

材料科学与基础

第一章 晶体结构

第一节 晶体学基础

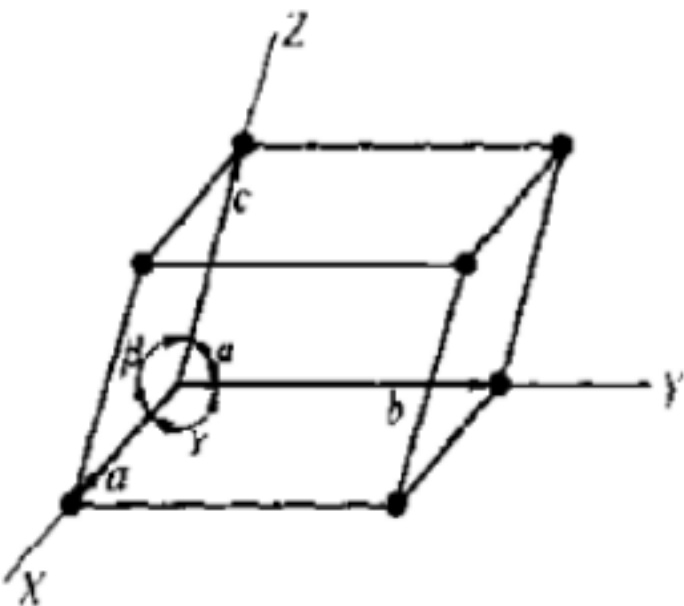
一、空间点阵

晶体中原子或分子的空间规则排列，阵点周围环境相同，在空间的位置一定。

（一）晶胞

点阵中取出的一个反映点阵对称性的代表性基本单元。

通过晶胞角上的某一阵点，沿其三个棱边作坐标轴 X、Y、Z（称为晶轴），则此晶胞就可由其三个棱边的边长 a、b、c（称为点阵常数）及晶轴之间的夹角 α 、 β 、 γ 六个参数表达出来。事实上，采用三个点阵矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 来描述晶胞更方便。



（二）晶系

晶系	棱边长度及夹角关系	举例
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta - S, CaSO_4 \cdot 2H_2O$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha - S, Ga, Fe_3C$
六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, NiAs
菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta - Sn, TiO_2$
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cd, Cu, Ag, Au

(三) 布拉菲点阵

只能有 14 种空间点阵，归属于 7 个晶系。

(四) 晶体结构与空间点阵

最简单的空间格子，又叫原始格子，以 P 表示。

对称性高的为高级晶族。

序号	点阵	符号	晶系	晶族	序号	点阵	符号	晶系	晶族
1	简单三斜	P	三斜	低级晶族	8	简单六方	P	六方	中级晶族
2	简单单斜	P	单斜		9	菱形	R	菱方	
3	底心单斜	C			10	简单四方	P	四方	
4	简单正交	P	正交		11	体心四方	I	(正方)	高级晶族
5	底心正交	C			12	简单立方	P	立方	
6	体心正交	I			13	体心立方	I		
7	面心正交	F			14	面心立方	F		

二、晶向指数和晶面指数

(一) 晶向指数

- 1.以晶胞的晶轴为坐标轴 X、Y、Z，以晶胞边长作为坐标轴的长度单位。
- 2.从晶轴系的原点 O 沿所指方向的直线取最近一个阵点的坐标 u、v、w。
- 3.将此数化为最小整数并加上方括号，即为晶向指数。[100],[110],[111̄]

晶向指数表示所有相互平行、方向一致的晶向。

晶体中因对称关系而等同的各组晶向可并为一个晶向族，用<uvw>表示。

(二) 晶面指数

- 1.对晶胞作晶轴 X、Y、Z 以晶胞的边长作为晶轴上的单位长度。
- 2.求出待定晶面在三个晶轴上的截距（如该晶面与某轴平行，则截距为∞）。
- 3.取这些截距数的倒数。

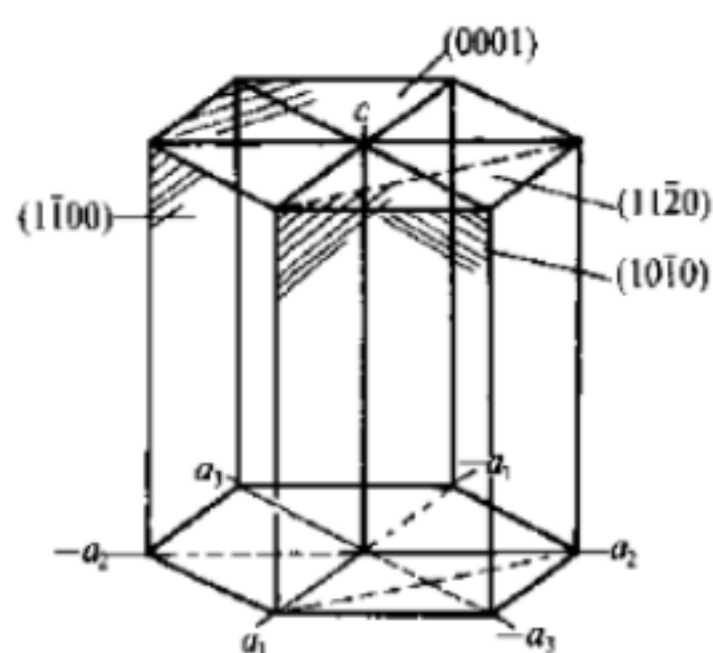
4.将上述倒数化为最小的简单整数,并加上**圆括号**,即表示该晶面的指数,记为(hkl)

晶面指数所代表的不仅是某一晶面,而是代表着一组相互平行的晶面。(化简相等)

在晶体中,具有**等同条件**而只是空间位向不同的各组晶面,可归并为一个晶面族,用{hkl}表示。

在立方晶系中,具有相同指数的晶向和晶面必定是相垂直的。即 $[hkl] \perp \{hkl\}$

(三) 六方晶系指数



晶面指数以(hkil)四个指数来表示,有 $h + k + i = 0$;

晶向指数以[uvw]表示,有 $u + v + t = 0$ 。

六方晶系按两种晶轴系所得的晶面指数和晶向指数可相互转换如下:对晶面指数来说,从(hkil)转换成(hkl)只需去掉i;对晶向指数,[UVW]与[uvw]的关系为: $U = u - t$; $V = v - t$; $W = w$ 。

(四) 晶带

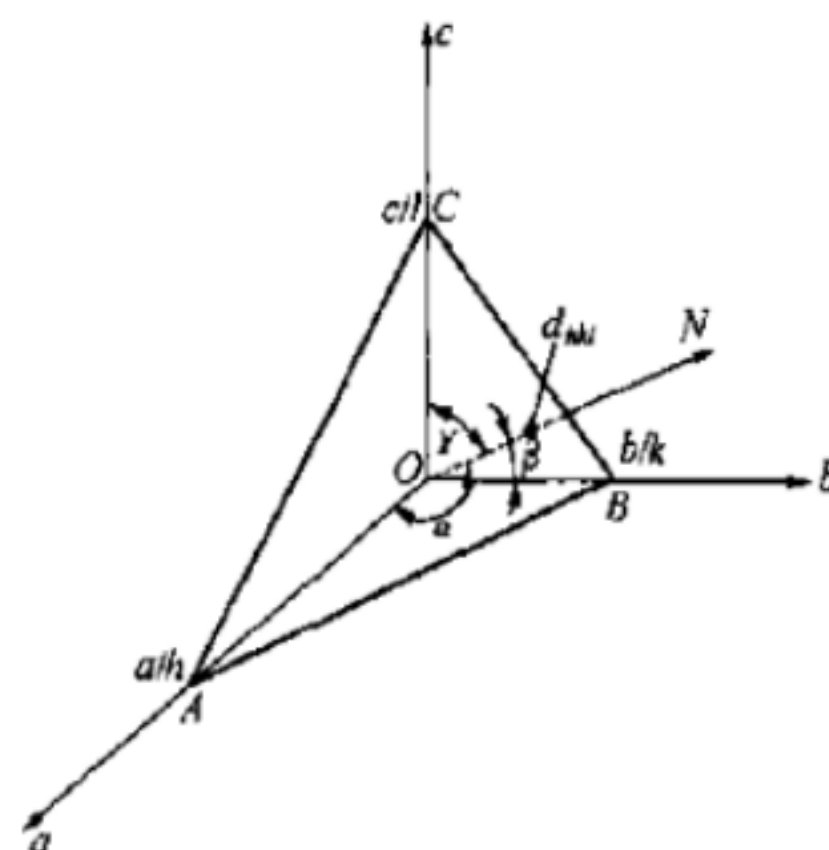
所有**相交**于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个“晶带”,此直线称为晶带轴。晶带轴[uvw]与该晶带的晶面(hkl)之间存在以下关系 $hu + kv + lw = 0$ 。

(五) 晶面间距与晶面夹角

总的来看,低指数的晶面其晶面间距较大,而高指数的晶面其晶面间距较小。

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

正交晶系中 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$



三、晶体的对称性

(一) 对称要素

1. 宏观对称要素

(1) 回转对称轴：当晶体绕其一轴回转而能完全复原时，此轴即为回转对称轴，在回转一周的过程中，晶体能复原几次，就称为几次对称轴。有 1、2、3、4、6 次五种。对称轴通常以符号 1、2、3、4、6 表示。

(2) 对称面：如果通过晶体作一平面，使晶体的各对应点经此平面反映后都能重合一致，犹如镜面反映一样，则称此平面对称面，用符号 m 表示。

(3) 对称中心：如果位于晶体中心 O 点一边的每点都可在中心的另一边得到对应的等同点，且每对点子的连线均通过 O 点并被它所等分，则此中心点称为晶体的对称中心，或称为反演中心 z 。

(4) 回转-反演轴

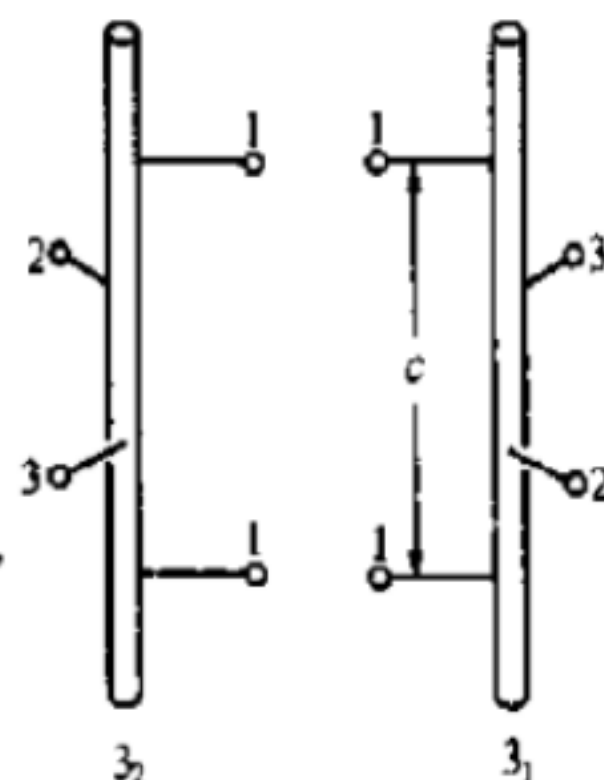
当晶体绕某一轴回转一定角度 ($360^\circ/n$)，再以轴上的一个中心点作反演之后能得到复原时，此轴称为回转-反演轴，只有 1、2、3、4、6 次五种，以符号 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 。

2. 微观对称要素

(1) 滑动面：平移之后才能具有宏观对称性，称为滑动面。表示符号如下：如平移为 $a/2$ 、 $b/2$ 、 $c/2$ 时，写作 a 、 b 、 c ；如沿对角线平移 $1/2$ 距离，则写作 n ；如沿着面对角线平移 $1/4$ 距离，则写作 d 。

(2) 螺旋轴：晶体结构可借绕螺旋轴回转 $360^\circ/n$ 角度同时沿轴平移一定距离而得到重合，此螺旋轴称为 n 次螺旋轴。右图为 3 次螺旋轴可按其回转方向而有右旋和左旋之分，图中右边是右旋螺旋轴，左边则是左旋螺旋轴。因此，螺旋轴可有 2 次（平移距离为 $c/2$ ，不分右旋或左旋）、3 次（平移距离为 $c/3$ ，分为右旋或左旋）、4 次（平移距离为 $c/4$ 、 $c/2$ ，前者分为右旋或左旋）、6 次（平移距离为 $c/6$ 、 $c/3$ 、 $c/2$ ，前两种分为右旋或左旋），它们的符号分别为：

