

目 录

第 1 章 原子结构与键合	1
1.1 原子结构	1
1.1.1 物质的组成	1
1.1.2 原子的结构	1
1.1.3 原子的电子结构	2
1.1.4 元素周期表	3
1.2 原子间的键合	4
1.2.1 金属键	4
1.2.2 离子键	4
1.2.3 共价键	5
1.2.4 范德华力	5
1.2.5 氢键	6
1.3 高分子链	6
1.3.1 高分子链的近程结构	7
1.3.2 高分子链的远程结构	11
第 2 章 固体结构	16
2.1 晶体学基础	16
2.1.1 空间点阵和晶胞	16
2.1.2 晶向指数和晶面指数	19
2.1.3 晶体的对称性	24
2.1.4 极射投影	27
2.2 金属的晶体结构	30
2.2.1 三种典型的金属晶体结构	30
2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙	33
2.2.3 多晶型性	36
2.3 合金相结构	37
2.3.1 固溶体	37
2.3.2 中间相	42
2.4 离子晶体结构	51
2.4.1 离子晶体的结构规则	51
2.4.2 典型的离子晶体结构	53
2.4.3 硅酸盐的晶体结构	58

2.5	共价晶体结构	61
2.6	聚合物的晶态结构	62
2.6.1	聚合物的晶体形态	63
2.6.2	聚合物晶态结构的模型	64
2.6.3	聚合物晶体的晶胞结构	66
2.7	非晶态结构	68
第3章	晶体缺陷	72
3.1	点缺陷	72
3.1.1	点缺陷的形成	72
3.1.2	点缺陷的平衡浓度	74
3.1.3	点缺陷的运动	75
3.2	位错	75
3.2.1	位错的基本类型和特征	76
3.2.2	柏氏矢量	79
3.2.3	位错的运动	82
3.2.4	位错的弹性性质	87
3.2.5	位错的生成和增殖	95
3.2.6	实际晶体结构中的位错	97
3.3	表面及界面	109
3.3.1	外表面	109
3.3.2	晶界和亚晶界	110
3.3.3	孪晶界	115
3.3.4	相界	116
第4章	固体中原子及分子的运动	119
4.1	表象理论	119
4.1.1	菲克第一定律	119
4.1.2	菲克第二定律	120
4.1.3	扩散方程的解	121
4.1.4	置换型固溶体中的扩散	125
4.1.5	扩散系数 D 与浓度相关时的求解	127
4.2	扩散的热力学分析	129
4.3	扩散的原子理论	131
4.3.1	扩散机制	131
4.3.2	原子跳跃和扩散系数	133
4.4	扩散激活能	136
4.5	无规则行走与扩散距离	137
4.6	影响扩散的因素	138

4.7	反应扩散	141
4.8	离子晶体中的扩散	142
4.9	高分子的分子运动	144
4.9.1	分子链运动的起因及其柔顺性.....	144
4.9.2	分子的运动方式及其结构影响因素.....	145
4.9.3	高分子不同力学状态的分子运动解说.....	147
第5章	材料的形变和再结晶.....	151
5.1	弹性和粘弹性	151
5.1.1	弹性变形的本质.....	151
5.1.2	弹性变形的特征和弹性模量.....	152
5.1.3	弹性的不完整性.....	154
5.1.4	粘弹性.....	155
5.2	晶体的塑性变形	156
5.2.1	单晶体的塑性变形.....	156
5.2.2	多晶体的塑性变形.....	166
5.2.3	合金的塑性变形.....	169
5.2.4	塑性变形对材料组织与性能的影响.....	174
5.3	回复和再结晶	180
5.3.1	冷变形金属在加热时的组织与性能变化.....	180
5.3.2	回复.....	181
5.3.3	再结晶.....	183
5.3.4	晶粒长大.....	190
5.3.5	再结晶织构与退火孪晶.....	194
5.4	高聚物的塑性变形	196
第6章	单组元相图及纯晶体的凝固.....	199
6.1	单元系相变的热力学及相平衡	199
6.1.1	相平衡条件和相律.....	199
6.1.2	单元系相图.....	200
6.2	纯晶体的凝固	203
6.2.1	液态结构.....	203
6.2.2	晶体凝固的热力学条件.....	204
6.2.3	形核.....	205
6.2.4	晶体长大.....	210
6.2.5	结晶动力学及凝固组织.....	214
6.2.6	高分子的结晶特征.....	219

第 7 章 二元系相图及其合金的凝固	224
7.1 相图的表示和测定方法	224
7.2 相图热力学的基本要点	226
7.2.1 固溶体的自由能 - 成分曲线	226
7.2.2 多相平衡的公切线原理	227
7.2.3 混合物的自由能和杠杆法则	228
7.2.4 从自由能 - 成分曲线推测相图	229
7.2.5 二元相图的几何规律	231
7.3 二元相图分析	231
7.3.1 匀晶相图和固溶体凝固	231
7.3.2 共晶相图及其合金凝固	235
7.3.3 包晶相图及其合金凝固	240
7.3.4 溶混间隙相图与调幅分解	243
7.3.5 其他类型的二元相图	244
7.3.6 复杂二元相图的分析方法	250
7.3.7 根据相图推测合金的性能	251
7.3.8 二元相图实例分析	253
7.4 二元合金的凝固理论	261
7.4.1 固溶体的凝固理论	261
7.4.2 共晶凝固理论	272
7.4.3 合金铸锭(件)的组织与缺陷	281
7.5 高分子合金概述	287
7.5.1 高分子合金的相容性	288
7.5.2 高分子-高分子体系的相图及测定方法	289
7.5.3 高分子合金的制备方法	290
7.5.4 高分子合金的形态结构	291
7.5.5 高分子合金性能与组元的一般关系	293
7.5.6 高分子合金主要类型	295
第 8 章 三元相图	296
8.1 三元相图基础	296
8.1.1 三元相图成分表示方法	296
8.1.2 三元相图的空间模型	298
8.1.3 三元相图的截面图和投影图	299
8.1.4 三元相图中的杠杆定律及重心定律	301
8.2 固态互不溶解的三元共晶相图	302
8.3 固态有限互溶的三元共晶相图	306
8.4 两个共晶型二元系和一个匀晶型二元系构成的三元相图	311

8.5	包共晶型三元系相图	312
8.6	具有四相平衡包晶转变的三元系相图	312
8.7	形成稳定化合物的三元系相图	314
8.8	三元相图举例	316
8.9	三元相图小结	324
第 9 章	材料的亚稳态	327
9.1	纳米晶材料	327
9.1.1	纳米晶材料的结构	328
9.1.2	纳米晶材料的性能	330
9.1.3	纳米晶材料的形成	332
9.2	准晶态	333
9.2.1	准晶的结构	333
9.2.2	准晶的形成	335
9.2.3	准晶的性能	335
9.3	非晶态材料	336
9.3.1	非晶态的形成	336
9.3.2	非晶态的结构	340
9.3.3	非晶合金的性能	341
9.3.4	高分子的玻璃化转变	342
9.4	固态相变形成的亚稳相	345
9.4.1	固溶体脱溶分解产物	345
9.4.2	马氏体转变	355
9.4.3	贝氏体转变	363
	参考文献	370

第 1 章 原子结构与键合

材料是国民经济的物质基础。工农业生产的发展、科学技术的进步和人民生活水平的提高均离不开品种繁多且性能各异的金属材料、陶瓷材料和高分子材料,以满足不同的需求。长期以来,人们在使用材料的同时一直在不断地研究了解影响材料性能的各种因素和掌握提高其性能的途径。通过实践和研究表明:决定材料性能的最根本的因素是组成材料的各元素的原子结构,原子间的相互作用、相互结合,原子或分子在空间的排列分布和运动规律,以及原子集合体的形貌特征等。为此,我们首先需了解材料的微观构造,即其内部结构和组织状态,以便从其内部的矛盾性找出改善和发展材料的途径。

物质是由原子组成的,而原子是由位于原子中心的带正电的原子核和核外带负电的电子构成的。在材料科学中,一般人们所最关心的是原子结构中的电子结构。

原子的电子结构决定了原子键合的本身。故掌握原子的电子结构既有助于对材料进行分类,也有助于从根本上了解材料的力学和物理化学等特性。

1.1 原子结构

1.1.1 物质的组成

众所周知,一切物质是由无数微粒按一定的方式聚集而成的。这些微粒可能是分子、原子或离子。

分子是能单独存在,且保持物质化学特性的一种微粒。分子的体积很小,如 H_2O 分子的直径约为 0.2nm ;而分子的质量则有大有小: H_2 分子是分子世界中最小的,它的相对分子质量只有 2,而天然的高分子化合物——蛋白质的分子就很大,其相对分子质量可高达几百万。

进一步分析表明,分子又是由一些更小的微粒——原子所组成的。在化学变化中,分子可以再分成原子,而原子却不能再分,故原子是化学变化中的最小微粒。但从量子力学中得知,原子并不是物质的最小微粒。它具有复杂结构。原子结构直接影响原子间的结合方式。

1.1.2 原子的结构

近代科学实验证明:原子是由质子和中子组成的原子核,以及核外的电子所构成的。原子核内的中子呈电中性,质子带有正电荷。一个质子的正电荷量正好与一个电子的负电荷量相等,等于 $-e(1.6022 \times 10^{-19}\text{C})$ 。通过静电吸引,带负电荷的电子被牢牢地束缚在原子核周围。因为在中性原子中,电子和质子数目相等,所以原子作为一个整体,呈电中性。

原子的体积很小,原子直径约为 10^{-10}m 数量级,而其原子核直径更小,仅为 10^{-15}m 数量级。然而,原子的质量恰主要集中在原子核内。因为每个质子和中子的质量大致为 $1.67 \times 10^{-24}\text{g}$,而电子的质量约为 $9.11 \times 10^{-28}\text{g}$,仅为质子的 $1/1836$ 。

1.1.3 原子的电子结构

电子在原子核外空间作高速旋转运动,就好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围,故形象地称它为电子云。电子运动没有固定的轨道,但可根据电子的能量高低,用统计方法判断其在核外空间某一区域内出现的几率的大小。能量低的,通常在离核近的区域(壳层)运动;能量高的,通常在离核远的区域运动。描述原子中一个电子的空间位置和能量可用四个量子数表示:

(1) 主量子数 n ——决定原子中电子能量以及与核的平均距离,即表示电子所处的量子壳层(见图 1.1),它只限于正整数 1,2,3,4,...量子壳层可用一个大写英文字母表示。例如, $n=1$ 意味着最低能级量子壳层,相当于旧量子论中讲的最靠近核的轨道,命名为 K 壳层;相继的高能级用 $n=2,3,4$ 等表示,依次命名为 L,M,N 壳层等。

(2) 轨道角动量量子数 l_i ——给出电子在同一量子壳层内所处的能级(电子亚层),与电子运动的角动量有关,取值为 0,1,2,... $n-1$ 。例如 $n=2$,就有两个轨道角动量量子数 $l_2=0$ 和 $l_2=1$,即 L 壳层中,根据电子能量差别,还包含有两个电子亚层。为方便起见,常用小写的英文字母来标注对应于轨道角动量量子数 l_i 的电子能级(亚层):

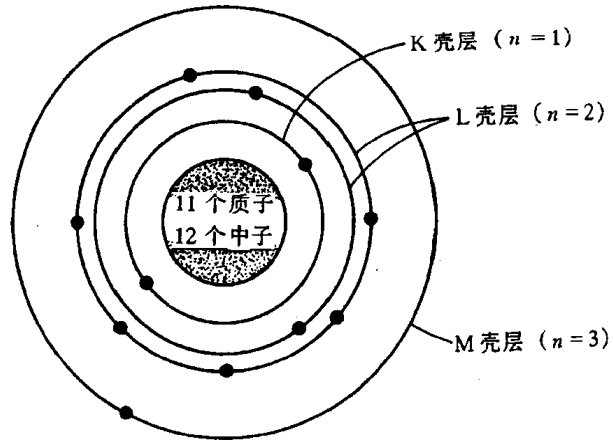


图 1.1 钠(原子序数为 11)原子结构中 K,L 和 M 量子壳层的电子分布状况

l_i : 0 1 2 3 4

能级: s p d f g

在同一量子壳层里,亚层电子的能量是按 s,p,d,f,g 的次序递增的。不同电子亚层的电子云形状不同,如 s 亚层的电子云是以原子核为中心的球状,p 亚层的电子云是纺锤形……

(3) 磁量子数 m_i ——给出每个轨道角动量量子数的能级数或轨道数。每个 l_i 下的磁量子数的总数为 $2l_i + 1$ 。对于 $l_i=2$ 的情况,磁量子数为 $2 \times 2 + 1 = 5$,其值为 $-2, -1, 0, +1, +2$ 。

磁量子数决定了电子云的空间取向。如果把在一定的量子壳层上具有一定的形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为一个轨道,那么 s,p,d,f 四个亚层就分别有 1,3,5,7 个轨道。

(4) 自旋角动量量子数 s_i ——反映电子不同的自旋方向。 s_i 规定为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$,反映电子顺时针和逆时针两种自旋方向,通常用“ \uparrow ”和“ \downarrow ”表示。

至于在多电子的原子中,核外电子的排布规律则遵循以下三个原则:

(1) 能量最低原理:电子的排布总是尽可能使体系的能量最低。也就是说,电子总是先占据能量最低的壳层,只有当这些壳层占满后,电子才依次进入能量较高的壳层,即核外电子排满了 K 层才排 L 层,排满了 L 层才排 M 层……由里往外依次类推;而在同一电子层中,电子则依次按 s,p,d,f 的次序排列。

(2) Pauli 不相容原理:在一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子,即不能有

上述四个量子数都相同的两个原子。因此,主量子数为 n 的壳层,最多容纳 $2n^2$ 个电子。

(3) Hund 规则:在同一亚层中的各个能级中,电子的排布尽可能分占不同的能级,而且自旋方向相同。这样排布,整个原子的能量最低。例如,碳、氮和氧三元素原子的电子层排布应如图 1.2 所示。

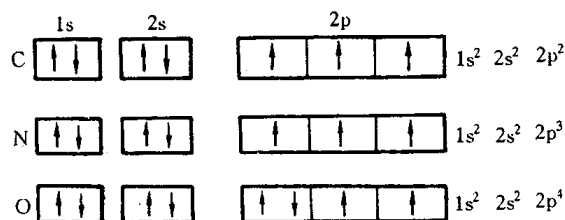
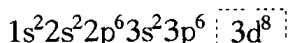
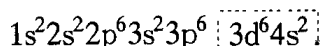


图 1.2 碳、氮、氧原子的电子层排布

但是,必须注意电子排列并不总是按上述规则依次排列的,特别在原子序数比较大,d 和 f 能级开始被填充的情况下更是如此。以原子序数为 26 的铁原子为例,其理论电子结构应为:



然而,实际上铁原子的电子结构却为:



偏离理论电子结构,未填满的 3d 能级使铁产生磁性行为。

1.1.4 元素周期表

具有相同核电荷数的同一类原子为一种元素。

元素的外层电子结构随着原子序数(核中带正电荷的质子数)的递增而呈周期性的变化规律称为元素周期律。

元素周期表(见图 1.3)是元素周期律的具体表现形式,它反映了元素之间相互联系的规律,元素在周期表中的位置反映了那个元素的原子结构和一定的性质。在同一周期中,各元素的原子核外电子层数虽然相同,但从左到右,核电荷数依次增多,原子半径逐渐减小,电离能趋于增大,失电子能力逐渐减弱,得电子能力逐渐增强,因此,金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强;而在同一主族的元素中,由于从上到下电子层数增多,原子半径增大,电离能一般趋于减小,失电子能力逐渐增强,得电子能力逐渐减弱,所以,元素的金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。同样道理,由于同一元素的同位素在周期表中占据同一位置,尽管其质量不同,但它们的化学性质完全相同。

从元素周期表中还可很方便了解一种原子与其他元素化合的能力。元素的化合价跟原子的电子结构,特别是与其最外层电子的数目(价电子数)密切相关,而价电子数可根据它在周期表中的位置加以确定。例如,氩原子的最外层(3sp)是由 8 个电子完全填满的,价电子数为零,故它无电子可参与化学反应,化学性质很稳定,属惰性类元素;而钾原子的最外层(4sp)仅有 1 个电子,价电子数为 1,它极易失去,从而使 4sp 能级完全空缺,属化学性质非常活泼的碱金属元素。

总之,元素性质、原子结构和该元素在周期表中的位置三者有着密切的关系。故可根据元素在周期表中的位置,推断它的原子结构和一定的性质;反之亦然。

1.2 原子间的键合

当两个或多个原子形成分子或固体时,它们是依靠什么样的结合力聚集在一起的,这就是原子间的键合问题。原子通过结合键可构成分子,原子之间或分子之间也靠结合键聚结成固体状态。

结合键可分为化学键和物理键两大类。化学键即主价键,它包括金属键、离子键和共价键;物理键即次价键,也称范德华(Van der Waals)力。此外,还有一种称为氢键的,其性质介于化学键和范德华力之间。下面即作一一介绍。

1.2.1 金属键

典型金属原子结构的特点是其最外层电子数很少,且原属于各个原子的价电子极易挣脱原子核的束缚而成为自由电子在整个晶体内运动,即弥漫于金属正离子组成的晶格之中而形成电子云。这种由金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成键合称为金属键,如图 1.4 所示。绝大多数金属均以金属键方式结合,它的基本特点是电子的共有化。

由于金属键既无饱和性又无方向性,因而每个原子有可能同更多的原子相结合,并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力变形而改变原子之间的相互位置时不至于使金属键破坏,这就使金属具有良好延展性,并且,由于自由电子的存在,金属一般都具有良好的导电和导热性能。

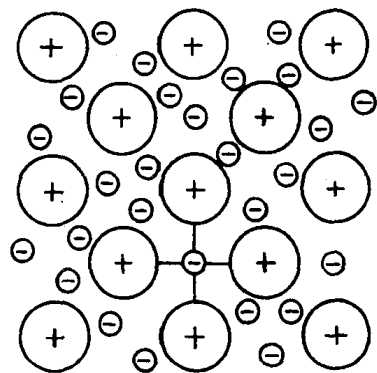


图 1.4 金属键示意图

1.2.2 离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子,使自己成为带正电的正离子,而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子,这样,正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。故这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。离子键要求正负离子作相间排列,并使异号离子之间吸引力达到最大,而同号离子间的斥力为最小(见图 1.5)。因此,决定离子晶体结构的因素就是正负离子的电荷及几何因素。离子晶体中的离子一般都有较高的配位数。

一般离子晶体中正负离子静电引力较强,结合牢固。因此,其熔点和硬度均较高。另外,在离子晶体中很难产生自由运动的电子,因此,它们都是良好电绝缘体。但当处在高温熔融状态

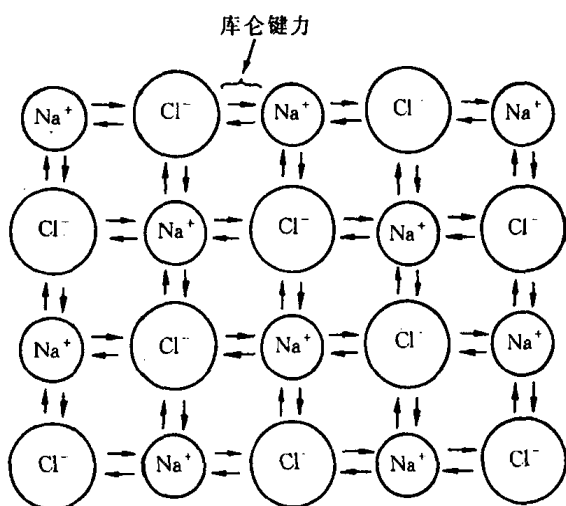


图 1.5 NaCL 离子键的示意图

时,正负离子在外电场作用下可以自由运动,即呈现离子导电性。

1.2.3 共价键

共价键是由两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。根据共用电子对在两成键原子之间是否偏离或偏近某一个原子,共价键又分成非极性键和极性键两种。

氢分子中两个氢原子的结合是最典型的共价键(非极性键)。共价键在亚金属(碳、硅、锡、锑等)、聚合物和无机非金属材料中均占有重要地位。图 1.6 为 SiO_2 中硅和氧原子间的共价键示意图。

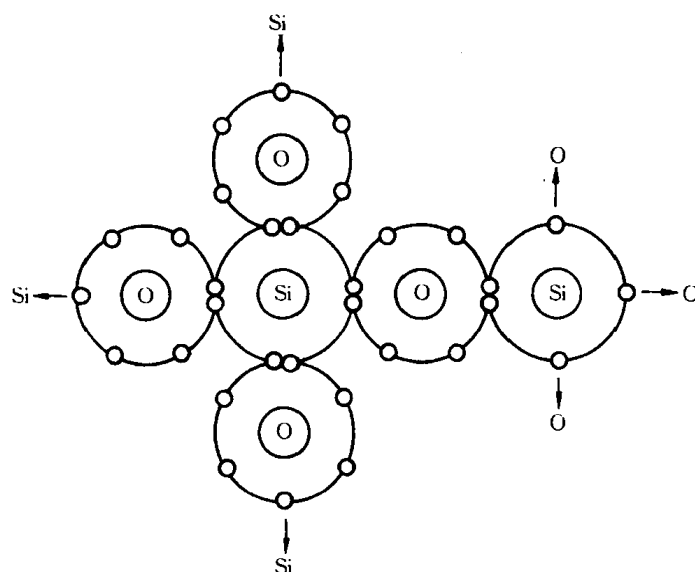


图 1.6 SiO_2 中硅和氧原子间的共价键示意图

原子结构理论表明除 s 亚层的电子云呈球形对称外,其他亚层如 p, d 等的电子云都有一定的方向性。在形成共价键时,为使电子云达到最大限度的重叠,共价键就有方向性,键的分布严格服从键的方向性;当一个电子和另一个电子配对以后,就不再和第三个电子配对了,成键的共用电子对数目是一定的,这就是共价键的饱和性。

另外,共价键晶体中各个键之间都有确定的方位,配位数比较小。共价键的结合极为牢固,故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。由于束缚在相邻原子间的“共用电子对”不能自由地运动,共价结合形成的材料一般是绝缘体,其导电能力差。

1.2.4 范德华力

尽管原先每个原子或分子都是独立的单元,但由于近邻原子的相互作用引起电荷位移而形成偶极子。范德华力是借助这种微弱的、瞬时的电偶极矩的感应作用将原来具有稳定的原子结构的原子或分子结合为一体的键合(见图 1.7)。它包括静电力、诱导力和色散

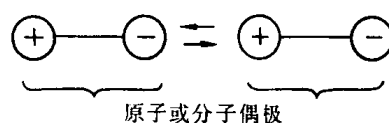


图 1.7 极性分子间的范德华力示意图

力。静电力是由极性原子或分子的永久偶极之间的静电相互作用所引起的,大小与绝对温度和距离的 7 次方成反比;诱导力是当极性分(原)子和非极性分(原)子相互作用时,非极性分子中产生诱导偶极与极性分子的永久偶极间的相互作用力,大小与温度无关,但与距离的 7 次方成反比;色散力是由于某些电子运动导致原子瞬时偶极间的相互作用力,其大小与温度无关,但与距离的 7 次方成反比,在一般非极性高分子材料中,色散力甚至可占分子间范德华力的 80%~100%。

范德华力属物理键,系一种次价键,没有方向性和饱和性。它比化学键的键能小 1~2 个数量级,远不如化学键结合牢固。如将水加热到沸点可以破坏范德华力而变为水蒸气,若要破坏氢和氧之间的共价键需要极高温度。一些物质的键能列于表 1.1 中。注意,高分子材料中总的范德华力超过化学键的作用,故在去除所有的范德华力作用前化学键早已断裂了,所以,高分子往往没有气态,只有液态和固态。

范德华力也能很大程度上改变材料的性质。如不同的高分子聚合物之所以具有不同的性能,分子间的范德华力不同是一个重要的因素。

表 1.1 某些物质的键能和熔融温度

物质	键合类型	键 能		熔融温度/℃
		kJ/mol	eV/原子、离子、分子	
Hg	金属键	68	0.7	-39
Al		324	3.4	660
Fe		406	4.2	1538
W		849	8.8	3410
NaCl	离子键	640	3.3	801
MgO		1000	5.2	2800
Si	共价键	450	4.7	1410
C(金刚石)		713	7.4	>3550
Ar	范德华力	7.7	0.08	-189
Cl ₂		31	0.32	-101
NH ₃	氢键	35	0.36	-78
H ₂ O		51	0.52	0

1.2.5 氢键

氢键是一种特殊的分子间作用力。它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子(O, F, N 等)相结合而产生的具有比一般次价键大的键力,氢键具有饱和性和方向性(见图 1.8)。

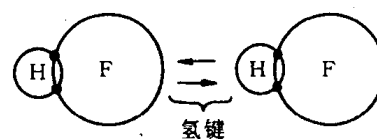


图 1.8 HF 氢键示意图

氢键可以存在于分子内或分子间。氢键在高分子材料中特别重要,纤维素、尼龙和蛋白质等分子有很强氢键,并显示出非常特殊结晶结构和性能。

1.3 高分子链

高分子材料的基本成分是有有机高分子化合物。高分子的化学组成和结构单元本身的结构一般都比较简单,但由于高分子的相对分子质量可高达几十万甚至上百万,高分子中包含的结

构单元可能不止一种,每一种结构单元又可能具有不同的构型,成百上千个结构单元连接起来时还可能有不同的链接方式与序列,再加上高分子结构的不均一性和结晶的非完整性,因此高分子的结构是相当复杂的。

高分子结构包括高分子链结构和聚集态结构两方面。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型。前者研究分子链中原子的类型和排列、高分子链的化学结构分类、结构单元的链接顺序、链结构的成分、高分子的支化、交联与端基等内容;后者研究取代基围绕特定原子在空间的排列规律。近程结构属于化学结构,又称一级结构。远程结构又称二级结构,是指单个高分子的大小与形态、链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。单个高分子的几种构象示意图见图 1.9。聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构及织态结构。

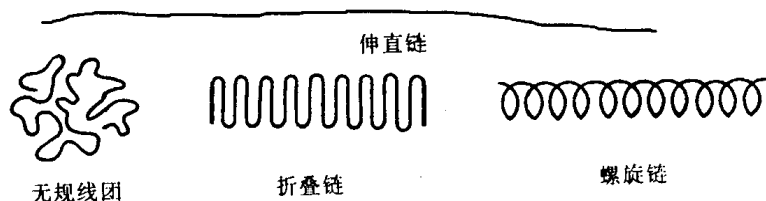
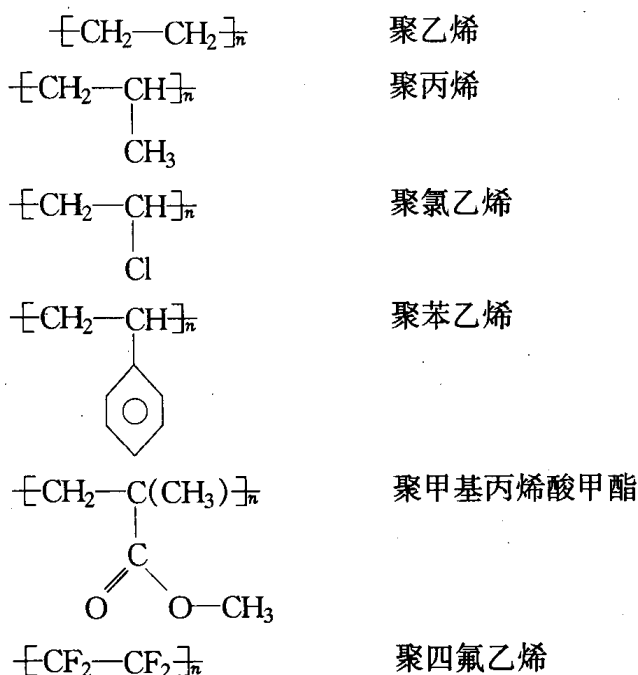


图 1.9 单个高分子的构象示意图

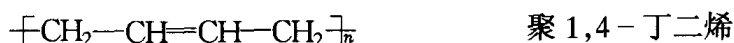
1.3.1 高分子链的近程结构

1. 链结构单元的化学组成

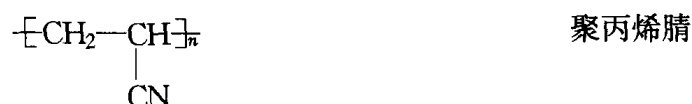
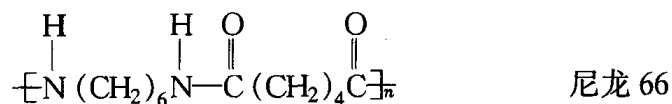
人们通过长期的实践和研究,证明高分子是链状结构。通常的合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子,称为高分子链,高分子链中的重复结构单元的数目称为聚合度。高分子链的化学组成不同,高分子的化学和物理性能也不同。下面介绍一些常用的高分子链结构单元:



以上这些高分子除聚四氟乙烯外都是典型的热塑性塑料,它们可以制成薄膜、片材、各种异型材及纺丝。



这类高分子是典型的合成橡胶。



是常用的合成纤维材料。

比较形象的链结构以聚乙烯为例见图 1.10。

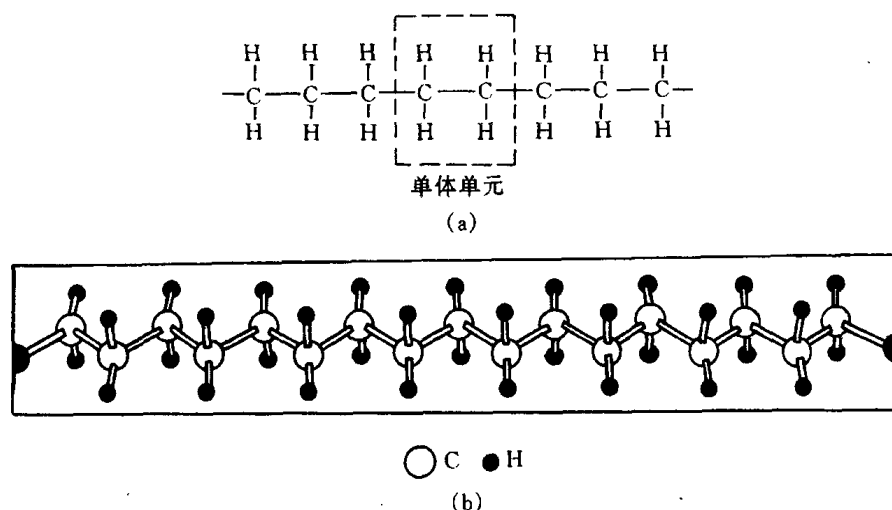


图 1.10 聚乙烯单体单元和链结构(a)及锯齿形主链结构(b)的示意图

2. 分子结构

一般高分子都是线型的(见图 1.11(a)),分子长链可以蜷曲成团,也可以伸展成直线,这取决于分子本身的柔顺性和外部条件。线型高分子的分子间没有化学键结合,在受热或受力情况下分子间可相互滑移,所以线型高分子可以溶解,加热时可以熔融,易于加工成型。

线型高分子如果在缩聚过程中有三个或三个以上官能度的单体或杂质存在,或在加聚过程中,有自由基的链转移反应发生,或双烯类单体中第二个双键的活化等,都可能生成支化的或交联的高分子(见图 1.11(b))。支化高分子也能溶解在适当的溶剂中,加热时可熔融,但支链的存在对其聚集态结构和性能都有明显的影响。高分子链之间通过支链连接成一个三维空间网型大分子时即为交联结构。交联与支化有质的区别,它不溶不熔,只有当交联度不太大时能在溶剂中溶胀。热固性树脂、硫化橡胶、羊毛和头发等都是交联结构的高分子。

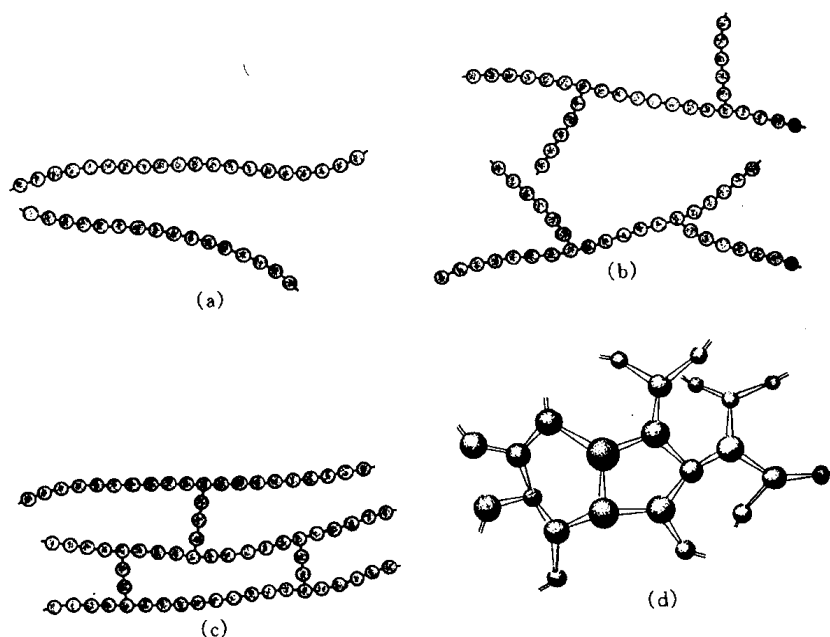


图 1.11 线型(a)、支化(b)、交联(c)和三维网络分子结构(d)示意图

3. 共聚物的结构

由两种或两种以上单体单元所组成的高分子称为共聚物。对于共聚物来说,除了存在均聚物所具有的结构因素以外,又增加了一系列复杂的结构问题。以二元共聚物为例,按其连接方式可分为交替共聚物、无规共聚物、接枝共聚物及嵌段共聚物。其示意图见图 1.12,其中实心圆和空心圆分别代表两种不同的单体。嵌段共聚物和接枝共聚物是通过连续而分别进行的两步聚合反应得到的,所以称为多步高分子。

不同的共聚物结构,对材料性能的影响也各不相同。对于无规共聚物,两种单体无规则地排列,不仅改变了结构单元的相互作用,而且改变了分子间的相互作用。所以其溶液性质、结晶性质或力学性质都与均聚物有很大的差异。例如,聚乙烯、聚丙烯均为塑料,而丙烯含量较高的乙烯-丙烯无规共聚的产物则为橡胶。

有时为了改善高分子的某种使用性能,往往采用几种单体进行共聚的方法,使产物兼有几种均聚物的优点。例如 ABS 树脂是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物,它兼有三种组分的特性。其中丙烯腈有 CN 基,能使高分子耐化学腐蚀,提高制品的抗拉强度和硬度;丁二烯使高分子呈现

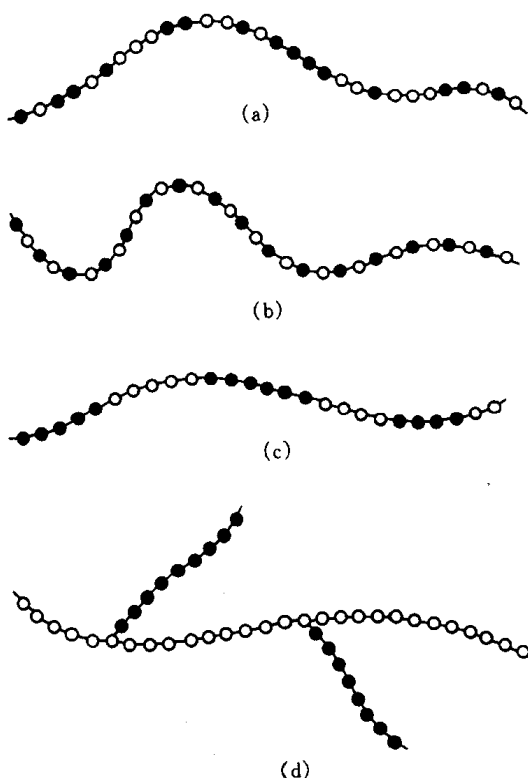


图 1.12 无规(a)、交替(b)、嵌段(c)和接枝共聚物(d)示意图

橡胶状韧性,这是制品冲击韧性提高的主要因素;苯乙烯的高温流动性能好,便于加工成型,而且还可以改善制品的表面光洁度。所以 ABS 是一类性能优良的热塑性塑料。

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和重组。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两种。

a. 旋光异构 碳氢化合物分子中碳原子的 4 个共价键形成一个锥形四面体,键间角为 $109^{\circ}28'$ 。当碳原子上 4 个基团都不相同时,该碳原子称为不对称碳原子。它能构成互为镜影的两种结构,表现出不同的旋光性,称为旋光异构体。

结构单元为 $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ 型的高分子,由于两端的链节不完全相同,在一个结构单元中有一个不对称碳原子就有两种旋光异构单元存在。它们在分子链中有三种排列方式。以聚丙烯为例,见图 1.13。当全部 CH_3 取代基处于主链一边时,即全部由一种旋光异构单元连接而成的高分子称为全同立构。当取代基 CH_3 交替地处于主链两侧时,即由两种旋光异构单元交替连接成的高分子称为间同立构。当取代基在主链两边不规则排列,即两种旋光异构单元完全无规连接成的高分子称为无规立构。有趣而又形象化的全同立构和无规立构高分子示意图见图 1.13(d),其中 M 代表单体单元。图 1.13 是简化了的表示法,实际上这种分子的主

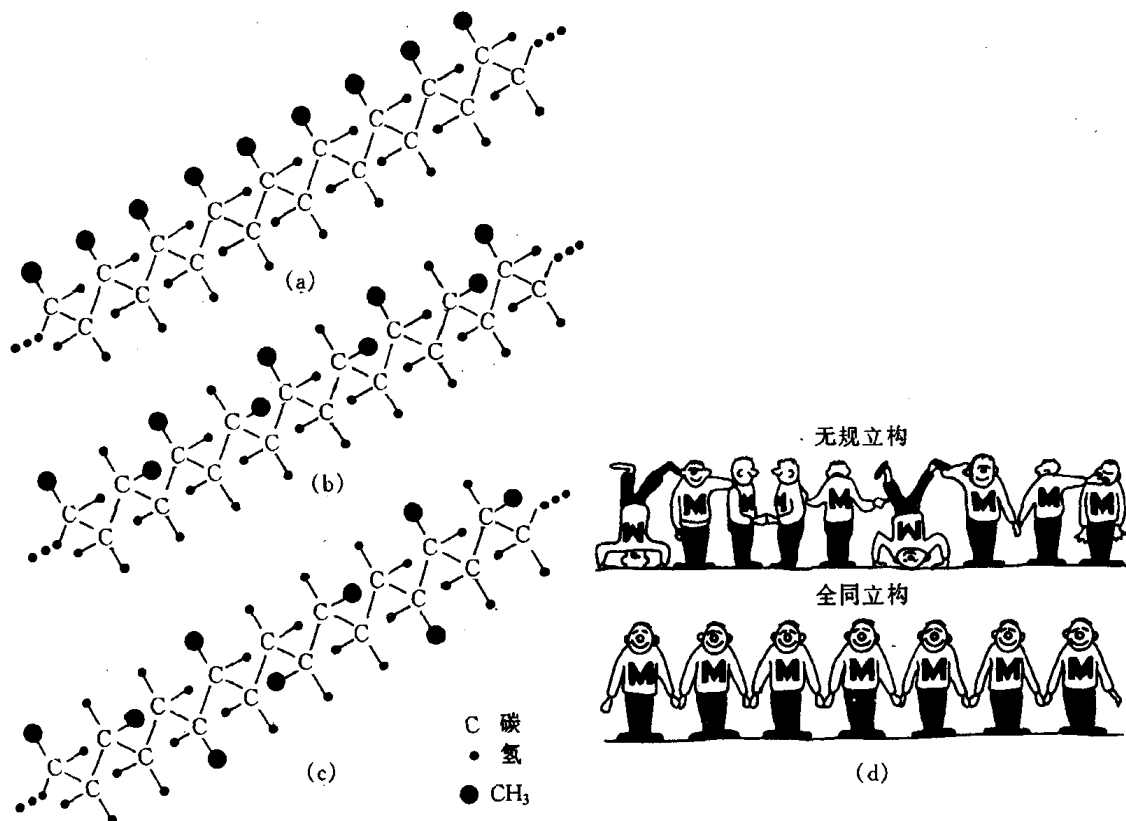


图 1.13 聚丙烯的立体构型

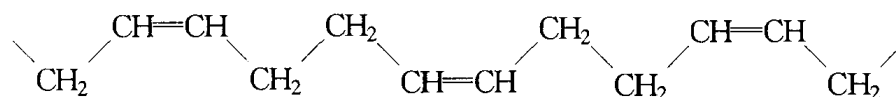
(a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构 (d) 形象化示意图, M 代表单体

链常呈螺旋状排列,因此取代基也随着螺旋的旋转而排列在螺旋链的周围。图 1.14 是聚丙烯螺旋形链的排列示意图。全同立构与间同立构的高分子也可以称为等规高分子与间规高分

子。等规高分子链上的取代基在空间是规则排列的,所以分子链之间能紧密聚集形成结晶。等规高分子都有较高的结晶度和高的熔点而且不易溶解。例如全同立构和间同立构聚丙烯熔点分别为 180℃ 和 134℃,可以纺丝,称为丙纶;而无规聚丙烯却是一种橡胶状强度很差的弹性体。

b. 几何异构 双烯类单体 1,4 加成时,高分子链每一单元中有一内双键,可构成顺式和反式两种构型,称为几何异构体。所形成的高分子链可能是全反式、全顺式或顺反两者兼而有之。以聚 1,4-丁二烯为例,其顺式和反式的结构如下:

顺式:



反式:

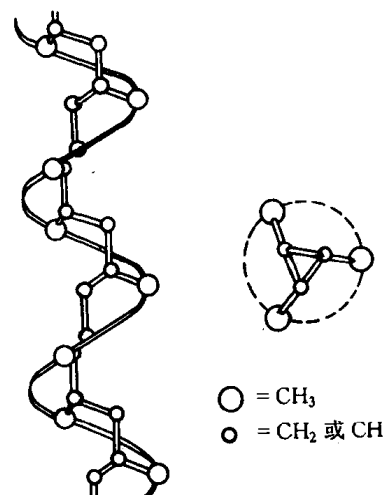
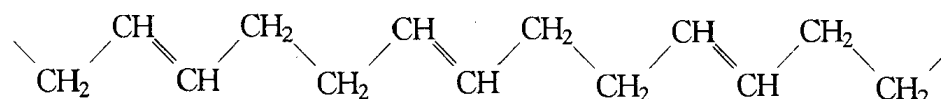


图 1.14 聚丙烯螺旋形链的排列

虽然都是聚丁二烯,由于结构的不同,性能就不完全相同,如 1,2-加成的全同立构或间同立构的聚丁二烯,由于结构规整,容易结晶,弹性很差,只能作为塑料使用。顺式的 1,4-聚丁二烯,分子链与分子链之间的距离较大,在室温下是一种弹性很好的橡胶;反式 1,4-聚丁二烯分子链的结构也比较规整,容易结晶,在室温下是弹性很差的塑料。几何构型对 1,4-聚异戊二烯性能的影响也是如此。其中天然橡胶含有 98% 以上的 1,4-顺式聚异戊二烯及 2% 左右的 3,4-聚异戊二烯,它柔软而具有弹性;古塔波胶为反式聚异戊二烯,它有两种结晶状态,在室温为硬韧状物。它们的熔点和玻璃化温度见表 1.2。

表 1.2 几种高分子的熔点和玻璃化温度

高分子	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$		玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	
	顺式 1,4	反式 1,4	顺式 1,4	反式 1,4
聚异戊二烯	30	70	-70	-60
聚丁二烯	2	148	-108	-80

1.3.2 高分子链的远程结构

1. 高分子的大小

对化合物分子大小的量度,最常用的是相对分子质量。对于某一个低分子来说,其相对分子质量是一个明确的数值,并且各个分子的相对分子质量都相同。然而高分子相对分子质量不是均一的,它实际上是由结构相同、组成相同但相对分子质量大小不同的同系高分子的混合物聚集而成。高分子的这种特性称为多分散性。因此讨论一个高分子的相对分子质量是多大

并没有意义,只有讨论某一种高分子的平均相对分子质量是多少才有实际意义。高分子的平均相对分子质量是将大小不等的高分子的相对分子质量进行统计平均所得的平均值来表征的,例如数均相对分子质量 \overline{M}_n 和重均相对分子质量 \overline{M}_w 等。

单用一个相对分子质量的平均值不足以描述一个多分散的高分子,最理想的是能知道该高分子的相对分子质量分布曲线。它能够揭示高分子同系物中各个组分的相对含量与相对分子质量的关系。图 1.15 是相对分子质量的微分分布曲线。从图中不仅能知道高分子的平均大小,还可以知道相对分子质量的分散程度,即所谓的相对分子质量分布宽度,分布宽时表明相对分子质量很不均一,分布窄时则表明相对分子质量比较均一。

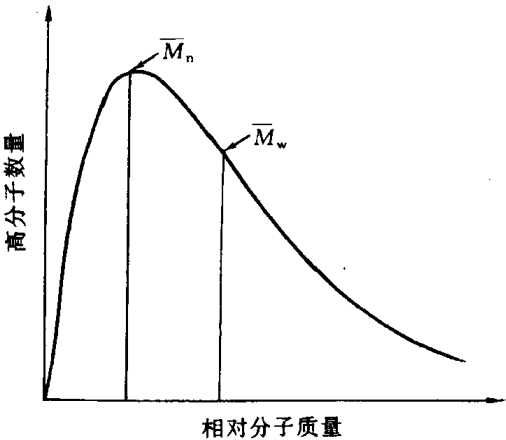


图 1.15 典型高分子的相对分子质量分布图

高分子的相对分子质量是非常重要的参数。它不仅影响高分子溶液和溶体的流变性质,而且对高分子的力学性能,例如强度、弹性、韧性等起决定性的作用。随着相对分子质量的增大,分子间的范德华作用力增大,分子间不易滑移,相当于分子间形成了物理交联点。所以由低聚物转向高分子时,强度有规律地增大。但增长到一定的相对分子质量后,这种依赖性又变得不明显了,强度逐渐趋于一极限值。这一性能转变的临界相对分子质量 M_c 对于不同的高分子具有不同的数值,见图 1.16(a),而对于同一高分子不同的性能也具有不同的 M_c ,见图 1.16(b)。

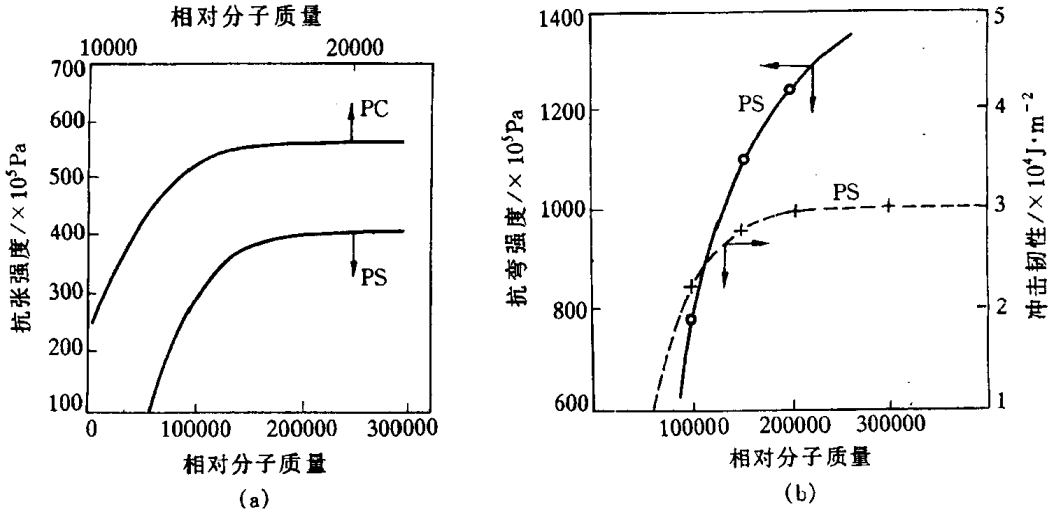


图 1.16 聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)的力学性能与相对分子质量的关系

相对分子质量分布对高分子材料的加工和使用也有很大影响。对于合成纤维来说,因它的平均相对分子质量比较小,如果分布较宽,相对分子质量小的组分含量高,对其纺丝性能和机械强度不利。对于塑料也是如此,一般相对分子质量分布窄一些有利于加工条件的控制和提高产品的使用性能。而对于橡胶来说,一般其平均相对分子质量很大,加工很困难,所以加工常常要经过塑炼,使相对分子质量降低及使相对分子质量分布变宽。所产生的相对分子质量较低部分不仅本身粘度小,而且起增塑剂的作用,便于加工成型。

2. 高分子链的内旋转构象

单键是由 σ 电子组成,线型高分子链中含有成千上万个 σ 键。如果主链上每个单键的内旋转都是完全自由的,则这种高分子链称为自由联结链。它可采取的构象数将无穷多,且瞬息万变。这是柔性高分子链的理想状态。在实际的高分子链中,键角是固定的。对于碳链来说,其键角为 $109^{\circ}28'$ 。所以即使单键可以自由旋转,每一个键只能出现在以前一个键为轴,以 2θ ($\theta = \pi - 109^{\circ}28'$)为顶角的圆锥面上(见图 1.17)。高分子的每个单键都能内旋转,因此很容易想象,高分子在空间的形态可以有无穷多个。假设每个单键内旋转可取的位置数为 m ,那末一个包含 n 个单键的高分子链可能的构象数为 m^{n-1} 。当 n 足够大时, m^{n-1} 无疑是一个非常大的数值。另外从统计规律可知,分子链呈伸直构象的几率是极小的,而呈蜷曲构象的几率较大。

实际上,由于分子上非键合原子之间的相互作用,内旋转一般是受阻的,即旋转时需要消耗一定的能量。以乙烷分子内旋转势能 u 对内旋转角 ϕ 作图,可以得到内旋转位能曲线,见图 1.18。其中 ΔE 是顺式构象与反式构象间的位能差,称为势垒。如果我们的视线在碳—碳键的方向,两个碳原子上的碳氢键重合时叫做顺式,其势能达到极大值;两个碳原子上的碳氢键相差 60° 时叫做反式,其在势能曲线上出现最低值,它所对应的分子中原子排布方式最稳定。从反式构象转动到顺式构象需要克服势垒。这种由单键的内旋转所导致的不同构象的分子称为内旋转异构体。

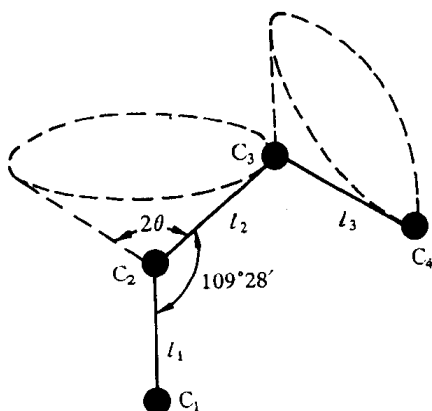


图 1.17 键角固定的高分子链的内旋转

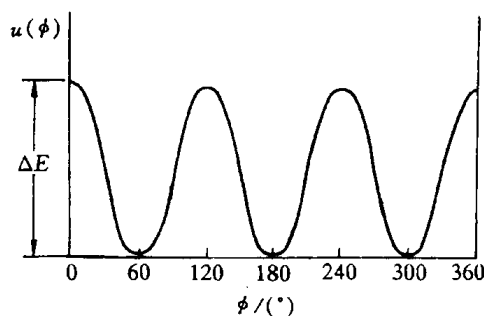


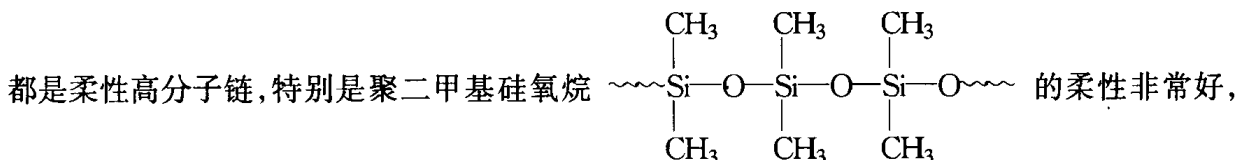
图 1.18 乙烷分子内旋转位能图

高分子链的内旋转也像低分子一样,因受链上的原子或基团的影响不是完全自由的。它既表现出一定的柔性,又表现出一定的刚性。它表现出柔性是因为在整个分子链上,存在着由几个、几十个甚至几百个链节构成的可以独立运动的链段;当温度一定时,对不同结构的大分子而言,可以独立运动的链段越短或每个大分子所包含的可以独立运动的链段数目越多,则大分子柔性越好。反之,则大分子刚性越大。对同一种大分子而言,温度越高链段越短,分子链的柔性越好。所以链段的长短除了与分子的结构有关外,还与大分子所处的条件,如温度、外力、介质和高分子聚集态中的分子间相互作用有关。

3. 影响高分子链柔性的主要因素

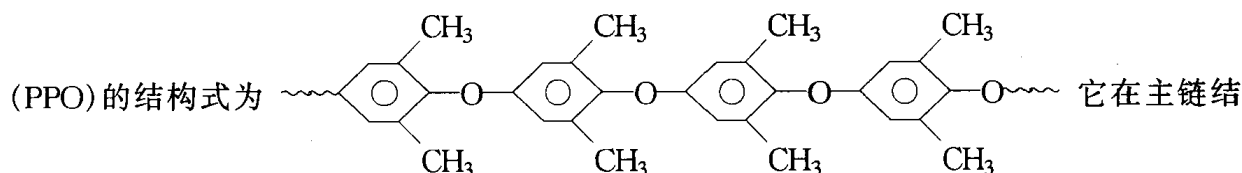
高分子链能够改变其构象的性质称为柔性。下面我们定性地讨论分子结构对链的柔性的影响。

a. 主链结构的影响 主链结构对高分子链的刚柔性的影响起决定性的作用。例如围绕 C—O, C—N 和 Si—O 等单键进行的内旋转的位垒均比 C—C 的低。以 C—O 与 C—C 相比,由于氧原子周围不存在原子或原子基团, C—O—C 链中非键合原子之间的距离比 C—C—C 链中的远,因而相互作用小,对内旋转的阻碍小。而 Si—O 键,不仅具有 C—O 键的特点,而且 Si—O—Si 的键长键角比 C—O—C 和 C—C—C 的都大,这使得非键合原子之间的距离更大,相互作用力更小。所以聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚二甲基硅氧烷等都是柔性高分子链,特别是聚二甲基硅氧烷



是在低温下仍能使用的特种橡胶。

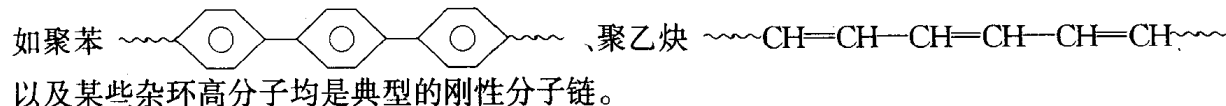
主链中如含有芳杂环结构,由于芳杂环不能内旋转,所以这类高分子的刚性较好,因此它们的耐高温性能优良,如聚碳酸酯、聚砒、聚苯醚都用作耐高温的工程塑料。其中聚苯醚



构中含有芳环,呈刚性,能使材料耐高温;它又带有 C—O 键,具有柔性,产品可注塑成型。

双烯类高分子的主链中含有双键。虽然双键本身并不能发生旋转,但它使邻近的单键的内旋转势垒减小,这是由于非键合原子间的距离增大,因而使它们之间的排斥力减弱。所以它们都具有较好的柔性,可作为橡胶,如聚异戊二烯、聚丁二烯等高分子。

但是,具有共轭双键的高分子链由于 π 电子云没有轴对称性,而且 π 电子云在最大程度交叠时能量最低,而内旋转会使 π 键的电子云变形和破裂,所以这类分子链就不能旋转。例



b. 取代基的影响 取代基团的极性、取代基沿分子链排布的距离、取代基在主链上的对称性和取代基的体积等对高分子链的柔性均有影响。

取代基极性大小决定着分子内的吸引力和势垒,也决定分子间力的大小。取代基的极性越大,非键合原子间相互作用越强,分子内旋转阻力也越大,分子链的柔性也越差。取代基的极性越小,作用力也越小,势垒也越小,分子容易内旋转,所以分子链柔性好。例如聚丙烯、聚氯乙烯和聚丙烯腈三者,聚丙烯中的甲基是极性很弱的基团,聚氯乙烯中的氯原子属于极性基团,但它的极性又不如聚丙烯腈中的 —CN 基,它们三者基团的极性递增,所以它们分子链的柔性依次递减。

一般来说极性基团的数量少,则在链上间隔的距离较远,它们之间的作用力及空间位阻的影响也随之降低,内旋转比较容易,柔性较好。例如氯化聚乙烯和聚氯乙烯相比,前者由于极性取代基氯原子在主链中的数目较后者为少,因此氯化聚乙烯分子链的柔性较大,并随氯化程度的增加而降低。

取代基的位置对分子链的柔性也有一定的影响,同一个碳原子上连有两个不同的取代基时会使链的柔性降低。如聚甲基丙烯酸甲酯在同一碳原子上有 —CH₃, —COOCH₃ 两种

基团,其分子链的刚性就比只有一个基团的聚丙烯酸甲酯为大。

取代基团的体积大小决定着位阻的大小,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯的侧基依次增大,空间位阻效应也相应增大,因而分子链的柔性依次降低。

c. 交联的影响 当高分子之间以化学键交联起来时,交联点附近的单键内旋转便受到很大的阻碍。当交联度较低时,交联点之间的分子链长远大于链段长,这时作为运动单元的链段还可能运动。例如硫化程度低的橡胶,一方面橡胶的主链本身就有良好的柔性,另一方面交联的硫桥之间的间距较大,交联点之间能容许链段内旋转,故仍保持有很好的柔性。若交联度较大,就失去了交联点之间单键内旋转的可能性,也就不存在柔性。如橡胶的交联度超过 30% 以上时就变成硬橡胶。

第2章 固体结构

物质通常有三种聚集状态:气态、液态和固态。而按照原子(或分子)排列的规律性又可将固态物质分为两大类:晶体和非晶体。

晶体中的原子在空间呈有规则的周期性重复排列;而非晶体的原子则是无规则排列的。原子排列在决定固态材料的组织和性能中起着极重要的作用。金属、陶瓷和高分子的一系列特性都和其原子的排列密切相关。如具有面心立方晶体结构的金属如 Cu, Al 等通常有优异的延展性能,而密排六方晶体结构的金属如 Zn, Cd 等则较脆;具有线性分子链的橡胶兼有弹性好、强韧和耐磨之特点,而具有三维网络分子链的热固性树脂一旦受热固化便不能再改变形状,但具有较好的耐热和耐蚀性能,硬度也比较高。因此,研究固态物质内部结构,即原子排列和分布规律是了解掌握材料性能的基础,只有这样,才能从内部找到改善和发展新材料的途径。

须指出的是,一种物质是否以晶体或以非晶体形式出现,还需视外部环境条件和加工制备方法而定,晶态与非晶态往往是可以互相转化的。

2.1 晶体学基础

晶体结构的基本特征是原子(或分子、离子)在三维空间呈周期性重复排列,即存在长程序。因此,与非晶体物质在性能上区别主要有两点:①晶体熔化时具有固定的熔点,而非晶体却无固定熔点,存在一个软化温度范围;②晶体具有各向异性,而非晶体却为各向同性。

为了便于了解晶体中原子(离子、分子或原子团等)在空间的排列规律,以能更好地进行晶体结构分析,下面首先介绍有关晶体学的基础知识。

2.1.1 空间点阵和晶胞

实际晶体中的质点(原子、分子、离子或原子团等)在三维空间可以有无限多种排列形式。为了便于分析研究晶体中质点的排列规律性,可先将实际晶体结构看成完整无缺的理想晶体并简化,将其中每个质点抽象为规则排列于空间的几何点,称之为阵点。这些阵点在空间呈周期性规则排列并具有完全相同的周围环境,这种由它们在三维空间规则排列的阵列称为空间点阵,简称点阵。为便于描述空间点阵的图形,可用许多平行的直线将所有阵点连接起来,于是就构成一个三维几何格架。称为空间格子,如图 2.1 所示。

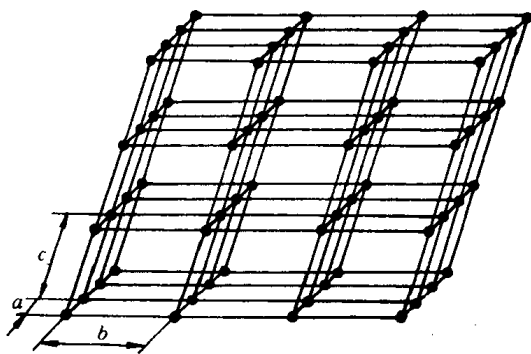


图 2.1 空间点阵的一部分

为说明点阵排列的规律和特点,可在点阵中取出一个具有代表性的基本单元(最小平行六面体)作为点阵的组成单元,称为晶胞。将晶胞作三维的重复堆砌就构成了空间点阵。

同一空间点阵可因选取方式不同而得到不相同的晶胞,图 2.2 表示出在一个二维点阵中取出的不同晶胞。为此,要求选取晶胞最能反映该点阵的对称性,选取晶胞的原则为:

- (1) 选取的平行六面体应反映出点阵的最高对称性;
- (2) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多;
- (3) 当平行六面体的棱边夹角存在直角时,直角数目应最多;
- (4) 在满足上述条件的情况下,晶胞应具有最小的体积。

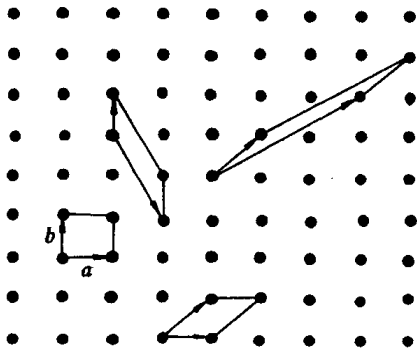


图 2.2 在点阵中选取晶胞

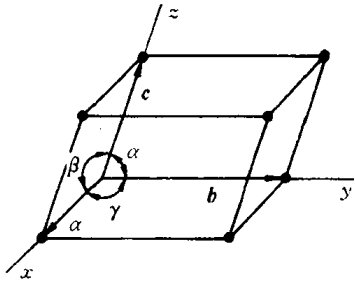


图 2.3 晶胞、晶轴和点阵矢量

为了描述晶胞的形状和大小,通常采用平行六面体中交于一点的三条棱边的边长 a, b, c (称为点阵常数)及棱间夹角 α, β, γ 等 6 个点阵参数来表达,如图 2.3 所示。事实上,采用 3 个点阵矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 来描述晶胞将更为方便。这 3 个矢量不仅确定了晶胞的形状和大小,并且完全确定了此空间点阵。

根据 6 个点阵参数间的相互关系,可将全部空间点阵归属于 7 种类型,即 7 个晶系,如表 2.1 所列。

表 2.1 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	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta - \text{S}, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
正 交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha - \text{S}, \text{Ga}, \text{Fe}_3\text{C}$
六 方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{NiAs}$
菱 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$
四 方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta - \text{Sn}, \text{TiO}_2$
立 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{An}$

按照“每个阵点的周围环境相同”的要求,布拉菲(Bravais A.)用数学方法推导出能够反映空间点阵全部特征的单位平面六面体只有 14 种,这 14 种空间点阵也称布拉菲点阵,如表 2.2 所列。

表 2.2 布拉菲点阵

布拉菲点阵	晶 系	布拉菲点阵	晶 系
简单三斜	三 斜	简单六方	六 方
简单单斜 底心单斜	单 斜	简单菱方	菱 方
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正 交	简单四方 体心四方	四 方
		简单立方 体心立方 面心立方	立 方

14 种布拉菲点阵的晶胞,如图 2.4 所示。

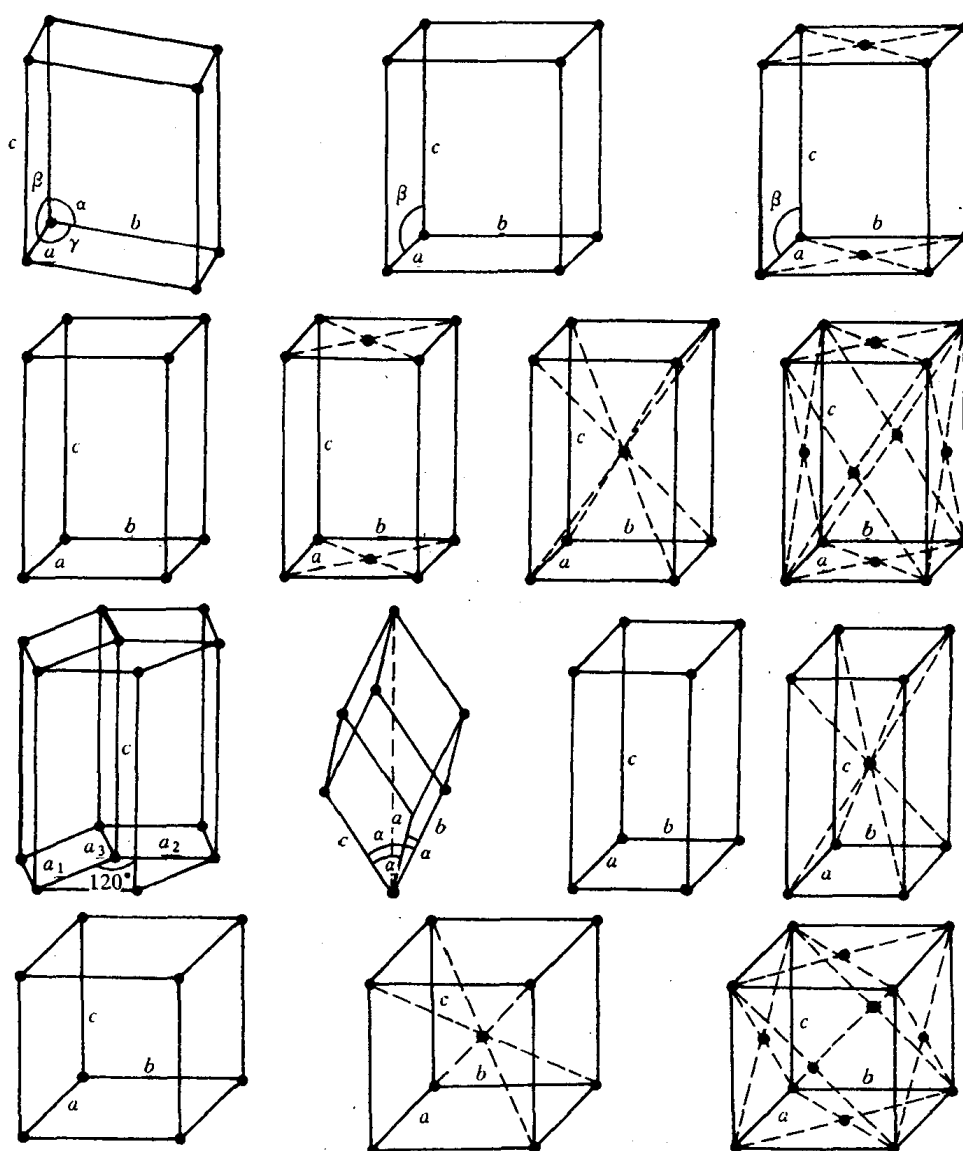


图 2.4 14 种布拉菲点阵的晶胞

同一空间点阵可因选取晶胞的方式不同而得出不同的晶胞。如图 2.5 所示,体心立方布拉菲点阵晶胞可用简单三斜晶胞来表示,面心立方点阵晶胞也可用简单菱方来表示,显然新晶

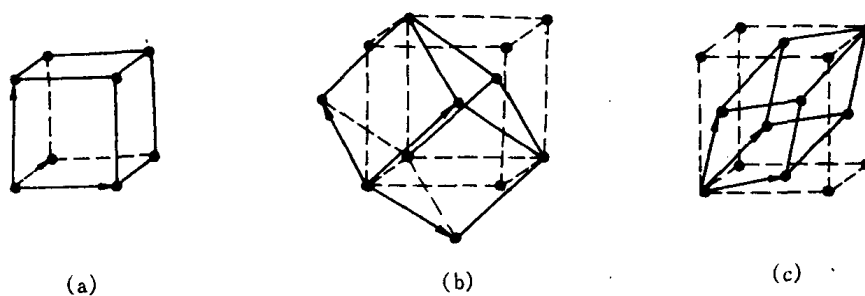


图 2.5 体心立方和面心立方晶胞的不同取法

胞不能充分反映立方晶系的对称性,故不这样做。

必须注意,晶体结构与空间点阵是有区别的。空间点阵是晶体中质点排列的几何学抽象,用以描述和分析晶体结构的周期性和对称性,由于各阵点的周围环境相同,它只可能有 14 种类型;而晶体结构则是指晶体中实际质点(原子、离子或分子)的具体排列情况,它们能组成各种类型的排列,因此,实际存在的晶体结构是无限的。如图 2.6 为金属中常见的密排六方晶体结构,但不能看作一种空间点阵。这是因为位于晶胞内的原子与晶胞角上的原子具有不同的周围环境。若将晶胞角上的一个原子与相应的晶胞之内的一个原子共同组成一个阵点(0,0,0 阵点可看作是由 0,0,0 和 $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ 这一对原子所组成的),这样得出的密排六方结构应属简单六方点阵。图 2.7 所示为 Cu, NaCl 和 CaF_2 三种晶体结构,显然,这三种结构有着很大的差异,属于不同的晶体结构类型,然而它们却同属于面心立方点阵。又如图 2.8 所示为 Cr 和 CsCl 的晶体结构,它们都是体心立方结构,但 Cr 属体心立方点阵,而 CsCl 则属简单立方点阵。

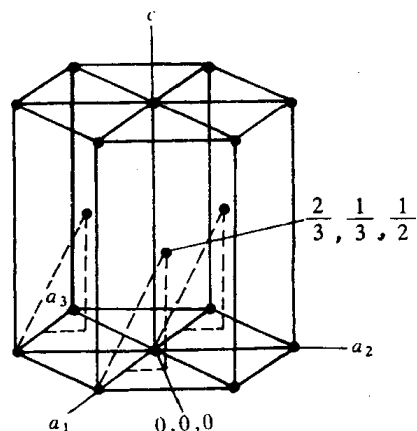


图 2.6 密排六方晶体结构

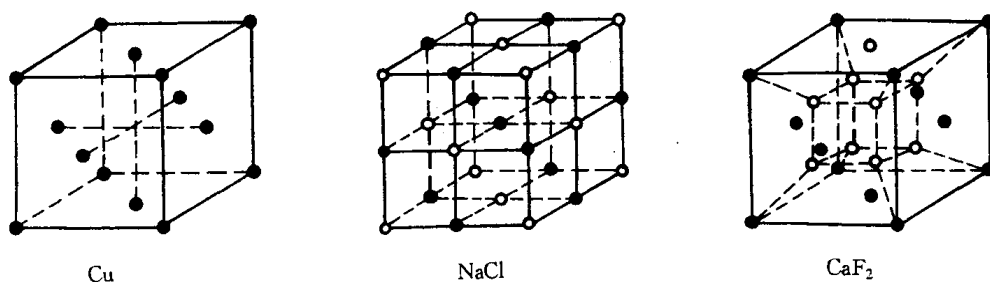


图 2.7 具有相同点阵的晶体结构

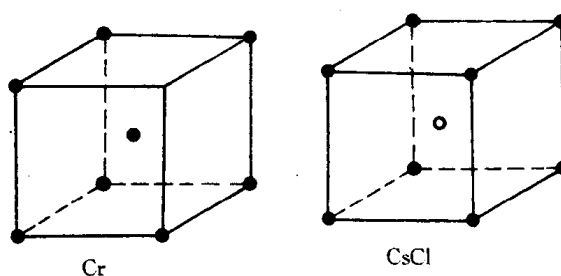


图 2.8 晶体结构相似而点阵不同

2.1.2 晶向指数和晶面指数

在材料科学中讨论有关晶体的生长、变形、相变及性能等问题时,常需涉及晶体中原子的位置、原子列的方向(称为晶向)和原子构成的平面(称为晶面)。为了便于确定和区别晶体中不同方位的晶向和晶面,国际上通用密勒(Miller)指数来统一标定晶向指数与晶面指数。

1. 晶向指数

从图 2.9 可得知,任何阵点 P 的位置可由矢量 r_{uvw} 或该阵点的坐标 u, v, w 来确定,即晶向

$$OP = ua + vb + wc. \quad (2.1)$$

不同的晶向只是 u, v, w 的数值不同而已。故可用约化的 $[uvw]$ 来表示晶向指数。晶向指数的确定步骤如下:

(1) 以晶胞的某一阵点 O 为原点,过原点 O 的晶轴为坐标轴 x, y, z ,以晶胞点阵矢量的长度作为坐标轴的长度单位。

(2) 过原点 O 作一直线 OP ,使其平行于待定晶向。

(3) 在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P ,确定 P 点的 3 个坐标值。

(4) 将这 3 个坐标值化为最小整数 u, v, w ,加以方括号, $[uvw]$ 即为待定晶向的晶向指数。若坐标中某一数值为负,则在相应的指数上加一负号,如 $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}00]$ 等。

图 2.10 列举了正交晶系的一些重要晶向的晶向指数。

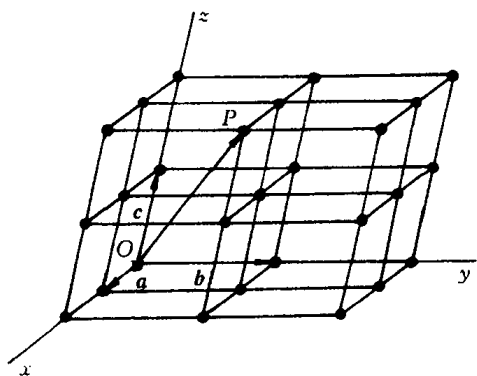


图 2.9 点阵矢量

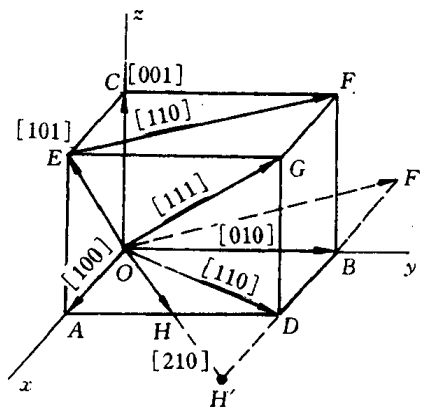


图 2.10 正交晶系一些重要晶向的晶向指数

显然,晶向指数表示着所有相互平行、方向一致的晶向。若所指的方向相反,则晶向指数的数字相同,但符号相反。同样,晶体中因对称关系而等同的各组晶向可归并为一个晶向族,用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如,对立方晶系的体对角线 $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ 和 $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[111]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ 就可符号 $\langle 111 \rangle$ 表示。

2. 晶面指数

晶面指数标定步骤如下:

(1) 在点阵中设定参考坐标系,设置方法与确定晶向指数时相同,但不能将坐标原点选在待确定指数的晶面上,以免出现零截距。

(2) 求得待定晶面在三个晶轴上的截距,若该晶面与某轴平行,则在此轴上截距为 ∞ ;若该晶面与某轴负方向相截,则在此轴上截距为一负值。

(3) 取各截距的倒数。

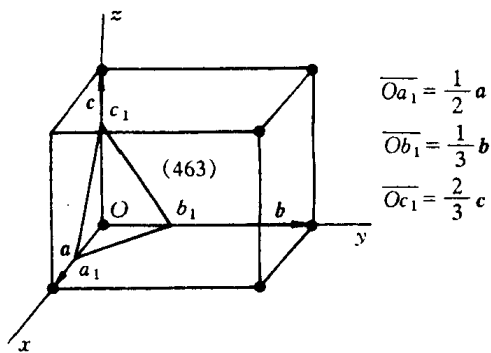


图 2.11 晶面指数的表示方法

(4) 将三倒数化为互质的整数比,并加上圆括号,即表示该晶面的指数,记为 $(h\ k\ l)$ 。

图 2.11 待标定的晶面 $a_1b_1c_1$ 相应的截距为 $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$, 其倒数为 2, 3, $\frac{3}{2}$, 化为简单整数为 4, 6, 3, 故晶面 $a_1b_1c_1$ 的晶面指数为 (463) 。如果所求晶面在晶轴上的截距为负数,则在相应的指数上方加一负号,如 $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}2)$ 等。图 2.12 为正交点阵中一些晶面的面指数。

同样,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。另外,在晶体凡晶面间距和晶面上原子的分布完全相同,只是空间位向不同的晶面可以归并为同一晶面族,以 $\{h\ k\ l\}$ 表示,它代表由对称性相联系的若干组等效晶面的总和。例如,在立方晶系中:

$$\begin{aligned}\{110\} = & (110) + (101) + (011) + (\bar{1}10) + (\bar{1}01) \\ & + (0\bar{1}1) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}0) \\ & + (10\bar{1}) + (01\bar{1})\end{aligned}$$

这里前六个晶面与后六个晶面两两相互平行,共同构成一个十二面体。所以,晶面族 $\{110\}$ 又称为十二面体的面。

$$\begin{aligned}\{111\} = & (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \\ & + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1})\end{aligned}$$

这里前四个晶面和后四个晶面两两平行,共同构成一个八面体。因此,晶面族 $\{111\}$ 又称八面体的面。

此外,在立方晶系中,具有相同指数的晶向和晶面必定是互相垂直的。例如 $[110]$ 垂直于 (110) , $[111]$ 垂直于 (111) 等等。

3. 六方晶系指数

六方晶系的晶向指数和晶面指数同样可以应用上述方法标定,这时取 a_1, a_2, c 为晶轴,而 a_1 轴与 a_2 轴的夹角为 120° , c 轴与 a_1, a_2 轴相垂直,如图 2.13 所示。但按这种方法标定的晶面指数和晶向指数,不能显示六方晶系的对称性,同类型的晶面和晶向,其指数却不相关,往往看不出它们之间的等同关系。例如,晶胞的六个柱面是等同的,但其晶面指数却分别为 $(100), (010), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (0\bar{1}0)$ 和 (110) 。为了克服这一缺点,通常采用另一专用于六方晶系的指数。

根据六方晶系的对称特点,对六方晶系采用 a_1, a_2, a_3 及 c 四个晶轴, a_1, a_2, a_3 之间的夹角均为 120° , 这样,其晶面指数就以 $(h\ k\ i\ l)$ 四个指数来表示。根据几何学可知,三维空间独立的坐标轴最多不超过三个。前三个指数中只有两个是独立的,它们之间存在以下关系: $i = -(h + k)$ 。晶面指数的具体标定方法同前面一样,在图 2.13 中列举了六方晶系的一些晶面的指数。采用这种标定方法,等同的晶面可以从指数上反映出来。例如,上述六个柱面的指数分别为

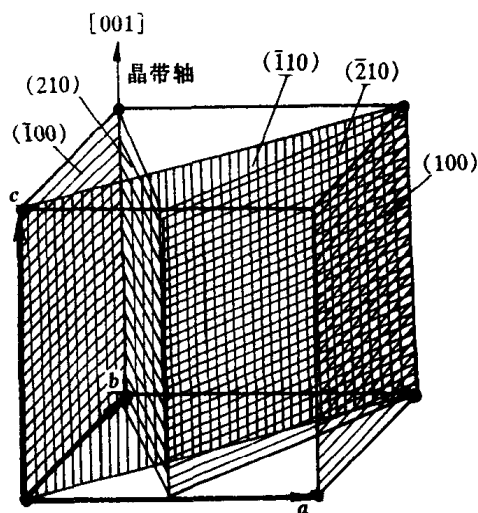


图 2.12 正交点阵中一些晶面的面指数

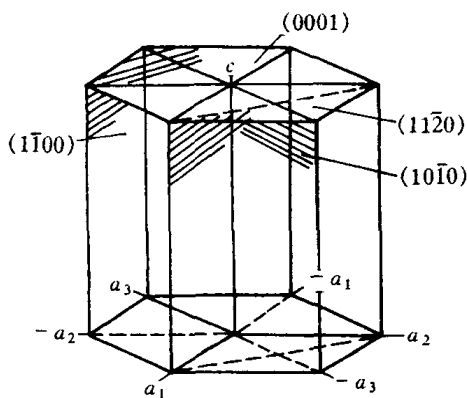
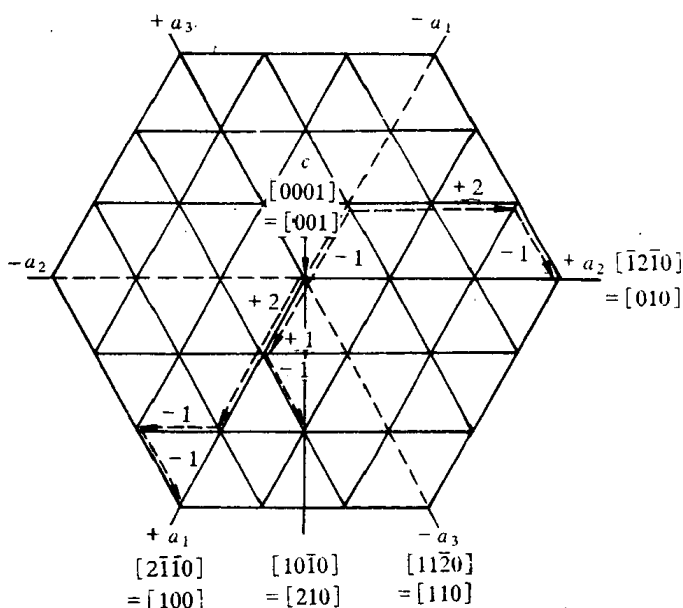


图 2.13 六方晶系一些晶面的指数

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:对晶面指数而言,从 $(h k i l)$ 转换成 $(h k l)$ 只要去掉 i 即可;反之,则加上 $i = -(h + k)$ 。对晶向指数而言,则 $[U V W]$ 与 $[u v t w]$ 之间的互换关系为:

图 2.14 六方晶系晶向指数的表示方法(c 轴与图面垂直)

$$\begin{aligned} U &= u - t, V = v - t, W = w, u = \frac{1}{3}(2U - V), \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U), t = -(u + v), w = W. \end{aligned} \quad (2.2)$$

4. 晶带

所有平行或相交于同一直线的这些晶面构成一个晶带,此直线称为晶带轴。属此晶带的晶面称为晶带面。

晶带轴 $[u \ v \ w]$ 与该晶带的晶面 $(h \ k \ l)$ 之间存在以下关系:

$$hy + kv + lw = 0, \quad (2.3)$$

凡满足此关系的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带,故此关系式也称作晶带定律。根据这个基本公式,若已知有两个不平行的晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$, 则其晶带轴 $[uvw]$ 可以

从下式求得： $u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$,

或写作如下形式：

$$\begin{bmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

同样,已知二晶向 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$, 由此二晶向所决定的晶面指数则为

$$h : k : l = \left| \begin{array}{cc} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{cc} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{cc} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{array} \right|, \quad (2.5)$$

而已知三个晶轴 $[u_1 v_1 w_1]$, $[u_2 v_2 w_2]$ 和 $[u_3 v_3 w_3]$, 若

$$\begin{bmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{bmatrix} = 0, \text{ 则三个晶轴同在一个晶面上。}$$

已知三个晶面 $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ 和 $(h_3 k_3 l_3)$, 若

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0, \text{ 则此三个晶面同属一个晶带。}$$

5. 晶面间距

晶面指数不同的晶面之间的区别主要在于晶面的位向和晶面间距不同。晶面指数一经确定, 晶面的位向和面间距就确定了。晶面的位向是用晶面法线的位向来表示的。空间任一直线的位向可用它的方向余弦表示, 对立方晶系而言, 已知某晶面的晶面指数为 h, k, l , 则该晶面的位向则从以下关系求得:

$$\begin{cases} h : k : l = \cos\alpha : \cos\beta : \cos\gamma, \\ \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1. \end{cases} \quad (2.6)$$

由晶面指数还可求出面间距 d_{hkl} 。通常, 低指数的面间距较大, 而高指数的晶面间距则较小。图 2.15 所示的简单立方点阵不同晶面的面间距的平面图, 其中 $\{100\}$ 面的面间距最大, 而 $\{320\}$ 面的间距最小。此外晶面间距愈大, 则该晶面上原子排列愈密集, 晶面间距愈小则排列愈稀疏。

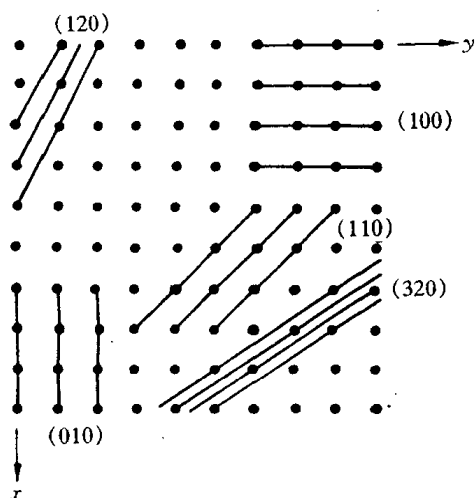


图 2.15 晶面间距

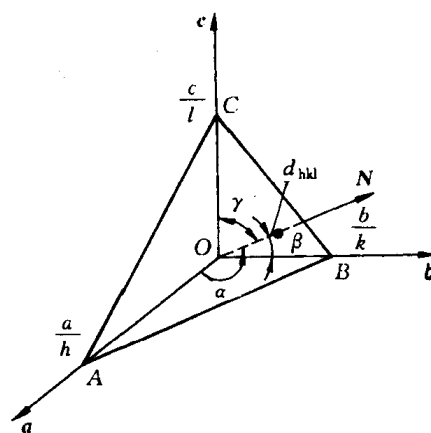


图 2.16 晶面间距公式的推导

晶面间距 d_{hkl} 与晶面指数 $(h k l)$ 的关系式可根据图 2.16 的几何关系求出。设 ABC 为距原点 O 最近的晶面, 其法线 N 与 a, b, c 的夹角为 α, β, γ , 则得

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cos\alpha = \frac{b}{k} \cos\beta = \frac{c}{l} \cos\gamma, \\ d_{hkl}^2 \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] = \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma. \quad (2.7)$$

因此, 只要算出 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma$ 之值就可求得 d_{hkl} 。对直角坐标系 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$, 所以, 正交晶系的晶面间距计算公式为:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.8)$$

对立方晶系, 由于 $a = b = c$, 故上式可简化为

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.9)$$

对六方晶系, 其晶面间距的计算公式为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.10)$$

值得注意, 上述晶面间距计算公式仅适用于简单晶胞。对复杂晶胞, 由于中心型原子的存在而使晶面层数增加, 故其 d_{hkl} 的计算较为复杂, 应按各种不同情况对上述公式进行修正。例如, ①体心立方: 当 $h + k + l = \text{奇数}$ 时; ②面心立方: 当 h, k, l 不全为奇数或不全为偶数时; ③密排立方: $h + 2k = 3n (n = 1, 2, 3 \dots)$, l 为奇数时, 均有附加面, 故实际的晶面间距为 $d_{hkl}/2$ 。

2.1.3 晶体的对称性

对称性是晶体的基本性质之一。自然界的许多晶体如天然金刚石、水晶、雪花晶体等往往具有规则的几何外形。晶体外形的宏观对称性是其内部晶体结构微观对称性的表现。晶体的某些物理参数如热膨胀、弹性模量和光学常数等也与晶体的对称性密切相关。因此, 分析探讨晶体的对称性, 对研究晶体结构及其性能具有重要意义。

1. 对称元素

如同某些几何图形一样, 自然界的某些物体和晶体中往往存在着或可分割成若干个相同部分, 若将这些相同部分借助某些辅助性的、假想的几何要素(点、线、面)变换一下, 它们能自身重合复原或者能有规律地重复出现, 就像未发生一样, 这种性质称为对称性。具有对称性质的图形称为对称图形, 而这些假想的几何要素称为对称元素, “变换”或“重复”动作称为对称操作。每一种对称操作必有一对称元素与之相对应。

晶体的对称元素可分为宏观和微观两类。宏观对称元素反映出晶体外形和其宏观性质的对称性, 而微观对称元素与宏观对称元素配合运用就能反映出晶体中原子排列的对称性。

a. 宏观对称元素:

(1) 回转对称轴。当晶体绕某一轴回转而能完全复原时, 此轴即为回转对称轴。注意该轴线定要通过晶格单元的几何中心, 且位于该几何中心与角顶或棱边的中心或面心的连线上。在回转一周的过程中, 晶体能复原 n 次, 就称为 n 次对称轴。晶体中实际可能存在的对称轴有 1, 2, 3, 4 和 6 次五种, 并用符号 1, 2, 3, 4, 和 6 来表示, 如图 2.17 所示。关于晶体中的旋转轴

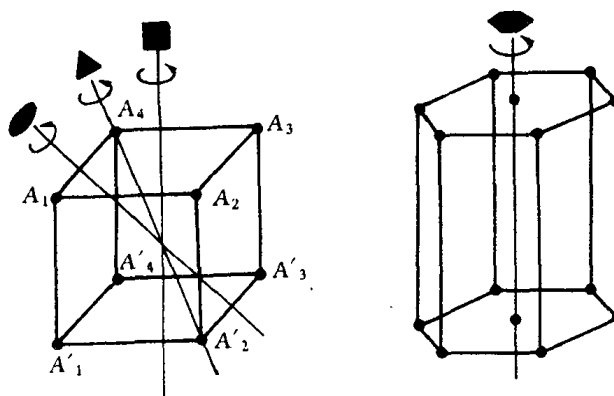


图 2.17 对称轴

次可通过晶格单元在空间密排和晶体的对称性定律加以验证。

(2) 对称面。晶体通过某一平面作镜像反映而能复原,则该平面称为对称面或镜面(见图 2.18 中 $B_1B_2B_3B_4$ 面),用符号 m 表示。对称面通常是晶棱或晶面的垂直平分面或者为多面角的平分面,且必定通过晶体几何中心。

(3) 对称中心。若晶体中所有的点在经过某一点反演后能复原,则该点就称为对称中心(见图 2.19 中 O 点),用符号 i 表示。对称中心必然位于晶体中的几何中心处。

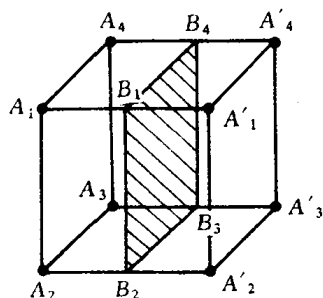


图 2.18 对称面

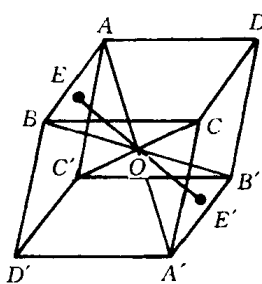


图 2.19 对称中心

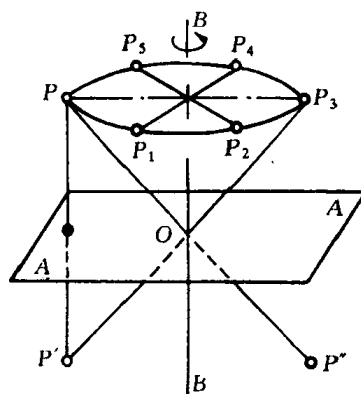


图 2.20 回转-反演轴

(4) 回转-反演轴。若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。图 2.20 中, P 点绕 BB' 轴回转 180° 与 P_3 点重合,再经 O 点反演而与 P' 重合,则称 BB' 为 2 次回转-反演轴。从图可以看出,回转-反演轴也可有 1, 2, 3, 4 和 6 次五种,分别以符号 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 来表示。事实上, $\bar{1}$ 与对称中心 i 等效; $\bar{2}$ 与对称面 m 等效; $\bar{3}$ 与 3 次旋转轴加上对称中心 i 等效; $\bar{6}$ 则与 3 次旋转轴加上一个与它垂直的对称面等效。为便于比较,将晶体的宏观对称元素及对称操作列表如下。

表 2.3 晶体的宏观对称元素和对称操作

对称元素	对 称 轴					对称中心	对称面	回转-反演轴		
	1 次	2 次	3 次	4 次	6 次			3 次	4 次	6 次
辅助几何要素	直 线					点	平面	直线和直线上的定点		
对称操作	绕直线旋转					对点反演	对面反映	绕线旋转 + 对点反演		
基转角 $\alpha/(\circ)$	360	180	120	90	60			120	90	60
国际符号	1	2	3	4	6	i	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
等效对称元素						$\bar{1}$	$\bar{2}$	$3 + i$		$3 + m$

b. 微观对称元素 在分析晶体结构的对称性时,除了上面所述的宏观对称元素外,还需增加包含有平移动作的两种对称元素,这就是滑动面和螺旋轴。

(1) 滑动面。它是由一个对称面加上沿着此面的平移所组成,晶体结构可借此面的反映并沿此面平移一定距离而复原。例如,图 2.21(a) 的结构,点 2 是点 1 的反映, BB' 面是对称面;但图 2.21(b) 所示的结构就不同,单是反映不能得到复原,点 1 经 BB' 面反映后再平移 $a/2$ 距离才能与点 2 重合,这时 BB' 面是滑动面。

滑动面的表示符号如下:如平移为 $a/2, b/2$ 或 $c/2$ 时,写作 a, b 或 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 。

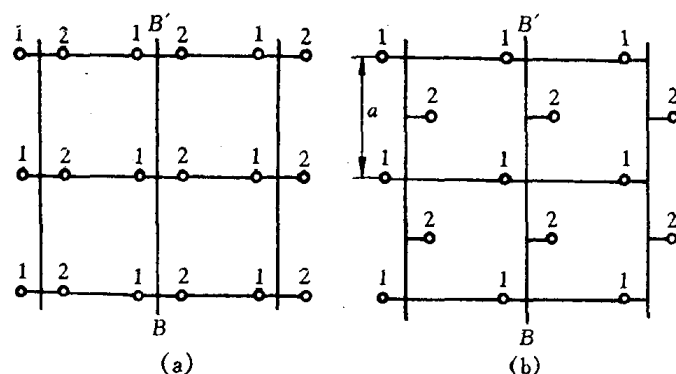


图 2.21 滑动面

(2) 螺旋轴。螺旋轴是由回转轴和平行于轴的平移所构成。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。图 2.22 为 3 次螺旋轴,一些结构绕此轴回转 120° 并沿轴平移 $c/3$ 就得到复原。螺旋轴可按其回转方向而有右旋和左旋之分。

螺旋轴有 2 次(平移距离为 $c/2$,不分右旋和左旋。记为 2_1)、3 次(平移距离为 $c/3$,分为右旋或左旋,记为 3_1 或 3_2)、4 次(平移距离 $c/4$ 或 $c/2$,前者分为右旋或左旋,记为 4_1 或 4_3 ,后者不分左右旋,记为 4_2)、6 次(平移距离 $c/6$,分右旋或左旋,记为 6_1 或 6_5 ;平移距离 $c/3$,分右旋或左旋,记为 6_2 或 6_4 ;平移距离为 $c/2$,不分左右旋,记为 6_3)几种。

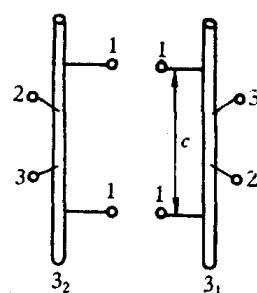


图 2.22 螺旋轴

2. 32 种点群

点群是指一个晶体中所有点对称元素的集合。点群在宏观上表现为晶体外形的对称。

晶体可能存在的对称类型可通过宏观对称元素在一点上组合运用而得出。利用组合定理可导出晶体外形中只能有 32 种对称点群。这是因为:①点对称与平移对称两者是共存于晶体结构中,它们相互协调,彼此制约;②点对称元素组合时必须通过一个公共点,必须遵循一定的规则,使组合的对称元素之间能够自治。32 种点群如表 2.4 所列。

表 2.4 32 种点群

晶 系	三斜	单斜	正交	四方	菱方	六方	立方
对 称 要 素	1 1	m 2 $2/m$ ^①	2 m m 2 2 2 $2/m$ $2/m$ $2/m$	$\bar{4}$ 4 $4/m$ $\bar{4}$ 2 m 4 m m 4 2 2 $4/m$ $2/m$ $2/m$	3 $\bar{3}$ 3 m 3 2 $\bar{3}$ $2/m$	$\bar{6}$ 6 $6/m$ $\bar{6}$ 2 m 6 m m 6 2 2 $6/m$ $2/m$ $2/m$	2 3 $2/m$ $\bar{3}$ $\bar{4}$ 3 m 4 3 2 $4/m$ $\bar{3}$ $2/m$
特征 对称 要素	无	1 个 2 或 m	3 个互相垂直的 2 或 2 个互相垂 直的 m	1 个 4 或 $\bar{4}$	1 个 3 或 $\bar{3}$	1 个 6 或 $\bar{6}$	4 个 3

① $2/m$ 表示其对称面与 2 次轴相垂直,其余类推。

2.1.1 节已指出,根据六个点阵参数间的相互关系可将晶体分为 7 种晶系,而现在按其对称性又有 32 种点群,这表明同属一种晶系的晶体可为不同的点群。因为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情况。表 2.3 中所列特征对称元素系指能表示该晶系的最少对称元素,故可借助它来判断晶体所属晶系,而无需将晶体中的所有对称元素都找出来。

空间群用以描述晶体中原子组合的所有可能方式,是确定晶体结构的依据,它是通过宏观和微观对称元素在三维空间的组合而得出。属于同一点阵的晶体可因其微观对称元素的不同而分属不同的空间群。故可能存在的空间群数目远远多于点阵,已证明晶体中可能存在的空间群有 230 种,分属 32 个点群。

2.1.4 极射投影

在进行晶体结构的分析研究时往往要确定晶体的取向、晶面或晶向间的夹角等。为了方便起见,通过投影作图可将三维立体图形转化到二维平面上去。晶体的投影方法很多,其中以极射投影最为方便,应用也最广泛。

1. 极射投影原理

现将被研究的晶体放在一个球的球心上,这个球称为参考球,假定晶体尺寸与参考球相比很小,就可以认为晶体中所有晶面的法线和晶向均通过球心。将代表每个特定晶面或晶向的直线从球心出发向外延长,与参考球球面交于一点,这一点即为该晶面或晶向的代表点,称为该晶面或晶向的极点。极点的相互位置即可用来确定与之相对应的晶向和晶面之间的夹角。

极射投影的原理如图 2.23 所示。先在参考球中选定一条过球心的直线 AB (直线),过 A 点作一平面与参考球相切,该平面即为投影面,也称极射面。若球面上有一极点 P ,连接 BP 并延长之,使其与投影面相交于 P' , P' 即为极点 P 在投影面上的极射投影。过球心作一平面 $NESW$ 与 AB 垂直(与投影面平行),它在球面上形成一个直径与球径相等的圆称大圆。大圆在投影面上的投影为 $N'E'S'W'$ 也是一个圆,称为基圆。所有位于左半球球面上的极点,投影后的极射投影点均将落在基圆之内。然后将投影面移至 B 点,并以 A 点为投影点,将所有位于右半球球面上的极点投射到位于 B 处的投影面上,并冠以负号。最后将 A 处和 B 处的极射投影图重叠地画在一张图上。这样,球面上所有可能出现的极点,都可以包括在同一张极射投影图上。

参考球上包含直线 AB 的大圆在投影面上的投影为一直线,其他大圆投影到投影面上时则均呈圆弧形(两头包含基圆直径的弧段),而球面上不包含参考球直径的小圆,投影的结果既可能是一段弧,也可能是一个圆,不过其圆心将不在投影圆的圆心上。投影面的位置沿 AB 线或其延长线移动时,仅图形的放大率改变,而投影点的相对位置不发生改变。投影面也可以置于球心,这时基圆与大圆重

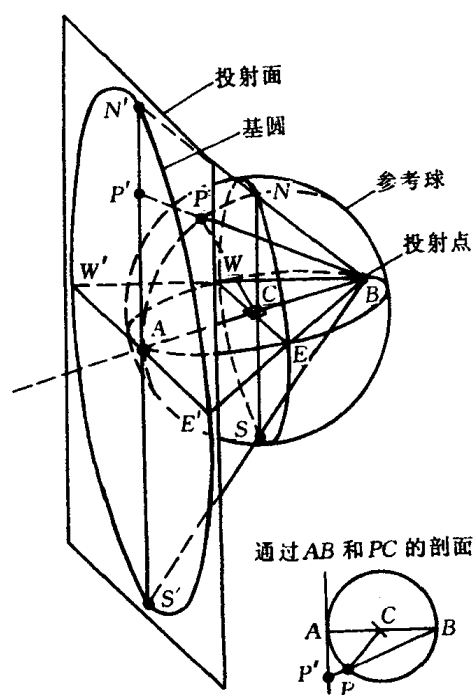


图 2.23 极射投影原理图

叠。投影面的位置沿 AB 线或其延长线移动时,仅图形的放大率改变,而投影点的相对位置不发生改变。投影面也可以置于球心,这时基圆与大圆重

合。如果把参考球看似地球, A 点为北极, B 点为南极, 过球心的投影面就是地球的赤道平面。以地球的一个极为投射点, 将球面投射到赤道平面上就称为极射赤面投影; 投影面不是赤道平面的, 则称为极射平面投影。

2. 吴氏(Wulff)网

分析晶体的极射投影时, 吴氏网是很有用的工具。

如图 2.24 所示, 吴氏网由经线和纬线组成, 经线是由参考球空间每隔 2° 等分且以 NS 轴为直径的一组大圆投影而成; 而纬线则是垂直于 NS 轴且按 2° 等分球面空间的一组大圆投影而成。吴氏网在绘制时如实地保存着角度关系。经度沿赤道线读数; 纬度沿基圆读数。

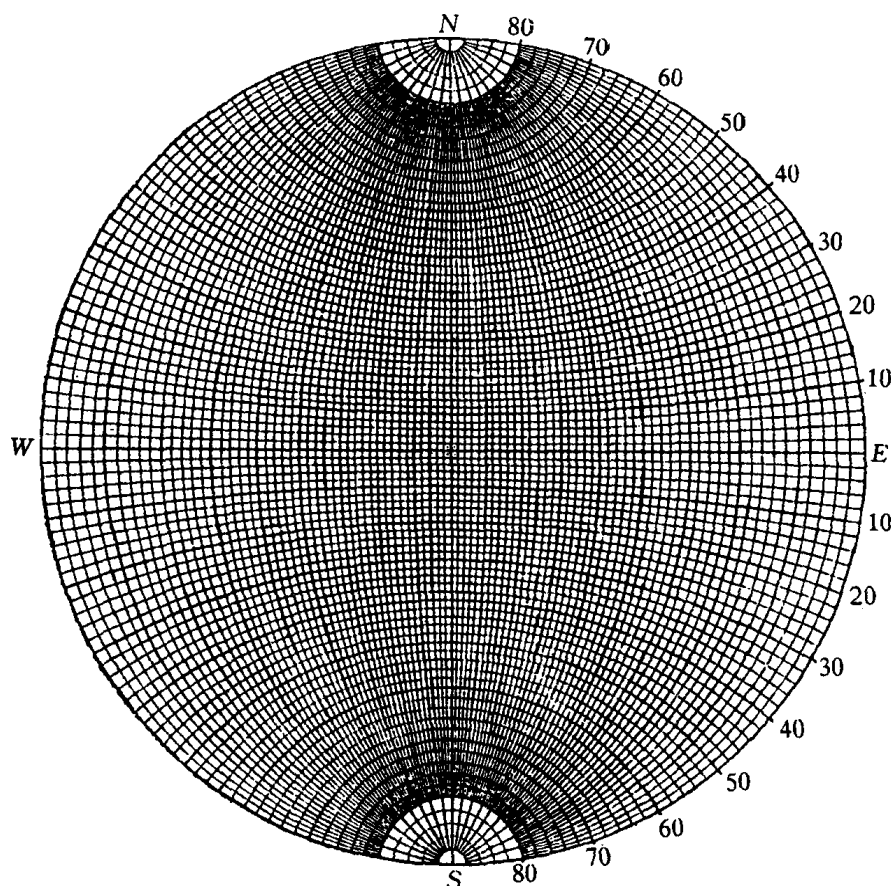


图 2.24 吴氏网(分度为 2°)

测量时, 先将投影图画在透明纸上, 其基圆直径与所用吴氏网的直径大小相等, 然后将此透明纸复合在吴氏网上测量。利用吴氏网不仅可以方便地读出任一极点的方位, 而且可以测定投影面上任意两极点间的夹角。

使用吴氏网时, 特别注意的应使两极点位于吴氏网经线或赤道上才能正确度量晶面(或晶向)之间的夹角。图 2.25(a)中 B 和 C 两极点位于同一经线上, 在吴氏网上可读出其夹角为 30° 。对照图 2.25(b), 可见 $\beta = 30^\circ$, 反映了 B, C 之间空间的真实夹角。然位于同一纬度圆上的 A, B 两极点, 它们之间的实际夹角为 α , 而由吴氏网上量出它们之间的经度夹角相当于 α' , 由于 $\alpha \neq \alpha'$, 所以, 不能在小圆上测量这两极点间的角度, 欲测量 A, B 两点间的夹角, 应将复在吴氏网上的透明纸绕圆心转动, 使 A, B 两点落在同一个吴氏网大圆上, 然后读出这两极点的夹角。

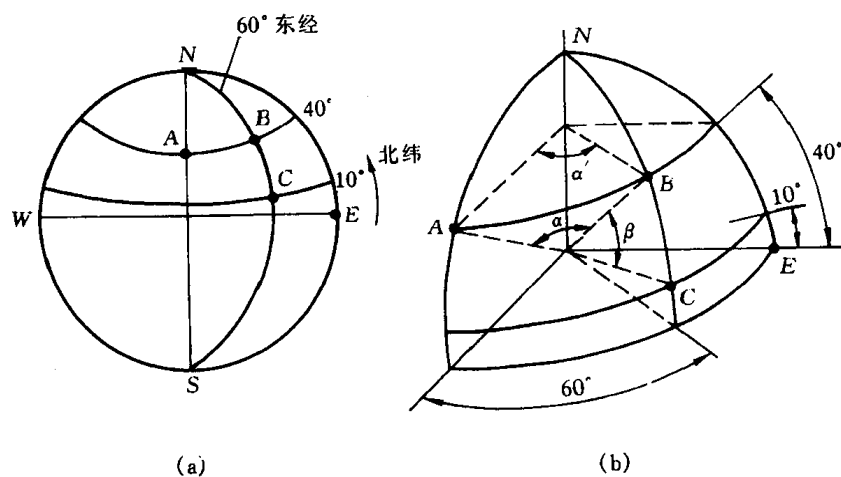


图 2.25 吴氏网和参考球的关系

3. 标准投影

以晶体的某个晶面平行于投影面上作出全部主要晶面的极射投影图称为标准投影。一般选择一些重要的低指数的晶面作为投影面,这样得到的图形能反映晶体的对称性。立方晶系常用的投影面是(001),(110)和(111);六方晶系则为(0001)。立方晶系的(001)标准投影如图 2.26 所示。对于

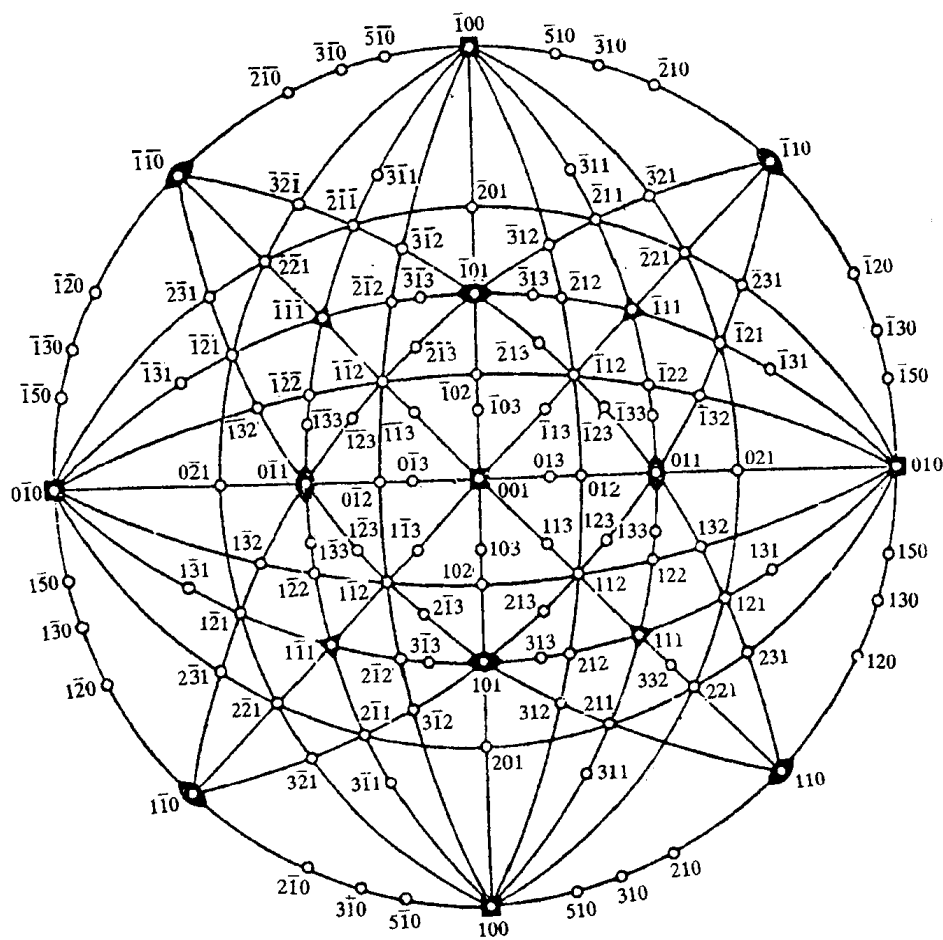


图 2.26 立方晶体详细的(001)标准投影图

立方晶系,相同指数的晶面和晶向是相互垂直的,所以标准投影图中的极点既代表了晶面又代表了晶向。

同一晶带的各晶面的极点一定位于参考球的同一大圆上(因为晶带各晶面的法线位于同一平面上),因此,在投影图上同一晶带的晶面极点也位于同一大圆上。图2.26绘出了一些主要晶带的晶面,它们以直线或弧线连在一起。由于晶带轴与其晶面的法线是相互垂直的,所以可根据晶面所在的大圆求出该晶带的晶带轴。例如,图 2.26 中 (100) , (111) , $(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$, (100) 等位于同一经线上,它们属同一晶带。应用吴氏网在赤道线上向右量出 90° ,求得其晶带轴为 $[011]$ 。

2.2 金属的晶体结构

金属在固态下一般都是晶体。决定晶体结构的内在因素是原子或离子、分子间键合的类型及键的强弱。金属晶体的结合键是金属键。由于金属键具有无饱和性和无方向性的特点,从而使金属内部的原子趋于紧密排列,构成高度对称性的简单晶体结构;而亚金属晶体的主要结合键为共价键,由于共价键具有方向性,从而使其具有较复杂的晶体结构。

2.2.1 三种典型的金属晶体结构

元素周期表中的所有元素的晶体结构几乎都已用实验方法测出。最常见的金属晶体结构有面心立方结构 A1 或 fcc、体心立方结构 A2 或 bcc 和密排六方结构 A3 或 hcp 三种。若将金属原子看作刚性球,这三种晶体结构的晶胞和晶体学特点分别如图 2.27、图 2.28、图 2.29 和表 2.5 所列。下面就其原子的排列方式,晶胞内原子数、点阵常数、原子半径、配位数、致密度和原子间隙大小几个方面来作进一步分析。

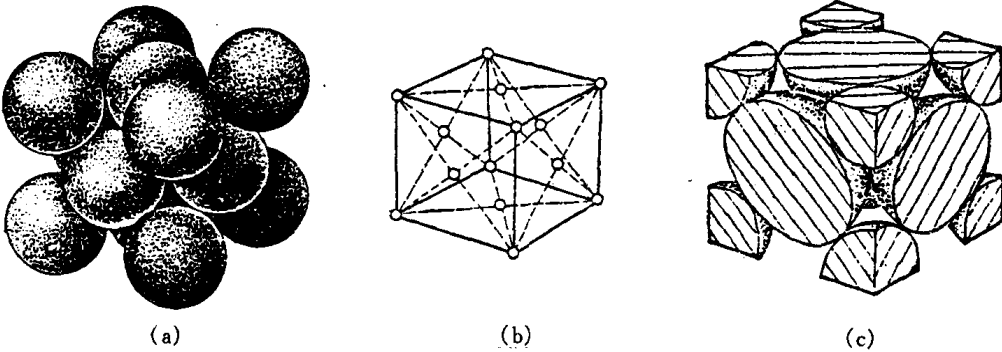


图 2.27 面心立方点阵

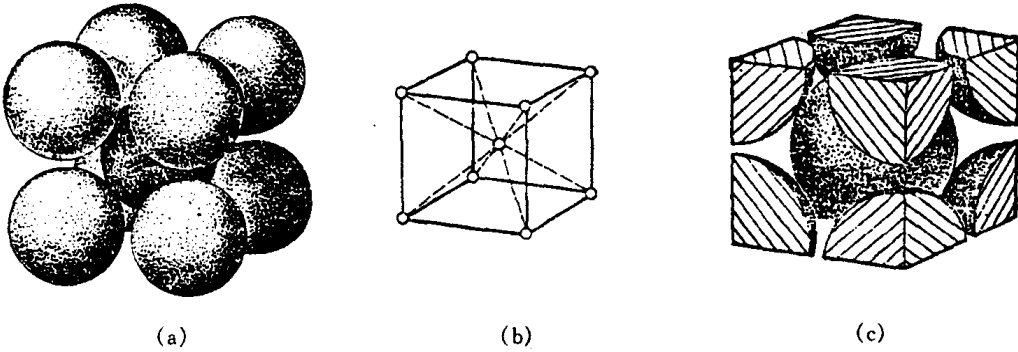


图 2.28 体心立方点阵

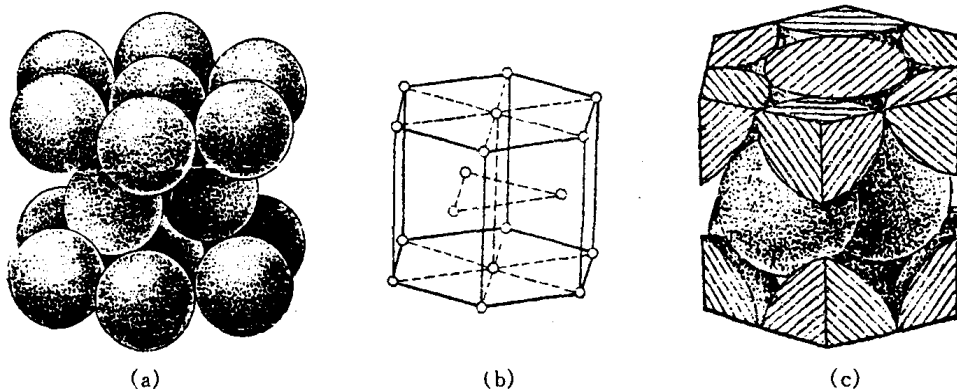


图 2.29 密排六方点阵

表 2.5 三种典型金属结构的晶体学特点

结构特征		晶体结构类型		
		面心立方(A1)	体心立方(A2)	密排六方(A3)
点阵常数		a	a	$a, c \ (c/a = 1.633)$
原子半径 R		$\frac{\sqrt{2}}{4} a$	$\frac{\sqrt{3}}{4} a$	$\frac{a}{2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \right)$
晶胞内原子数		4	2	6
配位数		12	8	12
致密度		0.74	0.68	0.74
间隙	四面体间隙 数量 大小	8 $0.225R$	12 $0.291R$	12 $0.225R$
	八面体间隙 数量 大小	4 $0.414R$	6 $0.154R \langle 100 \rangle$ $0.633R \langle 110 \rangle$	6 $0.414R$

1. 晶胞中的原子数

由于晶体具有严格对称性,故晶体可看成由许多晶胞堆砌而成。从图 2.27、图 2.28、图 2.29 可以看出晶胞中顶角处为几个晶胞所共有,而位于晶面上的原子也同时属于两个相邻晶胞,只有在晶胞体积内的原子才单独为一个晶胞所有。故三种典型金属晶体结构中每个晶胞所占有的原子数 n 为:

$$\text{面心立方结构} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{体心立方结构} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$\text{密排六方结构} \quad n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

2. 点阵常数与原子半径

晶胞的大小一般是由晶胞的棱边长度(a, b, c)即点阵常数(或称晶格常数)衡量的,它是表征晶体结构的一个重要基本参数。点阵常数主要通过 X 射线衍射分析求得。不同金属可

以有相同的点阵类型,但各元素由于电子结构及其所决定的原子间结合情况不同,因而具有各不相同的点阵常数,且随温度不同而变化。

如果把金属原子看作刚球,并设其半径为 R ,则根据几何关系不难求出三种典型金属晶体结构的点阵常数与 R 之间的关系:

面心立方结构:点阵常数为 a ,且 $\sqrt{2}a=4R$;

体心立方结构:点阵常数为 a ,且 $\sqrt{3}a=4R$;

密排六方结构:点阵常数由 a 和 c 表示。在理想的情况下,即把原子看作等径的刚球,可算得 $c/a=1.633$,此时, $a=2R$;但实际测得的轴比常偏离此值,即 $c/a\neq1.633$,这时, $(a^2/3+c^2/4)^{\frac{1}{2}}=2R$ 。

表 2.6 列出常见金属的点阵常数和原子半径。

表 2.6 常见金属的点阵常数和原子半径

金属	点阵类型	点阵常数/nm (室温)	原子半径(CN=12) /nm	金属	点阵类型	点阵常数/nm (室温)	原子半径(CN=12) /nm	金属	点阵类型	点阵常数 /nm (室温)	原子半径(CN=12) /nm
Al	A1	0.40496	0.1434	Cr	A2	0.28846	0.1249	Be	A3	a 0.22856 c/a 1.5677 c 0.35832	0.1113
Cu	A1	0.36147	0.1278	V	A2	0.30282	0.1311 (30℃)	Mg	A3	0.32094 1.6235 0.52105	0.1598
Ni	A1	0.35236	0.1246	Mo	A2	0.31468	0.1363	Zn	A3	0.26649 1.8563 0.49468	0.1332
γ -Fe	A1	0.36468 (916℃)	0.1288	α -Fe	A2	0.28664	0.1241	Cd	A3	0.29788 1.8858 0.56167	0.1489
β -Co	A1	0.3544	0.1253	β -Ti	A2	0.32998 (900℃)	0.1429 (900℃)	α -Ti	A3	0.29506 1.5857 0.46788	0.1445
Au	A1	0.40788	0.1442	Nb	A2	0.33007	0.1429	α -Co	A3	0.2502 1.623 0.4061	0.1253
Ag	A1	0.40857	0.1444	W	A2	0.31650	0.1371	α -Zr	A3	0.32312 1.5931 0.51477	0.1585
Rh	A1	0.38044	0.1345	β -Zr	A2	0.36090 (862℃)	0.1562 (862℃)	Ru	A3	0.27038 1.5835 0.42816	0.1325
Pt	A1	0.39239	0.1388	Cs	A2	0.614 (-10℃)	0.266 (-10℃)	Re	A3	0.27609 1.6148 0.44583	0.1370
				Ta	A2	0.33026	0.1430	Os	A3	0.2733 1.5803 0.4319	0.1338

注:各元素均按配位数为 12 计算的原子半径。

3. 配位数和致密度

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关,通常以配位数和致密度两个参数来描述晶体中原子排列的紧密程度。

