

第1章 晶体结构

1.1 要点扫描

1.1.1 晶体材料的结合键

1. 原子结构

原子是由中心带正电的原子核和核外绕核高速旋转的带负电的电子所构成。

元素的原子序数等于原子核中的质子数或核外电子数。每种元素均与一定的原子序数相对应。所有元素按照原子序数由小到大排列在元素周期表中，见表 1-1。

2. 原子半径

同种原子在不同化学键和不同晶体结构中半径不同。表观原子半径通常由晶胞密排方向(决定于配位数)来计算。Goldschmidt 原子半径是指原子在配位数等于 12 的晶体结构中的半径。表 1-2 列出了元素的原子半径。可以看出，元素的原子半径呈周期性变化，而且原子变为正离子其半径变小。变为负离子其半径变大。

同一族中，从上到下过渡时，虽然核电荷增加了，但内层的屏蔽效应也增加了。由于电子层的增加，主族元素原子半径递增显著，副族元素原子半径递增不显著。

原子半径小，核电荷对外层电子的吸引力强，元素的原子就难于失去电子而易与电子结合，非金属性就强；反之，原子半径大，核电荷对外层电子吸引力弱，元素的原子就易于失去电子，金属性就强。

3. 元素的电负性

电负性是指元素的原子在分子中吸引电子的能力。以氟原子的电负性为 4.0，比较各元素原子吸引电子的能力，得到其他元素的相对电负性。表 1-3、图 1-1 表示元素的电负性与其所在周期表中位置的关系。元素的电负性数值越大，表示原子在分子中吸引电子的能力越强，即非金属性越强。

可以看出：在周期表中每一周期元素从左到右的有效核电荷逐渐增大，原子半径逐渐减小，原子在分子中吸引电子的能力逐渐增加，因而元素电负性逐渐变大，元素的非金属性也逐渐增强。对主族元素来说，从上至下随着原子半径增大电负性逐渐减小，元素的非金属性依次减小。副族元素电负性变化规律不明显。

4. 原子间的键合

使不同的原子、离子或分子相互结合在一起的作用力称为结合键。结合键一

般可分为一次键和二次键两种。

(1) 一次键 一次键是通过外层轨道电子的转移或共享, 在相邻原子之间形成的强键。一次键包括离子键、共价键、金属键三种。

1) 离子键。正电性元素原子失去外层价电子变成带正电荷的正离子, 负电性元素原子获得电子变成带负电荷的负离子, 两者之间靠静电引力相互吸引, 形成稳定的离子键。离子键晶体的特点是: 硬度高, 强度大, 脆性大, 热膨胀系数小。

表 1-1 元素周期表

主族元素													主族元素						
I A (1)													VIII A (18)						
1	1	H 1.008											2	He 4.003					
2	3	Li 6.941											4	Be 9.012					
周期	3	11	12	过渡族元素(d 过渡元素)								13	14	15	16	17	18		
		Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	
	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.39	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80
	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(98)	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	132.9	137.3	138.9	178.5	180.9	183.9	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	(209)	(210)	(222)	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uug		Uuh		Uuo	
	(223)	(226)	(227)	(261)	(262)	(266)	(262)	(265)	(266)	(269)	(272)	(277)		(285)		(289)			

92 — 原子序数

U — 元素符号

238.0 — 相对原子质量

内过渡族元素(f 过渡元素)															
6	镧系	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
7	锕系	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		232.0	(231)	238.0	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)

表 1-2 原子半径
(单位: nm)


H \circ 0.046		He \circ 0.05	
 0.208			
Li 0.157	Be 0.113	B 0.097	C 0.077
	\circ Li ⁺ 0.060	\circ Be ²⁺ 0.031	N 0.071
Na 0.192	Mg 0.160	Al 0.143	Si 0.117
	\circ Na ⁺ 0.095	P 0.110	S 0.104
	\circ Mg ²⁺ 0.065	Cl 0.099	Ar 0.192
K 0.238	Ca 0.197	Sc 0.160	Ti 0.147
	\circ K ⁺ 0.133	\circ Ca ²⁺ 0.099	V 0.136
			Cr 0.128
Rb 0.251	Sr 0.215	Y 0.181	Mn 0.118
	\circ Rb ⁺ 0.148	\circ Sr ²⁺ 0.113	Fe 0.124
			Co 0.125
Cs 0.270	Ba 0.217	Lu 0.173	Ni 0.125
	\circ Cs ⁺ 0.169	\circ Ba ²⁺ 0.135	Cu 0.128
			Zn 0.137
			Ga 0.135
			Ge 0.139
			As 0.125
			Se 0.116
			Br 0.119
			Kr 0.197
			Se ²⁻ 0.198
			Te 0.143
			Sb 0.138
			Sn 0.158
			In 0.144
			Cd 0.148
			Ag 0.144
			Pd 0.137
			Rh 0.134
			Ru 0.125
			Tc 0.127
			Mo 0.140
			Nb 0.147
			Zr 0.160
			Hf 0.144
			Ta 0.143
			W 0.141
			Re 0.138
			Os 0.135
			Ir 0.135
			Pt 0.139
			Au 0.144
			Hg 0.155
			Tl 0.171
			Pb 0.175
			Bi 0.182
			Po 0.221
			At 0.216
			Rn 0.218
			Te ²⁻ 0.221
			I ⁻ 0.216
			Xe 0.218

表 1-3 各种元素的电负性

I A																		0	
1																		2	
H																		He	
2.1																		-	
	II A																		
3	4																	5	6
Li	Be																	B	C
1.0	1.5																	2.0	2.5
11	12																	13	14
Na	Mg																	Al	Si
0.9	1.2																	1.5	1.8
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII				I B	II B							
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	-		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	-		
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	-		
87	88	89-102																	
Fr	Ra	Ac-No																	
0.7	0.9	1.1-1.7																	

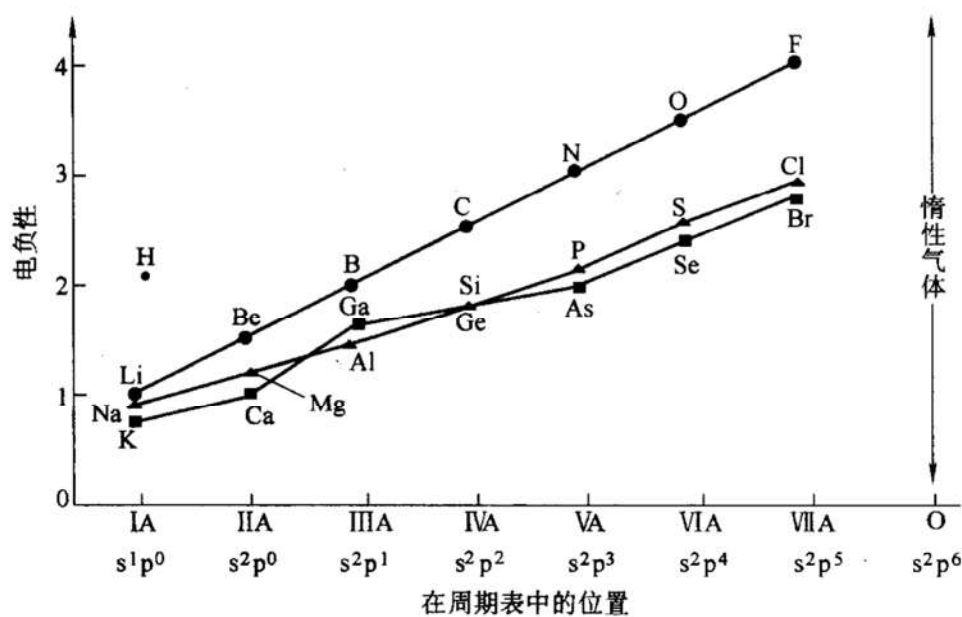


图 1-1 部分元素的电负性与其所在周期表中位置的关系

2) 共价键。原子之间以共用电子对的形式形成稳定结构, 这种由共用电子对所产生的结合键叫做共价键。共价键具有方向性和饱和性。共价键晶体的特点是: 强度高, 硬度高, 脆性大, 熔、沸点高, 挥发性低。

3) 金属键。周期表中 I、II、III 族元素的原子很容易失去其外层的价电子形成正离子, 这些失去的价电子被全体原子公共占有, 在正离子之间自由运动, 称为电子气。正离子和电子气之间通过强烈的静电吸引力结合在一起, 这种结合力就叫做金属键。金属键没有方向性、没有饱和性。金属键材料的特点是: 有良好的导热性、导电性和塑性变形能力, 强韧性高。

(2) 二次键 在原子和分子之间, 由诱导或永久电偶极子相互作用而产生的一种副键, 其作用力为范德华力。范德华力有三种, 分别是色散力、诱导力、取向力。二次键通常使分子结合在一起, 故这种结合方式也叫做分子键。分子键结合的材料的特点是: 熔点低、硬度低, 热膨胀系数高, 有良好的绝缘性。

1.1.2 空间点阵和晶胞

1. 空间点阵

代表晶体中原子、原子团或分子分布规律(周期性)的几何点的集合称为空间点阵。其中的几何点一般叫做结点(或阵点)。结点具有两大特点: 一是其排列的周期性; 二是等同性。周期性表示结点按特定的规律在空间重复排列; 等同性表示每个结点周围的环境都是相同的, 即每个结点都是等同点。空间点阵利用这些周期性排列的结点来描述晶体中原子的排布规律。用假想的直线将这些结点连接起来, 所构成的几何框架称为晶格。晶格可以是一维、二维或三维的。

2. 晶胞和点阵常数

晶格的最小重复单元(平行六面体)称为晶胞(unit cell)。换句话说, 整个晶格可由晶胞沿其三个轴的无限重复得到。而不同空间点阵是由其晶胞大小和形状来区别和表征的。每个晶胞的三条棱 a 、 b 、 c 和三个夹角 α 、 β 、 γ 叫做晶格的点阵常数, 并以此刻画晶胞(从而是晶格)的大小和形状特点, 如图 1-2 所示。

晶胞的选取原则主要有三条: 一是能充分反映空间点阵的对称性; 二是 α 、 β 、 γ 尽可能为直角; 体积应尽可能小(但不一定是最小)。

3. 晶系和点阵类型

法国晶体学家布拉维(Bravais)于 1850 年用数学方法(即群论)推导出空间点阵只能有 14 种, 根据其对称特点, 它们分属于 7 大晶系。

由于晶体是按其对称性分为 7 大晶系的, 实际上可以认为, 晶体对称性的高低集中反映在点阵常数上。表 1-4 表示晶系与点阵常数的关系。

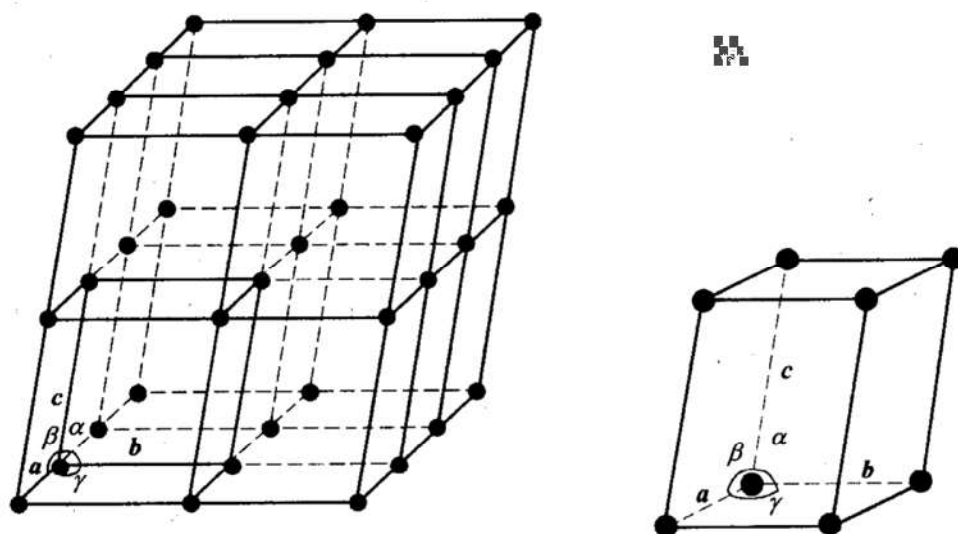


图 1-2 点阵常数

表 1-4 晶系与点阵常数的关系

晶 系	点 阵 常 数	实 例
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
斜方(正交)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S, Ga, Fe_3C
菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi, 方解石
六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Ni-As
正方(四方)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn (白锡), TiO_2
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cu, Al, α -Fe, NaCl

如图 1-3 所示, 若在简单(P)晶胞的体心(I)、底心(C)和面心(F)分别添加结点(注意其符合结点的周期性和等同性), 则有 28 种, 去掉重复的 14 种, 共有 14 种布拉维点阵。表 1-5 表示 7 大晶系与 14 种布拉维点阵类型的关系。

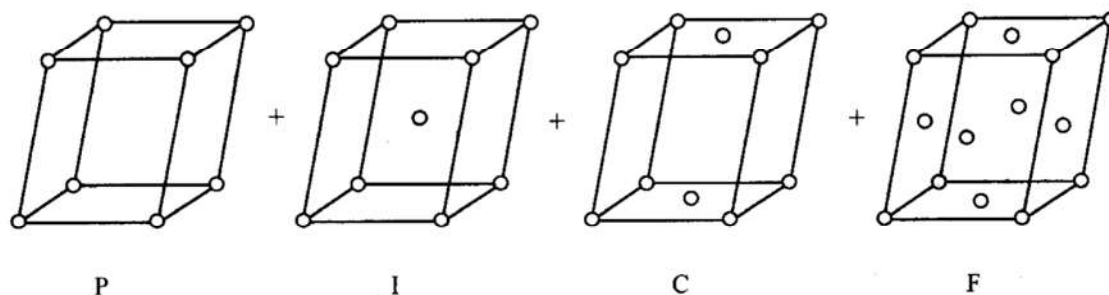
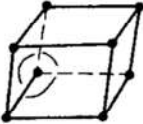
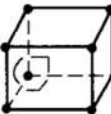
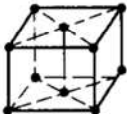
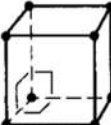
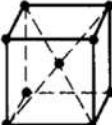

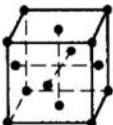
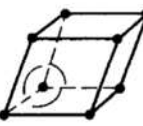
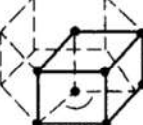
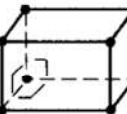
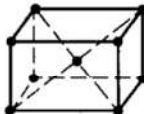
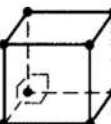
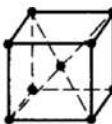
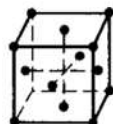


图 1-3 7 大晶系与 14 种布拉维点阵

表 1-5 7 大晶系与 14 种布拉维点阵类型

晶系(7种)		布拉维点阵类型(14种)			
		简单(P)	体心(I)	底心(C)	面心(F)
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		—	—	—
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$		—		—
斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
菱方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		—	—	—
六方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		—	—	—
正方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			—	—
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			—	

4. 晶胞(unit cell)和原胞(primitive cell)

晶格中能反映该晶格特征的最小重复单元为晶胞。根据前述晶胞的选取原则,在保证具有尽可能高的对称性的前提下,其体积不一定是最小。换句话说,一个晶胞中往往含有不只一个结点。

只含有一个结点的结构单元叫做原胞(或单胞),原胞的选取只遵循体积最小的原则。所有 14 种空间点阵的晶胞都可以用原胞来描述。图 1-4 表示面心立方(FCC)点阵和体心立方(BCC)点阵的原胞。通过原胞往往不易看出晶体的对称性,因此在本课程中基本不用。

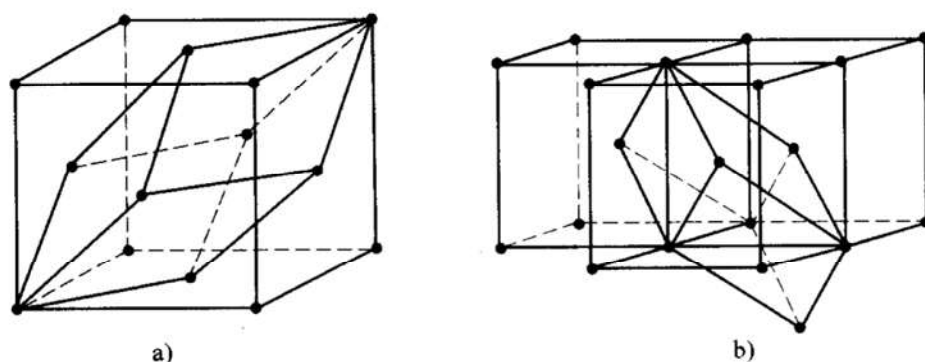


图 1-4 晶胞与原胞的关系

a) 面心立方(FCC)点阵的原胞 b) 体心立方(BCC)点阵的原胞

5. 基元和晶体结构

晶体中原子的集合(或分布)构成晶体结构,而结点的集合构成布拉维点阵。结点是基元的几何抽象,构成基元的可以是单个原子、几个原子(离子)或原子(离子)团。如图 1-5 所示,晶体结构是空间点阵和基元(或称结构单元)的组合,即

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

当然,上式并不是数学关系式,而是表示三者之间的关系。在相同的空间点阵下,由于基元不同,可构成成百上千种晶体结构各异的物质。图 1-6a 表示氯化铯的晶体结构,其属于简单立方(SC)空间点阵,每个结点(即基元)包含两个离子(Cs^+ 和 Cl^-);图 1-6b 表示氯化钠的晶体结构,其属于面心立方(FCC)空间点阵,每个结点(即基元)包含两个离子(Na^+ 和 Cl^-)。

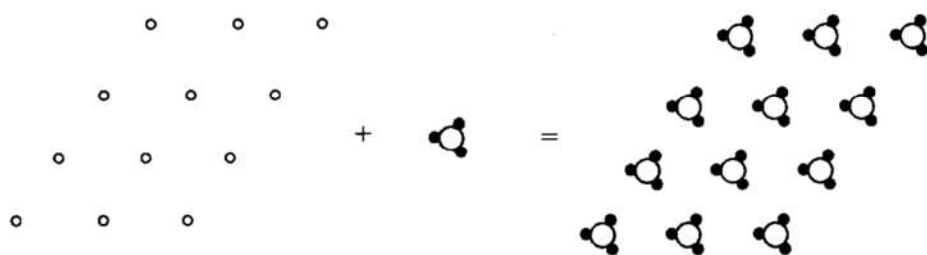


图 1-5 晶体结构是空间点阵和基元的组合

6. 复式点阵

有时人们把实际晶体结构也看成是一种点阵,但不是单一的布拉维点阵,而是由几个布拉维点阵穿插而成的复杂点阵,称为复式点阵。例如,图 1-6a 所示的氯化铯结构,就可以看成是由两个简单立方点阵穿插而成的复式点阵;图 1-6b 所示的氯化钠结构就可以看成是由两个面心立方点阵穿插而成的复式点阵。后面谈到的密排六方结构,也可以看成是由两个简单六方点阵穿插而成的复式点阵。显然,复式点阵的结点并非都是等同点,这是它同布拉维点阵的根本区别。

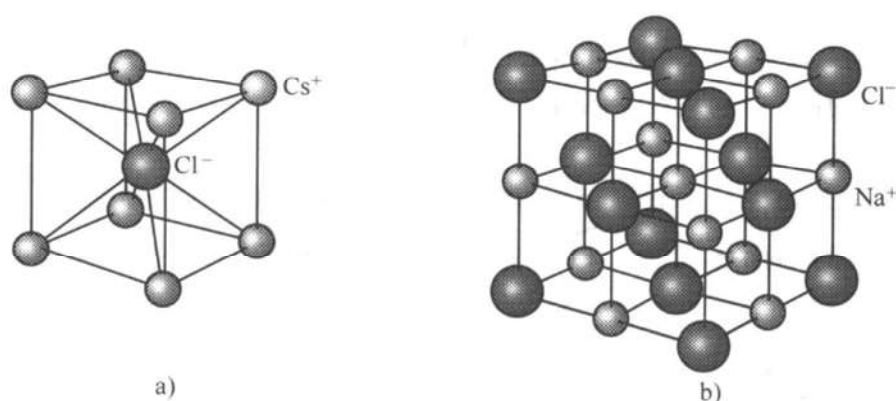


图 1-6 晶体结构与空间点阵的关系

- a) 氯化铯的晶体结构，其属于简单立方空间点阵
b) 氯化钠的晶体结构，其属于面心立方空间点阵

1.1.3 常见金属的晶体结构

1. 晶体结构

FCC (面心立方): 贵金属、Cu、Al、Ni、 γ -Fe 等;

BCC (体心立方): 碱金属、难熔金属(V、Nb、Cr、Mo、Ta、W 等)、 α -Fe 等;

HCP (密排六方): Zn ($c/a = 1.86$)、Cd (1.89)、Mg (1.62)、Be (1.59)、Hf (1.59)等。

2. 晶胞的几何特性

每个晶胞中的原子数: 与仅含一个原子的原胞不同, 依晶胞种类不同, 每个晶胞中可含有几个原子。

配位数(C.N.): 每一个原子周围最近邻的原子数;

堆积因子(ξ): $\xi = \frac{\text{晶胞中原子占据的体积}}{\text{一个晶胞的体积}}$ 。

表 1-6 列出立方晶系中各晶体的几何特性及点阵常数与原子半径之间的关系。

表 1-6 各立方晶体的几何特性

结 构	点阵常数与原子半径之间的关系	每个晶胞中的原子数	配位数	堆积因子	实 例
SC	$a = 2r$	1	6	0.52	Po(polonium), α -Mn
BCC	$a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Zr, Cr
FCC	$a = \frac{4}{\sqrt{2}}r$	4	12	0.74	Fe, Cu, Au, Pt, Ag, Pb, Ni
HCP	$a = 2r$ ($c \approx 1.633a$ 的条件下)	6	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

3. 间隙

若在晶胞的空隙中放入刚性球，则能放入球的最大半径为间隙半径。

两种主要间隙——四面体间隙，八面体间隙。

(1) 四面体间隙

1) BCC 中的四面体间隙。BCC 中的四面体间隙如图 1-7 所示。

2) FCC 中的四面体间隙。FCC 中的四面体间隙如图 1-8 所示。

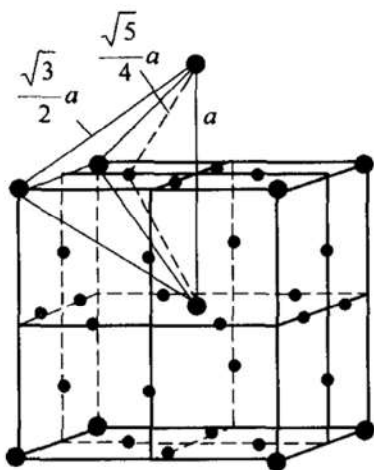


图 1-7 BCC 中的四面体间隙

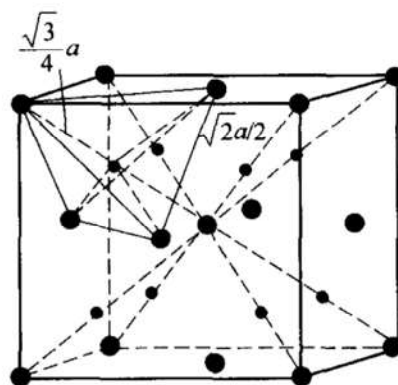


图 1-8 FCC 中的四面体间隙

3) HCP 中的四面体间隙。HCP 中的四面体间隙如图 1-9 所示。

(2) 八面体间隙

1) BCC 中的八面体间隙。BCC 中的八面体间隙如图 1-10 所示。

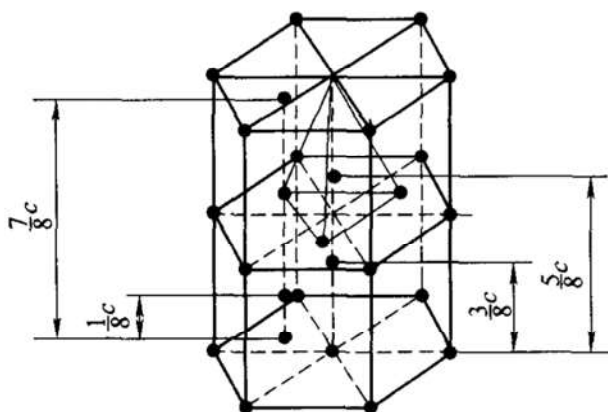


图 1-9 HCP 中的四面体间隙

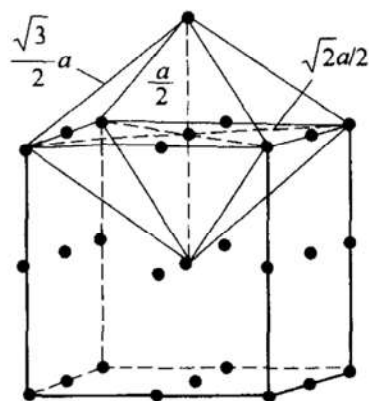


图 1-10 BCC 中的八面体间隙

2) FCC 中的八面体间隙。FCC 中的八面体间隙如图 1-11 所示。

3) HCP 中的八面体间隙。HCP 中的八面体间隙如图 1-12 所示。

立方晶系中堆积因子和间隙等属性见表 1-7。

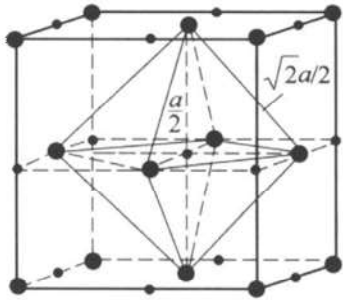


图 1-11 FCC 中的八面体间隙

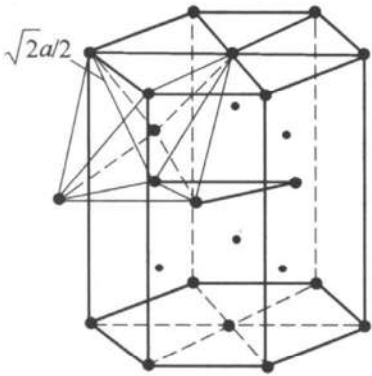


图 1-12 HCP 中的八面体间隙

表 1-7 立方晶系中堆积因子和间隙等属性

结构	每个晶胞中的原子数	配位数	堆积因子	八面体间隙		四面体间隙		间隙直径 d_i /原子直径 d_a	
				间隙数/晶胞	间隙数/原子	间隙数/晶胞	间隙数/原子	八面体间隙	四面体间隙
BCC	2	8	0.68	6	$6/2 = 3$	12	$12/2 = 6$	0.15	0.29
FCC	4	12	0.74	4	$4/4 = 1$	8	$8/4 = 2$	0.41	0.22
HCP	6	12	0.74	6	$6/6 = 1$	12	$12/6 = 2$	0.41	0.22

4. 堆垛次序

在刚球模型的基础上，晶体可以看成是由某些晶面(或层)在空间按一定次序一个挨一个堆垛而成。该次序就称为堆垛次序。

对简单立方晶体来说， $\{100\}$ 面的堆垛次序为 $aaa\cdots$ ； $\{110\}$ 面的堆垛次序为 $ABAB\cdots$ ，如图 1-13 所示。

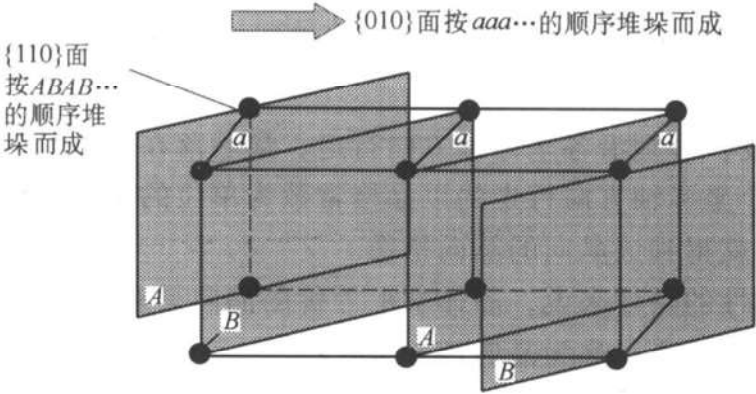


图 1-13 简单立方晶体的堆垛次序

1.1.4 晶面指数和晶向指数及其标注

1. 晶面指数

晶体内的原子层面叫做晶面，表征晶面方位的标记称为晶面指数。

确定晶面指数的步骤：

- 1) 针对所标注的晶体，建立一个空间坐标系，坐标轴分别为 a ， b ， c 。
- 2) 以晶格常数为单位求出晶面在三个坐标轴上的截距 x ， y ， z 。
- 3) 对所求截距取倒数得 $1/x$ ， $1/y$ ， $1/z$ 。
- 4) 将它们按比例化成三个整数(不一定约成最简) h ， k ， l 。
- 5) 再将它们放在一个圆括号中，即得该晶面的晶面指数(hkl)。

用三指数表示的晶面指数又叫米勒指数(Miller indices)。

对于高对称性的晶体来说，结晶学上等价的晶面具有相似的指数，这些结晶学上的等价面就构成一个晶面族 $\{hkl\}$ 。

例如，在立方晶系中：

$$\{110\} = (110) + (\bar{1}10) + (101) + (10\bar{1}) + (011) + (0\bar{1}1)$$

2. 晶向指数

晶体中原子列的方向叫做晶向，表征晶向方位的标记称为晶向指数。常用的标定晶向指数的方法一般有两种，分别是坐标法和行走法。

(1) 用坐标法确定晶向指数的步骤

- 1) 针对所标注的晶体，建立一个空间坐标系，坐标轴分别为 a ， b ， c ，并将坐标原点设在待测晶向上。
- 2) 在该待测晶向上找到另一点，并求出该点以晶格常数为单位的坐标。
- 3) 将坐标按比例化为最小的整数，放在一个方括号中，就得到该晶向的晶向指数。

(2) 用行走法确定晶向指数的步骤

- 1) 针对所标注的晶体，建立一个空间坐标系，并将坐标原点设在待测晶向上。
- 2) 原点出发，分别沿各坐标轴方向行走，最后落在待测晶向上的另一点。
- 3) 将沿三个坐标轴方向行走的以晶格常数为单位的距离，化为最简的整数，放在方括号中，就得到该晶向的晶向指数。

对于高对称性的晶体来说，晶体学上等价的晶向具有相似的晶向指数。这些等价的晶向构成的集合，称为晶向族 $\langle uvw \rangle$ 。

例如，在立方晶系中：

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

立方晶系中的一些重要晶向(其快速标定方法见 1.2.6 节)：

$\langle 100 \rangle$: 轴向

$\langle 110 \rangle$: 面对角线

$\langle 111 \rangle$: 体对角线

$\langle 112 \rangle$: 顶点到其相对的面心方向

在立方晶系中, 如果一个晶面指数与一个晶向指数数值相等、符号相同, 则该晶面与晶向互相垂直。

3. 六方晶系晶面指数和晶向指数的表示法

在使用三指数来表示六方晶系的晶面时, 晶体学上等价面的晶面指数并不相似。例如图 1-14 中的 A 面和 B 面是一对等价面, 但是使用三指数方式标定时, 所得的晶面指数不相似, 分别为 (100) 和 $(1\bar{1}0)$ 。

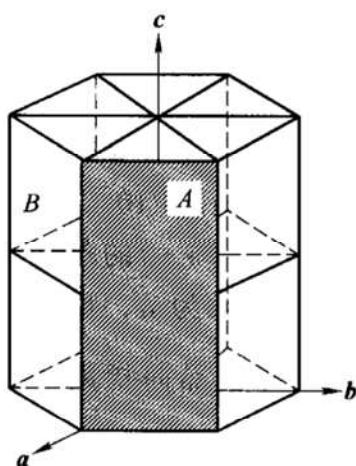


图 1-14 用三指数标定六方晶系的坐标轴

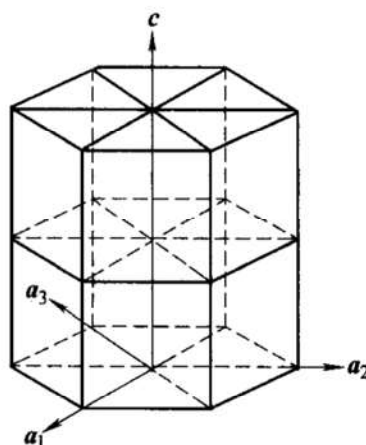


图 1-15 用四指数标定六方晶系的坐标轴

出现以上情况的原因是由于用三轴坐标系表示六方晶系时, 它的对称性差。采用图 1-15 所示的四指数坐标系表示六方晶系, 能够更好地显示出它的六方对称性, 且 $a_3 = -(a_1 + a_2)$, 这时, 六方晶系的晶面指数, 又称密布氏 (Miller-Bravais) 晶面指数, 一般用 $(hkil)$ 表示。密布氏晶面指数的求法与密氏指数的求法相同, 即首先求出晶面与四个坐标轴的截距、取倒数、再化成简单整数, 最后再括以圆括号。可以证明:

$$i = -(h + k)$$

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得出相应的密布氏晶面指数。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, 图 1-14 中的 A 、 B 晶面的密布氏指数分别为 $(10\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}00)$, 二者具有类似的指数。图 1-16 表示六方晶系中一些重要晶面的密布氏晶面指数。

在使用四指数标定六方晶系的晶向指数时, 由于在三维空间用四个指数来描

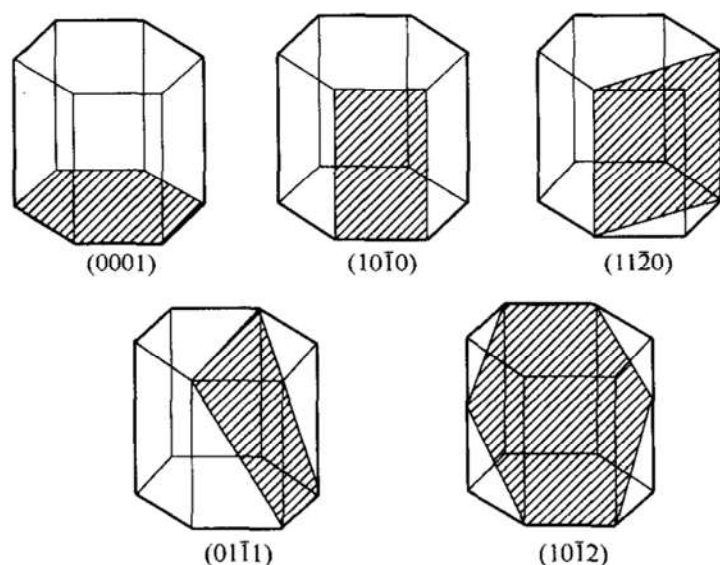


图 1-16 六方晶系中一些重要晶面的密布氏晶面指数

述,使得同一个晶向可以得出多种不同的指数。如图 1-17 所示,就 a_1 晶向而言,使用行走法所得到的晶向指数可以是 $[1000]$,也可以是 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 。所以,为保证晶向指数的唯一性,对于晶向指数 $[uvw]$,添加 $t = -(u+v)$ 的条件。由此得到 a_1 晶向的晶向指数应为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 。 a_1 的晶向长度可以表示为 a ,也可以表示为 $\frac{a}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$ 。图 1-18 表示六方晶系中一些重要晶向的密布氏晶向指数。关于六方晶系晶向四指数 $[uvw]$ 标定方法的详细讨论,请见 1.2.7 节。

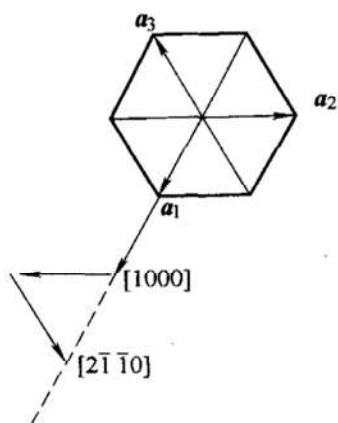


图 1-17 行走法标定六方晶胞的晶向指数

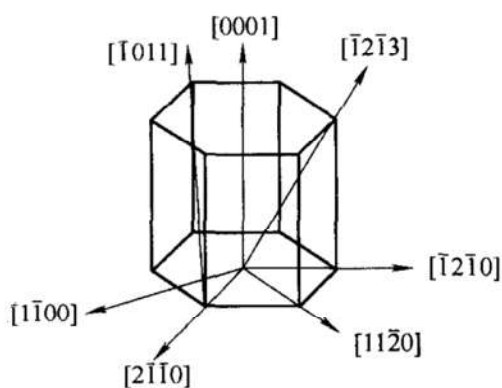


图 1-18 六方晶系中一些重要晶向的密布氏晶向指数

4. 指数换算

在六方晶系中确定任意晶向的晶向指数,一般使用由三指数推导到四指数的

方法。推导过程如下：

对于同一晶向： $ua_1 + va_2 + ta_3 + wc = Ua_1 + Va_2 + Wc$

由几何关系： $a_3 = -(a_1 + a_2)$

再由等价性要求： $t = -(u + v)$

有 $U = 2u + v, V = 2v + u, W = w$

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

例如

$$[100]: \begin{cases} u = 2/3 \\ v = -1/3 \\ t = -1/3 \\ w = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$$

需要指出的是，确定六方晶系中任意晶向的晶向指数，除上述解析法之外还有多种方法，如 1.2.7 节所述就是其中一种。

1.1.5 极射投影与标准投影

描述晶体取向的方法有两种：一种是用晶面和晶向指数表示；另一种就是用晶体投影图。所谓晶体投影，就是按一定规则表示各晶面或晶向分布的图形。

1. 极射投影

极射投影的原理如图 1-19 所示。光源 S 位于球面上的南极点。投影面垂直于南极与北极的连线 SN ， SN 与投影面的交点就是极射投影中心 O' 。

极射投影的主要性质如下：

1) 平行于投影面的大圆(位于图 1-19 中的赤道平面 M 上)，其极射投影是一个圆，圆心就是极射投影中心 O' 。这个大圆称为基圆。

2) 平行于投影面的晶向或晶面法线，其极射投影必在基圆上，且有两个点(位于基圆的某一直径的两端)。

3) 只有半个球(图 1-19 中的北半球)上极点的极射投影位于基圆内；另半个球(南半球)上极点的投影则位于基圆外。由于任意晶向或晶面法线与球面的交点都有两个，

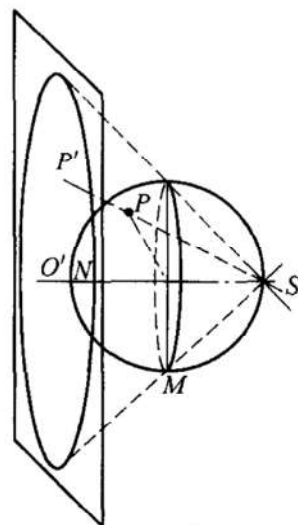


图 1-19 极射投影的原理

如一个在南半球上, 另一个必在北半球上, 因此, 只需要将北半球上所有极点投影即可, 而不需要基圆外的投影。当个别时候需要南半球的投影时, 则将光源 S 放置在 N 点。

4) 球面上大圆的极射投影是一段通过基圆某直径两端的圆弧。在特殊情况下也可以是一条直径线(当大圆垂直于投影面时)或是基圆(当大圆平行于投影面时)。

5) 球面上小圆的极射投影也是小圆, 它不通过直径的两端, 且圆心并不和圆周上各点等距离。

6) 球面上两极点间的角度, 是用这两点之间的大圆弧度来度量, 因此, 在极射投影图上两极点间的角度也要用这两点之间的大圆弧度来度量。

7) 当晶体绕定轴旋转时, 由于极点在球面上的轨迹是小圆, 因此, 它在极射投影上的轨迹也是小圆。在旋转过程中任何极点间的夹角是不变的。

2. 标准投影

所谓标准投影, 是指投影面为低指数的重要晶面或投影中心为低指数的重要晶向的极射投影。前者称为晶面标准投影, 后者称为晶向标准投影。因此, (hkl) 标准投影的投影面就是 (hkl) ; $[uvw]$ 标准投影的投影中心就是 $[uvw]$ 方向。如图 1-20 为立方晶体的 (001) 标准投影。

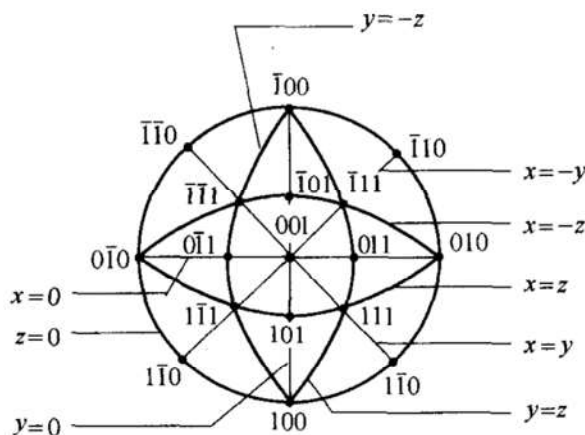


图 1-20 立方晶体的 (001) 标准投影

标准投影有以下几个特点:

- 1) 对于立方晶系, 指数相同的晶面与晶向相互垂直, 所以标准投影图中的极点既代表晶面(法线)又代表晶向(晶带轴)。
- 2) 同一晶带各晶面的法线在同一平面上, 因此, 该晶带各晶面的极点构成标准投影的同一大圆(面痕)。
- 3) 晶带面痕(即同一大圆)上取任意两个方向做叉积, 即可求出面痕的法线——晶带轴。

4) 两晶向之间的夹角关系表现为大圆上两极点之间的弧长。

在图 1-20 所示的 (001) 标准投影中, 由下述晶带大圆 (即面痕)

$$\left\{ \begin{array}{l} x = y \text{ (其极点为 } \bar{1}\bar{1}0 \text{ 或 } \bar{1}10) \\ x = z \text{ (其极点为 } \bar{1}01) \\ y = z \text{ (其极点为 } 0\bar{1}1) \end{array} \right. , \quad \left\{ \begin{array}{l} x = -y \text{ (其极点为 } 110 \text{ 或 } \bar{1}\bar{1}0) \\ x = -z \text{ (其极点为 } 101) \\ y = -z \text{ (其极点为 } 011) \end{array} \right. ,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \text{ (其极点为 } 100 \text{ 或 } \bar{1}00) \\ y = 0 \text{ (其极点为 } 010 \text{ 或 } 0\bar{1}0) \\ z = 0 \text{ (其极点为 } 001) \end{array} \right.$$

将标准投影图划分为 24 个取向三角形。容易想象其背面也有类似的 24 个, 总共 48 个取向三角形。任何晶向, 根据其三个晶向指数的正负及相对大小关系, 都可以标定在任一确定的取向三角形中 (或其边、角之上)。

1.1.6 倒易点阵和晶体学公式

所谓倒易点阵是一个新点阵, 该点阵的每一个结点都对应着正点阵 (即实际点阵) 中的一些晶面, 即不仅反映该晶面的取向, 而且还反映晶面距。具体来说, 从新点阵的原点 O 至任一结点 $P(hkl)$ 的矢量 OP 正好沿正点阵中 (hkl) 的法线方向, 而 OP 的长度就等于晶面距 d 的倒数, 即 $|OP| = 1/d_{(hkl)}$ 。这样的新点阵就叫做倒易点阵。

只要有了正点阵, 就可以作出倒易点阵。首先根据正点阵的基矢 a 、 b 和 c 求出倒易点阵的基矢 a^* 、 b^* 和 c^* 。然后, 对于一切允许的整数 h 、 k 、 l , 作出矢量 $(ha^* + kb^* + lc^*)$, 这些矢量的终点就是倒易点阵的结点, 结点的集合就构成倒易点阵。

根据倒易点阵的要求, 可以确定倒易基矢如下:

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} = \frac{b \times c}{V} \\ b^* &= \frac{c \times a}{b \cdot c \times a} = \frac{c \times a}{V} \\ c^* &= \frac{a \times b}{c \cdot a \times b} = \frac{a \times b}{V} \end{aligned} \right\} \quad (1-2)$$

式中, V 为晶胞 (或原胞) 的体积。

1. 倒易点阵的基本性质

倒易点阵的基本性质有以下几点:

1) 正点阵和倒易点阵的同名基矢的点积为 1, 不同名基矢的点积为零, 即:

$$a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1 \quad (1-3)$$

$$a \cdot b^* = a^* \cdot b = b \cdot c^* = b^* \cdot c = c \cdot a^* = c^* \cdot a = 0 \quad (1-4)$$

2) 正点阵晶胞(或原胞)体积 V 与倒易点阵晶胞(或原胞)体积 V^* 呈倒数关系。

3) 正点阵的基矢与倒易点阵的基矢互为倒易。

4) 任意倒易矢量 $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 必然垂直于正点阵中的 (hkl) 面。

5) $|\mathbf{g}| = 1/d_{(hkl)}$ 。

2. 实际晶体的倒易点阵

(1) 简单立方点阵的倒易点阵 倒易基矢为:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V} = \left(\frac{1}{a}\right)\mathbf{i} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V} = \left(\frac{1}{a}\right)\mathbf{j} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} = \left(\frac{1}{a}\right)\mathbf{k} \end{aligned} \right\}$$

可见, $\mathbf{a}^* \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{b}^* \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{c}^* \parallel \mathbf{c}$; 长度恰为倒数:

$$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a}$$

所以, 简单立方晶体的倒易点阵仍为简单立方, 晶胞边长为 $\frac{1}{a}$ 。

(2) 体心立方点阵的倒易点阵 正点阵的基矢仍取立方晶胞的三条正交棱 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} ; 倒易基矢如上所述。但由于体心原子 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 的存在, 只有满足下述条件的 (hkl) 倒易结点才能出现:

$$\frac{h+k+l}{2} = n$$

这表明, $(h+k+l)$ 必须为偶数。因此, BCC 的倒易点阵中没有 $(1,0,0)$ 、 $(3,0,0)$ 、 $(5,0,0)$ 等结点, 但 $(1,1,0)$ 、 $(2,0,0)$ 、 $(3,1,0)$ 等各结点均存在。如果画出倒易点阵在 (001) 面上的投影, 则可以从倒易结点投影图中看出 BCC 的倒易点阵是一个晶胞边长为 $2/a$ 的 FCC 点阵。

(3) 面心立方点阵的倒易点阵 与体心立方点阵相似, 可以证明, FCC 点阵的倒易点阵是一个体心立方点阵, 其立方晶胞的边长为 $2/a$ 。

(4) 简单六方点阵的倒易点阵 简单六方点阵的倒易基矢为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V} = \frac{2(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{\sqrt{3}a^2c} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V} = \frac{2(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}{\sqrt{3}a^2c} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} = \frac{2(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{\sqrt{3}a^2c} \end{aligned} \right\}$$

由此可见, \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 轴均在基面(0001)上, 模为

$$|\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}^*| = \frac{2}{\sqrt{3}a}; \quad |\mathbf{c}^*| = \frac{1}{c}$$

且有 $\mathbf{c}^* \perp \mathbf{a}^*$, $\mathbf{c}^* \perp \mathbf{b}^*$ 。

对于简单六方点阵来说, 由于原胞中只有一个原子(0,0,0), 故对任何一组 h 、 k 、 l 值, 均可作出相应的倒易结点(hkl)。从作出的倒易点阵图可以看出, 简单六方点阵的倒易点阵仍然是简单六方点阵。

(5) 密排六方结构的倒易点阵 密排六方结构的倒易基矢和简单六方一样。但是由于密排六方的晶胞内有一附加的原子, 其坐标为 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$, 故只有满足方程 $\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l = n$ 的(hkl)结点才存在, 其他结点应消失。但这样一来, 各结点就不再是等同点了, 所以密排六方晶体只有倒易结构, 没有倒易点阵。

3. 倒易点阵的应用——重要的晶体学公式

1) 晶带和晶带方程。所有平行于同一方向的晶面构成一个晶带。或者说, 相交于同一晶向的两个或多个晶面就构成一个晶带。如图 1-21 所示, 其中晶带轴为 $[uvw]$; 晶带平面为(hkl)。

由晶带和晶带轴的定义, 以及前述倒易点阵的性质1), 可以推导出晶体学中十分重要的晶带方程: 如果(hkl) $\in [uvw]$ 晶带, 则 $hu + kv + lw = 0$ 。

2) 对于立方晶系来说, 有 $[hkl] \perp (hkl)$ 。

3) 如果两个晶面($h_1 k_1 l_1$)和($h_2 k_2 l_2$)同属于一个晶带 $[uvw]$, 那么有:

$$u:v:w = (k_1 l_2 - k_2 l_1):(l_1 h_2 - l_2 h_1):(h_1 k_2 - h_2 k_1)。$$

4) 如果一个晶面(hkl)同属于两个晶带 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$, 那么有:

$$h:k:l = (v_1 w_2 - v_2 w_1):(w_1 u_2 - w_2 u_1):(u_1 v_2 - u_2 v_1)。$$

5) 晶面间距, 定义为具有相同密勒指数的相邻平行晶面之间的距离。设(hkl)晶面的面间距为 d , 则

$$\text{对于立方晶系:} \quad d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-5)$$

$$\text{对于正交晶系:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-6)$$

$$\text{对于六方晶系:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-7)$$

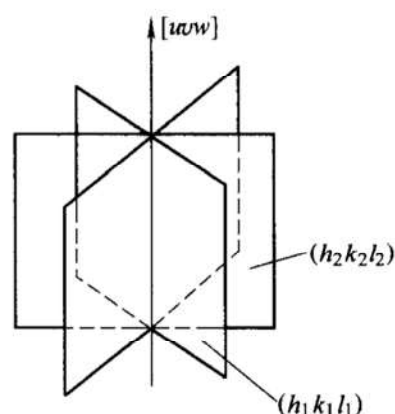


图 1-21 晶带轴和晶带平面

6) 晶向长度, 定义为该晶向的模。设 $[u\ v\ w]$ 晶向的长度为 L , 则

$$L_{[u\ v\ w]} = \sqrt{u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2vwbc \cos \alpha + 2uwac \cos \beta + 2uvab \cos \gamma} \quad (1-8)$$

对于立方晶系有:

$$L_{[uvw]} = a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \quad (1-9)$$

7) 两个晶面 $(h_1\ k_1\ l_1)$ 与 $(h_2\ k_2\ l_2)$ 之间的夹角 φ

对于立方晶系:

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (1-10)$$

对于正交晶系:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left[\left(\frac{h_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_1}{b}\right)^2 + \left(\frac{l_1}{c}\right)^2\right]\left[\left(\frac{h_2}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{l_2}{c}\right)^2\right]}} \quad (1-11)$$

对于六方晶系:

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l_1 l_2}{\sqrt{\left[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l_1^2\right]\left[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l_2^2\right]}} \quad (1-12)$$

8) 两个晶向 $[u_1\ v_1\ w_1]$ 与 $[u_2\ v_2\ w_2]$ 之间的夹角 ϕ

对于立方晶系:

$$\cos \phi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} \quad (1-13)$$

对于正交晶系:

$$\cos \phi = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{(u_1 a)^2 + (v_1 b)^2 + (w_1 c)^2} \sqrt{(u_2 a)^2 + (v_2 b)^2 + (w_2 c)^2}} \quad (1-14)$$

对于六方晶系:

$$\cos \phi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2 \left(\frac{c}{a}\right)^2 - \frac{1}{2}(u_1 v_2 + u_2 v_1)}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2 - u_1 v_1} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2 - u_2 v_2}} \quad (1-15)$$

9) 晶胞体积 V

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (1-16)$$

1.1.7 同素异构和多型性转变

很多材料在特定温度和压力下会发生晶体结构的转变, 元素的这种行为称为

同素异构转变。化合物的这种行为称为多型性转变。如纯铁在 912°C 以下是具有 BCC 结构的 $\alpha\text{-Fe}$ ，在 $912 \sim 1394^{\circ}\text{C}$ 之间则变为 FCC 结构的 $\gamma\text{-Fe}$ ，而在 $1394^{\circ}\text{C} \sim$ 熔点(1540°C)之间又变为 BCC 结构的 $\delta\text{-Fe}$ 。 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\delta\text{-Fe}$ 都是铁的同素异构体。

另一个同素异构体材料是碳。如图 1-22 所示，它可以以金刚石或石墨的晶态存在。金刚石具有配位数(CN)等于 4 的共价键四面体三维网络结构。三维共价网络中异常高的键合强度，使得金刚石的熔点和硬度比任何其他元素的都高。相反，碳在室温下热力学有利的形式是石墨，它具有六边形二维层状结构。在这种结构中层面上的碳原子仅有 3 个最近邻，其间构成共价键；但层与层之间是结合力比较弱的二次键，二次键比较容易断开使得石墨具有优越的润滑性。

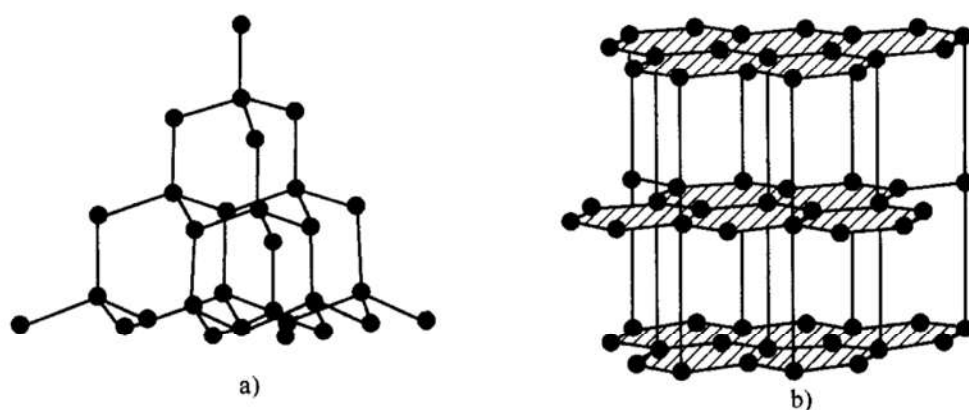


图 1-22 碳的两种晶态的同素异构体

a) 金刚石 b) 石墨

近年来，在碳的同素异构体中又不断出现新的成员。图 1-23 分别表示富勒烯、碳纳米管和碳纳米筒的结构。富勒烯是 1985 年发现的团簇状新材料(克劳托等人因这一发现,得到了 1996 年的诺贝尔化学奖)。被称为 C_{60} 的富勒烯是由 60 个碳原子组成，其结构类似于一个足球的球状中空结构(直径约为 0.7nm)。碳纳米管是与富勒烯结构非常相似、非球状且沿一个方向延伸的针状结晶。由于针状结晶是中空的，因此称为纳米管。对其中塞满微细针状结晶的称为纳米导线。纳米管和纳米导线直径约为 1nm 到数十纳米，长度为几微米大小。纳米筒的形状类似于盛冰淇淋的圆锥筒，其端部细而尖。此外，纳米片、纳米带是厚度在几纳米的微细薄膜状材料。

除 Fe、C 外，如 Mn、Ti、Sn、Ca、Ce、Pr 等也具有同素异构转变的特征。通常，具有同素异构特性的元素在低温态大多具有密排结构(HCP 或 FCC)，而在高温态则大多具有 BCC 结构，只有少数情况例外，如 Sn 等。固态下元素所表现的同素异构性，主要与该类原子的电子层结构的变化有关。即在不同温度或压力下，通过参与键合的外层电子分布状态的改变，而引起原子间结合能以致点阵形式发生改变。

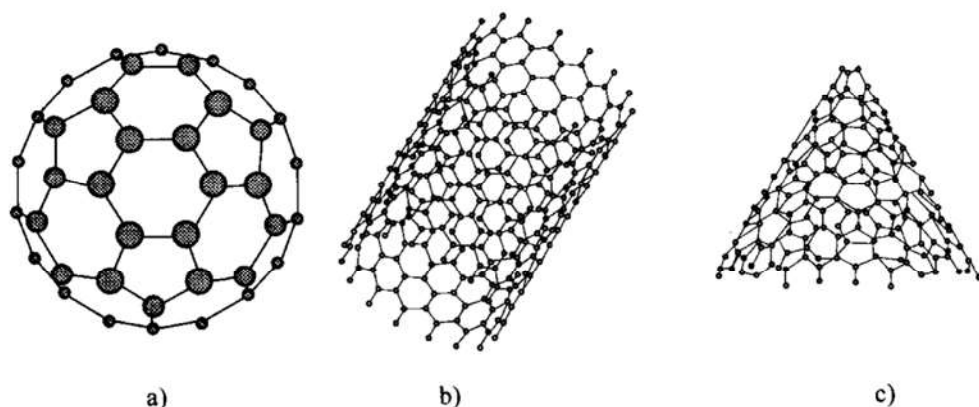


图 1-23 碳同素异构体的新成员

a) 富勒烯 b) 碳纳米管 c) 碳纳米筒

当发生同素异构和多型性转变时，由于不同晶体结构的致密度和配位数等不同，将伴随有体积变化和电阻、热膨胀系数等物理参量的突变。同素异构和多型性转变所对应的温度点称为临界点。与液体结晶相类似，新的结构类型的形成也是以形核和长大的方式进行。固态中的多型性转变具有较大的过冷倾向。

很多陶瓷材料，如二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化钛(TiO_2)随温度改变会发生几种晶体结构的改变，其性能伴随结构改变而变化。例如，体积变化而引起密度可能增加或减少。很多陶瓷材料不能经受这种体积变化所产生的内应力，这些材料在转变温度下失效，如氧化锆(ZrO_2)就是一个例子。正方系的氧化锆(冷却)在约 1000°C 时多型性转变为单斜系氧化锆，伴随着体积变化可使材料断裂。

同素异构和多型性转变是金属材料热处理的依据之一，也是制备新材料、控制陶瓷材料性能必须要考虑的因素之一。

1.1.8 单晶体、多晶体和非晶态

1. 短程有序和长程有序

物质在不同的状态下存在四种类型的原子或离子的排列方式，如图 1-24 所示。

在像氩气(Ar)或者荧光灯管内部的等离子体这样的单原子气体中，原子或离子没有规则的排列，为无序(图 1-24a)。这些原子可随机地充满任何它们可以进入的空间。

如果一种材料的原子的特定排列仅仅表现在最近邻的原子间时，它就显示出短程有序(SRO)。例如，每个水蒸气分子都通过氢原子与氧原子之间的共价键表现出短程有序；换句话说，每个氧原子与两个氢原子相连，并在两个共价键之间形成一个 104.5° 的键角。然而，水蒸气分子同水蒸气分子之间的相互位置关系并

无特定的次序(图 1-24b)。

无机玻璃等材料中也存在着类似的情况。在图 1-24c 所示的熔凝石英玻璃中,其基本结构单元为硅氧四面体。硅氧四面体由位于中心的一个硅离子和位于其四周的四个氧离子构成,硅氧键与硅氧键之间的键角为 109.5° 。硅氧四面体为短程有序结构。这些单个的硅氧四面体单元与其他的单元随机地连接在一起,连接方式可能是共顶角、共棱,但鲜见共面。因此,在熔凝石英玻璃中,除 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 离子的基本四面体单元外,排列是没有周期性的。相反,在石英和其他的晶体二氧化硅中, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 才真正地按照不同的周期性次序连接起来。

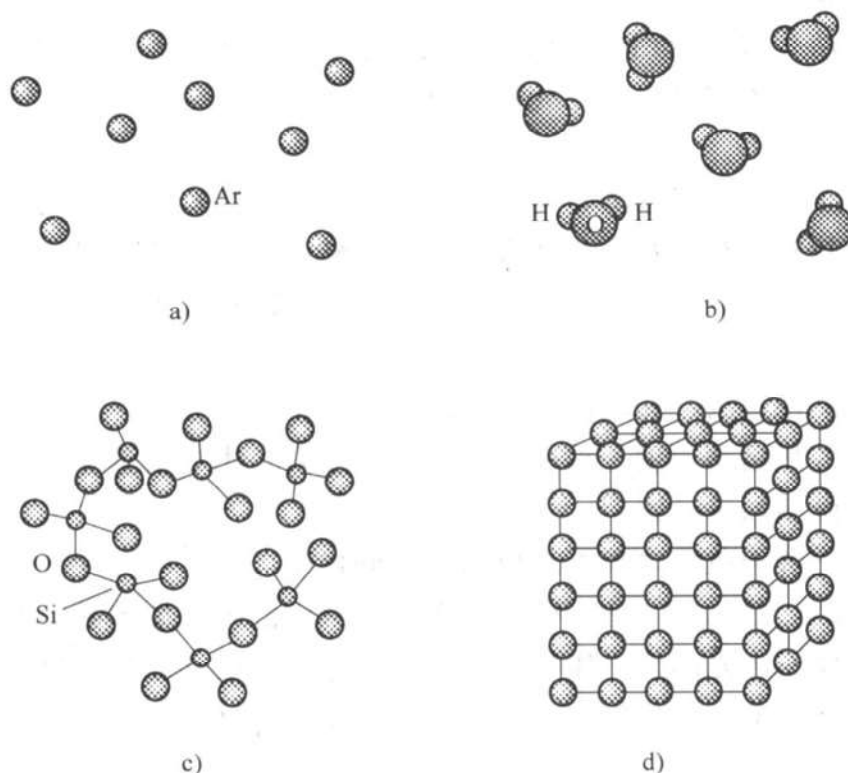


图 1-24 物质中原子或离子的排列方式

- a) 惰性单原子气体的原子没有规则的次序,为无序
- b)、c) 像水蒸气、氮气、非晶硅和硅酸盐玻璃等都具有短程有序
- d) 金属、合金、许多陶瓷和一些聚合物的原子/离子,有着贯穿整个材料的规则次序,为长程有序

许多聚合物也表现出与硅酸盐玻璃的结构非常相似的短程有序原子排列。聚乙烯由碳原子组成的长键构成,每个碳原子与两个氢原子相连。因为碳原子为四价,而且碳原子与氢原子之间为共价键,于是也形成一个四面体结构。四面体单元随机相连,就形成了聚合物长链。

大多数的金属和合金、半导体、陶瓷以及一些聚合物均具有晶体结构,其中原子和离子都表现出长程有序(LRO)。所谓长程有序,是组成物质的质点(原子、

离子、分子)在长距离范围内遵循一定规律的排列方式。这种呈规律排列的尺寸范围大大超过 100nm。这些材料中的原子或离子在三维方向上都呈现出规则有序、可重复的网格状排列。一般称这些材料为晶体材料。如果一种晶体材料仅由一个大的晶体组成,我们称之为单晶材料。

2. 单晶体

单晶体是在宏观尺度范围内不包含晶界的晶体,其内部各处的晶体学取向保持一致。单晶可显示晶体所固有的各向异性。获得单晶的条件是在整个结晶过程中只许有一个晶核。制取单晶的方法主要有:

(1) 定向凝固法 使熔体从其容器的一端由一个晶核开始并按顺序凝固。

(2) 区域熔化法 应用电磁感应、电子束或激光等使预制的固体棒料仅熔化一小部分,然后缓慢移动这个熔化区,使其前熔后凝地通过全棒,若起点只有一个晶核,则可获得单晶。

(3) 拉晶法 用一根端头带有籽晶的拉晶棒,先缓慢下降到与预先熔化好的炉料相接触,待达到热平衡后再逐渐提升并旋转,则可获得单晶。

(4) 液相外延法 在确定材料、一定取向的单晶衬底上,从过饱和溶液中生长单晶薄膜。

(5) 分子束外延法 在超高真空条件下,把构成晶体的各个组分和预掺杂的原子,以一定的热运动速度,按一定的比例从喷射炉中喷射到保持一定温度的单晶基片上,外延制取单晶膜。

除单质、化合物单晶之外,还可制取不同掺杂、不同组分和厚度,以及各种梯度结构的单晶。单晶硅、锗、砷化镓等是最常用的半导体单晶,此外还有激光晶体、光电晶体、声光晶体、压电晶体、闪烁晶体、敏感晶体、磁性单晶薄膜以及多功能晶体等。单晶已成为高新技术中不可缺少的材料。

3. 多晶体

是由不同取向的许多单晶体所组成的集合体。与单晶体相比,多晶体相邻晶粒位向不同;相邻晶粒间存在晶界。各晶粒的晶体学取向大多具有任意性,但在特殊条件下(如变形加工、外延生长等)也可能产生择优取向。多晶体已无单晶体所特有的各向异性特征,而单晶体则可不同程度地显示出固有的方向性。通常遇到的结晶物质绝大多数属于多晶体,是由千千万万的同种或异种单晶或多晶所组成。

图 1-25 为多晶体结构示意图。图 a 为不锈钢的金相照片,从中可以清楚地看到多晶体是由很多晶粒组合,这些晶粒被称为晶界的无规则排列的薄区域分隔;图 b 为多晶体示意,注意晶粒 A 中的晶胞取向与晶粒 B 中是不同的。

在多晶体中,晶粒的尺度分布在厘米级与纳米级之间,分为粗晶粒、细晶粒、微晶和纳米晶等。多晶体的性能,除与其所组成的晶粒的成分、结构及异种

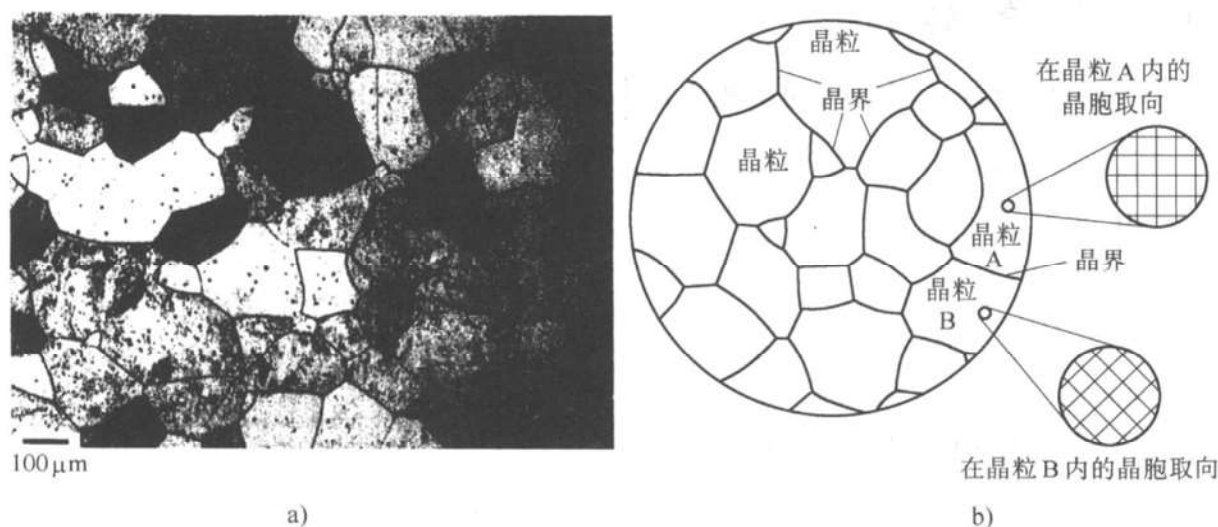


图 1-25 多晶体结构示意图

a) 不锈钢的金相照片 b) 多晶体示意

晶粒的相对数量和相对分布密切相关外，还与晶粒的尺寸有密切关系。在通常的晶粒大小范围内，多晶体的屈服点 σ_s 与晶粒直径 d 平方根的倒数呈直线关系，符合 Hall-Petch 公式，即 $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$ 。晶粒越细小，屈服点越高，由于形变较为均匀且形变量较大，塑性也越好，即是细晶强化机制的重要特征。晶界对扩散、烧结、氧化、催化等有重要影响。

4. 非晶态

其特点是：组成物质的原子、分子的空间排列不呈现周期性和平移对称性，晶态的长程有序受到破坏；只存在小区间内的短程有序，在近邻或次近邻原子间的键合，如配位数、原子间距、键角、键长等具有一定的规律性；其衍射花样由较宽的晕和弥散的环组成，没有表征结晶态的任何斑点和条纹，其径向分布函数 (RDF) 也与通常的微晶材料明显不同，用电子显微镜也看不到晶界和由晶格缺陷等形成的衍衬反差；当温度连续升高时，在某个很窄的温度区会发生明显的结构相变，是一类亚稳态材料。

非晶态材料除包括传统的氧化物(包括硫化物、氟化物等)玻璃以外，还包括已广泛应用的非晶态高聚合物、迅速发展中的非晶态半导体和金属玻璃，以及非晶态电介质、离子半导体、超导体等。

制备非晶态材料必须解决的问题是：①形成原子或分子混合排列的状态；②将这种热力学上的亚稳态在一定的温度范围内保存下来，使之不向晶态转变。

制备的方法有液相急冷、从稀释态凝聚(包括真空蒸镀、溅射镀膜、辉光及弧光放电沉积等)、水溶液电镀、高温爆炸压缩，以及利用离子轰击、强激光辐照在材料表面上而形成非晶态等。

1.1.9 元素的晶体结构

按照晶体结构，可以将周期表上的元素分为三类，如图 1-26 所示。

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	II B	III B	IV B	VB	VIB	VII B	O
H												B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ne
Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						Rn
					I							II				III	

图 1-26 元素按晶体结构分类^①

① 图中对元素主族和副族的分类方法与表 1-1 和表 1-3 有所不同。这两种分类方法均见于国内外的文献资料中。一般说来，化学领域的专家多采用表 1-1 的分类方法，而材料科学与工程领域的专家多采用本图的分类方法。追溯历史原因，可能是彼此强调的重点不同。

1. 第 I 类元素

包括所有的 A 族元素和 IB 族元素。除少数例外，这些元素都具有典型的金属结构，如贵金属、铜、铝、镍、 γ -铁等为面心立方结构；碱金属、钒、铌、钽、铬、钨、 α -铁等为体心立方结构；镁、铍、 α -钛、 α -锆、钍等为密排六方结构，其共同特点是具有高配位数。

2. 第 III 类元素

包括 IVB ~ VII B 族元素。其结构特点是，每个原子具有 $(8 - N)$ 个近邻原子，这里 N 是该元素所属的族数。这个特点就称为 $8 - N$ 规则。显然， $8 - N$ 规则是原子为了通过共价键达到八电子层结构的必然结果。

IVB 族元素碳(金刚石)、硅、锗和灰锡都具有人们熟知的金刚石结构，如图 1-27 所示。图中碳原子位于 FCC 点阵的结点及 4 个不相邻的四面体间隙位置。这

样，每个碳原子有 4 个距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 的最近邻原子，即配位数为 4，符合 $8 - N$ 规则 ($N = 4, 8 - N = 4$)，这显然是 sp^3 杂化共价的结果。图 1-22a 是金刚石结构的另一种表示方式。

VB 族元素砷、锑、铋等属于菱方晶系。图 1-28 是用六方晶轴表示的锑结构。在前面谈到，在六方晶系下菱方(0001)层的堆垛次序是 $ABCABC \cdots$ ，不过对锑来说，和简单菱形结构不同的是各层并非等距离

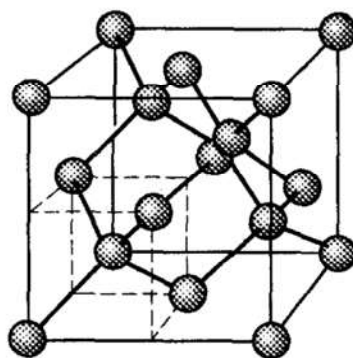


图 1-27 金刚石结构

的, 而是每两层组成一个相邻很近的双层, 双层与双层之间相距较远。例如图 1-28 中就画出了 AB 、 CA 和 BC 三个双层。双层之间的原子是不接触的, 每一单层内的原子(即构成平面六角形的各原子)也不接触, 它们只和同一双层中的另一单层内的最近邻原子相接触, 因而配位数是 3, 符合 $8-N$ 规则 ($8-N=8-5=3$)。图 1-28 中画出了原子 1 的 3 个最近邻配位原子 2、3 和 4。由此可见, 共价键存在于双层内, 而双层与双层之间则是分子键。

ⅥB 族元素硒、碲也属于菱方晶系, 原子排列成螺旋链, 因而每个原子有两个近邻, 符合 $8-N$ 规则, 如图 1-29 所示。显然, 链内近邻原子是共价键, 而链之间则是分子键。

ⅦB 族元素碘的结构如图 1-30 所示。从图中看出, 原子是成对地排列的, 每个原子有一个最近邻原子($8-N=8-7=1$)。每对原子就是一个碘分子, 分子之间的结合键则是分子键。

3. 第Ⅱ类元素

在讨论了第Ⅰ和第Ⅲ类元素后就容易了解第Ⅱ类元素的结构特点了。这类元素往往兼有Ⅰ、Ⅲ类元素的某些特点, 包括ⅡB~ⅢB 族元素。例如, 汞虽具有简单菱方(或略微畸变了立方)结构, 但其配位数也符合 $8-N$ 规则(每个汞原子有 $8-2=6$ 个近邻原子)。锌和镉虽具有密排六方结构, 但 $\frac{c}{a}$ 很大 ($\frac{c}{a}=1.86>1.633$), 故并非严格的密排结构, 每个原子只和同一个(0001)层内的 6 个原子相接触, 也符合 $8-N$ 规则($8-2=6$)。虽然符合 $8-N$ 规则, 但ⅡB 族元素只有 2 个价电子, 不可能形成共价键。事实上, 这些元素晶体都是金属。对于其余的第Ⅱ类元素铟、铊、铅等, 虽然具有典型的金属结构, 但点阵常数比Ⅰ类元素大得多, 这是由于原子电离不完全的缘故。

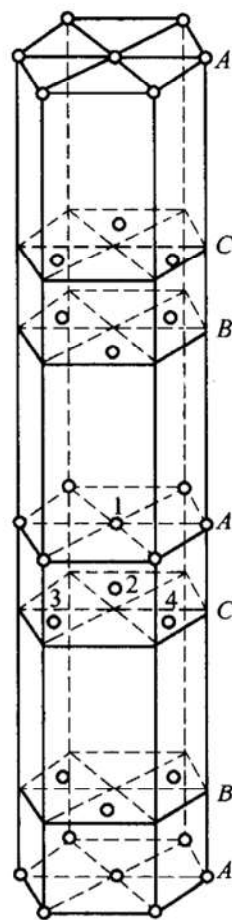


图 1-28 碲的晶体结构

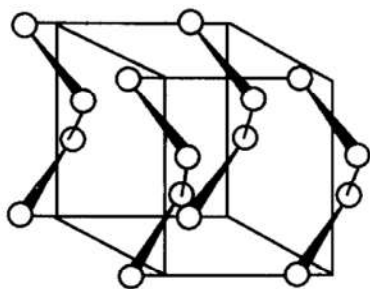


图 1-29 硒和碲的晶体结构

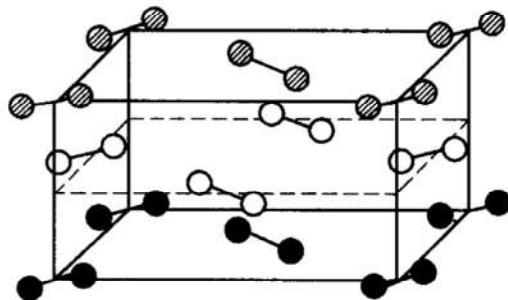


图 1-30 碘的晶体结构

1.2 释疑解惑

1.2.1 7大晶系包含的点阵类型为什么不是 28 种而是 14 种

空间点阵只有 14 种, 且其分属 7 大晶系是法国晶体学家布拉维 (Bravais) 于 1850 年用数学方法 (群论) 推导出的结论。无论晶系还是点阵的分类都是基于晶体的对称性。关于 14 种布拉维点阵的分类, 可以这样来理解: “在反映对称性的前提下, 仅有 14 种空间点阵”。这句话有两层意思。第一, 不少于 14 种点阵。这就是说, 对于上述 14 种点阵中的任一种点阵, 不可能找到一种连接结点的方式能将其晶胞连成另一种点阵的晶胞, 而仍然反映其对称度 (诚然, 任何点阵的晶胞都可以通过某种连接方式连成简单三斜点阵的晶胞, 但后者不再反映前者的对称性了)。第二, 不多于 14 种点阵。这就是说, 如果在某种晶胞的底心、面心或体心放置结点而形成一种 “新” 的点阵, 那么这个 “新” 点阵必然包含在 14 种点阵中, 或者可以连成 14 种点阵中的某一种, 且不改变对称度。因此, 在表 1-5 所示的晶系与空间点阵类型的关系中, 并不是在 7 大晶系的基础上每种都包括简单、体心、底心、面心, 总共 28 种, 而是如图 1-3 所示, 只有 14 种布拉维点阵类型。

例如, 体心单斜点阵就不是 14 种布拉维点阵之外的新点阵。从图 1-31 可知, 原来点阵晶胞为 $ABCDEFGH$, 可以连成底心单斜点阵, 晶胞为 $JACDKEGH$, 其属于 14 种布拉维点阵之一, 因而不是新的点阵。

再如, 在简单六方点阵的晶胞的 C 面中心添加结点后是否形成一个新的点阵——底心六方点阵? 如果所形成的点阵仍系六方点阵, 那么它就是一个新的点阵, 因为不可能将它连成简单六方点阵。然而, 从图 1-32 可以看出, 所形成的点阵不再具有 6 次旋转对称, 因而不再是六方晶系, 而是单斜晶系。而该点阵可以连成简单单斜点阵 (图 1-32), 因而不是新点阵。

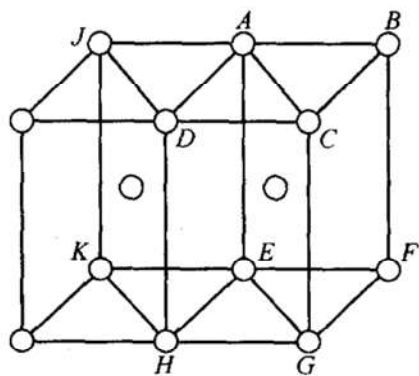


图 1-31 体心单斜点阵可以连成底心单斜点阵

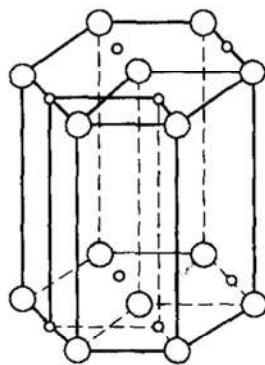


图 1-32 简单六方点阵在 C 面添加结点后形成简单单斜点阵

(大圆是原有结点, 小圆是新加的结点)

1.2.2 为什么没有底心正方和面心正方点阵

可以从两个方面来解释这一问题：

1) 如果存在底心正方点阵和面心正方点阵，那么，如图 1-33a 所示，底心正方点阵可以连成一个晶胞体积更小的简单正方点阵；同样，如图 1-33b 所示，面心正方点阵可以连成一个晶胞体积更小的体心正方点阵。因此，不存在底心正方点阵和面心正方点阵。

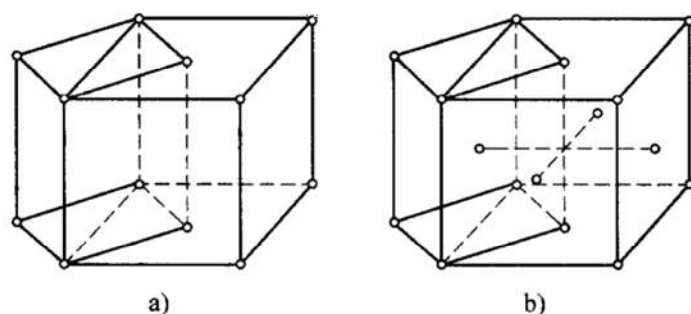


图 1-33 在 14 种空间点阵中没有底心正方点阵和面心正方点阵

a) 底心正方点阵可以连成一个晶胞体积更小的简单正方点阵

b) 面心正方点阵可以连成一个晶胞体积更小的体心正方点阵

2) 如图 1-34a 所示，由简单正方点阵可以构成一个底心正方点阵；同样，如图 1-34b 所示，由体心正方点阵可以构成一个面心正方点阵。显然，所构成的底心正方点阵和面心正方点阵较原来的简单正方点阵和体心正方点阵的晶胞体积大，这与晶胞的选取原则相抵触，因此说不存在底心正方点阵和面心正方点阵。

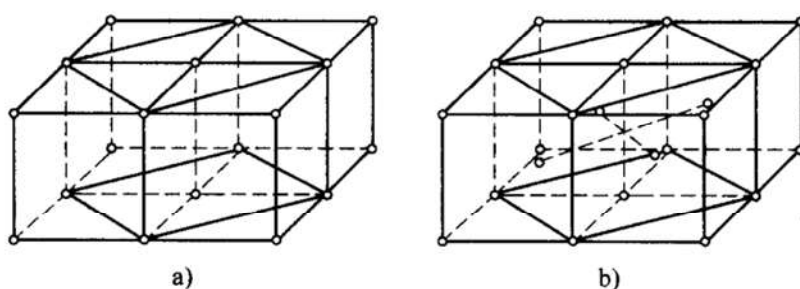


图 1-34 由简单正方点阵和体心正方点阵分别
构成底心正方点阵和面心正方点阵

a) 由简单正方点阵构成底心正方点阵 b) 由体心正方点阵构成面心正方点阵

1.2.3 画出石墨的晶胞

石墨的晶体结构如图 1-35 所示。它是由二维石墨层一片片地沿其法线方向重叠而成，层片之间的间距 l_0 相等，且 $l_0 = 0.336\text{nm}$ 。每层由碳原子构成正六角

形网状结构, 每个碳原子周围都有三个最近邻碳原子, 这三个碳原子相对于中心的碳原子以 120° 平面角呈放射状排布。碳原子与碳原子的最近距离 $d_0 = 0.142\text{nm}$ 。

为考察石墨晶体的点阵, 把石墨晶体中的碳原子都投影到石墨层面上, 如图 1-36 所示。可以发现, 凡是奇数层(记为 A)上的原子都相互重叠, 成图中的黑点所示。偶数层(记为 B)上的原子也相互重叠, 成图中的小圆圈。考察 A、B 层中的碳原子, 会发现在层内环境相同的原子, 空间环境并不相同, 可以用图 1-36 中的 G (在 A 层中) 和 G' (在 B 层中) 来说明这种情况。因此, 在石墨晶体中, 环境相同的点可以处在 A 层中, 也可以处在 B 层中, 但不会同时处在 A 层与 B 层中。因此, 石墨晶体的点阵在石墨层面上的投影就与石墨片的点阵相同。

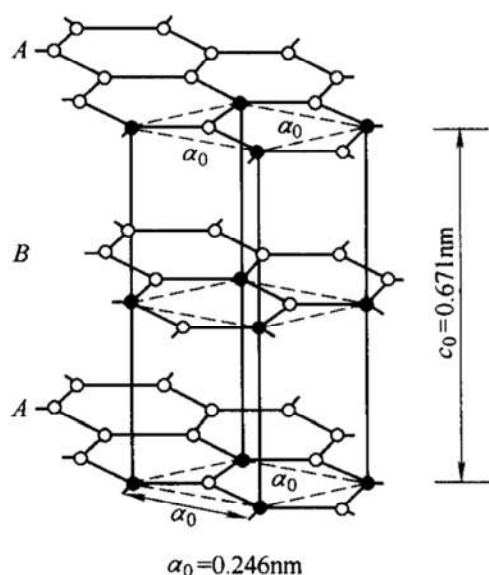


图 1-35 石墨的晶体结构

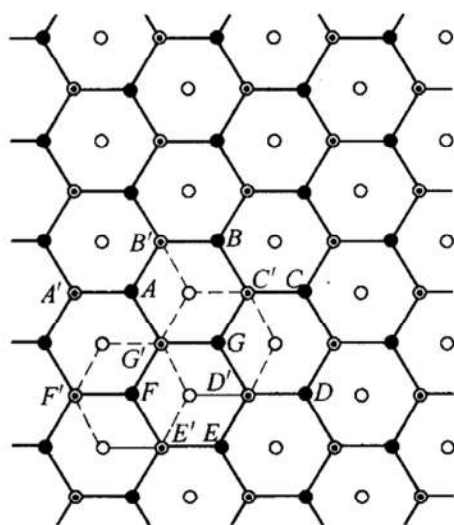


图 1-36 石墨晶体的三维结构在石墨层平面内的投影

- 奇数层上的碳原子位置
- 偶数层上碳原子位置

图 1-35 中由黑点连成的实线与面内的虚线所围, 即为石墨的六方晶胞, 其结点位于平行六面体的八个顶点。该六方晶胞的点阵常数为: $\alpha_0 = 2d_0 \cos 30^\circ = 2 \times 0.142\text{nm} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 0.246\text{nm}$, $c_0 = 2l_0 = 2 \times 0.336\text{nm} = 0.672\text{nm}$ 。

以上是根据石墨晶体中碳原子的分布规律而得到的石墨空间点阵, 由此进一步了解空间点阵与晶体结构之间的关系。上述分析方法, 适用于一切晶体。也就是说, 不管晶体的结构多么复杂, 都可以用适当的点阵描述重复规律。

1.2.4 证明: 对于立方晶系有 $[hkl] \perp (hkl)$

该题目要求证明的结论是, 在立方晶系中相同指数的晶向与晶面相互垂直。

根据晶面指数的确定规则, (hkl) 晶面 ABC 在 a 、 b 、 c 坐标轴上的截距分别是 $\frac{a}{h}$ 、 $\frac{b}{k}$ 、 $\frac{c}{l}$; 根据晶向指数的确定规则, $[hkl]$ 晶向 $L = ha + kb + lc$ 。根据图 1-37,

$$AB = -\frac{a}{h} + \frac{b}{k}$$

$$AC = -\frac{a}{h} + \frac{c}{l}$$

由于

$$L \cdot AB = (ha + kb + lc) \cdot \left(-\frac{a}{h} + \frac{b}{k}\right) = -a^2 + b^2 = 0$$

$$L \cdot AC = (ha + kb + lc) \cdot \left(-\frac{a}{h} + \frac{c}{l}\right) = -a^2 + c^2 = 0$$

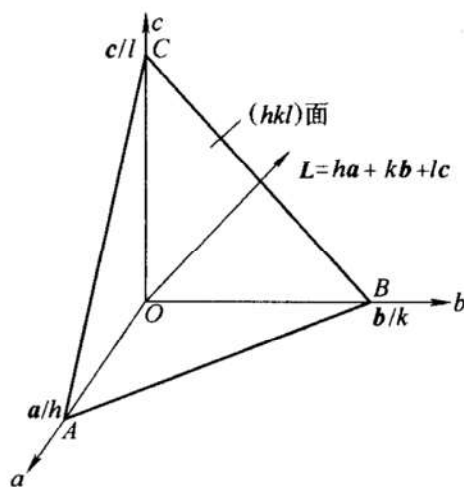


图 1-37 在立方晶系中相同指数的晶向与晶面相互垂直

以上利用了立方晶系中 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 的特点。

由于 L 与 ABC 面上相交的两条直线垂直, 所以 L 垂直于 ABC 面, 从而在立方晶系中有 $[hkl] \perp (hkl)$ 。

1.2.5 确定晶面指数时应注意哪些问题

- 1) 坐标系可以任意平移, 但不可以旋转。
- 2) 坐标系原点可以选在任何结点上(例如晶体的顶点、体心或是面心), 但一定不能选在待标定的晶面上, 否则, 晶面在该坐标系上的截距就是 0, 0, 0。
- 3) 三个指数同乘以 $\bar{1}$, 则晶面不变, 如 (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 相同。
- 4) 如果晶面平行于哪个轴, 则相应的那个指数为 0。
- 5) 晶面指数不一定要化为最小整数, 例如在 FCC 中除了 (110) 晶面之外, 还存在 (220) 晶面; 但晶向指数应该化为最简整数。

1.2.6 快速标定晶向指数的口诀

为快速标定立方和六方晶体中一些低指数重要晶向, 可依“指数看特性, 正负看走向”的口诀进行。具体说来, 根据晶向的特征, 决定指数的数值; 根据晶向是“顺轴”(即与轴的正向成锐角)还是“逆轴”(即与轴的正向成钝角), 决定相应于该轴指数的正负。例如:

1. 立方晶体中各重要晶向特征

$\langle 100 \rangle$ —— 晶轴。沿着 a 轴, 则第一指数为 1, 依次类推; 如果“逆轴”(如沿 $-a$ 轴), 则相应指数为 $\bar{1}$ 。

$\langle 110 \rangle$ —— 面对角线。若面对角线在 a 面, 即 (100) 面上, 则第一指数为

0, 其余两指数为 1 或 $\bar{1}$ (取决于该对角线是“顺着”还是“逆着”相应的晶轴)。

$\langle 111 \rangle$ ——体对角线。3 个指数都是 1 或 $\bar{1}$, 取决于该对角线与相应轴的交角(锐角为 1, 钝角为 $\bar{1}$)。

$\langle 112 \rangle$ ——顶点到对面(即不通过该顶点的 $\{100\}$ 面)的面心的连线。如果对面是 a 面, 则第一指数为 2 或 $\bar{2}$, 其余两个指数为 1 或 $\bar{1}$ 。如果考虑晶向的长度, 则由顶点到对面面心的连线应该是 $\frac{1}{2} \langle 112 \rangle$, 即 $\langle 112 \rangle$ 长度的一半。

2. 六方晶体中各重要晶向的特征

$[0001]$ —— c 轴。

$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ——与 a_1 、 a_2 或 a_3 轴平行的晶向。与那个轴正(或反)平行, 则相应的指数是 2 (或 $\bar{2}$), 其余的 3 个指数就是 $\bar{1}$, $\bar{1}$, 0 (或 1, 1, 0)。例如 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 平行于 a_1 轴; $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 平行于 a_2 轴; $[11\bar{2}0]$ 平行于 $-a_3$ 轴。如果考虑晶向长度, $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$ 的晶向长度为 a ; $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 为 $3a$, 等等。

$\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ——两个晶轴 $\pm a_i$ 与 $\mp a_j$ 交角的平分线($i, j = 1, 2, 3, i \neq j$)。例如, $[10\bar{1}0]$ 是 $+a_1$ 轴与 $-a_3$ 轴交角的平分线; $[0\bar{1}10]$ 是 $-a_2$ 轴与 $+a_3$ 轴交角的平分线, 等等。

1.2.7 六方晶系晶向四指数 $[uv tw]$ 标定方法

密布氏晶向指数一般用四指数形式 $[uv tw]$ 来表示。

在四轴坐标系中, 如果也按照三轴坐标系的办法求晶向指数, 由于在三维空间用四个指数来描述, 使得同一个晶向可以得出多种不同的指数。例如, 按照三轴坐标系, 图 1-38 中 OP 的点阵平移矢量为

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

因此其密布氏指数为 $[\bar{4}\bar{3}0]$; 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:

$$\begin{aligned} OP &= -2a_1 - a_2 + 2a_3 \\ &= a_1 + 2a_2 + 5a_3 \\ &= a_2 + 4a_3 \\ &= -3a_1 - 2a_2 + a_3 \\ &= \dots\dots\dots \end{aligned}$$

按照同样的办法, OP 的密布氏晶向指数可以写成 $[\bar{2}\bar{1}20]$ 、 $[1250]$ 、 $[0140]$ 、 $[\bar{3}\bar{2}10]$ 、 \dots , 这显然是不合适的。

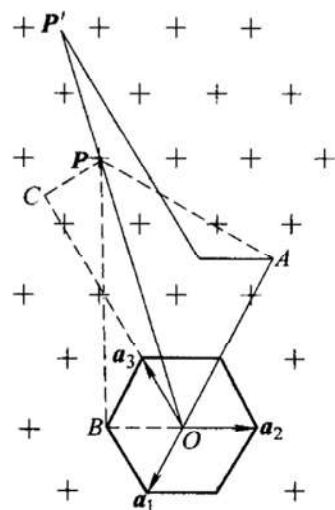


图 1-38 按照四轴坐标系, 同一点阵平移矢量可以有无数种写法

如果再增加一个限制条件, 即 $t = -(u + v)$, 则密布氏晶向指数就只有唯一解, 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 在四坐标轴系的垂直投影分别为: $-5/2$ 、 -1 、 $7/2$ 、 0 , 化简后为 $[\bar{5}\bar{2}70]$, 满足 $t = -(u + v)$ 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(即行走), 则所得的点阵平移矢量为:

$$OP' = -5/2a_1 - a_2 + 7/2a_3 = 3/2OP$$

即 OP 与 OP' 的方向一致, 因此 $[\bar{5}\bar{2}70]$ 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 分别为在平面三晶轴的垂直投影, 可以证明:

$$OA + OB = -OC$$

$$OA + OB + OC = 3/2OP$$

因此, 对于在基面上的任一二维晶向, 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 $[uvw]$ 。

对于三维晶向的密布氏指数, 首先也是求出晶向上任一点在 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 $2/3$, 再和第四个数值一起化为最小简单整数, 即可得出此晶向的密布氏指数。应当指出, 以上所说的垂直投影, 都是以各晶向的点阵常数为度量单位。

国内外绝大多数教材认为, 密布氏晶面指数只能用解析法, 即利用公式由密氏晶向指数换算得出, 但是这个公式不容易记牢, 而用“行走法”则很难碰巧满足 $t = -(u + v)$ 的条件。如果采用以上的叙述, 只要记住: “先求出晶向上任一点在 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 $2/3$, 再和第四个数值一起化为最小简单整数, 即可得出此晶向的密布氏指数。”就可以很容易得出正确的密布氏晶向指数。

1.2.8 立方晶系中重要晶面上的原子排列及面密度

立方晶系中重要晶面上的原子排列及面密度见表 1-8。

1.2.9 立方晶系中重要晶向上的原子排列及线密度

立方晶系中重要晶向上的原子排列及线密度见表 1-9。

表 1-8 立方晶系中重要晶面上的原子排列及面密度

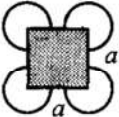
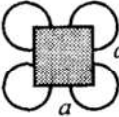
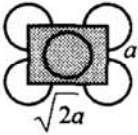
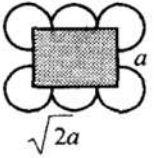
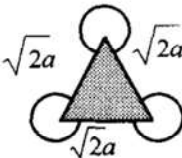
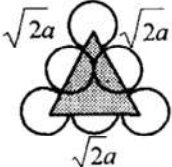
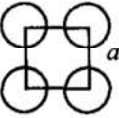
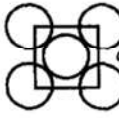

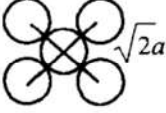


晶 面	BCC		FCC	
	原子排列	面密度	原子排列	面密度
$\{100\}$		$\frac{4 \times \frac{1}{4}}{a^2} = \frac{1}{a^2}$		$\frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{a^2} = \frac{2}{a^2}$
$\{110\}$		$\frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{\sqrt{2}a^2} = \frac{1.4}{a^2}$		$\frac{4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2}a^2} = \frac{1.4}{a^2}$
$\{111\}$		$\frac{3 \times \frac{1}{6}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{0.58}{a^2}$		$\frac{3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{2.3}{a^2}$

表 1-9 立方晶系中重要晶向上的原子排列及线密度

晶 向	BCC		FCC	
	原子排列	线密度	原子排列	线密度
$\langle 100 \rangle$		$\frac{2 \times \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a}$		$\frac{2 \times \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a}$
$\langle 110 \rangle$		$\frac{2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2}a} = \frac{0.7}{a}$		$\frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{2}a} = \frac{1.4}{a}$
$\langle 111 \rangle$		$\frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{3}a} = \frac{1.16}{a}$		$\frac{2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{3}a} = \frac{0.58}{a}$

1.2.10 关于晶带定律

晶带定律又称晶带方程。即同一晶带中，任一晶面与晶带轴垂直；在立方晶系中，同一晶带任一晶面指数(hkl)与晶带轴 $[uvw]$ 之间满足： $hu + kv + lw = 0$ ；而且，任何晶面的指数，如符合上式，则该晶面属于晶带轴为 $[uvw]$ 的晶带。立

方晶系中, 晶带面(hkl)法线为 $[hkl]$ 晶向, 按晶带定义与性质, $[hkl]$ 必垂直于 $[uvw]$ 。由晶向矢量 $P = ua + vb + wc$, 晶面矢量 $N = ha + kb + lc$, 按矢量代数 $P \cdot N = hu + kv + lw = 0$, 即可得到晶带方程。实际晶体中, 立方晶系最为普遍。因此, 晶带定律得到广泛应用。如: ①可以判断空间两个晶向或两个晶面是否互相垂直; ②可以判断某一晶向是否在某一晶面上(或平行于该晶面); ③可以判断哪些晶面属于已知晶轴的晶带; ④若已知同一晶带的两个晶面分别为 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$, 则可用晶带定律求出晶带轴 $[uvw]$ 。

1.2.11 根据原子间键力-距离曲线和键能-距离曲线比较材料的物性

原子间的距离是由引力和斥力的平衡所维持。对金属键, 电子与金属离子之间的引力同金属离子彼此产生的斥力相平衡。平衡间距产生在总的原子间的能量(IAE)最低或者是引力与斥力相抵消的状态下。

在固体金属内部, 原子间距大约等于原子的直径, 或两倍的原子半径。但不能将这样的近似用于离子键, 因为离子之间的距离等于两个离子半径之和。离子半径不等于原子半径, 由原子变为负离子半径要增大, 由原子变为正离子半径要缩小。

原子间能量的最低值与其结合能相对应, 结合能是使化学键生成或断裂所需的能量。容易想象, 结合能较高的材料强度和熔点也较高。

材料的有些性质可由原子间键力-距离曲线与键能-距离曲线来比较。比如, 材料的弹性模量(在弹性范围内, 应力-应变曲线的斜率, 也称为杨氏模量)便与作用力-距离曲线的斜率相关(图 1-39)。一个很大的斜率, 意味着较高的结合能和较高的熔点, 要用更强的力才能使化学键拉长, 也就是材料的弹性模量大。

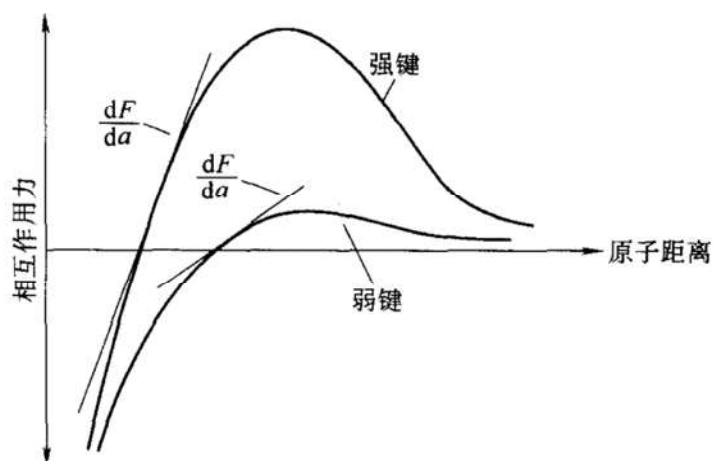


图 1-39 原子相互作用力-原子距离曲线

需要指出的是,并非材料的所有性质都是对微观结构敏感的。如果取两件铝制试样,其化学组成相同但颗粒大小不同,它们的弹性模量将是相差无几的。然而,屈服强度的情况则不同。所谓屈服强度指的是,随应力增加材料开始发生塑性变形的应力。屈服强度属于微观结构敏感特性。与屈服强度、抗拉强度等力学性能相比,弹性模量并不很强烈地依赖于微观结构。弹性模量直接与原子间的化学键相关,因此主要取决于构成材料的原子。

另一个可能同原子间作用能-距离相关的特性是热膨胀系数 α (CTE)。CTE 定义为单位温升所引起试样长度的相对伸长,即

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right) \quad (1-17)$$

式中, L 为试样的原长; T 为热力学温度。

CTE 反映温度变化时材料膨胀或收缩的程度。其值与化学键的强弱有关。为了使原子从其平衡位置移开,必须向材料提供能量。原子间的化学键较强的材料,其原子间作用能(IAE)-距离曲线向下弯曲程度更大(图 1-40),在吸收能量后原子分离得较小,从而有较低的热膨胀系数。热膨胀系数低的材料在温度变化时能更逼真地保持其原有形状。值得注意的是,微观结构因素(如,沿不同的晶体学方向或基于其他影响因素)对于工程材料总的热膨胀系数也有很大影响。目前已研制出热膨胀系数极小、为零甚至为负值的材料。

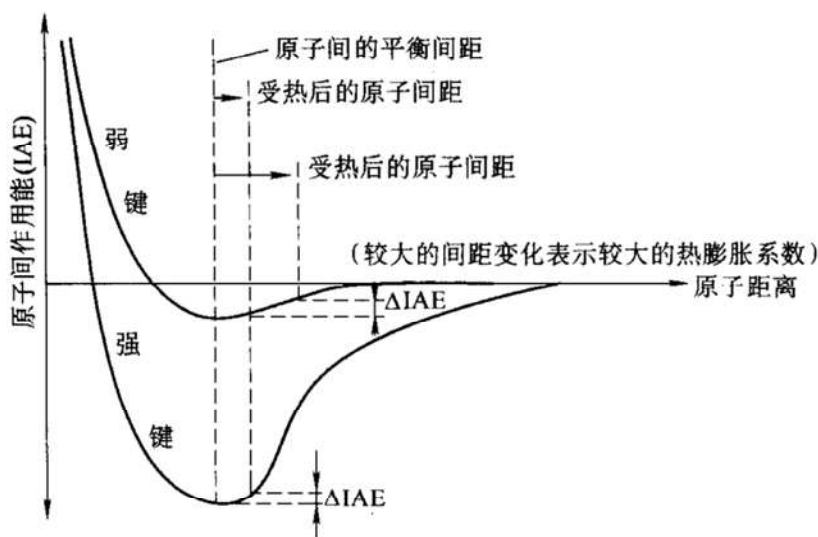


图 1-40 原子间作用能(IAE)-距离曲线,
向下弯曲较大的曲线对应材料的热膨胀系数较小

热膨胀系数很低的材料常用来制造需要反复承受骤冷骤热的零件。比如,堇青石陶瓷(用作汽车催化装置中的催化剂载体)、超低热膨胀(ULE)玻璃和其他一些玻璃-陶瓷材料,都有非常低的热膨胀系数。如果要在衬底上进行薄膜沉积或

涂敷，则不但要考虑热膨胀系数绝对值的大小，还要考虑衬底与薄膜或涂敷层这两种材料热膨胀系数的差别。过大的差别会导致很高的应力，从而引起上部薄膜或敷层的脱落和卷曲。

1.3 解题示范

例 1-1 求质量为 1g 的 Al 中所包含的价电子数。

解：Al 的摩尔质量为 $M = 26.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以 1g 的 Al 包含的原子数为

$$\frac{m}{M} \times N_A = \frac{1}{26.98} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ 个} = 2.23 \times 10^{22} \text{ 个}$$

价电子数 $= 3 \times \text{原子数} = 3 \times 2.23 \times 10^{22} \text{ 个} = 6.69 \times 10^{22} \text{ 个}$

例 1-2 体心单斜点阵是不是一个新的点阵？

解：做出体心单斜点阵的晶胞图，并通过其体心做出新的晶胞图，如图 1-41 所示。可见，体心单斜点阵可以连成底心单斜点阵，因而不是新的点阵。

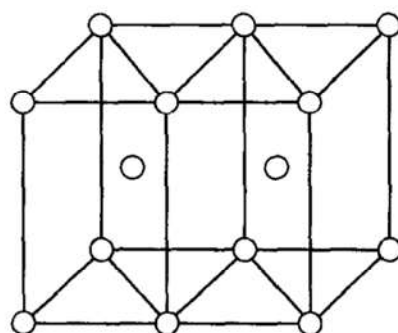


图 1-41 体心单斜点阵可连接成底心单斜点阵

例 1-3 写出立方晶系的 $\{123\}$ 晶面族和 $\langle 112 \rangle$ 晶向族中的全部等价晶面和晶向的具体指数。

解： $\{123\} = (123) + (\bar{1}23) + (1\bar{2}3) + (12\bar{3}) + (132) + (\bar{1}32) + (1\bar{3}2) + (13\bar{2})$
 $+ (213) + (\bar{2}13) + (2\bar{1}3) + (21\bar{3}) + (231) + (\bar{2}31) + (2\bar{3}1) + (23\bar{1})$
 $+ (312) + (\bar{3}12) + (3\bar{1}2) + (31\bar{2}) + (321) + (\bar{3}21) + (3\bar{2}1) + (32\bar{1})$
 $\langle 112 \rangle = [112] + [\bar{1}12] + [1\bar{1}2] + [11\bar{2}] + [121] + [\bar{1}21] + [1\bar{2}1] + [12\bar{1}]$
 $+ [211] + [\bar{2}11] + [2\bar{1}1] + [21\bar{1}] + [\bar{1}12] + [1\bar{1}2] + [\bar{1}1\bar{2}]$
 $+ [\bar{1}12] + [\bar{1}21] + [1\bar{2}1] + [\bar{1}2\bar{1}] + [\bar{1}21] + [2\bar{1}1] + [2\bar{1}\bar{1}]$
 $+ [2\bar{1}1] + [2\bar{1}1]$

例 1-4 求图 1-42 中六方晶系的 a_1 轴和 b 的晶向指数。其中 b 是 a_2 轴与 a_3 轴的角平分线。

解：对于 a_1 轴有 $U = 1, V = 0, W = 0$ 。

依照式(1-1)可求得：

$$u = \frac{2}{3}, v = -\frac{1}{3}, w = 0, t = -(u + v) = -\frac{1}{3}$$

$$a_1 = \frac{1}{3}[2\bar{1}10]$$

对于 b 有 $U = 1, V = 2, W = 0$

依照式(1-1)可求得：

$$u = 0, v = 1, w = 0, t = -(u + v) = -1$$

$$b = [01\bar{1}0]$$

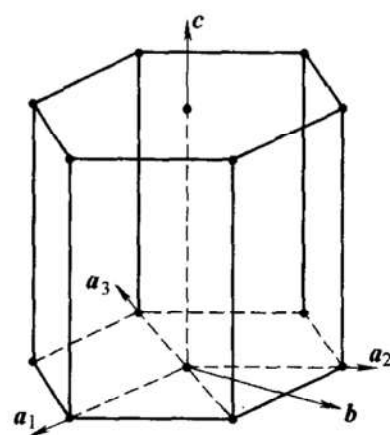


图 1-42 六方晶系及四指数坐标轴

例 1-5 从晶体结构和堆垛模式来说明 FCC 与 HCP 的相似性。

解：主要从 HCP 和 FCC 两种晶体按密排面的堆垛次序来讨论。

HCP 晶体的密排面为(0001)面。从图 1-43 可以看出晶胞中部($z = \frac{1}{2}c$ 处)的密排原子层相对于底层错动了 $\frac{1}{3}[10\bar{1}0]$, 而顶层又相对于中间层错动了 $\frac{1}{3}[\bar{1}010]$ 。因此, 沿[0001]方向看, 底层和顶层原子是重合的。也就是说, HCP 晶体按(0001)密排面的堆垛次序是 $ABAB\cdots$ 。

FCC 晶体的密排面是(111)面。如图 1-44 所示, 第二层(111)面上的 W 原子和第一层(111)面上的 X 、 Y 、 Z 原子相切, 投影应该在 XYZ 三角形的重心上。因此, 第二层相对于第一层错动了 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 。同样, 第三层(111)面相对于第二层也错动了 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 。由此得到, 第四层相对于第一层的位移应该是 $3 \times \frac{1}{6}[11\bar{2}] = \frac{1}{2}[11\bar{2}]$, 即向 $[11\bar{2}]$ 方向移动了一个原子间距。因此, FCC 晶体按照(111)面的堆垛次序是 $ABCABC\cdots$ 。

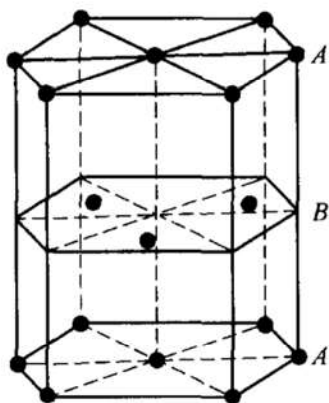


图 1-43 HCP 晶胞中密排面的堆垛次序

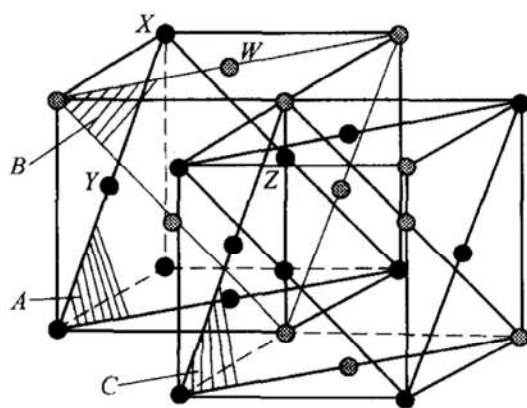


图 1-44 FCC 中(111)面的堆垛次序

对 HCP 和 FCC 晶体的密排面堆垛方式进行比较可以得出:

1) 在(0001)和(111)面上的每个原子都是与临近的 6 个原子相切, 因此, 只看一层密排面, 两种晶体没有区别。

2) 对于相邻两层密排面而言, 两种晶体的相邻两层相对位移都是 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$, 且一层上的每个原子都是与另一层的 3 个最近邻原子相切。因此, 就相邻两层密排面而言, 两种晶体仍然没有差别。

3) 对于相邻的 3 层密排面而言, HCP 和 FCC 两种晶体则有所不同。HCP 按密排面的堆垛次序是 $ABAB\cdots$, 而 FCC 按密排面的堆垛次序是 $ABCABC\cdots$ 。如

图 1-45 所示, 在 FCC 晶体中选取了一个类似于六方晶体的晶胞, 其四个轴向分别为 $a_1 = \frac{1}{2}[10\bar{1}]$, $a_2 = \frac{1}{2}[\bar{1}10]$, $a_3 = \frac{1}{2}[0\bar{1}1]$, $c = [111]$ 。从图中可以清楚地看到 FCC 与 HCP 两种晶体的差别。

例 1-6 已知铜是面心立方结构的金属, 其原子半径为 0.1278nm , 摩尔质量为 63.54g/mol 。求铜原子所占的体积密度。

解: 由于是面心立方结构, 所以 $\sqrt{2}a = 4r$ (其中 a 为晶胞边长, r 为原子半径)。

$$\text{则 } a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0.1278}{\sqrt{2}} \text{nm} = 0.361 \text{nm}$$

由此可得铜的晶胞体积为

$$V = a^3 = 0.361^3 \text{nm}^3 = 4.70 \times 10^{-2} \text{nm}^3$$

又单个铜原子的质量为

$$\frac{63.54}{6.02 \times 10^{23}} \text{g} = 1.055 \times 10^{-22} \text{g}$$

且面心立方晶体的晶胞中包含 4 个原子, 所以, 铜晶胞的质量为

$$m = 4 \times 1.055 \times 10^{-22} \text{g} = 4.22 \times 10^{-22} \text{g}$$

因此, 铜的原子体密度可求得为

$$\begin{aligned} \rho_v &= \frac{\text{晶胞的质量}}{\text{晶胞的体积}} \\ &= \frac{m}{V} = \frac{4.22 \times 10^{-22} \text{g}}{4.70 \times 10^{-2} \text{nm}^3} = 8.98 \text{g/cm}^3 \end{aligned}$$

例 1-7 推导菱方晶体在菱方轴下的点阵常数 a_R 、 α_R 与在六方轴下的点阵常数 a_H 、 c_H 之间的换算公式。

解: 如图 1-46, 在 a_H 、 b_H 、 c_H 下, $a_R = \frac{1}{3}[1\bar{1}1]$, 所以点阵常数 a_R :

$$\begin{aligned} a_R &= L = a_H \sqrt{U^2 + V^2 + W^2 c_H^2 / a_H^2 - UV} \\ &= \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2} \end{aligned}$$

又因为 α_R 是晶向 $\frac{1}{3}[1\bar{1}1]$ 与 $\frac{1}{3}[121]$ 的夹角, 所以点阵常数 α_R :

$$\alpha_R = \arccos \left(\left(\frac{c_H^2}{a_H^2} - \frac{3}{2} \right) / \left(3 + \frac{c_H^2}{a_H^2} \right) \right)$$

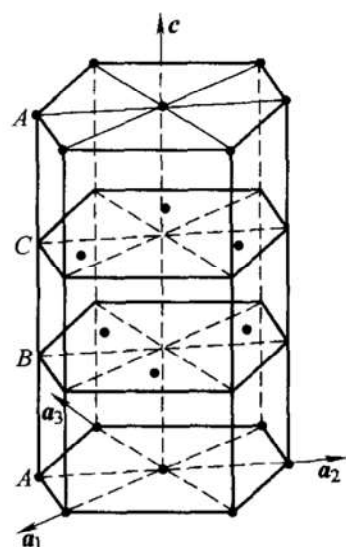


图 1-45 FCC 晶胞中选取的类似六方晶胞的特殊晶胞

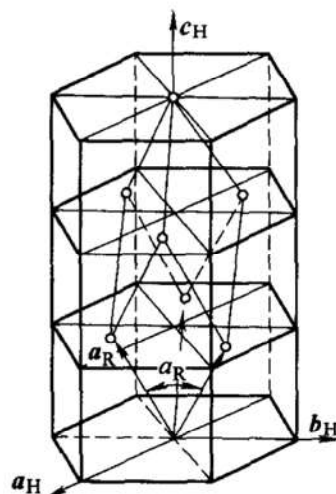


图 1-46 描述菱方晶体的两组坐标系

$$= \arccos((2c_H^2 - 3a_H^2)/(6a_H^2 + 2c_H^2))$$

可得:

$$a_H = a_R \sqrt{2(1 - \cos\alpha)}$$

$$c_H = a_R \sqrt{3(1 + 2\cos\alpha)}$$

例 1-8 石英(SiO_2)的密度为 2650kg/m^3 , 求:

(1) 1cm^3 中有多少个 Si 原子与 O 原子?

