高出许多。



下面分析达到稳态后，固、液相界面处液相成分的分布（图 4.13）。稳态下，由于浓度梯度引起的溶质通量应等于由于界面移动（速度为  $R$ ）引起的溶质通量，即通过体积元的净通量为零：

$$D \frac{d^2 C_L}{dz^2} + R \frac{dC_L}{dz} = 0 \quad (4.12)$$

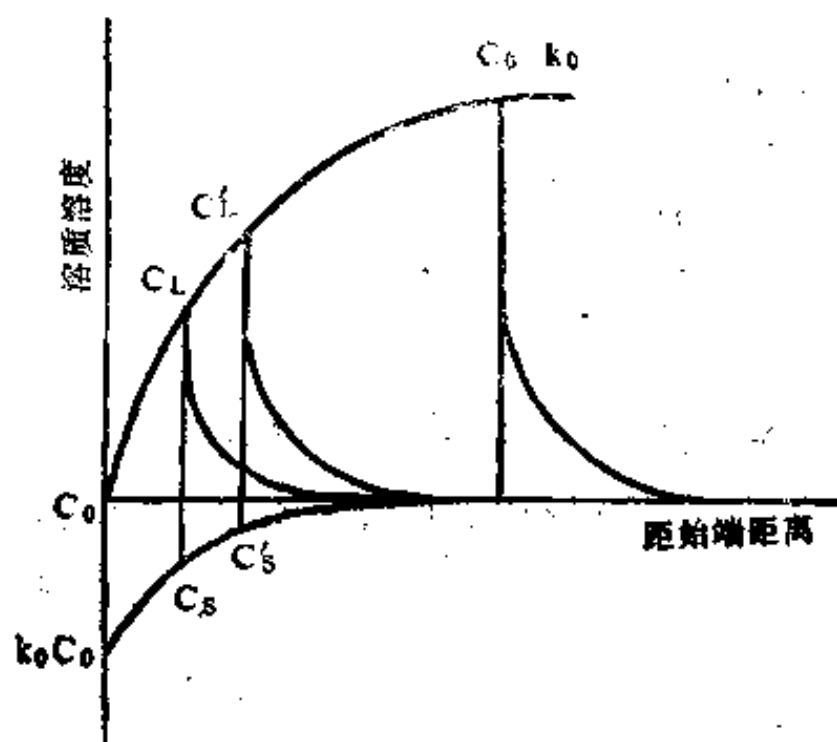


图 4.12 固、液相界面处液相一侧溶质原子的堆积

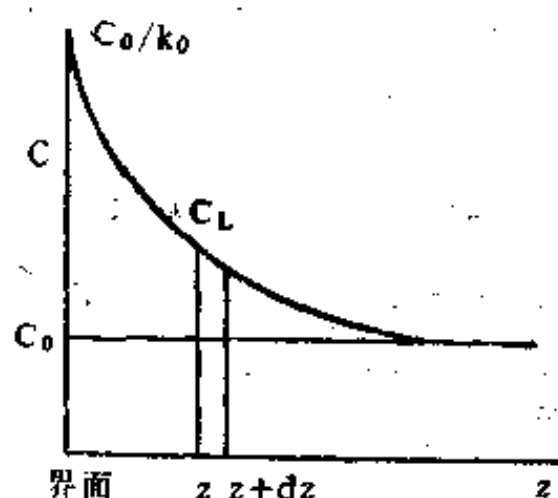


图 4.13 稳态下液相中溶质原子的分布

式中  $D$  为溶质在液相中的扩散系数，(4.12) 式中第一项可由费克第二定律导出，详见第九章。

上式积分后并根据边界条件（ $z=0$  时， $C_L=C_0/k_0$ ； $z=\infty$  时， $C_L=C_0$ ）可得：

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D} z\right) \right] \quad (4.13)$$

当  $z=D/R$  时， $\exp(-Rz/D)=e^{-1} \approx 0.37$ ，此时

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \frac{1}{e} \right]$$

$$\text{即 } C_L - C_0 = (C_0/k_0 - C_0)/e \quad (4.14)$$

这说明在  $z=D/R$  处，液相浓度与原始浓度之差等于界面处这一差值的  $1/e$ ， $D/R$  又称特征距离。所有液态金属的扩散系数值相差不超过 10 倍，典型值为  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  或  $5 \text{ cm}^2/\text{天}$ 。图 4.14 为特征距离与界面推进速度的关系，在图中所示的  $R$  值范围内，特征距离（即液相浓度有显著变化）的区域从小于 0.1 毫米到大约 1 毫米。

图 4.15 为 Al-2%Cu 合金进行定向凝固时，固、液相界面附近含铜量的分布。

### § 5.3 在相界面附近的液相中只有扩散，其余部分还有对流，可使液相成分保持均匀

这种情况介于以上二者之间，大多数晶体生长时更接近这种情况。由于在相界面附近边界层的液相中只有扩散，因此溶质原子有一定程度的堆积，固相中溶质原子含量也比第一种情况增加的更快（图 4.16）。溶质原子的堆积使边界层的溶质浓度梯度增加，从而加快了溶质原子的扩散直到通过边界层的溶质通量达到平衡，此时界面处固相的溶质浓度（ $C_s$ ）与

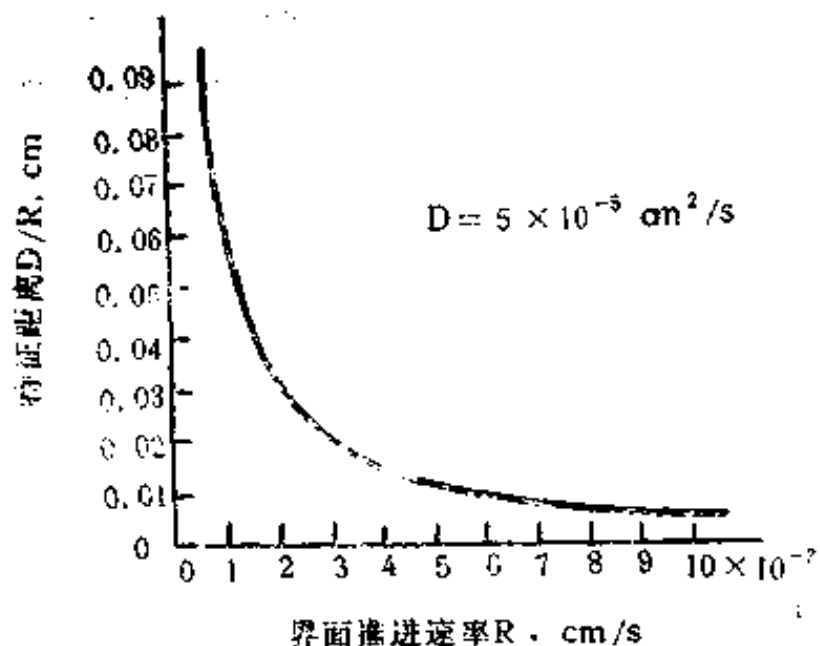


图 4.14 特征距离与界面推进速度的关系

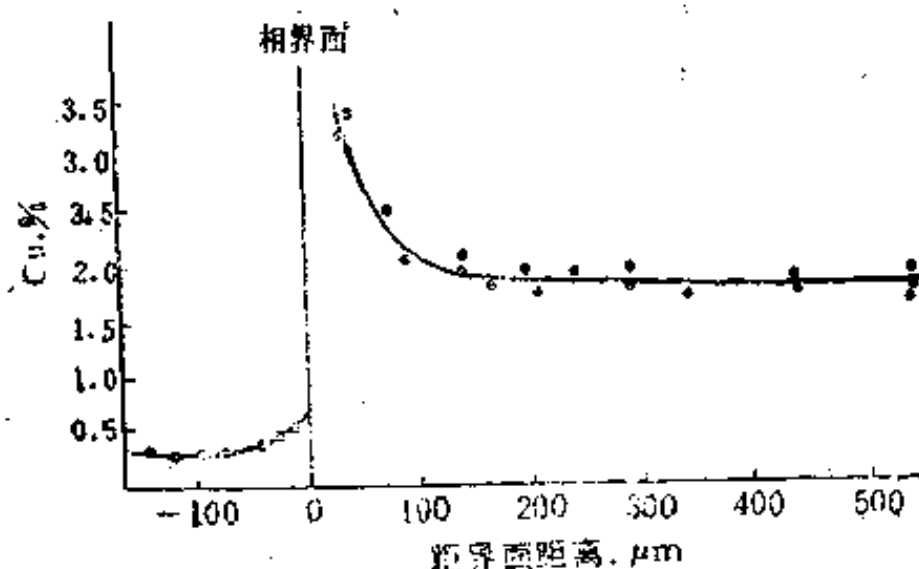


图 4.15 铝铜合金固、液相界面附近含铜量的分布

边界层外液相的溶质浓度  $(C_L)_B$  的比值为常数, 这一比值又称有效分配系数  $k_e, k$ 。与  $k_0$  及无量纲参数  $R\delta/D$  有关:

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}} \quad (4.15)$$

式中  $\delta$  为边界层厚度, 即从液相浓度达到  $(C_L)_B$  处到界面的距离, 如果仅靠自然对流,  $\delta$  大约为  $10^{-1}$  厘米, 如果进行剧烈搅拌,  $\delta$  只有  $10^{-6}$  厘米左右。

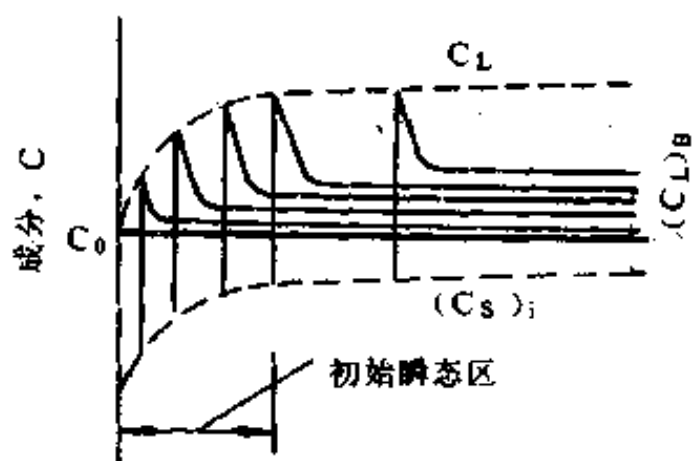


图 4.16 凝固初期阶段溶质原子在相界面处的堆积

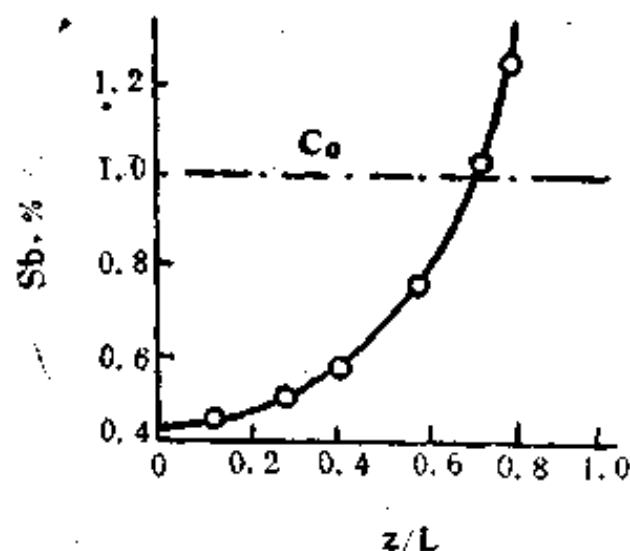


图 4.17 Pb-1%Sb 合金定向凝固后锑含量的分布

$k_e$  能够告诉我们溶质原子在液相中混合的程度, 从而也告诉我们溶质原子在固相中的分布。一般情况下,  $k_0 < k_e < 1$ 。当  $k_e = k_0$  时,  $R\delta/D \rightarrow 0$ , 说明液相的混合非常有效, 而当  $k_e = 1$  时, 除边界层外, 液相的浓度保持为  $C_0$ , 即没有任何对流, 因此这是两个极端情况。

固相中溶质原子的分布可用下式表示:

$$C_s = k_e C_0 (1 - z/L)^{k_e - 1} \quad (4.16)$$

上式与 (4.11) 式的形式一样, 只是  $k_e$  取代了  $k_0$ 。

图 4.11 中曲线 b 为  $k_e = 2k_0$  ( $k_0 = 0.35$ ) 时, 固相中溶质原子的分布情况 (不包括虚线所示的初始瞬态区)。

图 4.17 为 Pb-1%Sb 合金定向凝固后, 固相中锑含量的分布, 试验结果与理论分析预期的结果很接近。

## §6 区域熔化

区域熔化(或区域凝固)是使一根金属(或其它晶体)棒局部熔化并增加熔区内的对流,同时使熔区沿棒的长度方向逐渐从一端移向另一端。熔区沿棒长移动一次,可使其中的部分溶质移向棒的末端。若熔区反复移动多次,可使棒的大部分长度的纯度得到明显提高,因此这种熔化方法又称区域提纯。图4.18为区域熔化示意图。

现在来分析熔区移动一次后,溶质沿棒长的分布。设晶体原始溶质浓度为  $C_0$ , 平衡分配系数为  $k_0$ , 棒长为  $L$ , 熔区长为  $l$ , 熔区内的溶质分布均匀。当已凝固部分的长度为  $z$  时, 固、液相界面处固、液相的溶质含量分别为  $C_s$  和  $C_L$ 。若熔区再移动  $dz$ , 进入熔区的溶质为  $C_0 dz$ , 新凝固部分的溶质为  $C_s dz$ 。因此液相中溶质的增量为  $(C_0 - C_s) dz$ , 这部分增量也可以用  $ldC_L$  或  $ldC_s/k_0$  表示。由此可得

$$(C_0 - C_s) dz = ldC_s / k_0 \quad (4.17)$$

上式整理后可得:

$$\frac{dC_s}{dz} + \frac{k_0}{1} C_s = -\frac{k_0}{1} C_0 \quad (4.18)$$

上式积分后并根据边界条件 ( $z=0$  时,  $C_s = k_0 C_0$ ) 可得:

$$C_s = C_0 (1 - (1 - k_0) e^{-k_0 z / l}) \quad (4.19)$$

图4.19为  $k_0 = 0.1$ ,  $L/l = 10$  时, 熔区移动1至10次后, 固相中溶质的分布情况。由图可以看出, 当熔区通过5次后, 棒长一半处的溶质含量大约只有原来的  $1/1200$ 。  $k_0$  值愈小, 提纯效果愈显著。经过区域提纯后, 铝的纯度可达99.9999%, 硅、锗等半导体材料的纯度可达99.999999%以上;

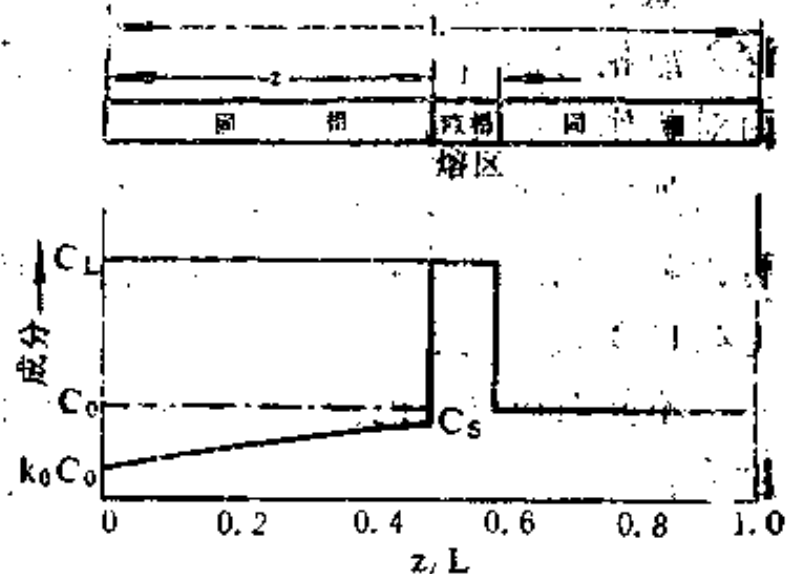


图4.18 区域熔化示意图

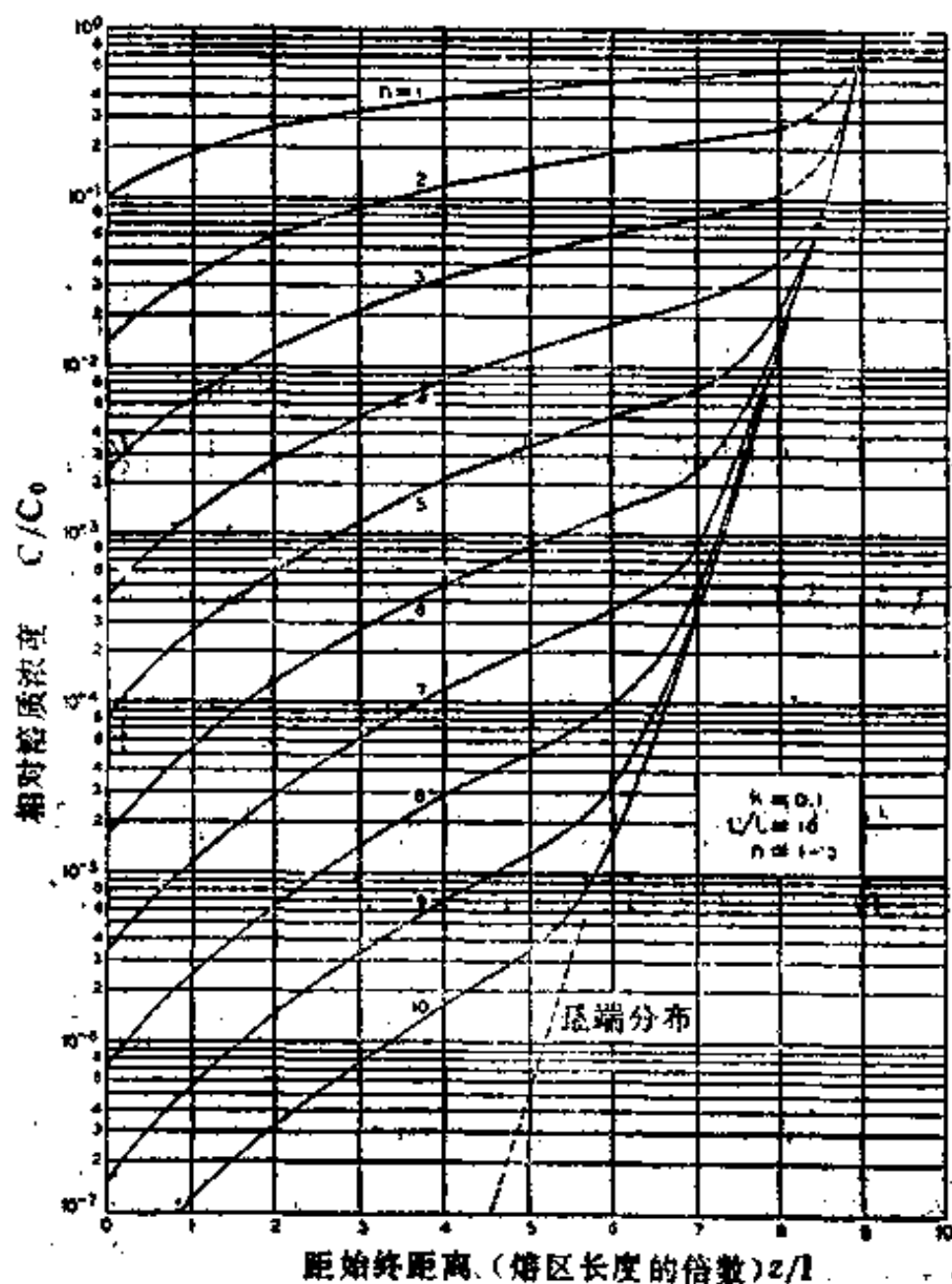


图4.19 区域提纯后溶质浓度的变化

## §7 成分过冷

查尔默斯等人在 1953 年发现,在一定条件下,溶质原子在相界面附近的堆积会使过冷区深入液相内部,从而导致平整相界面不稳定,这一发现是金属凝固理论的一个重大发展。下面对此作一简要分析。

如图 4.20 所示,成分为  $C_0$  的合金定向凝固时。若平衡分配系数为  $k_0$ , 液相中只有扩散,当达到稳态后,相界面附近液相中溶质原子的堆积情况如图 (b) 所示,并可用 (4.13) 式来表示。

不同溶质含量的液相,其开始凝固温度不同,当溶质含量为  $C_L$  时,液相的开始凝固温度为:

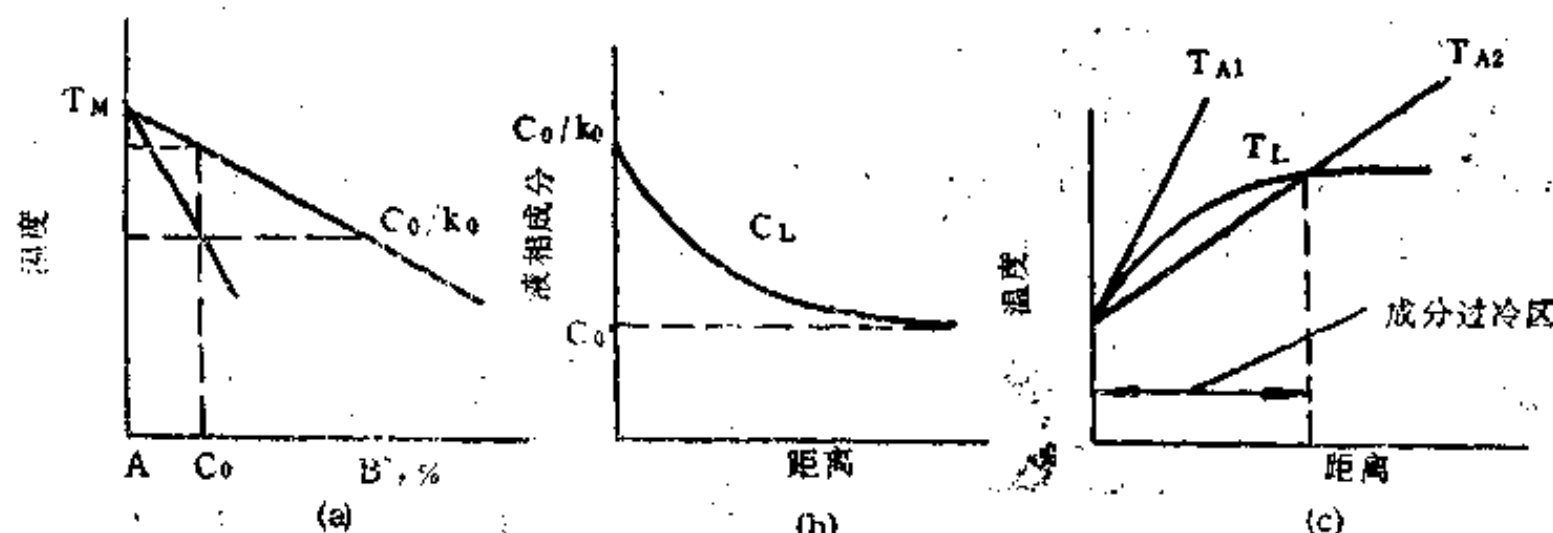


图 4-20 成分过冷形成示意图

$$T_L = T_M + mC_L \quad (4.20)$$

式中  $T_M$  为溶剂组元的熔点,  $m$  为液相线斜率

$$m = -(T_M - T_L)/C_L \quad (4.21)$$

将 (4.13) 式的  $C_L$  值代入 (4.20) 式可得

$$T_L = T_M + mC_0 \left[ 1 - \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}z\right) \right] \quad (4.22)$$

如果忽略固、液相界面处的动态过冷,并假定液相中的温度呈线性分布,其梯度为  $G$ ,液相的实际温度可以用下式表示:

$$T_A = T_M + m \frac{C_0}{k_0} + Gz \quad (4.23)$$

图 4.20 (c) 给出不同溶质含量液相的开始凝固温度和两种液相实际温度分布,其中  $T_{A1}$  表示界面前液相的实际温度均高于液相线温度,这是使平整相界面保持稳定的必要条件;对于  $T_{A2}$ ,从界面到  $T_{A2}$  与  $T_L$  线交点处,液相的实际温度低于液相线温度,因而处于不同程度的过冷,这种由于液相溶质含量不同而造成的过冷叫做成分过冷。根据成分过冷理论,这种过冷使平整的相界面不稳定,因为界面处形成的任何凸起部分,由于处于更有利于长大的过冷区而不会自行消失。

可以看出,产生成分过冷的条件是:

$$(dT_A/dz)_{z=0} < (dT_L/dz)_{z=0}$$

即

$$\frac{G}{R} < -\frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0} \quad (4.24)$$

式中  $G$  和  $R$  都是试验时可以控制的参数, 当  $G$  值较小或  $R$  值较大时, 都容易产生成分过冷;  $m$  和  $k_0$  是合金固有的参数, 当液相线较陡, 平衡分配系数较小时, 也容易产生成分过冷。

当成分过冷区较窄时, 主相界面的凸出部分将伸入成分过冷区, 同时还要向周围液相排出溶质原子, 使得沿平行于主相界面方向的长大受到限制, 最后长成胞状组织, 胞壁含有较多的溶质原子, 如图 4.21 所示。对金属系统的许多研究工作都证实了成分过冷理论, 图 4.22 为铅锡合金定向凝固时在相界面附近形成的胞状组织。

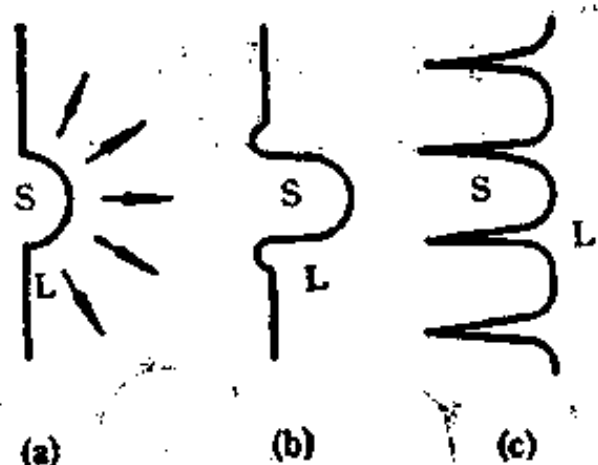


图 4.21 胞状组织形成示意图

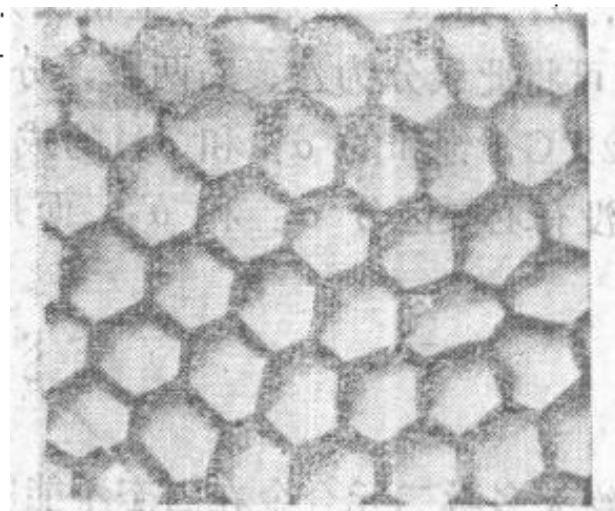


图 4.22 铅锡合金定向凝固时在相界面附近形成的胞状组织(110×)

当成分过冷区较大时, 相界面的凸起部分可以较多地长入液相并产生分枝, 于是就形成了枝晶。因此, 当金属中溶有少量杂质时, 在凝固过程中, 即使液相中具有正的温度梯度, 由于成分过冷区的存在, 也可以促使枝晶的发展。

## §8 具有极小点的匀晶系相图

在匀晶系相图中, 通常可以看到, 在高熔点组元中加入低熔点组元, 将使合金的开始凝

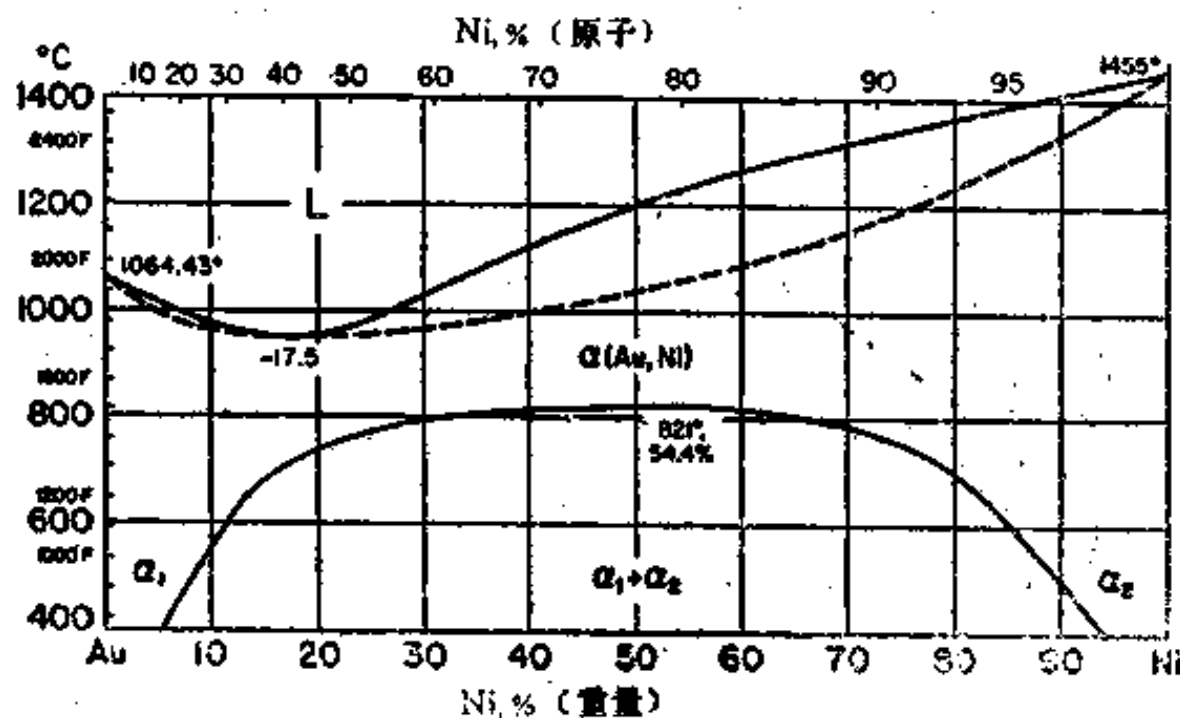


图 4.23 金镍系相图

固温度降低，而在低熔点组元中加入高熔点组元，将使合金的开始凝固温度升高。但是在有些情况下，无论在哪一个组元中加入另一组元都将使合金的开始凝固温度降低。这样，在相图上将出现极小点，金镍系相图就属于这种情况（图 4.23），图中液相线和固相线都是连续的曲线并相切于极小点。成分对应于极小点的合金在其凝固过程中，固相的成分始终与液相的成分一样，因此，这个合金将在恒温下进行凝固并不会产生偏析。

## §9 匀晶系中固溶体的分解

有些匀晶系低于一定温度后，二组元只能有限互溶，固溶体将分解为成分不同的两个固溶体。例如金镍系相图（图 4.23）的下部有一条不互溶线，在此线范围内为  $\alpha_1 + \alpha_2$  两相区， $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为以金和镍为溶剂的固溶体。从这条不互溶线的顶点（821°C, 54.4% Ni）可将此线分为左、右两段，分别代表  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的固溶度曲线。可以看出，温度愈接近 821°C，饱和的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的成分就愈接近，到了 821°C， $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的成分相同，因此也就没有必要区分  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ，而是用  $\alpha(\text{Au, Ni})$  来表示。

## §10 共晶系相图

绝大多数二元合金在固态不能完全互溶，而是有限互溶，其中有共晶转变的相图是二元相图中最基本的一种。

### §10.1 铅锡系相图及合金凝固过程分析

图 4.24 为铅锡系相图，这是一个典型的共晶系相图。铅和锡在固态有限互溶，分别形成以铅和锡为溶剂的固溶体，用符号 (Pb) 和 (Sb) 表示。图中  $t_1$  (327°C) 和  $t_2$  (630.5°C) 分别为纯铅和纯锡的熔点； $t_1E$  线及  $t_1M$  线分别为 (Pb) 的液相线和固相线； $t_2E$  线及  $t_2N$  线分别为 (Sb) 的液相线和固相线； $Mm$  线及  $Nn$  线分别为 (Pb) 和 (Sb) 的固溶度线； $MEN$  水平直线为共晶线。

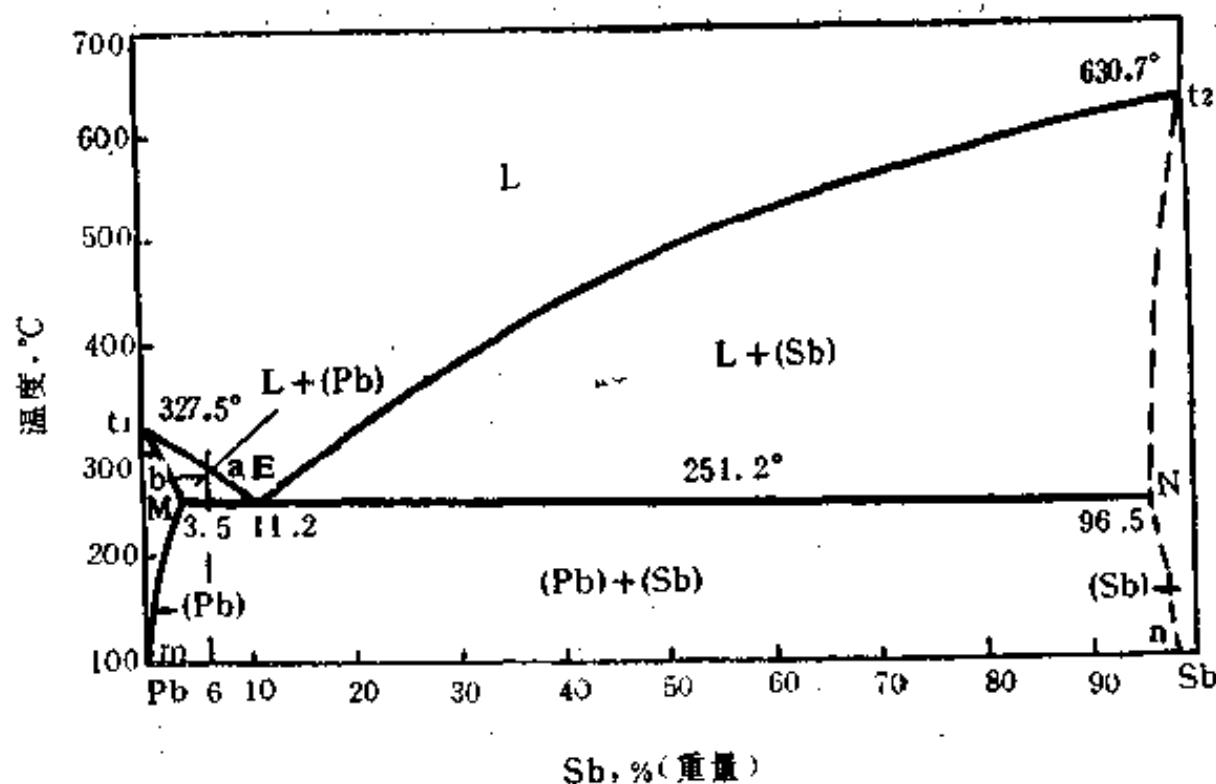


图 4.24 铅锡系相图



相图共有六个相区，其中有三个单相区，即 L、(Pb)、(Sb)；三个两相区，即 L+(Pb)、L+(Sb)、(Pb)+(Sb)。以后将会看到，在 MEN 线上，系统由 L、(Pb)、(Sb) 三个相组成。

下面通过对一个具体合金凝固过程的分析来看什么是共晶转变以及它的特点。

含 6% 锑的合金自液相区缓慢冷却到液相线上的 a 点时，就要开始凝固出成分为 b 的 (Pb) 相。随着温度的降低，凝固过程不断进行，这时液相成分沿液相线 (aE 线段) 改变，(Pb) 相成分沿固相线 (bM 线段) 改变。当合金冷却到 252°C 时，液相成分改变到 E 点 (11.2% Sb)，(Pb) 相成分改变到 M 点 (3.5% Sb)，根据杠杆定律，液相与 (Pb) 相的重量比为  $(6-3.5)/(11.2-6)=1/2.08$ 。由于 E 点是两条液相线的交点，这时液相不但要凝固出 (Pb) 相，而且还要凝固出 (Sb) 相，也就是说，从液相要同时凝固出成分不同的 (Pb) 和 (Sb) 两个相，这种转变叫做共晶转变或共晶反应。

系统进行共晶转变时，L、(Pb)、(Sb) 三个相处于平衡，根据相律，系统的自由度数为零，即共晶转变必须在恒温下进行，而且在整个转变过程中，各相的成分均应保持不变。因此，共晶转变可以用下式表示：



共晶转变完毕后，液相消失，合金也就凝固完毕，这时合金由 (Pb) 及 (Sb) 两相组成，根据杠杆定律，(Pb) 相与 (Sb) 相的重量百分数分别为 97.3% 和 2.7%。

温度继续降低时，(Pb) 相及 (Sb) 相的成分将沿着各自的固溶度线 Mm 及 Nn 改变。在任一给定温度下，处于平衡的 (Pb) 相及 (Sb) 相的成分均为已定值。在通常的冷却条件下，由于固相中进行的扩散过程比较缓慢，固溶体的溶解度很难完全按照相图上的固溶度线改变，有时甚至基本不变。因此，当固溶体的固溶度不大、且随温度的变化也不大时，一般就可以不考虑过饱和固溶体分解的问题。

成分位于 MEN 水平线之间的合金 (M、E、N 三点除外)，其凝固过程均与此合金相似，不同的是，成分位于 EN 之间的合金，由液相先凝固的固相不是 (Pb) 相而是 (Sb) 相。

成分恰好在 E 点的合金，在温度降低到 E 点以前一直是均匀的液相。当温度达到 E 点时，就直接进行共晶转变。这一成分的合金叫做共晶合金，E 点叫做共晶点。

通常把共晶点以左并有共晶转变的合金叫做亚共晶合金，把共晶点以右并有共晶转变的合金叫做过共晶合金。其实，“亚共晶”和“过共晶”只是相对的名称，如果将二组元的位置对换，原来的亚共晶合金就成为过共晶合金了。

## § 10.2 亚共晶、共晶及过共晶合金显微组织的特点

由铅锑系相图可以看出，亚共晶、共晶及过共晶合金凝固后均处于 (Pb)+(Sb) 两相区内，只是两个相的相对含量不同而已。但是这三种合金的显微组织却有很大的区别，这是合金凝固过程的特点所造成的。

亚共晶及过共晶合金凝固时，都是由液相先凝固出一个固相，这个相叫初生相。典型金属的初生相一般均呈枝晶状，而类金属 (如锑等) 和许多中间相的初生相一般具有光滑的界面而呈较规则的外形。共晶体的显微组织一般都是细小的两相混合物，很容易与初生相区别开。

图 4.25(a)为含 6% Sb 合金的显微组织, 图中黑色的枝晶是初生的 (Pb) 相, 枝晶间细小的两相混合物是 (Pb) + (Sb) 共晶体, 其中 (Pb) 相为黑色, (Sb) 相为白色。初生 (Pb) 和共晶体都是这个合金的组织组成物, 由于共晶体是由成分在共晶点的液相形成的, 因此可以根据杠杆定律计算合金中各组织组成物的重量百分数, 例如, 此合金中共晶体的重量百分数为  $[(6-3.5)/(11.2-3.5)] \times 100 = 32.5\%$ 。

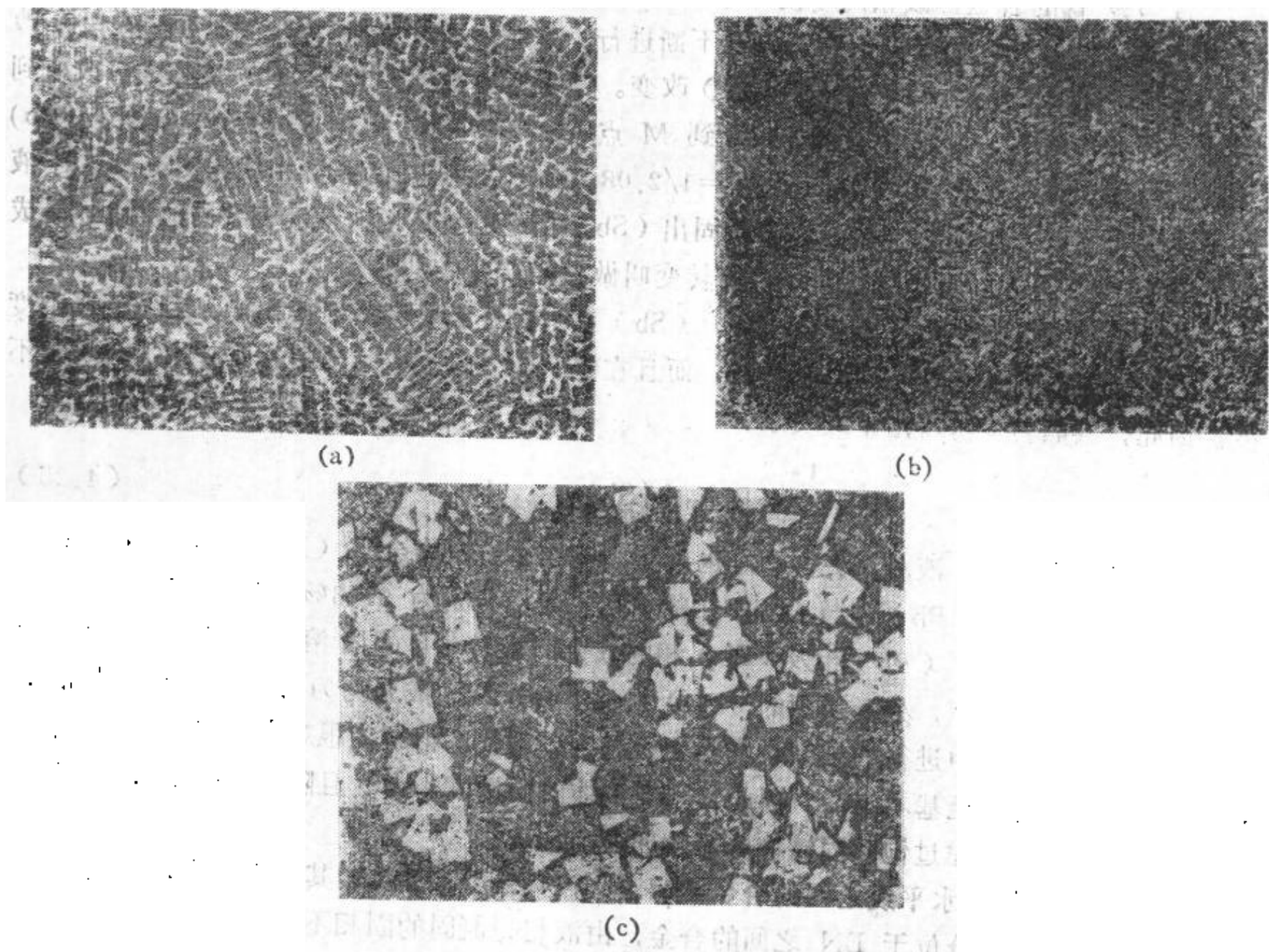


图 4.25 铅锡合金的显微组织(85×)  
(a) 0% Sb (b) 11.2% Sb (c) 20% Sb

含 11.2% Sb 合金 (即共晶成分合金) 的显微组织全部是共晶体, 如图 4.25 (b) 所示。根据杠杆定律, 共晶体中 (Pb) 相与 (Sb) 相的重量比为  $(96.5-11.2)/(11.2-3.5) \approx 11:1$ 。

图 4.25 (c) 为含 20% Sb 合金的显微组织, 这是一个过共晶合金, 图中的白色块状物是初生的 (Sb) 相, 其余为共晶体。根据杠杆定律, 初生 (Sb) 相的重量百分数为  $[(96.5-20)/(96.5-11.2)] \times 100 = 89.7\%$ 。

以上计算均不考虑次生相的析出。

### § 10.3 共晶体的分类

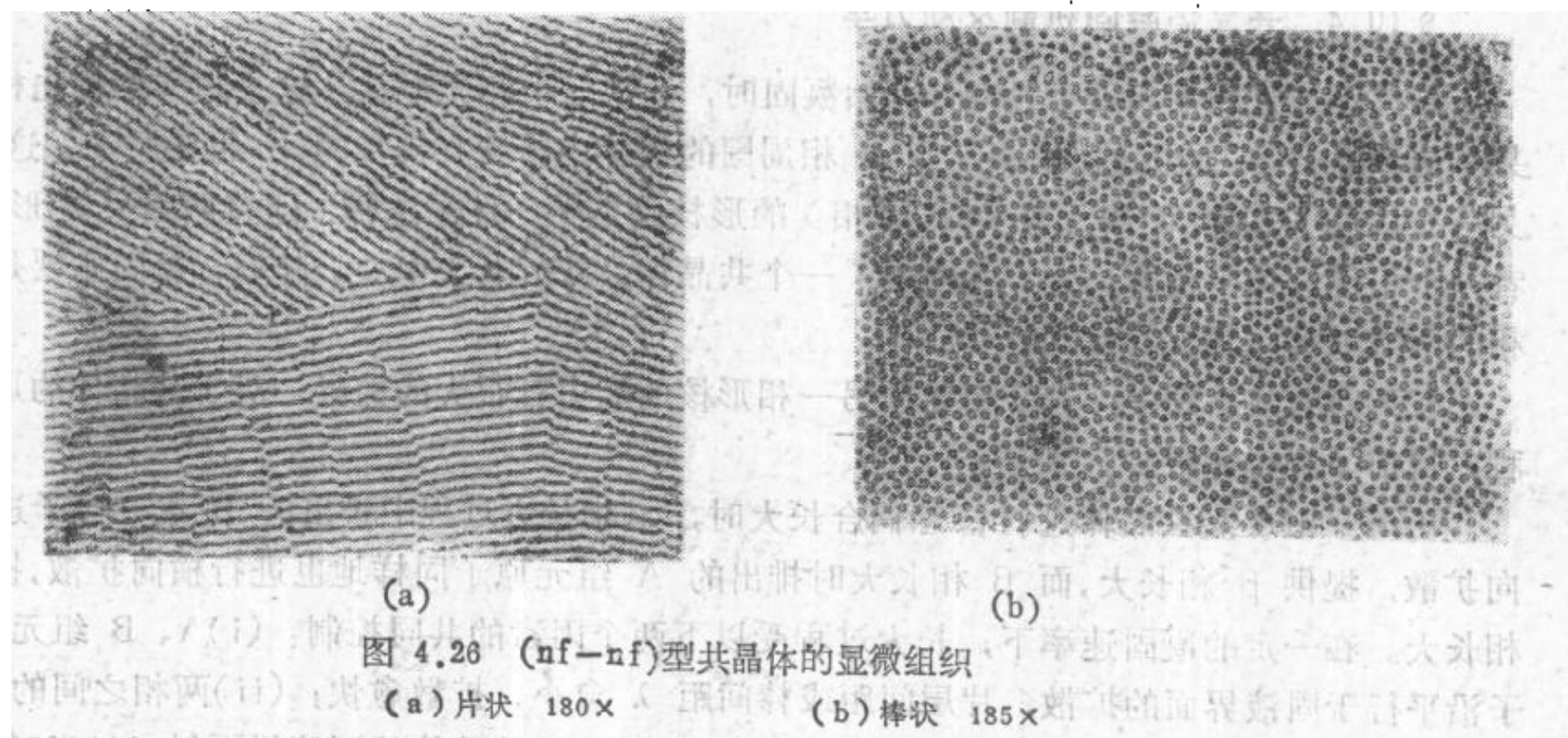
通常情况下, 共晶体是由细小的两相混合物组成, 但是在不同的凝固条件下和不同的共晶系中, 共晶体中两个相的相互配置却有相当大的差异。共晶体的形貌取决于两个相各自的形核和长大特性以及两个相在形核和长大时的相互作用, 凝固时放出的潜热通常对温度分布

也有较大的影响。由于以上因素相互作用的复杂性，目前对共晶凝固的研究大多采用定向凝固技术，这样可以控制凝固速率和温度梯度，使固液界面在宏观上保持平整并垂直于热流方向。

尽管不少人曾试图对各式各样的共晶体组织作出简单的分类，但是没有一种是完全成功的。目前认为比较合理的分类法是根据共晶体中各相的凝固行为进行分类，即把共晶体的形貌与两个相各自的熔化熵联系起来，尽管还不够完善，效果还算不错。根据这一考虑，共晶体可分为以下三类：

1. 第一类共晶体，用  $(nf-nf)$  表示。

两个相均为非小平面界面型，具有较小的熔化熵，如铅锡系。长大时的各向异性使得两个相能很好地耦合长大，因此这类共晶体趋于形成规则的显微组织，常见的有两相交替形成的片状组织，或是一个相以棒状分布在另一相的基体中（图 4.26）。如果两相间的界面能各向同性，当一个相的体积分数小于 0.30 时，在相同的凝固条件下，棒状组织的总界面能较低。但也有些例外情况，即使考虑到界面能的各向异性也不能解释清楚。此外，当凝固条件改变时，有些共晶体的形貌可以从片状改变为棒状，而在另一些共晶体中，其形貌却可由棒状改变为片状，因此，不能只根据熔化熵和相的体积分数预测共晶体的形貌。



2. 第二类共晶体，用  $(nf-f)$  表示。

一个相为非小平面界面型，另一个相为小平面界面型，具有较高的熔化熵和明显的长大各向异性。与  $(nf-nf)$  型共晶体相比，这类共晶体的规则程度要差得多，过去常称为不规则共晶体，但两个相仍能进行耦合长大。由于固液界面有一部分是小平面界面，共晶体中两个相沿热流方向的配置不是那么有规则。这类共晶体的显微组织同样也由共晶体晶粒组成，其中两个相分别都是连续的，通常也具有接近恒定的晶体学取向关系。工业技术上有重要价值的铝硅系和铁-石墨系的共晶体都属于这一类。图 4.27 为铝硅系共晶体的显微组织。

3. 第三类共晶体，用  $(f-f)$  表示。

两个相均为小平面界面型，如二苯乙二酮-偶氮苯系。对于这类共晶体的凝固，目前了解得尚不多，不过它的显微组织很不规则，也不形成共晶体晶粒，共晶体中的每个相都是独立形核。



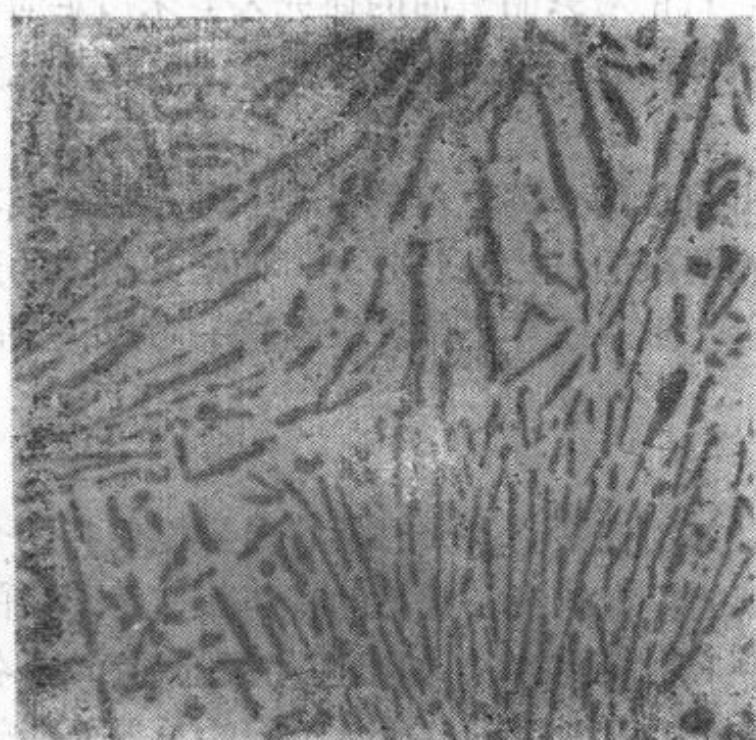


图 4.27 铝硅系共晶体的显微组织  
(200×)

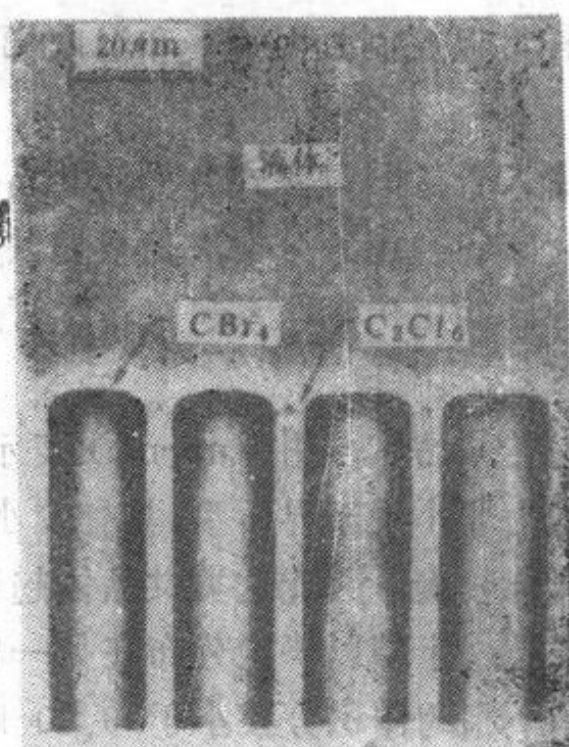


图 4.28  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  系共晶体  
长大时的情况

#### § 10.4 共晶体凝固机制及动力学

当共晶成分的液相处于过冷并开始凝固时,通常一个相先形核,这个相又称领先相。如果领先相是富 A 组元的  $\alpha$  相,则  $\alpha$  相周围的液相中将含有较多的 B 组元原子,这就为另一个固相(即含 B 组元较多的  $\beta$  相)的形核创造了条件。这样,通过两相反复形核或者一个相越过另一相而长大,就构成了一个共晶体晶粒的长大中心。随后,凝固主要是在固相的两端以纵向长大的方式进行。

在不同的共晶系中,一个相促进另一相形核的能力有很大的差异,对于共晶体的形核过程,目前了解得还很少。

(nf-nf)型共晶体进行稳态耦合长大时, $\alpha$ 相长大过程中排出的 B 组元原子进行横向扩散,提供  $\beta$ 相长大,而  $\beta$ 相长大时排出的 A 组元原子同样地也进行横向扩散,提供  $\alpha$ 相长大。在一定的凝固速率下,长大过程受以下两个因素的共同控制:(i)A、B 组元的原子沿平行于固液界面的扩散,片层间距或棒间距  $\lambda$  愈小,扩散愈快;(ii)两相之间的界面能, $\lambda$  愈大,界面能愈小。图 4.28 为  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  系共晶体的固液界面以  $2 \times 10^{-4} \text{cm/s}$  的速率长大时的情况,这两个相都是 nf 型,共晶体的形貌是很规则的片状,固液界面也很平整。这类共晶体长大时,片层间距或棒间距  $\lambda$  与长大速率  $R$  之间具有如下关系:

$$\lambda^2 R = \text{常数} \quad (4.26)$$

固液界面处的过冷度  $\Delta T$  与长大速率的关系如下,

$$\Delta T^2 / R = \text{常数} \quad (4.27)$$

上述关系已经得到试验的证实(图 4.29)。

(nf-f)型共晶体的凝固过程要复杂得多,这是由于其固液界面不平整,也不处于等温条件下,其动态过冷通常也不能忽略不计;此外,小平面界面相的长大机制也不相同。对于许多(nf-f)型共晶体, $\lambda^2 R$  和  $\Delta T^2 / R$  也是常数,但是其数值要比以上二式大得多。在樟脑-萘共晶系中曾发现,在不同条件下,既可以得到规则共晶体,也可以得到不规则共晶体。例如,当长大速率  $R = 3.2 \text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$  时,如果  $\Delta T < 0.1 \text{K}$ ,则为规则共晶体, $\lambda$ 大

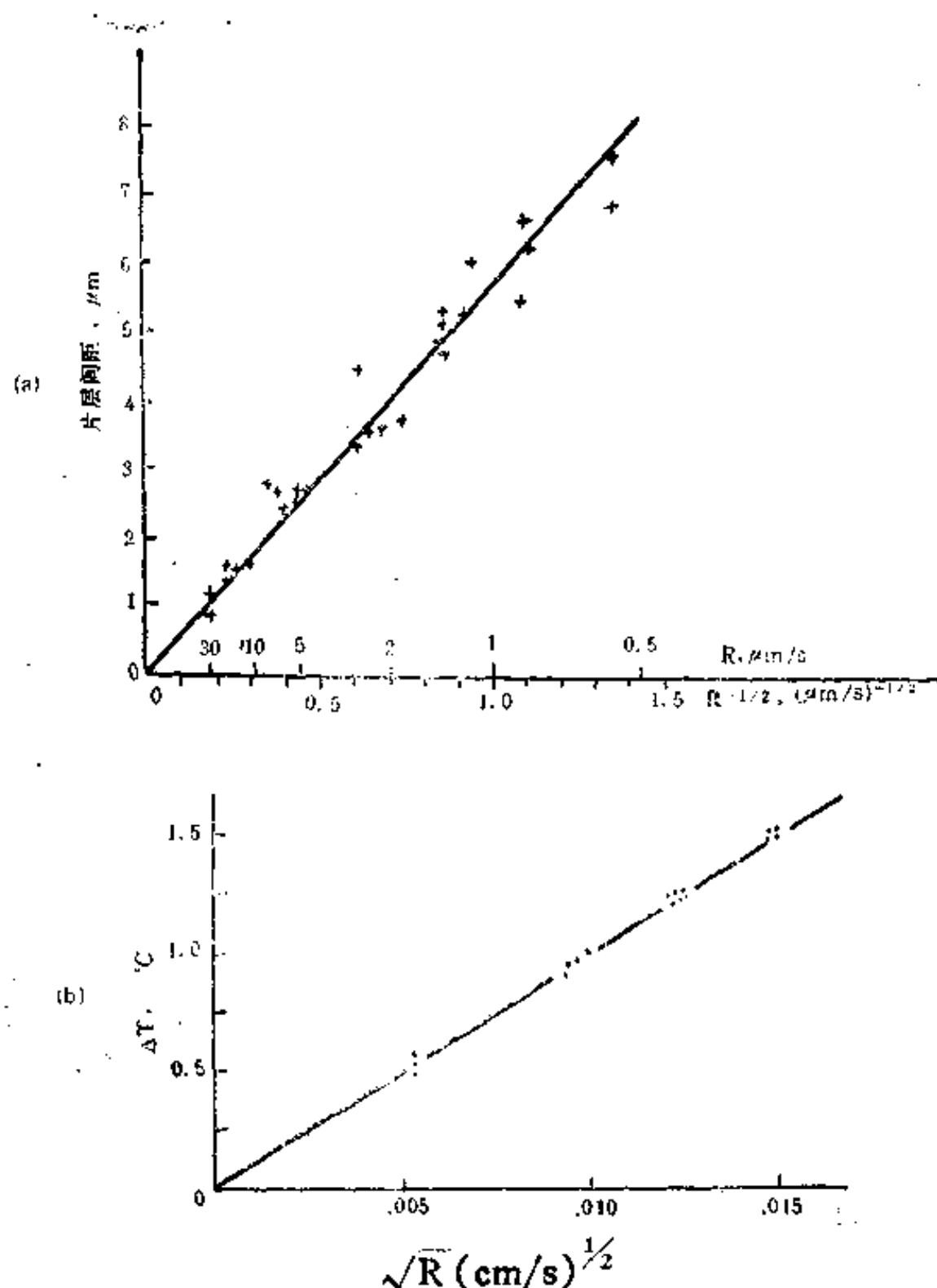


图 4.29 锡铅共晶体的片层间距和界面过冷度与长大速率的关系  
(a) 片层间距与长大速率的关系 (b) 界面过冷度与长大速率的关系

约为  $5\mu\text{m}$ ；如果  $\Delta T > 1\text{K}$ ，则为不规则共晶体， $\lambda$  大约为  $100\mu\text{m}$ ，如图 4.30 所示。当长成规则共晶体时，试验结果与理论预期的吻合较好。

### § 10.5 共晶体的范围

前面曾提到，一个亚共晶或过共晶合金凝固时，在液相线和共晶水平线之间要先凝固出初生相。但是，在共晶点附近一定的成分和过冷范围内，有可能使液相全部凝固成共晶体组织（又称伪共晶体），并且在长大过程中具有稳定的平整界面，这一成分及过冷范围又称为偶合区（coupled zone）。早些时候发现，在温度梯度很小或为零时，共晶的范围随着长大速率的增大而扩大，高凝固速率对应于高的过冷，因此偶合区可以表示在相图中。偶合区的类型与共晶体的类型有关，对于（nf-nf）型共晶体，例如铅锡系，偶合区比较对称；对于（nf-f）型共晶体，例如铝硅系和铁石墨系，偶合区向小平面界面一侧歪斜，如图 4.31 所示。

1967 年，莫拉德（Mollard）和弗莱明斯（Flemings）对锡铅系进行的试验表明，在正的温度梯度下，只要温度梯度与长大速率的比值较大，即使长大速率较小，偶合区也比较

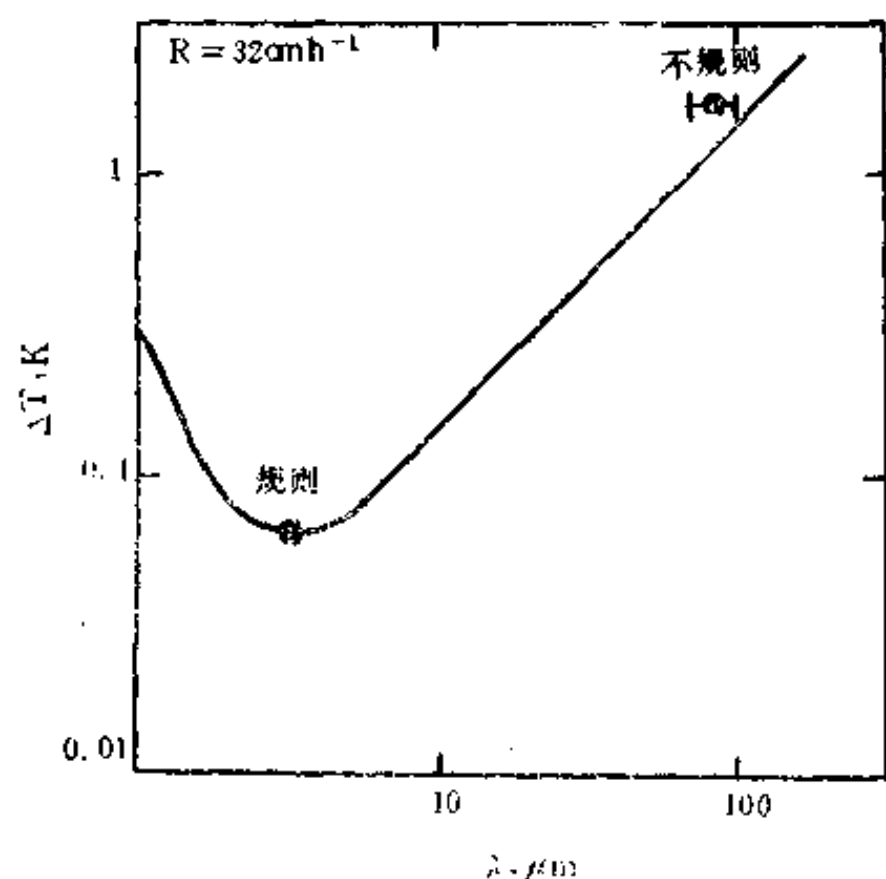


图 4.30 樟脑-茶共晶系的相间隔  
与界面过冷度的关系

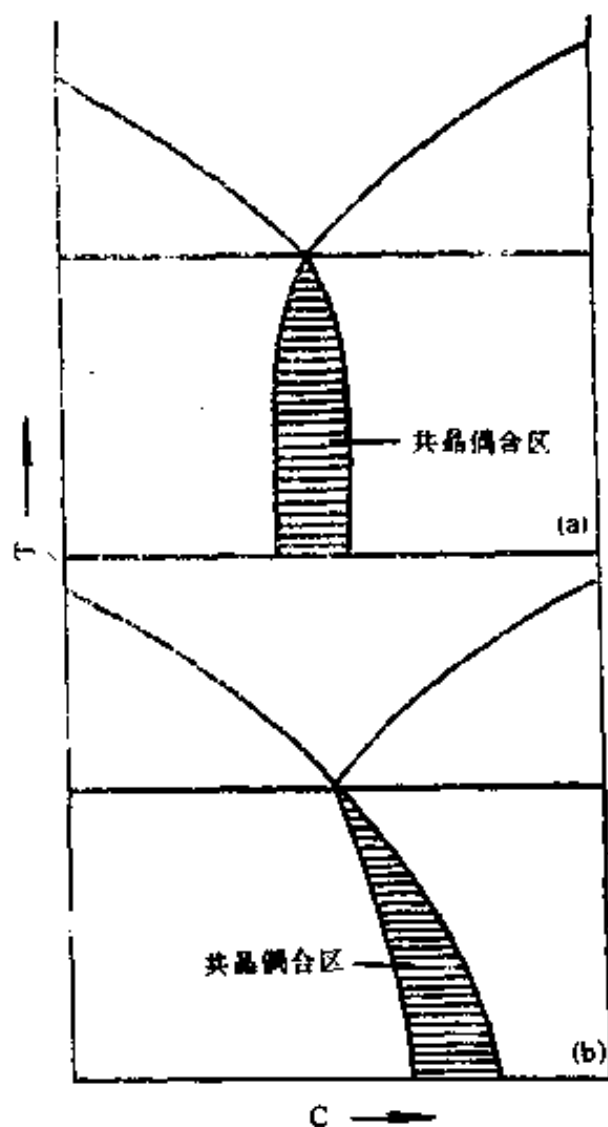


图 4.31 两类共晶偶合区

(a) 对称偶合区 (b) 不对称偶合区

大。图 4.32 (a) 示出锡铅中系富锡部分的偶合区随长大速率而改变的情况，试验时的温度梯度为  $30\text{K}\cdot\text{mm}^{-1}$ ， $C_e$  为共晶点的铅含量（原子百分数）。如果将这种情况示意地表示在相图中，则图 4.31(a) 中偶合区的上部应稍加扩大，如图 4.32(b) 所示。

### § 10.6 不平衡凝固时出现的共晶体

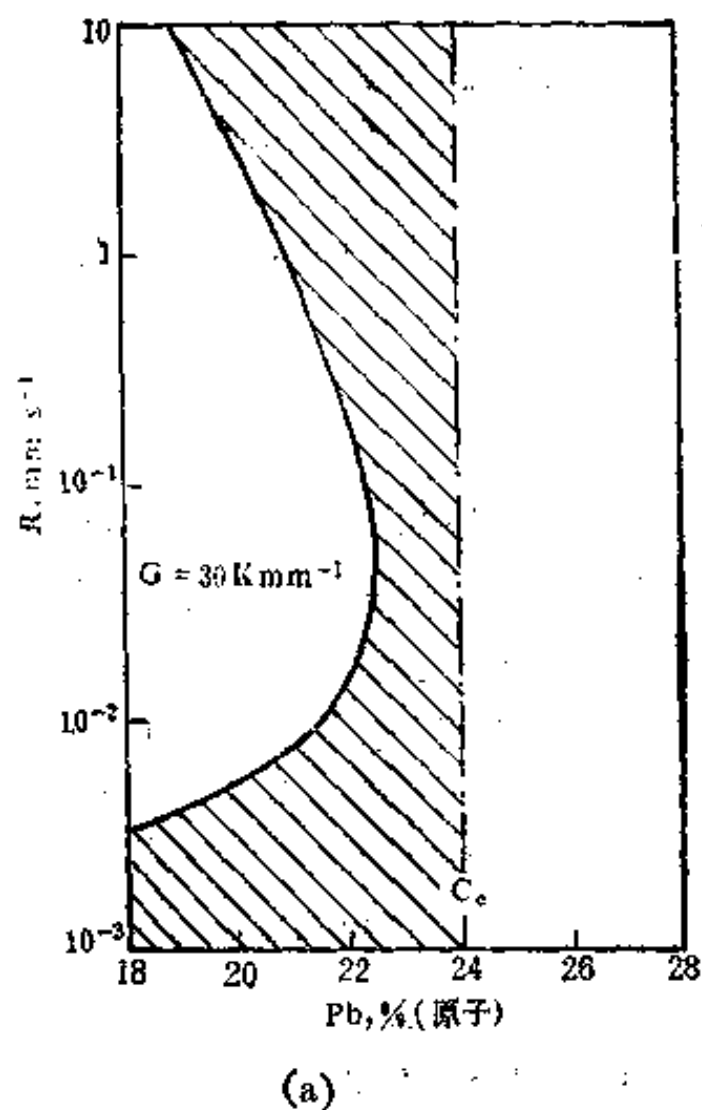
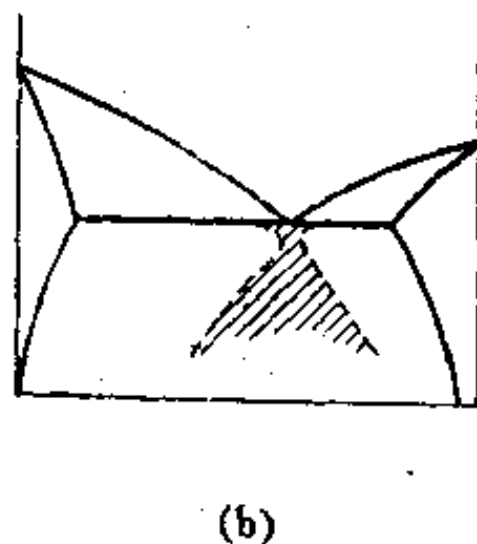


图 4.32  
(a) 锡铅系中高锡部分偶合区范围



(b) 对称偶合区示意图



有些情况下, 根据相图应当完全凝固为固溶体的合金中却出现了共晶体, 铝铜系合金就是一个例子。

根据铝铜相图(图 4.33), 在平衡状态下, 含铜量小于 5.65% 的合金完全凝固后, 均可得到均匀的单相固溶体组织。但是在通常的冷凝条件下, 固相中的扩散远不能进行完全, 例如含 4% 铜的合金冷凝时, 固相的平均成分只能沿固相线以左的虚线进行, 到了共晶

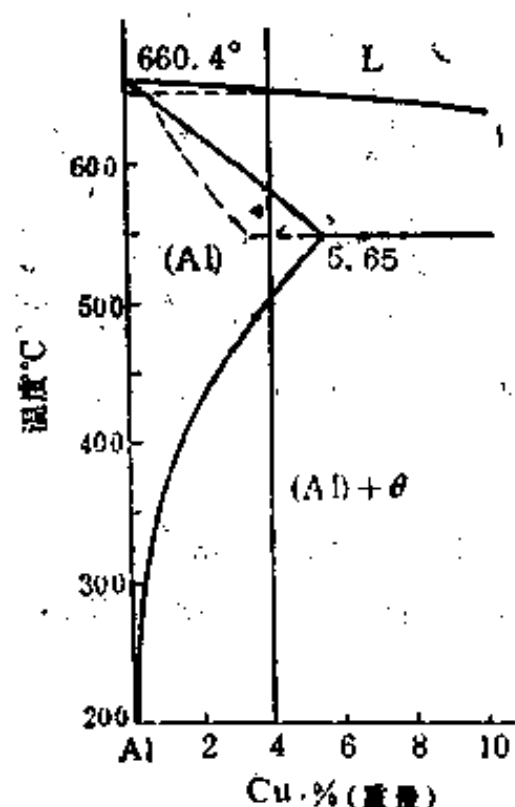
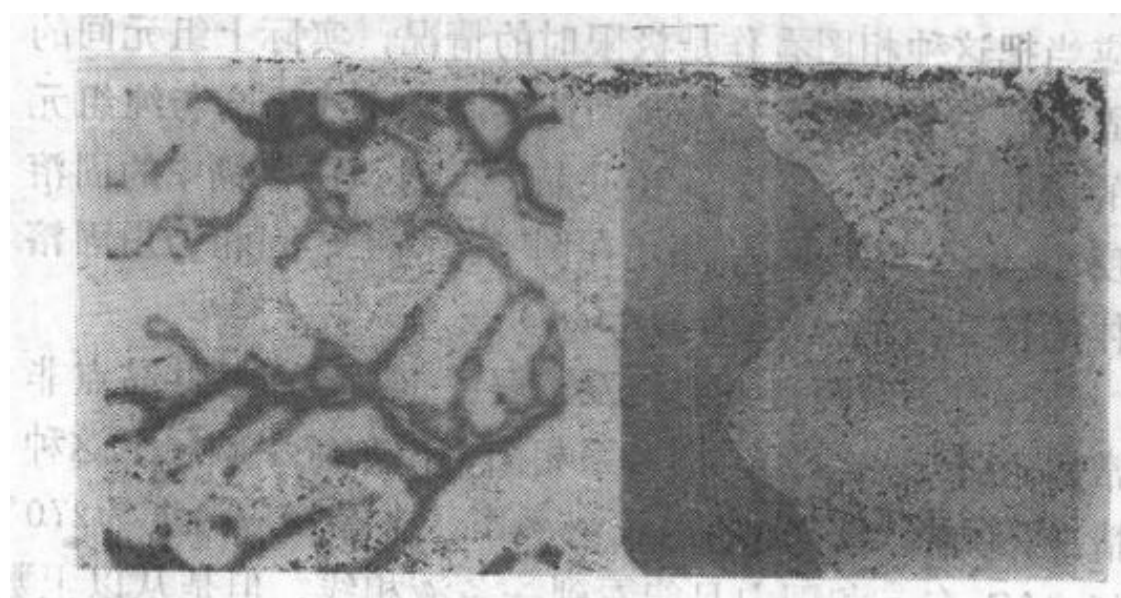


图 4.33 铝铜相图的一角



(a)

(b)

图 4.34 Al-4%Cu 合金的显微组织(100X)

(a) 快冷凝固后

(b) 均匀化后快冷

反应温度 548°C 时, 固相的平均成分尚未到达 4% 铜, 而液相成分则已达到共晶点(33.2% Cu)。因此, 这部分液体将转变为共晶体(AI)+θ (θ 为以中间相  $\text{CuAl}_2$  为基的固溶体)。图 4.34(a)为 Al-4%Cu 合金冷凝后的显微组织, 除了初生(AI)相具有典型的枝晶偏析组织外, 还有分布在枝晶轴间的共晶体。

通常在合金铸锭生产时, 由于一系列工艺上和经济上的原因, 这类合金凝固后总会形成一些不平衡的共晶体, 使合金的脆性显著增加, 不利于以后的变形加工。因此, 需要进行扩散退火(均匀化)热处理来消除不平衡共晶体, 具体的办法是在共晶转变温度以下进行长时间退火, 退火温度的选择一方面应尽可能的高, 使扩散过程能迅速进行, 另一方面则要注意避免使共晶体熔化, 以免产生过烧现象而使铸锭报废。图 4.34(b)为 Al-4%Cu 合金经过均匀化处理后的显微组织, 这时合金由均匀的(AI)固溶体晶粒组成, 初生晶体中的枝晶偏析及不平衡共晶体均已通过扩散过程得到消除。由于均匀化后冷却较快, 所以没有次生相析出。

### § 10.7 离异共晶体 (Divorced eutectic)

当合金的成分离共晶点较远时, 共晶体有时会失去其原有的特征, 即共晶体中的一个相依附于先共晶相(即初生相)的枝晶长大, 另一个相则分布在枝晶轴间和晶界, 这种共晶体叫做离异共晶体。例如 Al-1%Ni 合金凝固后, 在初生(AI)的枝晶轴间和晶界处可以看到细条状中间相  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , 而共晶体中的(AI)相则与初生相长在一起, 如图 4.35 所示((AI)与  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (含 42%Ni) 的共晶点含 6.1%Ni)。

### § 10.8 固溶度极小时的共晶系相图

当组元间的固溶度很小时，固溶体单相区就变得非常窄小，以致很难在相图原有的尺度上表示出来。这时，相图中就没有固溶体单相区，共晶水平线一直伸展到纯组元，铋镉系相图就属于这种情况（图 4.36）。应当把这种相图看作是极限时的情况，实际上组元间的固溶度多少总会有一些，因此共晶水平线不会与纯组元的温度轴相交。例如，在共晶温度时，铋在镉中的固溶度小于 0.05%。因此，在图 4.36 中的固相仍用固溶体的符号表示，如(Bi)、(Cd)。

有时不但两组元的相互溶解度很小，而且共晶点非常靠近低熔点组元，铜铋系相图（图 4.37）就属于这种情况，共晶点的成分含 99.85% Bi，共晶反应温度为 270°C，仅比纯铋的熔点（271.442°C）低 1°C 多。相图中只能看到一条液相线，但是从以上数据可以判断水平线所代表的恒温反应是共晶反应。

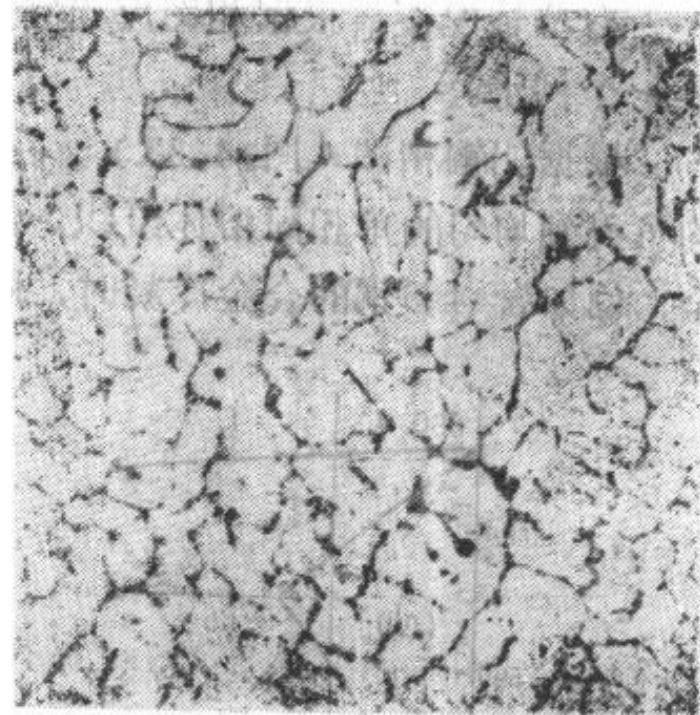


图 4.35 Al-1% Ni 合金的显微组织(110×)

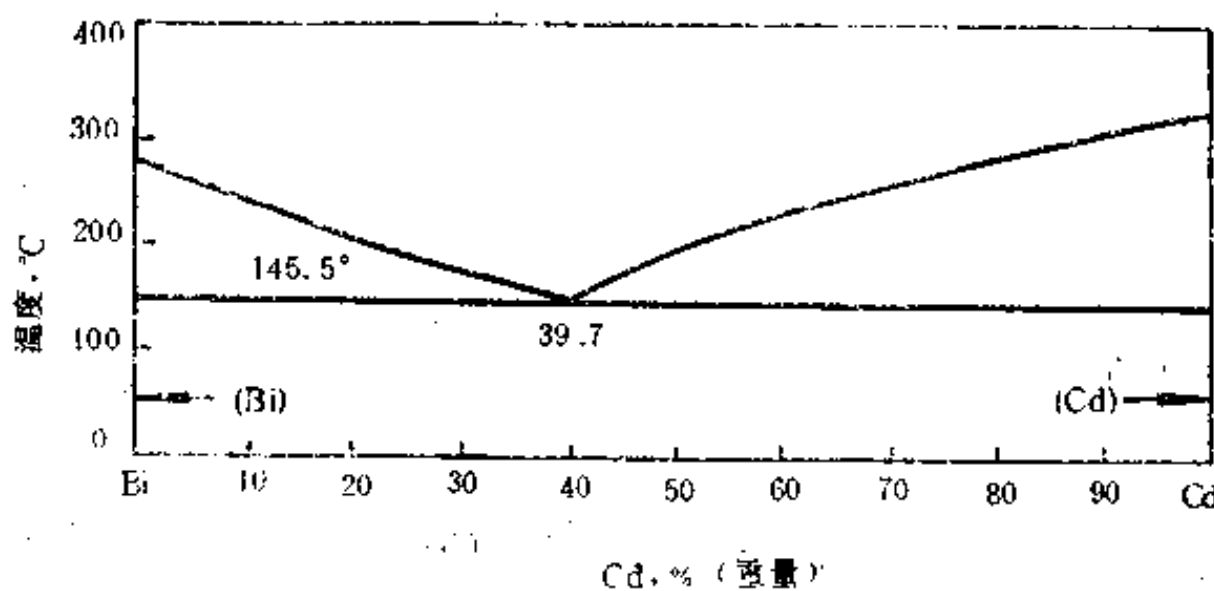


图 4.36 铋镉系相图

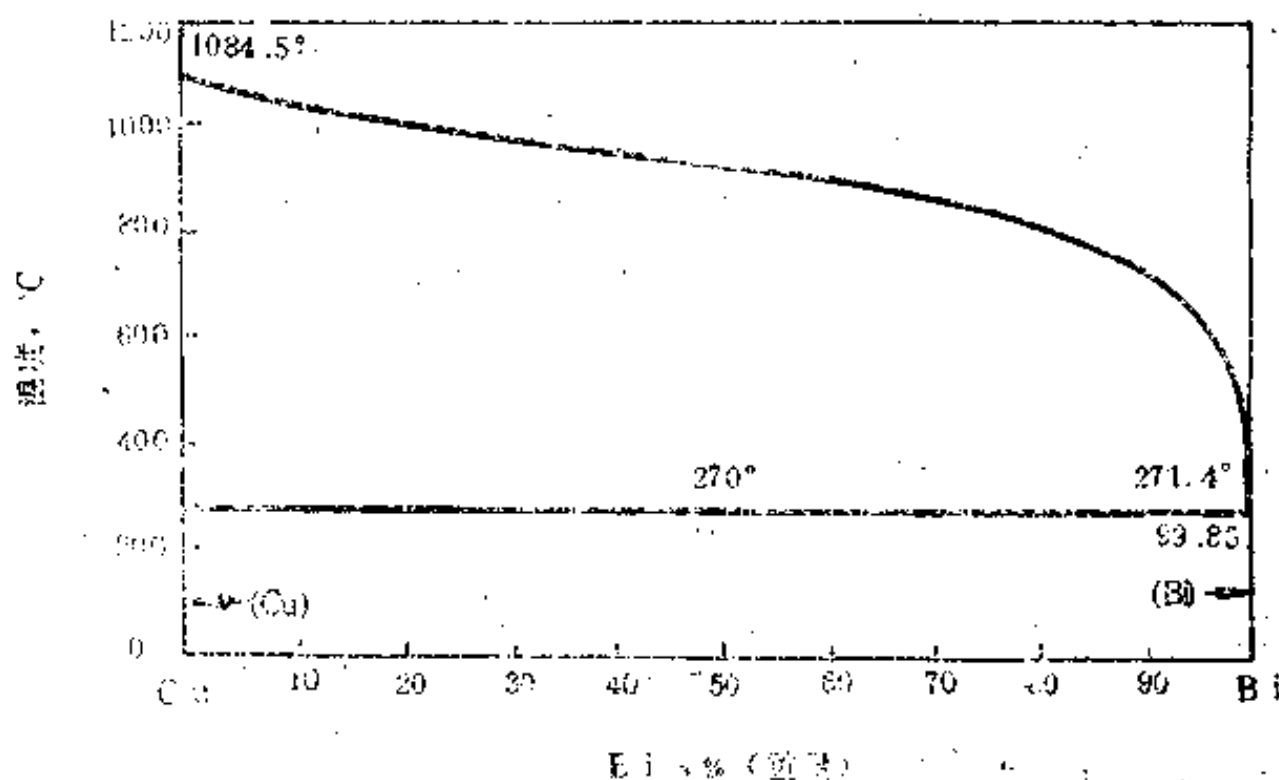
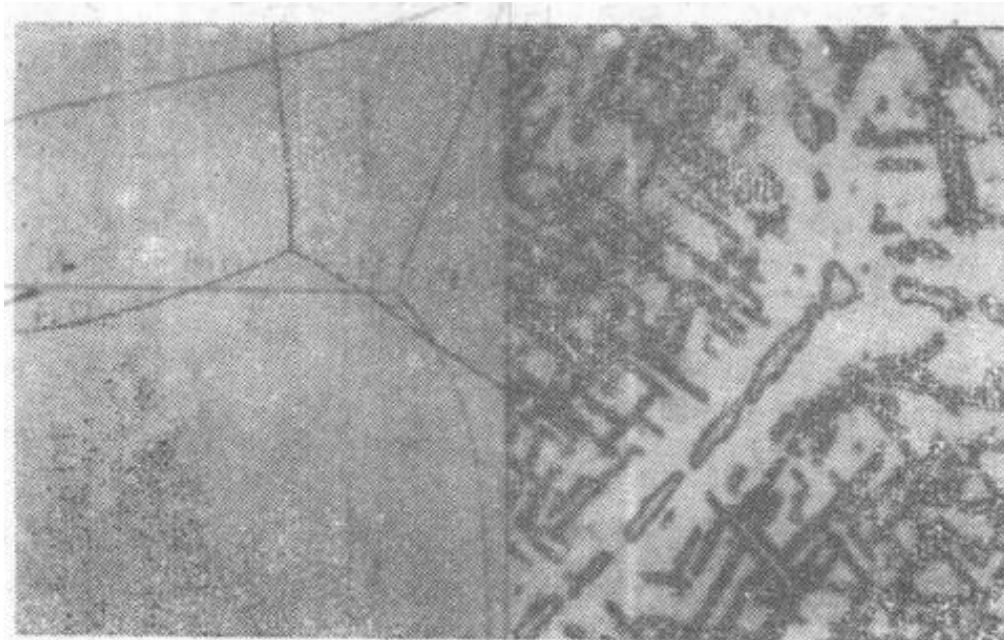
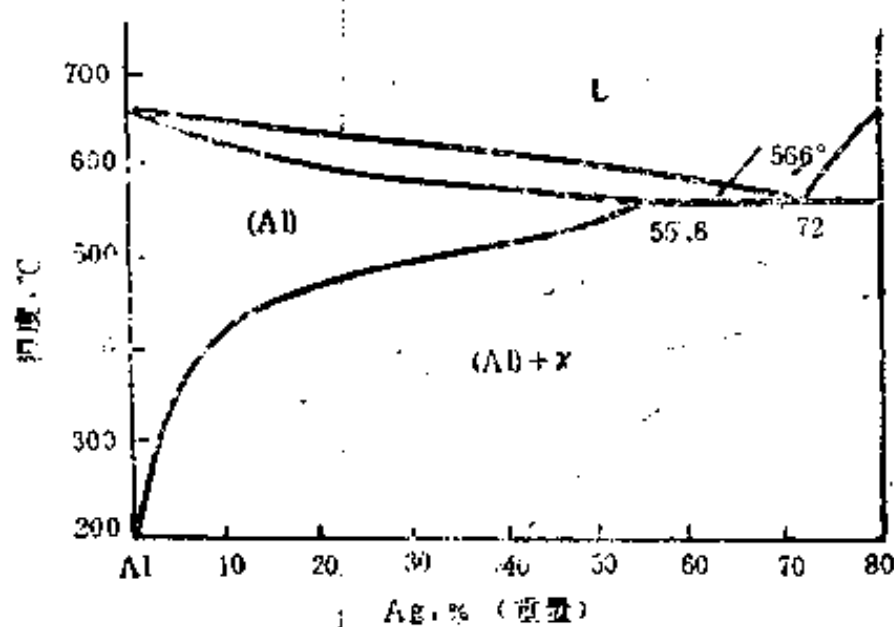


图 4.37 铜铋系相图

## § 10.9 过饱和固溶体的分解

不少合金系中，固溶体的溶解度随着温度的降低有较大的变化，如果冷却过程进行得足够缓慢，过饱和固溶体将进行分解（又称沉淀），分解的产物叫做次生相或沉淀相。图4.38 (a) 为铝银系相图的一部分，银在铝中的固溶度最大可达 55.6%，随着温度的降低，固溶度大大减小，到了 200°C 时，只有 1.1%。图 4.38 (b) 为 Al-20%Ag 合金加热到 (Al) 单相区后快冷到室温时的组织，这是均匀的过饱和 (Al) 相的晶粒，(c) 为合金自 (Al) 单相区缓慢冷却到室温的组织，可以看出，次生相  $\gamma$  除了沿 (Al) 固溶体的晶界析出外，还在晶粒内析出。



(a)

(b)

(c)

图 4.38

(a) 铝银系相图 (部分)。Al-20%Ag 合金自 (Al) 相区快冷 (b) 及慢冷 (c) 的显微组织 (1125×)

## §11 包晶系相图

合金二组元在固态有限互溶并有包晶转变的相图也是二元相图中最基本的一种。

### § 11.1 铂银系相图及合金凝固过程分析

图 4.39 为铂银系相图，这是一个典型的包晶系相图，铂和银在固态有限互溶，分别形成以铂和银为溶剂的固溶体，用符号 (Pt) 和 (Ag) 表示。图中  $t_1$  (1772°C) 和  $t_2$  (961.93°C) 分别为纯铂和纯银的熔点； $t_1P$  线和  $t_1M$  线分别为 (Pt) 的液相线和固相线； $Pt_2$  线和  $Nt_2$  线分别为 (Ag) 的液相线和固相线； $Mm$  线和  $Nn$  线分别为 (Pt) 和 (Ag) 的固溶度线； $MNP$  水平直线为包晶线。

相图共有六个相区，其中有三个单相区，即 L、(Pt)、(Ag)；三个两相区，即 L+(Pt)、L+(Ag)、(Pt)+(Ag)。在 1186°C，即在包晶反应线 MNP 上，系统由 L、(Pt)、(Ag) 三个相组成，因此，这也是一个自由度数为零的三相平衡，它与共晶反应不同的是在此温度以上只有一个固相，而在共晶反应温度以上，两个固相都可以分别与液相平衡。因此，在 1186°C 应当是较高温度存在的固相与液相共同作用，形成另一个固相，这就是包晶反应，即



含 42.4% Ag 的合金自液态缓慢冷却到 1186°C 时, 其相组成为液相 L 和铂基固溶体 (Pt), 根据杠杆定律, 两个相的重量百分数分别为

$$W_L = (MN/MP) \times 100 \approx 57.17\%$$

$$W_{(Pt)} = (NP/MP) \times 100 \approx 42.83\%$$

两个相的重量比为

$$W_L/W_{(Pt)} = MN/NP \approx 1.33$$

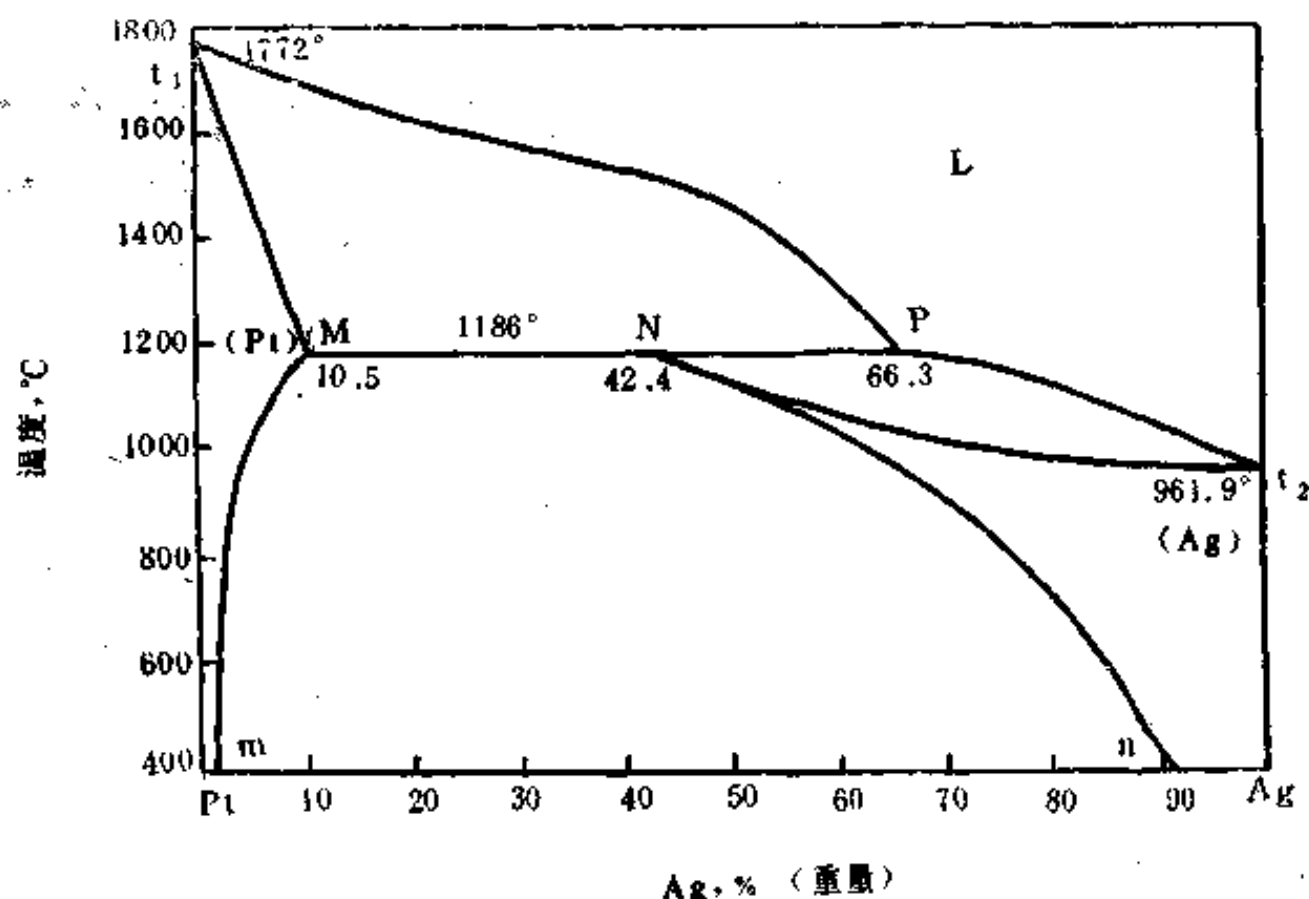


图 4.39 铂银系相图

包晶反应后, 合金全部为银基固溶体 (Ag)。温度继续下降时, 由 (Ag) 相还要析出次生的 (Pt) 相, 两个相的成分沿各自的固溶度线改变。

含 30% Ag 的合金自液态缓慢冷却到 1186°C 时, 仍为 L 相及 (Pt) 相, 其重量百分数分别为

$$W_L \approx 34.95\%, \quad W_{(Pt)} \approx 65.05\%$$

两个相的重量比为

$$W_L/W_{(Pt)} \approx 0.54$$

与含 42.4% Ag 的合金相比, 液相的含量较少, 因此在包晶反应后, 除了有新形成的 (Ag) 相外, 还有剩余的 (Pt) 相, 这两个相的重量百分数分别为

$$W_{(Pt)} \approx 38.87\%, \quad W_{(Ag)} \approx 61.13\%$$

因此, 参与包晶反应的 (Pt) 相的重量百分数为  $65.05 - 38.87 = 26.18\%$ , 由此可以得出, 参与包晶反应的 L 相与 (Pt) 相的重量比为

$$W_L/W_{(Pt)} = 34.95/26.18 \approx 1.33$$

与含 42.4% Ag 合金完全一样, 这说明参与包晶反应的两个相的重量比是一定的。

同理, 成分在 NP 之间的合金自液相缓慢冷却到 1186°C 时, 液相的含量较多, 因此在包晶反应后, 还有剩余的液相, 随着温度的降低, 还将继续凝固出 (Pt) 相, 直到与固相线相交, 合金才凝固完毕。

## § 11.2 包晶反应机制

在进行包晶反应  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$  时,  $\beta$  相的形成要同时耗去液相和  $\alpha$  相。大多数情况下, 参与包晶反应的三个相相互接触, 通过溶质原子在液相中从  $L-\beta$  相界面扩散到  $L-\alpha$  相界面而使初生  $\alpha$  相部分溶解, 并使  $\beta$  相围绕  $\alpha$  相长大 (图 4.40a), 这时固相中的扩散可以忽略不计, 因为液相中的扩散要快得多。一旦  $\beta$  相包围住  $\alpha$  相, 液相就不再与  $\alpha$  相接触, 包晶反应即告终止, 这时如果溶质原子能在  $\beta$  相中从  $L-\beta$  相界面扩散到  $\alpha-\beta$  相界面 (图 4.40b), 则初生  $\alpha$  相仍能部分溶解而使  $\beta$  相继续以同时耗去液相和  $\alpha$  相而长大。凯尔 (Kerr) 等人把前一种机制称为反晶反应, 而把后一种机制称为包晶转变, 以示区别。下面对这两种机制做进一步的分析。

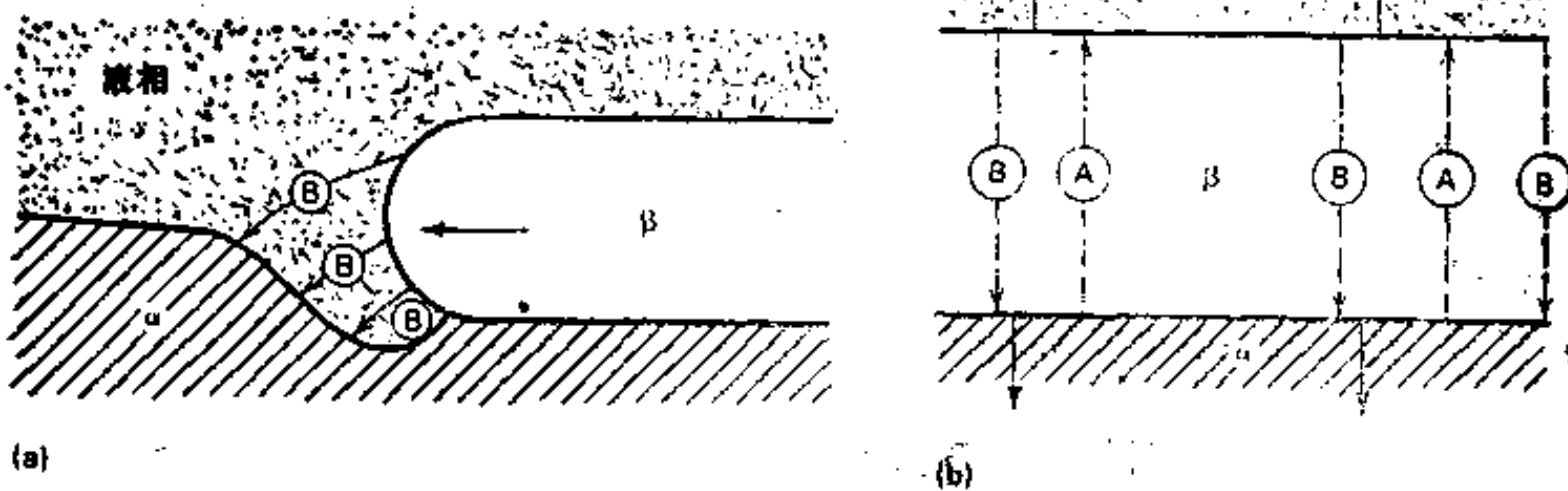


图 4.40 (a)包晶反应和(b)包晶转变机制示意图

当成分位于包晶反应线  $MNP$  范围内的合金 (例如图 4.41 中的合金 I) 冷却到稍低于包晶反应温度的  $T_1$  时, 液相和初生  $\alpha$  相的成分分别位于液相线和固相线延长线 (用虚线表示) 上的  $L_0$  和  $\alpha_L$  点。此时液相对于  $\beta$  相则为过饱和, 因此由液相应当开始凝固出  $\beta$  相, 通常  $\beta$  相在  $L-\alpha$  相界面上形成。由于液相同时与  $\alpha$  相及  $\beta$  相接触, 而且在  $L-\alpha$  及  $L-\beta$  相界面处, 固液相的成分能维持平衡, 结果使液相中存在浓度梯度。液相中的浓度

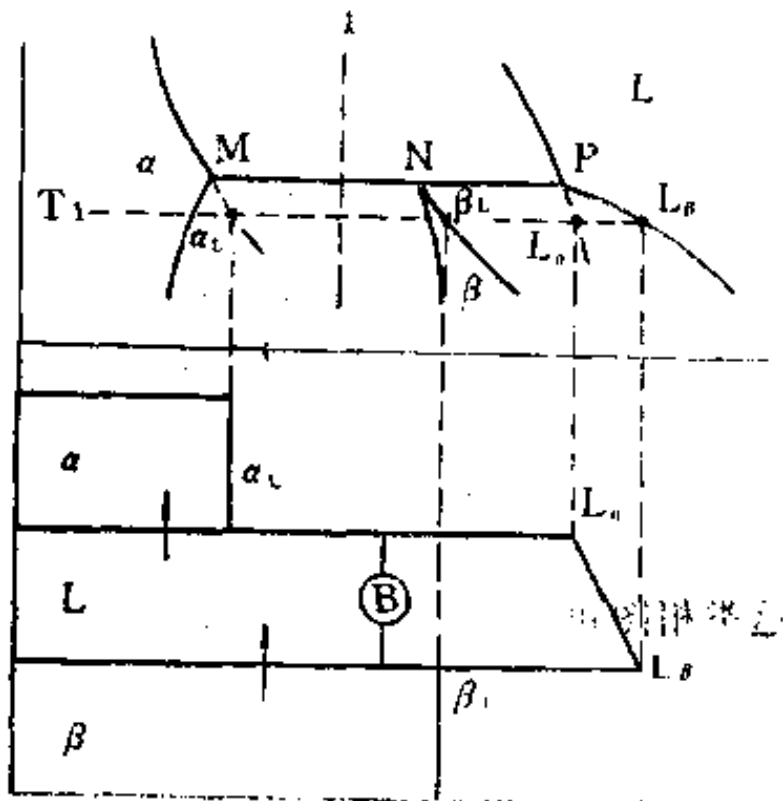


图 4.41 包晶反应过程(示意图)

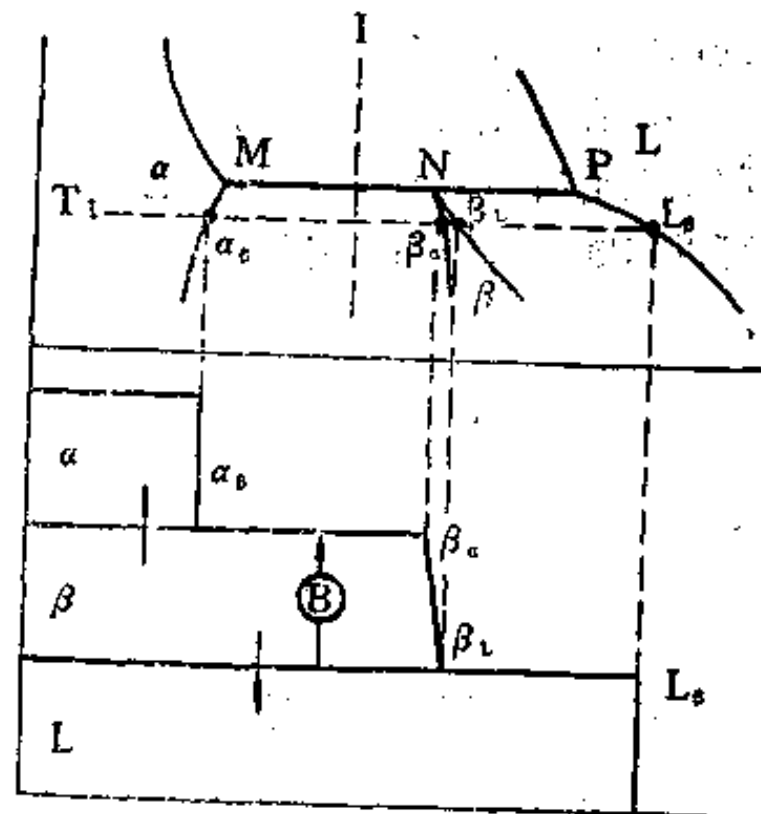


图 4.42 包晶转变过程(示意图)



梯度使溶质 B 原子从 L- $\beta$  相界面扩散到 L- $\alpha$  相界面, 而这又促使  $\alpha$  相继续溶解和  $\beta$  相进一步向液相中长大, 使 L- $\beta$  及 L- $\alpha$  相界面恢复平衡。这就是包晶反应机制。

当  $\beta$  相完全包围住  $\alpha$  相后, 液相不再与  $\alpha$  相接触, 而  $\beta$  相则分别与液相和  $\alpha$  相接触。L- $\beta$  及  $\alpha$ - $\beta$  相界面处两相成分保持平衡使  $\beta$  相中存在浓度梯度, 使溶质 B 原子从 L- $\beta$  相界面扩散到  $\alpha$ - $\beta$  相界面, 而这又促使  $\alpha$  相继续溶解和  $\beta$  相进一步向液相及  $\alpha$  相中长大, 使 L- $\beta$  及  $\alpha$ - $\beta$  相界面保持平衡。这就是包晶转变机制 (图 4.42)。

图 4.43 为 Cu-20%Sn 合金在包晶反应  $L + (\text{Cu}) \rightleftharpoons \beta$  开始后不久的显微组织, 可以看出, 在初生 (Cu) 相的枝晶周围已经有了一层比较厚的  $\beta$  相。

在有的合金中 (例如 Cu-70%Sn 合金), 当包晶反应  $L + \epsilon \rightleftharpoons \eta$  生成的相把初生相包围住以后, 初生相的量就不再改变, 这表明包晶反应已经终止。甚至成分在图 4.42 中 NP 之间的合金中, 在室温下也经常可以看到残存的初生相。但是在另一些合金中 (例如 Ag-15%Sn 合金), 当包晶反应  $L + (\text{Ag}) \rightleftharpoons \zeta$  生成的相把初生相包围住以后还能继续向初生相及液相中长大, 这表明包晶反应已被包晶转变所取代。

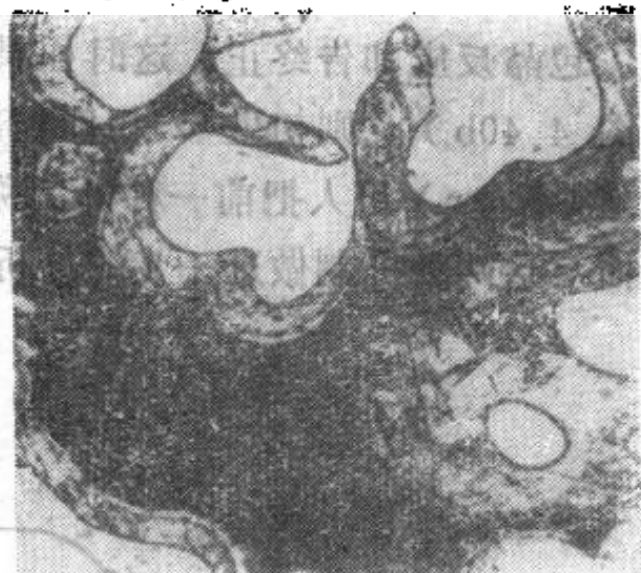


图 4.43 Cu-20%Sn 合金包晶反应开始后不久的显微组织 (110 $\times$ )

### §11.3 固溶度极小时的包晶系相图

有时在具有包晶反应  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$  的合金系中,  $\beta$  相的固溶度非常小, 其成分非常靠近低熔点组元。例如在铝锆系中靠近铝的一端有一个包晶反应  $L + \text{Al}_3\text{Zr} \rightleftharpoons (\text{Al})$ , 包晶反应温度为 660.7 $^{\circ}\text{C}$ , 仅比纯铝的熔点 (660.37 $^{\circ}\text{C}$ ) 高 0.33 $^{\circ}\text{C}$ , 包晶反应时液相的成分含 0.11% 锆, ( $\text{Al}$ ) 相的成分含 0.28% 锆。如果不采用局部放大标尺 (图 4.44), 这部分相图与图 4.37 在外形上极为相似, 难以区分, 但是从相图上给出的恒温反应温度和纯组元的熔点就可以判断水平线所代表的恒温反应是包晶反应。

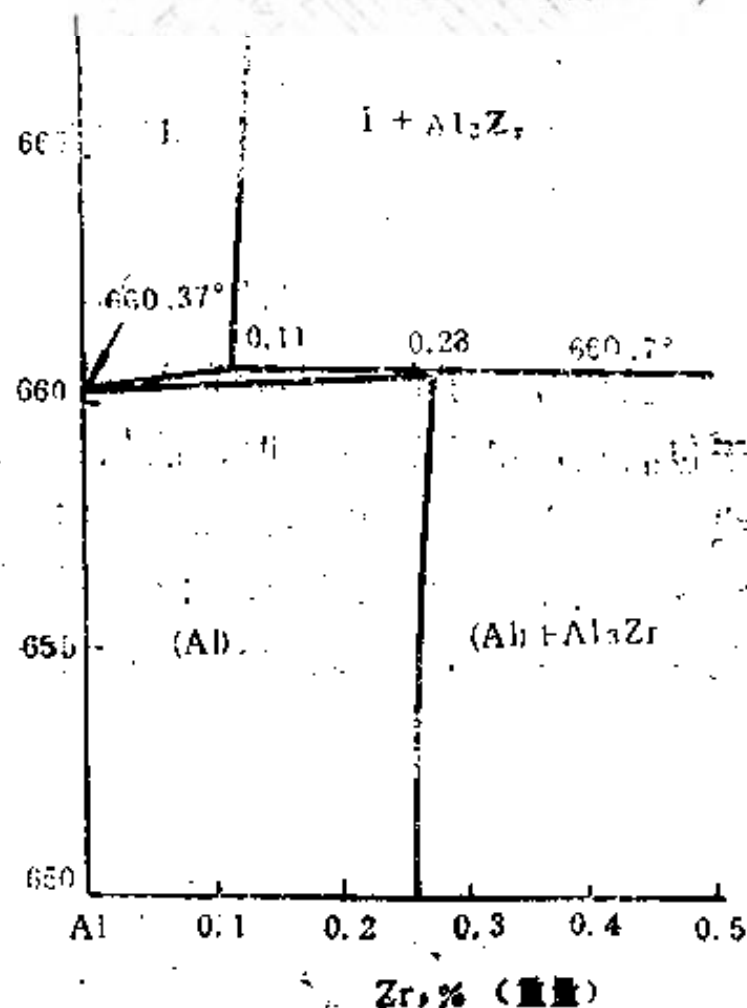


图 4.44 铝锆系相图的一部分

## §12 合金二组元能形成中间相的相图

许多二元合金系中存在一个或数个中间相, 这类相图可分为以下两种类型:

### §12.1 中间相有一定的熔点

这类中间相通常又称稳定化合物。图 4.45 为铌铬系相图,  $\beta$  相是以中间相  $\text{NbCr}_2$  为溶剂的固溶体, 具有 C14 型结构, 到了 1588 $^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta$  相转变为具有 C15 型结构的  $\beta'$  相。从



对应于  $\text{NbCr}_2$  的成分处可以将此相图分为两个简单的共晶系相图，这时  $\text{NbCr}_2$  可以看成是分开后的相图中的一个“组元”，尽管  $\text{NbCr}_2$  只是该合金系中的一个相。

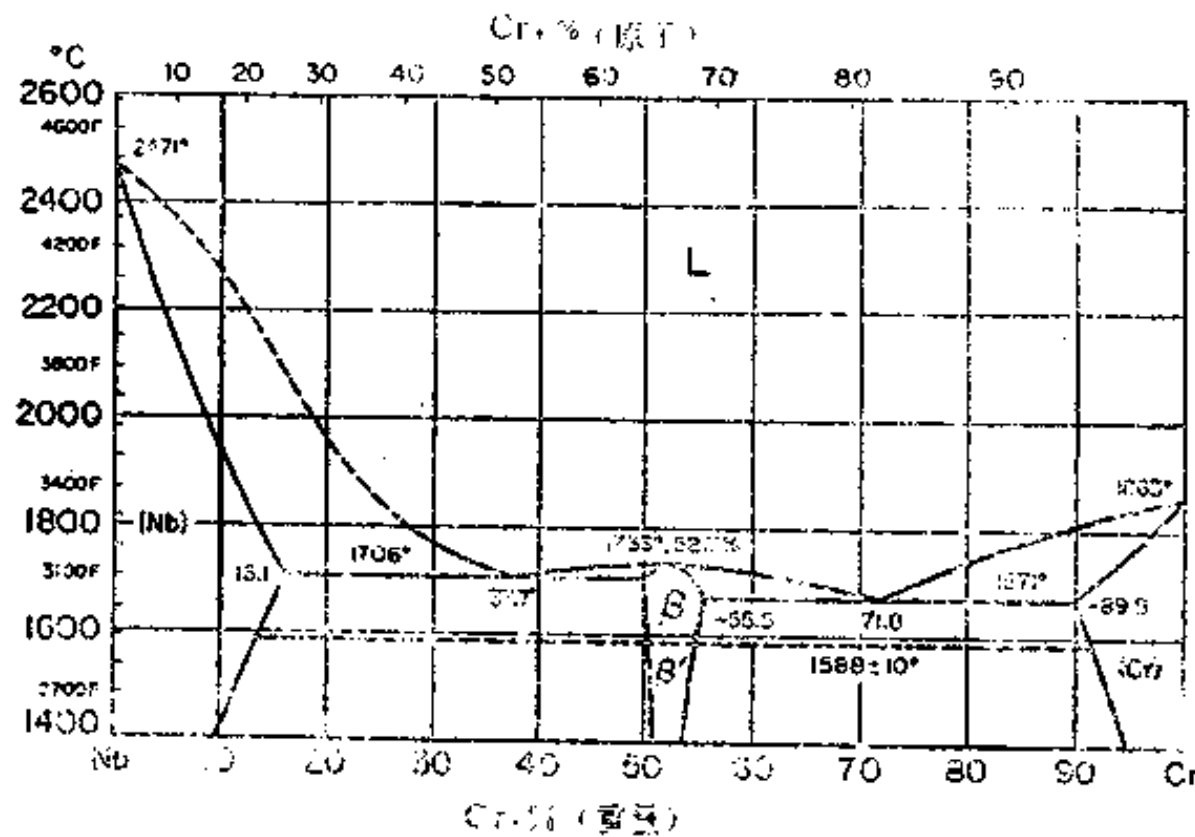


图 4.45 镍铬系相图

当中间相的固溶度非常小时，固溶体相区就变成一根直线，立于中间相的成分点上，镁硅系相图（图 4.46）就属于这种情况，图中  $\beta$  相为以正常价化合物  $\text{Mg}_2\text{Si}$  为溶剂的固溶体。此外，镁和硅的固溶度也非常小，因此，(Mg) 和 (Si) 单相区也无法表示出。

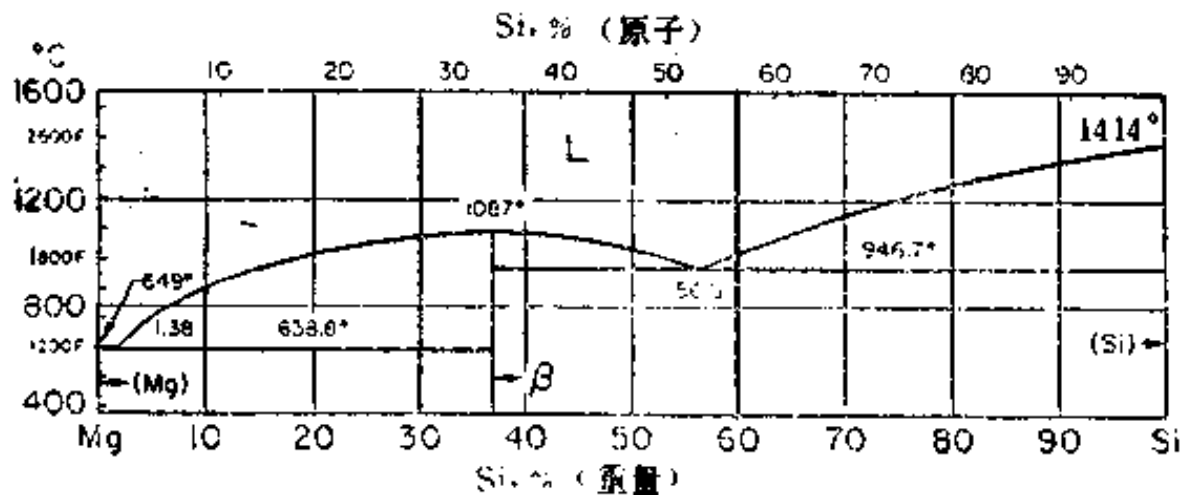


图 4.46 镁硅系相图

## 12.2 中间相加热到一定温度要分解为液相及另一个固相

这类中间相通常又称不稳定化合物，镁银系中的中间相  $\text{AgMg}_3$  就属于这种情况，如图 4.47 所示。 $\beta$  相是以  $\text{AgMg}_3$  为溶剂的固溶体，当加热到  $492^\circ\text{C}$  时，将分解为液相和含 70% Ag 的  $\gamma$  相（以另一个中间相  $\text{AgMg}$  为溶剂的固溶体）。继续加热时， $\gamma$  相将不断熔化，直到最后全部成为液相。

当这类中间相的固溶度非常小时，固溶体相区就成为一根直线，钾钠系中的中间相  $\text{KNa}_2$  就属于这种情况，如图 4.48 所示，图中  $\beta$  相为以  $\text{KNa}_2$  为溶剂的固溶体。

有时，对应于中间相分子式的成分点甚至位于以该中间相为溶剂的固溶体相区以外，这说明有些纯粹的中间相实际上是不存在的，它只能以固溶体的形式存在。例如，铝锰系中的  $\gamma$  相（图 4.49）是以中间相  $\text{Al}_4\text{Mn}$  为溶剂的固溶体，而对应于  $\text{Al}_4\text{Mn}$  的成分点（20% Mn，原子百分数）却在  $\gamma$  相区以外。

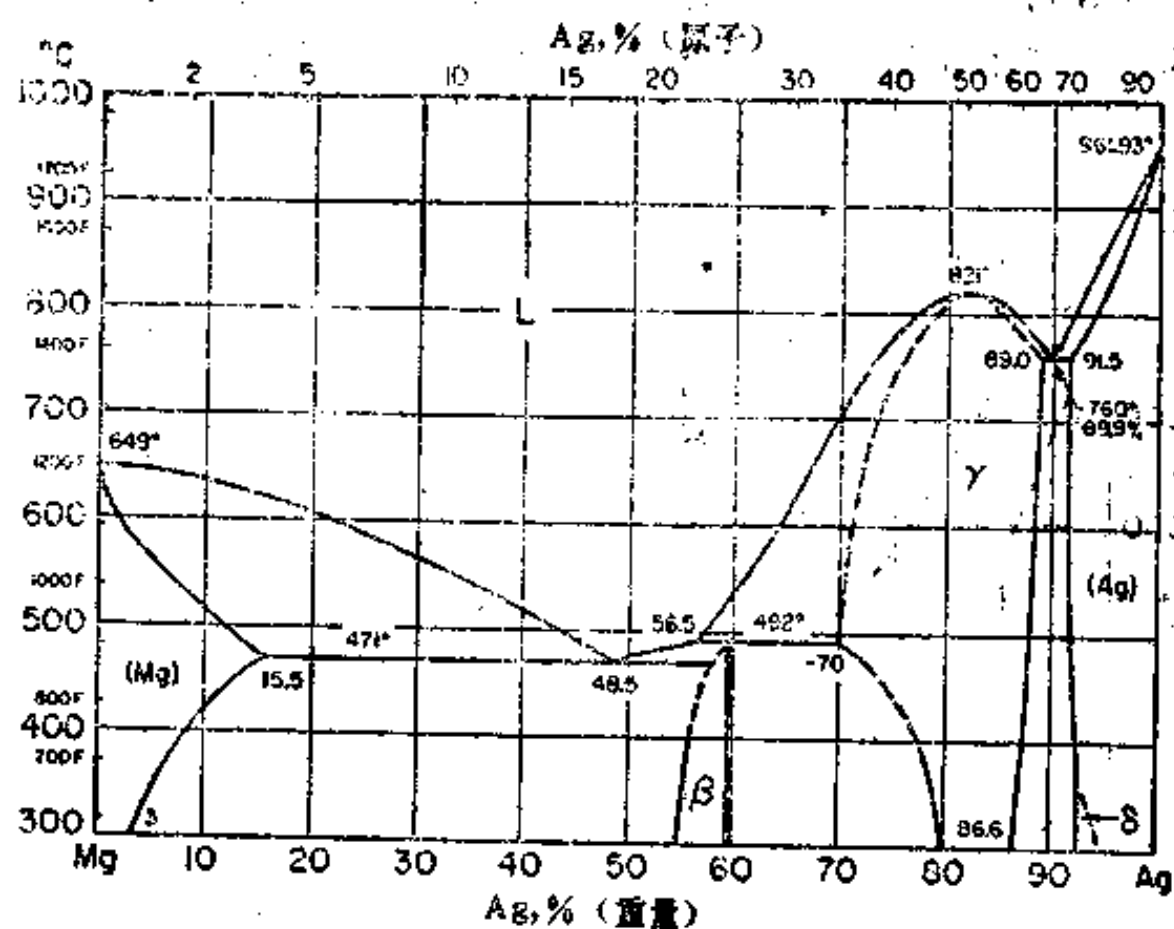


图 4.47 镁银系相图

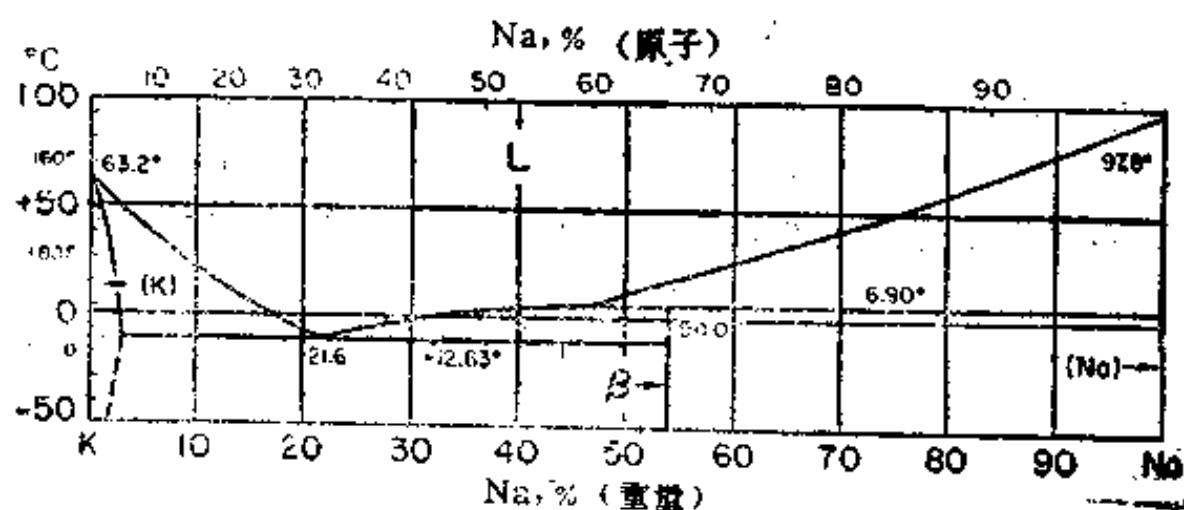


图 4.48 钾钠系相图

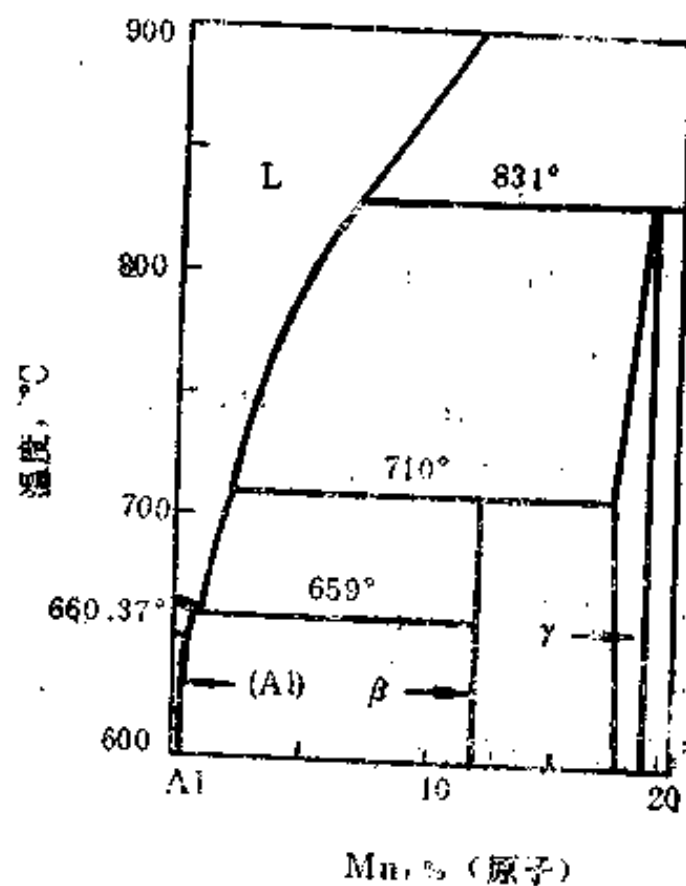


图 4.49 铝锰系相图的一部分

## §13 合金组元中有同素异构转变的相图

金属的同素异构转变通常都会使它的合金系相图变得比较复杂,主要是在合金系中增加了固态相变,以下举几个实例:

### §13.1 钛锆系相图

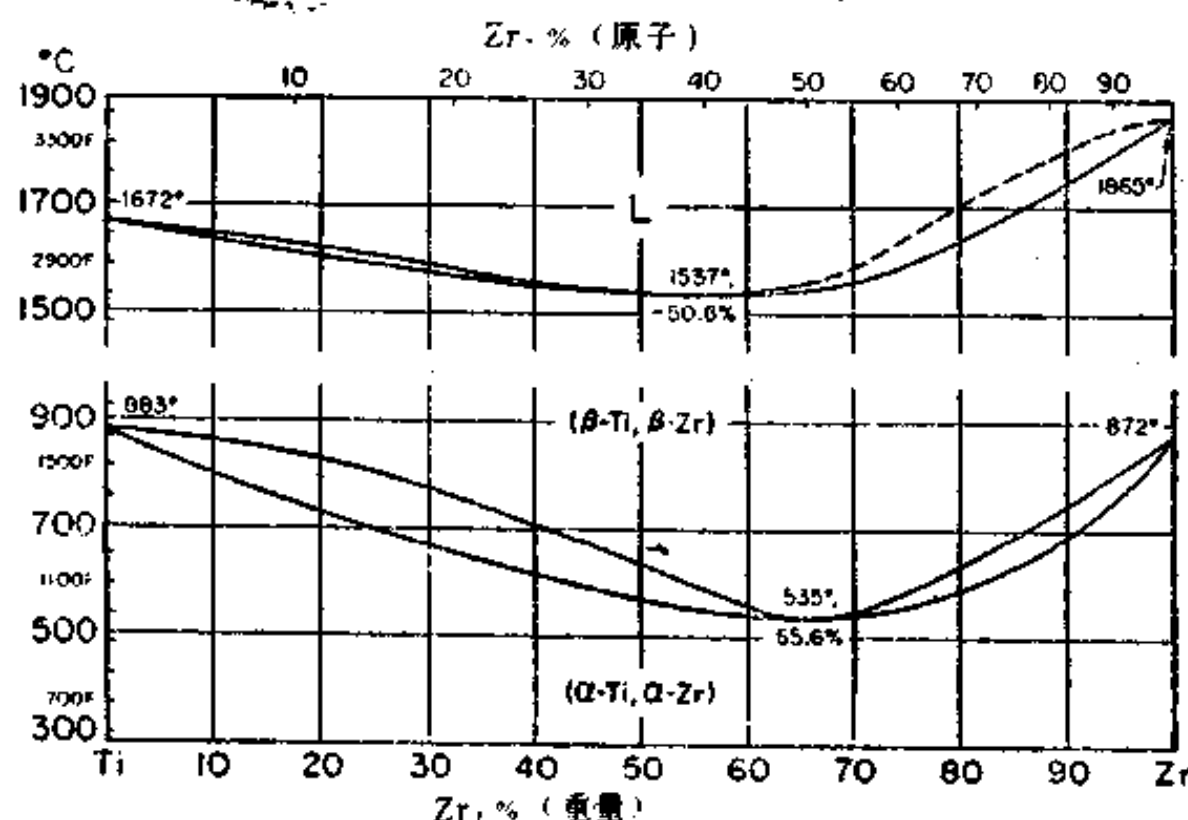
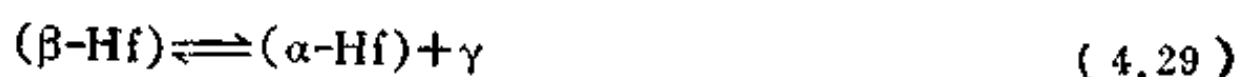


图 4.50 钛锆系相图

图 4.50 为钛锆系相图,钛和锆都有同素异构转变,但是钛锆系相图却比较简单,这是由于  $\alpha$ -Ti 和  $\alpha$ -Zr 都具有密排六方结构, $\beta$ -Ti 和  $\beta$ -Zr 都具有体心立方结构,而且二组元相应结构的原子半径都很相近( $r_{\alpha\text{-Ti}}/r_{\alpha\text{-Zr}}=0.94$ , $r_{\beta\text{-Ti}}/r_{\beta\text{-Zr}}=0.92$ ),因此  $\alpha$ -Ti 与  $\alpha$ -Zr、 $\beta$ -Ti 与  $\beta$ -Zr 能分别形成完全互溶的固溶体。由图 4.50 还可以看出,不仅液相线与固相线相切于一极小点,而且  $(\beta\text{-Ti}, \beta\text{-Zr}) \rightarrow (\alpha\text{-Ti}, \alpha\text{-Zr})$  的两条转变线(一条是转变开始线,另一条是转变终了线)也相切于一极小点。

### §13.2 铪钼系相图

铪钼系相图示于图 4.51。纯铪在  $1742^\circ\text{C}$  以下具有密排六方结构,又称  $\alpha$ -Hf,从  $1742^\circ\text{C}$  直到熔点具有体心立方结构,又称  $\beta$ -Hf。钼具有体心立方结构,因此钼扩大  $(\beta\text{-Hf})$  相区,缩小  $(\alpha\text{-Hf})$  相区,并使  $(\beta\text{-Hf})$  相开始转变为  $(\alpha\text{-Hf})$  相的温度随着钼含量的增加而降低。 $(\beta\text{-Hf})$  相的最大固溶度为 28.9% Mo,随着温度的降低,固溶度减小到  $1202^\circ\text{C}$  的 16.25% Mo,由过饱和的  $(\beta\text{-Hf})$  相要析出次生的  $\gamma$  相(以中间相  $\text{HfMo}_6$  为溶剂的固溶体)。在  $1202^\circ\text{C}$  有一个恒温反应,即含 16.25% Mo 的  $(\beta\text{-Hf})$  同时转变为  $(\alpha\text{-Hf})$  相和  $\gamma$  相,即



这种由一个固相分解为另外两个固相的恒温反应叫做共析反应。

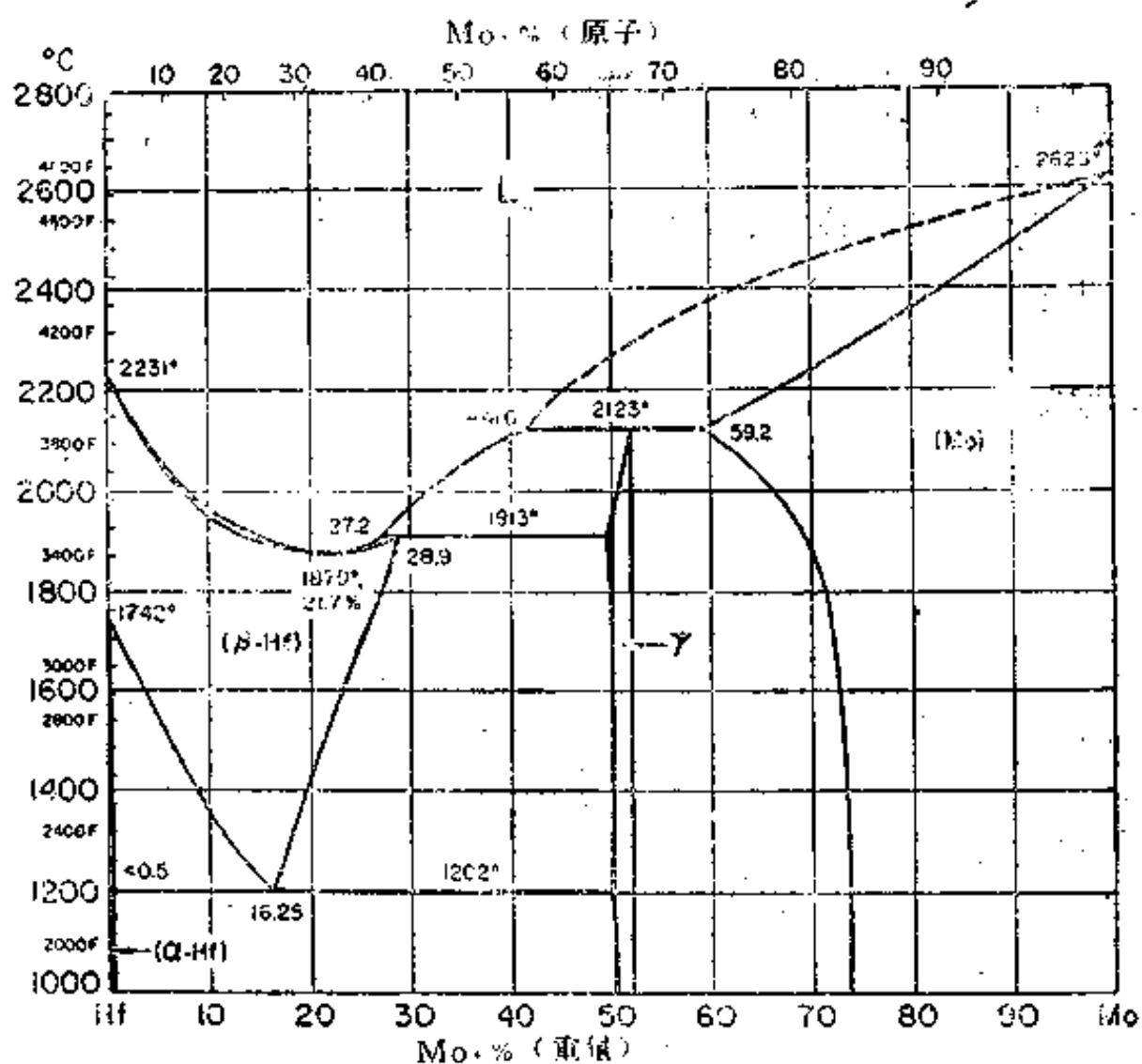


图 4.51 铅钼系相图

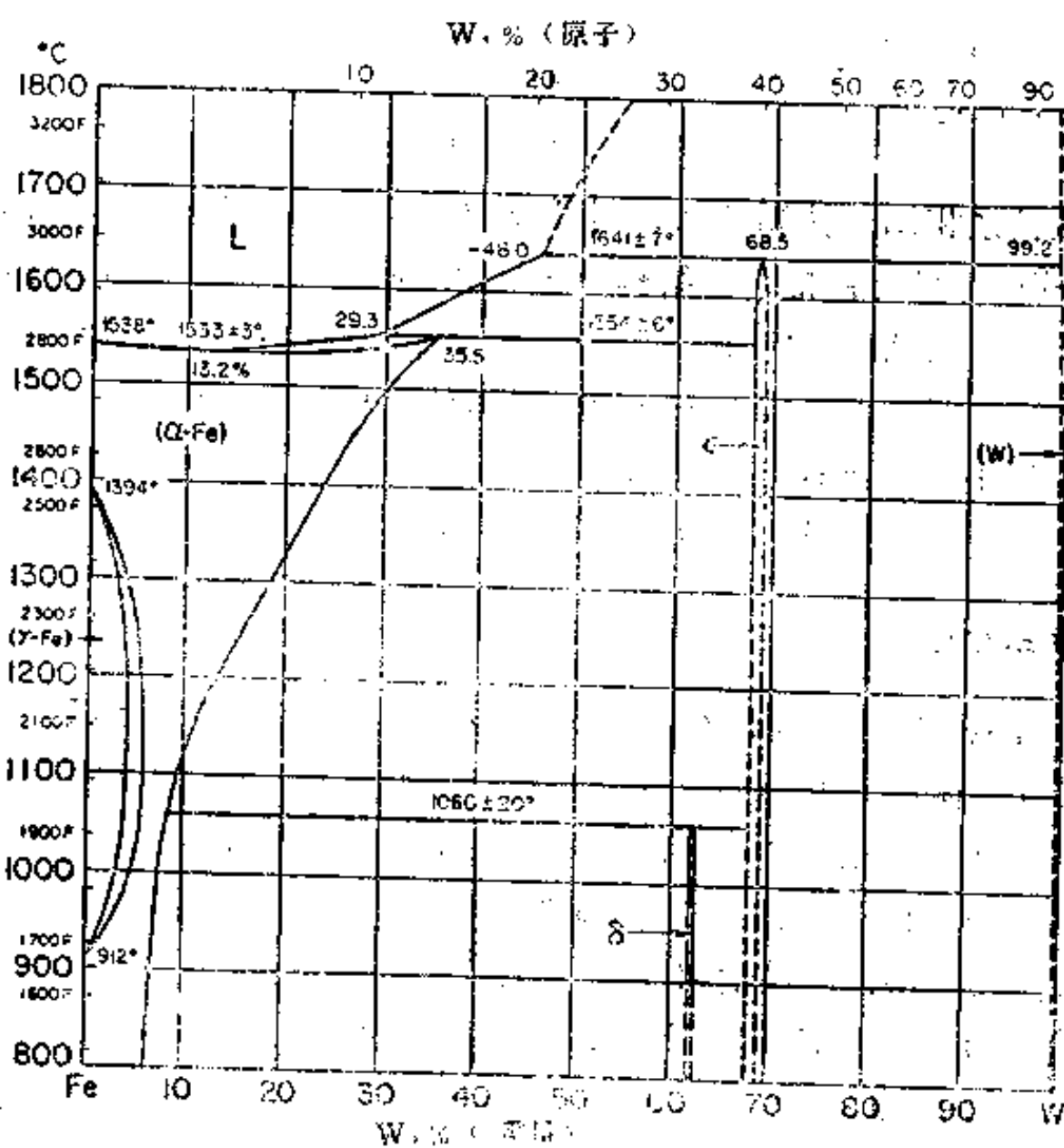


图 4.52 铁钨系相图

### § 13.3 铁钨系相图

铁钨系相图示于图 4.52。钨具有体心立方结构，因此， $(\gamma\text{-Fe})$ 相区较小并被 $(\alpha\text{-Fe})$ 相区所包围，中间隔以月牙形的 $(\gamma\text{-Fe}) + (\alpha\text{-Fe})$ 两相区。在  $1060^\circ\text{C}$  有一个与包晶反应类似的恒温反应：



式中  $\delta$  和  $\varepsilon$  分别为以中间相  $\text{Fe}_2\text{W}$  和  $\text{Fe}_7\text{W}_6$  为溶剂的固溶体，这种由两个固相共同作用形成第三个固相的恒温反应叫做包析反应。

### §14 合金二组元在液态有限互溶的相图

前面介绍的相图中，合金二组元在液态都能完全互溶，形成一个均匀的液相。但是有些合金系在液态时，二组元只能部分互溶，甚至基本上互不溶解。属于这种情况的二元系虽然为数不多，但有些合金系也很重要，是工业中很有用的材料，铜铅系轴承合金和钨银系电接触材料就属于这一类。

图 4.53 为铜铅系相图。在  $991^\circ\text{C}$  到  $955^\circ\text{C}$  之间，从含 36% 铅到 87% 铅的液态合金只能有限互溶，形成两个成分不同的液相  $L_1$  及  $L_2$ 。在  $955^\circ\text{C}$ ，合金将进行如下的恒温反应：



这种由一个液相分解为一个固相和另一个液相的恒温反应叫做偏晶反应。铅在铜中的固液度不超过 0.29%。

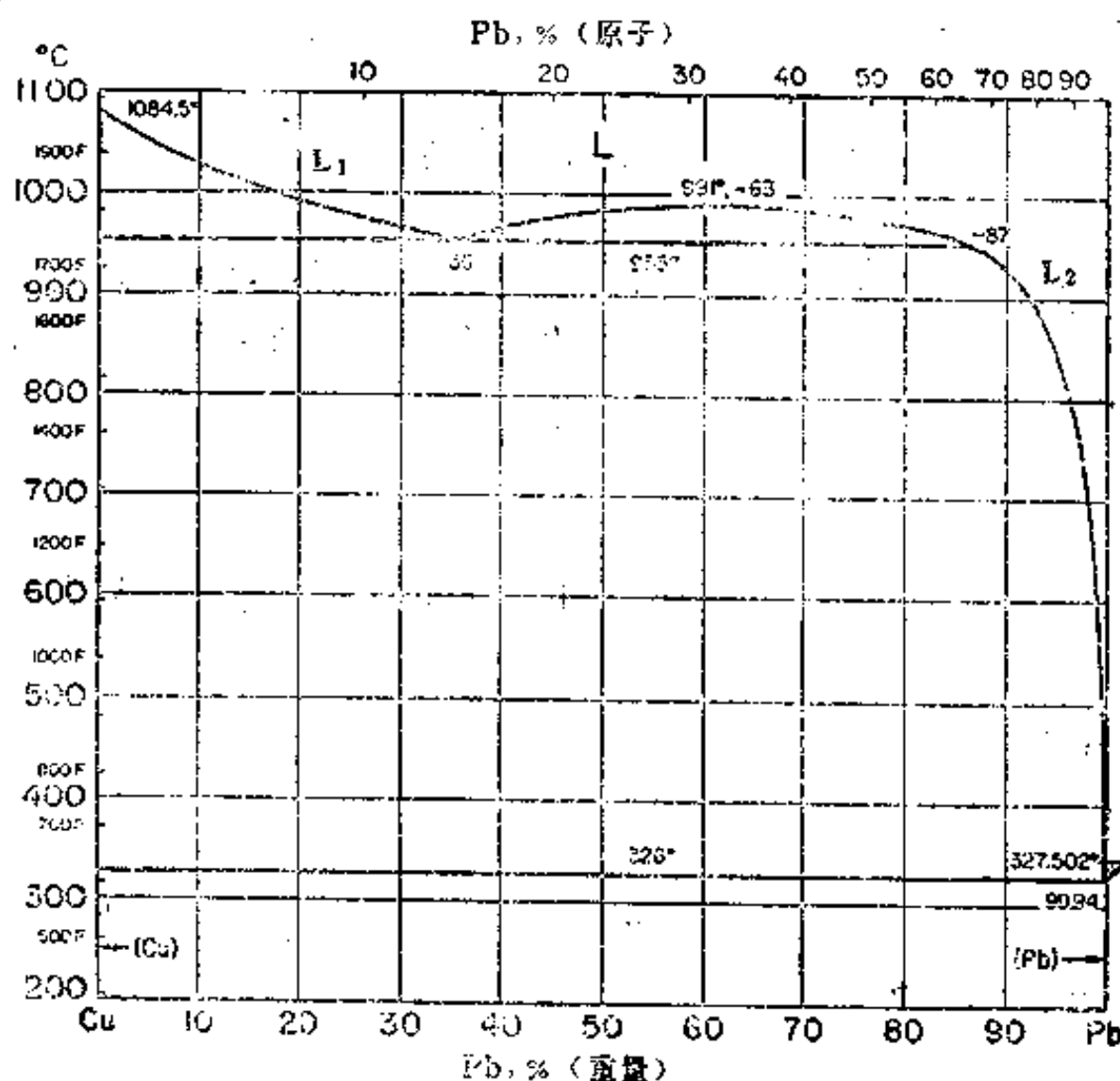


图 4.53 铜铅系相图

在  $326^{\circ}\text{C}$  进行的恒温反应是共晶反应  $L \rightleftharpoons (\text{Cu}) + (\text{Pb})$ , 共晶点的成分为 99.94% Pb, 铜在铅中的最大固溶度小于 0.007%, 因此 (Pb) 相实际上可以认为是纯铅。

含 30% Pb 的铜铅合金 (又称铅青铜) 可作为轴承合金, 广泛用于工业中。

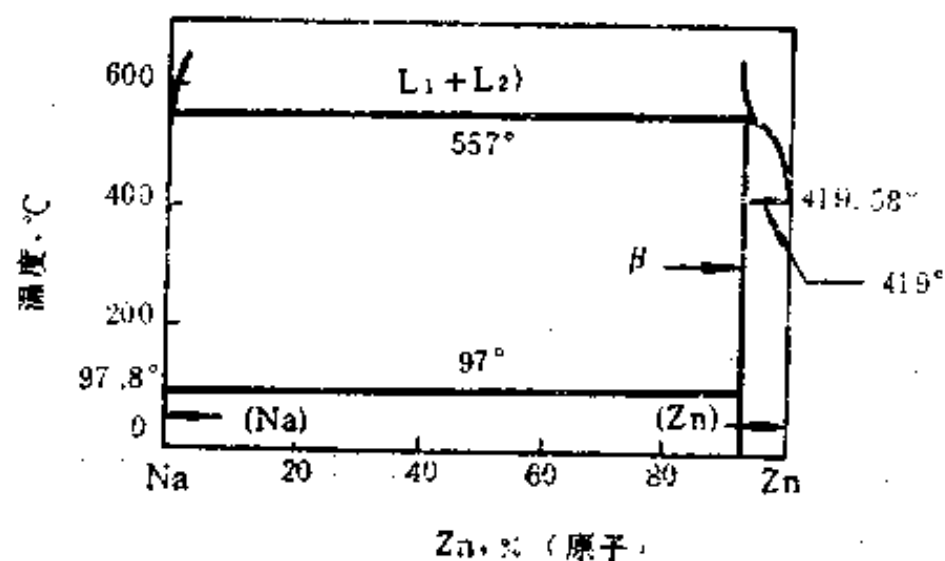


图 4.54 钠锌系相图

不计。因此图中的 (Na) 相基本上就是纯钠, (Zn) 相基本上就是纯锌。这个合金系在  $557^{\circ}\text{C}$  有一个恒温反应:



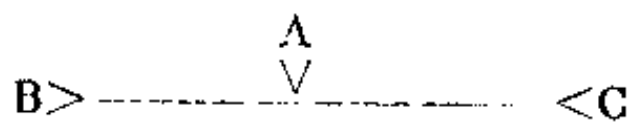
即两个成分不同的液相共同作用形成一个固相, 这一恒温反应叫做合晶反应。β 相是以中间相  $\text{NaZn}_{13}$  为溶剂的固溶体, 其固溶度极小。

此合金系的另外两个恒温反应都是共晶反应, 共晶点的成分都非常接近两个纯组元, 共晶反应温度也非常接近两个纯组元的熔点。

## §15 二元相图中的恒温反应

二元系中的恒温反应可归纳为两种基本类型, 即共晶型和包晶型。

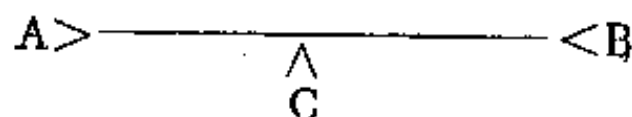
共晶型的反应式为:  $A \rightleftharpoons B + C$ , 即一个相分解为另外两个相 (冷却时), 各相在恒温反应水平线上的相对位置为:



即 B、C 二相位于水平线的两端, A 相位于水平线的上面。属于共晶型反应的有以下三种恒温反应:

- 1) 共晶反应:  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$
- 2) 共析反应:  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$
- 3) 偏晶反应:  $L_1 \rightleftharpoons \alpha + L_2$

包晶型的反应式为:  $A + B \rightleftharpoons C$ , 即两个相共同作用形成第三个相 (冷却时), 各相在恒温反应水平线上的相对位置为:





即 A、B 二相位于水平线的两端，C 相位于水平线的下面。属于包晶型反应的有以下三种恒温反应：

1) 包晶反应： $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$

2) 包析反应： $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

3) 合晶反应： $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$

以上各反应式中，L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 均代表液相， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  均代表固相。

## §16 合金的性能与相图的关系

合金的性能与其成分及加工工艺有关，通过对合金内部组织的研究，我们可以把合金的性能与其成分及加工工艺联系起来，既然根据相图可以预计合金的凝固过程及其显微组织，我们就有可能把合金的性能与相图联系起来。下面通过一些简单的例子，讨论合金的性能与相图的关系。

纯金属一般较软，强度低，但塑性较好，易于进行不同形式的变形加工。经过冷变形加工（如冷轧、冷拉等）后，强度及硬度均有所提高，但塑性却显著下降，因此它的应用范围受到限制。

以纯金属为溶剂的固溶体的特点是在具有较高强度及硬度的同时，还保持良好的塑性，这一现象叫做固溶强化。图 4.55 为铜镍系合金的强度、塑性、比电阻与成分的关系。蒙乃尔（Monel）型合金基本上属于此合金系，其中成分最简单的一种含 67%Ni，30%Cu 及少量的铁和锰。可以看出，这个成分位于上图中抗拉强度的最高点（ $\sigma_b$  约为 500MPa），塑性也很好（ $\delta$  约为 50%），同时还具有很好的抗腐蚀性。

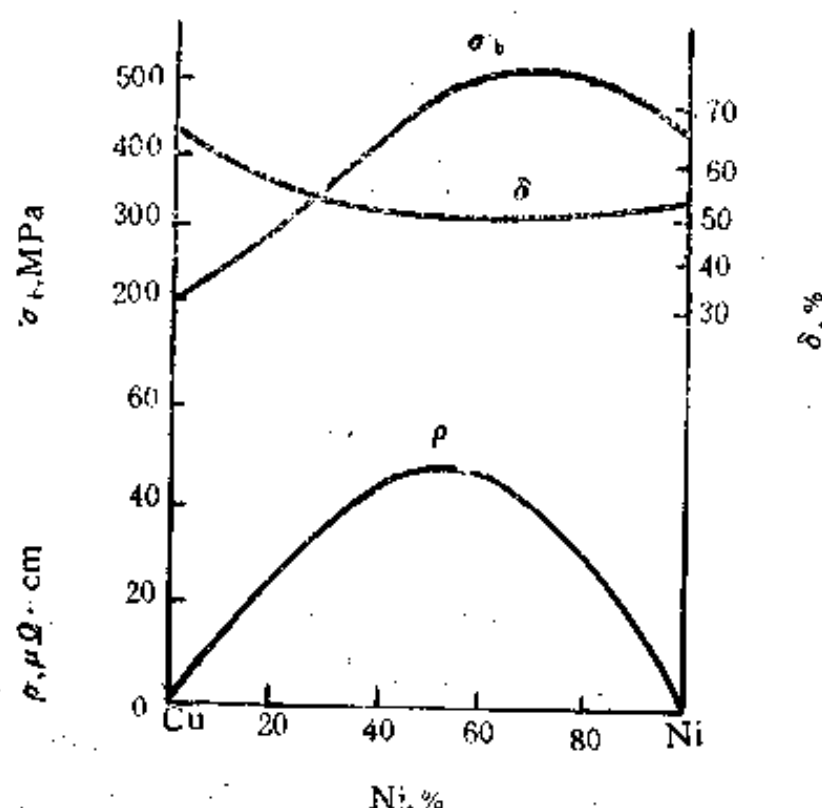


图 4.55 铜镍系合金的某些性质与其成分的关系

工业上广泛使用的黄铜，大多是含锌量不超过 30% 的铜锌二元合金，具有单相固溶体组织。这种合金的优点是在具有像纯铜那样好的变形加工性的同时，还具有较高的强度。图 4.56 为工业纯铜和几个工业铜锌合金的室温抗拉强度及伸长率与冷轧变形量的关系。值得注意的是，含 20% 及 30% 锌的合金甚至在未经变形的退火条件下，其伸长率也高于纯铜及含锌量较少的黄铜。

从以上分析可以看出，单相（一次）固溶体是理想的变形合金。有些在室温具有两相组织的合金，尽管其冷变形加工性较差，但由于在加热到较高温度时，第二相能全部或基本上全部溶入一次固溶体中，因此具有良好的热变形加工性，这种合金也可以成功地用作变形合金。

如果变形后再通过热处理使第二相作最有利的分布，还可进一步提高其性能。

在电工材料中，固溶体型合金占很重要的地位。固溶体型合金的比电阻要比纯金属高得多，但是它的电阻温度系数却又比纯金属小得多，因此可用作测量仪表中的零件及可变电阻

器的电阻材料。例如含 45%Ni 的铜镍合金（又称康铜，constantan）的比电阻是纯铜的 30 倍（图 4.55），但是其电阻温度系数仅为纯铜的 1/100。又如含 20%Cr 的镍铬合金可作为电加热元件广泛用于各类电炉中，此合金的比电阻值约为纯镍的 14 倍，而其电阻温度系数则仅为纯镍的 1/70，由镍铬系相图（图 4.57）可以看出这个合金的成分位于镍基固溶体单相区内，因此具有良好的冷、热加工性，可以制成各种规格和尺寸的带材、线材和丝材。