2_1 （表示 2 次、 $c/2$ ）， 3_1 （表示 3 次、 $c/3$ 、右旋）， 3_2 （表示 3 次、 $c/3$ 、左旋）， 4_1 （表示 4 次、 $c/4$ 、右旋）， 4_3 （表示 4 次、 $c/4$ 、左旋）， 6_1 （表示 6 次、 $c/6$ 、右旋）， 6_5 （表示 6 次、 $c/6$ 、左旋）。



左旋), 4_2 (表示 4 次、 $c/2$), 6_1 (表示 6 次、 $c/6$ 、右旋), 6_2 (表示 6 次、 $c/3$ 、右旋), 6_3 (表示 6 次、 $c/2$), 6_4 (表示 6 次、 $c/6$ 、左旋), 6_5 (表示 6 次、 $c/3$ 、左旋)。

(二) 点群、单形及空间群

1.点群: 只能有 32 种对称类型, 或称 32 种点群。晶体的对称性不仅决定于所属晶系, 还决定于其阵点上的原子组合的情况。

2.理想晶体的形态——单形和聚形

通过每一对称型中对称要素的作用, 可以导出由某个一定形状的晶面组成的单形来。每一种对称型最多可以导出 7 个单形, 除了重复的, 可以导出 47 种单形。真实的晶体几乎都是由单形聚合而成的封闭一定空间的几何多面体, 称为聚形。

3.空间群

空间群是通过宏观和微观对称要素在三维空间的组合而得出的。同一点群的晶体可因其微观对称要素的不同而分属不同的空间群。晶体中可能存在的空间群有 230 种。

第二节 晶体化学的基本原理

一、电负性

表示形成负离子倾向大小的量度即为电负性。

大致可用 $X=2$ 将金属与非金属分开。两个电负性值差别很小的元素结合成化合物时, 其键合主要为非极性共价键或金属键; 随着电负性差别的增加, 键合的极性增加, 而倾向于离子性。

二、晶体中的键型

(一) 金属结合

金属键形成条件是: $\Delta X < 0.5$ 。由于原子排列得越紧凑, 体系的能量越低,

晶体也就越稳定，所以金属晶体中的原子排列都比较紧密。

(二) 离子结合

形成条件： $\Delta X \geq 1.7$ 。离子晶体要求正负离子相间排列，这在晶体结构上有明显的反映。具有这种结合的晶体，其硬度较高，塑性较差，性质较脆。

(三) 共价结合

形成条件： $0.7 \leq \Delta X < 1.7$,

三、结合能和结合力

原子能结合为晶体的根本原因，是原子结合起来后，体系的能量可以降低，降低的能量叫做结合能。

四、原子半径

范德瓦耳斯半径是指具有范德瓦耳斯键的惰性气体元素的晶体或不同元素的分子晶体中两个最近邻原子之间范德瓦耳斯键长的一半；共价半径是指具有相同原子的双原子分子中两个原子间共价键长的一半。

至于离子键与金属键的键长有 $r_0 = r_c + r_a$ 。

第三节 典型晶体的结构

一、金属晶体

(一) 晶体中的原子排列及典型金属晶体结构

绝大多数典型金属具有简单晶体结构。最典型的是面心立方结构(A1)、体心立方结构(A2)和密排六方结构(A3)。

按 ABAB 顺序堆垛，为密排六方结构；按 ABCABC 的顺序堆垛，为面心立方结构。

(二) 晶体中原子间的间隙

六个原子之间的间隙称为八面体间隙，四个原子之间的间隙称为四面体间隙。

表示晶体中原子排列的致密程度有两种方法：一是计算每个原子周围最近邻且等距的原子的数目，这个数目叫做配位数；二是计算单位晶胞体积中原子实占的体积，即原子体积与晶胞体积之比，这个比值叫做致密度（K）。

点阵类型	配位数	致密度 $K = nv/V$
A1	12	0.74
A2	8	0.68
A3	12	0.74

注意：对于密排六方结构，只有当 $c/a=1.633$ 时，配位数才为 12。若 $c/a \neq 1.633$ ，配位数应记为 6+6。第一个“6”表示最近邻原子，第二个“6”表示次邻近原子，此时 $K \neq 0.74$ 。

二、共价晶体

共价晶体受共价键合轨道数和方向性的约束，一个特定原子的最邻近原子数是有限制的，达不到密堆的程度，堆积效率较低。

面心立方 ZnS（闪锌矿）和六方 ZnS（纤锌矿）晶体中的化学键是具有极性的共价键，它们属于共价晶体，

面心立方 ZnS（ABCABC…）：金刚石、单晶硅、方石英。

六方 ZnS（ABAB…）：鳞石英。

三、离子晶体

(一) 离子堆积与泡林规则

离子键不具方向性。为保持整个晶体的电中性，决定了构成晶体的正离子和负离子的相对数量；离子的堆积形式决定于较小的正离子半径(r_c)与较大的负离子半径(r_A)。正、负离子的半径比，正离子配位数和配位多面体形状之间是互相

相关的。

r_C/r_A	正离子配位数	配位多面体类型	举例
0~0.155	2	线性	CO ₂
0.155~0.225	3	三角形	B ₂ O ₃
0.225~0.414	4	四面体	SiO ₂
0.414~0.732	6	八面体	TiO ₂
0.732~1.0	8	立方体	CsCl

泡林第一规则：围绕每一个正离子，负离子的排列是占据一个多面体的各项角位置。正、负离子的间距决定了离子半径总和；正离子配位数决定于正、负离子半径的比率。

泡林第二规则，也称静电价规则：处于最稳定状态的离子晶体，其晶体结构中的每一负离子所具有的电荷恰恰被所有最邻近的正离子联系于该负离子的静电价键所抵消。EBS=Z/CN。

泡林第三规则，也称负离子配位多面体的共棱和共面规则：共棱数越大，尤其是共面数越大，则离子排列趋于不稳定。

泡林第四规则：高电价和低配位数的正离子，具有尽可能相互远离的倾向；含有此类中心正离子的配位多面体尽可能彼此互不联接。

泡林第五规则，又称节约规则：所有相同的离子，在可能范围内，它们和周围的配位关系往往是相同的。

(二) 典型离子晶体结构分析

- 1. NaCl 晶体：面心立方结构。 $a = r_{Na^+} + r_{Cl^-}$
- 2. BaTiO₃晶体：假立方体形结构，在低温时转变为斜方晶系。

四、硅酸盐晶体

在硅酸盐中SiO₄四面体通过共顶连接，硅酸盐结构在很大程度上决定于四面体单元是如何连接的。

岛状硅酸盐 ([SiO₄)四面体是分离的): $\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_{Si}} \geq 4$

焦硅酸盐: ($[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 作为一个岛单元形成的岛状硅酸盐): $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 3$

单链硅酸盐: $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 2$

环状硅酸盐 (每个硅氧四面体中都有两个是桥氧的硅酸盐): $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 2$

双链硅酸盐: $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 1.5$ 层状硅酸盐: $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 1.0$

骨架状硅酸盐: $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} < 1.0$

影响实际硅酸盐晶体结构的其他因素还有调节阳离子的电荷及配位数, O^{2-} 离子与阳离子的键合形式, 以及阳离子或阴离子的同晶取代。同晶取代的条件如下:

- (1) 离子 (或原子) 尺寸相差必须在 15% 以内。
- (2) 离子电荷差不宜太大。
- (3) 取代必须与现有配位数结构相容。

硅酸盐晶体中各元素、离子的作用:

- (1) OH^- 和 F^- 需要对应电量的正电荷中和, 即 $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R - N_{\text{OH,F}}}{N_{\text{Si}}}$
- (2) B 形成 BO_3^{3-} 从 SiO_4^{4-} 中分离, 起 OH^- 的作用, 即 $\frac{\sum_{R \neq \text{Si,B}} \sigma_R - 3N_{\text{B}}}{N_{\text{Si}}}$
- (3) 部分 Al 形成 AlO_4^{5-} 替代, 即 $\frac{\sum_{R \neq \text{Si,Al(t)}} \sigma_R - N_{\text{Al(t)}}}{N_{\text{Si,Al(t)}}}$

五、高分子晶体

高分子晶体属于分子晶体的类型。

高分子结构单元, 即链节间通常是饱和共价键连接, 称为一次键连接。而大分子和大分子之间或同一大分子不同链段之间不再涉及共价和电子交换的一次连接, 仅有二次分子力的相互作用, 这些二次分子力较弱, 难使大分子形成有序的结晶结构。

高分子晶体会形成部分结晶区, 在这些结晶区之间, 是无规则线团和线团交缠的非晶区。

绝大多数情况下, 高分子材料不具有 100% 的结晶态。只有在某些特殊场合, 高密度聚乙烯在链段间二次力的作用下能形成高分子单晶, 实现高分子链段完全有序排列。

第二章 晶体的不完整性

第一节 点缺陷

一、点缺陷的类型

(一) 热缺陷

温度高于绝对零度时, 由于热运动, 晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置, 造成缺陷。这种形式的缺陷称为热缺陷。

热缺陷的两种主要形态: 一种是一些具有能量足够大的原子离开平衡位置后, 挤到格子点的间隙中, 形成间隙离子, 而原来位置上形成空位, 称为弗伦克缺陷; 另一种是固体表面层的原子, 获得较大能量, 但是它的能量还不足以使它蒸发出去, 只是移到表面外的新的位置上, 而留下原来位置形成空位, 晶格深处的原子依次填入, 结果表面上的空位逐渐转移到内部去, 这种形式的缺陷称为肖特基缺陷。

弗伦克缺陷, 晶体体积不变; 肖特基缺陷, 晶体体积增加。正负离子半径相差不大时, 肖特基缺陷是主要的; 两种离子半径相差大时弗伦克缺陷是主要的。

(二) 组成缺陷

杂质原子或叫掺杂原子, 其量一般少于 0.1%, 进入晶体后, 因杂质原子和本征原子的性质不同, 故它不仅破坏了原子有规则的排列, 而且使杂质离子周围的周期势场发生改变, 从而形成缺陷。

杂质原子可分为间隙杂质原子及置换杂质原子两种。前者是杂质原子跑到本征原子点阵间隙中, 后者则是杂质原子替代了本征原子。

(三) 电荷缺陷

有些化合物由于热能作用或其他能量传递过程, 使得其电子得到能量而被激发到高能状态, 此时在电子原来所处的能量状态相当于留下了一个电子空穴,

带正电荷，引起周期势场的畸变，造成晶体的不完整性，称电荷缺陷。

(四) 非化学计量结构缺陷

一些易变价的化合物，在外界条件的影响下，很容易形成空位和间隙原子，造成组成的非化学计量化，这主要是由于它能够比较容易地通过自身的变价来平衡由组成的非化学计量化而引起的电荷不中性。由于化学组成明显地随着周围气氛、性质和压力大小的变化而变化，使组成偏离化学计量而引起的晶体的不完整性，即非化学计量缺陷。

二、点缺陷的反应与浓度平衡

缺陷反应方程式：克罗格-明克符号。通常以 V_k^l 表示空位， M_k^l 表示所讨论的原子(离子)， e^l 表示电子， h^l 表示空穴。其中下标 k 表示空位或原子所在的位置，一般的以 i 表示处于间隙位，以某个原子的名称表示处在这一原子的位置；上标 l 表示所讨论原子或空位所带的电荷，一般以“ $'$ ”表示负电荷，以点“ $.$ ”表示正电荷，有时以“ x ”表示中性，“ $'$ ”或“ $.$ ”表示一价，“ $''$ ”或“ $..$ ”表示二价，以此类推。

写缺陷反应方程式时，必须遵守以下的基本守则：

1. 位置关系
2. 位置增殖。能引起位置增殖的缺陷有： $V_M, V_X, M_M, M_X, X_M, X_i$ 等。不发生位置增殖的缺陷有 e', h', M_i 等。
3. 质量平衡

4. 电中性 $2Ti_{Ti} + 4O_O \rightarrow 2Ti'_{Ti} + V_O'' + 3O_O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$
5. 表面位置