(2) 若 Si 与 O 的半径分别为 0.038nm 与 0.114nm , 其堆积因子 ρ 为多少?

解: (1) 每 1mol 的 SiO_2 有 60.1g 。因此, 可计算在 1cm^3 中 SiO_2 单元的数目 n , 此数目 n 也是 1cm^3 中硅原子的数目。故

Si 的原子数目为

$$n_{\text{Si}} = \frac{2.65 \times 10^6 \text{g/m}^3 \times 1\text{m}^3/10^6\text{cm}^3}{60.1\text{g}/(0.6 \times 10^{24})} \text{个/cm}^3 = 2.645 \times 10^{22} \text{个/cm}^3$$

O 原子的数目为

$$n_{\text{O}} = 2 \times 2.645 \times 10^{22} \text{个/cm}^3 = 5.29 \times 10^{22} \text{个/cm}^3$$

(2) 计算 n 个 Si 及 $2n$ 个 O 原子的体积(假设原子是球形的)。

$$V_{\text{Si}} = (2.645 \times 10^{22}) \times \frac{4\pi}{3} \times (0.038 \times 10^{-7}\text{cm})^3 = 0.006\text{cm}^3$$

$$V_{\text{O}} = (5.29 \times 10^{22}) \times \frac{4\pi}{3} \times (0.114 \times 10^{-7}\text{cm})^3 = 0.328\text{cm}^3$$

即在 1cm^3 的空间中, 仅有 0.006cm^3 的体积被 Si 占据, 仅有 0.328cm^3 的体积被 O 占据。按堆积因子的定义, $\rho = 0.006 + 0.328 = 0.334$ 。

例 1-9 设 Fe_2O_3 固溶于 NiO 中, 其固溶度为 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 10\%$ 。此时, 有 3Ni^{2+} 被 $(2\text{Fe}^{3+} + \square)$ 取代以维持电荷平衡。求 1m^3 中有多少个阳离子空位。已知 $r_{\text{O}^{2-}} = 0.140\text{nm}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.069\text{nm}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.064\text{nm}$ 。

解: 设有 100g 此种固溶体, 则 Fe_2O_3 有 10g , NiO 有 90g 。

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{10\text{g}}{(55.85 \times 2 + 16 \times 3)\text{g/mol}} \times 2 = 0.125\text{mol}$$

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{90\text{g}}{(58.71 + 16)\text{g/mol}} = 1.205\text{mol}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{O}^{2-}} &= \frac{10\text{g}}{(55.85 \times 2 + 16 \times 3)\text{g/mol}} \times 3 + \frac{90\text{g}}{(58.71 + 16)\text{g/mol}} \\ &= 1.393\text{mol} \end{aligned}$$

因为 NiO 具有 NaCl 型结构, $\text{CN} = 6$, $r_{\text{Ni}^{2+}} \approx r_{\text{Fe}^{3+}}$, 故可设 NaCl 型的结构不变(主体仍为 NiO), 所以点阵常数为

$$a = 2(r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Ni}^{2+}}) = 2 \times (0.140 + 0.069)\text{nm} = 0.418\text{nm}$$

平均每单位晶胞中有 4 个 Ni^{2+} 及 4 个 O^{2-} (当 Fe^{3+} 不存在时), 故 1m^3 中有

$$\frac{4 \text{ 个氧离子}}{(0.418 \times 10^{-9})^3 \text{ m}^3} = 5.48 \times 10^{28} \text{ 个氧离子/m}^3$$

由于在 1.393mol 的氧离子中有 $0.125/2\text{mol}$ 的阳离子空位数 (因为, 有 2 个 Fe^{3+} 时就会有 1 个阳离子空位), 所以在 1m^3 中的阳离子空位数为

$$5.48 \times 10^{28} \times \frac{0.125/2}{1.393} = 2.46 \times 10^{27} \text{ 个阳离子空位数/m}^3$$

例 1-10 在 FCC 铁中, 碳原子位于晶胞的八面体间隙位置, 即每条棱的中心如 $(1/2, 0, 0)$ 和晶胞中心 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 处; 在 BCC 铁中, 碳原子占据四面体间隙位置, 比如 $(1/4, 1/2, 0)$ 处。FCC 铁的点阵常数为 0.3571nm , BCC 铁为 0.2866nm 。设碳原子的半径为 0.071nm 。问 (1) 在 FCC、BCC 两种铁中, 由间隙碳原子所产生的晶格畸变哪一种更明显? (2) 如果所有间隙位置都被碳原子填充, 则每种金属中的碳原子的含量各是多少?

解: (1) 参照图 1-47a, 计算坐标位于 $1/4, 1/2, 0$ 的间隙尺寸。铁原子半径 R_{BCC} 为

$$R_{\text{BCC}} = \frac{\sqrt{3} a_0}{4} = \frac{\sqrt{3} \times 0.2866}{4} \text{ nm} = 0.1241 \text{ nm}$$

从图 1-47a 看到:

$$\left(\frac{1}{2} a_0\right)^2 + \left(\frac{1}{4} a_0\right)^2 = (r_{\text{间隙}} + R_{\text{BCC}})^2$$

$$(r_{\text{间隙}} + R_{\text{BCC}})^2 = 0.3125 a_0^2 = 0.02567 \text{ nm}^2$$

$$r_{\text{间隙}} = (\sqrt{0.02567} - 0.1241) \text{ nm} = 0.0361 \text{ nm}$$

在 FCC 铁中, 例如位于 $1/2, 0, 0$ 的间隙沿 $\langle 100 \rangle$ 排布。因此, 铁原子半径及间隙半径如图 1-47b 所示:

$$R_{\text{FCC}} = \frac{\sqrt{2} a_0}{4} = \frac{\sqrt{2} \times 0.3571}{4} \text{ nm} = 0.1263 \text{ nm}$$

$$2r_{\text{间隙}} + 2R_{\text{FCC}} = a_0$$

$$r_{\text{间隙}} = \frac{0.3571 - 2 \times 0.1263}{2} \text{ nm} = 0.0522 \text{ nm}$$

BCC 中的间隙比 FCC 中的小。虽然两个间隙都比碳原子半径 0.071nm 小, 但是碳原子对 BCC 晶体结构的畸变要比对 FCC 的大。因此, 碳原子渗入 BCC 间隙的机会比 FCC 小。

(2) 在 BCC 中, 每个晶胞中有 2 个铁原子。 $1/4, 1/2, 0$ 类型的间隙总数为 24 个; 但由于间隙全部分布在晶胞表面, 所以每个晶胞只占有一半的间隙。因此:

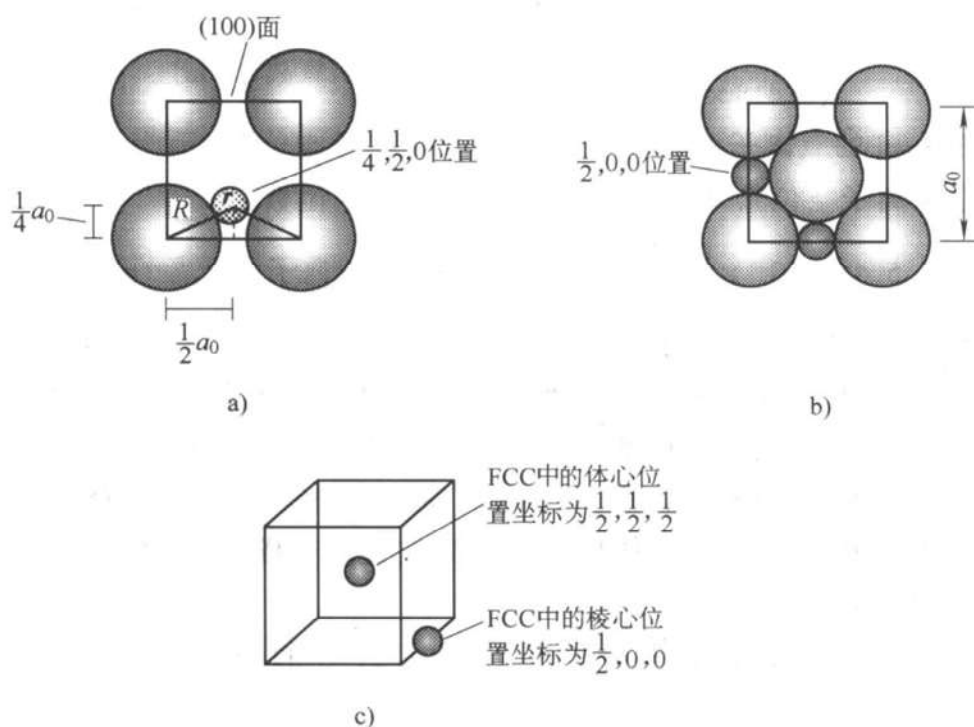


图 1-47 例 1-10 图

- a) 在 BCC 金属中坐标为 $1/4, 1/2, 0$ 的间隙位置, 表示正常原子和间隙原子的排布
 b) FCC 中的 $1/2, 0, 0$ 位置 c) 在 FCC 结构中棱心和体心其间隙位置

$$(24 \text{ 间隙数}) \left(\frac{1}{2} \right) = 12 \text{ 间隙/晶胞}$$

如果所有间隙被填满, 铁中碳的摩尔分数 x_C 为

$$x_C = \frac{12 \text{ 碳原子}}{12 \text{ 碳原子} + 2 \text{ 铁原子}} \times 100 = 86\%$$

在 FCC 中, 每个晶胞中有 4 个铁原子, 八面体间隙总数为

$$(12 \text{ 边}) \left(\frac{1}{4} \right) + 1 \text{ 中心} = 4 \text{ 间隙数/晶胞} \quad (\text{图 1-47c})$$

同样, 如果所有正八面体间隙都被填满, FCC 中碳的摩尔分数 x_C 为

$$x_C = \frac{4 \text{ 碳原子}}{4 \text{ 碳原子} + 4 \text{ 铁原子}} \times 100 = 50\%$$

但根据 Fe-C 相图, 在平衡条件下, BCC 铁(α -Fe)和 FCC 铁(γ -Fe)中碳原子的最大质量分数分别为 0.0218% 和 2.11%, 换算为 BCC 铁和 FCC 铁中碳原子的最大摩尔分数分别为

BCC: 0.1%

FCC: 8.9%

由于间隙原子对铁晶体结构引起较大的畸变, 尤其是在 BCC 中, 因此间隙位置被占据的百分比是很小的。

1.4 习题训练

题 1-1 原子间的结合键共有几种？各自的特点如何？

题 1-2 确定立方晶系各类点阵中一个晶胞包含的结点数。如果每个结点上有一个原子，计算每个晶胞包含的原子个数。

题 1-3 如果每个结点上有一个原子，试确定原子半径与点阵常数之间的关系，分别讨论 SC、FCC、BCC 三种情况。

题 1-4 请写出立方晶系 $\{110\}$ 、 $\{123\}$ 晶面族的所有等价面。

题 1-5 在立方晶胞中画出以下晶面和晶向： (102) 、 $(11\bar{2})$ 、 $(\bar{2}13)$ 、 $[110]$ 、 $[1\bar{2}0]$ 和 $[\bar{3}21]$ 。

题 1-6 写出六方晶系的 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面族和 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 、 $\langle \bar{1}011 \rangle$ 晶向族中的各等价晶面及等价晶向的具体指数。

题 1-7 在六方晶胞图中画出以下晶面和晶向： (0001) 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{2}110)$ 、 $(10\bar{1}2)$ 、 $(\bar{1}012)$ 、 $[0001]$ 、 $[\bar{1}010]$ 、 $[1\bar{2}10]$ 、 $[01\bar{1}0]$ 和 $[0\bar{1}11]$ 。

题 1-8 标注出图 1-48 所示立方晶胞(图 a)中的各晶面和(图 b)中的各晶向指数。

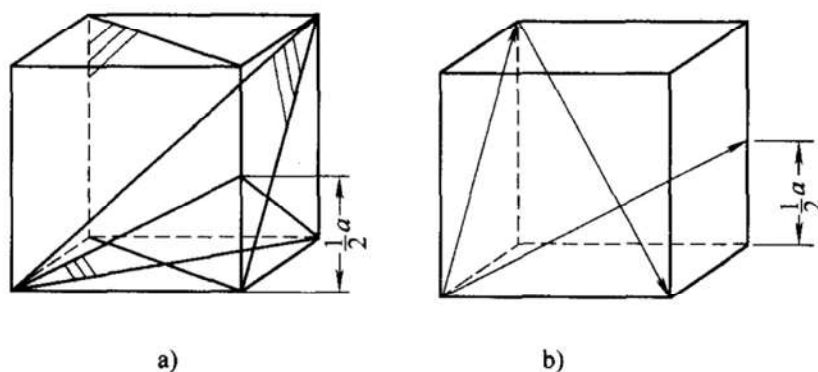


图 1-48 题 1-8 图

题 1-9 标注出图 1-49 所示六方晶胞(图 a)中的各晶面和(图 b)中的各晶向指数。

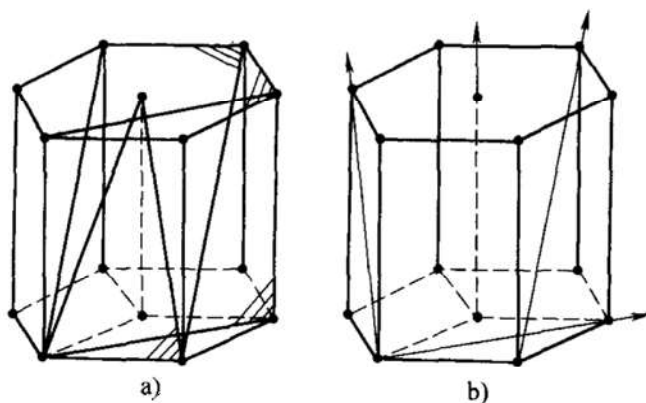


图 1-49 题 1-9 图

题 1-10 用解析法求出图 1-50 六方晶胞中的各个晶向指数。

题 1-11 画出立方晶系的(001)标准投影, 标出所有指数不大于 3 的点和晶带大圆。

题 1-12 用解析法验证各晶带大圆上的极点(晶面)确系共带的, 并求出晶带轴。

题 1-13 画出六方晶系的(0001)标准投影, 并要求标出(0001)、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 和 $\{10\bar{1}2\}$ 等各个晶面的面痕(大圆)。

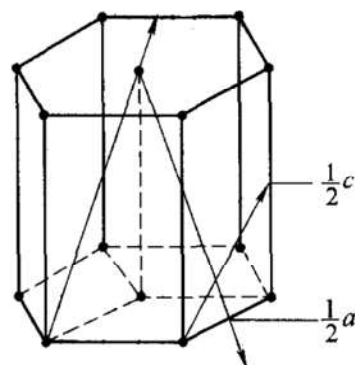


图 1-50 题 1-10 图

题 1-14 计算面心立方晶体(100)、(110)、(111)晶面的面间距和面致密度, 并指出面间距最大的面。

题 1-15 按解析几何来证明立方晶系的 $[hkl]$ 方向垂直于 (hkl) 面。

题 1-16 由六方晶系的三指数晶带方程导出四指数晶带方程。

题 1-17 求出立方晶体中指数不大于 3 的低指数晶面的晶面距 d 和低指数晶向长度 L (以晶胞边长 a 为单位)。

题 1-18 求下列晶面的面间距, 并指出面间距最大的晶面:

(1) 已知室温下 α -Fe 的点阵常数为 0.286nm, 分别求出(100)、(110)、(123)的面间距。

(2) 已知 916℃ 时 γ -Fe 的点阵常数为 0.365nm, 分别求出(100)、(111)、(112)的面间距。

(3) 已知室温下 Mg 的点阵常数为 $a = 0.321\text{nm}$, $c = 0.521\text{nm}$, 分别求出 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1}2)$ 的面间距。

题 1-19 (1) 计算 FCC 和 BCC 晶体中四面体间隙及八面体间隙的大小(用原子半径 R 表示), 并注明间隙中心坐标。

(2) 指出溶解在 γ -Fe 中的 C 原子所处的位置, 若此位置全部被 C 原子占据, 则 γ -Fe 能溶解的 C 的质量分数为多少?

(3) 实际上碳在铁中的最大溶解质量分数是多少? 二者在数值上有差异的原因是什么?

题 1-20 (1) 根据下列所给值, 确定哪一种金属可作为溶质与钛能形成固溶度较大的固溶体:

Ti HCP $a = 0.295\text{nm}$

Be HCP $a = 0.228\text{nm}$

Al FCC $a = 0.404\text{nm}$

V BCC $a = 0.304\text{nm}$

Cr BCC $a = 0.288\text{nm}$

(2) 计算固溶体中此溶质摩尔分数为 10% 时, 相应的质量分数为多少?

题 1-21 计算六方晶体中 (0001) 、 $\{10\bar{1}0\}$ 与 $\{11\bar{2}0\}$ 之间的夹角。

题 1-22 分别用晶面夹角公式及几何法推导六方晶体中 $(10\bar{1}2)$ 面与 $(\bar{1}012)$ 面的夹角公式(用点阵常数 a 和 c 表示)。

题 1-23 利用上题所得的公式, 具体计算 Zn ($c/a = 1.86$)、 Mg ($c/a = 1.62$) 和 Ti ($c/a = 1.59$) 3 种金属的 $(10\bar{1}2)$ 面与 $(\bar{1}012)$ 面的夹角。

题 1-24 将 $(10\bar{1}2)$ 和 $(\bar{1}012)$ 换成 $[\bar{1}011]$ 和 $[10\bar{1}1]$, 重作上面两题。

题 1-25 根据 FCC 和 HCP 晶体的堆垛特点, 论证这两种晶体中的八面体和四面体间隙尺寸必然相同。

参考答案

题 1-1: 略。**题 1-2:** SC 节点数 = 8, 每个晶胞包含的原子数 = 1; FCC 节点数 = 14, 每个晶胞包含的原子数 = 4; BCC 节点数 = 9, 每个晶胞包含的原子数 = 2。

题 1-3: SC: $a_0 = 2r$, BCC: $a_0 = \frac{4}{\sqrt{3}}r$; FCC: $a_0 = \frac{4}{\sqrt{2}}r$ 。**题 1-4:** $\{110\} = (110) + (\bar{1}10) + (101) + (\bar{1}01) + (011) + (0\bar{1}1)$

$$\begin{aligned}\{123\} = & (123) + (\bar{1}23) + (\bar{1}2\bar{3}) + (12\bar{3}) + (132) + (\bar{1}32) + (\bar{1}3\bar{2}) \\ & + (13\bar{2}) + (231) + (\bar{2}31) + (\bar{2}3\bar{1}) + (23\bar{1}) + (213) + (\bar{2}13) \\ & + (2\bar{1}3) + (21\bar{3}) + (312) + (\bar{3}12) + (3\bar{1}2) + (31\bar{2}) + (321) \\ & + (\bar{3}21) + (3\bar{2}1) + (32\bar{1})\end{aligned}$$

题 1-5: 略。**题 1-6:**

$$\begin{aligned}\{11\bar{2}0\} = & (11\bar{2}0) + (\bar{1}2\bar{1}0) + (2\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}\bar{1}20) + (1210) + (2110) \\ \{10\bar{1}2\} = & (10\bar{1}2) + (01\bar{1}2) + (\bar{1}102) + (\bar{1}012) + (0\bar{1}12) + (1\bar{1}02) \\ & + (\bar{1}012) + (0\bar{1}12) + (1\bar{1}02) + (10\bar{1}2) + (01\bar{1}2) + (\bar{1}102) \\ <2\bar{1}\bar{1}0> = & [2\bar{1}\bar{1}0] + [11\bar{2}0] + [\bar{1}2\bar{1}0] + [\bar{2}110] + [\bar{1}\bar{1}20] + [1210] \\ <\bar{1}011> = & [\bar{1}011] + [0\bar{1}11] + [1\bar{1}01] + [10\bar{1}1] + [01\bar{1}1] + [\bar{1}101] \\ & + [10\bar{1}1] + [01\bar{1}1] + [\bar{1}101] + [\bar{1}011] + [0\bar{1}11] + [1\bar{1}01]\end{aligned}$$

题 1-7 ~ 13: 略。**题 1-14:** (100) 面间距 = $0.5a$, 面致密度 = 0.785; (110) 面间距 = $0.354a$, 面致密度 = 0.555; (111) 面间距 = $0.577a$, 面致密度 = 0.907; 面间距最大的面 (111) 。**题 1-15 ~ 18:** 略。**题 1-19:** (1) FCC 八面体间隙半径: $r = 0.414R$, 间隙中心坐标: $(1/2, 1/2, 1/2)$; FCC 四面体间隙半径: $r = 0.225R$, 间隙中心坐标: $(3/4, 1/4, 3/4)$; BCC 八面体间隙半径: $r = 0.154R$, 间隙中心坐标: $(1/2, 1/2, 1)$; BCC 四面体间隙半径: $r = 0.291R$, 间隙中心坐标: $(1/2, 1/4, 1)$; (2) $\gamma\text{-Fe}$ 中的 C 原子一般处于八面体间隙位置, $w_C = 17.70\%$; (3) w_C

= 2.11%，由于 C 原子半径大于间隙半径而引起晶格畸变，只占据少数间隙。

题 1-20：（1）Al 和 Ti 晶体结构相近，且原子半径接近，所以 Al 在 Ti 中可有较大的固溶度；（2）质量分数为 5.9%。**题 1-21 ~ 22：**略。**题 1-23：**夹角分别为：94.1°、86.2°、85.1°。**题 1-24：**夹角分别为：85.9°、93.8°、94.9°。**题 1-25：**略。

第2章 晶体缺陷

2.1 要点扫描

2.1.1 晶体缺陷及其分类

1. 晶体缺陷

晶体缺陷是指晶体中原子正常的周期性规则排列遭到破坏的区域。

2. 晶体缺陷的分类

按照缺陷区的几何尺寸特征，晶体缺陷可分为：

(1) 点缺陷(零维) 如果在任何方向上缺陷区的尺寸都远小于晶体或晶粒的线度，因而可以忽略不计，这种缺陷就叫做点缺陷，如空位、双空位、间隙原子等。广义讲，溶质原子(包括离子)、杂质原子等都可构成点缺陷。

(2) 线缺陷(一维) 如果在某一方向上缺陷区的尺寸可以与晶体或晶粒的线度相比拟，而在其他方向上的尺寸相对于晶体或晶粒的线度都可以忽略不计，这种缺陷就叫做线缺陷，如位错、向错等。

(3) 面缺陷(二维) 如果在共面的各个方向上缺陷区的尺寸可与晶体或晶粒的线度相比拟，而在穿过该面的任何方向上缺陷区的尺寸都远小于晶体或晶粒的线度，这种缺陷便称为面缺陷，如晶界、相界、畴界、孪晶界面、层错等。

2.1.2 点缺陷

1. 点缺陷的类型

点缺陷有两种基本类型：

(1) 肖脱基缺陷(Schottky defect) 脱离平衡位置的原子如果逃逸到晶体外表面，在原来位置只形成空位，这样的空位缺陷叫做肖脱基缺陷。

(2) 弗兰克尔缺陷(Frenkel defect) 如果脱离平衡位置的原子进入到晶格间隙中，形成等量的空位和间隙原子，这样的缺陷叫做弗兰克尔缺陷。

2. 点缺陷的平衡浓度

在高于0K的任何温度下，含有一定浓度点缺陷的晶体，其吉布斯自由能最低。设单位体积晶体中的原子数为 n 、空位数为 n_v ，生成1mol空位需要的吉氏自由能为 ΔG_v 。定义空位平衡浓度 $C_e = \frac{n_v}{n}$ 是对应最小吉氏自由能的空位浓度，有

$$\left. \begin{aligned} C_e &= \exp \left(-\frac{\Delta G_V}{RT} \right) \\ C_e &= C_o \exp \left(-\frac{\Delta H_V}{RT} \right) \\ C_o &= \exp \left(\frac{\Delta S_V}{R} \right) \end{aligned} \right\} \quad (2-1)$$

式中, ΔH_V 为 1mol 空位的生成焓; ΔS_V 为增加 1mol 空位引起的振动熵变; T 为体系所处的热力学温度(K); R 为气体常数($8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。有 $R = kN_A$, k 为玻耳兹曼常数(约为 $1.38 \times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}$ 或 $8.62 \times 10^{-5}\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$); N_A 为阿伏加德罗常数($6.023 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$)。

单位体积中的空位数 n_V 一般可用阿累尼乌斯(Arrhenius)方程表示:

$$n_V = n \exp \left(-\frac{Q_V}{RT} \right) \quad (2-2)$$

式中, Q_V 为生成 1mol 空位所需要的能量($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

平衡空位多由加热方式获得, 因此式(2-2)中的 Q_V 一般为热量。

2.1.3 位错

1. 位错的基本类型

位错为线缺陷, 其有三种基本类型: 刃型位错, 简称刃位错; 螺型位错, 简称螺位错; 混合型位错, 简称混合位错。

(1) 刃型位错 晶体中多余半原子面的边缘定义为刃型位错线。半原子面在滑移面上方的称为正刃型位错, 记作“ \perp ”; 半原子面在滑移面下方的称为负刃型位错, 记作“ \neg ”。刃型位错的正负只有相对性。

(2) 螺型位错 晶体中螺旋形原子面的旋转轴线定义为螺型位错线。根据螺旋面前进方向与螺旋面旋转方向的关系分为左、右螺型位错。符合左手定则的称为左旋螺型位错, 简称左螺位错; 符合右手定则的称为右旋螺型位错, 简称右螺位错。

(3) 混合型位错 既含有刃型成分也含有螺型成分的位错称为混合型位错, 简称混合位错。

2. 位错的柏氏矢量

(1) 柏氏矢量的物理意义 形成位错的平移矢量或滑移矢量。柏氏回路的不封闭段(closure failure)定义为柏氏矢量, 用符号“ b ”表示。位错可以定义为 b 不为零的晶体缺陷。对于可动位错, b 为滑移矢量; b 代表位错所引起畸变的总和; 是位错弹性能的量度, 因此又称为位错强度。单独定义位错线 l 的方向及 b 的方向没有什么物理意义, 规定用两个矢量的相对关系表示位错的属性, 如图2-1

所示。对于刃型位错，规定 $l \times b$ 指向多余的半原子面，由此确定是正或负刃型位错。

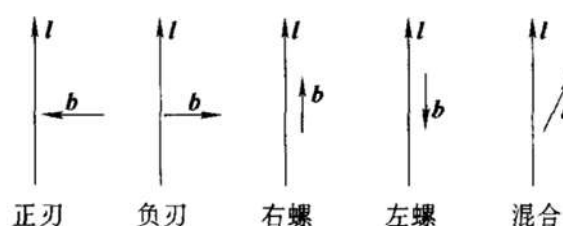


图 2-1 用位错线方向 l 和柏氏矢量 b 的
相对关系表示位错的属性

(2) 刃位错的柏氏矢量 刃位错使晶格在垂直于位错线的方向上产生畸变，因此，刃位错的柏氏矢量与位错线垂直，或者说，柏氏矢量与位错线垂直的即是刃位错。用右手定则(见 2.2.2)规定了柏氏矢量的方向、位错线的正方向以及半原子面的位置三者之间的相互依赖关系。

(3) 螺位错的柏氏矢量 螺位错使晶格在平行于原子螺旋面轴线方向上产生畸变，因此，螺位错的柏氏矢量与位错线平行，或者说，柏氏矢量与位错线平行的即是螺位错。规定柏氏矢量的方向与位错线的正方向二者之间的相互依赖关系为：左相反，右相同，即左螺位错的柏氏矢量与位错线的正方向反向平行，而右螺位错的柏氏矢量与位错线的正方向同向平行。

(4) 混合位错的柏氏矢量 混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线，或者说，柏氏矢量与位错线既不垂直也不平行的即是混合位错。混合位错的柏氏矢量可按其与位错线的夹角进行分解，与位错线垂直的分量为其刃分量 b_e 。(下标 e 代表 edge, 即刃型)，与位错线平行的分量为其螺分量 b_s 。(下标 s 代表 screw, 即螺型)。

(5) 柏氏矢量守恒定律

唯一性：一根位错线，无论其形状如何，沿长度各处柏氏矢量 b 都相同。另外，一个柏氏回路只要所包含的位错没有改变，则无论柏氏回路的大小、位置如何变化，所得的柏氏矢量是不变的。上述柏氏矢量的守恒性还可以推出：①一根位错线不能在晶体内部中断，它们可能终止在晶体表面，也可能在晶体内部自成封闭的位错环或者和其他位错线相连接；②如果所有位错线的方向都指向结点，或都离开结点，则它们的柏氏矢量之和为零，如图 2-2 所示，即 $\sum_i b_i = 0$ 。

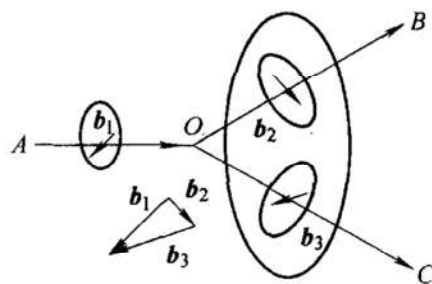


图 2-2 相交于同一结点位
错线的柏氏矢量图

3. 位错线的运动

晶体在外力(σ)作用下发生宏观塑性变形, 位错线(l)相应运动(方向为 v , $v \perp l$)。晶体受力、位错线运动、晶体宏观变形三者之间的关系为: $l \times v$ 所指的晶体沿 b 运动。位错线的运动有两种基本方式: 滑移运动和攀移运动。

(1) 位错线的滑移运动 位错线与其柏氏矢量所确定的面称为位错线的滑移面。位错在其滑移面内的运动称为滑移。必须强调的是: ①刃位错和螺位错均可作滑移运动; ②只有切应力才能使位错产生滑移; ③刃位错只有一个滑移面, 而螺位错有多个滑移面; ④位错线滑移过的区域, 其两侧的晶体发生相对滑动, 滑动大小为 $|b|$, 方向按 $l \times v$ 所指的晶体沿 b 运动来判断; ⑤滑移运动是保守运动, 即不改变晶体的体积。

(2) 刃位错线的攀移运动 刃位错线在垂直于其滑移面方向的运动称为位错的攀移。因此, ①螺位错不能攀移; ②攀移运动实际上是半原子面的缩小或扩大, 半原子面缩小的称为正攀移, 半原子面扩大的称为负攀移; ③使刃位错攀移运动的是正应力, 压应力使刃位错正攀移, 拉应力使刃位错负攀移; ④刃位错线攀移过的区域, 其两侧的晶体发生相对移动, 移动的大小为 $|b|$, 方向按 $l \times v$ 所指的晶体沿 b 运动来判断; ⑤攀移是非保守运动, 即改变晶体的体积, 正攀移使晶体体积缩小, 负攀移使晶体体积增大; ⑥刃位错的攀移运动中伴随着原子或空位的迁移, 因而比滑移运动困难得多, 只有在较高温度才能进行。

(3) 螺位错线的交滑移运动 由于螺位错有多个滑移面, 因此, 当螺位错线滑移受阻时, 转换到与原滑移面相交的另一个滑移面滑移, 这种滑移称为交滑移。交滑移越过障碍后, 螺位错再次发生交滑移, 又回到与原滑移面平行的另一个滑移面滑移, 这种滑移称为双交滑移。

(4) 位错线运动的方向 位错线运动的方向都与位错线垂直, 具体可用右手法则判定(见 2.2.4), 或者按 $l \times v$ 所指的晶体沿 b 运动来判断。

4. 位错线的密度

按照不同定义, 位错线的密度分为面密度和体密度。单位面积内所穿过的位错线的根数定义为位错线的面密度; 单位体积内所含位错线的总长度定义为位错线的体密度。体密度通常大于面密度。

5. 位错的应力场

应力包含三个要素: 力的作用面、方向及大小, 可以用一个张量来表示。晶体中一点的应力状态需用九个应力分量来描述, 构成一个应力张量 σ 。

$$\text{在直角坐标系中: } \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

在圆柱坐标系中:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{\theta\theta} & \sigma_{\theta r} & \sigma_{\theta z} \\ \sigma_{r\theta} & \sigma_{rr} & \sigma_{rz} \\ \sigma_{z\theta} & \sigma_{zr} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

在式(2-3)和式(2-4)中, 应力符号的第一个下标代表应力作用面的法线方向, 第二个下标代表应力的作用方向。如果两个下标的正负号相同, 则该应力为“+”(一般省略); 如果两个下标的正负号相反, 则该应力为“-”。

(1) 螺位错的应力场 在直角坐标系中(位错线方向与坐标系的 z 轴相一致):

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ 0 & 0 & \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} & \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} & 0 \end{pmatrix} \quad (2-5)$$

式中, b 为柏氏矢量; G 为切变模量。

在圆柱坐标系中:

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{Gb}{2\pi r} \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{Gb}{2\pi r} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

(2) 刃位错的应力场 在直角坐标系中(位错线方向与坐标系的 z 轴相一致):

$$\sigma = \begin{pmatrix} \frac{-Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & 0 \\ \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & 0 \\ 0 & 0 & \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \end{pmatrix} \quad (2-7)$$

式中, b 为柏氏矢量; G 为切变模量; ν 为泊松比。

(3) 混合位错的应力场 在直角坐标系中(位错线方向与坐标系 z 轴相一致):

$$\sigma = \begin{pmatrix} \frac{-Gb_e}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{Gb_e}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & -\frac{Gb_s}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \frac{Gb_e}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{Gb_e}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{Gb_s}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ -\frac{Gb_s}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} & \frac{Gb_s}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} & \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

式中, b_e 为柏氏矢量的刃分量; b_s 为柏氏矢量的螺分量; G 为切变模量; ν 为泊松比。

6. 位错的应变能

位错的存在引起晶格畸变, 导致晶体能量增高, 此增量称为位错的应变能, 简称位错的能量。

位错的能量通常分为位错中心区的能量与中心以外区域的能量两部分。中心以外区域的能量为弹性能, 占总能量的绝大部分, 因此, 通常以位错的弹性能代表位错的能量。

(1) 螺位错的应变能 单位长度螺位错的应变能 W_s 为

$$W_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (2-9)$$

式中, G 为切变模量; b 为柏氏矢量; R 为位错应力场作用半径, 可按晶粒半径估算 ($\approx 100\text{nm}$); r_0 为位错中心区半径, 约为几个原子间距。

(2) 刃位错的应变能 单位长度刃位错的应变能 W_e 为

$$W_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (2-10)$$

式中, ν 为泊松比。

(3) 混合位错的应变能 混合位错的应变能是其刃分量能量与螺分量能量之和。

单位长度混合位错的应变能 W_m 为

$$W_m = \left(\frac{Gb_e^2}{4\pi(1-\nu)} + \frac{Gb_s^2}{4\pi} \right) \ln \frac{R}{r_0} \quad (2-11)$$

式中, b_e 为柏氏矢量的刃分量, b_s 为柏氏矢量的螺分量。

7. 位错受力

位错是晶体中的线缺陷, 是原子排列的特定组态。位错受力不同于一般概念上的物体受力, 而是一种虚拟力。

晶体在外力作用下(其分切应力应达到材料的临界分切应力)发生塑性变形(宏观), 与此对应的位错发生运动(微观)。因此, 外力、晶体塑性变形和位错运动三者之间存在必然的联系。认为位错运动是由于作用在位错线上的力所致, 这便是位错受力。

在一个切应力 τ (作用面平行于位错的滑移面, 方向平行于 b 的方向)或正应力 σ (作用面平行于刃位错的半原子面, 方向平行于 b 的方向)作用下, 作用在单位长度位错线上的力 f 为

$$f = \tau b \quad (2-12)$$

f 的方向与位错线运动的方向相一致, 即垂直于位错线, 可用右手法则判定 (见 2.2.4)。

8. 位错间的互作用力

(1) 单位长度两平行螺位错间的互作用力 F_r

$$F_r = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \quad (2-13)$$

式中, G 为切变模量; b_1 和 b_2 分别为两位错的柏氏矢量; r 为两位错间的距离。

互作用力的方向平行于两位错线的连线, 且两位错同号相斥, 异号相吸。

(2) 单位长度两平行且共滑移面的刃位错间的互作用力 F_d

$$F_d = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)d} \quad (2-14)$$

式中, G 为切变模量; b_1 和 b_2 分别为两位错的柏氏矢量; ν 为泊松比; d 为两位错间的距离。

互作用力的方向平行于两位错线的连线, 且两位错同号相斥、异号相吸。

(3) 相互平行的螺位错与刃位错间的互作用力 两个相互平行的螺位错与刃位错间无互作用力。

9. 位错的线张力

由于位错具有能量, 因而也就有了线张力——使位错线自发地由曲变直之力。位错的线张力 T 用单位长度位错线的能量表示为

$$T = \frac{Gb^2}{4\pi K} \left[\ln \frac{R}{r_0} + C \right] \quad (2-15)$$

式中, G 为切变模量; b 为柏氏矢量; R 为位错应力场作用半径; r_0 为位错中心区半径; K 与位错类型有关的系数: 螺位错 $K=1$, 刃位错 $K=(1-\nu)$, ν 为泊松比, K 值可近似取 0.5; 常数 C 与位错线弯曲程度有关, 对直线位错 $C=0$ 。

对于两端固定的位错弧段, 其曲率半径 R 取决于它所受到的切应力 τ :

$$R = \frac{Gb}{2\tau} \quad (2-16)$$

式中, G 为切变模量; b 为柏氏矢量; R 为位错弧段的曲率半径; τ 为切应力 (作用面平行于位错的滑移面, 方向平行于 b 的方向) 或正应力 (作用面平行于刃位错的半原子面, 方向平行于 b 的方向)。

10. 位错与溶质原子间的互作用

(1) 位错与溶质原子的弹性互作用

1) 刃位错与溶质原子的互作用及柯氏气团。在晶体中引入一个点缺陷的过程, 可以看作是将一个半径为 R 的刚性球放入半径为 r_0 的球形空洞中 (对于间隙原子和大的置换原子, $R > r_0$; 对于小的置换原子, $R < r_0$), 并将刚性球与晶体粘合。引入一个点缺陷后, 点缺陷周围晶体的体积变化为 ΔV 。那么, 一个点缺陷与刃位错之间的交互作用能为

$$E = -p\Delta V = -p \frac{4\pi}{3} (R^3 - r_0^3) \quad (2-17)$$

式中, p 为刃位错的应力场在溶质原子处的平均正应力。

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

根据物理学, 力(F)与能量(E)之间的转换关系为

$$F = -\nabla E = -\text{grad } E \quad (2-18)$$

式中, “-”号表示力指向能量降低的方向。

图 2-3 是正刃位错与附近间隙原子或大的置换原子相互作用能的等能量线(实线)及相互作用力线(虚线)分布, 表明原子所在位置处的相对能量及相互作用力的方向。不难看出, 间隙原子或大的置换原子受到向刃位错线下方迁移的作用力, 以降低相互作用能。

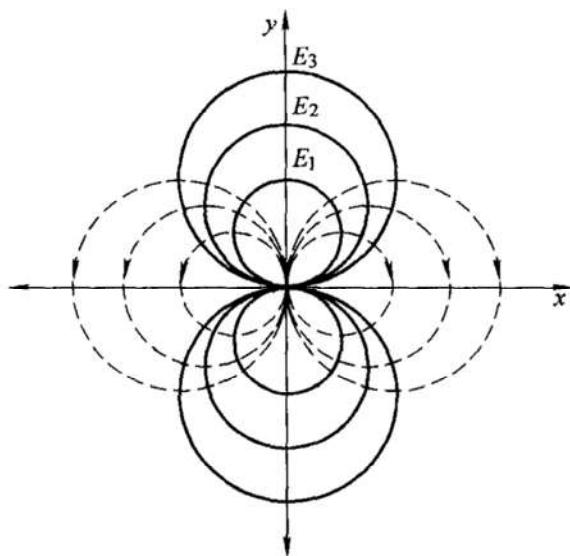


图 2-3 正刃位错与间隙原子或大的置换原子间交互作用的等能量线(实线)及相互作用力线(虚线)

正刃位错与附近小的置换原子相互作用能的等能量线及相互作用力线分布恰好与图 2-3 所示的情形相反, 说明小的置换原子受到向刃位错线上方迁移的作用力。

刃位错与溶质原子间的相互作用, 使溶质原子趋向于在位错线近邻偏聚。溶质原子偏聚在刃位错线近邻所形成的气团称为柯氏 (Cottrell) 气团。柯氏气团对位错有钉扎作用, 从而阻碍位错运动。退火态低碳钢拉伸时出现的明显屈服、屈服强度降落及应变时效现象, 就与位错被柯氏气团钉扎及脱钉有关。柯氏气团还常常使沉淀相沿位错线析出。

2) 螺位错与溶质原子的相互作用及斯诺克气团。螺位错的应力场中只有与位错线平行的切应力分量, 会与体心立方晶体中的间隙原子(其位于八面体间隙中, 造成晶格的非球形对称畸变, 最大畸变轴或平行于 x 轴, 或平行于 y 轴, 或平行于 z 轴)发生交互作用。在螺位错的切应力作用下, 位错附近处于不利间隙位置的

溶质原子，都会跳到互作用能最低的最近邻间隙位置，从而呈有序分布。这种使晶格非球形对称畸变的间隙原子在螺位错线周围的有序分布称为斯诺克(Snoek)气团。斯诺克气团对螺位错有钉扎作用。高温时，由于原子的有序跳动很快，气团的作用便不明显。

(2) 位错与溶质原子的化学互作用及铃木气团 扩展位错的层错区与溶质原子的化学相互作用，使层错区的成分不同于其他区域，以降低层错能。溶质原子在层错区的局部偏聚称为铃木(Suzuki)气团，它可以阻碍扩展位错的运动，并增加扩展位错宽度，产生强化作用。虽然化学互作用对强度的贡献小于弹性互作用，但后者会随温度上升而减小，前者变化却不大。

(3) 位错与溶质原子的静电互作用 晶体中的自由电子趋于从晶格受压区移至受拉区，从而在刃位错滑移面两侧形成局部的电偶极。与溶剂原子价不同的溶质原子失去价电子后，成为具有多余或缺少正电荷的溶质离子，这些溶质离子与位错间产生短程的静电互作用，但一般只是弹性互作用的 $1/7 \sim 1/3$ 倍。

11. 位错的交割

分别在两个相交滑移面内运动的位错线相互切割的现象称为交割。切割面两侧晶体的相对滑动使位错线弯折，弯折的方向及长度与切过它的那根位错的柏氏矢量相同。与所在位错具有相同滑移面的弯折称为扭折(kink)，它可与位错一起滑移，因而不影响位错的运动，或在线张力作用下通过滑移自行伸直而消失；与所在位错具有不同滑移面的弯折称为割阶(jog)，它会阻碍位错运动。

直线位错交割后所产生弯折的性质，仍然可以由“ $\mathbf{l} \times \mathbf{v}$ 所指的晶体沿 \mathbf{b} 运动”来判断。

(1) 刃位错与刃位错的交割

1) 柏氏矢量平行的两个刃位错的交割。如图 2-4 所示，两根位错均产生螺型扭折，扭折随后自行消失。

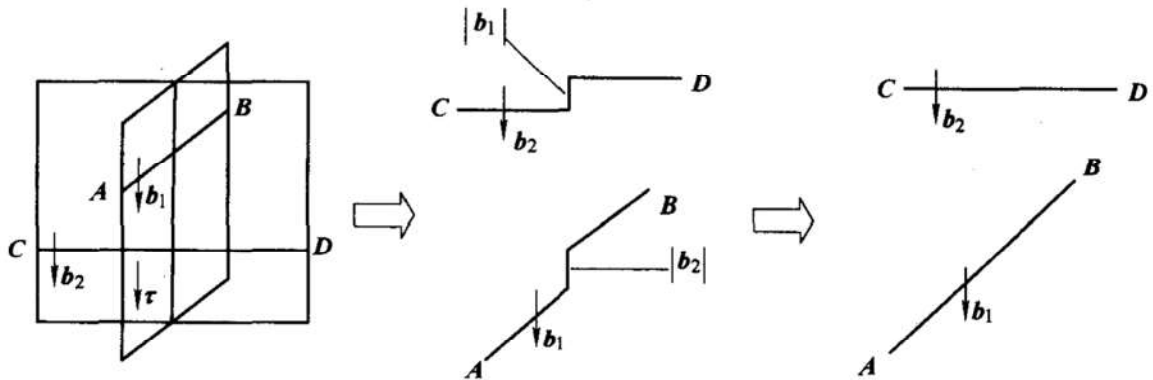


图 2-4 柏氏矢量平行的两个刃位错的交割

2) 柏氏矢量垂直的两个刃位错的交割。如图 2-5 所示, CD 位错上形成刃型割阶; AB 位错形状不变, 仅发生大小为 $|b_2|$ 的伸长或缩短。

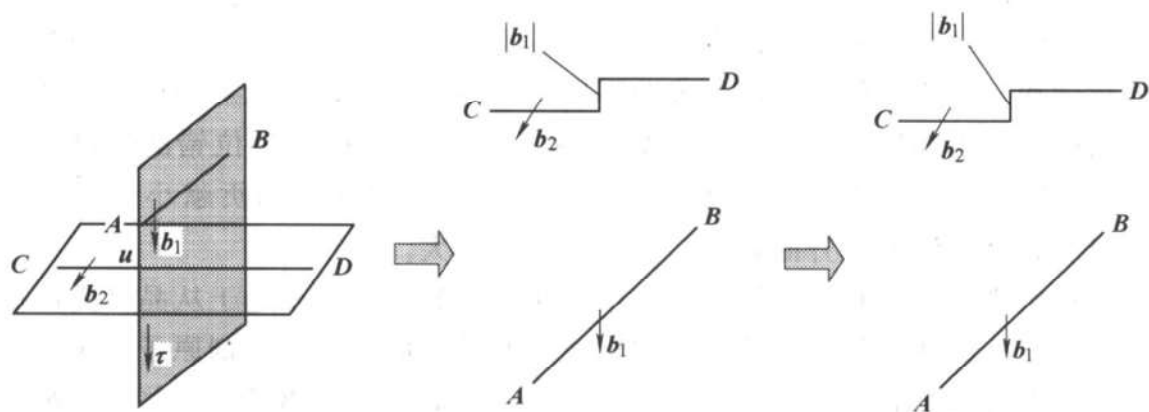


图 2-5 柏氏矢量垂直的两个刃位错的交割

(2) 刃位错与螺位错的交割 如图 2-6 所示, 刃位错 AB 上形成刃型割阶 PP' ; 螺位错 CD 上形成刃型弯折 QQ' , 如果 $CQQ'D$ 面是位错 CD 的真实滑移面, 则 QQ' 便是扭折, 会自行消失。

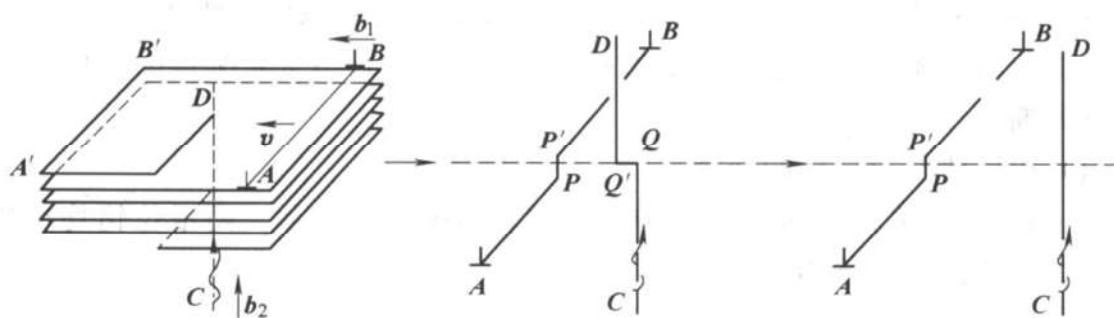


图 2-6 刃位错与螺位错的交割

(3) 螺位错与螺位错的交割 如图 2-7 所示, AB 位错上产生刃型割阶 PP' , AB 位错须拖着割阶 PP' 一起运动; CD 位错上形成刃型弯折 QQ' , 如果 $CQQ'D$ 面是位错 CD 的真实滑移面, 则 QQ' 便是扭折, 会自行消失。

(4) 割阶对位错运动的影响 割阶能否随位错一起运动, 由割阶的长度决定。割阶按长度可分为短割阶、中割阶和长割阶三类。

1) 短割阶。1 ~ 2 \AA [⊖] 长的割阶称为短割阶(short jog)。螺位错滑移时有可能拖

⊖ 1 \AA = 0.1nm。

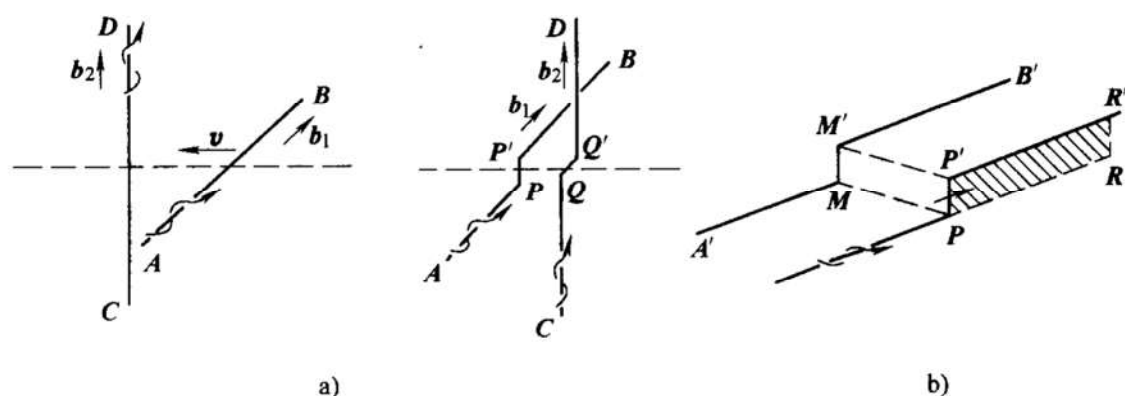


图 2-7 两个右螺位错的交割

a) 交割前后 b) AB 位错拖着割阶 PP' 一起运动

着短割阶一道运动，而在点阵中留下若干空位，如图 2-8 所示。

2) 中割阶。长度 $< 100\text{\AA}$ 的割阶称为中割阶 (mediums jog)。中割阶可能形成位错偶极子，如图 2-9a 所示。随着偶极位错越来越长，最终会由于螺位错段发生交滑移而被中断，形成所谓棱柱形位错环。在随后的滑移过程中，棱柱形位错环由于两条长边间的强烈吸引力而分裂成许多小环，如图 2-9b 所示，这些小环称为残屑。

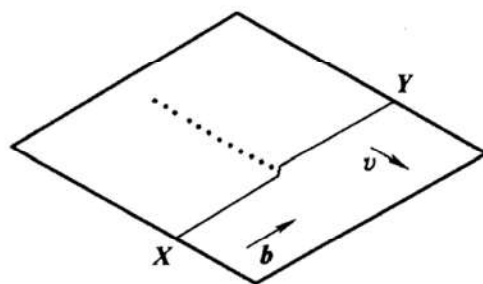


图 2-8 带短割阶的螺位错的滑移

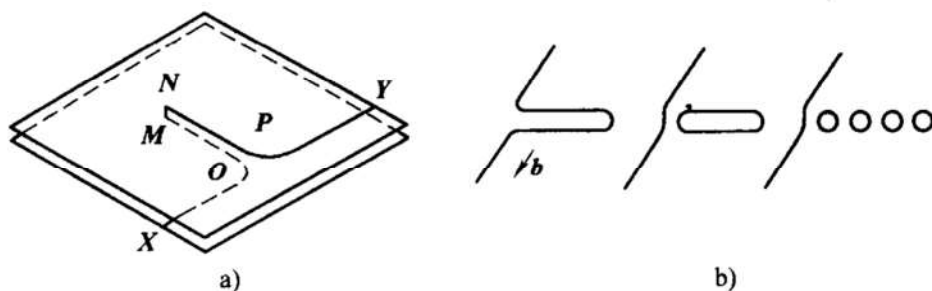


图 2-9 带中割阶的螺位错的滑移

a) 形成位错偶极子 b) 偶极位错演变成棱柱形位错环并分裂成残屑

3) 长割阶。长度 $> 100\text{\AA}$ 的割阶称为长割阶 (long jog)。长割阶不能运动，与其两端的位错形成两个同极轴的 L 型位错源，在不同的滑移面上扫动，如图 2-10 所示。

12. 位错的增殖

随塑性变形量不断增大, 晶体中的位错密度也不断增多, 这是由于晶体中的位错源可以通过下列几种机制增殖位错。

(1) F-R 源机制 Frank 和 Read 提出, 一个 U 形位错源(也称 F-R 源, 一般是网络结点之间的位错)可使位错增殖。如图 2-11 所示, 该 U 形位错源由两段极轴位错 ED 和 $E'D'$ (垂直于图面) 和一条扫动位错 DD' 组成, 柏氏矢量为 b (图 a)。

作用在图面内的切应力 τ 只能使 DD' 段在图面内滑移(图 b、c), 而 ED 和 $E'D'$ 两段均不动。由于 D 和 D' 两点固定, DD' 段在驱动力 $f = \tau b$ 作用下不断弯曲, 当 m 、 n 两点相遇相消时(图 d), 便释放出一个位错环, DD' 段复原(图 e)。持续施力, U 形位错源不断释放出位错环。

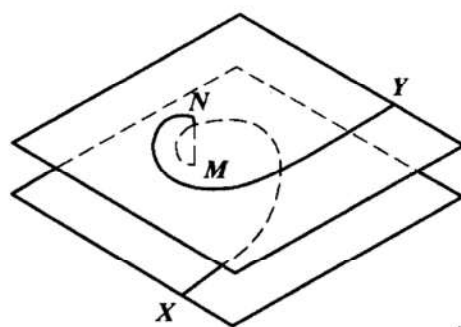


图 2-10 带长割阶的螺位错的滑移

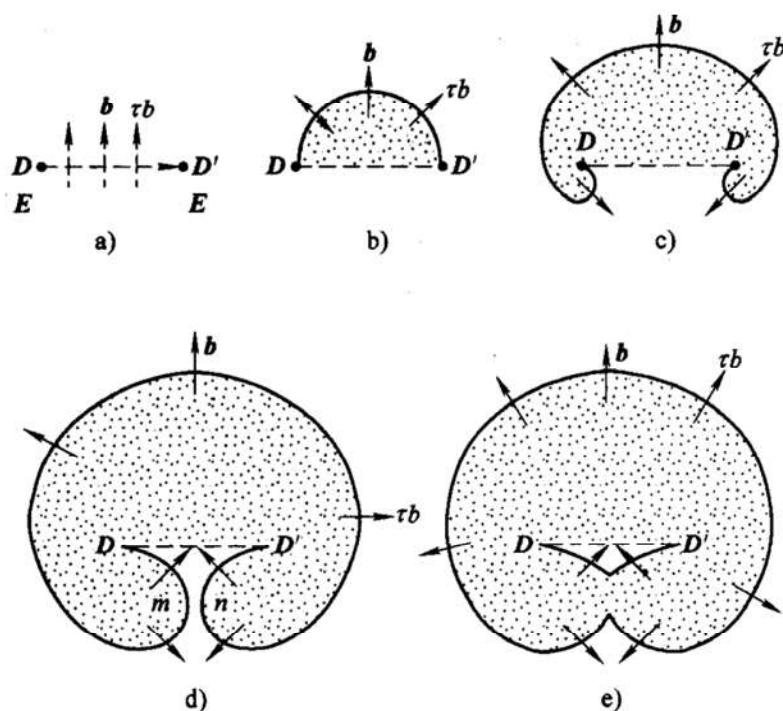


图 2-11 F-R 源的增殖过程

(2) 单边 F-R 源机制 相当于 U 形位错源一半的一个 L 形位错, 在切应力 τ 作用下, 极轴位错段不动, 扫动位错段绕极轴位错不断旋转。扫动位错在旋转过程中会卷成一条平面螺旋线, 越来越长, 效果与 F-R 源相同。

(3) 双交滑移机制 一个螺位错的滑移局部受阻后, 受阻段可进行双交滑移, 同时在交滑移面上产生两段不能运动的割阶。割阶钉扎位错的运动, 相当于一个 F-R 源。

(4) B-H 源机制 Bardeen 和 Herring 提出了 B-H 源，它也是类似于 F-R 源的 U 形位错，但其扫动位错段作攀移运动。每释放一个位错环，环内就多一层或少一层原子面。

13. 位错的塞积

(1) 位错塞积群的形成 当位错在滑移过程中遇到沉淀相、晶粒边界等障碍物时，可能被障碍物阻挡而停止运动，并使由同一位错源增殖的后续位错发生塞积，形成如图 2-12 所示的位错塞积群。

(2) 障碍物对领先位错的反作用力
假设障碍物对位错的反作用力是近程力，即障碍物只对领先位错有作用力，由虚功原理可得：

$$n\tau b dx = \tau_B b dx \quad (2-19)$$

$$\tau_B = n\tau$$

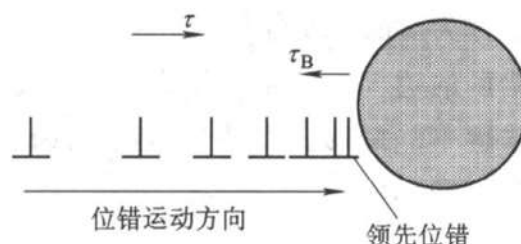


图 2-12 位错塞积群的形成

式中， τ_B 为障碍物对领先位错的反作用力； n 为塞积群中的位错数目； τ 为外加切应力。

式(2-19)表明，塞积群使障碍物处产生了很大的应力集中。

(3) 位错塞积的后果

1) 位错切过障碍物。当障碍物强度较低时，运动的位错可能将障碍物切开。
2) 位错绕过障碍物。当障碍物强度较高时，运动的位错可能绕过障碍物，如图 2-13 所示，并在障碍物外留下位错环。

3) 其他后果。如果塞积不能使位错切过或绕过障碍物，则可能产生下列后果：①加工硬化，位错运动的阻力增大，如要继续滑移，则需要增加应力；②若塞积的位错是刃型的，当塞积位错数目足够大时，会出现裂纹，如图 2-14 所示；③若障碍物是晶界，则可能引发邻近晶粒内的位错运动；④若位错是螺型的，障碍物是沉淀颗粒，则可能引起交滑移；⑤若位错是刃型的，障碍物是沉淀颗粒，变形温度高，则可能引起位错的攀移。

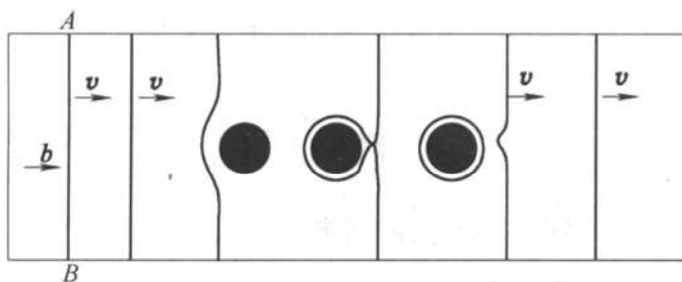


图 2-13 位错绕过障碍物

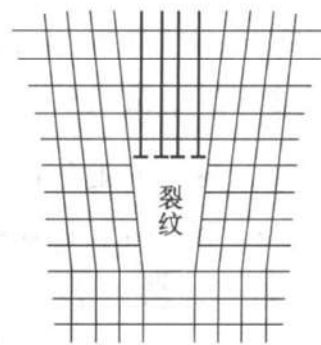


图 2-14 刃位错塞积引起裂纹

14. FCC 晶体中的位错

(1) 全位错 柏氏矢量为沿滑移方向的原子间距整数倍的位错, 称为全位错。FCC 晶体中全位错的柏氏矢量应为 $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$, 滑移面是 $\{111\}$ 。

(2) 分位错 柏氏矢量小于滑移方向上的原子间距的位错, 称为分位错。

1) Shockley 分位错。FCC 晶体中位于 $\{111\}$ 面上柏氏矢量为 $\frac{a}{6} \langle 112 \rangle$ 的分位错, 称为 Shockley 分位错。Shockley 分位错有以下一些特点: ①是有层错区和无层错区的边界; ②可以是螺型、刃型或是混合型位错; ③即使是刃型 Shockley 分位错也不能攀移, 即使是螺型 Shockley 分位错也不能交滑移; ④只能通过晶体的局部滑移形成。

2) Frank 分位错。FCC 晶体中位于 $\{111\}$ 面上柏氏矢量为 $\frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ 的分位错, 称为 Frank 分位错。Frank 分位错有以下特点: ①是晶体中层错区与完整区的边界; ②位于 $\{111\}$ 面上, 可以是任何形状(直线、曲线和封闭环), 但无论什么形状它总是刃型的; ③不能滑移, 只能攀移; ④相当于在晶体中的局部区域插入一层或抽去一层 $\{111\}$ 密排面而形成。

15. 位错反应

(1) 位错自发反应的条件 假设 m 个柏氏矢量分别为 $b_1, b_2, \dots, b_j, b_m$ 的位错自发变成 n 个柏氏矢量分别为 $b'_1, b'_2, \dots, b'_j, b'_n$ 的新位错, 那么原位错与新位错之间必须满足以下条件:

$$\text{几何条件:} \quad \sum_{j=1}^n b'_j = \sum_{i=1}^m b_i \quad (2-20)$$

$$\text{能量条件:} \quad \sum_{j=1}^n b_j'^2 \leq \sum_{i=1}^m b_i^2 \quad (2-21)$$

(2) 位错反应举例

1) 形成扩展位错。在特定晶体的特定滑移面上, 一条可滑动的全位错分解成两条平行的肖克莱(Shockley)分位错, Shockley 分位错中间夹着一片层错区的原子组态称为扩展位错。

例如, 在 FCC 的 (111) 面内: $\frac{a}{2} [\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{2}11] + \text{层错} + \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$ 。

扩展位错有四个主要性质:

① 层错区的宽度是一定的, 称为扩展位错的平衡宽度。它是由两条分位错间的斥力和层错能两个因素决定的(前者使两条分位错远离, 后者则使层错区缩小)。扩展位错的平衡宽度 d_0 可由下式求得:

$$d_0 = \frac{Gb_{1e} \cdot b_{2e}}{2\pi(1-\nu)\gamma} + \frac{Gb_{1s} \cdot b_{2s}}{2\pi\gamma} \approx \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi\gamma} \quad (2-22)$$

式中, G 为切变模量; b_1 、 b_2 分别为两个分位错的柏氏矢量; b_{1e} 、 b_{1s} 、 b_{2e} 、 b_{2s} 分别为它们的刃分量和螺分量; ν 为泊松比; γ 为比层错能。对于 FCC 晶体,

$b_1 = b_2 = \frac{\sqrt{6}}{6}a$, b_1 和 b_2 的夹角为 60° , 代入上式得到:

$$d_0 = \frac{Ga^2}{24\pi\gamma} \quad (2-23)$$

② 扩展位错可在滑移面上滑移, 即层错区可在滑移面上移动, 但其平衡宽度 d_0 不变。

③ 扩展位错不能攀移, 因为连带有层错区的 Shockley 分位错不能发生攀移。因此, 扩展位错可提高晶体的高温强度。

④ 扩展位错的两条 Shockley 分位错在一定条件下可以合并(束集), 形成一条螺型全位错, 由此可以交滑移。

2) 形成 L-C 固定位错。FCC 晶体中:

$(\bar{1}\bar{1}1)$ 面内 $b = \frac{a}{2}[01\bar{1}]$ 的螺型全位错可分解为扩展位错:

$$\frac{a}{6}[\bar{1}1\bar{2}] + \text{层错} + \frac{a}{6}[12\bar{1}]$$

$(1\bar{1}1)$ 面内 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的螺型全位错可分解为扩展位错:

$$\frac{a}{6}[\bar{2}\bar{1}1] + \text{层错} + \frac{a}{6}[\bar{1}12]$$

两扩展位错运动、相遇, 发生位错反应:

$$\frac{a}{6}[12\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}\bar{1}1] = \frac{a}{6}[\bar{1}10]$$

反应后变为: $\frac{a}{6}[\bar{1}1\bar{2}] + \text{层错} + \frac{a}{6}[\bar{1}10] + \text{层错} + \frac{a}{6}[\bar{1}12] \quad (2-24)$

式(2-24)所代表的组态称为 Lomer-Cottrell 位错, 简称 L-C 位错, 也称面角位错、屋顶位错。由于其中 $b = \frac{a}{6}[\bar{1}10]$ 的刃型分位错的滑移面(001)不是 FCC 晶体的滑移面, 它不能滑移运动, 像一个压杆或梯杆将 L-C 位错固定住。所以, L-C 位错是一种固定位错。L-C 位错有多种组态。

除形成上述扩展位错和固定位错外, 位错反应还可形成层错四面体和位错网络等缺陷组态。

表 2-1 列出了 FCC 中主要位错的柏氏矢量、类型、运动方式和作用之间的关系。

表 2-1 FCC 晶体中的主要位错

分 类 \ 特 征	b	类 型	运 动
全位错 (在实际晶体中比较少见)	$\frac{1}{2}[110]$	螺型、刃型、混合型	可以滑移或攀移
Schokley 分位错	$\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$	螺型、刃型、混合型	即使是刃型分位错,也只能滑移不能攀移。即使是螺型分位错,也不能交滑移
扩展位错中的 Schokley 分位错	$\frac{1}{6}[112]$ $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}1]$	螺型、刃型、混合型	只能滑移。仅在束集之后可以攀移或交滑移
Frank 分位错	$\frac{1}{3}[111]$	刃型	只能攀移,不能滑移
L-C 位错 (有多种组态)	例如 $\frac{1}{6}[\bar{1}10]$	螺型、刃型、混合型	不能运动

2.1.4 面缺陷

1. 晶界

晶体内点阵相同而取向不同的两个晶粒之间的相邻边界。按其结构分类:
①根据两相邻晶粒位向差大小分为小角度晶界($\theta < 10^\circ$)和大角度晶界;②根据两相邻晶粒位向差性质分为倾侧晶界、扭转晶界、混合晶界;③根据晶界两侧原子匹配程度 δ 分为共格、半共格、非共格晶界。晶界能与相邻晶粒间的位向差无关,基本为一定值,金属的晶界能约在 $0.25 \sim 1.0\text{J/m}^2$ 范围内。

晶界对合金的形变、相变过程,化学变化以及相关性能有极重要的影响,在金属和合金的冶炼及热处理过程中,对晶界及晶粒度的控制十分重要。

2. 亚晶界

一个晶粒内部位向不同的区域称为亚晶粒,相邻亚晶粒之间的界面称为亚晶界。相邻亚晶粒间的位向差一般小于 10° ,故称小角度晶界。

亚晶界的微观结构较为简单,常见的有:对称倾侧晶界,由一系列相隔一定距离的刃位错垂直排列而成,又称位错墙;不对称倾侧晶界,由柏氏矢量相互垂直的两组刃位错线按一定距离相间平行排列而成;扭转晶界,由两组螺位错交叉网络构成。

亚晶界的界面能主要来自位错的应变能,且随位向差增加而增大,但小于晶界能。

3. 孪晶界

晶体中两个相邻的互为孪晶区域之间的界面称为孪晶界。与孪晶面重合的孪

晶界称为共格孪晶界，界面上的原子为两侧的孪晶所共有；与孪晶面不重合的孪晶界称为非共格孪晶界。共格孪晶界的界面能很低，而非共格孪晶界的界面能增高，约为大角度晶界能的 $1/2$ 。

4. 相界

晶体中两不同固相之间的界面称为相界面，简称相界。按结构特点，相界可分为共格相界面、半共格相界面和非共格相界面。虽然共格相界面上的原子为两相所共有，但两相的晶体结构(至少在点阵常数上)有所差异，因此，或多或少地存在弹性应变能，其大小取决于界面处两相原子间距的相对差值。半共格相界面上存在一些位错，以降低界面的弹性应变能，并维持部分原子共格，故界面能高于共格相界面。非共格相界面类似于大角度晶界，由原子不规则排列的薄层构成，有更高的界面能。

5. 层错

晶体中原子面的正常堆垛顺序发生错误的晶面缺陷称为堆垛层错，简称层错。形成层错时几乎不产生晶格畸变，但由于电子发生反常的衍射效应，故使体系能量有所增加，这部分能量称为堆垛层错能。金属中出现层错的几率与层错能有关，层错能越高，则几率越小。在孪晶界面、Shockley 分位错扫过的区域、Frank 分位错所围区域、FCC→HCP 马氏体相变相界处，都会产生层错。

6. 表面

材料与外界物质相接触的界面。一般从三个层次上界定材料表面：

(1) 理想表面 是理论的结构完整的二维点阵平面。忽略晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响，忽略表面上原子的热运动以及出现的缺陷和扩散现象，忽略表面外界环境的物理和化学作用等内外因素，可把晶体的解理面认为是理想表面。

(2) 清洁表面 由于晶体的周期性势场在表面中断，引起表面原子的弛豫和重排，由于表面缺陷的存在等，使晶体表面偏离理想的二维点阵。如果在真空中解理晶体，并排除可能的污染，则可得到清洁的解理表面。在清洁表面上不存在吸附原子，其结构特点主要表现为点阵的再构。

(3) 实际表面 当解理面暴露在大气中，或在一定气压的某些元素气氛中，解理面将出现吸附、催化、分凝等物理化学过程，使表面结构复杂化。实际表面主要表现为吸附覆盖层的表面结构，从热力学和动力学角度看，表面能和表面张力对晶体外形和表面形貌、表面润湿与铺展、表面吸附和表面偏析等均有重要作用。由于密排面的表面能较低，在接近热平衡条件下容易显露。界面能的存在对新相的形核、长大及相变产物的组织形貌均有重要影响。

晶体表层原子间的结合键少于内部，使几层原子产生晶格畸变而能量升高，这几层能量高的原子层称为表面。金属晶体中各晶面的原子排列密度不同，各个

面的表面能也不相同,其中原子最密排面的表面能最小。

2.1.5 位错理论的应用

1. 关于晶体的理论强度

晶体的理论强度是按完整晶体刚性滑移模型计算出的临界分切应力。如图2-15所示,当滑移面上部晶体相对于下部晶体发生位移 x 时(x 轴沿滑移方向),上部晶体受两个力作用,一个是作用在滑移面上沿着滑移方向的外加切应力 τ (这是引起滑移的外力);另一个是下部晶体对上部晶体的作用力 τ' (这是阻碍滑移的内力,即恢复力)。要维持位移 x ,就要求 $\tau = -\tau'$ 。 τ' 是 x 的周期函数,因而维持位移 x 所需的 τ 也应是周期函数。为简单起见,假定此周期函数是正弦函数,即

$$\tau = \tau_m \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (2-25)$$

式中 b 为滑移方向的原子间距。在小位移的情况下有

$$\tau \approx \tau_m \left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (2-26)$$

另一方面,在小位移时变形是弹性的,应力-应变应符合胡克定律,故有:

$$\tau = G\gamma = G\left(\frac{x}{a}\right) \quad (2-27)$$

式中, a 是平行滑移面的相邻两层原子面之间的距离。比较式(2-26)和式(2-27)得到

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi} \left(\frac{a}{b}\right) \approx \frac{G}{2\pi} \quad (2-28)$$

τ_m 为临界分切应力理论值或称理论切变强度。一般工程用的金属 $\tau_m = 10^4 \sim 10^5 \text{ MPa}$ 。实际上,一般金属单晶体的临界分切应力值只有 $1 \sim 10 \text{ MPa}$,即理论值与实际值之间相差1千至1万倍。理论强度与实际强度之间的巨大差异,说明了人们设想的完整晶体刚性滑移模型不符合实际晶体中塑性变形的真实情况。

2. 关于晶体的实际强度

晶体的实际强度指晶体强度的实测值。一般金属单晶体的实际强度在 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ 之间,该值与刚性整体滑移模型的理论计算差异巨大。这一矛盾直至1934年泰勒(G. I. Taylor)、波朗依(M. Polanyi)和奥罗万(E. Orowan)等人几乎同时提出晶体结构中的位错概念后方得到解决。当一个刃型位错通过原子的微位移从点阵中

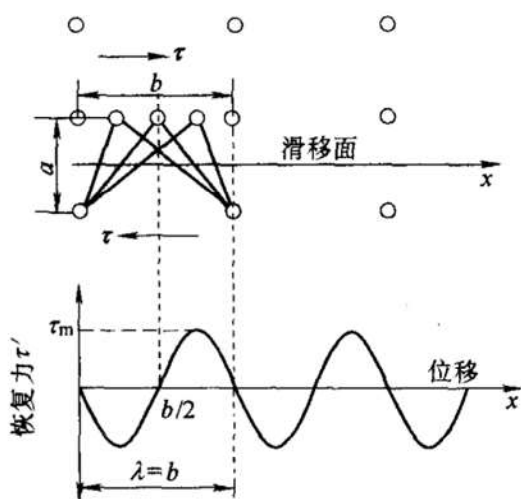


图 2-15 完整晶体刚性滑移模型中恢复力与位移的关系

的一个对称平衡位置至另一个相邻的对称平衡位置时，必须克服一个势能垒，该能垒造成位错运动的点阵阻力，通常称为派-纳力 (Peierls-Nabarro force)。派-纳力 τ_{P-N} 作为点阵阻力主要取决于晶体的点阵结构和原子作用力等因素，其实质相当于在周期点阵中移动单个位错所需的临界切应力。其数学表达式为

$$\tau_{P-N} = \frac{2G}{1-\nu} \exp \left[-2\pi a / (1-\nu) b \right] \quad (2-29)$$

式中， a 为滑移晶面的面间距； b 为滑移方向上的原子间距 (即位错柏氏矢量的模)； ν 为泊松比； G 为切变模量。

按派-纳力公式计算出的强度值已比较接近实测值，因而可用它计算晶体的实际强度。

滑移的临界分切应力可真实地反映单晶体的实际强度 (见 6.1.2 中 Schmid 定律)。

3. 加工硬化

晶体塑性变形时其流变应力随应变增加而增大的现象，称为应变硬化。其表现形式为在对金属或合金进行冷加工时，其强度增加，故称之为加工硬化或加工强化。加工硬化的原因按位错理论可解释为：位错间的长程相互作用；位错交割生成割阶；位错反应形成固定位错；位错增殖使位错密度不断增加，造成位错缠结；位错在杂质、析出物、第二相粒子等周围的塞积；位错切过或绕过析出物而附加应力；还有晶界强化等。这些因素都使位错运动的阻力越来越大，从而造成加工硬化。

4. 退火软化

金属在退火过程中，位错在内应力作用下通过滑移和攀移而重新排列，以及异号位错相消而使位错密度下降。位错的重排发生在低温退火 (回复) 过程，此时同号刃位错排成位错墙，形成多边形结构或亚晶粒，其主要效果是消除内应力和使物理性质恢复到冷加工前的数值。位错密度显著下降发生在高温退火 (再结晶) 过程，它导致金属明显软化。

5. 薄膜的外延生长

薄膜的外延生长是指在单晶衬底上，沿其晶向连续生长具有特定点阵常数的单晶薄膜的过程。外延分为同质外延和异质外延两大类。前者被沉积的薄膜与衬底的材料相同，如在 P 型掺杂的 Si 衬底上外延 n 型掺杂的 Si 薄膜；后者被沉积的薄膜与衬底的材料不同，如在 GaAs 衬底上外延 AlAs 薄膜。

薄膜的外延生长要求薄膜与衬底材料之间实现点阵的连续过渡。如图 2-16a 所示，由于同质外延只涉及到一种材料，其点阵类型和点阵常数没有变化，因而在薄膜沉积的界面上一不会引起晶格应变。但对于异质外延来讲，薄膜与衬底属于不同的材料，其点阵常数不可能完全相等。这时，薄膜与衬底之间点阵常数的不匹配可能会导致两种情况：

1) 在薄膜与衬底的点阵常数差别不大时(晶格失配度较小), 外延的界面将类似于同质外延界面, 即界面两侧原子间的配位关系将与衬底中完全对应, 即形成共格界面。但由于界面两侧材料点阵常数的差别, 界面两侧的晶体点阵将出现应变, 如图 2-16b 所示。

2) 当薄膜与衬底点阵常数间差别较大时(晶格失配度较大), 单靠引入点阵应变已不能完成点阵间的连续过渡。这时, 在界面上将出现平行于界面的刃位错, 即形成半共格界面, 如图 2-16c 所示。

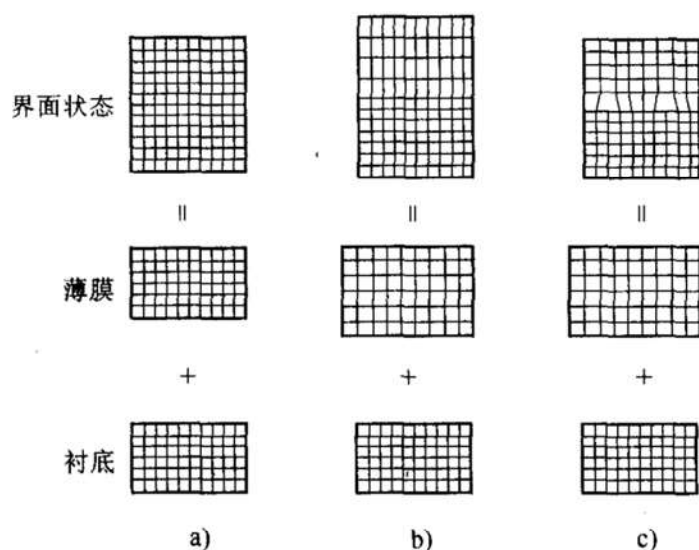


图 2-16 晶格失配度对外延薄膜界面状态的影响

a) 无晶格失配 b) 晶格失配度较小 c) 晶格失配度较大

衬底与薄膜点阵常数的相对差别被称为点阵常数的失配度, 其定义为

$$f = \frac{|a_f - a_s|}{a_s} \quad (2-30)$$

式中, a_f 和 a_s 分别为薄膜与衬底材料的点阵常数。显然, f 越小, 可以形成的界面完整性会越好。

为获得理想的外延薄膜, 采取的措施主要有: 采用与薄膜的晶体结构及点阵常数尽可能接近的衬底; 保证衬底表面的清洁, 衬底材料尽可能在真空中解理并在线沉积薄膜; 采用超高真空薄膜沉积; 降低沉积速率; 提高外延温度。

2.2 释疑解惑

2.2.1 关于柏格斯回路和柏氏矢量

为给位错定义, 区分完整的、含有位错的, 以及含有点缺陷的晶体, 在晶体中做出柏格斯回路, 确定柏格斯矢量。如图 2-17b 所示, 取一含有位错的实际晶

体，包围位错作一封闭回路，回路须在“好”区，即经过部分无严重的晶格畸变，每一步都是从一个原子位置到相邻的另一个原子位置，称为柏氏回路。取一完整的理想晶体作为参考晶体，如图 2-17c 所示，按同样的方向，走同样多的步数做一回路，则此回路不能封闭，如果从回路的终点到起点，补加一个矢量 \mathbf{b} ，则理想晶体中的回路亦闭合。矢量 \mathbf{b} 集中反映理想晶体与含有位错的实际晶体的差别，反映位错结构上的特征，称为柏氏矢量。

为使柏氏矢量能反映位错的特性，作柏氏回路时规定：①规定实际晶体中某位错线的正方向，位错线方向的正负是人为规定的，并无绝对意义，如图 2-17b 中规定位错线的方向从外向里；②在规定的位错线方向的前提下，按右手螺旋定则确定柏氏回路方向，拇指指向位错线方向，其余四指方向为柏氏回路方向；③按前述方法得到的矢量 \mathbf{b} 即为该位错的柏氏矢量。上述柏氏回路的作法为 Frank 方法，在 Cottrell、Friedel 等著作及国内书籍中均用此法。

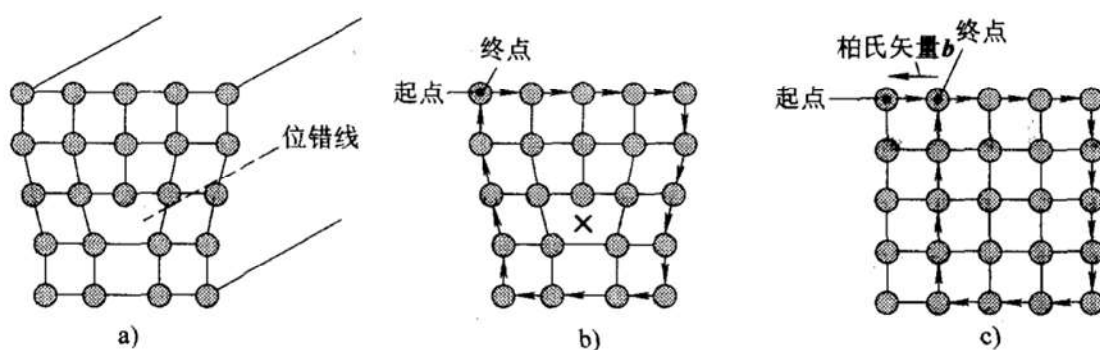


图 2-17 柏氏矢量的画法(Frank 法)和柏氏矢量的确定

- a) 刃型位错的三维视图 b) 包围位错线按右手定则做一封闭回路
c) 在完整晶体中类似回路从终点到起点的不封闭段，即为柏氏矢量 \mathbf{b}

Read 方法则在完整晶体中做闭合回路(图 2-18b)相应的有位错晶体中回路不

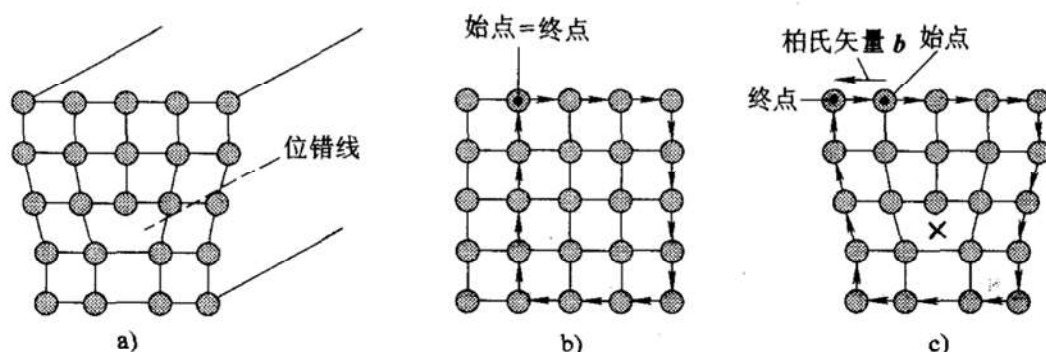


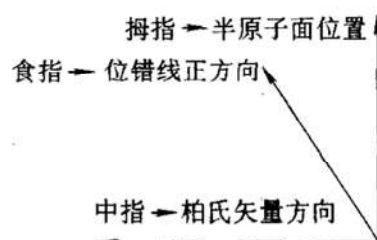
图 2-18 柏氏矢量的画法(Read 法)和柏氏矢量的确定

- a) 刃型位错的三维视图 b) 在完整晶体中做一封闭回路
c) 在有位错的晶体中类似回路从起点到终点的不封闭段，即为柏氏矢量 \mathbf{b}

闭合，从回路的起点到终点补加的矢量 b 即为该位错的柏氏矢量(图 2-18c)。上述两种方法无本质差别，对同一位错， b 的大小和方向相同。

2.2.2 判断刃位错柏氏矢量方向的右手定则

刃位错线的正方向、柏氏矢量的方向及半原子面的位置三者之间，两两相互垂直，并符合图 2-19 所示的右手定则：拇指代表半原子面的位置；食指代表位错线的正方向；中指代表柏氏矢量的方向。



用矢量式表示： $I \times b$ 指向多余的半原子面。只要已知上述三个量中的任意两个量，就可以确定第三个量。

例如，对于图 2-6 中的刃位错 AB ，已知半原子面的位置(在位错线上方)及柏氏矢量(b_1)，用右手定则可以确定：位错线的正方向是由 A 指向 B 。

再如，对于图 2-7 中右螺位错 AB 上的刃型割阶 PP' ，已知柏氏矢量(b_1)及位错线的正方向(由 P 指向 P')，可以确定：半原子面位于 PP' 的左侧。

2.2.3 柏氏矢量的守恒性

柏氏矢量具有守恒性，即如果若干条位错线交于一点，则指向该点的各位错的柏氏矢量之和等于由该点指出的各位错的柏氏矢量之和。

如图 2-20 所示，柏氏矢量的守恒性可以通过局部位移模型证得。其中： b_1 是 III 区相对于 I 区的位移； b_2 是 I 区相对于 II 区的位移； b_3 是 II 区相对于 III 区的位移。

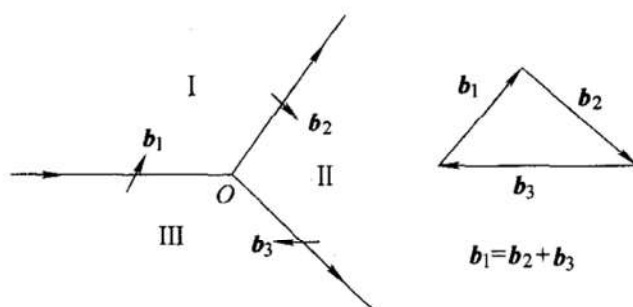


图 2-20 柏氏矢量守恒性的证明

通过柏氏矢量的守恒性，可以得到以下推论：

- 1) 柏氏矢量与柏氏回路的起点、形状、大小和位置无关，只要柏氏回路不与原位错线或其他位错线相交，则回路所包含的晶格畸变量不变。
- 2) 一条位错线只能有一个柏氏矢量。
- 3) 晶体中的位错线必须保持连续而不中断。

2.2.4 判断位错线受力及运动方向的右手定则

位错线的正方向、受力方向以及与其柏氏矢量同向移动的晶体的位置三者之间两两相互垂直，并符合图 2-21 所示的右手定则：拇指代表与柏氏矢量同向移动的晶体的位置；食指代表位错线的正方向；中指代表位错线的受力及运动方向。用矢量式表示： $l \times v$ 所指的晶体沿 b 运动。只要已知上述三个量中的任意两个量，就可以确定第三个量。

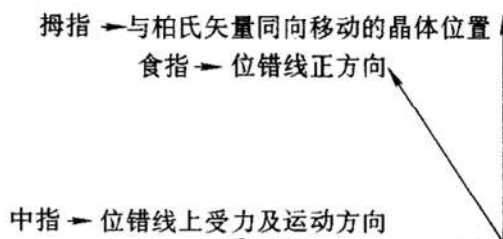


图 2-21 判断位错线运动方向的右手定则

例如，对于图 2-27 (见后) 中的正刃位错 BC ，在拉应力 σ 作用下，已知位错线的正方向(由 C 指向 B)及与其柏氏矢量同向移动的晶体的位置(在其左侧)，用右手定则可以确定：正刃位错 BC 受力向下从而向下作正攀移运动；而在切应力 τ 作用下，已知位错线的正方向(由 C 指向 B)及与其柏氏矢量同向移动的晶体的位置(在其下方)，则位错 BC 受力向右从而向右作滑移运动。

再如，对图 2-6 中的 AB 位错，按“ $l \times v$ 所指的晶体沿 b 运动”进行判断。位错线 l 正方向从 A 到 B ，运动方向 v 如图中所示从右向左， $l \times v$ 所指的晶体在位错滑移面的上方，该部分晶体沿 b_1 运动。因此，当 AB 位错向左滑移并与 CD 位错交割时，滑移面上方的晶体也要向左相对移动 b_1 ，从而使 CD 位错上产生一个与 b_1 大小相等、方向相同的扭折。

2.2.5 应用位错应力场公式应注意的问题

式(2-5) ~ 式(2-8)所表达的位错应力场是在特定条件下推导的，因此，当应用这些公式时，应注意以下问题：

1) 对螺位错应力场公式：①适用于右螺位错。对左螺位错，每个应力分量前应加“-”；②位错线过坐标原点且平行于 z 轴，否则，应进行坐标变换。

2) 对刃位错应力场公式：①适用于正刃位错。对负刃位错，每个应力分量前应加“-”；②位错线过坐标原点且平行于 z 轴，半原子面垂直于 $x-z$ 平面，否则，应进行坐标变换。