所谓配位数(CN)是指晶体结构中任一原子周围最近邻且等距离的原子数;而致密度是指晶体结构中原子体积占总体积的百分数。如以一个晶胞来计算,则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值,即

$$K = \frac{n\nu}{V},$$

式中 K 为致密度; n 为晶胞中原子数; ν 是一个原子的体积,这里将金属原子视为刚性等径球,故 $\nu = 4\pi R^3/3$; V 为晶胞体积。

三种典型金属晶体结构的配位数和致密度如表 2.7 所列。

表 2.7 典型金属晶体结构的配位数和致密度

晶体结构类型	配位数(CN)	致密度
A1	12	0.74
A2	8(8+6)	0.68
A3	12(6+6)	0.74

注: ①体心立方结构的配位数为 8(最近邻原子相距为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$, 此外尚有 6 个相距为 a 次近邻原子,有时也将之列入其内,故有时记为(8+6)。

②密排六方结构中,只有当 $c/a=1.633$ 时其配位数为 12。如果 $c/a \neq 1.633$,则有 6 个最近邻原子(同一层的 6 个原子)和 6 个次近邻原子(上、下层的各 3 个原子),故其配位数应记为(6+6)。

2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙

从图 2.27、图 2.28、图 2.29 可看出,三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方向,它们分别是面心立方结构的 $\{111\}$ 、 $\langle 110 \rangle$,体心立方结构的 $\{110\}$ 、 $\langle 111 \rangle$ 和密排六方结构的 $\{0001\}$ 、 $\langle 1120 \rangle$ 。这些原子密排面在空间一层一层平行地堆垛起来就分别构成上述三种晶体结构。

从上节得知,面心立方和密排六方结构的致密度均为 0.74,是纯金属中最密集的结构。因为在面心立方和密排六方点阵中,密排面上每个原子和最近邻的原子之间都是相切的;而在体心立方结构中,除位于体心的原子与位于顶角上的 8 个原子相切外,8 个顶角原子之间并不相切,故其致密度没有前者大。

进一步观察,还可发现面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面和密排六方结构中 $\{0001\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同,如图 2.30 所示。若把密排面的原子中心连成六边形的网格,这个六边形

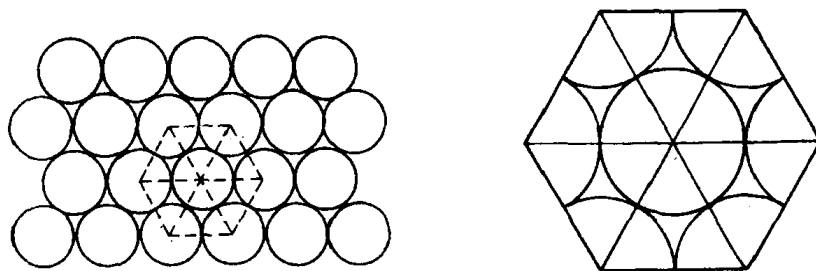


图 2.30 密排六方点阵和面心立方点阵中密排面上的原子排列

的网格又可分为六个等边三角形,而这六个三角形的中心又与原子之间的六个空隙中心相重

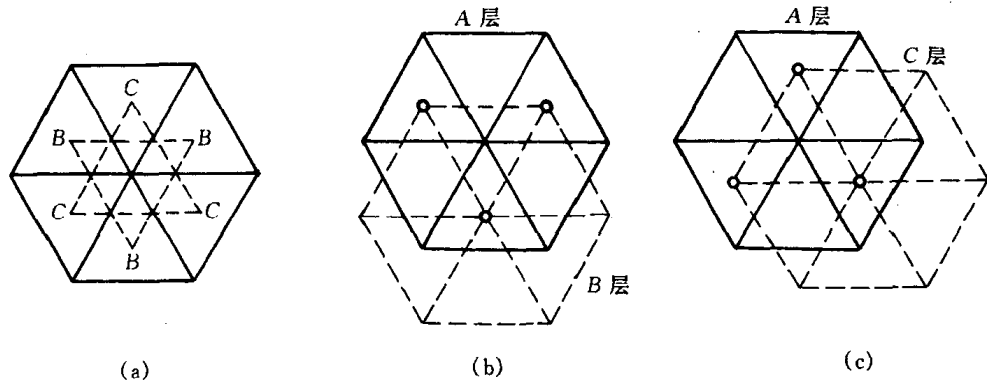


图 2.31 面心立方和密排六方点阵中密排面的分析

合。从图 2.31 可看出这六个空隙可分为 B, C 两组,每组分别构成一个等边三角形。为了获得最紧密的堆垛,第二层密排面的每个原子应坐落在第一层密排面(A 层)每三个原子之间的空隙(低谷)上。不难看出,这些密排面在空间的堆垛方式可以有两种情况,一种是按 ABAB... 或 ACAC... 的顺序堆垛,这就构成密排六方结构(见图 2.29);另一种是按 ABCABC... 或 ACBACB... 的顺序堆垛,这就是面心立方结构(见图 2.27)。

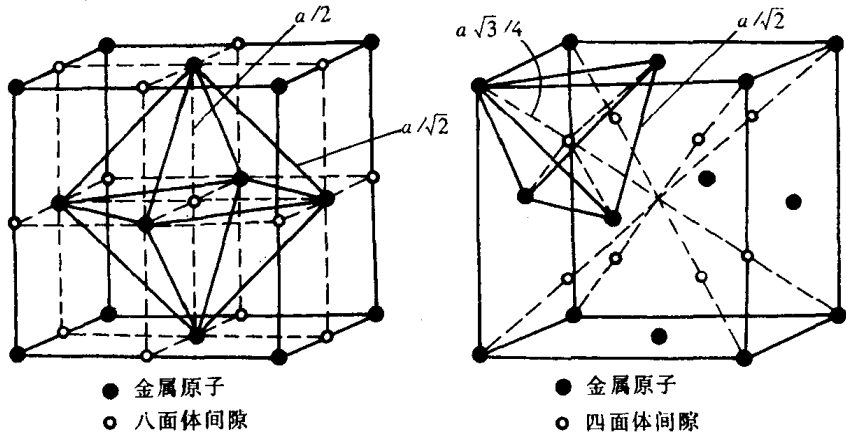


图 2.32 面心立方点阵中的间隙

从晶体中原子排列的刚性模型和对致密度的分析可以看出,金属晶体存在许多间隙,这种间隙对金属的性能、合金相结构和扩散、相变等都有重要影响。

图 2.32、图 2.33 和图 2.34 为三种典型金属晶体结构的间隙位置示意图。其中位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为八面体间隙,而位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为四面体间隙。图中实心圆圈代表金属原子,令其半径为 r_A ;空心圆圈代表间隙,令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径(见图 2.35)。

利用几何关系可求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的数目和尺寸大小,计算结果如表 2.8 所列。

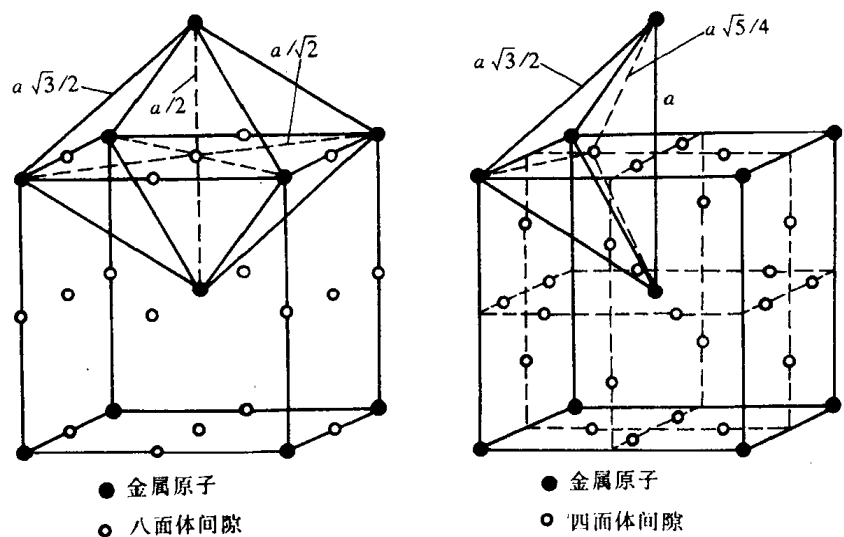


图 2.33 体心立方点阵中的间隙

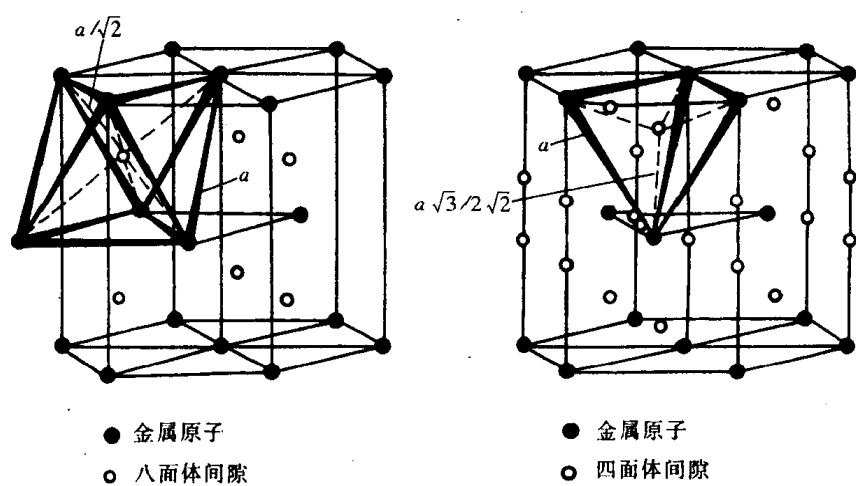


图 2.34 密排六方点阵中的间隙

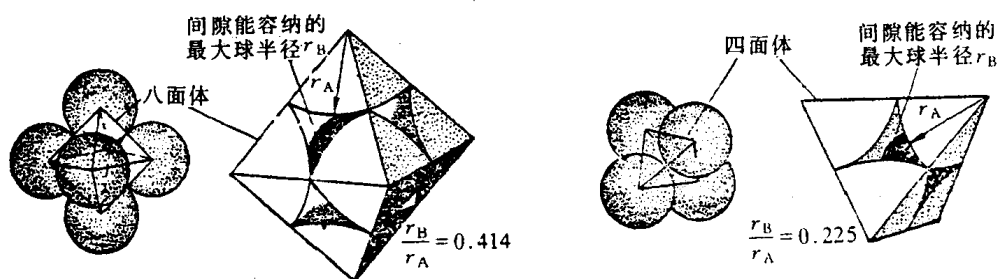


图 2.35 面心立方晶体中间隙的刚球模型

表 2.8 三种典型晶体中的间隙

晶体结构	间隙类型	间隙数目	间隙大小(r_B/r_A)
面心立方 (f c c)	四面体间隙	8	0.225
	八面体间隙	4	0.414
体心立方 (f c c)	四面体间隙	12	0.154 $\langle 100 \rangle$
	八面体间隙	6	0.633 $\langle 110 \rangle$
密排六方($c/a=1.633$) (h c p)	四面体间隙	12	0.225
	八面体间隙	6	0.414

注:体心立方结构的四面体和八面体间隙都是不对称的,其棱边长度不全相等,这对以后将要讨论到的间隙原子的固溶及其产生的畸变将有明显的影响。

2.2.3 多晶型性

有些固态金属在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构即具有多晶型性,转变的产物称为同素异构体。例如,铁在 912℃ 以下为体心立方结构,称为 α -Fe;在 912~1394℃ 具有面心立方结构,称为 γ -Fe;温度超过 1394℃ 至熔点间又变成体心立方结构,称为 δ -Fe。由于不同晶体结构的致密度不同,当金属由一种晶体结构变为另一种晶体结构时,将伴随有质量体积

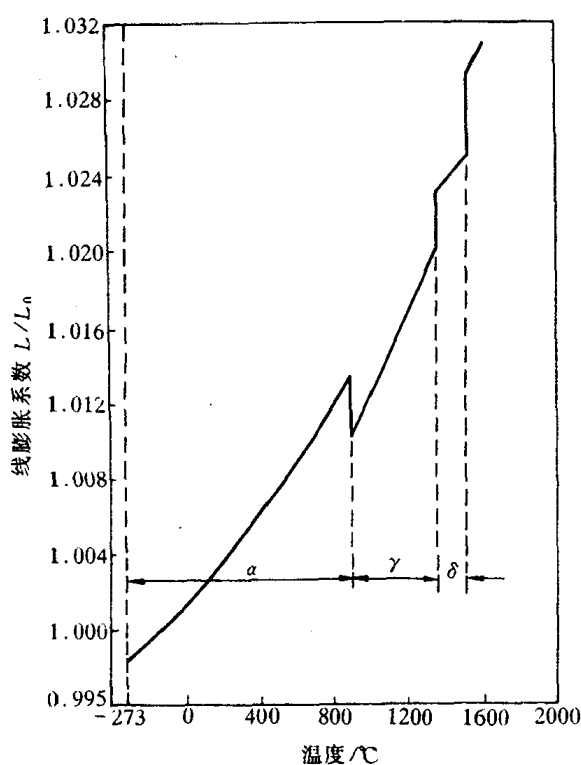


图 2.36 纯铁加热时的膨胀曲线

的跃变即体积的突变。图 2.36 为实验测得的纯铁加热时的膨胀曲线,在 α -Fe 转变为 γ -Fe 及 γ -Fe 转变为 δ -Fe 时,均会因体积突变而使曲线上出现明显的转折点。具有多晶型性的其他金属还有 Mn, Ti, Co, Sn, Zr, U, Pu 等。

同素异构转变对于金属是否能够通过热处理操作来改变它的性能具有重要的意义。

2.3 合金相结构

虽然纯金属在工业中有着重要的用途,但由于其强度低等原因,因此,工业上广泛使用的金属材料绝大多数是合金。

所谓合金是指由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质。组成合金的基本的独立的物质称为组元。组元可以是金属和非金属元素,也可以是化合物。例如,应用最普遍的碳钢和铸铁就是主要由铁和碳所组成的合金;黄铜则为铜和锌的合金。

改变和提高金属材料的性能,合金化是最主要的途径。欲知合金元素加入后是如何起到改变和提高金属性能的作用,首先必须知道合金元素加入后的存在状态,即可能形成的合金相及其组成的各种不同组织形态。而所谓相是合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。由一种相组成的合金称为单相合金,而由几种不同的相组成的合金称为多相合金。尽管合金中的组成相多种多样,但根据合金组成元素及其原子相互作用的不同,固态下所形成的合金相基本上可分为固溶体和中间相两大类。

固溶体是以某一组元为溶剂,在其晶体点阵中溶入其他组元原子(溶质原子)所形成的均匀混合的固态溶体,它保持着溶剂的晶体结构类型;而如果组成合金相的异类原子有固定的比例,所形成的固相的晶体结构与所有组元均不同,则称这种合金相为金属化合物。这种相的成分多数处在A在B中溶解限度和B在A中的溶解限度之间,因此也叫做中间相。

合金组元之间的相互作用及其所形成的合金相的性质主要是由它们各自的电化学因素、原子尺寸因素和电子浓度三个因素控制的。

2.3.1 固溶体

固溶体晶体结构的最大特点是保持着原溶剂的晶体结构。

根据溶质原子在溶剂点阵中所处的位置可将固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体两类,下面即来分别加之讨论。

1. 置换固溶体

当溶质原子溶入溶剂中形成固溶体时,溶质原子占据溶剂点阵的阵点,或者说溶质原子置换了溶剂点阵的部分溶剂原子,这种固溶体就称为置换固溶体。

金属元素彼此之间一般都能形成置换固溶体,但溶解度视不同元素而异,有些能无限溶解,有的只能有限溶解。影响溶解度的因素很多,主要取决于以下几个因素:

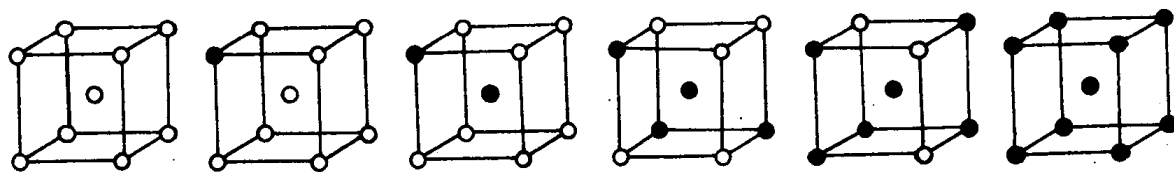


图 2.37 无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

a. 晶体结构 晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。只有当组元 A 和 B 的结构类型相同时, B 原子才有可能连续不断地置换 A 原子, 如图 2.37 所示。显然, 如果两组元的晶体结构类型不同, 组元间的溶解度只能是有限的。形成有限固溶体时, 溶质元素与溶剂元素的结构类型相同, 则溶解度通常也较不同结构时为大。表 2.9 列出一些合金元素在铁中的溶解度, 就足以说明这点。

表 2.9 合金元素在铁中的溶解度

元素	结 构 类 型	在 γ -Fe 中最大溶解度/%	在 α -Fe 中最大溶解度/%	室温在 α -Fe 中的溶解度/%
C	六 金 刚 石 方 型	2.11	0.0218	0.008(600℃)
N	简 单 立 方	2.8	0.1	0.001(100℃)
B	正 交	0.018~0.026	~0.008	<0.001
H	六 方	0.0008	0.003	~0.0001
P	正 交	0.3	2.55	~1.2
Al	面 心 立 方	0.625	~36	35
Ti	β -Ti 体心立方(>882℃) α -Ti 密排六方(<882℃)	0.63	7~9	~2.5(600℃)
Zr	β -Zr 体心立方(>862℃) α -Zr 密排六方(<862℃)	0.7	~0.3	0.3(385℃)
V	体 心 立 方	1.4	100	100
Nb	体 心 立 方	2.0	α -Fe 1.8(989℃) δ -Fe 4.5(1360℃)	0.1~0.2
Mo	体 心 立 方	~3	37.5	1.4
W	体 心 立 方	~3.2	35.5	4.5(700℃)
Cr	体 心 立 方	12.8	100	100
Mn	δ -Mn 体心立方(>1133℃) γ -Mn 面心立方(1095~1133℃) α, β -Mn 复杂立方(<1095℃)	100	~3	~3
Co	β -Co 面心立方(>450℃) α -Co 密排六方(<450℃)	100	76	76
Ni	面 心 立 方	100	~10	~10
Cu	面 心 立 方	~8	2.13	0.2
Si	金 刚 石 型	2.15	18.5	15

b. 原子尺寸因素 大量实验表明, 在其他条件相近的情况下, 原子半径差 $\Delta r < 15\%$ 时, 有利于形成溶解度较大的固溶体; 而当 $\Delta r \geq 15\%$ 时, Δr 越大, 则溶解度越小。

原子尺寸因素的影响主要与溶质原子的溶入所引起的点阵畸变及其结构状态有关。 Δr 愈大, 溶入后点阵畸变程度愈大, 畸变能愈高, 结构的稳定性愈低, 溶解度则愈小。

c. 化学亲和力(电负性因素) 溶质与溶剂元素之间的化学亲和力愈强, 即合金组元间电负性差愈大, 倾向于生成化合物而不利于形成固溶体; 生成的化合物愈稳定, 则固溶体的溶解度就愈小。只有电负性相近的元素才可能具有大的溶解度。各元素的电负性如图 2.38 所示, 并表示了电负性与原子序数的关系。从图中可以看出, 它是有一定的周期性的, 在同一周期内, 电负性自左向右(即随原子序数的增大)而增大; 而在同一族中, 电负性由上到下逐渐减少。

d. 原子价因素 实验结果表明, 当原子尺寸因素较为有利时, 在某些以一价金属(如 Cu,

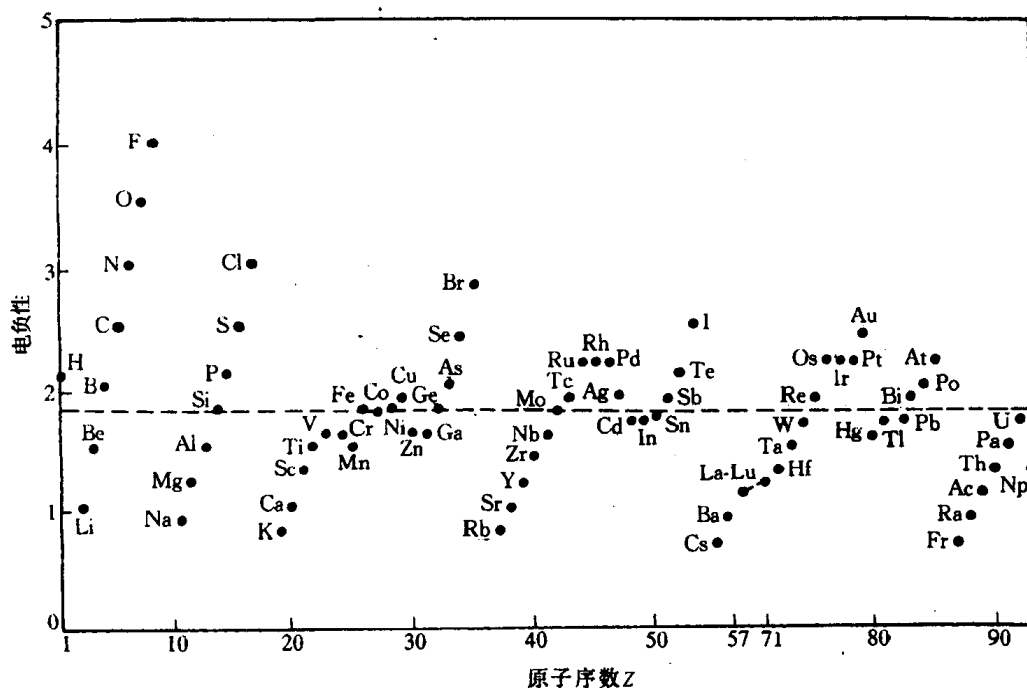


图 2.38 元素的电负性(虚线表示铁的电负性数值)

Ag, Au) 为基的固溶体中, 溶质的原子价愈高, 其溶解度愈小。如 Zn, Ga, Ge 和 As 在 Cu 中的最大溶解度分别为 38%, 20%, 12% 和 7% (见图 2.39); 而 Cd, In, Sn 和 Sb 在 Ag 中的最大溶解度则分别为 42%, 20%, 12% 和 7% (见图 2.40)。进一步分析得出, 溶质原子价的影响实质上是“电子浓度”所决定的。所谓电子浓度就是合金中价电子数目与原子数目的比值, 即 e/a 。合金中的电子浓度可按下式计算:

$$e/a = \frac{A(100 - x) + Bx}{100} \quad (2.11)$$

式中 A, B 分别为溶剂和溶质的原子价, x 为溶质的原子数分数(%)。如果分别算出上述合金在最大溶解度时的电子浓度, 可发现它们的数值都接近于 1.4。这就是所谓的极限电子浓度。超过此值时, 固溶体就不稳定而要形成另外的相。

还应指出, 影响固溶度的因素除了上述讨论的因素外, 固溶度还与温度有关, 在大多数情况下, 温度升高, 固溶度升高; 而对少数含有中间相的复杂合金, 情况则相反。

2. 间隙固溶体

溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体。

从前面得知, 当溶质与溶剂的原子半径差大于 30% 时, 不易形成置换固溶体; 而且当溶质

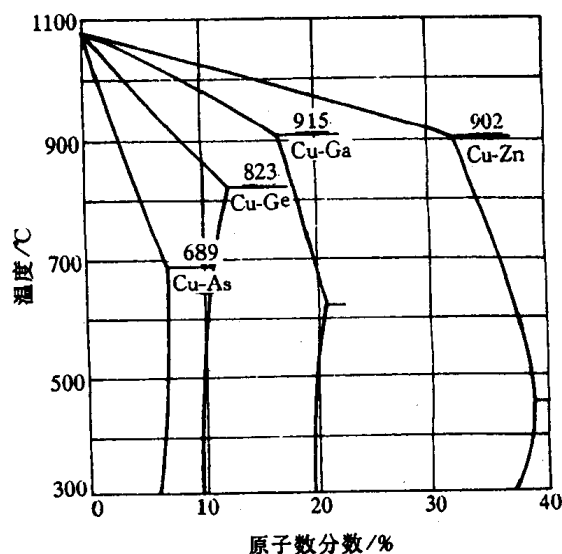


图 2.39 铜合金的固相线和固溶度曲线

原子半径很小,致使 $\Delta r > 41\%$ 时,溶质原子就可能进入溶剂晶格间隙中而形成间隙固溶体。形成间隙固溶体的溶质原子通常是原子半径小于 0.1nm 的一些非金属元素。如 H, B, C, N, O 等(它们的原子半径分别为 $0.046, 0.097, 0.077, 0.071$ 和 0.060nm)。

在间隙固溶体中,由于溶质原子一般都比晶格间隙的尺寸大,所以当它们溶入后,都会引起溶剂点阵畸变,点阵常数变大,畸变能升高。因此,间隙固溶体都是有限固溶体,而且溶解度很小。

间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关,还与溶剂晶体结构中间隙的形状和大小等因素有关。例如, C 在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度为质量分数 $w(\text{C}) = 2.11\%$, 而在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度仅为质量分数 $w(\text{C}) = 0.0218\%$ 。这是因为固溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳原子均处于八面体间隙中,而 $\gamma\text{-Fe}$ 的八面体间隙尺寸比 $\alpha\text{-Fe}$ 的大。另外, $\alpha\text{-Fe}$ 为体心立方晶格,而在体心立方晶格中四面体和八面体间隙均是不对称的,尽管在 $\langle 100 \rangle$ 方向上八面体间隙比四面体间隙的尺寸小,仅为 $0.154R$,但它在 $\langle 110 \rangle$ 方向上却为 $0.633R$,比四面体间隙 $0.291R$ 大得多。因此,当 C 原子挤入时只要推开 Z 轴方向的上下两个铁原子即可,这比挤入四面体间隙要同时推开四个铁原子较为容易。虽然如此,其实际溶解度仍是极微的。

3. 固溶体的微观不均匀性

图 2.41 为固溶体中溶质原子的分布示意图。

事实上,完全无序的固溶体是不存在的。可以认为,在热力学上处于平衡状态的无序固溶体中,溶质原子的分布在宏观上是均匀的,但在微观上并不均匀。在一定条件下,它们甚至会呈有规则分布,形成有序固溶体。这时溶质原子存在于溶质点阵中的固定位置上,而且每个晶胞中的溶质和溶剂原子之比也是一定的。有序固溶体的点阵结构有时也称超结构,这将在下面一节中另行阐述。固溶体中溶质原子取何种分布方式主要取决于同类原子间的结合能 E_{AA} E_{BB} 和异类原子间的结合能 E_{AB} 的相对大小。如果 $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$, 则溶质原子倾向于呈无序分布;如果 $(E_{AA} + E_{BB})/2 < E_{AB}$, 则溶质原子呈偏聚状态;如果 $E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB})/2$, 则溶质原子呈部分有序或完全有序排列。

为了了解固溶体的微观不均匀性,可引用短程序参数 α 加以说明。假定在一系列以溶质 B 原子为中心的各同心球面上分布着 A, B 组元原子。如在 i 层球面上共有 C_i 个原子,其中 A 原子的平均数目为 n_i 个,若已知该合金成分中 A 的原子数分数为 m_A ,则此层上 A 原子数目应为 $m_A C_i$ 。短程序参数 α 定义为

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i}{m_A C_i} \quad (2.12)$$

显然,当固溶体为完全无序分布时, n_i 应等于 $m_A C_i$, 即 $\alpha_i = 0$ 。若 $n_i > m_A C_i$ 时, α_i 为负

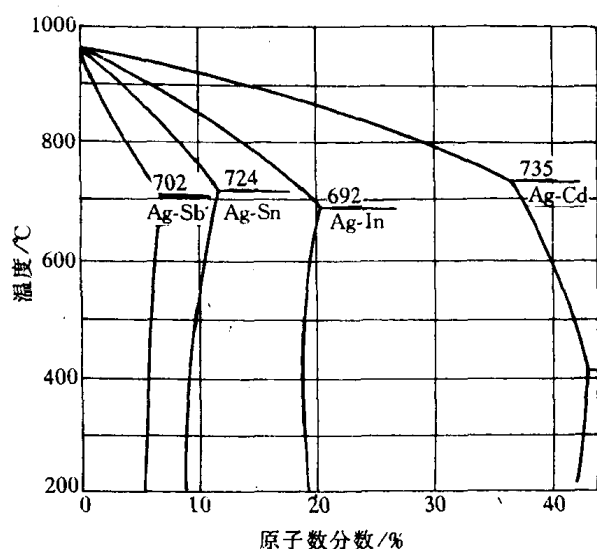


图 2.40 银合金的固相线和固溶度曲线

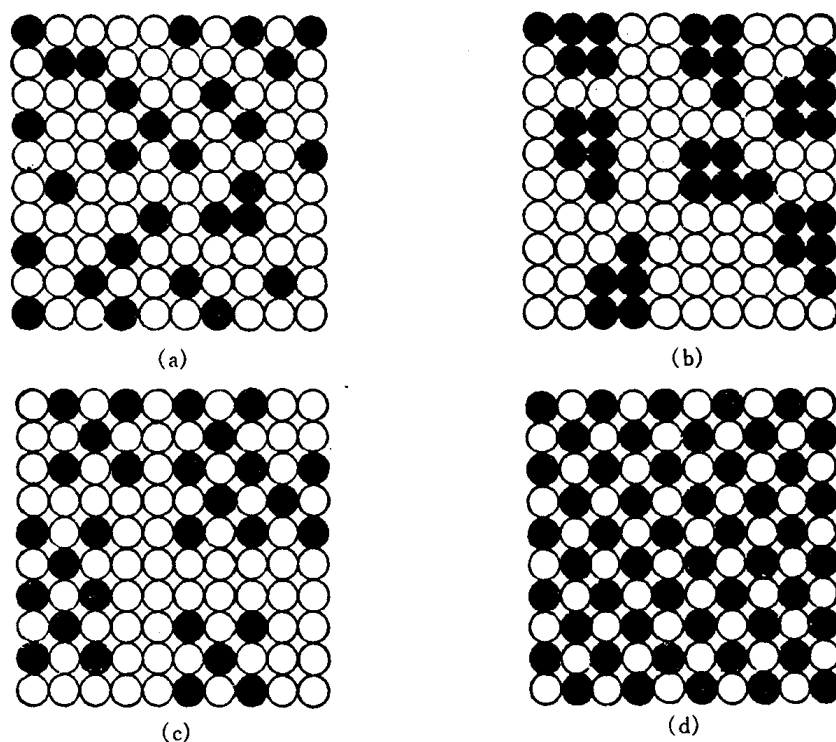


图 2.41 固溶体中溶质原子分布示意图
(a) 完全无序 (b) 偏聚 (c) 部分有序 (d) 完全有序

值,表明 B 原子与异类原子相邻的几率高于无序分布,即处于短程有序状态。若 $n_i < m_{AC_i}$ 时, α 为正值,则固溶体处于同类原子相邻几率较高的偏聚状态。

4. 固溶体的性质

和纯金属相比,由于溶质原子的溶入导致固溶体的点阵常数、力学性能、物理和化学性能产生了不同程度的变化。

a. 点阵常数改变 形成固溶体时,虽然仍保持着溶剂的晶体结构,但由于溶质与溶剂的原子大小不同,总会引起点阵畸变并导致点阵常数发生变化。对置换固溶体而言,当原子半径 $r_B > r_A$ 时,溶质原子周围点阵膨胀,平均点阵常数增大;当 $r_B < r_A$ 时,溶质原子周围点阵收缩,平均点阵常数减小。对间隙固溶体而言,点阵常数随溶质原子的溶入总是增大的,这种影响往往比置换固溶体大得多。

b. 产生固溶强化 和纯金属相比,固溶体的一个最明显的变化是由于溶质原子的溶入,使固溶体的强度和硬度升高。这种现象称为固溶强化。有关固溶强化机理将在后面章节中进一步讨论。

c. 物理和化学性能的变化 固溶体合金随着固溶度的增加,点阵畸变增大,一般固溶体的电阻率 ρ 升高,同时降低电阻温度系数 α 。又如 Si 溶入 α -Fe 中可以提高磁导率,因此质量分数 $w(\text{Si})$ 为 2%~4% 的硅钢片是一种应用广泛的软磁材料。又如 Cr 固溶于 α -Fe 中,当 Cr 的原子数分数达到 12.5% 时,Fe 的电极电位由 -0.60V 突然上升到 $+0.2\text{V}$,从而有效地抵抗空气、水气、稀硝酸等的腐蚀。因此,不锈钢中至少含有 13% 以上的 Cr 原子。

有序化时因原子间结合力增加,点阵畸变和反相畴存在等因素都会引起固溶体性能突变,

除了硬度和屈服强度升高,电阻率降低外,甚至有些非铁磁性合金有序化后会具有明显的铁磁性。例如, Ni_3Mn 和 Cu_2MnAl 合金,无序状态时呈顺磁性,但有序化形成超点阵后则成为铁磁性物质。

2.3.2 中间相

两组元 A 和 B 组成合金时,除了可形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体(端际固溶体)外,还可能形成晶体结构与 A, B 两组元均不相同的新相。由于它们在二元相图上的位置总是位于中间,故通常把这些相称为中间相。

中间相可以是化合物,也可以是以化合物为基的固溶体(第二类固溶体或称二次固溶体)。中间相通常可用化合物的化学分子式表示。大多数中间相中原子间的结合方式属于金属键与其他典型键(如离子键、共价键和分子键)相混合的一种结合方式。因此,它们都具有金属性。正是由于中间相中各组元间的结合含有金属的结合方式,所以表示它们组成的化学分子式并不一定符合化合价规律,如 $\text{CuZn}, \text{Fe}_3\text{C}$ 等。

和固溶体一样,电负性、电子浓度和原子尺寸对中间相的形成及晶体结构都有影响。据此,可将中间相分为正常价化合物、电子化合物、原子尺寸因素有关的化合物和超结构(有序固溶体)等几大类,下面分别进行讨论。

1. 正常价化合物

在元素周期表中,一些金属与电负性较强的 $\text{IVA}, \text{VA}, \text{VIA}$ 族的一些元素按照化学上的原子价规律所形成的化合物称为正常价化合物。它们的成分可用分子式来表达,一般为 $\text{AB}, \text{A}_2\text{B}$ (或 AB_2), A_3B_2 型。如二价的 Mg 与四价的 $\text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$ 形成 $\text{Mg}_2\text{Pb}, \text{Mg}_2\text{Sn}, \text{Mg}_2\text{Ge}, \text{Mg}_2\text{Si}$ 。

正常价化合物的晶体结构通常对应于同类分子式的离子化合物结构,如 NaCl 型、 ZnS 型、 CaF_2 型等。正常价化合物的稳定性与组元间电负性差有关。电负性差愈小,化合物愈不稳定,愈趋于金属键结合;电负性差愈大,化合物愈稳定,愈趋于离子键结合。如上例中由 Pb 到 Si 电负性逐渐增大,故上述四种正常价化合物中 Mg_2Si 最稳定,熔点为 1102°C ,而且系典型的离子化合物;而 Mg_2Pb 熔点仅 550°C ,且显示出典型的金属性质,其电阻值随温度升高而增大。

2. 电子化合物

电子化合物是 Hume-Rothery 在研究 IB 族的贵金属($\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$)与 $\text{IIB}, \text{IIIA}, \text{IVA}$ 族元素(如 $\text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ge}$)所形成的合金时首先发现的,后来又在 $\text{Fe-Al}, \text{Ni-Al}, \text{Co-Zn}$ 等其他合金中发现,故又称休姆-罗塞里相。

这类化合物的特点是电子浓度是决定晶体结构的主要因素。凡具有相同的电子浓度,则相的晶体结构类型相同。电子浓度用化合物中每个原子平均所占有的价电子数(e/a)来表示。计算过渡族元素时,其价电子数视为零。电子浓度为 $\frac{21}{12}$ 的电子化合物称为 ϵ 相,具有密排六方结构;电子浓度为 $\frac{21}{13}$ 的为 γ 相,具有复杂立方结构;电子浓度为 $\frac{21}{14}$ 的为 β 相,一般具有体心立方结构,但有时还可能呈复杂立方的 $\beta\text{-Mn}$ 结构或密排六方结构。这是由于除主要受

电子浓度影响外,其晶体结构也同时受尺寸因素及电化学因素的影响。表 2.10 列出一些典型的电子化合物。

电子化合物虽然可用化学分子式表示,但不符合化合价规律,而且实际上其成分是在一定范围内变化,可视其为以化合物为基的固溶体,其电子浓度也在一定范围内变化。

电子化合物中原子间的结合方式系以金属键为主,故具有明显的金属特性。

表 2.10 常见的电子化合物及其结构类型

电子浓度 = $\frac{3}{2}$, 即 $\frac{21}{14}$			电子浓度 = $\frac{21}{13}$	电子浓度 = $\frac{7}{4}$, 即 $\frac{21}{12}$
体心立方结构	复杂立方 β -Mn 结构	密排六方结构	γ 黄铜结构	密排六方结构
CuZn	Cu ₅ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
CuBe	Ag ₃ Al	Cu ₅ Ge	Cu ₅ Cd ₈	CuCd ₃
Cu ₃ Al	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Ga *	CoZn ₃	AgCd	Cu ₉ Al ₄	Cu ₃ Si
Cu ₃ In		Ag ₃ Al	Cu ₉ Ga ₄	AgZn ₃
Cu ₅ Si *		Ag ₃ Ga	Cu ₉ In ₄	AgCd ₃
Cu ₅ Sn		Ag ₃ In	Cu ₃₁ Si ₈	Ag ₃ Sn
AgMg *		Ag ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Ag ₅ Al ₃
AgZn *		Ag ₇ Sb	Ag ₅ Zn ₈	AuZn ₃
AgCd *		Au ₃ In	Ag ₅ Cd ₈	AuCd ₃
Ag ₃ Al *		Au ₅ Sn	Ag ₅ Hg ₈	Au ₃ Sn
Ag ₃ In *			Ag ₉ In ₄	Au ₅ Al ₃
AuMg			Au ₅ In ₈	
AuZn			Au ₅ Cd ₈	
AuCd			Au ₉ In ₄	
FeAl			Fe ₅ Zn ₂₁	
CoAl			Co ₅ Zn ₂₁	
NiAl			Ni ₅ Be 21	
PdIn			Na ₃₁ Pb ₈	

* 不同温度出现不同结构。

3. 原子尺寸因素有关的化合物

一些化合物类型与组成元素的原子尺寸差别有关,当两种原子半径差很大的元素形成化合物时,倾向于形成间隙相和间隙化合物,而中等程度差别时倾向形成拓扑密推相,现分别讨论如下:

a. 间隙相和间隙化合物 原子半径较小的非金属元素如 C, H, N, B 等可与金属元素(主要是过渡族金属)形成间隙相或间隙化合物。这主要取决于非金属(X)和金属(M)原子半径的比值 r_X/r_M ; 当 $r_X/r_M < 0.59$ 时,形成具有简单晶体结构的相,称为间隙相;当 $r_X/r_M > 0.59$ 时,形成具有复杂晶体结构的相,通常称为间隙化合物。

由于 H 和 N 的原子半径仅为 0.046nm 和 0.071nm,数值甚小,故它们与所有的过渡族金属都满足 $r_X/r_M < 0.59$ 的条件,因此,过渡族金属的氢化物和氮化物都为间隙相;而 B 的原子

半径 0.091nm,数值较大,则过渡族金属的硼化物均为间隙化合物。至于 C 则处于中间状态,某些碳化物如 TiC, VC, NbC, WC 等系结构简单的间隙相,而 Fe₃C、Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Fe₃W₃C 等则是结构复杂的间隙化合物。

(1) 间隙相。间隙相具有比较简单的晶体结构,如面心立方(fcc)、密排六方(hcp),少数为体心立方(bcc)或简单六方结构,与组元的结构均不相同。在晶体中,金属原子占据正常的位置,而非金属原子则规则地分布于晶格间隙中,这就构成一种新的晶体结构。非金属原子在间隙相中占据什么间隙位置,也主要取决于原子尺寸因素。当 $r_X/r_M < 0.414$ 时,通常可进入四面体间隙;若 $r_X/r_M > 0.414$ 时,则进入八面体间隙。

间隙相的分子式一般为 M₄X, M₂X, MX 和 MX₂ 四种。常见的间隙相及其晶体结构如表 2.11 所列。

表 2.11 间隙相举例

分子式	间隙相举例	金属原子排列类型
M ₄ X	Fe ₄ N, Mn ₄ , N	面心立方
M ₂ X	Ti ₂ H, Zr ₂ H, Fe ₂ N, Cr ₂ N, V ₂ N, W ₂ C, Mo ₂ C, V ₂ C	密排六方
MX	TaC, TiC, ZrC, VC, ZrN, VN, TiN, CrN, ZrH, TiH	面心立方
	TaH, NbH	体心立方
	WC, MoN	简单六方
MX ₂	TiH ₂ , ThH ₂ , ZrH ₂	面心立方

在密排结构(fcc 和 hcp)中,八面体和四面体间隙数与金属原子的比值分别为 1 和 2。当非金属原子填满八面体间隙时,间隙相的成分恰好为 MX,结构为 NaCl 型(MX 化合物也可呈闪锌矿结构,非金属原子占据了四面体间隙的半数);当非金属原子填满四面体间隙时(仅在氢化物中出现),则形成 MX₂ 间隙相如 TiH₂(在 MX₂ 结构中, H 原子也可成对地填入八面体间隙中如 ZrH₂);在 M₄X 中,金属原子组成面心立方结构,而非金属原子在每个晶胞中占据一个八面体间隙;在 M₂X 中,金属原子通常按密排六方结构排列(个别也有 fcc,如 W₂N, MoN 等),非金属原子占据其中一半的八面体间隙位置,或四分之一的四面体间隙位置。M₄X 和 M₂X 可认为是非金属原子未填满间隙的结构。

尽管间隙相可以用化学分子式表示,但其成分也是在一定范围内变化,也可视为以化合物为基的固溶体(第二类固溶体或缺位固溶体)。特别是间隙相不仅可以溶解其组成元素,而且间隙相之间还可以相互溶解。如果两种间隙相具有相同的晶体结构,且这两种间隙相中的金属原子半径差小于 15%,它们还可以形成无限固溶体,例如 TiC-ZrC, TiC-VC, ZrC-NbC, VC-NbC 等。

间隙相中原子间结合键为共价键和金属键,即使大于非金属组元的原子数分数大于 50% 时,仍具有明显的金属特性,而且间隙相几乎全部具有高熔点和高硬度的特点,是合金工具钢和硬质合金中的重要组成相。

(2) 间隙化合物。当非金属原子半径与过渡族金属原子半径之比 $r_X/r_M > 0.59$ 时所形成的相往往具有复杂的晶体结构,这就是间隙化合物。通常过渡族金属 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 与碳元素所形成的碳化物都是间隙化合物。常见的间隙化合物有 M₃C 型(如 Fe₃C, M_{n3}C), M₇C₃ 型(如 Cr₇C₃), M₂₃C₆ 型(如 Cr₂₃C₆), 和 M₆C 型(如 Fe₃W₃C, Fe₄W₂C)等。间隙化合物中

的金属元素常常被其他金属元素所置换而形成化合物为基的固溶体。例如 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe}, \text{Ni})_3(\text{W}, \text{Mo})_3\text{C}$ 等。

间隙化合物的晶体结构都很复杂。如 Cr_{26}C_6 属复杂立方结构, 晶胞中共有 116 个原子, 其中 92 个 Cr 原子, 24 个为 C 原子, 而每个碳原子有 8 个相邻的金属 Cr 原子。这一大晶胞可以看成由 8 个亚胞交替排列组成的(见图 2.42)。

Fe_3C 是铁碳合金中的一个基本相, 称为渗碳体。C 与 Fe 的原子半径之比为 0.63, 其晶体结构如图 2.43 所示, 为正交晶系, 三个点阵常数不相等, 晶胞中共有 16 个原子, 其中 12 个 Fe 原子, 4 个 C 原子, 符合 $\text{Fe}:\text{C}=3:1$ 的关系。 Fe_3C 中的 Fe 原子可以被 Mn, Cr, Mo, W, V 等金属原子所置换形成合金渗碳体; 而 Fe_3C 中的 C 可被 B 置换, 但不能被 N 置换。

间隙化合物中原子间结合键为共价键和金属键。其熔点和硬度均较高(但不如间隙相), 是钢中的主要强化相。还应指出, 在钢中只有周期表中位于 Fe 左方的过渡族金属元素才能形成碳化物(包括间隙相和间隙化合物), 它们的 D 层电子越少, 与碳的亲合力就越强, 则形成的碳化物越稳定。

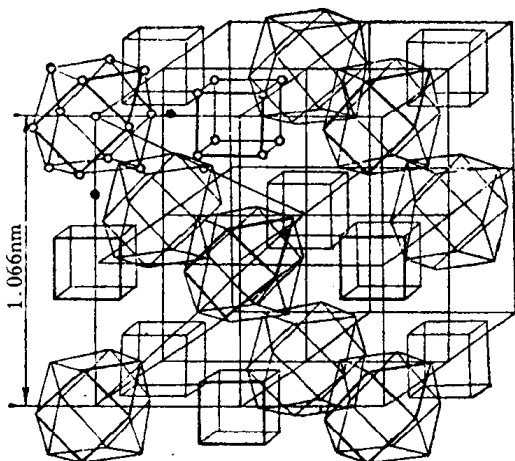


图 2.42 M_{23}C_6 的晶体结构

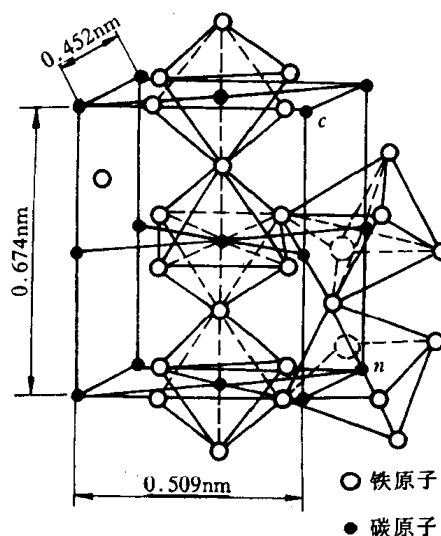


图 2.43 Fe_3C 晶体结构

b. 拓扑密堆相 拓扑密堆相是由两种大小不同的金属原子所构成的一类中间相, 其中大小原子通过适当配合构成空间利用率和配位数都很高的复杂结构。由于这类结构具有拓扑特征, 故称这些相为拓扑密堆相, 简称 TCP 相, 以区别于通常的具有 fcc 或 hcp 的几何密堆相。

这种结构的特点是:

(1) 由配位数为 12, 14, 15, 16 的配位多面体堆垛而成。所谓配位多面体是以某一原子为中心, 将其周围紧密相邻的各原子中心用一些直线连接起来所构成的多面体, 每个面都是三角形。图 2.44 为拓扑密堆相的配位多面体形状。

(2) 呈层状结构: 原子半径小的原子构成密排面, 其中嵌镶有原子半径大的原子, 由这些密排层按一定顺序堆垛而成, 从而构成空间利用率很高, 只有四面体间隙的密排结构。

原子密排层系由三角形、正方形或六角形组合起来的网格结构。网格结构通常可用一定的符号加以表示: 取网格中的任一原子, 依次写出围绕着它的多边形类型。图 2.45 为几种类

型的原子密排层的网格结构。

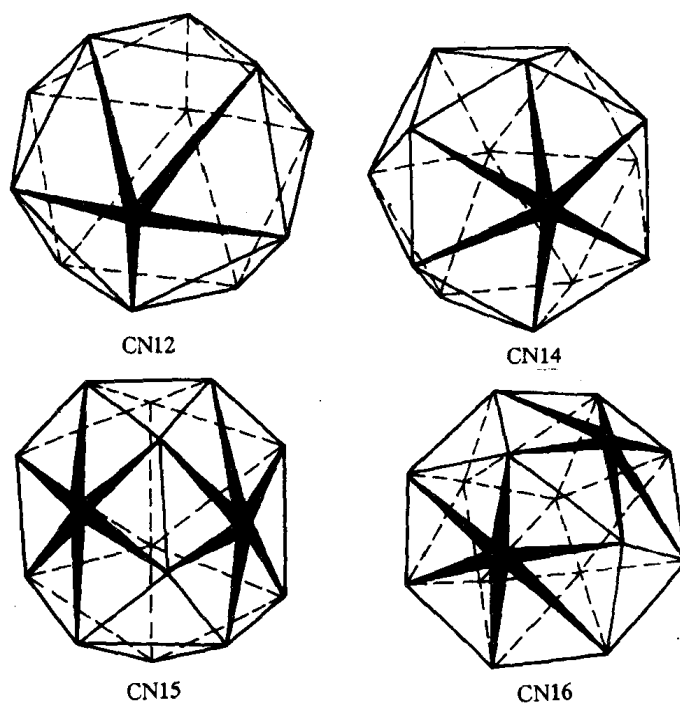


图 2.44 拓扑密堆相中的配位多面体

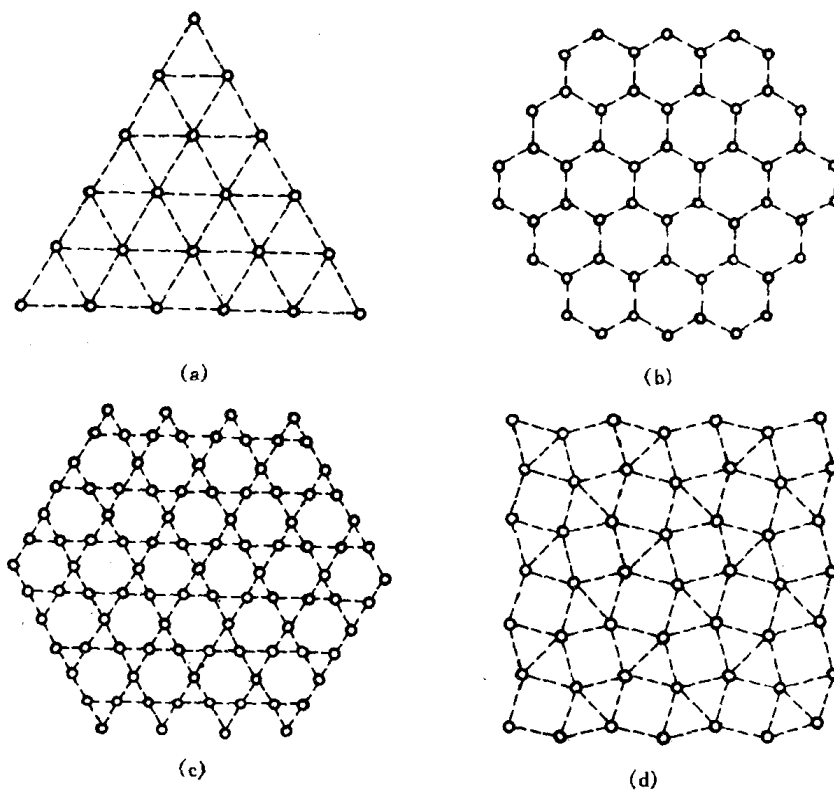


图 2.45 原子密排层的网格结构

(a) 3^6 型 (b) 6^3 型 (c) $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 型 (d) $3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ 型

拓扑密堆相的种类很多,已经发现的有拉弗斯相(如 MgCu_2 , MgNi_2 , MgZn_2 , TiFe_2 等), σ 相(如 FeCr , FeV , FeMo , CrCo , WCo 等), μ 相(如 Fe_7W_6 , Co_7Mo_6 等), Cr_3Si 型相(如 Cr_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Sb 等), R 相(如 $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}_{51}$ 等), P 相(如 $\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_{42}$ 等)。下面简单介绍拉弗斯相和 σ 相的晶体结构。

(1) 拉弗斯相。许多金属之间形成金属间化合物属于拉弗斯相。二元合金拉弗斯相的典型分子式为 AB_2 , 其形成条件为:

① 原子尺寸因素: A 原子半径略大于 B 原子, 其理论比值应为 $r_A/r_B = 1.255$, 而实际比值约在 $1.05 \sim 1.68$ 范围之内。

② 电子浓度: 一定的结构类型对应着一定的电子浓度。

拉弗斯相的晶体结构有三种类型。它们的典型代表为 MgCu_2 , MgZn_2 和 MgNi_2 。它们相对应的电子浓度范围见表 2.12 所列。

表 2.12 三种典型拉弗斯相的结构类型和电子浓度范围

典型合金	结构类型	电子浓度范围	属于同类的拉弗斯相举例
MgCu_2	复杂立方	1.33~1.75	AgB_2 NaAu_2 ZrFe_2 CuMnZr AlCu_3Mn_2
MgZn_2	复杂六方	1.80~2.00	CaMg_2 MoFe_2 TiFe_2 TaFe_2 AlNbNi FeMoSi
MgNi_2	复杂六方	1.80~1.90	NbZn_2 HfCr_2 MgNi_2 SeFe_2

以 MgCu_2 为例, 其晶胞结构如图 2.46(a) 所示, 共有 24 个原子, Mg 原子(A)8 个, Cu 原子(B)16 个。(110)面上原子的排列如图 2.46(b) 所示, 可见在理想情况下, $r_A/r_B = 1.225$ 。

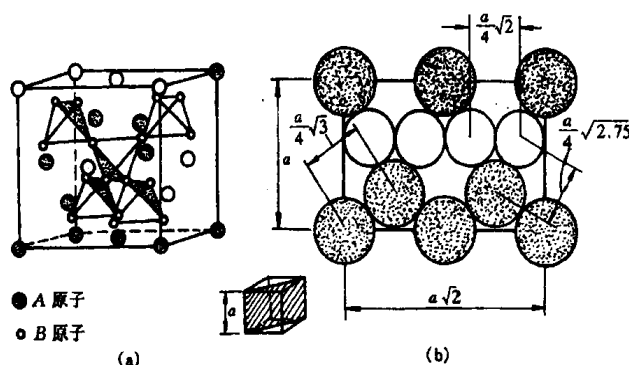


图 2.46 MgCu_2 立方晶胞中 A, B 原子的分布

晶胞中原子半径较小的 Cu 位于小四面体的顶点, 一正一反排成长链, 从 $[111]$ 方向看, 是 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 型密排层, 如图 2.47(a) 所示; 而较大的 Mg 原子位于各小四面体之间的空隙中, 本身又组成一种金刚石型结构的四面体网络, 如图 2.47(b) 所示, 两者穿插构成整个晶体结构。 A 原子周围有 12 个 B 原子和 4 个 A 原子, 故配位多面体为 $\text{CN}16$; 而 B 原子周围是 6 个 A 原子和 6 个 B 原子, 即 $\text{CN}12$ 。因此, 该拉弗斯相结构可看作由 $\text{CN}16$ 与 $\text{CN}12$ 两种配位多面体相互配合而成。

拉弗斯相是镁合金中的重要强化相。在高合金不锈钢和铁基、镍基高温合金中, 有时也会以针状的拉弗斯相分布在固溶体基体上, 当其数量较多时会降低合金性能, 故应适当控制。

(2) σ 相。 σ 相通常存在于过渡族金属元素组成的合金中, 其分子式可写作 AB 或 A_xB_x , 如 FeCr , FeV , FeMo , MoCrNi , WCrNi , $(\text{Cr}, \text{W}, \text{W})_x(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_y$ 等。尽管 σ 相可用化学式表

示,但其成分是在一定范围内变化,即也是以化合物为基的固溶体。

σ 相具有复杂的正方结构,其轴比 $c/a \approx 0.52$,每个晶胞中有 30 个原子,如图 2.48 所示。

σ 相在常温下硬而脆,它的存在通常对合金性能有害。在不锈钢中出现 σ 相会引起晶间腐蚀和脆性;在 Ni 基高温合金和耐热钢中,如果成分或热处理控制不当,会发生片状的硬而脆 σ 相沉淀,而使材料变脆,故应避免。

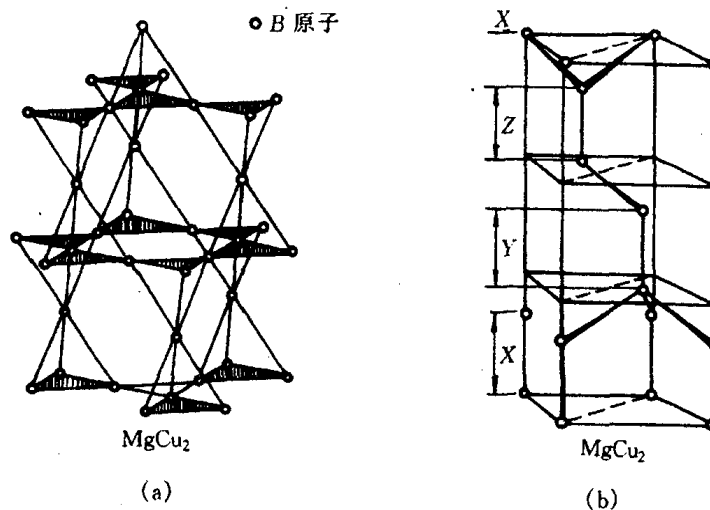


图 2.47 MgCu_2 结构中 A, B 原子
分别构成的层网结构

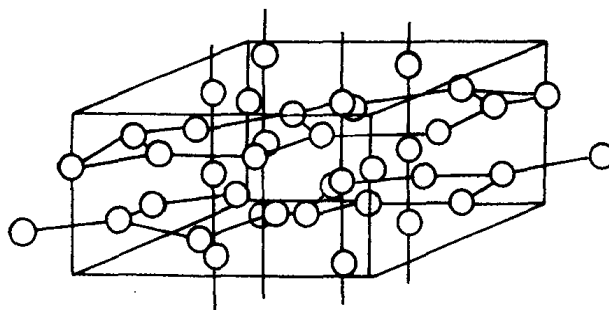


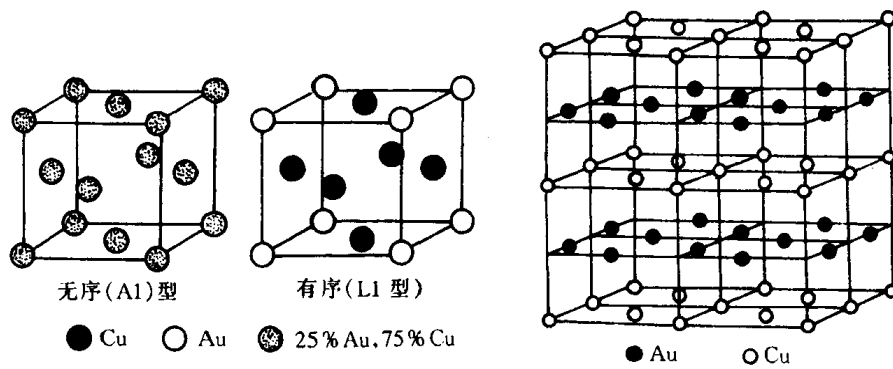
图 2.48 σ 相的晶体结构

4. 超结构(有序固溶体)

对某些成分接近于一定的原子比(如 AB 或 AB_3)的无序固溶体中,当它从高温缓冷到某一临界温度以下时,溶质原子会从统计随机分布状态过渡到占有一定位置的规则排列状态,即发生有序化过程,形成有序固溶体。长程有序的固溶体在其 X 射线衍射图上会产生外加的衍射线,称为超结构线,所以有序固溶体通常称为超结构或超点阵。

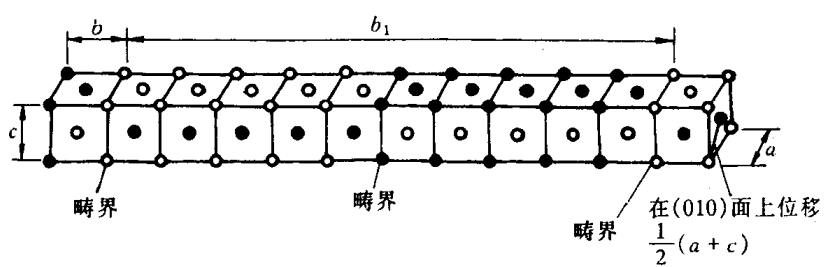
(1) 超结构的主要类型:超结构的类型较多,主要的几种见表 2.13 所列和图 2.49 所示。

(2) 有序化和影响有序化的因素:有序化的基本条件是异类原子之间的相互吸引大于同类原子间的吸引作用,从而使有序固溶体的自由能低于无序态。

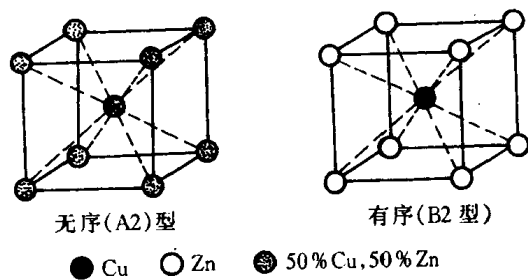


(a)

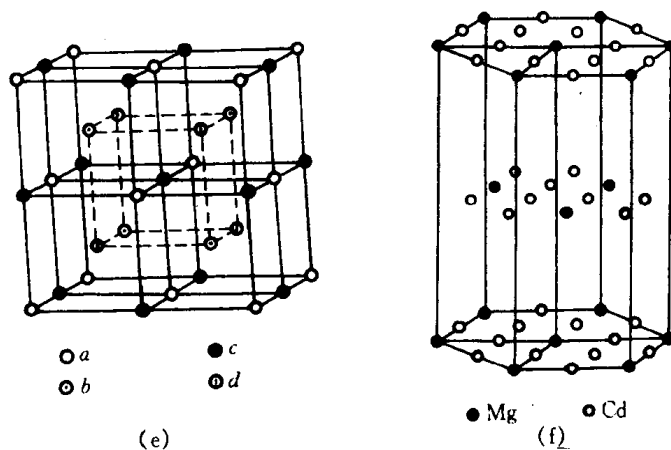
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

图 2.49 几种典型超点阵结构

(a) Cu_3Au I 型超点阵 (b) CuAu I 型超点阵 (c) CuAu II 型超点阵
(d) β 黄铜(CuZn)型超点阵 (e) Fe_3Al 型超点阵 (f) MgCd_3 型超点阵

表 2.13 几种典型的超结构

结构类型	典型合金	晶胞图形	合金举例
以面心立方为基的超结构	Cu ₃ Au I 型	图 2.49(a)	Ag ₃ Mg, Au ₃ Cu, FeNi ₃ , Fe ₃ Pt
	CuAu I 型	图 2.49(b)	AuCu, FePt, NiPt
	CuAu II 型	图 2.49(c)	CuAu II
以体心立方为基的超结构	CuZn(β 黄铜)型	图 2.49(d)	β' - CuZn, β - AlNi, β - NiZn, AgZn, FeCo, FeV, AgCd
	Fe ₃ Al 型	图 2.49(e)	Fe ₃ Al, α' - Fe ₃ Si, β - Cu ₃ Sb, Cu ₂ MnAl
以密排六方为基的超结构	MgCd ₃ 型	图 2.49(f)	CdMg ₃ , Ag ₃ In, Ti ₃ Al

通常可用“长程有序度参数” S 来定量地表示有序化程度:

$$S = \frac{P - X_A}{1 - X_A}, \quad (2.13)$$

式中 P 为 A 原子的正确位置上(即在完全有序时此位置应为 A 原子所占据)出现 A 原子的几率; X_A 为 A 原子在合金中的原子数分数。完全有序时, $P = 1$, 此时 $S = 1$; 完全无序时, $P = X_A$, 此时 $S = 0$ 。

从无序到有序的转变过程是依赖于原子迁移来实现的, 即存在形核和长大过程。电镜观察表明, 最初核心是短程有序的微小区域。当合金缓冷经过某一临界温度时, 各个核心慢慢独自长大, 直至相互接壤。通常将这种小块有序区域称为有序畴。当两个有序畴同时长大相遇时, 如果其边界恰好是同类原子相遇而构成一个明显的分界面, 称为反相畴界, 反相畴界两边的有序畴称为反相畴, 如图 2.50 所示。

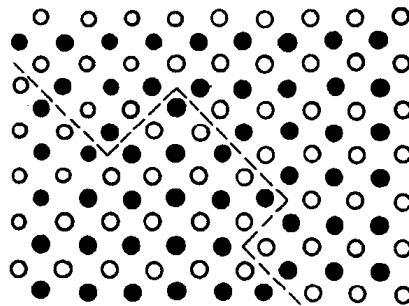


图 2.50 反相畴结构

影响有序化的因素有温度、冷却速度和合金成分等。温度升高, 冷速加快, 或者合金成分偏离理想成分(如 AB 或 AB_3)时, 均不利于得到完全的有序结构。

5. 金属间化合物的性质和应用

金属间化合物由于原子键合和晶体结构的多样性, 使得这种化合物具有许多特殊的物理、化学性能, 已日益受到人们的重视, 不少金属间化合物特别是超结构已作为新的功能材料和耐热材料正在被开发应用。现列举如下:

- (1) 具有超导性质的金属间化合物, 如 Nb_3Ge , Nb_3Al , Nb_3Sn , V_3Si , NbN 等;
- (2) 具有特殊电学性质的金属间化合物, 如 $InTe-PbSe$, $GaAs-ZnSe$ 等在半导体材料的应

用;

(3) 具有强磁性的金属间化合物,如稀土元素(Ce,La,Sm,Pr,Y等)和Co的化合物,具有特别优异的永磁性能;

(4) 具有奇特吸释氢本领的金属间化合物(常称为贮氢材料),如 LaNi_5 , FeTi , R_2Mg_{17} 和 $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_{15}$ 等(R代表稀土La,Ce,Pr,Nd或混合稀土)是一种很有前途的储能和换能材料;

(5) 具有耐热特性的金属间化合物,如 Ni_3Al , NiAl , TiAl , Ti_3Al , FeAl , Fe_3Al , MoSi_2 , NbBe_{12} , ZrBe_{12} 等不仅具有很好的高温强度,并且,在高温下具有比较好的塑性;

(6) 耐蚀的金属间化合物,如某些金属的碳化物、硼化物、氮化物和氧化物等在侵蚀介质中仍很耐蚀,若通过表面涂覆方法,可大大提高被涂覆件的耐蚀性能;

(7) 具有形状记忆效应、超弹性和消震性的金属间化合物,如 TiNi , CuZn , CuSi , MnCu , Cu_3Al 等已在工业上得到应用。

此外, LaB_4 等稀土金属硼化物所具有的热电子发射性, Zr_3Al 的优良中子吸收性等等在新型功能材料的应用中显示了广阔的前景。

2.4 离子晶体结构

陶瓷材料属于无机非金属材料,是由金属与非金属元素通过离子键或兼有离子键和共价键的方式结合起来的。陶瓷的晶体结构大多属离子晶体。

典型的离子晶体是元素周期表中ⅠA族的碱金属元素Li,Na,K,Rb,Cs和ⅦB的卤族元素F,Cl,Br,I之间形成的化合物晶体。这种晶体是以正负离子为结合单元的。例如 NaCl 晶体是以 Na^+ 和 Cl^- 为单元结合成晶体的。它们的结合是依靠离子键的作用,即依靠正、负离子间的库仑作用。

为形成稳定晶体还必须具有某种近距的排斥作用与静电吸引作用相平衡。这种近距的排斥作用归因于泡利原理引起的斥力:当两个离子进一步靠近时,正负离子的电子云发生重叠,此时电子倾向于在离子之间作共有化运动。由于离子都是满壳层结构,共有化电子必倾向于占据能量较高的激发态能级,使系统的能量增高,即表现出很强的排斥作用。这种排斥作用与静电吸引作用相平衡就形成稳定的离子晶体。

人们对晶体结构进行长期的研究过程中,从大量的实验数据和结晶化学理论中,发现了离子化合物晶体结构的一些规律。在讨论典型的离子晶体结构前,先来讨论离子晶体的结构规则。

2.4.1 离子晶体的结构规则

鲍林(L. Pauling)在大量的实验基础上,应用离子键理论,归纳总结出离子晶体的结构规则如下:

1. 负离子配位多面体规则

鲍林认为:“在离子晶体中,正离子的周围形成一个负离子配位多面体,正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和,而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比”。这就是鲍林第一规则。这一规则是符合最小内能原理的。运用它,将离子晶体结构视为由负离子配位多面体

按一定方式连接而成,正离子则处于负离子多面体的中央,故配位多面体才是离子晶体的真正结构基元。

为了降低晶体的总能量,正负离子趋于形成尽可能紧密的堆积,即一个正离子趋于有尽可能多的负离子为邻。因此,一个最稳定的结构应当有尽可能大的配位数,而这个配位数又取决于正、负离子半径的比值。这就引入一个临界离子半径比值的概念。只有大于等于此临界比值时,某一给定配位数的结构才是稳定的。

离子晶体中,正离子的配位数通常为 4 和 6,但也有少数为 3,8,12。

2. 电价规则

在一个稳定的离子晶体结构中,每个负离子的电价 Z_- 等于或接近等于与之邻接的各正离子静电强度 S 的总和:

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \left(\frac{Z_+}{n} \right)_i, \quad (2.14)$$

式中 S_i 为第 i 种正离子静电键强度, Z_+ 为正离子的电荷, n 为其配位数。这就是鲍林第二规则,也称电价规则。

由于静电键强度实际是离子键强度,也是晶体结构稳定性的标志。在具有大的正电位的地方,放置带有大负电荷的负离子,将使晶体的结构趋于稳定。这就是第二规则所反映的物理实质。

3. 负离子多面体共用顶、棱和面的规则

在分析离子晶体中负离子多面体相互间的连接方式时,电价规则只能指出共用同一个顶点的多面体数,而没有指出两个多面体间所共用的顶点数。鲍林第三规则指出:“在一配位结构中,共用棱特别是共用面的存在,会降低这个结构的稳定性。对于电价高,配位数低的正离子来说,这个效应尤为显著。”

从几何关系得知,两个四面体中心间的距离,在共用一个顶点时设为 1,则共用棱和共用面时,分别等于 0.58 和 0.33;在八面体的情况下,分别为 1,0.71 和 0.58。根据库仑定律,同种电荷间的斥力与其距离的平方成反比,这种距离的显著缩短,必然导致正离子间库仑斥力的激增,使结构稳定性大大降低。

4. 不同种类正离子配位多面体间连接规则

在硅酸盐和多元离子化合物中,正离子的种类往往不只一种,可能形成一种以上的配位多面体。鲍林第四规则认为:“在含有一种以上正负离子的离子晶体中,一些电价较高,配位数较低的正离子配位多面体之间,有尽量互不结合的趋势。”这一规则总结了不同种类正离子配位多面体的连接规则。

5. 节约规则

鲍林第五规则指出:“在同一晶体中,同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度地趋于一致。”因为在一个均匀的结构中,不同形状的配位多面体很难有效地堆积在一起。

鲍林规则虽是一个经验性的规则,但在分析、理解离子晶体结构时简单明了,突出了结构

特点。它不但适用于结构简单的离子晶体,也适用于结构复杂的离子晶体及硅酸盐晶体。

2.4.2 典型的离子晶体结构

离子晶体按其化学组成为二元化合物和多元化合物。其中二元化合物中介绍 AB 型, AB₂ 型和 A₂B₃ 型化合物;多元化合物中主要讨论 ABO₃ 型和 AB₂O₄ 型。

1. AB 型化合物结构

a. CsCl 型结构 CsCl 型结构是离子晶体结构中最简单的一种,属六方晶系简单立方点阵, $Pm\bar{3}m$ 空间群。Cs⁺ 和 Cl⁻ 半径之比为 $0.169\text{nm}/0.181\text{nm} = 0.933$, Cl⁻ 离子构成正六面体, Cs⁺ 在其中心, Cs⁺ 和 Cl⁻ 的配位数均为 8, 多面体共面连接, 一个晶胞内含 Cs⁺ 和 Cl⁻ 各一个, 如图 2.51 所示。属于这种结构类型的有 CsBr, CsI。

b. NaCl 型结构 自然界有几百种化合物都属于 NaCl 型结构, 有氧化物 MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO; 氮化物 TiN, LaN, ScN, CrN, ZrN; 碳化物 TiC, VC, ScC 等; 所有的碱金属硫化物和卤化物 (CsCl, CsBr, CsI 除外) 也都具有这种结构。

NaCl 属立方晶系, 面心立方点阵, $Fm\bar{3}m$ 空间群, Na⁺ 和 Cl⁻ 的半径比为 0.525, Na⁺ 位于 Cl⁻ 形成的八面体空隙中, 如图 2.52 所示。实际上, NaCl 结构可以看成是两个面心立方结构, 一个是钠离子的, 一个是氯离子的相互在棱边上穿插而成, 其中每个钠离子被 6 个氯离子包围, 反过来氯离子也被等数的钠离子包围。每个晶胞的离子数为 8, 即 4 个 Na⁺ 和 4 个 Cl⁻。

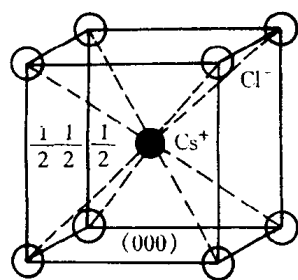


图 2.51 CsCl 结构的立方晶胞

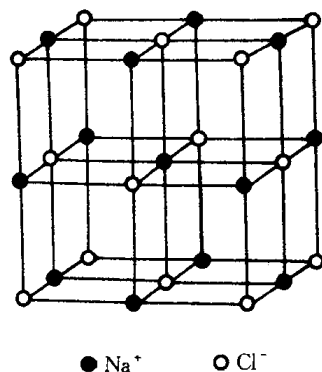


图 2.52 NaCl 晶体结构

c. 立方 ZnS 型结构 立方 ZnS 结构类型又称闪锌矿型 (β -ZnS), 属于立方晶系, 面心立方点阵, $F\bar{4}3m$ 空间群, 如图 2.53 所示。从图中可以看出 S²⁻ 位于立方晶胞的角顶和面心上, 构成一套完整的面心立方晶格, 而 Zn²⁺ 也构成了一套面心立方格子, 在体对角线 1/4 处互相穿插而成。这可从图 2.53(b) 的投影图中清楚看到, 这里所标注的数字是以 Z 轴晶胞的高度为 100, 其他离子根据各自位置标注为 75, 50, 25, 0。

在闪锌矿的晶胞中, 一种离子 (S²⁻ 或 Zn²⁺) 占据面心立方结构的结点位置, 另一种离子 (Zn²⁺ 或 S²⁻) 则占据四面体间隙的一半。Zn²⁺ 配位数为 4, S²⁻ 的配位数也为 4。四面体共顶连接 (见图 2.53(c))。理论上 $r_{\text{Zn}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}}$ 为 0.414, 配位数应为 6, 但 Zn²⁺ 极化作用很强, S²⁻ 又极易变形, 因此, 配位数降至 4, 一个 S²⁻ 被 4 个 [ZnS₄] 四面体共用。

Be, Cd 的硫化物, 硒化物, 碲化物及 CuCl 也属此类型结构。

d. 六方 ZnS 型结构 六方 ZnS 型又叫纤锌矿型, 属六方晶系, $P6_3mc$ 空间群, 晶体结构

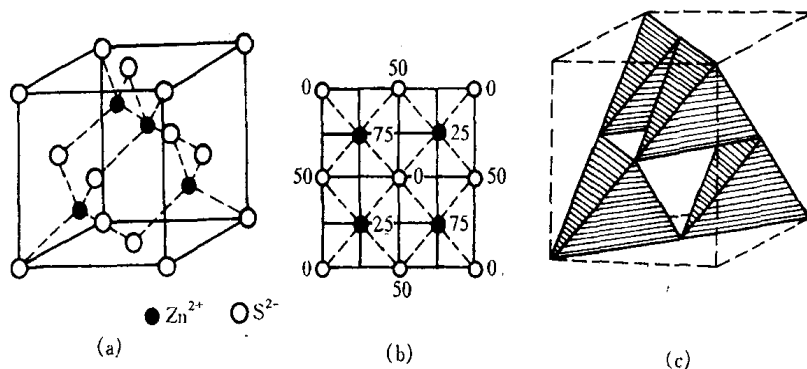


图 2.53 立方 ZnS 型结构

(a) 晶胞结构 (b) (001)面上的投影图 (c) 多面体图

如图 2.54 所示。

从图中可看出每个晶胞内包含 4 个离子,其坐标为:

$$2\text{S}^{2-}: 0\ 0\ 0; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2} \quad 2\text{Zn}^{2+}: 0\ 0\ \frac{7}{8}; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{8}$$

这个结构可以看成较大的负离子构成 hcp 结构,而 Zn^{2+} 占据其中一半四面体空隙,构成 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体。由于离子间极化的影响,使配位数由 6 降至 4,每个 S^{2-} 被 4 个 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体共用,且 4 个四面体共顶连接。

属于这种结构类型的有 ZnO , ZnSe , AgI , BeO 等。

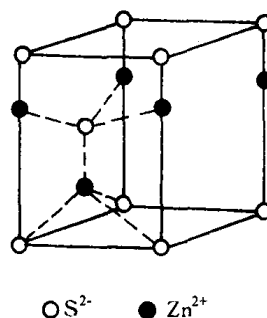


图 2.54 六方 ZnS 结构

2. AB_2 型化合物结构

a. CaF_2 (萤石)型结构 CaF_2 属立方晶系,面心立方点阵, $Fm\bar{3}m$ 空间群,其结构如图 2.55 所示,正负离子数比为 1:2。

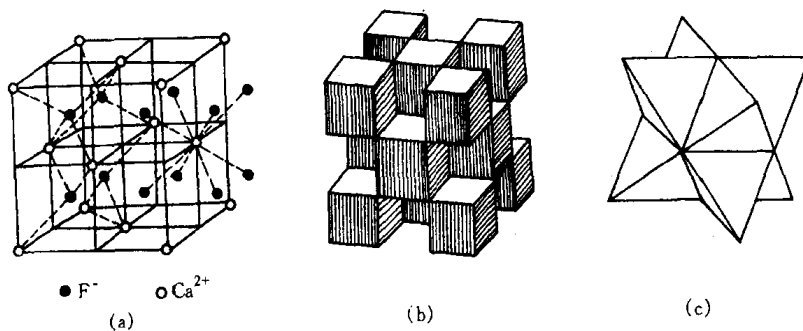


图 2.55 萤石(CaF_2)型结构

(a) 晶胞图 (b) $[\text{CaF}_8]$ 多面体图 (c) $[\text{FCa}_4]$ 多面体图

从图中可看出, Ca^{2+} 处在立方体的顶角和各面心位置,形成面心立方结构。 F^- 离子位于立方体内 8 个小立体的中心位置,即填充了全部四面体空隙,构成了 $[\text{FCa}_4]$ 四面体,见图 2.55(c),配位数为 4。若 F^- 作简单立方堆积, Ca^{2+} 填于半数的立方体空隙中,则构成 $[\text{CaF}_8]$ 立方体,故 Ca^{2+} 的配位数为 8,立方体之间共棱连接,见图 2.55(b)。从空间结构看 Ca^{2+} 构成一套完整的面心立方结构, F^- 构成了两套面心立方格子,它们在体对角线 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处互相穿插而成。

属于 CaF_2 型的化合物有 ThO_2 , CeO_2 , VO_2 , C-ZrO_2 等。

b. TiO_2 (金红石)型结构 金红石是 TiO_2 的一种稳定型结构,属四方晶系, $P \frac{4}{m}$ 空间群,其结构如图 2.56 所示。每个晶胞有 2 个 Ti^{4+} 离子,4 个 O^{2-} 离子;正负离子半径比为 0.45,配位数为 6:3,每个 O^{2-} 同时与 3 个 Ti^{4+} 键合,即每 3 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用一个 O^{2-} ;而 Ti^{4+} 位于晶胞的顶角和中心,即处在 O^{2-} 构成的稍有变形的八面体中心,这些八面体之间在(001)面上共棱边,但八面体间隙只有一半为钛离子所占据。

属于这类结构的还有 GeO_2 , PbO_2 , SnO_2 , MnO_2 , VO_2 , NbO_2 , TeO_2 及 MnF_2 , FeF_2 , MgF_2 等。

c. β -方石英(方晶石)型结构 方晶石为 SiO_2 高温时的同素异构体属立方晶系,其晶体结构如图 2.57 所示。 Si^{4+} 离子占据全部面心立方结点位置和立方体内相当于 8 个小立方体中心的 4 个。每个 Si^{4+} 同 4 个 O^{2-} 结合形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体;每个 O^{2-} 都连接 2 个对称的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,多个四面体之间相互共用顶点并重复堆垛而形成 β -方石英结构,故与球填充模型相比,这种结构中的 O^{2-} 排列是很疏松的。

SiO_2 虽有多种同素异构体,但其他的结构都可看成是由 β -方石英的变形而得。石英晶体中由于具有较强的 Si-O 键及完整的结构,因此具有熔点高、硬度高、化学稳定性好等特点。

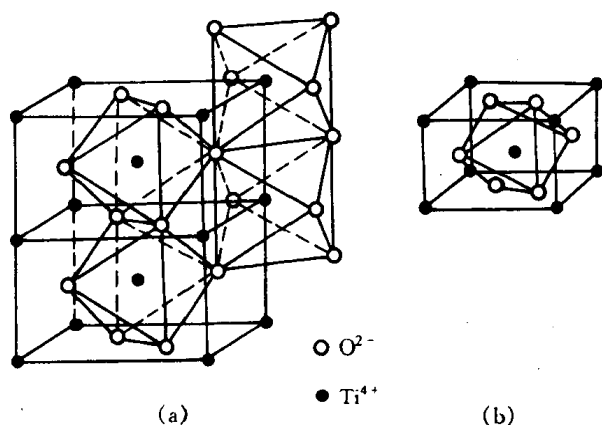


图 2.56 金红石(TiO_2)型结构
 (a) 负离子多面体图 (b) 晶胞图

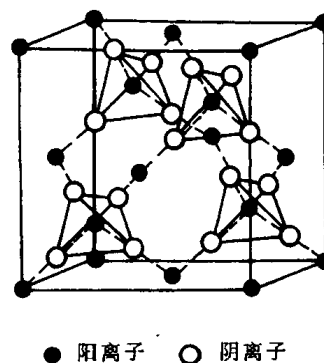


图 2.57 β -方石英结构

3. A_2B_3 型化合物结构

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为代表的刚玉型结构,是 A_2B_3 型的典型结构。

刚玉为天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体,呈红色的称红宝石(含铬),呈蓝色的称蓝宝石(含钛)。其结构属三方晶石, $R\bar{3}C$ 空间群。正负离子的配位数为 6:4, O^{2-} 近似作密排六方堆积, Al^{3+} 位于八面体间隙中,但只填满这种空隙的 2/3。铝离子的排列要使它们之间的距离最大,因此每三个相邻的八面体空隙,就有一个是有规则地空着,这样六层构成一个完整周期,如图 2.58 所示。从图中还可看到每个 O^{2-} 与 4 个 Al^{3+} 键合,即每一个 O^{2-} 同时被 4 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体所共有; Al^{3+} 与 6 个 O^{2-} 的距离有区别,其中 3 个距离较近为 0.189nm,另 3 个较远为 0.193nm。每个晶胞中有 4 个 Al^{3+} 和 6 个 O^{2-} 。

刚玉性质极硬,莫氏硬度 9,不易破碎,熔点 2050℃,这与结构中 Al-O 键的结合强度密切相关。属于刚玉型结构的化合物还有 Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 等。

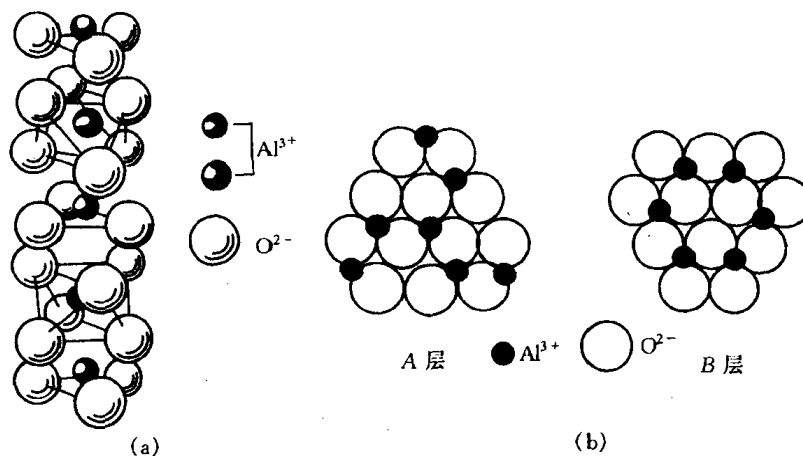


图 2.58 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构
(a) 晶格结构 (b) 密堆积模型

4. ABO_3 型化合物结构

a. CaTiO_3 (钙钛矿)型结构 钙钛矿又称灰钛石,系以 CaTiO_3 为主要成分的天然矿物,理想情况下为立方晶系,在低温时转变为斜方晶系。

图 2.59 为理想钙钛矿型结构的立方晶胞。 Ca^{2+} 和 O^{2-} 构成 fcc 结构, Ca^{2+} 在立方体的顶角, O^{2-} 在立方体的六个面心上;而较小的 Ti^{4+} 填于由 6 个 O^{2-} 所构成的八面体 $[\text{TiO}_6]$ 空隙中,这个位置刚好在由 Ca^{2+} 构成的立方体的中心。由组成得知, Ti^{4+} 只填满 $1/4$ 的八面体空隙。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体群相互以顶点相接, Ca^{2+} 则填于 $[\text{TiO}_6]$ 八面体群的空隙中,并被 12 个 O^{2-} 所包围,故 Ca^{2+} 的配位数为 12,而 Ti^{4+} 的配位数为 6,见图 2.59(b)所示。

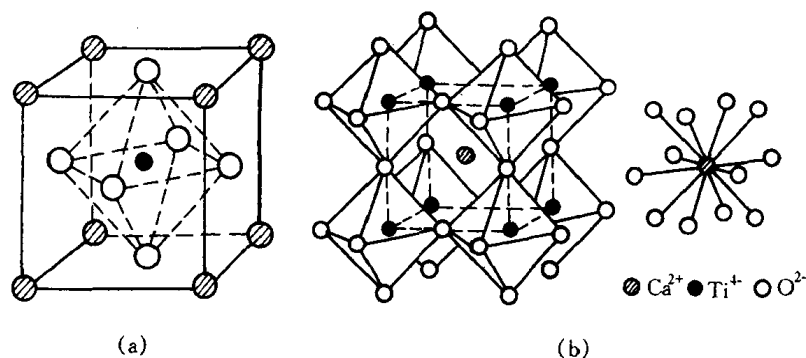


图 2.59 钙钛矿型结构
(a) 晶胞结构 (b) 配位多面体的连接和 Ca^{2+} 配位数为 12 的情况

从鲍林规则得知 $\text{Ti}-\text{O}$ 离子间的静电键强度 S 为 $\frac{2}{3}$,而 $\text{Ca}-\text{O}$ 离子间的 S 为 $\frac{1}{6}$,每个 O^{2-} 被 2 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体和 4 个 $[\text{CaO}_{12}]$ 立方八面体所共用, O^{2-} 的电价为 $\frac{2}{3} \times 2 + \frac{1}{6} \times 4 = 2$,即饱和,结构稳定。

属于钙钛矿型结构的还有 BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CaZrO_3 , PbZrO_3 , SrZrO_3 , SrSnO_3 等。

b. 方解石(CaCO_3)型结构 方解石属三方晶系, $R\bar{3}C$ 空间群,其结构如图 2.60 所示。每

个晶胞有 4 个 Ca^{2+} 和 4 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 络合离子。每个 Ca^{2+} 被 6 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 所包围, Ca^{2+} 的配位数为 6; 络合离子 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 中 3 个 O^{2-} 作等边三角形排列, C^{4+} 在三角形之中心位置, C—O 间是共价键结合; 而 Ca^{2+} 同 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 是离子键结合。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 在结构中的排布均垂直于三次轴。

属方解石型结构的还有 MgCO_3 (菱镁矿), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (白云石) 等。

5. AB_2O_4 型化合物结构

AB_2O_4 型化合物中最重要的化合物是尖晶石 (MgAl_2O_4)。

MgAl_2O_4 结构如图 2.61 所示, 属立方晶系, 面心立方点阵, $Fd3m$ 空间群。每个晶胞内有 32 个 O^{2-} , 16 个 Al^{3+} 和 8 个 Mg^{2+} 离子。 O^{2-} 呈面心立方密排结构, Mg^{2+} 的配位数为 4, 处在氧四面体中心; Al^{3+} 的配位数为 6, 居于氧八面体空隙中。其结构颇为复杂, 为了清楚起见, 可把这种结构看成是由 8 个立方亚晶胞所组成, 如图 2.62 所示, 它们在结构上又可分甲、乙两种类型。在甲型立方亚胞中, Mg^{2+} 位于单元的中心和 4 个顶角上 (相应于晶胞的角和面心), 4

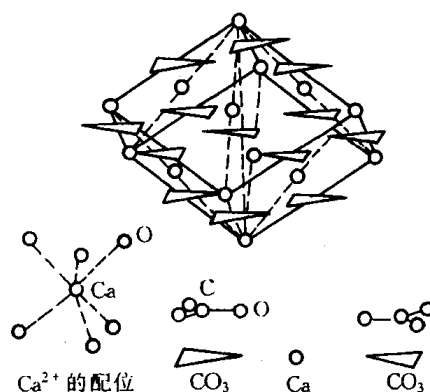


图 2.60 方解石结构

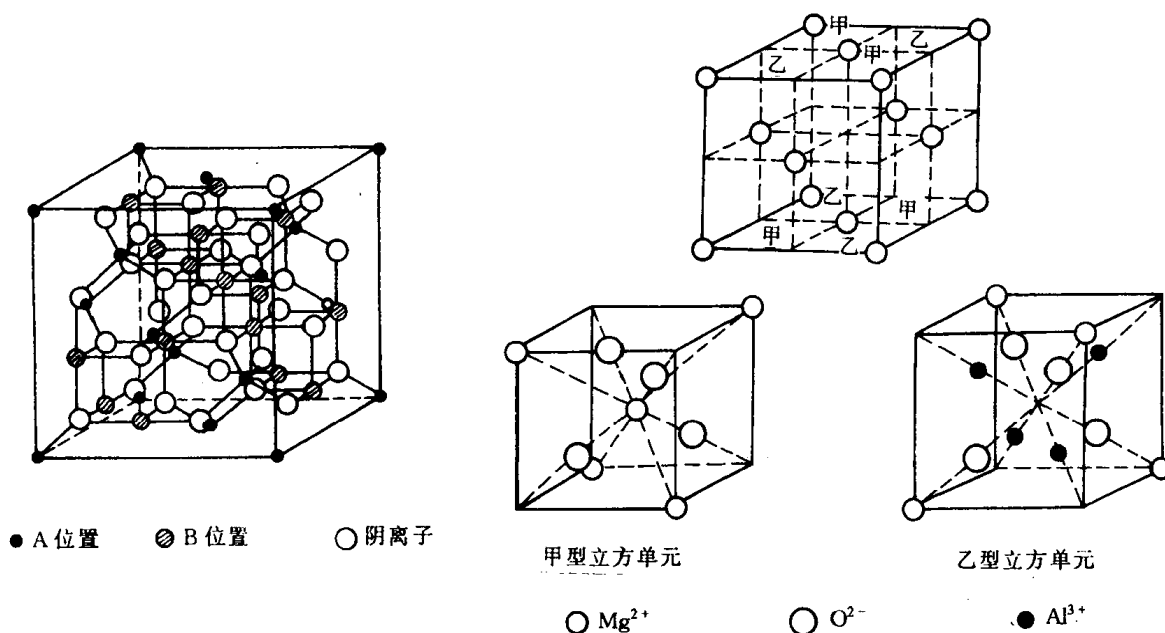


图 2.61 尖晶石的单位晶胞

图 2.62 MgAl_2O_4 结构中的小单元

个 O^{2-} 分别位于各条体对角线上距临空的顶角 $1/4$ 处。在乙型立方亚胞中, Mg^{2+} 处在 4 个顶角上, 4 个 O^{2-} 位于各条体对角线上距 Mg^{2+} 顶角的 $1/4$ 处, 而 Al^{3+} 位于 4 条体对角线上距临空顶角的 $1/4$ 处。若把 MgAl_2O_4 晶格看作是 O^{2-} 立方最密排结构, 八面体间隙有一半被 Al^{3+} 所填, 而四面体间隙则只有 $1/8$ 被 Mg^{2+} 所填。

按电价规则, $S_{\text{Al}^{3+}} = 3/6 = \frac{1}{2}$, $S_{\text{Mg}^{2+}} = 2/4 = \frac{1}{2}$, 这样每个 O^{2-} 离子的电价要由 4 个正离

子提供,其中3个为 Al^{3+} ,1个为 Mg^{2+} ,即3个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与1个 $[\text{MgO}_4]$ 四面体共顶连接,电价饱和,结构稳定。而且结构中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键, $\text{Mg}-\text{O}$ 键均为较强的离子键,故结合牢固,硬度硬,熔点高(2135°C),化学稳定性好。

属于尖晶石型结构的还有 ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 , FeAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , MnAl_2O_4 和 ZnAl_2O_4 等。

2.4.3 硅酸盐的晶体结构

硅酸盐晶体是构成地壳的主要矿物,它们也是制造水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料的主要原料。

硅酸盐的成分复杂,结构形式多种多样。但硅酸盐的结构主要由三部分组成,一部分是由硅和氧按不同比例组成的各种负离子团,称为硅氧骨干,这是硅酸盐的基本结构单元,另外两部分为硅氧骨干以外的正离子和负离子。因此,硅酸盐晶体结构的基本特点可归纳如下:

(1) 构成硅酸盐的基本结构单元是硅和氧组成的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体,如图 2.63 所示。在 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 中,4 个氧离子围绕位于中心的硅离子,每个氧离子有一个电子可以和其他离子键合。硅氧之间的平均距离为 0.160nm ,这个值比硅氧离子半径之和要小,说明硅氧之间的结合除离子键外,还有相当成分的共价键,一般视为离子键和共价键各占 50%。

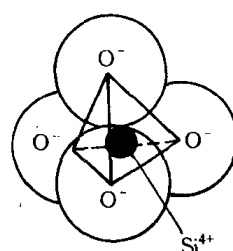


图 2.63 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体

(2) 按电价规则,每个 O^{2-} 最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体所共有。如果结构中只有一个 Si^{4+} 提供给 O^{2-} 电价,那么 O^{2-} 的另一个未饱和的电价将由其他正离子如 Al^{3+} , Mg^{2+} ……提供,这就形成各种不同类型的硅酸盐。

(3) 按第三规则, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中未饱和的氧离子和金属正离子结合后,可以相互独立地在结构中存在,或者可以通过共用四面体顶点彼此连接成单链、双链或成层状、网状的复杂结构,但不能共棱和共面连接,且同一类型硅酸盐中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体间的连接方式一般只有一种。

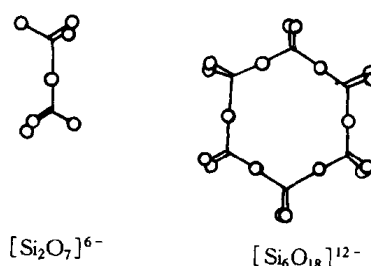
(4) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结合键通常并不是一条直线,而是呈键角为 145° 的折线。

所以,硅酸盐结构是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体结构单元以不同方式相互连成的复杂结构。因此其分类不能按化学上的正、偏硅酸盐来分,而是按照 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的不同组合,即按 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体在空间发展的维数来分。下面即来简单介绍孤岛状、组群状、链状、层状和骨架状硅酸盐的晶体结构。

1. 孤岛状硅酸盐

所谓孤岛状结构,是指在硅酸盐晶体结构中, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体是以孤立状态存在,即一个个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体只通过与其他正离子连接,而使化合价达到饱和时,就形成了孤立的或岛状的硅酸盐结构,又称原硅酸盐。它可以是单一四面体,成对四面体,也可以是环状四面体,如图 2.64 所示。正离子可是 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 等金属离子。

属于孤岛状硅酸盐结构的矿物有镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, 锆英石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 等。下面即以镁橄榄石为例说明该结构的



$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

图 2.64 岛状硅酸盐结构
(成对四面体,环状四面体)

特点。镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 属正交晶系, $P6nm$ 空间群。每个晶胞中有 4 个“分子”, 28 个离子。其中有 8 个镁离子, 4 个硅离子和 16 个氧离子。图 2.65 为镁橄榄石结构在(100)面投影图。为醒目起见, 位于四面体中心的 Si^{4+} 未画出。其结构的主要特点如下:

(1) 各 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体是单独存在的, 其顶角相间地朝上朝下。

(2) 各 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体只通过 $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$ 键连接在一起。

(3) Mg^{2+} 离子周围有六个 O^{2-} 离子位于几乎是正八面体的顶角, 因此整个结构可以看成是由四面体和八面体堆积而成的。

(4) O^{2-} 离子近似按照六方排列, 这是由于氧离子与大多数其他离子相比尺寸较大的缘故。氧离子成密堆积结构是许多硅酸盐结构的一个特征。

二价铁离子 Fe^{2+} 和钙离子 Ca^{2+} 可以取代镁橄榄石中的 Mg^{2+} , 而形成 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 或 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$ 橄榄石。

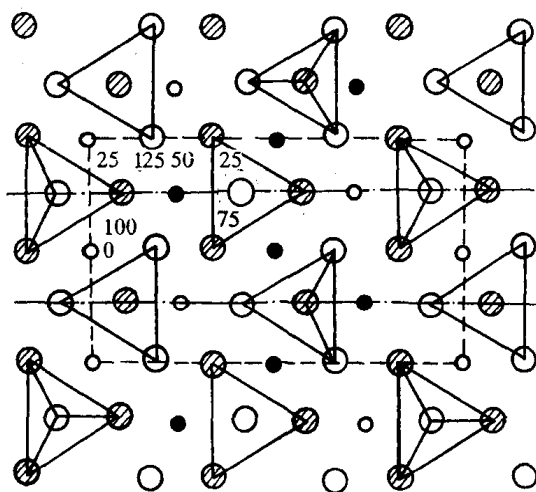


图 2.65 镁橄榄石结构在(100)面投影图

镁橄榄石结构紧密, 静电键也很强, 结构稳定, 熔点高达 1890°C , 是碱性耐火材料中的重要矿物相。

2. 组群状硅酸盐晶体结构

组群状结构是指由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 通过共用氧(桥氧)相连生成的 2 个、3 个、4 个或 6 个硅氧组群(见图 2.66)。这些组群之间再由其他正离子按一定的配位形式构成硅酸盐结构。下面以绿柱石 $\text{Ba}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 为例来说明这类结构的特点。

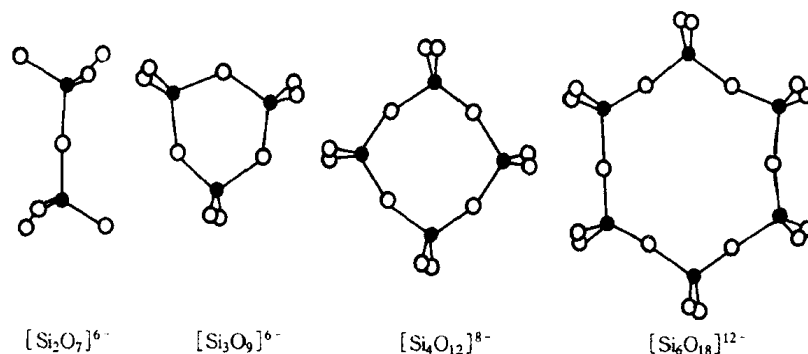


图 2.66 孤立的有限硅氧四面体群的各种形状

绿宝石 $\text{Ba}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构属六方晶系, $P6/mcc$ 空间群。图 2.67 是其 $\frac{1}{2}$ 晶胞投影。其基本结构单元是 6 个硅氧四面体形成的六节环, 这些六节环之间靠 Al^{3+} 和 Be^{2+} 离子连接, Al^{3+} 的配位数为 6, 与硅氧网络的非桥氧形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体; Be^{2+} 配位数为 4, 构成 $[\text{BeO}_4]$ 四面体。环与环相叠, 上下两层错开 30° 。从结构上看, 在上下叠置的六节环内形成了巨大的通道, 可贮有 K^+ , Na^+ , Cs^+ 离子及 H_2O 分子, 使绿宝石结构成为离子导电的载体。

具有优良抗热震性能的堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 的结构与绿宝石相似, 只是在六节环中

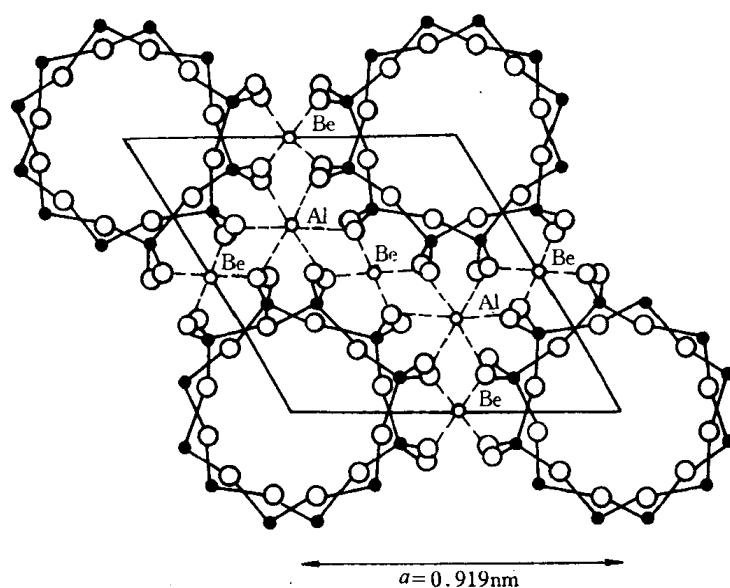


图 2.67 绿宝石的结构

有一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代,环外的 (Ba_3Al_2) 被 (Mg_2Al_3) 所取代而已。

3. 链状硅酸盐

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体通过桥氧的连接,在一维方向伸长成单链或双链,而链与链之间通过其他正离子按一定的配位关系连接就构成了链状硅酸盐结构(见图 2.68)。

单链结构单元的分子式为 $[\text{SiO}_3]^{2n-}$ 。一大批陶瓷材料具有这种单链结构,如顽辉石 $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$,透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$,锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$,顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。在单链状结构中由于 $\text{Si}-\text{O}$ 键比链间 $\text{M}-\text{O}$ 键强得多,因此链状硅酸盐矿物很容易沿链间结合较弱处裂成纤维。

双链的结构单元分子式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6n-}$ 。透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,斜方角闪石 $(\text{Mg},\text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,硅线石 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ 和莫来石 $\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\cdot\text{Si}_{1-x}\text{O}_5-x/2]_{(x=0.25\sim0.40)}$ 及石棉类矿物都属双链结构。

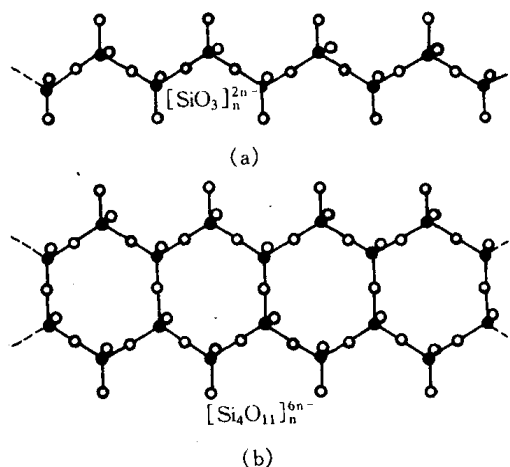


图 2.68 链状硅酸盐结构

(a) 单链 (b) 双链

4. 层状结构硅酸盐

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的某一个面(由 3 个氧离子组成)在平面内以共用顶点的方式连接成六角对称的二维结构即为层状结构。它多为二节单层,即以两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的连接为一个重复周期,且它有 1 个氧离子处于自由端,价态未饱和,称为活性氧,将与金属离子(如 Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ 等)结合而形成稳定的结构,如图 2.69 所示。在六元环状单层结构中, Si^{4+} 分布在同一高度,单元大小可在六元环层中取一个矩形,结构单元内氧与硅之比为 10:4,其化学式可写成 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。

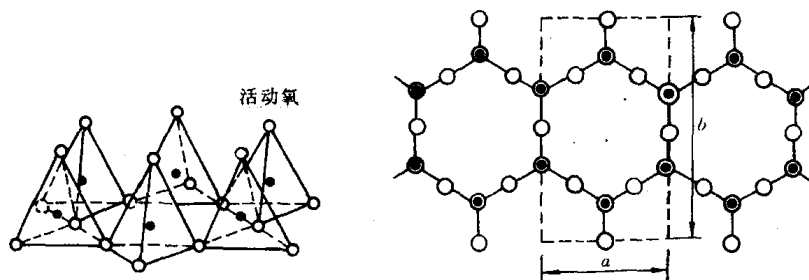


图 2.69 层状硅酸盐中的四面体

当活性氧与其他负离子一起与金属正离子如 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} 等相连接, 构成 $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体层。它与四面体层相连接就构成双层结构; 若八面体层的两侧各与四面体层结合的硅酸盐结构称为三层结构。

在层状硅酸盐结构中, 层内 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Me}-\text{O}$ 键要比层与层之间分子键或氢键强得多, 因此这种结构容易从层间剥离, 形成片状解理。

具有层状结构的硅酸盐矿物高岭土 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 为典型代表, 此外还有滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 蒙脱石 $(\text{M}_x \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 等。

5. 架状硅酸盐

当 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连成无限六元环状, 层中未饱和氧离子交替指向上或向下, 把这样的层叠置起来, 使每两个活性氧为一个公共氧所代替, 就可以得到架状结构硅酸盐。这个结构的特点是每个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的氧离子全部都被共用。因此, 架状结构的硅氧结构单元化学式为 SiO_2 。

典型的架状结构硅酸盐是石英及其各种变种 (见图 2.57), 还有长石 ($\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}$) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, 霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ 和沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。

2.5 共价晶体结构

元素周期表中 IV, V, VI 族元素、许多无机非金属材料 and 聚合物都是共价键结合。共价晶体的共同特点是配位数服从 $8-N$ 法则, N 为原子的价电子数, 这就是说结构中每个原子都有 $8-N$ 个最近邻的原子。这一特点就造成共价键结构具有饱和性。

共价晶体最典型代表是金刚石结构, 如图 2.70 所示。金刚石是碳的一种结晶形式。这

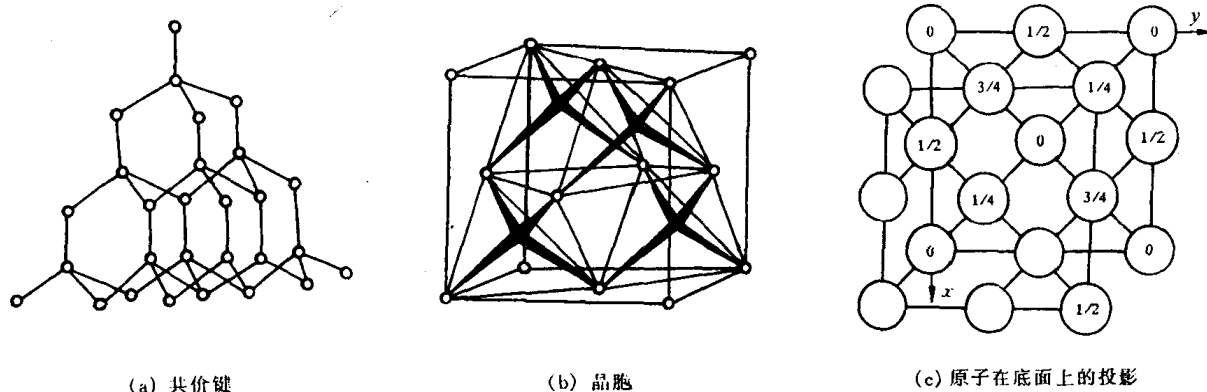


图 2.70 金刚石型结构

里,每个碳原子均有 4 个等距离(0.154nm)的最近邻原子,全部按共价键结合,符合 8-N 规则。其晶体结构属于复杂的面心立方结构,碳原子除按通常的 fcc 排列外,立方体内还有 4 个原子,它们的坐标分别为 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$,相当于晶内其中 4 个四面体间隙中心的位置。故晶胞内含 8 个原子。实际上,该晶体结构可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移 $\frac{1}{4}$ 距离穿插而成。

具有金刚石型结构的还有 α -Sn, Si, Ge。另外, SiC, 闪锌矿(ZnS)等晶体结构与金刚石结构也完全相同,只是在 SiC 晶体中硅原子取代了复杂立方晶体结构中位于四面体间隙中的碳原子,即一半原碳原子占据位置被 Si 原子取代;而在闪锌矿(ZnS)中, S 离子取代了 fcc 结点位置的碳原子, Zn 离子则取代了 4 个四面体间隙中的碳原子而已。

图 2.71 为 As, Sb, Bi 的晶体结构。它属菱方结构(A_7),配位数为 3,即每个原子有 3 个最近邻的原子,以共价键方式相结合并形成层状结构,层间具有金属键性质。

图 2.72 为 Se, Te 的三角晶体结构(A_8)。它的配位数为 2,每个原子有 2 个近邻原子,以共价键方式相结合。原子组成呈螺旋分布的链状结构。

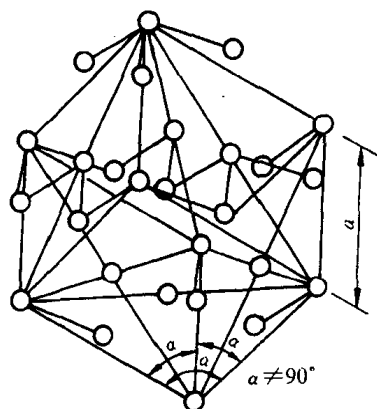


图 2.71 第 V A 族元素 As, Sb, Bi 的晶体结构

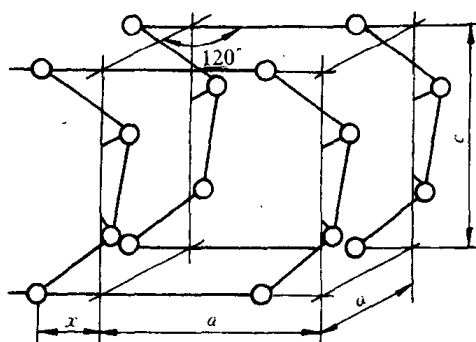


图 2.72 Se 和 Te 的晶体结构

2.6 聚合物的晶态结构

聚合物聚集态结构亦称三次结构。它是指在分子间力作用下大分子相互敛集在一起所形成的组织结构。聚合物聚集态结构分为晶态结构和非晶态(无定形)结构两种类型,且有两个不同于低分子物质聚集态的明显特点:

(1) 聚合物晶态总是包含一定量的非晶相;

(2) 聚合物聚集态结构不但与大分子链本身的结构有关,如聚合物一次和二次结构规则、简单的及分子间作用力强的大分子有利于结晶,分子链越长,则结晶越困难;而且还强烈地依赖于外界条件,如温度对结晶过程有很大影响,应力也可加速结晶。

也正因为是大分子结构的缘故,带来高分子结晶结构的特征,例如,高分子的结晶是分子的结晶;结晶速度慢和结晶不完整性;晶内存在大量的缺陷;一个大分子可以贯穿若干个晶胞,

甚至可从结晶区到非晶区再穿入结晶区等,这就使其晶态结构要比小分子复杂得多。

2.6.1 聚合物的晶体形态

聚合物的晶态多种多样,主要有单晶、片晶、球晶、树枝状晶、孪晶、纤维状晶和串晶等。

1. 高分子单晶

通常只能在特殊条件下得到高分子单晶。例如,从浓度在 0.01% 以下的极稀溶液中缓慢结晶可以获得具有规则外形的薄片状晶体。在电镜下可以直接观察到它们的厚度通常在 10nm 左右,大小从几个微米至几十微米,甚至更大。

2. 高分子球晶

球晶是高分子多晶体的一种主要形式,它可以从浓溶液或熔体冷却结晶时获得。当它的生长不受阻碍时其外形呈球状。其直径通常在 0.5 至 100 μm 之间,大的甚至可达 cm 数量级。较大的球晶(5 μm 以上)很容易在光学显微镜下观察到。

球晶的光学特征是在偏光显微镜下观察到黑十字消光图案(即 Maltese Cross),有时在消光黑十字上还重叠有一系列同心圆环状消光图案。

对球晶的生长过程,已进行了很多研究。图 2.73 形象地描绘了球晶生长各阶段的情况。成核初始阶段它只是一个多层片晶(见图 2.73(a)),然后逐渐向外张开生长(见图 2.73(b),(c)),不断分叉生长成捆束状形式(见图 2.73(d)),最后形成球状晶体(见图 2.73(e))。实际上这还属早期阶段,最后的球晶通常还要大得多。详细的球晶结构示意图见图 2.74。

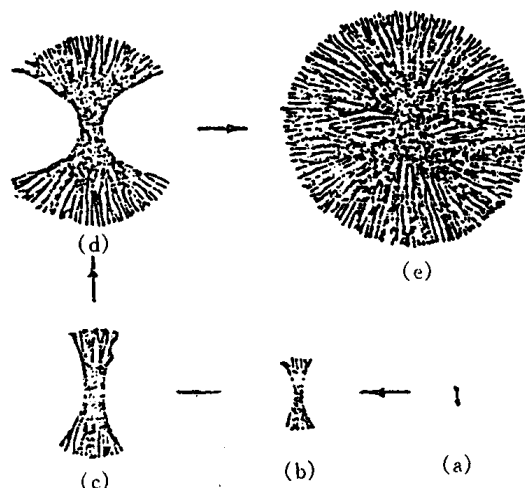


图 2.73 球晶生长过程示意图

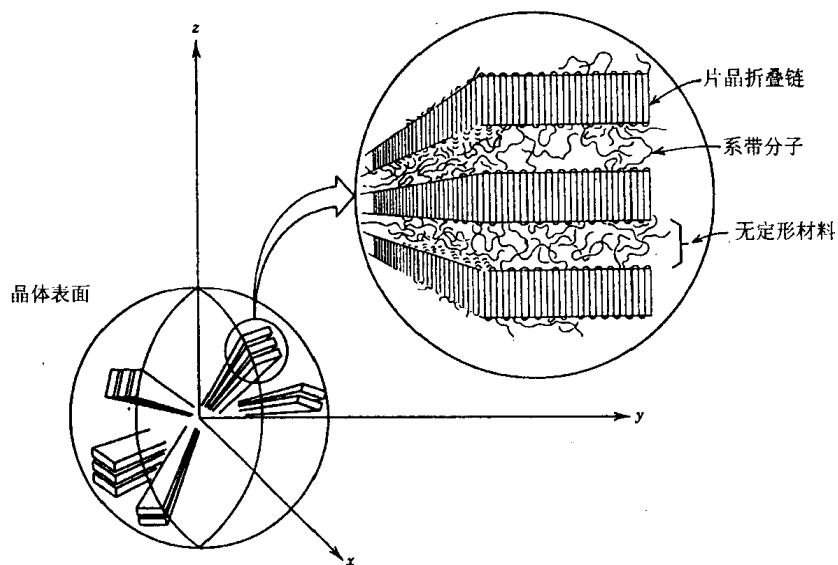


图 2.74 球晶结构的详细示意图

3. 高分子树枝状晶

当结晶温度较低或溶液浓度较大,或相对分子质量过大时,高分子从溶液析出结晶时不再形成单晶,结晶的过度生长会产生较复杂的结晶形式。这时高分子的扩散成为结晶生长的控制因素,突出的棱角在几何学上将比生长面上邻近的其他点更为有利,能从更大的立体角接受结晶分子,所以棱角处倾向于在其余晶粒前头向前生长变细变尖,更增加树枝状生长的倾向,最终形成树枝状晶。

4. 高分子串晶

串晶也称 Shish-Kabab 结构。最早是在高分子溶液边搅拌边结晶中形成。在电子显微镜下观察,串晶貌如串珠,因而得名。这种高分子串晶具有伸直链结构的中心线,中心线周围间隔地生长着折叠链的晶片,其模型见图 2.75。搅拌速度越快,高分子在结晶过程中受到的切应力就越大,所形成串晶中伸直链晶体的比例就越大。晶体的熔点也增高。这种晶体因具有伸直链结构的中心线,所以提供了材料的高强度、抗溶剂和耐腐蚀等优良性能。例如聚乙烯串晶的断裂强度为 374.4MPa,延伸率为 22%,弹性模量相当于普通聚乙烯纤维的 6 倍,达 1999.2MPa。在高速挤出淬火所获得的高分子薄膜中也发现有串晶结构,这种薄膜的模量和透明度提高很大。所以高分子串晶的发现对于纤维的纺丝和薄膜的成型等工艺过程中结构与性能关系的了解具有重要的实际意义。

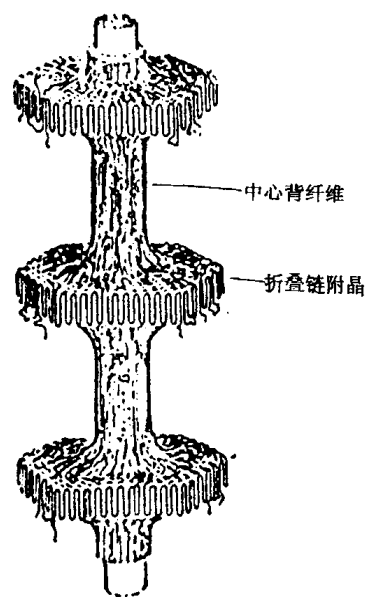


图 2.75 串晶的结构示意图

5. 伸直链晶体

高分子在高温高压下结晶时,有可能获得由完全伸展的高分子链平行规则排列而成的伸直链片晶,片晶厚度与分子链的长度相当。例如,聚乙烯在温度高于 200℃,压力大于 405.3MPa 下,进行结晶时,就得到伸直链片晶。所得到的片晶熔点为 140.1℃,结晶度为 97%,密度超过 0.99g/cm³。片晶厚度达 10³nm~10⁴nm,基本上等于伸直了的分子链长度。厚度与相对分子质量分布相当,而且不随热处理条件的变化而变化。所以现在认为伸直链结构是高分子中热力学上最稳定的一种聚集态结构。

2.6.2 聚合物晶态结构的模型

随着人们对高分子晶体的认识的逐渐深入,在实验的基础上提出了各种各样的模型,试图解释观察到的各种实验现象,进而探讨结晶

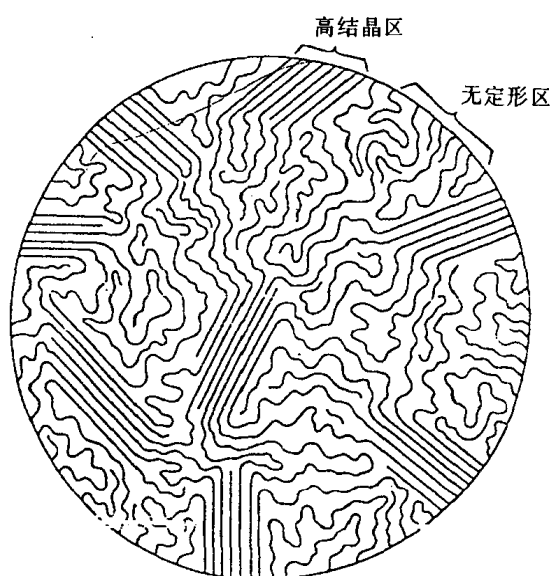


图 2.76 半结晶高分子的
缨状微束模型示意图

结构与高分子性能之间的关系。

(1) 缨状微束模型。它是 Bryant 在 1947 年提出的。他们用 X 射线研究了很多结晶型高分子,结果否定了以往关于高分子无规线团杂乱无章的聚集态概念,证明不完善结晶结构的存在,并认为结晶高分子中晶区与非晶区互相穿插同时存在,见图 2.76。这个模型有时也称为两相模型。它解释了 X 射线衍射和其他很多实验观察的结果,如高分子的密度比晶胞的密度小是因为两相共存的结果;高分子拉伸后,由于微晶的取向使得 X 射线衍射图上出现圆弧形;由于微晶大小的差异使得结晶高分子在熔融时存在一定大小的熔限;由于非晶区比晶区的可渗透性大造成化学反应和物理作用的不均匀性;拉伸高分子的光学双折射现象是由于非晶区中分子链取向的结果。