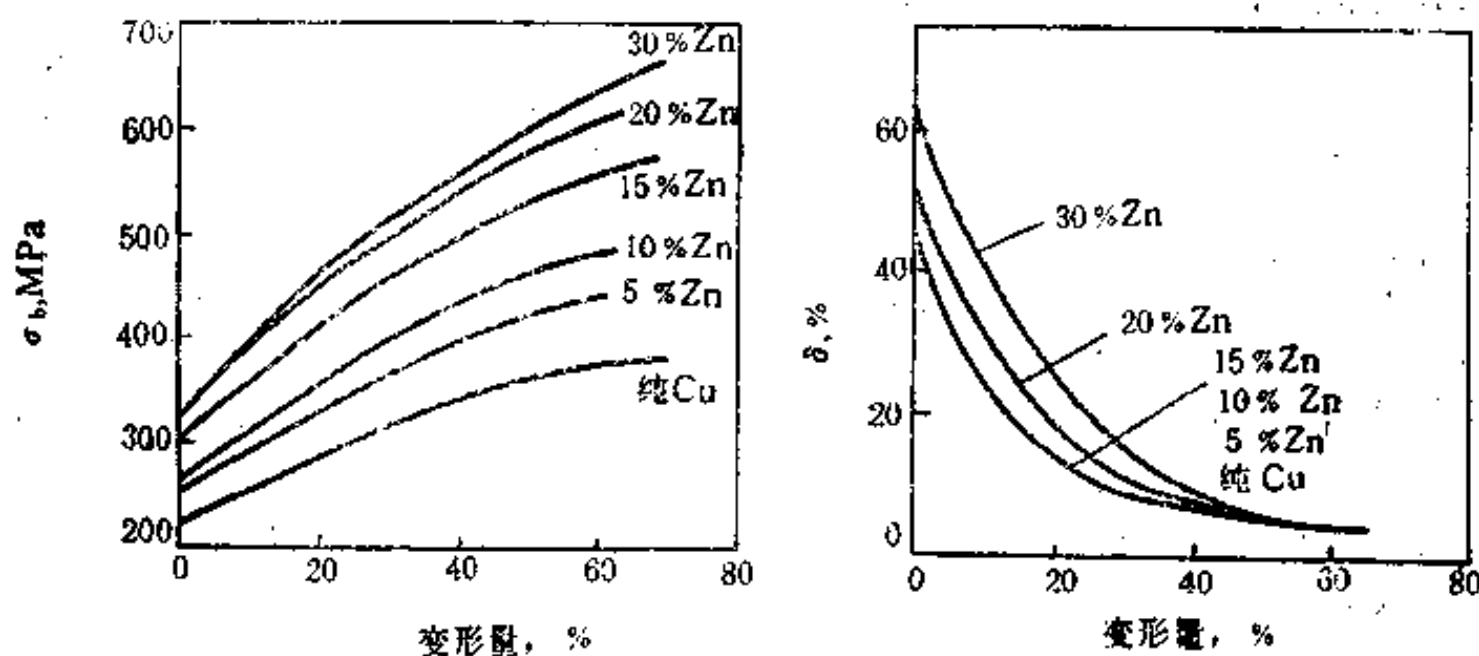


图 4.56 工业纯铜和铜锌合金的室温机械性能与变形量的关系

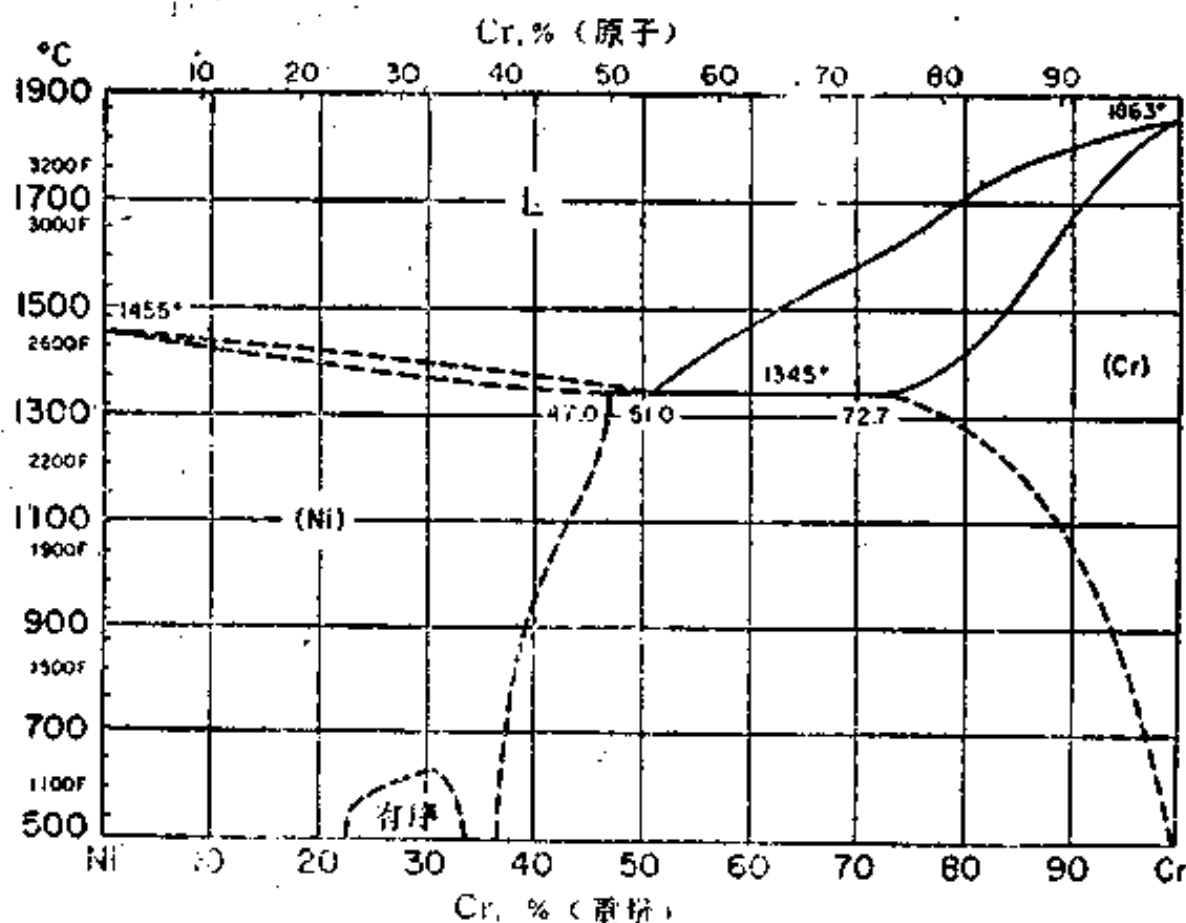


图 4.57 镍铬系相图

对于用来制作铸件的合金（简称铸造合金），除了应具有一定的综合机械性能外，还必须具有良好的铸造性能。流动性是铸造性能中的一个重要指标，流动性是指液态金属填充铸模的能力。影响流动性的因素很多，但是从合金的成分来看，共晶合金具有最好的流动性。纯金属的流动性也很好，但是不如共晶合金。这是由于共晶合金或纯金属在铸模中凝固时，能比较整齐地自模壁向里生长，直到凝固接近終了以前，液态金属还可以顺利地从中间的“通道”流过，以填满铸模中的全部空间（图4.58a）。至于凝固温度范围较大的合金，虽然凝固也从模壁开始，但由于容易产生成分过冷而往里长成分枝多而长的枝晶。这样，在凝固开始后不久，中间的“通道”就被枝晶所阻塞，阻挡了液态合金的继续流动，使之不能充

分填满铸模中的空间 (图 4.58b), 因此这种合金的流动性不够好。

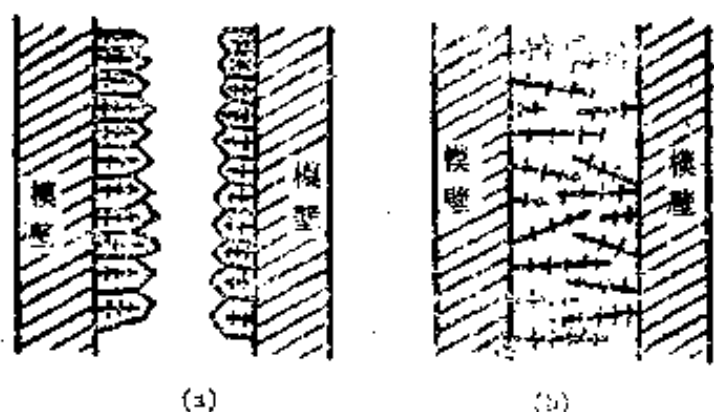


图 4.58 合金在铸模中的凝固过程示意图

(a) 共晶合金 (b) 固溶体合金

一般均较低。例如含 0.50% C 的铸钢退火后, 抗拉强度约为 637MPa、伸长率约为 16%, 断面收缩率约为 23%; 同一成分的合金, 经过热轧后, 抗拉强度约为 726MPa, 伸长率约为 20%, 断面收缩率约为 45%; 若再进行适当的热处理, 抗拉强度可达 883MPa, 伸长率为 22%, 断面收缩率为 60%。

近二十年来, 采用定向凝固技术控制共晶体的生长, 使共晶体中的杆状第二相 (通常为中间相) 的生长方向平行于凝固方向。图 4.60 为定向凝固的 Al-Al<sub>3</sub>Ni 共晶体的显微组织; (a) 为垂直于生长方向, (b) 为平行于生长方向。实验结果表明, 定向凝固共晶合金的强度要高得多, 这类新型材料已经得到实际应用。从这里可以看到, 共晶合金所以能有新的应用, 正是由于定向凝固技术改变了共晶体的生长方式和组织形貌, 因而具有按常规方法凝固的合金所无法达到的性能。

共晶合金所具有的熔点低、流动性好等特点也是用做钎料的理想材料。

合金的切削加工性能也与其组织有关。塑性好的材料进行切削加工时, 容易得到长而不易断开的切屑并绕在刀具上, 使加工的零件表面质量不高, 也难于进行高速切削, 并增加机床的动力消耗。因此, 固溶体型合金的切削加工性是不够好的。具有两

图 4.59 为铝硅系合金的流动性与含硅量及相图的关系, 最常用的铝硅系铸造合金含 11~13% 硅, 即在共晶点附近, 因此具有很好的流动性。由图还可以看出, 凝固温度范围较大的合金, 其流动性也较差。因此, 共晶合金是理想的铸造合金。但是有不少共晶合金, 由于脆性相的含量太多, 尽管具有良好的铸造性能, 还是不能用于实际中。

与变形合金相比较, 铸造合金由于晶粒比较粗大, 也不够致密, 因此它的强度及塑性一

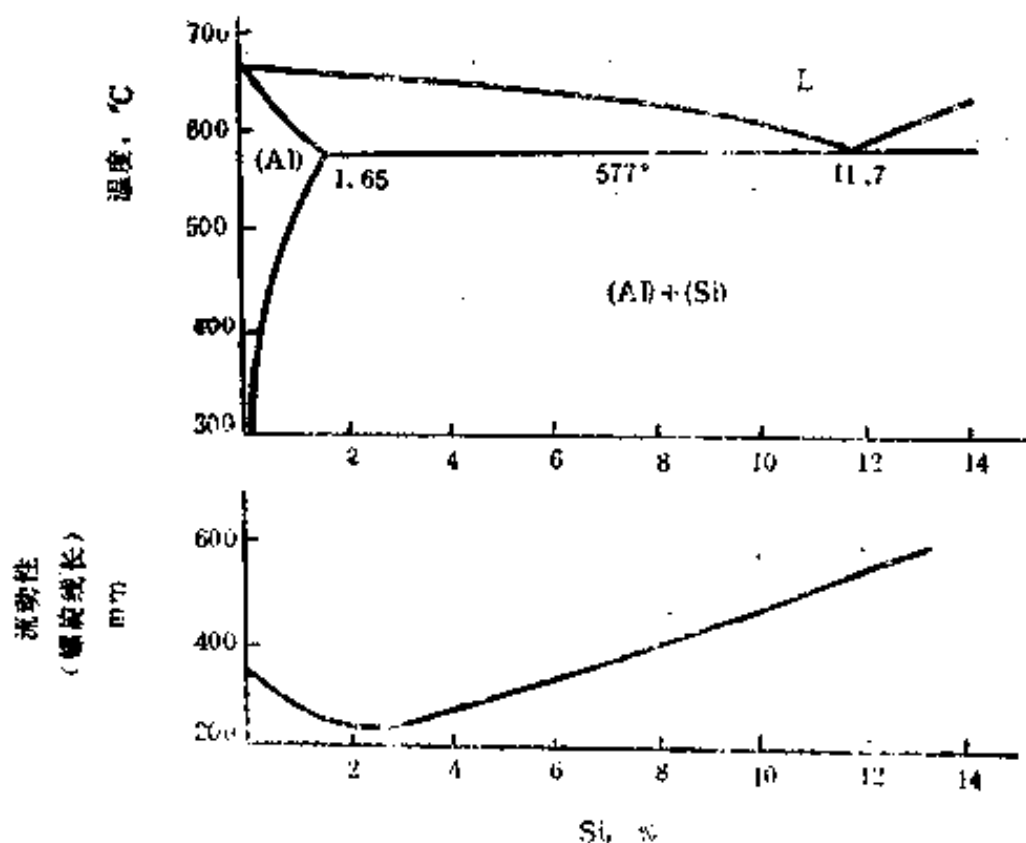


图 4.59 铝硅系合金的流动性与含硅量及相图的关系

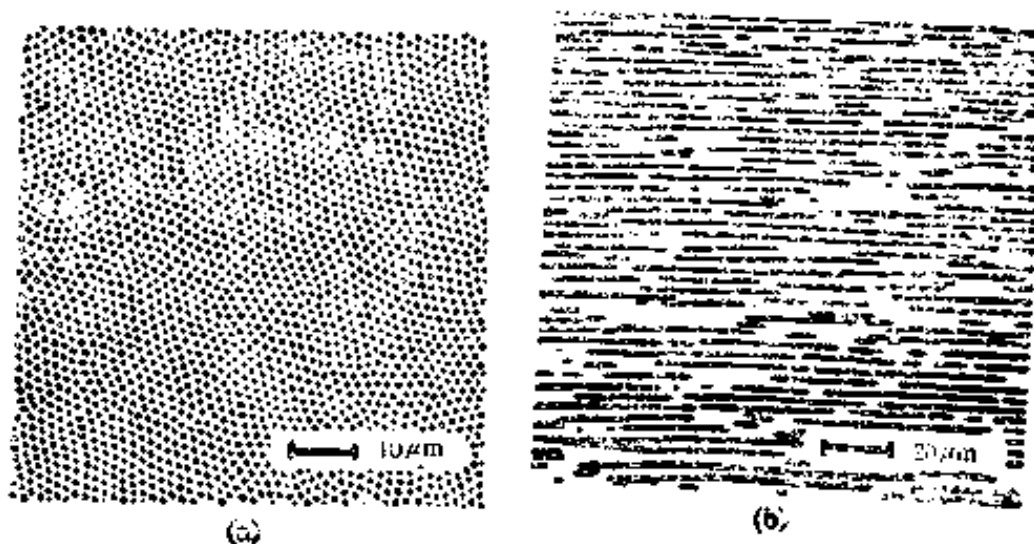


图 4.60 定向凝固 Al-Al<sub>3</sub>Ni 共晶体的显微组织  
(a) 垂直于生长方向 (b) 平行于生长方向

相组织的合金，其切削加工性能一般比较好，这是由于两相中一般总有一个相比较脆，切削易于脱落，从而便于进行高速切削，加工出的零件，表面质量也较高。但是，如果合金中硬相的硬度太高、含量较多或成网状分布，则容易磨损刀具，这时就要设法通过热处理来改变合金中硬相的形状和分布。为了提高钢的切削加工性能，特意在钢中加入一定量的铅，铅在固态及液态均基本不溶于铁，因此在钢材半成品中，铅呈极细的纤维状沿钢材变形加工的方向分布，使切削加工性能有了明显的提高，这种钢又称易切削钢。例如，美国每年生产的易切削钢在二百万吨以上。近年来，为了避免钢中加铅造成的环境污染和对人体健康的危害，改为生产加铋不含铅的易切削钢，铋在固态及液态下也基本不溶于铁，因此它对改善钢的切削加工性能所起的作用与铅类似。

## §17 相图的热力学解释

在 §3 中曾指出，相图也可以根据合金热力学的原理及有关的热力学数据计算出。通常是在恒压（大气压力）条件下研究金属系统中的相平衡，吉布斯自由能可用来确定一个系统中在指定成分和温度下稳定共存的相，即最稳定的相或数个相的组合应当具有最低的吉布斯自由能。因此，如果在给定温度下，系统中所有可能的相的吉布斯自由能与成分的关系都可以计算出，那么就有可能确定任何一个相或数个相的组合能够稳定存在的成分范围。根据不同温度下的自由能-成分曲线建立的相图，对于用实验方法测定的相图是一个很有价值的补充。

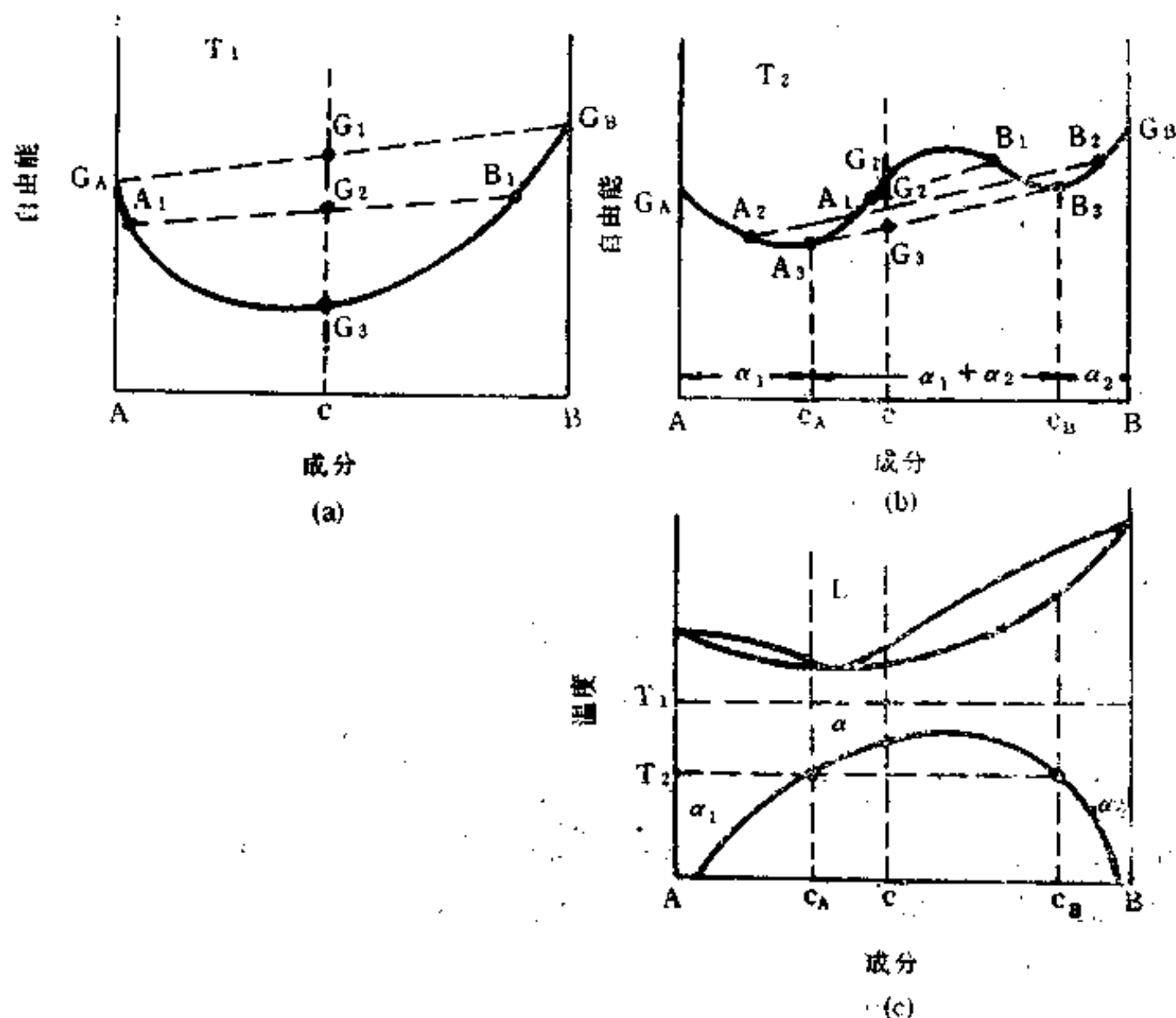


图 4.61 匀晶系固溶体分解前后的自由能曲线与相图的关系

图 4.61 (a) 和 (b) 分别给出 A-B 二元系在  $T_1$  及  $T_2$  温度时固相的自由能-成分曲线。我们首先来看图 (a) 中的合金 c 应当处于单相还是两相状态。如果合金 c 由纯组 A 和纯组元 B 两个相组成, 其自由能应当为  $G_1$ ; 如果合金 c 由成分为  $A_1$  和  $B_1$  的两个固溶体相组成, 其自由能应为  $G_2$ ;  $A_1$  与  $B_1$  的成分愈接近, 合金的自由能愈低, 到了极限情况, 即合金 c 为均匀的单相固溶体时, 其自由能  $G_0$  达到最低点, 这就是合金的稳定状态。可以看出, 当自由能-成分曲线呈简单的 U 形时, 曲线上任何两点的连线都高于这两点之间的曲线, 因此单相状态是系统中不同成分合金的稳定状态。

在图 (b) 中, 如果合金 c 处于单相, 其自由能为  $G_1$ ; 如果合金 c 由成分为  $A_1$  和  $B_1$  的两个固溶体组成, 其自由能为  $G_2$ 。随着  $A_1$  和  $B_1$  的成分差别增大, 合金的自由能先继续降低, 但是随着  $A_1$  和  $B_1$  分别接近  $G_A$  和  $G_B$ , 合金的自由能又会升高。因此, 合金 c 的最稳定状态应当是在与自由能曲线的公切线上的  $G_0$  点, 此时合金由成分为  $c_A$  (对应于  $A_1$ ) 的  $\alpha_1$  相和成分为  $c_B$  (对应于  $B_1$ ) 的  $\alpha_2$  相组成, 利用杠杆定律, 可以计算出每个相的含量。

匀晶系中固溶体的分解 (§9) 可以用以上二图解释。如图 4.61 (c) 所示, 温度为  $T_1$  时, 系统均处于单相; 温度为  $T_2$  时, 成分在 A- $c_A$  和  $c_B$ -B 之间的合金仍为单相; 但成分在  $c_A$  到  $c_B$  之间的合金, 则应由成分为  $c_A$  的  $\alpha_1$  相和成分为  $c_B$  的  $\alpha_2$  相组成。

图 4.62 为匀晶系不同温度下的自由能曲线与相图的关系。在  $T_1$  时 (图 a), 整个液相的自由能曲线低于固相的自由能曲线, 因此所有合金均为液相。在  $T_2$  时 (图 b), 整个固相的自由能曲线低于液相的自由能曲线, 因此所有合金均为固相。在温度由  $T_1$  降至  $T_2$  的过程中, 液相与固相的自由能曲线将分别向上及向下移动, 并将在不同位置相交。当温度降至 A 组元的熔点  $T_2$  时 (图 c), 二曲线应交于纯 A 处, 因为此时纯 A 中的液相和固相的自由能相等, 在所有其它成分处, 液相的自由能曲线均较低, 因此均应为液相。当温度降至  $T_3$  时 (图 d), 二曲线相交, 公切线与二曲线分别相切于  $c_1$  及  $c_2$  点。成分位于 A 至  $c_1$  的合金应为均匀的固相, 成分位于  $c_2$  至 B 的合金应为均匀的液相, 成分位于  $c_1$  至  $c_2$  的合金应当由成分为

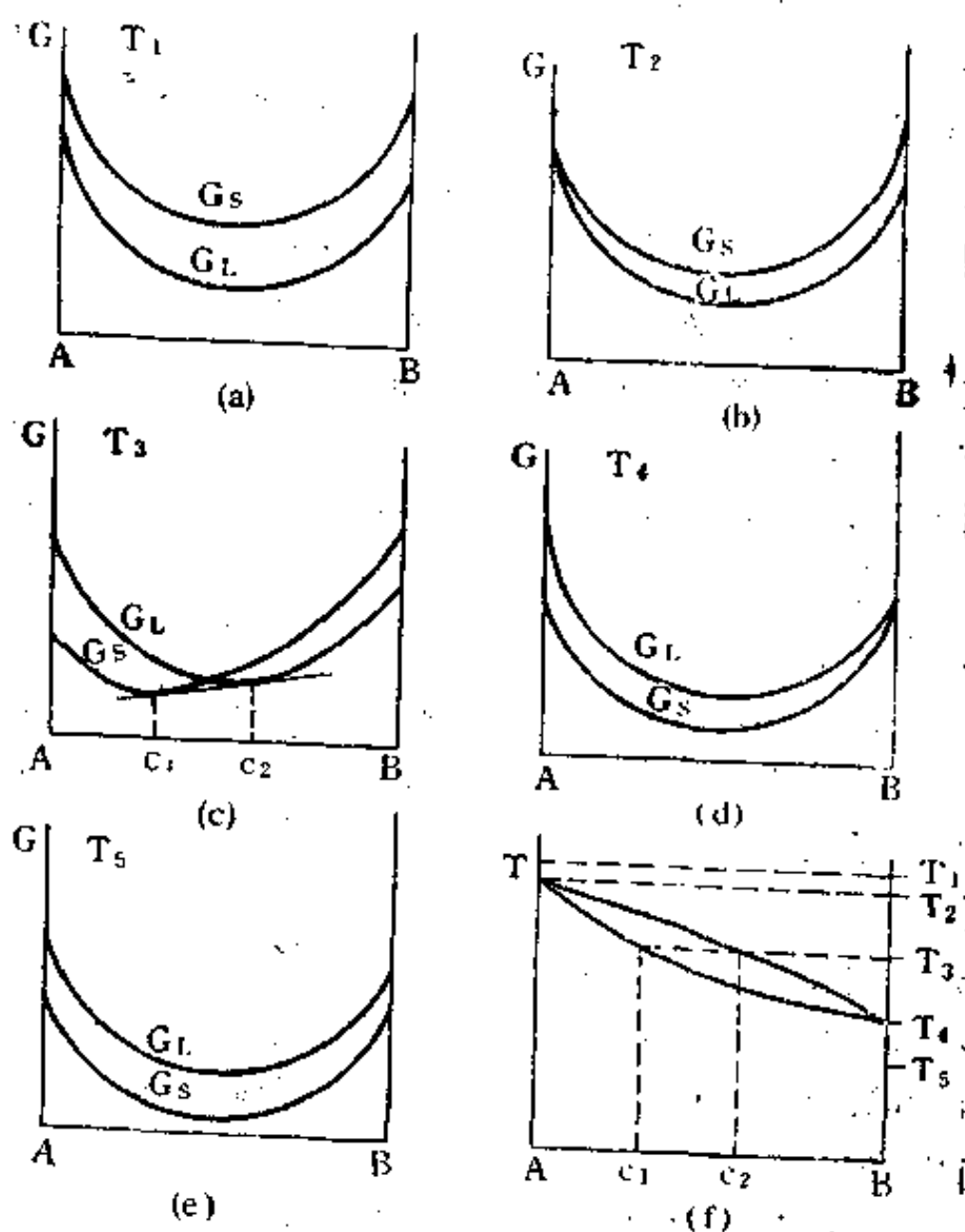


图 4.62 匀晶系的自由能曲线与相图的关系

$c_1$  的固相与成分为  $c_2$  的液相组成, 固相与液相的相对含量可由杠杆定律计算出。当温度降至 B 组元的熔点  $T_4$  时 (图 d), 二曲线应交于纯 B 处, 在所有其它成分处, 固相的自由能曲



线均较低,因此均应为固相。把图 a-e 的结果综合在一起,便可得出这个系统的相图(图 f)。

图 4.63 为共晶系不同温度下的自由能曲线与相图的关系。在  $T_1$  时(图 a),整个液相自由能曲线低于固相的自由能曲线,因此所有合金均为液相。在  $T_2$  时(图 b),固相自由能曲线在富 A 端低于液相自由能曲线,因此在富 A 端有一个  $\alpha_1$  单相区及  $L+\alpha_1$  两相区,其余部分仍为液相,两相区的范围由二曲线的公切线切点确定。在  $T_3$  时(图 c),固相自由能曲线在

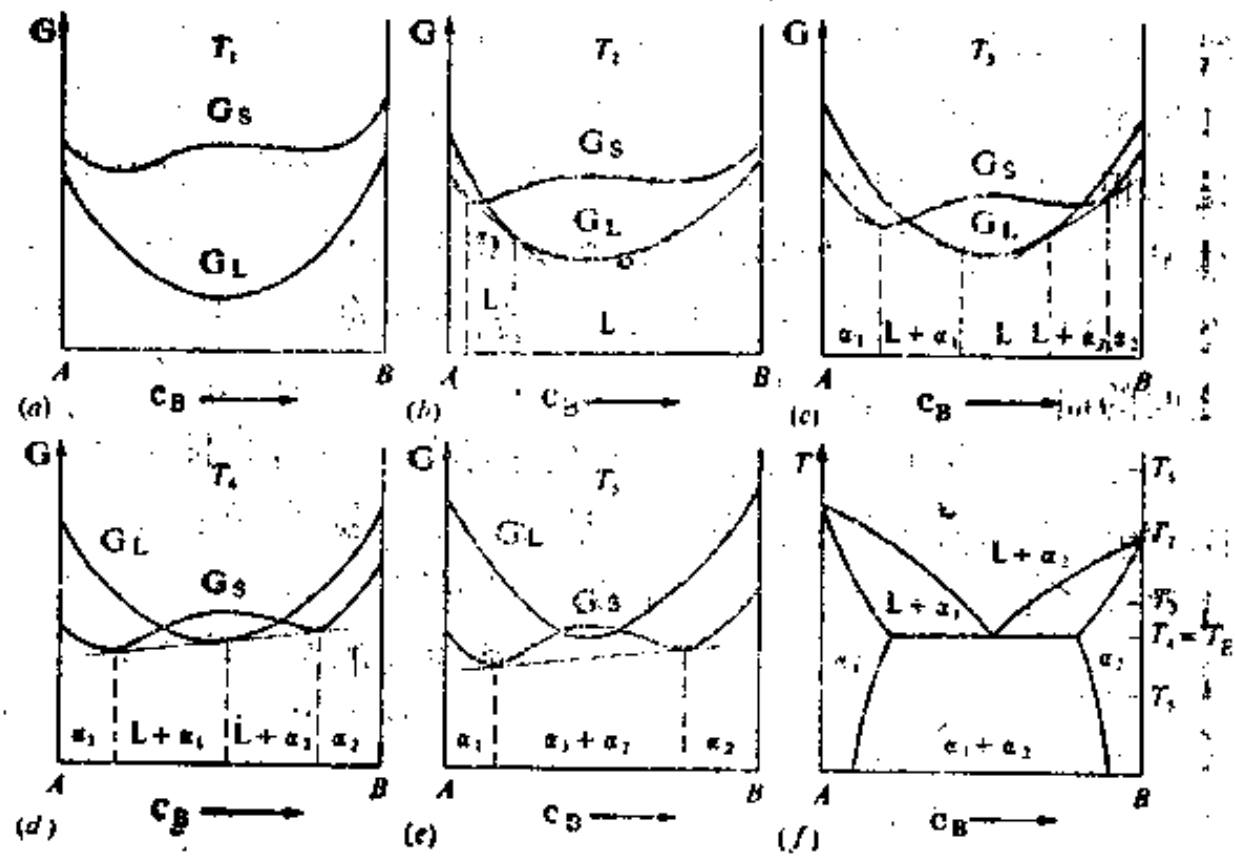


图 4.63 共晶系的自由能曲线与相图的关系

富 B 端也低于液相自由能曲线,这时过二曲线可以做两条公切线,由这两条公切线的切点可以分别确定  $L+\alpha_1$  和  $L+\alpha_2$  两相平衡的范围。在  $T_4$  时(图 d),两条公切线重合,此时液相同时与  $\alpha_1$  相及  $\alpha_2$  相平衡,这就是共晶反应,因此  $T_4$  就是共晶反应温度。在  $T_5$  时(图 e),液相自由能曲线升高,系统只有一个两相平衡( $\alpha_1+\alpha_2$ )。把图 a-e 的结果综合在一起,便可得出这个系统的相图(图 f)。如果两个固相具有不同的晶体结构,则固相自由能曲线将有两条,其余情况均与上图类似。

图 4.64 为包晶系不同温度下的自由能曲线与相图的关系。在  $T_1$  时(图 a),固相自由能曲线在富 A 端低于液相自由能曲线,因此在富 A 端有一个  $\alpha_1$  单相区及  $L+\alpha_1$  两相区。在包晶反应温度  $T_2$  时(图 b),固相自由能曲线对应于  $\alpha_2$  相部分正好与  $\alpha_1$  相和液相的公切线相切。在  $T_3$  时(图 c),过自由能曲线可以做两条公切线,由其切点可以分别确定  $\alpha_1+\alpha_2$  和  $\alpha_2+L$  两相平衡的范围。在  $T_4$  时(图 d),液相自由能曲线升高,系统只有一个两相平衡( $\alpha_1+\alpha_2$ )。把图 a-d 的结果综合在一起,便可得到这个系统的相图(图 e)。

图 4.65 为系统中有稳定化合物时,在不同温度下的自由能曲线与相图的关系。中间相( $\beta$ 相)的自由能曲线在较高温度( $T_2$ )时就开始低于液相自由能曲线,过这两曲线可作两条公切线,因此有两个  $L+\beta$  两相区(图 b)。随着温度的降低,一次固溶体( $\alpha$ 相及  $\gamma$ 相)的自由能曲线也先后与液相自由能曲线相交,形成  $L+\alpha$  及  $L+\gamma$  两相区,其范围由相应的公切线确定(图 c 及图 d)。当代表  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$  和  $L+\beta$ 、 $L+\gamma$  两相平衡的公切线重合时,就先后发生共晶反应,形成  $\alpha+\beta$  和  $\beta+\gamma$  共晶体。当温度降低到  $T_5$  时(图 e),液相自由能曲线已经升高,系统中只有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个单相区和  $\alpha+\beta$ 、 $\beta+\gamma$  两个两相区。

中间相也可以通过包晶反应形成,图 4.66 为系统中有不稳定化合物时,不同温度下的自由能曲线与相图的关系。与上图不同的是,随着温度的降低,中间相的自由能曲线穿过液相与  $\alpha$  相自由能曲线的公切线,因而产生了包晶反应。

在 § 12 中曾指出,对应于中间相分子式  $A_xB_y$  的成分点有时甚至位于以该中间相为溶



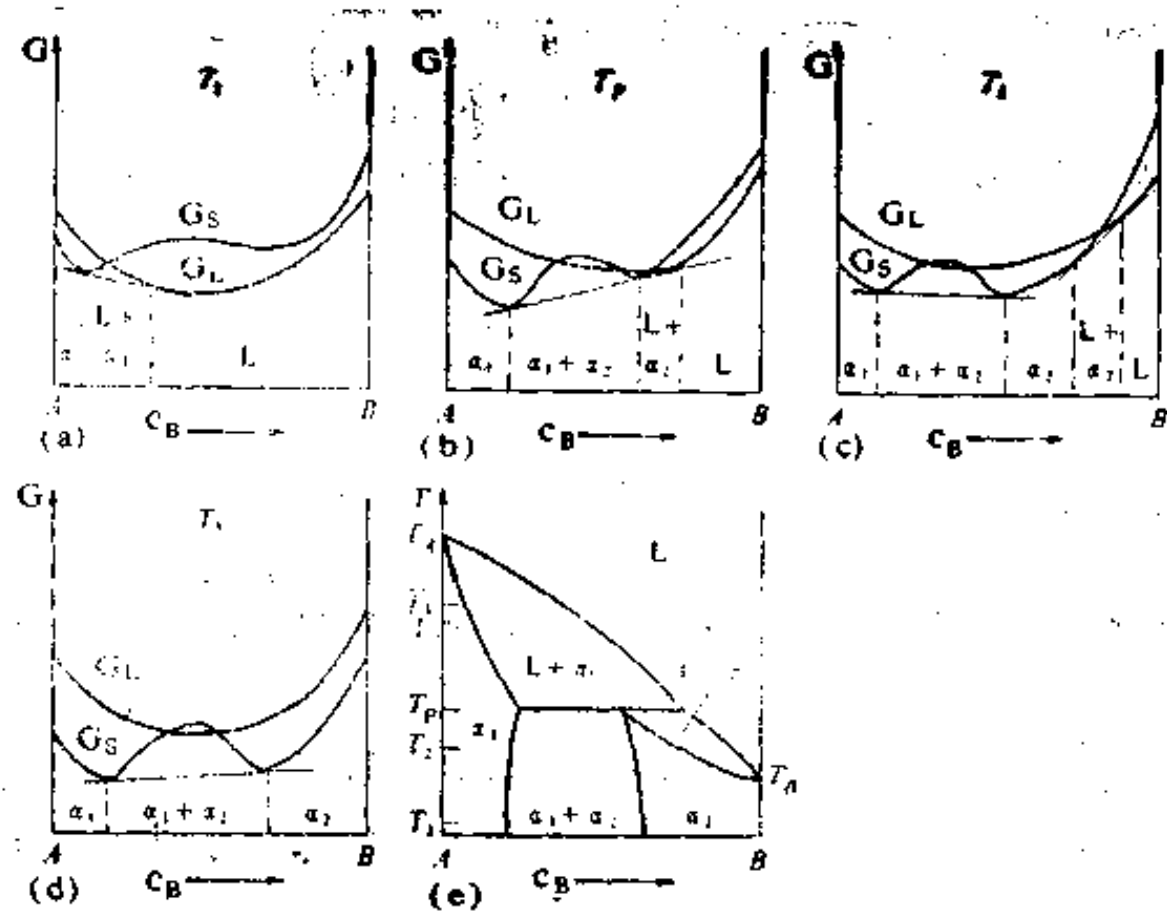


图 4.64 包晶系的自由能曲线与相图的关系

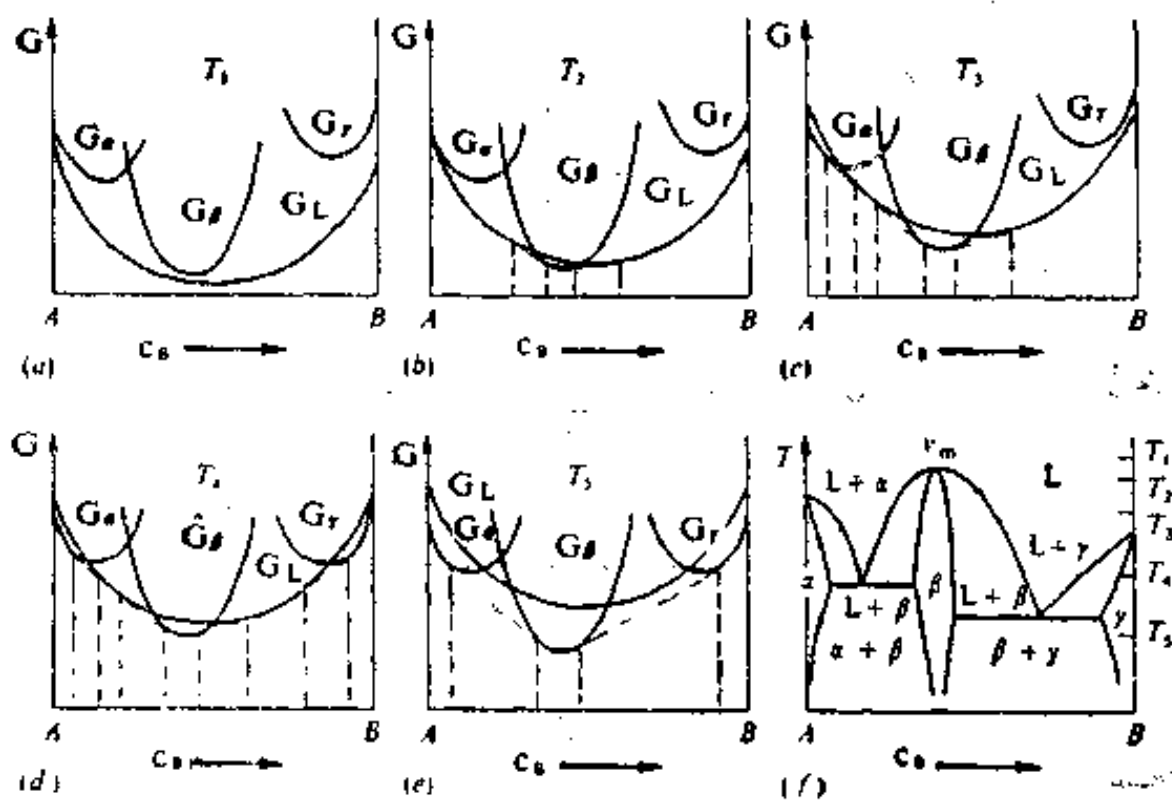


图 4.65 系统中有稳定化合物时，自由能曲线与相图的关系

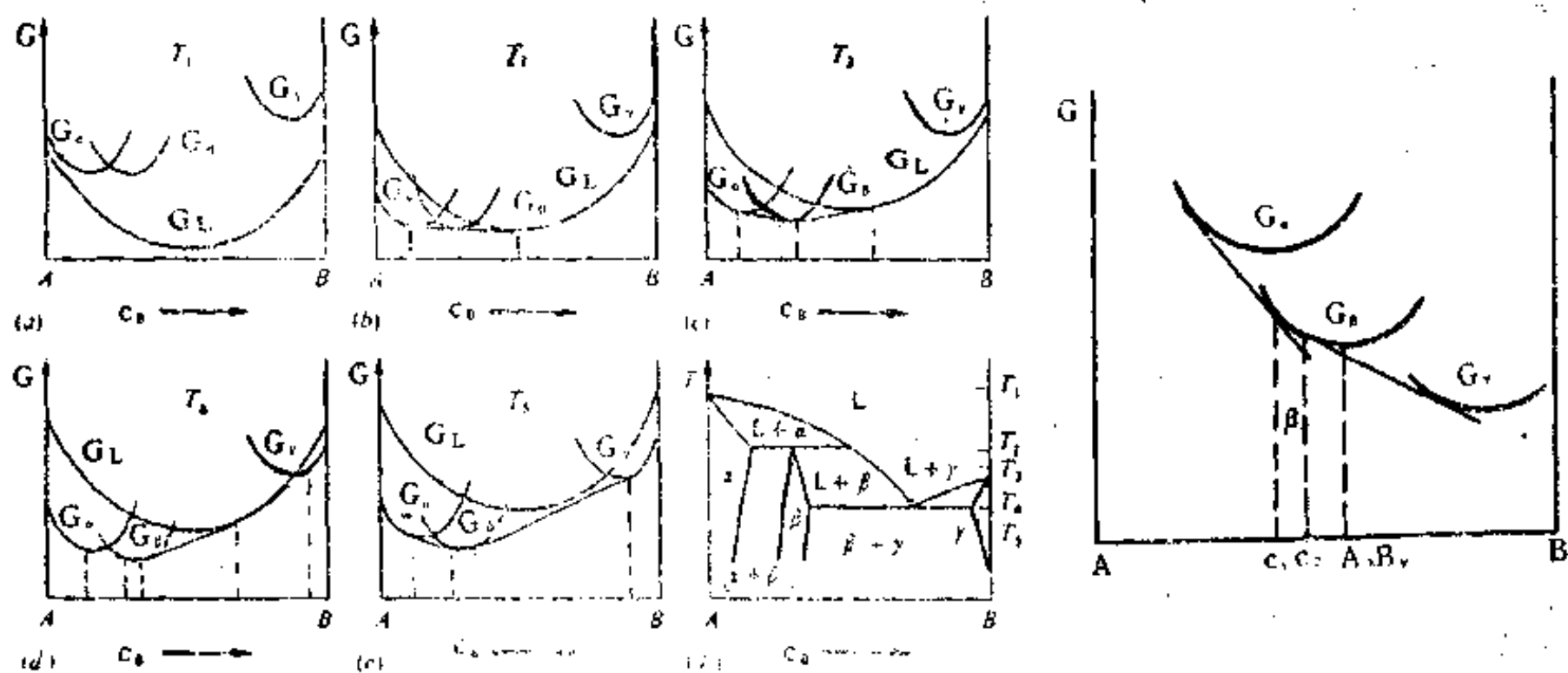


图 4.66 系统中有不稳定化合物时，自由能曲线与相图的关系

图 4.67  $\beta$ 相的稳定范围

剂的固溶体相区以外, 这一情况可以用自由能曲线来解释。图 4.67 中给出  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  相的自由能曲线,  $c_1$  及  $c_2$  分别为两条公切线在  $\beta$  相自由能曲线上的切点, 因此  $c_1$  至  $c_2$  为  $\beta$  相稳定存在的成分范围, 这一成分在该曲线最低点 (对应于  $A_2B_7$ ) 的左侧。

## 习 题

1. 图 4.68 为铋锑系相图, 实验结果表明: 铋锑系合金即使自液态缓缓冷却, 也会产生严重的枝晶偏析, 它的凝固过程往往是以纯铋的凝固而告终, 即最后凝固的是纯铋。试以含 50% Sb (原子百分数) 的合金为例对此现象加以解释 (假定液相成分能随时保持均匀)

2. 图 4.68 中液相线是用热分析法及电阻法测定的, 固相线是经过长时间退火后测定的, 其中有 "x" 号的点的处理规范 (自左至右) 如下: ① 255°C, 10 天; ② 300°C, 100 天; ③ 330°C, 85 天。有 "o" 号的点是在 205~400°C 退火 38~95 小时。试分析为什么这些点的位置比较低?

3. 下列相图中 (图 4.69) 哪些不可能存在, 为什么:

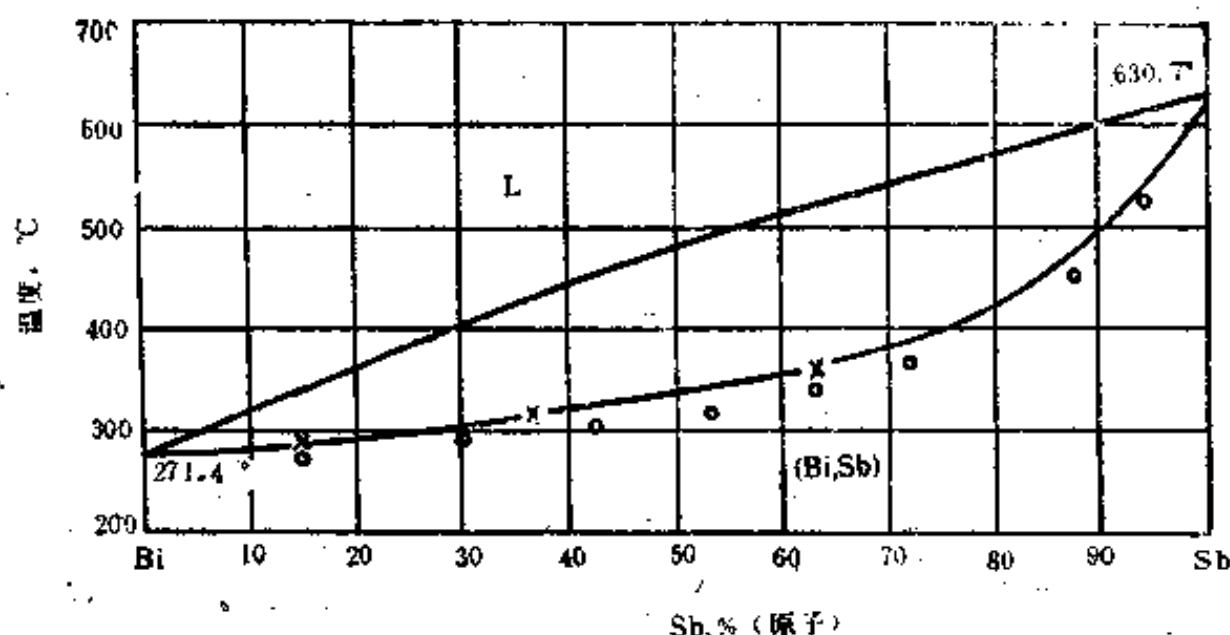


图 4.68 铋锑系相图

4. 已知铅锡合金共晶点成分为 61.9% Sn (重量百分数, 下同), 共晶反应时, 以铅为溶剂的固溶体含 19% Sn。如果在 100 克的共晶合金中, 该固溶体占 45.4 克, 试求以锡为溶剂的固溶体成分。

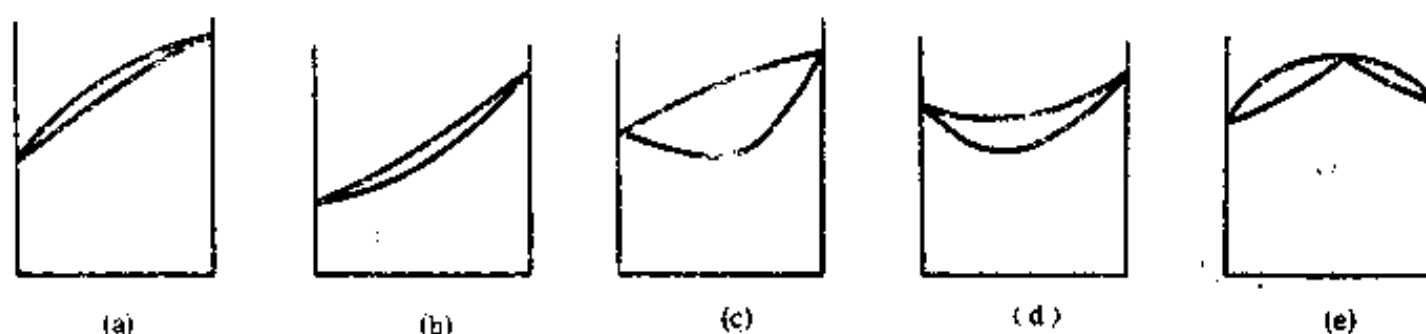
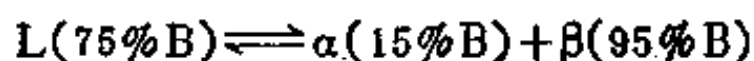


图 4.69 几个匀晶系相图

5. 含 74% Pb 的铅锡合金在共晶反应后, 初生晶体及共晶体各占多少? (不考虑固溶度随温度的变化, 其余数据同上题。)

6. 有一个 A-B 二元系的共晶反应如下式:



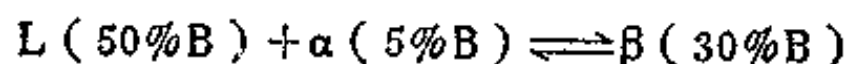
试求含 50%B 的合金凝固后：①初生  $\alpha$  相及共晶体的重量百分数；②  $\alpha$  相及  $\beta$  相的重量百分数；③共晶体中  $\alpha$  相及  $\beta$  相的重量百分数。

7. 某 A-B 二元系，A 组元的熔点为  $1000^{\circ}\text{C}$ ，B 组元的熔点为  $700^{\circ}\text{C}$ 。含 25%B 的合金在  $500^{\circ}\text{C}$  凝固完毕，在平衡状态下，此合金含 73% 初生  $\alpha$  相，26% 共晶体 ( $\alpha + \beta$ )。含 50%B 的合金也在  $500^{\circ}\text{C}$  凝固完毕，此合金含 40% 初生  $\alpha$  相，60% 共晶体 ( $\alpha + \beta$ )，此合金中  $\alpha$  相的总量占合金总量的 50%。试画出此 A-B 二元相图。（假定  $\alpha$  相及  $\beta$  相的固溶度不随温度而改变）

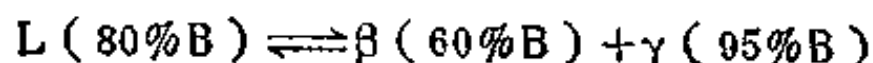
提示：解本题时，给出的百分数中的分数不要化成小数。

8. 作出一个二元相图，其中有两个包晶反应、一个共析反应和一个包析反应。

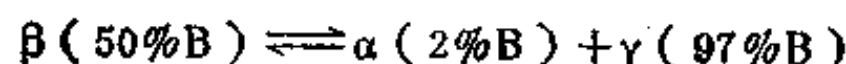
9. A-B 二元系中，A 组元的熔点为  $1000^{\circ}\text{C}$ ，B 组元的熔点为  $700^{\circ}\text{C}$ ，在  $800^{\circ}\text{C}$  有一个包晶反应：



在  $600^{\circ}\text{C}$  有一个共析反应：



在  $400^{\circ}\text{C}$  有一个共晶反应：



试作出 A-B 二元相图。

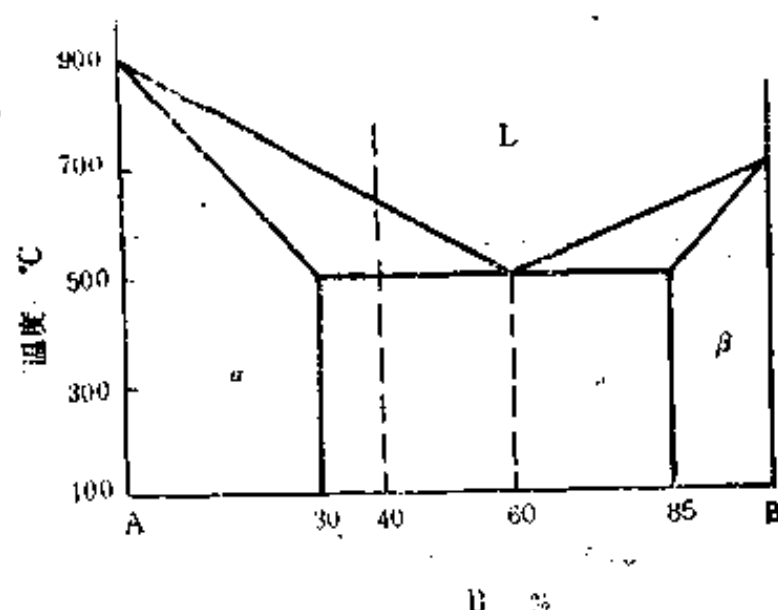


图 4.70 习题 10 附图

10. 图 4.70 中含 40%B 的合金在细长的熔舟中进行定向凝固，固液相界面保持平直，液相成分始终保持均匀，固相中的扩散可忽略不计。

a) 求此合金的  $k_0$  值及本实验的  $k$  值。

b) 求凝固后的金属棒中共晶体所占比例。

c) 求此合金“平衡”凝固后共晶体所占比例。

d) 若合金含 5%B，解 (b)、(c) 两小题。

11. 如果将图 4.70 中含 20%B 的合金在细长的熔舟中进行定向凝固并使  $k$  趋于 1（例如 0.99），这样，绝大部分棒长的成分将为 20%B。通常  $\delta/D$  约为  $1000\text{s/cm}$ ， $D$  约为  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ，试说明这个实验难以实现。

12. 将图 4.70 中含 20%B 的合金在细长的熔舟中进行定向凝固，若凝固速率为  $1\text{cm/h}$ ， $D = 2 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ，若要使固液界面保持平直，求液相中的温度梯度。

13. 将图 4.70 中含 10%B 的合金在细长的熔舟中进行定向凝固，液相成分能保持均匀。

a) 当凝固分数为  $f_s$  时，证明固相的平均成分为

$$\bar{C}_s = \frac{C_0}{f_s} \left[ 1 - (1 - f_s)^{k_0} \right]$$

b) 随着凝固的进行，液相溶质浓度增加，其开始凝固温度 ( $T_L$ ) 则降低，试证明

$$T_L = T_M - mC_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1}$$

式中  $T_M$  为溶剂组元的熔点,  $m$  为液相线的斜率。

c) 在图 4.70 中标出  $T_L = 750, 700, 600, 500^\circ\text{C}$  时的固相平均成分。

d) 合金凝固后, 共晶体所占比例。

### 参 考 文 献

1. A.G. Guy: 《Elements of Physical Metallurgy》, Addison-Wesley Press, Inc., 1959.
2. Bruce Chalmers: 《Physical Metallurgy》, John Wiley & Sons, Inc., 1959.
3. Bruce Chalmers: 《Principles of Solidification》, John Wiley & Sons, Inc., 1964.
4. Merton C. Flemings: 《Solidification Processing》, McGraw-Hill Book Company, 1974.
5. John D. Verhoeven: 《Fundamentals of Physical Metallurgy》, John Wiley & Sons, Inc., 1975.
6. Peter Haasen: 《Physical Metallurgy》, Cambridge University Press, 1978.
7. R.W. Cahn and P. Haasen, Ed.: 《Physical Metallurgy》, Part I, North-Holland Physics Publishing, 1983.
8. American Society for Metals: 《Metals Handbook, 8th edition, vol. 8》, ASM, 1973.
9. F.P. Bundy: Pressure-Temperature Phase Diagram of Iron to 200 kbar,  $900^\circ\text{C}$ , Journal of Applied Physics, (1965), 36, 619.
10. E.A. Feest & R.D. Doherty: The Cu-Ni Equilibrium Phase Diagram, Journal of the Institute of Metals, (1971), 99, 102.
11. W. Kurz & D.J. Fisher: Dendritic Growth in Eutectic Alloys: The Coupled Zone, International Metals Reviews, (1979), 24, 177.
12. H. Fredriksson & T. Nylen: Mechanism of Peritectic Reactions and Transformations, Metal Science, (1982), 16, 283.

## 第五章 铁碳相图

铁碳系是一个很重要的合金系，它是碳钢、低合金钢及铸铁的基础，这些材料都是在铁碳合金的基础上再加一些其它合金元素，此外，还含有一些杂质。

铁碳相图比较复杂，这是由于一方面铁在固态有同素异构转变，另一方面，铁碳系中既有稳定系，也有亚稳定系。

本章首先介绍铁碳系中的相，然后分析铁碳稳定系及亚稳定系相图。此外，还分析一些典型铁碳合金的显微组织。

### §1 铁碳系中的相

铁碳系中有以下几个相：

1. 铁素体，即碳在  $\alpha$ -Fe 中的间隙固溶体，通常用符号 ( $\alpha$ -Fe)、 $\alpha$  或 F 表示。碳原子溶于  $\alpha$ -Fe 的八面体间隙，最大固溶度只有 0.0218% (重量百分数) 或 0.101% (原子百分数)。

碳在  $\delta$ -Fe 中的间隙固溶体也叫做铁素体，又称高温铁素体，通常用符号 ( $\delta$ -Fe) 或  $\delta$  表示。( $\delta$ -Fe) 的最大溶度为 0.09% (重量百分数)。

2. 奥氏体，即碳在  $\gamma$ -Fe 中的间隙固溶体，通常用符号 ( $\gamma$ -Fe)、 $\gamma$  或 A 表示。这个相的命名是为了纪念英国的金相学家奥斯汀 (Roberts Austen)。碳原子溶于  $\gamma$ -Fe 的八面体间隙，最大固溶度有 2.11% (重量百分数) 或 9.11% (原子百分数)。

3. 渗碳体，即  $\text{Fe}_3\text{C}$ ，是一种间隙化合物，具有正交结构。 $\text{Fe}_3\text{C}$  晶胞中含有 16 个原子，其中 12 个为铁原子，4 个为碳原子 (参看第二章 §7.2)。渗碳体的碳含量为 25% (原子百分数) 或 6.69% (重量百分数)。渗碳体的熔点为  $1227^\circ\text{C}$  (计算值)，在  $210^\circ\text{C}$  以下具有铁磁性，通常用 A<sub>c</sub> 表示这个临界点。渗碳体硬而脆。

渗碳体是一个亚稳定相，如果在高温长时间加热，就要分解为奥氏体和石墨。但是在钢中，当碳从铁基固溶体 (奥氏体或铁素体) 中排出时，通常都是以渗碳体的形式析出，而不是石墨。这是由于渗碳体的形成需要碳原子进行扩散的距离比形成石墨时所需碳原子的扩散距离短得多，它的形成也快得多。渗碳体一旦形成，在较低温度下，它的分解速率是很慢的，因此，在大多数情况下，我们只需考虑铁碳亚稳定系相图，即铁-渗碳体相图。但是应当注意到，渗碳体分解的快慢与钢中是否含有其它元素有着密切的关系。

4. 石墨，是碳的一种同素异构体，具有 A9 型晶体结构，皮尔逊符号为 hP4，属于简单六方空间点阵，一个晶胞有四个原子。图 5.1 为石墨的晶胞，原子坐标为：000, 00 $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  $\frac{2}{3}$ 0,  $\frac{2}{3}$  $\frac{1}{3}$  $\frac{1}{2}$ 。点阵常数： $a=0.246\text{nm}$ ； $c=0.67\text{nm}$ ， $c/a=2.736$ 。在石墨晶体中，碳原子排列成六方形片层，每个原子有三个最近邻，第三层正好位于第一层的垂直上方，层与层之

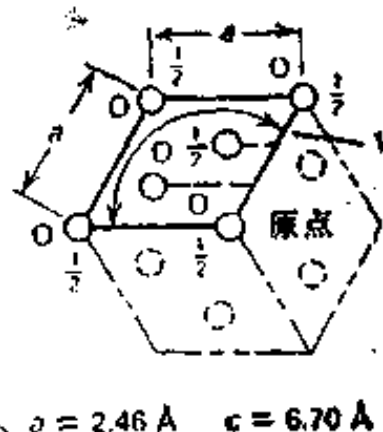
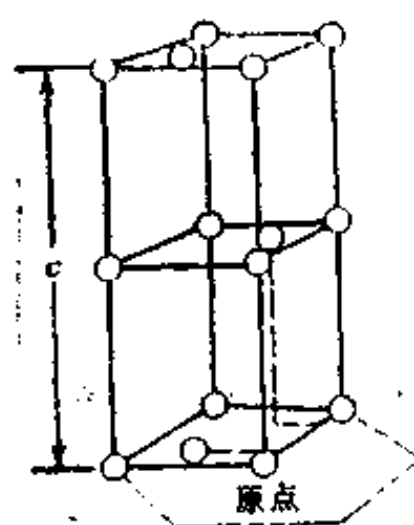


图 5.1 石墨的晶胞

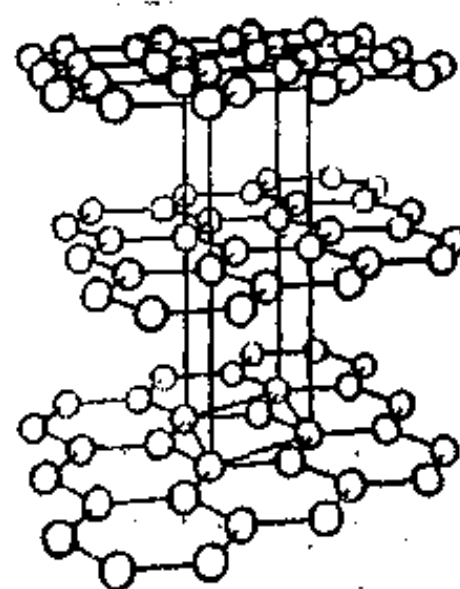
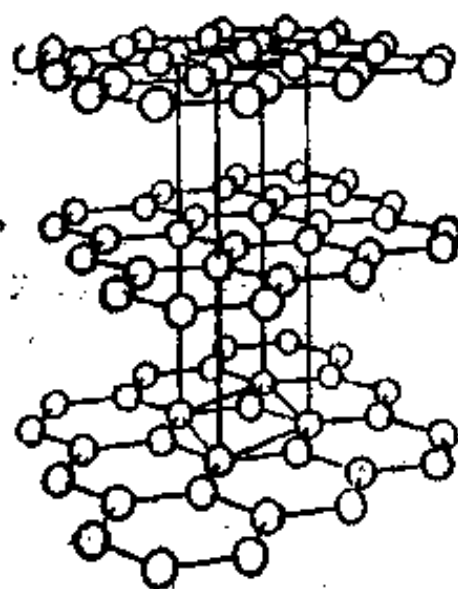


图 5.2 石墨的晶体结构体视图

间的距离 (0.355nm) 要比同一层中原子间的最近距离 (0.142nm) 大得多 (图 5.2), 这样就使石墨的层与层之间的结合力很弱, 容易剥落。石墨很软, 也比较脆。

## §2 铁-渗碳体相图

图 5.3 为铁-渗碳体相图, 由于这个相图最广泛地用于生产和科学研究中, 相图中的每个点都有国际上通用的符号。

当碳溶入  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe 和  $\delta$ -Fe, 形成 ( $\alpha$ -Fe)、( $\gamma$ -Fe)、( $\delta$ -Fe) 固溶体后, 分别使 ( $\alpha$ -Fe)  $\rightleftharpoons$  ( $\gamma$ -Fe) 及 ( $\gamma$ -Fe)  $\rightleftharpoons$  ( $\delta$ -Fe) 同素异构转变的温度降低和升高, 从而扩大了奥氏体相区。此外, 上述转变是在一个温度范围内进行的, 不像纯铁的同素异

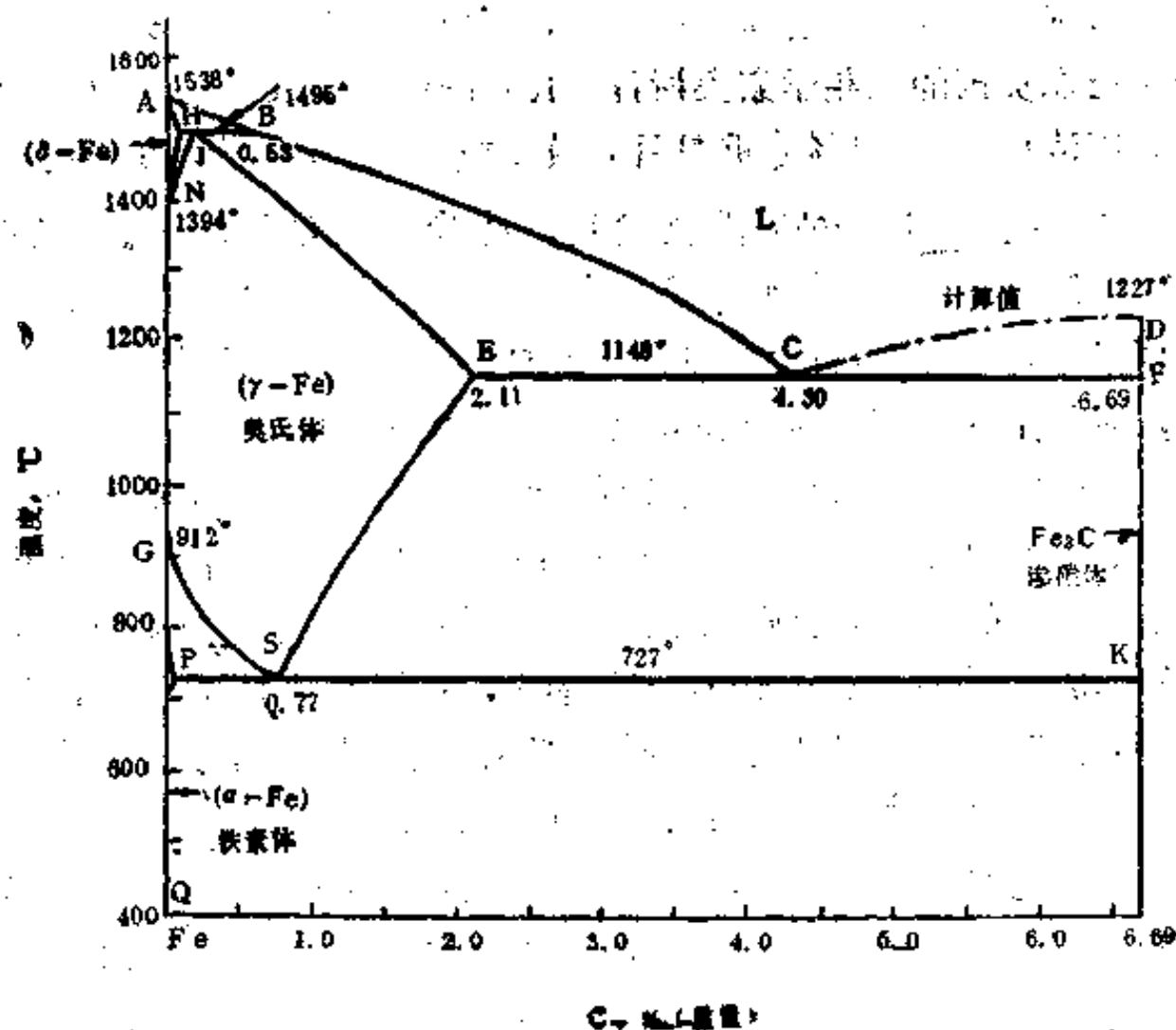


图 5.3 铁-渗碳体相图



构转变那样是在恒温下进行的。通常用  $A_1$  表示  $(\gamma\text{-Fe})$  开始转变为  $(\alpha\text{-Fe})$  的温度（即相图上 GS 线代表的温度），用  $A_3$  表示  $(\gamma\text{-Fe})$  开始转变为  $(\delta\text{-Fe})$  的温度（即相图上 NJ 线代表的温度）。

铁中加入碳后使开始凝固温度降低，同时由于  $A_3$  温度的升高，结果在  $1495^\circ\text{C}$  有一个包晶转变：



当碳含量在 HB 之间时， $(\gamma\text{-Fe})$  相都要首先通过这一包晶反应形成。碳含量在 B 点以右时，由液相直接凝固出奥氏体，开始凝固温度随着含量的增加不断降低。

成分在 C 点（4.3% C）的液相在  $1148^\circ\text{C}$  能同时与奥氏体及渗碳体平衡，这个三相平衡就是共晶反应：



奥氏体的最大含碳量在 E 点（2.11% C），随着温度的降低，碳在奥氏体中的固溶度将沿 ES 线减少，到了  $727^\circ\text{C}$ ，奥氏体的固溶度减少到 0.77% C（S 点），由过饱和奥氏体析出的是渗碳体，又称二次渗碳体。

由于 GS 线与 ES 线交于 S 点，成分位于 S 点的奥氏体将同时与铁素体和渗碳体平衡，这个三相平衡就是共析反应：



共析反应的温度为  $727^\circ\text{C}$  通常用  $A_1$  表示。

铁素体的最大含碳量在 P 点（0.0218% C），随着温度的降低，铁素体的固溶度将沿 PQ 线减少，在 600、400、200 $^\circ\text{C}$  时的固溶度分别为 102、2.3、0.007ppm（计算值）。由过饱和铁素体析出的是渗碳体，又称三次渗碳体。但是，在通常较快的冷却条件下，三次渗碳体的析出量要比按相图计算的量少得多，有时是微不足道的。

从以上的分析可以看出，虽然 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图比较复杂，但是只要能把纯铁的同素异构转变以及碳对这一转变的影响与相图中的三个恒温转变联系起来进行分析，就不难把这个相图搞清楚。这个相图很重要，应当熟记。

### §3 碳钢的显微组织

虽然碳钢和低合金钢的含碳量很少超过 1.5%，但是根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图，常常把 E 点（2.11% C）作为碳钢和铸铁的分界线。由图 5.3 可以看到，含碳量小于 2.11% 的铁碳合金在高温下都可以进入奥氏体单相区，这正是钢的共同点；而含碳大于 2.11% 的铁碳合金都含有共晶体，这也是铸铁的共同特点。

由于钢锭凝固时冷却较快，它的显微组织不能按照相图来分析。通常钢锭要在奥氏体相区进行均匀化退火及不同形成的热变形加工（例如锻造、轧制），以消除偏析及粗大的结晶组织，然后再冷却到室温。下面要分析的碳钢的显微组织都是经过上述加工处理后自奥氏体相区缓慢冷却到室温得到的。

成分在 S 点（0.77% C）的碳钢自奥氏体相区缓慢冷却时，在  $727^\circ\text{C}$  要进行共析反应，转变为片层状的铁素体与渗碳体两相混合物（图 5.4），这种组织又称珠光体，因为具有这种组织的金相试样表面就好像是一个衍射光栅，在光线照射下会产生像珍珠那样的光

泽。具有珠光体组织的钢又称共析钢。

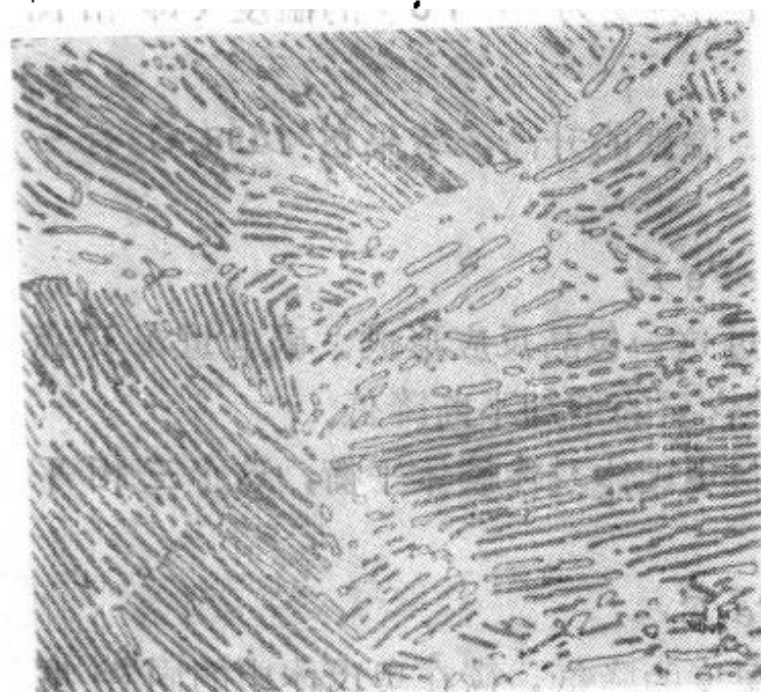


图 5.4 珠光体的显微组织 (375×)

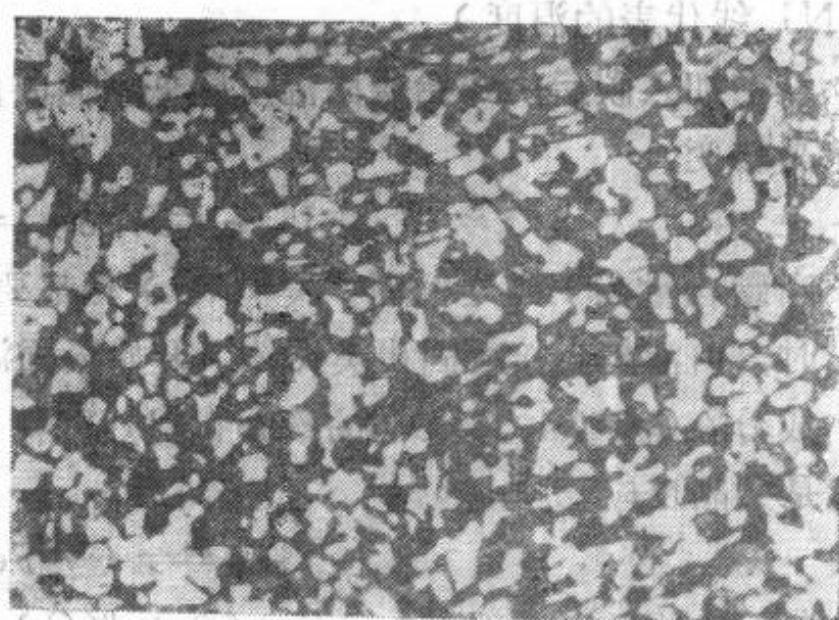


图 5.5 含 0.45% C 钢的显微组织 (135×)

根据杠杆定律, 珠光体中铁素体与渗碳体的重量比约为 7.9:1, 因此在珠光体组织中, 铁素体是基体, 薄片为渗碳体。当放大倍数较低, 渗碳体片层无法分辨时, 就不能看清楚这种片层状组织。

含碳量在 0.0218% 至 0.77% 之间的钢叫做亚共析钢。亚共析钢自奥氏体相区缓慢冷却时, 到了与 GS 线相遇的温度 (即  $A_1$  温度), 就要开始进行  $(\gamma\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{-Fe})$  同素异构转变, 这部分铁素体又叫做先共析铁素体。由于铁素体基本不含碳, 剩余奥氏体的碳含量就要随着先共析铁素体的析出沿 GS 线增加。当温度降至 727°C, 奥氏体的成分改变到 S 点时, 就要进行共析反应, 转变为珠光体。因此亚共析钢的显微组织为先共析铁素体及珠光体。这两种组织的相对含量可以根据含碳量用杠杆定律估算出。

图 5.5 为含 0.45% C 钢的显微组织, 根据杠杆定律, 先共析铁素体的重量百分数为

$$\frac{0.77 - 0.45}{0.77 - 0.0218} \times 100 \approx 42.8\%$$

图中亮的晶粒为先共析铁素体, 暗灰色组织为珠光体 (渗碳体片层间距太小, 无法分辨)。

图 5.6 为含 0.20% C 钢的显微组织, 与上图相比, 先共析铁素体的含量明显增多。

根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图, 含碳量大于 0.0218% 的钢中, 总会有一些珠光体。实际上却不然, 含碳量在 0.0218% 至 0.06% 之间的钢不会形成正常的珠光体, 共析组织中的铁素体依附于先共析铁素体长大, 渗碳体则分布在先共析铁素体的晶界, 这种渗碳体并不是三次渗碳体。图 5.7 为含 0.057% 的低碳钢冷轧后在 760°C 加热 80 小时进行再结晶退火后的显微组织。

含碳小于 0.0218% 时, 组织全部是铁素体, 在通常的冷却条件下看不到三次渗碳体的析出。

含碳量大于 0.77% 的钢叫做过共析钢。过共析钢自奥氏体相区缓慢冷却时, 到了与 ES 线相遇的温度 (即  $A_{cm}$  温度), 从奥氏体要析出二次渗碳体, 又叫做先共析渗碳体。根据杠杆定律, 即使在含碳量较高的过共析钢中, 先共析渗碳体的含量也只有 10% 左右。因此, 先共析渗体通常都是沿原奥氏体晶界析出成网状, 剩余的奥氏体则在 727°C 转变为珠光体。图 5.8 为含 1.2% C 钢的显微组织, 其中白色网状物为先共析渗碳体, 其余为珠光体。

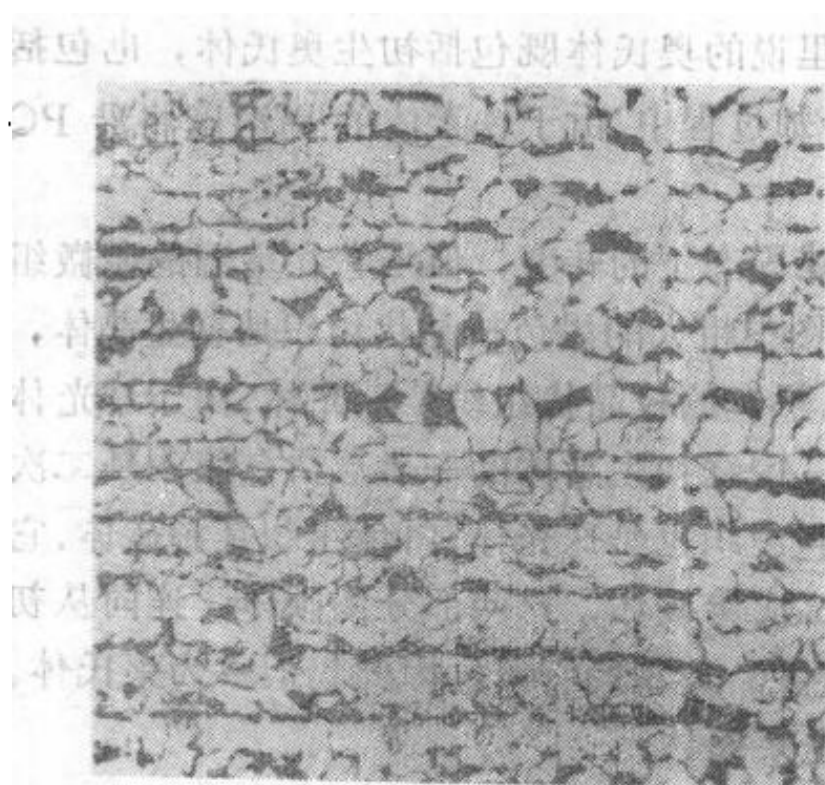


图 5.6 含0.20% C钢的显微组织(190×)



图 5.7 含0.057% C 钢的显微组织(500×)

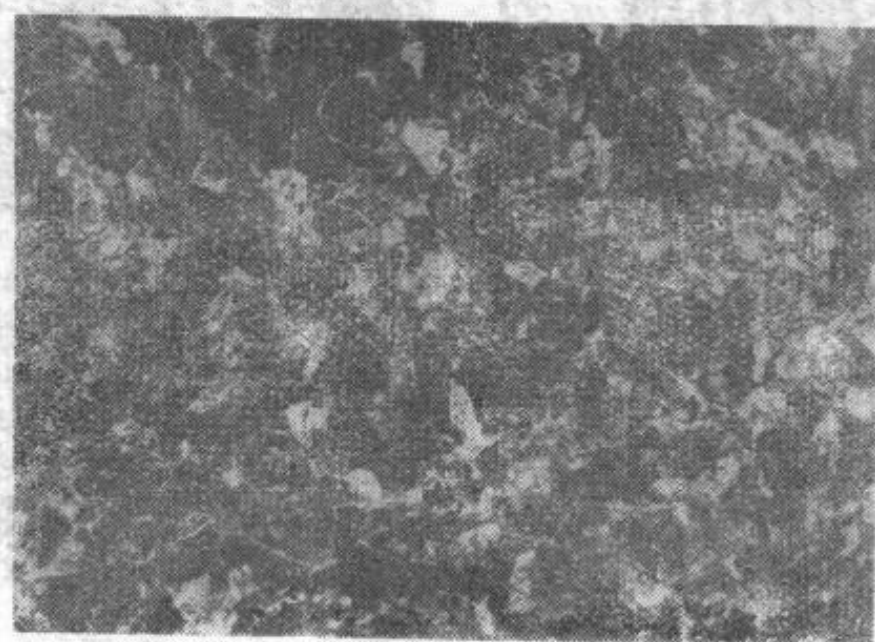


图 5.8 含1.2% C钢的显微组织(135×)

#### §4 白口铸铁的显微组织

白口铸铁的断口比较白，因而得此名。在白口铸铁中，所有的碳都以渗碳体的形式存在，因此可以用铁碳亚稳定系相图（即 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图）分析其组织。

为了保证得到白口铸铁，在生产中往往要使其较快冷凝，因为在这种条件下，更有利于形成渗碳体，而不利形成石墨。同时，还应减少能促进石墨化的元素（如硅）的含量，因此，绝大多数白口铸铁的含硅量较低，大约在0.4~1.3%之间。

现在首先分析碳含量在2.11%到4.3%之间的亚共晶白口铸铁的冷凝过程。当合金冷却到与液相线相交的温度时，就要开始形成初生奥氏体，随着温度的下降，奥氏体以枝晶的形式继续生长，它的成分沿固相线改变，与此同时，液相的成分沿液相线改变。到了 $1148^\circ\text{C}$ ，液相成分到达共晶点C，因此将进行共晶转变直到凝固完毕，得到奥氏体渗碳体两相混合物的共晶组织，这个共晶组织又叫做莱氏体，以纪念德国金相学家莱德堡（Ledebur）。当合金继续冷却时，奥氏体的固溶度将沿ES线减少，因此将析出二次渗碳体，二次渗碳体将沉淀在莱氏体中的渗碳体上，与它形成连续的相，到了 $727^\circ\text{C}$ ，奥氏体的成分变化到共析点S，



因此将进行共析转变而形成珠光体。不言而喻，这里说的奥氏体既包括初生奥氏体，也包括莱氏体中的奥氏体。最后，在平衡状态下，随后的冷却过程中，由于铁素体的固溶度将沿 PQ 线变化，还会有三次渗碳体自铁素体析出。

尽管亚共晶白口铸铁完全凝固后，还要经历上述固态下的转变，但是它在室温的显微组织仍然具有亚共晶合金的典型特点，如图 5.9 所示。图中粗大的黑色枝晶状组织是初生晶体，细小的黑白两色混合物是共晶体。根据前面的分析，黑色的枝晶状组织是珠光体，由于珠光体片层较细，在低放大倍数下无法分辨，因此呈黑色。围绕初生晶体的一薄层白色组织是二次渗碳体，它是从初生奥氏体析出的。共晶体中的黑色组织也是珠光体，白色组织是渗碳体，它包括共晶体中的渗碳体和从共晶体中奥氏体析出的二次渗碳体，这两部分渗碳体，连同从初生奥氏体析出的渗碳体都连在一起。由于莱氏体保持共晶形貌的特征，因此仍旧称为莱氏体。

图 5.10 为共晶白口铸铁的显微组织，它全部是莱氏体。

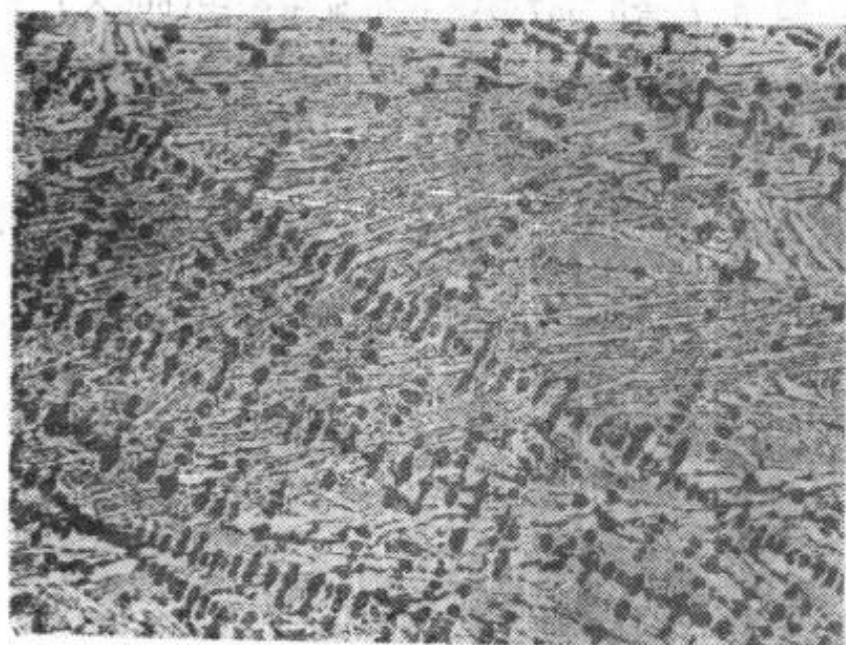


图 5.9 亚共晶白口铸铁的显微组织(135×)

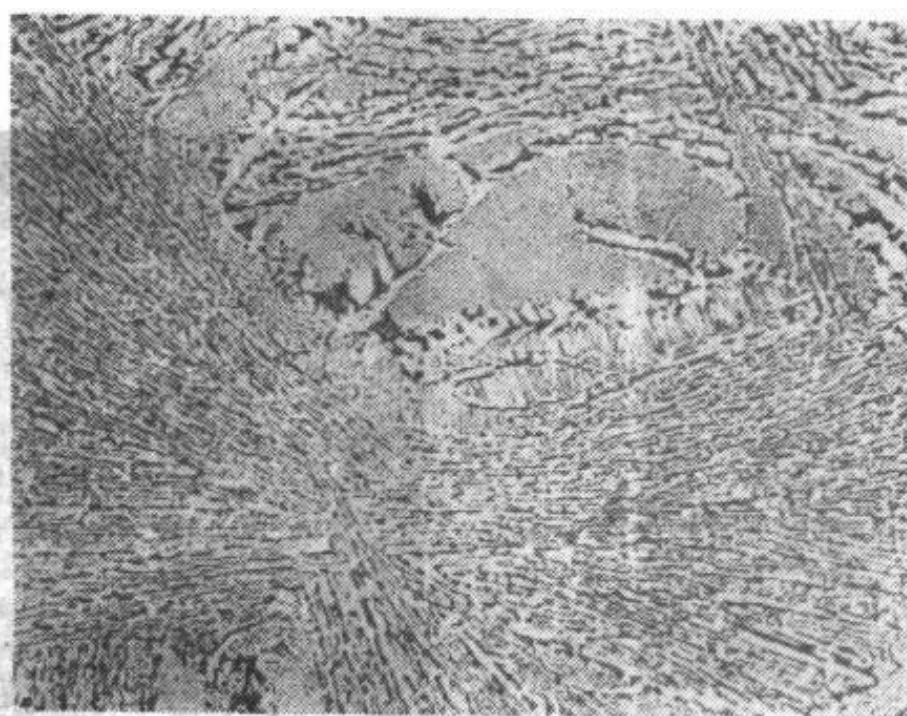


图 5.10 共晶白口铸铁的显微组织(135×)

图 5.11 为过共晶白口铸铁的显微组织，图中白色条状组织是初生渗碳体，其余为共晶体，即莱氏体。

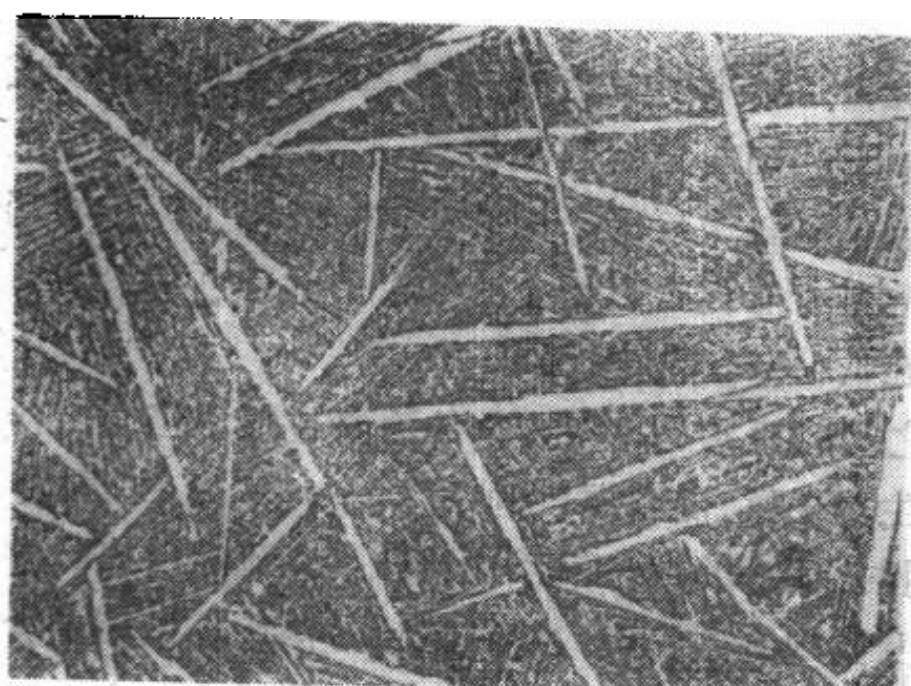


图 5.11 过共晶白口铸铁的显微组织(150×)

由于白口铸铁中有大量渗碳体，因此它是硬而脆的，它的应用受到限制。白口铸铁可用来制造要求耐磨损的铸造零件，如球磨机中的球。白口铸铁主要用于炼钢，小部分用来制造可锻铸铁。通常白口铸铁的碳含量不超过 4%。

近年来采用粉末冶金技术，其中包括液态雾化或激冷工艺，可以使亚共晶白口铸铁的组织由 1~2 微米的铁素体晶粒和超细小的球化渗碳体颗粒组成，完全不同于典型的铸态组织。这种白口铸铁在中等温度甚至具有超塑性(伸长率可达 1000%

以上)，在低温具有高强度和高延性，因此在将来有可能用作结构材料。

## §5 铁-石墨相图

图 5.2 为铁-石墨相图，图中也给出铁-渗碳体相图。有两种线的部分，虚线属于铁-石墨相图，实线属于铁-渗碳体相图。

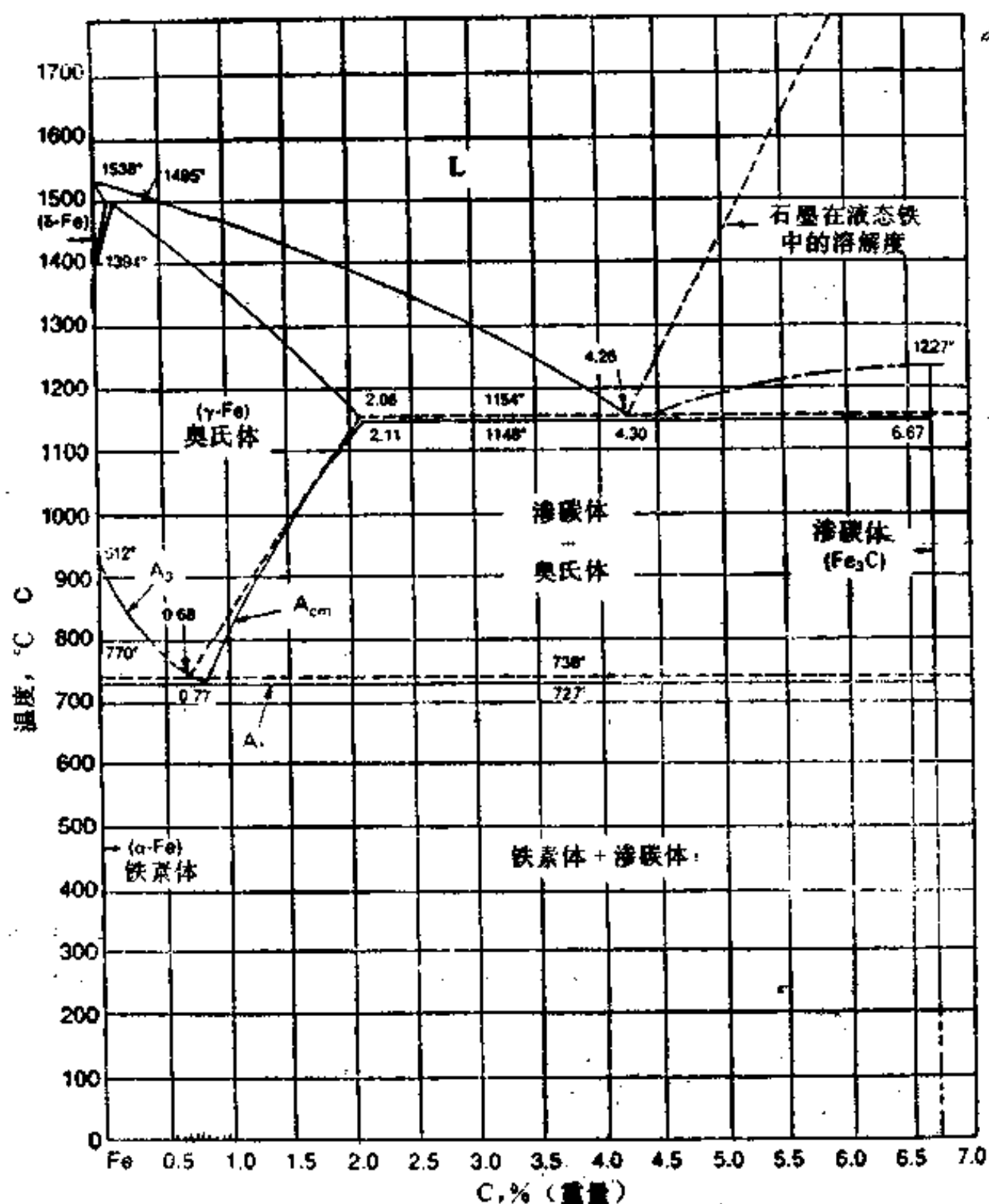


图 5.12 铁-碳系相图

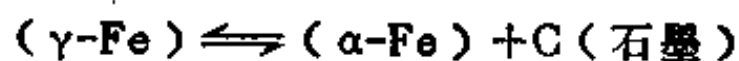
实线—亚稳定系(Fe-Fe<sub>3</sub>C系)，虚线—稳定系(Fe-石墨系)

铁-石墨系的共晶转变为：



共晶转变温度为 1154°C，共晶点的成分含 4.26% C。

铁-石墨系的共析转变为：



共析转变温度为 738°C，共析点的成分含 0.68% C。

可以看出，稳定系的共晶转变温度和共析转变温度都要比亚稳定系的相应温度高一些；同时，稳定系的共晶点及共析点的碳含量都要比亚稳定系相应点的碳含量略低。

## §6 灰口铸铁的显微组织

灰口铸铁中有石墨，它的断口呈暗灰色，因而得此名。分析灰口铸铁的显微组织比较复杂。因为在大多数情况下，灰口铸铁是按照稳定系进行凝固的，但随后在固态中的转变又常常是按照亚稳定系进行的。此外，灰口铸铁中还含有能促进石墨化的元素——硅，通常灰口铸铁的碳含量范围为 1.7~4.5%，硅含量范围为 1~3%。

大多数灰口铸铁具有亚共晶成分，下面就来分析亚共晶灰口铸铁的凝固过程及其显微组织。

亚共晶灰口铸铁冷却到与液相线相交的温度，就要形成初生奥氏体（又称先共晶奥氏体）。到了共晶转变温度，液相成分变化到共晶点（4.26% C），因此将进行共晶转变，生成共晶体（奥氏体+石墨），石墨通常是多枝的，而且沿纵向的长大速率比沿横向的长大速率大，因此长成薄片状。

共晶转变完成后，如果继续缓慢冷却，铸铁仍按铁-石墨相图进行转变，从奥氏体将不断析出二次石墨，并沉积在原来共晶体中的石墨片上。如果仔细制备试样，在高放大倍数下可以看到二次石墨依附在原石墨片上生长形成的薄层。随着奥氏体碳含量不断降低，到了共析转变温度（738°C）时，奥氏体的成分达到共析点（0.68% C），这时奥氏体就要进行共析转变，形成铁素体与石墨。共析转变时形成的石墨也是依附在原石墨片上生长，最后得到的组织是在铁素体基体上分布的片状石墨。如果一部分奥氏体按照亚稳定系进行共析转变，则得到的组织是在铁素体与珠光体的基体上分布的片状石墨。如果共析转变完全按照亚稳定系进行，基体就全部是珠光体。图 5.13 为珠光体及铁素体基体灰口铸铁的显微组织，由于放大倍数较低，大部分珠光体的片层组织不能分辨清楚。



图 5.13 灰口铸铁的显微组织(135×)

前面曾指出，灰口铸铁中的石墨生长时通常都是多枝的，但是由于石墨的各分枝都长成扭曲的薄片，因此在显微试样的表面上只能看到细条状或片状石墨。如果试样用 10% HCl 的酒精溶液进行深腐蚀，就可以把基体溶解掉一定深度，使石墨凸起在试样表面，用扫描电子显微镜可以直接观察到石墨的三维形貌，证实了石墨生长的多枝性，即石墨片在一个共晶领域内是互相连接的。实验证实，即使当石墨片很细小时，也只是由于分枝更多、更密的结果。

灰口铸铁的基体组织就是亚共析钢或共析钢的组织，石墨的强度和塑性都极低，因此可以把灰口铸铁看成是含有大量裂纹的钢，它的性能除了与基体的组织有关外，主要决定于石墨的形状、大小、数量和分布。石墨破坏了基体组织的连续性，并且容易产生应力集中，因此灰口铸铁的抗拉强度要比钢低得多，它的延性也极低，伸长率只有 0.2~0.5%。



但是，灰口铸铁中的石墨还有一些有益的作用：①由于基体的不连续性，切削加工时切屑容易脱落，从而改善了切削加工性；②石墨有润滑作用，使铸铁有良好的耐磨性和减磨性；③石墨能吸收振动，具有良好的消振性，因此广泛用作机床的床身。此外，灰口铸铁的良好铸造性能使其能广泛用于各种铸件。

许多灰口铸铁中都含有磷，有时可达 1.4%。磷在铸铁中与铁形成化合物  $\text{Fe}_3\text{P}$ ，并在凝固时形成三相共晶体 ( $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ )，最后在各个共晶领域的相邻边界处凝固。 $\text{Fe}_3\text{P}$  是硬而脆的相，如果尺寸较大或成网状分布，会使铸铁的强度、塑性、韧性大为降低。如果控制凝固过程，使“磷共晶”细化并避免形成网状分布，就会变不利因素为有利因素，使耐磨性提高。

## §7 变质铸铁、球墨铸铁与可锻铸铁

为了提高灰口铸铁的机械性能，最主要的办法是改变石墨的形状及分布，具体办法有以下两种：

1. 在铁水中加变质剂（铁硅合金、硅钙合金或石墨粉），使合金凝固时得到分布均匀的细小点片状石墨，这种铸铁叫做变质铸铁。变质铸铁的机械性能比原灰口铸铁提高不少，因此得到广泛应用，可用做柴油机曲轴、气缸、气缸套、活塞和各种凸轮等。

2. 在铁水中加入特殊的变质剂（镁或镁加稀土等），使合金凝固时形成球状石墨，基体为珠光体或珠光体加铁素体，如图 5.14 所示。这种铸铁叫做球墨铸铁，它的机械性能是铸铁中最高的，可与钢相比，因此应用极为广泛。在我国还发展了加稀土-镁得到的球墨铸铁，成为以铸代锻、以铁代钢的主要材料，大大节约了优质钢材。

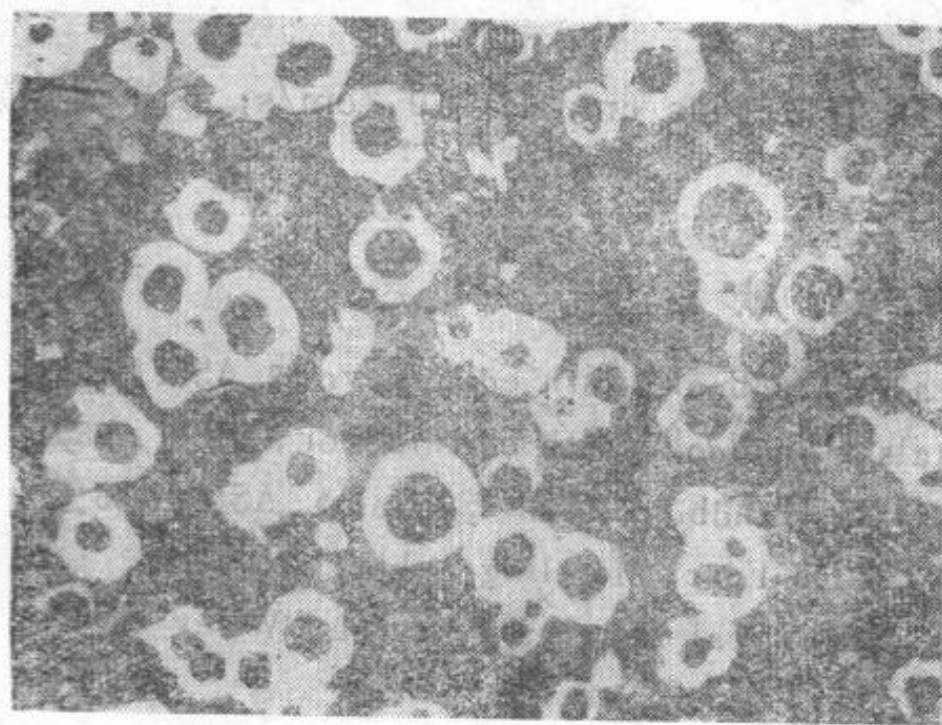


图 5.14 球墨铸铁的显微组织

珠光体基体，球状石墨周围有一薄层铁素体(150×)

白口铸铁经过适当的热处理，可使其中的渗碳体分解，得到团絮状石墨分布在铁素体或铁素体加珠光体基体上，这种铸铁叫做可锻铸铁。与白口铸铁相比，塑性及韧性大为提高，伸长率可达 15% 左右，虽然并不可以锻造，但却可以进行弯曲。

为了获得可锻铸铁，需要加入一定数量的硅，以保证在热处理时，渗碳体可以较快地分解。但是硅的含量也不能过多，否则在凝固时就会由液相直接形成片状石墨，以后再进行热处理时，由渗碳体分解出的石墨就会沉积在原来的石墨片上，长成粗大的块状。因此需要严格控制成分，

使之既能在凝固时得到纯白口铸铁的组织，又能保证在退火时石墨化过程能顺利进行。可锻铸铁可用于各种农机、纺织机械、汽车拖拉机零件，以及自来水管的弯头等。

## 习 题

1. 含0.60%C 钢的平衡组织中, 珠光体占多少? 试求此钢中铁素体和渗碳体的重量百分数。

2. 试求含 1.0%C 钢的平衡组织中先共析渗碳体的重量百分数以及此钢中渗碳体的重量百分比数。

3. 根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图计算含 3%C 白口铸铁中以下组织组成物或相组成物的重量百分数。

a) 莱氏体

b) 莱氏体中的珠光体

c) 全部渗碳体

d) 全部珠光体

4. 某灰口铸铁的显微组织中, 石墨所占面积为 11%, 在基体中 80%为珠光体, 20%为铁素体, 试求此铸铁的碳含量。(根据体视学原理, 面积百分数等于体积百分数。石墨的密度为 2.25g/cm<sup>3</sup>, 铁的密度为7.8g/cm<sup>3</sup>。)

5. 将含 0.4%C 钢进行定向凝固, 假定液相能完全混合, 保持均匀的成分, 固液界面保持平直, 凝固时固相中的扩散可忽略不计。同时假定固相线及液相线均为直线。

a) 计算凝固后在  $z/L$  为 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 及 1.0 处的碳含量。

b) 计算凝固后 ( $\delta$ -Fe)、( $\gamma$ -Fe) 及共晶体占棒长的比例。

c) 凝固后继续冷却时, 合金中还要进行固态相变, 试求在棒中出现 100%珠光体的位置。

d) 假定液相中有溶质原子的堆积,  $\delta/D$  值为 200s/cm,  $R=10^{-3}$ cm/s, 试求在此凝固条件下,  $\delta$  相占棒长的比例。

## 参 考 文 献

1. American Society for Metals, 《Metals Handbook》, 8th edition, vol.8, ASM, 1973.
2. American Society for Metals, 《Metals Handbook》, 9th edition, vol.9, ASM, 1985.
3. H.E. Boyer and T.L. Gall(Ed), 《Metals Handbook, Desk Edition》, ASM, 1985.
4. L. Harbraken and J.—L. de Brouwer, 《De Ferri Metallographia, I》, 1966.
5. John D. Verhoeven, 《Fundamentals of Physical Metallurgy》, John Wiley & Sons, Inc., 1975

## 第六章 三元相图

工业合金中的主要合金元素往往不止一个，如果仅仅根据基体金属与每个合金元素的二元相图来推断多元合金的相组成，往往会得出错误的结论。例如铝中常见的杂质为铁与硅，在研究铁与硅对铝的性能的共同影响时，就不能只研究铝铁及铝硅二元系，因为在铝铁硅三元系中靠铝的一角就有两个铝铁硅三元化合物；又如第三组元往往会改变第二组元在基体金属中的固溶度，而固溶度的改变与合金性能的变化有着密切的关系。

在多元系中，三元系还是最简单的，目前也研究得较多，但比起二元系来，却要复杂得多。许多三元系，目前只研究了其中的一小部分。

学习三元相图时，要着重搞清楚两相平衡、三相平衡和四相平衡的特点及一般规律，并把几个基本类型的三元相图掌握好。这样，在分析比较复杂的实际三元相图时就不会感到困难。

### §1 三元合金成分的表示法

通常用等边三角形表示三元合金的成分，这种三角形叫做成分三角形。三角形的三个顶点分别代表三个纯组元，三个边分别代表二元系，三角形内任一点则代表一定成分的三元合金。换句话说，任一合金都可以在成分三角形内找到相应的一点。这是利用了等边三角形的一个几何特点，即由三角形内任一点引三直线平行于三个边，此三线段之和为一定值，且等于三角形的边长（图 6.1 (a)），即

$$xd + xm + xv = xu + xe + xn = AB = BC = CA$$

如果以三角形的边长当作合金的总量，则  $xv$ 、 $xm$ 、 $xd$  或  $xn$ 、 $xe$ 、 $xu$  三线段就分别代表 A、B、C 三组元的含量。

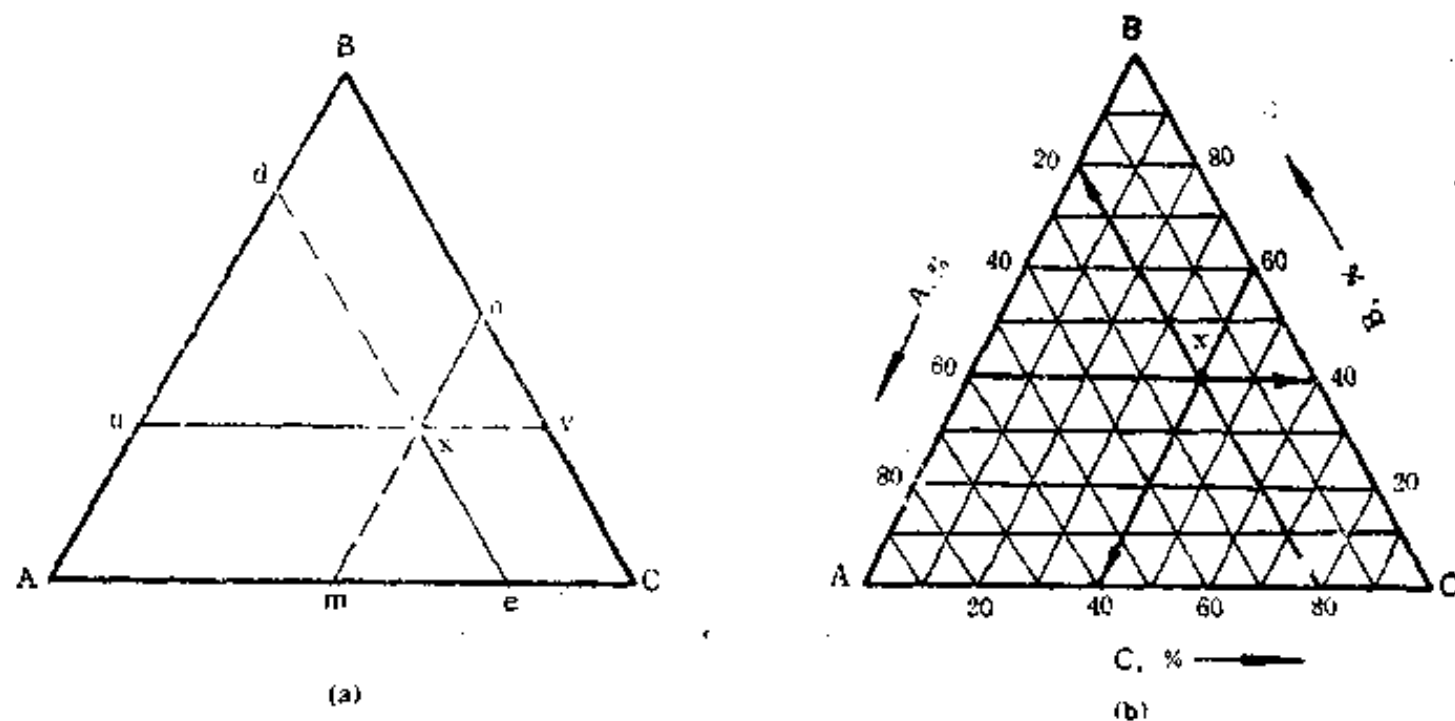


图 6.1

(a) 成分三角形的几何特点 (b) 有网格的成分三角形

如果合金成分点  $x$  逐渐移向  $BC$  边并最后达到  $BC$  边上, 则  $x_v$  (或  $x_n$ ) 逐渐减小直至为零, 即合金  $x$  中  $A$  组元的含量逐渐减少直到完全没有。反之, 如果  $x$  点逐渐移向  $A$  点, 则  $x_v$  (或  $x_n$ ) 逐渐增大, 即  $A$  组元的含量逐渐增多。

通常在成分三角形的边上标出分度值, 并作平行于各边的等分线, 使成分三角形成为由许多小等边三角形构成的网格 (图 6.1 (b)), 这样就可以迅速得出任一合金的成分。例如  $x$  点合金的成分为 20%  $A$ 、40%  $B$ 、40%  $C$ 。如果知道合金的成分, 也能很快地在成分三角形中标出其成分点。

成分三角形中有两种特殊的成分线, 即平行一个边的线和通过顶点的直线。位于前一种直线上的合金, 有一个组元的含量相等, 例如图 6.2 中,  $de \parallel AC$ , 位于  $de$  线上的合金, 其  $B$  组元含量均相等; 位于后一种直线上的合金, 有两个组元的含量比值相等, 例如图 6.2 中, 位于  $Bb$  线上的合金, 其  $A$  组元与  $C$  组元的含量比值相等, 且等于  $b_C/b_A$ 。

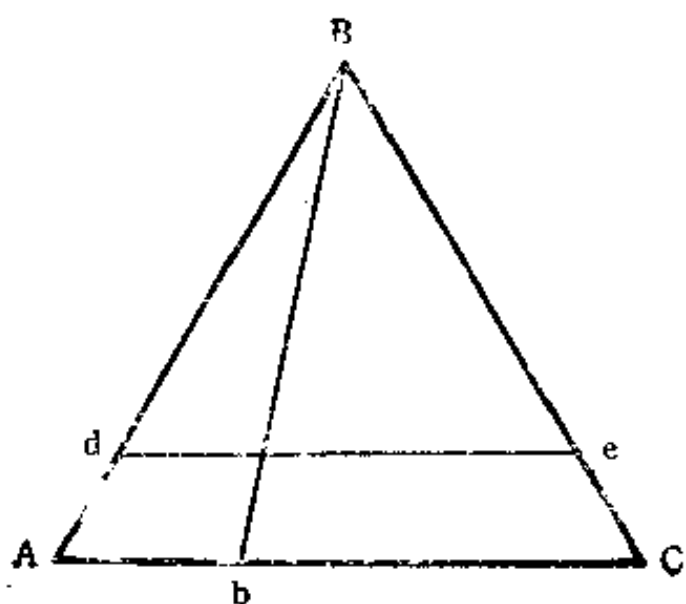


图 6.2 成分三角形中的特殊成分线

有时所研究的三元系只占成分三角形的一小部分, 这时常常将成分的分度值适当放大, 并且只画出成分三角形中需要的部分, 形状不拘, 不同组元含量分度值也不一定相同。有时也可将这种局部成分三角形的顶角由  $60^\circ$  扩展成直角, 以便充分利用图形的面积。

## §2 三元相图的表示法

三元相图的温度轴垂直于成分三角形, 因此整个相图是一个包围在三角棱柱内的空间图形, 其中有若干曲面及平面。但是, 把整个相图准确而清晰地表示在平面图纸上是有困难的, 通常都是用一些等温截面、垂直截面、投影图来表示实际的三元相图。

等温截面是平行于成分三角形的截面, 又称水平截面。在一个等温截面上, 整个三元系都处于相同的温度, 因此可以得知整个三元系在该温度的相组成情况。

垂直截面垂直于成分三角形, 有了垂直截面可以了解该截面上的合金在不同温度时的相组成及其变化的情况。

相图的投影图是相图中所有各种曲面间的交线在成分三角形上的垂直投影, 从投影图可以得知三元系中四相平衡的类型以及与之有关的三相平衡。

有时还分别给出液相面、固相面或固溶度面的等温线投影图。

因此, 学习三元相图时应当掌握好这些图形与空间图形之间的关系。

## §3 三元系中的直线法则、杠杆定律及重心法则

三元系中的直线法则、杠杆定律及重心法则是用来计算三元系处于两相平衡及三相平衡时, 各相的相对含量与其成分的关系。

### § 3.1 直线法则与杠杆定律

如果合金  $d$  在某一温度处于  $\alpha + \beta$  两相平衡, 这两个相的成分点分别在  $e$  和  $f$  (图 6.3), 则  $e$ 、 $d$ 、 $f$  三点一定在一条直线上, 且  $d$  点位于  $e$ 、 $f$  两点之间的连线上。这两个相的重量比为:

$$W_{\alpha}/W_{\beta} = df/ed \quad (6.1a)$$

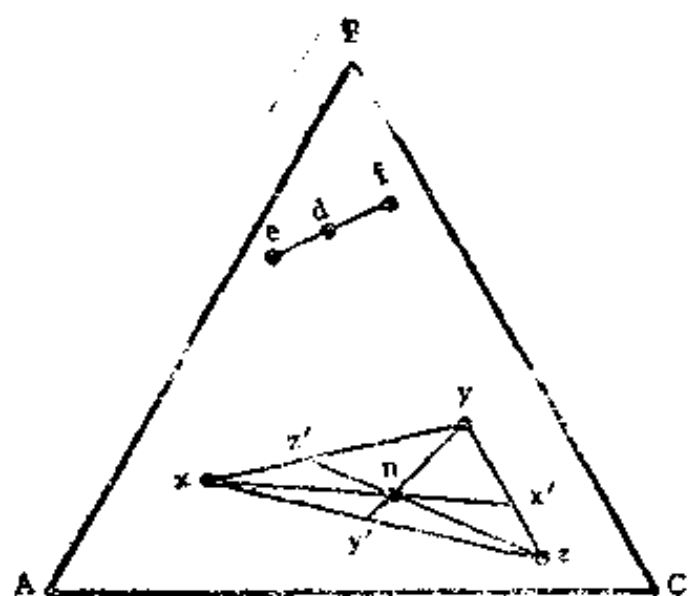
两个相的重量百分数分别为:

$$W_{\alpha} = \frac{df}{ef} \times 100; W_{\beta} = \frac{ed}{ef} \times 100 \quad (6.1b)$$

### § 3.2 重心法则

如果合金  $n$  在某一温度处于  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡, 这三个相的成分点分别在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  (图 6.3), 则  $n$  点一定位于  $\Delta xyz$  内, 三个相的重量百分数分别为:

$$W_{\alpha} = \frac{nx'}{xx'} \times 100; W_{\beta} = \frac{ny'}{yy'} \times 100; W_{\gamma} = \frac{nz'}{zz'} \times 100 \quad (6.2)$$



重心法则是由直线法则引伸得来的。简述如下: 如果合金  $z'$  是由成分为  $x$  及  $y$  的两个相组成, 则  $z'$  点一定位于  $xy$  直线上, 而合金  $n$  可以看成是由成分为  $z'$  及  $z$  的两个相组成, 因此  $n$  点一定位于  $zz'$  直线上, 即位于  $\Delta xyz$  内。

$\Delta xyz$  又称重量三角形,  $n$  点就是重量三角形的重心与心。应当注意把重量三角形的重心几何三角形的重心区别开, 后者是指三角形中线的交点。只有当  $x$ 、 $y$ 、 $z$  点所代表的三个相的重量相等时, 重量三角形的重心才与几何三角形的重心重合。

图 6.3 直线法则与重心法则

上述问题还可以用解析法计算出。

令  $A_{\alpha}$ 、 $B_{\alpha}$ 、 $C_{\alpha}$ ;  $A_{\beta}$ 、 $B_{\beta}$ 、 $C_{\beta}$ ;  $A_{\gamma}$ 、 $B_{\gamma}$ 、 $C_{\gamma}$ ;  $A_n$ 、 $B_n$ 、 $C_n$  分别为  $\alpha$  相、 $\beta$  相、 $\gamma$  相和合金  $n$  中  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三组元的重量分数;

$u$ 、 $v$ 、 $w$  分别为合金  $n$  中  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  相的重量分数,  $(u+v+w)=1$ 。

$A$ 、 $B$ 、 $C$  三组元在各相中含量之和应分别等于合金  $n$  中  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三组元的重量分数, 即

$$\left. \begin{aligned} A_{\alpha}u + A_{\beta}v + A_{\gamma}w &= A_n \\ B_{\alpha}u + B_{\beta}v + B_{\gamma}w &= B_n \\ C_{\alpha}u + C_{\beta}v + C_{\gamma}w &= C_n \end{aligned} \right\} \quad (6.3)$$

令

$$D = \begin{vmatrix} A_{\alpha} & A_{\beta} & A_{\gamma} \\ B_{\alpha} & B_{\beta} & B_{\gamma} \\ C_{\alpha} & C_{\beta} & C_{\gamma} \end{vmatrix}; \quad D_n = \begin{vmatrix} A_n & A_{\beta} & A_{\gamma} \\ B_n & B_{\beta} & B_{\gamma} \\ C_n & C_{\beta} & C_{\gamma} \end{vmatrix};$$



$$D_s = \begin{vmatrix} A_s & A_s & A_s \\ B_s & B_s & B_s \\ C_s & C_s & C_s \end{vmatrix}, \quad D_r = \begin{vmatrix} A_r & A_r & A_r \\ B_r & B_r & B_r \\ C_r & C_r & C_r \end{vmatrix}. \quad (6.4)$$

则

$$\left. \begin{aligned} u &= D_s/D \\ v &= D_r/D \\ w &= D_r/D \end{aligned} \right\} \quad (6.5)$$

## §4 三元系中的两相平衡——合金三组元在固态能完全互溶的相图

### §4.1 相图概述

合金三组元在固态能完全互溶的相图示于图 6.4，它由两个曲面组成，在上的曲面为液相面，在下的曲面为固相面，两个曲面只交于三个纯组元的熔点  $A'$ 、 $B'$ 、 $C'$ 。整个三元系有三个相区，在液相面以上为均匀的液相  $L$ ，在固相面以下为均匀的固相  $\alpha$ ，在液相面与固相面之间为  $L+\alpha$  两相区。这是最简单的一种三元相图。

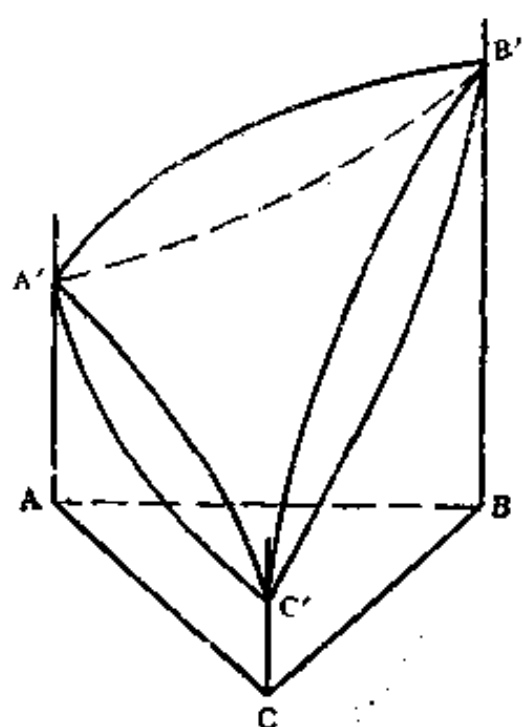


图 6.4 三相元在固态完全互溶的相图

由于这个相图只有两个连续的曲面，它的投影图只是一个空白的三角形。通常可以给出液相面及固相面的等温线投影图，以便看清液面及固相相面的走向，如图 6.5 (a) 所示。图中实线为液相面的等温线投影图，虚线为固相面的等温线投影图，一共绘出七个温度的等温线投影 ( $t_1 > t_2 > \dots > t_7$ )。

如果从图 6.5 (a) 中取出温度为  $t_3$  时液相面及固相面的等温线  $ab$  及  $cd$ ，就得到此温度的等温截面，如图 6.5 (b) 所示。此截面的温度低于 B 组元的熔点，高于 A 组元及 C 组元的熔点，整个截面分为  $L$ 、 $L+\alpha$ 、 $\alpha$  三个相区。

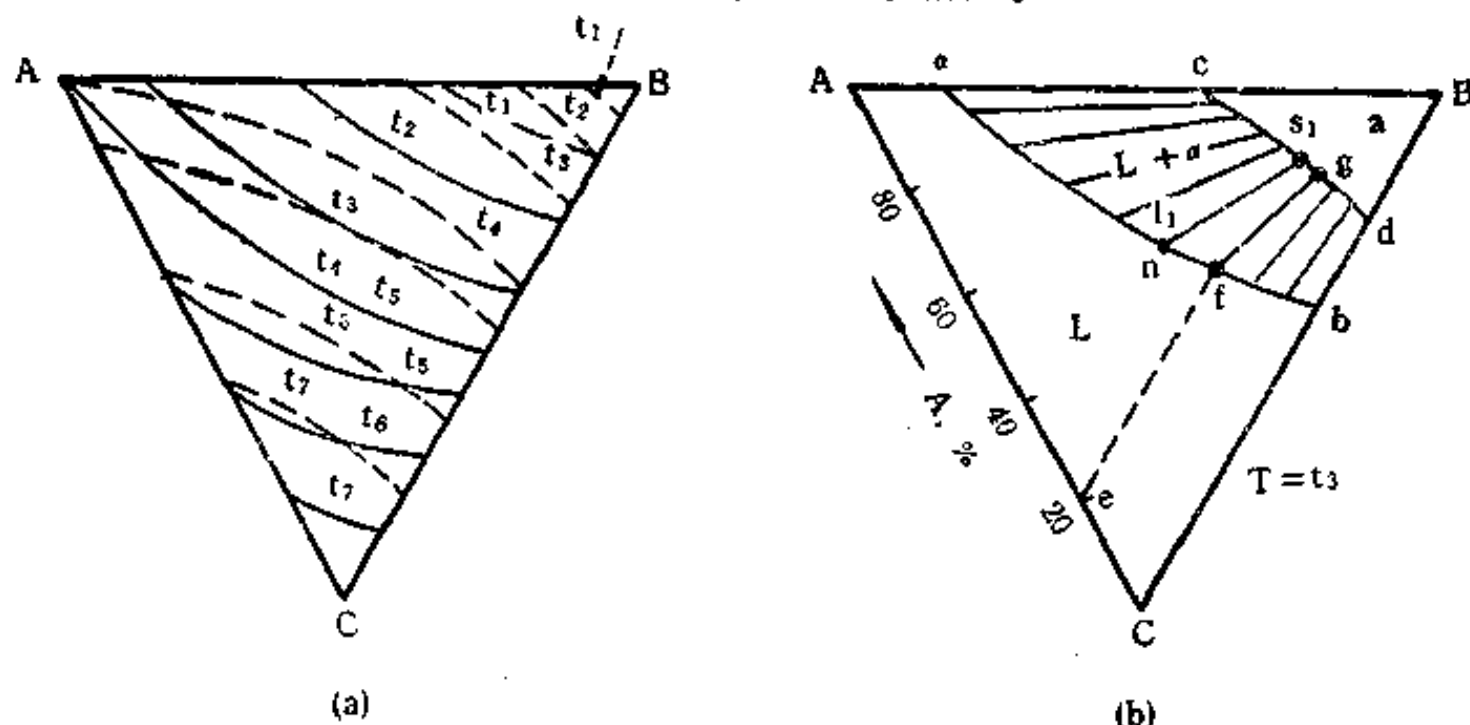


图 6.5

(a) 液相面及固相面等温线投影图 (b)  $T=t_3$  时的等温截面

## § 4.2 相律的应用

根据相律，三元系处于两相平衡时，系统的自由度数：

$$F = C - P + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$$

这就是说，在一定的范围（液相面和固相面之间）内，除了温度能任意改变外，还可以任意改变固相或液相成分中某一组元的含量，而不会使任何原有的相消失，也不会产生任何新相。这里要注意到在三元合金中，每个相的成分由两个变量来确定，也就是说，当一个相中两个组元的含量确定以后，这个相的成分才能确定下来。

在图6.5(b)中，由于只确定了温度（ $T=t_1$ ）一个变量， $L+\alpha$  两相平衡并不能确定，成分在  $ab$  线上的液相可以和成分在  $cd$  线上的  $\alpha$  相组成一系列  $L+\alpha$  两相平衡。如同二元系一样，在两个平衡相的成分点之间可以作一连接线。图6.5(b)中， $ac$  及  $bd$  分别为  $A-B$  及  $B-C$  二元系在该温度的连接线，其余各条连接线都代表三元系中的  $L+\alpha$  两相平衡（如果只给出等温截面，三元系中的连接线只能近似地画出）。

如果在  $T=t_1$  时再确定另一个变量，例如液相含 20% A，这个两相平衡就已完全确定。虽然成分在  $ef$  线上的液相都含 20% A，但是只有成分在  $f$  点（即  $ef$  与  $ab$  交点）的液相才能与  $\alpha$  相平衡，而能与此液相平衡的  $\alpha$  相，其成分只能在  $cd$  线上的某一点  $g$ ， $fg$  线就是这个两相平衡的连接线。

## § 4.3 典型合金凝固过程分析

现在来分析图 6.5 (b) 中  $ab$  线上合金  $n$  的凝固过程，此合金冷却到  $t_1$  并与液相面交于  $l_1$  点时，就要开始凝固出成分为  $s_1$  的  $\alpha$  相， $n$  点正好在连接线  $l_1s_1$  的一端，即  $l_1$  点。温度继续下降时，合金将不断凝固，液相及固相的成分将分别沿液相面及固相面改变。到了  $t_2$  时（图 6.6(a)），液相成分由  $l_1$  改变到  $l_2$  点，固相成分由  $s_1$  改变到  $s_2$  点。根据直线法则，连接线  $l_2s_2$  必定通过  $n$  点。当温度为  $t_3$  时（图 6.6(b)），固相成分改变到  $s_3$  点，也就是  $n$  点，此时合金应凝固完毕， $l_3s_3$  为此合金凝固过程中的最后一条连接线。 $l_1l_2l_3$  线及  $s_1s_2s_3$  线分别为合金  $n$  凝固时，液相及固相成分变化的轨迹在成

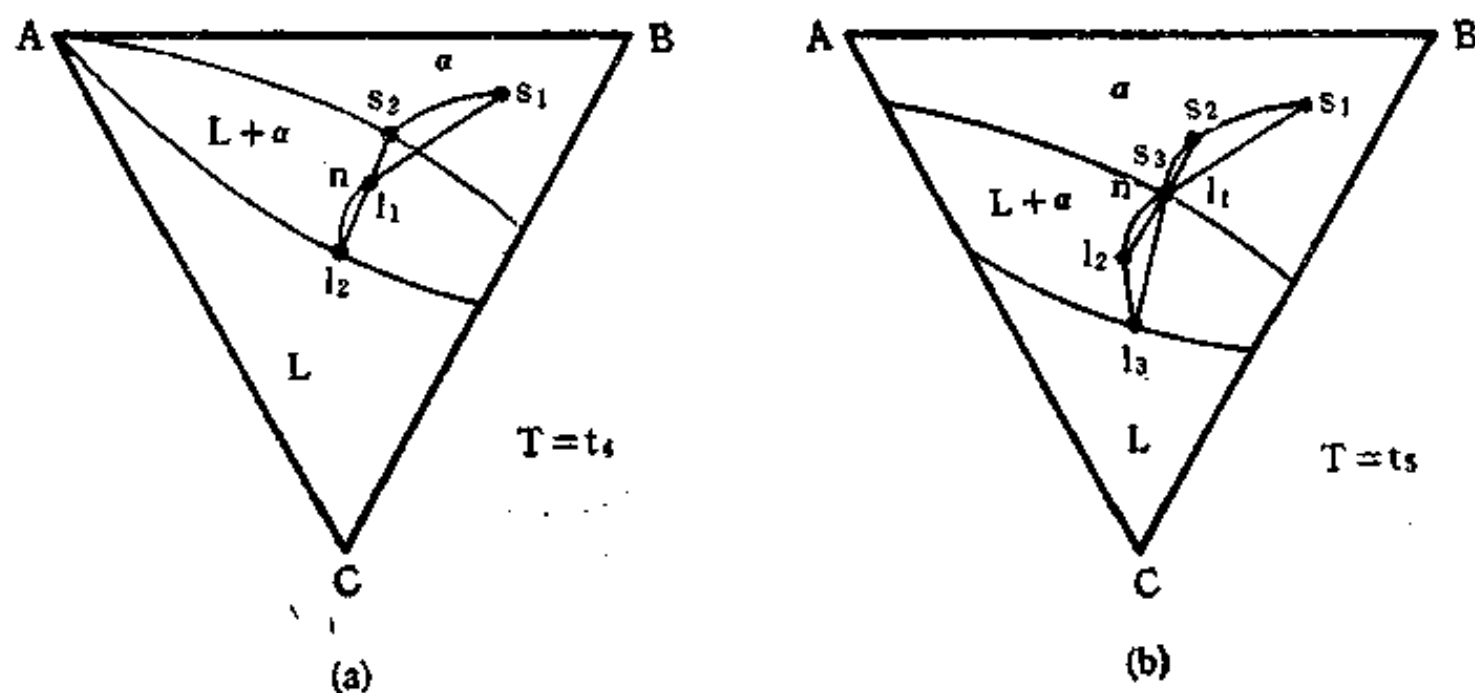


图 6.6 合金  $n$  凝固过程分析(画在两个等温截面上)

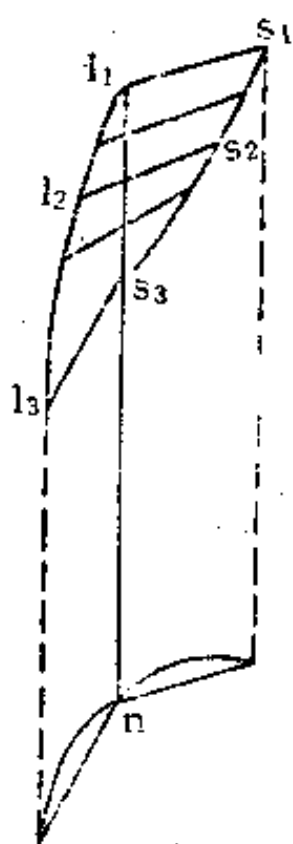


图 6.7 直纹面的形成及其投影

分三角形上的投影，此二线连同  $l_1s_1$  及  $l_3s_3$  始末两条连接线的投影，构成一个蝴蝶状的图形，这个图形也可以看成是合金  $n$  的凝固过程中，一系列  $L+\alpha$  两相平衡连接线在成分三角形上的投影，所有这些连接线都应通过  $n$  点。这些连接线在空间变化的情况应当是这样：非固定长度的水平直线（各连接线的长度一般不会相等）一方面随着温度的降低垂直向下移动，一方面还以通过  $n$  点的垂线为轴沿同一方向（在本例中为逆时针方向）转动。连接线在空间变化的轨迹，在几何学上称为直纹面，这是一种特殊形式的曲面。图 6.7 示意地画出直纹面的形成及其与蝴蝶状图形的关系。

#### §4.4 垂直截面分析

图 6.8(b)、(c) 分别为图 6.8(a) 中截线  $An$  及  $ab$  上的垂直截面。虽然这些截面在外形上与二元相图有些相似，但是二者之间有重大的区别，即三元系垂直截面上的液相线与固相线之间不存在相的平衡关系，它只能告诉我们在此截面上的各个合金的开始凝固温度和凝固終了温度。例如图 6.8(c) 左端成分  $a$  的合金是  $A-C$  二元合金，此合金在  $l_1$  开始凝固，在  $s_1$  凝固終了，而与  $l_1$  及  $s_1$  平衡的固相及液相成分均应在  $A-C$  二元系上，肯定不在此截面上。

合金三组元在固态完全互溶的例子有金银钯、金镍钯、铌钨钨、铌钨钨、铌钨钨等。

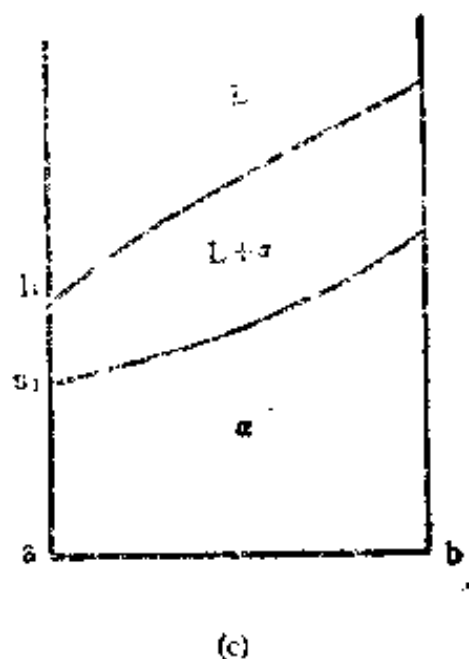
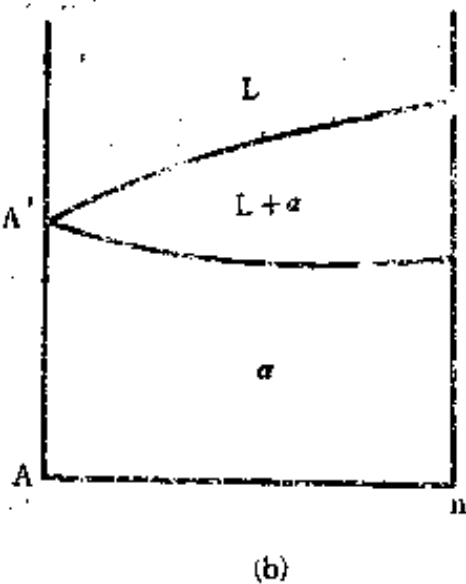
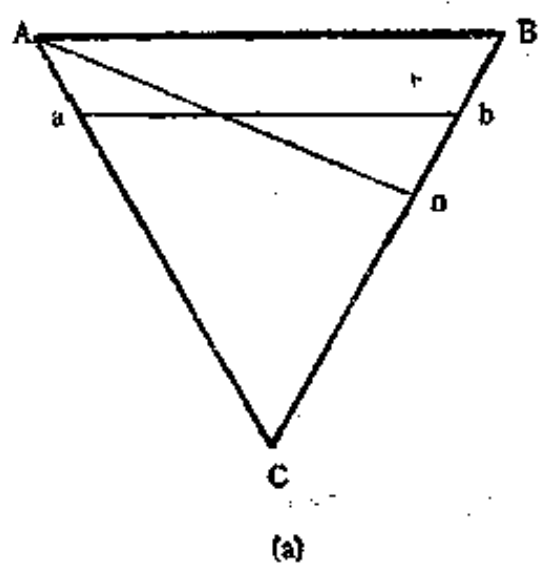


图 6.8 垂直截面及其截取位置

### §5 三元系中的三相平衡

三元系进行三相平衡时，系统的自由度  $F = C - P + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$ ，即温度可以在一定的范围内任意改变而不使任何原有的相消失，也不会产生任何新相，温度一旦确定，三

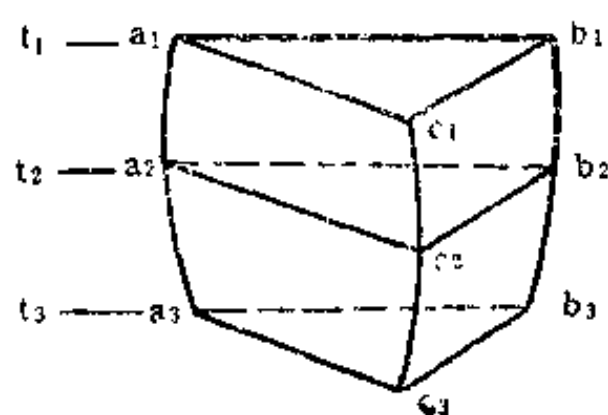


图 6.9 三相平衡的范围

相平衡就已完全确定，即三个相的成分均已确定。如果温度为  $t_1$  时，三个相的成分分别为  $a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ ，根据重心法则，只有成分在  $\Delta a_1 b_1 c_1$  内的合金才能有这个三相平衡（图 6.9）。如果温度变化到  $t_2$  及  $t_3$  时，上述三个相的成分分别改变到  $a_2$ 、 $b_2$ 、 $c_2$  及  $a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ ，三相平衡的范围应分别在  $\Delta a_2 b_2 c_2$  及  $\Delta a_3 b_3 c_3$  内。由于三角形的每个边都是两相平衡的连接线，因此这些三角形又叫做连接线三角形。

由图 6.9 还可以看出， $a_1 a_2 a_3$ 、 $b_1 b_2 b_3$ 、 $c_1 c_2 c_3$  三条曲线分别为这个三相平衡在  $t_1$  至  $t_3$  之间，三个相成分变化的轨迹，这些曲线又叫做单变线（因为自由度数为 1 时的系统又叫做单变系统）。此外， $a_1 c_1 c_3 a_3 a_1$ 、 $b_1 c_1 c_3 b_3 b_1$ 、 $a_1 b_1 b_3 a_3 a_1$  三个曲面都是直纹面，它们分别是三组两相平衡的连接线在  $t_1$  至  $t_3$  之间变化的轨迹。显然，在  $t_1$  至  $t_3$  之间，三相平衡的范围（即三相区的范围）一定在这三个直纹面包围的空间内。

从以上的分析还可以看出，单变线是三相区与单相区的交界线，而直纹面则是三相区与两相区的交界面。因此，一个三相区一定和三个单相区及三个两相区相遇。

## §6 三元系中的三相共晶平衡

### §6.1 相图概述

图 6.10 为一个有三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$  的三元相图，其中 A-C 二元系在固态完全互溶，形成  $\alpha$  固溶体；A-B 及 B-C 两个二元系在固态均为有限互溶并有共晶反应。A-B 二元系的共晶反应能通过三元系连续过渡到 B-C 二元系的共晶反应；换句话说，A-B-C 三元系的三相共晶平衡开始于 A-B 二元系，终止于 B-C 二元系。

图 6.11 为图 6.10 按相区的解剖图，可以看出，这个相图一共有七个相区（液相区未画出），其中有三个单相区，即 L、 $\alpha$ 、 $\beta$ ；三个两相区，即  $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $\alpha + \beta$ ；一个三相区，即  $L + \alpha + \beta$ 。

三相区的三个直纹面中，包含有液相的  $L\alpha$  和  $L\beta$  直纹面在上， $\alpha\beta$  直纹面在下（直纹面的标记通常用代表该两相平衡的相的符号表示）。 $L\alpha$  及  $L\beta$  直纹面之上分别为  $L + \alpha$  及  $L + \beta$  两相区， $\alpha\beta$  直纹面之下为  $\alpha + \beta$  两相区。三个直纹面在 A-B 及 B-C 二元系均相交成一条直线，即共晶水平线  $aeb$  及  $a_1 e_1 b_1$ 。三相区与三个单相区  $\alpha$ 、 $\beta$ 、L 分别交于三条单变线  $aa_1$ 、 $bb_1$ 、 $ee_1$ 。从以上的分析可以看出， $L + \alpha + \beta$  三相区与相图中所有其它六个相区都有关系。

除了三相区的三个直纹面外，这个相图还有以下曲面：

$A'ee_1C'A'$ 、 $A'aa_1C'A'$ 、 $aa_1a_0a_0a$  三个曲面分别为  $\alpha$  相的液相面、固相面及固溶度面；

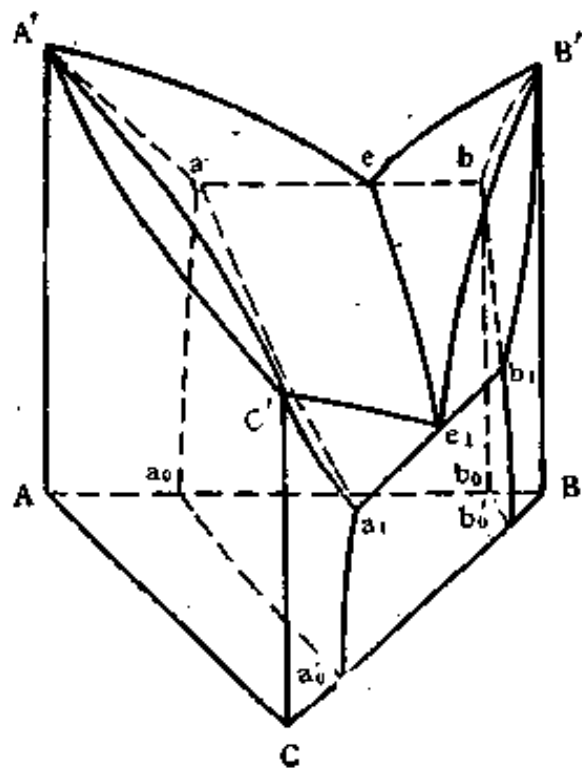


图 6.10 有三相共晶平衡的三元相图

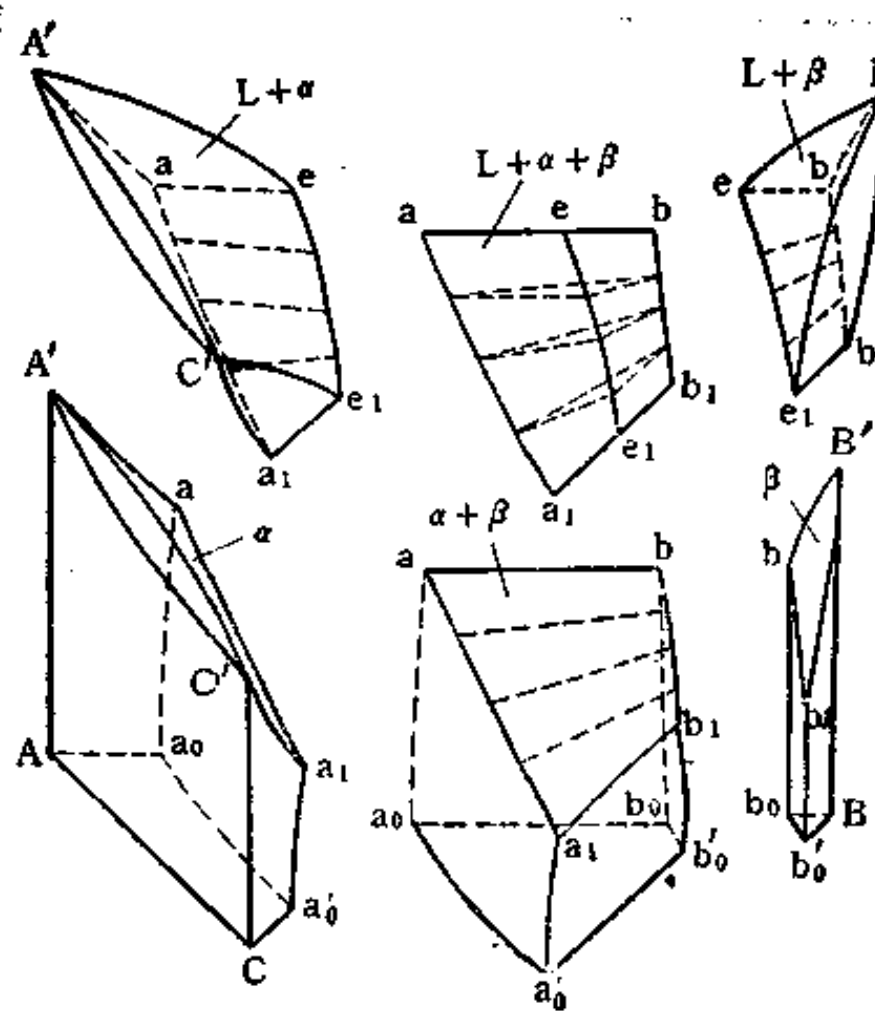


图 6.11 图 6.10 按相区的解剖图

$B'ee_1B'$ 、 $B'bb_1B'$ 、 $bb_1b'_0b_0b$  三个曲面分别为  $\beta$  相的液相面、固相面及固溶度面。

## § 6.2 投影图、等温截面和垂直截面

图 6.12 为这个相图的投影图，图中的  $aa_1$ 、 $ee_1$ 、 $bb_1$  三条线是三相共晶平衡的单变线，也是三个单相区与三相区的交线，线上的箭头表示温度由高到低的方向。 $a_0a'_0$  和  $b_0b'_0$  两条线分别为  $\alpha$  和  $\beta$  固溶体的固溶度面与成分三角形的交线，此二线在同一平面上，因此用虚线表示，以区别于相图中的单变线及其它线。

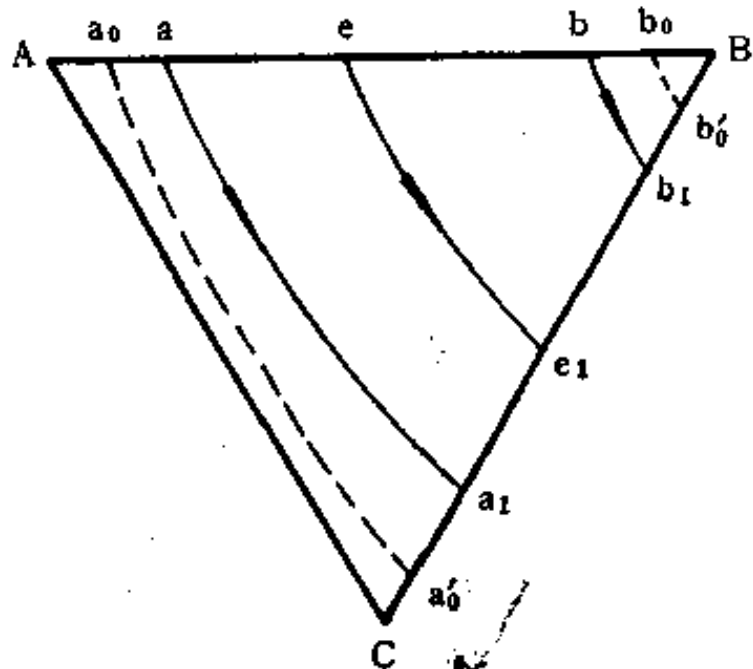


图 6.12 图 6.10 的投影图

图 6.13 为此相图在两个不同温度的等温截面，图中的两相区内还画出一些连接线。

图 6.14 为过  $b'_0$  点并平行于 AB 边的截线上的垂直截面，三相区的边界线两条在上（与  $L\alpha$  及  $L\beta$  二直纹面的交线），一条在下（与  $\alpha\beta$  直纹面的交线），这些边界线一般都不是直线，在特定条件下（截面与直纹面上的一条连接线重合时）最多也只能有一条边界线为水平直线。



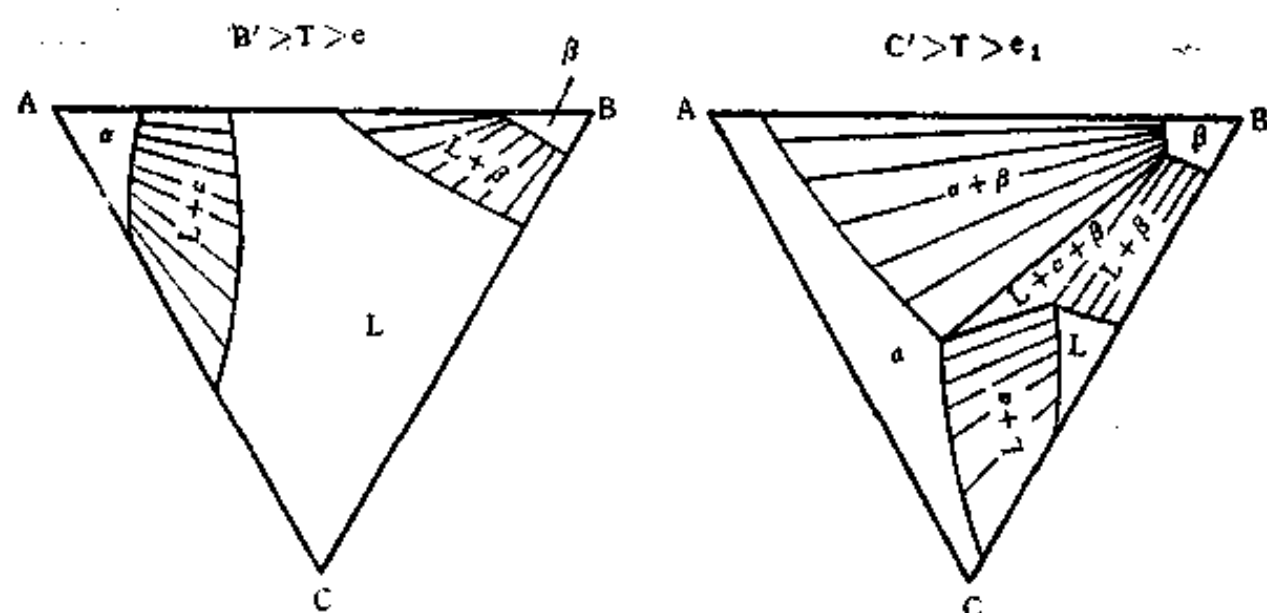


图 6.13 图 6.10 的两个等温截面  
(a)  $B' > T > e$  (b)  $C' > T > e_1$

### § 6.3 典型合金凝固过程分析

现在来分析图 6.14 中合金  $n$  的凝固过程（参看图 6.15）。此合金冷却到  $t_1$  时与液相面相交，开始凝固出成分为  $s$ （在  $\alpha$  相的固相面上）的  $\alpha$  相， $ns$  线为此合金开始凝固时的连接线。随着温度的降低，由液相将不断凝固出  $\alpha$  相，液相及固相成分分别沿液相面及固相面改变。当合金冷却到  $t_2$ ，即到达  $L+\alpha+\beta$  三相区的  $L\alpha$  直纹面上时，液相及  $\alpha$

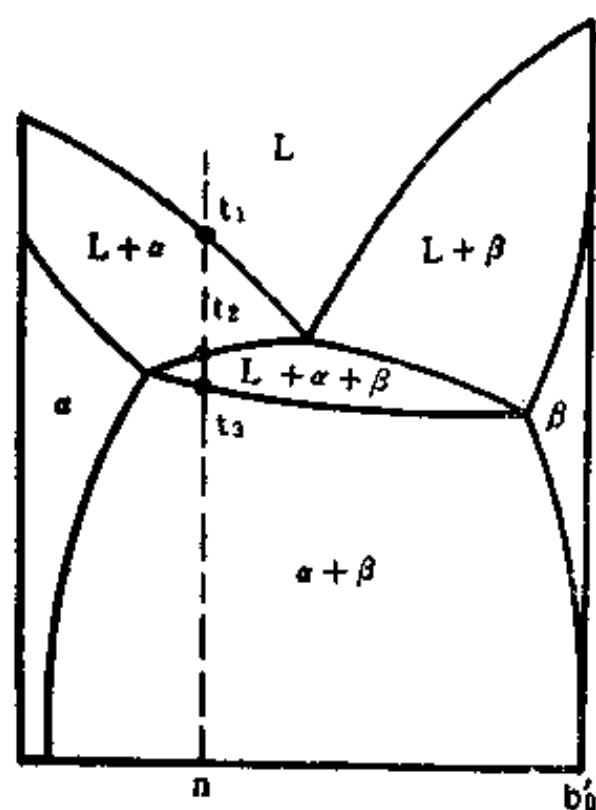


图 6.14 过  $b'_0$  点并平行于 AB 边的截线上的垂直截面

相的成分分别改变到单变线  $ee_1$  及  $aa_1$  上的  $l_1$  及  $\alpha_1$  点。此时  $L+\alpha$  两相平衡应结束，即初生  $\alpha$  相的凝固应结束。温度再降低，合金即进入三相区，进行三相共晶反应。在进行三相共晶反应的温度范围内 ( $t_2 \sim t_3$ )、液相、 $\alpha$  相及  $\beta$  相的成分沿各自的单变线  $ee_1$ 、 $aa_1$ 、 $bb_1$  改变。图 6.15 中的  $\Delta l_2\alpha_2\beta_2$  为  $t_2 \sim t_3$  之间某一温度时的一个连接线三角形，根据重心法则， $n$  点一定在此三角形内。当温度降低到  $t_3$ 、与  $\alpha\beta$  直纹面相交时， $n$  点应当在  $t_3$  时的连接线三角形  $\Delta l_3\alpha_3\beta_3$  的  $\alpha_3\beta_3$  边上，此时液相消失，共晶反应结束，合金又将开始进行  $\alpha+\beta$  两相平衡。温度继续下降时， $\alpha$  相及  $\beta$  相的成分将分别沿各自的固溶度面改变。到了室温或相图中的最低温度时， $\alpha$  相及  $\beta$  相的成分分别改变到  $a_0a'_0$  及  $b_0b'_0$  线上的  $\alpha_4$  及  $\beta_4$  点，根据直线法则，连接线  $\alpha_4\beta_4$  应通过  $n$  点。应用杠杆定律及重心法则可以计算出合金凝固后各种组织和各相的含量。例如，合

金中初生  $\alpha$  相的重量分数为  $n l_1 / \alpha_1 l_1$ ,  $\alpha + \beta$  两相共晶体的重量分数为  $\alpha_1 n / \alpha_1 l_1$ , 合金中  $\alpha$  相及  $\beta$  相的重量分数分别为  $n \beta_0 / \alpha_0 \beta_0$  及  $\alpha_0 n / \alpha_0 \beta_0$ 。以上计算均未考虑次生相的析出。

有时三相区有一最高温度，此时连接线三角形变成一条连接线，即三个相的成分点在一

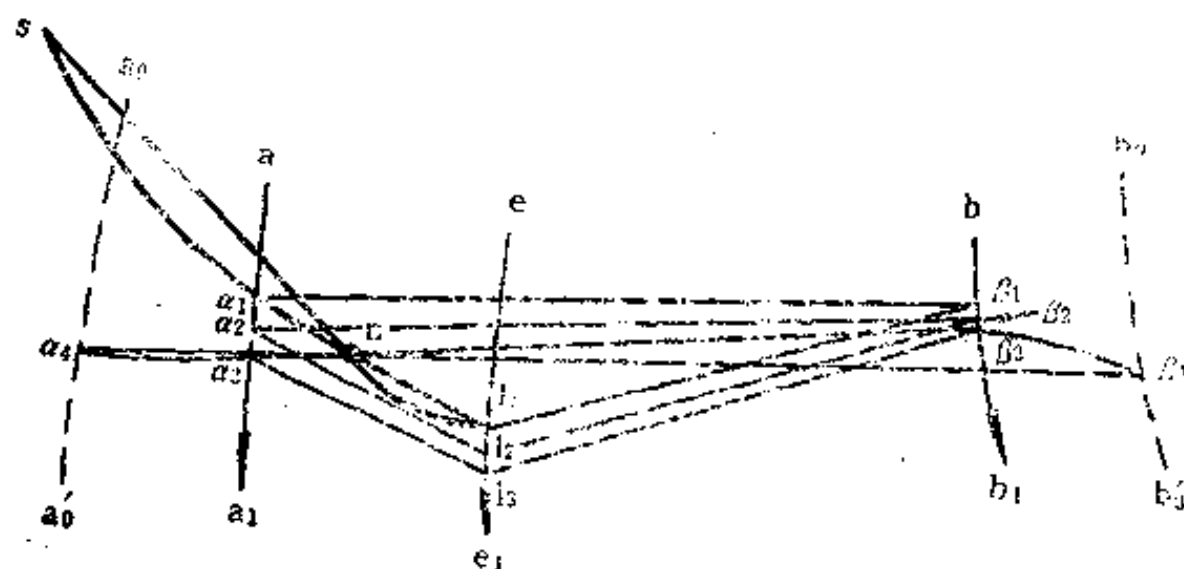


图 6.15 合金 $n$ 的凝固过程分析（投影在成分三角形上）

条直线上。在投影图（图 6.16）中，每条单变线都有两个箭头，通常还用虚线画出最高温度时的连接线（ $\alpha_0 e_0 \beta_0$ ）。应当看到，这个三相区的三个直纹面都是连续的曲面， $L\alpha$ 及 $L\beta$ 直纹面在最高温度处与 $\alpha\beta$ 直纹面相切而不是相交。成分在 $e_0$ 点的液相，其凝固过程与二元系中的共晶合金一样，是在恒温下进行的。