3) 对混合位错应力场公式：①位错线过坐标原点且平行于 z 轴，否则，应进行坐标变换；②螺分量应符合螺位错应力场公式的条件，刃分量应符合刃位错应力场公式的条件。

2.2.6 用 Petch-Koehler 公式计算应力场对位错的作用力

式(2-12)~式(2-14)给出了几个特殊条件下位错线所受的力。事实上,对于一根处在另一个应力场中的位错线,无论这个应力场多么复杂,都可以用 Petch-Koehler 公式求得单位长度位错线上所受到的力 f , 即

$$f = (\sigma \cdot b) \times l_0 \quad (2-31)$$

式中, σ 为作用于位错的应力; b 为位错的柏氏矢量; $l_0 = \frac{dl}{dl}$ 为位错线 dl 的单位矢量。

应用式(2-31)作计算时,先对 σ 和 b 作并矢运算 $(\sigma \cdot b)$,再用所得并矢积(为一矢量)与 l_0 叉积运算:

$$\begin{aligned} f = (\sigma \cdot b) \times l_0 &= \left[\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix} \right] \times \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \sigma_{xx}b_x + \sigma_{xy}b_y + \sigma_{xz}b_z \\ \sigma_{yx}b_x + \sigma_{yy}b_y + \sigma_{yz}b_z \\ \sigma_{zx}b_x + \sigma_{zy}b_y + \sigma_{zz}b_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} \end{aligned}$$

例 1 对柏氏矢量为 b 的刃位错施加一对切应力 τ (作用面平行于位错的滑移面,方向平行于位错的柏氏矢量方向),计算单位长度刃位错线受到的滑移力 f 。

设该位错线元 dl 为正刃, dl 位于坐标原点且平行于 z 轴, dl 的正方向平行于 z 轴的正方向,则

$$\begin{aligned} l_0 &= \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} 0 & \pm \tau & 0 \\ \pm \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ f = (\sigma \cdot b) \times l_0 &= \left[\begin{bmatrix} 0 & \pm \tau & 0 \\ \pm \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right] \times \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 \\ \pm \tau b \\ 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \pm \tau b i \quad (2-32) \end{aligned}$$

式(2-32)表明:切应力 τ 使单位长度刃位错线受到 x 方向的滑移力 τb ;切应力 $-\tau$ 使单位长度刃位错线受到 $-x$ 方向的滑移力 τb 。

例 2 对柏氏矢量为 b 的刃位错施加一对正应力 σ (作用面平行于刃位错的半原子面,方向平行于位错的柏氏矢量),计算单位长度刃位错线受到的攀移

力 f 。

设该位错线元 $d\mathbf{l}$ 为正刃位错, $d\mathbf{l}$ 位于坐标原点且平行于 z 轴, $d\mathbf{l}$ 的正方向平行于 z 轴的正方向, 则

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_0 &= \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} & \mathbf{b} &= \begin{bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} & \sigma &= \begin{bmatrix} \pm \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{f} &= (\sigma \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \left[\begin{bmatrix} \pm \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right] \times \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \pm \sigma b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \mp \sigma b \mathbf{j} \end{aligned} \quad (2-33)$$

式(2-33)表明: 拉应力 σ 使单位长度刃位错线受到 $-y$ 方向的负攀移力 σb ; 压应力 $-\sigma$ 使单位长度刃位错线受到 y 方向的正攀移力 σb 。

例 3 如图 2-22 所示, 柏氏矢量分别为 \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 的两根平行的正刃位错线 1 和 2 分别位于两个平行的滑移面内。试计算两位错间的互作用力。

计算位错 1 对位错 2 的作用力:

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b}_2 = \begin{bmatrix} b_2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{l}_{02} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\sigma_1 \cdot \mathbf{b}_2) \times \mathbf{l}_{02} = \left[\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \right] \times \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \sigma_{xx} b_2 \\ \sigma_{yx} b_2 \\ \sigma_{zx} b_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \sigma_{yx} b_2 \mathbf{i} - \sigma_{xx} b_2 \mathbf{j} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_x &= \sigma_{yx} b_2 = \frac{Gb_1}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} b_2 \\ &= \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{r \cos \theta (r^2 \cos^2 \theta - r^2 \sin^2 \theta)}{(r^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta)^2} \\ &= \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)r} \cos \theta \cos 2\theta \end{aligned}$$

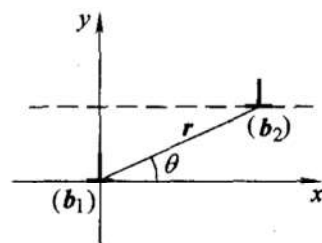


图 2-22 位于两平行滑移面内的两根平行刃位错间的互作用力

$$\begin{aligned}
 f_y &= -\sigma_{xx}b_2 = -\frac{Gb_1}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} b_2 \\
 &= \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{r\sin\theta(3r^2\cos^2\theta+r^2\sin^2\theta)}{(r^2\cos^2\theta+r^2\sin^2\theta)} \\
 &= \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)r} \sin\theta(2+\cos 2\theta)
 \end{aligned}$$

2.2.7 为什么晶体的实际强度远低于理论强度

这是因为实际晶体的塑性变形是通过局部滑移进行的, 所加外力仅需破坏局部区域滑移面两边原子的结合键。而局部区域是有缺陷(位错)的区域, 此处原子本来就处于亚稳状态, 故只需很低的外力就能使其离开平衡位置, 发生局部滑移(详见 2.1.5 节关于晶体的理论强度和实际强度的讨论)。

2.2.8 对柯氏气团的讨论

1) 柯氏气团是 BCC 金属出现明显屈服现象的基本原因, 但在其他类型的金属中, 由于其他原因也会出现明显屈服现象。

2) 实际上, 点缺陷引起的晶格畸变并非是严格的球形, 它进入晶体后不仅引起体积变化, 还会引起形状变化, 因此除了正应力以外, 切应力也要做功。

3) 柯氏气团对明显屈服和应变时效效应的作用温度不能太高或太低。

2.2.9 位错运动与原子位移的关系

虽然晶体滑移是位错运动的结果, 但晶体滑移的量(宏观)并不等同于位错运动的量, 即位错运动的距离与晶体运动(晶体中原子的运动)的距离是两码事。

刃型位错有两种运动方式: 滑移和攀移。对滑移而言, 位错的运动表示已滑移区和未滑移区边界的移动, 并不代表原子的运动。其滑移方向是 $v \perp l$, 滑移面是 $l \times b$ ($// l \times v$)。当位错扫过整个滑移面时(从晶体的一端运动到另一端时), 滑移面两边晶体的相对位移是一个柏氏矢量 $|b|$ 的距离。对攀移而言, 位错在原子扩散的诱导下沿滑移面法线方向运动, 其运动方向是 $v \perp l$, 运动面是 $l \times v$ 。

螺型位错只能滑移, 不能攀移。其滑移方向为 $v \perp l$, 滑移面是 $l \times v$ 。螺型位错的运动与晶体宏观变形之间有以下关系: 宏观变形 $= \frac{A_d}{A_s} b$ 。其中, A_d 为位错扫过的面积, A_s 为滑移面或攀移面的面积。

2.2.10 BCC 晶体中为何出现明显屈服点和应变时效现象

这主要是因为间隙式元素的原子偏聚在刃型位错的张应力区, 形成柯氏气团所致。

就明显屈服现象而言, 原因在于金属中由间隙元素原子形成的柯氏气团将位错牢牢地钉扎住, 因而在应力小于上屈服点时位错不能启动, 因而不发生塑性变形。只有当应力等于上屈服点时, 才足以使位错从柯氏气团中“撕脱”出而变成“自由”位错。它的运动便产生塑性变形。

应变时效现象同样可以用柯氏气团来解释: 金属在第一次拉伸到塑性变形后, 位错已经脱钉。此时若卸载并立即进行第二次拉伸, 则由于间隙原子来不及扩散到位错线上, 位错仍处于脱钉状态, 故在较低的应力下就开始滑移。但是, 如果卸载后放置了很长时间(即时效)再拉伸, 则由于间隙原子已扩散到位错线上将位错重新钉扎, 因而在随后拉伸时又出现明显屈服现象, 屈服点又升高。

2.2.11 材料强化的几种机制

1. 固溶强化

又称“零维强化”。固溶体的强度高于纯组元的现象。无论溶质以置换、还是间隙方式固溶, 都能产生强化效果, 其实质在于溶质对位错滑动的阻碍作用。包括: 溶质对位错的钉扎; 溶质与位错的化学交互作用; 溶质与位错的电交互作用; 溶质周围的应力场对位错滑动的阻碍作用。其结果导致位错滑移阻力增大, 强度提高。影响固溶强化的因素有: 溶质种类、固溶体浓度、溶剂和溶质原子尺寸差、电子浓度因素和溶质原子的强化效应等。一般遵循以下规律: 不同溶质原子有不同的强化效应; 固溶体浓度越高, 强化作用越大; 溶质与溶剂原子尺寸差别越大, 强化越好; 溶质与溶剂的化学价相差越大, 强化效果越明显。一般情况下, 固溶强化后的屈服点增量 $\Delta\sigma_s$ 可表示为 $\Delta\sigma_s = K_s C_s$ (置换式固溶体), $\Delta\sigma_s = K_i C_i^{1/2}$ (间隙式固溶体), 式中 C_s 、 C_i 为溶质浓度, K_s 、 K_i 与溶质和溶剂相关的系数。

2. 合金强化

通过加入合金元素使材料强化的方法和过程。合金强化的机制有多种, 主要包括: ①细化晶粒, 按照 Hall-Petch 公式, 屈服点 σ_s 同晶粒直径 d 之间的关系是 $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2}$; ②固溶强化, 由溶解在金属中的合金元素阻碍位错运动; ③柯氏气团和铃木气团, 前者是间隙原子优先分布于 BCC 金属刃型位错的拉应力区, 对位错产生钉扎作用, 后者是合金元素优先分布于 FCC 金属扩展位错的层错区, 降低层错能, 扩大层错区, 使扩展位错滑移更加困难, 从而使合金强化; ④沉淀强化, 当合金元素含量超过它在基体金属中的溶解度后, 就和后者形成金属间化合物而沉淀出来, 称为沉淀相(见下面所述的沉淀硬化); ⑤有序强化, 由于异类元素原子间的结合力大于同类原子间的结合力, 所以异类原子的有序排列赋予有序合金较高的强度。

合金强化一般是同热处理相结合，使合金形成高强度的新相。例如，通过将钢淬火，得到含有过饱和碳的马氏体亚稳相；通过淬火后回火(低温加热)得到弥散分布的沉淀相(多为亚稳相)；通过表面渗碳、氮或其他合金元素而使材料表面强化(化学热处理)。

3. 沉淀强化

新的高度弥散的第二相，从过饱和固溶体中开始沉淀到完成析出所产生的合金强化及硬度的提高过程。以 Al-4% Cu 合金 130℃ 时效为例，其硬度随时效时间变化曲线出现双峰。时效初期，GP 区引起强化；对应 θ'' 和少量 θ' 结构，得到时效峰值的最大强化效果。第一个峰值是由于固溶体内原子偏聚或有序化引起强化，第二个峰值是由于共格或非共格析出相粒子引起强化。对于 GP 区、 θ'' 和 θ' 相，位错可以切过这些“区”或质点；对于 θ 平衡相，位错只能绕过该相比较大的质点。这两种方式都可提高位错运动的临界切应力，从而引起强化(图 2-23)。切过方式引起强化效应包括：位错的塞积、新的界面能的增加、反相畴界能的增加等(图 2-24)，其强化效果可以表示为 $\Delta\tau_{\text{切}} = \alpha f^{\frac{1}{2}} r^{\frac{1}{2}}$ ；绕过方式引起强化效应包括：运动位错在质点前受阻、弯曲以及由于 Orowan 机制绕过质点留下位错圈，引起位错密度增加等(图 2-25)，其强化效果可以表示为 $\Delta\tau_{\text{绕}} = \beta f^{\frac{1}{2}} r^{-1}$ 。其中， α 、 β 是取决于位错的系数， f 为质点的体积分数， r 为质点半径。如图 2-23 所示，当质点或“区”较小时，位错以切割质点的方式移动；随 r 的增大，强化效果增大，此时位错线不再切过而是绕过质点运动。而后随质点增大，强化效果降低。因此，第二相粒子间距越小，数量越多，而且尺寸合适，则强化效果越好。其工业意义重大，如硬铝合金、沉淀硬化不锈钢、马氏体时效钢、高温合金等都据此设计。

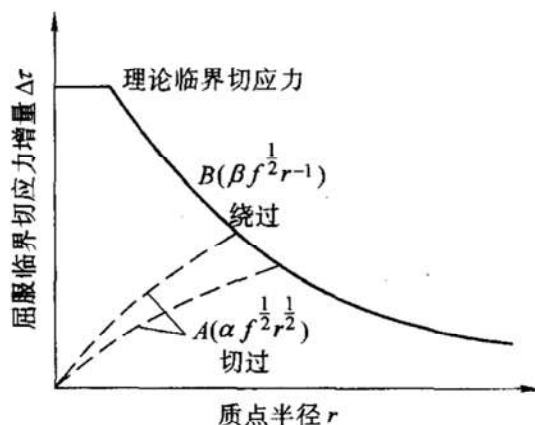


图 2-23 位错切过和绕过沉淀相质点所产生的强化效果

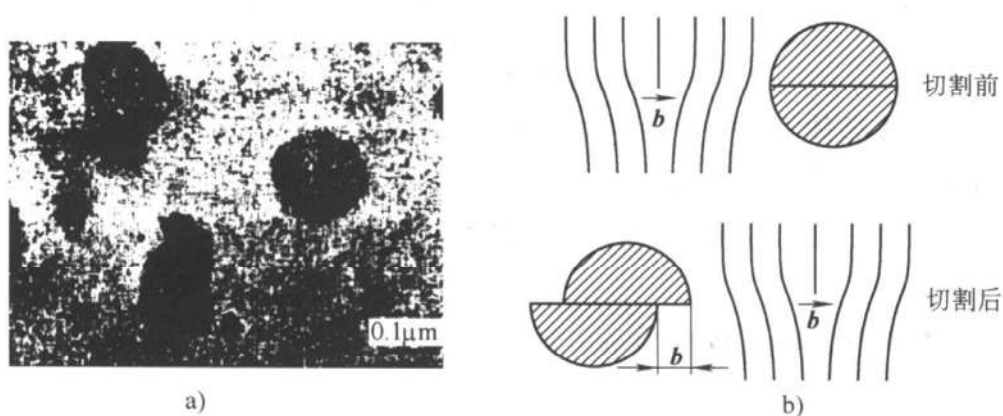


图 2-24 位错切过沉淀相质点

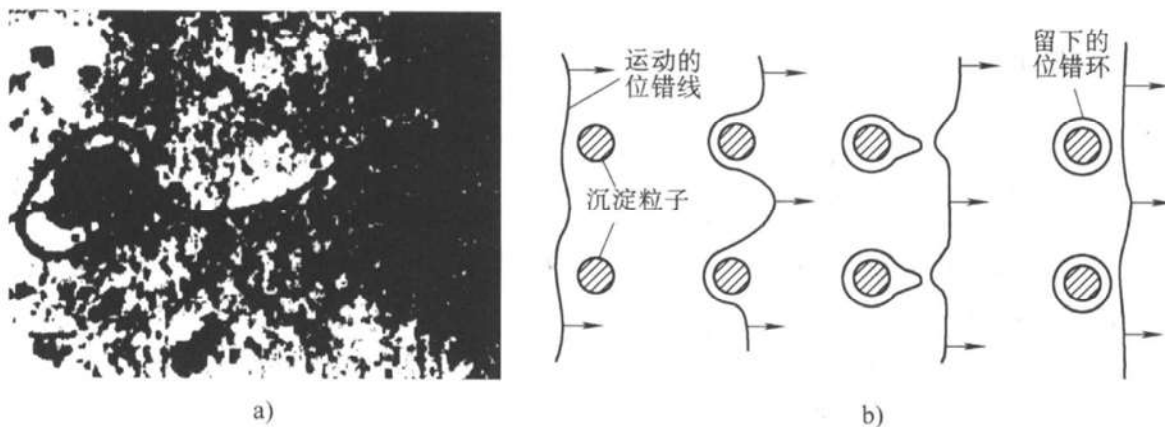
a) TEM 照片 b) 示意图(b 为柏氏矢量)

图 2-25 位错绕过沉淀相粒子

a) TEM 照片 b) 示意图

2.3 解题示范

例 2-1 在金属中形成一个空位所需的激活能 ΔE_v 为 2.0eV (或 $0.32 \times 10^{-18} \text{J}$)。在 800℃时, 1×10^4 个原子中有一个空位, 在何种温度时 1000 个原子中含有 1 个空位?

解: 参考式(2-1), 有

$$\ln \frac{n_v}{n} = \frac{\Delta S_v^\circ}{k} - \frac{\Delta E_v}{kT}$$

$$T = 800 + 273 = 1073 \text{K}$$

$$\ln 10^{-4} = \frac{\Delta S_v^\circ}{k} - \frac{0.32 \times 10^{-18} \text{J/原子}}{[13.8 \times 10^{-24} \text{J/(原子} \cdot \text{K)}] \times 1073 \text{K}}$$

$$\frac{\Delta S_v^\circ}{k} = 12.4$$

得

所以

$$\ln 10^{-3} = -12.4 - \frac{0.32 \times 10^{-18} \text{J/原子}}{[13.8 \times 10^{-24} \text{J/(原子} \cdot \text{K)}] T}$$

得

$$T = 1201 \text{K} = 928^\circ \text{C}$$

例 2-2 已知 Al 晶体在 550°C 时的空位平衡浓度 C_e 为 2×10^{-6} , 计算这些空位均匀分布在晶体中的平均间距(已知 Al 的原子直径为 0.287nm)。

解: Al 晶体为面心立方点阵, 设点阵常数为 a , 原子直径为 d , 则有

$$a = \sqrt{2} d$$

设单位体积内的阵点数目为 n , 则有

$$N = \frac{4}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{d^3}$$

所以, 单位体积内的空位数为

$$n_v = n C_e = \frac{\sqrt{2}}{d^3} \times 2 \times 10^{-6}$$

假设所有空位在晶体内是均匀分布的, 其平均间距为 L 为

$$L = \sqrt[3]{\frac{1}{n_v}} = \sqrt[3]{\frac{1}{2 \times \sqrt{2} \times 10^{-6}}} d^3 \text{nm} = 20.3 \text{nm}$$

例 2-3 已知 BCC 铁的密度为 7.87g/cm^3 , 求一个铁晶胞中包含的空位数为多少? 每 cm^3 中包含的空位数是多少?(铁的点阵常数为 $2.866 \times 10^{-8} \text{cm}$, 铁原子的摩尔质量为 55.847g)。

解: 设每个晶胞中包含的原子数为 x , 则

$$\rho = \frac{(x \text{ 原子/晶胞})(55.847 \text{g/mol})}{(2.866 \times 10^{-8} \text{cm})^3 \times (6.02 \times 10^{23} \text{原子/mol})} = 7.87 \text{g/cm}^3$$

$$x = \frac{(7.87) \times (2.866 \times 10^{-8})^3 \times (6.02 \times 10^{23})}{55.847} = 1.9971 \text{ 原子/晶胞}$$

所以每个 BCC 铁晶胞中包含的空位数应为

$$2 - 1.9971 = 0.0029 \text{ 个}$$

每 cm^3 中包含的空位数为

$$\frac{0.0029 \text{ 空位/晶胞}}{(2.866 \times 10^{-8} \text{cm})^3} = 1.23 \times 10^{20} \text{ 空位/cm}^3$$

例 2-4 计算室温(25°C)时铜的空位浓度, 并求在多少温度下铜的空位浓度为室温时的 1000 倍? 已知铜中产生 1 摩尔空位所需的热量是 83600J 。

解: 已知, FCC 铜的点阵常数为 0.36151nm 。因此,

1cm^3 包含的铜原子数(或结点数)为

$$n = \frac{4 \text{ 原子/晶胞}}{(3.6151 \times 10^{-8} \text{cm})^3} = 8.47 \times 10^{22} \text{ 原子/cm}^3$$

室温时, $T = 25 + 273 = 298 \text{K}$, 根据式(2-2)

$$n_v = n \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$$= (8.47 \times 10^{22}) \exp\left(\frac{-83600}{8.31 \times 298}\right)$$

$$= 1.815 \times 10^8 \text{ 空位/cm}^3$$

如需空位浓度为室温时的 1000 倍, 即 1.815×10^{11} , 则,

$$n_v = 1.815 \times 10^{11} = n \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$$1.815 \times 10^{11} = 8.47 \times 10^{22} \exp\left(-\frac{83600}{8.31 \times T}\right)$$

即
$$-\frac{83600}{8.31 \times T} = \ln\left(\frac{1.815 \times 10^{11}}{8.47 \times 10^{22}}\right) = -26.87$$

得
$$T = 375\text{K} = 102^\circ\text{C}$$

例 2-5 在晶体中插入附加的柱状半原子面能否形成位错环? 为什么?

解: 不能形成位错环。假设能形成位错环, 由于插入的是附加的柱状半原子面, 则该位错环各处均为刃型位错, 根据刃型位错的 $l \perp b$, 则该位错环每一线元对应的 b 应沿着径向, 也就是说环上各线元对应的 b 不同, 这与一条位错线只有一个 b 相矛盾。

例 2-6 计算铜中全位错的柏氏矢量的长度。

解: 已知铜为 FCC 结构, 点阵常数为 0.36151nm , 其密排方向或柏氏矢量的方向为 $\langle 110 \rangle$ 向。则,

面对角线为:
$$\sqrt{2}a_0 = \sqrt{2} \times 0.36151\text{nm} = 0.51125\text{nm}$$

全位错的柏氏矢量的长度为:
$$b = \frac{1}{2} \times 0.51125\text{nm} = 0.25563\text{nm}$$

例 2-7 证明混合位错在其滑移面上、沿滑移方向的切应力为 $\tau_s = Gb(1 - \nu \cos^2 \alpha) / [2\pi r(1 - \nu)]$, 式中 α 是位错线 l 与柏氏矢量 b 之间的夹角, ν 是柏松比, r 是所论点到位错线的距离。

证: 将 b 分解为 $b_{//} = b \cos \alpha$ 和 $b_{\perp} = b \sin \alpha$, 可得

$$\tau_{螺} = \tau_0 b_{//} / r = Gb \cos \alpha / (2\pi r), \text{ 方向沿 } l;$$

$$\tau_{刃} = \tau_0' b_{\perp} / r = Gb \sin \alpha / [2\pi r(1 - \nu)], \text{ 方向垂直于 } l;$$

故

$$\tau_s = \tau_{螺} \cos \alpha + \tau_{刃} \sin \alpha$$

$$= Gb(1 - \nu \cos^2 \alpha) / [2\pi r(1 - \nu)]$$

例 2-8 证明作用在某平面 n 上的总应力 p 与应力张量 σ 的关系为 $p = \sigma \cdot n$, 或

用分量表示成 $p_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} n_j$ (正交坐标轴为 x_1, x_2, x_3)。

证: 由 $p(p_1, p_2, p_3)$, 及 $\sum F_i = 0$, 得:

$$p_1 A_0 = \frac{\sigma_{11} dx_2 dx_3}{2} + \frac{\sigma_{12} dx_3 dx_1}{2} + \frac{\sigma_{13} dx_1 dx_2}{2}$$

又

$$\frac{dx_2 dx_3}{2A_0} = n_1 \quad \frac{dx_3 dx_1}{2A_0} = n_2 \quad \frac{dx_1 dx_2}{2A_0} = n_3$$

故

$$p_1 = \sigma_{11} n_1 + \sigma_{12} n_2 + \sigma_{13} n_3$$

同理得

$$p_2 = \sigma_{21} n_1 + \sigma_{22} n_2 + \sigma_{23} n_3$$

$$p_3 = \sigma_{31} n_1 + \sigma_{32} n_2 + \sigma_{33} n_3$$

由上三式可得: $\mathbf{p} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$, 或 $p_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} n_j$ 。

例 2-9 证明, 对于任何对称张量 $\boldsymbol{\sigma}$, 下式恒成立: $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{a}$ 。

证: 设 $\boldsymbol{\sigma}$ 矩阵元为 σ_{ij} , $i, j = 1, \dots, n$, $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_n)$, $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_n)$, 则,

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} &= \left(\sum_{j=1}^n \sigma_{1j} a_j, \dots, \sum_{j=1}^n \sigma_{nj} a_j \right) \cdot (b_1, \dots, b_n) \\ &= \sum_{j=1}^n \sigma_{1j} a_j b_1 + \dots + \sum_{j=1}^n \sigma_{nj} a_j b_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sigma_{nj} a_j b_i \\ (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{a} &= \left(\sum_{j=1}^n \sigma_{1j} b_j, \dots, \sum_{j=1}^n \sigma_{nj} b_j \right) \cdot (a_1, \dots, a_n) \\ &= \sum_{j=1}^n \sigma_{1j} b_j a_1 + \dots + \sum_{j=1}^n \sigma_{nj} b_j a_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sigma_{nj} a_j b_i \end{aligned}$$

又因为 $\boldsymbol{\sigma}$ 是对称张量, 所以对于任意 $i, j = 1, \dots, n$, 都有

$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, 故原式成立。

例 2-10 推导直线混合位错的弹性能公式。

证: 如图 2-26 所示。分别应用刃型和螺型位错弹性能公式, 得

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{刃}} + E_{\text{螺}} \\ &= Gb^2 l \sin^2 \alpha \cdot \ln(R/r_0) / [4\pi(1-\nu)] \\ &\quad + Gb^2 l \cos^2 \alpha \cdot \ln(R/r_0) / (4\pi) \\ &= Gb^2 l (1 - \nu \cos^2 \alpha) \cdot \ln(R/r_0) / [4\pi(1-\nu)] \end{aligned}$$

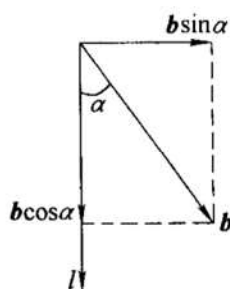


图 2-26 混合位错
柏氏矢量的分解

例 2-11 在铜单晶的(111)面上有一个 $\mathbf{b} = a/2 [10\bar{1}]$ 的右螺旋位错, 式中 $a = 0.36\text{nm}$ 。今沿[001]方向拉伸, 拉应力为 10^6Pa , 求作用在螺位错上的力。

解: 利用 Peach-Koehler 公式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \cdot \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \times \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \\ &= (-\sqrt{2}/4) a \sigma_z \mathbf{j} \end{aligned}$$

所以 $f = (\sqrt{2}/4) \times 0.36 \times 10^{-9} \text{m} \times 10^6 \text{N/m}^2 = 1.27 \times 10^{-4} \text{N/m}$, 方向为 y 轴负方向。

例 2-12 对截面积为 1mm^2 、长度为 10mm 的圆柱状晶体沿纵向进行拉伸。

(1) 与圆柱体轴线成 45° 的晶面上若有一个位错线运动，它穿过试样从另一面穿出，问试样将发生多大的伸长量(设 $b = 2 \times 10^{-10}\text{m}$)?

(2) 若晶体中位错密度为 10^{14}m^{-2} ，而这些位错在应力作用下全部运动并走出晶体，试计算由此而发生的总变形量(假定没有新的位错产生)。

(3) 求相应的正应变。

解：(1) $\Delta l = b \sin 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2} b = 0.707 \times 2 \times 10^{-10}\text{m} = 1.414 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

(2) 若全部位错都在与圆柱轴线成 45° 的平面上运动，由于圆柱体中位错数目为

$$n = l \rho = 10^{-2} \times \sqrt{\frac{4 \times 10^{-6}}{\pi}} \times 10^{14} = 1.128 \times 10^9$$

它们全部走出圆柱晶体时所发生的总变形量为

$$\Delta L' = nb = 1.128 \times 10^9 \times 2 \times 10^{-10}\text{m} = 0.226\text{m}$$

(3) 相应的正应变为

$$\epsilon = \frac{\Delta L' \sin 45^\circ}{L} \times 100\% = \frac{0.226 \times \frac{\sqrt{2}}{2}}{10^{-2}} \times 100\% = 1598.06\%$$

注意，本例题的用意在于帮助读者认识位错运动对晶体宏观变形的贡献。实际上，晶体中的所有位错不可能无阻碍地全部运动至晶体表面上，因此晶体的正应变不可能达到如此之大。

例 2-13 已知位错环 $ABCD$ 的柏氏矢量为 b ，外应力为 τ 和 σ ，如图 2-27 所示。问：

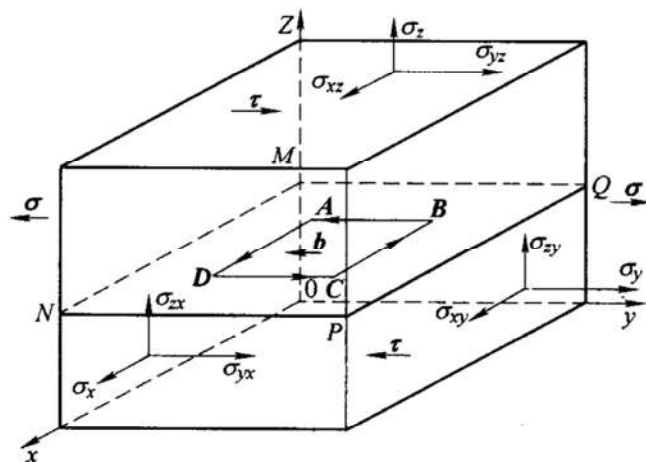


图 2-27 晶体中的位错环 $ABCD$ 及其所受应力 τ 和 σ

- (1) 位错环的各边分别是什么位错?
- (2) 如何局部滑移才能得到这个位错环?
- (3) 在足够大的切应力 τ 作用下, 位错环将如何运动? 晶体将如何变形?
- (4) 在足够大的拉应力 σ 作用下, 位错环将如何运动? 它将变成什么形状? 晶体将如何变形?

解: (1) 根据“左相反右相同”规则, AB 是右旋螺位错, CD 是左旋螺位错; 根据右手定则, BC 是正刃型位错, DA 是负刃型位错。

(2) 设想在完整晶体中有一个贯穿晶体的上、下表面的正四棱柱, 它和滑移面 $MNPQ$ 交于 $ABCD$ 。现让 $ABCD$ 上部的柱体相对于下部的柱体滑移 b , 柱体外的各部分晶体均不滑移。这样, $ABCD$ 就是在滑移面上已滑移区(环内)和未滑移区(环外)的边界, 因而是一个位错环。

(3) 在切应力 τ 作用下, 位错环下部晶体的运动方向与 b 的方向相同。根据右手定则, 这种运动必然伴随着位错环的各边向环的外侧运动, 从而导致位错环扩大。当位错环滑移出晶体后, 滑移面上部晶体相对于下部晶体在反向平行于 b 的方向上滑移与 b 大小相同的距离; 同时, 晶体的左右两个侧面形成两个相反的台阶, 台阶的宽度与 b 的大小相同。

(4) 在拉应力 σ 的作用下, 左侧晶体的运动方向与 b 的方向相同。根据右手定则, BC 位错受力向下, DA 位错受力向上, 而 AB 和 CD 两螺位错不受力。如果拉应力 σ 足够大, 而且温度足够高, 则 BC 位错向下负攀移, DA 位错向上负攀移。由于 A 、 B 、 C 、 D 四点的钉扎作用, 形成了两个 B-H 位错源, 如图 2-28 所示。位错源每增殖一个位错环且位错环运动出晶体, 晶体中就多一层原子面。所增多的原子面上的原子来自于晶体中其他原子的扩散, 同时在晶体中产生相应的空位, 因此, 虽然晶体形状不变, 但 y 方向的厚度增大。

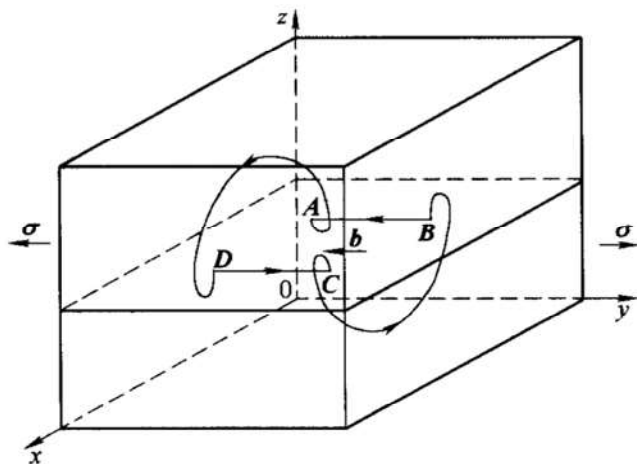


图 2-28 正应力 σ 使位错环 $ABCD$ 成为两个 B-H 位错源

例 2-14 如果外加应力是均匀分布的, 求作用于任意位错环上的净力。

解: 一般情形下位错受力公式为 $d\mathbf{F} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times d\mathbf{l}$, 又因为外加应力均匀分布, $\boldsymbol{\sigma}$ 和 \mathbf{b} 都为常量, 所以任意位错环上的净力为 $\oint d\mathbf{F} = \oint (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times d\mathbf{l} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \oint d\mathbf{l} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times 0 = 0$ 。

例 2-15 设有两条交叉(正交但不共面)的位错线 AB 和 CD , 其柏氏矢量分别为 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 , 且 $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = b$ 。试求下述情况下两位错间的交互作用(要求出单位长度位错线的受力 f , 总力 F , 和总力矩 M):

- (1) 两个位错都是螺型。
- (2) 两个位错都是刃型。
- (3) 一个是螺型, 一个是刃型。

解: (1) 如图 2-29a 所示, 两个都为螺型位错, 利用 Peach-Koehler 公式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= b_2 \tau_{xz} \mathbf{j} \\ f_{12} &= b_2 \tau_{xz} = -Gb_1 b_2 d / [2\pi(x^2 + d^2)] = -Gb^2 d / [2\pi(x^2 + d^2)] \\ F &= \int_{-\infty}^{\infty} f_{12} dx = -Gb^2/2 \\ M &= \int_{-\infty}^{\infty} f_{12} x dx = 0 \end{aligned}$$

(2) 如图 2-29b 所示, 两个都为刃型位错, 利用 Peach-Koehler 公式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \left[\begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_2 \end{pmatrix} \right] \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= b_2 \sigma_z \mathbf{j} \\ f_{12} &= b_2 \sigma_z = -\nu Gb^2 d / [\pi(1 - \nu)(x^2 + d^2)] \\ F &= \int_{-\infty}^{\infty} f_{12} dx = -Gb^2 \nu / (1 - \nu) \\ M &= \int_{-\infty}^{\infty} f_{12} x dx = 0 \end{aligned}$$

(3) 如图 2-29c 所示, 一个螺型一个刃型,

$$\mathbf{f} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_2 \end{pmatrix} \right] \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= -b_2 \tau_{yz} \mathbf{k}$$

$$f_{12} = -b_2 \tau_{yz} = -Gb^2 x / [2\pi(x^2 + d^2)]$$

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} f_{12} dx = 0$$

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} f_{12} x dx = Gb^2 d / 2\pi$$

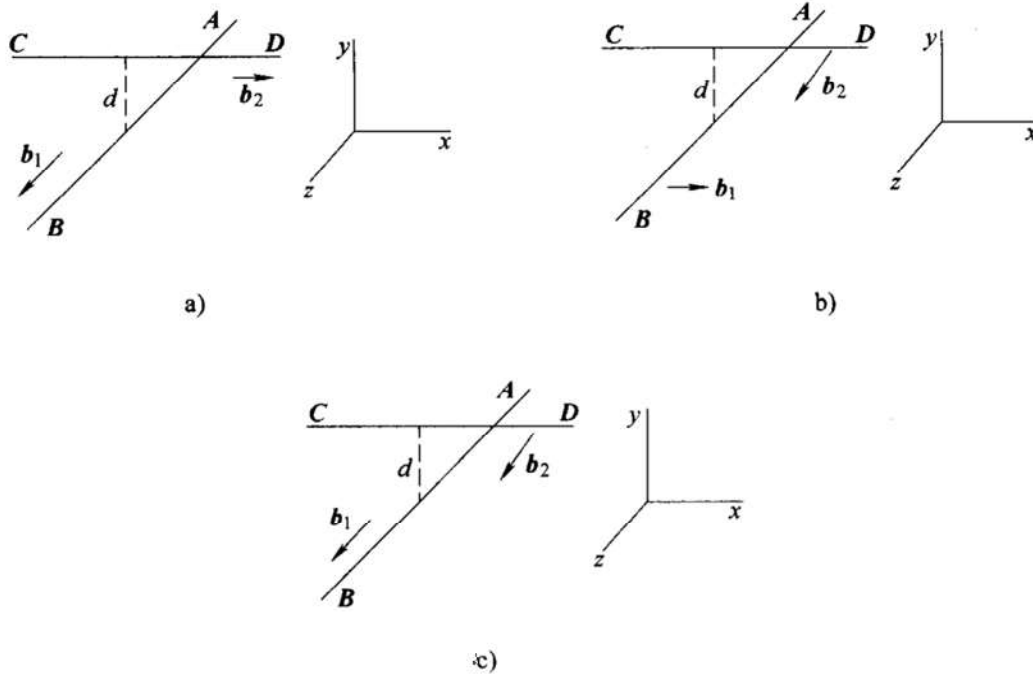


图 2-29 两交叉位错间的交互作用

a) 两个螺型 b) 两个刃型 c) 螺型 + 刃型

例 2-16 如图 2-30a 所示，一个简单立方晶体，滑移系统是 $\{100\} \langle 001 \rangle$ 。今在 (011) 面上有一空位片 $ABCD$ ，又从晶体上部插入半原子片 $EFGH$ ，它和 (010) 面平行，请分析：

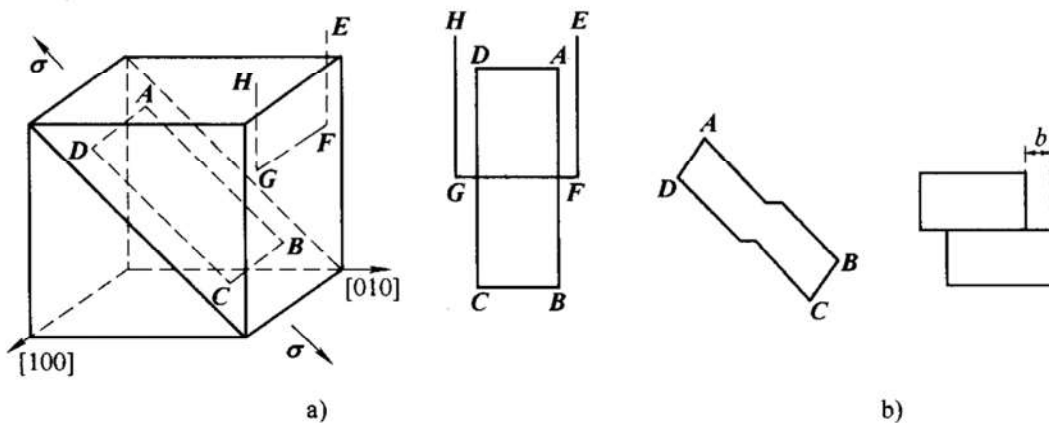


图 2-30 简单立方晶体中的滑移

a) 滑移前 b) 滑移后

- (1) 各段位错的柏氏矢量和位错的性质。
- (2) 哪些是定位错？哪些是可滑位错？滑移面是什么？（写出具体的晶面指数）。
- (3) 如果沿 $[0\bar{1}1]$ 方向拉伸，各位错将如何运动？
- (4) 画出在位错运动过程中各位错线形状的变化，指出割阶、弯折和位错偶的位置。
- (5) 画出晶体最后的形状和滑移线的位置。

解：(1) 各段位错均为刃型位错， $ABCD$ 位错环柏氏矢量 $b_1 = a[0\bar{1}1]$ ， $EFGH$ 柏氏矢量 $b_2 = a[010]$ 。

(2) $ABCD$ 为定位错，因为 b_1 方向不是简单立方晶体的滑移方向； $EFGH$ 是可滑位错，滑移面为 (100) 或 (001) 。

(3) 沿 $[0\bar{1}1]$ 方向拉伸时 $ABCD$ 不动， $EFGH$ 中只有 FG 向左移动。

(4) FG 向左移动，与 $ABCD$ 相交后变为形成割阶。

(5) 最后晶体形状如图 2-30b 所示，滑移线方向为 $[100]$ 。

例 2-17 在图 2-31a 中，位错环 $ABCD$ 是通过环内晶体发生滑移而环外晶体不滑移形成的。在滑移时滑移面上部的晶体相对于下部晶体沿 Oy 轴方向滑动了距离 b_1 。此外，在距离 AB 位错为 d 处有一根垂直于环面的右螺旋位错 EF ，其柏氏矢量为 b_2 。

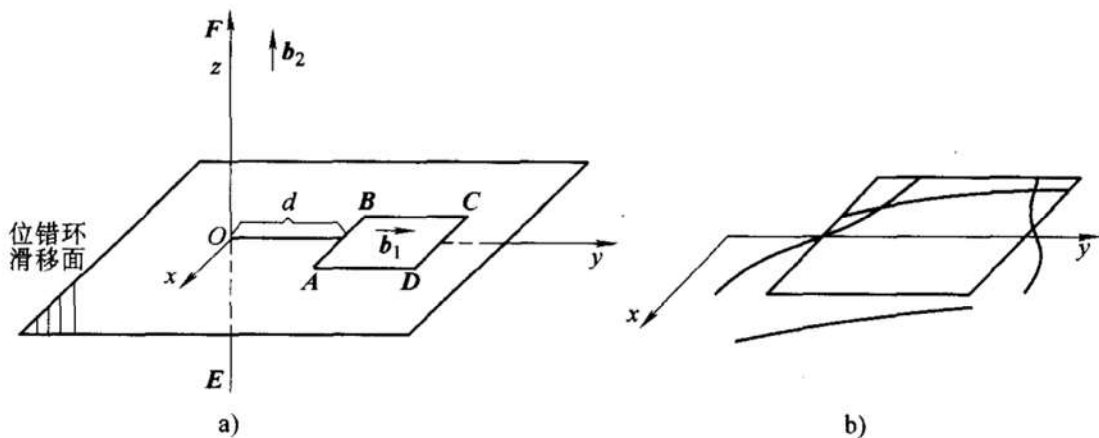


图 2-31 例 2-17 图

a) 晶体中的位错 EF 和位错环 $ABCD$ b) 位错环 $ABCD$ 各段受力及形状变化

- (1) 指出 AB 、 BC 、 CD 和 DA 各段位错的类型。
- (2) 求出 EF 对上述各段位错的作用力，在此力作用下位错环将变成什么形状？
- (3) EF 位错沿 Oy 方向运动而穿过位错环后，各位错的形状有何变化（即指出弯折的类型、位置和长度）？

解: (1) **AB** 为负刃型, **BC** 为右螺型, **CD** 为正刃型, **DA** 为左螺型。

(2) $\mathbf{b} = (0 \ b_1 \ 0)$, 利用Peach-Koehler公式, **EF** 螺旋位错应力场为

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & 0 \end{pmatrix}$$

其中 $\tau_{xz} = \tau_{zx} = Gb_2y/[2\pi(x^2 + y^2)]$, $\tau_{yz} = \tau_{zy} = Gb_2x/[2\pi(x^2 + y^2)]$ 。

对 **AB** 位错段: $\mathbf{l}_0 = (-1 \ 0 \ 0)$,

$$\mathbf{f}_{AB} = (\sigma \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = -\tau_{yz}b_1\mathbf{j} = -Gb_1b_2x/[2\pi(x^2 + d^2)]\mathbf{j}$$

对 **BC** 位错段: $\mathbf{l}_0 = (0 \ 1 \ 0)$,

$$\mathbf{f}_{BC} = (\sigma \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = -\tau_{yz}b_1\mathbf{i} = -Gb_1b_2x/[2\pi(x^2 + d^2)]\mathbf{i}$$

对 **CD** 位错段: $\mathbf{l}_0 = (1 \ 0 \ 0)$,

$$\mathbf{f}_{CD} = (\sigma \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \tau_{yz}b_1\mathbf{j} = Gb_1b_2x/[2\pi(x^2 + d^2)]\mathbf{j}$$

对 **DA** 位错段: $\mathbf{l}_0 = (0 \ -1 \ 0)$,

$$\mathbf{f}_{DA} = (\sigma \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{l}_0 = \tau_{yz}b_1\mathbf{i} = Gb_1b_2x/[2\pi(x^2 + d^2)]\mathbf{i}$$

图 2-31b 曲线指出了各处受力方向及大小, 最终形状与曲线形状类似。

(3) 与 **AB** 交割: **EF** 产生扭折, 其 **OF** 部分右移 $|b_1|$; **AB** 产生割阶, 其 $-x$ 部分上移 $|b_2|$ 。与 **CD** 交割: **EF** 变直; **CD** 与 **AB** 相同, 产生割阶, 其 $-x$ 部分上移 $|b_2|$ 。

例 2-18 如图 2-32a 所示, 一刃型位错环位于断面为正方形的棱柱滑移面上, 正方

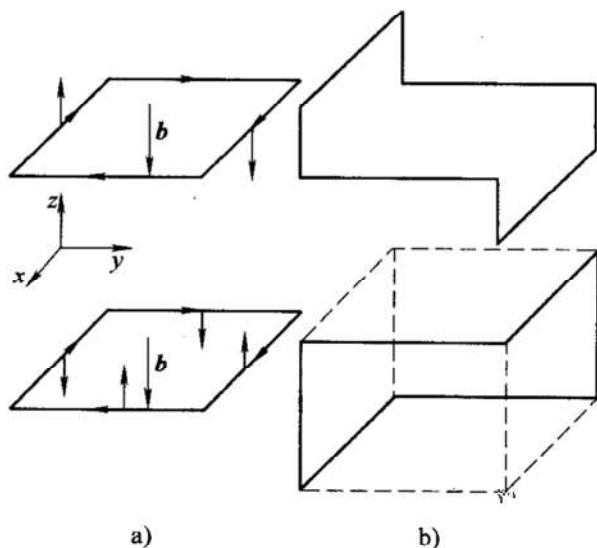


图 2-32 例 2-18 图

a) 位错环及所受应力状况 b) 位错环的平衡形状

形的两边分别沿 x 和 y 轴，柏氏矢量沿 z 轴。如果位错环只能滑移，示意画出在以下两种应力分布情况下位错环的平衡形状：

(1) $\tau_{xz} = 0, \tau_{yz} = -\tau = \text{const.}$

(2) $\tau_{xz} = \tau_{yz} = \tau = \text{const.}$ (假定线张力近似不变)

解：位错环的平衡形状如图 2-32b 所示。

例 2-19 在简单立方晶体的(100)面上有一个 $b = a[001]$ 的螺位错。如果它(a)被(001)面上 $b = a[010]$ 的刃位错交割；(b)被(001)面上 $b = a[001]$ 的螺位错交割。试问在这两种情形下每个位错上会形成割阶还是弯折？

解：交割后的情况如图 2-33 所示。

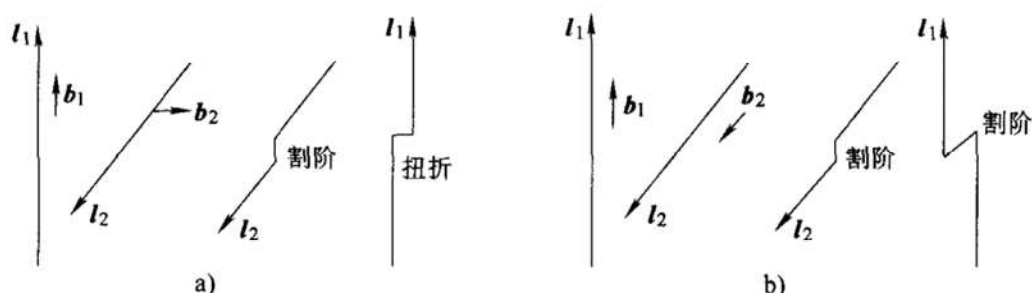


图 2-33 例 2-19 图

例 2-20 一个 $b = a/2[\bar{1}10]$ 的螺位错在(111)面上运动。若在运动过程中遇到障碍物而发生交滑移，请写出交滑移系统。

解：所有包含螺位错方向的面都是滑移面，对于 FCC 晶体滑移面(111)来说，只有(111)与(11 $\bar{1}$)包含 $l = b = a/2[\bar{1}10]$ ，故若发生交滑移，一定是从(111)面到(11 $\bar{1}$)面。

例 2-21 在 FCC 晶体的滑移面上画出螺型 Shockley 分位错附近的原子组态。

解：如图 2-34 所示。

例 2-22 判断下列位错反应能否进行？若能进行，试在晶胞图上作出矢量关系图。

(1) $a/2[\bar{1}\bar{1}1] + a/2[111] \rightarrow a[001]$ 。

(2) $a/2[110] \rightarrow a/6[12\bar{1}] + a/6[211]$ 。

(3) $a/2[110] \rightarrow a/6[112] + a/3[11\bar{1}]$ 。

(4) $a/2[10\bar{1}] + a/2[011] \rightarrow a/2[110]$ 。

(5) $a/3[112] + a/6[11\bar{1}] \rightarrow a/2[111]$ 。

解：几何条件都满足，只判断是否满足能量条件 $\sum b_i^2 \geq \sum b_j^2$ 。

(1) $(3/2)a^2 > a^2$ 。

(2) $(1/2)a^2 > (1/3)a^2$ 。

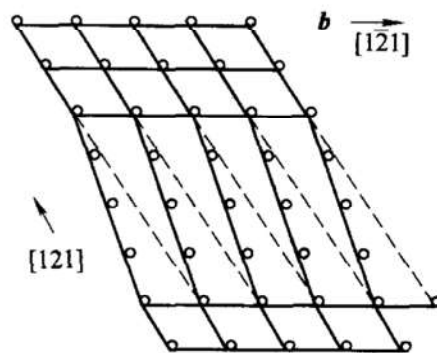


图 2-34 FCC 晶体中螺型 Shockley 分位错附近的原子组态

$$(3) \quad (1/2)a^2 = (1/2)a^2。$$

$$(4) \quad a^2 > (1/2)a^2。$$

$$(5) \quad (3/4)a^2 = (3/4)a^2。$$

几何条件和能量条件全部满足，故所列位错反应都能进行。

各位错反应矢量关系如图 2-35 所示。

例 2-23 计算 Al、Cu 和奥氏体不锈钢中扩展位错的平衡宽度，已知三种材料的点阵常数 a 、切变模量 G 、层错能分别如下。

(1) Al: $a_{\text{Al}} = 0.404\text{nm}$, $G_{\text{Al}} = 3 \times 10^6\text{N/cm}^2$, $\gamma_{\text{Al}} = 166 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$ 。

(2) Cu: $a_{\text{Cu}} = 0.361\text{nm}$, $G_{\text{Cu}} = 5 \times 10^6\text{N/cm}^2$, $\gamma_{\text{Cu}} = 145 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$ 。

(3) 不锈钢: $a_{\text{不锈钢}} = 0.356\text{nm}$, $G_{\text{不锈钢}} = 10 \times 10^6\text{N/cm}^2$, $\gamma_{\text{不锈钢}} = 15 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$ 。

解: Al、Cu 和不锈钢都为面心立方结构，根据式(2-23)，扩展位错的平衡宽度 $d_0 =$

$Ga^2/(24\pi\gamma_1)$ 。将三种材料的层错能 γ_1 代入，得出三种材料的 d_0 分别为 $3.91 \times 10^{-10}\text{m}$ 、 $5.96 \times 10^{-10}\text{m}$ 、 $1.12 \times 10^{-8}\text{m}$ 。

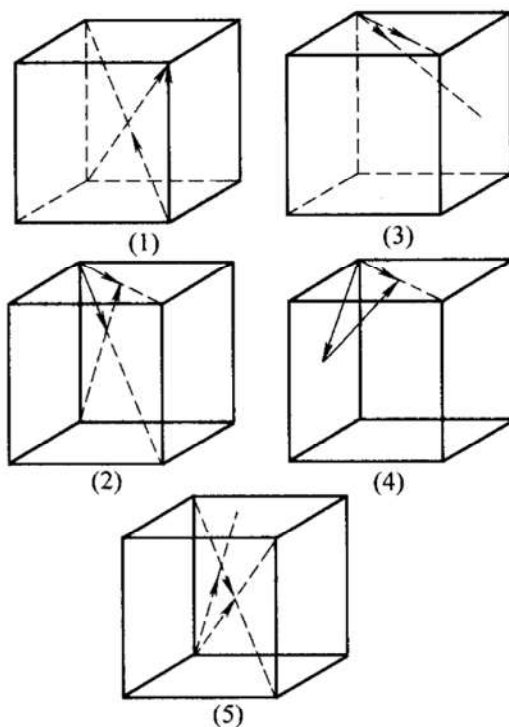


图 2-35 例 2-22 图

2.4 习题训练

题 2-1 Nb 的晶体结构为 BCC，其点阵常数为 0.3294nm ，密度为 8.57g/cm^3 ，相对原子质量为 92.906 。试求每 10^6 个 Nb 原子中所含的空位数。

题 2-2 MgO 为 NaCl 型结构、FCC 点阵，其密度为 3.58g/cm^3 ，点阵常数为 0.42nm 。Mg 的相对原子质量为 24.305 ，O 为 15.9994 。试求每个 MgO 单位晶胞内所含的肖脱基缺陷数。

题 2-3 已知银在 800°C 下的平衡空位密度为 $3.6 \times 10^{23}/\text{m}^3$ ，该温度下银的密度 $\rho_{\text{Ag}} = 9.58\text{g/cm}^3$ ，银的摩尔质量为 $M_{\text{Ag}} = 107.9\text{g/mol}$ ，计算银的空位形成能。

题 2-4 已知某晶体中形成一个空位所需的激活能为 $0.32 \times 10^{-18}\text{J}$ 。在 800°C 时， 1×10^4 个原子中有一个空位。在何种温度时 10^3 个原子中含有一个空位？

题 2-5 怎样的一对位错等价于一列空位(或一系列间隙原子)？

题 2-6 分析下述局部塑性变形会形成什么样的位错(要求指出位错线的方向和柏氏矢量)？

(1) 简单立方晶体，(010)面绕[001]轴发生纯弯曲。

(2) 简单立方晶体, (110) 面绕 $[001]$ 轴发生纯弯曲。

(3) FCC 晶体, (110) 面绕 $[001]$ 轴发生纯弯曲。

(4) 简单立方晶体, (110) 面绕 $[001]$ 轴扭转 θ 角。

题 2-7 若将一位错线的正向定义为原来的反向, 试问: ①此位错的柏氏矢量是否改变? ②位错的类型性质是否变化? ③一个位错环上各点位错类型是否相同?

题 2-8 在简单立方晶体的 (001) 投影面上画出一个与柏氏矢量成 45° 的混合位错附近的原子组态。

题 2-9 当刃型位错周围的晶体中含有 ①超平衡空位、②超平衡的间隙原子、③低于平衡浓度的空位、④低于平衡浓度的间隙原子等四种情况时, 该位错将怎样攀移?

题 2-10 某晶体中有一条柏氏矢量为 $a[001]$ 的位错线, 位错线的一端露头于晶体表面, 另一端与两条位错线相连接, 其中一条的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$, 求另一条位错线的柏氏矢量。

题 2-11 晶体中的位错环 $ABCD$ 如图 2-36 所示。

(1) 指出各段位错线是什么性质的位错?

(2) 它们在外应力 τ_{xy} 作用下将如何运动?

题 2-12 在图 2-37 所示的立方体形晶体中, $ABCD$ 滑移面上有一个位错环, 其柏氏矢量 b 平行于 AC 。

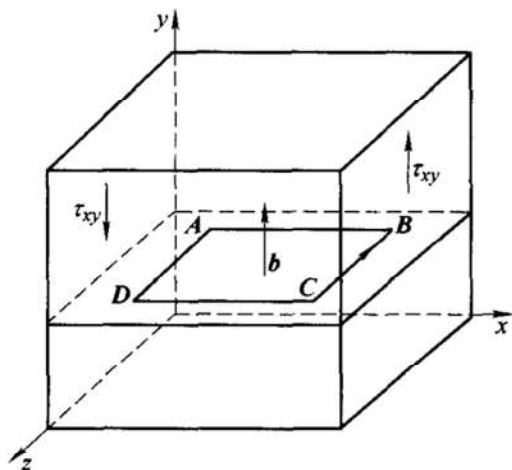


图 2-36 题 2-11 图

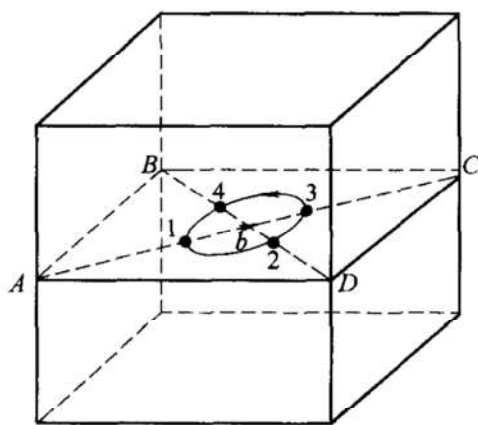


图 2-37 题 2-12 图

(1) 指出位错环各部分的位错类型。

(2) 指出使位错环向外运动所需施加的切应力的方向。

(3) 位错环运动出晶体后晶体外形如何变化?

题 2-13 铜单晶的点阵常数 $a = 0.36\text{nm}$, 当铜单晶样品以恒应变速率进行拉伸

变形时, $3s$ 后试样的真应变为 6% , 若位错运动的平均速度为 $4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, 求晶体中的平均位错密度。

题 2-14 假定有一个 b 在 $[0\bar{1}0]$ 晶面的刃型位错沿着 (100) 晶面滑动, ①如果有另一个柏氏矢量在 $[010]$ 方向, 沿着 (001) 晶面上运动的刃型位错, 通过上述位错时该位错将发生扭折还是割阶? ②如果有一个 b 方向为 $[100]$, 并在 (001) 晶面上滑动的螺型位错通过上述位错, 试问它将发生扭折还是割阶?

题 2-15 有两根左螺旋位错线, 各自的能量都为 E_1 , 当它们无限靠拢时总能量为多少?

题 2-16 已知 Au 晶体的切变模量 $G = 27 \text{ GPa}$, 且晶体中有一直刃型位错 $b = 0.2888 \text{ nm}$ 。

(1) 试做出此位错所产生的最大分切应力与距离关系图。

(2) 计算在距离为 $2 \mu\text{m}$ 处的最大分切应力 ($\nu = 1/3$)。

题 2-17 已知 Cu 晶体的点阵常数 $a = 0.35 \text{ nm}$, 切变模量 $G = 4 \times 10^4 \text{ MPa}$, 有一位错 $b = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$, 其位错线方向为 $[\bar{1}01]$, 试计算该位错的应变能。

题 2-18 在同一滑移面上有两根相平行的位错线, 其柏氏矢量 b_1 、 b_2 大小相等且相交成 ϕ 角, 假设两柏氏矢量相对位错线呈成对配置, 如图 2-38 所示。试从能量考虑, ϕ 在什么值时两根位错线相吸或相斥?

题 2-19 两根长度为 l 的平行刃位错线, 其柏氏矢量 b 大小相等且相互垂直, 如图 2-39 所示。计算位错 2 从其滑移面上 $x = \infty$ 处移至 $x = a$ ($a \leq s$) 处所需的能量。

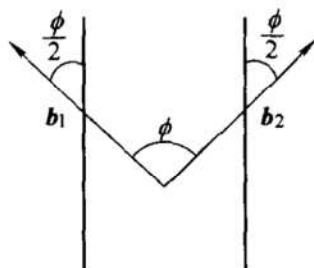


图 2-38 题 2-18 图

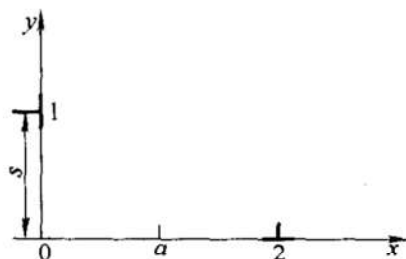


图 2-39 题 2-19 图

题 2-20 如图 2-40 所示, 在相距为 h 的滑移面上有两个相互平行的同号刃型位错 A 和 B。试求出位错 B 滑移通过位错 A 上面所需的切应力表达式。

题 2-21 如图 2-41 所示, 某晶体滑移面 ABCD 内有一柏氏矢量为 b 的位错环, 一对均匀切应力 τ 作用于与 ABCD 面平行的前后两个表面上。①分析各段位错线所受力的方向并确定其大小; ②在 τ 作用下, 若要使它在晶体中稳定不动, 其位错环的最小半径为多大?

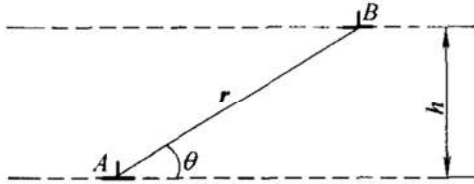


图 2-40 题 2-20 图

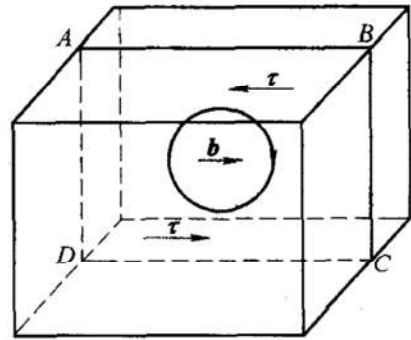


图 2-41 题 2-21 图

题 2-22 描述位错增殖的双交滑移机制。如果进行双交滑移的那段螺型位错长度为 100nm ，而位错的柏氏矢量为 0.2nm ，试求实现位错增殖所必须的切应力 ($G = 4\text{GPa}$)。

题 2-23 在图 2-42 所示的面心立方晶体的 (111) 滑移面上有两条弯折的位错线 OS 和 $O'S'$ ，其中 $O'S'$ 位错的台阶垂直于 (111) ，它们的柏氏矢量如图中箭头所示。

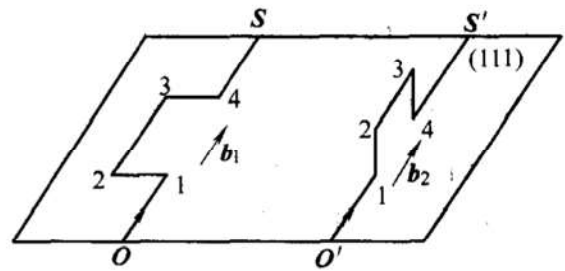


图 2-42 题 2-23 图

(1) 判断位错线上各段位错类型。

(2) 有一切应力施加于滑移面，且与柏氏矢量平行时两条位错线的滑移特征有何差异？

题 2-24 在两个相互垂直的滑移面上各有一条刃型位错线 AB 和 CD ，如图 2-43 所示。设其中一条位错线 AB 在切应力作用下发生如图所示的运动，试问交割后两条位错线的形状有何变化？各段位错线的位错类型是什么？

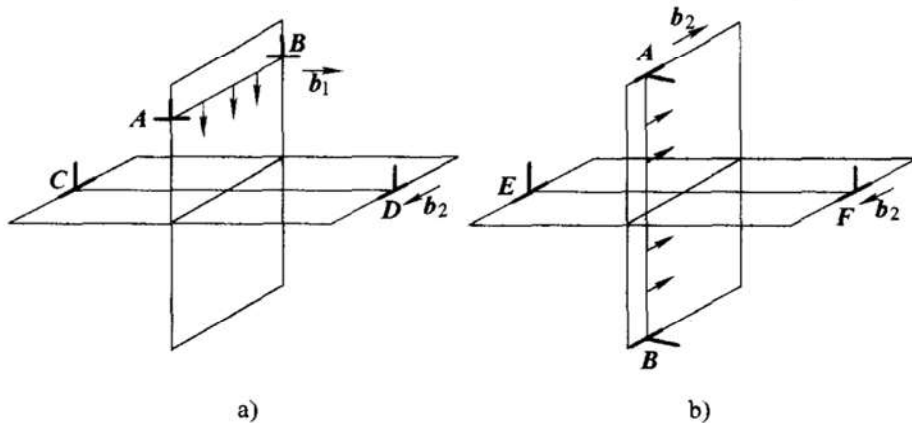


图 2-43 题 2-24 图

(1) 交割前, 两条刃位错的柏氏矢量相互垂直的情况(图 2-43a)。

(2) 交割前, 两条刃位错的柏氏矢量相互平行的情况(图 2-43b)。

题 2-25 在 FCC 晶体的滑移面上有一扩展位错 A 和封闭位错环 B, 如图 2-44 所示。组成扩展位错的两条 Shockley 分位错的柏氏矢量分别为 b_2 及 b_3 , 位错环的柏氏矢量为 $b_1 = b_3$ 。问:

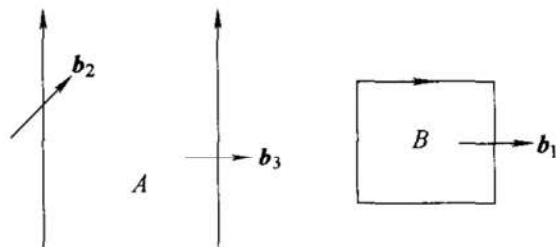


图 2-44 题 2-25 图

(1) A 和 B 的层错是否相同?

(2) 当 A 和 B 不改变形状和尺寸而向左运动时, 在位错扫过的滑移面上下的原子是如何运动的?(提示: 位错线掠过面两侧的晶体要发生与位错的柏氏矢量相同的相对位移)

题 2-26 在晶体的同一滑移面上有两个半径分别为 r_1 和 r_2 的位错环, 其中 $r_1 > r_2$, 它们的柏氏矢量相同, 试问在切应力作用下何者更容易运动? 为什么?

题 2-27 若面心立方晶体中有 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的全位错和 $b = \frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 的不全位错, 此两位错相遇发生位错反应, 试问:

(1) 此反应能否进行? 为什么?

(2) 写出合成位错的柏氏矢量, 并说明合成位错的性质。

题 2-28 写出 BCC 和 HCP 晶体中的全位错、Shockley 分位错和扩展位错的柏氏矢量和原子组态。

题 2-29 在面心立方晶体的(111)面上有 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的位错, 试问该位错的刃型分量及螺型分量应处于什么方向上? 在晶胞中画出它们的方向, 并写出它们的晶向指数。

题 2-30 试分析在 FCC 中下述反应能否进行? 并指出其中 3 个位错的性质类型, 反应后生成的新位错能否在滑移面上运动?

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}]$$

题 2-31 柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的全位错可以在面心立方晶体的哪些 $\{111\}$ 面上存在? 试写出该全位错在这些面上分解为两个 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 分位错的反应式。

题 2-32 已知某 FCC 晶体的堆垛层错, $\gamma = 0.01\text{J/m}^2$, $G = 7 \times 10^{10}\text{Pa}$, $a = 0.3\text{nm}$, 试确定 $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ 和 $\frac{a}{6}[2\bar{1}1]$ 两个分位错之间的平衡距离。

题 2-33 为什么点缺陷在热力学上是稳定的, 而位错则是不平衡的晶体缺陷?

题 2-34 已知 Cu 的点阵常数为 0.255nm , 密度为 8.9g/cm^3 , 摩尔质量为 63.54g/mol 。

如果 Cu 在交变载荷作用下产生的空位浓度为 5×10^{-4} , 并假设这些空位都在 $\{111\}$ 面上聚集成直径为 20nm 的空位片(相当于抽出一排原子而形成位错环)。

(1) 计算在 1cm^3 晶体中位错环的数目。

(2) 指出位错环的位错类型。

(3) 位错环在 $\{111\}$ 面上如何运动?

参考答案

题 2-1: 7687 个。题 2-2: 0.0384 个。题 2-3: $1.76 \times 10^{-19}\text{J/空位}$ 。题 2-4: 1201K (928℃)。题 2-5: 略。题 2-6: (1) 刃型; (2) 刃型; (3) 刃型; (4) 螺型。题 2-7: ① 是; ② 否; ③ 纯刃型的相同, 混合型的不同。题 2-8: 略。题 2-9: ① 正攀移; ② 负攀移; ③ 负攀移; ④ 正攀移。题 2-10: 略。题 2-11: (1) 都是刃位错; (2) AB 和 CD 不动; BC 向上滑移, AB 向下滑移。题 2-12: (1) 1 点为正刃位错, 2 点为右螺位错, 3 点为负刃位错, 4 点为左螺位错, 其余均为混合位错; (2) 在晶体的上下底面施加一对平行于 b 的切应力, 且下底面内的切应力与 b 同向平行; (3) 滑移面下部晶体相对于上部晶体产生与 b 相同的滑移, 并在晶体侧表面形成相应台阶。题 2-13: $1.964 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ 。题 2-14: ① 扭折; ② 割阶。题 2-15: 总能量应为 $4E_1$, 但实际上, 该位错反应无法进行。题 2-16: (1) 略; (2) 0.93MPa。题 2-17: $3.415 \times 10^{-9}(\text{N} \cdot \text{m}/\text{m})$ 。题 2-18: $\phi < 80^\circ$ 时, 两位错线相斥; $\phi > 80^\circ$ 时, 两位错线相吸。题 2-19: $\frac{Glb^2(s-a)^2}{4\pi(1-\nu)(s^2+a^2)}$ 。题 2-20: 略。题 2-21: ① 各段位错线所受的力均为 $f = \tau b$, 方向垂直于位错线并指向滑移面的未滑移区; ② $\frac{Gb}{2\tau}$ 。题 2-22: 8MPa。题 2-23: (1) 在两根位错线上, 除 1~2、3~4 段为刃位错外, 其余各段均为螺位错; (2) OS 上的各位错段都可在该滑移面内滑移, $O'S'$ 上的 1~2、3~4 段位错不能运动, 而其余各段都可在该滑移面内滑移。题 2-24: (1) AB 和 CD 位错线的形状都不变, 但 AB 的长度缩短 $|b_2|$, CD 的长度增加 $|b_1|$; (2) AB 位错上形成右螺型扭折, EF 位错上形成左螺型扭折。题 2-25: (1) 否; (2) 略。题 2-26: 半径为 r_1 的位错环。题 2-27: (1) 能, 因能量降低; (2) $b = \frac{a}{3}[\bar{1}11]$, Frank 分位错。题 2-28~29: 略。题 2-30: 反应能进行; 三个位错分别为全位错、Schokley 分位错、Frank 分位错; 位错不能运动, 为固定位错。题 2-31: 在 $(\bar{1}11)$ 面内: $\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \text{层错} + \frac{a}{6}[12\bar{1}]$; 在 $(1\bar{1}1)$ 面内: $\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[121] + \text{层错} + \frac{a}{6}[21\bar{1}]$ 。题 2-32: $8.36 \times 10^{-9}\text{m}$ 。题 2-33: 略。题 2-34: (1) 2.757×10^{15} ; (2) $b = \frac{a}{3} < 111 >$ 的 Frank 分位错; (3) 不能运动。

第3章 扩 散

3.1 要点扫描

3.1.1 扩散的基本描述

固体中的扩散是构成固体的原子或离子通过热运动而发生长程迁移的现象。扩散有多种分类方法。按组元的浓度分布,可分为自扩散和互扩散(或称异扩散,化学扩散)。前者是在纯金属或均匀合金中的扩散,它不改变浓度分布;后者是在成分不均匀的合金中的扩散,它使浓度分布趋于均匀。按固体中原子扩散的路径,可分为体扩散(又称点阵扩散)、晶界扩散、表面扩散等。体扩散是原子在晶格内扩散。晶界和表面扩散则是原子分别沿晶粒边界及外表面扩散,其扩散速率远高于体扩散,故晶界扩散、表面扩散及沿位错线等晶体缺陷区的扩散,统称为短路扩散。若按扩散区的晶体结构,可分为单相扩散和多相扩散。前者是在晶体结构相同的区域(单相固溶体)中的扩散;后者是在晶体结构不同的区域(多相区)中的扩散。由于新相是在扩散过程中通过冶金反应(相变)而形成的,故多相扩散又称反应扩散。若按组元扩散方向与其浓度梯度方向的关系,可分为顺扩散和逆扩散。前者是扩散方向与浓度梯度方向相反,即所论组元由高浓度区向低浓度区扩散,其结果是使浓度分布由不均匀趋于均匀;后者是扩散方向与浓度梯度方向相同,即所论组元由低浓度区向高浓度区扩散,其结果是使浓度更加不均匀。逆扩散又称上坡扩散,其驱动力不是浓度差而是其他因素,如应力或应变的不均匀性、电磁场等等。影响扩散速率的因素有:①温度。扩散速率随温度升高而指数增大;②晶体结构。在密排结构中的扩散速率低于在非密排结构中的速率,例如,碳在800℃的 α -Fe(体心立方结构)中的扩散速率和它在1100℃的 γ -Fe(面心立方结构)中一样;③熔点。合金的熔点越低,则扩散越快;④晶粒度。晶粒越细,晶界越多,扩散速率越高;⑤第三组元。在二元合金中加入第三组元,可能通过细化晶粒使扩散加速,也可能通过与扩散组元形成化合物而使扩散加速。有时第三组元的加入会改变其他组元的活度,从而引起其他组元的逆扩散,使原来是均匀成分的合金变得不均匀;⑥间隙式固溶体。间隙原子半径(确切地说是离子半径)越小,则扩散越快;⑦合金的互扩散速率往往都大于纯组元的自扩散系数;⑧化学键。离子键晶体和共价键晶体中的扩散速率小于金属键晶体中的扩散速率。

3.1.2 扩散定律

1. 菲克第一定律

菲克第一定律即描述物质扩散通量与浓度梯度关系的定量公式。其表述如下：

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3-1)$$

式中, J 为扩散通量 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 或 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); D 为扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C 为浓度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$); $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为任一时刻、任一位置沿 x 轴方向的浓度梯度。

对于三维的情况有

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \nabla C \quad (3-2)$$

2. 菲克第二定律

当扩散处于非稳态, 即各点的浓度随时间而改变时, 利用菲克第一定律 (注意其也适用于非稳态扩散) 就不容易求得浓度与距离 x 以及时间 t 之间的关系式。为此, 从物质的平衡关系入手建立了菲克第二定律。

(1) 一维扩散

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3-3)$$

如果扩散系数 D 与浓度无关, 则可写成

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3-4)$$

菲克第二定律描述的是, 在扩散过程中, 某点的浓度随时间的变化率与浓度分布曲线在该点的二阶导数成正比, 如图 3-1 所示。

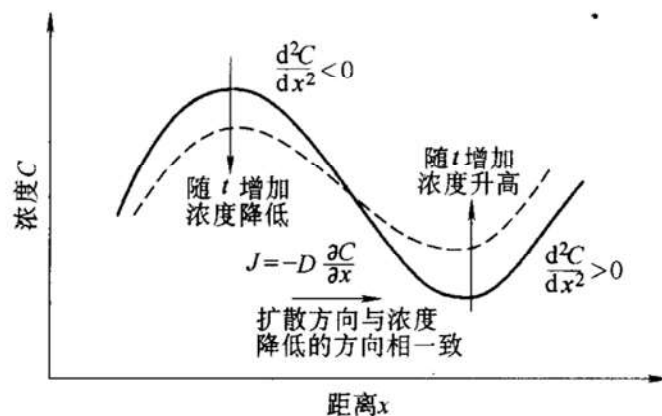


图 3-1 扩散过程中的浓度分布曲线

在扩散过程中, 若 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} > 0$, 即曲线在该点附近为凹型, 则该点的浓度随时间的增加而增加; 若 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} < 0$, 即曲线在该点附近为凸型, 则该点的浓度随时间的增加而降低。

而菲克第一定律描述的是, 在扩散过程中扩散方向与浓度降低的方向相一致。从这种意义上讲, 菲克第一、第二定律所描述的规律是一致的。

(2) 三维扩散 对于三维扩散的菲克第二定律有下述表述方式:

$$1) \text{ 在直角坐标系中 } \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C \quad (3-5)$$

$$2) \text{ 在柱坐标系中 } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (3-6)$$

$$3) \text{ 在球坐标系中 } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3-7)$$

式中, r 为柱坐标系中所考虑圆柱的半径, 或球坐标系中所考虑球的半径。

3.1.3 扩散方程的解及应用

1. 稳态扩散

在扩散系统中, 若对于任一体积元在任一时刻流入的物质质量与流出的物质质量相等, 或任一点的浓度不随时间而变化, 即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 这种状态称为稳态扩散。简单地说, 稳态扩散是指扩散通量 J 不随时间而变化的扩散。

在稳态扩散的情况下, $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{常数}$ 。

(1) 一维稳态扩散 考虑氢气通过金属膜的扩散。如图 3-2 所示, 金属膜厚度为 δ , 两边压力分别为 p_1 和 p_2 , 扩散一定时间后金属膜中建立起稳定的浓度分布。

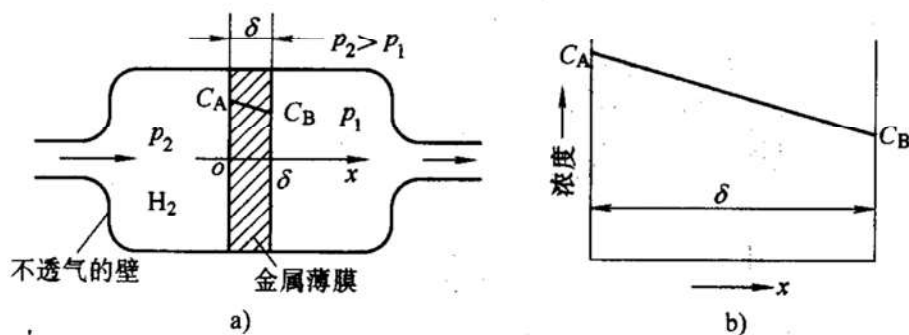


图 3-2 一维稳态扩散

a) 扩散示意图 b) 浓度变化图

稳态扩散的边界条件为

$$\begin{cases} C|_{x=0} = C_A \\ C|_{x=\delta} = C_B \end{cases}$$

根据稳态扩散条件有

$$C = ax + b$$

故

$$a = \frac{C_B - C_A}{\delta}, \quad b = C_A$$

由此得到, 浓度 C 的表达式为

$$C(x) = \frac{C_B - C_A}{\delta}x + C_A \quad (3-8)$$

扩散通量 J 为

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_B - C_A}{\delta} \quad (3-9)$$

经过上面的分析得出, 在实际中, 为了减少储存氢气的泄漏, 多采用以下手段: 使用球形容器; 选用氢的扩散系数及溶解度较小的金属; 尽量增加容器壁厚。

(2) 柱对称稳态扩散 利用柱对称稳态扩散可以测定碳在 γ 铁中的扩散系数。将长度为 L 、半径为 r 的薄壁铁管在 1000°C 退火, 管内及管外分别通以压力保持恒定的渗碳及脱碳气氛, 当时间足够长, 管壁内各点的碳浓度不再随时间而变时 ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$), 单位时间内通过管壁的碳量 m/t 为常数, 其中 m 是 t 时间流入或流出管壁的碳量。按照通量定义和菲克第一定律可得

$$m = -D(2\pi L t) \frac{dC}{d \ln r} \quad (3-10)$$

式中, m 、 L 、 t 以及碳沿管壁的径向分布都可以测量, D 可以由 C 对 $\ln r$ 图的斜率确定。

(3) 球对称稳态扩散 如图 3-3 所示, 有内径为 r_1 、外径为 r_2 的球壳, 若分别维持内表面、外表面的浓度 C_1 、 C_2 保持不变, 则可实现球对称稳态扩散。

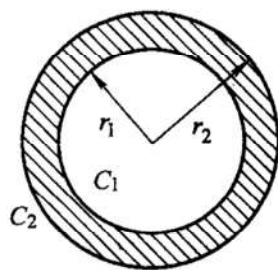


图 3-3 球对称稳态扩散模型

边界条件为

$$\begin{cases} C|_{r=r_1} = C_1 \\ C|_{r=r_2} = C_2 \end{cases}$$

球对称稳态扩散:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0$$

则

$$r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = a$$

$$C = -\frac{a}{r} + b, \quad \begin{cases} C_1 = -\frac{a}{r_1} + b \\ C_2 = -\frac{a}{r_2} + b \end{cases}$$

求出待定常数:

$$\begin{cases} a = \left(\frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \right) r_1 r_2 \\ b = \frac{C_2 r_2 - C_1 r_1}{r_2 - r_1} \end{cases}$$

则可求得单位时间内通过球壳向外的扩散量(即扩散流量) $\frac{dm}{dt}$ 为

$$\frac{dm}{dt} = JA = -DA \frac{dC}{dr} = -D4\pi r^2 \frac{dC}{dr} = -4\pi D \left(\frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \right) r_1 r_2 \quad (3-11)$$

2. 非稳态扩散

由于非稳态扩散的扩散通量 J 随时间而变化, 且浓度随位置和时间而变化, 因此非稳态扩散的解只能根据所讨论过程的初始条件和边界条件而定, 过程的条件不同, 方程的解也不同。

(1) 一维无穷长系统 无穷长的意义是相对于扩散区长度而言, 若一维扩散物体的长度大于 $4\sqrt{Dt}$, 则可按一维无穷长处理。

利用菲克第二定律式(3-4)及一维无穷长的下述条件,

$$\text{初始条件: } t=0 \text{ 时, } \begin{cases} C = C_2, & x < 0 \\ C = C_1, & x > 0 \end{cases}$$

$$\text{边界条件: } t \geq 0 \text{ 时, } \begin{cases} C = C_2, & x = -\infty \\ C = C_1, & x = \infty \end{cases}$$

采用玻耳兹曼变换, 即令

$$\lambda = x/\sqrt{t}$$

再令

$$\beta = \lambda/(2\sqrt{D}) = x/(2\sqrt{Dt})$$

求解得到

$$C(x, t) = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta) \quad (3-12)$$

式中, $\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$ —— 高斯误差函数。

扩散偶成分随时间变化的关系如图 3-4 所示。

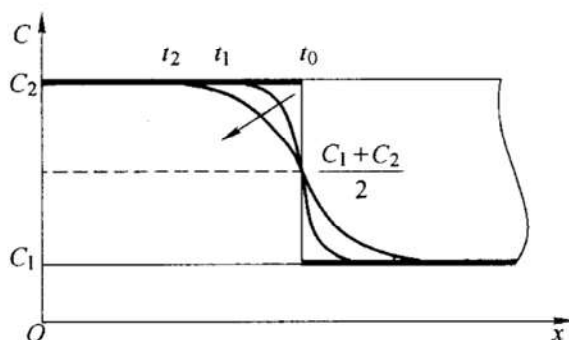


图 3-4 一维无穷长物体的扩散

表 3-1 为误差函数表, 其中 $\beta = x/(2\sqrt{Dt})$, 表中的数据为 $\text{erf}(\beta)$ 的函数值。

式(3-12)的用法之一是, 对于给定的扩散系统, 已知扩散时间 t , 可求出浓度分布曲线 $C(x, t)$; 用法之二是, 已知某一时刻的 $C(x, t)$ 曲线, 可求出不同浓度下的扩散系数。

表 3-1 误差函数表 $\text{erf}(\beta)$, β 由 0 到 2.7

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1439	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3684	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5204	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5979
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7864	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8249	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8168
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
β	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
$\text{erf}(\beta)$	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9999

(2) 半无穷长系统 在半无穷长系统中, 如图 3-4 所示, 设表面浓度 $C_s = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 保持不变, 而在距表面无穷远处 C_1 保持不变, 求浓度 C_x 随距表面距离 x

与时间 t 的关系。利用一维无穷长系统的解式(3-12)及 $C_s = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 的关系, 则对于半无穷长系统(一般用 C_0 代替上述的 C_1):

$$\text{扩散方程的解为} \quad \frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf}(\beta) \quad (3-13)$$

半无穷长系统扩散的浓度分布如图 3-5 所示。

对于金属表面的渗碳、渗氮处理来说, 金属外表面的介质浓度 C_s 就是该温度下金属对相应气体的饱和溶解度。

(3) 瞬时平面源 在单位面积的纯金属表面敷以扩散元素组成平面源, 然后对接成扩散偶进行扩散。

边界条件为

$$t=0 \text{ 时 } \begin{cases} C=0, & |x| > 0 \\ C=\infty, & x=0 \end{cases}$$

则

$$C = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3-14)$$

式中, α 为扩散物质的总量。

图 3-6 中给出了瞬时平面源扩散后浓度与距离关系曲线。

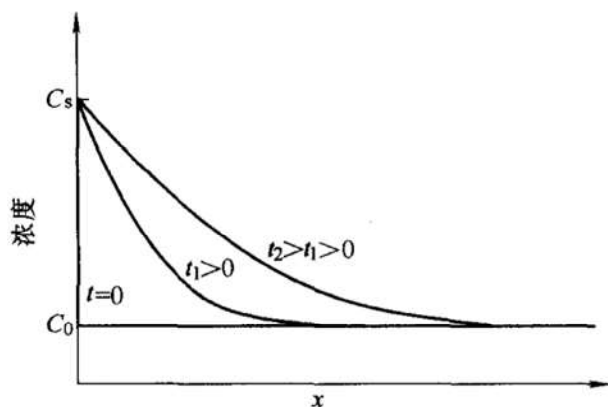


图 3-5 半无穷长系统的扩散

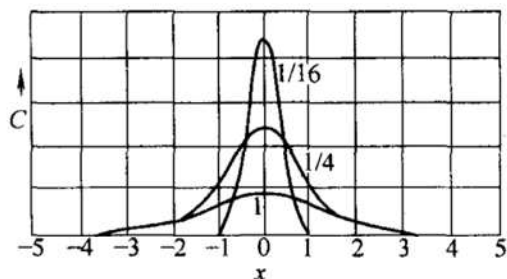


图 3-6 瞬时平面源扩散后浓度与距离关系曲线

(图中的数字表示不同的 Dt 相对值, 而横坐标为 x 的相对值)

(4) 有限长物体中的扩散 有限长物体的定义是指其尺度小于扩散区的长度 $4\sqrt{Dt}$, 从而扩散的范围遍及整个物体。例如, 均匀分布于薄板中的物质(其浓度为 C_0)向外界扩散, 以及圆周面封闭, 物质仅沿轴向向外扩散的情况等, 如图 3-7 所示。

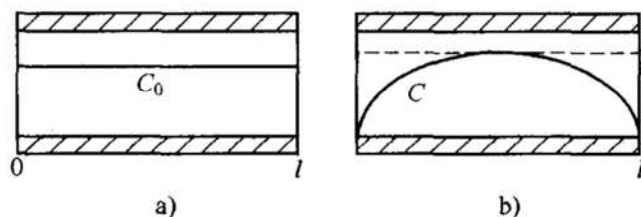


图 3-7 有限长物体中的扩散

a) 原试样 b) 扩散 t 时间后

利用分离变量法, 将偏微分方程式(3-4)变为常微分方程。

则有

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= Z(x) \frac{dT}{dt} \\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= T(t) \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \\ \frac{dT}{DTdt} &= \frac{d^2 Z}{Z dx^2} = -\lambda^2 \end{aligned}$$

可以得到式(3-4)由级数表示的通解

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin \lambda_n x + B_n \cos \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 D t) \quad (3-15)$$

式中, A_n 、 B_n 分别为级数的待定常数; λ_n 为浓度变化的波长。 A_n 、 B_n 、 λ_n 均可由初始条件和边界条件确定。

3. D - C 关系

在实际情况下, 扩散系数 D 与浓度 C 是相关的。因此, 菲克第二定律公式中的 D 不能从括号中提出, 也就不能用普通的解析法求解。

俣野(Matano)方法是从实验浓度 $C(x)$ 出发, 计算出不同浓度下的扩散系数 $D(C)$ 。

初始条件 $t = 0$ 时 $C = C_1, x > 0$

$C = C_2, x < 0$

求解方程 $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$

引入参量 $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$

得到 $-\frac{\lambda}{2t} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{1}{t} \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right)$

故 $D = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_c \int_{c_1}^{c_2} x dC \quad (3-16)$

根据上式, D 可以表示为, 在俣野坐标系中某一浓度所对应的浓度分布曲线的斜率倒数与该曲线积分(面积)的乘积。所谓俣野坐标系, 是在 $\int_{c_1}^{c_2} x' dC = 0$ 条件下以 $x' = 0$ 为原点的坐标系。 $x' = 0$ 所决定的平面即俣野面。

4. 克根达耳(Kirkendall)效应及达肯公式

(1) 克根达耳效应 1947 年, 克根达耳和斯密吉斯加斯用实验证明了在互扩散过程中组元的扩散系数不同, 以及置换式扩散的空位机制。

实验如图 3-8 所示。在黄铜与其镀层铜中间包入钼丝, 其中钼丝仅作为标志物, 在整个实验过程中不参加扩散反应。扩散组元是铜和锌, 二者构成置换式固溶体。

在置换式固溶体的扩散过程中, 放置在原始界面上的标志物朝着低熔点元素的方向移动, 移动速率与时间成抛物线关系。

造成这种现象的原因是: 低熔点组元扩散快, 高熔点组元扩散慢, 就是这种不等量的原子交换造成了克根达耳效应。

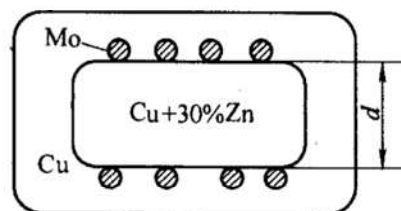


图 3-8 克根达耳实验

克根达耳效应的实际意义有以下几点：①揭示了扩散宏观规律与微观机制的内在联系，具有普遍性；②直接否定了置换式固溶体扩散的换位机制，支持了空位机制；③扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数。

克根达耳效应往往会产生副作用。若晶体收缩完全，原始界面会发生移动；若晶体收缩不完全，在低熔点金属一侧会形成分散的或集中的空位，总数超过平衡空位浓度，形成克根达耳孔洞，并造成晶体表面凹凸，如图 3-9 所示。因而，往往引起电子器件的断线、击穿、性能劣化、失效，或无法达到烧结致密化等不利影响。

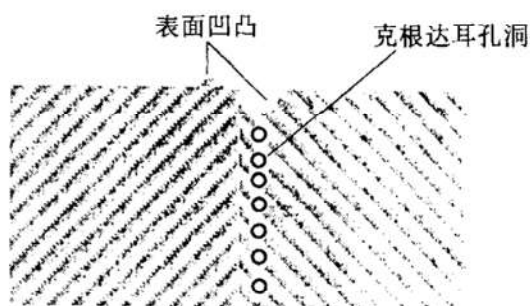


图 3-9 克根达耳效应的副作用

(2) 达肯 (Darken) 公式 对于克根达耳效应，引入两个平行的坐标系，将扩散分为本征扩散和整体收缩两部分。其中本征扩散是相对于动坐标系 (坐落在晶面上和晶面一起运动的点阵坐标系，或简单地认为是固定在克根达耳标志上的坐标系) 而言；综合扩散为本征扩散和整体收缩效果之和。此时，A、B 二组元的本征扩散通量分别为

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A v$$

$$J_B = -D \frac{\partial C_B}{\partial x} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + C_B v$$

式中， D_A 、 D_B 为分扩散系数； v 为 x 处晶面的平移速度。

假设在扩散过程中，点阵常数不变，晶体中各点的密度不变，截面积不变，则有

$$C_A + C_B = \text{常数}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$$

故

$$D = \frac{C_B}{C_A + C_B} D_A + \frac{C_A}{C_A + C_B} D_B = N_B D_A + N_A D_B \quad (3-17)$$

式中， N_A 、 N_B 分别是 A 组元和 B 组元的质量分数或摩尔分数。

由式(3-17)可知，扩散系统的综合扩散系数 D 为两组元分扩散系数 D_A 、 D_B 的加权平均，且对 D 影响大的是质量分数或摩尔分数小的组元。

利用 $J_A = -J_B$ ，得晶面(克根达耳面)的迁移速度为

$$\left. \begin{aligned} v &= (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x} \\ v &= (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (3-18)$$

3.1.4 扩散的微观机制

1. 随机行走

从统计意义上讲,晶体中原子运动的特点是,在某一时刻大部分原子作振动,个别原子作跳动;对一个原子来讲,大部分时间它作振动,某一时刻它发生跳动。显然,晶体中的扩散过程,即是原子在晶体中无规则跳动的结果。换句话说,只有原子发生从阵点位置到邻近阵点位置的跳动,才会对扩散过程有直接的贡献。

扩散原子向任意方向跳动的几率相等,走过的是曲折的路径,这种运动方式称为随机行走。

利用原子跳动的随机行走模型,可以导出扩散系数同微观跳动频率和跳动距离之间的关系,并由爱因斯坦方程表示如下:

$$D = \alpha' \Gamma \delta^2 \quad (3-19)$$

式中, D 为扩散系数; α' 为几何参数(决定于物质结构); Γ 为原子跳动频率; δ 为原子跳动距离。

2. D 的微观表示

对于一维扩散的情况:

$$\begin{aligned} J &= J_{12} - J_{21} \\ &= \frac{1}{2} (n_1 \Gamma - n_2 \Gamma) \\ &= \frac{1}{2\tau} (n_1 - n_2) \end{aligned}$$

式中, n_1 、 n_2 为平面 1 和平面 2 的扩散原子面密度; Γ 为原子的跳动频率; τ 为原子在平衡位置的逗留时间, 且 $\Gamma = \frac{1}{\tau}$ 。

在一维扩散下, 浓度 C 与扩散原子的面密度之间的关系为

$$C\delta = n$$

则

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} (n_1 \Gamma - n_2 \Gamma) = \frac{1}{2} \Gamma (C_1 - C_2) \delta \\ &= \frac{1}{2} \Gamma \frac{C_1 - C_2}{\delta} \delta^2 \\ &= -\frac{1}{2} \Gamma \delta^2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

故

$$D = \frac{1}{2} \Gamma \delta^2 = \frac{1}{2\tau} \delta^2 = \frac{1}{2} \Gamma a^2 \quad (3-20)$$

在二维扩散下:

$$D = \frac{1}{4} \Gamma a^2$$

对于三维扩散的情况有

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \delta^2 = \frac{1}{6} \Gamma a^2 \quad (3-21)$$

对于不同的晶体结构, 考虑原子可跳动的路径, 有一般的关系式为

$$D = \alpha \Gamma a^2 \quad (3-22)$$

式中, α 称为几何因子, 是决定于晶体结构的参数; a 是点阵常数。

例如, 对于 FCC 的八面体间隙扩散: $D = \frac{1}{12} \Gamma a^2$, 几何因子为 $\frac{1}{12}$;

对于 BCC 的八面体间隙扩散: $D = \frac{1}{24} \Gamma a^2$, 几何因子为 $\frac{1}{24}$ 。

3. 微观机制

在对扩散规律的深入研究过程中, 人们提出了各种不同的扩散微观机制:

(1) 直接换位机制 该机制认为, 原子的扩散是通过相邻两原子直接对调位置而进行的。但两原子的直接换位, 势必引起它们附近晶格的强烈畸变。因此, 这种扩散机制在实际上是不大可能的。

(2) 间隙机制 该机制适用于间隙式固溶体中间隙原子(H、C、N、O、B等)的扩散。在扩散过程中, 间隙原子从一个间隙位置跳动到另一个间隙位置, 而阵点的原子认为是不迁移的。

(3) 空位机制 处于晶体点阵结点位置的原子与近邻空位交换位置而实现原子迁移, 这种扩散机制称为空位机制。实现空位扩散的条件是, 扩散原子近邻存在空位。空位机制适用于置换式固溶体中原子的扩散。在置换式固溶体中, 因为原子尺寸相差不大, 因此, 一般来说不能进行间隙扩散。

就上述三种扩散机制而言, 间隙机制是间隙式固溶体中间隙原子扩散的主要机制; 空位机制是 FCC 金属中扩散的主要机制, 在 BCC 和 HCP 金属、离子化合物中, 它也起到重要作用。

除此之外, 还有一些其他的扩散机制, 包括环行机制、填隙子机制、挤列子机制等。

4. 扩散激活能的概念

一个扩散原子必须从它周围的原子中间挤过去才能到达新的位置。为此需要提供足够的能量以推动原子发生跳动。图 3-10 分别针对空位机制和间隙机制给出扩散激活能的示意。

原子原来处于低能量的相对稳定的位置, 为了运动到新的位置, 必须克服一个能垒。这个能垒就等于扩散激活能 Q 。通常, 热能向原子和离子提供了越过这个能垒的能量。

通常, 一个间隙原子挤过周围的原子所需的能量较少, 所以间隙扩散的激活能 Q_i 比空位扩散的激活能 Q_v 要小(图 3-10)。

原子和离子扩散的能力随着温度或它们具有的热能的增加而增加。原子或离子发生跳动的频率 Γ 同温度或热能有关, 并由阿累尼乌斯(Arrhenius)方程表示:

$$\Gamma = C_0 \exp(-Q/RT) \quad (3-23)$$

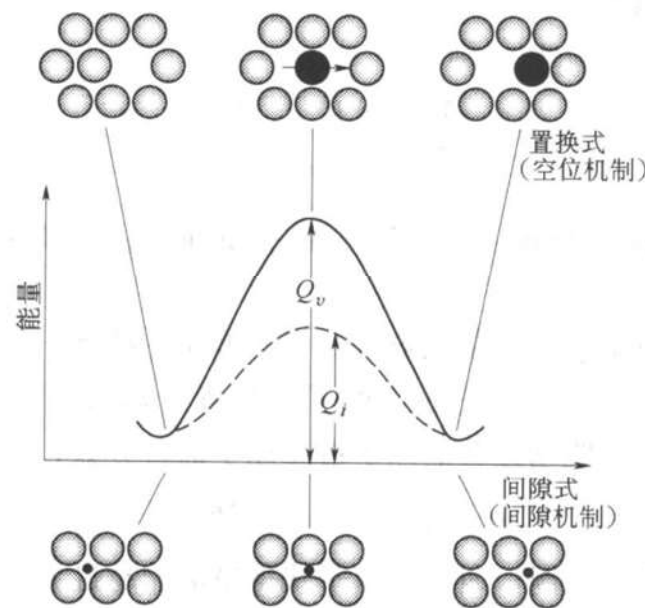


图 3-10 空位机制和间隙机制中扩散激活能的示意

式中， C_0 是一个常数； R 是摩尔气体常数($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)； T 是热力学温度(K)； Q 是激活能($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)，即使一个阿伏加德罗常数的原子或离子移动所需的能量。

如果以 $1/T$ 为横坐标，以 $\ln\Gamma$ 为纵坐标，可以绘制出函数图像(图 3-11)，曲线的斜率就是 $-Q/R$ ，因此， Q 是可以计算的。

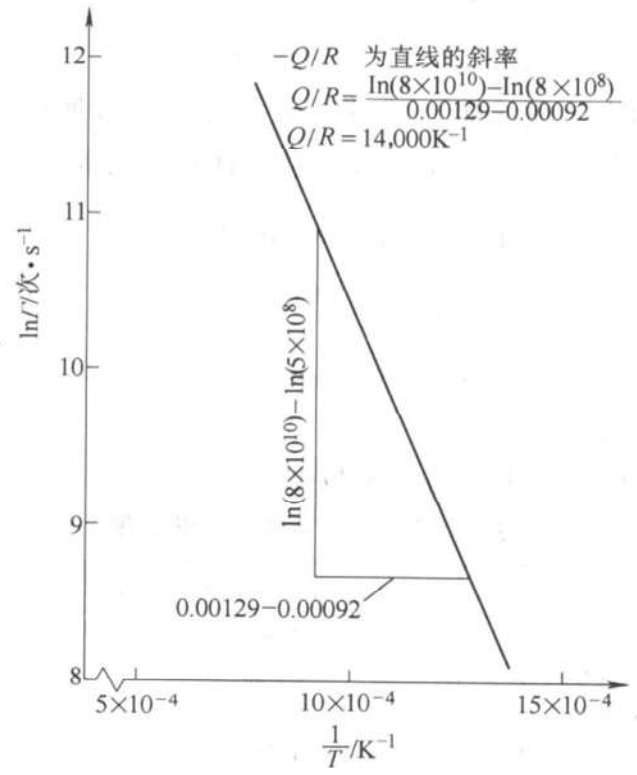


图 3-11 根阿累尼乌斯方程所作的 $\ln\Gamma-1/T$ 直线

5. 扩散系数的表达式

设原子的振动频率为 P_1 , 则

$$P_1 = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\frac{\delta}{2} / v_x} = \frac{2v_x}{\delta} = \gamma_0$$

式中, v_x 是原子的振动速度; δ 是原子的平衡间距; γ_0 是向各个方向振动的频率。

由于晶体中的原子必须具备足够高的额外能量(对于一个原子为 Δg^* , 对于 1mol 原子为 ΔG^*), 才能跳离它原来的平衡位置。则在任何时刻, 具有足够能量、可以变换位置发生跳动迁移的原子占总原子的百分数, 即激活几率为

$$P_2 = e^{-\Delta g^*/kT} = e^{-\Delta G^*/RT} \quad (3-24)$$

(1) 对于直接换位机制 通过对原子获得激活能越过势垒的几率计算, 并利用玻耳兹曼方程可以得到跳动频率为

$$\Gamma = P_1 P_2 = \nu_0 e^{-\Delta G^*/RT}$$

利用式(3-22), 有 $D = \alpha a^2 \nu_0 e^{-\Delta G^*/RT} = \alpha a^2 \nu_0 e^{-(\Delta H^* - T\Delta S^*)/RT}$
 $= \alpha a^2 \nu_0 e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$