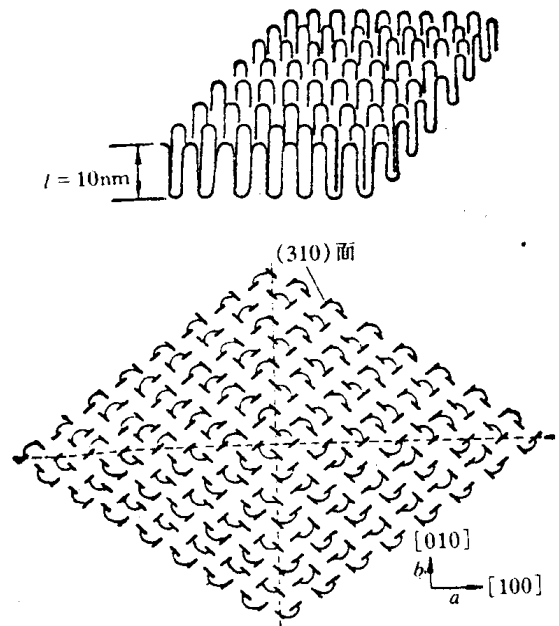


图 2.77 Keller 近邻规则折叠链结构模型

(2) 折叠链模型。折叠链模型认为在聚合物晶体中,大分子链是以折叠的形式堆砌起来,如图 2.77 所示。

(3) 伸直链模型。对聚乙烯和聚四氟乙烯等不带侧基的高分子化合物,在极高压下结晶

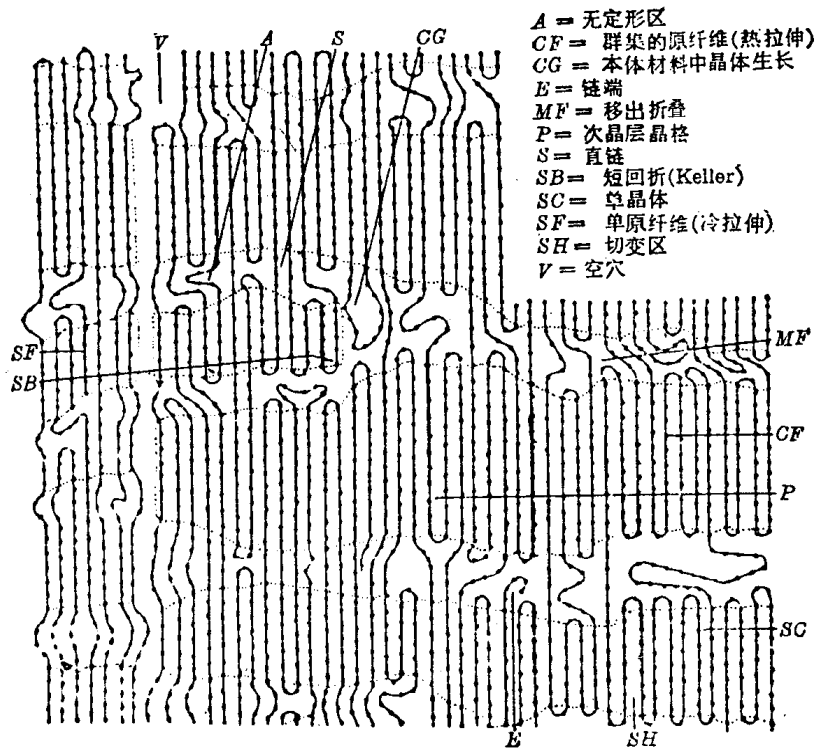


图 2.78 霍斯曼模型

的大分子链垂直排列在片晶中。

(4) 串晶的结构模型。它是伸直链和折叠链的组合结构。

(5) 球晶的结构模型。多层片晶是聚合物中常见的一种结构单元。若大量多层片晶以晶核为中心,以相同的速率辐射型生长,则形成球状多晶聚集体。

(6) Hosemann 模型。由于各种结晶模型都有其片面性,为此 R. Hosemann 综合了各种结晶模型,提出了一种折中的模型。见图 2.78。它综合了在高分子晶态结构中所可能存在的各种形态。因而特别适用于描述半结晶高分子中复杂的结构形态。

2.6.3 聚合物晶体的晶胞结构

具有各种构象的分子链是如何被堆砌到晶格中去的,通过电镜和 X 射线衍射实验可进一步研究聚合物的晶胞结构。

聚合物晶胞中,沿大分子链的方向和垂直于大分子链方向的原子间距是不同的,使得聚合物不能形成立方晶系。由 X 射线结构分析,可以求出晶胞的具体参数和晶体的类型。一般取大分子链的方向为晶胞的 c 轴。晶胞结构和参数与大分子链的化学结构、构象及结晶条件有关。例如,聚乙烯的稳定晶型是正交晶系,但拉伸时能形成三斜或单斜晶型;全同立构聚丙烯在不同的温度下结晶,可形成单斜六方和菱方三种晶型。

图 2.79 为聚乙烯的晶体结构。右图为与聚乙烯结晶的纤维轴(c 轴)平行的平面上和垂直平面上的投影。若在纤维轴方向上看分子链的堆砌时,则分子链的水准线全部一致。聚乙烯的晶格属斜方晶系,晶格常数 a 为 0.74nm , b 为 0.492nm , c 为 0.253nm ;两条分子链贯穿一个晶胞。

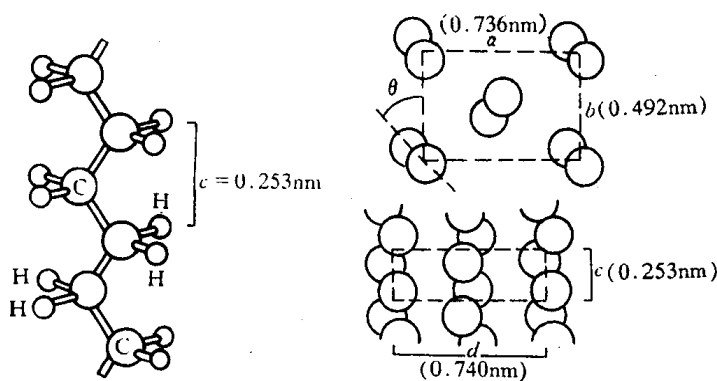


图 2.79 聚乙烯分子的形态和在晶胞中的排列

图 2.80 为纤维素葡萄糖单元的晶体结构。它属单斜晶系,(a)图为垂直 b 轴,(b)图为垂直 a 轴的平面投影。(a)图中每个晶胞贯穿两条平行于 b 轴,且上下呈相反方向的分子链。各条分子链中的所有原子间的距离相当于主价键的长度,C—C 键为 0.154nm ,C—O 键为 0.145nm 。位于晶胞中央和角上的分子链,沿 a 轴方向形成氢链,两个羟基间的距离为 0.26nm ,即只要把这两条分子链的高度上下错开半个葡萄糖剩基,氢链就可形成。

图 2.81 为尼龙类的晶体结构。尼龙 6 晶胞两侧分子链与中央分子链成反向平行,所有的酰胺基都参与氢键的形成。在与此相应的尼龙 77 的结晶中,单键 HN—CH_2 和 $\text{CH}_2\text{—CO}$ 的内旋转角,由 T 型移动了位置而采取缩短的(γ 型)构象,因此所有的酰胺基仍然能建立氢键。尼龙 66 与尼龙 77 不同,虽然具有完全伸直的(α 型)构象,但薄片平面内分子链的水平线相继错开,同时,薄片间的薄片水平面也依次错开,并由此形成氢键。

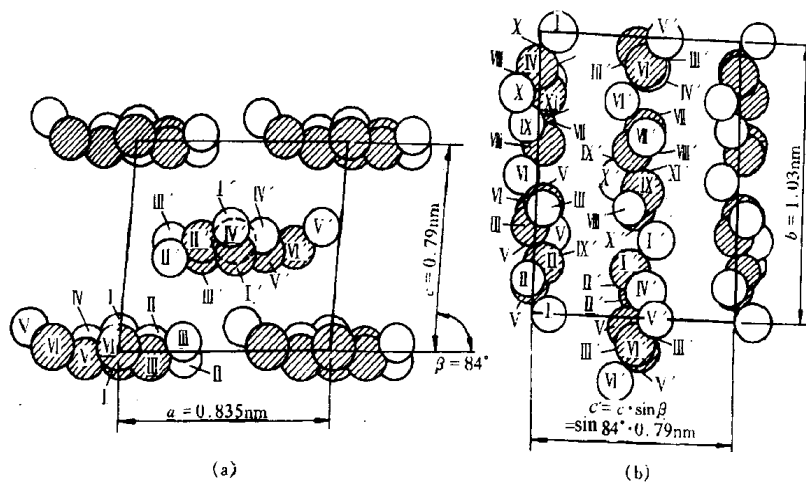


图 2.80 纤维素葡萄糖单元在晶胞中的排列

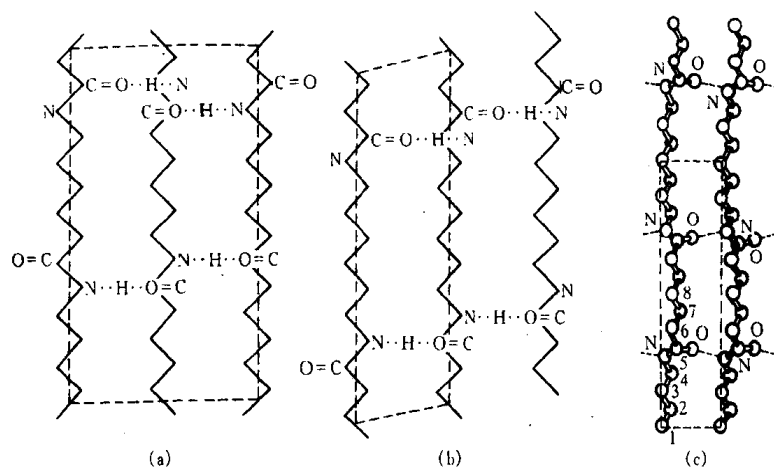


图 2.81 尼龙类的结晶结构中分子薄片的形成点线表示氢键,虚线表示一个晶胞
(a) 尼龙 6(反向平行) (b) 尼龙 66 (c) 尼龙 77(γ 型)

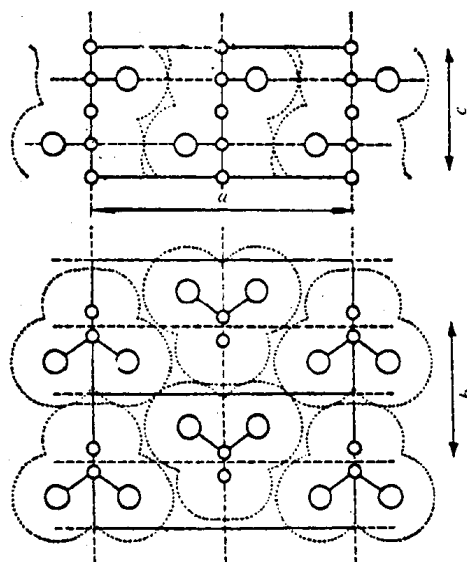


图 2.82 聚氯乙烯的结晶结构
大圆圈表示氯原子的位置,点线表示范德华接触,虚线表示属于斜方晶系的晶胞,
晶格常数为 $a = 1.06\text{nm}$, $b = 0.54\text{nm}$, c (纤维周期) $= 0.51\text{nm}$ 。

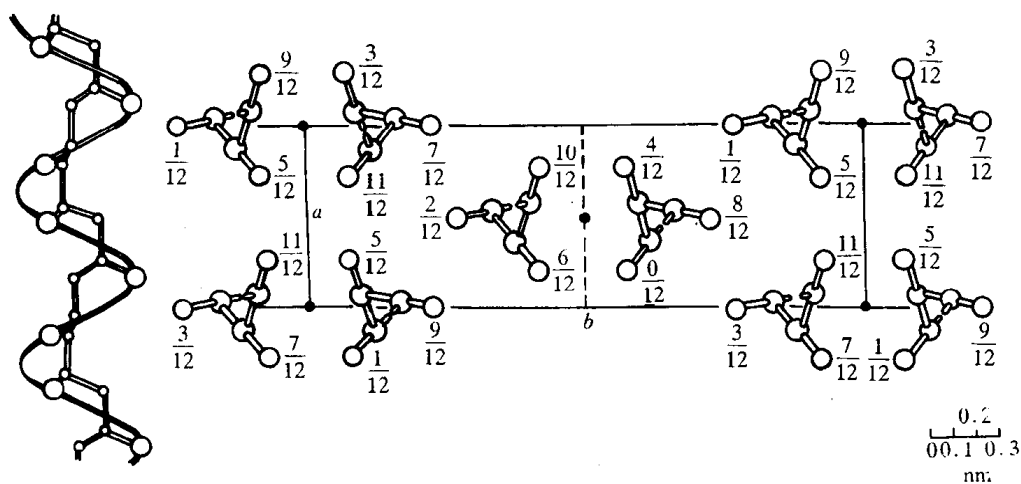


图 2.83 聚丙烯分子的形态和在晶胞中的排列

图 2.82 为间同立构型聚氯乙烯的晶体结构。

图 2.83 为全同立构型聚丙烯的晶体结构。

一些聚合物在 25℃ 的晶胞参数和结构如表 2.14 所列。

表 2.14 某些高分子化合物在 25℃ 的晶胞参数和晶体形状

聚 合 物	晶 胞 中 单基数目	晶胞参数/nm			螺旋	晶系
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
聚乙烯	2	0.736	0.492	0.2534	—	斜方
间同聚氯乙烯	4	1.040	0.530	0.510	—	斜方
聚异丁烯	16	0.694	1.196	1.863	8/5	斜方
全同聚丙烯(α型)	12	0.665	2.096	0.650	3/1	单斜
全同聚丙烯(β型)	—	0.647	1.071	—	3/1	假六方
全同聚丙烯(γ型)	3	0.638	0.638	0.633	3/1	三斜
间同聚丙烯	8	1.450	0.581	0.73	4/1	斜方
全同聚乙烯基环己烷	16	2.19	2.19	0.65	4/1	正方
全同聚邻甲基苯乙烯	16	1.901	1.901	0.810	4/1	正方
全同聚-1-丁烯(1型)	18	1.769	1.769	0.650	3/1	三斜
全同聚-1-丁烯(2型)	44	1.485	1.485	2.060	11/1	正方
全同聚-1-丁烯(3型)	—	1.249	0.896	—	—	斜方
全同聚苯乙烯	18	2.208	2.208	0.663	3/1	三斜

2.7 非晶态结构

固态物质除了上述讨论的各类晶体外,还有一大类称为非晶体。从内部原子(或离子、分子)排列的特征来看,晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列,即存在长程有序;

而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点。

非晶态物质包括玻璃、凝胶、非晶态金属和合金、非晶态半导体、无定型碳及某些聚合物等。若分类的话,非晶态物质可分为玻璃和其他非晶态两大类。所谓玻璃,是指具有玻璃转变点(玻璃化温度)的非晶态固体。玻璃与其他非晶态的区别就在于有无玻璃转变点。

玻璃包括非晶态金属和合金(也称金属玻璃),实际上是从一种过冷状态液体中得到的。对于有可能进行结晶的材料,决定液体冷却时是否能结晶或形成玻璃的外部条件是冷却速度,内部条件是粘度。如果冷却速率足够高,任何液体原则上都可以转变为玻璃。特别是对那些分子结构复杂、材料熔融态时粘度很大即流体层间的内摩擦力很大或者是结晶动力学迟缓的物质,冷却时原子迁移扩散困难,则晶体的组成过程很难进行,容易形成过冷液体。随着温度的继续下降,过冷液体的粘度迅速增大,原子间的相互运动变得更加困难,所以当温度降至某一临界温度以下时,即固化成玻璃。这个临界温度称为玻璃化温度 T_g 。一般 T_g 不是一个确定的数值,而是随冷却速度变化的温度区间,通常在 $\left(\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}\right) T_m$ (熔点) 范围内。

在这方面,金属、陶瓷和聚合物有较大的区别。金属材料由于其晶体结构比较简单,且熔融时的粘度小,冷却时很难阻止结晶过程的发生,故固态下的金属大多为晶体;但如果冷速很快时,如利用模冷技术,充分发挥热传导机制的导热能力,可获得 $10^5 \sim 10^{10} \text{ K/s}$ 的冷却速度,能阻止某些合金的结晶过程,此时,过冷液态的原子排列方式保留至固态,原子在三维空间则不呈周期性的规则排列,如铁基非晶磁性材料就是这样制得的。随着现代材料制备技术的发展,蒸镀、溅射、激光、溶胶凝胶法和化学镀法也可以获得玻璃相和非晶薄膜材料。有关非晶态的形成和非晶合金的性能还将在 9.3.1 和 9.3.3 节中进一步讨论。

陶瓷材料晶体一般比较复杂,特别是能形成三维网络的 SiO_2 等。尽管大多数陶瓷材料可进行结晶,但也有一些是非晶体,这主要是指玻璃和硅酸盐结构。硅酸盐的基本结构单元是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体(见图 2.63),其中 Si 离子处在 4 个氧离子构成的四面体间隙中。值得注意的是这里每个氧离子的外层电子不是 8 个而是 7 个。为此,它或从金属原子那里获得电子,或再和第二个硅原子共用一个电子对,于是形成多个四面体群。对纯 SiO_2 ,没有金属离子,每个氧都作为氧桥连接着 2 个硅离子。若 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体可以在空间无限延伸,形成长程的有规则网络结构,这就是前面讨论石英晶体结构;若 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体在三维空间排列是无序的,不存在对称性及周期性,这就是石英玻璃结构。图 2.84 是石英晶体及无规则网络的石英玻璃结构示意图。

高聚物也有晶态和非晶态之分。高聚物的结晶在结构上存在以下两方面困难:

(1) 大分子的结晶很少有简单的基元;

(2) 已有链段在不断开键,在不重新形成的条件下,欲实现规则重排只能通过所有各链段的缓慢扩散来完成。因此,细长、柔软而结构复杂的高分子链很难形成完整的晶体。大多数聚合物容易得到非晶结构,结晶只起次要作用。

高分子非晶态可以以液体、高弹性或玻璃体存在,高分子的玻璃化转变将在 9.3.4 节进一步谈及。它们共同的结构特点是只具有近程有序。无规立构聚苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、未拉伸的橡胶及从熔融态淬火的聚对苯二甲酸乙二酯等的广角 X 射线衍射花样只呈现一个弥散环就是实验证据。

在分子结构研究初期,由于缺乏研究手段,对非晶态结构的研究进行得很少。当时把高

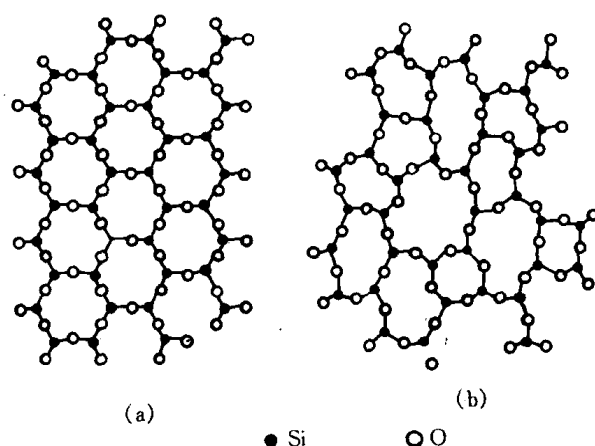


图 2.84 按无规则网络结构学说的结构模型示意图

(a) 石英晶体结构模型 (b) 石英玻璃结构模型

分子非晶态看成是由高分子链完全无规则缠结在一起的“非晶态毛毡”。利用这种模型比较成功地建立了橡胶的弹性理论,因此这种模型曾被广泛引用。随着晶态结构研究的发展,特别是1957年Keller提出折叠链模型并迅速被很多人所接受以后,对“非晶态毛毡”模型产生了怀疑,因为它无法解释有些高分子(如聚乙烯)几乎能瞬时结晶的实验事实。电子显微镜观察发现,非晶态结构中可能存在某种局部有序的束状或球状结构。具有代表性的模型有Yeh于1972年提出的折叠链缨状胶束粒子模型,简称两相球粒模型。这种模型说明,非晶态高分子存在着一定程度的局部有序,由粒子相和粒间相两部分组成。粒子又可分成有序区(OD)和粒界区(GB)两部分。OD的大小约为2~4nm,分子链是互相平行排列的,其有序程度与热历史、链结构和范德华相互作用等因素有关。有序区周围有1~2nm大小的粒间区,由折叠链的弯曲部分构成。而粒间相(IG)则由无规线团、低分子物、分子链末端和连结链组成,尺寸约为1~5nm,见图2.85(a)。另一种是Vollmert提出的分子链互不贯穿,各自成球的塌球模型,见图2.85(b)。还有一种是W. Pechhold等提出的非晶链束整体曲折的曲棍状模型,见图2.85(c)。

另一方面,P.J. Flory于1949年用统计热力学的观点推导出无规线团模型,见图2.85(d)。这种模型说明非晶固体中的每一根高分子链都取无规线团的构象,各高分子链之间可以相互贯通,它们之间可以缠结,但并不存在局部的有序的结构,因而非晶态高分子在聚集态结构上是均相的。

无规线团模型也有很多实验证据。比较重要的有:

(1) 橡胶的弹性理论就是利用链末端距高斯分布函数,假设形变具有放射性得到了应力-应变关系式。当形变比较小时,理论与实验结果符合很好。这就间接证明了处于非晶态的弹性体的分子链构象为无规线团。而且实验证明橡胶的弹性模量和应力-温度系数关系并不随稀释剂的加入而有反常的改变,说明非晶态弹性体的结构是均匀的、无远程有序的。

(2) 用高能辐射使在本体和溶液中的非晶态高分子分别发生交联,实验结果并未发现本体体系中发生分子内交联的倾向比溶液中更大,说明本体中并不存在诸如紧缩的线团或折叠链那些局部有序结构。

(3) 人们已经用中子散射等技术测定了聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯,以及相应的氘代聚合物等非晶态高分子在 T_g 温度以下的分子尺寸。它们的旋转半径与在 θ 溶剂中测得的数值

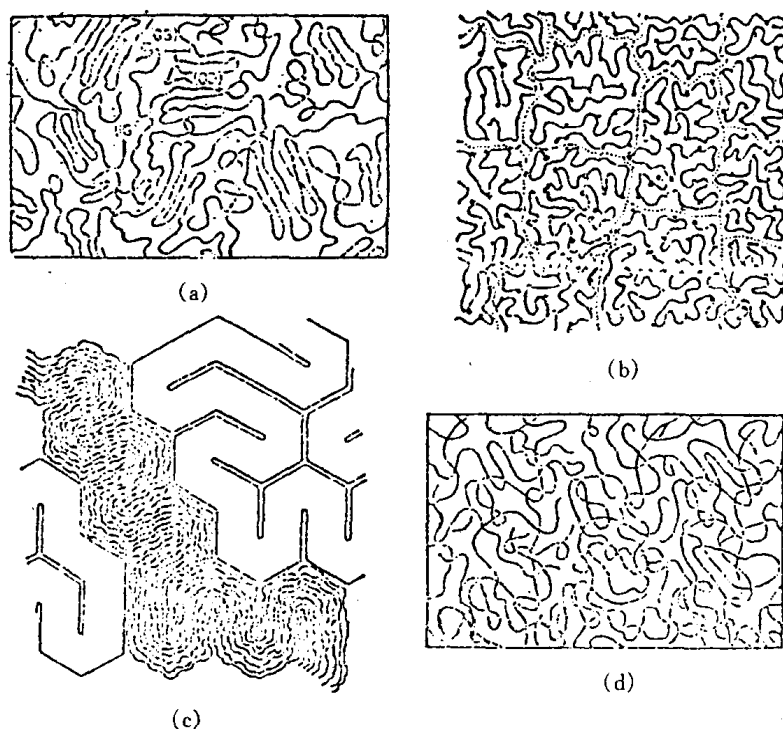


图 2.85 聚合物的几种非晶结构模型

相同,第二维利系数 A_2 也等于零。说明高分子链在 T_g 以下的非晶态中具有无规线团的形态,其尺寸等于无扰尺寸,从而证实了 Flory 的无规线团模型。

最后需指出两点:

(1) 固态物质虽有晶体和非晶体之分,但并不是一成不变的,在一定条件下,两者是可以相互转换的。例如,非晶态的玻璃经高温长时间加热后可获得结晶玻璃;而通常呈晶态的某些合金,若将其从液态快速冷凝下来,也可获得非晶态合金。

(2) 正因为非晶态物质内的原子(或离子、分子)排列在三维空间不具有长程有序和周期性,故决定它在性质上是各向同性的,并且熔化时没有明显的熔点,而是存在一个软化温度范围。

第3章 晶体缺陷

在实际晶体中,由于原子(或离子、分子)的热运动,以及晶体的形成条件、冷热加工过程和其他辐射、杂质等因素的影响,实际晶体中原子的排列不可能那样规则、完整,常存在各种偏离理想结构的情况,即晶体缺陷。晶体缺陷对晶体的性能,特别是对那些结构敏感的性能,如屈服强度、断裂强度、塑性、电阻率、磁导率等有很大的影响。另外晶体缺陷还与扩散、相变、塑性变形、再结晶、氧化、烧结等有着密切关系。因此,研究晶体缺陷具有重要的理论与实际意义。

根据晶体缺陷的几何特征,可以将它们分为三类:

(1)点缺陷:其特征是在三维空间的各个方面上尺寸都很小,尺寸范围约为一个或几个原子尺度,故称零维缺陷,包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子等;

(2)线缺陷:其特征是在两个方向上尺寸很小,另外一个方向上延伸较长,也称一维缺陷,如各类位错;

(3)面缺陷:其特征是在一个方向上尺寸很小,另外两个方向上扩展很大,也称二维缺陷。晶界、相界、孪晶界和堆垛层错等都属于面缺陷。

在晶体中,这三类缺陷经常共存,它们互相联系,互相制约,在一定条件下还能互相转化,从而对晶体性能产生复杂的影响。下面就分别讨论这三类缺陷的产生和发展、运动方式、交互作用,以及与晶体的组织和性能有关的主要问题。

3.1 点缺陷

点缺陷是最简单的晶体缺陷,它是在结点上或邻近的微观区域内偏离晶体结构的正常排列的一种缺陷。晶体点缺陷包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子,以及由它们组成的复杂点缺陷,如空位对、空位团和空位-溶质原子对等。对于溶质原子的问题已在上一章中讨论过,故在此主要讨论空位和间隙原子。

3.1.1 点缺陷的形成

在晶体中,位于点阵结点上的原子并非静止的,而是以其平衡位置为中心作热振动。原子的振动能是按几率分布,有起伏涨落的。当某一原子具有足够大的振动能而使振幅增大到一定限度时,就可能克服周围原子对它的制约作用,跳离其原来的位置,使点阵中形成空结点,称为空位。离开平衡位置的原子有三个去处:一是迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置上,而使晶体内部留下空位,称为肖脱基(Schottky)空位;二是挤入点阵的间隙位置,而在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子,则称为弗兰克尔(Frenkel)缺陷;三是跑到其他空位中,使空位消失或使空位移位。另外,在一定条件下,晶体表面上的原子也可能跑到晶体内部的间隙位置形成间隙原子,如图3.1所示。

晶格正常结点位置出现空位后,其周围原子由于失去了一个近邻原子而使相互间的作用力失去平衡,因而它们会朝空位方向作一定程度的弛豫,并使空位周围出现一个波及一定范围

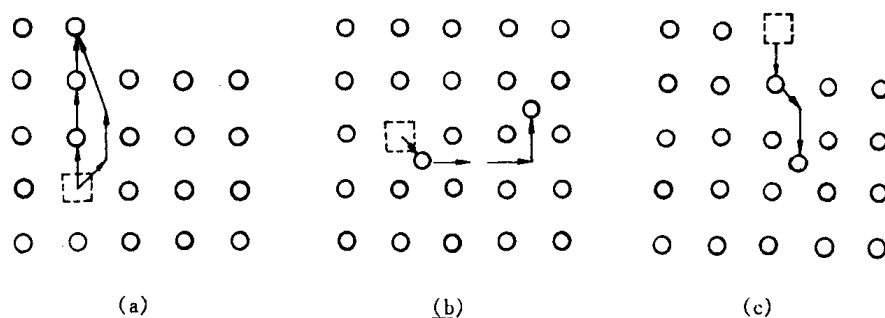


图 3.1 晶体中的点缺陷

(a) 肖脱基空位 (b) 弗兰克尔空位 (c) 间隙原子

的弹性畸变区。处于间隙位置的间隙原子,同样会使其周围点阵产生弹性畸变,而且畸变程度要比空位引起的畸变大得多,因此,它的形成能大,在晶体中的浓度一般低得多。

上述由于热起伏促使原子脱离点阵位置而形成的点缺陷称为热平衡缺陷。另外,晶体中的点缺陷还可以通过高温淬火、冷变形加工和高能粒子(如中子、质子、 α 粒子等)的辐照效应等形成。这时,往往晶体中的点缺陷数量超过了其平衡浓度,通常称为过饱和的点缺陷。

对于高分子晶体除了上述的空位、间隙原子和杂质原子等点缺陷外,还有其特有的点缺陷。图 3.2(a)所示的点缺陷是由分子链上的异常键合所形成的。如在顺 1,4-丁二烯分子链上有个别 1,2-加成的点就形成这种点缺陷;图 3.2(b)是分子链位置发生交换的情况;图 3.2(c)表示两个分子链相对方向折叠的情况。

在离子晶体中,由于要维持电中性,点缺陷更加复杂,当离子晶体中有 1 个正离子产生空缺,则邻近必有 1 个负离子空位,就形成了 1 个正负离子空位对,即 Schottky 缺陷;如果 1 个正离子跳到离子晶体的间隙位置,则在正常的正离子位置出现了 1 个正离子空位,这种空位-间隙离子对即为 Frenkel 缺陷,如图 3.3 所示。当离子晶体中出现这种点缺陷时,电导率会增加。另外,离子晶体内质点的电子通常都是稳定在原子核周围的特定位置上,不会脱离原子核对它的束缚而自由运动,但某电子由于受激活而逸出,脱离原子核束缚变成载流子进入到负离子的空位上,在它原来位置上就留下空位(正孔),这种并发的缺陷称为 F_{ch} ;空位进入到正离子空位

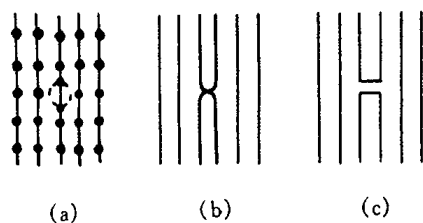


图 3.2 高分子晶体中特有的点缺陷

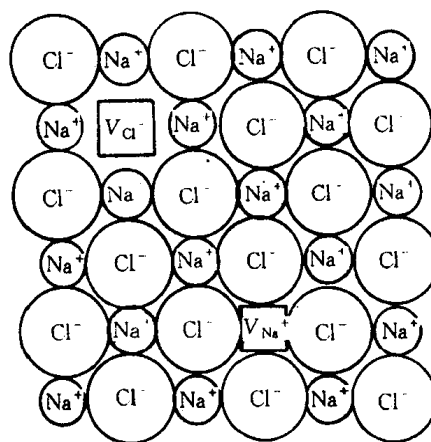


图 3.3 NaCl 点阵中(100)面上离子位置及空位分布的示意图

上的并发缺陷称为 V_{ch} , 这种缺陷常在卤化碱晶体中出现, 对其导电性有明显的影响。因为失去电子的位置就留下了电子空穴, 得到电子的位置就使之负电量增加, 从而造成晶体内电场的改变, 引起周围势场的畸变, 造成晶体的不完整性, 故这种缺陷也称为电荷缺陷。

3.1.2 点缺陷的平衡浓度

晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变, 使晶体的内能升高, 降低了晶体的热力学稳定性, 另一方面由于增大了原子排列的混乱程度, 并改变了其周围原子的振动频率, 引起组态熵和振动熵的改变, 使晶体熵值增大, 增加了晶体的热力学稳定性。这两个相互矛盾的因素使得晶体中的点缺陷在一定的温度下有一定的平衡浓度。它可根据热力学理论求得。现以空位为例, 计算如下:

由热力学原理可知, 在恒温下, 系统的自由能 F 为

$$F = U - TS。 \quad (3.1)$$

式中 U 为内能, S 为总熵值(包括组态熵 S_c 和振动熵 S_f), T 为绝对温度。

设由 N 个原子组成的晶体中含有 n 个空位, 若形成一个空位所需能量为 E_v , 则晶体中含有 n 个空位时, 其内能将增加 $\Delta U = nE_v$, 而几个空位造成晶体组态熵的改变为 ΔS_c , 振动熵的改变为 $n\Delta S_f$, 故自由能的改变为:

$$\Delta F = nE_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_f)。 \quad (3.2)$$

根据统计热力学, 组态熵可表示为:

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

式中 k 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); W 为微观状态的数目。因此, 在晶体中 $N+n$ 阵点位置上存在 n 个空位和 N 个原子时可能出现的不同排列方式数目为

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!}。 \quad (3.4)$$

于是, 晶体组态熵的增值为

$$\Delta S_c = k \left[\ln \frac{(N+n)!}{N!n!} - \ln 1 \right] = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}。 \quad (3.5)$$

当 N 和 n 值都非常大时, 可用 Stirling 近似公式($\ln x! \approx x \ln x - x$)将上式改写为:

$$\Delta S_c = k[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]。$$

于是

$$\Delta F = n(E_v - T\Delta S_f) - kT[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]。$$

在平衡时, 自由能为最小, 即 $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_T = 0$ 。

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_T = E_v - T\Delta S_f - kT[\ln(N+n) - \ln n] = 0。$$

当 $N \gg n$ 时, $\ln \frac{N}{n} = -\frac{E_v - T\Delta S_f}{kT}$ 。

故空位在 T 温度时的平衡浓度为

$$C = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)。 \quad (3.6)$$

式中 $A = \exp(\Delta S_f/k)$ 系由振动熵决定的系数, 一般估计在 $1 \sim 10$ 之间, 如果将上式中指数的分子分母同乘以阿伏加德罗常数 $N_A (6.023 \times 10^{23})$, 于是有

$$C = A \exp(-N_A E_v / k N_A T) = A \exp(-Q_f / RT)。(3.7)$$

式中 $Q_f = N_A E_v$ 为形成 1 摩尔空位所需作的功, 单位为 J/mol; $R = kN$ 为气体常数 (8.31 J/mol)。

按照类似的计算, 也可求得间隙原子的平衡浓度 C' 为

$$C' = \frac{n'}{N'} = A' \exp(-\Delta E'_v / kT), (3.8)$$

式中 N' 为晶体中间隙位置总数; n' 为间隙原子数; $\Delta E'_v$ 为形成一个间隙原子所需的能量。

在一般的晶体中间隙原子的形成能 $\Delta E'_v$ 较大(约为空位形成能 ΔE_v 的 3~4 倍)。因此, 在同一温度下, 晶体中间隙原子的平衡浓度 C' 要比空位的平衡浓度 C 低得多。例如, 铜的空位形成能为 1.7×10^{-19} J, 而间隙原子形成能为 4.8×10^{-19} J, 在 1273K 时, 其空位的平衡浓度约为 10^{-4} , 而间隙原子的平衡浓度仅约为 10^{-14} , 两者浓度比接近 10^{10} 。因此, 在通常情况下, 相对于空位, 间隙原子可以忽略不计; 但是在高能粒子辐照后, 产生大量的弗兰克尔缺陷, 间隙原子数就不能忽略了。

对离子晶体而言, 计算时应考虑到无论是 Schottky 缺陷还是 Frenkel 缺陷均是成对出现的事实; 而且相对纯金属而言, 离子晶体的点缺陷形成能一般都相当大, 故一般离子晶体中, 在平衡状态下存在的点缺陷浓度是极其微小的, 实验测定相当困难。

3.1.3 点缺陷的运动

从上面分析得知, 在一定温度下, 晶体中达到统计平衡的空位和间隙原子的数目是一定的, 而且晶体中的点缺陷并不是固定不动的, 而是处于不断的运动过程中。例如, 空位周围的原子, 由于热激活, 某个原子有可能获得足够的能量而跳入空位中, 并占据这个平衡位置。这时, 在该原子的原来位置上, 就形成一个空位。这一过程可以看作空位向邻近阵点位置的迁移。同理, 由于热运动, 晶体中的间隙原子也可由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置。在运动过程中, 当间隙原子与一个空位相遇时, 它将落入该空位, 而使两者都消失, 这一过程称为复合。与此同时, 由于能量起伏, 在其他地方可能又会出现新的空位和间隙原子, 以保持在该温度下的平衡浓度不变。

晶体中的原子正是由于空位和间隙原子不断地产生与复合才不停地由一处向另一处作无规则的布朗运动, 这就是晶体中原子的自扩散, 是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等物理化学过程的基础。

由于点缺陷的存在也导致晶体性能产生一定的变化。例如, 使金属的电阻增加, 体积膨胀, 密度减小, 使离子晶体的导电性改善。另外, 过饱和点缺陷, 如淬火空位, 辐照缺陷, 还可以提高金属的屈服强度。

3.2 位错

晶体的线缺陷表现为各种类型的位错。

位错的概念最早是在研究晶体滑移过程时提出来的。当金属晶体受力发生塑性变形时, 一般是通过滑移过程进行的, 即晶体中相邻两部分在切应力作用下沿着一定的晶面和晶向相对滑动, 滑移的结果在晶体表面上出现明显的滑移痕迹——滑移线。为了解释此现象, 根据刚

性相对滑动模型,对晶体的理论剪切强度进行了理论计算,所估算出的使完整晶体产生塑性变形所需的临界切应力约等于 $G/30$,其中 G 为切变模量。但是,由实验测得的实际晶体的屈服强度要比这个理论值低 3~4 个数量级。为了解释这种差异,1934 年 Taylor, Orowan 和 Polanyi 几乎同时提出了晶体中位错的概念,他们认为晶体实际滑移过程并不是滑移面两边的所有原子都同时作整体刚性滑动,而是通过在晶体存在着的称为位错的线缺陷来进行的,位错在较低应力的作用下就能开始移动,使滑移区逐渐扩大,直至整个滑移面上的原子都先后发生相对位移。按照这一模型进行理论计算,其理论屈服强度比较接近于实验值。在此基础上位错理论有了很大发展,直至 20 世纪 50 年代后,随着电子显微分析技术的发展,位错模型才为实验所证实,位错理论有了进一步的发展。目前,位错理论不仅成为研究晶体力学性能的基础理论,而且还广泛地被用来研究固态相变、晶体的光、电、声、磁和热学性,以及催化和表面性质等。

本节将就位错的基本概念,位错的弹性性质,位错的运动、交割、增殖和实际晶体的位错进行分析和讨论。

3.2.1 位错的基本类型和特征

位错是晶体原子排列的一种特殊组态。从位错的几何结构来看,可将它们分为两种基本类型,即刃型位错和螺型位错。

1. 刃型位错

刃型位错的结构如图 3.4 所示,设为简单立方晶体,在其晶面 $ABCD$ 上半部存在有多余的半排原子面 $EFGH$,这个半原子面中断于 $ABCD$ 面上的 EF 处,它好像一把刀刃插入晶体中,使 $ABCD$ 面上下两部分晶体之间产生了原子错排,故称“刃型位错”,多余半原子面与滑移面的交线 EF 就称作刃型位错线。

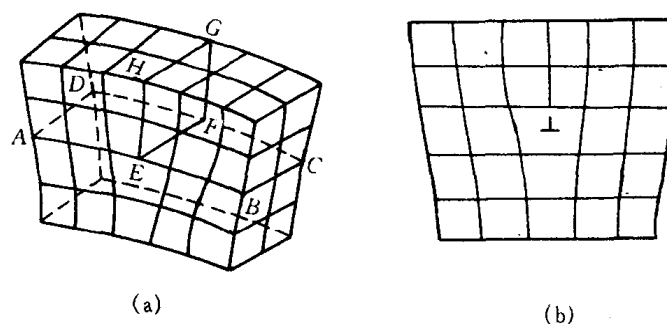


图 3.4 含有刃型位错的晶体结构

(a) 立体模型 (b) 平面图

刃型位错结构的特点:

(1) 刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错,记为“ \perp ”;而把多出在下边的称为负刃型位错,记为“ \neg ”。其实这种正、负之分只具相对意义,而无本质的区别。

(2) 刃型位错线可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线。它不一定是直线,也可以是折线或曲线,但它必与滑移方向相垂直,也垂直于滑移矢量,如图 3.5 所示。

(3) 滑移面必定是同时包含有位错线和滑移矢量的平面,在其他面上不能滑移。由于在

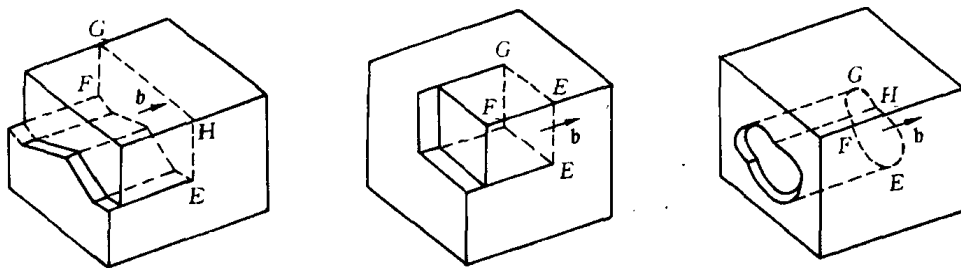


图 3.5 几种形状的刃型位错线

刃型位错中,位错线与滑移矢量互相垂直,因此,由它们所构成的平面只有一个。

(4) 晶体中存在刃型位错之后,位错周围的点阵发生弹性畸变,既有切应变,又有正应变。就正刃型位错而言,滑移面上方点阵受到压应力,下方点阵受到拉应力;负刃型位错与此相反。

(5) 在位错线周围的过渡区(畸变区)每个原子具有较大的平均能量。但该区只有几个原子间距宽,畸变区是狭长的管道,所以刃型位错是线缺陷。

2. 螺型位错

螺型位错是另一种基本类型的位错,它的结构特点可用图 3.6 来加以说明。设立方晶体右侧受到切应力 τ 的作用,其右侧上下两部分晶体沿滑移面 ABCD 发生了错动,如图 3.6(a) 所示。这时已滑移区和未滑移区的边界线 bb' (位错线)不是垂直,而是平行于滑移方向。图 3.6(b) 是其 bb' 附近原子排列的顶视图。图中以圆点“ \bullet ”表示滑移面 ABCD 下方的原子,用圆圈“ \circ ”表示滑移面上方的原子。可以看出,在 aa' 右边晶体的上下层原子相对错动了一个原子间距,而在 bb' 和 aa' 之间出现了一个约有几个原子间距宽的、上下层原子位置不相吻合的过渡区,这里原子的正常排列遭到破坏。如果以位错线 bb' 为轴线,从 a 开始,按顺时针方向依次连接此过渡区的各原子,则其走向与一个右螺旋线的前进方向一样(见图 3.6(c))。这就是说,位错线附近的原子是按螺旋形排列的,所以把这种位错称为螺型位错。

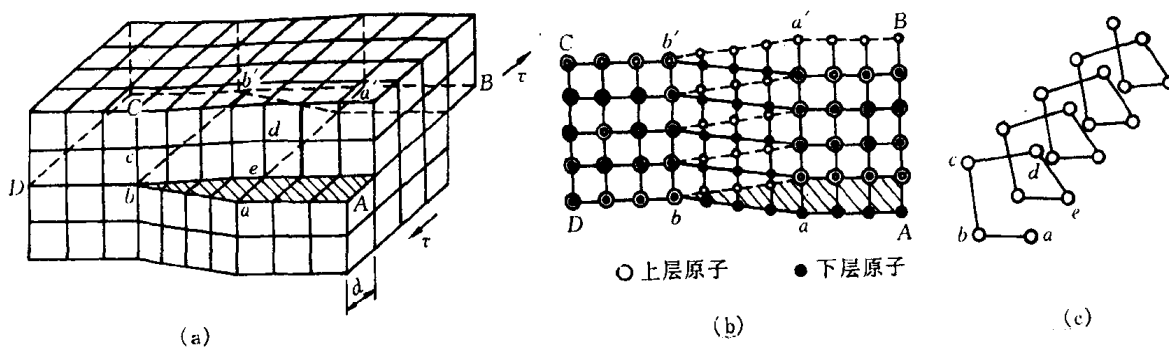


图 3.6 螺型位错

螺型位错具有以下特征:

- (1) 螺型位错无额外半原子面,原子错排是呈轴对称的。
- (2) 根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同,螺型位错可分为右旋和左旋螺型位错。
- (3) 螺型位错线与滑移矢量平行,因此一定是直线,而且位错线的移动方向与晶体滑移方

向互相垂直。

(4) 纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面。但实际上,滑移通常是在那些原子密排面上进行。

(5) 螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变,但是,只有平行于位错线的切应变而无正应变,即不会引起体积膨胀和收缩,且在垂直于位错线的平面投影上,看不到原子的位移,看不出有缺陷。

(6) 螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少,故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。

3. 混合位错

除了上面介绍的两种基本型位错外,还有一种形式更为普遍的位错,其滑移矢量既不平行也不垂直于位错线,而与位错线相交成任意角度,这种位错称为混合位错。图 3.7 为形成混合位错时晶体局部滑移的情况。这里,混合位错线是一条曲线。在 A 处,位错线与滑移矢量平

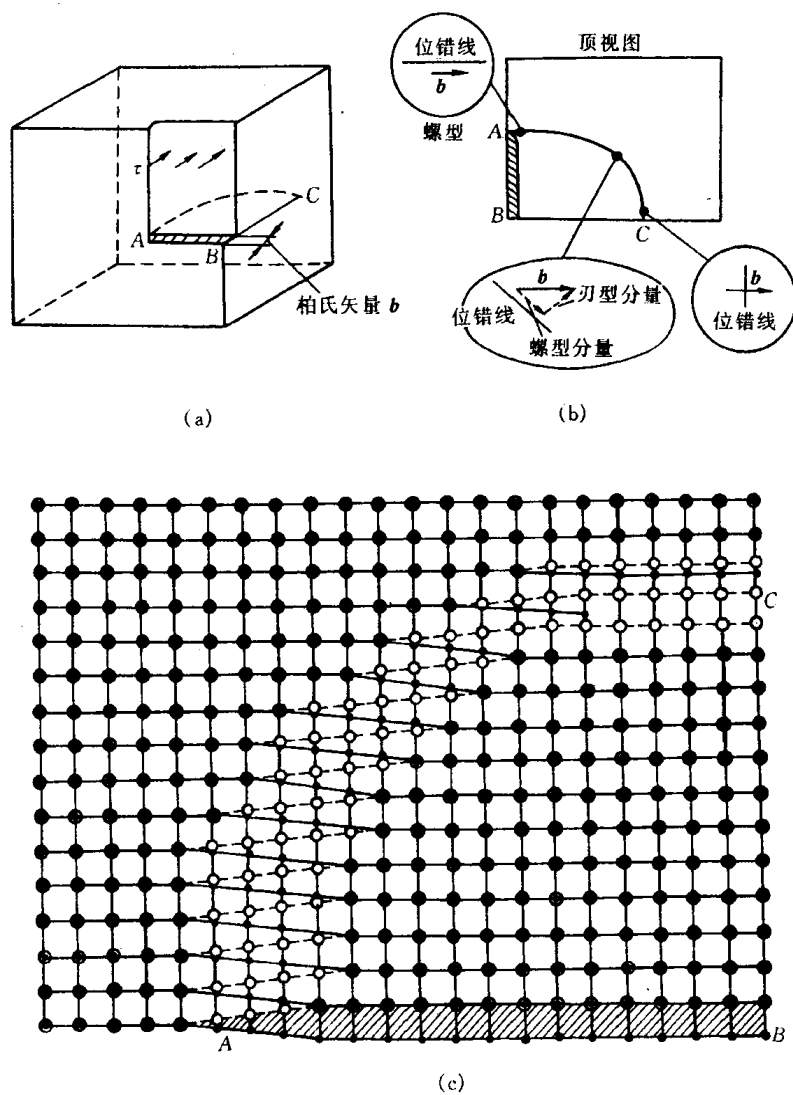


图 3.7 混合型位错

行,因此是螺型位错;而在 C 处,位错线与滑移矢量垂直,因此是刃型位错。 A 与 C 之间,位错线既不垂直也不平行于滑移矢量,每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量。混合位错附近的原子组态如图 3.7(c)所示。

注意,由于位错线是已滑移区与未滑移区的边界线。因此,位错具有一个重要的性质,即一根位错线不能终止于晶体内部,而只能露头于晶体表面(包括晶界)。若它终止于晶体内部,则必与其他位错线相连接,或在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为位错环,如图 3.8 所示。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然,位错环各处的位错结构类型也可按各处的位错线方向与滑移矢量的关系加以分析,如 A, B 两处是刃型位错, C, D 两处是螺型位错,其他各处均为混合位错。

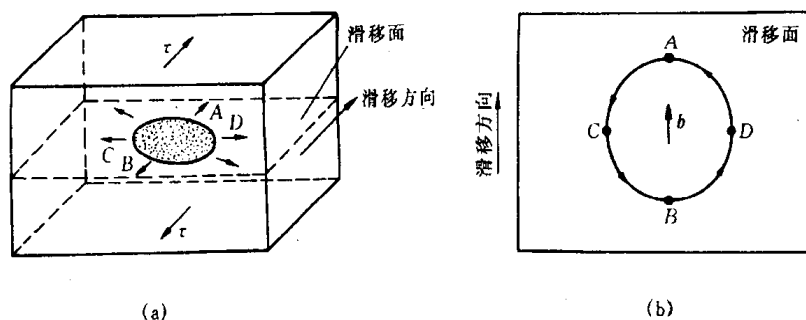


图 3.8 晶体中的位错环
(a) 晶体的局部滑移形成位错环 (b) 位错环各部分的结构

3.2.2 柏氏矢量

为了便于描述晶体中的位错,以及更为确切地表征不同类型位错的特征,1939 年柏格斯(J. M. Burgers)提出了采用柏氏回路来定义位错,借助一个规定的矢量即柏氏矢量可揭示位错的本质。

1. 柏氏矢量的确定

柏氏矢量可以通过柏氏回路来确定。图 3.8(a), (b) 分别为含有一个刃型位错的实际晶体和用作参考的不含位错的完整晶体。确定该位错柏氏矢量的具体步骤如下:

- (1) 首先选定位错线的正向(ξ),例如,常规定出纸面的方向为位错线的正方向。
- (2) 在实际晶体中,从任一原子出发,围绕位错(避开位错线附近的严重畸变区)以一定的步数作一右旋闭合回路 $MNOPQ$ (称为柏氏回路),如图 3.9(a)所示。
- (3) 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路,该回路并不封闭,由终点 Q 向起点 M 引一矢量 b ,使该回路闭合,如图 3.9(b)所示。这个矢量 b 就是实际晶体中位错的柏氏矢量。

由图 3.9 可见,刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直,这是刃型位错的一个重要特征。刃型位错的正、负,可借右手法则来确定,即用右手的拇指、食指和中指构成直角坐标,以食指指向位错线的方向,中指指向柏氏矢量的方向,则拇指的指向代表多余半原子面的位向,且规定拇指指向上者为正刃型位错;反之为负刃型位错。

螺型位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定,如图 3.10 所示。由图中可见,螺型位

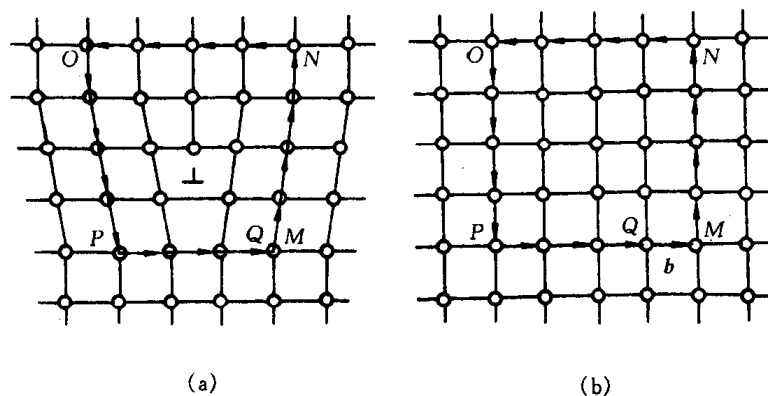


图 3.9 刃型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路 (b) 完整晶体的相应回路

错的柏氏矢量与位错线平行,且规定 b 与 ξ 正向平行者为右螺旋位错, b 与 ξ 反向平行者为左螺旋位错。

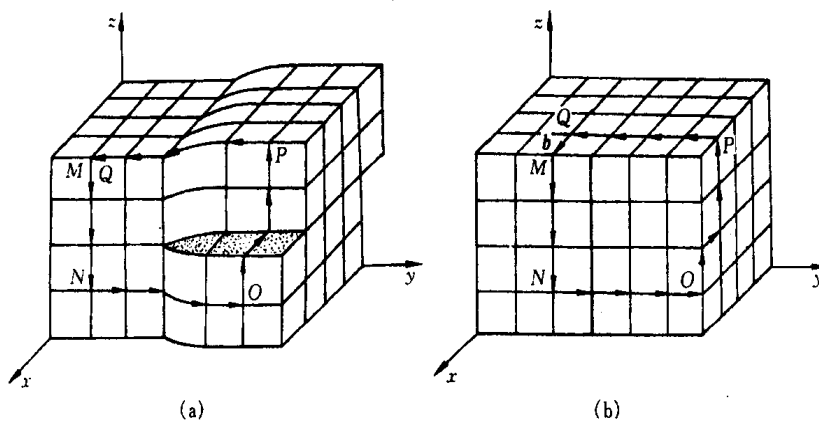


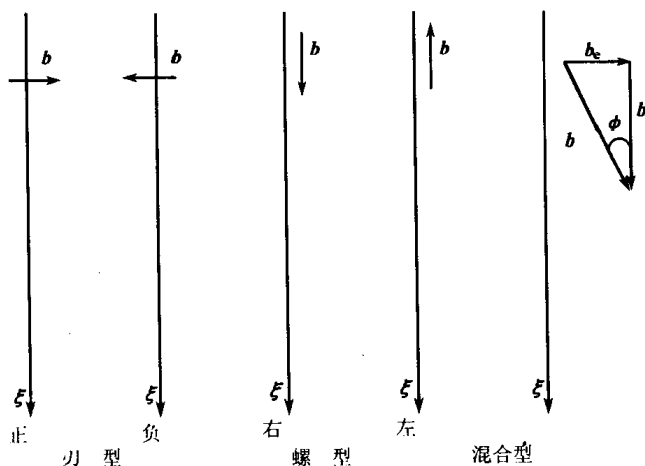
图 3.10 螺型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路 (b) 完整晶体的相应回路

至于混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线,而与它相交成 φ 角 ($0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$),可将其分解成垂直和平行于位错线的刃型分量 ($b_e = b \sin \varphi$) 和螺型分量 ($b_s = b \cos \varphi$)。

用矢量图解法可形象地概括了三种类型位错的主要特征:

据此可定义:



刃型位错: $b \cdot \xi = 0$,

右螺旋位错: $b \cdot \xi = b$,

左螺旋位错: $b \cdot \xi = -b$,

混合型 { 螺型分量: $b_s = (b \cdot \xi)\xi$; $b_s = b \cos \varphi$,

刃型分量: $b_e = [(b \times \xi) \cdot e](\xi \times e)$; $b_e = b \sin \varphi$,

其中 e 为垂直于滑移面的单位矢量: $e = \frac{b \times \xi}{|b \times \xi|}$ 。

2. 柏氏矢量的特性

(1) 位错周围的所有原子,都不同程度地偏离其平衡位置。通过柏氏回路确定柏氏矢量的方法表明,柏氏矢量是一个反映位错周围点阵畸变总累积的物理量。该矢量的方向表示位错的性质与位错的取向,即位错运动导致晶体滑移的方向;而该矢量的模 $|b|$ 表示了畸变的程度,称为位错的强度。由此,我们也可把位错定义为柏氏矢量不为零的晶体缺陷。

(2) 在确定柏氏矢量时,只规定了柏氏回路必须在好区内选取,而对其形状、大小和位置并没有作任何限制。这就意味着柏氏矢量与回路起点及其具体途径无关。如果事先规定了位错线的正向,并按右螺旋法则确定回路方向,那么一根位错线的柏氏矢量就是恒定不变的。换句话说,只要不和其他位错线相遇,不论回路怎样扩大、缩小或任意移动,由此回路确定的柏氏矢量是唯一的,这就是柏氏矢量的守恒性。

(3) 一根不分岔的位错线,不论其形状如何变化(直线、曲折线或闭合的环状),也不管位错线上各处的位错类型是否相同,其各部位的柏氏矢量都相同;而且当位错在晶体中运动或者改变方向时,其柏氏矢量不变,即一根位错线具有唯一的柏氏矢量。

(4) 若一个柏氏矢量为 b 的位错可以分解为柏氏矢量分别为 $b_1, b_2 \cdots b_n$ 的 n 个位错,则分解后各位错柏氏矢量之和等于原位错的柏氏矢量,即 $b = \sum_{i=1}^n b_i$ 。如图 3.11(a)所示, b_1 位错分解为 b_2 和 b_3 两个位错,则 $b_1 = b_2 + b_3$ 。显然,若有数根位错线相交于一点(称为位错结点),则指向结点的各位错线的柏氏矢量之和应等于离开结点的各位错线的柏氏矢量之和

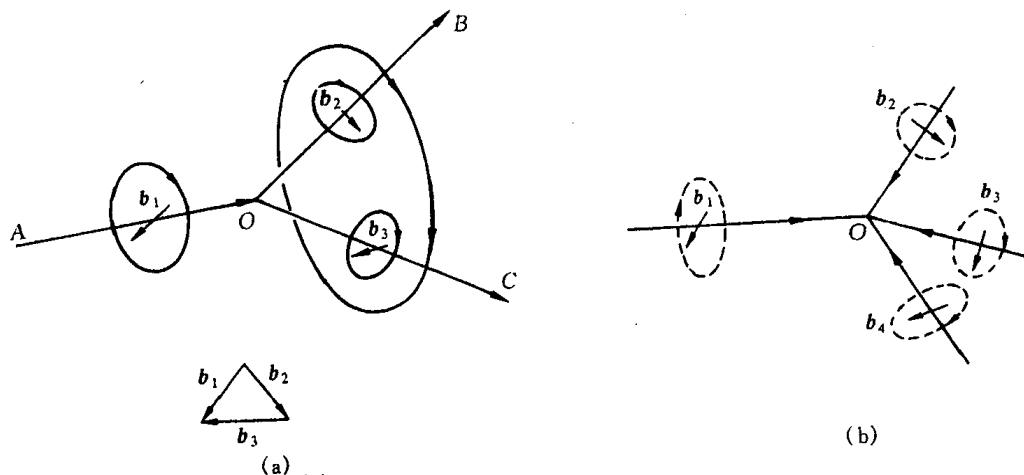


图 3.11 位错线相交与柏氏矢量的关系

(a) 位错结点 $b_2 + b_3 = b_1$ (b) 柏氏矢量的总和为零的情况 $\sum b_i = 0$

$\sum b_i = \sum b'_i$ 。作为特例,如果各位错线的方向都是朝向结点或都是离开结点的,则柏氏矢量之和恒为零,即 $\sum b_i = 0$,如图 3.11(b)所示。

(5) 位错在晶体中存在的形态可形成一个闭合的位错环,或连接于其他位错(交于位错结点),或终止在晶界,或露头于晶体表面,但不能中断于晶体内部。这种性质称为位错的连续性。

3. 柏氏矢量的表示法

柏氏矢量的大小和方向可以用它在晶轴上的分量,即用点阵矢量 a, b 和 c 来表示。对于立方晶系晶体,由于 $a = b = c$,故可用与柏氏矢量 b 同向的晶向指数来表示。例柏氏矢量等于从体心立方晶体的原点到体心的矢量,则 $b = a/2 + b/2 + c/2$,可写成 $b = \frac{a}{2}[111]$ 。一般立方晶系中柏氏矢量可表示为 $b = \frac{a}{n}\langle u \ v \ w \rangle$,其中 n 为正整数。

如果一个柏氏矢量 b 是另外两个柏氏矢量 $b_1 = \frac{a}{n}[u_1 v_1 w_1]$ 和 $b_2 = \frac{a}{n}[u_2 v_2 w_2]$ 之和,则按矢量加法法则有

$$\begin{aligned} b &= b_1 + b_2 = \frac{a}{n}[u_1 v_1 w_1] + \frac{a}{n}[u_2 v_2 w_2] \\ &= \frac{a}{n}[u_1 + u_2 \quad v_1 + v_2 \quad w_1 + w_2]。 \end{aligned} \quad (3.9)$$

通常还用 $|b| = \frac{a}{n}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ 来表示位错的强度,称为柏氏矢量的大小或模,即位错的强度。

同一晶体中,柏氏矢量愈大,表明该位错导致点阵畸变愈严重,它所处的能量也愈高。能量较高的位错通常倾向于分解为两个或多个能量较低的位错: $b_1 \rightarrow b_2 + b_3$, 并满足 $|b_1|^2 > |b_2|^2 + |b_3|^2$, 以使系统的自由能下降。

3.2.3 位错的运动

位错的最重要性质之一是它可以在晶体中运动,而晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现的。晶体的力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错的运动有关。因此,了解位错的运动的有关规律,对于改善和控制晶体力学性能是有益的。

位错的运动方式有两种最基本形式,即滑移和攀移。

1. 位错的滑移

位错的滑移是在外加切应力的作用下,通过位错中心附近的原子沿柏氏矢量方向在滑移面上不断地作少量的位移(小于一个原子间距)而逐步实现的。

图 3.12 是刃型位错的滑移过程。在外切应力 τ 的作用下,位错中心附近的原子由“·”位置移动小于一个原子间距的距离到达“。”位置,使位错在滑移面上向左移动了一个原子间距。如果切应力继续作用,位错将继续向左逐步移动。当位错线沿滑移面滑移通过整个晶体时,就会在晶体表面沿柏氏矢量方向产生宽度为一个柏氏矢量大小的台阶,即造成了晶体的塑性变形,如图 3.12(b)所示。从图中可知,随着位错的移动,位错线所扫过的区域 ABCD(已滑移

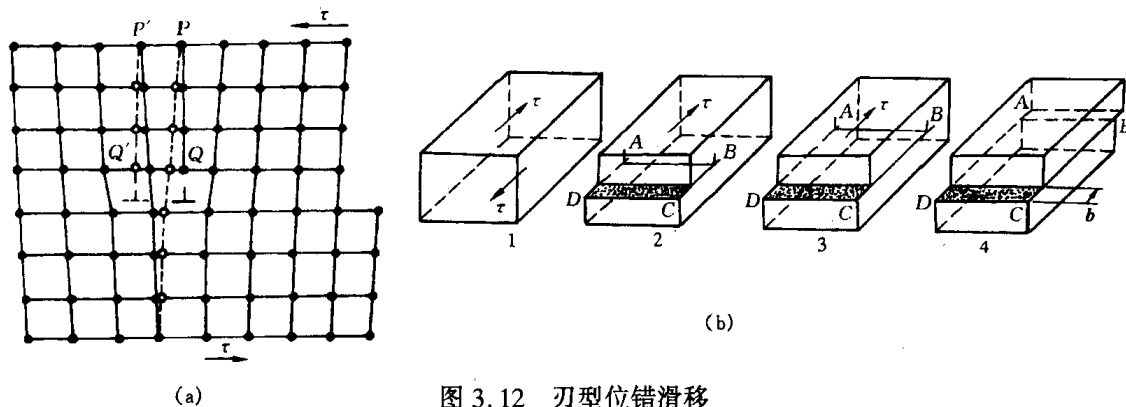


图 3.12 刃型位错滑移
(a) 正刃型位错滑移时周围原子的位移 (b) 滑移过程

区)逐渐扩大,未滑移区则逐渐缩小,两个区域始终由位错线为分界线。另外,值得注意的是在滑移时,刃型位错的运动方向始终垂直位错线而平行柏氏矢量。刃型位错的滑移面就是由位错线与柏氏矢量所构成的平面,因此刃型位错的滑移限于单一的滑移面上。

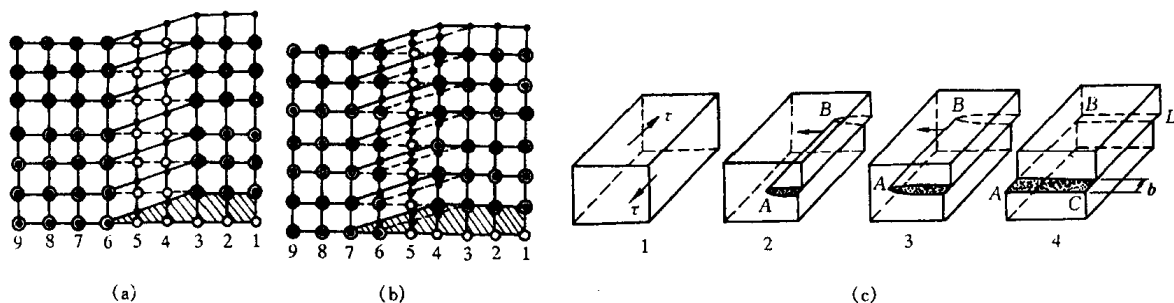


图 3.13 螺型位错的滑移
(a) 原始位置 (b) 位错向左移动了一个原子间距 (c) 滑移过程

图 3.13(a)表示螺型位错运动时,位错线周围原子的移动情况(图面为滑移面,图中“ \circ ”表示滑移面以下的原子,“ \cdot ”表示滑移面以上的原子)。由图可见,如同刃型位错一样,滑移时位错线附近原子的移动量很小,所以使螺型位错运动所需的力也是很小的。当位错线沿滑移面滑过整个晶体时,同样会在晶体表面沿柏氏矢量方向产生宽度为一个柏氏矢量 b 的台阶(见图 3.13(b))。应当注意,在滑移时,螺型位错的移动方向与位错线垂直,也与柏氏矢量垂直。对于螺型位错,由于位错线与柏氏矢量平行,故它的滑移不限于单一的滑移面上。

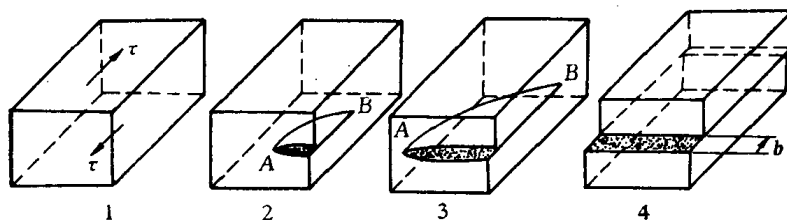


图 3.14 混合位错的滑移过程

图 3.14 是混合位错沿滑移面的移动情况。前已指出,任一混合位错均可分解为刃型分量和螺型分量两部分,故根据以上两种基本类型位错的分析,不难确定其混合情况下的滑移运动。根据确定位错线运动方向的右手法则,即以拇指代表沿着柏氏矢量 b 移动的那部分晶

体,食指代表位错线方向,则中指就表示位错线移动方向,该混合位错在外切应力 τ 作用下将沿其各点的法线方向在滑移面上向外扩展,最终使上下两块晶体沿柏氏矢量方向移动一个 b 大小的距离。

必须指出,对于螺型位错,由于所有包含位错线的晶面都可成为其滑移面,因此,当某一螺型位错在原滑移面上运动受阻时,有可能从原滑移面转移到与之相交的另一滑移面上去继续滑移,这一过程称为交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动,则称为双交滑移,如图 3.15 所示。

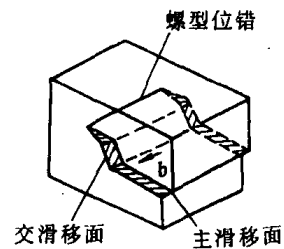


图 3.15 螺型位错的交滑移

2. 位错的攀移

刃型位错除了可以在滑移面上滑移外,还可以在垂直于滑移面的方向上运动,即发生攀移。通常把多余半原子面向上运动称为正攀移,向下运动称为负攀移,如图 3.16 所示。刃型位错的攀移实质上就是构成刃型位错的多余半原子面的扩大或缩小,因此,它可通过物质迁移即原子或空位的扩散来实现。如果有空位迁移到半原子面下端或者半原子面下端的原子扩散到别处时,半原子面将缩小,即位错向上运动,则发生正攀移(见图 3.16(b));反之,若有原子扩散到半原子面下端,半原子面将扩大,位错向下运动,发生负攀移(见图 3.16(c))。螺型位错没有多余的半原子面,因此,不会发生攀移运动。

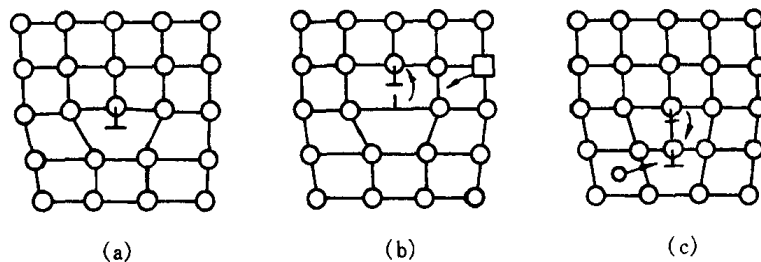


图 3.16 刃型位错的攀移运动模型

(a) 未攀移的位错 (b) 空位运动引起的正攀移 (c) 间隙原子引起的负攀移

由于攀移伴随着位错线附近原子增加或减少,即有物质迁移,需要通过扩散才能进行。故把攀移运动称为“非守恒运动”;而相对应的位错滑移为“守恒运动”。位错攀移需要热激活,较之滑移所需的能量更大。对大多数材料,在室温下很难进行位错的攀移,而在较高温度下,攀移较易实现。

经高温淬火、冷变形加工和高能粒子辐照后晶体中将产生大量的空位和间隙原子,晶体中过饱和点缺陷的存在有利于攀移运动的进行。

3. 运动位错的交割

当一位错在某一滑移面上运动时,会与穿过滑移面的其他位错(通常将穿过此滑移面的其他位错称为林位错)交割。位错交割时会发生相互作用,这对材料的强化、点缺陷的产生有重要意义。

a. 割阶与扭折 在位错的滑移运动过程中,其位错线往往很难同时实现全长的运动。因而一个运动的位错线,特别是在受到阻碍的情况下,有可能通过其中一部分线段(n 个原子间

距)首先进行滑移。若由此形成的曲折线段就在位错的滑移面上时,称为扭折;若该曲折线段垂直于位错的滑移面时,称为割阶。扭折和割阶也可由位错之间交割而形成。

另外,从前面得知,刃型位错的攀移是通过空位或原子的扩散来实现的,而原子(或空位)并不是在一瞬间就能一起扩散到整条位错线上,而是逐步迁移到位错线上的。这样,在位错的已攀移段与未攀移段之间就会产生一个台阶,于是也在位错线上形成了割阶。有时位错的攀移可理解为割阶沿位错线逐步推移,而使位错线上升或下降,因而攀移过程与割阶的形成能和移动速度有关。

图 3.17 为刃型和螺型位错中的割阶与扭折示意图。应当指出,刃型位错的割阶部分仍为刃型位错,而扭折部分则为螺型位错;螺型位错中的扭折和割阶线段,由于均与柏氏矢量相垂直,故均属于刃型位错。

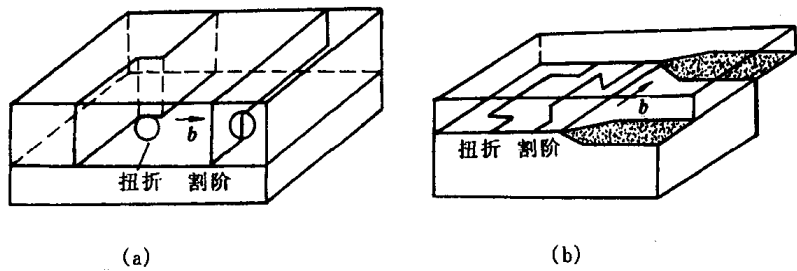


图 3.17 位错运动中出现的割阶与扭折示意图
(a) 刃型位错 (b) 螺型位错

b. 几种典型的位错交割:

(1) 两个柏氏矢量互相垂直的刃型位错交割。如图 3.18(a)所示,柏氏矢量为 b_1 的刃型

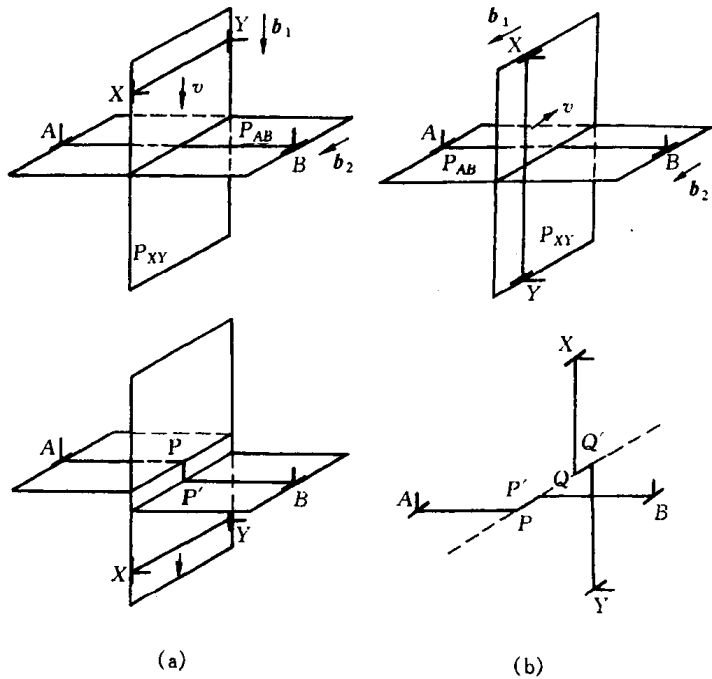


图 3.18 两根互相垂直的刃型位错的交割
(a) 柏氏矢量互相垂直 (b) 柏氏矢量互相平行

位错 XY 和柏氏矢量为 b_2 的刃型位错 AB 分别位于两垂直的平面 P_{XY}, P_{AB} 上。若 XY 向下运动与 AB 交割, 由于 XY 扫过的区域, 其滑移面 P_{XY} 两侧的晶体将发生 b_1 距离的相对位移, 因此, 交割后, 在位错线 AB 上产生 PP' 小台阶。显然, PP' 的大小和方向取决于 b_1 。由于位错柏氏矢量的守恒性, PP' 的柏氏矢量仍为 b_2 , b_2 垂直于 PP' , 因而 PP' 是刃型位错, 且它不在原位错线的滑移面上, 故是割阶。至于位错 XY , 由于它平行 b_2 ; 因此, 交割后不会在 XY 上形成割阶。

(2) 两个柏氏矢量互相平行的刃型位错交割。如图 3.18(b) 所示, 交割后, 在 AB 和 XY 位错线上分别出现平行于 b_1, b_2 的 PP', QQ' 台阶, 但它们的滑移面和原位错的滑移面一致, 故为扭折, 属螺型位错。在运动过程中, 这种扭折在线张力的作用下可能被拉直而消失。

(3) 两个柏氏矢量垂直的刃位错和螺位错的交割。如图 3.19 所示, 交割后在刃位错 AA' 上形成大小等于 $|b_2|$ 且方向平行 b_2 的割阶 MM' , 其柏氏矢量为 b_1 。由于该割阶的滑移面 (图 3.19(b) 中的阴影区) 与原刃位错 AA' 的滑移面不同, 因而当带有这种割阶的位错继续运动时, 将受到一定的阻力。同样, 交割后在螺位错 BB' 上也形成长度等于 $|b_1|$ 的一段折线 NN' , 由于它垂直于 b_2 , 故属刃型位错; 又由于它位于螺位错 BB' 的滑移面上, 因此 NN' 是扭折。

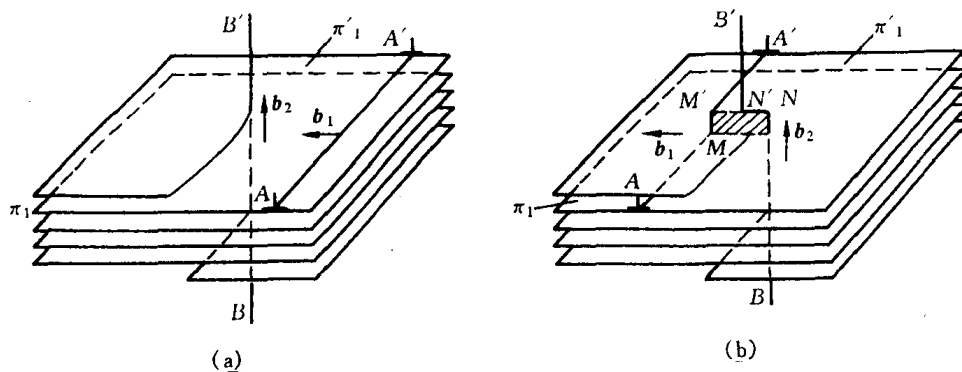


图 3.19 刃型位错和螺型位错的交割

(a) 交割前 (b) 交割后

(4) 两个柏氏矢量相互垂直的两螺型位错交割。如图 3.20 所示, 交割后在 AA' 上形成大小等于 $|b_2|$, 方向平行于 b_2 的割阶 MM' 。它的柏氏矢量为 b_1 其滑移面不在 AA' 的滑移面上, 是刃型割阶。同样, 在位错线 BB' 上也形成一刃型割阶 NN' 。这种刃型割阶都阻碍螺位错的移动。

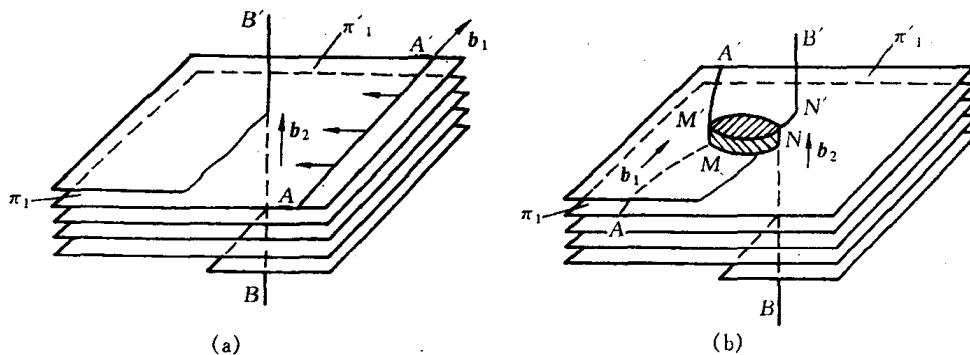


图 3.20 两个螺型位错的交割

(a) 交割前 (b) 交割后

综上所述,运动位错交割后,每根位错线上都可能产生一扭折或割阶,其大小和方向取决于另一位错的柏氏矢量,但具有原位错线的柏氏矢量。所有的割阶都是刃型位错,而扭折可以是刃型也可是螺型的。另外,扭折与原位错线在同一滑移面上,可随主位错线一道运动,几乎不产生阻力,而且扭折在线张力作用下易于消失。但割阶则与原位错线不在同一滑移面上,故除非割阶产生攀移,否则割阶就不能跟随主位错线一道运动,成为位错运动的障碍,通常称此为割阶硬化。

带割阶位错的运动,按割阶高度的不同,又可分为三种情况:第一种割阶的高度只有1~2个原子间距,在外力足够大的条件下,螺型位错可以把割阶拖着走,在割阶后面留下一排点缺陷(见图3.21(a));第二种割阶的高度很大,约在20nm以上,此时割阶两端的位错相隔太远,它们之间的相互作用较小,它们可以各自独立地在各自的滑移面上滑移,并以割阶为轴,在滑移面上旋转(见图3.21(c)),这实际也是在晶体中产生位错的一种方式;第三种割阶的高度是在上述两种情况之间,位错不可能拖着割阶运动。在外应力作用下,割阶之间的位错线弯曲,位错前进就会在其身后留下一对拉长了的异号刃位错线段(常称位错偶)(见图3.21(b))。为降低应变能,这种位错偶常会断开而留下一个长的位错环,而位错线仍回复原来带割阶的状态,而长的位错环又常会再进一步分裂成小的位错环,这是形成位错环的机理之一。

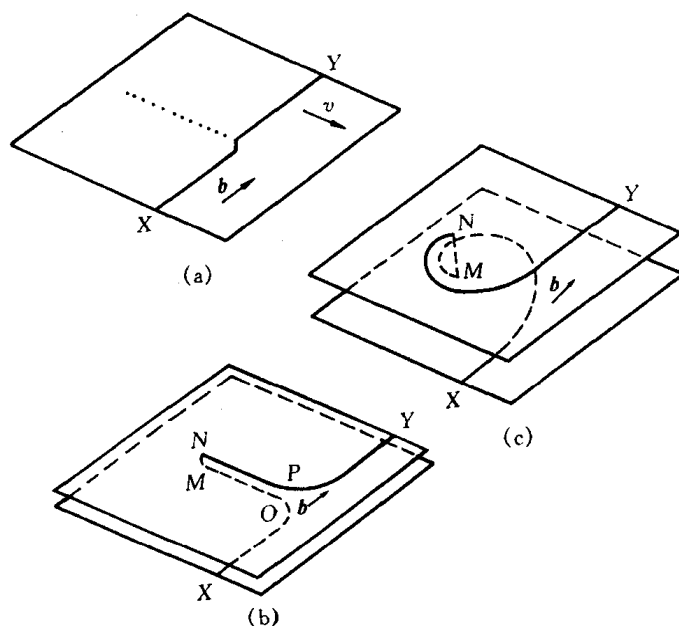


图 3.21 螺位错中不同高度的割阶的行为

(a) 小割阶被拖着一起走,后面留下一串点缺陷 (b) 中等割阶——位错 NP 和 MO 形成位错偶

(c) 非常大的割阶——位错 NY 和 XM 各自独立运动

而对于刃型位错而言,其割阶段与柏氏矢量所组成的面,一般都与原位错线的滑移方向一致,能与原位错一起滑移。但此时割阶的滑移面并不一定是晶体的最密排面,故运动时割阶段所受到的晶格阻力较大,然相对于螺位错的割阶的阻力则小得多。

3.2.4 位错的弹性性质

位错在晶体中的存在使其周围原子偏离平衡位置而导致点阵畸变和弹性应力场的产生。

要进一步了解位错的性质,就需讨论位错的弹性应力场,由此可推算出位错所具有的能量、位错的作用力、位错与晶体其他缺陷间交互作用等问题。

1. 位错的应力场

要准确地对晶体中位错周围的弹性应力场进行定量计算,是复杂而困难的。为简化起见,通常可采用弹性连续介质模型来进行计算。该模型首先假设晶体是完全弹性体,服从虎克定律;其次,把晶体看成是各向同性的;第三,近似地认为晶体内部由连续介质组成,晶体中没有空隙,因此晶体中的应力、应变、位移等量是连续的,可用连续函数表示。应注意,该模型未考虑到位错中心区的严重点阵畸变情况,因此导出结果不适用于位错中心区,而对位错中心区以外的区域还是适用的,并已为很多实验所证实。

从材料力学中得知,固体中任一点的应力状态可用 9 个应力分量来表示,图 3.22(a), (b)

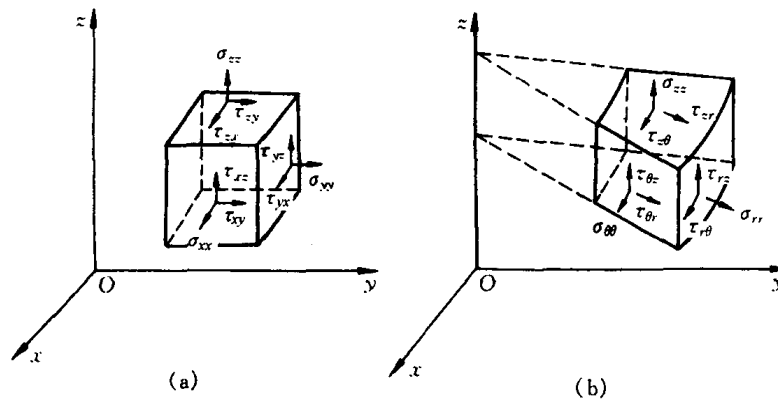


图 3.22 单元体上的应力分量

(a) 直角坐标 (b) 圆柱坐标

分别用直角坐标和圆柱坐标给出单元体上这些应力分量,其中 σ_{xx} , σ_{yy} 和 σ_{zz} (σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ 和 σ_{zz}) 为 3 个正应力分量,而 τ_{xy} , τ_{yx} , τ_{xz} , τ_{zx} , τ_{yz} 和 τ_{zy} ($\tau_{r\theta}$, $\tau_{\theta r}$, τ_{rz} , τ_{zr} , $\tau_{\theta z}$ 和 $\tau_{z\theta}$) 则为 6 个切应力分量。这里应力分量中的第一个下标表示应力作用面的外法线方向,第二个下标表示应力的指向。

由于物体处于平衡状态时, $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, 即 $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$, $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ ($\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}$, $\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}$, $\tau_{rz} = \tau_{zr}$), 因此实际上只要 6 个应力分量就可决定任一点的应力状态。相对应的也有 6 个应变分量,其中 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} 和 ϵ_{zz} 为 3 个正应变分量, γ_{xy} , γ_{yz} 和 γ_{zx} 为 3 个切应变分量。

a. 螺型位错的应力场 设想有一各向同性材料的空心圆柱体,先把圆柱体沿 xz 面切开,然后使两个切开面沿 z 方向作相对位移 b ,再把这两个面胶合起来,这样就相当于形成了一个柏氏矢量为 b 的螺型位错,如图 3.23 所示。图中 OO' 为位错线, $MNOO'$ 即为滑移面。

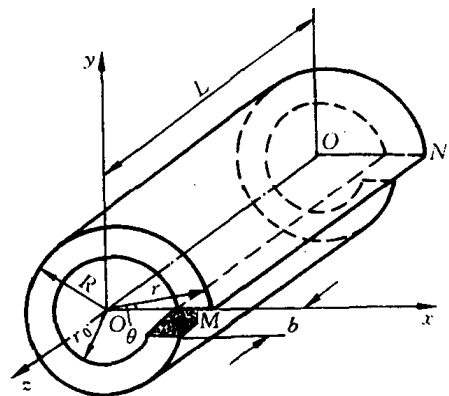


图 3.23 螺型位错的连续介质模型

由于圆柱体只有沿 z 方向的位移,因此只有一个切应变: $\gamma_{\theta z} = b/2\pi r$ 。而相应的切应力便为 $\tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} = G\gamma_{\theta z} = Gb/2\pi r$ 。其余应力分量均为 0, 即 $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0$ 。

若用直角坐标表示,则

$$\left. \begin{aligned} \tau_{yz} &= \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2}, \\ \tau_{zx} &= \tau_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}, \\ \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

因此,螺型位错的应力场具有以下特点:

- (1) 只有切应力分量,正应力分量全为零,这表明螺位错不引起晶体的膨胀和收缩。
- (2) 螺型位错所产生的切应力分量只与 r 有关(成反比),而与 θ, z 无关。只要 r 一定, $\tau_{\theta z}$ 就为常数。因此,螺型位错的应力场是轴对称的,即与位错等距离的各处,其切应力值相等,并随着与位错距离的增大,应力值减小。

注意,这里当 $r \rightarrow 0$ 时, $\tau_{\theta z} \rightarrow \infty$,显然与实际情况不符,这说明上述结果不适用位错中心的严重畸变区。

b. 刃型位错的应力场 刃型位错的应力场要比螺型位错复杂得多。同样,若将一空心的弹性圆柱体切开,使切面两侧沿径向(x 轴方向)相对位移一个 b 的距离,再胶合起来,于是,就形成了一个正刃型位错应力场,如图 3.24 所示。

根据此模型,按弹性理论可求得刃型位错诸应力分量为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{yy} &= D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{zz} &= \mu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \\ \tau_{xy} &= \tau_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \tau_{xz} &= \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

若用圆柱坐标,则其应力分量为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin\theta}{r}, \\ \sigma_{zz} &= -\nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}), \\ \tau_{r\theta} &= \tau_{\theta r} = D \frac{\cos\theta}{r}, \\ \tau_{rz} &= \tau_{zr} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

式中 $D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$; G 为切变模量; ν 为泊松比; b 为柏氏矢量。

可见,刃型位错应力场具有以下特点:

- (1) 同时存在正应力分量与切应力分量,而且各应力分量的大小与 G 和 b 成正比,与 r 成反比,即随着与位错距离的增大,应力的绝对值减小。
- (2) 各应力分量都是 x, y 的函数,而与 z 无关。这表明在平行于位错线的直线上,任一点的应力均相同。

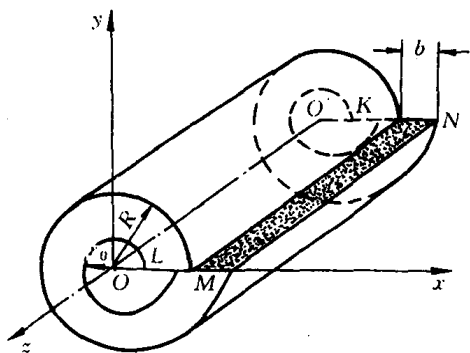


图 3.24 刃型位错的连续介质模型

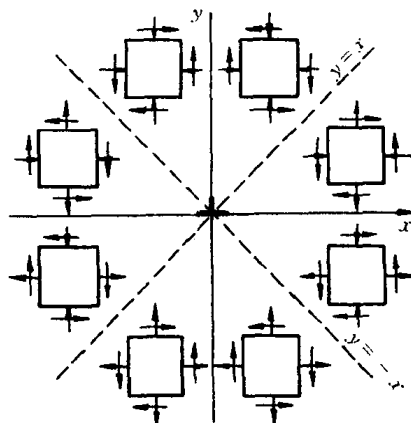


图 3.25 刃型位错各应力分量符号与位置的关系

(3) 刃型位错的应力场对称于多余半原子面(\$y-z\$面),即对称于\$y\$轴。

(4) \$y=0\$时, \$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0\$,说明在滑移面上,没有正应力,只有切应力,而且切应力\$\tau_{xy}\$达到极大值(\$\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x}\$)。

(5) \$y>0\$时, \$\sigma_{xx} < 0\$;而 \$y<0\$时, \$\sigma_{xx} > 0\$。这说明正刃型位错的位错滑移面上侧为压应力,滑移面下侧为张应力。

(6) 在应力场的任意位置处, \$|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|\$。

(7) \$x = \pm y\$时, \$\sigma_{yy}, \tau_{xy}\$均为零,说明在直角坐标的两条对角线处,只有\$\sigma_{xx}\$,而且在每条对角线的两侧, \$\tau_{xy}(\tau_{yx})\$及\$\sigma_{yy}\$的符号相反。

图 3.25 显示了刃型位错周围的应力分布情况。注意,如同螺型位错一样,上述公式不能用于刃型位错的中心区。

2. 位错的应变能

位错周围点阵畸变引起弹性应力场导致晶体能量增加,这部分能量称为位错的应变能,或称为位错的能量。

位错的能量可分为两部分:位错中心畸变能 \$E_c\$ 和位错应力场引起的弹性应变能 \$E_e\$。位错中心区域由于点阵畸变很大。不能用虎克定律,而需借助于点阵模型直接考虑晶体结构和原子间的相互作用。据估算,这部分能量大约为总应变能的 \$1/10 \sim 1/15\$ 左右,故常予以忽略,而以中心区域以外的弹性应变能代表位错的应变能,此项能量可采用连续介质弹性模型根据单位长度位错所作的功求得。

假定图 3.24 所示的刃型位错系一单位长度的位错。由于在造成这个位错的过程中,沿滑移方向的位移是从 0 逐渐增加到 \$b\$ 的,因而位移是个变量,同时滑移面 \$MN\$ 上所受的力也随 \$r\$ 而变化。故在位移过程中,当位移为 \$x\$ 时,切应力 \$\tau_{\theta r} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r}\$, 这里 \$\theta=0\$, 因此,为克服切应力 \$\tau_{\theta r}\$ 所作的功

$$W = \int_{r_0}^R \int_0^b \tau_{\theta r} dx dr = \int_{r_0}^R \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} dx dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.13)$$

这就是单位长度刃型位错的应变能 \$E_e^e\$。

同理可求得单位长度螺型位错的应变能为 $E_e^s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$ 。

而对于一个位错线与其柏氏矢量 b 成 φ 角的混合位错,可以分解为一个柏氏矢量为 $b \sin \varphi$ 的刃型位错分量和一个柏氏矢量为 $b \cos \varphi$ 的螺型位错分量。由于互相垂直的刃位错和螺位错之间没有相同的应力分量,它们之间没有相互作用能。因此,分别算出这两个位错分量的应变能,它们的和就是混合位错的应变能,即

$$E_e^m = E_e^e + E_e^s = \frac{Gb^2 \sin^2 \varphi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \varphi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}, \quad (3.14)$$

式中 $K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$ 称为混合位错的角度因素, $K \approx 1 \sim 0.75$ 。

实际上,所有的直位错的能量均可用上式表达。显然,对螺型位错 $K = 1$; 刃型位错 $K = 1 - \nu$; 而对混合型位错则 $K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$ 。由此可见,位错应变能的大小与 r_0 和 R 有关。一般认为 r_0 与 b 值相近,约为 10^{-10}m , 而 R 是位错应力场最大作用范围的半径,实际晶体中由于存在亚结构或位错网络,一般取 $R \approx 10^{-6} \text{m}$ 。因此,单位长度位错的总应变能可简化为:

$$E = \alpha Gb^2, \quad (3.15)$$

式中 α 为与几何因素有关的系数,其值约为 $0.5 \sim 1$ 。

综上所述,可得出如下结论:

(1) 位错的能量包括两部分: E_c 和 E_e 。位错中心区的能量 E_c 一般小于总能量 $1/10$, 常可忽略; 而位错的弹性应变能 $E_e \propto \ln \frac{R}{r_0}$, 它随 r 缓慢地增加, 所以位错具有长程应力场。

(2) 位错的应变能与 b^2 成正比。因此,从能量的观点来看,晶体中具有最小 b 的位错应该是最稳定的,而 b 大的位错有可能分解为 b 小的位错,以降低系统的能量。由此也可理解为滑移方向总是沿着原子的密排方向的。

(3) $E_e^s/E_e^e = 1 - \nu$, 常用金属材料的 ν 约为 $1/3$, 故螺位错的弹性应变能约为刃位错的 $2/3$ 。

(4) 位错的能量是以单位长度的能量来定义的,故位错的能量还与位错线的形状有关。由于两点间以直线为最短,所以直线位错的应变能小于弯曲位错的,即更稳定,因此,位错线有尽量变直和缩短其长度的趋势。

(5) 位错的存在均会使体系的内能升高,虽然位错的存在也会引起晶体中熵值的增加,但相对来说,熵值增加有限。可以忽略不计。因此,位错的存在使晶体处于高能的不稳定状态,可见位错是热力学上不稳定的晶体缺陷。

3. 位错的线张力

位错总应变能与位错线的长度成正比。为了降低能量,位错线有力求缩短的倾向,故在位错线上存在一种使其变直的线张力 T 。

线张力是一种组态力,类似于液体的表面张力,可定义为使位错增加单位长度所需的能量。所以位错的线张力 T 可近似地用下式表达:

$$T \approx kGb^2, \quad (3.16)$$

式中 k 为系数,约为 $0.5 \sim 1.0$ 。

需要指出,位错的线张力不仅驱使位错变直,而且也是晶体中位错呈三维网络分布的原因。因为位错网络中相交于同一结点的诸位错,其线张力处于平衡状态,从而保证了位错在晶体中的相对稳定性。

当位错受切应力 τ 而弯曲为曲率半径 r 时,线张力将产生一指向曲率中心的力 F' ,以平衡此切应力, $F' = 2T \sin\left(\frac{d\theta}{2}\right)$ (如图 3.26 所示)。若位错长度为 ds ,单位长度位错线所受的力为 τb ,则平衡条件为

$$\tau b \cdot ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2} \quad (3.17) \quad \text{图 3.26 位错的线张力}$$

由于 $ds = r d\theta$,当 $d\theta$ 很小时, $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$,故

$$\tau b = \frac{T}{r} \approx \frac{Gb^2}{2r} \quad \text{或} \quad \tau = \frac{Gb}{2r} \quad (3.18)$$

即一条两端固定的位错在切应力 τ 作用下将呈曲率半径 r 的弯曲。

4. 作用在位错的力

在外切应力的作用下,位错将在滑移面上产生滑移运动。由于位错的移动方向总是与位错线垂直,因此,可理解为有一个垂直于位错线的“力”作用在位错线上。

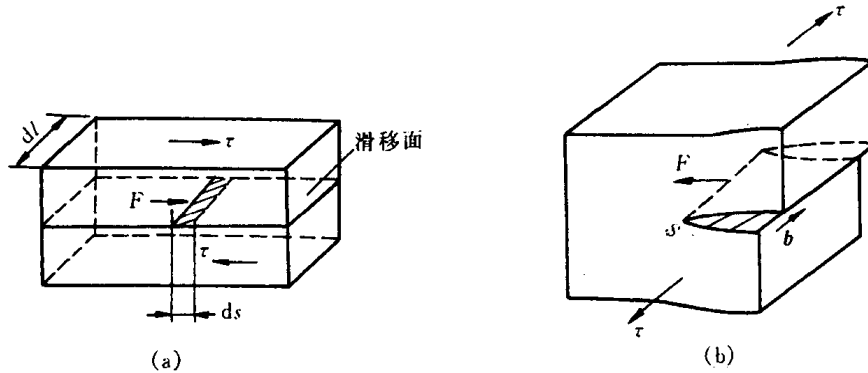


图 3.27 作用在位错上的力

(a) 一小段位错线移动 (b) 作用在螺型位错上的力

利用虚功原理可以导出这个作用在位错上的力。如图 3.27 所示,设有切应力 τ 使一小段位错线 dl 移动了 ds 距离,结果使晶体沿滑移面产生了 b 的滑移,故切应力所做的功为

$$dW = (\tau dA) \cdot b = \tau dl ds \cdot b。$$

此功也相当于作用在位错上的力 F 使位错线移动 ds 距离所作的功,即 $dW = F \cdot ds$,

$$\tau dl ds \cdot b = F \cdot ds。$$

$$F = \tau b \cdot dl, \quad (3.19)$$

$$F_d = F/dl = \tau b。$$

F_d 是作用在单位长度位错上的力,它与外切应力 τ 和位错的柏氏矢量 b 成正比,其方向总是与位错线相垂直并指向滑移面的未滑移部分。

需要特别指出的是作用于位错的力只是一种组态力,它不代表位错附近原子实际所受到的力,也区别于作用在晶体上的力。 F_d 的方向与外切应力 τ 的方向可以不同,如对纯螺型位错, F_d 的方向与 τ 的方向相互垂直(见图 3.27(b));其次,由于一根位错具有唯一的柏氏矢量,故只要作用在晶体上的切应力是均匀的,那么各段位错线所受的力的大小完全相同。

以上是切应力作用在滑移面上使位错发生滑移的情况,这种位错线的受力也称滑移力。但如果对晶体加上一正应力分量,显然,位错不会沿滑移面滑移,然对刃型位错而言,则可在垂直于滑移面的方向运动,即发生攀移,此时刃位错所受的力也称为攀移力。

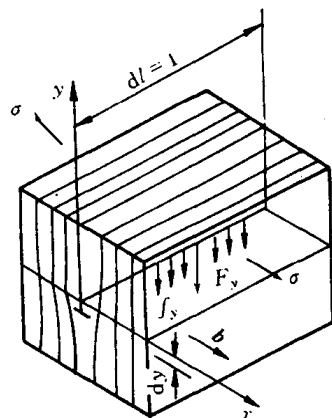
如图 3.28 所示,设有一单位长度的位错线,当晶体受到 x 方向的拉应力 σ 作用后,此位错线段在 F_y 作用下向下运动 dy 距离,则 $F_y \cdot dy$ 为位错攀移所消耗的功。位错线向下攀移 dy 距离后,在 x 方向推开了一个 b 大小,引起晶体体积膨胀为 $dy \cdot b \cdot 1$,而正应力所作膨胀功为 $-\sigma \cdot dy \cdot b \cdot 1$ 。

根据虚功原理, $F_y dy = -\sigma \cdot dy \cdot b \cdot 1$,

$$F_y = -\sigma b.$$

(3.20) 图 3.28 刃位错的攀移力

由此可见,作用在单位长度刃位错上的攀移力 F_y 的方向和位错线攀移方向一致,也垂直于位错线。 σ 是作用在多余半原子面上的正应力,它的方向与 b 平行。至于负号表示 σ 为拉压力时, F_y 向下;若 σ 为压应力时, F_y 向上。



5. 位错间的交互作用力

晶体中存在位错时,在它的周围便产生一个应力场。实际晶体中往往有许多位错同时存在。任一位错在其相邻位错应力场作用下都会受到作用力,此交互作用力随位错类型、柏氏矢量大小、位错线相对位向的变化而变化。

a. 两平行螺位错的交互作用 如图 3.29 所示,设有两个平行螺型位错 s_1, s_2 , 其柏氏矢

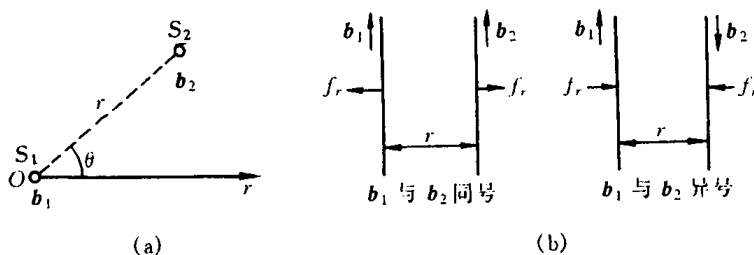


图 3.29 两平行螺型位错的交互作用力

(a) 计算交互作用力的示意图 (b) 交互作用力的方向

量分别为 b_1, b_2 , 位错线平行于 z 轴, 且位错 s_1 位于坐标原点 o 处, s_2 位于 (r, θ) 处。由于螺位错的应力场中只有切应力分量, 且具有径向对称之特点, 位错 s_2 在位错 s_1 的应力场作用下受到的径向作用力为

$$f_r = \tau_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}. \quad (3.21)$$

f_r 方向与矢径 r 方向一致。同理, 位错 s_1 在位错 s_2 应力场作用下也将受到一个大小相等、方

向相反的作用力。

因此,两平行螺型位错间的作用力,其大小与两位错强度的乘积成正比,而与两位错间距成反比,其方向则沿径向 r 垂直于所作用的位错线,当 b_1 与 b_2 同向时, $f_r > 0$, 即两同号平行螺型位错相互排斥;而当 b_1 与 b_2 反向时, $f_r < 0$, 即两异号平行螺型位错相互吸引(见图 3.29(b))。

b. 两平行刃型位错间的交互作用 如图 3.30 所示,设有两平行 z 轴,相距为 $r(x, y)$ 的刃型位错 e_1, e_2 , 其柏氏矢量 b_1 和 b_2 均与 x 轴同向。令 e_1 位于坐标原点上, e_2 的滑移面与 e_1 的平行,且均平行于 $x-z$ 面。因此,在 e_1 的应力场中只有切应力分量 τ_{yx} 和正应力分量 σ_{xx} 对位错 e_2 起作用,分别导致 e_2 沿 x 轴方向滑移和沿 y 轴方向攀移。这两个交互作用力分别为

$$\left. \begin{aligned} f_x &= \tau_{yx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ f_y &= -\sigma_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

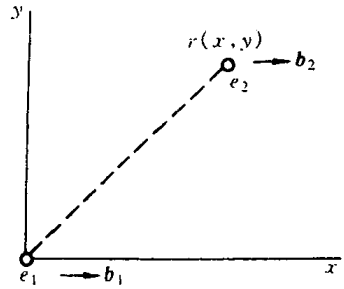


图 3.30 两平行刃型位错间的交互作用

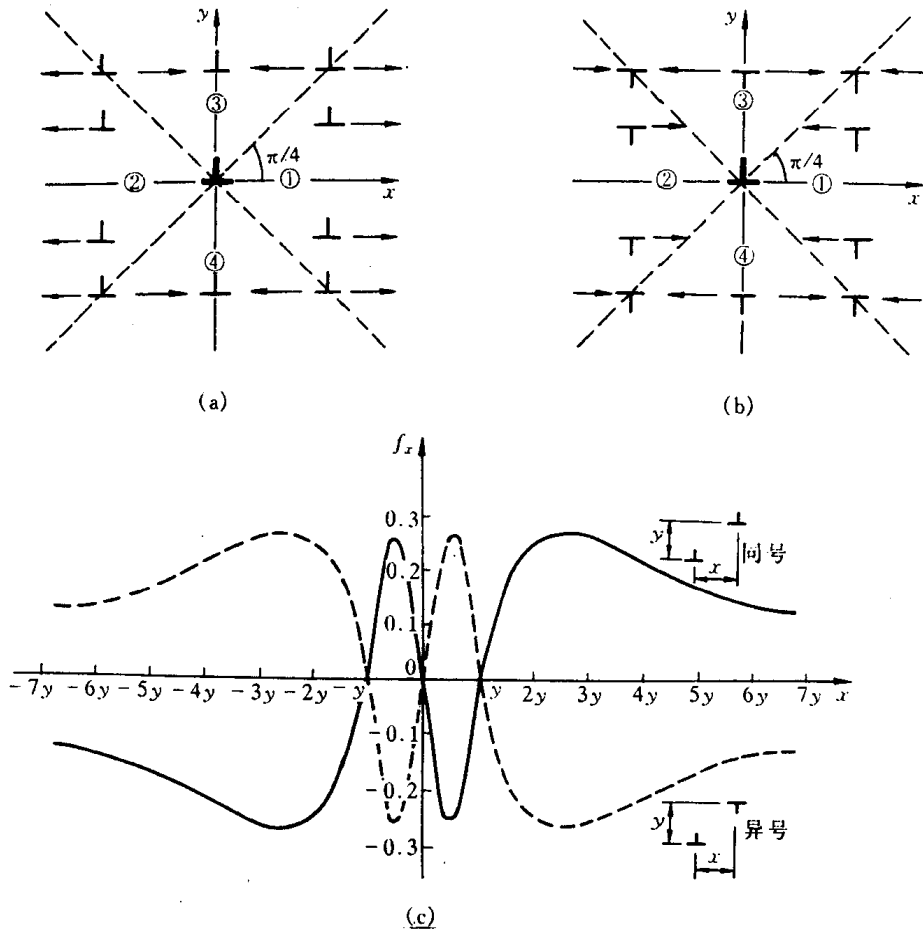


图 3.31 两刃型位错在 x 轴方向上的交互作用

(a) 同号位错 (b) 异号位错 (c) 两平行刃型位错沿柏氏矢量方向的交互作用力

对于两个同号平行的刃型位错,滑移力 f_x 随位错 e_2 所处的位置而变化,它们之间的交互作用如图 3.31(a)所示,现归纳如下:

当 $|x| > |y|$ 时,若 $x > 0$,则 $f_x > 0$;若 $x < 0$,则 $f_x < 0$,这说明当位错 e_2 位于图 3.31(a)中的①,②区间时,两位错相互排斥。

当 $|x| < |y|$ 时,若 $x > 0$,则 $f_x < 0$;若 $x < 0$,则 $f_x > 0$,这说明当位错 e_2 位于图 3.31(a)中的③,④区间时,两位错相互吸引。

当 $|x| = |y|$ 时, $f_x = 0$,位错 e_2 处于介稳定平衡位置,一旦偏离此位置就会受到位错 e_1 的吸引或排斥,使它偏离得更远。

当 $x = 0$ 时,即位错 e_2 处于 y 轴上时, $f_x = 0$,位错 e_2 处于稳定平衡位置,一旦偏离此位置就会受到位错 e_1 的吸引而退回原处,使位错垂直地排列起来。通常把这种呈垂直排列的位错组态称为位错墙,它可构成小角度晶界。

当 $y = 0$ 时,若 $x > 0$,则 $f_x > 0$;若 $x < 0$,则 $f_x < 0$ 。此时 f_x 的绝对值和 x 成反比,即处于同一滑移面上的同号刃型位错总是相互排斥的,位错间距离越小,排斥力越大。

至于攀移力 f_y ,由于它与 y 同号,当位错 e_2 在位错 e_1 的滑移面上边时,受到的攀移力 f_y 是正值,即指向上;当 e_2 在 e_1 滑移面下边时, f_y 为负值,即指向下。因此,两位错沿 y 轴方向是互相排斥的。

对于两个异号的刃型位错,它们之间的交互作用力 f_x, f_y 的方向与上述同号位错时相反,而且位错 e_2 的稳定位置和介稳定平衡位置正好互相对换, $|x| = |y|$ 时, e_2 处于稳定平衡位置,如图 3.31(b)所示。

图 3.31(c)综合地展示了两平行刃位错间的交互作用力 f_x 与距离 x 之间的关系。图中 y 为两位错的垂直距离(即滑移面间距), x 表示两位错的水平距离(以 y 的倍数度量), f_x 的单位为 $\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y}$ 。可以看出,两同号位错间的作用力(图中实线)与两异号位错间的作用力(图中虚线)大小相等,方向相反。

至于异号位错的 f_y ,由于它与 y 异号,所以沿 y 轴方向的两异号位错总是相互吸引,并尽可能靠近乃至最后消失。

除上述情况外,在互相平行的螺位错与刃位错之间,由于两者的柏氏矢量相垂直,各自的应力场均没有使对方受力的应力分量,故彼此不发生作用。

若是两平行位错中有一根或两根都是混合位错时,可将混合位错分解为刃型和螺型分量,再分别考虑它们之间作用力的关系,叠加起来就得到总的作用力。

3.2.5 位错的生成和增殖

1. 位错的密度

除了精心制作的细小晶须外,在通常的晶体中都存在大量的位错。晶体中位错的量常用位错密度表示。

位错密度定义为单位体积晶体中所含的位错线的总长度,其数学表达式为

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (1/\text{cm}^2), \quad (3.23)$$

式中 L 为位错线的总长度; V 是晶体的体积。

但是,在实际上,要测定晶体中位错线的总长度是不可能的。为了简便起见,常把位错线

当作直线,并且假定晶体的位错是平行地从晶体的一端延伸到另一端,这样,位错密度就等于穿过单位面积的位错线数目,即

$$\rho = \frac{nl}{lA} = \frac{n}{A}, \quad (3.24)$$

式中 l 为每根位错线的长度; n 为在面积 A 中所见到的位错数目。显然,并不是所有位错线与观察面相交,故按此求得位错密度将小于实际值。

实验结果表明,一般经充分退火的多晶体金属中,位错密度约为 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$; 但经精心制备和处理的超纯金属单晶体,位错密度可低于 10^3 cm^{-2} ; 而经过剧烈冷变形的金属,位错密度可高达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。

2. 位错的生成

上面曾述及大多数晶体的位错密度都很大,即使经精心制备的纯金属单晶中也存在着许多位错。这些原始位错究竟是通过哪些途径产生的? 晶体中的位错来源主要可有以下几种。

(1) 晶体生长过程中产生位错。其主要来源有:

① 由于熔体中杂质原子在凝固过程中不均匀分布使晶体的先后凝固部分成分不同,从而点阵常数也有差异,可能形成位错作为过渡;

② 由于温度梯度、浓度梯度、机械振动等的影响,致使生长着的晶体偏转或弯曲引起相邻晶块之间有位相差,它们之间就会形成位错;

③ 晶体生长过程中由于相邻晶粒发生碰撞或因液流冲击,以及冷却时体积变化的热应力等原因会使晶体表面产生台阶或受力变形而形成位错。

(2) 由于自高温较快凝固及冷却时晶体内存在大量过饱和空位,空位的聚集能形成位错。

(3) 晶体内部的某些界面(如第二相质点、孪晶、晶界等)和微裂纹的附近,由于热应力和组织应力的作用,往往出现应力集中现象,当此应力高至足以使该局部区域发生滑移时,就在该区域产生位错。

3. 位错的增殖

虽然在晶体中一开始已存在一定数量的位错,因而晶体在受力时,这些位错会发生运动,最终移至晶体表面而产生宏观变形。

但按照这种观点,变形后晶体中的位错数目应越来越少。然而,事实恰恰相反,经剧烈塑性变形后的金属晶体,其位错密度可增加 4~5 个数量级。这个现象充分说明晶体在变形过程中位错必然是在不断地增殖。

位错的增殖机制可有多种,其中一种主要方式是弗兰克-瑞德(Frank-Read)位错源。

图 3.32 表示弗兰克-瑞德源的位错增殖机制。若某滑移面上有一段刃位错 AB , 它的两端被位错网节点钉住,不能运动。现沿位错 b 方向加切应力,使位错沿滑移面向前滑移运动。但由于 AB 两端固定,所以只能使位错线发生弯

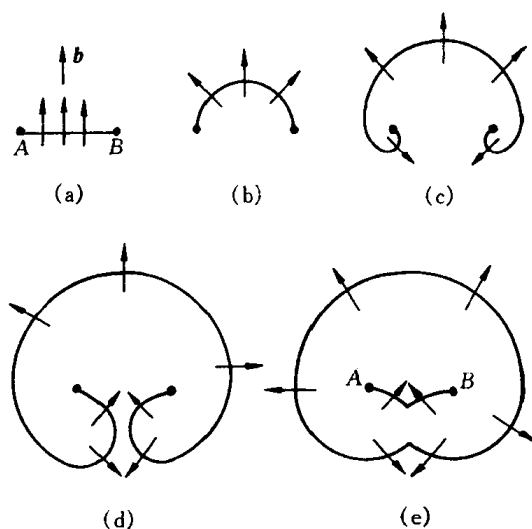


图 3.32 F-R 源动作过程

曲(见图 3.32(b))。单位长度位错线所受的滑移力 $F_d = \tau b$, 它总是与位错线本身垂直, 所以弯曲后的位错每一小段继续受到 F_d 的作用沿它的法线方向向外扩展, 其两端则分别绕节点 A, B 发生回转(见图 3.32(c))。当两端弯出来的线段相互靠近时(见图 3.32(d)), 由于该两线段平行于 b , 但位错线方向相反, 分别属于左螺旋和右螺旋位错, 它们互相抵消, 形成一闭合的位错环和位错环内的一小段弯曲位错线。只要外加应力继续作用, 位错环便继续向外扩张, 同时环内的弯曲位错在线张力作用下又被拉直, 恢复到原始状态, 并重复以前的运动, 络绎不绝地产生新的位错环, 从而造成位错的增殖, 并使晶体产生可观的滑移量。

为使 F-R 源动作, 外应力需克服位错线弯曲时线张力所引起的阻力。由位错的线张力一节中得知, 外加切应力 τ 与位错弯曲时的曲率半径 r 之间的关系为 $\tau = \frac{Gb}{2r}$, 即曲率半径越小, 要求与之相平衡的切应力越大。从图 3.32 可以看出当 AB 弯成半圆形时, 曲率半径最小, 所需的切应力最大, 此时 $r = \frac{L}{2}$, L 为 A 与 B 之间的距离, 故使 F-R 源发生作用的临界切应力为

$$\tau_c = \frac{Gb}{L} \quad (3.25)$$

弗兰克-瑞德位错增殖机制已为实验所证实, 人们已在硅、镉、Al-Cu, Al-Mg 合金, 不锈钢和氯化钾等晶体直接观察到类似的 F-R 源的迹象。

位错的增殖机制还很多, 例如双交滑移增殖、攀移增殖等。前面已指出, 螺型位错经双交滑移后可形成刃型割阶, 由于此割阶不在原位错的滑移面上, 因此它不能随原位错线一起向前运动, 使对原位错产生“钉扎”作用, 并使原位错在滑移面上滑移时成为一个 F-R 源。图 3.33 给出双交滑移的位错增殖模型。由于螺型位错线发生交滑移后形成了两个刃型割阶 AC 和

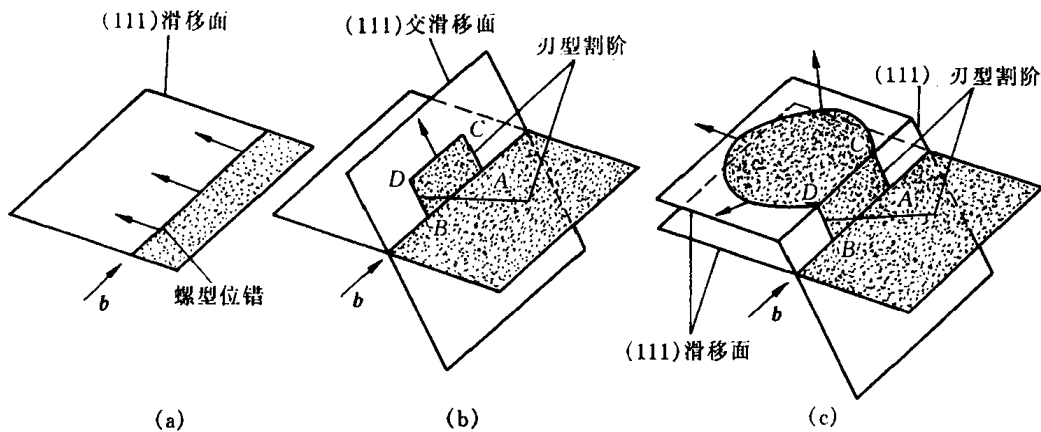


图 3.33 螺型位错通过双交滑移增殖

BD , 因而使位错在新滑移面(111)上滑移时成为一个 F-R 源。有时在第二个(111)面扩展出来的位错圈又可以通过交滑移转移到第三个(111)面上进行增殖。从而使位错迅速增加, 因此, 它是比上述的弗兰克-瑞德源更有效的增殖机制。

3.2.6 实际晶体结构中的位错

前面所讲的有关晶体中的位错结构及其一般性质, 主要是以简单立方晶体为研究对象, 而实际晶体结构中的位错更为复杂, 它们除具有前述的共性外, 还有一些特殊性质和复杂组态。

1. 实际晶体中位错的柏氏矢量

简单立方晶体中位错的柏氏矢量 b 总是等于点阵矢量。但实际晶体中,位错的柏氏矢量除了等于点阵矢量外,还可能小于或大于点阵矢量。通常把柏氏矢量等于单位点阵矢量的位错称为“单位位错”;把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为“全位错”,故全位错滑移后晶体原子排列不变;把柏氏矢量不等于点阵矢量的位错称为“不全位错”,或称为“部分位错”,不全位错滑移后原子排列规律发生变化。

实际晶体结构中,位错的柏氏矢量不能是任意的,它要符合晶体的结构条件和能量条件。晶体结构条件是指柏氏矢量必须连接一个原子平衡位置到另一平衡位置。从能量条件看,由于位错能量正比于 b^2 , b 越小越稳定,即单位位错应该是最稳定的位错。