(一) 热缺陷

热缺陷是由于热起伏引起的，在热平衡条件下，热缺陷的多少仅和晶体所处的温度有关。空穴随温度升高而呈指数增加，其他缺陷也可出类似结果。

1. 肖特基缺陷

(1) 单质 M: $M_M \rightleftharpoons M_M + V_M$ 或 $0 \rightleftharpoons V_M$



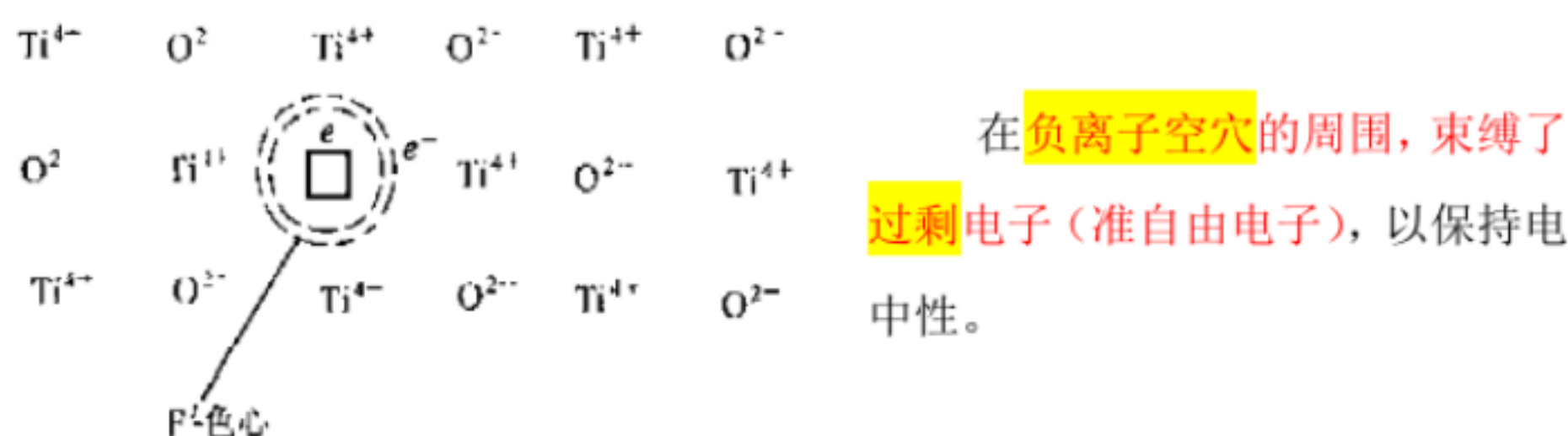
(二) 组成缺陷和电子缺陷

对硅晶体而言, 当磷原子代替硅原子的晶格, 形成 n 型半导体, 热激发:



(三) 非化学计量缺陷与色心

1. 负离子缺位, 金属离子过剩



一些晶体, 在 X 射线。中子或电子辐照会产生颜色, 原因是辐照破坏晶格, 并产生各种类型的点缺陷的缘故, 这种晶格缺陷, 也就是所谓的色心。色心产生的原因是在一定条件下, 为了在产生缺陷的区域保持电中性, 过剩电子或过剩正电荷被束缚在缺陷的位置上, 和原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样, 在点缺陷的电荷, 也具有这样的一组能级, 这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而, 在缺陷位置上也就有一定波长的光, 材料就会出现某种颜色。在许多情况下, 把这种经过辐照而变色的晶体加热, 能使缺陷扩散掉, 使辐照破坏得到修复, 晶体失去颜色。



氧离子的浓度基本不变, 而过剩电子的浓度比氧空位 (Attention!) 大两倍,

则可简化为 $[V_O^{\bullet}] \propto [P_{O_2}]^{-\frac{1}{6}}$, 说明氧空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成反比。

2. 间隙正离子, 金属离子过剩

$Zn_{1+x}O$: 金属离子进入间隙位置, 它是带正电的, 为了保持电中性, 等价的

电子被束缚在间隙位置金属离子周围。 $\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}_i'' + 2e' + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ 或 $\text{Zn}(g) \rightleftharpoons \text{Zn}_i'' + 2e'$, 有 $K = \frac{[\text{Zn}_i''] [e']^2}{[P_{\text{Zn}}]}$, 得 $[\text{Zn}_i''] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{2}}$, 如果锌离子化程度不足, 可以有 $\text{Zn}(g) \rightleftharpoons \text{Zn}_i + e'$, 有 $[\text{Zn}_i] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{2}}$ 。

3. 间隙负离子, 负离子过剩 (很少)

4. 正离子空位, 负离子过剩

$\text{FeO} : \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{O}_O + V_{\text{Fe}}'' + 2h'$, 有 $K = \frac{[\text{O}_O] [V_{\text{Fe}}''] [h']^2}{[P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}}$, 则 $[h'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$

从上述讨论中, 可以看到, 非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及大小有关, 这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外, 这种缺陷的浓度也与温度有关, 这从平衡常数 K , 与温度的关系中反映出来。

第二节 位错

位错是原子的一种特殊组态, 是一种具有特殊结构的晶格缺陷, 因为它在一个方向上尺寸较长, 所以被称为线状缺陷。

一、位错的结构类型

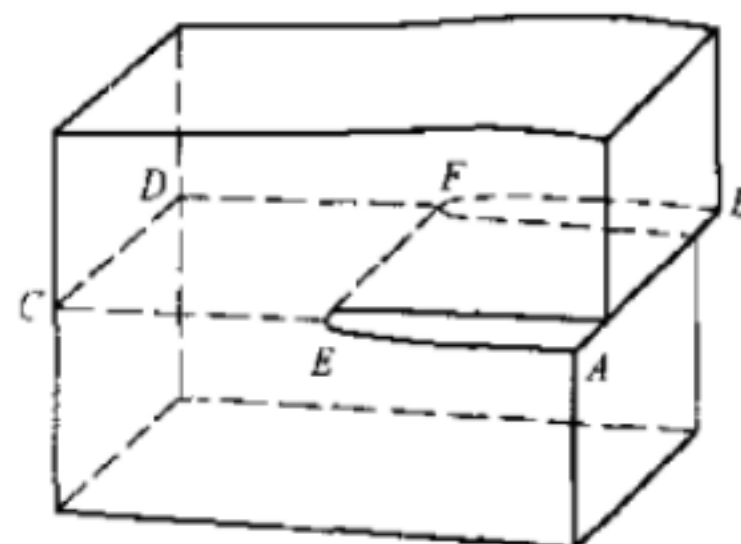
(一) 刃型位错

位错线与滑移方向垂直, 习惯上把多余半原子面在滑移面上边的刃型位错称为正刃型位错, 反之称为负刃型位错。

刃型位错在晶体中引起畸变, 在多余半原子面的这一边, 原子间距小, 受到压缩变形; 在另一边原子间距增大, 受到膨胀变形。位错两侧的晶面稍有倾斜, 形成剪切变形。畸变在位错中心处最大, 随着距离的增大而逐渐减小。一般把原子错排严重到失掉正常相邻关系的区域称为位错核心。

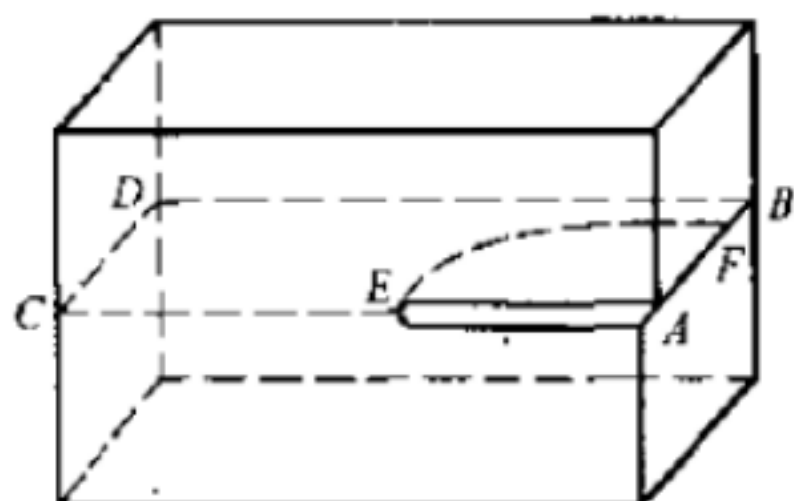
(二) 螺型位错

位错线与滑移方向平行。根据旋进方向, 螺型位错分为左旋的与右旋的。如图所示的位错是右旋的。



螺形位错只引起剪切畸变，而不引起体积的膨胀和收缩。同样，随着距离的增加，畸变逐渐减小。

(三) 混合型位错



在 E 处，由于曲线与滑移方向平行，是纯螺型位错；在 F 处，由于曲线与滑移方向垂直，是纯刃型位错。曲线与滑移方向既不平行也不垂直，称为混合型位错。

(四) 柏格斯回路与位错的结构特征

取含有位错的实际晶体，从好区中任一原子出发，围绕位错作一闭合回路，回路的每一步都连接相邻的同类原子，并且始终保持在晶体的好区，这个回路称为柏格斯回路。

在完整的晶体中作一个对应的参考回路，结果这次回路不能闭合，为了使参考回路也闭合，要从它的终点到始点补加一个矢量 \mathbf{b} 。矢量 \mathbf{b} 集中反映了两个晶体的差别，体现了实际晶体中所含的位错的特征，被称为该位错的柏格斯矢量。

位错的柏格斯矢量通常用其沿晶体主轴的分量来表示，如 $a[010]$ 。

刃型位错线与其柏格斯矢量互相垂直，而螺型位错线与柏格斯矢量互相平行。混合型位错和它的柏格斯矢量既不垂直也不平行。柏格斯矢量的大小称为位错的强度。

对于一个特定的位错，柏格斯矢量的指向取决于怎样选择柏格斯回路的正方向。一般遵循回路的正方向与位错线正向组成右手螺旋关系。在作回路之前首先规定位错线的正方向，一般取从纸背到纸面为位错正向。

1. 一个位错，沿其长度各处柏格斯矢量相同；一个位错只有唯一柏格斯矢量。
2. 位错线不能在晶体内部中断。因而它们只能或者连接晶体表面，或者形成封闭位错环，或者连接于其他位错。（但总和为 0）

3. 当位错与其他位错相连，指向节点（即位错线交点）的诸位错的柏格斯矢量之和，必然等于离开节点的诸位错的柏格斯矢量之和。

上述三点构成了位错柏格斯矢量的守恒性。位错运动或其形态发生变化时，

其矢量不变。柏格斯矢量是位错的最根本的特征。

(五) 位错密度

晶体中位错的量通常用位错密度表示, 在单位体积晶体中所包含的位错线的总长度称为位错密度。即 $\rho = \frac{S}{V}$

二、位错的应力场

(一) 位错的应力能与线张力

位错的能量可以分为两部分, 一是位错核心的能量, 二是应变能。

1. 应变能:

刃型位错: $E_e = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right)$ [r_c 为位错位置, R 为圆柱的半径]

螺型位错: $E_s = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right)$ 。

混合型位错: $b_s = b \cos\theta$, $b_e = b \sin\theta$, θ 为混合型位错与其柏格斯矢量的夹角。

由于互相平行的刃型位错和螺型位错之间没有相同的应力分量, 它们之间没有相互作用能, 所以分别算出两个位错分量的应变能再叠加起来, 就得到混合位

错的应变能。 $\frac{\mu(b \sin\theta)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) + \frac{\mu(b \cos\theta)^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) (1 - \nu \cos^2 \theta)$ 。

$\nu \approx 0.3$, 在同等条件下, 刃型位错的应变能比螺型位错约大 50%。

2. 位错核心能量约等于其应变能的 1/10。

虽然位错也增大晶体的熵, 从而使自由能降低, 但是对比起来, 熵的增加小到可以忽略不计的程度, 所以位错的自由能基本上决定于其应变能, 直到晶体熔点仍具有正值。因此, 它是热力学不稳定的晶格缺陷。

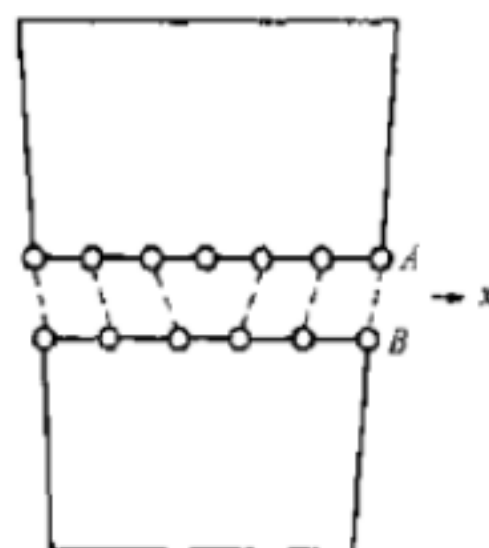
3. 位错的能量与其长度成正比, 所以它有尽量缩短其长度的趋势。这种趋势可以用位错的张力 T 来描述。位错线张力: 位错线长度增加一个单位时, 晶体能量的增加。

对于直线形的位错, T 大约等于 μb^2 ; 若位错线是弯曲的, 常取位错的线张力 $T = \frac{1}{2} \mu b^2$ 。

(二) 位错核心

“派一纳”模型：假设晶体由被滑移面隔开的两个半块晶体组成。在两半晶体的衔接处直接考虑原子间的相互作用，但是两个半晶体由，内部仍然简化为连续弹性介质，因此，实际上它还不是完全的点阵模型。