令 $D_0 = \alpha a^2 \nu_0 e^{\Delta S^*/R}$ ——频率因子。

故 $D = D_0 e^{-\Delta H^*/RT} = D_0 e^{-Q/RT} \quad (3-25)$

在直接换位机制中, 激活能 Q 非常大, 因此, 直接换位机制的可能性很小。

(2) 对于间隙机制 与直接换位机制中的计算方法相同, 即

跳动频率 $\Gamma = P_1 P_2 = \nu_0 e^{-\Delta G^*/RT}$

扩散系数 $D = D_0 e^{-\Delta H^*/RT} = D_0 e^{-Q/RT}$

频率因子 $D_0 = \alpha a^2 \nu_0 e^{\Delta S^*/R}$

但此时的激活能 Q 要小得多。

表 3-2 给出常用材料系统中的扩散数据。

表 3-2 常用材料系统的扩散数据

扩散类型	扩散系统	扩散激活能 $Q/4.18\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率因子 $D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
间隙扩散	C 在 FCC Fe 中	32900	0.23
	C 在 BCC Fe 中	20900	0.011
	N 在 FCC Fe 中	34600	0.0034
	N 在 BCC Fe 中	18300	0.0047
	H 在 FCC Fe 中	10300	0.0063
	H 在 BCC Fe 中	3600	0.0012

(续)

扩散类型	扩散系统	扩散激活能 $Q/4.18\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	频率因子 $D_0/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
自扩散 (空位扩散)	Pb 在 FCC Pb 中	25900	1.27
	Al 在 FCC Al 中	32200	0.10
	Cu 在 FCC Cu 中	49300	0.36
	Fe 在 FCC Fe 中	66700	0.65
	Zn 在 HCP Zn 中	21800	0.1
	Mg 在 HCP Mg 中	32200	1.0
	Fe 在 BCC Fe 中	58900	4.1
	W 在 BCC W 中	143300	1.88
	Si 在 Si (共价键) 中	110000	1800.0
	C 在 C (共价键) 中	163000	5.0
异质扩散 (空位扩散)	Ni 在 Cu 中	57900	2.3
	Cu 在 Ni 中	61500	0.65
	Zn 在 Cu 中	43900	0.78
	Ni 在 FCC Fe 中	64000	4.1
	Au 在 Ag 中	45500	0.26
	Ag 在 Au 中	40200	0.072
	Al 在 Cu 中	39500	0.045
	Al 在 Al_2O_3 中	114000	28.0
	O 在 Al_2O_3 中	152000	1900.0
	Mg 在 MgO 中	79000	0.249
	O 在 MgO 中	82100	0.000043

(3) 对于空位机制 同样可得到

$$\text{跳动频率 } \Gamma = P_1 P_2 P_3 = \nu_0 e^{-\Delta G^*/RT} e^{-\Delta G_v^*/RT}$$

式中, P_3 为空位出现的几率; ΔG_v^* 为空位形成能。

$$\text{扩散系数 } D = D_0 e^{-(\Delta H^* + \Delta H_v^*)/RT} = D_0 e^{-Q/RT}$$

$$\text{频率因子 } D_0 = \alpha a^2 \nu_0 e^{(\Delta S^* + \Delta S_v^*)/R}$$

此时的激活能 $Q = \Delta H^* + \Delta H_v^*$ 。有关激活能的数据请见表 3-2。

3.1.5 扩散热力学及影响扩散的因素

1. 扩散定律的普遍形式

从热力学角度看, 扩散是由于化学位的不同而引起的, 各组元的原子总是由高化学位区向低化学位区扩散。扩散的真正推动力与其说是浓度梯度不如说是化学位梯度更确切; 平衡时, 各组元的化学位梯度为零。这就是有关扩散过程的热力学理论, 它更具有普遍性, 更能说明扩散过程的实质。

从热力学看, 在恒温恒压下, 固溶体的自由能变化 $\Delta G < 0$ 才是引起扩散的真正原因。

若一系统中由于一定的原因出现化学位 μ_i 随距离的变化, 则扩散通量为

$$J = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

式中, B_i 为原子在单位力作用下的速度, 称为迁移率。

合金中 i 组元的化学位为

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

式中, μ_i^0 为一常数, 定义为 i 组元在标准状态时的化学位; a_i 为活度, 且有 $a_i = \gamma_i N_i$, 其中 γ_i 为活度系数, N_i 为 i 组元的摩尔分数。

由此可得菲克定律的普遍形式:

$$\begin{aligned} J_i &= -B_i RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} C_i - B_i kT \frac{\partial C_i}{\partial x} \\ &= -B_i RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x} \end{aligned} \quad (3-26)$$

将式(3-26)与式(3-1)作一比较, 可得

$$D_i = B_i RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right]$$

容易证明

$$D_i = B_i RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right] \quad (3-27)$$

式中括号内部分为热力学因子。

2. 影响扩散的因素

凡是与化学位有关的因素, 都会影响扩散。

(1) 温度的影响 根据扩散系数与温度关系的表达式(3-25)知:

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

可以看出, 扩散系数与温度呈指数关系。温度越高, 原子能量越大, 越容易迁移, 因此扩散系数越大。

为便于使用图解法(参照图 3-11)表示扩散系数与温度的关系, 对上式两边取对数得到:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (3-28)$$

若以 $\ln D$ 为纵坐标, 以 $1/T$ 为横坐标作图, 式(3-28)表示 $\ln D$ 与 $1/T$ 呈直线关系, 其中 $\ln D_0$ 为直线截距, 而 $-\frac{Q}{R}$ 为直线斜率。

(2) 扩散组元的影响

1) 组元特性。原子在点阵中扩散需要克服能垒, 即需要部分地破坏临近原子的结合键才能实现跃迁。因此, 扩散激活能必然与表征原子间结合力的微观参

量及宏观参量有关。

组元特性对扩散的影响主要体现在以下几个方面：①固溶体中组元尺寸相差越大， Q 越小， D 越大；②组元间亲和力越强(电负性差越大)， D 越小；③溶解度越小，扩散越容易， D 越大；④在以一价贵金属(如 Ag)为溶剂的合金中，若溶质元素的原子价越大或原子序数越大， D 越大；⑤ T_m 、 L_m 、 L_s 越高，或 α 、 κ 越小， Q 越大，则 D 越小。

2) 组元浓度。溶质浓度对扩散系数的影响是通过 Q 和 D_0 两个参数共同作用的。通常是 Q 值增大， D_0 值也增大； Q 值减小， D_0 值也减小。

3) 第三组元的影响。第三组元对扩散的影响比较复杂，有的促进扩散，有的阻碍扩散。其影响主要由以下几个方面引起：①改变扩散组元的活度；②引起点阵畸变、改变迁移率，从而改变扩散激活能；③细化晶粒，增加了短路扩散通道；④合金元素使空位浓度改变，通过短程交互作用改变了杂质近邻原子的跃迁几率。

(3) 晶体结构的影响 晶体结构对扩散的影响主要体现在：①在密堆结构中的扩散比在非密堆结构中要慢；②在间隙式固溶体中的扩散比置换式固溶体扩散快；③各向异性时，沿原子密排的方向扩散慢，非密排的方向扩散快。

(4) 短路扩散 在多晶体中，物质沿着表面、界面、位错等缺陷部位进行的扩散，称为短路扩散。在这三种短路扩散中又以表面扩散的扩散系数为最大。表 3-3 以钚在钨中的互扩散和银的自扩散为例，比较了表面扩散、晶界扩散和体扩散的频率因子 D_0 和扩散激活能 Q 。根据扩散系数的表达式(3-25)及表中的数据可以看出，表面扩散系数远大晶界扩散系数，二者又远大于体扩散系数。

表 3-3 表面扩散、晶界扩散和体扩散的频率因子 D_0 和扩散激活能 Q 的比较

扩散系统	钚在钨中的互扩散		银的自扩散	
参 数	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/4.18\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/4.18\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
表面扩散	0.47	66400	0.068	8900
晶界扩散	0.74	90000	0.24	22750
体 扩 散	1.00	120000	0.99	45700
扩散系数表达式	$D = D_0 e^{-Q/RT}$			

温度较低时，短路扩散起主要作用；温度较高时，体扩散起主要作用。

应当注意，晶界扩散虽然快，但因晶界体积小，对总扩散系数影响不大。随着颗粒的细化，如纳米材料，晶界的影响将变得很大。

3.1.6 反应扩散

1. 反应扩散动力学

由扩散造成的浓度分布及由合金系统决定的不同相所对应的固溶度，势必在

扩散过程中产生中间相。这种通过扩散而形成新相的现象称为反应扩散，也称为相变扩散或称多相扩散。

反应扩散包括两个过程：一是扩散过程；二是当界面上达到一定浓度时即发生相变的反应过程。

2. 反应扩散实例

若纯铁在 880°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，随之发生反应扩散。

如图 3-12 所示， C_1 是 880°C 时铁素体中碳的饱和浓度， C_2 和 C_3 是奥氏体中碳的最低浓度和饱和浓度。若在渗碳过程中保持试样表面的碳浓度为 C_3 ，随着扩散过程的进行， γ 、 α 两相的界面将向右移动，相界面两边的碳浓度分别保持 C_2 和 C_1 不变。

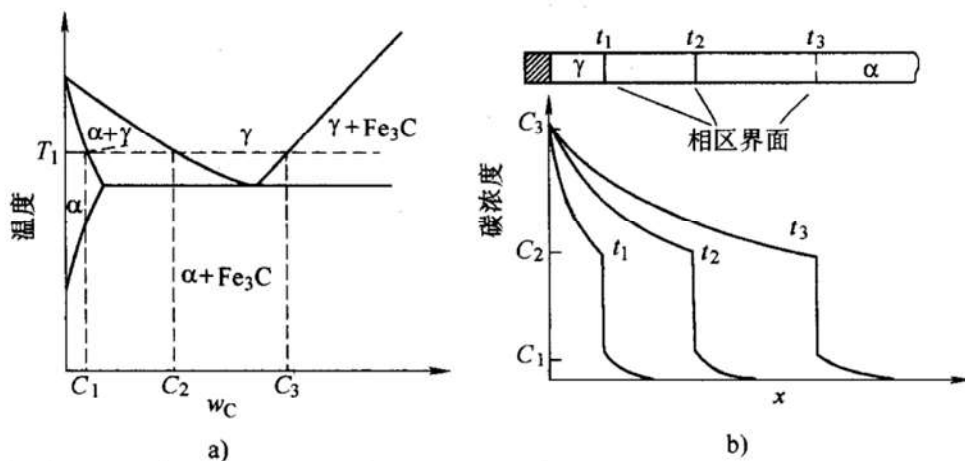


图 3-12 纯铁表面渗碳

a) Fe-Fe₃C 相图之一角 b) 渗层中的相及碳浓度分布

3.2 释疑解惑

3.2.1 关于菲克第一定律应当注意哪些问题

1) 该定律是一个唯象的关系式，并不涉及扩散系统内部原子运动的微观过程。

2) 式中的负号是为了在规定 D 为正的前提下保证扩散方向与浓度降低方向相一致。

3) D 反映了扩散系统的特性，并不仅仅取决于某一种组元的特性。

4) 不仅适用于扩散系统的任何位置，而且适用于扩散过程的任一时刻。

5) 菲克第一定律既适用于稳态扩散，又适用于非稳态扩散。但实用中多用

于稳态扩散的求解, 即 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为常数的情况。

3.2.2 用球对称稳态扩散分析固态相变过程中球形晶核的生长速率

如图 3-13 所示, 成分为 C_0 的单相 α 固溶体从高温冷却, 进入双相区并在 T_0 保温。此时, 会在过饱和固溶体 α' 中析出成分为 $C_{\beta\alpha}$ 的 β 相, 与之平衡的 α 相成分为 $C_{\alpha\beta}$ 。在晶核生长初期, 设 β 相晶核半径为 r_1 , 母相在半径为 r_2 的球体中成分由 C_0 逐渐降为 $C_{\alpha\beta}$, 随着时间由 t_0, t_1, t_2 变化, 浓度分布曲线逐渐变化, 相变过程中各相成分分布如图 3-14 所示。

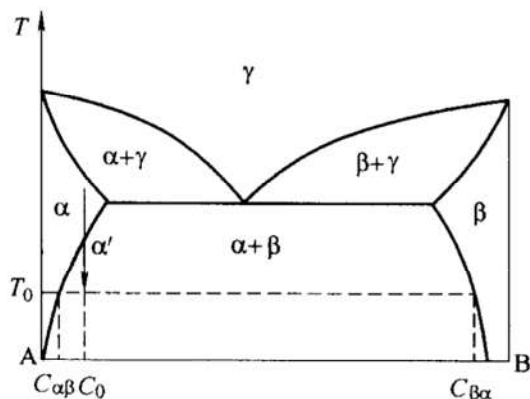


图 3-13 过饱和固溶体的析出

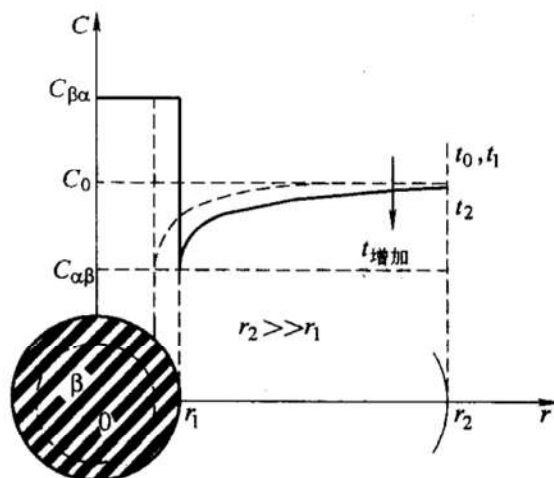


图 3-14 球形晶核的生长过程

一般说来, 这种相变速度较慢, 而且涉及的范围较广, 因此可将晶核生长过程当作准稳态扩散处理, 即在晶核生长初期任何时刻, 浓度分布曲线保持不变。由球对称稳态扩散的分析结果式(3-11), 并利用 $r_2 \gg r_1$, 即新相晶核很小、扩散范围很大的条件。应特别注意, 式(3-11)分析的对象是内径为 r_1 , 外径为 r_2 的球壳, 由扩散向外通过球壳的流量为 $\frac{dm}{dt}$, 其负值即为新相晶核的质量生长速率。

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= D \cdot 4\pi r_1 r_2 \left(\frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \right) \approx D \cdot 4\pi r_1^2 \frac{C_2 - C_1}{r_1} \\ &= D \cdot 4\pi r_1^2 \frac{C_0 - C_{\alpha\beta}}{r_1} \end{aligned}$$

球形 β 相生长质量 dm 是经其外部的球壳由外向里扩散而得, 则有

$$dm = 4\pi r_1^2 dr_1 (C_{\beta\alpha} - C_{\alpha\beta}) = 4\pi r_1^2 D \frac{C_0 - C_{\alpha\beta}}{r_1} dt$$

得球形新相颗粒生长速率, 即新相颗粒半径 r_1 与时间 t 的关系为

$$r_1^2 = 2D \frac{C_0 - C_{a\beta}}{C_{\beta\alpha} - C_{a\beta}} t \quad (3-29)$$

3.2.3 关于一维无穷长系统扩散问题的讨论

1. 公式的应用

一维无穷长系统扩散满足如下公式：

$$C(x, t) = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta) \quad (3-30)$$

(1) 已知 t 求 $C(x, t)$ 对于给定的扩散系统，可通过查表 3-2 或表 3-3 获得扩散系数 D ，若已知扩散时间 t ，根据 D 、 t 以及确定的 x ，求出 $\beta = x / (2\sqrt{Dt})$ ，再查表 3-1 求出 $\operatorname{erf}(\beta)$ ，代入式(3-30)即可求出 $C(x, t)$ 。

(2) 已知某一时刻的 $C(x, t)$ 曲线，可求出不同浓度下的扩散系数 由 $C(x, t)$ 计算出 $\operatorname{erf}(\beta)$ ，查表 3-1 求出 β ， t 、 x 已知，利用 $\beta = x / (2\sqrt{Dt})$ 可求出扩散系数 D 。

2. 任一时刻 $C(x, t)$ 曲线的特点

1) 对于 $x=0$ 的平面，即原始接触面，有 $\beta=0$ ，即 $\operatorname{erf}(\beta)=0$ ，因此该平面的浓度 $C_0 = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 恒定不变。在 $x = \pm \infty$ ，即边界处的浓度，有 $C_{\infty} = C_1$ ， $C_{-\infty} = C_2$ ，即边界处浓度也恒定不变。

2) 曲线斜率。从公式中可以看出，浓度曲线是关于中心 $\left(x=0, C = \frac{C_1 + C_2}{2}\right)$ 对称的。而且随着时间的增加，曲线斜率变小，当 $t \rightarrow \infty$ 时，各点浓度都达到 $\frac{C_1 + C_2}{2}$ ，实现均匀化。

3. 抛物线规律

由式(3-30)可知，浓度 $C(x, t)$ 与 β 有一一对应的关系，由于 $\beta = x / (2\sqrt{Dt})$ ，因此 $C(x, t)$ 与 x/\sqrt{t} 之间也存在一一对应的关系。设 $K(C)$ 是决定于 C 的常数，则必有：

$$x^2 = K(C)t \quad (3-31)$$

该式就称为扩散的抛物线规律，其应用范围为不发生相变的扩散。如图3-15所示，保持表面浓度 C_s 不变，若等浓度 C_e 的扩散距离之比为 1:2:3:4，则相应所用的扩散时间之比应为 1:4:9:16。

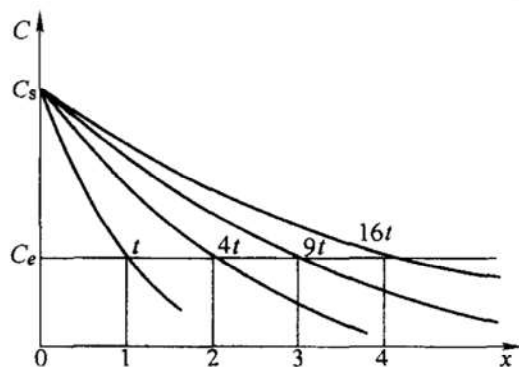


图 3-15 抛物线扩散规律

4. 公式变形

式(3-30)可以写成

$$\begin{aligned} C &= \frac{C_2 + C_1}{2} - \left(\frac{C_2 + C_1}{2} - C_1 \right) \operatorname{erf}(\beta) \\ &= C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] + C_1 \operatorname{erf}(\beta) \end{aligned} \quad (3-32)$$

式中, $C_0 = \frac{C_2 + C_1}{2}$ 。

当 $C_1 = 0$ 时(镀层的扩散、异种金属的扩散焊), 有

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] \quad (3-33)$$

当 $C_0 = 0$ 时(除气初期、真空除气以及板材的表面脱碳等), 有

$$C = C_1 \operatorname{erf}(\beta) \quad (3-34)$$

5. 近似估算

由查表 3-1 可知, 当 $\beta = 0.5$ 时, $\operatorname{erf}(\beta) = 0.5204 \approx 0.5$, 亦即当 $x^2 = Dt$ 时, 根据上面 $C_1 = 0$ 时所得式(3-33)有 $C \approx 0.5 C_0$ 。

由于扩散, 如果某处的浓度达到初始浓度的一半, 一般称该处发生了显著扩散。关于显著扩散, 利用 $x^2 = Dt$, 给出 x 可求 t , 给出 t 可求 x 。

3.2.4 直接换位机制不是扩散的主要机制

由于原子近似刚性球体, 所以两原子对换位置时, 它们近邻的原子必须后退, 以让出适当的空间。当对调完毕后, 这些原子或多或少地恢复到原来的位置。这样的过程势必造成交换原子对附近的晶格产生强烈的畸变, 因而直接换位机制难以进行。

3.2.5 用扩散的微观机制说明空位浓度与晶体稳定性的关系

晶体中的结点并非完全被原子所占据, 存在一定的空位。而且空位的数量随温度的升高而增加, 在一定温度下对应着一定的空位浓度。从热力学角度, 在一定温度下存在一定浓度空位的晶体才是稳定的。

3.2.6 部分离子化合物在不同温度下的扩散机制

应当注意, 许多卤化物、氧化物等离子化合物的扩散系数以及离子电导在某一温度会发生突变, 如图 3-16 所示。这主要反映在高于或低

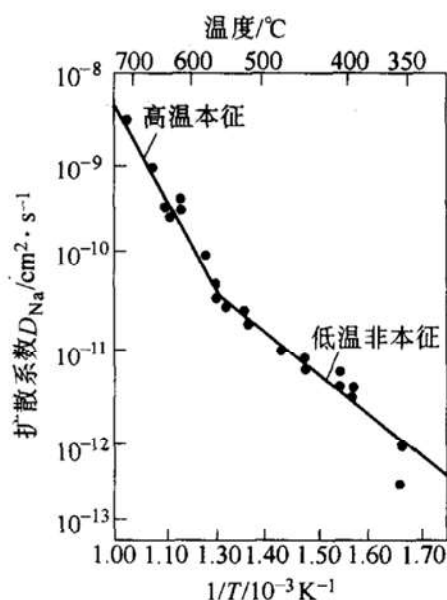


图 3-16 高温本征扩散和低温非本征扩散

(实验测定的 Na^+ 在 NaCl 中的扩散系数)

于这一温度受两种不同的扩散机制所控制：高温区是以热缺陷控制的扩散（包括弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷），称为本征扩散；低温区是以杂质控制的扩散，称为非本征扩散。

3.2.7 反应扩散(多相扩散)的重点问题讨论

如图 3-17 所示，在确定温度 T_0 下，试样表面浓度为 C_s ，对应 γ 相。随 x 的增加浓度逐渐降低，至 γ 相分解线时对应浓度为 $C_{\gamma\alpha}$ ， γ 相分解并产生 α 相，后者浓度为 $C_{\alpha\gamma}$ 。

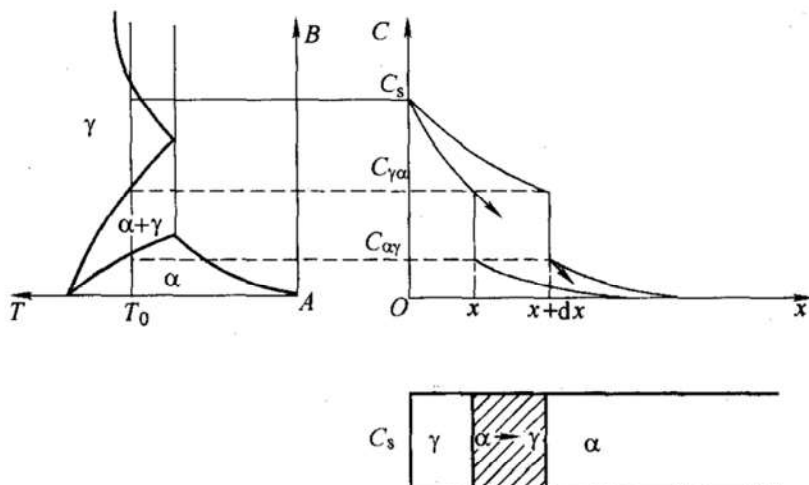


图 3-17 反应扩散相图与所对应的浓度分布和相分布

通过动力学分析，下面分别讨论三个方面的问题：

1. 相界面的移动速度

如图 3-17，设经 dt 时间， α 相与 γ 相的界面由 x 移至 $x + dx$ ，又设试样垂直于扩散方向的截面积为 1，则阴影区溶质质量的增加 δ_m 为

$$\begin{aligned}\delta_m &= (C_{\gamma\alpha} - C_{\alpha\gamma}) \cdot 1 \cdot dx \\ &= \left[-D_{\gamma\alpha} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\gamma,\alpha} + D_{\alpha\gamma} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\alpha,\gamma} \right] \cdot 1 \cdot dx\end{aligned}$$

由此得到

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{1}{C_{\gamma\alpha} - C_{\alpha\gamma}} \left[(Dk)_{\alpha\gamma} - (Dk)_{\gamma\alpha} \right] \frac{1}{\sqrt{t}} \\ &= A'(C) / \sqrt{t}\end{aligned}$$

两边积分得到相界面位置与时间的关系：

$$x = 2A'(C)\sqrt{t} = A(C)\sqrt{t}$$

或

$$x^2 = B(C)t \quad (3-35)$$

即新相移动的距离与时间成抛物线关系。以上推导过程中， $A'(C)$ 、 $A(C)$ 、 $B(C)$ 是与浓度相关的常数。抛物线关系是表征由扩散控制的新相生长(或反应)

速率的变化情况。

2. 相宽变化规律

有些相图中除了有端际固溶体, 尚有中间相出现。此时, 对于其中某一相 j , 可用下述公式求得其相宽:

$$w_j = B_j \sqrt{t} \quad (3-36)$$

式中, w_j 为 j 相区的宽度; B_j 称为反应扩散的速率常数。

3. 新相出现的规律

新相出现的规律决定于速率常数 B_j : ① $B_j > 0$, 说明 j 相与 $j+1$ 相的界面移动比 $j-1$ 相与 j 相的界面移动得快, 这种情况下, j 相可能出现; ② $B_j = 0$, 意味着 j 相与相邻两相的界面移动速度相等, 此时不会出现 j 相; ③ $B_j < 0$, 意味着 j 相的两个界面之间的距离要缩小, 此种情况下也不会出现 j 相。

3.3 解题示范

例 3-1 设观察到有间隙原子的扩散过程, 在 500°C 时迁移速率为 5×10^8 次/s, 在 800°C 时迁移速率为 8×10^{10} 次/s。试计算该过程的激活能 Q 。

解: 根据公式(3-23)为

$$\Gamma = C_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$$\text{所以} \quad 5 \times 10^8 = C_0 \exp\left[\frac{-Q}{1.987(500 + 273)}\right] = C_0 \exp(-0.000651 Q)$$

$$8 \times 10^{10} = C_0 \exp\left[\frac{-Q}{1.987(800 + 273)}\right] = C_0 \exp(-0.000469 Q)$$

综合上面两式可得

$$8 \times 10^{10} = \frac{(5 \times 10^8) \exp(-0.000469 Q)}{\exp(-0.000651 Q)}$$

由此求得

$$Q = 27.880 \text{ cal/mol} = 116.73 \text{ J/mol}$$

例 3-2 设一个厚为 0.1 cm 的 Si 圆片, 初始时每 1 千万个 Si 原子中含有一个磷原子。经加工处理后, 在表面的每 1 千万个 Si 原子中含有 400 个磷原子。如图 3-18 所示。试计算该硅圆片的线浓度梯度和体积浓度梯度。硅的点阵常数是 0.543 nm 。

解: 首先分别计算试样内部和表层的磷原子浓度:

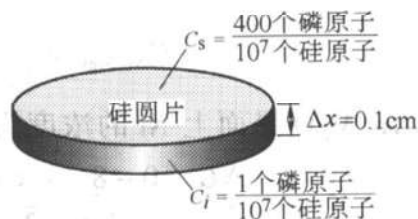


图 3-18 硅圆片

$$C_i = \frac{1}{1 \times 10^7} \times 100\% = 0.00001\%$$

$$C_s = \frac{400}{1 \times 10^7} \times 100\% = 0.004\%$$

则线浓度梯度为 $\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0.00001\% - 0.004\%}{0.1} = -0.0399\%/\text{cm}$

要计算体积浓度梯度, 首先要求得硅的晶胞体积:

$$V_{\text{晶胞}} = (5.4307 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

由于硅晶体属于金刚石结构, 每个晶胞含有 8 个原子, 则 10^7 个硅原子按金刚石

结构排列成的体积为 $V = \left[\frac{10^7}{8} \right] \times [1.6 \times 10^{-22}] \text{ cm}^3 = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$

则此体积中的硅原子和磷原子浓度分别为

$$C_i = \frac{1}{2 \times 10^{-16}} \text{ 个/cm}^3 = 5 \times 10^{15} \text{ 个/cm}^3$$

$$C_s = \frac{400}{2 \times 10^{-16}} \text{ 个/cm}^3 = 2 \times 10^{18} \text{ 个/cm}^3$$

体积浓度梯度为 $\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{5 \times 10^{15} - 2 \times 10^{18}}{0.1} = -1.995 \times 10^{19} \frac{\text{原子}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}$

例 3-3 如图 3-19 所示, 在镍(Ni)与钽(Ta)中间插入一个 0.05cm 厚的 MgO 层作为扩散屏障, 以阻止 Ni 与 Ta 两种金属之间的相互作用。在 1400℃ 时, Ni 原子能穿过 MgO 层扩散到 Ta 中。计算:

(1) 每秒钟通过 MgO 层的 Ni 原子数。

(2) Ni 原子层减少 1μm 厚度所需的时间是多少? 已知 Ni 原子在 MgO 中的扩散系数是 $9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 且 1400℃ 时 Ni 原子的点阵常数为 $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。

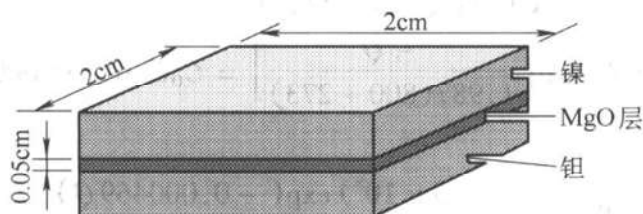


图 3-19 被 MgO 层隔离的 Ni 和 Ta

解: (1) 在 Ni 与 MgO 界面上 Ni 的浓度为

$$C_{\text{Ni/MgO}} = \frac{4 \text{ 镍原子/晶胞}}{(3.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8.57 \times 10^{22} \frac{\text{镍原子}}{\text{cm}^3}$$

在 Ta/MgO 界面上 Ni 的浓度为 0, 所以浓度梯度为

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0 - 8.57 \times 10^{22}}{0.05} \frac{\text{镍原子}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})} = -1.71 \times 10^{24} \frac{\text{镍原子}}{(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})}$$

Ni 通过 MgO 层的扩散通量为

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = (9 \times 10^{-12}) \times (-1.71 \times 10^{24}) \frac{\text{镍原子}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})} \\ &= 1.54 \times 10^{13} \frac{\text{镍原子}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

因此, 每秒钟透过 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 界面的 Ni 原子总数为

$$1.54 \times 10^{13} \times 2 \times 2 \text{ 镍原子/s} = 6.16 \times 10^{13} \text{ 镍原子/s}$$

(2) 在一秒钟之内, 从 Ni/MgO 界面扩散出去的 Ni 原子的体积为

$$\frac{6.16 \times 10^{13} \text{ 镍原子/s}}{8.57 \times 10^{22} \text{ 镍原子/cm}^3} = 0.72 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$$

则 Ni 层每秒钟减少的厚度为

$$\frac{0.72 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}}{4 \text{ cm}^2} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}$$

由此可得, Ni 层减少 $1\mu\text{m}$ 所需的时间为

$$\frac{10^{-4} \text{ cm}}{1.8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}} = 556000 \text{ s} = 154 \text{ h}$$

例 3-4 设有一个直径为 3cm , 长度为 20cm 的不渗漏的气缸。现用一纯铁薄膜将其从正中间隔成两半, 并不停地向其左侧缸内充入气体, 使该侧气体中恒定保持氮原子浓度为 $0.5 \times 10^{20} \text{ 个/cm}^3$, 氢原子浓度为 $0.5 \times 10^{20} \text{ 个/cm}^3$ 。而右侧缸内气体中氮原子的浓度则保持 $1 \times 10^{18} \text{ 个/cm}^3$, 氢原子浓度保持 $1 \times 10^{18} \text{ 个/cm}^3$ 。整个系统恒处于 700°C 的环境下。已知纯铁为 BCC 结构, 试确定该纯铁薄膜的厚度范围, 使得每小时通过该薄膜的氮原子不超过 1%, 同时允许每小时至少有 90% 的氢原子通过该薄膜。

解: 如图 3-20 所示, 气缸左侧所含氮原子总数为

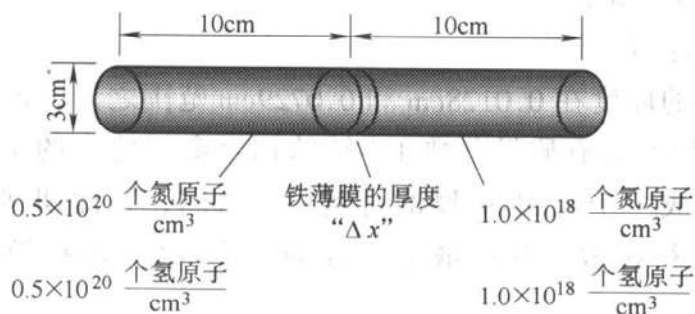


图 3-20 为不渗透气缸设计铁薄膜

$$0.5 \times 10^{20} \times \left(\frac{\pi}{4} \right) \times 3^2 \times 10 \text{ 个} = 35.343 \times 10^{20} \text{ 个}$$

薄膜的最小厚度应是允许每小时通过薄膜的 N 原子为 1%, 则每秒通过薄膜的 N 原子数为

$$\frac{0.01 \times 35.343 \times 10^{20}}{3600} \text{ 个/s} = 9.8 \times 10^{15} \text{ 个/s}$$

由此求得扩散通量为 $J_1 = \frac{(9.8 \times 10^{15})}{\left(\frac{\pi}{4} \right) \times 3^2} \text{ 个/(cm}^2 \cdot \text{s)} = 1.39 \times 10^{15} \text{ 个/(cm}^2 \cdot \text{s)}$

查表 3-2 并利用扩散系数表达式(3-25), 可计算 700℃ 下 N 原子在 BCC 铁晶体中的扩散系数为

$$D_N = 0.0047 \times \exp\left[\frac{-18300}{1.987 \times 973}\right] \text{cm}^2/\text{s} = 3.64 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$$

$$\text{又} \quad J = -D \left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \Delta x_1 &= -\frac{D_N \Delta C}{J_1} = -\frac{(3.64 \times 10^{-7}) \times (1 \times 10^{18} - 0.5 \times 10^{20})}{1.39 \times 10^{15}} \text{cm} \\ &= 0.0128 \text{cm} \end{aligned}$$

此即铁薄膜的最小厚度。

同样, 铁薄膜的最大厚度应是允许有 90% 的氢原子通过该薄膜, 则每秒通过该薄膜的氢原子数为

$$\frac{0.9 \times 35.343 \times 10^{20}}{3600} \text{个/s} = 8.8 \times 10^{17} \text{个/s}$$

$$\text{扩散通量为} \quad J_2 = \frac{(8.8 \times 10^{17})}{\left(\frac{\pi}{4}\right) \times 3^2} \text{个}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) = 1.25 \times 10^{17} \text{个}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

$$\text{又} \quad D_H = 1.86 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \Delta x_2 &= -\frac{D_H \Delta C}{J_2} = -\frac{(1.86 \times 10^{-4}) \times (1 \times 10^{18} - 0.5 \times 10^{20})}{1.25 \times 10^{17}} \text{cm} \\ &= 0.0729 \text{cm} \end{aligned}$$

此即铁薄膜的最大厚度。

因此, 铁薄膜的厚度在 0.0128cm 和 0.0729cm 范围之内, 即可满足要求。

例 3-5 考虑由纯钨与含有质量分数 1% 钍的钨合金间建立的扩散偶, 在 2000℃ 下放置几分钟后生成一个 0.01cm 厚的过渡层。试问, 在此期间, 钍原子若按下列几种扩散方式进行扩散, 其扩散通量各为多少? (1) 体扩散; (2) 晶界扩散; (3) 表面扩散。

解: BCC 钨的点阵常数是 0.3165nm, 所以每立方厘米含有的钨原子数为

$$\frac{2 \text{ 原子/晶胞}}{(0.3165 \times 10^{-7})^3 \text{cm}^3/\text{晶胞}} = 6.3 \times 10^{22} \text{原子/cm}^3$$

在钨合金 ($w_{\text{Th}} 1\%$) 中, 每立方厘米中含有的钍原子数为

$$(0.01) \times (6.3 \times 10^{22}) = 6.3 \times 10^{20} \text{原子/cm}^3$$

所以, 钍在两种金属中的浓度梯度为

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0 - 6.3 \times 10^{20}}{0.01} \text{原子}/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) = -6.3 \times 10^{22} \text{原子}/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})$$

(1) 体扩散

根据扩散系数表达式(3-25)并查表 3-3 得

$$D = 1.0 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp \left(\frac{-120\,000 \times 4.18 \text{ J/mol}}{\left(1.987 \times 4.18 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (2273 \text{ K})} \right) = 2.89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = - (2.89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}) \times (-6.3 \times 10^{22})$$

$$= 1.82 \times 10^{11} \frac{\text{原子}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}$$

(2) 晶界扩散

根据扩散系数表达式(3-25)并查表 3-3 得

$$D = 0.74 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp \left(\frac{-90\,000 \times 4.18 \text{ J/mol}}{\left(1.987 \times 4.18 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (2273 \text{ K})} \right) = 1.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = - (1.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}) (-6.3 \times 10^{22})$$

$$= 1.03 \times 10^{14} \frac{\text{原子}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}$$

(3) 表面扩散

根据扩散系数表达式(3-25)并查表 3-3 得

$$D = 0.47 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp \left(\frac{-66\,400 \times 4.18 \text{ J/mol}}{\left(1.987 \times 4.18 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (2273 \text{ K})} \right) = 1.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = - (1.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}) (-6.3 \times 10^{22})$$

$$= 1.22 \times 10^{16} \frac{\text{原子}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}$$

例 3-6 工业纯铁在 927℃ 下渗碳, 设工件表面很快达到渗碳饱和(1.3% 的碳), 然后保持不变, 同时碳原子不断向工件内部扩散。求渗碳 10h 后渗碳层中碳的浓度分布。

解: 由式(3-13)

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$$

已知 $C_s = 1.3\% \text{ C}, C_0 = 0,$

则 $C_x = C_s \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \right] = 1.3 \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \right]$

927℃ 时碳在铁中的扩散系数 $D = 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$

由此可得 $C_x = 1.3 \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{1.5 \times 10^{-7} t}} \right) \right] = 1.3 \left[1 - \text{erf} \left(1.29 \times 10^3 \frac{x}{\sqrt{t}} \right) \right]$

渗碳 10h 后渗碳层中碳的分布为

$$C_x = 1.3 [1 - \text{erf}(6.8x)]$$

例 3-7 已知 Al-Cu 合金 ($w_{\text{Cu}} = 0.04$) 中的析出反应受扩散所控制, 铜在铝中的扩

散激活能 $Q = 136 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 。如果为了达到最高硬度, 在 150°C 进行时效需要 10h, 问在 100°C 下进行时效需要多长时间? 已知 $R = 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

解: 根据公式(3-25) $D = D_0 e^{-Q/RT}$

可知, 铜在 150°C 、 100°C 时的扩散系数之比为

$$\begin{aligned}\frac{D_{150}}{D_{100}} &= \exp\left[-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{373}\right)\right] \\ &= \exp\left[-\frac{136 \times 10^3}{8.31}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{373}\right)\right] \\ &= 178\end{aligned}$$

扩散距离为

$$\delta = A \sqrt{Dt}$$

又

$$\sqrt{D_{150} t_{150}} = \sqrt{D_{100} t_{100}}$$

所以

$$t_{100} = \frac{D_{150}}{D_{100}} t_{150} = 178 \times 10\text{h} = 1780\text{h}$$

例 3-8 对表面含 $w_c 0.1\%$ 的钢齿轮作渗碳硬化处理, 提供使表面浓度保持 $w_c 1.2\%$ 的渗碳气氛, 并保持足够高温, 则碳会从表面扩散到钢的内部。现要求钢齿轮在距表面 0.2cm 深度处必须含 $w_c 0.45\%$, 请设计一个合适的渗碳处理过程, 以达到最佳性能。假设温度足够高(至少 900°C), 以保证铁为 FCC 结构。

解: 根据式(3-13) $\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

已知 $C_s = 1.2\% \text{ C}$, $C_0 = 0.1\% \text{ C}$, $C_x = 0.45\% \text{ C}$, $x = 0.2\text{cm}$

则 $\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \frac{1.2\% \text{ C} - 0.45\% \text{ C}}{1.2\% \text{ C} - 0.1\% \text{ C}} = 0.68 = \text{erf}\left(\frac{0.2\text{cm}}{2\sqrt{Dt}}\right)$

查误差函数表 3-1 得 $\frac{0.1\text{cm}}{\sqrt{Dt}} = 0.71 \Rightarrow Dt = \left(\frac{0.1}{0.71}\right)^2 \text{cm}^2 = 0.0198\text{cm}^2$

所以, 只要 D 与 t 的乘积为 0.0198cm^2 , 就满足题设条件。

对于 FCC 铁中碳的扩散有 $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$

查表 3-2 得 $D = 0.23 \exp\left(\frac{-32900}{1.987 \times T}\right) = 0.23 \exp\left(\frac{-16558}{T}\right)$

由此可得, 热处理的温度和时间应满足下面的关系:

$$t = \frac{0.0198\text{cm}^2}{D} = \frac{0.0198\text{cm}^2}{0.23 \exp(-16558/T) \text{cm}^2/\text{s}} = \frac{0.0861}{\exp(-16558/T)} \text{s}$$

例如: 温度(T)为 900°C (1173K)时, 时间(t)应为 $116174\text{s} = 32.3\text{h}$

温度(T)为 1000°C (1273K)时, 时间(t)应为 $36360\text{s} = 10.7\text{h}$

温度(T)为 1100°C (1373K)时, 时间(t)应为 $14880\text{s} = 4.13\text{h}$

温度(T)为 1200°C (1473K)时, 时间(t)应为 $6560\text{s} = 1.82\text{h}$

从本例题可以看出, 渗碳处理温度与时间的最佳组合, 将取决于渗碳炉所能

达到的最高温度、工件的处理效率, 以及更高的温度与更长的时间之间的折衷。另一个需要考虑的重要因素是, 在此高温下, 材料的微观结构是否会发生变化, 如晶粒长大和其他相析出等。

例 3-9 已知在 900℃ 时对一批 (500 个) 钢齿轮成功渗碳需要 10h, 此温度下铁为 FCC 晶体。如果渗碳炉在 900℃ 时运行 1h 需要耗费 1000 元, 在 1000℃ 时运行 1h 需要耗费 1500 元, 试问, 将渗碳温度提高至 1000℃ 完成同样效果的渗碳处理, 其经济效益是否会更高? 而提高了渗碳温度, 还有其他一些什么因素需要考虑?
解: 假设可以使用菲克第二定律的结论式 (3-13)

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

注意到, 由于只改变热处理的时间和温度, 所以 Dt 应该为常数。

要在 1000℃ 下获得 900℃ 时同样的渗碳处理需满足下式:

$$D_{1273} t_{1273} = D_{1173} t_{1173}$$

又查表 3-2, 碳在 FCC 铁中的扩散激活能为 $Q = 32\,900 \times 4.18 \text{ J/mol}$,

且由式 (3-25) 知 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

$$\begin{aligned} \text{所以 } t_{1273} &= \frac{D_{1173} t_{1173}}{D_{1273}} \\ &= \frac{D_0 \exp\left[-\frac{32\,900 \times 4.18}{1.987 \times 1173}\right] (10\text{h}) \cdot (3600\text{s/h})}{D_0 \exp\left[-\frac{32\,900 \times 4.18}{1.987 \times 1273}\right]} \\ &= \frac{\exp(-14.11562) (10) (3\,600)}{\exp(-13.0067)} \\ &= 10 \times 0.3299 \times 3\,600\text{s} = 3.299\text{h} \end{aligned}$$

由此可得: 900℃ 时, 每个齿轮耗费为 $(1000 \text{ 元/h})(10\text{h})/500 = 20 \text{ 元}$;

1000℃ 时, 每个齿轮耗费为 $(1500 \text{ 元/h})(3.299\text{h})/500 = 8.9 \text{ 元}$ 。

如果只考虑炉子的运行花费, 提高温度完成同样效果的渗碳处理可以减少所需的时间, 从而可降低处理每个齿轮的成本, 同时还可提高生产效率, 其经济效益更高。

另外, 需要考虑的因素是, 在 1000℃ 时进行热处理是否会带来包括微观结构等在内的其他方面的变化? 例如, 温度升高会否导致晶粒长大更加显著? 高温是否会影响到炉子或其他附属设备的寿命? 从更高温度冷却是否会导致残余应力? 所得产品是否仍满足所有其他的规范要求?

例 3-10 通常在设计中利用不同的掺杂物制造 p 型或 n 型掺杂半导体晶体管。已知 1100℃ 时磷 (P) 在硅中的扩散系数 $D = 6.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。假设表面源提供的 p 浓度为 10^{20} 原子/cm^3 , 扩散时间为 1h, 初始时硅圆片中没有磷原子。计算多深距

离处磷原子的浓度为 10^{18} 原子/ cm^3 ，并说明计算过程中所做的所有假设。

解：假设可以使用菲克第二定律的结论式(3-13)

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

又因为

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \frac{10^{20} - 10^{18}}{10^{20} - 0} = 0.99$$

所以

$$0.99 = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(6.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}) \times (3600\text{s})}}\right)$$

$$= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{9.67 \times 10^{-5}}\right)$$

查误差函数表 3-1 得

$$\frac{x}{9.67 \times 10^{-5}} \text{ cm} = 1.82 \text{ cm}$$

$$x = 1.82 \times 9.67 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1.76 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

上述解答过程中所做的主要假设有：①在磷(P)扩散到硅圆片的过程中， D 的值保持不变；②P 的扩散是一维扩散。

3.4 习题训练

题 3-1 有一单晶硅片，厚 0.5mm，其一端面上每 10^7 个硅原子包含两个镓原子。另一个端面经处理后含镓的浓度增高，试求在该面上每 10^7 个硅原子需包含几个镓原子，才能使浓度梯度成为 2×10^{26} 原子/ $(\text{m}^3 \cdot \text{m})$ 。硅的点阵常数为 0.5407nm。

题 3-2 一块铁碳合金放在脱碳气氛中保持一段时间后，其表面碳浓度降至零，试图示此时：

- (1) 零件表面到心部的碳浓度分布曲线。
- (2) 通量 J 与离表面距离 x 的分布曲线。
- (3) $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 与离表面距离 x 的分布曲线。

题 3-3 导出在柱坐标系和球坐标系下的扩散方程。

题 3-4 在一纯铁管内流动增碳气氛，管外流动脱碳气氛，管子外径为 1.11cm，内径为 0.86cm，长 10cm。100h 后，共有 3.6g 碳由侧面流过管子，测得管子不同半径处的含碳量(质量分数)见表 3-4。画出 $C-r$ 曲线，由此计算不同含碳量的扩散系数，并做出 $D-C$ 曲线。(假设已达到稳态扩散)

表 3-4 管子不同半径处的含碳量

r/cm	0.553	0.540	0.527	0.516	0.491	0.479	0.466	0.449
质量分数	0.28%	0.46%	0.65%	0.82%	1.09%	1.20%	1.32%	1.42%

题 3-5 碳质量分数为 0.20% 的碳钢在 927℃ 进行气体渗碳，假定表面碳质量分

数增加到 1.10% 并保持不变。试求距表面 0.5mm 处的碳质量分数达 0.40% 所需的时间。已知 $D_{927^{\circ}\text{C}} = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

题 3-6 渗碳用钢及渗碳温度同上题, 经 7h 渗碳后计算距表面 1.1mm 处碳的质量分数。表面碳质量分数为 1.10%, $D_{927^{\circ}\text{C}} = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

题 3-7 一块碳的质量分数 $w_{\text{C}} = 0.1\%$ 的碳钢在 930°C 渗碳, 在距表面 0.05cm 处碳含量达到 $w_{\text{C}} 0.45\%$ 。在 $t > 0$ 的全部时间, 渗碳气氛保持表面成分为 $w_{\text{C}} 1\%$, 假设 $D_{\text{C}}^{\gamma} = 2.0 \times 10^{-5} \exp(-140000/RT) (\text{m}^2/\text{s})$, 求:

(1) 渗碳时间。

(2) 若将渗层加深 1 倍, 则需多长时间?

(3) 若规定 $w_{\text{C}} = 0.3\%$ 作为渗碳层厚度的度量, 则在 930°C 时渗碳 10h 的渗层厚度为 870°C 时渗碳 10h 的多少倍?

题 3-8 利用误差函数表近似算出, $w_{\text{C}} 1.3\%$ 的碳钢在 927°C 下经 10h 脱碳后碳的浓度分布, 并用图表示。设表面的碳浓度为零。

题 3-9 将铝在 1100°C 扩散进入纯硅晶片, 已知 $D = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 晶片表面铝浓度为 $10^{18} \text{ 原子}/\text{cm}^3$, 试求 8h 后距表面多深处的铝浓度为 $10^{16} \text{ 原子}/\text{cm}^3$?

题 3-10 $w_{\text{C}} = 0.85\%$ 的碳钢加热到 900°C , 在空气中保温 1h 后外层碳浓度降至零。

(1) 推导脱碳扩散方程的解, 假定 $t > 0$ 时, $x = 0$ 处, $\rho = 0$ 。

(2) 假如要求零件外层的 w_{C} 为 0.8%, 表面应车去多少深度? ($D_{\text{C}}^{\gamma} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)

题 3-11 在 950°C 下对纯铁进行渗碳, 并希望在 0.1mm 的深度得到 $w_{\text{C}_1} = 0.9\%$ 的碳含量。假设表面碳含量保持在 $w_{\text{C}_2} = 1.20\%$, 扩散系数 $D_{\gamma\text{-Fe}} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。计算为达到此要求至少要渗碳多少时间?

题 3-12 设纯铬和纯铁组成扩散偶, 扩散 1h 后克根达耳标志面移动了 $1.52 \times 10^{-3} \text{ cm}$, 已知摩尔分数 $x_{\text{Cr}} = 0.478$ 时, $\frac{\partial C}{\partial x} = 126/\text{cm}$, 互扩散系数 $\bar{D} = 1.43 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 试求克根达耳标志面的移动速度和铬、铁的本征扩散系数 D_{Cr} 、 D_{Fe} 。(实验测得克根达耳标志面移动距离的平方与扩散时间之比为常数。)

题 3-13 假定上题中每个组元的摩尔体积是 $12.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

(1) 求通过克根达耳平面的每一组元的通量(原子/(s·cm²))。

(2) 求经过该横截面的纯的空位通量;

(3) 假如在 1h 内通过该截面单位面积的所有空位聚集成一球形空洞, 则此空洞的半径有多大?(设每个原子体积为 $1.6 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$)

题 3-14 将纯铁板放在石墨介质中加热渗碳, 加热至 740°C , 保温 10h 后金相检验发现, 原铁板截面上出现了两个相, 其分布如图 3-21 所示。求:

(1) 画出渗碳层的碳量分布曲线, 标出相区, 并由相图确定表面及两相界面上的含碳量与铁碳相图的对应关系。

(2) 去掉石墨, 重新加热, 加热温度分别为 740°C 和 800°C , 保温若干周, 表面不脱碳, 试画出在两种温度下达到平衡时渗碳层碳量分布曲线, 相界移动方向, 简要分析其原因。

题 3-15 如图 3-22 所示, 试利用 Fe-O 相图分析纯铁在 1000°C 氧化时氧化层内的不同组织与氧的含量分布规律, 画出示意图。

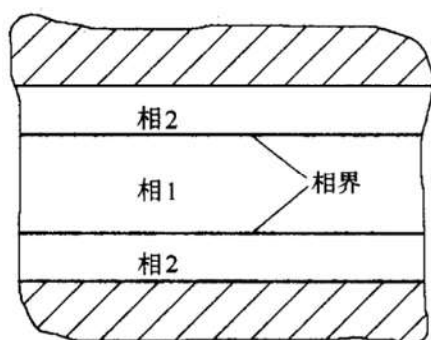


图 3-21 纯铁板渗碳后的相分布

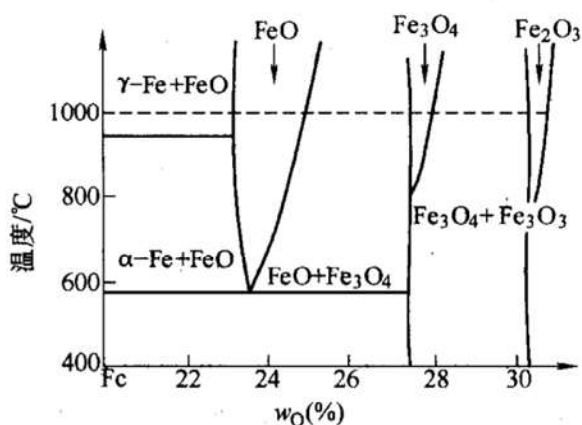


图 3-22 Fe-O 相图

题 3-16 设 $t=0$ 时, 把 N 个杂质原子引入到固体中的一个非常小的区域中, 把该区域作为原点, 向外扩散。扩散方程的解为 $C(r,t) = N \frac{e^{-r^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}}$, 定义 $\frac{C(r,t)}{N}$ 为原子的几率分布函数, 由此证明均方位移为 $\overline{r^2} = 6Dt$ 。

题 3-17 假定间隙原子按最短距离扩散, 试证明碳原子在 BCC 点阵中的扩散系数 $D_{\text{C}}^{\text{BCC}} = \frac{\Gamma a^2}{24}$, 在 FCC 中, 则 $D_{\text{C}}^{\text{FCC}} = \frac{\Gamma a^2}{12}$, 其中 a 为点阵常数, Γ 为间隙原子的跳动频率。

题 3-18 γ 铁在 925°C 渗碳 4h, 碳原子跃迁频率为 $\Gamma = 1.7 \times 10^9/\text{s}$, 若考虑碳原子在 γ 铁中的八面体间隙跃迁, 跃迁的步长为 $2.53 \times 10^{-10}\text{m}$ 。求:

(1) 求碳原子总迁移路程 L 。

(2) 求碳原子总迁移的均方根位移 $\sqrt{R_n^2}$ 。

(3) 若碳原子在 20°C 时的跃迁频率为 $\Gamma = 2.1 \times 10^{-9}/\text{s}$, 求碳原子在 4h 的总迁移路程和均方根位移。

题 3-19 已知 Zn 在 Cu 中的扩散系数 $D_0 = 3.4 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$, $Q = 191\text{kJ/mol}$, 试计算 300°C 时的扩散系数。

题 3-20 已知空位形成能 $Q_v = 8.4 \times 10^4 \text{ J/mol}$, 空位移动能 $Q_m = 1.2 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 原子振动频率 $\gamma = 10^{13}/\text{s}$, 试求在 25°C 和 1073°C 时在 FCC 中原子与空位交换位置的速率。

题 3-21 碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中扩散, $D_0 = 2.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 140 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 求碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中 927°C 时的扩散系数。并计算为了得到与 927°C 渗碳 10h 相同的结果, 在 870°C 渗碳需要多长时间?

题 3-22 碳在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的几个扩散数据列于表 3-5, 试求:

- (1) 扩散激活能 Q 和频率因子 D_0 。
- (2) 在 500°C 时碳在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的扩散系数。

表 3-5 碳在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的几个扩散数据

温度/ $^\circ\text{C}$	736	782	835
$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2×10^{-13}	4.75×10^{-13}	1.3×10^{-12}

题 3-23 纯铁渗硼, 900°C 、4h 生成的 Fe_2B 层厚度为 0.068mm , 960°C 、4h 为 0.144mm , 假定 Fe_2B 生长受扩散速度的控制, 求出硼原子在 Fe_2B 中的扩散激活能 Q 。

题 3-24 根据实际测定 $\lg D$ 与 $1/T$ 的关系图, 如图 3-23 所示, 计算单晶体银和多晶体银在低于 700°C 温度范围内的扩散激活能, 并说明二者扩散激活能差异的原因。

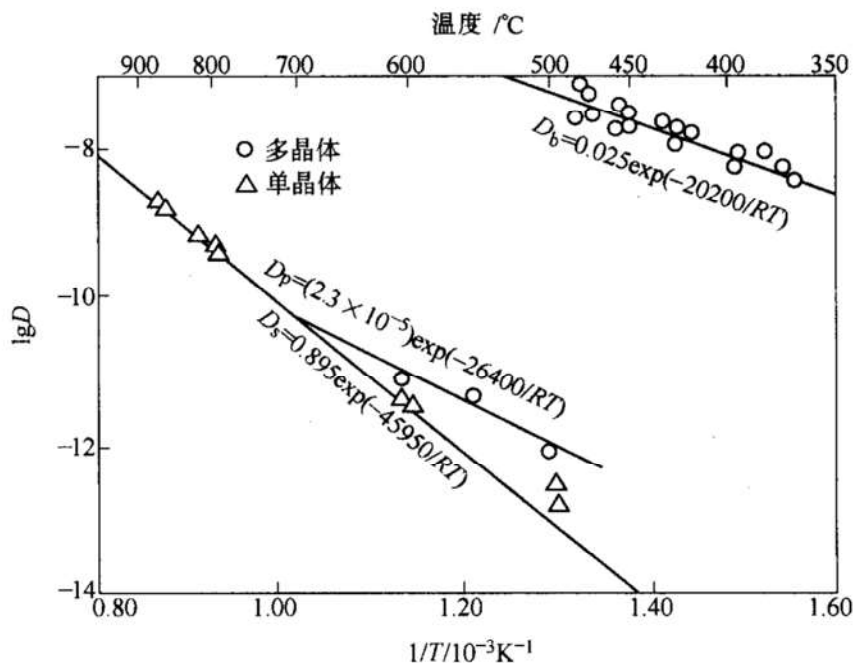


图 3-23 银扩散的 $\lg D$ - $1/T$ 关系曲线

(图中 D_p 、 D_s 、 D_b 分别为多晶体、多晶体和晶界的扩散系数)

题 3-25 硫在 α -Fe 中的扩散系数为 $D = 20 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-84 \times 10^5}{RT}\right)$, 计算 $\Delta S/K$ 。

已知振动频率为 $10^{13}/s$ 。

题 3-26 设离子晶体点阵常数为 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 振动频率为 10^{12} Hz , 位能 $U_0 = 0.5 \text{ eV}$, 求在常温下离子迁移率的数量级。

题 3-27 对于晶界扩散和体内扩散, 假定扩散激活能 $Q_{\text{晶界}} \approx 1/2 Q_{\text{体积}}$, 试画出其 $\ln D$ 相对温度倒数 $1/T$ 的曲线, 并指出约在哪个温度范围内晶界扩散起主导作用。

题 3-28 在 NiO 中引入高价的 W^{6+} 。求:

(1) 将产生什么离子的空位。

(2) 每个 W^{6+} 将产生多少个空位。

(3) 比较 NiO 和渗 W 的 NiO (即 NiO-WO_3) 的抗氧化性哪个好?

题 3-29 已知 Al 在 Al_2O_3 中扩散系数 D_0

(Al) $= 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 激活能 447 kJ/mol , 而 O (氧) 在 Al_2O_3 中的 D_0 (O) $= 0.19 \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 636 \text{ kJ/mol}$ 。求:

(1) 分别计算二者在 2000 K 温度下的扩散系数 D 。

(2) 说明它们扩散系数不同的原因。

题 3-30 在 NaCl 晶体中掺有少量的 Cd^{2+} , 测出 Na 在 NaCl 中的扩散系数 D_{Na} 与 $1/T$ 的关系如图 3-24 所示。求:

(1) 图中的两段折线表示什么?

(2) 说明 D_{Na} 与 $1/T$ 不成线性关系的原因。

题 3-31 说明下列名词或概念的物理意义:

① 扩散通量; ② 扩散系数; ③ 稳态扩散和非稳态扩散; ④ 克根达耳效应; ⑤ 互扩散系数; ⑥ 间隙式扩散; ⑦ 空位机制; ⑧ 扩散激活能; ⑨ 扩散驱动力; ⑩ 反应扩散; ⑪ 热力学因子; ⑫ 离子迁移率。

参考答案

题 3-1: 每 10^7 个硅原子需包含 22 个镓原子。**题 3-2 ~ 6:** 略。**题 3-7:** (1) 渗碳时间为 $1.0 \times 10^4 \text{ s}$; (2) 需要时间为 $4.0 \times 10^4 \text{ s}$; (3) 1.45 倍。**题 3-8 ~ 9:** 略。

题 3-10: (1) $w = w_0 \text{erf}(\beta)$; (2) 0.032 cm 。**题 3-11:** 需要时间为 327 s 。**题 3-12 ~**

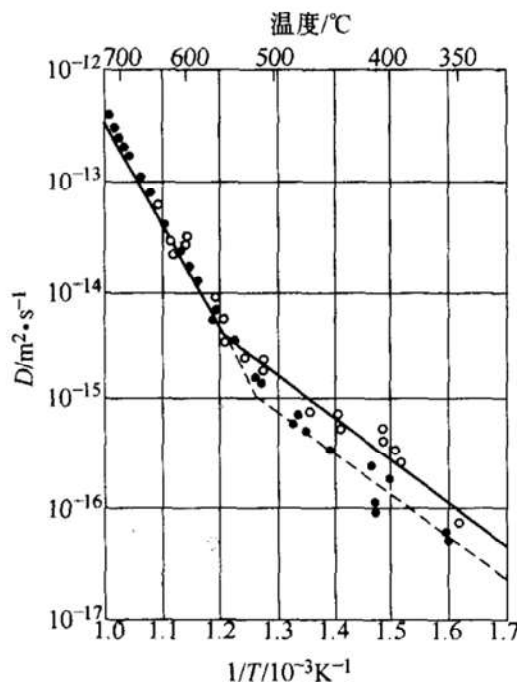


图 3-24 Na 在 NaCl 中的扩散系数 D 与 $1/T$ 的关系曲线

17: 略。题 3-18: (1) $L = 6193\text{m}$; (2) $\sqrt{R_n^2} = 1.3\text{mm}$; (3) $\sqrt{R_n^2} = 1.39 \times 10^{-12}\text{m}$ 。

题 3-19 ~ 23: 略。题 3-20 ~ 23: 略。题 3-24: 700°C 时, 多晶体银的扩散激活能为 122.4kJ , 单晶体银的扩散激活能为 194.5kJ ; 单晶体的扩散是体扩散, 而多晶体存在晶界, 由于晶界的“短路”扩散作用, 使扩散速率增大, 从而扩散激活能较小。题 3-25 ~ 27: 略。题 3-28: (1) 产生阳离子空位; (2) 每个 W^{6+} 引入产生 2 个 N^{2+} 空位; (3) 掺 W 的 NiO 抗氧化能力低。题 3-29: (1) $D_{\text{Al}} = 9.7 \times 10^{-16}\text{m}^2/\text{s}$, $D_{\text{O}} = 4.7 \times 10^{-18}\text{m}^2/\text{s}$; (2) 因为在 Al_2O_3 中, 阳离子 Al 的半径小于阴离子 O 的半径, 因此 Al 在 Al_2O_3 中的扩散激活能小于 O 在 Al_2O_3 中的激活能, 故 Al 的扩散系数较大。题 3-30: (1) 两段折线表示有两种不同的扩散机制控制 NaCl 中的 Na 的扩散; (2) 略。题 3-31: 略。

第4章 合金相图

4.1 要点扫描

4.1.1 材料的相结构

1. 相

相是指系统中具有相同成分、相同聚集状态、相同结构和性质的，并以界面与其他部分隔开的均匀部分或连续变化的部分。

2. 相结构的类型

(1) 固溶体

1) 间隙固溶体。间隙固溶体是指溶质原子位于溶剂晶格的间隙中所形成的固溶体，如铁-碳合金中的铁素体和奥氏体。

2) 置换固溶体。置换固溶体是指溶质原子占据溶剂晶格的某些结点位置所形成的固溶体，如 Cu-Ni 固溶体。

(2) 中间相

1) 正常价化合物。两种电负性差较大的元素以化合价规律形成的化合物称为正常价化合物，如 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 MgS 、 MnS 、 AlN 、 SiC 等。

2) 电子化合物。价电子浓度符合某些特定值(21/12, 21/13, 21/14)的化合物称为电子化合物，如 CuZn 、 Cu_5Zn_8 、 CuZn_3 等。

3) 间隙相。非金属原子半径与过渡族金属原子半径之比 $r_X/r_M < 0.59$ 时，形成的化合物具有较简单的晶体结构，称之为间隙相，如 Fe_4N 、 WC 、 TiN 、 TiH_2 、 VC 等。

4) 间隙化合物。非金属原子半径与过渡族金属原子半径之比 $r_X/r_M \geq 0.59$ 时，形成的化合物具有复杂的晶体结构，称之为间隙化合物，如 Fe_3C 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等。

4.1.2 相图的基本知识

1. 组元

构成合金的最基本的独立的物质称为组元，简称元。组元既可以是纯元素，也可以是稳定的化合物。

2. 相图

相图是描述系统中相的数目和类型与成分、温度以及压力之间关系的图解。

3. 相律

相律是描述系统的组元数、平衡相的相数及自由度之间关系的法则，其通式如下：

$$f = C - P + 2 \quad (4-1)$$

式中， f 是自由度，即不改变系统中平衡相相数的独立可变的因素(温度、压力、平衡相的浓度)的数目，恒不为负； C 是系统的组元数； P 是系统中平衡相的相数。当系统的压力恒定时，相律的通式为

$$f = C - P + 1 \quad (4-2)$$

4. 相区接触法则

(1) 相区接触法则公式 在常压下，相区接触法则可用如下公式表示：

$$n = C - \Delta P \quad (4-3)$$

式中， C 为组元数； ΔP 为相邻相区相数的差值； n 为相邻相区接触的维数，即 $n = 0$ 时为 0 维接触(点接触)， $n = 1$ 时为 1 维接触(线接触)， $n = 2$ 时为 2 维接触(面接触)。

(2) 二元相图中的相区接触 线接触时， $\Delta P = 1$ ；点接触时， $\Delta P = 2$ 。

(3) 三元相图中的相区接触 在立体图中，面接触时， $\Delta P = 1$ ；线接触时， $\Delta P = 2$ ；点接触时， $\Delta P = 3$ 。需要注意的是，在水平截面图中，由于限定了温度这个自由度，线接触时， $\Delta P = 1$ ；点接触时， $\Delta P = 2$ 。

5. 杠杆定理

若成分为 C_0 的系统由成分为 C_α 的 α 相和成分为 C_β 的 β 相组成，则 α 相和 β 相在系统中的质量分数为

$$w_\alpha \% = \frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_\alpha} \times 100\% \quad w_\beta \% = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \times 100\% = 1 - w_\alpha \% \quad (4-4)$$

上述结果可用图 4-1 的杠杆形象地表达，故称为杠杆定理。

6. 重心法则

如图 4-2 所示，系统 o 处于 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡，直边三角形的三个顶点 a 、 b 、 c 分别为三个平衡相的成分点。过 a 、 o 点作连线交 bc 边于 a' 点，过 b 、 o 点作连线交 ac 边于 b' 点，过 c 、 o 点作连线交 ab 边于 c' 点。则三个平衡相的质量分数分别为

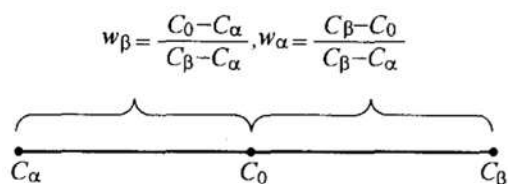


图 4-1 杠杆定理示意图

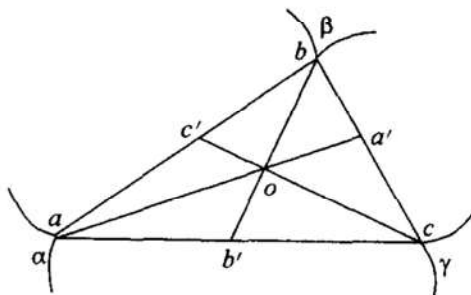


图 4-2 重心法则原理图

$$w_{\alpha}\% = \frac{\overline{oa'}}{\overline{aa'}} \times 100\% \quad w_{\beta}\% = \frac{\overline{ob'}}{\overline{bb'}} \times 100\% \quad w_{\gamma}\% = \frac{\overline{oc'}}{\overline{cc'}} \times 100\%$$

4.1.3 二元系相图

1. 相区特征

在恒压下，二元相图表示为成分轴及与其垂直的温度轴围成的平面四边形，其内被一些线条分割成不同的区域，表示该二元系在不同成分和温度所处的不同状态，称为相区。根据相律，二元系中最多只能存在三相平衡，故二元相图中有单相区、两相区和三相区三种相区。

(1) 单相区 单相区一般呈任意形状，由于有两个自由度，相的成分和温度可在一定范围内独立变化。在特殊情况下，单相区也可以是一条垂直几何线，如确定成分的化合物或纯组元。

(2) 两相区 两相区都呈任意形状，由于只有一个自由度，共存的两个相的成分随温度的变化被约束在一对共轭曲线上，这一对共轭曲线分别是该两相区的左、右两个边界。

(3) 三相区 由于自由度为零，三相区呈一定温度、一定成分范围的一条水平线段。三个平衡相的成分一定，分别位于该水平线段的两个端点及这两个端点之间。

2. 两相平衡转变的类型

(1) 匀晶转变 匀晶转变是指从液相中结晶出一个固相的转变。

(2) 同素异构转变 同素异构转变是指两种同素异构体之间的转变。

(3) 二次析出转变 当一个固相的固溶度极限随温度降低而减小时，由于超过了固相的固溶度极限而从该固相中析出另一个固相的转变，称为二次析出转变，也称脱溶转变。

(4) 磁性转变 相的磁性随温度变化而改变称为磁性转变，磁性转变线常用虚线表示。

(5) 有序-无序转变 某些一定成分的固溶体，在某一临界温度下，由短程有序结构转变为长程有序结构，在 X 射线衍射图中产生外加的衍射线条。

3. 三相平衡转变的类型

(1) 共晶转变 共晶转变是指一个液相(L)在恒定温度(T)下同时结晶为两个成分不同的固相(α, β)的转变，即



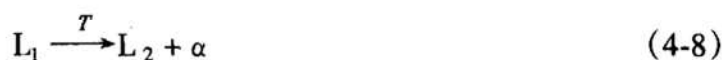
(2) 包晶转变 包晶转变是指一个液相(L)与一个固相(α)在恒定温度(T)下转变为另一个成分不同的固相(β)的转变，即



(3) 共析转变 共析转变是指一个固相(γ)在恒定温度(T)下同时析出两个成分不同的固相(α, β)的转变, 即



(4) 偏晶转变 偏晶转变是指一个液相(L_1)在恒定温度(T)下同时转变为另一个成分不同的液相(L_2)和一个固相(α)的转变, 即



(5) 熔晶转变 熔晶转变是指一个固相(δ)在恒定温度(T)下同时转变为一个液相(L)和另一个成分不同的固相(γ)的转变, 即



(6) 包析转变 包析转变是指两个不同的固相(α, β)在恒定温度(T)下共同析出另一个成分不同的固相(γ)的转变, 即



(7) 合晶转变 合晶转变是指两个成分不同的液相(L_1, L_2)在恒定温度(T)下结晶为另一个成分不同的固相(δ)的转变, 即



4.1.4 三元系相图

1. 相区特征

在恒压下, 三元相图表示为成分三角形及与其垂直的温度轴围成的立体图形, 其内空间被一些曲面或平面分割成不同的区域, 表示该三元系在不同成分和温度下所处的不同状态, 称为相区。根据相律, 三元系中最多只能存在四相平衡, 故三元相图中有单相区、两相区、三相区和四相区四种相区。

(1) 单相区 单相区一般由多个曲面或平面围成任意形状, 由于有三个自由度(相中任两个组元的含量及温度), 相的成分就是系统的成分。在特殊情况下, 单相区也可以是一条垂直几何线, 如确定成分的化合物或纯组元。

(2) 两相区 两相区一般由多个曲面或平面围成任意形状, 由于有两个自由度, 共存的两个相的成分随温度的变化被约束在一对共轭曲面上, 且两个相的成分点与系统的成分点在一条直线上。

(3) 三相区 三相区是由三个直纹面围成的空间, 三个直纹面两两相交成一条空间曲线, 这三条空间曲线称为三个平衡相的单变量线。由于自由度为一, 三个平衡相的成分随温度的变化被约束在三条单变量线上。

(4) 四相区 由于自由度为零, 四相区为一水平的四边形(其顶点分别为四个平衡相的成分点)或三角形(其三个顶点分别为三个平衡相的成分点, 其重心为

另一个平衡相的成分点)。在四相区的上下方共有四个三相区与之相接。

2. 两相平衡转变的类型

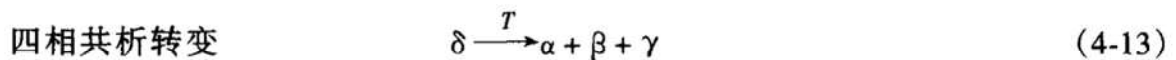
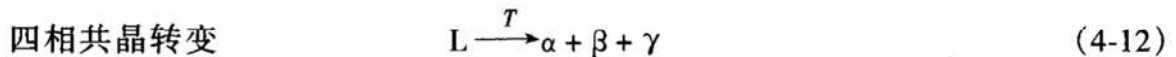
与二元系中相似,三元系中两相平衡转变的类型包括匀晶转变、同素异构转变及二次析出转变。

3. 三相平衡转变的类型

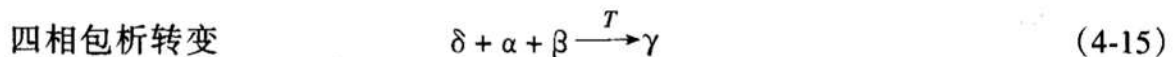
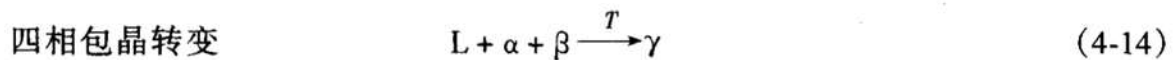
与二元系中相似,三元系中三相平衡转变的类型包括共晶转变、包晶转变、共析转变、偏晶转变、熔晶转变、包析转变、合晶转变。但应注意,与二元系不同的是,三元系中的三相平衡转变不是在恒温下而是在一定的温度间隔内完成。

4. 四相平衡转变的类型

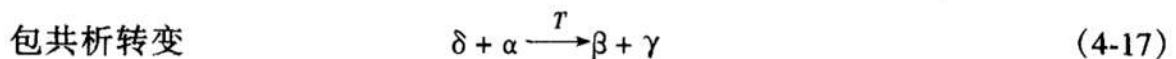
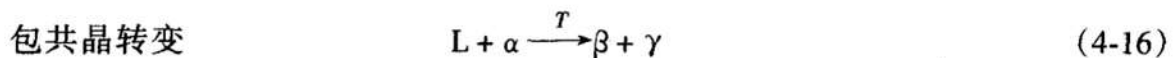
(1) 共晶型转变 共晶型转变是指一个液相(L)或固相(δ)在恒定温度(T)下同时转变为三个成分不同的固相(α, β, γ)的转变,包括四相共晶转变和四相共析转变,即



(2) 包晶型转变 包晶型转变是指一个液相(L)或固相(δ)与两个成分不同的固相(α, β)在恒定温度(T)下生成另一个固相(γ)的转变,包括四相包晶转变和四相包析转变,即



(3) 包共晶型转变 包共晶型转变是指一个液相(L)或一个固相(δ)与另一个固相(α)在恒定温度(T)下生成两个成分不同的固相(β, γ)的转变,包括包共晶转变和包共析转变,即



5. 液相面投影图

(1) 液相面投影图的构造 液相面投影图可显示不同液相面的交线,即液相单变量线,其上的箭头表示液相成分随温度降低的变化方向,并显示不同液相区中所结晶的初生晶。有些图中还以等温线显示液相面的温度。如果图中有三条液相单变量线汇聚于一点,则表明会发生有液相参与的四相平衡反应。

(2) 液相面投影图中四相平衡反应 在液相面投影图中,可能显示出三种有液相参与的四相平衡反应,分别是四相共晶反应、四相包晶反应和包共晶反应。这可以根据投影图中汇聚于一点的三条液相单变量线上的箭头方向加以判断,如图4-3所示。

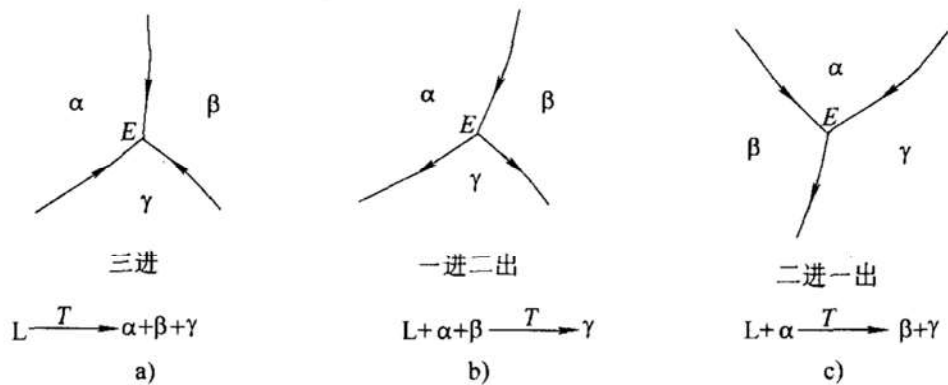


图 4-3 液相面投影图中四相平衡反应的形式
a) 共晶反应 b) 包晶反应 c) 包共晶反应

(3) 液相面投影图的功能 液相面投影图有如下功能：①显示体系不同成分的熔点，以确定浇注温度；②显示体系不同成分范围匀晶转变的初生晶；③显示有液相参与的四相平衡反应的类型。

6. 水平截面图

- (1) 单相区 单相区呈任意形状，相的成分可以是相区内任意一点。
- (2) 两相区 两相区一般呈四边形(特殊情况例外)，其中两条对边为直边，另两条对边为曲边，称为共轭曲线。两平衡相的成分分别在两条共轭曲线上，并与系统成分点在一条直线上，称为直线法则。
- (3) 三相区 三相区呈直边三角形，其三个顶点分别是三个平衡相的成分点。
- (4) 四相区 四相区为直边四边形(其顶点分别为四个平衡相的成分点)或直边三角形(其三个顶点分别为三个平衡相的成分点,其重心为另一个平衡相的成分点)，如图 4-4 所示。图中截面线显示了图 4-6 所示垂直截面的位置。

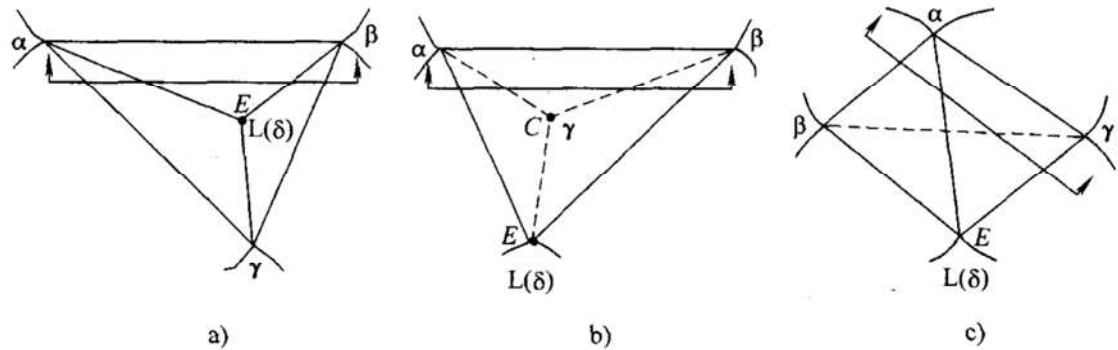


图 4-4 水平截面图中四相平衡区的类型
a) 共晶型 b) 包晶型 c) 包共晶型

(5) 水平截面图的功能 水平截面图有如下功能：①显示该温度下不同成分系统的相组成；②运用直线法则确定两相区中两平衡相的成分点，并用杠杆定理确定两个平衡相的相对量；③显示三相区中三个平衡相的成分点，并用重心法则确定三个平衡相的相对量，根据两个温度相近的截面图中三相区相对位置的移动判断该三相平衡反应的类型；④在适当温度的截面图中，显示四相区及四相平衡反应的类型。

7. 垂直截面图

(1) 垂直截面图的种类 实用的垂直截面有两种：一个组元含量固定(即平行于成分三角形一条边)的垂直截面和两个组元含量之比固定(即过成分三角形一个顶点)的垂直截面。垂直截面图的构造类似于二元相图(因此也称伪二元相图)，但与二元相图相比，三相区的形状明显不同，且存在四相区。

(2) 单相区 单相区呈任意形状，相的成分可以是相区内任意一点。

(3) 两相区 两相区呈任意形状，无法显示两平衡相的成分。

(4) 三相区 三相区一般呈曲边三角形(特殊情况例外)，如图 4-5 所示。一条边在上的三角形内发生的是三相包晶型转变；一个顶点在上的三角形内发生的是三相共晶型转变，无法显示三个平衡相的成分。

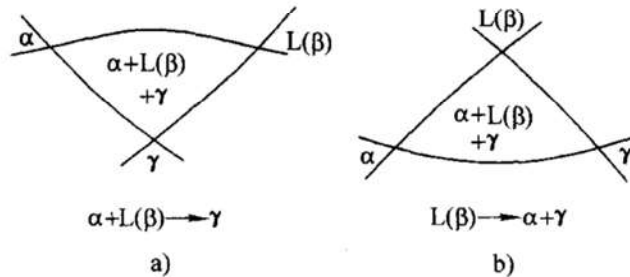


图 4-5 垂直截面图中三相平衡区的类型

a) 三相包晶型 b) 三相共晶型

(5) 四相区 当垂直截面与四相区相截时，四相平衡区在截面图中呈水平直线状，但无法显示四个平衡相的成分。如果与该四相区上下相接的四个三相区都能被截到，如图 4-6 所示，即可根据三相区的位置来判断该四相平衡转变的类型：三上一下为共晶型；一上三下为包晶型；二上二下为包共晶型。

(6) 垂直截面图的功能 垂直截面图有如下功能：①显示体系的熔点；②显示体系在不同温度下的相组成；③用于分析结晶过程；④除单相区外，无法显示平衡相的成分，从而也不能用于计算相的相对量。

4.1.5 相图的热力学基础

1. 吉布斯自由能与成分的关系

等温等压系统的自由能称为吉布斯自由能。二元系中相的吉布斯自由能-成

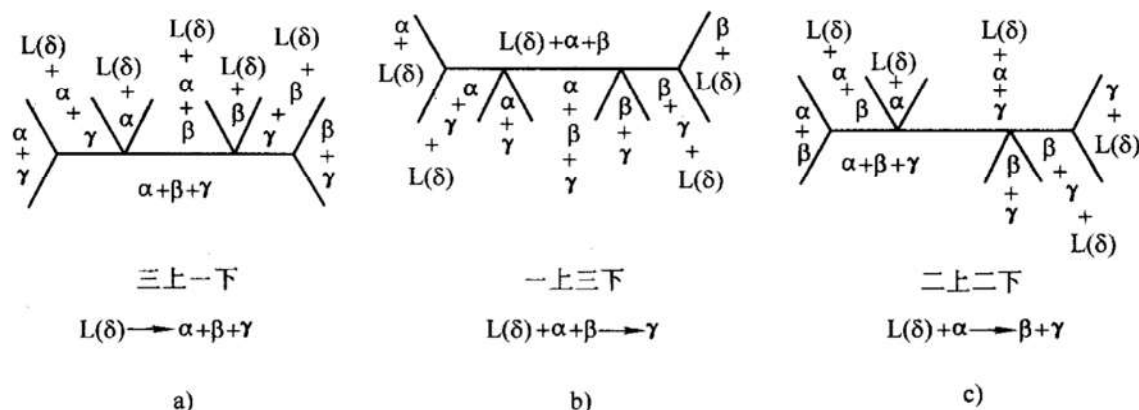


图 4-6 垂直截面图中四相平衡区的类型

a) 共晶型 b) 包晶型 c) 包共晶型

分关系呈一平面曲线；三元系中相的吉布斯自由能-成分关系呈一空间曲面。

2. 克劳修斯-克萊普隆方程

对于任何单质，相平衡转变时，系统中压力 p 随温度 T 的变化遵守下述方程式：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (4-18)$$

式中， ΔH 为蒸发热、熔化热或升华热； ΔV 为参与反应相的摩尔体积差。

3. 相平衡条件

(1) 化学位 化学位是指系统中某组元含量的改变而其他组元含量及温度不变时所引起的系统自由能的改变。 i 组元在 j 相中的化学位 $\mu_i^{(j)}$ 可表示为

$$\mu_i^{(j)} = \frac{\partial G_j}{\partial x_i} \quad (4-19)$$

式中， G_j 为 j 相的吉布斯自由能； x_i 为 i 组元的摩尔浓度。化学位也称偏摩尔自由能。对于 A-B 二元系，摩尔浓度为 x 的相中 A 组元和 B 组元的化学位分别为其吉布斯自由能-成分曲线上 x 点的切线在 A、B 组元纵坐标轴上的截距。对于 A-B-C 三元系，摩尔浓度为 x 的相中 A、B、C 组元的化学位分别为其吉布斯自由能-成分曲面上 x 点的切面在 A、B 和 C 组元纵坐标轴上的截距。

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

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(k)} \quad (4-20)$$

式中，上标为系统中相的编号。

(3) 公切线法则 某温度时二元系中平衡共存的两个相的成分点分别为这两条吉布斯自由能-成分曲线的公切线的两个切点；若三相共存，则他们的成分点分别为这三条吉布斯自由能-成分曲线的公切线的三个切点。

(4) 公切面法则 某温度时系统中平衡共存的两个相的成分点分别为这两个

吉布斯自由能-成分曲面的公切面的两个切点，多个公切面的切点构成两条共轭曲线；若三相共存，则他们的成分点分别为这三个吉布斯自由能-成分曲面的公切面的三个切点；若四相共存，则他们的成分点分别为这四个吉布斯自由能-成分曲面的公切面的四个切点。

4. 由吉布斯自由能-成分关系随温度变化推测相图

如果已知系统中可能存在的多个相的吉布斯自由能-成分曲线或曲面的形状、位置和高低随温度的变化，就可以根据自由能最低原理以及公切线或公切面法则，推测出该系统的相图。

4.2 释疑解惑

4.2.1 固溶体与中间相的区别

固溶体与中间相的区别主要表现在以下方面：

(1) 在相图中的位置不同 单相固溶体区位于相图两侧，紧挨纯组元，而中间相位于相图中部，故得此名。

(2) 晶体结构特点不同 固溶体的结构与溶剂相同，而中间相的结构与形成中间相的元素均不相同。

(3) 成分特点不同 固溶体的成分不符合特定的比例，可以连续变化，而中间相的成分符合特定的比例(或在这一特定比例附近连续变化，称为以化合物为基的固溶体或第二类固溶体，但其性能特点仍与化合物类似)。

(4) 原子分布特点不同 溶质原子在固溶体中呈无规则分布，而中间相中的原子均呈规则分布。

(5) 标记符号不同 固溶体一般用置于小括号内的溶剂元素符号标记(有时也简单地标记为 α 、 β 等)，如铝基固溶体标记为(Al)或 α ，而中间相可用化学式标记(有时也简单地标记为 ϵ 、 η 等)，如渗碳体标记为 Fe_3C 。

(6) 性能特点不同 相比较而言，固溶体的力学性能特点为软而韧，而中间相的力学性能特点为硬而脆。

4.2.2 组元是一个单相区吗

当组元与固态单相区相连接时，该组元不是一个单相区，而该固态的单相是以该组元为基的固溶体；当组元与两相区相连接时，该组元便是一个单相区。例如，在图 4-7 所示的 ZrO_2 - SiO_2 系相图中，组元 SiO_2 是一个单相区，

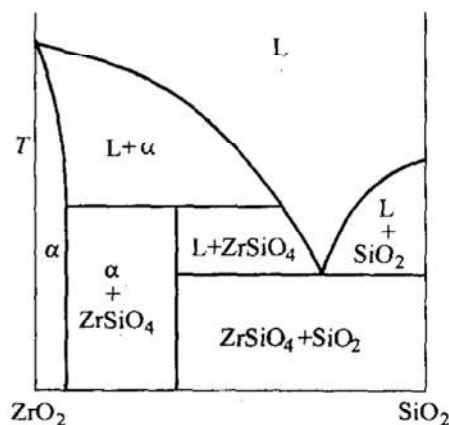


图 4-7 ZrO_2 - SiO_2 平衡相图

而 ZrO_2 不是单相区, α 相是以 ZrO_2 为基的固溶体。再如, 在 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 系相图中, Fe_3C 是一个单相区, 而 Fe 不是单相区, α 、 γ 、 δ 相都是以 Fe 为基的碳的固溶体。

4.2.3 材料成分是相律中的一个自由度吗

材料成分不是相律中的一个自由度, 这是因为自由度是不改变系统中平衡相相数的独立可变的因素(温度、压力、平衡相的浓度)的数目, 不包括材料的成分。但在特殊情况下, 如材料处于单相状态时, 表面上看材料成分也是相律中的一个自由度, 因为此时相的成分与材料成分相一致。例如在图 4-8 所示的 A-B 二元相图中, 维持 $L+\alpha$ 两相平衡的自由度为 1: 或是温度, 或是 L 相的成分, 或是 α 相的成分。如果温度可在一定范围内独立变化, 则 L 相的成分必须作为温度的函数沿 amb 线相应变化, α 相的成分也必须作为温度的函数沿 anb 线相应变化; 如果 L 相的成分可在一定范围内独立变化, 则温度必须作为 L 相成分的函数沿 amb 线相应变化, α 相的成分也必须作为温度的函数沿 anb 线相应变化; 如果 α 相的成分可在一定范围内独立变化, 则温度必须作为 α 相成分的函数沿 anb 线相应变化, L 相的成分也必须作为 α 相成分的函数沿 amb 线相应变化。然而, 在 α 单相区, 自由度为 2, 温度及 α 相的成分在一定范围内各自独立改变而不改变 α 相以单相存在的状态, 由于 α 相的成分即是材料的成分, 就好像材料的成分也是一个自由度。

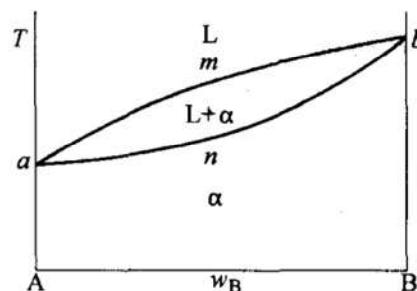


图 4-8 A-B 二元相图

4.2.4 二元相图中的其他转变线

在二元相图中, 除了液相线、固相线、溶解度线、各种恒温转变线(共晶转变线、共析转变线、熔晶转变线、偏晶转变线、包晶转变线、包析转变线、合晶转变线)外, 常见的还有磁性转变线、同素异构转变线、有序-无序转变线等。

(1) 同素异构转变线 如图 4-9 所示的 Co-Sb 二元相图中, 422°C 的水平虚线便是钴及钴基固溶体的同素异构转变线。在此温度以下, 钴为密排六方结构, 用 ϵCo 表示, 以 ϵCo 为基的固溶体用 (ϵCo) 表示; 在此温度以上, 钴为面心立方结构, 用 αCo 表示, 以 αCo 为基的固溶体用 (αCo) 表示。而且, 该线贯穿整个 β 相与钴基固溶体共存的两相区, 因为其中的钴基固溶体仍会发生同素异构转变。然而, 有些体系中的同素异构转变线并非直线, 如 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图中的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的同素异构转变开始线 GP 和终了线 GS, 以及 $\gamma \rightarrow \delta$ 的同素异构转变开始线 NJ 和终了线 NH 就是曲线。在两相区(如 $\alpha + \beta$)中, 只有当其中的一个相(如 α)同素异构转变

为另一个(与 β 不同的)相时, 其同素异构转变线才是水平线。

(2) 磁性转变线 在图 4-9 中, 贯穿 (αCo) 相区的 $1121 \sim 1065^\circ\text{C}$ 的斜虚线是 (αCo) 的磁性转变线, 标以 T_c (或 Magnetic Transformation、居里温度等), 它随 (αCo) 中 Co 量的减少而线性下降。在此温度以上 (αCo) 无磁性, 在此温度以下则有磁性。该线贯穿与 (αCo) 相区相接的 $(\alpha\text{Co}) + \beta$ 两相区, 并保持水平, 是因为该温度两相共存时 (αCo) 的成分恒定, 磁性转变温度也恒定。再如, 在 Fe-Fe₃C 相图中, α 相的磁性转变温度为 770°C , Fe₃C 的为 230°C ; 而 γ 相无磁性, 从而奥氏体不锈钢也无磁性。

(3) 有序-无序转变线。在图 4-9 中, $\sim 377^\circ\text{C}$ 的水平虚线是 γ 相的有序-无序转变线, 在此温度以上 γ 是无序的, 在此温度以下为有序的 γ' 。该线贯穿与 γ 相区相接的左右两个两相区, 因为在这两个两相区中都有 γ 相。

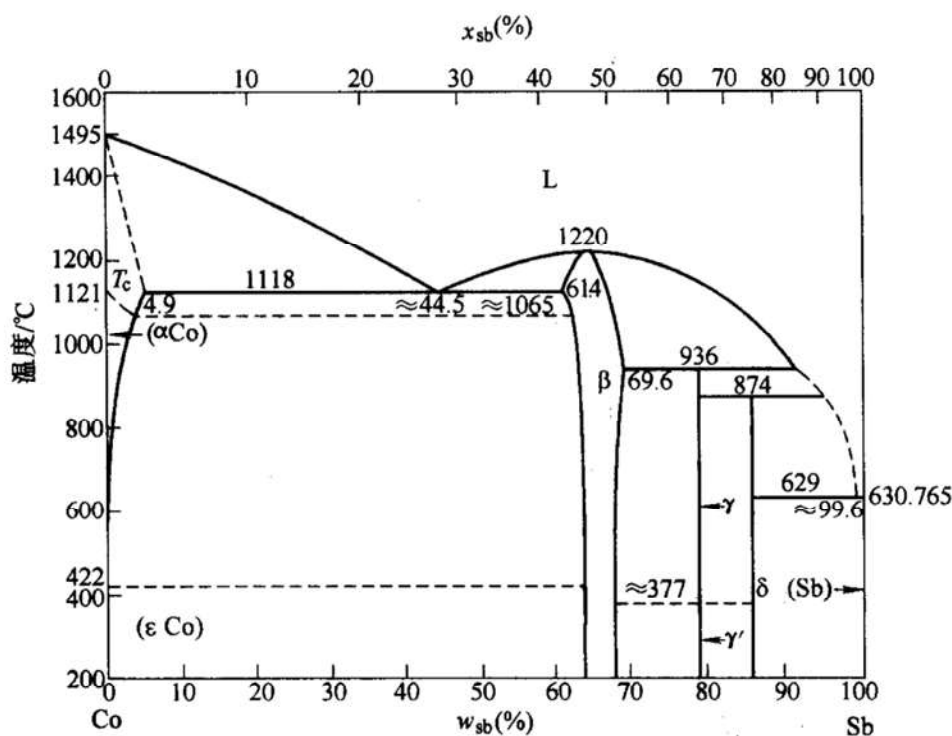


图 4-9 Co-Sb 平衡相图

4.2.5 相图中细节不清处的解读

由于受尺寸的限制, 相图中往往存在一些细节不清之处。只要熟练掌握相图的基本知识, 这些不清之处并不难解读。例如, 图 4-10 是 Al-Pb 二元相图, 图中 659°C 和 327°C 所发生的恒温反应似乎难以判断。但是, 根据图中 659°C 水平线左端点以上所标注的 660.452°C 以及右端点所标注的 99.7 , 不难断定, 659°C 发生的是偏晶反应 $L_{1.4} \rightarrow (\text{Al}) + L_{99.7}$, 659°C 水平线左端点附近的相图放大于图 4-11a;

同样，可以断定，327℃发生的是共晶反应 $L_{99.24} \rightarrow (Al) + (Pb)$ ，327℃水平线右端点附近的相图放大于图 4-11b。

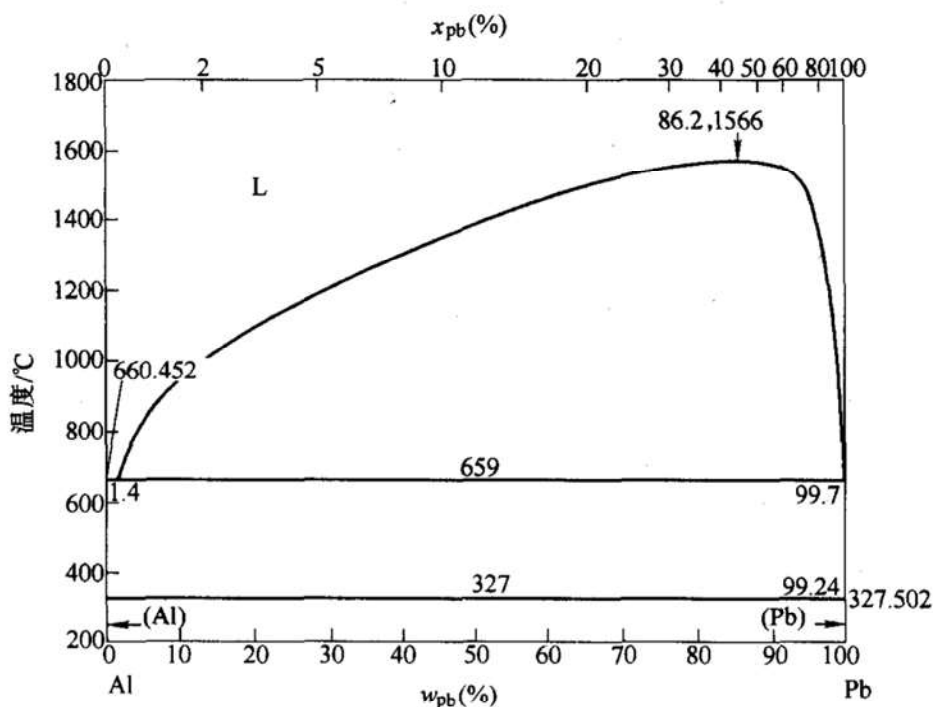


图 4-10 Al-Pb 平衡相图

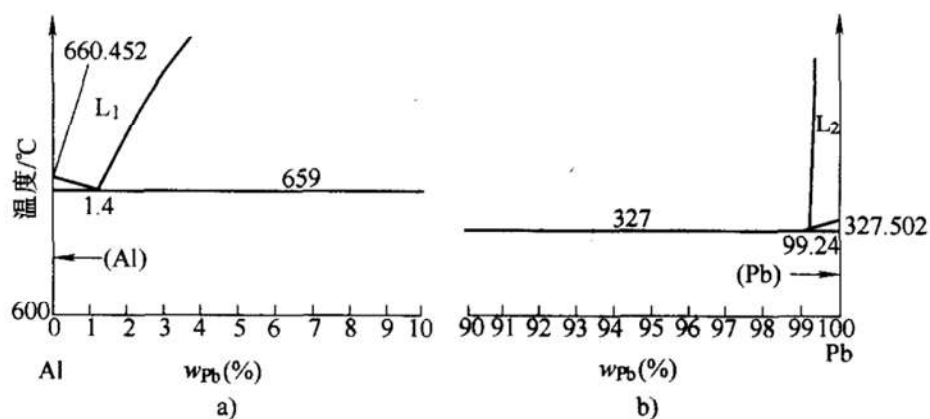


图 4-11 Al-Pb 平衡相图的局部放大

a) 659℃反应线 b) 327℃反应线

4.2.6 直线法则在实际运用中遭遇尴尬

在三元系的等温截面图中，当系统处于两相区时，两平衡相的成分点分别在—对共轭曲线上，且与系统成分点三点在一条直线上，称之为直线法则。

如果已知两个平衡相中任意一个的成分，则由直线法很容易确定另一个相的

成分。但在实际中，常常只知道系统的成分，两个平衡相的成分都需要用相图来估计。

如果过成分三角形的某一个顶点与系统成分点作直线，该直线与两相区的两条共轭曲线有两个交点。如果将这两个交点估计为这两个平衡相的成分点，则这两个相中另两个组元含量的比值是相等的，这有悖于选分结晶原理(两平衡相中低熔点组元含量与高熔点组元含量的比值是不相等的)，需将该直线以系统的成分点为轴沿另两个组元熔点降低的方向旋转一定角度以使估计值更接近于实验值。

依据上述直线法则和选分结晶原理来估计两平衡相成分点的方法，在实际操作中常常难以应用，如图 4-12 所示 Cd-Ag-Zn 三元合金 400℃ 等温截面图中 A 合金和 C 合金那样，即使不考虑选分结晶原理。这是因为：①无法确定作直线的成分三角形的顶点；②无法确定直线旋转的角度大小；③常常出现直线与共轭曲线没有交点的情况；④需要知道组元的熔点。

在实际应用中，简单可行的是下述方法：如对图 4-12 中的 A 合金，分别延长合金所在两相区的两条直边 ab 和 dc ，交于 e 点，过 e 、A 两点作直线，分别交两条曲线 bc 和 ad 于 f 和 g 点，则 f 点和 g 点分别是两平衡相 ϵ' 和 L 的平衡成分点。