表 3.1 给出了典型晶体结构中,单位位错的柏氏矢量及其大小和数量。

表 3.1 典型晶体结构中单位位错的柏氏矢量

结 构 类 型	柏 氏 矢 量	方 向	$ b $	数 量
简 单 立 方	$a\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	a	3
面 心 立 方	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a$	6
体 心 立 方	$\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}a$	4
密 排 六 方	$\frac{a}{3}\langle 1120 \rangle$	$\langle 1120 \rangle$	a	3

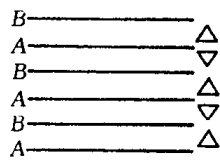
2. 堆垛层错

实际晶体中所出现的不全位错通常与其原子堆垛结构的变化有关。第 2 章中曾述及,密排晶体结构可看成由许多密排原子面按一定顺序堆垛而成:面心立方结构是以密排的 $\{111\}$ 按 ABCABC... 顺序堆垛而成;密排六方结构则是以密排面 $\{0001\}$ 按 ABAB... 顺序堆垛起来的。为了方便起见,若用 \triangle 表示 AB, BC, CA... 顺序; ∇ 表示相反的顺序,如 BA, AC, CB...。因此,面心立方结构的堆垛顺序表示为 $\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ (见图 3.34(a)), 密排六方结构的堆垛顺序表示为 $\triangle\nabla\triangle\nabla\cdots$ (见图 3.34(b))。

实际晶体结构中,密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排,称为堆垛层错,简称层错。例如,面心立方结构的堆垛顺序若变成 $ABC\downarrow BCA\cdots$ (即 $\triangle\triangle\triangle\downarrow\nabla\triangle\triangle\cdots$), 其中箭头所指相当于抽出一层原子面(A 层), 故称为抽出型层错, 如图 3.35(a) 所示; 相反, 若在正常堆垛顺序中插入一层原子面(B 层), 即可表示为 $ABC\downarrow B\downarrow BCA\cdots$ ($\triangle\triangle\triangle\downarrow\nabla\nabla\triangle\triangle\cdots$), 其中箭头所指的

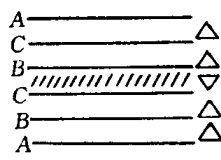


(a)

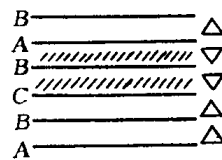


(b)

图 3.34 密排面的堆垛顺序
(a) 面心立方结构 (b) 密排六方结构



(a)



(b)

图 3.35 面心立方结构的堆垛层错
(a) 抽出型 (b) 插入型

为插入 B 层后所引起的二层错排,称为插入型层错,如图 3.35(b)所示。两者对比结果,可见一个插入型层错相当于两个抽出型层错。从图 3.35 中还可看出,面心立方晶体中存在堆垛层错时相当于在其间形成了一薄层的密排六方晶体结构。

密排六方结构也可能形成堆垛层错,其层错包含有面心立方晶体的堆垛顺序:具有抽出型层错时,堆垛顺序变为 $\cdots \nabla \triangle \nabla \nabla \triangle \nabla \cdots$,即 $\cdots BABACAC \cdots$;而插入型层错则为 $\cdots \nabla \triangle \nabla \nabla \nabla \triangle \nabla \cdots$,即 $\cdots BABACBCB \cdots$ 。

体心立方晶体的密排面 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的堆垛顺序只能是 $ABABAB \cdots$,故这两组密排面上不可能有堆垛层错。但是,它的 $\{112\}$ 面堆垛顺序却是周期性的,如图 3.36 所示。由于立方结构中相同指数的晶向与晶面互相垂直,所以可沿 $[\bar{1}12]$ 方向观察 (112) 面的堆垛顺序为 $ABCDEFAB \cdots$ 。当 $\{112\}$ 面的堆垛顺序发生差错时,可产生 $ABCDCDEFA \cdots$ 堆垛层错。

形成层错时几乎不产生点阵畸变,但它破坏了晶体的完整性和正常的周期性,使电子发生反常的衍射效应,故使晶体的能量有所增加,这部分增加的能量称“堆垛层错能 $\gamma(\text{J}/\text{m}^2)$ ”。它一般可用实验方法间接测得。表 3.2 列出了部分面心立方结构晶体层错能的参考值。从能量的观点来看,显然,晶体中出现层错的几率与层错能有关,层错能越高则几率越小。如在层错能很低的奥氏体不锈钢中,常可看到大量的层错,而在层错能高的铝中,就看不到层错。

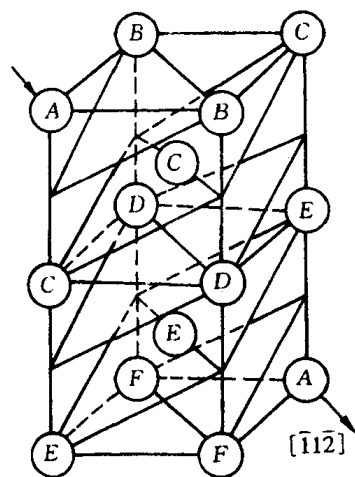


图 3.36 体心立方结构 (112) 面的堆垛顺序示意图

表 3.2 一些金属的层错能和平衡距离

金 属	层 错 能 $\gamma/(\text{J}/\text{m}^2)$	不全位错的平衡距离 d (原子间距)	金 属	层 错 能 $\gamma/(\text{J}/\text{m}^2)$	不全位错的平衡距离 d (原子间距)
银	0.02	12.0	铝	0.20	1.5
金	0.06	5.7	镍	0.25	2.0
铜	0.04	10.0	钴	0.02	35.0

3. 不全位错

若堆垛层错不是发生在晶体的整个原子面上而只是部分区域存在,那么,在层错与完整晶体的交界处就存在柏氏矢量 b 不等于点阵矢量的不全位错,如图 3.37 所示。

在面心立方晶体中,有两种重要的不全位错:肖克莱 (Shockley) 不全位错和弗兰克 (Frank) 不全位错。

a. 肖克莱不全位错 图 3.38 为肖克莱不全位错的结构。图面代表 (101) 面,密排面 (111) 垂直于图面。图中右边晶体按 $ABCABC \cdots$ 正常顺序堆垛,而左边晶体是按 $ABCBCAB \cdots$ 顺序堆垛,即有层错存在,层错与完整晶体的边界就是肖克莱位错。这相当于左侧原来的 A 层原子面在 $[121]$ 方向沿 LM 滑移到 B 层位置所形成。位错的柏氏矢量 $b = \frac{a}{6} [\bar{1}21]$,它与位错线互相垂直,故系刃型不全位错。

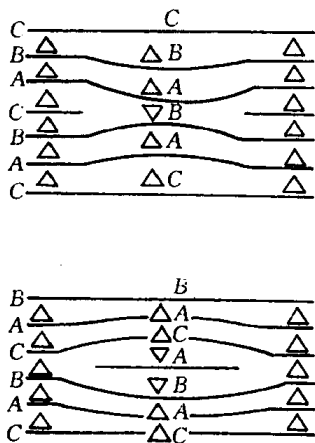


图 3.37 层错的边界为位错

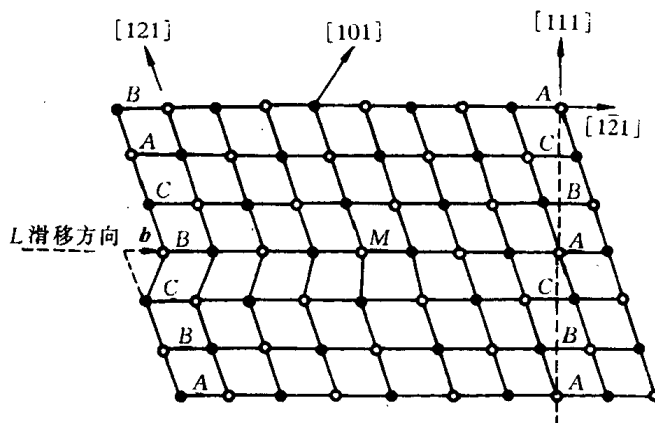


图 3.38 面心立方晶体中的肖克莱不全位错

根据其柏氏矢量与位错线的夹角关系,它既可以是纯刃型,也可以是纯螺型或混合型。肖克莱不全位错可以在其所在的 $\{111\}$ 面上滑移,滑移的结果使层错扩大或缩小。但是,即使是纯刃型的肖克莱不全位错也不能攀移,这是因为它有确定的层错相联,若进行攀移,势必离开此层错面,故不可能进行。

b. 弗兰克不全位错 图 3.39 为抽去半层密排面形成的弗兰克不全位错。与抽出型层错联系的不全位错通常称负弗兰克不全位错,而与插入型层错相联系的不全位错称为正弗兰克不全位错。它们的柏氏矢量都属于

$\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$,且都垂直于层错面 $\{111\}$,但方向相反。弗兰克位错属纯刃型位错。显然这种位错不能在滑移面上进行滑移运动,否则将使其离开所在的层错面,但能通过点缺陷的运动沿层错面进行攀移,使层错面扩大或缩小。所以弗兰克不全位错又称不滑动位错或固定位错,而肖克莱不全位错则属于可动位错。

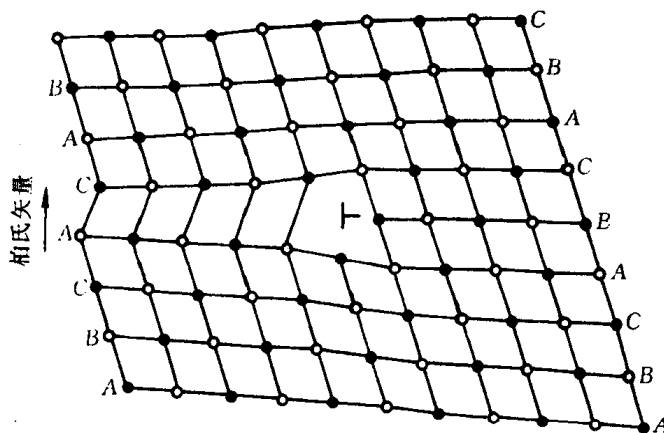


图 3.39 抽去一层密排面形成的弗兰克不全位错

不全位错特性和全位错一样,亦由其柏氏矢量来表征。但注意,不全位错的柏氏回路的起始点必须从层错上出发。

密排六方晶体和面心立方晶体相似,可以形成肖克莱不全位错或弗兰克不全位错。对于体心立方晶体,当在 $\{112\}$ 面出现堆垛层错时,在层错边界也出现不全位错。

4. 位错反应

实际晶体中,组态不稳定的位错可以转化为组态稳定的位错;具有不同柏氏矢量的位错线可以合并为一条位错线;反之,一条位错线也可以分解为两条或更多条具有不同柏氏矢量的位错线。通常,将位错之间的相互转化(分解或合并)称为位错反应。

位错反应能否进行,决定于是否满足如下两个条件:

(1) 几何条件:按照柏氏矢量守恒性的要求,反应后诸位错的柏氏矢量之和应该等于反应前诸位错的柏氏矢量之和,即

$$\sum b_s = \sum b_h. \quad (3.26)$$

(2) 能量条件:从能量角度,位错反应必须是一个伴随着能量降低的过程。为此,反应后各位错的总能量应小于反应前各位错的总能量。由于位错能量正比于其 b^2 ,故可近似地把一组位错的总能量看作是 $\sum |b_i|^2$,于是便可引入位错反应的能量判据,即

$$\sum |b_s|^2 > \sum |b_h|^2. \quad (3.27)$$

下面将结合实际晶体中的位错组态进行讨论。

5. 面心立方晶体中的位错

a. 汤普森(Thompson N.)四面体 面心立方晶体中所有重要的位错和位错反应可用汤普森提出的参考四面体和一套标记清晰而直观地表示出来。

如图 3.40 所示, A, B, C, D 依次为面心立方晶胞中 3 个相邻外表面的面心和坐标原点,以 A, B, C, D 为顶点连成一个由 4 个 $\{111\}$ 面组成的,且其边平行于 $\langle 110 \rangle$ 方向四面体,

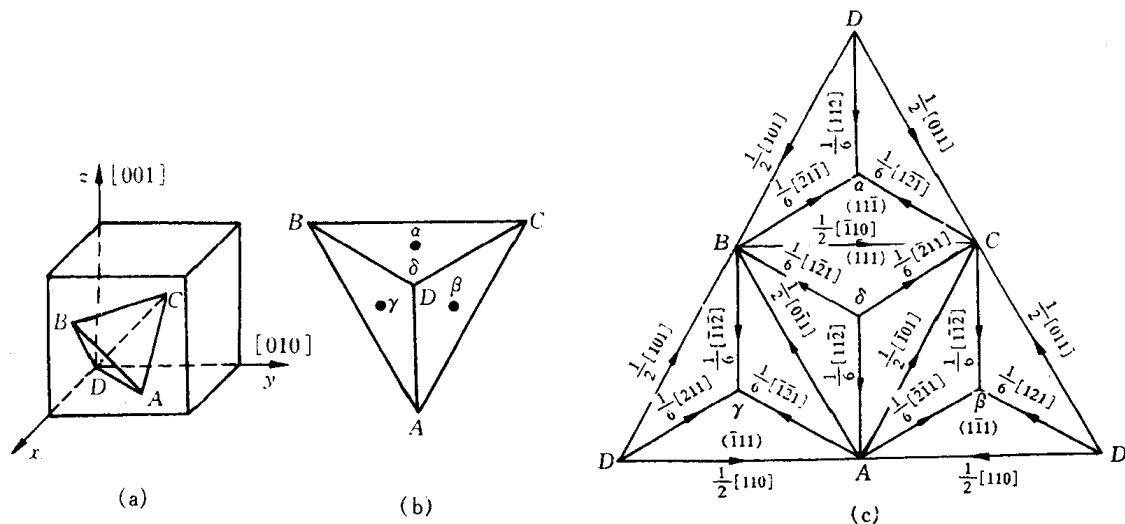


图 3.40 Thompson 四面体及记号

这就是汤普森四面体。如果以 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 分别代表与 A, B, C, D 点相对面的中心,把 4 个面以三角形 ABC 为底展开,得图 3.40(c)。由图中可见:

- (1) 四面体的 4 个面即为 4 个可能的滑移面: $(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}11)$ 面。
- (2) 四面体的 6 个棱边代表 12 个晶向,即为面心立方晶体中全位错 12 个可能的柏氏矢量。
- (3) 每个面的顶点与其中心的连线代表 24 个 $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ 型的滑移矢量,它们相当于面心立方晶体中可能的 24 个肖克莱不全位错的柏氏矢量。
- (4) 4 个顶点到它所对的三角形中点的连线代表 8 个 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ 型的滑移矢量,它们相当于面心立方晶体中可能有的 8 个弗兰克不全位错的柏氏矢量。

(5) 4个面中心相连即 $\alpha\beta, \alpha\gamma, \alpha\delta, \beta\gamma, \gamma\delta, \beta\delta$ 为 $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$ 是压杆位错的一种, 详见后述。

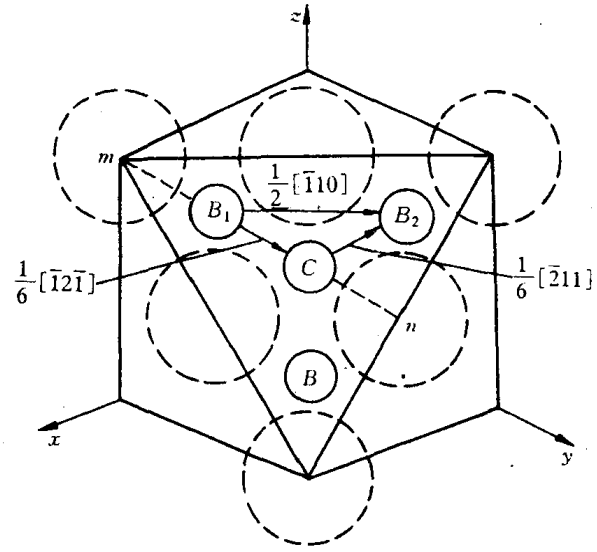
有了汤普森四面体, 面心立方晶体中各类位错反应尤其是复杂的位错反应都可极为简便地用相应的汤普森符号来表达。例如

(111)面上柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的全位错的分解, 可以简便地写为:

$$BC \rightarrow B\delta + \delta C. \quad (3.28)$$

b. 扩展位错 面心立方晶体中, 能量最低的全位错是处在 $\{111\}$ 面上的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 的单位位错。现考虑它沿 $\{111\}$ 面的滑移情况。

从第2章中已知, 面心立方晶体 $\{111\}$ 面是按 ABCABC... 顺序堆垛的。若单位位错 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 在切应力作用下沿



着(111) $[\bar{1}10]$ 在A层原子面上滑移时, 图3.41面心立方晶体中(111)面上全位错 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的分解则B层原子从 B_1 位置滑动到相邻的 B_2

位置, 需要越过A层原子的“高峰”, 这需要提供较高的能量(见图3.41)。但如果滑移分两步完成, 即先从 B_1 位置沿A原子间的“低谷”滑移到邻近的C位置, 即 $b_1 = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$; 然后再由C滑移到另一个 B_2 位置, 即 $b_2 = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ 这种滑移比较容易。显然, 第一步当B层原子移到C位置时, 将在(111)面上导致堆垛顺序变化, 即由原来的 ABCABC... 正常堆垛顺序变为 ABCABC..., 而第二步从C位再移到B位置时, 则又恢复正常堆垛顺序。既然第一步滑移造成了层错, 因此, 层错区与正常区之间必然会形成两个不全位错。故 b_1 和 b_2 为肖克莱不全位错。也就是说, 一个全位错 b 分解为两个肖克莱不全位错 b_1 和 b_2 , 全位错的运动由两个不全位错的运动来完成, 即 $b = b_1 + b_2$ 。

这个位错反应从几何条件和能量条件判断均是可行的, 因为

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11], \quad (3.29)$$

$$BC \rightarrow B\delta + \delta C,$$

$$\text{几何条件: } \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] = \frac{a}{2}[\bar{1}10], \quad (3.30)$$

$$\text{能量条件: } b^2 = \frac{1}{2}a^2, b_1^2 + b_2^2 = \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6} = \frac{1}{3}a^2,$$

故

$$b^2 > b_1^2 + b_2^2. \quad (3.31)$$

由于这两个不全位错位于同一滑移面上, 彼此同号且其柏氏矢量的夹角 θ 为 $60^\circ < \frac{\pi}{2}$, 故它们必然相互排斥并分开, 其间夹着一片堆垛层错区。通常把一个全位错分解为两个不全位

错,中间夹着一个堆垛层错的整个位错组态称为扩展位错,图 3.42 即为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 扩展位错的示意图。

(1) 扩展位错的宽度。为了降低两个不全位错间的层错能,力求把两个不全位错的间距缩小,这相当于给予两个不全位错一个吸力,数值等于层错的表面张力 γ (即层错能)。而两个不全位错间的斥力则力图增加宽度,当斥力与吸力相平衡时,不全位错之间的距离一定,这个平衡距离便是扩展位错的宽度 d 。

从前面已知,两个平行不全位错之间的斥力为

$$f = \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi r},$$

式中 r 为两不全位错的间距。当层错的表面张力与不全位错的斥力达到平衡时,两不全位错的间距 r 即为扩展位错的宽度 d ,

$$\begin{aligned} \gamma = f &= \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi d}, \\ d &= \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi\gamma}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

由此可见,扩展位错的宽度与晶体的单位面积层错能 γ 成反比,与切变模量 G 成正比。例如,铝的层错能(见表 3.2)很高,故扩展位错的宽度很窄(仅 1~2 个原子间距),实际上可认为铝中不会形成扩展位错;而奥氏体不锈钢,由于其层错能很低,扩展位错可宽达几十个原子间距。

(2) 扩展位错的束集。由于扩展位错的宽度主要取决于晶体的层错能,因此凡影响层错能的因素也必然影响扩展位错的宽度。当扩展位错的局部区域受到某种障碍时,扩展位错在外切应力作用下其宽度将会缩小,甚至重新收缩成原来的全位错,称为束集,如图 3.43 所示。束集可以看作位错扩展的反过程。

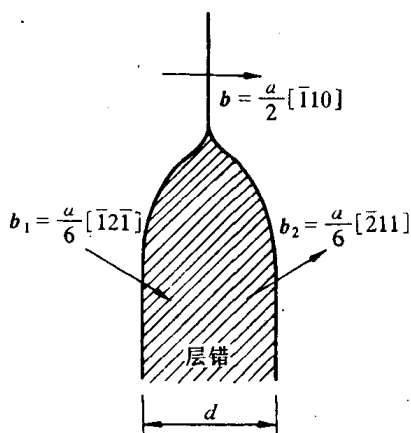


图 3.42 面心立方晶体中的扩展位错

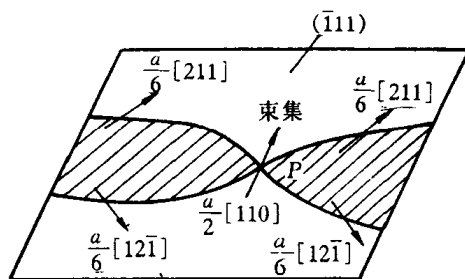


图 3.43 扩展位错在障碍处束集

(3) 扩展位错的交滑移。由于扩展位错只能在其所在的滑移面上运动,若要进行交滑移,扩展位错必须首先束集成全螺位错,然后再由该全位错交滑移到另一滑移面上,并在新的滑移面上重新分解为扩展位错,继续进行滑移。图 3.44 给出了面心立方晶体中 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 扩展位错的交滑移过程。

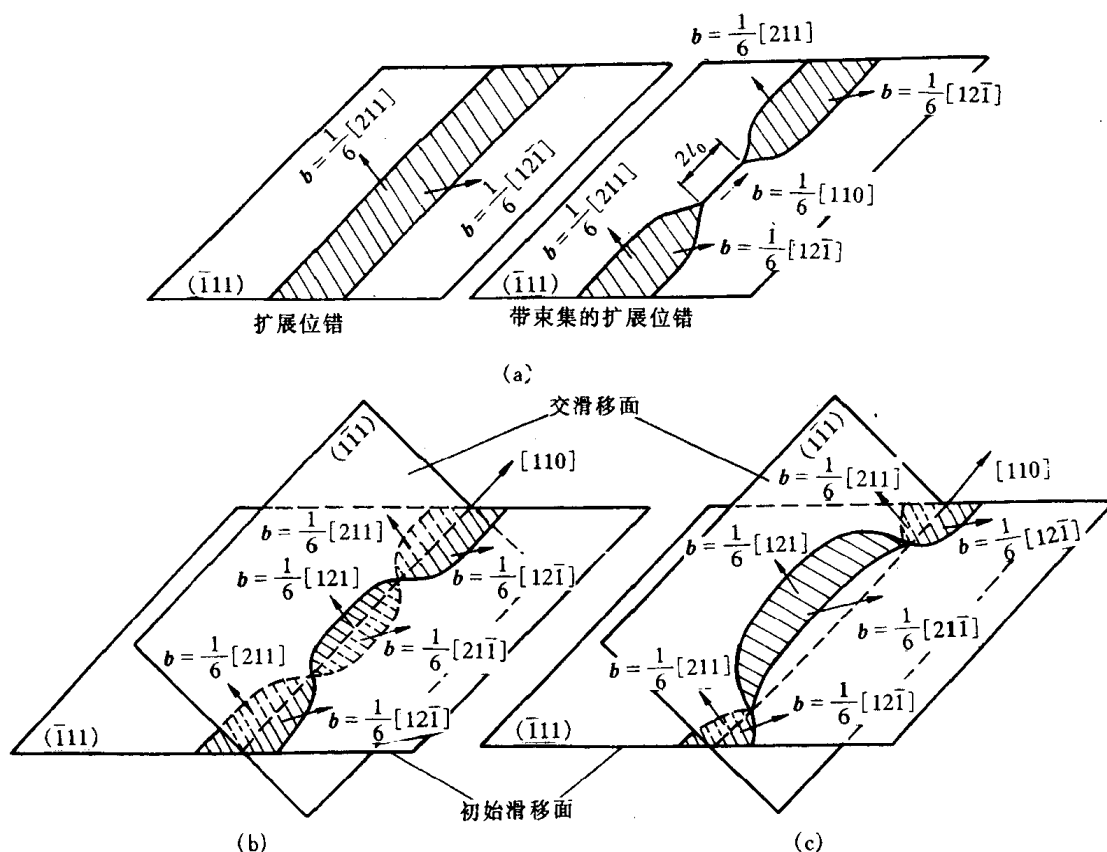


图 3.44 扩展位错的交滑移过程

显然,扩展位错的交滑移比全位错的交滑移要困难得多。层错能越低,扩展位错越宽,束集越困难,交滑移越不容易。

c. 位错网络 实际晶体中当存在几种柏氏矢量的位错时,有时会组成二维或三维的位错网络。图 3.45(a)面上有一组塞积的位错群(b_1)和 d 面上一个螺型位错(b_2)相截,两柏氏矢量的夹角为 120° ,相交吸引,由位错反应产生 b_3 的位错: $b_1 + b_2 \rightarrow b_3$ 。由于线张力的作用,在平衡条件下,位错线如图 3.45(c)所示,形成六方位错网络。

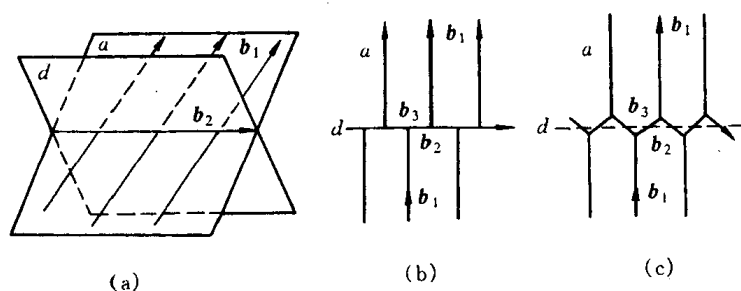


图 3.45 位错交截形成网络

d. 面角位错(Lomer-Cottrell 位错) 面角位错是 fcc 中除 Frank 位错外又一类固定位错。

如图 3.46(a)所示,在 (111) 和 $(11\bar{1})$ 面上分别有全位错 $\frac{a}{2}[10\bar{1}]$ 和 $\frac{a}{2}[011]$,它们在各自滑移面上分解为扩展位错:

$$\begin{cases} \frac{a}{2}[10\bar{1}] = \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}], \text{即 } CA = C\delta + \delta A, \\ \frac{a}{2}[011] = \frac{a}{6}[112] + \frac{a}{6}[\bar{1}21], \text{即 } DC = Da + \alpha C. \end{cases} \quad (3.33)$$

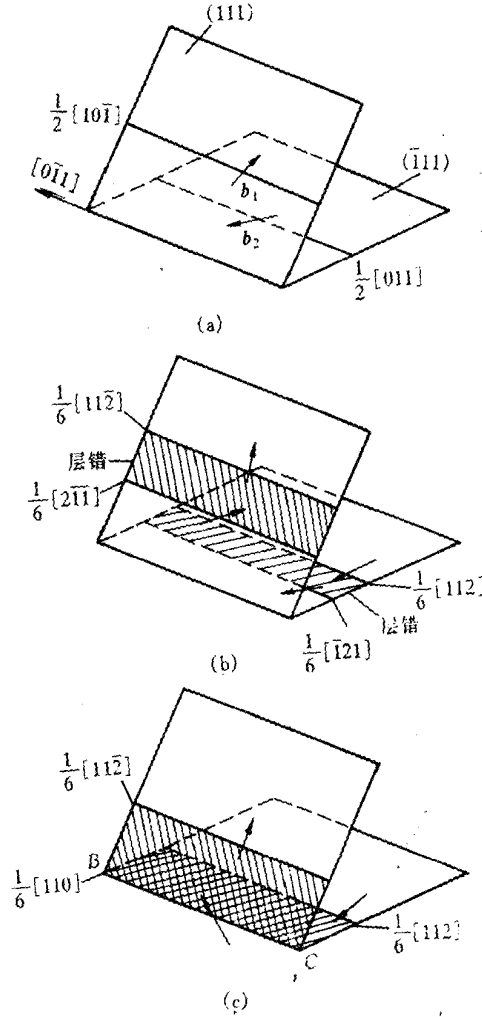


图 3.46 Lomer-Cottrell 位错的形成过程

该两扩展位错各在自己的滑移面上相向移动,当每个扩展位错中的一个不全位错达到滑移面的交截线 BC 时,就会通过位错反应,生成新的先导位错:

$$\frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[110], \quad \text{即 } \alpha C + C\delta \rightarrow \alpha\delta. \quad (3.34)$$

这个新位错 $\frac{a}{6}[110]$ 是纯刃型的,其柏氏矢量位于 (001) 面上,其滑移面是 (001) ,但 fcc 的滑移面应是 $\{111\}$,因此,这个位错是固定位错,又称压杆位错。不仅如此,它还带着两片分别位于 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上的层错区,以及 $\frac{a}{6}[112]$ 和 $\frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ 两个不全位错。这种形成于两个 $\{111\}$ 面之间的面角上,由三个不全位错和两片层错所构成的位错组态称为“Lomer-cottrell 位错”,简称面角位错。它对面心立方晶体的加工硬化可起重大作用。

6. 其他晶体中的位错

a. 体心立方晶体的位错 前已指出,体心立方晶体的单位位错为 $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$,其滑移方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向,但体心立方的滑移面则是不确定的,通常可能的滑移面有 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$,它随成分、温度及形变速度而异。由于滑移面很多,因而常由于交滑移而使滑移线呈波纹形。体心立方易发生交滑移的事实说明它的层错能很高,因而它不易出现扩展位错(或层错宽度极窄)。实际上,迄今为止也没有在电子显微镜中直接观察到过 bcc 的扩展位错和层错,因而对全位错的分解只是几种可能的推测。然而值得注意的是 bcc 的位错在某一方向运动所需的切应力与同一滑移面上的位错往相反方向运动所需的切应力不相同,即它滑移的不对称性,此现象是不能用全位错的运动来解释的。

最近的理论分析表明, $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ 螺位错核心可在几个柏氏矢量大小的范围内展宽,从而使它的运动受到限制。用计算机模拟求得的 α -Fe 中 $\frac{1}{2}[111]$ 螺位错核心的位移场如图 3.47 所示,可见螺位错平行三重对称轴是其一个显著的特点。

b. 密排六方晶体的位错 对 hcp,最短的点阵矢量是沿 $\langle 1120 \rangle$,次短的点阵矢量为 $\langle 0001 \rangle$,因此它的单位位错为 $\frac{a}{3}\langle 1120 \rangle$, $c\langle 0001 \rangle$,其外还有 $\frac{1}{3}\langle 1123 \rangle$ 等;而滑移面与轴比有关,当 $c/a \geq 1.633$ 时,滑移面为 (0001) ,当 $c/a < 1.633$ 时,滑移面将变为 $\{10\bar{1}0\}$ 或斜面 $\{10\bar{1}1\}$ 。

对于层错能小的 Co, Zn 和 Cd 等晶体曾观察到柏氏矢量为 $\frac{1}{3}\langle 1120 \rangle$ 的位错在基面上按下列反应分解:

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0] \rightarrow \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0] \quad (3.35)$$

右边两项为肖克莱不全位错的柏氏矢量,它们之间存在一片层错,构成扩展位错,如图 3.48 所示。

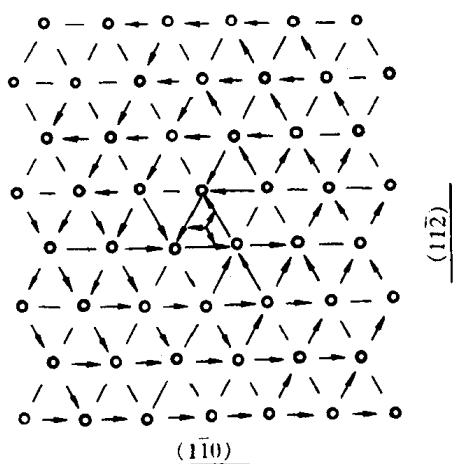


图 3.47 α -Fe 体心立方晶体中

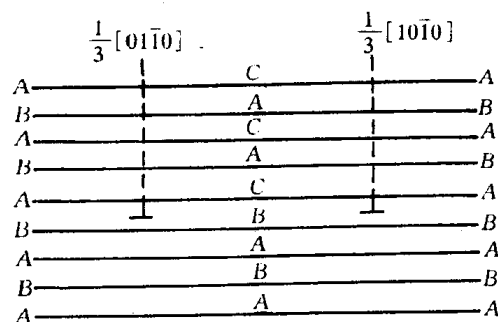


图 3.48 密排六方晶体中

e. 金刚石型晶体的位错 金刚石型晶体(如金刚石、硅和锗等)为共价晶体,属复杂立方晶体结构,可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移 $1/4$ 长度穿插而成(见图 2.70)。

金刚石结构中,原子密排面仍为 $\{111\}$ 面,其堆垛次序为 $AaBbCcAaBbCc\cdots$ 如图 3.52 所示。同名面,如 A 与 a 在 $\{111\}$ 面上的投影位置互相重合,如果把一对同名面用一个字母表示,则 $\{111\}$ 面的堆垛次序可以简化为 $ABCABC\cdots$ 。

金刚石结构中滑移面为密排面 $\{111\}$,全位错的柏氏矢量为 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$,由于共价键的方向性强,使得沿 $\langle 110 \rangle$ 方向有较低的位错中心能量,位错趋向于沿 $\langle 110 \rangle$ 方向排列,因此,多数情况下它们是纯螺型位错或 60° 位错,如图 3.53 所示。由于点阵阻力大,位错很难运动。当层错能较低时, $\{111\}$ 面上的全位错也能分解成扩展位错。

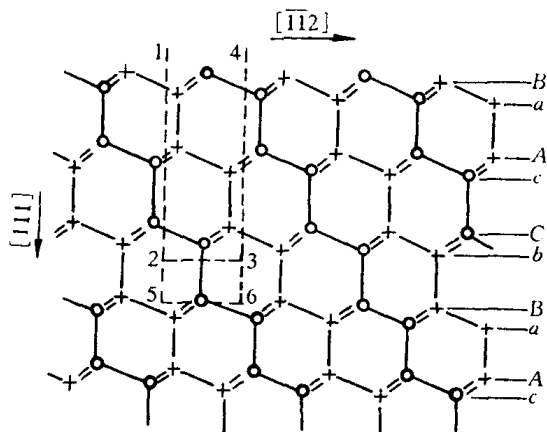


图 3.52 金刚石结构垂直于 (110) 面的投影
○—代表纸面上原子 + —代表纸面下一层的原子
(111)面垂直于纸面,呈水平迹线

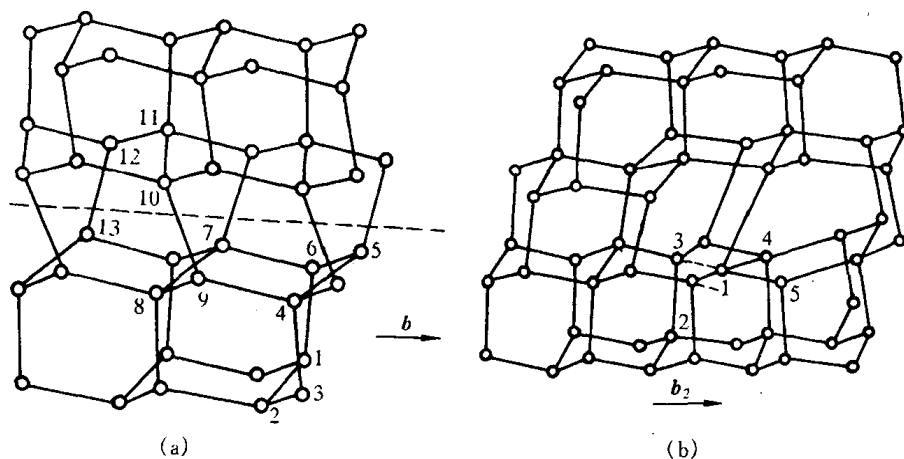


图 3.53 金刚石晶体中的位错
(a) 纯螺位错 (b) 60° 位错 b_2

f. 高分子晶体中的位错 如前所述,细长、柔软而结构复杂的高分子链很难形成完善的晶体。事实上即使在很理想的条件下生成的单晶体或伸直链晶体也不可避免地存在许多晶体缺陷,如图 3.54(a)所示。为在结晶中存在分子末端时,晶体中存在的细长空洞,它可视为两个边缘位错的交会。当与这个空洞相邻的分子移向空洞时,空洞的位置就发生移动,由于相邻分子依次移动,就形成了图 3.54(b)所示的一对螺旋位错,并有可能形成嵌镶块结构。

Holland V.F. 在聚乙烯的单晶中不仅观察到边缘位

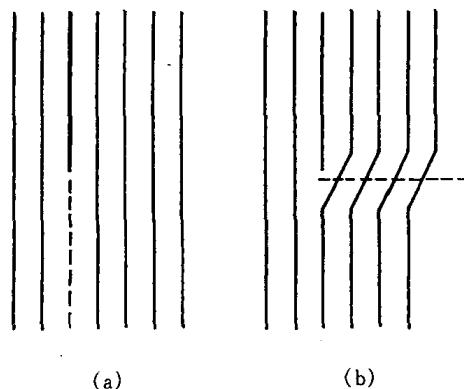


图 3.54 因结晶内的分子末端而引起的晶格缺陷

错,而且还观察到网状位错,并发现它是螺型位错。

3.3 表面及界面

严格来说,界面包括外表面(自由表面)和内界面。表面是指固体材料与气体或液体的分界面,它与摩擦、磨损、氧化、腐蚀、偏析、催化、吸附现象,以及光学、微电子学等均密切相关;而内界面可分为晶粒边界和晶内的亚晶界、孪晶界、层错及相界面等。

界面通常包含几个原子层厚的区域,该区域内的原子排列甚至化学成分往往不同于晶体内部,又因它系二维结构分布,故也称为晶体的面缺陷。界面的存在对晶体的力学、物理和化学等性能产生重要的影响。

3.3.1 外表面

在晶体表面上,原子排列情况与晶内不同。这里,每个原子只是部分地被其他原子包围着,它的相邻原子数比晶体内部少。另外,由于成分偏聚和表面吸附作用往往导致表面成分与体内不一。这些均将导致表面层原子间结合键与晶体内部并不相等。故表面原子就会偏离其正常的平衡位置,并影响到邻近的几层原子,造成表层的点阵畸变,使它们的能量比内部原子高,这几层高能量的原子层称为表面。晶体表面单位面积自由能的增加称为表面能 $\gamma(\text{J}/\text{m}^2)$ 。表面能也可理解为产生单位面积新表面所作的功:

$$\gamma = \frac{dW}{dS}, \tag{3.37}$$

式中 dW 为产生 dS 表面所作的功。表面能也可以单位长度上的表面张力(N/m)表示。

由于表面是一个原子排列的终止面,另一侧无固体中原子的键合如同被割断,故其表面能可用形成单位新表面所割断的结合键数目来近似表达:

$$\gamma = \left[\frac{\text{被割断的结合键数目}}{\text{形成单位新表面}} \right] \times \left[\frac{\text{能量}}{\text{每个键}} \right]。 \tag{3.38}$$

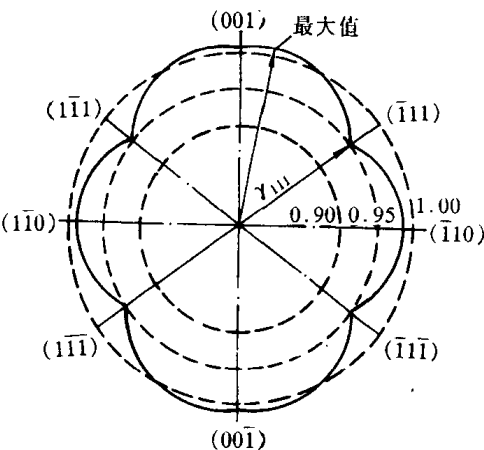


图 3.55 金在 1030°C 于氢气氛中的表面能的极图(以 γ_{100} 为 1.000)

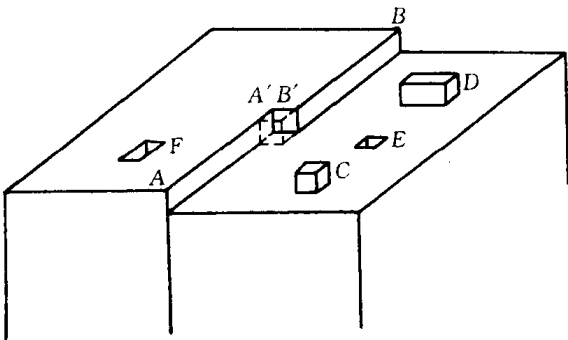


图 3.56 一个低指数晶面,表示具有扭折 $A'B'$ 的台阶 AB ,单和双吸附原子 C 和 D ,单和双空位 E 和 F

表面能与晶体表面原子排列致密程度有关,原子密排的表面具有最小的表面能。若以原子密排面作表面时,晶体的能量最低,最稳定,所以自由晶体暴露在外的表面通常是低表面能的原子密排晶面。图 3.55 为 fcc 的 Au 晶体表面能的极图。图中径向矢量为垂直于该矢量的晶体表面上表面张力的大小。由图可知,原子密排面 $\{111\}$ 具有最小的表面能。如果晶体的外表面与密排面成一定角度,为了保持低能量的表面状态,晶体的外表面大都呈台阶状(见图 3.56),台阶的平面是低表面能晶面,台阶密度取决于表面和低能面的交角。晶体表面原子的较高能量状态及其所具有的残余结合键,将使外来原子易于被表面吸附,并引起表面能的降低。此外,台阶状的晶体表面也为原子的表面扩散,以及表面吸附现象提供一定条件。

表面能除了与晶体表面原子排列致密程度有关外,还与晶体表面曲率有关。当其他条件相同时,曲率愈大,表面能也愈大。表面能的这些性质,对晶体的生长、固态相变中新相形成都起着重要作用。

3.3.2 晶界和亚晶界

多数晶体物质是由许多晶粒所组成,属于同一固相但位向不同的晶粒之间的界面称为晶界,它是一种内界面;而每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成,相邻亚晶粒间的界面称为亚晶界。晶粒的平均直径通常在 $0.015 \sim 0.25\text{mm}$ 范围内,而亚晶粒的平均直径则通常为 0.001mm 数量级。

为了描述晶界和亚晶界的几何性质,需说明晶界的取向及其两侧晶粒的相对位向。二维点阵中晶界的几何关系可用图 3.57 来描述,即晶界位置可用两个晶粒的位向差 θ 和晶界相对

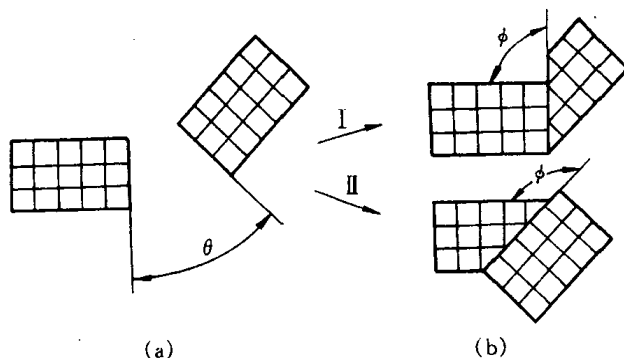


图 3.57 二维平面点阵中的晶界

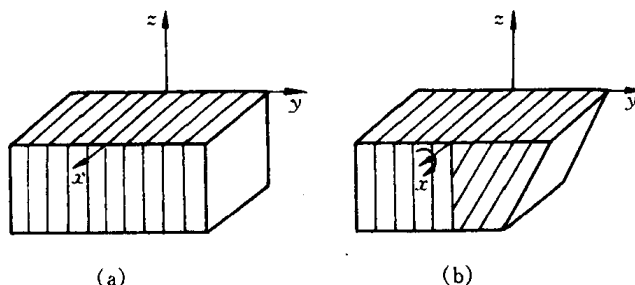


图 3.58 三维点阵中的晶界

于一个点阵某一平面的夹角 ϕ 来确定。而三维点阵的晶界几何关系应由五个位向角度确定。

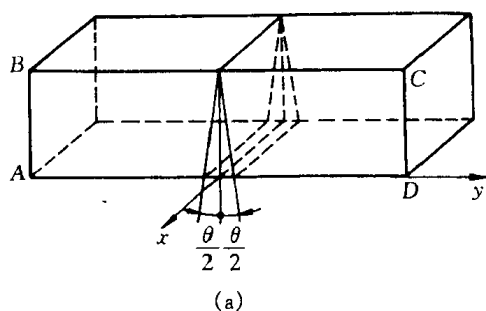
设想将图 3.58(a)所示晶体沿 x - z 平面切开,然后让右侧晶体绕 x 轴旋转,这样就会使两个晶体之间产生位向差。同样,右侧晶体还可以绕 y 或 z 轴旋转。因此,为了确定两个晶体之间的位向,必须给定三个角度。现在再来考虑位向差一定的两个晶体之间的界面。如图 3.58(b)所示,若在 x - z 平面有一个界面,将这个界面绕 x 轴或 z 轴旋转,可以改变界面的位置;但绕 y 轴旋转时,界面的位置不变。显然,为了确定界面本身的位向,还需要确定两个角度。这就是说,一般空间点阵中的晶界具有五个自由度。

根据相邻晶粒之间位向差 θ 角的大小不同可将晶界分为两类:① 小角度晶界——相邻晶粒的位向差小于 10° 晶界;亚晶界均属小角度晶界,一般小于 2° ;② 大角度晶界——相邻晶粒的位向差大于 10° 晶界,多晶体中 90% 以上的晶界属于此类。

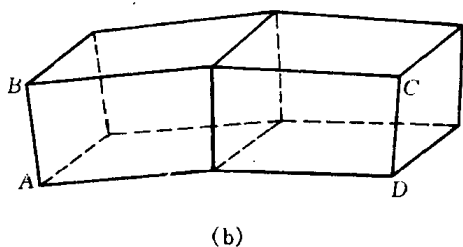
1. 小角度晶界的结构

按照相邻亚晶粒之间位向差的型式不同,可将小角度晶界分为倾斜晶界、扭转晶界和重合晶界等。它们的结构可用相应的模型来描述。

a. 对称倾斜晶界 对称倾斜晶界可看作把晶界两侧晶体互相倾斜的结果(见图 3.59)。由于相邻两晶粒的位向差 θ 角很小,其晶界可看成是由一系列平行的刃型位错所构成(见图 3.60),位错的间距 D 与柏氏矢量 b 之间的关系为:



(a)



(b)

图 3.59 对称倾斜晶界的形成

(a) 倾侧前 (b) 倾侧后

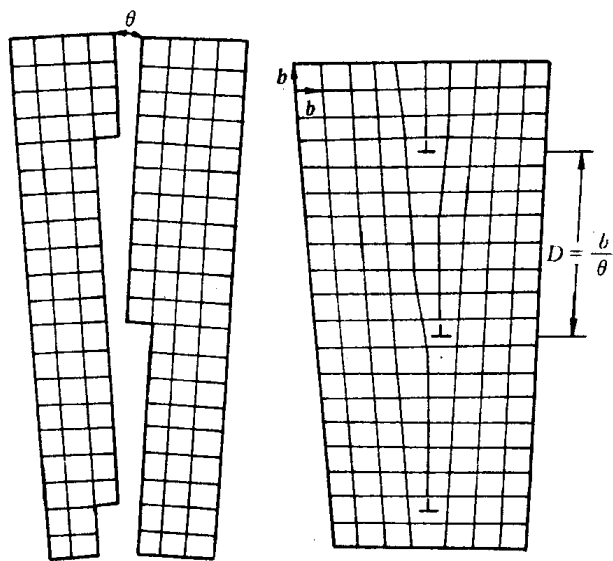


图 3.60 倾侧晶界

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad (3.39)$$

当 θ 很小时, $\frac{b}{D} \approx \theta$ 。

b. 不对称倾斜晶界 如果倾斜晶界的界面绕 x 轴转了一角度 ϕ ,如图 3.61 所示,则此时两晶粒之间的位向差仍为 θ 角,但此时晶界的界面对于两个晶粒是不对称的,因此,称为不对称倾斜晶界。它有两个自由度 θ 和 ϕ 。该晶界结构可看成由两组柏氏矢量相互垂直的刃位错

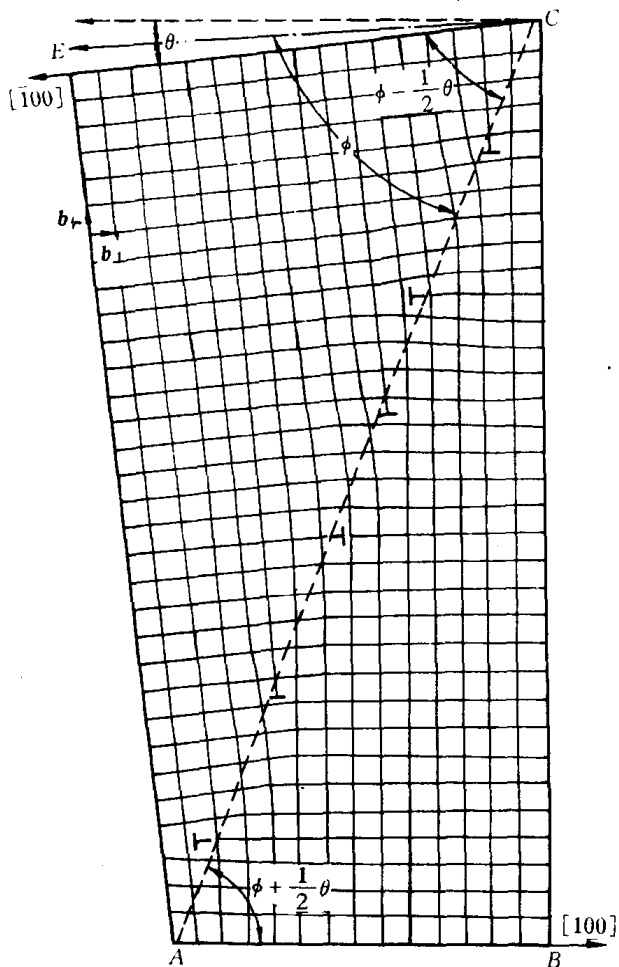


图 3.61 不对称倾斜晶界

$b_{\perp}b_{\parallel}$ 交错排列而构成的。两组刃型位错各自的间距 D_{\perp} 和 D_{\parallel} 可根据几何关系分别求得,即

$$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \phi}, \quad D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \phi} \quad (3.40)$$

c. 扭转晶界 扭转晶界是小角度晶界的又一种类型。它可看成是两部分晶体绕某一轴在一个共同的晶面上相对扭转一个 θ 角所构成的,扭转轴垂直于这一共同的晶面,如图 3.62 所示。它的自由度为 1。

该晶界的结构可看成是由互相交叉的螺型位错所组成,如图 3.63 所示。

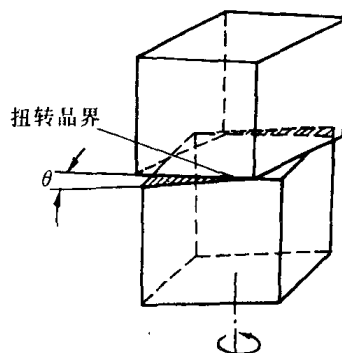


图 3.62 扭转晶界的形成过程

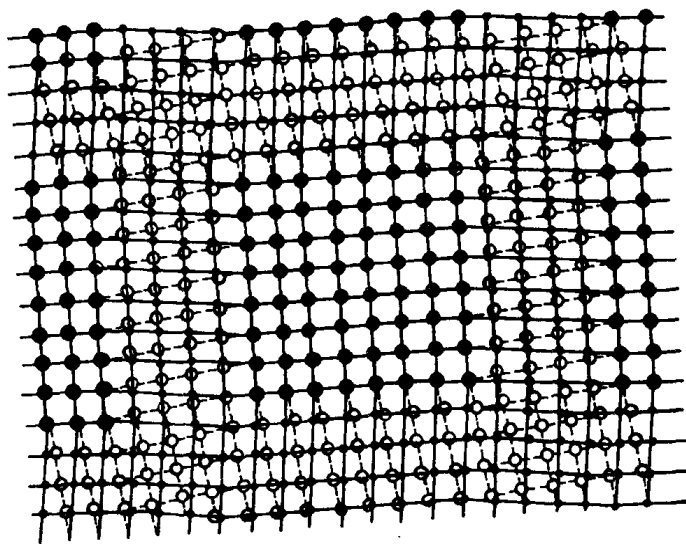


图 3.63 扭转晶界位错模型

纯扭转晶界和倾斜晶界均是小角度晶界的简单情况,两者不同之处在于倾斜晶界形成时,转轴在晶界内;而扭转晶界的转轴则垂直于晶界。在一般情况下,小角度晶界都可看成是两部分晶体绕某一轴旋转一角度而形成的,只不过其转轴既不平行于晶界也不垂直于晶界。对这样的任意小角度晶界,可看作是由一系列刃位错、螺位错或混合位错的网络所构成,这已被实验所证实。

2. 大角度晶界的结构

多晶体材料中各晶粒之间的晶界通常为大角度晶界。大角度晶界的结构较复杂,其中原子排列较不规则,不能用位错模型来描述。对于大角度晶界的结构了解远不如小角度晶界清楚,有人认为大角度晶界的结构接近于图 3.64 所示的模型。图中表明取向不同的相邻晶粒的界面不是光滑的曲面,而是由不规则的台阶组成的。分界面上既包含有同时属于两晶粒的原子 D ,也包含有不属于任一晶粒的原子 A ;既包含有压缩区 B ,也包含有扩张区 C 。这是由于晶界上的原子同时受到位向不同的两个晶粒中原子的作用所致。总之,大角度晶界上原子排列比较紊乱,但也存在一些比较整齐的区域。因此,晶界可看成坏区与好区交替相间组合而成。随着位向差 θ 的增大,坏区的面积将相应增加。纯金属中大角度晶界的宽度不超过 3 个原子间距。

近年来,有人应用场离子显微镜研究晶界,提出了大角度晶界的“重合位置点阵”模型,并得到实验证实。如图 3.65 所示,在二维正方点阵中,当两个相邻晶粒的位向差为 37° 时(相当于晶粒 2 相对晶粒 1 绕某固定轴旋转了 37°),若设想两晶粒的点阵彼此通过晶界向对方延伸,则其中一些原子将出现有规律的相互重合。由这些原子重合位置所组成比原来晶体点阵大的新点阵,通常称为重合位置点阵。由于在上述具体图例中,每 5 个原子即有一个是重合位置,故重合位置点阵密度为 $1/5$ 或称为 $1/5$ 重合位置点阵。显然,由于晶体结构及所选旋转轴与转动角度的不同,可以出现不同重合位置密度的重合点阵。表 3.3 列出了立方晶系金属中重要的重合位置点阵。

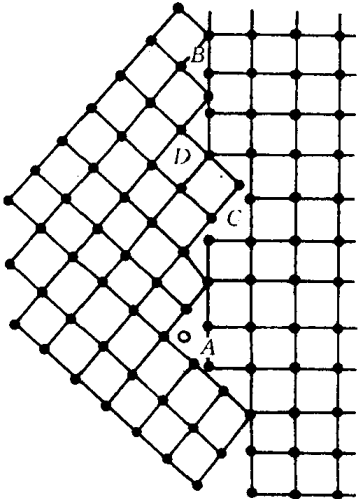


图 3.64 大角度晶界模型

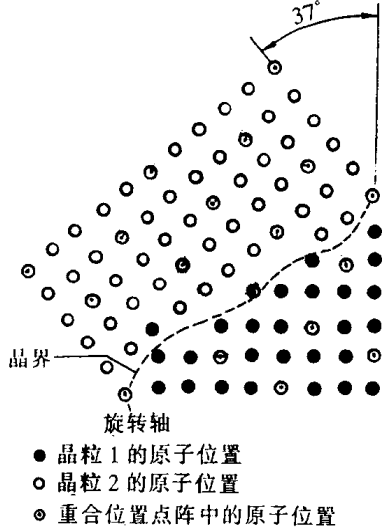


图 3.65 当两相邻晶位向差为 37° 时,存在的 $1/5$ 重合位置点阵

根据该模型,在大角度晶界结构中将存在一定数量重合点阵的原子。显然,晶界上重合位置愈多,即晶界上愈多的原子为两个晶粒所共有,原子排列的畸变程度愈小,则晶界能也相应愈低。然而从表 3.3 得知,不同晶体结构具有重合点阵的特殊位向是有限的。所以,重合位置点阵模型尚不能解释两晶粒处于任意位向差的晶界结构。

表 3.3 立方晶系金属中重要的重合位置点阵

晶体结构	旋转轴	转动角度 $\angle(^{\circ})$	重合位置密度
体心立方	[100]	36.9	1/5
	[110]	70.5	1/3
	[110]	38.9	1/9
	[110]	50.5	1/11
	[111]	60.0	1/3
	[111]	38.2	1/7
面心立方	[100]	36.9	1/5
	[110]	38.9	1/9
	[111]	60.0	1/7
	[111]	38.2	1/7

总之,对于大角度晶界的结构还正在继续研究和讨论中。

3. 晶界能

由于晶界上的原子排列是不规则的,有畸变,从而使系统的自由能增高。晶界能定义为形成单位面积界面时,系统的自由能变化 $\left(\frac{dF}{dA}\right)$,它等于界面区单位面积的能量减去无界面时该区单位面积的能量。

小角度晶界的能量主要来自位错能量(形成位错的能量和将位错排成有关组态所作的功),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 也和位向差 θ 有关:

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (3.41)$$

式中 $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ 为常数,取决于材料的切变模量 G 、泊桑比 ν 和柏氏矢量 b ; A 为积分常数,取决于位错中心的原子错排能。由上式可知,小角度晶界的晶界能是随位向差增加而增大(见图 3.66)。但注意,该公式只适用于小角度晶界,而对大角度晶界不适用。

实际上,多晶体的晶界一般为大角度晶界,各晶粒的位向差大多在 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 左右,实验测出各种金属大角度晶界能约在 $0.25 \sim 1.0 \text{ J/m}^2$ 范围内,与晶粒之间的位向差无关,大体上为定值,如图 3.66 所示。

晶界能可以界面张力的形式来表现,且可以通过界面交角的测定求出它的相对值。图 3.67 所示为当 3 个晶粒相遇时,它们两两相交于一界面,3 个界面相交于 1 个三叉界棱。在达到平衡状态时, O 点处的界面张力 $\gamma_{1-2}, \gamma_{2-3}, \gamma_{3-1}$ 必须达到力学平衡,即其矢量和为零,故

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \varphi_2 + \gamma_{3-1} \cos \varphi_1 = 0$$

$$\text{或} \quad \frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2} \quad (3.42)$$

因此,若取其中某一晶界能作为基准,则通过测量 φ 角即可求得其他晶界的相对能量。

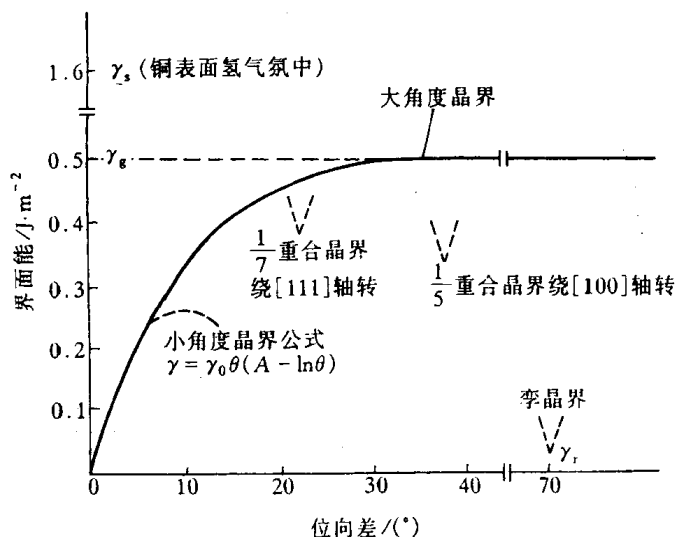


图 3.66 铜的不同类型界面的界面能

在平衡状态下,三叉晶界的各面角均趋向于最稳定的 120° ,此时,各晶粒之间的晶界能基本相等。

4. 晶界的特性

(1) 晶界处点阵畸变大,存在着晶界能。因此,晶粒的长大和晶界的平直化都能减少晶界面积,从而降低晶界的总能量,这是一个自发过程。然而晶粒的长大和晶界的平直化均需通过原子的扩散来实现,因此,随着温度升高和保温时间的增长,均有利于这两过程的进行。

(2) 晶界处原子排列不规则,因此在常温下晶界的存在会对位错的运动起阻碍作用,致使塑性变形抗力提高,宏观表现为晶界较晶内具有较高的强度和硬度。晶粒愈细,材料的强度愈高,这就是细晶强化;而高温下则相反,因高温下晶界存在一定的粘滞性,易使相邻晶粒产生相对滑动。

(3) 晶界处原子偏离平衡位置,具有较高的动能,并且晶界处存在较多的缺陷如空穴、杂质原子和位错等,故晶界处原子的扩散速度比在晶内快得多。

(4) 在固态相变过程中,由于晶界能量较高且原子活动能力较大,所以新相易于在晶界处优先形核。显然,原始晶粒愈细,晶界愈多,则新相形核率也相应愈高。

(5) 由于成分偏析和内吸附现象,特别是晶界富集杂质原子情况下,往往晶界熔点较低,故在加热过程中,因温度过高将引起晶界熔化和氧化,导致“过热”现象产生。

(6) 由于晶界能量较高、原子处于不稳定状态,以及晶界富集杂质原子的缘故,与晶内相比,晶界的腐蚀速度一般较快。这就是用腐蚀剂显示全相样品组织的依据,也是某些金属材料在使用中发生晶间腐蚀破坏的原因。

3.3.3 孪晶界

孪晶是指两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系,这

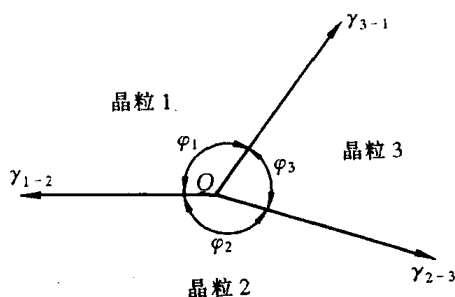


图 3.67 三个晶界相交于一直线
(垂直于图面)

两个晶体就称为“孪晶”，此公共晶面就称孪晶面。

孪晶界可分为两类，即共格孪晶界和非共格孪晶界，如图 3.68 所示。

共格孪晶界就是孪晶面(见图 3.68(a))。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上，为两个晶体所共有，属于自然地完全匹配是无畸变的完全共格晶面，因此它的界面能很低(约为普通晶界界面能的 $1/10$)，很稳定，在显微镜下呈直线，这种孪晶界较为常见。

如果孪晶界相对于孪晶面旋转一角度，即可得到另一种孪晶界——非共格孪晶界(见图 3.68(b))。此时，孪晶界上只有部分原子为两部分晶体所共有，因而原子错排较严重，这种孪晶界的能量相对较高，约为普通晶界的 $1/2$ 。

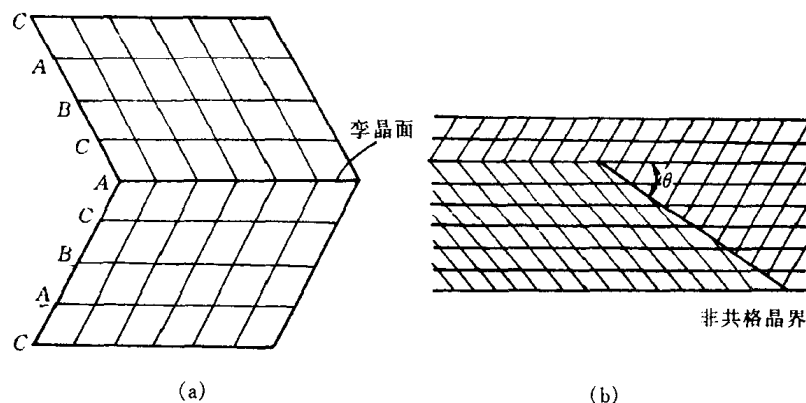


图 3.68 (a) 面心立方晶体的孪晶关系和(b) 非共格孪晶界

孪晶的形成与堆垛层错有密切关系。例如，面心立方晶体是以 $\{111\}$ 面按 $ABCABC\cdots$ 的顺序堆垛而成的，可用 $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ 表示。如果从某一层始，其堆垛顺序发生颠倒，就成为 $ABCACBACBA\cdots$ ，即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla\cdots$ ，则上下两部分晶体就构成了镜面对称的孪晶关系(图 3.68(a))。可以看出 $\cdots CAC$ 处相当于堆垛层错，接着就按倒过来的顺序堆垛，仍属正常的 fcc 堆垛顺序，但与出现层错之前的那部分晶体顺序正好相反，故形成了对称关系。

依孪晶形成原因的不同，可分为“形变孪晶”、“生长孪晶”和“退火孪晶”等。正因为孪晶与层错密切相关，一般层错能高的晶体不易产生孪晶。

3.3.4 相界

具有不同结构的两相之间的分界面称为“相界”。

按结构特点，相界面可分为共格相界、半共格相界和非共格相界三种类型。

1. 共格相界

所谓“共格”是指界面上的原子同时位于两相晶格的结点上，即两相的晶格是彼此衔接的，界面上的原子为两者共有。如图 3.69(a)所示是一种无畸变的具有完全共格的相界，其界面能很低。但是理想的完全共格界面，只有在孪晶界，且孪晶界即为孪晶面时才可能存在。对相界而言，其两侧为两个不同的相，即使两个相的晶体结构相同，其点阵常数也不可能相等，因此在形成共格界面时，必然在相界附近产生一定的弹性畸变，晶面间距较小者发生伸长，较大者产生压缩(见图 3.69(b))，以互相协调，使界面上原子达到匹配。显然，这种共格相界的能量

相对于具有完善共格关系的界面(如孪晶界)的能量要高。

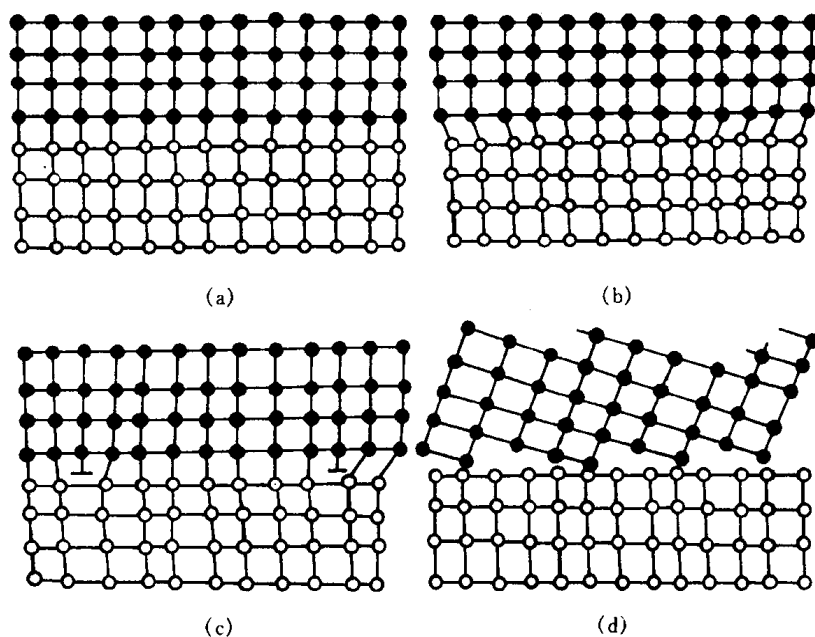


图 3.69 各种形式的相界

(a) 具有完善共格关系的相界 (b) 具有弹性畸变的共格相界
(c) 半共格相界 (d) 非共格相界

2. 半共格相界

若两相邻晶体在相界面处的晶面间距相差较大,则在相界面上不可能做到完全的一一对应,于是在界面上将产生一些位错(见图 3.69(c)),以降低界面的弹性应变能,这时界面上两相原子部分地保持匹配,这样的界面称为半共格界面或部分共格界面。

半共格相界上位错间距取决于相界面处两相匹配晶面的错配度。错配度 δ 定义为

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}, \quad (3.43)$$

式中 a_α 和 a_β 分别表示相界面两侧的 α 相和 β 相的点阵常数,且 $a_\alpha > a_\beta$ 。由此可求得位错间距 D 为

$$D = a_\beta / \delta. \quad (3.44)$$

当 δ 很小时, D 很大, α 和 β 相在相界面上趋于共格,即成为共格相界;当 δ 很大时, D 很小, α 和 β 相在相界面上完全失配,即成为非共格相界。

3. 非共格相界

当两相在相界面处的原子排列相差很大时,即 δ 很大时,只能形成非共格界面(见图 3.69(d))。这种相界与大角度晶界相似,可看成是由原子不规则排列的很薄的过渡层构成。

相界能也可采用类似于测晶界能的方法来测量。从理论上讲,相界能包括两部分,即弹性畸变能和化学交互作用能。弹性畸变能大小取决于错配度 δ 的大小;而化学交互作用能取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况。相界面结构不同,这两部分能量所占的比例

不同。如对共格相界,由于界面上原子保持着匹配关系,故界面上原子结合键数目不变,因此这里应变能是主要的;而对于非共格相界,由于界面上原子的化学键数目和强度与晶内相比发生了很大变化,故其界面能以化学能为主,而且总的界面能较高。从相界能的角度来看,从共格至半共格到非共格依次递增。

第 4 章 固体中原子及分子的运动

物质的迁移可通过对流和扩散两种方式进行。在气体和液体中物质的迁移一般是通过对流和扩散来实现的。但在固体中不发生对流,扩散是唯一的物质迁移方式,其原子或分子由于热运动不断地从一个位置迁移到另一个位置。扩散是固体材料中的一个重要现象,诸如金属铸件的凝固及均匀化退火,冷变形金属的回复和再结晶,陶瓷或粉末冶金烧结,材料的固态相变,高温蠕变,以及各种表面处理等等,都与扩散密切相关。要深入地了解和控制这些过程,就必须先掌握有关扩散的基本规律。研究扩散一般有两种方法:①表象理论——根据所测量的参数描述物质传输的速率和数量等;②原子理论——扩散过程中原子是如何迁移的。本章主要讨论固体材料中扩散的一般规律、扩散的影响因素和扩散机制等内容。

固体材料涉及金属、陶瓷和高分子化合物三类;金属中的原子结合是以金属键方式;陶瓷中的原子结合主要是以离子键结合方式为主;而高分子化合物中的原子结合方式是共价键或氢键结合,并形成长链结构,这就导致了三种类型固体中原子或分子扩散的方式不同,描述它们各自运动方式的特征也是本章的主要目的之一。

4.1 表象理论

4.1.1 菲克第一定律

当固体中存在着成分差异时,原子将从浓度高处向浓度低处扩散。如何描述原子的迁移速率,阿道夫·菲克(Adolf Fick)对此进行了研究,并在 1855 年就得出:扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比,即

$$J = -D \frac{d\rho}{dx} \quad (4.1)$$

该方程称为菲克第一定律或扩散第一定律。式中, J 为扩散通量,表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量,其单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D 为扩散系数,其单位为 m^2/s ;而 ρ 是扩散物质的质量浓度,其单位为 kg/m^3 。式中的负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度 $\frac{d\rho}{dx}$ 方向相反,即表示物质从高的质量浓度区向低的质量浓度区方向迁移。菲克第一定律描述了一种稳态扩散,即质量浓度不随时间而变化。

史密斯(R. P. Smith)在 1953 年发表了运用菲克第一定律测定碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数的论文。他将一个半径为 r , 长度为 l 的纯铁空心圆筒置于 1000°C 高温中渗碳,即筒内和筒外分别以渗碳和脱碳气氛,经过一定时间后,筒壁内各点的浓度不再随时间而变化,满足稳态扩散条件,此时,单位时间内通过管壁的碳量 q/t 为常数。

根据扩散通量的定义,可得

$$J = \frac{q}{A \cdot t} = \frac{q}{2\pi r l t}。$$

由菲克第一定律可得

$$-D \frac{d\rho}{dr} = \frac{q}{2\pi r l t}。$$

由此解得

$$q = -D(2\pi l t) \frac{dl}{d \ln r},$$

式中 q, l, t 可在实验中测得, 故只要测出碳含量沿筒壁径向分布, 则扩散系数 D 可由碳的质量浓度 ρ 对 $\ln r$ 作图求出。若 D 不随成分而变, 则作图得一直线。但实验测得结果(如图 4.1 所示)表明 $\rho - \ln r$ 为曲线, 而不是直线, 这表明扩散系数 D 是碳浓度的函数。在高浓度区, $\frac{d\rho}{d \ln r}$ 小, D 大; 在低浓度区 $\frac{d\rho}{d \ln r}$ 大, D 小。例如由该实验测得, 在 1000°C 时, 碳的质量分数为 0.15% 时, 碳在 γ 铁中的扩散系数 $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$; 当碳的质量分数为 1.4% 时, $D = 7.7 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 。

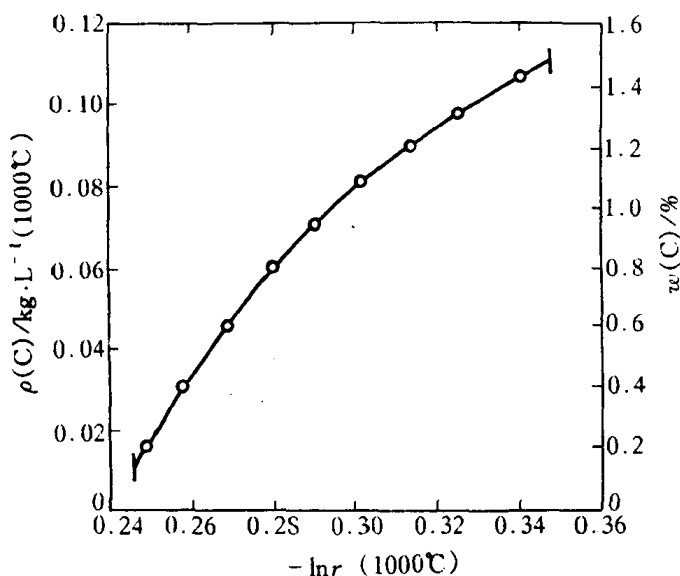


图 4.1 在 1000°C $\ln r$ 与 ρ 的关系

4.1.2 菲克第二定律

大多数扩散过程是非稳态扩散过程, 某一点的浓度是随时间而变化的, 这类过程可以由菲克第一定律结合质量守恒条件推导出的菲克第二定律来处理。图 4.2 表示在垂直于物质运动的方向 x 上, 取一个横截面积为 A , 长度为 dx 的体积元, 设流入及流出此体积元的通量为 J_1 和 J_2 , 作质量平衡, 可得

$$\text{流入质量} - \text{流出质量} = \text{积存质量}$$

或

$$\text{流入速率} - \text{流出速率} = \text{积存速率}。$$

显然, 流入速率 $= J_1 \cdot A$, 由微分公式可得 流出速率 $= J_2 \cdot A = J_1 A + \frac{\partial(J \cdot A)}{\partial x} dx$, 则积存

速率 $= -\frac{\partial J}{\partial x} A \cdot dx$ 。该积存速率也可用体积元中扩散物质质量浓度随时间的变化率来表示, 因此可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} A \cdot dx = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot A \cdot dx,$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x},$$

将菲克第一定律代入上式, 可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right). \quad (4.2)$$

该方程称为菲克第二定律或扩散第二定律。如果假定 D 与浓度无关,则上式可简化为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (4.3)$$

考虑三维扩散的情况,并进一步假定扩散系数是各向同性的(立方晶系),则菲克第二定律普遍式为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right). \quad (4.4)$$

在上述的扩散定律中均有这样的含义,即扩散是由于浓度梯度所引起的,这样的扩散称为化学扩散;另一方面,我们把不依赖于浓度梯度,而仅由热振动而产生的扩散称为自扩散,其由 D_s 表示。自扩散系数的定义可由(4.1)式得出,

$$D_s = \lim_{\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \rightarrow 0 \right)} \left(\frac{-J}{\frac{\partial \rho}{\partial x}} \right). \quad (4.5)$$

上式表示合金中某一组元的自扩散系数是它的质量浓度梯度趋于零时的扩散系数。

4.1.3 扩散方程的解

对于非稳态扩散,则需要对菲克第二定律按所研究问题的初始条件和边界条件求解。显然,不同的初始条件和边界条件将导致方程的不同解。下面介绍几种较简单而实用的方程解。

1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶

将质量浓度为 ρ_2 的 A 棒和质量浓度为 ρ_1 的 B 棒焊接在一起,焊接面垂直于 x 轴,然后加热保温不同时间,焊接面($x=0$)附近的质量浓度将发生不同程度的变化,如图 4.3 所示。

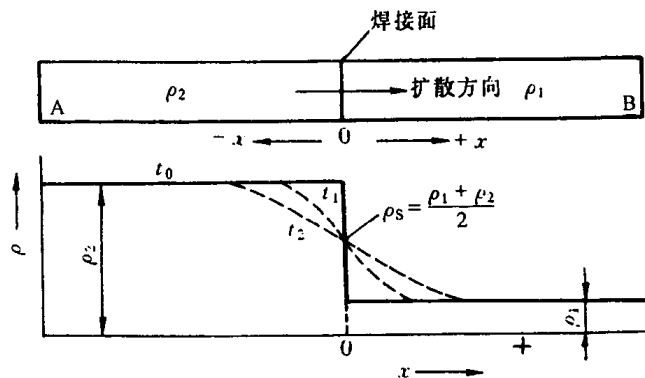


图 4.3 扩散偶的成分-距离曲线

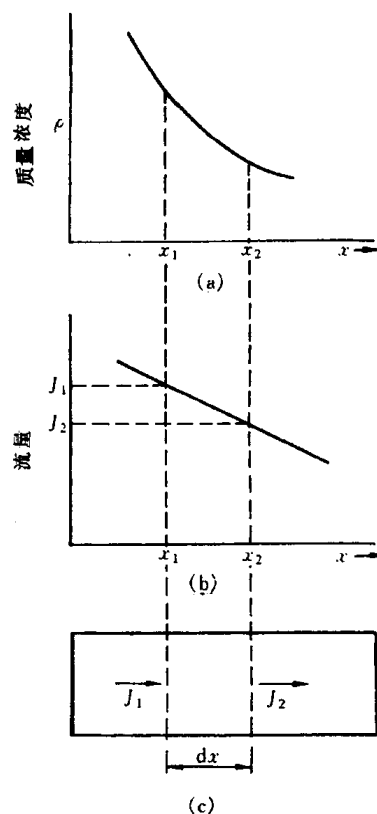


图 4.2 体积元中扩散物质浓度的变化速率
(a) 浓度和距离的瞬时变化 (b) 通量和距离的瞬时关系 (c) 扩散通量 J_1 的物质经过体积元后的变化

假定试棒足够长以至保证扩散偶两端始终维持原浓度。根据上述情况,可分别确定方程的初始条件:

$$t = 0 \quad \begin{cases} x > 0, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x < 0, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases},$$

和边界条件:

$$t \geq 0 \quad \begin{cases} x = \infty, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x = -\infty, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases}.$$

解偏微分方程有多种方法,下面介绍用中间变量代换,使偏微分方程变为常微分方程。设中间变量 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 则有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{d\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{\beta}{2t} \frac{d\rho}{d\beta},$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial \beta^2} \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{分子,分母同乘以 } \partial \beta^2) \\ &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial \beta^2} \frac{1}{4Dt} = \frac{d^2 \rho}{d\beta^2} \frac{1}{4Dt}. \end{aligned}$$

将上面两式代入菲克第二定律(4.3)式得

$$-\frac{\beta}{2t} \frac{d\rho}{d\beta} = D \cdot \frac{1}{4Dt} \frac{d^2 \rho}{d\beta^2},$$

整理为

$$\frac{d^2 \rho}{d\beta^2} + 2\beta \frac{d\rho}{d\beta} = 0,$$

可解出:

$$\frac{d\rho}{d\beta} = A_1 \exp(-\beta^2).$$

再积分,最终的通解为

$$\rho = A_1 \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + A_2, \quad (4.6)$$

式中, A_1 和 A_2 是待定常数。

根据误差函数定义:

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta.$$

可以证明, $\text{erf}(\infty) = 1$, $\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$, 不同 β 值所对应的误差函数值见表 4.1。

表 4.1 β 与 $\text{erf}(\beta)$ 的对应值(β 由 0~2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959

续表

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
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	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	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	0.9735
β	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
$\operatorname{erf}(\beta)$	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.999

根据误差函数的定义和性质可得

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \int_0^{-\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

将它们代入(4.6)式,并结合边界条件可解出待定常数:

$$A_1 = \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \quad A_2 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.$$

因此,质量浓度 ρ 随距离 x 和时间 t 变化的解析式为

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta \\ &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \end{aligned} \quad (4.7)$$

在界面处($x=0$),则 $\operatorname{erf}(0)=0$,所以

$$\rho_s = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.$$

即界面上质量浓度 ρ_s 始终保持不变。这是假定扩散系数与浓度无关所致,因而界面左侧的浓度衰减与右侧的浓度增加是对称的。

若焊接面右侧棒的原始质量浓度 ρ_1 为零时,则(4.7)式简化为:

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_2}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right], \quad (4.8)$$

而界面上的浓度等于 $\frac{\rho_2}{2}$ 。

2. 一端成分不受扩散影响的扩散体

低碳钢高温奥氏体渗碳是提高钢表面性能和降低生产成本的重要生产工艺。此时,原始碳质量浓度为 ρ_0 的渗碳零件可被视为半无限长的扩散体,即远离渗碳源的一端的碳质量浓度在整个渗碳过程中不受扩散的影响,始终保持碳质量浓度为 ρ_0 。根据上述情况,可列出:

初始条件: $t=0, x \geq 0, \quad \rho = \rho_0,$

边界条件: $t > 0, x = 0, \quad \rho = \rho_s,$

$x = \infty, \quad \rho = \rho_0。$

即假定渗碳一开始, 渗碳源一端表面就达到渗碳气氛的碳质量浓度 ρ_s , 由公式(4.6)可解得:

$$\rho(x, t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。 \quad (4.9)$$

如果渗碳零件为纯铁($\rho_0 = 0$), 则上式简化为:

$$\rho(x, t) = \rho_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]。 \quad (4.10)$$

在渗碳中, 常需要估算满足一定渗碳层深度所需要的时间, 则可根据(4.9)式求出。以下给出具体例子和解法。

例 碳质量分数为 0.1% 的低碳钢, 置于碳质量分数为 1.2% 的渗碳气氛中, 在 920℃ 下进行渗碳, 如要求离表面 0.002m 处碳质量分数为 0.45%, 问需要多少渗碳时间?

解 已知碳在 γ -Fe 中 920℃ 时的扩散系数 $D = 2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, 由(4.9)式可得

$$\frac{\rho_s - \rho(x, t)}{\rho_s - \rho_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。$$

设低碳钢的总体积质量为 ρ , 上式左边的分子和分母同除以 ρ , 可得

$$\frac{\omega_s - \omega(x, t)}{\omega_s - \omega_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。$$

代入数值, 可得

$$\operatorname{erf}\left(\frac{224}{\sqrt{t}}\right) \approx 0.68,$$

由误差函数表可查得:

$$\frac{224}{\sqrt{t}} \approx 0.71, \quad t \approx 27.6 \text{h}。$$

由上述计算可知, 当指定某质量浓度 $\rho(x, t)$ 为渗层深度 x 的对应值时, 误差函数 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 为定值, 因此渗层深度 x 和扩散时间 t 有以下关系:

$$x = A\sqrt{Dt} \quad \text{或} \quad x^2 = BDt, \quad (4.11)$$

式中 A 和 B 为常数。由上式可知, 若要渗层深度 x 增加 1 倍, 所需的扩散时间则增加 4 倍。

3. 衰减薄膜源

在金属 B 的长棒一端沉积一薄层金属 A, 将这样的两个样品连接起来, 就形成在两个金属 B 棒之间的金属 A 薄膜源, 然后将此扩散偶进行扩散退火, 那么在一定的温度下, 金属 A 溶质在金属 B 棒中的浓度将随退火时间 t 而变。令棒轴和 x 坐标轴平行, 金属 A 薄膜源位于 x 轴的原点上。当扩散系数与浓度无关时, 这类扩散偶的方程解是下面的形式:

$$\rho = \frac{k}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (4.12)$$

式中 k 是待定常数。通过对上式微分就可知其是非克第二定律(4.3)式的解。从(4.12)式可知, 溶质质量浓度将以原点为中心成左右对称分布, 并且当 $t = 0$ 时, 在 $|x| > 0$ 的各处, 质量浓度 ρ 均为零。假定扩散物质的质量为 M , 棒的横截面积为 1m^2 , 则

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} \rho dx. \quad (4.13)$$

$$\text{令 } \frac{x^2}{4Dt} = \beta^2, \text{ 则 } dx = 2\sqrt{Dt}d\beta. \quad (4.14)$$

将(4.12)式和(4.14)式代入(4.13)式,可得

$$M = 2k\sqrt{D} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = 2k\sqrt{\pi D},$$

$$\text{则待定常数 } k = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}}. \quad (4.15)$$

将(4.15)式代入(4.12)式就获得薄膜扩散源随扩散时间衰减后的再分布:

$$\rho = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4.16)$$

图 4.4 显示出由上式计算的 3 个不同时间 $\left(t = \frac{1}{16D}, \frac{1}{4D}, \frac{1}{D}\right)$ 的扩散物质浓度的分布特点。

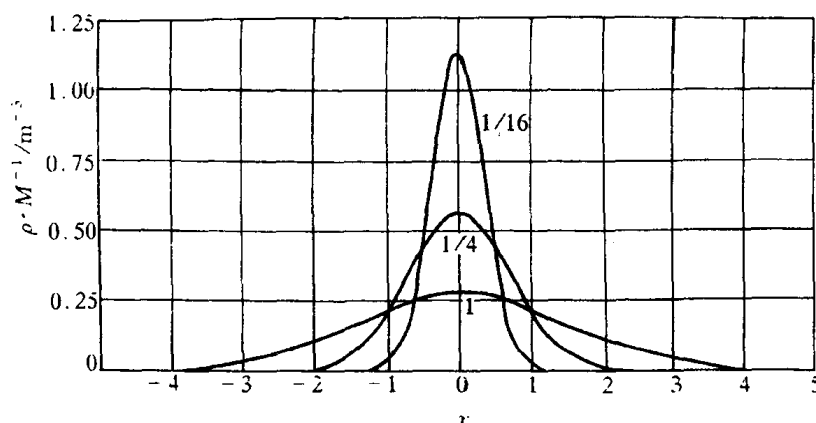


图 4.4 衰减薄膜源扩散后的浓度随距离变化的曲线(数字表示不同的 Dt 值)

如果在金属 B 棒一端沉积扩散物质 A(质量为 M),经扩散退火后,扩散物质 A 的质量浓度为上述扩散偶的 2 倍,即

$$\rho = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4.17)$$

因为扩散物质由原来向左右两侧扩散改变为仅向一侧扩散。

上述衰减薄膜扩散源常被用于示踪原子测定金属的自扩散系数。由于纯金属是均匀的,不存在浓度梯度。为了感知纯金属中的原子迁移,最典型的方法是在纯金属 A 的表面上,沉积一薄层 A 的放射性同位素 A^* 为示踪物,扩散退火后,测量 A^* 的扩散浓度。由于同位素 A^* 的化学性质与 A 相同,在这种没有浓度梯度情况测出 A^* 的扩散系数,即为 A 的自扩散系数。

4.1.4 置换型固溶体中的扩散

碳在铁中的扩散是间隙型溶质原子的扩散,在这种情况下可以不涉及溶剂铁原子的扩散,因为铁原子扩散速率与原子直径较小、较易迁移的碳原子的扩散速率比较而言是可以忽略的。然而对于置换型溶质原子的扩散,由于溶剂与溶质原子的半径相差不会很大,原子扩散时必须

与相邻原子间作置换,两者的可动性大致属于同一数量级,因此,必须考虑溶质和溶剂原子的不同扩散速率,这首先被柯肯达尔(Kirkendall)等人所证实。他们在1947年设计了一个实验,其安排如图4.5所示。他们在质量分数 $w(\text{Zn})=30\%$ 的黄铜块上镀一层铜,并在铜和黄铜界面上预先放两排钼丝(钼不溶于铜或黄铜)。将该样品经 785°C 扩散退火56d后,发现上下两排钼丝的距离 l 减小了 0.25mm ,并且在黄铜上留有一些小洞。假如Cu和Zn的扩散系数相等,那末,以原钼丝平面为分界面,两侧进行的是等量的Cu与Zn原子互换,考虑到Zn原子尺寸大于Cu原子,Zn的外移会导致钼丝(标记面)向黄铜一侧移动,但移动量经计算仅为观察值的 $1/10$ 左右。由此可见,两种原子尺寸的差异不是钼丝移动的主要原因,这只能是由于:在退火时,因Cu,Zn两种原子的扩散速率不同,导致了Zn由黄铜中扩散出去的通量大于铜原子扩散进入的通量。这种不等量扩散导致钼丝移动的现象称为柯肯达尔效应。以后,又发现了多种置换型扩散偶中都有柯肯达尔效应,例如Ag-Au,Ag-Cu,Au-Ni,Cu-Al,Cu-Sn及Ti-Mo等。图4.6显示出 w

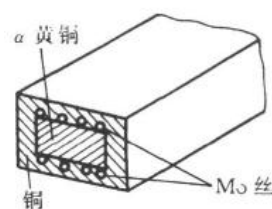


图4.5 Kirkendall实验

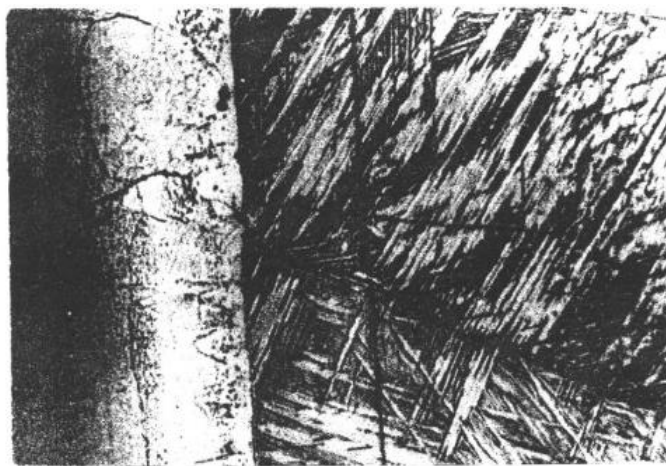


图4.6 $w(\text{Al})=12\%$ 的Cu-Al合金与Cu焊接成的扩散偶($500\times$)

(Al)=12%的Cu-Al合金与Cu焊成的扩散偶的柯肯达尔效应,中间的黑线是原始焊接面,左边界是标记面。该试样的处理条件是 900°C 保温1h,用 $w(\text{CuCl}_2)=8\%$ 的氨水溶液浸蚀。

达肯(Darken)在1948年首先对柯肯达尔效应进行了唯象的解析。他把标记漂移看作类似流体运动的结果,即整体地流过了参考平面(焊接面)。他获得标记漂移的速度表达式为:

$$v = (D_1 - D_2) \frac{\partial x_1}{\partial x}$$

或

$$v = (D_2 - D_1) \frac{\partial x_2}{\partial x}, \quad (4.18)$$

式中 x_1 和 x_2 分别表示组元1和组元2的摩尔分数。由上式可知,当组元1和组元2的扩散系数 D_1 和 D_2 相同时,标记漂移速度为零。达肯引入互扩散系数 \tilde{D} ,并有

$$\tilde{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1. \quad (4.19)$$

由此得到置换固溶体中的组元扩散通量仍具有菲克第一定律的形式:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_1}{dx}, \\ J_2 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_2}{dx}, \end{aligned} \right\} \quad (4.20)$$

只是用互扩散系数 \tilde{D} 来代替两种原子的扩散系数 D_1 和 D_2 。在(4.20)式中, J_1 和 J_2 的扩散方向是相反的。

测定某温度下的互扩散系数 \tilde{D} 、标记漂移速度 v 和质量浓度梯度, 由达肯公式(4.18)和(4.19)就可计算出该温度下标记所在处成分的两种原子的扩散系数 D_1 和 D_2 (又称本征扩散系数)。达肯计算了 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 的 Cu-Zn 和纯铜的扩散偶在标记处质量浓度为 $w(\text{Zn}) = 22.5\%$ 时两组元的扩散系数: $D_{\text{Cu}} = 2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{Zn}} = 5.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{Zn}}/D_{\text{Cu}} \approx 2.3$ 。由(4.19)式可知, 当 $x_2 \rightarrow 0$, 即 $x_1 \rightarrow 1$ 时, 则 $\tilde{D} \approx D_2$; 同理, 当 $x_1 \rightarrow 0$ 时, 即 $x_2 \rightarrow 1$, 则 $\tilde{D} \approx D_1$ 。这表明, 只有在很稀薄的置换型固溶体中, 互扩散系数 \tilde{D} 接近于原子的本征扩散系数 D_1 或 D_2 。随着固溶体溶质原子的浓度增加, 互扩散系数 \tilde{D} 与本征扩散系数 D 差别就会增大。例如, 早期的研究已表明, 当 $w(\text{Zn}) \rightarrow 0$ 时, $\tilde{D}_{\text{Zn}} \approx D_{\text{Zn}} = 0.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 表明 Zn 质量浓度从零增加到 22.5% 时, \tilde{D}_{Zn} 增加了约 17 倍。

4.1.5 扩散系数 D 与浓度相关时的求解

前面的求解中, 假设扩散系数 D 与浓度无关, 而实际上 D 往往随浓度而变化。例如, 在奥氏体中, 间隙原子碳的浓度增加, 则其扩散系数 D 也随之增加。此外, 在 Ni-Cu, Au-Pt, Au-Ni 等扩散偶中, 置换原子的浓度增加, 则其扩散系数 \tilde{D} (以下文中及公式中以 D 表示置换原子的互扩散系数) 也表现出类似的现象。因此菲克第二定律应写成(4.2)式:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)。$$

要求出该偏微分方程解是很困难的。玻尔兹曼(Boltzmann)和俣野(Matano)给出了从实验曲线 $\rho(x)$ 来计算不同质量浓度下的扩散系数 $D(\rho)$ 的方法。

设无限长的扩散偶, 其初始条件为:

$$\begin{aligned} \text{当 } t = 0 \text{ 时, 对 } x > 0, \quad \rho &= \rho_0; \\ x < 0, \quad \rho &= 0。 \end{aligned}$$

玻尔兹曼引入参量 η , 使偏微分方程变为常微分方程:

令

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}},$$

则

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{d\rho}{d\eta},$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d\rho}{d\eta},$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial \rho}{\partial x}\right) &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{D}{\sqrt{t}} \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \eta}\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) \frac{\partial \eta}{\partial x} \\ &= \frac{1}{t} \frac{d}{d\eta}\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right).\end{aligned}$$

代入(4.2)式,得 $-\frac{\eta}{2} \frac{d\rho}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$,
即 $-\frac{\eta}{2} d\rho = d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$ 。(4.21)

此时初始条件变为:

当 $t = 0$ 时,若 $\eta = +\infty$, 则 $\rho = \rho_0$;

若 $\eta = -\infty$, 则 $\rho = 0$ 。

铜-黄铜扩散偶经扩散 t 时间后的浓度曲线如图 4.7 中实线所示。现求质量浓度为 ρ_1 时的扩散系数, ρ_1 在 0 与 ρ_0 之间。对(4.21)式两边积分:

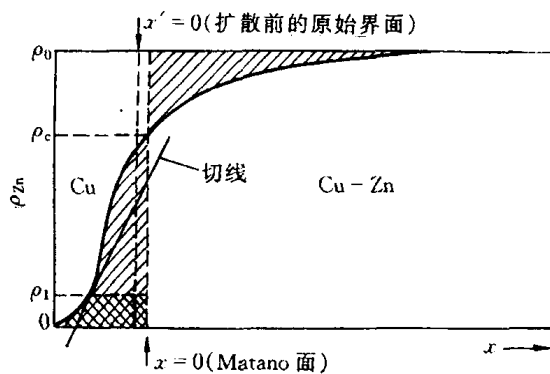


图 4.7 铜-黄铜扩散偶

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \int_0^{\rho_1} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left[D \frac{d\rho}{d\eta}\right]_{\rho=0}^{\rho=\rho_1} = \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0}, \quad (4.22)$$

式中
$$\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left(D \frac{d\rho}{dx} \frac{dx}{d\eta}\right) = \left(D \sqrt{t} \frac{d\rho}{dx}\right). \quad (4.23)$$

因为当 $\rho=0$ 时, $\frac{d\rho}{dx}=0$, 则

$$\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0} = 0,$$

故(4.22)式简化为:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1}. \quad (4.24)$$

将 $\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$ 和(4.23)式代入上式:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \frac{x}{\sqrt{t}} d\rho = D(\rho_1) \sqrt{t} \left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\rho=\rho_1},$$

所以
$$D(\rho_1) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{d\rho}\right)_{\rho=\rho_1} \times \int_0^{\rho_1} x d\rho, \quad (4.25)$$

式中 $\frac{dx}{d\rho}\bigg|_{\rho=\rho_1}$ 是 $\rho-x$ 曲线上 $\rho=\rho_1$ 处斜率的倒数; $\int_0^{\rho_1} x d\rho$ 是积分面积。原则上已解决了求 $D(\rho_1)$ 的问题,但在 $\int_0^{\rho_1} x d\rho$ 中, x 的原点应定何处,是否应定在原始焊接面处? 俣野确定了 $x=0$ 的平面位置,该面称为俣野面,具体方法如下。

根据(4.22)式可知:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \int_0^{\rho_0} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= \left(D \frac{d\rho}{d\eta} \right)_{\rho=0}^{\rho=\rho_0} \\
&= \left(D \frac{d\rho}{d\eta} \right)_{\rho=\rho_0} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta} \right)_{\rho=0} = 0。
\end{aligned}$$

因为当 $\rho = \rho_0$ 或 $\rho = 0$ 时, $\frac{d\rho}{dx} = 0$, 所以上式两项均为零。由此得到

$$\int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_0^{\rho_0} x d\rho = 0。$$

上式表明, 在 $x = 0$ 平面两侧组元的扩散通量相等, 方向相反, 此时扩散的净通量为零, 也就是侯野面两侧的影线面积相等。在图 4.7 中, 用 ρ_c 表示 $x = 0$ 处的质量浓度, 用 $x' = 0$ 表示原始焊接面。应注意的是, 只有当扩散偶的体积不变时, 侯野面才与原始焊接面重合。总而言之, 侯野面就是扩散偶中通过它的两组元的反向通量相等的平面。

4.2 扩散的热力学分析

菲克第一定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象, 扩散的结果导致浓度梯度的减小, 使成分趋于均匀。但实际上并非所有的扩散过程都是如此, 物质也可能从低浓度区向高浓度区扩散, 扩散的结果提高了浓度梯度。例如铝铜合金时效早期形成的富铜偏聚区, 以及某些合金固溶体的调幅分解形成的溶质原子富集区等, 这种扩散称为“上坡扩散”或“逆向扩散”。从热力学分析可知, 扩散的驱动力并不是浓度梯度 $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, 而应是化学势梯度 $\frac{\partial \mu}{\partial x}$, 由此不仅能解释通常的扩散现象, 也能解释“上坡扩散”等反常现象。

在热力学中, 化学势 μ_i 表示每个 i 原子的吉布斯自由能, 即 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$, n_i 是组元 i 的原子数。原子所受的驱动力 F 可从化学势对距离求导得到:

$$F = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (4.26)$$

式中负号表示驱动力与化学势下降的方向一致, 也就是扩散总是向化学势减小的方向进行, 即在等温等压条件下, 只要两个区域中 i 组元存在化学势差 $\Delta \mu_i$, 就能产生扩散, 直至 $\Delta \mu_i = 0$ 。

在化学势的驱动下, 扩散原子在固体中沿给定方向运动时, 会受到固体中溶剂原子对它产生的阻力, 阻力与扩散速度成正比, 故当溶质原子扩散加速到其受到的阻力等于驱动力时, 溶质原子的扩散速度就达到了它的极限速度, 也就是达到了原子的平均扩散速度。扩散原子的平均速度 v 正比于驱动力 F :

$$v = BF,$$

比例系数 B 为单位驱动力作用下的速度, 称为迁移率。扩散通量等于扩散原子的质量浓度和其平均速度的乘积:

$$J = \rho_i v_i。$$

由此可得

$$J = \rho_i B_i F_i = - \rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}。$$

由菲克第一定律:

$$J = -D \frac{\partial \rho_i}{\partial x},$$

比较上两式可得

$$D = \rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln \rho_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln x_i},$$

式中 $x_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ 。在热力学中, $\partial \mu_i = kT \partial \ln a_i$, a_i 为组元 i 在固溶体中的活度, 并有 $a_i = r_i x_i$, r_i 为活度系数, 故上式为

$$D = kTB_i \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} = kTB_i \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right). \quad (4.27)$$

对于理想固溶体 ($r_i = 1$) 或稀固溶体 ($r_i = \text{常数}$), 上式括号内的因子 (又称热力学因子) 等于 1, 因而

$$D = kTB_i. \quad (4.28)$$

由此可见, 在理想或稀固溶体中, 不同组元的扩散速率仅取决于迁移率 B 的大小。(4.28) 式称为能斯脱-爱因斯坦 (Nernst-Einstein) 方程。对于一般实际固溶体来说, 上述结论也是正确的, 可证明如下:

在二元系中, 由吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 关系:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0,$$

x_1 和 x_2 分别为组元 1 和组元 2 的摩尔分数。

由于 μ_i 是 x_i 的函数, 从 $d\mu_i = RT d \ln a_i$ 的定义可得

$$x_i d\mu_i = RT (dx_i + x_i d \ln r_i).$$

把此式代入上式, 并注意 $dx_1 = -dx_2$, 整理可得

$$x_1 d \ln r_1 = -x_2 d \ln r_2,$$

等式两边同除 dx_1 , 并有 $dx_1 = -dx_2$ 及 $\frac{dx_i}{x_i} = d \ln x_i$, 则有

$$\frac{d \ln r_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln r_2}{d \ln x_2}. \quad (4.29)$$

由 (4.29) 式和 (4.27) 式可知, 组元 1 和组元 2 的热力学因子相等, 它们的扩散速率 D_1 和 D_2 不同的原因是迁移率 B_1 和 B_2 的差异所致。

根据 (4.27) 式, 当 $\left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right) > 0$ 时, $D > 0$, 表明组元是从高浓度区向低浓度区迁移的“下坡扩散”; 当 $\left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right) < 0$ 时, $D < 0$, 表明组元是从低浓度区向高浓度区迁移的“上坡扩散”。综上所述可知, 决定组元扩散的基本因素是化学势梯度, 不管是上坡扩散还是下坡扩散, 其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小, 直至化学势梯度为零。

引起上坡扩散还可能有一些情况:

(1) 弹性应力的作用。晶体中存在弹性应力梯度时, 它促使较大半径的原子跑向点阵伸长部分, 较小半径原子跑向受压部分, 造成固溶体中溶质原子的不均匀分布。

(2) 晶界的内吸附。晶界能量比晶内高, 原子规则排列较晶内差, 如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量, 它们会优先向晶界扩散, 富集于晶界上, 此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。

(3) 大的电场或温度场也促使晶体中原子按一定方向扩散,造成扩散原子的不均匀性。

4.3 扩散的原子理论

4.3.1 扩散机制

在晶体中,原子在其平衡位置作热振动,并会从一个平衡位置跳到另一个平衡位置,即发生扩散,一些可能的扩散机制总结在图 4.8 中。

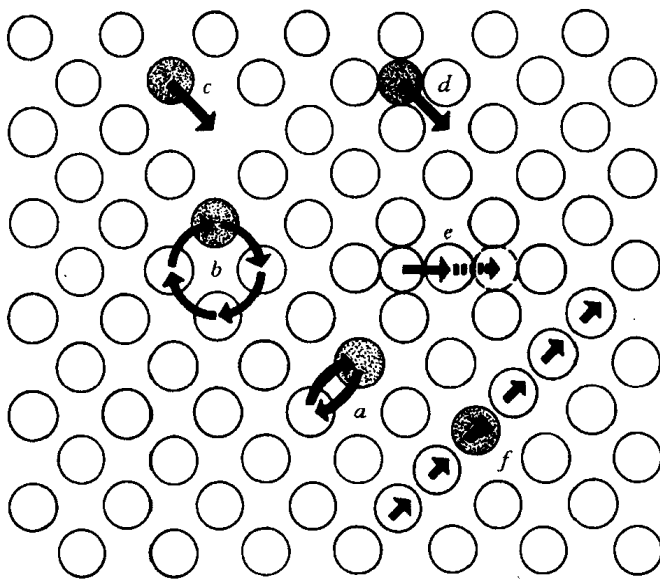


图 4.8 晶体中的扩散机制

a—直接交换 b—环形交换 c—空位 d—间隙 e—推埦 f—挤列

1. 交换机制

相邻原子的直接交换机制如图 4.8 中 *a* 所示,即两个相邻原子互换了位置。这种机制在密堆结构中未必可能,因为它引起大的畸变和需要太大的激活能。甄纳(Zener)在 1951 年提出环形交换机制,如图 4.8 中 *b* 所示,4 个原子同时交换,其所涉及到的能量远小于直接交换,但这种机制的可能性仍不大,因为它受到集体运动的约束。不管是直接交换还是环形交换,均使扩散原子通过垂直于扩散方向平面的净通量为零,即为扩散原子是等量互换。这种互换机制不可能出现柯肯达尔效应。目前,没有实验结果支持在金属和合金中的这种交换机制。在金属液体中或非晶体中,这种原子的协作运动可能容易操作。

2. 间隙机制

在间隙扩散机制中(如图 4.8 中 *d* 所示),原子从一个晶格中间隙位置迁移到另一个间隙位置。像氢、碳、氮等这类小的间隙型溶质原子易以这种方式在晶体中扩散。如果一个比较大的原子(置换型溶质原子)进入晶格的间隙位置(即弗兰克尔(Frenkel)缺陷),那么这个原子将难以通过间隙机制从一个间隙位置迁移到邻近的间隙位置,因为这种迁移将导致很大畸变。

为此,提出了“推填”(interstitialcy)机制,即一个填隙原子可以把它近邻的、在晶格结点上的原子“推”到附近的间隙中,而自己则“填”到被推出去的原子原来的位置上,如图 4.8 中 *e* 所示。此外,也有人提出另一种有点类似“推填”的“挤列”(crowdion)机制。若一个间隙原子挤入体心立方晶体对角线(即原子密排方向)上,使若干个原子偏离其平衡位置,形成一个集体,此集体称为“挤列”,如图 4.8 中 *f* 所示。原子可沿此对角线方向移动而扩散。

3. 空位机制

前已指出,晶体中存在着空位,在一定温度下有一定的平衡空位浓度,温度越高,则平衡空位浓度越大。这些空位的存在使原子迁移更容易,故大多数情况下,原子扩散是借助空位机制,如图 4.8 中 *c* 所示。前述的柯肯达尔效应最重要意义之一就是支持了空位扩散机制。由于 Zn 原子的扩散速率大于 Cu 原子,这要求在纯铜一边不断地产生空位,当 Zn 原子越过标记面后,这些空位朝相反方向越过标记面进入黄铜一侧,并在黄铜一侧聚集或湮灭。空位扩散机制可以使 Cu 原子和 Zn 原子实现不等量扩散,同时这样的空位机制可以导致标记向黄铜一侧漂移,如图 4.9 所示。在图 4.6 中所示的 Cu 与 $w(\text{Al})$ 为 12% Cu-Al 合金的扩散偶中,由于 Cu 的扩散系数大于铜铝合金中 Al 的扩散系数,便发生 Cu 原子从标记面左边扩散至右边的通量大于 Al 原子从右边至左边的通量,导致标记面右边的额外 Cu 原子将使铜铝合金膨胀,使扩散前原在焊接面上的标记与此分离,并向左侧移动。与此同时,铜铝合金中的空位向纯铜一侧扩散,由空位聚集而形成的小空洞在图 4.6 中显示出来。由于铜铝合金淬火得到板条 $\beta\text{-Cu}_3\text{Al}$ 相, β 相与纯铜之间的界面即可视为标记面。

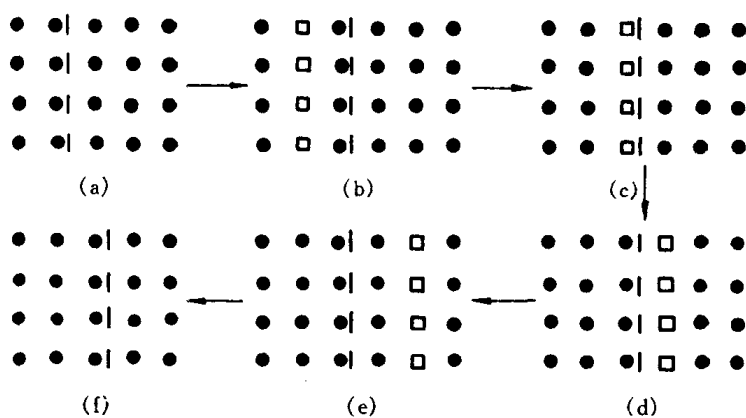


图 4.9 标记漂移产生的示意图

(黑点:原子;方块:空位;虚线:标记)

(a) 初始态 (b) 空位的产生 (c),(d),(e) 空位平面向右位移
(f) 空位的湮灭。比较(a)和(f)可知,标记向右位移

4. 晶界扩散及表面扩散

对于多晶材料,扩散物质可沿三种不同路径进行,即晶体内扩散(或称体扩散),晶界扩散和样品自由表面扩散,并分别用 D_L 和 D_B 和 D_S 表示三者的扩散系数。图 4.10 显示出实验测定物质在双晶体中的扩散情况。在垂直于双晶的平面晶界的表面 $y=0$ 上,蒸发沉积放射性同位素 M,经扩散退火后,由图中箭头表示的扩散方向和由箭头端点表示的等浓度处可知,扩散物质 M 穿透到晶体内部去的深度远比晶界和沿表面的要小,而扩散物质沿晶界的扩散深度比

沿表面要小,由此得出, $D_L < D_B < D_S$ 。由于晶界、表面及位错等都可视为晶体中的缺陷,缺陷产生的畸变使原子迁移比完整晶体内容易,导致这些缺陷中的扩散速率大于完整晶体内的扩散速率。因此,常把这些缺陷中的扩散称为“短路”扩散。

4.3.2 原子跳跃和扩散系数

1. 原子跳跃频率

以间隙固溶体为例,溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳跃到其近邻的另一个间隙位置。

图 4.11(a)为面心立方结构的八面体间隙中心位置,

图 4.11(b)为面心立方结构(100)晶面上的原子排列。图中 1 代表间隙原子的原来位置,2 代表跳跃后的位置。在跳跃时,必须把原子 3 与原子 4 或这个晶面上下两侧的相邻原子推开,从而使晶格发生局部的瞬时畸变,这部分畸变就构成间隙原子跳跃的阻力,这就是间隙原子跳跃时所必须克服的能垒。如图 4.12 所示,间隙原子从位置 1 跳到位置 2 的能垒 $\Delta G = G_2 - G_1$,因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跳跃。

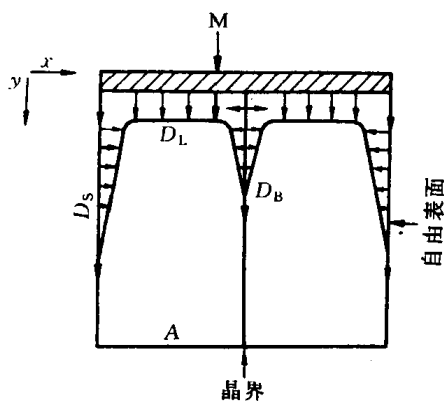


图 4.10 物质在双晶体中的扩散

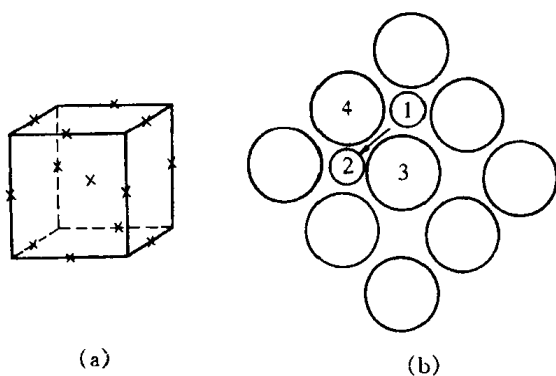


图 4.11 面心立方结构的八面体间隙及(100)晶面

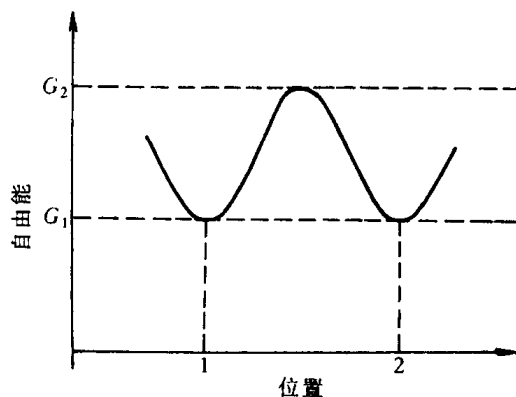


图 4.12 原子的自由能与其位置的关系

根据麦克斯韦-波尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)统计分布定律,在 N 个溶质原子中,自由能大于 G_2 的原子数:

$$n(G > G_2) = N \exp\left(\frac{-G_2}{kT}\right),$$

同样,自由能大于 G_1 的原子数:

$$n(G > G_1) = N \exp\left(\frac{-G_1}{kT}\right),$$

则

$$\frac{n(G > G_2)}{n(G > G_1)} = \exp\left(\frac{-G_2}{kT} - \frac{-G_1}{kT}\right)。$$

由于 G_1 处于平衡位置,即最低自由能的稳定状态,故 $n(G > G_1) \approx N$,上式变为:

$$\frac{n(G > G_2)}{N} = \exp\left(-\frac{G_2 - G_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)。 \quad (4.30)$$

这个数值表示了在 T 温度下具有跳跃条件的原子分数,或称几率。

设一块含有 n 个原子的晶体,在 dt 时间内共跳跃 m 次,则平均每个原子在单位时间内跳跃次数,即跳跃频率

$$\Gamma = \frac{m}{n \cdot dt} \quad (4.31)$$

图 4.13 中示意画出含有间隙原子的两个相邻的平行晶面。这两晶面都与纸面垂直。假定晶面 1 和晶面 2 的面积为单位面积,分别有 n_1 和 n_2 个间隙原子。在某一温度下间隙原子的跳跃频率为 Γ ,由晶面 1 跳到晶面 2,或反之从晶面 2 跳到晶面 1,它们的几率均为 P ,则在 Δt 时间内,单位面积上由晶面 1→2 或 2→1 的跳跃原子数分别为:

$$N_{1-2} = n_1 P \Gamma \Delta t,$$

$$N_{2-1} = n_2 P \Gamma \Delta t,$$

如果 $n_1 > n_2$,在晶面 2 上得到间隙溶质原子的净值:

$$N_{1-2} - N_{2-1} = (n_1 - n_2) P \Gamma \Delta t, \quad (4.32)$$

即

$$\frac{(N_{1-2} - N_{2-1}) A_r}{N_A} = \frac{(n_1 - n_2) P \Gamma \Delta t A_r}{N_A} = J \Delta t,$$

式中, $J = (n_1 - n_2) P \Gamma A_r / N_A$ 由扩散通量的定义得到; N_A 为阿伏加德常数, A_r 为相对原子质量。

设晶面 1 和晶面 2 之间的距离为 d ,可得质量浓度为

$$\rho_1 = \frac{n_1 A_r}{N_A d}, \quad \rho_2 = \frac{n_2 A_r}{N_A d}. \quad (4.33)$$

而晶面 2 上的质量浓度又可由微分公式写出:

$$\rho_2 = \rho_1 + \frac{d\rho}{dx} \cdot d. \quad (4.34)$$

由(4.33)和(4.34)两式分别可得:

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{1}{d} (n_2 - n_1) \frac{A_r}{N_A}$$

和

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{d\rho}{dx} \cdot d.$$

对比上两式,可得

$$n_2 - n_1 = \frac{d\rho}{dx} \cdot d^2 \cdot \frac{N_A}{A_r},$$

所以

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma \frac{A_r}{N_A} = - d^2 P \Gamma \frac{d\rho}{dx}.$$

将上式与菲克第一定律比较,可得

$$D = P d^2 \Gamma, \quad (4.35)$$

式中前两项取决于固溶体的结构,而 Γ 除了与物质本身性质相关,还与温度密切相关。例如,可从 γ -Fe 中固溶的碳在 1198K 时的扩散系数求得跳跃频率为 $1.7 \times 10^9 /s$,而碳在室温奥氏体

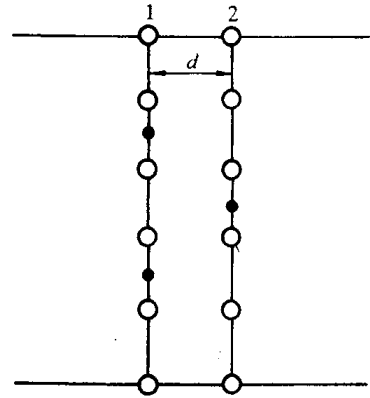


图 4.13 相邻晶面间的间隙原子跳动

γ 中 Γ 仅为 $2.1 \times 10^{-9}/s$, 两者之比高达 10^{18} , 这充分说明了温度对跳跃频率的重要影响。

(4.35)式也适用于置换型扩散。

2. 扩散系数

对于间隙型扩散, 设原子的振动频率为 ν , 溶质原子最邻近的间隙位置数为 z (即间隙配位数), 则 Γ 应是 ν, z , 以及具有跳跃条件的原子分数 $e^{\Delta G/kT}$ 的乘积, 即

$$\Gamma = \nu z \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)。$$

因为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta U - T\Delta S,$$

所以

$$\Gamma = \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right),$$

代入(4.35)式可得

$$D = d^2 P \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right)。$$

令

$$D_0 = d^2 P \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right),$$

则

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right), \quad (4.36)$$

式中 D_0 称为扩散常数; ΔU 是间隙扩散时溶质原子跳跃所需额外的热力学内能, 该迁移能等于间隙原子的扩散激活能 Q 。

在固溶体中的置换扩散或纯金属中的自扩散中, 原子的迁移主要是通过空位扩散机制。与间隙型扩散相比, 置换扩散或自扩散除了需要原子从一个空位跳跃到另一个空位时的迁移能, 还需要扩散原子近旁空位的形成能。

前已指出, 温度 T 时晶体中平衡的空位摩尔分数

$$X_V = \exp\left(\frac{-\Delta U_V}{kT} + \frac{\Delta S_V}{k}\right),$$

式中, ΔU_V 为空位形成能; ΔS_V 为熵增值。在置换固溶体或纯金属中, 若配位数为 Z_0 , 则空位周围原子所占分数应为

$$Z_0 X_V = Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_V}{kT} + \frac{\Delta S_V}{k}\right)。 \quad (4.37)$$

设扩散原子跳入空位所需的自由能 $\Delta G \approx \Delta U - T\Delta S$, 那么, 原子跳跃频率 Γ 应是原子的振动频率 ν , 空位周围原子所占分数 $Z_0 X_V$ 和具有跳跃条件的原子所占分数 $\exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$ 的乘积,

即

$$\Gamma = \nu Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_V}{kT} + \frac{\Delta S_V}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT} + \frac{\Delta S}{k}\right)。$$