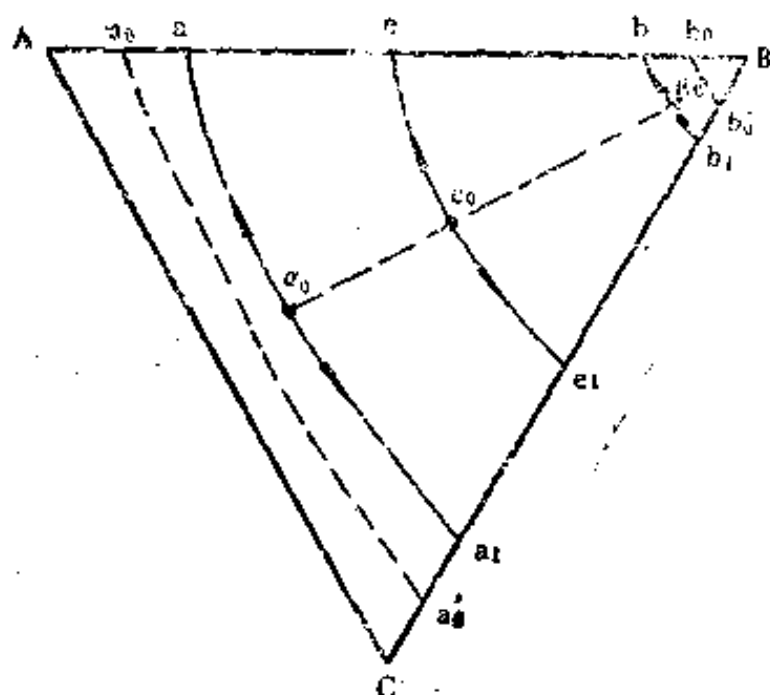


图 6.16 三相区有极大点时的投影图

## §7 三元系中的三相包晶平衡

图 6.17 为一个有三相包晶平衡  $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$  的三元相图，其中 A-C 二元系在固态完全互溶，形成  $\alpha$  固溶体；A-B 及 B-C 两个二元系在固态均为有限互溶并有包晶反应。A-B 二元系的包晶反应能通过三元系连续过渡到 B-C 二元系的包晶反应，换句话说，A-B-C 三元系的三相包晶平衡开始于 A-B 二元系，终止于 B-C 二元系。

图 6.18 为从图 6.17 取出的三相区并画出几个不同温度时的连接线三角形。三相区的三个直纹面在 A-B 及 B-C 二元系均交成一条直线，即包晶水平线  $pab$  及  $p_1a_1b_1$ 。三个直纹面中， $L\beta$  直纹面在上， $L\alpha$  及  $\alpha\beta$  二直纹面在下，这是包晶平衡三相区与共晶平衡三相区的重大区别。凡是能进行包晶反应的三元合金，在进入三相区以前，一定先进入  $L+\beta$  两相区，包晶反应后，合金进入  $L+\alpha$  或  $\alpha+\beta$  两相区。成分在  $aa_1$  线上的合金，包晶反应结束时只剩下  $\alpha$  一个相。

图 6.19 为这个相图的投影图，其中  $pp_1$ 、 $aa_1$ 、 $bb_1$  为三条单变线的投影。比较图 6.12 与图 6.19 可以看出，三相共晶平衡中液相的单变线位于两个固相的单变线之间；而在三相包晶平衡中，包晶反应前的两个相的单变线位于包晶反应产物相的单变线两侧。同时还可以看出，在三相区范围内，随着温度的降低，三相共晶平衡的连接线三角形，两个边在前，一个边在后，而三相包晶平衡的连接线三角形，一个边在前，两个边在后。

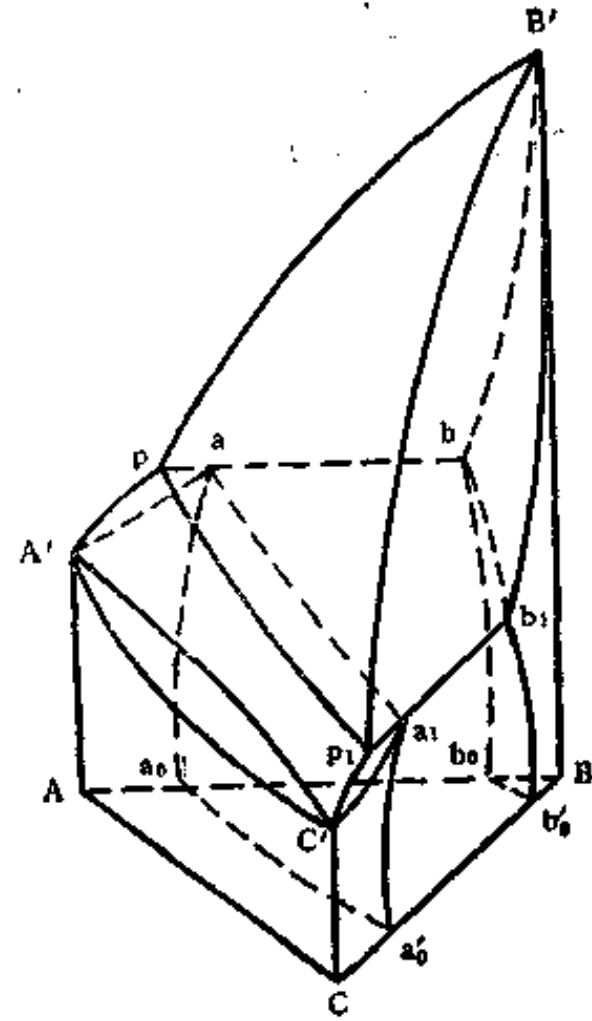


图 6.17 有三相包晶平衡的三元相图

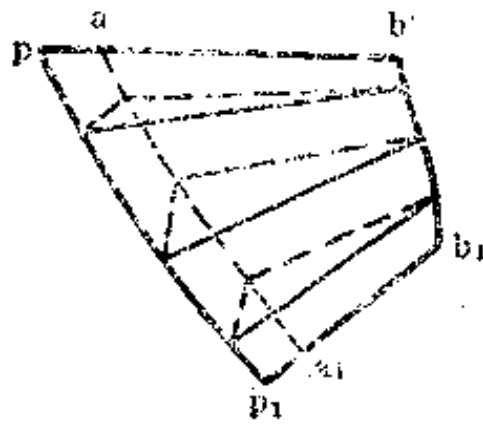


图 6.18 三相包晶平衡区

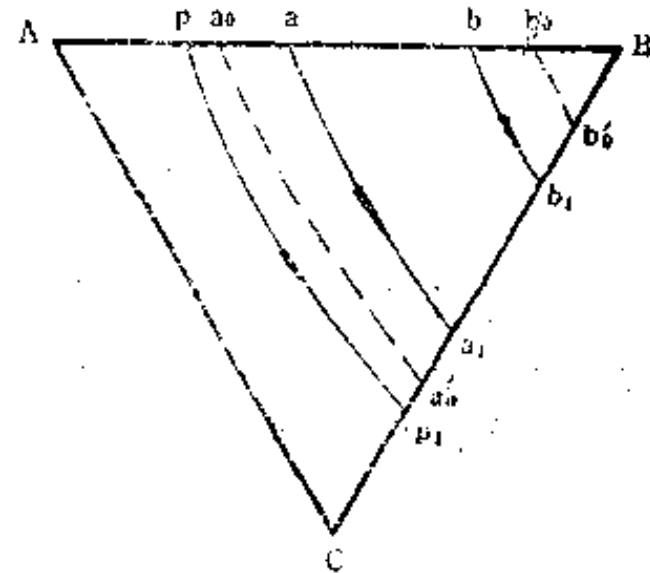


图 6.19 图 6.17 的投影图

图 6.20 为此相图在两个不同温度的等温截面。

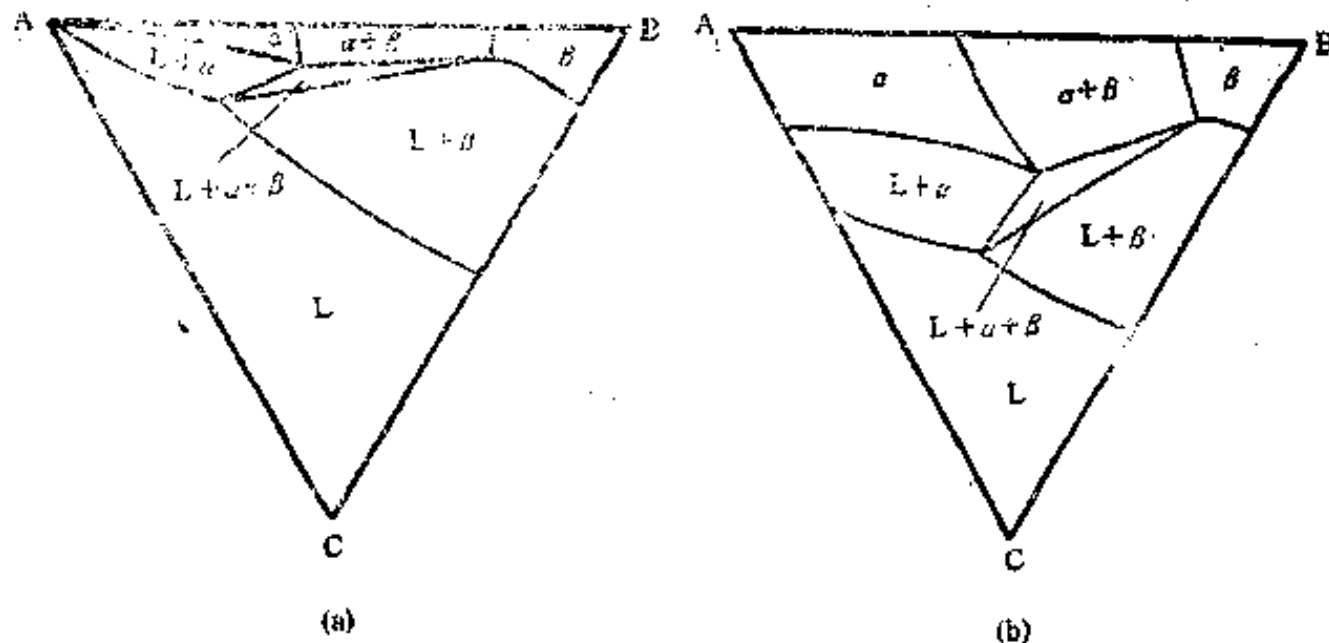


图 6.20 图 6.17 的两个等温截面

(a)  $T=A'$  (b)  $A'>T>p_1$

图 6.21 (a) 为过  $b'_0$  点并平行于 AB 边的截线上的垂直截面，应当注意到，三相区的边界线一条在上（与  $L\beta$  直纹面的交线），两条在下（与  $L\alpha$  及  $\alpha\beta$  二直纹面的交线）。图 6.21 (b) 为位于  $aa_1$  截线位置上的垂直截面，由于截面不与  $L\alpha$  直纹面相交，因此三相区的边界线只有两条。

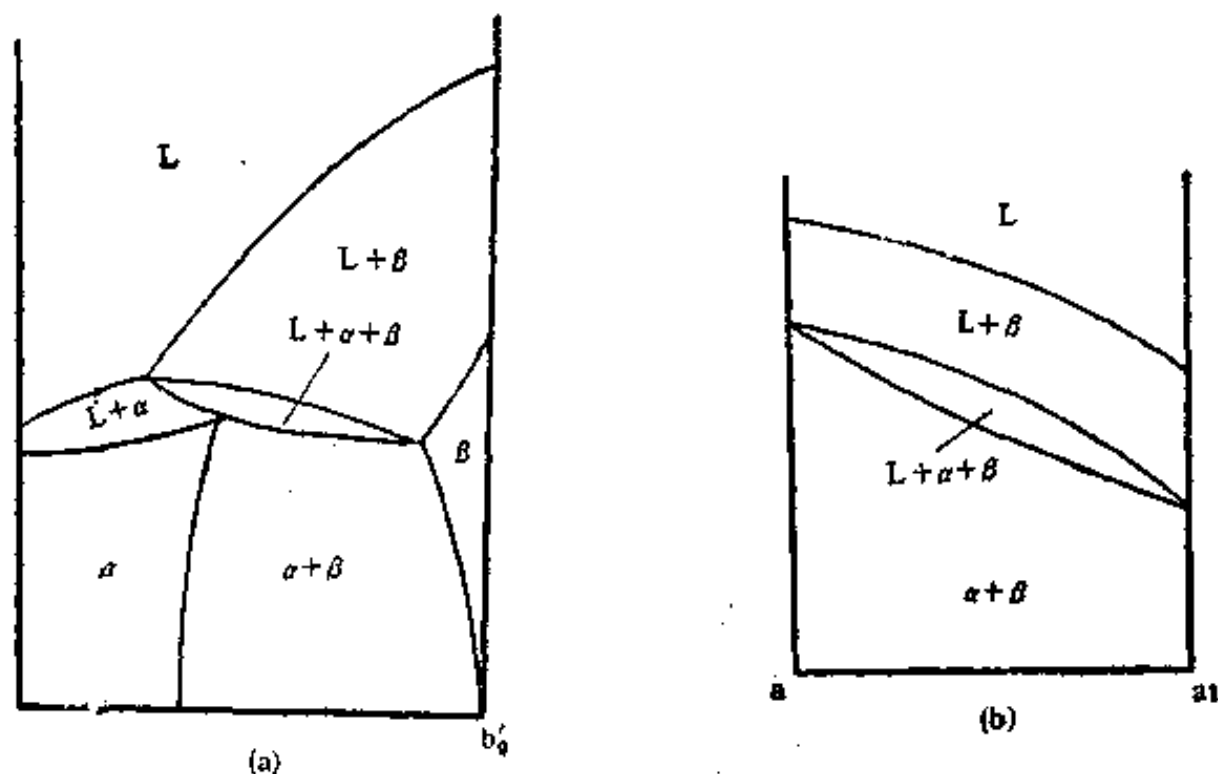


图 6.21 两个垂直截面  
(a) 过  $b'_0$  点并平行于 AB (b)  $aa_1$  截线上

## §8 三元系中的四相平衡

三元系进行四相平衡时，系统的自由度数  $F = C - P + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$ ，即四相平衡必须在确定的温度下进行，四个相的成分也都是确定的。因此，参与四相平衡的各相成分点应当位于同一等温截面上。四相平衡有以下三种类型：

### 1. 共晶型 ( $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$ )

由液相同时凝固出三个固相，根据重心法则，液相成分点  $L$  一定在由  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个相成分点组成的三角形  $\alpha\beta\gamma$  内（图 6.22 (a)），这个三角形又叫做共晶三角形。

### 2. 包共晶型 ( $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$ )

液相与一个固相共同作用产生另外两个固相。四个相的成分点组成一个四边形，反应前两

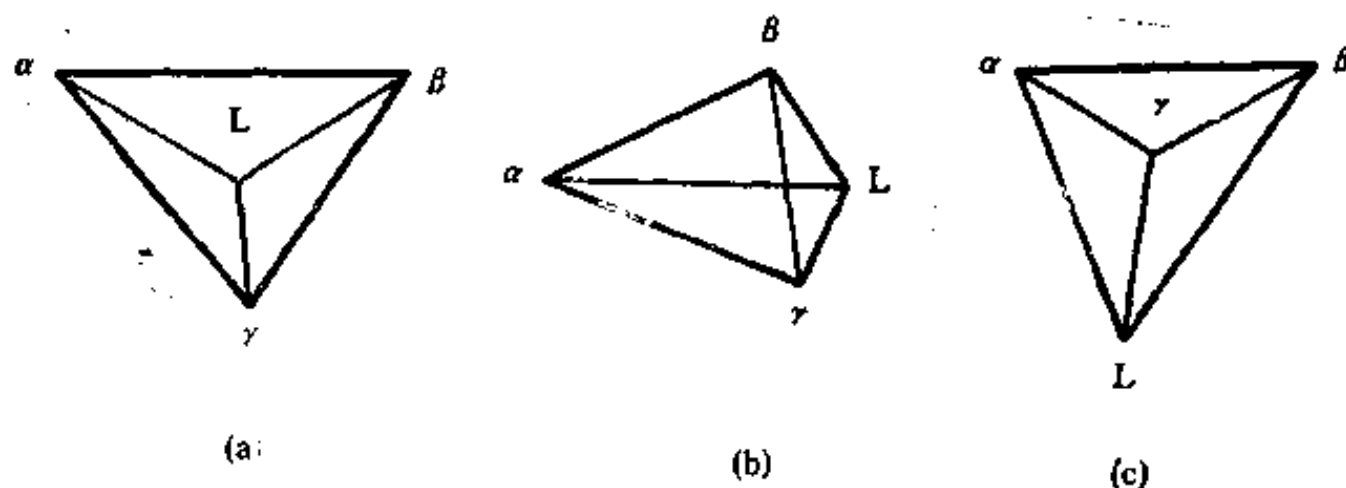


图 6.22 四相平衡面  
(a) 共晶三角形 (b) 包共晶四边形 (c) 包晶三角形

个相的成分点与反应产物两个相的成分点分别在四边形两条对角线的端点上(图 6.22(b)), 这个四边形又叫做包共晶四边形。

### 3. 包晶型 ( $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ )

液相与两个固相共同作用产生另外一个固相。反应前的三个相成分点组成一个三角形(图 6.22(c)), 根据重心法则, 反应后的相成分点应在此三角形内, 这个三角形又叫做包晶三角形。

有的文献将包共晶型四相平衡也归入包晶型中。

从以上的分析可以看出, 四相平衡本身还是比较简单的。但是每一个四相平衡前后共有四个三相平衡, 因此, 应当把这四个三相平衡与四相平衡之间的关系搞清楚, 这样, 整个合金系中相的平衡关系也就一目了然。

## §9 三元系中的四相共晶平衡

### §9.1 相图概述

图 6.23 为三元系中每个二元系都是有限互溶并有共晶反应, 同时还有一个四相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$  的相图。图 6.24 为其投影图。

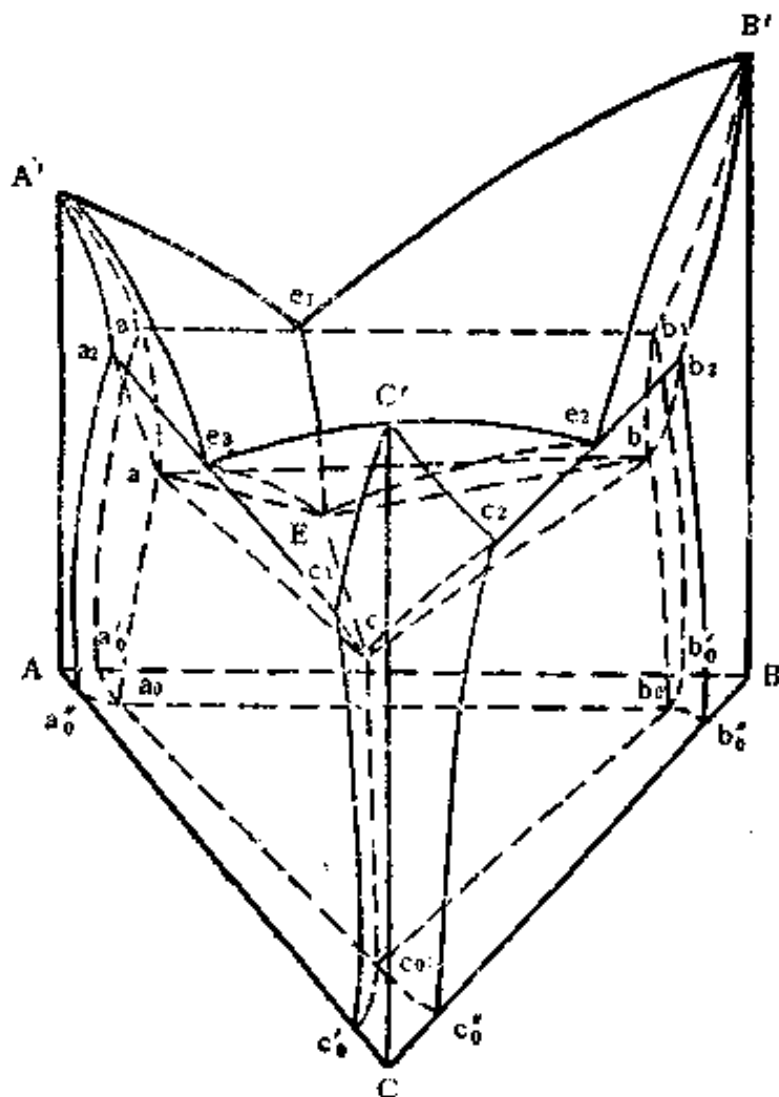


图 6.23 有四相共晶平衡的相图

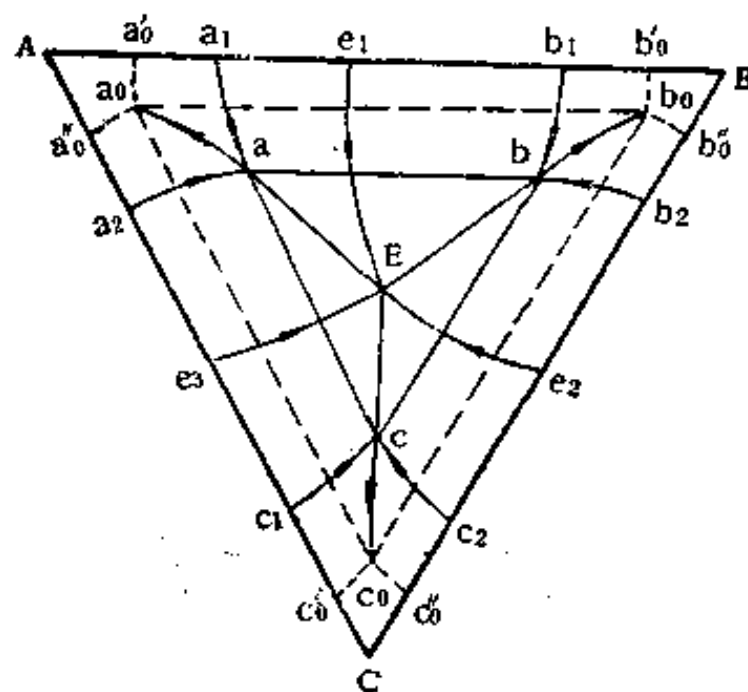


图 6.24 图 6.23 的投影图

这个相图一共有十四相区, 其中有  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  四个单相区;  $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $L + \gamma$ 、 $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$  六个两相区;  $L + \alpha + \beta$ 、 $L + \beta + \gamma$ 、 $L + \gamma + \alpha$ 、 $\alpha + \beta + \gamma$  四个三相区。此外还有一个  $L + \alpha + \beta + \gamma$  四相平衡面。

由以上两图可以看出, 四相共晶平衡之前有三个三相共晶平衡, 其中 A-B 二元系的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$  进入三元系时,  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三个相的成分分别沿  $e_1E$ 、 $a_1a$ 、 $b_1b$

三条单变线改变，这个三相共晶平衡终止于共晶三角形  $abc$  上的  $aEb$  连接线三角形。B-C 及 A-C 二元系的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \beta + \gamma$  及  $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  也进入三元系，并分别终止于共晶三角形  $abc$  上的  $bEc$  及  $cEa$  连接线三角形。 $e_sE$ 、 $b_s b$ 、 $c_s c$  及  $e_s E$ 、 $c_s c$ 、 $a_s a$  分别为三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \beta + \gamma$  及  $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  中各个相的单变线。四相共晶平衡之后有一个  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡，是三个固相之间的平衡，每个相只有固溶度的变化（析出次生相），有时用符号  $\alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$  表示。这个三相平衡始于共晶三角形  $abc$ ，终止于室温时的连接线三角形  $a_0 b_0 c_0$ ，在此温度范围内， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个相的成分各沿单变线  $aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$  改变。

此外，共晶三角形与  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $L$  四个单相区分别交于  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $E$  点；还与  $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $L + \gamma$ 、 $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$  六个两相区分别交于  $aE$ 、 $bE$ 、 $cE$ 、 $ab$ 、 $bc$ 、 $ca$  线。因此，共晶三角形  $abc$ （即四相平衡面）与相图中所有十四个相区相交。

三元系中的四相平衡与三相平衡之间的关系可以用一个简单的图解表示，这种图解对于分析复杂三元系中相的平衡关系特别有用。图 6.24 所示三元系的相平衡关系图解如下：

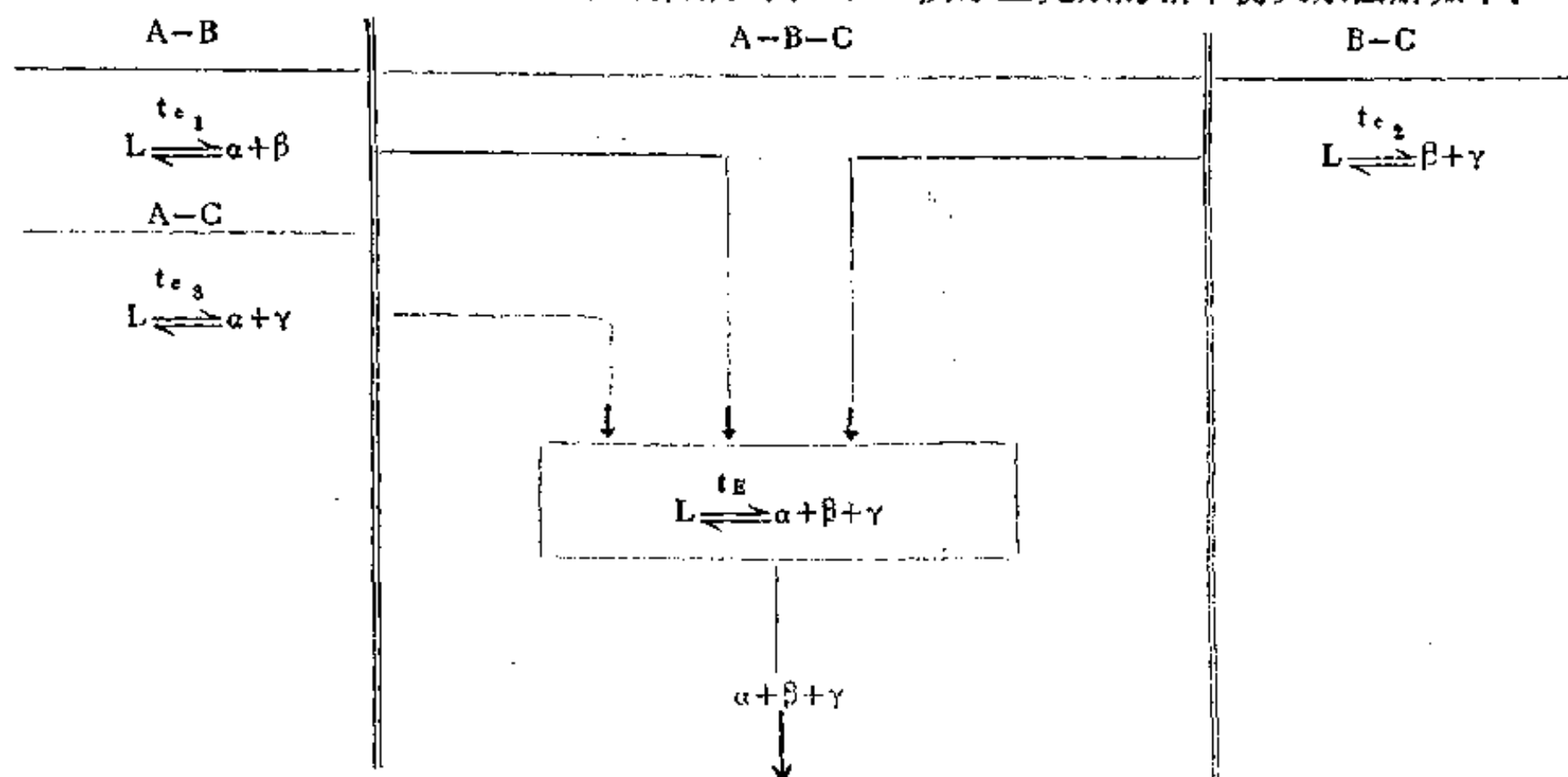


图 6.25 为此相图在两个不同温度的等温截面。

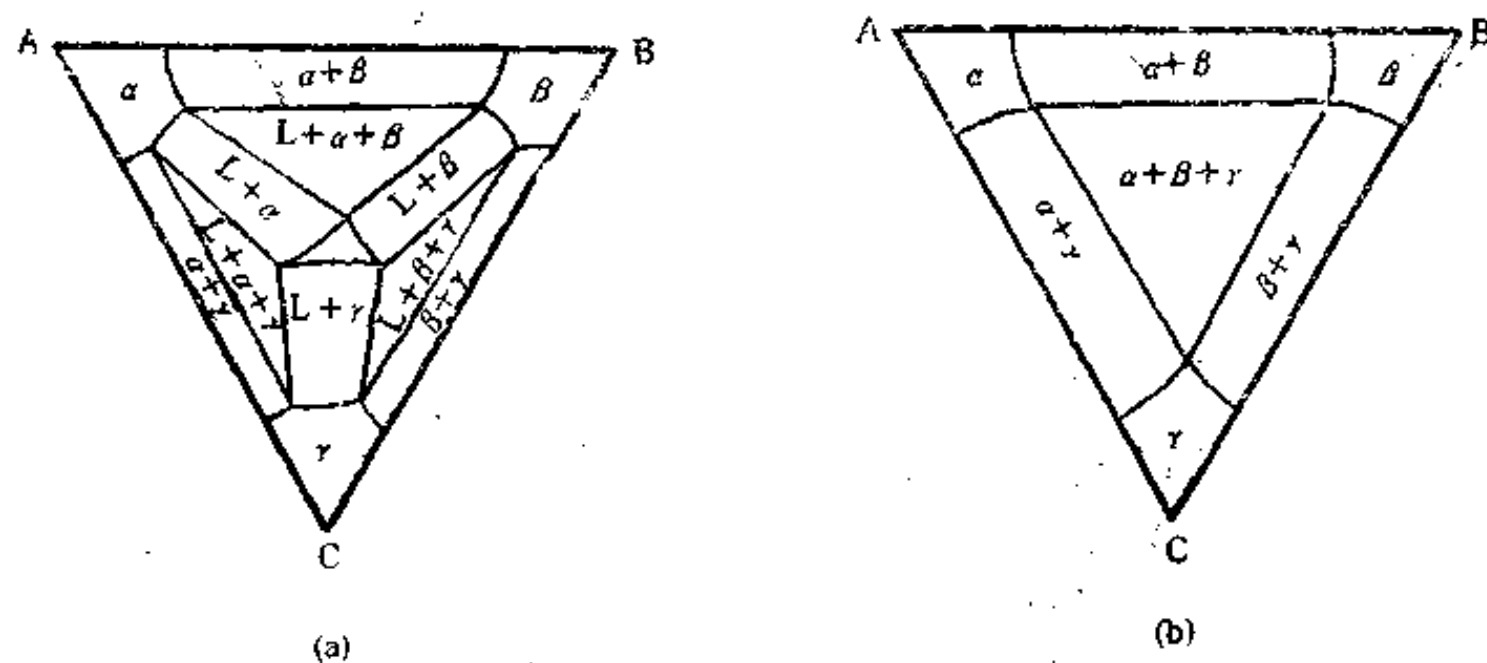


图 6.25 图 6.23 的两个等温截面  
(a)  $e_s > T > E$  (b)  $T < E$



## § 9.2 典型合金凝固过程分析

下面分析图 6.26 中合金  $n$  的凝固过程。图 6.27 为过  $n$  点并平行于  $BC$  边的垂直截面。

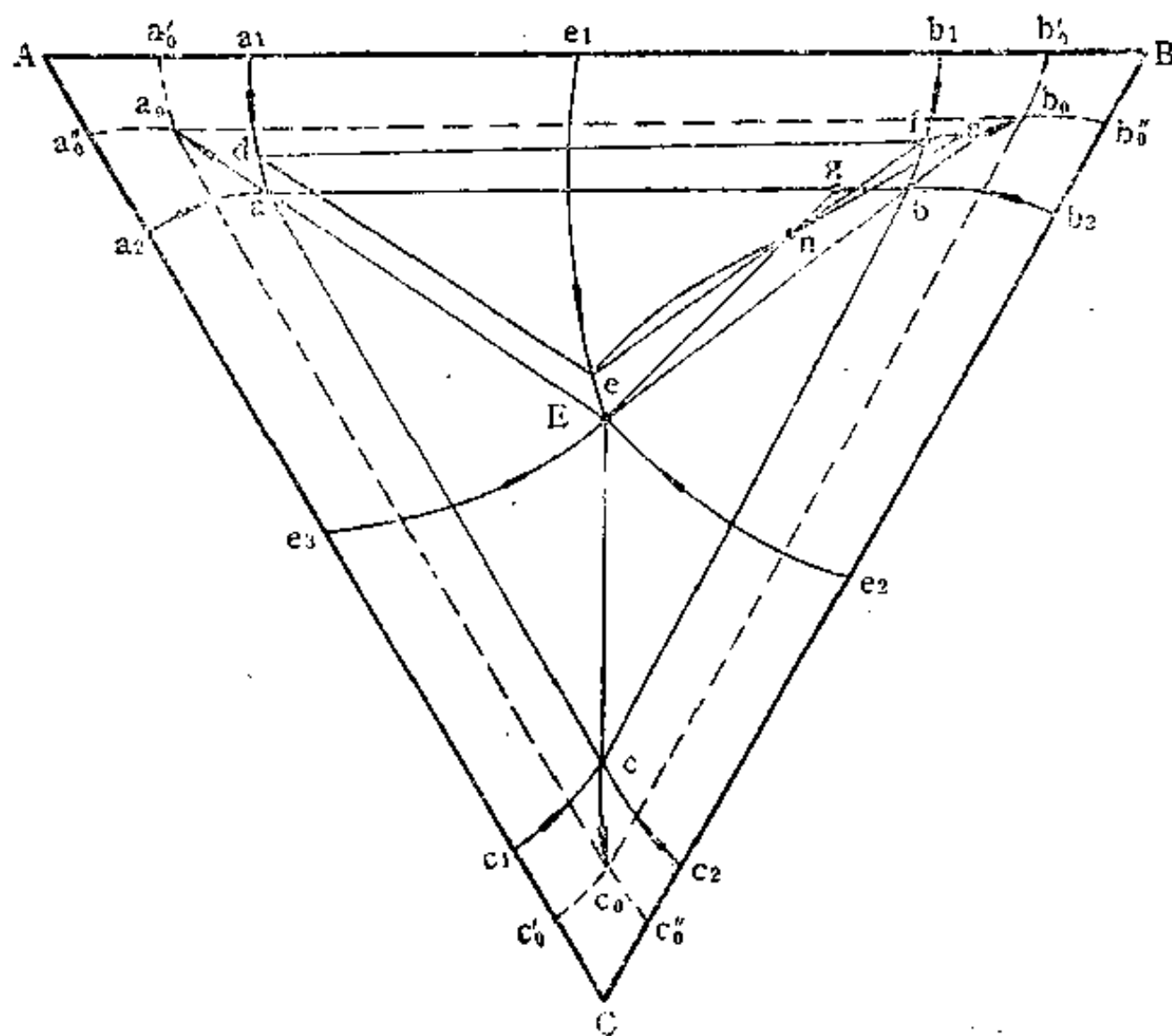


图 6.26 合金  $n$  的凝固过程分析

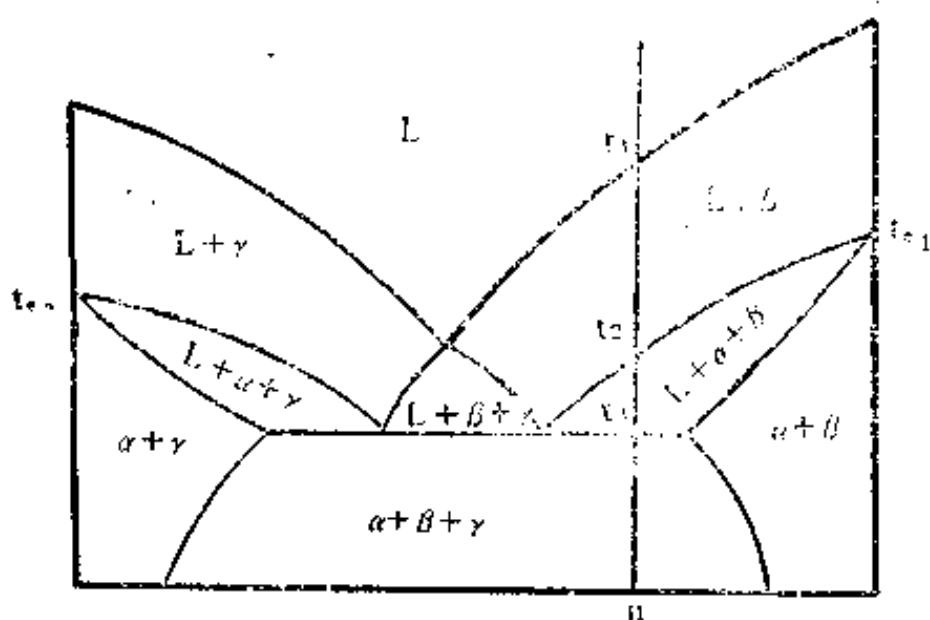


图 6.27 过  $n$  点并平行于  $BC$  边的垂直截面

合金  $n$  的凝固过程中，各相成分及含量的变化情况是不能从垂直截面得知的，但是可以表示在相图的投影图中，如图 6.26 所示。合金  $n$  由液相冷却到  $t_1$  时，开始凝固出成分为

从垂直截面可以看出，合金  $n$  由液相冷却到  $t_1$  时，首先将凝固出初生的  $\beta$  相；到了  $t_2$  就开始进行三相共晶反应  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ，即由液相凝固出两相共晶体  $\alpha + \beta$ ；到了  $t_3$ ，三相共晶反应结束，四相共晶反应开始，直到液相全部消失，四相共晶反应的产物叫做三相共晶体  $\alpha + \beta + \gamma$ 。温度继续下降时， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个相的固溶度还有一些变化。当固溶度变化不大、或冷却较快时，常常可以不必考虑次生相的析出。

s(在固相面上)的初生 $\beta$ 相。随着温度的下降,凝固过程继续进行,液相及 $\beta$ 相成分各沿液相面及固相面改变。温度到达 $t_2$ 时,液相及 $\beta$ 相的成分分别达到三相共晶平衡 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 的 $L\beta$ 直纹面上的 $e$ 点及 $f$ 点,根据直线法则, $n$ 点一定在 $ef$ 连接线上, $\Delta def$ 为 $t_2$ 时的连接线三角形。接着合金 $n$ 将进行三相共晶反应 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ,液相、 $\alpha$ 相及 $\beta$ 相的成分各沿 $eE$ 、 $da$ 、 $fb$ 三条单变线改变。当温度到达 $t_3$ 时,这三个相的成分分别到达 $E$ 、 $a$ 、 $b$ 点,此时合金应进行四相共晶反应 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$ ,这是一个恒温反应,温度及各相成分均为一定值。当四相共晶反应结束后,液相消失,合金又处于 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡。随着温度的下降, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 三个相的成分将各沿单变线 $aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$ 改变。在通常的冷却条件下,这一变化不容易进行完全。

合金 $n$ 的显微组织有初生 $\beta$ 相、 $\alpha + \beta$ 两相共晶体及 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相共晶体。根据杠杆定律及重心法则可以计算各组织组成物的重量分数:

1) 初生 $\beta$ 相的重量分数为 $en/ef$ ;

2) 三相共晶体的重量分数为 $ng/Eg$ ( $g$ 点为 $En$ 延长线与共晶三角形 $abc$ 边的交点);

3) 两相共晶体的重量分数为 $(1 - en/ef - ng/Eg)$ 。

以上各项计算都没有考虑次生相的析出。

由相图的投影图可以看出。成分在 $e_1E$ 、 $e_2E$ 及 $e_3E$ 线上的合金,没有初生相,由液相一开始就进行三相共晶反应;成分在 $aE$ 、 $bE$ 及 $cE$ 线上的合金,由液相凝固出初生相后,到了 $E$ 点的温度就直接进行四相共晶反应而没有三相共晶反应,因此合金中只有初生相及三相共晶体。成分在 $E$ 点的合金,由液相直接进行四相共晶反应,因此合金的组织全部是三相共晶体。此外,凡是成分在共晶三角形 $abc$ 内的合金才会进行四相共晶反应。

### § 9.3 固溶度极小时的相图

当固溶体的固溶度小到可以忽略不计时,这种类型的相图就大为简化,图 6.28 为其投影图。此时共晶三角形 $abc$ 与成分三角形重合,投影图中只有 $e_1E$ 、 $e_2E$ 及 $e_3E$ 三条液相面的交线(这三条线也是三个三相共晶平衡中液相的单变线)以及 $AE$ 、 $BE$ 、 $CE$ 三条连

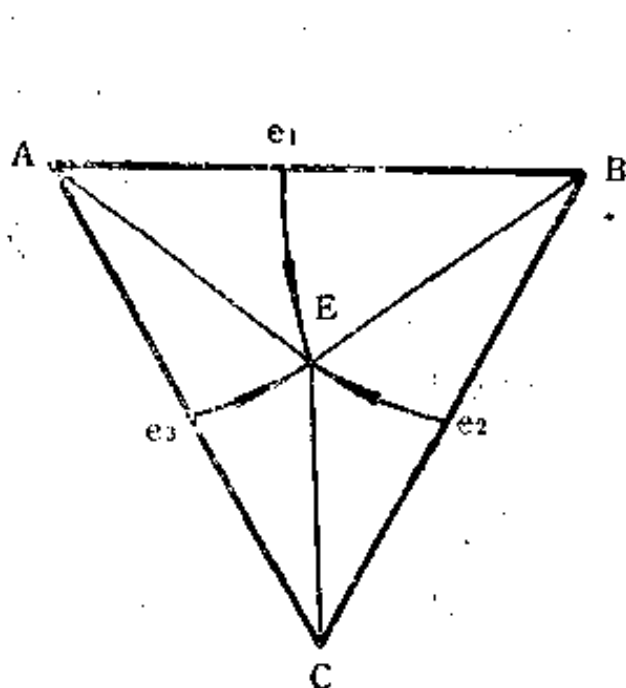


图 6.28 三组元在固态互不溶解并有四相共晶平衡时的相图投影图

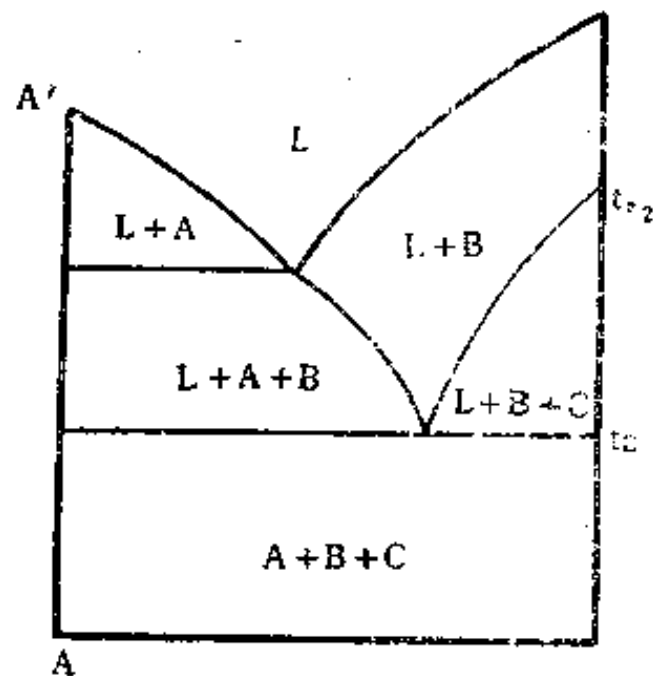


图 6.29 图 6.28 中过 $A$ 点并与 $e_1E$ 线相交的截线上的垂直截面

接线（相当于图 6.24 中共晶三角形上的  $aE$ 、 $bE$ 、 $cE$  线）。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个单相区缩至 A、B、C 纯组元处； $\alpha+\beta$ 、 $\beta+\gamma$ 、 $\gamma+\alpha$  三个两相区分别缩到 A-B、B-C、C-A 二元系。

图 6.29 为过图 6.28 中 A 点并与  $e_1E$  线相交的截线上的垂直截面。应当注意到，过 A 点的截面与三相平衡中的  $L\alpha$  直纹面均相交成水平直线。

共晶合金是合金系中熔点最低的合金，因此又叫做低熔点合金。低熔点合金在实际中的应用也很多，除了能做保险丝、焊料外，还可以做模型以及薄壁管弯曲时的填充物。组元愈多，共晶合金的熔点也愈低（但是并不是任何合金系都有共晶点）。例如，成分为 52.5% Bi、32% Pb、15.5% Sn 的合金，其熔点为  $95^\circ\text{C}$ ；成分为 50% Bi、26.7% Pb、13.3% Sn、10% Cd 的四元合金，其熔点为  $70^\circ\text{C}$ ；而成分为 44.7% Bi、22.6% Pb、19.1% In、8.3% Sn、5.3% Cd 的五元合金，其熔点只有  $46.8^\circ\text{C}$ 。

## §10 三元系中的四相包共晶平衡

四相包共晶平衡  $L+\alpha\rightleftharpoons\beta+\gamma$  是由液相与一个固相共同作用产生另外两个固相。在四相平衡前，最少是  $L+\alpha$  两相平衡，但是在一般情况下，还有  $\beta$  相或  $\gamma$  相。因此，就整个四相包共晶平衡的范围而言，四相包共晶平衡前应当有两个三相平衡  $L+\alpha+\beta$  和  $L+\alpha+\gamma$ 。这两个三相平衡可以都是包晶平衡，也可以都是共晶平衡，还可以一个是包晶平衡，一个是共晶平衡；四相平衡后有两个三相平衡，其中一个共晶平衡，另一个是三个固相之间的平衡。

图 6.30 为三元系中一个四相包共晶平衡

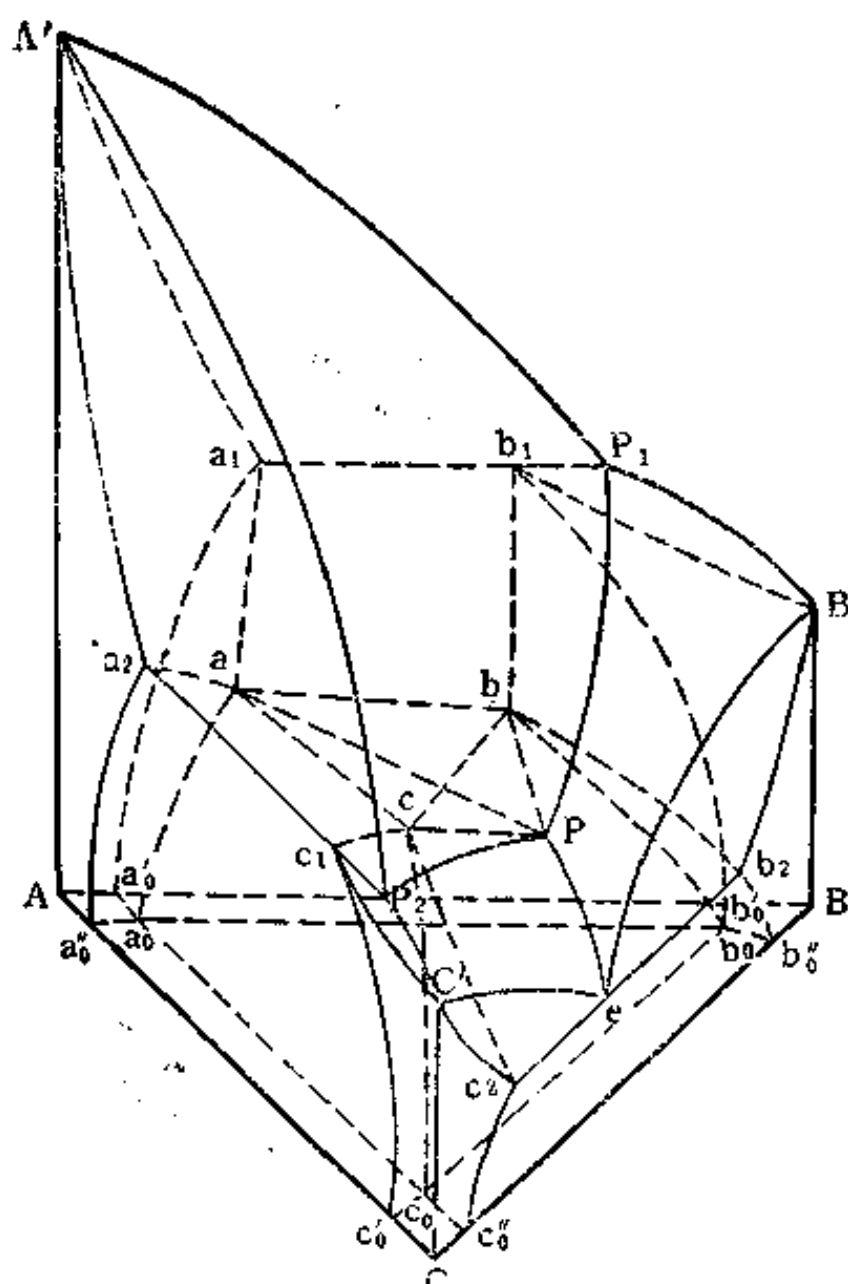


图 6.30 有四相包共晶平衡的相图

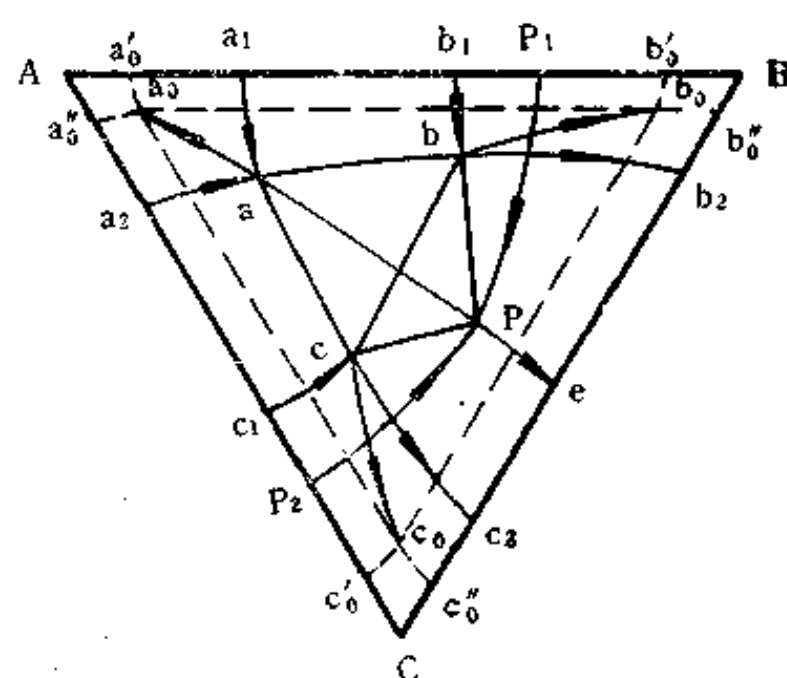


图 6.31 图 6.30 的投影图

$L+\alpha\rightleftharpoons\beta+\gamma$  的相图，图 6.31 为其投影图。四相平衡前的两个三相平衡均为包晶平衡，即  $L+\alpha\rightleftharpoons\beta$  及  $L+\alpha\rightleftharpoons\gamma$ 。前者始于 A-B 二元系，终止于包共晶四边形  $Pabc$  上的一个连接线三角形  $Pab$ ， $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三个相的成分分别沿  $P_1P$ 、 $a_1a$ 、 $b_1b$  三条单变线改变；

后者始于 A-C 二元系，终止于包共晶四边形上的一个连接线三角形  $Pac$ 。L、 $\alpha$ 、 $\gamma$  三个相的成分分别沿  $P_2P$ 、 $a_2a$ 、 $c_1c$  三条单变线改变。四相平衡后的两个三相平衡，一个是共晶平衡  $L \rightleftharpoons \beta + \gamma$ ，始于包共晶四边形上的一个连接线三角形  $Pbc$ ，终止于 B-C 二元系，L、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个相的成分分别沿  $Pe$ 、 $bb_1$ 、 $cc_1$  三条单变线改变；另一个三相平衡为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个固相间的平衡，始于包共晶四边形上的一个连接线三角形  $abc$ ，终止于室温时的连接线三角形  $a_0b_0c_0$ ， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个相的成分分别沿  $aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$  三条单变线改变。

这个三元系的相平衡关系图解如下：

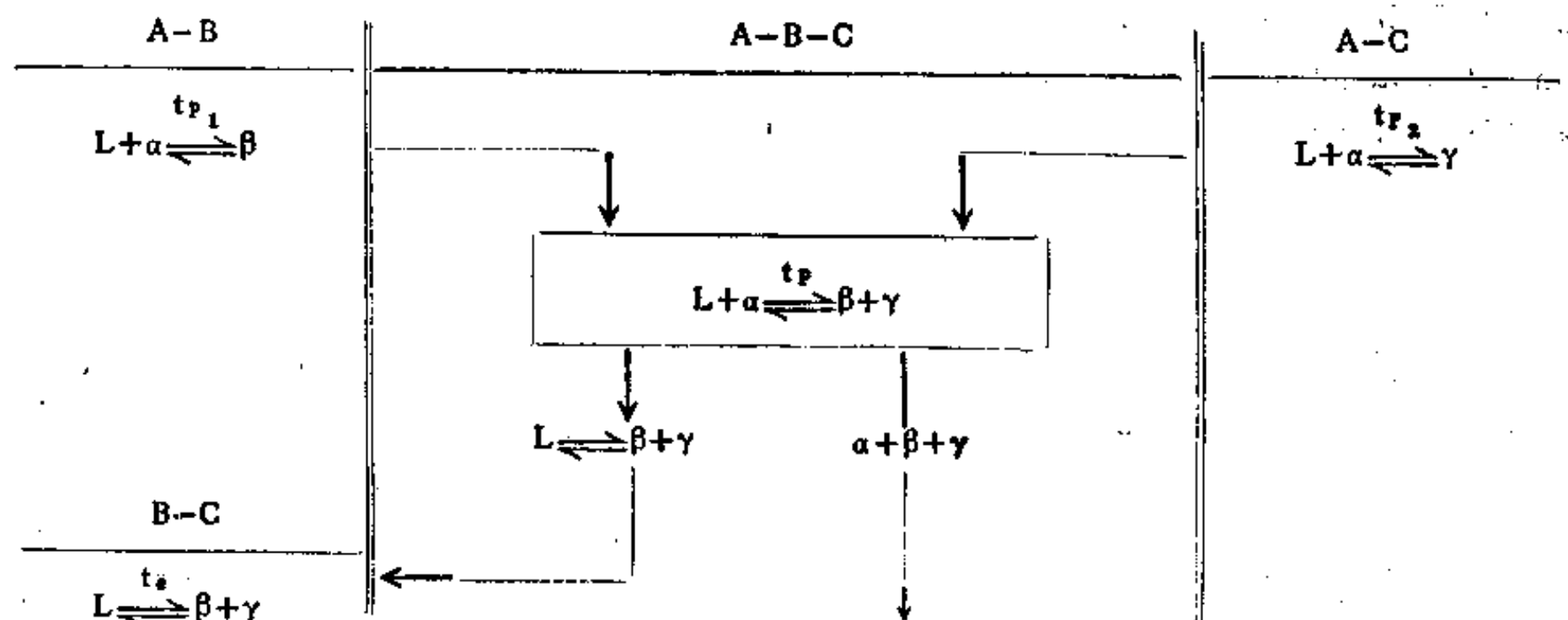


图 6.32 为过图 6.31 P 点并平行于 AB 边的截线上的垂直截面。

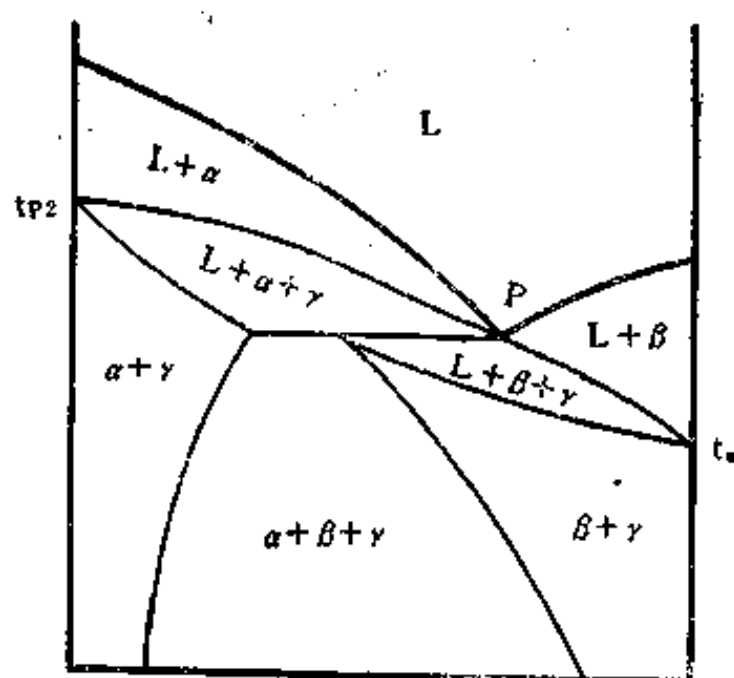


图 6.32 过图 6.31 P 点并平行于 AB 边的垂直截面

## §11 三元系中的四相包晶平衡

四相包晶平衡 ( $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ ) 是由液相与两个固相共同作用产生另一固相。图 6.33 为三元系中有这种四相平衡的相图，图 6.34 为其投影图。

四相平衡前只有一个三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ，它始于 A-B 二元系，终止于包晶

三角形  $Pab$ ,  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三个相的成分分别沿  $e_1P$ 、 $a_1a$ 、 $b_1b$  三条单变线改变。这个三相平衡复盖了整个包晶三角形, 因此进行四相包晶平衡之前, 必须先进入这三个相区。四相平衡后有三个三相平衡, 其中两个是包晶平衡, 即  $L+\alpha\rightleftharpoons\gamma$  及  $L+\beta\rightleftharpoons\gamma$ , 二者分别始于包晶

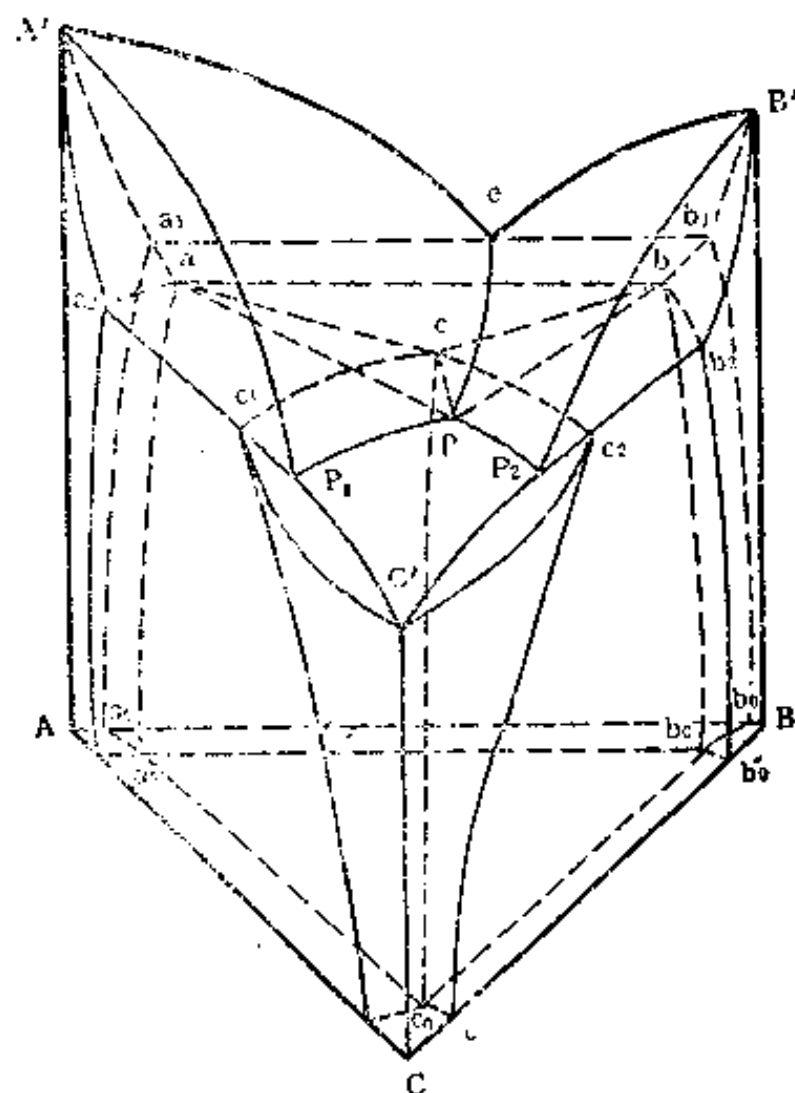


图 6.33 有四相包晶平衡的相图

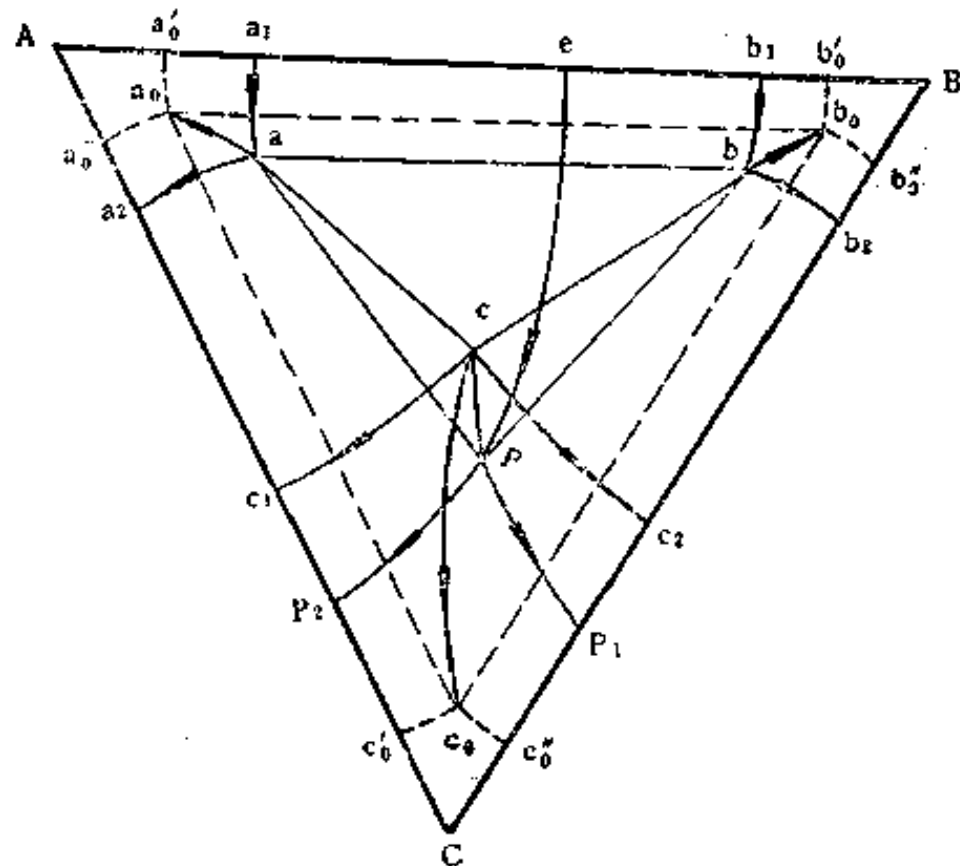
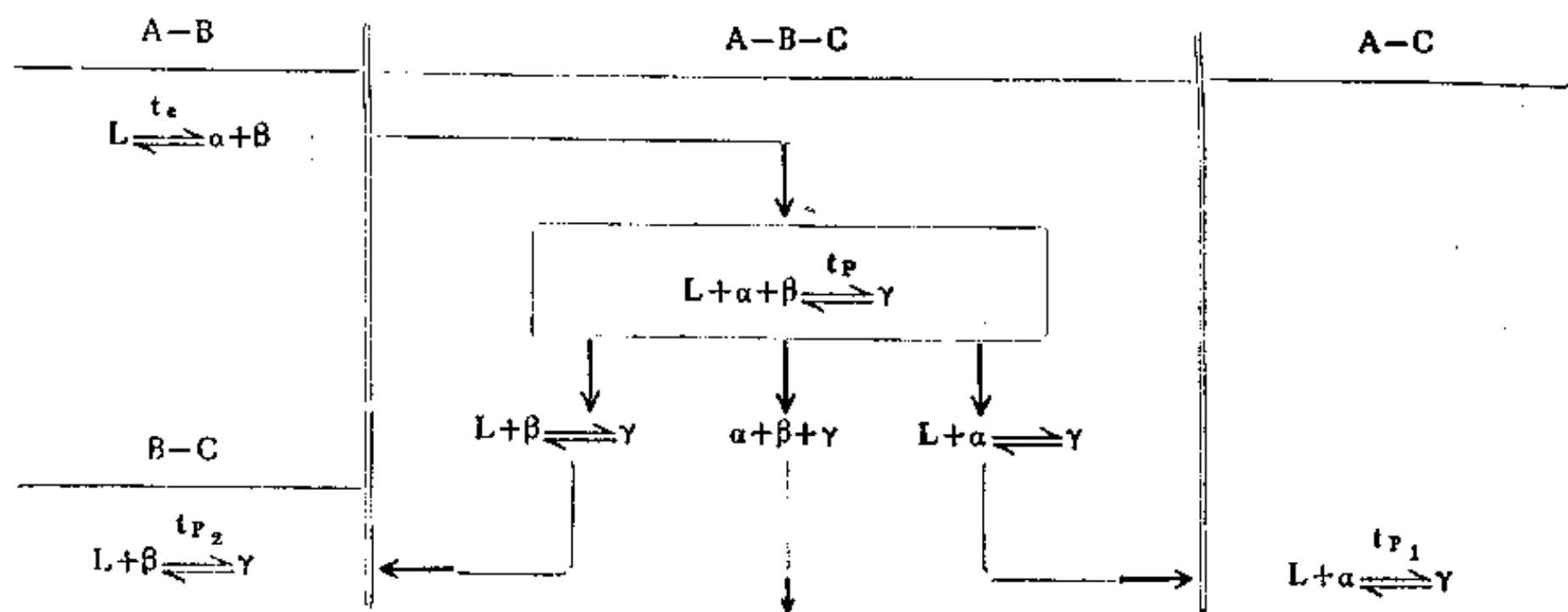


图 6.34 图 6.33 的投影图

三角形上的两个连接线三角形  $Pac$  及  $Pbc$ , 并分别终止于  $A-C$  及  $B-C$  二元系。另一个三相平衡为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个固相之间的平衡, 三个相的成分分别沿  $aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$  三条单变线改变。


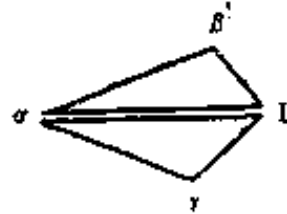
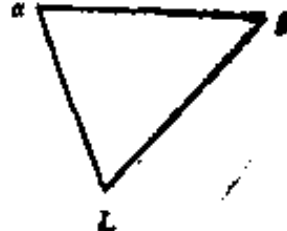
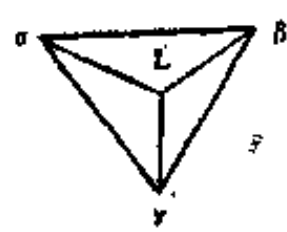
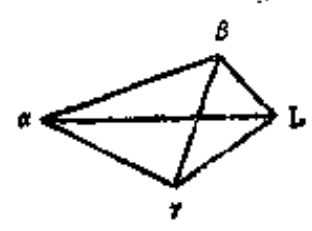
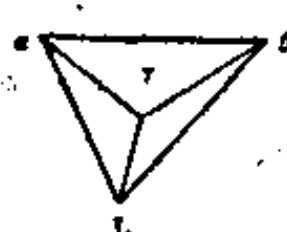
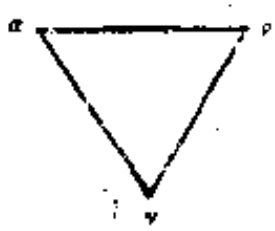

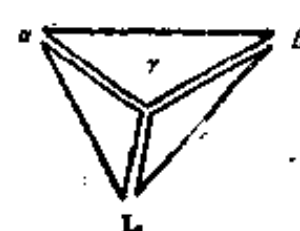
这个三元系的相平衡关系图解如下:



## §12 三元系中的四相平衡小结

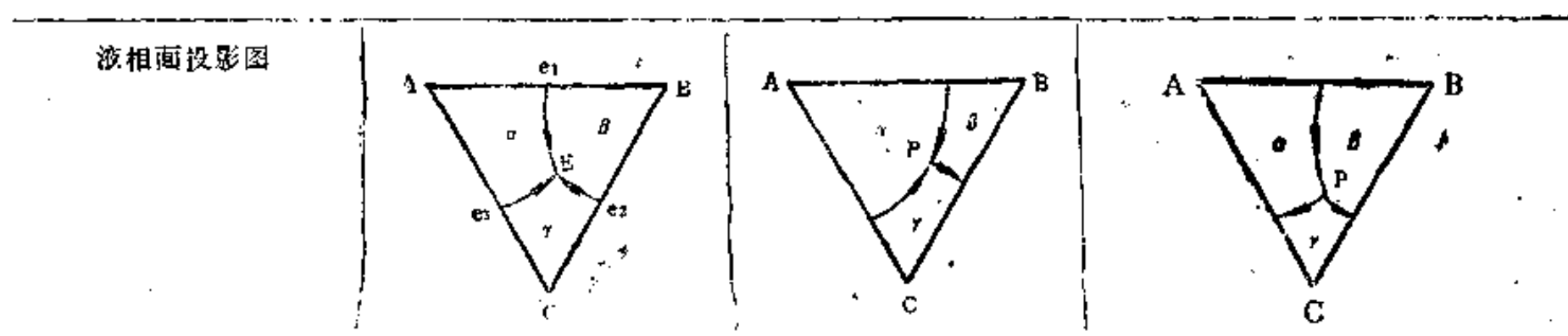
现在把前面讨论过的三种四相平衡所具有的特点总结在表 6.1 中，

表 6.1 三元系中的四相平衡

四相平衡类型	共晶平衡 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$	包共晶平衡 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$	包晶平衡 $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$
四相平衡前的三相平衡	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $L \rightleftharpoons \beta + \gamma$ $L \rightleftharpoons \gamma + \alpha$	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ $L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ ; 或 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ ; 或 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ ; 或 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$
			
四相平衡面	共晶三角形	包共晶四边形	包晶三角形
			
四相平衡后的三相平衡	$\alpha + \beta + \gamma$	$L \rightleftharpoons \beta + \gamma$ $\alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ $L + \beta \rightleftharpoons \gamma$ $\alpha + \beta + \gamma$
			



续表 6.1

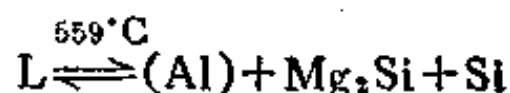


### §13 三元系有中间相时的相图

当三元系中有一个或数个（二元或三元）中间相时，整个系统要比前面介绍过的几种基本类型相图复杂，有时甚至复杂得多，这里介绍几种典型情况。

#### §13.1 一个二元系有一个稳定化合物

如果 A-B-C 三元系中，A-B 二元系有一个非常稳定的中间相  $A_mB_n$ ，且  $A_mB_n$  不形成固溶体，则这个三元系就有可能分成 A- $A_mB_n$ -C 和 B- $A_mB_n$ -C 两个基本三元系，这时  $A_mB_n$  可以看成是合金系的一个组元。例如在铝镁硅三元系中，镁硅二元系有一个很稳定的正常价化合物  $Mg_2Si$ ，镁或硅几乎不固溶于  $Mg_2Si$ ，这个三元系可以分成 Al- $Mg_2Si$  和 Al- $Mg_2Si$ -Si 两个基本三元系。图 6.35 为 Al- $Mg_2Si$ -Si 系的液相面投影图并画出 Al- $Mg_2Si$ 、Al-Si、 $Mg_2Si$ -Si 三边的展开图，这部分有一个四相共晶平衡：



式中 (Al) 为铝基固溶体。

Al- $Mg_2Si$  截面是铝镁硅三元系中的一个截面，也是现在所分出的 Al- $Mg_2Si$ -Si 基本三元系的一个二元系，这个截面具有二元相图的性质，即截面上有关的线存在相平衡关系，

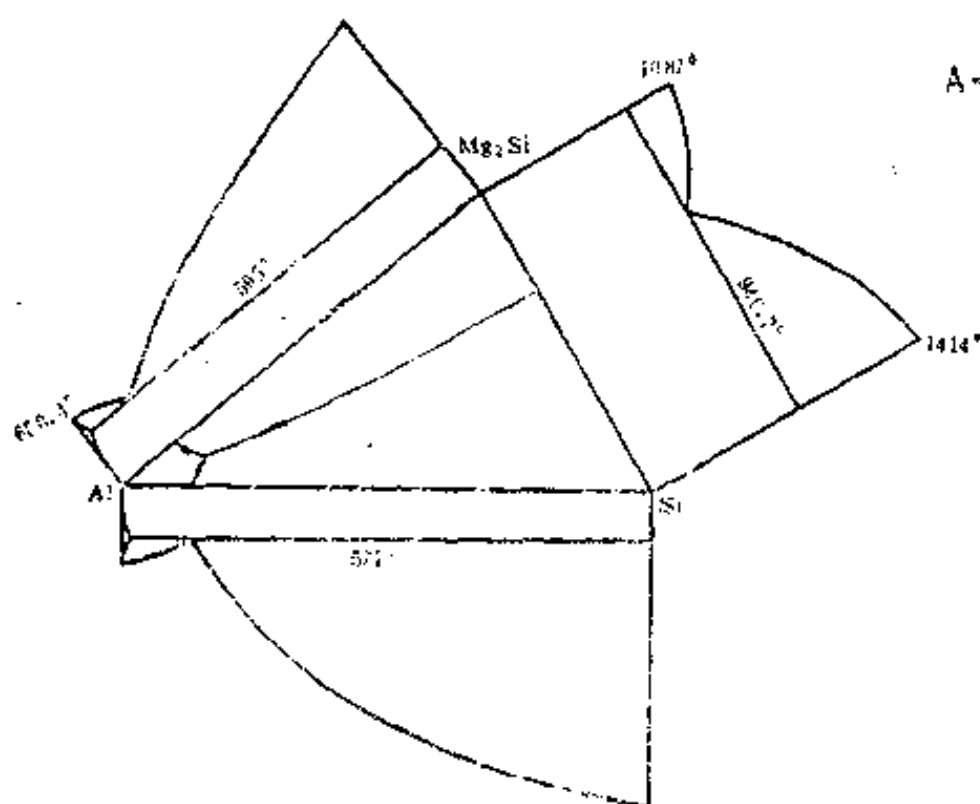


图 6.35 Al- $Mg_2Si$ -Si 三元系的液相面投影图及三个边的展开图

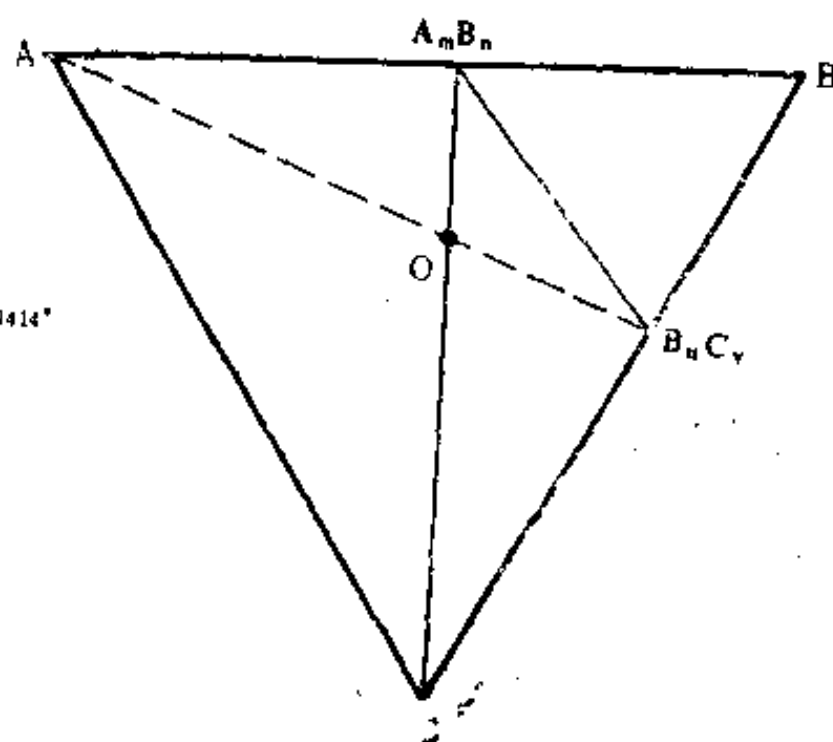


图 6.36 三元系有两个二元稳定化合物时相图的划分

截面上任一合金的凝固过程中，相的成分的变化都在此截面上。这种截面又叫做伪二元截面。

当中间相  $A_mB_n$  有一定的固溶度时， $C-A_mB_n$  截面就不一定严格地具有二元相图的性质。有时，尽管  $A_mB_n$  是一个稳定化合物，但却与系统中的其它相进行四相包共晶平衡，这时就不能将三元系分成两个基本三元系，也不存在  $C-A_mB_n$  伪二元截面。但是在有些文献中，凡是通过纯组元的垂直截面都称为伪二元截面，这是需要加以注意的（本书不采用这个定义）。

### § 13.2 两个二元系各有一个稳定化合物

如果三元系的  $A-B$  和  $B-C$  二元系分别有一个稳定化合物  $A_mB_n$  和  $B_pC_q$ ，则这个三元系有可能分成三个基本三元系，一共有两种可能的分法（图 6.36）：

1. 连接  $A_mB_n-C$  及  $A_mB_n-B_pC_q$ ，分成  $A-A_mB_n-C$ 、 $C-A_mB_n-B_pC_q$ 、 $A_mB_n-B_pC_q-B$  三个基本三元系，

2. 连接  $A-B_pC_q$  及  $A_mB_n-B_pC_q$ ，分成  $A-B_pC_q-C$ 、 $A-B_pC_q-A_mB_n$ 、 $A_mB_n-B_pC_q-B$  三个基本三元系。

但是这两种分法中只有一种分法是符合实际情况的，用显微分析法可以判断哪一种分法是正确的。如果  $O$  点合金是由  $A_mB_n$  及  $C$  两个相组成，第一种分法是正确的；如果  $O$  点合金是由  $A$  及  $B_pC_q$  两个相组成，则后一种分法是正确的。

### § 13.3 三元系内有一个三元稳定化合物

如果三元系有一个三元稳定化合物  $A_3B_3$ （即  $S$  相）， $A$ 、 $B$ 、 $C$  纯组元和  $S$  相均互不溶解，这个三元系有可能分成  $A-B-S$ 、 $A-C-S$ 、 $B-C-S$  三个基本三元系，如图 6.37 所示。

图中还给出液相面投影图，在这个例子中，假定三个二元系都是共晶型， $e_1E_1$ 、 $e_2E_2$ 、 $e_3E_3$  分别为来自  $A-B$ 、 $B-C$ 、 $C-A$  二元系的三相共晶平衡的液相单变线， $E_1E_2$ 、 $E_2E_3$ 、 $E_3E_1$  分别为  $L \rightleftharpoons B+S$ 、 $L \rightleftharpoons C+S$ 、 $L \rightleftharpoons A+S$  三相共晶平衡的液相单变线，它们都是连续的曲线，其最高点分别在  $B-S$ 、 $C-S$ 、 $S-A$  伪二元截面上，每个三相平衡的三个直线面均相切于伪二元截面上的共晶水平线上。 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  分别为  $A-B-S$ 、 $B-C-S$ 、 $A-C-S$  基本三元系的四相共晶平衡点。

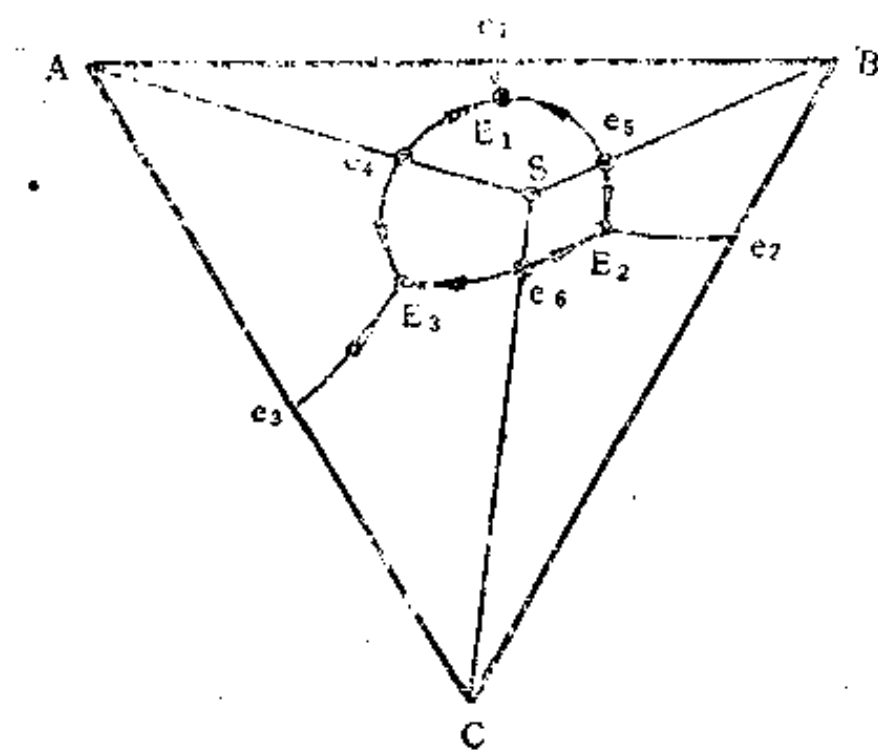


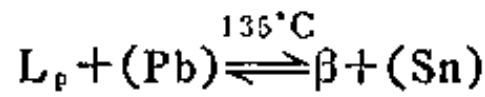
图 6.37 三元系有一个三元稳定化合物时相图的划分及液相面投影图

图 6.37 三元系有一个三元稳定化合物时相图的划分及液相面投影图

### § 13.4 一个二元系有一个不稳定化合物

在这种情况下，无法将三元系分成几个基本三元系，也不存在伪二元截面。铋铅锡三元系就属于这一情况，图 6.38 (a) 为此三元系的液相面投影图。为了便于分析，图 6.38

(b)、(c)、(d) 分别给出铋铅、铅锡、铋锡二元相图。 $\beta$  相是以中间相  $\text{BiPb}_3$  为的固溶体, (Bi)、(Pb)、(Sn) 分别为以铋、铅、锡为基的固溶体。这个三元系有两个四相平衡, 一个是四相包共晶平衡:



另一个是四相共晶平衡:

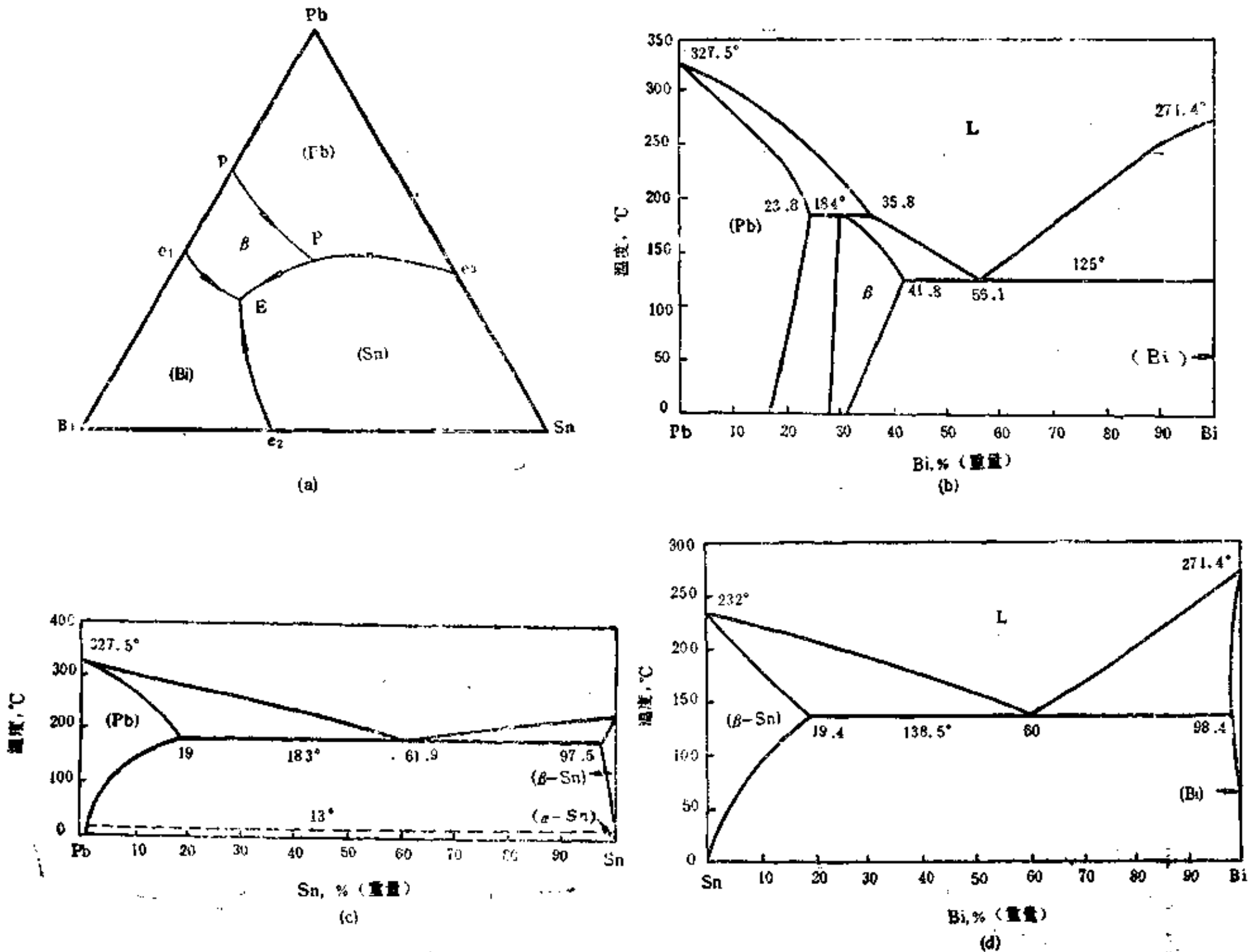


图 6.38

(a) 铋铅锡三元系液相面投影图 (b) 铅铋二元相图 (c) 铅锡二元相图 (d) 锡铋二元相图

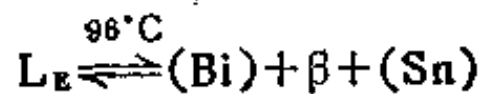


图 6.39 为三个铋铅锡系合金自液态缓慢冷却后的显微组织, 其成分如表 6.2 所示。

合金 a 位于 (Sn) 的液相面内并靠近 Bi-Sn 二元系, 凝固时首先结晶出初生 (Sn) (黑色枝晶), 然后得到 (Bi) + (Sn) 两相共晶体, 最后进行四相共晶反应, 得到 (Bi) + (Sn) +  $\beta$  三相共晶体。合金 b 位于 (Bi) 的液相面内并在 Bi-E 线上, 因此, 这个合金中没有两相共晶体, 而是在初生 Bi (白色块状) 凝固完就直接进行四相共晶反应,

这个三元系的相平衡关系图解如下：

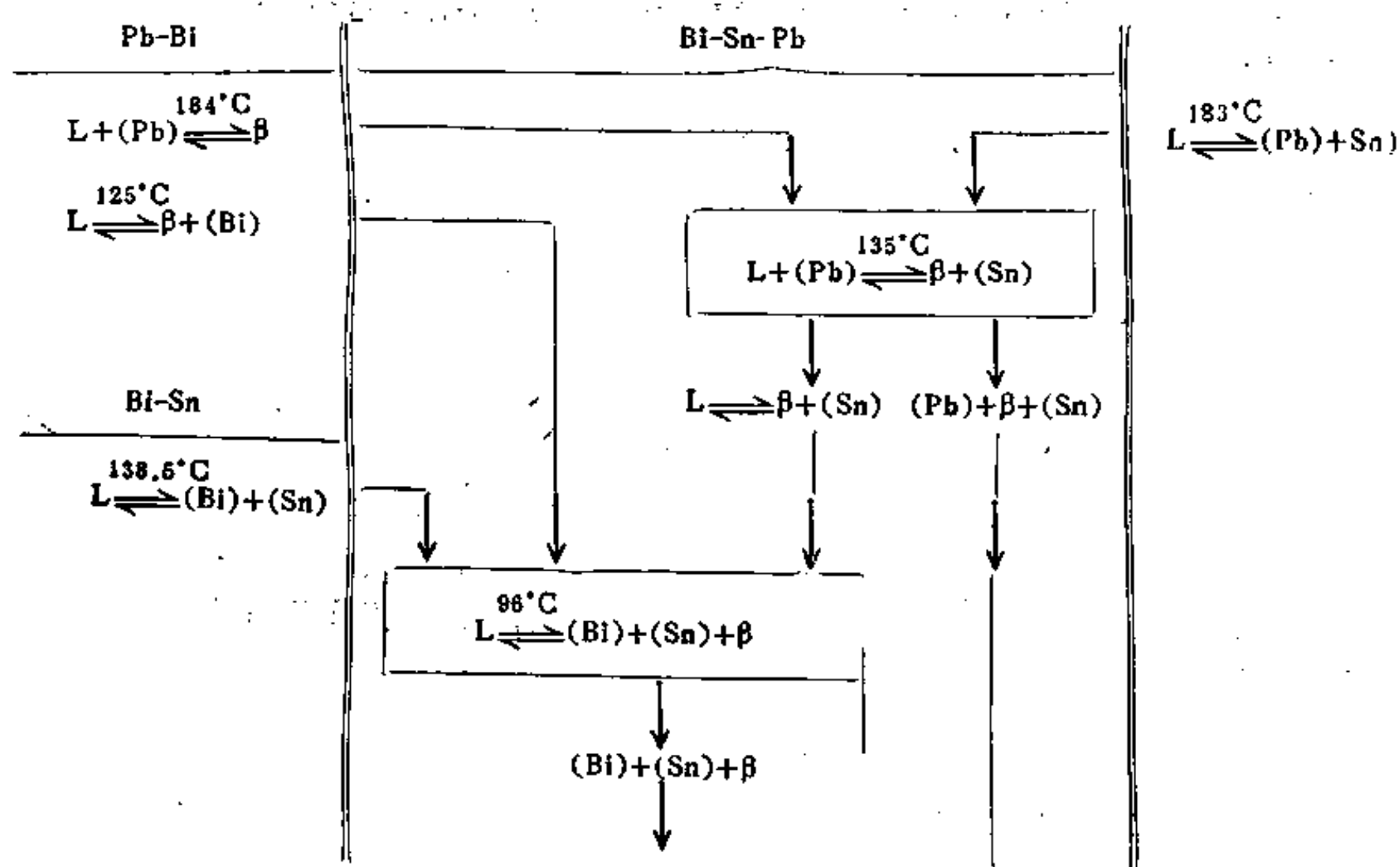
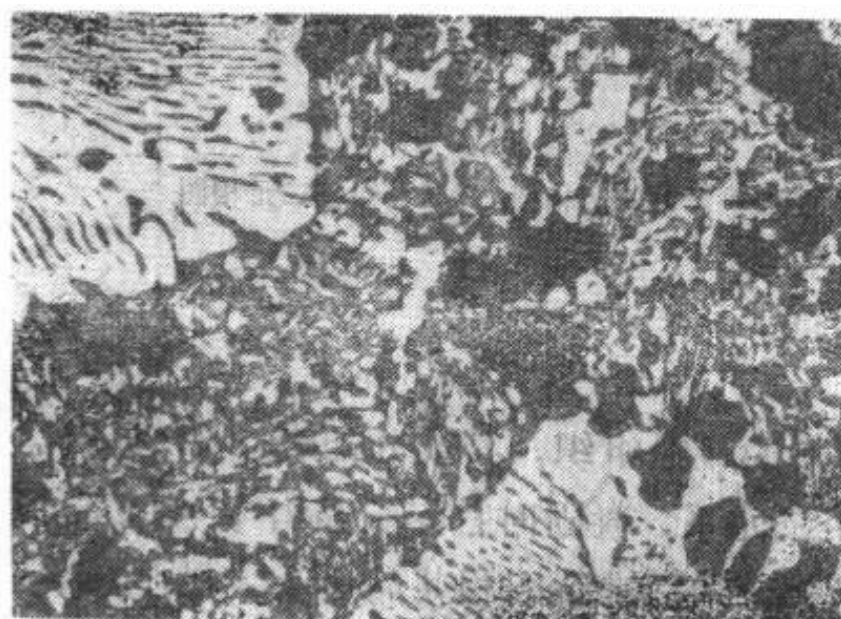


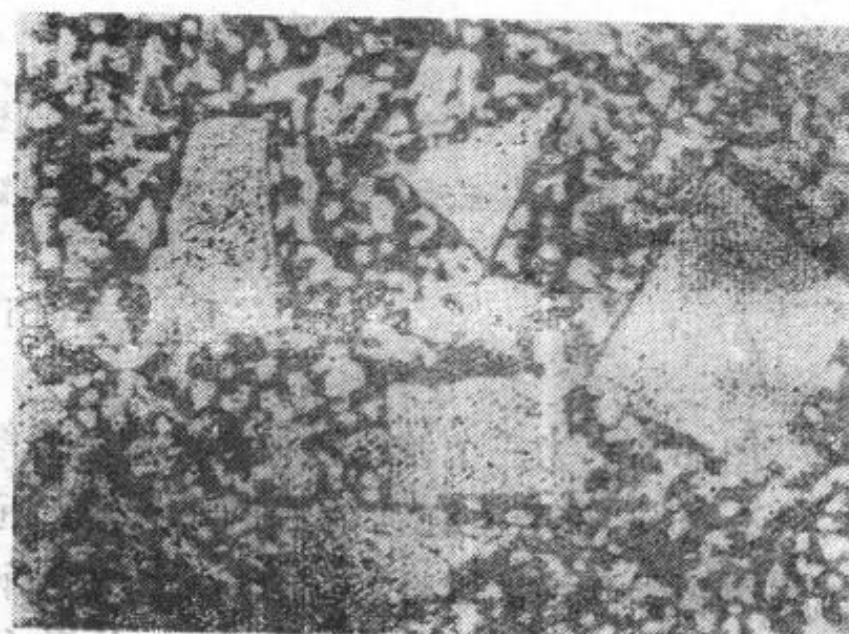
表 6.2 图6.39中的合金成分

分图号	合金成分, 重量百分数		
	锡	铅	铋
a	53	7	40
b	62	25	13
c	50	33	17

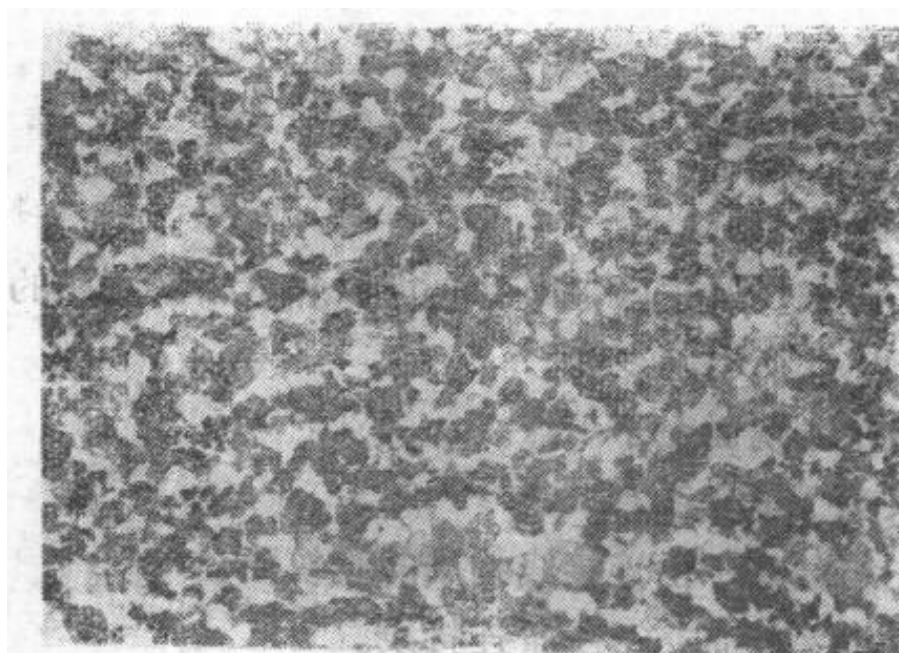
得到三相共晶体。合金 c 正好位于 E 点, 凝固后全部是三相共晶体。在三相共晶体中, (Bi) 为白色, (Sn) 为黑色, β 为灰色。



(a)



(b)



(c)

图 6.39 三个铅锡合金的显微组织(335×)

### § 13.5 三元系内有一个三元不稳定化合物

在这种情况下，三元系不能分成几个基本三元系，也不存在伪二元截面。在图 6.40 所示的液相面投影图中，三个二元系都是共晶型， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别为以 A、B、C 组元为溶剂的固溶体， $e_1P_1$ 、 $e_2P_2$ 、 $e_3E$  分别为来自 A-B、B-C、C-A 二元系的三相共晶平衡的液相单变线。 $\delta$  为三元不稳定化合物，它是由三相包晶反应  $L + \beta \rightleftharpoons \delta$  形成的。 $P_1P_2$  为这个三相平衡的液相单变线，它在三元系中有一个最高点，这个三相平衡的三个直纹面在这个最高温度下相切于一条水平直线上，成分位于这条水平直线上的合金都在恒温下进行  $L + \beta \rightleftharpoons \delta$  三相包晶反应。

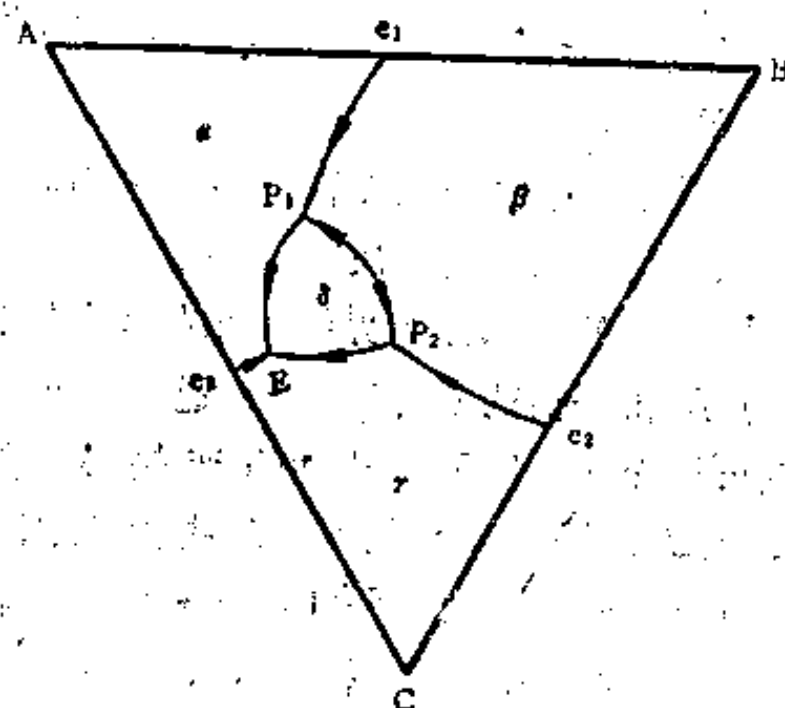


图 6.40 有三元不稳定化合物的三元系液相面投影图

这个三元系有三个四相平衡：

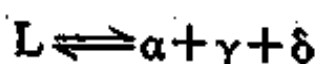
1. 在  $P_1$  点为四相包共晶平衡



2. 在  $P_2$  点也是四相包共晶平衡



3. 在  $E$  点为四相共晶平衡



## § 14 三元相图所遵循的一般规律

以上各节讨论了几种基本类型的三元相图，虽然各个相图的具体形状各不相同，但是它的各类相区、等温截面、垂直截面都有一些共同的特点。

### § 14.1 三元相图各类相区的特点

1. 两个单相区只交于一点。
2. 两个单相区之间夹以两相区，而且是由相邻单相区所属的两个相所组成。
3. 单相区仅与三相区交于单变线。
4. 单相区仅与四相平衡面交于一点。
5. 两个两相区仅交于单变线。
6. 两相区仅与三相区交于由连接线构成的直纹面。
7. 两相区仅与四相平衡面交于一条连接线。
8. 两个三相区仅交于四相平衡面上的一条连接线。
9. 在一个四相平衡面上一定有：  
四个单相区各交于一点；  
六个相区各交于一条连接线；  
四个三相区各交于一个连接线三角形。

### § 14.2 三元相图等温截面中各类相区的特点

#### 1. 单相区

在等温截面中是一块面积，包住它的边界线代表能与其它相平衡的成分。例如图6.41中  $ab$  线是  $\alpha$  相的一部分边界线，在此线上的各点是与  $\beta$  相平衡的  $\alpha$  相成分，通过  $ab$  线上各点可以作  $\alpha$ 、 $\beta$  两相平衡的连接线，如  $a_1\beta_1$ 、 $a_2\beta_2$ 。又如  $bc$  线及  $cd$  线上各点分别是  $\alpha$  相与  $\delta$  相及  $\gamma$  相平衡时， $\alpha$  相的成分。边界线  $abcd$  在  $b$ 、 $c$  二点有转折，表示与  $\alpha$  相平衡的相由一个相转为另一个相。

#### 2. 两相区

在等温截面中也是一块面积，此面积可以看成是由一系列连接线所组成，连接线的两端位于相邻两个相区的边界线上，各连接线不能相交。在同一连接线上不同点的合金都是由成分相同的两个相组成。例如图 6.41 中连接线  $xy$  上的合金， $\alpha$  相的成分都在  $x$  点， $\delta$  相的成分都在  $y$  点。两个相的相对含量可由杠杆定律求出，例如在合金  $p$  中， $\alpha$  相与  $\delta$  相的重量比为  $py/px$ 。

#### 3. 三相区

在等温截面中是连接线三角形，三个相的成分点位于这个三角形的顶点，凡是成分点在此三角形内的合金都处于三相平衡。例如图 6.41 中成分在  $\triangle cef$  内的合金都是由成分为  $c$  的  $\alpha$  相、成分为  $e$  的  $\delta$  相、成分为  $f$  的  $\gamma$  相所组成。各相的相对含量可由重心法则求出。连接线三角形的顶角都是在单相区边界线的转折处，三角形的各边都是相邻两相区边界

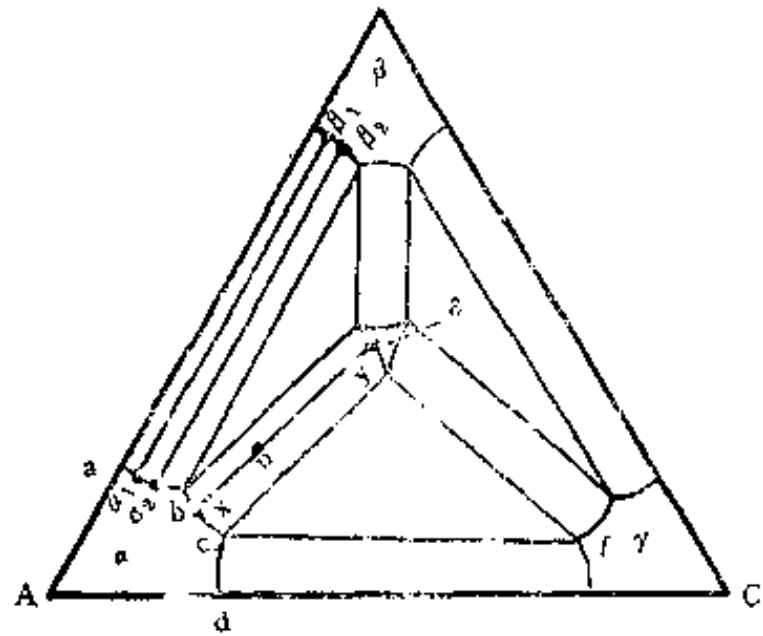


图 6.41 三元系等温截面中各类相区的特点



上的一根连接线。

4. 单相区与两相区的两条分界线与三相区交于一点。此分界线延长后，都进入两相区或都进入三相区（图 6.42a），不能一条进入三相区，另一条进入两相区，或是两条都进入单相区（图 6.42b）。这一规律是由热力学原理推导出，这里从略。

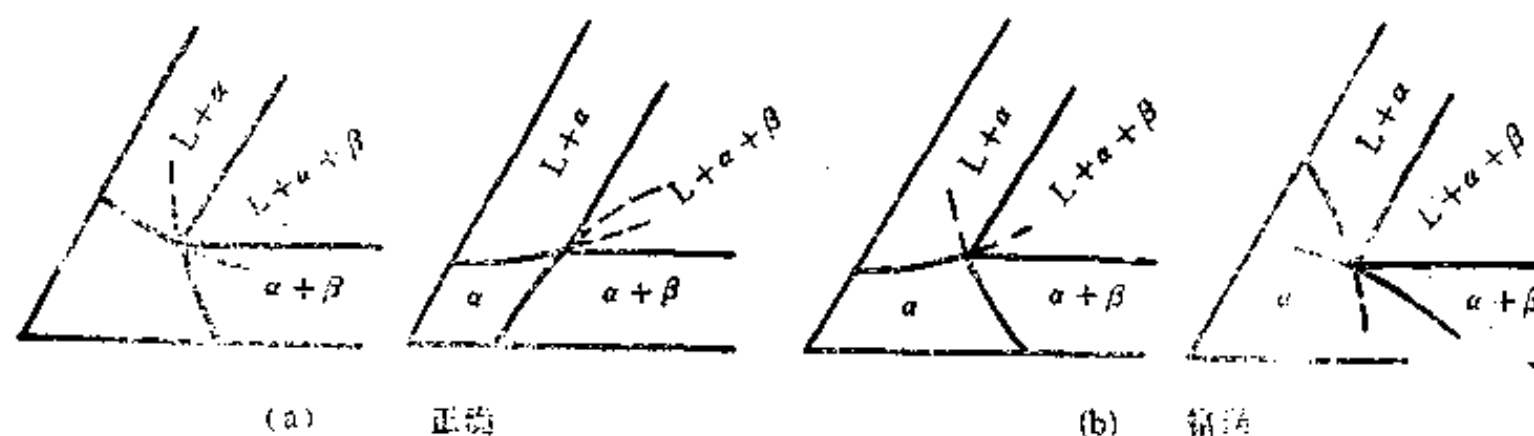


图 6.42 等温截面中单相区与两相区的分界线延长后的位置

### § 14.3 三元相图垂直截面的特点

1. 垂直截面通常有两种截取位置，一种是平行于某一二元系的一系列截面，比较这些截面可以知道第三组元的作用或影响；另一种是通过某个纯组元的截面，在这种截面上的合金，另外两个组元的含量比不变。

2. 由垂直截面可以知道在此截面上不同成分合金的凝固及固态转变温度，一般情况下，两相平衡的连接线均不在此截面上。

3. 垂直截面与三相区各直纹面的交线一般均为曲线，在特定条件下，最多只能有一条交线是水平直线。

4. 如果垂直截面与三相区的三个直纹面均相交，对于三相共晶平衡，有两条交线在上，一条交线在下；对于三相包晶平衡，有一条交线在上，两条交线在下。

5. 垂直截面与四相平衡面的交线是一条水平直线。如果垂直截面与四相平衡前后的四个三相区都相交，对于四相共晶平衡，水平直线上有三个三相区，水平直线下一个三相区；对于四相包晶平衡，水平直线上下各有两个三相区；对于四相包晶平衡，水平直线上有一个三相区，水平直线下一个三相区。

## § 15 实际三元相图分析

实际的三元相图中，比较简单的为数极少，因此在前面讨论各种基本类型三元相图时，大多用假想的 A-B-C 三元系来表示。下面举出几个实际的三元相图（其中大多不是完整的三元系），希望通过对这些相图的分析，可以加深对三元相图一般规律的理解。

### § 15.1 金锑锗三元系

图 6.43 (a)、(b)、(c) 分别绘出金锑、金锗、锑锗二元相图。金锑有一个中间相  $\text{AuSb}_3$ ，这个相在加热到  $460^\circ\text{C}$  时要分解为液相含 53% Sb 及纯锑。金锗及锑锗二元系均为简单的共晶相图。金、锑、锗三组元以及  $\text{AuSb}_3$  在固态的固溶度都非常小，实际上可以忽略不计。

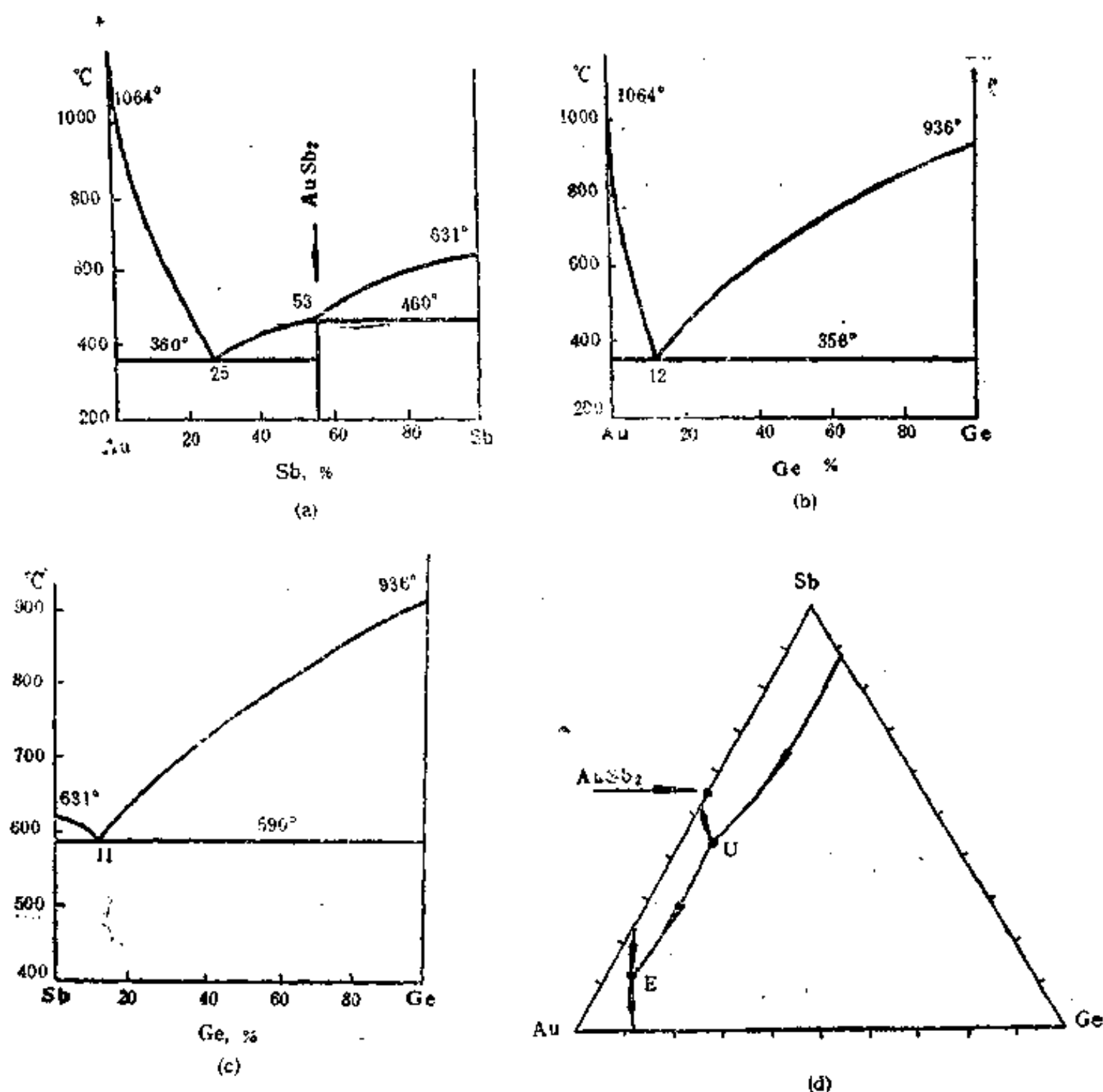
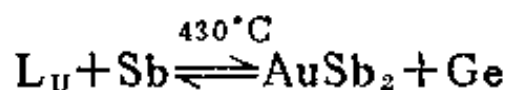


图6.43

(a) 金锑二元相图 (b) 金锗二元相图 (c) 锑锗二元相图 (d) 金锑锗三元相图的液相面投影图

图 6.43(d)为金锑锗三元系的液相面投影图。U 点的温度为  $430^{\circ}\text{C}$ ，E 点的温度为  $288^{\circ}\text{C}$ 。这个三元系有两个四相平衡，一个是四相包共晶平衡：



另一个是四相共晶平衡：

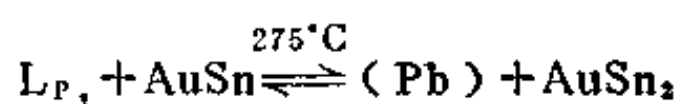


这个相图比较简单，但是在分析时要注意到三组元及中间相在固态完全不互溶的特殊情况（参阅本章 § 9.3）。

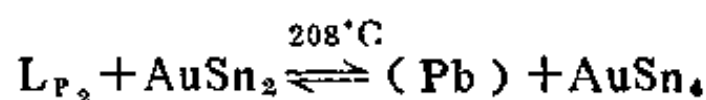
## § 15.2 金铅锡三元系

在电子和通讯工业中，经常使用铅锡合金焊料连结镀金表面，因此有必要研究金铅锡三元系。在金锡二元系中有一系列中间相，其中AuSn 具有一定的熔点，Pb-AuSn 截面为伪二元截面，因此可以分出一个 AuSn-Pb-Sn 基本三元系，图 6.44 为其三个二元系的展开图及液相面等温线投影图。液相面共有五块，分别属于铅基及锡基固溶体（Pb）和（Sn），以及三个中间相 AuSn、AuSn<sub>2</sub>、AuSn<sub>4</sub>。三元系中一共有三个四相平衡：

1. 四相包共晶平衡 ( $P_1$ )



2. 四相包共晶平衡 ( $P_2$ )



3. 四相共晶平衡 ( $E$ )

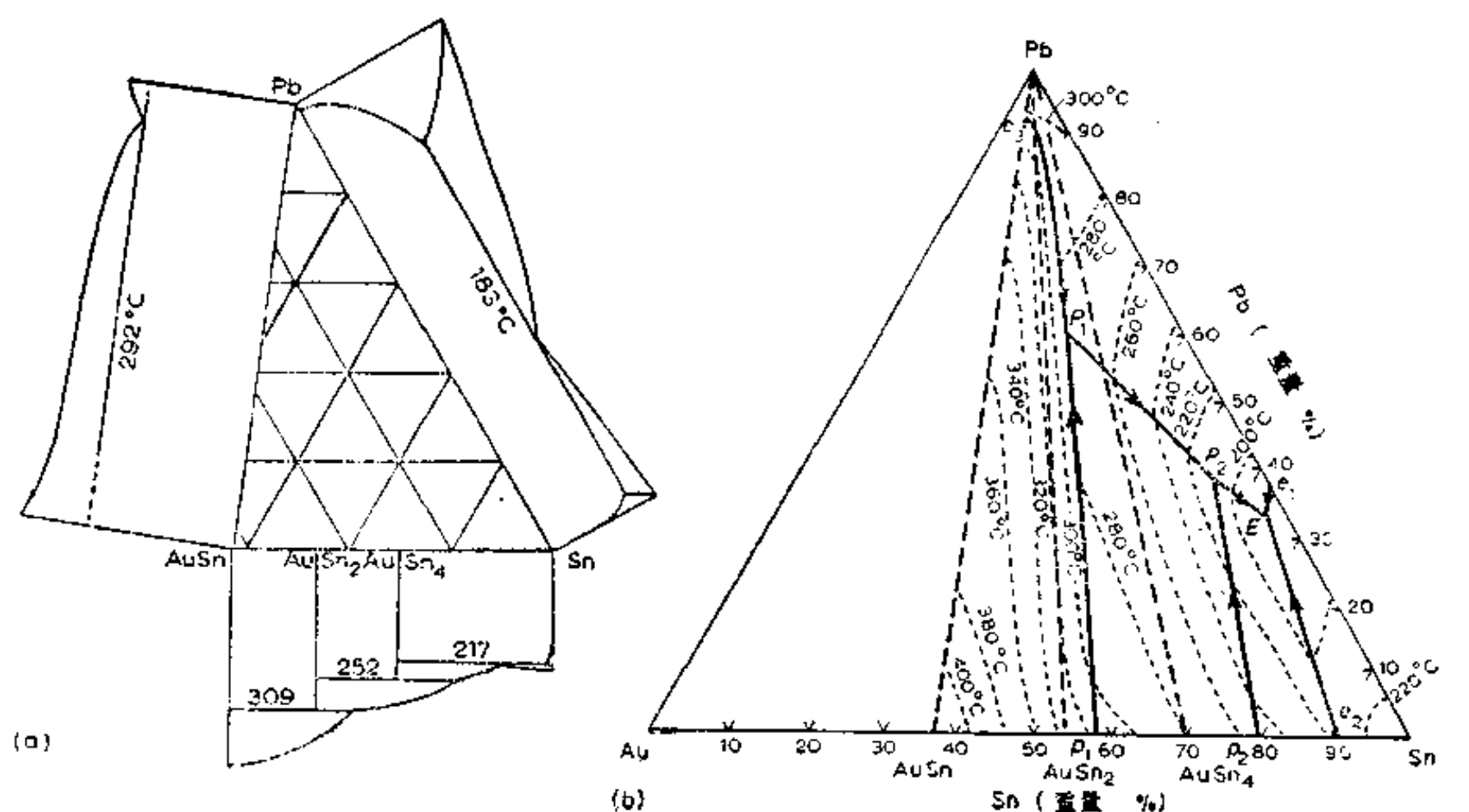
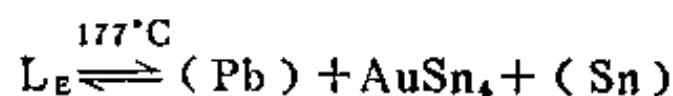


图 6.44 AuSn-Pb-Sn系三个二元系的展开图 (a) 及液相面投影图 (b)

液相面在靠近铅锡二元系处的坡度不大，因此在正常的钎接温度下，熔态钎料可以溶解较多的金，在随后的冷却过程中，会形成片状脆性化合物  $\text{AuSn}_4$ 。避免脆化的一个办法是使镀金层的厚度小于 5 微米。

### § 15.3 银铈镧三元系

图 6.45 为银铈系相图，图 6.46 为银镧系相图。这两个相图极为相似，只有恒温反应的温度和共晶点的成分略有不同。

铈与镧在固态完全互溶。 $\text{Ag}_3\text{Ce}$  与  $\text{Ag}_3\text{La}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Ce}$  与  $\text{Ag}_2\text{La}$  在固态也完全互溶。

图 6.47 为银铈镧三元相图的液相面投影图。这个三元系中没有四相平衡，因此还是一个比较简单的相图。

图 6.48 为银铈镧三元相图立体模型，图中组元成分采用重量百分数，因此各中间相的位置不同于上图。

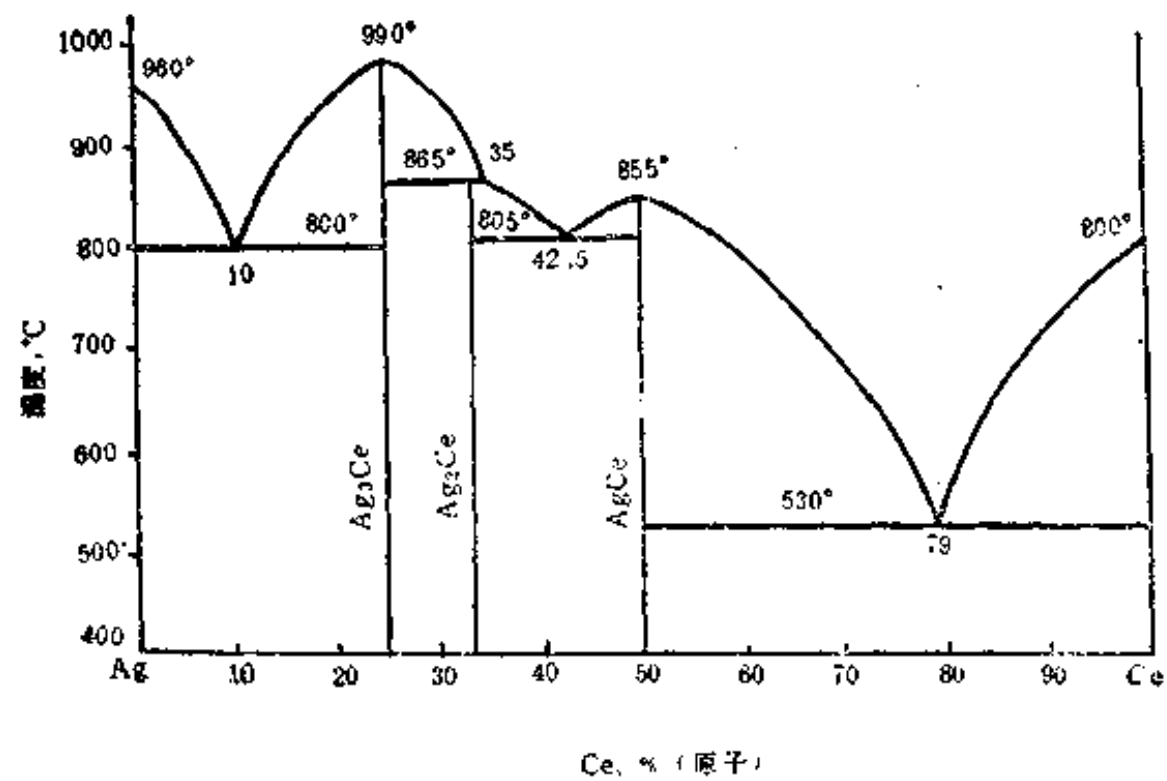


图6.45银铈系相图

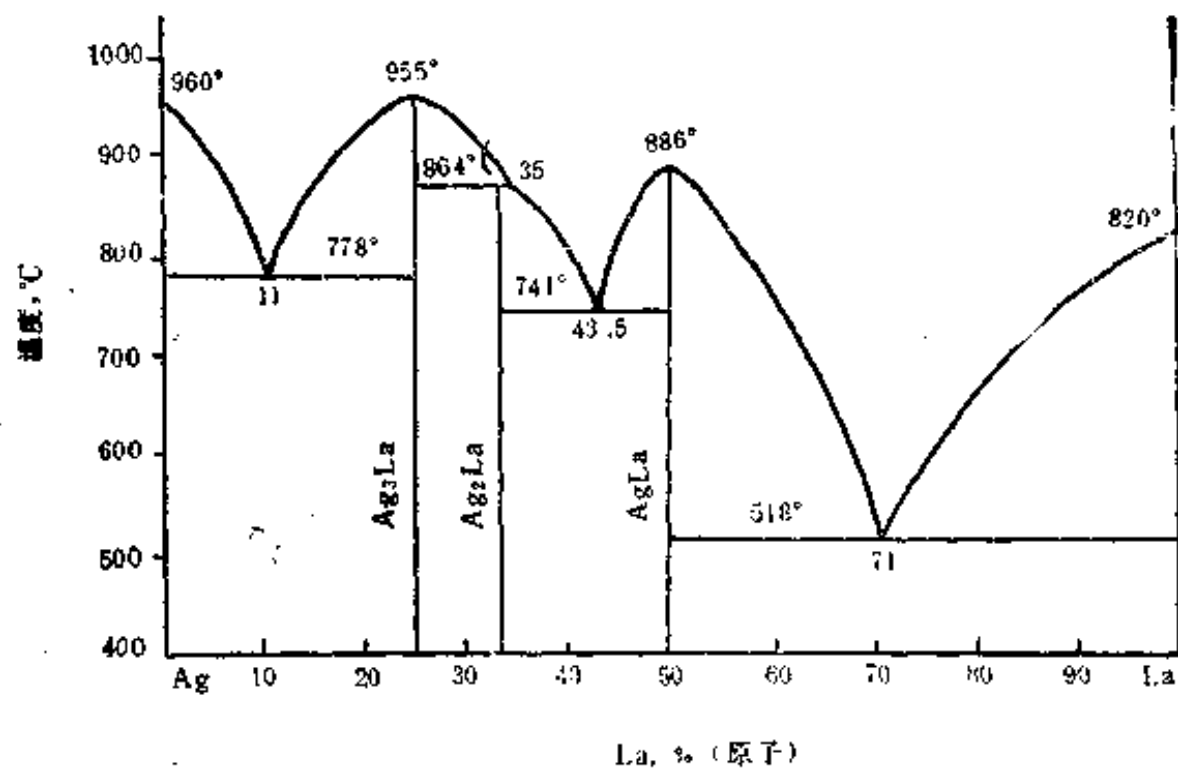


图6.46银镧系相图

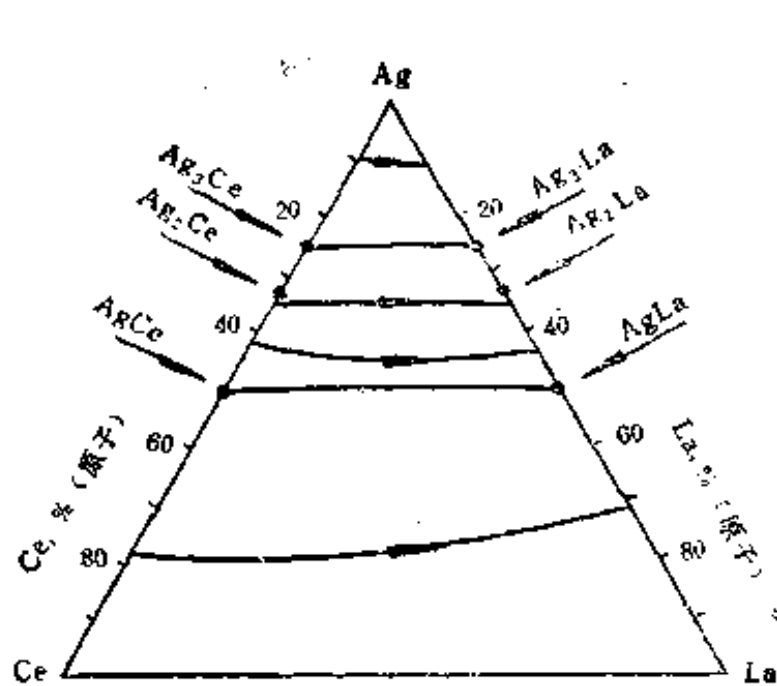


图 6.47 银铈镧三元系液相面投影图

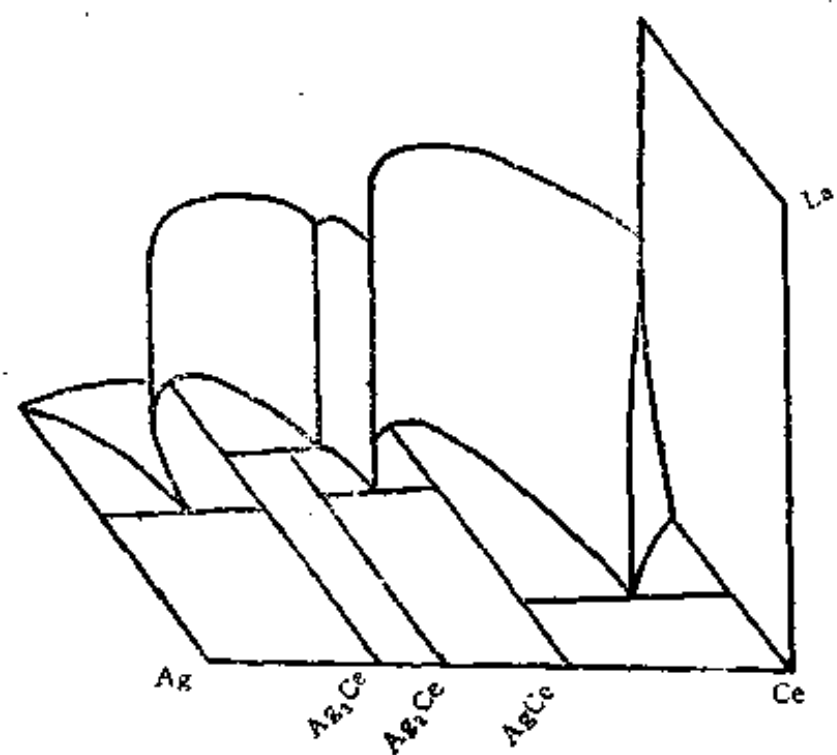


图 6.48 银铈镧三元相图立体模型

## § 15.4 铝铜镁三元系

铝铜镁三元系在铝合金中占有重要地位，航空工业中广泛使用的变形铝合金，有几种基本属于铝铜镁系合金。

铝铜镁三元系比较复杂，我们先分析整个三元系的概貌，然后着重分析三元系中靠近铝的一角，最后根据相图分析几个常用合金的相组成。

图 6.49 为铝铜镁三元系的液相面投影图。这个三元系有五个三元中间相，其中 U 相有一定的熔点并与铜镁系的中间相  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  在固态完全互溶。其余 Q、S、T、V 四个相加热到一定温度时要进行包晶转变，分解为液相及一个相固。这五个三元中间相的成分范围也示于图中，同时还把每一块液相面所对应的初生相标在图中。

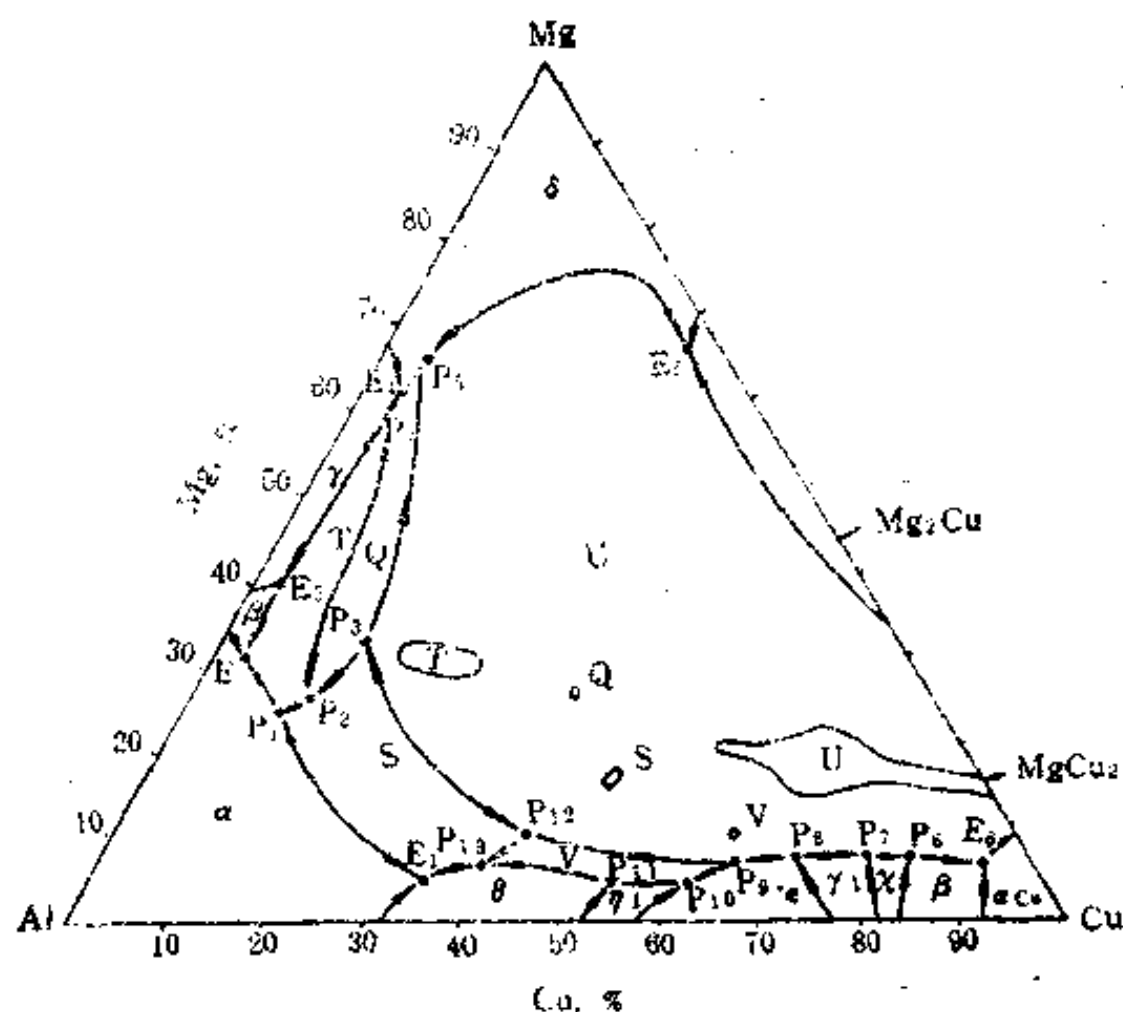


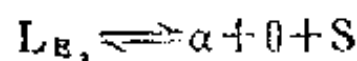
图 6.49 铝铜镁三元系的液相面投影图

这个三元系共有19个有液相参与的四相平衡，其中有六个四相共晶平衡 ( $E_1, E_2, \dots, E_6$ )，十一个四相包共晶平衡 ( $P_1, P_2, P_4 \sim P_8, P_{10} \sim P_{13}$ )，两个四相包晶平衡 ( $P_3, P_9$ )。

这个三元系有七个具有最高点的三相平衡，其中五个为共晶平衡，两个为包晶平衡。 $E_1P_1$  线为最高点在  $518^\circ\text{C}$  的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + S$  中的液相单变线， $P_3P_{12}$  线为最高点在  $550^\circ\text{C}$  的三相包晶平衡  $L + U \rightleftharpoons S$  中的液相单变线。

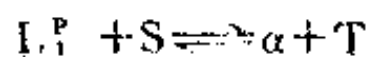
这个三元系靠近铝的一角有三个四相平衡，其液相成分点分别在  $E_1, P_1, E_2$ 。

1. 在  $507^\circ\text{C}$  进行的四相共晶平衡



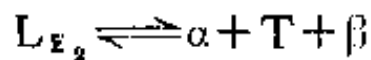
式中  $\alpha$  为铝基固溶体， $\theta$  为以中间相  $\text{CuAl}_2$  为溶剂的固溶体， $S$  为以三元中间相  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  为溶剂的固溶体。四相平衡前有三个三相共晶平衡，一个来自铝铜二元系的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \theta$ ，一个来自最高点在  $518^\circ\text{C}$  的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + S$ ，一个来自在  $P_{13}$  点 ( $528^\circ\text{C}$ ) 进行的四相包共晶平衡  $L + V \rightleftharpoons \theta + S$  后的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \theta + S$ 。四相平衡后有一个  $\alpha + \theta + S$  三个固相之间的平衡。

2. 在  $467^\circ\text{C}$  进行的四相包共晶平衡



式中  $T$  为以三元中间相  $Al_3CuMg_4$  为溶剂的固溶体。四相平衡前有两个三相平衡，一个来自最高点在  $518^\circ C$  的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + S$ ，一个来自在  $P_2$  点 ( $472^\circ C$ ) 进行的四相包共晶平衡  $L + Q \rightleftharpoons S + T$  后的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons S + T$ 。四相平衡后有一个三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + T$ ，还有一个  $\alpha + S + T$  三个固相之间的平衡。

3. 在  $450^\circ C$  进行的四相共晶平衡



式中  $\beta$  为以中间相  $Al_3Mg_2$  为溶剂的固溶体。四相平衡前有三个三相平衡，一个来自上一个四相包共晶平衡后的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + T$ ，一个来自三元系中另一个具有最高点的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \beta + T$ ，一个来自铝镁二元系的三相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 。四相平衡后有一个  $\alpha + \beta + T$  三个固相之间的平衡。

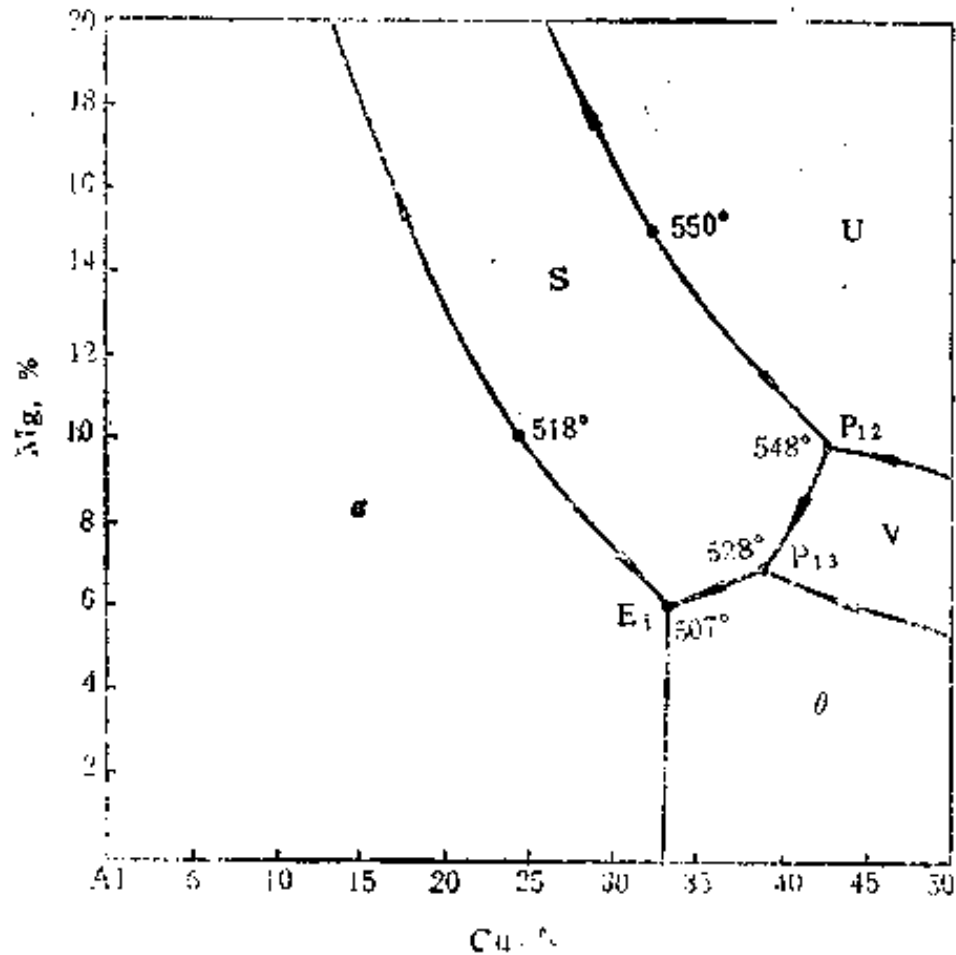


图 6.50 铝铜镁三元系靠铝的一角液相面投影图

图 6.50 为铝铜镁三元系靠铝的一角液相面投影图，图中铝角由  $60^\circ$  扩展成直角。

图 6.51 为铝铜镁三元系靠铝的一角，有液相参与的三相平衡的范围，这个图相当于把液相面取走后看到的图形。图中 AC 及 CA 分别为  $L \rightleftharpoons \alpha + \theta$  三相共晶平衡的  $L\alpha$  及  $L\theta$  直纹面；AS 及 SA 分别为  $L \rightleftharpoons \alpha + S$  三相共晶平衡的  $L\alpha$  及  $LS$  直纹面；CS 及 SC 分别为  $L \rightleftharpoons S + \theta$  三相共晶平衡的  $LS$  及  $L\theta$  直纹面； $\alpha_1 S_1 \theta_1$  为四相共晶平衡  $L \rightleftharpoons \alpha + \theta + S$  的四相平衡面，即共晶三角形。 $518^\circ C$  是  $L \rightleftharpoons \alpha + S$  三相共晶平衡的最高点温度，此时连接线三角形成为一条水平直线。在本图中要着重把以

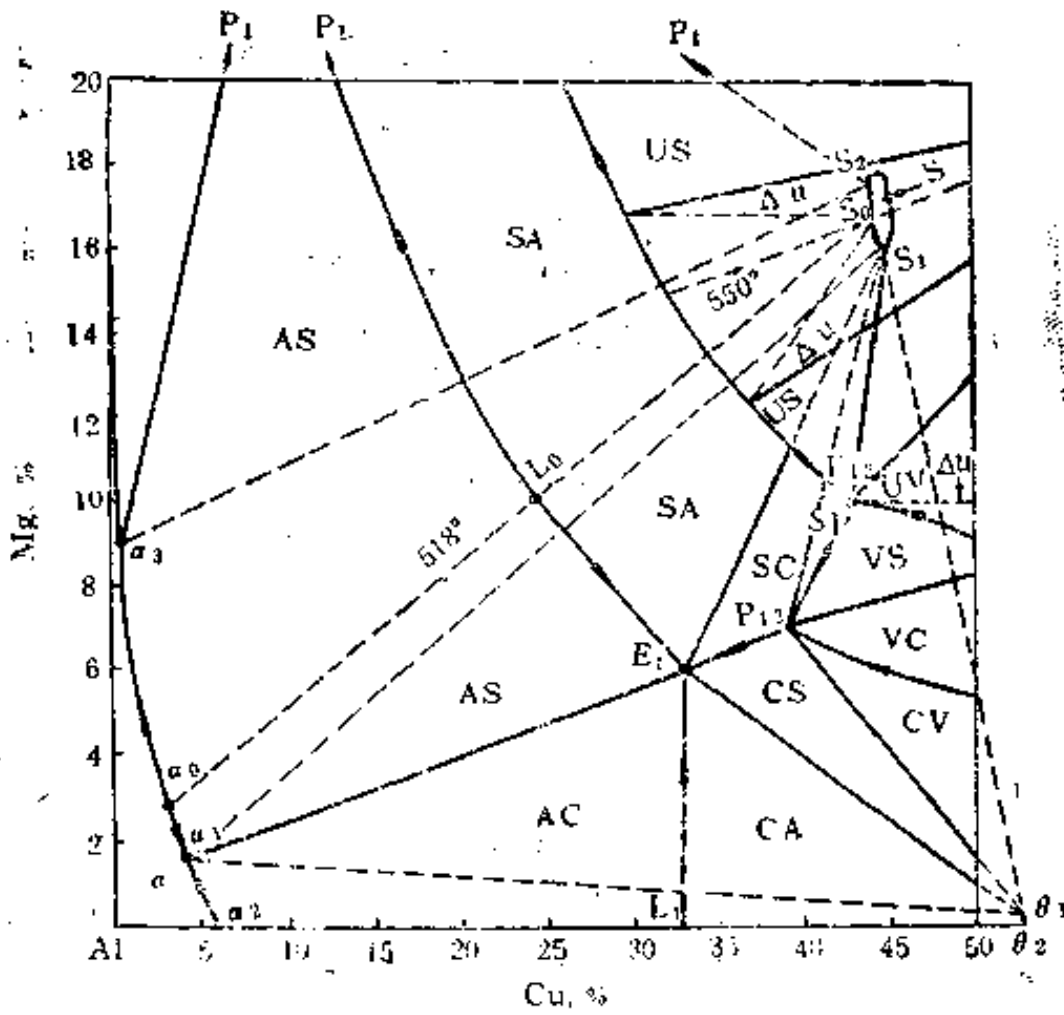


图 6.51 铝铜镁三元系靠铝的一角有液相参与的三相平衡在不同温度时的连接线三角形



上三个三相平衡看清楚。

此外，上图中 CV 及 VC 分别为  $L \rightleftharpoons \theta + V$  三相共晶平衡的 L $\theta$  及 LV 直纹面；VS 及 SV 分别为  $L \rightleftharpoons V + S$  三相共晶平衡的 LV 及 LS 直纹面；US 及  $\Delta U$  分别为  $L + U \rightleftharpoons S$  三相包晶平衡的 LU 及 LS 直纹面，550°C 是这个三相平衡的最高温度，此时连接线三角形成为一条水平直线；UV 及  $\Delta U$  分别为  $L + U \rightleftharpoons V$  三相包晶平衡的 L 及 LV 直纹面。

图 6.52 为铝铜镁三元系靠铝的一角、三个四相平衡后三个固相之间的平衡在不同温度 U 时的连接线三角形。这里只介绍  $\alpha + \theta + S$  三相平衡，图中  $\alpha_1 S$  为  $\alpha S$  直纹面，由于基本上是垂

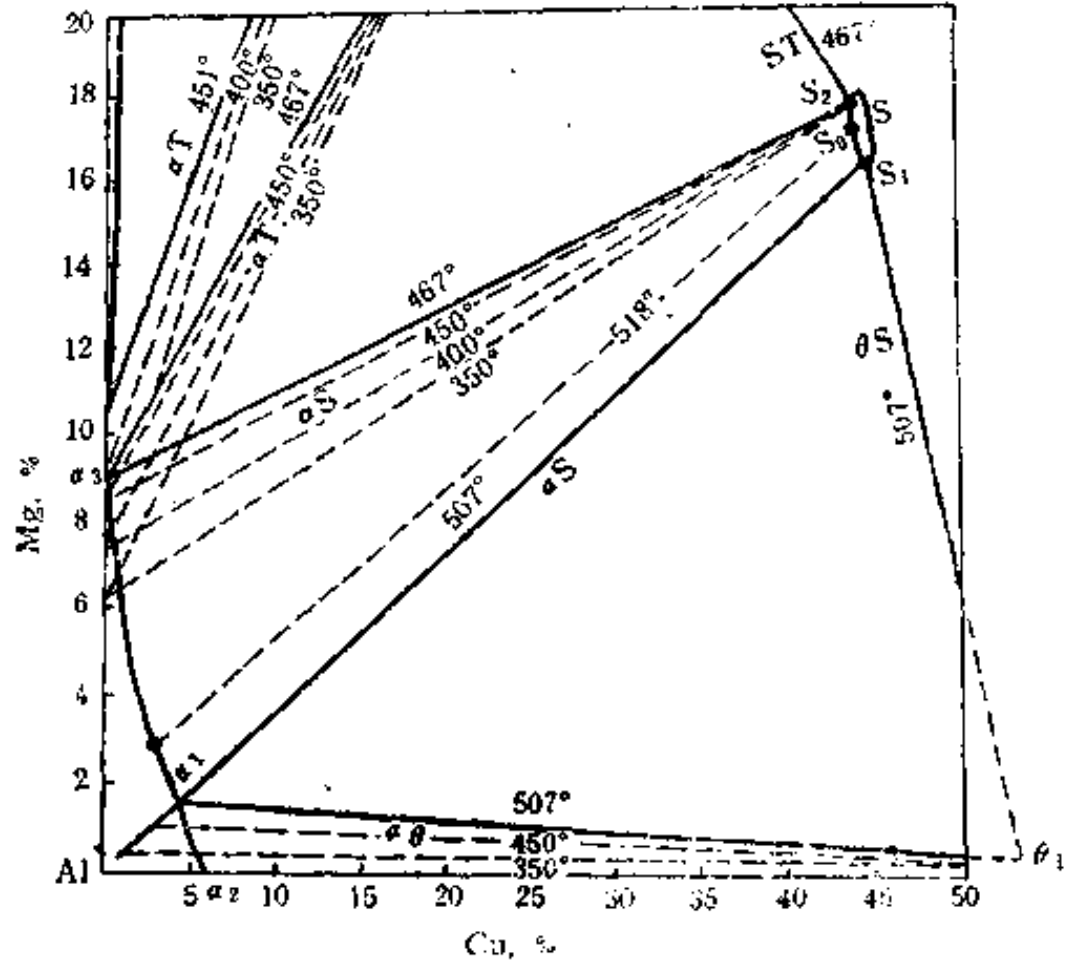


图 6.52 铝铜镁三元系靠铝的一角四相平衡后三个固相之间的平衡在不同温度时的连接线三角形

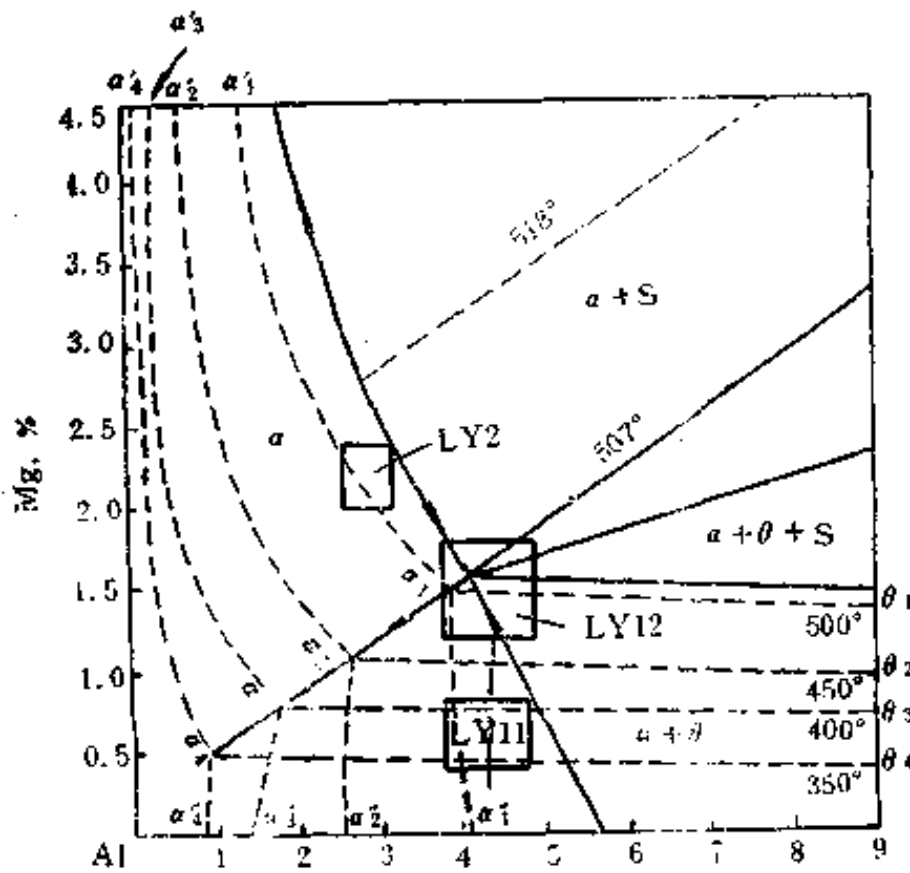


图 6.53 铝铜镁三元系靠铝的一角三相区及两相区等温线投影图

边界线； $\alpha_1 \alpha'_1$ 、 $\alpha_2 \alpha'_2$ 、 $\alpha_3 \alpha'_3$ 、 $\alpha_4 \alpha'_4$  等线为  $\alpha + \theta$  两相平衡在 500、450、400、350°C 时的  $\alpha$  相边界线； $\alpha_1 \theta_1$ 、 $\alpha_2 \theta_2$ 、 $\alpha_3 \theta_3$ 、 $\alpha_4 \theta_4$  等线为  $\alpha + \theta$  两相平衡在 500、450、400、350°C 时的  $\alpha + \theta$  连接线。由于  $\alpha + \theta + S$  三相平衡的  $\alpha S$  直纹面基本上是垂直面，因此  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\alpha_4$  位于共晶三角形的一个边，即  $\alpha + S$  连接线的延长线上。

直面，因此在图中的投影只是一条直线（从 507°C 到 350°C）。同理， $\theta S$  直纹面在图中的投影也是一条直线  $S_1 \theta_1$ 。 $\alpha \theta$  直纹面在图的下方。

图 6.53 为铝铜镁三元系靠铝的一角（铜含量到 9%，镁含量到 4.5%）、 $\alpha + \theta + S$  三相平衡及  $\alpha + S$ 、 $\alpha + \theta$  两相平衡的等温线投影图，图中还给出  $L \rightleftharpoons \alpha + \theta$ 、 $L \rightleftharpoons \alpha + S$ 、 $\alpha + \theta + S$  三个三相平衡中  $\alpha$  相的单变线及共晶三角形靠近  $\alpha$  相的一个小角。图中  $\alpha_1 \alpha'_1$ 、 $\alpha_2 \alpha'_2$ 、 $\alpha_3 \alpha'_3$ 、 $\alpha_4 \alpha'_4$  等线为  $\alpha + S$  两相平衡在 500、450、400、350°C 时的  $\alpha$  相

在航空工业中广泛使用的铝铜镁系变形合金中，LY11、LY12、LY2 三合金具有代表性，其主要合金元素含量如表 6.3 所示：

表 6.3 三个铝铜镁系合金的主要成分

合 金 牌 号	LY11	LY12	LY2
Cu, %	3.8~4.3	3.8~4.9	2.6~3.2
Mg, %	0.4~0.8	1.2~1.8	2.0~2.4

这个合金在相图中的位置显示于图 6.53 中，LY11 及 LY12 合金在较低温度时基本上均处于  $\alpha+\theta+S$  三相区内，但 LY 11 合金的位置更靠近连接线三角形的  $\alpha\theta$  边，而 LY 12 合金的位置则更靠近连接线三角形的  $\alpha S$  边，因此合金的相组成中，除了  $\alpha$  相基体外，LY11 合金中的  $\theta$  较多，而 LY12 合金中则  $S$  相较多。当温度为  $500^{\circ}\text{C}$  时，LY11 合金位于  $\alpha+\theta$  两相区靠近  $\alpha$  相边界线处，这表明  $S$  相已全部溶解， $\theta$  相也基本上都已溶入  $\alpha$  相；LY12 合金位于  $\alpha+\theta+S$  三相区的  $\alpha$  相顶角附近，这表明  $S$  相及  $\theta$  相基本上都已溶入  $\alpha$  相。LY2 合金位于  $\alpha+S$  两相区内，随着温度的升高， $S$  相逐渐溶解。以上三个合金都可以通过淬火及时效热处理而得到显著的强化。

### § 15.5 铁镍铬三元系

铁镍铬三元系是铁合金中的一个重要合金系，也是铁镍铬碳四元系的基础，这里只讨论此三元系的液相面和固相面以及与之有关的三相平衡。

图 6.54 为铁镍二元相图，在高温部分有一个三相包晶平衡  $L+(\delta-\text{Fe})\rightleftharpoons(\gamma-\text{Fe})$

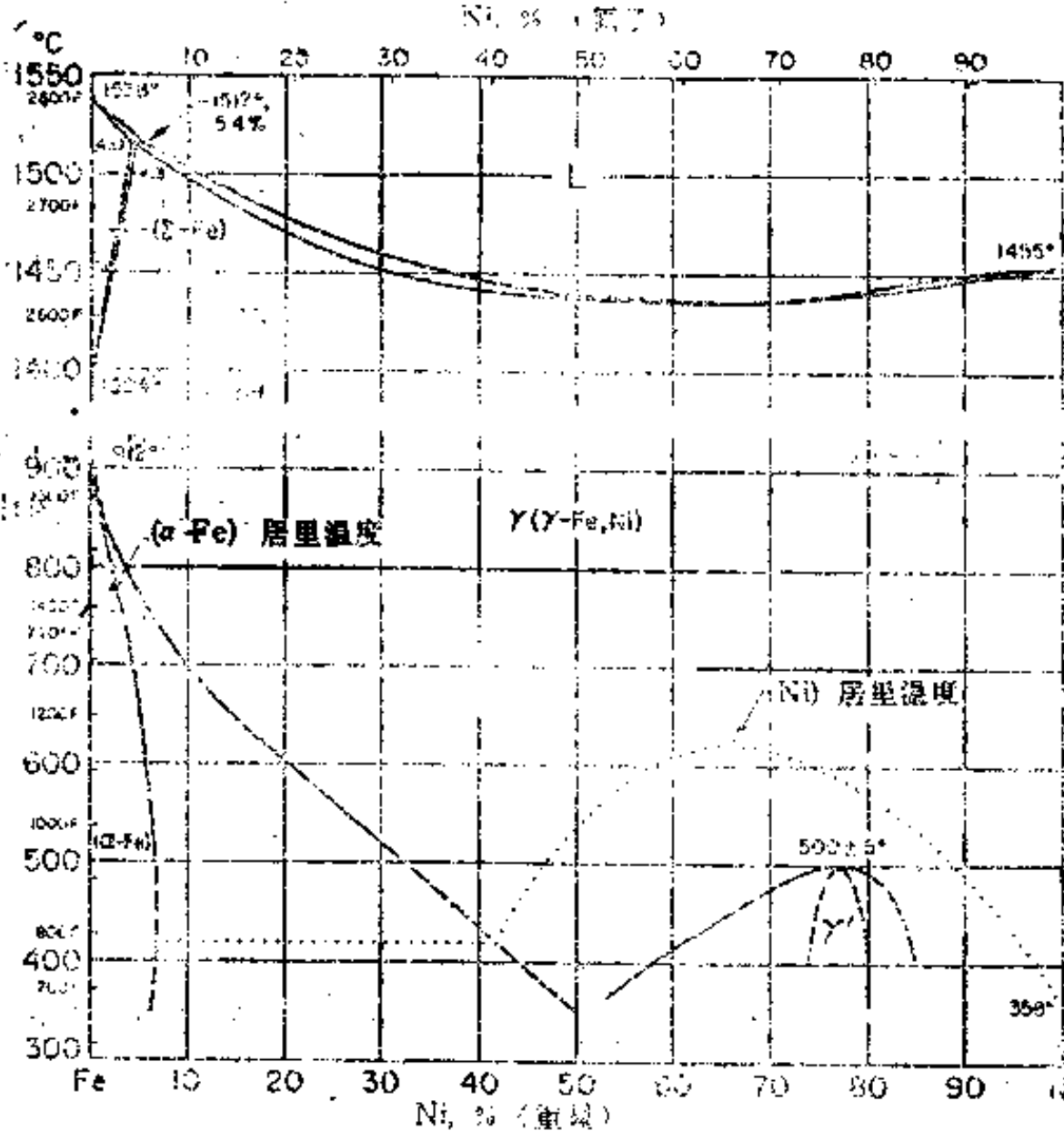


图 6.54 铁镍二元相图

Fe, Ni), 液相线与固相线大约在 1436°C、68%Ni 处相切, 形成一极小点, 液相线与固相线之间的温度间隔很小。

图 6.55 为铁铬二元相图, 铬与  $\alpha$ -Fe 及  $\delta$ -Fe 可以在很宽广的温度及成分范围内形成均匀固溶体——( $\alpha$ -Fe, Cr)。液相线与固相线在 1516°C、21%Cr 处相切, 形成一极小点。铬使 ( $\gamma$ -Fe) 相区缩小成一封闭区, 但由于铬同时使  $A_1$  及  $A_2$  温度降低, 因此 ( $\alpha$ -Fe, Cr)  $\rightleftharpoons$  ( $\gamma$ -Fe) 的两条转变线必然要相切, 在 831°C、~7%Cr 处形成一极小点。铁铬系在较低温度时还有一个中间相  $\sigma$ 。