由于存在位错，滑移面上下的原子不能对齐，它们在水平方向上的偏离称为错排 ($|\phi|$)。在位错中心错排值最大，为 $b/2$ 。随着与位错中心距离的增大，错排值逐渐减小。把 $|\phi| \geq b/4$ 的区域定义为**位错宽度 w** 。



对于给定的晶体，若密排面间隔大，相邻晶面上原子对齐作用较弱，所以密排面上的位错具有较大的宽度。若晶体的结合键具有明显的方向性，原子间对齐作用力强，位错宽度会因之缩小，共价键晶体就是这样。

在派一纳模型中位错的能量也由两部分组成：一是贮存于上下两半晶体中的弹性应变能；另一是滑移面两侧原子间的相互作用或者称为错排能。前者主要分布于位错核心之外，后者基本上集中于位错核心范围之内。所以错排能即相当于位错核心能，据估计，它大约为位错弹性应变能的 $1/10$ 。

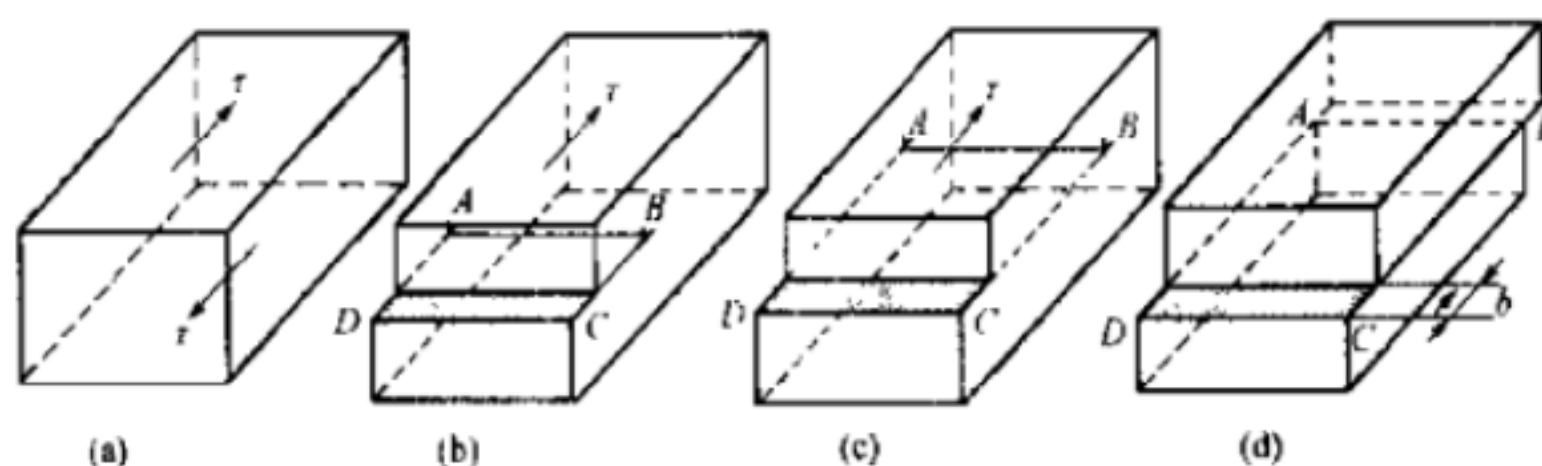
三、位错的运动

位错最重要的性质之一是它可以在晶体中运动。**刃型位错可以滑移和攀移，对螺型位错来说，它只作滑移而不存在攀移。**使刃型位错和螺型位错滑移所需要的力很小。

(一) 位错的滑移

1. 刃型位错

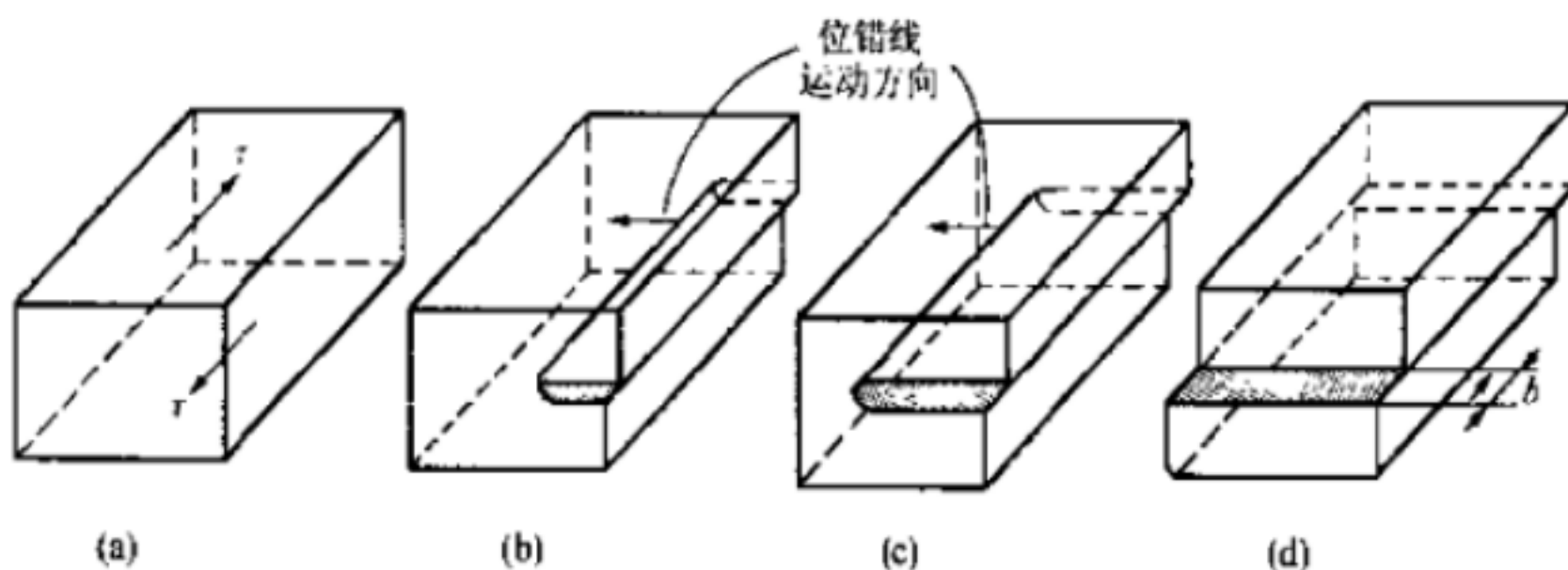
在同样的切应力的作用下，负位错的移动方向与正位错相反。但当它们分别从晶体的一端移到晶体的另一端时，所造成的晶体滑移是完全相同的。



刃型位错的移动方向一定是与位错线相垂直，与柏格斯矢量相一致。

2. 螺型位错

螺型位错的移动方向是与其柏格斯矢量相垂直，即与切应力及晶体滑移的方向相垂直。



3. 位错滑移的驱动力

晶体受到外力作用时，其中的位错要运动或趋于运动，通过位错的运动产生塑性形变。为了便于研究，可以设想位错受到一种力，在它的作用下，位错发生运动，所以把它称为位错运动的驱动力。

仅当有切应力作用在一个位错的滑移面上，并且平行于它的柏格斯矢量方向的时候，这个位错才会运动或者趋于运动。决定位错是否运动的是位错所处的应力场的性质，与此应力场是从何而来没有关系。

$F_t = \tau b$ ，位错滑移驱动力决定于单位长度位错线滑移单位距离时所作的功，它的大小等于作用在滑移面上而且沿柏格斯矢量的切应力分量与位错强度的乘积。

位错能否移动还要看存在什么样的阻力。一个很基本的阻力是点阵阻力。

应用派-纳模型，定量地计算了为克服点阵阻力推动位错前进所必须的滑移力和相应的切应力，后者就是一般所说的派-纳应力：

$\tau_p = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp(-2\pi w/b)$ 。首先，位错强度越小，柏格斯矢量小的位错容易滑移；其次，位错宽度越大，派-纳力越小。这可以说明为什么位错容易沿密排面滑移，同时也回答了为什么金属具有良好的塑性而共价晶体和离子晶体有些却呈脆性。

(二) 位错攀移

刃型位错除了可以在滑移面上滑移外，还可垂直于滑移面发生攀移（半原子面向上或向下移动）。如果半原子面向上移动称为正攀移，向下移动称为负攀移。

位错发生正攀移时需失去其最下面的一排原子，这可通过空位扩散到半原子层下端或者下端的原子扩散到别处去时来实现。

位错攀移时伴随着物质的迁移，需要扩散才能实现，所以位错攀移时需要热激活，也就是比滑移需要更大的能量。通常称攀移为“非守恒运动”，而滑移则称为“守恒运动”。

位错攀移使位错线或多余半原子面边缘产生曲折，称为位错的割阶。割阶的原子附着或脱离多余半原子面可能性最大的地方。压应力能促进正攀移。

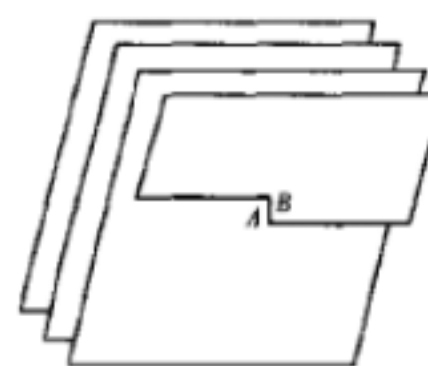
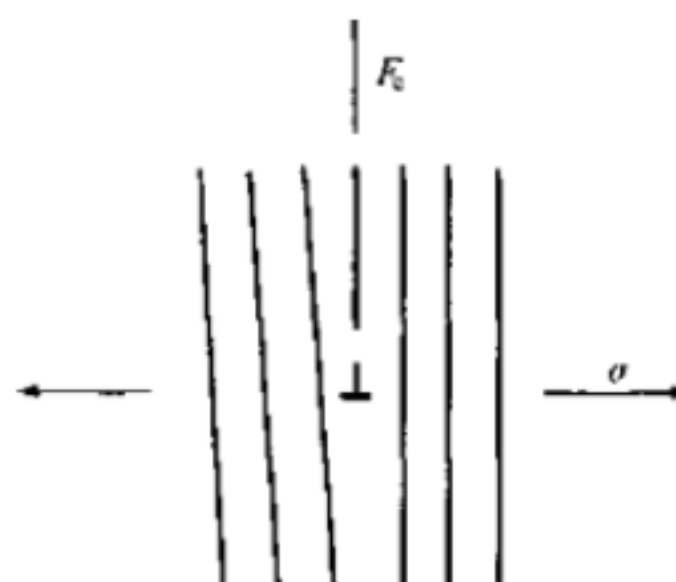


图 2-35 位错割阶

假如晶体中有了过剩的点缺陷，譬如空位，这时，单位时间内跳到位错上的空位数就要超过离开位错的空位数，从而产生位错攀移的驱动力，这种力称为化学力。晶体中空位的平衡浓度为 C_0 ，而实际浓度为 C ，单位长度位错攀移单位距离时牵涉到的空位数为 $1/b^2$ ，相应的自由能变化就被定义为单位长度位错线所受的化学攀移力，即 $F_s = \frac{1}{b^2} kT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$

弹性攀移驱动力： $F_c = -\sigma b$ 。如果 σ 为压应力，则 F_c 向下。

位错攀移速度受到割阶浓度、割阶移动速度以及空位扩散速度的制约。



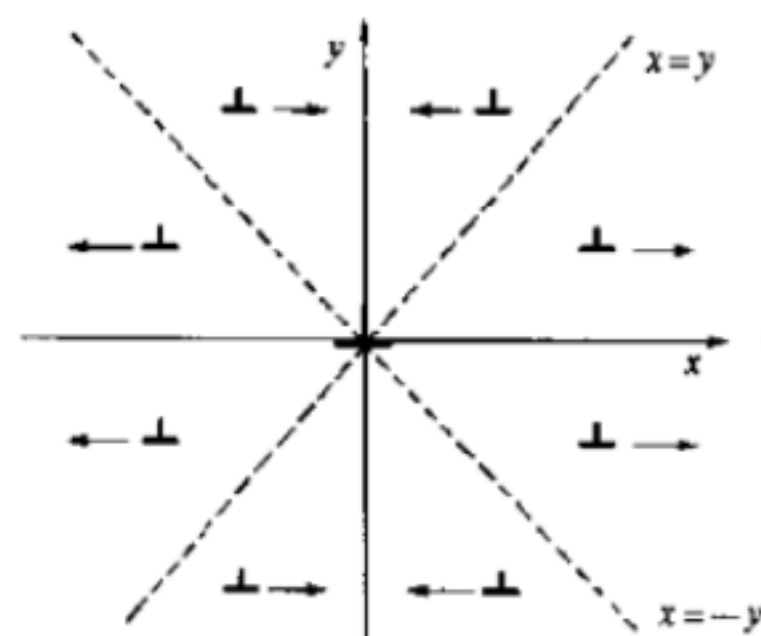
四、位错与缺陷的相互作用

(一) 位错之间的相互作用

1. 位错间的弹性相互作用

螺型位错 b_1 和 b_2 之间的受力为 $F_r = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi r}$ 。两个平行位错之间的相互作用是中心力。同号相斥，异号相吸，大小与位错间距成反比，和两条带电导线的相互作用相似。