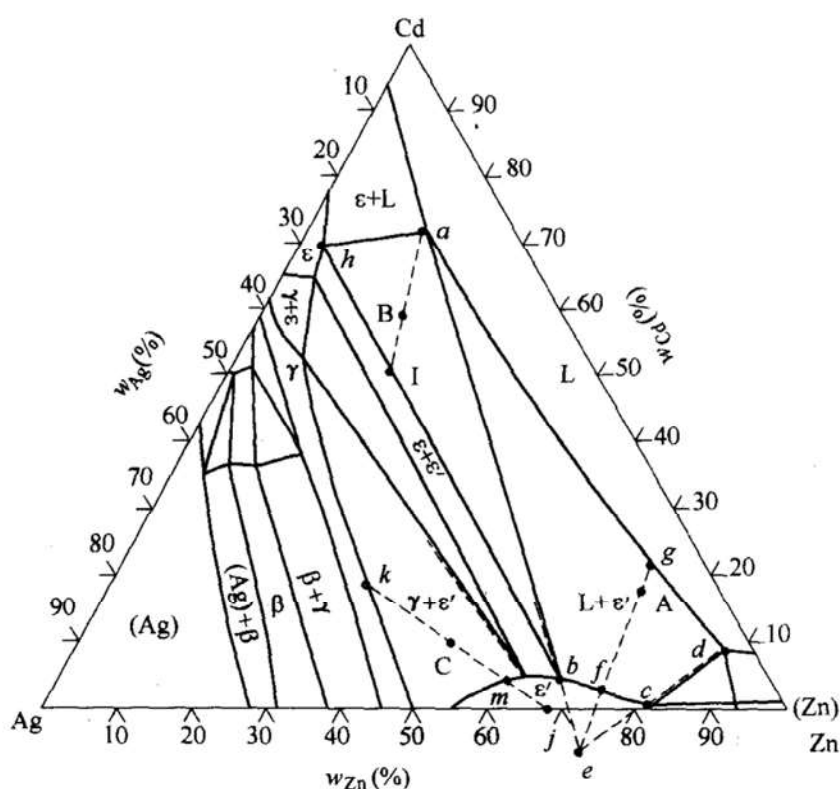


图 4-12 Cd-Ag-Zn 三元合金 400℃ 等温截面图

上述方法是基于下述考虑：三元系等温截面图中的两相区呈常四边形，其中一对对边为曲线，是两平衡相的成分共轭曲线；另一对对边为直线（可以是该两相区与相邻三相区的边界，也可以是成分三角形的一条边），每一条直线的两个端点都分别是这两个平衡相的成分点，位于直线上所有合金中两个平衡相的成分都对应于这两点，只是相的相对量不同而已。可以认为，两相区内所有系统的两平衡相成分点的连线均匀分布，并汇聚于一点，这个汇聚点就是该两相区两条直边边界线延长线的交点。

在特殊情况下，等温截面中的两相区可能呈一条直线，直线的两个端点就是两平衡相的成分点；两相区的两条直边也可能平行，则过区内任一系统成分点作这两条直边的平行线，即可得两平衡相的成分点；两相区可能仅由一条直线与一条曲线围成，则过该区内所给系统的成分点作这条直线的平行线，即可估计两平衡相的成分点。

4.2.7 杠杆定理的本质

杠杆定理的本质是，在质量守恒的系统中系统的成分由各子系统组元含量的加权平均值，其权重就是各子系统的相对量。

假设由 A、B 两组元构成的系统中包含 α 和 β 两个子系统，它们的 B 组元含量分别为 C_α 和 C_β ，系统的平均 B 组元含量为 C_0 ， α 和 β 两个子系统的质量分数分别为 w_α 和 w_β ，根据质量守恒，可列二元一次方程组：

$$\begin{cases} w_\alpha + w_\beta = 1 \\ w_\alpha C_\alpha + w_\beta C_\beta = C_0 \end{cases}$$

解该方程组，得到式(4-4)所示的一组解，这组解可用图 4-1 所示的杠杆形象地表示。

应用杠杆定理，关键是正确选择杠杆的两个端点和支点。杠杆的两个端点分别是组成该系统的两个子系统的成分点，而杠杆的支点是这两个子系统成分的加权平均值。

凡符合杠杆定理本质的问题，都可直接用杠杆定理求解，而不必列方程组，请看下面的例子。

男娃女娃共 8 人，来分苹果 40 个。男娃一人分 4 个，女娃一人分 8 个，求男娃女娃各几人。

该系统由若干男娃和若干女娃两个子系统构成，要求的是男娃和女娃各自的人数，即权重。杠杆的两个端点分别是男娃一人分得的苹果数 4 和女娃一人分得的苹果数 8，而杠杆的支点是男娃和女娃人均分得的苹果数 5。显然，男娃占总人数的 $3/4$ ，为 6 人；女娃占总人数的 $1/4$ ，为 2 人。

4.2.8 对杠杆定理的几种误解

在推导杠杆定理时，一般教科书都假设研究对象是合金中处于平衡的两个相的相对量。如果读者对杠杆定理的本质缺乏深刻的理解，常常会产生下述几种误解：

1. 认为杠杆定理只能用于计算相的相对量

杠杆定理既可以用来计算系统中相的相对量，如 T12 钢中铁素体 F 及渗碳体 Fe_3C 的相对量，也可用来计算系统中组织组成物的相对量，如 T12 钢中珠光体 P 及二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 的相对量。另外，还可用来计算系统的某一组织组成物中两个相的相对量，如 T12 钢的珠光体中铁素体 F 及渗碳体 Fe_3C 的相对量。

2. 认为系统成分就是杠杆的支点

从杠杆定理的本质可以看出，杠杆的支点是两个子系统成分的加权平均值。因此，在某些情况下，系统成分是杠杆的支点，但在某些情况下，系统成分却不是杠杆的支点。例如，对于退火态的 T12 钢 ($w_{\text{C}} = 1.2\%$)，在不同情况下，杠杆的支点是不同的：当计算室温下合金中二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 的相对量时，杠杆的两个端点分别是 P 的碳含量 $w_{\text{C}}0.77\%$ 和 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 的碳含量 $w_{\text{C}}6.69\%$ ，杠杆的支点是合金 T12 的碳含量 $w_{\text{C}}1.2\%$ ；当计算室温下合金中渗碳体 Fe_3C 的相对量时，杠杆的两个端点分别是 F 的碳含量 $w_{\text{C}}0.0008\%$ 和 Fe_3C 的碳含量 $w_{\text{C}}6.69\%$ ，杠杆的支点也是合金的含碳量 $w_{\text{C}}1.2\%$ ；但当计算合金中共析渗碳体的相对量时，需两次使用杠杆定理，先算出珠光体在合金中的相对量，其杠杆的支点是合金的碳含量 $w_{\text{C}}1.2\%$ ，再算出珠光体中渗碳体的相对量，其杠杆的支点是珠光体的碳含量 $w_{\text{C}}0.77\%$ ，然后这两个相对量相乘。

3. 认为杠杆定理只能用于计算含两个子系统的相对量

使用一次杠杆定理，只能计算包含两个子系统中两个子系统的相对量。但当将杠杆定理多次使用时，就可计算含有三个或三个以上子系统中各子系统的相对量。例如，假定一个苹果、一个梨和一个桃共重 0.5kg，用一把无质量的直尺和丝线来测量他们各重。可先将苹果和梨栓在一起构成一个子系统，并和桃分别悬挂在直尺的两端，用位于他们之间的丝线找出平衡点，即可计算出桃的质量，以及苹果和梨合计的质量。再将苹果和梨分别悬挂在直尺的两端，找出平衡点，即可计算出苹果和梨各自的质量。运用这一思路，便可用杠杆定理计算出多个子系统的相对量，例如计算室温时平衡态亚共晶白口铸铁中变态莱氏体、珠光体及二次渗碳体的相对量。

4. 认为杠杆定理只能用于平衡系统

杠杆定理不但可用于平衡系统，而且还可用于非平衡系统，只要知道系统的平均成分以及两个子系统各自的平均成分即可。具体实例见第五章例5-4(3)之解法三。

4.2.9 学习三元相图的侧重点

学习三元相图应侧重于液相面投影图、水平截面图以及垂直截面图。虽然教科书中较为详细地分析了立体图，但只是为了更容易理解液相面投影图、水平截面图以及垂直截面图。事实上，完整的三元立体图在实验上是很难测定的，而且实践中也是无法应用的。因此，初学者花费一定精力了解立体图是完全必要的，但学习立体图绝不是目的，侧重点应放在液相面投影图、水平截面图以及垂直截面图的构造、特点及功能上，以便更好地实际应用。

4.2.10 为什么重心法则中的“重心”不是三角形的重心

有人说：在几何中，一个三角形的重心是三条中线（即三个顶点与其对边中点的连线）的交点，一个三角形只能有一个确定的重心。为什么用于计算三个平衡相相对量的重心法则中的“重心”并不是共轭三角形的重心，而是合金的成分点，而且“重心”可随合金成分的不同在共轭三角形内变动？

产生上述疑问的根源，在于将两个不同的三角形混为一谈。重心位于三条中线交点的三角形，实际上是一个厚度均匀、密度均匀的三角形板状物。而三元相图水平截面中代表三相平衡区的共轭三角形，在用重心法则计算三个平衡相相对量时被看作是一个无质量的三角形框架，三个相的质量被分别“挂在”三个顶点上，其“重心”就是合金的成分点。当合金的成分点在共轭三角形内变动时，各相的质量也随之变化，以维持平衡。

4.2.11 重心法则与杠杆定理的一致性

重心法则与杠杆定理是一致的。例如，对图 4-2 中成分为 o 的体系，其三个平衡相的相对量也可用杠杆定理计算如下：

$$w_{\alpha} = \frac{\overline{oa'}}{\overline{aa'}} \times 100\% \quad w_{\beta} = \frac{\overline{ca'}}{\overline{cb}} \times \frac{\overline{ao}}{\overline{aa'}} \times 100\% \quad w_{\gamma} = \frac{\overline{ba'}}{\overline{cb}} \times \frac{\overline{ao}}{\overline{aa'}} \times 100\%$$

重心法则与杠杆定理的一致性源于他们具有相同的本质。

4.2.12 液相面投影图中发生四相平衡反应的材料成分

对于图 4-3 所示的液相面投影图中的三类四相平衡反应，有人认为，在缓慢冷却条件下，相应于三条液相成分变化线汇聚点成分的材料可以完全进行四相平衡反应。对于四相共晶反应来说，这种观点是正确的；而对于四相包晶反应和包共晶反应来说，相应于汇聚点成分的材料恰巧完全不能发生四相平衡反应。

我们知道，凡成分位于四相平衡平面内的材料都能发生四相平衡反应，而成分位于四相平衡平面外的以及边界线上的材料都不发生四相平衡反应。

当我们把与四相平衡平面相接的液相成分变化线的投影显示在四相平衡平面上时,如图 4-13 所示,就不难看出:对于共晶反应(图 4-13a),三条液相成分变化线汇聚点(E 点)成分的材料可以完全进行四相平衡反应;对于包晶反应(图 4-13b),汇聚点(E 点)成分的系统恰巧不能进行四相平衡反应(类似于二元包晶反应线的液相端点的材料恰巧不能进行包晶反应那样);对于包共晶反应(图 4-13c),汇聚点(E 点)成分的材料也恰巧不能进行四相平衡反应。

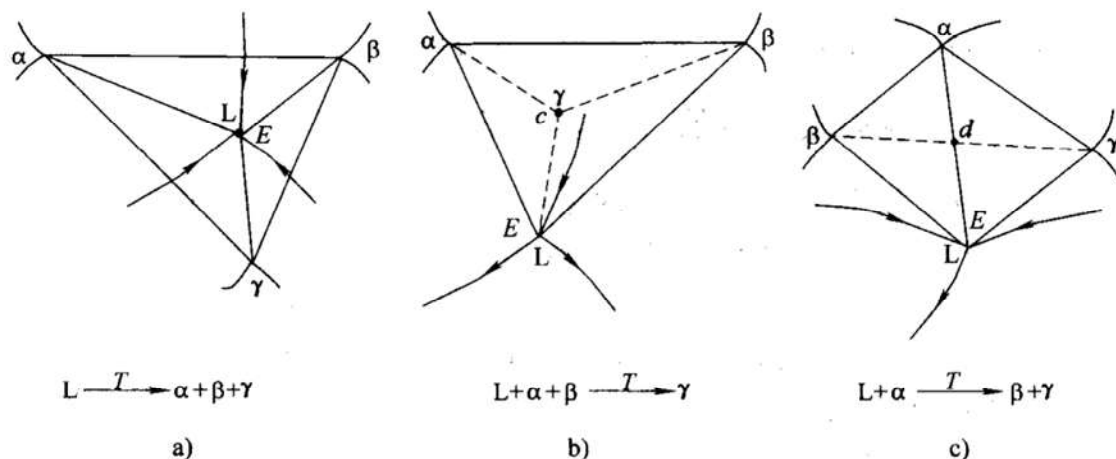


图 4-13 显示液相成分变化线投影的四相平衡平面

a) 共晶反应 b) 包晶反应 c) 包共晶反应

4.2.13 什么是组织

材料的组织是对组成材料的相的类型、形状、数量、大小、分布等特征的描述,特征相同的部分归为一种组织组成物。例如在室温的平衡态铁-碳合金中, α 相和渗碳体(Fe_3C)形成了不同的组织组成物:铁素体(F)是 α 相的等轴状晶粒;珠光体(P)是层片状的 α 和 Fe_3C 两相交替平行排列的机械混合物;变态莱氏体(Ld')是点状珠光体分布在 Fe_3C 基体上的机械混合物;一次渗碳体(Fe_3C_I)是分布在 Ld' 基体上的粗大的规则条状 Fe_3C ;二次渗碳体(Fe_3C_{II})是分布在 P 周围的网状 Fe_3C ;三次渗碳体($\text{Fe}_3\text{C}_{III}$)是分布在 F 晶界处的少量 Fe_3C 。不同成分铁-碳合金的组织就是上述组织组成物的不同集合体:工业纯铁的组织为铁素体+三次渗碳体($F + \text{Fe}_3\text{C}_{III}$);亚共析钢的组织为铁素体+珠光体($F + P$);共析钢的组织为珠光体(P);过共析钢的组织为珠光体+二次渗碳体($P + \text{Fe}_3\text{C}_{II}$);亚共晶白口铸铁的组织为珠光体+二次渗碳体+变态莱氏体($P + \text{Fe}_3\text{C}_{II} + Ld'$);共晶白口铸铁的组织为变态莱氏体(Ld');过共晶白口铸铁的组织为一次渗碳体+变态莱氏体($\text{Fe}_3\text{C}_I + Ld'$)。

4.2.14 利用平衡相图分析冷却过程中组织转变的一般方法

平衡相图是材料在及其缓慢的冷却条件下测绘的，用平衡相图分析冷却过程中的组织转变时，首先要注意材料在冷却过程中所经历的冷却条件，是缓慢冷却还是较快速度的冷却。缓慢冷却基本符合平衡相图的测绘条件，转变过程中的每一步基本达到平衡，可以按平衡相图所记录的转变过程进行分析。如果冷却速度较快，转变过程在一定程度上偏离平衡相图所记录的过程，在考虑具体因素产生的可能影响后，仍可借助于平衡相图进行定性分析。

在缓慢冷却条件下，根据相图分析平衡结晶中组织转变的过程不像分析相转变过程那样容易，困难在于哪些转变的产物会成为室温下组织中的一个组织组成物。下述方法对解决这一困难会有所帮助：

(1) 从距室温最近的单相区开始 不管在单相区温度以上系统经历了多么复杂的组织变化，室温组织只与系统在该单相区以下所经历的转变有关。例如，含碳量 $w_C = 0.09\% \sim 0.53\%$ 的碳钢自液态冷却都经历了包晶转变，而后成为单相奥氏体。分析时无须考虑单相奥氏体区以上的转变，从单相奥氏体区向下分析即可。

(2) 紧跟成分变化线不迷路 凝固过程中合金的状态随温度下降不断变化，其中组成相的成分也随温度不断变化。要紧紧跟踪各相的成分变化，只有这样，才能知道各相所发生的转变，也才能知道合金中的组织变化。对于二元系，单相区内相的成分不变；两相区内两个平衡相的成分分别沿该相区的左右两条边界变化；三相区内三个平衡相的成分不变。而对于三元系，单相区内相的成分不变；两相区内两个平衡相的成分分别沿该相区的一对成分变化共轭曲面而变；三相区内三个平衡相的成分分别沿该三棱柱的三条棱边（即三条成分变化单变量线）变化；四相区内四个平衡相的成分不变。例如，过共析钢从单相奥氏体区继续冷却，当温度低于 ES 线进入 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 两相区后，从过饱和的 γ 相中析出二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。在此过程中， γ 相的成分沿 ES 线变化， $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 的成分不变。当温度降至 727°C 时， γ 相的成分变为 $w_C = 0.77\%$ ，并在该温度转变为珠光体(P)， $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 不变。因此，过共析钢的室温组织为 $\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。

(3) 共晶、共析、包共晶、包共析转变产物可作为一个组织组成物，其形貌及相对量不再改变 这是因为这些转变的产物都是固态的多相机械混合物（分别称为共晶体、共析体、包共晶体、包共析体），虽然其中的组成相可能还会发生变化，但固态相变中的短程扩散不致于改变原来多相混合的形貌及相对量。例如，共晶白口铸铁在共晶反应时生成莱氏体 $\text{Ld} (\gamma + \text{Fe}_3\text{C})$ ，在随后的冷却过程中， γ 中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 之后又转变为珠光体 P，但并未改变 Ld 的形貌及相对量，只是其中的组成相发生了变化，因而仍然是一个组织组成物，称为变态莱氏体 $\text{Ld}' (\text{P} +$

$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + \text{Fe}_3\text{C}$ 。

在较快冷却条件下，结晶过程及产物对平衡相图的偏离，常常会产生下述结果：①具有匀晶转变的系统会发生显微偏析，产生类似于两相组织的单相固溶体，如 Cu-Ni 合金；②具有共晶转变的系统，成分位于共晶反应线端点以外的会形成少量共晶体——不平衡共晶或离异共晶，非共晶成分的会形成全部共晶体——伪共晶，共晶甚至过共晶(或亚共晶)成分的会形成亚共晶(或过共晶)组织；③具有共析转变的系统，类似于②中的情况，也会形成各种非平衡的共析体；④具有包晶转变的系统，包晶成分的会出现不完全包晶，使固体相剩余。一个具体实例见例 4-9。

4.3 解题示范

例 4-1 有错误的 A-B 二元系平衡相图如图 4-14a 所示。

(1) 在改动量最少的前提下改正图中的错误。

(2) 说明错误的理由。

解：(1) 经改正的相图如图 4-14b 所示。

(2) 根据相律及相区接触法则，原图中有 4 处错误：① e、d 两点应重合。因为对组元 A，它相当于一元系， α 与 β 两相平衡(同素异构转变)时，自由度为零，温度不变；② kln 线应该水平。既然有三个两相区及三个单相区与之相接，它就应该是一个三相平衡区，故为一条水平线；③ 与 fghij 线相接的应是三个而不是四个单相区；④ 水平线 cb 应是三相平衡(包晶反应)线。

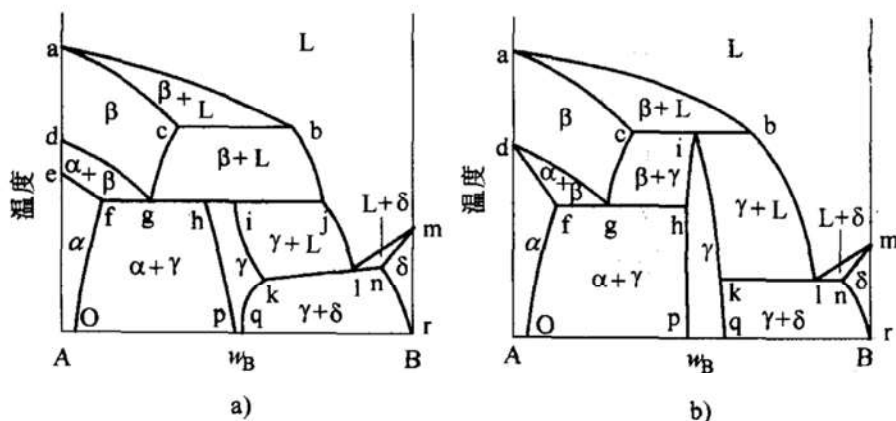


图 4-14 A-B 二元平衡相图

a) 有错误的 b) 经改正的

例 4-2 有错误的 A-B-C 三元系在某温度下的水平截面如图 4-15a 所示。

(1) 在改动量最少的前提下改正图中的错误。

(2) 说明错误的理由。

解：(1) 经改正的相图如图 4-15b 所示。

(2) 根据相律、相区接触法则及相区的形状，原图中有 3 处错误：① ab、bc、ca 线皆应为直线，因为水平截面图中的三相平衡区应为直边三角形；② d 点应与 c 点重合，因为水平截面图中三相区仅在三个顶点处分别与三个单相区点接触；③ 不应当存在 δ 相区，理由同②。

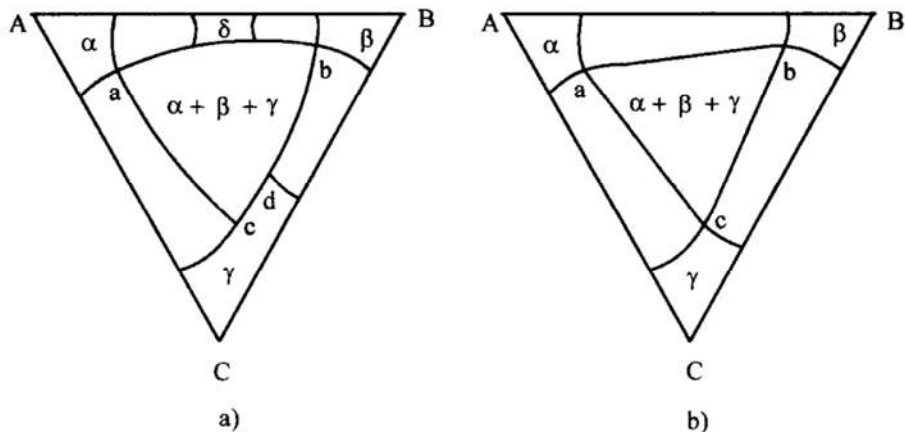


图 4-15 A-B-C 三元系的水平截面图

a) 有错误的 b) 经改正的

例 4-3 根据下列条件示意绘制 A-B 二元相图。已知相图中存在一个液相区(L)和七个固相区($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu, \epsilon, \xi$)，其中 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu$ 是以纯组元为基的固溶体； ϵ 和 ξ 是以化合物为基的固溶体(中间相)， ϵ 相中含 B 量小于 ξ 相中的含 B 量。相图中存在下列温度，且 $T_1 > T_2 > T_3 > \dots > T_{11}$ ，其中 T_1, T_4 分别为纯组元 A 和 B 的熔点； T_2, T_{10} 是 A 的而 T_7 是 B 的同素异构转变温度； T_3 为熔晶转变温度； T_5 为包晶转变温度； T_6 为共晶转变温度； T_8 为共析转变温度； T_9, T_{11} 为包析转变温度。

解：根据所给条件，示意绘制的相图如图 4-16 所示。

例 4-4 针对 Al-Pb 二元平衡相图(见图 4-10、图 4-11)回答下列问题。

(1) 图中存在几个固态的单相？写出它们的名称及晶体结构。

(2) 图中存在哪几个两相区？

(3) 分析 $w_{\text{Pb}} = 40\%$ 合金的平衡结晶过程，写出 200°C 时的平衡相并计算其质量分数，写出 200°C 时的组织组成物并计算其质量分数。

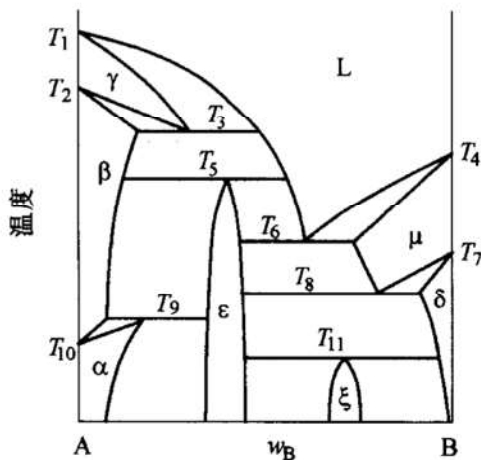


图 4-16 示意绘制的 A-B 二元相图

解：(1) 图中存在两个固态的单相：一个是 Pb 在 Al 中的固溶体 (Al)，其晶体结构与 Al 相同，为面心立方结构；另一个是 Al 在 Pb 中的固溶体 (Pb)，其晶体结构与 Pb 相同，也为面心立方结构。

(2) 相图中存在 5 个两相区：① $L_1 + L_2$ ；② $(Al) + L_1$ ；③ $(Al) + L_2$ ；④ $L_2 + (Pb)$ ；⑤ $(Al) + (Pb)$ 。

(3) 合金自液态简单冷却至稍低于液相线时，分解为成分不同的两个液相 L_1 和 L_2 。随温度降低， L_1 和 L_2 的成分分别沿液相线变化，至 659°C 时， L_1 的成分变至 $w_{\text{Pb}} = 1.4\%$ ， L_2 的成分变至 $w_{\text{Pb}} = 99.7\%$ 。在 659°C 恒温下， L_1 发生偏晶转变 $L_{1.4} \rightarrow (Al) + L_{99.7}$ 。温度继续降低，微量 (Al) 向 L_2 中溶解，使 L_2 中的 Pb 含量降低，至 327°C 时，变为 $w_{\text{Pb}} = 99.24\%$ ，并在该温度下发生共晶转变 $L_{99.24} \rightarrow (Al) + (Pb)$ 。

200 $^\circ\text{C}$ 时合金中的相组成物为 $(Al) + (Pb)$ ，其相对量分别为：

$$w_{(Al)} = (100 - 40) / (100 - 0) \times 100\% = 60\%$$

$$w_{(Pb)} = (40 - 0) / (100 - 0) \times 100\% = 40\%$$

200 $^\circ\text{C}$ 时合金中的组织组成物为 $((Al) + (Pb))_{\text{共晶}} + (Al)$ ，其相对量分别为：

$$w_{(Al)} = (99.24 - 40) / (99.24 - 0) \times 100\% = 59.69\%$$

$$w_{((Al) + (Pb))} = (40 - 0) / (99.24 - 0) \times 100\% = 40.31\%$$

例 4-5 Cu-Cd 二元相图如图 4-17 所示。

(1) 写出图中三相平衡转变的名称及反应式。

(2) 将图中 400 ~ 600 $^\circ\text{C}$ 范围的局部进行放大。

(3) 分析 $w_{\text{Cu}} = 50\%$ 合金的平衡结晶过程，写出 400 $^\circ\text{C}$ 时的平衡相并计算其质量分数，写出 400 $^\circ\text{C}$ 时的组织组成物并计算其质量分数。

解：(1) 549 $^\circ\text{C}$ ：包晶转变， $(\text{Cu}) + L \rightarrow \beta$

547 $^\circ\text{C}$ ：包晶转变， $\beta + L \rightarrow \gamma$

544 $^\circ\text{C}$ ：共晶转变， $L \rightarrow \gamma + \delta$

397 $^\circ\text{C}$ ：包晶转变， $\delta + L \rightarrow \epsilon$

314 $^\circ\text{C}$ ：共晶转变， $L \rightarrow \epsilon + (\text{Cd})$

(2) 图中 400 ~ 600 $^\circ\text{C}$ 范围的局部放大如图 4-18 所示。

(3) $w_{\text{Cu}} = 50\%$ 合金自液态简单冷却至稍低于液相线时，开始发生匀晶转变，从液相中结晶出 (Cu)。随温度降低，(Cu) 的量增多，液相的量减少；(Cu) 的成分沿固相线变化，液相的成分沿液相线变化。当温度降至 549 $^\circ\text{C}$ 时，一部分液相与 (Cu) 在恒温下发生包晶反应，生成成分为 $w_{\text{Cd}} = 46.5\%$ 的 β 相。温度继续降低，剩余液相继续发生匀晶反应，从液相中结晶出成分为 $w_{\text{Cd}} = 46.5\%$ 的 β 相。随温度降低， β 相的成分不变但量增多，液相的成分沿液相线变化且量减少。当温度

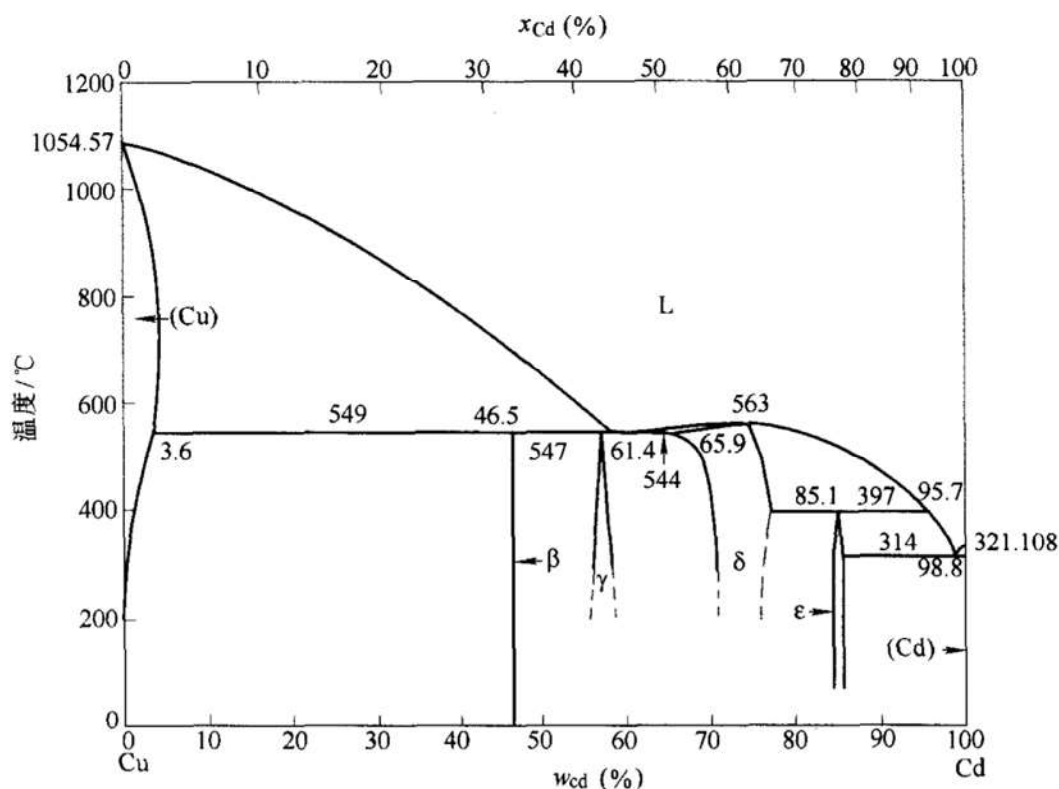


图 4-17 Cu-Cd 二元相图

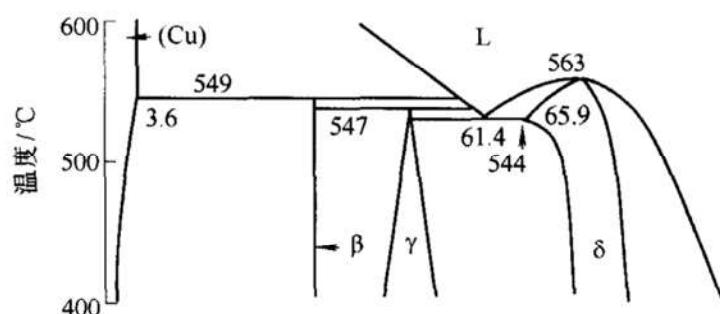


图 4-18 Cu-Cd 二元相图的局部放大

降至 547℃ 时，液相与一部分 β 相在恒温下发生包晶反应，生成成分为 $w_{\text{Cd}} = 58\%$ 的 γ 相。温度继续降低，剩余 β 相的成分不变，但 γ 相的含 Cd 量不断减少，所以 γ 相中的部分 Cd 原子扩散到 β 相粒子表层，使其表层区转变为 γ 相，而 β 相的质量分数逐渐减少。温度降至 400℃， β 相的成分仍为 $w_{\text{Cd}} = 46.5\%$ ，但 γ 相的成分变为 $w_{\text{Cd}} = 57\%$ 。

400℃ 时，合金中的平衡相为 $\beta + \gamma$ ，其质量分数分别为：

$$w_{\beta} \% = \frac{57 - 50}{57 - 46.5} \times 100\% = 66.7\% \quad w_{\gamma} \% = 1 - w_{\beta} = 33.3\%$$

400℃ 时，合金中的组织组成物为 $\beta + \gamma$ ，其质量分数与相的质量分数相同。

例 4-6 Fe-C-Mn 三元合金的液相面投影图如图 4-19 所示。

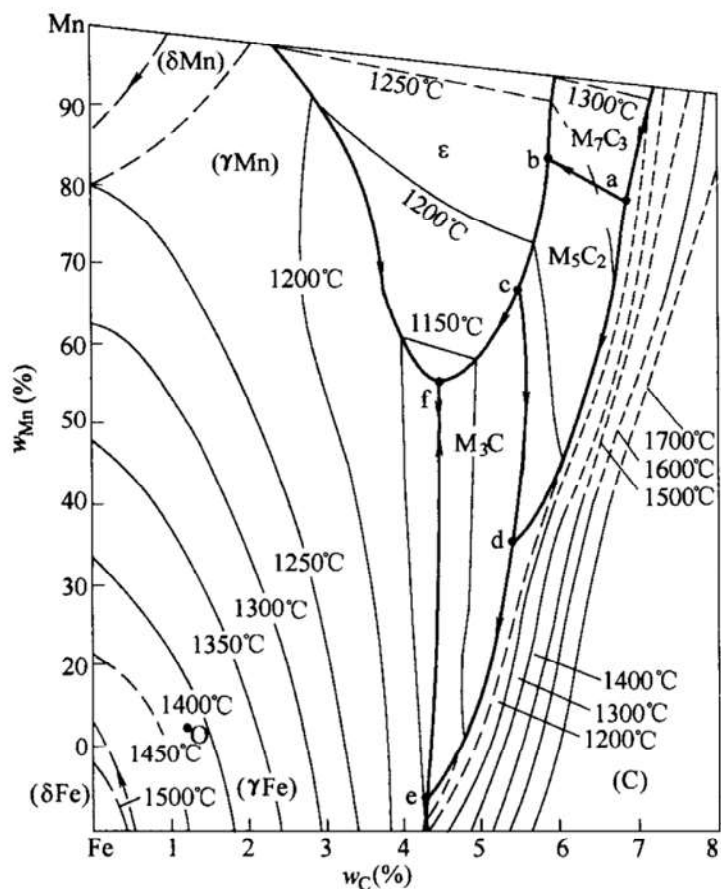


图 4-19 Fe-C-Mn 三元合金液相面投影图

(1) 确定图中 O 合金的成分及熔点。

(2) 写出图中 a、b、c、d、e 和 f 各点成分的液相参与的六个四相平衡反应的名称及反应式。

解: (1) O 合金的成分为: $w_{\text{Fe}} = 85.8\%$, $w_{\text{Mn}} = 13.0\%$, $w_{\text{C}} = 1.2\%$ 。

O 合金的熔点为: $\sim 1425^\circ\text{C}$ 。

(2) a 点: 包晶反应, $L + M_7C_3 + (C) \rightarrow M_5C_2$

b 点: 包共晶反应, $L + M_7C_3 \rightarrow M_5C_2 + \epsilon$

c 点: 包晶反应, $L + \epsilon + M_5C_2 \rightarrow M_3C$

d 点: 包共晶反应, $L + M_5C_2 \rightarrow M_3C + (C)$

e 点: 包共晶反应, $L + (C) \rightarrow M_3C + (\gamma\text{Fe})$

f 点: 包共晶反应, $L + \epsilon \rightarrow M_3C + (\gamma\text{Mn})$

例 4-7 W-Cr-Ni 三元合金 800°C 等温截面如图 4-20 所示。

(1) 确定图中 A 合金的成分, 写出它在该温度时的平衡相, 在图中标出平衡相的成分点, 并估算平衡相的质量分数(用字母列式表示)。

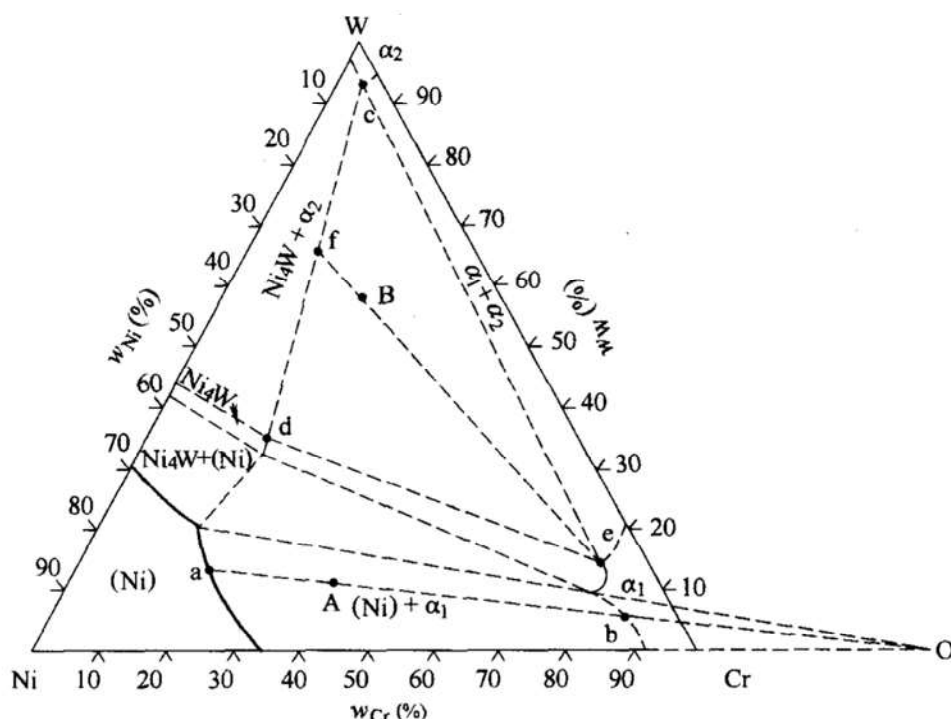


图 4-20 W-Cr-Ni 三元合金 800℃ 等温截面图

(2) 确定图中 B 合金的成分, 写出它在该温度时的平衡相, 在图中标出平衡相的成分点, 并估算平衡相的质量分数(用字母列式表示)。

解: (1) A 合金的成分为: $w_W = 12\%$, $w_{Cr} = 40\%$, $w_{Ni} = 48\%$ 。

A 合金的平衡相为 $(Ni) + \alpha_1$ 。

如图中所示, 分别延长 $(Ni) + \alpha_1$ 两相区的两条直边, 交于 O 点; 过 O、A 两点作直线, 分别交 $(Ni) + \alpha_1$ 两相区的两条曲边于 a 点和 b 点, 则 a 点和 b 点分别为 (Ni) 和 α_1 两个相的成分点。

两个相的质量分数分别为

$$w_{(Ni)} \% = \frac{\overline{Ab}}{\overline{ab}} \times 100\% \quad w_{\alpha_1} \% = \frac{\overline{aA}}{\overline{ab}} \times 100\%$$

(2) B 合金的成分为: $w_W = 57\%$, $w_{Cr} = 22\%$, $w_{Ni} = 21\%$ 。

B 合金的平衡相为 $Ni_4W + \alpha_1 + \alpha_2$, 如图中所示, c、d 和 e 点分别为 α_2 、 Ni_4W 和 α_1 的成分点。

相组成物的质量分数: 连接 e、B 两点并延长交 cd 线于 f 点, 则三个相的质量分数分别为

$$w_{\alpha_1} \% = \frac{\overline{Bf}}{\overline{ef}} \times 100\% \quad w_{\alpha_2} \% = \frac{\overline{df}}{\overline{dc}} \times \frac{\overline{Be}}{\overline{ef}} \times 100\%$$

$$w_{Ni_4W} \% = \frac{\overline{cf}}{\overline{dc}} \times \frac{\overline{Be}}{\overline{ef}} \times 100\%$$

例 4-8 某三元合金的四相平衡平面如图 4-21 所示。

(1) 写出该四相反应的名称及反应式。

(2) 写出 O 合金缓慢冷却到稍高于四相平衡平面温度时的平衡相, 并估算各平衡相的质量分数(用字母列式表示)。

(3) 写出 O 合金缓慢冷却到稍低于四相平衡平面温度时的平衡相, 并估算各平衡相的质量分数(用字母列式表示)。

(4) O 合金在四相反应中生成什么相? 并估算所生成相在合金中的质量分数(用字母列式表示)。

解: (1) 该四相反应为: 共晶反应, $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 。

(2) O 合金中的平衡相为 $L + \alpha + \gamma$, 其质量分数分别为

$$w_{\gamma} \% = \frac{\overline{OL'}}{\overline{cL'}} \times 100 \% \quad w_L \% = \frac{\overline{aL'}}{\overline{aL}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cL'}} \times 100 \%$$

$$w_{\alpha} \% = \frac{\overline{LL'}}{\overline{aL}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cL'}} \times 100 \%$$

(3) O 合金中的平衡相为 $\alpha + \beta + \gamma$, 其质量分数分别为

$$w'_{\alpha} \% = \frac{\overline{bc'}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cc'}} \times 100 \% \quad w'_{\beta} \% = \frac{\overline{ac'}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cc'}} \times 100 \%$$

$$w'_{\gamma} \% = \frac{\overline{oc'}}{\overline{cc'}} \times 100 \%$$

(4) O 合金在四相反应中生成 $\alpha + \beta + \gamma$ 相, 生成相在合金中的质量分数分别为

解法一 $w''_{\alpha} \% = \frac{\overline{La'}}{\overline{aa'}} \times \frac{\overline{aL'}}{\overline{aL}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cL'}} \times 100 \%$

$$w''_{\beta} \% = \frac{\overline{ac'}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cc'}} \times 100 \%$$

$$w''_{\gamma} \% = \frac{\overline{ba'}}{\overline{bc}} \times \frac{\overline{aL}}{\overline{aa'}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cL'}} \times \frac{\overline{aL'}}{\overline{aL}} \times 100 \%$$

解法二 $w''_{\alpha} \% = w'_{\alpha} \% - w_{\alpha} \% = \left(\frac{\overline{bc'}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cc'}} - \frac{\overline{LL'}}{\overline{aL}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cL'}} \right) \times 100 \%$

$$w''_{\beta} \% = w'_{\beta} \% = \frac{\overline{ac'}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{oc}}{\overline{cc'}} \times 100 \%$$

$$w''_{\gamma} \% = w'_{\gamma} \% - w_{\gamma} \% = \left(\frac{\overline{oc'}}{\overline{cc'}} - \frac{\overline{OL'}}{\overline{cL'}} \right) \times 100 \%$$

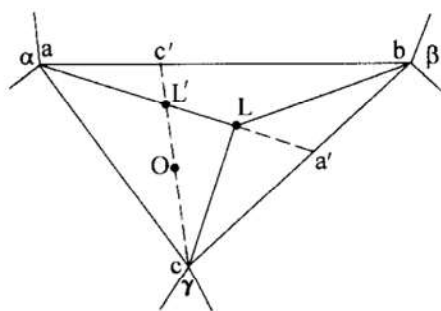


图 4-21 某三元合金的四相平衡平面

例 4-9 Pb-Sb-Sn 三元合金常用作滑动轴承内衬。图 4-22 是某机车 Pb-Sb-Sn 轴瓦内衬的铸态金相组织, 其中图 a 合金的成分为 74.07% Pb-16.30% Sb-9.63%

Sn，组织中白色多角形块状物为初生晶 SnSb 化合物，其余为 $((\text{Pb}) + (\text{Sb}) + \text{SnSb})$ 共晶体；图 b 合金的成分为 80.36% Pb-14.63% Sb-5.01% Sn，组织中黑色树枝状物为初生的 (Pb) 固溶体，其余为 $((\text{Pb}) + (\text{Sb}) + \text{SnSb})$ 共晶体。使用结果表明，图 a 合金的寿命明显低于图 b 合金的寿命，其失效方式主要是衬层大块剥落。

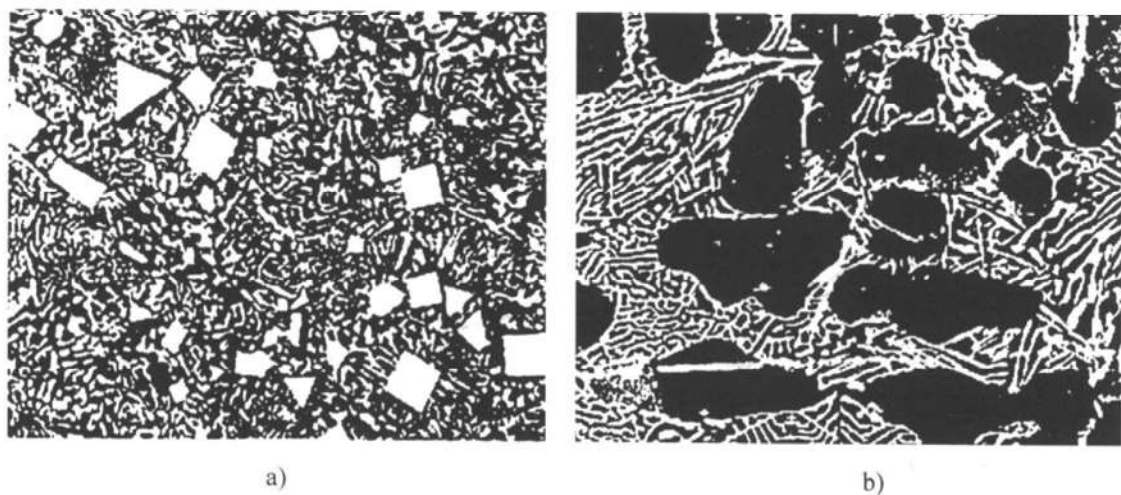


图 4-22 两种 Pb-Sb-Sn 三元合金的铸态组织

a) 74.07% Pb-16.30% Sb-9.63% Sn b) 80.36% Pb-14.63% Sb-5.01% Sn

(1) 从组织的角度分析这两种合金使用寿命的不同。

(2) 借助图 4-23 所示的 Pb-Sb-Sn 三元合金液相面投影图，分析 a、b 两种合金组织中初生晶不同的原因。

解：(1) 材料的性能与其组织密切相关，合金 a 与 b 组织的主要差异在于初生晶的类型及形状不同。a 中的初生晶为多角形块状的 SnSb 化合物，而 b 中的初生晶为树枝状的 (Pb) 固溶体。前者的硬度高于后者，特别是前者的多角状比后者的树枝状引起更大的应力集中，更易形成显微裂纹，导致衬层较早剥落。

(2) 将 a、b 合金的成分点示于图 4-23 的 Pb-Sb-Sn 三元合金液相面投影图中，可见，平衡态 a 合金的初生晶应为 SbSn ；平衡态 b 合金的初生晶应为 (Sb) ，它应呈规则的多面体形状。但实际组织与这一分析结果明显不符。其原因在于，两合金皆为铸态，结晶过程中的冷却速度都较快，结晶在较大的过冷度下开始，其组织都是非平衡态的。由于相图中的伪共晶区偏向于高熔点组元 Sb，合金的不平衡组织相当于低熔点组元 Pb 含量更高的平衡组织。b 合金的 Pb 含量高于 a 合金，而 Sn 含量低于 a 合金，因而到 $(\text{Pb}) + \text{L}$ 两相区的距离远近于 a 合金，因此，b 合金不平衡结晶的初生晶为 (Pb) ，而 a 合金不平衡结晶的初生晶仍为 SbSn 。 (Pb) 是金属型的固溶体，因而呈树枝状。而 SbSn 属亚金属型的化合物，故呈规

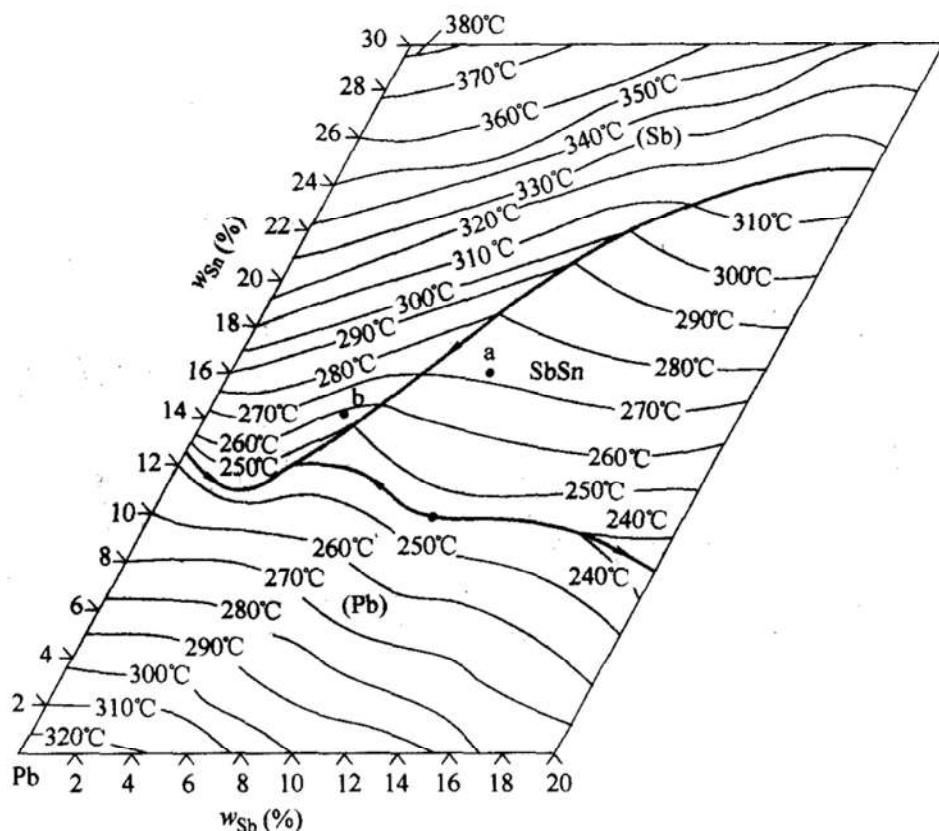


图 4-23 Pb-Sb-Sn 三元合金的液相面投影图

则的多面体形状。

4.4 习题训练

题 4-1 铁-碳合金中共有五种不同形态的渗碳体，按照形成温度由高到低写出它们的名称。

题 4-2 计算变态莱氏体中渗碳体的相对量，其中共晶渗碳体、二次渗碳体、共析渗碳体、三次渗碳体各为多少？

题 4-3 Co-Sb 平衡相图如图 4-9 所示。

(1) 写出图中存在的所有固相的类型，并写出其中化合物的化学式。

(2) 写出图中 $w_{\text{Sb}} = 83\%$ 的合金在 200°C 时的平衡相，并计算平衡相的质量分数。

(3) 写出图中 $w_{\text{Sb}} = 83\%$ 的合金在 200°C 时的组织组成物，并计算组织组成物的质量分数。

题 4-4 图 4-24 为某 A-B-C 三元系两个不同温度 ($T_1 > T_2$) 的等温截面，写出图中三相平衡反应的名称及反应式。

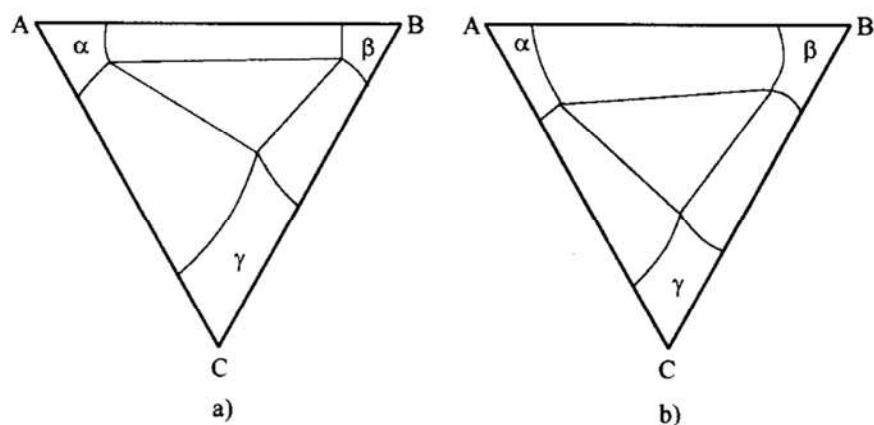


图 4-24 A-B-C 三元系两个不同温度 ($T_1 > T_2$) 的等温截面图

a) $T = T_1$ b) $T = T_2$

题 4-5 Cu-Cd-Ag 三元合金液相面投影图如图 4-25 所示。

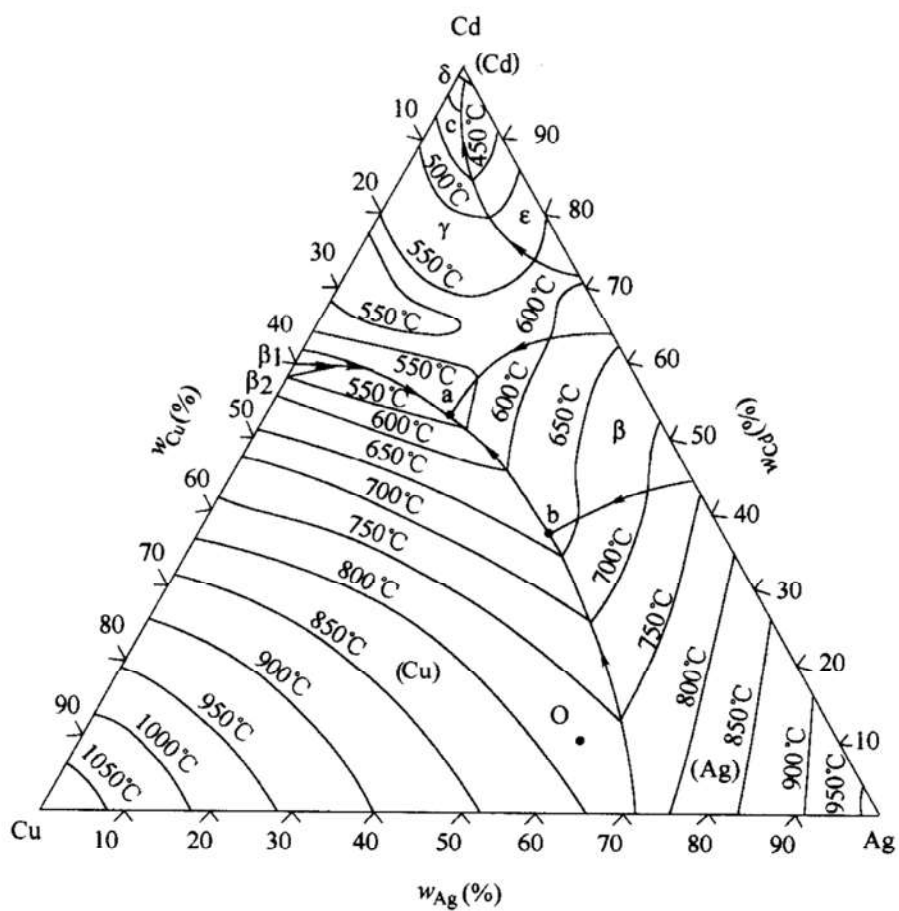


图 4-25 Cu-Cd-Ag 三元合金液相面投影图

- (1) 写出图中 O 合金的成分及初生晶, 并估计合金的熔点。
- (2) 分别写出图中 a 点、b 点和 c 点成分的液相所参与的四相平衡反应的名称及反应式。
- (3) 图中 a 点、b 点和 c 点成分的合金能否发生(2)中相应的四相平衡反应?
- (4) 选择图中铸造性能最好的合金, 并估计它的浇注温度。

题 4-6 某三元合金相图的四相平衡平面如图 4-26 所示。

- (1) 写出该四相反应的名称及反应式。
- (2) 写出 A 合金缓慢冷却到稍高于四相平衡平面温度时的平衡相, 并计算各平衡相的质量分数(用字母列式表示)。
- (3) 写出 A 合金缓慢冷却到稍低于四相平衡平面温度时的平衡相, 并计算各平衡相的质量分数(用字母列式表示)。
- (4) 该四相反应过程中生成什么相? 并计算所生成的相在合金中的质量分数。

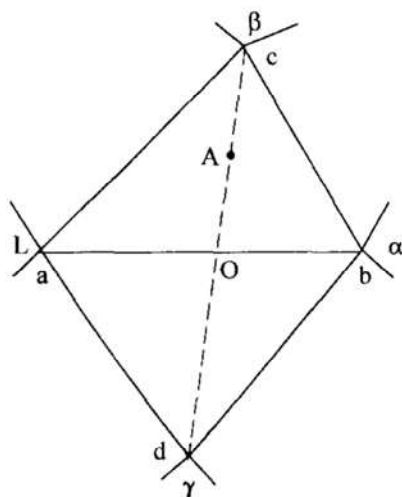


图 4-26 某三元合金的四相平衡平面

- (5) 能使该四相反应中反应相耗尽的是哪些成分的合金?

题 4-7 Cu-Cd 二元相图如图 4-17 所示。

- (1) 写出 $w_{\text{Cd}} = 90\%$ 合金室温时的平衡相, 并计算平衡相的质量分数。
- (2) 写出 $w_{\text{Cd}} = 90\%$ 合金室温时的组织组成物, 并计算组织组成物的质量分数。

题 4-8 Cd-Ag-Zn 三元合金 400°C 等温截面图如图 4-12 所示。

- (1) 写出图中 B 点合金的成分, 写出它在该温度时的平衡相, 标出各平衡相的成分点, 并计算各平衡相的质量分数(用字母列式表示)。
- (2) 写出图中 C 点合金的成分, 写出它在该温度时的平衡相, 标出各平衡相的成分点, 并计算各平衡相的质量分数(用字母列式表示)。

题 4-9 运用克劳修斯-克莱普隆方程说明高海拔地区使用高压锅才能使水在 100°C 沸腾的原因。

参考答案

题 4-1: 一次渗碳体, 共晶渗碳体, 二次渗碳体, 共析渗碳体, 三次渗碳体。

题 4-2: 渗碳体为 $\frac{4.30 - 0.0008}{6.69 - 0.0008} \times 100\% = 64.2\%$; 共晶渗碳体为 $\frac{4.30 - 2.11}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 47.8\%$; 二次渗碳体为 $\frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 11.8\%$; 共析

渗碳体为 $\frac{0.77 - 0.0218}{6.69 - 0.0218} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 4.5\%$; 三次渗碳体

为 $\frac{0.0218 - 0.0008}{6.69 - 0.0008} \times \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0218} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 0.1\%$ 。

题 4-3: (1) 固溶体: $(\alpha \text{ Co})$, $(\epsilon \text{ Co})$, (Sb) ; 化合物: β 、 CoSb , γ 、 CoSb_2 , γ' 、

CoSb_2 , δ 、 CoSb_3 ; (2) $\gamma' + \delta$, $w_{\gamma'}\% = \frac{86 - 83}{86 - 79} \times 100\% = 42.9\%$, $w_{\delta}\% = 57.1\%$;

(3) 同(2)。题 4-4: 共析反应, $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 。题 4-5: (1) 30% Cu-10% Cd-60% Ag, (Cu) , $\sim 780^\circ\text{C}$; (2) a 点: 共晶反应, $L \rightarrow (\text{Cu}) + \beta + \gamma$ 。b 点: 包共晶反应, $L +$

$(\text{Ag}) \rightarrow (\text{Cu}) + \beta$ 。c 点: 包共晶反应, $L + \gamma \rightarrow \epsilon + \delta$; (3) a 合金能, b 和 c 合金不能; (4) a 合金, $\sim 650^\circ\text{C}$ 。题 4-6: (1) 包共晶反应, $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$; (2) $L + \alpha +$

β , $w_L\% = \frac{\overline{ob}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{Ac}}{\overline{oc}} \times 100\%$, $w_{\alpha}\% = \frac{\overline{ao}}{\overline{ab}} \times \frac{\overline{Ac}}{\overline{oc}} \times 100\%$, $w_{\beta}\% = \frac{\overline{Ao}}{\overline{oc}} \times 100\%$;

(3) $\beta + \gamma$, $w_{\beta}\% = \frac{\overline{Ad}}{\overline{cd}} \times 100\%$, $w_{\gamma}\% = \frac{\overline{Ac}}{\overline{cd}} \times 100\%$; (4) $\beta + \gamma$ 相, 解法一:

$w_{\beta}\% = \left(\frac{\overline{Ad}}{\overline{cd}} - \frac{\overline{Ao}}{\overline{co}} \right) \times 100\%$, $w_{\gamma}\% = \frac{\overline{Ac}}{\overline{cd}} \times 100\%$, 解法二: $w_{\beta}\% = \frac{\overline{od}}{\overline{cd}} \times \frac{\overline{Ac}}{\overline{co}} \times$

100% , $w_{\gamma}\% = \frac{\overline{Ac}}{\overline{cd}} \times 100\%$; (5) cd 线上的所有合金(c、d 两点除外)。题 4-7:

(1) $\epsilon + (\text{Cd})$, $w_{\epsilon}\% = \frac{100 - 90}{100 - 86} \times 100\% = 71.4\%$, $w_{(\text{Cd})}\% = 28.6\%$; (2) $\epsilon + (\epsilon +$

$(\text{Cd}))$, $w_{\epsilon}\% = \frac{98.8 - 90}{98.8 - 86} \times 100\% = 68.8\%$, $w_{\epsilon + (\epsilon + (\text{Cd}))}\% = 31.2\%$ 。题 4-8:

(1) 58% Cd-22% Ag-20% Zn, $\epsilon + \epsilon' + L$, L 的成分为 a 点, ϵ 的成分为 h 点, ϵ' 的

成分为 b 点, $w_{\epsilon}\% = \frac{\overline{bl}}{\overline{bh}} \times \frac{\overline{Ba}}{\overline{al}} \times 100\%$, $w_{\epsilon'}\% = \frac{\overline{hl}}{\overline{bh}} \times \frac{\overline{Ba}}{\overline{al}} \times 100\%$, $w_L\% = \frac{\overline{Bl}}{\overline{al}} \times$

100% ; (2) 10% Cd-40% Ag-50% Zn, $\gamma + \epsilon'$, γ 的成分为 k 点, ϵ' 的成分为 m 点,

$w_{\gamma}\% = \frac{\overline{mC}}{\overline{mk}} \times 100\%$, $w_{\epsilon'}\% = \frac{\overline{kC}}{\overline{mk}} \times 100\%$ 。题 4-9: 略。

第5章 金属与合金的凝固

5.1 要点扫描

5.1.1 纯金属的结晶

1. 液态金属的结构

长程无序，短程有序，有序区称为“晶胚”。这种短程有序是“此起彼伏”的，称为“结构起伏”或“相起伏”；同时伴随着“能量起伏”。

2. 结晶的一般过程

晶核不断形成并长大的过程。

3. 结晶的条件

1) 结晶的必要条件是过冷度大于零，即

$$\Delta T = T_m - T_n > 0 \quad (5-1)$$

式中， T_m 是理论结晶热力学温度； T_n 是实际结晶热力学温度。

2) 结晶的充分条件是：过冷，结构起伏，能量起伏。

4. 结晶的驱动力

结晶的驱动力是体积吉布斯自由能的下降，即

$$\Delta G = G_s - G_L < 0 \quad (5-2)$$

式中， G_s 是固相的吉布斯自由能； G_L 是液相的吉布斯自由能。单位体积吉布斯自由能为

$$\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m} \quad (5-3)$$

式中， L_m 是单位体积液相的结晶潜热。

5. 晶核的形成

(1) 均匀形核 是指新相晶核在均一的母相内均匀地形成核的方式。

$$1) \text{ 临界晶核半径} \quad r_{\text{均}}^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (5-4)$$

式中， σ 是晶核的比表面能。

$$\begin{aligned} 2) \text{ 临界形核功} \quad \Delta G_{\text{均}}^* &= \frac{4}{3}\pi(r_{\text{均}}^*)^3 \Delta G_v + 4\pi(r_{\text{均}}^*)^2 \sigma \\ &= \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \end{aligned} \quad (5-5)$$

3) 临界形核功与表面能及体积吉布斯自由能的关系

$$\Delta G_{\text{均}}^* = \frac{1}{3} A^* \sigma = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V \quad (5-6)$$

式中, $A^* = 4\pi (r_{\text{均}}^*)^2$, 是临界晶核表面积; $V^* = \frac{4}{3}\pi (r_{\text{均}}^*)^3$, 是临界晶核体积。可见, 形成临界晶核时, 吉布斯自由能升高, 其值等于临界晶核表面能的 1/3, 或等于临界晶核体积吉布斯自由能 1/2 的负值。

(2) 非均匀形核 是指新相晶核在母相中不均一处择优地形核的方式。

$$1) \text{ 临界晶核半径} \quad r_{\text{非}}^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (5-7)$$

与式(5-4)比较可见, 在相同条件下, 非均匀形核的临界晶核半径与均匀形核的相同。需要注意的是, 非均匀形核的临界晶核是一个球冠, 而均匀形核的临界晶核是一个球, 故当半径相同时, 前者的体积小于后者。

$$\begin{aligned} 2) \text{ 临界形核功} \quad \Delta G_{\text{非}}^* &= \frac{4\pi\sigma_{\text{SL}}^3}{3(\Delta G_V)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \\ &= \Delta G_{\text{均}}^* \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ &= \frac{1}{3} A^* \sigma_{\text{SL}} = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V \end{aligned} \quad (5-8)$$

式中, σ_{SL} 是晶核的单位固-液界面自由能, 与式(5-4)中 σ 的意义相同; θ 是晶核的固-液界面与形核基底间的接触角, 也称润湿角。

由该式可见, 非均匀形核的临界形核功小于均匀形核的临界形核功, 而且, 其值随接触角减小而减小; 非均匀临界形核功与表面能及体积吉布斯自由能的关系与均匀形核的相同。

$$(3) \text{ 形核率} \quad N = K e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5-9)$$

式中, N 是形核率, 即单位时间、单位体积中形核数; K 是比例常数; ΔG^* 是临界形核功; R 是气体常数; Q 是激活能; T 是热力学温度。均匀形核的过冷度大约是 $0.2T_m$, 而非均匀形核的过冷度大约是 $0.02T_m$, 可见, 非均匀形核比均匀形核更容易。

6. 晶核的长大

(1) 长大的必要条件 动态过冷度大于零, 即

$$\Delta T_k = T_m - T_i > 0 \quad (5-10)$$

式中, ΔT_k 是动态过冷度; T_m 是理论结晶温度; T_i 是界面处的实际温度。

(2) 液-固界面的微观构造

1) 微观光滑界面。界面为基本完整的原子密排晶面, 液、固两相截然分开。非金属、亚金属多属此种界面。

2) 微观粗糙界面。界面从微观来看高低不平, 有几个原子层厚度的过渡层, 层中约一半位置被固态原子占据。金属多属此种界面。

(3) 晶核的长大方式

1) 垂直长大方式。微观粗糙界面常以此方式长大, 长大速度最快, $\Delta T_k \approx 0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ 。在正温度梯度下, 界面呈平面状推进; 在负温度梯度下, 界面呈树枝状推进, 不纯物质结晶后可观察到树枝晶, 但纯物质观察不到。

2) 二维晶核长大方式。微观光滑界面常以此方式长大, 长大速度最慢, $\Delta T_k \approx 1 \sim 2^\circ\text{C}$ 。在正温度梯度下, 界面呈台阶状推进, 结晶后晶粒呈多面体; 在负温度梯度下, 树枝状生长的倾向不明显。

3) 依赖晶体缺陷长大方式。当固相中有螺型位错时, 晶体围绕螺位错线在界面的露头处呈台阶状生长, 但速度较慢, 需要的动态过冷度也较大。

5.1.2 固溶体的结晶

1. 平衡凝固

$$(1) \text{ 平衡分配系数} \quad k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (5-11)$$

式中, C_S 是相图中某温度时固相的成分; C_L 是相应液相的成分。假定相图的液相线及其对应固相线皆为直线, 则 $k_0 = \text{常数}$ 。若直线斜率为正, $k_0 > 1$; 若直线斜率为负, $k_0 < 1$ 。无论平衡凝固还是不平衡凝固, 液-固界面处固相与液相的成分总是符合平衡分配系数。

(2) 平衡凝固的特点 平衡凝固具有以下特点: ①液相中溶质原子通过迁移而分布均匀, 固相中溶质原子通过扩散也分布均匀; ②液相及固相的成分随温度变化而变化, 但在任一温度下都达到平衡状态; ③结晶后晶粒内成分均匀, 无宏观偏析及微观偏析。

2. 不平衡凝固

假定所研究的对象是一个等截面的水平放置的固溶体合金液体柱, 其 $k_0 < 1$, 它在下列两种特定的不平衡条件下自左至右定向凝固。

(1) 固相不扩散, 液相完全混合条件下的不平衡凝固 已凝固固相的成分不再变化, 剩余液相成分均匀。凝固后, 固溶体棒中的溶质浓度分布方程常称为正常凝固方程:

$$C_S(z) = C_0 k_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0 - 1} \quad (5-12)$$

式中, z 是距棒左端的距离; C_0 是合金的成分; L 是棒的全长。需要注意的是, 当 $z > 0.9L$ 后, 该方程偏差较大, 已不再适用。在棒的凝固过程中, 当已凝固段的长度为 z 时, 剩余液相的成分均为

$$C_L(z) = k_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0-1} \quad (5-13)$$

(2) 固相不扩散, 液相完全不混合条件下的不平衡凝固 凝固过程会在棒的左端产生初始过渡区及在棒的右端产生末尾过渡区, 而在两个过渡区之间, 为稳态凝固区。对 $k_0 < 1$ 的合金, 在初始过渡区, 固相的成分低于合金成分; 在稳态凝固区, 固相的成分始终与合金的成分相同, 剩余液相在液-固界面前沿形成溶质原子富集区, 界面处的液相成分与固相维持平衡, 但随与界面距离的增加而逐渐减小, 最终减小至与合金成分相同; 在末尾过渡区, 固相的成分高于合金成分。在稳态凝固区中, 液-固界面前沿液体中的溶质浓度分布方程为

$$C_L(x) = C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{Rx}{D}}\right) \quad (5-14)$$

式中, x 是至液-固界面的距离; R 是液-固界面的推进速度; D 是溶质原子在液相中的扩散系数。

(3) 成分过冷

1) 成分过冷的概念。固溶体不平衡凝固时, 由于液-固界面前沿液相中溶质原子的富集, 即使在正的实际温度梯度下, 这部分液体中的实际温度也低于理论凝固温度, 从而处于过冷状态的现象。

2) 成分过冷的条件。成分过冷的条件为

$$\frac{G}{R} < \frac{-mC_0}{D} \frac{1 - k_0}{k_0} \quad (5-15)$$

式中, G 是液-固界面前沿液相中的实际温度梯度; R 是液-固界面的推进速度; m 是相图中液相线的斜率; D 是溶质原子在液相中的扩散系数。该条件既适用于 $m < 0$ (此时 $k_0 < 1$), 也适用于 $m > 0$ (此时 $k_0 > 1$)。

3) 成分过冷对液-固界面形貌的影响。无成分过冷时, 界面呈平直状; 较小成分过冷时, 界面呈胞状; 较大成分过冷时, 界面呈树枝状。

5.1.3 共晶合金的凝固

1. 共晶体的形核方式

共晶中领先相晶核的形成促进了另一相晶核的形成。

2. 共晶体的长大方式

依靠两相前沿液体中的横向扩散, 两相按照“搭桥”方式相辅相成, 并列成长。

3. 共晶体的形态

(1) 金属-金属型共晶体 两相并肩成长为较规则混合形态, 如层片状、棒状、螺旋状等。

(2) 金属-非金属型共晶体 金属相超前于非金属相成长为较不规则混合形态, 如针状、片状、球状、骨骼状等。

4. 先共晶体的形态

- 1) 金属(金属间化合物)型先共晶体呈树枝状。
- 2) 非金属(亚金属及非金属化合物)型先共晶体呈规则多面体。

5.1.4 凝固组织及其控制

1. 晶粒尺寸

$$Z = 0.9 \left(\frac{N}{G} \right)^{3/4} \quad (5-16)$$

式中, Z 是晶粒尺寸, 用单位体积中的晶粒数表征; N 是形核率; G 是晶核长大线速度。

2. 铸锭组织

铸锭组织包含表层细晶区、柱状晶区、中心等轴晶区。

3. 铸锭缺陷

铸锭组织缺陷包含微观偏析; 宏观偏析, 包括正常偏析、反偏析、密度偏析; 夹杂和气孔; 缩孔和疏松。

4. 焊缝组织

焊缝区的组织一般为粗大的柱状晶; 焊缝区的偏析一般为中心线偏析和层状偏析。

5.2 释疑解惑

5.2.1 关于临界晶核及临界形核功与能量起伏

液体结晶为固相时, 要释放出结晶潜热使体积吉布斯自由能下降, 见式(5-2), 是结晶的驱动力; 同时也形成新的界面而使表面能升高, 是结晶的阻力。晶胚能否自发长大, 取决于长大使它的吉布斯自由能升高还是降低, 使吉布斯自由能降低的会自发长大; 反之亦然。对于那些小于临界半径的晶胚, 如果它们长大, 则体积吉布斯自由能的减小不足以抵偿表面能的增加, 从而使吉布斯自由能进一步增大, 故它们不能长大而自行消亡(这会使吉布斯自由能降低)。因此, 只有那些等于和大于临界半径的晶胚才能自发长大。临界晶核是其长大时体积吉布斯自由能减小正好能够抵偿表面能增加的晶胚。形成临界晶核时体积吉布斯自由能的降低仅够抵偿表面能的 $2/3$, 其余 $1/3$ 由液体中的能量起伏提供, 因此, 临界形核功是正值。

5.2.2 非均匀临界形核功与体积吉布斯自由能及界面能的关系

如图 5-1 所示, 半径为 r 的球冠状晶核 S 形成

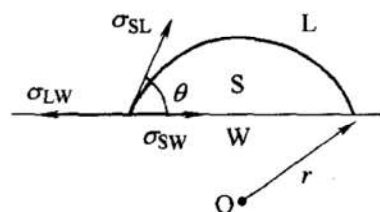


图 5-1 非均匀形核自由能变化示意图

于基底 W 上, S/L 的单位面积界面能为 σ_{SL} , S/W 的单位面积界面能为 σ_{SW} , L/W 的单位面积界面能为 σ_{LW} , 则临界形核功与界面能的关系可推导如下:

形成临界晶核时的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_{\text{非}}^* = V^* \Delta G_V + A^* \sigma \quad (5-17)$$

式中, $A^* \sigma = A_{SL}^* \sigma_{SL} + A_{SW}^* \sigma_{SW} - A_{LW}^* \sigma_{LW}$ 。

$$\text{由式(5-8)知} \quad \Delta G_{\text{非}}^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (5-18)$$

$$\text{由几何学知} \quad V^* = \frac{1}{3}\pi(r_{\text{非}}^*)^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (5-19)$$

$$\text{由式(5-7)知} \quad r_{\text{非}}^* = -\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_V} \quad (5-20)$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad V^* \Delta G_V &= \frac{1}{3}\pi \left(-\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_V} \right)^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \Delta G_V \\ &= -\frac{8\pi\sigma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \end{aligned} \quad (5-21)$$

比较式(5-21)与式(5-18), 得

$$\Delta G_{\text{非}}^* = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V \quad (5-22)$$

式(5-22)便是非均匀临界形核功与体积吉布斯自由能的关系。与式(5-8)对照, 可见, 它与均匀形核时的关系相同。

将式(5-22)代入式(5-17), 得

$$\Delta G_{\text{非}}^* = \frac{1}{3} A^* \sigma \quad (5-23)$$

式(5-23)便是非均匀临界形核功与界面能的关系, 与式(5-6)对照, 可见, 它与均匀形核时的关系相同。

5.2.3 为什么非均匀形核比均匀形核更容易

由式(5-9)可知, 临界形核功越小, 则形核率越高。从过冷度角度看, 在相同(ΔG_V 和 σ)条件下, 非均匀临界形核功小于均匀临界形核功, 所以, 非均匀形核时可在较小过冷度下获得较高形核率; 从能量起伏角度看, 形成临界晶核时能量的升高, 即临界形核功由能量起伏提供, 所以, 非均匀形核需要较小的能量起伏; 从结构起伏角度看, 非均匀形核时具有较小的临界晶核体积, 因此需要较小体积内的结构起伏。总之, 非均匀形核时, 形核的三个充要条件更容易同时满足。

5.2.4 正常凝固方程是否适用于 $k_0 > 1$ 的固溶体

如式(5-12)所示的正常凝固方程, 一般都是针对 $k_0 < 1$ 的固溶体推导出来

的。那么，对于 $k_0 > 1$ 的固溶体，它是否也适用呢？答案是肯定的。

对 $k_0 > 1$ 的固溶体，图 5-2a 为它的相图，图 5-2b 为凝固中的等截面合金棒中的溶质浓度分布。当液-固界面位置推进 dz 距离后， dz 段成分由 C_L 变为 $C_S + dC_S$ ，剩余液体成分则从 C_L 变为 $C_L + dC_L$ 。根据质量守恒原理，图 5-2b 中阴影 1 区与阴影 2 区的面积相等，可得微分方程：

$$[(C_S + dC_S) - C_L]dz + [(C_L + dC_L) - C_L][L - (z + dz)] = 0$$

略去二阶无穷小量，上式化简为

$$-\frac{dz}{L - z} = \frac{dC_L}{C_S - C_L}$$

将 $\frac{C_S}{C_L} = k_0$ 代入上式，得

$$-\frac{dz}{L - z} = \frac{dC_L}{(k_0 - 1)C_S}$$

对上式做定积分，

$$-\int_0^z \frac{dz}{L - z} = \frac{1}{k_0 - 1} \int_{C_0 k_0}^{C_S} \frac{dC_S}{C_S}$$

$$\text{得} \quad C_S(z) = C_0 k_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0 - 1}$$

将上式与式(5-12)对比，可见两式具有相同的形式。但要特别注意的是，这两种固溶体棒中的溶质原子分布特点明显不同，如图 5-2c 所示： $k_0 > 1$ 的棒中溶质原子富集于棒的左端，而 $k_0 < 1$ 的棒中溶质原子富集于棒的右端。

5.2.5 稳态凝固液体溶质分布方程是否适用于 $k_0 > 1$ 的固溶体

在一般情况下，式(5-14)所示的稳态凝固液体溶质分布方程是针对 $k_0 < 1$ 的固溶体推导来的。对于 $k_0 > 1$ 的固溶体，它是否也适用呢？答案是肯定的。

设： C_0 为合金成分； A 为棒的横截面积； k_0 为平衡分配系数； R 为液-固界面推移速度； x 为液体中至液-固界面的距离。如图 5-3 所示，在稳态凝固阶段，

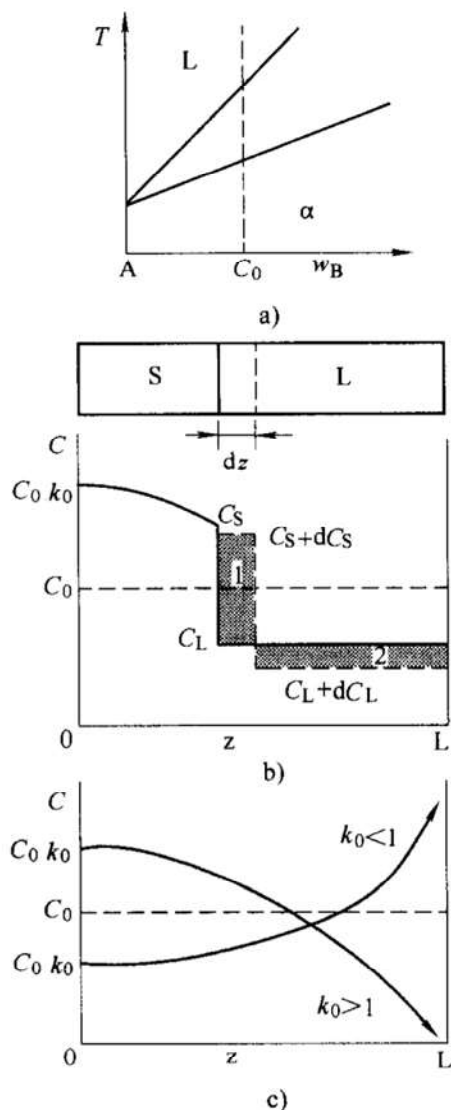


图 5-2 $k_0 > 1$ 固溶体棒的正常凝固

a) 相图 b) 凝固中的溶质分布

c) 凝固后的溶质分布

当固-液界面在 dt 时间内从 $x = 0$ 处向前推移 Rdt 距离时, 成分为 C_L 的此段液体结晶为 C_0 成分的固溶体, 所补充的溶质原子完全由界面前方的液体中扩散而来, 即

$$(C_L - C_0)ARdt = -D \frac{dC_L}{dx} Adt \quad (5-24)$$

式中, 负号表示扩散由浓度高处向浓度低的方向进行; D 是溶质原子在液体中的扩散系数。

化简并积分式(5-24),

$$\int_{\frac{C_0}{k_0}}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L - C_0} = \int_0^x -\frac{R}{D} dx \quad (5-25)$$

得

$$C_L(x) = C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{Rx}{D}} \right) \quad (5-26)$$

将式(5-26)与式(5-14)对照, 可见它们的形式相同。虽然形式相同, 但对不同的 k_0 值, 液体中溶质分布特征却截然不同: 对 $k_0 < 1$ 的固溶体, 溶质浓度高于 C_0 并随距离增加逐渐减小至 C_0 ; 对 $k_0 > 1$ 的固溶体, 溶质浓度低于 C_0 并随距离增加逐渐增加至 C_0 。

5.2.6 $k_0 > 1$ 的固溶体成分过冷概念的建立

在固相不扩散、液相完全不混合条件下, 等截面的 $k_0 > 1$ 的固溶体合金液体柱从左向右定向凝固。达稳态凝固区时, α/L 界面右方液体中溶质浓度分布 C_L 如图 5-4a 所示。经过图 5-4b 所示相图转换, C_L 对应的理论凝固温度如图 5-4c 中曲线 T_L 所示。若 α/L 界面前方液体中的实际温度如图 5-4c 中曲线 T_n 那样分布, 则 α/L 界面右方部分液体中的实际温度低于理论凝固温度, 从而处于过冷状态。

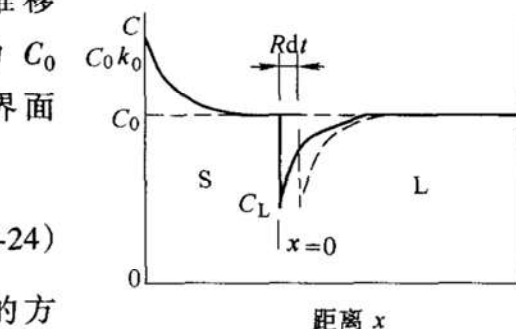


图 5-3 $k > 1$ 的固溶体棒稳态凝固阶段液体溶质分布示意图

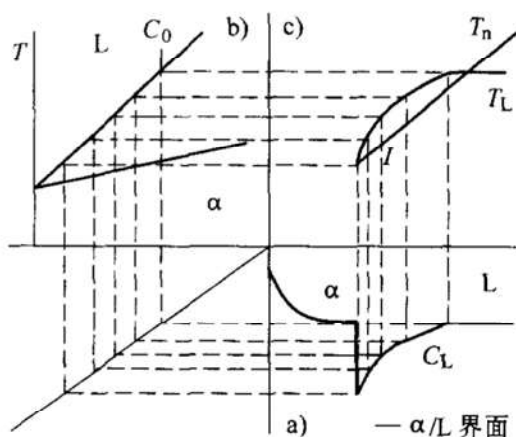


图 5-4 $k_0 > 1$ 的固溶体成分过冷概念的建立

5.2.7 成分过冷条件的推导

设图 5-4c 中 α/L 界面前方液体中的实际温度梯度为 G , 则成分过冷的条件可表示为

$$G < \left. \frac{dT_L}{dx} \right|_{x=0} = \frac{dT_L}{dC_L} \frac{dC_L}{dx} \bigg|_{x=0} \quad (5-27)$$

而
$$\frac{dT_L}{dC_L} = m \quad (5-28)$$

式中, m 是相图中液相线的斜率。

由式(5-14)可推导出

$$\left. \frac{dC_L}{dx} \right|_{x=0} = \frac{d}{dx} \left[C_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{Rx}{D}} \right) \right]_{x=0} = -\frac{RC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (5-29)$$

将式(5-28)和式(5-29)代入式(5-27), 得成分过冷条件为

$$\frac{G}{R} < \frac{-mC_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (5-30)$$

5.2.8 如何理解合金的铸造性能与其结晶温度间隔的关系

合金的铸造性能主要取决于其结晶温度间隔 ΔT_f 的大小, 即相图上液相线与固相线之间的垂直距离。 ΔT_f 越小, 则其铸造性能越好, 故共晶合金的最好。

液-固界面形貌是影响铸造性能的主要因素。树枝状界面阻碍熔液的流动, 枝间也难以得到补缩而易形成分散缩孔, 枝晶越长, 其铸造性能越差。

液-固界面的形貌取决于合金的成分过冷。无成分过冷, 液-固界面呈平直状; 较小成分过冷, 液-固界面呈胞状; 较大成分过冷, 液-固界面呈树枝状。可以证明, 合金的成分过冷倾向与其相图上液相线与固相线之间的垂直距离 ΔT_f 有关。

在图 5-5 中, 假设液相线和固相线均为直线, 液相线斜率为常数 m , 平衡分配系数为常数 k_0 , 则 C_0 成分合金的 ΔT_f 为

$$\Delta T_f = m \left(C_0 - \frac{C_0}{k_0} \right) = -mC_0 \frac{1-k_0}{k_0} \quad (5-31)$$

将式(5-31)代入式(5-30), 则成分过冷条件可表达为

$$\frac{G}{R} < \frac{\Delta T_f}{D} \quad (5-32)$$

由式(5-32)可见, 在 G 、 R 、 D 相同条件下, $\Delta T_f = 0$ 时, 即共晶合金或纯组元不会出现成分过冷, 液-固界面呈平直状, 铸造性能最好; $\Delta T_f \neq 0$ 时, ΔT_f 越大, 则合金的成分过冷倾向越大, 液-固界面越易呈树枝状, 铸造性能越差。

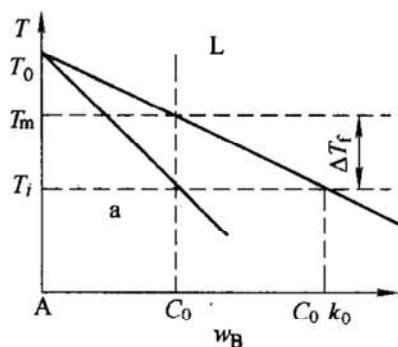


图 5-5 相图中的结晶温度间隔 ΔT_f

5.2.9 铸锭组织形成机制分析

(1) 表层细晶区 表层熔液大的过冷度是形成表层细晶区的必要条件，模壁也促进了非均匀形核；但同时受到扰动、低熔点组元富集、浇注温度等因素影响，表层晶粒也有脱落或重熔的可能。因此，表层细晶区的厚度取决于诸如浇注温度、铸模的冷却能力、合金成分、浇注方法等多种因素的影响。脱落的表层晶粒是形成中心等轴晶的重要晶核来源。

(2) 柱状晶区 柱状晶区中的晶体主要起源于表层细晶区中的晶粒在垂直于模壁方向的择优生长。柱状晶区的范围取决于其前沿液体中是否出现了等轴晶，树枝状界面熔断的枝晶是中心等轴晶的另一重要晶核来源。对于给定的合金，柱状晶区的范围在一定浇注温度范围内随浇注温度提高而增大；对于给定的浇注条件，柱状晶区的范围随合金元素含量增加而减小。

(3) 中心等轴晶区 中心等轴晶区形成于晶核在均匀散热的中心液体中的无方向性生长。其晶核来自于两个途径：一是外来晶核，包括脱落的表层晶粒、熔断的枝晶以及自由表面沉降的晶粒等；二是内生晶核，包括在中心区域过冷液体中均匀和非均匀形核。

5.3 解题示范

例 5-1 假定均匀形核时形成边长为 a 的立方体形晶核，单位体积吉布斯自由能为 ΔG_V ，单位面积界面能为 σ 。

- (1) 求临界晶核边长。
- (2) 求临界晶核形成功。
- (3) 求临界晶核形成功与界面能的关系。

解：(1) 形核时的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = V\Delta G_V + A\sigma = a^3\Delta G_V + 6a^2\sigma$$

令

$$\frac{d(\Delta G)}{da} = 0$$

得临界晶核边长

$$a^* = -\frac{4\sigma}{\Delta G_V}$$

(2) 临界晶核形成功

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= V^*\Delta G_V + A^*\sigma = \left(-\frac{4\sigma}{\Delta G_V}\right)^3\Delta G_V + 6\left(-\frac{4\sigma}{\Delta G_V}\right)^2\sigma \\ &= -\frac{64\sigma^3}{(\Delta G_V)^2} + \frac{96\sigma^3}{(\Delta G_V)^2} = \frac{32\sigma^3}{(\Delta G_V)^2}\end{aligned}$$

(3) 由上式可见,
$$\Delta G^* = \frac{32\sigma^3}{(\Delta G_V)^2}$$

$$A^* \sigma = \frac{96\sigma^3}{(\Delta G_V)^2}$$

故

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \sigma$$

例 5-2 设晶核为半径为 r 的球形, 晶体元素的相对原子质量为 A , 密度为 ρ , 阿伏加得罗常数为 N_A , 求临界晶核中所含原子数 n^* 的表达式。

解:

形核功

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma$$

令

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

得临界晶核半径

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V}$$

则

$$n^* = N_A \frac{\rho V^*}{A} = \frac{N_A \rho}{A} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{-2\sigma}{\Delta G_V} \right)^3 = -\frac{32\pi\sigma^3 \rho N_A}{3A(\Delta G_V)^3}$$

例 5-3 根据凝固的均匀形核理论, 当形成一个含 n 个原子的晶核时, 其吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = n\Delta G_V + \eta n^{2/3} \sigma + nE$$

式中, ΔG_V 是晶核中每个原子的体积吉布斯自由能变化; σ 是比表面能; E 是晶核中每个原子的应变能; η 是形状系数。

(1) 求晶核为球形时形状系数 η 的表达式。

(2) 求球形晶核的临界形核功 ΔG^* 。

解: (1) 设晶体元素的相对原子质量为 A , 密度为 ρ , 阿伏加得罗常数为 N_A , 则

$$n = N_A \frac{\rho V}{A} = \frac{N_A \rho}{A} \frac{4}{3} \pi r^3$$

解上式, 得

$$r = \left(\frac{3nA}{4\pi\rho N_A} \right)^{1/3}$$

又

$$\eta n^{2/3} \sigma = 4\pi r^2 \sigma = 4\pi \left(\frac{3nA}{4\pi\rho N_A} \right)^{2/3} \sigma$$

则

$$\eta = \left(\frac{6A\sqrt{\pi}}{\rho N_A} \right)^{2/3}$$

(2) 求 ΔG^*

令

$$\frac{d(\Delta G)}{dn} = \Delta G_V + \frac{2}{3} \eta n^{-1/3} \sigma + E = 0$$

解上式, 得
$$n^* = -\frac{8\gamma^3\sigma^3}{27(\Delta G_V + E)^3} = -\frac{8\sigma^3}{27(\Delta G_V + E)^3} \left(\frac{6A\sqrt{\pi}}{\rho N_A} \right)^2$$

$$= -\frac{32A^2\pi\sigma^3}{3\rho^2 N_A^2 (\Delta G_V + E)^3}$$

则
$$\Delta G^* = n^* \Delta G_V + \gamma(n^*)^{2/3}\sigma + n^* E = \frac{16A^2\pi\sigma^3}{3\rho^2 N_A^2 (\Delta G_V + E)^2}$$

例 5-4 A-B 二元合金相图如图 5-6 所示。将 $w_B = 40\%$ 的 A-B 二元合金棒放置在内腔截面积均匀的水平瓷舟内加热熔化后, 在固相不扩散、液相完全混合条件下从左至右定向凝固成长为 L 的等截面合金直棒。求:

- (1) 计算棒中单相 α 固溶体段占棒长的分数。
- (2) 示意画出棒中的组织分布及 B 原子浓度分布。
- (3) 计算棒中单相 α 固溶体段的平均 B 原子浓度。

解: (1) 设棒中单相 α 固溶体段占棒长的分数为 z/L 。在正常凝固方程 $C_S(z) = k_0 C_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0-1}$ 中, $k_0 = 30\% / 60\% = 0.5$, $C_S = 30\%$, $C_0 = 40\%$, 则

$$\frac{z}{L} = 1 - \left(\frac{C_S}{C_0 k_0} \right)^{\frac{1}{k_0-1}} = 1 - \left(\frac{30}{40 \times 0.5} \right)^{\frac{1}{0.5-1}} = \frac{5}{9}$$

(2) 棒中组织及含量分布如图 5-7 所示。棒的左端为单相 α 固溶体, 右端为 $(\alpha + \beta)$ 共晶体。在棒的最左端处, 即 $z = 0$ 处, $C_S = C_0 k_0 = 40\% \times 0.5 = 20\%$ 。在 $z = (5/9)L$ 处, 根据相图, α 固溶体含量为 $C_S = 30\%$, 而与之相平衡的液相含量为 $C_L = 60\%$, 它结晶为平均成分为 60% 的 $(\alpha + \beta)$ 共晶体, 且不随棒长而变。

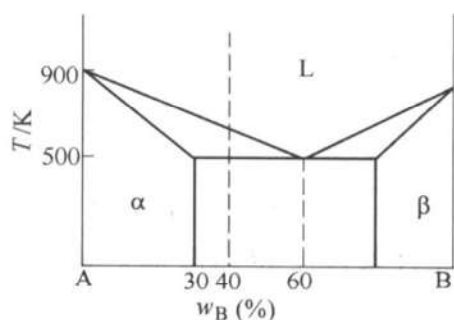


图 5-6 A-B 二元合金相图

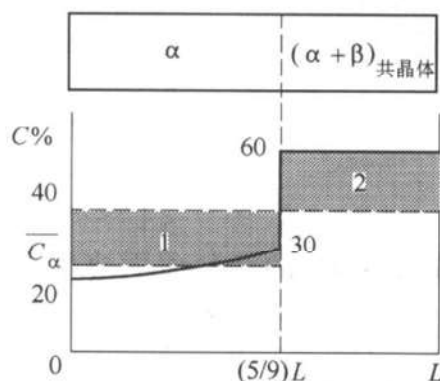


图 5-7 棒中组织及溶质分布示意图

(3) 设棒中单相 α 固溶体段的平均 B 原子浓度为 \overline{C}_α , 可有如下四种解法。

解法一(积分法):

$$\begin{aligned}\overline{C}_\alpha &= \frac{1}{\frac{5}{9}L} \int_0^{\frac{5}{9}L} C_0 k_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0-1} dz = \frac{1}{\frac{5}{9}L} \int_0^{\frac{5}{9}L} 40\% \times 0.5 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{0.5-1} dz \\ &= 24\%\end{aligned}$$

解法二(面积相等法):

由于平衡分配系数 $k_0 < 1$, 液体结晶为 α 固溶体时, 其 B 原子浓度下降, 所排出的 B 原子完全进入液体中并分布均匀, 因此, 图 5-7 中阴影 1 区与阴影 2 区的面积相等, 则

$$(40\% - \overline{C}_\alpha) \times \frac{5}{9}L = (60\% - 40\%) \times \frac{4}{9}L$$

得

$$\overline{C}_\alpha = 24\%$$

解法三(杠杆原理法):

根据杠杆原理, α 固溶体的平均成分 \overline{C}_α 、 $(\alpha + \beta)$ 共晶体的平均成分质量分数 60%, 以及棒的平均成分质量分数 40% 三点构成一个杠杆, 而且已知 α 固溶体段占棒长的 $\frac{5}{9}$, 共晶体段占棒长的 $\frac{4}{9}$, 故该杠杆如图 5-8 所示。根据杠杆定理可列方程式:

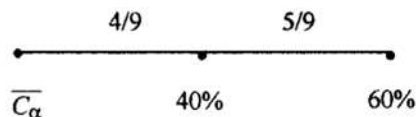


图 5-8 用于求 α 固溶体平均浓度的杠杆

$$\frac{60\% - 40\%}{60\% - \overline{C}_\alpha} = \frac{5}{9}$$

得

$$\overline{C}_\alpha = 24\%$$

解法四(质量守恒法):

根据溶质原子质量守恒原理, 可列方程式:

$$\frac{5}{9}\overline{C}_\alpha + \left(1 - \frac{5}{9}\right) \times 60\% = 40\%$$

得

$$\overline{C}_\alpha = \frac{9}{5} \left[40\% - \left(1 - \frac{5}{9}\right) \times 60\% \right] = 24\%$$

例 5-5 成分为 C_0 的等截面固溶体合金(平衡分配系数 k_0 为常数, 且无论 $k_0 < 1$ 或 $k_0 > 1$) 液体水平柱, 在固相不扩散、液相完全混合条件下定向凝固。证明已结晶固相的平均成分 \overline{C}_s 与其结晶(体积)分数 f 符合下述关系:

$$\overline{C}_s = \frac{C_0}{f} [1 - (1 - f)^{k_0}]$$

证明: 设剩余液体的成分为 C_L , 则根据质量守恒, 可得方程式:

$$\overline{C}_s f + C_L (1 - f) = C_0$$

则

$$\overline{C}_s = \frac{1}{f} [C_0 - C_L (1 - f)]$$

而

$$C_L = C_0(1-f)^{k_0-1}$$

故

$$\overline{C_S} = \frac{C_0}{f} [1 - (1-f)^{k_0}]$$

例 5-6 A-B 二元合金相图如图 5-9 所示，图中线条均为直线。 $w_B = 30\%$ 的长为 L 的等截面合金液体柱水平放置，在固相不扩散、液相完全混合条件下自左至右定向凝固。

(1) 计算各组织占棒长的分数。

(2) 示意画出棒中的组织分布。

(3) 示意画出棒中的浓度分布。

解：(1) 在图中包晶反应温度以上，液体发生匀晶转变，结晶为 α 固溶体的液体成分变为 40% 时， α 固溶体段凝固结束。在此凝固阶段，合金的平衡分配系数为

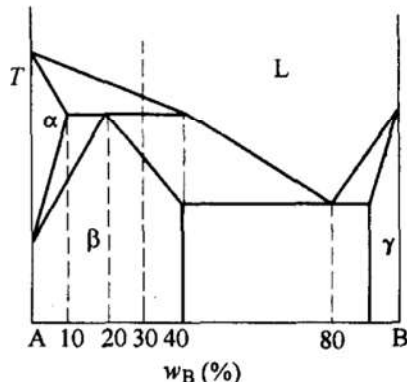


图 5-9 A-B 二元合金相图

$$k_0 = \frac{10}{40} = \frac{1}{4}$$

根据正常凝固方程， α 固溶体段 z 占棒长 L 的分数为

$$\frac{z}{L} = 1 - \left(\frac{C_L}{C_0} \right)^{\frac{1}{k_0-1}} = 1 - \left(\frac{40}{30} \right)^{\frac{1}{\frac{1}{4}-1}} \approx 0.32$$

剩余液体的成分为 $w_B = 40\%$ ，占棒长分数为 $1 - 0.32 = 0.68$ 。

由于固相不扩散，这些剩余液体并不与 α 固溶体发生包晶反应，而是发生匀晶转变，结晶为 β 固溶体，直至剩余液体成分变为 $w_B 80\%$ 时， β 固溶体段凝固结束。在此凝固阶段，合金的平衡分配系数为

$$k_0 = \frac{40}{80} = \frac{1}{2}$$

根据正常凝固方程，这部分液体中结晶为 β 固溶体段的长度 z' 占剩余液体长度 L' 的分数为

$$\frac{z'}{L'} = 1 - \left(\frac{C_L}{C_0} \right)^{\frac{1}{k_0-1}} = 1 - \left(\frac{80}{40} \right)^{\frac{1}{\frac{1}{2}-1}} = 0.75$$

β 固溶体段占棒长 L 的分数为

$$\frac{z'}{L} = 0.75 \times 0.68 = 0.51$$

剩余液体的成分为 $w_B = 80\%$ ，它们在共晶温度下全部结晶为 $(\beta + \gamma)$ 共晶体，故共晶体 $(\beta + \gamma)$ 段 z'' 占棒长 L 的分数为

$$\frac{z''}{L} = 1 - \frac{z}{L} - \frac{z'}{L} = 1 - 0.32 - 0.51 = 0.17$$

(2) 棒中的组织分布如图 5-10a 所示。

(3) 棒中的浓度分布如图 5-10b 所示。

例 5-7 证明成分过冷区中的最大过冷度 ΔT_{\max} 可表示为

$$\Delta T_{\max} = \Delta T_f - \frac{GD}{R} \left(1 + \ln \frac{\Delta T_f R}{GD} \right)$$

而成分过冷区的宽度 Δx 可表示为

$$\Delta x = \frac{2D}{R} \left(1 - \frac{GD}{R\Delta T_f} \right)$$

式中, ΔT_f 是相图中 C_0 成分合金的结晶温度间隔; R 是液-固界面的推移速度; G 是液-固界面前沿液体中的实际温度梯度; D 是溶质原子在液体中的扩散系数。

证: 成分过冷区中的过冷度 ΔT 可表示为液体的实际温度 T 与其理论凝固温度 T_L 的差值, 即

$$\Delta T = T_L - T$$

由图 5-5 知

$$T_L = T_i + m \left(C_L - \frac{C_0}{k_0} \right)$$

由式(5-14)知

$$C_L(x) = C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{Rx}{D}} \right)$$