镍铬二元相图见图 4.57, 这是一个简单的共晶型相图, (Ni)、(Cr) 两相的固溶度均较大。

图 6.56 和 6.57 分别为铁镍铬三元系的液相面和固相面投影图。始于铁镍二元系的三相包晶平衡进入三元系后要转变为三相共晶平衡, 并与始于镍铬二元系的三相共晶平衡进入三元系后在大约 1300°C 处形成极小点, 在此处 L、 $\alpha$ 、 $\gamma$  三个相的成分点位于一条直线

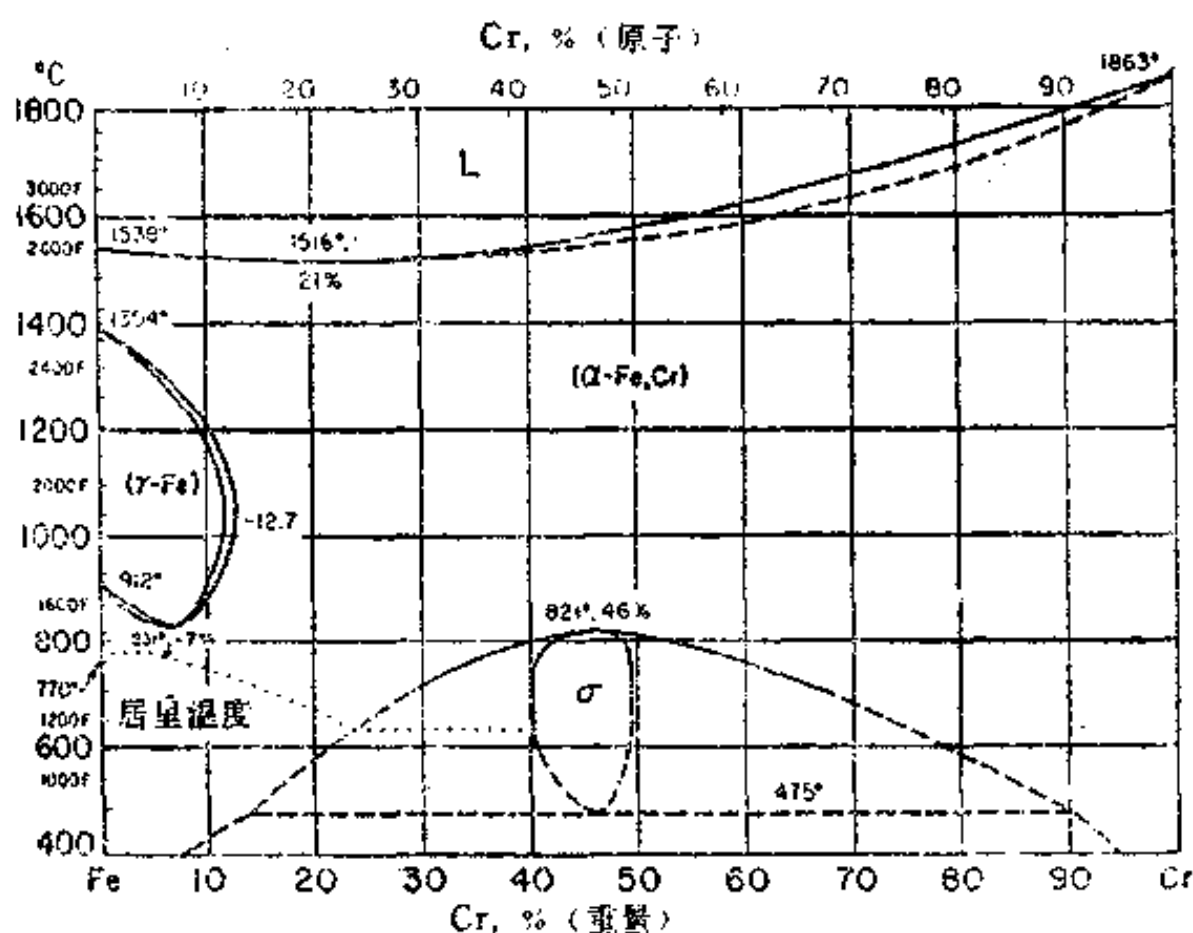


图 6.55 铁铬二元相图

上, 成分在此线上的合金, 其凝固过程与二元合金一样, 即共晶反应是在恒温下进行和完成的。

下面讨论如何根据单变线的走向判断三相平衡的类型。

三相平衡在三元系内进行时, 三个相的成分随温度而变, 如果温度降低时, 两个固相的数量都增加 (另一个相为液相), 这时进行的是共晶反应; 如果有一个固相的数量减少, 则进行的是包晶反应。

现在用直角坐标系表示在某一温度下  $L + \alpha + \beta$  三相平衡中三个相的成分。处于此三相平衡的合金成分 ( $x_0, y_0$ ) 可用下式表示:

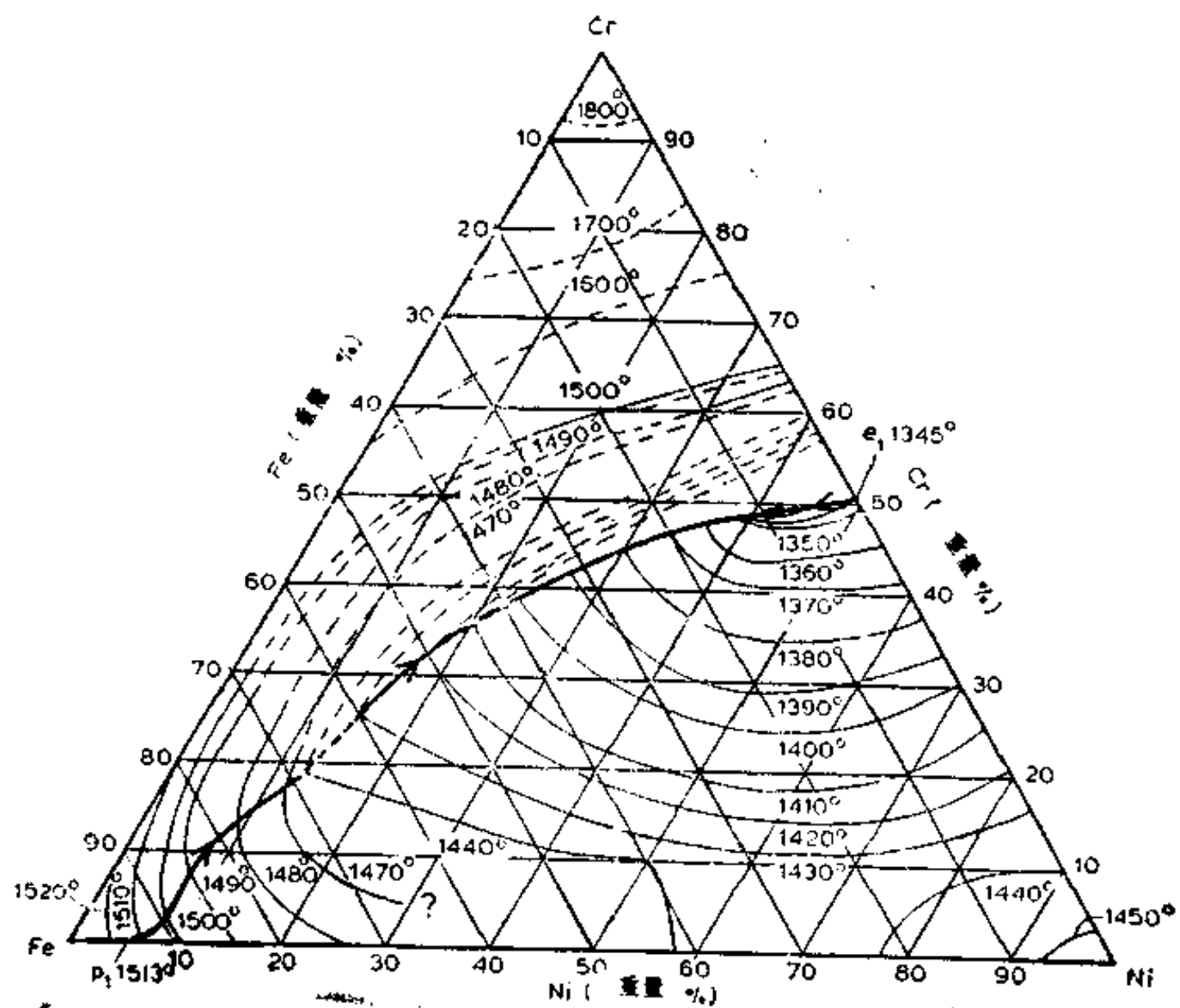


图 6.56 铁镍铬三元系液相面投影图

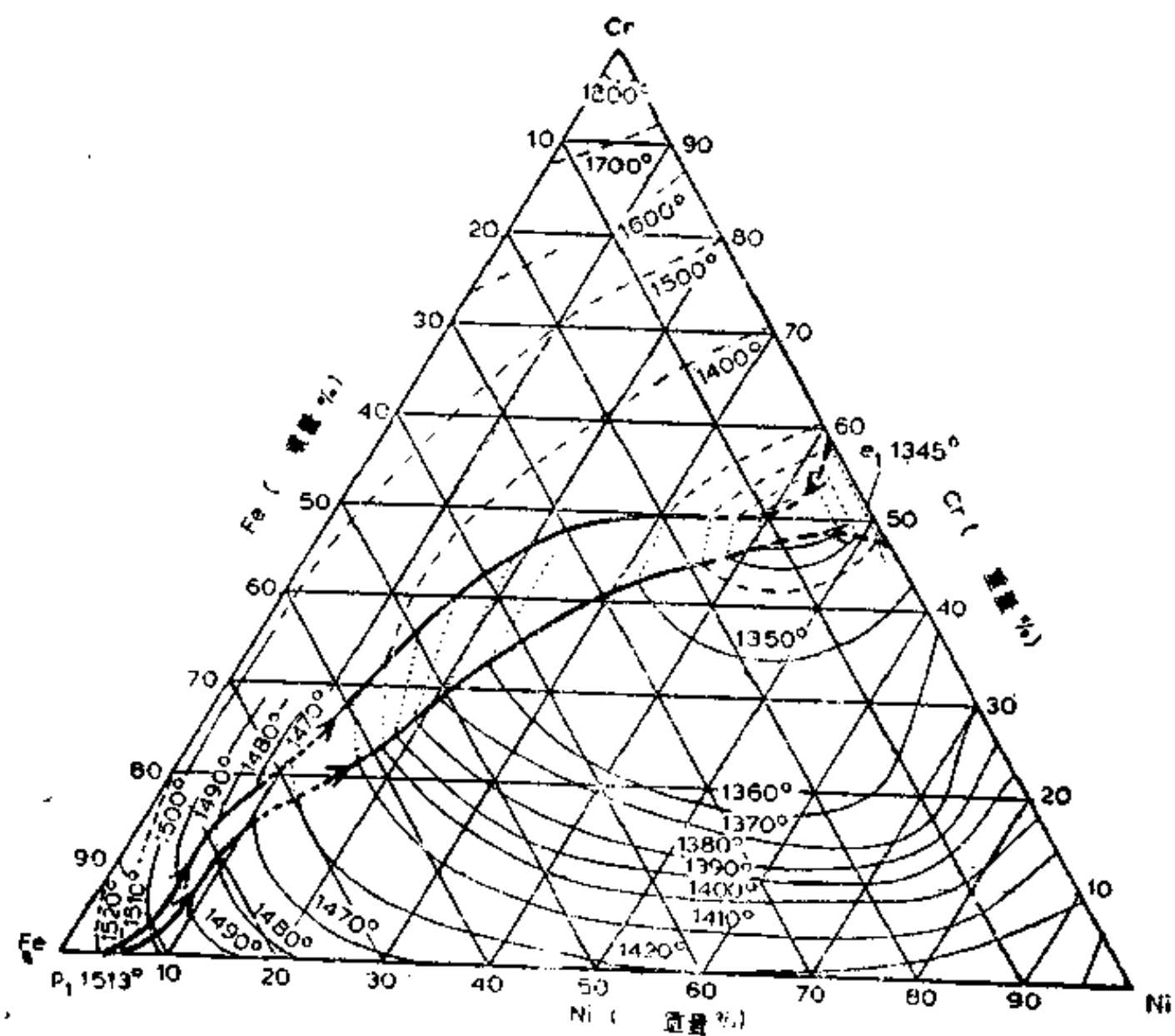


图 6.57 铁镍铬三元系固相面投影图

$$x_0 = \frac{n_\alpha x_\alpha + n_\beta x_\beta + n_L x_L}{n_\alpha + n_\beta + n_L} \quad (6.6)$$

$$y_0 = \frac{n_\alpha y_\alpha + n_\beta y_\beta + n_L y_L}{n_\alpha + n_\beta + n_L}$$

式中  $n_\alpha$ 、 $n_\beta$ 、 $n_L$  分别表示  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $L$  相的含量， $x_\alpha$ 、 $x_\beta$ 、 $x_L$ 、 $y_\alpha$ 、 $y_\beta$ 、 $y_L$  分别表示  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $L$  相的成分。不论成分  $x$  及含量  $n$  用摩尔分数、摩尔数、重量分数或重量表示，上式均适用。

当温度有一微小变化  $\Delta T$  后，每个相的成分及含量也会有相应的微小变化。但合金的成分及总量不变，即

$$\Delta x_0 = 0, \Delta y_0 = 0 \quad (6.7)$$

$$\Delta n_\alpha + \Delta n_\beta + \Delta n_L = 0 \quad (6.8)$$

因此，

$$n_\alpha \Delta x_\alpha + x_\alpha \Delta n_\alpha + n_\beta \Delta x_\beta + x_\beta \Delta n_\beta + n_L \Delta x_L + x_L \Delta n_L = 0 \quad (6.9)$$

如果适当选择坐标系，使

$$x_\beta = x_L > x_\alpha \quad (6.10)$$

最终结果就会非常简单。利用以上三式可得到

$$\Delta n_\alpha (x_\beta - x_\alpha) = n_\alpha \Delta x_\alpha + n_\beta \Delta x_\beta + n_L \Delta x_L \quad (6.11)$$

上式右端可作为确定三相平衡类型的判据，因为在冷却时， $\alpha$  相含量的变化  $\Delta n_\alpha$  将与上式右端具有相同的符号。如果  $\Delta x_\alpha$ 、 $\Delta x_\beta$ 、 $\Delta x_L$  均为正值，则  $\alpha$  相的含量在三相反应中增加，如果  $\Delta x_\alpha$ 、 $\Delta x_\beta$ 、 $\Delta x_L$  均为负值，则  $\alpha$  相含量减少。如果各  $\Delta x$  不同号，则判据的符号（即三相反应的类型）还与合金的成分有关，即同一三相区内，不同成分范围可以是不同类型的三相平衡。

如果要看  $\beta$  相含量的变化，坐标系的选择应使  $x_\alpha = x_L > x_\beta$ 。有时也需要知道第三个相  $L$  含量的变化，特别是当这个相也是固相时，这时坐标系的选择应当使  $x_\alpha = x_\beta > x_L$ 。

现在将这一判据用于图 6.58 所示的相图投影图中。图中  $A$ 、 $C$  二组元在固态完全互溶， $A$ - $B$  二元系有一个三相包晶平衡， $B$ - $C$  二元系有一个三相共晶平衡。如果用上述判据确定三相平衡时  $\alpha$  相及液相含量的变化，可以发现对于  $\alpha$  相来说，所有  $\Delta x$  均为正值；对于液相来说，所有  $\Delta x$  均为负值。这说明在三相平衡过程中， $\alpha$  相含量不断增加，而液相含量则不断减少。只要知道  $\beta$  相含量的变化，就可以判断三相平衡的类型。

图中画出在  $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$  三个温度下的连接线三角形，它们的  $L$ - $\alpha$  边分别平行于  $\alpha$ 、 $L$ 、 $\beta$  相成分改变的方向。在  $T_1$  至  $T_2$  之间，所有  $\Delta x$  均为负值，即  $\beta$  相含量不断减少，三相反应为包晶反应，与合金的成分无关。在  $T_4$  至  $T_5$  之间，所有  $\Delta x$  均为正值，即  $\beta$  相含量不断

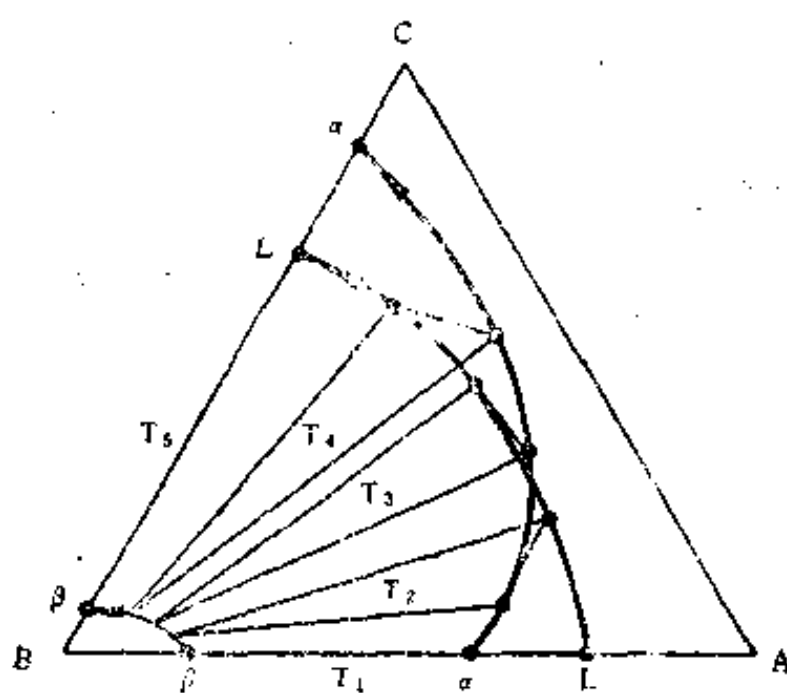


图 6.58 三相平衡类型判据的应用

增加。三相反应为共晶反应，与合金的成分无关。在  $T_2$  至  $T_1$  之间， $\Delta x_0$  为正值， $\Delta x_1$  及  $\Delta x_2$  为负值；在  $T_1$  至  $T_2$  之间， $\Delta x_0$  及  $\Delta x_2$  为正值， $\Delta x_1$  为负值；因此，三相反应的类型取决于合金的成分。例如，在  $T_2$  至  $T_1$  之间，如果合金成分点靠近  $x_0$ ，使判据为正值，则反应为共晶反应。如果在  $T_1$  至  $T_2$  之间，合金的成分点靠近  $x_1$ ，使判据为负值，则反应为包晶反应。

## 习 题

1. 已知某合金在  $T_1$  温度时处于  $\alpha + \beta + L$  三相平衡， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $L$  三个相的成分分别为 0.80A、0.13B；0.37A、0.57B；0.21A、0.59B；合金的成分为 0.35A、0.50B。求各相的重量百分数。
2. 已知某合金在  $T_1$  温度时处于  $\alpha + \beta$  两相平衡， $\alpha$  及  $\beta$  相的成分同上题，合金中  $\alpha$  相与  $\beta$  相的重量比为 4:1，求此合金的成分。
3. 已知某三元合金在  $T_1$  温度时处于  $L + B$  两相平衡，两个相的重量比  $W_B/W_L =$  ，合金中 A、C 两组元的重量比为 3，液相的含 B 量为 40%，求此合金的成分。
4. 图 6.4 中如果合金成分点：①逐渐向 BC 边移动；②逐渐向 A 点移动，试分析合金自液态缓慢冷却进行凝固时，连接线变化的轨迹在成分三角形上的投影图形的变化规律。
5. 铅锌锡三组元在液态不完全互溶，图 6.59 为  $520^\circ\text{C}$  时的等温截面。试计算含 55% 2Pb、0~25%Sn 的一系列 Pb-Zn-Sn 合金中富铅液相含量的变化。

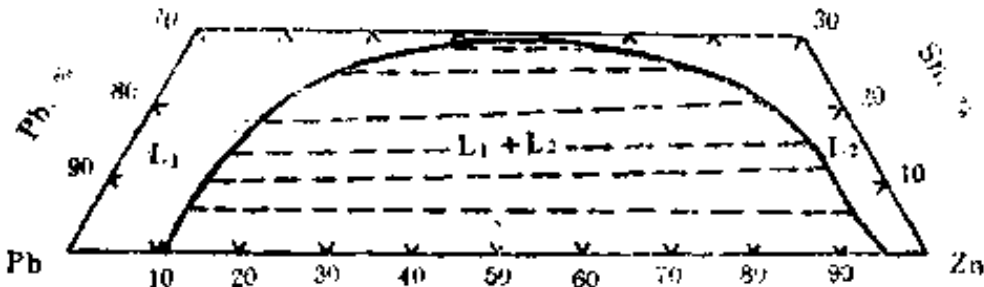


图 6.59 Pb-Zn-Sn 系  $520^\circ\text{C}$  等温截面

6. 某三元系 A、B、C 三组元的熔点分别为  $1000^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$ ，三组元及每两个组元在固态均完全互溶，液相面与固相面不形成最高点或最低点，表 6.4 为三个二元合金的数据。

表 6.4 三个二元合金的临界点

合金成分 (重量百分数)			开始凝固温度 ( $^\circ\text{C}$ )	凝固终了温度 ( $^\circ\text{C}$ )
A	B	C		
50	50	—	975	950
50	—	50	920	850
—	50	50	840	800

(a) 近似地画出此三元系在  $950^\circ\text{C}$  及  $850^\circ\text{C}$  的等温截面，注明各相区；(b) 近似地画出连接 AC 与 BC 边中点的线上的垂直截面。



7. A-B-C 三元系的一个合金 (含 40%B、8%C) 在 550~500°C 之间进行  $L \rightarrow \alpha + \beta$  共晶反应, 540°C 及 510°C 时三个相的成分如下:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
540°C	10%B、5%C	93%B、2%C	30%B、15%C
510°C	11%B、7%C	89%B、5%C	32%B、20%C

试计算: (a) 540°C 时合金中  $\alpha$  相及  $\beta$  相的重量百分数; (b) 540°C 及 510°C 时合金中液相的重量比。

8. A、B、C、三组元的熔点分别为 1100°C、900°C、800°C。三组元在液态完全互溶, B-C 二元系在固态完全互溶, A-B 及 A-C 二元系的恒温反应数据如下:

二元系	恒温反应温度, °C	恒温反应时各相成分		
		$\alpha$	$\beta$	L
A-B	850	95%A、5%B	10%A、90%B	50%A、50%B
A-C	750	97%A、3%C	12%A、88%C	60%A、40%C

(a) 近似地画出此三元相图的投影图; (b) 分析含 30%A、55%B、15%C 合金自液态缓慢冷却时的凝固过程, 估算合金完全凝固后各相的重量百分数。

9. 作以下垂直截面 (图 6.12): (a) 平行于 AB 边, 交 BC 边于  $a_2e_2$  之间的截面; (b) 通过  $e_1e_2$  直线的截面。

10. A、B、C 三组元在液态完全互溶, 在固态有限互溶并只形成  $\alpha$ 、 $\beta$  两个固溶体, 系统在以下温度进行三相平衡时各相的成分如下:

温度, (°C)	液 相	$\alpha$ 相	$\beta$ 相
550	69%A、19%B	57%A、41%B	20%A、78%B
520	66%A、18%B	56%A、40%B	19%A、78%B
500	63%A、17%B	55%A、39%B	18%A、78%B

(a) 计算含 44%A、50%B、6%C 合金在 520°C 时三个相的重量百分数; (b) 根据以上合金在上述温度进行的三相反应, 指出反应的类型。

11. 根据图 6.19, 作出平行于 AB 边并与 BC 边交于  $a_2a'_2$  之间的垂直截面。

表 6.5 几个合金的临界点

合金号	成分, 重量百分数			临界点, °C
	A	B	C	
1	60	40	—	750
2	51	—	49	800
3	—	44	56	700
4	80	10	10	950 (初生A); 600
5	30	50	20	850 (初生B); 800

12. A、B、C 三组元的熔点分别为  $1000^{\circ}\text{C}$ 、 $950^{\circ}\text{C}$ 、 $850^{\circ}\text{C}$ 。三组元在液态完全互溶，在固态的固溶度可忽略不计，也不形成中间相。表 6.5 为几个合金冷却曲线上的临界点。(a)画出此三元相图的投影图，标出所有已知点的成分及温度；(b)计算 4 号合金中初生 A 的重量百分数。

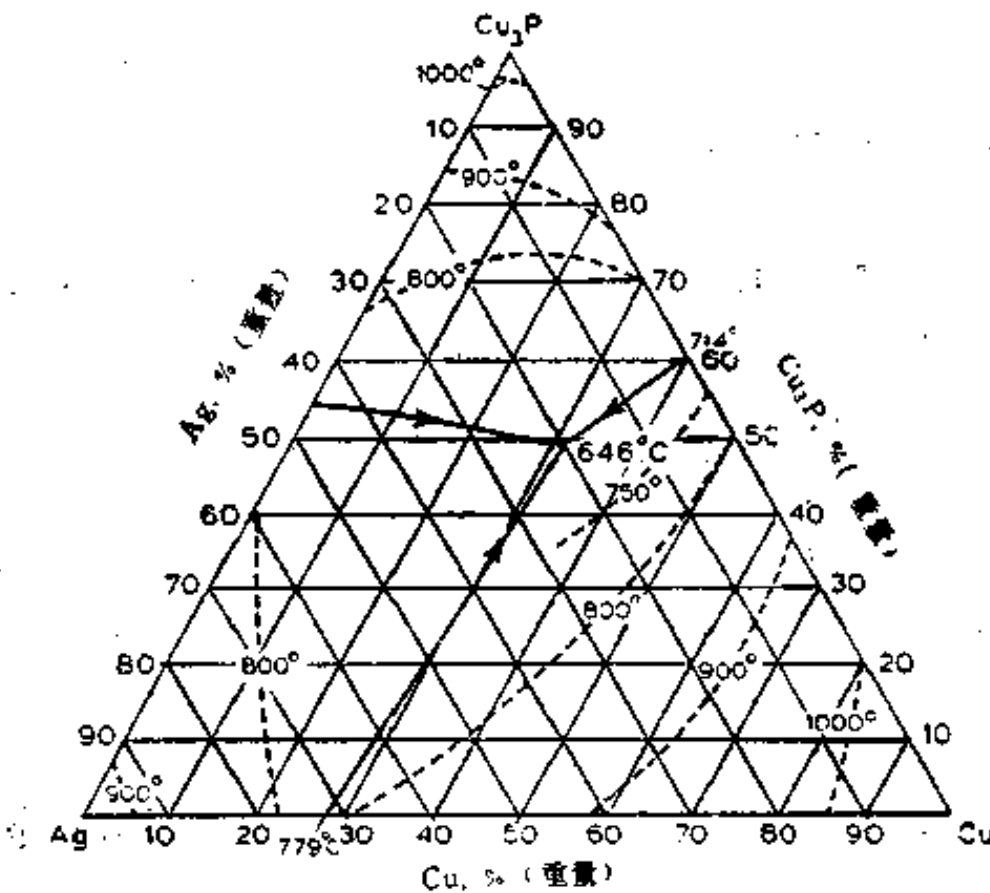


图 6.60 Ag-Cu- $\text{Cu}_3\text{P}$  系液相面投影图

13. 图 6.60 铜银磷系中 Ag-Cu- $\text{Cu}_3\text{P}$  部分的液相面投影图,这里把  $\text{Cu}_3\text{P}$  看作是一个组元。每个二元系均为共晶型,三元系中有一个四相共晶平衡  $\text{L} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cu} + \text{Cu}_3\text{P}$  (组元间在室温的固溶度可忽略不计)。

此合金系包括一组可用于连接铜合金的钎料,其成分范围为  $0 \sim 15\% \text{Ag}$ 、 $40 \sim 60\% \text{Cu}$ 、 $35 \sim 55\% \text{Cu}_3\text{P}$ 。(a)给出含  $50\% \text{Cu}_3\text{P}$ 、 $5\% \text{Ag}$  合金的以下数据:①开始凝固温度;②当  $\text{Cu}_3\text{P}$  开始出现时,液相的重量百分数;③当液相含  $10\% \text{Ag}$  并位于  $\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}_3\text{P}$  共晶反应的单变线上时,合金中各相的重量百分数;④合金在室温时两相共晶体及三相共晶体的重量百分数。(b)作出以下温度的等温截面:① $800^{\circ}\text{C}$ ;②低于  $700^{\circ}\text{C}$ , 高于  $646^{\circ}\text{C}$ 。

14. 根据图 6.24 作以下垂直截面:①过 E 点、平行于 AB 边;②过 C 点、平行于 AB 边;③过  $e_1$  及  $e_2$  点。

温度, $^{\circ}\text{C}$	成分, 重量百分数		
	A	B	C
1100	—	35	65
1000	70	30	—
950	45	20	35
800	50	—	50

15. A、B、C 三组元的熔点分别为  $900^{\circ}\text{C}$ 、 $1200^{\circ}\text{C}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$ 。三组元在液态完全互溶,在固态可形成  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个固溶体。系统中恒温反应的温度及液相成分如下:  
 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  的固溶度如下:

固溶体	固溶度, 重量百分数	
	$945^{\circ}\text{C}$	室 温
$\alpha$	50% A、40% B、10% C、	60% A、35% B、5% C
$\beta$	12% A、80% B、8% C	3% A、95% B、2% C
$\gamma$	10% A、45% B、45% C	5% A、40% B、55% C

(a)作出液相面投影图, 指出所有恒温反应的类型; (b)作出室温时的等温截面; (c)分析含30%A、55%B、15%C合金的凝固过程及945°C时合金中各相的相对含量; (d)分析含20%A、35%B、45%C合金的凝固过程。

16. 根据图 6.31 作以下垂直截面: ①过 P 点平行于 AB 边; ②过 C 点平行于 AB 边; ③过 P<sub>2</sub> 及 e 点。

以下四题参看图 6.43

17. 画出金锑锗三元相图的投影图。

18. 作出金锑锗三元系的相平衡关系图解。

19. 作出金锑锗三元系以下位置的垂直截面: ①过 AuSb<sub>2</sub>-Ge; ②过 U 点、平行于 Au-Ge; ③过 Sb 及 E 点; ④过 Sb 及 U 点; ⑤过 Ge 及 E 点。

20. 分析成分在 U 点的合金自液态缓慢冷却时的凝固过程及合金中不同组织组成物的重量百分数。

以下六题参看图 6.44

21. 画出 AuSn-Pb-Sn 系的投影图。(Pb)及(Sn)的固溶度忽略不计。

22. 作出 AuSn-Pb-Sn 三元系的相平衡关系图解。

23. 分析含 10%Au、40%Pb、50%Sn 合金的凝固过程, 计算各个相的含量(各相固溶度均忽略不计)。

24. 含 40%Pb、60%Sn 的钎料在 225°C、250°C、和 275°C 大约能溶解多少金?

25. 上题钎料在 220°C 钎接镀金表面, 另一个含 50%Pb、50%Sn 的钎料在 240°C 钎接镀金表面。试比较二者钎接后缓慢冷却时的凝固过程, 其中包括在 P<sub>2</sub> 点参与四相包共晶反应时液相的含量以及所形成的 AuSn<sub>4</sub> 化合物的重量百分数。

26. 作以下三条截线上的垂直截面: ①10%Au; ②10%Pb; ③50%Pb。

以下三题参看图 6.47

27. 作出银铈镧三元系的相平衡关系图解。

28. 银铈镧相图中哪些截面是伪二元截面?

29. 作以下两条截线上的垂直截面: ①过 Ag<sub>2</sub>Ce 及 Ag<sub>2</sub>La; ②从纯银到铈镧二元系的垂线。

以下三题参看图 6.53

30. 作出铝铜镁三元系靠铝的一角在 500°C 及 350°C 时的等温截面, 并计算 LY11、LY12、LY2 三个合金的相组成含量(合金元素含量按平均成分计算)。α 相的成分为: 3.9%Cu、1.5%Mg(500°C); 0.9%Cu、0.5%Mg(350°C)。S 相的成分为: 44.8%Cu、16%Mg。θ 相的成分为: 55%Cu、1%Mg(500°C); 53.3%Cu、0.1%Mg(350°C)。

31. 作出含 4.5%铜的垂直截面并在截面上分析 LY11(含 0.6%Mg)及 LY12(含 1.5%Mg)合金的凝固过程。

32. 根据图 6.50 至 6.53 作出通过  $L \rightleftharpoons \alpha + S$  三相平衡在最高温度(518°C)时的连接线的垂直截面。

33. 根据 §15.5 所给的判据说明, 如果四相包共晶平衡前的三相平衡是共晶平衡, 则在这个三相平衡范围内, 有一些成分区域, 共晶反应在四相平衡前要过渡到包晶反应。

### 参 考 文 献

1. D.R.F. West, 《Ternary Equilibrium Diagrams》, 2nd Edition, Chapman & Hall, 1982.
2. F.N. Rhines, 《Phase Diagrams in Metallurgy》, McGraw-Hill Book Company, 1956.
3. Д.А. Петров, 《Тройные Системы》, 1953 (有中译本: 胡方华等译, 《三元系》, 科学出版社, 1958)
4. H.W.L. Phillips, 《Annotated Equilibrium Diagrams of Some Aluminium Alloys》, 1959.
5. American Society for Metals, 《Metals Handbook》, 8th Edition, Vol. 8, ASM, 1973
6. Mats Hillert, Criterion for Peritectic and Eutectic Reactions, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 189, July(1958), 224.

## 第七章 金属的塑性变形

金属在外力作用下所发生的变形一般要经过三个阶段，即弹性变形、塑性变形和断裂。塑性变形是不可恢复的变形，通过各种加工使金属产生塑性变形以后，不但可改变其形状和尺寸，而且还改变了组织和性能。

金属在变形过程中所表现出来的对塑性变形和断裂的抗力即为金属的强度，而塑性则指金属在断裂前产生塑性变形的能力。这两个性能是金属机械性能的重要指标，它们决定了零件加工和使用的可能性。由于塑性变形改变了金属的组织和性能，而且对其强度、塑性等的评定都要以金属的变形行为为依据。因此研究金属塑性变形的规律和机制，对于控制变形加工工艺，提高产品质量，特别是掌握金属性能的本质是非常重要的。

本章着重研究金属塑性变形的宏观规律及某些微观机制，而对微观结构更深入的探讨将在下章进行。

### §1 单晶体的塑性变形

塑性变形的主要机制有滑移、孪生、扩散性流变和晶粒滑动，后两种机制是在高温变形时起作用，下面只讨论滑移和孪生。

#### §1.1 滑移现象

室温下晶体塑性变形的主要方式是滑移。如果将经过抛光的单晶体试样进行轻微的塑性变形，则在显微镜下可以看到抛光表面上出现平行的黑线，又称滑移线，如图 7.1(a)所示。多晶体经塑性变形以后，晶粒内也会出现滑移线。经分析得知，滑移线是由于在外力

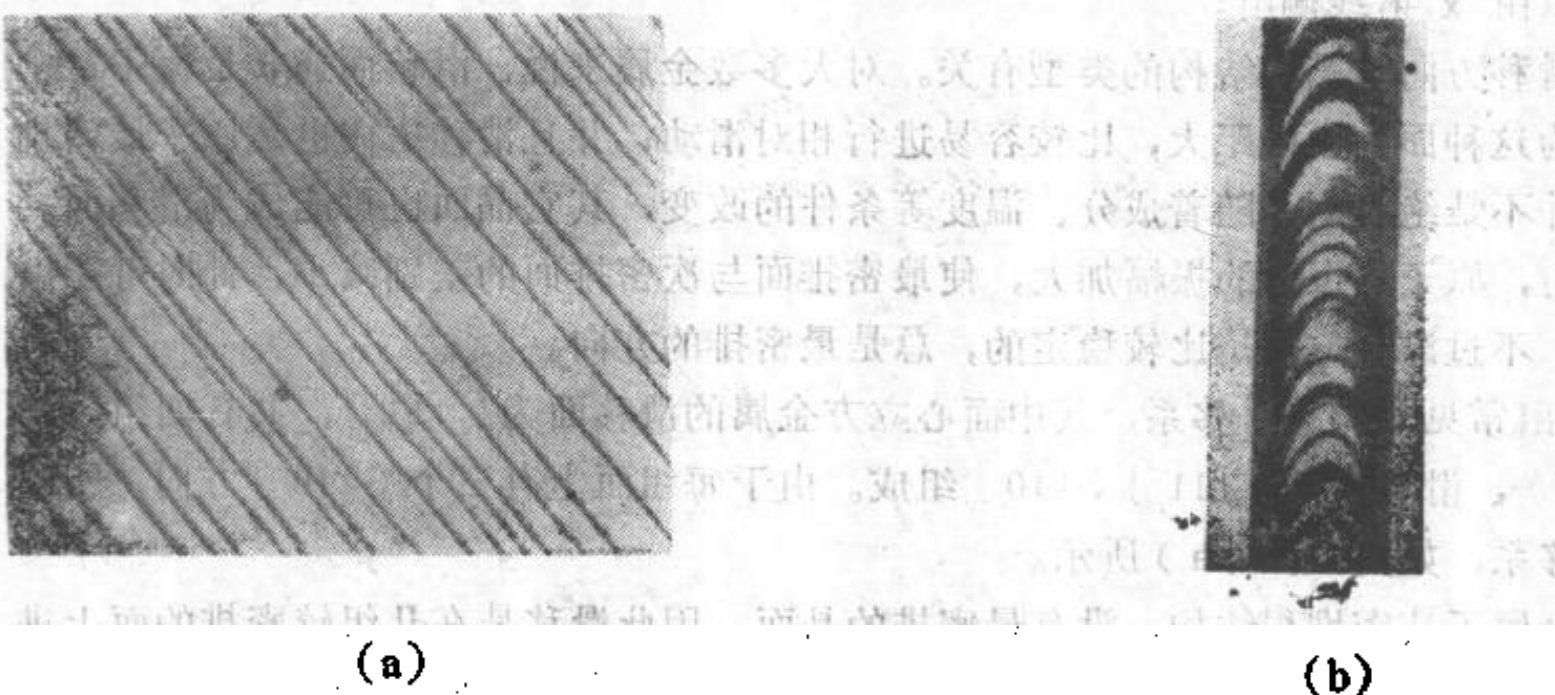


图 7.1 滑移的现象 (a)铝晶体在室温变形后产生的滑移线 200× (b)锌单晶体的滑移

作用下，晶体的一部分相对于另一部分沿着一定的晶面和晶向产生相对滑动造成的，这个运动过程称为滑移。滑移的结果使晶体表面形成台阶，滑移线就是这些台阶的痕迹。图 7.1(b)为锌单晶体拉伸变形后表面出现的滑移台阶。

后来用电子显微镜观察到, 每条滑移线实际上是由一组更细的线组成, 也就是由许多更小的台阶组成 (如图 7.2 所示)。于是把在电镜下看到的细线称为滑移线, 而把光学显微镜下看到的线称为滑移带, 滑移带中各滑移线之间的区域称为滑移层。随着变形量增加, 滑移带不断地出现和加宽。

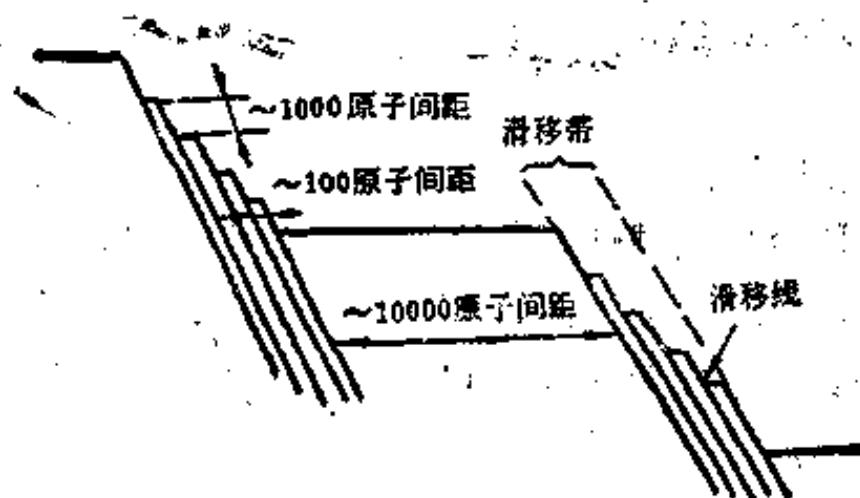


图 7.2 滑移线与滑移带的形成

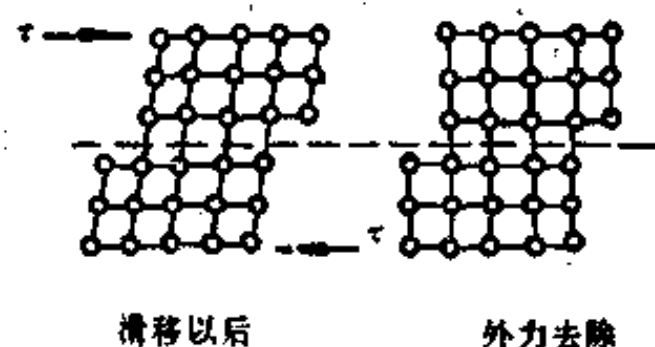


图 7.3 晶体滑移以后产生的永久变形

由于滑移层之间的滑移量为原子间距的整数倍, 滑动以后原子到达新的平衡位置 (如图 7.3 所示)。所以外力去除以后, 弹性变形可以恢复, 而滑移引起的变化不能消除, 因此晶体产生永久变形。

从图 7.2 标出的台阶高度和滑移线 (或滑移带) 之间的距离可以看出, 塑性变形在晶体中的分布是不均匀的, 即使在变形量很大时, 滑移也只在少量的晶面上发生。

## § 1.2 滑移系

从滑移现象可知, 滑移不仅沿一定的晶面而且沿此面上一定的晶向进行, 这种晶面和晶向称为滑移面和滑移方向。一个特定的滑移面和该面上的一个滑移方向组成一个滑移系, 晶体的滑移系可以由 x 射线测出。

滑移面和滑移方向与晶体结构的类型有关。对大多数金属来说, 滑移面通常是原子最密排的晶面, 因为这种面的面间距大, 比较容易进行相对滑动; 并且滑移方向也是原子最密排的晶向。但这并不是绝对的, 随着成分、温度等条件的改变, 其它晶面也可能成为滑移面。例如温度升高时, 原子热振动的振幅加大, 使最密排面与次密排面的差别减小, 此时可能出现新的滑移面。不过滑移方向是比较稳定的, 总是最密排的方向。

表 7.1 列出常见金属的滑移系, 其中面心立方金属的滑移面为  $\{111\}$ , 共有四组; 滑移方向为  $\langle 110 \rangle$ , 滑移系由  $\{111\} \langle 110 \rangle$  组成。由于每组面上有三个  $\langle 110 \rangle$  方向, 所以共有 12 个滑移系, 如图 7.4 (a) 所示。

体心立方金属不是密堆积结构, 没有最密排的晶面, 因此滑移是在几组较密排的面上进行, 但滑移方向总是  $\langle 111 \rangle$ , 如图 7.4 (b)、(c)、(d) 所示。例如  $\alpha$ -Fe 中的滑移可以在包含  $\langle 111 \rangle$  方向的  $\{1\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}1\}$ 、 $\{2\bar{3}1\}$  三组滑移面上进行, 滑移系共 48 个。也有一些体心立方金属的滑移面与温度有关, 例如钨在低温时为  $\{112\}$ 、高温时为  $\{123\}$ 。由于几个滑移面沿共同的方向滑移, 因此体心立方金属的滑移线往往不是直线, 而是弯曲的波纹形 (图 7.5)。



表7.1 常见金属的滑移系

金属	晶体结构	滑移面	滑移方向	滑移系数目
Cu, Al, Ni, Ag, Au	面心立方	$\{111\}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	12
$\alpha$ -Fe, W, Mo	体心立方	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$	12
$\alpha$ -Fe, W		$\{1\bar{2}1\}$		12
$\alpha$ -Fe, K		$\{2\bar{3}1\}$		24
Cd, Zn, Mg, $\alpha$ -Ti, Be	密排六方	$\{0001\}$	$\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$	3
$\alpha$ -Ti, Mg, Zr		$\{10\bar{1}0\}$		3
$\alpha$ -Ti, Mg		$\{10\bar{1}1\}$		6

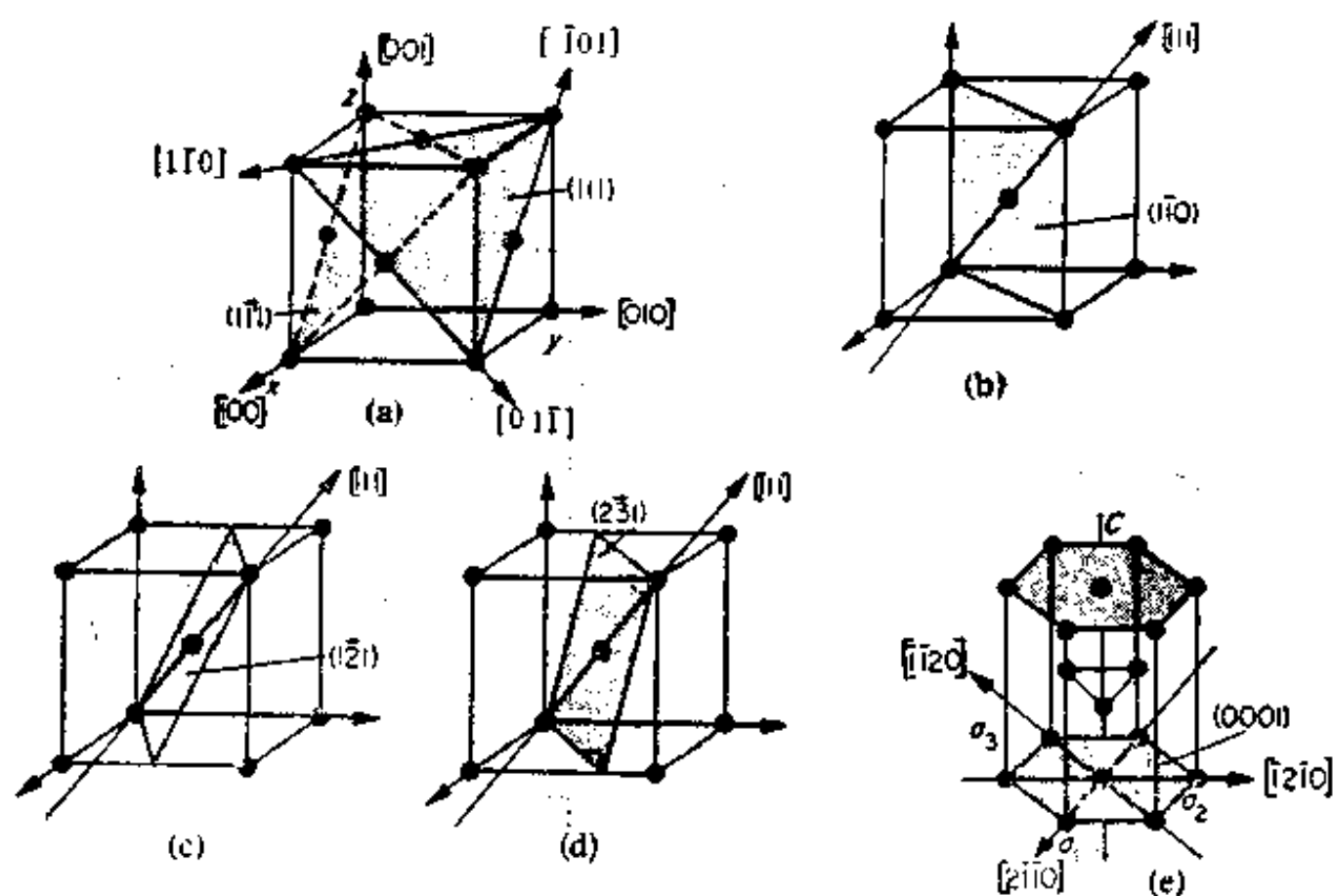


图 7.4 三种晶体点阵的滑移系

(a)面心立方金属 (b)、(c)、(d)体心立方金属 (e)密排六方金属

密排六方金属的滑移方向为  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ ，滑移面与晶胞的轴比值  $c/a$  有关。当  $c/a$  接近或大于 1.633 时，最密排的  $\{0001\}$  面为滑移面，并且只有一组，滑移系为  $\{0001\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 。由于每组面上有三个  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$  方向，所以共有三个滑移系，如图 7.4 (e) 所示。若  $c/a < 1.633$ ，则  $\{0001\}$  面的面间距缩小，棱柱面比底面更密排，此时的滑移面可能是柱面  $\{10\bar{1}0\}$  或锥面  $\{10\bar{1}1\}$ ，而滑移方向仍为  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 。例如锆、钛在室温时的滑移系即为  $\{10\bar{1}0\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$  共有三个，而镁、钛在高温时出现的新滑移面为  $\{10\bar{1}1\}$ 。

由于一个滑移系就是金属滑移时的一种取向或一种可能性，因此滑移系愈多，金属的变

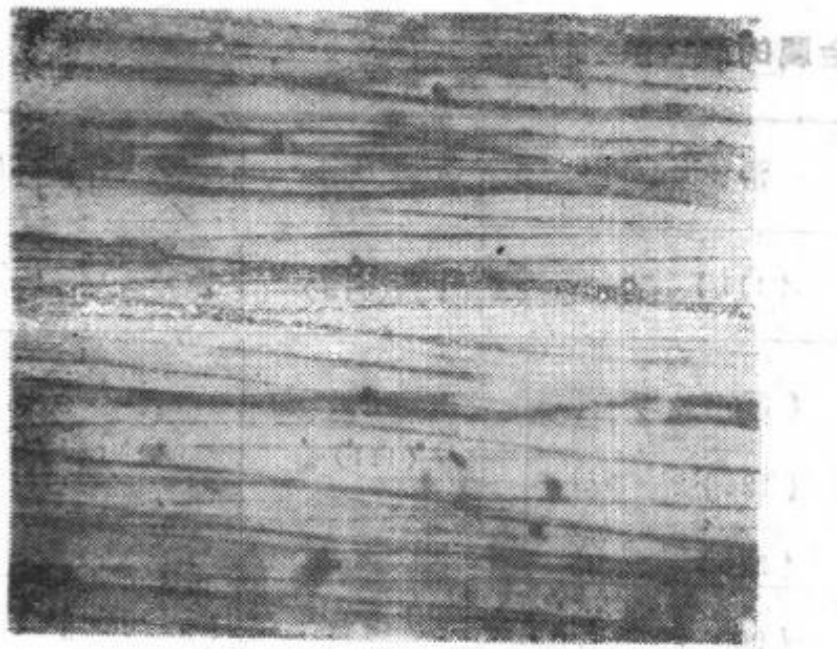


图 7.5 铁硅合金变形以后在(110)面上出现的滑移带 75×

形能力愈大。像密排六方金属，由于滑移系太少，其塑性就比较低。而面心立方金属除在特殊的受力条件以外，其塑性最好。至于体心立方金属，虽然滑移系的数目多，但滑移面的密排程度低，需要较大的应力才能滑移，并且断裂前的变形也较小，因此其塑性介于前两者之间。

虽然晶体中的潜在滑移系比较多，但究竟哪个系可以滑移，还取决于外力在各系上的分切应力大小。

### § 1.3 临界分切应力

滑移是在切应力作用下发生的，如图 7.3 所示。为了计算外力在滑移系上分切应力的 大小，可以假设在圆柱形单晶体上作用着拉力  $F$ ，圆柱的截面积为  $A_0$ ，外力  $F$  与滑移面法线的夹角为  $\phi$  (图 7.6)，则滑移面的面积  $A$  为

$$A = \frac{A_0}{\cos \phi}$$

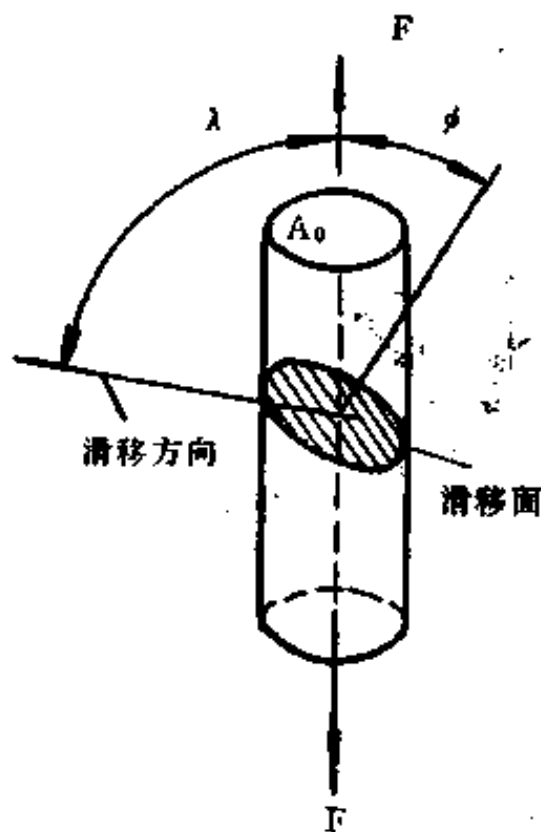


图 7.6 外力与圆柱形试样中滑移面与滑移方向的几何关系

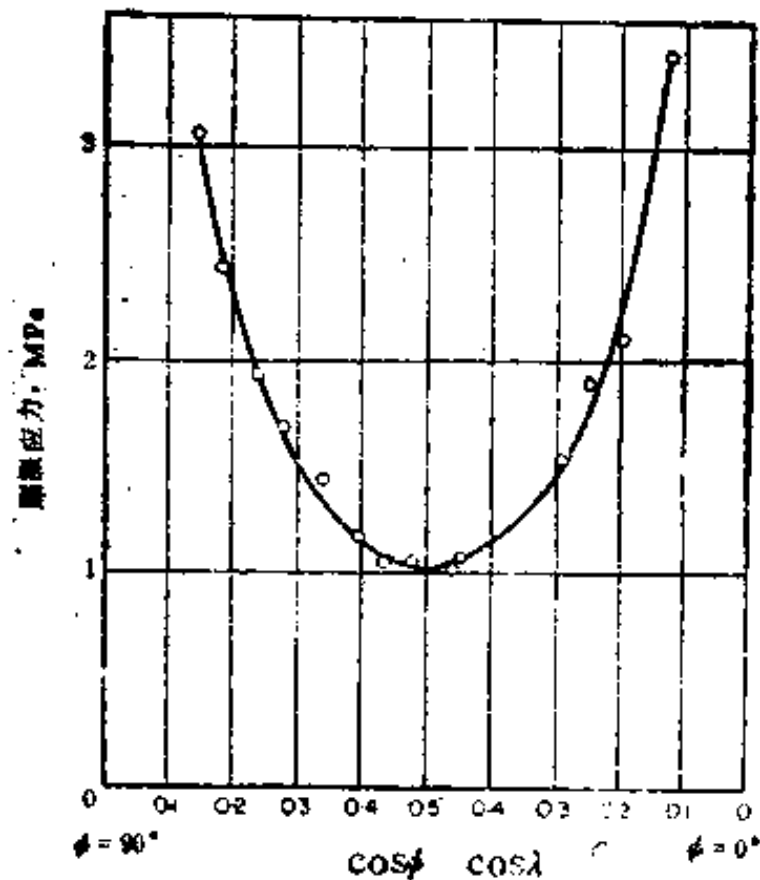


图 7.7 镁单晶体的拉伸屈服应力与取向因子的关系

若外力  $F$  与滑移方向的夹角为  $\lambda$ ，则外力在滑移方向上的分切应力为

$$\tau = \frac{F \cos \lambda}{A} = \frac{F}{A_0} \cos \phi \cos \lambda = \sigma m \quad (7.1)$$

式中  $F/A_0$  (即  $\sigma$ ) 为圆柱所受的拉伸应力， $\cos \phi \cos \lambda$  (即  $m$ ) 称为取向因子或施密特

(Schmid) 因子。由 (7.1) 式可知, 当  $F$  一定时, 滑移系上  $\tau$  的大小与该系的空间取向有关, 取向因子  $m$  越大, 分切应力也就越大。显然, 对于任何  $\phi$  角来说, 只有在滑移面法线、滑移方向和外力轴三者共面, 即  $\lambda = 90^\circ - \phi$  时, 才有可能获得最大的分切应力。此

时  $m = \cos\phi \cos(90^\circ - \phi) = \frac{1}{2} \sin 2\phi$ , 因此当  $\phi = 45^\circ$  时,  $m$  值最大并等于 0.5。

在分切应力达到一定的临界值以后, 滑移就会开始, 通常把开动滑移系所需的最小切应力称为临界分切应力  $\tau_c$ 。 $\tau_c$  的数值与金属的本性、变形温度和加载速度等因素有关, 而与外力相对于滑移系的取向无关, 当上述因素一定时, 各种晶体的  $\tau_c$  是一定的。表 7.2 列出一些常见金属的  $\tau_c$  值。

滑移一开始就意味着金属开始进行塑性变形, 此时相应的拉伸应力为  $\sigma_s$ 。代入 (7.1) 式得到

$$\tau_c = \sigma_s m \quad (7.2)$$

可见, 通过测量单晶体不同取向的  $\sigma_s$  即可算出  $\tau_c$ 。从图 7.7 可以看出, 镁单晶体的屈服应力与取向因子之间保持双曲线的关系, 因此  $\tau_c$  确实为定值。另外, 曲线还表明当  $\phi$  (或  $\lambda$ ) 接近  $45^\circ$  时,  $m$  值最大、 $\sigma_s$  最低, 金属最容易发生塑性变形, 所以称为软取向。而  $\phi$  (或  $\lambda$ ) 接近  $90^\circ$  时,  $\sigma_s$  趋于无穷大, 因此称为硬取向。图 7.7 的曲线大多是用滑移系少的六方晶系金属测出的, 因为这种金属在进行不同取向的单晶体拉伸时, 始终保持单系滑移, 因此从  $\sigma_s$  和  $m$  的变化可以明显地看出  $\tau_c$  的存在。

表 7.2 常见金属的临界分切应力值

金属	晶体结构	滑移系	临界分切应力(MPa)
Ag	面心立方	{111} <110>	0.37
Al			1.02
Cu			0.61
$\alpha$ -Fe	体心立方	{110} <111>	27.6
Nb			33.8
Mg	密排六方	{0001} <1210>	0.44
Zn		{0001} <1210>	0.18
$\alpha$ -Ti		{1010} <1210>	49
$\alpha$ -Zr		{1010} <1210>	6.2

图 7.8 为镁单晶体的应力-应变曲线, 图中箭头指明屈服强度。根据两条曲线的  $\lambda$ 、 $\phi$  角和  $\sigma_s$  值, 可以算出  $\tau_c$  分别为 0.47 和 0.48MPa, 这两个数据都在实验误差的范围以内, 可见  $\tau_c$  为定值。

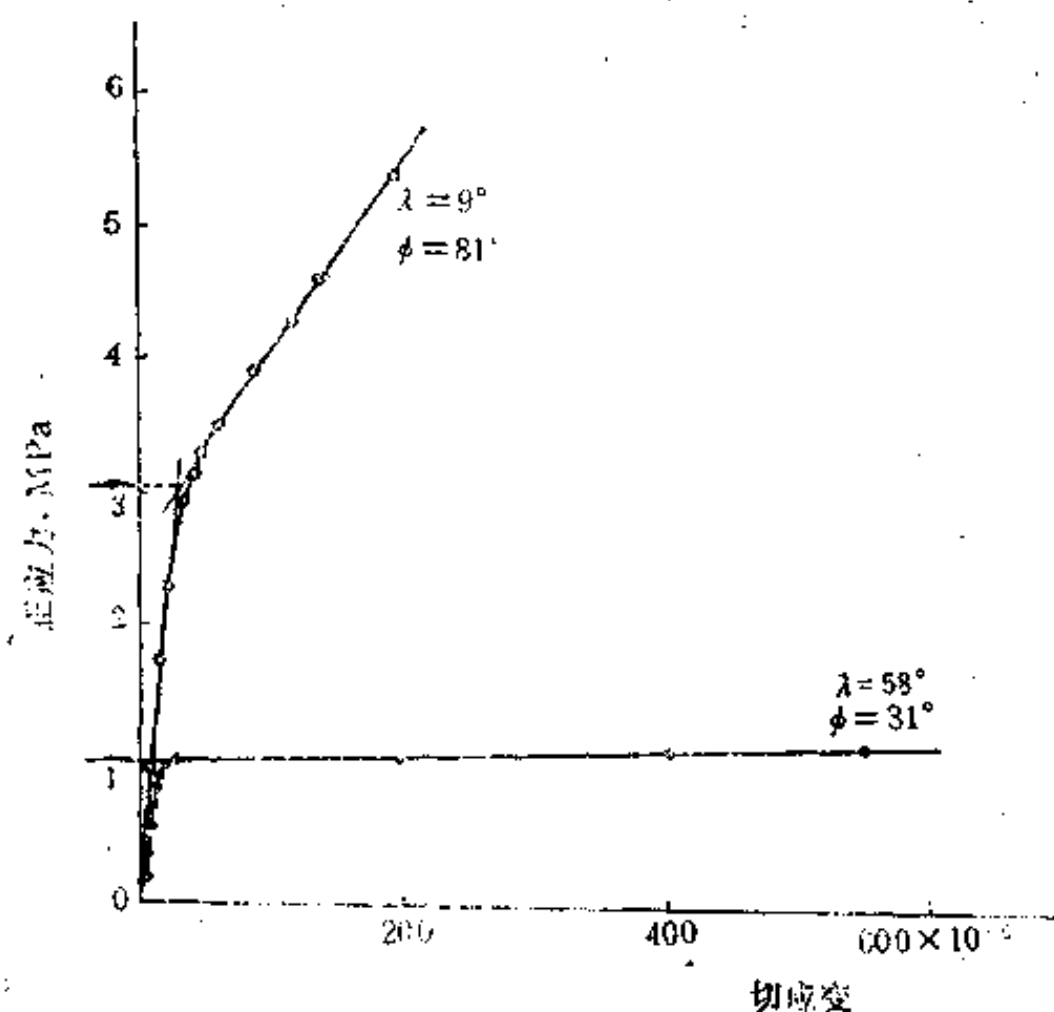


图 7.8 镁单晶体的应力-应变曲线

$\sigma_N$  和  $\sigma'_N$  组成的力偶使滑移面向外力轴方向转动, 而  $\tau_\perp$  和  $\tau'_\perp$  的力偶则使滑移方向向最大切应力的方向转动。这两个转动的总结果是力求使滑移方向转到与外力轴平行。不过, 由于实验中试样的两端被夹头固定住, 只有中间部分能自由转动, 因此在靠近两端的过渡地区将发生不均匀形变, 以便适应中间的取向变化。

晶体在压缩变形时也会发生转动, 转动的结果是使滑移面与外力轴垂直。

由于滑移时晶体要发生转动, 所以各滑移系的取向和分切应力不断变化。原来取向有利 ( $\phi \geq 45^\circ$ ) 的滑移系可能转到不利的取向, 从而使继续滑移所需的外力增加, 而原来取向不利的滑移系 ( $\phi < 45^\circ$ ) 则可能转到有利的取向, 并且陆续开始滑移。通常把这种由于晶体转动所引起的硬化或软化现象, 称为几何硬化或几何软化。

### § 1.5 多滑移

在具有多组滑移系的晶体中, 当只有一组滑移系处于最有利的取向、分切应力最大时, 便进行单系滑移, 简称单滑移。若有几组滑移系相对于外力轴的取向相同, 分切应力同时达到临界值; 或者由于滑移时的转动, 使另一组滑移系的分切应力也达到临界值, 则滑移就在两组或多组滑移系上同时或交替地进行, 这种过程叫作“双滑移”或“多滑移”。例如在图 7.11 (a) 所示的面心立方晶体中, 若沿  $[001]$  方向施加外力, 则外力轴与四组  $\{111\}$  面的夹角均为  $54.7^\circ$ ; 与  $[101]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}01]$ 、 $[011]$  四个滑移方向的夹角均为  $45^\circ$ ; 但与  $[110]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$  两个方向的夹角为  $90^\circ$ , 因此只能沿前四个方向滑移。由于每个滑移面上包括两个滑移方向, 所以有 8 个等效滑移系可以同时滑动。用同样方法还可分析出沿  $\langle 110 \rangle$  方向施加外力时, 同时开动的等效滑移系有 4 个; 沿  $\langle 111 \rangle$  方向施加外力时, 等

### § 1.4 滑移时晶体的转动

晶体滑移时, 若不受任何约束, 则外力轴线将发生偏转, 如图 7.9 (a) 所示。但实际拉伸时, 由于拉伸机夹头的限制, 外力的轴线不可能发生改变, 因此晶体滑移时必然伴随着转动, 如图 7.9 (b)、(c)、(d) 所示。

图 7.10 进一步说明了产生转动的原因, 图中滑移面上下的外力可以分解成沿滑移面法向  $N$ 、滑移方向  $M$  以及与  $M$  垂直方向的六个分力  $\sigma_N$ 、 $\tau_M$ 、 $\tau_\perp$  和  $\sigma'_N$ 、 $\tau'_M$ 、 $\tau'_\perp$ , 其中只有  $\tau_M$  和  $\tau'_M$  这对分力与滑移有关。当滑移开始以后, 由于滑移面上下的外力作用点分别移到  $O_1$  和  $O_2$ , 所以另外两对分力组成两个力偶。

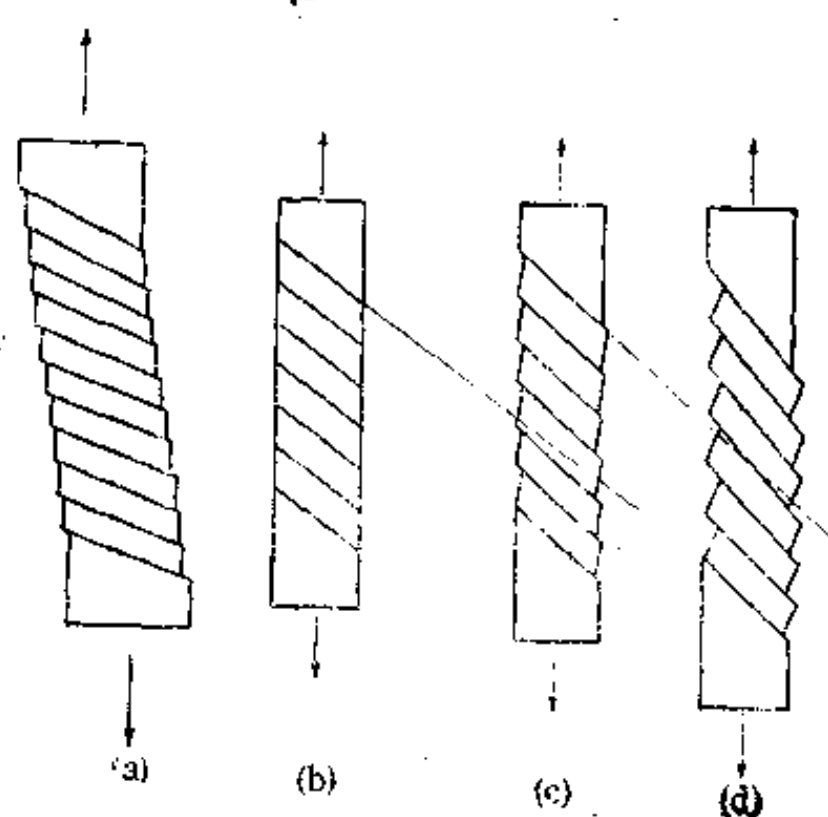


图 7.9 晶体拉伸时的滑移(a)和转动(b)、(c)、(d)

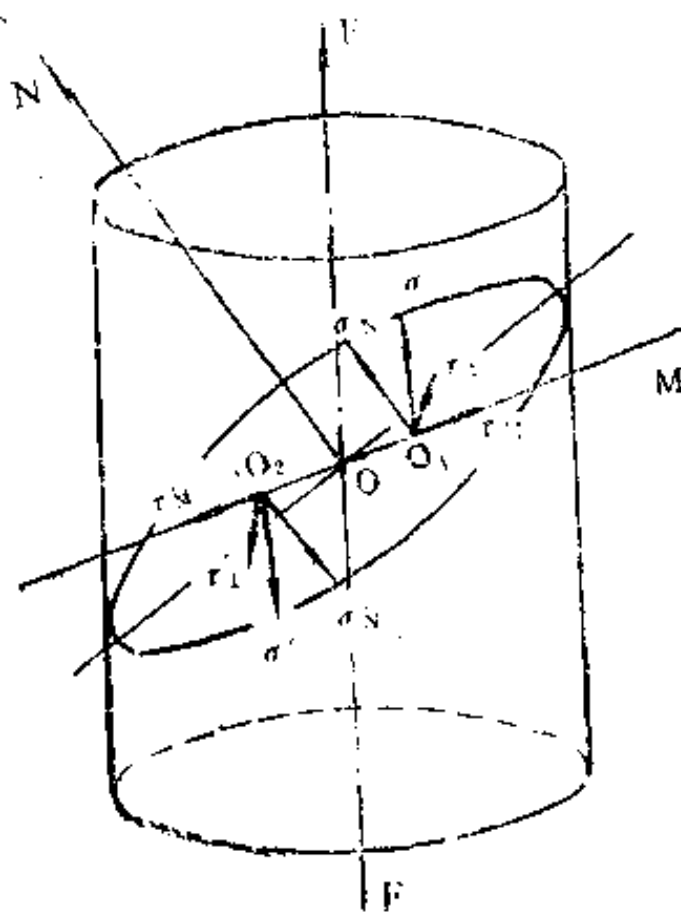


图 7.10 单晶体拉伸时的应力分解图

等效滑移系有 6 个。

在图 7.11 (b) 的晶胞内,  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$  即为上述三种力轴的方向。如果力轴是从  $O$  点到  $ABC$  三角形边上任一点的连线, 则等效滑移系有两个。若力轴是从  $O$  点到  $ABC$  三角形内任一点的连线, 则能开动的滑移系只有一个。由于晶体是对称的, 所以  $ABC$  三角形上的所有点表示了力轴可能有的全部取向。

晶体的多滑移现象还可以用极射赤面投影图来描述。图 7.12 (a) 是立方晶体  $(001)$  标准投影图的一部分, 图中分成八个由极点构成的三角形。若外力轴的取向在三角形内的  $P$  点, 则只有一个取向最有利的滑移系  $(111) [\bar{1}01]$  优先开动, 这个系称为初始滑移系, 可以用一定的方法求出。当外力轴位于相邻三角形的公共边上时, 有两组等效滑移系。如果外力轴位于四个三角形的交点, 则有四组滑移系是等效的。当初始滑移系  $(111) [\bar{1}01]$  开始滑移以后, 由于晶体转动, 滑移方向应向外力轴的  $P$  点方向靠拢。为了便于分析, 可以把这个动作看成是力轴的  $P$  点向  $[\bar{1}01]$  方向接近, 如图 7.12 (b) 所示。当  $P$  点到达  $(001)$  和  $(\bar{1}11)$  的联线上时, 力轴对两个滑移系  $(111) [\bar{1}01]$  和  $(\bar{1}\bar{1}1) [011]$  的取向相同, 因此应开始双滑移。但由于第二个滑移系开动时必然和第一个系交割, 即受到的阻力较大, 所以第一个系必须继续滑移直到  $P$  转到  $P'$  点, 使第二个系的分切应力大于第一个系, 新系  $(\bar{1}\bar{1}1) [011]$  才能开动。通常, 把  $P$  点越过三角形边界的情况称为“超越”现象。从  $P'$  点开始, 滑移在新系上进行, 此时力轴的  $P'$  点必然向  $[011]$  方向转动, 同样也有超越现象, 结果使初始滑移系再次开动。如此反复多次, 两个滑移系交替动作,  $P$  点在边界线附近来回摆动, 最后到达  $(112)$  方向。此时力轴位于  $[\bar{1}01]$  和  $(011)$  组成的  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面上, 正好在两个滑移方向的中间, 因此转动作用完全抵消, 外力轴就稳定在  $[\bar{1}12]$  的方向上。

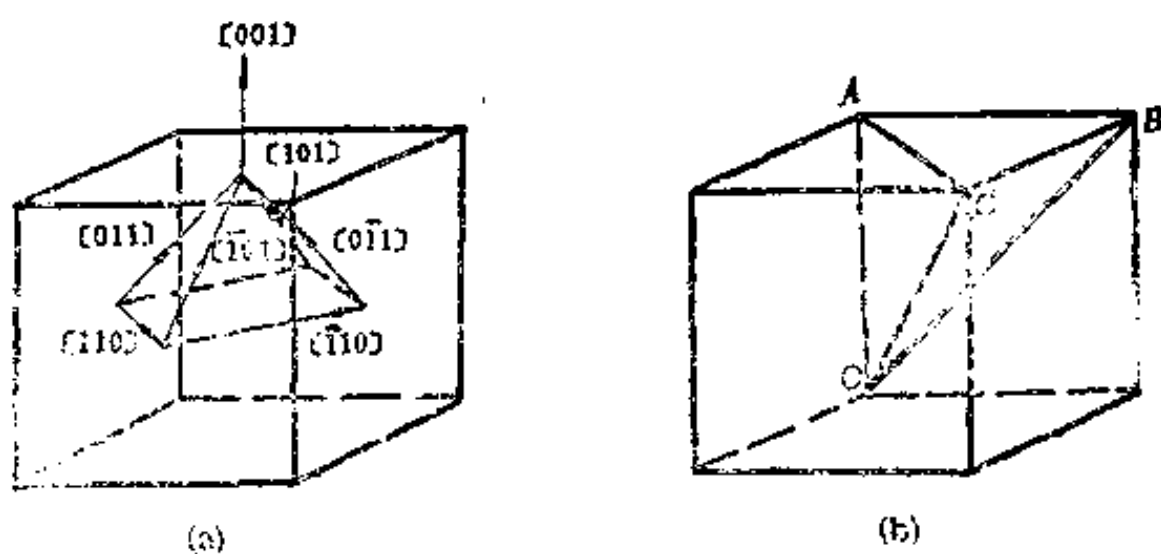


图 7.11 面心立方晶体的多系滑移  
(a) 力轴为  $[001]$  方向 (b) 各种力轴方向

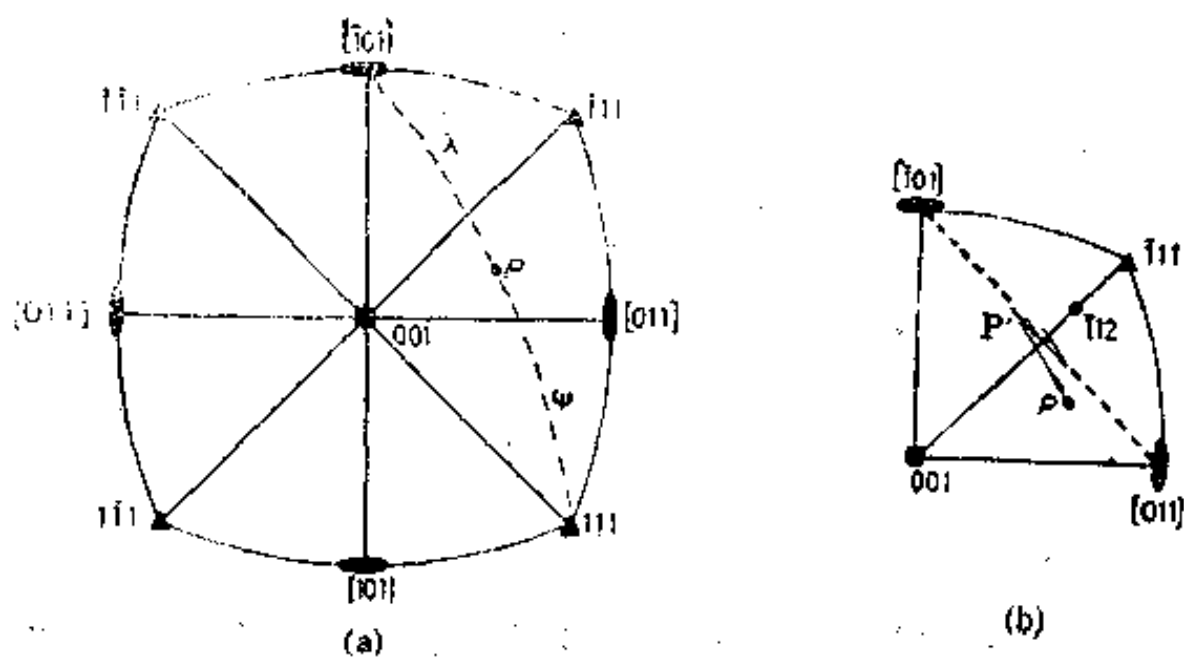


图 7.12 用极射赤面投影图描述多滑移  
(a) 立方晶体的  $(001)$  标准投影图 (b) 拉伸时晶体的转动

多系滑移时, 形成两组或多组交叉的滑移线。由于各组滑移系之间互相穿插和影响, 所以多滑移比单滑移困难。通常把单滑移时的力轴取向称为软取向, 而多滑移时的力轴取向则为硬取向。晶体变形时, 若从单滑移发展成多滑移, 称为几何硬化; 反之则称为几何软化。

### § 1.6 交滑移

两个或多个滑移面沿共同的滑移方向同时或交替地滑移, 称为交滑移。例如面心立方晶体中的  $(111)$  和  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面, 沿着它们的交线  $[\bar{1}01]$  方向同时滑移, 就是交滑移。密排六方晶体中的  $\{0001\}$  和  $\{10\bar{1}0\}$  面沿  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方向同时滑移, 也是交滑移。在体心立方金属中, 滑移面很多, 但只有一个稳定的滑移方向, 因此更容易进行交滑移。交滑移以后, 晶体表面将出现曲折的滑移线, 当参加交滑移的面很多时, 滑移线甚至成为波纹状。图 7.13 表明交滑移的现象和在铝晶体上看到的交滑移滑移线。

交滑移与许多因素有关, 变形温度越高、变形量或变形应力越大, 交滑移越显著。交滑移使滑移过程具有很大的灵便性, 因为当滑移在某个晶面上受阻时, 通过交滑移可以更换滑移面。

### § 1.7 孪生

孪生是塑性变形的另一种重要形式, 在孪生过程中形成孪晶。



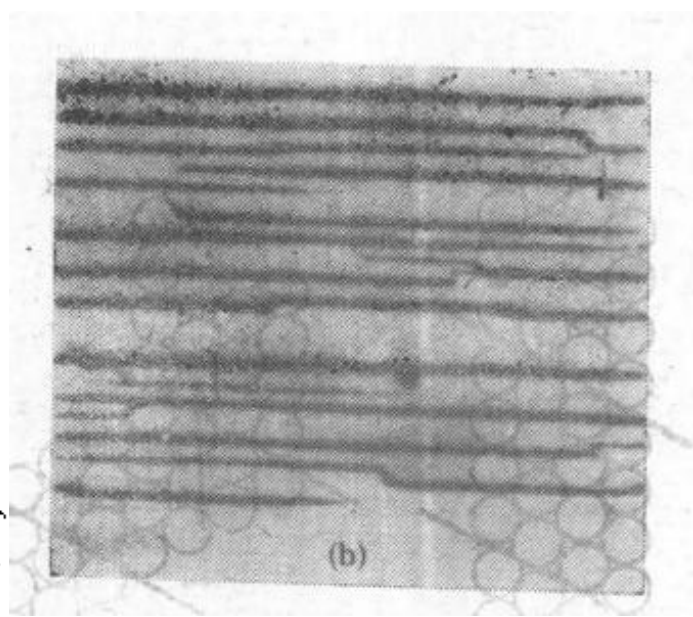
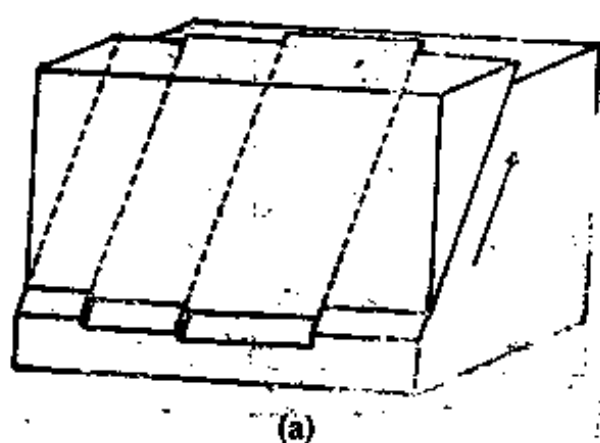


图 7.13 交滑移现象

(a) 交滑移的模型 (b) 铝晶体上的交滑移滑移线 300x

### 1. 孪生的晶体学理论

孪生是指晶体在切应力作用下发生均匀切变的过程。均匀切变就是一部分晶体相对于一定的晶面（孪生面）沿一定的方向（孪生方向）进行逐层的移动（图 7.14），每层晶面的移动距离和该层距孪生面的距离成正比，也就是相邻晶面的相对位移量相等。孪生以后，均匀切变区的取向改变，变成与未切变区呈镜面对称，孪生面就是对称面，这种对称的结构称为孪晶（或双晶）。变形过程中产生的孪晶称为形变孪晶或机械孪晶，它与金属凝固、退火和相变时出现的孪晶不一样。均匀切变区与未切变区的分界面称为孪晶界，这个界面常接近于孪生面。

虽然孪生切变区的取向改变，但其晶体结构并未改变。因此在该区中必然有三个不共面的点阵矢量在切变前后不发生变化，并且这三个不变矢量应位于两个不变平面上。图 7.15 是用晶体中的一个球形区域来说明孪生的几何特性，图中  $K_1$  为孪生面，面上包含孪生方向  $\eta_1$ 。孪生时  $K_1$  面以上的晶体发生均匀切变，使上半球变成半椭圆球，但  $K_1$  面的原子排列未受到影响，因此称为第一不变面， $\eta_1$  为不变方向。另外， $K_2$  面切变后移到  $K_2'$  的位置，切变前后它与  $K_1$  面的夹角相等，并且面上的原子排列不变，因此是第二不变面。图中还有一个垂直于  $K_1$  和  $K_2$ 、并包含  $\eta_1$  和  $\eta_2$ （切变后到  $\eta_2'$ ）的平面（即纸面）称为切变平面， $\eta_2$ （或  $\eta_2'$ ）就是  $K_2$ （或  $K_2'$ ）面与切面的交线。由于孪生时  $\eta_2$  方向的原子排列始终未变，所以称为第二不变方向。通常把  $K_1$ 、 $\eta_1$ 、 $K_2$  和  $\eta_2$  称为孪生要素，这四个参数确定了孪生变形的几何特性。例如孪生时的切应变  $\gamma$  为

$$\gamma = \frac{S}{h} = 2 \cotg 2\phi$$

式中  $2\phi$  为  $\eta_1$  和  $\eta_2$  的夹角，因此根据表 7.3 所列的孪生要素即可求出  $2\phi$ 、 $\gamma$  以及每层晶面的位移量。对于一定的晶体来说，由于孪生要素是一定的，所以  $2\phi$  和  $\gamma$  也是定值。

图 7.16(a) 表明面心立方晶体孪生时的  $K_1$  为  $\{111\}$ 、 $K_2$  为  $\{1\bar{1}1\}$ 、 $\eta_1$  为  $\langle 11\bar{2} \rangle$ 、 $\eta_2$  为  $\langle 112 \rangle$ ，根据  $\eta_1$  和  $\eta_2$  可以求出切面为  $(1\bar{1}0)$  面。图 7.16(b) 表明孪生时  $(1\bar{1}0)$  面上原子的移动，可以看出  $(111)$  和  $(1\bar{1}1)$  面垂直于纸面，孪生方向  $[11\bar{2}]$  为  $(111)$  面与纸面的交线。当切应力作用时，一部分  $(111)$  面沿  $[11\bar{2}]$  方向产生均匀切变，相邻

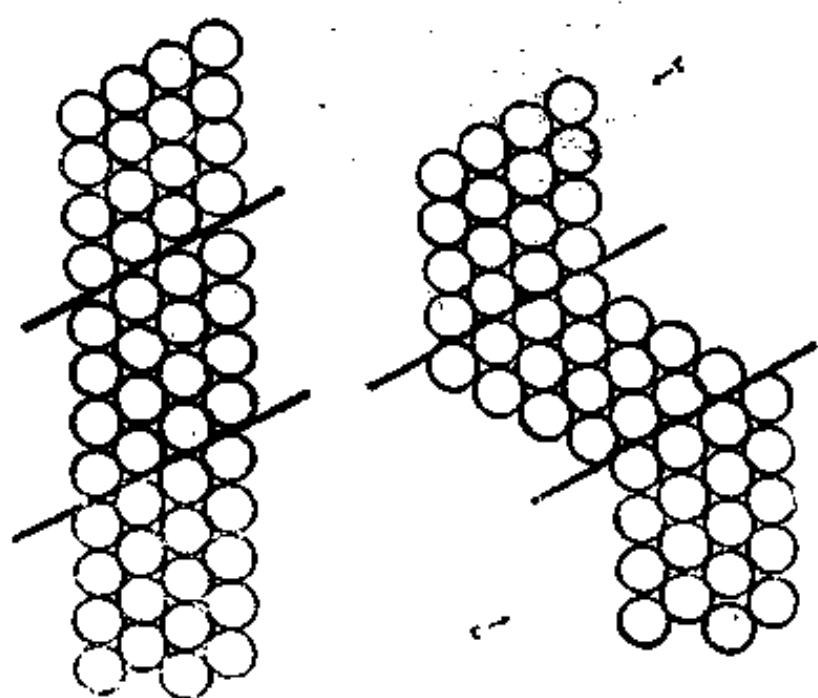


图 7.14 孪生时的均匀切变

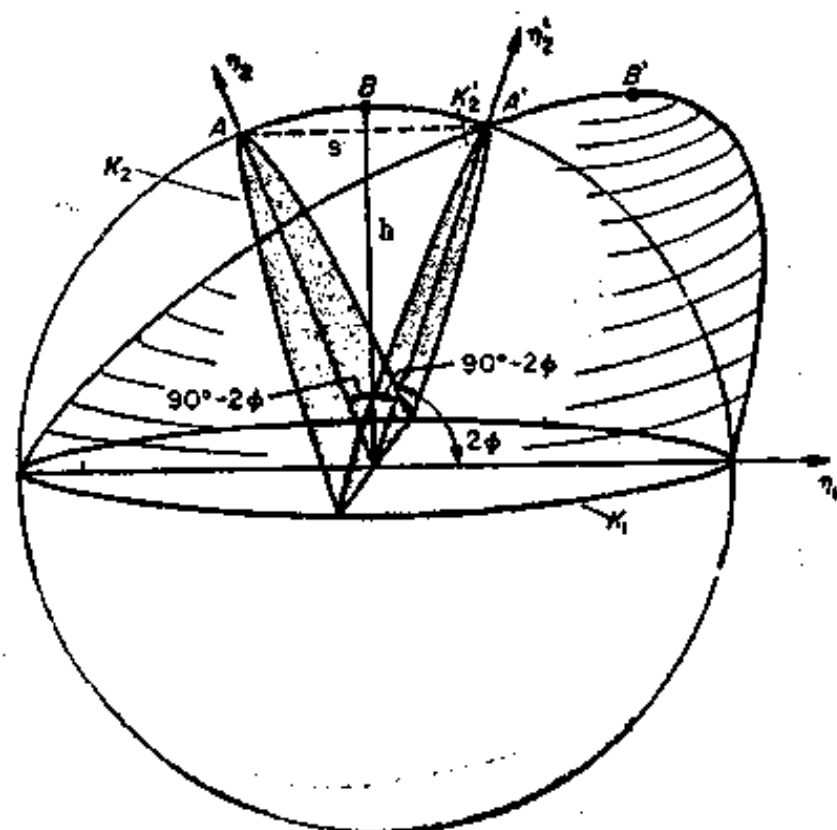


图 7.15 孪生的几何特性

(111) 面的切动距离为  $\frac{a}{6}$  [112]。切变以后，孪生面两侧构成了镜面对称的取向关系。

根据  $\eta_1$  和  $\eta_2$  可以算出孪生时的  $2\phi$  角为  $70.53^\circ$ ，切应变  $\gamma$  为 0.707。由于 (111) 面的面间距为  $a/\sqrt{3}$ ，所以第一层 (111) 面的切动距离为  $0.707 \times a/\sqrt{3} = 0.408a$ 。

## 2. 孪生的特点

表 7.3 常见金属的孪生要素

金属	晶体结构	$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$
Al, Cu, Ni, Au $\gamma$ -Fe, Ag	面心立方	{111}	$\langle 11\bar{2} \rangle$	{11 $\bar{1}$ }	$\langle 112 \rangle$
$\alpha$ -Fe	体心立方	{112}	$\langle 11\bar{1} \rangle$	{11 $\bar{2}$ }	$\langle 111 \rangle$
$\alpha$ -Zr, $\alpha$ -Ti	密排六方	{11 $\bar{2}$ 1}	$\langle 11\bar{2}\bar{6} \rangle$	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
$\alpha$ -Zr, $\alpha$ -Ti		{11 $\bar{2}$ 2}	$\langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$	{11 $\bar{2}$ 4}	$\langle 22\bar{4}3 \rangle$
Cd, Zn, Mg, $\alpha$ -Ti		{10 $\bar{1}$ 2}	$\langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$	{ $\bar{1}$ 012}	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$

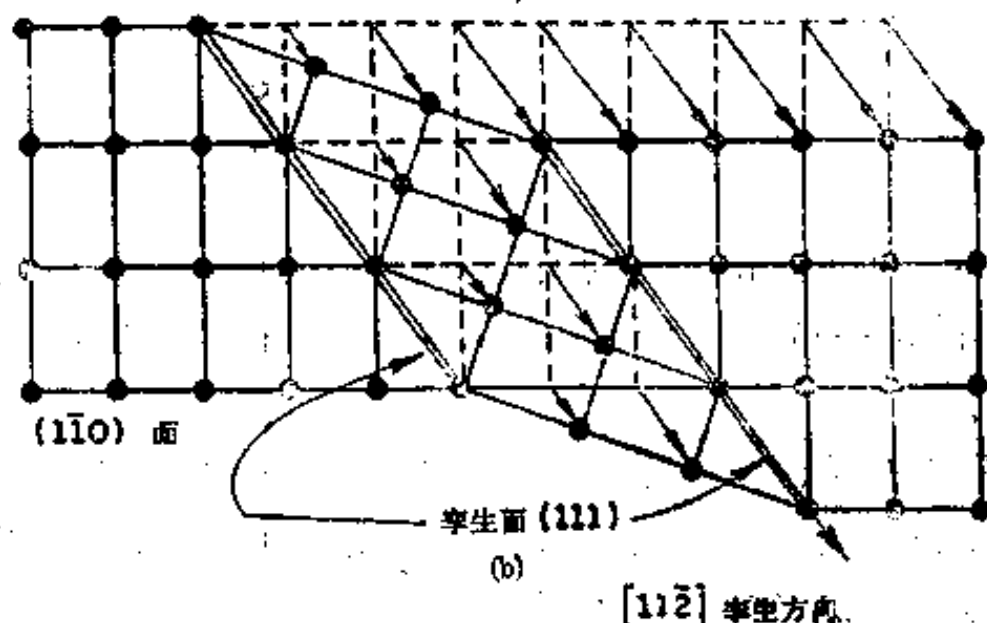
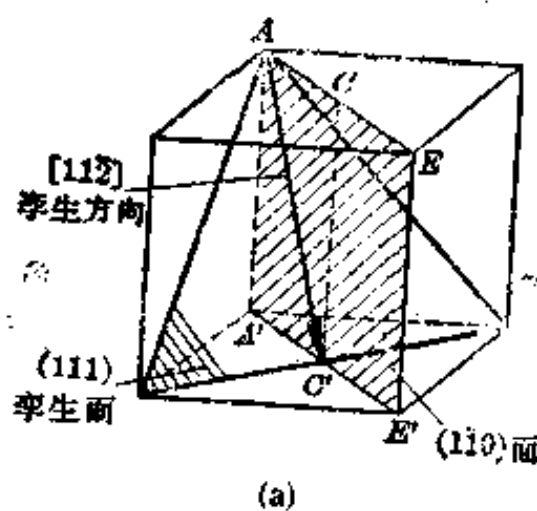


图 7.16 面心立方晶体孪生时原子的移动

(a) 晶胞中的孪生要素

(b) (110)面上原子的移动

1) 孪生是晶体内局部地区的均匀切变过程, 切变以后使相邻两部分晶体的取向形成镜面对称。孪生时有一定的孪生面和孪生方向, 并且相邻晶面的相对位移小于一个原子间距。

2) 孪生比滑移困难, 因此变形时一般先发生滑移。但密排六方金属如锌、镁、镉等, 由于滑移系少, 所以常以孪生方式进行变形。而体心立方金属如  $\alpha$ -Fe, 在冲击载荷下或低温变形时, 因滑移应力较大, 也容易发生孪生。至于面心立方金属, 虽然易于滑移, 但在极低温度或高速冲击载荷下, 也会出现孪生变形。由此可见, 在滑移困难时, 孪生经常作为变形的补充方式。

3) 孪生所引起的塑性变形量很小, 特别是密排六方金属更是如此。但孪生可以改变晶体的取向, 使滑移系转到有利的位置。因此, 当滑移困难时, 孪生可以通过调整取向而对变形起间接的作用。

4) 孪生常在滑移受阻造成的应力集中地区萌发(即“形核”), 然后向外扩展。由于长度方向比宽度方向长得快, 所以长成片状。通常孪晶长大所需的应力比萌发应力小得多, 因此长大速度很快, 与冲击波的传播速度相当。在图 7.17 中, 当应力增大到一定程度时,

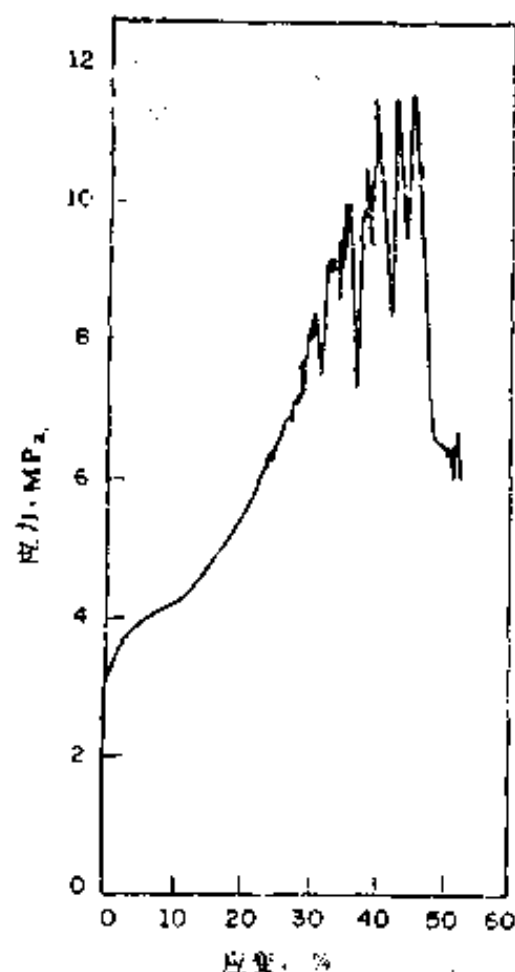


图 7.17 镉单晶机械孪生时的应力-应变曲线

由于孪晶快速形成, 所以应力突然下降。随着孪晶不断形成, 应力反复升降, 结果曲线呈锯齿形。另外, 孪生速度快往往使变形时发出声音, 例如锡棒弯曲时就能听到因孪晶长大而发出的声音, 俗称“锡啼”。

5) 孪晶的金相形貌一般呈带状或透镜状, 如图 7.18 所示。平直的孪晶界平行于孪生面, 而尖端的界面不平行于孪生面。 $\alpha$ -Fe 中的形变孪晶又称纽曼 (Neumann) 带。

当孪晶与晶体的抛光表面相接时, 表面将形成浮凸, 如图 7.19 (a) 所示。如果把晶体重新抛光, 则浮凸可以去掉。但由于孪生已使晶体的取向改变, 所以在偏光的照明条件下或浸蚀后仍能看到孪晶。而滑移线则因两侧无衬度, 所以在晶体重新抛光以后, 线条完全消失。

6) 孪晶长大后, 晶面的切动距离不断增加, 因此其周围的基体必须产生塑性变形来与之适应, 如果协调得不符, 就会出现裂纹。特别是在孪晶与孪晶、孪晶与晶界的相交处, 情况更为严重, 图 7.19 (b) 即为孪晶相交时形成的裂纹。

### § 1.8 扭折带

当晶体因取向不利而不能滑移或孪生时, 它就可能通过不均匀的塑性变形, 来适应外力的作用。例如对密排六方金属进行压缩时, 若外力轴与 (0001) 面平行, 则滑移面上的切应

力为零，不能产生滑移。因此在外力达到一定数值时，晶体就发生局部弯曲，即发生扭折形成扭折带，如图 7.20 (a) 所示，从而使晶体的外形缩短。

变形时使滑移或孪生受阻的因素还有很多，例如拉伸机夹头对滑移有约束作用，又如第二相质点使滑移受到阻碍等都可能使滑移面弯曲，产生扭折。图 7.20 (b) 表明在扭折带的区域中，晶体的位向发生变化，这种变化是由于位错（下一章详细介绍）在那里堆积造成的。

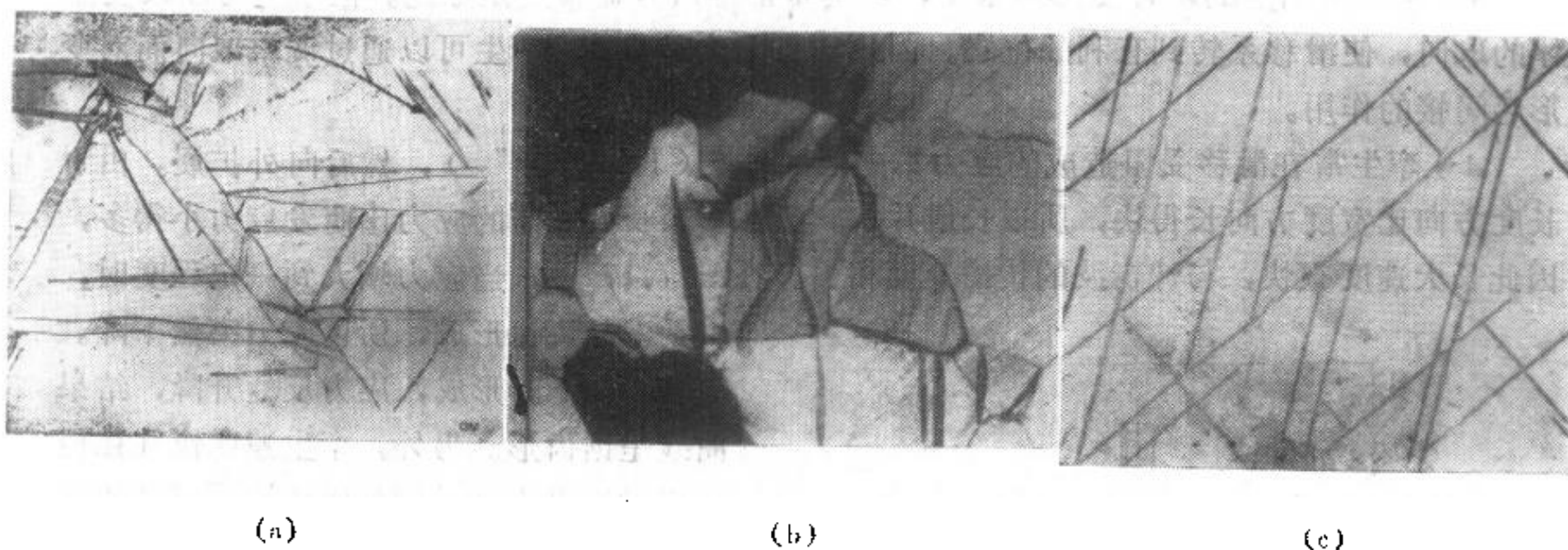


图 7.18 形变孪晶的形貌  
(a) 镁 (b) 锌 (c)  $\alpha$ -Fe

扭折可以协调晶体中不同部位的形变，例如孪晶周围的基体就是靠形成扭折带来适应孪生区域的切变。另外，扭折改变了晶体的取向，因而使晶体的变形能力提高。

### § 1.9 单晶体的应力-应变曲线

图 7.21 所示为面心立方单晶体的应力-应变曲线，图中的 P 是力轴处于软取向时的曲线，曲线分为三个阶段：当滑移系上的分切应力达到临界值时，变形进入第 I 阶段，此时晶体只进行单滑移，无其它干扰，所以在较小的应力下产生较大的变形，称为易滑移阶段。

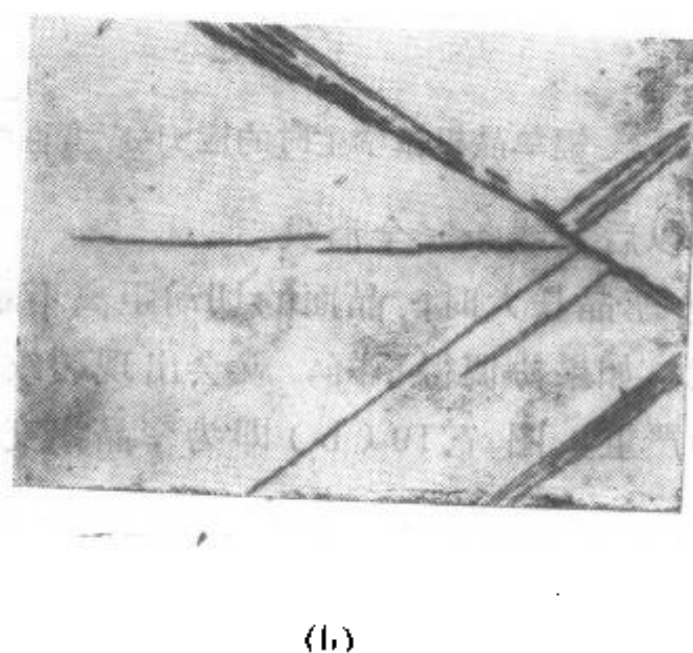
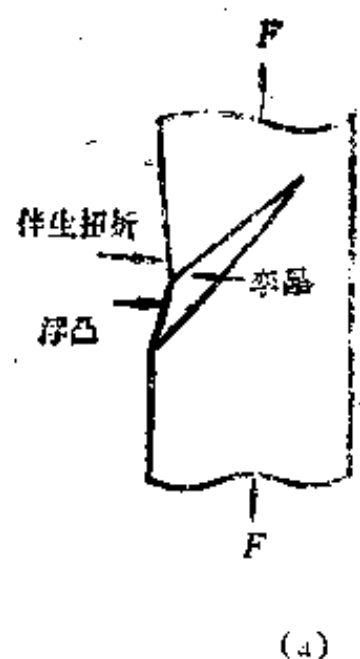


图 7.19 孪生时产生的浮凸和裂纹  
(a) 浮凸 (b) 钼单晶中孪晶相交时形成的裂纹

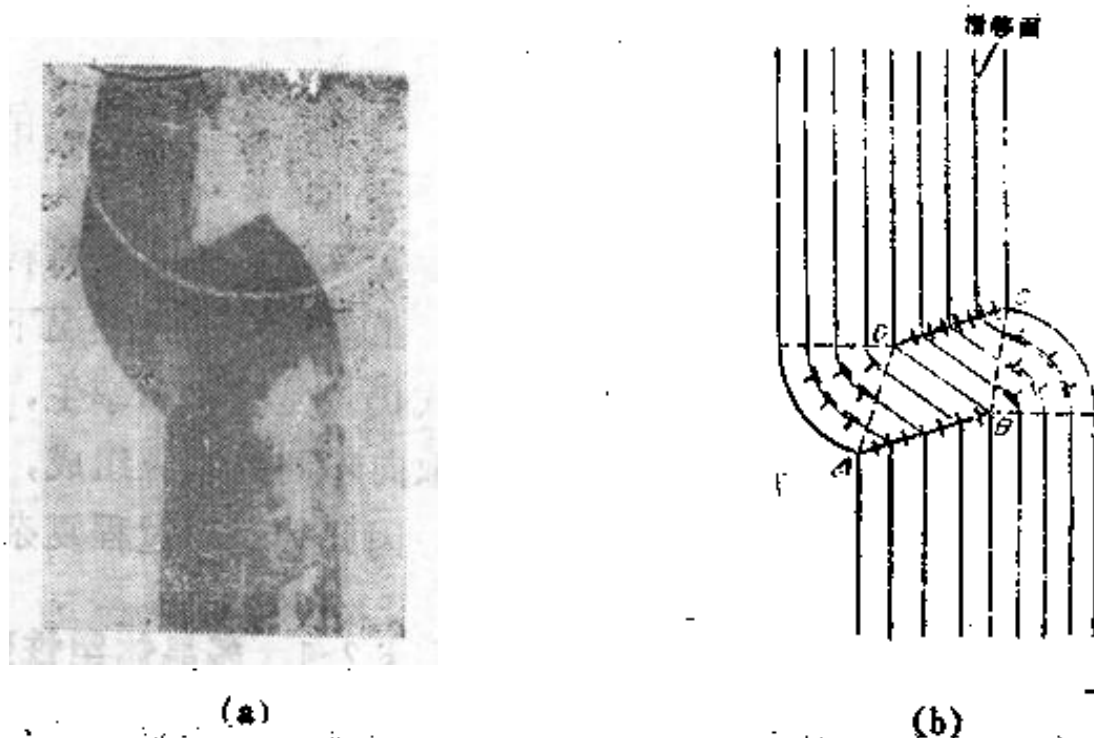


图 7.20 (a)铝单晶中的扭折带 (b)扭折带的形成示意图

通常把开始塑性变形以后，欲继续变形需增大外力的现象，称为加工硬化；而应力随应变增大的速率，称为加工硬化率或加工硬化系数，这个系数就是应力-应变曲线的斜率  $d\tau/d\gamma = \theta$ 。第 I 阶段的  $\theta_1$  很小（约为  $10^{-4}G$ ），接近于常数，这表明硬化程度很低。随着变形量增加，晶体因滑移系转动而开始进行多系滑移，即进入第 II 阶段。此时各系互相交割，应力急剧增大， $\theta_2$  比  $\theta_1$  大得多（约为  $G/300$ ），但也接近常数，因此称为线性硬化阶段。第三阶段的硬化系数  $\theta_3$  逐渐降低，应力、应变之间符合抛物线的关系，所以称为抛物线型硬化阶段。此阶段主要是通过交滑移克服了第 II 阶段形成的滑移障碍，使变形易于进行，因此应力增长缓慢。

上述曲线是一种典型的情况，实际上单晶体的应力-应变曲线与金属强度、晶体结构、晶体取向和变形温度等因素有很大的关系。例如图 7.21 中的 A、B、C 就是力轴为硬取向时的曲线，这些取向在变形开始时就是多系滑移，因此曲线上没有第 I 阶段，并且整个变形过程中的总变形量也比较小。

从图 7.22 的三条曲线可以看出，体心立方晶体的曲线与面心立方的类似，变形过程也

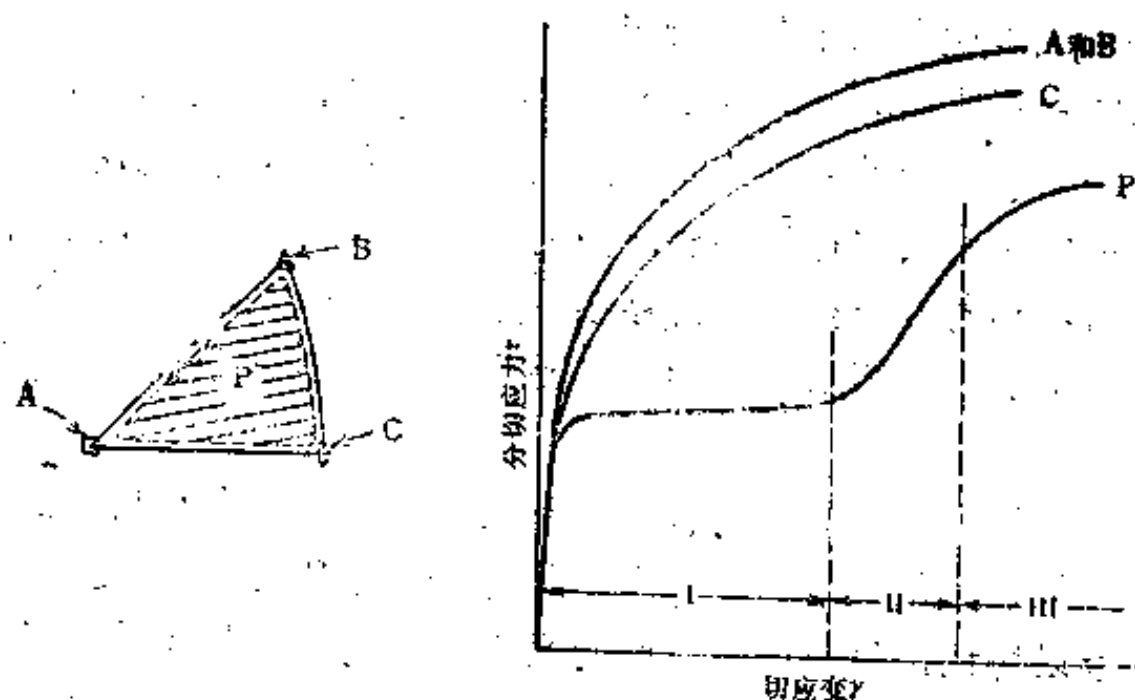


图 7.21 面心立方单晶体的应力-应变曲线

可以分为三个阶段。而密排六方金属通常只有一组滑移面，因此若力轴的取向合适，曲线的第 I 阶段会很长，以致于第 II 阶段尚未充分发展就已断裂，结果曲线只出现两个阶段。



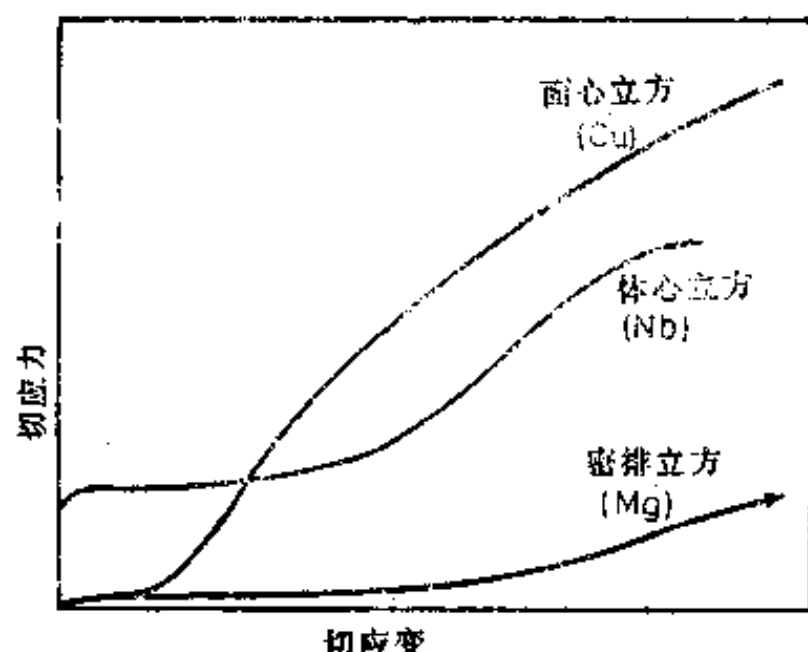


图 7.22 三种典型晶体结构单晶体的应力—应变曲线

## §2 多晶体的塑性变形

实际使用的金属材料绝大部分是多晶体，虽然多晶体在室温下塑性变形的基本方式仍然是滑移和孪生，但多晶体是由大量取向不同的晶粒组成，晶粒之间还有晶界，因此其变形过程复杂得多。

### §2.1 多晶体塑性变形的特点

多晶体中的每个晶粒变形时必须克服晶界的阻碍并和周围的晶粒相协调，变形才能顺利进行。

1. 多晶体受到外力时，由于各晶粒相对于力轴的取向不同，所以不能同时开始变形。当取向有利的晶粒首先滑移时，它们必然受到周围晶粒的约束，从而使变形的阻力增加。即使变形都已开始，各晶粒的变形程度和应力状态也不相同，甚至一个晶粒内各区域的变形量也有一定的差别。在这种情况下，如果各晶粒独立地自由变形，晶界处就会开裂。因此，为了保持晶体的连续性，晶粒之间的变形必须很好的协调和配合。

通常物体中任一点的变形状态，可以用六个应变分量 ( $\varepsilon_{xx}$ 、 $\varepsilon_{yy}$ 、 $\varepsilon_{zz}$ 、 $\varepsilon_{xy}$ 、 $\varepsilon_{yz}$ 、 $\varepsilon_{zx}$ ) 表示，其中前三个是正应变，后三个是切应变。由于塑性变形时体积不变，即  $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 0$ ，所以独立的应变分量只有五个。而每一个独立的应变分量要由一个独立的滑移系来产生，因此多晶体中的每个晶粒至少要在五个独立的滑移系上同时滑移，才能使其形状作各种改变，从而与周围晶粒的变形相协调。

既然是五个滑移系同时滑动，那么其中必有取向不利的系，这种系的开动需要更大的外力。另外，五个系在晶界附近进行多系滑移，必然会使那里发生复杂的转动，于是变形更加困难，因此多晶体的应变硬化率比单晶体大得多。

多晶体中晶粒之间变形协调的好坏决定了材料塑性的高低，例如面心立方和体心立方金属都有五个独立的滑移系，因此其多晶体的塑性很高。而密排六方金属的滑移系少，晶粒之间的变形很难协调，因此虽然其单晶体在软取向时的变形量很大，但多晶体的塑性很差（图 7.23）。不过必须指出，具备五个独立的滑移系只是多晶体塑性好的必要条件，其充分条件是各系的滑移必须易于扩展和传播出去。如果多晶体的滑移经常受阻并且灵便性很小，其塑性就会很低。

2. 变形不仅在晶界处需要协调，而且还受到晶界的阻碍。由双晶粒试样的拉伸实验可知，屈服强度随相邻晶粒取向差的增加而升高。其所以如此是由于取向差增大，一方面使晶粒之间的干扰严重、难以协调；另一方面还改变晶界的结构，使晶界对变形的阻力增大。

既然滑移受到晶界本身和相邻晶粒的阻碍，不能在取向不同的晶粒之间直接传播；那么滑移线和孪晶带必然中止于晶界处，使晶界附近的应变减小。图 7.24 是几个大晶粒组成的多晶体经拉伸以后，晶界附近出现的竹节现象，这个现象表明晶界处的变形抗力较大，变形比较困难。



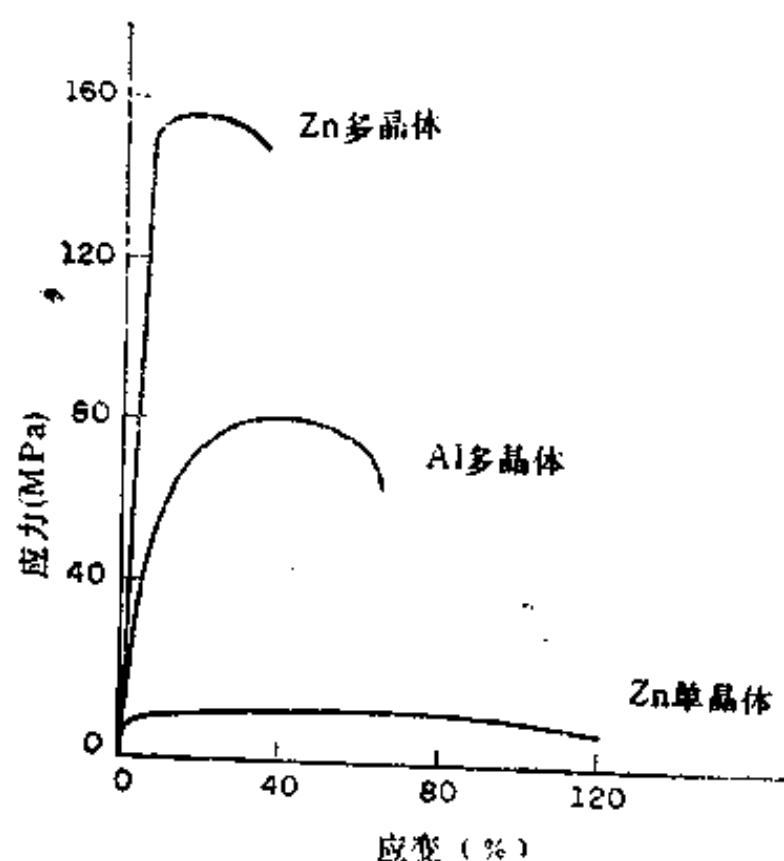


图 7.23 单晶体与多晶体的应力-应变曲线

## § 2.2 多晶体的屈服强度

根据单晶体屈服强度与临界分切应力的关系, 可以写出多晶体类似的关系式, 即

$$\tau_c = \sigma_s \bar{m} \quad (7.3)$$

由于多晶体中各晶粒的空间取向不同, 所以上



图 7.24 多晶体的竹节现象

式中的  $\bar{m}$  为取向因子的平均值。虽然  $\bar{m}$  值可以估算出来, 但上式是在各晶粒的变形程度与整个晶体完全一致的前提下建立的, 而实际上各晶粒的变形过程不可能相同, 因此这个前提与实际情况有一定的出入。

既然多晶体的变形是从取向有利的晶粒开始, 然后向其它晶粒传播, 那么相邻晶粒的滑移系取向不同, 必然使滑移不能直接延续过去。不过当滑移在晶界处受阻并使该处产生很大的应力集中时, 这个附加的应力就会促发相邻晶粒的滑移系开动。由于屈服强度是表示相当数量晶粒开始滑移时的应力, 所以该应力与晶界处有多大的应力集中有关, 而晶界处应力集中的大小又取决于晶粒的粗细。因此霍尔 (Hall) 与配奇 (Petch) 在实验的基础上建立了屈服强度与晶粒尺寸之间的关系, 即

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (7.4)$$

此式称为霍尔-配奇公式。式中  $\sigma_0$  为常数, 大体上相当于单晶体的屈服强度, 并且与材料的成分和温度有密切的关系;  $d$  为多晶体中各晶粒的平均直径;  $K$  为表征晶界对强度影响程度的常数, 与晶界的结构有关。图 7.25 为几种材料的屈服强度与晶粒直径的关系, 可以看

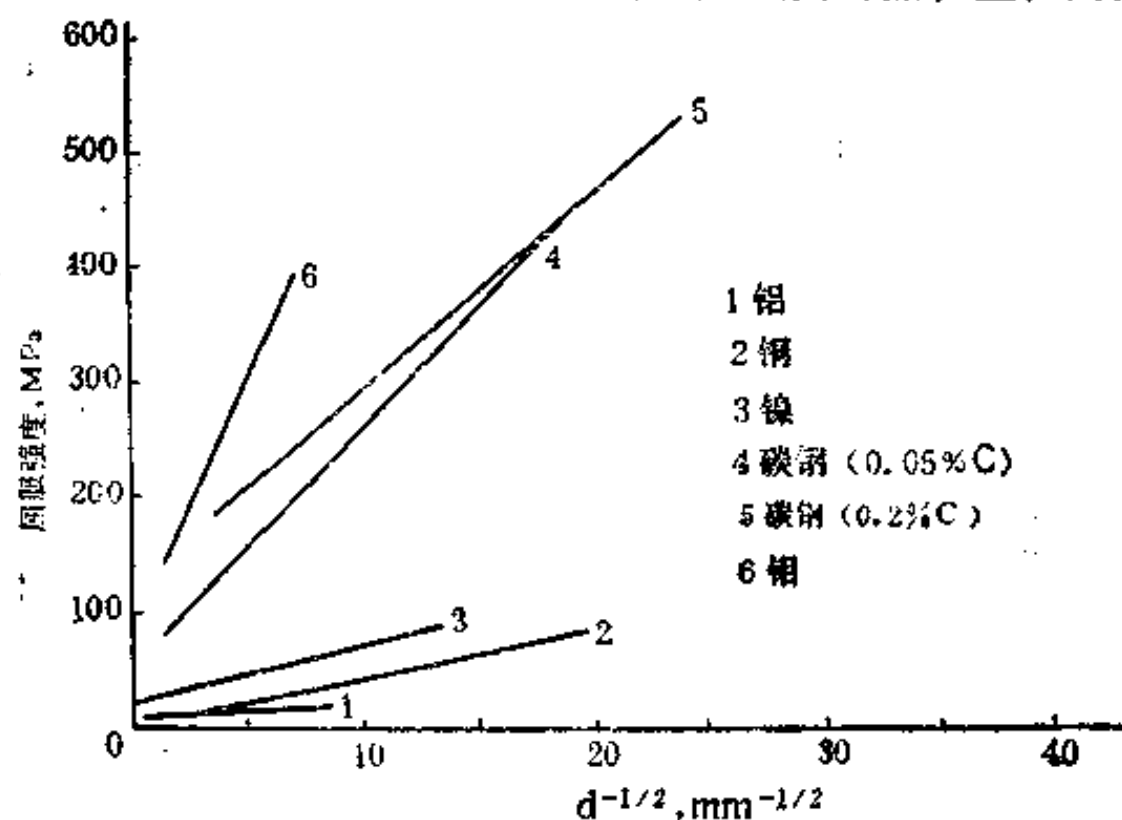


图 7.25 屈服强度与晶粒直径的关系

出  $\sigma_s$  与  $d^{-\frac{1}{2}}$  呈线性关系, 即多晶体的晶粒越细, 其屈服强度越高。

实验还表明, 亚晶粒尺寸与屈服强度之间的关系, 以及塑性材料的流变应力、脆性材料的脆断应力、金属的疲劳强度等与晶粒大小之间的关系也都符合 (7.4) 式。可见, 霍尔-配奇公式是一个普遍的关系式。

### § 2.3 多晶体的应力—应变曲线

由于多晶体的变形过程比单晶体复杂, 往往一开始就是多滑移; 并且各晶粒的变形不是同时开始, 屈服是逐步发生的, 以致于很难找到明确的屈服点。因此其应力—应变曲线上没有单晶体那样的第 I 阶段, 同时屈服应力也比单晶体高。另外, 晶界的存在促使多滑移发生, 因此多晶体的晶粒越细, 其加工硬化率越高。图 7.26 表明多晶体的屈服强度高于单晶体, 并且多晶体的晶粒越细, 屈服强度越高。

在合适的条件下, 滑移系较多的多晶体其应力—应变曲线也可分为三个阶段, 在第 I 阶段中, 多晶体的变形由少数晶粒发展到全部晶粒, 加工硬化系数逐渐减小, 曲线呈抛物线状。而第 II、III 阶段与单晶体应力—应变曲线的后两阶段类似, 曲线也具有线性硬化和抛物线型硬化的特征。

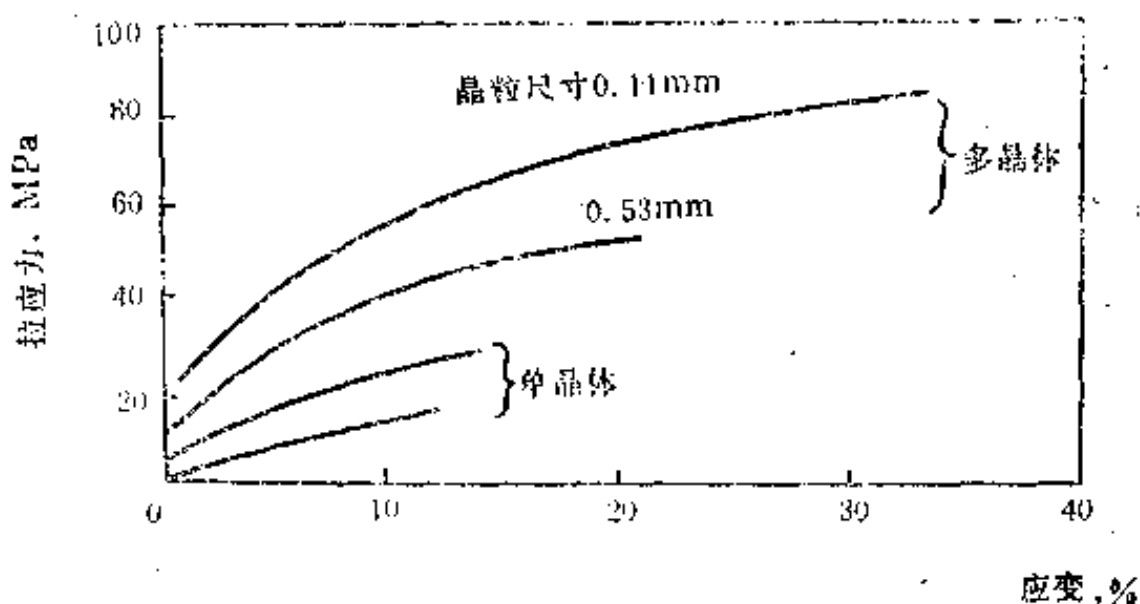


图 7.26 铝单晶体和多晶体的应力—应变曲线

## §3 金属经塑性变形以后组织和性能的变化

塑性变形不仅改变了金属材料的形状和尺寸, 而且使金属内部的组织和性能发生变化。

### § 3.1 组织的变化

#### 1. 纤维组织

塑性变形使金属中的晶粒沿变形方向逐渐伸长, 当变形量很大时, 晶粒之间已很难分辨开并且呈纤维状的条纹组织, 如图 7.27 (b) 所示, 称为纤维组织。在冷轧板材中, 沿轧制方向 (板材纵向) 晶粒的伸长最显著; 而垂直于轧制方向 (板材横向), 晶粒的变形较小。

在晶粒变形的同时, 金属中各种夹杂物和第二相质点的形状、分布也发生变化, 有的被拉长成条状, 有的被压轧成细粒状, 它们都沿变形的方向分布, 这种分布对金属性能有很大

的影响,例如使冷轧板材纵横向的性能产生差异等。

## 2. 亚结构

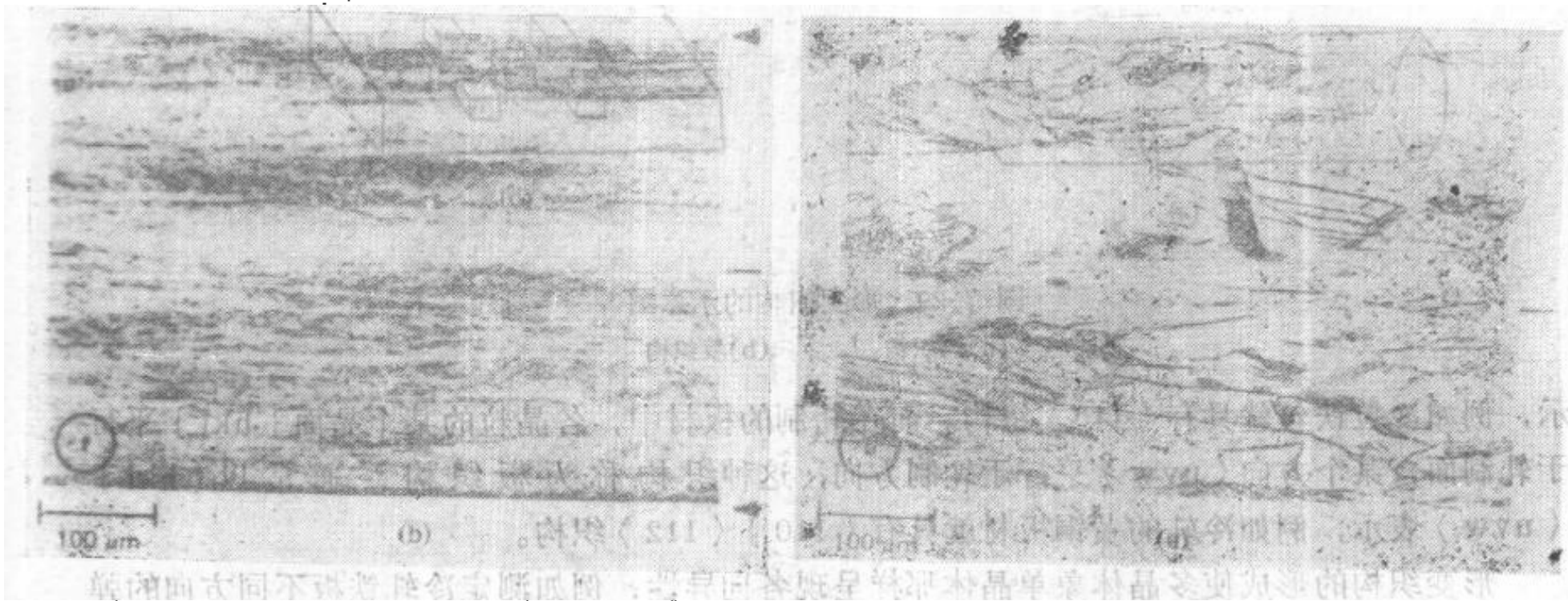


图 7.27 铜合金经冷轧后的显微组织  
(a)变形量为60% (b)变形量为80%

塑性变形以后,晶粒中除形成大量相互平行或交叉的滑移带或孪晶带以外,由于晶粒内各区域开动的滑移系、旋转的方向以及变形的程度不同,晶粒还会分割成许多位向不同的小晶块,这种晶块称为形变亚晶或形变胞(图 7.28)。形变胞之间的取向差很小,尺寸约在 $10^{-8}\sim 10^{-6}\text{cm}$ 之间,有时在光学显微镜下就能看到,但随着变形量的增加,形变胞的数量增多,尺寸减小,胞之间的取向差增大。特别是在变形程度很大的冷轧或拔丝加工以后,晶粒中将形成大量排列紧密的细长亚晶。

形变胞是在复杂应力状态下大量滑移带相互交割而形成的,它的出现使继续滑移的阻力增加,因此导致变形金属产生加工硬化。

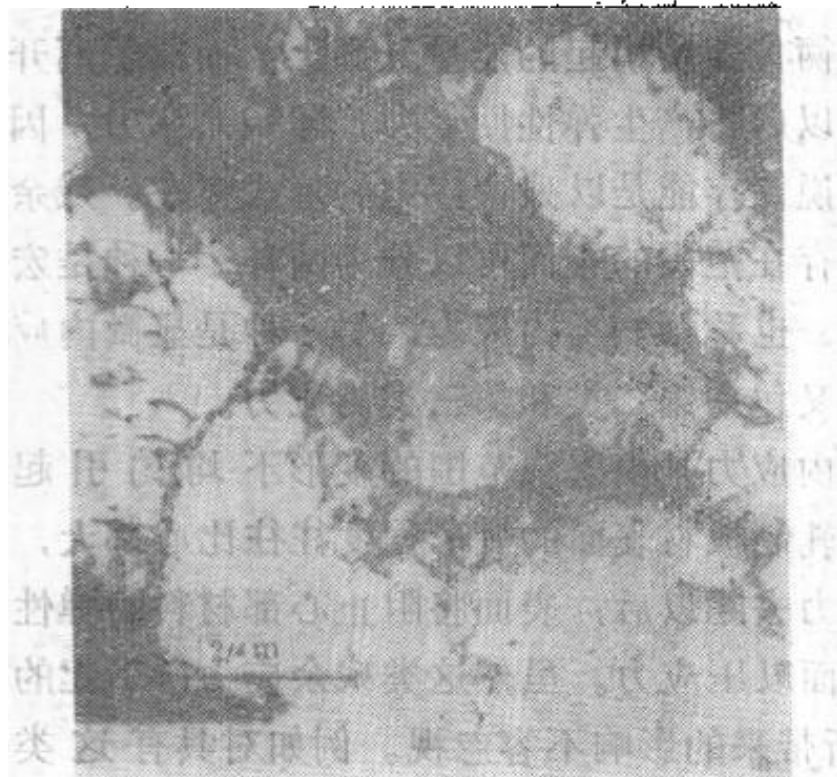


图 7.28 铝经冷加工以后形成的胞状亚结构

## 3. 形变织构

多晶体塑性变形时,各晶粒中的滑移系也要发生转动,转动的结果将使各晶粒的某些取向逐渐趋于一致,通常把这种现象称为择优取向,而具有择优取向特征的变形组织称为形变织构。

择优取向的程度与变形量、变形温度、变形方式以及金属的原始状态等有关。例如密排六方金属的变形量达10%、立方系金属达40%时就会出现择优取向,并且随着变形量的增加,择优取向的程度逐渐加大。当然,即使在强烈变形的条件下,各晶粒的取向也不可能完全一样,最多只是趋于一致而已。

按照加工方式的不同,形变织构可以分为丝织构和板织构(图 7.29)。在拉拔的金属丝中,各晶粒的某个晶向 $\langle uvw \rangle$ 平行于拉拔方向,这种织构称为丝织构,以 $\langle uvw \rangle$ 表

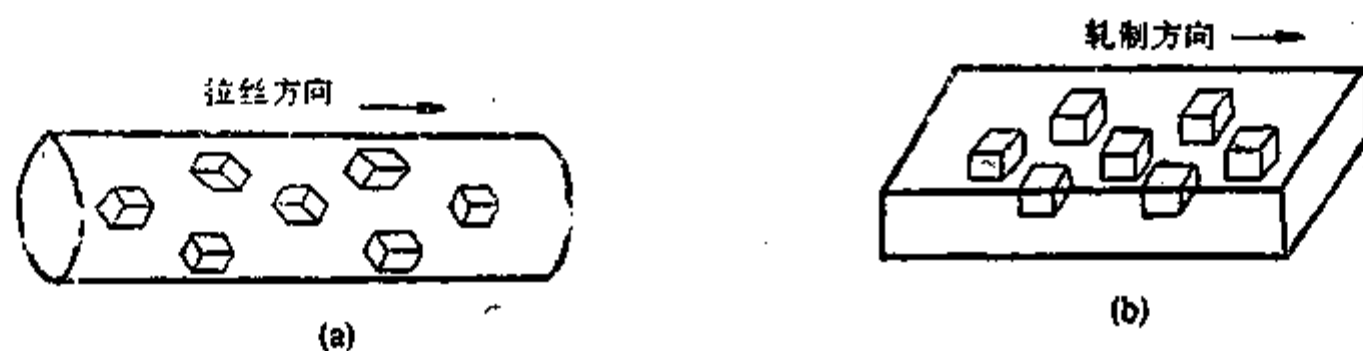


图 7.29 形变组织的示意图

(a) 丝织构 (b) 板织构

示, 例如冷拉铁丝就具有  $\langle 110 \rangle$  织构。而在轧制的板材中, 各晶粒的某个晶面  $\{hkl\}$  平行于轧制面, 某个方向  $\langle uvw \rangle$  平行于轧制方向, 这种织构称为板织构, 通常以  $\{hkl\} \langle uvw \rangle$  表示, 例如冷轧的黄铜板材就具有  $\{110\} \langle 112 \rangle$  织构。

形变组织的形成使多晶体象单晶体那样呈现各向异性, 例如测定冷轧铁板不同方向的弹性模量, 其数值就有明显的差异。又如板材因各方向的强度和塑性不同, 即存在着织构硬化或软化, 因此给零件的加工和使用带来困难。例如深冲压零件就因为板材各方向的变形能力不同而出现制耳(即零件边缘凹凸不平), 如图 7.30 所示, 结果使零件的厚度不均匀或性能不一致。不过在某些情况下, 形变织构又是有益的。例如电气工业使用的硅钢片, 为了提高其磁性, 就需要形成  $\{110\} \langle 100 \rangle$  高斯织构或  $\{100\} \langle 100 \rangle$  立方织构。因此下料时若使硅钢片的易磁化方向  $\langle 100 \rangle$  与铁芯中的磁场方向一致, 则变压器的效率将大为提高。

#### 4. 残余应力

塑性变形时, 外力所作的功绝大部分转化为热能自金属中逸出, 如果变形迅速, 热量来不及散掉, 则可能使金属的温度提高几百度。但是还有一小部分变形功将保留在金属内, 称为储存能, 储存能的大小与材料的性质、变形方式、变形量大小、变形温度、变形速率等有关, 一般占变形功的百分之几到百分之十几。储存能主要体现在变形金属中因点阵畸变、原子离开平衡位置所引起的能量升高上。而原子离开平衡位置以后将产生弹性回复力, 即残余应力, 因此也可以说储存能是以残余应力的形式存在。残余应力按照存在范围的不同可以分为两种, 一种是宏观内应力, 也称第一类内应力; 另一种是显微内应力, 其中又包括第二类和第三类内应力。

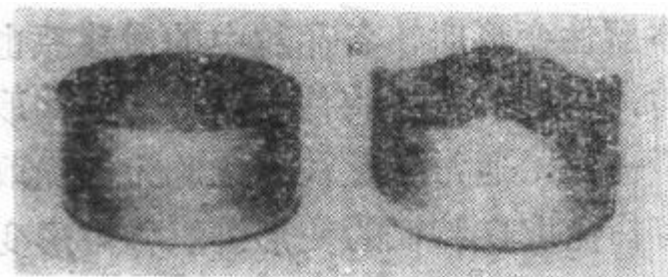


图 7.30 深冲压的铜杯

(a) 晶粒取向是任意的

(b) 单一的  $\{100\} \langle 001 \rangle$  织构

宏观内应力是由宏观范围的变形不均匀引起的, 例如轧制板材表面的变形程度往往比心部大, 因此当外力去除以后, 表面将阻止心部材料的弹性应变完全恢复, 使心部受到拉应力, 而心部则给表面以压应力。虽然这类残余应力所引起的畸变能不大, 仅占总储存能的 0.1% 左右, 但它所带来的影响不容忽视。例如对具有这类内应力的零件进行切削加工时, 若将表面的压应力层车去, 则内部的拉应力也随之消失, 结果零件的长度会突然缩短, 以致尺寸难以控制。由此可见, 加工精度要求高的零件必须消除宏观内应力。另外, 当局部地区的内应力超过材料的弹性极限和抗拉强度时, 还会导致零件变形或开裂。

宏观内应力是由宏观范围的变形不均匀引起的,

例如轧制板材表面的变形程度往往比心部大,

因此当外力去除以后, 表面将阻止心部材料的弹性

应变完全恢复, 使心部受到拉应力, 而心部则给表面以压应力。虽然这类残余应力所引起的畸变能不大, 仅占总储存能的 0.1% 左右, 但它所带来的影响不容忽视。例如对具有这类内应力的零件进行切削加工时, 若将表面的压应力层车去, 则内部的拉应力也随之消失, 结果零件的长度会突然缩短, 以致尺寸难以控制。由此可见, 加工精度要求高的零件必须消除宏观内应力。另外, 当局部地区的内应力超过材料的弹性极限和抗拉强度时, 还会导致零件变形或开裂。



除第一类内应力以外,其余的储存能都以显微残余内应力的形式存在,这种内应力又分为两类:由晶粒或亚晶粒之间变形不均匀所引起的内应力,称为第二类内应力,而点阵畸变引起的内应力称为第三类内应力。这两类内应力都存在于微体积中,其中第三类内应力的能量占总储存能的绝大部分。

变形金属中的残余应力除导致材料变形、开裂以外,由于能量增加还使金属易于发生应力腐蚀,从而遭受破坏,因此需要通过适当的热处理消除它。但是在某些条件下,残余应力可以增加零件对载荷的抗力、提高使用寿命。例如对承受疲劳载荷的零件(如弹簧等)进行喷丸或滚压处理,就可以使工件表面形成具有残余压应力的应变层,这种压应力可以抵消一部分外载荷,从而使零件的疲劳寿命提高。

### § 3.2 性能的变化

由于塑性变形时金属的组织发生变化,所以其性能也会改变。

#### 1. 机械性能的变化

塑性变形时,随着变形量的增加,金属的变形抗力不断提高,因此其强度、硬度上升,塑性、韧性下降(图 7.31),这种现象称为加工硬化(或应变硬化、冷作强化)。

加工硬化现象在图 7.32 所示的真实应力-应变曲线上表示得更清楚。这种曲线与拉伸试验测出的工程应力-应变曲线的区别是:后者采用试样的原始横截面积和原始标距长度来计算应力和应变,这显然不符合实际情况,因为试样在变形过程中截面积一直在缩小、长度一直在增加,因此这样算出的只能是名义应力和名义应变。而真应力-真应变曲线是用试样在每一瞬间的截面积和长度来计算应力和应变,因此所得结果是真实的。真应力和真应变的计算

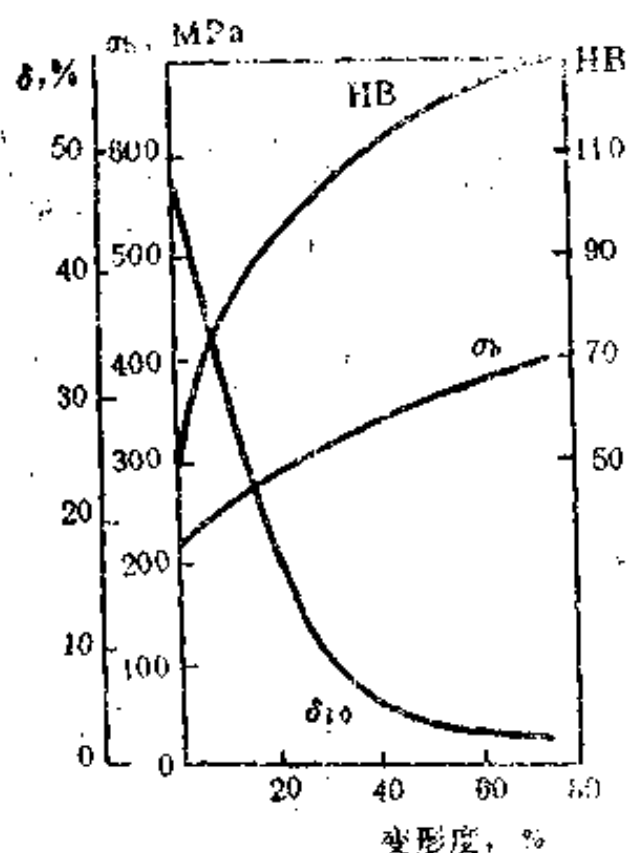


图 7.31 纯铜性能与变形量的关系

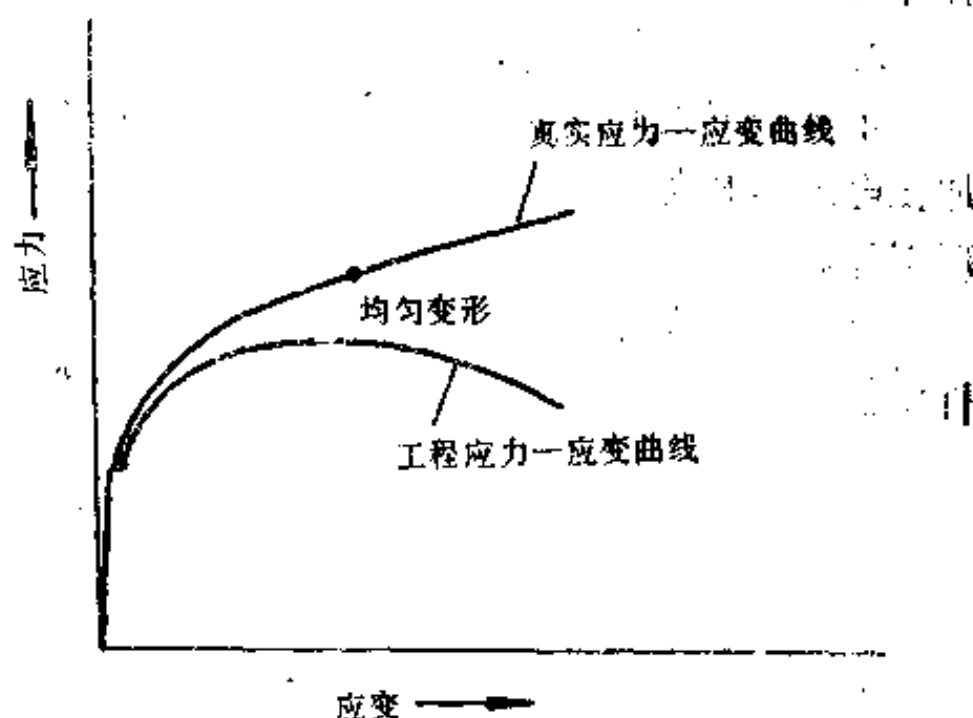


图 7.32 拉伸时的两种应力-应变曲线

公式如下

$$\sigma_T = \frac{P}{F}$$

$$\varepsilon_T = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$$

式中  $l_0$  为试样的原始长度,  $P$ 、 $F$ 、 $l$  为拉伸时某一瞬间试样受到的外载荷、试样的横截面积和长度。根据同样的拉伸试验数据, 用两种公式算出的结果总是真应力大于工程应力, 真应变小于工程应变, 因此真应力-真应变曲线位于工程应力-应变曲线的左上方, 并且变形量越大 (特别是缩颈以后), 两条曲线的差别越大。

上述两种曲线都有实用价值, 其中真应力-真应变曲线可用来研究与塑性变形有关的过程。例如材料加工硬化的能力就可以用真应力-真应变曲线上均匀变形阶段 (从屈服至缩颈) 的应变硬化指数  $n$  表示, 此时的应力、应变之间存在下列关系, 即

$$\sigma_T = K \varepsilon_T^n$$

式中  $K$  为强度系数;  $n$  为加工硬化指数, 约在 0.1~0.5 的范围。

加工硬化是强化金属的重要手段, 特别是对某些不能通过热处理强化的金属来说, 塑性变形是提高其强度的主要途径。另外, 当构件在使用过程中局部地区偶然过载时, 由于过载区产生加工硬化, 所以该处的金属不会破坏, 并且还把部分载荷转移到邻近受力小的部位, 因此提高了结构的安全性。加工硬化现象在零件的生产过程中也有很大作用, 例如深冲压时, 由于阴模边缘处的金属首先变形而减薄, 所以那里单位面积上的外力增大, 如果没有加工硬化效应, 该处的金属将随着冲头下降而不断地变形直到断裂。因此最后得不到合格的冲压件, 而只能使金属板冲出一个洞。当然实际情况并非如此, 因为先变形的金属已经加工硬化、强度升高。所以冲头继续下降时, 杯子底部以及其它未变形区的金属将陆续变形, 进入阴模。结果使变形均匀地分布在整個板材上, 最后得到壁厚均匀的冲压件。

加工硬化现象的缺点是: 由于金属的变形抗力增加, 所以继续变形需要更大的功率; 同时由于金属脆性增大、继续加工容易开裂, 所以生产中常安排中间退火来消除硬化效应, 这样作无疑会使加工过程变得复杂。

## 2. 物理和化学性能的变化

塑性变形以后, 形成大量的空位和刃型位错, 所以金属的密度减小。同时晶体缺陷的增加使电阻率升高, 增高的程度与变形量成正比; 而电阻温度系数、磁导率、导热系数等均有所下降。

另外, 结构缺陷使金属的自由能升高、化学活性增大, 因此金属的腐蚀速度加快, 抗蚀性降低。

## §4 合金的塑性变形

通过加工硬化来提高强度是有一定限度的, 因为这种方法使材料的塑性、韧性损失较大。提高强度的另一条途径就是合金化, 合金化以后, 金属可能具有固溶体或多相混合物的组织, 这两种组织的塑性变形特点各不相同。

### §4.1 固溶体合金

从图 7.33 中的应力-应变曲线可以看出, 溶质原子溶入以后使固溶体的强度提高、塑性有所下降, 这种现象称为固溶强化。同时, 溶质原子还使固溶体的加工硬化率提高。

影响固溶强化的因素很多, 主要有以下几方面。

1. 溶质原子的浓度越高, 固溶强化作用越大。



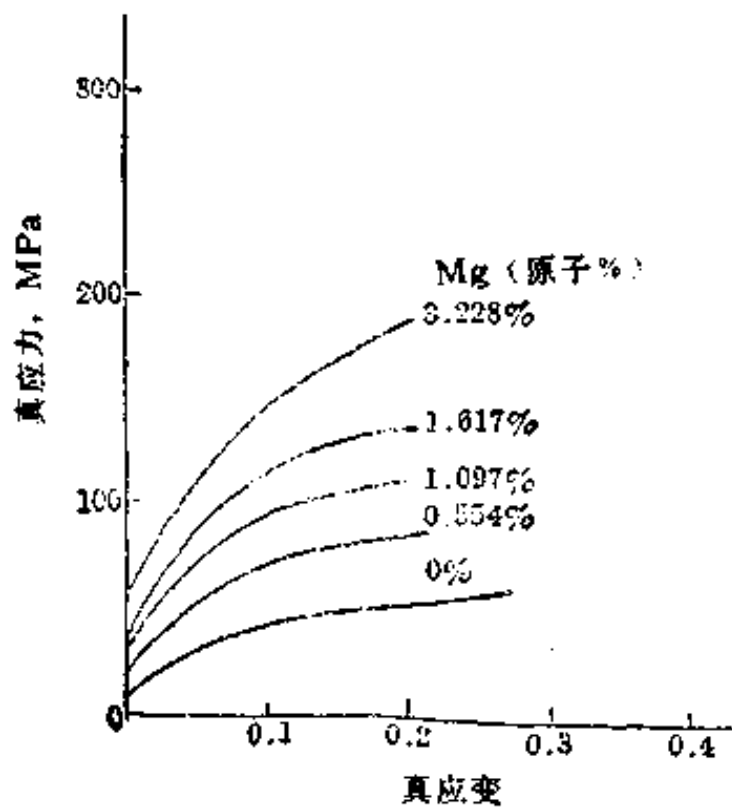


图 7.33 镁溶入铝中形成固溶体的应力-应变曲线

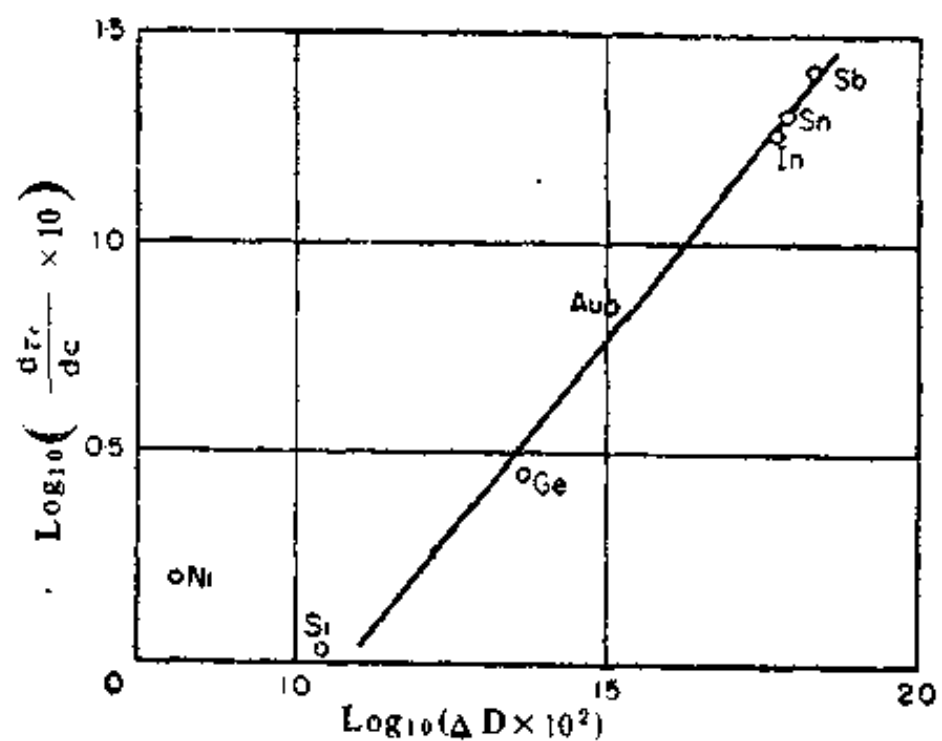


图 7.34 铜基固溶体的强化程度与原子尺寸差别的关系

2. 溶质与基体金属的原子尺寸相差越大, 单位浓度溶质原子所引起的点阵畸变越严重, 固溶强化效果也就越显著。图 7.34 为铜基固溶体的强化程度与原子尺寸差别的关系, 图中横坐标  $\Delta D$  为溶质与溶剂原子尺寸的差别, 纵坐标为临界切应力  $\tau_c$ 。随溶质浓度的变化量。

图 7.35 进一步表明, 固溶度越小的元素, 其单位浓度溶质原子所引起的点阵畸变越大, 因此使铜单晶的临界切应力提高得越多, 曲线越陡。

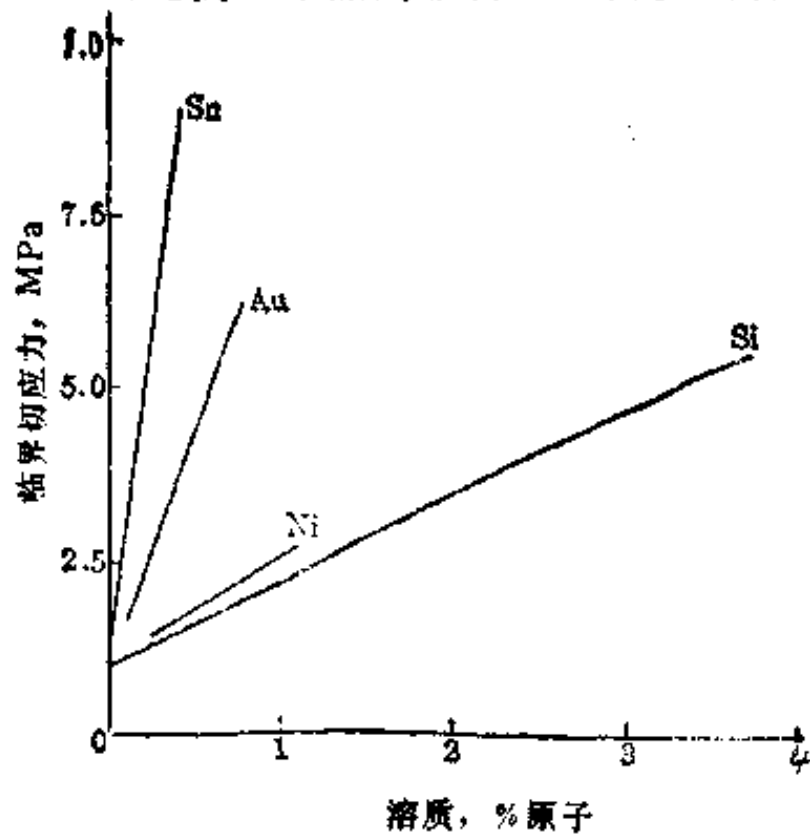


图 7.35 合金元素对铜单晶临界分切应力的影响

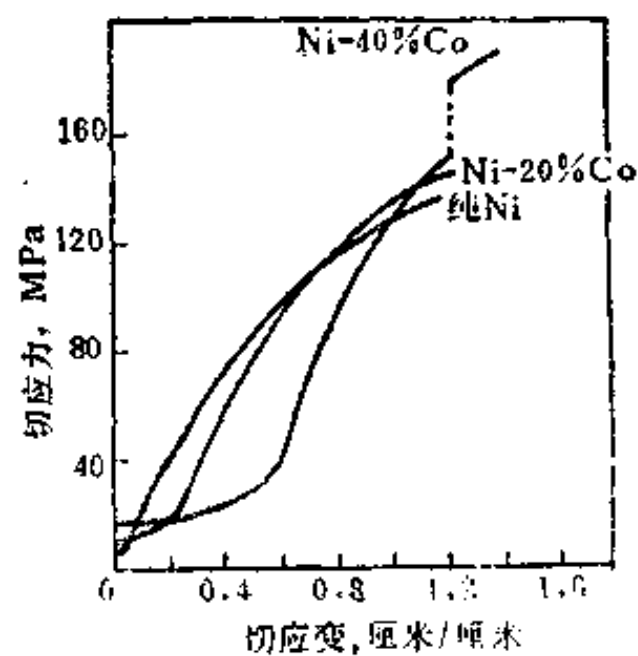


图 7.36 镍钴合金单晶体在室温下的切应力-切应变曲线

3. 置换型溶质原子和面心立方晶体中的间隙型溶质原子所引起的强化效应较弱, 而体心立方晶体中的间隙型溶质原子等所引起的强化效应很显著。

4. 溶质与基体金属的价电子数相差越大, 固溶强化的作用越强。

5. 固溶体的有序化是使原子处于低能量的配置状态, 但有序固溶体滑移时, 原子排列

受到扰动，系统的能量将要升高，因此变形抗力必然增加。由此可见，有序化提高了固溶体的强度。

由图 7.36 的应力-应变曲线可以看出，溶质原子的溶入使第二个滑移系的开动需要更大的应力，所以曲线的第Ⅰ阶段随溶质浓度的增加而加长。另外，溶质原子还使第Ⅱ阶段的交滑移更难实现，因此第Ⅱ阶段要在较高的应力下才能开始，并且  $\theta_{II}$  值也比较大。

由于多晶体中固溶体的变形硬化情况与单晶体的第Ⅱ阶段类似，所以固溶体的加工硬化率和抗拉强度必然比纯金属高。

## § 4.2 多相合金

大多数工业材料都借助于合金化或热处理来形成更多的相，以便达到进一步强化。多相合金的变形不仅与基体相的性质有关，而且还取决于第二相的性质、数量、大小、形状、分布以及两相之间的匹配情况、界面结合等。通常可以将多相合金的组织分为以下两类：

### 1. 混合物型合金

合金中两个相的晶粒尺寸属同一数量级，它们在合金塑性变形时有以下的作用：

当第二相比基体硬，但塑性较好时（例如两相黄铜中的  $\alpha$  和  $\beta$  相），合金的变形行为和性能与两个相的体积分数有关。根据体积分数的多少和两个相应变（或应力）相等的假设，可以估算合金的平均应力（或应变）。当然这种估算是近似的，因为两个相的软硬不同，它们不可能同时开始变形，因此变形量不会相等。

当第二相比较脆时，合金性能除与相的相对量有关以外，在更大程度上取决于脆相的形状、分布等。例如铸铁中的石墨既软又脆，对合金强度没有任何贡献，因此当它呈片状时，就相当于材料中有许多尖锐的缺口，这些缺口将引起应力集中，结果使铸铁的塑性很低。如果石墨呈球状，则由于外形圆滑，使铸铁的强度、塑性、韧性得到很大的改善。又如钢中的渗碳体既硬又脆，当它呈连续网状分布于珠光体晶界上时，就把塑性好的基体分割开，于是钢材受力时很容易过早地沿晶界开裂，强度和塑性显著降低。如果渗碳体不连续地分布在晶界上，则材料的脆性将会减小。另外，渗碳体以层片状分布在珠光体中时，使铁素体的变形受到阻碍，合金得到强化；渗碳体的片层越薄，强化作用越大，但塑性并不降低，因为薄的渗碳体片反而能承受一定的变形。如果通过热处理使渗碳体球化，由于球状渗碳体对变形的阻碍作用较小，使钢材的塑性和韧性得到更大的改善，同时强度和硬度降低。

### 2. 弥散型合金

当第二相颗粒非常细小、弥散分布在基体相中时，合金的变形抗力很大，强度显著提高。通常，在第二相粒子的尺寸（或粒子间距）达到某一临界值时，强化作用最大；而尺寸过大或过小，合金的强度均有所降低。另外，在体积分数相同的情况下，有时第二相粒子的形状也影响强度，例如棒状就比盘状、球状的强化效果大，像钢中的棒状碳化钒粒子就是很好的强化相。因此生产中常采用热处理来控制第二相的析出和形态，从而改善合金的性能。

## 习 题

1. 在一个晶胞中画出面心立方晶体的 12 个滑移系, 并写出其指数。
2. 画图说明体心立方晶体中的  $(112)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(123)$  晶面都包含  $[11\bar{1}]$  方向,  $(110)$ 、 $(211)$ 、 $(321)$  晶面都包含  $[\bar{1}11]$  方向。
3. 若铜单晶体可以在所有滑移系滑移, 并且其表面平行于  $(001)$  面, 试画出表面出现的滑移线痕迹, 并确定滑移线之间的角度。若铜单晶体的表面平行于  $(111)$  面, 情况又如何?
4. 画图分析面心立方单晶体拉伸时, 若沿  $[\bar{1}10]$  或  $[\bar{1}11]$  方向施加外力, 其等效滑移系有哪几个。
5. 为什么通常用六方晶系的单晶体来研究  $\tau_c = m\sigma$  定律, 才能准确验证  $\tau_c$  是一个常数?
6. 铝单晶体拉伸时, 力轴方向为  $[112]$ , 拉伸应力为  $2.5\text{MPa}$ , 问等效滑移系有几个? 计算这些系上的分切应力。
7. 根据表 7.1 所列的滑移系, 画图分析镁晶体中可能出现哪几种交滑移?
8. 面心立方单晶体拉伸时, 力轴的原始取向为  $[517]$  方向, 试分析
  - 1) 在极射赤面投影图上力轴取向的起始位置。
  - 2) 初始滑移系是哪个系? 第二滑移系是哪个系?
  - 3) 最后力轴稳定在什么方向?
9. 铜单晶体拉伸时, 若力轴为  $[001]$  方向, 临界分切应力为  $0.64\text{MPa}$ , 问多大的拉伸应力能使晶体开始滑移?
10. 根据表 7.3 中的孪生要素, 计算体心立方和面心立方金属发生孪生变形时的切应变。
11. 镁单晶体在室温压缩时, 压缩轴与  $[0001]$  方向平行, 如果在  $(10\bar{1}2)$  面上产生孪晶的应力为在  $(0001)$  面上产生滑移的应力  $\tau_c$  的 10 倍, 请说明晶体产生滑移还是孪晶?
12. 根据表 7.3 列出的孪生要素, 在镁晶胞中画出  $K_1$ 、 $K_2$  面和切面, 写出其面指数。已知镁的轴比值  $c/a=1.624$ , 计算镁晶体发生孪生变形时的切应变。
13. 已知  $\alpha$  锆的孪生要素为  $K_1=\{11\bar{2}1\}$ 、 $K_2=\{0001\}$ , 试计算其孪生变形时的切应变。若锆晶体的表面是  $\{0001\}$  面, 孪晶的宽度为  $h$ , 试计算孪生后所形成的表面浮凸的高度。
14. 假定塑性变形时体积不变, 试证明拉伸试样颈缩处的真应变为
 
$$\epsilon = 2\ln(d_0/d)$$
 式中  $d_0$  为试样的原始直径,  $d$  为颈缩处的直径。
15. 举出三个零件说明本章阐述的塑性变形理论的重要性。

## 参 考 文 献

1. 徐祖耀, 金属学原理, 上海科技出版社, 1964.
2. 钱临照、杨顺华, 晶体缺陷和金属强度(下册), 科学出版社, 1963.
3. R.W.K.Honeycombe: 《The Plastic Deformation of Metals. 》, Second Edition, American Society for Metals, 1984.
4. R.E.Smallman: 《Modern Physical Metallurgy 》, Fourth Edition, Butterworths, 1985.
5. John D. Verhoeven: 《Fundamentals of Physical Metallurgy 》, John Wiley & Sons, New York, 1975.
6. A.G.Guy and J.J.Hren: 《Elements of Physical Metallurgy 》, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Co., 1974.
7. G.F.Carter: 《Principles of Physical and Chemical Metallurgy 》, American Society for Metals, 1979.
8. Marc Andre Meyers and Krishan Kumar Chawla: 《Mechanical Metallurgy Principles and Applications 》, Prentice-Hall, 1984.
9. Peter Haasen: 《Physical Metallurgy 》, Cambridge University Press, 1978.
10. C.S.Barrett and T.B.Massalski: 《Structure of Metals 》, Third Revised Edition, Pergamon, 1980.