两个刃型位错之间的关系如图。符号相反的两个位错依靠弹性相互作用 45° 方向上彼此束缚在一起，构成通常所谓的位错偶极子。



当两个互相平行位错，一个是纯螺型的，另一个是纯刃型的，这两个位错之间没有相互作用。

对于具有任意柏格斯矢量的两个平行的直线位错，若柏格斯矢量夹角 $< \pi/2$ ，则两位错互相排斥；若柏格斯矢量夹角 $> \pi/2$ ，则两位错互相吸引。

2. 位错塞积

在一个滑移面上有许多位错被迫堆积在某种障碍物前，形成位错群的塞积。这些位错由于来自同一位错源，所以具有相同的柏格斯矢量。

塞积群的长度正比于塞积群的位错总数，反比于外加切应力。

位错塞积群的一个重要效应是在它的前端引起应力集中。(A.每个位错受到由外加切应力所产生的滑移力的作用，这个力把位错推向障碍物，使它们在障碍物前尽量靠紧；B.位错之间的相互排斥力；C.障碍物的阻力，这个力一般是短程，仅作用在塞积群前端的位错上。)

当有 n 个位错被外加切应力 τ 推向障碍物时，在塞积群的前端产生 n 倍于外力的应力集中。晶粒边界前位错塞积引起的应力集中效应能够使相邻晶粒屈服，也可能在晶界处引起裂缝。

3. 位错反应 $2\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b} + \mathbf{b}$

位错反应条件：

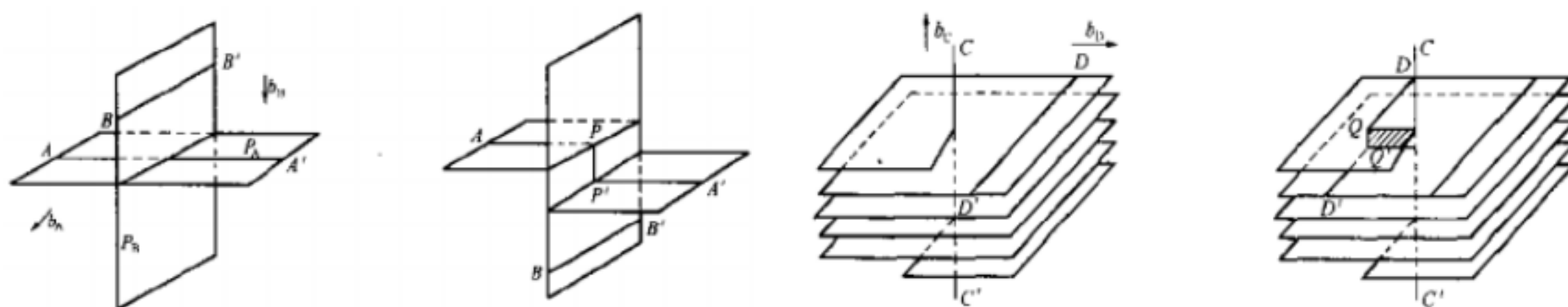
- (1) 反应前的柏格斯矢量和等于反应后的柏格斯矢量和。
- (2) 反应后各位错的总能量小于反应前各位错的总能量。

所以 $2\mathbf{b}$ 柏格斯矢量的位错是不稳定的，它要自发地分解为两个柏格斯矢量为 \mathbf{b} 的位错。

4. 位错交割

对于在滑移面上运动的位错来说，穿过此滑移面的其他位错称为林位错。林位错会阻碍位错的运动，但是若应力足够大，滑动的位错将切过位错继续前进。位错互相切割的过程称为位错的交割。

一般情况下，两个位错交割时，每个位错上都要产生一小段位错，它们的柏格斯矢量与携带它们的位错相同，它们的大小与方向决定于另一位错的柏格斯矢量。当交割产生的小段位错不在所属位错的滑移面上时，则成为位错割阶；如果小段位错位于所属位错的滑移面上，则相当于位错扭折。



(二) 位错与点缺陷的相互作用

按照刃型位错应力场的特点，正刃型位错滑移面上边晶胞的体积较正常晶胞小一些，而滑移下边的晶胞较正常晶胞大一些。因此，滑移面上边的晶胞将吸引比基体原子小的置换式溶质原子和空位，滑移面下边的晶胞将吸引间隙原子和比基体原子大的置换式溶质原子。

由于溶质原子与位错有相互作用，若温度和时间允许，它们将向位错附近聚集，形成所谓的柯垂耳气团，使位错的运动受到限制。

理论上，螺型位错与溶质原子不发生弹性相互作用，但是实际情况有差别，位错周围的原子在沿 x 、 y 、 z 的三种面心位置上发生择优分布，或者叫作应力感生有序，从而使系统能量降低。溶质原子与位错的这种相互作用有时称为史诺克气团。

刃型位错附近晶格局部膨胀和压缩引起自由电子的再分布，在膨胀一侧电子浓度偏高，在压缩一侧电子浓度偏低，结果使得膨胀区带负电，压缩区带正电，整个位错成为一个线状的电偶极子，因此，对于价数与基体不同的溶质原子将表现出电学相互作用，但很微小。此外，在位错与溶质原子之间还会发生所谓的化学相互作用。

当富集的溶质原子浓度超过溶解度极限时，它们将形成沉淀物质点在位错线上析出来。

空位、间隙原子和位错在一定条件下还可以互相转化。

五、位错源与位错增殖

(一) 位错的来源

位错不会在晶体中均匀形核，它只能在一些具备了条件的特殊地方产生。

过饱和空位可以凝聚成空位片，空位片崩塌时便转化成位错环，这是产生位错的一种重要途径。

结晶时若杂质分凝或成分偏析显著，最后凝固的晶体成分不同于先前凝固的晶体，从而点阵常数也要有所不同，作为点阵常数逐渐变化的结果，在过渡区可能形成一系列刃型位错。

从表面向晶体中扩散另一种元素时，也会因为与原子大小不同相关的内应力形成位错。晶体中沉淀物或夹杂物若在周围基体中产生较大的应力，也会导致位错的产生。

结晶过程中正在生长的两部分晶体相遇，如果它们的位向有轻微差别，在结合处将形成位错。

当晶体受到力的作用，局部地区会产生应力集中。倘若应力集中程度达到理论切变强度水平，便有可能在这里直接形成位错。

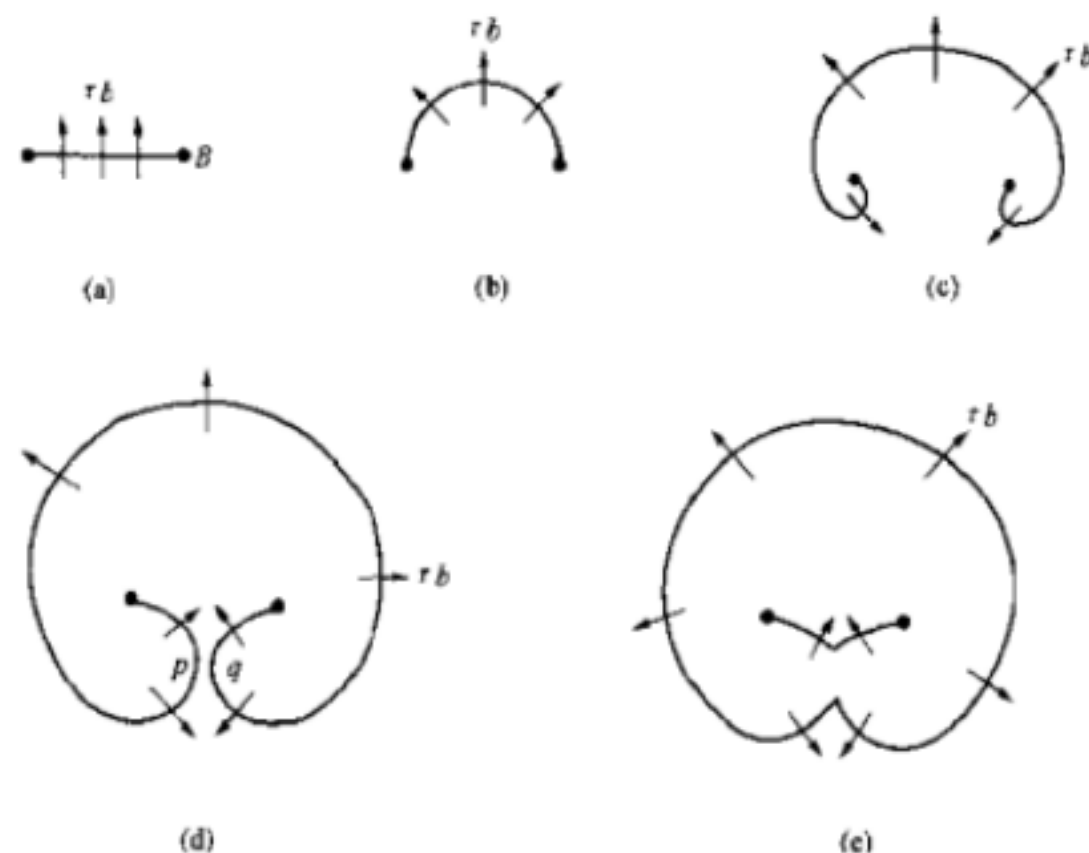
(二) 位错的增殖

弗兰克—瑞德源，放出大量位错环。

起初，为了弯曲能继续进行，所需的应力越来越大，直到位错弯成半圆形，相应的应力达到最大值；此后，位错再向外膨胀，曲率又减小，所需的应力也减小。因此，存在临界应力，这个临界应力与实际晶体的屈服强度接近。

双交滑移增殖机构、单点源。

如果牵制位错端点的是一个螺型位错或具有螺型分量的位错，那么位错的扫动面将不是一个平面，而是一个螺旋面。位错每旋转一周便上升到相邻的一个原子面，同时在每一个原子面上产生相当于扫动位错柏格斯矢量的滑移，