代入(4.35)式, 得

$$D = d^2 P \nu Z_0 \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U_V - \Delta U}{kT}\right)。$$

令扩散常数 $D_0 = d^2 P \nu Z_0 \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S}{k}\right),$

所以

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_V - \Delta U}{kT}\right) = D_0 e^{-Q/kT}, \quad (4.38)$$

式中扩散激活能 $Q = \Delta U_V + \Delta U$, 由此表明, 置换扩散或自扩散除了需要原子迁移能 ΔU 外还比间隙型扩散增加了一项空位形成能 ΔU_V 。实验证明, 置换扩散或自扩散的激活能均比间隙扩散激活能要大, 如表 4.2 所示。

表 4.2 某些扩散系统的 D_0 与 Q (近似值)

扩散组元	基体金属	$D_0 / \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s})$	$Q / \times 10^3 (\text{J/mol})$	扩散组元	基体金属	$D_0 / \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s})$	$Q / \times 10^3 (\text{J/mol})$
碳	γ 铁	2.0	140	锰	γ 铁	5.7	277
碳	α 铁	0.20	84	铜	铝	0.84	136
铁	α 铁	19	239	锌	铜	2.1	171
铁	γ 铁	1.8	270	银	银(体积扩散)	1.2	190
镍	γ 铁	4.4	283	银	银(晶界扩散)	1.4	96

上述(4.36)式和(4.38)式的扩散系数都遵循阿累尼乌斯(Arrhenius)方程:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.39)$$

式中, R 为气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; Q 代表每摩尔原子的激活能, T 为绝对温度。由此表明, 不同扩散机制的扩散系数表达形式相同, 但 D_0 和 Q 值不同。

4.4 扩散激活能

由前述分析表明, 当晶体中的原子以不同方式扩散, 所需的扩散激活能 Q 值是不同的。在间隙扩散机制中, $Q = \Delta U$; 在空位扩散机制中, $Q = \Delta U + \Delta U_V$ 。除此外, 还有晶界扩散、表面扩散、位错扩散, 它们的扩散激活能是各不相同的, 因此, 求出某种条件的扩散激活能, 对于了解扩散的机制是非常重要的, 下面介绍通过实验求解扩散激活能的方法。

扩散系数的一般表达式如前所得

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

将上式两边取对数, 则有

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}. \quad (4.40)$$

由实验值确定 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系, 如果两者呈线性关系 (如图 4.14 所示), 则图中的直线斜率为 $-Q/R$ 值, 该直线外推至与纵坐标相交的截距则为 $\ln D_0$ 值。

一般认为 D_0 和 Q 的大小和温度无关, 只是与扩散机制和材料相关, 这种情况下的 $\ln D$ 与 $1/T$ 作图为一 直线, 否则, 得不到直线。

显然, 当原子在高温和低温中以两种不同扩散机制进行时, 由于扩散激活能不同, 将在 $\ln D-1/T$ 图中出现两段不同斜率的折线。另外, 值得注意的是, 在用

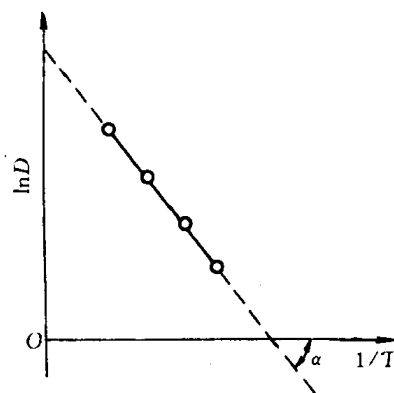


图 4.14 $\ln D-1/T$ 的关系图

$Q = -R \tan \alpha$ 求 Q 值时, 不能通过测量图中的 α 角来求 $\tan \alpha$ 值, 而必须用 $\frac{\Delta \ln D}{\Delta 1/T}$ 来求 $\tan \alpha$ 值, 因为 $\ln D - 1/T$ 图中横坐标和纵坐标是用不同量的单位表示的。

4.5 无规则行走与扩散距离

如果扩散原子是直线运动, 那么原子行走的距离应与时间成正比, 但前述的计算表明, 其与时间的平方根成正比, 由此推断扩散原子的行走很可能像花粉在水面上的布朗运动那样, 原子可向各个方向随机地跳跃, 是一种无规则行走(random walk)。

设想一个原子作 n 次跳跃, 并以矢量 \mathbf{r}_i 表示各次跳跃, 从原点到原子的最终位置的长度和方向用矢量 \mathbf{R}_n 来表示, 则有

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (4.41)$$

为求 \mathbf{R}_n 的模, 将(4.41)式做点乘, 即

$$\begin{aligned} R_n^2 = \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n &= \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_n \\ &+ \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_n \\ &+ \cdots \cdots \\ &+ \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n \end{aligned} \quad (4.42)$$

式(4.42)可以写成几类项的总积, 第一类是对角项总和, 即 $\sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i$, 共有 n 项; 第二类包括 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1}$ 和 $\mathbf{r}_{i+1} \cdot \mathbf{r}_i$ 各项之和, 每种有 $(n-1)$ 项, 但 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1}$ 等于 $\mathbf{r}_{i+1} \cdot \mathbf{r}_i$, 故共有 $2(n-1)$ 项, 依次类推, 可以得到

$$\begin{aligned} R_n^2 &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + \cdots \\ &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} \end{aligned} \quad (4.43)$$

因为 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$, $\theta_{i,i+j}$ 是这两个矢量之间的夹角, 于是

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j} \quad (4.44)$$

对于立方对称的晶体, 可假设所有跃迁矢量的大小都相等, 则(4.44)式可写成:

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \quad (4.45)$$

这个方程给出的 R_n^2 是指一个原子经过 n 次跃迁之后与原点距离的平方。但是扩散是大量原子经过 n 次跃迁之后的结果, 因此要求出大量原子各自跃迁 n 次以后的平均值 $\overline{R_n^2}$, 于是

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (4.46)$$

因为原子的跃迁是随机的, 每次跃迁的方向与前次跃迁方向无关, 对任一矢量方向的跃迁都具有相同的频率, 而对任一矢量都有一个反向矢量对应, 因此任何 $\cos \theta_{i,i+j}$ 的正值和负值都会以同样的频率出现, 余弦项的平均值等于零, 则可得

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \quad (4.47)$$

或

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{nr}。 \quad (4.48)$$

由上式可见,原子的平均迁移值与跳跃次数 n 的平方根成正比。前已导出 $D = Pd^2\Gamma$,如考虑三维跃迁, $P = 1/6$, 式中 d 即为原子跃迁的步长 r , 跃迁频率 $\Gamma = n/t$, 代入(4.47)式,得

$$\overline{R_n^2} = \frac{6n}{\Gamma}D = 6Dt \quad (4.49)$$

或

$$\sqrt{R_n^2} = 2.45 \sqrt{Dt}。 \quad (4.50)$$

原子的扩散是一种无规则行走,其理论推导的结果与扩散方程推导的结果一致,即扩散距离($\sqrt{R_n^2}$)与扩散时间 t 的平方根成正比。

由(4.48)式可知,一个原子的平均位移(根均方位移)和它跃迁的次数的平方根成正比,而 $n = \Gamma t$, 由此可见,原子平均位移对温度非常敏感。例如 γ 铁在 925°C 渗碳 4h, 碳原子每秒跃迁 1.7×10^9 次, 其在 γ 铁八面体跃迁的步长为 0.253nm , 则碳原子总迁移路程(nr)约为 6.2km , 而实际上渗碳厚度(根均方位移)约为 1.3mm , 这是原子扩散以无规则跃迁的结果。假如在 20°C 进行上述同样的处理, 碳原子每秒只能跃迁 2.1×10^{-9} 次, 总迁移路程减至为 $1.25 \times 10^{-6}\text{km}$, 而平均位移为 $1.4 \times 10^{-9}\text{mm}$, 渗碳厚度几乎等于零。

4.6 影响扩散的因素

1. 温度

温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高,原子热激活能量越大,越易发生迁移,扩散系数越大。例如从表 4.2 可以查出,碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中扩散时, $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $Q = 140 \times 10^3 \text{J/mol}$, 由(4.39)式可以算出在 1200K 和 1300K 时碳的扩散系数分别为:

$$D_{1200} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left\{\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1200}\right\} = 1.61 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s} ;$$

$$D_{1300} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left\{\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1300}\right\} = 4.74 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}。$$

由此可见,温度从 1200K 提高到 1300K , 就使扩散系数增大约 3 倍, 即渗碳速度加快了约 3 倍, 故生产上各种受扩散控制的过程, 都要考虑温度的重要影响。

2. 固溶体类型

不同类型的固溶体,原子的扩散机制是不同的。间隙固溶体的扩散激活能一般均较小,例如, C, N 等溶质原子在铁中的间隙扩散激活能比 Cr, Al 等溶质原子在铁中的置换扩散激活能要小得多, 因此, 钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时, 渗 C, N 比渗 Cr 或 Al 等金属的周期短。

3. 晶体结构

晶体结构对扩散有影响,有些金属存在同素异构转变,当它们的晶体结构改变后,扩散系数也随之发生较大的变化。例如铁在 912℃ 时发生 $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$ 转变, $\alpha\text{-Fe}$ 的自扩散系数大约是 $\gamma\text{-Fe}$ 的 240 倍。合金元素在不同结构的固溶体中的扩散也有差别,例如 900℃ 时,在置换固溶体中,镍在 $\alpha\text{-Fe}$ 比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数高约 1400 倍。在间隙固溶体中,氮于 527℃ 时在 $\alpha\text{-Fe}$ 中比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数约大 1500 倍。所有元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数都比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中大,其原因是体心立方结构的致密度比面心立方结构的致密度小,原子较易迁移。

结构不同的固溶体对扩散元素的溶解限度是不同的,由此所造成的浓度梯度不同,也会影响扩散速率。例如,钢渗碳通常选取高温下奥氏体状态时进行,除了由于温度作用外,还因碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度远远大于在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度,使碳在奥氏体中形成较大的浓度梯度而有利于加速碳原子的扩散以增加渗碳层的深度。

晶体的各向异性也对扩散有影响,一般来说,晶体的对称性越低,则扩散各向异性越显著。在高对称性的立方晶体中,未发现 D 有各向异性,而具有低对称性的菱方结构的铋,沿不同晶向的 D 值差别很大,最高可达近 1000 倍。

4. 晶体缺陷

在实际使用中的绝大多数材料是多晶材料,对于多晶材料,正如前已述,扩散物质通常可以沿三种途径扩散,即晶内扩散、晶界扩散和表面扩散。若以 Q_L, Q_S 和 Q_B 分别表示晶内、表面和晶界扩散激活能; D_L, D_S 和 D_B 分别表示晶内、表面和晶界的扩散系数,则一般规律是: $Q_L > Q_B > Q_S$, 所以 $D_S > D_B > D_L$ 。图 4.15 是银的多晶体、单晶体

自扩散系数与温度的关系。显然,单晶体的扩散系数表征了晶内扩散系数,而多晶体的扩散系数是晶内扩散和晶界扩散共同起作用的表象扩散系数。从图 4.15 可知,当温度高于 700℃ 时,多晶体的扩散系数和单晶体的扩散系数基本相同;但当温度低于 700℃ 时,多晶体的扩散系数明显大于单晶体扩散系数,晶界扩散的作用就显示出来了。值得一提的是,晶界扩散也有各向异性的性质。对银的晶界自扩散的测定后发现,晶粒的夹角很小时,晶界扩散的各向异性现象很明显,并且一直到夹角至 45° 时,这性质仍存在。

一般认为,位错对扩散速率的影响与晶界的作用相当,有利于原子的扩散,但由于位错与间隙原子发生交互作用,也可能减慢扩散。

总之,晶界、表面和位错等对扩散起着快速通道的作用,这是由于晶体缺陷处点阵畸变较

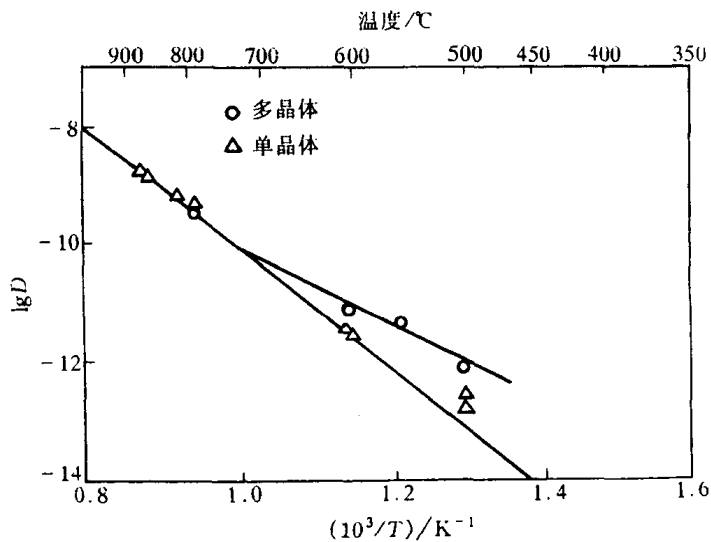


图 4.15 Ag 的自扩散系数 D 与 $1/T$ 的关系

大,原子处于较高的能量状态,易于跳跃,故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小,加快了原子的扩散。

5. 化学成分

从扩散的微观机制可以看到,原子跃过能垒时必须挤开原子而引起局部的点阵畸变,也就是要求部分地破坏邻近原子的结合键才能通过。由此可想象,不同金属的自扩散激活能与其点阵的原子间结合力有关,因而与表征原子间结合力的宏观参量,如熔点、熔化潜热、体积膨胀或压缩系数相关,熔点高的金属的自扩散激活能必然大。

扩散系数大小除了与上述的组元特性有关外,还与溶质的浓度有关,无论是置换固溶体还是间隙固溶体均是如此。在求解扩散方程时,通常把 D 假定为与浓度无关的量,这与实际情况不完全符合。但是为了计算方便,当固溶体浓度较低或扩散层中浓度变化不大时,这样的假定所导致的误差不会很大。

第三组元(或杂质)对二元合金扩散原子的影响较为复杂,可能提高其扩散速率,也可能降低,或者几乎无作用。值得指出的是,某些第三组元的加入不仅影响扩散速率而且影响扩散方向。例如,达肯将两种单相奥氏体合金 $w(C) = 0.441\%$ 的 Fe-C 合金和 $w(C) = 0.478\%$, $w(Si) = 3.80\%$ 的 Fe-C-Si 合金组成扩散偶。在初始状态,它们各自所含的碳没有浓度梯度,而且两者的碳浓度几乎相同。然而在 1050°C 扩散 13d 后,形成了浓度梯度,碳的分布如图 4.16 所示。由于在 Fe-C 合金中加入 Si 使碳的化学势升高,以至碳向不含 Si 的钢中扩散,导致了碳的上坡扩散。

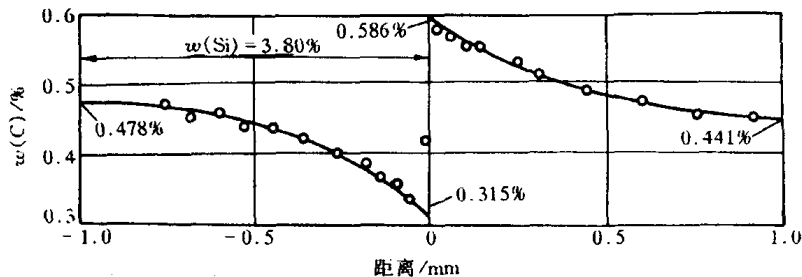


图 4.16 扩散偶在扩散退火 13d 后碳的浓度分布

6. 应力的作用

如果合金内部存在着应力梯度,那么,即使溶质分布是均匀的,但也可能出现化学扩散现象。由(4.28)式

$$D = kTB$$

可知,扩散速率 D 的大小取决于迁移率 B 的大小,而 B 就是单位驱动力作用下原子的扩散速率。如果合金内部存在局部的应力场,应力就会提供原子扩散的驱动力 F ,应力越大,原子扩散的驱动力越大,原子扩散的速度 v 越大,因为 $v = BF$ 。如果在合金外部施加应力,使合金中产生弹性应力梯度,其也会促进原子向晶体点阵伸长部分迁移,产生扩散现象。

4.7 反应扩散

当某种元素通过扩散,自金属表面向内部渗透时,若该扩散元素的含量超过基体金属的溶解度,则随着扩散的进行会在金属表层形成中间相(也可能是另一种固溶体),这种通过扩散形成新相的现象称为反应扩散或相变扩散。

由反应扩散所形成的相可参考平衡相图进行分析。例如纯铁在 520℃ 氮化时,由 Fe-N 相图(见图 4.17)可以确定所形成的新相。由于金属表面 N 的质量分数大于金属内部,因而金属

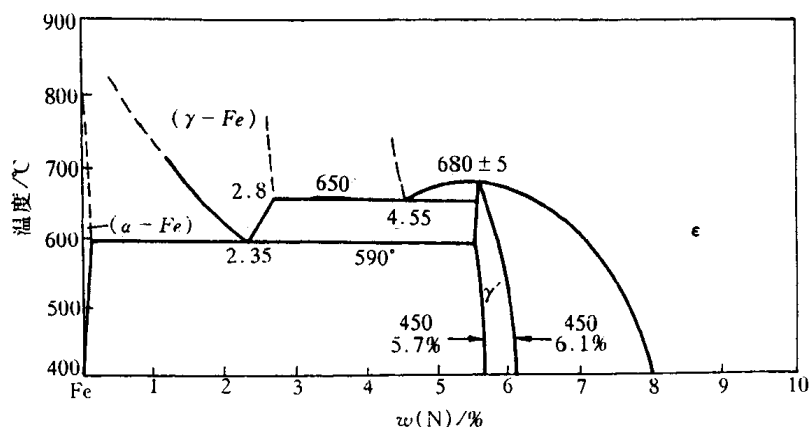


图 4.17 Fe-N 相图

表面形成的新相将对应于高 N 含量的中间相。当 N 的质量分数超过 7.8% 时,可在表面形成密排六方结构的 ε 相(视 N 含量不同可形成 Fe₃N, Fe₂₋₃N 或 Fe₂N),这是一种氮含量变化范围相当宽的铁氮化合物。一般氮的质量分数大致在 7.8%~11.0% 之间变化,氮原子有序地位于铁原子构成的密排六方点阵中的间隙位置。越远离表面,氮的质量分数越低,随之是 γ' 相(Fe₄N),它是一种可变成成分较小的中间相,其质量分数在 5.7%~6.1% 之间,氮原子有序地占据铁原子构成的面心立方点阵中的间隙位置。再往里是含氮更低的 α 固溶体,为体心立方点阵。纯铁氮化后的表层氮浓度和组织示于图 4.18 中。

实验结果表明,在二元合金经反应扩散的渗层组织中不存在两相混合区,而且在相界面上的浓度是突变的,它对应于该相在一定温度下的极限溶解度。不存在两相混合区的原因可用相的热力学平衡条件来解释:如果渗层组织中出现两相共存区,则两平衡相的化学势 μ_i 必然相等,即

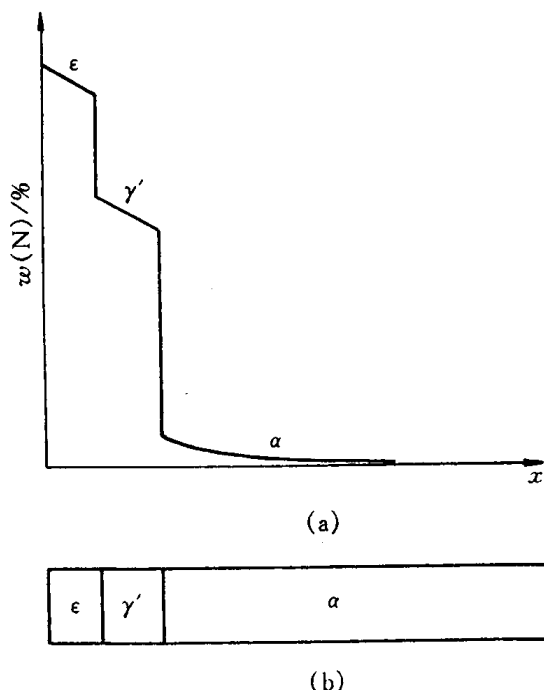


图 4.18 纯铁氮化后的表层氮质量(a)和组织(b)

化学势梯度 $\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = 0$ 。这段区域中就没有扩散驱动力,扩散不能进行。同理,三元系中渗层的各部分都不能出现三相共存区,但可以有二相区。

4.8 离子晶体中的扩散

在金属和合金中,原子可以跃迁进入邻近的任何空位和间隙位置。但是在离子晶体中,扩散离子只能进入具有同样电荷的位置,即不能进入相邻异类离子的位置。离子扩散只能依靠空位来进行,而且空位的分布也有其特殊性。由于分开一对异类离子将使静电能大大增加,为了保持局部电荷平衡,需要同时形成不同电荷的两种缺陷,如一个阳离子空位和一个阴离子空位。形成等量的阳离子和阴离子空位的无序分布称为肖脱基(Schottky)型空位,如图 3.3 表示 NaCl 晶体中形成的 Na^+ 离子空位和 Cl^- 离子空位。

用于金属平衡空位摩尔分数的计算方法,也能对阳离子平衡空位摩尔分数 x_{vc} 和阴离子平衡空位摩尔分数 x_{va} 作出同样的计算。在平衡态时,

$$\begin{aligned}(x_{\text{va}})(x_{\text{vc}}) &= A \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{va}} - \Delta G_{\text{vc}}}{RT}\right) \\ &= A \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{s}}}{RT}\right),\end{aligned}\quad (4.51)$$

式中, ΔG_{s} 为形成一对肖脱基型空位的形成能; A 为振动熵决定的系数,一般可以不考虑,认为 $A=1$ 。

当形成一个间隙阳离子所需的能量 ΔG_{ic} 比形成一个阳离子空位能 ΔG_{vc} 小很多时,则形成阳离子空位的电荷可通过形成间隙阳离子来补偿,这样的缺陷组合形成弗兰克尔(Frenkel)型无序态,或称弗兰克尔型空位,如图 4.19 所示。同样,当形成一个间隙阴离子所需的能量 ΔG_{ia} 远小于形成一个阴离子空位的能量 ΔG_{va} 时,则形成阴离子空位的电荷将由形成间隙阴离子来补偿,这是另一种弗兰克尔无序态的缺陷组合。设 x_{ic} 为间隙阳离子摩尔分数,当完全无序分布的平衡态时:

$$(x_{\text{ic}})(x_{\text{vc}}) = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{F}}}{RT}\right), \quad (4.52)$$

式中, ΔG_{F} 为形成一对弗兰克尔缺陷(一个间隙离子和一个离子空位)所需的能量。

当 $\Delta G_{\text{ic}} \approx \Delta G_{\text{va}}$ 时,在同时存在间隙阳离子和阴离子空位缺陷时,必须有足够的阳离子空位存在,以使电荷保持中性,当所有离子的电荷相等时,则有 $x_{\text{vc}} = x_{\text{va}} + x_{\text{ic}}$ 。同理,当 $\Delta G_{\text{ia}} \approx \Delta G_{\text{vc}}$,在同时存在间隙阴离子和阳离子空位缺陷时,必须有足够的阴离子空位存在,为保持电荷中性,则有 $x_{\text{va}} = x_{\text{ia}} + x_{\text{vc}}$ 。

当化合物中离子的化合价发生变化时也会出现与上述两种缺陷类型相似的情况。图 4.20 中示出两个实例。方铁矿(FeO)中部分 Fe^{2+} 离子被氧化为 Fe^{3+} 离子,为了在晶体中使电荷达到平衡不得不空出一些阳离子的位置,即出现阳离子欠缺,如图 4.20(a)所示。这样形成的化合物与纯 FeO 化合物对比,就出现氧过量而形成一种非化学计量(或称非当量化合物)。相反的情况也会出现。例如在 TiO_2 中,由于一部分 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} ,为了平衡电荷就出现氧离子空位,导致了缺氧的情况。除此以外,当化合物中离子被不同价的离子所取代时,也会导致上

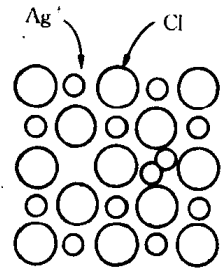


图 4.19 Frenkel 缺陷

述缺氧或过氧的情况。图 4.20(b)描述了添加 CaO 作为 ZrO_2 的稳定剂,低价的 Ca^{2+} 离子置换高价的 Zr^{4+} ,为了保持电中性,必须出现相应的氧离子空位。

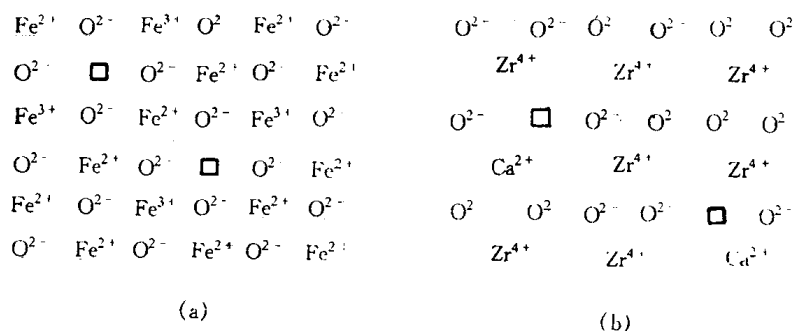


图 4.20 (a) 非当量化合物的结构示意图
FeO 及(b)用 CaO 稳定的 ZrO_2

当固体材料在恒压的电场中,材料中的电子、离子将定向迁移而产生电流。在金属和半导体中电导是由电子流动实现的,而在离子晶体中,当高温时离子比紧束缚的电子更易活动,电导是由离子的定向扩散而实现的。在应用同位素原子测量扩散系数 D_T 时,若单位体积上某类型的离子数为 c ,粒子电荷为 q_i 时,则扩散系数 D_T 与电导率 σ 存在下列关系式。

当以间隙机制进行扩散时,

$$\frac{\sigma}{D_T} = \frac{cq_i^2}{kT}, \quad (4.53)$$

当以空位机制进行扩散时,

$$\frac{\sigma}{D_T} = \frac{cq_i^2}{fkT}, \quad (4.54)$$

式中, f 为空位机制扩散的相关因子 ($f < 1$)。由(4.53)式和(4.54)式可知,不同扩散机制具有不同 $\sigma - D_T$ 间的关系。

图 4.21 表示 NaCl 中以同位素 Na 测定的扩散系数,以及已知电导率由(4.54)式计算得到的 Na 离子的扩散系数对温度的关系。NaCl 中由 Na 离子带运电荷,由空位机制进行扩散 ($f=0.78$)。在 550°C 以上两者符合得很好,在 550°C 以下由于不同于 Na 原子价的杂质存在,使两者出现明显的差异。

在离子晶体中,由于离子键的结合能(见表 4.3)远大于金属键的结合能,扩散离子所需克服的能垒比金属原子大得多,而且为了保持局部的电中性,必须产生成对的缺陷,这就增加了额外的能量,再则扩散离子只能进入具有同样电荷的位置,迁移的距离较长,这些都导致了离

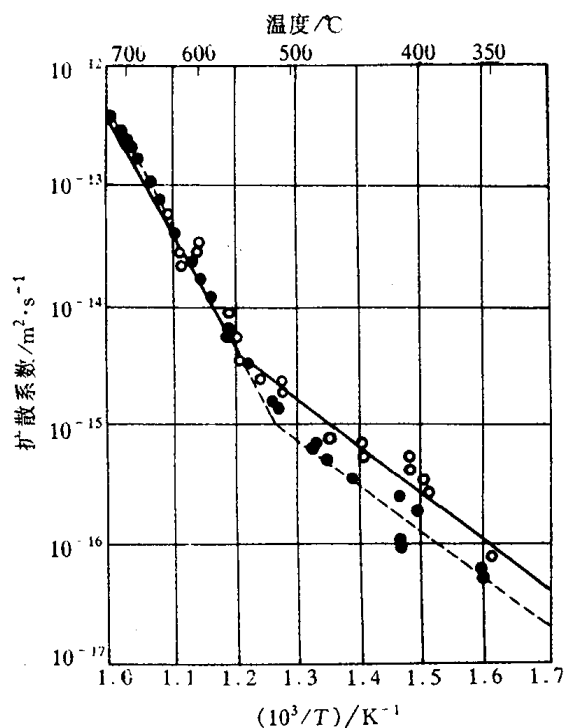


图 4.21 NaCl 中 Na 的扩散系数对 $1/T$ 的关系
○—同位素 Na 测定的 •—(4.54)式计算的

子扩散速率通常远小于金属原子的扩散速率。

还应指出,阳离子的扩散系数通常比阴离子大。因为阳离子失去了它们的价电子,它们的离子半径比阴离子小,因而更易扩散。例如,在 NaCl 中,氯离子的扩散激活能约是钠离子的 2 倍。

表 4.3 某些离子材料中的扩散激活能

扩 散 原 子	$Q / (\text{kJ/mol})$
Fe 在 FeO 中	96
Na 在 NaCl 中	172
O 在 UO_2 中	151
U 在 UO_2 中	318
Co 在 CoO 中	105
Fe 在 Fe_3O_4 中	201
Cr 在 NiCr_2O_4 中	318
Ni 在 NiCr_2O_4 中	272
O 在 NiCr_2O_4 中	226
Mg 在 MgO 中	347
Ca 在 CaO 中	322

4.9 高分子的分子运动

高分子是由分子链组成的。分子链中的原子之间、链节之间的相互作用是强的共价键结合。这种结合力为分子链的主价力,它的大小取决于链的化学组成。分子链之间的相互作用是弱的范德华力和氢键。这类结合力为次价力,约为主价力的 1% ~ 10%。但因为分子链特别长,故总的次价力常常超过主价力。由于高分子的结构与金属或陶瓷的结构不同,因此,影响高分子力学行为是分子运动,而不像金属或陶瓷中的原子或离子运动。例如,为什么不同的高分子化合物在室温(或温度恒定)下具有不同的力学行为;为什么同一种高分子化合物在不同温度下具有不同的力学行为。这些都必须从高分子中的分子运动形式加以理解,可以说,分子运动是联系高分子微观结构和各种宏观性质的桥梁。

4.9.1 分子链运动的起因及其柔顺性

高分子的主链很长,通常是蜷曲的,而不是伸直的。在外界的影响下,分子链从蜷曲变为伸直是通过分子运动来实现的,分子链的运动起因于主链中单键的内旋转。

单键的 σ 电子云分布是轴对称的,因此高分子在运动时单键可以绕轴旋转,称为内旋转。例如,当碳链上不带有任何其他原子或基团时,C—C 键的内旋转应该是完全自由的,并保持各个键之间的键角不变。键的键角为 $109^\circ 28'$ 。

由于单键内旋导致了原子排布方式的不断变换,产生了分子在空间的不同形态,称为构象。分子链含有成千上万的键,键的内旋频率很高(例如,乙烷分子在 27°C 时键的内旋频率达 $(10^{11} \sim 10^{12})/\text{s}$),这样众多的构象可使分子链扩张伸长,也可以蜷曲收缩。高分子链的构象是

统计性的。由统计规律可知,分子链呈伸直构象的几率是极小的(即熵值小),而呈蜷曲构象的几率较大(即熵值大)。因此,分子链通常是呈蜷曲状态的。由此可见,单键的内旋转是导致高分子链蜷曲构象的原因,内旋越自由,蜷曲的趋势越大,表明高分子链的柔顺性越好。

实际上,内旋转不可能是完全自由的,因为链节(重复结构单元)上总带有其他的原子或基团。当这些原子或基团很接近时,原子的外层电子云之间将产生排斥力,影响了单键的自由内旋转。因此,我们不能把链节视为分子链中的独立运动的基本单元,需引入“链段”的概念。如果把高分子链看作是由许多刚性的链段组成的柔性链,那么链段就成为高分子链的独立运动的基本单元,每个链段的运动是各不相关,完全独立的。用链段长度的大小可表征高分子链的可动性,即柔顺性。如果链段的长度为 l_p , 链节的长度为 l , 则有

$$l_p = l \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right), \quad (4.55)$$

l_p 又称为持续长度。式中 $\Delta\epsilon$ 为不同构象的能垒差。当 $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ 时, $l_p \rightarrow l$, 即链段的长度等于链节的长度,此时高分子链是最柔顺的链;当 $\Delta\epsilon$ 增大, $\frac{\Delta\epsilon}{kT} \gg 1$ 时, l_p 随之增大,如果 l_p 大到与整个链的长度 $L = nl$ (n 为聚合度)一样时,高分子链相当于由一个刚性的链段组成,这就是最刚性的棒状分子,无柔顺性可言。由此可见,链的静态柔顺性可用链段长度与整个分子的长度之比 x 来表示:

$$x = \frac{l_p}{L} = \frac{l \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right)}{nl} = \frac{1}{n} \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right). \quad (4.56)$$

显然,只有当 x 很小的时候分子链才能具有柔顺性行为。

4.9.2 分子的运动方式及其结构影响因素

高分子的分子运动大致可分为两种尺寸的运动单元,即大尺寸单元和小尺寸单元。前者是指整个高分子链,后者是指链段或链段以下的小运动单元。有时按低分子的习惯称法,把整个高分子链的运动称为布朗运动,各种小尺寸运动单元的运动则称为微布朗运动。

如果在较低温度下,热能不足以激活整个高分子链或链段的运动,则可能使比链段小的一些运动单元发生运动,如图 4.22 所示。图中显示出主链链节的运动,表示为键角和键长的略为变化,也示出了侧基的转动和侧基内的运动。

若当温度升高,热能可进一步激活部分链段的运动,尽管整个高分子链仍被冻结,这时高

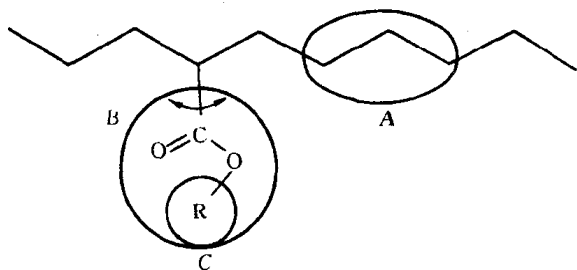


图 4.22 高分子中的几种小尺寸运动单元
A—主链链节的运动 B—侧基的运动 C—侧基内的运动

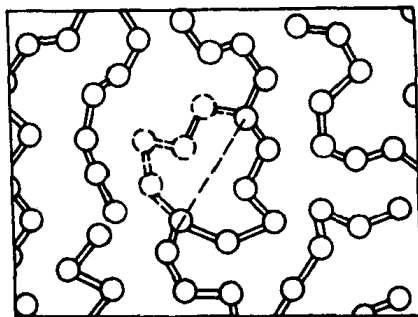


图 4.23 链段运动示意图

分子链可产生各种构象,以此对外界影响作出响应,或扩张伸直或蜷曲收缩。图 4.23 表示了一个包括 4 个碳原子的链段,在其附近正好有能容纳 4 个碳原子的自由体积空间,这时的温度使这些原子有足够的动能;通过首尾 2 个碳原子的单键内旋,从而实现了链段的扩散运动。

若温度进一步升高,分子的动能更大,在外力的影响下有可能实现整个分子的质心位移——流动,高分子化合物流动时不像低分子化合物那样以整个分子为跃迁单元,而是像蛇那样前进,通过链段的逐步跃迁来实现整个大分子链的位移,如图 4.24 所示。

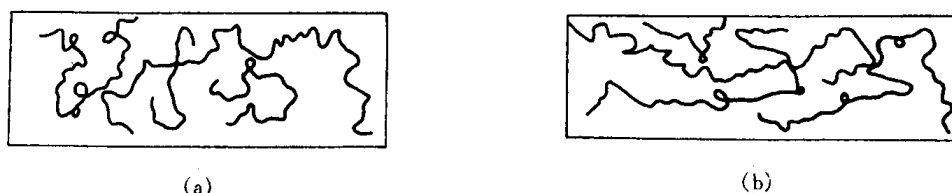


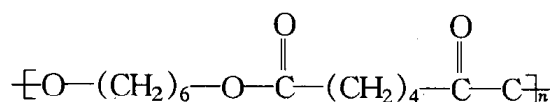
图 4.24 分子链质心位移前后分子构象变化示意图

(a) 质心位移前 (b) 质心位移后

单键内旋或链段的柔顺性取决于高分子的结构和其所处的环境(温度、压力、介质等)。影响分子链柔顺性的结构因素主要有以下三方面。

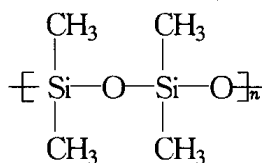
1. 主链结构

主链全由单键组成时,因单键可内旋转,使分子链显示出很好的柔顺性。主链结构的不同会导致内旋的难易差异。在常见的三大类主链结构中, Si—O 键的内旋转比 C—O 键容易,而 C—O 键的内旋转又比 C—C 键容易,这是因为氧原子周围除主链外没有其他的原子或基团。C—O 键的存在使非近邻原子之间的距离比 C—C 键上非近邻原子间的距离大,内旋转容易。例如:结构式为



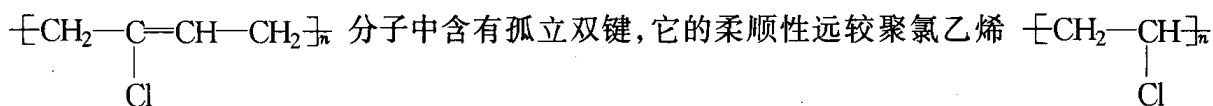
的聚己二酸己二酯柔性比聚乙烯好,前者是一种涂料。

Si—O 键除了具有 C—O 键的特性外,其键长比 C—O 键要大,而且 Si—O—Si 的键角比 C—O—C 键角也要大,内旋更为容易。例如,聚二甲基硅氧烷的柔顺性非常好,是一种很好的合成橡胶,其结构式为



主链中含有芳杂环时,由于它不能内旋转,所以柔顺性很差,刚性较好,能耐高温。如聚碳酸酯等,因主链上有苯环,显示很好的刚性和耐热性,是很好的工程塑料。

主链上含有双键时,由于双键的 π 电子云没有轴对称性,因此带有双键的高分子链不能内旋转,像聚苯、聚乙炔等都是刚性分子链;但主链中含有孤立双键时,虽然双键本身不能内旋,但因两碳原子各减少了一个侧基或氢原子,使连在双键上的原子或基团数目较单键少,增大了原子或基团的间距,减少了原子或基团间的排斥力,所以柔顺性增大。例如,聚氯丁二烯

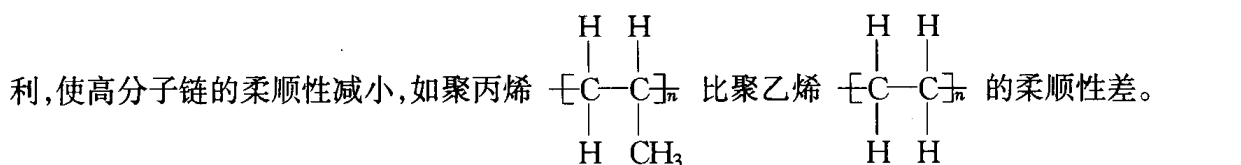


好。前者是典型的橡胶, 而后者为刚硬的塑料。

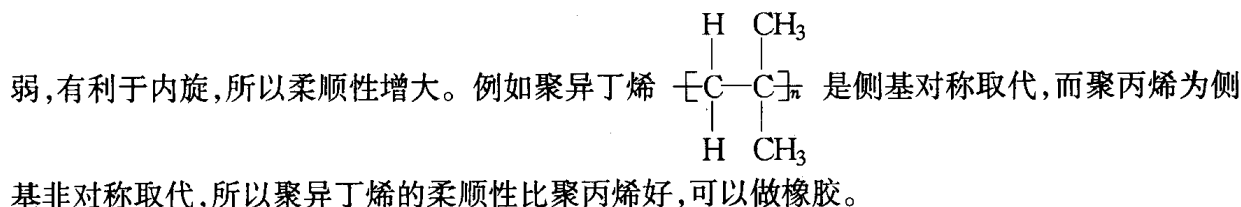
2. 取代基的特性

取代基极性的强弱对高分子链的柔顺性影响很大。取代基的极性越强, 其相互间的作用力越大, 单键的内旋越困难, 因而高分子链的柔顺性越差。例如, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯和聚丙烯中的取代基分别为—CN, —Cl 和—CH₃, 极性依次减小, 所以它们的柔顺性依次增大。

对于非极性的取代基, 主要考虑其体积的大小和对称性。取代基体积越大, 对内旋越不利, 使高分子链的柔顺性减小, 如聚丙烯 $\left[\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{H})_2 \right]_n$ 比聚乙烯 $\left[\text{C}(\text{H})_2 - \text{C}(\text{H})_2 \right]_n$ 的柔顺性差。



取代基的对称性对柔顺性也有显著影响。对称分布使主链间的距离增大, 链间作用力减弱, 有利于内旋, 所以柔顺性增大。例如聚异丁烯 $\left[\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{H})(\text{CH}_3) \right]_n$ 是侧基对称取代, 而聚丙烯为侧



3. 链的长度

高分子链的长度和分子量相关, 分子量越大, 分子链越长。若分子链很短, 可以内旋转的单键数目很少, 分子的构象很少, 必然出现刚性, 所以低分子物质都没有柔顺性。如果链比较长, 单键数目较多, 整个分子链可出现众多的构象, 因而分子链显示出柔顺性。不过, 当分子量增大到一定数值(例如 10^4), 也就是说, 当分子的构象数服从统计规律时, 分子量对柔顺性的影响就不存在了。

以上粗略地分析了高分子的链结构几个主要方面对链的柔顺性的影响。当不同的因素对其产生相反的影响时, 要看哪一种是决定的因素, 实际材料所表现出来的柔顺性是各种因素综合的结果。

4.9.3 高分子不同力学状态的分子运动解说

高分子链的几何形状主要有线型、支化型和体型(三维网状)等三类。高分子的聚集态结构主要有晶态结构、非晶体结构、取向态结构、液晶态结构, 以及织态结构。本节主要描述非晶态和晶态高分子中, 具有不同几何形状链的高分子力学状态, 并给予相应的分子运动解释。

1. 线型非晶态高分子的三种力学状态

如果取一块非晶态高分子试样, 对它在不同温度下施加一恒定力, 观察其形变与温度的关系, 得到如图 4.25 所示的曲线, 通常称为形变—温度曲线或热机械曲线。

由图 4.25 可知, 当温度较低时, 在外力作用下只发生很小的形变, 试样呈现刚性。随着温

度升高到某一范围后,试样的形变明显地增加,并在随后的温度区间保持相对稳定的形变,此时试样变成柔软的弹性体。温度继续升高,形变量又快速增加,试样最后完全变成粘性的流体。根据试样的力学性质随温度变化的特征,可把线型非晶态高分子按温度区域划分为三种不同的力学状态:玻璃态、高弹态和粘流态。玻璃态与高弹态之间的转变温度称为玻璃化转变温度或玻璃化温度,用 T_g 表示;而高弹态与粘流态之间的转变温度称为粘流温度或软化温度,用 T_f 表示。

线型非晶态高分子的三种力学状态是内部分子在不同温度下处于不同运动状态的宏观表现。

a. 玻璃态 在 T_g 温度以下,分子的动能较小,不足以克服主链内旋的能垒,因此不足以激发起链段的运动,链段被“冻结”。此时,只有比链段更小的运动单元,如小链节、侧基等能运动(如图 4.22 所示),因此高分子链不能实现一种构象到另一种构象的变化。受外力作用时,由于链段运动被冻结,主链的键长和键角稍有改变(如果改变太大会使共价键破坏),所以,外力一经去除,变形立刻回复。此时,高分子受力后的形变很小,并且应力与应变的大小成正比,满足虎克定律,称为普弹性,非晶态高分子处于普弹性的状态,称为玻璃态。具有普弹性非晶态高分子的特征是模量高,约 $10^{10} \sim 10^{11}$ Pa,可逆形变量小,约 $0.01\% \sim 0.1\%$ 。

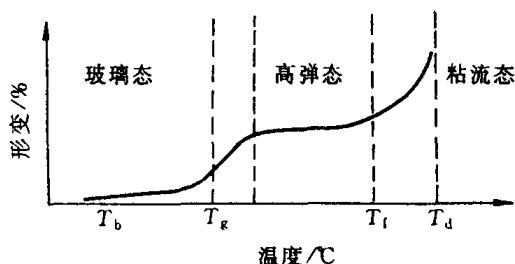


图 4.25 线型非晶态高分子的形变-温度曲线

b. 高弹态 温度提高到 T_g 以上时,分子本身的动能增加,额外的膨胀使自由体积(分子无序堆砌的间隙)增多,链段的自由旋转成为可能,链段可以通过主链中单键内旋不断改变构象,正如图 4.25 所示。然而,此时的分子动能尚不足以使高分子链发生整体运动,不能产生分子链间的相对滑动。

在高弹态下,高分子受到外力时,分子链通过单键内旋和链段的改变构象以对外力作出响应:当受控时,分子链可从蜷曲变到伸展状态,在宏观上表现出很大的形变。一旦外力去除,分子链又通过单键内旋运动回复到原来的蜷曲状态,在宏观上表现为弹性回缩。显然,由于链段的运动与时间有关,这种弹性变形具有明显的时间依赖性(即松弛现象),而且这种弹性变形是外力的作用促使高分子主链发生内旋的过程,它所需要的外力比高分子在玻璃态时变形(改变化学键的键长和键角)所需要的外力要小得多,而变形量大得多,高达 $100\% \sim 1000\%$,其弹性模量下降为 $10^5 \sim 10^7$ Pa,高分子所具有的这种力学性质称为高弹性。高弹态主要涉及链段运动,而链段运动是高分子所独有,所以高弹态是高分子独有的一种力学行为。分子量越高,链段越多,高弹区范围越宽;反之,分子量越小,高弹区越小,甚至消失。

c. 粘流态 当温度超过 T_f 时,分子的动能继续增大,有可能实现许多链段同时或相继向一定方向的移动,整个大分子链质心发生相对位移,因此,受力时极易发生分子链间的相对滑动,如图 4.25 所示,将产生很大的不可逆形变即粘性流动,此时高分子为粘性液体。由于粘流态主要与分子链的运动有关,分子链越长,分子链间的滑动阻力越大,粘度越高, T_f 也越高。鉴于分子链的多分散性,从高弹态转变为粘流态有一个较宽的温度范围。高分子成形加工温度在 $T_f \sim T_d$ 之间,而 T_d 是化学分解温度。当高于 T_d 时,由于大分子间总作用力大于主链的键合力,在未气化之前就因主链断裂而分解。

2. 体型非晶态高分子的力学状态

体型高分子是由分子链之间通过支链或化学键连接成一体立体网状交联结构。分子的运动特性与交联的密度有关。图 4.26 示出体型酚醛树脂中加入不同量交联剂六亚甲基四胺时形变-温度曲线。当交联剂加入量较少时,如图 4.26 中的曲线 1 所示,高分子轻度交联,因分子运动的阻力小,仍可有大量链段可以进行热运动,所以可以有玻璃态和高弹态。但交联束缚了大分子链,使其不能发生质心移动,因而没有粘流态。随着交联剂的增多,交联密度增大,交联点之间的距离变短,链段运动的阻力增大,玻璃化温度提高,高弹区缩小,如图 4.26 中曲线 2 所示。当交联剂加入量增加到一定程度,即交联密度增大到一定程度,链段运动消失,此时高分子只有玻璃态,如图 4.26 中的曲线 3 所示,其力学行为与低分子化合物无甚差异。

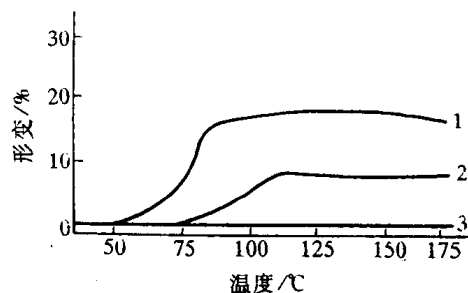


图 4.26 体型酚醛树脂的形变-温度曲线
1—加有 3% 六亚甲基四胺 2—加有 5% 六亚甲基四胺 3—加有 11% 六亚甲基四胺

3. 结晶高分子的力学状态

结晶高分子材料具有比较固定和敏锐的熔点(T_m)。完全结晶的高分子在 T_m 以下,由于分子排列紧密规整,分子间相互作用力较大,链段运动受阻,不产生高弹态,所以高分子变形很小,始终保持强硬的晶体状态。当温度高于 T_m 之后,若高分子的分子量较低时,因分子的运动陡然加剧而破坏了晶态结构,过渡为无规结构,转变为液体,进入粘流态。这种情况下的 T_m 也就是粘流温度。若高分子的分子量较大时,在 T_m 温度以上,虽然分子转变为无规排列,但因分子链很长,分子的动能仍不能使整个分子运动,而只能发生链段的运动,因此,也出现相应的高弹态。当温度继续升高并超过 T_f 时,整个分子质心移动,分子间出现相对的滑动,于是进入粘流态。结晶高分子的形变-温度曲线如图 4.27 所示。

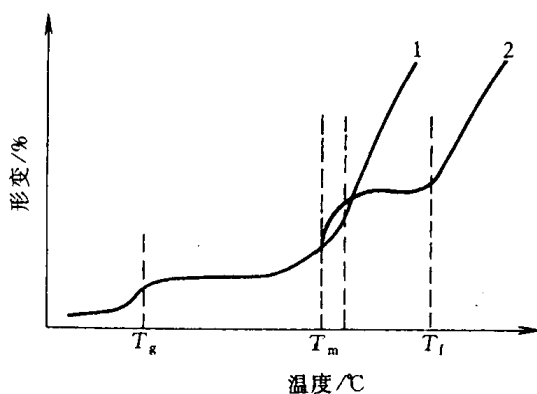


图 4.27 结晶高分子的形变-温度曲线
1—分子量较低, $T_m = T_f$ 2—分子量较高, $T_m < T_f$

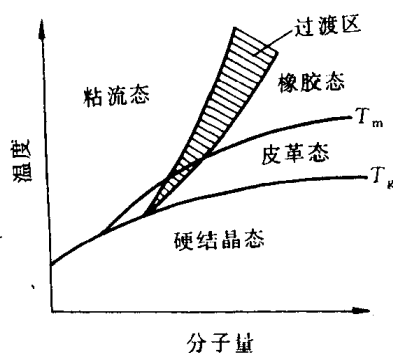


图 4.28 非完全晶态高聚物的力学状态与温度、分子量的关系

实际上,完全结晶的高分子材料并不存在,都会有相当部分的非晶区。非晶部分在不同温度条件下仍有玻璃化转变和粘流转变,即存在玻璃态、高弹态和粘流态。因此,结晶高分子的力学

行为将受到晶区和非晶区的共同影响,其力学状态将随分子量的不同而发生变化,主要特点是,它的高弹态可分为皮革态和橡胶态。在 T_g 和 T_m 范围内,晶区仍处于强硬的晶态,而非晶区已转变为柔顺的高弹态,两者的综合效果使高分子在整体上表现为既硬又韧的力学状态,这种状态称为皮革态。结晶高分子的力学状态与温度、分子量的关系示于图 4.28 中。

从高分子的分子运动角度,我们很容易理解,为什么不同高分子在室温(或同一温度)具有不同的力学行为。由于不同高分子具有不同的分子结构,导致分子运动的难易程度差异。当室温时所提供的热能,不足以激活链段的运动,此时高分子处于强硬的玻璃态或晶态。如果室温所提供的热能,能“解冻”高分子的链段运动,但还不能激活整个分子链的运动,那么这种高分子就呈现高弹态。如果某种高分子在室温所提供的热能可使整个分子链发生重心移动,则其处于粘流态。同样道理,对于同一种高分子,由于温度的不同,所提供的能量使高分子中的分子运动处于不同状态,最终导致力学状态的变化。

第5章 材料的形变和再结晶

材料在加工制备过程中或是制成零部件后的工作运行中都要受到外力的作用。材料受力后要发生变形,外力较小时产生弹性变形;外力较大时产生塑性变形,而当外力过大时就会发生断裂。图5.1为低碳钢在单向拉伸时的应力-应变曲线。图中 σ_e 、 σ_s 和 σ_b 分别为它的弹性极限、屈服强度和抗拉强度,是工程上具有重要意义的强度指标。

材料经变形后,不仅其外形和尺寸发生变化,还会使其内部组织和有关性能发生变化,使之处于自由焓较高的状态。这种状态是不稳定的,经变形后的材料在重新加热时会发生回复再结晶现象。因此,研究材料的变形规律及其微观机制,分析了解各种内外因素对变形的影响,以及研究讨论冷变形材料在回复再结晶过程中组织、结构和性能的变化规律,具有十分重要的理论和实际意义。

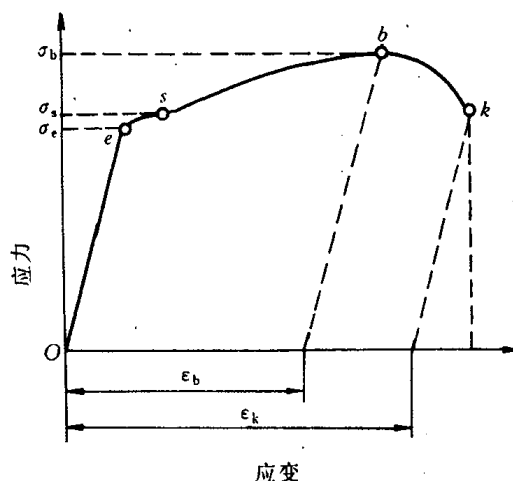


图 5.1 软钢在拉伸时的应力-应变曲线

5.1 弹性和粘弹性

从材料力学中得知,材料受力时总是先发生弹性变形,即弹性变形是塑性变形的先行阶段,而且在塑性变形中还伴随着一定的弹性变形。

5.1.1 弹性变形的本质

弹性变形是指外力去除后能够完全恢复的那部分变形,可从原子间结合力的角度来了解它的物理本质。

当无外力作用时,晶体内原子间的结合能和结合力可通过理论计算得出是原子间距离的函数,如图 5.2 所示。

原子处于平衡位置时,其原子间距为 r_0 ,位能 U 处于最低位置,相互作用力为零,这是最稳定的状态。当原子受力后将偏离其平衡位置,原子间距增大时将产生引力;原子间距减小时将产生斥力。这样,外力去除后,原子都会恢复其原

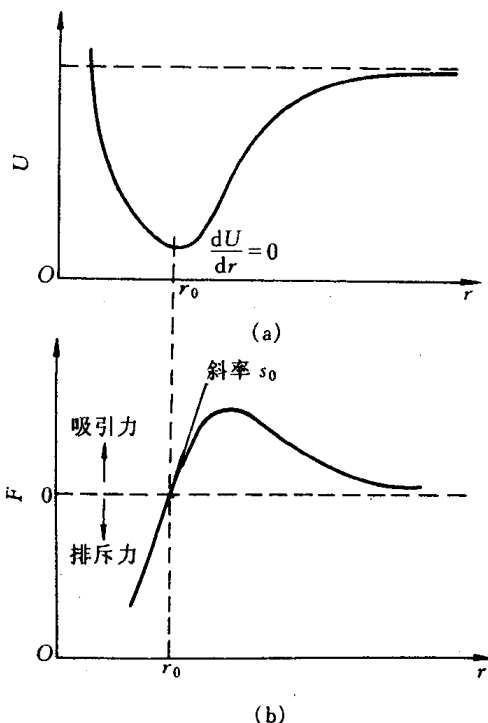


图 5.2 (a) 体系能量与原子间距的关系和
(b) 原子间作用力和距离的关系

来的平衡位置,所产生的变形便完全消失,这就是弹性变形。

5.1.2 弹性变形的特征和弹性模量

弹性变形的主要特征是:

(1) 理想的弹性变形是可逆变形,加载时变形,卸载时变形消失并恢复原状。

(2) 金属、陶瓷和部分高分子材料不论是加载或卸载时,只要在弹性变形范围内,其应力与应变之间都保持单值线性函数关系,即服从虎克(Hooke)定律:

$$\begin{aligned} \text{在正应力下 } \sigma &= E\varepsilon; \\ \text{在切应力下 } \tau &= G\gamma, \end{aligned} \quad (5.1)$$

式中, σ, τ 分别为正应力和切应力; ε, γ 分别为正应变和切应变; E, G 分别为弹性模量(杨氏模量)和切变模量。

弹性模量与切变弹性模量之间的关系为:

$$G = \frac{E}{2(1-\nu)}, \quad (5.2)$$

式中, ν 为材料泊松比,表示侧向收缩能力。一般金属材料的泊松比在 0.25~0.35 之间,高分子材料则相对较大些。

前已指出,晶体的特性之一是各向异性的,各个方向的弹性模量不相同,因此,在三轴应力作用下各向异性弹性体的应力应变关系,即广义虎克定律可用矩阵形式表示为:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{Bmatrix}, \quad (5.3)$$

式中,36 个 C_{ij} 为弹性系数,或称刚度系数。

上式还可改写为:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{Bmatrix}, \quad (5.4)$$

式中,36 个 S_{ij} 为弹性顺序,或称柔度系数。

大多数情况下刚度矩阵与柔度矩阵互为逆矩阵:

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}, \quad \mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}。$$

依据对称性要求, $C_{ij} = C_{ji}$, $S_{ij} = S_{ji}$, 独立的刚度系数和柔度系数均减少为 21 个。由于晶体存在对称性,独立的弹性系数还将进一步减少,对称性越高,系数越少。立方晶系的对称性最高,只有 3 个独立弹性系数;对于六方晶系为 5 个,正交晶系则为 9 个。

晶体受力的基本类型有拉、压和剪切,因此,除了 E 和 G 外,还有压缩模量或体弹性模量 K 。它定义为应力与体积变化率之比,并且与 E, ν 之间有如下关系:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (5.5)$$

弹性模量代表着使原子离开平衡位置的难易程度,是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。金刚石一类的共价键晶体由于其原子间结合力很大,故其弹性模量很高;金属和离子晶体的则相对较低;而分子键的固体如塑料、橡胶等的键合力更弱,故其弹性模量更低,通常比金属材料的低几个数量级。正因为弹性模量反映原子间的结合力,故它是组织结构不敏感参数,添加少量合金元素或者进行各种加工、处理都不能对某种材料的弹性模量产生明显的影响。例如,高强度合金钢的强度可高出低碳钢的一个数量级,而各种钢的弹性模量却基本相同。但是,对晶体材料而言,其弹性模量是各向异性的。在单晶体中,不同晶向上的弹性模量差别很大,沿着原子最密排的晶向弹性模量最高,而沿着原子排列最疏的晶向弹性模量最低。多晶体因各晶粒任意取向,总体呈各向同性。表 5.1 和表 5.2 列出部分常用材料的弹性模量。

工程上,弹性模量是材料刚度的度量。在外力相同的情况下,材料的 E 愈大,刚度愈大,材料发生的弹性变形量就愈小,如钢的 E 为铝的 3 倍,因此钢的弹性变形只是铝的 $1/3$ 。

(3) 弹性变形量随材料的不同而异。多数金属材料仅在低于比例极限 σ_p 的应力范围内符合虎克定律,弹性变形量一般不超过 0.5%;而橡胶类高分子材料的高弹形变量则可高达 1000%,但这种弹性变形是非线性的。

表 5.1 各种材料的弹性模量

材 料	$E/10^3\text{MPa}$	$G/10^3\text{MPa}$	泊 松 比 ν
铸铁	110	51	0.17
α -Fe, 钢	207~215	82	0.26~0.33
Cu	110~125	44~46	0.35~0.36
Al	70~72	25~26	0.33~0.34
Ni	200~215	80	0.30~0.31
黄铜 70/30	100	37	—
Ti	107	—	—
W	360	130	0.35
Pb	16~18	5.5~6.2	0.40~0.44
金刚石	1140	—	0.07
陶瓷	58	24	0.23
石英玻璃	76	23	0.17
火石玻璃	60	25	0.22
有机玻璃	4	1.5	0.35
硬橡胶	5	2.4	0.2
橡胶	0.1	0.03	0.42
烧结 Al_2O_3	325	—	0.16
尼龙	2.8	—	0.40
蚕丝	6.4		
聚苯乙烯	2.5		0.33
聚乙烯	0.2		0.38

表 5.2 某些金属单晶体和多晶体的弹性模量(室温)

金属类别	E/GPa			G/GPa		
	单 晶		多晶体	单 晶		多晶体
	最大值	最小值		最大值	最小值	
铝	76.1	63.7	70.3	28.4	24.5	26.1
铜	191.1	66.7	129.8	75.4	30.6	48.3
金	116.7	42.9	78.0	42.0	18.8	27.0
银	115.1	43.0	82.7	43.7	19.3	30.3
铅	38.6	13.4	18.0	14.4	4.9	6.18
铁	272.7	125.0	211.4	115.8	59.9	81.6
钨	384.6	384.6	411.0	151.4	151.4	160.6
镁	50.6	42.9	44.7	18.2	16.7	17.3
锌	123.5	34.9	100.7	48.7	27.3	39.4
钛	—	—	115.7	—	—	43.8
铍	—	—	260.0	—	—	—
镍	—	—	199.5	—	—	76.0

5.1.3 弹性的不完整性

上面讨论的弹性变形,通常只考虑应力和应变的关系,而不太考虑时间的影响,即把物体看作理想弹性体来处理。但是,多数工程上应用的材料为多晶体甚至为非晶态或者是两者皆有的物质,其内部存在各种类型的缺陷,弹性变形时,可能出现加载线与卸载线不重合、应变的发展跟不上应力的变化等有别于理想弹性变形特点的现象,称之为弹性的不完整性。

弹性不完整性现象包括包申格效应、弹性后效、弹性滞后和循环韧性等。

1. 包申格效应

材料经预先加载产生少量塑性变形(小于4%),而后同向加载则 σ_e 升高,反向加载则 σ_e 下降。此现象称之为包申格效应。它是多晶体金属材料的普遍现象。

包申格效应对于承受应变疲劳的工件是很重要的,因为在应变疲劳中,每一周期都产生塑性变形,在反向加载时, σ_e 下降,显示出循环软化现象。

2. 弹性后效

一些实际晶体,在加载或卸载时,应变不是瞬时达到其平衡值,而是通过一种弛豫过程来完成其变化的。这种在弹性极限 σ_e 范围内,应变滞后于外加应力,并和时间有关的现象称为弹性后效或滞弹性。

图 5.3 为弹性后效示意图。图中 Oa 为弹性应变,是瞬时产生的; $a'b$ 是在应力作用下逐渐产生的弹性应变,称为滞弹性应变; $bc = Oa$, 是在应力去除时瞬间消失的弹性应变; $c'd = a'b$, 是在去除应力后随着时间的延长逐渐消失的滞弹性应变。

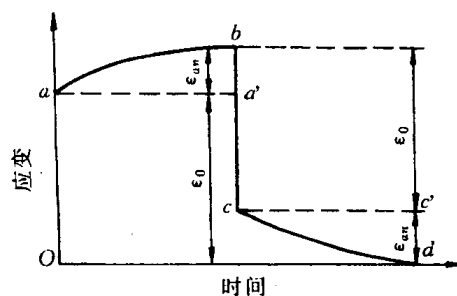


图 5.3 恒应力下的应变弛豫

弹性后效速率与材料成分、组织有关,也与试验条件有关。组织愈不均匀、温度升高、切应力愈大,弹性后效愈明显。

3. 弹性滞后

由于应变落后于应力,在 σ - ϵ 曲线上使加载线与卸载线不重合而形成一封闭回线,称之为弹性滞后,如图 5.4 所示。

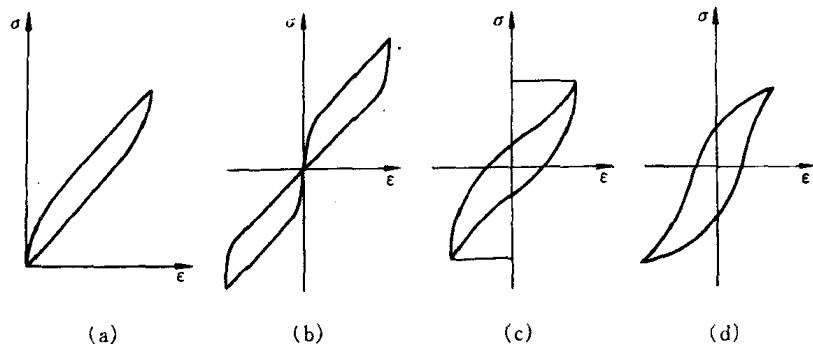


图 5.4 弹性滞后(环)与循环韧性

(a) 单向加载弹性滞后(环) (b) 交变加载(加载速度慢)弹性滞后
(c) 交变加载(加载速度快)弹性滞后 (d) 交变加载塑性滞后(环)

弹性滞后表明加载时消耗于材料的变形功大于卸载时材料恢复所释放的变形功,多余的部分被材料内部所消耗,称之为内耗,其大小即用弹性滞后环面积度量。有关内耗问题将在以后的“物理性能”课程中详谈。

5.1.4 粘弹性

变形形式除了弹性变形、塑性变形外还有一种粘性流动。所谓粘性流动是指非晶态固体和液体在很小外力作用下便会发生没有确定形状的流变,并且在外力去除后,形变不能回复。

纯粘性流动服从牛顿粘性流动定律:

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}, \quad (5.6)$$

式中, σ 为应力; $\frac{d\epsilon}{dt}$ 为应变速率; η 称为粘度系数,反映了流体的内摩擦力,即流体流动的难易程度,其单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

一些非晶体,有时甚至多晶体,在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性,这就是粘弹性现象。粘弹性变形既与时间有关,又具有可回复的弹性变形性质,即具有弹性和粘性变形两方面的特征。

粘弹性是高分子材料的重要力学特性之一,故它也常被称为粘弹性材料。这主要是与其分子链结构密切相关。当高分子材料受到外力作用时,不仅分子内的键角和键长,即原子间的距离要相应发生变化,顺式结构链段之间也要顺着外力方向舒展开;另一方面,分子链之间还要产生相对滑动,产生粘性变形。当外力较小时,前者是可逆的弹性变形,而后者是不可逆形变。显然,这里时间因素必须加以考虑。

为了研究粘弹性变形的表象规律,可以弹簧表示弹性变形部分,粘壶表示粘性变形部分,

以两者的不同组合构成不同的模型。图 5.5 展示了其中两种最典型的模型：麦克斯威尔 (Maxwell) 模型和瓦依特 (Voigt) 模型。前者是串联型的，而后者是并联型的。这里，弹簧元件的变形同时间无关，应力、应变符合虎克定律，当应力去除后应变即回复为零。粘壶是由装有粘性流体的气缸和活塞组成。活塞的运动是粘性流动的结果，因此，符合牛顿粘性流动定律。

Maxwell 模型对解释应力松弛特别有用。经计算可得出应力随时间变化关系式为：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.7) \quad (a) \text{ Maxwell 模型} \quad (b) \text{ Voigt-kelvin 模型}$$

式中， $\tau' = \frac{\eta}{E}$ ，称为松弛常数。

Voigt 模型可用来描述蠕变回复、弹性后效和弹性记忆等过程。经计算，可得到

$$\sigma(t) = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}. \quad (5.8)$$

粘弹性变形的特点是应变落后于应力。当加上周期应力时，应力-应变曲线就成一回线，所包含的面积即为应力循环一周所损耗的能量，即内耗。其图示类似于图 5.4 滞弹性引起的应力-应变回线。

5.2 晶体的塑性变形

应力超过弹性极限，材料发生塑性变形，即产生不可逆的永久变形。

工程上用的材料大多为多晶体，然多晶体的变形是与其中各个晶粒的变形行为相关的。为了由简到繁，先讨论单晶体的塑性变形，然后再研究多晶体的塑性变形。

5.2.1 单晶体的塑性变形

在常温和低温下，单晶体的塑性变形主要通过滑移方式进行的，此外，尚有孪生和扭折等方式。至于扩散性变形及晶界滑动和移动等方式主要见于高温形变。

1. 滑移

a. 滑移线与滑移带 当应力超过晶体的弹性极限后，晶体中就会产生层片之间的相对滑移，大量的层片间滑动的累积就构成晶体的宏观塑性变形。

为了观察滑移现象，可将经良好抛光的单晶体金属棒试样进行适当拉伸，使之产生一定的塑性变形，即可在金属棒表面见到一条条的细线，通常称为滑移线（见图 5.6）。这是由于晶体的滑移变形使试样的抛光表面上产生高低不一的台阶所造成的。进一步用电子显微镜作高

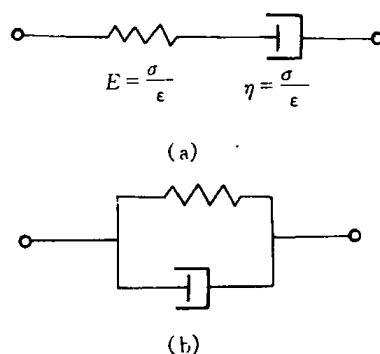


图 5.5 粘弹性体变形模型

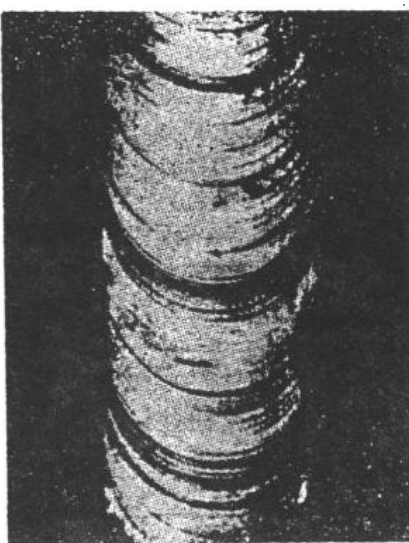


图 5.6 金属单晶体拉伸后的实物照片

倍分析发现:在宏观及金相观察中看到的滑移带并不是单一条线,而是由一系列相互平行的更细的线所组成的,称为滑移线。滑移线之间的距离仅约 ~ 100 个原子间距左右,而沿每一滑移线的滑移量可达 ~ 1000 个原子间距左右,如图 5.7 所示。对滑移线的观察也表明了晶体塑性变形的不均匀性,滑移只是集中发生在一些晶面上,而滑移带或滑移线之间的晶体层片则未产生变形,只是彼此之间作相对位移而已。

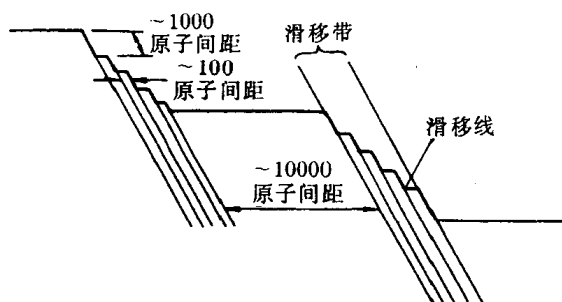


图 5.7 滑移带形成示意图

b. 滑移系 如前所述,塑性变形时位错只沿着一定的晶面和晶向运动,这些晶面和晶向分别称为“滑移面”和“滑移方向”。晶体结构不同,其滑移面和滑移方向也不同。表 5.3 列出了几种常见金属的滑移面和滑移方向。

表 5.3 一些金属晶体的滑移面及滑移方向

晶体结构	金属举例	滑移面	滑移方向
面心立方	Cu, Ag, Au, Ni, Al	$\{111\}$	$\langle 100 \rangle$
	Al(在高温)	$\{100\}$	$\langle 110 \rangle$
体心立方	α -Fe	$\{110\}$ $\{112\}$ $\{123\}$	$\langle 111 \rangle$
	W, Mo, Na(于 $0.08 \sim 0.24 T_m$)	$\{112\}$	$\langle 111 \rangle$
	Mo, Na(于 $0.26 \sim 0.50 T_m$)	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$
	Na, K(于 $0.8 T_m$)	$\{123\}$	$\langle 111 \rangle$
	Nb	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$
密排六方	Cd, Be, Te	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Zn	$\{0001\}$ $\{11\bar{2}2\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle$
	Be, Re, Zr	$\{10\bar{1}0\}$ $\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Mg	$\{11\bar{2}2\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{10\bar{1}0\}$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Ti, Zr, Hf	$\{10\bar{1}1\}$ $\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

注: T_m —熔点,用绝对温度表示。

从表中可见,滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列最密的晶面和晶向。这是因为原子密度最大的晶面其面间距最大,点阵阻力最小,因而容易沿着这些面发生滑移;至于滑

移方向为原子密度最大的方向是由于最密排方向上的原子间距最短,即位错 b 最小。例如:具有 fcc 的晶体其滑移面是 $\{111\}$ 晶面,滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ 晶向; bcc 的原子密排程度不如 fcc 和 hcp, 它不具有突出的最密集晶面,故其滑移面可有 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$ 三组,具体的滑移面因材料、温度等因素而定,但滑移方向总是 $\langle 111 \rangle$; 至于 hcp 其滑移方向一般为 $\langle 1120 \rangle$, 而滑移面除 $\{0001\}$ 之外还与其轴比 (c/a) 有关,当 $c/a < 1.633$ 时,则 $\{0001\}$ 不再是唯一的原子密集面,滑移可发生于 $\{10\bar{1}1\}$ 或 $\{10\bar{1}0\}$ 等晶面。

一个滑移面和此面上的一个滑移方向合起来叫做一个滑移系。每一个滑移系表示晶体在进行滑移时可能采取的一个空间取向。在其他条件相同时,晶体中的滑移系愈多,滑移过程可能采取的空间取向便愈多,滑移容易进行,它的塑性便愈好。据此,面心立方晶体的滑移系共有 $\{111\}_4 \langle 110 \rangle_3 = 12$ 个;体心立方晶体,如 α -Fe,由于可同时沿 $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$ 晶面滑移,故其滑移系共有 $\{110\}_6, \langle 111 \rangle_2 + \{112\}_{12} \langle 111 \rangle_1 + \{123\}_{24} \langle 111 \rangle_1 = 48$ 个;而密排六方晶体的滑移系仅有 $(0001)_1 \langle 1120 \rangle_3 = 3$ 个。由于滑移系数目太少,hcp 多晶体的塑性不如 fcc 或 bcc 的好。

c. 滑移的临界分切应力 前已指出,晶体的滑移是在切应力作用下进行的,但其中许多滑移系并非同时参与滑移,而只有当外力在某一滑移系中的分切应力达到一定临界值时,该滑移系方可以首先发生滑移,该分切应力称为滑移的临界分切应力。

设有一截面积为 A 的圆柱形单晶体受轴向拉力 F 的作用, ϕ 为滑移面法线与外力 F 中心轴的夹角, λ 为滑移方向与外力 F 的夹角(见图 5.8),则 F 在滑移方向的分力为 $F \cos \lambda$,而滑移面的面积为 $A / \cos \phi$,于是,外力在该滑移面沿滑移方向的分切应力 τ 为

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda, \quad (5.9)$$

式中, F/A 为试样拉伸时横截面上的正应力,当滑移系中的分切应力达到其临界分切应力值而开始滑移时,则 F/A 应为宏观上的起始屈服强度 σ_s ; $\cos \phi \cos \lambda$ 称为取向因子或施密特 (Schmid) 因子,它是分切应力 τ 与轴向应力 F/A 的比值,取向因子越大,则分切应力越大。显然,对任一给定 ϕ 角而言,若滑移方向是位于 F 与滑移面法线所组成的平面上,即 $\phi + \lambda = 90^\circ$, 则沿此方向的 τ 值较其他 λ 时的 τ 值大,这时取向因子 $\cos \phi \cos \lambda = \cos \phi \cos (90^\circ - \phi) = \frac{1}{2} \sin 2\phi$, 故当 ϕ 值为 45° 时,取向因子具有最大值 $1/2$ 。图 5.9 为密排六方镁单晶的取向因子对拉伸屈服应力 σ_s 的影响,图中小圆点为实验测试值,曲线为计算值,两者吻合很好。从图中可见,当 $\phi = 90^\circ$ 或当 $\lambda = 90^\circ$ 时, σ_s 均为无限大,这就是说,当滑移面与外力方向平行,或者是滑移方向与外力方向垂直的情况下不可能产生滑移;而当滑移方向位于外力方向与滑移面法线所组成的平面上,且 $\phi = 45^\circ$ 时,取向因子达到最大值 (0.5), σ_s 最小,即以最小的拉应力就能达到发生滑移所需的分切应力值。通常,称取向因子大的为软取向;而取向因子小的叫做硬取向。

综上所述,滑移的临界分切应力是一个真实反映单晶体受力起始屈服的物理量。其数值与晶体的类型、纯度,以及温度等因素有关,还与该晶体的加工和处理状态、变形速度,以及滑移系类型等因素有关。表 5.4 列出了一些金属晶体发生滑移的临界分切应力。

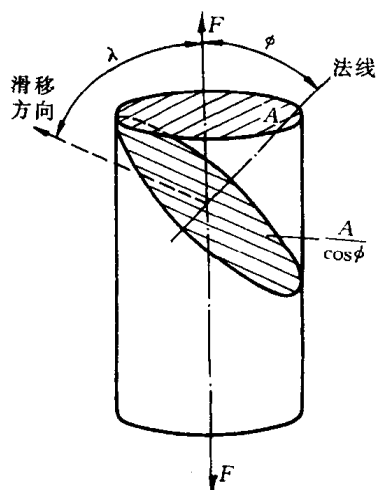


图 5.8 计算分切应力的分析图

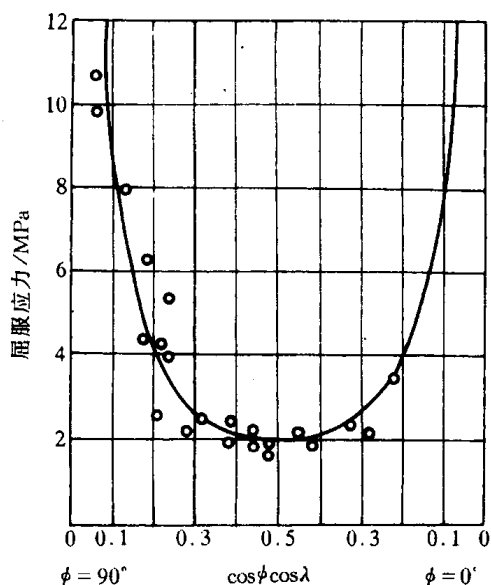


图 5.9 镁晶体拉伸的屈服应力与晶体取向的关系

表 5.4 一些金属晶体发生滑移的临界分切应力

金 属	温 度/℃	纯度/%	滑移面	滑移方向	临界分切应力/MPa
Ag	室 温	99.99	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.47
Al	室 温	—	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.79
Cu	室 温	99.9	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.98
Ni	室 温	99.8	{111}	$\langle 110 \rangle$	5.68
Fe	室 温	99.96	{110}	$\langle 111 \rangle$	27.44
Nb	室 温	—	{110}	$\langle 111 \rangle$	33.8
Ti	室 温	99.99	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	13.7
Mg	室 温	99.95	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.81
Mg	室 温	99.98	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.76
Mg	330	99.98	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.64
Mg	330	99.98	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3.92

d. 滑移时晶面的转动 单晶体滑移时,除滑移面发生相对位移外,往往伴随着晶面的转动,对于只有一组滑移面的 hcp,这种现象尤为明显。

图 5.10 为进行拉伸试验时单晶体发生滑移与转动的示意图。设想,如果不受试样夹头对滑移的限制,则经外力 F 轴向拉伸,将发生如图 5.10(b)所示的滑移变形和轴线偏移。但由于拉伸夹头不能作横向动作,故为了保持拉伸轴线方向不变,单晶体的取向必须进行相应地转动,滑移面逐渐趋于平行轴向(见图 5.10(c))。其中试样靠近两端处因受夹头之限制有可能晶面发生一定程度的弯曲以适应中间部分的位向变化。

图 5.11 为单轴拉伸时晶体发生转动的力偶作用机制。这里给出了图 5.10(b)中部某层滑移后的受力的分解情况。在图 5.11(a)中, σ_1, σ_2 为外力在该层上下滑移面的法向分应力。在该力偶作用下,滑移面将产生转动并逐渐趋于与轴向平行。图 5.11(b)为作用于两滑移面

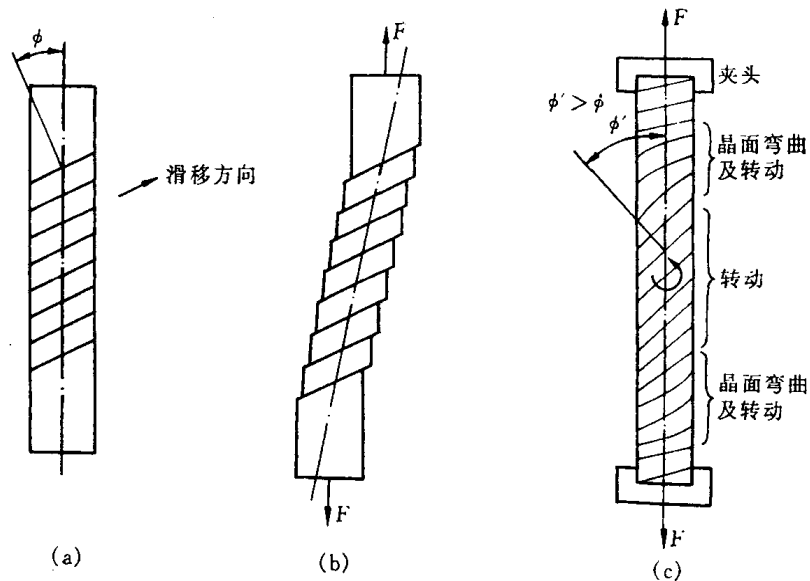


图 5.10 单晶体拉伸变形过程

(a) 原试样 (b) 自由滑移变形 (c) 受夹头限制时的变形

上的最大分切应力 τ_1, τ_2 各自分解为平行于滑移方向的分应力 τ'_1, τ'_2 以及垂直于滑移方向的分应力 τ''_1, τ''_2 。其中,前者即为引起滑移的有效分切应力;后者则组成力偶而使晶向发生旋转,即力求使滑移方向转至最大分切应力方向。

晶体受压变形时也要发生晶面转动,但转动的结果是使滑移面逐渐趋于与压力轴线相垂直,如图 5.12 所示。

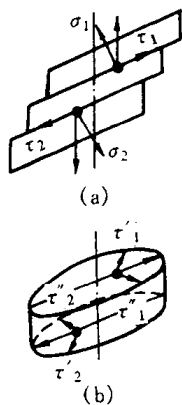


图 5.11 单轴拉伸时晶体转动的力偶作用

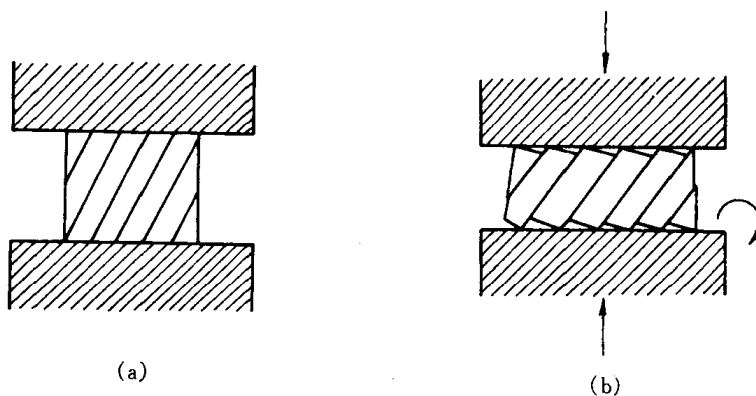


图 5.12 晶体受压时的晶面转动
(a) 压缩前 (b) 压缩后

由上可知,晶体在滑移过程中不仅滑移面发生转动,而且滑移方向也逐渐改变,最后导致滑移面上的分切应力也随之发生变化。由于 $\phi = 45^\circ$ 时,其滑移系上的分切应力最大,故经滑移与转动后,若 ϕ 角趋近 45° ,则分切应力不断增大而有利于滑移;反之,若 ϕ 角远离 45° ,则分切应力逐渐减小而使滑移系的进一步滑移趋于困难。

e. 多系滑移 对于具有多组滑移系的晶体,滑移首先在取向最有利的滑移系(其分切应力最大)中进行,但由于变形时晶面转动的结果,另一组滑移面上的分切应力也可能逐渐增加到足以发生滑移的临界值以上,于是晶体的滑移就可能在两组或更多的滑移面上同时进行或

交替地进行,从而产生多系滑移。

对于具有较多滑移系的晶体而言,除多系滑移外,还常可发现交滑移现象,即两个或多个滑移面沿着某个共同的滑移方向同时或交替滑移。交滑移的实质是螺位错在不改变滑移方向的前提下,从一个滑移面转到相交接的另一个滑移面的过程,可见交滑移可以使滑移有更大的灵活性。

但是值得指出的是在多系滑移的情况下,会因不同滑移系的位错相互交截而给位错的继续运动带来困难,这也是一种重要的强化机制。

f. 滑移的位错机制 第3章中已指出,实际测得晶体滑移的临界分切应力值较理论计算值低3~4个数量级,表明晶体滑移并不是晶体的一部分相对于另一部分沿着滑移面作刚性整体位移,而是借助位错在滑移面上运动来逐步地进行的。通常,可将位错线看作是晶体中已滑移区与未滑移区的分界,当移动到晶体外表面时,晶体沿其滑移面产生了位移量为一个 b 的滑移,而大量的(n 个)位错沿着同一滑移面移到晶体表面就形成了显微观察到的滑移带($\Delta = nb$)。

晶体的滑移必须在一定的外力作用下才能发生,这说明位错的运动要克服阻力。

位错运动的阻力首先来自点阵阻力。由于点阵结构的周期性,当位错沿滑移面运动时,位错中心的能量也要发生周期性的变化,如图5.13所示。

图中1和2为等同位置,当位错处于这种平衡位置时,其能量最小,相当于处在能谷中。当位错从位置1移动到位置2时,需要越过一个势垒,这就是说位错在运动时会遇到点阵阻力。由于派尔斯(Peierls)和纳巴罗(Nabarro)首先估算了这一阻力,故又称为派-纳(P-N)力。

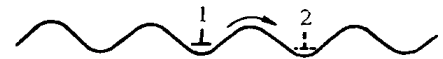


图5.13 位错滑移时核心能量的变化

派-纳力与晶体的结构和原子间作用力等因素有关,采用连续介质模型可近似地求得派-纳力为

$$\tau_{P-N} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right] = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi W}{b}\right]。 \quad (5.10)$$

它相当于在理想的简单立方晶体中使一刀型位错运动所需的临界分切应力(见图5.14)。式中, d 为滑移面的面间距; b 为滑移方向上的原子间距; ν 为泊松比;而 $W = \frac{d}{1-\nu}$ 代表位错的宽度。

对于简单立方结构 $d = b$,如取 $\nu = 0.3$,则可求得 $\tau_{P-N} = 3.6 \times 10^{-4} G$;如取 $\nu = 0.35$,则 $\tau_{P-N} = 2 \times 10^{-4} G$ 。这一数值比理论切变强度($\tau \approx G/30$)小得多,而与临界分切应力的实测值具有同一数量级。说明位错滑移是容易进行的。

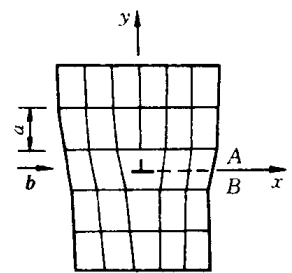


图5.14 简单立方点阵中的刃型位错

由派-纳力公式可知,位错宽度越大,则派-纳力越小,这是因为位错宽度表示了位错所导致的点阵严重畸变区的范围,宽度大则位错周围的原子就能比较接近于平衡位置,点阵的弹性畸变能低,故位错移动时其他原子所作相应移动的距离较小,产生的阻力也较小。此结论是符合实验结果的,例如,面心立方结构金属具有大的位错宽度,故其派-纳力甚小,屈服应力低;而体心立方金属的位错宽度较窄,故派-纳力较大,屈服应力较高;至于原子间作用力具有强烈方向性的共价晶体和离子晶体,

其位错宽度极窄,则表现出硬而脆的特性。

此外, τ_{P-N} 与 $(-d/b)$ 成指数关系,因此,当 d 值越大, b 值越小,即滑移面的面间距越大,位错强度越小,则派-纳力也越小,因而越容易滑移。由于晶体中原子最密排面的面间距最大,密排面上最密排方向上的原子间距最短,这就解释了为什么晶体的滑移面和滑移方向一般都是晶体的原子密排面与密排方向。

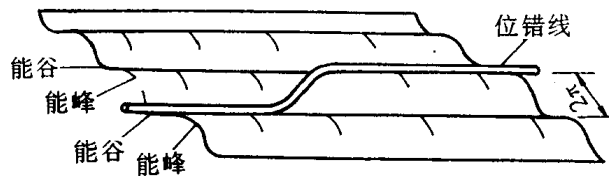


图 5.15 位错的扭折运动

在实际晶体中,在一定温度下,当位错线从一个能谷位置移向相邻能谷位置时,并不是沿其全长同时越过能峰。很可能在热激活帮助下,有一小段位错线先越过能峰,如图 5.15 所示,同时形成位错扭折,即在两个能谷之间横跨能峰的一小段位错。位错扭折可以很容易地沿位错线向旁侧运动,结果使整个位错线向前滑移。通过这种机制可以使位错滑移所需的应力进一步降低。

位错运动的阻力除点阵阻力外,位错与位错的交互作用产生的阻力;运动位错交截后形成的扭折和割阶,尤其是螺型位错的割阶将对位错起钉扎作用,致使位错运动的阻力增加;位错与其他晶体缺陷如点缺陷,其他位错、晶界和第二相质点等交互作用产生的阻力,对位错运动均会产生阻力,导致晶体强化。

2. 孪生

孪生是塑性变形的另一种重要形式,它常作为滑移不易进行时的补充。

a. 孪生变形过程 孪生变形过程的示意图如图 5.16 所示。从晶体学基础中得知,面心立方晶体可看成一系列 (111) 沿着 $[111]$ 方向按 $ABCABC \cdots$ 的规律堆垛而成。当晶体在切应力

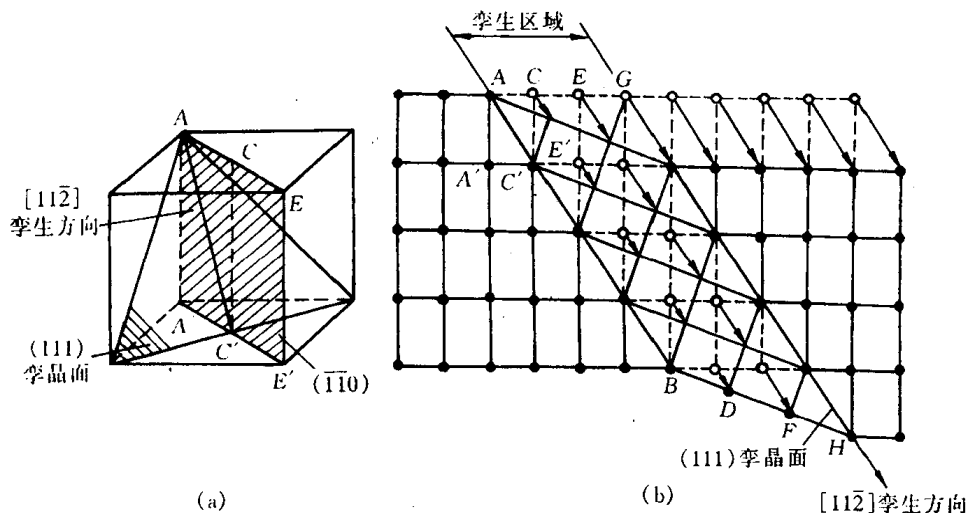


图 5.16 面心立方晶体孪生变形示意图

(a) 孪晶面和孪生方向 (b) 孪生变形时原子的移动

作用下发生孪生变形时,晶体内局部地区的各个(111)晶面沿着 $[\bar{1}12]$ 方向(即 AC' 方向),产生彼此相对移动距离为 $\frac{a}{b}[\bar{1}12]$ 的均匀切变,即可得到如图 5.16(b)所示的情况。图中纸面相当于(110),(111)面垂直于纸面; AB 为(111)面与纸面的交线,相当于 $[\bar{1}12]$ 晶向。从图中可看出,均匀切变集中发生在中部,由 AB 至 GH 中的每个(111)面都相对于其邻面沿 $[\bar{1}12]$ 方向移动了大小为 $\frac{a}{b}[\bar{1}12]$ 的距离。这样的切变并未使晶体的点阵类型发生变化,但它却使均匀切变区中的晶体取向发生变更,变为与未切变区晶体呈镜面对称的取向。这一变形过程称为孪生。变形与未变形两部分晶体合称为孪晶;均匀切变区与未切变区的分界面(即两者的镜面对称面)称为孪晶界;发生均匀切变的那组晶面称为孪晶面(即(111)面);孪生面的移动方向(即 $[\bar{1}12]$ 方向)称为孪生方向。

b. 孪生的特点 根据以上对孪生变形过程的分析,孪生具有以下特点:

(1) 孪生变形也是在切应力作用下发生的,并通常出现于滑移受阻而引起的应力集中区,因此,孪生所需的临界切应力要比滑移时大得多。

(2) 孪生是一种均匀切变,即切变区内与孪晶面平行的每一层原子面均相对于其毗邻晶面沿孪生方向位移了一定的距离,且每一层原子相对于孪生面的切变量跟它与孪生面的距离成正比。

(3) 孪晶的两部分晶体形成镜面对称的位向关系。

c. 孪晶的形成 在晶体中形成孪晶的主要方式有三种:一是通过机械变形而产生的孪晶,也称为“变形孪晶”或“机械孪晶”,它的特征通常呈透镜状或片状;其二为“生长孪晶”,它包括晶体自气态(如气相沉积)、液态(液相凝固)或固体中长大时形成的孪晶;其三是变形金属在其再结晶退火过程中形成的孪晶,也称为“退火孪晶”,它往往以相互平行的孪晶面为界横贯整个晶粒,是在再结晶过程中通过堆垛层错的生长形成的。它实际上也应属于生长孪晶,系从固体中生长过程中形成。

变形孪晶的生长同样可分为形核和长大两个阶段。晶体变形时先是以极快的速度爆发出薄片孪晶,常称之为“形核”,然后通过孪晶界扩展来使孪晶增宽。

就变形孪晶的萌生而言,一般需要较大的应力,即孪生所需的临界切应力要比滑移的大得多。例如测得 Mg 晶体孪生所需的分切应力应为 4.9~34.3MPa,而滑移时临界分切应力仅为 0.49MPa,所以,只有在滑移受阻时,应力才可能累积起孪生所需的数值,导致孪生变形。孪晶的萌生通常发生于晶体中应力高度集中的地方,如晶界等,但孪晶在萌生后的长大所需的应力则相对较小。如在 Zn 单晶中,孪晶形核时的局部应力必须超过 $10^{-1}G$ (G 为切变模量),但成核后,只要应力略微超过 $10^{-4}G$ 即可长大。因此,孪晶的长大速度极快,与冲击波的传布速度相当。由于在孪生形成时,在极短的时间内有相当数量的能量被释放出来,因而有时可伴随明显的声响。

图 5.17 是铜单晶在 4.2K 测得的拉伸曲线,开始塑性变形阶段的光滑曲线是与滑移过程相对应的,但应力增高到一定程度后发生突然下降,然后又反复地上升和下降,出现了锯齿形的变化,这就是孪生变形所造成的。因为形核所需的应力远高于扩展所需的应力,故当孪晶出现时就伴随以载荷突然下降的现象,在变形过程中孪晶不断地形成,就导致了锯齿形的拉伸曲

线。图 5.17 中拉伸曲线的后阶段又呈光滑曲线,表明变形又转为滑移方式进行,这是由于孪生造成了晶体方位的改变,使某些滑移系处于有利的位向,于是又开始了滑移变形。

通常,对称性低、滑移系少的密排六方金属如 Cd, Zn, Mg 等往往容易出现孪生变形。密排六方金属的孪生面为 $\{10\bar{1}2\}$, 孪生方向为 $\langle\bar{1}011\rangle$;

对具有体心立方晶体结构的金属,当形变温度较低、形变速度极快或由于其他原因的限制使滑移过程难以进行时,也会通过孪生的方式进行塑性变形。体心立方金属的孪生面为 $\{112\}$, 孪生方向为 $\langle111\rangle$;

面心立方金属由于对称性高,滑移系多而易于滑移,所以孪生很难发生,常见的是退火孪晶,只有在极低温(4~78K)下滑移极为困难时,才会产生孪生。面心立方金属的孪生面为 $\{111\}$, 孪生方向为 $\langle112\rangle$ 。

与滑移相比,孪生本身对晶体变形量的直接贡献是较小的。例如,一个密排六方结构的 Zn 晶体单纯依靠孪生变形时,其伸长率仅为 7.2%。但是,由于孪晶的形成改变了晶体的位向,从而使其中某些原处于不利的滑移系转换到有利于发生滑移的位置,可以激发进一步的滑移和晶体变形。这样,滑移与孪生交替进行,相辅相成,可使晶体获得较大的变形量。

d. 孪生的位错机制 由于孪生变形时,整个孪晶区发生均匀切变,其各层晶面的相对位

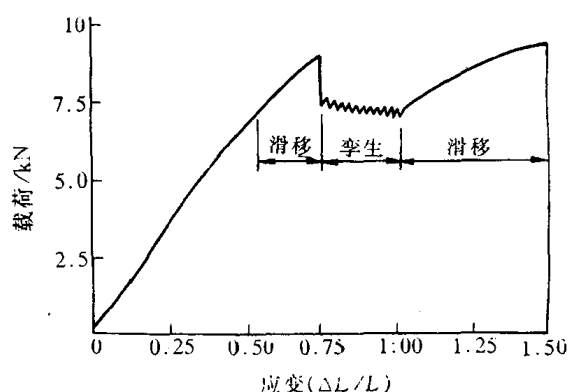


图 5.17 铜单晶在 4.2K 的拉伸曲线

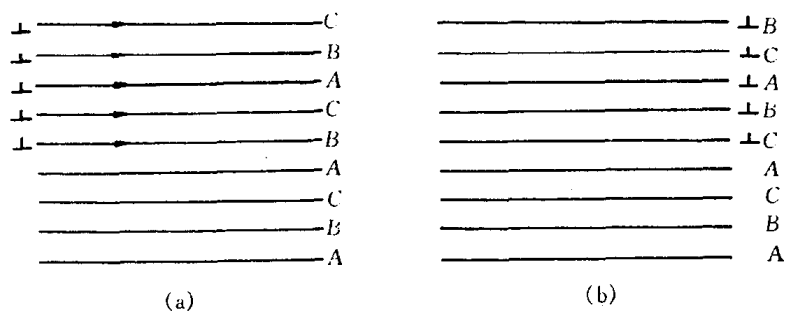


图 5.18 面心立方晶体中孪晶的形成

移是借助一个不全位错(肖克莱不全位错)运动而造成的。以面心立方晶体为例(见图 5.18),如在某一 $\{111\}$ 滑移面上有一个全位错 $\frac{a}{2}\langle110\rangle$ 扫过,滑移两侧晶体将产生一个原子间距 $(\frac{\sqrt{2}}{2}a)$ 的相对滑移量,且 $\{111\}$ 面的堆垛顺序不变,即仍为 ABCABC…。但如在相互平行且相邻的一组 $\{111\}$ 面上各有一个肖克莱不全位错扫过,则各滑移面间的相对位移就不是一个原子间距,而是 $\frac{\sqrt{6}}{6}a$, 由于晶面发生层错而使堆垛顺序由原来的 ABCABC 改变为 ABCACBACB(即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$),这样就在晶体的上半部形成一片孪晶。

这个过程是如何产生的呢? 柯垂耳(A. H. Cottrell)和比耳贝(B. A. Bilby)提出形变孪晶是通过位错增殖的极轴机制形成的。图 5.19 是孪生的位错极轴机制示意图。其中 OA, OB 和 OC 三条位错线相交于结点 O。位错 OA 与 OB 不在滑移面上,属于不动位错(此处称为极轴

位错)。位错 OC 及其柏氏矢量 b_3 都位于滑移面上,它可以绕结点 O 作旋转运动。称为扫动位错,其滑移面称为扫动面。如果扫动位错 OC 为一个不全位错,且 OA 和 OB 的柏氏矢量 b_1 和 b_2 各有一个垂直于扫动面的分量,其值等于扫动面(滑移面)的面间距,那么,扫动面将不是一个平面,而是一个连续蜷面(螺旋面)。在这种情况下,扫动位错 OC 每旋转一周,晶体便产生一个单原子层的孪晶,与此同时, OC 本身也攀移一个原子间距而上升到相邻的晶面上。扫动位错如此不断的扫动,就使位错线 OC 和结点 O 不断地上升,也就相当于每个面都有一个不全位错在扫动,于是会在晶体中一个相当宽的区域内造成均匀切变,即在晶体中形成变形孪晶。

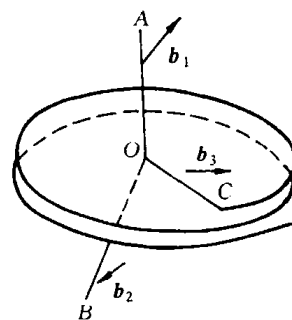


图 5.19 孪生的位错极轴机制

3. 扭折

由于各种原因,晶体中不同部位的受力情况和形变方式可能有很大的差异,对于那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方,晶体将通过 ([其他方式]) ([进行]) ([塑性]) ([变形])。以密排六方结构的镉单晶进行纵向压缩变形为例,若外力恰与 hcp 的底面(0001)(即滑移面)平行,由于此时 $\phi = 90^\circ$, $\cos\phi = 0$,滑移面上的分切应力为零,晶体不能作滑移变形;若此时孪生过程因阻力也很大,无法进行。在此情况下,如继续增大压力,则为了使晶体的形状与外力相适应,当外力超过某一临界值时晶体将会产生局部弯曲,如图 5.20 所示,这种变形方式称为扭折,变形区域则称为扭折带。由图 5.20(a)可见,扭折变形与孪生不同,它使扭折区晶体的取向发生了不对称性的变化,在 ABCD 区域内的点阵发生了扭曲,其左右两侧则发生了弯曲,扭曲区的上下界面(AB, CD)是由符号相反的两列刃型位错所构成的,而每一弯曲区则由同号位错堆积而成,取向是逐渐弯曲过渡的,但左右两侧的位错符号恰好相反。这说明扭折区最初是一个由其他区域运动过来的位错所汇集的区域,位错的汇集产生了弯曲应力,使晶体点阵发生折曲和弯曲从而形成扭折带。所以,扭折是一种协调性变形,它能引起应力松弛,使晶体不致断裂。晶体经扭折之后,扭折区内的晶体取向与原来的取向不再相同,有可能使该区域内的滑移系处于有利取向,从而产生滑移。

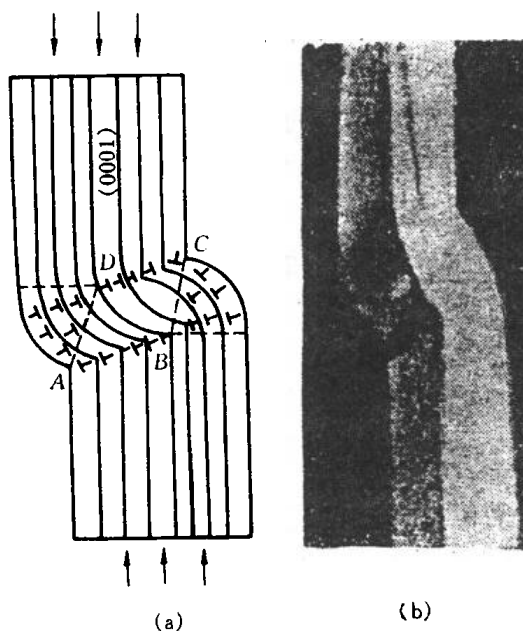


图 5.20 单晶镉被压缩时的扭折
(a) 扭折示意图 (b) 镉单晶中的扭折带

扭折带不仅限于上述情况下发生,还会伴随着形成孪晶而出现。在晶体作孪生变形时,由于孪晶区域的切变位移,迫使与之接壤的周围晶体产生甚大的应变,特别是在晶体两端受有约束的情况下(例如拉伸夹头的限制作用),则与孪晶接壤地区的应变更大,为了消除这种影响来适应其约束条件,在接壤区往往形成扭折带以实现过渡,如图 5.21 所示。

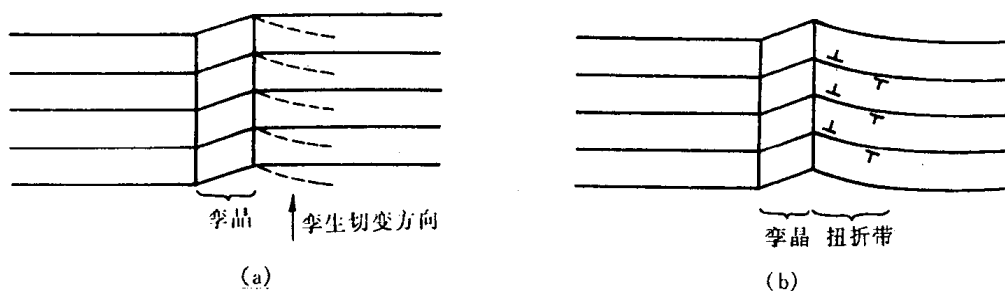


图 5.21 伴随着形成孪晶而产生的扭折带

5.2.2 多晶体的塑性变形

实际使用的材料通常是由多晶体组成的。室温下,多晶体中每个晶粒变形的的基本方式与单晶体相同,但由于相邻晶粒之间取向不同,以及晶界的存在,因而多晶体的变形既需克服晶界的阻碍,又要求各晶粒的变形相互协调与配合,故多晶体的塑性变形较为复杂,下面分别加以讨论。

1. 晶粒取向的影响

晶粒取向对多晶体塑性变形的影响,主要表现在各晶粒变形过程中的相互制约和协调性。

当外力作用于多晶体时,由于晶体的各向异性,位向不同的各个晶体所受应力并不一致,而作用在各晶粒的滑移系上的分切应力更因晶粒位向不同而相差很大,因此各晶粒并非同时开始变形,处于有利位向的晶粒首先发生滑移,处于不利方位的晶粒却还未开始滑移。而且,不同位向晶粒的滑移系取向也不相同,滑移方向也不相同,故滑移不可能从一个晶粒直接延续到另一晶粒中。但多晶体中每个晶粒都处于其他晶粒包围之中,它的变形必然与其邻近晶粒相互协调配合,不然就难以进行变形,甚至不能保持晶粒之间的连续性,会造成空隙而导致材料的破裂。为了使多晶体中各晶粒之间的变形得到相互协调与配合,每个晶粒不只是在取向最有利的单滑移系上进行滑移,而必须在几个滑移系其中包括取向并非有利的滑移系上进行,其形状才能相应地作各种改变。理论分析指出,多晶体塑性变形时要求每个晶粒至少能在 5 个独立的滑移系上进行滑移。这是因为任意变形均可用 $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$ 6 个应变分量来表示,但塑性变形时,晶体的体积不变($\frac{\Delta V}{V} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0$),故只有 5 个独立的应变分量,每个独立的应变分量是由一个独立滑移系来产生的。可见,多晶体的塑性变形是通过各晶粒的多系滑移来保证相互间的协调,即一个多晶体是否能够塑性变形,决定于它是否具备有 5 个独立的滑移系来满足各晶粒变形时相互协调的要求。这就与晶体的结构类型有关:滑移系甚多的面心立方和体心立方晶体能满足这个条件,故它们的多晶体具有很好的塑性;相反,密排六方晶体由于滑移系少,晶粒之间的应变协调性很差,所以其多晶体的塑性变形能力很低。

2. 晶界的影响

从第 3 章得知,晶界上原子排列不规则,点阵畸变严重,何况晶界两侧的晶粒取向不同,滑移方向和滑移面彼此不一致,因此,滑移要从一个晶粒直接延续到下一个晶粒是极其困难的,

也就是说,在室温下晶界对滑移具有阻碍效应。

对只有 2~3 个晶粒的试样进行拉伸试验表明,在晶界处呈竹节状(见图 5.22),这说明晶界附近滑移受阻,变形量较小,而晶粒内部变形量较大,整个晶粒变形是不均匀的。

多晶体试样经拉伸后,每一晶粒中的滑移带都终止在晶界附近。通过电镜仔细观察,可看



图 5.22 经拉伸后晶界处呈竹节状

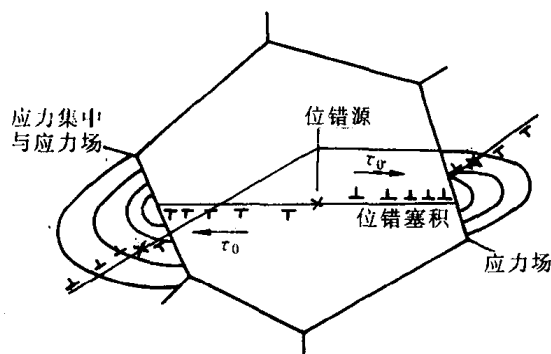


图 5.23 位错在相邻晶粒中的作用示意图

到在变形过程中位错难以通过晶界被堵塞在晶界附近的情形,如图 5.23 所示。这种在晶界附近产生的位错塞积群会对晶内的位错源产生一反作用力。此反作用力随位错塞积的数目 n 而增大:

$$n = \frac{k\pi\tau_0 L}{Gb}, \quad (5.11)$$

式中, τ_0 为作用于滑移面上外加分切应力; L 为位错源至晶界之距离; k 为系数,螺位错 $k = 1$,刃位错 $k = 1 - \nu$ 。当它增大到某一数值时,可使位错源停止开动,使晶体显著强化。

总之,由于晶界上点阵畸变严重且晶界两侧的晶粒取向不同,因而在在一侧晶粒中滑移的位错不能直接进入第二晶粒,要使第二晶粒产生滑移,就必须增大外加应力以启动第二晶粒中的位错源动作。因此,对多晶体而言,外加应力必须大至足以激发大量晶粒中的位错源动作,产生滑移,才能觉察到宏观的塑性变形。

由于晶界数量直接取决于晶粒的大小,因此,晶界对多晶体起始塑变抗力的影响可通过晶粒大小直接体现。实践证明,多晶体的强度随其晶粒细化而提高。多晶体的屈服强度 σ_s 与晶粒平均直径 d 的关系可用著名的霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式表示:

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.12)$$

式中, σ_0 反映晶内对变形的阻力,相当于极大单晶的屈服强度; K 反映晶界对变形的影响系数,与晶界结构有关。图 5.24 为一些低碳钢的下屈服点与晶粒直径间的关系,与霍尔-佩奇公式符合得甚好。

尽管霍尔-佩奇公式最初是一经验关系式,但也可根据位错理论,利用位错群在晶界附近引起的塞积模型导出。进一步实验证明,其适用性甚广。亚晶粒大小或者是两相片状组织的层片间距对屈服强度的影响(见图 5.25);塑性材料的流变应力与晶粒大小之间;脆性材料的脆断应力与晶粒大小之间,以及金属材料的疲劳强度、硬度与其晶粒大小之间的关系也都可用霍尔-佩奇公式来表达。

因此,一般在室温使用的结构材料都希望获得细小而均匀的晶粒。因为细晶粒不仅使材料具有较高的强度、硬度,而且也使它具有良好的塑性和韧性,即具有良好的综合力学性能。

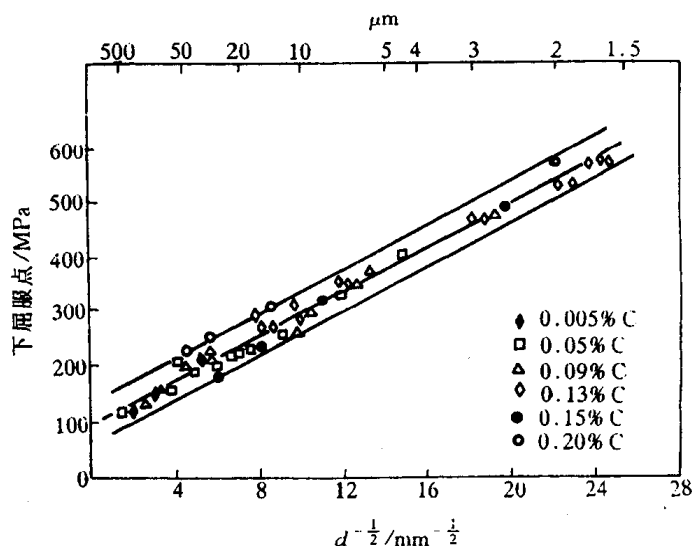


图 5.24 一些低碳钢的下屈服点与晶粒直径的关系

但是,当变形温度高于 $0.5T_m$ (熔点) 以上时,由于原子活动能力的增大,以及原子沿晶界的扩散速率加快,使高温下的晶界具有一定的粘滞性特点,它对变形的阻力大为减弱,即使施加很小的应力,只要作用时间足够长,也会发生晶粒沿晶界的相对滑动,成为多晶体在高温时一种重要的变形方式。此外,在高温时,多晶体特别是细晶粒的多晶体还可能出现另一种称为扩散性蠕变的变形机制,这个过程与空位的扩散有关。这种机制可用图 5.26 来说明。设 ABCD 为多晶体中一正方形晶粒,当它受拉伸变形时,其中受拉的晶界 AB, CD 附近形成空位比较容易,空位浓度较高;相反,受压的晶界 AD, BC 附近形成空位比较困难,空位浓度较低。这样,在晶粒内部造成了空位浓度梯度,从而导致空位从 AB, CD 向 AD, BC 定向移动,而原子则发生反方向的迁移,其结果必然使晶粒沿拉伸方向变长。

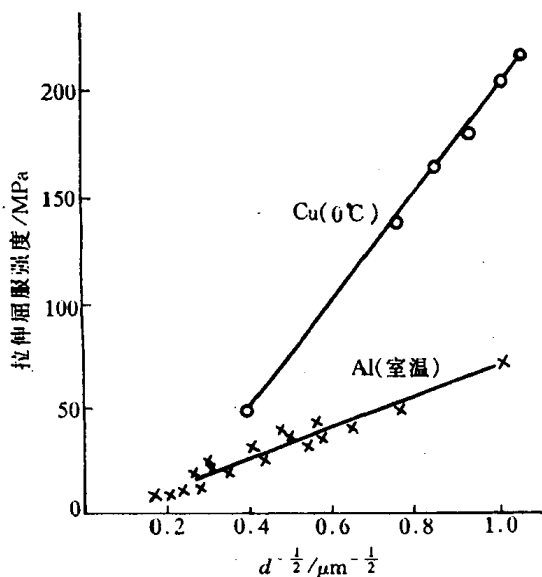


图 5.25 铜和铝的屈服值与其亚晶尺寸的关系

据此,在多晶体材料中往往存在一“等强温度 T_E ”,低于 T_E 时晶界强度高于晶粒内部的;

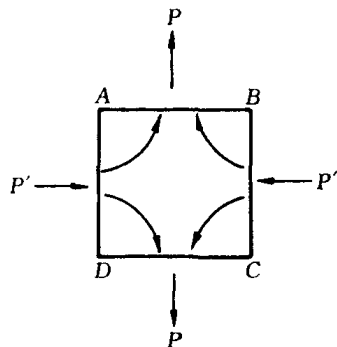


图 5.26 扩散蠕机制示意图

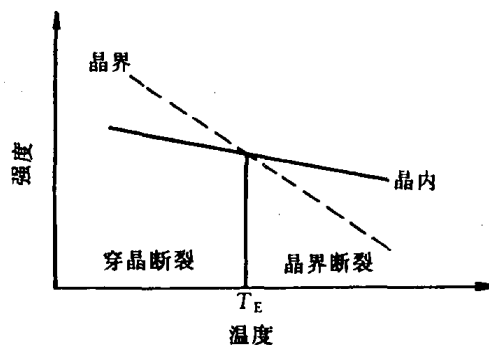


图 5.27 等温强度示意图

高于 T_E 时则得到相反的结果(见图 5.27)。

5.2.3 合金的塑性变形

工程上使用的金属材料绝大多数是合金。其变形方式,总的说来和金属的情况类似,只是由于合金元素的存在,又具有一些新的特点。

按合金组成相不同,主要可分为单相固溶体合金和多相合金,它们的塑性变形又各具有不同特点。

1. 单相固溶体合金的塑性变形

和纯金属相比最大的区别在于单相固溶体合金中存在溶质原子。溶质原子对合金塑性变形的影响主要表现在固溶强化作用,提高了塑性变形的阻力,此外,有些固溶体会出现明显的屈服点和应变时效现象,现分述如下:

a. 固溶强化 溶质原子的存在及其固溶度的增加,使基体金属的变形抗力随之提高。图 5.28 为 Cu-Ni 固溶体的强度和塑性随溶质含量的增加,合金的强度、硬度提高,而塑性有所下降,即产生固溶强化效果。比较纯金属与不同浓度的固溶体的应力-应变曲线(见图 5.29),可看到溶质原子的加入不仅提高了整个应力-应变曲线的水平,而且使合金的加工硬化速率

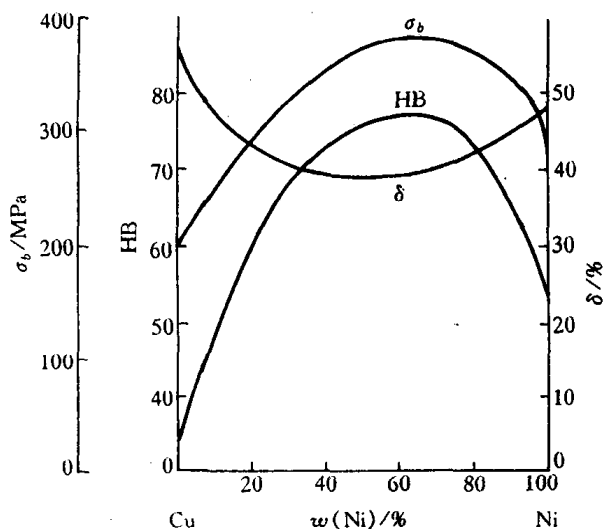


图 5.28 铜镍固溶体的力学性能与成分的关系

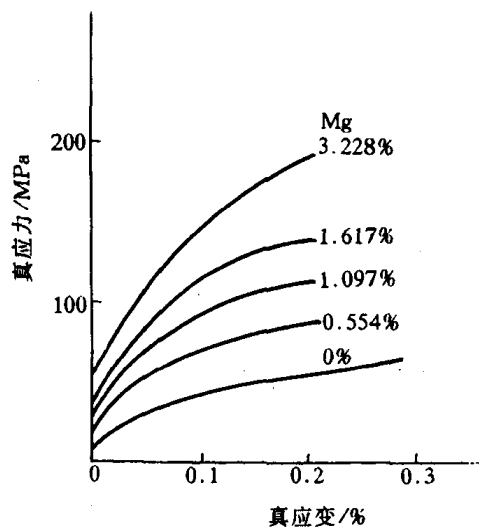


图 5.29 铝溶有镁后的应力-应变曲线

增大。

不同溶质原子所引起的固溶强化效果存在很大差别。图 5.30 为几种合金元素分别溶入铜单晶而引起的临界分切应力的变化情况。影响固溶强化的因素很多,主要有以下几个方面:

(1) 溶质原子的原子数分数越高,强化作用也越大,特别是当原子数分数很低时的强化效应更为显著。

(2) 溶质原子与基体金属的原子尺寸相差越大,强化作用也越大。

(3) 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的固溶强化效果,且由于间隙原子在体心立方晶体中的点阵畸变属非对称性的,故其强化作用大于面心立方晶体的;但间隙原子的固溶度很有限,故实际强化效果也有限。

(4) 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大,固溶强化作用越显著,即固溶体的屈服强度随合金电子浓度的增加而提高。