故

$$T_L = T_i + mC_0 \frac{k_0 - 1}{k_0} (1 - e^{-\frac{Rx}{D}})$$

液体的温度可表示为

$$T = T_i + Gx$$

故

$$\Delta T = T_L - T = mC_0 \frac{k_0 - 1}{k_0} (1 - e^{-\frac{Rx}{D}}) - Gx$$

由式(5-31)知

$$\Delta T_f = -mC_0 \frac{1 - k_0}{k_0}$$

故

$$\Delta T = \Delta T_f (1 - e^{-\frac{Rx}{D}}) - Gx$$

令

$$\frac{d(\Delta T)}{dx} = 0$$

得

$$x = \frac{D}{R} \ln \frac{R\Delta T_f}{GD}$$

将 x 代入 ΔT , 则

$$\Delta T_{\max} = \Delta T_f - \frac{GD}{R} \left(1 + \ln \frac{\Delta T_f R}{GD} \right)$$

令

$$\Delta T = \Delta T_f (1 - e^{-\frac{Rx}{D}}) - Gx = 0$$

对液体而言, 一般 D 很大, 即 $\left(\frac{-Rx}{D} \right)$ 很小, 由级数展开,

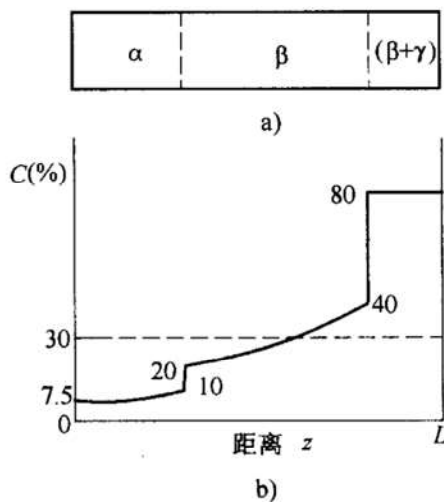


图 5-10 正常凝固后的棒

a) 组织分布 b) 浓度分布

$$1 - e^{-\frac{Rx}{D}} \approx \frac{Rx}{D} - \frac{R^2 x^2}{2D^2}$$

得 $x_1 = 0, \quad x_2 = \frac{2D}{R} \left(1 - \frac{GD}{R\Delta T_f} \right)$

故 $\Delta x = x_2 - x_1 = \frac{2D}{R} \left(1 - \frac{GD}{R\Delta T_f} \right)$

例 5-8 截面均匀、成分为 C_0 的水平固溶体棒 ($k_0 < 1$)，在固相不扩散、液相完全混合条件下自左至右区域提纯，试证明经第一次提纯后的溶质分布方程为

$$C_S(z) = C_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 z}{L}} \right]$$

式中， z 是至棒左端的距离； L 是液相区长度。

证：第一次区域提纯原理示意于图 5-11。当加热器向右移动 dz 距离时，熔区相应右移 dz ，同时熔区左部 dz 宽度的液体结晶为 C_S 成分的固相，多余溶质原子进入熔区混合均匀，并使熔区溶质原子浓度升高 dC_L 。根据质量守恒原理，图中两个阴影区的面积相等，即

$$(C_0 - C_S)dz = LdC_L$$

而

$$C_L = \frac{C_S}{k_0}$$

则

$$(C_0 - C_S)dz = \frac{L}{k_0} dC_S$$

整理后积分

$$\frac{k_0}{L} \int_0^z dz = \int_{C_0 k_0}^{C_S} \frac{1}{C_0 - C_S} dC_S$$

得

$$C_S(z) = C_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 z}{L}} \right]$$

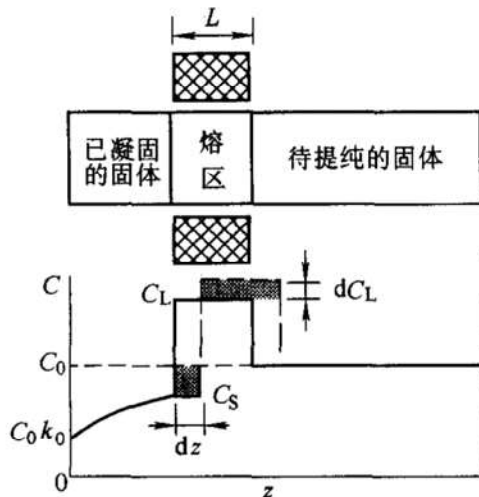


图 5-11 第一次区域提纯原理示意图

5.4 习题训练

题 5-1 设晶核为立方体形，求临界晶核中所含原子数 n 的表达式。

题 5-2 证明任意形状晶核的临界晶核形成功都等于其表面能的 $1/3$ 。

题 5-3 题意同例 5-3。

(1) 求晶核为立方体形时形状系数 η 的表达式。

(2) 求立方体形晶核的临界形核功 ΔG^* 。

题 5-4 长为 L 的等截面水平放置的、成分为 C_0 、平衡分配系数为 k_0 的固溶体

合金的液体柱，在平衡凝固条件下自一端定向凝固。证明已凝固部分的成分 C_s 与其长度 z 的关系为

$$C_s = \frac{C_0}{\frac{z(k_0 - 1)}{Lk_0} + \frac{1}{k_0}}$$

题 5-5 A-B 二元合金相图如图 5-6 所示，图中线条均为直线。 $w_B = 20\%$ 的长为 L 的等截面合金液体柱水平放置，在固相不扩散、液相完全混合条件下从左至右定向凝固成长为 L 的合金直棒。

- (1) 示意画出棒中的组织分布及 B 原子浓度分布。
- (2) 计算 $(\alpha + \beta)$ 共晶体段占棒长的分数。
- (3) 计算 α 固溶体段的平均成分。

题 5-6 $w_C = 0.5\%$ 的长为 L 的等截面碳钢液体柱水平放置，在固相不扩散、液相完全混合条件下从左至右定向凝固成等截面直棒，并假定 Fe-Fe₃C 相图中的液相线和固相线都是直线。

- (1) 示意画出棒中的组织分布及碳浓度分布。
- (2) 计算棒中 δ 固溶体段、 γ 固溶体段及莱氏体 Ld 组织段各占棒长的分数。
- (3) 计算 δ 固溶体段、 γ 固溶体段的平均碳含量。

题 5-7 $k_0 > 1$ 的固溶体合金熔液，置于水平的等截面铸模内，在固相不扩散、液相完全不混合条件下自一端定向凝固。

- (1) 推导稳态凝固阶段液体中溶质分布方程。
- (2) 该方程与 $k_0 < 1$ 情况下的形式相同与否？

题 5-8 随电弧焊接速度的降低，钢材焊缝区的组织形态将怎样变化？原因何在？

题 5-9 条件同例 5-5。证明凝固过程中液相的凝固温度 T_f 随结晶分数 f 的变化关系为

$$T_f = T_0 + mC_0(1 - f)^{k_0 - 1}$$

式中， T_0 是溶剂的熔点； m 是液相线的斜率； k_0 是平衡分配系数。当 $k_0 < 1$ 时， $m < 0$ ；当 $k_0 > 1$ 时， $m > 0$ 。

题 5-10 何谓不平衡共晶？试用合金的凝固理论说明它的产生原因。

题 5-11 欲生长图 5-6 所示 $w_B = 20\%$ 合金的单晶体，可以在水平瓷舟的一端放置一个与合金液体接触的籽晶，然后使合金液体在籽晶上缓慢凝固成与籽晶相同的单晶体。

- (1) 如果溶质原子在液相中的扩散系数 $D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，凝固速度为 1 cm/h ，计算凝固中为保持平面状固-液界面所必需的液体中的温度梯度。
- (2) 如果固-液界面为树枝状，能得到单晶体吗？为什么？

题 5-12 下列影响因素的增强，将使铸锭中的枝晶长度如何变化？

- (1) 合金的结晶温度间隔。
- (2) 铸模材料的导热性。
- (3) 浇注温度。
- (4) 溶质原子在液相中的扩散系数。
- (5) 凝固速度。

题 5-13 用金属型或砂型在较高、适中或较低的浇注温度下，将成分相同的合金液体凝固成组织特征不同的三个铸锭：(a)全部细小的等轴晶；(b)全部粗大的等轴晶；(c)具有典型的三个晶区。判断三个铸锭分别所用的铸型和浇注温度，并说明理由。

参考答案

题 5-1: $n = -\frac{64\sigma^3 \rho N_A}{A(\Delta G_V)^3}$ 。**题 5-2:** 略(提示:设晶核由 n 个原子组成,晶核的表面积为

$\eta n^{2/3}$, η 为形状系数)。**题 5-3:** (1) $\eta = 6\left(\frac{A}{\rho N_A}\right)^{2/3}$; (2) $\Delta G^* = \frac{32A^2\sigma^3}{\rho^2 N_A^2(\Delta G_V + E)^2}$ 。

题 5-4: 略。**题 5-5:** (1) 略; (2) 1/9; (3) $\overline{C_\alpha} = 15\%$ 。**题 5-6:** (1) 略; (2) δ 固溶体段: 6.8%, γ 固溶体段: 88.9%(假定 E 点的 $w_C = 1.38\%$), Ld 组织段: 4.3%; (3) δ 固溶体段: 0.089%; γ 固溶体段: 0.39%。**题 5-7:** (1) 略; (2) 相同。

题 5-8: 胞状晶→胞状树枝晶→粗大树枝晶; 随电弧停留时间延长, 焊缝开始凝固时的温度梯度减小, 成分过冷度及过冷区宽度增大。**题 5-9~10:** 略。**题 5-11:** (1) 1852K/cm; (2) 不能, 树枝状界面意味着界面前方局部液体处于成分过冷, 会在该区域形成新的晶核。**题 5-12:** (1) 变长; (2) 变短; (3) 变长; (4) 变短; (5) 变长。**题 5-13:** (a) 砂型, 较低浇注温度; (b) 砂型, 较高浇注温度; (c) 金属型, 适中浇注温度。

第 6 章 金属与合金的变形

6.1 要点扫描

6.1.1 金属及合金的变形

1. 多晶材料的变形

如图 6-1 所示, 工业材料的一般变形过程分三个阶段: 弹性变形、塑性变形和断裂。其中, 弹性变形阶段的应变与应力呈正比关系, 且过程是可逆的。

2. 晶体塑性变形的方式

从微观上看, 单晶体塑性变形的的基本方式只有两种, 即滑移和孪生。

多晶体的塑性变形方式除滑移和孪生之外, 还有晶界滑动和迁移, 以及点缺陷的定向扩散(如在高温下的扩散蠕变)等。

3. 滑移和孪生的基本特征

滑移和孪生都是不可恢复的剪切变形过程, 即在切应力作用下晶体的一部分沿着特定晶面上的特定方向相对于另一部分发生平移。

图 6-2 表示滑移和孪生的基本特征。从图中可以看出, 滑移和孪生的基本区别是: 滑移不改变晶体各部分的相对取向, 即不在晶体内部引起位向差; 孪生则相反, 发生了孪生的部分和未发生孪生的部分具有不同的位向, 两者构成镜面对称关系。

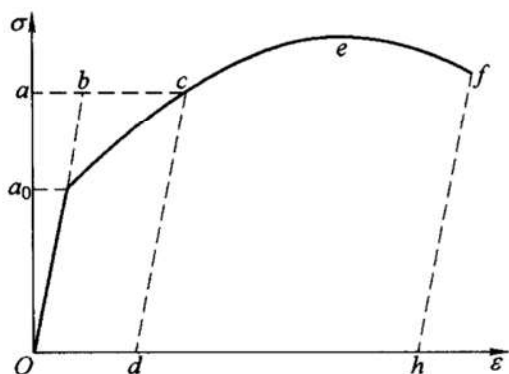


图 6-1 工业材料变形的一般过程

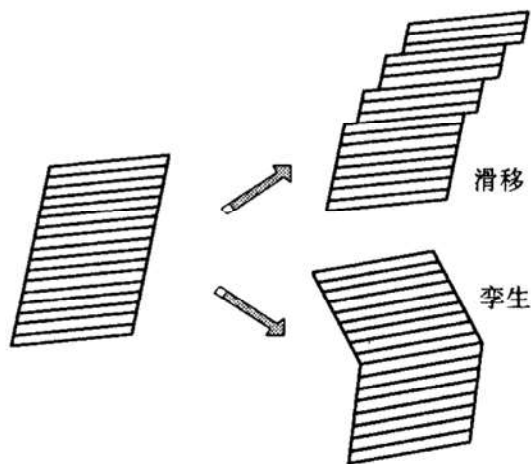


图 6-2 滑移和孪生的基本特征

6.1.2 滑移系统

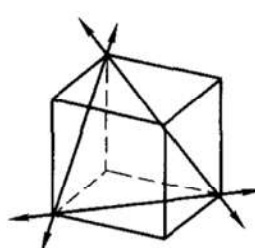
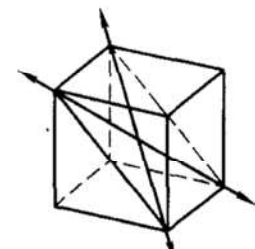
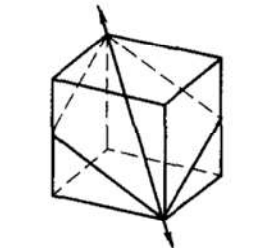
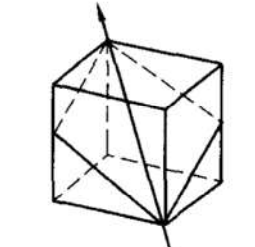
1. 定义

滑移系统定义为滑移面和位于滑移面上滑移方向的组合。换句话说，滑移面加上位于该滑移面上的一个滑移方向组成一个滑移系统。注意一个滑移系统的滑移方向与滑移面法向点积为零。

2. 典型晶体的滑移系统

晶体的滑移系统首先取决于晶体结构，但也与温度、合金元素等有关。对于 FCC、BCC、HCP 三类晶体来说，滑移面往往(often)是最密排的面，而滑移方向都(always)是最密排的方向。表 6-1 给出这三种典型晶体的滑移系统。

表 6-1 典型晶体的滑移系统

结 构	滑 移 面	滑 移 方 向	滑移系统数
FCC: Cu, Al, Ni, Pb, Au, Ag, γ -Fe	$\{111\}$	$\langle \bar{1}10 \rangle$	$4 \times 3 = 12$ 
BCC: α -Fe, W, Mo, β 黄铜	$\{110\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$6 \times 2 = 12$ 
α -Fe, Mo, W, Na	$\{211\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$12 \times 1 = 12$ 
α -Fe, K	$\{321\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$24 \times 1 = 24$ 

(续)

结 构	滑 移 面	滑 移 方 向	滑移系统数
HCP: Cd, Zn, Mg, Ti, Be	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$1 \times 3 = 3$
Ti (棱柱面)	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$3 \times 1 = 3$
Ti, Mg (棱锥面)	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$6 \times 1 = 6$

3. Schmid 定律(滑移启动的条件)

晶体能否发生滑移,是由作用在滑移面上沿滑移方向的切应力大小决定的。如图 6-3 所示,设截面积为 A_0 的单晶试棒在轴向力 F 作用下拉伸,分析晶体发生滑移过程的受力。

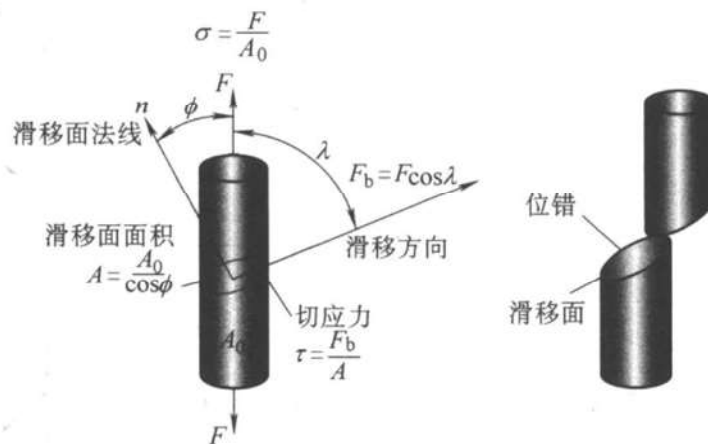


图 6-3 单晶试棒拉伸示意图

从图中可以看出,作用在滑移面上沿滑移方向的切应力为

$$\tau = \frac{F \cos \lambda}{\frac{A_0}{\cos \phi}} = \frac{F}{A_0} \cos \lambda \cos \phi = \sigma \mu \quad (6-1)$$

式中, σ 为正应力; ϕ 为拉力 F 与滑移面法线 n 之间的夹角; λ 为 F 与滑移方向 b 之间夹角。

注意: $\phi + \lambda$ 不一定等于 90° , 即外力方向、滑移面法线、滑移方向三者不一定共面; $\mu = \cos \lambda \cos \phi$ 为取向因子, $\mu_{\max} = 0.5$ 。

Schmid 定律指出, 只有当作用在滑移面上沿滑移方向的分切应力 τ 达到某一临界值 τ_c 时, 晶体才开始滑移。

实验发现, 对同种材料不同取向的单晶试棒进行拉伸时, 不同试棒的 μ 值不同, 只有当:

$$\tau = \sigma \mu = \tau_c \quad (6-2)$$

时, 滑移系统才能启动, τ_c 称为临界分切应力。

τ_c 是材料常数, 它取决于材料和温度, 而与外加应力或晶体的取向无关。对于 FCC 晶体来说, $\tau_c \approx 1\text{MPa}$; 对于 BCC 晶体来说, $\tau_c = 10 \sim 100\text{MPa}$ 。

根据式(6-2), 与单晶体开始滑移相对应的外加应力 σ 并不是常数, 而是 $\sigma \mu = \text{常数}$ 。从图 6-4 所示单晶体拉伸时 σ 与取向因子 μ 的实验结果可以看出, 二者近似呈双曲线关系。

按照 Schmid 定律, 单晶体没有确定的屈服点 σ_s , 因为单晶体开始塑性变形时 τ_c 是一定的, 因而屈服点 σ_s 并不是一个常数, 它取决于单晶体的位向 ($\sigma_s = \tau_c / \mu$)。通常将 μ 值大的位向称为软位向, μ 值小的位向称为硬位向。

如果晶体有若干个等价的滑移系统, 那么它们的 τ_c 必相同, 因而在加载时首先发生滑移的滑移系统必为 μ 值最大的系统, 因为作用在此滑移系统上的 τ 最大。如果两个或多个滑移系统具有相同的 μ 值, 则滑移时必有两个或多个滑移系统同时启动。

4. Schmid 定律的应用

利用 Schmid 定律可以确定活动的滑移系统。采用的方法有两种: 一种是累算法; 另一种是镜面映射法。

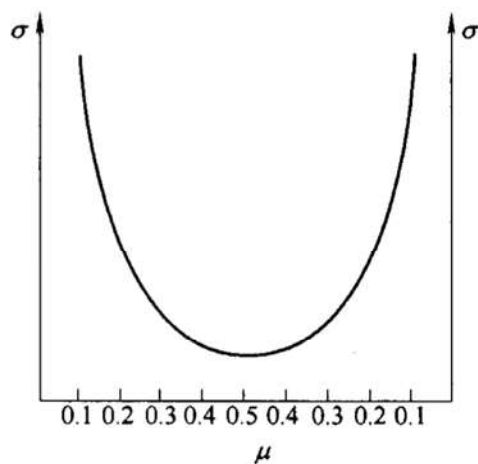


图 6-4 单晶体拉伸时外加应力 σ 与取向因子 μ 的实验关系曲线

(1) 累算法 由所有可能的滑移系统, 在确定加载方向下利用 $\mu = \cos\lambda \cos\phi$, 计算出对应的取向因子, 取其最大值, 即

$$\mu_{\max} = (\cos\lambda \cos\phi)_{\max} \quad (6-3)$$

所对应的滑移系统即为确定加载方向下的活动滑移系统。

(2) 镜面映射法 利用标准投影通过镜面映射确定活动的滑移系统。具体步骤如下:

1) 画出一个标准投影图, 如图 6-5 所示。

2) 在标准投影图中标定出加载方向(如图 6-5 中的 215 点表示加载方向 [215] 在标准投影图中的位置)。

3) 利用镜像规则确定滑移系统(参照 6.2.2 节)。

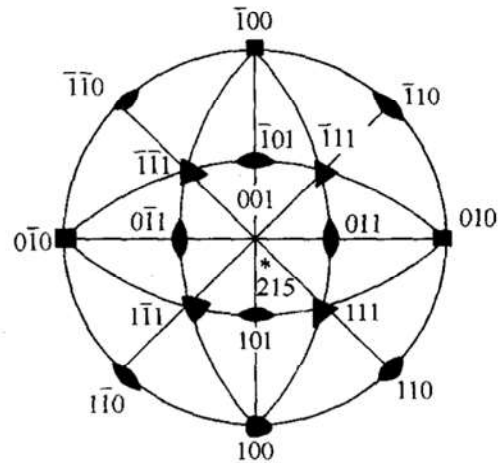


图 6-5 立方晶系的 [001] 标准投影

6.1.3 参考方向和参考面的变化

单晶体在滑移过程中, 其参考方向(如轴向)和参考面(如端面)在空间的方位一般都要发生变化。

1. 参考方向的变化

图 6-6 示意绘出了单晶体在无约束的自由滑移前后试样表面上某一参考方向 d 的变化。

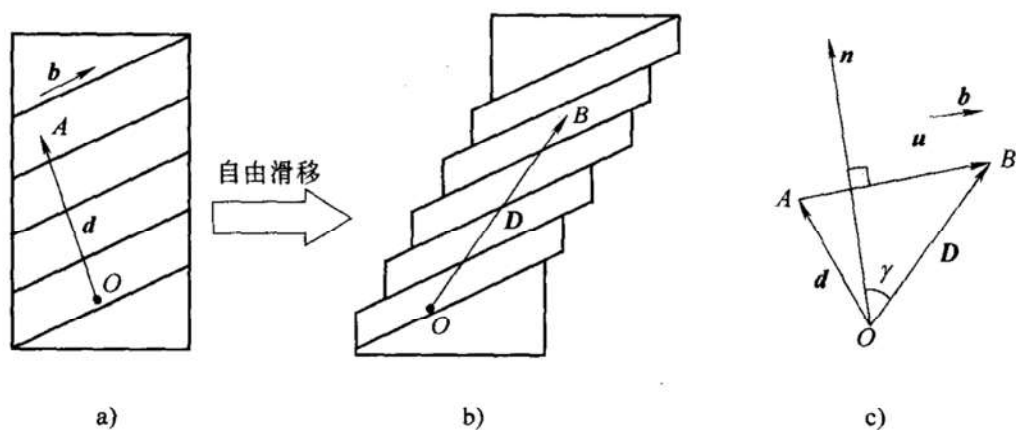


图 6-6 自由滑移过程中参考方向的变化

a) 滑移前 b) 滑移后 c) 相对位移

从图中可以看出:

$$D = d + \gamma (d \cdot n) b \quad (6-4)$$

式中, d 为滑移前的参考方向; D 为滑移后的参考方向; b 、 n 分别为沿滑移方向的单位矢量和沿滑移面法线方向的单位矢量; γ 为切变量。

式(6-4)是针对拉伸情况的。对于压缩情况来说, 需要将 b 反向, 可以得出:

$$D = d - \gamma (d \cdot n) b \quad (6-5)$$

如果 d 在滑移面上, 则 $d \cdot n = 0$, 且 $D \equiv d$ 。这表明滑移面上的参考方向在滑移过程中不变。

2. 参考面的变化

在参考面上取两个方向 d 和 d' , 由此确定出滑移前的参考面, 其法线方向为 $m = d \times d'$ 。

滑移后, d 变为 D , d' 变为 D' 。则滑移后的参考面法线方向为 $M = D \times D'$ 。

$$\begin{aligned} M &= (d + \gamma (d \cdot n) b) \times (d' + \gamma (d' \cdot n) b) \\ &= m + \gamma (d' \cdot n) d \times b + \gamma (d \cdot n) b \times d' \\ &= m + \gamma [(d' \cdot n) d - (d \cdot n) d'] \times b \\ &= m + \gamma [n \times (d \times d')] \times b \\ &= m + \gamma [n \times m] \times b \\ &= m - \gamma [b \cdot m] n + \gamma [b \cdot n] m \end{aligned}$$

$$\text{拉伸时} \quad M = m - \gamma [b \cdot m] n \quad (6-6)$$

$$\text{压缩时} \quad M = m + \gamma [b \cdot m] n \quad (6-7)$$

由上面两式可看出, 当参考面平行于滑移面时, $b \cdot m = 0$, 因而 $M = m$ 。这表明, 滑移前后滑移面的方位和面积都不变。

6.1.4 滑移过程中晶体的转动

1. 转动的原因

因为试验机夹头对试样的约束, 试样的轴向必须保持在一条直线上, 所以试样在发生滑移的同时, 要发生转动, 如图 6-7 所示。可将单晶体的单轴拉伸看作两步进行(图 6-7b), 第一步为无约束的自由滑移, 有

$$L = l + \gamma (l \cdot n) b \quad (6-8)$$

第二步为转动, 即从 L 转到 l , 转轴 R 位于 L 与 l 的交点, 且与二者垂直。

2. 转动的规律

1) 对于转动轴 R 有

$$R // L \times l // b \times l \quad (6-9)$$

2) 拉伸时轴向要求不能变, 滑移方向朝拉伸轴方向转动; 压缩时端面不能变, 滑移面朝压缩面(端面)转动。图 6-8a、b 分别为晶体拉伸和压缩时晶向与晶面的转动规律。

3. 转动的后果

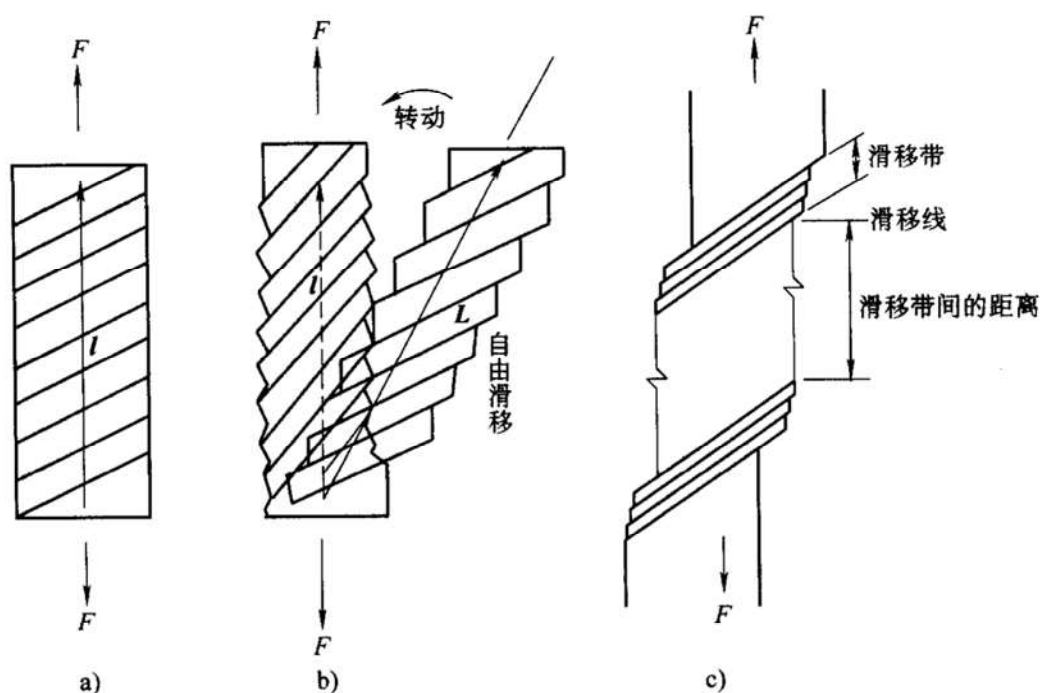


图 6-7 拉伸时晶体的滑移和转动

a) 滑移前 b) 自由滑移 + 转动 c) 滑移线和滑移带的形成

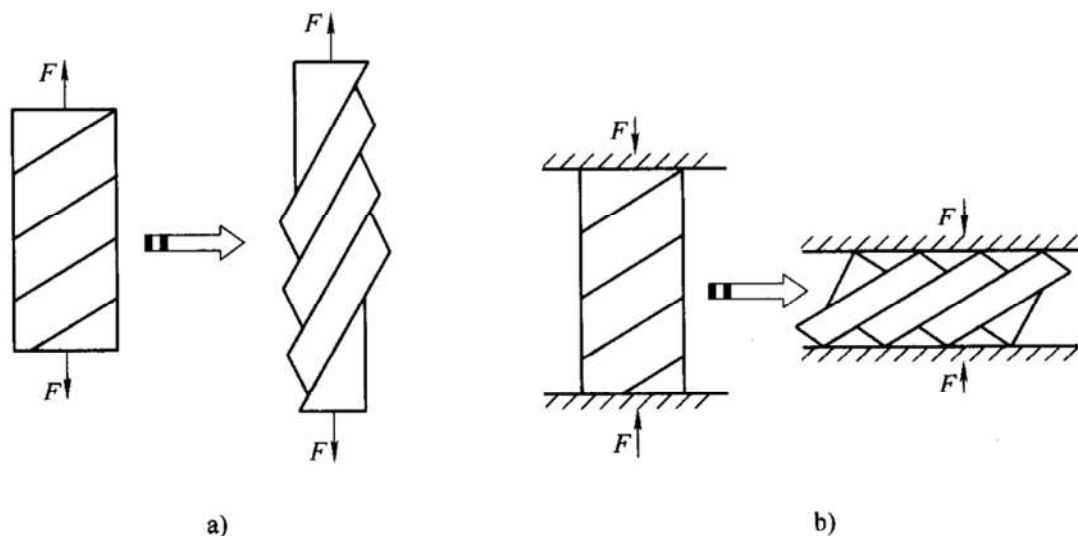


图 6-8 单轴应力作用下滑移过程中晶体转动的规律

a) 拉伸情况 b) 压缩情况

(1) 试样的位向变化和双滑移 由于外界约束作用，晶体在滑移的同时还伴随有转动，即晶体整体相对于实验室参照系发生转动，因而各晶轴和任何其他晶向或晶面在空间的方位都要改变。

前面提到，单晶试棒在拉伸或压缩时位向会不断变化，而晶体位向的变化可能引起滑移方式的变化——由单滑移过渡到双滑移、多滑移，最终达到稳定

取向。

(2) 力轴取向变化 如果说试样的位向变化是以实验室坐标为参照的话, 那么力轴取向的变化则是以晶体学坐标为参照。

例如, FCC 晶体沿 $[\bar{1}25]$ 方向拉伸时, 如图 6-9 所示, 试样轴向 F 逐渐向滑移方向 $[\bar{1}01]$ 转动。当力轴的取向位于三角形边上时, 开始双滑移。此时试样轴既要转向原滑移方向 $[\bar{1}01]$, 又要转向新滑移方向 $[011]$ 。两个转动合成的结果就使试样轴沿取向三角形的边 $001 - \bar{1}11$ 上转动。当试样轴向转到 $[\bar{1}12]$ 时, 由于 F 和两个滑移方向在同一大圆上, 且两个滑移方向对称于 F , 故两个转动具有同一转轴, 并因转动方向相反而相互抵消。因此, 当试样轴向变为 $[\bar{1}12]$ 时, 尽管双滑移继续进行, 但晶体不再转动, 取向不再改变, 即 $[\bar{1}12]$ 就是该单晶棒的最终稳定取向。

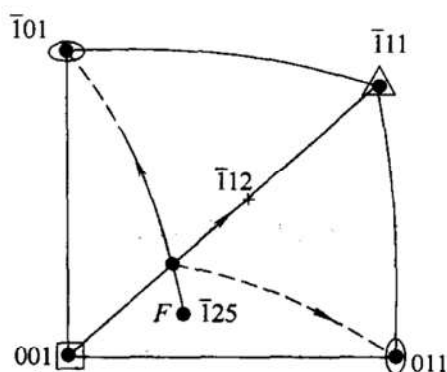


图 6-9 FCC 晶体拉伸时的位向变化

当试样轴向变为 $[\bar{1}12]$ 时, 尽管双滑移继续进行, 但晶体不再转动, 取向不再改变, 即 $[\bar{1}12]$ 就是该单晶棒的最终稳定取向。

(3) 试样长度变化

1) 拉伸情况下, 试样长度由 l 变为 L , 则有

$$L = l \sqrt{(1 + 2\gamma \cos \phi_0 \cos \lambda_0 + \gamma^2 \cos^2 \phi_0)} \quad (6-10)$$

式中, λ_0 和 ϕ_0 分别是试样的初始轴向 (即 F_0 方向) 与滑移方向及滑移面法线方向的夹角。

2) 压缩情况下, 压缩面积由 a 变到 A , 则有

$$A = a \sqrt{(1 - 2\gamma \cos \lambda_0 \cos \phi_0 + \gamma^2 \cos^2 \lambda_0)} \quad (6-11)$$

根据体积不变的原理, $AL = al_0$ 。所以:

$$L = \frac{a}{A} l = \frac{l}{\sqrt{(1 + 2\gamma \cos \lambda_0 \cos \phi_0 + \gamma^2 \cos^2 \lambda_0)}} \quad (6-12)$$

若用初始 l 和瞬时的 λ 、 ϕ 来表示长度的变化, 则

$$\text{拉伸时, } \frac{L}{l} = \frac{\cos \phi_0}{\cos \phi} = \frac{\sin \lambda_0}{\sin \lambda} \quad (6-13)$$

$$\text{压缩时, } \frac{A}{a} = \frac{\cos \lambda_0}{\cos \lambda} = \frac{\sin \phi_0}{\sin \phi} = \frac{l}{L} \quad (6-14)$$

(4) 几何软化 滑移时, 由于内部结构 (主要是缺陷等) 的变化, 使得 $\tau \geq \tau_c$ 时, 才能继续滑移, 这种现象叫做物理硬化。在变形初期, 由于内部结构变化很小, 物理硬化可以忽略不计。

在拉伸试验初期, 由于晶体内部位向的影响, 拉力 F 随着变形量的增加而减小, 这种现象称为几何软化。

由于在滑移初期忽略物理硬化, $\tau = \tau_c$, 则,

$$F = \frac{\tau_c A_0}{\cos \phi_0 \cos \lambda} \quad (6-15)$$

应当注意, 由于滑移过程中, 滑移面面积不变; 因此式(6-15)中为 λ 而不是 λ_0 。

由于在拉伸时, 滑移方向不断转向 F ; 故 $\lambda \downarrow \rightarrow F \downarrow$ 。实际上, 几何软化往往被物理硬化所掩盖, 因此不容易观察到 F 下降的现象。

6.1.5 单晶体滑移后的表面形貌

单晶体滑移后, 其表面可能产生如下形貌:

(1) 滑移线 滑移中在表面形成的台阶。

(2) 滑移带 通常由许多相距为 10nm 左右的滑移线形成。滑移线和滑移带如图 6-10a 所示。

(3) 形变带 由于局部区域存在杂质和各种缺陷, 这些区域的转动受到阻碍, 其转角小于远离杂质和缺陷的区域。转角较小的带状区域称为形变带, 如图 6-10b 所示。

(4) 弯折带 某些晶体在压缩时, 滑移和转动仅发生在一个狭窄的带状区域, 这个带状区域就叫弯折带, 如图 6-10c 所示。

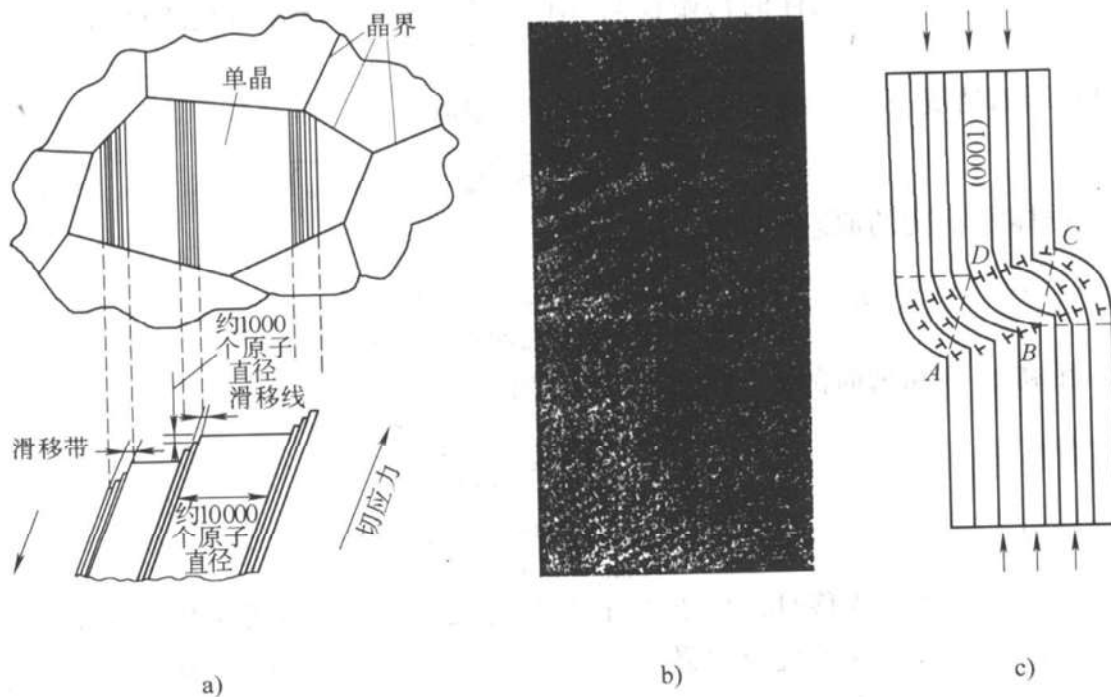


图 6-10 单晶体滑移后的表面形貌

a) 滑移线和滑移带 b) 形变带 c) 弯折带

6.1.6 应变硬化现象

实践表明, 金属在冷加工过程中, 要想不断地塑性变形, 就需要不断增加外力(亦称流变应力)。这表明, 金属对塑性变形的抗力是随变形量的增加而增加的。这种流变应力随应变的增加而增加的现象就称为应变硬化。

无论单晶体还是多晶体, 其应变硬化行为都可用硬化曲线来表示。所谓硬化曲线, 就是晶体变形时流变应力与应变的关系曲线。不过, 单晶体和多晶体硬化曲线的含义有质的差别。对单晶体, 流变应力是指作用在滑移面上沿着滑移方向的切应力(分切应力) τ , 而应变则是指切应变(或切变) γ , 因此, 单晶体的硬化曲线就是 τ - γ 曲线(图 6-11a)。对多晶体, 应变是指在主流动方向(主要变形方向)的变形量, 流变应力则是指引起该应变的应力。例如, 多晶体在拉伸时的硬化曲线就是拉应力 σ 与拉伸应变 ϵ 的关系曲线, 即常见的拉伸曲线(图 6-11b)。

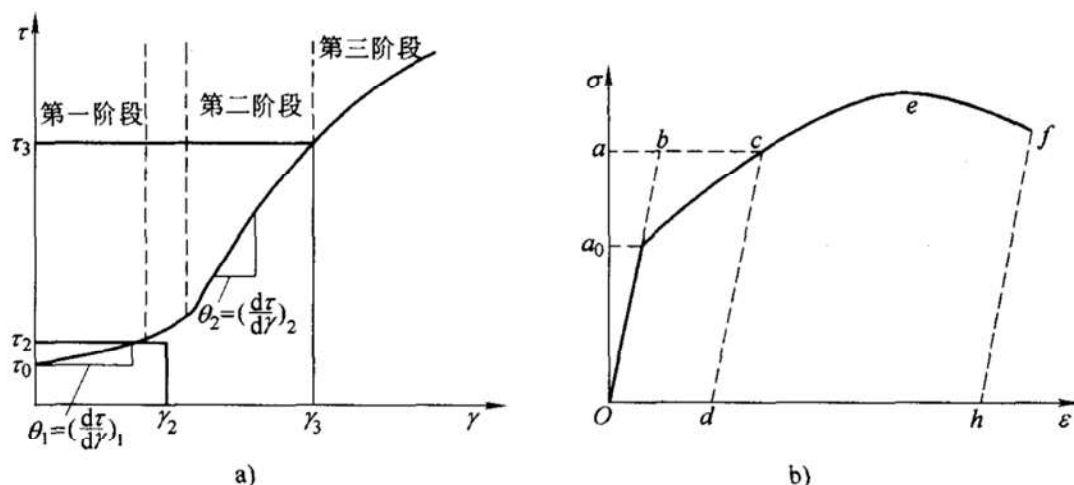


图 6-11 金属应变硬化曲线

a) 单晶体的 τ - γ 曲线 b) 多晶体的 σ - ϵ 曲线

单晶的应变硬化从曲线图中可以分为三个阶段:

第 I 阶段是易滑移阶段, $d\tau/d\gamma$ 非常小, 样品表面只有一些均匀分布的细小滑移线。

第 II 阶段是线性硬化阶段, $d\tau/d\gamma$ 恒定且取最大值。样品表面在均匀滑移线的背景上出现不均匀分布的粗滑移带。

第 III 阶段是抛物线硬化阶段, $d\tau/d\gamma$ 随着 γ 增加而减小。样品表面出现交叉滑移带, 它往往是交滑移的结果。交滑移使应力松弛, 因而硬化率下降。

硬化曲线各阶段的范围和斜率随金属不同而异; 即使是同种材料, 硬化曲线也与晶体的位向有关; 温度升高, 硬化曲线斜率减小; 加入合金元素, 往往可以增加硬化率。

6.1.7 孪生的微观特征

1. 孪生的基本特征

孪生是在特定的相邻原子面之间, 相继产生的切变量大小固定的切变过程。孪生的结果使变形区(孪晶)与未变形区(基体)之间产生特定的位向关系。

关于孪生的上述基本特征, 有下述几点需要特别注意:

- 1) 正如不同结构晶体具有特定的滑移系统一样, 孪生系统也是“特定”的。
- 2) 与滑移对应的切变所不同的是, 孪生对应的切变发生在“相邻”原子面之间, 这种切变更具均匀性。
- 3) 可以认为这种切变变形由孪晶界面开始, 逐层“相继”发生。
- 4) 相邻两层原子面之间的“切变量大小固定”。
- 5) 孪晶与基体之间产生“特定的位向关系”。

此外, 与产生滑移需要达到临界分切应力一样, 产生孪生也需要达到临界分切应力, 只是在一般情况下后者比前者大得多, 所以孪生较滑移更难产生。

2. 孪生系统

孪生面和在该面上的一个孪生方向, 共同构成一个孪生系统。晶体的孪生系统主要取决于晶体结构:

FCC 晶体的孪生系统是 $\{111\} \langle 112 \rangle$, 如图 6-12a 所示;

BCC 晶体的孪生系统是 $\{112\} \langle 111 \rangle$, 如图 6-12b 所示;

HCP 晶体的孪生系统是 $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, 如图 6-12c 所示。

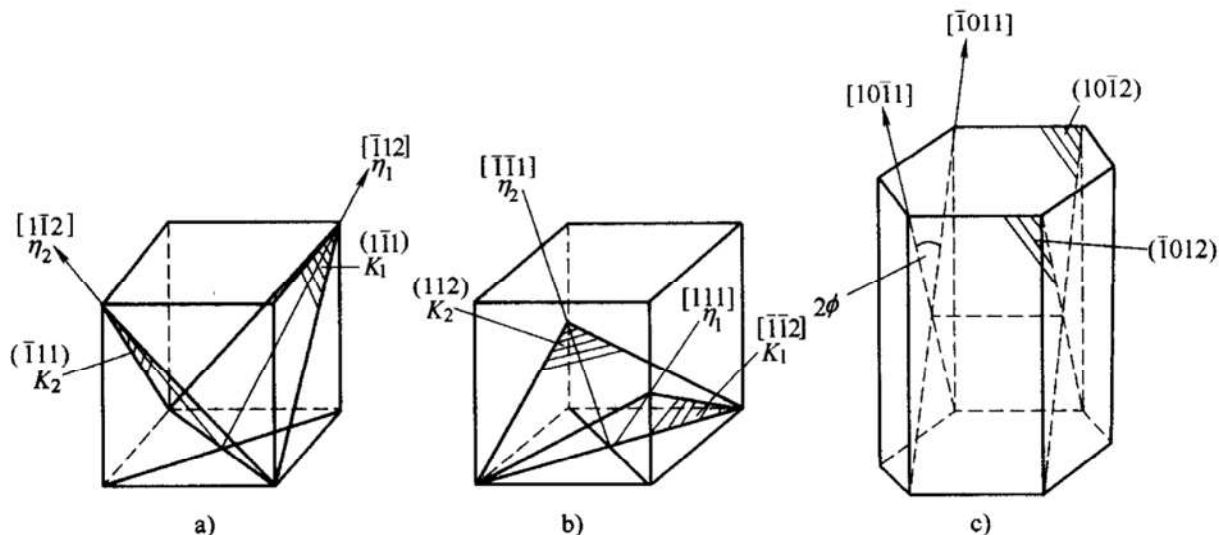


图 6-12 FCC、BCC、HCP 晶体的孪生系统

a) FCC 晶体的孪生系统 b) BCC 晶体的孪生系统 c) HCP 晶体的孪生系统

3. FCC 晶体孪生时原子的运动

为了 1:1 地反映孪生中原子的运动距离，必须将原子投影到一个既包含孪生方向又垂直于孪生面的平面上，这个平面称为切变面。

对于 FCC 晶体，如果孪生系统是 $(1\bar{1}1)[1\bar{1}\bar{2}]$ ，那么切变面就是 (110) ，如图 6-13a 所示。将原子投影到 (110) 面上，就得到图 6-13b。

图 6-13b 清楚地表示出了孪生前后原子的运动，从图中可以看出孪生有以下特点：

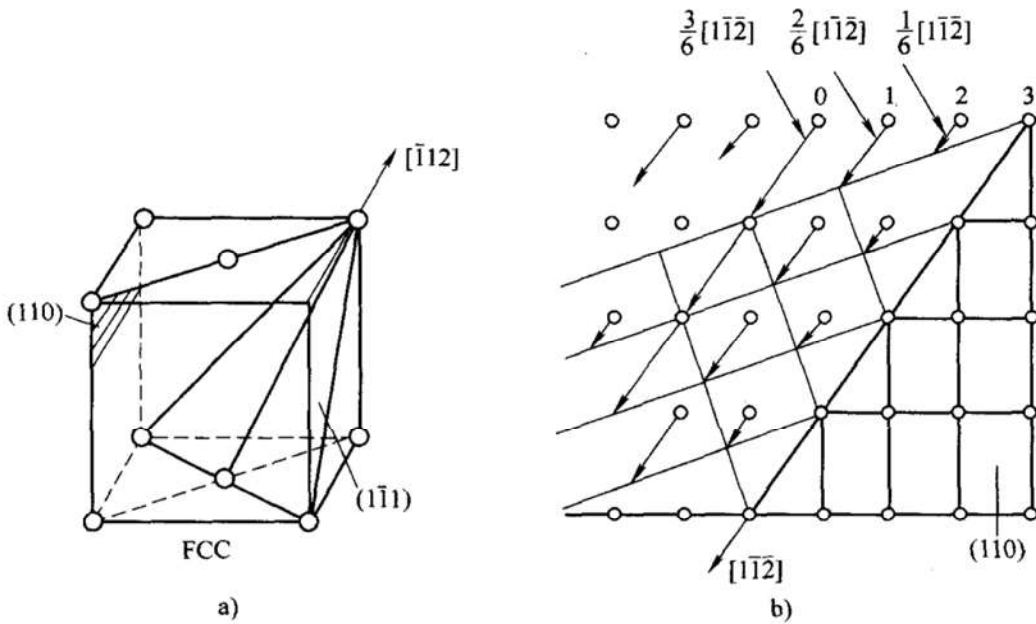


图 6-13 FCC 晶体孪生时原子的运动

a) 孪生系统和切变面 b) 孪生前后原子位置在切变面上的投影

- 1) 孪生不改变晶体结构。
- 2) 孪晶和基体的位向不同，二者位向关系是确定的。
- 3) 孪生时，平行于孪生面的同一层原子的位移均相同，且位移量正比于该层到孪生面的距离。相邻两层原子面的相对位移均为 $\frac{1}{6}[1\bar{1}\bar{2}]$ 。因此，孪生时的切变量 γ 是一个确定值：

$$\gamma = \frac{a\sqrt{6}/6}{a\sqrt{3}/3} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707$$

- 4) 孪晶界面形成堆垛层错结构。孪生过程可以看成是孪生面左上方的晶体相对于右下方的晶体连续滑移的结果。滑移面依次为孪生面左上方的第一层、第二层、第三层…等。如果滑移前晶体堆垛次序为 $CABCABC\cdots$ ，则孪生后的晶体堆垛次序变为 $CABCBCA\cdots$ (沿第一层滑移)， $CABCBAB\cdots$ (沿第二层滑移)， $CABCBAC\cdots$ (沿第三层滑移)，仅在孪晶界面形成层错。

6.1.8 孪生的宏观特征

1. 孪生引起的形状变化

孪生是一种均匀切变变形。为计算其形状变化，现取一单位球，取一组正交基： i, j, k ，孪生后变为： i', j', k' 。

线性变换矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

孪生后，晶体方程变为 $(x')^2 + (1 + \gamma^2)(y')^2 + (z')^2 - 2\gamma x'y' = 1$

由此看出，球状单晶孪生后变为椭球状。

2. 孪生的四要素

在孪生过程中，有一对不畸变的面 K_1, K_2 和一对不畸变的方向 η_1, η_2 ，如图 6-14 所示。它们一起被称为孪生的四要素。

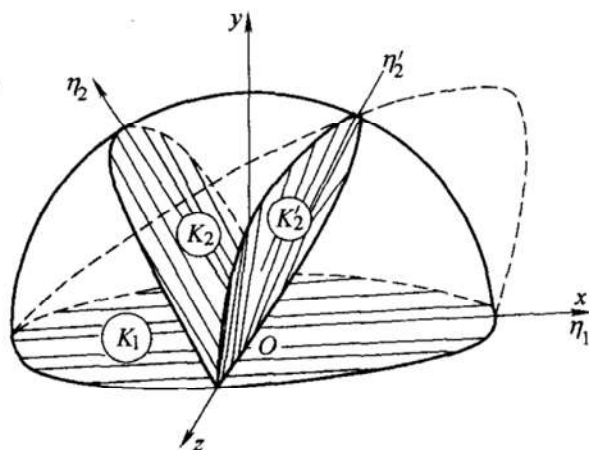


图 6-14 孪生的四要素

孪生四要素之间存在着一定的对应关系：

对 FCC： K_1, K_2 为一对相交于 $\langle 110 \rangle$ 方向的 $\{111\}$ 面， η_1, η_2 为面上相应的 $\langle 112 \rangle$ 方向。

对 BCC： K_1, K_2 为一对相交于 $\langle 110 \rangle$ 方向的 $\{112\}$ 面， η_1, η_2 为面上相应的 $\langle 111 \rangle$ 方向。

对 HCP： K_1, η_1 为 $(10\bar{1}2)[\bar{1}011]$ ； K_2, η_2 为 $(\bar{1}012)[10\bar{1}1]$ 。

若已知 K_1, K_2 面，则可计算出其夹角 2ϕ ，从而计算出切变量 γ 。

$$\cot(2\phi) = \frac{\gamma}{2}$$

$$\gamma = 2\cot(2\phi)$$

(6-16)

3. 孪生时长度变化规律

如图 6-15 所示, 位于 K_1 、 K_2 面相交成锐角区域内的晶向, 孪生后缩短; 位于 K_1 、 K_2 面相交成钝角区域内的晶向, 孪生后伸长。

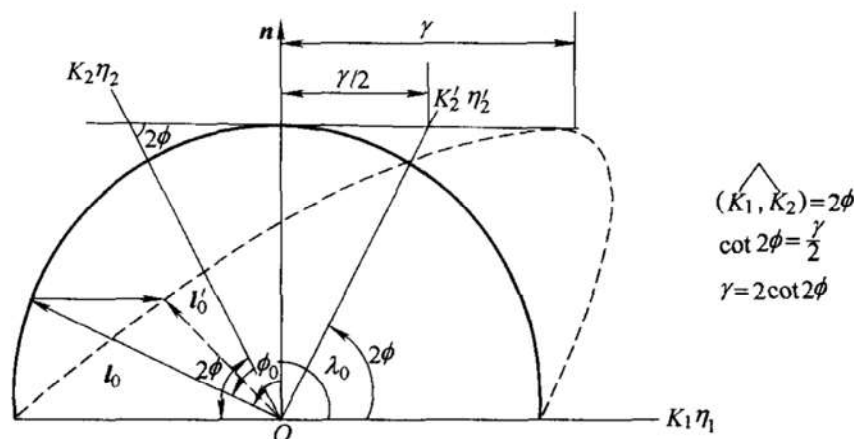


图 6-15 孪生时的锐角区和钝角区

6.1.9 滑移与孪生的比较

1. 相同点

- 1) 滑移和孪生都是在切应力下的剪切应变过程。
- 2) 二者都是晶体塑性变形的的基本方式, 是晶体一部分相对于另一部分沿一定的晶面和晶向的平移。
- 3) 二者都不改变晶体结构。
- 4) 二者都存在临界分切应力, 但发生孪生的临界分切应力远大于发生滑移的临界分切应力。

2. 不同点

- 1) 滑移不改变位向, 而孪生改变位向。
- 2) 原子运动不同。滑移时原子的位移是沿滑移方向的原子间距的整数倍, 而孪生时原子的位移小于孪生方向的原子间距。
- 3) 切变量 γ 不同。滑移时只要晶体有足够的塑性, 切变量 γ 可以为任意值; 但孪生时切变量 γ 是一个确定值, 而且一般都较小。
- 4) 表面形貌不同。区别的方法是, 将变形后的样品表面抛光腐蚀, 然后在显微镜下观察。如果看不到变形痕迹, 则该试样原来的表面变形痕迹必为滑移带。这是因为滑移不会产生位向差, 表面各处腐蚀率相同所致。如果在腐蚀后的样品表面重新出现变形痕迹, 则必为孪晶或形变带, 因为孪晶和形变带内的位向是不同于周围未变形区域的, 因而其腐蚀速率也不同于未变形区。
- 5) 二者发生的条件不同。发生孪生的临界分切应力远大于发生滑移的。晶

体对称度越低,相对来说越容易发生孪生。此外,变形温度越低,加载速率越高,也越容易发生孪生。

6) 与 FCC 相比,在 BCC 和 HCP 晶体中,孪生对塑性变形的相对贡献较大。

7) 尽管孪生对塑性变形的直接贡献不大(γ 很小),但由于孪生改变位向,因此可能进一步诱发滑移。但总的来说,如果某种晶体的主要变形方式是孪生,则它往往比较脆。

6.1.10 多晶体塑性变形的一般特点

1. 晶界及其在形变中的作用

晶界是晶粒与晶粒之间的过渡层,其厚度往往只有几个或十几个原子间距。晶界是有大量缺陷的晶态材料,其中不仅有大量的位错,还有许多点缺陷(空位和间隙原子)。此外,材料中的杂质原子或某些沉淀相也往往优先分布在晶粒边界。若与完整晶体相比,一般来说晶界的能量较高。

晶界在多晶体塑性形变中的作用主要表现在以下几点:

(1) 协调作用 多晶体在塑性变形时各晶粒都要通过滑移或孪生而变形。多晶体是一个整体,由于协调性的要求,在晶界处变形必须连续,否则在晶界处就会裂开。晶界正是起着协调相邻晶粒的变形的作用。

(2) 障碍作用 在低温或室温下,晶界强度大于晶粒强度,滑移难以穿过晶界,而主要是在晶粒内进行。同时,由于晶界内大量缺陷的应力场,使晶粒内部滑移更加困难。

(3) 促进作用 高温下变形时,由于晶界比晶粒弱,因此,相邻两晶粒还会沿着晶界发生滑动,但变形量往往小于滑移和孪生的变形量。

(4) 起裂作用 由于晶界阻碍滑移,因此在晶界处往往有应力集中;同时,由于杂质和缺陷比较集中,第二相(指脆性的)往往优先分布于晶界,使晶界变脆。此外,由于晶界处缺陷多,原子处于能量较高的状态,所以晶界往往优先被腐蚀。

2. 多晶体塑性变形的特点

1) 多晶体可以通过多种方式发生塑性变形,除了滑移和孪生外,特别是在高温下,还有晶界滑动和迁移、点缺陷的定向扩散(如高温下的扩散蠕变)等。

2) 多滑移是多晶体塑性变形时的一个普遍现象。

3) 与单晶相比,多晶体的塑性变形更加不均匀。由于晶界的约束作用,晶粒中心区域的滑移量也大于晶界附近区域的滑移量。在晶体发生转动时,中心区的转角也大于晶界附近区域的转角。

多晶体塑性形变在上述三个基本特点的基础上,又派生出其他一系列特点,包括:①产生内应力;②出现加工硬化;③形成纤维组织(即杂质和第二相择优

分布)和择优取向(结构)。

3. 内应力

冷加工会引起点阵畸变。与此相应,晶体内部也就储存了一定的畸变能,也就有一定的内应力。所谓内应力,就是在晶体内部各部分之间的相互作用力。

根据作用力和反作用力的关系,如果晶体内一部分受拉应力,另一部分就一定受到同样大小的压应力。因此,从整个晶体看,内应力是相互平衡的,即晶体整体并没有合成的应力。由于内应力是在卸载后仍然保留在晶体内部的应力,故又叫残留应力。

在整个金属材料的体积范围内相互平衡的残留应力,称为宏观应力;在显微体积范围(如在晶粒甚至晶胞范围)内相互平衡的残留应力,称为微观应力。

4. 包辛格效应

多晶体经预先拉伸(压缩),会降低随后压缩(拉伸)屈服应力的效应。是多晶体在变形时因晶界的作用而产生的内应力引起的。如图 6-16 所示,在预拉伸时,不同晶粒与拉伸轴有着不同的取向关系,假定晶粒 1、2 处于软位向,则已发生塑性变形;晶粒 3 处于硬位向,处在弹性变形阶段,在卸载后,晶粒 3 就要力图恢复原始长度,而晶粒 1、2 却要保持相当的塑性变形,就会阻止晶粒 3 的恢复,结果使晶粒 3 处于受拉状态,晶粒 1、2 处于受压状态,整个试样内存在着许多压应力区和拉应力区,这些内应力彼此平衡。当再进行压缩时,预先受拉应力作用的区域对于压应力的抗力将降低,因而引起包辛格效应。

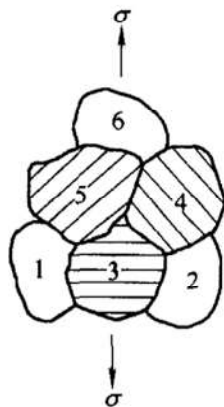


图 6-16 包辛格效应示意图

5. Hall-Petch 公式

晶粒大小,即晶粒度,对晶体的各种性能都有影响,其中影响最大的是力学性能。

由于晶粒越细,阻碍滑移的晶界越多,屈服强度也就越高。由此得到关于多晶体屈服点 σ_s 同晶粒直径 d 关系的 Hall-Petch 公式如下:

$$\sigma_s = \sigma_0 + k d^{-\frac{1}{2}} \quad (6-17)$$

式中, σ_0 为阻止位错滑移的摩擦力,在纯金属中 σ_0 包括晶格阻力($P-N$ 力)、晶体内部其他位错应力场对运动位错的阻力,在合金中还包括固溶强化等因素; k 为相邻晶粒位向差对位错运动的影响系数,即俗称的晶界阻力,它的大小与晶体结构有关。

位错受晶界阻挡形成塞积群,当塞积群中领头位错受到的应力达到某一数值,可将相邻晶粒中的位错源开动时,即构成屈服条件,与此应力对应的材料强

度即屈服点。由此模型可以导出屈服点与晶粒直径平方根的倒数成线性关系式(6-17)。此关系不仅适用于下屈服点,也适用于流变应力、疲劳强度、断裂应力等。它不仅适用于大角度晶界,且适用于小角度晶界和亚结构。 d 不仅可代表晶粒直径,在具有亚晶结构的金属中, d 还可以代表亚晶和多边形化的线尺寸,代表珠光体中片层间距等。

6. 形貌

单晶滑移的结果会在试样表现留下滑移线和滑移带。单晶体内部若存在杂质和各种缺陷,特别是多晶体中晶界的存在和各个晶粒取向的不同,继续变形会产生一系列的微观形貌和宏观形貌,其中主要有:

(1) 晶面弯曲、形变带和弯折带 这些微观形貌是由于受到局部微观缺陷、杂质等的阻碍作用,晶体发生非均匀塑性变形而引起。

(2) 桔皮组织 由于晶粒中心和晶界处变形量不同而造成晶体表面变形不均匀,形成类似桔皮的组织。

(3) 纤维组织。在塑性变形中,晶粒、杂质以及第二相都有可能沿流变应力被拉伸,形成纤维组织。

7. 加工织构

又称形变织构。由于加工变形造成的多晶材料中晶粒的择优取向。加工织构与变形的方有关。按晶体学特征分为丝织构和板织构。前者是各晶粒的某一个或几个晶体学方向平行于丝轴方向,其他晶体学方向以该方向为轴呈对称分布;后者是各晶粒的某一个或几个晶体学面平行于试样的某一特定面(如轧面),一个或几个晶体学方向平行于试样的某一特定方向(如轧向),如图6-17所示。织构状态可以用理想织构成分、极分布图、正极图、反极图和三维取向分布图描述。金属在拉拔时会形成丝织构,即某一晶向大致与拉拔方向平行;板轧时形成板织构,即某一晶向大致与轧制方向平行。

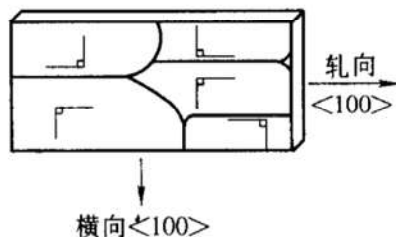


图6-17 $\{100\} \langle 001 \rangle$ 理想板织构状态

几种常见晶体的加工织构见表6-2。

表 6-2 几种常见晶体的加工织构

加工方式 结 构	压 缩	冷拉和冷轧	轧 制
FCC	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$	$\{110\} \langle 112 \rangle$
BCC	$\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\{100\} \langle 110 \rangle$
HCP	$[0001]$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	与 c/a 有关

图 6-17 中示意描绘的是 $\{100\} \langle 001 \rangle$ 理想板织构状态，即试样中全部 $\{100\}$ 面平行于轧面，全部 $\langle 001 \rangle$ 方向平行于轧向。因此，从晶体学的角度来看，具有理想板织构的多晶材料与单晶体相似。板织构一般存在于各种轧板中，例如冷轧铝板即具有 $\{0001\} \langle 10 \bar{1}0 \rangle$ 理想板织构。

6.2 释疑解惑

6.2.1 从原子间结合力的角度了解弹性变形

在没有外力作用的情况下，晶体内原子处于平衡位置 r_0 ，其能量处于最低状态，如图 6-18 所示。此时原子间相互作用力为零，为原子的最稳定状态。当原子受力后偏离其平衡位置时，原子间力的作用将使其力图回到原有位置。这样，在外力去除后，原子都会恢复到原来的平衡位置，而产生的变形也相应消失，这就是弹性变形。

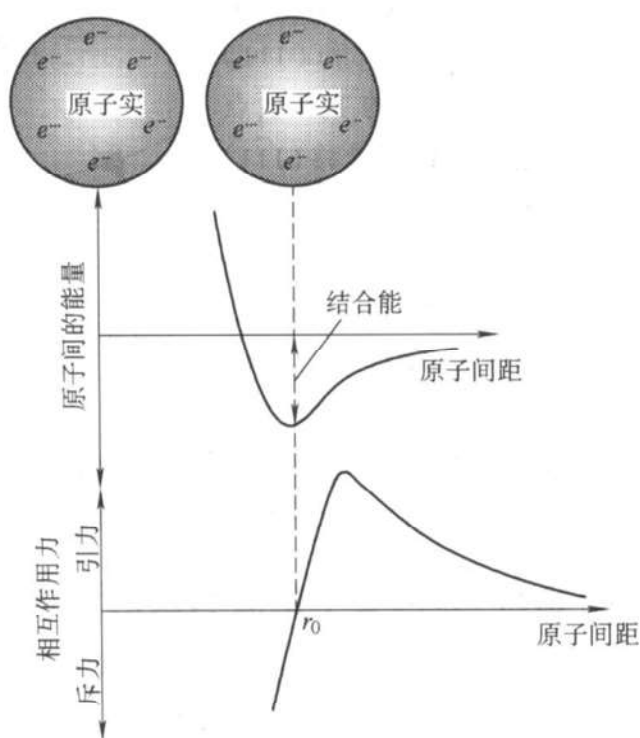


图 6-18 原子间的能量(上)及相互作用力(下)与原子间距的关系

6.2.2 Schmid 定律与取向规则的应用

利用 Schmid 定律可以确定在给定方向加载时，滑移首先沿哪个系统开始，

是单滑移、双滑移还是多滑移？常用的方法是利用标准投影及镜像法则。具体步骤如下：

- 1) 画出标准投影。
- 2) 在标准投影中标定出加载方向。
- 3) 利用镜像法则确定滑移系统。

例如，对一个 FCC 单晶棒，沿 $[215]$ 方向拉伸，要确定其开始滑移时的系统。

首先，画出晶体的 (001) 标准投影图，然后找到加载方向 $[215]$ 所在的取向三角形 $[101]-[111]-[001]$ ，如图 6-5 所示。

依照镜像法则，FCC 晶体的滑移面应该是 (111) 的镜像 $(\bar{1}\bar{1}1)$ ，滑移方向应该是 $[101]$ 的镜像 $[011]$ 。由此可以确定，在加载方向为 $[215]$ 的情况下，FCC 单晶棒的初始滑移系统为 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 。

由取向规则可以看出：对于 FCC 晶体，当加载方向位于取向三角形的内部时，如图 6-19 中的 F_1 ，晶体发生单滑移 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ ；当加载方向位于取向三角形的边界上时，如图 6-19 中的 F_2 ，晶体发生双滑移 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ ；当加载方向位于取向三角形的 101 顶点时，如图 6-19 中的 F_3 ，晶体发生四滑移 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、 $(111)[0\bar{1}1]$ 、 $(111)[1\bar{1}0]$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)[110]$ ；当加载方向位于取向三角形的 111 顶点时，如图 6-19 中的 F_4 ，晶体发生六滑移 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[110]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、 $(111)[1\bar{1}0]$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ ；当加载方向位于取向三角形的 001 顶点时，如图 6-19 中的 F_5 ，晶体发生八滑移 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、 $(111)[0\bar{1}1]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、 $(111)[1\bar{1}0]$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ 。

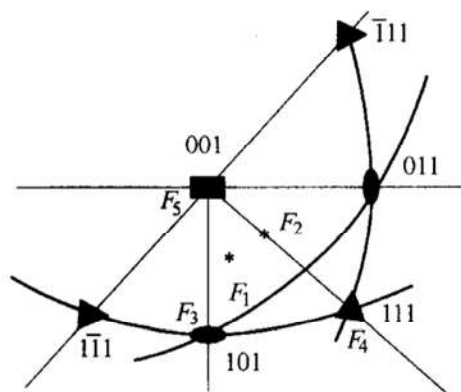


图 6-19 加载方向在取向三角形的不同位置上

6.2.3 Zn 单晶任意 $[uvw]$ 方向在孪生后长度的变化

欲知任意的 $[uvw]$ 方向在孪生后是伸长还是缩短，就要分析所讨论的方向在三对可能的 (K_1, K_2) 面所成的 2ϕ 是锐角区还是钝角区。

图 6-20 为锌($c/a = 1.86$)的 (0001) 标准投影，图中画出三对 (K_1, K_2) 面，面痕分别为 I、II、III、IV、V 和 VI。由 0001 、 $10\bar{1}0$ 、 $11\bar{2}0$ 组成的取向三角形被 K_1 、 K_2 面分为 A、B、C、D 四个区域。则可得表 6-3，以表示晶体分别沿 (K_1, K_2) 面孪生时，位于各个区域内的晶向是伸长还是缩短。表中“+”号表示伸长，“-”表示缩短。

故

$$L = [\bar{1}23] + \frac{\sqrt{6}}{4} \times \left(\frac{[\bar{1}23] \cdot [\bar{1}01]}{\sqrt{2}} \right) \times \frac{[111]}{\sqrt{3}}$$

$$= [034]$$

例 6-3 写出 FCC 晶体在室温下所有可能的滑移系统(要求写出具体的晶面、晶向指数)。

解: 共有 12 个可能的滑移系统: $(111)[10\bar{1}]$ 、 $(111)[01\bar{1}]$ 、 $(111)[1\bar{1}0]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[110]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[0\bar{1}1]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[10\bar{1}]$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、 $(11\bar{1})[011]$ 、 $(11\bar{1})[101]$ 、 $(11\bar{1})[1\bar{1}0]$ 。

例 6-4 已知某铜单晶试样的两个外表面分别是 (001) 和 (111) 。请分析当此晶体在室温下滑移时, 在上述每个外表面上可能出现的滑移线彼此成什么角度?

解: 可能的滑移面为 $\{111\}$ 晶面族, 它们与 (001) 面的交线只可能有 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$, 所以滑移线彼此平行或垂直。滑移面与 (111) 面的交线可能有 $[\bar{1}10]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 、 $[10\bar{1}]$, 所以滑移线彼此平行或成 60° 角。

例 6-5 直径为 5mm 的单晶铝棒, 若在沿棒轴 $[123]$ 方向加 40N 的拉力 F 时即开始滑移, 求铝在滑移时的临界分切应力。

解: 单晶铝为 FCC 结构, 滑移系统为 $\{111\} \langle 110 \rangle$, 利用镜像规则, 知滑移面和滑移方向为 $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$, 它们与轴夹角分别为

$$\cos \phi = [123] \cdot [\bar{1}\bar{1}1] / (|[123]| |[\bar{1}\bar{1}1]|) = \frac{4}{\sqrt{42}};$$

$$\cos \lambda = [123] \cdot [101] / (|[123]| |[101]|) = \frac{2}{\sqrt{7}};$$

$$\text{所以临界分切应力 } \tau_c = F \cos \lambda \cos \phi / A_0 = 40 \times \frac{4 \times 2}{\sqrt{42} \times \sqrt{7}} \times \frac{4}{\pi \times 0.05^2} \text{ MPa} =$$

0.95 MPa。

例 6-6 如果沿 FCC 晶体的 $[110]$ 方向拉伸, 请写出可能启动的滑移系统。

解: 可能启动的滑移系统有四个, 分别为 $(11\bar{1})[101]$ 、 $(11\bar{1})[011]$ 、 $(111)[10\bar{1}]$ 、 $(111)[01\bar{1}]$ 。

例 6-7 请在 Mg 的晶胞图中画出任一对可能的双滑移系统, 并标出具体指数。

解: Mg 为 HCP 结构, 其滑移系统为 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, 图 6-21 中标出一组可能的双滑移系统: $(01\bar{1}0)[2\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $(10\bar{1}0)[\bar{1}2\bar{1}0]$ 。

例 6-8 证明取向因子的最大值为 0.5 ($\mu_{\max} = 0.5$)。

证: 如图 6-22, $\lambda = \langle F, b \rangle$, $\phi = \langle F, n \rangle$, 所以 $\cos \lambda = OA/OP$, $\cos \phi = OB/OP$, C 为 P 的投影, $\angle POC = \alpha$, 所以

$$\cos^2 \alpha = OC^2 / OP^2 = (OA^2 + OB^2) / OP^2$$

由此可得

$$\mu = \cos \lambda \cos \phi = OA \cdot OB / OP^2 = \cos^2 \alpha OA \cdot OB / (OA^2 + OB^2)$$

$$\leq OA \cdot OB / (OA^2 + OB^2) \leq 0.5$$

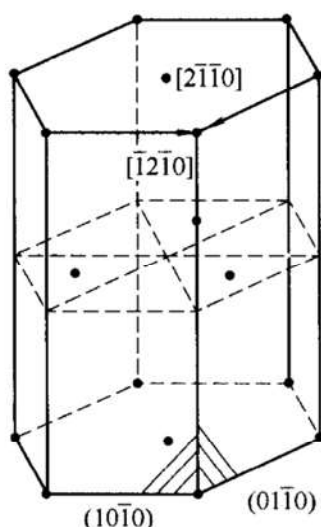


图 6-21 例 6-7 图

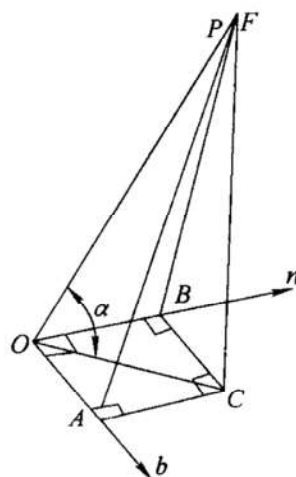


图 6-22 例 6-8 图

当 $\alpha = 0$ 或 π , $OA = OB$ 时, μ 取最大值为 0.5, 此时 F 、 n 、 b 共面且 $\lambda = \phi$ 。

例 6-9 如果沿铝单晶的 $[2\bar{1}3]$ 方向拉伸, 请确定:

- (1) 初始滑移系统。
- (2) 转动的规律和转轴。
- (3) 双滑移系统。
- (4) 双滑移开始时晶体的取向和切变量。
- (5) 双滑移过程中晶体的转动规律和转轴。
- (6) 晶体的最终取向(稳定取向)。

解: (1) 铝单晶为 FCC 结构, $[2\bar{1}3]$ 位于取向三角形 $[001]$ — $[\bar{1}\bar{1}1]$ — $[101]$ 中, 所以初始滑移系统为 $(111)[0\bar{1}1]$ 。

(2) 试样轴转向 $[011]$, 转轴为 $[2\bar{1}3] \times [0\bar{1}1] = [2\bar{2}2]$, 即 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 。

(3) 双滑移系统为 $(111)[0\bar{1}1] - (\bar{1}\bar{1}1)[101]$ 。

(4) 利用 $L = l + \gamma(l \cdot n)b$, 设 $L = [u\bar{u}w]$, 得

$$L = [2\bar{1}3] + 4\gamma[0\bar{1}1]/\sqrt{6}, \text{ 由此可知 } u = 2, w = 4, \gamma = \sqrt{6}/4,$$

所以晶体取向为 $[2\bar{2}4]$, 即 $[\bar{1}\bar{1}2]$, 切变量为 $\sqrt{6}/4$ 。

(5) 双滑移时, 试样轴一方面转向 $[0\bar{1}1]$, 转轴 $n_1 = [\bar{1}\bar{1}2] \times [0\bar{1}1] = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, 同时转向 $[101]$; 转轴 $n_2 = [\bar{1}\bar{1}2] \times [101] = [\bar{1}11]$; 合成转轴为 $[000]$, 所以晶体不再转动。

(6) 由(5)可知晶体最终取向为 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 。

例 6-10 将上题中的拉伸改为压缩, 重解上题。

解: (1) $[2\bar{1}3]$ 位于取向三角形 $[001]$ — $[\bar{1}\bar{1}1]$ — $[101]$ 中, 所以初始滑移系统为 $(111)[0\bar{1}1]$ 。

(2) 试样轴转向 $[111]$, 转轴为 $[2\bar{1}3] \times [111] = [\bar{4}13]$ 。

(3) 双滑移系统为 $(111)[0\bar{1}1] - (\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 。

(4) 利用 $A = a - \gamma(a \cdot b)n$, 设 $A = [u0w]$, 得

$$A = [2\bar{1}3] - 4\gamma[111]/\sqrt{6}, \text{ 由此可知 } u=3, w=4, \gamma = -\sqrt{6}/4,$$

所以晶体取向为 $[304]$, 切变量为 $-\sqrt{6}/4$ 。

(5) 双滑移时, 试样轴一方面转向 $[111]$, 转轴 $n_1 = [304] \times [111] = [\bar{4}13]$, 同时转向 $[1\bar{1}1]$; 转轴 $n_2 = [304] \times [1\bar{1}1] = [41\bar{3}]$; 合成转轴为 $[020]$ 即 $[010]$, 所以双滑移后 F 点沿 $[001] - [101]$ 边移动。

(6) 设稳定取向为 $[u'0w']$, 要使 $n = [000]$, 需有 $[u'0w'] \times ([111] + [1\bar{1}1]) = [000]$, 即 $u' = w'$, 故稳定取向为 $[101]$ 。

例 6-11 将例 6-9 中的铝单晶改为铌单晶, 重解该题。

解: (1) 铌单晶为 BCC 结构, $[2\bar{1}3]$ 位于取向三角形 $[001] - [1\bar{1}1] - [101]$ 中, 所以初始滑移系统为 $(0\bar{1}1)[111]$ 。

(2) 试样轴转向 $[111]$, 转轴为 $[2\bar{1}3] \times [111] = [\bar{4}13]$ 。

(3) 双滑移系统为 $(0\bar{1}1)[111] - (011)[1\bar{1}1]$ 。

(4) 利用 $L = l + \gamma(l \cdot n)b$, 设 $L = [u0w]$, 得

$$L = [2\bar{1}3] + 4\gamma[111]/\sqrt{6}, \text{ 由此可知 } u=3, w=4, \gamma = \sqrt{6}/4,$$

所以晶体取向为 $[304]$, 切变量为 $\sqrt{6}/4$ 。

(5) 双滑移时, 试样轴一方面转向 $[111]$, 转轴 $n_1 = [304] \times [111] = [\bar{4}13]$, 同时转向 $[1\bar{1}1]$; 转轴 $n_2 = [304] \times [1\bar{1}1] = [41\bar{3}]$; 合成转轴为 $[020]$ 即 $[010]$, 所以双滑移后 F 点沿 $[001] - [101]$ 边移动。

(6) 设稳定取向为 $[u'0w']$, 要使 $n = [000]$, 需有 $[u'0w'] \times ([111] + [1\bar{1}1]) = [000]$, 即 $u' = w'$, 故稳定取向为 $[101]$ 。

例 6-12 分别用矢量代数法和解析几何法推导单晶试棒在拉伸时的长度变化公式。

解: (1) 用矢量代数法

设试棒原来的方向矢量为 l , 拉伸后变为 L , n 和 b 方向如图 6-23 所示, 则由此知,

$$L = l + \gamma \cdot OA \cdot b = l + \gamma(l \cdot n)b$$

$$\begin{aligned} L^2 &= L \cdot L = [l + \gamma(l \cdot n)b] \cdot [l + \gamma(l \cdot n)b] \\ &= l^2 + 2\gamma(l \cdot n)(l \cdot b) + \gamma^2(l \cdot n)^2 \\ &= l^2(1 + 2\gamma \cos \lambda_0 \cos \phi_0 + \gamma^2 \cos^2 \phi_0) \end{aligned}$$

$$L = l \sqrt{1 + 2\gamma \cos \lambda_0 \cos \phi_0 + \gamma^2 \cos^2 \phi_0}$$

(2) 用解析几何法

$$OA \perp AC$$

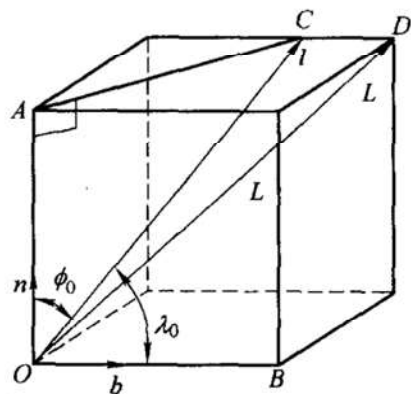


图 6-23 例 6-12 图

$$OA = OC \cos \phi_0 = l \cos \phi_0$$

$$CD = \gamma OA = \gamma l \cos \phi_0$$

又 $OB \parallel CD$

$$\angle OCD = \pi - \angle COB = \pi - \lambda_0$$

$$\begin{aligned} \text{可知, } \cos(\pi - \lambda_0) &= (OC^2 + CD^2 + OD^2) / (2OC \cdot OD) \\ &= (l^2 + \gamma^2 l^2 \cos^2 \phi_0 - L^2) / (2\gamma l^2 \cos^2 \phi_0) \end{aligned}$$

$$L^2 = l^2 (1 + 2\gamma \cos \lambda_0 \cos \phi_0 + \gamma^2 \cos^2 \phi_0)$$

$$L = l \sqrt{1 + 2\gamma \cos \lambda_0 \cos \phi_0 + \gamma^2 \cos^2 \phi_0}$$

例 6-13 用适当的原子投影图表示 BCC 晶体孪生时原子的运动, 并由此图计算孪生时的切变, 分析孪生引起的堆垛次序的变化和引起层错的最短滑动矢量。

解: 孪生面与孪生方向分别为 $(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$ 时原子投影图如图 6-24 所示。

$$\gamma = \frac{\frac{1}{6}[\bar{1}11]}{\frac{d}{2}(1\bar{1}2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

基体部分堆垛次序为 $ABCDEF$, 孪生面为 ④。孪晶部分堆垛次序为 ④ $FEDCBA$, 最短滑移矢量为 $1/6 [\bar{1}11]$ 。

例 6-14 用适当的原子投影图表示锌 ($c/a = 1.86$) 单晶在孪生时原子的运动, 并由图计算切变量。

解: 如图 6-25 所示;

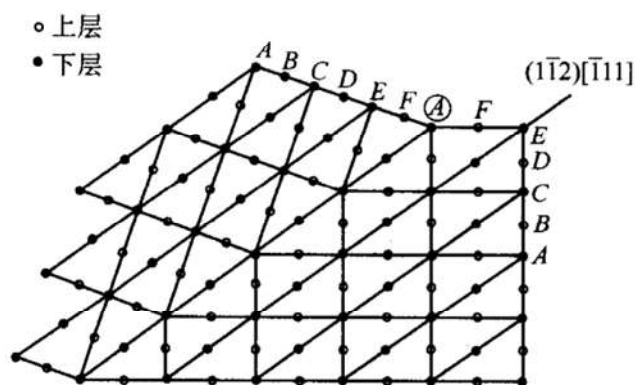


图 6-24 例 6-13 图

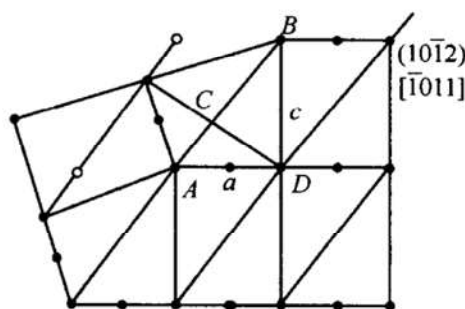


图 6-25 例 6-14 图

位移为

$$\begin{aligned} AB - 2AC &= \sqrt{3a^2 + c^2} - 2 \times \frac{3a^2}{\sqrt{3a^2 + c^2}} \\ &= \frac{c^2 - 3a^2}{\sqrt{3a^2 + c^2}} \end{aligned}$$

$$\text{面间距为 } CD = \frac{\sqrt{3}ac}{\sqrt{3a^2 + c^2}}$$

$$\text{切变量为 } \gamma = \frac{(AB - AC)}{CD} = \frac{c^2 - 3a^2}{\sqrt{3}ac} = \frac{1.86^2 - 3}{\sqrt{3} \times 1.86} = 0.143$$

例 6-15 用解析法(代公式法)计算锌在孪生时的切变量, 并和上题的结果相比较。

解: $\gamma = \frac{(c/a)^2 - 3}{\sqrt{3}c/a} = 0.143$, 与上题结果相同。

例 6-16 已知镁($c/a = 1.62$)单晶在孪生时所需的临界分切应力比滑移时大好几倍, 试问, 当沿着镁单晶的 $[0001]$ 方向拉伸或压缩时晶体的变形方式如何?

答: 镁单晶的滑移系统为 $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、 $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, 可能的滑移方向均垂直于 $[0001]$, 所以此时不发生滑移; $c/a = 1.62 < \sqrt{3}$, 所以 $[0001]$ 在 K_1 、 K_2 钝角区, 孪生时会增长。因此在沿 $[0001]$ 方向拉伸时会发生孪生, 孪生使晶体位向发生变化, 因而可能进一步滑移; 而压缩时, 滑移和孪生都不能发生, 晶体表现出很强的脆性。

例 6-17 HCP 晶体, 发生孪生时 $[0001]$ 方向是伸长还是缩短?

解: 如图 6-26 所示,

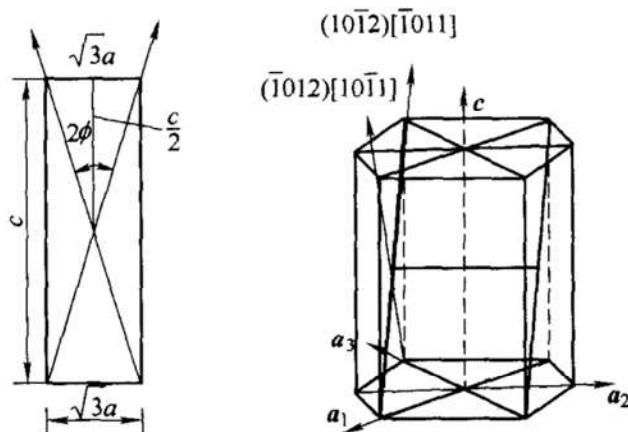


图 6-26 HCP 晶体孪生时 $[0001]$ 方向的变化

$$\tan \phi = \frac{\sqrt{3}a/2}{c/2} = \frac{\sqrt{3}}{c/a}$$

由此得: 当 $c/a = \sqrt{3}$ 时, $\tan \phi = 1$, $\phi = 45^\circ$, $2\phi = 90^\circ$;

当 $c/a > \sqrt{3}$ 时, $\tan \phi < 1$, $\phi < 45^\circ$, $2\phi < 90^\circ$, $[0001]$ 方向位于锐角区, 发生孪生时该方向缩短。

当 $c/a < \sqrt{3}$ 时, $\tan \phi > 1$, $\phi > 45^\circ$, $2\phi > 90^\circ$, $[0001]$ 方向位于钝角区, 发生孪生时该方向伸长。

所以, $[0001]$ 方向在孪生后是伸长还是缩短, 关键是看 c/a 的大小。

例 6-18 为什么 Zn 在 $[0001]$ 方向上拉伸时必然很脆, 而在 $[0001]$ 方向上压缩时有一定的塑性?

解: 材料是否有塑性, 关键看外力作用时有无滑移或孪生发生。由 6.2.3 可知, Zn 如果发生孪生, 则锐角区要缩短, 但是拉伸的结果使样品伸长, 故不可能发生孪生; 另一方面, 按 Schmid 定律, $\lambda = 90^\circ$ 得到 $\tau = 0$, 所以无法滑移。因此, Zn 在 $[0001]$ 方向拉伸时只有弹性变形, 直至断裂, 因而必然很脆。

然而, 在压缩时 Zn 可以发生孪生, 孪生的结果导致 λ 的变化, 从而又可诱导滑移, 因而具有一定的塑性。

例 6-19 实践表明, 高度冷轧的镁板在深冲时往往会裂开, 试分析其原因。

解: 镁板冷轧后会产生 $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 织构, 在平行或垂直于板面方向施加应力, 取向因子为零, 几乎没有塑性, 因此, 进一步加工就很易开裂。

例 6-20 什么是织构(或择优取向)? 形成加工织构(或形变织构)的基本原因是什么?

解: 金属在冷加工以后, 各晶粒的位向间就有一定的关系, 这样的一种位向分布就称为择优取向, 即织构。形成加工织构的根本原因是在加工过程中每个晶粒都沿一定的滑移面滑移, 并按一定的规律转动, 使滑移方向趋向于主应变方向或使滑移面趋向于压缩面。因此当形变量足够大时, 大量晶粒的滑移方向或滑移面都将与拉伸方向或压缩面平行, 从而形成形变织构。

例 6-21 高度冷轧的铝板在高温退火后会形成完善的 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 织构(立方织构)。如果将这种铝板深冲成杯, 会产生几个制耳? 在何位置?

解: 画出铝板的 $\{001\}$ 正极图, 如图 6-27 所示, 其中极图边缘有 4 个阴影区, 表示晶粒 $\{001\}$ 分布较集中的区域。

在深冲时, 铝板受力如图 6-28 所示。边缘受到同样大小的拉应力。

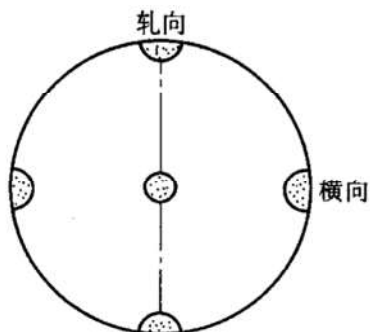


图 6-27 退火铝板的 $\{001\}$ 极图

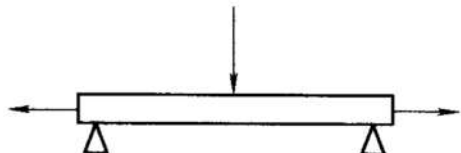


图 6-28 冲压时的受力图

平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向拉伸时, 分别有 8 个滑移系统同时启动, 且其取向因子相同, 皆有 $\mu = \frac{1}{\sqrt{6}}$ 。故在 $[010]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[100]$ 、 $[\bar{1}00]$ 方向出现四个制耳; 同时, 在 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向拉伸时, 分别有 4 个滑移系统启动, 且其取向因子相同, 也有 $\mu = \frac{1}{\sqrt{6}}$, 故可能产生 4 个小制耳。

6.4 习题训练

题 6-1 有一 70MPa 应力作用在 FCC 晶体的 $[001]$ 方向上, 求作用在 $(111)[10\bar{1}]$ 和 $(111)[\bar{1}10]$ 滑移系上的分切应力。

题 6-2 有一 BCC 晶体的 $(1\bar{1}0)[111]$ 滑移系的临界分切应力为 60MPa, 试问在 $[001]$ 和 $[010]$ 方向必须施加多少的应力才会产生滑移?

题 6-3 Zn 单晶在拉伸之前的滑移方向与拉伸轴的夹角为 45° , 拉伸后滑移方向与拉伸轴的夹角为 30° , 求拉伸后的伸长率。

题 6-4 Mg 单晶体的试样拉伸时, 3 个滑移方向与拉伸轴分别相交成 38° 、 45° 、 85° , 而基面法线与拉伸轴相交成 60° 。如果在拉应力为 2.05MPa 时开始观察到塑性变形, 则 Mg 的临界分切应力为多少?

题 6-5 Al 单晶在室温时滑移的临界分切应力 $\tau_c = 7.9 \times 10^5 \text{Pa}$ 。若在室温下将铝单晶试样做拉伸试验时, 拉伸轴为 $[123]$ 方向, 试计算引起该样品屈服所需施加的应力。

题 6-6 将 Al 单晶制成拉伸试棒(其截面积为 9mm^2)进行室温拉伸, 拉伸轴与 $[001]$ 相交成 36.7° , 与 $[011]$ 相交成 19.1° , 与 $[111]$ 相交成 22.2° , 开始屈服时载荷为 20.4N, 试确定主滑移系的分切应力。

题 6-7 MgO 为 NaCl 型结构, 其滑移面为 $\{110\}$, 滑移方向为 $\langle 110 \rangle$, 试问沿哪一方向拉伸(或压缩)不会引起滑移?

题 6-8 一个交滑移系包括一个滑移方向和这个滑移方向的两个晶面, 如 BCC 晶体的 $(101)[\bar{1}11](110)$, 写出 BCC 晶体的其他 3 个同类型的交滑移系。

题 6-9 一 Mg 合金的屈服强度为 180MPa, E 为 45GPa, 求:

(1) 不至于使一块 $10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的 Mg 板发生塑性变形的最大载荷。

(2) 在此载荷作用下, 该镁板每 mm 的伸长量为多少?

题 6-10 已知烧结 Al_2O_3 的孔隙度为 5%, 其 $E = 370\text{GPa}$ 。若另一烧结 Al_2O_3 的 $E = 270\text{GPa}$, 试求其孔隙度。

题 6-11 有一 Cu-30%Zn 黄铜板冷轧 25% 后厚度变为 1cm, 接着再将此板厚度减少到 0.6cm, 试求总冷变形度, 并推测冷轧后性能的变化。

题 6-12 将一根长为 20m、直径为 14mm 的铝棒, 通过孔径为 12.7mm 的模具拉

拔, 试求:

- (1) 这根铝棒拉拔后的长度。
- (2) 这根铝棒要承受的变形率。

题 6-13 确定下列情况下的工程应变 ϵ_e 和真实应变 ϵ_T , 说明何者更能反映真实的变形特征:

- (1) 由 L 伸长至 $1.1L$ 。
- (2) 由 h 压缩至 $0.9h$ 。
- (3) 由 L 伸长至 $2L$ 。
- (4) 由 h 压缩至 $0.5h$ 。

题 6-14 试指出 Cu 和 α -Fe 两晶体易滑移的晶面和晶向, 并求出它们的滑移面间距、滑移方向上的原子间距及点阵阻力。(已知 $G_{Cu} = 48.3\text{GPa}$, $G_{\alpha\text{-Fe}} = 81.6\text{GPa}$, $\nu = 0.3$)。

题 6-15 举例说明织构对金属的加工及使用行为的影响。

题 6-16 设运动位错被钉扎以后, 其平均间距 $l = \rho^{-\frac{1}{2}}$ (ρ 为位错密度), 又设 Cu 单晶已经应变硬化到这种程度, 作用在该晶体所产生的分切应力为 14MPa , 已知 $G = 40\text{GPa}$, $b = 0.256\text{nm}$, 计算 Cu 单晶的位错密度。

题 6-17 设合金中一段直位错线运动时受到间距为 λ 的第二相粒子的阻碍, 试求证: 使位错按绕过机制继续运动所需的切应力为: $\tau = \frac{2T}{b\lambda} = \frac{Gb}{2\pi r} B \ln\left(\frac{\lambda}{2r_0}\right)$, 式中, T 为线张力; b 为柏氏矢量; G 为切变模量; r_0 为第二相粒子半径; B 为常数。

题 6-18 40 钢经球化退火后, 渗碳体全部呈半径为 $10\mu\text{m}$ 的球状, 且均匀地分布在 α -Fe 基体上。已知 Fe 的切变模量 $G = 7.9 \times 10^4\text{MPa}$, α -Fe 的点阵常数 $a = 0.28\text{nm}$, 试计算 40 钢的抗剪强度。

题 6-19 已知平均晶粒直径为 1mm 和 0.0625mm 的 α -Fe 的屈服强度分别为 112.7MPa 和 196MPa , 问平均晶粒直径为 0.0196mm 的纯铁的屈服强度为多少?