这种机制被用来作为形变孪晶形成过程的一种解释。

第三节 表面、界面结构及不完整性

晶体的表面和界面通常是包含了几个原子层厚的区域，看作面缺陷。

一、晶体的表面

(一) 表面力场

1. 化学力 本质上静电力。主要来自表面质点的不饱和价键，并可以用表面能来估计。

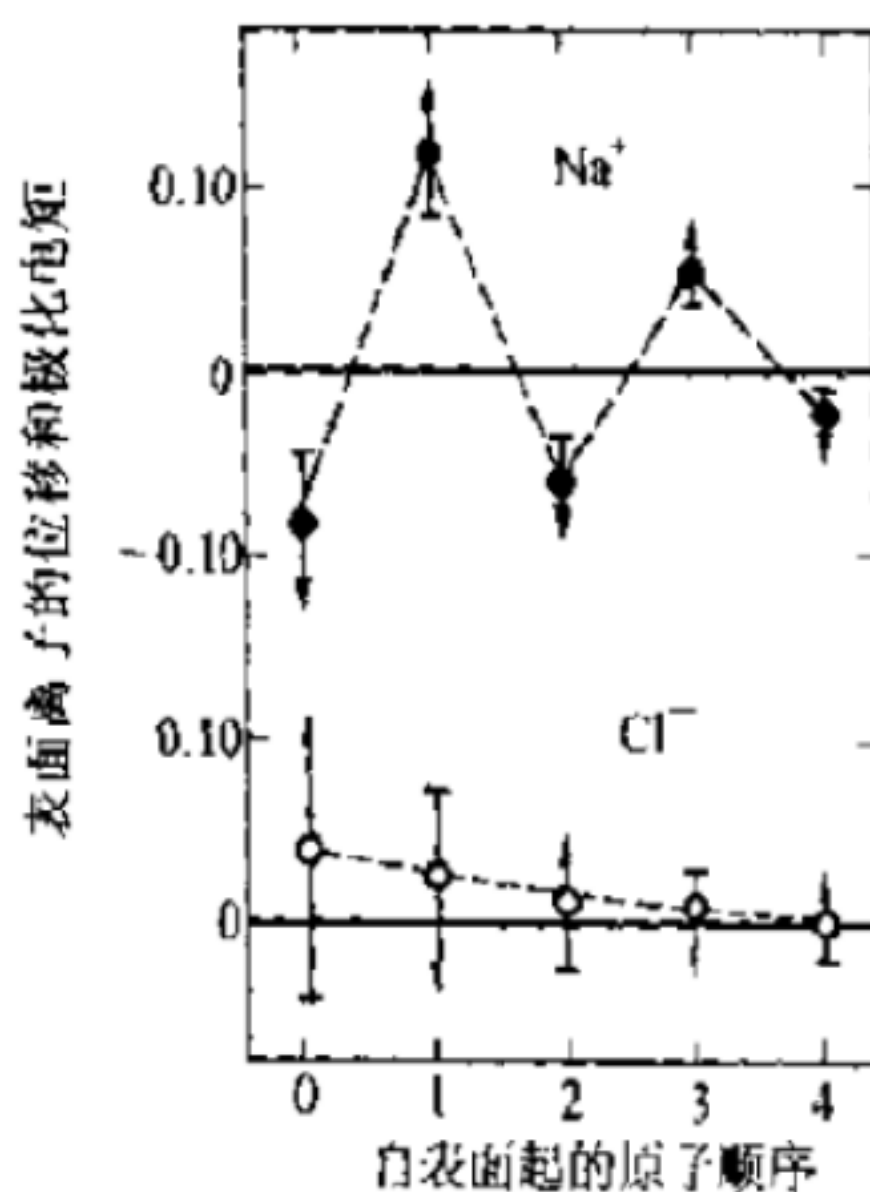
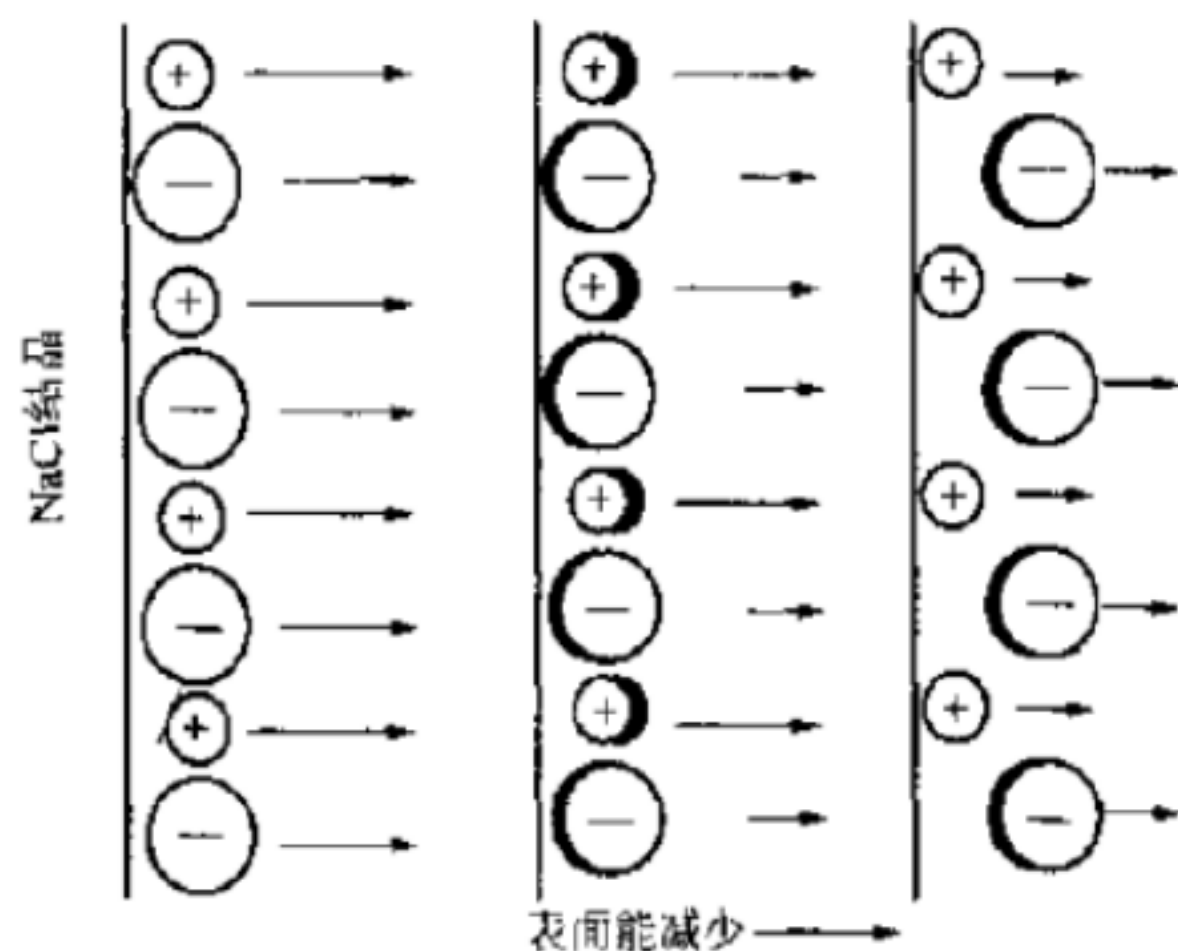
2. 分子引力

也称范德华力。一般是指固体表面与被吸附点之间的相互作用力。分子间引力主要来源于三种不同效应：

- (1) 定向作用，主要发生在极性分子（离子）之间。
- (2) 诱导作用，主要发生在极性分子与非极性分子之间。
- (3) 分散作用，主要发生在非极性分子之间。

(二) 晶体表面状态

晶体质点间的相互作用，键强是影响表面结构的重要因素。



对于离子晶体，表面力的作用影响如图。处于表面层的负离子只受到上下和内侧正离子的作用，而外侧是不饱和的。电子云将被拉向内侧的正离子一方而变形，使该负离子诱导成偶极子，这样就降低了晶体表面的负电场。接着，表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定，为此表面的负离子被推向外侧；正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层。与此同时，表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性，结果固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。

NaCl 晶体表面最外层、次层与第三层之间的离子间距不相等。随着表面层晶格畸变和离子变形又必将引起相邻的内层离子的离子的变形和键力的变化。

晶体的烧结性、表面活性和润湿性等都与晶体的表面状态有关。

(三) 晶体表面的不均匀性

各个晶面上的原子密度存在很大的差别，这就是不同结晶面具有不同的吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性的原因。

二、晶界

金属材料 and 无机非金属材料如陶瓷等，一般都是多晶体，由许多晶粒组成，属于同一固相，但位相不相同的晶粒之间的界面称为晶界，它是一种内界面。

(一) 晶界几何

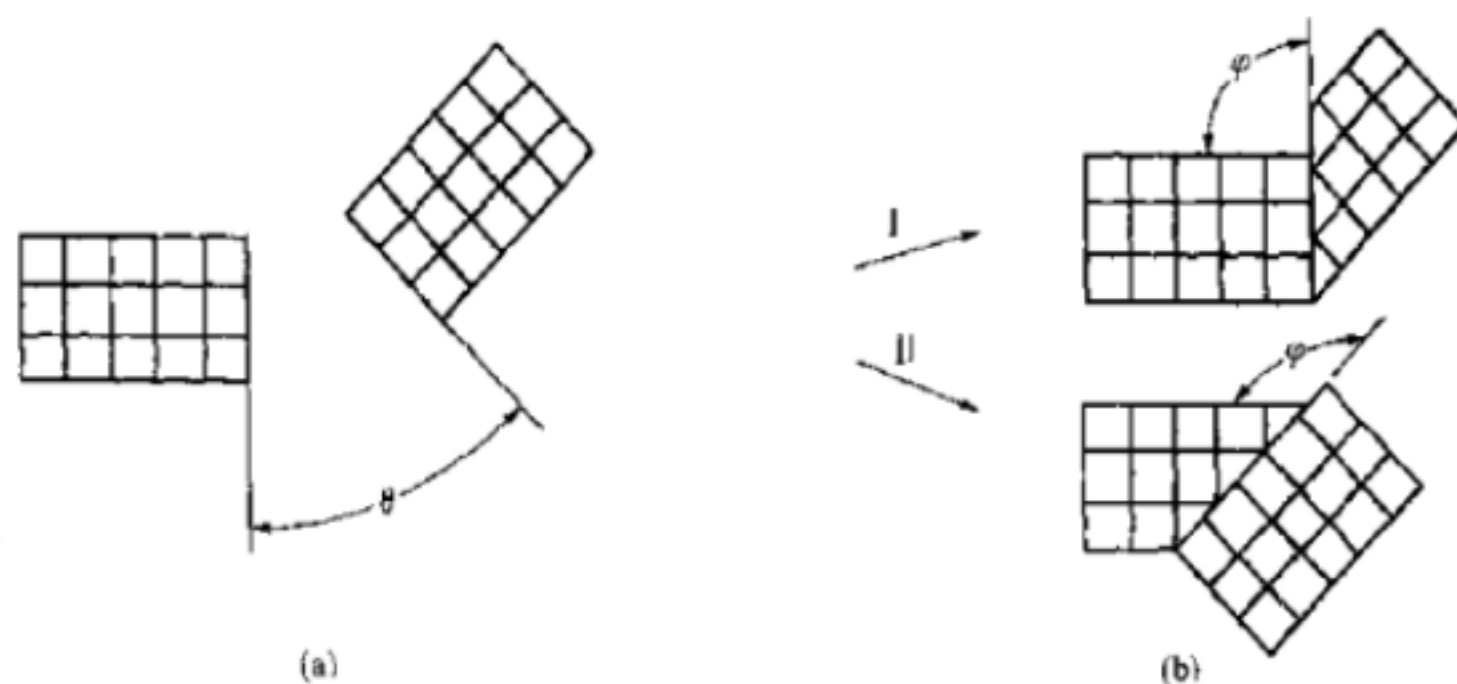
二维晶界有两个自由度。

三维晶界有五个自由度。

根据相邻晶粒之间位向差的不同，晶界可分为两类：

- (1) 小角度晶界——位向差约小于 10° ；
- (2) 大角度晶界——位向差大于 10° 以上。

小角度晶界基本上由位错组成，大角度晶界的结构十分复杂，目前还不清楚。



(二) 小角度晶界

最简单的晶界是对称倾侧晶界，它是由一系列相隔一定距离的刃型位错垂直排列而构成。这种晶界只有一个变量 θ ，是一个自由度的晶界。晶界中位错的间距 D 可按下式求得： $D = \frac{b}{2 \sin(\frac{\theta}{2})}$ ， b 为柏格斯矢量，当 θ 值很小时，有 $\theta \approx \frac{b}{D}$ 。

小角度晶界的另一种类型为扭转晶界。

晶界上由于原子排列是畸变的，因而自由能增高。这额外的自由能称为晶界能。小角度晶界的能量主要来自位错能量，而位错密度又决定于晶粒间的位向差。所以，小角度晶界能 γ （单位面积的能量）也和位向差 θ （ $\theta < 15^\circ$ ）有关： $\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$ ，式中 $\gamma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$ 为常数； A 为积分常数，取决于位错中心的原子错排能。

由是可知：小角度晶界的晶界能是随位向差增加而增大。

(三) 大角度晶界

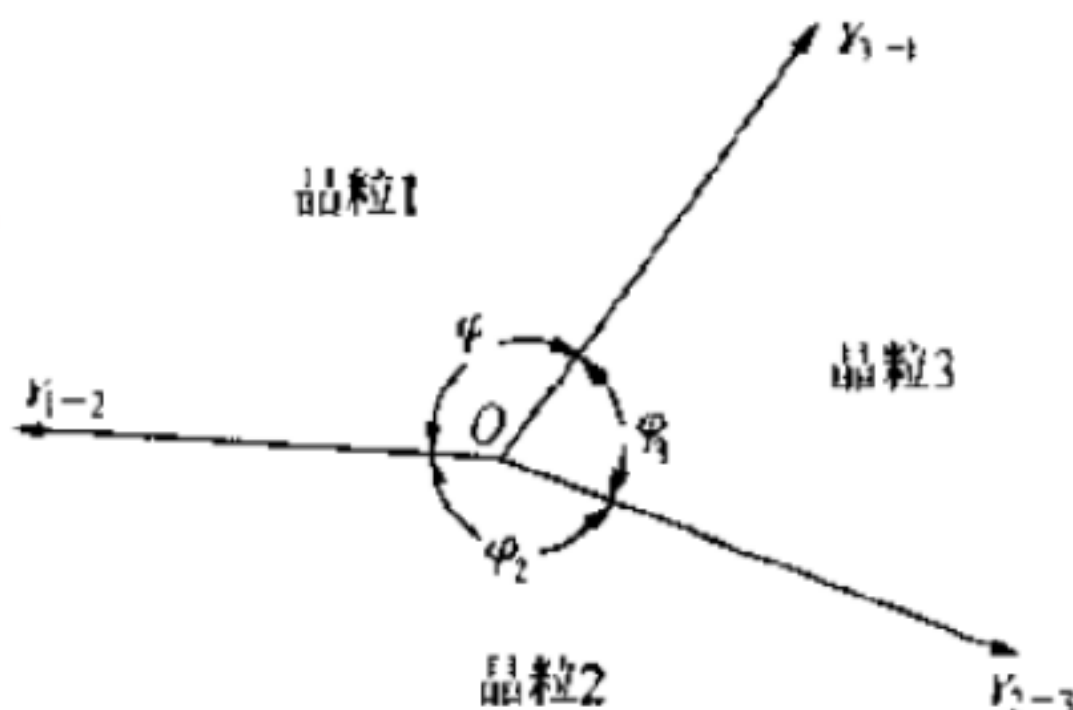
“重合位置点阵”模型：如果晶界上包含重合位置越多，晶界上原子排列畸变的程度就越小，晶界能越低，所以晶界力求和重合位置点阵的密排面重合。