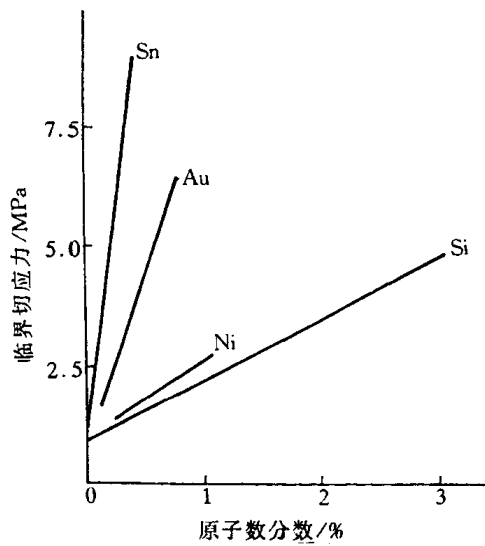


图 5.30 溶入合金元素对铜单晶临界分切应力的影响

一般认为固溶强化是由于多方面的作用,主要有溶质原子与位错的弹性交互作用、化学交互作用和静电交互作用,以及当固溶体产生塑性变形时,位错运动改变了溶质原子在固溶体结构中以短程有序或偏聚形式存在的分布状态,从而引起系统能量的升高,由此也增加了滑移变形的阻力。

b. 屈服现象与应变时效 图 5.31 为低碳钢典型的应力-应变曲线,与一般拉伸曲线不同,出现了明显的屈服点。当拉伸试样开始屈服时,应力随即突然下降,并在应力基本恒定情况下继续发生屈服伸长,所以拉伸曲线出现应力平台区。开始屈服与下降时所对应的应力值分别为上、下屈服点。在发生屈服延伸阶段,试样的应变是不均匀的。当应力达到上屈服点时,首先在试样的应力集中处开始塑性变形,并在试样表面产生一个与拉伸轴约成 45° 交角的变形带——吕德斯(Lüders)带,与此同时,应力降到下屈服点。随后这种变形带沿试样长度方

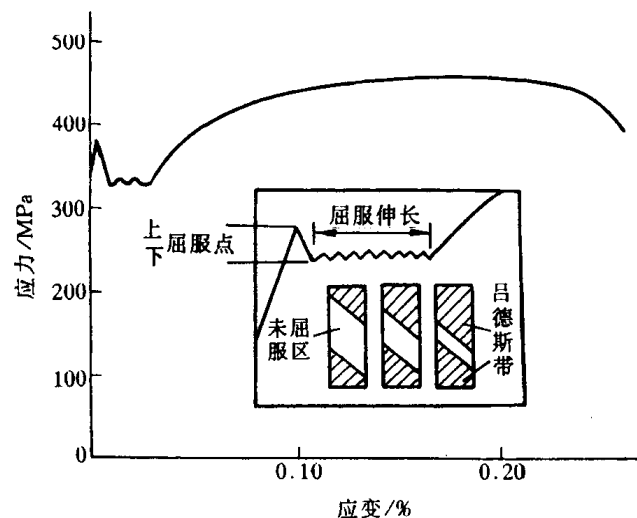


图 5.31 低碳钢退火态的工程应力-应变曲线及屈服现象

向不断形成与扩展,从而产生拉伸曲线平台的屈服伸长。其中,应力的每一次微小波动,即对应一个新变形带的形成,如图 5.31 中放大部分所示。当屈服扩展到整个试样标距范围时,屈服延伸阶段就告结束。需指出的是屈服过程的吕德斯带与滑移带不同,它是由许多晶粒协调变形的结果,即吕德斯带穿过了试样横截面上的每个晶粒,而其中每个晶粒内部则仍按各自的滑移系进行滑移变形。

屈服现象最初是在低碳钢中发现。在适当条件下,上、下屈服点的差别可达 10%~20%,屈服伸长可超过 10%。后来在许多其他的金属和合金(如 Mo, Ti 和 Al 合金及 Cd, Zn 单晶、 α 和 β 黄铜等)中,只要这些金属材料中含有适量的溶质原子足以锚住位错,屈服现象均可发生。

通常认为在固溶体合金中,溶质原子或杂质原子可以与位错交互作用而形成溶质原子气团,即所谓的 Cottrell 气团。由刃型位错的应力场可知,在滑移面以上,位错中心区域为压应力,而滑移面以下的区域为拉应力。若有间隙原子 C, N 或比溶剂尺寸大的置换溶质原子存在,就会与位错交互作用偏聚于刃型位错的下方,以抵消部分或全部的张应力,从而使位错的弹性应变能降低。当位错处于能量较低的状态时,位错趋向稳定不易运动,即对位错有着“钉扎作用”,尤其在体心立方晶体中,间隙型溶质原子和位错的交互作用很强,位错被牢固地钉扎住。位错要运动,必须在更大的应力作用下才能挣脱 Cottrell 气团的钉扎而移动,这就形成了上屈服点;而一旦挣脱之后位错的运动就比较容易,因此有应力降落,出现下屈服点和水平台。这就是屈服现象的物理本质。

Cottrell 这一理论最初被人们广为接受。但 20 世纪 60 年代后, Gilman 和 Johnston 发现:无位错的铜晶须、低位错密度的共价键晶体 Si, Ge, 以及离子晶体 LiF 等也都有不连续屈服现象,这又如何解释? 因此,需要从位错运动本身的规律来加以说明,发展了更一般的位错增殖理论。

从位错理论中得知,材料塑性变形的应变速率 $\dot{\epsilon}_p$ 是与晶体中可动位错的密度 ρ_m 、位错运动的平均速度 v 以及位错的柏氏矢量 b 成正比:

$$\dot{\epsilon}_p \propto \rho_m \cdot v \cdot b. \quad (5.13)$$

而位错的平均运动速度 v 又与应力密切相关:

$$v = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m, \quad (5.14)$$

式中, τ_0 为位错作单位速度运动所需的应力; τ 为位错受到的有效切应力; m' 称为应力敏感指数,与材料有关。

在拉伸试验中, $\dot{\epsilon}_p$ 由试验机夹头的运动速度决定,接近于恒值。在塑性变形开始之前,晶体中的位错密度很低,或虽有大量位错但被钉扎住,可动位错密度 ρ_m 较低,此时要维持一定的 $\dot{\epsilon}_p$ 值,势必使 v 增大,而要使 v 增大就需要提高 τ , 这就是上屈服点应力较高的原因。然而,一旦塑性变形开始后,位错迅速增殖, ρ_m 迅速增大,此时 $\dot{\epsilon}_p$ 仍维持一定值,故 ρ_m 的突然增大必然导致 v 的突然下降,于是所需的应力 τ 也突然下降,产生了屈服降落,这也就是下屈服点应力较低的原因。

两种理论并不互相排斥而是互相补充的。两者结合可更好地解释低碳钢的屈服现象。单纯的位错增殖理论,其前提要求原晶体材料中的可动位错密度很低。低碳钢中的原始位错密度 ρ 为 10^8 cm^{-2} , 但 ρ_m 只有 10^3 cm^{-2} , 低碳钢之所以可动位错如此之低,正是因为碳原子强烈钉扎位错,形成了 Cottrell 气团之故。

与低碳钢屈服现象相关连的还存在一种应变时效行为,如图 5.32 所示。当退火状态低碳钢试样拉伸到超过屈服点发生少量塑性变形后(曲线 *a*)卸载,然后立即重新加载拉伸,则可见其拉伸曲线不再出现屈服点(曲线 *b*),此时试样不发生屈服现象。如果不采取上述方案,而是将预变形试样在常温下放置几天或经 200℃ 左右短时加热后再行拉伸,则屈服现象又复出现,且屈服应力进一步提高(曲线 *c*),此现象通常称为应变时效。

同样, Cottrell 气团理论能很好地解释低碳钢的应变时效。当卸载后立即重新加载,由于位错已经挣脱出气团的钉扎,故不出现屈服点;如果卸载后放置较长时间或经时效则溶质原子已经通过扩散而重新聚集到位错周围形成了气团,故屈服现象又复出现。

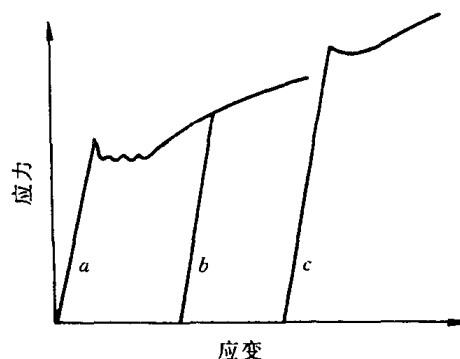


图 5.32 低碳钢的拉伸试验
a—预塑性变形 *b*—去载后立即再行加载 *c*—去载后放置一段时期或在 200℃ 加热后再加载

2. 多相合金的塑性变形

工程上用的金属材料基本上都是两相或多相合金。多相合金与单相固溶体合金的不同之处是除基体相外,尚有其他相存在。由于第二相的数量、尺寸、形状和分布不同,它与基体相结合状况不一、以及第二相的形变特征与基体相的差异,使得多相合金的塑性变形更加复杂。

根据第二相粒子的尺寸大小可将合金分成两大类:若第二相粒子与基体晶粒尺寸属同一数量级,称为聚合型两相合金;若第二相粒子细小而弥散地分布在基体晶粒中,称为弥散分布型两相合金。这两类合金的塑性变形情况和强化规律有所不同。

a. 聚合型合金的塑性变形 当组成合金的两相晶粒尺寸属同一数量级,且都为塑性相时,则合金的变形能力取决于两相的体积分数。作为一级近似,可以分别假设合金变形时两相的应变相同和应力相同。于是,合金在一定应变下的平均流变应力 $\bar{\sigma}$ 和一定应力下的平均应变 $\bar{\epsilon}$ 可由混合律表达:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \varphi_1 \sigma_1 + \varphi_2 \sigma_2, \\ \bar{\epsilon} &= \varphi_1 \epsilon_1 + \varphi_2 \epsilon_2,\end{aligned}$$

式中, φ_1 和 φ_2 分别为两相的体积分数 ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$), σ_1 和 σ_2 分别为一定应变时的两相流变应力; ϵ_1 和 ϵ_2 分别为一定应力时的两相应变。图 5.33 为等应变和等应力情况下的应力-应变曲线。

事实上,不论是应力或应变都不可能在两相之间是均匀的。上述假设及其混合律只能作为第二相体积分数影响的定性估算。实验证明,这类合金在发生塑性变形时,滑移往往首先发生在较软的相中,如果较强相数量较少时,则塑性变形基本上是在较弱的相中;只有当第二相为较强相,且体积分数 φ 大于 30% 时,才能起明显的强化作用。

如果聚合型合金两相中一个是塑性相,而另一个是脆性相时,则合金在塑性变形过程中所表现的性能,不仅取决于第二相的相对数量,而且与其形状、大小和分布密切相关。

以碳钢中的渗碳体 (Fe_3C , 硬而脆) 在铁素体 (以 $\alpha\text{-Fe}$ 为基的固溶体) 基体中存在的情况为例,表 5.5 给出了渗碳体的形态与大小对碳钢力学性能的影响。

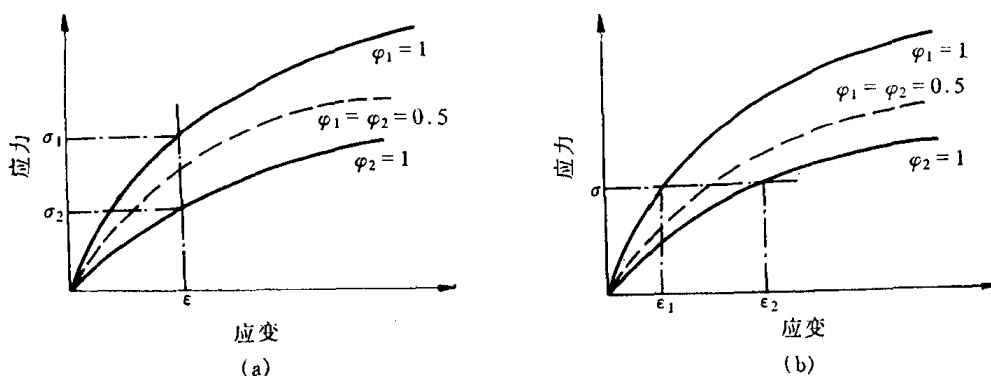


图 5.33 复合型两相合金等应变(a)与等应力(b)情况下的应力-应变曲线

表 5.5 碳钢中渗碳体存在情况对力学性能的影响

材料及 组织 性能	工业 纯铁	共析钢 ($w(C)=0.8\%$)					$w(C)=1.2\%$
		片状珠光体 (片间距 $\approx 630\text{nm}$)	索氏体 (片间距 $\approx 250\text{nm}$)	屈氏体 (片间距 $\approx 100\text{nm}$)	球状珠 光体	淬火 + 350℃ 回火	网状渗碳体
σ_b/MPa	275	780	1060	1310	580	1760	700
$\delta/\%$	47	15	16	14	29	3.8	4

b. 弥散分布型合金的塑性变形 当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时,将会产生显著的强化作用。第二相粒子的强化作用是通过其对位错运动的阻碍作用而表现出来的。通常可将第二相粒子分为“不可变形的”和“可变形的”两类。这两类粒子与位错交互作用的方式不同,其强化的途径也就不同。一般来说,弥散强化型合金中的第二相粒子(借助粉末冶金方法加入的)是属于不可变形的,而沉淀相粒子(通过时效处理从过饱和固溶体中析出)多属可变形的,但当沉淀粒子在时效过程中长大到一定程度后,也能起着不可变形粒子的作用。

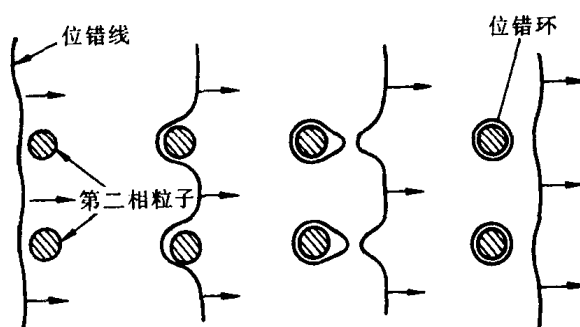


图 5.34 位错绕过第二相粒子的示意图

(1) 不可变形粒子的强化作用。不可变形粒子对位错的阻碍作用如图 5.34 所示。当运动位错与其相遇时,将受到粒子阻挡,使位错线绕着它发生弯曲。随着外加应力的增大,位错线受阻部分的弯曲更剧,以致围绕着粒子的位错线在左右两边相遇,于是正负位错彼此抵消,形成包围着粒子的位错环留下,而位错线的其余部分则越过粒子继续移动。显然,位错按这种方式移动时受到的阻力是很大的,而且每个留下的位错环要作用于位错源一反向应力,故继续变形时必须增大应力以克服此反向应力,使流变应力迅速提高。

根据位错理论,迫使位错线弯曲到曲率半径为 R 时所需切应力为

$$\tau = \frac{Gb}{2R}。$$

此时由于 $R = \frac{\lambda}{2}$, 所以位错线弯曲到该状态所需切应力为

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (5.15)$$

这是一临界值, 只有外加应力大于此值时, 位错线才能绕过去。由上式可见, 不可变形粒子的强化作用与粒子间距 λ 成反比, 即粒子愈多, 粒子间距愈小, 强化作用愈明显。因此, 减小粒子尺寸(在同样的体积分数时, 粒子愈小, 则粒子间距也愈小)或提高粒子的体积分数都会导致合金强度的提高。

上述位错绕过障碍物的机制是由奥罗万(E. Orowan)首先提出的, 故通常称为奥罗万机制, 它已被实验所证实。

(2) 可变形微粒的强化作用。当第二相粒子为可变形微粒时, 位错将切过粒子使之随同基体一起变形, 如图 5.35 所示。在这种情况下, 强化作用主要决定于粒子本身的性质, 以及与基体的联系, 其强化机制甚为复杂, 且因合金而异, 其主要作用如下:

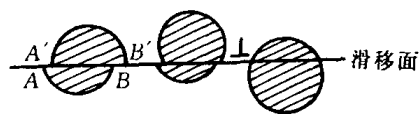


图 5.35 位错切割粒子的机制

① 位错切过粒子时, 粒子产生宽度为 b 的表面台阶, 由于出现了新的表面积, 使总的界面能升高。

② 当粒子是有序结构时, 则位错切过粒子时会打乱滑移面上下的有序排列, 产生反相畴界, 引起能量的升高。

③ 由于第二相粒子与基体的晶体点阵不同或至少是点阵常数不同, 故当位错切过粒子时必然在其滑移面上引起原子的错排, 需要额外作功, 给位错运动带来困难。

④ 由于粒子与基体的比体积差别, 而且沉淀粒子与母相之间保持共格或半共格结合, 故在粒子周围产生弹性应力场, 此应力场与位错会产生交互作用, 对位错运动有阻碍。

⑤ 由于基体与粒子中的滑移面取向不相一致, 则位错切过后会产生一割阶, 割阶存在会阻碍整个位错线的运动。

⑥ 由于粒子的层错能与基体不同, 当扩展位错通过后, 其宽度会发生变化, 引起能量升高。

以上这些强化因素的综合作用, 使合金的强度得到提高。

总之, 上述两种机制不仅可解释多相合金中第二相的强化效应, 而且也可解释多相合金的塑性。然而不管那种机制均受控于粒子的本性、尺寸和分布等因素, 故合理地控制这些参数, 可使沉淀强化型合金和弥散强化型合金的强度和塑性在一定范围内进行调整。

5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

塑性变形不但可以改变材料的外形和尺寸, 而且能够使材料的内部组织和各种性能发生变化, 在变形的同时, 伴随着变性。

1. 显微组织的变化

经塑性变形后, 金属材料的显微组织发生明显的改变。除了每个晶粒内部出现大量的滑移带或孪晶带外, 随着变形度的增加, 原来的等轴晶粒将逐渐沿其变形方向伸长, 如图 5.36 所示。当变形量很大时, 晶粒变得模糊不清, 晶粒已难以分辨而呈现出一片如纤维状的条纹, 称为纤维组织。纤维的分布方向即是材料流变伸展的方向。注意冷变形金属的组织与所观察的

试样截面位置有关,如果沿垂直变形方向截取试样,则截面的显微组织不能真实反映晶粒的变形情况。

2. 亚结构的变化

前已指出,晶体的塑性变形是借助位错在应力作用下运动和不断增殖。随着变形度的增大,晶体中的位错密度迅速提高,经严重冷变形后,位错密度可从原先退火态的 $10^6 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ 增至 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。

变形晶体中的位错组态及其分布等亚结构的变化,主要可借助透射电子显微分析来了解。经一定量的塑性变形后,晶体中的位错线通过运动与交互作用,开始呈现纷乱的不均匀分布,并形成位错缠结(见图 5.36(b))。进一步增加变形度时,大量位错发生聚集,并由缠结的位错组成胞状亚结构(见图 5.36(d)),其中,高密度的缠结位错主要集中于胞的周围,构成了胞壁,而胞内的位错密度甚低。此时,变形晶粒是由许多这种胞状亚结构组成,各胞之间存在微小的

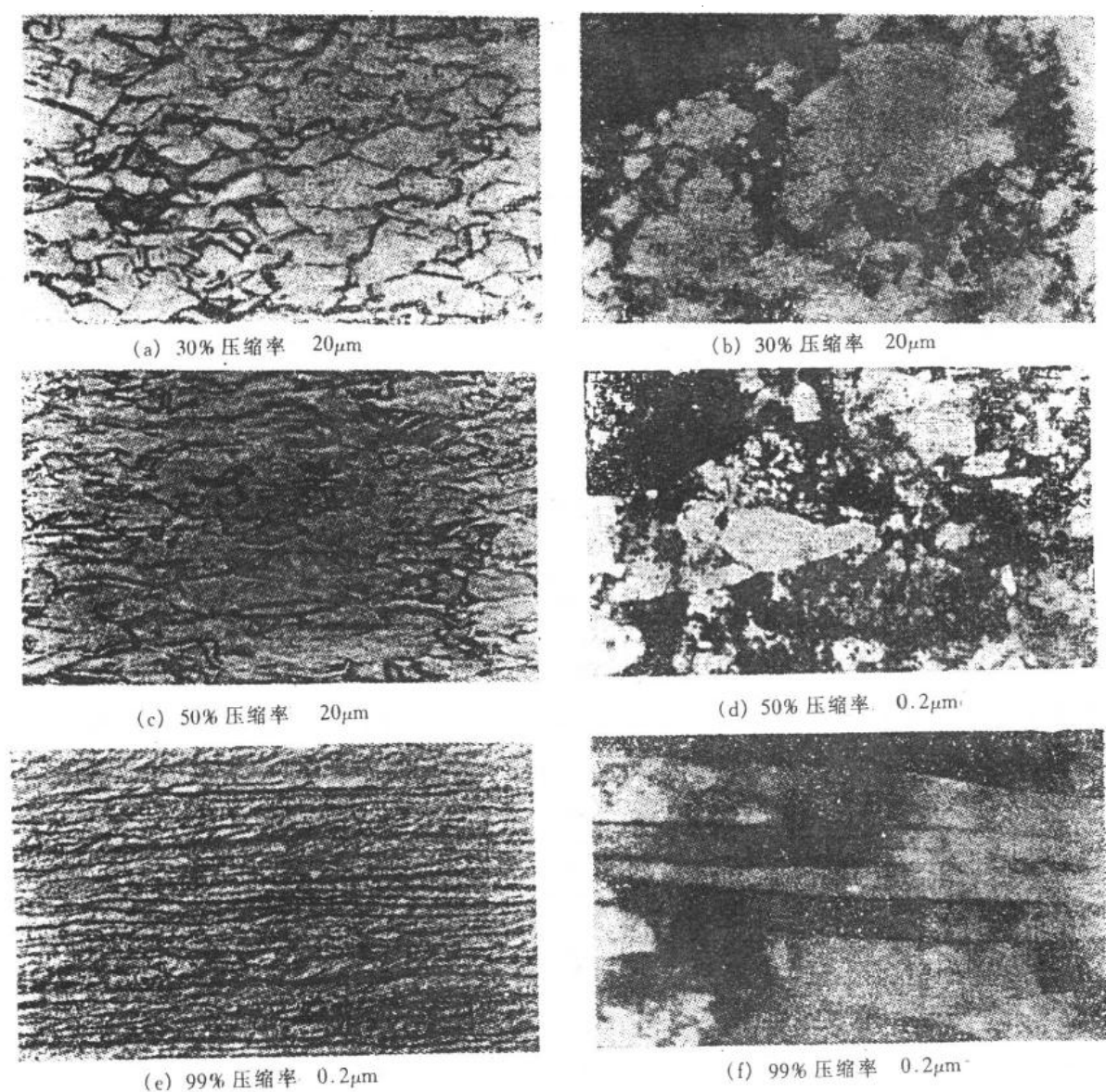


图 5.36 铜材经不同程度冷轧后的光学显微组织及薄膜透射电镜像

位向差。随着变形度的增大,变形胞的数量增多、尺寸减小。如果经强烈冷轧或冷拉等变形,则伴随纤维组织的出现,其亚结构也将由大量细长状变形胞组成(见图 5.36(f))。

研究指出,胞状亚结构的形成不仅与变形程度有关。而且还取决于材料类型。对于层错能较高的金属和合金(如铝、铁等),其扩展位错区较窄,可通过束集而发生交滑移,故在变形过程中经位错的增殖和交互作用,容易出现明显的胞状结构(见图 5.37);而层错能较低的金属材料(如不锈钢、 α 黄铜),其扩展位错区较宽,使交滑移很困难,因此在这类材料中易观察到位错塞积群的存在,由于位错的移动性差,形变后大量的位错杂乱地排列于晶体中,构成较为均匀分布的复杂网络(见图 5.38),故这类材料即使在大量变形时,出现胞状亚结构的倾向性较小。

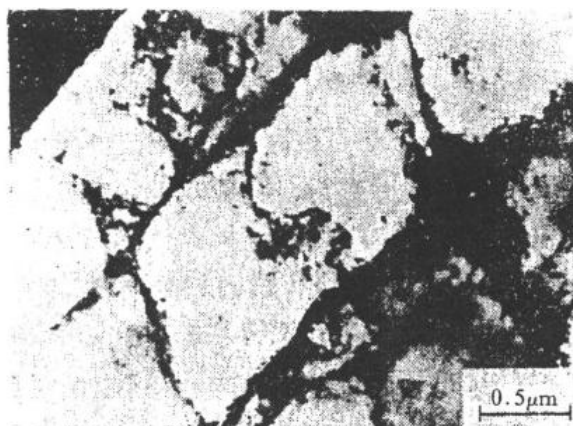


图 5.37 纯铁室温形变的胞状结构 20%的应变

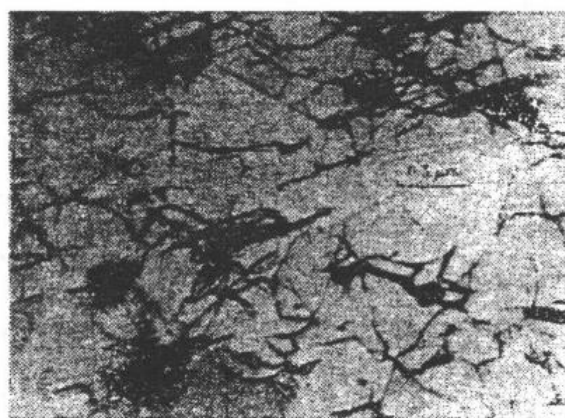


图 5.38 经冷轧变形 2%后,不锈钢中位错的复杂网络(透射电镜像)

3. 性能的变化

材料在塑性变形过程中,随着内部组织与结构的变化,其力学、物理和化学性能均发生明显的改变。

a. 加工硬化 图 5.39 是铜材经不同程度冷轧后的强度和塑性变化情况,表 5.6 是冷拉对低碳钢(C 的质量分数为 0.16%)力学性能的影响。从上述两例可清楚地看到,金属材料经冷加工变形后,强度(硬度)显著提高,而塑性则很快下降,即产生了加工硬化现象。加工硬化是金属材料的一项重要特性,可被用作强化金属的途径。特别是对那些不能通过热处理强化的材料如纯金属,以及某些合金,如奥氏体不锈钢等,主要是借冷加工实现强化的。

表 5.6 冷拉对低碳钢(C 的质量分数为 0.16%)力学性能的影响

冷拉截面减缩率/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	断面收缩率/%
0	276	456	34	70
10	497	518	20	65
20	566	580	17	63
40	593	656	16	60
60	607	704	14	54
80	662	792	7	26

图 5.40 是金属单晶体的典型应力-应变曲线(也称加工硬化曲线),其塑性变形部分是由

三个阶段所组成：

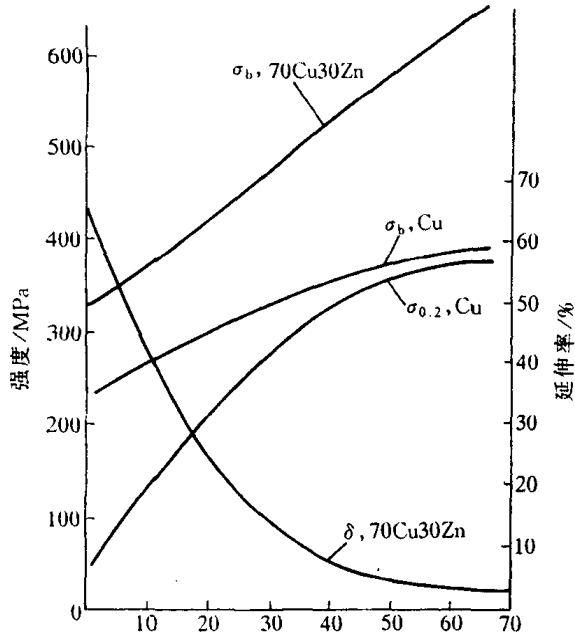


图 5.39 冷轧对铜材拉伸性能的影响

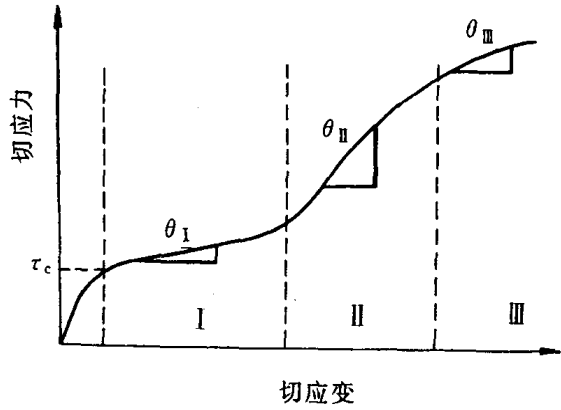


图 5.40 单晶体的切应力-切应变曲线
显示塑性变形的三个阶段

I 阶段——易滑移阶段：当 τ 达到晶体的 τ_c 后，应力增加不多，便能产生相当大的变形。此段接近于直线，其斜率 $\theta_I \left(\theta = \frac{d\tau}{d\gamma} \text{ 或 } \theta = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)$ 即加工硬化率低，一般 θ_I 为 $\sim 10^{-4} G$ 数量级（ G 为材料的切变模量）。

II 阶段——线性硬化阶段：随着应变增加，应力线性增长，此段也呈直线，且斜率较大，加工硬化十分显著， $\theta_{II} \approx G/300$ ，近乎常数。

III 阶段——抛物线型硬化阶段：随应变增加，应力上升缓慢，呈抛物线型， θ_{III} 逐渐下降。

各种晶体的实际曲线因其晶体结构类型、晶体位向、杂质含量，以及试验温度等因素的不同而有所变化，但总的说，其基本特征相同，只是各阶段的长短通过位错的运动、增殖和交互作用而受影响，甚至某一阶段可能就不再出现。图 5.41 为三种典型晶体结构金属单晶体的硬化曲线，其中面心立方和体心立方晶体显示出典型的三阶段加工硬化情况，只是当含有微量杂质原子的体心立方晶体，则因杂质原子与位错交互作用，将产生前

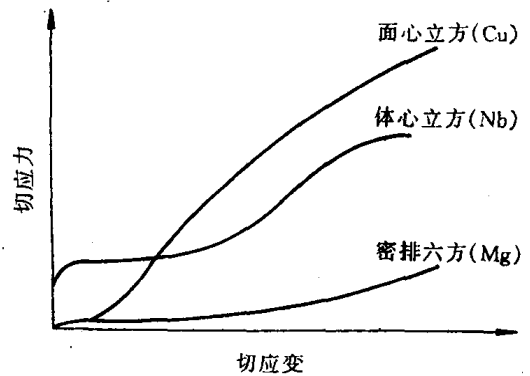


图 5.41 典型的面心立方、体心立方和密排六方金属单晶体的应力-应变曲线

面所述的屈服现象并使曲线有所变化，至于密排六方金属单晶体的第 I 阶段通常很长，远远超过其他结构的晶体，以致于第 II 阶段还未充分发展时试样就已经断裂了。

多晶体的塑性变形由于晶界的阻碍作用和晶粒之间的协调配合要求，各晶粒不可能以单一滑移系动作而必然有多组滑移系同时作用，因此多晶体的应力-应变曲线不会出现单晶曲线的第 I 阶段，而且其硬化曲线通常更陡，细晶粒多晶体在变形开始阶段尤为明显（见图 5.42）。

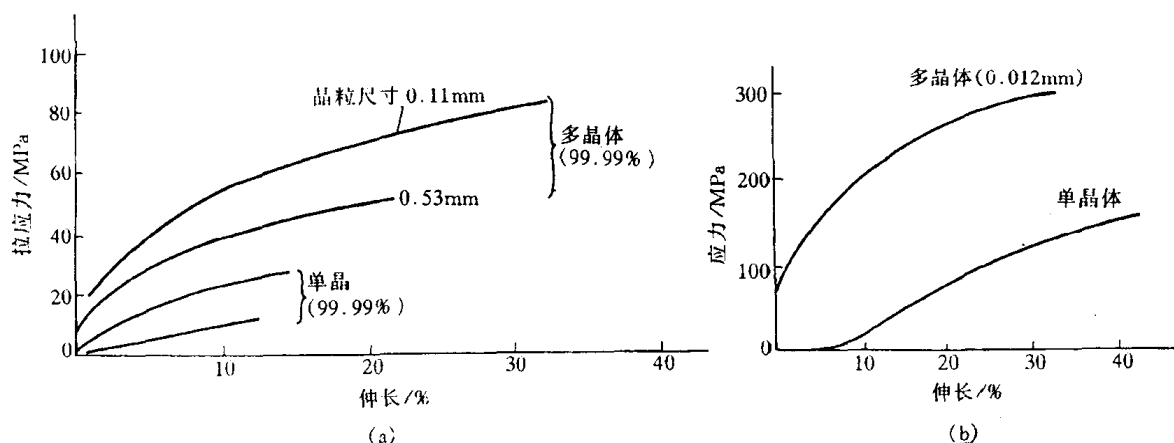


图 5.42 单晶与多晶的应力-应变曲线比较(室温)

(a) Al (b) Cu

有关加工硬化的机制曾提出不同的理论,然而,最终的表达形式基本相同,即流变应力是位错密度的平方根的线性函数,这已被许多实验证实。因此,塑性变形过程中位错密度的增加及其所产生的钉扎作用是导致加工硬化的决定性因素。

b. 其他性能的变化 经塑性变形后的金属材料,由于点阵畸变,空位和位错等结构缺陷的增加,使其物理性能和化学性能也发生一定的变化。如塑性变形通常可使金属的电阻率增高,增加的程度与形变量成正比,但增加的速率因材料而异,差别很大。例如,冷拔形变率为82%的纯铜丝电阻率升高2%,同样形变率的H70黄铜丝电阻率升高20%,而冷拔形变率99%的钨丝电阻率升高50%。另外,塑性变形后,金属的电阻温度系数下降,磁导率下降,热导率也有所降低,铁磁材料的磁滞损耗及矫顽力增大。

由于塑性变形使得金属中的结构缺陷增多,自由焓升高,因而导致金属中的扩散过程加速,金属的化学活性增大,腐蚀速度加快。

4. 形变织构

在塑性变形中,随着形变程度的增加,各个晶粒的滑移面和滑移方向都要向主形变方向转动,逐渐使多晶体中原来取向互不相同的各个晶粒在空间取向上呈现一定程度的规律性,这一现象称为择优取向,这种组织状态则称为形变织构。

形变织构随加工变形方式不同主要有两种类型:拔丝时形成的织构称为丝织构,其主要特征为各晶粒的某一晶向大致与拔丝方向相平行;轧板时形成的织构称为板织构,其主要特征为各晶粒的某一晶面和晶向分别趋于同轧面与轧向相平行。几种常见金属的丝织构与板织构如表5.7所示。

实际上多晶体材料无论经过多么激烈的塑性变形也不可能使所有晶粒都完全转到织构的取向上去,其集中程度决定于加工变形的的方法、变形量、变形温度,以及材料本身情况(金属类型、杂质、材料内原始取向等)等因素。在实用中,经常用变形金属的极射赤面投影图来描述它的织构及各晶粒向织构取向的集中程度。

表 5.7 常见金属的丝织构与板织构

晶 体 结 构	金 属 或 合 金	丝 织 构	板 织 构
体 心 立 方	α -Fe, Mo, W 铁素体钢	$\langle 110 \rangle$	$\{100\} \langle 011 \rangle + \{112\} \langle 110 \rangle$ + $\{111\} \langle 112 \rangle$
面 心 立 方	Al, Cu, Au, Ni, Cu-Ni Cu + < Zn 的质量分数为 50 %	$\langle 111 \rangle$ $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$	$\{110\} \langle 112 \rangle + \{112\} \langle 111 \rangle$ $\{110\} \langle 112 \rangle$
密 排 六 方	Mg, Mg 合金 Zn	$\langle 2130 \rangle$ $\langle 0001 \rangle$ 与丝轴成 70°	$\{0001\} \langle 1010 \rangle$ $\{0001\}$ 与轧制面成 70°

由于织构造成了各向异性,其存在对材料的加工成形性和使用性能都有很大的影响,尤其因为织构不仅出现在冷加工变形的材料中,即使进行了退火处理也仍然存在,故在工业生产中应予以高度重视。一般说,不希望金属板材存在织构,特别是用于深冲压成形的板材,织构会造成其沿各方向变形的不均匀性,使工件的边缘出现高低不平,产生了所谓“制耳”。但在某些情况下,又有利用织构提高板材性能的例子,如变压器用硅钢片,由于 α -Fe $\langle 100 \rangle$ 方向最易磁化,故生产中通过适当控制轧制工艺可获得具有 $(110)[001]$ 织构和磁化性能优异的硅钢片。

5. 残余应力

塑性变形中外力所作的功除大部分转化成熟之外,还有一小部分以畸变能的形式储存在形变材料内部。这部分能量叫做储存能,其大小因形变量、形变方式、形变温度,以及材料本身性质而异,约占总形变功的百分之几。储存能的具体表现为:宏观残余应力、微观残余应力及点阵畸变。残余应力是一种内应力,它在工件中处于自相平衡状态,其产生是由于工件内部各区域变形不均匀性,以及相互间的牵制作用所致。

按照残余应力平衡范围的不同,通常可将其分为三种:

(1) 第一类内应力,又称宏观残余应力,它是由工件不同部分的宏观变形不均匀性引起的,故其应力平衡范围包括整个工件。例如,将金属棒施以弯曲载荷(见图 5.43),则上边受拉而伸长,下边受到压缩;变形超过弹性极限产生了塑性变形时,则外力去除后被伸长的一边就存在压应力,短边为张应力;又如,金属线材经拔丝加工后(见图 5.44),由于拔丝模壁的阻力作用,线材的外表面较心部变形少,故表面受拉应力,而心部受压应力。这类残余应力所对应的畸变能不大,仅占总储存能的 0.1% 左右。

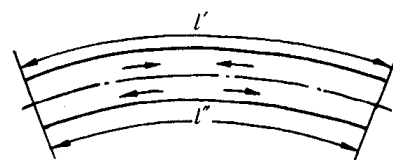


图 5.43 金属棒弯曲变形后的残留应力

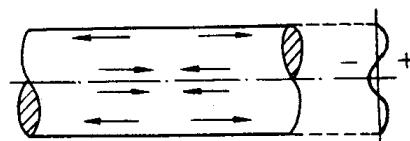


图 5.44 金属拉丝后的残留应力

(2) 第二类内应力,又称微观残余应力,它是由晶粒或亚晶粒之间的变形不均匀性产生的。其作用范围与晶粒尺寸相当,即在晶粒或亚晶粒之间保持平衡。这种内应力有时可达到很大的数值,甚至可能造成显微裂纹并导致工件破坏。

(3) 第三类内应力,又称点阵畸变。其作用范围是几十至几百纳米,它是由于工件在塑性变形中形成的大量点阵缺陷(如空位、间隙原子、位错等)引起的。变形金属中储存能的绝大部分(80%~90%)用于形成点阵畸变。这部分能量提高了变形晶体的能量,使之处于热力学不

稳定状态,故它有一种使变形金属重新恢复到自由焓最低的稳定结构状态的自发趋势,并导致塑性变形金属在加热时的回复及再结晶过程。

金属材料经塑性变形后的残余应力是不可避免的,它将对工件的变形、开裂和应力腐蚀产生影响和危害,故必须及时采取消除措施(如去应力退火处理)。但是,在某些特定条件下,残余应力的存在也是有利的。例如,承受交变载荷的零件,若用表面滚压和喷丸处理,使零件表面产生压应力的应变层,借以达到强化表面的目的,可使其疲劳寿命成倍提高。

5.3 回复和再结晶

如上一节所述,金属和合金经塑性变形后,不仅内部组织结构与各项性能均发生相应的变化,而且由于空位、位错等结构缺陷密度的增加,以及畸变能的升高,将使其处于热力学不稳定的高自由能状态。因此,经塑性变形的材料具有自发恢复到变形前低自由能状态的趋势。当冷变形金属加热时会发生回复、再结晶和晶粒长大等过程。了解这些过程的发生和发展规律,对于改善和控制金属材料的组织和性能具有重要的意义。

5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

冷变形后材料经重新加热进行退火之后,其组织和性能会发生变化。观察在不同加热温度下变化的特点可将退火过程分为回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。回复是指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化的阶段;再结晶是指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程;晶粒长大是指再结晶结束之后晶粒的继续长大。

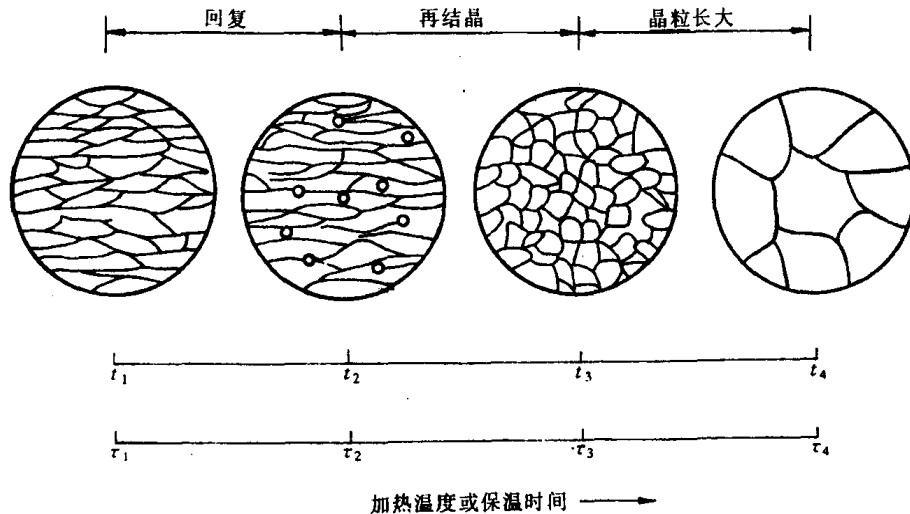


图 5.45 冷变形金属退火时晶粒形状和大小的变化

图 5.45 为冷变形金属在退火过程中显微组织的变化。由图可见,在回复阶段,由于不发生大角度晶界的迁移,所以晶粒的形状和大小与变形态的相同,仍保持着纤维状或扁平状,从光学显微组织上几乎看不出变化。在再结晶阶段,首先是在畸变度大的区域产生新的无畸变晶粒的核心,然后逐渐消耗周围的变形基体而长大,直到形变组织完全改组为新的、无畸变的细等轴晶粒为止。最后,在晶界表面能的驱动下,新晶粒互相吞食而长大,从而得到一个在该条件下较为稳定的尺寸,称为晶粒长大阶段。

图 5.46 展示了冷变形金属在退火过程中的性能和能量变化。

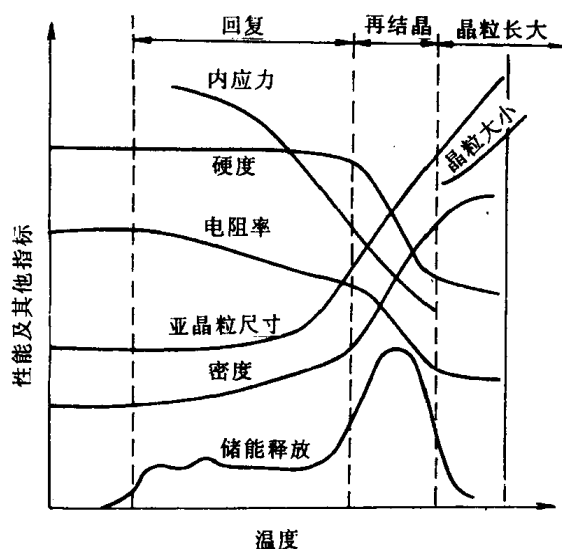


图 5.46 冷变形金属退火时某些性能的变化

(1) 强度与硬度: 回复阶段的硬度变化很小, 约占总变化的 $1/5$, 而再结晶阶段则下降较多。可以推断, 强度具有与硬度相似的变化规律。上述情况主要与金属中的位错机制有关, 即回复阶段时, 变形金属仍保持很高的位错密度, 而发生再结晶后, 则由于位错密度显著降低, 故强度与硬度明显下降。

(2) 电阻: 变形金属的电阻在回复阶段已表现明显的下降趋势。因为电阻率与晶体点阵中的点缺陷(如空位、间隙原子等)密切相关。点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子产生散射, 提高电阻率。它的散射作用比位错所引起的更为强烈。因此, 在回复阶段电阻率的明显下降就标志着在此阶段点缺陷浓度有明显的减小。

(3) 内应力: 在回复阶段, 大部或全部的宏观内应力可以消除, 而微观内应力则只有通过再结晶方可全部消除。

(4) 亚晶粒尺寸: 在回复的前期, 亚晶粒尺寸变化不大, 但在后期, 尤其在接近再结晶时, 亚晶粒尺寸就显著增大。

(5) 密度: 变形金属的密度在再结晶阶段发生急剧增高, 显然除与前期点缺陷数目减小有关外, 主要是在再结晶阶段中位错密度显著降低所致。

(6) 储能的释放: 当冷变形金属加热到足以引起应力松弛的温度时, 储能就被释放出来。回复阶段时各材料释放的储存能量均较小, 再结晶晶粒出现的温度对应于储能释放曲线的高峰处。

5.3.2 回复

1. 回复动力学

回复是冷变形金属在退火时发生组织性能变化的早期阶段, 在此阶段内物理或力学性能

(如强度和电阻率等)的回复程度是随温度和时间而变化的。图 5.47 为同一变形程度的多晶体铁在不同温度退火时,屈服强度的回复动力学曲线。图中横坐标为时间,纵坐标为剩余应变硬化分数 $(1 - R)$, R 为屈服强度回复率 $= (\sigma_m - \sigma_r) / (\sigma_m - \sigma_0)$, 其中 σ_m , σ_r 和 σ_0 分别代表变形后,回复后和完全退火后的屈服强度。显然, $(1 - R)$ 愈小,即 R 愈大,则表示回复程度愈大。

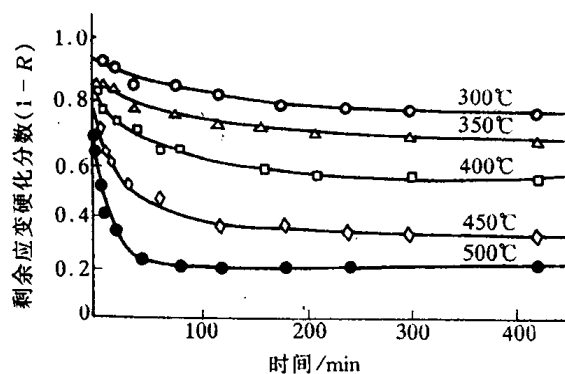


图 5.47 同一变形程度的多晶体铁在不同温度退火时,屈服应力的回复动力学曲线

动力学曲线表明,回复是一个弛豫过程。

其特点为:①没有孕育期;②在一定温度时,

初期的回复速率很大,随后即逐渐变慢,直到趋近于零;③每一温度的回复程度有一极限值,退火温度愈高,这个极限值也愈高,而达到此一极限值所需时间则愈短;④预变形量愈大,起始的回复速率也愈快;晶粒尺寸减小也有利于回复过程的加快。

这种回复特征通常可用一级反应方程来表达:

$$\frac{dx}{dt} = -cx, \quad (5.16)$$

式中, t 为恒温下的加热时间; x 为冷变形导致的性能增量经加热后的残留分数; c 为与材料和温度有关的比例常数, c 值与温度的关系具有典型的热激活过程的特点,可由著名的阿累尼乌斯(Arrhenius)方程来描述:

$$c = c_0 e^{-Q/RT}, \quad (5.17)$$

式中, Q 为激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度; c_0 为比例常数。

将上式代入一级反应方程中并积分,以 x_0 表示开始时性能增量的残留分数,则得

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = -c_0 e^{-Q/RT} \int_0^t dt,$$

$$\ln \frac{x_0}{x} = c_0 t e^{-Q/RT}.$$

在不同温度下,如以回复到相同程度作比较,此时上式的左边为一常数,两边取对数,可得

$$\ln t = A + \frac{Q}{RT}, \quad (5.18)$$

式中, A 为常数。作 $\ln t - 1/T$ 图,如为直线,则由直线斜率可求得回复过程的激活能。

实验研究表明,对冷变形铁在回复时其激活能因回复程度不同而有不同的激活能值。如在短时间回复时求得的激活能与空位迁移能相近,而在长时间回复时求得的激活能则与自扩散激活能相近。这说明对于冷变形铁的回复,不能用一种单一的回复机制来描述。

2. 回复机制

回复阶段的加热温度不同,冷变形金属的回复机制各异。

a. 低温回复 低温时,回复主要与点缺陷的迁移有关。冷变形时产生的大量点缺陷——空位和间隙原子,而从 3.1 中得知,点缺陷运动所需的热激活较低,因而可在较低温度就可进

行。它们可迁移至晶界(或金属表面),并通过空位与位错的交互作用、空位与间隙原子的重新结合,以及空位聚合起来形成空位对、空位群和空位片——崩塌成位错环而消失,从而使点缺陷密度明显下降。故对点缺陷很敏感的电阻率此时也明显下降。

b. 中温回复 加热温度稍高时,会发生位错运动和重新分布。回复的机制主要与位错的滑移有关:同一滑移面上异号位错可以相互吸引而抵消;位错偶极子的两根位错线相消等等。

c. 高温回复 高温($\sim 0.3T_m$)时,刃型位错可获得足够能量产生攀移。攀移产生了两个重要的后果:①使滑移面上不规则的位错重新分布,刃型位错垂直排列成墙,这种分布可显著降低位错的弹性畸变能,因此,可看到对应于此温度范围,有较大的应变能释放。②沿垂直于滑移面方向排列并具有一定取向差的位错墙(小角度亚晶界),以及由此所产生的亚晶,即多边化结构。

显然,高温回复多边化过程的驱动力主要来自应变能的下降。多边化过程产生的条件:①塑性变形使晶体点阵发生弯曲。②在滑移面上有塞积的同号刃型位错。③需加热到较高的温度,使刃型位错能够产生攀移运动。多边化后刃型位错的排列情况如图 5.48 所示,故形成了亚晶界。一般认为,在产生单滑移的单晶体中多边化过程最为典型;而在多晶体中,由于容易发生多系滑移,不同滑移系上的位错往往会缠结在一起,会形成胞状组织,故多晶体的高温回复机制比单晶体更为复杂,但从本质上看也是包含位错的滑移和攀移。通过攀移使同一滑移面上异号位错相消,位错密度下降,位错重排成较稳定的组态,构成亚晶界,形成回复后的亚晶结构。

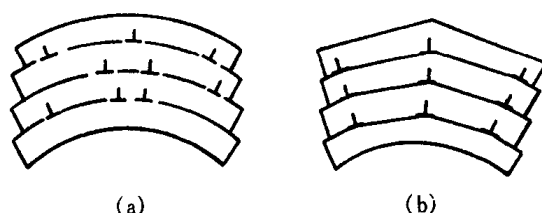


图 5.48 位错在多边化过程中重新分布

(a) 多边化前刃型位错散乱分布

(b) 多边化后刃型位错排列成位错壁

从上述回复机制可以理解,回复过程中电阻率的明显下降主要是由于过量空位的减少和位错应变能的降低;内应力的降低主要是由于晶体内弹性应变的基本消除;硬度及强度下降不多则是由于位错密度下降不多,亚晶还较细小之故。

据此,回复退火主要是用作去应力退火,使冷加工的金属在基本上保持加工硬化状态的条件下降低其内应力,以避免变形并改善工件的耐蚀性。

5.3.3 再结晶

冷变形后的金属加热到一定温度之后,在原变形组织中重新产生了无畸变的新晶粒,而性能也发生了明显的变化并恢复到变形前的状况,这个过程称之为再结晶。因此,与前述回复的变化不同,再结晶是一个显微组织重新改组的过程。

再结晶的驱动力是变形金属经回复后未被释放的储存能(相当于变形总储能的 90%)。通过再结晶退火可以消除冷加工的影响,故在实际生产中起着重要作用。

1. 再结晶过程

再结晶是一种形核和长大过程,即通过在变形组织的基体上产生新的无畸变再结晶晶核,并通过逐渐长大形成等轴晶粒,从而取代全部变形组织的过程。不过,再结晶的晶核不是新相,其晶体结构并未改变,这是与其他固态相变不同的地方。

a. 形核 再结晶时,晶核是如何产生的?透射电镜观察表明,再结晶晶核是现存于局部高能量区域内的,以多边化形成的亚晶为基础形核。由此提出了几种不同的再结晶形核机制:

(1) 晶界弓出形核。对于变形程度较小(一般小于20%)的金属,其再结晶核心多以晶界弓出方式形成,即应变诱导晶界移动或称为凸出形核机制。

当变形度较小时,各晶粒之间将由于变形不均匀性而引起位错密度不同。如图5.49所示, A, B 两相邻晶粒中,若 B 晶粒因变形度较大而具有较高的位错密度时,则经多边化后,其中所形成亚晶尺寸也相对较为细小。于是,为了降低系统的自由能,在一定温度条件下,晶界处 A 晶粒的某些亚晶将开始通过晶界弓出迁移而凸入 B 晶粒中,以吞食 B 晶粒中亚晶的方式开始形成无畸变的再结晶晶核。

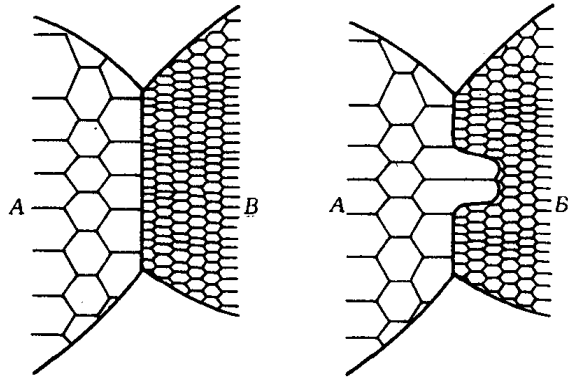


图 5.49 具有亚晶粒组织的晶粒间的凸出形核示意图

再结晶时,晶界弓出形核的能量条件可

根据图 5.50 所示的模型推导。设弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时扫过的体积为 dV , 其面积为 dA , 由此而引起的单位体积总的自由能变化为 ΔG , 令晶界的表面能为 γ , 而冷变形晶粒中单位体积的储存能为 E_s 。假定晶界扫过地方的储存能全部释放, 则弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时的自由能变化为

$$\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV} \quad (5.19)$$

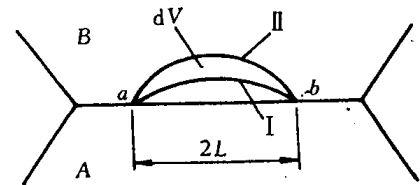


图 5.50 晶界弓出形核模型

对一个任意曲面,可以定义两个主曲率半径 r_1 与 r_2 , 当这个曲面移动时,有

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (5.20)$$

如果该曲面为一球面,则 $r_1 = r_2 = r$, 而

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \quad (5.21)$$

故此,当弓出的晶界为一球面时,其自由能变化为

$$\Delta G = -E_s + \frac{2\gamma}{r} \quad (5.22)$$

显然,若晶界弓出段两端 a, b 固定,且 γ 值恒定,则开始阶段随 ab 弓出弯曲, r 逐渐减小, ΔG 值增大,当 r 达到最小值 ($r_{\min} = \frac{ab}{2} = L$) 时, ΔG 将达到最大值。此后,若继续弓出,由于 r 的增大而使 ΔG 减小,于是,晶界将自发地向前推移。因此,一段长为 $2L$ 的晶界,其弓出形核的能量条件为 $\Delta G < 0$, 即

$$E_s \geq \frac{2\gamma}{L} \quad (5.23)$$

这样,再结晶的形核将在现成晶界上两点间距离为 $2L$, 而弓出距离大于 L 的凸起处进行。使弓出距离达到 L 所需的时间即为再结晶的孕育期。

(2) 亚晶形核。此机制一般是在大的变形度下发生。前面已述及,当变形度较大时,晶体中位错不断增殖,由位错缠结组成的胞状结构,将在加热过程中容易发生胞壁平直化,并形成亚晶。借助亚晶作为再结晶的核心,其形核机制又可分为以下两种:

① 亚晶合并机制。在回复阶段形成的亚晶,其相邻亚晶边界上的位错网络通过解离、拆散,以及位错的攀移与滑移,逐渐转移到周围其他亚晶界上,从而导致相邻亚晶边界的消失和亚晶的合并。合并后的亚晶,由于尺寸增大,以及亚晶界上位错密度的增加,使相邻亚晶的位向差相应增大,并逐渐转化为大角度晶界,它比小角度晶界具有大得多的迁移率,故可以迅速移动,清除其移动路程中存在的位错,使在它后面留下无畸变的晶体,从而构成再结晶核心。在变形程度较大且具有高层错能的金属中,多以这种亚晶合并机制形核。

② 亚晶迁移机制。由于位错密度较高的亚晶界,其两侧亚晶的位向差较大,故在加热过程中容易发生迁移并逐渐变为大角晶界,于是就可作为再结晶核心而长大。此机制常出现在变形度很大的低层错能金属中。

上述两机制都是依靠亚晶粒的粗化来发展为再结晶核心的。亚晶粒本身是在剧烈应变的基体只通过多边化形成的,几乎无位错的低能量地区,它通过消耗周围的高能量区长大成为再结晶的有效核心,因此,随着形变度的增大会产生更多的亚晶而有利于再结晶形核。这就可解释再结晶后的晶粒为什么会随着变形度的增大而变细的问题。

图 5.51 为三种再结晶形核方式的示意图。

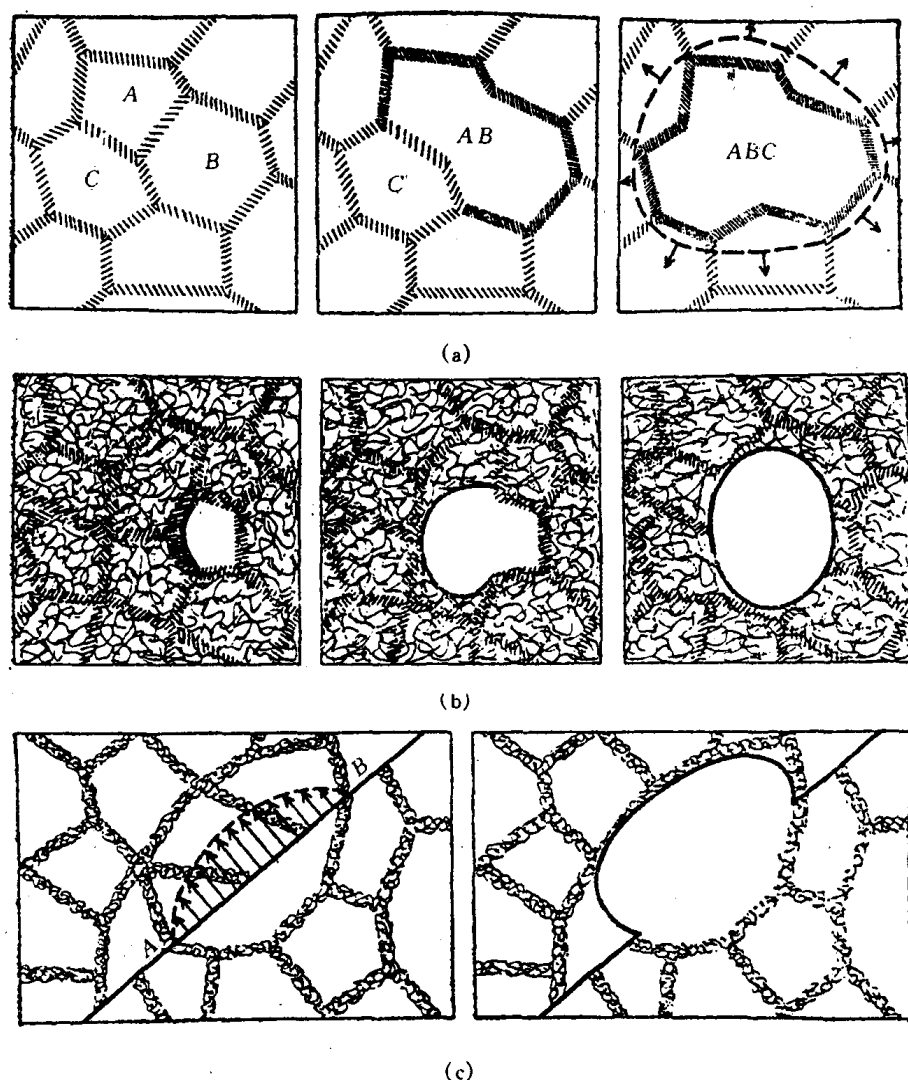


图 5.51 三种再结晶形核方式的示意图

(a) 亚晶粒合并形核 (b) 亚晶粒长大形核 (c) 凸出形核

b. 长大 再结晶晶核形成之后,它就借界面的移动而向周围畸变区域长大。界面迁移的推动力是无畸变的新晶粒本身与周围畸变的母体(即旧晶粒)之间的应变能差,晶界总是背离其曲率中心,向着畸变区域推进,直到全部形成无畸变的等轴晶粒为止,再结晶即告完成。

2. 再结晶动力学

再结晶动力学决定于形核率 \dot{N} 和长大速率 G 的大小。若以纵坐标表示已发生再结晶的

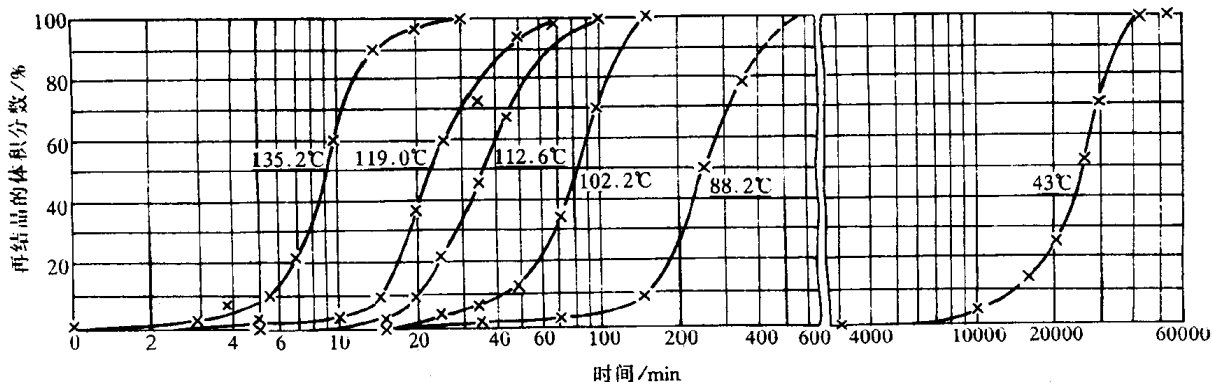


图 5.52 经 98% 冷轧的纯铜(质量分数 w_{Cu} 为 99.999%)在不同温度下的等温再结晶曲线

体积分数,横坐标表示时间,则由试验得到的恒温动力学曲线具有图 5.52 所示的典型“S”曲线特征。该图表明,再结晶过程有一孕育期,且再结晶开始时的速度很慢,随之逐渐加快,至再结晶的体积分数约为 50% 时速度达到最大,最后又逐渐变慢,这与回复动力学有明显的区别。

Johnson 和 Mehl 在假定均匀形核、晶核为球形, \dot{N} 和 G 不随时间而改变的情况下,推导出在恒温下经过 t 时间后,已经再结晶的体积分数 φ_R 可用下式表示:

$$\varphi_R = 1 - \exp\left(\frac{-\pi \dot{N} G^3 t^4}{3}\right) \quad (5.24)$$

这就是约翰逊-梅厄方程,它适用于符合上述假定条件的任何相变(一些固态相变倾向于在晶界形核生长,不符合均匀形核条件,此方程就不能直接应用)。用它对 Al 的计算结果与实验符合。

但是,由于恒温再结晶时的形核率 \dot{N} 是随时间的增加而呈指数关系衰减的,故通常采用阿弗拉密(Avrami)方程进行描述,即

$$\varphi_R = 1 - \exp(-Bt^K)$$

或
$$\lg \ln \frac{1}{1 - \varphi_R} = \lg B + K \lg t, \quad (5.25)$$

式中, B 和 K 均为常数,可通过实验确定:作 $\lg \ln \frac{1}{1 - \varphi_R} - \lg t$ 图,直线的斜率即为 K 值,直线的截距为 $\lg B$ 。

等温温度对再结晶速率 v 的影响可用阿累尼乌斯公式表示之,即 $v = Ae^{-Q/RT}$,而再结晶速率和产生某一体积分数 φ_R 所需的时间 t 成反比,即 $v \propto \frac{1}{t}$,故此,

$$\frac{1}{t} = A'e^{-Q/RT}, \quad (5.26)$$

式中, A' 为常数; Q 为再结晶的激活能; R 为气体常数, T 为绝对温度。对上式两边取对数, 则得

$$\ln \frac{1}{t} = \ln A' - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.27)$$

应用常用对数 ($2.3 \lg x = \ln x$) 可得 $\frac{1}{T} = \frac{2.3R}{Q} \lg A' + \frac{2.3R}{Q} \lg t$ 。作 $\lg t - \frac{1}{T}$ 图, 直线的斜率为

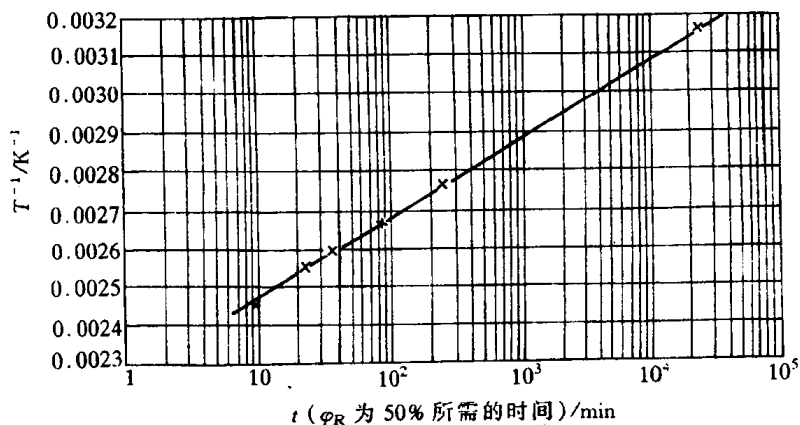


图 5.53 经 98% 冷轧的纯铜 (质量分数

w_{Cu} 为 99.999%) 在不同温度下等温再结晶时的 $\frac{1}{T} - \lg t$ 图

$2.3 R/Q$ 。作图时常以 φ_R 为 50% 时作为比较标准 (见图 5.53)。照此方法求出的再结晶激活能是一定值, 它与回复动力学中求出的激活能因回复程度而改变是有区别的。

和等温回复的情况相似, 在两个不同的恒定温度产生同样程度的再结晶时, 可得

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (5.28)$$

这样, 若已知某晶体的再结晶激活能及此晶体在某恒定温度完成再结晶所需的等温退火时间, 就可计算出它在另一温度等温退火时完成再结晶所需的时间。例如 H70 黄铜的再结晶激活能为 251 kJ/gmol , 它在 400°C 的恒温下完成再结晶需要 1h, 若在 390°C 的恒温下完成再结晶就需 1.97h。

3. 再结晶温度及其影响因素

由于再结晶可以在一定温度范围内进行, 为了便于讨论和比较不同材料再结晶的难易, 以及各种因素的影响, 需对再结晶温度进行定义。

冷变形金属开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度, 它可用金相法或硬度法测定, 即以显微镜中出现第一颗新晶粒时的温度或以硬度下降 50% 所对应的温度, 定为再结晶温度。工业生产中则通常以经过大变形量 ($\sim 70\%$ 以上) 的冷变形金属, 经 1h 退火能

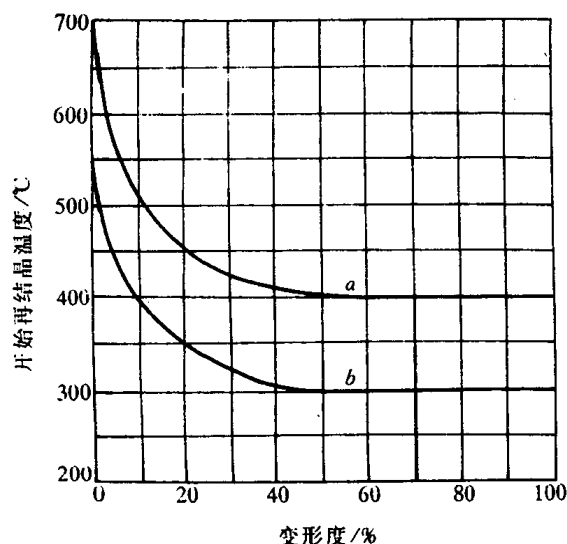


图 5.54 铁和铝的开始再结晶温度与预先冷变形程度的关系

a—电解铁 b—铝 (质量分数 w_{Al} 为 99%)

完成再结晶($\varphi_R \geq 95\%$)所对应的温度定为再结晶温度。

再结晶温度并不是一个物理常数,它不仅随材料而改变,同一材料其冷变形程度、原始晶粒度等因素也影响着再结晶温度。

a. 变形程度的影响 随着冷变形程度的增加,储能也增多,再结晶的驱动力就越大,因此再结晶温度越低(见图 5.54),同时等温退火时的再结晶速度也越快。但当变形量增大到一定程度后,再结晶温度就基本上稳定不变了。对工业纯金属,经强烈冷变形后的最低再结晶温度 T_R/K 约等于其熔点 T_m/K 的 0.35~0.4。表 5.8 列出了一些金属的再结晶温度。

表 5.8 一些金属的再结晶温度(T_R)(工业纯,经强烈冷变形,在 1h 退火后完全再结晶)

金 属	再结晶温度 /℃	熔点/℃	(T_R/K)/(T_m/K)	金 属	再结晶温度 /℃	熔点/℃	(T_R/K)/(T_m/K)
Sn	<15	232	—	Cu	200	1083	0.35
Pb	<15	327	—	Fe	450	1538	0.40
Zn	15	419	0.43	Ni	600	1455	0.51
Al	150	660	0.45	Mo	900	2625	0.41
Mg	150	650	0.46	W	1200	3410	0.40
Ag	200	960	0.39				

注意,在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量(临界变形度)。低于此变形度,不发生再结晶。

b. 原始晶粒尺寸 在其他条件相同的情况下,金属的原始晶粒越细小,则变形的抗力越大,冷变形后储存的能量较高,再结晶温度则较低。此外,晶界往往是再结晶形核的有利地区,故细晶粒金属的再结晶形核率 \dot{N} 和长大速率 G 均增加,所形成的新晶粒更细小,再结晶温度也被降低。

c. 微量溶质原子 微量溶质原子的存在对金属的再结晶有很大的影响。表 5.9 列出了一些微量溶质原子对冷变形纯铜的再结晶温度的影响。微量溶质原子存在显著提高再结晶温度的原因可能是溶质原子与位错及晶界间存在着交互作用,使溶质原子倾向于在位错及晶界处偏聚,对位错的滑移与攀移和晶界的迁移起着阻碍作用,从而不利于再结晶的形核和核的长大,阻碍再结晶过程。

表 5.9 微量溶质元素对光谱纯铜(质量分数 w_{Cu} 为 99.999%)50%再结晶的温度的影响

材 料	50%再结晶的 温度/℃	材 料	50%再结晶的 温度/℃
光谱纯铜	140	光谱纯铜中加入 w_{Sn} 为 0.01%	315
光谱纯铜中加入 w_{Ag} 为 0.01%	205	光谱纯铜中加入 w_{Sb} 为 0.01%	320
光谱纯铜中加入 w_{Cd} 为 0.01%	305	光谱纯铜中加入 w_{Te} 为 0.01%	370

d. 第二相粒子 第二相粒子的存在既可能促进基体金属的再结晶,也可能阻碍再结晶,这主要取决于基体上分散相粒子的大小及其分布。当第二相粒子尺寸较大,间距较宽(一般大于 $1\mu m$)时,再结晶核心能在其表面产生。在钢中常可见到再结晶核心在夹杂物 MnO 或第二相粒状 Fe_3C 表面上产生;当第二相粒子尺寸很小且又较密集时,则会阻碍再结晶的进行,在钢中常加入 Nb , V 或 Al 形成 NbC , V_4C_3 , AlN 等尺寸很小的化合物($<100nm$),它们会抑制形核。

e. 再结晶退火工艺参数 加热速度、加热温度与保温时间等退火工艺参数,对变形金属

的再结晶有着不同程度的影响。

若加热速度过于缓慢时,变形金属在加热过程中有足够的时间进行回复,使点阵畸变度降低,储能减小,从而使再结晶的驱动力减小,再结晶温度上升。但是,极快速度的加热也会因在各温度下停留时间过短而来不及形核与长大,而致使再结晶温度升高。

当变形程度和退火保温时间一定时,退火温度愈高,再结晶速度愈快,产生一定体积分数的再结晶所需要的时间也愈短,再结晶后的晶粒愈粗大。

至于在一定范围内延长保温时间会降低再结晶温度,见图 5.55 所示。

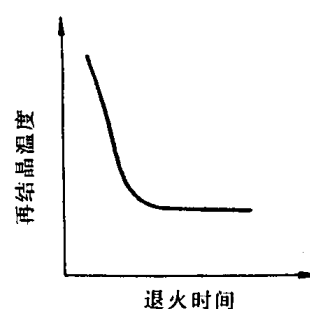


图 5.55 退火时间与再结晶温度的关系

4. 再结晶后的晶粒大小

再结晶完成以后,位错密度较小的新的无畸变晶粒取代了位错密度很高的冷变形晶粒。由于晶粒大小对材料性能将产生重要影响,因此,调整再结晶退火参数,控制再结晶的晶粒尺寸,在生产中具有一定的实际意义。

运用约翰逊-梅厄方程,可以证明再结晶后晶粒尺寸 d 与 \dot{N} 和长大速率 \dot{G} 之间存在着下列关系:

$$d = \text{常数} \cdot \left(\frac{\dot{G}}{\dot{N}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.29)$$

由此可见,凡是影响 \dot{N} , \dot{G} 的因素,均影响再结晶的晶粒大小。

a. 变形度的影响 冷变形程度对再结晶后晶粒大小的影响如图 5.56 所示。当变形程度很小时,晶粒尺寸即为原始晶粒的尺寸,这是因为变形量过小,造成的储存能不足以驱动再结晶,所以晶粒大小没有变化。当变形程度增大到一定数值后,此时的畸变能已足以引起再结晶,但由于变形程度不大, \dot{N}/\dot{G} 比值很小,因此得到特别粗大的晶粒。通常,把对应于再结晶

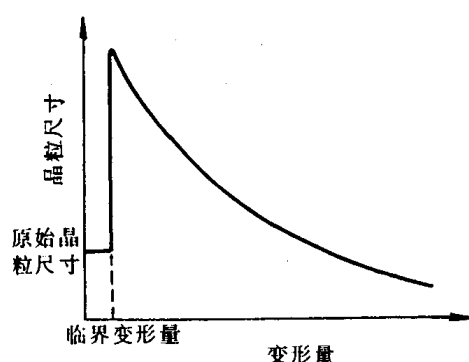


图 5.56 变形量与再结晶晶粒尺寸的关系

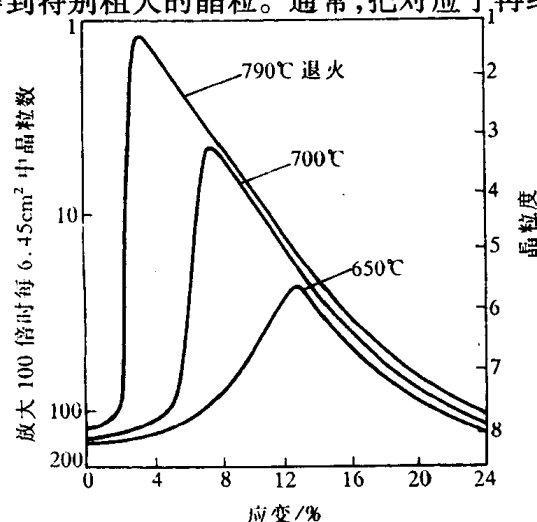


图 5.57 低碳钢(质量分数 w_C 为 0.06%),应变度及退火温度对再结晶后晶粒大小的影响

后得到特别粗大晶粒的变形程度称为“临界变形度”，一般金属的临界变形度约为 2%~10%。在生产实践中，要求细晶粒的金属材料应当避开这个变形量，以免恶化工件性能。

当变形量大于临界变形量之后，驱动形核与长大的储存能不断增大，而且形核率 \dot{N} 增大较快，使 \dot{N}/\dot{G} 变大，因此，再结晶后晶粒细化，且变形度愈大，晶粒愈细化。

b. 退火温度的影响 退火温度对刚完成再结晶时晶粒尺寸的影响比较弱，这是因为它对 \dot{N}/\dot{G} 比值影响微弱。但提高退火温度可使再结晶的速度显著加快，临界变形度数值变小（见图 5.57）。若再结晶过程已完成，随后还有一个晶粒长大阶段很明显，温度越高晶粒越粗。

如果将变形程度、退火温度及再结晶后晶粒大小的关系表示在一个立体图上，就构成了所谓“再结晶全图”，它对于控制冷变形后退火的金属材料的晶粒大小有很好的参考价值。

此外，原始晶粒大小、杂质含量，以及形变温度等均对再结晶后的晶粒大小有影响，在此不一一叙述。

5.3.4 晶粒长大

再结晶结束后，材料通常得到细小等轴晶粒，若继续提高加热温度或延长加热时间，将引起晶粒进一步长大。

对晶粒长大而言，晶界移动的驱动力通常来自总的界面能的降低。晶粒长大按其特点可分为两类：正常晶粒长大与异常晶粒长大（二次再结晶），前者表现为大多数晶粒几乎同时逐渐均匀长大；而后者则为少数晶粒突发性的不均匀长大。

1. 晶粒的正常长大及其影响因素

再结晶完成后，晶粒长大是一自发过程。从整个系统而言，晶粒长大的驱动力是降低其总界面能。若就个别晶粒长大的微观过程来说，晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因。实际上晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动。

正常晶粒长大时，晶界的平均移动速度 \bar{v} 由下式决定

$$\bar{v} = \bar{m} \cdot \bar{p} = \bar{m} \cdot \frac{2\gamma_b}{\bar{R}} \approx \frac{d\bar{D}}{dt}, \quad (5.30)$$

式中， \bar{m} 为晶界的平均迁移率； \bar{p} 为晶界的平均驱动力； \bar{R} 为晶界的平均曲率半径； γ_b 为单位面积的晶界能； $\frac{d\bar{D}}{dt}$ 为晶粒平均直径的增大速度。对于大致上均匀的晶粒组织而言， $\bar{R} \approx \bar{D}/2$ ，而 \bar{m} 和 γ_b 对各种金属在一定温度下均可看作常数。因此上式可写成：

$$K \cdot \frac{1}{\bar{D}} = \frac{d\bar{D}}{dt}. \quad (5.31)$$

分离变量并积分，可得

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K't,$$

式中 \bar{D}_0 为恒定温度情况下的起始平均晶粒直径； \bar{D}_t 为 t 时间时的平均晶粒直径； K' 为常数。

若 $\bar{D}_t \gg \bar{D}_0$ ，则上式中 \bar{D}_0^2 项可略去不计，则近似有

$$\bar{D}_t^2 = K't \text{ 或 } \bar{D}_t = Ct^{1/2}, \quad (5.32)$$

式中， $C = \sqrt{K'}$ 。这表明在恒温下发生正常晶粒长大时，平均晶粒直径随保温时间的平方根而增大。这与一些实验所表明的高温下的晶粒长大结果是符合的，如图 5.58 所示。

但当金属中存在阻碍晶界迁移的因素（如杂质）时， t 的指数项常小于 1/2，所以一般可表示为 $\bar{D}_t = Ct^n$ 。

由于晶粒长大是通过大角度晶界的迁移来进行的,因而所有影响晶界迁移的因素均对晶粒长大有影响。

a. 温度 由图 5.58 可看出,温度越高,晶粒的长大速度也越快。这是因为晶界的平均迁移率 \bar{m} 与 $e^{-Q_m/RT}$ 成正比(Q_m 为晶界迁移的激活能或原子扩散通过晶界的激活能)。因此,

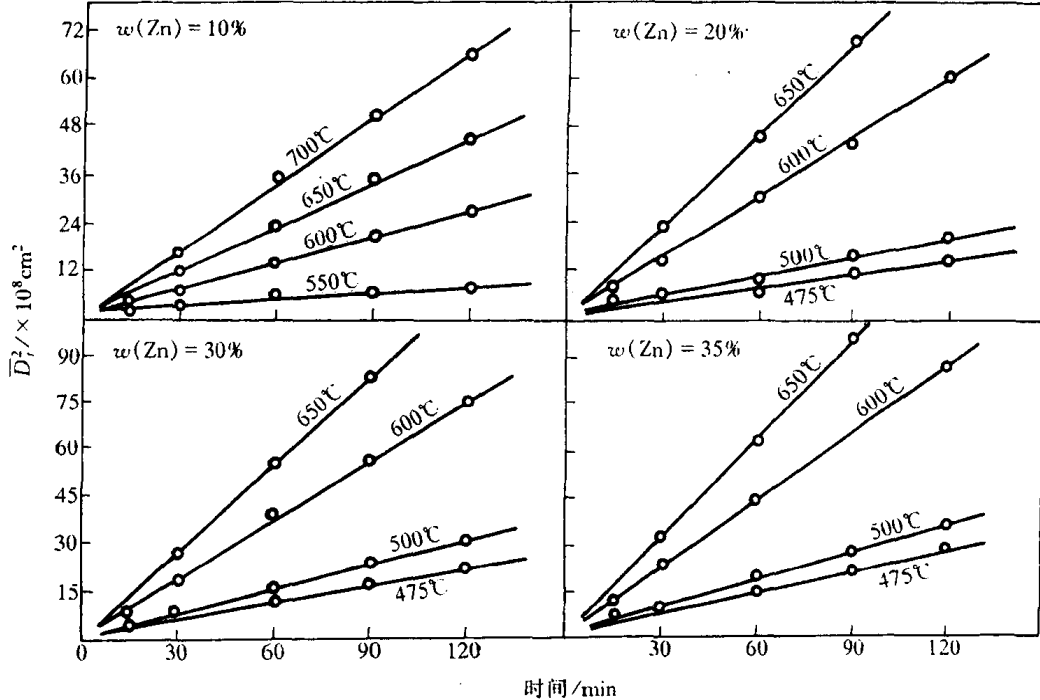


图 5.58 α 黄铜在恒温下的晶粒长大曲线

代入(5.30)式,恒温下的晶粒长大速度与温度的关系存在如下关系式:

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = K_1 \cdot \frac{1}{\bar{D}} e^{-Q_m/RT}, \quad (5.33)$$

式中, K_1 为常数。将上式积分,则

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K_2 e^{-Q_m/RT} \cdot t \quad (5.34)$$

或
$$\lg\left(\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}\right) = \lg K_2 - \frac{Q_m}{2.3RT}.$$

若将实验所测得的数据绘于 $\lg\left(\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}\right) - \frac{1}{T}$ 坐标中应构成直线,直线的斜率 $-Q_m/2.3R$ 。

图 5.59 为 H90 的晶粒长大速度 $\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系,它呈线性关系,由此求得 H90 的晶界移动的激活能 Q_m 为 73.6 kJ/mol。

b. 分散相粒子 当合金中存在第二相粒子时,由于分散颗粒对晶界的阻碍作用,从而使晶粒长大速度降低。为讨论方便,假设第二相粒子为球形,其半径为 r ,单位面积的晶界能为 γ_b ,当第二相粒子与

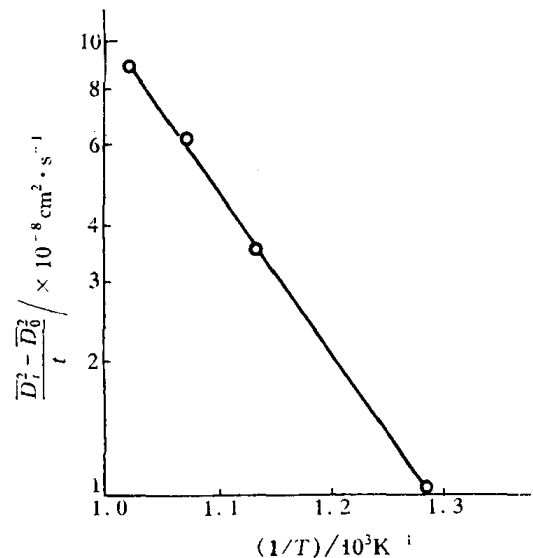


图 5.59 质量分数 $w(\text{Zn})$ 为 10% α 黄铜的晶粒长大速度 $\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

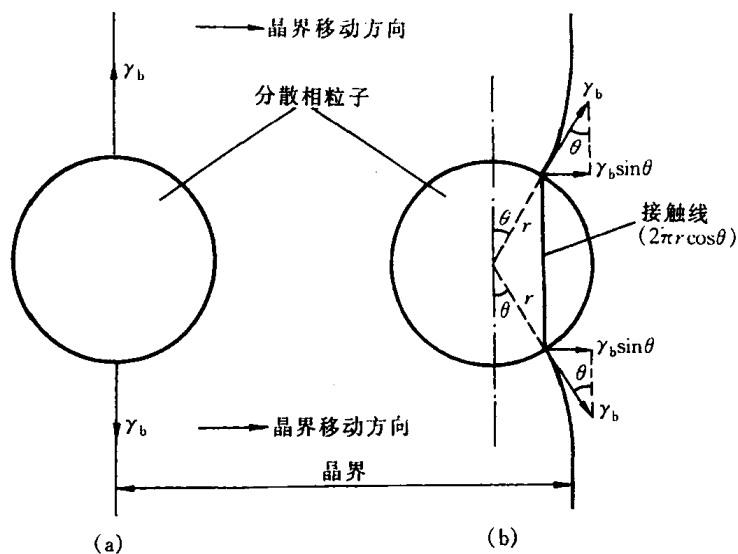


图 5.60 移动中的晶界与分散相粒子的交互作用示意图

晶界的相对位置如图 5.60(a)所示时,其晶界面积减小 πr^2 ,晶界能则减小 $\pi r^2 \gamma_b$,从而处于晶界能最小状态,同时此时粒子与晶界是处于力学上平衡的位置。当晶界右移至图 5.60(b)所示的位置时,不但因为晶界面积增大而增加了晶界能,此外在晶界表面张力的作用下,与粒子相接触处晶界还会发生弯曲,以使晶界与粒子表面相垂直。若以 θ 表示与粒子接触处晶界表面张力的作用方向与晶界平衡位置间的夹角,则晶界右移至此位置时,晶界沿其移动方向对粒子所施的拉力为

$$F = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_b \sin \theta = \pi r \gamma_b \sin 2\theta. \quad (5.35)$$

根据牛顿第二定律,此力也等于在晶界移动的相反方向粒子对晶界移动所施的后拉力或约束力,当 $\theta = 45^\circ$ 时此约束力为最大,即

$$F_{\max} = \pi r \gamma_b. \quad (5.36)$$

实际上,由于合金基体均匀分布着许多第二相颗粒,因此,晶界迁移能力及其所决定的晶粒长大速度,不仅与分散相粒子的尺寸有关,而且单位体积中第二相粒子的数量也具有重要影响。通常,在第二相颗粒所占体积分数一定的条件下,颗粒愈细,其数量愈多,则晶界迁移所受到的阻力也愈大,故晶粒长大速度随第二相颗粒的细化而减小。当晶界能所提供的晶界迁移驱动力正好与分散相粒子对晶界迁移所施加的阻力相等时,晶粒的正常长大即行停止。此时的晶粒平均直径称为极根的晶粒平均直径 \bar{D}_{\min} 。经分析与推导,可存在关系式:

$$\bar{D}_{\min} = \frac{4r}{3\varphi}, \quad (5.37)$$

式中, φ 为单位体积合金中分散相粒子所占的体积分数。可见,当 φ 一定时,粒子的尺寸愈小,极限平均晶粒尺寸也愈小。

c. 晶粒间的位向差 实验表明,相邻晶粒间的位向差对晶界的迁移有很大影响。当晶界两侧的晶粒位向较为接近或具有孪晶位向时,晶界迁移速度很小。但若晶粒间具有大角晶界的位向差时,则由于晶界能和扩散系数相应增大,因而其晶界的迁移速度也随之加快。

d. 杂质与微量合金元素 图 5.61 所示为微量 Sn 在高纯 Pb 中对 300°C 时晶界迁移速度

的影响。从中可见,当 Sn 在纯 Pb 中由小于 1×10^{-6} 增加到 60×10^{-6} 时,一般晶界的迁移速度降低约 4 个数量级。通常认为,由于微量杂质原子与晶界的交互作用及其在晶界区域的吸附,形成了一种阻碍晶界迁移的“气团”(如Cottrell气团对位错运动的钉扎),从而随着杂质含量的增加,显著降低了晶界的迁移速度。但是,如图中虚线所示,微量杂质原子对某些具有特殊位向差的晶界迁移速度影响较小,这可能与该类晶界结构中的点阵重合性较高,从而不利于杂质原子的吸附有关。

2. 异常晶粒长大(二次再结晶)

异常晶粒长大又称不连续晶粒长大或二次再结晶,是一种特殊的晶粒长大现象。

发生异常晶粒长大的基本条件是正常晶粒长大过程被分散相微粒、织构或表面的热蚀沟等所强烈阻碍。当晶粒细小的一次再结晶组织被继续加热时,上述阻碍正常晶粒长大的因素一旦开始消除时,少数特殊晶界将迅速迁移,这些晶粒一旦长到超过它周围的晶粒时,由于大晶粒的晶界总是凹向外侧的,因而晶界总是向外迁移而扩大,结果它就愈长愈大,直至互相接触为止,形成二次再结晶。因此,二次再结晶的驱动力是来自界面能的降低,而不是来自应变能。它不是靠重新产生新的晶核,而是以一次再结晶后的某些特殊晶粒作为基础而长大的。图 5.62 为纯的和含少量的 MnS 的 Fe-3Si 合金(变形度为 50%)于不同温度退火 1h 后晶粒尺寸的变化。二次再结晶的某些特征可从图中清楚看到。

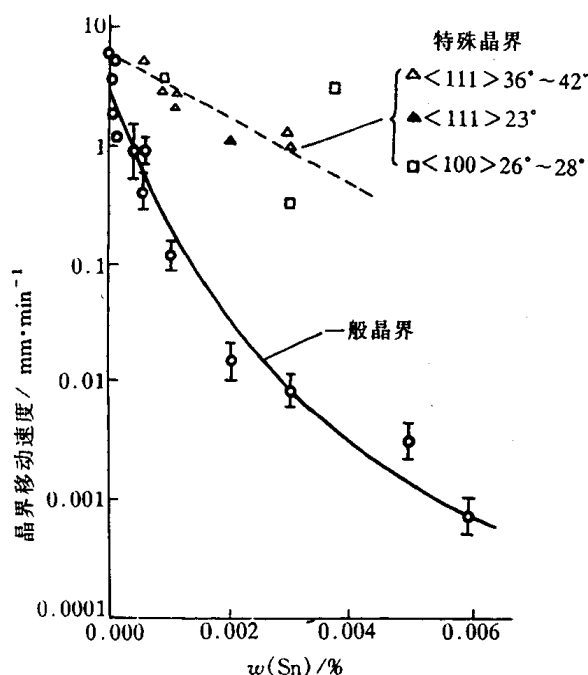


图 5.61 300℃时,微量锡对区域提纯的高纯铅的晶界移动速度的影响

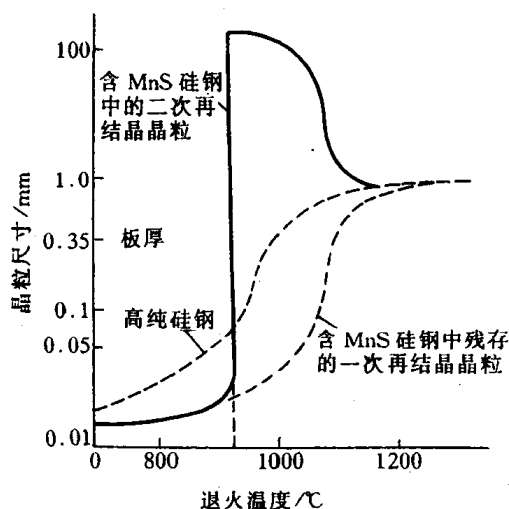


图 5.62 纯的和含 MnS 的 Fe-3Si 合金(冷轧到 0.35mm 厚, $\epsilon = 50\%$)在不同温度退火 1h 的晶粒尺寸

5.3.5 再结晶组织与退火孪晶

1. 再结晶组织

通常具有变形组织的金属经再结晶后的新晶粒若仍具有择优取向,称为再结晶组织。

再结晶组织与原变形组织之间可存在以下三种情况:(1)与原有的组织相一致;(2)原有组织消失而代之以新的组织;(3)原有组织消失不再形成新的组织。

关于再结晶组织的形成机制,有两种主要的理论:定向生长理论与定向形核理论。

定向生长理论认为:一次再结晶过程中形成了各种位向的晶核,但只有某些具有特殊位向的晶核才可能迅速向变形基体中长大,即形成了再结晶组织。当基体存在变形组织时,其中大多数晶粒取向是相近的,晶粒不易长大,而某些与变形组织呈特殊位向关系的再结晶晶核,其晶界则具有很高的迁移速度,故发生择优生长,并通过逐渐吞食其周围变形基体达到互相接触,形成与原变形组织取向不同的再结晶组织。

定向形核理论认为:当变形量较大的金属组织存在变形组织时,由于各亚晶的位向相近,而使再结晶形核具有择优取向,并经长大形成与原有组织相一致的再结晶组织。

许多研究工作表明,定向生长理论较为接近实际情况,有人还提出了定向形核加择优生长的综合理论更符合实际。表 5.10 列出了一些金属及合金的再结晶组织。

2. 退火孪晶

某些面心立方金属和合金如铜及铜合金,镍及镍合金和奥氏体不锈钢等冷变形后经再结晶退火后,其晶粒中会出现图 5.63 所示的退火孪晶。图中的 A, B, C 代表三种典型的退火孪晶形态: A 为晶界交角处的退火孪晶; B 为贯穿晶粒的完整退火孪晶; C 为一端终止于晶内的不完整退火孪晶。孪晶带两侧互相平行的孪晶界属于共格的孪晶界,由(111)组成;孪晶带在晶粒内终止处的孪晶界,以及共格孪晶界的台阶处均属于非共格的孪晶界。

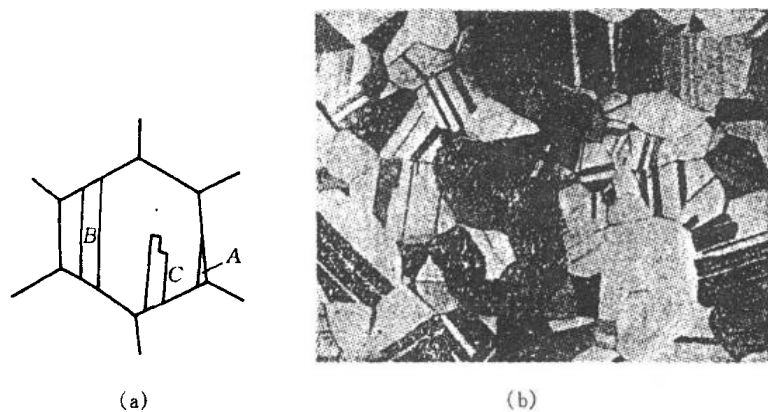


图 5.63 退火孪晶
(a) 示意图 (b) 纯铜的退火孪晶

表 5.10 一些金属及合金的再结晶组织

冷拔线材的再结晶组织	
面心立方金属	$\langle 111 \rangle + \langle \bar{1}00 \rangle$; 以及 $\langle 112 \rangle$
体心立方金属	$\langle 110 \rangle$
密排六方金属:	
Be	$\langle 11\bar{1}0 \rangle$
Ti, Zr	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
冷轧板材的再结晶组织	
面心立方金属:	
Al, Au, Cu, Cu-Ni, Ni, Fe-Cu-Ni, Ni-Fe, Th	$\{100\} \langle 001 \rangle$
Ag, Ag-30% Au, Ag-1% Zn, Cu-5%~39% Zn, Cu-1%~5% Sn, Cu-0.5% Be, Cu-0.5% Cd, Cu-0.05% P, Cu-10% Fe	$\{113\} \langle 211 \rangle$
体心立方金属:	
Mo	与变形组织相同
Fe, Fe-Si, V	$\{111\} \langle 211 \rangle$; 以及 $\{001\} + \{112\}$ 且 $\langle 110 \rangle$ 与轧制方向呈 15° 角
Fe-Si	经两阶段轧制及退火(高斯法)后 $\{110\} \langle 001 \rangle$; 以及经 高温($>1100^\circ\text{C}$)退火后 $\{110\} \langle 001 \rangle$, $\{100\} \langle 001 \rangle$
Ta	$\{111\} \langle 211 \rangle$
W, $<1800^\circ\text{C}$	与变形组织相同
W, $>1800^\circ\text{C}$	$\{001\}$ 且 $\langle 110 \rangle$ 与轧制方向呈 12° 角
密排六方金属	与变形组织相同

在面心立方晶体中形成退火孪晶需在 $\{111\}$ 面的堆垛次序中发生层错, 即由正常堆垛顺序 $ABCABC \cdots$ 改变为 $ABC\bar{B}ACBACBAC\bar{B}ABC \cdots$ 如图 5.64 所示, 其中 \bar{C} 和 \bar{B} 两面为共格孪晶界面, 其间的晶体则构成一退火孪晶带。

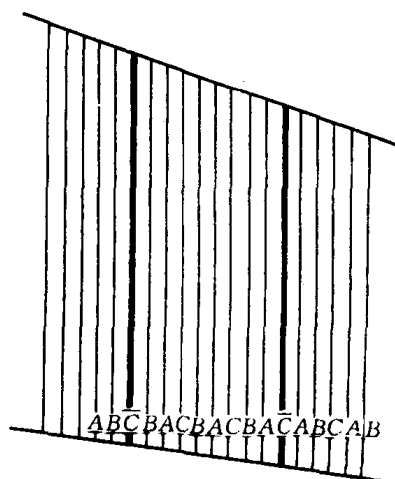


图 5.64 面心立方结构的金属形成退火孪晶时 $\{111\}$ 面的堆垛次序

关于退火孪晶的形成机制,一般认为退火孪晶是在晶粒生长过程中形成的。如图 5.65 所示,当晶粒通过晶界移动而生长时,原子层在晶界角处(111)面上的堆垛顺序偶然错堆,就会出现一共格的孪晶界并随之而在晶界角处形成退火孪晶,这种退火孪晶通过大角度晶界的移动而长大。在长大过程中,如果原子在(111)表面再次发生错堆而恢复原来的堆垛顺序,则又形成第二个共格孪晶界,构成了孪晶带。同样,形成退火孪晶必须满足能量条件,层错能低的晶体容易形成退火孪晶。

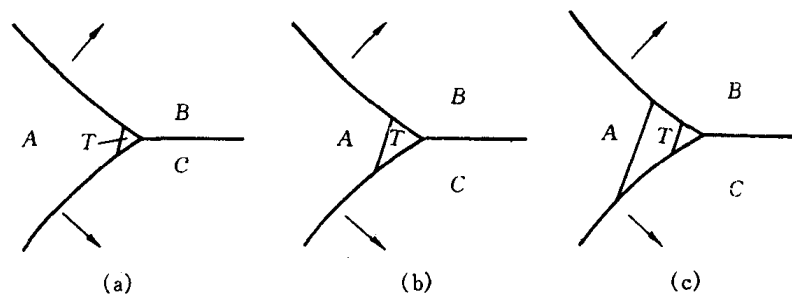


图 5.65 晶粒生长时晶界角处退火孪晶的形成及其长大

5.4 高聚物的塑性变形

高分子材料受力时,它也显示出弹性和塑性的变形行为,其总应变为

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_v \quad (5.38)$$

弹性变形 ϵ_e 由两种机制组成,即链内部键的拉伸和畸变,以及整个链段的可回复运动,而且在 5.1 节中指出高分子材料显示出独特的高弹性和粘弹性的特点。

聚合物的塑性变形 ϵ_v 是靠粘性流动而不是靠滑移产生的。当聚合物中的链彼此相对滑动时,就产生粘性流动。当外力去除时,这些链停留在新的位置上,聚合物就产生塑性变形。

聚合物产生塑性变形的难易程度与该材料的粘度有关。如图 5.66 所示,粘度 η 可表示为

$$\eta = \frac{\tau}{\Delta v / \Delta x} \quad (5.39)$$

式中, τ 为使链滑动的切应力;而 $\Delta v / \Delta x$ 则代表链的位移。如果粘度高,就要施加大的应力才能产生所要求的位移。因此,高粘度聚合物的粘性变形小。

应力-应变试验是一种常用的研究玻璃态高分子的力学试验。从应力-应变曲线上可以获得模量、屈服强度、断裂强度和断裂伸长率等一些评价材料性能的重要的特征参数。不同高分子具有不同的应力-应变曲线,典型的应力-应变曲线见图 5.67 所示。曲线 A 是脆性高分子的应力-应变特性,它在材料出现屈服之前发生断裂,是脆性断裂。在这种情况下,材料断裂前只发生很小的变形;曲线 B 是塑性材料的应力-应变行为,它在开始时是弹性变形,然后出现了一个转折点,即屈服点,最后进入塑性变形区域,材料呈现塑性行为。此时若除去应力,材料不再恢复原样,而留有永久变形;曲线 C 是弹性体的应力-应变曲线。

很多高分子材料在塑性变形时往往会出现均匀形变的不稳定性。在试样某个部位的应变

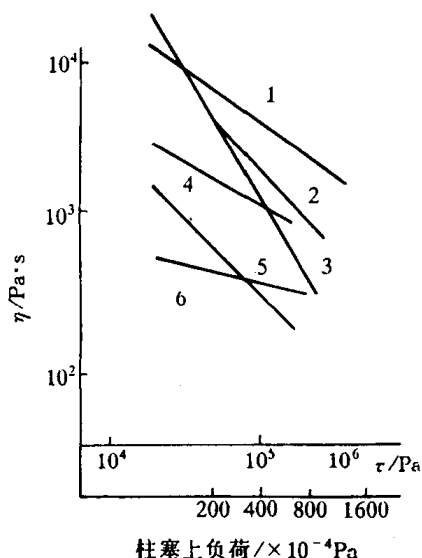


图 5.66 表观粘度与切应力的关系
 1—聚碳酸酯(280℃) 2—聚乙烯(200℃)
 3—聚甲醛(200℃) 4—聚甲基丙烯酸甲酯(200℃)
 5—醋酸纤维(180℃) 6—尼龙(230℃)

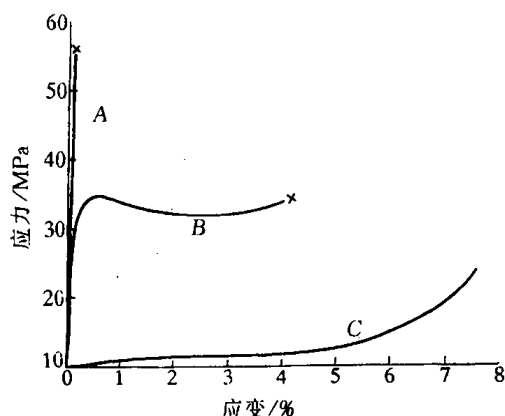


图 5.67 应力-应变行为
 A—脆性高分子 B—塑性高分子 C—弹性体

比试样整体的应变增加得更加迅速,使本来均匀的形变变成了不均匀的形变,呈现出各种塑性不稳定性,最常见的和最重要的是拉伸试验中细颈的形成。图 5.68 是典型的结晶高分子在单向拉伸时的应力-应变曲线。整个曲线可分为 3 段,第一段应力随应变线性地增加,试样被均匀地拉长,伸长率可达百分之几到百分之十几。过了屈服点后,开始进入第二阶段,试样的截面突然变得不均匀,出现一个或几个细颈。在第二阶段,细颈与非细颈部分的截面积分别维持不变,而细颈部分不断扩展,非细颈部分逐渐缩短,直至整个试样完全变细为止。第三阶段是应力随应变的增加而增大直到断裂点。

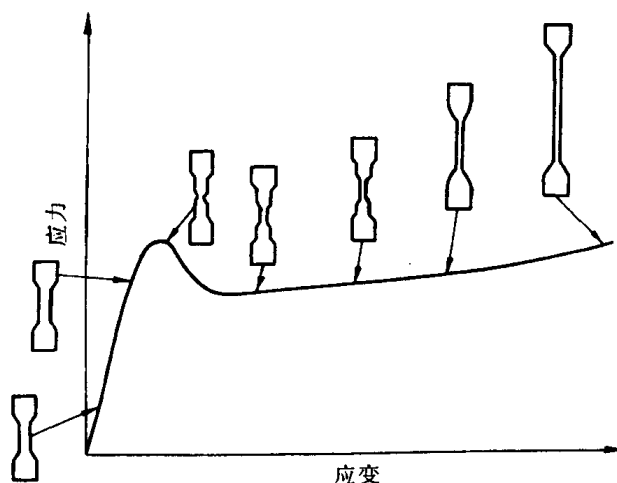


图 5.68 半结晶高分子拉伸过程
 应力-应变曲线及试样外形变化示意图

当结晶高分子受拉发生形变时,晶体之间的非晶部分首先发生形变。所以在施加张力的条件下,观察片晶和片晶间的无定形区域的相互作用,能很好地解释塑性变形的机理。这个过

程分为几个步骤。示意图见图 5.69。

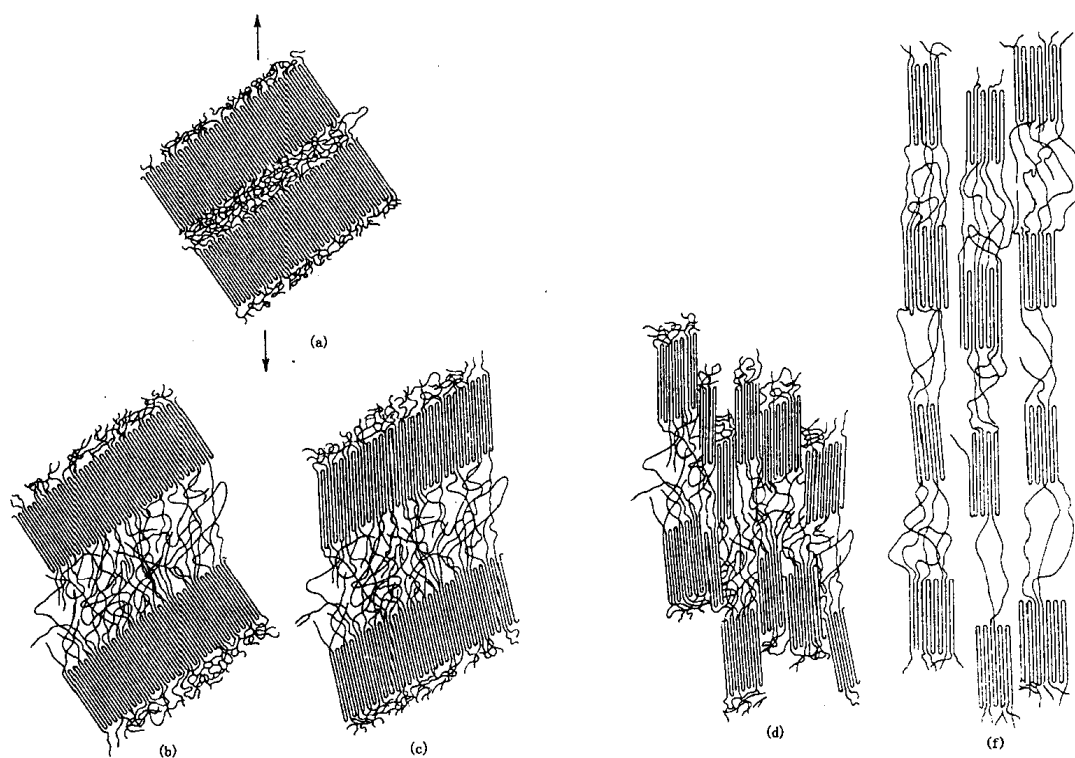


图 5.69 半结晶高分子的变形步骤

(a) 在变形之前两邻近折叠链片晶及片晶间无定型区

(b) 在变形的第一阶段无定型系带链的伸展 (c) 在第二阶段折叠链片晶的倾斜

(d) 在第三阶段晶体链段的分离 (e) 在最后变形阶段晶体和系带链沿着拉伸轴方向取向。

第 6 章 单组元相图及纯晶体的凝固

由一种元素或化合物构成的晶体称为单组元晶体或纯晶体,该体系称为单元系。对于纯晶体材料而言,随着温度和压力的变化,材料的组成相随之而变化。从一种相到另一种相的转变称为相变,由液相至固相的转变称为凝固,如果凝固后的固体是晶体,则又可称之为结晶。而由不同固相之间的转变称为固态相变,这些相变的规律可借助相图直观简明地表示出来。单元系相图表示了在热力学平衡条件下所存在的相与温度和压力之间的对应关系,理解这些关系有助于预测材料的性能。本章将从相平衡的热力学条件出发来理解相图中相平衡的变化规律。在这基础上,进一步讨论纯晶体的凝固热力学和动力学问题,以及内外因素对晶体生长形态的影响,鉴于单组元高分子(均聚物)的某些特殊性,本章专列一节“高分子的结晶特征”。

6.1 单元系相变的热力学及相平衡

6.1.1 相平衡条件和相律

组成一个体系的基本单元,例如单质(元素)和化合物,称为组元。体系中具有相同物理与化学性质的,且与其他部分以界面分开的均匀部分称为相。通常把具有 n 个组元都是独立的体系称为 n 元系,组元数为一的体系称为单元系。本节将首先讨论多元系的相平衡热力学条件,然后讨论单元系相图的特点和相平衡。

设有一个多元系,含组元 1 为 n_1 摩尔,组元 2 为 n_2 摩尔……各组元物质的量的变动会引起体系性质的变化。吉布斯(Gibbs)自由能 G 是温度 T 、压力 P ,以及各组元物质的量 n_1, n_2, \dots 的函数,即

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)。$$

进行微分后,整理可得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (6.1)$$

式中, S 和 V 分别为体系的总熵和总体积。右边最后一项 $\sum \mu_i dn_i$ 表示由组元物质的量改变而引起体系自由能的变化。式中 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ 是组元 i 的偏摩尔自由能,称为组元 i 的化学势,它代表体系内物质传输的驱动力。如果某组元在各相中的化学势相等,就没有物质的传输,体系处于平衡状态。多元系的相平衡条件可以推导如下:

设体系由组元 1, 2, ……组成, 包含有 α, β, \dots 相, 对每个相自由能的微分式可写成:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots$$

……

在等温等压条件下,上面各式可简化为:

$$\begin{aligned}dG^{\alpha} &= \mu_1^{\alpha}dn_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha}dn_2^{\alpha} + \cdots \\dG^{\beta} &= \mu_1^{\beta}dn_1^{\beta} + \mu_2^{\beta}dn_2^{\beta} + \cdots \\&\dots\dots\end{aligned}$$

如果体系中只有 α 和 β 两相,当极少量 (dn_2) 的组元 2 从 α 相转移到 β 相中,以 dG^{α} 和 dG^{β} 分别代表此时 α 和 β 相的自由能变化,则引起的总自由能变化为:

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta}.$$

由于 $-dn_2^{\alpha} = dn_2^{\beta}$,故

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_2^{\alpha}dn_2^{\alpha} + \mu_2^{\beta}dn_2^{\beta} = (\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha})dn_2^{\beta}.$$

因此,组元 2 从 α 相自发地转移到 β 相的条件为 $\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha} < 0$,即 $\mu_2^{\alpha} > \mu_2^{\beta}$,此时 $dG < 0$ 。而当 $\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$ 时, α 相和 β 相处于平衡,即 $dG = 0$ 。

同理,其他组元也属同样的情况。因此,多元系的相平衡条件可普遍地写成:

$$\begin{aligned}\mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = \cdots = \mu_1^P, \\ \mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} = \cdots = \mu_2^P, \\ &\dots\dots \\ \mu_C^{\alpha} &= \mu_C^{\beta} = \mu_C^{\gamma} = \cdots = \mu_C^P.\end{aligned}\tag{6.2}$$

即,处于平衡状态下的多相(P 个相)体系,每个组元(共有 C 个组元)在各相中的化学势都必须彼此相等。

从上述相平衡条件可知,处于平衡状态的多元系中可能存在的相数将有一定的限制。这种限制可用吉布斯相律表示之:

$$f = C - P + 2,\tag{6.3}$$

式中, f 为体系的自由度数,它是指不影响体系平衡状态的独立可变参数(如温度、压力、浓度等)的数目; C 为体系的组元数; P 为相数。相律的推导如下:

设有一个平衡的多相体系,相数为 P ,组元数为 C 。如果系统的状态不受电场、重力场等外力场的影响,那么对于每个相来说,独立可变因素只是温度、压力和其成分(所含各组元的浓度)。确定每个相的成分,需要确定 $(C-1)$ 个组元浓度,因为 C 个组元浓度之和为 100%。现有 P 个相,故有 $P(C-1)$ 个浓度变量。在平衡条件下各相处于同样的温度和压力 2 个变量,所以描述整个体系的状态有 $P(C-1) + 2$ 个变量。然而这些变量并不都是彼此独立的,由 (6.2) 式可有 $C(P-1)$ 个方程式。这些方程式表明各化学势彼此之间的关系,而化学势是浓度的函数,所以用来确定体系状态的那些变量中,有 $C(P-1)$ 个浓度变量不能独立变化,这样,整个系统的自由度数应为

$$f = [P(C-1) + 2] - C(P-1) = C - P + 2.$$

对于不含气相的凝聚体系,压力在通常范围的变化对平衡的影响极小,一般可认为是常量。因此相律可写成下列形式:

$$f = C - P + 1.\tag{6.4}$$

相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数及温度、压力之间的关系,对分析和研究相图有重要的指导作用。

6.1.2 单元系相图

单元系相图是通过几何图形描述由单一组元构成的体系在不同温度和压力条件下所可能

存在的相及多相的平衡。现以水为例说明单元系相图的表示和测定方法。

水可以以气态(水气)、液态(水)和固态(冰)的形式存在。绘制水的相图,首先在不同温度和压力条件下,测出水—汽、冰—汽和水—冰两相平衡时相应的温度和压力,然后,通常以温度为横坐标,压力为纵坐标作图,把每一个数据都在图上标出一个点,再将这些点连接起来,得到如图 6.1(a)所示的 H_2O 相图。根据相律

$$f = C - P + 2 = 3 - P。$$

由于 $f \geq 0$, 所以 $P \leq 3$, 故在温度和压力这两个外界条件变化下,单元系中最多只能有三相平衡。

图 6.1(a)中有 3 条曲线:水和蒸汽共存的平衡曲线 OC , 冰和水汽共存的平衡曲线 OB , 水与冰共存的平衡曲线 OA 。它们将相图分为 3 个区域:水汽区,水区和冰区。在每个区中只有一相存在,由相律可知,其自由度为 2,表示在该区内温度和压力的变化不会产生新相。在 OA , OB 和 OC 3 根曲线上,两相平衡(共存), $P = 2$, 故 $f = 1$ 。这表明为了维持两相平衡,温度和压力两个变量中只有一个可独立变化,另一个必须按曲线作相应改变。 OA , OB 和 OC 3 条曲线交于 O 点,它是汽、水、冰三相平衡点。根据相律,此时 $f = 0$, 因此要保此三相共存,温度和压力都不能变动。

如果外界压力保持恒定(例如一个标准大气压),那么单元系相图只要一个温度轴来表示,如水的情况见图 6.1(b)。根据相律,在汽、水、冰的各单相区内($f = 1$),温度可在一定范围内变动。在熔点和沸点处,两相共存, $f = 0$, 故温度不能变动,即相变为恒温过程。

在单元系中,除了可以出现气、液、固三相之间的转变外,某些物质还可能出现固态中的同素异构转变。例如,图 6.2(a)是纯铁相图,其中 $\delta\text{-Fe}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 是体心立方结构,两者点阵常数略有不同,而 $\gamma\text{-Fe}$ 是面心立方结构。图中三个相之间有两条晶型转变线把它们分开。对金属一般只考虑沸点以下的温度范围,同时外界压力通常为一个标准大气压,因此,纯金属相图可用温度轴来表示,见图 6.2(b)。 T_m (1538°C)是纯铁的熔点; A_4 点 (1394°C)是 $\delta\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 的转变点; A_3 点 (912°C)是 $\gamma\text{-Fe}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的转变点; A_2 点 (768°C)是磁性转变点。

除了某些纯金属,如铁等具有同素异构转变之外,在某些化合物中也有类似的转变,称为同分异构转变或多晶型转变。由于化合物结构较金属复杂,因此,更容易出现多晶型转变。例如,全同聚丙烯在不同的结晶温度下,可形成单斜(α 型),六方(β 型)和三方(γ 型)3种晶型。又如在硅酸盐材料中,用途最广,用量最大的 SiO_2 在不同温度和压力下可有 4 种晶体

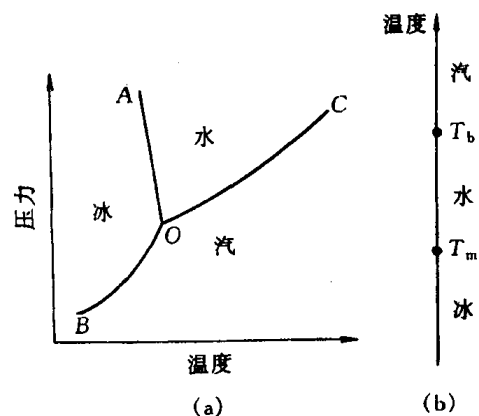


图 6.1 H_2O 的相图
(a) 温度与压力都能变动的情况
(b) 只有温度能变动的情况

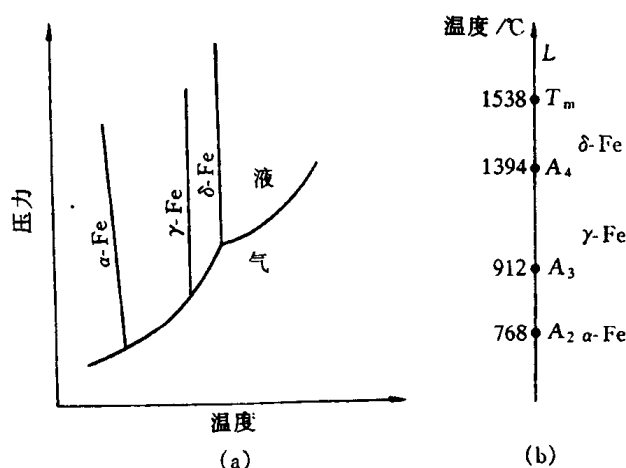


图 6.2 (a) 纯铁的相图(示意图)和
(b) 只有温度变动的情况

结构的出现,即 α -石英, β -石英, β_2 -鳞石英, β -方石英,如图 6.3 所示。

上述相图中的曲线所表示的两相平衡时的温度和压力的定量关系,可由克劳修斯(Clausius)-克拉珀龙(Clapeyron)方程决定,即

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V_m}, \quad (6.5)$$

式中, ΔH 为相变潜热; ΔV_m 为摩尔体积变化; T 是两相平衡温度。多数晶体由液相变为固相或高温固相变为低温固相时,放热和收缩,即 $\Delta H < 0$ 和 $\Delta V_m < 0$, 因此 $\frac{dp}{dT} > 0$, 故相界线的斜率为 E 。但也有少数晶体凝固时或高温相变为低温相时, $\Delta H < 0$, 而 $\Delta V_m > 0$,