## 第八章 金属晶体的缺陷

晶体中的原子在三维空间呈周期性的规则排列，这只是一种理想的情况。实际上，由于晶体的生长条件、原子的热运动以及材料加工过程中各种因素的影响，使晶体中出现原子排列不规则、不完整的区域，这种区域叫晶体缺陷。存在缺陷的晶体叫实际晶体，不存在缺陷的完整晶体称为理想晶体。

近半个世纪以来，通过对晶体缺陷的大量研究得知，虽然缺陷处的某些原子失去了正常的相邻关系，但仍受到原子键力的约束，排列并不是杂乱无章的。因此缺陷是以一定的形态存在，按一定的规律产生、发展、运动、变化和交互作用，并且对晶体的性能和物理化学变化（例如强度、塑性和扩散等）有重要的影响。本章系统地讨论晶体缺陷的结构和性质，并且对有关理论的应用也作了相应的介绍。

根据晶体缺陷的几何形态，可以将其分为三类：

1. 点缺陷 这种缺陷在三维方向上的尺寸都很小，约为几个原子间距，称为零维缺陷。例如空位、间隙原子、杂质和溶质原子等。

2. 线缺陷 这种缺陷仅一维方向上的尺寸较大，另外两维的尺寸很小，称为一维缺陷。例如各种类型的位错。

3. 面缺陷 这种缺陷在两维方向上的尺寸较大，只有一个方向上的尺寸很小，称为二维缺陷。例如晶体表面、晶界、相界和堆垛层错等。

需要指出的是，虽然金属晶体中存在着缺陷，但从总体上看，排列仍是规则的、接近完整的。正因为如此，所以晶体具有一系列与非晶体不同的特征。

### §1 晶体中原子的结合能

晶体中的原子之所以能结合在一起，是由于它们之间存在着结合力和结合能。在金属键的晶体中，原子间的结合力是由自由电子和金属正离子之间的吸引力，以及正离子之间、电子之间的排斥力合成的。其中排斥力是一种短程力，即在远距离处它的数值很小，但在近距离时它比吸引力大；而吸引力则是一种长程力。同理，原子间的结合能也是由吸引能和排斥能组成的。

图 8.1 为 A、B 两个原子的作用模型，图中的结合力  $F$  与结合能  $u$  都随原子间距  $a$  改变。二者之间的关系为

$$F(a) = - \frac{du(a)}{da}$$

当  $a = a_0$  时，吸力和斥力相等，结合力为零，即

$$\left. \frac{du(a)}{da} \right|_{a=a_0} = 0$$

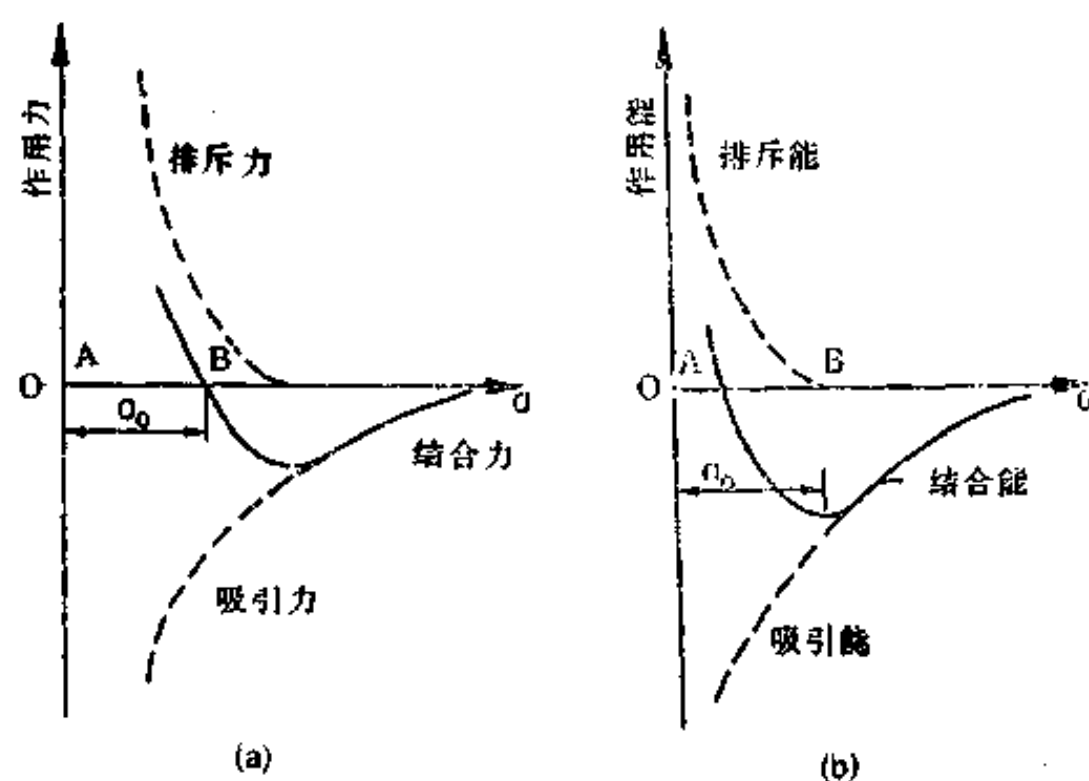


图 8.1 两个原子间的结合力(a)与结合能(b)

此时的势能最低，B 原子在这个位置上最稳定，因此  $a_0$  处是原子的平衡位置。不过，即使原子处于平衡位置上也不是静止不动的，而是在不停地进行热振动，平衡位置就是振动的中心。

如果 B 原子偏离平衡位置，作用力就失去平衡。当  $a > a_0$  时，原子间的吸力大于斥力，即

$$\frac{du(a)}{da} > 0$$

此时，原子自动靠近，B 原子被拉回平衡位置，从而使结合能降低。当  $a < a_0$  时，斥力急剧增长，使

$$\frac{du(a)}{da} < 0$$

此时原子自动离开，B 原子被推向平衡位置，同时也伴随着结合能的降低。

同理，在三个原子的作用模型中，B 原子在 A、C 原子的共同作用下，也是处于平衡位置，并且这个位置的势能更低、更稳定，也就是原子间结合得更牢固。

由此可见，在金属晶体中，每个原子都处于相邻原子共同形成的、势能最低的平衡位置上，而平衡位置之间则隔着能量升高的“势垒”。由于金属中原子间的结合能形成了这种峰谷相间的周期势场，所以原子在这个势场的作用下周期性地规则排列起来。

## §2 点缺陷

除了空位、间隙原子、杂质和溶质原子以外，点缺陷还包括由基本点缺陷组成的尺寸很小的复杂缺陷，例如空位对或空位集团等。本节着重研究空位与间隙原子。



## § 2.1 点缺陷的形成、结构和能量

由于平衡位置的势能最低, 所以原子要离开平衡位置就必须获得额外的能量, 当所得能量能够克服势垒时, 原子就向邻近位置跃迁。

在晶体中, 原子热振动的能量是温度的函数。但这只意味着在一定温度下, 热振动的平均能量是一定的, 至于各原子在同一瞬间或同一原子在不同瞬间的振动能量并不相同, 也就是存在着能量起伏。当某些原子的能量起伏值高于势垒时, 就可以摆脱周围原子的约束而跳

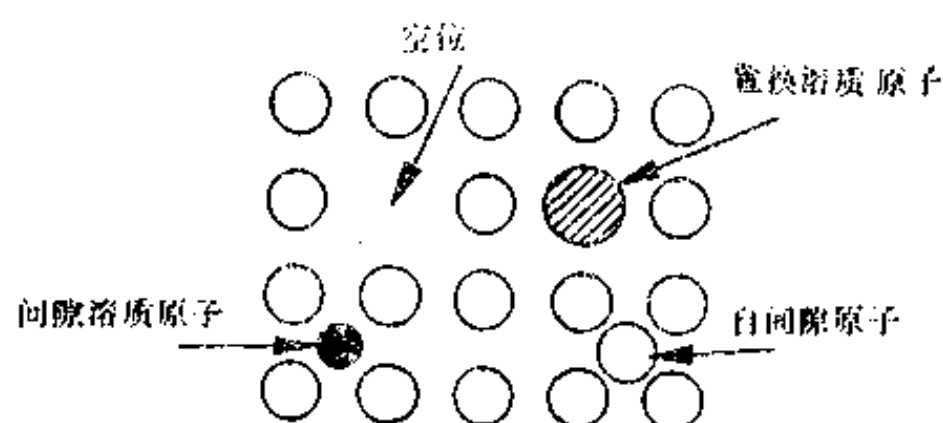


图 8.2 点缺陷示意图

离平衡位置, 于是在原来的结点上形成一个晶格“空位”, 如图 8.2 所示。显然, 温度越高, 原子跳离平衡位置的几率越大。如果离位的原子迁移到晶体的外表面或内界面(如晶界)处, 这种空位称为肖脱基(Schottky)空位; 如果原子跳入点阵的间隙中, 则称为弗兰克尔(Френкель)空位, 弗兰克尔空位是与等量的间隙原子同时形成的。

间隙原子也可能是晶体表面的原子移到内部间隙中形成的。间隙原子有两种: 一种是晶体本身固有的同类原子, 称为自间隙原子; 另一种是外来的、尺寸较小的异类原子, 例如钢铁中的碳、氮、氢、硼等。至于其它外来的异类原子则以置换原子的形式存在。以上都是基本点缺陷, 两个或两个以上基本点缺陷还可能结合成复合点缺陷。

点缺陷的存在, 使周围原子间的作用力失去平衡, 因而原子需要重新调整位置。例如空位周围的原子要向空位偏移; 而间隙原子的周围则反之, 于是点阵产生弹性畸变, 形成了应力场。空位周围为拉应力场, 间隙原子的周围为压应力场, 二者相比空位引起的畸变较小。至于置换原子, 由于其半径与基体原子总会有所不同, 所以也会引起点阵畸变。点阵畸变就意味着原子离开平衡位置, 因此晶体的内能必然升高, 通常把这部分增加的能量称为点缺陷形成能。在常见金属中, 间隙原子的形成能比空位形成能大几倍, 目前通过实验可以测得一些金属的空位形成能。另外, 当空位组合成空位对或空位集团以后, 晶体的能量将会降低。

## § 2.2 热力学平衡的点缺陷

点缺陷虽然使晶体的内能升高, 但也增加了晶体结构的混乱程度, 使熵值增大。因此由热力学的自由能公式  $F=U-TS$  ( $U$  为内能,  $S$  为熵,  $T$  为绝对温度) 可以看出, 一定数量的点缺陷可能会使自由能下降, 于是在绝对零度以上的任何温度, 都可以找到对应于自由能最小的平衡状态的点缺陷数目, 这个数目就叫点缺陷的平衡浓度。由此可见, 一定数量的点缺陷可以使晶体处于平衡状态, 因此这是热力学平衡的缺陷, 这个特点正是点缺陷与其它缺陷的重大区别。

从另一方面看, 点缺陷在能量起伏的支配下, 不断地产生、运动和消亡。在一定温度下, 经过一定的时间, 当产生与消亡的速率相等、趋于动态平衡时, 点缺陷就达到了数量不变的稳定状态, 此时的数量就是该温度下的平衡浓度。显然, 温度改变时, 平衡将被打破,

最后又会达到新的平衡浓度。

根据自由能最小的平衡条件，利用统计热力学的方法可以计算空位的平衡浓度。假设在某一温度下，在  $N$  个原子的晶体中有  $n$  个空位（为了简便，认为没有其它缺陷）。若一个空位的形成能为  $\Delta E_v$ ，则内能的增量为  $n\Delta E_v$ 。另外，在没有空位时，原子的排列方式只有一种；而形成  $n$  个空位以后，原子排列方式的数目，即微观状态的数目增到  $\Omega$ ，并且

$$\Omega = \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

根据统计热力学，整个晶体的组态熵为

$$S_c = k \ln \Omega$$

式中  $k$  为波尔兹曼 (Boltzmann) 常数。由此可以得出组态熵的增量为

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

按照斯特林 (Stirling) 公式，当  $x$  很大时

$$\ln x! = x \ln x - x$$

所以

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

同时，空位还改变周围原子的振动频率，使振动熵增加，这种增加与晶格总振动能在各种能级上的分布有关。若一个空位引起的振动熵增量为  $\Delta S_v$ ，则振动熵的总变化为  $n\Delta S_v$ 。综上所述可知，空位使晶体自由能的改变为

$$\begin{aligned} \Delta F &= n\Delta E_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \\ &= n(\Delta E_v - T\Delta S_v) - kT [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] \end{aligned}$$

由于平衡状态时自由能最小，所以

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right)_T = 0$$

于是得到

$$\frac{n}{N-n} = \exp \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S_v}{k} \right)$$

因为  $N \gg n$ ，即  $n/(N-n) \approx n/N$ ，所以空位的平衡浓度为

$$\frac{n}{N} = \exp \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k} \right) = A \exp \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} \right) \quad (8.1)$$

式中  $A$  是振动熵决定的系数，其值约在  $1 \sim 10$  之间。

(8.1) 式表明空位的平衡浓度与温度和形成能之间成指数关系。图 8.3 为铝、金、银、铜等纯金属的空位平衡浓度与温度的关系，可以看出随着温度升高，空位浓度急剧增加。

由于间隙原子的形成能较大，在同样温度下其平衡浓度小得多，因此晶体中的点缺陷主要是空位。另外，依靠阵点上原子跳入间隙而形成等量空位和间隙原子的可能性很小，空位

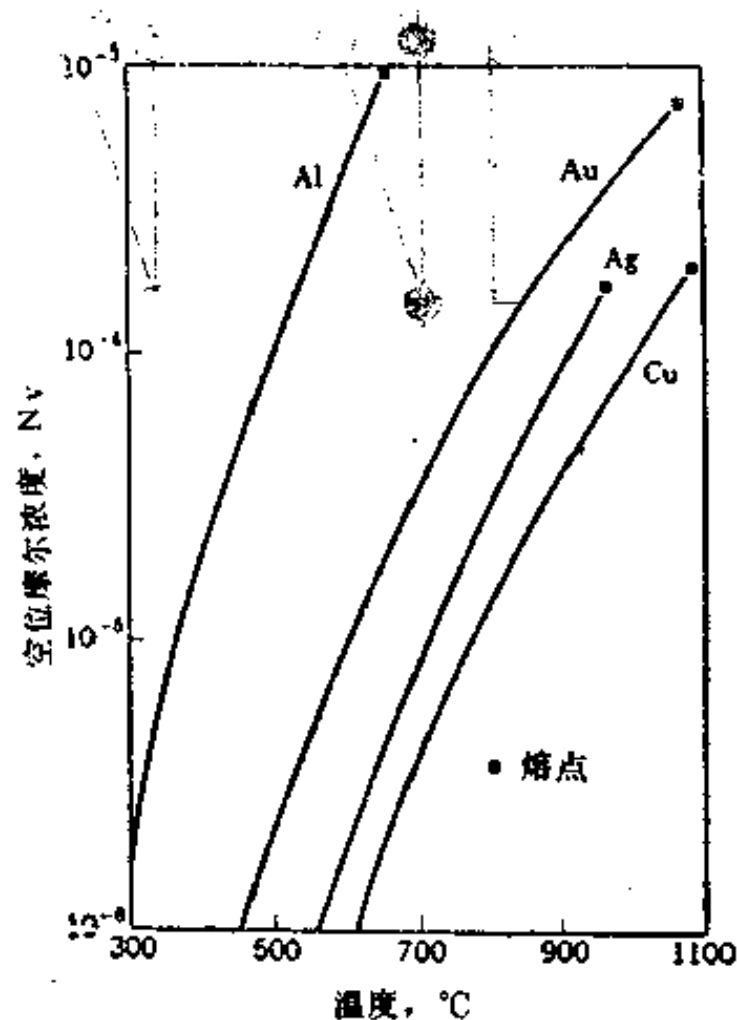


图 8.3 几种金属空位平衡浓度随温度的变化

的产生主要靠原子跳到界面或位错等缺陷处，因此这些缺陷是产生空位的源泉。

虽然点缺陷在常温下的平衡浓度很小，但可以通过特殊方法（如淬火、冷加工、辐照等）使晶体中产生大量非平衡的点缺陷，例如把晶体从高温激冷下来（即淬火），则空位由于来不及消失而被冻结下来，于是晶体中的空位浓度达到过饱和。不过这种非平衡的点缺陷是不稳定的，在加热过程中它们将通过运动而消失，结果又趋于平衡浓度。

### §2.3 点缺陷的作用

点缺陷是不断运动着的，例如空位就是通过周围原子不断地换位，而实现空位的运动。点缺陷运动时，必然会引起点阵畸变，因而必须克服能垒，为此所需要的额外能量称为迁移激活能。由于点缺陷在热激活状态下不断地跳动迁移，因此在一定条件下

可能形成物质的传输，这种传输过程就是晶体中的扩散，可见点缺陷无规则的布朗运动即为扩散现象的基础。

除扩散以外，点缺陷对金属的性能和许多与扩散有关的过程（如高温塑性变形和断裂、相变、化学热处理、表面氧化等）起着重要的作用。例如点缺陷使晶体的电阻增加，体积膨胀、密度减小。又如点缺陷通过与位错等其它缺陷的交互作用与转化，提高了机械性能。特别是过饱和的点缺陷除显著提高金属的屈服强度以外，还对淬火及随后时效过程的相变有重要的影响。

## §3 位错理论的产生

位错是一种重要的线缺陷，它对晶体的生长、塑性变形和断裂、强度和塑性、扩散和相变以及其它物理、化学性质都有重要的影响。位错理论是在塑性变形理论和大量科学实验的基础上发展起来的。

### §3.1 完整晶体的理论切变强度

从早期建立的完整晶体整体滑移的模型可以看出：滑移所需的临界切应力，就是完整晶体的切变强度，这个强度取决于滑移面上、下两层原子间的结合力。1926年弗兰克尔估算了完整晶体的理论切变强度，他假设晶体中的原子是理想规则排列的，并且在切应力作用下滑移时，滑移面上、下的原子将发生整体的、刚性的相对位移。

由晶格的周期性可知，两层原子间的结合能和结合力是周期性变化的，如图 8.4(a)

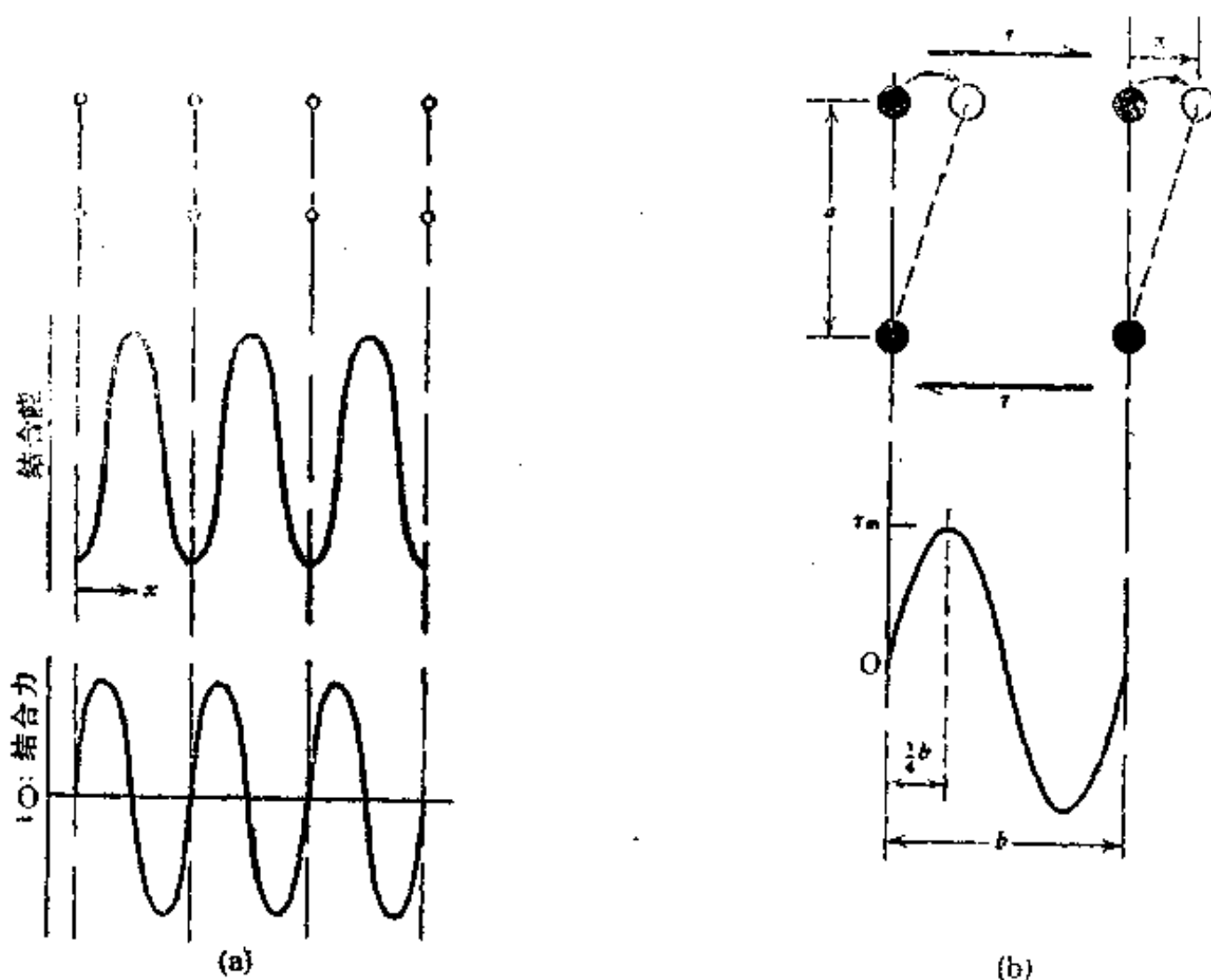


图 8.4 计算理论切变强度的模型

(a) 两层原子间的结合力和结合能

(b) 滑移时应力与切位移的关系

所示，并且结合力是势能的导数。如果两层原子的间距为  $a$  (图 8.4 (b))，同层原子的间距为  $b$ ；并且推动两层原子相对滑移的应力  $\tau$  与切位移  $x$  之间，近似地保持正弦函数的关系，即

$$\tau = \tau_m \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (8.2)$$

式中  $\tau_m$  是正弦曲线的振幅， $b$  是周期。则当  $x=0$ ，即变形尚未开始时， $\tau=0$ ；当  $x=b$ ，即两层原子相对移动一个原子间距时， $\tau$  仍为零；而当  $x=b/2$ ，即原子处于对称位置、受到向左和向右的力互相平衡时， $\tau$  也为零。只有在  $x=b/4$  时，切应力才达到最大值  $\tau_m$ 。由于  $x$  很小时， $\sin(2\pi x/b) \approx 2\pi x/b$ ，因此 (8.2) 式可以简化为

$$\tau = \tau_m \frac{2\pi x}{b} \quad (8.3)$$

同时  $x$  很小时，晶体为弹性变形，切应力与切应变  $\gamma = x/a$  之间应遵循虎克定律，即

$$\tau = G\gamma = G \frac{x}{a} \quad (8.4)$$

式中  $G$  为晶体的切变模量。所以从 (8.3) 和 (8.4) 式可以得到

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi} \frac{b}{a}$$

若  $a \approx b$ ，则

$$\tau_m \approx \frac{G}{2\pi} \quad (8.5)$$

$\tau_m$  为完整晶体产生刚性滑移所需的临界分切应力，亦即理论切变强度。当外加切应力达到  $\tau_m$  以后，晶体就开始滑移。

一般金属的  $G$  约为  $10^4 \sim 10^5 \text{ MPa}$ ，故计算出的理论切变强度为  $10^3 \sim 10^4 \text{ MPa}$ 。但实验测出纯金属单晶体的切变强度经常在  $1 \text{ MPa}$  左右，因此二者相差  $3 \sim 4$  个数量级。这个差别表明，实际晶体是在切应力比理论值小很多倍的情况下就已开始滑移。

### § 3.2 位错概念的提出

理论强度与实际强度的巨大差异从根本上否定了完整晶体进行整体刚性滑移的假设。为了解释这种差异，人们设想晶体并非是理想完整的，而是存在着某种缺陷，滑移就是在晶体

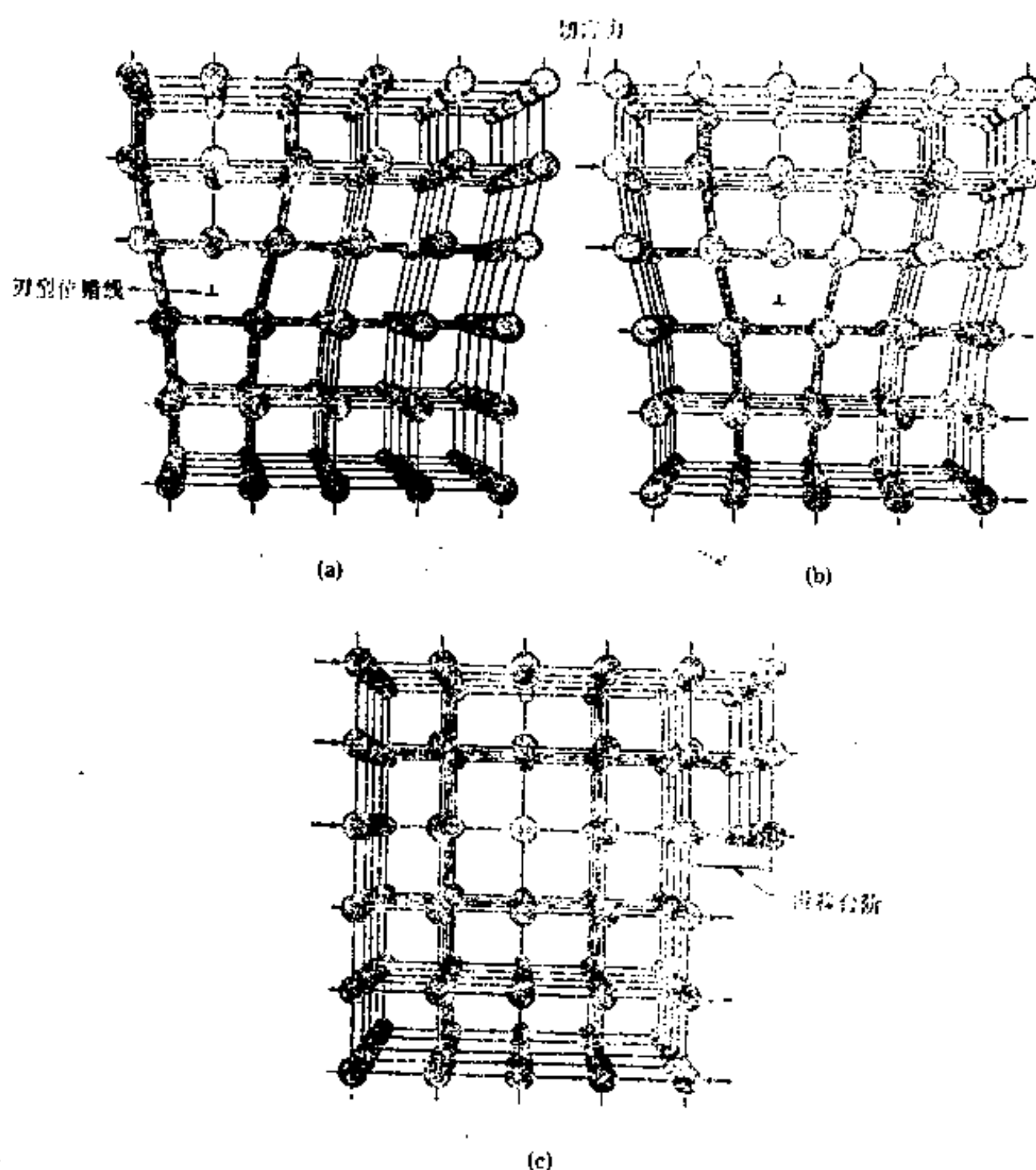


图 8.5 位错运动引起的晶体滑移

(a) 晶体中的位错 (b)、(c) 位错运动引起滑移

中的局部薄弱地区（缺陷处）首先开始，然后逐渐扩展到整个滑移面的。由于滑移时并不是所有原子同时移动，而是局部少量原子逐步地滑动，因此所需的切应力大大减小。

基于这种设想，1934 年泰勒 (Taylor)、奥罗万 (Orowan) 和波朗依 (Polanyi)

分别提出了晶体中含有线缺陷——位错的概念，特别是他们把位错与塑性变形联系起来，用位错运动说明逐步滑移的过程。例如在图 8.5 (a) 中，晶体的左上部有一个多余的半原子面，因此这里的原子排列上下不吻合、出现了错排，也就是存在着位错。当这个半原子面在切应力作用下从左端移至右端、最后走出晶体时，晶体上下两部分就产生了一个原子间距的滑移，如图 8.5 (b)、(c) 所示。并且位错的右移，只需要半原子面附近的原子作微小的弹性位移就能实现，其它原子并不运动。这种滑移的位错机制与实验观察到的滑移现象是一致的，按照这种机制算出的晶体强度与实验测得的数值也比较接近。因此，当位错的概念引入晶体以后，位错理论就逐渐形成了。到了五十年代后期，人们利用透射电子显微镜观测到位错的存在和运动，从此位错理论取得快速的发展，成为材料科学的基础理论之一。

## §4 位错的类型与柏氏矢量

位错是一种特殊的原子排列组态，这种组态使它具有很多重要的特性。根据几何结构的不同，位错可以分为两种基本类型。

### §4.1 刃型位错

图 8.6 (a) 中的简单立方晶体在切应力  $\tau$  的作用下，沿滑移面 ABCD 发生滑移。当滑移传播到晶体中部停止时，晶体的右半部 (AD 线以右) 为已滑移区，滑移面上下的原子相对移动了一个原子间距，而 AD 线以左为未滑移区。在两个区的边界上出现了一个多余

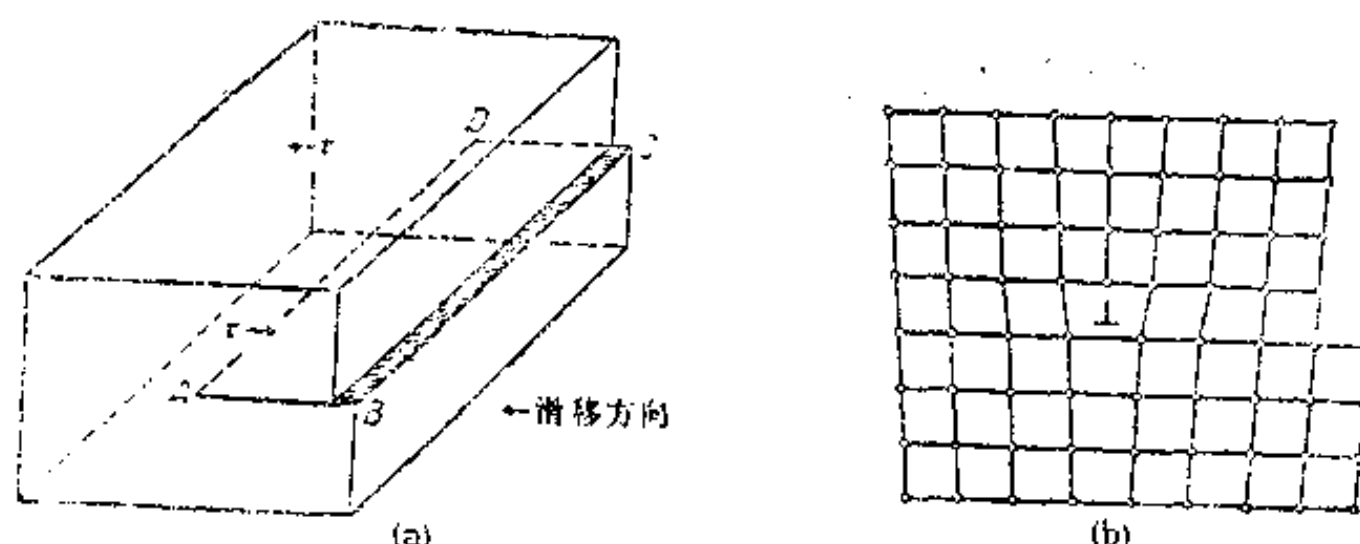


图 8.6 刃型位错

(a) 位错的形成 (b) 原子排列

的半原子面，如图 8.6 (b) 所示，这个半原子面像刀一样插入晶体，并且终止于滑移面上的 AD 处，使滑移面上下的原子产生错排，特别是刃口 AD 附近的原子完全失掉了正常的相邻关系，因此形成了晶体缺陷，这种缺陷就是刃型位错。半原子面与滑移面的交线 AD 称为刃型位错线，显然位错线也就是已滑移区与未滑移区的边界线，这条边界线与滑移方向垂直。

刃型位错引起了点阵畸变，这种畸变相对于半原子面是左右对称的。在半原子面两侧，晶面稍有倾斜，即产生了剪切变形。在滑移面以上，因为含有多余半原子面，使原子间距缩短，所以存在挤压应力；而在滑移面以下，由于原子间距增大，所以受到张应力。点阵畸变在位错中心 AD 处最严重，离位错线越远畸变越小，直到恢复规则排列。通常把严重畸



变区称为位错的核心。由于这个区域是以位错线为中心、直径约为 3~4 个原子间距、长度约为几百到几万个原子间距的细长“管道”，所以把位错看成是一种线缺陷。当然这种看法并不意味着位错就是一列原子，或者位错线就是一条几何学上的线。

当多余半原子面在滑移面以上时，称为正刃型位错，以符号“ $\perp$ ”表示；反之，则为负刃型位错，符号为“ $\neg$ ”。显然，这里的正与负是相对的，因为对同一根位错线来说，当观察者的位置改变或晶体转动以后，其正负号就改变了。但是对同一个晶体中的不同位错来说，正负号仍然清楚地表达了它们的相对关系。

另外，多余半原子面的刃口可以是任意形状，因此刃型位错线不一定是直线，可以是任意形状的平面曲线，甚至是一个平面位错环。但是，多余半原子面本身应是一个平面。

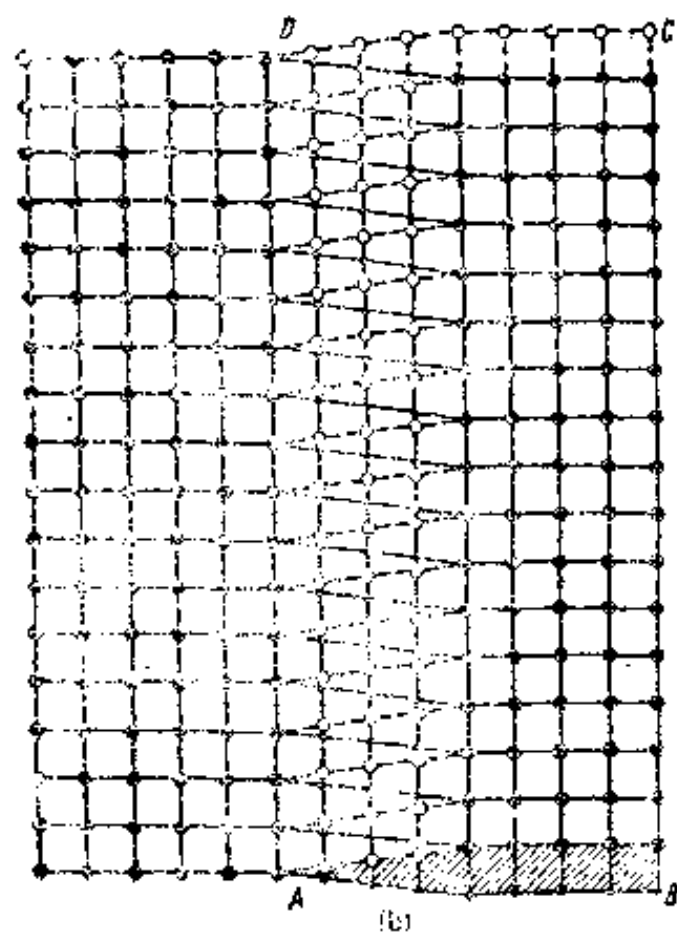
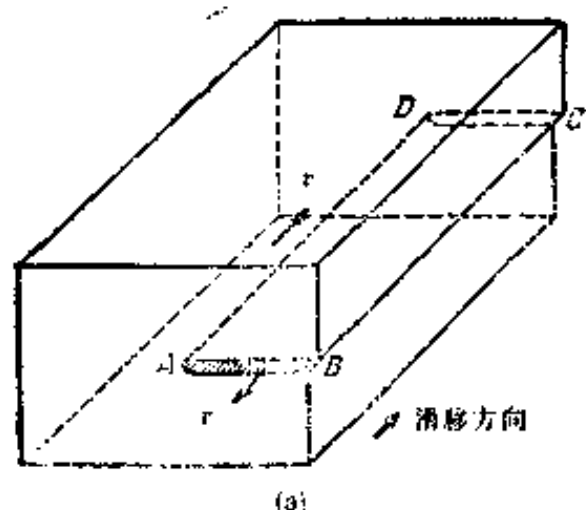


图 8.7 螺型位错  
(a) 位错的形成 (b) 原子排列

向，其余四指代表旋转方向)的，称为右螺型位错；而符合左手螺旋定则的，称为左螺型位错。图 8.7 所示的为右螺型位错。

#### § 4.3 柏氏矢量

从图 8.6 和 8.7 可以看出，位错线在滑移面上移动到哪里，滑移就传播到哪里，二者有

#### § 4.2 螺型位错

图 8.7(a) 中晶体的右半部在切应力  $\tau$  的作用下产生滑移，滑移面 ABCD 上下原子相对移动了一个原子间距，而 AD 以左为未滑移区，两个区的边界线 AD 为位错线，位错线与滑移方向平行。

图 8.7(b) 为位错线附近、滑移面上下相邻两层原子面的投影，图中的圆圈和黑点分别代表上、下两层晶面的原子。由图可以看出 AD 线周围产生了弹性畸变，形成了一个上下层原子位置不吻合的过渡区，此区中一组原来与位错线垂直的平行晶面，被扭成以 AD 为轴贯穿起来的螺旋面，在这些面上如果按顺时针方向依次连接原子，则每绕位错线走一周就会沿 AD 方向推进一个晶面间距。由此可见，位错线周围的原子是按螺旋形错排的，因此叫作螺型位错。螺型位错线(用符号“S”表示)总是直线，它也是一个以 AD 为中心的管道。由于螺型位错没有多余的半原子面，所以只发生剪切畸变，不会引起体积的胀缩；并且离位错线越远，畸变越小。

螺型位错有左、右之分，凡旋转与前进方向符合右手螺旋定则(以拇指代表前进方向，其余四指代表旋转方向)的，称为右螺型位错；而符合左手螺旋定则的，称为左螺型位错。

密切的关系。另外，对于同一根位错线来说，它所引起的滑移量是一定的，因此可以用这个滑移量的大小和方向（简称为滑移矢量）来表达这根位错线的特征。1939年柏格斯（Burgers）提出以滑移矢量来描述位错的本质，于是这个矢量被称为位错的柏氏矢量，以  $\mathbf{b}$  表示。

### 1. 柏氏矢量的确定

确定刃型位错柏氏矢量的方法如下：

- 1) 人为地规定图 8.8(a) 中位错线的正向，一般假设从纸面伸出的方向为正向。
- 2) 在实际晶体中，以位错线的正向为轴，从好区的任一原子  $M$  出发，围绕位错（要避开其它缺陷造成的严重畸变区）作一个右螺旋的闭合回路，称为柏氏回路，回路的每一步都是相邻结点的连线。
- 3) 在完整晶体中，按同样的方向和每一方向上同样的步数作一个对比回路，则此回路的终点和始点必不重合。从终点到始点连起的矢量就是该位错的柏氏矢量  $\mathbf{b}$ 。

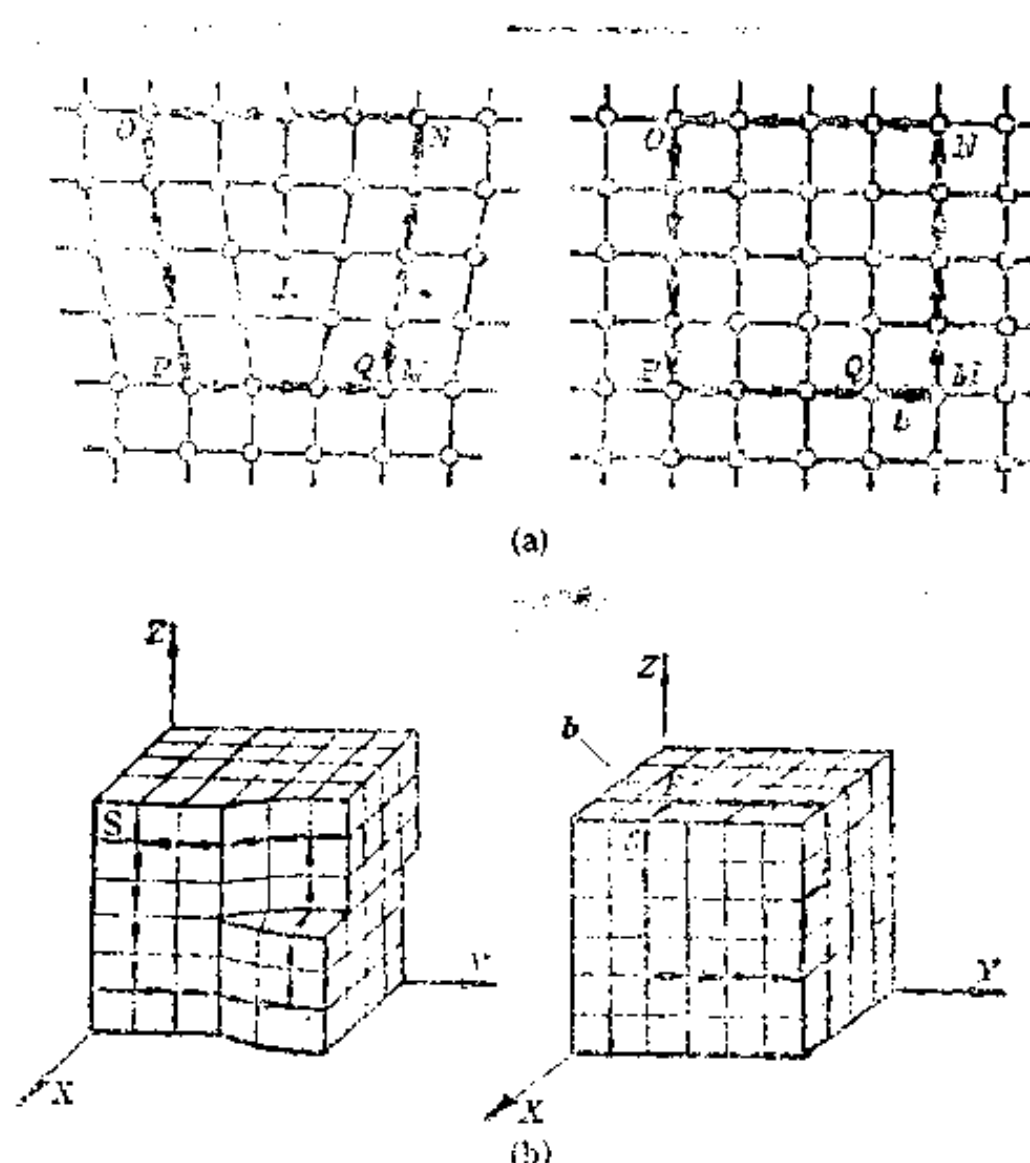


图 8.8 位错柏氏矢量的确定  
(a) 刃型位错 (b) 螺型位错

用同样方法可以定出螺型位错的柏氏矢量，首先人为地规定图 8.8(b) 中位错线自纸面伸出的方向为正向，然后按右螺旋法则绕位错线作一个三维的闭合回路，再在完整晶体中作相应的对比回路，由对比回路终点向始点引出的矢量即为该螺型位错的柏氏矢量  $\mathbf{b}$ 。

### 2. 柏氏矢量的特性

- 1) 柏氏矢量反映了两种晶体的差别，这个差别体现了位错的特征。由于柏氏回路将位错周围的点阵畸变叠加起来，所以  $\mathbf{b}$  是畸变的矢量和，表示了总畸变量的大小和方向。显然  $\mathbf{b}$  越大，点阵畸变越严重。该矢量的模  $|\mathbf{b}|$ ，称为位错的强度。

柏氏矢量还表示了滑移量的大小和方向，所以它与晶体的滑移矢量（即在滑移方向上，从一个原子位置到另一个位置引出的矢量）是一致的。

此外，柏氏矢量还与位错的很多性质有关，这些留待以后讨论。

2) 在确定柏氏矢量时，由于位错线的正向和回路的方向是人为规定的，所以当某个方向规定得相反时，得到的  $\mathbf{b}$  也是相反的。为此，本书中均采用从纸面伸出的方向为位错线的正向。

3) 由于柏氏矢量是位错特有的物理量（其它缺陷没有这种矢量），因此可以把位错定义为  $\mathbf{b}$  不等于零的晶体缺陷。另外，根据柏氏矢量与位错线的关系，还可以定义位错的类型。即二者垂直时，为刃型位错；二者平行时，为螺型位错。由此可见，刃型位错线可以是任意形状的平面曲线，而螺型位错线则必然是一条直线。

刃型位错的正负可以用右手法则确定，即用右手的拇、食、中指构成直角坐标，若食指代表位错线方向，中指代表柏氏矢量方向，则拇指即为多余半原子面的方向。拇指向上时，为正刃型位错，如图 8.8(a) 所示；反之则为负刃型位错。

当  $\mathbf{b}$  与位错线平行且方向相同时，为右螺型位错，如图 8.8(b) 所示；若方向相反，则为左螺型位错。

4) 柏氏矢量与回路的大小、形状、起点和具体的路径无关，因为无论回路怎样变化，只要是在好区中围绕位错一周，则所包含的总畸变量是不会变的。因此对于一根位错线来说，其柏氏矢量是一定的，即  $\mathbf{b}$  是唯一的，这就是柏氏矢量的守恒性。由此可以推论，一根不分岔的位错线，无论其形状、类型或运动方向如何变化，它只有一个恒定的柏氏矢量。

5) 由柏氏矢量的特性可知，位错线只能终止于晶体表面或晶界上，不能在晶体内部任意中断。在晶体内部位错线或者自成封闭的位错环，或者与其它位错线相交于结点。

6) 如果柏氏回路中包含有几个位错，其柏氏矢量分别为  $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$  等，则此回路定出的柏氏矢量是这几个位错柏氏矢量之和，即  $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \dots$ 。

7) 当几根位错线交于一点时，朝向结点的各位错线柏氏矢量之和，等于离开结点的各位错线柏氏矢量之和。图 8.9 中的三条位错线交于 O 点，其柏氏矢量分别为  $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$ 。如果把位错线 A 的柏氏回路扩大，并且向右移到包围 B、C 两条位错线的区域，则由于移动过程中没遇上其它位错，所以该回路确定的柏氏矢量仍为  $\mathbf{b}_1$ 。但从另一方面看，既然大回路包围了另外两个位错，那么它所定出的柏氏矢量应为  $\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ 。于是  $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ 。

上述关系也可以用下列方式表达：当一个柏氏矢量为  $\mathbf{b}_1$  的位错分解为柏氏矢量为  $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$ ……的几个位错以后，原来位错的  $\mathbf{b}_1$  应等于分岔后各位错柏氏矢量之和，即

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \dots$$

8) 对于立方系晶体，柏氏矢量的大小和方向可以用与它同向的晶向指数表示。例如在简单立方晶体中，若沿  $x$  轴方向从晶胞原点到相邻结点的柏氏矢量为  $\mathbf{b}_1$ ，则  $\mathbf{b}_1$  在三个晶轴上的分量为  $a$ 、0、0，因此可写成  $\mathbf{b}_1 = a[100]$ ，其中  $a$  为点阵常数， $[100]$  为柏氏矢量的方向。又如在面心立方晶体中，若从晶胞原到底面中心的柏氏矢量为  $\mathbf{b}_2$ ，则  $\mathbf{b}_2$  在三个晶轴上的分量为  $a/2$ 、 $a/2$ 、0，因此  $\mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}[110]$ 。通常，立方系晶体的柏氏矢量可写

为  $\mathbf{b} = k\mathbf{a}[uvw]$ ， $k$  为从三个分量中提取的公因数。柏氏矢量的模  $|\mathbf{b}|$  可由下式算出：

$$|b| = ka\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

例如  $b = \frac{a}{2}[110]$  时, 其  $|b| = \frac{\sqrt{2}}{2}a$

柏氏矢量可以用矢量加法进行运算, 例如柏氏矢量  $b$  为柏氏矢量  $b_1 = \frac{a}{3}[11\bar{1}]$  与

$b_2 = \frac{a}{6}[112]$  之和, 即

$$b = \frac{a}{3}[11\bar{1}] + \frac{a}{6}[112] = \frac{a}{2}[110]$$

总之, 柏氏矢量揭示了位错的本质, 并且为研究位错提供了一种抽象而简明的方法。

#### §4.4 混合型位错

前面提到的刃型和螺型位错都是位错的特殊形式, 一般情况下, 柏氏矢量与位错线既不平行也不垂直, 而是交成任意角度, 如图 8.10 所示。此时可以将柏氏矢量分解为垂直和平行于位错线的两个分量, 即  $b_1 = b\sin\theta$  和  $b_2 = b\cos\theta$  显然位错线 AB 就是由刃型和螺型两个位错分量混合而成, 因此称为混合型位错。

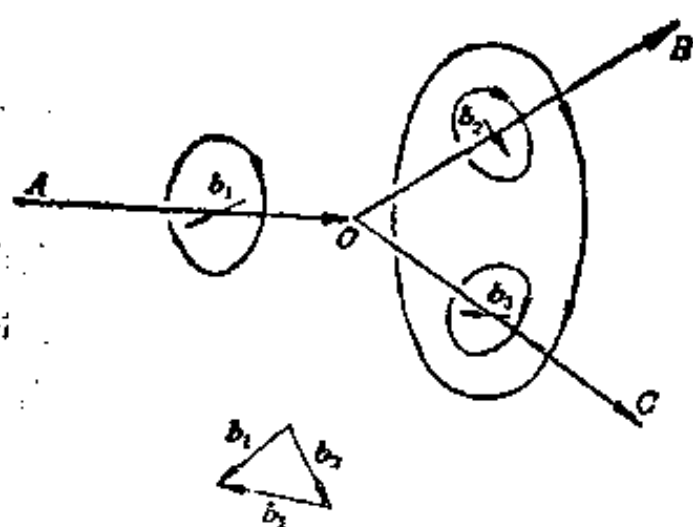


图 8.9 位错线的特点

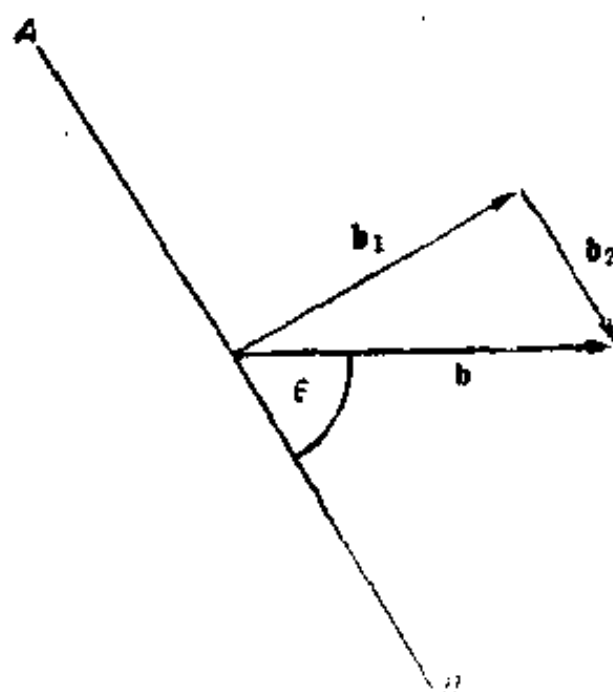


图 8.10 柏氏矢量与位错线成任意角度

图 8.11 (a) 是曲线形状的混合型位错, 图中晶体在切应力  $\tau$  的作用下产生局部滑移, 使 ACB 面上下的原子相对移动了一个柏氏矢量。已滑移区的边界 AC 是一条曲线, 这条曲线就是位错线。从图 8.11 (b) 的俯视图可以看出: 在 A 处位错线与  $b$  平行, 所以是纯螺型位错; 而 C 处位错线与  $b$  垂直, 故为纯刃型位错; 在 A、C 之间, 由于位错线与  $b$  交成任意角度, 原子排列介于螺型与刃型之间, 所以为混合型位错。当然 AC 线上各点的刃、螺型分量是不同的, 其大小依各处位错线与  $b$  的夹角而定。

图 8.12 (a) 为晶体中的一个位错环, 环内为已滑移区。从图 8.12 (b) 中位错线方向与  $b$  的关系可知, 除 B、D 点是两个异号的纯刃型位错, A、C 点是两个异号的纯螺型位错以外, 其它各处都是混合型位错, 并且各处的刃、螺型分量都可以根据该处位错线与  $b$  的

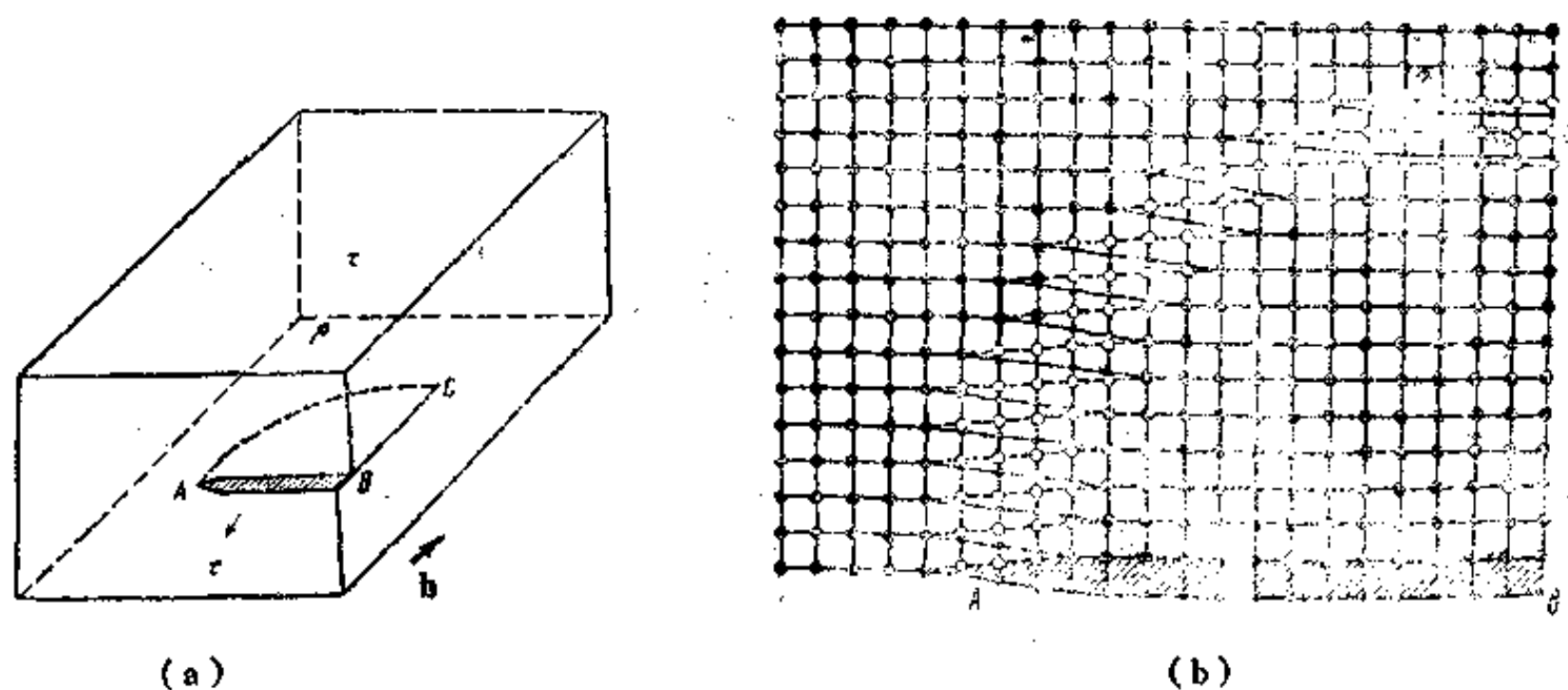


图 8.11 混合型位错  
(a) 混合型位错的形成 (b) 原子组态

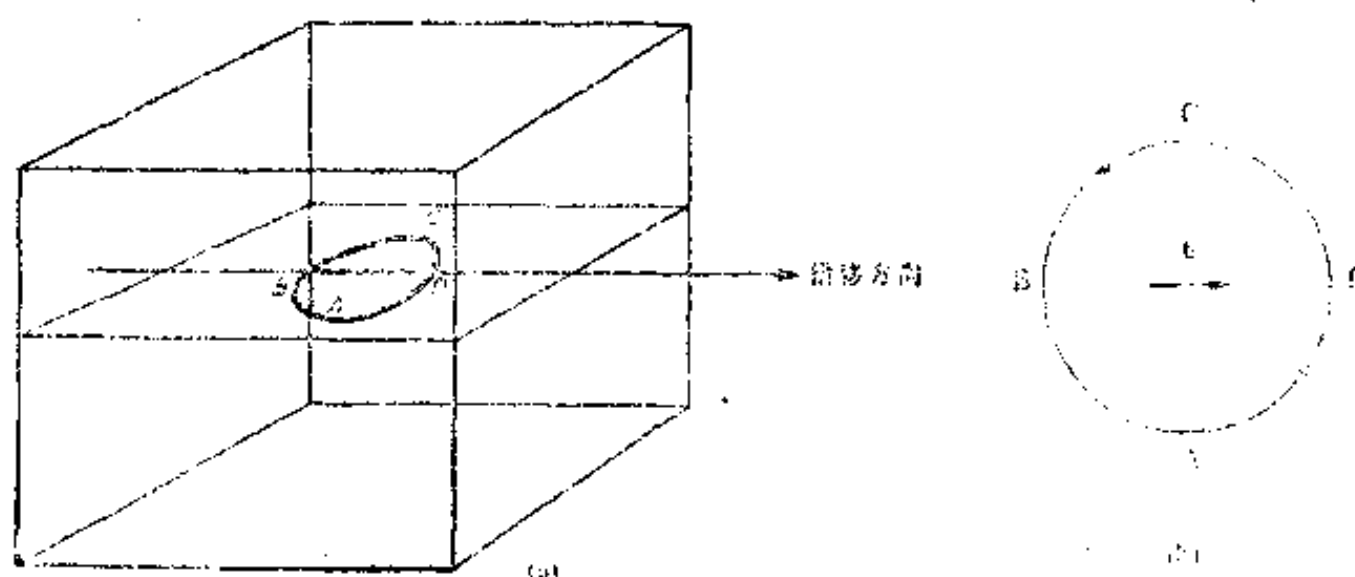


图 8.12 晶体中的位错环  
(a) 立体图 (b) 俯视图

夹角确定。图 8.13 为纯镁中位错环的电镜照片。

#### § 4.5 位错的密度与分布

晶体中位错的数量常用位错密度  $L_v$  表示，位错密度的定义为单位体积晶体中位错线的总长度，即

$$L_v = \frac{L}{V} \quad (8.6)$$

式中  $V$  是晶体的体积， $L$  为该晶体中位错线的总长度， $L_v$  的量纲为  $[L]^{-2}$ ，如  $\text{cm}^{-2}$ 。

实际上  $L_v$  无法直接测定，但可以利用体视学的基本关系式  $L_v = 2P_A$  计算出，式中  $P_A$  为位错线与单位测试面积的交点数，可以用实验方法测定。如图 8.14 所示铜表面上的腐蚀坑数目即为位错线与试样表面的交点数。

实验结果表明，在充分退火的金属中，位错密度一般为  $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ ；而在经过剧烈冷变形的金属中位错密度可高达  $10^{10} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。虽然位错的绝对数量很大，但与规则排



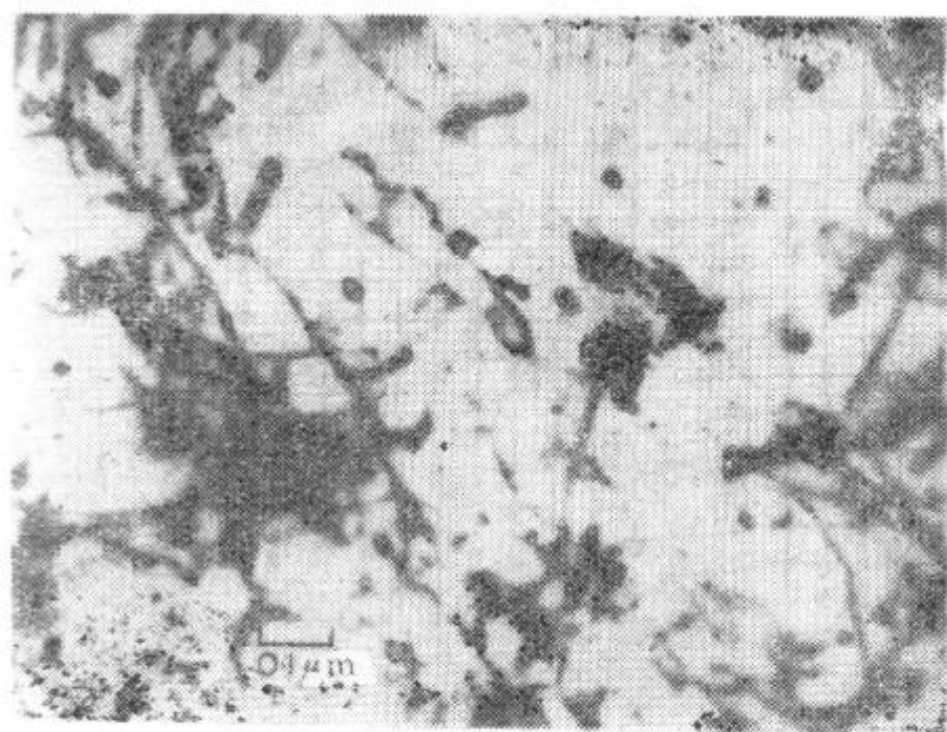


图 8.13 纯镁中的位错环

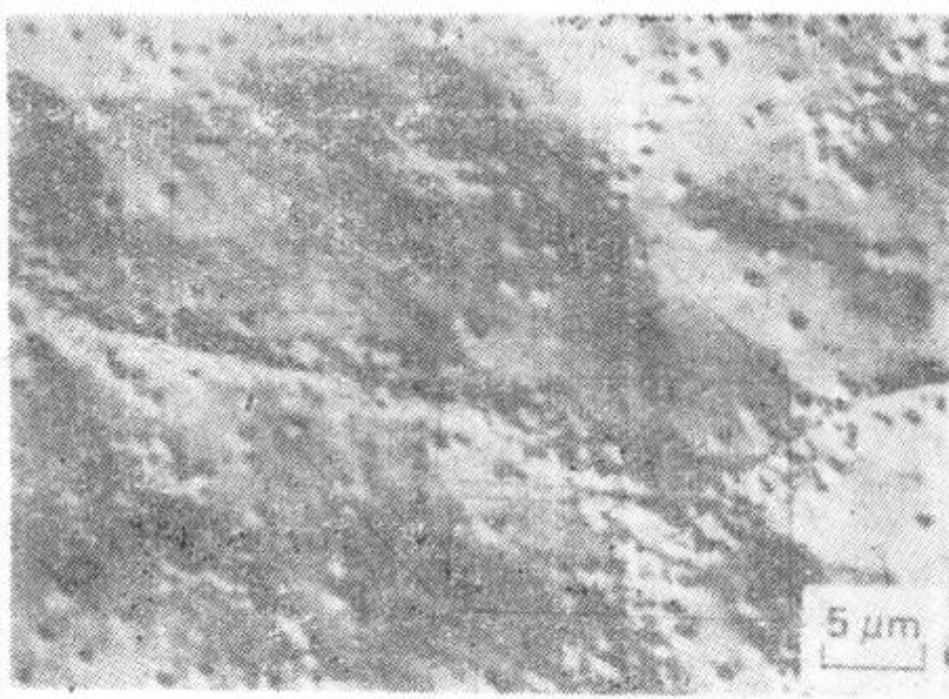


图 8.14 铜表面上位错交点处的腐蚀坑

列的原子数相比，错排的原子数目仍很少。

位错在晶体中的分布形式很多。如果金属经过充分退火，则位错可能互相连成空间网络，也可能在晶界面上形成平面网络，或者垂直排列成小角度晶界。如果金属经过变形，则位错可能排列在滑移面上，也可能在夹杂物或沉淀物周围形成位错环，或者通过交割等复杂反应而形成像发团一样的位错缠结等，这些将在以后讨论。

## §5 位错的弹性性质

在掌握了位错的几何特点以后，还应对其在晶体中引起的弹性应变、应力场和应变能等进行定量分析，这些分析是研究位错的性质和晶体的力学性能等所必需的。但是利用晶体模型对位错进行定量计算是很困难的，因此常把晶体分成两个区域考虑：在位错中心处，由于畸变严重，所以需要考 虑 晶 体 结 构 和 原 子 间 的 相 互 作 用；而在中心以外的广大地区，由于畸变较小，因此可把晶体简化成连续弹性介质，用线弹性理论来处理。虽然这种处理方法是近似的，但所得结果与实验数值很接近。

### §5.1 概述

#### 1. 连续弹性介质

把晶体简化成连续弹性介质就意味着抛开了它的空间点阵特性。因此这种简化必是在一定的假设条件下进行的，这些条件是：

- 1) 晶体是完全的弹性体，遵循虎克定律。
- 2) 晶体是各向同性的。虽然弹性是有方向性的，但由于推导公式过于复杂，并且对计算结果影响不大，因此采用各向同性来近似。
- 3) 晶体是均匀的连续介质，没有结构间隙。所以晶体中的应力、应变和位移量等都是连续变化的，可以用连续函数表示。

这些假设并不符合实际情况，因为晶体中原子的分布是不连续的。但是这样简化以后，用弹性力学方法计算出的结果对位错中心以外的区域是适用的。



## 2. 应力分量

由工程力学已知, 物体中任一点的应力可以分解为 9 个应力分量, 如图 8.15 (a) 所示, 其中  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  为正应力分量,  $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{yx}$ 、 $\tau_{xz}$ 、 $\tau_{zx}$ 、 $\tau_{yz}$ 、 $\tau_{zy}$  是切应力分量。应力符号的第一个下标表示应力作用面的外法线方向, 第二个下标表示应力的指向。例如  $\sigma_{xx}$  表示此应力作用在与  $x$  轴垂直的平面上, 并且指向  $x$  轴的方向, 也就是  $x$  方向的正应力。可见, 正应力的两个下标相同, 切应力的两个下标不同。

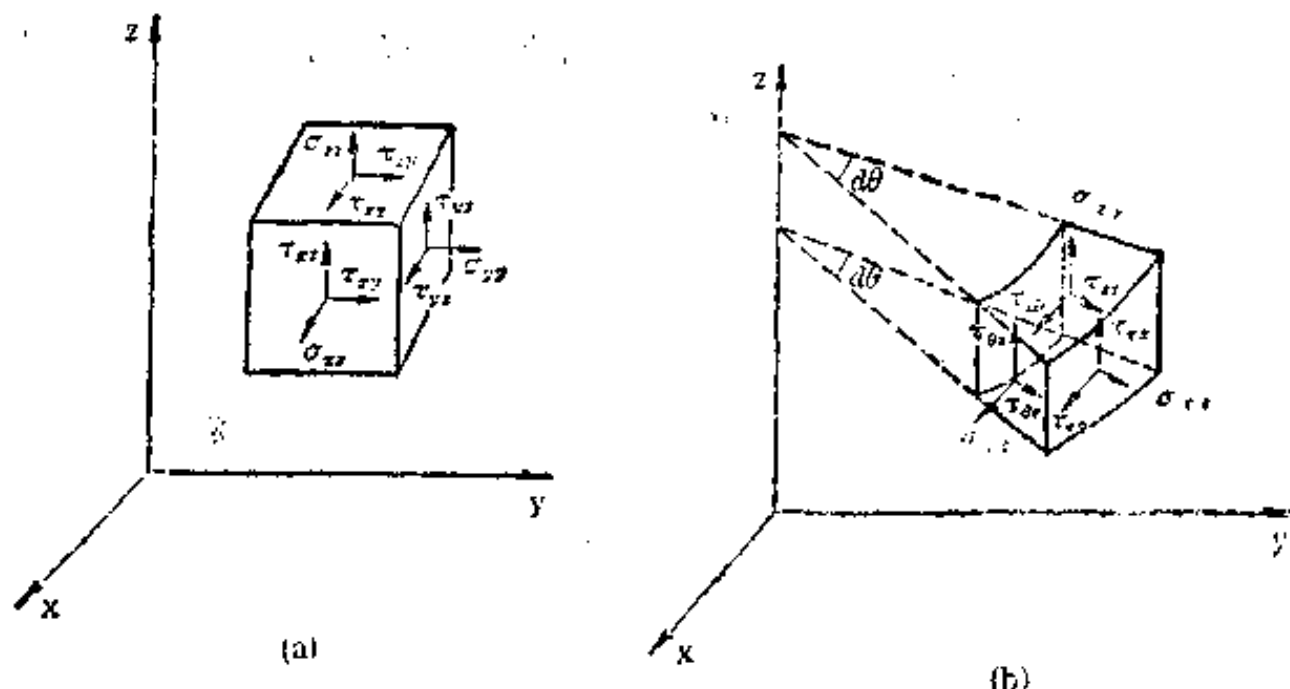


图 8.15 体积元上的应力分量  
(a) 直角坐标 (b) 圆柱坐标

根据物体平衡时力偶矩的平衡条件, 可以得到切应力互等定律, 即

$$\tau_{xy} = \tau_{yx}, \tau_{yz} = \tau_{zy}, \tau_{xz} = \tau_{zx}$$

因此切应力分量实际上只有三个, 而表示任一点的应力状态只需六个应力分量即可。

由于位错产生的畸变往往具有对称性, 所以有时用圆柱坐标表示应力状态更方便。在图 8.15 (b) 中的圆柱体小体积元上也标出了九个应力分量, 其中  $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 $\sigma_{zz}$  为三个正应力分量,  $\tau_{r\theta}$ 、 $\tau_{\theta r}$ 、 $\tau_{rz}$ 、 $\tau_{zr}$ 、 $\tau_{\theta z}$ 、 $\tau_{z\theta}$  为六个切应力分量。根据同样的理由

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}, \tau_{rz} = \tau_{zr}, \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}$$

因此实际上也只需六个应力分量。

对于坐标系中任一点, 其直角坐标与圆柱坐标的转换关系为

$$x = r \cos \theta, y = r \sin \theta, z = z$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \theta = \arctg \frac{y}{x}, z = z$$

应力的正负是这样规定的: 凡在体积元正面 (即外法线方向指向坐标轴正向的面) 上, 指向坐标轴正向的应力为正, 反之为负。例如图 8.15 (a) 中的  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  皆为正。而在体积元负面 (即外法线方向指向坐标轴负向的面, 例如立方体的后、左、下面) 上, 指向坐标轴负向的应力也为正, 反之为负。

## 3. 应变分量

应力在任一点引起的应变, 也可以用六个分量表示。其中三个是正应变分量  $\epsilon_{xx}$ 、 $\epsilon_{yy}$ 、 $\epsilon_{zz}$ , 三个是切应变分量  $\gamma_{xy}$ 、 $\gamma_{yz}$ 、 $\gamma_{zx}$ 。正应变以拉伸为正, 切应变以直角减小为正。

## § 5.2 位错的应力场

由于位错引起点阵畸变，所以周围存在着应力。位错中心区的应力状态很难用一般的数学方法解决，因此在分析位错的应力场时，常设想把半径约为  $0.5 \sim 1\text{nm}$  的中心区挖去，而对其余地区则采用连续弹性介质的模型导出应力场方程。

### 1. 螺型位错的应力场

假设将图 8.16 (a) 中无限长的空心弹性圆柱体沿  $xoz$  面切开到中心，然后使切面两侧沿  $z$  轴相对移动一个原子间距  $b$ ，再粘合起来。这样就相当于在圆柱中心形成了一个柏氏矢量为  $b$  的螺型位错，位错线为  $OO'$ ，滑移面为  $ABCD$ 。

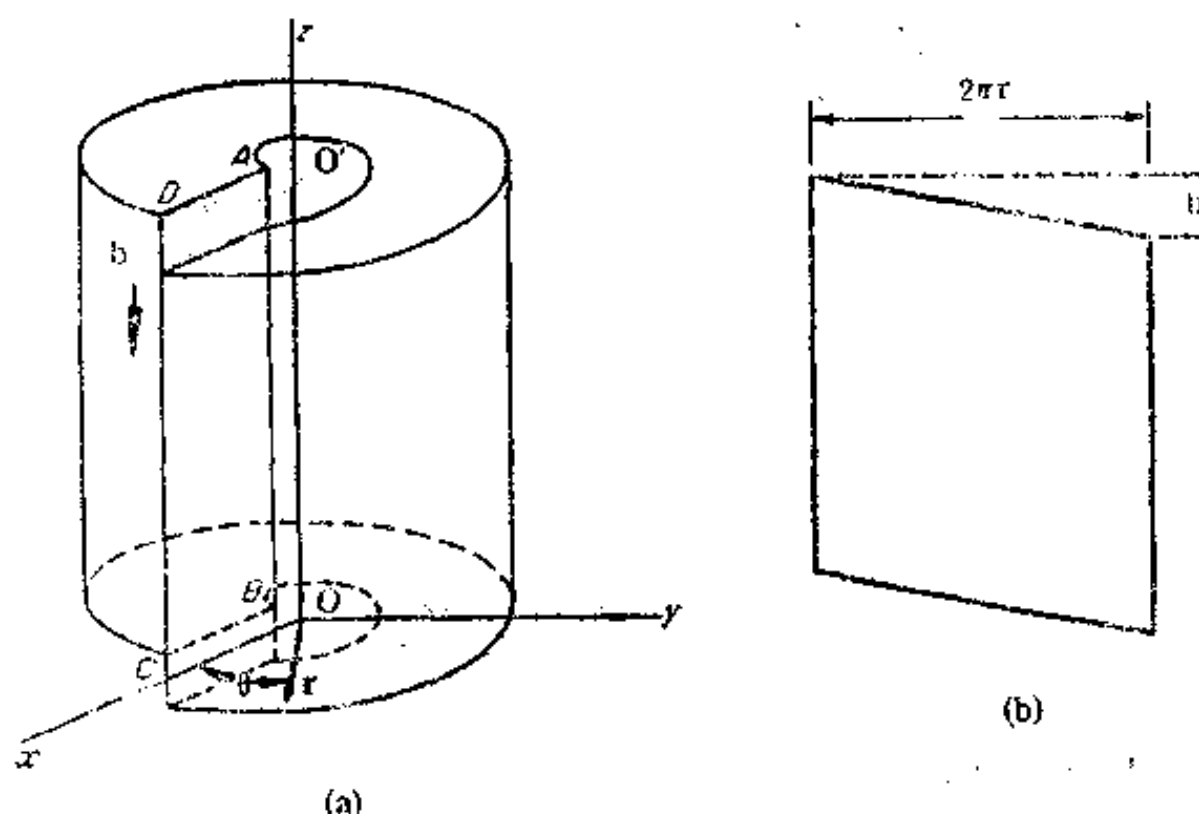


图 8.16 螺型位错的连续介质模型  
(a) 空心圆柱 (b) 圆柱展开

当采用圆柱坐标时，可以把滑移面处定为  $\theta=0^\circ$ 。由于圆柱体只有沿  $z$  轴的位移，所以只有一个切应变  $\gamma_{\theta z}$ 。从 8.16 (b) 的展开图可以看出，在距位错线  $r$  处的切应变为

$$\gamma_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$$

因此根据虎克定律切应力为

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = G\gamma_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (8.7)$$

式中  $G$  是切变模量。而其它的应力分量都为零，即

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0$$

如果采用直角坐标，螺型位错在  $x, y$  处的应力场表达式为

$$\begin{aligned} \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} &= -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \end{aligned} \quad (8.8)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0$$

由(8.7)式可以看出,

1) 螺型位错的应力场中没有正应力分量, 只有两个切应力分量。

2) 切应力的大小与  $\theta$ 、 $z$  无关, 只与  $r$  有关。即在同一半径  $r$  上, 无论  $\theta$  角多大, 切应力都是相等的。因此, 螺型位错的应力场是轴对称的。

3) 由于切应力的大小与  $r$  成反比, 所以当  $r$  增大时, 切应力减小, 这是符合位错结构特点的。但是当  $r$  趋于零时,  $\tau_{\theta z}$  将无穷大, 这显然是不合理的。究其原因正是由于位错中心区的畸变太大, 已不符合连续弹性介质的假设, 因此用线弹性力学导出的结果在此区中已不适用。

## 2. 刃型位错的应力场

刃型位错的应力场比较复杂, 但仍可用同样的方法分析。首先将图 8.17 中的空心圆柱体沿  $xoz$  面切开至中心, 然后使切面两侧沿  $x$  轴方向相对位移一个原子间距  $b$ , 再粘合起来。这样就在圆柱中心形成了一个柏氏矢量为  $b$  的刃型位错。 $OO'$  为位错线,  $ABFE$  为滑移面,  $yo z$  面相当于多余半原子面。

由于  $z$  轴方向的应变为零, 所以这是一个平面应变的问题。根据弹性理论可以求出应力场的表达式为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -A \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= A \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} &= \tau_{yx} = A \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \tau_{xz} &= \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.9)$$

若用圆柱坐标, 则为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = -A \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) = -2A \nu \frac{\sin\theta}{r} \\ \tau_{r\theta} &= \tau_{\theta r} = A \frac{\cos\theta}{r} \\ \tau_{rz} &= \tau_{rz} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.10)$$

式中  $A = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$ ,  $\nu$  为泊松比。由(8.9)式可以看出:

1) 刃型位错的应力场中有正应力和切应力两种分量, 各种应力的的大小都与  $r$  成反比, 即离位错越远, 应力的绝对值越小。但是当  $r$  (或  $x$  和  $y$ ) 趋于零时, 应力趋于无穷大, 因此上述结果不适用于位错中心区。

2) 各应力分量都不是  $z$  的函数, 与  $z$  无关, 所以沿  $z$  轴改变位置时应力不变。

3) 应力场对称于多余半原子面, 如图 8.18 所示, 即对称于  $y$  轴。

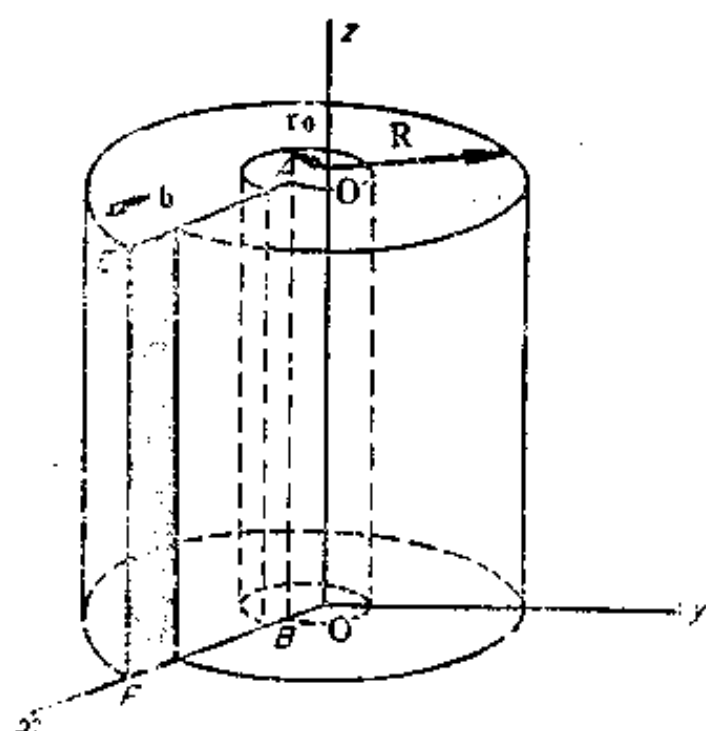


图 8.17 刃型位错的连续介质模型

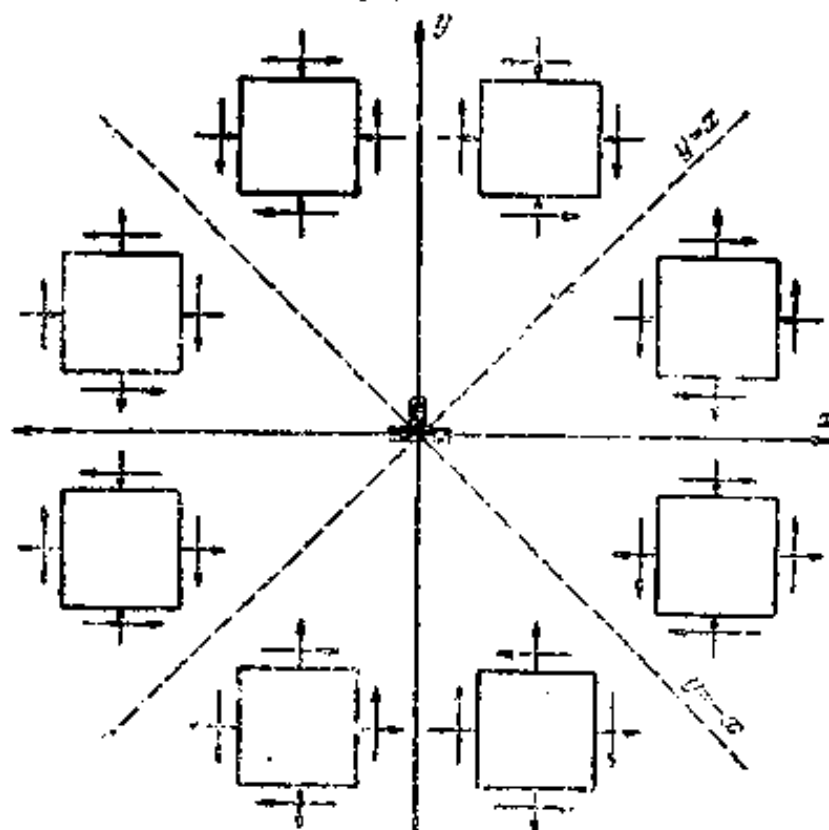


图 8.18 刃型位错的应力场

4) 应力场中任一点的  $|\sigma_{xx}|$  总是大于  $|\sigma_{yy}|$ , 这是符合刃型位错结构特点的。因为刃型位错就是由垂直于  $x$  轴的多余半原子面构成, 所以  $x$  轴方向的应力较大。

5)  $y=0$  时,  $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_{zz}=0$ , 这表明在滑移面上无正应力, 只有切应力, 而且切应力  $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{yx}$  达到最大值。

$y>0$  (即在滑移面以上) 时,  $\sigma_{xx}<0$ , 这表明多余半原子面使  $x$  方向产生压应力。

$y<0$  (即在滑移面以下) 时,  $\sigma_{xx}>0$ , 这表明多余半原子面使  $x$  方向产生拉应力。

6)  $|x|=|y|$  时,  $\sigma_{yy}$ 、 $\tau_{xy}$  皆为零, 这表明在与  $x$  轴成  $45^\circ$  的两条线上只有  $\sigma_{xx}$ 。而且  $\sigma_{yy}$ 、 $\tau_{xy}$  在经过这两条线时符号改变。

在  $x=0$  的半原子面上,  $\tau_{xy}$  为零, 即无切应力。

图 8.19 为 (8.9) 式的图解, 这种图形象地描述了应力的分布。图中心是一个正刃型位错, 图中的等应力曲线表明位错周围应力分量的符号和大小, 应力的单位为  $G/400\pi(1-\nu)$ 。

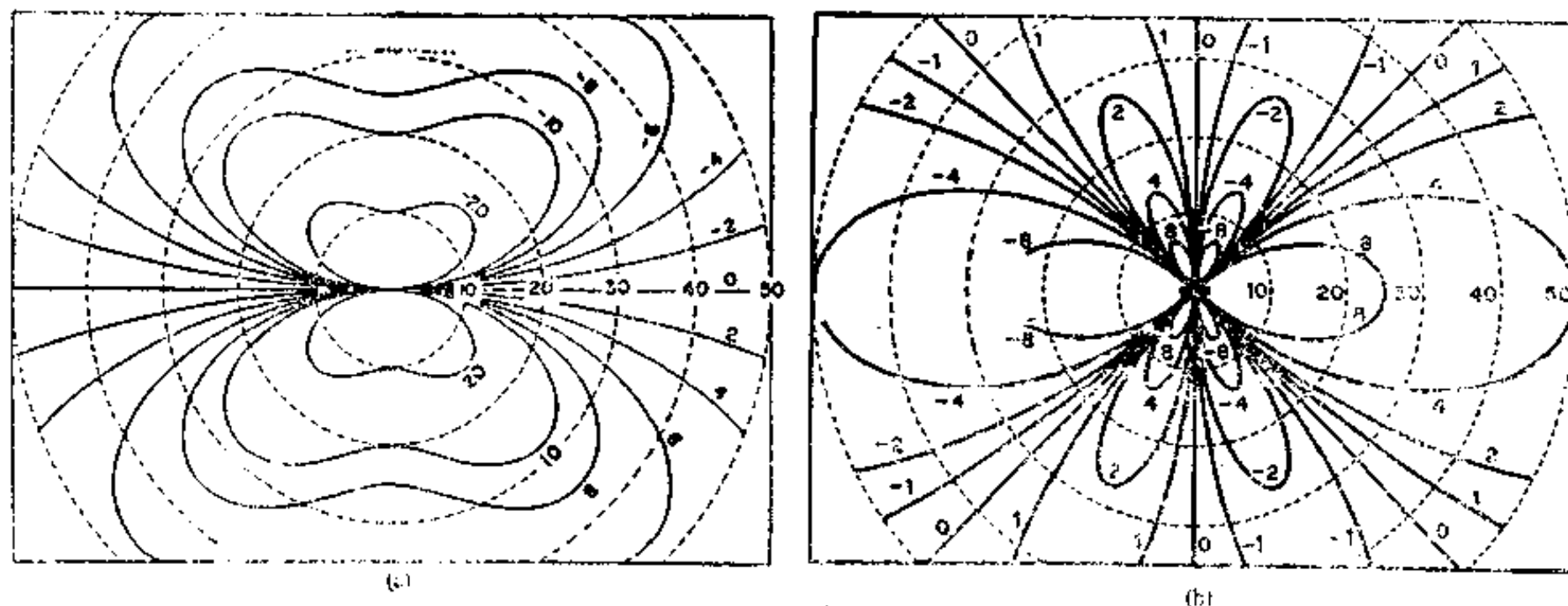


图 8.19 正刃型位错应力场中的等应力曲线

(a)  $\sigma_{xx}$  (b)  $\tau_{xy}$

### § 5.3 位错的应变能

由于位错周围存在着点阵畸变和应力场，所以晶体中增加了额外的能量，这部分能量称为位错的应变能  $U_t$ 。 $U_t$  包括位错中心区的能量  $U_c$  和中心区以外的弹性应变能  $U_e$ ，即

$$U_t = U_c + U_e$$

中心区因畸变太大，虎克定律已不适用，下面先研究  $U_e$ 。

#### 1. 刃型位错的应变能

在弹性体中制造一个位错所作的功应等于位错所储存的应变能，利用这个关系，可以求出应变能。

假设图 8.17 中为单位长度的位错，在制造该位错的过程中，由于沿  $x$  轴方向的位移由 0 增到  $b$ ，所以位移是个变量，设其为  $x$ 。同时滑移面上所受的力  $\tau'_{\theta}$ ，也是一个变量，即开始时  $\tau'_{\theta}$  为零；随后为克服随变形增长的内应力而逐渐增大，当位移达到  $b$  时，

$\tau'_{\theta}$  达到最大值，正好等于刃型位错的  $\tau_{\theta}$ ；而当位移为  $x$  时， $\tau'_{\theta} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \frac{\cos\theta}{r}$ 。

另外， $\tau'_{\theta}$  又是  $r$  的函数。如果位错线沿  $z$  轴的长度为 1，在距离位错线为  $r$  的地方取一个小面积元  $dr \times 1$ ，则面积元上的切力为  $\tau'_{\theta} dr$ ，此切力在变形过程中对面积元所作的功为

$$dW = \int_0^b \tau'_{\theta} dr dx$$

由于切面处  $\theta = 0^\circ$ ，即  $\cos 0 = 1$ ，所以

$$dW = \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \frac{dr}{r} dx$$

于是，在  $r_0$  到  $R$  的整个切面上，外力所作的总功为

$$W = \int_{r_0}^R \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \frac{dr}{r} dx = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (8.11)$$

这也就是单位长度刃型位错的应变能  $U_{e(r)}$ 。

#### 2. 螺型位错的应变能

螺型位错的  $\tau'_{\theta} = \frac{Gx}{2\pi r}$ ，用上述同样方法也可以求出单位长度螺型位错的应变能为

$$U_{e(s)} = \int_{r_0}^R \int_0^b \tau'_{\theta} dr dx = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (8.12)$$

比较 (8.11) 和 (8.12) 式可以看出，当  $b$  相同时

$$U_{e(r)} = \frac{1}{1-\nu} U_{e(s)}$$

一般金属的泊松比  $\nu = 0.3 \sim 0.4$ ，所以刃型位错的应变能比螺型位错约大 50% 左右。

#### 3. 混合型位错的应变能

前面提到, 混合型位错可以分解成刃型和螺型两个位错分量, 由于这两种位错没有相同的应力分量, 所以它们之间没有相互作用能, 因此只要把两个位错分量的应变能叠加起来, 就得到直线混合型位错单位长度的应变能。即

$$U_{e(M)} = \left[ \frac{Gb^2 \sin^2 \phi}{4\pi(1-\nu)} + \frac{Gb^2 \cos^2 \phi}{4\pi} \right] \ln \frac{R}{r_0}$$

$$= \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{R}{r_0} \quad (8.13)$$

式中  $k = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \phi}$ ,  $k$  值在 1 到  $1-\nu$  之间。

从以上各应变能公式可以看出:

1. 位错的应变能与  $b^2$  成正比, 所以柏氏矢量反映了位错的强度。 $b$  越小, 位错的能量越低、在晶体中越稳定, 因此金属中位错的柏氏矢量都倾向于取密排方向的最小值。

2. 当  $r_0$  趋于零时, 应变能将无穷大, 这正好说明用连续介质模型导出的公式在位错中心区已不适用。近年来根据点阵模型估计, 位错核心的能量约为总应变能的 1/10 左右, 因此常忽略不计, 目前就以  $U_0$  代表单位长度位错的总能量。

3. 既然  $r_0$  极小将使能量极大, 因此应对  $r_0$  有所限制。根据点阵模型估计  $r_0 \approx b$ , 数量级为 10nm。另外,  $R$  是位错应力场作用范围的半径, 它也不能过大。在实际晶体中, 由于应力场受到亚晶界和位错网络的限制, 所以  $R$  值一般只取位错平均距离的一半。例如退火金属中的位错密度为  $10^8 \text{cm}^{-2}$ , 于是  $R \approx 10^{-4} \text{cm}$ 。把  $R$  与  $r_0$  代入上述各式, 则单位长度位错的应变能公式可以简化为

$$U = \alpha Gb^2$$

式中  $\alpha$  是与几何因素有关的系数, 其值约为 0.5~1。若取  $G=40 \text{GPa}$ ,  $b=0.25 \text{nm}$ , 算出单位长度位错的应变能约为 2.5nJ/m。

4. 位错应变能的存在使晶体的自由能增加, 虽然位错也增大晶体的熵, 从而使自由能降低, 但熵的作用很小, 可以忽略不计。因此晶体的自由能主要取决于位错的应变能, 所以位错是一种热力学不稳定的晶体缺陷。

#### § 5.4 位错的线张力

由于位错的总能量与其长度成正比, 所以它有自发缩短和变直的趋势。正像液体的表面能与其表面积成正比、为了缩小表面积而产生表面张力一样, 位错也有一个沿位错线作用着的线张力  $T$ , 这个力表明了位错缩短或变直的趋势。假设使位错的长度增加  $dl$ , 则必须对抗线张力  $T$  作功  $Tdl$ , 显然此功应等于位错增加的能量  $dU$ , 于是  $T=dU/dl$ 。由此可见, 线张力在数值上应等于单位长度位错的应变能, 即

$$T = \alpha Gb^2$$

因此线张力的定义为: 使位错增加单位长度时所增加的能量。对于直线形位错来说,  $T$  约为  $Gb^2$ , 而对于任意形状的位错, 则由于应力场很难计算, 所以只能求出线张力的近似值。例如图 8.20 中由于弯曲位错 A、B 两处的应力场符号相反, 所以在离位错较远处二者会部



分抵消。此时若位错增加单位长度，则能量的增加将小于  $Gb^2$ ，因此常把  $\alpha$  值粗略地定为  $1/2$ ，于是线张力为

$$T \approx \frac{1}{2} Gb^2 \quad (8.14)$$

另外，线张力的存在也是位错呈三维网络分布的原因，因为网络中交于一个结点的各位错，其线张力可以达到平衡，从而保证了位错的相对稳定。

图 8.21 表明，当外力  $F$  使位错弯曲时，位错两端的线张力将产生一个指向曲率中心的恢复力。若位错弯曲后的长度为  $ds$ ，曲率半径为  $r$ ， $ds$  所对的圆心角为  $d\theta$ ，则位错要保持这一弯曲状态，外力就必须与恢复力平衡，即

$$Fds = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$$

由于  $d\theta$  很小时， $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$ ，而且  $ds = r d\theta$ 。所以单位长度位错上所受的力为

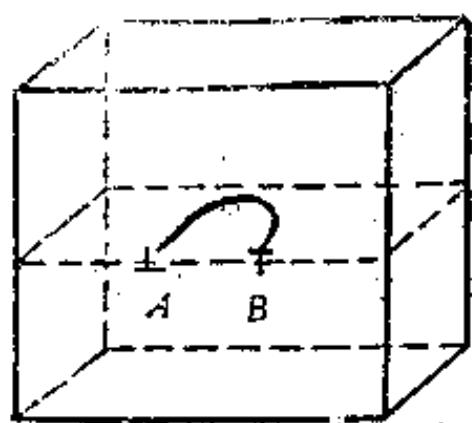


图 8.20 晶体中的弯曲位错

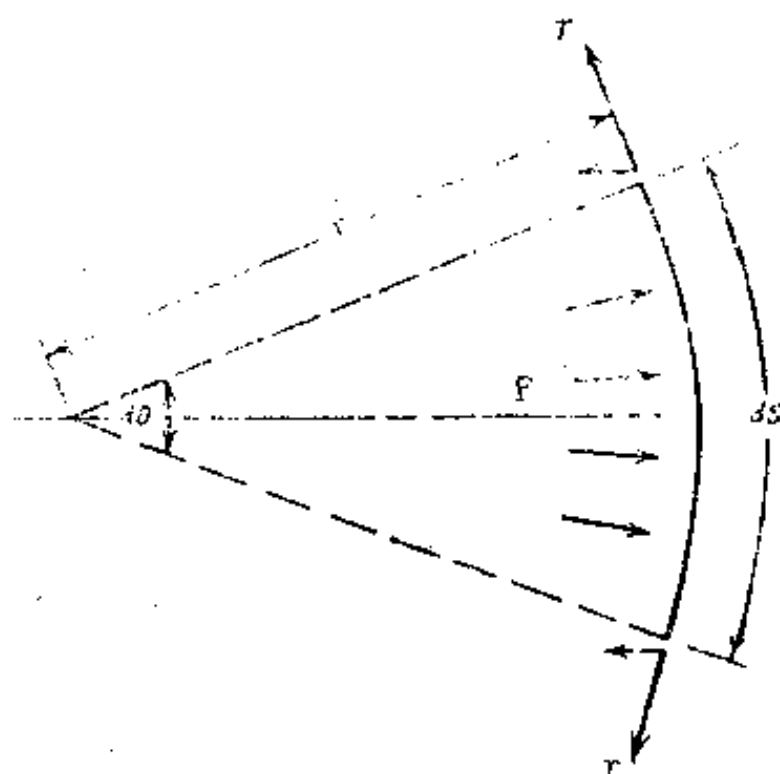


图 8.21 弯曲位错线上的力

$$F = \frac{T}{r} = \frac{Gb^2}{2r} \quad (8.15)$$

由以上分析可知：要使位错弯曲，就必须在位错上作用一个能与恢复力平衡的外力。并且曲率半径越小，所需的外力越大。

### § 5.5 作用在位错上的力

在切应力作用下，晶体因位错运动而产生滑移，由于位错总是沿着与之垂直的方向移动，所以可设想有一个垂直于位错线的力推动位错前进。为了求出外力场对位错产生的这个假想作用力，需利用虚功原理进行计算。

假设在图 8.22 (a) 的晶体中，长度为  $l$  的刃型位错，在切应力  $\tau$  的作用下，沿滑移面移动了  $ds$  的距离，结果使晶体在  $lds$  的面积上产生了滑移，滑移量为  $b$ 。切应力使晶

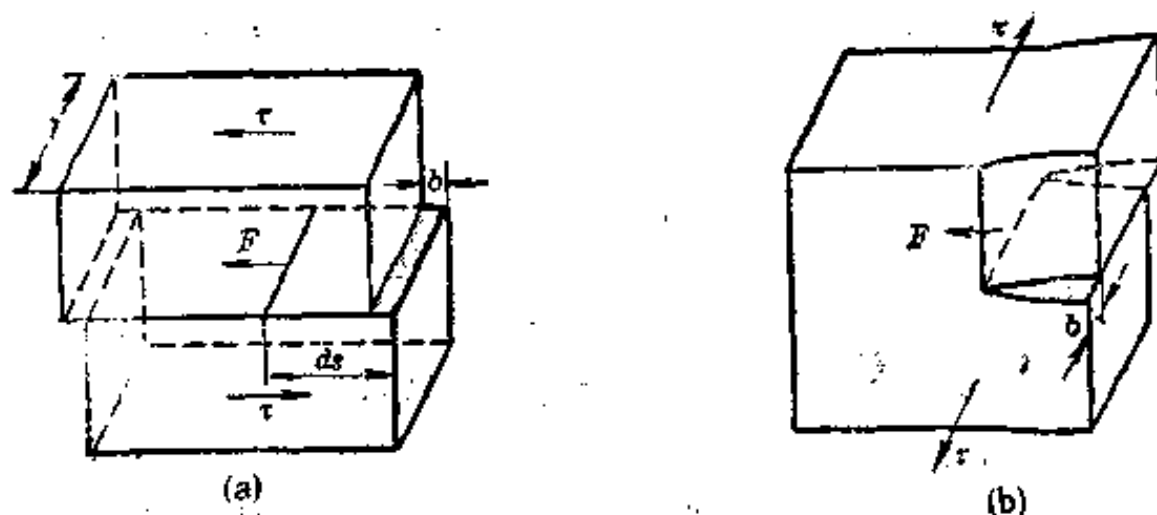


图 8.22 外力场对位错的作用力

(a)刃型位错所受的力

(b)螺型位错所受的力

体滑移所作的功为

$$W_1 = (\tau/ds)b \quad (8.16)$$

但从另一方面看，也可以认为此功是由垂直于位错线的作用力 $F$ 使位错移动 $ds$ 所作。即

$$W_2 = F/ds \quad (8.17)$$

显然  $W_1 = W_2$ ，因此

$$F = \tau b \quad (8.18)$$

$F$  是外力场作用于单位长度位错上的力，它与沿柏氏矢量方向的切应力分量和柏氏矢量成正比。由于同一位错线上各点的  $b$  相同，所以只要切应力均匀地作用在晶体上，则位错线上各处  $F$  力的大小也相同。

$F$  力的方向永远垂直于位错线，并且指向滑移面上的未滑移区。从图 8.22 可知，刃型位错上的  $F$  力与外加切应力  $\tau$  的方向一致；而作用在螺型位错上的  $F$  力，则与  $\tau$  垂直。这个事实说明， $F$  并不是  $\tau$  的分力， $\tau$  是位错附近原子实际受到的力， $F$  只是作用在位错这种特殊组态上的假想力。换句话说，切应力使原子运动产生的效果相当于有一个  $F$  力推动着位错移动。

对于任意形状有位错线，其单位长度所受的力仍为  $\tau b$ ，力的方向为位错线上各点的法线方向。

## § 5.6 位错之间的交互作用力

晶体中含有各种缺陷，缺陷之间不可避免地会相互作用，甚至相互转化。例如同一滑移面上两条平行的同号刃型位错，当它们相距很远时，产生的总应变能为二者之和，即一条位错线能量的两倍。但相距很近时，就可以近似地把它们看成是一个柏氏矢量为  $2b$  的大位错，于是单位长度的应变能为

$$\frac{G(2b)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$$

即等于一条位错线能量的四倍，可见总能量大多了，因此这两个同号位错必然彼此相斥以降低总能量。相反，两个异号位错相距很近时，柏氏矢量应为零，所以这两个位错必然互相吸引，直到相遇而消失。由此可见，位错应力场相互作用而产生的作用力，对位错的分布和运动有很大的影响。

### 1. 两个平行螺型位错间的作用力

在图 8.23 的坐标原点和  $(r, \theta)$  处有两个平行于  $z$  轴的螺型位错, 其柏氏矢量分别为  $b_1$  和  $b_2$ , 相距为  $r$ 。由 (8.7) 式可知, 原点的位错在  $(r, \theta)$  处的应力场为

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb_1}{2\pi r}$$

此应力分量正好作用在  $(r, \theta)$  处位错的滑移面上, 并且平行于  $b_2$ , 完全符合产生滑移力的条件, 因此  $b_2$  位错受到的假想力为

$$F_r = \tau_{\theta z} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}$$

这个力使  $(r, \theta)$  处位错沿着两个位错连线的方向运动, 因此力的方向永远沿着径向。力的大小与  $\theta$  无关, 只随  $r$  的增加而减小。同理,  $b_1$  位错在  $b_2$  位错应力场的作用下, 也受到一个大小相等、方向相反的作用力。

当  $b_1$  与  $b_2$  同向、即为同号螺型位错时,  $F_r > 0$  为斥力。若  $b_1$  与  $b_2$  反向, 则  $F_r < 0$ , 即异号螺型位错之间为吸力。

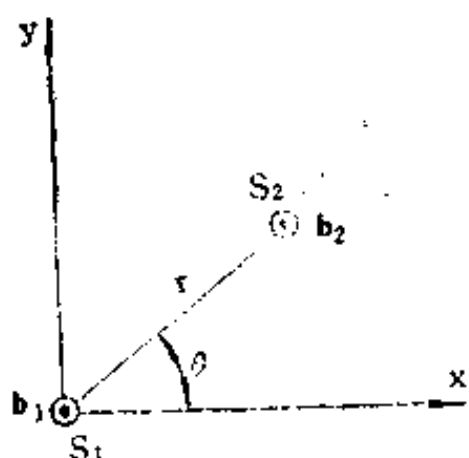


图 8.23 螺型位错间的交互作用

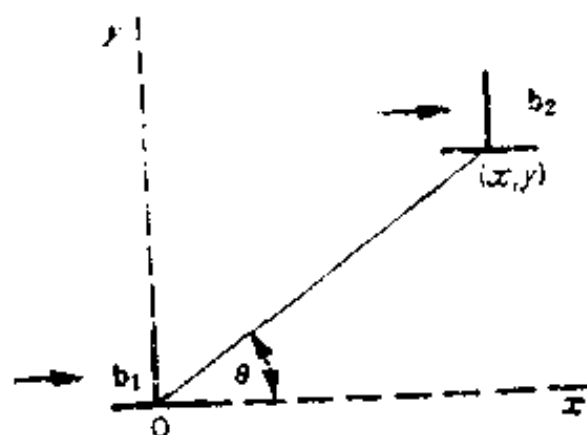


图 8.24 刃型位错间的交互作用

### 2. 两个平行刃型位错之间的作用力

在图 8.24 的坐标原点和  $(x, y)$  处有两个平行于  $z$  轴的同号刃型位错, 其柏氏矢量  $b_1$  和  $b_2$  都与  $x$  轴同向。由于两个位错位于平行的滑移面上, 所以在  $b_1$  位错的应力场中, 只有  $\tau_{yz}$  和  $\sigma_{xx}$  两个应力分量对  $b_2$  位错有作用。前者使  $b_2$  位错受到沿  $x$  轴方向的滑移力, 即

$$F_x = \tau_{yz} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \quad (8.19)$$

后者使  $b_2$  位错受到沿  $y$  轴方向的攀移力, 即

$$F_y = -\sigma_{xx} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{4\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \quad (8.20)$$

$F_x$  和  $F_y$  均以指向坐标轴正向时为正。由于位错易于沿滑移面滑移, 所以  $F_x$  是一个重要的作用力。但  $F_x$  的变化比较复杂, 它随  $b_2$  位错位置的不同而改变, 现分析如下:

当  $|x| > |y|$ 、即  $b_2$  位错位于图 8.25 中的 I、II 两个区间时, 若  $x > 0$ , 则  $F_x > 0$ ; 而  $x < 0$ , 则  $F_x < 0$ 。这表明两个位错沿  $x$  轴方向互相排斥,  $b_2$  位错受到向外的推力。

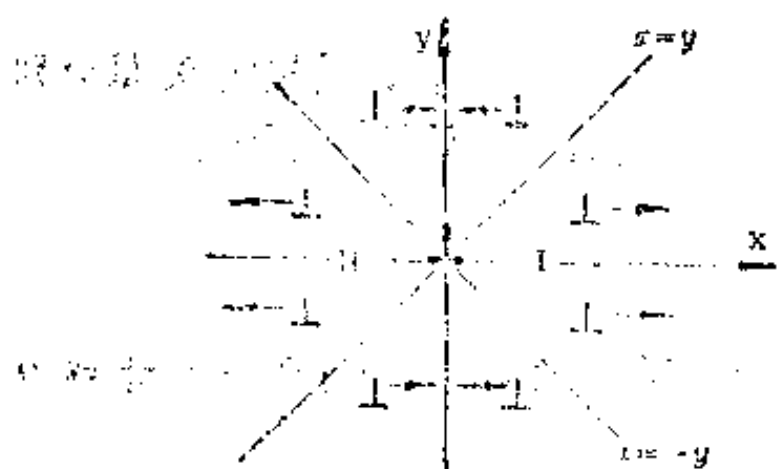


图 8.25 刃型位错间的作用力

当  $|x| < |y|$  时, 若  $x > 0$ , 则  $F_x < 0$ ; 而  $x < 0$ , 则  $F_x > 0$ 。这表明两个位错互相吸引,  $b_2$  位错被拉向  $y$  轴。

当  $|x| = |y|$ , 即  $b_2$  位错在坐标系的  $45^\circ$  线上时,  $F_x = 0$ , 表明此时  $b_2$  位错处于平衡位置。但当该位错稍微偏离此位置时, 它将受到使其更加远离的力, 因此  $45^\circ$  线处是不稳定平衡位置。

当  $x = 0$ , 即  $b_2$  位错在  $y$  轴上时,  $F_x = 0$ , 此时  $b_2$  位错处于稳定平衡的位置,

因为若该位错稍微偏离这个位置, 则将受到使其返回原位的力。由此可见, 在交互作用力的驱使下,  $y$  轴附近、处于平行滑移面上的同号刃型位错, 趋向于沿着与柏氏矢量垂直的方向排列起来, 这种排列组态是一种稳定状态, 通常称为位错墙或位错壁, 也就是以后将要讨论的小角度晶界。

当  $y = 0$ ,  $x \neq 0$ , 即两个位错在同一个滑移面上时, 二者总是相斥; 并且相距越近, 斥力越大。

若两个刃型位错的符号相反, 则其交互作用力的方向与同号位错时相反, 当然稳定和 unstable 平衡位置也应对换。于是两个异号位错在  $45^\circ$  的方向上彼此稳定地束缚在一起, 构成位错偶极子。

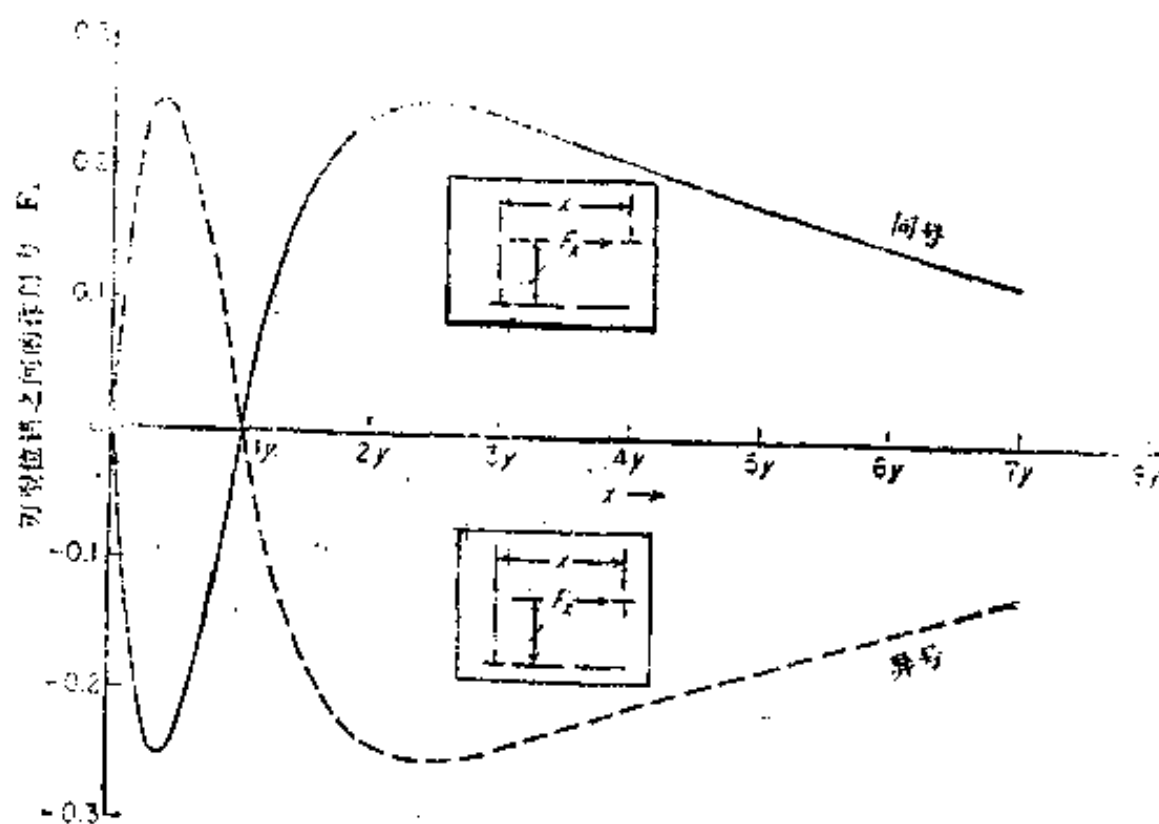


图 8.26 平行刃型位错间  $F_x$  与  $x$  的关系

图 8.26 综合表示了同号、异号刃型位错间的  $F_x$  与距离  $x$  的关系。图中  $x$  为两个平行位错间的水平距离,  $y$  为垂直距离,  $x$  是以  $y$  的倍数表示,  $F_x$  的单位是  $Gb_1b_2/2\pi(1-\nu)y$ 。从图中的曲线可以看出, 对同号位错来说,  $x > y$  时相斥,  $x < y$  时相吸,  $x = 0$  和  $|x| = |y|$  处为稳定平衡和 unstable 平衡的位置。而异号位错间的作用力, 则与上述情况相反。

另外,  $F_y$  是使  $b_2$  位错沿  $y$  轴攀移 (见本章 §6.2) 的力, 当两个位错的符号相同

时, 若  $b_2$  位错在  $b_1$  位错的滑移面以上、即  $y > 0$ , 则  $F_y > 0$ , 此时  $b_2$  位错向上攀移; 反之,  $y < 0$ , 则向下攀移, 可见两个同号位错沿  $y$  轴方向是互相排斥的。而异号位错间的  $F_y$  与  $y$  符号相反, 所以沿  $y$  轴方向互相吸引, 最后可能相遇抵消。

除上述情况以外, 对其它条件下的作用力也可进行分析。不过若两个位错的应力场中都没有使对方受力的应力分量, 则二者不发生交互作用。

### § 5.7 位错与点缺陷的交互作用

晶体中点缺陷周围的应力场与位错的应力场也会发生交互作用, 这种作用将导致系统的应变能降低。

下面以置换式溶质原子与刃型位错的交互作用为例进行分析。科垂耳 (Cottrell) 曾采用一种简化模型, 即在作为连续弹性介质的晶体上挖一个半径为  $R_0$  的球形孔洞, 然后填入一个半径为  $R$  的小刚球, 这样就相当于溶质原子溶入到晶体的空位或间隙中 (如果是空位,  $R_0$  为基体原子的半径; 如果是间隙,  $R_0$  为间隙半径)。于是这个点缺陷引起的应变为

$$\epsilon = \frac{R - R_0}{R_0}$$

式中  $\epsilon$  是错配度, 它反映了两个半径的差别。如果这个差别不大, 则点缺陷引起的体积变化为

$$\Delta V = 4\pi R_0^3 \epsilon$$

由于体积发生变化, 所以溶质原子挤入时必须对晶体做功, 这个功就是溶质原子引起的应变能。如果周围还存在着位错的应力场, 则溶质原子溶入时, 为反抗应力场所作的功 (或应力场所作的负功) 就是位错与溶质原子的交互作用能。

因为溶质原子溶入只引起半径改变, 球的形状不变, 所以刚球周围介质中的位移都垂直于球面, 是球形对称的变形。因此位错应力场中只有正应力分量  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  做功, 而切应力分量与这种点缺陷没有交互作用。

在球状对称的变形条件下, 做功的也应是球状对称的正应力, 这种正应力称为水静应力。位错应力场中的水静应力  $\sigma_m$  为正应力分量的平均值, 即

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

因此在形成点缺陷时, 位错应力场所做的功为  $\sigma_m \Delta V$ , 而位错与溶质原子的交互作用能为

$$U = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})\Delta V$$

假设点缺陷位于刃型位错应力场的  $(r, \theta)$  处 (如图 8.27 所示), 则根据 (8.9) 式可得

$$\begin{aligned} U &= \frac{Gb}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\sin\theta}{r} \Delta V = \frac{4(1+\nu)}{3(1-\nu)} GbR_0^3 \frac{\sin\theta}{r} \\ &= A \frac{\sin\theta}{r} \end{aligned} \quad (8.21)$$

其中  $A = \frac{Gb}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu}$   $\Delta V = \frac{4(1+\nu)}{3(1-\nu)} GbR_0^2 \varepsilon$

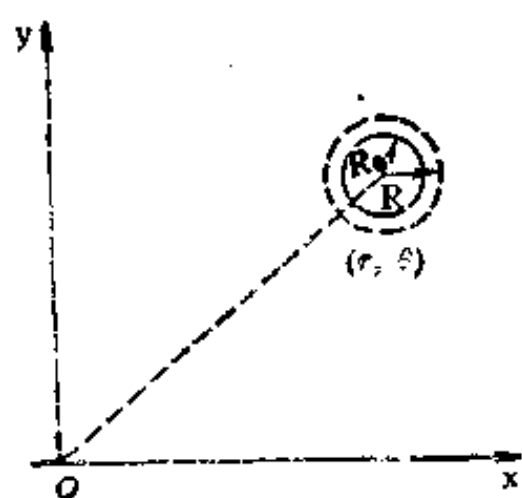


图 8.27 刃型位错与溶质原子的交互作用

上式是在弹性理论的基础上导出的，不适用于位错中心区。但是位错与点缺陷的交互作用恰好在中心区最大，因此只能用 (8.21) 式进行估算。

当  $U$  为负值时，表明溶质原子与位错的交互作用将使总应变能降低，所以此时位错与溶质原子应互相吸引；反之，若  $U$  为正值，则二者互相排斥。

由 (8.21) 式可知，当  $\Delta V > 0$  (即  $R > R_0$ ) 时，只有  $\pi < \theta < 2\pi$ ， $U$  才是负值。因此尺寸较大的溶质原子和间隙原子都会被位错的膨胀区吸引，从而聚集在正刃型位错的下部。而  $\Delta V < 0$ 、即  $R < R_0$  时，若  $0 < \theta < \pi$ ，则  $U$  为负值，因此尺寸较小的溶质原子和空位，都趋向于聚集在正刃型位错上部的压缩区。

由于溶质原子与位错有交互作用，所以在温度和时间允许的条件下，为了减少畸变能，溶质原子将聚集在位错附近，形成溶质原子云，亦称科垂耳气团。这种气团对位错运动有阻碍作用，因为此时位错要运动就必须挣脱气团的束缚，或者拖着气团一起前进，而无论那种情况，都需要作更多的功。

螺型位错是纯切应力场，所以与球形对称的点缺陷无交互作用。但晶体中还有非球形对称的点缺陷，例如体心立方  $\alpha$ -Fe 中的碳、氮原子常处于八面体间隙中，这些间隙原子在  $\langle 100 \rangle$  方向引起的畸变比  $\langle 110 \rangle$  方向大，因此是非球形对称的畸变。而纯切应力场又等效于图 8.28 所示的正应力场，于是非球形对称的点缺陷就可能与螺型位错发生交互作用，从而使  $\alpha$ -Fe 中的碳原子跑到相当于  $\langle 100 \rangle$  方向受拉的位置，这样可以使总应变能降低。由于  $\langle 100 \rangle$  晶向族包括  $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$  三种取向，如果某个取向与等效正应力场的受拉方向一致，则碳原子就容易进入这个取向的间隙中，因此在晶胞的  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向上发生碳原子的择优分布，这种分布叫作应力感生有序。在体心立方金属中，由于间隙原子与位错的这种交互作用而形成的气团，称为史诺克 (Snoek) 气团。

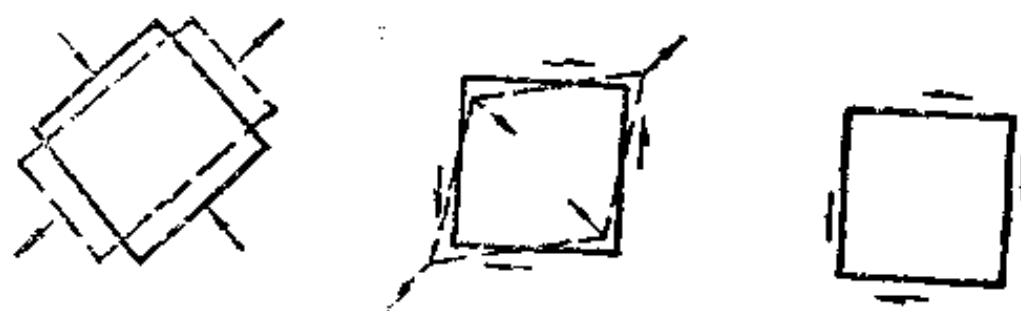


图 8.28 纯切应力场等效于正应力场

由于位错附近的溶质浓度很高，特别是温度越低、浓度越高，所以当超过溶解度极限时，多余的溶质原子将形成沉淀物质点沿位错线析出。这个现象已通过透射电镜的观察得到证实，并且观测位错时所用的缀饰法就是利用溶质原子沿位错线聚集、析出现象。



## §6 位错的运动

运动是位错的重要性质，晶体的塑性变形就是靠位错运动实现的。位错运动的基本方式有两种：一种是沿滑移面移动，称为滑移；另一种是垂直于滑移面运动，称为攀移。

### §6.1 位错的滑移

#### 1. 刃型位错

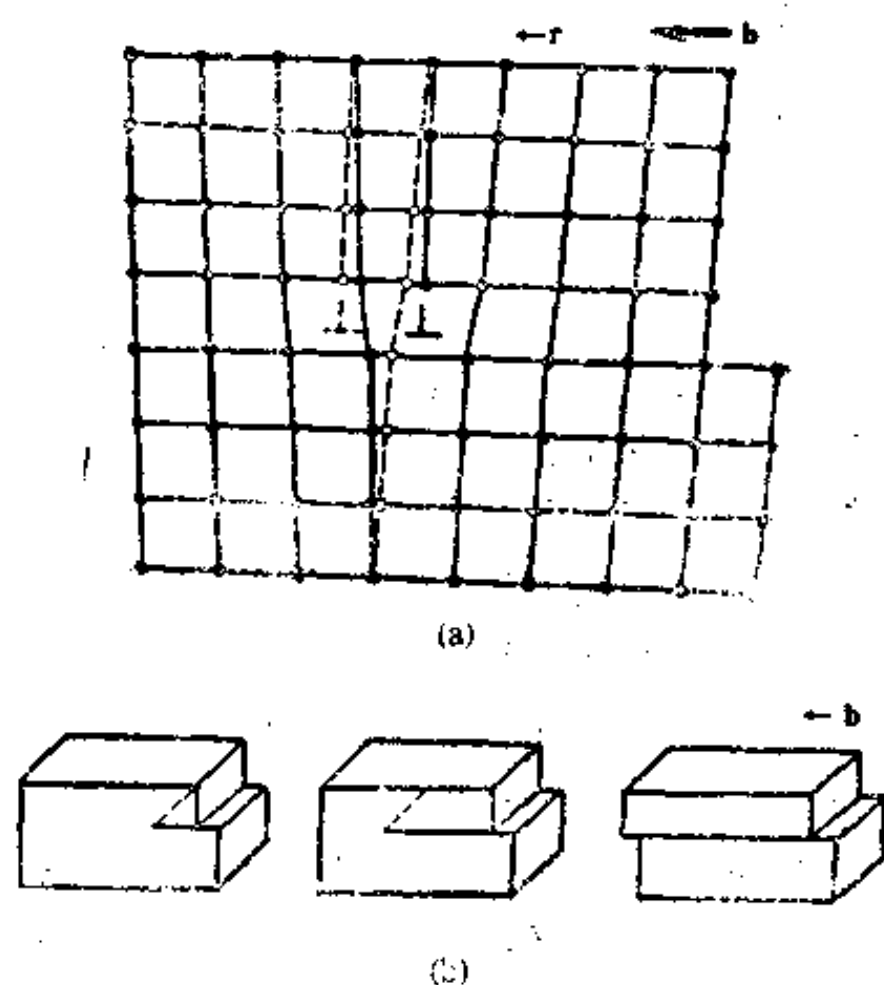


图 8.29 刃型位错的滑移

(a) 原子的运动 (b) 形成的台阶

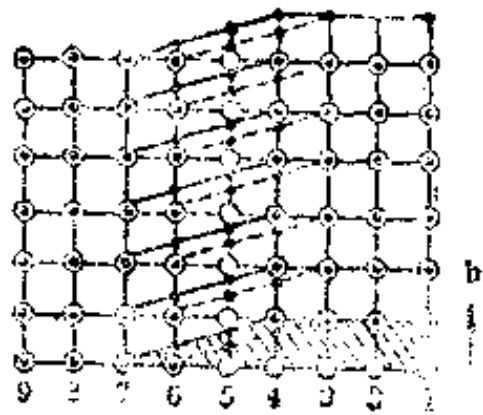
图 8.29 (a) 表示正刃型位错在切应力  $\tau$  的作用下，从实线表示的原始位置向左移动一个原子间距，到达虚线位置的情况。可以看出，在这个过程中，并不需要所有原子同时向左移动一个原子间距；而只要位错附近的少量原子沿  $b$  方向做小于一个原子间距的位移即可实现。并且位错周围的原子本来就偏离平衡位置，它们对位错已经施加着应力，例如右侧的原子推动位错前进，以使自己能达到下一个平衡位置，而左侧的原子则排斥位错使其后退，以使自己能返回原位。因此两侧的应力大部分抵消，位错运动的阻力必然减小。于是位错在比理论剪切强度小得多的外力下就能移动，这个特性称为位错的易动性。

如果切应力继续作用，位错将继续向左滑动，当滑出整个晶体以后，晶体表面就会形成一个宽度等于  $b$  的台阶，如图 8.29 (b) 所示。若有  $n$  个位错扫过滑移面，晶体将产生  $nb$  的滑移量。如果外加切应力的方向相反，则位错应反向运动。至于负刃型位错，在同样的切应力下，其移动方向应与正刃型位错相反；但当它移到晶体表面以后，所造成的滑移结果是相同的。从图 8.29 还可看出：刃型位错的滑移面是位错线与其柏氏矢量组成的平面，由于二者互相垂直，所以这个面是唯一的。刃型位错的移动方向与位错线垂直，但与柏氏矢量、切应力方向以及晶体的滑移方向平行。

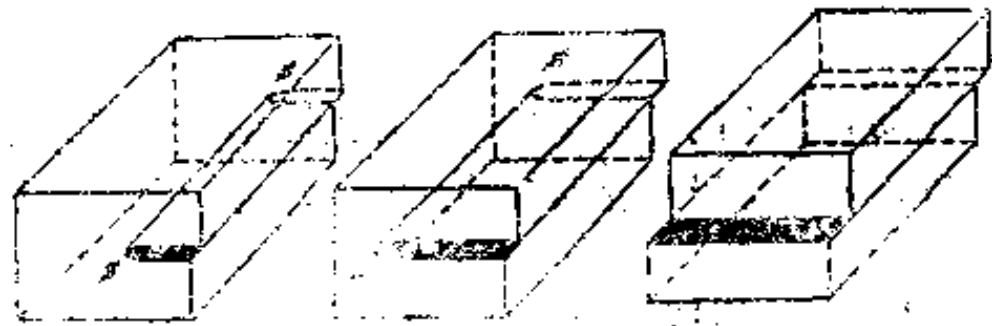
最后必须指出，只有在平行于滑移面的平面上施加垂直于位错线的切应力，才能使刃型位错移动，其它切应力均无作用。

#### 2. 螺型位错

图 8.30 (a) 是一个右螺型位错，图中的黑点和圆圈分别代表滑移面上、下的原子。由



(a)



(b)

图 8.30 螺型位错的滑移  
(a)原子的运动 (b)形成的台阶

图可以看出，在切应力  $\tau$  的作用下，当位错周围的原子从虚线位置沿  $b$  方向移到实线位置时，位错线就向左移动一个原子间距。由于在这个过程中，只是少量原子作微小的位移，并且其中有些原子早已越过中间位置，具有自动移向新平衡位置的趋势，所以螺型位错滑移时所需的切应力很小，即也具有易动性。当螺型位错滑过整个晶体以后，晶体表面也形成宽度等于  $b$  的台阶，如图 8.30 (b) 所示，这些都与刃型位错一样。不同的是螺型位错的移动方向不仅与位错线及其柏氏矢量垂直，而且与切应力和晶体的滑移方向也是垂直的。

由于螺型位错线与其柏氏矢量平行，凡通过位错线的晶面都包含着  $b$ ，所以它不像

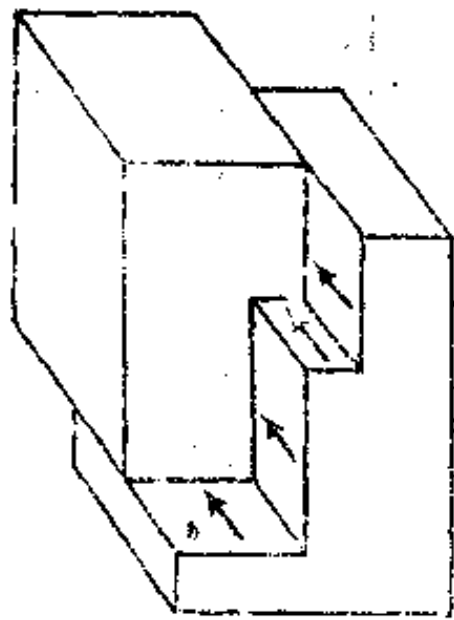


图 8.31 螺型位错的交滑移

刃型位错那样只有一个滑移面，而是在含有此位错线的任何密排面上都可能进行滑移。例如图 8.31 中当螺型位错在水平滑移面上的运动受阻以后，就可能转移到与原滑移面相交的垂直滑移面上继续运动，这个过程称为交滑移。在交滑移以后，如果位错再转到与原滑移面平行的滑移面上继续运动，这种现象称为双交滑移。双交滑移以后，晶体端面留下曲折的台阶。虽然螺型位错的滑移面很多，但并非每一个面都能发生滑移，因为只有那些分解切应力较大、阻力较小的密

排面上，位错才容易移动。另外，螺型位错是在平行于滑移面的平面上施加平行于位错线的切应力时才能滑动。因此交滑移时，螺型位错只有转移到具备这种切应力的滑移面上，才能继续运动。

刃型位错只有一个滑移面，因此它不能进行交滑移。

### 3. 混合型位错

图 8.32 是一个位错环，环内是已滑移区。如果沿  $b$  的方向施加切应力  $\tau$ ，则如前所述，在同样的切应力作用下，正、负刃型位错或左、右螺型位错将向相反方向（即未滑移区的方向）运动，而环上其它各点的混合型位错也沿法线方向向外运动，于是整个位错环不断扩展，直到滑出晶体以后，晶体的上下两部分便相对移动一个柏氏矢量的距离。这里需要注意的是虽然位错环上各点的运动方向不同，但它所造成的滑移结果是由柏氏矢量决定的，也就是晶体表面只能形成一个沿  $b$  方向、宽度为  $b$  的台阶。如果外加切应力的方向相反，则

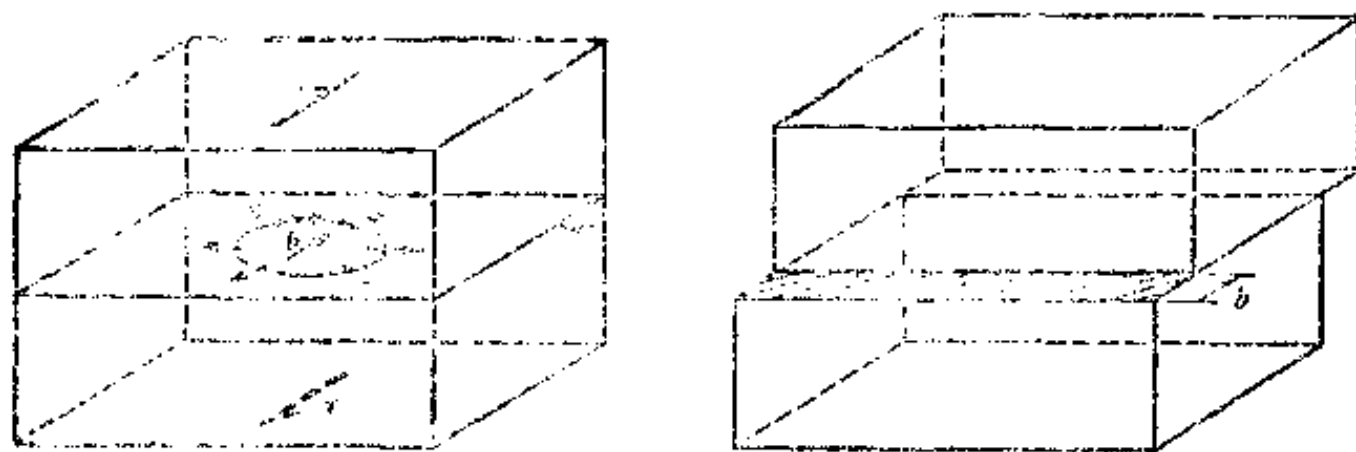


图 8.32 位错环的滑移

位错环将逐渐缩小、直至消失。

综上所述，位错的移动方向总是与位错线垂直，而晶体的滑移方向总是与柏氏矢量和相应的切应力方向一致。

图 8.33 表示在面心立方晶体的  $(111)$  面上有一个  $b = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$  的位错环，当该环在切应力的作用下向外扩展时，若在原滑移面上遇到障碍，则环上的螺型部分  $z$  就可能转移到阻力较小的  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面上继续运动，这就是交滑移。如果随后又回到另一个  $(111)$  面上，则就是双交滑移。

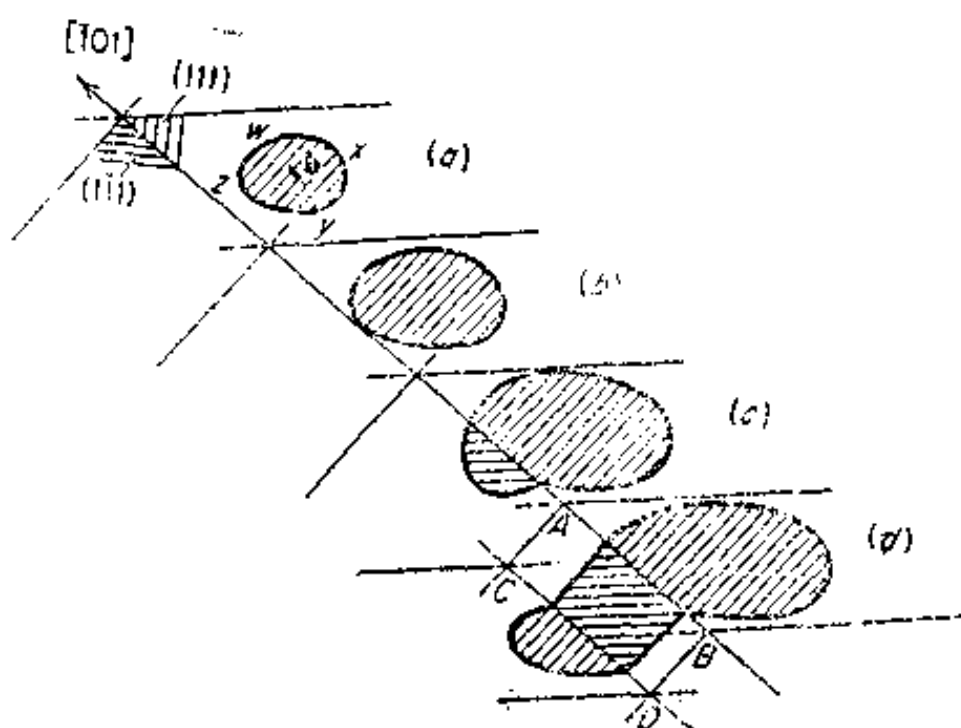


图 8.33 面心立方晶体的双交滑移

## § 6.2 位错的攀移

刃型位错垂直于滑移面的运动称

为攀移。攀移实质上就是多余半原子面在垂直于滑移面的方向上伸长或缩短。当空位扩散到半原子面的下端或半原子面下端的原子离去时，位错将向上移动，称为正攀移（图 8.34）；反之则为负攀移。由此可见，位错的攀移是通过物质迁移、即原子（或空位）的扩散实现的，而这个过程必然引起晶体体积的变化，因此攀移比滑移困难得多，需要热激活和更大的能量。特别是扩散在室温下很难进行，因此只有在较高的温度下，攀移才容易发生。不过，垂直作用于半原子面的正应力（ $\sigma_{xx}$ ）却有助于攀移的进行。例如  $\sigma_{xx}$  为张应力时，有利于原子扩散到位错下端，即进行负攀移；而在压应力作用时，则有利于正攀移。另外，晶体的空位浓度对攀移也有作用，当空位过饱和时，位错容易发生正攀移；反之，则易于进行负攀移。由此可见，位错是空位的源头和尾闾，而不平衡的空位浓度则相当于给位错一个攀移的驱动力。

螺型位错没有半原子面，因而不发生攀移。

综上所述，可知位错滑移以后，晶体的体积不变，因此把这类运动称为保守运动。而位错攀移以后，晶体的体积发生变化（例如正攀移引起体积局部收缩），所以把这类运动称为非保守运动。但是有一种位错环是由空位沿一定晶面聚集成片、空位片使上下原子层崩塌而形成的（图 8.35），这种环的滑移面是一个圆柱面，环在自己所在的晶面上只能进行攀移。

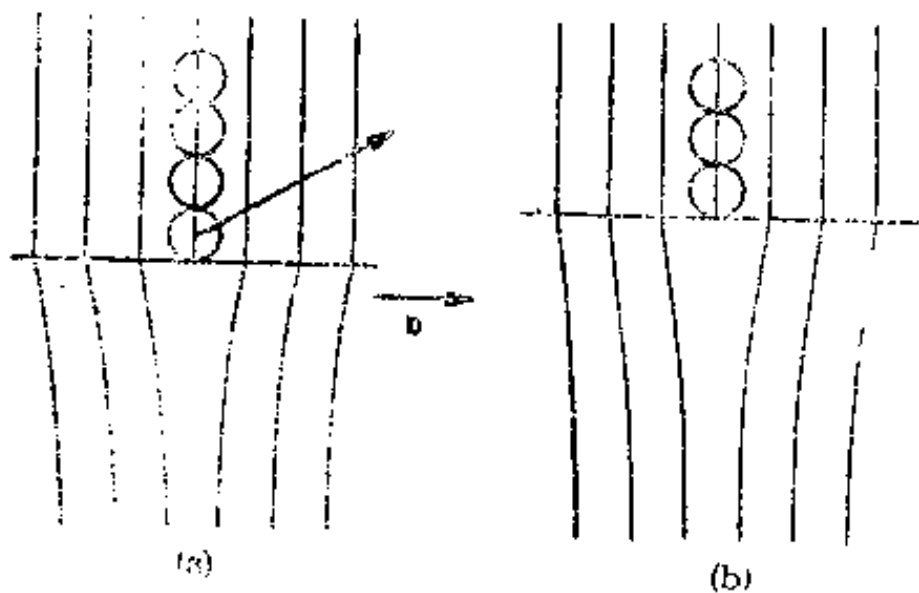


图 8.34 刃型位错的攀移  
(a)原始位置 (b)正攀移

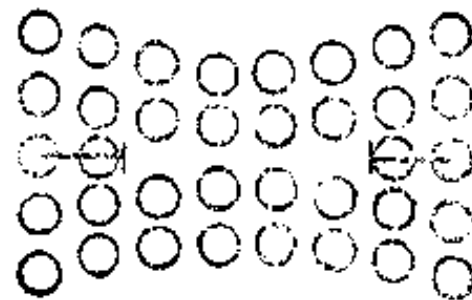


图 8.35 空位聚集成的位错环

如果环中的空位沿着位错管道从一边扩散到另一边，则位错环将在晶面上移动位置或改变形状，不过环的大小和晶体的体积并不改变，因此把这种运动称为保守攀移。在淬火或辐照以后的晶体中，经常能看到这种位错环。

## §7 位错的交割、增殖与塞积

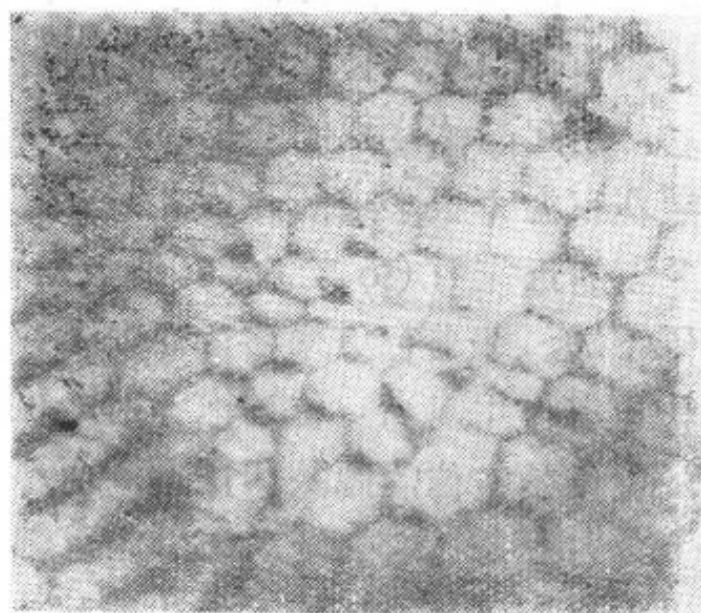
### §7.1 位错的交割

晶体中的位错常以三维网络的形式分布（图 8.36），对于某个滑移面上的位错来说，以不同角度穿过此滑移面的位错称为林位错。当滑移面上的位错运动时，往往会遇到林位错的阻碍，如果应力足够大，运动位错将切过林位错而继续前进，通常把位错互相切割的现象称为位错的交割。

#### 1. 位错交割的几种情况



(a)



(b)

图 8.36 晶体中的位错网络

(a)三维位错网络的示意图 (b)正火铁中的位错网络

#### 1) 两个刃型位错的交割

图 8.37 中，在互相垂直的两个滑移面上，有两个柏氏矢量互相垂直的刃型位错 AB、CD。假定 AB 不运动，CD 在其滑移面上向下滑移，则凡是 CD 扫过的地方，滑移面两侧的晶体都应相对移动  $b_1$  的距离。当 AB 与 CD 相遇发生交割以后，AB 随着晶体一起被切成两段，两段的相对位移为  $PP'$ ， $PP'$  的大小和方向完全取决于  $b_1$ 。由于位错不能在晶体内部任意中断，所以  $PP'$  必为一小段位错，只是它不在原位错线的滑移面上，因此称为割阶。另外，根据柏氏矢量的守恒性， $PP'$  的柏氏矢量也应是  $b_1$ ，所以它也是一段刃型位错，并且  $PP'$  可以在自己的滑移面上随着原位错线 AB 一起移动。

至于另一个位错 CD，由于它与 AB 位错的  $b_2$  平行，所以交割以后没受到任何影响。

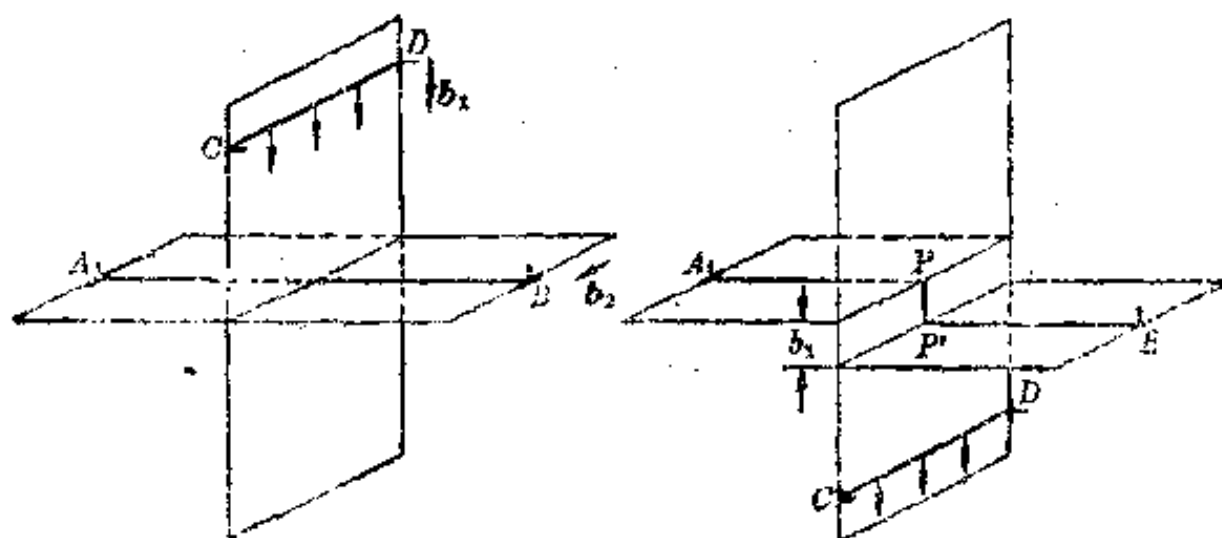


图 8.37 柏氏矢量互相垂直的刃型位错的交割

图 8.38 中有两个柏氏矢量互相平行的刃型位错 AB 和 CD，当它们相遇发生交割以后，各自形成一段与对方柏氏矢量方向一致、大小相等的折线  $PP'$  和  $QQ'$ 。由于  $PP'$ 、 $QQ'$  分别与原位错线的  $b_2$ 、 $b_1$  平行，所以二者都是螺型位错。并且它们都在原位错线的滑移面上，因此称为扭折。扭折可以沿原滑移面移动，它不影响原位错线的滑移。

总之，两个刃型位错交割以后，无论是形成刃型位错的割阶，还是螺型位错的扭折，都使原位错线变长、能量增加，也就是形成时都需要供给能量，因此交割过程对位错运动来说实际上是一种阻碍。

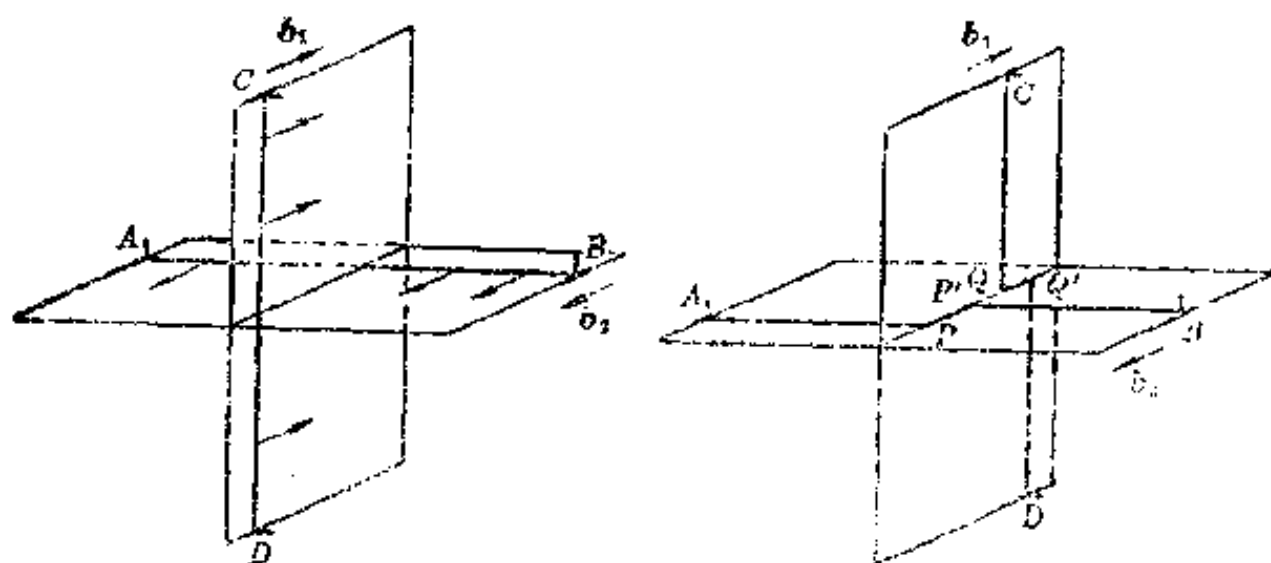


图 8.38 柏氏矢量互相平行的刃型位错的交割

## 2) 刃型位错与螺型位错的交割

图 8.39 表示柏氏矢量互相垂直的刃型位错与螺型位错的交割，当 AB 向左运动并与 CD 交割以后，A、B 两点将分别位于两个晶面上，于是 AB 线上形成一段割阶  $PP'$ ，

$PP'$  的大小和方向由  $b_2$  决定。由于  $PP'$  的柏氏矢量也是  $b_1$ ，所以也是一段刃型位错，并且它可以在自己的滑移面上随  $AB$  继续运动，而不起阻碍作用。

交割以后， $CD$  位错也产生一段割阶  $QQ'$ ，由于割阶与  $b_2$  垂直，所以是一段刃型位错。 $QQ'$  只能在自己的滑移面（即  $QQ'$  与  $b_2$  组成的面）上沿  $b_2$  方向滑动，因此当  $CD$  线在原来的滑移面上由纸面向里继续运动时，由于二者不一致， $QQ'$  不能随原位错线滑移，所以  $CD$  的运动受到阻碍。但是当条件合适时， $CD$  也能拖着割阶一起运动，此时  $QQ'$  是进行攀移。攀移时  $QQ'$  的多余半原子面将伸长或缩短，因此在割阶走过的地方可能留下一串空位或间隙原子。若留下空位，称为空位割阶；反之，称为间隙割阶。

## 2. 带割阶位错的运动

位错交割以后形成的扭折无论是哪种类型的位错，它们都在原来的滑移面上，对原位错线的继续运动没有阻碍作用。当原位错滑移时，扭折可以沿位错线侧向滑动，并且在滑动过程中由于线张力的作用，可能随着位错线变直而消失。

位错交割以后形成的割阶都是刃型位错，它们不在原来的滑移面上，因此不会因线张力的作用而消失。图 8.37 中的割阶虽然可以随原位错线一起运动，但由于位错线的长度增加，以及割阶的滑移面往往不是晶体的易滑移面，所以使原位错线的继续滑移受到阻碍。而