(四) 晶界能

小角度晶界能与相邻两晶粒之间的位向差有关，随着位向差的增大而提高。金属多晶体的晶界一般为大角度晶界，各晶粒间的位向差大都在 $30^\circ \sim 40^\circ$ ，实验测出各种金属大角度晶界能约为 $0.25 \sim 1.0 \text{ J/m}^2$ ，与晶粒之间的位向差无关，大体上为定值。

晶界能可以以界面张力的形式表现出来，且可以通过界面交角的测定求出它的相对值。

如右图所示三个晶粒相遇于 O 点，其晶界能（界面张力）分别为 γ_{1-2} 、 γ_{2-3} 、 γ_{3-1} ，界面角分别为 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 ，作用于 O 点的界面张力应彼此平衡，即其矢量和为零，有



$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \varphi_2 + \gamma_{3-1} \cos \varphi_1 = 0 \text{ 或 } \frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2} \text{ (对角)}。$$

三个晶粒间的晶界能通常是相等的，说明三个晶粒交界时，界面趋向于最稳定的 120° 。

(五) 孪晶界

孪晶是指两个晶体沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系，此公共晶面称为孪晶面。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上，且为孪晶的两部分所共有，这种形式的界面称为共格界面。孪晶之间的界面称为孪晶界，孪晶界常常就是孪晶面，即是共格孪晶界。但也有孪晶界不与孪晶面相重合的情况，这时称为非共格孪晶界。

孪晶面也具有界面能。当孪晶界就是孪晶面时，界面能很低。

(六) 晶界的特性

晶界处点阵畸变较大，存在着晶界能。较高的晶界能表明它有自发地向低能状态转化的趋势。晶粒长大和晶界的平直化都能减小晶界的总面积，从而降低晶界的总能量。温度越高，原子的动能越大，故越有利于晶粒长大和晶界的平直化。

晶界在常温下对金属材料的塑性变形会起阻碍作用，在宏观上表现为晶界较晶粒内部具有较高的强度和硬度。晶粒越细，金属材料的强度、硬度越高。高温下，晶界的作用恰好相反。因此，对于在较低温度下使用的金属材料，总是希望得到细小的晶粒。

晶界处的原子偏离其平衡位置，具有较高的动能，并存在有较多的空位、位错等缺陷，故晶界处原子的扩散速度比在晶粒内部快得多，而且，晶界的熔点较低。金属的熔化从晶界开始。

金属与合金的固态相变往往首先发生于晶界。原始晶粒越细，晶粒越多，则新相的形成率也越高。

晶界的腐蚀速度一般比晶粒内部快，这是由于晶界的能量较高、原子处于不稳定状态的缘故。

当金属中溶入某些微量元素时，往往优先富集于晶界处。

第三章 固溶体

晶体中含有外来杂质原子的固体也相当于一种固体溶液，简称固溶体。其中原来的晶体相当于溶剂，外来杂质原子相当于溶质。所谓固溶体必须保持在掺入外来杂质原子后原来的晶体结构不发生转变。

固溶体分为三类：一是置换固溶体，即溶质原子替代了原来溶剂原子的位置；二是间隙固溶体，当溶质和溶剂的原子尺寸差较大时，特别在溶质原子尺寸较小时，溶质原子填充了点阵的间隙位置；三是以化合物为基，在格点上某一类原子出现空缺，称为缺位固溶体。

第一节 影响固溶度的因素

一、休姆-罗瑟里规律

固溶体溶解度的极限称为最大固溶度，有时也称为“固溶度”。

固溶体固溶度的一般规律：

1. 若形成固溶体的组元的原子尺寸差超过 14%~15% 时，尺寸因素不利，固溶度很小；若尺寸差小于 15%，尺寸因素成为次要影响因素，固溶度由其他影响因素确定。

2. 形成稳定中间相会使一次固溶体的固溶度下降。这种中间相的形成是和组元的化学亲和力有关。中间相愈稳定，自由能愈小，则固溶体的固溶度愈小。

3. 在有些合金系中，固溶度和中间相稳定性的主要影响因素是电子浓度。电子浓度定义为价电子数和原子数的比值，记作 e/a 。如果固溶体中含有原子数为 x ，原子价为 v 的溶质原子，而溶剂的原子价为 V ，则固溶体的电子浓度为

$$\frac{e}{a} = \frac{V(100-x)+vx}{100}。$$

高价效应：高价元素在低价元素中的固溶度大于低价元素在高价元素中的固溶度。

二、尺寸因素

尺寸相差越大，点阵畸变的程度也越大，畸变能越高，结构的稳定性就越低从而限制了溶质原子的进一步溶入，使固溶体溶解度减小。

统计表明只有当溶质和溶剂原子半径的相对差小于 14%~15%时，才可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体。在其他条件相近的情况下，原子半径的相对差越大，溶解度越受限制。

固溶体点阵常数的变化大小也反映了点阵畸变的情况。在形成间隙固溶体时，点阵常数总是随溶质原子的溶入而增大。

固溶体的点阵常数 a 与溶质的浓度 x 之间呈线性关系： $a = a_1 + (a_2 - a_1)x$ ， a_1, a_2 分别表示溶剂和溶质的点阵常数，这一关系一般称为维加定律。但固溶体合金的点阵常数常常偏离直线关系，表明固溶体的点阵常数还受到其他一些因素如溶质与溶剂之间的原子差别、电负性差别等的影响。

三、电价因素

固溶体的电子浓度有其极限值，超过此极限值，固溶体就不稳定而要形成另外的相，即已达到了溶解限度，因此，溶质元素的原子价越高，其溶解度就越小。

离子价对固溶体的生成有明显的影响，只有离子价相同时或离子价总和相同时才可能生成连续固溶体。如 $\text{NiO-MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

四、电负性因素

溶质元素与溶剂之间的化学亲和力对固溶体的溶解度有显著的影响，如果两者之间的化学亲和力很强，则倾向于生成化合物而不利于形成固溶体；生成的化合物越稳定，则固溶体的溶解度越小。因此，只有电负性相近的元素才可能具有大的溶解度。

第二节 固溶体各论

晶胞中平均原子数 n 可以表示为 $n = \frac{\rho}{A \times 1.65 \times 10^{-24}} V$ 。式中 V 为晶胞体积， ρ 为

固溶体密度，常数 1.65×10^{-24} 是 C^{12} 的质量的 $1/12$ ， A 为固溶体的平均原子量。把上式得到的 n 与晶体结构确定的晶胞中的原子数 n_0 比较：若 $n = n_0$ ，是置换固溶体； $n > n_0$ ，势必有一部分原子在间隙位置，因而是间隙固溶体； $n < n_0$ ，则点阵中出现空位，是缺位固溶体。

一、有序固溶体

（一）短程有序—微观不均匀性

溶质原子在固溶体中的分布可有以下三种情况：

1. 溶质原子在晶体点阵中的位置上随机的、呈统计分布，称为无序分布。
2. 同类原子倾向于聚集在一起成群地分布着，这种情况称为偏聚状态。
3. 异类原子的结合较同类原子对强，则溶质原子在点阵中的位置趋向于按一定规则呈有序分布。这种有序分布通常只在短距离小范围存在，称为短程有序。

（二）长程有序

把格点分成 α 、 β 两类，完全有序时， A 原子占据 α 格点位置， B 原子占据 β 位置，。令 A 原子占有某一 α 位置的几率为 P_A^α ，程序参数 $\varphi = \frac{P_A^\alpha - C_A}{1 - C_A}$ 。

二、固溶体的理论分析与计算

P140

三、中间相

通常中间相是按一定的或大致一定的原子比结合起来，可用化学分子式来表示。由电子浓度控制的中间相，就是电子化合物；在受原子尺寸因素控制的中间相中，有间隙相、间隙化合物和拓扑密堆相等。

（一）电子化合物

由于这些中间相可以在较宽的浓度区域内存在，不同于化学意义上的化合物，所以也叫做电子相。

(二) 间隙相

如果组元 A、B 之间的电负性较大,就有可能形成这种中间相。间隙相多由过渡族金属且和原子半径比较小的非金属 B 组成。

第五章 固体材料中的质点运动与迁移

第一节 晶格中原子的运动与扩散

一、热缺陷的运动、产生与复合

通过热缺陷不断产生和复合的过程,晶格中的原子就不断由一处向另一处作无规则的布朗运动,这就是晶格中原子扩散现象的本质。

空位的移动在实质上是由于原子的跳动。

二、基本扩散定律——菲克定律

(一) 稳态扩散——菲克第一定律

菲克分析了固态原子从浓度高的区域向浓度低的区域流动的规律,取 x 轴平行于浓度梯度,得到描述物质流动的方程为: $J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ 。式中, J 称为扩散通量 ($\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 或 $\text{l}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 或 $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$),它是某一瞬间通过垂直于 x 轴单位平面的原子的通量; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 是同一瞬间沿 J 轴的浓度梯度 (g/cm^4 或 l/cm^4 或 mol/cm^4); D 是比例系数,称为扩散系数 (cm^2/s),它表示在单位梯度下的通量,是浓度的函数;负号表示 J 的方向和梯度的方向相反。

(二) 非稳态扩散——菲克第二定律

在菲克第一定律中,若 J 的值是不稳定的,随 x 而改变,则有 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)$,若 D 与浓度无关,则有 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$,它反映了扩散物质的浓度、通

量和时间的关系。

解上述方程: $C = A \int_0^u \exp\left(-\frac{u^2}{4D}\right) du + B$, 其中 $u = x/\sqrt{t}$

令

$$\beta = \frac{u}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \text{ 则 } C = A2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B = A' \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B$$

上式中的积分函数称为误差函数 $\text{erf}(\beta)$, 定义为 $\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$,

可以证明, $\text{erf}(\infty) = 1, \text{erf}(0) = 0$, 且 $\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$

现根据以上公式, 求解下面两个问题:

1. 将初始含碳量为 C_0 的工件置于 950°C 的渗碳气氛中, 在扩散过程中, 保持

工件表面的碳浓度为 C_s 。则该过程的初始条件是 $\begin{cases} C = C_0 (\text{当 } t = 0, 0 < x < \infty) \\ C = C_s (\text{当 } x = 0, 0 < t < \infty) \end{cases}$,

根据此条件可解: $C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0)[1 - \text{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})]$ 。只要工件有一定的厚度, 在远离表面的区域 ($x \gg 2\sqrt{Dt}$), $C = C_0$ 。

2. 设有两条很长且截面均匀的合金棒。棒 A 的浓度为 C_2 , 棒 B 的浓度为 C_1 , $C_2 > C_1$, 两棒本身的浓度都是均匀一致的。现将两棒对焊中一起, 其焊面

垂直于 x 轴。则该过程的初始条件为 $\begin{cases} C = C_1 (\text{当 } t = 0, x > 0) \\ C = C_2 (\text{当 } t = 0, x < 0) \end{cases}$, 边界条件为

$\begin{cases} C = C_1 (\text{当 } t \geq 0, x = \infty) \\ C = C_2 (\text{当 } t \geq 0, x = -\infty) \end{cases}$, 可以解得 $C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \text{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$ 。可以看

到, 如果要求距离焊接面为 x 处的平面上达到某一浓度值, 则所需的扩散时间 t 与 x 值的平方成正比。

三、扩散系数

(一) 自扩散系数

$D = Pa^2\Gamma$, 因为有六个方向可以跃迁, 故 $P=1/6$ 。可见, 扩散系数取决于迁移频率距离平方的乘积。每次迁移的距离都等于 a , 对扩散和微观机构没有进一步的假定, 因而该式适用于所有立方点阵。