得 $\frac{dp}{dT} < 0$, 则相界线的斜率为负,例如图 6.1(a) 中水和冰的相界线(AO)和图 6.2(a)中 γ -Fe 和 α -Fe 的相界线斜率均为负。对于固态中的同素(分)异构转变,由于 ΔV_m 常很小,所以固相线通常几乎是垂直的,见图 6.2 和图 6.3。

上述讨论的是平衡相之间的转变图,但有些物质的相之间达到平衡有时需要很长时间,稳定相形成速度甚慢,因而会在稳定相形成前,先形成自由能较稳定相高的亚稳相,这称为奥斯特瓦尔德(Ostwald)阶段。例如图 6.3 所示的 SiO_2 相图,在一个标准大气压时, α -石英 $\rightleftharpoons \beta$ -石英在 573°C 转变能较快进行,而且是可逆的,但图中示出的其他相变却是缓慢的,不可逆的,其原因是前者是位移型转变,后者是重建型转变。为实际应用方便,有时可扩充相图,使其同时

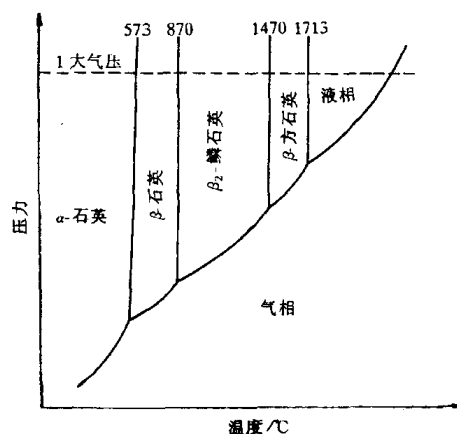


图 6.3 SiO_2 相平衡图

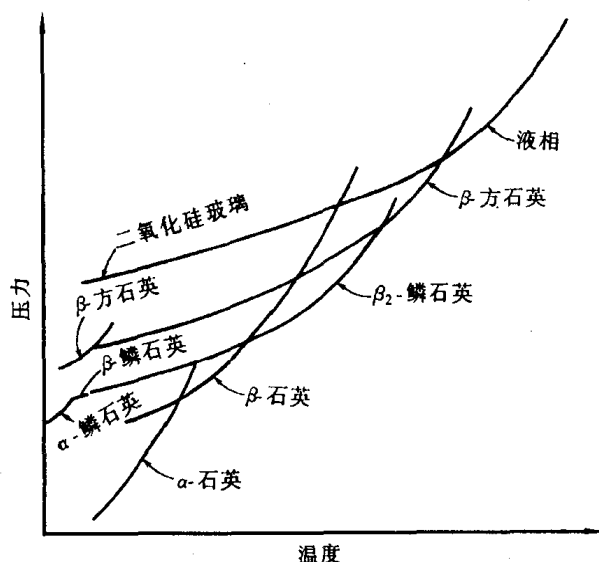
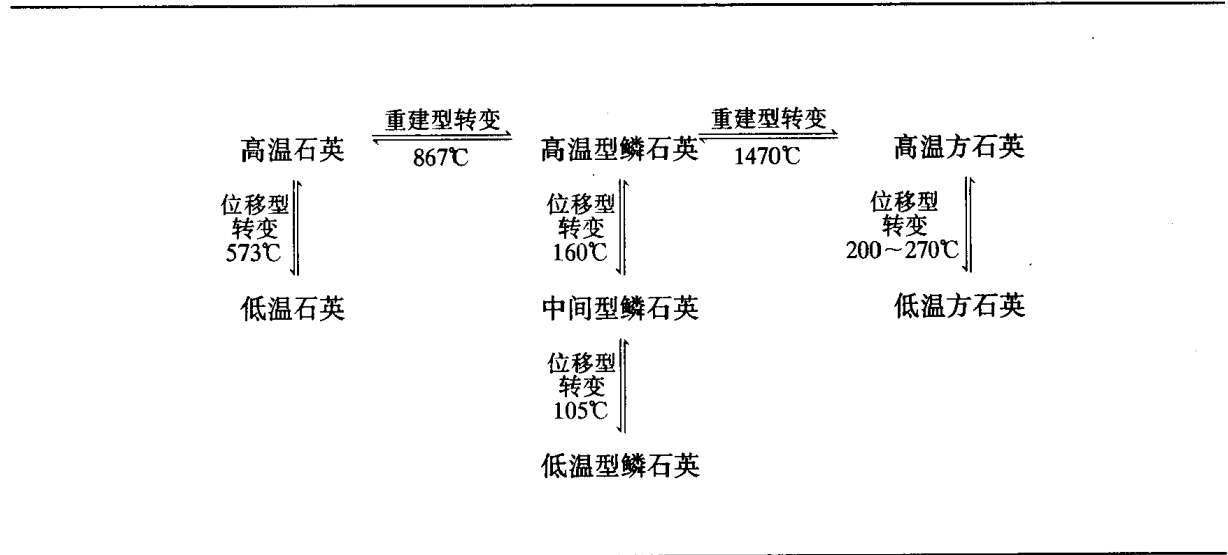


图 6.4 包含在 SiO_2 系统中出现亚稳相的相图

包含可能出现的亚稳型二氧化硅,如图 6.4 所示,这样就不是平衡相图了。表 6.1 列出了 SiO_2 中可能出现的多晶型转变。室温下的稳定晶型是低温型石英,它在 573°C 通过位移型转变成

高温型石英。在 867℃ 通过重建型转变缓慢地变成稳定的高温型磷石英；直至 1470℃，高温型磷石英又一次通过重建型转变成为高温方石英。从高温冷却下来时，方石英和磷石英会通过位移型转变形成亚稳相：高温型方石英在 200~270℃ 时转变为低温型方石英；高温型磷石英在 160℃ 时转变成中间型磷石英，后者到 105℃ 再转变成低温型磷石英。

表 6.1 二氧化硅的多晶型转变



6.2 纯晶体的凝固

6.2.1 液态结构

凝固是指物质由液态至固态的转变。因此，了解凝固过程首先应了解液态的结构。由 X 射线衍射对金属的径向分布密度函数的测定表明(见表 6.2)；液体中原子间的平均距离比固体中略大；液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小，通常在 8~11 的范围内。上述两点均导致熔化时体积略为增加，但对非密排结构的晶体如 Sb, Bi, Ga, Ge 等，则液态时配全数反而增大，故熔化时体积略为收缩。除此以外，液态结构的最重要特征是原子排列为长程无序，短程有序，并且短程有序原子集团不是固定不变的，它是一种此消彼长，瞬息万变，尺寸不稳定的结构，这种现象称为结构起伏，这有别于晶体的长程有序的稳定结构。

表 6.2 由衍射分析得到的液体和固体结构数据的比较

金 属	液 体		固 体	
	原子间距/nm	配位数	原子间距/nm	配位数
Al	0.296	10~11	0.286	12
Zn	0.294	11	0.265	6
			0.294	6
Cd	0.306	8	0.297	6
			0.330	6
Au	0.286	11	0.288	12

6.2.2 晶体凝固的热力学条件

晶体的凝固通常在常压下进行,从相律可知,在纯晶体凝固过程中,液固两相处于共存,自由度等于零,故温度不变。按热力学第二定律,在等温等压下,过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。自由能 G 用下式表示:

$$G = H - TS,$$

式中, H 是焓; T 是绝对温度; S 是熵,可推导得

$$dG = Vdp - SdT。$$

在等压时, $dp = 0$,故上式简化为:

$$\frac{dG}{dT} = -S。 \quad (6.6)$$

由于熵 S 恒为正值,所以自由能是随温度增高而减小。

纯晶体的液、固两相的自由能随温度变化规律如图 6.5 所示。由于晶体熔化破坏了晶态原子排列的长程有序,使原子空间几何配置的混乱程度增加,因而增加了组态熵;同时,原子振动振幅增大,振动熵也略有增加,这就导致液态熵 S_L 大于固态熵 S_S ,即液相的自由能随温度变化曲线的斜率较大。这样,两条斜率不同的曲线必然相交于一点,该点表示液、固两相的自由能相等,故两相处于平衡而共存,此温度即为理论凝固温度,也就是晶体的熔点 T_m 。事实上,在此两相共存温度,既不能完全结晶,也不能完全熔化,要发生结晶则体系必须降至低于 T_m 温度,而发生熔化则必须高于 T_m 。

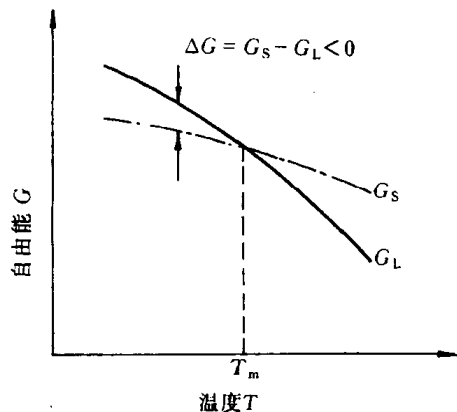


图 6.5 自由能随温度变化的示意图

在一定温度下,从一相转变为另一相的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S。$$

令液相到固相转变的单位体积自由能变化为 ΔG_V ,则

$$\Delta G_V = G_S - G_L,$$

式中 G_S, G_L 分别为固相和液相单位体积自由能,由 $G = H - TS$,可得

$$\Delta G_V = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L)。 \quad (6.7)$$

由于恒压下

$$\Delta H_p = H_L - H_S = L_m, \quad (6.8)$$

$$\Delta S_m = S_L - S_S = \frac{L_m}{T_m}, \quad (6.9)$$

式中, L_m 是熔化热,表示固相转变为液相时,体系向环境吸热,定义为正值; ΔS_m 为固体的熔化熵,它主要反映固体转变成液体时组态熵的增加,可从熔化热与熔点的比值求得。

将(6.8)和(6.9)式代入(6.7)式整理后,为

$$\Delta G_V = \frac{-L_m\Delta T}{T_m}, \quad (6.10)$$

式中, $\Delta T = T_m - T$, 是熔点 T_m 与实际凝固温度 T 之差。由上式可知, 要使 $\Delta G_V < 0$, 必须使 $\Delta T > 0$, 即 $T < T_m$, 故 ΔT 称为过冷度。晶体凝固的热力学条件表明, 实际凝固温度应低于熔点 T_m , 即需要有过冷度。

6.2.3 形核

晶体的凝固是通过形核与长大两个过程进行的, 即固相核心的形成与晶核生长至液相耗尽为止。形核方式可以分为两类:

(1) 均匀形核: 新相晶核是在母相中均匀地生成的, 即晶核由液相中的一些原子团直接形成, 不受杂质粒子或外表面的影响;

(2) 非均匀(异质)形核: 新相优先在母相中存在的异质处形核, 即依附于液相中的杂质或外来表面形核。

在实际熔液中不可避免地存在杂质和外表面(例如容器表面), 因而其凝固方式主要是非均匀形核。但是, 非均匀形核的基本原理是建立在均匀形核的基础上的, 因而先讨论均匀形核。

1. 均匀形核

a. 晶核形成时的能量变化和临界晶核 晶体熔化后的液态结构从长程来说是无序的, 而在短程范围内却存在着不稳定的, 接近于有序的原子集团(尤其是温度接近熔点时)。由于液体中原子热运动较为强烈, 在其平衡位置停留时间甚短, 故这种局部有序排列的原子集团此消彼长, 即前述的结构起伏或称相起伏。当温度降到熔点以下, 在液相中时聚时散的短程有序原子集团, 就可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚, 其中的原子呈现晶态的规则排列, 而其外层原子与液体中不规则排列的原子相接触而构成界面。因此, 当过冷液体中出现晶胚时, 一方面由于在这个区域中原子由液态的聚集状态转变为晶态的排列状态, 使体系内的自由能降低 ($\Delta G_V < 0$), 这是相变的驱动力; 另一方面, 由于晶胚构成新的表面, 又会引起表面自由能的增加, 这构成相变的阻力。在液-固相变中, 晶胚形成时的体积应变能可在液相中完全释放掉, 故在凝固中不考虑这项阻力。但在固-固相变中, 体积应变能这一项是不可忽略的。假定晶胚为球形, 半径为 r , 当过冷液中出现一个晶胚时, 总的自由能变化 ΔG 应为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (6.11)$$

式中, σ 为比表面能, 可用表面张力表示。

在一定温度下, ΔG_V 和 σ 是确定值, 所以 ΔG 是 r 的函数。 ΔG 随 r 变化的曲线如图 6.6 所示。由图可知, ΔG 在半径为 r^* 时达到最大值。当晶胚的 $r < r^*$ 时, 则其长大将导致体系自由能的增加, 故这种尺寸晶胚不稳定, 难以长大, 最终熔化而消失。当 $r \geq r^*$ 时, 晶胚的长大使体系自由能降低, 这些晶胚就成为稳定的晶核。因此, 半径为 r^* 的晶核称为临界晶核, 而 r^* 称为临界半径。由此可见, 在过冷液体 ($T < T_m$) 中, 不是所有晶胚都能成为稳定的晶核, 只有达到临界半径的晶胚时才能实现。临界半径 r^* 可通过求极值得到。由 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 求得

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}. \quad (6.12)$$

将(6.10)式代入(6.12)式, 得

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (6.13)$$

由(6.10)式可知, ΔG_V 与过冷度相关。由于 σ 随温度的变化较小, 可视为定值, 所以由(6.13)式可知, 临界半径由过冷度 ΔT 决定, 过冷度越大, 临界半径 r^* 越小, 则形核的几率增大, 晶核的数目增多。当液相处于熔点 T_m 时, 即 $\Delta T = 0$, 由上式得 $r^* = \infty$, 故任何晶胚都不能成为晶核, 凝固不能发生。

将(6.12)式代入(6.11)式, 则得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (6.14)$$

再将(6.10)式代入上式, 得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2}, \quad (6.15)$$

式中, ΔG^* 为形成临界晶核所需的功, 简称形核功, 它与 $(\Delta T)^2$ 成反比, 过冷度越大, 所需的形核功越小。以临界晶核表面积

$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_V^2}$$

代入(6.14)式, 则得

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \sigma. \quad (6.16)$$

由此可见, 形成临界晶核时自由能仍是增高的 ($\Delta G^* > 0$), 其增值相当于其表面能的 $1/3$, 即液、固之间的体积自由能差值只能补偿形成临界晶核表面所需能量的 $2/3$, 而不足的 $1/3$ 则需依靠液相中存在的能量起伏来补充。能量起伏是指体系中每个微小体积所实际具有的能量会偏离体系平均能量水平而瞬时涨落的现象。

由以上的分析可以得出, 液相必须处于一定的过冷条件时方能结晶, 而液体中客观存在的结构起伏和能量起伏是促成均匀形核的必要因素。

b. 形核率 当温度低于 T_m 时, 单位体积液体内在单位时间所形成的晶核数(形核率)受两个因素的控制, 即形核功因子 $\left(\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\right)$ 和原子扩散的几率因子 $\left(\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)\right)$ 。因此形核率为

$$N = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (6.17)$$

式中, K 为比例常数; ΔG^* 为形核功; Q 为原子越过液、固相界面的扩散激活能; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。形核率与过冷度之间的关系

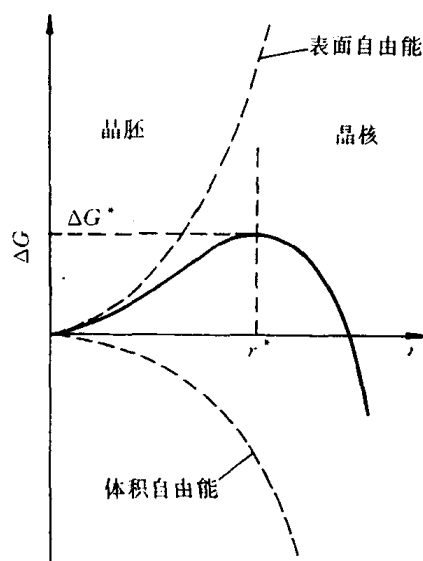


图 6.6 ΔG 随 r 的变化曲线示意图

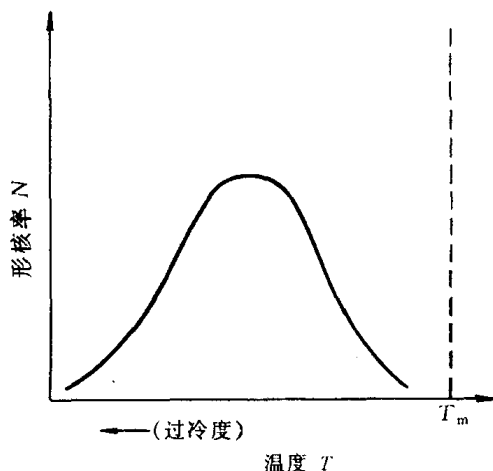


图 6.7 形核率与温度的关系

如图 6.7 所示。图中出现峰值,其原因是在过冷度较小时,形核率主要受形核率因子控制,随着过冷度增加,所需的临界形核半径减小,因此形核率迅速增加,并达到最高值;随后当过冷度继续增大时,尽管所需的临界晶核半径继续减小,但由于原子在较低温度下难于扩散,此时,形核率受扩散的几率因子所控制,即过峰值后,随温度的降低,形核率随之减小。

对于易流动液体来说,形核率随温度下降至某值 T^* 突然显著增大,此温度 T^* 可视为均匀形核的有效形核温度。随过冷度增加,形核率继续增大,未达图 6.7 中的峰值前,结晶已完毕。从多种易流动液体的结晶实验研究结果(见表 6.3)表明,对大多数液体观察到均匀形核在相对过冷度 $\Delta T^*/T_m$ 为 0.15 至 0.25 之间,其中 $\Delta T^* = T_m - T^*$,或者说有效形核过冷度 $\Delta T^* \approx 0.2T_m$ (T_m 用绝对温度表示),见图 6.8。

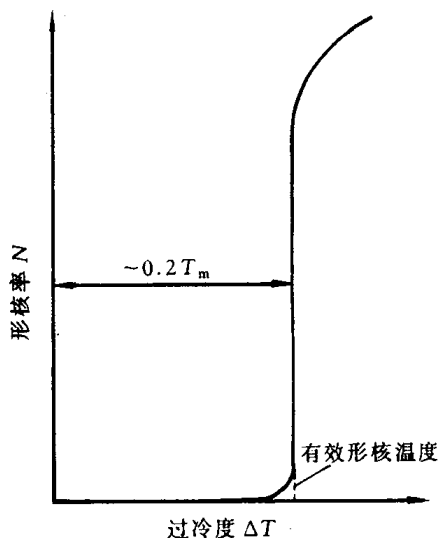


图 6.8 金属的形核率 N 与过冷度 ΔT 的关系

表 6.3 实验的成核温度

	T_m / K	T^* / K	$\Delta T^* / T_m$
汞	234.3	176.3	0.247
锡	505.7	400.7	0.208
铅	600.7	520.7	0.133
铝	931.7	801.7	0.140
锕	1231.7	1004.7	0.184
银	1233.7	1006.7	0.184
金	1336	1106	0.172
铜	1356	1120	0.174
铁	1803	1508	0.164
铂	2043	1673	0.181
三氟化硼	144.5	126.7	0.123
二氧化硫	197.6	164.6	0.167
CCl_4	250.2	200.2 ± 2	0.202
H_2O	273.2	273.7 ± 1	0.148
C_5H_5	278.4	208.2 ± 2	0.252
萘	353.1	258.7 ± 1	0.267
LiF	1121	889	0.21
NaF	1265	984	0.22
NaCl	1074	905	0.16
KCl	1045	874	0.16
KBr	1013	845	0.17
KI	958	799	0.15
RbCl	988	832	0.16
CsCl	918	766	0.17

注: T_m / K 为熔点; T^* / K 为液体可过冷的最低温度; $\Delta T^* / T_m$ 为折算温度单位的最大过冷度。注意 $\Delta T^* / T_m$ 接近常数。

对于高粘滞性的液体,均匀形核速率很小,以致常常不存在有效形核温度。

均匀形核所需的过冷度很大,下面以铜为例,进一步计算形核时临界晶核中的原子数。已知纯铜的凝固温度 $T_m = 1356\text{K}$, $\Delta T = 236\text{K}$ (见表 6.4), 熔化热 $L_m = 1628 \times 10^6 \text{J/m}^3$, 比表面能 $\sigma = 177 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$, 由(6.13)式可得

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} = \frac{2 \times 177 \times 10^{-3} \times 1356}{1628 \times 10^6 \times 236} = 1.249 \times 10^{-9} \text{m}.$$

铜的点阵常数 $a_0 = 3.615 \times 10^{-10} \text{m}$, 晶胞体积为

$$V_L = (a_0^3) = 4.724 \times 10^{-29} \text{m}^3,$$

而临界晶核的体积为

$$V_c = \frac{4}{3} \pi r^{*3} = 8.157 \times 10^{-27} \text{m}^3,$$

则临界晶核中的晶胞数目为

$$n = \frac{V_c}{V_L} \approx 173.$$

因为铜是面心立方结构,每个晶胞中有 4 个原子,因此,一个临界晶核的原子数目为 692 个原子。上述的计算由于各参数的实验测定的差异略有变化,总之,几百个原子自发地聚合在一起成核的几率很小,故均匀形核的难度较大。

表 6.4 液体金属的最大过冷度及其比表面能

金 属	最大过冷度 /K	比表面能 $\sigma/(\times 10^{-3} \text{J/m}^2)$	金 属	最大过冷度 /K	比表面能 $\sigma/(\times 10^{-3} \text{J/m}^2)$
Al	195	121	Au	230	132
Mn	308	206	Ga	76	56
Fe	295	204	gE	227	181
Co	330	234	Sn	118	59
Ni	319	255	Sb	135	101
Cu	236	177	Hg	77	28
Pd	332	209	Bi	90	54
Ag	227	126	Pb	80	33
Pt	370	240			

2. 非均匀形核

除非在特殊的试验室条件下,液态金属中不会出现均匀形核。如前所述,液态金属或易流动的化合物均匀形核所需的过冷度很大,约 $0.2T_m$ 。例如纯铁均匀形核时的过冷度达 295°C 。但通常情况下,金属凝固形核的过冷度一般不超过 20°C ,其原因在于非均匀形核,即由于外界因素,如杂质颗粒或铸型内壁等促进了结晶晶核的形成。依附于这些已存在的表面可使形核界面能降低,因而形核可在较小过冷度下发生。

设一晶核 α 在型壁平面 W 上形成,如图 6.9(a)所示,并且 α 是圆球(半径为 r)被 W 平面所截的球冠,故其顶视图为圆,令其半径为 R 。

若晶核形成时体系表面能的变化为 ΔG_S , 则

$$\Delta G_S = A_{\alpha L} \cdot \sigma_{\alpha L} + A_{\alpha W} \cdot \sigma_{\alpha W} - A_{\alpha W} \cdot \sigma_{LW}, \quad (6.18)$$

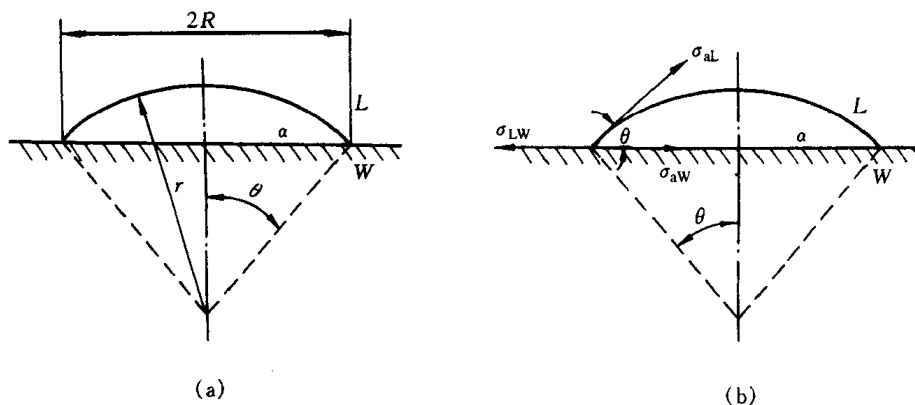


图 6.9 非均匀形核示意图

α 为晶核; L 为液相

式中, $A_{\alpha L}$, $A_{\alpha W}$ 分别为晶核 α 与液相 L 及型壁 W 之间的界面面积; $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\alpha W}$, σ_{LW} 分别为 α - L , α - W , L - W 界面的比表面能(用表面张力表示)。如图 6.9(b) 所示, 在三相交点处, 表面张力应达到平衡:

$$\sigma_{LW} = \sigma_{\alpha L} \cos \theta + \sigma_{\alpha W}, \quad (6.19)$$

式中, θ 为晶核 α 和型壁 W 的接触角。由于

$$A_{\alpha W} = \pi R^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta, \quad (6.20)$$

$$A_{\alpha L} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \quad (6.21)$$

所以把上面 3 式代入(6.18)式, 整理后可得

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= A_{\alpha L} \sigma_{\alpha L} - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta \sigma_{\alpha L} \\ &= (A_{\alpha L} - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta) \sigma_{\alpha L}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

球冠晶核 α 的体积为

$$V_\alpha = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right), \quad (6.23)$$

则 α 晶核由体积引起的自由能变化为

$$\Delta G_t = V_\alpha \Delta G_V = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \Delta G_V. \quad (6.24)$$

晶核形核时体系总的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G_t + \Delta G_S. \quad (6.25)$$

把(6.22)式和(6.24)式代入(6.25)式, 整理可得

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \\ &= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) f(\theta). \end{aligned} \quad (6.26)$$

与均匀形核的(6.11)式比较, 可看出两者仅差与 θ 相关的系数项 $f(\theta)$, 由于对一定的体系, θ 为定值, 故从 $\frac{dG}{dr} = 0$ 可求出非均匀形核时的临界晶核半径 r^* :

$$r^* = - \frac{2\sigma_{\alpha L}}{\Delta G_V}. \quad (6.27)$$

由此可见,非均匀形核时,临界球冠的曲率半径与均匀形核时临界球形晶核的半径公式相同。把(6.27)式代入(6.26)式,得非均匀形核的形核功为

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{het}}^* &= \Delta G_{\text{hom}}^* \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ &= \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta).\end{aligned}\quad (6.28)$$

从图 6.9(b)可以看出, θ 在 $0 \sim 180^\circ$ 之间变化。当 $\theta = 180^\circ$ 时, $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$ (均匀形核的形核功), 型壁(更一般地说是基底)对形核不起作用; 当 $\theta = 0$ 时, 则 $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$, 非均匀形核不需作形核功, 即为完全湿润的情况。在非极端的情况下, θ 为小于 180° 的某值, 故 $f(\theta)$ 必然小于 1, 则

$$\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*,$$

形成非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功, 故过冷度较均匀形核时小。

图 6.10 示意地表明非均匀形核与均匀形核之间的差异。由图可知, 最主要的差异在于其形核功小于均匀形核功, 因而非均匀形核在约为 $0.02 T_m$ 的过冷度时, 形核率已达到最大值。另外, 非均匀形核率由低向高的过渡较为平缓; 达到最大值后, 结晶并未结束, 形核率下降至凝固完毕。这是因为非均匀形核需要合适的“基底”, 随新相晶核的增多而减少, 在“基底”减少到一定程度时, 将使形核率降低。

在杂质和型壁上形核可减少单位体积的表面能, 因而使临界晶核的原子数较均匀形核少。仍以铜为例, 计算其非均匀形核时临界晶核中的原子数。球冠体积为

$$V_{\text{cap}} = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h),$$

式中, h 为球冠高度, 假定取为 $0.2 r$; 而 r 为球冠的曲率半径, 取铜的均匀形核临界半径 r^* 。用前述的方法

可得 $V_{\text{cap}} = 2.284 \times 10^{-28} \text{m}^3$, 而 $V_{\text{cap}}/V_L \approx 5$ 个晶胞, 最终每个临界晶核约有 20 个原子。由此可见, 非均匀形核中临界晶核所需的原子数远小于均匀形核时的原子数, 因此可在较小的过冷度下形核。

6.2.4 晶体长大

形核之后, 晶体长大, 其涉及到长大的形态, 长大方式和长大速率。形态常反映出凝固后晶体的性质, 而长大方式决定了长大速率, 也就是决定结晶动力学的重要因素。

1. 液-固界面的构造

晶体凝固后呈现不同的形状, 如水杨酸苯脂呈现一定晶形长大, 由于它的晶边呈小平面, 称为小平面对称形状, 如图 6.11 所示。硅、锗等晶体也属此类型。而环己烷长成树枝形状, 如图 6.12 所示, 大多金属晶体属此类型, 它不具有一定的晶形, 称非小平面对称形状。

经典理论认为, 晶体长大的形态与液、固两相的界面结构有关。晶体的长大是通过液体中单个

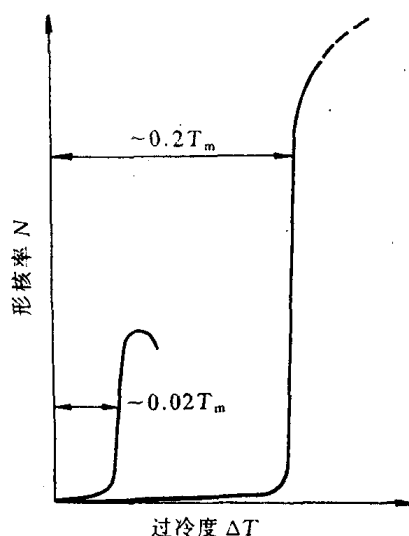


图 6.10 均匀形核率和非均匀形核率随过冷度变化的对比(示意图)

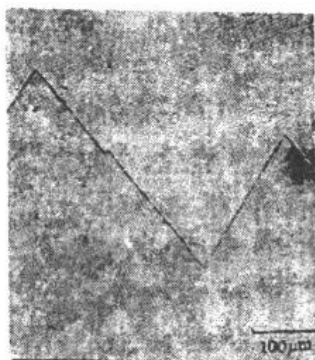


图 6.11 透明水杨酸苯脂
晶体的小面形态 ×60

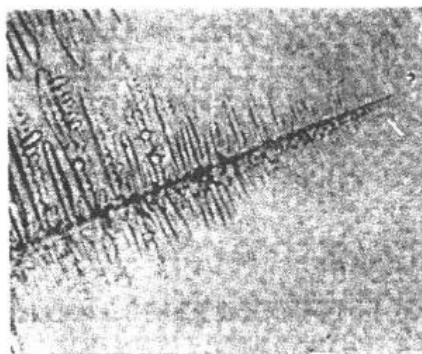


图 6.12 透明环己烷凝固成树枝形晶体 ×60
原子或若干个原子同时依附到晶体的表面上,

并按照晶面原子排列的要求与晶体表面原子结合起来。按原子尺度,把相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两类,如图 6.13 所示。

如图 6.13(a)所示,在光滑界面以上为液相,以下为固相,固相的表面为基本完整的原子密排面,液、固两相截然分开,所以从微观上看是光滑的,但宏观上它往往由不同位向的小平面所组成,故呈折线状,这类界面也称小平面界面。

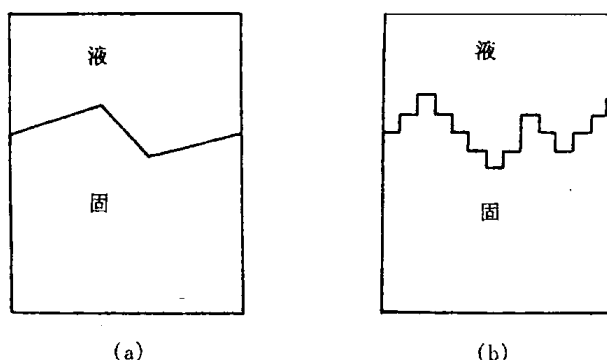


图 6.13 液-固界面示意图
(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

所谓粗糙界面,如图 6.13(b)所示,

可以认为在固、液两相之间的界面从微观来看是高低不平的,存在几个原子层厚度的过渡层,在过渡层中约有半数的位置为固相原子所占据。但由于过渡层很薄,因此从宏观来看,界面显得平直,不出现曲折的小平面。

杰克逊(K. A. Jackson)提出决定粗糙及光滑界面的定量模型。他假设液-固两相在界面处于局部平衡,故界面构造应是界面能最低的形式。如果有 N 个原子随机地沉积到具有 N_T 个原子位置的固-液界面时,则界面自由能的相对变化 ΔG_S 可由下式表示:

$$\frac{\Delta G_S}{N_T k T_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \quad (6.29)$$

式中, k 是玻尔兹曼常数; T_m 是熔点; x 是界面上被固相原子占据位置的分数;而 $\alpha = \frac{\xi L_m}{k T_m}$, 其中 L_m 为熔化热, $\xi = \eta / \nu$, η 是界面原子的平均配位数; ν 是晶体配位数。 ξ 恒小于 1。

将(6.29)式按 $\frac{\Delta G_S}{N_T k T_m}$ 与 x 的关系作图,并改变 α 值,得到一系列曲线,如图 6.14 所示,由此得到如下的结论:

(1) 对于 $\alpha \leq 2$ 的曲线,在 $x = 0.5$ 处界面能具有极小值,即界面的平衡结构应是约有一半的原子被固相原子占据而另一半位置空着,这时界面为微观粗糙界面。

(2) 对于 $\alpha > 2$ 时, 曲线有两个最小值, 分别位于 x 接近 0 处和接近 1 处, 说明界面的平衡结构应是只有少数几个原子位置被占据, 或者极大部分原子位置都被固相原子占据, 即界面基本上为完整的平面, 这时界面呈光滑界面。

金属和某些低熔化熵的有机化合物, $\alpha \leq 2$ 时, 其液-固界面为粗糙界面; 多数无机化合物, 以及亚金属铋、锑、镓、砷和半导体锗、硅等, 当 $\alpha \geq 2$ 时, 其液-固界面为光滑界面。但以上的预测不适用于高分子, 由于它们具有长链分子结构的特点, 其固相结构不同于上述的原子模型。

根据杰克逊模型进行的预测, 已被一些透明物质的实验观察所证实, 但并不完善, 它没有考虑界面推移的动力学因素, 故不能解释在非平衡温度凝固时过冷度对晶体形

状的影响。例如磷在接近熔点凝固 (1°C 范围内), 生长速率甚低时, 液-固界面为小平面界面, 但过冷度增大, 生长速率快时, 则为粗糙界面。尽管如此, 此理论对认识凝固过程中影响界面形状的因素仍有重要意义。

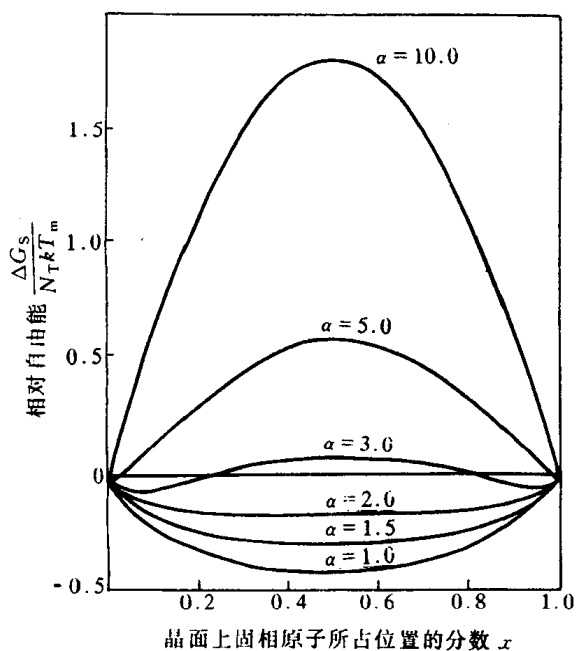


图 6.14 当 α 取不同值时 $\frac{\Delta G_s}{N_T k T_m}$ 与 x 的关系曲线图

2. 晶体长大方式和生长速率

晶体的长大方式与上述的界面构造有关, 可有连续长大、二维形核、螺旋位错长大等方式。

a. 连续长大 对于粗糙界面, 由于界面上约有一半的原子位置空着, 故液相的原子可以进入这些位置与晶体结合起来, 晶体便连续地向液相中生长, 故这种生长方式为垂直生长。一般情况, 当动态过冷度 ΔT_K (液-固界面向液相移动时所需的过冷度, 称为动态过冷度) 增大时, 平均生长速率 v_g 初始呈线性增大, 如图 6.15(a) 所示。对于大多数金属来说, 由于动态过冷度很小, 因此其平均生长速率与过冷度成正比, 即

$$v_g = u_1 \Delta T_K, \quad (6.30)$$

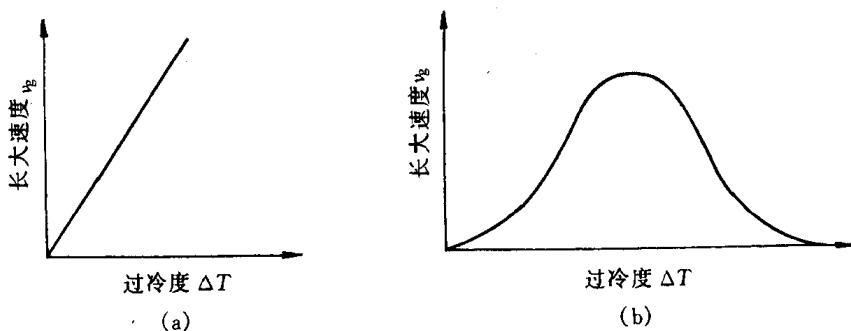
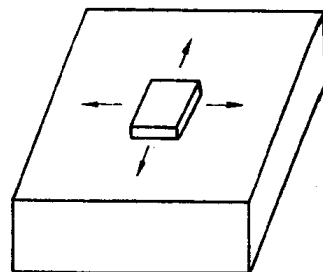


图 6.15 连续长大速率和过冷度的关系

式中, u_1 为比例常数, 视材料而定, 单位是 $\text{m/s} \cdot \text{K}$ 。有人估计 u_1 约为 $10^{-2} \text{m/s} \cdot \text{K}$; 故在较小的过冷度下, 即可获得较大的生长速率。但对于无机化合物如氧化物, 以及有机化合物等粘性材料, 随过冷度增大到一定程度后, 生长速率达到极大值后随后下降, 如图 6.15(b) 所示。凝固时生长速率还受释放潜热的传导速率所控制, 由于粗糙界面的物质一般只有较小的结晶潜热, 所以生长速率较高。

b. 二维形核 二维晶核是指一定大小的单分子或单原子的平面薄层。若界面为光滑界面, 二维晶核在相界面上形成后, 液相原子沿着二维晶核侧边所形成的台阶不断地附着上去, 使此薄层很快扩展而铺满整个表面 (见图 6.16), 这时生长中断, 需在此界面上再形成二维晶核, 又很快地长满一层, 如此反复进行。因此晶核生长随时间是不连续的, 平均生长速率由下式决定:

$$v_g = u_2 \exp\left(\frac{-b}{\Delta T_K}\right), \quad (6.31) \quad \text{图 6.16 二维晶核机制示意图}$$



式中, u_2 和 b 均为常数。当 ΔT_K 很小时, v_g 非常小, 这是因为二维晶核核心形核功较大。二维晶核亦需达到一定临界尺寸后才能进一步扩展。故这种生长方式实际上甚少见到。

c. 藉螺型位错生长 若光滑界面上存在螺型位错时, 垂直于位错线的表面呈现螺旋形的台阶, 且不会消失。因为原子很容易填充台阶, 而当一个面的台阶被原子进入后, 又出现螺旋形的台阶。在最接近位错处, 只需要加入少量原子就完成一周, 而离位错较远处需较多的原子加入。这样就使晶体表面呈现由螺旋形台阶形成的蜷线。藉螺型位错生长的模型示于图 6.17 中。这种方式的平均生长速率为

$$v_g = u_3 \Delta T_K^2, \quad (6.32)$$

式中 u_3 为比例常数。由于界面上所提供的缺陷有限, 也即是添加原子的位置有限, 故生长速率小, 即 $u_3 \ll u_1$ 。在一些非金属晶体上观察到藉螺型位错回旋生长的蜷线, 表明了螺型位错生长机制是可行的。为此可利用一个位错形成单一螺旋台阶, 生长出晶须, 这种晶须除了中心

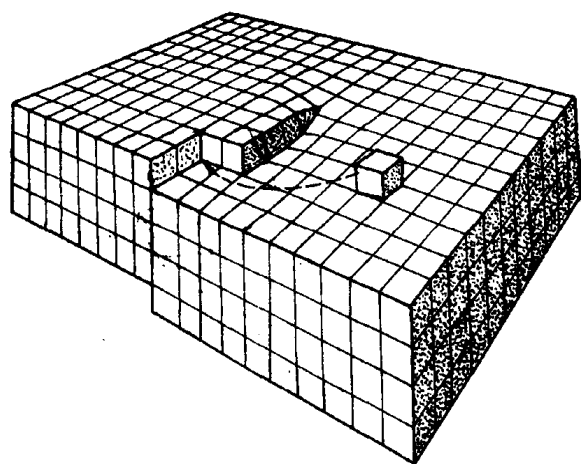


图 6.17 螺型位错台阶机制示意图

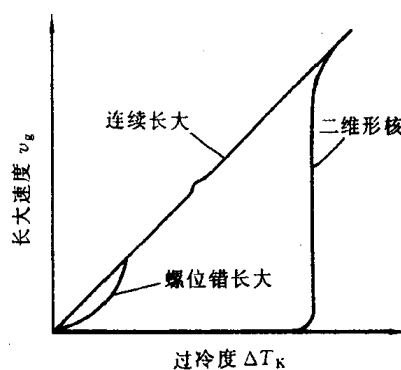


图 6.18 连续长大、螺型位错长大及二维形核时长大速率和过冷度之间的关系比较示意图

核心部分外是完整的晶体,故具有许多特殊优越的机械性能,例如,很高的屈服强度。已经从多种材料中生长出晶须,包括氧化物、硫化物、碱金属、卤化物及许多金属。

图 6.18 显示出上述三种机制 v_g 与 ΔT_K 之间的关系。

6.2.5 结晶动力学及凝固组织

1. 结晶动力学

由新相的形核率 N 及长大速率 v_g 可以计算在一定温度下随时间改变的转变量,导得结晶动力学方程。假定结晶为均匀形核,晶核并以等速长大,直到邻近晶粒相遇为止。因此,在晶粒相遇前,晶核的半径为

$$R = v_g(t - \tau), \quad (6.33)$$

式中, v_g 为长大速率,其定义为 $\frac{dR}{dt}$; τ 为晶核形成的孕育时间。如设晶核为球形,则每个晶核的转变体积为

$$V = \frac{4}{3}\pi v_g^3(t - \tau)^3. \quad (6.34)$$

晶核数目可通过形核率的定义得到。形核率定义为

$$N = \frac{\text{形成的晶核数} / \text{单位时间}}{\text{未转变体积}}. \quad (6.35)$$

在时间 dt 内形成的晶核数是 $NV_u dt$, 其中 V_u 是未转变体积。鉴于 V_u 是时间的函数难于确定,故考虑以体系总体积 V 替代 V_u 的情况,则 $NV_u dt$ 表示在体系的未转变与已转变体积中都计算了形成的晶核数。由于晶核不能在已转变的体积中形成,故将这些晶核称为虚拟晶核 (phanton nucleus), 如图 6.19 所示。所以,定义一个假想的晶核数 n_s 作为真实晶核数 n_r 与虚拟晶核数 n_p 之和,即

$$n_s = n_r + n_p. \quad (6.36)$$

在 t 时间内,假想晶核的体积为

$$V_s = \int_0^t \frac{4}{3}\pi v_g^3(t - \tau)^3 \cdot NV_u dt.$$

用体积分数表示,令 $\varphi_s = \frac{V_s}{V}$, 则

$$\varphi_s = \int_0^t \frac{4}{3}\pi v_g^3(t - \tau)^3 N dt. \quad (6.37)$$

由于在任一时间,每个真实晶核与虚拟晶核的体积相同,所以

$$\frac{dn_r}{dn_s} = \frac{dv_r}{dv_s} = \frac{d\varphi_r}{d\varphi_s}. \quad (6.38)$$

令在时间 dt 内单位体积中形成的晶核数为 dP , 于是 $dn_r = V_u dP$ 和 $dn_s = V dP$ 。如果是均匀形核, dP 不会随形核地点不同而有变化,此时可得

$$\frac{dn_r}{dn_s} = \frac{V_u}{V} = \frac{V - V_r}{V} = 1 - \varphi_r. \quad (6.39)$$

合并(6.38)式和(6.39)式,

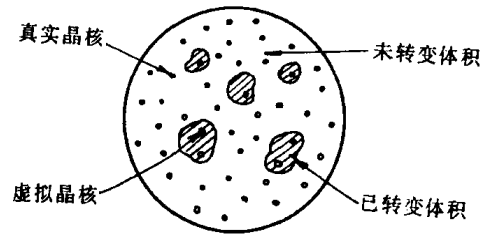


图 6.19 正在转变的体积中的真实晶核和虚拟晶核

$$\frac{d\varphi_r}{d\varphi_s} = 1 - \varphi_r \quad (6.40)$$

该微分方程解为

$$\varphi_r = 1 - \exp(-\varphi_s) \quad (6.41)$$

假定 G 与 N 均与时间无关, 即为常数, 而孕育时间 τ 很小, 以至可忽略, 则对方程(6.37)积分, 可得

$$\varphi_s = \frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4 \quad (6.42)$$

将(6.42)式代入(6.41)式, 则有

$$\varphi_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4\right) \quad (6.43)$$

上式称为约翰逊-梅尔(Johnson-Mehl)动力学方程, 并可应用于在四个条件(均匀形核, N 和 v_g 为常数, 以及小的 τ 值)下的任何形核与长大的转变, 例如再结晶。对于不同 v_g 和 N ,

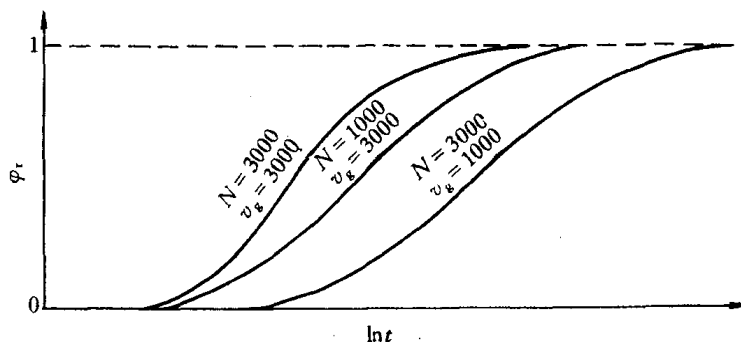


图 6.20 不同 v_g 和 N 值时, 约翰逊-梅尔方程(方程(6.43))的图像

(6.43)式的图像示于图 6.20 中, 这些具有“S”形曲线是形核与长大型转变所特有的。这些曲线表明, 长大速率 v_g 对已转变体积分数 φ_r 的影响远大于形核率对 φ_r 的影响。

当 N 与时间相关时, 阿弗拉密(Avrami)考虑形核率与时间呈指数关系变化后, 得到

$$\varphi_r = 1 - \exp(-kt^n) \quad (6.44)$$

上式称为阿弗拉密方程。式中 n 称为阿弗拉密指数, 与相变机制相关, 一般在 1~4 范围内取值, 式中 k 为常数。阿弗拉密方程是描述结晶和固态相变中转变动力学的唯象方程。

2. 纯晶体凝固时的生长形态

纯晶体凝固时的生长形态不仅与液-固界面的微观结构有关, 而且取决于界面前沿液相中的温度分布情况, 温度分布可有两种情况: 正的温度梯度和负的温度梯度, 分别如图 6.21(a), (b) 所示。

a. 在正的温度梯度下的情况 正的温度梯度指的是随着离开液-固界面的距离 z 的增大, 液相温度 T 随之升高的情况, 即 $\frac{dT}{dz} > 0$ 。在这种条件下, 结晶潜热只能通过固相而散出, 相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体的生长以接近平面状向前推移, 这是由于温度梯度是正的, 当界面上偶尔有凸起部分而伸入温度较高的液体中时, 它的生长速度就会减缓甚至停止, 周围部分的过冷度较凸起部分大反而会赶上来, 使凸起部分消失, 这种过程使液-固

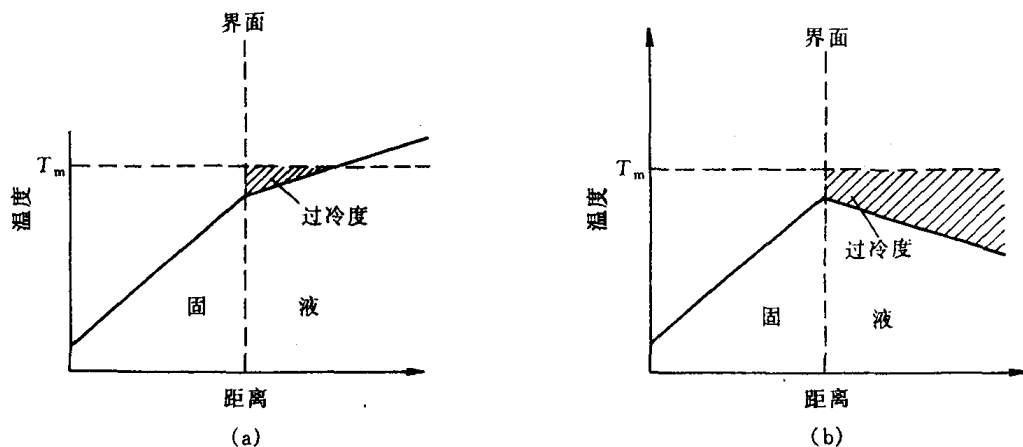


图 6.21 两种温度分布方式

(a) 正梯度 (b) 负梯度

界面保持稳定的平面形态。但界面的形态按界面的性质仍有不同。

(1) 若是光滑界面结构的晶体,其生长形态呈台阶状,组成台阶的平面(前述的小平面)是晶体的一定晶面,如图 6.22(a)所示。液-固界面自左向右推移,虽与等温面平行,但小平面对溶液等温面呈一定的角度。

(2) 若是粗糙界面结构的晶体,其生长形态呈平面状,界面与液相等温而平行,如图 6.22(b)所示。

b. 在负的温度梯度下的情况 负的温度梯度是指液相温度随离液-固界面的距离增大而降低,即 $dT/dz < 0$ 。当相界面处的温度由于结晶潜热的释放而升高,使液相处于过冷条件时,则可能产生负的温度梯度。此时,相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。相界面的推移不只由固相的传热速度所控制,在这种情况下,如果部分的相界面生长

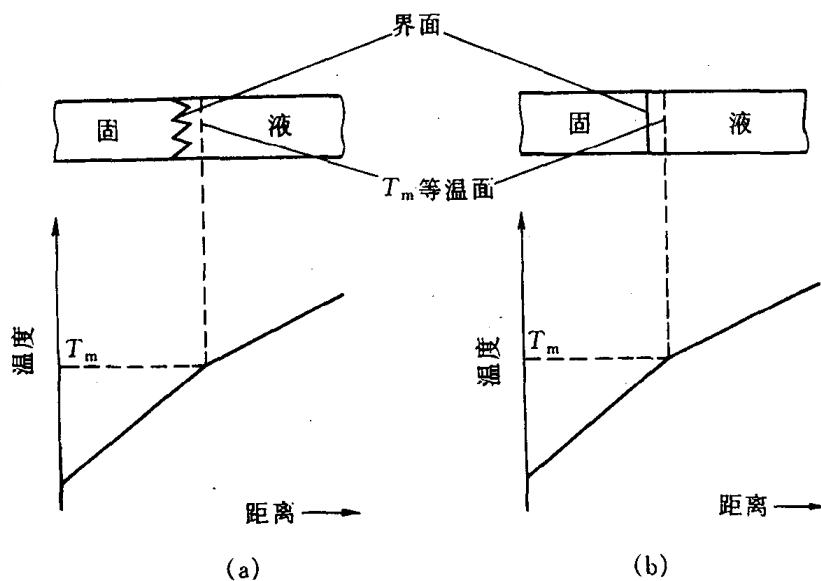


图 6.22 在正的温度梯度下观察到的两种界面形态

(a) 台阶状(光滑界面结构的晶体) (b) 平面状(粗糙界面结构的晶体)

凸出到前面的液相中,则能处于温度更低(即过冷度更大)的液相中,使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。在这种情况下液-固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝(沿一定晶向轴),同时在这些晶枝上又可能长出二次晶枝,在二次晶枝再长出三次晶枝,如图 6.23 所示。晶体的这种生长方式称为树枝生长或树枝状结晶。树枝状生长时,伸展的晶枝轴具有一定的晶体取向,这与其晶体结构类型有关,例如:

面心立方 $\langle 100 \rangle$

体心立方 $\langle 100 \rangle$

密排六方 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

树枝状生长在具有粗糙界面的物质(如金属)中表现最为显著,而对于具有光滑界面的物质来说,在负的温度梯度下虽也出现树枝状生长的倾向,但往往不甚明显;而某些 α 值大的物质则变化不多,仍保持其小平面特征。

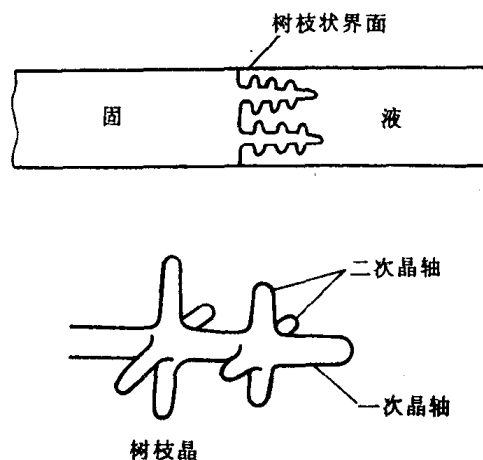


图 6.23 树枝状晶体生长示意图

3. 凝固后的晶粒大小控制

材料的晶粒大小(或单位体积中的晶粒数)对材料的性能有重要的影响。例如金属材料,其强度、硬度、塑性和韧性都随着晶粒细化而提高,因此,控制材料的晶粒大小具有重要的实际意义。应用凝固理论可有效地控制结晶后的晶粒尺寸,达到使用要求。这里以细化金属铸件的晶粒为目的,可采用以下几个途径:

a. 增加过冷度 由约翰逊-梅尔方程可导出在 t 时间内形成的晶核数 $P(t)$ 与形核率 N 及长大速率 v_g 之间的关系:

$$P(t) = k \left(\frac{N}{v_g} \right)^{3/4}, \quad (6.45)$$

式中, k 为常数,与晶核形状有关; $P(t)$ 与晶粒尺寸 d 成反比。由上式可知,形核率 N 越大,晶粒越细;晶体长大速度 v_g 越大,则晶粒越粗。同一材料的 N 和 v_g 却取决于过冷度,因 $N \propto \exp\left(-\frac{1}{\Delta T^2}\right)$, 而连续长大时 $v_g \propto \Delta T$; 以螺型位错长大时, $v_g \propto (\Delta T)^2$, 由此可见,增加过冷度, N 迅速增大,且比 v_g 更快,因此在一般凝固条件下,增加过冷度使凝固后的晶粒细化。

b. 形核剂的作用 由于实际的凝固都为非均匀形核,为了提高形核率,可在熔液凝固之前加入能作为非均匀形核基底的人工形核剂(也称孕育剂或变质剂)。液相中现成基底对非均匀形核的促进作用取决于接触角 θ 。 θ 角越小,形核剂对非均匀形核的作用越大。由(6.19)式 $\cos\theta = \frac{\sigma_{LW} - \sigma_{aW}}{\sigma_{aL}}$ 可知,为了使 θ 角减小,应使 σ_{aW} 尽可能降低,故要求现成基底与形核晶体具有相近的结合键类型,而且与晶核相接的彼此晶面具有相似的原子配置和小的点阵错配度 δ , 而 $\delta = \frac{|a - a_1|}{a}$, 其中 a 为晶核的相接晶面上的原子间距; a_1 为基底相接面上的原子间距。表 6.5 列出了一些物质对纯铝(面心立方结构)结晶时形核的作用,可以看出这些化合物的实际形核效果与上述理论推断符合得较好。但是,也有一些研究结果表明,晶核和基底之间的点

阵错配并不像上述所强调的那样重要,例如,对纯金的凝固来说,W₂C,ZrC,TiC,TiN 等对形核作用较氧化钨、氧化锆、氧化钛大得多,但它们的错配度相近;又如锡在金属基底上的形核率高于非金属基底,而与错配度无关,因此在生产中主要通过试验来确定有效的形核剂。

表 6.5 加入不同物质对纯铝不均匀形核的影响

化合物	晶体结构	密排面之间的 δ 值	形核效果	化合物	晶体结构	密排面之间的 δ 值	形核效果
VC	立 方	0.014	强	NbC	立 方	0.086	强
TiC	立 方	0.060	强	W ₂ C	六 方	0.035	强
TiB ₂	六 方	0.048	强	Cr ₃ C ₂	复 杂	—	弱或无
AlB ₂	六 方	0.038	强	Mn ₃ C	复 杂	—	弱或无
ZrC	立 方	0.145	强	Fe ₃ C	复 杂	—	弱或无

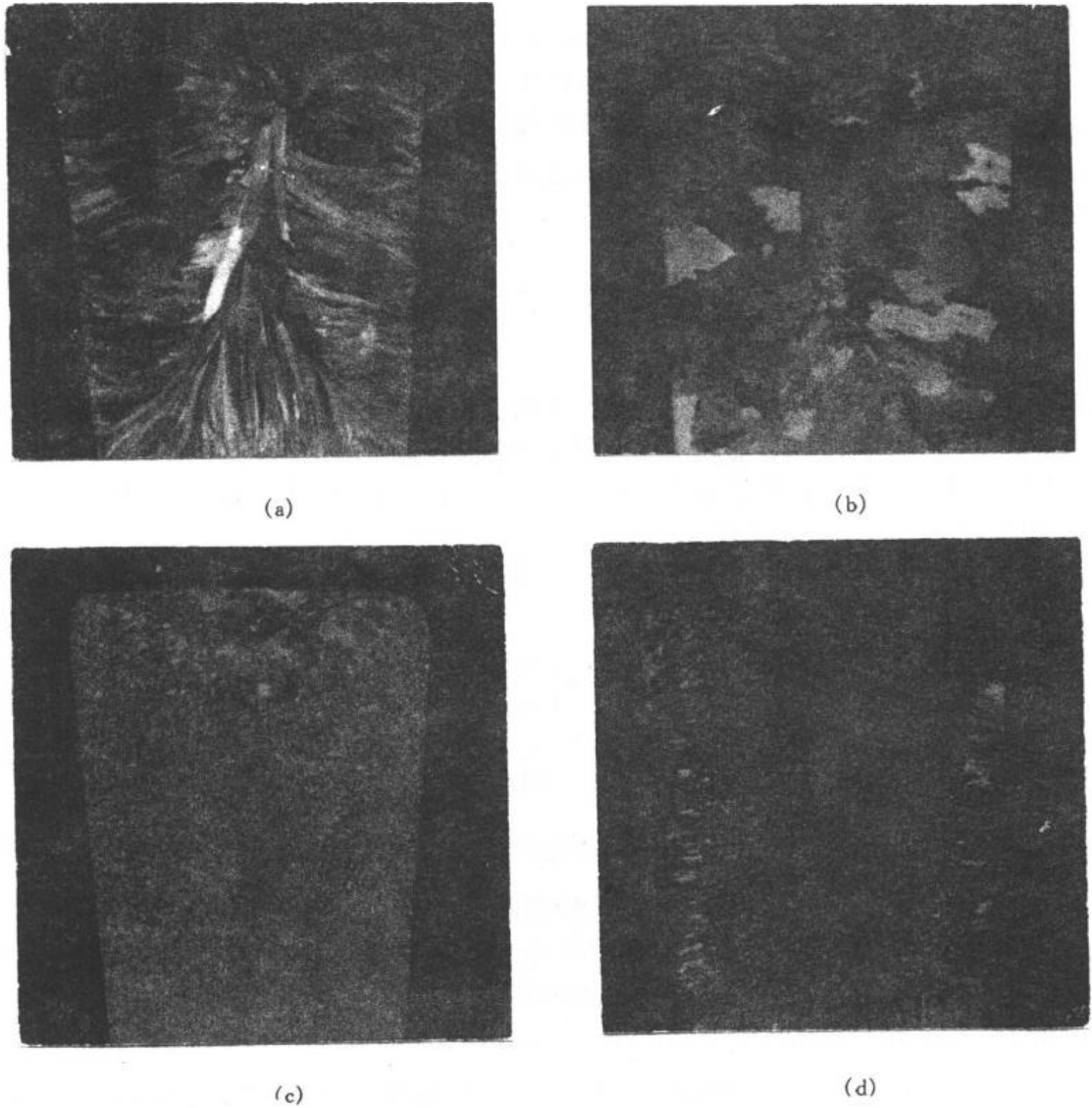


图 6.24 工业纯铝在不同凝固条件下的宏观组织
(浸蚀剂: V(HNO₃): V(HCl): V(HF): V(H₂O) = 15:45:15:25)

(a) 金属模,700℃浇注,随模冷却 (b) 砂模,700℃浇注,随模冷却
(c) 金属模,加 Al₂O₃ 形核剂,700℃浇注,随模冷却 (d) 金属模,700℃浇注时进行搅拌,随模冷却

c. 振动促进形核 实践证明,对金属熔液凝固时施加振动或搅拌作用可得到细小的晶粒。振动方式可采用机械振动,电磁振动或超声波振动等,都具有细化效果。目前的看法认为,其主要作用是振动使枝晶破碎,这些碎片又可作为结晶核心,使形核增殖。但当过冷液态金属在晶核出现之前,在正常的情况下并不凝固,可是当它受到剧烈的振动时,就会开始结晶,这是与上述形核增殖的不同机制,现在对该动力学形核的机制还不清楚。

图 6.24 是工业纯铝在不同凝固条件下获得的肉眼所见宏观组织。图 6.24(a)是 700℃ 浇注在未加热的金属模中,并随模冷却,获得柱状晶和心部等轴晶。与上述冷却条件相比,改为砂模,其冷却速度比金属模慢,图 6.24(b)显示出粗大的等轴晶。若加形核剂,仍用金属模,图 6.24(c)显示出晶粒明显的细化。若在浇注时,对金属熔液进行搅拌,同样可使晶粒细化,如图 6.24(d)所示。

6.2.6 高分子的结晶特征

高分子中的晶体像金属、陶瓷及低分子有机物一样,在三维方向上具有长程有序排列,因此,高分子的结晶行为在许多方面与它们具有相似性。但由于高分子是长链结构,要使高分子链的空间结构均以高度的规整性排入晶格,这比低分子要困难得多,这使得高分子结晶呈现出不完全性和不完善性、熔融升温和结晶速度慢的特点。本节将简要描述高分子在结晶方面与低分子的异同性。

1. 相似性

(1) 晶粒尺寸受过冷度影响。结晶高分子从熔点(T_m)以上冷却到熔点和玻璃化转变温度(T_g)之间的任何一个温度下都能结晶。结晶需要过冷度,并随着过冷度的增加,形核率增加。高分子从熔体(液)冷却结晶时,通常形成球晶。球晶是由多层片晶经分叉,以捆束状形式逐渐形成的,在光学显微镜下观察时,球晶以球形对称的方式生长。在生产上,通过控制冷速

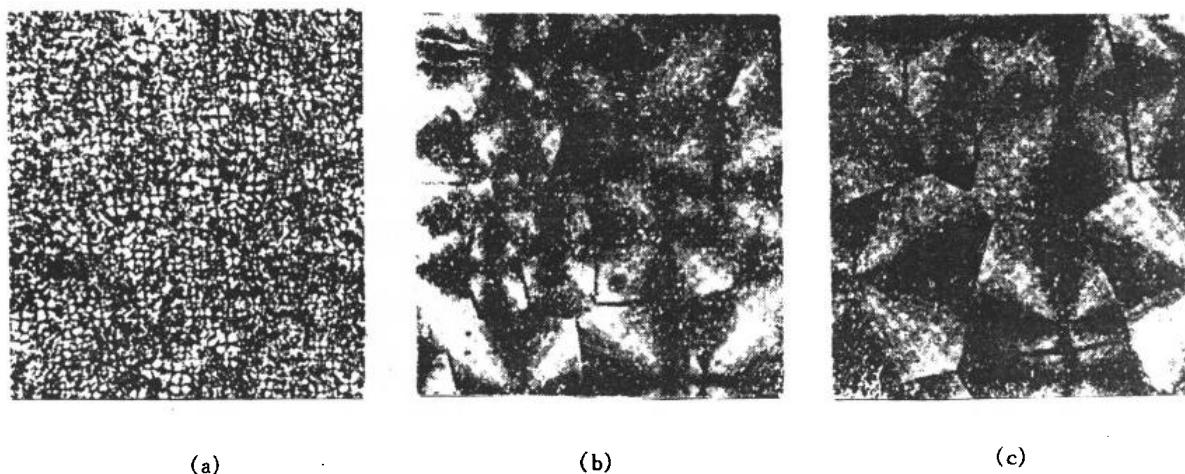


图 6.25 全同立构聚丁烯-1 熔体在不同冷却速率下结晶得到的不同尺寸的球晶

降温速率:(a) 迅速淬火至室温 (b) 10℃/min (c) 1℃/min

来控制制品中的球晶尺寸,冷速越快,过冷度越大,球晶越小,密度越大。图 6.25 是一组全同

立构聚丁烯-1 熔体在不同冷却速度下获得的球晶的偏光显微镜照片。过冷度小时形成的大球晶,其晶片较厚,晶片内部缺陷较少,但晶片之间的“连结链”少,杂质或低分子的浓度较高;相反,过冷度大时形成的小球晶,其晶片较薄,晶内缺陷较多,但晶片之间和球晶之间的“连结链”较多。“连结链”增多可提高结晶高分子的力学强度。

(2) 高分子的结晶过程包括形核与长大两个过程。形核又分为均匀(均相)形核和非均匀(异相)形核两类。均匀形核是由熔体中的高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核;而非均匀形核则以外来的杂质,未完全熔化的残余结晶高分子,分散的小颗粒或容器的型壁为中心,吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。

(3) 非均匀形核所需的过冷度较均匀形核小。因此,形核剂能有效地提高形核率,加快高分子的结晶速度。形核剂已被广泛应用于工业生产中改善高分子的性能。表 6.6 列出了某些形核剂对尼龙 6 结晶速度和球晶大小的影响。由表可见,当各种成核剂的量达到 1% 时,不仅结晶速度提高 2~3 倍,而且球晶大小与结晶温度(即过冷度)无关,这一点在生产上具有重要意义。控制冷速来控制球晶大小,由于方法简便有效而在生产上常被使用。但对于厚壁制

表 6.6 成核剂对尼龙 6 结晶速率和球晶大小的影响

成核剂	成核剂含量 /%	在 200℃ 结晶的速度 $t_{1/2}/\text{min}$	球晶大小/ μm	
			在 150℃ 结晶	在 5℃ 结晶
—	—	20	50~60	15~20
尼龙 66	0.2 1	10	10~15 4~5	5~10 4~5
聚对苯二甲酸 乙二酯	0.2 1	6.5	10~15 4~5	5~10 4~5
磷酸铅	0.05 0.1	5.5	10~15 4~5	8~10 4~5

件来说,由于高分子是不良导体,从而使制件从表层到内部产生较大的温度梯度,各部分的冷速不一致,导致制件内外球晶大小不均而影响产品质量。如果采用形核剂,则制件各部分温度的不均匀对结晶过程的影响不大,从而获得球晶尺寸较均匀的制品。图 6.26 是在混有几根碳纤维的高分子熔体的结晶过程中拍摄的照片。由照片可清楚地看到,沿着碳纤维的球晶远比其他部位密集得多,这直接证实了形核剂的作用。

(4) 高分子的等温结晶转变量也可用阿弗拉密方程来描述。高分子熔体冷却结晶时,体积不断收缩,通常可用膨胀仪测定高分子结晶过程中的体积收缩量。如果用 V_0 , V_t 和 V_∞ 分别表示高分子在起始时刻、 t 时刻和结晶终止时刻未结晶的质量体积,那么阿弗拉密方程为

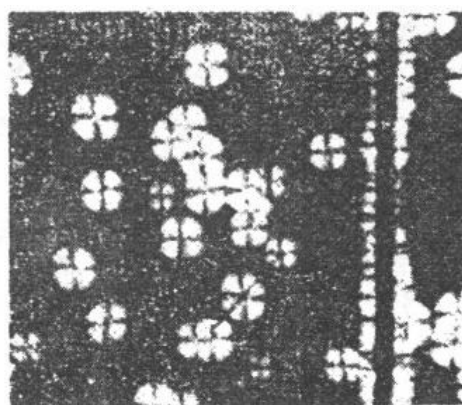


图 6.26 碳纤维在分子熔体结晶中的形核作用

$$\varphi_u = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n}, \quad (6.46)$$

式中, φ_u 为未结晶的体积分数; k 为结晶速率常数; n 为阿弗拉密指数, 它是与形核的机制及晶体生长方式有关的结晶参数(见表 6.7)。

表 6.7 成核机理和晶体生长方式不同时的 Avrami 指数

生长方式 \ 成核方式	均相成核	异相成核
三维生长(块(球)状晶体)	$n = 3 + 1 = 4$	$n = 3 + 0 = 3$
二维生长(片状晶体)	$n = 2 + 1 = 3$	$n = 2 + 0 = 2$
一维生长(针状晶状)	$n = 1 + 1 = 2$	$n = 1 + 0 = 1$

将(6.46)式取对数, 得到

$$\lg(-\ln\varphi_u) = \lg k + n \lg t。$$

将 $\lg(-\ln\varphi_u)$ 对 $\lg t$ 作图可以得到如图 6.27 所示的直线。由直线的斜率和它在纵坐标上的截距可分别求得 n 和 k 值。

当(6.46)式中的 $\varphi_u = \frac{1}{2}$ 时, 可得

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}, \quad (6.47)$$

式中, $t_{1/2}$ 为半结晶期, 表示结晶过程进行到一半 ($\varphi_u = \frac{1}{2}$) 时所需的时间。(6.47)式显示出结晶速率常数的意义和采用 $\frac{1}{t_{1/2}}$ 来衡量结晶速度的依据。

阿弗拉密方程曾被用于许多高分子的结晶过程, 取得了不同程度的成功, 但也出现了不少偏离方程的现象, 例如 n 不等于整数或结晶后期的实验数据偏离直线等, 这说明高分子的结晶过程实际上比阿弗拉密的模型复杂得多。图 6.27 示出了尼龙 1010 不同等温结晶的 $\lg(-\ln\varphi_u)$ 对 $\lg t$ 的图。

2. 差异性

高分子结晶具有不完全性。最易结晶的聚乙烯, 其最高结晶度为 95%, 而一般高分子大多只有 50% 左右。高分子结晶的不完全性及其结晶能力的大小起因于大分子链结构特征。影响高分子结晶能力的结构因素有:

(1) 链的对称性。高分子链的结构对称性越高, 越容易结晶。例如, 聚乙烯和聚四氟乙烯的分子, 主链上全部是碳原子, 碳原子上都是氢原子或氟原子, 对称性高, 故最容易结晶, 它们的结晶能力强到在任何苛刻条件下(如在液氮中骤冷)都能结晶。但将聚乙烯氯化后, 由于分子链的对称性受到破坏, 结晶能力大大下降, 甚至完全丧失。

(2) 链的规整性。对于主链型完全是无规的, 不具有对称中心的高分子, 一般都失去结晶能力。例如, 自由基聚合的聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯等就是完全不能结晶的非晶高分子。若用定向聚合的方法, 使主链上的不对称中心具有规则的构型, 如全同或间同立构高分子, 这种高分子将获得不同程度的结晶能力。

(3) 共聚效应。两种或两种以上不同单体分子形成的高分子称为共聚物。无规共聚通常

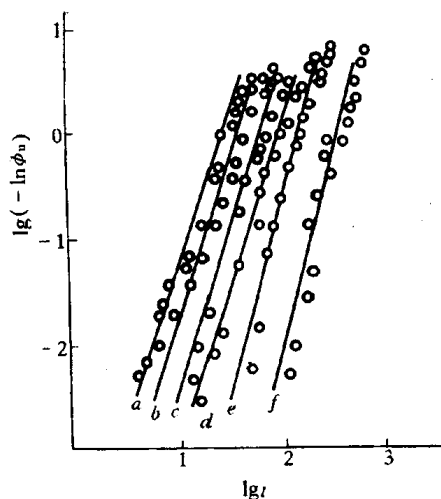


图 6.27 尼龙 1010 等温结晶的 $\lg(-\ln\phi_u)$ 对 $\lg t$ 作图

a—189.5℃ b—190.3℃ c—191.5℃ d—193.4℃ e—195.5℃ f—197.8℃

会破坏链的对称性和规整性,从而使结晶能力降低甚至丧失殆尽。但是,如果两种共聚单元的均聚物(均聚物由一种单体生成的高分子)有相同类型的结晶结构,那么共聚物也能结晶。嵌段共聚物的各嵌段基本上保持着相对的独立性,能结晶的嵌段将形成自己的晶区,如聚酯-聚丁二烯-聚酯嵌段共聚物,聚酯段仍可较好地结晶。

(4) 链的柔顺性。链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必须的,因此,使链柔顺性降低的结构因素,均会影响高分子的结晶能力。例如,聚乙烯的主链柔顺性很好,如果含苯环后使聚对苯二甲酸乙二醇酯链的柔顺性降低,结晶能力显著减弱。又如,支化破坏链的对称性和规整性,交联大大限制了链的活动性,这些都使高分子的结晶能力降低。

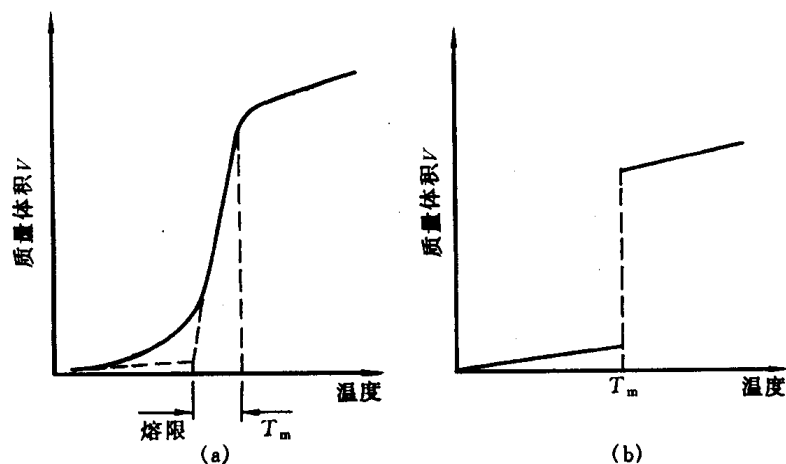


图 6.28 结晶高聚物熔融过程质量体积(V)-温度(T)曲线(a)与低分子(b)的比较

结晶高分子与低分子另一个差异是熔融过程中通常出现升温现象(边熔融边升温)。图 6.28(a),(b)分别示出了结晶高分子和低分子熔融过程质量体积-温度曲线。由图可知,结晶高分子的熔融过程与低分子没有本质上的差异,热力学函数(如质量体积、比热容等)发生突变,只是程度上有差异,这一过程不像低分子那样发生在 0.2℃ 的狭窄的温度范围,而存在

一个较宽的熔融温度范围,这个温度范围称为熔限。在这个温度范围内,发生熔融升温的现象,这不像低分子那样几乎在液、固两相热力学平衡的恒温下结晶。这种熔融升温现象的产生是高分子结晶速度慢所致,而通常的降温速度难以使高分子中的链段充分扩散来结晶出较完善的晶体。而这些晶体在通常的升温速度下,比较不完善晶体(晶片厚度薄,而且缺陷多)将在较低的温度下熔融,而比较完善的晶体需要在较高的温度下才能熔融,因而在通常的升温速度下,便出现较宽的熔融温度。若在缓慢的升温条件下,如每升温 1°C ,恒温保持 24h,直到体积不再改变后测定质量体积(对于金属测量,升温速度可高达每分钟 $0.5\sim 0.15^{\circ}\text{C}$),所得结果表明,结晶高分子的熔融过程十分接近跃变过程(如图 6.29 所示),熔融过程可发生在 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ 的较窄温度范围内,而且在熔融过程的终点处,曲线出现明显的转折,可以此转折点来确定高分子的熔点。在缓冷条件下使熔限变窄的原因可解释为:不完善晶体在较低的温度下被破坏后,有足够的时间通过再结晶形成更完善和更稳定的晶体,这样所有较完善的晶体在较高的温度下和较窄的温度范围内被熔融。由热力学方法可导出熔点和晶片厚度之间的关系:

$$T_{m,l} = T_{m,\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H} \right), \quad (6.48)$$

式中, l 为晶片厚度; $T_{m,l}$ 和 $T_{m,\infty}$ 分别表示晶片厚度为 l 和 ∞ 时的熔点; ΔH 为单位体积结晶高分子的熔融热, σ_e 为比表面能。显然, l 越小,则 $T_{m,l}$ 越低。当 $l \rightarrow \infty$ 时,熔点达到极限值 $T_{m,\infty}$;即平衡熔点。由此可见,熔限($T_{m,\infty} - T_{m,l}$)范围的变化程度与晶片厚度有关。表 6.8 列出了聚乙烯具有不同晶片厚度时的熔点值,一般认为聚乙烯的 $T_{m,\infty}$ 为 145°C 。

表 6.8 聚乙烯晶片厚度与熔点数据

l/nm	28.2	29.2	30.9	32.3	33.9	34.5	35.1	36.5	39.8	44.3	48.3
$T_m/^{\circ}\text{C}$	131.5	131.9	132.2	132.7	134.1	133.7	134.4	134.3	135.5	136.5	136.7

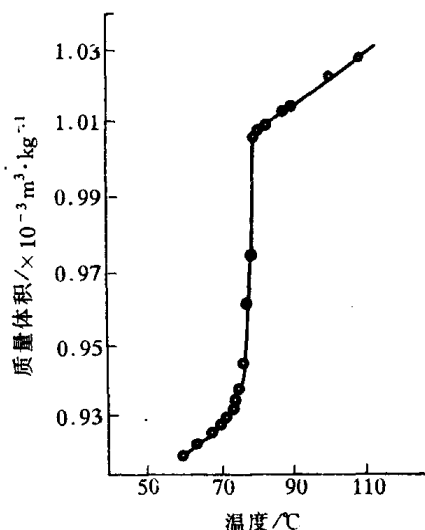


图 6.29 聚己二酸癸二酯的质量体积-温度曲线

第7章 二元系相图及其合金的凝固

在实际工业中,广泛使用的不是前述的单组元材料,而是由二组元及以上组元组成的多元系材料。多组元的加入,使材料的凝固过程和凝固产物趋于复杂,这为材料性能的多变性及其选择提供了契机。在多元系中,二元系是最基本的,也是目前研究最充分的体系。二元系相图是研究二元体系在热力学平衡条件下,相与温度、成分之间关系的有力工具,它已在金属、陶瓷,以及高分子材料中得到广泛的应用。由于金属合金熔液粘度小,易流动,常可直接凝固成所需的零部件,或者把合金熔液浇注成锭子,然后开坯,再通过热加工或冷加工等工序制成产品。而陶瓷熔液粘度高,流动性差,所以陶瓷产品较少是由熔液直接凝固而成的,通常由粉末烧结制得。高分子合金可通过物理(机械)或化学共混制得,由熔融(液)状态直接成型或挤压成型。

本章将简单描述二元相图的表示和测定方法,复习相图热力学的基本要点,着重对不同类型的相图特点及其相应的组织进行分析,也涉及合金铸件的组织与缺陷,最后对高分子合金进行简述。

7.1 相图的表示和测定方法

二元系比单元系多一个组元;它有成分的变化,若同时考虑成分、温度和压力,则二元相图必为三维立体相图。鉴于三坐标立体图的复杂性和研究中体系处于一个大气压的状态下,因此,二元相图仅考虑体系在成分和温度两个变量下的热力学平衡状态。二元相图的横坐标表示成分,纵坐标表示温度。如果体系由A,B两组元组成,横坐标一端为组元A,而另一端表示组元B,那么体系中任意两组元不同配比的成分均可在横坐标上找到相应的点。

二元相图中的成分按现在国家标准有两种表示方法:质量分数(w)和摩尔分数(x)。若A,B组元为单质,两者换算如下:

$$\left. \begin{aligned} w_A &= \frac{A_{rA}x_A}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \\ w_B &= \frac{A_{rB}x_B}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{w_A/A_{rA}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}}, \\ x_B &= \frac{w_B/A_{rB}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}}, \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

式中, w_A, w_B 分别为A,B组元的质量分数; A_{rA}, A_{rB} 分别为组元A,B的相对原子质量; x_A, x_B 分别为组元A,B的摩尔分数,并且 $w_A + w_B = 1$ (或100%), $x_A + x_B = 1$ (或100%)。

若二元相图中的组元A和B为化合物,则以组元A(或B)化合物的相对分子质量 M_{rA} (或 M_{rB})取代(7.2)式中组元A(或B)的相对原子质量 A_{rA} (或 A_{rB}),以组元A(或B)化合物

的分子质量分数来表示(7.2)式中对应组元的原子质量分数,即可得到化合物的摩尔分数表达式。这种摩尔分数表达方式在陶瓷二元相图和高分子二元相图中较普遍使用。

本教材中二元相图的成分,若未给出具体的说明,均以质量分数示之。

二元相图是根据各种成分材料的临界点绘制的,临界点表示物质结构状态发生本质变化的相变点。测定材料临界点有动态法和静态法两种方法,如前者有热分析、膨胀法、电阻法等;后者有金相法、X射线结构分析等。相图的精确测定必须由多种方法配合使用。下面介绍用热分析测量临界点来绘制二元相图的过程。

现以 Cu-Ni 二元合金为例。先配制一系列含 Ni 量不同的 Cu-Ni 合金,测出它们从液态到室温的冷却曲线,得到各临界点。图 7.1(a)给出纯铜 $w(\text{Ni})$ 为 30%, 50%, 70% 的 Cu-Ni 合金及纯 Ni 的冷却曲线。由图可见,纯组元 Cu 和 Ni 的冷却曲线相似,都有一个水平平台,表示其凝固在恒温下进行,凝固温度分别为 1083℃ 和 1452℃。其他 3 条二元合金曲线不出现水平平台,

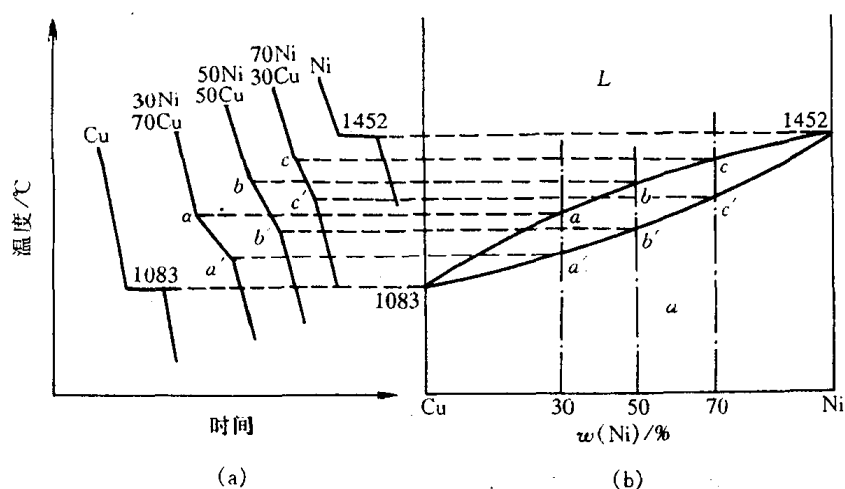


图 7.1 用热分析建立 Cu-Ni 相图

(a) 冷却曲线 (b) 相图

而为二次转折,温度较高的转折点(临界点)表示凝固的开始温度,而温度较低的转折点对应凝固的终结温度。这说明 3 个合金的凝固与纯金属不同,是在一定温度范围内进行的。将这些与临界点对应的温度和成分分别标在二元相图的纵坐标和横坐标上,每个临界点在二元相图中对应一个点,再将凝固的开始温度点和终结温度点分别连接起来,就得到图 7.1(b)所示的 Cu-Ni 二元相图。由凝固开始温度连接起来的相界线称为液相线,由凝固终结温度连接起来的相界线称为固相线。为了精确测定相变的临界点,用热分析法测定时必须非常缓慢冷却,以达到热力学的平衡条件,一般控制在每分钟 0.5~0.15℃ 之内。

相图中由相界线划分出来的区域称为相区,表明在此范围内存在的平衡相类型和数目。在二元相图中有单相区和两相区。根据相律可知,在单相区内,

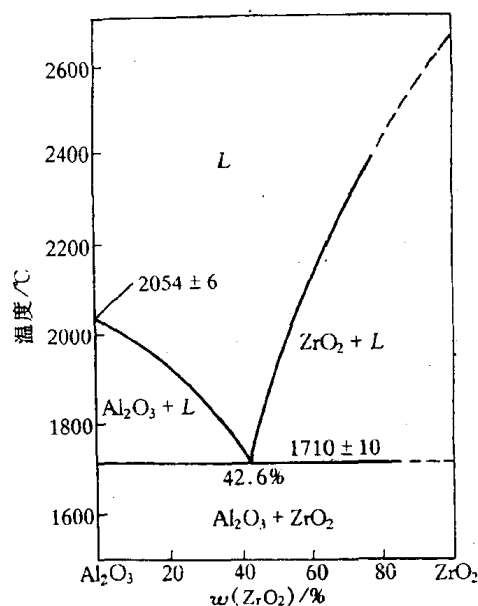


图 7.2 Al_2O_3 - ZrO_2 系相图

$f=2-1+1=2$,说明合金在此相区范围内,可独立改变温度和成分而保持原状态。若在两相区内, $f=1$,这说明温度和成分中只有一个独立变量,即在此相区内任意改变温度,则成分随之而变,不能独立变化;反之亦然。若在合金中有三相共存,则 $f=0$,说明此时三个平衡相的成分和温度都固定不变,属恒温转变,故在相图上表示为水平线,称为三相水平线,如陶瓷材料中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 二元相图中的水平线(见图 7.2),它表示了 $w(\text{ZrO}_2)=42.6\%$ 的液相在 1710°C 同时结晶出 Al_2O_3 固相和 ZrO_2 固相,三相在此温度共存。由相律可知,二元系最多只能三相共存。

7.2 相图热力学的基本要点

相图通常是通过大量的实验测定后绘制出来的,但由于各种原因可能使相图中的某些相区难以测定或者使相图的测定存在误差。为此,我们需要应用相图热力学知识来计算相图,计算机的问世使这方面的工作得到长足的发展,但相图的热力学计算不是本节的学习目的。本节的主要目的是应用相图的热力学的基本原理来分析相图。在材料热力学课程中已详细地学习了相图热力学的基本知识,本节将对此进行扼要小结,以作本章相关内容的提示。

7.2.1 固溶体的自由能-成分曲线

利用固溶体的准化学模型可以计算固溶体的自由能。固溶体准化学模型只考虑最近邻原子间的键能,因此对混合焓 ΔH_m 作近似处理。若假定固溶体的溶剂原子和溶质原子半径相同,两者的晶体结构也相同,而且无限互溶,由此可得组元混合前后的体积不变,即混合后的体积变化 $\Delta V_m=0$ 。除此外,准化学模型只考虑两种组元不同排列方式产生的混合熵,而不考虑温度引起的振动熵。由此可得固溶体的自由能为

$$G = \underbrace{x_A\mu_A^\circ + x_B\mu_B^\circ}_{G^\circ} + \underbrace{\Omega x_A x_B}_{\Delta H_m} + \underbrace{RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{-T\Delta S_m}, \quad (7.3)$$

式中, x_A 和 x_B 分别表示 A, B 组元的摩尔分数; μ_A° 和 μ_B° 分别表示 A, B 组元在 $T(\text{K})$ 温度时的摩尔自由能; R 是气体常数;而 Ω 为相互作用参数,其表达式为

$$\Omega = N_A z \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right), \quad (7.4)$$

式中, N_A 为阿伏加德罗常数, z 为配位数, e_{AA} , e_{BB} 和 e_{AB} 分别为 A-A, B-B, A-B 对组元的结合能。

由(7.3)式可知,固溶体的自由能 G 是 G° , ΔH_m 和 $-T\Delta S_m$ 三项的综合结果,是成分(摩尔分数 x)的函数,因此可按三种不同的 Ω 情况,分别作出任意给定温度下的固溶体自由能-成分曲线,如图 7.3 所示。

图 7.3(a)是 $\Omega < 0$ 的情况。在整个成分范围内,曲线为 U 形,只有一个最小值,其曲率 $\frac{d^2 G}{dx^2}$ 均为正值。

图 7.3(b)是 $\Omega = 0$ 的情况,曲线也是 U 形。

图 7.3(c)是 $\Omega > 0$ 情况。自由能-成分曲线有两个最小值,即 E 和 F。在拐点 $\left(\frac{d^2 G}{dx^2} = 0 \right)_q$ 和 r 之间的成分内,曲率 $\frac{d^2 G}{dx^2} < 0$,故曲线为 \cap 形;在 E 和 F 之间成分范围内的体

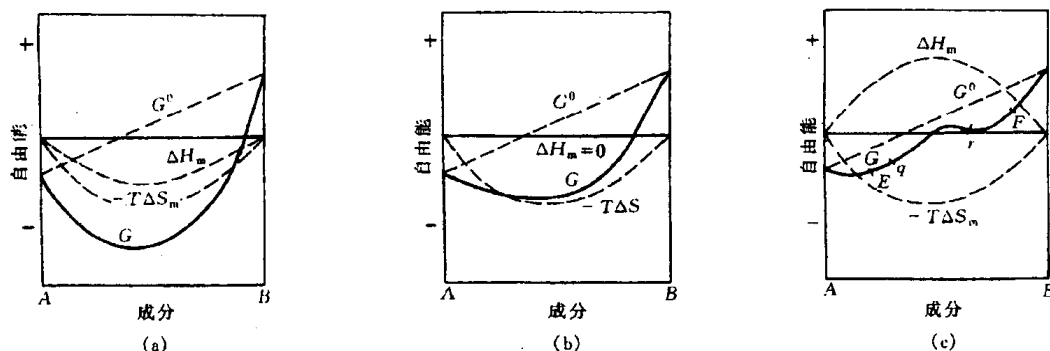


图 7.3 固溶体的自由能-成分曲线示意图

(a) $\Omega < 0$ (b) $\Omega = 0$ (c) $\Omega > 0$

系,都分解成两个成分不同的固溶体,即固溶体有一定的溶混间隙。关于这一点将在 7.3.4 节中给予分析。

相互作用参数的不同,导致自由能-成分曲线的差异,其物理意义为:

当 $\Omega < 0$, 由(7.4)式可知,即 $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量低于 A-A 和 B-B 对的平均能量,所以固溶体的 A, B 组元互相吸引,形成短程有序分布,在极端情况下会形成长程有序,此时 $\Delta H_m < 0$ 。

当 $\Omega = 0$, 即 $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量等于 A-A 和 B-B 对的平均能量,组元的配置是随机的,这种固溶体称为理想固溶体,此时 $\Delta H_m = 0$ 。

当 $\Omega > 0$, 即 $e_{AB} > (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量高于 A-A 和 B-B 对的平均能量,意味着 A-B 对结合不稳定, A, B 组元倾向于分别聚集起来,形成偏聚状态,此时 $\Delta H_m > 0$ 。

7.2.2 多相平衡的公切线原理

在任意一相的吉布斯自由能-成分曲线上每一点的切线,其两端分别与纵坐标相截,与 A 组元的截距表示 A 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_A ; 而与 B 组元的截距表示 B 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_B 。在二元系中,当两相(例如为固相 α 和固相 β)平衡时,热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$, $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$, 即两组元分别在两相中的化学势相等,因此,两相平衡时的成分由两相自由能-成分曲线的公切线所确定,如图 7.4 所示。由图可知,

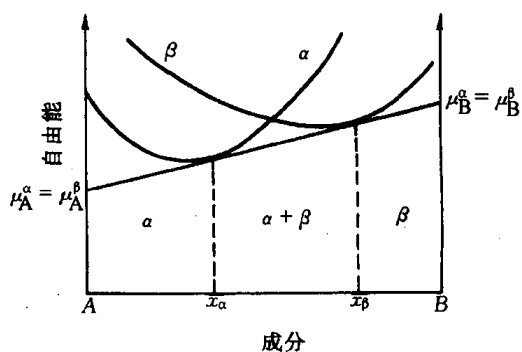


图 7.4 两相平衡的自由能曲线

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_\alpha}{dx} &= \frac{\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha}{AB} = \mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha, \\ \frac{dG_\beta}{dx} &= \frac{\mu_B^\beta - \mu_A^\beta}{AB} = \mu_B^\beta - \mu_A^\beta, \end{aligned} \right\} \quad (7.5)$$

式中, $\overline{AB} = 1$, 根据上述相平衡条件, 可得两者切线斜率相等。对于二元系在特定温度下可出现三相平衡, 例如出现 α, β 和 γ 三相平衡, 其热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$, $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$, 根据上述分析可知, 三相的切线斜率相等, 即为它们的公切线, 其切点所示的成分分别表示 α, β, γ

三相平衡时的成分,切线与 A, B 组元轴相交的截距就是 A, B 组元在该条件下的化学势,如图 7.5 所示。

7.2.3 混合物的自由能和杠杆法则

设由 A, B 两组元所形成的 α 和 β 两相, 它们物质的量和摩尔吉布斯自由能分别为 n_1 摩尔, n_2 摩尔和 G_{m1} , G_{m2} 。又设 α 和 β 两相中含 B 组元的摩尔分数分别为 x_1 和 x_2 , 则混合物中 B 组元的摩尔分数为

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2},$$

而混合物的摩尔吉布斯自由能为

$$G_m = \frac{n_1 G_{m1} + n_2 G_{m2}}{n_1 + n_2},$$

由上两式可得

$$\frac{G_m - G_{m1}}{x - x_1} = \frac{G_{m2} - G_m}{x_2 - x} \quad (7.6)$$

上式表明,混合物的摩尔吉布斯自由能 G_m 应和两组成相 α 和 β 的摩尔吉布斯自由能 G_{m1} 和 G_{m2} 在同一直线上,并且 x 位于 x_1 和 x_2 之间。该直线即为 α 相和 β 相平衡时的共切线,如图 7.6 所示。

当二元系的成分 $x \leq x_1$ 时, α 固溶体的摩尔吉布斯自由能低于 β 固溶体,故 α 相为稳定相,即体系处于单相 α 状态;当 $x \geq x_2$ 时, β 相的摩尔吉布斯自由能低于 α 相,则体系处于单相 β 状态;当 $x_1 < x < x_2$ 时,共切线上表示混合物的摩尔吉布斯自由能低于 α 相或 β 相的摩尔吉布斯自由能,故 α 和 β 两相混合(共存)时体系能量最低。两平衡相共存时,多相的成分是切点所对应的成分 x_1 和 x_2 ,即固定不变。此时,可导出:

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_1}{n_1 + n_2} &= \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}, \\ \frac{n_2}{n_1 + n_2} &= \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \end{aligned} \right\} \quad (7.7)$$

(7.7)式称为杠杆法则,在 α 和 β 两相共存时,可用杠杆法则求出两相的相对量, α 相的相对量为 $\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}$, β 相的相对量为 $\frac{x - x_1}{x_2 - x_1}$, 两相的相对量随体系的成分 x 而变。

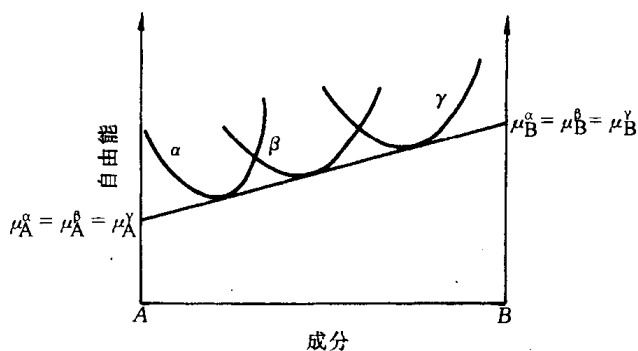


图 7.5 二元系中三相平衡时的自由能-成分曲线

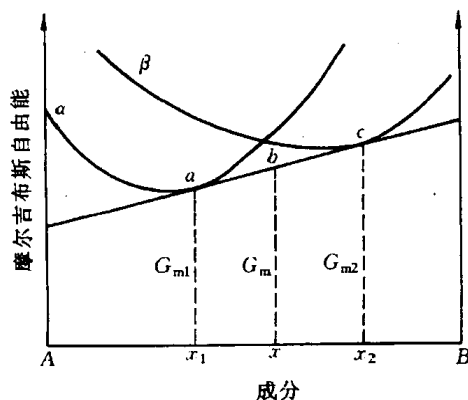


图 7.6 混合物的自由能

7.2.4 从自由能-成分曲线推测相图

根据公切线原理可求出体系在某一温度下平衡相的成分。因此,根据二元系的不同温度下的自由能-成分曲线可画出二元系相图。图 7.7 表示由 T_1, T_2, T_3, T_4 及 T_5 温度下液相

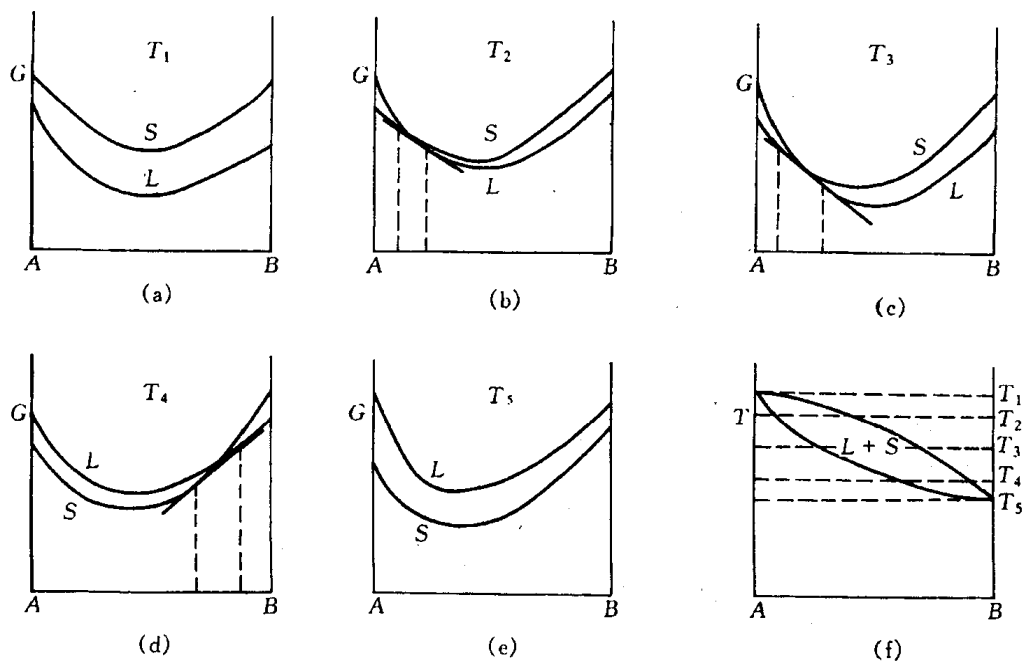


图 7.7 由一系列自由能曲线求得两组元互相完全溶解的相图

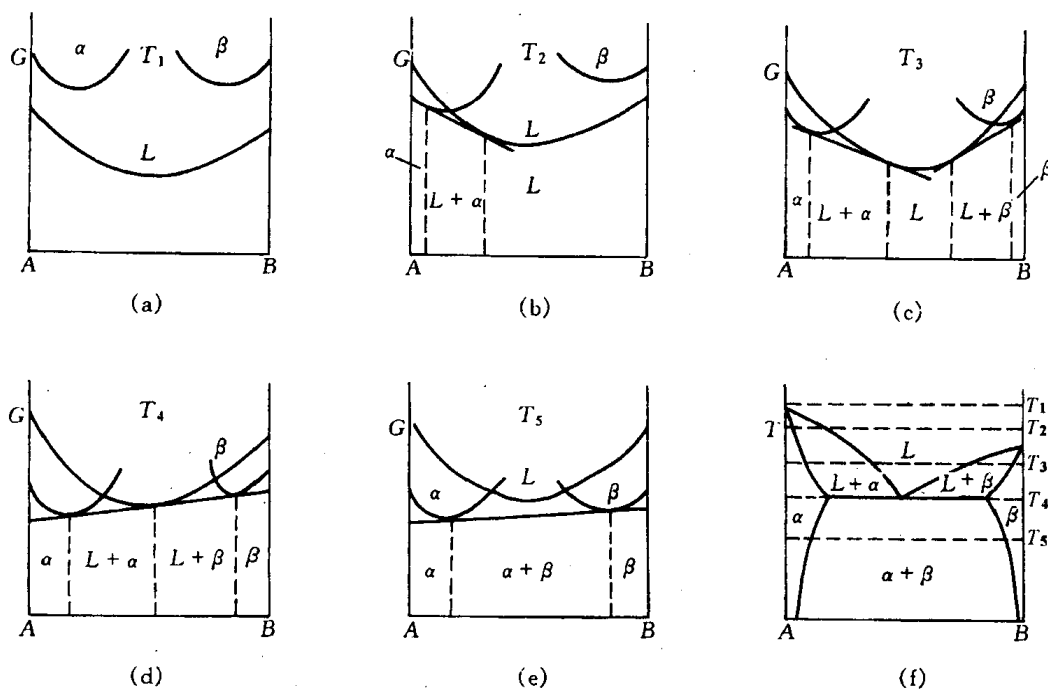


图 7.8 由一系列自由能曲线求得两组元组成共晶系的相图

(L)和固相(S)的自由能—成分曲线求得 A, B 两组元完全互溶的相图。图 7.8 表示了由 5 个不同温度下 L, α 和 β 相的自由能—成分曲线求得 A, B 两组元形成共晶系的相图。图 7.9、图 7.10 和图 7.11 分别示出包晶相图、溶混间隙相图和形成化合物相图与自由能—成分曲线的关系。

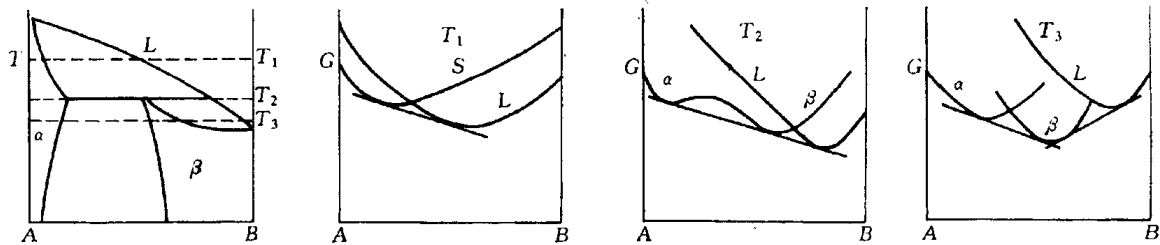


图 7.9 包晶相图与自由能的关系

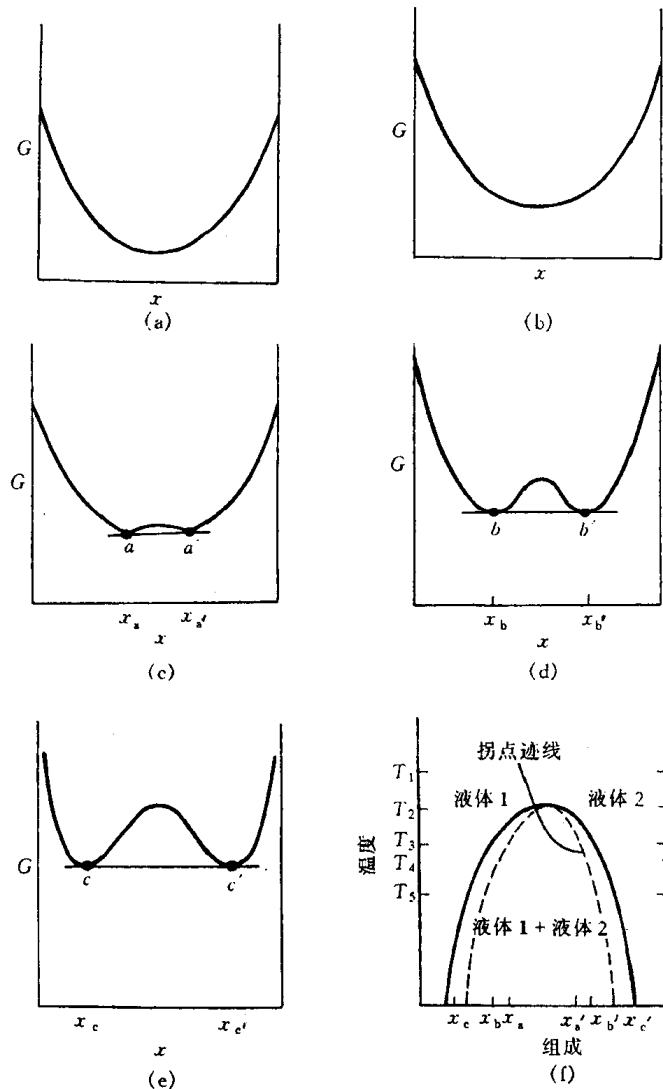


图 7.10 两种液相不相混溶性

(a)~(e)表示吉布斯自由能系列曲线。这些曲线与(f)所示的相图相对应
(a) $T = T_1$ (b) $T = T_2$ (c) $T = T_3$ (d) $T = T_4$ (e) $T = T_5$

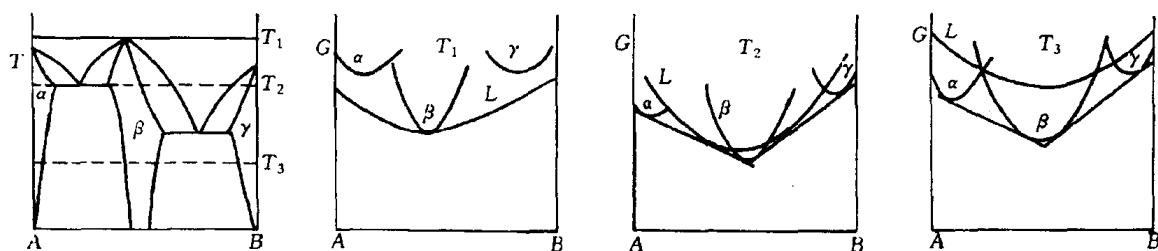


图 7.11 形成化合物的相图与自由能的关系

7.2.5 二元相图的几何规律

根据热力学的基本原理,可导出相图应遵循的一些几何规律,由此能帮助我们理解相图的构成,并判断所测定的相图可能出现的错误。

(1) 相图中所有的线条都代表发生相转变的温度和平衡相的成分,所以相界线是相平衡的体现,平衡相成分必须沿着相界线随温度而变化。

(2) 两个单相区之间必定有一个由该两相组成的两相区把它们分开,而不能以一条线接界。两个两相区必须以单相区或三相水平线隔开。也就是说,在二元相图中,相邻相区的相数差为 1(点接触情况除外),这个规则称为相区接触法则。

(3) 二元相图中的三相平衡必为一条水平线,表示恒温反应。在这条水平线上存在 3 个表示平衡相的成分点,其中两点应在水平线的两端,另一点在端点之间。水平线的上下方分别与 3 个两相区相接。

(4) 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交,则分界线的延长线应进入另一两相区内,而不会进入单相区内。

7.3 二元相图分析

本节以匀晶,共晶和包晶 3 种基本相图为主要研究对象,深入讨论二元系的凝固过程及得到的组织,使我们对二元系在平衡凝固和非平衡凝固下的成分与组织的关系有较系统的认识。除此以外,对二元相图中的溶混间隙和相应的调幅分解进行了分析。最后,对其他二元系相图进行介绍,并对二元相图的分析方法进行小结。

7.3.1 匀晶相图和固溶体凝固

1. 匀晶相图

由液相结晶出单相固溶体的过程称为匀晶转变,绝大多数的二元相图都包括匀晶转变部分。有些二元合金,如 Cu-Ni, Au-Ag, Au-Pt 等只发生匀晶转变;有些二元陶瓷如 NiO-CoO, CoO-MgO, NiO-MgO 等也只发生匀晶转变。在两个金属组元之间形成合金时,要能无限互溶必须服从以下条件:两者的晶体结构相同,原子尺寸相近,尺寸差小于 15%。另外,两者有相

同的原子价和相似的电负性。这一适用于合金固溶体的规则,也基本适用于以离子晶体化合物为组元的固溶体形成,只是上述规则中以离子半径替代原子半径。例如, NiO 和 MgO 之间能无限互溶,正是因为两者的晶体结构都是 NaCl 型的, Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子半径分别为 0.069nm 和 0.066nm ,十分接近,两者的原子价又相同。而 CaO 和 MgO 之间不能无限互溶,虽然两者晶体结构和原子价均相同,但 Ca^{2+} 的离子半径太大,为 0.099nm 。 Cu-Ni 和 NiO-MgO 二元匀晶相图分别示于图 7.12 和图 7.13 中。

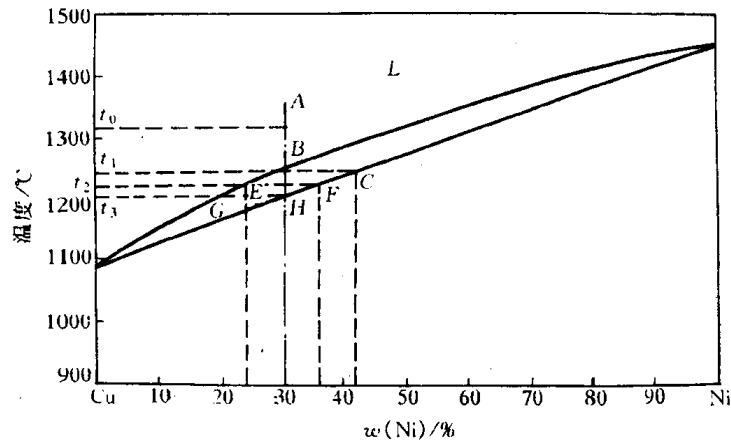


图 7.12 Cu-Ni相图

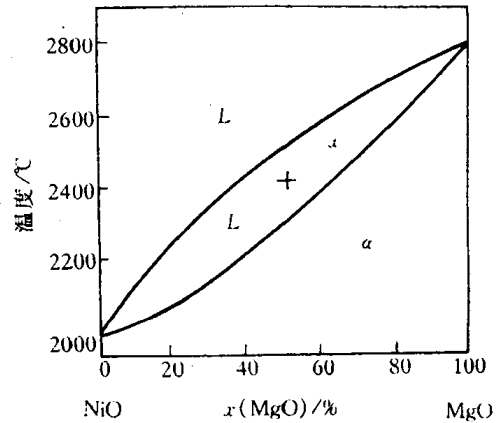


图 7.13 NiO-MgO相图

匀晶相图还可有其他形式,如 Au-Cu , Fe-Co 等在相图上具有极小点,而在 Pb-Tl 等相图上具有极大点,两种类型相图分别如图 7.14(a) 和 (b) 所示。对应于极大点和极小点的合金,由于液、固两相的成分相同,此时用来确定体系状态的变量数应少掉一个,于是自由度 $f = c - p + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$,即恒温转变。

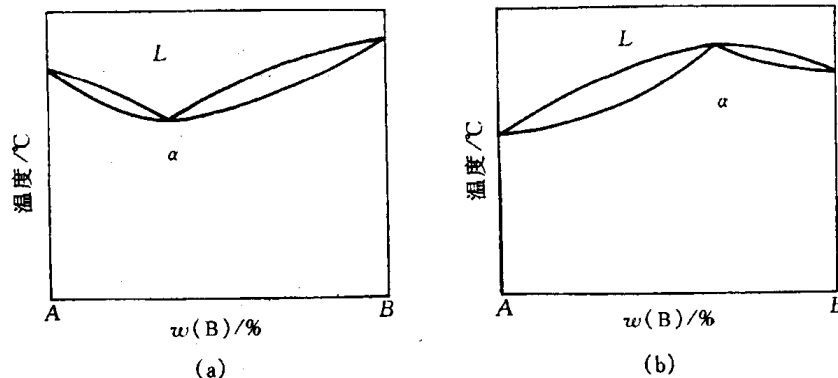


图 7.14 具有极小点与极大点的相图

(a) 具有极小点 (b) 具有极大点

2. 固溶体的平衡凝固

平衡凝固是指凝固过程中的每个阶段都能达到平衡,即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散,以达到平衡相的成分,现以 $w(\text{Ni})$ 为 30% 的 Cu-Ni 合金(见图 7.12)为例来描述平衡凝固过程。

液态合金自高温 A 点冷却,当冷却到与液相线相交的 B 点($t_1 = 1245^\circ\text{C}$)后开始结晶,固相的成分可由连结线(tie line)BC 与固相线的交点 C 标出,此时含 Ni 量约为 41%,由此表明,

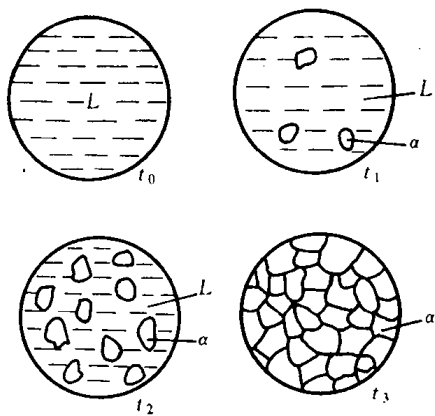


图 7.15 Cu-Ni 固溶体平衡凝固时组织变化示意图

滴液体(成分为 G)形成平衡。当温度略低于 t_3 温度时,这最后一滴液体也结晶成固溶体。合金凝固完毕后,得到的是单相均匀固溶体。该合金整个凝固过程中的组织变化示于图 7.15 中。

固溶体的凝固过程与纯金属一样,也包括形核与长大两个阶段,但由于合金中存在第二组元,使其凝固过程较纯金属复杂。例如合金结晶出的固相成分与液态合金不同,所以形核时除需要能量起伏外还需要一定的成分起伏。另外,固溶体的凝固在一个温度区间内进行,这时液、固两相的成分随温度下降不断地发生变化,因此,这种凝固过程必然依赖于两组元原子的扩散。需要着重指出的是,在每一温度下,平衡凝固实质包括三个过程:①液相内的扩散过程。②固相的继续长大。③固相内的扩散过程。现以上述合金从 t_1 至 t_2 温度的平衡凝固为例,由图 7.16 具体描述之。图中 L 和 S 分别表示液相和固相,而 w_L 和 w_S 分别表示在相界面上液、固两相的成分,这瞬时建立起来的平衡成分是由 t_2 温度时液、固相线对应成分所决定的。 z 表示与初始凝固端的距离。液相中结晶出固相后,固相周围的液相的含 Ni 就会降低至 w_L ,而远离这部分固相的液相仍保持原来成分。液相中由于存在浓度梯度就会引起组元的扩散,在扩散的同时,固相继续长大,这两个过程一直进行到所有液相的成分 $w(\text{Ni}) = 24\%$ 为止;同理,在固相中也存在浓度梯度,在上述过程中也要引起扩散,只是在固相内原子扩散速率较液相内

成分为 B 的液相和成分为 C 的固相在此温度形成两相平衡。为了在液相内形成结晶核心,需要做表面功,同时在合金系中形成晶核的成分与原合金的成分不同,存在一定的自由能差,所以需要有一定的过冷度。因此,合金需略低于 t_1 温度时才产生固相的形核和长大过程,此时结晶出来的固溶体成分接近于 C 。随温度继续降低,固相成分沿固相线变化,液相成分沿液相线变化。当冷却到 t_2 温度 (1220°C) 时,由连结线 EF (水平线) 与液、固相线相交点可知,液相成分为 E , 含 Ni 量约为 24% , 而固相成分为 F , 含 Ni 量约为 36% 。由杠杆法则可算出,此时液、固两相的相对量各为 50% 。当冷却到 t_3 温度 (1210°C) 时,此时固溶体的成分即为原合金成分 ($w(\text{Ni})$ 为 30%), 它和最后一

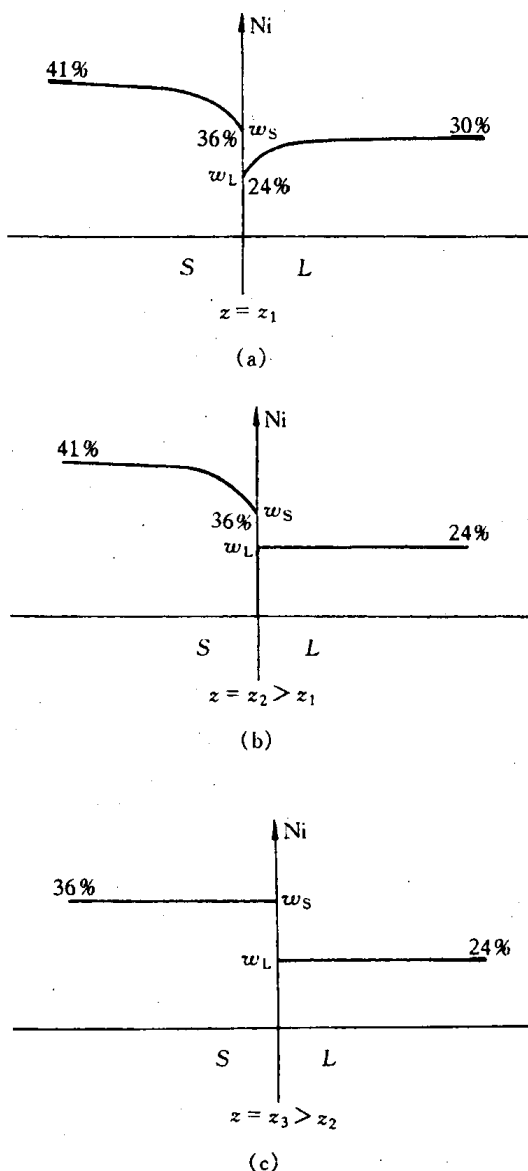


图 7.16 平衡凝固的三个过程

慢得多,要使固相成分均为 w_S ,需要较长的时间。

在凝固时,每一个晶核形成一颗晶粒,由于在每一温度下扩散进行充分,晶粒内的成分是均匀一致的。因此,平衡凝固得到的固溶体显微组织和纯金属相同,除了晶界外,晶粒之间和晶粒内部的成分却是相同的。

3. 固溶体的非平衡凝固

固溶体的凝固依赖于组元的扩散,要达到平衡凝固,必须有足够的时间使扩散进行充分。但在工业生产中,合金溶液浇铸后的冷却速度较快,在每一温度下不能保持足够的扩散时间,使凝固过程偏离平衡条件,称为非平衡凝固。