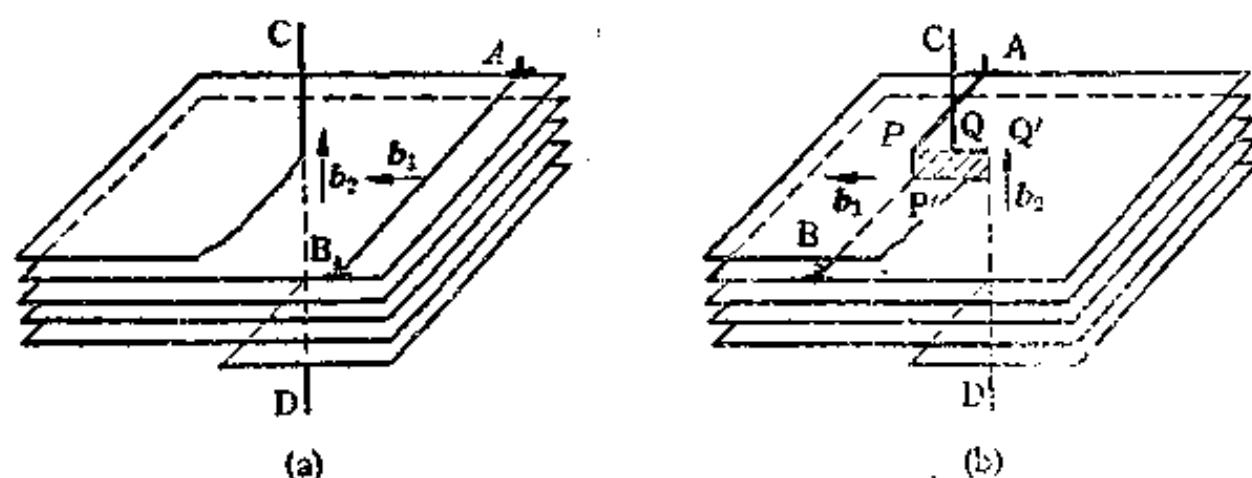


图 8.39 刃型位错与螺型位错的交割

图 8.39 中螺型位错上的割阶，由于在温度较高和外力足够大时才能进行攀移，因此使原位错线的继续滑移受到更大的阻碍。

以上是位错线上只有一个割阶的情况，实际上由于多次交割，位错线上可能有很多割阶。如果是刃型位错上的割阶，则影响不大。值得注意的是图 8.40 (a) 中螺型位错上的许多割阶，这些割阶在位错继续滑移时起了钉扎作用，因此割阶之间的位错线只能向运动方向弯曲，如图 8.40 (b) 所示。当切应力达到攀移所需的应力时，割阶就随位错线一起运动，结果在它经过的地方留下一串点缺陷，如图 8.40 (c) 所示，这就是塑性变形时产生大量空位或间隙原子的原因之一。

当应力足够大时，割阶还会移到一起形成高度大于一个原子间距的复割阶，复割阶按照高度的不同可以分为三种：

1) 高度只有 1~2 个原子间距，这种小割阶可以被螺型位错拖着走，其运动特点如图 8.39 所示。

2) 高度在几个到几十个原子间距 ( $\sim 20\text{nm}$ ) 之间，这种割阶已不能被位错拖着走，两端成了钉扎点。因此当切应力足够大、螺型位错能够向前移动时，在它后面就留下两段拉长的异号刃型位错  $PQ$  和  $P'Q'$ ，如图 8.41 (a) 所示。这两段位错互相吸引并平行地排列



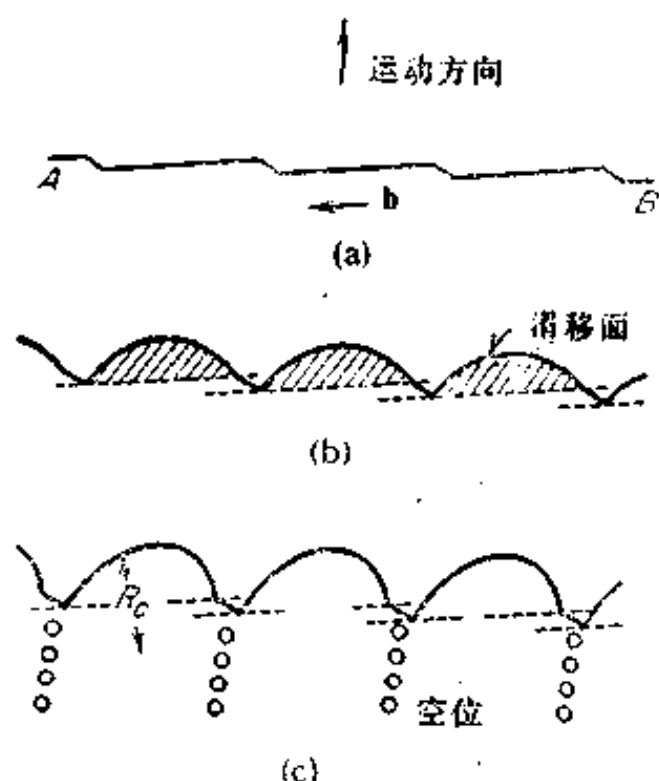


图 8.40 带割阶螺型位错的运动  
(a)直线位错 (b)割阶间位错线的弯曲  
(c)割阶后留下的空位

起来，形成了位错偶。位错偶经常断开留下一个长位错环，而位错线则恢复到原始状态。然后长位错环又断成若干小位错环，这就是塑性变形时形成位错环的机制之一。

3) 高度约在 20nm 以上，这种大割阶两端的距离太远，以致上、下两段位错之间的作用极小，因此它们可在各自的滑移面上、以割阶为轴独立地旋转滑动（见 §7.2），如图 8.41 (b) 所示。图 8.42 为位错偶极子和位错环的照片。

综上所述，可知位错交割对点缺陷的产生和位错运动等有重要的作用，特别是频繁地交割需要做功，交割以后又形成割阶，这些都使位错运动的阻力增加、变形更加困难，因此产生了应变硬化。

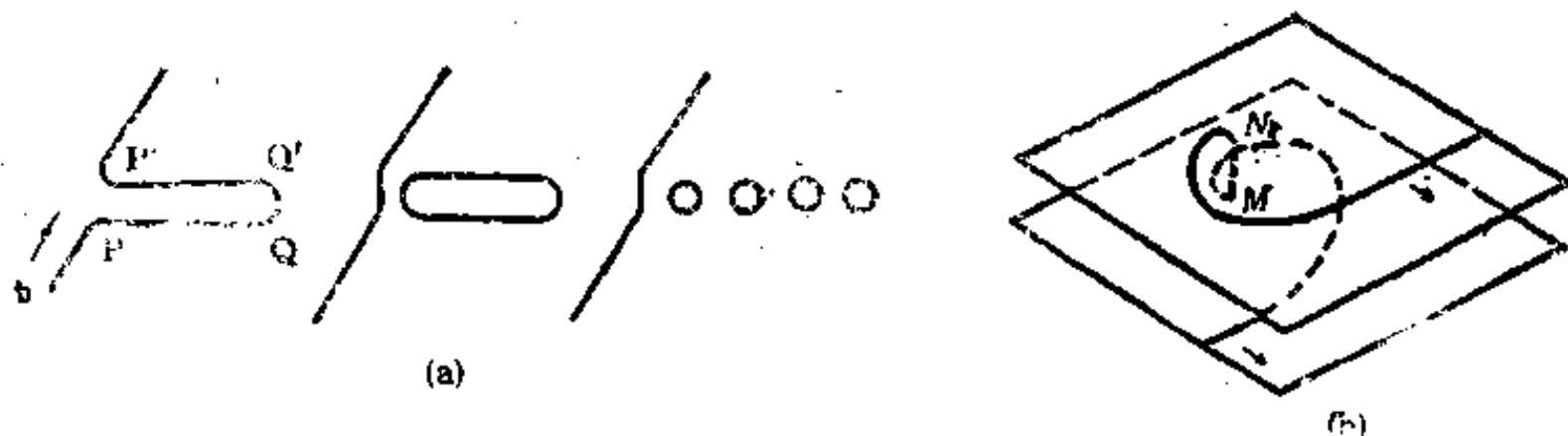


图 8.41 带复割阶螺型位错的运动  
(a)位错偶极子和位错环的形成 (b)大割阶时的运动

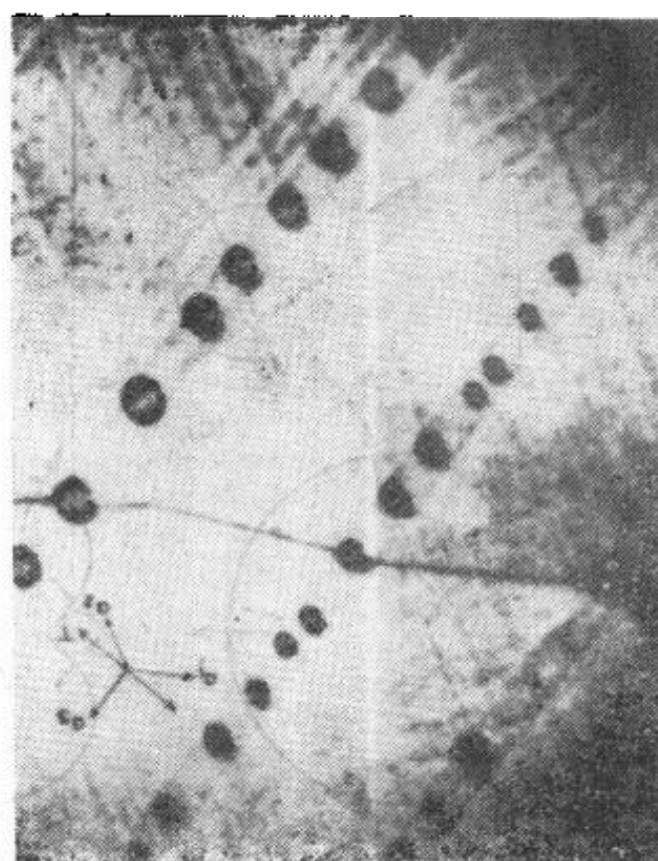
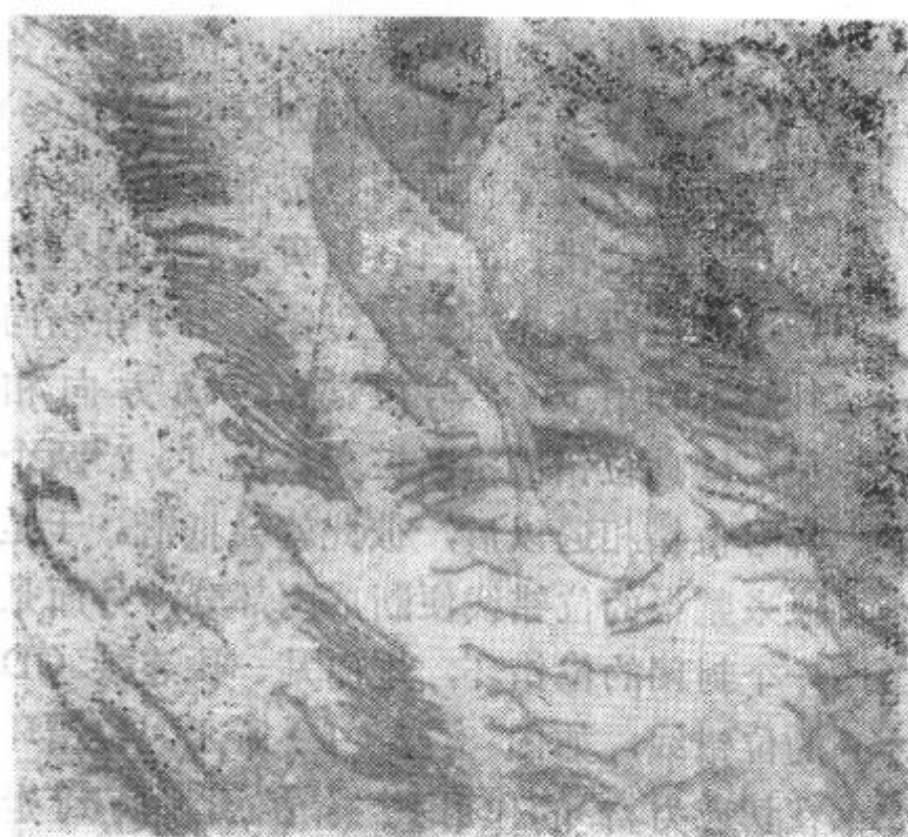


图 8.42  
(a)铜锌合金中的位错偶极子 35000× (b)锌中的位错环 27000×

## § 7.2 位错的增殖

### 1. 位错的来源

位错的来源可能有以下几方面：凝固时在晶体长大相遇处，因位向略有差别而形成位错；或者成分偏析使晶体各部分的点阵常数不同，从而在过渡区出现位错；以及流动液体的冲击、冷却时的局部应力集中等都可能引起位错的萌生。另外，在晶体的裂缝尖端、沉淀物或夹杂物的界面、表面损伤处等都容易产生应力集中，这些应力也促使位错的形成。再有，过饱和空位的聚集成片也是位错的重要来源。

### 2. 位错的增殖

由于塑性变形时有大量位错滑出晶体，所以变形以后晶体中的位错数目应当减少。但实际上位错密度随着变形量的增加而加大，在经过剧烈变形以后甚至可增加 4~5 个数量级。这个现象表明，变形过程中位错肯定是以某种方式不断增殖，而能增殖位错的地方称为位错源。

位错增殖的机制有多种，其中最重要的是弗兰克和瑞德在 1950 年提出并已为实验所证实的 Frank-Read 源，简称 F-R 源。

图 8.43 (a) 中的 CD 是滑移面上的一段刃型位错，其两端与 AC、BD 位错相连，假设后两个位错不在滑移面上、不能运动，则 C、D 就是被钉住的固定结点。当外加切应力  $\tau$  作用时，CD 因两端固定而只能向前弯曲。但由于位错线各处所受到的滑移力  $\tau b$  大小相同、方向都是垂直于位错线，因此当位错线沿法线方向向外扩展时，其各点移动的线速度应该相同，而角速度显然不同。距 C、D 越近的地方，角速度越大。于是当位错线弯成半圆以后，两端将围绕 C、D 两点发生卷曲，如图 8.43 (b)、(c)、(d) 所示。

在位错线弯曲和扩展的过程中，由柏氏矢量和位错线的关系可知，位错线上各点的性质发生了变化。例如在图 8.43 (e) 中若 2、6 两点为负刃型位错，则 4 点为正刃型位错；而 1、5 两点为左螺型位错，3、7 两点为右螺型位错。由于在相同切应力作用下，异号位错的运动方向相反，因此位错圈不断扩大。当 1、7 两个异号位错相遇以后，彼此就会抵消。于是原来整根的位错线便断成两部分，外面是一个封闭的位错环，里面是一段连接 CD 的位错线，如图 8.43 (f) 所示。位错环在切应力  $\tau$  的作用下继续扩展，直到走出滑移面以后，晶体便产生一个  $b$  的滑移量。而环内的 CD 位错线在滑移力和线张力的共同作用下，则逐渐变直并回到

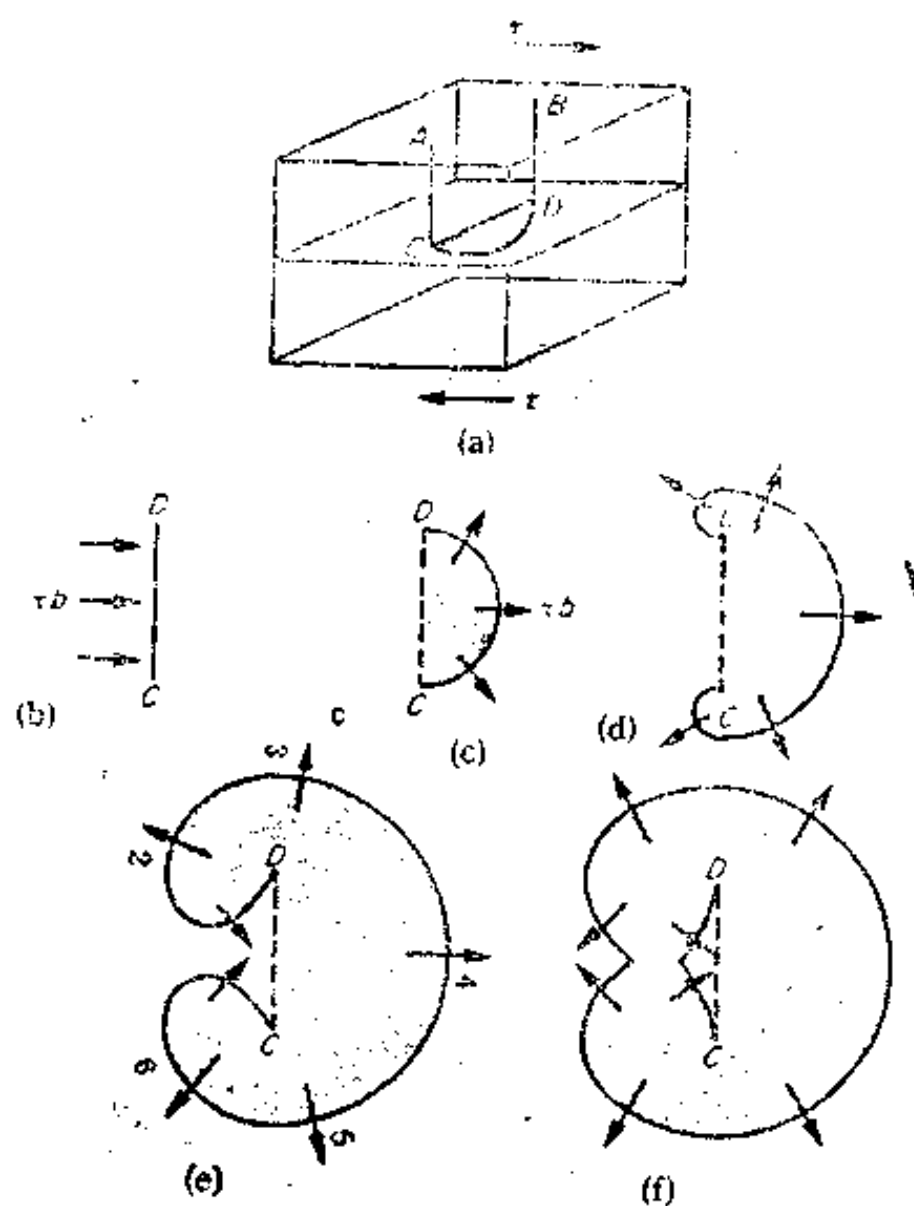


图 8.43 弗兰克-瑞德源的增殖过程

(a) 晶体中所需固定的位错 (b)(c)(d)(e)(f) 位错的增殖过程

原始状态。此后在切应力的继续作用下，CD 不断重复上述过程，结果便放出大量位错环，造成位错的增殖。图 8.44 为硅晶体中的 F-R 源。

当 F-R 源的 CD 位错线弯曲时，根据 (8.15) 式线张力引起的向心恢复力为

$$F = \frac{Gb^2}{2r}$$

如果要使 CD 线保持弯曲状态，则单位长度所受的滑移力  $\tau b$  应与 F 达到平衡，即

$$\tau b = \frac{Gb^2}{2r}$$

所以

$$\tau = \frac{Gb}{2r} \quad (8.22)$$

可见外加切应力与位错线的曲率半径成反比，即  $r$  越小，所需的切应力越大。当 CD 弯成半圆形时，其  $r$  值最小、 $\tau$  最大，此时

$$\tau = \frac{Gb}{l} \quad (8.23)$$

式中  $l$  是 CD 的长度。此后若位错继续扩展，其曲率半径反而增大，切应力重又减小。因此 CD 弯成半圆形时是增殖过程中的临界状态，而 (8.23) 式中的  $\tau$  就是开动 F-R 源所需的临界切应力  $\tau_c$ 。

通常  $l$  的数量级为  $10^{-4}\text{cm}$ ， $b \approx 10^{-8}\text{cm}$ ，因此  $\tau_c$  约为  $10^{-4}G$ 。如果把位错源的开动看成是晶体的屈服，则  $\tau_c$  就是临界分切应力，而  $\tau_c$  值与晶体的实际强度也很接近。

### 3. 其它增殖机制

除上述 F-R U 型平面源，或称双轴位错增殖机制以外，还有单边 F-R 源、双交滑移增殖等机制。

图 8.45 为双交滑移增殖机制的示意图，图中的螺型位错先在 A 面上滑移，遇到障碍时交滑移到 B 面，绕过障碍以后又转到与 A 平行的 A' 面。此时由于 B 面上的两段位错是刃型割阶，它们不能随原位错线一起前进，也就是 P、P'、Q、Q' 处成为钉扎点，因此 A、A' 面上的位错线就以 F-R 源的方式增殖位错。如果 A' 面上的位错环再交滑移到另一个平行面上去，成为新的位错源，则位错将迅速增殖。由此可见，双交滑移是一种更有效的增殖机制。

另外还有单边 F-R 源机制，又称 L 型平面源。例如图 8.46 中的 AB 是滑移面上的可动位错，BC 是不动位错，B 点被钉住。当 AB 开始滑移以后逐渐成为绕 B 点旋转的螺旋线，不断向外扩展。于是螺旋线每转一周、扫过滑移面一次，晶体便产生一个  $b$  的滑移量。图 8.41 中由于大割阶两端为钉扎点，所以上下两段位错就是两个 L 型平面源。

总之，F-R 源增殖机制的实质是一段可动位错和两个被钉扎的端点。当然，端点被钉

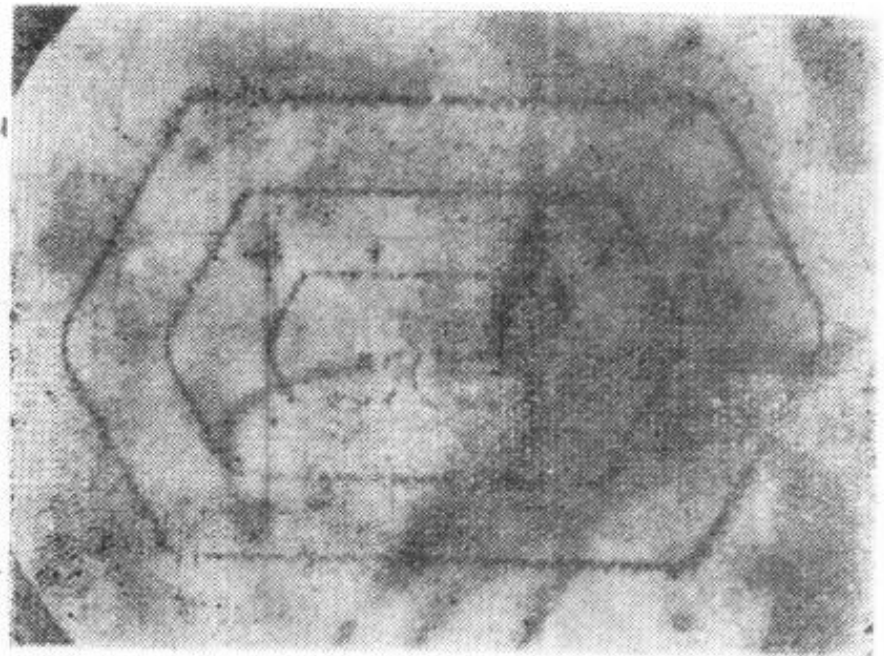


图 8.44 硅晶体中的 F-R 源

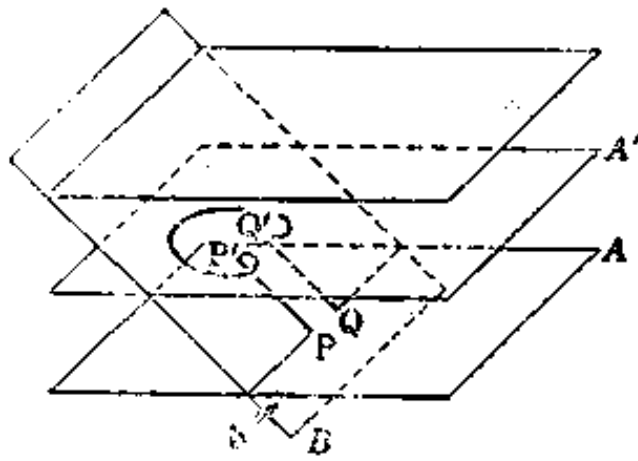


图 8.45 双交滑移位错增殖机制

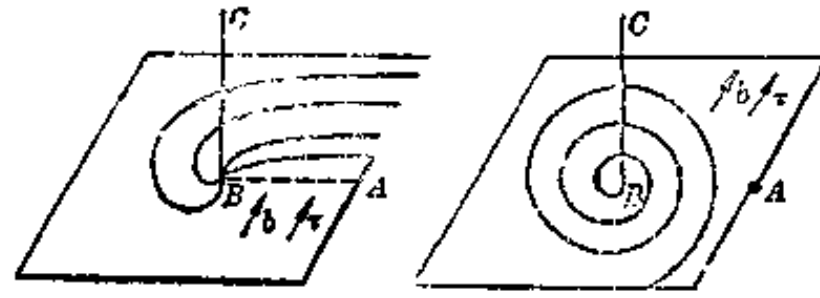
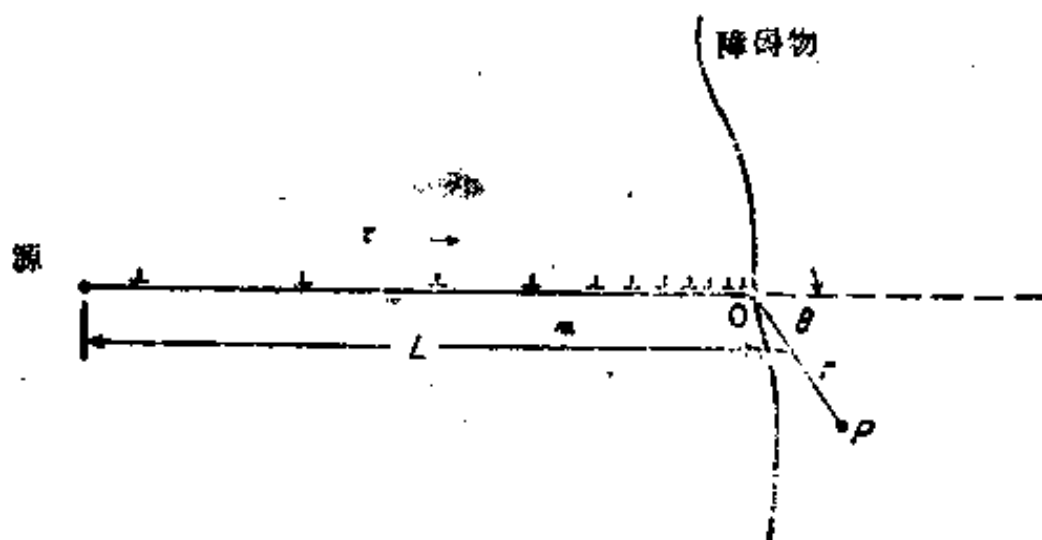


图 8.46 单边F-R源

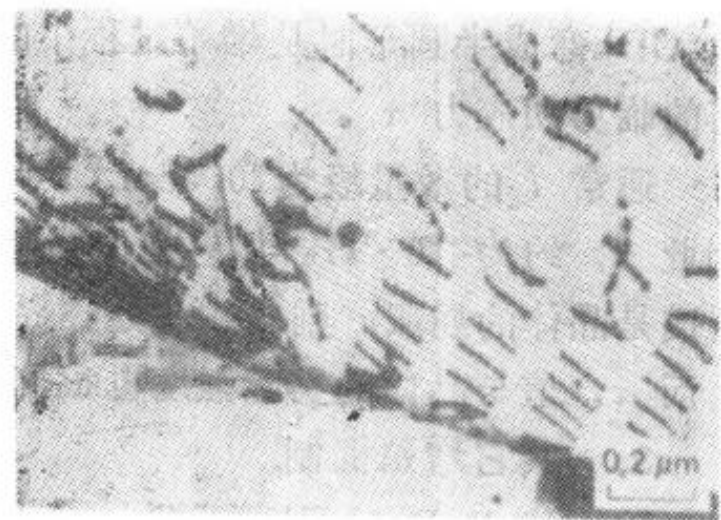
住的原因是多方面的。F-R 源在金属中比较少见，金属中大多为双交滑移增殖机制或由晶界萌生位错等。即使如此，F-R 源的增殖机制仍是基础。

### § 7.3 位错的塞积

从同一位错源发出的位错在同一滑移面上滑移时，若遇到障碍，则位错就在障碍物前堆积起来，形成塞积群，如图 8.47所示，这种现象称为位错的塞积。障碍物可以是晶界、孪晶界、杂质粒子、固定位错等。



(a)



(b)

图 8.47 位错的塞积

(a) 示意图 (b) 不锈钢中晶界处的位错塞积

塞积群中位错所受的力是比较复杂的、首先都受到外加切应力产生的滑移力  $\tau b$ ，这个力把位错推向障碍物，并使它们尽量靠紧。其次是前后所有位错产生的排斥力，这个力使位错群沿滑移面尽量散开。再有就是障碍物的阻力，这个力是短程的，只作用在障碍物前的领先位错上。显然，塞积群中的每一个位错都应处于作用力平衡的位置上，因此形成了图 8.47 的分布状态，即离障碍物愈近，位错间的距离愈小、排列得愈密集，也就是呈不均匀的分布。

既然前面已经塞积的位错对后来的位错产生排斥力，使它停止在一定的距离上，那么整个塞积群对位错源就有一个反作用力，而且塞积群中的位错越多，反作用力越大。当塞积位错的数目达到  $n$  时，若外力已不能使位错源开动，则要想继续滑移，就必须增大外力，这就是应变硬化的机制之一。由此可见， $n$  的多少与外加应力  $\tau$  和位错源到障碍物的距离  $L$  有关， $\tau$ 、 $L$  越大， $n$  越多，即



$$n = \frac{k\tau L}{Gb} \quad (8.24)$$

式中  $\tau$  实际上应为减掉晶格阻力的有效切应力。k 为系数，对于螺型位错  $k=1$ 、刃型位错  $k=1-\nu$ 。

塞积群的领先位错除受到外加切应力的作用以外，还受到其它所有位错的挤压，因此在领先位错与障碍物之间存在着很大的局部切应力  $\tau'$ 。为了计算  $\tau'$ ，可以假定障碍物只与领先位错有作用，这样  $\tau'$  即为领先位错对障碍物的作用力，也是障碍物对领先位错的反作用力。由于塞积群中的位错都处于平衡状态，所以都不能移动。但当领先位错在外力作用下向前移动  $\delta x$  距离时，其余位错便都向前移动  $\delta x$ 。根据虚功原理，此时外加切应力  $\tau$  对整个塞积群所作的功为

$$W_1 = n\tau b\delta x$$

式中  $n$  为塞积群中的位错数目。再从另一方面看，若塞积群向前移动  $\delta x$ ，则领先位错反抗障碍阻力所做的功（或障碍阻力对领先位错所做的功）为

$$W_2 = \tau' b\delta x$$

由于平衡状态下

$$W_1 = W_2$$

因此

$$\tau' = n\tau \quad (8.25)$$

上式表明，在领先位错前端有很大的应力集中，其大小是外加切应力的  $n$  倍。当塞积群中的位错增加、应力集中达到一定程度时，位错可以借助交滑移或攀移越过障碍而使应力松弛下来。但若不能松弛时，就可能把障碍物摧毁，导致晶体破裂。另外，晶界处的应力集中还可能与外加切应力共同作用，从而克服晶界和晶粒位向差对变形产生的阻力，促使相邻晶粒的位错源开动，结果变形便从一个晶粒传到另一个晶粒。

根据晶界处位错塞积所产生的应力场可以推导霍尔—配奇公式，假设  $\tau$  是外加切应力， $L$  是领先位错到位错源的距离，则图 8.47(a) 中沿  $OP$  面作用于  $P$  点的切应力为

$$\tau_P = \beta\tau \left(\frac{L}{r}\right)^{\frac{1}{2}}$$

式中  $\beta$  为与方向有关的因子，其数值接近于 1。 $L$  等于晶粒直径  $d$ ，所以

$$\tau_P = \tau \left(\frac{d}{r}\right)^{\frac{1}{2}}$$

由于外力  $\tau$  中的一部分  $\tau_i$ ，在位错运动时用来克服晶格的内摩擦力，只有  $\tau - \tau_i$  才是作用在塞积位错上的有效应力。因此领先位错前的应力集中应减小为

$$\tau_P = (\tau - \tau_i) \left(\frac{d}{r}\right)^{\frac{1}{2}}$$

若  $P$  点有一个位错源，要开动它需  $\tau_P$  达到临界分切应力  $\tau_c$ ，即

$$\tau_c = (\tau - \tau_1) \left( \frac{d}{r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

于是

$$\tau = \tau_1 + \tau_c \left( \frac{r}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.26)$$

因为拉伸时分切应力与拉伸应力的关系为

$$\tau = \sigma m$$

所以 (8.26) 式可写成

$$\sigma = \sigma_1 + K d^{-\frac{1}{2}} \quad (8.27)$$

由于相邻晶粒的位错源开动, 就意味着滑移传播到另一个晶粒、多晶体开始塑性变形, 因此  $\sigma_1$  相当于屈服强度  $\sigma_s$ , 上式就是霍尔—配奇公式。不过, (8.27) 式是在大塞积群 ( $>50$  个位错) 的条件下导出的, 因此当晶粒很小只能产生小塞积群时, 此公式就不适用了。

总之, 位错塞积的现象为深入探讨加工硬化、晶界强化和断裂的机制提供了理论依据。

## §8 实际晶体中的位错

前面以简单立方晶体为例, 介绍了位错的基本特性。而实际金属具有不同的晶体结构, 因此位错还具有另外一些复杂的特性。

前已述及, 晶体中虽然可能有不同柏氏矢量的位错, 但从能量观点看, 只有以最短点阵矢量为  $b$  的位错才稳定。通常, 将  $b$  等于点阵矢量或其整数倍的位错称为全位错, 其中恰

好等于单位点阵矢量的称为单位位错。例如面心立方结构中,  $b$  为  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 、 $|b| = \frac{\sqrt{2}}{2}a$  的

位错; 体心立方结构中  $b$  为  $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ 、 $|b| = \frac{\sqrt{3}}{2}a$  的位错; 密排六方结构中  $b = \frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、

$|b| = a$  的位错等都是最稳定的单位位错。由于单位位错移动时, 不破坏滑移面上下原子排列的完整性、即已滑移区和未滑移区仍具有相同的晶体结构, 因此又称为完整位错。至于晶体中以其它点阵矢量为  $b$  的位错, 由于其能量较高, 所以常通过位错反应分解成能量低的位错。

在实际晶体中, 还有柏氏矢量不等于点阵矢量整数倍的位错, 称为不全位错。其中柏氏矢量小于点阵矢量的, 称为部分位错 (或半位错、偏位错)。不全位错移动时, 除已滑移区边界上的原子产生错排以外, 已滑移区内滑移面上下的原子也产生错排, 结构呈现不完整, 因此这种位错也称为不完整位错。下面着重分析面心立方晶体中的位错。

### §8.1 堆垛层错

面心立方和密排六方结构分别是由密排面  $\{111\}$  和  $\{0001\}$  堆积而成, 堆垛顺序前者为 ABCABC……, 后者为 ABAB……。为了简便, 常用符号 “ $\Delta$ ” 表示 AB、BC、CA



的堆垛顺序, 用符号“ $\nabla$ ”表示 BA、AC、CB 的堆垛顺序。因此上述两种结构的堆垛方式可以分别写为  $\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$  和  $\triangle\nabla\triangle\nabla\cdots$ 。

如果面心立方结构的某个区域中  $\{111\}$  面的堆垛顺序出现了差错, 成为

$$\begin{array}{c} A B C B C A \cdots \\ \triangle\triangle\nabla\triangle\triangle\cdots \end{array}$$

则在“ $\nabla$ ”处少了一层 A, 形成了晶面错排的面缺陷, 这种缺陷叫作堆垛层错。堆垛层错的存在已被实验所证实。

面心立方晶体中的堆垛层错, 可以通过以下方式形成:

1. 沿图 8.48(b)中的 A 层  $(111)$  面把晶体分成前后两部分, 令前面的晶体(即 A、B、C 等层)相对于后面(即 C 层以后)进行  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$  的滑移, 则 A 层原子正好移到 B 层原子的位置上, A 层前面的 B、C……各层也依次移到 C、A……各层的原子位置上, 于是  $(111)$  面的堆垛顺序变成

$$\begin{array}{c} A B C B C A B C \\ \triangle\triangle\nabla\triangle\triangle\triangle \end{array}$$

在“ $\nabla$ ”处出现 BCBC 排列的密排六方结构, 这层错排结构就是堆垛层错。也可以认为“ $\nabla$ ”处出现了两个孪晶面, 即 BCB 中的 C 面和 CBC 中的 B 面, 不过这里的孪晶只有一层原子厚。

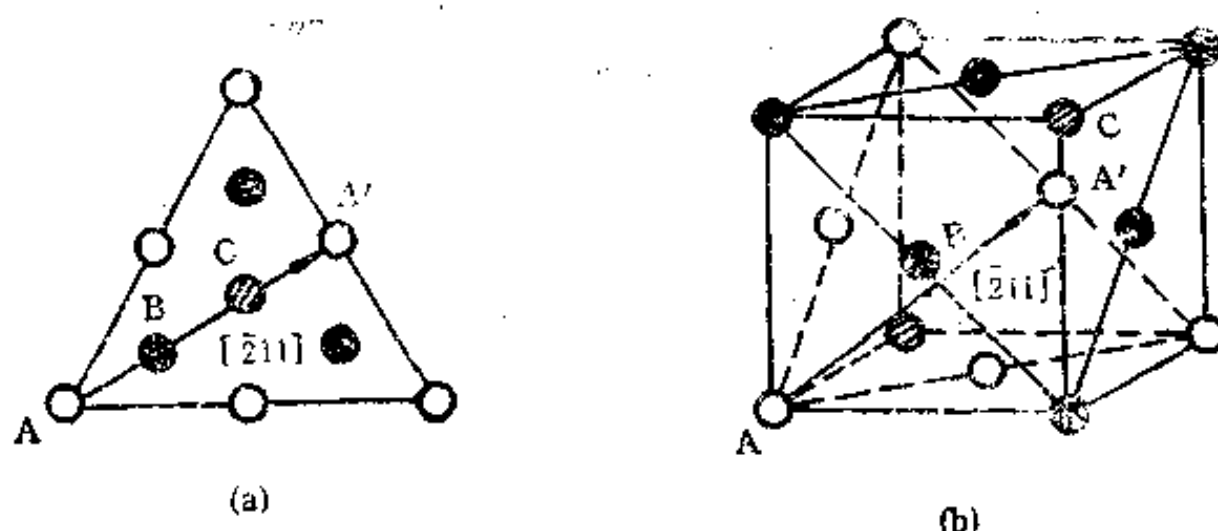


图 8.48  $(111)$  晶面上的原子位置

(a)  $(111)$  面上的投影位置 (b) 空间位置

2. 如果在图 8.48 的正常堆垛顺序中抽去 A 层晶面, 则 A 以上的各层晶面将垂直落下一层的距离, 这就相当于各层晶面发生  $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$  的滑移, 结果堆垛顺序变为

$$A B C B C A B C$$

也可以在 C、A 之间同时插进 B、C 两层  $(111)$  晶面, 则堆垛顺序也成为

$$A B C B C A B C$$

以上两种情况与上述滑移所产生的堆垛层错完全一样, 称为抽出型层错。

3. 如果在 C、A 两层之间插入一层 B 面, 则堆垛顺序变为

$$\begin{array}{c} A B C B A B C \\ \triangle\triangle\nabla\triangle\triangle \end{array}$$

此时 B 与相邻的 C、A 两层均形成堆垛层错, 可见一个插入型层错相当于两个抽出型层错。另外, 也可以把 BCB 中的 C 面和 BAB 中的 A 面看成两个孪晶面。显然, 这里的

孪晶具有两个原子层的厚度。

如果抽出相间的两层 (111) 晶面, 例如抽去 B 两侧的 A、C 两层, 则堆垛顺序也成为

$$A B C B A B C$$

由以上所述可知, 虽然堆垛层错几乎不引起点阵畸变, 但却破坏了晶体的完整性和周期性, 因此也会使晶体的能量升高, 这部分增加的能量称为堆垛层错能, 常以单位面积的层错能  $\gamma$  表示, 其量纲和界面能相同。由于堆垛层错只破坏了原子间的次近邻关系, 也就是从连续三层晶面才能看出堆垛顺序的差错, 因此层错能比最近邻原子关系被破坏的界面能要低, 目前还只能用实验方法测量和估计层错能。

在层错能高的金属 (如铝) 中, 层错出现的几率很小; 而在层错能低的金属 (如奥氏体不锈钢和  $\alpha$  黄铜) 中, 可能形成大量的堆垛层错。

## §8.2 不全位错

当层错只在某些晶面的局部区域内发生、并不贯穿整个晶体时, 层错区与完整晶体之间就存在着边界线。边界线处原子的最近邻关系被破坏, 排列产生畸变, 因此形成了位错, 这种位错的  $b$  小于点阵矢量, 所以是不全位错。不全位错引起的能量变化介于全位错和堆垛层错之间。

根据层错的形成方式不同, 面心立方晶体中有两种不全位错:

### 1. 肖克莱 (Shockley) 不全位错

图 8.49 为面心立方点阵的 (101) 面, 面上的 “.” 代表前一个面上的原子, “.” 代表后一个面上的原子, 因此每一条线都是前后两个面上相邻原子的连线。图中每一横排原子是一层垂直于纸面的 (111) 面, 这些面沿 [111] 晶向的正常堆垛顺序为 ABCABC……。如果使晶体的左上部相对于其它部分产生  $\frac{a}{6}[1\bar{2}1]$  的滑移, 则原来的 A 层原子移到 B 层原子的位置, A 以上的各层原子也依次移到 C、A、B……层原子的位置。于是堆垛顺序变成

$$A B C B C A B$$

$$\triangle \triangle \nabla \triangle \triangle \triangle$$

即形成了抽出型层错, 而晶体的右半部仍按正常顺序堆垛, 因此在层错区与完整晶体的边界上形成了一个柏氏矢量为  $\frac{a}{6}[1\bar{2}1]$  的刃型肖克莱不全位错。

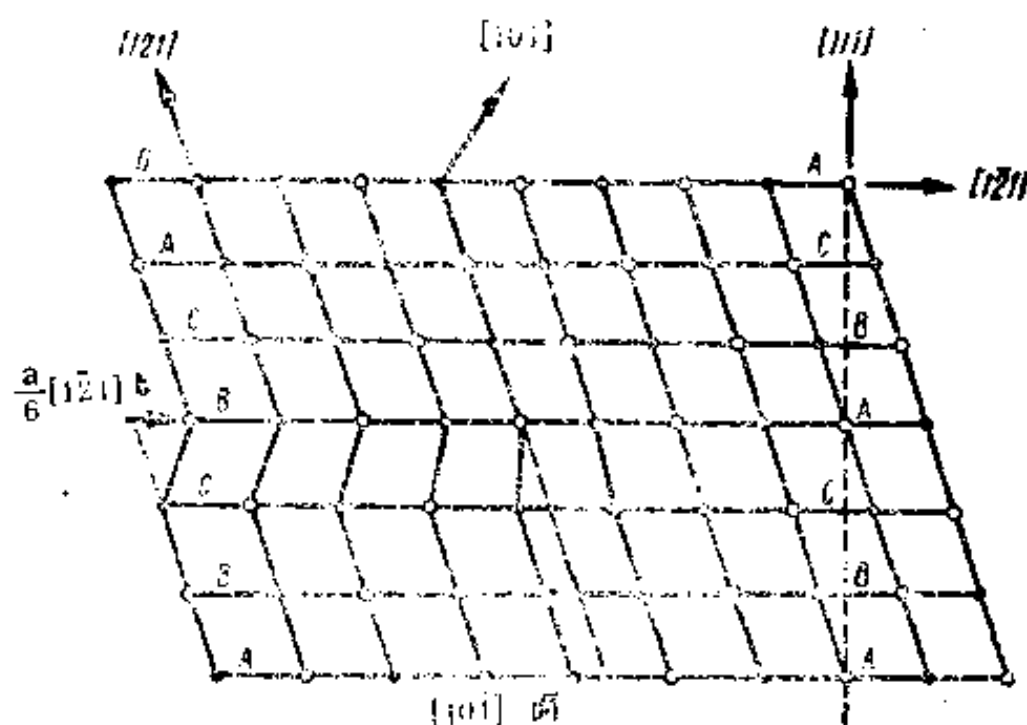


图 8.49 肖克莱不全位错

这种不全位错具有一定的宽度, 其位错线可以是 {111} 面上的直线或曲线, 因此也可能出现螺型或混合型的肖克莱不全位错, 这一点与全位错的性质相同。与全位错不同的是这种位错的四周不全是原来的晶体结构, 因为层错区中就有局部的密排六方结构。另外, 由于层错是沿平面发生的, 所以这种位错的位错线不可能是空间曲线。

因为位错线和  $b$  均在层错

面上，所以肖克莱不全位错可以在 $\{111\}$ 面上滑移，是一种可动位错，滑移的结果将使层错面扩大或缩小。但是这种位错不能进行攀移，因为它必须与层错联系在一起；如果发生攀移，位错就离开了层错面，这显然是不可能的。

## 2. 弗兰克不全位错

图 8.50 所示为弗兰克不全位错，在图 (a) 中抽去一层 A 面以后，就形成了抽出型层错，这个层错区与完整晶体之间的边界就是弗兰克不全位错。虽然图 8.50 (a) 的层错结构与图 8.49 相同，但两种不全位错的错排方式却不相同。由于弗兰克不全位错是 A 以上各层 $\{111\}$ 面垂直滑落一个面间距造成的，所以其柏氏矢量为 $\frac{a}{3}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ，并且因为是抽出原子面引起的错排，所以称为负弗兰克不全位错。

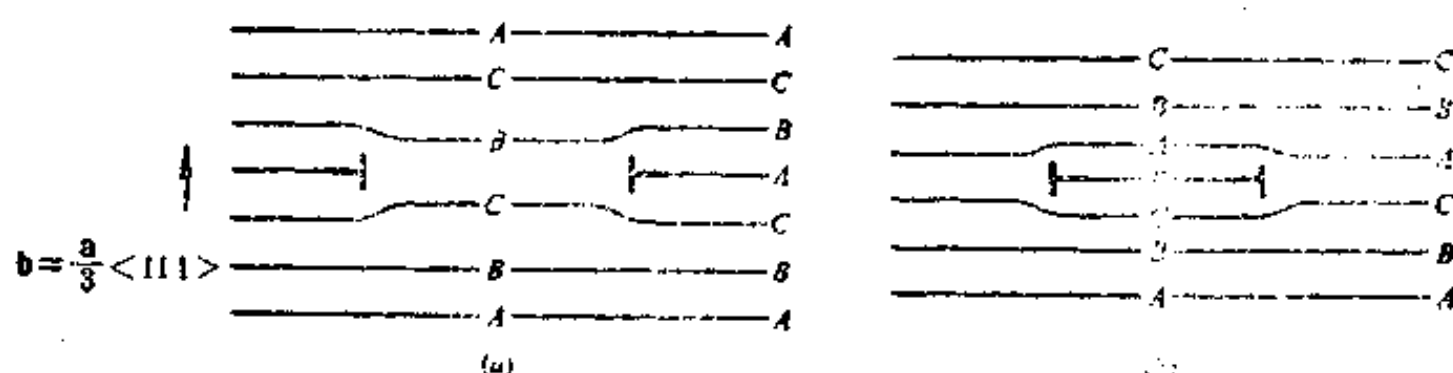


图 8.50 弗兰克不全位错

(a) 负弗兰克不全位错

(b) 正弗兰克不全位错

图 8.50 (b) 是插入一层 B 面造成的层错，这个层错区与正常堆垛区的边界为正弗兰克不全位错， $b$  为 $\frac{a}{3}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 。

虽然抽出型与插入型层错的结构不同，但两种不全位错的组态相同。特别是它们的  $b$  都垂直于层错面，也就是垂直于位错线，因此不论位错线的形状如何，弗兰克不全位错都是刃型的。既然是刃型位错，其滑移面又垂直于层错面，那么一旦产生滑移，位错必然会离开层错面，这显然是不可能的。因此，弗兰克位错不能进行滑移，是一种不动位错。不过，这种位错可以通过吸收或放出点缺陷而在层错面上攀移，攀移的结果可使层错面扩大或缩小。

总之，以上两种不全位错，都只能在层错面上存在和运动，但全位错的许多特点对它们还是适用的。例如，肖克莱位错滑移的结果可以使晶体产生宏观的切变，但这类刃型位错不能攀移、螺型位错不能交滑移。又如弗兰克位错都是刃型的，其结构上也存在受张力和压力的两部分，但这类位错不能滑移、只能攀移等。

最后必须指出，虽然不全位错与层错有密切的关系，但二者的类型并不一一对应。例如通过“滑移”或“抽出一层”形成的层错结构是相同的，但不全位错的类型不同，前者为肖克莱位错，后者为弗兰克位错。而“插入一层”与“抽出一层”形成的层错结构并不相同，但二者都形成弗兰克不全位错。

## § 8.3 位错反应

不同形式的位错在一定条件下的互相转化称为位错反应，例如一个位错分解成几个位错，或者几个位错合成为一个位错。

位错反应能否进行，取决于以下的条件：

1. 根据柏氏矢量守恒性的要求，反应前各位错的柏氏矢量之和应等于反应后的柏氏矢量之和，这是位错反应的几何条件。例如面心立方晶体中，能量最低的全位错  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  可以在  $(111)$  面上分解为两个肖克莱位错，即

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \longrightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] \quad (8.28)$$

这个反应完全符合几何条件。但是由上式右边的两个不全位错合成左边的全位错，在几何上也符合要求。因此，位错究竟以哪种形式存在，还要从能量上进一步判定。

2. 根据热力学要求，若反应后各位错的总能量小于反应前的总能量，即整个系统的能量下降，则位错反应能自动进行。由于位错的能量正比于柏氏矢量的平方  $b^2$ ，所以上述条件可写为

$$\sum |b_{\text{前}}|^2 > \sum |b_{\text{后}}|^2$$

此式即为位错反应的能量条件，用它可以判断反应进行的方向。例如  $(8.28)$  式反应前后的能量关系为

$$\frac{a^2}{2} > \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6}$$

因此全位错  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  是不稳定的，可以自动分解为不全位错。

总之，以上两条是位错反应的必要和充分条件，前者可用来判断反应的可能性，后者则可确定反应进行的方向。

在金属的变形过程中，随着温度和应力的变化，位错将不断地通过反应改变其组态和能态。不全位错尤其如此，它们常常是靠位错反应来发挥作用的。

#### § 8.4 扩展位错

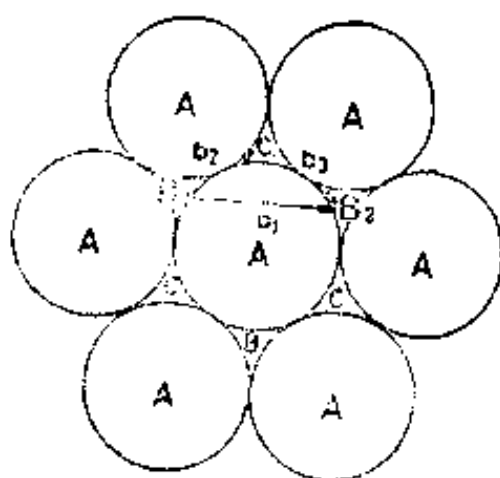
若从滑移的角度来理解位错的分解，则可认为

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \longrightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$$

就是把矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  的一步滑移，分为矢量为  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$  和  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  的两步滑移来完成。

由图 8.48 和 8.51 可以看出，当 B 层  $(111)$  面相对于 A 层进行  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  的滑移时，B 层原子将从一个平衡位置  $B_1$  移到另一个平衡位置  $B_2$ 。显然，这种移动不会改变  $(111)$  面的堆垛顺序。但由于  $B_1$  原子要爬上较高的坡度，才能越过 A 原子的高峰到达  $B_2$  位

置, 所以需要较高的能量。如果分成两步滑移, 即  $B_1$  原子先沿  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$  的方向移到 C 位置, 再沿  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  方向移到  $B_2$ , 则由于 B 原子始终沿着 A 原子间平坦的低谷行进, 因此所需的能量较小。由此可见, 一个全位错的滑移由两个不全位错分两步完成, 这在结构和能量上是合理的。



(111) 面

图 8.51 面心立方晶体中全位错的分解

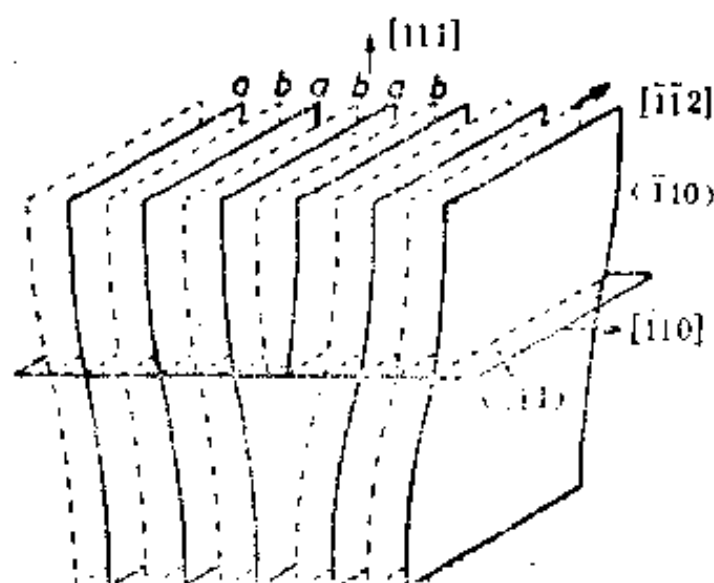


图 8.52 面心立方晶体中的刃型全位错

图 8.52 和 8.53 从结构上进一步说明了这个问题。由于面心立方晶体中  $\{110\}$  面的排列顺序是  $abab\cdots$ , 所以作为一个刃型全位错, 应该有两个多余半原子面, 如图 8.52 中的 a、b 面。当沿着  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$  方向滑移时, 这两个面必须同时移动, 才能保持原有的  $abab\cdots$  顺序。否则若只有一个多余半原子面, 则滑移时会破坏点阵原有的周期性。

图 8.53 (a) 是一个柏氏矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  的滑移分两步进行的情况, 当第一个  $b_1$  为  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$  的不全位错向右滑移时, 在它扫过的面积上, B 层原子由  $B_1$  移到 C 位置上, 于是 (111) 面的堆垛顺序变为 ABCACABC..., 出现了层错。而第二个  $b_2$  为  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  的不全位错再移过去, B 层原子从 C 又移到  $B_2$  位置上, 两次移动之和与一个  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  全位错的滑移结果是相同的, 因此堆垛顺序又恢复正常。

既然第一步滑移以后出现了层错, 那么在层错区与正常区的边界上必然有不全位错。由于这两个不全位错在同一个滑移面上, 并且柏氏矢量的夹角为  $60^\circ < \pi/2$ , 即具有同号的分量, 因此它们必然相斥而分开。图 8.53 (b) 中在两个分开的位错之间夹着一片堆垛层错, 这种位错组态称为扩展位错。

扩展位错可以由刃型、螺型或混合型位错分解出来, 因此两个不全位错也可以是刃型、螺型或混合型的。扩展位错借助于层错的联系是作为整体一起滑移的, 因此它所引起的晶体

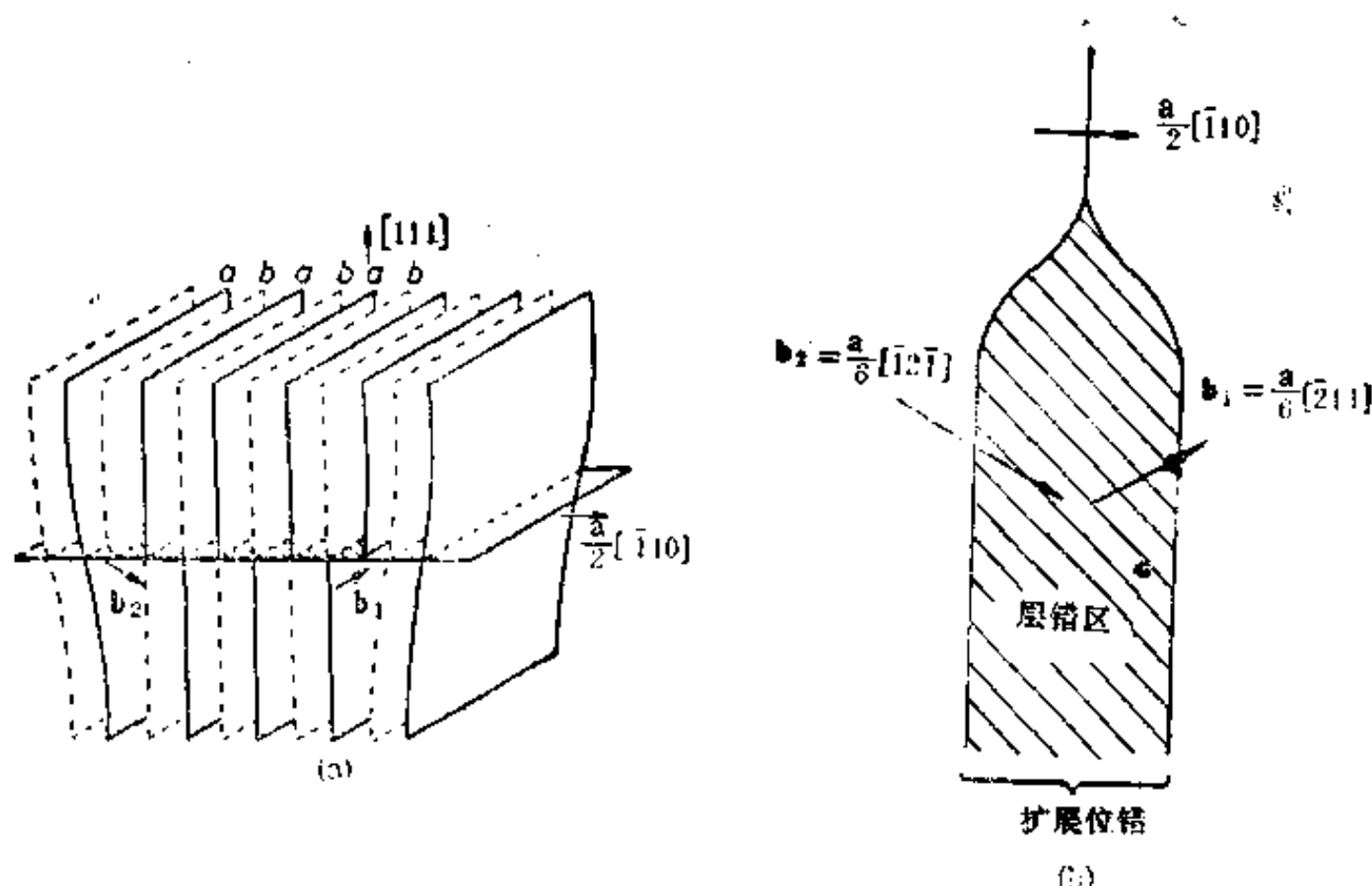


图 8.53 面心立方晶体中的位错分解 (a) 与扩展位错 (b)

变形量应由整个位错决定。

由于位错的分解导致能量降低，而形成层错又使能量增加。因此当这两种能量平衡时，不全位错之间的层错区就不再发展，达到了平衡宽度  $d$ 。这个宽度可以通过作用力的平衡求出，首先两个平行的不全位错之间有排斥力，并且位错的间距越大、斥力越小。其次，可以把两个不全位错之间单位面积的层错能  $\gamma$ ，看成是单位长度的界面张力，这个张力总是力求使两个位错靠近，以便减少层错面积、降低层错能。因此当张力与斥力达到平衡时，可以得到

$$d = \frac{G(b_1 \cdot b_2)}{2\pi\gamma} \quad (8.29)$$

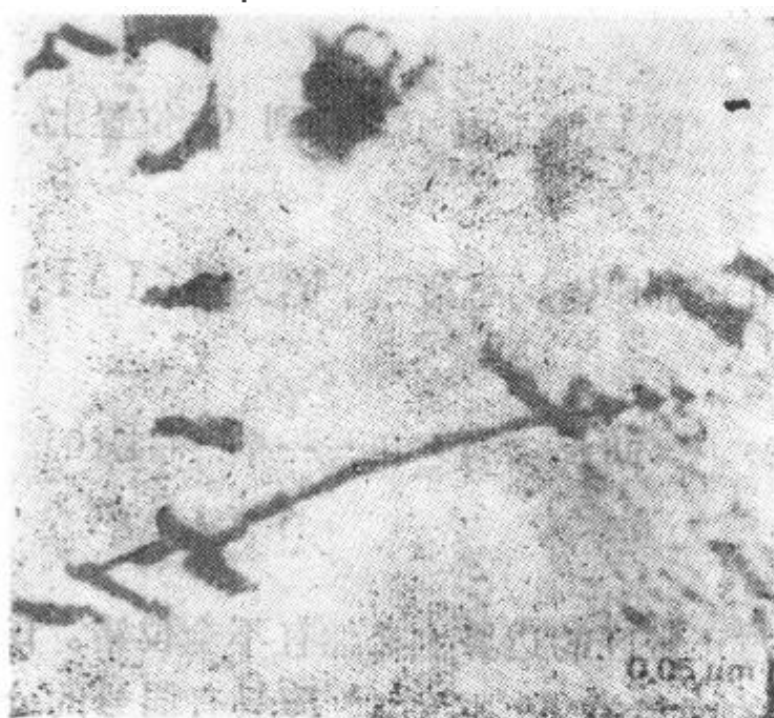


图 8.54 不锈钢中的扩展位错

由 (8.29) 式可知，凡影响  $\gamma$  的因素，必然影响  $d$  的大小。当杂质原子或其它因素使层错面上某些地区的能量提高时，该地区的扩展位错就会变窄，甚至收缩成一个结点，如图 8.55 (a) 所示，即又变成原来的全位错，这个现象称为位错的束集。

## § 8.5 位错的束集



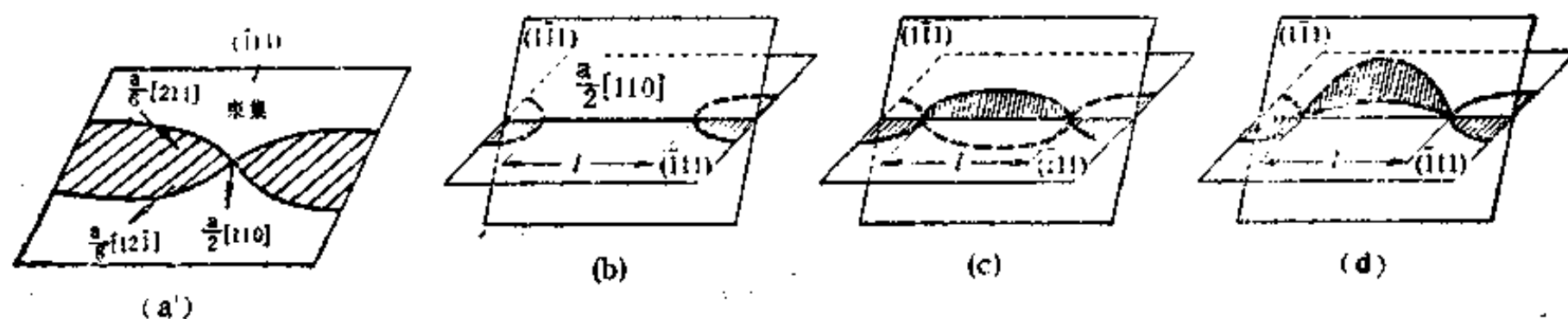


图 8.55 扩展位错的束集(a)、(b)和交滑移(c)、(d)

由于扩展位错只能在原层错面上滑移, 所以  $(\bar{1}11)$  面上一个  $b$  为  $\frac{a}{2}[110]$  的螺型位错分解成扩展位错以后, 如果要进行交滑移, 就必须先束集成结点, 再发展成一定长度的全位错, 如图 8.55(b) 中  $(\bar{1}11)$  面上的情况。然后在切应力的作用下, 这段全位错交滑移到  $(1\bar{1}1)$  面上, 并重新分解为扩展位错, 如图 8.55(c)、(d) 所示。如此不断地束集和交滑移, 最后整个位错转移完毕, 滑移就在  $(1\bar{1}1)$  面上继续进行。

由以上所述可知, 束集是位错扩展的反过程。束集时, 不但要抵抗两个不全位错之间的排斥力而做功, 并且位错线的弯曲、变长也使能量增加, 这些增加的能量称为束集能。显然, 在层错能小的晶体中, 束集能较大, 束集困难, 位错的交滑移也就困难。因此层错能不同的金属经塑性变形以后, 位错的分布有明显的差别, 而且形变强化的能力也不相同。由于束集和交滑移时需要能量, 所以热激活有利于束集。

除了交滑移以外, 扩展位错交割时一般也需要先束集, 因此给交割也增加了困难。

### § 8.6 洛末—柯垂耳 (Lomer-Cottrell) 位错

洛末首先提出, 如果在面心立方晶体的  $(111)$ 、 $(11\bar{1})$  面上, 各有一个  $b$  为  $\frac{a}{2}[10\bar{1}]$  和  $\frac{a}{2}[011]$  的位错, 并且这两条位错线都平行于滑移面的交线, 如图 8.56(a) 所示, 则它们相遇时可以合成一个位错, 即

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{2}[011] \longrightarrow \frac{a}{2}[110]$$

这个反应完全满足几何条件和能量条件, 因此会自动地进行。由于合成的新位错线为滑移面的交线、即沿  $[\bar{1}10]$  方向, 与柏氏矢量  $\frac{a}{2}[110]$  垂直; 所以新位错是刃型位错, 其滑移面为  $(001)$  面。但  $(001)$  面不是面心立方晶体的密排面, 所以新位错是一个不能滑移的固定位错, 即所谓的洛末位错。

科垂耳进一步指出, 原来的两个混合型全位错一般在相遇前已分解为两个扩展位错, 如图 8.56(b) 所示。在  $(111)$  面上

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \longrightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$$

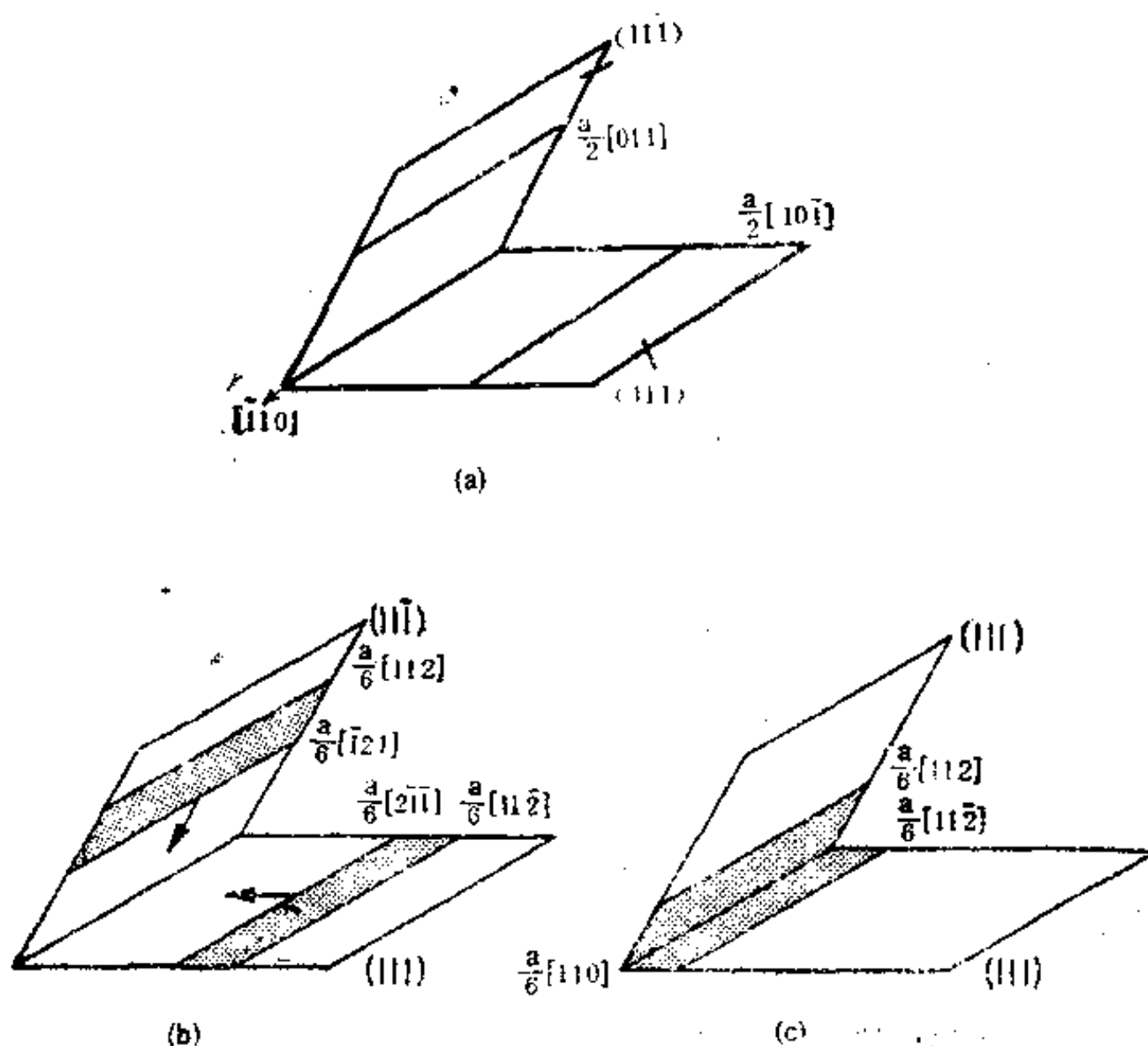


图 8.56 洛末-柯垂耳位错的形成

在  $(11\bar{1})$  面上

$$\frac{a}{2}[011] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[112]$$

当两个扩展位错的领先不全位错在滑移面的交线上相遇时，可以合成一个新位错，即

$$\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{6}[110]$$

如图 8.56 (c) 所示。由于新位错线沿  $[\bar{1}10]$  方向，其  $b$  为  $\frac{a}{6}[110]$ 、滑移面为  $(001)$  面，并且这个新的不全位错通过两个  $\{111\}$  面上的层错与另外两个不全位错联系在一起。因此它既不能在自己的滑移面上滑移，也不能向任何一个  $\{111\}$  面移动，即成为一个不动位错。这种在密排面交角处、由三个不全位错和其间的层错构成的组态，称为面角位错，或洛末-柯垂耳位错。其中的  $\frac{a}{6}[110]$  位错，起着把层错弯折并固定住的作用，就象把地毯压在楼梯拐角处一样，因此称它为“梯毯棍位错”，或“压杆位错”。

由于面角位错的整个组态是不能运动的，所以它成为其它位错运动的障碍。其它位错只能通过交滑移绕过它，或者在高温、高应力下把它摧毁才能前进，因此洛末-柯垂耳位错的形成是面心立方晶体加工硬化和断裂的重要原因。

## §9 位错理论的应用

### §9.1 加工硬化

随着流变过程的进行, 金属的变形抗力不断增加, 即强度、硬度提高, 塑性下降, 这种现象称为加工硬化。

加工硬化的机制很复杂, 涉及到大量位错的运动、增殖和交互作用。在图 7.21 单晶体应力—应变曲线的第 I 阶段, 由于只有一组取向最有利的滑移系开动, 所以位错不容易发生复杂的交互作用, 位错增殖和移动时所受到的阻力较小, 因此晶体可以产生较大的应变, 并且加工硬化率也很低。在第 II 阶段发生了多系滑移, 由于不同滑移面上位错的交互作用, 使位错运动遇到各种阻碍。例如与林位错交割形成的割阶 (特别是不动割阶); 通过位错反应形成的 L-C 不动位错; 障碍物前形成的塞积群; 以及形变量达 1% 左右时, 位错线开始缠结成发团, 这些发团构成明显的胞状亚结构, 即大多数位错缠结在一起, 形成胞壁 (亚晶界), 而胞内的位错较少。由于胞壁把位错限制在一个个小区内, 所以位错的运动更加困难。上述各种障碍都是引起应变硬化的因素, 并且随着变形量增加, 各种因素的阻碍作用加大, 例如位错胞的尺寸越来越小、胞壁逐渐增多等。这些变化都使流变应力急剧上升、加工硬化率提高, 从而保持了线性硬化的规律。

第 III 阶段时, 在足够高的应力下, 螺型位错可能通过交滑移而绕过障碍, 塞积群前端的应力集中也可能摧毁障碍, 因此被钉扎或塞积的位错将重新开始运动。于是此阶段的滑移距离增加、加工硬化率下降, 曲线呈平缓的抛物线形状。至于第 III 阶段的硬化效果, 主要是由位错圈的刃型部分引起的。

由于交滑移在第 III 阶段中起主要作用, 所以温度和层错能对这个阶段有很大影响。温度高时, 热激活有利于位错的束集和交滑移, 因此第 III 阶段可以在较低的应力下开始。层错能高的金属易于进行交滑移, 所以其第 III 阶段开始得较早、起始应力低。例如铝在室温时就可以进行交滑移, 因此其第 II 阶段很短、难以发现。相反, 层错能低的金属一般具有明显的第 II 阶段。

多晶体的加工硬化机制, 与单晶体类似, 变形时可能形成位错偶极子、位错圈和位错缠结, 然后发展成亚结构。不同金属的亚结构明显程度不同, 在层错能高的金属中, 位错缠结通过交滑移, 重新排列成明显的亚晶界; 而层错能低的金属, 因交滑移困难, 所以亚晶界并不明显。

### §9.2 固溶强化

在固溶强化理论中, 最主要的是位错的钉扎机制, 这种机制包括位错与溶质原子的弹性交互作用、电学交互作用和化学交互作用等。

前面已经提到, 溶质原子在位错周围聚集形成的气团阻碍了位错的运动, 因此使基体的强度提高。利用位错与溶质原子的弹性交互作用, 可以解释低碳钢等金属的上、下屈服点现

象和应变时效现象。在低碳钢中，由于微量碳、氮原子形成的柯垂耳气团，对位错有钉扎作用，所以当外力增大到图 8.57 (a) 中的 A 点（上屈服点）时，位错才脱钉而开始运动。可是一旦挣脱气团以后，位错受到的阻力立即减小，因此外力下降到 B 点（下屈服点）。此后沿 BC 线继续变形，称为屈服伸长，直到 C 点才开始进入一般的加工硬化过程，应力重新回升。

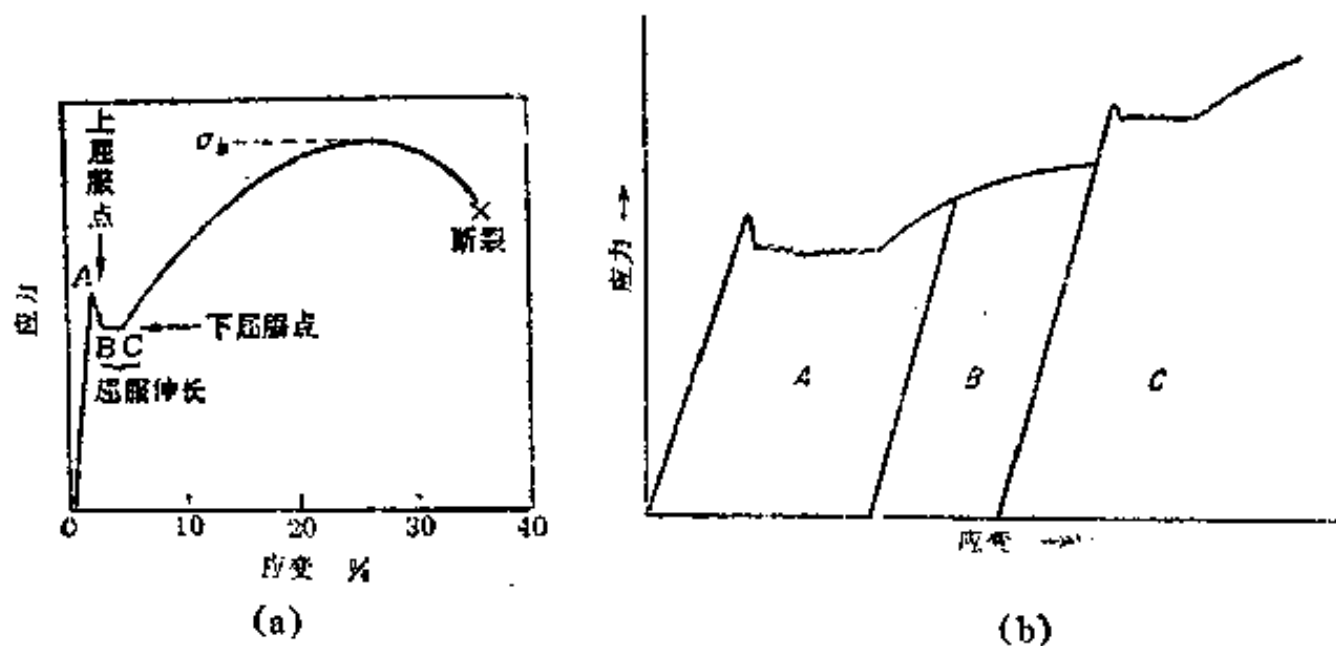


图 8.57 低碳钢室温时的应力—应变曲线  
(a)上下屈服点现象 (b)应变时效现象

上述现象在很多金属中均可见到，但最常见的是含有微量间隙溶质原子的体心立方金属。当温度较高时，由于溶质原子易于扩散，位错可以带着气团一起运动，因此气团的束缚作用减弱，上述屈服现象不太明显。

在外力超过屈服点以后，若卸掉载荷，则位错停止运动，试样产生弹性恢复，如图 8.57 (b) 所示。如果随后又立即加载，位错将继续运动，变形沿 B 曲线进行，此时不再出现上述屈服现象。但若卸载以后，在室温停留较长时间或进行加热，则溶质原子会重新扩散到位错周围形成气团。此时再进行拉伸，试样沿 C 曲线变形，上、下屈服点又会出现，而且屈服点还有所提高，这个现象称为应变时效。

溶质原子与位错的化学交互作用也会引起强化，但强化作用较小。只是到高温时，由于强化效果比较稳定，因此可能成为主要的钉扎机制。溶质原子与位错的电学交互作用所引起的强化效果很小，这里不再介绍。

### § 9.3 第二相强化

常用的金属材料大多是两相或多相合金，即在固溶体的基体上分布着细小的第二相质点，这些质点对合金有显著的强化作用，其强化机制有以下两种：

#### 1. 位错绕过机制

运动中的位错在滑移面上受到第二相质点的阻碍时，如果质点的尺寸和间距较大，则位错线将绕着它弯曲，如图 8.58 所示。随着切应力增大，位错线逐渐弯成环状并在某处

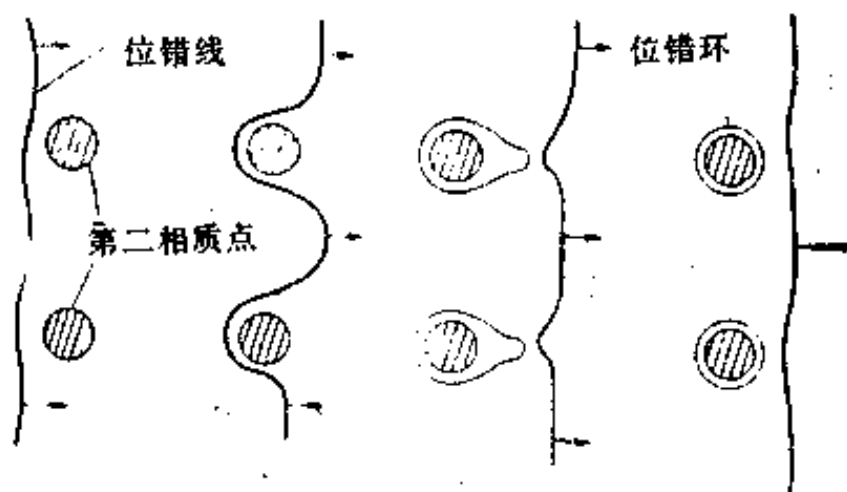


图 8.58 位错线绕过第二相质点

相遇，由于相遇处两段位错的符号相反而互相抵消，所以形成了包围质点的位错环。同时原位错将继续前进，并在线张力的作用下，重新变直而恢复原状。显然，位错按这种方式运动时受到的阻力较大。因为除位错线弯曲需要作功以外，每个位错通过质点以后还要留下一个位错环，这些环对位错源产生反向应力，使后续位错前进的阻力增大、流变应力提高，于是合金得到强化。

由于位错线弯曲时必须克服线张力  $T$ ，所以根据 (8.15) 式得到

$$\tau b = \frac{T}{R_{min}}$$

式中  $R_{min}$  为位错通过质点时能够弯成的最小平均曲率半径，此曲率半径等于质点间距  $d$  的一半时为最小，即  $R_{min} = d/2$ ，因此

$$\tau = \frac{2T}{bd}$$

可见，当第二相的体积分数一定时，第二相质点的尺寸越小，则质点的数量越多、间距越小，强化作用也就越大。当然，通过增加第二相的体积分数，从而使第二相质点的数量增加、间距缩小，也能提高合金的强度。但是，当  $d$  很小以致位错不能弯曲通过时，这种机制就不起作用了。

## 2. 位错切过机制

当第二相的强度不大、可以随基体一起变形，并且第二相质点与位错之间的作用力不足以把位错阻止在质点处时，位错就会直接切过质点，使质点分成两部分沿着滑移面相对滑动一个  $b$  的位移，如图 8.59 所示，这就是切过机制。图 8.60 为镍-铬-铝合金中位错切过  $\gamma'$  相质点的照片。

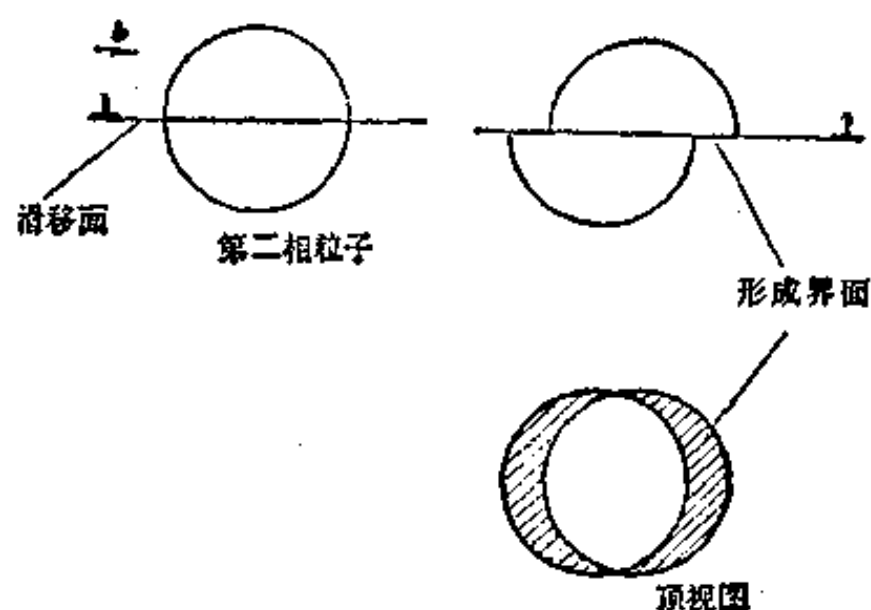


图 8.59 位错切过第二相质点

这种机制的强化作用，除了与质点周围的应力场阻碍位错运动有关以外，还要考虑到质点本身对位错的阻力。例如：

- 1) 位错切过质点时必然会形成新的界面，因此需要作功。
- 2) 由于质点与基体的晶体结构和柏氏矢量不同，所以位错切过时，必然引起滑移面上原子的错排，从而增加位错运动的阻力。
- 3) 若质点是有序结构，则位错切过后，滑移面上将产生反向畴界，这也需要作功。
- 4) 若质点的滑移面与基体的滑移面不一致，则在位错与质点相交的界面上形成割阶，这也会增加位错运动的阻力。

以上都是质点成分和结构的影响，至于质点的数量、形状和大小与合金强度也有密切的关系。例如第二相的体积分数越大，合金的强度越高；但在体积分数相同时，若第二相质点呈球状则位错切过的机会最少，而呈盘状或棒状时位错切过的机会依次增多，因此强化作用一个比一个大。另外，质点的尺寸越大，强化效果就越显著，如图 8.61 中的曲线 B

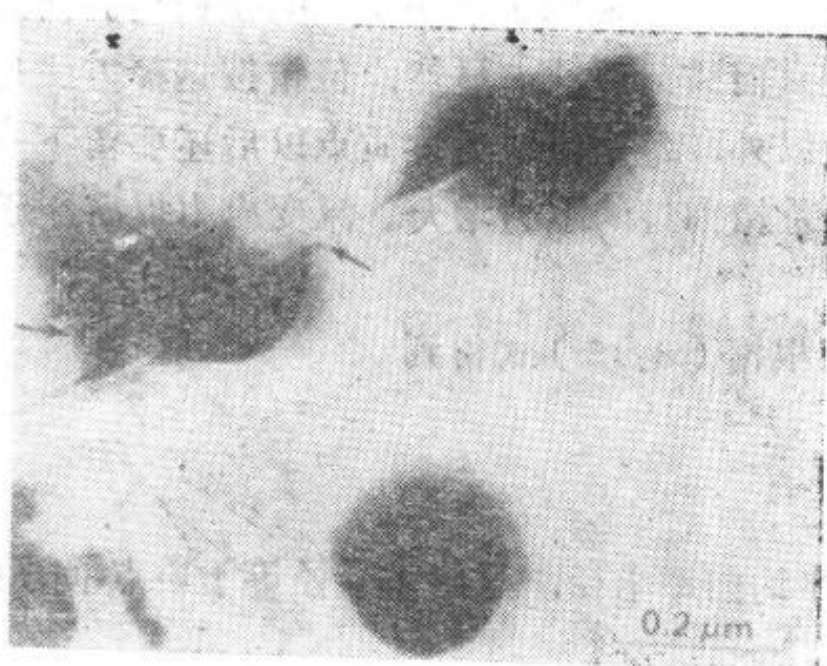


图 8.60 镍-铬-铝合金中位错切过 $\gamma'$ 相质点

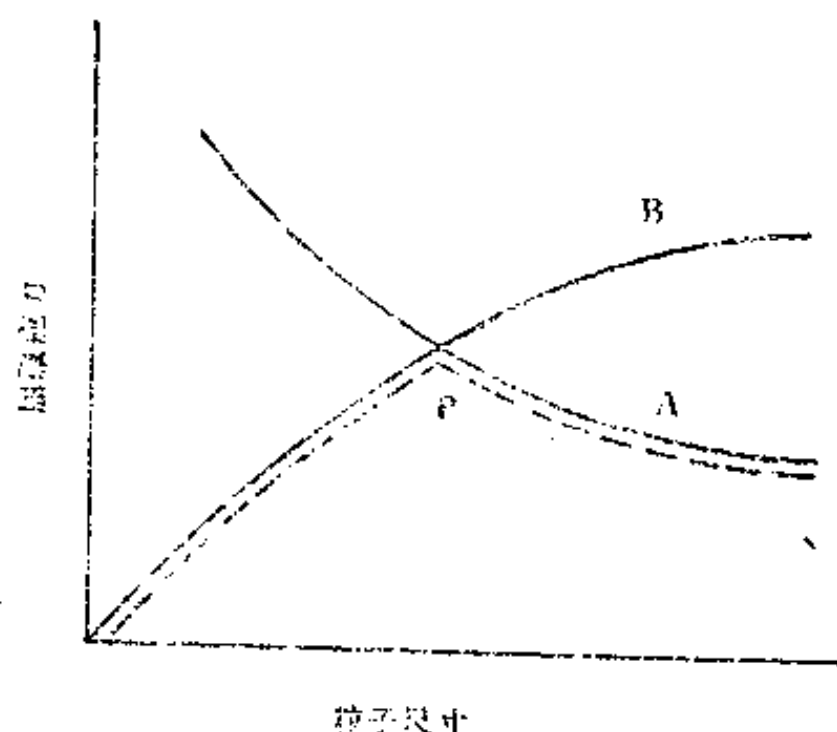


图 8.61 第二相质点尺寸对强度的影响

所示；而曲线 A 为绕过机制随质点尺寸增加，强度下降的规律。由图可以看出，当第二相质点刚从基体中析出时，由于尺寸太小，相距太近，位错不能绕过，只能是切过机制起作用，因此合金强度按曲线 B 不断升高。但当质点长到一定尺寸（P 点）以后，切过机制所需的应力太大，位错只能绕过质点运动，因此强度随着质点长大而下降。总之，当质点具有 P 点尺寸时，强度最高。

最后还应说明，当质点尺寸较大时，虽然合金的强度不高，但由于位错线绕过质点以后，不断留下位错环，而这些位错环的应力场使后来的位错更难通过，因此加工硬化率很高。相反，当质点的尺寸很小时，由于切过机制起作用，所以加工硬化率较低。

## 习 题

1. 已知在铜中形成一摩尔空位所需的能量为 83000 J，试计算铜从 27°C 加热到 1027°C 时，空位的平衡浓度增加了多少倍？（振动熵项  $A=1$ ）
2. 在简单立方晶体中画出正、负刃型和左、右螺型位错。
  - 1) 通过作柏氏回路，求出各种位错的柏氏矢量。
  - 2) 分析刃型位错与螺型位错的异同点。
3. 当面心立方晶体中的  $(11\bar{1})$   $[\bar{1}10]$  滑移系开动时
  - 1) 写出引起滑移的单位位错的柏氏矢量。
  - 2) 若滑移是由纯刃型位错或纯螺型位错引起的，试指出这两种位错线的方向以及滑移时它们的运动方向。
  - 3) 写出纯刃型位错多余半原子面的面指数。
  - 4) 若在该滑移系上作用着 0.7MPa 的切应力，点阵常数  $a=2\text{\AA}$ 。试求单位长度刃型位错（或螺型位错）线上受力的大小和方向。
4. 已知晶体中的位错密度为  $10^{10}\text{m}^{-2}$ ，柏氏矢量  $b=30\text{nm}$ 。试根据 (8.12) 式估算螺型位错的应变能（式中  $r_0=2b$ ）。
5. 在图 8.62 中有一个位错环。



- 1) 说明位错环上各点的位错类型, 以及刃型位错半原子面的位置。
- 2) 分析该位错环是否可能各部分都是刃型位错或螺型位错。

3) 在切应力  $\tau$  的作用下, 求位错线上各点所受力的方向和大小, 并且分析位错环运动以后会造成什么结果。

4) 在  $\tau$  的作用下, 此位错环要在晶体中稳定不动, 其最小半径应是多少?

6. 若对铜单晶体 (点阵常数  $a=0.36\text{ nm}$ ) 进行拉伸, 试画图求出

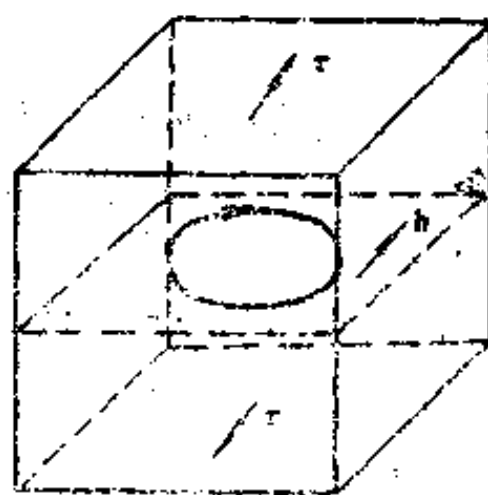


图 8.62 晶体中的位错环

1) 拉伸轴为  $(001)$ 、拉伸应力为  $10^4\text{ Pa}$  时, 作用在  $(111)$  面上  $b=\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  的螺型位错上的滑移力。

2) 拉伸轴为  $(001)$ 、拉伸应力为  $10^6\text{ Pa}$  时, 作用在  $(111)$  面上  $b=\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  的刃型位错上的滑移力。

3) 拉伸轴为  $(112)$ 、拉伸应力为  $2.5 \times 10^5\text{ Pa}$  时, 作用在  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面上  $b=\frac{a}{2}(011)$ 、 $t=(011)$  位错上的滑移力。

7. 在面心立方晶体 (点阵常数  $a=0.3\text{ nm}$ ) 的某一个滑移面上, 有两条平行的同号单位螺型位错。已知两位错的距离为  $200\text{ nm}$ ,  $G=7 \times 10^{10}\text{ Pa}$ 。试求

- 1) 两个位错之间作用力的大小和方向。
- 2) 把两个位错从相距  $200\text{ nm}$  推进到  $3\text{ nm}$  需要作多少功?

8. 在图 8.24 中, 若位错 I 在坐标原点上, 位错 II 在  $x < y$  的位置上 (即  $\theta > 45^\circ$  的区间中)。试分析

- 1) 位错 I 的应力场对位错 II 所产生的作用力大小和方向。
- 2) 位错 II 处于哪个位置时达到稳定平衡? 为什么?

9. 在截面积为  $1\text{ mm}^2$ 、长度为  $10\text{ mm}$  的圆柱形晶体上作用着拉伸力。

1) 若在与圆柱体轴线成  $45^\circ$  角的晶面上, 有一个  $b=20\text{ nm}$  的刃型位错滑出晶体, 问晶体产生多大的伸长量?

2) 已知晶体中的位错密度为  $10^{14}\text{ m}^{-2}$ , 若全部位错都在  $45^\circ$  角的晶面上运动并且最后滑出晶体, 试计算晶体的总变形量和相应的正应变。

10. 图 8.63 中的两段刃型位错 AB 和 CD 具有相同的方向和柏氏矢量, 当它们作



图 8.63 两个被钉扎的刃型位错

为 F-R 源向外扩展时, 由于二者的交互作用会导致什么结果? 如果 AB 和 CD 的柏氏矢量反向, 结果又会如何?

11. 图 8.64 的滑移面上有两个纯螺型位错, 试分析

1) 哪条位错线上含有扭折, 哪条位错线上含有割阶, 哪条位错线容易在滑动过程中逐渐变直? 为什么?

2) 图中的扭折和割阶都是哪种类型的位错? 画出它们的多余半原子面。

12. 简单立方晶体的 (100) 面上有一个  $\mathbf{b}=[0\bar{1}0]$  的刃型位错。

1) 若 (001) 面上有一个  $\mathbf{b}=[010]$  的刃型位错与它交割, 试分析这两条位错线上出现扭折还是割阶?

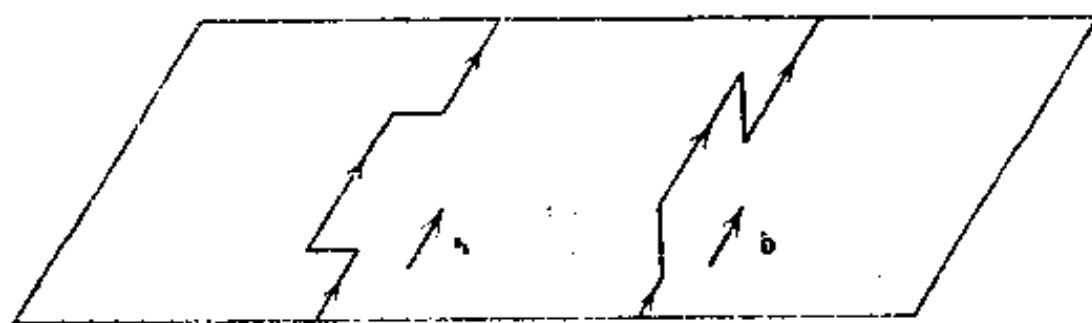


图 8.64 滑移面上含有扭折或割阶的两条位错线

2) 若 (001) 面上有一个  $\mathbf{b}=[100]$  的螺型位错与它交割, 试分析两条位错线上形成扭折还是割阶?

13. 证明位错线遇到第二相颗粒以后, 按绕过机制继续运动时所需的切应力为

$$\tau = \frac{2T}{bL} = \frac{Gb}{2\pi Lk} \ln\left(\frac{L}{r}\right)$$

式中  $T$  为位错的线张力;  $b$  为柏氏矢量;  $G$  为切变模量;  $L$  为第二相颗粒的间距;  $r$  为颗粒的半径;  $k$  为系数, 对螺型位错为 1, 对刃型位错为  $(1-\nu)$ 。

14. 已知面心立方晶体中有  $\mathbf{b}=\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  和  $\mathbf{b}=\frac{a}{6}[12\bar{1}]$  的两个位错, 试分析

1) 这两个位错能否合成一个新位错?

2) 上述三个位错各属于什么类型?

3) 合成的新位错有什么特点?

15. 在面心立方晶体中的  $\{111\}$  晶面上, 有一个  $\mathbf{b}=\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  的完全位错, 试分析它可能分解成哪几对肖克莱不全位错。

16. 在面心立方晶体的 (111) 和 ( $\bar{1}11$ ) 面上, 已知  $\mathbf{b}=\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  和  $\mathbf{b}=\frac{a}{2}[101]$  的

全位错形成扩展位错时, 领先不全位错的  $\mathbf{b}$  分别为  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  和  $\frac{a}{6}[1\bar{1}2]$ 。

1) 试写出位错分解的反应式。

2) 当两个领先位错在上述两个滑移面的交线上相遇时, 能否形成面角位错?

17. 证明在面心立方晶体中扩展位错的平衡宽度可近似地用下式表示

$$d \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$$

式中  $G$  为切变模量,  $b$  为柏氏矢量,  $\gamma$  为堆垛层错能。

### 参 考 文 献

1. 钱临照、杨顺华, 晶体缺陷和金属强度(上册), 科学出版社, 1962.
2. 冯端、王业宇、丘第荣, 金属物理(上册), 科学出版社, 1964.
3. R.W.Cahn: 《Physical Metallurgy》, North-Holland, 1970.
4. John D.Verhoeven: 《Fundamentals of Physical Metallurgy》, John Wiley & Sons, New York, 1975.
5. Peter Haasen: 《Physical Metallurgy》, Cambridge University Press, 1978.
6. G.F.Carter: 《Principles of Physical and Chemical Metallurgy》, American Society for Metals, 1979.
7. A.G.Guy and J.J.Hren: 《Elements of Physical Metallurgy》, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Co., 1974.
8. Charlie R.Brooks: 《Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys》, American Society for Metals, 1982.
9. George E.Dieter: 《Mechanical Metallurgy》, Second Edition, McGraw-Hill Book Co., 1976.
10. Marc Andre Meyers and Krishan Kumar Chawla: 《Mechanical Metallurgy, Principles and Applications》, Prentice-Hall, 1984.
11. R.W.K.Honeycombe: 《The Plastic Deformation of Metals》, Second Edition, American Society for Metals, 1984.
12. C.S.Barrett and T.B.Massalski: 《Structure of Metals》, Third Revised Edition, Pergamon Press, 1980.
13. W.T.Read: 《Dislocations in Crystals》, McGraw-Hill Book Co., 1953.
14. Derek Hull: 《Introduction to Dislocations》, Second Edition, Pergamon Press, 1975.
15. S.Amelinckx: 《The Direct Observation of Dislocations》, Academic Press, 1964.

## 第九章 金属中的扩散

物质中的原子或分子由于能量升高而迁移到邻近位置, 这种微观过程以及由此引起的宏观现象称为扩散。扩散是固态金属中物质运输的唯一方式, 它与许多重要的物理化学过程, 例如冷变形金属的再结晶、铸件的均匀化退火、钢的化学热处理、合金中的某些固态相变以及蠕变等都有密切的关系。

本章主要研究扩散现象所遵循的宏观规律和微观机制, 以及二者之间的联系。

### §1 菲克 (Fick) 第一定律

若从宏观现象研究扩散遵循的规律, 就需要建立扩散方程和求该方程的解。

假设把两根成分不同的金属棒 (例如含碳量为  $C_1$  和  $C_2$  的两根碳钢棒,  $C_2 > C_1$ ) 对焊在一起, 形成一个扩散偶, 然后在高温 ( $930^\circ\text{C}$ ) 加热一段时间, 则碳原子将沿棒的纵向 ( $x$  轴方向), 从浓度高的地区向浓度低的地区迁移, 即出现了溶质原子的扩散流。扩散的结果使扩散偶中的浓度梯度减小, 碳原子的分布趋于均匀, 如图 9.1 所示。如果保温时间  $t$  趋于  $\infty$ , 从原则上说, 棒中的化学成分应完全均匀。

菲克在 1855 年分析了固态物质中原子流动的规律, 指出: 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的物质流量, 与该物质在截面处的浓度梯度成正比, 即

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (9.1)$$

这是描述物质流动的方程, 称为扩散第一方程或菲克第一定律。

式中  $J$  为扩散通量, 即单位时间内通过单位截面积的物质流量, 单位是克/厘米<sup>2</sup>·秒或摩尔/厘米<sup>2</sup>·秒;  $x$  为沿扩散方向的距离;  $C$  是扩散物质的体积浓度, 即单位体积中的物质, 单位是克/厘米<sup>3</sup>或摩尔/厘米<sup>3</sup>;  $dC/dx$  是沿  $x$  轴的浓度梯度;  $D$  是比例系数, 称为扩散系数, 它表示在单位浓度梯度下的扩散通量, 单位是厘米<sup>2</sup>/秒; 负号表示  $J$  的方向与浓度梯度的方向相反。

从 (9.1) 式可知, 当  $dC/dx=0$  时,  $J=0$ , 这说明在均匀的系统里没有原子的净通量。换句话说, 只有金属中存在浓度梯度时才出现扩散流, 这个结论一般说来是正确的, 但并非永远正确, 以后还需修正。

菲克第一定律适用于稳态扩散, 稳态是指在扩散过程中, 金属内各处的浓度及浓度梯度不随时间改变, 即  $\partial C/\partial t=0$ 。并且菲克第一定律对气体、液体、固体中的扩散都适用, 只是在液体、固体中扩散时,  $D$  值随组元浓度的改变有较大的变化, 这一点留待以后讨论, 这里先把  $D$  近似地看成常数。

菲克第一定律用于稳态扩散的实例是测定碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数。将纯铁制成长度为  $L$ 、半径为  $r$  的空心圆筒, 放在  $1000^\circ\text{C}$  的炉中加热保温, 同时在筒内外分别通以渗碳和脱碳的气氛, 于是碳原子就从圆筒内壁渗入, 而从外壁逸出, 形成扩散流。经过一段时间以

后, 过程达到稳定状态, 筒壁内各点的碳浓度不再随时间改变, 即  $\partial C/\partial t=0$ , 这意味着圆筒本身不再吸收碳原子, 因此单位时间通过筒壁的碳量  $q/t$  为常数,  $q$  是  $t$  时间内流入或流出筒壁的总碳量。根据通量的定义可知此时筒壁半径为  $r$  处的  $J$  应为

$$J = q/2\pi rLt = -D \frac{dC}{dr}$$

于是

$$q = -D(2\pi Lt) \frac{dC}{d\ln r} \quad (9.2)$$

式中  $q$  可通过测定炉内流出的脱碳气体中碳的增量而得出,  $L$ 、 $t$  为已知值, 因此只要用剥层分析法测出筒壁截面不同  $r$  处的碳浓度  $C$ , 作出  $C-\ln r$  曲线, 如图 9.2 所示, 即可根据曲线的斜率求出不同含碳量时的  $D$ 。

由 (9.2) 式可知, 若  $D$  不随浓度改变, 则  $dC/d\ln r$  应为常量, 即  $C$  与  $\ln r$  保持线性关系, 作图应是一条直线。但实验测出的是曲线 (图 9.2), 曲线表明在碳浓度高的区域  $dC/d\ln r$  小,  $D$  应当大; 而在碳浓度低的区域  $dC/d\ln r$  大,  $D$  必然小。由此可见,  $D$  是浓度的函数, 只有在浓度很小、或浓度差很小的情况下,  $D$  才是常数。

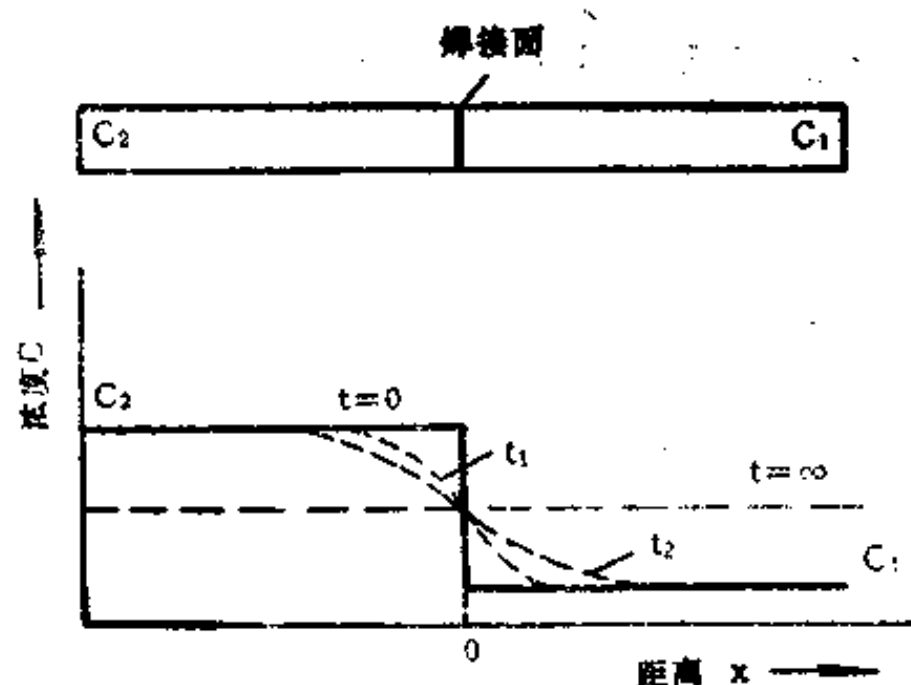


图 9.1 扩散偶中的溶质原子分布

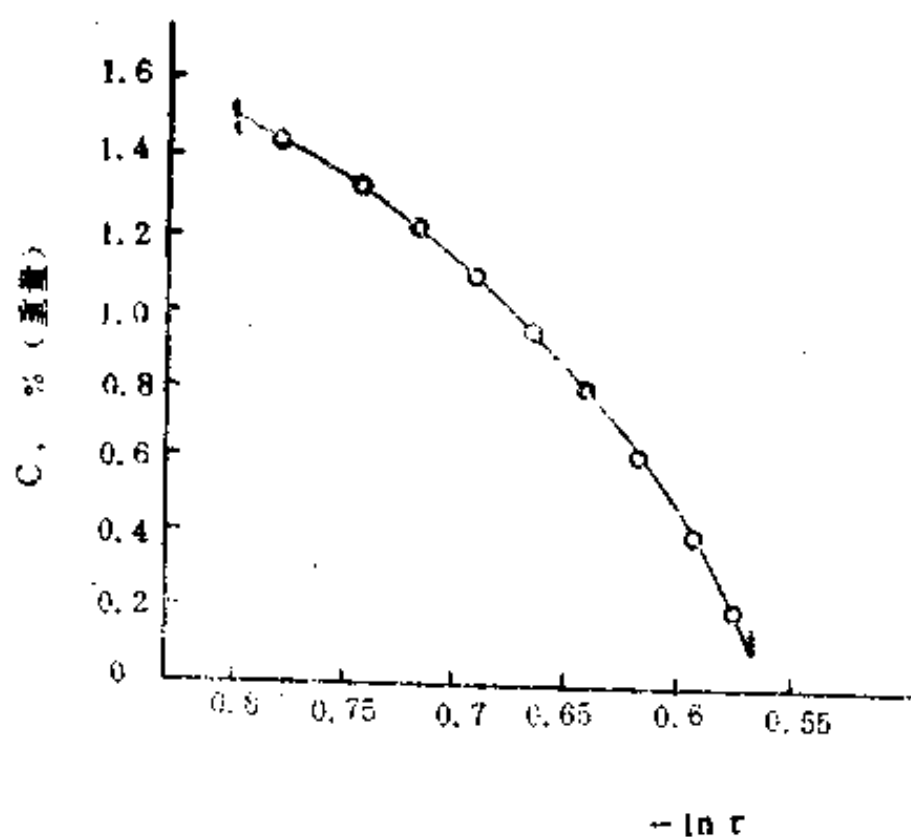


图 9.2 沿圆筒壁截面的碳浓度分布

## §2 菲克第二定律

绝大多数扩散过程都是非稳态扩散, 非稳态是指扩散棒中各点的浓度随时间改变。以图 9.1 的扩散偶为例, 若测出不同时间的碳浓度分布曲线, 则可看出碳浓度  $C$  和浓度梯度  $dC/dx$  是随距离  $x$  和时间  $t$  变化的, 因此不同时间在不同位置的扩散通量也不相同。要解决这种两个变量的扩散问题仅靠 (9.1) 式是不够的, 还需要根据质量平衡关系建立新的微分方程。

## § 2.1 菲克第二定律

图 9.3 表示在扩散棒中取两个垂直于  $x$  轴、相距为  $dx$  的平面，其面积均为  $A$ 。两平面之间夹着一个微小的体积元。根据质量平衡关系可得

流入体积元的物质质量与流出的物质质量之差应等于体积元中积存的物质质量。

若以单位时间计算，则为物质的流入速率与流出速率之差等于物质的积存速率。

由于

$$\text{流入速率} = J_1 A$$

$$\text{流出速率} = J_2 A = J_1 A + \frac{\partial(JA)}{\partial x} dx$$

所以

$$\text{积存速率} = J_1 A - J_2 A = - \frac{\partial J}{\partial x} A \cdot dx$$

积存的物质必然使体积元内的浓度增加，因此可以用体积浓度的变化率来表示物质的积存率，即

$$\text{积存速率} = \frac{\partial(CA dx)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} A dx$$

于是

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (9.3)$$

将 (9.1) 式代入 (9.3) 式，得到

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (9.4)$$

这就是扩散第二方程或菲克第二定律的数学表达式，此方程对物质运输的各种问题都适用。

如果  $D$  是常数，上式可改写成

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9.5)$$

虽然  $D$  值随溶质原子浓度而改变，但为了使扩散方程易于求解，往往近似地把  $D$  作为恒量处理。

从图 9.1 可以看出，(9.5) 式是单向扩散的连续性方程，对于三维扩散问题，菲克第二定律的表达式为

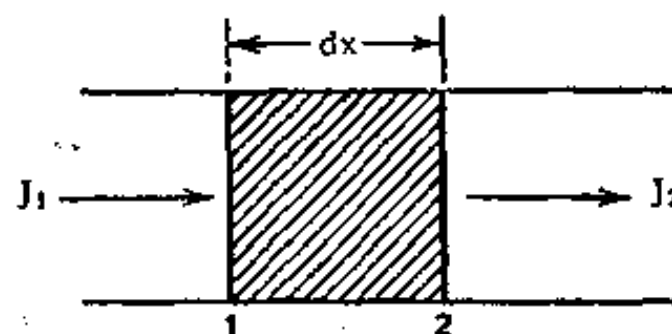


图 9.3 推导菲克第二定律的体积元



$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D, \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D, \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D, \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (9.6)$$

总之，第二定律是由第一定律和物质守恒关系导出的，它反映了扩散物质的浓度、通量和时间、空间的关系。正由于通量  $J$  随着  $x$  改变，所以浓度不稳定并且随着时间改变。

## § 2.2 菲克第二定律的解

第二定律是以  $x$  和  $t$  为自变量的偏微分方程，此方程有多种形式的解。在处理具体问题时，由于各种过程的初始条件和边界条件不同，所以求得的解  $C=f(x, t)$  也不相同，常见的形式有高斯 (Gauss) 解、误差函数解和正弦解。下面以图 9.1 的情况为例求出第二定律的误差函数解。首先假设：

1. 两根金属棒的成分、截面均匀，并且都是无限长，这样可以使两端的成分不受扩散的影响。实际上由于固体中的扩散速率很慢，所以只要金属棒具有足够的长度，就已满足上述要求。

2. 扩散系数  $D$  为常量。

如果以界面作为坐标原点 (即  $x=0$ )，则开始扩散 ( $t=0$ ) 时， $x=0$  处是浓度突变的分界面。随着扩散的进行，界面附近的碳浓度按照图 9.1 中的浓度分布曲线变化，左侧的浓度衰减与右侧的浓度增加成中心对称，但在扩散偶两端则保持原来的浓度不变。根据上述假设可以写出初始条件为

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时, } x>0 \quad C &= C_1 \\ x<0 \quad C &= C_2 \end{aligned}$$

边界条件为

$$\begin{aligned} t>0 \text{ 时, } x=\infty \quad C &= C_1 \\ x=-\infty \quad C &= C_2 \end{aligned}$$

为了对 (9.5) 式求解，需要把  $C$  变成单变量函数，因此设

$$y = x/\sqrt{t}, \quad C = f(x/\sqrt{t}), \quad \frac{dC}{dy} = p$$

于是

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{y}{2t} \frac{dC}{dy}, \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{t} \frac{d^2 C}{dy^2}$$

代入 (9.5) 式得到一个常微分方程

$$-\frac{y}{2} dy = D \frac{dp}{p}$$

将上式积分，可得

$$-\frac{y^2}{4} = D \ln p + T$$

令  $T = -D \ln A$ ，得

$$p = \frac{dC}{dy} = A e^{-y^2/4D}$$

再令  $\beta = \frac{y}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$   $dy = 2\sqrt{D} d\beta$ , 则:

$$dC = 2A\sqrt{D} e^{-\beta^2} d\beta$$

$$C = 2A\sqrt{D} \int_0^\beta e^{-\beta^2} d\beta + B = A' \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\beta^2} d\beta + B$$

(9.7)

(9.7) 式中的积分函数为误差函数, 其定义为

$$\beta \text{ 的误差函数} = \text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\beta^2} d\beta$$

不同  $\beta$  值所对应的误差函数值列于表 9.1 中。可以证明

$$\text{erf}(\infty) = 1 \quad \text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$$

所以  $\int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

表 9.1 erf( $\beta$ ) 误差函数表

$\beta$	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	0.4396	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	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7751	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7979	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8463	0.8508	0.8548	0.8583	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
$\beta$	1.55	1.6	1.67	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
erf( $\beta$ )	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9999

由初始条件可知

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时, } x>0 \quad \beta=\infty \quad C=C_1 \\ x<0 \quad \beta=-\infty \quad C=C_2 \end{aligned}$$

代入(9.7)式得

$$C_1 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B, \quad C_2 = -A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

$$A' = \frac{C_1 - C_2}{\sqrt{\pi}}, \quad B = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

于是(9.7)式可以写成

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\beta^2} d\beta$$

即

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (9.8)$$

这就是第二定律的误差函数解, 它表示扩散偶中各个位置在不同时间的浓度大小。

例如扩散开始以后, 若界面( $x=0$ )处的浓度为  $C_i$ , 则由于  $x=0$  时,  $\operatorname{erf}(0)=0$ , 所以

$$C_i = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

可见在整个扩散过程中, 界面处的浓度  $C_i$  始终保持不变。

如果右边的金属棒是纯铁, 其原始浓度  $C_1=0$ , 则(9.8)式应改写成

$$C = \frac{C_2}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

而界面上的浓度  $C_i$  一直为  $C_2/2$ 。

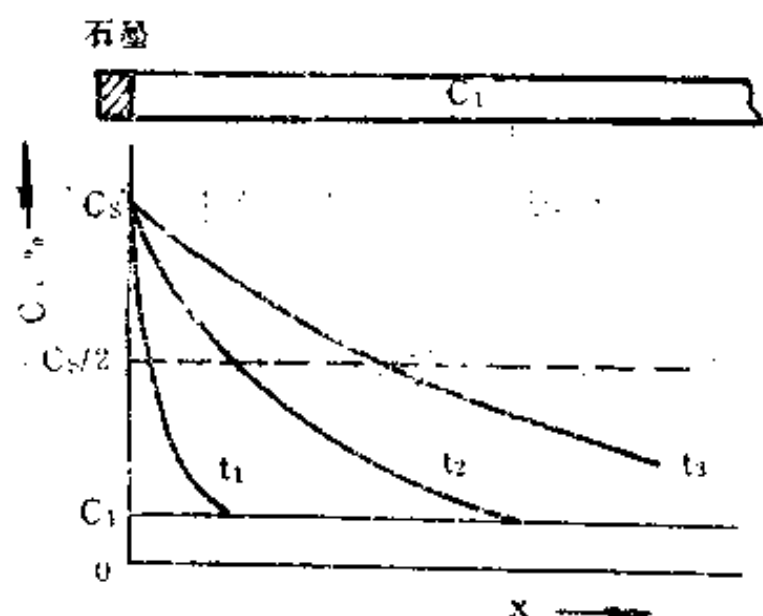


图 9.4 低碳钢渗碳层中的碳浓度分布曲线

从误差函数解可以看出, 为了使  $x$  处的浓度达到  $C$ , 所需的扩散时间  $t$  与  $x$  的关系为  $x \propto \sqrt{t}$ 。

钢的渗碳是应用误差函数解的重要实例, 当把含碳量为  $C_1$  的低碳钢件放入  $930^\circ\text{C}$  的渗碳炉中以后, 工件表面将迅速达到一定的碳浓度  $C_s$  ( $C_s > C_1$ ), 并且保持不变。由于碳原子不断地向工件内部扩散, 所以随着时间延长, 渗碳层中的碳浓度分布如图 9.4 所示。显然这是半无限长棒的一维扩散问题, 因此仍可按上述方法求解。已知初始条件为

$$t=0 \text{ 时, } x>0 \quad C=C_1$$

边界条件为

$$t>0 \text{ 时, } x=0 \quad C=C_s$$

$$x=\infty \quad C=C_1$$

于是此问题的解为

$$C=C_1+(C_s-C_1)\left[1-\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

如果渗碳件是纯铁, 其原始浓度  $C_1=0$ , 则上式可写成

$$C=C_s\left[1-\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \quad (9.9)$$

在实际生产中, 往往规定从表面到某一碳浓度  $C$  (例如  $C=C_s/2$ ) 的深度为渗碳层厚度, 则根据 (9.9) 式, 可得

$$\frac{C_s}{2}=C_s\left[1-\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

即

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)=\frac{1}{2}$$

从表 9.1 查出

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}=0.477$$

所以

$$x=0.954\sqrt{Dt}$$

若以  $C=C_s/4$  处为渗碳层厚度, 则同样可求出

$$x=1.6\sqrt{Dt}$$

可见, 当  $D$ =常数时, 渗碳层厚度和时间的平方根成正比, 即

$$x=K\sqrt{Dt} \quad (9.10)$$

式中  $K$  为常数。这个关系式称为抛物线—时间定则或简称  $\sqrt{t}$  定则, 其实用价值是用来估算扩散问题中的原子移动距离, 从而预测浓度分布与加热温度 (影响  $D$ ) 和时间的关系。

总之, 误差函数解适用于无限长棒或半无限长棒的扩散问题, 实际上只要  $x \gg 2\sqrt{Dt}$ , 即可看成是无限长的一维扩散。

### § 2.3 $D$ 为变量时第二定律的解

在无限长棒进行一维扩散时, 若  $D$  随浓度改变, 则第二定律应写成

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9.11)$$

与前面用的方法相同，玻尔兹曼 (Boltzmann) 也引入一个参量  $\lambda = x/\sqrt{t}$ ，并设  $C = f(x/\sqrt{t})$ ，从而使偏微分方程变成常微分方程。即将

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -\frac{\lambda}{2t} \frac{dC}{d\lambda} & \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \\ \frac{\partial D}{\partial x} &= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dD}{d\lambda} & \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{1}{t} \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \end{aligned}$$

代入 (9.11) 式中，得到

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (9.12)$$

已知边界条件 (图 9.5 所示) 为

$$t > 0 \text{ 时, } x = \infty, \lambda = \infty, C = 0, \frac{dC}{dx} = 0$$

$$x = -\infty, \lambda = -\infty, C = C_0, \frac{dC}{dx} = 0$$

起始条件为

$$t = 0 \text{ 时, } x > 0, C = 0$$

$$x < 0, C = C_0$$

若将 (9.12) 式从  $\infty$  处的  $C=0$  积分到  $x$  处的  $C$ ，可得

$$-\frac{1}{2} \int_0^C \lambda dC = \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)_C - \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)_{C=0}$$

由于

$$\left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)_{C=0} = \left( D \sqrt{t} \frac{dC}{dx} \right)_{C=0} = 0$$

所以

$$-\frac{1}{2} \int_0^C \lambda dC = \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)_C$$

或

$$D_C = -\frac{1}{2} \left( \frac{d\lambda}{dC} \right)_C \int_0^C \lambda dC$$

根据  $\lambda = x/\sqrt{t}$ ，则

$$D_C = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{dC} \right)_C \int_0^C x dC \quad (9.13)$$

通过实验可以测出扩散偶中  $t$  时间的浓度分布曲线 (图 9.5)，上式中的  $\left( \frac{dx}{dC} \right)_C$  是曲

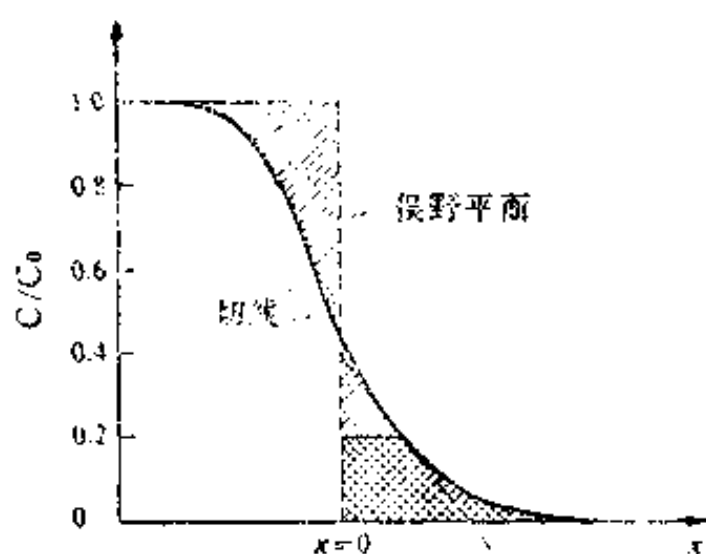


图 9.5 由浓度曲线求扩散系数

线在浓度  $C$  处的斜率,  $\int_0^C x dC$  是积分面积, 这两个数值都能从图 9.5 中量出, 因此由 (9.13) 式可以求出  $D_0$ 。但是, 积分项  $\int_0^C x dC$  中  $x$  的原点 (即  $x=0$  的面) 尚需确定, 因为这个面不一定与扩散偶的焊接面重合。根据 (9.13) 式和边界条件可知

$$\int_0^C x dC = -2tD_0 \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x \rightarrow -\infty} = 0$$

利用这个关系可以确定  $x=0$  的位置, 该位置的横截面称为侯野 (Matano) 平面。侯野平面显然应位于使图中两块阴影面积相等的位置上, 这样才能使总的积分面积为零。

总之, 求  $D_0$  的步骤如下: 将扩散偶在温度  $T$  加热一定时间  $t$ , 作出浓度分布曲线; 用作图法确定侯野平面的位置, 注意必须保证平面两侧的积分面积相等; 用作图法求出某一浓度 (例如  $C=0.2C_0$ ) 处的切线斜率和积分面积, 然后代入 (9.13) 式即可求得  $D_0$ 。这种方法称为侯野法, 用此法可以求得不同浓度时的  $D$ , 从而掌握  $D$  随浓度变化的规律。

### §3 扩散的热力学理论

#### §3.1 扩散的驱动力

由菲克第一定律可知, 当  $(\partial C / \partial x) \rightarrow 0$ 、浓度梯度消失时, 系统趋于平衡。但这只能说明向浓度降低方向进行的“下坡扩散”现象, 例如合金的均匀化等。对于某些合金中出现的向浓度升高方向进行的“上坡扩散”则无法解释。为了概括所有的现象, 必须用热力学理论分析扩散过程。

由热力学已知, 在恒温恒压时, 系统中的变化总是向自由能 ( $G$ ) 降低的方向进行。当每种组元在系统中各点的化学位  $\mu$  相等, 即化学位梯度为零时, 系统达到平衡。化学位相当于重力场中的势能, 势能对距离  $x$  微分就是力  $F$ , 即

$$F = - \frac{d\mu}{dx}$$

式中负号表明  $F$  与化学位降低的方向一致。若某组元在系统中各点的化学位不相等, 则原子就会感受到一个由化学位梯度引起的化学力  $F$ , 这个力驱使原子向化学位降低的方向运动。由此可见, 扩散作为物质运动的一种形式, 其决定性的因素是化学位梯度, 而不是浓度梯度, 化学位梯度就是扩散的驱动力。

#### §3.2 扩散系数与迁移率

扩散的原子运动时, 必然会受到点阵的阻力, 这种阻力随着原子运动速度的增加而增大。当扩散驱动力等于阻力时, 原子将保持匀速运动, 此时的速度称为极限速度  $v$ ,  $v$  与



驱动力  $F$  成正比, 即

$$v_i = B_i F_i$$

则

$$B_i = \frac{v_i}{F_i}$$

$B_i$  为  $i$  组元原子在单位作用力下的极限速度, 称为迁移率。显然, 在一定的  $F$  时,  $B$  愈大, 原子的扩散速度愈快。

由于组元  $i$  的扩散通量等于其体积浓度  $C_i$  与原子运动速度  $v_i$  的乘积, 即

$$J_i = C_i v_i$$

所以

$$J_i = -C_i B_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (9.14)$$

由热力学已知

$$d\mu_i = kT d\ln a_i$$

$a_i$  是  $i$  原子在固溶体中的活度。于是 (9.14) 式可写成

$$J_i = -C_i B_i kT \frac{d\ln a_i}{dx} = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

$$D_i = B_i kT \frac{d\ln a_i}{d\ln C_i}$$

由于  $a_i$  与原子分数  $X_i$  的关系为

$$a_i = \gamma_i X_i$$

$\gamma_i$  为  $i$  原子的活度系数。所以当合金的摩尔密度为常数时, 得到

$$D_i = B_i kT \left( 1 + \frac{d\ln \gamma_i}{d\ln X_i} \right) \quad (9.15)$$

在理想固溶体 ( $\gamma_i = 1$ ) 或稀薄固溶体中  $\gamma_i$  为常数, 即括号内的因子等于 1, 因此

$$D_i = B_i kT$$

这就是爱因斯坦关系式, 该式表明在一个系统中, 每种组元的  $D$  与  $B$  成正比, 即原子的迁移率越快, 扩散系数越大。

从 (9.15) 式和菲克第一定律可以看出, 当  $[1 + (d\ln \gamma_i / d\ln X_i)] > 0$ , 即  $D_i > 0$  时, 发生下坡扩散 (也叫顺扩散); 而  $[1 + (d\ln \gamma_i / d\ln X_i)] < 0$ , 即  $D_i < 0$  时, 发生上坡扩散 (即逆扩散)。显然, 这两种扩散使合金组织发生不同的变化, 由此可以看出热力学因素的重要作用。

## §4 扩散的微观理论

为了进一步认识金属中的扩散现象, 必须深入了解原子的运动规律。

### §4.1 无规行走与扩散距离

金属中的原子是在作无规则的热运动，如果金属中存在着浓度梯度，这种运动就可能在浓度梯度的驱动下形成原子的扩散流，由此可见扩散与原子的热运动有关。另外，扩散时若原子作定向直线运动，则扩散距离与时间的关系为  $x \propto t$ 。但大量实验结果表明  $x \propto \sqrt{t}$ ，因此，扩散时原子必然是进行无规则的运动，它们象花粉在水中的布朗（Brown）运动一样，走的是曲折的路线（图 9.6），每一步的方向与前一步无关，即向任何方向运动的几率相等，这种运动的方式称为“无规行走”。

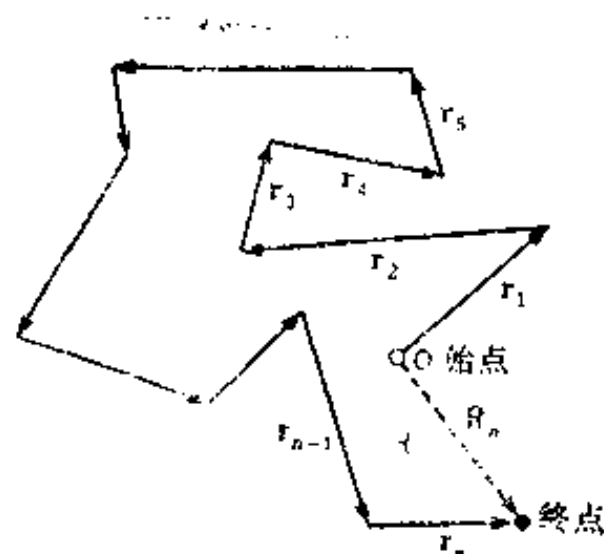


图 9.6 原子的无规行走

当温度较高时，一个原子每秒钟可能更换  $10^8$  次位置。在大量步数的无规运动中，若要追寻某个原子的运动轨迹，从而精确算出经过  $n$  次跳动以后，距离其原始位置的净位移是比较困难的，但要计算一群原子的位移则容易实现，当然这要作统计分析。可见扩散是具有统计性质的原子迁移问题。

假设一个原子经过  $n$  次跳动以后，从原始位置到最终位置的净位移为矢量  $R_n$ ，而每次跳动的位移以矢量  $r_1, r_2, \dots, r_n$  表示，则  $R_n$  应为各次跳动的矢量和。即

$$R_n = r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_n = \sum_{i=1}^n r_i$$

$$\begin{aligned} R_n^2 = & r_1 r_1 + r_1 r_2 + r_1 r_3 + \dots + r_1 r_n \\ & + r_2 r_1 + r_2 r_2 + r_2 r_3 + \dots + r_2 r_n \\ & + \dots \dots \dots \\ & + r_n r_1 + r_n r_2 + r_n r_3 + \dots + r_n r_n \end{aligned}$$

将上式写成和数的数列，数列的第一项为对角线上各项的和，第二项为对角线两侧  $r_i r_{i+1}$  与  $r_{i+1} r_i$  各项的和，其余类推。则得

$$\begin{aligned} R_n^2 = & \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} r_i r_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} r_i r_{i+2} + \dots \\ = & \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i r_{i+j} \end{aligned}$$

由于在立方晶系中原子每次跳动的距离相等，即  $r_1 = r_2 = \dots = r$ ，所以

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i, i+j}$$

式中  $\cos \theta_{i, i+j}$  为矢量  $r_i$  与  $r_{i+j}$  的夹角。由于每个原子  $R_n^2$  中的第一项都相同，所以大量原子  $R_n^2$  的平均值为

$$\bar{R}_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i, i+j}$$

但大量原子进行无规则运动时，向任一正、负方向跳动的机会相等，即任一  $\cos \theta_{i, i+j}$  正、负

值出现的几率相等, 因此

$$\overline{R_n^2} = nr^2$$

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n} r$$

上式表明, 大量原子的平均位移 (均方根位移) 与跳动次数的平方根成正比。

假设  $\Gamma$  为每个原子的跳动频率, 即单位时间跳动的次数;  $t$  为跳动  $n$  次所需的时间。则

$$n = \Gamma t$$

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{\Gamma t} r \quad (9.16)$$

可见均方根位移还与运动时间的平方根成正比, 这个结果与 (9.10) 式相似。由此可以说明宏观的扩散现象确实是由微观上大量原子的无数次跃迁造成的。

## § 4.2 原子迁移与扩散系数

从统计观点来看, 大量原子通过无规行走要向化学位降低的方向运动, 因此产生了扩散。下面就从原子跳动的角度计算扩散系数。

图9.7中两个相邻晶面 1、2 的面间距为  $\alpha$ 。假设原子的跳动频率为  $\Gamma$ ; 1、2 晶面的面密度 (即单位面积上的原子数) 为  $n_1$ 、 $n_2$ ; 并且由于原子的跳动方向是随机的, 所以它们跳到晶面 1 和晶面 2 的几率相等, 均为  $P$ 。于是在  $\delta t$  时间内, 由单位面积的晶面 1 跳到晶面 2 和由 2 跳到 1 的原子数分别为

$$N_{1 \rightarrow 2} = n_1 P \Gamma \delta t$$

$$N_{2 \rightarrow 1} = n_2 P \Gamma \delta t$$

如果  $n_1 > n_2$ , 则由晶面 1 到晶面 2 的原子净流量为

$$(n_1 - n_2) P \Gamma \delta t = J \delta t$$

扩散通量为

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma$$

假设晶面 1、2 处扩散原子的体积浓度为  $C_1$ 、 $C_2$ , 而且

$$C_2 = C_1 + \frac{dC}{dx} \alpha$$

则

$$C_1 = n_1 / \alpha \quad C_2 = n_2 / \alpha \quad n_1 - n_2 = - \frac{dC}{dx} \alpha^2$$

于是

$$J = - \alpha^2 P \Gamma \frac{dC}{dx}$$

根据菲克第一定律的形式, 得到

$$D = \alpha^2 P \Gamma \quad (9.17)$$

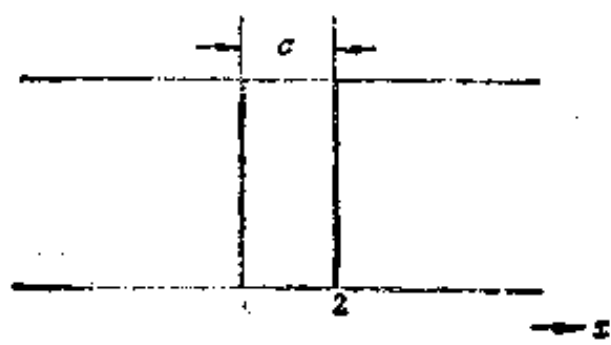


图 9.7 相邻晶面及其间距

可见扩散系数与跳动频率、跳动几率以及跃迁距离的平方成正比。 $\alpha$  和  $P$  是与晶体结构有关的参数, 温度对它们的影响很小; 同时由于典型的金属结构多为密排, 所以  $\alpha$  的差别不大。但实验测出的  $D$  值却因溶质、溶剂原子或温度的不同而有很大差别, 这些差别显然是  $\Gamma$  引起的, 可见  $\Gamma$  与物质本身和温度有密切的关系。例如碳在  $\gamma$ -Fe 中的跳动频率 925°C 时为  $1.7 \times 10^9$  次/秒, 而室温时为  $2.1 \times 10^{-9}$  次/秒, 二者相差约  $10^{18}$  倍, 这足以说明温度对  $\Gamma$  的影响是很大的。

根据  $\gamma$ -Fe 结构中间隙位置的分布以及 (9.17) 式可以证明碳在  $\gamma$ -Fe 中的扩散系数为

$$D = \frac{1}{12} \Gamma a^2$$

式中  $a$  为点阵常数。由于  $\gamma$ -Fe 结构中八面体间隙的距离  $r$  与  $a$  的关系为

$$r = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

所以

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

将上式代入 (9.10) 式中, 得到

$$\sqrt{R_0^2} = \sqrt{6Dt}$$

这个结果虽然与 (9.10) 式的推导过程不同, 但二者都表明原子的扩散距离与  $\sqrt{Dt}$  成正比。

### § 4.3 扩散机制

到目前为止已经提出过多种扩散机制, 但比较符合实际情况的是间隙机制和空位机制。

#### 1. 间隙机制

在间隙固溶体中, 溶质原子从一个间隙位置跳到另一个间隙位置的扩散即为间隙机制, 例

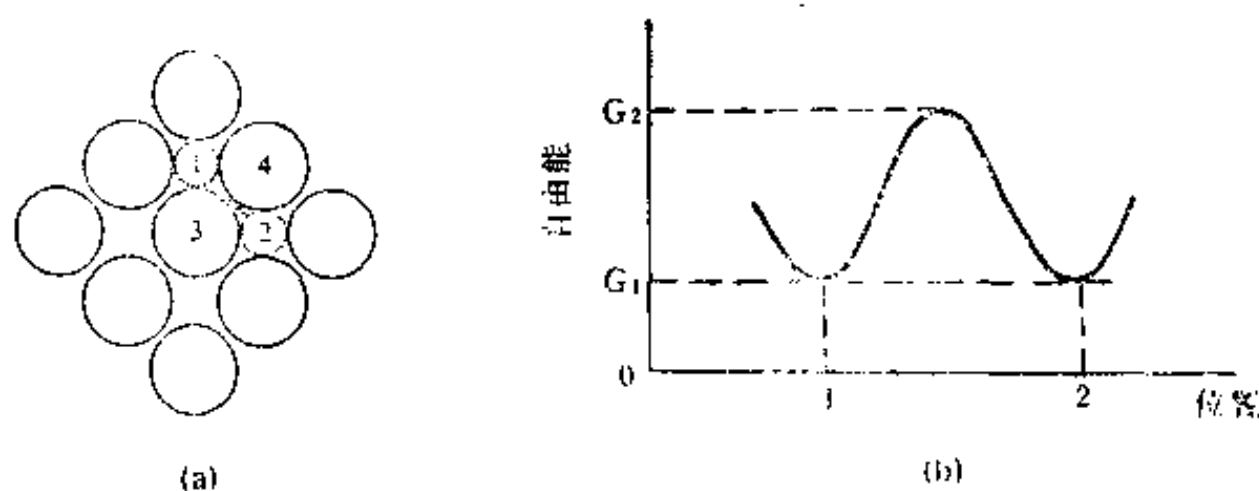


图 9.8 面心立方结构的间隙机制

(a) (100) 晶面 (b) 间隙原子自由能的变化

如碳在铁中就是通过这种机制进行扩散。

图 9.8 (a) 为面心立方结构中 (100) 面的原子排列。当间隙原子碳处于八面体间隙的

位置时，其自由能最低，如图 9.8(b) 中的  $G_1$ 。当间隙原子在间隙位置之间跳动时，必然要把阵点 3、4 以及其它相邻阵点的铁原子推开，以便挤过去，因此使点阵产生瞬时畸变，这部分畸变能就是间隙原子跳动时必须克服的能垒 ( $G_2 - G_1$ )，也就是跳动时的阻力。显然只有自由能大于  $G_2$  的原子才能跳离原来的间隙位置。

由统计力学可知，原子自由能的分布遵循麦克斯威—波尔兹曼 (Maxwell—Boltzmann) 定律。即温度为  $T$  时，若间隙原子的总数为  $N$ ，则自由能大于  $G_2$  的原子数  $n_2$  为

$$n_2 = N e^{-G_2/kT}$$

同理，自由能大于  $G_1$  的原子数  $n_1$  为

$$n_1 = N e^{-G_1/kT}$$

于是

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(G_2 - G_1)/kT} = e^{-\Delta G/kT}$$

由于  $G_1$  是原子处于间隙位置时的自由能，基本上可以看成是平衡位置的最低能态，所以

$$n_1 \approx N$$

而

$$\frac{n_2}{N} = e^{-\Delta G/kT}$$

这就是  $T$  温度时具有足够能量，可以跳到邻近间隙位置的原子分数。

假设  $Z$  为一个间隙原子的最近邻间隙数目，即间隙配位数， $\nu$  为原子朝一个间隙振动的频率，则单位时间内原子跃迁到邻近间隙去的次数  $\Gamma$  应为  $\nu Z$ 。但由于振动时具有足够能量的原子分数为  $e^{-\Delta G/kT}$ ，所以

$$\Gamma = \nu Z e^{-\Delta G/kT}$$

将  $\Gamma$  代入 (9.17) 式可得

$$D = \alpha^2 P \nu Z e^{-\Delta G/kT}$$

由于

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$$

所以

$$D = (\alpha^2 P \nu Z e^{\Delta S/k}) e^{-\Delta E/kT}$$

已知固态时激活熵  $\Delta S$  随温度的变化不大，因此上式可以写成

$$D = D_0 e^{-\Delta E/kT} \quad (9.18)$$

式中  $D_0$  称为扩散常数， $\Delta E$  为原子跳到新位置去所需增加的内能，称为扩散激活能，以  $Q$  表示。

## 2. 空位机制

晶体中存在着空位，纯金属中的自扩散和置换固溶体中的扩散就是通过原子与空位交换位置实现的，这种扩散方式称为空位机制。图 9.9 表明面心立方结构中原子移向邻近空位的情况，原子跳入空位以后，它原来的位置就变成新的空位，于是其它的邻近原子又会跳进去，如此不断重复，空位就会连续地运动，而原子也将沿与空位运动相反的方向迁移。由此可见实现空位机制的条件是：扩散原子的近旁应有空位；而空位周围的原子必须具有超过

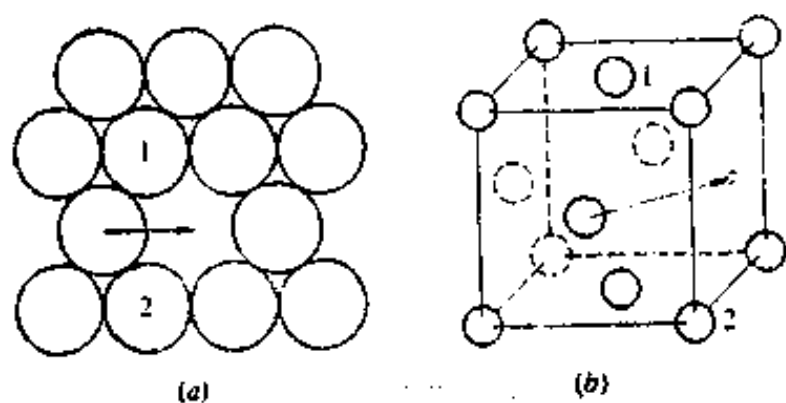


图 9.9 面心立方结构中的空位扩散机制  
(a)(111)晶面 (b)晶胞

能垒的自由能，才能推开图 9.9 所示的近邻原子，跳入空位。

前面已经提到，在一定温度下，金属晶体中的平衡空位浓度为

$$\frac{n_v}{N} = \exp \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k} \right)$$

式中  $\Delta E_v$  和  $\Delta S_v$  为形成一个空位的内能增量（激活能）和振动熵增量（激活熵）。

若纯金属或置换固溶体中的原子配位数为  $Z$ ，则扩散原子近邻出现的空位数目为

$$Z \exp \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k} \right)$$

而扩散原子跳入空位所需增加的自由能为

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S$$

因此

$$\begin{aligned} \Gamma &= \nu Z c \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k} \right) e^{\left( -\frac{\Delta E}{kT} + \frac{\Delta S}{k} \right)} \\ D &= \alpha^2 P \nu Z e^{(\Delta S_v + \Delta S)/k} e^{-(\Delta E_v + \Delta E)/kT} \\ &= D_0 e^{-(\Delta E_v + \Delta E)/kT} \end{aligned} \quad (9.19)$$

上式表明，空位扩散的激活能  $Q$  是由空位形成能和原子（或空位）移动能两部分组成，而实验结果也证明，空位扩散的激活能确实比间隙扩散的激活能大。例如在一定条件下，碳在  $\gamma$ -Fe 中的  $Q$  为  $140 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，而铁在  $\gamma$ -Fe 中的  $Q$  为  $270 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，镍在  $\gamma$ -Fe 中的  $Q$  为  $283 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 。

除上述机制以外，人们还提出过直接换位和环形换位等扩散机制，这些机制都缺乏理论和实验上的支持，因此实际意义不大。

根据 (9.18) 和 (9.19) 式的结果，可将扩散系数的公式写成

$$D = D_0 e^{-Q/kT} \quad (9.20)$$

这个公式不仅适用于各种扩散机制，而且在其它与温度有关的过程中也常作为经验公式使用，因此统称为阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程。方程中的  $T$  为绝对温度； $D_0$  与  $Q$  都应看作常数，但是对不同的过程来说，它们的具体含意有所不同。

## §5 几种扩散现象

### §5.1 置换固溶体中的扩散

前面讨论稀薄间隙固溶体中的扩散时，由于溶质（碳）原子的扩散速率比溶剂（铁）原子大得多，所以认为铁原子基本上不动。另外在纯金属自扩散时，虽然原子之间互相影响，



但可看成是单纯的空位迁移。然而在溶质浓度较高的置换固溶体中，由于溶质和溶质、溶质和溶剂原子之间互相影响，以及不同组元的扩散速率大体上属同一数量级，必须同时加以考虑，因此这种固溶体中的扩散过程比较复杂。

柯肯达尔 (Kirkendall) 等人于1947年进行了图 9.10 (a) 所示的实验，即在黄铜 (铜锌合金) 方棒的表面上放两排细钼丝，再在棒上镀一层纯铜，然后把整个试样加热到  $785^{\circ}\text{C}$  退火56天，使铜和锌发生互扩散。结果形成了5mm深的扩散层，并且两排钼丝分别向内移动了0.124mm，而黄铜内还出现了小洞。如果扩散时铜、锌原子相对于界面进行等量置换，而 Zn 原子的尺寸略大是造成点阵常数改变、钼丝内移的唯一原因，那么内移的距离只有

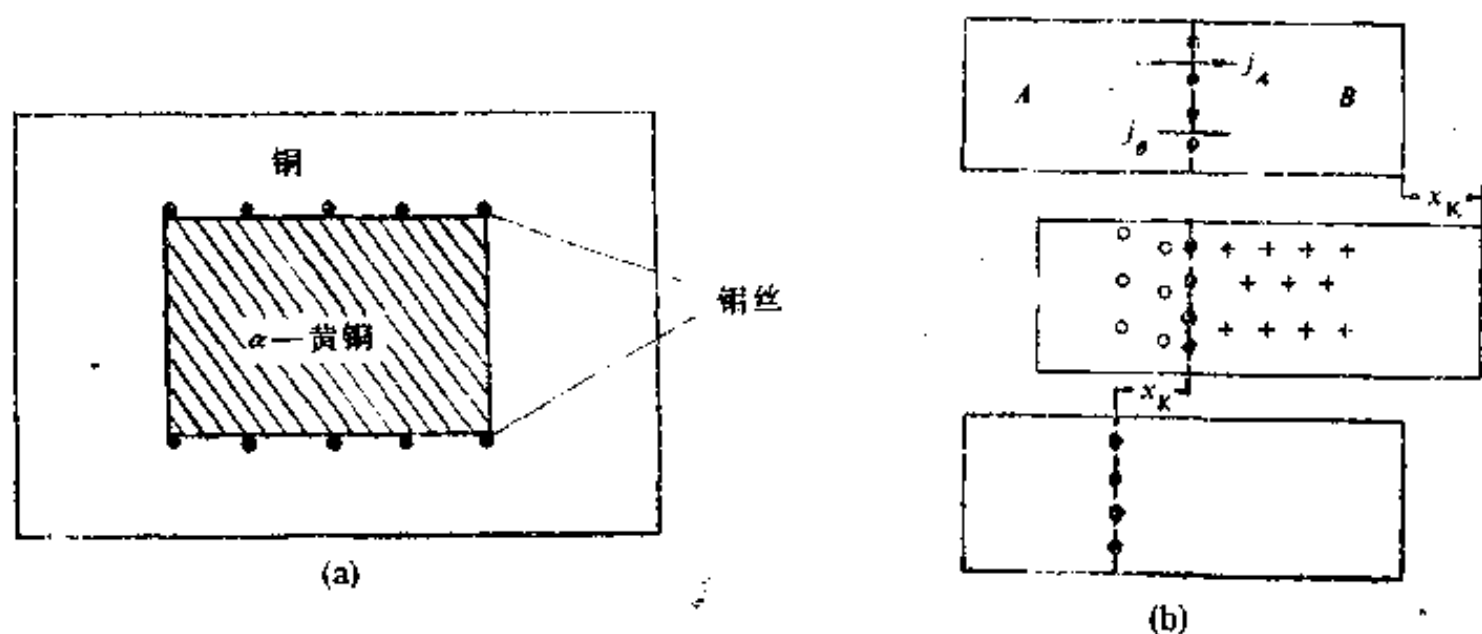


图 9.10 柯肯达尔实验  
(a)实验样品 (b)柯肯达尔效应

0.0124mm，约为实验值的十分之一。可见，钼丝内移的主要原因并不是点阵常数的改变，而是由于铜和锌的扩散速率不同，从而使黄铜的体积收缩、纯铜的体积膨胀所造成的。在置换型元素扩散时，由于两种原子的扩散速率不同而引起的标记(钼丝)移动现象，称为柯肯达尔效应。这种效应已在金—镍、铜—镍、铁—镍、铜—金、银—铜等很多扩散偶中发现。

图9.10 (b)表明标记移动的情况，图中A、B两种金属组成扩散偶，在对接面上放置钼(或钨、钽等高熔点金属)丝作为标记。由于A原子的扩散速率比B快，两种原子在界面处进行不等量交换，因此形成了物质由A向B的净输运，结果使B棒伸长、A棒缩短，界面带着标记向左漂移。当然扩散时还有向左移动的空位流，这些空位可能在A棒的表面或晶界上消失，也可能凝聚成小孔。

达肯 (Darken) 对柯肯达尔效应作了更深入的分析，他引入了两个平行坐标系，一个是固定坐标系，另一个是随标记运动的动坐标系。标记的漂移意味着钼丝和金属一起相对于固定坐标系作整体移动，而同时两种原子相对于动坐标系还进行扩散性流动。假设

$v_m$  为标记的移动速度，即晶体的整体移动速度，

$v_D$  为扩散时原子的移动速度，即原子相对于标记的移动速度，

于是每个原子的总移动速度为

$$v_{\text{总}} = v_m + v_D$$

若组元i的体积浓度为 $C_i$ ，运动速度为 $v_i$ ，则其扩散通量为

$$J_i = C_i v_i$$

对于A组元来说，它相对于固定坐标的总通量可写成

$$(J_A)_{\text{总}} = C_A[v_m + (v_D)_A]$$

其中  $C_A(v_D)_A$  是通过标记平面的扩散通量，应等于  $-D_A(dC_A/dx)$ ，因此

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_{\text{总}} &= C_A v_m - D_A \frac{dC_A}{dx} \\ \text{同理} \quad (J_B)_{\text{总}} &= C_B v_m - D_B \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (9.21)$$

假设扩散过程中，扩散偶各处的摩尔密度  $\rho$  保持不变，则

$$(J_A)_{\text{总}} = -(J_B)_{\text{总}}$$

即

$$v_m(C_A + C_B) = D_A \frac{dC_A}{dx} + D_B \frac{dC_B}{dx}$$

若以  $X_A$ 、 $X_B$  表示 A、B 组元的原子分数，则

$$X_A + X_B = 1$$

由于某组元的体积浓度等于摩尔密度乘该组元的原子分数，即  $C = \rho X$ ，所以

$$v_m = D_A \frac{dX_A}{dx} + D_B \frac{dX_B}{dx} = (D_A - D_B) \frac{dX_A}{dx}$$

同理

$$v_m = (D_B - D_A) \frac{dX_B}{dx}$$

(9.22)

将 (9.22) 式代入 (9.21) 式中，得到

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_{\text{总}} &= -(D_A X_B + D_B X_A) \frac{dC_A}{dx} = -\tilde{D} \frac{dC_A}{dx} \\ (J_B)_{\text{总}} &= -(D_A X_B + D_B X_A) \frac{dC_B}{dx} = -\tilde{D} \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (9.23)$$

(9.22)、(9.23) 式合称为达肯方程，方程表明在产生柯肯达尔效应的扩散中，菲克第一定律仍然适用。只是定律中的  $D$  已不是一个简单的数值，而是与  $D_A$ 、 $D_B$  有关的系数，即

$$\tilde{D} = D_A X_B + D_B X_A \quad (9.24)$$

式中  $\tilde{D}$  称为互扩散系数，而  $D_A$ 、 $D_B$  则为组元 A、B 的本征扩散系数（或偏扩散系数）。通过测量标记移动速度  $v_m$ 、浓度梯度和  $\tilde{D}$ ，利用 (9.22) 和 (9.24) 式即可求出  $D_A$  和  $D_B$ 。从物理意义上看， $D_A$  和  $D_B$  描述了在浓度梯度作用下两组元相对于动坐标的扩散性流动；而  $\tilde{D}$  则反映了扩散性流动和整体运动之和，即相对于固定坐标的总通量。对于置换型元素的扩散来说，菲克第二定律中的扩散系数就是  $\tilde{D}$ 。

从 (9.21) 式可知，当  $D_A = D_B$  时，标记的移动速度  $v_m = 0$ ，即不会出现柯肯达尔效

应。只有在  $D_A \neq D_B$  时, 标记才会移动。另外, (9.24) 式表明, 若两个组元的含量相等 ( $X_A = X_B = \frac{1}{2}$ ), 则  $\tilde{D}$  等于两个组元扩散系数的算术平均值, 即  $\tilde{D} = (D_A + D_B)/2$ 。若某个

组元的含量很少 (如  $X_B \approx 0$ ), 则  $\tilde{D}$  与该组元的扩散系数 ( $D_B$ ) 差不多相等。

最后必须指出, 柯肯达尔效应进一步证明了空位机制的存在。当然, 在出现这种效应时, 金属中必须存在某种空位源, 以便提供互扩散时所需要的大量空位。

## § 5.2 表面扩散和晶界扩散

图 9.11 (a) 表明, 在多晶体金属中, 扩散可以穿过晶粒内部进行, 也可以沿着晶界或表面进行。前者称为体扩散或晶格扩散; 后两种由于扩散速率更快, 所以称为短路扩散。

短路扩散速率快的原因是由于晶界等处的点阵畸变使原子的能量较高, 跳动频率较大; 同时这些地区因点阵畸变而使结构开阔、原子运动的阻力减小, 因此扩散时所需的激活能降低。从实验结果可知

$$Q_{\text{表面}(c)} < Q_{\text{晶界}(b)} < Q_{\text{晶内}(a)}$$

例如银的  $Q_a:Q_b:Q_c=1:2:4.5$ , 所以

$$D_s > D_b > D_l$$

由此可见, 原子在晶界等缺陷处的迁移率大, 扩散速率快。

由于晶界结构的细节还不清楚,  $D_b$  又难以测定, 因此对晶界扩散只能作一般性的讨论。常用的实验方法是取一块双晶体, 双晶体中的晶界垂直于自由表面, 表面上覆盖一层溶质或溶剂的放射性同位素, 其浓度为  $C_0$ 。并保持不变。经过一定时间的退火以后, 同位素示踪原子沿晶界很快地向内扩散, 于是晶界上的浓度高于晶内, 原子又从晶界向晶内扩散, 使晶界附近的浓度也有升高, 结果形成了图 9.11 (b) 所示的等浓度轮廓线。由于晶界的厚度很小, 而且晶界上的物质还要向晶内扩散, 因此虽然扩散系数大几个数量级, 但晶界扩散不会伸展得太远。据估计只有当  $D_b$  为  $D_l$  的  $10^4 \sim 10^5$  倍时, 等浓度轮廓线才能明显地凸出。

通过银在铜晶界的扩散, 可以证明晶界扩散系数与相邻晶粒的取向差有关。当取向差为  $45^\circ$  时扩散最快; 而取向差很小或很大时, 晶界与晶内的扩散速率相近。

另外, 晶界上富集的杂质对晶界扩散有不同的阻碍作用, 其影响的大小与晶界结构及杂

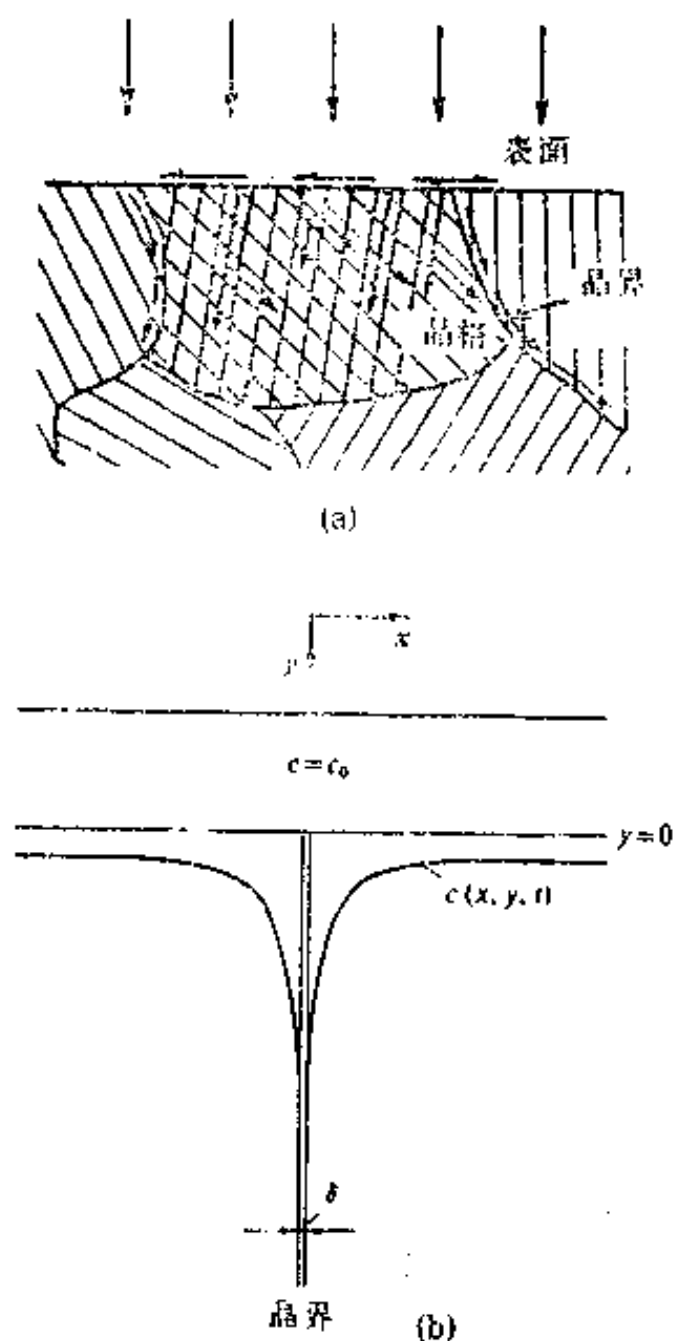


图 9.11 多晶体中的扩散

(a) 原子扩散的途径

(b) 晶界附近的等浓度轮廓线

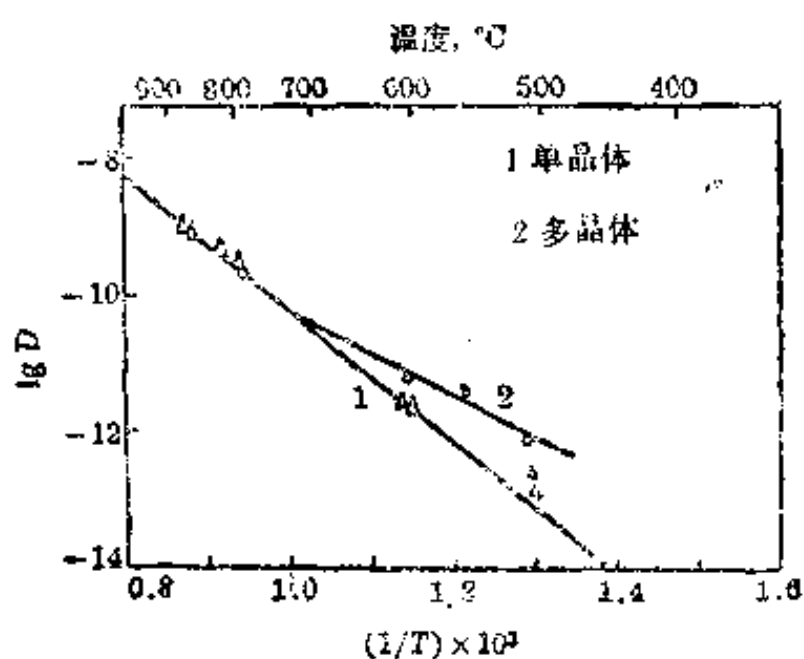


图 9.12 银的自扩散系数

质和空位、位错的交互作用有关。

综上所述,多晶体的扩散系数应为体积扩散和晶界扩散的综合,显然晶粒越细,晶界的作用越大。图 9.12 为银单晶体和多晶体的自扩散系数与温度的关系。可以看出,高温时由于晶界和晶内的扩散速率相近,晶界的作用不明显,所以单晶体和多晶体的扩散系数相差不大。而温度降低时,由于晶界的扩散激活能小, $D_b$  的下降速度比  $D_v$  慢,因此低于  $700^{\circ}\text{C}$  时,多晶体的扩散系数比单晶体大,此时若合金中发生固态相变,则晶界扩散将起主要的作用。但是当温度更低,达  $0.3\sim 0.4T_{\text{熔点}}$  时,晶界扩散的速率也很低,此时合金中的扩散很难进