题 6-20 已知工业纯铁的屈服点 $\sigma_s = 70\text{MPa}$, 其晶粒大小为 $N_A = 18$ 个/ mm^2 ; 当 $N_A = 4025$ 个/ mm^2 时, $\sigma_s = 95\text{MPa}$ 。试计算 $N_A = 260$ 个/ mm^2 时的 σ_s 。

题 6-21 如果要求你用双面面痕法测定某一六方金属的孪生系统, 请写出整个实验程序。

题 6-22 实验测得某种材料的屈服点 σ_s 与晶粒直径 d 的关系见表 6-4。请验证这些数据是否符合 Hall-Patch 公式。如果符合, 请用最小二乘法确定公式中的常数, 并由此计算晶粒直径 $d = 10\mu\text{m}$ 的材料的屈服点。

表 6-4 某种材料屈服点 σ_s 与晶粒直径 d 关系的实验数据

$d/\mu\text{m}$	250	111	37	18	6.9	5.4	3.0
σ_s/Pa	103	131	193	207	303	341	428

题 6-23 讨论金属中内应力的基本特点、成因以及对金属加工和使用的影响。

题 6-24 讨论金属的应变硬化现象、影响因素及其对金属加工和使用行为的影响。

题 6-25 总结、比较 FCC 与 BCC 晶体的变形和断裂行为，并加以解释。

题 6-26 一块宽为 $2w$ 的大平板的一侧有一个长为 $a = 25\text{mm}$ 的穿透边缘裂纹 ($w \gg a$)，拉应力垂直于裂纹表面。已知材料的 $K_{Ic} = 26 \times 10^3 \text{N/m}^{3/2}$ ，试求此板的脆断强度(不考虑塑性变形。对于 $w \gg a$ 的单边穿透边缘裂纹，从手册查得其形状因子为 $Q \approx 0.797$)。

题 6-27 讨论线弹性断裂力学的应用范围。

题 6-28 总结影响金属韧性和强度的因素。

题 6-29 简述断口分析的应用和分析步骤。

题 6-30 简述应变软化及超塑性现象，说明其原因。

参考答案

题 6-1: 28.577MPa, 0。 **题 6-2:** $[001]$ 方向无论施加多大应力都不能产生滑移； $[010]$ 方向所需应力为 146.97MPa。 **题 6-3:** 41.4%。 **题 6-4:** 0.8077MPa。 **题 6-5:** 1.69MPa。 **题 6-6:** 1.06MPa。 **题 6-7:** 不存在任何不会引起滑移的拉伸方向。 **题 6-8:** $(\bar{1}01)[111](\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(011)[1\bar{1}\bar{1}](110)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0)[11\bar{1}](101)$ 。 **题 6-9:** (1) 3600N, (2) 0.004mm。 **题 6-10:** 19.61%。 **题 6-11:** 55%。 **题 6-12:** (1) 24.3m, (2) 18%。 **题 6-13:** (1) $\epsilon_e = 10\%$ 、 $\epsilon_T = 9.5\%$ ；(2) $\epsilon_e = -10\%$ 、 $\epsilon_T = -10.5\%$ ；(3) $\epsilon_e = 100\%$ 、 $\epsilon_T = 69.3\%$ ；(4) $\epsilon_e = -50\%$ 、 $\epsilon_T = -69.3\%$ 。 **题 6-14:** Cu 的易滑移面为 $\{111\}$ ，面间距为 $\sqrt{3}a/3$ ，易滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ ，原子间距为 $\sqrt{2}a/2$ ，点阵阻力为 90.45MPa； $\alpha\text{-Fe}$ 的易滑移面为 $\{110\}$ ，面间距为 $\sqrt{2}a/2$ ，易滑移方向为 $\langle 111 \rangle$ ，原子间距为 $\sqrt{3}a/2$ ，点阵阻力为 153.02MPa。 **题 6-15:** 略。 **题 6-16:** $1.869 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ 。 **题 6-17:** 略。 **题 6-18:** 0.465MPa。 **题 6-19:** 283.267MPa。 **题 6-20:** $\sigma_s = 78.3\text{MPa}$ 。 **题 6-21 ~ 30:** 略。

第7章 高分子材料基础

7.1 要点扫描

7.1.1 高分子的合成

高分子化合物通常是由作为基本结构单元的低分子化合物(称为单体)通过大量的共价键连接而成。这种从低分子出发的高分子合成反应一般称为聚合反应。聚合反应的产物称为高分子,或高聚物、聚合物。

聚合反应主要有两种类型:连锁聚合反应与逐步聚合反应。

1. 连锁聚合反应

连锁聚合需要活性中心,活性中心可以是自由基或离子,因此有自由基聚合和离子聚合。连锁聚合的特征是整个聚合过程由链引发、链增长和链终止等几步基元反应组成。

(1) 自由基聚合 在适当条件下,化合物的价键有均裂和异裂两种形式。均裂时,共价键上一对电子分别属于两个基团,带独电子的基团呈中性,称为自由基或游离基。如果自由基能成为活性中心,发生连锁聚合,则为自由基聚合。

(2) 离子聚合 在催化剂的作用下,单体转化为带正电荷或负电荷的活性离子,然后按离子型反应机理进行聚合反应,称为离子聚合反应。离子聚合的活性中心是离子或离子对。根据中心粒子的电荷性质,又可分为阳(正)离子聚合和阴(负)离子聚合。

(3) 配位聚合 配位聚合是指单体分子首先在活性种扩大空位上配合,形成络合物(常称 σ - π 络合物),而后插入的聚合反应,故又可称为络合引发聚合或插入聚合。配位聚合是一离子聚合过程。按增长链端的电荷性质,原则上可分为配位阴离子聚合和配位阳离子聚合。但实际上增长的活性链端所带的反离子经常是金属(如锂)或过渡金属(如钛),而单体经常在这类亲电性金属原子上配位,因此配位聚合大多属阴离子型。

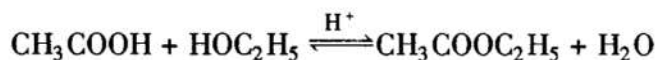
2. 逐步聚合反应

逐步聚合反应的特征,是在低分子转变成高分子的过程中反应是逐步进行的,即每一步的反应速率和活化能大体相同。大多数缩聚反应是典型的逐步聚合反应,聚氨酯的合成等属于非缩聚型的逐步聚合反应。

缩聚反应是缩合聚合反应的简称,是缩合反应多次重复结果形成聚合物的

过程。

缩合反应除主产物外，还有低分子副产物产生，醋酸与乙醇间的酯化反应是典型的缩合反应，主要产物是醋酸乙酯，副产物是水，即



一个分子中能参加反应的官能团数，称为官能度。

(1) 线型缩聚 如果采用二元酸(如己二酸)和二元醇(如乙二醇)所谓 2-2 官能度体系进行酯化反应，形成的二聚体因含有羟端基和羧端基，可以进一步与原料酸或醇，或与另外一个二聚体分子聚合，如此逐步进行下去，就得到线型高分子聚酯。

(2) 体型缩聚 采用 2-3 或 2-4 等多官能度体系时，除了按线型方向缩聚外，侧基也能聚合，先形成支链，进一步可形成体型结构，这称为体型缩聚。体型缩聚往往分两阶段进行：第一阶段先制成带支链的低分子预聚物，保持其可溶和可熔性能，便于加工；第二阶段通过加热加压，将预聚物转变成体型结构，使固化成型。

3. 聚合方法

聚合实施方法可分为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合四种。

离子聚合或配位聚合催化剂的活性会被水破坏，因此只能选取适当的有机溶剂进行溶液聚合或本体聚合，而不能以水作为介质进行悬浮聚合和乳液聚合。

7.1.2 高分子的结构

高分子的结构包括高分子的链结构和聚集态结构。

1. 高分子的链结构

高分子的链结构是指高分子链自身的结构，是由原子在分子中的排列所决定的。链结构包括单个高分子链结构单元的化学组成、结构单元的键接方式、高分子链的立体结构及高分子链的大小和形态等。

(1) 高分子链的近程结构

1) 高分子链结构单元的化学组成。高分子链的化学组成是通过其结构单元的化学组成来体现的，通常按其主链结构单元的化学组成可分为碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子和无机高分子。

2) 高分子链结构单元的键接方式。当高分子链是由同一种结构单元组成时，这种高分子称为均聚物。在缩聚过程中缩聚单元的键接方式是明确的，但在加聚中，单体的键接顺序就有所不同。在单烯类单体中除乙烯分子是完全对称的，因而结构单元在分子链中的键接方式只有一种外，其他单体由于具有不对称取代，其结构单元在分子链中可能有三种不同的键接方式，即头-头、尾-尾键接和头-尾

链接。

3) 共聚物中结构单元的链接方式。由两种或两种以上的单体聚合所得的高分子称为共聚物。以 A、B 两种单体共聚为例, 共聚物按其中 A、B 的链接方式不同可分为无规共聚、交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚。

4) 高分子链的构型。链的构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。这种排列是稳定的, 要改变构型必须经过化学键的断裂。

由烯烃单体合成的高分子, 在其结构单元中有一个不对称碳原子, 因而存在两种旋光异构单元, 它们在高分子分子链中有三种排列方式, 即全同立构、间同立构和无规立构。

(2) 高分子链的远程结构

1) 高分子链的几何形状。线型高分子的大分子链之间没有任何化学键连接; 在主链上带有侧链的高分子为支链高分子。支链的形状有枝形、星形和梳形等。高分子链之间的交联作用是通过支链以化学键连接形成的, 交联后成为一网状结构的大分子, 称为交联高分子。

2) 高分子的相对分子质量及其分布。高分子的相对分子质量有两个特点: 一是相对分子质量很大; 二是相对分子质量的多分散性。

聚合物中高分子大小的多分散性是用相对分子质量分布的宽窄来表示的。相对分子质量分布宽, 表示分子大小很不均一, 即大小分子相差悬殊; 相对分子质量分布窄, 则表示分子大小比较均一。高分子的相对分子质量常用统计平均相对分子质量来表示, 如数均相对分子质量 \overline{M}_n 、重均相对分子质量 \overline{M}_w 和粘均相对分子质量 \overline{M}_η 。

2. 分子间作用力

大分子间作用力是使各种高分子单独或以共混方式聚集在一起, 成为有用材料的内因。分子间作用力可分为两大类: 一是范德华力(包括静电力、诱导力和色散力); 二是氢键。

3. 内聚能密度

常用内聚能和内聚能密度来衡量分子间作用力的大小。内聚能是将液体或固体中的分子移到远离其邻近分子处时所需的能量。内聚能密度指单位体积的内聚能。在低分子体系中, 通过蒸发热来求内聚能。由于高分子不能汽化, 所以用溶解该高分子的溶剂的内聚能密度来近似地表示高分子的内聚能密度。

4. 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构指的是高分子材料本体内部的结构, 即高分子内的大分子与大分子之间的几何排列。高分子的聚集态结构主要包括非晶态结构、晶态结构、取向态结构和液晶态结构。如果在高分子内掺杂有添加剂或其他杂质, 或为了改性将两种性质不同的高分子混合起来, 使之成为各组分的复合材料(如高

子合金), 则就有各组分的相互排列结构, 即所谓高分子的织态结构。

5. 高分子多组分混合体系

根据混合组分不同, 高分子多组分混合体系可分为三大类:

- 1) 高分子-增塑剂体系——增塑高分子。
- 2) 高分子-填充剂体系——聚合物基复合材料, 如炭黑补强的橡胶和纤维或颗粒增强的塑料。加入填充剂可以大大提高材料的强度或刚度。
- 3) 高分子-高分子体系——共混高分子材料。通常把嵌段共聚物、接枝共聚物、互穿和半互穿网络也包括在此类。

7.1.3 高分子的分子运动与热转变

1. 高分子运动单元的多重性

高分子的运动单元具有多重性, 即整链运动、链段运动、链节运动、侧基运动和晶区运动等。

整个高分子链的质量重心运动称为链的整体运动。由于高分子链的柔性, 高分子主链单键的内旋转使高分子有可能在整个分子不动的情况下, 一部分链段相对于另一部分链段而运动, 即为链段运动。

高分子的分子运动大致分为两种尺寸的运动单元, 即大尺寸和小尺寸单元。前者指整个高分子链, 而后者指链段和链段以下的小运动单元。

2. 线型高分子的力学状态和热转变

线型非晶态高分子具有大尺寸和小尺寸的运动单元, 因而当作用力一定时, 随着温度从低到高时会出现不同类型的运动单元的运动形式, 致使非晶态高分子具有三种不同的力学状态, 即玻璃态、高弹态和粘流态。

玻璃态是链段和整链运动都被冻结的状态; 高弹态是链段可以自由运动, 而整个分子链被冻结的状态; 粘流态则是链段和整个分子链都能运动的状态。

在线型非晶态高分子的上述三种物理状态之间存在着两个转变, 即玻璃化转变和粘流转变。对应这两个转变的温度, 前者为玻璃化转变温度 T_g , 后者为流动(或粘流)温度 T_f 。

7.1.4 高分子的力学性能

1. 高分子的粘弹性

粘弹性是高分子另一重要的力学特征。高分子在外力作用下的形变行为往往既不符合胡克定律, 又不符合牛顿定律, 而是介于弹性与粘性之间, 应力同时依赖于应变和应变速率, 这种特性称为粘弹性。

粘弹性高分子在力的作用下力学性质随时间而变化的现象, 称为力学松弛。力的作用方式不同时, 力学松弛的表现形式也不同。

(1) 静态粘弹性 在恒定应力或恒定应变作用下的力学松弛称为静态粘弹性, 最基本的表现形式是蠕变和应力松弛。蠕变是指材料在一定的温度和远低于该材料断裂强度的恒定应力作用下, 形变随时间逐渐增大的现象。应力松弛是指在一定温度下, 使材料维持恒定应变所需的应力(等于材料的内应力)随时间逐渐衰减的现象。

(2) 动态粘弹性 在交变应力作用下的力学松弛称为动态粘弹性, 最基本的表现形式是滞后与内耗。动态力学试验一般是在对试样施加正弦应力(或应变)的条件下进行的。

粘弹性材料的模量是一个复数, 其实数部分表征材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量, 叫做储能模量; 虚数部分表征材料在形变过程中因粘性形变而以热的形式损耗的能量, 叫做损耗模量。

2. 玻尔兹曼叠加原理

玻尔兹曼叠加原理认为: ①一种材料加上某一特定负荷所产生的效应与以前加到该材料上的任何负荷所产生的效应无关, 即每一负荷对材料产生的效应是独立的; ②观察时间相同时, 各负荷使材料产生的形变与应力成正比, 各负荷产生的效应可以叠加。

3. 时-温等效原理

温度和时间对高分子的粘弹性具有某种等效作用: 高分子的同一力学松弛现象可以在较高的温度、较短的作用时间(或较高的作用频率)表现出来, 也可以在较低的温度、较长的作用力时间(或较低的作用频率)表现出来。这是因为在较低的温度下, 链段或分子运动的松弛时间比较长, 它们对外力的响应在短时间内(或较高的作用频率下)表现不出来。这时若升高温度, 缩短它们的运动松弛时间, 就可以在较短时间(或较高频率)下观察到它们的力学响应。

4. 高分子屈服的特点

与传统的金属材料相比, 高分子的屈服过程具有下列特征: ①屈服应变大; ②屈服后出现应变软化; ③屈服后体积略有缩小, 屈服时没有体积增大; ④压缩屈服应力大于拉伸屈服应力, 这种现象也叫鲍辛格(Bauschinger)效应。

5. 高分子的银纹化

银纹和银纹化是高分子特有的一类力学现象。高分子在储存或使用过程中, 由于受应力或环境介质的作用, 常会出现像陶瓷器具那样的网纹或龟裂。在透明的材料中, 显示有银纹的平面能反射入射光, 如果分布非常稠密甚至能形成一片银白色闪光, 并因此而得名为银纹。

7.1.5 高分子的电学性能

1. 高分子的介电性能

绝大多数高分子是绝缘体, 具有卓越的电绝缘性能: 低的电导率、低的介质

损耗和高压击穿强度。

高分子对电场的响应可以分为两个主要部分：一是介电性能；二是本体电导性能。表征介电性能的参数是介电系数和介电损耗；表征本体电导性能或绝缘性的参数是电导率或电阻率以及电击穿强度。

2. 介电损耗

在交变电场中电介质会损耗部分能量而发热，这就是介电损耗。产生介电损耗的原因有两个：一是电介质所含的微量导电载流子在电场作用下流动时，由于克服内摩擦力需要消耗部分电能，这种损耗称为电导损耗。对非极性高分子来说，电导损耗可能是主要的；另一原因是由偶极取向极化的松弛过程引起的损耗，这种损耗是极性高分子介电损耗的主要部分。

电子极化、原子极化和取向极化都是一个松弛过程，由于电子极化和原子极化极快，由它们引起的损耗发生在更高的频率范围：当外电场的频率与电子或原子的固有振动频率相同时，发生共振吸收，损耗了电场的能量。原子极化损耗发生在红外光区，电子极化损耗发生在紫外光区。因此，在电频区，只有取向极化引起的介质损耗。

3. 高分子绝缘体

根据电阻率的差异，物质通常可以分为导体、半导体和绝缘体。传统的有机高分子在通常条件下不能导电，电阻率一般在 $10^{13} \Omega \cdot m$ 以上，是一类绝缘体；作为良导体的金属的电阻率一般在 $10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega \cdot m$ 之间；半导体则介于金属与绝缘体之间，其电阻率一般在 $10^{-4} \sim 10^8 \Omega \cdot m$ 。

7.2 释疑解惑

7.2.1 自由基聚合与离子聚合的区别

阴、阳离子聚合与自由基聚合活性中心不同，其过程特征有很大的区别，其主要差别如下：

(1) 引发剂种类 自由基聚合常采用过氧化物、偶氮化物等容易热分解产生自由基的物质为引发剂。引发剂的性质只影响引发反应。离子聚合则采用容易产生活性离子的物质作引发剂。阳离子聚合用亲电试剂，主要是 Lewis 酸；阴离子聚合用亲核试剂，主要是碱金属及其有机化合物；这些引发剂中的一部分，成为反离子，处于活性中心近旁，自始至终对聚合反应产生影响。

(2) 单体结构 离子聚合对单体有较高的选择性。具有推电子基的乙烯基单体，双键上电子云密度增高，有利于阳离子聚合；具有吸电子基的共轭乙烯基单体，则容易进行阴离子聚合；带有弱吸电子基的乙烯基单体，容易自由基聚合。共轭烯烃能以三种机理聚合。环状单体和羰基化合物由于极性较大，一般不能自

由基聚合，只能离子聚合或逐步聚合。

(3) 溶剂的影响 在离子聚合中，溶剂的极性和溶剂化能力对引发和增长活性中心的形态有极大影响，使活性中心可分别处于共价键态、紧密离子对、溶剂分离的疏松离子对，直到自由离子。各种状态对聚合速率、产物相对分子质量及立体规整性又都有很大影响。自由基聚合时，溶剂只参与链转移反应，并可影响引发剂分解速率。离子聚合时，除用烃类溶剂外，阳离子聚合可用卤代烃、 CS_2 、液态 SO_2 、 CO_2 等；阴离子聚合可用液氨、液氯和醚类等。一种离子聚合的溶剂常常是另一种离子聚合的链转移剂或终止剂，不可颠倒使用。

(4) 反应温度 自由基聚合温度取决于引发反应，即引发剂分解温度，通常在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 。离子聚合，因引发活化能很小，加上为了防止链转移、重排等副反应，常在低温下进行，反应仍然相当剧烈。

(5) 聚合机理 自由基聚合多为双基终止，而离子聚合增长活性中心具有相同的电荷，不能双基终止。阳离子聚合多通过单分子自发终止，或向单体溶剂等链转移终止。阴离子聚合往往是无终止反应，需加入其他试剂使之终止。

自由基聚合机理的特征为慢引发、快增长、有终止。阳离子聚合，则为快引发、快增长、易转移、难终止。阴离子聚合一般为快引发、慢增长、无终止。

(6) 阻聚剂的种类 自由基聚合阻聚剂一般为氧、苯醌、DPPH 等，但它们(除苯醌对阳离子聚合外)对离子聚合却无阻聚作用。极性物质如水、醇等是离子聚合阻聚剂，酸类(亲电试剂)是阴离子聚合阻聚剂，碱类(亲核试剂)是阳离子聚合阻聚剂。

7.2.2 高分子链柔顺性的本质

高分子链的柔顺性是指高分子能够改变其构象的性质。高分子具有柔顺性的根本原因，在于高分子是由成千上万个可以旋转的单键组成的，如图 7-1 所示。对于线型高分子链，由第一个原子算起，若干个键后的某个碳原子的空间位置几乎是任意的，一点也不受第一个碳原子的影响。这样就可以在分子链上划出一些可以任意取向的单元，把高分子链上能够独立运动的最小单元，称作链段。可见，链段由若干个旋转受阻的单键组成。

根据热力学理论，在无外力的作用下时，高分子链总是自发地向熵增大的方向发展，即随着分子的热运动，高分子链总是自发地趋于蜷曲的分子构象。如在非晶态高分子和高分子溶液或熔体中，线型高分子链通常采取无规线团的分子构象。这就是高分子链柔顺性的本质。

7.2.3 线型非晶态高分子的力学转变

图 7-2 为线型非晶态高分子的温度-形变曲线，可以分为五个区域。

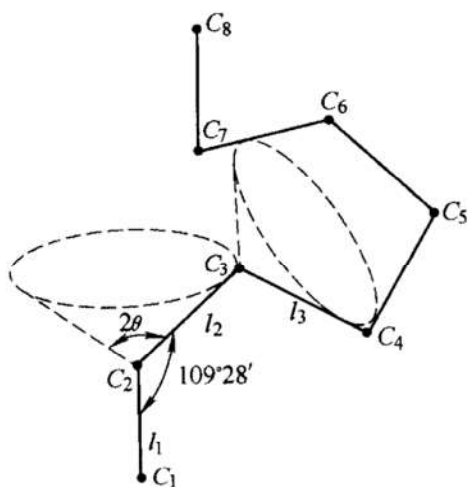


图 7-1 高分子链的内旋转

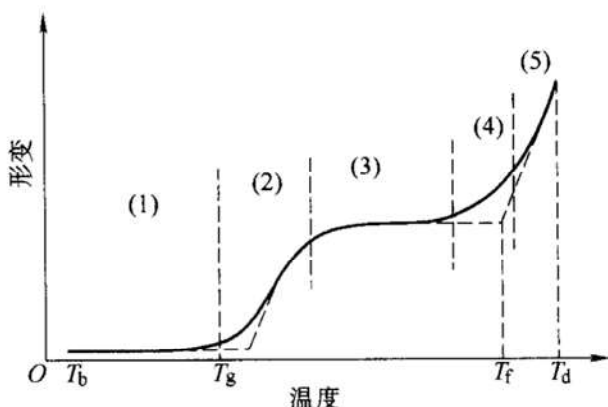


图 7-2 线型非晶态高分子的温度-形变曲线

(1)—玻璃态 (2)—玻璃态向高弹态的转变区
(3)—高弹态 (4)—高弹态向粘流态的转变 (5)—粘流态

T_b —脆化温度 T_g —玻璃化温度

T_f —流动温度 T_d —分解温度

区域 1: 温度较低时, 高分子的变形很小, 弹性模量很高 ($10^9 \sim 10^{9.5} \text{ N/m}^2$), 类似于刚硬的玻璃体。这一力学状态称为玻璃态。

区域 2: 随着温度的升高, 链段的松弛过程表现得相当明显, 高分子的变形能力增大, 弹性模量逐渐降低, 这是一个玻璃态向高弹态的转变区, 也称为玻璃化转变区。

区域 3: 温度升高到一定值后, 在此后的一个温度区间内形变达到相对稳定。此时高分子成为柔软的固体, 弹性形变值可达原长的 5~10 倍, 外力除去后形变很容易回复, 弹性模量只有 $10^5 \sim 10^6 \text{ N/m}^2$ 。这一力学状态称为高弹态。

区域 4: 再进一步升高温度, 高分子开始向流体转变, 开始产生不可回复的形变, 这是高弹态向粘流态的转变。这一区域中分子链的松弛过程表现明显, 高分子既呈现出橡胶的高弹性, 又表现出流动性, 因此也称为橡胶流动区 (rubbery flow region)。

区域 5: 此时温度很高, 高分子成为粘性的液体, 可以发生粘性流动, 这一力学状态称为粘流态。

从转变区可确定两个特征温度 (通常可用切线法作出): 玻璃化温度 (T_g) 和流动温度 (T_f)。前者表征玻璃态与高弹态之间的转变温度, 后者表征高弹态转变为粘流态的温度。因此, 线型非晶态高分子的三种力学状态可用 T_g 和 T_f 来划分: $T < T_g$ 时为玻璃态, $T_g < T < T_f$ 时为高弹态, $T > T_f$ 时为粘流态。

7.2.4 橡胶弹性理论

关于橡胶的弹性理论是在分子结构和热力学概念的基础上发展起来的。理论的发展大致可分为三步：第一步是对橡胶的弹性进行热力学分析；第二步是用统计方法定量地计算高分子链的末端距和熵，从而对分子的弹性作出比较完整的解释；第三步是把孤立分子链的性质用于交联网结构体系(橡胶)中，从而用定量的方法描述橡胶的高弹性。

1. 平衡高弹形变的热力学分析

高弹形变可以分为平衡态形变(即可逆过程形变)和非平衡态形变(即松弛过程形变)两种。所谓平衡态是指热力学的平衡状态。在平衡态时，高分子链具有平衡构象。

设长度为 l 的橡胶试样在拉力 f 的作用下伸长 dl ，则从热力学第一和第二定律出发可得到平衡张力 f 的表达式。

根据热力学第一定律，体系的内能变化 dU 为

$$dU = dQ - dW \quad (7-1)$$

式中， dQ 为体系所得到的热量； dW 为体系对外做的功。

假设形变过程是可逆的，则由热力学第二定律可得

$$dQ = TdS \quad (7-2)$$

dW 包括两部分：一部分是拉伸过程中体积变化所做的功 PdV (P 为体系所受的压强)，另一部分是形变功 $-fdl$ ，即

$$dW = PdV - fdl \quad (7-3)$$

将式(7-2)和式(7-3)代入式(7-1)，得

$$dU = TdS - PdV + fdl \quad (7-4)$$

如果在等温拉伸过程中，橡胶的体积不变，则 $PdV = 0$ ，式(7-4)变为

$$dU = TdS + fdl \quad (7-5)$$

$$\text{所以} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} + f \quad (7-6)$$

$$\text{或} \quad f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = f_u + f_s \quad (7-7)$$

上式表明，平衡张力由两部分组成：一部分是橡胶内能变化的贡献—— f_u ；另一部分是熵变的贡献—— f_s 。

从分子运动机理来看，高分子的高弹形变是由于单键内旋转导致的链段运动的结果。在理想条件下，假设内旋转是完全自由的，即没有分子内和分子间的相互作用，则拉伸过程中不需要克服分子内或分子间的相互作用而做功，这时为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = 0 \quad (7-8)$$

因此
$$f = T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, V} \quad (7-9)$$

也就是说, 在这种情况下, 平衡力仅仅是熵变产生的。这表明:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T, V} \approx 0 \quad (7-10)$$

即拉伸过程中橡胶的内能几乎是不变的。因此有

$$f dl = - T dS = - dQ \quad (7-11)$$

即, 在高弹形变过程中, 外力所做的功全部转化为高分子链构象熵的减少。由式(7-11)可知, 当橡胶被拉伸时, $dl > 0$, $f > 0$, 故 $dQ < 0$, 体系是放热的; 当橡胶被压缩时, $dl < 0$, $f < 0$, 故 $dQ < 0$, 体系仍是放热的。实验证明, 在绝热条件下, 将橡胶拉伸变形到 500%, 即使无结晶, 温度升高也可达 10°C 之多。

2. 平衡高弹形变的统计理论

既然高弹性的本质是熵的变化, 那么应用高分子链的构象统计理论, 就可以从熵变的计算导出宏观的应力-应变关系。

线型柔性高分子链在拉伸时容易产生因链的滑移带来的永久形变, 因此具有良好高弹性的橡胶都是经轻度交联的。假设一个理想的三维交联网, 每两个相邻交联点之间的链都可看作是独立的、自由连结的高斯链, 每个链端都有交联点。并且还假设: ①无论在形变前还是形变后, 每个交联点都可以认为固定在它自己的平均位置上; ②产生形变时, 微观交联网的形变与整个橡胶试样的形变相似, 这就是所谓的“仿射形变假定”。根据这个假定, 若一块起始尺寸为 $1 \times 1 \times 1$ 的橡胶试样, 在 x 、 y 、 z 方向上的伸长比分别为 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 , 那么每个交联链的末端距也发生相应的变化, 即形变后一个交联链的末端由形变前的坐标 (x, y, z) 变成为 (x', y', z') , 即

$$x' = \lambda_1 x; \quad y' = \lambda_2 y; \quad z' = \lambda_3 z$$

假定高分子链符合高斯链统计模型, 则将其一端固定在直角坐标的原点上, 另一端出现在坐标 (x, y, z) 的状态数为

$$W(x, y, z) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)} \quad (7-12)$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2zb^2} \quad (7-13)$$

式中, b 为链段长度; z 为分子链的链段数。

根据玻耳兹曼定律, 体系的熵变与其微观状态数 W 的关系为

$$S = k \ln W \quad (7-14)$$

式中, k 为玻耳兹曼常数。因此, 一个柔性高分子链的构象熵为

$$S = c - k\beta^2(x^2 + y^2 + z^2) \quad (7-15)$$

式中, c 为常数。根据式(7-15), 形变前一个交联链的熵值为

$$S_i = c - k\beta^2(x^2 + y^2 + z^2) \quad (7-16)$$

形变后变成

$$S'_i = c - k\beta^2(\lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2) \quad (7-17)$$

因此, 一个交联链形变前后的熵变为

$$\Delta S_i = -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x^2 + (\lambda_2^2 - 1)y^2 + (\lambda_3^2 - 1)z^2] \quad (7-18)$$

设单位体积橡胶内交联链的数目为 N_1 , 则单位体积试样形变前后的总熵变为 N_1 个交联链熵变的加和, 这时需用平均值:

$$\Delta S = -kN_1\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)\overline{x^2} + (\lambda_2^2 - 1)\overline{y^2} + (\lambda_3^2 - 1)\overline{z^2}] \quad (7-19)$$

对于形变前各向同性的交联网, 有

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3}\overline{h_0^2}$$

因为

$$\overline{h_0^2} = zb^2 = \frac{3}{2\beta^2}$$

所以

$$\Delta S = -\frac{1}{2}N_1k(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (7-20)$$

形变过程中体系亥姆霍兹自由能的变化为

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (7-21)$$

假设橡胶在形变时内能不变, 即 $\Delta U = 0$, 则

$$\Delta F = -T\Delta S = \frac{1}{2}N_1kT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

在等容条件下, 外力对体系做的功 W 等于体系亥姆霍兹自由能的增加, 则

$$W = \Delta F = \frac{1}{2}N_1kT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (7-22)$$

上式称为储能函数, 表示在外力作用下, 单位体积橡胶在形变过程中所储存的能量, 它是形变参数($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$)和橡胶的结构参数(N_1)以及温度的函数。

N_1 可用交联点间链的平均摩尔质量 $\overline{M_c}$ 表示, 它们之间有下列关系:

$$\frac{N_1 \overline{M_c}}{\tilde{N}} = \rho \quad (7-23)$$

式中, \tilde{N} 为阿佛加德罗常数; ρ 为高分子的密度。将式(7-23)代入式(7-22), 得

$$W = \frac{\rho RT}{2 \overline{M_c}}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (7-24)$$

令

$$G = N_1 kT = \frac{\rho RT}{\overline{M_c}} \quad (7-25)$$

则储能函数为

$$W = \frac{G}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (7-26)$$

拉伸时, 橡胶的体积可以认为是不变的, 即 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ 。

对于单向拉伸, 若令 $\lambda_1 = \lambda$, 则

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (7-27)$$

这时储能函数表示为
$$W = \frac{G}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (7-28)$$

又因为
$$dW = f d\lambda \quad (7-29)$$

故
$$f = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (7-30)$$

上式是由平衡高弹形变统计理论推导出的橡胶单向拉伸时拉伸应力与伸长比之间的关系。在上述推导中, 没有引进任何与橡胶分子链化学结构有关的参数, 因此所得的式(7-30)适合于所有的橡胶类材料。

7.2.5 滞后现象

材料的动态力学行为是指材料在交变应力(或交变应变)作用下的应变(或应力)响应。动态力学试验一般是在对试样施加正弦交变应力(或应变)的条件下进行的。

如果对试样施加一个正弦交变应力, 则

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (7-31)$$

式中, σ_0 为应力振幅; ω 为角频率; t 为时间。试样的应变响应随材料粘弹性的不同而变化。对于理想的弹性体, 应变对应力的响应是瞬时的, 应变是与应力同相位的正弦函数:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin \omega t \quad (7-32)$$

式中, ϵ_0 为应变振幅。对于理想的粘性体, 应变滞后于应力 90° 。

则
$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - 90^\circ) \quad (7-33)$$

对于粘弹性材料, 应变滞后于应力一个 $0^\circ \sim 90^\circ$ 之间的相位角 δ ,

则
$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (7-34)$$

将上式展开得:
$$\epsilon(t) = \epsilon_0 (\cos \delta \sin \omega t - \sin \delta \cos \omega t) \quad (7-35)$$

可见, 应变响应包括两项: 第一项 $\epsilon_0 \cos \delta \sin \omega t$ 与应力同相位, 是材料弹性的表现; 第二项 $\epsilon_0 \sin \delta \cos \omega t$ 比应力落后 90° , 是材料粘性的表现。

如果对粘弹性试样施加一个正弦交变的应变为

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin \omega t \quad (7-36)$$

则其应力响应将超前应变一个相位角 δ , 则

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7-37)$$

应力与应变的关系是通过弹性模量来表达的。对于粘弹性材料, 由于应力-应变

之间存在相位差, 弹性模量应是一个复数, 叫做复数模量 E^* 表达为

$$E^* = E' + iE'' \quad (7-38)$$

为计算方便, 可将应力和应变函数都写成复数形式如下:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (7-39)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad (7-40)$$

复数模量 E^* 为

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{E_0} (\cos\delta + i\sin\delta) \quad (7-41)$$

即
$$E^* = |E^*| (\cos\delta + i\sin\delta) \quad (7-42)$$

对比式(7-38)和式(7-42), 有

$$E' = |E^*| \cos\delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \quad (7-43)$$

$$E'' = |E^*| \sin\delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (7-44)$$

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (7-45)$$

复数模量的实数部分 E' 表征材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量, 叫做储能模量; 虚数部分 E'' 表征材料在形变过程中因粘性形变而以热的形式损耗的能量, 叫做损耗模量。

粘弹性材料在正弦应力(或应变)作用下的应力-应变曲线达到平衡时, 形成一个稳定的滞后圈。它在每一周期中储存的最大弹性能为

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_0^2 E' \quad (7-46)$$

损耗的能量 ΔW 就是滞后圈包围的面积, 则

$$\Delta W = \int \sigma d\varepsilon = \int_0^{2\pi} \sigma(t) d\varepsilon(t) = \int_0^{2\pi} \sigma(t) \frac{d\varepsilon(t)}{dt} dt \quad (7-47)$$

当 $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin\omega t$ 时, $d\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \omega \cos\omega t dt$ (7-48)

将式(7-37)和式(7-48)代入式(7-47), 积分得

$$\Delta W = \pi \varepsilon_0^2 E'' \quad (7-49)$$

在每一周期中损耗的能量 ΔW 与储存的最大弹性能 W 之比, 称为力学内耗, 通常用 ψ 表示为

$$\psi = \frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{E''}{E'} = 2\pi \tan\delta \quad (7-50)$$

式中, $\tan\delta$ 称为损耗角正切, 通常用 Q^{-1} 表示为

$$Q^{-1} = \tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (7-51)$$

用同样的数学推导, 可得到

$$J^* = J' - iJ'' \quad (7-52)$$

式中, J^* 、 J' 和 J'' 分别为复数柔量、储能柔量和损耗柔量。

$$J' = \frac{\epsilon_0}{\sigma_0} \cos \delta = |J^*| \cos \delta \quad (7-53)$$

$$J'' = \frac{\epsilon_0}{\sigma_0} \sin \delta = |J^*| \sin \delta \quad (7-54)$$

$$W = \frac{1}{2} \sigma_0^2 J' \quad (7-55)$$

$$\Delta W = \pi \sigma_0^2 J'' \quad (7-56)$$

$$Q^{-1} = \tan \delta = \frac{J''}{J'} \quad (7-57)$$

对于理想的弹性体, $\delta = 0$, 在每一应力周期中, 外力做的功先以位能形式全部储存起来, 继而又全部释放出来使材料回复到它的起始状态, 没有能量损耗。对于理想的粘性体, $\delta = 90^\circ$, 在每一应力周期中, 外力做的功全部以热的形式损耗掉。对于粘弹性材料, 它对应力的响应部分是弹性的, 部分是粘性的, 因此在每一周期中, 外力做的功有一部分以热的形式损耗掉。

高分子是典型的粘弹性材料。表征高分子动态力学性能的基本物理量为储能模量 E' (或储能柔量 J')、损耗模量 E'' (或损耗柔量 J'') 和力学内耗 ψ (或 $\tan \delta$ 等)。

7.2.6 脆化温度

非晶玻璃态高分子屈服冷拉后残留的形变, 表面上看来是不可回复的塑性形变, 其实, 只要把已冷拉的试样加热到 T_g 以上, 形变基本上都能回复。部分结晶的高分子屈服冷拉后残留的形变大部分必须在温度升高到熔点 T_m 附近时才能回复。这是因为结晶性高分子的冷拉中伴随着晶片的取向, 而取向的晶片在熔点 T_m 以下是热力学稳定的。这说明非晶玻璃态高分子及结晶高分子屈服冷拉中产生的形变属高弹形变, 称为强迫高弹形变。这种本来处于非晶玻璃态和结晶态的高分子在外力作用下被迫产生的高弹性称为强迫高弹性。

非晶态高分子在温度高于玻璃化温度 $T \geq T_g$ 时, 任何小的作用力均可引起高弹形变; 而当温度低于玻璃化温度 ($T < T_g$) 时, 必须有较大的外力作用才能产生强迫高弹形变。温度越低, 产生强迫高弹形变所需的应力越大, 也就是屈服应力 σ_y 越大。另一方面, 非晶玻璃态高分子的断裂应力 σ_b 也随温度降低而增大。但是屈服应力 σ_y 和断裂应力 σ_b 对温度的依赖性存在差异 (图 7-3)。当温度比 T_g 低得不多时, 屈服应力低于断裂应力 ($\sigma_y < \sigma_b$), 这时, 高分子在外力作用下先屈

服后断裂,能产生强迫高弹性;当温度比 T_g 低得多时,屈服应力高于断裂应力 ($\sigma_y > \sigma_b$),高分子在屈服点尚未达到前就断裂了,不能产生强迫高弹性,表现为脆性玻璃态。因此,将 σ_y-T 和 σ_b-T 两曲线的交点,即屈服应力与断裂应力相等 ($\sigma_y = \sigma_b$) 时对应的温度定义为高分子的脆化温度。脆化温度 (T_b) 把高分子玻璃态分为强迫高弹态 ($T_b \sim T_g$) 与脆性玻璃态 ($T < T_b$) 两部分。 T_b 是塑料脆性破坏的上限温度,塑料使用的下限温度。所以非晶玻璃态高分子只有在 $T_b \sim T_g$ 之间才能发生屈服,表现出刚而韧的特点。

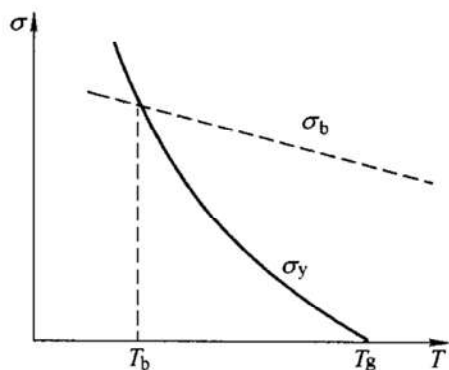


图 7-3 非晶态高分子的强迫高弹态和脆性玻璃态

7.2.7 WLF 方程的推导

温度对高分子熔体粘度的影响很大。在诸多描述这种关系的理论中,自由体积理论较为普遍,根据自由体积理论可以推导出高分子粘度与温度的关系式。

对于小分子液体来说, Doolittle 方程描述了体系粘度与自由体积的关系如下:

$$\eta = A \exp\left(\frac{BV_0}{V_f}\right) \quad (7-58)$$

式中, η 为液体的粘度; A 和 B 为常数; V_0 和 V_f 分别为液体的占有体积和自由体积。

以 φ_f 表示自由体积分数 $\frac{V_f}{V}$ (V 为液体的总体积), 代入式 (7-58), 并写成对数形式为

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{\varphi_f} - 1 \right) \quad (7-59)$$

定义自由体积分数为

$$\varphi_f = \varphi_r + \alpha_f (T - T_r) \quad (7-60)$$

式中, φ_f 和 φ_r 分别为温度 T 和参考温度 T_r 时的自由体积分数; α_f 为自由体积的膨胀系数。

若以 $\eta(T)$ 与 $\eta(T_r)$ 分别表示温度 T 和 T_r 时体系的粘度, 根据式 (7-59) 和式 (7-60) 可得

$$\text{当 } T > T_r, \quad \ln \eta(T) = \ln A + B \left(\frac{1}{\varphi_r + \alpha_f (T - T_r)} - 1 \right) \quad (7-61)$$

$$\text{当 } T = T_r, \quad \ln \eta(T_r) = \ln A + B \left(\frac{1}{\varphi_r} - 1 \right) \quad (7-62)$$

式 (7-61) 和式 (7-62) 中消去 $\ln A$ 得:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} = B \left(\frac{1}{\varphi_r + \alpha_f (T - T_r)} - \frac{1}{\varphi_r} \right)$$

或

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} = \lg a_T = - \frac{B}{2.303 \varphi_r} \left(\frac{T - T_r}{\frac{\varphi_r}{\alpha_f} + (T - T_r)} \right) \quad (7-63)$$

式中, a_T 为移动因子。

令

$$C_1 = \frac{B}{2.303 \varphi_r}, \quad C_2 = \frac{\varphi_r}{\alpha_f}$$

则

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} = \lg a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (7-64)$$

这就是 WLF 方程式。根据大量实验结果, 对多数非结晶高分子若选用 T_g 作参考温度 ($T_g = T_r$), 在 $T_g < T < (T_g + 100^\circ\text{C})$ 范围内, $B \approx 1$, $C_1 = 17.44$, $C_2 = 51.6$ 。因此, 式(7-64)变为

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \lg a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad (7-65)$$

式(7-65)为半经验方程式。对大多数非结晶高分子, T_g 时的粘度 $\eta(T_g) = 10^{10} \text{Pa}\cdot\text{s}$, 因此, 知道了高分子的 T_g , 就能计算出高分子在 T_g 至 $T_g + 100^\circ\text{C}$ 范围内的粘度。

由 B , C_1 和 C_2 进一步计算得到

$$\varphi_g = 0.025 \quad \alpha_f^k = 4.8 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

即当发生玻璃化转变时, 高分子的自由体积分数为 2.5%。这是自由体积理论所得到的一个重要结果。

7.3 解题示范

例 7-1 醋酸乙烯在 60°C 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合, 其动力学数据如下: 引发剂分解速率常数 $k_d = 1.16 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, 链增长速率常数 $k_p = 3700 \text{l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 链终止速率常数 $k_t = 7.4 \times 10^{-7} \text{l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 单体浓度 $[M] = 10.86 \text{mol/l}$, 引发剂浓度 $[I] = 0.206 \times 10^{-3} \text{mol/l}$, 向单体的链转移常数 $C_M = 1.91 \times 10^{-4}$ 。偶合终止占动力学终止的 90%, 试求所得聚醋酸乙烯的平均聚合度 \overline{X}_n 。

解: 根据动力学链长 $\nu = \frac{k_p}{2(k_t k_d f)^{1/2}}$, 式中 f 为引发剂引发效率; 若 f 按 1 计算, 代入其他数据, 求得

$$\nu = 47777$$

动力学终止对 \overline{X}_n 的贡献 $(\overline{X}_n)_k$ 为

$$(\overline{X}_n)_k = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D} = \frac{47777}{0.9/2 + 0.1} = 86867$$

式中, C 、 D 分别代表偶合终止和歧化终止的分率。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{X}_n} &= \frac{1}{(\overline{X}_n)_k} + C_M \\ &= \frac{1}{86867} + 1.91 \times 10^{-4} = 0.0002025 \end{aligned}$$

则 $\overline{X}_n = 4938$

例 7-2 试证明: $\overline{M}_Z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_n$ 。

解: 根据定义

$$\begin{aligned} \frac{\overline{M}_Z}{\overline{M}_w} &= \frac{\sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i} \\ &= \frac{\sum n_i M_i^3 \cdot \sum n_i M_i}{(\sum n_i M_i^2)^2} \end{aligned}$$

由柯西不等式得 $\sum a_i^2 \cdot \sum b_i^2 \geq (\sum a_i b_i)^2$

所以 $\frac{\overline{M}_Z}{\overline{M}_w} \geq \frac{(\sum \sqrt{n_i M_i^3} \cdot \sqrt{n_i M_i})^2}{(\sum n_i M_i^2)^2} = \frac{(\sum n_i M_i^2)^2}{(\sum n_i M_i^2)^2} = 1$

故 $\overline{M}_Z \geq \overline{M}_w$

同理

$$\begin{aligned} \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} &= \frac{\sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i}{\sum n_i M_i / \sum n_i} \\ &= \frac{\sum n_i M_i^2 \cdot \sum n_i}{(\sum n_i M_i)^2} \geq \frac{(\sum \sqrt{n_i M_i} \cdot \sqrt{n_i})^2}{(\sum n_i M_i)^2} = 1 \end{aligned}$$

$\overline{M}_w \geq \overline{M}_n$

故有 $\overline{M}_Z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_n$

例 7-3 有全同立构聚丙烯试样一块, 体积为 $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \text{ cm}^3$, 质量为 1.94 g , 试计算其结晶度。

解: 试样密度为

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.94}{1.42 \times 2.96 \times 0.51} \text{ g/cm}^3 = 0.905 \text{ g/cm}^3$$

查表得: $\rho_c = 0.936 \text{ g/cm}^3$ $\rho_a = 0.854 \text{ g/cm}^3$

则体积结晶度 $\chi_c^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{0.905 - 0.854}{0.936 - 0.854} = \frac{0.051}{0.082} = 62.2\%$

重量结晶度 $\chi_c^w = \frac{\rho_c}{\rho} \chi_c^v = \frac{0.936}{0.905} \times 62.2\% = 64.3\%$

例 7-4 用甲苯作为 PS 的增塑剂, 试计算含 20% (体积) 甲苯的 PS 的 T_g (甲苯的 T_g 为 113 K)。

解：由公式

$$T_g = T_{gp} V_p + V_{gd} V_d$$

式中, $T_{gp} = 373\text{K}$; $V_p = 0.8$; $V_{gd} = 113\text{K}$; $V_d = 0.2$

故 $T_g = (373 \times 0.8 + 113 \times 0.2)\text{K} = 321.0\text{K} = 48^\circ\text{C}$

例 7-5 试推导牛顿粘流体的应变滞后于应力 90° 。

解：由牛顿粘流体的应力-应变关系可知：

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} = \eta \dot{\epsilon}$$

得

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta} = \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta}$$

所以

$$\begin{aligned} \epsilon &= \int \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta} dt = \frac{\sigma_0}{\eta \omega} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \\ &= \epsilon_0 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned}$$

因此, 牛顿粘流体的应力与应变不同步, $\epsilon(t)$ 落后于应力 90° 。

例 7-6 在某硫化橡胶中, 网链的平均摩尔质量 $\overline{M}_c = 5000\text{g/mol}$, 密度 $\rho = 1.0\text{g/cm}^3$ 。

现于 300K 温度下拉伸一倍长时, 求：

(1) 回缩应力。

(2) 弹性模量。

解：(1) 拉伸一倍长时: $\lambda = 2$

又

$$\rho = 1.0\text{g/cm}^3 = 10^3\text{kg/m}^3 \quad \overline{M}_c = 5000\text{g/mol}$$

由公式得：

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \\ &= \frac{10^3 \times 8.314 \times 300}{5} \times \left(2 - \frac{1}{4} \right) \text{Pa} = 872970\text{Pa} \\ &\approx 0.87\text{MPa} \end{aligned}$$

$$(2) \quad E = \frac{3\rho RT}{\overline{M}_c} = \frac{3 \times 1.0 \times 10^3 \times 8.314 \times 300}{5000 \times 10^{-3}} \text{MPa} = 1.5\text{MPa}$$

例 7-7 由聚异丁烯的时-温等效叠合曲线知道, 在 298K 下其应力松弛达到 10^5Pa 约需 10h 。试用 WLF 方程估计它在 253K 达到同一数值所需要的时间 (聚异丁烯 $T_g = 203\text{K}$)

解：由 WLF 方程

$$\lg \frac{t(T)}{t(T_g)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g}$$

得

$$\lg \frac{t(298)}{t(203)} = \frac{-17.44(298 - 203)}{51.6 + 298 - 203} = -11.30$$

则

$$\frac{t(298)}{t(203)} = 10^{-11.30}$$

故

$$t(203) = \frac{t(298)}{5.012 \times 10^{-12}} = \frac{10}{5.012 \times 10^{-12}} \text{h} = 2 \times 10^{12} \text{h}$$

又由 WLF 方程得: $\lg \frac{t(253)}{t(203)} = \frac{-17.44(253-203)}{51.6+253-203} = -8.58$

则 $\frac{t(253)}{t(203)} = 10^{-8.58}$

故 $\frac{t(298)}{t(253)} = \frac{10^{-11.30}}{10^{-8.58}} = 10^{-2.72} = 0.001905$

所以 $t(253) = \frac{t(298)}{0.001905} = \frac{10}{0.001905} \text{h} = 5248 \text{h}$

例 7-8 在 25℃ 下, 测定不同浓度的聚苯乙烯-甲苯溶液的渗透压, 结果列于表 7-1 中, 已知甲苯的密度为 0.8623 g/cm³, PS 的密度为 1.087 g/cm³。求:

- (1) 此聚苯乙烯的平均相对分子质量 (\overline{M}_n)。
- (2) 第二维利系数 (A_2)。
- (3) 哈金斯参数 (χ_1)。

表 7-1 不同浓度的聚苯乙烯-甲苯溶液 25℃ 下渗透压的实验数据

$C \times 10^3 / (\text{g}/\text{cm}^3)$	1.55	2.56	2.93	3.80	5.38	7.80	8.68
π/Pa	1.47	27.44	32.34	46.06	75.46	133.28	156.8

解: 先对表 7-1 所得实验数据进行处理, 结果列于表 7-2。

表 7-2 不同浓度的聚苯乙烯-甲苯溶液 25℃ 下渗透压实验数据处理的结果

$C / (\text{kg}/\text{m}^3)$	1.55	2.56	2.93	3.80	5.38	7.80	8.68
π/Pa	1.47	27.44	32.34	46.06	75.46	133.28	156.8
$\pi/C / (\text{J}/\text{kg})$	9.484	10.719	11.038	12.121	14.026	17.087	18.065

根据表 7-2 的数据, 以 $\frac{\pi}{C} \sim C$ 进行线性回归,

得 $\frac{\pi}{C} = 7.545 + 1.216C$

对照方程 $\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right)$

可得 $\frac{RT}{M} = 7.545, RTA_2 = 1.216$

(1) 由上式知 $\frac{RT}{M} = 7.545$, 得

$$M = \frac{RT}{7.545} = \frac{8.314 \times 298.13}{7.545} \text{kg/mol} = 328.5 \text{kg/mol}$$

即数均相对分子质量 $\overline{M}_n = 3.29 \times 10^5$

(2) 由 $RTA_2 = 1.216$, 得

$$A_2 = \frac{1.216}{RT} = \frac{1.216}{8.314 \times 298.13} \text{m}^3 \cdot \text{mol}/\text{kg}^2 = 4.91 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}/\text{kg}^2$$

(3) 按式 $A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{1}{\bar{V}_1 \rho_2^2}$, 得

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - A_2 \bar{V}_1 \rho_2^2$$

式中, $\bar{V}_1 = \frac{M}{\rho_1} = \frac{98 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{0.8623 \times 10^3 \text{ kg/m}^3} = 1.137 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$;

$$\rho_2 = 1.087 \text{ g/cm}^3 = 1.087 \times 10^3 \text{ kg/m}^3。$$

则 $\chi_1 = \frac{1}{2} - 4.91 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol/kg}^2 \times 1.137 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \times 1.087 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 0.434$

例 7-9 试推导牛顿粘流体在交变应力作用一周期时所产生的热量。

解: 根据高分子动态粘弹性的推导原理可知, 单位体积试样循环一周所做的功(外力做功)为

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int \sigma d\epsilon = \int_0^{2\pi} \sigma_0 \sin \omega t d \left[\epsilon_0 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \right] \\ &= \sigma_0 \epsilon_0 \int_0^{2\pi} \sin^2 \omega t d(\omega t) \\ &= \frac{1}{2} \sigma_0 \epsilon_0 \int_0^{2\pi} (1 - \cos 2\omega t) d(\omega t) \\ &= \frac{1}{2} \sigma_0 \epsilon_0 \int_0^{2\pi} d(\omega t) \\ &= \frac{1}{2} \sigma_0 \epsilon_0 \cdot 2\pi \\ &= \pi \sigma_0 \epsilon_0 \end{aligned}$$

在这个过程中, 功全部转化为热能, 因此产生的热量为 $\pi \sigma_0 \epsilon_0$ 。

7.4 习题训练

题 7-1 苯乙烯用过氧化苯甲酰为引发剂聚合时, 其链引发、链增长、链终止的活化能分别为 $E_d = 125.6 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_p = 32.7 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_t = 10 \text{ kJ/mol}$ 。试计算聚合温度由 50°C 升至 60°C 时, 聚合反应速率和产物相对分子质量的变化。

题 7-2 在 100 mL 无阻聚物存在的甲基丙烯酸甲酯中, 加入 0.0242 g 过氧化二苯甲酰, 并在 60°C 下聚合。反应 1.5 h 后得到聚合物 3 g , 用渗透压法测得其相对分子质量为 831500 (已知在 60°C 下 BPO 的半衰期为 48 h , 引发效率为 0.81 , C_1 为 0.02 , C_M 为 0.1×10^4 , 甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.930 g/mL)。试求:

- (1) 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下的 k_p^2/k_t 值。
- (2) 在该温度下歧化终止和偶合终止所占的比例。

题 7-3 设 PE 的键数为 n , 键长 $l = 0.154\text{nm}$ 。求下述情形下的链段数(Z)和链段长(b), 并比较其结果:

- (1) 自由连接链。
- (2) 自由旋转链。
- (3) 伸直成锯齿形。

题 7-4 均聚物 A 的熔点为 200°C , 其熔融热为 8.36kJ/mol (重复单元)。如果在结晶的 AB 无规共聚物中, 单体 B 不能进入晶格, 试预测单体 B 占 10% (mol) 的 AB 无规共聚物的熔点。

题 7-5 将下列聚合物按 T_g 由高 \rightarrow 低排列, 注出每种聚合物的 T_g 值(查教科书), 并说明理由。

- (1) PE, PP, PS。
- (2) 聚丙烯酸甲酯, 聚丙烯酸乙酯, 聚丙烯酸丁酯。
- (3) 聚丙烯酸甲酯, 聚甲基丙烯酸甲酯。
- (4) 聚氯乙烯, 聚偏二氯乙烯。
- (5) 聚氯乙烯, 聚丙烯, 聚丙烯腈。

题 7-6 某聚合物的蠕变行为可近似地表示为 $\epsilon(t) = \epsilon(\infty)(1 - e^{-t/\tau})$ 。若已知平衡应变值为 600%, 而应变开始 0.5h 后可达 300%。求:

- (1) 该聚合物的应变推迟时间。
- (2) 应变量达到 400% 时所需要的时间。

题 7-7 在 25°C 下, 用平衡溶胀法测定丁苯橡胶的交联程度。已知: 干胶重为 0.1273g , 溶胀后重为 2.116g ; 干胶密度为 0.941g/mL , 苯的密度为 0.8685g/mL , 相互作用参数为 $\chi_1 = 0.398$ 。试计算试样的网链平均相对分子质量。

题 7-8 在 30°C 下, 用粘度法测定 PS 的相对分子质量。先称取试样 0.1357g , 配制成 25mL 的 PS-苯溶液, 用移液管移取 10mL 此溶液注入粘度计中, 测量流出时间 $t_1 = 241.6\text{s}$ 。然后依次加入苯 5mL , 5mL , 10mL , 10mL 稀释之, 并分别测得流出时间为 $t_2 = 189.7\text{s}$, $t_3 = 166.0\text{s}$, $t_4 = 144.4\text{s}$, $t_5 = 134.2\text{s}$ 。最后测得纯苯流出时间为 $t_0 = 106.8\text{s}$ 。已知 PS-苯体系在 30°C 时的 $K = 0.99 \times 10^{-2}$ (浓度单位取 g/mL), $\alpha = 0.74$ 。试计算试样的粘均相对分子质量。

参考答案

题 7-1: 60°C 聚合时, 聚合速率约为 50°C 时的 2.75 倍, 产物相对分子质量约为

50°C 时的 0.675 倍。**题 7-2:** (1) $k_p^2/k_t = \frac{R_p^2}{fk_d[I][M]^2} = 0.011\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; (2) 歧化终止的比例为 85%, 偶合终止的比例为 15%。**题 7-3:** (1) $Z = n$, $b = 0.154\text{nm}$; (2) $Z = n/3$, $b = 0.377\text{nm}$; (3) $Z = 1$, $b = 0.126\text{nm}$ 。**题 7-4:** $T_m =$

179.3℃。题 7-5: (1) PS, PP, PE; (2) 聚丙烯酸甲酯, 聚丙烯酸乙酯, 聚丙烯酸丁酯; (3) 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丙烯酸甲酯; (4) 聚氯乙烯, 聚偏二氯乙烯; (5) 聚丙烯腈, 聚氯乙烯, 聚丙烯, 理由略。题 7-6: (1) 0.72h; (2) 0.79h。题 7-7: 1.02×10^5 。题 7-8: 5.42×10^5 。

第 8 章 陶瓷材料基础

8.1 要点扫描

8.1.1 陶瓷的晶体结构

1. 离子晶体的结构规则

(1) 鲍林(Pauling)第一规则——负离子配位多面体规则 在正离子周围形成一负离子配位多面体,正负离子之间的距离取决于两离子半径之和,而配位数取决于正负离子半径之比。由于 $r^- > r^+$, 负离子往往是密排结构,正离子位于负离子配位多面体间隙中。

正负离子形成稳定结构的条件:

$$r_i \leq r^+ \quad \frac{r^+}{r^-} \geq \frac{r_i}{r^-} \quad (8-1)$$

式中, r^- 为负离子半径; r^+ 为正离子半径; r_i 为负离子配位多面体间隙半径。
正负离子配位的稳定情况如图 8-1 所示。

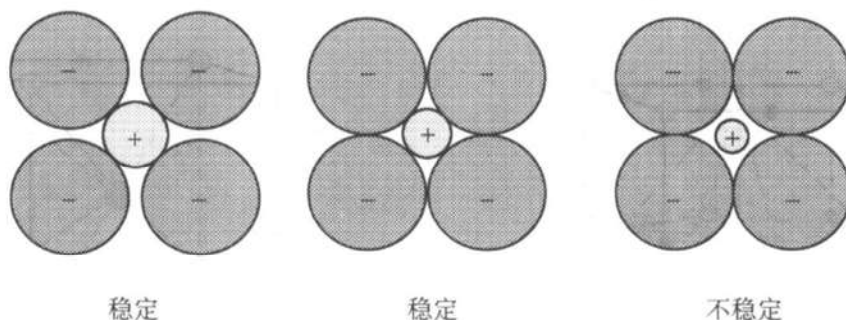


图 8-1 正负离子配位的稳定情况与离子半径的关系

表 8-1 给出了当离子晶体中配位数为 8、6、4、3 时正负离子半径比值的范围。

表 8-1 离子晶体中不同配位数时的正负离子半径比值范围

配位数	正负离子半径比值 r^+/r^-	正离子周围的负离子配置情况
8	$0.732 \leq r^+/r^- < 1$	立方体的 8 个顶角
6	$0.414 \leq r^+/r^- < 0.732$	正八面体的 6 个顶角
4	$0.225 \leq r^+/r^- < 0.414$	正四面体的 4 个顶角
3	$0.155 \leq r^+/r^- < 0.225$	正三角形的 3 个顶角

以上是纯粹从几何学的角度考虑的情况, 对于多数离子晶体是有效的, 但是也有一些例外情况。当正离子具有高电荷, 或者其周围的负离子具有高的原子序数、尺寸大且容易变形时, 配位数可能不对应于上述的正负离子半径比值范围; 当化合物中具有方向性的共价键成分时, 也会有类似结果。

(2) 鲍林(Pauling)第二规则——电价规则 每个正离子所给出的价电子数等于负离子得到的价电子数。

设 S 为正负离子间的静电键强度, 则有

$$S = \frac{Z^+}{CN^+}; \quad \frac{Z^+}{CN^+} = \frac{Z^-}{CN^-} \quad (8-2)$$

式中, Z^+ 是正离子价电子数; CN^+ 是正离子配位数。

(3) 鲍林(Pauling)第三规则——配位多面体连接规则 配位多面体趋向于共顶连接, 而不是共棱或共面连接。

2. 典型离子晶体的结构

(1) NaCl (岩盐)型结构 NaCl 的晶体结构如图 8-2 所示。在 NaCl 晶体中, Cl^- 形成面心立方结构, Na^+ 填充于全部的八面体空隙中。NaCl 属于立方晶系, 面心立方点阵。具有这类晶体结构的还有 MgO、CaO、SrO、BaO、CdO、MnO、FeO、CeO、NiO、VO、CoO、PbO、KCl、LiF、KBr、TiN、ZrN 等。

(2) CsCl 型结构 CsCl 的晶体结构如图 8-3 所示。在 CsCl 晶体中, Cl^- 形成简单立方结构, Cs^+ 占据其体心位置。CsCl 属于立方晶系, 简单立方点阵。具有这种类晶体结构的还有 CsBr、CsI 等。

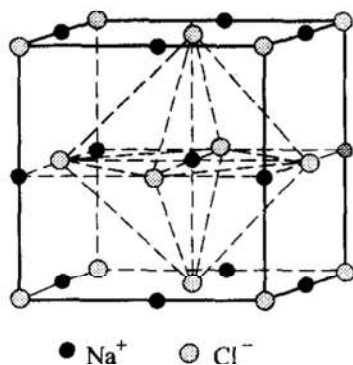


图 8-2 NaCl 的晶体结构

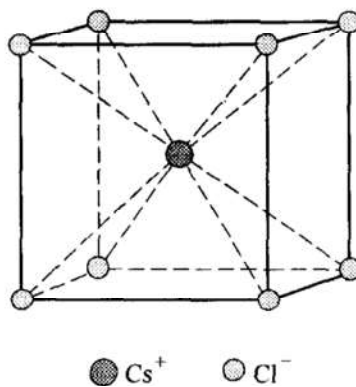


图 8-3 CsCl 的晶体结构

(3) CaF_2 (氟石)型结构 CaF_2 的晶体结构如图 8-4 所示。在 CaF_2 晶体中, Ca^{2+} 形成面心立方结构, F^- 则位于其四面体间隙中心。 CaF_2 属于立方晶系, 面心立方点阵。具有这类晶体结构的还有 ThO_2 、 CeO_2 、 PrO_2 、 UO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 NpO_2 、 PuO_2 、 AmO_2 等。

在 CaF_2 型结构中, 如果正、负离子位置调换, 则称为反 CaF_2 型结构。具有这类结构的有 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Mg_2Si 等。

(4) 立方 ZnS (闪锌矿)型结构 立方 ZnS 的晶体结构如图 8-5 所示。在立方 ZnS 晶体中, S^{2-} 形成面心立方结构, Zn^{2+} 则占据一半数目的四面体间隙中心。立方 ZnS 属于立方晶系, 面心立方点阵。具有这类晶体结构的有 BeO 、 SiC 、 BN 、 GaAs 、 InSb 、 CdS 、 InAs 、 ZnSe 等。

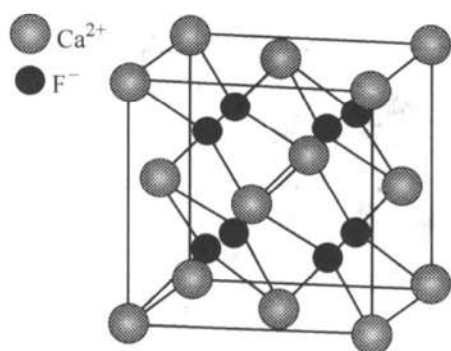


图 8-4 CaF_2 的晶体结构

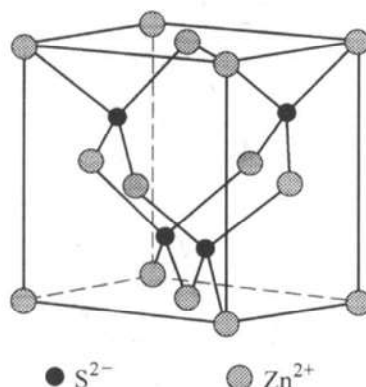


图 8-5 立方 ZnS 的晶体结构

(5) 六方 ZnS (纤锌矿)型结构 六方 ZnS 的晶体结构如图 8-6 所示。在六方 ZnS 晶体中, S^{2-} 形成密排六方结构, Zn^{2+} 位于其 $1/2$ 数目的四面体间隙中; 也可以看成由 S^{2-} 和 Zn^{2+} 分别构成的两个晶格相同的密排六方结构沿 c 轴方向平移 $3c/8$ 。六方 ZnS 属于六方晶系, 简单六方点阵。具有这类晶体结构的还有 AlN 、 InN 、 GaN 、 CdS 、 CdSe 、 BeO 、 ZnO 、 SiC 等。

(6) TiO_2 (金红石)型结构 TiO_2 的晶体结构如图 8-7 所示。在 TiO_2 晶体中, O^{2-} 形成稍有变形的密排六方结构, Ti^{4+} 位于其 $1/2$ 数目的八面体间隙中。 TiO_2 属于四方晶系, 体心四方点阵。具有这类晶体结构的还有 GeO_2 、 PbO_2 、 SnO_2 、 MnO_2 、 VO_2 、 NbO_2 、 TeO_2 、 MoO_2 、 RuO_2 、 OsO_2 、 IrO_2 、 WO_2 、 CoO_2 等。

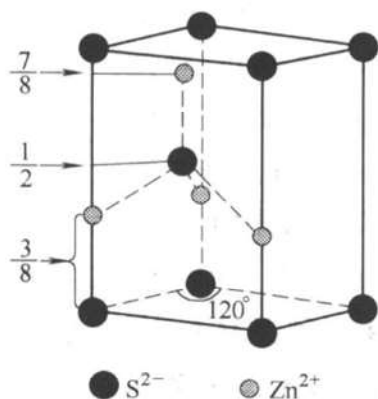


图 8-6 六方 ZnS 的晶体结构

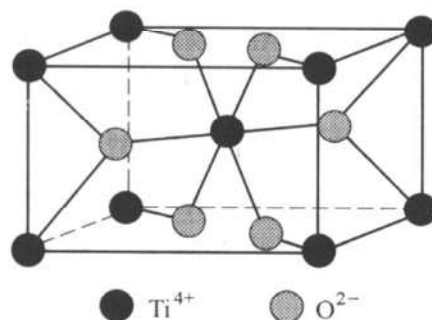


图 8-7 TiO_2 的晶体结构

(7) MgAl_2O_4 (尖晶石)型结构 尖晶石(MgAl_2O_4)型结构的晶胞如图 8-8a 所示。其中氧离子可以看成是按立方紧密堆积排列, 二价正离子 A 充填于 $1/8$ 的四面体空隙中, 三价正离子 B 充填于 $1/2$ 的八面体空隙中。图 8-8b 是单位晶胞中配位多面体的连接方式。这类晶体结构的氧化物有 MgAl_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 CdFe_2O_4 、 FeAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 等。

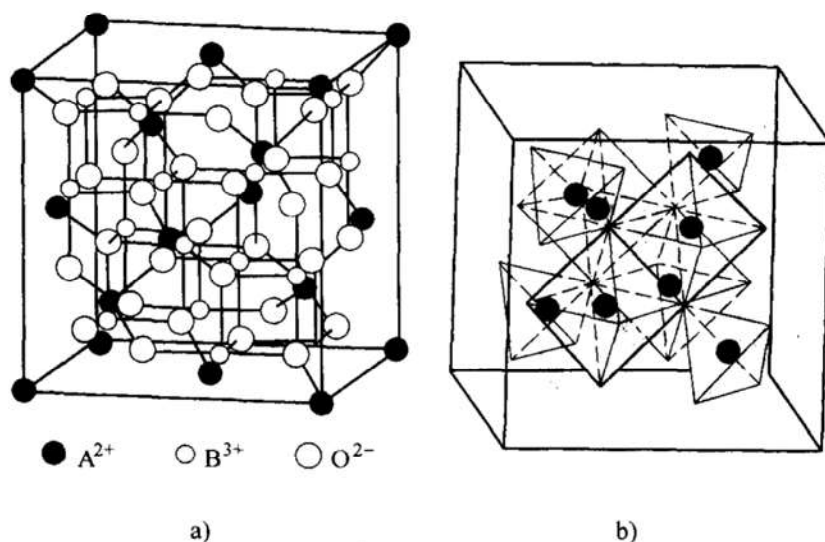


图 8-8 MgAl_2O_4 的晶体结构

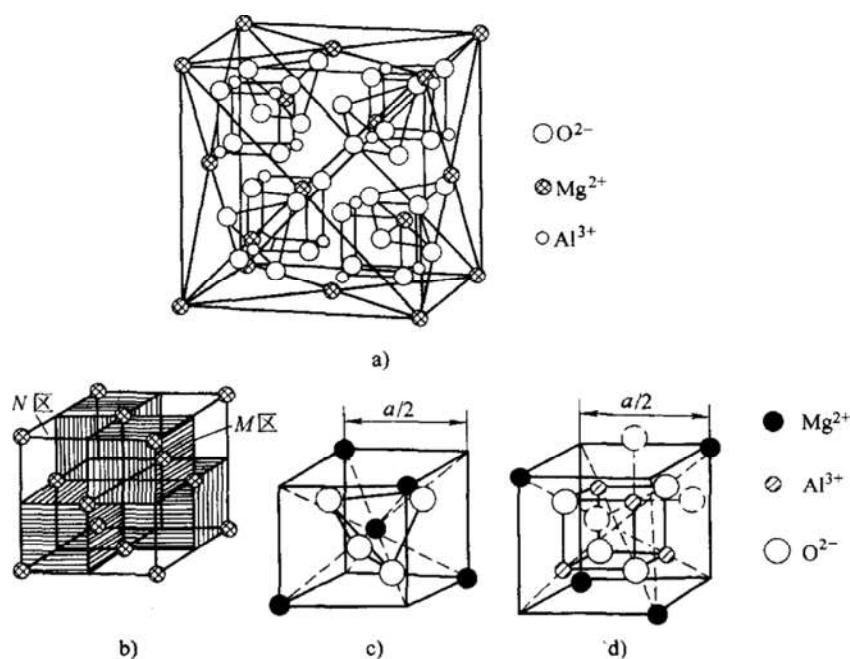
a) 晶胞 b) 晶胞中配位多面体的连接方式

如果二价正离子和一半的三价正离子处于八面体间隙位置, 而另外一半三价正离子处于四面体间隙位置, 即为反尖晶石结构, 具有这种晶体结构的氧化物有 FeMgFeO_4 、 Fe_3O_4 、 FeNiFeO_4 、 FeTiFeO_4 、 ZnSuZnO_4 等。

MgAl_2O_4 型晶体结构也可用另一种方式来描述, 如图 8-9 所示。在图 8-9a 所示的一个晶胞中, 4 个 Mg^{2+} 形成面心立方结构。这个晶胞由图 8-9b 所示的 4 个立方体形的 M 子晶胞和 4 个 N 子晶胞相间排列而成。在图 8-9c 所示的一个 M 子晶胞中, 其体心被一个 O^{2-} 四面体所占据, 而这个 O^{2-} 四面体间隙中心填充一个 Mg^{2+} 。在图 8-9d 所示的一个 N 子晶胞中, 其体心被相间排列成一个立方体的 4 个 O^{2-} 和 4 个 Al^{3+} 所占据。这样, 在一个 MgAl_2O_4 晶胞中有 8 个 Mg^{2+} 、16 个 Al^{3+} 、32 个 O^{2-} 。 MgAl_2O_4 晶体属于立方晶系, 面心立方点阵。

(8) CaTiO_3 (钙钛矿)型结构 CaTiO_3 的晶体结构如图 8-10 所示。在 CaTiO_3 晶体中, Ca^{2+} 形成简单立方结构, Ti^{4+} 占据其体心位置, 而 O^{2-} 占据其面心位置。 CaTiO_3 属于立方晶系, 简单立方点阵。具有这种晶体结构的还有 SrTiO_3 、 SrSnO_3 、 SrZrO_3 、 SrHfO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 CaZrO_3 、 BaZrO_3 、 PbZrO_3 、 LaAlO_3 等。

(9) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)型结构 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构如图 8-11 所示。图 8-11a 是

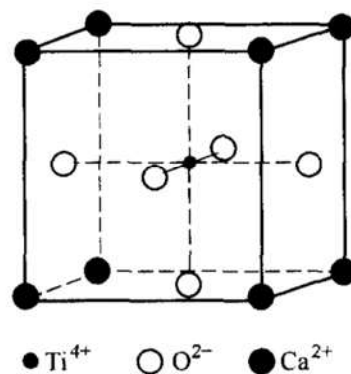
图 8-9 MgAl_2O_4 晶型结构的另一种描述方式

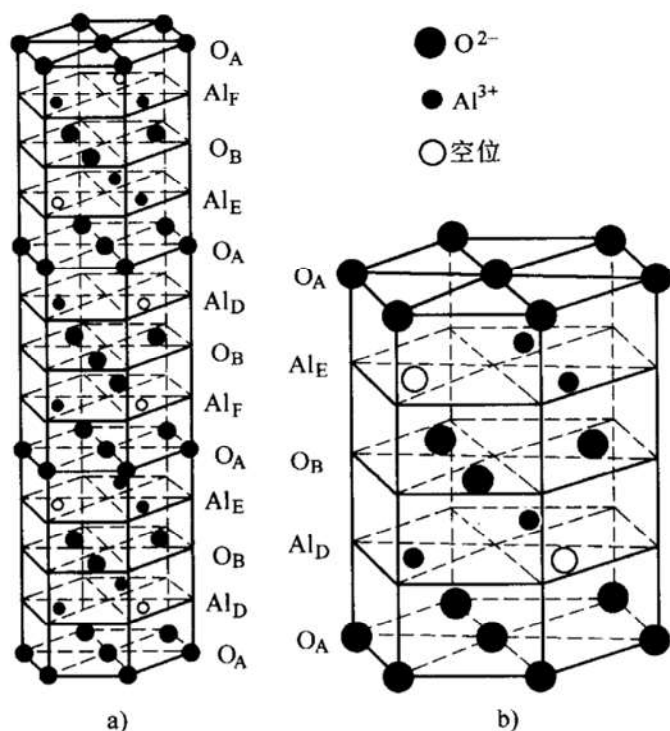
a) 一个晶胞 b) 一个晶胞中的 4 个 M 子晶胞和 4 个 N 子晶胞
c) 1 个 M 子晶胞 d) 1 个 N 子晶胞

由 3 个子晶胞构成的一个晶胞，图 8-11b 是其中的 1 个子晶胞。在子晶胞中， O^{2-} 形成密排六方结构， Al^{3+} 占据其 $2/3$ 数目的（即 4 个）八面体间隙位置，其余 $1/3$ 数目的（即 2 个）八面体间隙位置空着。三个这样的子晶胞沿其 c 轴排列，且相邻子晶胞绕 c 轴相对旋转 120° ，便构成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的一个晶胞。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于六方晶系，简单六方点阵。具有这种晶体结构的还有 Cr_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Rh_2O_3 等。

3. 典型共价晶体的结构

(1) 金刚石型结构 金刚石的晶体结构如图 8-12 所示。在金刚石结构中，一半数目的碳原子形成面心立方结构，另一半数目的碳原子位于其 $1/2$ 数目的四面体间隙中。这样，每个碳原子都与其周围的四个最近邻碳原子形成饱和的共价键。金刚石结构也可以看成碳原子分别形成两个相同的面心立方结构，这两个面心立方晶格沿其体对角线方向平移 $1/4$ 体对角线长度。金刚石属于立方晶系，面心立方点阵。具有这种晶体结构的还有与碳同一族的

图 8-10 CaTiO_3 的晶体结构

图 8-11 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构

a) 3 个子晶胞构成的一个晶胞 b) 其中的 1 个子晶胞

硅、锗、锡(灰锡)等。

(2) SiO_2 (白硅石)型结构 SiO_2 的晶体结构如图 8-13 所示。在 SiO_2 晶体中, Si 原子形成金刚石型结构, 每两个最近邻的 Si 原子之间有一个 O 原子。 SiO_2 属于立方晶系, 面心立方点阵。具有这种晶体型结构的还有 GeO_2 。

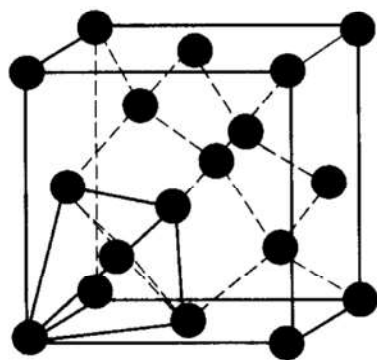
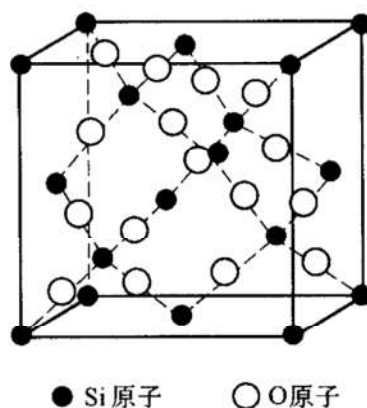


图 8-12 金刚石的晶体结构

图 8-13 SiO_2 的晶体结构

(3) ZnS 型结构 事实上, 立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体化学键中的主要成分不是离子键, 而是具有极性的共价键, 所以立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体本身都属于共价晶体。其他如 AgI、铜的卤化物、金刚砂(SiC)等也都是具有 ZnS 型结构的共价晶体。

4. 硅酸盐的晶体结构

硅酸盐晶体种类繁多, 结构也十分复杂, 但其共同特点是结构中都具有硅氧四面体($[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体, 硅原子位于氧原子四面体的间隙中)。在硅氧四面体中, 硅是一种高电价低配位数的阳离子, 因此, 在硅酸盐晶体中, 硅氧四面体之间如果相连, 只能是以共顶方式相连。硅酸盐虽然种类繁多, 但可依其结构中硅氧四面体的连接方式, 将其分为岛状结构、双四面体结构、环状结构、链状结构、层状结构和架状结构六种。表 8-2 列出了这些结构单元的特征和组成。

表 8-2 硅酸盐晶体的结构类型

结构类型	$[\text{SiO}_4]$ 共用 O^{2-} 数	形 状	络阴离子	Si:O	实 例
岛状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1:4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
双四面体	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2:7	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
环状	2	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1:3	蓝锥石 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
	2	四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1:3	
	2	六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	1:3	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
链状	2	单链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1:3	透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	2, 3	双链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4:11	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层状	3	平面	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	4:10	滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架状	4	立体骨架	$[\text{SiO}_2]$	1:2	石英 SiO_2

8.1.2 陶瓷晶体的缺陷

1. 原子缺陷所用的记号

为了表征缺陷的类型、缺陷的反应以及书写反应方程式, 人们用一定的记号来表示特定类型的缺陷, 常用的缺陷记号列于表 8-3。

表 8-3 常用原子缺陷记号

缺陷类型	记号	说明及示例
晶格空位	V_M	下标表示空缺的 M 原子, 如 V_{Na} 表示 Na 空位
填隙原子	M_i	M 表示填隙的原子, 如 Zn_i 表示填隙锌原子
错位原子	M_X	表示 M 原子处于 X 原子的位置上
缔合中心	$(V_M V_X)$	两个或者两个以上缺陷互相缔合
溶质原子	L_M, L_i	L_M 表示溶质 L 原子处于 M 的位置上, L_i 表示溶质 L 处于间隙的位置上
自由电子	e'	上标 “'” 代表负电荷
电子空穴	h^{\bullet}	上标 “ \bullet ” 代表正电荷
带电缺陷	V_M'	表示 M 原子空位上带有一个负电荷

2. 反应方程式

缺陷反应方程式的书写必须遵循以下规则：

(1) 位置关系 正负离子位置数目必须成正确的比例，如在 MgO 中为 1:1， TiO_2 中为 1:2。

(2) 位置产生 位置可以产生和消失，但不能影响位置的相对比例。

(3) 质量平衡 在任何化学方程中，质量都是平衡的。

(4) 电中性 晶体必须保持电中性，要求缺陷反应方程两边的有效电荷数相等，但不一定为零。

3. 固溶体

主要有两类固溶体：

(1) 置换式固溶体 形成置换式固溶体的条件：

1) 尺寸因素。相互置换的两个离子(溶质与溶剂)的尺寸通常相差要在 15% 以内。如果尺寸相差较大，则置换量就比较小。

2) 离子价因素。离子价相同的离子之间的置换可以是大量的，甚至可以是无限的；不同离子价的离子之间相互置换可以发生，但置换量是很有限的。这是因为不同离子价的两种离子发生置换时，为了保持电中性，必然在基体中形成空位或者间隙原子，这就限制了可以发生置换的离子数量。

3) 化学亲和性。溶质与溶剂的化学反应能力越大，固溶度就越受限制，因为它们更趋向于形成更稳定的化合物新相。

4) 结构类型。要形成无限固溶体，溶质与溶剂必须具有相同的结构类型。

(2) 间隙式固溶体 如果外来原子的尺寸很小，它们就能够进入晶体中的间隙位置而形成固溶体。间隙式固溶体的形成主要决定于晶体结构中间隙的尺寸和外来原子的尺寸，晶体结构中能够利用的间隙是有限的。杂质原子进入间隙时，为了保持电中性，晶体中会产生空位或离子价态的变化。除了晶体结构和外来原子的尺寸以外，化学亲和力也对间隙式固溶体的形成和固溶度有影响，其作用与在置换式固溶体中的影响是一样的。

4. Frenkel 缺陷

在晶体结构中，一定数目的原子脱离其正常位置而进入到晶体结构的间隙中，形成同等数目的空位和间隙原子，这样的缺陷叫做 Frenkel 缺陷。在一定条件下，晶体中的 Frenkel 缺陷存在一个平衡浓度，这个平衡浓度取决于温度和晶体自身的性能。

5. Schottky 缺陷

在晶体中同等数目的正离子和负离子同时扩散到晶体表面(或者晶界或位错处)，在晶体中形成数目相等的正离子空位和负离子空位，这样形成的缺陷叫做 Schottky 缺陷。与 Frenkel 缺陷相似，在一定条件下，晶体中的 Schottky 缺陷也存

在一个平衡浓度，这个平衡浓度也取决于温度和晶体自身的性能。

6. 有序—无序转变

在理想晶体中，原子周期性地排列在规则的位置上；但是在实际晶体中，会出现一部分原子错位的现象。把原子完全处于“正位”上的情况叫做完全有序状态，而有 50% 原子处于“错位”的情况叫做完全无序状态。人们用一个有序度 S 来表示晶体有序的程度，完全有序时， $S = 1$ ；完全无序时， $S = 0$ ，即

$$S = \frac{R_a - \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}} = \frac{\frac{1}{2} - W_a}{1 - \frac{1}{2}} \quad (8-3)$$

式中， R_a 和 W_a 分别为处于“正位”和“错位”上的原子百分数。

有序度是温度的函数，温度升高，有序度降低。存在一个临界温度 T_c ，当温度高于 T_c 时，有序度为零，晶体处于完全无序状态。

在离子晶体中，由于离子电场的作用，正、负离子之间的位置互换一般不会发生。在离子晶体中常见的有序—无序转变是不同价态的正离子之间的位置互换，如在 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 。

7. 非化学计量化合物

由于间隙原子和空位的存在，使得晶体中的正负离子比例偏离其固定的比例，就成为非化学计量化合物。因此，非化学计量化合物属于间隙原子和空位缺陷导致的结果。

8. 位错

在陶瓷晶体中的位错与金属中的位错相似，金属中的位错已经在第 2 章中讲述，这里不再重复。

8.1.3 陶瓷材料的制备工艺

1. 坯料制备

坯料可以分为两大类：一为天然岩石、矿物和粘土等；二为人工合成原料。

2. 成型

陶瓷制品成型主要可分为三类：

(1) 可塑法 可塑法是在坯料中加入一定量的水分或者塑化剂，使之成为具有良好塑性的料团，然后通过手工或者机械成型。

(2) 注浆法 注浆法是将原料配制成浆料，注入模具中成型。

(3) 压制法 压制法是将含有一定水分和添加剂的粉料，在金属模具中用较高的压力压制成型。

3. 烧结

陶瓷坯体在加热过程中不断收缩，并在低于熔点温度下变成致密、坚硬、具

有强度和某种显微结构的多晶烧结体，这种现象称为烧结。成型后的坯体必须经过烧结才能够成为有较高强度和致密度的陶瓷材料。

烧结方法主要有以下几种：

(1) 常压烧结法 常压烧结法就是把成型好的坯体放到烧结炉中，在空气中或者保护性气氛中加热，使坯体在高温下烧结。为了提高烧结速度，一般在坯体中都加入了一些能够在高温下形成液相的组元，在烧结过程中，形成的液相能够提高扩散速度，加快烧结速度。

(2) 压力烧结法 包括热压和热等静压。热压烧结是把陶瓷坯体在模具中加热，加热的同时给坯体施加压力，使坯体在压力下烧结致密化，烧成陶瓷材料。热压法烧结时间短，晶粒来不及长大，所以热压烧结的陶瓷材料具有较好的强度。热等静压与热压相似，所不同的是在热压法中坯体受的是单向的或双向(相对的方向)压力；而在热等静压法中，坯体不是在模具中加热，而是在可变形的包套中烧结，包套周围的高温高压气体通过包套把压力传输到坯体上，坯体受的是各个方向均匀的压力。

(3) 反应烧结法 反应烧结是在烧结过程中有化学反应的烧结，新生成的化学反应产物活性比较大，能够在比较低的温度下烧结。例如硅粉坯体在氮气中加热，硅和氮发生化学反应生成氮化硅，烧结可以在 1400°C 完成。反应烧结的优点是烧结温度低、烧结过程中没有体积收缩、烧结体中可以没有生成液相的低熔点助烧剂，因此，反应烧结氮化硅的高温强度比较好。反应烧结的缺点是烧结时间长、烧结体的致密度比较低。

8.1.4 陶瓷材料的力学性能特点

与金属和有机材料相比，陶瓷材料能够允许的塑性变形很小，因此陶瓷中容易形成应力集中并导致断裂，所以陶瓷材料是脆性材料。

- 1) 不同类型的陶瓷材料的抗拉强度差别很大，从 $< 1\text{MPa}$ 到若干 GPa 。
- 2) 陶瓷材料的抗拉强度与抗压强度差别很大，后者一般是前者的 $5 \sim 10$ 倍。
- 3) 陶瓷材料的硬度一般都比较大。
- 4) 陶瓷材料的弹性模量一般在 $70 \sim 500\text{GPa}$ ，略大于金属的弹性模量。

8.2 释疑解惑

8.2.1 关于鲍林规则

鲍林规则是以离子晶体总结概括的经验规则，一般只适用于离子晶体。对一些共价键晶体和含有一定共价键成分的晶体，鲍林规则不一定适用，这是在应用鲍林规则分析问题时必须注意的。

8.2.2 关于陶瓷的晶体结构

与金属晶体不同，组成金属晶体的是原子，而组成陶瓷晶体的是离子，并且组成陶瓷晶体的离子一般都有两种或者更多，因此陶瓷晶体的晶体结构一般要比金属晶体复杂。当了解陶瓷的晶体结构的时候，要对每一种陶瓷晶体的结构具体情况具体分析。

8.2.3 硅酸盐的晶体结构

硅酸盐晶体的结构形式一般以硅氧四面体来表示，如孤岛状结构、链状结构、架状结构等。但是需要注意的是，这些结构中的孤岛状或链状仅仅指的是硅氧四面体为孤岛状或链状，并不代表这类硅酸盐的结构是由相互不连接的孤岛状或链状结构单元组成，实际上这些孤岛状或链状的硅氧四面体是由除硅以外的其他正离子连接起来的。对于有些自然界的矿物，孤岛状、链状或者层状的硅氧四面体的周围结合键上结合的是 H 离子，或者说，硅氧四面体边缘的硅上连接的不是氧，而是 OH 基团，在这种情况下，由于 OH 基团和其他硅氧四面体结构单元中的 OH 之间的结合力很小，这些硅酸盐就很容易分层，或者容易风化成粉末。

8.2.4 关于晶体中缺陷的产生和消失

在特定条件的加热过程中，人们可以有意地使晶体中产生缺陷，也可以有目的地消除晶体中的缺陷。在缺陷产生或者消失的前后，晶体中可以发生变化和不可以发生变化的因素如下：

(1) 晶体中正负离子的位置数目都可以发生变化 比如，晶体中一个正离子和一个负离子同时扩散到晶体的表面，则导致晶体中总的离子位置数目增加了两个。

(2) 晶体中的正负离子的数目都可以发生变化 比如 ZnO 在缺氧的气氛中加热，导致部分氧离子脱离晶体，使晶体中氧离子减少，从而在晶体中形成氧空位。

(3) 晶体中正负离子数目的相对比例可以发生变化 在上面 ZnO 的例子中， Zn^{2+} 和 O^{2-} 的相对数目的比例已经不是 1:1，而变成了 $1:(1-x)$ ，这是 x 代表失去的氧离子占氧离子总数的分数。

(4) 晶体中正负离子位置数目的相对比例不能变化 在 M_aX_b 晶体中，不论缺陷反应过程中离子的数目和离子位置的数目怎样变化，M 离子位置数目与 X 离子位置数目的比值恒保持为 $a:b$ 。

8.2.5 陶瓷材料烧结的驱动力

陶瓷材料烧结的驱动力是粉体的表面能。在高温下,陶瓷粉体的颗粒之间相互接触,靠原子的迁移(扩散或者蒸发凝聚),使两个颗粒结合到一起,减小了总的表面积,增加了晶界,一般表面能总是大于晶界能,因此烧结使体系的总能量降低,是一个自发进行的过程。

衡量一种材料烧结难易程度的一个指标是晶界能 γ_{GB} 与表面能 γ_{SV} 的相对大小。 γ_{GB} 与 γ_{SV} 的差值越大,材料越容易烧结。一般共价键材料烧结比较困难,主要就是因为其 γ_{GB} 与 γ_{SV} 的数值比较接近,烧结驱动力比较小所致。

8.2.6 关于陶瓷晶体的变形及陶瓷的硬度

由于陶瓷晶体是由正负离子组成的,每一个正离子周围相邻的都是负离子,所以,陶瓷晶体中晶面间的滑移很受限制,因此陶瓷晶体基本不能够承受塑性变形。

与金属晶体中的金属键不同,陶瓷晶体中离子间是以比较强的离子键或者共价键结合,因此陶瓷材料一般都具有很高的硬度。

8.3 解题示范

例 8-1 以 NaCl 晶胞为例,说明面心立方结构中的八面体和四面体空隙的位置和数量。

解: 在 NaCl 晶体结构中, Cl^- 为面心立方紧密堆积, Na^+ 处于八面体空隙位置中。以 NaCl 晶胞体中心的 Na^+ 为例,它处于 6 个 Cl^- 的八面体中心。晶胞中其他 Na^+ 的位置也都是八面体中心。因此,NaCl 晶胞中全部八面体的位置和数量为:体中心一个,每条棱边的中心皆为八面体空隙位置,属于单位晶胞的仅为 $1/4$ 。位于棱中心的八面体空隙位置共有 12 个,因此,属于单位晶胞的这种空隙为 $12 \times 1/4 = 3$ 。加上体中心的一个,单位晶胞中共有 4 个八面体空隙。

四面体空隙处于单位晶胞的体对角线方向,属于单位晶胞的共有 8 个四面体空隙。

在 NaCl 晶胞中,作为立方紧密堆积的 Cl^- 离子,在单位晶胞中共有 4 个。因此,在这种紧密堆积中质点数与八面体空隙数之比为 1:1,与四面体空隙数之比为 1:2。

例 8-2 MgO 具有 NaCl 结构。求:

(1) 根据 O^{2-} 半径为 0.140nm , Mg^{2+} 半径为 0.072nm , 计算球状离子所占据的空间分数(堆积系数)。

(2) 计算 MgO 的密度 ρ 。

解: (1) MgO 具有 NaCl 结构, 即属于面心立方, 每个晶胞中含有 4 个 Mg^{2+} 和 4 个 O^{2-} , 故 MgO 所占体积为:

$$\begin{aligned} V_{\text{MgO}} &= 4 \times \frac{4}{3} \pi (R_{\text{Mg}^{2+}}^3 + R_{\text{O}^{2-}}^3) \\ &= 4 \times \frac{4}{3} \pi (0.072^3 + 0.140^3) \text{ nm} \\ &= 0.0522 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

因为 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子在面心立方的棱边上接触:

$$\text{晶胞棱边长度 } a = 2(R_{\text{Mg}^{2+}} + R_{\text{O}^{2-}}) = 2(0.072 + 0.140) \text{ nm} = 0.424 \text{ nm}$$

$$\text{堆积系数} = \frac{V_{\text{MgO}}}{a^3} = \frac{0.0522}{(0.422)^3} = 68.5\%$$

(2) 用 M 表示 MgO 的摩尔质量; n 表示晶胞中 MgO 分子的个数; N_0 表示阿弗加德罗常数, 则

$$\rho_{\text{MgO}} = \frac{n \frac{M}{N_0}}{a^3} = \frac{4 \times (24.3 + 16)}{6.02 \times 10^{23} \times (0.424 \times 10^{-7})^3} \text{ g/cm}^3 = 3.51 \text{ g/cm}^3$$

例 8-3 Si 与 Al 原子的相对质量非常接近(分别为 28.09 和 26.98), 但 SiO_2 与 Al_2O_3 的密度相差很大(分别为 2.65 g/cm^3 和 3.96 g/cm^3)。试计算 SiO_2 和 Al_2O_3 的堆积密度, 并用晶体结构及鲍林规则说明密度相差大的原因。

解: 首先计算 SiO_2 堆积系数如下:

每 cm^3 中含 SiO_2 分子数为

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{cm}^3 &= 2.65 \times 6.02 \times 10^{23} / (28.09 + 32.0) \\ &= 2.65 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Si}^{4+}/\text{cm}^3 = 2.65 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3$$

$$\text{O}^{2-}/\text{cm}^3 = 2.65 \times 10^{22} \times 2 = 5.30 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3$$

每 cm^3 中 Si^{4+} 和 O^{2-} 所占体积为

$$\begin{aligned} V_{\text{Si}^{4+}}/\text{cm}^3 &= (4\pi/3) \times 2.65 \times 10^{22} \times (0.026 \times 10^{-7})^3 \\ &= 0.00195 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{O}^{2-}}/\text{cm}^3 &= (4\pi/3) \times 5.30 \times 10^{22} \times (0.138 \times 10^{-7})^3 \\ &= 0.58345 \end{aligned}$$

故 SiO_2 晶体中离子堆积系数 $= 0.00195 + 0.58345 = 0.5854$ 或 58.54%

Al_2O_3 堆积系数计算如下:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{cm}^3 = 3.96 \times 6.02 \times 10^{23} / 101.96 = 2.34 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3$$

$$\text{Al}^{3+}/\text{cm}^3 = 2.34 \times 10^{22} \times 2 = 4.68 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3$$

$$\text{O}^{2-}/\text{cm}^3 = 2.34 \times 10^{22} \times 3 = 7.02 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3$$

$$V_{\text{Al}^{3+}}/\text{cm}^3 = (4\pi/3) \times 4.68 \times 10^{22} \times (0.053 \times 10^{-7})^3 = 0.0292$$

$$V_{\text{O}^{2-}}/\text{cm}^3 = (4\pi/3) \times 7.02 \times 10^{22} \times (0.14 \times 10^{-7})^3 = 0.8070$$

故 Al_2O_3 中离子堆积系数 $= 0.0292 + 0.8070 = 0.8362$ 或 83.62%

计算中各离子的离子半径分别为, $R_{\text{Si}^{4+}} = 0.026\text{nm}$ $R_{\text{O}^{2-}} = 0.138\text{nm}$ (四配位)

$$R_{\text{Al}^{3+}} = 0.053\text{nm} \quad R_{\text{O}^{2-}} = 0.14\text{nm} \text{ (六配位)}$$

由于 Al_2O_3 离子堆积系数 83.62% 大于 SiO_2 晶体中离子堆积系数 58.54%, 故 Al_2O_3 密度大于 SiO_2 。

从鲍林规则可得, Al_2O_3 中 Al^{3+} 与 O^{2-} 是六配位, Al^{3+} 充填 O^{2-} 密堆中八面体空隙总数的 2/3。而 SiO_2 晶体中, Si^{4+} 是高电价低配位, Si^{4+} 与 O^{2-} 是四配位。 Si^{4+} 仅充填了四面体空隙的 1/4, $\text{Si}-\text{O}$ 四面体以顶角相连成骨架状结构, 堆积疏松, 空隙率大, 故密度低。

例 8-4 (1) 在 MgO 晶体中, 肖特基缺陷的生成能为 6eV, 分别计算在 25℃ 和 1600℃ 时肖特基缺陷的浓度。

(2) 如果 MgO 晶体中含有百万分之一 (mol) 的 Al_2O_3 杂质, 则在 1600℃ 时, MgO 晶体中是肖特基缺陷占优势还是杂质缺陷占优势?

解: (1) 根据肖特基缺陷浓度公式:

$$\frac{n}{N} = \exp(-E/2kT) \quad (8-4)$$

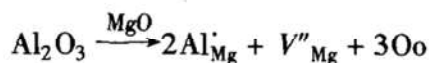
由题意 $E = 6\text{eV} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19}\text{J}$

$$T_1 = 25 + 273 = 298\text{K} \quad T_2 = 1600 + 273 = 1873\text{K}$$

$$298\text{K}: \quad \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$1873\text{K}: \quad \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1873}\right) = 8 \times 10^{-9}$$

(2) 在 MgO 中加入百万分之一的 Al_2O_3 , 缺陷方程如下:



为了区分, 这里用 $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}}$ 和 $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{肖}}$ 分别代表杂质和肖特基缺陷导致的镁空位浓度。

而 $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}} = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$,

由(1)算得, 在 1837K 时, $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{肖}} = 8 \times 10^{-9}$

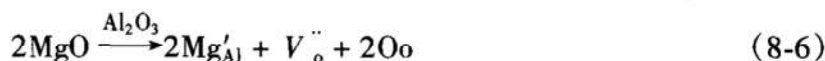
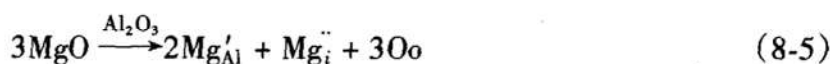
由于 $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}} > [V_{\text{Mg}}'']_{\text{肖}}$, 故在 1837K 时杂质缺陷占优势。

例 8-5 (1) 写出少量 MgO 掺杂到 Al_2O_3 中和少量 YF_3 掺杂到 CaF_2 中的缺陷方程。

(2) 判断方程的合理性。

(3) 写出每一方程对应的固溶式。

解: (1)



(2) 书写缺陷方程首先考虑电价平衡, 如方程式(8-5)和式(8-8)。在不等价置换时, $3\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$; $2\text{Y}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ 。这样即可写出一组缺陷方程。其次考虑不等价离子等量置换, 如方程式(8-6)和式(8-7) $2\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$; $\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ 。这样又可写出一组缺陷方程。在这两组方程中, 从结晶化学的晶体稳定性考虑, 在离子晶体中除氟石型晶体结构可以产生间隙型固溶体以外, 由于离子晶体中负离子紧密堆积, 间隙负离子或正离子都会破坏晶体的稳定性。因而间隙型缺陷在离子晶体中(除氟石型)较少见。上述四个方程以式(8-6)和式(8-8)较合理。当然正确的判断必须用固溶体密度测定法来决定。

(3) 式(8-5)对应的固溶式为 $\text{Al}_2 - \frac{2}{3}x\text{Mg}_x\text{O}_3$

式(8-6)对应的固溶式为 $\text{Al}_2 - x\text{Mg}_x\text{O}_3 - \frac{x}{2}$

式(8-7)对应的固溶式为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

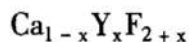
式(8-8)对应的固溶式为 $\text{Ca}_{1-\frac{3}{2}x}\text{Y}_x\text{F}_2$

例 8-6 用 0.2mol 的 YF_3 加入 1mol CaF_2 中形成固溶体, 实验测得固溶体的晶胞参数 $a_0 = 0.55\text{nm}$, 测得固溶体密度 $\rho = 3.64\text{g/cm}^3$, 试计算说明固溶体的类型?(元素的相对原子质量: $\text{Y} = 88.90$; $\text{Ca} = 40.08$; $\text{F} = 19.00$)。

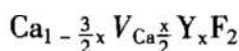
解: YF_3 加入 CaF_2 的缺陷方程如下:



式(8-9)对应的固溶式为



式(8-10)对应的固溶式为



按题意 $x = 0.2$ 代入上述固溶式得: 间隙型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$; 置换型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{F}_2$; 它们的密度设分别为 ρ_1 和 ρ_2 。 CaF_2 是萤石型晶体, 单位晶胞内含有 4 个 CaF_2 分子。

$$\rho_1 = \frac{4 \times 0.8 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times \frac{2.2}{2} \times 19}{6.023 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} \text{g/cm}^3 = 3.659\text{g/cm}^3$$

$$\rho_2 = \frac{4 \times 0.7 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times \frac{2.2}{2} \times 19}{6.023 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} \text{g/cm}^3 = 3.346\text{g/cm}^3$$

由 ρ_1 和 ρ_2 计算值与实测密度 $\rho = 3.64\text{g/cm}^3$ 比较, ρ_1 值接近 3.64g/cm^3 , 因此 0.2molYF_3 加入 CaF_2 中形成间隙型固溶体。

8.4 习题训练

题 8-1 临界半径比的定义是: 在密堆的负离子恰好相互接触, 并与中心的正离子也恰好接触的条件下, 正、负离子半径之比; 即稳定配位情况中正、负离子半径之比的下限。计算下列各种配位时的临界半径比: (1)立方体配位; (2)八面体配位; (3)四面体配位; (4)三角形配位。

题 8-2 根据原子半径 r 和晶胞参数, 计算面心立方、密排六方、体心立方晶胞的体积。

题 8-3 画出 MgO 的(110)及(111)晶面上的原子排布图, 示出其密排方向, 指出四面体与八面体间隙的位置。

题 8-4 在 NaCl 晶体中最邻近的 Cl^- 中心距离是多少? 在 CsCl 晶体中最邻近的 Cl^- 中心距离是多少? ($R_{\text{Na}^+} = 0.102\text{nm}$; $R_{\text{Cs}^+} = 0.170\text{nm}$; $R_{\text{Cl}^-} = 0.181\text{nm}$)。

题 8-5 石棉矿物如透闪石 $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ 具有纤维状结晶习性, 而滑石 $(\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ 有片状结晶习性, 试用 O/Si 比及硅氧四面体间的连接来解释这种区别。

题 8-6 锗(Ge)具有金刚石立方结构, 但原子间距(键长)为 0.245nm , 如果小球按照这种形式堆积, 其堆积系数是多少?

题 8-7 当 K^+ 配位数为 6 时, 其离子半径为 0.138nm , 而氧离子半径为 0.140nm 。最近一些测量表明, 在钾酸盐玻璃中 K-O 半径之和可能是 0.24nm 。你能提出一个可以解释这个情况的推测吗? 说明你的推测怎样与离子晶体结构的鲍林规则一致或不一致。

题 8-8 (1) 在 NaCl 晶体中, 肖特基缺陷生成能为 2.4eV , 计算 25°C 和 800°C 时热缺陷的浓度?

(2) 在 NaCl 中, 含有 2% 的 CaCl_2 杂质, 问在 800°C 时的 NaCl 晶体中热缺陷和杂质缺陷何者占优? 为什么?

题 8-9 在 CaF_2 晶体中, 弗伦克尔缺陷生成能为 2.8eV , 而肖特基缺陷生成能为 5.5eV 。

(1) 请写出 CaF_2 中形成肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷的缺陷方程。

(2) 请计算当 25°C 和 1600°C 时, CaF_2 晶体中上述两种缺陷的浓度各是多少?

(3) 如果在 CaF_2 晶体中含有 1% 的 YF_3 杂质, 则在 1600°C 时, CaF_2 晶体中热缺陷与杂质缺陷何者占优势? 为什么?

题 8-10 Fe_{1-x}O 是 NaCl 型结构, FeO 的点阵常数为 0.429nm , 如果每 10 个晶胞内发生一个 Fe^{2+} 被一个 Fe^{3+} 所取代, 求每 cm^3 中空位个数?

题 8-11 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小有关。如果增大

周围氧气的分压, Zn_{1+x}O 和 TiO_{2-x} 的密度将发生怎样的变化? 为什么?