扩散系数取决于迁移距离 a 和迁移频率 Γ ，对 Γ 的理论估算一般以如下方法处理：设 Γ 正比于扩散原子近邻的位置数 Z 、一个近邻位置是空位置几率 P_v 和扩散原子迁入一个空位置的频率 ω 。因而 Γ 可以表述为 $\Gamma = ZP_v\omega$ 。

考虑最简单的情况下的扩散系数，例如稀薄间隙固溶体中间隙原子的扩散。对极稀的 fcc 结构的间隙固溶体，间隙原子近邻的八面体间隙位置数 $Z=12$ ，对稀薄固溶体这些间隙位置可以认为都是空的，所以 $P_v = 1$ 。间隙原子沿扩散方向的振动频率为 ν ，在大部分情况下并不引起原子迁移，引起迁移的百分数取决于从平衡位置越过势垒顶点所需要的能量。若从平衡位置到势垒顶点的自由能改变量为 ΔG_m ，则 $\omega = \nu \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT})$ ，又 fcc 结构 $a = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0$ 。故扩散系数 $D = \frac{1}{6}a^2ZP_v\nu \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT}) = a_0^2\nu \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT})$ 【备注：在后面讨论扩散系数时只需要将 $z = z_0 \times \text{空位浓度}$ 替换掉 z 即可。显然，空位的浓度与能量、分压等情况有关，第二章已有讨论。】

上述扩散过程是系统不存在定向推动力条件下进行的，也就是说，粒子是无序地游动扩散的。把不依赖于浓度梯度的扩散叫做自扩散。

(二) 偏扩散系数

对于多元系统往往存在几种离子同时进行的扩散，这种扩散是处于化学位梯度条件下进行的，因而，这里每个组元的扩散系数可用热力学方法求出。解得 $D_i = B_i kT(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i})$ ，其中 B 为单位作用力下粒子的平均迁移速度，称为绝对迁移率。

对于多元系统中，偏扩散系数的差异只取决于自扩散系数的差异。实际上差异是 B 的不同，即不同组元是单位力的作用下的平均迁移速度不同而造成的。

(三) 交互扩散系数——达肯方程

1. 克根达尔效应

在 Cu-Zn 置换固溶体中，Zn 的扩散系数大于 Cu 的扩散系数。在黄铜

(Cu+30%Zn)棒表面敷上很细的铝丝，再在黄铜上电镀纯铜。于 785° C 保温，发现一天以后两层铝丝都内移 0.0015cm，56 天后，内移 0.0124cm。

结论：通过铝丝平面的 Zn 原子和 Cu 原子的个数是不同的。 $J_{Zn} > J_{Cu}$, $D_{Zn} > D_{Cu}$ 由于所引起的标记移动称为克根达耳效应。

在发现有克根达尔效应的合金中，是不可能采用交换机构进行原子迁移的，所以此效应支持空位机构。

2. 达肯公式

$$V = \frac{1}{C} (D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x})$$

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2$$

$$V = (D_2 - D_1) \frac{\partial N_2}{\partial x}$$

$$V = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x}$$

上式合称为达肯公式。式中 \tilde{D} 为菲克第二定律中的 D，N 为以原子百分数表示的浓度，V 为标记移动速度。

第二节 扩散机制及影响扩散的因素

一、扩散机制

(一) 空位扩散

空位扩散机制是通过空位进行跳动。

实现空位扩散，必须同时具备两个条件：

1. 扩散原子近旁存在空位；
2. 邻近穴位的扩散原子具有可以超过能垒的自由能。

空位扩散机构的扩散主要是通过空位的迁移来实现扩散，它的扩散激活能由原子跳动激活能与空位能两部分组成。置换扩散就属于空位扩散机制。

(二) 间隙扩散

在间隙固溶体中，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳动到与其邻近

的另一个间隙位置，即发生间隙扩散。间隙扩散的原子必须克服能垒。

(三) 氧化物中的空位扩散

对于一般的纯金属元素，空位主要来自于热缺陷。但是对于一些复杂的氧化物，特别像那些过渡金属的氧化物，由于正离子是可变价的，常会形成缺金属型的非化学计量化合物，其中存在有金属离子空位，形成了空位扩散。

例如：氧化钴的缺陷反应为 $2\text{Co}_{\text{Co}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_{\text{O}} + \text{V}_{\text{Co}}'' + 2\text{Co}_{\text{Co}}'$

$$\text{有 } K_0 = \frac{[\text{V}_{\text{Co}}''] [\text{Co}_{\text{Co}}']^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \Rightarrow [\text{V}_{\text{Co}}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{2}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3kT}\right)$$

$$\text{有 } \Gamma = v z_0 [\text{V}_{\text{Co}}''] \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), D \propto [\text{V}_{\text{Co}}''], \text{ 故 } D \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}.$$

类似的，对于缺氧氧化物的空位，有 $D \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$

二、影响扩散的因素

(一) 温度的影响

在固体中原子或离子的运动是热激活的过程，因而，扩散对温度的依赖关系相当大。

本征激发的空位数为 $[\text{V}_{\text{M}}'] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right)$ ，掺入杂质后空位数根据缺陷方程式计算。在非本征与本征转变时两个空位相等，据此解题。

本征空位时，自扩散系数可以写作 $D = D_0 \exp\left[-\frac{\Delta E_s/2 + \Delta E}{kT}\right]$ （显然，从自扩散系数一节知识可以看出， ΔE_s 为空位的形成能， ΔE 为空位扩散活化能）

扩散的激活能通常是通过测定一定温度下的扩散系数，并用 $\ln D - 1/T$ 作图，由图中直线的斜率而求得，但由于扩散现象的复杂性，在不同下往往会发生不同的扩散机制，因而使直线出现转折。由此可求得各个扩散机制下的激活能。

对于缺氧氧化物的氧空位，图中应该出现两个转折点：

1. 低温区，氧空位浓度出杂质控制；
2. 中温区，由于氧溶解度随温度而变化，这时的扩散系数与温度关系与低

温区有很大的不同。

3. 高温区，氧离子发生本征扩散。

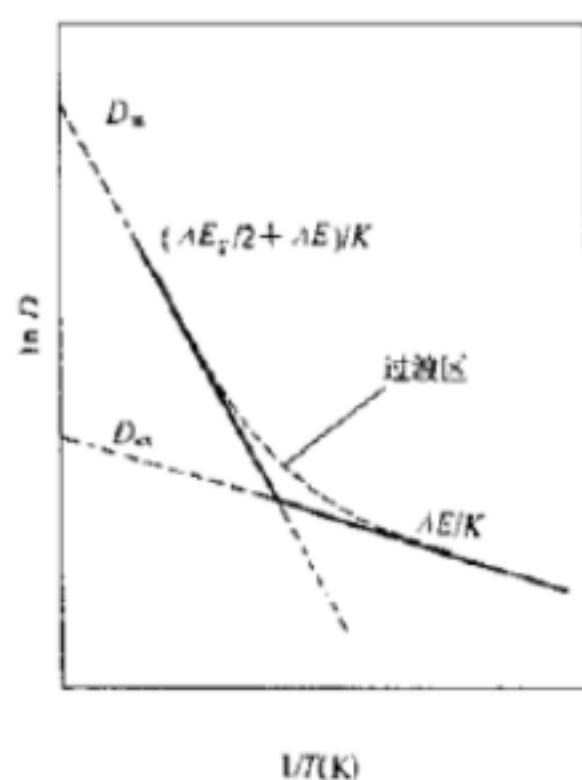


图 5-22 KCl 扩散与温度关系示意图

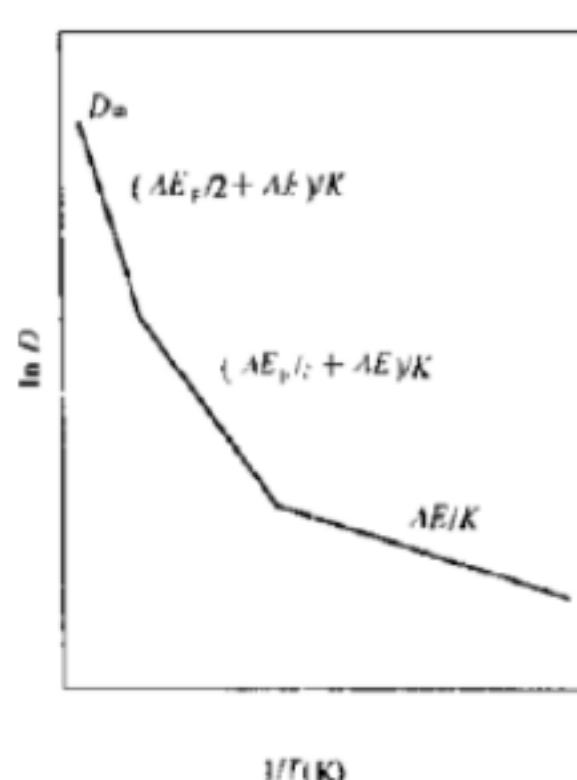


图 5-23 缺氧氧化物中扩散系数与温度关系示意图

(二) 扩散介质结构的影响

通常扩散介质结构愈紧密，扩散愈困难，反之则愈简单。

对于形成固溶体系统，则固溶体结构类型对扩散有着显著的影响。例如，间隙型固溶体比置换型容易扩散，因为前者在扩散过程无需消耗脱离结点所需的功，从而降低了扩散活化能。

在缺位固溶体中，缺位愈多，扩散也愈快。

空位在置换固溶体的扩散过程中也起重要作用。在高温，起作用的是在一定温度下的平衡空位浓度。但从高温的扩散系数外推到室温时，理论值却比室温的观测值小很多，这是因为试样从高温冷却，高温的平衡空位浓度可以保留到低温，保留的程度因冷速而异。所以高温时形成的空位达到低温的平衡浓度需要一定时间。如果过剩空位浓度很高多数空位还可以结合成空位对，比单个空位在晶体中有更大的迁移率。所以在较低温度的扩散，非平衡空位起很大作用。

(三) 扩散物质的影响

从扩散的微观机构可以看到，原子迁移在达到位垒顶点时，要引起局部点阵畸变，也就是说，要部分的破坏邻近原子的键合才能使原子通过位垒，所以扩散激活能和表征原子间结合力的宏观参量有关。

(四) 第三组元的影响

当均匀晶体中引入第三组元时,一方面可能导致扩散介质产生晶格畸变;加一方面也可能导致使扩散粒子附加上键力。前者将使扩散系数增大;后者使之减小,一般说来凡第三组元能与扩散介质形成化合物的,扩散将减慢,而不形成化合物会因晶格畸变、活化能降低而加速扩散。

(五) 位错、晶界和表面的影响

处于晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格上的原子,它们扩散所需的活化能也较小,相应的扩散系数较大。因此晶界、表面和位错往往会成为原子(或缺陷)扩散的快速通道,从而对扩散速度产生重要的影响。

位错对扩散的效应,一般仅在相当低温时,才能觉察到。

晶界: 1. 在高温时晶界的作用不明显,大约冷却至 $0.75T_m$ (T_m 为熔点)时,多晶体与单晶体的扩散系数开始有差别,并且温度越低晶界的作用就越显著。但当温度低于 $0.3\sim 0.4T_m$ 左右时,晶界扩散也很困难,因而合金中扩散就难以进行。

2. 多晶体 $\lg D - 1/T$ 直线的斜率约为单晶体的 $1/2$, 这表明晶界扩散的激活能仅为晶内扩散的一半。但是这只是适用于纯金属和置换固溶体,对于间隙固溶体,溶质原子较小而易于扩散,故晶界与晶内两者扩散的差别就不太显著。

(六) 外场作用的影响及离子电导

1. 外场作用的影响

力场作用在空位周围的原子上,表现为空位的移动。空位受到指向右的外力作用时,实际上空位是指向左运动的,即运动的方向与外力的方向相反。

缺陷在受外力场作用时,缺陷在不同方向上的跃迁几率发生了变化,这种跃迁势垒的改变使扩散系数随外力的不同而变化。对于离子晶体而言,离子导电性就是由于热缺陷在外电场的作用下的运动所引起的。

2. 离子的电导

离子晶体的扩散除服从上述一般规律外,尚有一个显著特点,即自扩散与离子电导有密切联系。这是因为两者都取决于同一正、负离子空位和间隙离子的迁

移。

离子晶体中扩散和电导是同一些载流子实现的。因而离子晶体电导和自扩散系数间存在着单一关系，自扩散系数越大，电导率越大，反之亦然。其次，无论是电导率或看顾扩散系数都随着温度呈指数关系增加，而且指数因子中的指数值相等。