行,于是相变只能以无扩散的方式进行,例如马氏体型相变即如此。

以上所述主要适用于纯金属和置换固溶体,至于间隙固溶体则因溶质原子较小,易于扩散,所以晶界与晶内的扩散系数相差不大。

### § 5.3 反应扩散

若纯铁在  $880^{\circ}\text{C}$  渗碳,随着扩散时间的延长,铁棒表层的含碳量将不断增加,当碳浓度大于图 9.13 (a) 中的  $C_2$  时,表层的结构发生突变,形成奥氏体相。这种伴随有相变过程的扩散称为反应扩散或相变扩散。

图 9.13 (a) 中的  $C_1$  是  $880^{\circ}\text{C}$  时铁素体的饱和浓度,  $C_2$  和  $C_3$  是奥氏体的最低浓度和饱和

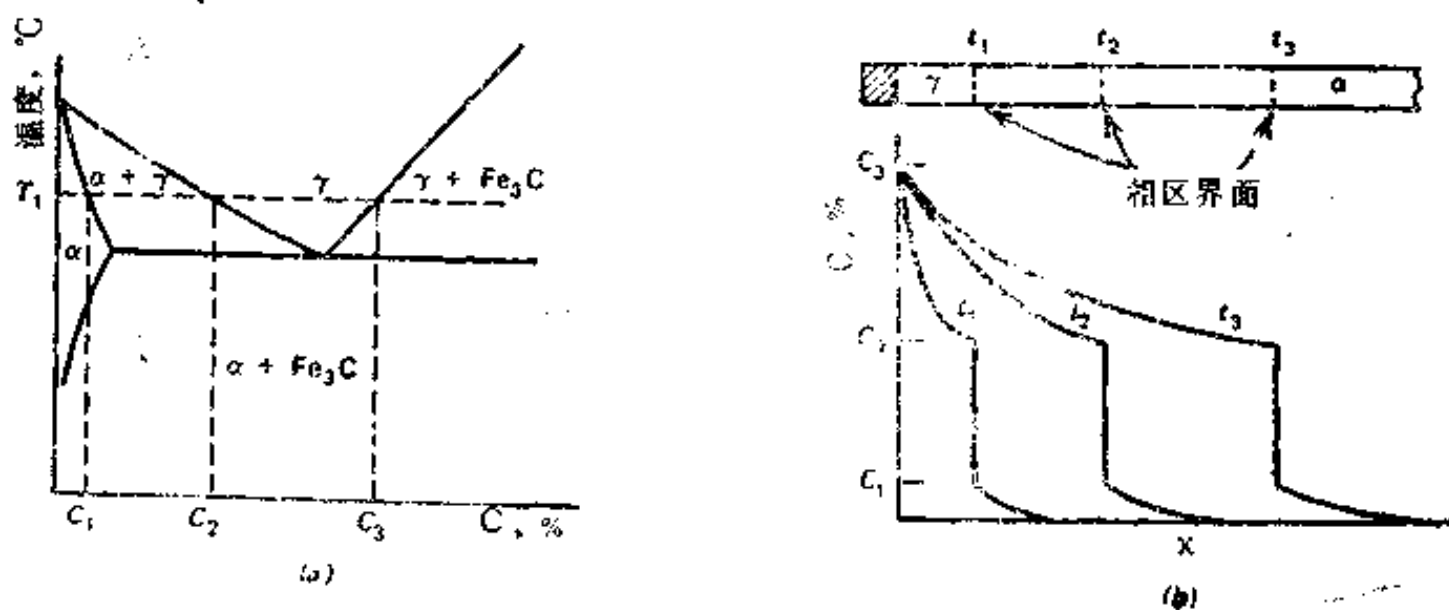


图 9.13 反应扩散的现象

(a) Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图的左下角

(b) 碳浓度分布曲线

浓度。从图 9.13 (b) 中的碳浓度分布曲线可以看出,当铁棒表面上奥氏体的碳浓度达到  $C_3$  以后将保持不变。从表面到含碳量为  $C_2$  的薄层中,虽然碳浓度不断下降,但铁棒一直是单相奥氏体的组织。而在  $C_2$  到  $C_1$  的浓度区间,尽管相图表明应为两相组织,但铁棒中并未出现铁素体+奥氏体的两相区,只是出现了一个包括  $C_2$  和  $C_1$  的分界面。从分界面上的  $C_1$  浓度降低到含碳量为零,直到铁棒内部,全部为单相铁素体的组织。总之,整个铁棒中未出现两

相区, 而只有 $\gamma$ 和 $\alpha$ 两个单相区, 单相区之间以界面隔开。随着扩散过程的进行, 碳原子不断渗入, 单相区的界面将向铁棒右端移动, 图 9.13 (b) 中三个时间 ( $t_3 > t_2 > t_1$ ) 的曲线说明了这个变化。

除渗碳以外, 在其它情况下也可能通过扩散而形成新相, 即进行反应扩散。例如纯铁在  $520^\circ\text{C}$  氮化时, 由铁—氮相图可知铁棒由表到里将形成 $\epsilon$ 、 $\gamma'$ 、 $\alpha$ 三个单相区。又如薄钢板在  $450^\circ\text{C}$  镀锌时, 镀锌层中也会出现反应扩散的现象。

虽然反应扩散可以使工件表层中形成若干个相区, 但二元合金中只有单相区、没有两相区, 而三元合金中有两相区、没有三相区。其余类推。

至于二元合金渗层中不出现两相区的原因可以用 (9.14) 式来说明。由于图 9.13 (a) 中成分在  $C_1 \sim C_2$  之间的合金在  $880^\circ\text{C}$  时, 是由化学位相等、互相平衡的  $\gamma$  和  $\alpha$  组成, 所以图 9.13 (b) 中若出现  $\alpha + \gamma$  两相区, 则此区中  $(d\mu_i/dx) = 0$ , 即没有扩散驱动力, 于是通过此区的扩散通量  $J_i$  为零, 扩散在此中断。这个结果显然与实际情况不符合, 因此不可能出现两相区。退一步说, 即使存在着两相区, 但由于此区左、右边界上不断有物质流入、流出, 其结果必然会使某一相逐渐消失, 最后两相区仍不能存在。

## §6 影响扩散的因素

扩散速率的大小主要取决于扩散系数, 由 (9.20) 式可知凡能够改变  $D_0$  和  $Q$  的因素以及温度都会影响扩散过程。

### §6.1 温度的影响

实验证明, 扩散系数与温度之间遵循 (9.20) 式的指数关系。式中的  $D_0$  和  $Q$  随成分和结构而变, 但与温度无关, 在很多情况下都看成常数; 而  $T$  对  $D$  则有强烈的影响。温度越高, 原子的能量越大, 越容易迁移, 因此扩散系数越大。例如碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中扩散时,  $1027^\circ\text{C}$  的  $D$  就比  $927^\circ\text{C}$  的大三倍多。

将 (9.20) 式取对数, 可得

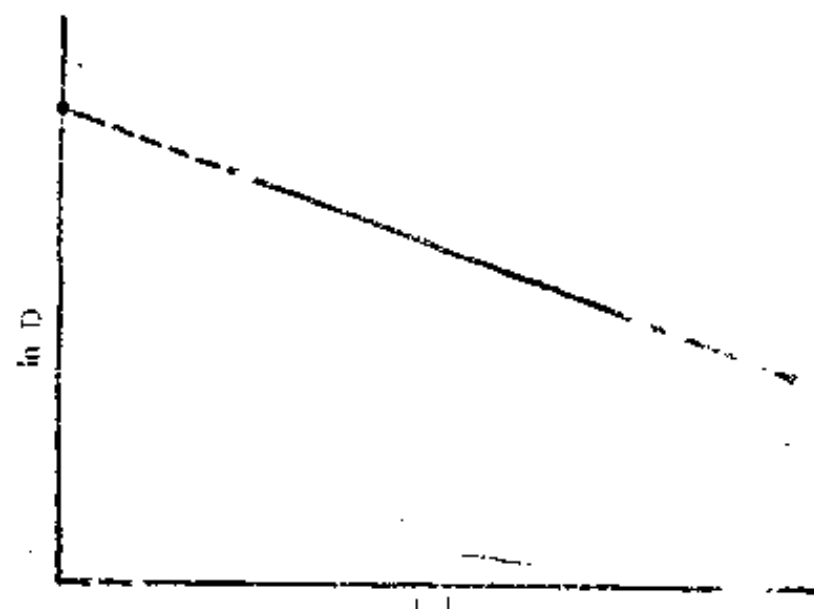


图 9.14 (9.25) 式的线性图解

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (9.25)$$

测出不同温度下的  $D$  值, 并标于半对数坐标中如图 9.14 所示, 则可看出  $\ln D$  与  $1/T$  之间保持线性关系。图中直线与纵坐标的截距为  $\ln D_0$ , 直线的斜率为  $-Q/R$ ,  $Q$  显然是一个实验常数。

在某些物理冶金过程中, 若速率与温度的关系也遵循阿累尼乌斯方程, 并且测出的过程激活能与扩散激活能相近, 则表明该过程是依靠扩散进行的, 转变机理与扩散同。

### §6.2 成分的影响

#### 1. 元素的特性

原子在点阵中扩散需要克服能垒，也就是需要破坏邻近原子的键合才能实现跃迁，因此扩散激活能必然和表征原子间结合力的宏观参量有关。实验结果表明，纯金属的自扩散激活能与其熔点 $T_m$ 、熔化潜热 $L_m$ 等之间存在着线性关系，由这些关系可以粗略地估计自扩散激活能。另外，在一些固溶体中（例如铝—铜合金等），溶质原子的扩散激活能与其熔点之间也成正比，即溶质元素的熔点越高、其扩散激活能越大。

在以一价贵金属（例如银）为溶剂的合金中，若溶质元素的原子价大于溶剂，则其激活能小于基体金属的扩散激活能；并且溶质的原子序数愈大，激活能愈小。这种现象也与贵金属原子间键能的改变有关。

## 2. 浓度

不论是互扩散系数 $\tilde{D}$ ，还是偏扩散系数 $D_1$ 和 $D_2$ 都随着组元的浓度改变，即为浓度的函数，如图9.15所示。只是为了计算方便，在固溶体浓度较低或渗层中的浓度变化不大时，才把 $D$ 假定为常量，当然这样做所引起的误差不大，因此是允许的。

图9.16是 $\gamma$ -Fe中含碳量对碳扩散系数的影响。含碳量增加，不仅使碳的扩散系数增大，而且也使铁的自扩散系数增加。

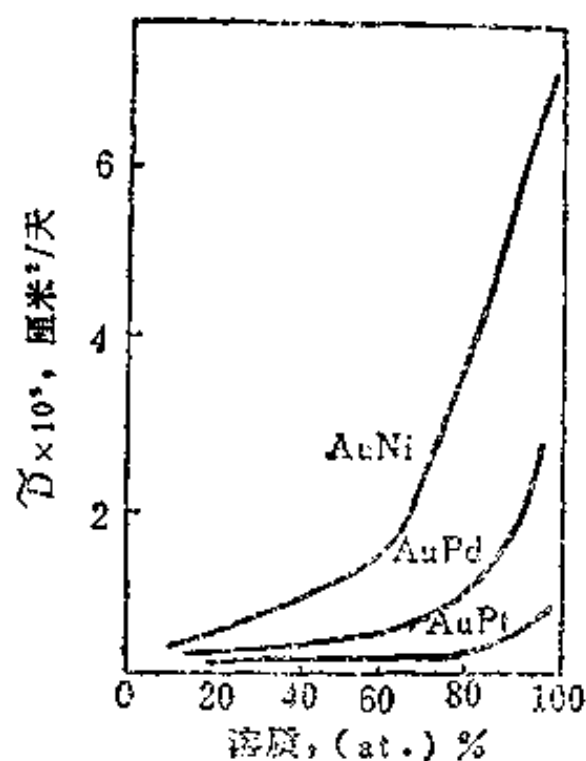


图 9.15 金合金的  $\tilde{D}$  与溶剂浓度的关系

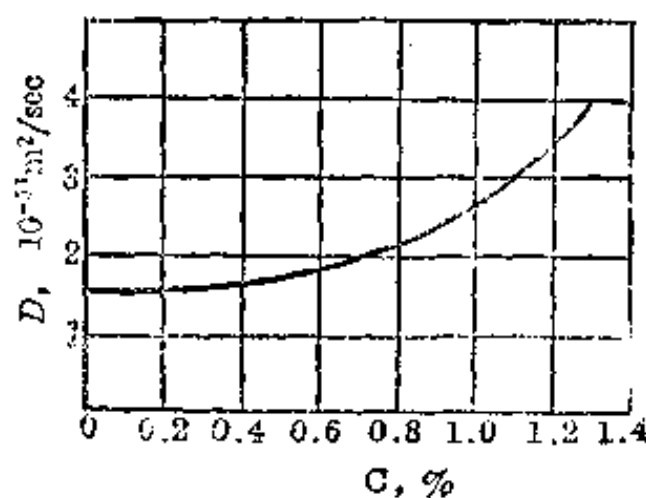


图 9.16  $\gamma$ -Fe 中含碳量与碳扩散系数的关系

## 3. 第三组元

三元系的情况更加复杂，第三组元的加入会使扩散元素的化学位改变，从而影响其扩散速率和方向。达肯将 Fe-0.4%C 和 Fe-0.4%C-4%Si 的两根合金棒对焊在一起，在 $1050^\circ\text{C}$ 退火 13 天。由于不存在碳的浓度梯度，所以本来不应出现碳原子的扩散。但实际上退火以后，对接面两侧碳的浓度分布如图 9.17 所示，可见碳原子发生了上坡扩散。

上述现象产生的原因是由于硅提高了碳的化学位、使其活度增加，因此碳要从含硅棒向不含硅棒扩散，以便消除它的化学位梯度。

如果在对接面两侧各取一个对称点 A 和 B，把这两点在扩散过程中的成分变化标在三元系的浓度三角形中，则得到图 9.18 所示的轨迹。图中表明扩散开始时，由于碳比硅扩散得快，所以 A、B 两点的成分将沿着等硅线改变含碳量。但随着硅扩散的加快，硅的浓度趋



向均匀, 于是碳又产生回流。最终 A、B 两点的成分都达到 C、即完全一致。

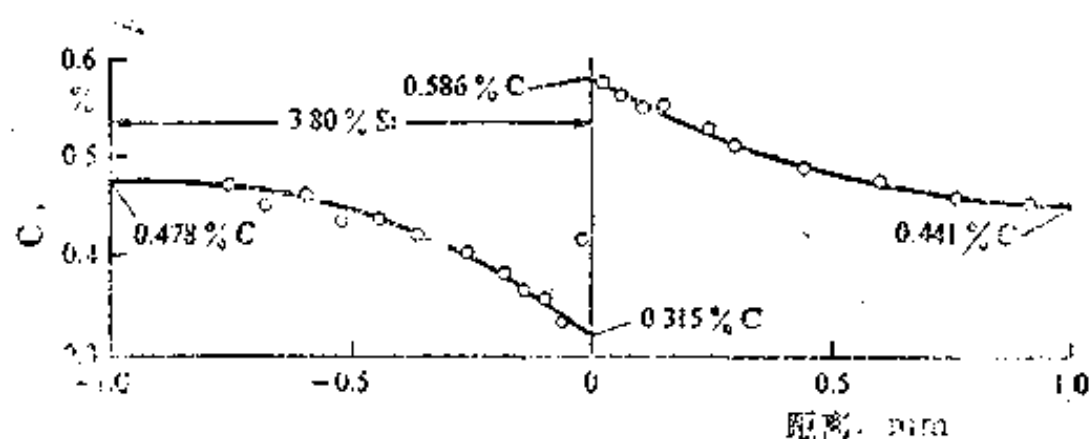


图 9.17 碳钢-硅钢扩散偶中碳的浓度分布

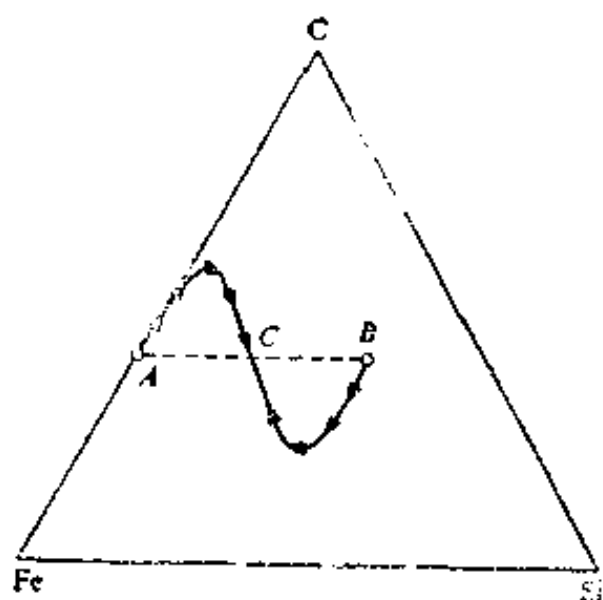


图 9.18 A、B 两点成分的变化轨迹

第三组元对扩散系数也有影响, 例如铬、钨、钼等合金元素加入钢中以后, 由于和碳的亲合力大, 易形成碳化物, 所以强烈阻碍碳的扩散, 降低其扩散系数。当然也有一些合金元素提高碳的扩散系数或影响不大。

### § 6.3 晶体结构的影响

#### 1. 结构的类型

通常在密堆积结构中的扩散比在非密堆积结构中要慢, 这个规律对溶剂、溶质、置换原子或间隙原子都适用。特别是在具有同素异构转变的金属中, 不同结构的自扩散系数完全不同, 例如在 $910^{\circ}\text{C}$ 时,  $\alpha\text{-Fe}$ 的自扩散系数为 $\gamma\text{-Fe}$ 的280倍。并且溶质原子在不同结构的固溶体中, 扩散系数也不相同, 例如 $910^{\circ}\text{C}$ 时, 碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的D约为在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的 $10^2$ 倍, 而其它置换型元素例如铬、钨、钼等, 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数也比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中大。由此可见, 在致密度较小的结构中, 无论是自扩散还是合金元素的扩散都易于进行。

#### 2. 固溶体的类型

间隙原子在固溶体中的扩散激活能较小, 扩散速率较快, 例如氢、碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散激活能分别为 $4.19 \times 10^4$ 和 $13.16 \times 10^4$ 焦耳/摩尔; 而镍、铬溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成置换固溶体, 其扩散激活能分别为 $28.28 \times 10^4$ 、 $33.52 \times 10^4$ 焦耳/摩尔。至于在缺位固溶体中, 则缺位愈多, 原子扩散得愈快。由此可见, 固溶体的类型不同, 原子的扩散速率也就不同。

#### 3. 晶体的各向异性

既然扩散是原子在点阵中的迁移, 那么在对称性较低、原子和间隙位置的排列呈各向异性的晶体中, 扩散速率必然也是各向异性的。例如锌属于六方晶系,  $c/a=1.8563$ , 实验表明垂直于基面比平行于基面的扩散更困难, 因此沿c轴和a轴的扩散系数有一定的差别。又如具有菱方结构的铋, 其平行于c轴和a轴的自扩散激活能差别很大, 各向异性非常明显。

当然, 在对称性高的立方系晶体中, 没有发现扩散的各向异性。

#### 4. 晶体的缺陷

空位对置换型原子的扩散起重要的作用,在高温时扩散速率与平衡空位浓度有关。从高温快冷下来,将得到不平衡的过饱和空位。这些空位在运动中可能消失,也可能结合成“空位—溶质原子对”,空位—溶质原子对的迁移率比单个空位更大,因此对较低温度下的扩散起很大的作用,使扩散速率显著提高。

位错对扩散的影响与晶界类似,也属于短路扩散。原子在位错内或其附近的跳动频率较大,沿位错管道的扩散激活能约为体扩散的一半,与  $Q_v$  的数量级相同,因此位错使晶体中的扩散速率加快。例如在冷加工金属中,原子的扩散速率就比在退火金属中快。

不过,目前也有人认为空位和位错对间隙原子可能有吸引作用,因此使其扩散激活能增大,扩散速率减慢,这种观点也值得注意。

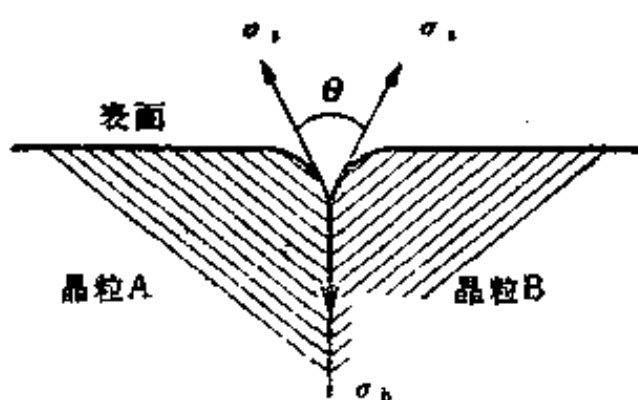


图 9.19 双晶体晶界的沟槽化

晶界与表面的相交处形成了沟槽,结果使  $\sigma_b$  与表面张力  $\sigma_s$  达到平衡,即

$$\sigma_b = 2\sigma_s \cos \frac{\theta}{2}$$

由于沟槽附近为曲面,此处原子的化学位比远处平面上的原子要高,并且由吉布斯—汤姆森 (Gibbs-Thomson) 方程可知,两处化学位差的大小与曲面的曲率半径成反比。因此沟槽处的原子在化学位梯度的作用下向两侧扩散,扩散的结果使曲面逐渐变平,张力之间失去平衡。于是为了达到新的平衡,  $\sigma_b$  又使晶界缩短,如此反复作用,沟槽将不断加深加宽。

除上述因素以外,其它如温度梯度、应力梯度和电位梯度等都影响扩散过程,像变形和辐照就是通过位错和空位影响扩散的。由于影响因素很多,所以在分析实际问题时必须综合考虑。例如钢铁材料一般是在奥氏体区进行渗碳的,其所以如此就是由于温度、晶体结构以及碳在铁中的溶解度等各种因素决定的。

## 习 题

1. 扩散第一定律和第二定律之间有什么关系? 说明扩散第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

的应用条件。

2. 铜在铝中扩散时,已知  $D_0 = 0.84 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 136 \times 10^3 \text{ J/mol}$

1) 试计算  $27^\circ\text{C}$  和  $527^\circ\text{C}$  时铜的扩散系数,并分析温度对扩散系数的影响。

2) 求出  $130^\circ\text{C}$  时铜的扩散系数,并根据公式  $x^2 = 4Dt$  估算铜原子在此温度下一天内 (约  $10^5$  秒) 的扩散距离。

3. 在  $870^{\circ}\text{C}$  渗碳比在  $927^{\circ}\text{C}$  渗碳能得到更细的晶粒, 已知碳在  $\gamma$  铁中的  $D_0 = 2 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 140 \times 10^3 \text{J/mol}$ , 试求

- 1) 在上述两种温度下, 碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数。
- 2) 在  $870^{\circ}\text{C}$  渗碳需用多长时间才能得到  $927^{\circ}\text{C}$  渗碳 10 小时所得到的结果?
- 3) 若规定含碳量达 0.3% 处为渗碳层厚度, 则在  $870^{\circ}\text{C}$  渗碳 10 小时达到的渗层厚为  $927^{\circ}\text{C}$  渗碳同样时间所得厚度的百分之几?
- 4) 纯铁在  $927^{\circ}\text{C}$  渗碳时, 若表面的含碳量达 1.3%, 试计算渗碳 10 小时后表层的碳浓度分布 ( $x$  的间距取 0.4mm), 并画出碳浓度分布曲线。

4. 10号钢 (含碳量为 0.1%) 在  $930^{\circ}\text{C}$  渗碳时, 已知表面的含碳量为 1.3%, 碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数  $D = 1.4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

- 1) 若要求表层 0.5mm 深处的碳浓度达到 0.4%, 试计算渗碳所需要的时间。
- 2) 若要求在同样时间内, 使 1mm 深处的碳浓度达到 0.4%, 问渗碳温度应多高?
5. 含碳量为 1.3% 的钢加热到  $927^{\circ}\text{C}$  时, 表面因脱碳使含碳量立即降为零。根据第 3 题的已知数据, 按下式计算脱碳 10 小时后表层中的碳浓度分布, 并画出碳浓度分布曲线。

$C = C_0 \text{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ ,  $C_0$ —钢的原始含碳量。

6. 1) 纯铁在  $740^{\circ}\text{C}$  渗碳时, 假定表面能达到铁碳相图中奥氏体的饱和碳浓度, 试画出表层的碳浓度分布曲线。

2) 若除去渗碳气氛, 重新加热到  $740^{\circ}\text{C}$ , 表面也不脱碳, 试画出长时间保温达平衡状态时的碳浓度分布曲线, 并解释之。

3) 如果在  $700^{\circ}\text{C}$  渗碳, 能否达到目的? 为什么?

7. 为什么钢件渗碳要在奥氏体相区进行?

8. 在简单立方点阵的置换固溶体 ( $a = 3\text{\AA}$ ) 中, 溶质原子 B 的浓度呈直线变化, 即在 0.12mm 的距离内由 0.15% 增至 0.63% (原子百分数), 并且 B 原子在室温下每  $10^9$  秒跳入空位一次。求每秒钟通过  $1\text{cm}^2$  截面的 B 原子数。

9. 说明下列概念的物理意义

扩散系数, 扩散驱动力, 上坡扩散, 扩散激活能, 空位扩散机制, 互扩散系数, 反应扩散。

## 参 考 文 献

1. 冯端、王业宇、丘第荣, 金属物理(上册), 科学出版社, 1964.
2. John D. Verhoeven, 《Fundamentals of Physical Metallurgy》, John Wiley & Sons, New York, 1975.
3. P.G. Shewmon, 《Diffusion in Solids》, McGraw-Hill, 1963.
4. Peter Haasen, 《Physical Metallurgy》, Cambridge University Press, 1978.
5. Alan Cottrell, 《An Introduction to Metallurgy》, Second Edition, Edward Arnold(Publishers) Ltd, 1975.

6. G.F.Carter, *《Principles of Physical and Chemical Metallurgy》*, American Society for Metals, 1979.
7. A.G.Guy and J.J.Hren, *《Elements of Physical Metallurgy》*, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Co., 1974.
8. J.Crank, *《The Mathematics of Diffusion》*, Oxford Clarendon Press, 1967.

## 第十章 界 面

绝大多数金属材料是由取向不同的晶粒组成，即为多晶体，有时材料中还有成分及结构与基体不同的第二相。在晶粒或不同的相之间通常有几个原子层厚的界面，称为晶界或相界；而一个晶粒内还可能有取向差更小的亚晶粒，亚晶粒之间的界面称为亚晶界。此外还有孪晶界、层错界、胞壁、反相畴界等，这些都是晶体的内界面。至于晶体的外表面，当然也是一种界面。

由于界面处的结构和性能与晶粒内部的正常状态不同，它们是一种二维的面缺陷。所以界面对金属的物理、化学和机械性能，例如对相变、腐蚀和强度等都有重要的影响。

本章主要介绍各种界面的结构和特性，并且从界面能出发分析界面的运动和金属组织的平衡形貌。

### §1 晶体表面

晶体表面与液体表面一样也有类似的表面张力，这种张力（单位为牛顿/米）在数值上等于晶体的表面能（单位为焦耳/米<sup>2</sup>）。表面能就是单位面积表面的自由能增量，也可以理解为形成单位面积表面所作的功。

为什么表面的自由能会增加呢？因为晶体内部绝大多数原子的排列和原子间的作用力是高度对称的，所以原子处于平衡位置上。而表面的原子只与一部分原子相邻，在表面以外没有原子和它们作用，因此为了达到平衡，表面的原子必须偏离能量最低的平衡位置，于是原子的排列产生畸变，表面的能量升高。虽然这部分高于晶体内部原子的能量属于内能，但它是表面自由能的主要组成部分，正是它导致表面能的产生。

由于表面的能量较高，所以晶体总是力求减少表面的原子总数，使表面积缩至最小，以便达到能量最低的状态。

另外，晶体的表面能量是各向异性的，这是晶体中各晶面的原子排列密度不同造成的。从图 10.1 可以看出，当以不同的晶面作为表面时，切断的结合键数目并不相同，而表面能的大小正比于减少的键数，因此不同晶面（ $\theta$  角不同）的表面能不同。像密排面的原子密度最大，但作为表面时切断的键数最少，表面能最低。因此晶体为了达到能量最低的平衡形貌，其表面应由低指数的密排面组成，例如面心立方金属的表面即  $\{111\}$  和  $\{100\}$  等晶面组成。

但是实际晶体的表面往往不与密排面重合，而是成一定的角度。此时为了降低总表面能表面将进行小面化，即变成由密排面组成的台阶状，这样可以使更多的密排面裸露出来。

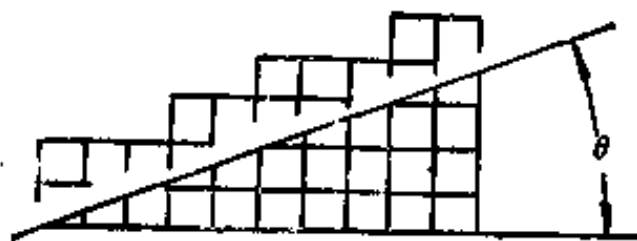


图 10.1 在简单立方晶体中切出的表面

如果表面吸附某种原子以后，使表面能显著降低，则该元素就会在表面偏聚；反之，有些元素可能在表面贫化。

总之，表面在成分、结构和性能上与晶体内部有所不同，这些差异在晶体生长、固态相变等过程中将起重要的作用。

## §2 界面的几何自由度

为了描述界面的几何性质，需要确定其自由度。图 10.2 表明，两个取向差为  $\theta$  角的晶粒会合到一起，就形成了晶界；但该晶界在  $\theta$  角不变的情况下，还可以成任意角  $\phi$  来改变自己的方位。因此要把晶界的几何位置完全确定下来，必须指明两个参数，即两个相邻晶粒的取向差  $\theta$  角和晶界相对于某一个晶粒的取向角  $\phi$ 。由此可见，二维晶体中的晶界有两个几何自由度。

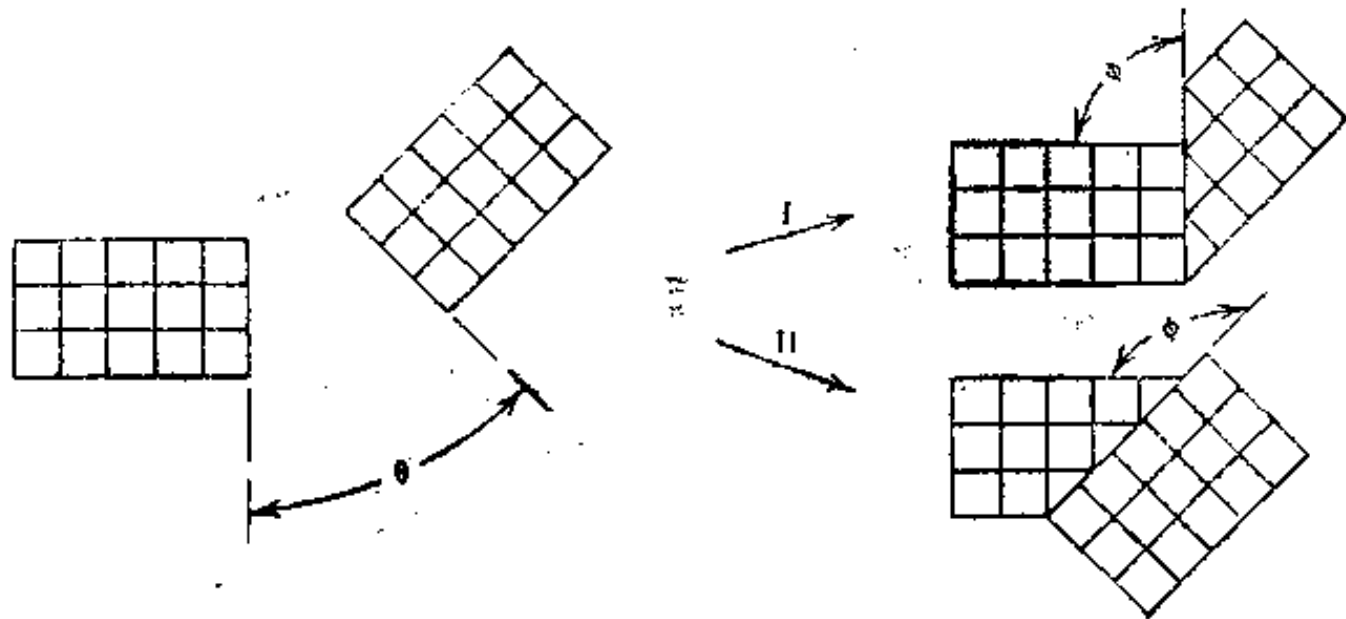


图 10.2 二维点阵中的界面

图 10.3 是一个三维晶体，若把它从  $x-z$  面切开，并使右半部绕  $x$  轴转一个角度，

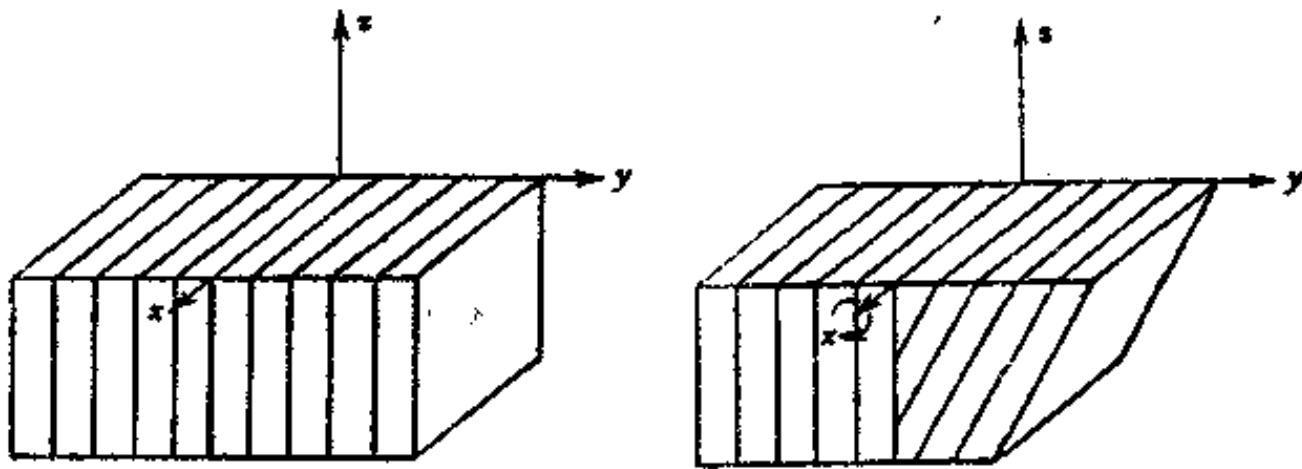


图 10.3 三维晶体中的晶界

则左右两块晶体便出现了位向差  $\theta_1$ 。当然，右半部还可以绕  $y$ 、 $z$  轴分别转动，因此要确定两个晶粒的取向差，必须指明三个角度，即  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$ 。另外，晶界相对于某一个晶粒的取向也比二维时复杂。从图 10.3 可以看出， $x-z$  面为晶界，该界面可以绕  $x$  或  $z$  轴转动任意角度  $\phi_1$  或  $\phi_2$  而改变取向，但绕  $y$  轴转动则取向不变。因此，要把三维晶体中晶界的位置完全确定下来，必须规定五个角度，也就是晶界具有五个自由度。



### §3 晶界和亚晶界

晶界是取向不同的晶粒之间的界面，相邻晶粒的取向变化就是在这里完成的，因此晶界是一个原子错排的过渡地区。近期经场离子显微镜直接观察表明，晶界的厚度只有 3~4 个原子间距，其结构和性质受两侧晶粒取向差和界面自身方位的影响很大。根据取向差的不同，晶界可以分为小角度晶界和大角度晶界两大类。

#### §3.1 小角度晶界

相邻晶粒的取向差小于  $10\sim 15^\circ$  时，形成小角度晶界。晶粒内亚晶粒之间的取向差一般不超过  $3^\circ$ ，所以亚晶界都是小角度晶界。小角度晶界又可分为以下三种：

##### 1. 对称倾转晶界

图 10.4 (a) 是两个具有简单立方结构的晶粒，它们之间的取向差是由两个晶粒绕共同的  $z$  轴（即垂直于纸面的  $[001]$  晶向）各向相反方向倾转  $\theta/2$  构成的。由于转轴就在晶粒之间的界面上，而且两个晶粒的取向完全对称，因此把这种界面称为对称倾转晶界。这种晶界可以认为是由一系列平行的同号刃型位错垂直排列而成，如图 10.4 (b) 所示，因为这些位错插入此区以后，正好形成上述的取向差，并且使取向差引起的不匹配应力得到缓和。

由于这种晶界只有一个变量  $\theta$ ，所以它的自由度是 1。界面上的位错间距  $D$ 、取向差角  $\theta$  和柏氏矢量  $b$  之间有下列关系

$$\text{当 } \theta \text{ 很小时 } D = \frac{b}{2\sin\frac{\theta}{2}}$$
$$D = \frac{b}{\theta} \quad (10.1)$$

可见，随着取向差  $\theta$  的增大，位错间距  $D$  将要减小。当  $\theta > 10^\circ$  时， $D$  只有 5~6 个原子间距，此时由于位错的密度太大，每个位错已经失去独立的特性，因此这种小角度晶界的模型就不适用了。

利用蚀坑法和透射电子显微镜的分析方法，可以观测到这种小角度晶界，如图 10.5 所示，并且  $\theta$  和  $D$  的关系也已为实验所证实。

##### 2. 非对称倾转晶界

如果除了取向差  $\theta$  角以外，界面本身还转动一个  $\phi$  角，从而离开了对称位置，如图 10.6 所示，则界面就不再是两个晶粒的对称面，而是自由度为 2 的非对称倾转晶界。

这种晶界是由两组柏氏矢量（或多余半原子面）互相垂直的刃型位错构成，两组位错的

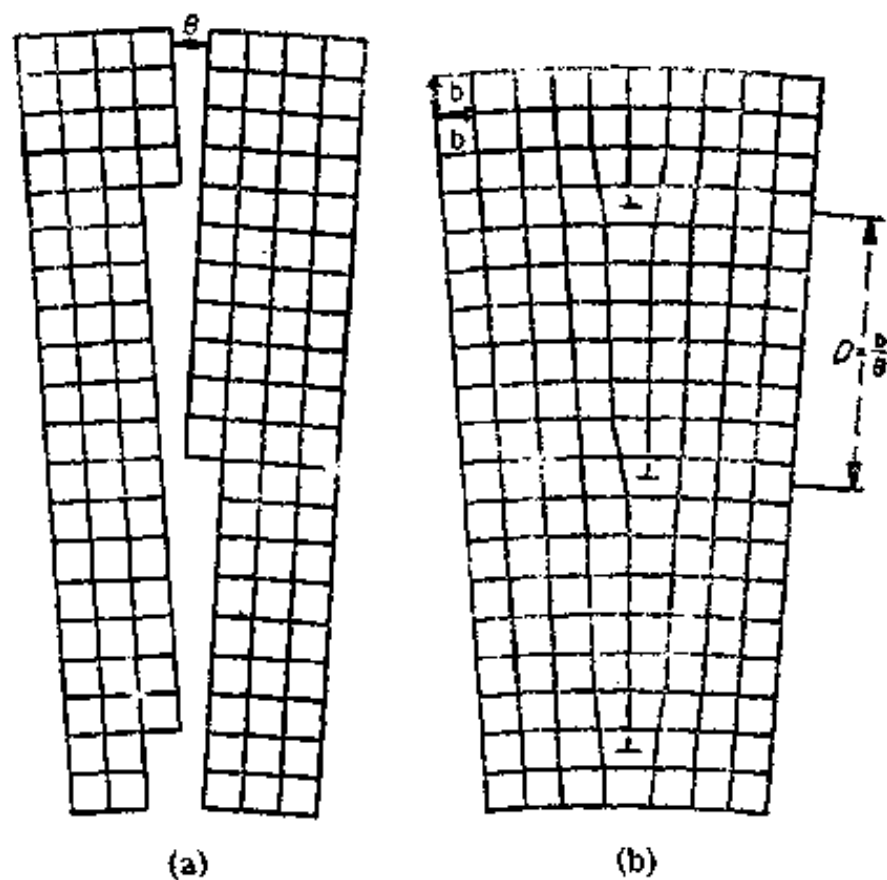


图 10.4 对称倾转晶界  
(a)  $\theta$  角的形成 (b) 晶界的位错模型

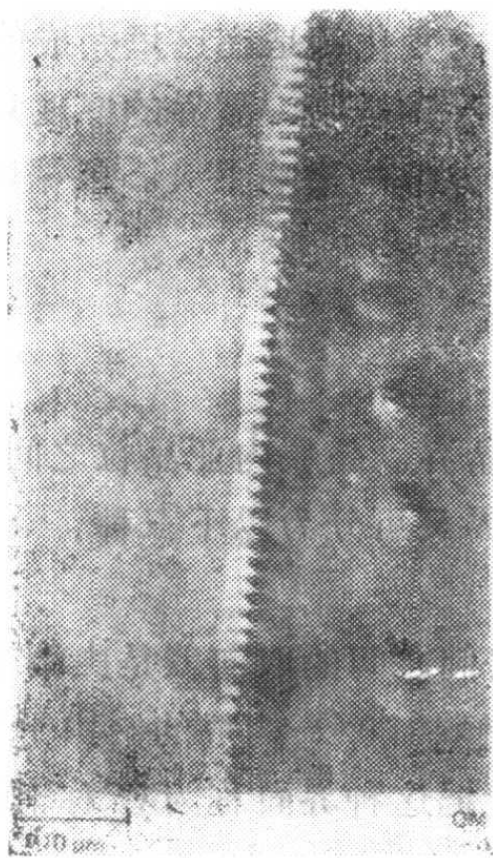


图 10.5 锗晶体中亚晶界上位错蚀坑的排列

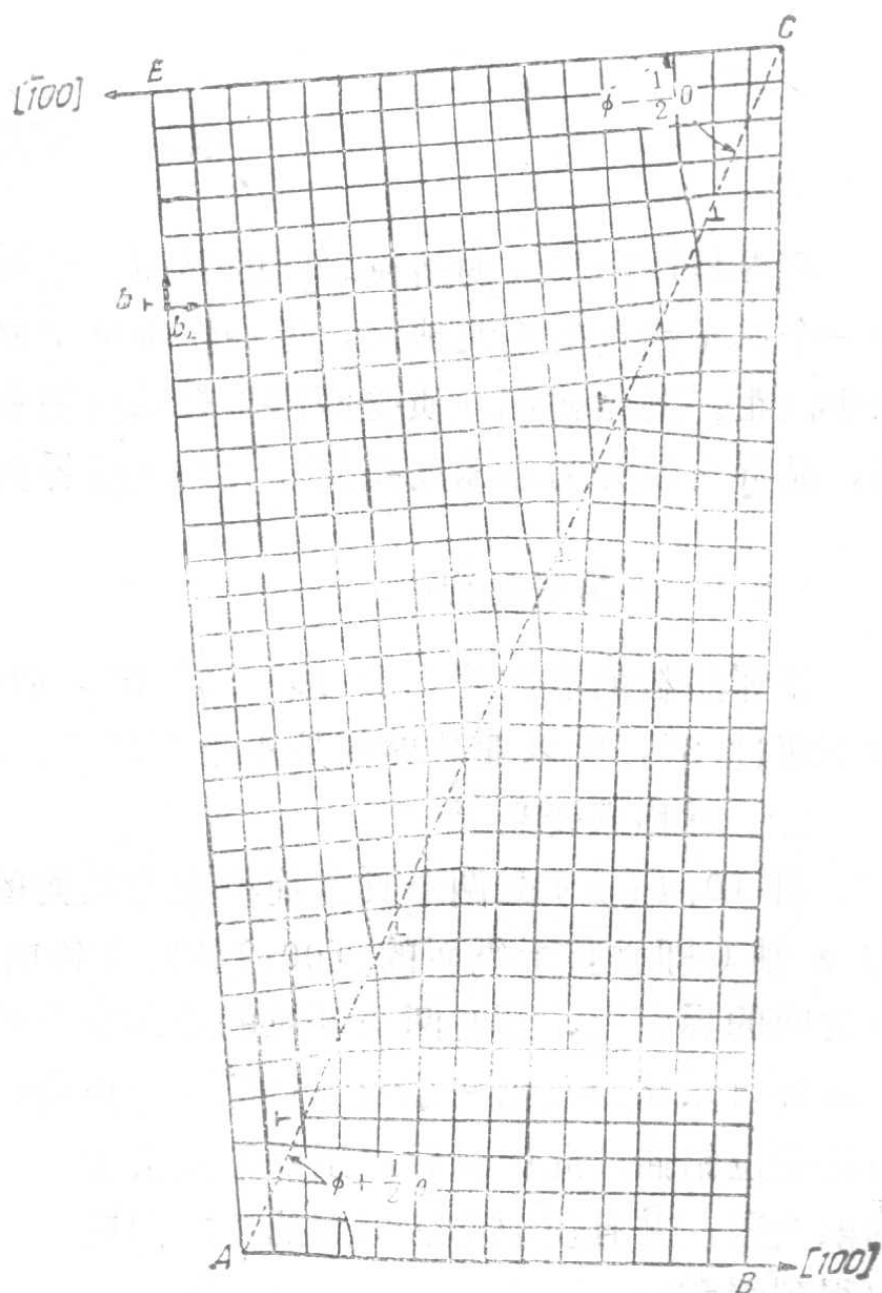
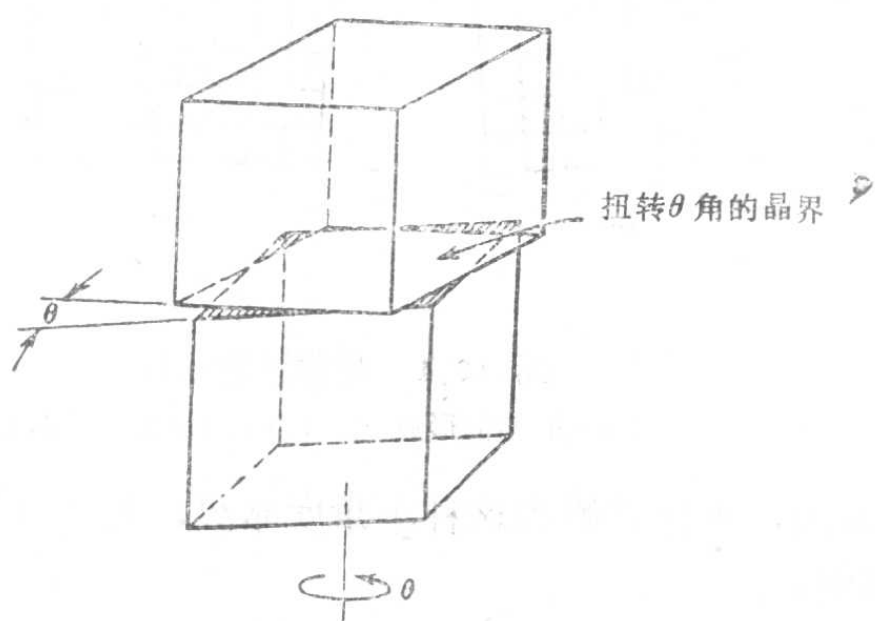
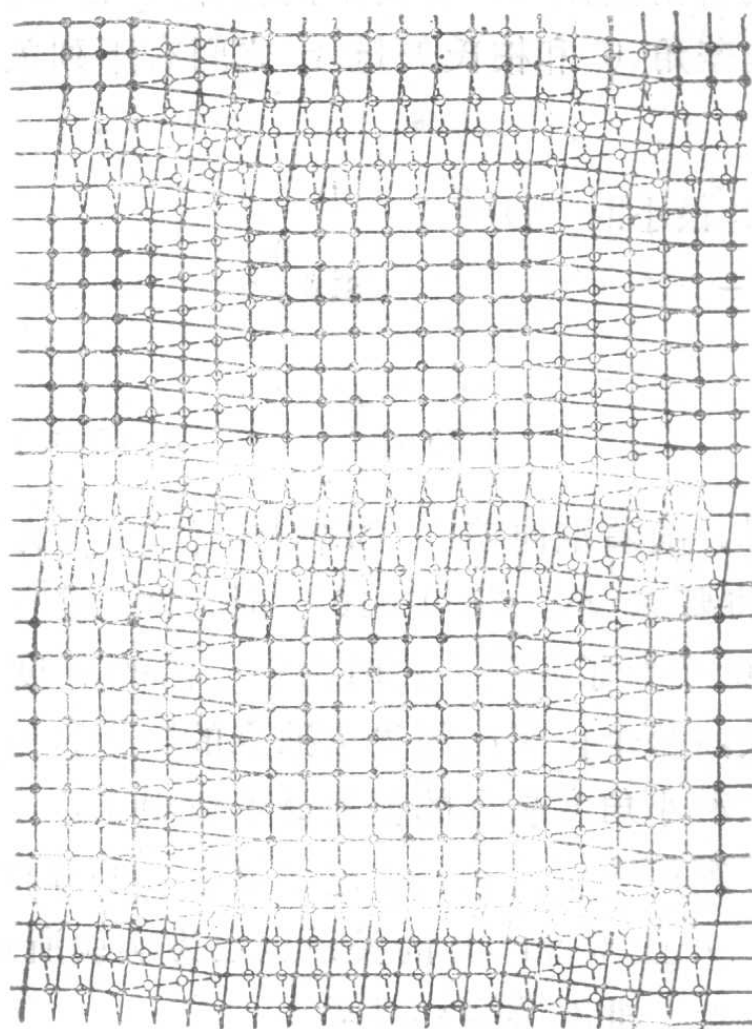


图 10.6 非对称倾斜晶界



(a)



(b)

图10.7 扭转晶界

(a) 晶界的形成 (b) 界面的结构

间距分别为

$$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \phi} \quad D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \phi}$$

式中  $\phi$  为界面与晶粒倾转前的 $[100]$ 方向的夹角, 两组位错的数量与  $\theta$  和  $\phi$  角有关。显然, 可以把对称倾转晶界看成是这种晶界的一个特例。

### 3. 扭转晶界

把图 10.7(a) 中的单晶体沿一个晶面切开, 然后使上下两部分绕垂直于切面的轴相对旋转一个角度  $\theta$ , 结果在切面处就形成了扭转晶界。这种界面与产生取向差的旋转轴垂直, 其自由度为 1。

图 10.7(b) 表明, 扭转晶界是由两组螺型位错交叉成网络构成的, 晶界两侧的原子位置在位错处不吻合, 而在网眼中是吻合的。图 10.8 为铁试样退火组织中位错网络构成的亚晶界。

单纯的倾转晶界和扭转晶界都是小角度晶界的特殊形式, 对于一般的小角度晶界来说, 除了取向差小以外, 其旋转轴与界面之间可以保持任意的取向关系, 因此这种界面具有由刃型和螺型位错组成的更复杂的结构。

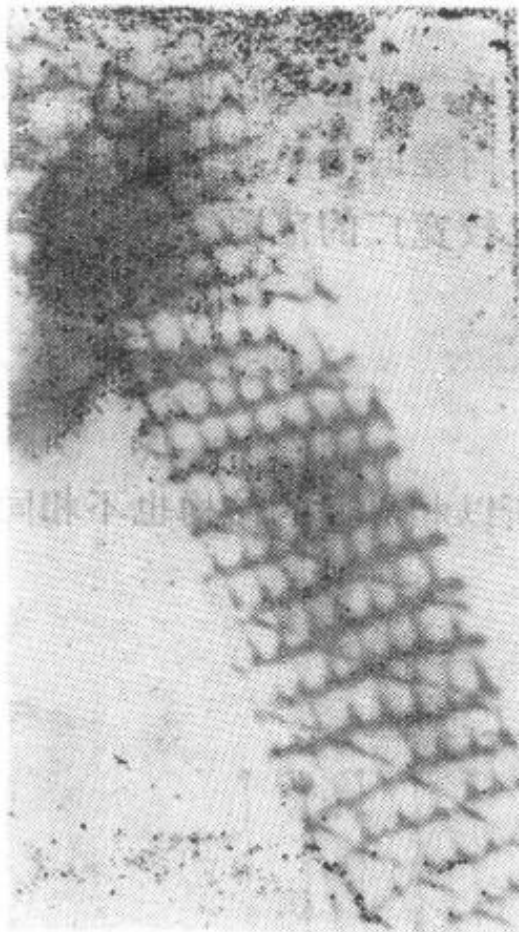


图 10.8 构成亚晶界的位错网络 30000X

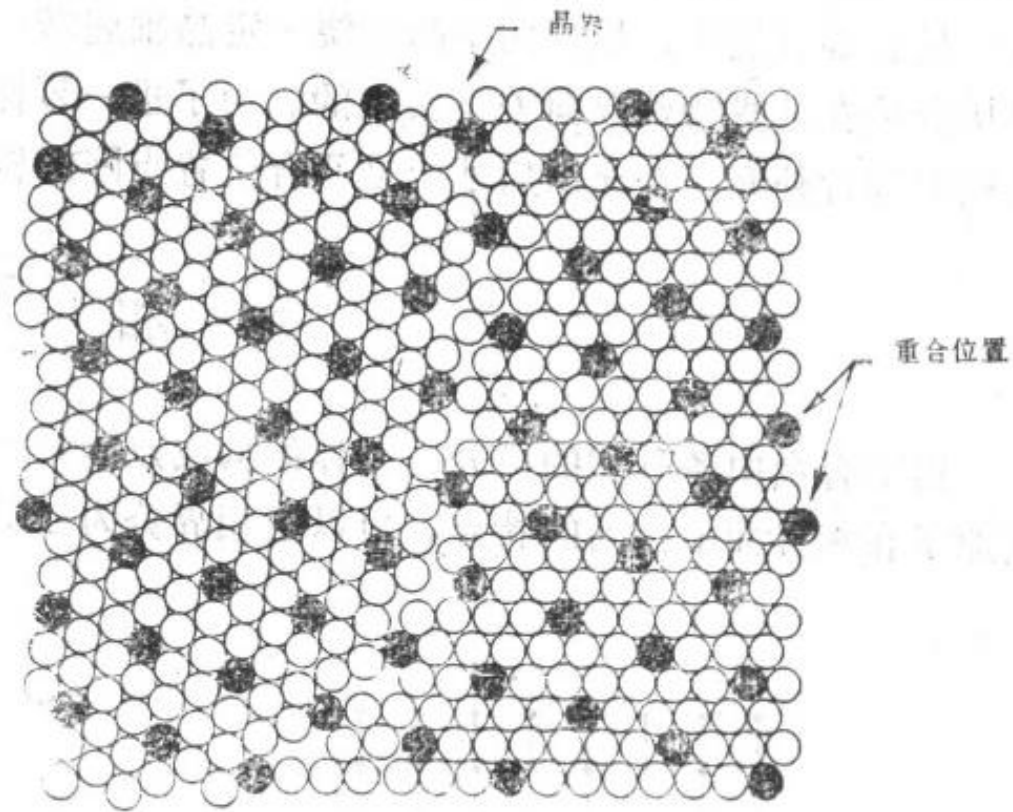


图 10.9 重合位置点阵的模型

## § 3.2 大角度晶界

在小角度晶界上, 相邻晶粒的错配集中于位错附近, 而位错以外的其它地方, 则匹配得较好。但是当晶粒之间的取向差增大, 界面因位错核心连在一起而有很大的畸变时, 再把晶界看成是独立位错组成的就不合适了, 此时必须建立新的晶界结构模型。

在实际金属中, 晶粒之间的三个取向差角  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$  很难同时都在  $10^\circ$  以下, 因此大多数晶界都是大角度 (约  $30 \sim 40^\circ$  左右) 晶界。近年来, 用“重合位置点阵”模型来说明大角度晶界的结构, 已取得较好的效果, 现介绍如下:

设想把两个相邻晶粒的阵点（即原子位置的中心）向晶界以外无限延伸，则经过微小的位置调整以后，必有一部分阵点重合。由这些重合阵点构成的新点阵称为“重合位置点阵”，这个新点阵的晶胞必然比原来的要大。

图 10.9 为取向差相当于绕公共的 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转  $22^\circ$  的两个晶粒， $\langle 111 \rangle$ 轴垂直于纸面，黑点表示点阵延伸以后重合阵点的位置，在图中的情况下，这种位置占原子总数的  $1/7$ ，即每 7 个原子中有一个重合位置。通常把这个比值称为“重合位置密度”，该密度与相邻晶粒的取向差有关。

由图 10.9 可以看出，黑点组成了重合位置点阵，用这个点阵中的晶面结构即可说明原来的晶界结构。当晶界上包含的重合位置越多时，两个晶粒在界面上配合得越好，于是界面上的点阵畸变越小，界面能越低。因此在晶体中，一方面晶粒之间力求保持特殊的差取向，以便形成密度较大的重合位置点阵；另一方面晶界趋向与重合位置点阵中的密排面重合，以便减少晶界能。然而在实际晶体中，后一点往往很难得到满足，因此晶界便进行小面化，即把大部分面积分段地与密排面重合，而各段之间则以台阶相连。这样分解以后，虽然台阶处的原子错排比较严重，但因面积不大，所以总能量还是比较低。总之，在大角度晶界上，既不属于任一晶粒的原子，也有同时属于两个晶粒的原子；并且由于取向不同的两个晶粒的共同作用，晶界上的原子既有受压缩的地区，也有受拉伸的地区。这就是大角度晶界的重合位置点阵模型，这种晶界已在场离子显微镜下观察到。

最后必须说明，尽管两个晶粒绕一定晶轴旋转一定角度以后，就能形成重合位置点阵，但毕竟是在某些特殊取向差下实现的。为了进一步探讨任意取向差时的晶界结构，还需对上述模型进行补充，补充以后才能把重合位置点阵的概念用到比较宽广的范围。

## §4 相 界

由于合金中各种相的成分、晶体结构或点阵常数不同，所以相界面的结构也不相同。根据原子在相界面上排列的特点，可以把相界分为三类：

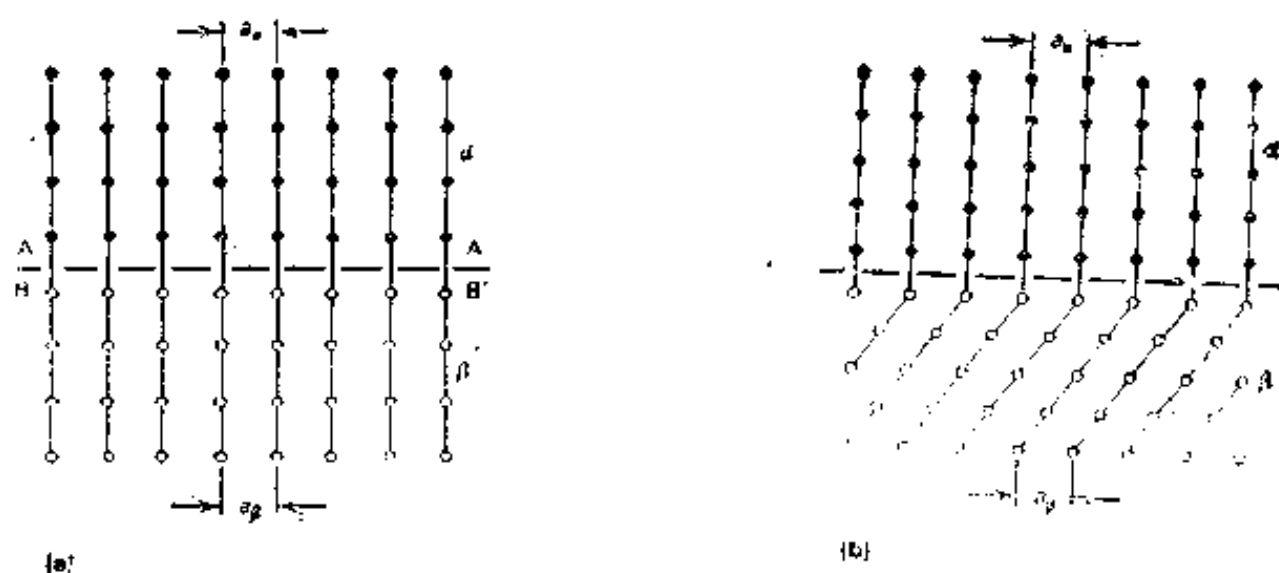


图 10.10 相界面的种类  
(a)、(b) 无应变的共格界面

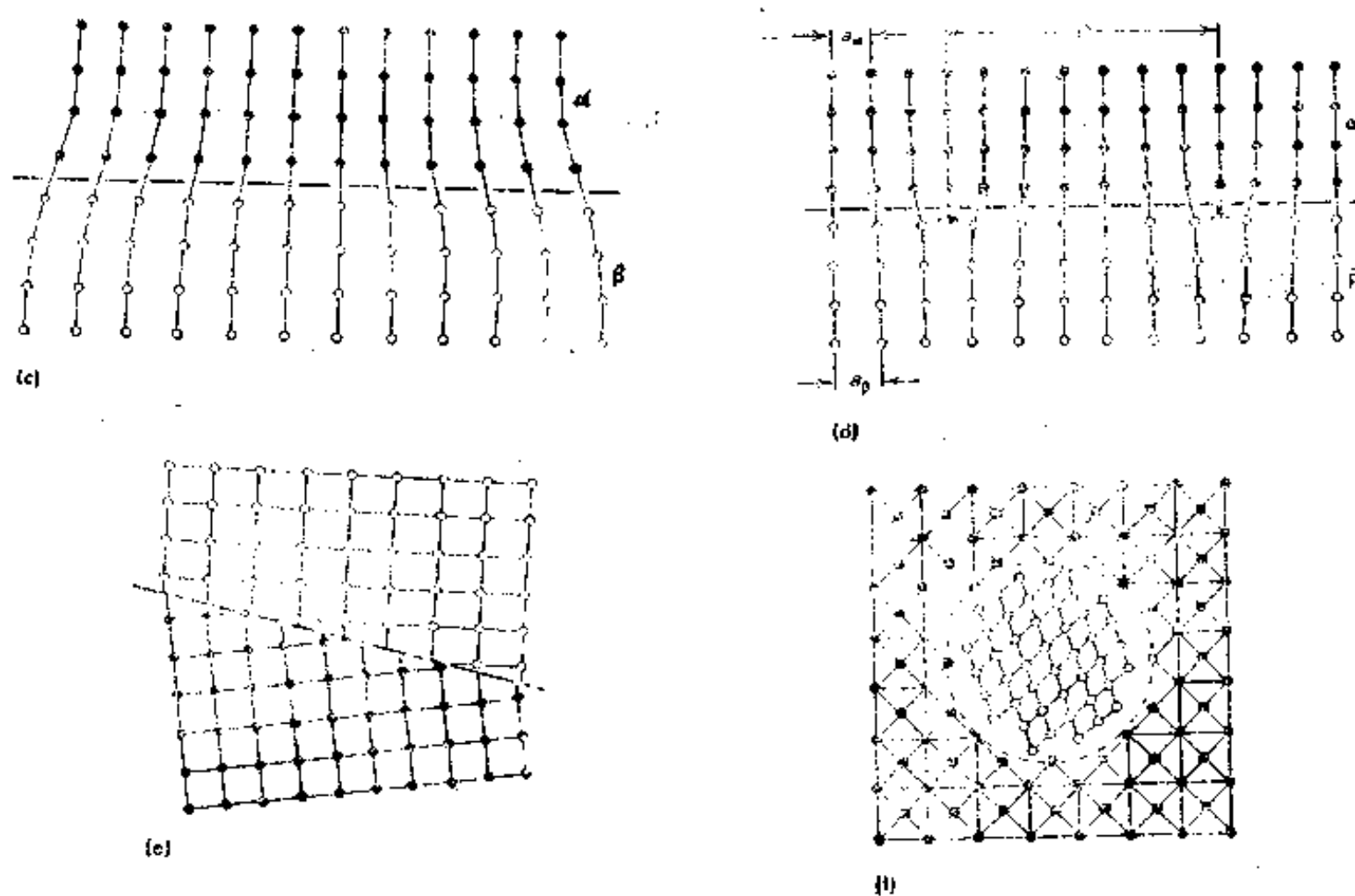


图 10.10 相界面的种类

(c) 有应变的共格界面

(d) 半共格界面 (e)、(f) 非共格界面

#### § 4.1 共格界面

界面上的原子同时位于相邻两相晶格的阵点上，为两相所共有，如图 10.10 (a)、(b) 所示，此时两相的晶格在界面上互相衔接，晶面成一一对应的匹配关系，这种界面称为共格界面。显然，只有相邻晶体具有特殊取向关系的孪晶面才是典型的共格界面；至于不同的相，由于在晶体结构或原子间距上总会有些差异，因此为了保持界面上的共格，除两相之间具有特殊的取向关系以外，界面周围的点阵还必须产生相应的弹性畸变，图 10.10(c) 表明了这种情况。

#### § 4.2 半共格界面

若相邻晶粒的点阵常数差别较大，则界面周围的弹性应变也较大，当增大到一定程度时，界面就不能保持完全共格，此时界面上、下的晶面不能一一对应，于是界面上便形成了一组刃型位错来弥补原子间距的差别，如图 10.10 (d) 所示，从而使界面的弹性应变能降低，共格性尽量得到维持。由于这种界面是由共格区和非共格区相间组成的，两相的原子在界面上只是部分地互相匹配，因此称之为半共格界面或部分共格界面。

若两相在界面处原子间距的相对差值为  $\delta$ ，则

$$\delta = \left| \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \right|$$

式中  $\delta$  为错配度， $a_\alpha$  和  $a_\beta$  为两相的点阵常数，根据  $a_\alpha$  和  $a_\beta$  可以求出半共格界面上的位错间距  $D$  为



$$D = \frac{a_f}{\delta}$$

由上式可知：当  $\delta$  很小、 $D$  很大时，两相的界面可以完全共格；但  $\delta$  很大、 $D$  很小时，位错结构就失去了物理意义，此时两相之间将形成非共格界面。

### § 4.3 非共格界面

完全没有共格关系的界面，称为非共格界面，如图 10.10 (e)、(f) 所示。这种界面与大角度晶界相似，是原子不规则排列的过渡层。

## §5 孪晶界

孪晶界有两种：

### § 5.1 共格孪晶界

孪晶的对称面（孪晶面）即属于此种，因为此面上的原子同时位于两侧点阵的阵点上，为两侧晶体所共有，如图 10.11 所示。

共格孪晶界可以看成是重合位置点阵晶界的一个特殊情况，即整个界面完全由重合位置组成。由于界面两侧的晶体互成镜像对称的取向关系，所以界面附近具有堆垛层错的特征。

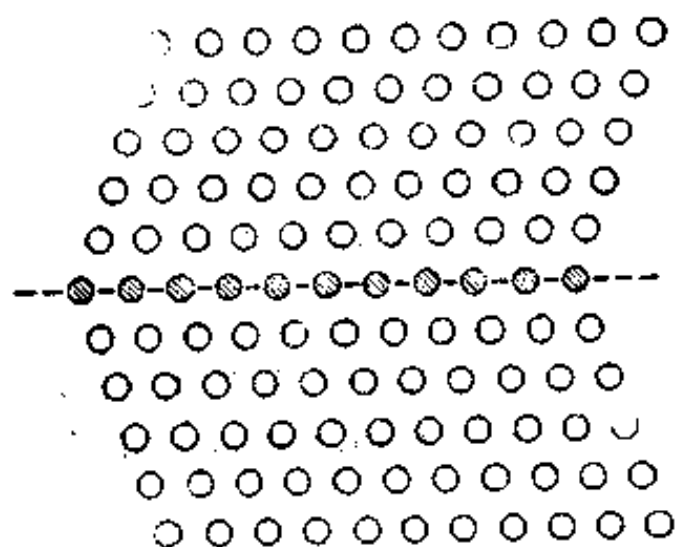


图 10.11 共格孪晶界

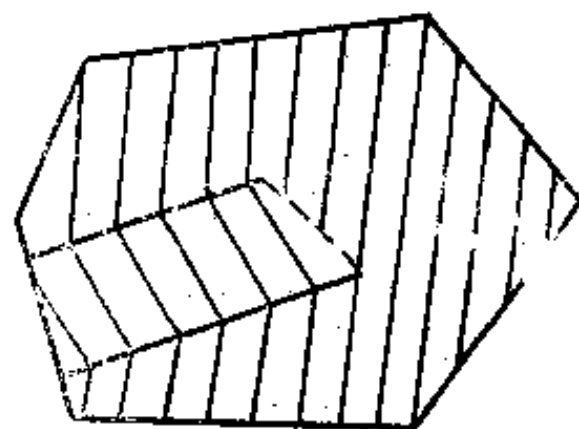


图 10.12 非共格孪晶界

例如在面心立方晶体中，孪晶面为  $\{111\}$  面， $\{111\}$  面的正常堆垛顺序为 ABCABC……，如果从某一层起，堆垛顺序颠倒过来，成为

……ABC ACB ACB……

则中间的 A 面就变成共格孪晶界。而……CAC……处相当于堆垛层错，这里的次近邻原子关系被破坏。

### § 5.2 非共格孪晶界

当孪晶中止于晶体内部时，就会出现与孪晶面不重合的非共格孪晶界，如图 10.12 中的虚线所示。这种界面是孪晶形成时向前运动的面，该界面附近的最近邻原子关系也被破坏。



## §6 界面的能量和性质

由于界面上每个原子的周围环境与晶粒内不同，并且有许多原子离开了平衡位置，使附近的晶体产生点阵畸变，因此界面的能量较高。通常把单位晶界面积上的自由能增量称为晶界能。晶界能与晶体的性质、相邻晶粒的取向差、晶界本身的方位、杂质和温度等有关。

### §6.1 小角度晶界的界面能

小角度晶界的能量主要是由位错能量构成的，因此通过计算位错的能量即可求出界面能。在图 10.13 的对称倾转晶界上，位错的间距为  $D$ ，取一个面积元，其面积为  $D \times 1$ 。由于单位长度刃型位错的能量为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + E_c$$

式中  $E_c$  是位错核心的能量，并且面积元上只有一条位错线，所以单位面积上的界面能为

$$E_B = \frac{E \times 1}{D \times 1} = \frac{E}{D}$$

根据(10.1)式  $D = b/\theta$ ，所以

$$E_B = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + E_c \frac{\theta}{b}$$

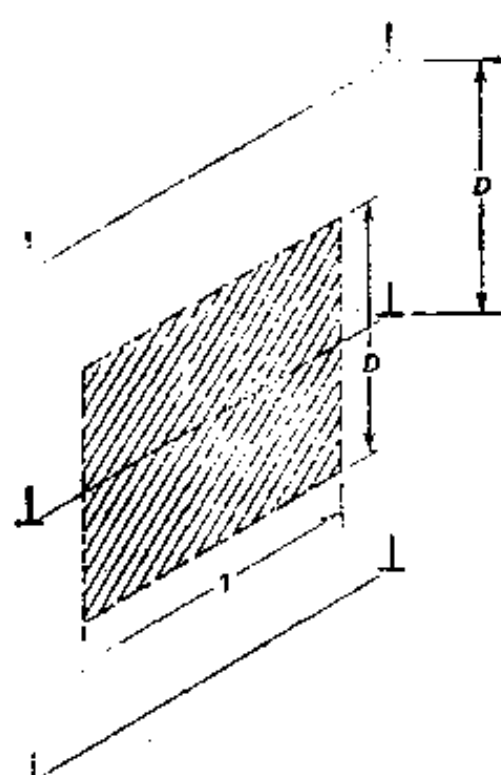


图 10.13 对称倾转晶界上的位错列

从图 10.13 可知，位错之间的拉、压应力场交替存在，在距晶界面大于  $D$  的地方，诸位错的应力场互相抵消，即不产生长程应力场，因此应取  $R = D$ 。如果再近似地取  $r_0 = b$ ，则对称倾转晶界的晶界能为

$$\begin{aligned} E_B &= \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \theta \cdot \ln \frac{1}{\theta} + E_c \frac{\theta}{b} \\ &= E_0 \theta (A - \ln \theta) \end{aligned} \quad (10.2)$$

式中  $E_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$ 、 $A = 4\pi(1-\nu)E_c/Gb^2$  均为常数，可见  $E_B$  随着  $\theta$  的增加而增大。上式可以用于其它类型的小角度晶界，但  $E_0$  与  $A$  的数值有所差别。

图 10.14 为铜的晶界能与位向差的关系，图中的虚线是根据 (10.2) 式作出的理论曲线，实线是按测量值作出的实验曲线。可以看出，当  $\theta$  角小于  $15^\circ$  时，虽然两条曲线的变化趋势相近，但数值不尽相同，只有在  $\theta < 5 \sim 6^\circ$  时，理论值才与实验值一致。产生这个结果的原因首先由于 (10.1) 式只是在  $\theta$  很小时才能成立，其次因为  $\theta$  较大、 $D$  较小时， $R$  将趋近于  $r_0$ ，因此 (10.2) 式就不适用了。

### §6.2 其它界面的界面能

一般地说，界面能可以分为两部分：一部分是化学键能，这是由界面上原子间的结合键

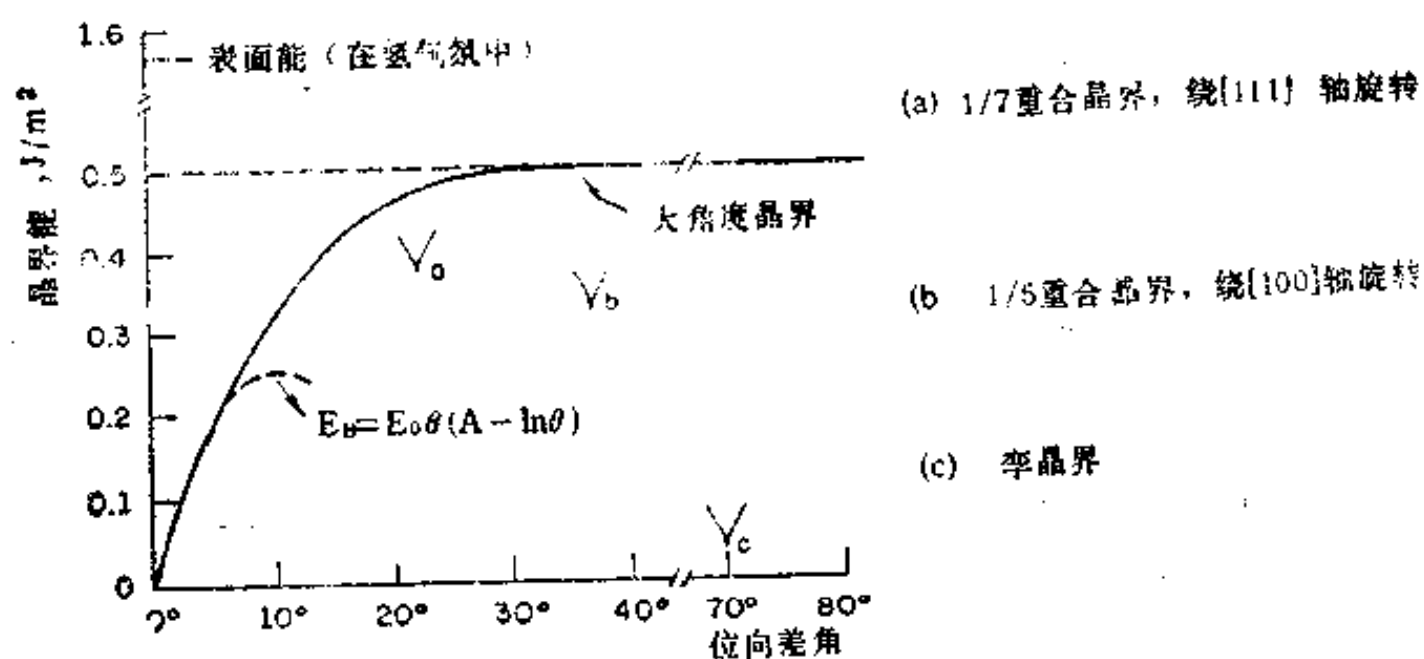


图 10.14 铜的晶界能与位向差的关系

数目和强度发生变化引起的；另一部分是原子离开平衡位置引起的应变能。不同结构的界面除界面能的大小不同以外，这两部分能量在界面能中所占的比例也不相同。

在共格界面周围，点阵产生畸变，所以界面能中以应变能为主。

在部分共格界面上，共格区的界面能也是以应变能为主；而非共格区的位错处，因化学键的数目和强度都发生了变化，所以界面能是以化学键能为主。

至于非共格界面则与大角度晶界相似，由于界面上原子间的结合键与晶粒内部有很大差异，所以界面能中以化学键能为主。

界面能的大小依共格、半共格、非共格界面的顺序递增，分别为  $0.05 \sim 0.2$ 、 $0.2 \sim 0.5$ 、 $0.5 \sim 1.0$  焦耳/米<sup>2</sup>。图 10.14 中的实验曲线表明，大角度晶界的界面能随着  $\theta$  增加先是缓慢地增大，但很快就达到稳定。然而对某些特殊取向的大角度晶界来说，由于形成了高密度的重合位置点阵，所以晶界能有所下降，例如图 10.14 中的  $1/7$  和  $1/5$  重合位置晶界即如此。

孪晶界也有界面能，由于共格孪晶界上的原子没有发生错排，只是原子面的次近邻关系被破坏，因此界面上的应变能为零、化学键能很低，界面能的大小与层错能类似，但比一般的晶界能低得多，如图 10.14 所示。由此可以推测，在层错能较高的金属中，不易产生孪晶。而非共格孪晶界的界面能较高，与一般的晶界能相近。

### § 6.3 界面的性质

由于界面的结构和能量与晶粒内部不同，所以具有一系列特殊的性质。

除前面提到的晶界上的扩散速率比晶粒内部快，并且在常温下晶界提高金属的强度以外。由于界面的能量高，有自发向低能状态转变的趋势，所以当温度较高、原子的动能较大时，就会发生界面平直化和晶粒长大的过程。这种过程可以使界面的总面积减少、总能量降低，从而使系统更加稳定。例如钢在热处理时，奥氏体晶粒就随加热温度的升高而不断长大。

另外，从界面的结构、能量和扩散的特点，以及它们与溶质原子和点缺陷的交互作用可

知, 晶界在金属固态相变时起重要的作用, 相变形核往往从这里开始。因此相变前的原始晶粒越细, 晶界越多, 新相的形核率越大。

再有, 在腐蚀性介质中, 由于晶界上的原子处于不稳定状态, 腐蚀速率比晶粒内部快, 所以在金相腐蚀时可以把晶界显示出来。但是当应力和腐蚀共同作用时, 晶界处往往是容易产生断裂的薄弱环节。

最后还应指出, 实验结果表明在平衡状态下, 晶界处的溶质原子浓度可能比晶粒内部高10~1000倍。这种溶质或杂质原子在晶界上富集的现象称为晶界内吸附, 也叫平衡偏析。这种偏析与凝固时出现的成分不均匀不同, 后者是非平衡现象, 可以通过均匀化处理消除。

内吸附产生的原因是由于晶界处的点阵畸变和结构疏松, 使溶质原子在晶界上引起的畸变能比在晶粒内部小, 因此溶质原子将自动向晶界处富集, 以便使系统的能量降低。当然在能量的驱使下, 有时也可能产生晶界上溶质原子的贫化。

晶界上的偏析量与合金中溶质元素的含量成正比, 与温度成反比, 此外还与相邻晶粒的取向差和晶界的位向有关。例如小角度晶界上的偏析, 是溶质原子与位错的交互作用造成的; 而大角度晶界的错配更严重, 因此内吸附作用也更强烈。

晶界偏析与许多重要的金属学现象例如晶界强化、晶界腐蚀、回火脆化、再结晶组织的形成以及晶粒长大受阻等有关。像钢中的碳、氮、硼、磷等元素都容易发生内吸附, 例如微量( $<0.005\%$ )的硼富集在晶界上可以提高钢的淬火性能; 如果晶界上富集有害的杂质, 则使钢材明显地脆化。

## §7 晶界的运动

金属中的很多组织变化都与晶界运动有关。晶界的运动方式有两种: 一种是沿界面的滑动, 另一种是沿垂直于界面方向的移动, 像晶粒长大就是靠晶界移动使一些晶粒增大, 另一些晶粒缩小完成的。

为了研究晶界运动, 需引入晶界迁移率  $B$  的概念。 $B$  是指在单位驱动力作用下的移动速度, 若晶界移动的驱动力为  $F$ 、移动速度为  $v$ , 则

$$B = \frac{v}{F}$$

或

$$v = FB$$

可见晶界的移动速度决定于驱动力和迁移率, 下面分别讨论之。

### §7.1 晶界移动的驱动力

塑性变形时, 驱使孪晶界和小角度倾转晶界移动的力都是机械力。而金属发生组织变化(例如晶粒长大)时, 晶界移动的驱动力则基本上属于化学力, 化学力的来源是系统自由能的降低。

#### 1. 相邻晶粒的能量差

当相邻晶粒的化学位不同, 如  $\mu_1 > \mu_2$  时, 则此化学位梯度即对原子施加一个化学力  $F$

$$F = -\frac{\Delta\mu}{\lambda}$$

式中  $\Delta\mu$  为化学位差,  $\lambda$  为晶界厚度, 负号表示  $F$  与化学位梯度的方向相反, 即指向能量降低的方向。于是在化学力的作用下, 晶粒 I 的原子穿过晶界向晶粒 II 迁移, 这就相当于晶界向晶粒 I 的方向移动, 并且移动的速度为

$$v_{\text{晶界}} = -v_{\text{原子}} = B \frac{\Delta\mu}{\lambda}$$

同理, 其它原因引起的晶粒之间的能量差也会构成晶界移动的驱动力, 例如在冷变形金属中, 由于相邻晶粒的变形度不同, 储存的畸变能也就不同, 这种能量差也会驱使原子向储能低的晶粒迁移, 而晶界则反向移动。

## 2. 界面曲率

晶粒长大可以使系统的总界面能降低, 而长大时的晶界移动则与界面的曲率有关。

在一个曲率半径为  $r$  的圆柱界面上, 取一个面积元, 如图 10.15(a)所示, 图 10.15(b)为面积元的侧视图。设界面张力为  $\sigma$ , 则作用在面积元上的力为  $\sigma l$ , 当  $d\theta$  很小时,

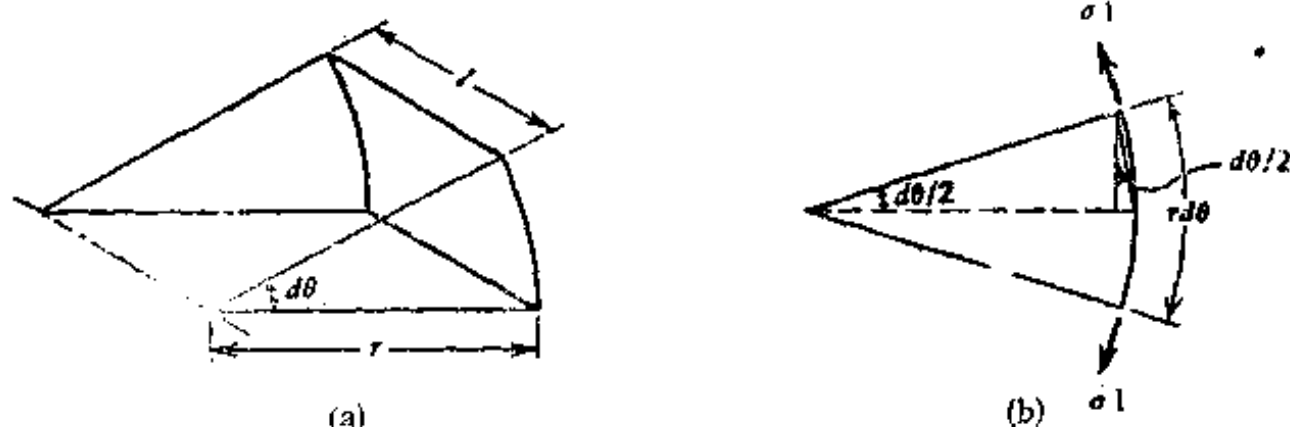


图 10.15 从圆柱界面上取下的面积元  
(a) 面积元的立体图 (b) 面积元的侧视图

两个张力的水平分力皆为  $\sigma l \sin(d\theta/2)$ 。由于界面要保持平衡, 所以其凹侧的压力必然大于凸侧, 并且这个压力差  $\Delta P$  应与界面张力的水平分力相等, 即

$$2\sigma l \sin\left(\frac{d\theta}{2}\right) = \Delta P \cdot l \cdot r d\theta$$

当  $d\theta$  很小时,  $\sin(d\theta/2) \approx d\theta/2$ , 所以

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r}$$

可见, 压力差决定于界面张力和界面曲率。

通常, 界面不是圆柱面, 而是一般的任意曲面, 这种曲面的曲率可以用两个主曲率半径表示。主曲率半径的定义是: 通过曲面上某一点法线的平面与曲面的交线为法截线, 任一点的法截线有无穷多条, 其中曲率最大和最小的两条主法截线的曲率半径  $r_1$  和  $r_2$ , 即为曲面在该点处的主曲率半径。对于任意曲面来说, 用与上述类似的力学平衡方法, 可以求出

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

如果界面为球面, 则  $r_1 = r_2 = r$ , 于是

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (10.3)$$

由热力学可知, 在恒温时

$$d\mu = \bar{V} dp$$

式中  $\bar{V}$  为比容。假定界面两侧的比容相等, 将上式从界面一侧积分到另一侧, 则得

$$\mu_I - \mu_{II} = \bar{V} (P_I - P_{II}) = \bar{V} \Delta P$$

式中 I、II 表示界面两侧的两个晶粒, 对于球形晶界, 可得

$$\mu_I - \mu_{II} = \bar{V} \frac{2\sigma}{r} \quad (10.4)$$

由于界面凹侧的压力较高, 所以凹侧晶粒的化学位也较高, 因此原子由凹侧向凸侧迁移, 而晶界则由凸侧移向凹侧。总之, 界面曲率引起相邻晶粒的化学位差, 从而提供了晶界迁移的驱动力, 并且晶界向其曲率中心方向移动的结果使一些晶粒缩小而消失、另一些晶粒则长大。

## § 7.2 影响迁移率的因素

### 1. 溶质或杂质原子

少量溶质或杂质原子对晶界移动有显著的影响, 图 10.16 所示为锡对铅晶界迁移速度的影响, 图中实线表明微量的锡可以使铅的晶界移动速度降低 4 个数量级。降低的原因显然与溶质原子在晶界的富集有关, 富集以后由于两者的交互作用, 使晶界移动时需拖曳着溶质原子一起前进。但溶质原子的运动速度受其扩散速率的限制, 因此对晶界移动产生了阻力, 这个阻力使晶界的迁移率降低。

图 10.16 中的虚线表明, 某些特殊取向差的晶界其迁移率对杂质含量不敏感, 在相同含锡量的情况下, 这种晶界的迁移速度比一般晶界大很多。上述现象显然与特殊取向差晶界上的重合位置密度大, 从而使杂质原子不易产生内吸附有关。不过当温度较高时, 由于吸附在晶界上的溶质原子“气团”逐渐“蒸发”, 所以晶界的迁移率将会增大, 并且大角度晶界的移动速度也不再随取向差改变。

### 2. 温度

界面迁移率  $B$  与晶界扩散系数  $D_b$  之间的关系为

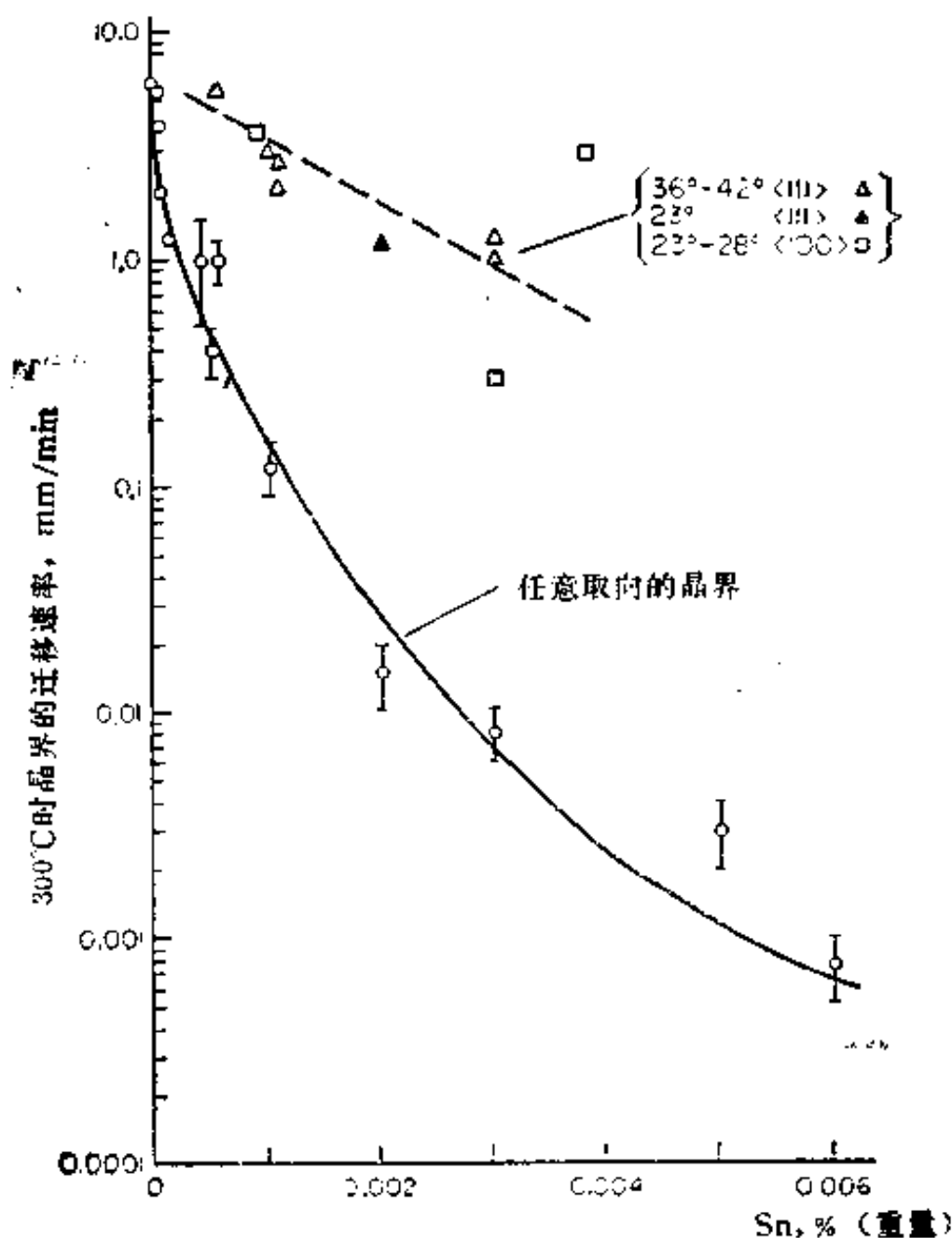


图 10.16

图 10.16 锡对铅晶界迁移速度的影响

$$B = \frac{D_b}{kT}$$

由于扩散系数  $D_b$  随温度升高成指数关系增加，并且指数项的影响超过了  $1/T$  项，所以  $B$  与温度的关系可写成

$$B \approx C e^{-Q_b/kT} \quad (10.5)$$

式中  $Q_b$  为晶界移动的激活能。可见，温度对晶界迁移率的影响很大，温度越高，原子的动能越大，晶界的移动速度越快。

### 3. 相邻晶粒的取向差

晶粒之间的取向差影响晶界的结构，因而影响其扩散系数。当取向差趋于零时，晶界的扩散系数将明显地减小，趋近于晶格的扩散系数，因此，小角度晶界的迁移率通常低于大角度晶界。不过，如前所述，晶界结构还影响溶质原子在晶界上的吸附量，当取向差很大，溶质原子在晶界上富集得较多时，晶界的迁移率也比较小。只有在特殊取向差的晶界上，由于杂质吸附得少，迁移率才能达到最大值。

### 4. 第二相颗粒

合金中的第二相颗粒对晶界移动有阻碍作用，假设第二相质点是球形颗粒，半径为  $r$  如图 10.17 所示，晶界的界面张力为  $\sigma$ 。当晶界运动到与质点相遇时，必然沿移动方向给质点一个推力，而质点对晶界作用一个阻力，这个阻力可由界面张力的垂直分量算出。另外，根据表面张力的平衡关系，可以证明当晶界通过时，在三叉结点  $A$  处晶界将弯成与颗粒表面垂直，以便保持张力平衡。因此算出的第二相质点对晶界的阻力为

$$F = 2\pi r \cos\theta \cdot \sigma \sin\theta = \pi r \sigma \sin 2\theta$$

当  $\theta = 45^\circ$  时， $F$  达到最大值，即

$$F_{max} = \pi r \sigma$$

上式为一个质点对晶界的阻力，若晶界单位面积上有  $n_s$  个质点，则对晶界运动的总阻力为

$$F_{maxs} = \pi r \sigma n_s$$

$n_s$  的求法是：在晶界上取单位面积，在此面积两侧各取  $r$  的长度，形成图 10.18 的体积。由于第二相颗粒的半径为  $r$ ，因此所有中心在此体积内的颗粒都应与此单位面积相交。如果第二相质点在金属中均匀分布，并且单位体积中的颗粒数为  $N$ ，则

$$n_s = 1 \times 1 \times 2r \times N = 2rN$$

于是

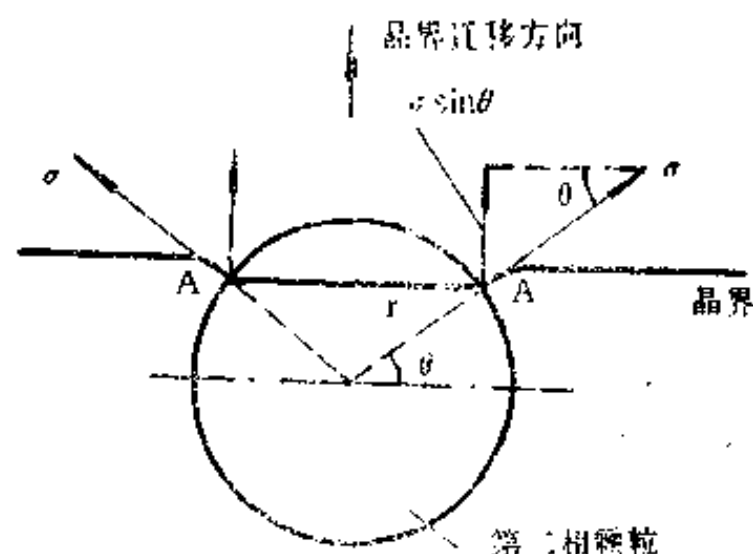


图 10.17 晶界与第二相颗粒的交互作用

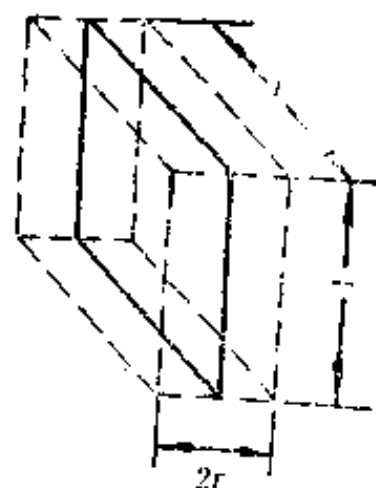


图 10.18 计算  $n_s$  的体积



$$F_{\text{晶界}} = 2\pi r^2 N \sigma$$

而单位体积金属中第二相质点所占的体积分数为

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 N$$

所以

$$F_{\text{晶界}} = \frac{3}{2} \frac{f \sigma}{r} \quad (10.6)$$

上式表明，第二相的体积分数越大和颗粒半径越小，则对晶界运动的阻力越大，当这种阻力与晶界移动的驱动力相等时，晶界就停止运动，此时的晶粒直径达到极限尺寸。由此可见，第二相的数量越多、颗粒越细小，晶粒所能长到的极限尺寸越小。

## §8 界面能与组织形貌

如同表面能影响晶体外貌一样，界面能也影响显微组织的平衡形貌。

### §8.1 单相组织

在单相组织中，界面能将影响晶粒的形状。图 10.19 所示为三晶界相交处的张力平衡，图中的三个晶粒相交于界棱，界棱垂直于图面，晶粒之间的晶界上有界面张力  $\sigma_{12}$ 、 $\sigma_{23}$ 、 $\sigma_{31}$ ，而  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  为界面角。

在界面张力的作用下，每个晶界都力图转动自己的方位，以便减小自己的面积达到平衡。但对能量低的共格孪晶界和对称倾转晶界来说，若转动一个角度离开其对称位置，就意味着界面能升高，因此转动时需要有一个较大的转矩，也就是这些稳定的晶界不易转动。而对于界面能不随晶界方位改变的大角度晶界来说，其转动时所需的转矩几乎为零。

如果忽略晶界本身转动的趋势，则界面能仅为相邻晶粒取向差的函数。当三叉结点处的界面张力达到平衡时，可得

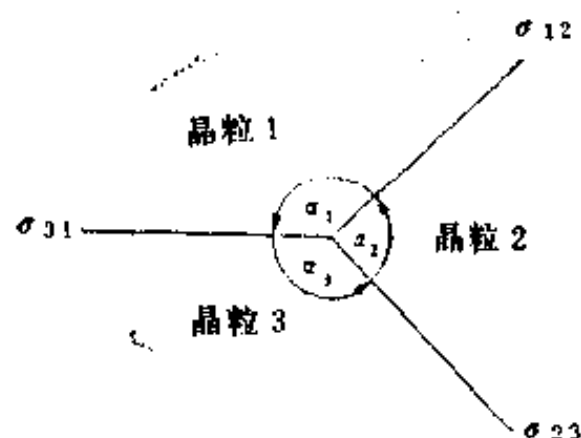


图 10.19 三晶界相交处的张力平衡

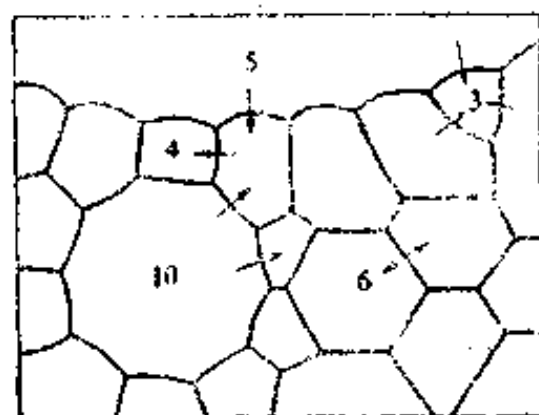


图 10.20 晶粒边数对晶界曲度的影响

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin \alpha_3} = \frac{\sigma_{23}}{\sin \alpha_1} = \frac{\sigma_{31}}{\sin \alpha_2} \quad (10.7)$$

式中的界面角可以测量出来，因此若已知某一个界面张力，就可以算出另外两个。

由于金属中一般为大角度晶界（取向差在  $30 \sim 40^\circ$  左右），其界面能与取向差无关，大体上为定值，即  $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31}$ 。所以单相组织平衡时，根据 (10.7) 式应  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 120^\circ$ ，这种平衡形貌已在实验中观察到，由此可见，晶粒理想的二维平衡形状应是内角为  $120^\circ$  的六边形。

虽然晶粒呈六边形时能量低而稳定,但在实际金属中,晶粒的边数并不相同。通常,为了使界面角达到  $120^\circ$ ,边数小于六的晶粒(即尺寸较小的晶粒),其晶界必然向外凸,而边数大于六的大晶粒,其晶界必须向内凹,如图 10.20 所示。于是根据界面向曲率中心移动的规律,当晶界迁移时,大晶粒将不断地长大,而小晶粒将逐渐缩小、直至消失。

另外,当四个晶粒相交成一条界棱时,若在这样的条件下,界棱向右移动一段距离,即分解成两个三叉界棱(图 10.21),则可使总界面能降低。由此可见,三叉界棱更稳定。

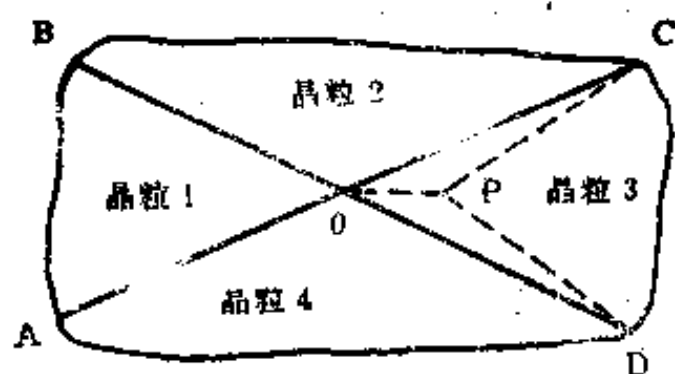


图 10.21 四叉界棱的分解

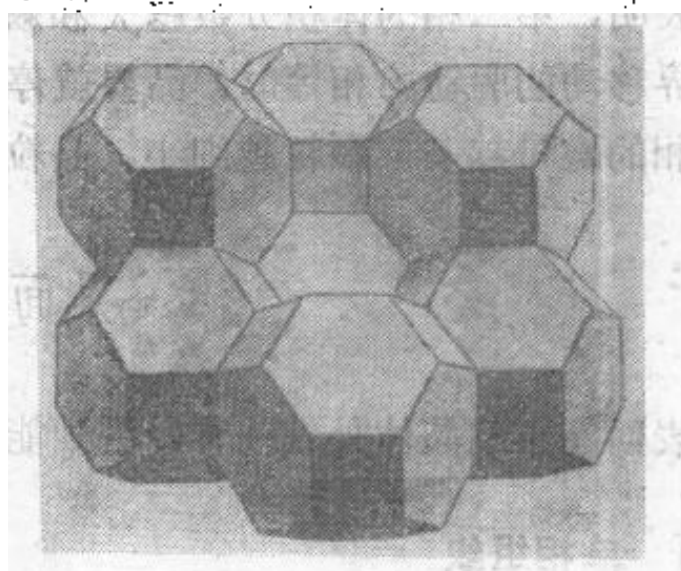


图 10.22 十四面体的外貌

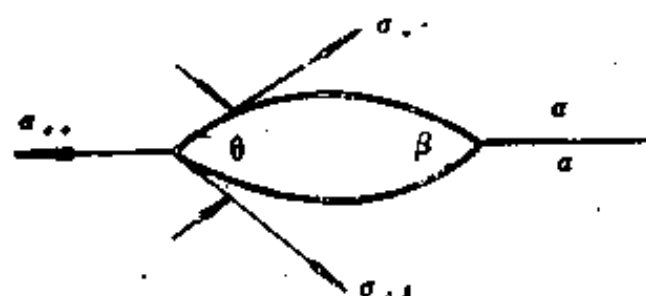
至于在单相合金中,晶粒的三维平衡形貌,开尔文(Kelvin)于 1894 年根据界面张力的平衡条件和晶粒应无空隙地堆积在一起的原则,提出表面积最小和最佳填满空间的形状是十四面体,该十四面体有六个 $\{100\}$ 面和八个 $\{111\}$ 面,如图 10.22 所示。但这种形状不能满足三晶粒交于一条界棱时界面角为  $120^\circ$  的要求。另一种可能的形状是十二面体,每个面均为五边形,虽然这种形状不能填满空间,但其特征与实际晶粒的测量结果吻合得较好。

实际上,多晶体晶粒的大小、形状和面数是多样化的。戴施(Desch)用汞使  $\beta$  黄铜沿晶界解体,然后研究其晶粒形状,得知每个晶粒的平均面数为 12.48。威廉斯(Williams)和史密斯(Smith)测出每个面的平均棱边数为 5.06。这些平均特性很接近五边形十二面体,他们的研究表明,大晶粒确实比小晶粒具有更多的面。

## § 8.2 复相组织

在合金中,第二相与基体之间界面能的大小决定了第二相的形貌和分布。通常,少量第二相可能分布在基体相的晶内、晶界、界棱或界角上。当处于晶内时,若相界面上界面能各向异性不明显,则第二相为球状;若界面能的方向性很强,则第二相成为由低能量晶面包围起来的多面体。当第二相位于基体相的界面上时,一般呈双球冠形,如图 10.23 所示。

如果界面张力在结点处达到平衡,则



$$\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cos \frac{\theta}{2}$$

图 10.23 第二相位于基体相的界面上

式中  $\theta$  为二面角,它取决于界面张力的比值  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\alpha\beta}$ ,而  $\theta$  的大小又决定了第二相的形状,如图 10.24 所示。例如当  $\sigma_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha\beta}$  时,  $\theta = 120^\circ$ ,此时第二相呈凸透镜状;当  $\sigma_{\alpha\beta} \gg \sigma_{\alpha\alpha}$  时,  $\theta$  趋于  $180^\circ$ ,第二相呈球状,相当于不湿润的情况;而  $\sigma_{\alpha\beta} \ll \sigma_{\alpha\alpha}$  时,  $\theta$  趋于  $0^\circ$ ,即第二相沿界面铺开形成一

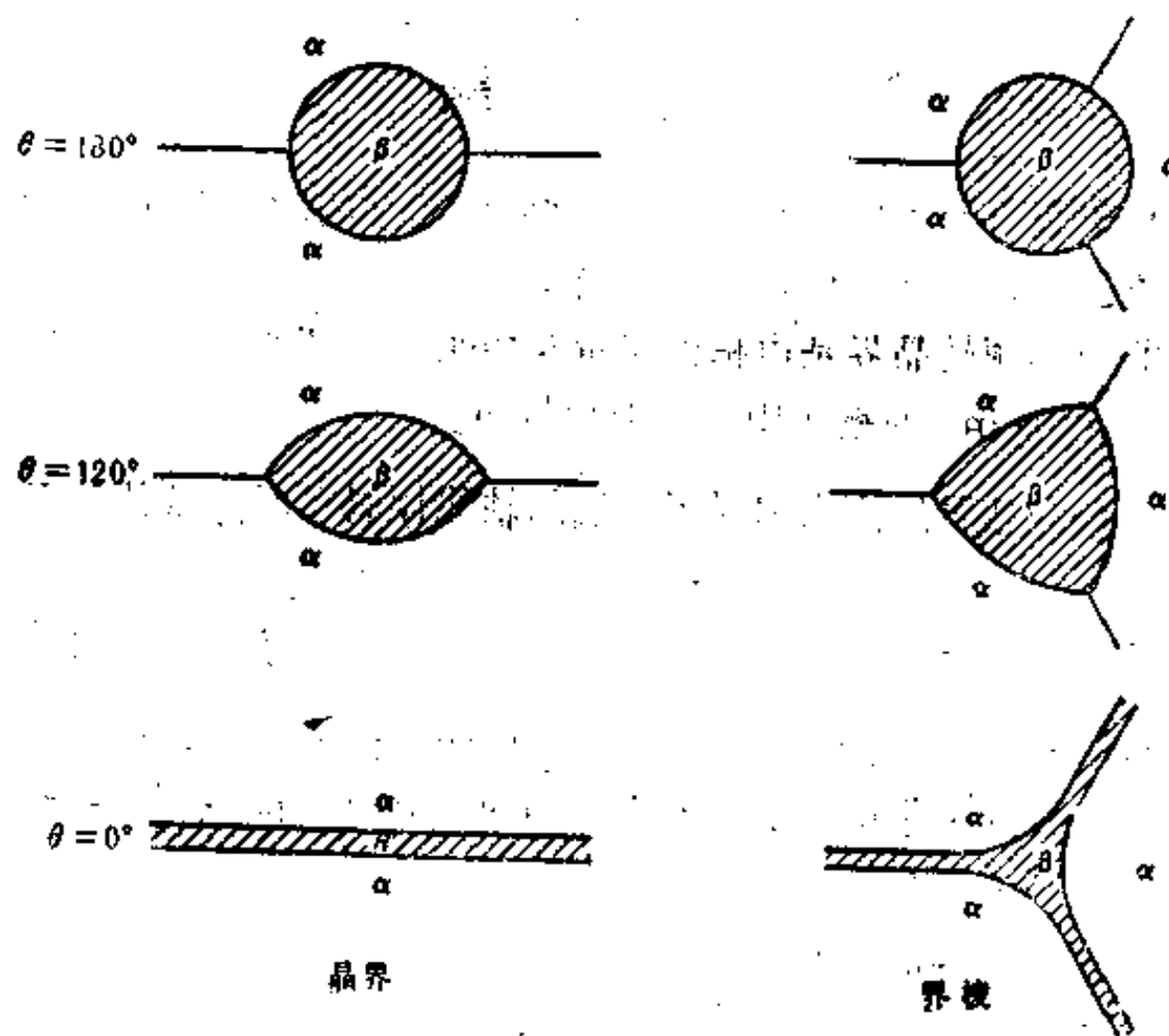


图 10.24 二面角与第二相形貌的关系

个薄层，相当于完全湿润的情况。

图 10.24 右边各图列出了第二相在界棱上的形貌，用同样方法还可分析出第二相处于界角时的形貌。不过从图 10.25 所示的第二相形貌可以看出，在二维金相磨面上很难把第二相的各种形貌完全区别开来。

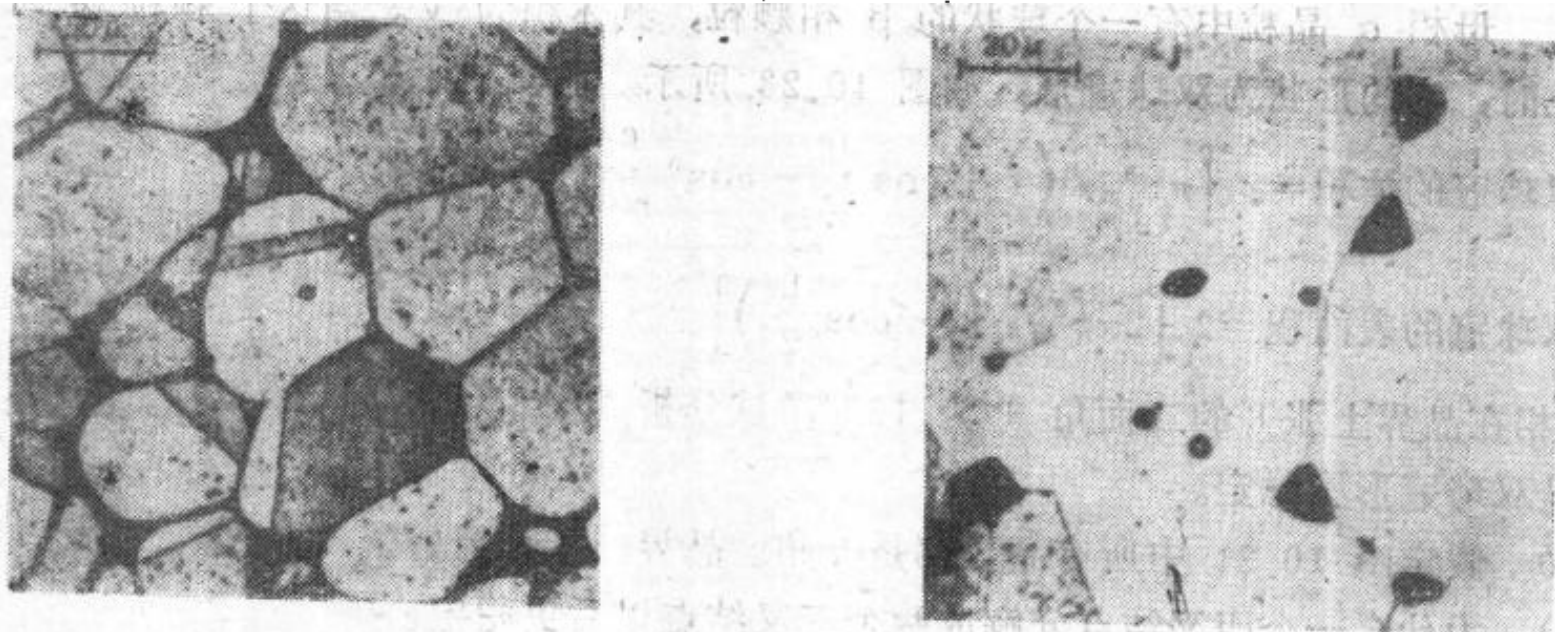


图 10.25 第二相在显微组织中的形貌

(a)  $\theta = 0^\circ$  (b)  $\theta = 80^\circ$

界面能与第二相形貌的关系在冶金工艺过程中是有实际意义的，例如钢中的 FeS 夹杂与奥氏体相之间的  $\theta$  值较小，可以将奥氏体的晶界湿润，但 FeS 的熔点较低 ( $988^\circ\text{C}$ )，在热加工时容易熔化，从而使奥氏体的晶界受到破坏，因此导致钢材热脆。

## 习 题

1. 已知柏氏矢量  $b=0.25\text{nm}$ , 如果对称倾转晶界的取向差角  $\theta=1^\circ$  和  $10^\circ$ , 求晶界上位错之间的距离。从计算结果可得到什么结论?

2. 为什么非对称倾转晶界是由柏氏矢量互相垂直的两组刃型位错构成?

3. 在直径为  $0.1\text{mm}$  的铜线中, 晶粒比较粗大。

1) 若一个大角度晶界的法线相对于铜线的轴线倾斜  $20^\circ$ , 试估计退火以后这个晶界会发生什么变化。

2) 若原来倾斜的是对称倾转小角度晶界, 退火后晶界还会发生变化吗?

4. 在铝 (点阵常数为  $4.05\text{Å}$ ) 晶体中测得晶粒内部的位错密度为  $5\times 10^{12}\text{m}^{-2}$ 。假定全部是刃型位错, 并且全集中在亚晶界上, 而每个亚晶粒的截面均为大小相等的正六边形, 亚晶粒之间的取向差角为  $2^\circ$ 。试求

1) 亚晶界上位错之间的距离。

2) 亚晶粒的每边长度和每平方米中的亚晶粒数目。

5. 根据图 10.19 中的三叉结点上表面张力的平衡关系, 推导 (10.7) 式。

6.  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个相相交于三叉结点, 如果  $\alpha$  相张开的二面角为  $82^\circ$ ,  $\beta$  相的二面角为  $110^\circ$ , 表面能  $\sigma_{\alpha\beta}$  为  $0.3\text{J/m}^2$ 。求  $\sigma_{\beta\gamma}$  和  $\sigma_{\gamma\alpha}$ 。

7. 金属在高温、真空下达到平衡时, 为什么抛光表面与晶界相交处会形成沟槽? 如果晶界与抛光表面相垂直, 表面能与界面能之比为  $3:1$ , 求沟槽底部的二面角。

8. 假设在基体  $\alpha$  相的三叉结点上有一个  $\beta$  相颗粒, 试画出二面角  $\theta$  为  $180^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $30^\circ$  及  $0^\circ$  时  $\beta$  相颗粒的形状。

9. 母相  $\alpha$  晶粒中有一个球状的  $\beta$  相颗粒, 其体积为  $V$ 。当这个颗粒移到  $\alpha$  相的晶界上时, 它的形状为双球冠形, 如图 10.23 所示。已知

$$\text{双球冠的体积} = 2 \left[ \pi r_{\alpha\beta}^3 \left( 2 - 3\cos\frac{\theta}{2} + \cos^3\frac{\theta}{2} \right) / 3 \right]$$

$$\text{双球冠的表面积} = 2 \left[ 2\pi r_{\alpha\beta}^2 \left( 1 - \cos\frac{\theta}{2} \right) \right]$$

若  $\beta$  相在晶界上张开的二面角  $\theta$  为  $120^\circ$ , 试分析  $\beta$  相在晶内呈球状更稳定, 还是在晶界上呈双球冠形更稳定。

10. 假定图 10.21 中所有晶界都是大角度晶界, 试分析

1) 为什么一个四叉结点分解成两个三叉结点以后更稳定?

2) 什么情况下沿垂直方向分解成两个三叉结点? 什么情况下沿水平方向分解成两个三叉结点?

## 参 考 文 献

1. 冯端、王业宁、丘第荣, 金属物理(上册), 科学出版社, 1964。

2. R.W.K.Honeycombe, 《The Plastic Deformation of Metals》, Second Edition,

American Society for Metals, 1984.

3. John D. Verhoeven, *«Fundamentals of Physical Metallurgy»*, John Wiley & Sons, New York, 1975.
4. G.F. Carter, *«Principles of Physical and Chemical Metallurgy»*, American Society for Metals, 1979.
5. Marc Andre Meyers and Krishan Kumar Chawla, *«Mechanical Metallurgy, Principles and Applications»*, Prentice-Hall, 1984.
6. Peter Haasen, *«Physical Metallurgy»*, Cambridge University Press, 1978.
7. A.G. Guy and J.J. Hren, *«Elements of Physical Metallurgy»*, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Co., 1974.
8. G.A. Chadwick and D.A. Smith, *«Grain Boundary Structure and Properties»*, Academic Press, 1976.

## 第十一章 回复、再结晶和晶粒长大

塑性变形和退火是用来控制金属显微组织、以获得所需性能的重要工艺方法。

当金属通过塑性变形进行冷加工时，变形时所消耗的机械功，大部分转变为热而自金属逸出，只有一小部分能量以点缺陷、位错、层错等形式储存在晶体中。因此，处于较高能量状态的冷变形金属，在热力学上是不稳定的。在热激活的帮助下（例如在退火时所能提供的那样），冷变形金属要经历一系列显微组织变化的过程，转变到较低的能量状态。伴随着显微组织的变化，金属的性能也要产生相应的变化。

冷变形金属退火时要经历回复、再结晶和晶粒长大三个主要阶段。这种划分是近似的，由于显微组织的不均匀性，各阶段之间经常有一些重叠。在某种程度上可以说，不同金属的退火行为各不相同，即使不同纯度的同一金属，其退火行为也有差异，但是退火各阶段的一些基本现象对于不同金属却都是相似的。本章主要介绍冷变形金属退火时所发生的各种现象，主要是显微组织和性能的变化。

### §1 回 复

冷变形金属退火时，组织和性能最早期的变化就意味着回复的开始。在回复阶段要发生以下组织变化：①点缺陷及点缺陷群的消除；②位错的相消和重新排列；③多边化或亚晶的形成和长大；④再结晶晶核的形成。这些组织变化都不涉及大角度的迁移，因此，在回复阶段，变形金属的组织基本不变。

#### § 1.1 退火过程的驱动能

冷变形金属退火时，储存在金属中的能量，就是进行回复和再结晶的驱动能。通过测量释放的储能及其动力学，就能获得回复过程的有用信息。储能是以热的形式释放出来，因此可以在一定的加热速率或是在等温条件下用量热技术对它进行测量，试验结果以能量释放率或功率差随温度或时间而变化的曲线来表示。

图 11.1 为 99.96% 纯镍以  $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$  的加热速率进行非等温退火时，冷变形试样与标准试样的功率差随温度而变化的情况。试验时用两块试样，一块是经过冷变形的，另一块为退火的，两块试样分别在两个炉子中以恒定的速率加热并记录下每个炉子所需的功率。由于冷变形试样加热时要缓慢释放出储能，加热所需功率较少，因此功率差  $\Delta P$  正比于储能。由图可以看到，小应变试样（压缩 10%）在  $120^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$  和  $520^{\circ}\text{C}$  处出现三个峰，头两个峰对应于回复，第三个峰对应于再结晶。曲线下的面积正比于释放的储能，这说明再结晶过程的驱动能小于发生在较低温度时回复过程的驱动能。对于大应变试样（压缩 70%），中心大约在  $320^{\circ}\text{C}$  的峰对应于再结晶，所释放的能量远多于小应变试样，且出现的温度低得多。第二个回复峰与再结晶峰部分重叠，因此模糊不清。发生在  $120\sim 130^{\circ}\text{C}$  之间的第一个回复峰仍然相当低。



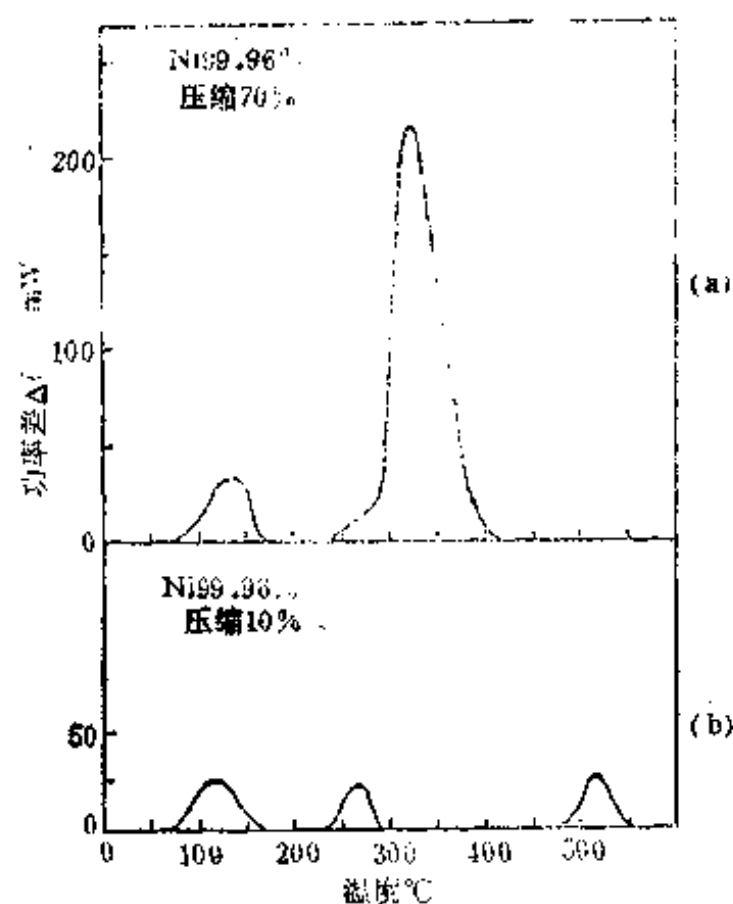


图 11.1 纯镍能量释放率随温度的变化  
(加热速率:  $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )

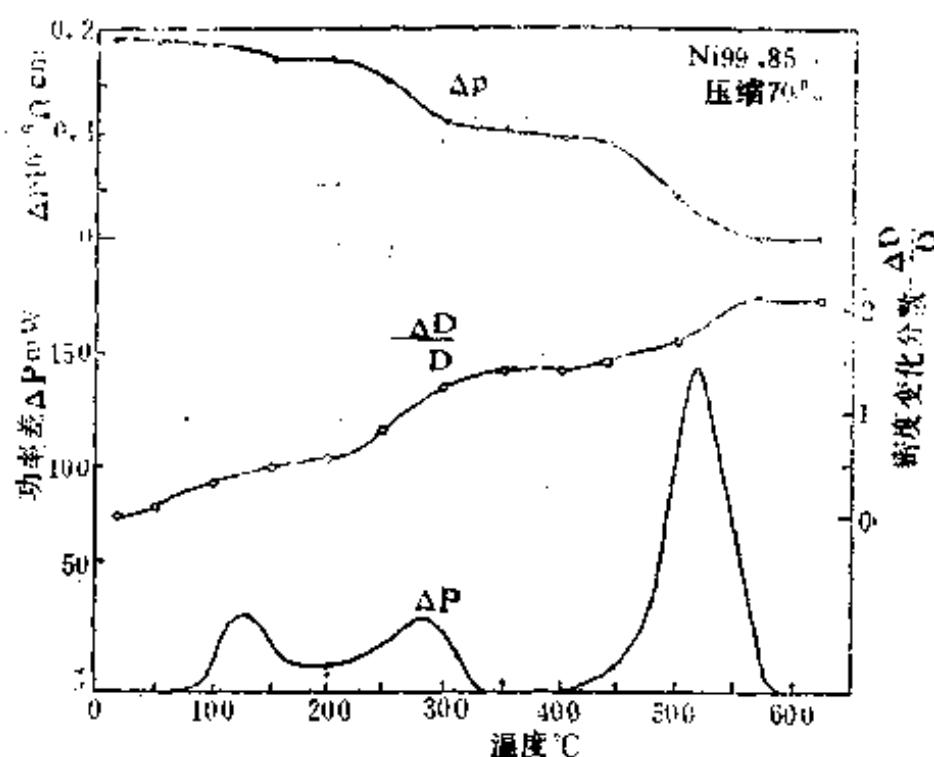


图 11.2 纯镍的电阻率、密度和能量释放率随温度的变化 (加热速率:  $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )

小应变试样的总储能较少, 大部分储能在回复过程中释放, 只有小部分用作再结晶驱动力, 因而再结晶要在高得多的温度下才能发生。大应变试样的总储能较多, 回复过程释放的能量只占总储能的一小部分, 大部分储能留作再结晶驱动力, 因此大应变试样的再结晶温度较低。

### § 1.2 电阻率、密度和加工硬化的回复

图 11.2 为 99.85% 纯镍压缩应变 70% 后, 储能释放率 (用功率差  $\Delta P$  来表示)、电阻率改变 ( $\Delta P$ ) 和密度差相对变化 ( $\Delta D/D$ ) 随退火温度的变化。由图可以看出, 回复过程中电阻率的下降和密度的增加分两个阶段, 并与储能释放曲线上的两个小峰相对应。当再结晶进行时, 密度进一步增加, 电阻率显著下降, 这时对应于能量释放曲线的最大峰。

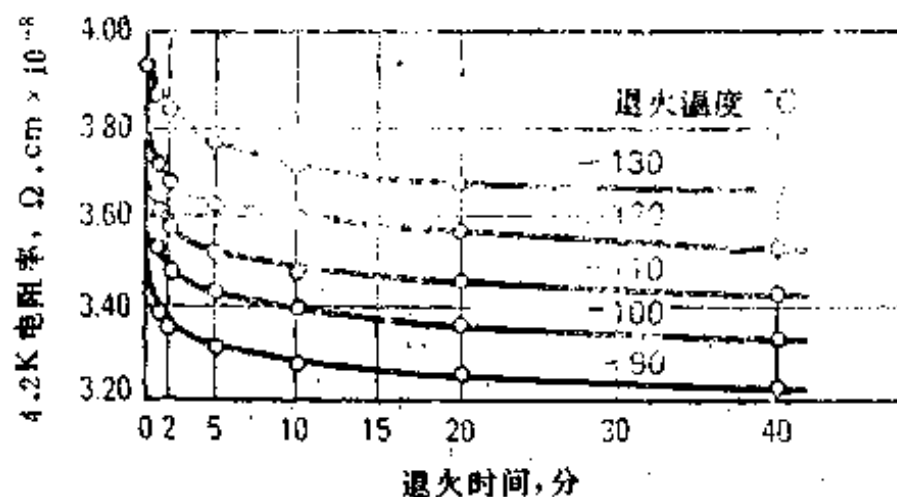


图 11.3 纯铜在不同温度退火时, 电阻率随时间的变化

图 11.3 为冷变形铜在等温退过程中电阻率的变化。试样在 4.2K 进行扭转变形, 然后在不同温度进行等温退火, 再在 4.2K 测定其电阻率。由图可以看出, 在等温退火早期阶段, 电阻率急剧降低, 随后的变化比较缓慢, 最后趋于一个平衡值。

如果六方系金属单晶体的滑移是在基面进行的, 则拉伸变形引起的加工硬化, 就可以通过回复完全消除, 而不必通过再结晶。对于立方金属, 如果在系易滑移区进行单滑移, 也可以观察到类似现象; 但是如果进行多系滑

移,所引起的加工硬化比较大,这时只有一小部分加工硬化可以通过回复来消除。

图 11.4 为区域熔炼铁在  $0^{\circ}\text{C}$  拉伸变形 5% 后,在不同温度退火时的回复,图中使用一个参数  $(1-R)$ ,其定义是  $R = (\sigma_M - \sigma) / (\sigma_M - \sigma_0)$ ,式中  $\sigma_M$  为晶体变形后的流变应力,  $\sigma_0$  为晶体未经变形时的流变应力,  $\sigma$  为晶体经过部分回复后的流变应力,因此  $R$  表示回复的分数,而  $(1-R)$  则表示残余应变硬化分数。可以看出,图中曲线的特征与上图十分相似。

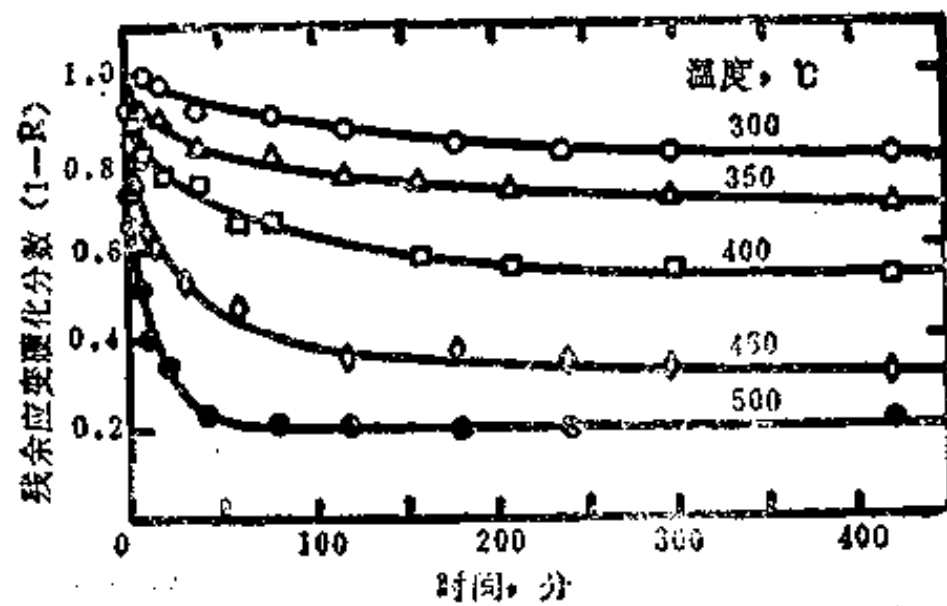


图 11.4 纯铁在不同温度退火时的回复

### § 1.3 回复动力学

试验结果表明,各种性能的等温回复具有以下共同特点:(1)没有孕育期;(2)开始变化速率最高,随后变慢;(3)长时间保温后,性能十分缓慢地趋于平衡值。这样的动力学表明,等温回复速率与退火时间成反比,即:

$$dR/dt = a/t \quad (11.1)$$

式中  $R$  为回复分数,  $t$  为等温退火时间,  $a$  是与温度有关的常数。

对于给定的温度,将 (11.1) 式积分,可得

$$R = a \ln t + b \quad (11.2)$$

式中  $b$  是与温度有关的常数。(11.2) 式表明,如果将  $R$  对退火时间  $t$  的对数作图,则得到一条直线,  $a$  是直线的斜率,  $b$  是直线截距。

回复速率与温度的关系,一般是阿累尼乌斯关系,即任意性质  $x$  的变化速率为

$$dx/dt = A \exp(-Q/RT) \quad (11.3)$$

式中  $A$  为速率常数,  $Q$  为与过程有关的激活能,  $R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度。

将 (11.3) 式两边取对数,可得

$$\ln(dx/dt) = \ln A - Q/RT \quad (11.4)$$

因此,当性质变化速率取对数坐标,对  $1/T$  作图,则直线斜率为  $Q/R$ ,从而可以求得激活能  $Q$ 。

### § 1.4 多边化

在讨论一般冷变形金属中的位错在回复过程中发生的变化以前,让我们先看两个比较简单的特殊情况。一种情况是单晶体在变形时只进行单滑移而不受到任何弯曲,则在退火时残存的位错可以在其滑移面上运动。异号位错由于相互吸引而抵消,结果残存位错的浓度及分布很快就和未变形金属基本相同,也就是说,变形引起的加工硬化在回复过程中就完全消除了。另一种情况是将单晶体进行弯曲变形,图 11.5a 给出试样的取向关系。试样以  $[211]$  方向为轴进行弯曲变形,使滑移在  $(01\bar{1})$  晶面进行,产生了一些额外的同号刃型位错(图 11.5b)。将弯曲变形单晶体进行退火,滑移面上的位错将通过滑移和攀移,使平滑的

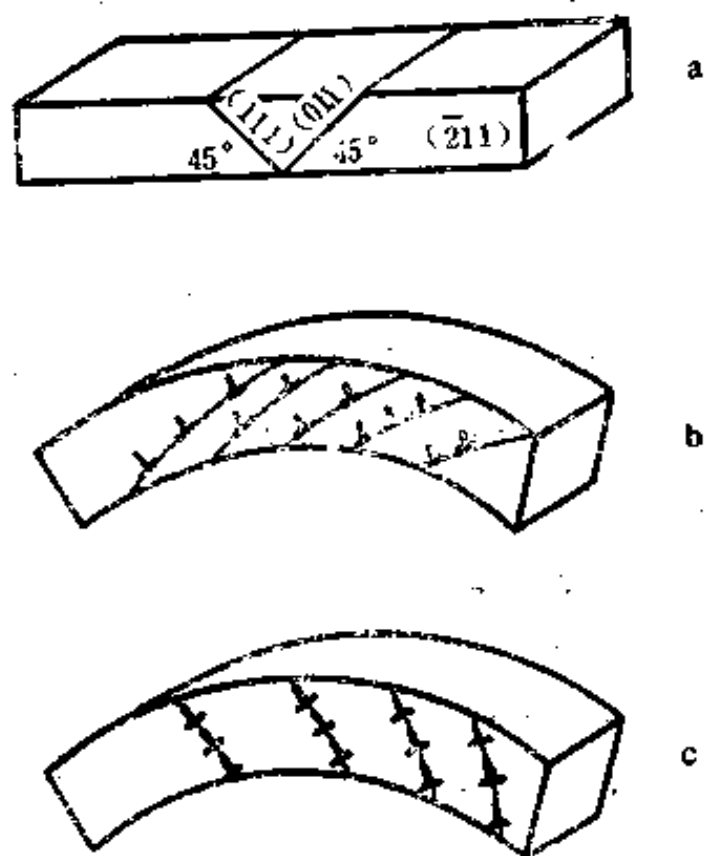


图 11.5 单晶体的弯曲变形  
(a)取向关系, 示出(211)、(011)、(111)晶面  
(b)弯曲变形后滑移面上的位错  
(c)退火后形成的位错墙

弯曲滑移面变成由刃型位错墙分隔开的多边形(图 11.5c), 这一过程叫做多边形化。由于等间距的位错墙具有最低的总能量, 所以同号位错这样地重新排列起来, 可得到更稳定的组态。换句话说, 位错组态能量的降低就是多边形化过程的驱动力。

图 11.6 为用蚀坑法显示 Fe-3.25%Si 单相固溶体单晶体在弯曲变形和多边形化后位错组态的变化情况, 单晶体的取向关系与图 11.5a 相同。图(a)为弯曲变形后, 中性轴附近蚀坑的分布, 蚀坑沿 [111] 滑移方向分布, 紧靠中性轴部分为纯弹性弯曲, 因此没有蚀坑。图(b)为 700°C 退火 1 小时后的蚀坑分布, 这时位错已开始进行攀移, 沿垂直于滑移方向的(111)面排列起来, 但是沿滑移方向仍然有不少位错。图(c)为 850°C 退火 1 小时后的蚀坑分布, 此时绝大多数位错已在垂直于滑移方向的(111)面排列起来, 但是多边形化尚未完成位错的间距还不均匀, 因此亚晶界不够明锐。随着

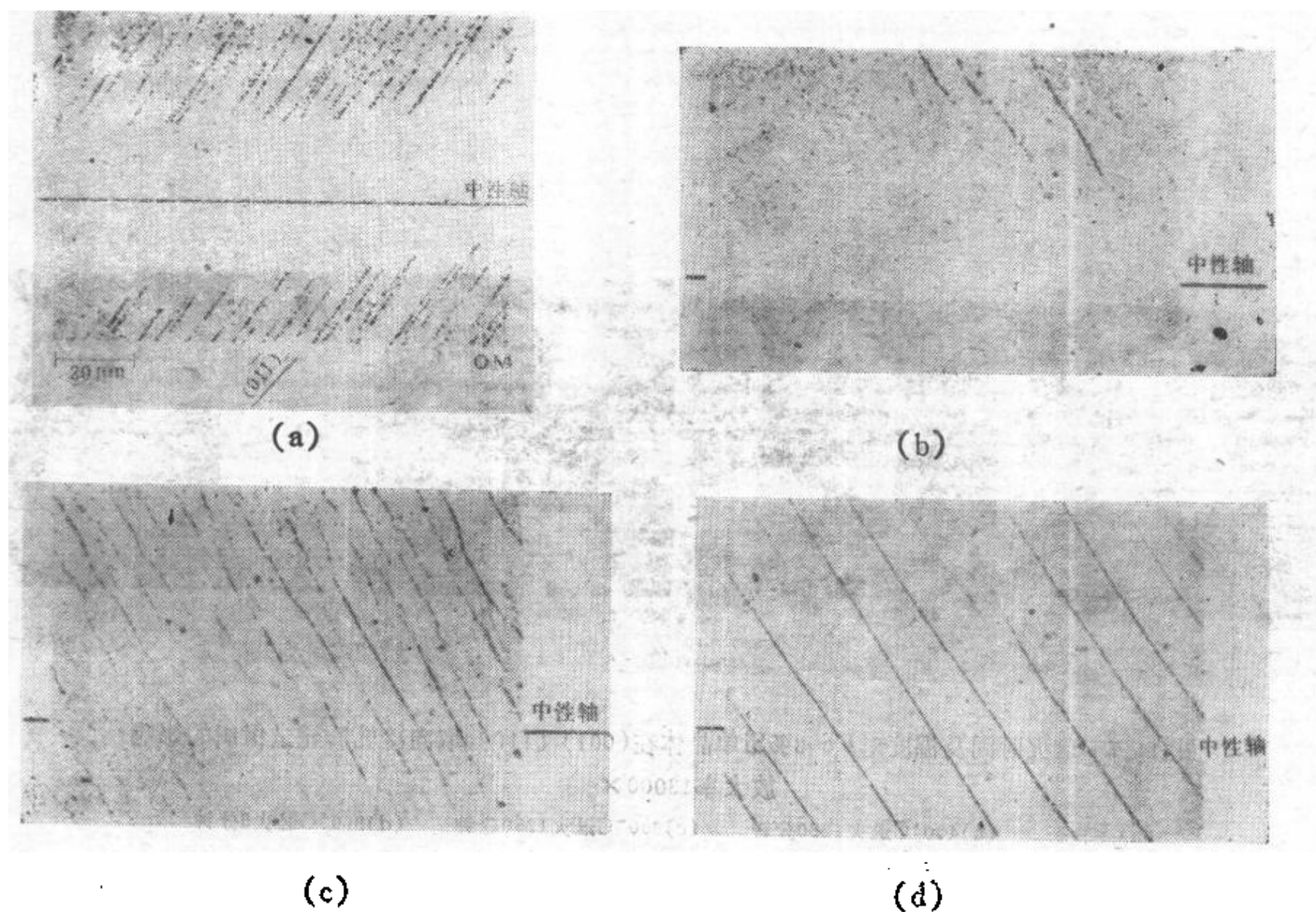


图 11.6 Fe-3.25%Si 单晶体弯曲变形及退火后的表面蚀坑

(a)变形后 (b)700°C 1小时 (c)850°C 1小时 (d)975°C 1小时 放大率:(a)545×, 其余550×

退火温度的升高, 所有的位错都将沿(111)面排列, 形成亚晶界, 而且亚晶界的间距还会增大, 即亚晶粒要进行长大, 如图(d)所示。

### § 1.5 回复过程中显微组织的变化

现今, 多边化一词已用来广义地指回复时的组织变化, 这种变化包括位错偶极子的相消、位错环的退火消失、胞壁中位错的重新排列、以及胞壁或亚晶界的锐化等。

在通常条件下, 变形金属在回复过程中, 当位错的密度明显减小、剩余位错已进行相当的重组后, 用透射电子显微镜可以很容易地看到显微组织的变化。

图 11.7a-d 为 Fe-3%Si 单晶体在(001)[110]取向冷轧变形 80%、随后在不同温度退火时, 位错亚结构的变化情况。图(a)为冷轧后的组织, 具有高密度位错, 但没有轮廓分明的胞状组织。图(b)为 400°C 退火 1280 分钟, 位错密度的减少和位错的无规排列都明显可见。图(c)为 600°C 退火 1280 分钟, 由于多边化而形成轮廓分明的亚晶粒。图(d)为 800°C 退火 5 分钟, 亚晶粒的长大使其平均直径增加。

如果试样经过大变形量轧制, 透射电子显微镜薄膜试样平行于横截面, 则可以很容易看到薄带状的变形胞。图 11.8a 为电解铁单晶体在(111)[ $\bar{1}10$ ]取向冷轧 70% 后的位错亚结构, 在回复过程中, 带状亚晶粒的厚度增加, 如图 11.8b 所示。如果薄膜试样平行于轧制平面, 就不容易看清楚亚晶粒在初期阶段的长大, 因为胞的厚度远小于薄膜试样的厚度。

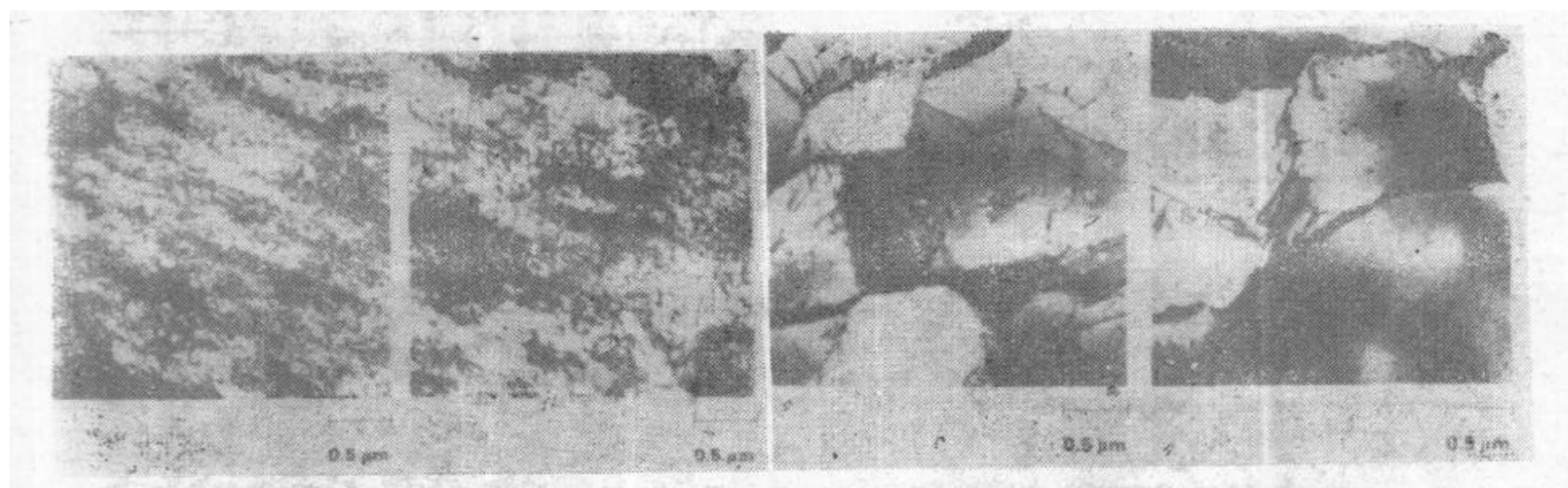


图 11.7 退火时间及温度对 Fe-3%Si 单晶体在(001)[110] 取向冷轧后显微组织的影响  
放大率 13000×

(a) 冷轧态 (b) 400°C 退火 1280 分钟 (c) 600°C 退火 1280 分钟 (d) 800°C 退火 5 分钟

TEM 薄膜试样平行于轧制平面





图 11.8 电解铁单晶体在(111)  $[\bar{1}10]$  取向冷轧70%  
(a)冷轧态 (b)在550°C退火20分钟 放大率11000×

## §2 再结晶

在变形和回复的基体上,通过形核和长大形成基本上无应变的新晶粒的过程叫做再结晶,又称一次再结晶或初次再结晶。由于新晶粒的长大是通过大角度晶界的迁移来实现的,因此再结晶后金属的整个组织发生了变化。

### §2.1 再结晶的基本规律

早在二十年代左右,人们就已经通过实验定性地确定了影响再结晶的一些工艺参数,又称再结晶基本规律,简述如下:

1. 要使再结晶得以进行,必须有一最小变形量,即临界变形量。
2. 变形量愈小,进行再结晶所需的温度愈高。
3. 增加退火时间可以降低再结晶所需的温度。
4. 再结晶刚完成后的晶粒尺寸主要取决于变形量,而受退火温度的影响较小;变形量愈大、退火温度愈低,晶粒尺寸愈小。
5. 原始晶粒尺寸愈大,获得相同的再结晶温度和时间所需的冷变形量也愈大。
6. 随着变形温度的提高,获得相同变形硬化所需的冷变形量也愈大。
7. 新晶粒不会长入取向与之相同或略有差异的变形晶粒中。
8. 再结晶完成后,如果继续加热就会引起晶粒长大。

显然,最后一条规律已经属于晶粒长大阶段。以上这些规律有重要的实际应用价值,根据冷变形储能能在回复过程中的释放和影响这些过程的各个因素,以及和再结晶有关的显微组织特征,这些规律是不难理解的。

### §2.2 影响再结晶的主要因素

#### 1. 变形量

一般情况下,随着变形量的增加,在一定温度下,完成再结晶所需的时间就相应地缩短,或者再结晶可以在较低的温度进行。图 11.9 为三种不同冷变形量的纯铝试样在 623K (350°C) 进行等温退火的再结晶动力学曲线。

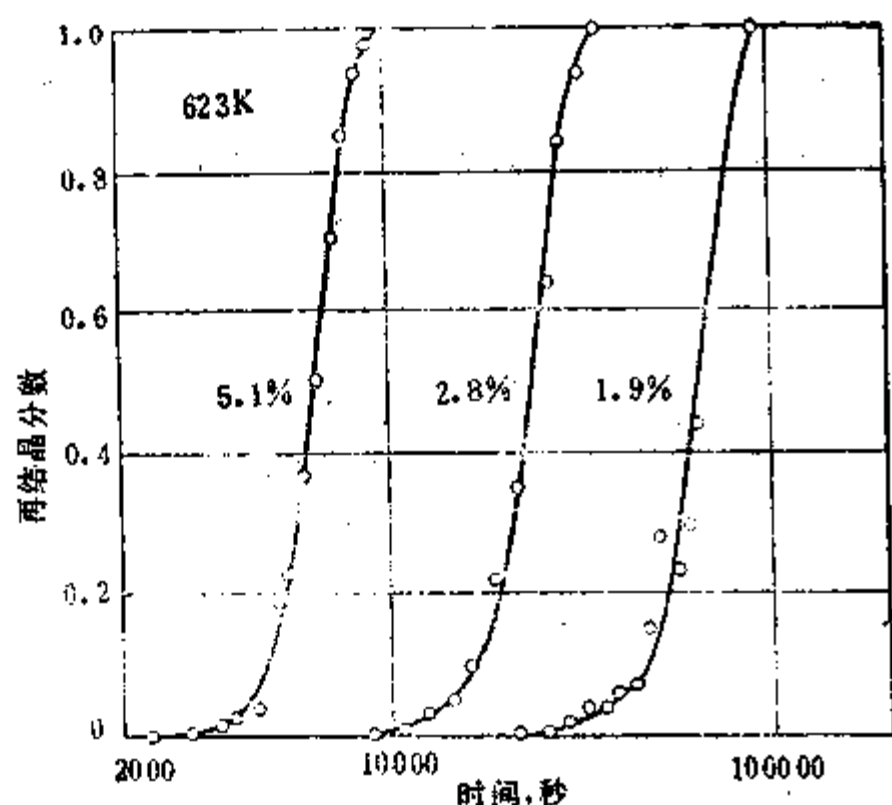


图 11.9 变形量对纯铝在 623K 再结晶动力学的影响

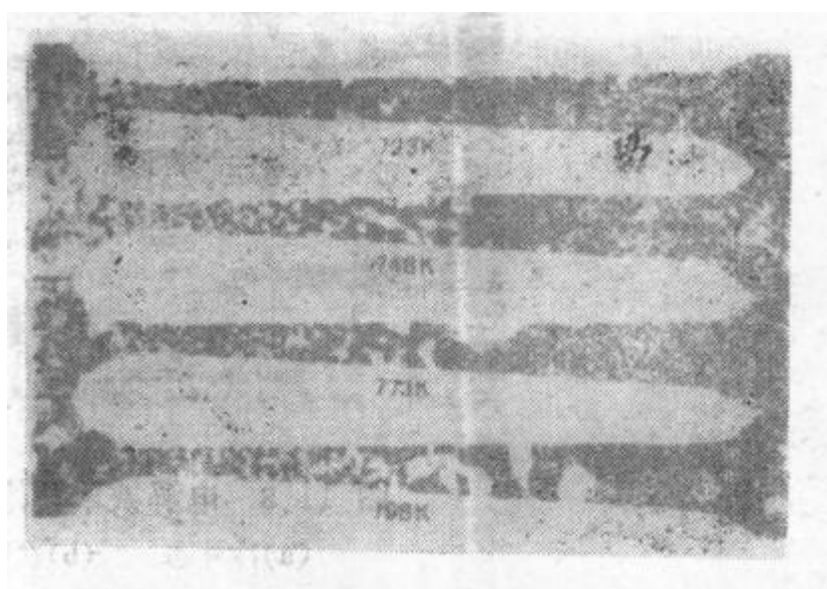


图 11.10 退火温度对纯铝 (99.99%) 楔形试样再结晶后晶粒大小分布的影响

如果把变形量逐步减小, 就会达到所谓的临界变形量, 这就是能够进行再结晶的最小变形量。这时, 再结晶完成后所形成的晶粒特别粗大。这一效应可以从楔形拉伸试样变形退火后明显地看出, 如图 11.10 所示。采用适当的尺寸可以使试样不同部位的变形量从零变化到 20%, 退火后, 在变形量很小的部位形成了粗大的晶粒, 随着变形量的增大, 再结晶后的晶粒尺寸逐渐减小。对于纯金属, 例如铝、铁等, 拉伸时的临界变形量在 1~5% 之间, 并与退火温度有关 (图 11.10)。

利用临界变形量可以控制晶粒长大以获得单晶体, 但是在实际应用中, 这一效应常常会带来麻烦。如果金属的变形很不均匀, 退火后有些部位就会出现特别粗大的晶粒, 使产品的机械性能变坏。

## 2. 温度

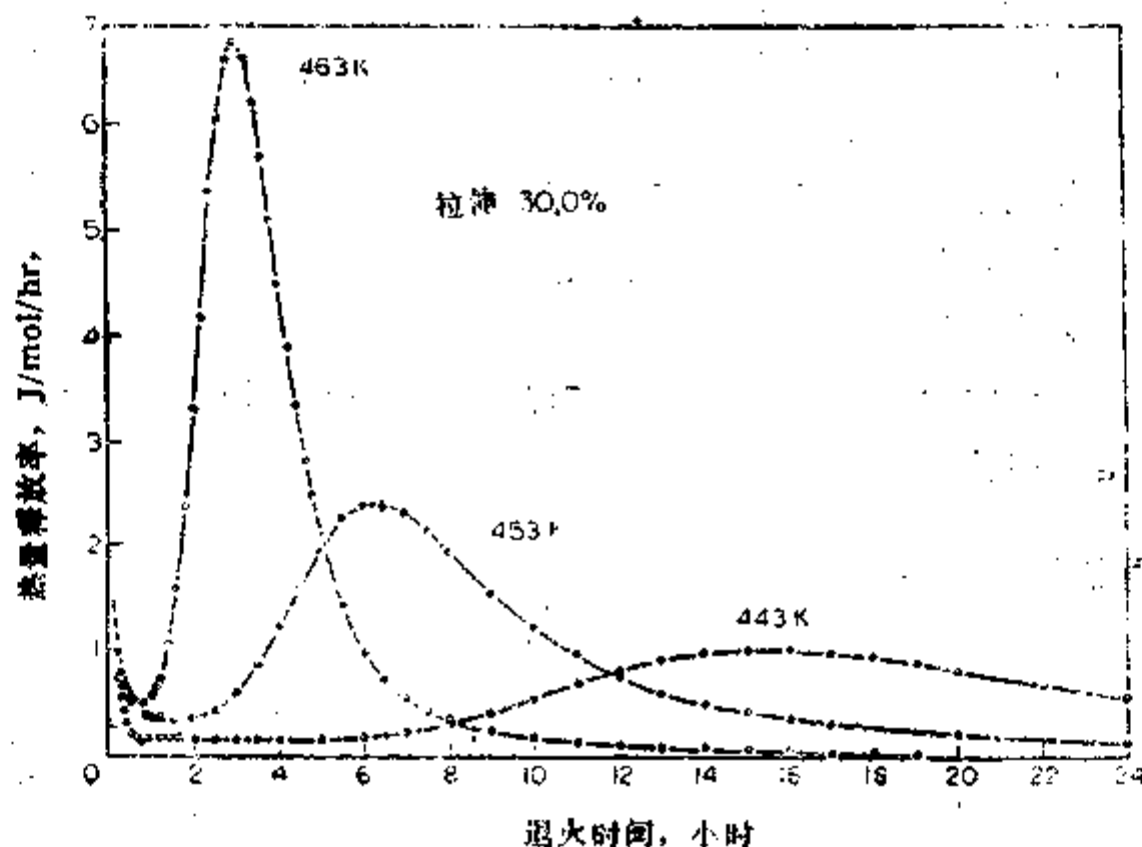


图 11.11 纯铜变形后在不同温度退火时储能的释放



对于一定的变形量，随着退火温度的升高，再结晶也进行得更快。在不同温度进行等温退火时储能的释放可以表明温度对再结晶的影响。图 11.11 为纯铜（99.999%）在室温拉伸变形 30%、并在不同温度退火时储能的释放，可以看出，随着退火温度的升高，储能释放峰移向更短的时间，而且峰也尖锐得多，但释放的总能量不变。因此，再结晶显然是一个热激活过程，为了完成一定的再结晶转变量（例如 50%）所需的时间  $t$  与温度  $T$  的关系可以用下式来表述。

$$1/t = Ae^{-Q_R/RT} \quad (1.15)$$

式中  $Q_R$  为再结晶激活能。如果在一定温度范围进行一系列试验，就可以很容易测出  $Q_R$  值。不过， $Q_R$  还与一些冶金变量（如变形量和纯度）有关，但是对于一个特定的材料，在有限的范围内，时间和温度的作用是可以互换的。