题 8-12 试分析影响陶瓷材料烧结的因素及其影响机理。

题 8-13 推导菱方晶体在菱方轴下的点阵常数 a_R 、 α_R 与在六方轴下的点阵常数 a_H 、 c_H 之间的换算公式。

题 8-14 已知 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (菱方晶体) 的点阵常数为 $a_R = 0.512\text{nm}$, $\alpha_R = 55^\circ 17'$, 求它在六方轴下的点阵常数 a_H 和 c_H 。

题 8-15 碳共有几种同素异构体? 请画出其晶胞。

题 8-16 金刚石为碳的一种晶体结构, 其点阵常数 $a = 0.357\text{nm}$, 当它转换成石墨结构 ($\rho = 2.25\text{g/cm}^3$) 时, 求其体积的变化。

题 8-17 Si 具有金刚石型结构, 试求 Si 的四面体结构中两个共价键间的夹角。

题 8-18 MgO 具有 NaCl 型结构, Mg^{2+} 的离子半径为 0.078nm , O^{2-} 的离子半径为 0.132nm 。试求 MgO 的密度 (ρ)、致密度 (K)。

参考答案

题 8-1: 略。**题 8-2:** $V_{fcc} = 16\sqrt{2}r^3$, $V_{hcp} = 24\sqrt{2}r^3$, $V_{bcc} = \frac{64}{9}\sqrt{3}r^3$ 。**题 8-3:** 略。

题 8-4: 0.4002nm , 0.4053nm 。**题 8-5:** 略。**题 8-6:** 34.01% 。**题 8-7:** 略。**题 8-8:**

(1) 4.97×10^{-21} , 2.3×10^{-6} ; (2) 略。**题 8-9:** (1) 略; (2) Schottky: 2.99×10^{-47} , 3.9×10^{-8} ; Frenkel: 2.06×10^{-24} , 1.71×10^{-4} ; (3) 略。**题 8-10:** 7.1×10^{20} 个/ cm^3 。**题 8-11 ~ 13:** 略。**题 1-14:** $a_H = 0.475\text{nm}$ 、 $c_H = 1.297\text{nm}$ 。**题 1-15 ~ 17:**

略。**题 1-18:** $\rho = 3.613 (\text{g/cm}^3)$; $K = 0.627$ 。

第9章 功能材料基础

9.1 要点扫描

9.1.1 原子结构

1. 原子的电子

原子由原子核及分布在核周围的电子组成,原子核内含中子和质子。电子在核周围的分布决定了单个原子的行为,也对材料内部原子的结合及材料性能起着决定的作用。

电子运动遵从量子力学的规律,其运动状态由波函数描述,波函数的模平方表示电子在核外空间各处出现的几率密度,波函数满足薛定谔(Schrödinger)方程。能量确定的状态称为定态,原子核外电子的定态通常由主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数描述。主量子数 n 取整数, $n = 1, 2, 3, \dots$; 角量子数 l 取值与主量子数有关, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, 光谱学中习惯上这些角量子数相应地以 s、p、d、f 等字母表示; 磁量子数 m 取值与角量子数有关, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; 自旋量子数 $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 。

原子核外电子分布服从泡利不相容原理(两个电子的四个量子数不能完全相同)和最低能量原理(电子优先占据能量低的状态)。

2. 元素周期表

元素周期表中水平各排称为周期,共七个周期。同一周期原子的核外电子状态的最大主量子数相同;周期的开始对应着电子的填充到新的主量子数,周期的结束对应着该主量子数的不同角量子数对应的状态被电子全部占据。

周期表上竖的各列称为族,同一族元素具有相同的最外层电子数,所以同一族元素具有非常相似的化学性质。

9.1.2 固体材料的能带

1. 能带的形成

在大量原子组成晶体情况下,由于不同电子的波函数重叠,电子能级产生分裂,形成非常密的分裂能级。这些密集的分裂能级可以看成连续变化的,称为能带。每个能带最多可填充的电子数为晶体包含的原子数的两倍。

对应于原子中电子的每个能级，晶体中有一个能带，如图 9-1 所示。在能带之间，可能存在一些无电子能带的能量区域，称为禁带。如果能带中所有量子态都被电子占据，该能带称为满带；如果能带中所有量子态都没有被占据，该能带称为空带。金属中至少被电子部分地占据的那个最高能量的能带称为价带。价带中的电子可以导电，所以又称导带。半导体中，温度极低时电子占有的最高能带是满带；由热激发、光照或杂质原子等作用使靠近最高满带的空带出现少量电子，产生导电性，原来的空带便成为导带。

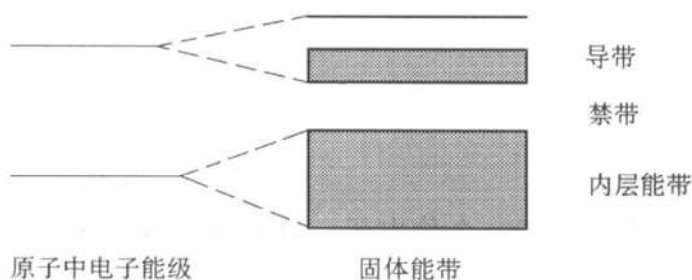


图 9-1 能带示意图

2. 费密能

电子的能量分布遵从费密-狄拉克(Fermi-Dirac)量子统计，即在一定温度下电子占据能量为 E 的状态的几率为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_f)/kT} + 1} \quad (9-1)$$

式中， T 为热力学温度； k 是玻耳兹曼(Boltzmann)常数； E_f 称为费密能。

在一般情况下，金属的费密能随温度变化很小，除非温度很高时， E_f 随 T 变化较大。在半导体材料中，特别是掺杂半导体中， E_f 随 T 发生很大变化。 $T = 0\text{K}$ 时，能量小于费密能的所有状态都被电子占据，能量大于费密能的所有状态都空着。 $T \neq 0\text{K}$ 时，费密能对应的状态被电子占据的几率为 $\frac{1}{2}$ 。对于一般的金属，费密能是 $T = 0\text{K}$ 时被电子占据的能级与未被占据的空能级之间的分界；对于本征半导体，费密能位于禁带中央。

3. 固体材料的分类

固体材料可以分为导体、半导体及绝缘体，其能带结构如图 9-2 所示。

碱金属和贵金属的原胞仅含一个价电子，能带的填充是半满的，在外界电场作用下具有良好的导电性，这样的固体为导体。有些固体的不同能带有重叠(例如碱土金属)，虽然原胞含偶数个价电子，仍形成未填满的能带，也是导体。

如果价电子刚好占据一个或几个能带的所有电子态，其余的能带中的电子态全空着，由于能隙的隔开，外加电场不会引起电流，这样的固体为绝缘体。

半导体的能带结构与绝缘体的能带结构类似，但半导体的禁带宽度较小，一

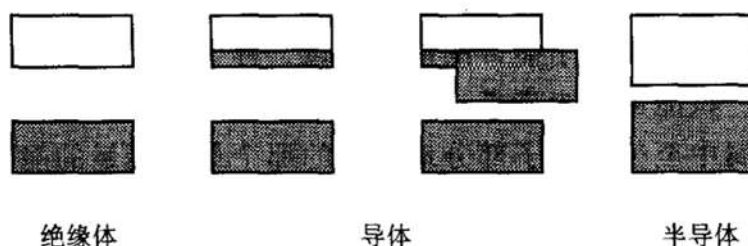


图 9-2 绝缘体、导体、半导体能带

一般在 2eV 以下。

9.1.3 金属的电阻

1. 金属的能带结构

碱金属元素的最外层都有一个价电子，在晶体中填充在价带上。使价带处于半充满状态。

贵金属铜、金、银与碱金属一样，最外层都有一个价电子填充在价带。

碱土金属从其电子结构来看，似乎能带已被电子填满，应是绝缘体。但大量原子结合成固体时，会产生能带重叠。电子填充在不满的价带，因而也有较好的导电性。

过渡族金属的特点是都具有未填满的 d 电子层，能带重叠。

2. 金属的导电性与电阻

金属的电阻源于原子自身的热振动以及杂质原子、空位、间隙原子、位错等对其中传导电子运动的散射。金属电阻率可以表示为

$$\rho = \rho_T + \rho_i + \rho_d$$

式中， ρ_T 、 ρ_i 和 ρ_d 分别表示热振动、杂质和形变对电阻率的贡献，并且

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_T}{dT}; \quad \frac{d(\rho_i + \rho_d)}{dT} = 0 \quad (9-2)$$

式(9-2)称为 Matthiessen 定则。各个因素对金属电阻率的影响规律如下：

(1) 温度的影响 温度越高，金属的电阻率越高。若以 ρ_{20} 和 ρ_t 分别表示金属在 20°C 和 $t^\circ\text{C}$ 的电阻率，则对大多数金属和合金来说，电阻率与温度的关系为

$$\rho_t = \rho_{20}[1 + \alpha(t - 20)] \quad (9-3)$$

式中， α 为电阻率温度系数。除过渡族金属外，所有纯金属的 α 值都接近于 $4 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。

(2) 杂质的影响 在纯金属中加入少量合金元素，将增加对电子的散射作用，从而使金属电阻率增大。其具体的影响细节还是相当复杂的。

(3) 塑性形变的影响 随塑性形变量的增加，金属晶体中的位错增多，从而

电阻率增高。

9.1.4 半导体

1. 本征半导体

本征半导体通常是高纯度的不掺有杂质的半导体，其价带的电子跃迁至导带而形成空穴，导带的电子浓度和价带中的空穴浓度相等。对本征半导体，费密能位于禁带中央。电导率可以写成

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} q (\mu_e + \mu_h) e^{-E_g/2kT} \quad (9-4)$$

式中， m 为电子质量； h 是普朗克常数； q 是电子电荷量； μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴的迁移率； E_g 是能隙宽度。

可以看出，本征半导体的电导率随温度的升高基本呈指数增长，即

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (9-5)$$

2. 掺杂半导体

在本征半导体中加入少量的杂质元素(如：在 Si、Ge 中加入周期表中 VA 族元素，或者 III A 族元素)，改变能带中的电子浓度或空穴浓度，这种半导体称为掺杂半导体。掺杂半导体分为 n 型半导体与 p 型半导体。

(1) n 型半导体 如在本征半导体 Si 或 Ge 中加入少量属于周期表中 VA 族如 P、As、Sb 等元素，取代了原先的硅(或锗)原子，获得的材料称为 n 型半导体。加入的元素具有五个价电子，与相邻的四个硅(或锗)原子形成共价键外，多出的一个额外电子需要较小的能量就可进入导带。加入的元素称为施主杂质。

n 型半导体中的载流子浓度中来自掺杂的部分为

$$n_i = n_{0d} \exp \left(-\frac{E_d}{kT} \right) \quad (9-6)$$

式中， n_{0d} 是常数； E_d 为施主杂质的电子进入导带需要的能量，小于能隙宽度 E_g 。

当温度增加到一定值时，所有杂质电子全部进入导带，这种状态称为施主耗尽。

(2) p 型半导体 在本征半导体 Si 或 Ge 中加入少量 III A 族如 B、Al、Ga、In 元素，取代了原先的硅(或锗)原子，这种材料称为 p 型半导体。III A 族元素只有三个价电子，要与硅或锗形成四个共价键，缺少一个电子。这个电子缺位摆脱掺杂原子的束缚进入价带而成为空穴时，其能量升高，变化值等于价带顶的能量与受主能级之间的能量差。p 型半导体的电导率和温度的关系与 n 型半导体的相似。

9.1.5 超导体

1. 超导体的主要特性

超导体有下面主要特征:

- 1) 电阻率趋近于零。
- 2) 磁场能破坏超导相(态)。即在一定温度下施加一定磁场,能使物体由超导相转变成正常相。
- 3) 超导体具有完全的逆磁性。处在外磁场内的物体当其温度下降至临界温度以下变为超导体时,能把磁感应线完全排斥于超导体外。
- 4) 超导体的比热容与 $\exp(-A/T)$ 成正比,这里 A 是比例常数, T 是热力学温度。
- 5) 在可见光范围超导体的光学性质与其在正常相时的光学性质相同;但在红外及微波波段,存在有一个阈值频率,在此阈值频率以下显示出零电阻率(即没有能量损耗)的特征。

2. 超导物理机理

关于超导电性的起因,目前主要是 BCS 理论,是由 Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 提出的。他们认为通过电子—声子—电子相互作用使动量和自旋相反的两个电子形成束缚态,即形成 Cooper 电子对。在外场作用下,Cooper 电子对将获得附加的动量,并形成电流。由于 Cooper 电子对受声子散射时,不会改变它的总动量,因此也不会改变电流,这样即使去掉外场,电流也不会减少,因而获得超导电性。由于 Cooper 电子对的束缚能比较小,因此在低温下,也即只有在临界温度以下才能形成 Cooper 对,出现超导相。

9.1.6 材料的磁性质

1. 原子的磁矩

原子的磁矩主要由电子绕核运动的轨道磁矩和电子自旋产生的自旋磁矩两部分构成。

电子的轨道磁矩 μ_l 与其轨道角动量 L 成正比,两者方向相反,即

$$\mu_l = -\frac{e}{2m_e}L = -\frac{e\hbar}{2m_e}m_l l \quad (9-7)$$

式中,比例常数 $-\frac{e}{2m_e}$ 称为回磁比; $-\frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$, 称为玻尔磁子 μ_B ; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 是磁量子数; l 表示轨道角动量方向的单位矢量。

电子的自旋磁矩 μ_s 表示为

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e}S = -\frac{e\hbar}{m_e}sS \quad (9-8)$$

式中, S 为自旋角动量; $s = \pm \frac{1}{2}$, 是电子自旋量子数, S 是表示自旋方向的单位矢量。

原子磁矩是电子的轨道磁矩与自旋磁矩合成的结果。当原子中某一电子层被电子填满时, 该层的电子磁矩互相抵消对原子磁矩没有贡献; 若原子中所有电子层全被电子填满, 则其净磁矩为零, 该元素原子无固有磁矩; 只有亚电子层未填满的, 如过渡族元素、稀土元素才有固有磁矩。材料的磁性取决于原子磁矩的取向。原子磁矩不为零的物质, 受热激活的影响, 在热力学温度 $T > 0\text{K}$ 时, 所有原子磁矩趋向于紊乱分布, 因此, 客观上对外不显示磁性。施加外磁场对其进行磁化, 外磁场提供的能量在常温下不足以使原子磁矩呈比较好的取向排列, 因此这种顺磁磁化仍不足以使其显示强磁性。我们所见到的常温下的强磁性物质, 如 Fe、Co、Ni 及许多合金, 内部存在非常强的分子场, 使相邻原子磁矩自发平行排列起来, 并且在宏观块材中分成许多磁畴。依靠外磁场作用, 所有磁畴的原子磁矩再发生取向趋于平行排列, 从而对外显示宏观强磁性。

2. 抗磁体、顺磁体和铁磁体

材料的磁学性质由其磁导率 μ 描述。若材料内部的感生磁矩削弱外磁场, 磁导率 μ 小于真空中的磁导率 μ_0 , 这种材料称为抗磁体。若材料内部的磁矩稍稍增强了外磁场, 磁导率 μ 大于真空中的磁导率 μ_0 , 这种材料称为顺磁体。如果磁导率 μ 远大于真空中的磁导率 μ_0 , 例如 Fe, $\mu = 10^2 \sim 10^5 \mu_0$, 这类物质 (Fe、Co、Ni 和铁氧体等) 分别称为铁磁体和铁氧体。对抗磁体, 其磁化率为负值。对顺磁体和铁磁体, 其磁化率为正值。

9.1.7 材料的热学性质

1. 比热容

摩尔热容是 1 摩尔的材料温度升高 1°C 或 1K 所需的热量, 摩尔热容常以摩尔定压热容 c_p 或摩尔定容热容 c_v 表示。实验指出, 任何固体材料在较高温度时 c_v 都趋于一个恒定值, $c_v = 3R = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在低温下热容并不是恒定值, 而是随温度的下降而减小。

材料的热容除以其摩尔质量, 即为材料的比热容。

固体物质吸收热量后, 主要引起原子振动能量的增加和自由电子动能的增加。物质吸收热量引起原子振动能量的增加, 本质上是热激发声子。

2. 热膨胀

大多数固体材料都是热胀冷缩。温度变化时, 固体长度变化规律为

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad \text{或} \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \quad (9-9)$$

式中, l_0 和 l_f 分别为温度从 T_0 变化到 T_f 时试样起始长度和最终长度; α_l 为线膨胀系数。

物体加热或冷却时, 体积的变化规律为

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \quad (9-10)$$

式中, ΔV 和 V_0 分别为体积的变化和起始体积; α_v 为体膨胀系数。

热膨胀的本质是原子间的平均距离随温度的升高而增加。这是由于两个原子相互作用势能曲线的不对称性造成的, 而不是振幅的增加所造成的。

3. 热传导

物体各部分温度不均匀或两个温度不同的物体互相接触时, 就会发生热能从高温区向低温区的传输, 称为热传导现象。一根固体棒, 在单位时间内通过与热流方向垂直的单位横截面上的热流量(热流密度) q 正比于棒的温度梯度:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (9-11)$$

式中, 比例系数 κ 为热导率(亦称导热系数) $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; q 的单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。式中负号表示热量从高温区向低温区传输。

式(9-11)只适于稳态热流, 即热流量不随时间而变化的情况。该规律称为傅里叶(Fourier)热传导定律。

固体热能的传递者主要是声子和自由电子。各种不同的材料或以声子导热为主, 或以自由电子导热为主。

金属导热和导电的主要载流子都是自由电子, 因此, 其热导率与电导率之间存在着魏德曼—费兰兹(Wiedemann-Franz)定律, 即

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT \quad (9-12)$$

式中, κ_e 和 σ 分别为金属的热导率和电导率; T 为热力学温度; 比例系数 L 称为洛伦兹系数, 其理论值为 $2.44 \times 10^{-8} \text{V}^2/\text{K}^2$ 。如果金属的导热机理完全是自由电子, 则 L 值与温度无关, 且所有的金属都具有相同的 L 值。

9.1.8 材料的光学性质

1. 光的吸收与透射

金属的价带与导带是重叠的, 它们之间没有能隙, 电子能吸收各种波长的光而跃迁, 因而不是不透明的。绝缘材料价带与导带间有大的能隙, 电子不能获得足够的能量逃逸出价带, 因此也就不发生光的吸收。对半导体材料来说, 因为能隙小于绝缘体的能隙, 当入射的光子能量大于能隙, 价带中的电子就被激发到导带中去, 这称为本征吸收。

杂质和缺陷可以减少光子的透过,一些杂质会产生施主和受主的能级,另一些缺陷像气孔和晶界可使光子被散射,使材料变得不透明。金属中电子一旦被激发到导带中,它们又立刻回落到能量较低的稳定态,并发射出与入射光子相同波长的光子束,因而,金属就具有反光性能了。即使是透明的材料,入射光子束也会发生一些反射。

2. 材料的发光性能

材料吸收外界能量后,其中部分能量以频率在可见光范围向外发射,这称为发光。只有外界以各种形式的能量使材料中的电子(或空穴)处于激发态后才可能有发光现象。

当价带与导带间有能隙为 E_g ,由外界激发源使价带中的电子跃迁到导带。但电子在导带中是不稳定的,它们在那里停留的时间很短,只 10^{-8} s 左右又自发地返回低能级的价带中,并相应地放出波长为 $\lambda = \frac{hc}{E_g}$ 的光子。当外界激发源去除时,发光现象随即很快消失,这称为荧光。

材料因含有杂质和缺陷,在能隙中引入了施主能级,被激发到导带中的电子在返回价带之前,先落入了施主能级并被俘获住停留一段较长的时间,电子在逃脱这个陷阱之后才返回价带中的低能级,这时也相应地放出光子,其波长 $\lambda = \frac{hc}{E_g - E_d}$,由于这种发光能持续一段较长的时间,便称为磷光。

材料在外界光子的作用下,电子从低能级 E_1 跃迁到 E_2 ,这是光的吸收过程;而原处于高能级 E_2 的电子在外界光子的作用下又返回低能级 E_1 ,并放出一个频率为 ν 的光子, $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$,这称为受激辐射(如果没有外界光子的作用,电子也可自发地从高能级跃迁到低能级并产生辐射,这称为自发辐射)。

9.2 释疑解惑

9.2.1 原子中电子的排列

量子力学中用波函数(习惯上又称电子轨道)描述了电子在核外空间的运动,由四个量子数(主量子数、角量子数、磁量子数以及自旋量子数)能够等效的表示核外电子的状态。主量子数 n ($=1,2,3,4\cdots$)是确定电子离核远近和能级高低的主要参数。在紧邻原子核的第一壳层上,电子的主量子数 $n=1$,而 $n=2,3,4$ 分别代表电子处于第二、三、四壳层。随 n 的增加,电子的能量依次增加。在同一壳层上的电子,又可依据角量子数 l 分成若干个能量水平不同的亚壳层, $l=0,1,2,3\cdots, n-1$,这些亚壳层习惯上以 s、p、d、f 等表示。角量子数反映了轨道的形状,s、p、d、f 各轨道在原子核周围的角度分布不同,故又称角量

子数或轨道量子数(全名为轨道角动量量子数)。角量子数也影响着轨道的能级, n 相同而 l 不同的轨道, 它们的能级也不同, 能量水平按 s 、 p 、 d 、 f 顺序依次升高。各壳层上亚壳层的数目随主量子数而异, 第一壳层只有一个亚壳层 s , 第二壳层上有两个亚壳层 s 、 p ; 而第三壳层则有 s 、 p 、 d 三个亚壳层; 第四层壳上可以有 s 、 p 、 d 、 f 四个亚壳层。磁量子数以 m 表示, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \cdots, \pm l$, 它基本上确定了轨道的空间取向, s 、 p 、 d 、 f 各轨道依次有 1、3、5、7 种空间取向。在没有外磁场的情况下, 处于同一亚壳层而空间取向不同的电子具有相同的能量, 但是在外加磁场下, 这些不同空间取向轨道的能量会略有差别。

自旋量子数(全名为自旋角动量量子数) $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 表示在每个状态下可以存在自旋方向相反的两个电子, 这两个电子也只是在磁场下才具有略有不同的能量。于是, 在 s 、 p 、 d 、 f 的各个亚壳层中可以容纳的最大电子数分别为 2、6、10、14。各电子壳层数可以容纳的最大电子数分别为 2、8、18、32, 也就是相当于 $2n^2$ 。

9.2.2 晶体能带理论要点

晶体中每一个电子受众多的运动着的晶格粒子及其余电子的作用, 这种作用是很复杂的。而能带理论近似地认为, 每一个电子都同样地在一个由晶格粒子产生的周期场及其余电子的平均场中运动。能带理论的主要结论如下:

- 1) 描述电子的波函数可以写成所谓布洛赫(Bloch)函数的形式, 即

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (9-13)$$

式中, $u_{nk}(\mathbf{r})$ 为具有晶格周期性的周期函数; k 为波矢量; n 为能带序号。

- 2) 电子的能级可分成许多组, 每一组包含大量密集的准连续能级, 每一组能级形成一个能带(或称容许带), 能量越高的能带其宽度越宽。

- 3) 电子不能取两个容许带之间的能量值, 这个被禁止的能量范围称为禁带。

- 4) 每个能带的量子态数等于晶体中的原胞数 N , 由于每个量子态可容纳两个不同自旋取向的电子, 所以每个能带最多可填充 $2N$ 个电子。

- 5) 如果能带中所有量子态都被电子占据, 该能带称为满带。满带中的电子不能导电。如果各量子态没有完全被电子占据, 则称未满带。未满带的电子在外电场作用下可以参加导电。

能带理论对为什么固体中有些是导体有些是绝缘体, 有些是半导体等问题给出了理论解释。这是能带理论的重大成就, 在此基础上逐步发展了有关导体、半导体和绝缘体的现代理论。当然, 能带理论只是一种近似理论, 因此在取得巨大成功的同时, 也有许多(特别是有关电子相互作用的)现象不能通过它得到解释, 例如金属中的电子出现等离子振荡等问题。

9.2.3 自由电子基态(0K)费密能及相关问题

N 个自由电子组成的系统, 基态(0K)下被电子占据的状态可以用倒格子空间中一个球内的点来表示, 这个球称为费密球。费密球的半径 k_F 称为费密波矢量。

费密面是基态下电子所填充到的最高等能面。自由电子费密面是球面, 费密面把基态下倒格子空间中已被电子占据的状态和未被电子占据的状态分开。由于受泡利原理的限制, 远离费密面的电子被冻结, 只有费密面附近的电子才在低能激发中是活跃的。所以, 只有费密面附近的电子才决定自由电子组成系统的动力学性质。

费密面上电子的能量称为费密能量, 费密面上电子的速度称为费密速度。

9.2.4 金属导电的经典电子论要点

当导体内没有电场时, 从微观角度上看, 导体内的自由电荷并不是静止不动的。金属的自由电子好像气体中的分子一样, 总是在不停地作无规热运动。电子的热运动是杂乱无章的, 在没有外电场或其他原因(如电子数密度或温度的梯度)的情况下, 它们朝任何一方向运动的概率都一样。设想在金属内部任意作一横截面, 则由两边穿过截面的电子数相等。因此, 从宏观角度上看运动没有集体定向的效果, 因此并不形成电流。

自由电子在作热运动的同时, 还不时地与晶体点阵上的原子实碰撞, 所以每个自由电子的轨迹是一条迂回曲折的折线。

如果在金属导体中加了电场, 每个自由电子逆着电场方向发生“漂移”。这时可以认为自由电子的总速度是 s , 它由热运动速度和因电场产生的附加定向速度两部分组成。前者的矢量平均为零, 后者的平均速度叫做漂移速度。正是这种宏观上的漂移运动形成了宏观电流。

9.2.5 什么是空穴

空穴是指半导体价带中未被电子占据的空状态。半导体内部原子的热运动或外部的光照都可使价带失去一些电子, 原来被电子填满的价带的顶部出现一些空状态。当状态 k (波矢) 空出时, 我们便说 k 状态为一个空穴所占据。空穴带正电荷(+e)。空穴的有效质量大小等于原来占据该状态的电子的有效质量, 但符号相反。因价带顶电子的有效质量是负的, 故空穴具有正的有效质量。空穴就如同一个有正电荷和正的有效质量的粒子。在外电场作用下, 对于有空穴的价带, 带内电子运动的总电流不为零。价带对于电导的贡献决定于带中空穴的数目。在 p 型半导体中, 电流主要靠空穴流动产生, 空穴成为 p 型半导体的多数载流子。

9.2.6 施主与受主

半导体中能“施予”电子的杂质原子或晶格缺陷称为施主(donor)或施主杂质(缺陷)。若杂质原子的电子能级稍低于导带底,其电子就容易激发到导带成为导电载流子,这种杂质就是施主。例如,磷、砷、锑等VA族原子在硅、锗晶格中是施主杂质。这些杂质掺入硅、锗晶体中,其价电子在填满价带后尚多余一个,束缚于杂质原子附近。束缚于施主杂质原子附近的电子的能级(施主能级)位于导带底仅百分之几电子伏处,因此施主能级上的电子跃迁到导带所需的能量比电子从价带激发到导带所需的能量小得多。在通常温度下,施主杂质原子基本电离。施主未电离时是电中性的,电离后成为正离子并提供一个导电电子,故含施主杂质的半导体呈电子导电性。

半导体中能“接受”电子的杂质原子或晶格缺陷称为受主(acceptor)或受主杂质(缺陷)。若杂质原子的电子能级稍高于价带顶,价带中的电子就容易激发到这些能级上,这种杂质就是受主。例如,硼、铝、镓等ⅢA族原子在锗、硅晶格中是受主。这些杂质原子掺入锗(或硅)中,要与周围四个锗(或硅)原子组成共价结合尚缺一个电子,因而存在一个空的能量状态。与此空能量状态相应的能级,称为受主能级。当价带中的电子受热激发来填充这一空能量状态时,价带便出现一个导电空穴。这一激发所需的能量约为百分之几电子伏,比从价带跃迁到导带所需能量小得多。在通常温度下,受主基本电离。未电离的受主是电中性的,电离(即有电子占据)后成为负离子并提供一个导电空穴。因此,掺有受主杂质的半导体呈空穴导电性。

9.2.7 超导二流体模型

高特(C. J. Gorter)和卡西米尔(H. G. B. Casimir)提出的二流体模型,其要点如下:

1) 超导相共有化电子有两类:正常电子(normal electron)和超导电子(superconducting electron)。总电子数密度 n 和总电流密度 j 可写成

$$n = n_n + n_s \quad (9-14)$$

$$j = j_n + j_s \quad (9-15)$$

式中,下标 n 和 s 分别代表“正常”和“超导”。

2) 正常电子流体受声子散射从而有电阻效应,熵不为0;超导电子流体不受声子散射,没有电阻效应,对熵的贡献为0。

3) 令

$$\eta^2(T) = \frac{n_s(T)}{n} \quad (9-16)$$

$T \geq T_c$ 时, $\eta^2 = 0$; T 由 T_c 降到 0 时, η^2 由 0 增到 1。

用二流体模型可以说明, 为什么超导体的直流电阻为 0, 而交流电阻不为 0。因为超导体内不能有直流电场, 否则超导电子被不断加速, 电流将趋于无穷大。没有电场就没有正常电子流, 没有能量耗散, 电阻效应不表现出来。但交流情况不同, 没有交变电场就不可能有交变电流, 同时, 交变电场也不会把超导电流朝固定方向加速到无穷大, 而正常电子在交变电场中将形成交变电流, 表现出电阻效应来。

正常电流服从欧姆定律: $j_n = \sigma E$ (9-17)

式中, σ 为正常电导率。

而超导电子在电场 E 中被加速, 即 $m \frac{dv}{dt} = -eE$ (9-18)

式中, m 是电子质量。

超导电流密度为 $j_s = -n_s e v_s$ (9-19)

由式(9-18)和式(9-19)两式得 $\frac{\partial j_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} E$ (9-20)

取式(9-20)的旋度得 $\nabla \times \frac{\partial j_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \nabla \times E$ (9-21)

而按麦克斯韦方程 $\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$ 得

$$\nabla \times \frac{\partial j_s}{\partial t} = -\frac{n_s e^2}{m} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (9-22)$$

所以 $\nabla \times j_s = -\frac{n_s e^2}{m} B$ (9-23)

式中, B 为磁感应强度。式(9-20)与式(9-23)合称为伦敦方程。

当超导体达到平衡时, 超导电流密度不再随时间变化, 由伦敦方程式(9-20)得出超导体内电场强度 $E = 0$, 再由欧姆定律式(9-17)知正常电流密度 $j_n = 0$ 。也就是说, 超导体内没有电场, 超导电流为常量, 正常电流为零。

利用二流体模型, 也可以对迈斯纳效应进行解释。

9.2.8 电子轨道磁矩的经典证明

当一个电子沿着圆形轨道以角速率 ω 运动时, 它每秒钟通过某定点的次数为 $\frac{\omega}{2\pi}$, 电子的运动形成一电流回路, 相当于电流 $I = \frac{e\omega}{2\pi}$ 。与此同时产生一磁场, 磁场与电流的大小成正比, 磁场的形状与小永久磁铁的形状很相像。电子的轨道磁矩 μ_l 的方向与电子回路的平面垂直并指向下方(图 9-3, 这是按照规定 μ_e 的方向与旋转中的正电荷有右手螺旋定则的关系)。 μ_l 的大小为

$$\mu_l = IA \quad (9-24)$$

式中, A 为电子回路的面积。故有

$$\begin{aligned}\mu_l &= IA = e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = e \frac{1}{2\pi r} \pi r^2 \\ &= \frac{1}{2} e (v \cdot r) = \frac{e}{2m} (mvr) = \frac{e}{2m} L\end{aligned}$$

如用矢量表示为 $\mu_l = -\frac{e}{2m} L$ (9-25)

式中 L 为电子的轨道角动量, m 为电子的质量。这表明电子的轨道磁矩 μ_l 和角动量 L 成正比, 但两者方向相反, 其比例常数称为回磁比, 是电子荷质比的两倍。上述关系是在将电子运动照经典力学图像处理得到的, 量子力学证明这种关系也同样正确。

除了轨道磁矩以外, 还有电子的自旋磁矩 μ_s , 即

$$\mu_s = -\frac{e}{m} L_s \quad (9-26)$$

式中, L_s 为自旋角动量, 它在空间一个确定的方向 (如 Z 方向) 的分量为

$$L_s = m_s \hbar S \quad (9-27)$$

m_s 是自旋量子数, 它和轨道量子数 l 不同, m_s 只有一个值, $m_s = \frac{1}{2}$, 因此被认为是电子的“固有”性质, 它不随外界条件而变, S 表示单位矢量。自旋磁矩和自旋角动量的方向也是相反的, 但是 μ_s 和 L_s 的比值是 e/m_e , 它与式(9-25)中的比例常数相差一因子 2。

9.2.9 磁海森堡(Heisenberg)和外斯(Weiss)理论

铁磁性物质在外加磁场作用下, 随着磁场强度 H 增加, 其磁感应强度 B 或磁化强度 M 最初缓慢增加, 以后增加很快最后趋于饱和。当去除外磁场时, 材料的磁化强度不再沿原路线减弱, 在磁场完全去除时, 表现有剩磁。只有外加反向磁场的场强达到某一数值时, 这个剩磁才能消除, 这个磁场值称为矫顽力。当磁场变化时, 材料因磁感应或磁化得到磁滞回线。

如何解释铁磁性质这一磁化行为? 为什么会达到磁饱和? 又为什么会有剩磁? 海森堡(Heisenberg)和外斯(Weiss)提出以下理论予以解释:

1) 外斯理论指出, 铁磁性材料是由许多小磁畴组成的, 磁畴尺寸大小不等, 但平均说来, 小于晶粒尺寸, 每一磁畴约含有 $10^9 \sim 10^{15}$ 个原子。

2) 根据外斯理论, 在每一磁畴内所有原子磁矩受分子场的影响而方向相同, 从而达到自发磁化饱和。磁畴内原子磁矩通常都是沿着易磁化方向, 从而使单个磁畴具有很高的磁饱和强度, 犹如一个很强的小磁铁。由于晶体中易磁化方向有

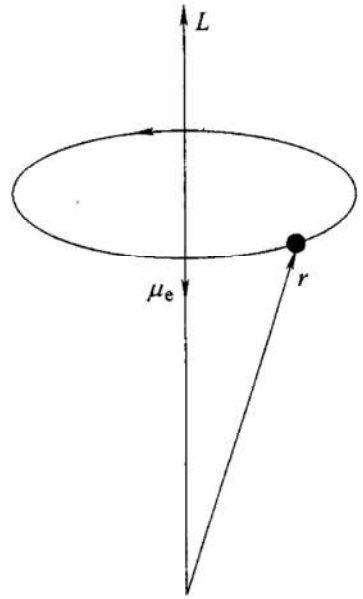


图 9-3 电子轨道磁矩

多个, 如铁的易磁化方向为 $\langle 100 \rangle$ 有 6 个, 镍的易磁化方向为 $\langle 111 \rangle$ 共有 8 个, 所以即使是单晶体, 不同磁畴中的原子磁矩方向也会不同, 因此在宏观上也不呈现磁性。只有当外磁场作用时, 各个磁畴的磁化方向渐趋于与外磁场一致, 这才显示出很强的磁性。这里很自然产生了一个令人困惑的问题: 为什么在一个磁畴里所有电子的自旋磁矩方向都相同? 磁畴壁又是如何产生的? 海森堡指出, 相邻原子之间具有磁相互作用能, 也称交换能。当相邻原子未抵消的自旋磁矩同向排列时, 其交换能最低。那么, 又为什么不是单个晶粒形成一个大磁畴呢? 假如只形成单一的大磁畴, 所有的磁偶极子均同向排列, 就如同一条形磁铁。在条形磁铁内部也产生一个磁场, 与晶体的磁化强度方向相反, 它削弱了外磁场对晶体的磁化作用, 这种作用叫做退磁场。退磁场和铁磁体的交互作用能称为退磁能, 单一的大磁畴退磁能很大。若磁畴分为几个 180° 的反向磁畴, 就可使退磁能减小。从退磁能角度看, 单晶体中分的磁畴越多越好, 但磁畴增多, 使磁畴壁的能量增加, 这中间必须取一个系统能量最低的状态。实验已证实铁磁体内确实存在磁畴。

3) 磁化曲线可用磁畴移动来解释。外加磁场时, 磁化过程按磁化曲线可分为三个区域: 磁场强度较低时, 磁畴壁的运动是可逆的, 去磁时磁化强度沿着原路线减小。磁场强度再增加, 磁畴壁的运动就是不可逆的了。这种不可逆的运动方式决定了去磁时必会有剩磁存在, 也就是晶体内部存在着一定数量的磁畴, 其磁矩仍沿着外磁场方向。当磁场强度再继续增加, 由于有的磁畴长大的磁畴缩小, 大磁畴的磁矩向量会逐渐转向于外磁场方向, 最后使磁化趋于饱和。

产生磁畴壁运动的不可逆的原因, 是因为晶体内部存在着杂质原子、位错和晶界这些晶体缺陷, 它们阻碍了磁畴壁的运动。如材料含有第二相, 第二相的界面也同样阻碍磁畴壁的运动。如果磁畴壁难运动, 必然会带来较大的剩磁和大的矫顽力, 这就是硬磁材料。一般地说, 硬磁材料内部有高的位错密度和较多的第二相, 且第二相颗粒尺寸小而相界面大。反之, 磁畴壁易于运动的是软磁材料, 这种类型的材料, 大多是单相的且位错密度较低。

铁磁物质的磁化强度随着温度的升高逐渐减小, 这是由于原子热运动的增加使磁畴的磁矩渐趋于紊乱排列。高温使磁化强度、剩磁矫顽力都趋于减小。当温度升高至某一温度, 铁磁性消失。铁磁物质变为顺磁物质, 这一温度称为居里点。几种铁磁纯金属的居里点分别为: Fe 为 760°C ; Co 为 1127°C ; Ni 为 354°C ; Gd 为 16°C 。

9.2.10 材料热容的经典理论

当晶体中原子作热振动时, 任一原子在偏离其平衡位置时都受到一回复力的作用, 回复力 F 的大小与其位移 x 成正比, $F = -Kx$, K 是弹性系数, 因此可

看作简谐运动。当一个原子作简谐运动时，也会使相邻原子偏离其平衡位置，这种振动像弹性波一样在晶体内传播。对每个原子，如忽略自由电子对比热容的贡献，其振动能量只是正离子的热振动造成。我们把它看作一个谐振子，晶体中如有 N 个原子，则点阵能量就是 N 个谐振子能量的总和。简谐振子可作三维振动，每个振动自由度的能量为 κT （动能 $\frac{1}{2}\kappa T$ + 势能 $\frac{1}{2}\kappa T$ ），所以，总的能量为

$$E = 3N\kappa T \quad (9-28)$$

每摩尔定容热容
$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT} = 3 \frac{N}{n} \kappa = 3 N_A \kappa = 3R \quad (9-29)$$

式中， n 是摩尔数； N_A 是阿伏加德罗常数； R 为气体常数； κ 为波耳兹曼常数。这一关系称为杜龙-珀替定律。

9.2.11 Fourier 热传导定律唯象推导

不考虑电子对热传导的贡献，晶体中的热传导主要依靠声子来完成。设晶体的单位体积热容量为 C ，晶体的一端温度为 T_1 ，另一端温度为 T_2 。温度高的那一端，晶体的晶格振动将具有较多的振动模式和较大的振动幅度，也即较多的声子被激发，具有较多的声子数。当这些格波传至晶体的另一端，使那里的晶格振动趋于具有同样多的振动模式和幅度，这样就把热量从晶体一端传到另一端。当它们从一端移向另一端时，相互间会发生碰撞，也会与晶体中的缺陷发生碰撞，因此声子在晶体中移动时有一个自由路程 l ，这是在两次碰撞之间声子所走过的路程。假设晶体中存在温度梯度 $\frac{dT}{dx}$ ，则在晶体中距离相差 l 的两个区域间的温度差 ΔT 可写为

$$\Delta T = - \frac{dT}{dx} l \quad (9-30)$$

声子移动 l 后，把热量 $C\Delta T$ 从距离 l 的一端携带到另一端。若声子在晶体中沿 x 方向的移动速度为 v_x ，则单位时间内通过单位面积的热量，即热能流密度 q 可表示为

$$q = (C\Delta T) v_x \quad (9-31)$$

将式(9-31)代入式(9-30)，则

$$q = - C v_x l \frac{dT}{dx} \quad (9-32)$$

而自由路程 l 可表示为

$$l = \tau v_x \quad (9-33)$$

式中， τ 代表声子两次碰撞间相隔的时间。

将式(9-33)代入式(9-32)得

$$q = - C v_x^2 \tau \frac{dT}{dx} \quad (9-34)$$

式中, v_x^2 应是对所有声子移动速度的平均值。由能量均分定理可知,

$$v_x^2 = \frac{1}{3} v^2 \quad (9-35)$$

由此, 式(9-34)可表示为

$$q = - \frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx} \quad (9-36)$$

式中, v 代表声子移动的平均速度。式(9-36)正是 Fourier 热传导定律。

将式(9-11)与式(9-36)相比较, 热导率 κ 可写为

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \quad (9-37)$$

9.2.12 激光原理简介

如果一个能量为 $h\nu$ 的光子引发了受激辐射, 受激辐射产生的光子能量也是 $h\nu$ 。这样, 与原来的一个光子一起, 就有了两个能量都是 $h\nu$ 的光子, 让这两个光子继续去引发, 就可得到更多的相同能量的光子。受激辐射光由入射光引发而产生, 位相及偏振等都与入射光相同, 因此能有较好的相干性。然而, 激光虽然是由于受激辐射而产生, 但在外界光子引发受激辐射的同时也发生吸收过程, 且在通常情况下, 外界光子被吸收的可能性更大, 引发受激辐射的可能性却很小, 因为处于低能级的原子数总是很多的。要维持连续不断的受激辐射, 只有让高能级的原子数大于低能级的原子数, 才可使受激辐射的机率大于吸收几率, 这是产生激光的必要条件, 这个条件也叫做粒子数反转。

因为通过外来光的照射, 固然可将低能级的原子激发到高能级上去, 但它们在 高能级上的时间只能维持 10^{-8}s 左右, 然后就自发跃迁回到低能级来。以后人们发现有些元素如氦、氖、氩以及稀有元素钕(Nd)、铬(Cr)、锰(Mn)等, 它们有特殊的亚稳态能级。也就是说, 原子可在这种高能级上驻留较长的时间而不发生自发跃迁, 这为实现粒子数反转提供了可能。这样虽产生了激光, 但还是短寿命的、微弱的, 要达到实用目的, 还要经过光谐振器使光子不断增殖, 最后产生很强的位相相同的单色光。

9.3 解题示范

例 9-1 试写出原子序数为 11 的钠与原子序数为 20 的钙原子的电子排列方式。

解: 钠原子的原子序数为 11, 有 11 个电子。电子首先进入能量最低的第一壳层, 它只有 s 态一个亚壳层, 可容纳 2 个电子, 电子状态计作 $1s^2$ 。然后逐渐填入能量较高的 2s、2p, 分别容纳 2 个和 6 个电子, 电子状态计作 $2s^2$ 和 $2p^6$ 。第 11 个

电子进入第三壳层的 s 态。所以，钠原子的电子排列为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

钙原子有 20 个电子，填入第一壳层和第一壳层电子的状态与钠原子相似。当电子填入第三壳层 s 态和 p 态后仍有 2 个剩余电子。因为 4s 态能量低于 3d 态，所以这两个剩余电子不是填入 3d 态，而是进入新的外壳层上的 4s 态。所以，钙原子的电子排列为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 。

例 9-2 (1) 证明三维自由电子气体基态下的动能 U_0 为

$$U_0 = \frac{3}{5} NE_f$$

式中， N 是电子数， $N = nV$ ， n 为电子数密度； V 为体积； E_f 为费密能。

(2) 证明基态下电子气体的压强 p 与体积 V 的关系为

$$p = \frac{2}{3} U_0 / V$$

(3) 证明基态下自由电子气体的体积弹性模量 B 为

$$B = 5p/3 = 10U_0/9V = \frac{2}{3} nE_f$$

解：(1) 根据三维自由电子气体模型，其基态下的动能为

$$U_0 = \int_{k=0}^{k_F} E(k) \rho(k) dk = \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3/V} = \frac{V \hbar^2 k_F^5}{\pi^2 10m}$$

式中， m 为电子质量， $\rho(k)$ 是 k 空间中电子态密度。电子费密波矢 k_F 为

$$k_F = \left[3\pi^2 \left(\frac{N}{V} \right) \right]^{1/3}$$

于是，自由电子气体基态下动能为

$$U_0 = \frac{3}{10} \frac{N \hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} NE_f$$

(2) 根据气体压强与内能的关系可知，自由电子气体基态下的压强为

$$p = - \left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_N$$

由于 $U_0 = \frac{3}{5} NE_f$ ， E_f 正比于 k_F^2 ，而 k_F^2 仅仅通过因子 $(N/V)^{2/3}$ 依赖于体积 V ，由此得到

$$p = - \left(- \frac{2}{3} \right) \frac{U_0}{V} = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V}$$

(3) 体积弹性模量 $B = -V \frac{\partial p}{\partial V}$ ，由于 $U_0 \propto V^{-2/3}$ ，由上式可得压强 p 正比于 $V^{-5/3}$ ，于是有

$$B = \frac{5}{3} p = \frac{10}{9} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{3} nE_f$$

这里 $n = \frac{N}{V}$ 是电子浓度, 若用无量纲量 r_s 表示电子浓度, 则有

$$B = \left(\frac{6.13}{r_s} \right)^5 \times 10^9 \text{ Pa}$$

例 9-3 在金属的自由电子模型中, 假定传导电子可近似地看作是自由电子气, 其中最重要的参数是电子数密度 n 及两次碰撞之间的时间 τ 。

(1) 试导出金属电导率的表示式

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

(2) 估算铜中电子的弛豫时间 τ 。铜的电阻率为 $\rho = 1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$, 原子密度为 $8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。

解: (1) 对于自由电子, 动量 p 和波矢 k 的关系为

$$p = \hbar k$$

式中, \hbar 是普朗克常数。在外力 F 作用下的运动方程为

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$$

即由于外力作用, 所有电子的 k 值在平行于力 F 的方向上有所增加。但是, 电子又通过碰撞回复到它们原来的状态而达到平衡态。如果碰撞的弛豫时间为 τ , 则波矢 k 的平衡位移 δk 为

$$\delta k = \frac{F\tau}{\hbar}$$

相应地, 速度变化为

$$\delta v = \frac{\hbar}{m} \delta k = \frac{F\tau}{m}$$

若外加电场为 E , 则作用在每个电子上的力为

$$F = -eE$$

由此而引起的电流密度为

$$j = -ne\delta v = \frac{ne^2\tau}{m} E = \sigma E$$

由此得电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

(2) 对于铜, 若认为每个原子贡献一个导电电子, 依照题意, 由于铜的原子密度为 $8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 因此导电电子密度

$$n = 8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

由此得

$$\tau = \frac{m\sigma}{ne^2} = \frac{m}{ne^2\rho} \text{ s} = 2.5 \times 10^{-14} \text{ s}$$

例 9-4 C、Si、Ge、Sn 的能隙分别为 5.4eV、1.1eV、0.67eV 和 0.08eV，估算下述材料电子在室温(27℃)下进入导带的几率：

(1) 金刚石；(2) 硅；(3) 锗；(4) 锡。

解：对上述材料，费密能 E_f 位于价带和导带的中央，电子必须获得能量 $E_f + \frac{1}{2} E_g$ ，才能进入导带。

(1) 金刚石：

电子进入导带的能量 $E = E_f + \frac{1}{2} (5.4\text{eV}) = E_f + 2.7\text{eV}$

所以，进入导带的几率由费密分布函数计算得

$$\begin{aligned} f(E_f + 2.7) &= \frac{1}{1 + \exp \frac{(E_f + 2.7 - E_f)}{0.025}} \\ &= \frac{1}{1 + \exp(108)} = 1.2 \times 10^{-47} \end{aligned}$$

同样步骤可求得

(2) 硅： $f(E) = 2.5 \times 10^{-10}$

(3) 锗： $f(E) = 1.5 \times 10^{-6}$

(4) 锡： $f(E) = 0.17$

由上可知，金刚石中进入导带的电子数几乎为零，锡有 17% 的电子可进入导带，因此金刚石为绝缘体，锡可算作导体，而硅、锗即为半导体。

例 9-5 有某种半导体，实验测出其在 20℃ 下的电导率为 $250\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，100℃ 时为 $1100\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，求能隙 E_g 有多大？

解： $\ln \sigma_{T_1} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2\kappa} \frac{1}{T_1}$ ， κ 是波耳兹曼常数。

$$\ln \sigma_{T_2} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2\kappa} \frac{1}{T_2}$$

$$\ln \sigma_{T_1} - \ln \sigma_{T_2} = \ln \frac{\sigma_{T_1}}{\sigma_{T_2}} = \frac{-E_g}{2\kappa} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{(2\kappa) \ln(\sigma_{T_2}/\sigma_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2} \\ &= \frac{(2 \times 86.2 \times 10^{-6} \text{eV/K}) \ln(1100/250)}{1/293\text{K}^{-1} - \frac{1}{373}\text{K}^{-1}} \text{eV} = 0.349\text{eV} \end{aligned}$$

例 9-6 在液氮温度下，用光激发本征锗产生传导电子，其平均密度为 10^{12}cm^{-3} ，在此温度下，电子和空穴的迁移率相等， $\mu = 0.5 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。假如将 100V 电压加到边长为 1cm 的立方晶体上，这时，产生的电流约为多少？

解：电流密度

$$j = \sigma E = (n\mu_e + p\mu_h) eE = 2n\mu_e \frac{U}{d}$$

将 $n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_e = 0.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $U = 100 \text{ V}$, $d = 1 \text{ cm}$ 等数值代入,

得

$$j = 1.6 \times 10^3 \text{ A/m}^2$$

所以

$$I = jS = 1.6 \times 10^3 \times 10^{-4} \text{ A} = 0.16 \text{ A} = 160 \text{ mA}$$

例 9-7 简明解释为什么晶格中两个电子可以由吸引作用而形成库柏对。

解：电子间通过交换格波声子而产生间接的相互作用，例如波矢为 k_1 的电子发射一个波矢为 q 的声子被散射到波矢为 $k_1 - q$ 的状态，第二个电子本来的波矢为 k_2 ，吸收了第一个电子发射的声子进入波矢为 $k_2 + q$ 的状态。另一过程是第一个电子吸收一个由第二个电子发射的波矢为 $-q$ 的声子而由 k_1 散射到 $k_1 - q$ ，第二个电子则从 k_2 散射到 $k_2 + q$ ，按照量子理论，如果能量差 $|E(k_1) - E(k_1 - q)| < \hbar\omega_q$ (ω_q 是声子角频率)，则相互作用能为负，即电子间具有净的吸引作用而形成库柏对。显然，只有在费密面附近的 $\pm \hbar\omega_D$ (ω_D 是德拜角频率)范围内的电子才能满足上述条件。

例 9-8 铁磁体的饱和磁化强度的典型值是什么？根据这个值和其他特殊物理量，以及有关铁磁形成的假说，估算电子的本征自旋磁矩。

解：铁磁体在外磁场中，其磁化强度随外场而变化，当外磁场增大到一定值后，磁化强度就不再随磁场的增大而变化，这时磁化强度达到饱和值 M_s 。按照铁磁形成的假说，这时体内所有电子自旋磁矩与外磁场取向完全一致。若铁磁体内未满亚壳层中的电子数密度为 n ，电子自旋磁矩为 μ ，则

$$M_s = n\mu$$

因此

$$\mu = \frac{M_s}{n}$$

以铁磁体饱和磁化强度典型值 $M_s = 10^6 \text{ A/m}$, $n = 3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 代入后可得

$$\mu = 3 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

例 9-9 (1) 写出固体热导率的定义和公式。

(2) 指出传导热流的元激发。

(3) 指出在低温和高温下热导率对温度的依赖关系，并描述在这两个区间内的主要物理过程。

解：(1) 固体热导率的定义为：单位温度梯度所引起的热量流密度，即

$$\theta = -k \frac{dT}{dx}$$

式中的系数 k ，在非金属固体热导率的表示式为

$$k = \frac{1}{3} \bar{c} \bar{v} l$$

式中, c 为固体热容; \bar{v} 为声子的平均速度; l 为声子的平均自由程。

(2) 传导热流的元激发为声子。

(3) 对于金属, 其热导率通常由晶格热导率 k_a (由声子贡献) 及电子热导率 k_e (由自由电子贡献) 两部分所组成, 即

$$k = k_a + k_e$$

$$\text{式中, } k_a = \frac{1}{3} c_a \bar{v}_a l_a; \quad k_e = \frac{1}{3} c_e \bar{v}_e l_e; \quad \frac{k_a}{k_e} = \frac{c_a \bar{v}_a l_a}{c_e \bar{v}_e l_e}$$

$$\text{以典型值代入后得 } \frac{k_a}{k_e} \approx 10^{-2}$$

因此, 典型金属的热导率主要由自由电子贡献, 即

$$k \approx k_e = \frac{1}{3} c_e \bar{v}_e l_e = \frac{\pi^2 N k_B}{3 m \bar{v}_e} l_e T$$

式中, l_e 为电子平均自由程, 依赖于电子-声子散射过程。所以

$$l_e \approx \frac{1}{n_{ph}}$$

式中, n_{ph} 为温度为 T 时的平均声子数。

在高温区: $n_{ph} \propto T$, 则 $l_e \propto T^{-1}$, 所以, $k = \text{const.}$, 与温度无关。

在低温区: $n_{ph} \propto T^3$, 则 $l_e \propto T^{-3}$, 所以, $k \propto T$ 。

在极低温区: 声子数很少, 主要是杂质散射, $l_e \propto \frac{1}{N_I}$ (N_I 是杂质密度) 与 T 无关, 所以 $k \propto T$ 。

例 9-10 (1) ZnS 的能隙为 3.54eV, 要激发 ZnS 的电子需要光子的波长是多少?

(2) 如在 ZnS 中加入杂质, 使之在导带下的 1.38eV 处产生一能量陷阱, 试问发光时的波长是多少?

解: (1) 激发电子进入导带的最大波长为

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{3.54 \times 1.6 \times 10^{-9}} \text{Å} = 3506 \text{Å}$$

(2) 在电子返回价带之前首先落入了陷阱, 其发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{1.38 \times 1.6 \times 10^{-9}} \text{Å} = 8895 \text{Å}$$

当电子逃脱陷阱再返回价带, 发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54 - 1.38) \times 1.6 \times 10^{-9}} \text{Å} = 5742 \text{Å}$$

此为可见光并呈黄色。

9.4 习题训练

题 9-1 (1) 原子中的电子按照什么规律排列?

(2) 什么是泡利不相容原理?

题 9-2 写出下列元素族的电子组态并总结它们之间相似之处。

(1) 惰性气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe。

(2) 碱金属 Na、K、Rb、Cs。

(3) 卤素 F、Cl、Br、I。

(4) 过渡元素 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni。

题 9-3 在下述电子排列方式中, 哪一个为惰性元素、卤族元素、碱族、碱土族元素及过渡金属?

(1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ 。

(2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 。

(3) $1s^2 2s^2 2p^5$ 。

(4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 。

(5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。

(6) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。

题 9-4 (1) 稀土元素电子排列的特点是什么?

(2) 为什么它们处于周期表的同一空格内?

题 9-5 比较孤立原子中电子与晶体中电子的能量特性。定性说明能带形成的原因。

题 9-6 绝缘体、导体、半导体的能带结构有什么不同?

题 9-7 金属导体和半导体的导电机构有什么不同?

题 9-8 叙述下列概念:

(1) 本征半导体与非本征半导体。

(2) 施主杂质与受主杂质。

题 9-9 在半导体中适当掺入杂质和对半导体加热都能使它的电导率增加, 但其机理有何不同?

题 9-10 如果①锗(四价)用铋(五价)掺杂; ②硅(四价)用铝(三价)掺杂, 则分别获得的半导体属于下述哪种类型?

(A) ①、②均为 n 型半导体。

(B) ①为 p 型半导体, ②为 n 型半导体。

(C) ①为 n 型半导体, ②为 p 型半导体。

(D) ①、②均为 p 型半导体。

题 9-11 与绝缘体相比较, 半导体能带结构的特点是下列哪一条?

(A) 导带也是空带。

(B) 满带与导带重合。

(C) 满带中总是有空穴, 导带中总是有电子。

(D) 禁带宽度较窄。

题 9-12 下述说法中哪种正确?

(A) 本征半导体是电子与空穴两种载流子同时参与导电, 而杂质半导体(n 型或 p 型)只有一种载流子(电子或空穴)参与导电, 所以本征半导体导电性能比杂质半导体好。

(B) n 型半导体的导电性能优于 p 型半导体, 因为 n 型半导体是负电子导电, p 型半导体是正离子导电。

(C) n 型半导体中杂质原子所形成的局部能级靠近导带的底部, 使局部能级中多余的电子容易被激发跃迁到导带中去, 大大提高了半导体的导电性能。

(D) p 型半导体的导电机构完全决定于满带中空穴的运动。

题 9-13 要使硅在平台区获得电导率为 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 单位体积 Si 中需要加入多少 Sb 原子?

题 9-14 在用 P 掺杂硅的 n 型半导体中, 费密能向上移动 0.1eV, 电子于室温被热激活到导带的几率是多少?

题 9-15 为什么金属材料的电阻率随温度的升高而增加, 而半导体和绝缘体材料的电阻率却随温度的升高而下降?

题 9-16 为什么掺杂半导体的电阻率对温度的依赖性比本征半导体的电阻率对温度的依赖性小? 当温度足够高时为什么两者的电导率趋于一致?

题 9-17 第二组过渡族元素 Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd 的原子序数从 39 到 46, 写出对应的玻尔磁子数。

题 9-18 计算纯铁的饱和磁化值 M_s 和饱和磁感应值 B_s , M_s 单位以 A/m 计, B_s 单位以 T(特斯拉)计。 α -Fe 点阵常数 $a = 0.287 \text{ nm}$ 。

题 9-19 通过计算说明: 金刚石对可见光是透明的, 而半导体硅对可见光是不透明的。

题 9-20 (1) 什么叫自发辐射和受激辐射?

(2) 从辐射的机理来看普通光源与激光光源的发光有何不同?

题 9-21 什么叫粒子数反转分布? 实现粒子数反转需要具备什么条件?

题 9-22 产生激光的必要条件是什么?

题 9-23 激光谐振腔在激光的形成过程中起哪些作用?

题 9-24 按照原子的量子理论, 原子可以通过自发辐射和受激辐射的方式发光, 它们所产生的光的特点属于下列哪一条?

(A) 前者是相干光, 后者是非相干光。

(B) 前者是非相干光, 后者是相干光。

(C) 都是相干光。

(D) 都是非相干光。

题 9-25 硅与金刚石的能带结构相似, 只是禁带宽度不同。已知硅的禁带宽度为 1.14eV , 金刚石的禁带宽度为 5.33eV , 试根据它们的禁带宽度求它们能吸收辐射的最大波长各是多少?

参考答案

题 9-1: (1) 最低能量原理; (2) 一个原子中不可能存在有四个量子数(即主量子数、次量子数、磁量子数及自旋量子数)完全相同的两个电子。**题 9-2:** (1) He 为 $1s^2$, Ne 为 $1s^2 2s^2 2p^6$, Ar 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, Kr 为 $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$, Xe 为 $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$; (2) Na 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, K 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, Rb 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$, Cs 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$; (3) F 为 $1s^2 2s^2 2p^5$, Cl 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, Br 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3p^{10} 4p^5$, I 为 $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$; (4) Sc 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, Ti 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, V 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$, Cr 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$, Mn 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, Fe 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, Co 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$, Ni 为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ 。**题 9-3:** (1) 过渡金属; (2) 惰性元素; (3) 卤族元素; (4) 碱土族; (5) 过渡金属; (6) 碱族。**题 9-4:** (1) 外面两个壳层上的电子分布没有变化; (2) 这些元素具有几乎相同的化学性质, 故作为一组化学元素而进入周期表的一格。**题 9-5 ~ 6:** 略。**题 9-7:** 金属是通过导带中的电子, 半导体是导带中的电子和价带中的空穴。**题 9-8 ~ 9:** 略。**题 9-10:** (C)。**题 9-11:** (D)。**题 9-12:** (C)。**题 9-13:** 每 m^3 掺入 3.3×10^{23} 个 Sb 原子。**题 9-14:** 1.32×10^{-8} 。**题 9-15:** 金属中的载流子浓度随温度变化不大, 当温度升高时, 晶格的散射增多, 使电子平均自由程变小, 故电阻率增加; 而半导体和绝缘体中的载流子浓度随温度上升而增加占主要因素, 故电阻率随温度升高而下降。**题 9-16:** 略。**题 9-17:** 分别是 1, 2, 4, 5, 5, 3, 2, 0。**题 9-18:** $M_s \cong 1.5 \times 10^6 \text{A/m}$; $B_s \cong 2\text{T}$ 。**题 9-19:** 金刚石吸收电磁波最大波长 234.5nm , 硅吸收电磁波最大波长 1100nm , 可见光波长范围 $400 \sim 700\text{nm}$ 。**题 9-20:** (1) 在没有任何外界作用下, 激发态原子会自发地辐射光子返回基态, 这一过程称为自发辐射。受激辐射是处于激发态的原子在外来光子刺激下的辐射; (2) 普通光源频率不同, 不相干, 而激光光源频率相同, 偏振态传播方向相同。**题 9-21:** 略。**题 9-22:** 实现工作物质的粒子数反转和阈值条件。**题 9-23:** ① 产生单色性、方向性的激光(选模, 选频); ② 维持光的谐振。**题 9-24:** (B)。**题 9-25:** 硅: $\lambda \leq 1100\text{nm}$; 金刚石: $\lambda \leq 234.5\text{nm}$ 。

第 10 章 固 态 相 变

10.1 要点扫描

10.1.1 固态相变的特点及分类

1. 相界面

固态相变时,新相与母相之间形成不同类型的相界面,分为共格界面、半共格界面和非共格界面。

2. 固态相变的特点

固态相变具有以下主要特点:相变阻力大;原子迁移率低;新相和母相具有某些晶体学关系(位向关系,惯习面);晶体缺陷对新相形核有促进作用。

3. 相变阻力

固态相变的阻力来自新相晶核与母相间形成界面所增加的界面能,以及由于新相与母相之间的比体积不同而产生的弹性应变能。与其他相变相比,固态相变的阻力大。

(1) 界面能分为表面能(又称化学能)和应变能 母相与新相形成界面时,同类键、异类键的结合强度和数量发生变化引起的能量变化为表面能;界面处原子不匹配产生畸变引起的能量变化为应变能。界面能的大小与相界面的类型有关,从共格界面、半共格界面到非共格界面,表面能依次增大,应变能依次减小。

(2) 应变能还与新相的形状有关 盘状新相的弹性应变能最小,针状次之,球状最大。

4. 固态相变的热力学分类

根据相变前后热力学函数的变化可将相变分为一级相变和二级相变。

(1) 一级相变 发生相变时,新相和母相的自由焓相等,化学位相等,但自由焓的一阶偏导数不相等。由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (10-1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (10-2)$$

所以

$$\Delta S \neq 0 \quad (10-3)$$

$$\Delta V \neq 0 \quad (10-4)$$

这表明一级相变有体积 V 和熵 S 的突变, 相变时伴随着体积的膨胀或收缩、潜热的放出或吸收。金属及合金中的大多数相变均为一级相变, 例如钢中马氏体转变、珠光体转变等。

(2) 二级相变 发生相变时, 新相和母相的自由焓相等, 化学位相等, 自由焓的一阶偏导数也相等, 但二阶偏导数不相等。由于

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (10-5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \quad (10-6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \quad (10-7)$$

式中, c_p 为等压热容; $\beta = -V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为材料的压缩系数; $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 为材料的膨胀系数。

可见二级相变时 $\Delta c_p \neq 0$ (10-8)

$$\Delta\beta \neq 0 \quad (10-9)$$

$$\Delta\alpha \neq 0 \quad (10-10)$$

这表明二级相变无体积效应和热效应, 但材料的压缩系数、膨胀系数以及等压热容有突变。例如磁性转变、超导态转变、合金中部分有序-无序转变等。

5. 固态相变的动力学分类

(1) 扩散型相变 依靠原子(或离子)的扩散来进行的相变, 要求温度足够高, 原子(或离子)的活动能力足够强。扩散型相变的结果可以改变相的成分, 例如脱溶沉淀, 调幅分解, 共析转变等。

(2) 非扩散型相变 原子(或离子)仅作有规则的迁移使点阵发生改组。迁移时, 相邻原子的相对移动距离不超过原子间距, 相邻原子的相对位置保持不变, 例如马氏体相变。

10.1.2 固态相变的形核与长大

1. 均匀形核

与液-固相变相比, 固态相变形核增加了一项应变能, 系统总的自由焓变化为

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\sigma + V\Delta E_s \quad (10-11)$$

式中, ΔG_v 和 ΔE_s 分别为形成单位体积的新相时所引起的化学自由焓及应变能的变化; σ 为新相和母相界面的单位面积界面能; V 为新相的体积; A 为表面积。

(1) 临界晶核半径 设形成半径为 r 的球形晶核, 则临界晶核半径 r^* 为

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v - \Delta G_s} \quad (10-12)$$

(2) 临界晶核形成功 临界晶核形成功 ΔG^* 为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v - \Delta E_s)^2} \quad (10-13)$$

(3) 形核率 形核率 I 为

$$I = N\nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (10-14)$$

式中, N 是单位体积母相中的原子数; ν 是原子振动频率; Q 是原子扩散激活能; k 是波尔兹曼常数。

2. 非均匀形核 非均匀形核系统总的自由焓变化为

$$\Delta G = V\Delta G_v + A\sigma + V\Delta E_s - \Delta G_d \quad (10-15)$$

式中, ΔG_d 表示在缺陷处形核系统自由焓降低的部分。

3. 晶核的长大速率

(1) 受界面控制的晶核长大速率

$$u = \delta\nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (10-16)$$

式中, δ 为原子跳动一次的距离; ν 为原子振动频率; Q 为原子越过界面的激活能。

过冷度较小时, ΔG 很小, 温度较高。此时 $\Delta G \ll kT$, $\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta G}{kT}$, 则 $u = \frac{\delta\nu\Delta G}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right]$, 表明此时新相长大速率与驱动力成正比。

过冷度较大时, $\Delta G \gg kT$, $\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$ 可忽略不计, 则 $u = \delta\nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$, 此时长大速率随温度下降而单调下降。

(2) 受扩散控制的晶核长大速率 与扩散系数及界面附近母相的浓度梯度成正比, 与两相在界面上的浓度差成反比, 即

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_\alpha} \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right) \quad (10-17)$$

式中, x 为界面的位置; D 为原子的扩散系数; C_α 、 C_β 分别为界面处新相和母相的成分。

10.1.3 固态相变动力学

1. 约翰逊(Johnson)-梅尔(Mehl)方程

设形核率和长大速率不随时间而变, 则等温转变的动力学为

$$\varphi(\tau) = 1 - \exp(-Klu^3\tau^4/4) \quad (10-18)$$

式中, $\varphi(\tau)$ 为形成新相的体积分数; K 为形状系数, 对于球状新相, $K = 4\pi/3$; I 为形核率; u 为长大速率; τ 为时间。

2. 阿弗拉米(Avrami)方程

设形核率和长大速率均随时间而变, 则等温转变的动力学为

$$\varphi(\tau) = 1 - \exp(-b\tau^n) \quad (10-19)$$

式中, b 和 n 均为常数。

3. 等温转变动力学图(TTT图)

根据公式(10-18)和式(10-19), 可求出给定温度下的转变量和所需的时间, 并做出 TTT 图(温度-时间-转变量图)。转变温度高时, 扩散速度较快, 但相变驱动力较小, 使得转变速度较慢; 转变温度较低时, 相变驱动力大, 但扩散速度小, 转变速度也慢; 转变温度居中时, 扩散较快, 相变驱动力较大, 转变速度最快。所以转变动力学图呈“C”字形, 也称为 C 曲线。

10.1.4 扩散型相变

1. 脱溶转变

从过饱和固溶体中析出一个成分不同的新相或形成溶质原子富集的亚稳过渡相的过程, 称为脱溶或沉淀。在相图上具有固溶度变化的材料, 从单相区进入两相区时, 会发生脱溶转变。

(1) 脱溶序列 脱溶转变常常会形成一系列的中间过渡相。例如 Al-Cu 合金, 脱溶序列为: $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \text{GP 区} \rightarrow \alpha_2 + \theta'' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta$, 其中 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 分别为与析出相 GP 区、 θ'' 、 θ' 、 θ 相平衡的 α 相。

(2) Al-Cu 合金脱溶析出相的结构 GP 区为溶质原子偏聚区, 结构与母相相同并与母相完全共格; θ'' 具有正方点阵, 成分接近 CuAl_2 , 与母相共格; θ' 具有正方点阵, 成分更加接近 CuAl_2 , 与母相半共格; $\theta(\text{CuAl}_2)$ 为平衡相, 具有正方点阵, 与母相呈非共格。

(3) 脱溶类型 分为连续脱溶和不连续脱溶两种

2. 调幅分解

(1) 热力学条件 成分为 x 的固溶体 α , 分解为成分为 $(x + \Delta x)$ 的 α_1 和 $(x - \Delta x)$ 的 α_2 时, 合金的总自由焓变化为

$$\Delta G \approx \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dx^2} (\Delta x)^2 \quad (10-20)$$

所以, 只有在成分-自由焓曲线上成分处于拐点之内的固溶体 $\left(\frac{d^2 G}{dx^2} < 0\right)$, 当成分稍有波动时, 使体系的自由焓降低, 才可能会发生调幅分解。

(2) 调幅分解的阻力 有梯度能和应变能两项阻力。

(3) 调幅分解的特点 成分变化通过上坡扩散来实现；没有形核阶段，因此不会出现另一种晶体结构，也无明显的相界面。

10.1.5 非扩散型相变

1. 马氏体相变的基本特征

(1) 无扩散性 相变过程不发生成分变化，参与转变的所有原子运动协同一致，相邻原子的相对位置不变，而且相对位移量小于一个原子间距。

(2) 具有表面浮突和切变共格性 马氏体相变产生均匀切变或称为点阵切变，造成结构变化，试样表面出现浮突现象，马氏体和母相之间的界面为共格界面。

(3) 存在惯习面及其不应变性 马氏体在母相的一定晶面上形成，此晶面称为惯习面。惯习面是一个无畸变不转动的平面。

(4) 具有晶体学位向关系 马氏体和母相之间主要有以下位向关系：①K-S关系： $\{011\}_\alpha // \{111\}_\gamma$ ， $\langle 111 \rangle_\alpha // \langle 101 \rangle_\gamma$ ；②G-T关系： $\{011\}_\alpha // \{111\}_\gamma$ 差 1° ， $\langle 111 \rangle_\alpha // \langle 101 \rangle_\gamma$ 差 2° ；③西山关系： $\{011\}_\alpha // \{111\}_\gamma$ ， $\langle 110 \rangle_\alpha // \langle 211 \rangle_\gamma$ 。

(5) 马氏体具有内部亚结构 除了点阵切变外，马氏体相变还要发生点阵不变切变，依靠滑移或孪生完成，在马氏体内部形成位错或孪晶亚结构。

(6) 马氏体具有逆转变现象 将马氏体以足够快的速度加热，马氏体可以不分解而直接转变为高温相。

2. 贝茵(Bain)应变

当面心立方的奥氏体转变为体心正方的马氏体时，设想二个面心立方晶胞可以构成一个体心正方晶胞，只要把 c 轴压缩 18%， a 轴增大 12% 即可。

3. 马氏体相变的晶体学表象理论

不涉及马氏体相变中原子运动的细节，而是以惯习面必须是不变平面的实验结果来描述相变初始和终了的晶体学状态。表象理论把马氏体相变分为三个步骤：

1) 发生贝茵应变，得到马氏体结构。

2) 发生点阵不变切变(通过滑移和孪生来实现)，获得无畸变的平面。

3) 整体的刚体转动，使无畸变的平面回到原始位置，获得无畸变、不转动的惯习面。因此，马氏体相变的宏观变形(F)由贝茵应变(B)、点阵不变切变(S)和刚体转动(R)三部分组成，即

$$F = RSB \quad (10-21)$$

10.2 释疑解惑

10.2.1 缺陷处容易形核的原因

固态相变时，新相晶核将优先在晶体缺陷处形成。

在晶界上优先形核的原因是：晶界表面能高，可减少形核功；新相在晶界上形核，其界面只需部分重建，形核阻力小；晶界处的成分偏析有利于新相的形成。

新相在位错处优先形核有三种形式：①新相在位错线上形核，新相形成处位错线消失，释放弹性应变能使形核功降低而促进形核；②位错不消失，依附在新相界面上，成为半共格界面上的位错部分，补偿了错配，降低了能量，使形成晶核时所消耗的能量减少而促进形核；③新相与母相成分不同时，溶质原子在位错线上偏聚，有利于新相沉淀析出，对形核有促进作用。

空位可以促进溶质原子扩散，空位也可利用本身的能量提供形核驱动力；空位群可凝聚并形成位错而促进形核。

10.2.2 固态相变时为什么常常首先形成亚稳过渡相

尽管从热力学上看，从母相中析出平衡相的驱动力最大，但实际上却往往先形成一系列的亚稳过渡相。这主要是受到表面能和应变能的制约所致。由式(10-13)可知，只有当表面能和应变能减小，才能有效的减小临界晶核形成功，有利于新相形核。在新相析出初期，析出相很小，单位体积的新相的表面积很大。为了减少表面能，形成与母相保持共格关系的亚稳过渡相，以便使体系的能量降低，有利于相变。另外，亚稳过渡相的成分和结构均更接近于母相，先形成亚稳过渡相，所需的成分改变和结构变化均较小，有利于形核。

10.2.3 为什么完全共格脱溶沉淀在长大时有丧失其共格性倾向

考虑一个圆盘状析出物，半径为 r ，厚度为 b ，令 $A = r/b$ 。当界面为共格时，表面能约为 0，应变能 $E_s = \frac{3}{2} E \delta^2 V = \frac{3}{2} E \delta^2 \pi (Ab)^2 b = f(b^3)$ ，式中 E 为析出相的弹性模量， δ 为错配度， V 为析出相的体积，与 b 的立方成正比；当界面为非共格时，应变能约为 0，表面能 $\sigma S = 2\pi Ab^2 \sigma (A + 1) = f(b^2)$ ，与 b 的平方成正比。如图 10-1 所示，两条曲线交于一点 b_c ，圆盘状析出相厚度小于 b_c ，形成共格界面的能量小；但当 b 大于 b_c 时，形成非共格界面的能量小，这时共格界面要遭到破坏。这就是为何共格产物长大到一定尺寸后便

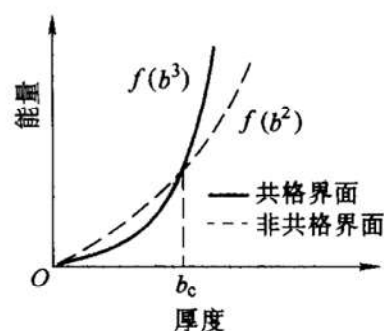


图 10-1 圆盘状析出物厚度对界面能的影响

形成非共格产物的原因。

10.2.4 如何理解颗粒粗化过程中的小颗粒溶解和大颗粒长大现象

在固态材料中形成大小不同的析出相颗粒后,会发生颗粒的长大。根据 Gibbs-Thompson 定律,大颗粒周围母相的溶质浓度较低,小颗粒周围浓度较高,则在母相中出现浓度梯度。小颗粒周围的溶质原子要向大颗粒周围扩散,使得小颗粒周围的溶质浓度变小,而大颗粒周围的溶质浓度变大,破坏了析出相颗粒与母相界面的溶质浓度平衡关系。为了保持平衡,小颗粒要溶解以提高周围的溶质浓度,大颗粒则要长大以降低周围的溶质浓度。如此反复,使得小颗粒发生了溶解,大颗粒发生了粗化。

10.2.5 什么是调幅分解的共格拐点

根据式(10-20),不考虑阻力时,在成分-自由焓曲线上成分处于拐点之内的固溶体($\frac{d^2 G}{dx^2} < 0$),可能会发生调幅分解。 $\frac{d^2 G}{dx^2} = 0$ 为化学拐点。

由于在调幅结构中产生的浓度梯度改变了在原子作用距离内同类原子和异类原子的数目,产生的梯度能为 $\Delta G_\gamma = K \left(\frac{\Delta x}{\lambda} \right)^2$, K 为比例常数, λ 为波长。另外,在调幅结构中由于成分变化使点阵常数发生变化,导致的应变能为 $\Delta E_e = \eta^2 \Delta x^2 E' V_m$, 式中 $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dx}$ 是成分变化造成的点阵常数变化的百分数, $E' = \frac{E}{1-\nu}$ 是一个与合金弹性模量 E 有关的常数, ν 为泊松比, V_m 是摩尔体积。考虑到阻力,则

$$\Delta G = \left\{ \frac{d^2 G}{dx^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \right\} \frac{(\Delta x)^2}{2} \quad (10-22)$$

此时发生调幅分解的条件为: $\frac{d^2 G}{dx^2} < 0$ 和 $\left| \frac{d^2 G}{dx^2} \right| > \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m$ 。如果波长很大,可以忽略梯度能项,则 $\left| \frac{d^2 G}{dx^2} \right| > 2\eta^2 E' V_m$, 即 $\frac{d^2 G}{dx^2} + 2\eta^2 E' V_m < 0$, 拐点变为 $\frac{d^2 G}{dx^2} + 2\eta^2 E' V_m = 0$, 此为共格拐点。共格拐点的成分范围变小,如图 10-2 所示。

10.2.6 调幅分解与形核长大型脱溶转变的主要区别是什么

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、成分不同的两个相的过程。调幅分解的主要特征是不需要形核。调幅分解与形核长大型脱溶转变的比较见表 10-1。

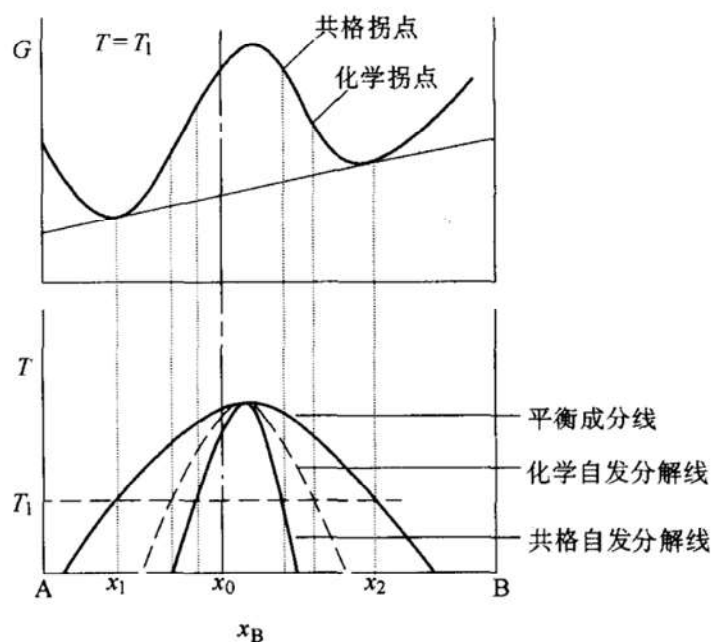


图 10-2 调幅分解的自由焓-成分曲线以及温度-成分曲线

表 10-1 调幅分解与形核长大型脱溶转变的比较

脱溶类型	自由焓成分曲线特点	条件	形核特点	新相的成分结构特点	界面特点	扩散方式	转变速率	组织
调幅分解	凸	过冷度和 $G'' < 0$	非形核	成分变化, 结构不变	宽泛	上坡	高	均匀规则
形核长大	凹	过冷度和临界形核功	形核	成分结构均变化	明晰	下坡	低	均匀性差

10.2.7 如何从热力学角度理解马氏体相变的无扩散性

图 10-3a 为相图的一部分, T_0 代表无扩散 $\gamma \rightarrow M$ 的热力学平衡温度; 图 10-3b 和图 10-3c 分别为过冷到 T_1 和 T_2 温度时两相的自由焓-成分曲线。由于是无扩散相变, 相变中成分不变, 都是 C_0 , 在 T_1 温度下, 无扩散的 $\gamma \rightarrow M$ 相变自由焓差 $\Delta G_{\gamma \rightarrow M}$ 为正, 不可能发生无扩散性相变 $\gamma \rightarrow M$, 但在 T_2 温度下, $\Delta G_{\gamma \rightarrow M}$ 为负, 有相变驱动力, 可以发生无扩散性相变。所以, 发生马氏体转变的温度 M_s 都在 T_0 温度以下。

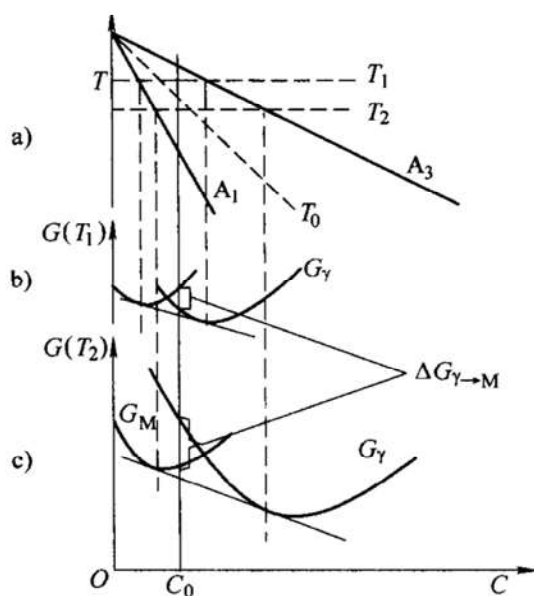


图 10-3 无扩散相变的相变驱动力示意图

a) 相图的一角

b) 过冷到 T_1 温度时两相的自由焓-成分曲线c) 过冷到 T_2 温度时两相的自由焓-成分曲线

10.3 解题示范

例 10-1 在规则溶液 α 中析出 β 的总驱动力 ΔG 可近似表示为

$$\Delta G = RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{(1 - x_0)}{(1 - x_e)} \right] - 2\Omega (x_0 - x_e)^2$$

式中, x_0 为 α 相中溶质的摩尔分数; x_e 为析出 β 相后 α 相中溶质的摩尔分数; Ω 为相互作用系数。

(1) 设 $T = 600\text{K}$, $x_0 = 0.1$, $x_e = 0.02$, $\Omega = 0$, 请估计 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 时的总驱动力。

(2) 设合金经过热处理后具有间距为 50nm 的 β 相析出, 计算每立方米的 α/β 总界面面积(设析出相为立方体)。

(3) 假设 $\sigma_{\alpha/\beta} = 0.2\text{J/m}^2$, 则每立方米合金总界面能为多少? 每摩尔合金总界面能为多少($V_m = 10^{-5}\text{m}^3/\text{mol}$)?

(4) 若界面能同(3), 则合金还剩多少相变驱动力?

解: (1) 已知 $T = 600\text{K}$, $x_0 = 0.1$, $x_e = 0.02$, $\Omega = 0$, $R = 8.31\text{J/mol} \cdot \text{K}$

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{(1 - x_0)}{(1 - x_e)} \right] \\ &= 8.31 \times 600 \times \left[0.1 \ln \frac{0.1}{0.02} + (1 - 0.1) \ln \frac{(1 - 0.1)}{(1 - 0.02)} \right] \text{J/mol} \end{aligned}$$

$$= 420.8 \text{ J/mol}$$

$$(2) \text{ 析出相的数目 } n_{\beta} = \frac{1}{(50 \times 10^{-9})^3} = 8 \times 10^{21}$$

$$\text{每个 } \beta \text{ 相的表面积 } S_{\beta} = 6 \times (50 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2 = 1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$$

$$\text{在 } 1 \text{ m}^3 \text{ 中总界面面积 } S_{\text{总}} = 8 \times 10^{21} \times 1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 = 1.2 \times 10^8 \text{ m}^2$$

$$(3) \text{ 每立方米合金总界面能 } 1.2 \times 10^8 \times 0.2 = 2.4 \times 10^7 \text{ J/m}^3$$

$$\text{每摩尔合金的界面能 } 1.2 \times 10^8 \times 0.2 \times 10^{-5} = 240 \text{ J/mol}$$

$$(4) \text{ 相变时克服界面能后, 还剩相变驱动力为 } (420.8 - 240) \text{ J/mol} = 180.8 \text{ J/mol}.$$

例 10-2 固态相变时, 假设新相晶胚为球形, 单个原子的体积自由焓变化 $\Delta G_V = 200 \frac{\Delta T}{T_C} (\text{J/cm}^3)$, 临界转变温度 $T_C = 1000 \text{ K}$, 应变能 $E_S = 4 \text{ J/cm}^3$, 共格界面能 $\gamma_{\text{共格}} = 40 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$, 非共格界面能 $\gamma_{\text{非共格}} = 400 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$, 计算:

(1) $\Delta T = 50 \text{ K}$ 时临界形核功 $\Delta G_{\text{共格}}^* / \Delta G_{\text{非共格}}^*$ 的比值。

(2) $\Delta G_{\text{共格}}^* = \Delta G_{\text{非共格}}^*$ 时的 ΔT 。

解: (1) 固态相变形成球状新相, 临界形核功为 $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - E_S)^2}$, 由于新相与母相之间的弹性应变能以共格界面最大, 非共格界面最小, 约为零。故

$$\Delta G_{\text{共格}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{共格}}^3}{3(\Delta G_V - E_S)^2}$$

$$\Delta G_{\text{非共格}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{非共格}}^3}{3\Delta G_V^2}$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{\text{共格}}^*}{\Delta G_{\text{非共格}}^*} &= \frac{\Delta G_V^2 \gamma_{\text{共格}}^3}{(\Delta G_V - E_S)^2 \gamma_{\text{非共格}}^3} \\ &= \frac{\left(\frac{200 \times 50}{1000}\right)^2 \times (40 \times 10^{-7})^3}{\left(200 \times \frac{50}{1000} - 4\right)^2 (400 \times 10^{-7})^3} \\ &= 2.77 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

(2) 由题意知

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{共格}}^* &= \Delta G_{\text{非共格}}^* \\ \frac{(40 \times 10^{-7})^3}{\left(200 \times \frac{\Delta T}{1000} - 4\right)^2} &= \frac{(400 \times 10^{-7})^3}{\left(200 \times \frac{\Delta T}{1000}\right)^2} \end{aligned}$$

解得

$$\Delta T \approx 21 \text{ K}$$

可见, 当过冷度较大时, 新相与母相之间一般形成共格界面; 当过冷度较小时, 则容易形成非共格界面。

例 10-3 在固态相变中, 假设新相形核率 I 和长大速率 u 均为常数, 经过 τ 时间后所形成的新相的体积分数可用 Johnson-Mehl 方程得到, 即

$$\varphi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right)$$

(1) 求出发生相变最快的时间。

(2) 求最大的相变速率。

(3) 求获得 50% 转变量所需要的时间 (设 $I = 1000/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$, $u = 3 \times 10^{-5} \text{cm/s}$)。

解: (1)

$$\varphi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right)$$

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \left(\frac{4}{3} \pi I u^3 \tau^3\right) \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right)$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\tau^2} = -\left(\frac{4}{3} \pi I u^3 \tau^3\right)^2 \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right) + \left(\frac{12}{3} \pi I u^3 \tau^2\right) \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right)$$

令 $\frac{d^2\varphi}{d\tau^2} = 0$, 即

$$-\left(\frac{4}{3} \pi I u^3 \tau^3\right)^2 + \left(\frac{12}{3} \pi I u^3 \tau^2\right) = 0$$

所以

$$\tau_{\max} = \left(\frac{9}{4\pi I u^3}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$(2) \quad \left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right)_{\max} = \left(\frac{4}{3} \pi I u^3 \tau_{\max}^3\right) \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau_{\max}^4\right)$$

$$(3) \quad \varphi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right)$$

$$50\% = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 \tau^4\right)$$

$$0.6931 = \frac{\pi}{3} \times 1000 \times (3 \times 10^{-5})^3 \tau^4$$

$$\tau = 395\text{s}$$

例 10-4 固态相变中形成一个含 n 个原子的晶核时, 其体系的自由焓变化为

$$\Delta G = -bn(\Delta G_V - E_S) + an^{2/3}\sigma$$

式中, ΔG_V 是形成单位体积晶核时的体积自由焓变化; σ 是表面能; E_S 是应变能; 系数 a 、 b 的数值由晶核的形状决定。

(1) 试求晶核为球形时, a 和 b 的值。

(2) 若 ΔG_V 、 σ 、 E_S 均为常数, 请推导球状晶核的临界形核功 ΔG^* 。

解: (1) 设球状晶核的体积为 \bar{V} , 含有 n 个原子, 每个原子的体积为 V , 则

$$nV = \bar{V}$$

即

$$b = V$$

又

$$an^{2/3} = 4\pi r^2$$

$$a = \frac{4\pi r^2}{n^{2/3}}$$

因为

$$nV = \frac{4}{3}\pi r^3$$

所以

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V}$$

代入上式得

$$a = \frac{4\pi r^2}{\left(\frac{4\pi r^3}{3V}\right)^{2/3}} = (4\pi)^{1/3} (3V)^{2/3}$$

(2) 令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$, 则

$$-V(\Delta G_V - E_S) + \frac{2}{3}(4\pi)^{1/3}(3V)^{2/3}\sigma n^{*-1/3} = 0$$

则临界晶核中的原子数为

$$n^* = \left(\frac{32\pi}{3V}\right) \left(\frac{\sigma}{\Delta G_V - E_S}\right)$$

代入题中原公式, 得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V - E_S)^2}$$

例 10-5 时效合金在晶界附近出现“无析出带”的原因是什么?

解: 在过饱和固溶体脱溶分解时, 当从高温快速冷却下来, 与溶质原子被过饱和地保留在固溶体内的同时, 大量的过饱和空位也被保留下来。它们一方面促进溶质原子扩散, 同时又可以聚集成团并坍塌形成位错而作为沉淀相的成核位置, 促进非均匀形核, 使沉淀相弥散分布于整个基体中。在观察时效合金的沉淀相分布时, 常看到晶界附近有“无析出带”, 无析出带中看不到沉淀相。这是因为靠近晶界附近的过饱和空位扩散到晶界上消失了, 所以这里未发生非均匀成核和析出过程。

例 10-6 调幅分解的浓度波动方程为

$$x - x_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} Z$$

式中, $R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda} \left(G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right)$, M 为互迁移率, η 为浓度梯度造成的错配度, $Y = E/(1-\nu)$ (E 为弹性模量, ν 泊桑比), K 为常数; λ 为波长; Z 为距离, t 为时间, $G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$ (G 为固溶体的自由焓, x 为固溶体的成分)。试求:

(1) 临界波长 λ_c 。

(2) 调幅分解率最高时对应的波长 λ_m 。

解: (1) 由题意, 当 $R(\lambda) = 0$ 时,

$$x - x_0 = e^{0 \cdot t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} Z = \cos \frac{2\pi}{\lambda} Z$$

此时成分波动不随时间而变, 即不发生调幅分解。只有 $R(\lambda) > 0$ 时才能发生调幅分解, 即 $R(\lambda) = 0$ 时的 λ 值为临界波长 λ_c 。所以

$$G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda_c^2} = 0$$

$$\lambda_c = \left(\frac{-8\pi^2 K}{G'' + 2\eta^2 Y} \right)^{1/2}$$

(2) 从原式可看出, 当 $R(\lambda)$ 达到最大值时, $(x - x_0)$ 随时间变化最快, 即调幅分解的速率最高。令 $\frac{dR(\lambda)}{d\lambda} = 0$, 则

$$\frac{dR(\lambda)}{d\lambda} = 4\pi^2 M \left[\frac{1}{\lambda_m^2} (G'' + 2\eta^2 Y) + \frac{24\pi^2 K}{\lambda_m^4} \right] = 0$$

$$\lambda_m = \left(\frac{-24\pi^2 K}{G'' + 2\eta^2 Y} \right)^{1/2}$$

例 10-7 马氏体相变时的自由焓-成分曲线如图 10-4 所示。

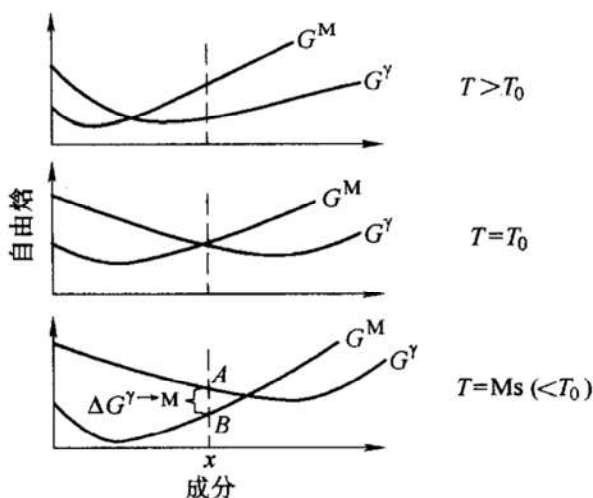


图 10-4 马氏体相变时的自由焓-成分曲线

(1) 使用自由焓-成分曲线来说明马氏体转变在 $T > T_0$, $T = T_0$, $T = M_s$ 时的驱动力。

(2) 说明在 M_s 温度下这一化学驱动力是如何估算的。

(3) 解释为什么在 M_s 温度时的马氏体形核驱动力与 Fe-C 合金中的碳浓度无关。

解: (1) 在 $T > T_0$, 成分为 x 的合金的 M 相的自由焓曲线在 γ 相的上面, 因而这个温度和成分下奥氏体是稳定的, 不可能发生马氏体相变。

在 $T = T_0$ 温度, 成分为 x 合金的 M 相的自由焓曲线与 γ 相的相交, 即这个

温度下, 该成分的马氏体和奥氏体的自由焓相等, 因而马氏体相变不具有驱动力。

在 $T = M_s$ 时, 成分为 x 的合金的 M 相的自由焓曲线在 γ 相的下面, 所以在热力学上奥氏体不稳定, 马氏体相变驱动力正比与 AB 线段的长度。 M_s 温度的意义是具有足以使马氏体转变发生的驱动力的最高温度。在 $T_0 > T > M_s$ 温度, 尽管 M 相的自由焓曲线在 γ 相的下面, 有一定的相变驱动力, 但由于马氏体相变会产生很高的应变能, 造成很大的相变阻力, 这时的驱动力不能克服该相变阻力, 马氏体相变仍不能发生。

(2) 引起马氏体相变的驱动力可以根据以下公式估算:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M} = \Delta S (T_0 - M_s)$$

该式表明, 马氏体相变的驱动力正比于过冷度 ($T_0 - M_s$), T_0 是奥氏体和马氏体具有相同自由焓的温度, M_s 是开始形成马氏体的温度。

(3) 在 Fe-C 系中, T_0 和 M_s 都随碳含量的增加而下降, 降低速度相等并且是线性的。因而对不同碳含量的合金, 其 ($T_0 - M_s$) 保持不变, 也就是说驱动力保持不变, 所以与碳含量无关。

10.4 习题训练

题 10-1 若形成第二相颗粒时的体积自由焓的变化为 $10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, 比表面能为 $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 应变能忽略不计, 试求表面能为 1% 体积自由焓时的圆球状颗粒直径 d 。

题 10-2 假定形成 GP 区的铝合金中的空位形成能为 $20 \times 4.18 \text{ kJ/mol}$, 淬火时空位不消失, 合金中的原子以空位机制扩散。求 500°C 与 200°C 淬火后室温下 GP 区形成速度之比 $\frac{V_{500^\circ\text{C}}}{V_{200^\circ\text{C}}}$ 。

题 10-3 固态相变时, 体系的自由焓变化为

$$\Delta G = n\Delta G_V + \eta n^{2/3} \sigma + nE_S$$

式中, ΔG_V 为晶核中每个原子的体积自由焓变化; σ 为比表面能; E_S 为晶核中每个原子的应变能; η 为形状系数。

(1) 求晶核为立方体时的形状系数 η 。

(2) 求晶核为圆球时的形状系数 η 。

(3) 求立方体晶核的临界形核功 ΔG^* , 设 ΔG_V 、 σ 、 E_S 均为衡量。

题 10-4 β 相在 α 相的晶界上形成, 如图 10-5 所示, 若 $\gamma_{\alpha/\beta} = 500 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_{\alpha/\alpha} = 600 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(1) 计算 θ 角。

(2) 计算这一晶核的形状因子 $S(\theta)$ 的大小。

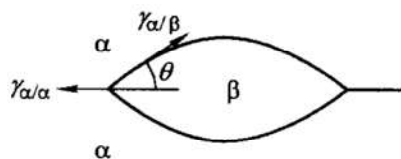


图 10-5 晶界形核示意图

题 10-5 分析固态相变的新相长大速度和体积转变

速度与相变过冷度的关系。

题 10-6 连续脱溶和不连续脱溶有何区别？试说明不连续脱溶的主要特点。

题 10-7 若金属 B 以置换方式溶入 fcc 的金属 A 中：

- (1) 试问合金有序化的成分更可能是 A_3B 型还是 A_2B 型？为什么？
- (2) 试用总共 20 个 A 原子和 B 原子做出原子在 fcc 金属(111)面上的排列图。

题 10-8 碳含量为 $w_c = 0.8\%$ 的 Fe-C 合金淬火后硬度最高。试说明：

- (1) 马氏体转变的切变分量随碳含量的增加如何变化。
- (2) 此种效应对形成马氏体所需的自由焓 $\Delta G_{\gamma \rightarrow M}$ 有何影响。
- (3) 碳含量对 M_s 有何影响。

题 10-9 碳含量为 $w_c = 0.3\%$ 和 $w_c = 1.2\%$ 的碳钢试样，直径为 5mm，都经过 860℃ 淬火。

- (1) 试说明淬火后所得到的组织形态、精细结构及其成分。
- (2) 若淬火后又进行回火，则回火过程中组织结构如何变化。

题 10-10 针对 fcc \rightarrow bct 无扩散型相变，求

- (1) 画出一个图形说明贝茵均匀形变模型。
- (2) 设 $a_\gamma = 0.356\text{nm}$ ， $a_\alpha = 0.286\text{nm}$ ，轴比 $(c/a)_\alpha = 1.1$ ，计算转变过程中原子所作的最大移动。

参考答案

题 10-1: $d = 6 \times 10^3 \text{nm}$ 。 **题 10-2:** $\frac{V_{500^\circ\text{C}}}{V_{200^\circ\text{C}}} = 60.49$ 。 **题 10-3:** (1) $\eta = 6 \left(\frac{A}{\rho N_A} \right)^{2/3}$ ；
 (2) $\eta = (36\pi)^{1/3} \left(\frac{A}{\rho N_A} \right)^{2/3}$ ； (3) $\Delta G^* = \frac{16A^2\sigma^3}{3\rho^2 N_A^2 (\Delta G_V - E_s)^2}$ (其中 A 为原子质量， ρ 为密度， N_A 为阿伏加德罗常数)。 **题 10-4:** (1) $\theta = \cos^{-1} \frac{\gamma_{\alpha/\alpha}}{2\gamma_{\alpha/\beta}} = 53.1^\circ$ ；
 (2) $S(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 = 0.208$ 。 **题 10-5 ~ 6:** 略。 **题 10-7:** (1) 应为 A_3B 型，原因略；(2) 略。 **题 10-8:** (1) 使切变分量增大；(2) 使 $\Delta G_{\gamma \rightarrow M}$ 增大；(3) 使 M_s 下降。 **题 10-9:** (1) 碳含量 $w_c = 0.3\%$ 的钢淬火后得到马氏体，马氏体成分为 $w_c = 0.3\%$ ，形态为板条状，精细结构为位错；碳含量为 $w_c = 1.2\%$ 的钢淬火后得到马氏体和一定量的残余奥氏体，马氏体成分为 $w_c = 1.2\%$ ，形态为针状，精细结构为孪晶；(2) 略。 **题 10-10:** (1) 略；(2) 最大移动为 0.053nm。

参考文献

- 1 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998
- 2 石德珂. 材料科学基础. 第2版. 北京: 机械工业出版社, 2003
- 3 胡赓祥, 蔡珣. 材料科学基础. 上海: 上海交通大学出版社, 2000
- 4 余永宁编. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 5 谢希文, 过梅丽主编. 材料科学基础. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999
- 6 刘智恩主编. 材料科学基础. 西安: 西北工业大学出版社, 2001
- 7 赵品, 谢辅洲, 孙振国主编. 材料科学基础教程. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002
- 8 吴伯诗主编. 大学物理. 北京: 科学出版社, 2001
- 9 包永千. 金属学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 10 刘智恩主编. 材料科学基础常见题型解析及模拟题. 西安: 西北工业大学出版社, 2001
- 11 徐恒钧主编. 材料科学基础. 北京: 北京工业大学出版社, 2001
- 12 D. A 波特, K. E 伊斯特林. 金属和合金中的相变. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 13 赵品, 宋润滨, 付瑞东. 材料科学基础教程习题及解答. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002
- 14 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础辅导与习题. 上海: 上海交通大学出版社, 2003
- 15 J F Shackelford. Introduction to Materials Science for Engineers. 5th Ed., USA, Prentice-Hall, Inc., 2000
- 16 D R Askeland, P P Phulé. The Science and Engineering of Materials. 4th Ed. Brooks/Cole, Thomson Learning, Inc., 2003
- 17 P Haasen. Physical Metallurgy. 2nd Ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1986
- 18 R W Cahn, P Hassen. Physical Metallurgy. 4th Ed., Elsevier Science BV, 1996
- 19 D William, J R Callister. Materials Science and Engineering: A Introduction. 6th Ed., USA, John Wiley & Sons, Inc., 2003
- 20 L H Van Vlack. Elements of Materials Science and Engineering. 6th Ed., Addison-Wesley Publishing Co., 1989
- 21 W F Smith. Foundations of Materials Science and Engineering. 3rd Ed., New York, McGraw-Hill, Inc., Higher Education, 2004
- 22 W F Smith. Principles of Materials Science and Engineering. 3rd Ed., McGraw-HILL, Inc., 1996
- 23 PL. Manganon The Principles of Materials Selection for Engineering Design. Prentice Hall, Inc., 1999
- 24 H Baker, ASM Handbook, Vol. 3: alloy phase diagrams, Materials Park (OH): ASM, 1992
- 25 范群成. 成分过冷与结晶温度间隔 ΔT_i . 材料科学与工程, 1989, 9(4): 45
- 26 陈秀琴, 刘和编著. 金属学原理习题集. 上海: 上海科学技术出版社, 1989
- 27 杨紫霞, 代中兴编. 金属学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1988
- 28 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2003

- 29 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990
- 30 焦剑, 雷渭媛主编. 高聚物结构、性能与测试. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 31 陆佩文主编. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996
- 32 陆佩文, 黄勇编著. 硅酸盐物理化学习题指南. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992
- 33 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文编. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
- 34 周亚栋编著. 无机材料物理化学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994
- 35 范群成. 正射投影修正系数法标注六方晶系晶向指数. 理化检验-物理分册, 1992, 28(6): 20