### 3. 纯度

一般说来，在其它情况相同时，金属的纯度愈高，其再结晶开始温度愈低。例如大变形量工业纯铝的再结晶温度约为 300°C；而纯度为 99.998% 的铝在室温就可以缓慢地进行再结晶；纯度更高（99.9992%）的铝可以在 -50°C 进行再结晶；而纯度为 99.99999% 的铝在 -196°C 进行变形后，在 -79°C 就能进行再结晶。反之，在高纯铝中加入 0.01%（原子百分数）的锰、镍或锌，就使再结晶速率降低  $10^{11}$  倍。可见，再结晶温度及速率对杂质是极为敏感的。

杂质阻碍再结晶的原因，目前还不大清楚，在有些情况下，杂质富集在位错处，使位错不易进行攀移，从而不易形成再结晶晶核。

### 4. 晶粒尺寸

再结晶晶核通常优先在晶界形成，因此细晶粒金属更容易进行再结晶。图 11.12 为晶粒尺寸对 99.98% 铜再结晶的影响，在相同的变形量（10%）下，粗晶粒金属的再结晶温度高得多，释放的储能也较少。随着变形量的增加，储能的差别愈来愈小，然而再结晶温度仍有明显的差异。

## § 2.3 再结晶动力学

再结晶的开始和发展是通过新晶粒的形核和长大而进行的，如果将再结晶完成的体积分

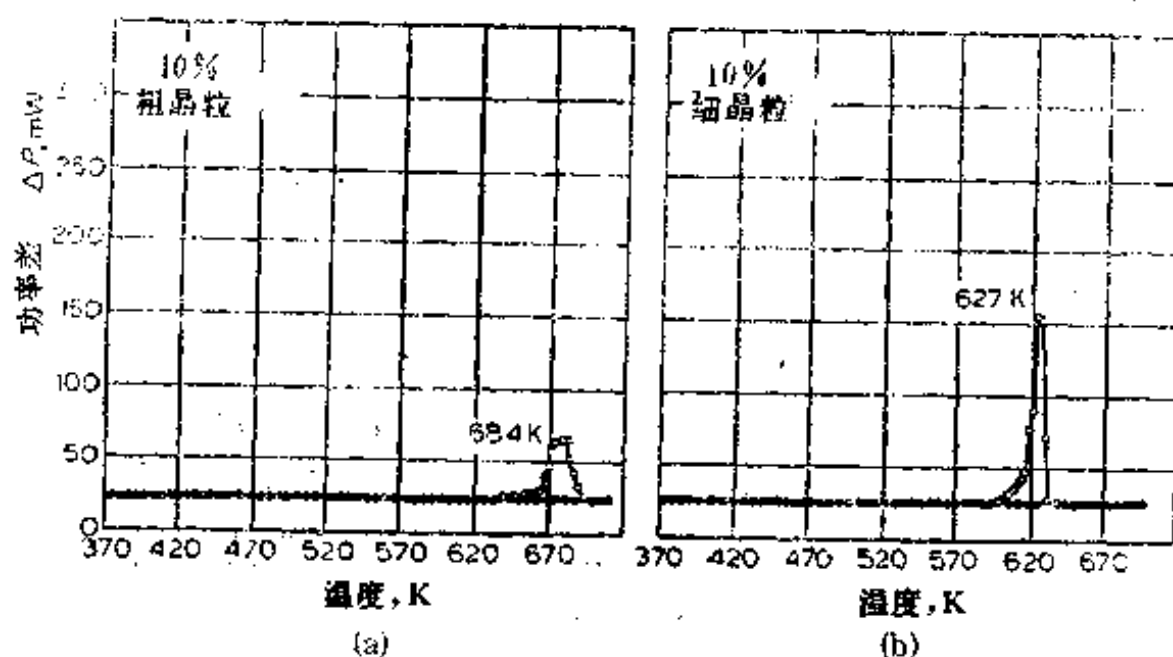


图 11.12 晶粒尺寸对铜再结晶的影响

数对等温退火时间作图, 则曲线具有典型的 S 型特征, 如图 11.13 所示。曲线的开始部分相当于形成稳定再结晶晶核的孕育期, 接着是新品粒以接近恒定速率快速长大阶段。最后, 当长大的晶粒相遇后, 再结晶速率又缓慢下来。

关于再结晶理论, 以约翰逊 (Johnson) 和梅尔 (Mehl) 以及埃弗拉米 (Avrami) 提出的唯像理论应用最为广泛。这种理论用形核率  $N$  和长大速率  $G$  描述再结晶分数随时间的变化, 在推导这一关系时, 约翰逊和梅尔提出以下假设:

1. 晶核在基体中随机形成;
2. 形核率 (在未发生再结晶的单位体积内、单位时间形成的晶核数)  $N$  为常数;
3. 长大速率为常数;
4. 晶核长大时成球状, 直到彼此相遇。

推导出的方程如下\*:

$$X_v = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N G^3 t^3\right) \quad (11.6)$$

式中  $X_v$  为经过时间  $t$  后的再结晶分数。

埃弗拉米的理论假设形核率随时间成指数衰减 (其余假设同上), 所得的方程如下:

$$X_v = 1 - \exp(-\beta t^k) \quad (11.7)$$

式中  $\beta$  为常数,  $3 \leq k \leq 4$ 。上式适用于三维再结晶, 即再结晶晶粒远小于试样各方向的尺寸。对于二维再结晶, 如薄板的再结晶,  $2 \leq k \leq 3$ , 这时再结晶晶粒很快就占据试样的整个厚度。

通常还用再结晶分数相对于等温退火时间的双对数曲线表示再结晶动力学, 为此, (11.7) 式可改写成对数形式:

$$\log \ln\left(\frac{1}{1-X_v}\right) = \log \beta + k \log t \quad (11.8)$$

这样, 用双对数坐标将  $\ln\left(\frac{1}{1-X_v}\right)$  和  $t$  画在图上, 可以得到一根直线,  $\beta$  为其截距,  $k$  为其斜率, 如图 11.14 所示。在  $139^\circ\text{C}$  和  $155^\circ\text{C}$  两个较低温度长时间退火时, 可观察到再结晶速率变慢的现象, 当与储能释放的测量结果相联系时, 就知道这一现象是由于在未再结晶基体内发生回复, 使再结晶驱动力减小的结果。这说明回复和再结晶是退火过程中两个互相竞争的过程, 二者作用的大小, 取决于材料、纯度、工艺条件等因素。

现在已经知道, 晶核并不是在基体中随机形成, 同时晶粒长大速率和大角度晶界的迁移速率有关, 而后者又受许多因素控制, 其中之一就是取向关系, 这说明假定所有晶粒都具有

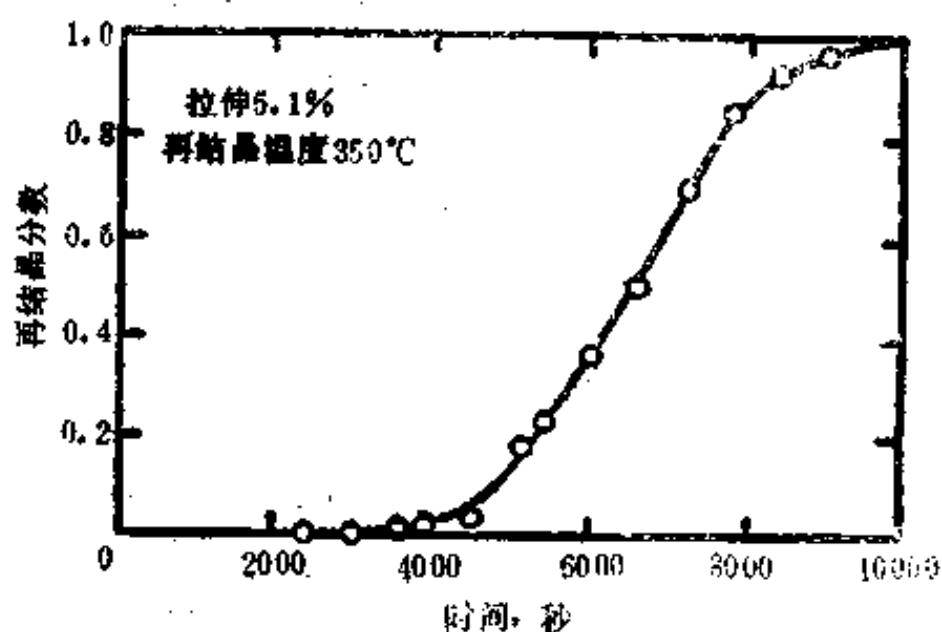


图 11.15 纯铝拉伸变形 5.1%、并在  $350^\circ\text{C}$  等温退火时的再结晶动力学曲线

\* 关于约翰逊-梅尔方程的推导见第十二章 §4。

相同的长大速率是不恰当的。

图 11.15 为铝的形核激活能  $Q_N$  和长大激活能  $Q_G$  与变形量的关系, 可以看出,  $Q_N$  和  $Q_G$  都随变形量的增加而降低, 但二者的变化速率有很大的差异。当变形量小于 5% 时,  $Q_N$  比  $Q_G$  高得多, 随着变形量增加, 这一差别很快消失。当变形量约为 13.5% 时,  $Q_N \approx Q_G$ 。当变形量等于或略大于临界变形量时, 就可获得大晶粒; 随着变形量增加到 10~15% 再结晶后的晶粒尺寸急剧变小, 进一步增加变形量, 晶粒尺寸变化不大。

## § 2.4 再结晶的形核位置及形核机制

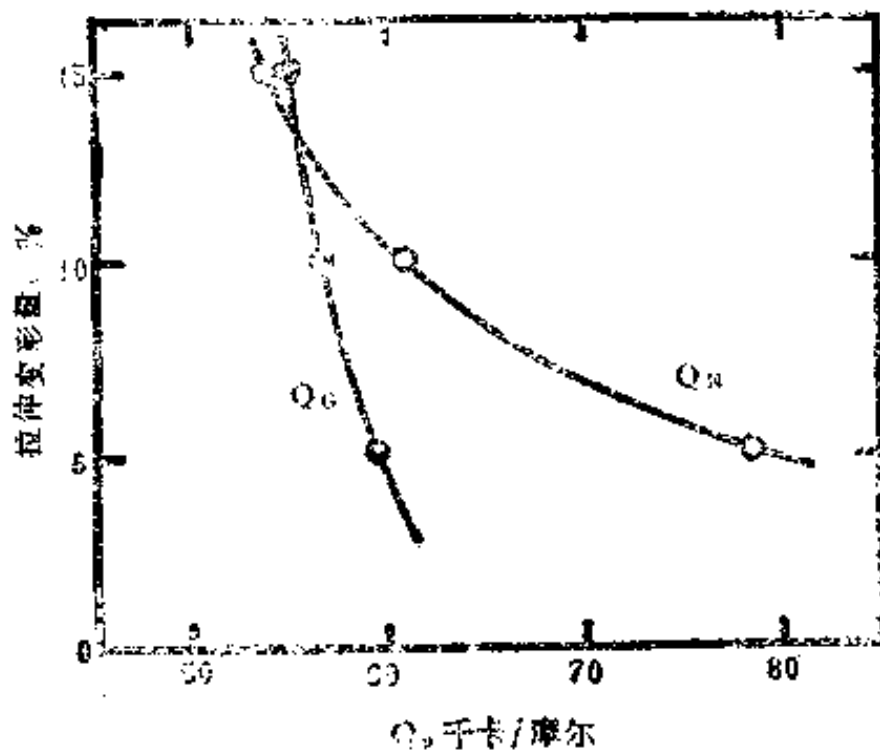


图 11.15 铝的形核激活能 ( $Q_N$ ) 和长大激活能 ( $Q_G$ ) 与变形量的关系

度。因此, 稳定晶核的临界尺寸较小, 也比较容易获得。此外, 晶核只需长大一较短距离就可以与基体形成大角度界面, 从而具有高迁移速率。

1962 年, 胡郇 (Hsun Hu) 首先提出了再结晶晶核由亚晶聚合形成的模型, 如图 11.16 所示, 图中亚晶界的取向差大小用线条的粗细表示, 线条愈粗, 取向差愈大。亚晶之间的虚线表示还没有完全运动出去的位错。亚晶聚合的驱动力来自小角度界面和与之相连接的、具有较大取向差的界面之间的交互作用能。位错离开小角度界面而和与之相连接的较大取向差界面的其它位错汇合时, 会使系统的能量降低。这种位错运动可以通过攀移进行, 它需要点阵扩散; 如果温度不够高, 不足以引起扩散, 也可以通过滑移进行。

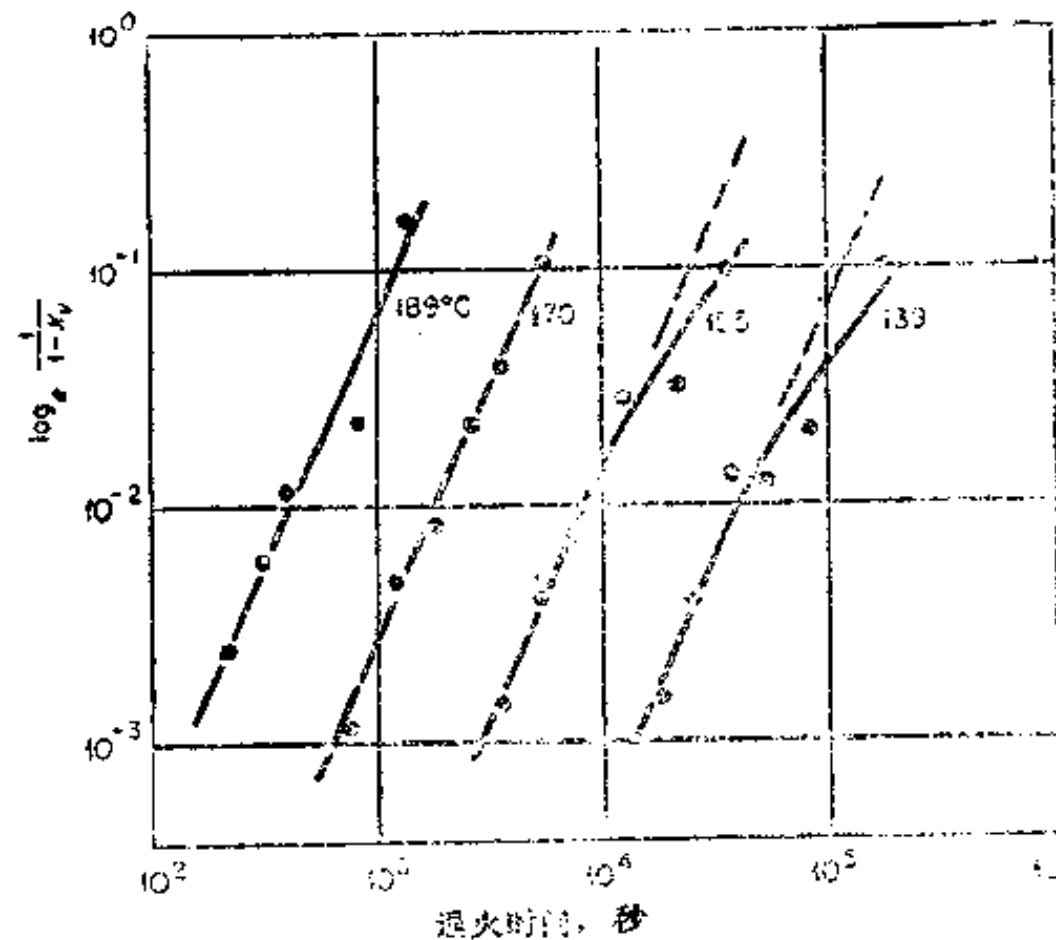


图 11.14 区域熔炼铝(含 0.068at% Cu)的再结晶动力学曲线, 变形 40% (在 0°C 轧制) 后在图中所示温度等温退火

再结晶的形核机制是物理冶金界争论最多且延续时间最长的问题之一。近十多年来, 由于采用了新的实验技术, 人们已经认识到再结晶形核机制与变形金属的组织有密切的关系, 特别是与每个变形晶粒内部取向不均匀性的程度有关, 而这个决定性的因素在长期的争论中却被忽视了。

由于变形金属具有高度不均匀的显微组织, 再结晶晶核优先在原始晶界、晶粒内形变带之间的界面、大而硬的夹杂等处形成。通常情况下, 形核位置是一些体积很小、但点阵有严重畸变的区域, 这种区域的亚结构尺寸细小, 但有较大的取向梯

李振民 (James C. M. Li) 分析了亚晶聚合的原子机制, 图 11.17 为其示意图, (a) 为聚合前的原始亚晶结构; (b) 为一个亚晶粒进行了转动; (c) 为刚聚合后的亚晶结构; (d) 为亚晶界进行一些迁移后得到的最终亚晶结构。

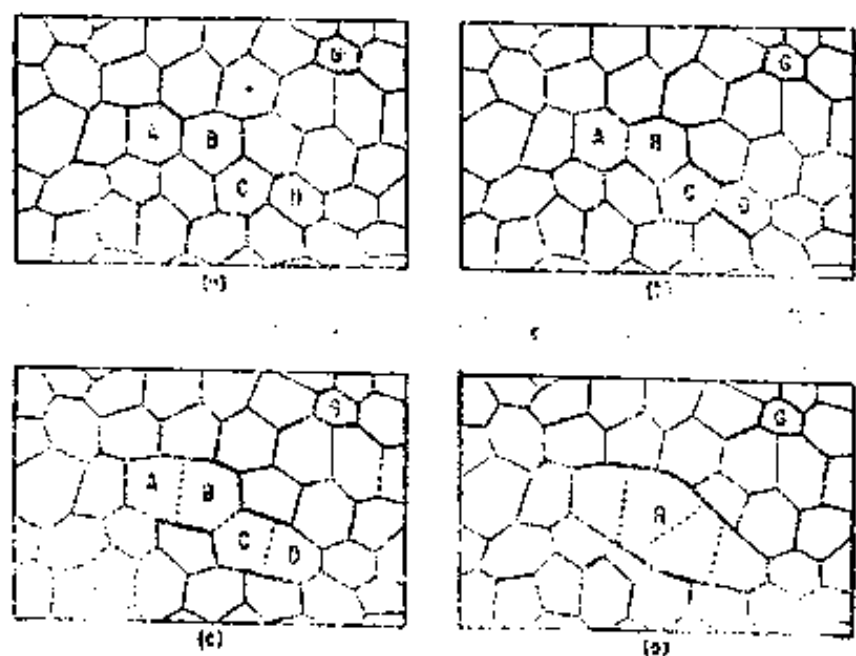


图 11.16 亚晶聚合形核示意图

(a) 形核前的亚结构 (b) 亚晶 A 与 B、C 与 D 分别聚合  
(c) 亚晶 B 与 C 进一步聚合 (d) 大角度界面晶核形成

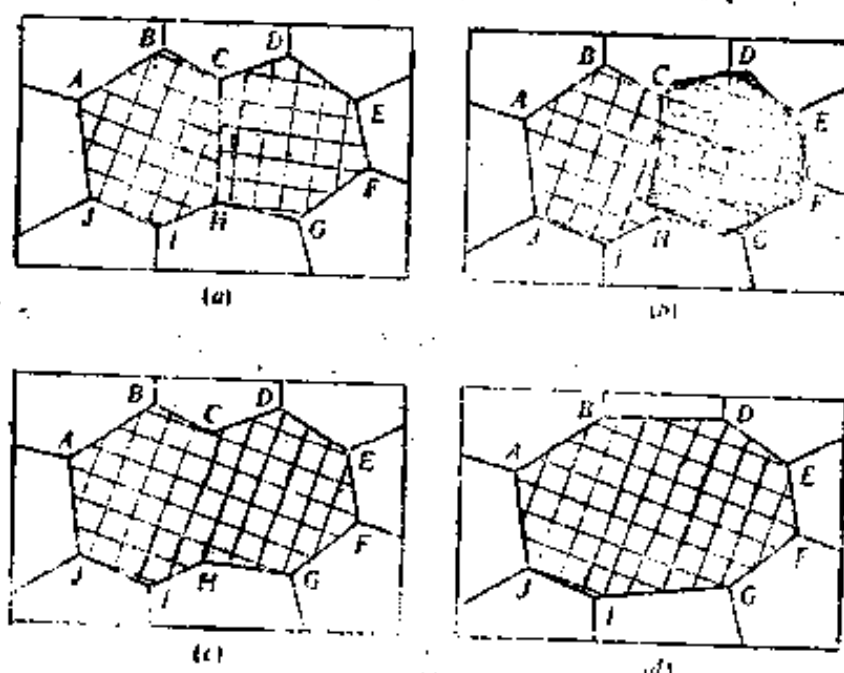


图 11.17 亚晶聚合的原子机制示意图

贝 (B. Bay) 和汉森 (N. Hansen) 用透射电子显微镜研究了工业纯铝的再结晶, 并示意地给出通过亚晶聚合在晶界形核及长大的三种情况, 如图 11.18 所示。图中六边形网络代表亚晶, N 代表晶核, 粗线代表大角度晶界。图 (a) 中, 晶核通过亚晶向原始晶界右侧长大而形成; 图 (b) 中, 晶核形成时, 晶界向右迁移, 亚晶向左长大并形成新的大角度晶界; 图 (c) 中, 晶核通过晶界向右迁移而形成, 同时亚晶也向原始晶界左侧长大, 但不形成新的大角度界面。

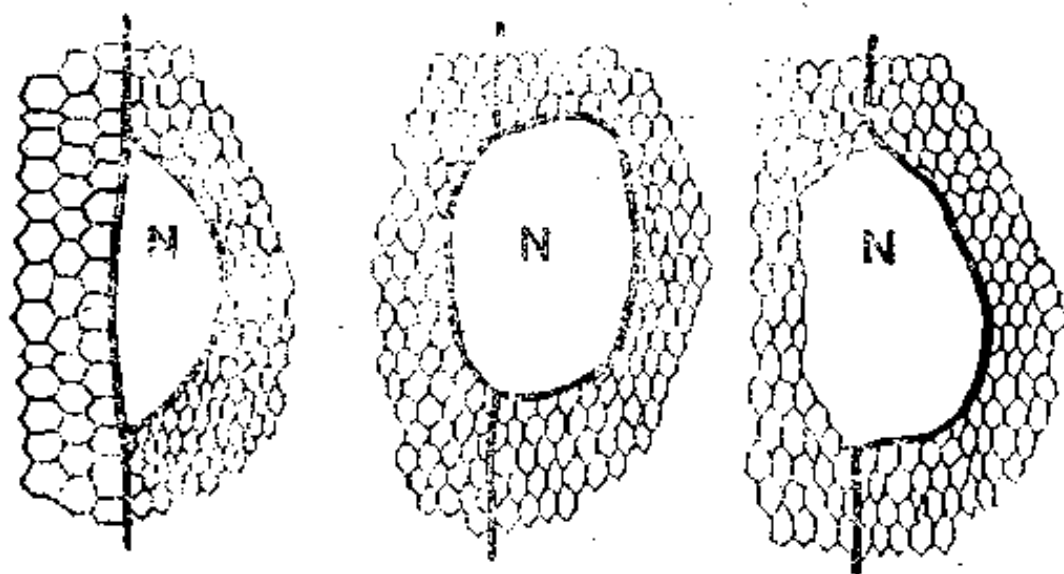


图 11.18 晶界形核及长大的三种不同方式  
(示意图)

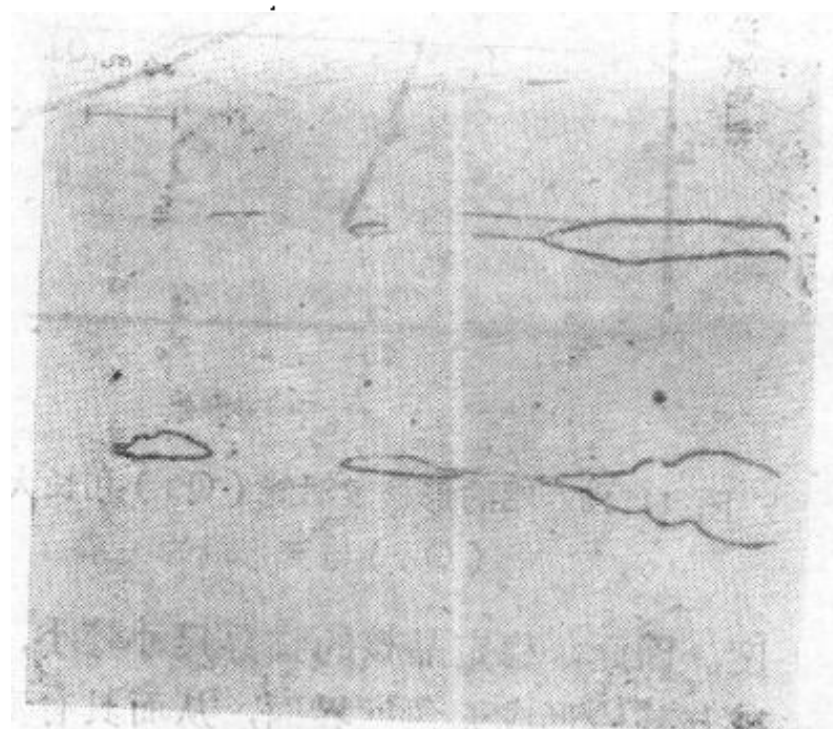


图 11.19 Fe-3%Si 单晶冷轧 80%,  
600°C 退火 25 分钟 (400×)

图 11.19 为 Fe-3%Si 单晶在 (001)[100] 取向冷轧 80%, 然后在 600°C 退火 25 分钟后的显微组织, 可以看到再结晶晶粒在两个主形变带之间的界面区形成。在光学显微镜下看到的两个主形变带之间的细线状界面, 实际上包含一组窄小并伸长的显微带段, 通过一些小段的聚合而在其中形核, 成为一个再结晶晶粒, 如图 11.20 所示。这种显微带又叫做过



渡带，因为主形变带之间的大取向差就是通过这些显微带段逐步得到协调的。

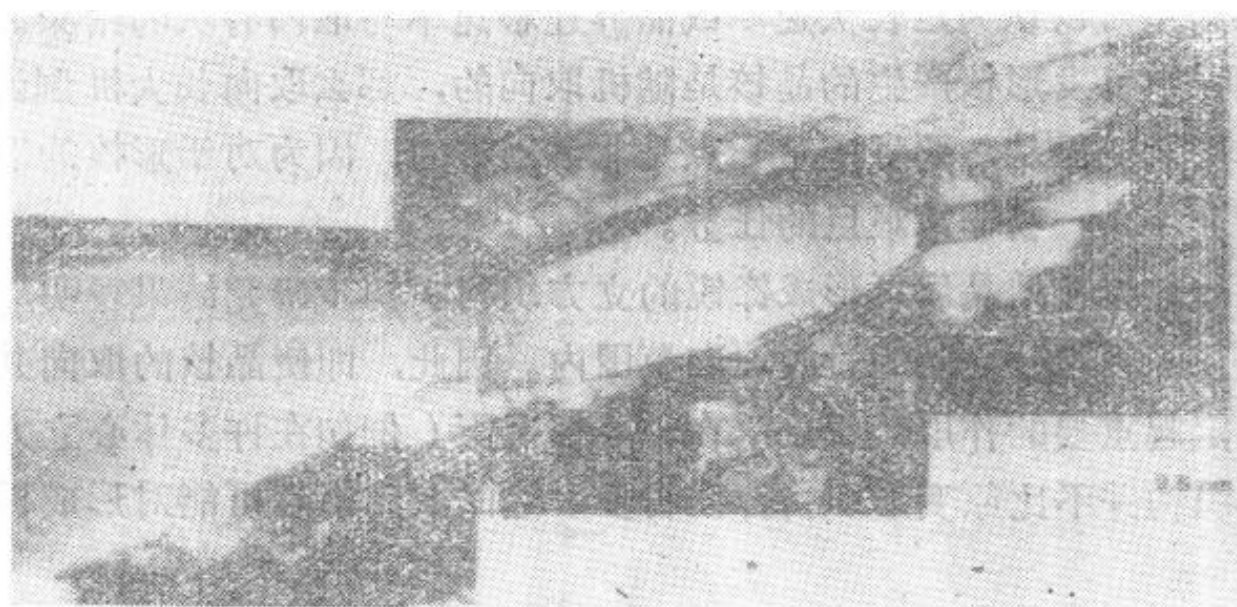


图 11.20 Fe-3%Si单晶冷轧80%，600°C退火  
125分钟，薄膜试样平行于轧制面14740×

图 11.21 为大变形量多晶铜中显微带区域中通过亚晶聚合而形核的情况，薄膜试样平行于横截面。如果试样平行于轧制面，就不容易看清形核位置。

图 11.22 为粗晶粒工业纯铝冷轧 30%，然后在 320°C 退火 30 分钟，可以看到一个再结晶晶核（用A标出）在箭头所示的 FeAl<sub>3</sub> 夹杂处形成，并向原始晶界（用虚线标出）两侧长大，晶核完全被大角度晶界所包围。

## § 2.5 再结晶组织的形成

一般情况下，再结晶会使试样的织构发生很大的变化，而且再结晶织构与变形织构之间存在某种特定的取向关系。例如，在面心立方金属或合金中，取向关系可以描述为绕[111]方向旋转 30 到 40°；在体心立方金属中，取向关系可以描述为绕[110]方向旋转 20 到 30°；除了上述关系外，偶而还可以看到[100]型的转动关系。在密排六方金属中，再结晶引起的再取向，可以描述为绕[0001]方向转动 30°，或近似地绕[10 $\bar{1}$ 0]方向转动 90°。

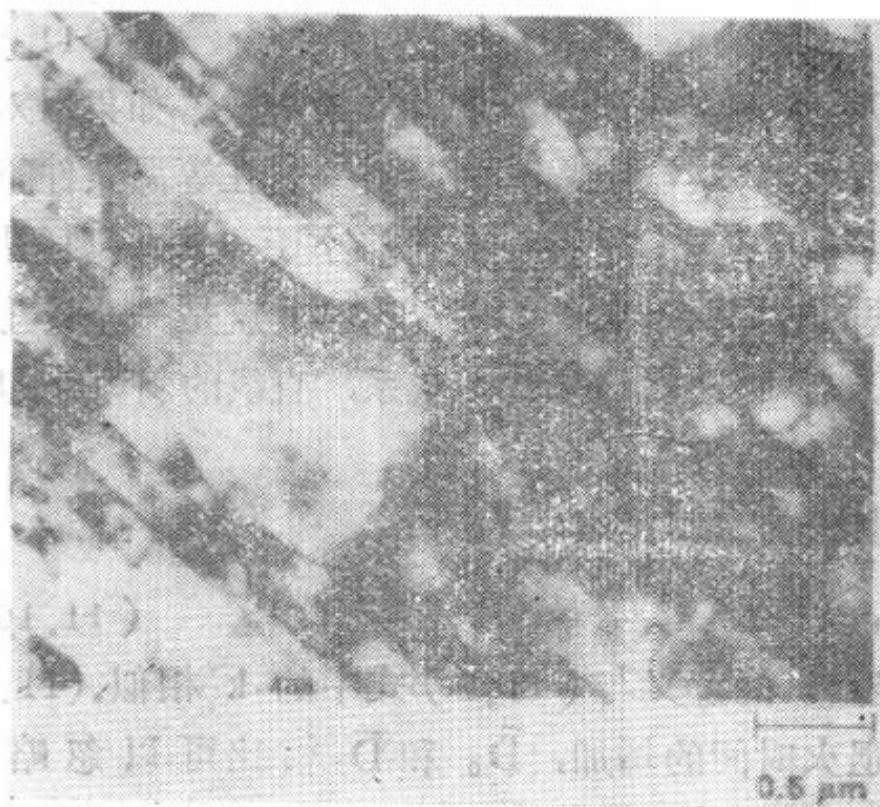


图 11.21 电解纯铜冷轧99.5%，  
100°C退火626分钟（17100×



图 11.22 工业纯铝冷轧30%，320°C退火30  
分钟，薄膜试样平行于轧制面（3650×

这些取向关系可以认为是长大速率或晶界迁移速率与取向有关的结果。因此,如果能证实大变形量试样中自发形核产生的晶核是随机取向的,那么取向长大机制就是形成再结晶组织的唯一控制因素。但是,要肯定这一点是非常困难的,因为对于形核的取向问题进行有说服力的统计研究,是一项非常艰巨的任务。

大变形量冷轧铜再结晶后可形成锋锐的立方织构。初步研究结果表明,晶核的取向只可能在基体各变形织构组分之间的过渡取向范围内。因此,即使晶核的取向并不是随机的,取向长大机制必定起重要的作用。反之,在许多情况下(例如在许多体心立方金属中和碳钢中),再结晶织构并不比原变形织构锋锐得多,这时取向机制可能对形成再结晶织构起重要作用。

### §3 晶粒长大

再结晶完成后,即多边化基体被无应变的新晶粒所取代时,继续退火会使晶粒的平均尺寸增大。这个通过晶界迁移进行的过程称为晶粒长大。与再结晶时不同的是,晶界朝着其曲率中心移动,结果使一些晶粒长大,另一些晶粒缩小以至消失。由于试样的体积不变,晶粒长大后,它的数目要减少。晶粒长大的驱动力是晶界自由能,它在数值上远小于再结晶的驱动力。例如,当晶粒平均直径由 10 微米增大到 100 微米所释放的能量约为 0.84J/mol,这大约相当于再结晶时释放的冷变形储能的百分之一。

根据晶粒长大行为的不同,可将晶粒长大进一步分为两类,即正常或连续晶粒长大和反常或不连续晶粒长大,后者又称为晶粒过度长大、粗化,或二次再结晶。

#### §3.1 正常或连续晶粒长大

这种晶粒长大发生在纯金属和单相合金中,在等温条件下,晶粒平均直径的增大服从以下经验公式:

$$\bar{D} = kt^n \quad (11.9)$$

式中  $\bar{D}$  为晶粒平均直径,  $t$  为退火时间,  $k$  及  $n$  为与材料和温度有关的常数。如果用对数标尺表示  $\bar{D}$  与  $t$  的关系,则将得到一条直线,  $k$  为其截距,  $n$  为其斜率。在等温条件下,许多纯物质的晶粒长大时间指数  $n=0.5$ ,但对于常见的材料,  $n$  通常小于 0.5,典型值为 0.3,有时也可能低于 0.1。区域精炼铁的等温晶粒长大(图 11.23)就是一个典型的例子。除了退火时间非常短和非常长以外,  $\bar{D}$  与  $t$  之间均呈线性关系,直线的斜率(即  $n$  值)由 550°C 时的 0.26 增加到 850°C 时的 0.5 左右。

由于  $t=0$  时,  $\bar{D}$  不能为零,因此晶粒长大方程常常表示为

$$\bar{D}^{1/n} - \bar{D}_0^{1/n} = ct \quad (11.10)$$

式中  $\bar{D}_0$  为初始(指长大以前)晶粒平均直径,  $c$  的意义与(11.9)式中的  $k$  相似。(11.9)式与(11.10)式实际上是等价的,因为随着退火时间的增加,  $\bar{D}_0$  和  $\bar{D}$  相比可以忽略不计,因此,这两个公式表示的就是同样的  $\bar{D}-t$  关系。

正常晶粒长大的特点之一是晶粒尺寸和晶粒形状的分布基本不变,这就相当于将显微组织照片放大一样。在正常晶粒长大过程中,整个组织逐步发生变化。如果起始晶粒接近随机



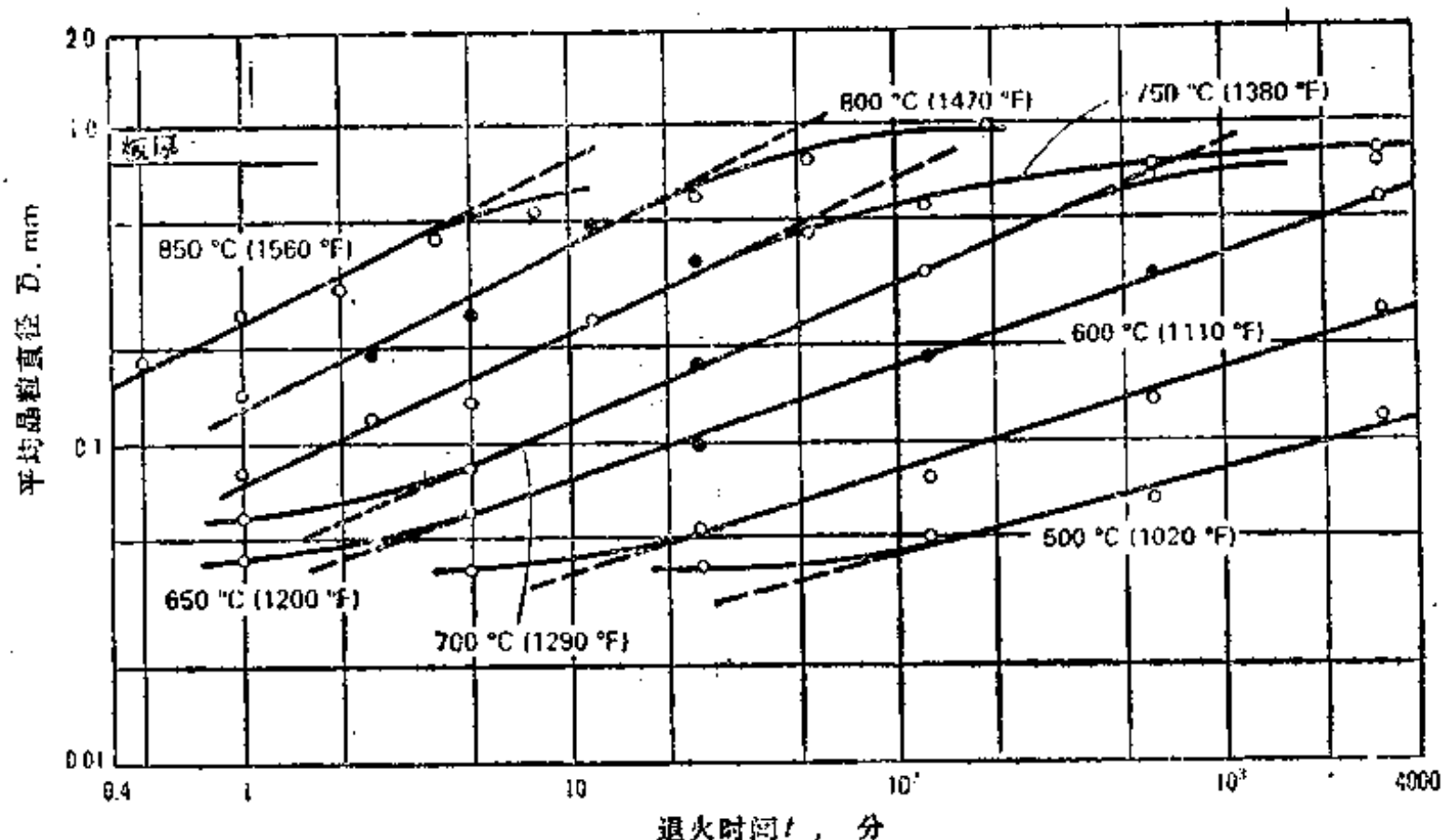


图 11.23 区域精炼铁等温退火时晶粒的正常长大

取向，经过相当程度的正常晶粒长大后，最终晶粒可能有微弱的择优取向。图 11.24 为区域精炼铁在  $800^{\circ}\text{C}$  加热 12 分钟后的正常晶粒长大组织，晶粒的尺寸及形状分布和长大前细小得多的晶粒基本一样。

### § 3.2 反常晶粒长大

当基体晶粒的正常长大受到阻碍，或是加热温度足够高，使少数晶粒能克服阻碍不成比

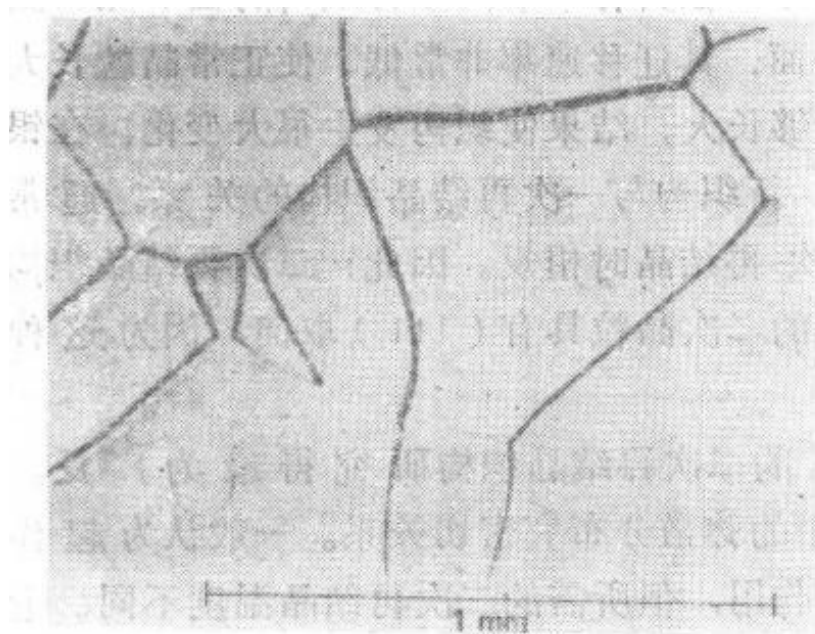


图 11.24 区域精炼铁在  $800^{\circ}\text{C}$  加热 12 分钟后的组织 ( $45\times$ )

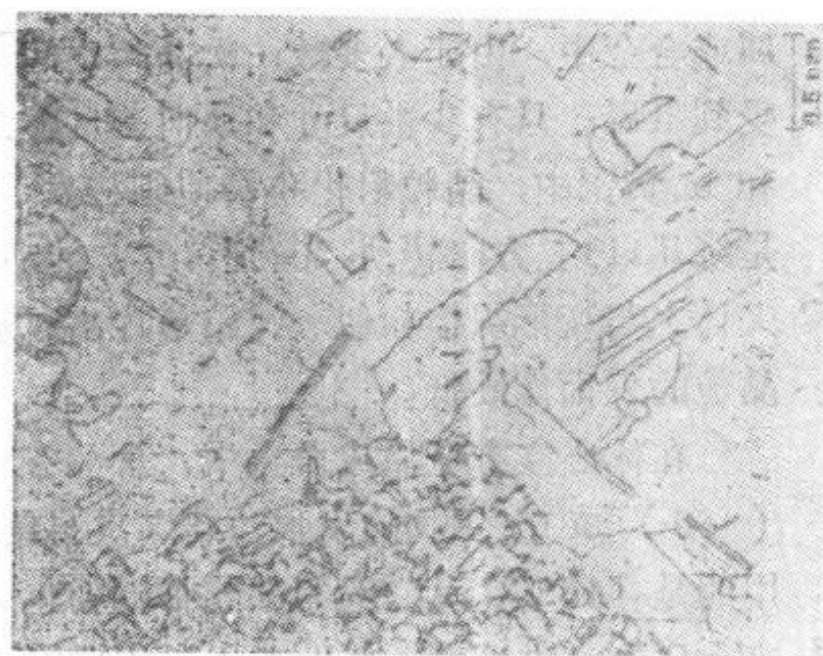


图 11.25 304 型不锈钢中的反常晶粒长大 ( $15\times$ )

例地长大，就会发生反常晶粒长大，又称二次再结晶。图 11.25 为具有立方织构基体的 304 型不锈钢中的反常晶粒长大。

能够阻止正常晶粒长大的情况有以下几种：

1. 存在细小弥散的第二相颗粒，这些细小的颗粒对晶界迁移有一个钉扎力。

2. 有强的单取向织构，这时基体晶界主要是小角度界面，因而具有低迁移速率。
3. 有一个由板材厚度造成的二维晶粒组织，这时板材表面的界面沟槽阻止晶界的迁移。

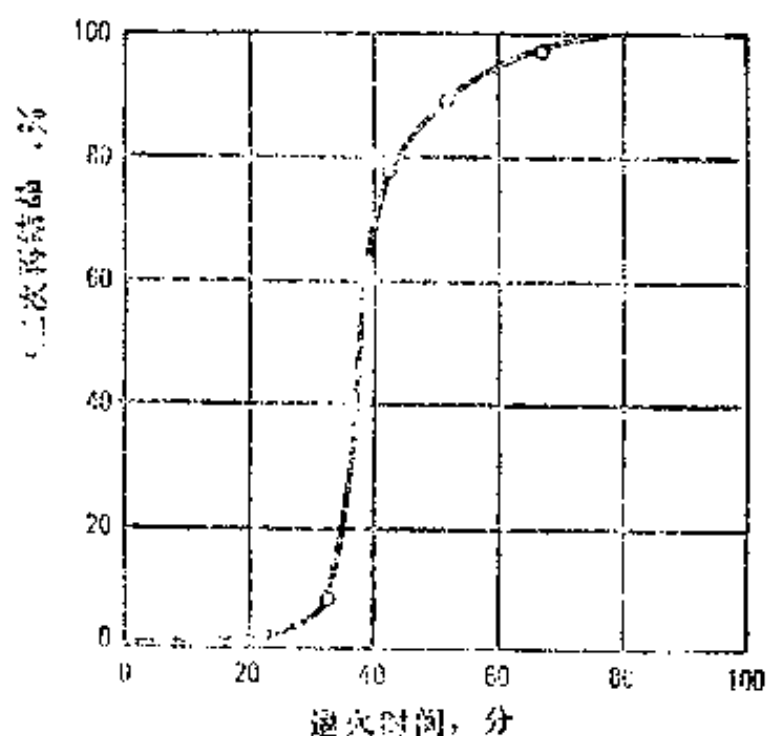


图 11.26 Fe-3%Si 合金的二次再结晶动力学曲线

二次再结晶也是一个形核和长大过程，稳定晶核在孕育期形成。图 11.26 为 Fe-3%Si 合金在 1050°C 进行等温退火，使板材具有立方织构的二次再结晶动力学曲线，它与一次再结晶的动力学曲线相似。但是，二次再结晶的驱动能是一次再结晶晶粒的晶界能，它要比一次再结晶的驱动能小得多。

二次再结晶在工业应用中也是十分重要的。例如白炽灯泡中的钨丝要通过二次再结晶来获得平行于丝的纵向细长大晶粒，以提高灯丝寿命。又如含 3%Si 的硅钢片，最后要进行高温退火以产生二次再结晶，形成立方织构，使其具有更高的磁导率。

### § 3.3 晶粒长大过程中发展的织构

一般情况下，再结晶完成后的正常晶粒长大过程中，织构逐渐发生变化。如果一次再结晶织构像通常那样含有几个可以识别的组分，那么正常晶粒长大会加强某一组分，而使另一些减弱。这显然取决于哪些晶粒具有更有利的长大条件，例如晶粒尺寸或晶界曲率。

反常晶粒长大后，常常发生显著的再取向。例如，在具有单取向立方织构的面心立方金属或合金中，由于大多数一次晶粒之间为小角度界面，其迁移速率非常低，使正常晶粒长大受到阻碍。只有少数尺寸和取向差足够大的晶粒能够长大，结果使织构发生很大变化。在银和  $\alpha$  黄铜中，晶粒粗化也会使织构发生显著变化。新织构与一次再结晶织构的关系，通常是绕 [111] 方向转动 30 到 40°，转动方向与一次再结晶时相反。因此，二次再结晶织构大体上与变形织构相似。纯铂薄片高温退火后形成的二次晶粒具有 (111) 取向，因为这种晶粒的表面能最低。

在体心立方金属或合金中，含 3%Si 的硅钢片的二次再结晶织构研究得最为广泛。(100)[001] 织构的发展，与二次再结晶时第二相的弥散分布有密切关系。一般认为起作用的是 MnS，其它的第二相抑制物也会起类似的作用，但所需的二次再结晶温度不同。近来在研制高磁导率、低铁芯损耗的硅钢片时，除了 MnS 外，还利用 AlN 来控制织构，使其在 (110)[001] 取向的几度范围内。如果没有第二相抑制物，高纯铁和 Fe-3%Si 合金薄片二次再结晶后也可得到 (110)[001] 织构。在这种情况下，晶粒的相对表面能在选择二次晶粒上起决定作用。通过适当控制预先的变形工艺以确定择优取向的方向，同时控制好最终高温退火时的炉内气氛以确定晶粒的平面，就可以获得 (110)[001] 立方织构。

## §4 动态回复与动态再结晶

动态回复与动态再结晶是在高温塑性变形过程中进行的软化过程，而静态回复与静态再结晶（或简称回复与再结晶）则是指塑性变形完成后，在一定温度下进行的软化过程。

动态回复的作用是抵消加工硬化效应，但是如果进行缓慢，则在变形过程中储能会不断增加，当达到某一临界条件时，就可以进行动态再结晶。这两种软化过程所产生的显微组织变化也不相同，但都属于热激活过程，而且流变应力与温度及应变速率有密切的关系。

### §4.1 动态回复

金属在塑性变形过程中，由于位错密度的增加而引起加工硬化。在动态回复过程中，通过螺位错的交滑移和刃位错的攀移，使异号位错相消，从而降低了位错的密度。动态回复还导致位错的重组，形成位错密度较低的胞状组织和位错密度高的胞壁。回复进行得愈多（即在一定的应变速率下，温度愈高时），胞的尺寸愈粗大，胞壁组织愈分明，当温度大约高于熔点的一半（按绝对温度计算）时，胞壁成为位错的三维网络，这时的胞即称为亚晶粒。这一过程与冷变形组织静态回复时的多边化过程类似，所不同的是，由于同时进行变形而在亚晶粒内形成三维位错网络。

在高层错能金属中，例如铝、 $\alpha$ 铁及其单相合金，动态回复进行得相当快，在高温下，经过足够大的应变后，稳态流变条件就可建立。此时亚晶粒组织的建立即告完成，其尺寸  $t$  取决于温度及应变速率， $t$  与流变应力的关系可用下式表示：

$$\sigma = kt^{-n} \quad (11.12)$$

式中  $k$  和  $n$  为常数，对于许多材料， $n$  值约为 1。

在稳态变形过程中，亚晶粒的尺寸保持不变并接近为等轴状，而晶粒则随应变的增加而逐渐被拉长。稳态亚晶粒组织的形成是加工硬化与回复之间的平衡的结果，因为亚晶界的迁移可以使某些界面相消、同时又产生新界面的调整过程连续不断地进行，这一过程有时又称为再多边化。此外，在稳态变形过程中，亚晶界的平均取向差只有几度，直到很大的应变也保持不变。

图 11.27 为工业纯铁在  $700^\circ\text{C}$  ( $0.54T_m$ )、不同应变速率下的真应力-真应变曲线，当稳态流变条件建立后，曲线即保持水平不变。

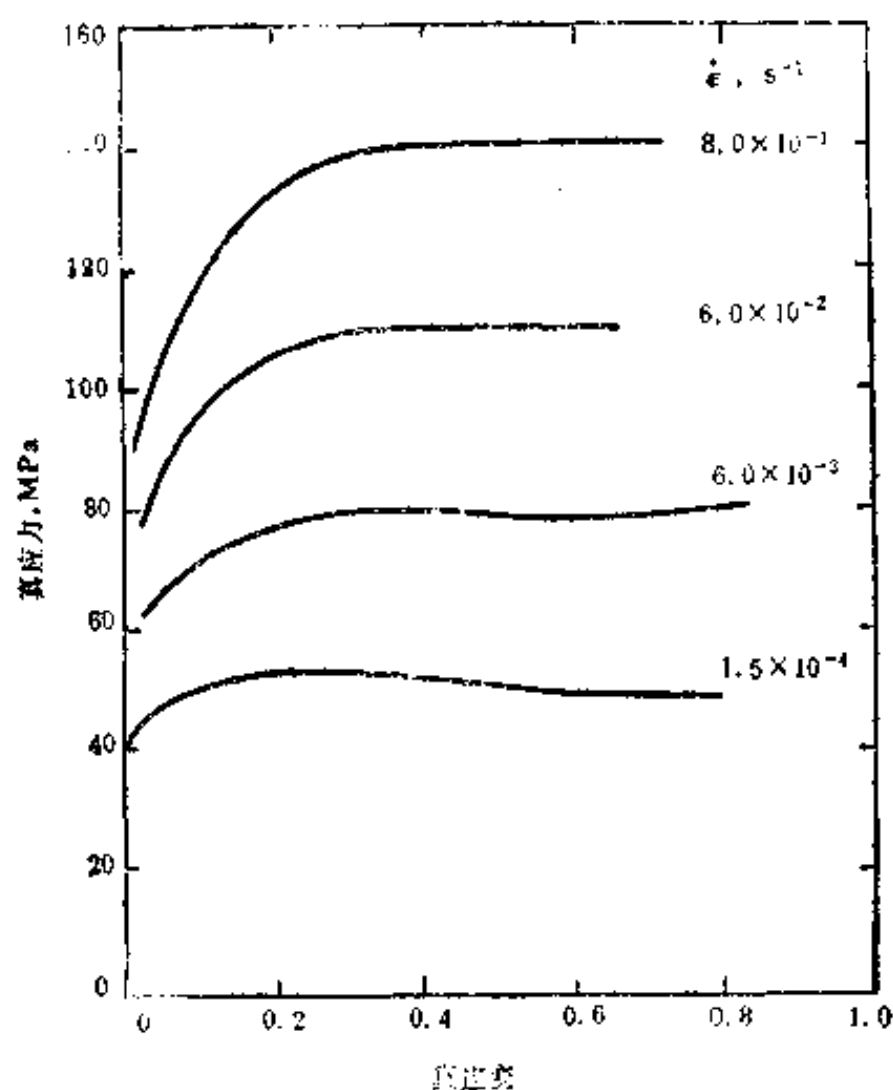


图 11.27 工业纯铁在  $700^\circ\text{C}$  时的真应力-真应变曲线

### §4.2 动态再结晶

层错能较低的金属，例如铜、镍、 $\gamma$  铁及其单相合金，位错会分解为不全位错，因此，

与层错能较高的金属相比, 比较不容易进行交滑移和和攀移。在这种情况下, 回复进行得很慢, 亚晶界由位错缠结构成而不是二维网络。这种组织的储能随应变的增大而增加, 直到可以形核进行动态再结晶, 形核位置主要在晶界处, 但是也可以在形变带处形核。晶核最初长大很快, 但由于同时还在进行变形, 正在长大的晶粒内的位错密度也不断增加, 结果使晶界迁移的驱动力减小直到晶粒停止长大。因此, 再结晶要通过进一步形核才能继续进行, 形核位置通常靠近已再结晶晶粒处。这样, 随着应变的增加, 再结晶的扩展是通过反复形核、有限长大来进行, 而经典的静态再结晶则是有限制的形核和连续长大, 直到新晶粒相互接触, 晶粒尺寸决定于变形条件。

尽管动态再结晶与静态再结晶有上述差异, 二者的再结晶动力学曲线却是相似的, 在恒应变速率下, 可以用埃弗拉米方程来描述。

当应变速率较小、温度较高时, 由于位错密度增加速率小, 动态再结晶后, 要有进一步的加工硬化, 才能再一次进行再结晶形核。因此, 动态再结晶随着应变的增加周期地进行, 每一次再结晶循环的结果, 都是由新的等轴晶粒取代变形晶粒, 当变形条件不变时, 再结晶晶粒的尺寸不变。

当应变速率较大、温度较低时, 虽然再结晶速率增加, 但是再结晶所经历的应变范围也增加。因此, 在材料的某一区域, 第一次动态再结晶尚未完成时, 另一区域第二次形核的临界条件已经达到。尽管在材料的任何局部区域, 动态再结晶都是周期地进行, 但是总有某些区域由于达到了临界应变而进行再结晶。这样就得到一种稳态组织, 其平均晶粒尺寸保持不变并接近为等轴状, 晶粒中的位错亚结构则不尽相同, 取决于每个晶粒在动态再结晶后承受的应变。

图 11.28 为应变速率(图 a)和变形温度(图 b)对真应力-真应变曲线的影响。可

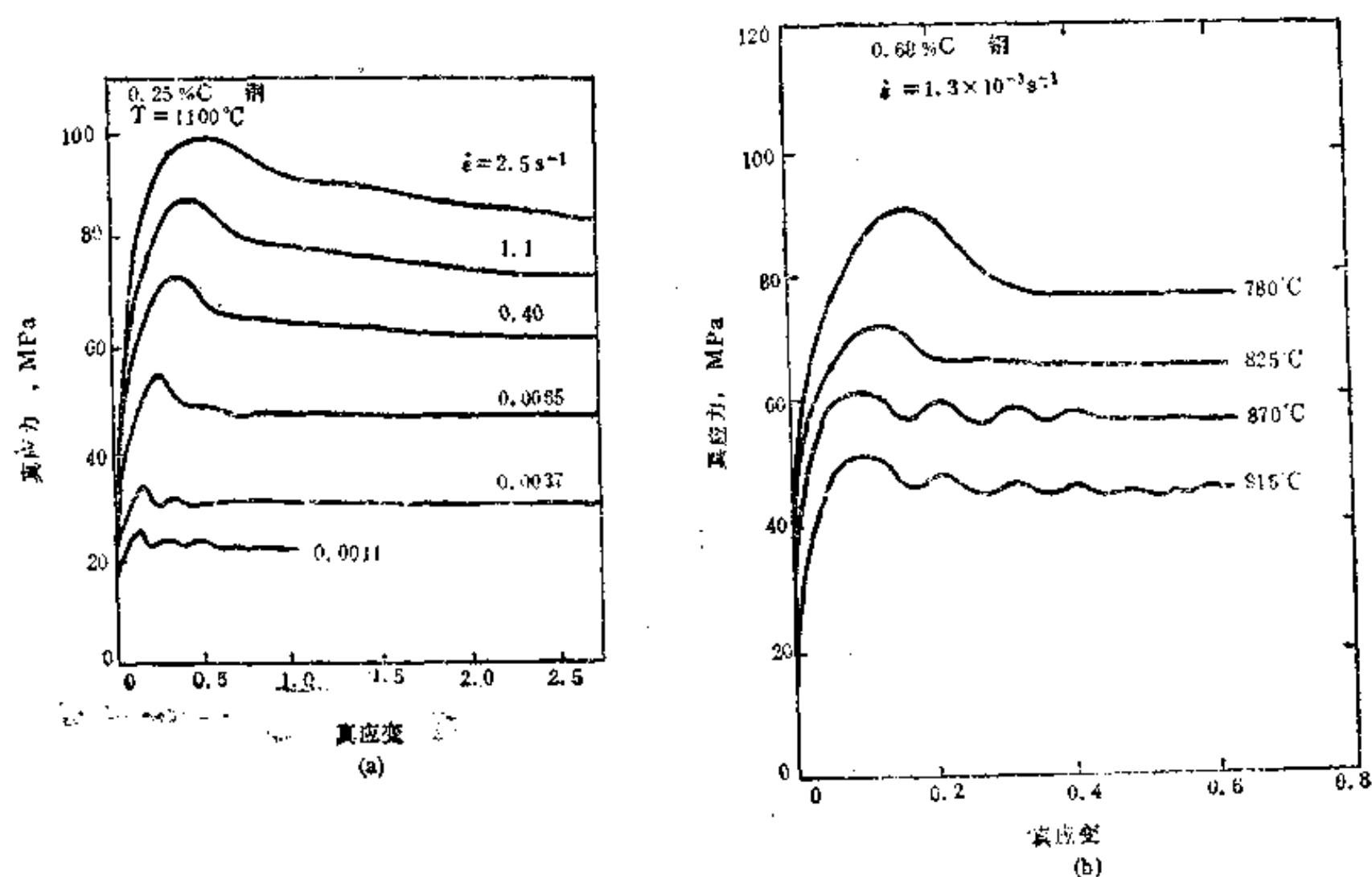


图 11.28 应变速率(a)和变形温度(b)对真应力-真应变曲线的影响

以看出, 随着应变速率的增加或变形温度的降低, 动态再结晶由周期地进行逐渐变为与加工硬化达到动态平衡, 使真应力-真应变曲线由具有多峰值逐渐变为单峰值。

## 习 题

1. 变形量不同的金属加热时, 储能的释放情况有何不同?
2. 简述回复与再结晶过程动力学的特点, 二者有何不同?
3. 试根据图 11.14 确定在  $170^{\circ}\text{C}$  和  $189^{\circ}\text{C}$  退火时, (11.9) 式中的常数。
4. 试根据图 11.14 中  $170^{\circ}\text{C}$  和  $189^{\circ}\text{C}$  的数据, 并利用 (11.6) 式, 计算在  $210^{\circ}\text{C}$  退火时, 再结晶完成 50% 所需的时间。
5. 实验结果表明, 再结晶激活能与变形量有密切的关系。例如, 99.999% 铜在变形量为 10% 和 40% 时的再结晶激活能分别为  $146\text{kJ/mol}$  和  $130\text{kJ/mol}$ 。已知变形量为 40% 时, 在  $180^{\circ}\text{C}$  退火 6.5 小时, 再结晶完成 50%, 试求变形量为 10% 时, 在相同温度退火多少时间, 再结晶才能完成 50%?
6. 上题中, 当变形量为 10% 时, 如果要在 6.5 小时使再结晶完成 50%, 退火温度应为多少?
7. 含 0.007% (原子百分数) 铜的铝, 冷变形 40% 后, 在  $125^{\circ}\text{C}$  退火  $1.79 \times 10^5$  秒可使再结晶完成 10%, 其再结晶激活能为  $126\text{kJ/mol}$ 。已知某高纯铝在相同变形量下的再结晶激活能为  $83\text{kJ/mol}$ , 试求该材料在 1 分钟内完成再结晶 10% 所需的退火温度。
8. 简述再结晶机制的要点。
9. 简述动态回复与动态再结晶的特点和二者的差异。
10. 简述晶粒长大的特点。

## 参 考 文 献

1. P.W.K.Honeycombe, 《The Plastic Deformation of Metals》, Second Edition, Edward Arnold & American Society for Metals, 1984.
2. Hsun Hu, Recovery, Recrystallization and Grain Growth, in 《Metallurgical Treatises》(J.K.Tien & J.F.Elliott, Ed.), AIME, 1981.
3. Hsun Hu, Recovery, Recrystallization, and Grain Growth Structures, in 《Metals Handbook》, Ninth Edition, Vol.9, ASM, 1985.
4. J.W.Martin & R.D.Doherty, 《Stability of Microstructure in Metallic Systems》, Cambridge University Press, 1976.
5. A.G.Guy, 《Introduction to Materials Science》, McGraw-Hill Book Company, 1972.



## 第十二章 固态金属中的相变

金属由液态转变成固态是一种相变过程，而在固态下金属还会发生各种相变。固态相变的种类很多，按照相变时原子迁移的情况可以分为两类：

一类是扩散型相变，如同素异构转变、固溶体的脱溶转变、共析转变、调幅分解和有序化等。另一类是无扩散型相变，如低温进行的纯金属同素异构转变、马氏体转变。

这些转变有的是晶体结构发生变化，如纯金属的同素异构转变；有的是化学成分发生变化，如调幅分解；有的是有序程度发生变化；还有不少转变是同时发生几种变化，如脱溶转变、共析转变等。由于各种相变的特征不同，很难用统一的标准进行归类。因此虽然还有其它一些分类方法，但都有其局限性，实用价值不大。至于机械孪生和再结晶等也是固态下发生的组织变化，但并不是相变。

在生产中，常通过加工和处理来控制固态相变过程，以便使金属材料获得所需要的组织和性能，从而满足各种使用要求。因此固态相变的理论很重要，它是热处理和材料知识的基础。本章从热力学和动力学出发研究固态相变的一般规律，并且对脱溶转变进行具体的分析。

### §1 固态相变热力学

#### § 1.1 纯金属的固态相变热力学

由热力学第二定律可知，在等温等压的条件下，过程将自动向系统自由能降低的方向进行，直到自由能达到最低值为止，固态相变也是这样的过程。为了掌握相变发生的条件和相变速率，必须了解各相的稳定性和相变驱动力，而判断稳定性的重要依据就是各相的吉布斯自由能  $G$ 。例如纯金属的同素异构转变是一个单元系的相变，不涉及化学成分的变化，因此只要确定了各相的  $G(T)$  函数，就可以分析它们的稳定性。图12.1为纯金属中两种同素异构体的自由能-温度曲线，两条线在  $T_0$  相交， $T_0$  为两相的热力学平衡温度。在  $T_0$  温度以上， $G_\beta < G_\alpha$ ，因此 $\beta$ 相比 $\alpha$ 相稳定；而在  $T_0$  以下则相反。图中某一温度的自由能差  $\Delta G = G_\alpha - G_\beta < 0$  时， $\Delta G$  即为由  $\beta$  相向  $\alpha$  相转变的驱动力。根据不同温度的  $\Delta G$  值可以作

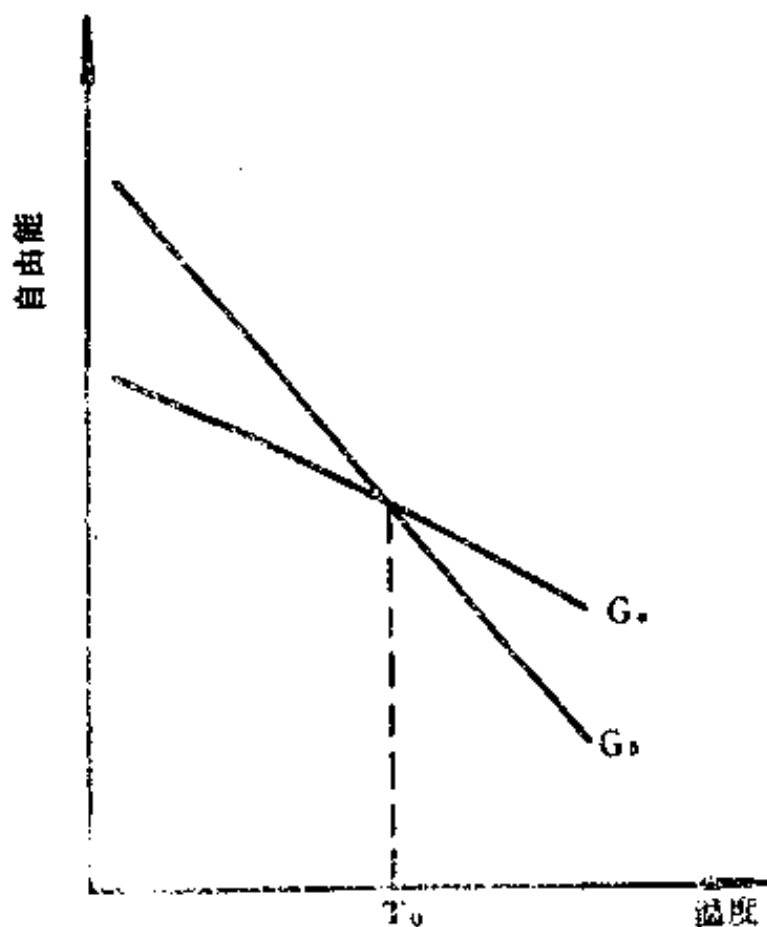
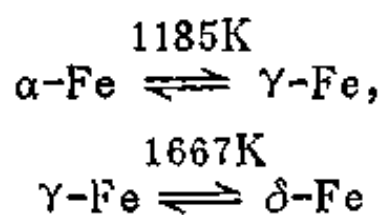


图 12.1 纯金属中两个固相的自由能-温度曲线



出  $\Delta G-T$  曲线,图 12.2 是纯铁由  $\alpha$ -Fe 向  $\gamma$ -Fe 转变的  $\Delta G-T$  曲线,可以看出在 1185K (912°C) ~ 1667K (1394°C)

的温度区间,  $\Delta G = G_{\gamma-Fe} - G_{\alpha-Fe}$  为负值,因此  $\gamma$ -Fe 比较稳定;而在 1185K 以下和 1667K 以上的温度范围,  $\Delta G$  为正值,所以  $\alpha$ -Fe 或  $\delta$ -Fe 比  $\gamma$ -Fe 更稳定;恰好在 1185K 和 1667K 时,  $\Delta G = 0$ , 这就是两相的热力学平衡温度。由此可见,  $\Delta G$  的变化决定了纯铁在固态下必然发生下列转变



### § 1.2 合金的固态相变热力学

在合金系统中,相的稳定性仍取决于其自由能,但此时的自由能除与温度有关以外,还是成分的函数。

图 12.3 是一定温度下,二元系中  $\alpha$ 、 $\beta$  两个相的自由能-成分曲线,由这两条曲线即可判断相的稳定性,并且可以确定合金系在此温度下的相平衡关系。

根据图 12.3 的曲线和公切线规则,还可计算相变终态和始态的自由能差。例如图中  $x$  点成分的合金,在该温度下将发生由母相  $\alpha$  脱溶析出新相  $\beta$  的转变,转变后两个相的成分分别为  $x_1$  和  $x_2$ ,此时系统的自由能为  $G_0$ 。但  $\alpha$  相的原始成分为  $x$ ,其自由能为  $G$ ,因此终、始态的自由能差为  $\Delta G = G_0 - G$ ,这就是进行脱溶相变的驱动力。但是在脱溶刚开始时,新相核心只在  $\alpha$  相中能量起伏较大的地方形成,数量还很少,所以  $\alpha$  基体的成分变化不大。例如在图 12.3  $x$  点成分的  $\alpha$  相中,出现成分为  $x_2$ 、摩尔数为  $n_2$  的起伏

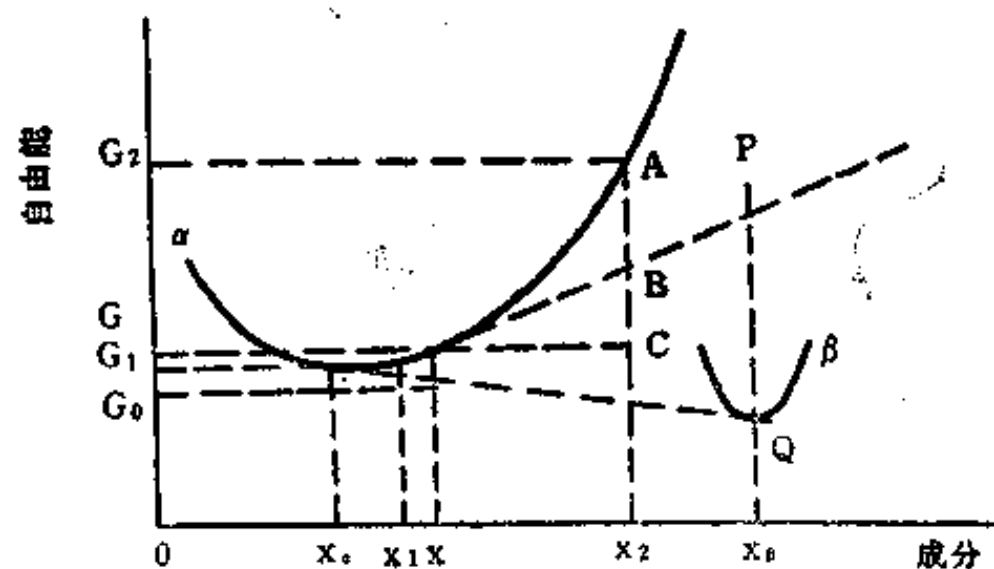


图 12.3 二元系中两相平衡的自由能曲线

以后,  $\alpha$  相的成分仅由  $x$  移到  $x_1$ , 其摩尔数为  $n_1$ 。此时系统自由能的变化为

$$\Delta G = (n_1 G_1 + n_2 G_2) - (n_1 + n_2) G \quad (12.1)$$

由于溶质的总含量不变,所以

$$(n_1 + n_2) x = n_1 x_1 + n_2 x_2$$

即

$$n_1 (x - x_1) = n_2 (x_2 - x)$$

将上式代入 (12.1) 式,得

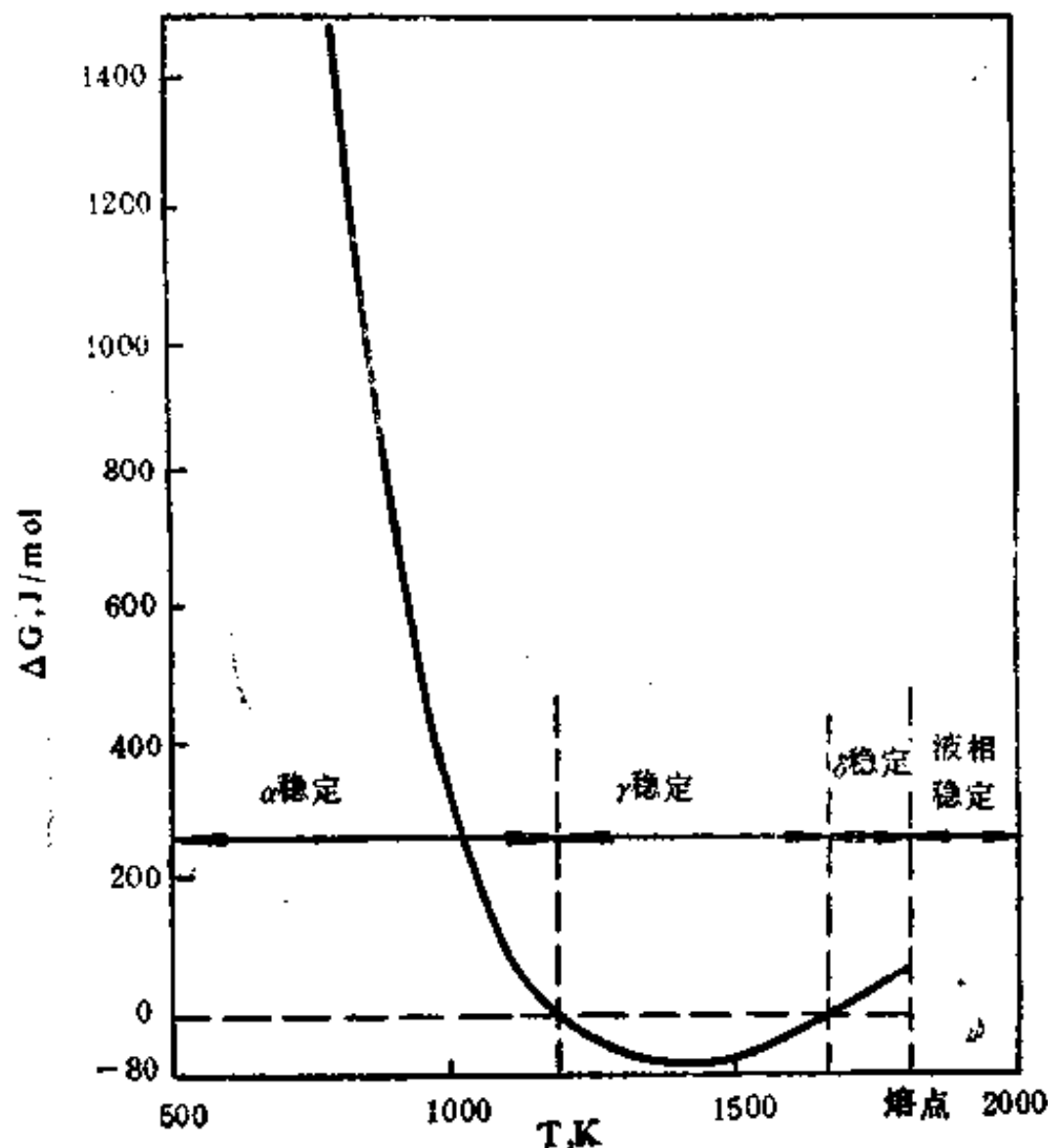


图 12.2  $\alpha$ -Fe 向  $\gamma$ -Fe 转变的  $\Delta G-T$  曲线

$$\Delta G = n_2 \left[ (G_2 - G) - (x_2 - x) \frac{G - G_1}{(x - x_1)} \right]$$

因为  $n_1 \gg n_2$ , 且  $x_1$  很接近  $x$ , 所以有下列近似关系

$$\frac{G - G_1}{(x - x_1)} = \left( \frac{dG}{dx} \right)_x$$

$\left( \frac{dG}{dx} \right)_x$  为  $x$  成分处自由能曲线的斜率, 于是

$$\Delta G = n_2 \left[ (G_2 - G) - (x_2 - x) \left( \frac{dG}{dx} \right)_x \right]$$

根据图 12.3 中的几何关系, 可得

$$\Delta G = n_2 (AC - BC) = n_2 (AB) > 0$$

即  $\Delta G$  为正值, 这表示出现成分为  $x_2$  的起伏时, 系统的自由能要升高, 因此这种成分的新相核心不可能形成。

如果在成分为  $x$  的  $\alpha$  相中析出成分为  $x_2$  的  $\beta$  相核心, 则用同样方法可以求出自由能的变化为

$$\Delta G = -n_2 (PQ) < 0$$

此时新相的晶核就有可能形成。

综上所述, 在脱溶初期欲求形核的驱动力, 可以用作图法完成。即先过合金成分点作母相自由能曲线的切线, 再由新相成分点作一垂线, 由垂线上被切线和自由能曲线截出的线段即可求出  $\Delta G$  的数值。显然, 只有新相的自由能特征点在切线以下时,  $\Delta G$  才为负值, 此时驱动力才真正存在, 新相有可能形成, 反之, 则相变不能进行。

## §2 固态相变的形核

大多数固态相变是由形核和长大两个过程组成的, 而形核又分为均匀形核和非均匀形核两种。虽然均匀形核很少见到, 但这种过程比较简单。

### §2.1 均匀形核

前面已经提到, 即使在宏观的均匀系统中, 也存在着微观的不均匀性。例如在固态金属中就存在着成分或能量的涨落, 这种涨落可以分为两种类型: 一类是在较小的范围内出现, 但涨落的幅度很大, 并且涨落的小区域与基体之间有明显的界面, 这些小区域就是新相的胚芽。当胚芽的尺寸大于临界值时, 就变成稳定的新相核心而自发地长大, 这种过程就是经典的相变形核方式, 通常把临界尺寸的胚芽称为临界晶核。另一类是在大范围内出现, 但涨落的幅度很小, 并且涨落的小区域与基体之间没有明显的界面。在这种情况下, 转变是在整个母相体积内进行, 例如某些有序—无序转变, 以及过饱和固溶体的调幅分解等即属于此类。

#### 1. 形核热力学

根据经典的形核理论, 固态相变形核时系统自由能的总变化比凝固时多了一项应变能, 即

$$\Delta G = n\Delta G_v + \eta n^{2/3}\sigma + nE_s \quad (12.2)$$

式中  $n$  为晶核中的原子数； $\Delta G_v$  为晶核中每个原子相变前后的体自由能差，即前面提到的相变驱动力，应为负值； $\sigma$  为单位相界面积的表面自由能； $\eta$  为形状因子； $\eta n^{2/3}$  为晶核的表面积； $E_s$  为晶核中每个原子引起的应变能。

式中的表面能一项是相变的阻力，为正值。其大小除与新、旧相在成分、结构上的差异有关以外，还取决于界面本身的性质，例如共格、半共格、非共格界面的能量就是依次增大。

第三项的应变能是由新、旧相的比容差引起的。因为比容不同将使胚芽中的原子离开平衡位置或周围基体的体积、形状发生变化，从而导致弹性应变能产生。这项能量也是相变的阻力，为正值。

应变能可以按照弹性连续体的模型进行计算。假设从较软的  $\alpha$  基体相中析出较硬的  $\beta$  相，两相不共格，应变全部由基体承担，并且  $\beta$  相的形状用椭球的轴长  $a$  和  $c$  来描述，则单位体积的应变能为

$$E_{s(v)} = K(\Delta V)^{2/3} f\left(\frac{c}{a}\right) \quad (12.3)$$

式中  $K$  为基体相的压缩系数， $\Delta V$  为原子数相同时两相的体积差， $f(c/a)$  为轴比的函数。可见，当比容差一定时，应变能的大小与析出相的形状有关。图 12.4 表明  $f(c/a)$  与  $(c/a)$  之间的关系，可以看出在析出相体积相等的条件下，当  $c/a \rightarrow 0$ 、析出相呈盘片状时，基体的应变能最小； $c/a=1$  时，析出相呈球状，应变能最大；而  $c/a > 1$ 、析出相呈针状时，应变能为球状的  $3/4$ 。

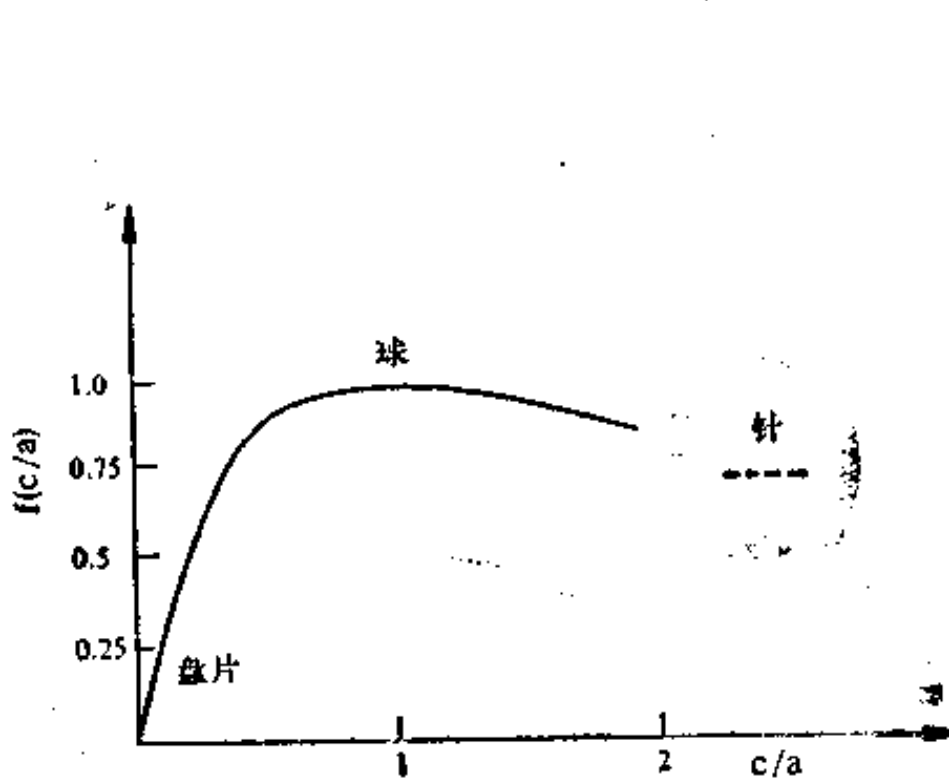


图 12.4 应变能与析出相形状的关系

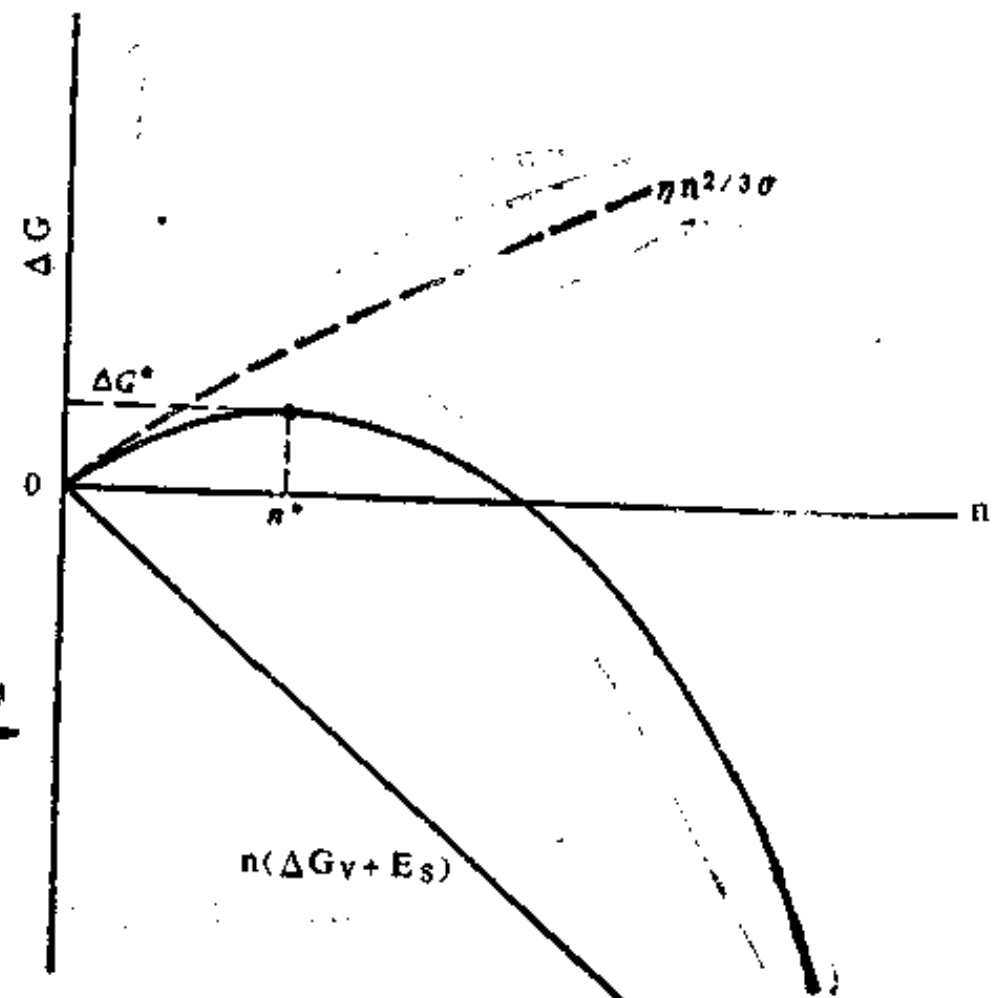


图 12.5  $\Delta G$  与  $n$  的关系

图 12.5 表明 (12.2) 式中各项与  $n$  的关系，图中  $n^*$  为临界晶核中的原子数， $\Delta G^*$

为临界晶核的形核功。根据 (12.2) 式导出的  $\Delta G^*$  为

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\eta^3 \sigma^3}{(\Delta G_v + E_s)^3} \quad (12.4)$$

可见, 应变能和表面能增大都使形核功增加。由于比凝固时多了一项应变能, 所以固态相变时形核更困难, 往往需要更大的过冷度。

## 2. 形核率

由于临界晶核通过原子碰撞再增加一个原子, 就可以成为稳定的新相核心, 所以固态相变的形核率必然与单位体积中临界晶核的数目  $N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$ , 以及单位时间内周围原子碰撞临界晶核的次数  $\beta_k$  成正比, 即

$$I = Z\beta_k N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (12.5)$$

式中  $Z$  为比例常数, 约等于 0.01;  $N$  是母相中可供形核的位置数, 即近似于单位体积中的原子数;  $\exp(-\Delta G^*/kT)$  为波尔兹曼因子, 表示振幅为  $\Delta G^*$  的涨落出现的几率;  $\beta_k$  与原子的扩散系数有关, 即正比于  $e^{-Q/kT}$ ;  $Q$  为原子在新旧相之间迁移的激活能。因此  $I$  也可改写为

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (12.6)$$

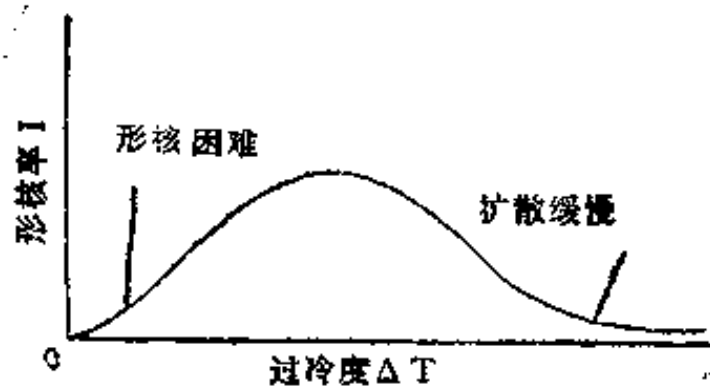


图 12.6  $I$  与  $\Delta T$  的关系

$K$  对  $I$  的影响较小,  $I$  主要取决于指数因子, 也就是取决于温度。图 12.6 表明形核率与温度的关系, 可以看出当  $\Delta T$  增加、温度降低时, 由于  $\Delta G$  增大、 $\Delta G^*$  减小, 因此  $I$  增加。但  $I$  达到最大值以后, 若  $\Delta T$  继续增加、温度太低, 则使  $\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$  下降很多, 即原子的迁移速率很慢, 因此  $I$  反而下降。

## § 2.2 非均匀形核

像凝固一样, 固态相变也易于进行非均匀形核, 金属晶体中的位错、晶界、夹杂等缺陷都可能成为新相形核的择优位置。

### 1. 晶界形核

晶界处所以能优先形核, 是由于晶界的能量较高, 使形核功减少; 并且新相的界面可能只需部分重建, 所以界面能的阻力较小; 另外, 晶界的成分偏析也有利于新相形成。

图 12.7 表明新相可能在相邻晶粒的界面、界棱、界角处形核。如果是在界面上形核, 并且新相具有非共格界面, 则晶核应呈双球冠状, 如图 12.7(a) 所示, 这样可以使表面积最小、表面能最低, 并且界面张力达到平衡。如果界面上的晶核与母相一侧共格, 另一侧不共格, 则共格界面呈平面状以降低应变能, 非共格界面为球冠形以减少界面能, 如图 12.7(b) 所示。

利用图 12.8 计算界面形核的  $\Delta G^*$  如下: 假设新相界面的曲率半径为  $r$ , 接触角为

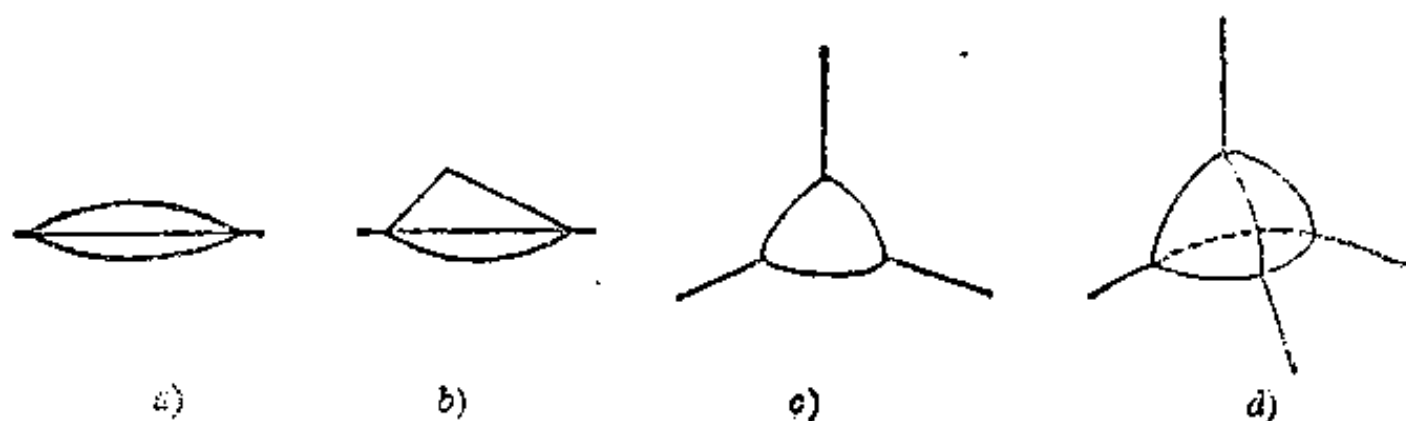


图 12.7 晶界形核的几种情况

(a)、(b)界面上形核 (c)界棱处形核 (d)界角处形核

$\theta$ , 界面能为  $\sigma_{\alpha\alpha}$  和  $\sigma_{\alpha\beta}$ , 则晶核的表面积为

$$A_{\alpha\beta} = 4\pi r^2(1 - \cos\theta)$$

晶核形成以后, 母相减少的晶界面积为

$$A_{\alpha\alpha} = \pi(r\sin\theta)^2$$

于是新相形核时, 界面能的增量为

$$\begin{aligned}\Delta G_s &= A_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\sigma_{\alpha\alpha} \\ &= 4\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{\alpha\beta} - \pi r^2 \sin^2\theta \sigma_{\alpha\alpha} \\ &\quad (12.7)\end{aligned}$$

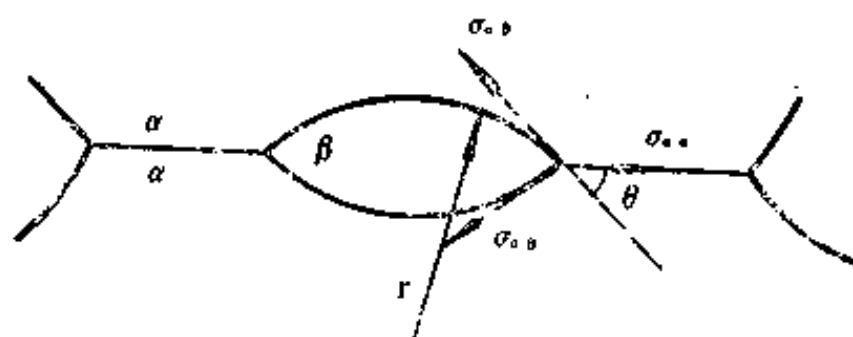


图 12.8 晶界上的双球冠形晶核

由界面张力平衡, 可得

$$\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta}\cos\theta$$

代入 (12.7) 式, 得到

$$\Delta G_s = 4\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{\alpha\beta} - 2\pi r^2 \sin^2\theta \cos\theta \sigma_{\alpha\beta}$$

已知新相的体积为

$$V_\beta = \frac{2}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

假设  $\Delta G_{\text{体}}$  为单位体积的相自由能差,  $V_P$  为摩尔体积, 并且因为是非共格界面, 不考虑应变能的影响, 则形核时系统自由能的总变化为

$$\begin{aligned}\Delta G &= \frac{\Delta G_{\text{体}}}{V_P} \frac{2}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \\ &\quad - 2\pi r^2 \sin^2\theta \cos\theta \sigma_{\alpha\beta} + 4\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{\alpha\beta} \\ &\quad (12.8)\end{aligned}$$

由 (12.8) 式导出的形核功为

$$\Delta G^* = \frac{8}{3}\pi (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \frac{\sigma_{\alpha\beta}^3 V_P^2}{\Delta G_{\text{体}}^2} \quad (12.9)$$

若  $\theta = 60^\circ$ ,  $\sigma_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha\beta}$ , 则

$$\Delta G^* = \frac{5}{3}\pi \frac{\sigma_{\alpha\beta}^3 V_P^2}{\Delta G_{\text{体}}^2} \quad (12.10)$$

可以证明在母相晶粒内形成球状新相核心时

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma_{\alpha\beta}^3 V_P^2}{\Delta G_{\text{体}}^2} \quad (12.11)$$

可见晶界形核的形核功比晶内的小, 因此在驱动力较小、晶粒较细时, 新相往往在晶界处优

先形核，然后才发展到晶粒内部。

## 2. 位错形核

新相在位错处优先形核是由于位错提供了额外的能量，使形核功减少；并且新相界面因有位错补偿而使应变能降低；另外溶质原子在位错处的偏聚，也有利于新相形成。

假设从位错线上形成的晶核中取一个半径为  $r$ 、厚度为  $dl$  的圆盘形薄片（如图 12.9 所示），并且晶核的界面是非共格的，则薄片引起的自由能变化为

$$\Delta G = \left( \frac{\Delta G_{\#}}{V_p} \pi r^2 + 2\pi r \sigma - \frac{Gb^2}{4\pi} \ln r \right) dl \quad (12.12)$$

上式括号内的第三项为单位长度螺位错的应变能。可以看出，形核功与  $\Delta G_{\#}$ 、 $\sigma$  和  $b$  有关，当  $\Delta G_{\#}$  和  $b$  很大， $\sigma$  较小时，形核情况如图 12.10 中的曲线 A 所示，此时没有形核势垒，任何尺寸的晶核都能长大。如果  $\Delta G_{\#}$  和  $b$  较小、 $\sigma$  很大，则形核时需要克服势垒，如图 12.10 中的曲线 B 所示，此时虽然位错线上可能形成半径为  $r_0$  的胚芽，但不能自发长大。

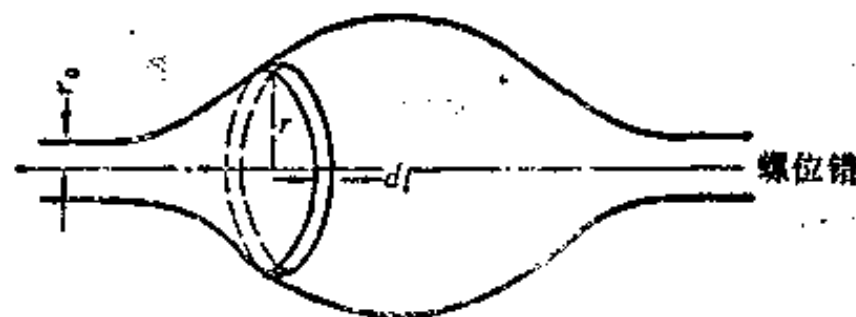


图 12.9 位错线上的非共格形核

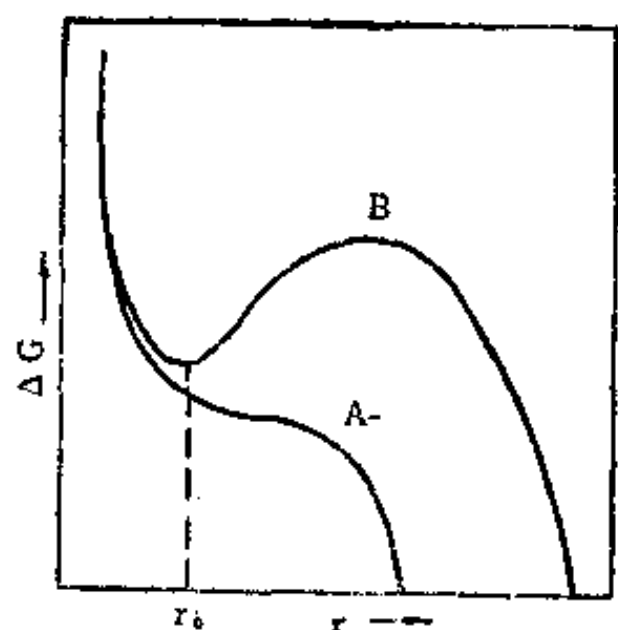


图 12.10 晶界形核时  $\Delta G$  与  $r$  的关系

位错形核与晶界形核的优先程度相近，因此若通过变形使晶体中的位错密度增加，则可避免因新相在晶界析出而引起的脆化。

空位作为晶体缺陷可以促进溶质原子的扩散和在晶界偏聚，因此对扩散型相变有重要的作用。例如在时效合金中，晶界附近出现的“无析出带”，就是由于该地区的空位跑入晶界，从而使那里不能形核和产生沉淀所致。

## §3 新相的长大

对扩散型相变来说，新相长大分为界面控制和扩散控制的两种过程。前者是通过相界面附近原子的短程迁移进行，如多形性转变、再结晶时的晶粒长大和有序—无序转变；后者是依靠原子的长程传输完成，如脱溶相的长大等。不过在有些相变（如共析转变和不连续沉淀）发生时，两种过程都会出现。

### §3.1 界面控制的长大

多形性转变等是成分无变化的相变，新相的长大纯粹靠相界面的移动。如果是非共格界面，移动的方式有两种：一种是母相原子通过热激活越过界面迁入新相，使相界面不断沿法线方向向母相移动。由于这种界面是点阵畸变的薄层，所以长大过程在界面的任何位置都可能进行，即界面上的各点都可以连续地生长。另一种方式是母相原子向界面经小面化形成的台阶端部靠拢，由于台阶平面是原子最密排的晶面，原子加到端部以后结合得很牢固，所以台阶不断向侧向移动，而界面也就向法线方向长出一个原子高度。显然，这种台阶生长方式只能在局部地区进行，因为凡台阶未经过的地方，界面就不能生长。



半共格界面的移动还涉及到位错的运动，例如柏氏矢量与界面平行的刃型位错只能靠攀移随界面移动，因此它对新相生长有一定的阻碍作用。但如果是台阶生长方式，则这种位错只要向侧向滑移就会导致界面向前移动。

界面控制的长大速率取决于界面附近的原子迁移过程，在一定温度下，新相往往以恒定的速率长大，其线性长度与时间成正比。由于长大是热激活过程，所以长大速率必然与温度有关，这个关系可以用下式表示

$$u = \Delta G_v B \quad (12.13)$$

式中  $\Delta G_v$  为相变驱动力， $B$  为界面的迁移率， $B$  正比于  $D_b/kT$ ， $D_b$  为界面的扩散系数。随着过冷度增大， $\Delta G_v$  增大而  $D_b$  减小（图 12.11），因此  $u$  与温度的关系是：温度较高时， $\Delta G_v$  为主导因素，于是  $u$  随温度降低而增加；但温度较低时，扩散非常困难， $D_b$  成主导因素，所以  $u$  随温度降低而减小；只是在中间某一温度时， $u$  达到最大值。

上述关系也可以由原子迁移的角度分析，如果每个原子从母相  $\alpha$  迁入新相  $\beta$  的激活能为  $Q$ ，则其越过界面的频率为

$$v_{\alpha \rightarrow \beta} = v \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

式中  $v$  为原子的振动频率。而原子由  $\beta$  到  $\alpha$  反向迁移的频率为

$$v_{\beta \rightarrow \alpha} = v \exp\left[-\frac{(Q + \Delta G_v)}{kT}\right]$$

式中  $\Delta G_v$  为每个原子在新旧相中的体自由能差。若长上一层原子以后，界面厚度增加  $\lambda$ ，

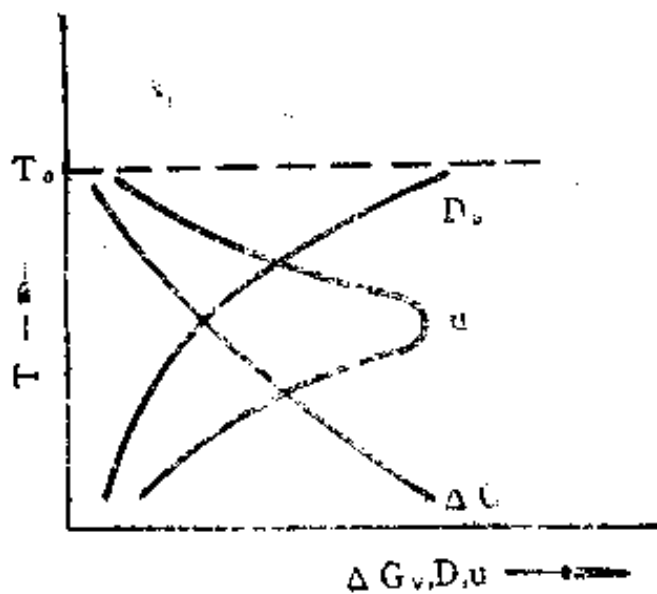


图 12.11  $\Delta G_v$ 、 $D_b$ 、 $u$  与温度的关系

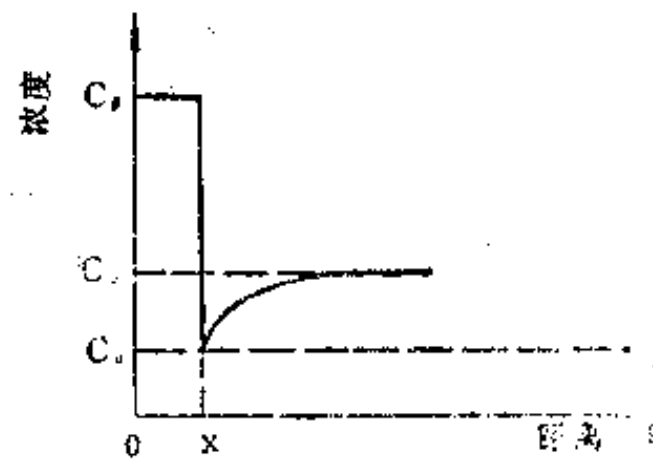


图 12.12  $\beta$  相脱溶生长时溶质浓度的分布

则  $\beta$  相的长大速率为

$$u = \lambda v \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right)\right] \quad (12.14)$$

当  $\Delta T$  很小时， $\Delta G_v \ll kT$ 。此时

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta G_v}{kT}$$

所以

$$u = \lambda_v \left( \frac{\Delta G_v}{kT} \right) \exp \left( -\frac{Q}{kT} \right) \quad (12.15)$$

可见, 过冷度较小时, 长大速率与相变驱动力成正比, 并且式中的指数项作用较小, 因此  $u$  随着温度下降而增加。当  $\Delta T$  很大时,  $\Delta G_v \gg kT$ , 于是

$$u = \lambda_v \exp \left( -\frac{Q}{kT} \right) \quad (12.16)$$

此时长大速率与扩散系数成正比, 即  $u$  随着温度下降而减小。

### §3.2 扩散控制的长大

当新相和母相的成分不同时, 新相的长大就被溶质原子的长程传输所控制。在图 12.12 中, 浓度为  $C_\beta$  的  $\beta$  相从原始浓度为  $C_0$  的  $\alpha$  相中析出以后, 其界面附近的  $\alpha$  相浓度将下降到  $C_\alpha$ ,  $C_0$  与  $C_\beta$  达到局部平衡。在  $dt$  时间内, 溶质原子通过单位界面面积进入新相的扩散通量为  $D(\partial C/\partial x)dt$ , 而界面在同样时间内移动了  $dx$ , 所以  $\beta$  相得到的溶质原子为  $(C_\beta - C_\alpha)dx$ 。显然这两个数值应相等, 即

$$D \frac{\partial C}{\partial x} dt = (C_\beta - C_\alpha) dx$$

于是

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{(C_\beta - C_\alpha)} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12.17)$$

由于在有效的扩散距离  $x^D$  内, 浓度的变化  $\Delta C = C_0 - C_\alpha$ , 所以 (12.17) 式可以写成

$$u = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \cdot \frac{D}{x^D} = \frac{dx}{dt} \quad (12.18)$$

对于平界面的一维长大  $x^D = \sqrt{Dt}$ , 因此  $u$  与  $(D/t)^{1/2}$  成比例。即在一定的温度下, 随着时间延长, 浓度梯度减小, 长大速率减慢。若将 (12.18) 式积分, 可得

$$x = \frac{2(C_0 - C_\alpha)}{C_\beta - C_\alpha} \sqrt{Dt} \quad (12.19)$$

这表明新相的线性尺寸与  $\sqrt{Dt}$  成正比。

除上述扩散型相变以外, 有些相变 (例如马氏体转变) 是靠原子协调一致地进行均匀切变完成的, 其过程很像前面讲过的孪生变形。另外还有一些相变 (例如贝氏体转变) 兼有扩散和切变过程, 情况更为复杂。

## §4 固态相变动力学

动力学是研究相变过程和速率的, 根据形核率和长大速率, 可以计算在一定温度下新相的转变量与时间的关系, 这个关系式即为相变动力学方程。

假设新相在母相中无规形核, 母相的成分始终保持不变, 并且经过一段孕育期  $\tau$  以后晶核开始长大, 长大速率  $u$  与时间无关。则到时间  $t$  时, 每个新晶粒的线性尺寸为  $u(t - \tau)$ 。由于三个方向的  $u$  值相等, 所以其体积为

$$V_n = \eta u^3 (t - \tau)^3 \quad (12.20)$$

式中  $\eta$  为晶粒的形状因子, 若晶粒为球状,  $\eta = 4\pi/3$ 。假设母相的原始体积为  $V_0$ , 在  $dt$  时间内单位体积母相中形成的核心数为  $I dt$ , 这些核心长到  $t$  时, 其体积为  $V_n I dt$ 。如果不考虑新相的互相接触, 以及母相体积的减少, 则到时间  $t$  新相的总体积为

$$V = \int_0^t V_n V_0 I dt \quad (12.21)$$

新相的体积分数为

$$f = \frac{V}{V_0} = \int_0^t V_n I dt$$

而

$$df = \frac{dV}{V_0} = V_n I dt \quad (12.22)$$

若考虑母相体积的减少和新相接触以后不再长大, 则应将 (12.22) 式乘以母相未转变的体积分数  $(1-f)$ , 得到

$$df = V_n I dt (1-f) \quad (12.23)$$

于是

$$\frac{df}{1-f} = V_n I dt$$

$$\ln(1-f) = - \int_0^t V_n I dt$$

若  $I$  不随时间改变, 新相为球状, 则

$$1-f = \exp \left[ - \int_0^t \frac{4}{3} \pi u^3 (t-\tau)^3 I dt \right]$$

$$f = 1 - \exp \left( - \frac{\pi}{3} u^3 I t^4 \right) \quad (12.24)$$

(12.24) 式为约翰逊—梅尔 (Johnson-Mehl) 动力学方程式。此式对符合上述假设条件 (新相无规形核、 $\tau$  很小、 $I$  和  $u$  不随时间改变等) 的相变, 如多形性转变、共析分解等都适用。

但在实际固态相变中,  $u$  常接近常数, 而  $I$  随时间成指数衰减。因此导出的新相转变量与时间的关系为

$$f = 1 - \exp(-bt^n) \quad (12.25)$$

上式为阿弗拉密 (Avrami) 方程。方程中的  $b$ 、 $n$  为常数, 因相变类型的不同而异。 $n$  值一般在 3~4 之间, 当  $I$  衰减迅速时,  $n=3$ ; 衰减缓慢时,  $n=4$ ; 若  $I$  随时间增加, 则  $n>4$ 。

根据 (12.24) 式和不同温度时的  $I$ 、 $u$  值 (图 12.6 和图 12.11) 可以作出  $f$  与  $t$  的关系曲线, 如图 12.13 所示, 这是形核长大类相变的典型动力学曲线。曲线表明在不同温度下相变开始以前都有一段孕育期, 相变开始以后, 转变速率先慢后快, 最后又减慢。

根据图 12.13 的曲线可以作出温度—时间的关系图, 如图 12.14 所示, 称为相变的综合动力学曲线。曲线表明在中间某一过冷度时, 由于  $I$ 、 $u$  达到最大值, 所以孕育期和转变时间最短, 相变速率最快。由此可见相变速率取决于新相的形核率与长大速率, 因此它与过冷度有密切的关系。

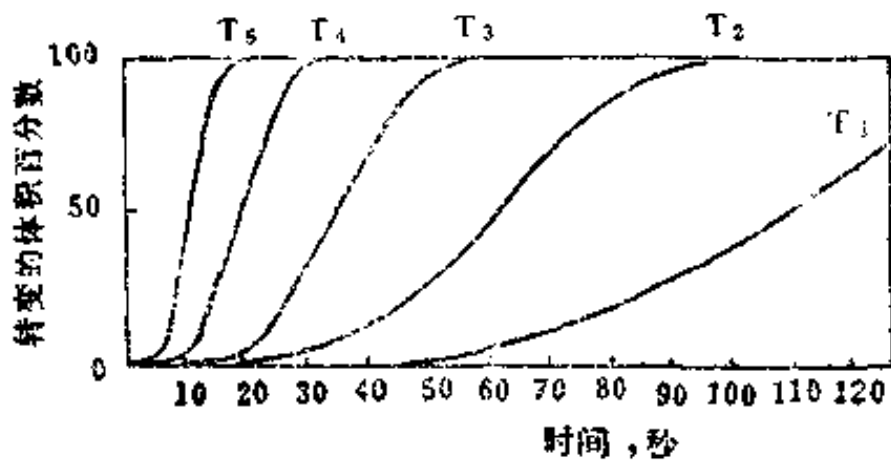


图 12.13 不同温度下的相变动力学曲线

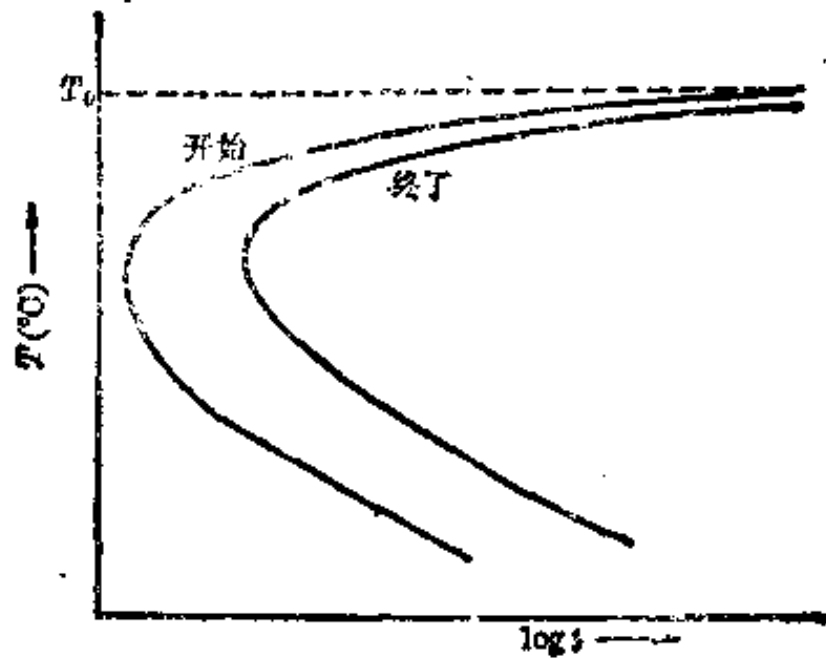


图 12.14 相变的综合动力学曲线

## §5 脱溶反应

脱溶（又称沉淀）反应是从过饱和固溶体分离出一个新相的过程，通常这个过程是由温度变化引起的。脱溶以后的组织中含有基体和沉淀物，基体与母相的晶体结构相同，但成分及点阵常数不同；而沉淀物则可以具有与母相不同的晶体结构和成分。由于沉淀物的性质、大小、形状及其在显微组织中的分布不同，合金的物理、化学、力学性能可以有很大变化。工业合金的时效硬化处理就是通过控制过饱和固溶体的脱溶过程来提高其性能。

### §5.1 脱溶的条件

图 12.15 列出能够产生脱溶反应的二元相图，可以看出，合金应首先进行固溶处理，即加热到单相区得到均匀的固溶体；然后缓慢冷却固溶体就会发生脱溶反应，析出平衡的沉

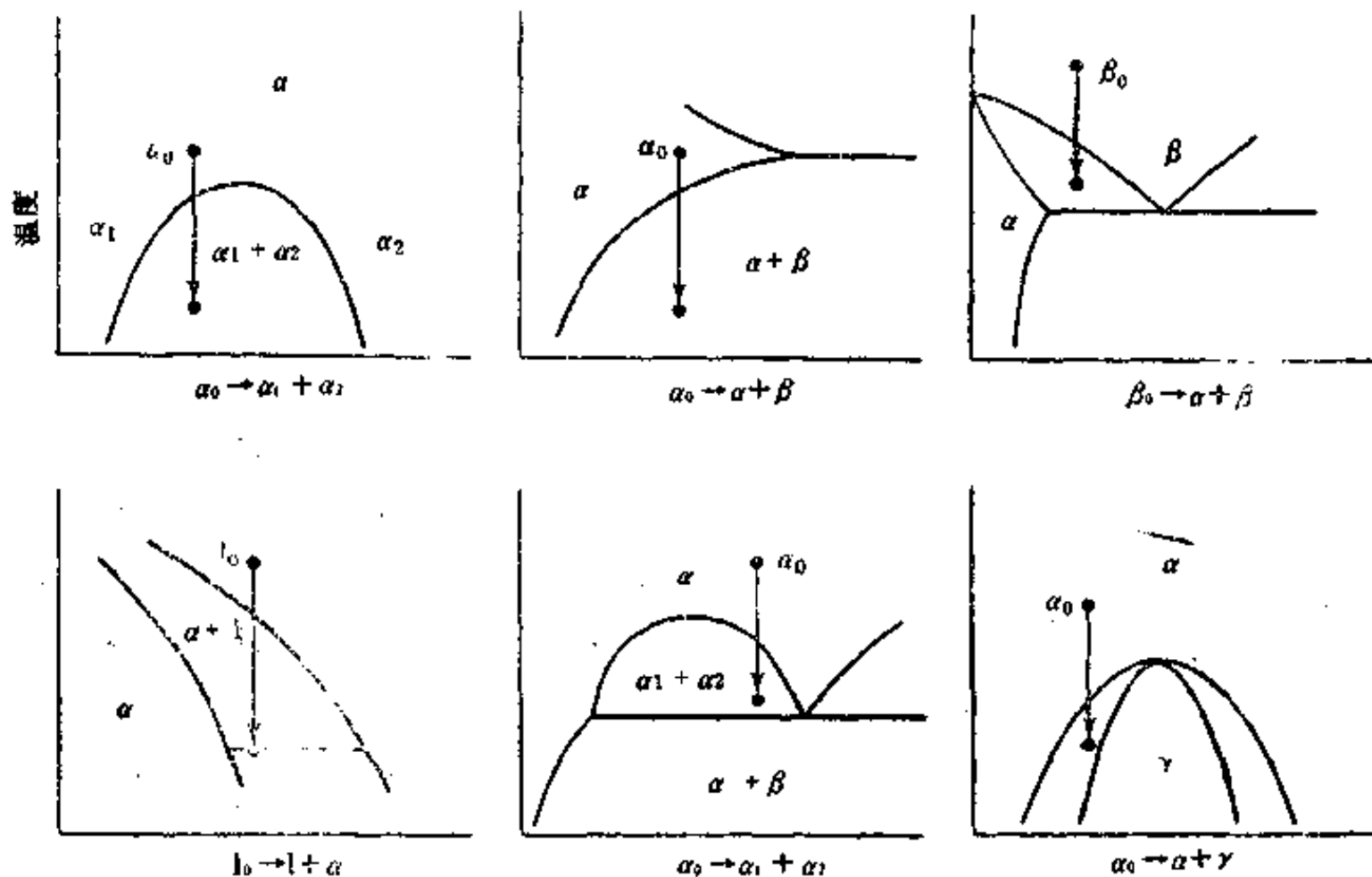


图 12.15 能够产生脱溶反应的相图

淀相。但是时效硬化的合金往往在固溶处理以后进行淬火，即快冷到室温，然后再加热到较低的温度进行脱溶反应，通常把这种操作称为人工时效。有时脱溶反应在室温也能进行，此时称为自然时效。在时效过程中发生的脱溶反应比较复杂，一般是先形成溶质原子富集区和过渡相，然后再转变为平衡沉淀相。

## § 5.2 脱溶的形式

脱溶的形式可以分为连续脱溶和不连续脱溶两类。

1. 连续脱溶——沉淀物在母相中各处普遍形核并消耗其周围的溶质原子而长大，母相的成分连续变化，但其晶粒的外形和取向不变。脱溶物经常呈片状或针状，并且沿母相一定的晶面析出，这个晶面称为惯析面。为了减小界面能，脱溶物与基体之间常存在特殊的晶体学取向关系，一般是两个相的低指数、且原子密度大的晶面和晶向互相平行，这样可以使界面两侧的原子匹配得较好。像铝铜合金中的过渡沉淀相  $\theta'$  与基体之间就保持局部共格并且存在一定的取向关系，即  $(001)_{\theta'} \parallel (100)_{(Al)}$ ,  $[010]_{\theta'} \parallel [011]_{(Al)}$ 。但是，有一定取向关系的两个相不一定都具有共格界面，例如铝铜合金中的平衡相  $\theta$  与基体之间存在如下的取向关系：

$$(100)_{\theta} \parallel (100)_{(Al)}, [011]_{\theta} \parallel [120]_{(Al)}$$

然而二者之间为非共格界面。如果两个相之间没有一定的取向关系，则二者之间肯定是非共格界面。

图 12.16 为铝银合金在  $180^{\circ}\text{C}$  时效 144 小时后的透射电子显微照片，沉淀物  $\gamma'$  相沿基体的  $\{111\}$  面均匀析出成片状。通常把第二相沿母相一定晶面析出的针状或片状组织称为魏氏组织。



图 12.16 Al-20Ag 合金中的魏氏组织(20000×)

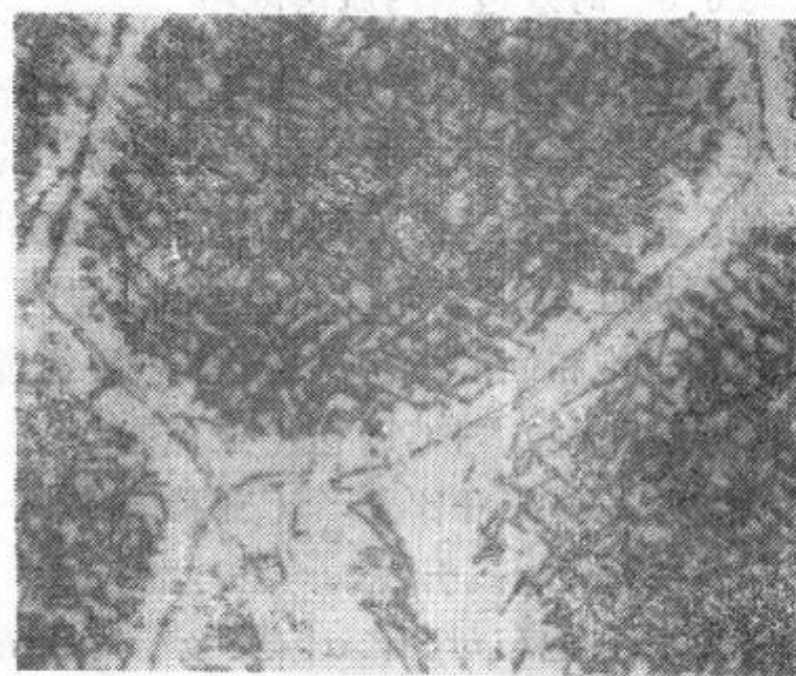


图 12.17 Al-18Ag 合金中的沉淀物(500×)

有时沉淀物优先在晶界、滑移带、位错等处形成，这种情况称为局部沉淀，以区别于前面提到的普遍沉淀。局部沉淀多在过冷度或过饱和度较小、即形核驱动力较小时出现，但在有些情况下，两种沉淀也可同时进行。图 12.17 为 Al-18Ag 合金在  $375^{\circ}\text{C}$  时效 90 小时后的光学显微照片，图中晶内的魏氏组织属于普遍沉淀，晶界的沉淀物属于局部沉淀。此外晶界附近还有明显的无沉淀带，这是由于晶界附近的溶质原子和空位贫化造成的。

2. 不连续脱溶——多发生在过饱和度很大的置换固溶体中，是从母相中同时析出片层



相间的两个相,即沉淀物和成分贫化了的基体。由于析出的两个相与钢中共析转变得到的珠光体团相似,因此又称胞状脱溶。脱溶胞是在晶界形核,与母相有明显的非共格界面,胞内的平均成分与母相成分相同。脱溶胞长大时,原子扩散距离只相当于片层间距的数量级,因此长大速率很快,并且在一定温度下基本恒定。图 12.18 为铁锌合金在  $600^{\circ}\text{C}$  时效 6 分钟以后,沿晶界均匀长出的胞状沉淀。



图 12.18 Fe-24.8Zn 合金中的胞状沉淀(750 $\times$ )

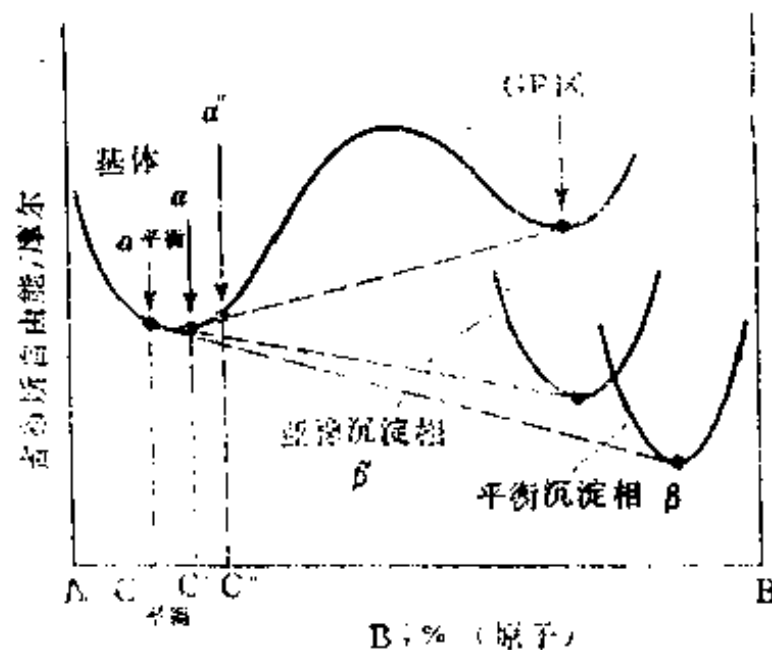
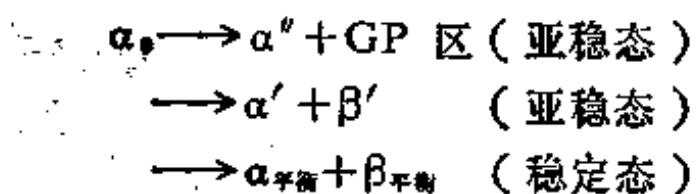


图 12.19 脱溶系统中基体与不同脱溶产物的自由能—成分曲线

### § 5.3 时效过程的脱溶顺序

在许多合金中,过饱和固溶体的分解都要经历一个复杂的过程,即在平衡脱溶相出现以前,先形成一个或几个亚稳过渡沉淀物。其所以如此,是由形成脱溶产物时所需的形核功决定的。虽然形成平衡沉淀相比形成过渡相的相变驱动力大,但过渡沉淀物在晶体学上往往与基体更接近,二者之间可以形成低能量的共格界面,因此所需的形核功较小,更易于形核。

通常过饱和固溶体在时效过程中要经过以下的脱溶顺序:



式中  $\alpha_s$  为过饱和母相,  $\alpha''$  及  $\alpha'$  为脱溶后的基体,但尚未达到平衡浓度, GP 区为溶质原子富集区,  $\beta'$  为过渡相。

图 12.19 为脱溶系统中基体与不同脱溶产物的自由能—成分曲线。图中三条公切线在基体自由能曲线上的切点所对应的成分  $C''$ 、 $C'$ 、 $C_{\text{平衡}}$  就是基体在该温度的亚稳态和稳态固溶度。

图 12.20 为一个假想相图中的两条亚稳固溶度线,可以看出,热力学更稳定的相,其固溶度较小。

GP 区是过饱和固溶体中形成的、与基体共格的溶质原子富集区,为了纪念早期在脱溶



领域作出贡献的科学家归涅尔 (Guinier) 和普莱斯顿 (Preston) 而将这种区命名为 GP 区。当过冷度较小时, GP 区可以在母相中均匀形核并长大; 当过冷度或过饱和度较大时, GP 区将通过调幅分解形成 (参看 § 5.5)。

铝铜合金的时效过程比较典型, 其脱溶顺序为:

GP 区  $\rightarrow$   $\theta''$  过渡相  $\rightarrow$   $\theta'$  过渡相  $\rightarrow$   $\theta$  相 (平衡相)

GP 区为圆片状, 其厚度为  $0.3 \sim 0.6 \text{ nm}$ , 直径约为  $8 \text{ nm}$ , 在母相的  $\{100\}$  面上形成。

$\theta''$  过渡相也是圆片状, 其厚度约为  $2 \text{ nm}$ , 直径约为  $40 \text{ nm}$ , 在母相的  $\{100\}$  面上形成。 $\theta''$  相具有正方结构, 其点阵常数为  $a=b=0.404 \text{ nm}$ ,  $c \approx 0.78 \text{ nm}$  (基体的点阵常数为  $a=b=c=0.404 \text{ nm}$ )。 $\theta''$  相与基体完全共格, 但在  $Z$  轴方向因点阵常数不同而产生约 4% 的错配, 因此在  $\theta''$  相附近形成一个弹性共格应变场, 如图 12.21 所示。

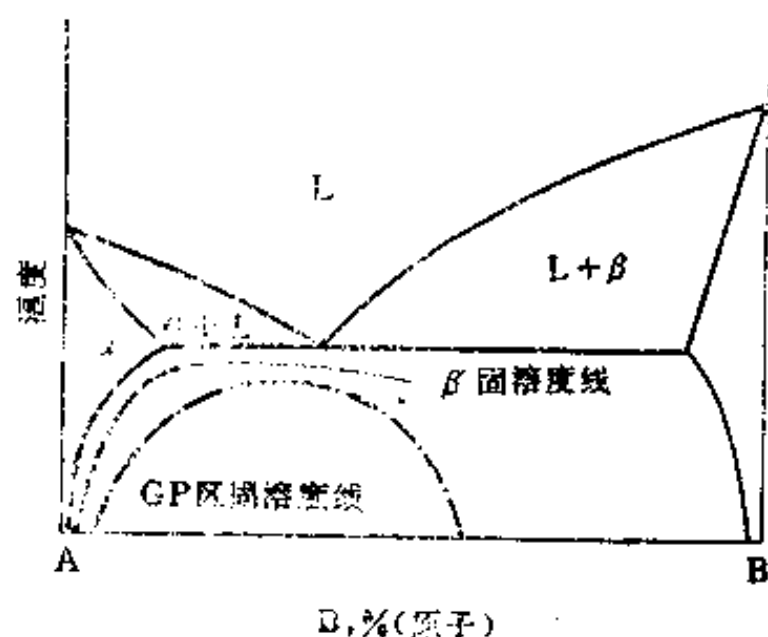


图 12.20 假想相图中亚稳沉淀物的固溶度线

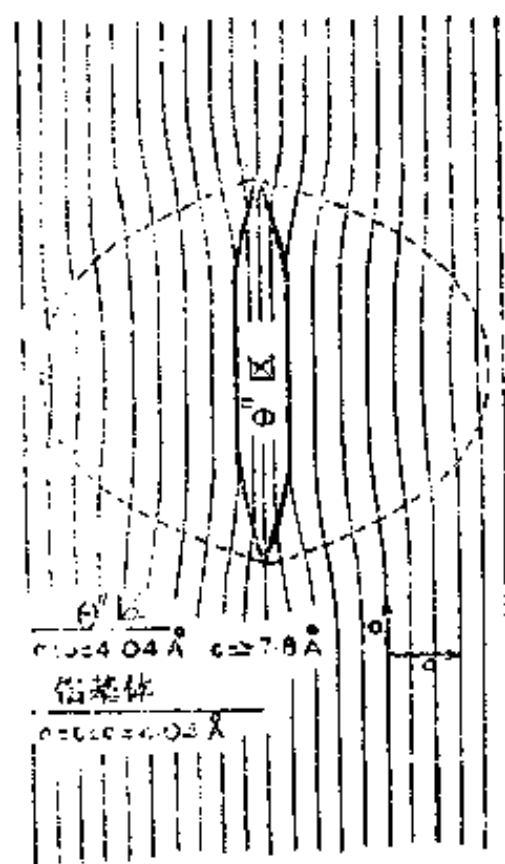


图 12.21  $\theta''$  过渡相附近基体中的应变场

$\theta'$  过渡相也在基体的  $\{100\}$  面上形成, 具有正方结构, 点阵常数为  $a=b=0.404 \text{ nm}$ ,  $c=0.58 \text{ nm}$ , 其名义成分为  $\text{CuAl}_2$ , 与  $\theta$  相一样。由于在  $Z$  轴方向的错配量太大, 所以只能与基体保持局部共格。

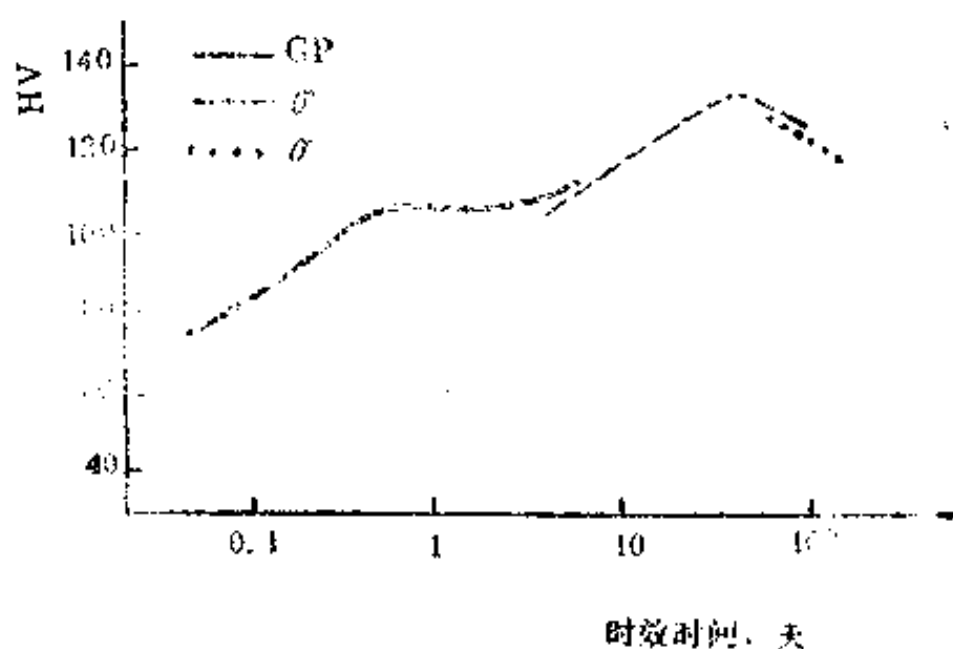


图 12.22 Al-4.5Cu 合金时效的硬度变化曲线

$\theta$  相具有正方结构, 点阵常数为  $a=b=0.607 \text{ nm}$ ,  $c=0.487 \text{ nm}$ , 这种平衡沉淀相与基体完全失去共格。

图 12.22 为 Al-4.5Cu 合金在  $130^\circ \text{C}$  时效时, 维氏硬度随时间变化的情况。可以看出, 合金的硬化最初是由 GP 区引起的, 但 GP 区长到一定尺寸就不再长大, 因此硬度曲线出现平台。当  $\theta''$  相形成以后, 硬度又重新增加并达到峰值。而  $\theta'$  相出现时, 硬度值将开始下降, 合金进入过时效阶段。

提高时效温度可以缩短脱溶物析出的时间,例如在 160°C 时效 5 小时,硬度将达到峰值;而在 220°C 时效 5 小时,  $\theta'$  相已在基体晶界上析出。

### § 5.4 脱溶动力学

在脱溶初期, GP 区是通过原子扩散形成的,所以淬火后母相中的过饱和空位使 GP 区的形成速率很快,但随着时间延长,空位浓度呈对数衰减,因此 GP 区的形成速率逐渐减慢。

当脱溶相析出一定数量以后,它将通过小粒子溶解、大粒子长大而不断粗化。粗化的过程也是靠原子扩散完成的,扩散的驱动力分析如下:假设脱溶相是球形,半径为  $r$ ,为了与球表面的张力平衡,球内的压强应比外部高出  $\Delta P = 2\sigma/r$ 。于是脱溶相

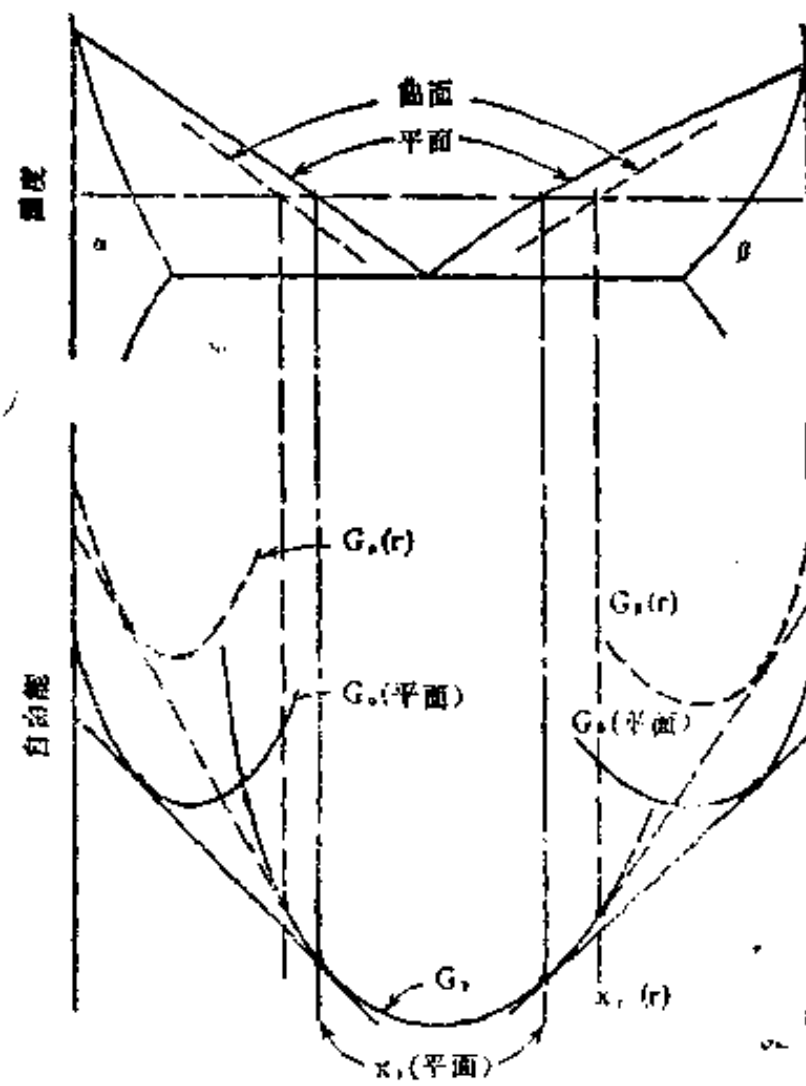


图 12.23 界面曲度对自由能曲线和基体浓度的影响

的自由能增加  $\bar{V}\Delta P$  ( $\bar{V}$  为脱溶相的平均摩尔体积),其自由能曲线比平界面 (即  $r = \infty$ ) 时的曲线升高  $\bar{V}\Delta P$ ,如图 12.23 中的虚线所示。结果使公切线和公切点的位置移动,导致与脱溶相  $\alpha$ 、 $\beta$  平衡的母相  $\gamma$  的成分发生变化。显然脱溶相  $\beta$  的半径越小,其自由能曲线升得越高,  $\beta$  周围基体中的溶质浓度越大。因此在脱溶相大、小粒子之间的基体中存在着浓度梯度 (如图 12.24 所示),这个梯度驱使溶质原子向大粒子方向扩散,扩散的结果使大、小粒子周围因溶质浓度改变而失去平衡。为了达到新的平衡,小球将不断溶解,以使周围基体中的溶质含量回升;大球则逐渐长大,以使周围基体中的溶质浓度下降。如此发展下去,脱溶相粒子必然不断地粗化,这个过程称为奥斯瓦尔德 (Oswald) 粗化。

由以上所述可知,脱溶相粒子的曲率半径相差愈大、间距愈小,长大愈快。通过分析扩散流可以导出粒子半径  $r$  的变化速率为

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D\sigma V_m C_\alpha(\infty)}{kTr} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{\bar{r}} \right) \quad (11.26)$$

式中  $D$  为溶质的扩散系数,  $\sigma$  为脱溶相粒子的界面能,  $V_m$  为摩尔体积,  $C_\alpha(\infty)$  为平直界面时基体的平衡浓度,  $\bar{r} = \sum r_i/n$  为粒子半径的算术平均值。图 12.25 是根据 (12.26) 式作出的粒子长大速率与半径关系的曲线,曲线与横坐标的交点为  $\bar{r}$ ,两条曲线对应于两种  $\bar{r}$  值,  $\bar{r}_2$  为  $\bar{r}_1$  的 1.5 倍。图中表明  $r < \bar{r}$  的粒子,将以迅速增长的速率溶解掉;而  $r > \bar{r}$  的粒子都能长大,并且在  $r = 2\bar{r}$  时长大速率最快;  $r = \bar{r}$  的粒子长大速率为零;当  $\bar{r}$  增加时,各种粒子的长大速率都降低。上述规律必然导致小粒子逐渐变小而消失,大粒子则不断长大,结果  $\bar{r}$  随着时间延长而增大,整个系统的长大速率减慢。

由 (12.26) 式还可看出,温度越高、界面能越大,脱溶相粒子的长大速率越快,上述结果已在实验中得到证实。

脱溶相粒子的粗化虽然使系统的自由能减小,但也使合金的强度降低,因此应引起足够

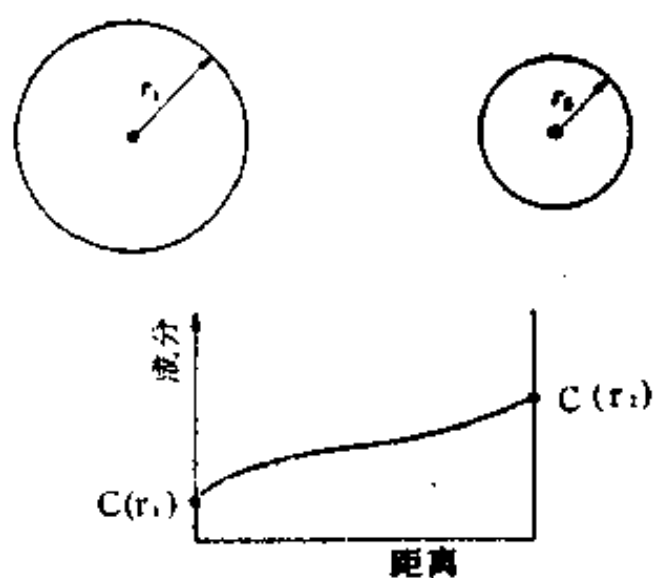


图 12.24 脱溶相粒子大小与基体浓度的关系

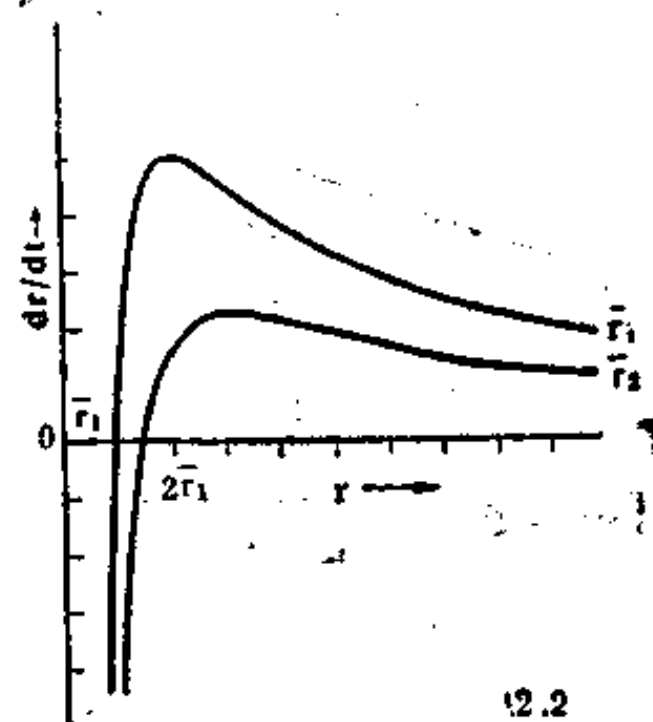


图 12.25 粒子长大速率与半径的关系

的重视。

### § 5.5 调幅分解 (Spinodal decomposition)

图 12.26 所示为自由能曲线和相图，图中的固溶度曲线（实线）是自由能曲线上公切

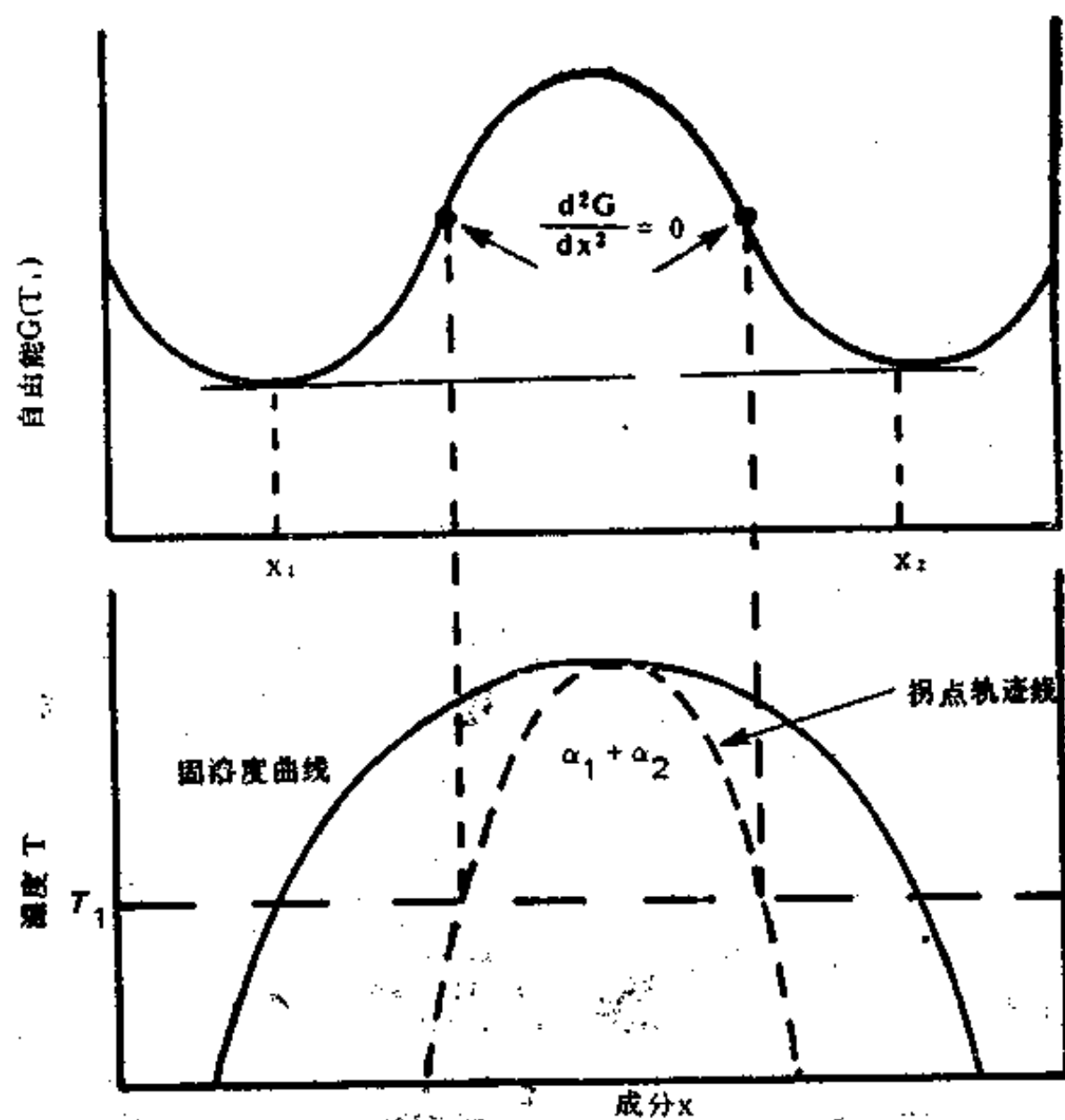


图 12.26 自由能曲线和相图

点的轨迹，而虚线则为自由能曲线上拐点的轨迹线。虚线上的每一点都满足  $d^2G/dx^2=0$ ，

而虚线的内侧  $d^2G/dx^2 < 0$ 。成分在虚实线之间的合金,只能发生一般的脱溶转变,而成分在虚线以内的合金则可能进行调幅分解。

调幅分解是指过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分和点阵常数不同的两个相,这种转变将使系统的自由能下降。例如在成分为  $x$  的均匀固溶体中,形成成分为  $(x + \Delta x)$  和  $(x - \Delta x)$  的溶质原子富集区和贫化区以后,系统自由能的变化为

$$\Delta G = \frac{1}{2} [G(x + \Delta x) + G(x - \Delta x)] - G(x) \quad (12.27)$$

将  $G$  对  $x$  作泰勒级数展开,得

$$\Delta G = \frac{1}{2} \left[ G(x) + \frac{dG}{dx} \Delta x + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{\Delta x^2}{2} + \dots + G(x) - \frac{dG}{dx} \Delta x + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{\Delta x^2}{2} + \dots \right] - G(x) = \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2} \Delta x^2 \quad (12.28)$$

由于在拐点轨迹线以内  $d^2G/dx^2 < 0$ , 即  $\Delta G < 0$ , 所以此处的合金若发生调幅分解,这在热力学上是完全可能的。

调幅分解时不需要形核过程,因此不存在热力学能垒。只是母相中原有的成分起伏通过原

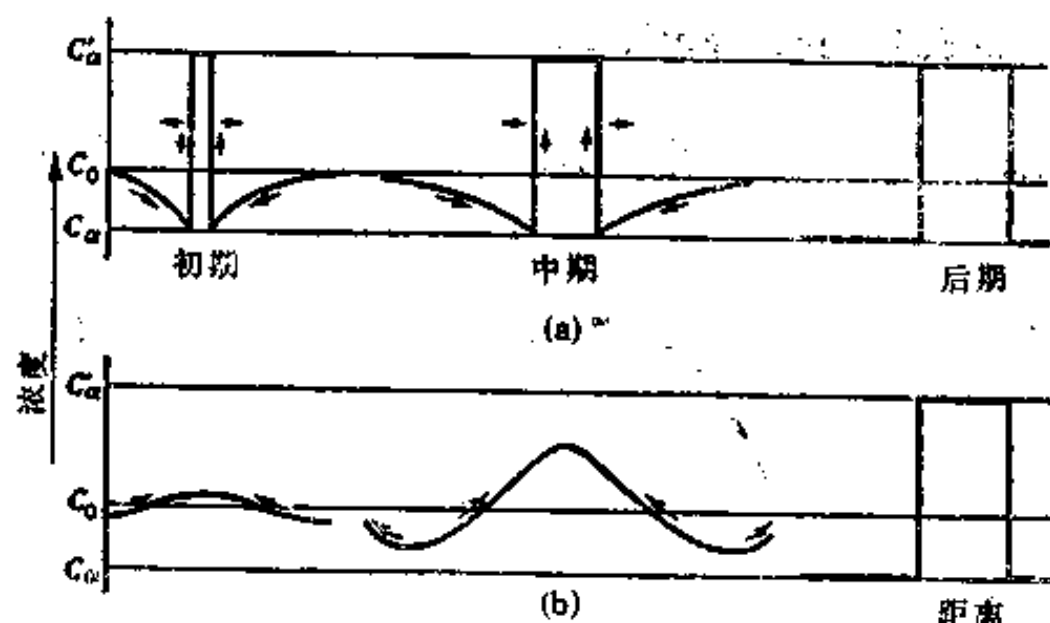


图 12.27 经典形核 (a) 与调幅分解 (b) 时的成分变化

子的上坡扩散而直接增大 (如图 12.27 所示), 从而形成成分调幅的结构。由图 12.27 可以看出,调幅分解从初期出现成分起伏到后期达到平衡值,成分是在一定的范围内连续改变,并且分解过程中没有明显的界面,直到最后界面才清晰。而形核长大型的相变 (如脱溶) 必须克服能垒形核,核心一旦形成就具有最大的平衡浓度,核心的长大是靠原子下坡扩散进行的;并且新相和基体之间有明显的界面,成分在界面处发生不连续的突变。另外由于调幅分解形成的微区尺寸很小,不需要形核,所以分解的速度很快;而且分解以后,两相的大小和分布也比较规则。图 12.28 为 51.5Cu-33.5Ni-15Fe (原子百分数) 合金在 775°C 时效 15 分钟得到的调幅分解组织,薄膜试样的法线方向大约为  $[001]$ , 可以清楚地看出调幅组织沿基体的  $\langle 100 \rangle$  方向排列,其波长约为 25nm。

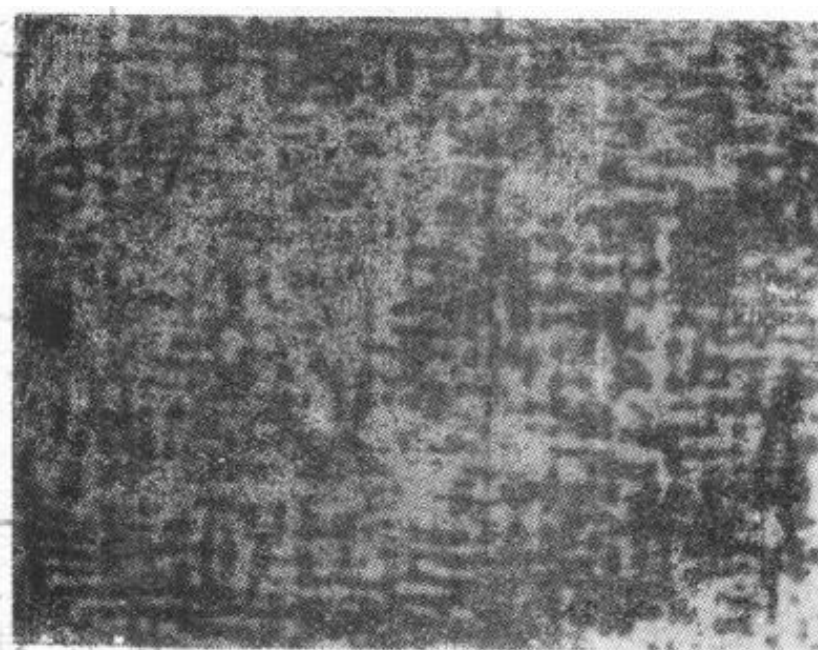


图 12.28 51.5Cu-33.5Ni-15Fe 合金的调幅显微组织 (70000×)

综上所述,调幅分解的基本特征首先是合金应具有图 12.26 中的自由能曲线,其次是合金成分必须在拐点线以内。至于调幅分解能否发生,还要看梯度能和应变能这两项阻力的大小。梯度能是由于微区之间的浓度梯度影响了原子间的化学键,从而使化学位升高而增加的能量。应变能是为了保持微区之间共格而增加的能量。目前已知在 Au-Pt、Al-Zn、Al-Ag、Cu-Ti、Fe-Ni-Al 等合金系及玻璃系统中会发生调幅分解,特别是有些合金系的 GP 区就是通过调幅分解形成的。

由于调幅分解以后形成的共格型微区,对合金的强度和磁性等有一定的影响,所以这种转变在一些特殊的领域中是很有用的,例如很多永磁合金就是通过调幅分解而获得优良的硬磁性。

## 习 题

1. 根据图 12.3 求出由  $\alpha$  相中析出  $\beta$  相核心时的形核驱动力。
2. 固态相变均匀形核时系统自由能的总变化为  

$$\Delta G = n\Delta G_v + \eta n^{2/3}\sigma + nE_s$$
  - 1) 说明式中各项的意义
  - 2) 求晶核为立方体时的  $\eta$
  - 3) 求晶核为圆球时的  $\eta$
  - 4) 假设  $\Delta G_v$ 、 $\sigma$ 、 $E_s$  均为恒量,试导出临界晶核的形核功。
3. 若形成第二相颗粒时体积自由能的变化为  $10^8 \text{ J/m}^3$ , 比表面能为  $1 \text{ J/m}^2$ , 应变能忽略不计。试求表面能为体积自由能的 1% 时, 球状颗粒的半径。
4. 为什么铝铜合金在时效过程中不直接析出平衡相  $\theta$ ?
5. 在形成 GP 区的铝合金中, 假设扩散按空位机制进行, 空位的形成能为  $8.4 \times 10^4 \text{ J/mol}$ , 并且淬火时空位不消失。试求自  $500^\circ\text{C}$  和  $200^\circ\text{C}$  淬火以后, 在室温下 GP 区形成的起始速率之比。
6.  $\theta''$  呈圆盘状析出时, 厚度为  $20\text{\AA}$ , 点阵错配度  $\delta$  约为 10%。若由错配引起的共格界面应变能为  $E_s = \frac{3}{2} V E \delta$  (式中  $V$  为  $\theta''$  的体积,  $E$  为弹性模量等于  $9 \times 10^4 \text{ MPa}$ ), 而共格破坏后的非共格比界面能为  $0.5 \text{ J/m}^2$ 。试求出共格性消失时的圆盘直径。
7. 利用  $\gamma$  相和  $\text{Fe}_3\text{C}$  的自由能—成分曲线图(其中  $\text{Fe}_3\text{C}$  的自由能比  $\gamma$  相高)说明因  $\text{Fe}_3\text{C}$  颗粒细小而使其自由能增加 10% 时,  $\gamma$  相的固溶度曲线将发生什么变化?
8. 调幅分解的主要特征是什么? 它与脱溶转变有何差别?

## 参 考 文 献

1. John D. Verhoeven, 《Fundamentals of Physical Metallurgy》, John Wiley & Sons, New York, 1975.
2. Peter Haasen, 《Physical Metallurgy》, Cambridge University Press, 1978.
3. G. F. Carter, 《Principles of Physical and Chemical Metallurgy》, American Socie-

ity for Metals, 1979.

4. C.S.Barrett and T.B.Massalski, **《Structure of Metals》**, Third Revised Edition, Pergamon Press, 1980.
5. Thomas Tsakalakos, **《Phase Transformations in Solids》**, North-Holland, 1984.
6. R.E.Smallman, **《Modern Physical Metallurgy》**, Fourth Edition, Butterworths, 1985.
7. J.W.Christian, **《The Theory of Transformations in Metals and Alloys》**, Pergamon Press, New York, 1965.
8. P.G.Shewmon, **《Transformations in Metals》**, McGraw-Hill, 1969.