在非平衡凝固中,液、固两相的成分将偏离平衡相图中的液相线和固相线。由于固相内组元扩散较液相内组元扩散慢得多,故偏离固相线的程度就大得多,它成为非平衡凝固过程中的主要矛盾。图 7.17(a)是非平衡凝固时液、固两相成分变化的示意图。合金 I 在 t_1 温度时首先结晶出成分为 α_1 的固相,因其含铜量远低于合金的原始成分,故与之相邻的液相含铜量势必升高至 L_1 。随后冷却到 t_2 温度,固相的平衡成分应为 α_2 ,液相成分则改变至 L_2 。但由于冷却较快,液相和固相,尤其是固相中的扩散不充分,其内部成分仍低于 α_2 ,甚至保留为 α_1 ,从而出现成分不均匀现象。此时,整个结晶固体的平均成分 α'_2 应在 α_1 和 α_2 之间,而整个液体的平均成分 L'_2 应在 L_1 和 L_2 之间。再继续冷却到 t_3 温度,结晶后的固体平衡成分应变为 α_3 ,液相成分变为 L_3 ,同样因扩散不充分而达不到平衡凝固成分,固相的实际成分为 α_1, α_2 和 α_3 的平均值 α'_3 ;液相的实际成分则是 L_1, L_2 和 L_3 的平均值 L'_3 。合金冷却到 t_4 温度才凝固结束。此时固相的平均成分从 α'_3 变到 α'_4 ,即原合金的成分。若把每一温度下的固相和液相的平均成分点连接起来,则分别得到图 7.17(a)中的虚线 $\alpha_1\alpha'_2\alpha'_3\alpha'_4$ 和 $L_1L'_2L'_3L'_4$,分别称为固相平均成分线和液相平均成分线。液、固两相的成分及组织变化如图 7.17(b)所示。

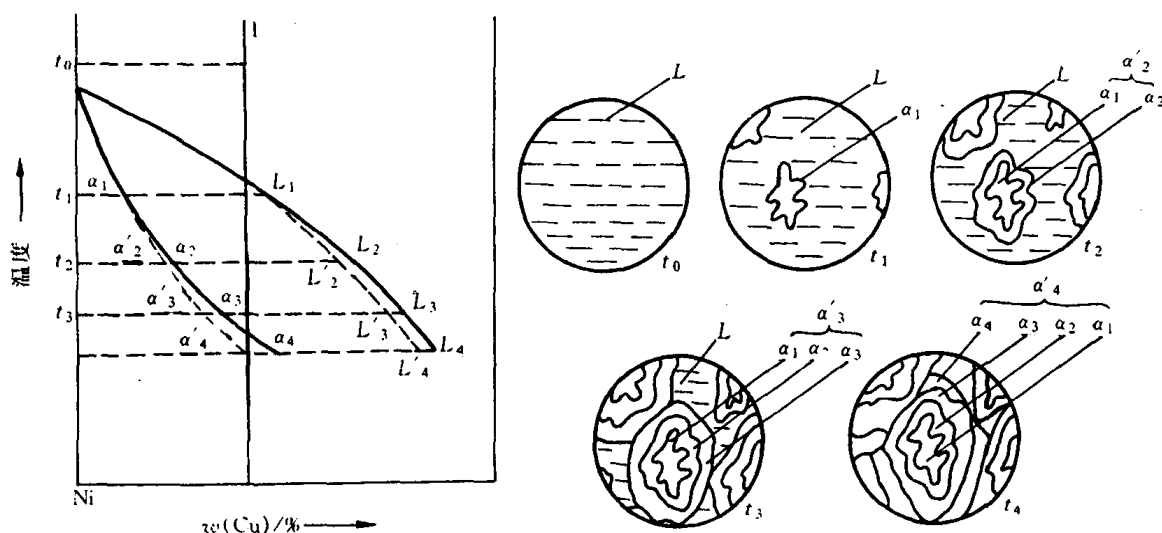


图 7.17 固溶体在非平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

从上述对非平衡凝固过程的分析得到如下几点结论:

(1) 固相平均成分线和液相平均成分线与固相线和液相线不同,它们和冷却速度有关,冷却速度越快,它们偏离固、液相线越严重;反之,冷却速度越慢,它们越接近固、液相线,表明冷

却速度越接近平衡冷却条件。

(2) 先结晶部分总是富高熔点组元(Ni),后结晶的部分是富低熔点组元(Cu)。

(3) 非平衡凝固总是导致凝固终结温度低于平衡凝固时的终结温度。

固溶体通常以树枝状生长方式结晶,非平衡凝固导致先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分不同,故称为枝晶偏析。由于一个树枝晶是由一个核心结晶而成的,故枝晶偏析属于晶内偏析。图 7.18 是 Cu-Ni 合金的铸态组织,树枝晶形貌的显示是由于枝干和枝间的成分差异引起浸蚀后颜色的深浅不同。如用电子探针测定,可以得出枝干是富镍的(不易浸蚀而呈白色);分枝之间是富铜的(易受浸蚀而呈黑色)。固溶体在非平衡凝固条件下产生上述的枝晶偏析是一种普遍现象。

枝晶偏析是非平衡凝固的产物,在热力学上是不稳定的,通过“均匀化退火”或称“扩散退火”,即在固相线以下较高的温度(要确保不能出现液相,否则会使合金“过烧”)经过长时间的保温使原子扩散充分,使之转变为平衡组织。图 7.19 是经扩散退火后的 Cu-Ni 合金的显微组织,树枝状形态已消失,由电子探针微区分析的结果也证实了枝晶偏析已消除。

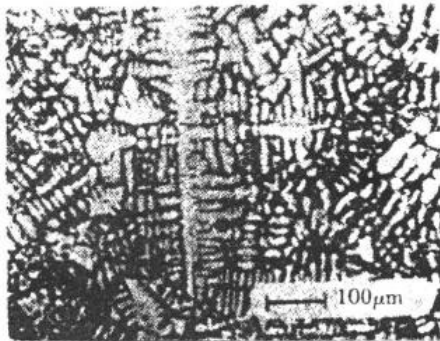


图 7.18 Cu-Ni 合金的铸态组织(树枝晶)

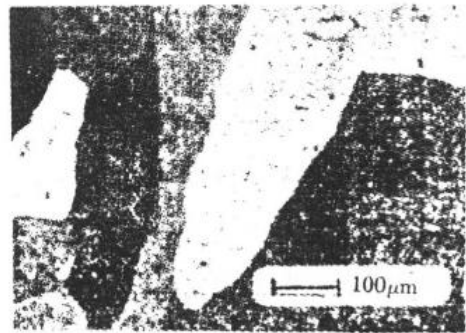


图 7.19 经扩散退火后的 Cu-Ni 合金的显微组织

7.3.2 共晶相图及其合金凝固

1. 共晶相图

组成共晶相图的两组元,在液态可无限互溶,而固态只能部分互溶,甚至完全不溶。两组元的混合使合金的熔点比各组元低,因此,液相线从两端纯组元向中间凹下,两条液相线的交点所对应的温度称为共晶温度。在该温度下,液相通过共晶凝固同时结晶出两个固相,这样两相的混合物称为共晶组织或共晶体。

图 7.20 所示的 Pb-Sn 相图是一个典型的二元共晶相图。具有该类相图的合金还有 Al-Si, Pb-Sb, Pb-Sn, Ag-Cu 等。共晶合金在铸造工业中是非常重要的,其原因在于它有一些特殊的性质:①比纯组元熔点低,简化了熔化和铸造的操作;②共晶合金比纯金属有更好的流动性,其在凝固之中防止了阻碍液体流动的枝晶形成,从而改善铸造性能;③恒温转变(无凝固温度范围)减少了铸造缺陷,例如偏聚和缩孔;④共晶凝固可获得多种形态的显微组织,尤其是规则排列的层状或杆状共晶组织可能成为优异性能的原位复合材料(in-situ composite)。

在图 7.20 中, Pb 的熔点(t_A)是 327.5℃, Sn 的熔点(t_B)是 231.9℃。两条液相线交于 E 点,该共晶温度为 183℃。图中 α 是 Sn 溶于以 Pb 为基的固溶体, β 是 Pb 溶于以 Sn 为基的固

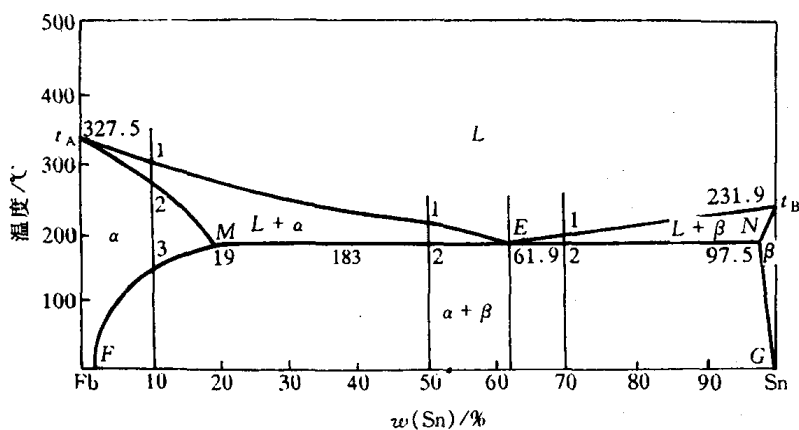
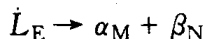


图 7.20 Pb-Sn 相图

溶体。液相线 t_AE 和 t_BE 分别表示 α 相和 β 相结晶的开始温度,而 t_AM 和 t_BN 分别表示 α 相和 β 相结晶的终结温度。 MEN 水平线表示 L, α, β 三相共存的温度和各相的成分,该水平线称为共晶线。共晶线显示出成分为 E 的液相 L_E 在该温度将同时结晶出成分为 M 的固相 α_M 和成分为 N 的固相 β_N , ($\alpha_M + \beta_N$), 两相混合组织称为共晶组织,该共晶反应可写成:



根据相律,在二元系中,三相共存时,自由度为零,共晶转变是恒温转变,故是一条水平线。图中 MF 和 NG 线分别为 α 固溶体和 β 固溶体的饱和溶解度曲线,它们分别表示 α 和 β 固溶体的溶解度随温度降低而减少的变化。

在图 7.20 中,相平衡线把相图划分为 3 个单相区: L, α, β ; 3 个两相区: $L + \alpha, L + \beta, \alpha + \beta$; 而 L 相区在共晶线上部的中间, α 相区和 β 相区分别位于共晶线的两端。

2. 共晶合金的平衡凝固及其组织

现以 Pb-Sn 合金为例,分别讨论各种典型成分合金的平衡凝固及其显微组织。

a. $w(\text{Sn}) < 19\%$ 的合金 由图 7.20 可见,当 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 的合金由液相缓冷至 t_1 (图中标为 1) 温度时,从液相中开始结晶出 α 固溶体。随着温度的降低,初生 α 固溶体的量随之增多,液相量减少,液相和固相的成分分别沿 t_AE 液相线和 t_AM 固相线变化。当冷却到 t_2 温度时,合金凝固结束,全部转变为单相 α 固溶体。这一结晶过程与匀晶相图中的平衡转变相同。在 t_2 至 t_3 温度之间, α 固溶体不发生任何变化。当温度冷却到 t_3 以下时, Sn 在 α 固溶体中呈过饱和状态,因此,多余的 Sn 以 β 固溶体的形式从 α 固溶体中析出,称为次生 β 固溶体,用 β_{II} 表示,以区别于从液相中直接结晶出的初生 β 固溶体。次生 β 固溶体通常优先沿初生 α 相的晶界或晶内的缺陷处析出。随着温度的继续降低, β_{II} 不断增多,而 α 和 β_{II} 相的平衡成分将分别沿 MF 和 NG 溶解度曲线变化。正如前已指出,两相区内的相对量,例如 $L + \alpha$ 两相区中 L 和 α 的相对量, $\alpha + \beta$ 两相区中的 α 和 β 的相对量,均可由杠杆法则确定。

图 7.21 为 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 合金平衡凝固过程示意图。所有成分位于 M 和 F 点之间的合金,平衡凝固过程却与上述合金相似,凝固至室温后的平衡组织均为 $\alpha + \beta_{II}$, 只是两相的相对量不同而已。而成分位于 N 和 G 点之间的合金,平衡凝固过程与上述合金基本相似,但凝固后的平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

b. 共晶合金 $w(\text{Sn}) = 61.9\%$ 的合金为共晶合金(见图 7.20)。该合金从液态缓冷至

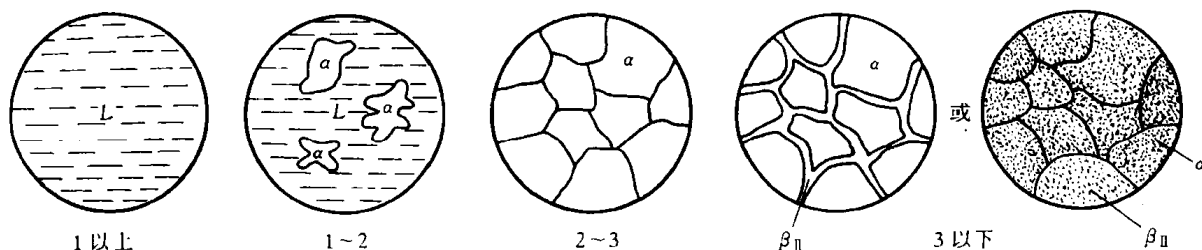


图 7.21 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 合金

平衡凝固示意图

183°C 时,液相 L_E 同时结晶出 α 和 β 两种固溶体,这一过程在恒温下进行,直至凝固结束。此时结晶出的共晶体中的 α 和 β 相的相对量可用杠杆法则计算,在共晶线下方两相区 ($\alpha + \beta$) 中画连结线,其长度可近似认为是 MN ,则有

$$\alpha_M\% = \frac{EN}{MN} \times 100\% = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100\% = 45.4\%,$$

$$\beta_N\% = \frac{ME}{MN} \times 100\% = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} \times 100\% = 54.6\%。$$

继续冷却时,共晶体中 α 相和 β 相将各自沿 MF 和 NG 溶解度曲线变化而改变其固溶度,从 α 和 β 中分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。由于共晶体中析出的次生相常与共晶体中同类相结合在一起,所以在显微镜下难以分别出来。图 7.22 显示出该共晶合金呈片层交替分布的室温组织(经 φ (HNO_3) 为 4% 硝酸酒精浸蚀),黑色为 α 相,白色为 β 相。该合金的平衡凝固过程示于图 7.23 中。

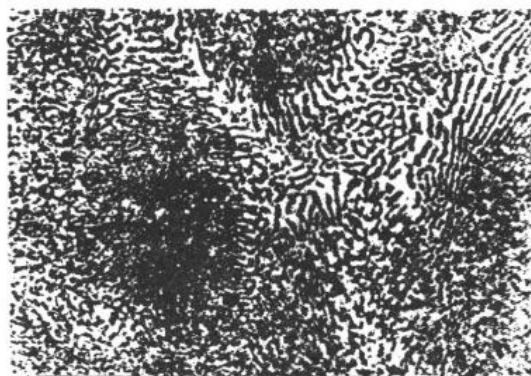


图 7.22 Pb-Sn 共晶组织 250×

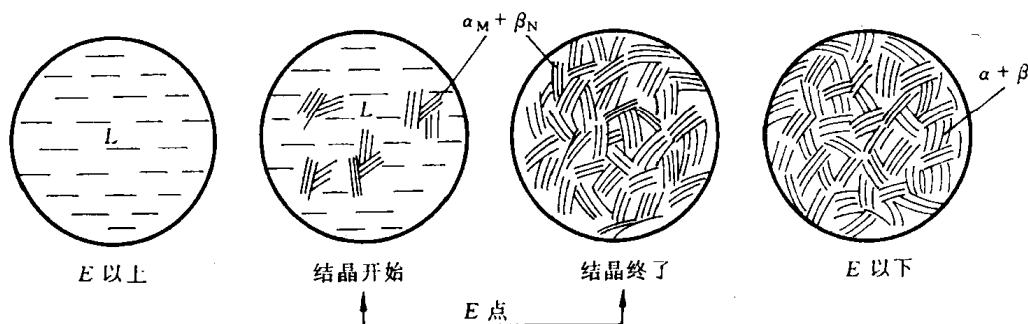


图 7.23 Pb-Sn 共晶合金平衡凝固过程示意图

c. 亚共晶合金 在图 7.20 中,成分位于 M, E 两点之间的合金称为亚共晶合金,因为它的成分低于共晶成分而只有部分液相可结晶成共晶体。现以 $w(\text{Sn}) = 50\%$ 的 Pb-Sn 合金为例,分析其平衡凝固过程(见图 7.24)。

该合金缓冷至 t_1 和 t_2 温度之间时,初生 α 相以匀晶转变方式不断地从液相中析出,随着温度的下降, α 相的成分沿 $t_A M$ 固相线变化,而液相的成分沿 $t_A E$ 液相线变化。当温度降至

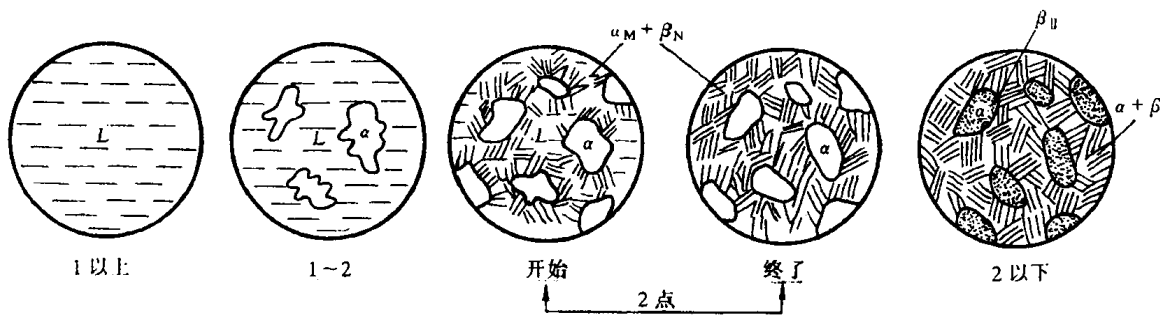


图 7.24 亚共晶合金的平衡凝固示意图

t_2 温度时,剩余的液相成分到达 E 点,此时发生共晶转变,形成共晶体。共晶转变结束后,此时合金的平衡组织为初生 α 固溶体和共晶体($\alpha + \beta$)组成,可简写成 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。初生相 α (或称先共晶体 α)和共晶体($\alpha + \beta$)具有不同的显微形态而成为不同的组织。两种组织相对含量,也称组织组成体相对量,也可用杠杆法则计算,即在共晶线上方两相区($L + \alpha$)中画连结线,其长度可近似认为 ME ,则用质量分数表示两种组织的相对含量为

$$(\alpha + \beta)\% = w(\alpha + \beta) = w(L) = \frac{50 - 19}{61.9 - 19} \approx 72\%,$$

$$\alpha\% = w(\alpha) = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} \approx 28\%,$$

上述的计算表明, $w(\text{Sn}) = 50\%$ 的 Pb-Sn 合金在共晶反应结束后,初生相 α 占 28%,共晶体($\alpha + \beta$)占 72%。上述两种组织是由 α 相和 β 相组成的,故称两者为组成相。在共晶反应结束后,组成相 α 和 β 的相对量分别为:

$$\alpha\% = w(\alpha) = \frac{97.5 - 50}{97.5 - 19} \approx 60.5\%,$$

$$\beta\% = w(\beta) = \frac{50 - 19}{97.5 - 19} \approx 39.5\%。$$

注意上式计算中的 α 组成相包括初生期 α 和共晶体中的 α 相。由上述计算可知,不同成分的亚共晶合金,经共晶转变后的组织均为 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。但随成分的不同,具有两种组织的相对量不同,越接近共晶成分 E 的亚共晶合金,共晶体越多,反之,成分越接近 α 相成分 M 点,则初生 α 相越多。上述分析强调了运用杠杆法则计算组织组成体相对量和组成相的相对量的方法,关键在于连结线所应画的位置。组织不仅反映相的结构差异,而且反映相的形态不同。

在 t_2 温度以下,合金继续冷却时,由于固溶体溶解度随之减小, β_{II} 将从初生相 α 和共晶体中的 α 相内析出,而 α_{II} 从共晶体中的 β 相中析出,直至室温,此时室温组织应为: $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$,但由于 α_{II} 和 β_{II} 析出量不多,除了在初生 α 固溶体可能看到 β_{II} 外,共晶组织的特征保持不变,故室温组织通常可写为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$,甚至可写为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)$ 。

图 7.25 是 Pb-Sn 亚共晶合金经 $\varphi(\text{HNO}_3)$ 为 4% 硝酸酒精浸蚀后显示的室温组织,暗黑色树枝状晶为初生 α 固溶体,其中的白点为 β_{II} ,而黑白相间者为 $(\alpha + \beta)$ 共晶体。

d. 过共晶合金 成分位于 E, N 两点之间的合金称为过共晶合金。其平衡凝固过程及平衡组织与亚共晶合金相似,只是初生相为 β 固溶体而不是 α 固溶体。室温时的组织为 $\beta_{初} +$

($\alpha + \beta$), 见图 7.26。

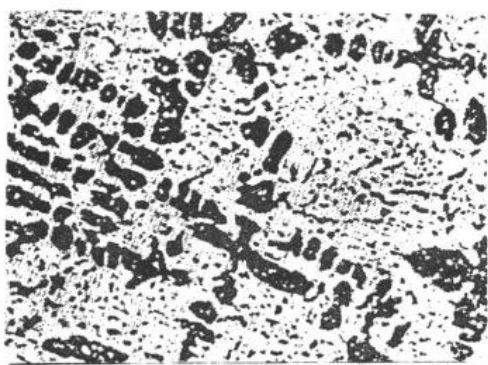


图 7.25 Pb-Sn 亚共晶组织 200×

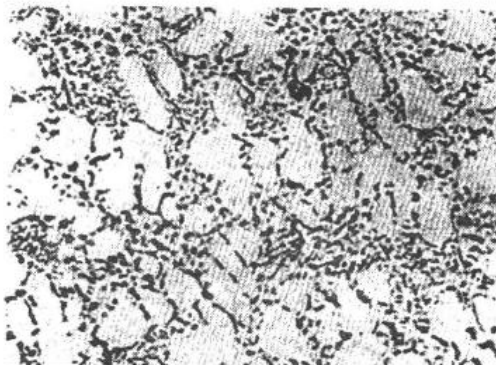


图 7.26 过共晶 Pb-Sn 合金的显微组织 β
初晶呈一个一个椭圆分布在合金组织中,
黑色物为(Pb-Sn 共晶) 200×

根据对上述不同成分合金的组织分析表明, 尽管不同成分的合金具有不同的显微组织, 但在室温下, $F-G$ 范围内的合金组织均由 α 和 β 两个基本相构成。所以, 两相合金的显微组织实际上是通过组成相的不同形态, 以及其数量、大小和分布等形式体现出来的, 由此得到不同性能的合金。

3. 共晶合金的非平衡凝固

a. 伪共晶 在平衡凝固条件下, 只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而在非平衡凝固条件下, 某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织, 这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶。

对于具有共晶转变的合金, 当合金熔液过冷到两条液相线的延长线所包围的影线区(见图 7.27)时, 就可得到共晶组织, 而在影线区外, 则是共晶体加树枝晶的显微组织, 影线区称为伪共晶区或配对区。随着过冷度的增加, 伪共晶区也扩大。

伪共晶区在相图中的配置对于不同合金可能有很大的差别。若当合金中两组元熔点相近时, 伪共晶区一般呈图 7.27 中的对称分布; 若合金中两组元熔点相差很大时, 伪共晶区将偏向高熔点组元一侧, 如图

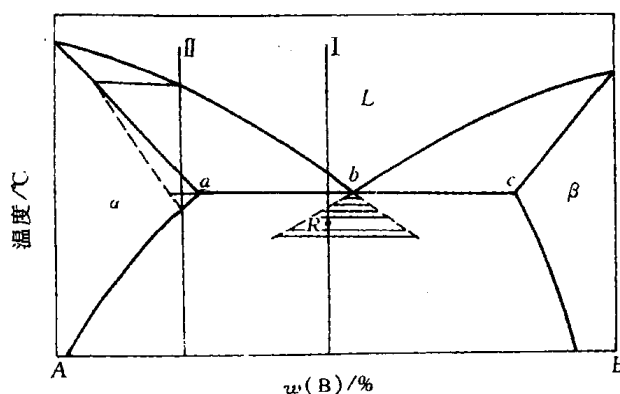


图 7.27 共晶系合金的不平衡凝固

7.28 所示的 Al-Si 合金的伪共晶区那样。一般认为其原因是, 由于共晶中两组成相的成分与液态合金不同, 它们的形核和生长都需要两组元的扩散, 而以低熔点为基的组成相与液态合金成分差别较小, 则通过扩散而能达到该组成相的成分就较容易, 其结晶速度较大。所以, 在共晶点偏于低熔点相时, 为了满足两组成相形成对扩散的要求, 伪共晶区的位置必须偏向高熔点相一侧。

知道伪共晶区在相图中的位置和大小, 对于正确解释合金非平衡组织的形成是极其重要的。伪共晶区在相图中的配置通常是通过实验测定的。但定性知道伪共晶区在相图分布的规

律,就可能解释用平衡相图方法无法解释的异常现象。例如在 Al-Si 合金中,共晶成分的 Al-Si 合金在快冷条件下得到的组织不是共晶组织,而是亚共晶组织;而过共晶成分的合金则可能得到共晶组织或亚共晶组织,这种异常现象通过图 7.28 所示的伪共晶区的配置就不难解释了。

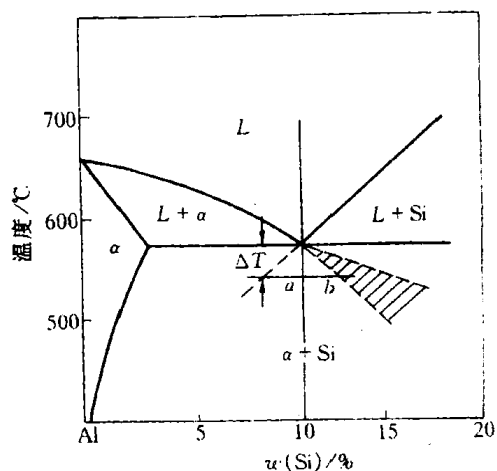


图 7.28 Al-Si 合金的伪共晶区

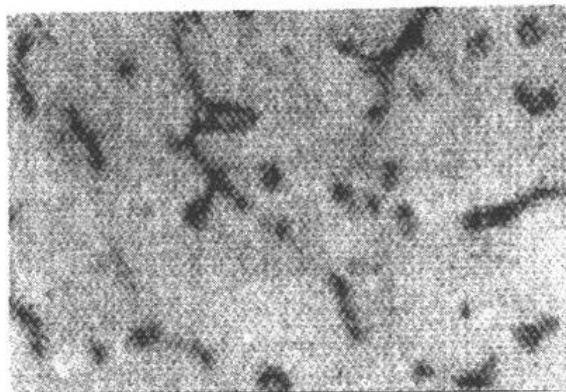


图 7.29 $w(\text{Cu})$ 为 4% 的 Al-Cu 合金的
离异共晶组织 300×

b. 非平衡共晶组织 某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体,在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体,如图 7.27 中 a 点以左或 c 点以右的合金。图中合金 II 在非平衡凝固条件下,固溶体呈枝晶偏析,其平均浓度将偏离相图中固相线所示的成分。图 7.27 中虚线表示快冷时的固相平均成分线。该合金冷却到固相线时还未结晶完毕,仍剩下少量液体。继续冷却到共晶温度时,剩余液相的成分达到共晶成分而发生共晶转变,由此产生的非平衡共晶组织分布在 α 相晶界和枝晶间,这些均是最后凝固处。非平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能,应该消除之。这种非平衡共晶组织在热力学上是不稳定的,我们可在稍低于共晶温度下进行扩散退火来消除非平衡共晶组织和固溶体的枝晶偏析,得到均匀单相 α 固溶体组织。由于非平衡共晶体数量较少,通常共晶体中的 α 相依附于初生 α 相生长,将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处,从而使共晶体两组成相相间的组织特征消失,这种两相分离的共晶体称为离异共晶。例如, $w(\text{Cu}) = 4\%$ 的 Al-Cu 合金,在铸造状态下,非平衡共晶体中的 α 固溶有可能依附在初生相 α 上生长,剩下共晶体中的另一相 CuAl_2 分布在晶界或枝晶间而得到离异共晶,如图 7.29 所示。

应当指出,离异共晶可通过非平衡凝固得到,也可能在平衡凝固条件下获得。例如,靠近固溶度极限的亚共晶或过共晶合金,如图 7.27 中 a 点右边附近或 c 点左边附近的合金,它们的特点是初生相很多,共晶量很少,因而可能出现离异共晶。

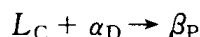
7.3.3 包晶相图及其合金凝固

1. 包晶相图

组成包晶相图的两组元,在液态可无限互溶,而固态只能部分互溶。在二元相图中,包晶转变就是已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。具有包晶转变的二元合金

有Fe-C, Cu-Zn, Ag-Sn, Ag-Pt等。

图 7.30 所示的 Pt-Ag 相图是具有包晶转变的相图中的典型代表。图中 ACB 是液相线, AD, PB 是固相线, DE 是 Ag 在 Pt 为基的 α 固溶体的溶解度曲线, PF 是 Pt 在 Ag 为基的 β 固溶体的溶解度曲线。水平线 DPC 是包晶转变线, 成分在 DC 范围内的合金在该温度都将发生包晶转变:



包晶反应是恒温转变, 图中 P 点称为包晶点。

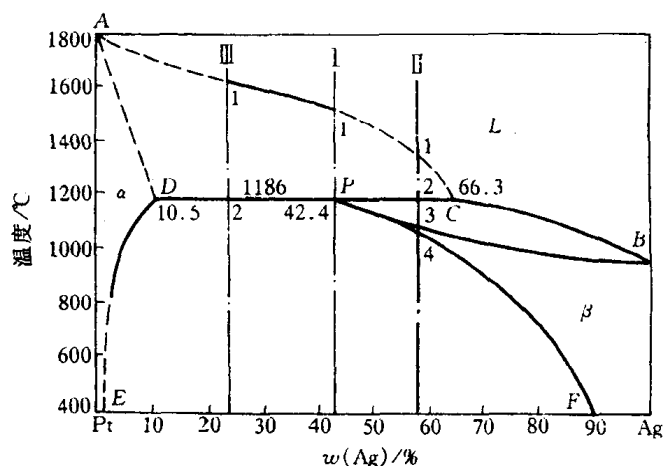


图 7.30 Pt-Ag 合金相图

2. 包晶合金的凝固及其平衡组织

a. $w(\text{Ag})$ 为 42.4% 的 Pt-Ag 合金(合金 I) 由图 7.30 可知, 合金自高温液态冷至 t_1 温度时与液相线相交, 开始结晶出初生相 α 。在继续冷却的过程中, α 固相量逐渐增多, 液相量不断减少, α 相和液相的成分分别沿固相线 AD 和液相线 AC 变化。当温度降至包晶反应温度 1186°C 时, 合金中初生相 α 的成分达到 D 点, 液相成分达到 C 点。在开始进行包晶反应时的两相的相对量可由杠杆法则求出:

$$w(L) = \frac{DP}{DC} \times 100\% = \frac{42.5 - 10.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 57.3\%,$$

$$w(\alpha) = \frac{PC}{DC} \times 100\% = \frac{66.3 - 42.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 42.7\%,$$

式中, $w(L)$ 和 $w(\alpha)$ 分别表示液相和固相在包晶反应时的质量分数。包晶转变结束后, 液相和 α 相反应正好全部转变为 β 固溶体。

随着温度继续下降, 由于 Pt 在 β 相中的溶解度随温度降低而沿 PF 线减小, 因此将不断从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$, 凝固过程如图 7.31 所示。

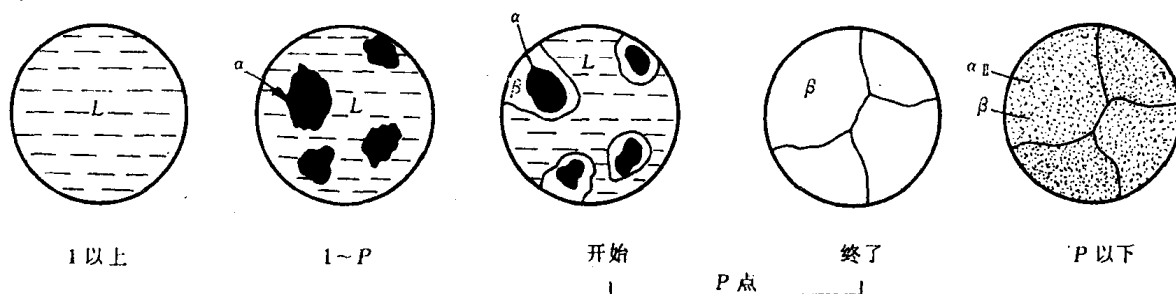


图 7.31 合金 I 的平衡凝固示意图

在大多数情况下, 由包晶反应所形成的 β 相倾向于依附初生相 α 的表面形核, 以降低形核功, 并消耗液相和 α 相而生长。当 α 相被新生的 β 相包围以后, α 相就不能直接与液相 L 接触。由图 7.30 可知, 液相中的 Ag 含量较 β 相高, 而 β 相的 Ag 含量又比 α 相高, 因此, 液相中 Ag 原子不断通过 β 相而向 α 相扩散, 而 α 相的 Pt 原子以反方向通过 β 相向液相中扩散, 这一过程示于图 7.32 中。这样, β 相同时向液相和 α 相方向生长, 直至把液相和 α 相全部吞食为

止。由于 β 相是在包围初生相 α ，并使之与液相隔开
的形式下生长的，故称之为包晶反应。

也有少数情况，比如 α - β 间表面能很大，或过冷
度较大， β 相可能不依赖于初生相 α 形核，而是在液
相 L 中直接形核，并在生长过程中 L, α, β 三者始终
互相接触，以至通过 L 和 α 的直接反应来生成 β 相。
显然，这种方式的包晶反应速度比上述方式的包晶
反应速度快得多。

b. $42.4\% < w(\text{Ag}) < 66.3\%$ 的 Pt-Ag(合金 II)

合金 II 缓冷至包晶转变前的结晶过程与上述包晶
成分合金相同，由于合金 II 中的液相的相对量大于
包晶转变所需的相对量，所以包晶转变后，剩余的液相在继续冷却过程中，将按匀晶转变方式
继续结晶出 β 相，其成分沿 CB 液相线变化，而 β 相的成分沿 PB 线变化，直至 t_3 温度全部凝
固结束， β 相成分为原合金成分。在 t_3 至 t_4 温度之间，单相 β 无任何变化。在 t_4 温度以下，
随着温度下降，将从 β 相中不断地析出 α_{II} 。因此，该合金的室温平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。图 7.33
显示出该合金 II 的平衡凝固过程。

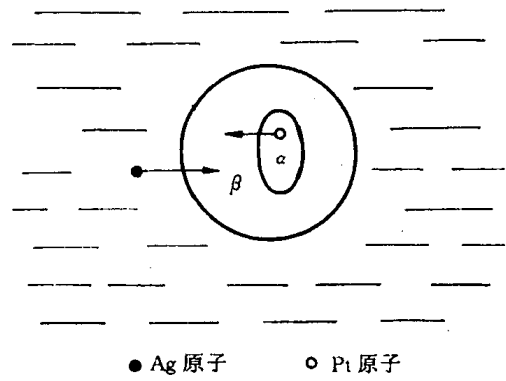


图 7.32 包晶反应时原子迁移示意图

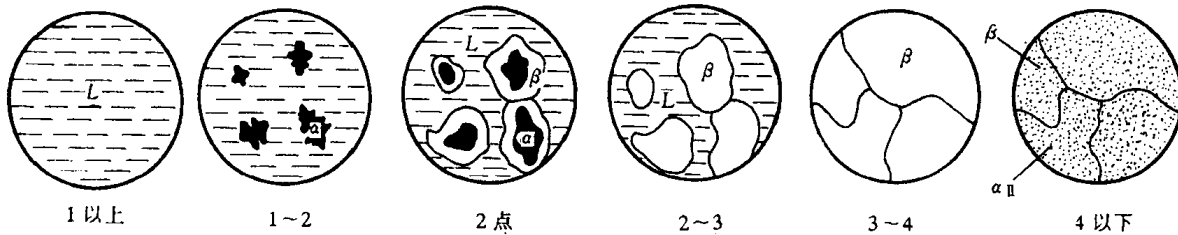


图 7.33 合金 II 的平衡凝固示意图

c. $10.5\% < w(\text{Ag}) < 42.4\%$ 的 Pt-Ag 合金(合金 III) 合金 III 在包晶反应前的结晶情况
与上述情况相似。包晶转变前合金中 α 相的相对量大于包晶反应所需的量，所以包晶反应
后，除了新形成的 β 相外，还有剩余的 α 相存在。包晶温度以下， β 相中将析出 α_{II} ，而 α 相中
析出 β_{II} ，因此该合金的室温平衡组织为 $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ ，图 7.34 是合金 III 的平衡凝固示意图。

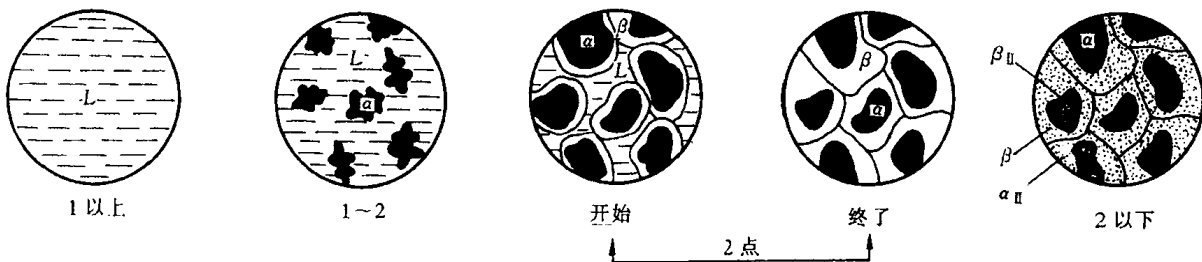


图 7.34 合金 III 的平衡凝固示意图

3. 包晶合金的非平衡凝固

如前所述，包晶转变的产物 β 相包围着初生相 α ，使液相与 α 相隔开，阻止了液相和 α 相
中原子之间直接地相互扩散，而必须通过 β 相，这就导致了包晶转变的速度往往是极缓慢的，

显然,影响包晶转变能否进行完全的主要矛盾是所形成新相 β 内的扩散速率。

实际生产中的冷速较快,包晶反应所依赖的固体中的原子扩散往往不能充分进行,导致包晶反应的不完全性,即在低于包晶温度下,将同时存在未参与转变的液相和 α 相,其中液相在继续冷却过程可能直接结晶出 β 相或参与其他反应,而 α 相仍保留在 β 相的心部,形成包晶反应的非平衡组织。例如, $w(\text{Cu})$ 为35%的Sn-Cu合金冷却到415℃时发生 $L + \epsilon \rightarrow \eta$ 的包晶转变,如图7.35(a)所示,剩余的液相 L 冷至227℃又发生共晶转变,所以最终的平衡组织为 $\eta + (\eta + \text{Sn})$ 。而实际的非平衡组织(见图7.35(b))却保留相当数量的初生相 ϵ (灰色),包围它的是 η 相(白色),而外面则是黑色的共晶组织。

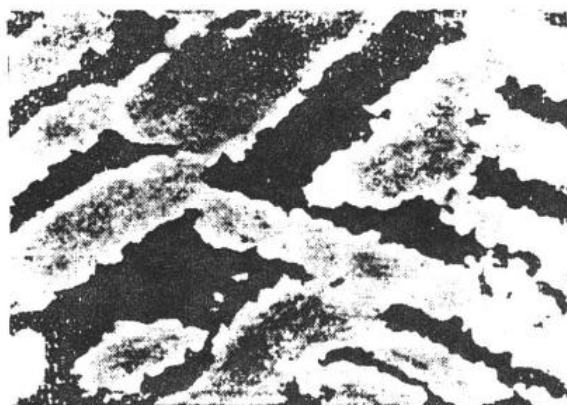
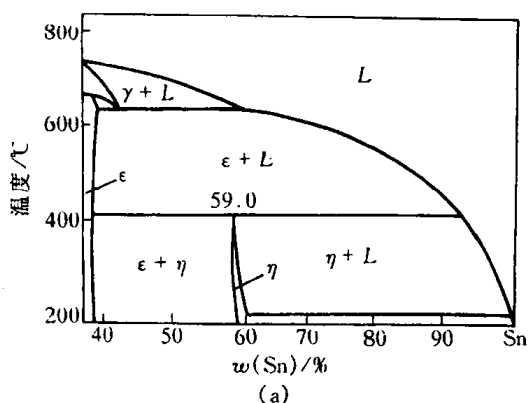


图 7.35 Cu-Sn 合金部分相图(a)及其不平衡组织(b)

另外,某些原来不发生包晶反应的合金,如图7.36中的合金I,在快冷条件下,由于初生相 α 凝固时存在枝晶偏析而使剩余的 L 和 α 相发生包晶反应,出现某些平衡状态下不应出现的相。

应该指出,上述包晶反应不完全性主要与新相 β 包围 α 相的生长方式有关。因此,当某些合金(如Al-Mn)的包晶相单独在液相中形核和长大时,其包晶转变可迅速完成。包晶反应的不完全性,特别容易在那些包晶转变温度较低或原子扩散速率小的合金中出现。

与非平衡共晶组织一样,包晶转变产生的非平衡组织也可通过扩散退火消除。

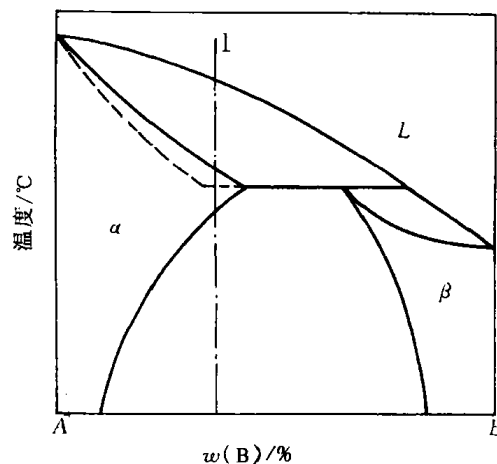


图 7.36 因快冷而可能发生的包晶反应示意图

7.3.4 溶混间隙相图与调幅分解

在不少的二元合金相图中有溶混间隙(miscibility gap),如Cu-Pb, Cu-Ni, Au-Ni, Cu-Mn 和二元陶瓷合金中的NiO-CoO, SiO₂-Al₂O₃等。图7.10(f)中的溶混间隙显示了两种液相不相混溶性。溶混间隙也可出现在某一单相固溶区内,表示该单相固溶体在溶混间隙内将分解为成分不同而结构相同的二相。总之,溶混间隙转变可写成 $L \rightarrow L_1 + L_2$,或 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$,后者在转变成二相中,其转变方式可有二种:一种是通常的形核长大方法,需要克服形核能垒;另一种是

通过没有形核阶段的不稳定分解,称为调幅分解(spinodal decomposition)。

在相图热力学一节中,已说明了组元相互作用参数 Ω 的物理意义,其中当 $\Omega > 0$,表示 A, B 组元倾向于分别聚集,形成偏聚状态。在 $\Omega > 0$ 时的自由能-成分曲线中有两个极小值和两个拐点。在两个拐点之间的成分范围内, $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$ 。根据不同温度下自由能-成分曲线中两个极小值对应的成分可画出溶混间隙曲线(如图 7.10(f)中的实线),而由拐点对应的成分可确定拐点迹线(在相图中一般不画出来)。

从自由能-成分曲线可知,在两个极小值之间为热力学不稳定区,该区域的任一成分的固溶体相都会分解成为两个成分对应于两个极小值的相,但是在拐点迹线内和在拐点迹线外的溶混间隙区,分解方式是不同的,前者是自发地分离成为两种成分不同的液相,而后者则需克服新相形成的能垒,先形核然后长大。

对于在溶混间隙中拐点迹线内发生调幅分解的原因,可从经调幅分解前后自由能变化 ΔG 来解释。设母相的成分为 x ,分解的两个相成分为 $x + \Delta x$ 及 $x - \Delta x$,则

$$\Delta G = G_{a_1+a_2} - G_{a_0}$$

对上式用二阶泰勒级数展开,可得

$$\begin{aligned}\Delta G &= \frac{1}{2} [G(x + \Delta x) + G(x - \Delta x)] - G(x) \\ &\approx \frac{1}{2} \left[G(x) + \frac{dG}{dx} \Delta x + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{(\Delta x)^2}{2} + G(x) + \frac{dG}{dx} (-\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{(-\Delta x)^2}{2} \right] - G(x) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2} (\Delta x)^2.\end{aligned}$$

由于上式中 $(\Delta x)^2$ 恒为正,所以当 $\frac{d^2G}{dx^2} > 0$,即 ΔG 为正值。任意小的成分起伏 (Δx) ,都使体系自由能增高,这表明在拐点迹线以外的溶混间隙区内的母相要分离成成分不同的两相,必须克服新相形成的能垒。但在拐点迹线以内的溶混间隙区,由于 $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$,即 $\Delta G < 0$,由此表明,在此范围内,任意小的成分起伏 Δx 都能使体系自由能下降,从而使母相不稳定,进行无热力学能垒的调幅分解,由上坡扩散使成分起伏增大,从而直接导致新相的形成,即发生调幅分解。

7.3.5 其他类型的二元相图

1. 具有化合物的二元相图

在某些二元系中,可形成一个或几个化合物,由于它们位于相图中间,故又称中间相。根据化合物的稳定性可分为稳定化合物和不稳定化合物。所谓稳定化合物是指有确定的熔点,可熔化成与固态相同成分液体的那类化合物;而不稳定化合物不能熔化成与固态相同成分的液体,当加热到一定温度时会发生分解,转变为两个相。现举例说明两种类型化合物在相图中的特征。

a. 形成稳定化合物的相图 没有溶解度的化合物在相图中是一条垂线,可把它看作为一个独立组元而把相图分为两个独立部分。图 7.37 是 Mg-Si 相图,在 $w(\text{Si})$ 为 36.6% 时形成稳定化合物 Mg_2Si 。它具有确定的熔点(1087℃),熔化后的 Si 含量不变。所以可把稳定化合

物 Mg_2Si 看作一个独立组元,把 Mg-Si 相图分成 $\text{Mg-Mg}_2\text{Si}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$ 两个独立二元相图进行分析。如果所形成的化合物对组元有一定的溶解度,即形成以化合物为基的固溶体,则化合物在相图中有一定的成分范围,如图 7.38 所示的 Cd-Sb 相图。图中稳定化合物 β 相有一定的成分范围,若以该化合物熔点(456°C)对应的成分向横坐标作垂线(如图中虚线),该垂线可把相图分成两个独立的相图。形成稳定化合物的二元系很多,如其他合金系 Cu-Mg , Fe-P , Mn-Si , Ag-Sr 等,陶瓷系有 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 等。

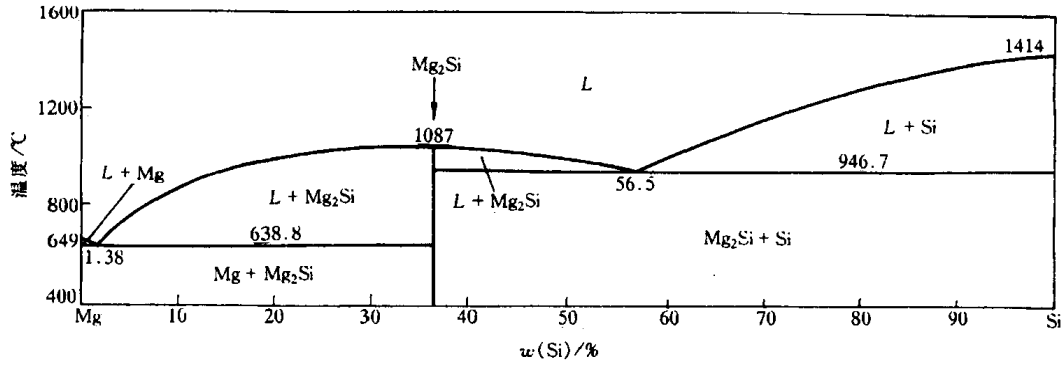


图 7.37 Mg-Si 相图

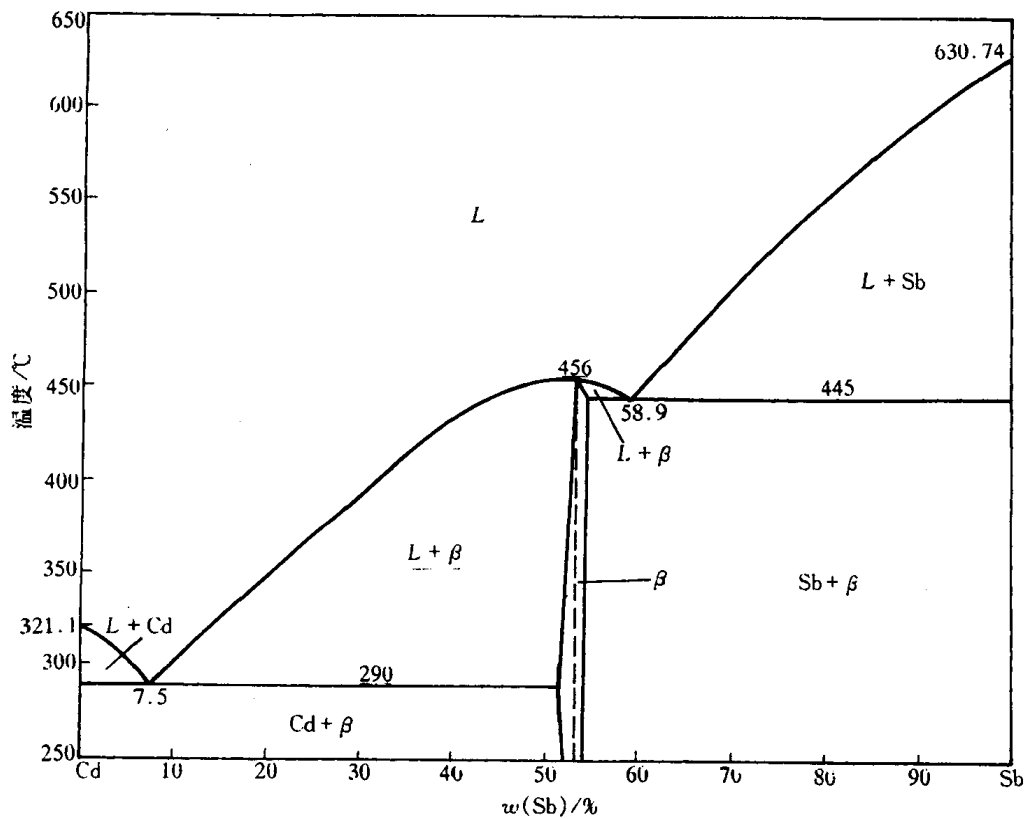


图 7.38 Cd-Sb 相图

b. 形成不稳定化合物的相图 图 7.39 是具有形成不稳定化合物(KNa_2)的 K-Na 合金相图,当 $w(\text{Na}) = 54.4\%$ 的 K-Na 合金所形成的不稳定化合物被加热到 6.9°C ,便会分解为成分与之不同的液相和 Na 晶体,实际上它是由包晶转变 $L + \text{Na} \rightarrow \text{KNa}_2$ 得到的。同样,不稳定化合物也可能有一定的溶解度,则在相图上为一个相区。值得注意的是,不稳定化合物无论是处

于一条垂线上或存在于具有一定溶解度的相区中,均不能作为组元而将整个相图划分为两部分。具有不稳定化合物的其他二元合金相图有 Al - Mn, Be - Ce, Mn - P 等,二元陶瓷相图有 SiO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO , BaO - TiO_2 等。

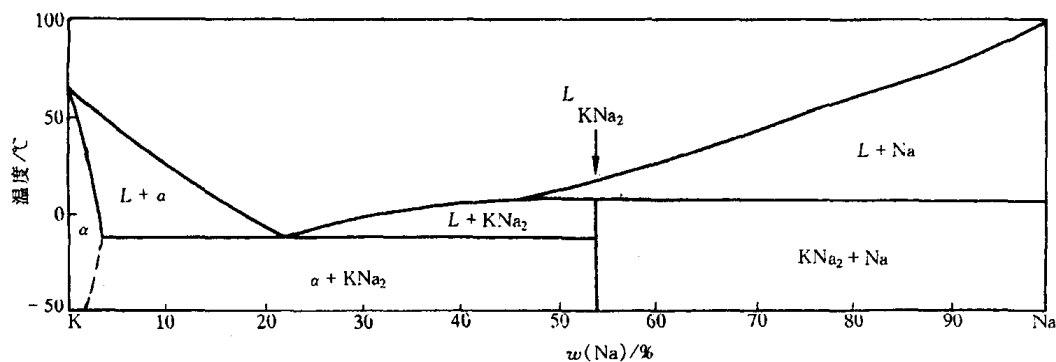


图 7.39 K-Na相图

2. 具有偏晶转变的相图

偏晶转变是由一个液相 L_1 分解为一个固相和另一成分的液相 L_2 的恒温转变。图 7.40 是 Cu-Pb 二元相图,在 955°C 发生偏晶转变:

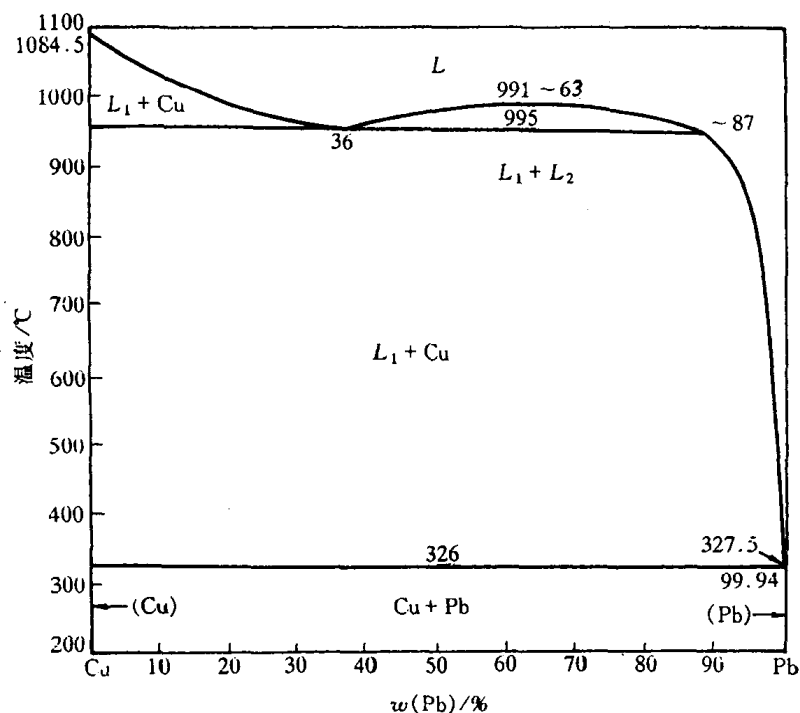


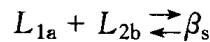
图 7.40 Cu-Pb相图

图中的 955°C 等温线称为偏晶线, $w(\text{Pb}) = 36\%$ 的成分点称为偏晶点。326°C 等温线为共晶线,由于共晶点 $w(\text{Pb})$ 为 99.94%,很接近纯 Pb 组元,在该比例相图中无法标出。具有偏晶转变的二元系有 Cu-S, Mn-Pb, Cu-O 等。

3. 具有合晶转变的相图

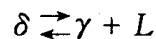
具有这类转变的合金很少,如Na-Zn,K-Zn等。

合金转变是由两个成分不同的液相 L_1 和 L_2 相互作用形成一个固相,其示意图如 7.41 所示,在 asb 温度发生合晶转变:



4. 具有熔晶转变的相图

图 7.42 是具有熔晶转变的 Fe-B 二元相图。含微量硼的 Fe-B 合金在 1381℃ 时进行了由一个固相恒温分解为一个液相和另一个固相,即



这种转变称为熔晶转变。具有熔晶转变的合金也很少,Fe-S,Cu-Sb 等合金系具有熔晶转变。

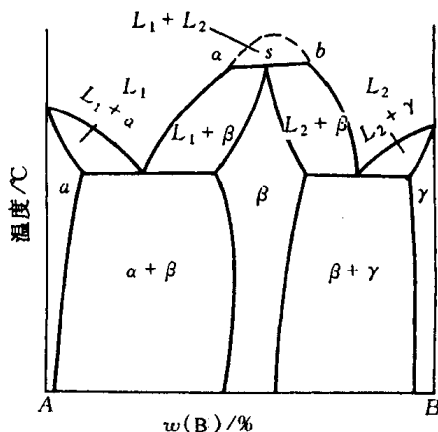


图 7.41 具有合晶转变的相图

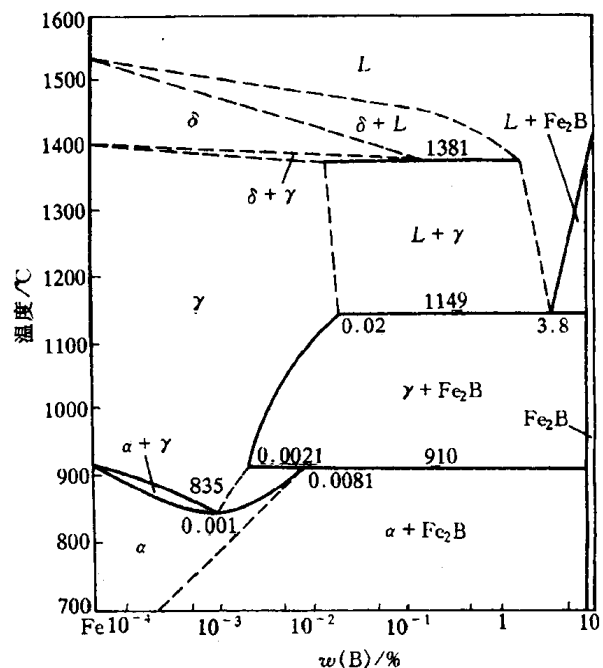


图 7.42 Fe-B 相图

5. 具有固态转变的二元相图

a. 具有固溶体多晶型转变的相图 当体系中组元具有同素(分)异构转变时,则形成的固溶体常常有多晶型转变,或称多形性转变。

图 7.43 为 Fe-Ti 二元相图。Fe 和 Ti 在固态均发生同素异构转变,故相图在近钛一边有 β 相(体心立方)→ α 相(密排六方)的固溶体多晶型转变;而在近铁的一边有 α (或 δ)→ γ → α 的固溶体多晶型转变。

b. 具有共析转变的相图 共析转变的形式类似共晶转变,共析转变是一个固相在恒温下转变为另外两个固相。如图 7.44 所示的 Cu-Sn 相图,相图中 γ 为 Cu_3Sn , δ 为 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, ϵ 为 Cu_3Sn , ζ 为 $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$, η 和 η' 为 Cu_6Sn_5 ,它们都溶有一定的组元。该相图存在 4 个共析恒温转变:

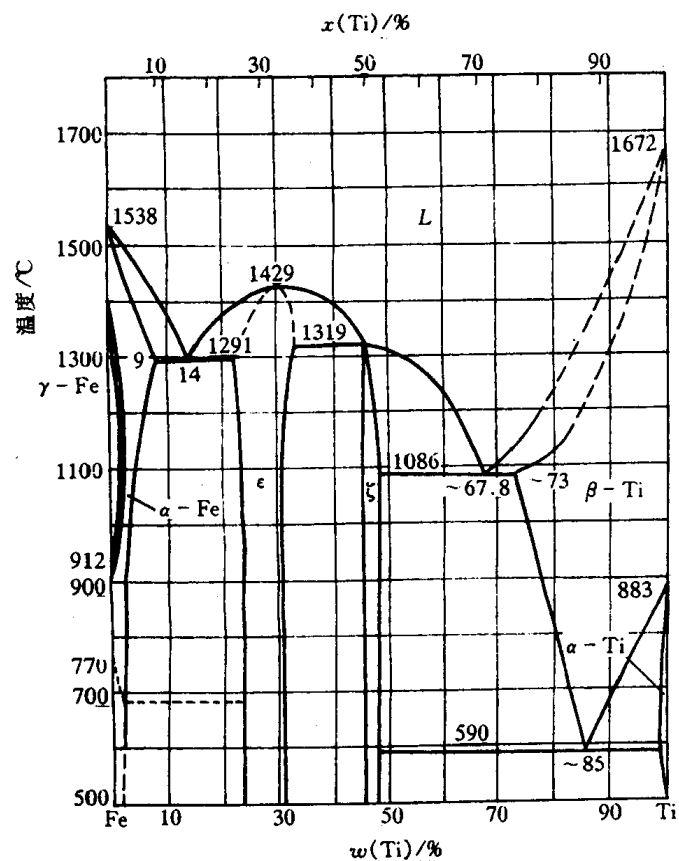


图 7.43 Fe-Ti 合金相图

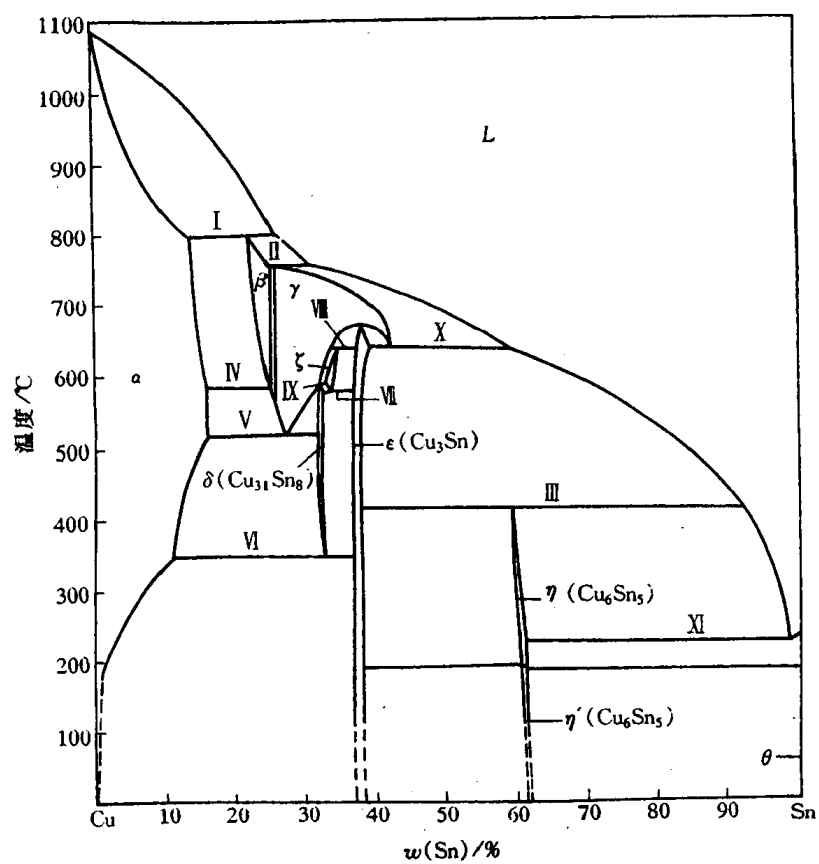
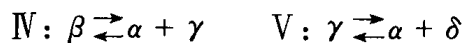
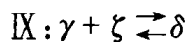
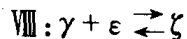


图 7.44 Cu-Sn 相图



c. 具有包析转变的相图 包析转变相似于包晶转变, 但为一个固相与另一个固相反应形成第三个固相的恒温转变。如图 7.44 的 Cu-Sn 合金相图中, 有两个包析转变:



d. 具有脱溶过程的相图 固溶体常因温度降低而溶解度减小, 析出第二相。如图 7.44 的 Cu-Sn 相图中, α 固溶体在 350℃ 时具有最大的溶解度: $w(\text{Sn})$ 为 11.0%, 随着温度降低, 溶解度不断减小, 至室温 α 固溶体几乎不固溶 Sn, 因此, 在 350℃ 以下 α 固溶体在降温过程中要不断地析出 ϵ 相 (Cu_3Sn), 这个过程称为脱溶过程。

e. 具有有序-无序转变的相图 有些合金在一定成分和一定温度范围内会发生有序-无序转变。一级相变的无序固溶体转变为有序固溶体时, 相图上两个单相区之间应有两相区隔开, 如图 7.45 所示的 Cu-Au 相图, $w(\text{Au})$ 为 51% 的 Cu-Au 合金, 在 390℃ 以上为无序固溶体, 而在 390℃ 以下形成有序固溶体 α' (AuCu_3), 除此以外, α''_1 (AuCu I)、 α''_2 (AuCu II) 和 α''' (Au_3Cu) 也是有序固溶体。二级相变的无序固溶体转变为有序固溶体, 则两个固溶体之间没有两相区间隔, 而用一条虚线或细直线表示, 如图 7.44 的 Cu-Sn 相图中, $\eta \rightarrow \eta'$ 的无序-有序转变仅用一条细直线隔开, 但也有人认为, 该转变属一级相变, 两者之间应有两相区隔开。所谓一级相变, 就是新、旧两相的化学位相等, 但化学位的一次偏导数不等的相变; 而二级相变定义为相变时两相化学位相等, 一次偏导数也相等, 但二次偏导数不等。可证明, 在二元系中, 如果是二级相变, 则两个单相区之间只被一条单线所隔开, 即在任一平衡温度和浓度下, 两平衡相的成分相同。

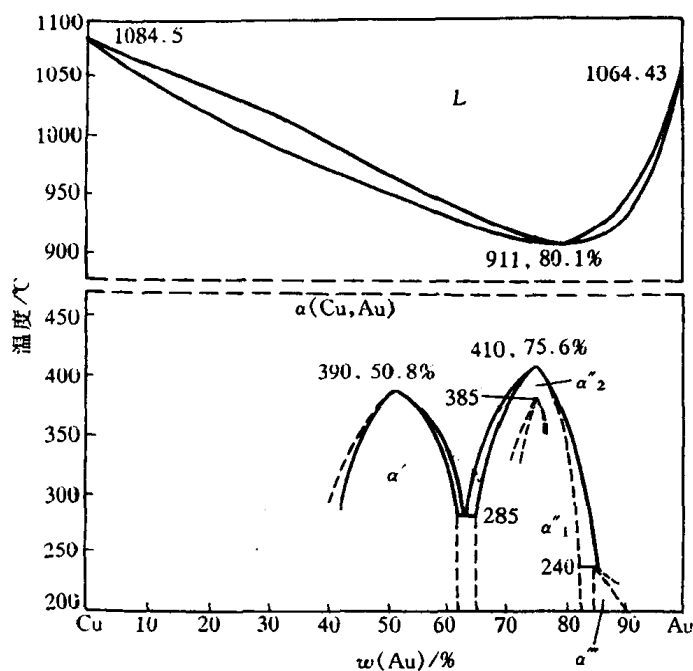


图 7.45 Cu-Au 相图

f. 具有固溶体形成中间相转变的相图 某些合金所形成的中间相并不是像前述的由两组元的作用直接得到,而是由固溶体转变为中间相。图 7.46 是 Fe-Cr 二元相图。当 $w(\text{Cr})$ 为 46% 的 α 固溶体将在 821℃ 发生 $\alpha \rightarrow \sigma$ 的转变, σ 相是以金属间化合物 FeCr 为基的固溶体。

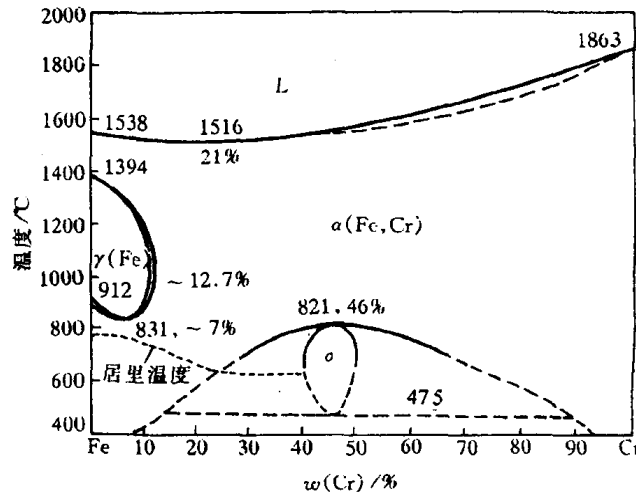


图 7.46 Fe-Cr 相图

g. 具有磁性转变的相图 磁性转变属于二级相变,固溶体或纯组元在高温时为顺磁性,在 T_c 温度以下呈铁磁性, T_c 温度称为居里温度,在相图上一般以虚线表示,如图 7.46 所示。

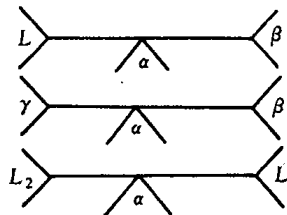
7.3.6 复杂二元相图的分析方法

复杂二元相图都是由前述的基本相图组合而成的,只要掌握各类相图的特点和转变规律,就能化繁为简。一般的分析方法如下:

- (1) 先看相图中是否存在稳定化合物,如有,则以这些化合物为界,把相图分成几个区域进行分析。
- (2) 根据相区接触法则,区别各相区。
- (3) 找出三相共存水平线,分析这些恒温转变的类型。表 7.1 列出了二元系各类三相恒温转变的图型,可借此有助于分析。

表 7.1 二元系各类恒温转变图型

恒温转变类型		反应型	图型特征
共晶式	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	

恒温转变类型		反应型	图型特征
包晶式	包晶转变 包析转变 合晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	

(4) 应用相图分析具体合金随温度改变而发生的相转变和组织变化规律。在单相区,该相的成分与原合金相同;在两相区,不同温度下两相成分分别沿其相界线而变。根据研究的温度画出连结线,其两端分别与两条相界相交,由此根据杠杆法则可求出两相的相对量。三相共存时,三个相的成分是固定的,可用杠杆法则求出恒温转变前、后组成相的相对量。

(5) 在应用相图分析实际情况时,切记相图只给出体系在平衡条件下存在的相和相对量,并不能表示出相的形状、大小和分布;相图只表示平衡状态的情况,而实际生产条件下合金和陶瓷很少能达到平衡状态,因此要特别重视它们在非平衡条件下可能出现的相和组织。尤其是陶瓷,其熔体的粘度较合金大,组元的扩散比合金慢,因此,许多陶瓷凝固后极易形成非晶体或亚稳相。

(6) 相图的建立由于某种原因而可能存在误差和错误,则可用相律来判断。实际研究的合金,其原材料的纯度与相图中 7 的条件不同,这也会影响分析结果的准确性。

7.3.7 根据相图推测合金的性能

合金的性能很大程度上取决于组元的特性及其所形成的合金相的性质和相对量,借助于相图所反映出的这些特性和参量来判定合金的使用性能(如力学和物理性能等)和工艺性能(如铸造性能,压力加工性能,热处理性能等),对于实际生产有一定的借鉴作用。

1. 根据相图判断合金的使用性能

图 7.47 表示出几类基本型二元合金相图与合金力学性能和物理性能之间的关系。由图可见,形成两相机械混合物的合金,其性能是两组成相性能的平均值,即性能与成分呈线性关系。固溶体的性能随合金成分呈曲线变化。当形成稳定化合物(中间相)时,其性能在曲线上出现奇点。另外,在形成机械混合物的合金中,各相的分散度对组织敏感的性能有较大的影响。例如共晶成分及接近共晶成分的合金,通常组成相细小分散,则其强度、硬度可提高,如图中虚线所示。

2. 根据相图判别合金的工艺性能

图 7.48 表示了相图与合金铸造性能的关系。由于共晶合金的熔点低,并且是恒温转变,熔体的流动性好,凝固后容易形成集中缩孔,合金致密,因此,铸造合金宜选择接近共晶成分的合金。固溶体合金的流动性差,不如共晶合金和纯金属,而且液相线与固相线间隔越大,即结晶温度范围越大,树枝晶易粗大,对合金流动性妨碍严重,由此导致分散缩孔多,合金不致密,而且偏析严重,同时先后结晶区域容易形成成分的偏析。

压力加工好的合金通常是单相固溶体,因为固溶体的强度低,塑性好,变形均匀;而两相混

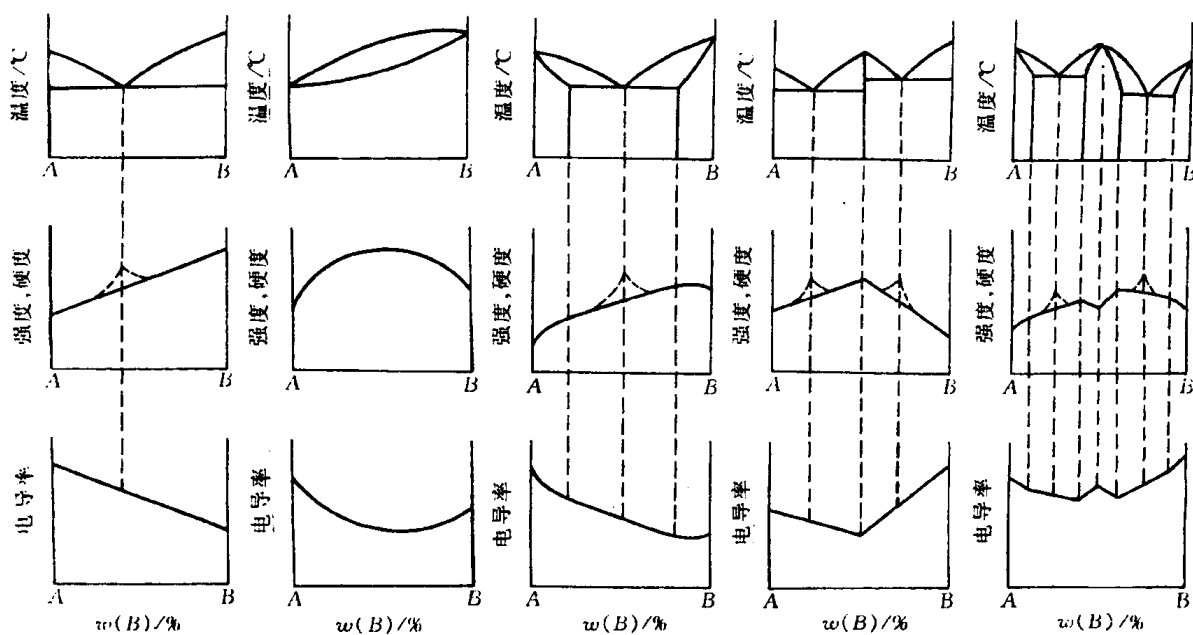


图 7.47 相图与合金硬度、强度及电导率之间的关系

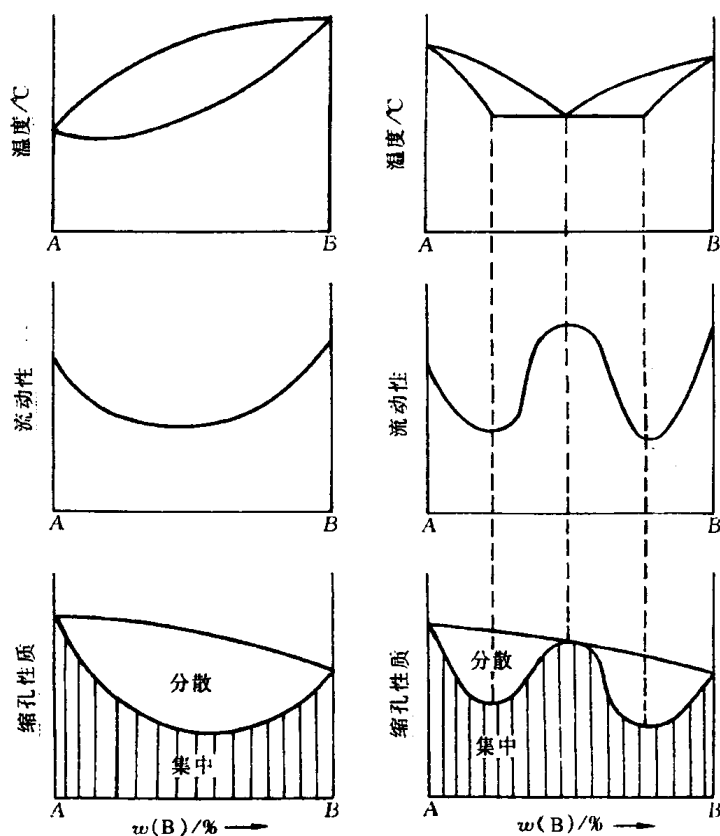


图 7.48 合金的流动性、缩孔性质与相图之间的关系

合物,由于它们的强度不同,变形不均匀,变形大时,两相的界面也易开裂,尤其是存在的脆性中间相对压力加工更为不利,因此,需要压力加工的合金通常是取单相固溶体或接近单相固溶体只含少量第二相的合金。

借助相图能判断合金热处理的可能性。相图中没有固态相变的合金不能进行热处理,但能进行消除枝晶偏析的扩散退火;具有同素异构转变的合金可以通过再结晶退火和正火热处理细化晶粒;具有溶解度变化的合金可通过时效处理方法来强化合金;某些具有共析转变的合金,如Fe-C合金中的各种碳钢,先经加热形成固溶体 γ 相,然后快冷(淬火),则共析转变将被抑制而发生性质不同的非平衡转变,由此获得性能不同的组织。

7.3.8 二元相图实例分析

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系和 Fe-C 系分别是陶瓷和合金中最重要的两个二元系,故以它们的相图作为实例进行分析。

1. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系的组织与性能

图 7.49 是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元相图,它对陶瓷和耐火材料的研究是十分重要的。从 1909 年公布第一张 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相图起,已发表了十几张有关的不同相图,争论的焦点是中间相莫来石(Mullite)是稳定化合物还是非稳定化合物,莫来石的成分是否固定,后一问题得到了统一,即莫来石的成分是不固定的,它的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 72%~78% 之间波动,相当于分子式 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 与 $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 之间,因而在相图中有一个固溶范围。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相图中有三个化合物,均属复杂结构。组元 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (又称刚玉)属菱方点阵;组元 SiO_2 随多晶型的变化具有多种点阵类型(见表 7.2);中间相莫来石为单斜点阵。

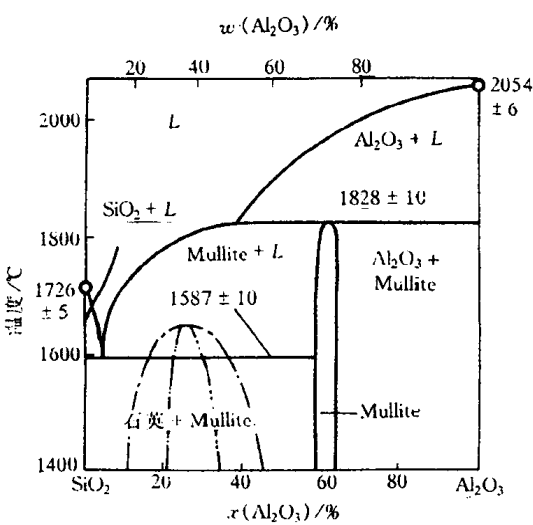


图 7.49 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相图

表 7.2 SiO_2 的同分异构形态

稳定形态	点阵类型	温度范围/°C
α 石英	六方点阵	室温~573
β 石英	六方点阵	573~870
β_2 鳞石英	菱方点阵	870~1470
β 方石英	正方点阵	1470~1713
硅酸玻璃	无晶形	1713 以上

在相图中有两个三相恒温转变,一个是在 1587°C 发生的共晶转变: $L \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{莫来石}$;另一个在 1828°C 发生的包晶转变: $L + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{莫来石}$ 。在相图富 SiO_2 一侧出现亚稳的溶混间隙,在该区内两相将通过调幅分解的方式自动分离,或通过形核长大的方式进行分离。在含有 SiO_2 的体系中,大多会出现这种亚稳态的两相分离。

a. $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 10\%$ 的陶瓷(亚共晶) $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 小于 10% 的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的陶瓷熔液冷至液相线温度,开始以匀晶方式结晶出 SiO_2 (方石英),随着温度的降低, SiO_2 含量增多,而液相中的 Al_2O_3 含量不断增多。当温度降至 1587°C 时,液相的成分达到共晶成分—— $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 10%,发生共晶反应,生成由 SiO_2 和莫来石机械混合的共晶体。共晶反应结束后的组织为

初生相方石英和共晶体。随着温度继续下降,初生相 SiO_2 和共晶体中的 SiO_2 均将发生同分异构转变,在 1470°C 通过重建型转变成为高温鳞石英,然后在 867°C 再通过重建型转变成为高温石英,最终在 573°C 通过位移型转变成为低温石英。由于结构转变通过重建型方式是极其缓慢的,因此在共晶反应后的冷却过程中,高温方石英在 $200\sim 270^\circ\text{C}$ 通过位移型转变成为低温方石英;也可能高温方石英先通过重建型转变成为高温鳞石英(在某些相图已标出),随后在 160°C 通过位移型转变成为中间型鳞石英,最终在 105°C 通过位移型转变成为低温鳞石英。 SiO_2 在室温是低温方石英、低温鳞石英还是低温石英,这取决于冷却速度和是否外加溶剂促进重建型转变。在共晶反应结束后的冷却过程中,由于 SiO_2 和莫来石几乎不相互溶,两者没有脱溶现象。

b. $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$ 的陶瓷(共晶) 共晶成分 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$ 的溶液在 1587°C 时发生共晶反应,生成共晶体: $\text{SiO}_2 + \text{莫来石}$,共晶体中两组成相的相对量可由杠杆法则计算得到:

$$\text{SiO}_2\% = \frac{72-10}{72-0} \times 100\% = 86\%,$$

$$\text{莫来石}\% = \frac{10-0}{72-0} \times 100\% = 14\%。$$

共晶转变结束后, SiO_2 将视不同的冷却速度从高温方石英转变成三种低温石英的一种。

c. $10\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 55\%$ 的陶瓷(过共晶) 该成分内的陶瓷熔液冷却至液相线温度,开始按匀晶方式结晶出莫来石。随着温度下降,莫来石含量增多,液体中的 Al_2O_3 含量减少,其成分沿液相线变化。当温度降至 1587°C 时,液相成分达到共晶成分,发生共晶转变。共晶反应结束后的组织为莫来石和共晶体。在此成分范围内,初生相莫来石的最大相对量为

$$\text{莫来石}\%(\text{最大}) = \frac{55-10}{72-10} \times 100\% = 72.5\%。$$

同样,从共晶反应后,共晶体中的 SiO_2 要发生同分异构转变。

d. $55\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 72\%$ 的陶瓷 该成分内的陶瓷熔液冷却至液相线温度,先按匀晶方式结晶出 Al_2O_3 ,随着温度的降低, Al_2O_3 含量增多,液相量减少。当温度降至 1828°C 时,则发生包晶反应: $L + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{莫来石}$ 。包晶反应结束后,初生相 Al_2O_3 耗尽,但尚有液相剩余。液相继续按匀晶方式结晶出莫来石,它们和包晶反应生成的莫来石结合在一起。随之液相的成分按液相线变化,最终在 1587°C 当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 10% 时,则发生共晶转变,生成共晶体。共晶反应的组织为莫来石和共晶体。

e. $72\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 78\%$ 的陶瓷 该成分内的陶瓷熔液冷至液相线温度将结晶出 Al_2O_3 ,随温度继续冷至 1828°C 时发生包晶反应。如果取包晶相成分 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 75% 陶瓷,则包晶反应所需的液相和 Al_2O_3 的相对量为:

$$\text{液相}\% = \frac{100-75}{100-55} \times 100\% = 55.6\%,$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = 100\% - 55.6\% = 44.4\%。$$

包晶反应结束后,进入莫来石单相区,冷至室温仍为单相莫来石。

f. $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 78\%$ 的陶瓷 该成分内的陶瓷熔液冷至液相线将结晶出 Al_2O_3 ,随温度降至 1828°C 时发生包晶反应。包晶反应结束后,液相耗尽,但尚有部分的初生相 Al_2O_3 ,故此时的组织为初生相 Al_2O_3 和包晶产物莫来石。随温度降至室温,由于莫来石和 Al_2O_3 均无溶解度变化,故室温组织仍为上述包晶反应后的组织。

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元系中,不同的 Al_2O_3 含量对应常用的几种耐火材料制品。硅砖的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.2% ~ 1.0%,粘土砖为 35% ~ 50%,高铝砖为 60% ~ 90%。

硅砖主要用途作为平炉的炉顶砖,常用的炉内温度为 1625 ~ 1650℃。由相图可知,在这个温度范围,实际上砖的一部分处于液态,这是不利于硅砖的寿命。由于这个原因,现可通过用特殊的原料选择或处理方法制成氧化铝量较低的高硅砖,来提高硅砖的使用温度和寿命。

耐火粘土砖在 1587℃ 以下时,由平衡相莫来石和二氧化硅组成。两相的相对量随耐火粘土砖中 Al_2O_3 的含量而变化,砖的性能也相应的变化。温度超过 1600℃ 将出现大量液相,故粘土砖不适用于高于此温度时使用。

当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于 10% 时的耐火材料,将随 Al_2O_3 含量增大而使其耐高温性能提高。耐火砖完全由莫来石或者莫来石和氧化铝组成,则其耐火性质能够得到显著的改善。用纯氧化铝可获得最高的耐火温度。烧结 Al_2O_3 用作实验室器皿,熔铸 Al_2O_3 用作玻璃池窑耐火材料。

2. 铁碳合金的组织及其性能

a. $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图 碳钢和铸铁是最为广泛使用的金属材料,铁碳相图是研究钢铁材料的组织和性能及其热加工和热处理工艺的重要工具。

碳在钢铁中可以有四种形式存在:碳原子溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 形成的固溶体称为铁素体(体心立方结构);或溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 形成的固溶体称为奥氏体(面心立方结构);或与铁原子形成复杂结构的化合物 Fe_3C (正交点阵)称为渗碳体;碳也可能以游离态石墨(六方结构)稳定相存在。在通常情况下,铁碳合金是按 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 系进行转变的,其中 Fe_3C 是亚稳相,在一定条件下可以分解为铁和石墨,即 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ (石墨)。因此,铁碳相图可有两种形式: $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图和 Fe-C 相图,为了便于应用,通常将两者画在一起,称为铁碳双重相图,如图 7.50 所示。

在 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图中,存在 3 个三相恒温转变,即在 1495℃ 发生的包晶转变: $L_B + \delta_H \rightarrow \gamma_I$ 转变产物是奥氏体;在 1148℃ 发生的共晶转变: $L_c \rightarrow \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$,转变产物是奥氏体和渗碳体的机械混合物,称为莱氏体;在 727℃ 发生共析转变: $\gamma_s \rightarrow \alpha_p + \text{Fe}_3\text{C}$,转变产物是铁素体与渗碳体的机械混合物,称为珠光体。共析转变温度常标为 A_1 温度。

此外,在 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图中还有 3 条重要的固态转变线:

(1) GS 线——奥氏体中开始析出铁素体(降温时)或铁素体全部溶入奥氏体(升温时)的转变线,常称此温度为 A_3 温度。

(2) ES 线——碳在奥氏体中的溶解度曲线。此温度常称 A_{cm} 温度。低于此温度,奥氏体中将析出渗碳体,称为二次渗碳体,用 Fe_3C_{II} 表示,以区别于从液体中经 CD 线结晶出的一次渗碳体 Fe_3C_I 。

(3) PQ 线——碳在铁素体中的溶解度曲线。在 727℃ 时,碳在铁素体中的最大 $w(\text{C})$ 为 0.0218%,因此,铁素体从 727℃ 冷却时也会析出极少量的渗碳体,以三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$ 称之,以区别上述两种情况产生的渗碳体。

图中 770℃ 的水平线表示铁素体的磁性转变温度,常称为 A_2 温度。230℃ 的水平线表示渗碳体的磁性转变。

b. 典型铁碳合金的平衡组织 铁碳合金通常可按含碳量及其室温平衡组织分为三大类:工业纯铁、碳钢和铸铁。碳钢和铸铁是按有无共晶转变来区分的,无共晶转变,即无莱氏体的合金称为碳钢。在碳钢中,又分为亚共析钢、共析钢及过共析钢。

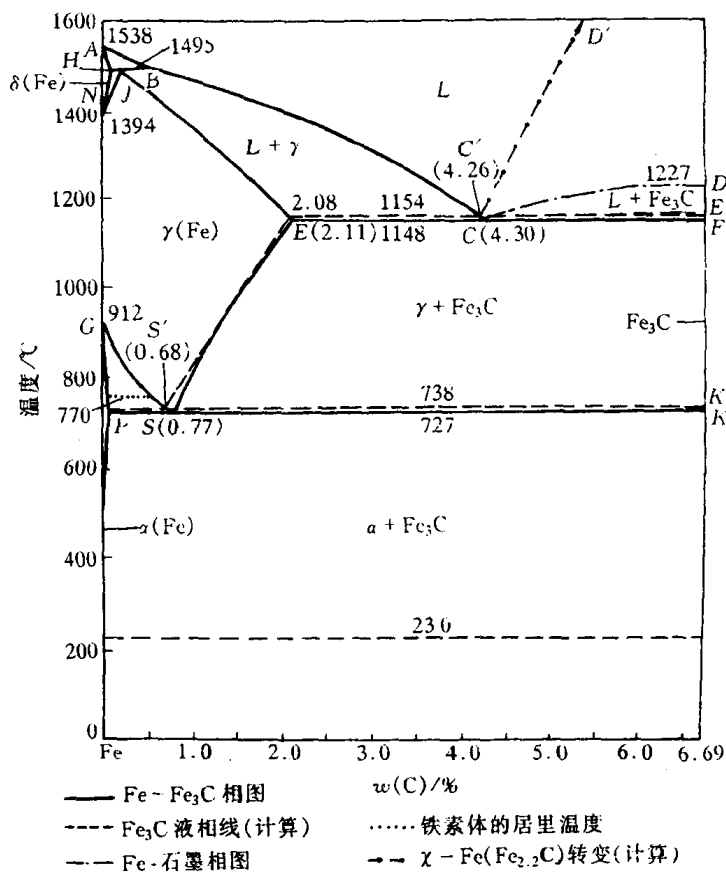
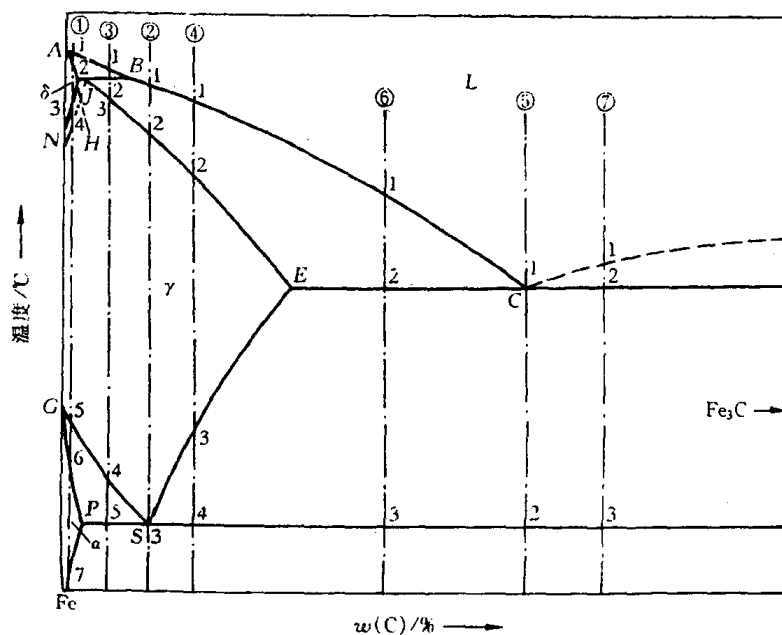


图 7.50 Fe-Fe₃C 相图

根据 Fe-Fe₃C 相图中获得的不同组织特征,将铁碳合金按含碳量划分为 7 种类型,如图 7.51 所示。



- ① 工业纯铁, $w(C) < 0.0218\%$, ② 共析钢, $w(C) = 0.77\%$,
 ③ 亚共析钢, $0.0218\% < w(C) < 0.77\%$, ④ 过共析钢, $0.77\% < w(C) < 2.11\%$,
 ⑤ 共晶白口铸铁, $w(C) = 4.30\%$, ⑥ 亚共晶白口铸铁, $2.11\% < w(C) < 4.30\%$,
 ⑦ 过共晶白口铸铁, $4.30\% < w(C) = 6.69\%$ 。

现对每种类型选择一个合金来分析其平衡凝固时的转变过程和室温组织。

(1) $w(C) = 0.01\%$ 的合金(工业纯铁)。此合金在相图的位置见图 7.51①。合金熔液冷至 1~2 点之间由匀晶转变 $L \rightarrow \delta$ 结晶出 δ 固溶体。继续在 3~4 点冷却发生多晶型转变 $\delta \rightarrow \gamma$, 奥氏相不断在 δ 相的晶界上形核并长大, 直至 4 点结束, 合金全部为单相奥氏体, 并保持到 5 点温度以上。冷至 5~6 点间又发生多晶型转变 $\gamma \rightarrow \alpha$, 变为铁素体。其同样在奥氏体晶界上优先形核并长大, 并保持到 7 点温度以上。当温度降至 7 点以下, 将从铁素体中析出三次渗碳体 Fe_3C_{III} 。工业纯铁的室温组织如图 7.52 所示。

(2) $w(C) = 0.77\%$ 的合金(共析钢)。此合金在相图的位置见图 7.51②。合金熔液在 1~2 点按匀晶转变结晶出奥氏体。在 2 点凝固结束后全部转变成单相奥氏体, 并使这一状态保持到 3 点温度以上。当温度冷至 3 点温度($727^\circ C$), 发生共析转变 $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha_{0.0218} + Fe_3C$, 转变结束后奥氏体全部转变为珠光体, 它是铁素体与渗碳体的层片交替重叠的混合物。珠光体中的渗碳体称为共析渗碳体。当温度继续降低时, 从铁素体中析出的少量 Fe_3C_{III} 与共析渗碳体长在一起无法辨认, 其室温组织如图 7.53 所示。

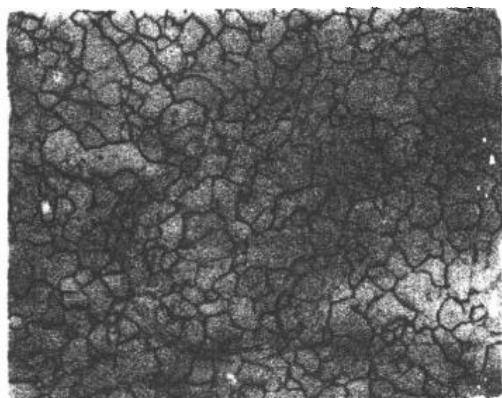


图 7.52 工业纯铁的显微组织 300×

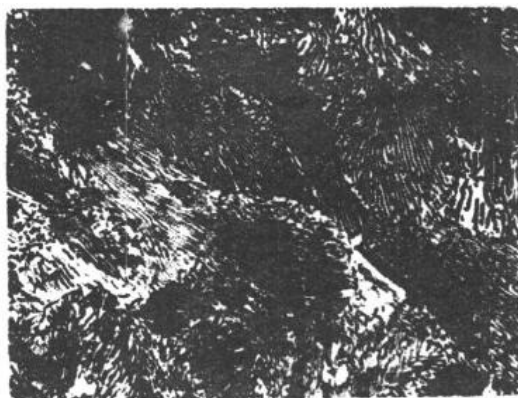


图 7.53 光学显微镜下观察的
珠光体组织 600×

室温下珠光体中铁素体与渗碳体的相对量可用杠杆法则求得:

$$\alpha\% = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0008} \times 100\% = 88\%,$$

$$Fe_3C\% = 100\% - 88\% = 12\%,$$

上式中的 $w(C) = 0.0008\%$ 为铁素体在室温时的碳溶解度极限。图 7.53 所示的珠光体中, 白色片状是铁素体, 黑色薄片是渗碳体, 这种黑白衬度是由于金相浸蚀剂对铁素体, 渗碳体, 以及两者相界面浸蚀的速度不同所致, 渗碳体不易浸蚀而凸出, 其两侧的相界面在光学显微镜下无法分辨而合为一条黑线, Fe_3C 因细薄而被黑线所掩盖。用比光学显微镜分辨率高得多的透射电镜观察珠光体组织, 组成相 α 和 Fe_3C 并没有黑白之分, 渗碳体的形态和层片宽度更清晰, 如图 7.54 所示。

在共析转变开始, 珠光体的组成相中任意一相, 铁素体或渗碳体优先在奥氏体晶界上形核

并以薄片形态长大,通常情况下,渗碳体作为领先相在奥氏体晶界上形核并长大,导致其周围奥氏体中贫碳,这有利于铁素体晶核在渗碳体两侧形成,这样就形成了由铁素体和渗碳体组成的珠光体晶核。由于铁素体对碳的溶解度有限,它的形成使原溶在奥氏体中的碳绝大部分排挤到附近未转变的奥氏体中和晶界上,当这些地方的碳的质量分数到达一定程度(6.69%)时,又出现第二层渗碳体,这样的过程继续地交替进行,便形成珠光体领域,或称珠光体群。在生长着的珠光体领域和未转变的奥氏体之间的界面上,也可以与原珠光体领域不同位向形核生长出珠光体领域,或者在晶界上长出新的珠光体领域,直至各个珠光体领域彼此相碰,奥氏体完全消失为止。同一珠光体领域中的层片方向一致,铁素体和渗碳体具有一定的晶体学位向关系:

$$(A) \begin{bmatrix} (001)_{\text{Fe}_3\text{C}} \parallel (2\bar{1}\bar{1})_{\alpha} \\ [100]_{\text{Fe}_3\text{C}} \parallel [01\bar{1}]_{\alpha} \\ [010]_{\text{Fe}_3\text{C}} \parallel [111]_{\alpha} \end{bmatrix} \quad (B) \begin{bmatrix} (001)_{\text{Fe}_3\text{C}} \parallel (5\bar{2}\bar{1})_{\alpha} \\ [100]_{\text{Fe}_3\text{C}} \text{与} [13\bar{1}]_{\alpha} \text{差} 2.6^{\circ} \\ [010]_{\text{Fe}_3\text{C}} \text{与} [113]_{\alpha} \text{差} 2.6^{\circ} \end{bmatrix}$$

另外,珠光体的层片间距随冷却速度增大而减小,珠光体层片越细,其强度越高,韧性和塑性也好。

如果层片状珠光体经适当退火处理,共析渗碳体可呈球状分布在铁素体的基体上,称为球状(或粒状)珠光体,如图 7.55 所示。球状珠光体的强度比层片状珠光体低,但塑性、韧性比其好。

(3) $w(\text{C})=0.40\%$ 的合金(亚共析钢)。此合金在图 7.51③的位置上。合金在1~2点间按匀晶转变结晶出 δ 固溶体。冷至 2 点(1495℃),发生包晶反应: $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$ 。由于合金的碳含量大于包晶点的成分(0.17%),所以包晶转变结束后,还有剩余液相。从 2~3 点间,液相继续凝固成奥氏体,温度降至 3 点,合金全部由 $w(\text{C})$ 为 0.40% 的奥氏体组成,继续冷却,单相奥氏体不变,直至冷至 4 点时,开始析出铁素体。随着温度下降,铁素体不断增多,其含碳量沿 GP 线变化,而剩余奥氏体的碳含量则沿 GS 线变化。当温度达到 5 点(727℃)时,

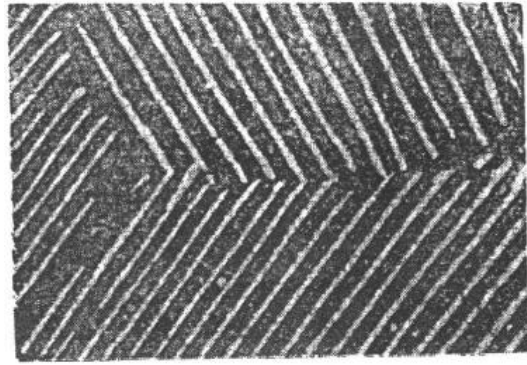


图 7.54 在透射电流下观察的珠光体组织(塑料一级复型) 8000×

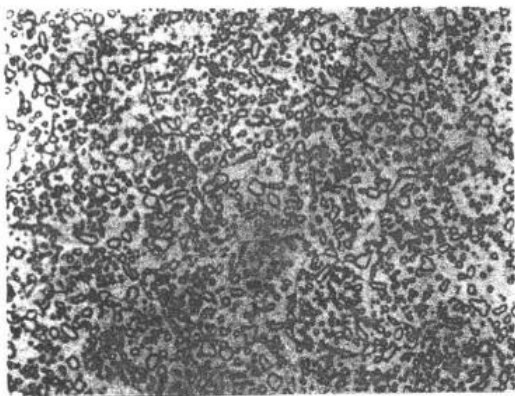


图 7.55 球状珠光体 400×

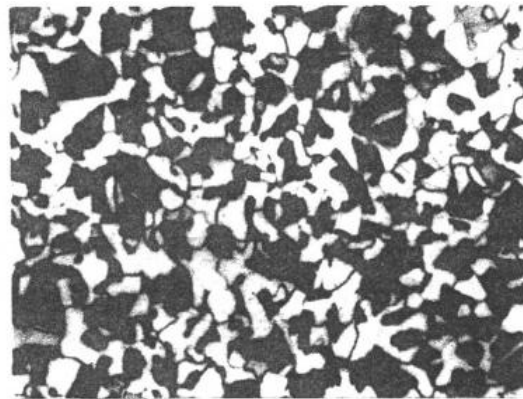


图 7.56 亚共析钢的室温组织 200×

剩余奥氏体的 $w(\text{C})$ 达到 0.77%, 发生共析转变形成珠光体。在 5 点以下, 先共析铁素体中将析出三次渗碳体, 但其数量很少, 一般可忽略。该合金的室温组织由先共析铁素体和珠光体组成, 如图 7.56 所示。

(4) $w(\text{C}) = 1.2\%$ 的合金(过共析钢)。此合金在相图中的位置是图 7.51④。合金在 1~2 点按匀晶过程结晶出单相奥氏体。冷至 3 点开始从奥氏体中析出二次渗碳体, 直至 4 点为止。奥氏体的成分沿 ES 线变化; 因 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 沿奥氏体晶界析出, 故呈网状分布。当冷至 4 点温度(727℃)时, 奥氏体的 $w(\text{C})$ 降为 0.77%, 因而发生恒温下的共析转变, 最后得到的组织为网状的二次渗碳体和珠光体, 如图 7.57 所示。

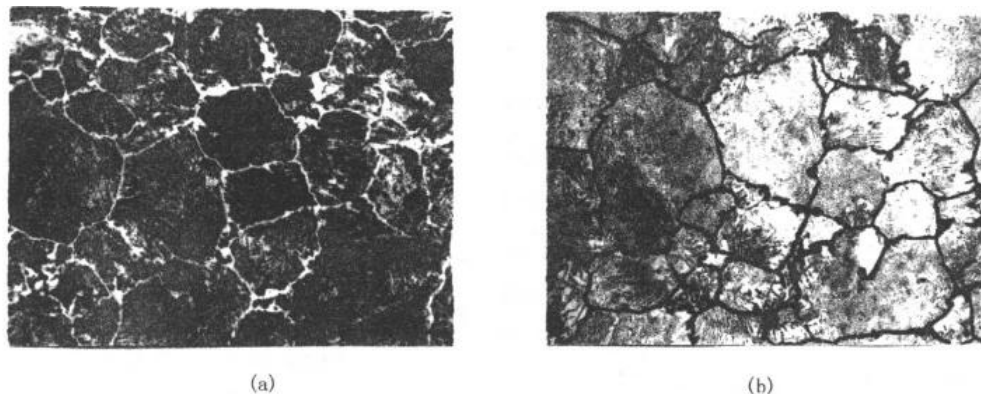


图 7.57 含碳 1.2% 的过共析钢缓冷后的组织 500×

(a) 硝酸酒精浸蚀, 白色网状相为二次渗碳体, 暗黑色为珠光体

(b) 苦味酸钠浸蚀, 黑色为二次渗碳体, 浅白色为珠光体

(5) $w(\text{C}) = 4.3\%$ 的合金(共晶白口铸铁)。此合金在相图中的位置见图 7.51⑤。合金熔液冷至 1 点(1148℃)时, 发生共晶转变: $L_{4.30} \rightarrow \gamma_{2.11} + \text{Fe}_3\text{C}$, 此共晶体称为莱氏体(L_d)。继续冷却至 1~2 点间, 共晶体中的奥氏体不断析出二次渗碳体, 它通常依附在共晶渗碳体上而不能分辨, 二次渗碳体的相对量由杠杆法则计算可达 22.6%。当温度降至 2 点(727℃)时, 共晶奥氏体的碳含量降至共析点成分 0.77%, 此时在恒温下发生共析转变, 形成珠光体。忽略 2 点以下冷却时析出的 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$, 最后得到的组织是室温莱氏体, 称为变态莱氏体用 L'_d 表示, 它保持原莱氏体的形态, 只是共晶奥氏体已转变为珠光体, 如图 7.58 所示。



图 7.58 共晶白口铸铁的室温组织
(白色基体是共晶渗碳体, 黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体) 250×

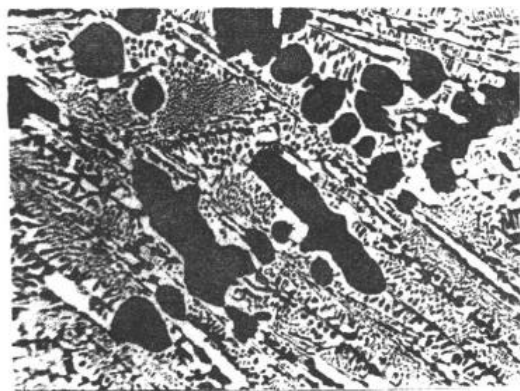


图 7.59 亚共晶白口铸铁在室温下的组织
(黑色的树枝状组成体是珠光体, 其余为莱氏体) 80×

(6) $w(C)=3.0\%$ 的合金(亚共晶白口铸铁)。此合金在相图中的位置见图 7.51⑥。合金熔液在 1~2 点结晶出奥氏体,此时液相成分按 BC 线变化,而奥氏体成分沿 JE 线变化。当温度到达 2 点(1148°C)时,初生奥氏体 $w(C)$ 为 2.11% ,液相 $w(C)$ 为 4.3% ,此时发生共晶转变,生成莱氏体。在 2 点以下,初生相奥氏体(或称先共晶奥氏体)和共晶奥氏体中都会析出二次渗碳体,奥氏体成分随之沿 ES 线变化。当温度冷至 3 点(727°C)时,所有奥氏体都发生共析转变成为珠光体。图 7.59 是该合金的室温组织。图中树枝状的大块黑色组成体是由先共晶奥氏体转变成的珠光体,其余部分为变态莱氏体。由先共晶奥氏体中析出的二次渗碳体依附在共晶渗碳体上而难以分辨。



图 7.60 过共晶白口铸铁冷却到室温后的组织
(白色条片是一次渗碳体,
其余为莱氏体) $250\times$

(7) $w(C)=5.0\%$ 的合金(过共晶白口铸铁)。此合金在相图中的位置见图 7.51⑦。合金熔液冷至 1~2 点之间结晶出渗碳体,先共晶相为一次渗碳体,它不是以树枝状方式生长,而是以条状形态生长,其余的转变同共晶白口铸铁的转变过程相同。过共晶白口铸铁的室温组织为一次渗碳体和变态莱氏体,如图 7.60 所示。

根据以上对各种铁碳合金转变过程的分析,可将铁碳合金相图中的相区按组织加以标注,如图 7.61 所示。

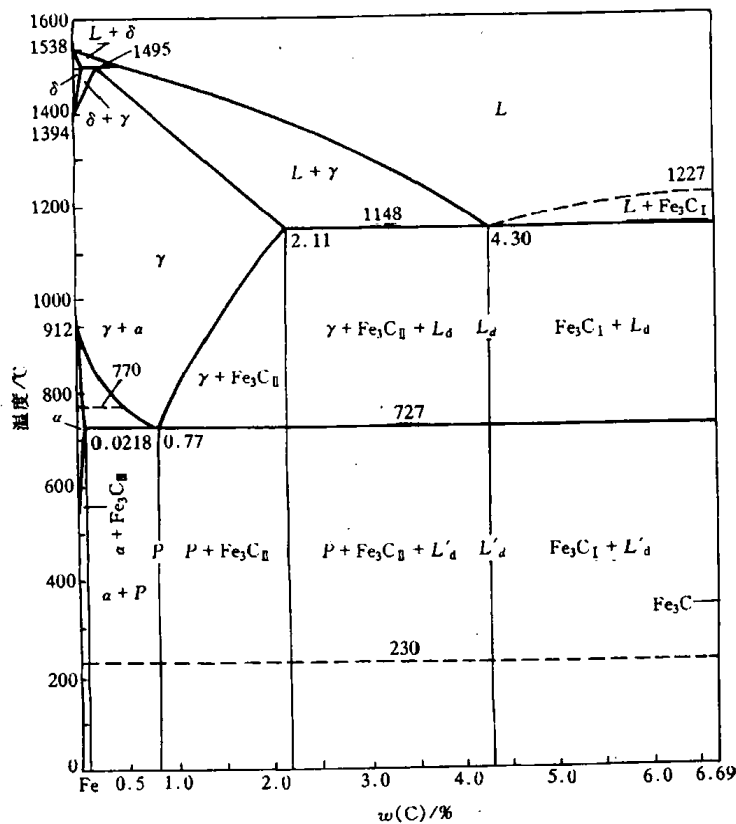


图 7.61 按组织分区的铁碳合金相图

c. 碳量对铁碳合金的组织性能的影响 随着含碳量的增加,铁碳合金的组织发生以下的变化:



碳含量对钢的力学性能的影响,主要是通过改变显微组织及其组织中各组成相的相对量来实现的。铁碳合金的室温平衡组织均由铁素体和渗碳体两相组成。由于铁素体是软韧相,而渗碳体是硬脆相。珠光体由铁素体和渗碳体组成。珠光体的强度比铁素体高,比渗碳体低,而珠光体的塑性和韧性比铁素体低,而比渗碳体高,而且珠光体的强度随珠光体的层片间距减小而提高。

在钢中渗碳体是一个强化相。如果合金的基体是铁素体,则随碳含量的增加,渗碳体越多,合金的强度越高。但若渗碳体这种脆性相分布在晶界上,特别是形成连续的网状分布时,则合金的塑性和韧性显著下降。例如,当 $w(\text{C}) > 1\%$ 以后,因二次渗碳体的数量增多而呈连续的网状分布,则使钢具有很大的脆性,塑性很低,抗拉强度也随之降低。反之,当渗碳体成为基体时,如白口铁中,则合金硬而脆。

7.4 二元合金的凝固理论

液态合金的凝固过程除了遵循金属结晶的一般规律外,由于二元合金中第二组元的加入,溶质原子要在液、固两相中发生重新分布,这对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生重要影响,而且会引起宏观偏析和微观偏析。本节主要讨论二元合金在匀晶转变和共晶转变中的凝固理论,在这基础上,简述合金铸锭(件)的组织与缺陷。

7.4.1 固溶体的凝固理论

1. 正常凝固

合金凝固时,要发生溶质的重新分布,重新分布的程度可用平衡分配系数 k_0 表示。 k_0 定义为平衡凝固时固相的质量分数 w_S 和液相质量分数 w_L 之比,即

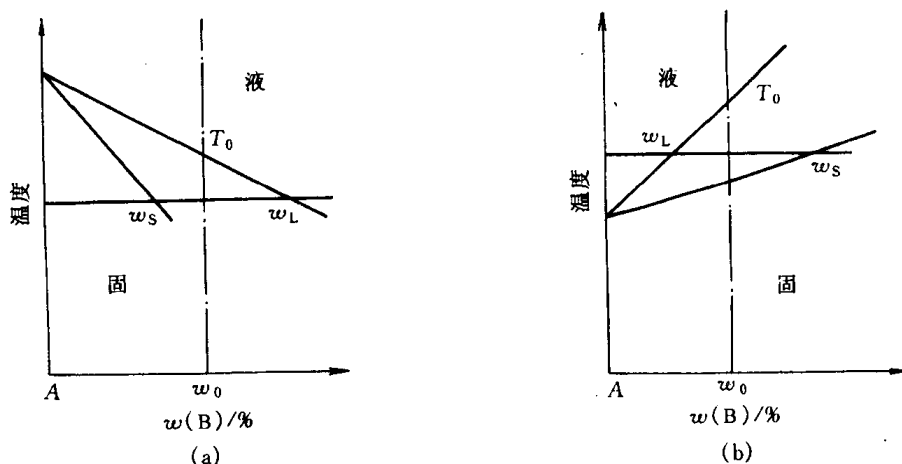


图 7.62 两种 k_0 情况

(a) $k_0 < 1$ (b) $k_0 > 1$

$$k_0 = \frac{w_S}{w_L} \quad (7.8)$$

图 7.62 是合金匀晶转变时的两种情况。图 7.62(a) 是 $k_0 < 1$ 的情况, 也就是随溶质增加, 合金凝固的开始温度和终结温度降低; 反之, 随溶质的增加, 合金凝固的开始温度和终结温度升高, 此时 $k_0 > 1$ 。 k_0 越接近 1, 表示该合金凝固时重新分布的溶质成分与原合金成分越接近, 即重新分布的程度越小。当固、液相线假定为直线时, 由几何方法不难证明 k_0 为常数。

将成分为 w_0 的单相固溶体合金的熔液置于圆棒形锭子内由左向右进行定向凝固, 如图 7.63(a) 所示, 在平衡凝固条件下, 则在任何时间已凝固的固相成分是均匀的, 其对应应该温度下的固相线成分。凝固终结时的固相成分就变成 w_0 的原合金成分, 如图 7.63(b) 所示。

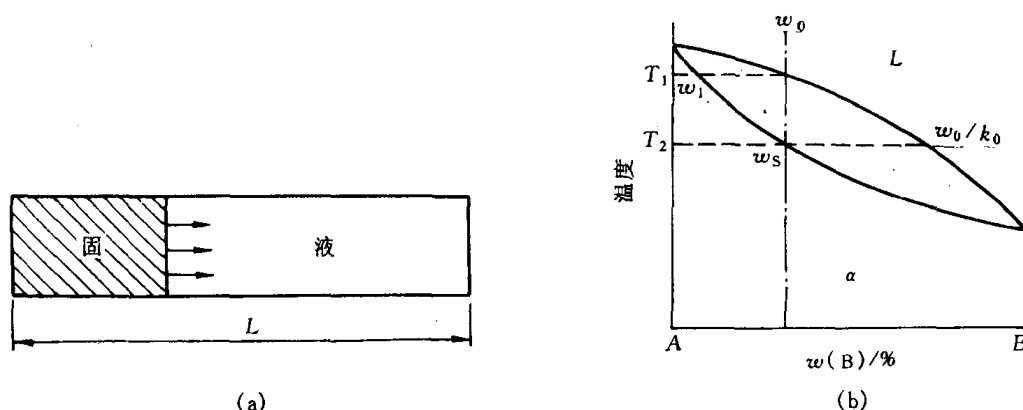


图 7.63 长度为 L 的圆棒形锭子(a)
和平衡冷却示意图(b)

但在非平衡凝固时, 已凝固的固相成分随着凝固的先后而变化, 即随凝固距离 x 而变化。现以五个假设条件来推导固溶体非平衡凝固时质量浓度 ρ_S 随凝固距离变化的解析式:

- ① 液相成分任何时都是均匀的;
- ② 液-固界面是平直的;
- ③ 液-固界面处维持着这种局部的平衡, 即在界面处满足 k_0 为常数;
- ④ 忽略固相内的扩散;
- ⑤ 固相和液相密度相同。

设圆棒的截面积为 A , 长度为 L 。若取体积元 $A dx$ 发生凝固, 如图 7.64(a) 中所示的阴影区, 体积元的质量为 dM , 其凝固前后的质量变化(见图 7.64(b), (c)):

$$dM(\text{凝固前}) = \rho_L \cdot A \cdot dx,$$

$$dM(\text{凝固后}) = \rho_S \cdot A \cdot dx + d\rho_L \cdot A \cdot (L - x - dx),$$

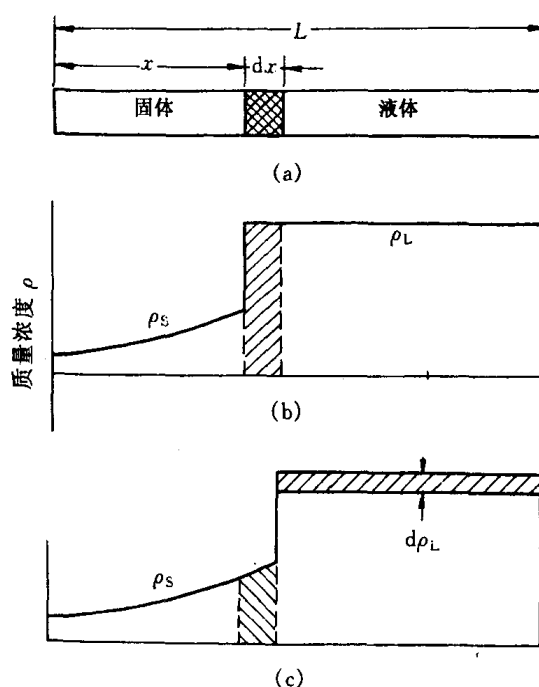


图 7.64 体积元 dx 的凝固(a), 凝固前的溶质分布(b)及凝固后的溶质分布(c)

式中, ρ_L, ρ_S 分别为液相和固相的质量浓度。由质量守恒可得

$$\rho_L \cdot A \cdot dx = \rho_S \cdot A \cdot dx + d\rho_L \cdot A \cdot (L - x - dx)。$$

忽略高阶小量 $d\rho_L dx$, 整理后得:

$$d\rho_L = \frac{(\rho_L - \rho_S)dx}{L - x}。$$

两边同除以固相(或液相)的体积质量 ρ , 因假设固相和液相密度相同, 故 $\frac{\rho_S}{\rho_L} = \frac{w_S}{w_L} = k_0$, 并积分有:

$$\int_{\rho_0}^{\rho_L} \frac{d\rho_L}{\rho_L} = \int_0^x \frac{1 - k_0}{L - x} dx。$$

因为最初结晶的液相质量浓度为 ρ_0 (即原合金的质量浓度), 故上式积分下限值为 ρ_0 , 积分得

$$\rho_L = \rho_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}。 \quad (7.9)$$

上式表示了液相浓度随凝固距离的变化规律。由于 $\rho_L = \frac{\rho_S}{k_0}$, 所以

$$\rho_S = \rho_0 k_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}。 \quad (7.10)$$

(7.10)式称为正常凝固方程, 它表示了固相质量浓度随凝固距离的变化规律。

固溶体经正常凝固后整个锭子的质量浓度分布如图 7.65 所示 ($k_0 < 1$), 这符合一般铸锭中浓度的分布, 因此称为正常凝固。这种溶质浓度由锭表面向中心逐渐增加的不均匀分布称为正偏析, 它是宏观偏析的一种, 这种偏析通过扩散退火也难以消除。

2. 区域熔炼

前述的正常凝固是把质量浓度为 ρ_0 的固溶体合金整体熔化后进行定向凝固, 如果该合金通过由左向右的局部熔化, 那么经过这种区域熔炼的固溶体合金, 其溶质浓度随距离的变化又是如何? 下面将推导经一次区域熔炼后, 溶质质量浓度随凝固距离变化的数学表达式。区域熔炼推导的假设条件与正常凝固方程一样。同样设原材料质量浓度为 ρ_0 , 均匀分布于整个圆棒中。令横截面积 $A = 1$, 所以单位截面积的体积元的体积为 dx , 凝固体积的质量浓度

$\rho_S = k_0 \rho_L$, 式中 ρ_L 为液体的质量浓度, 其所含的溶质质量为 $\rho_S dx$ 或 $k_0 \rho_L dx$, 而

$$\rho_L = \frac{\text{液体中的溶质质量}}{\text{液体体积}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{l}。$$

当熔区前进 dx 后, 液体(熔区)中溶质质量的增量 dm 为(见图 7.66)

$$\begin{aligned} dm &= m(x + dx) - m(x) \\ &= (\rho_x l - \rho_S dx + \rho_0 dx) - \rho_x l \end{aligned}$$

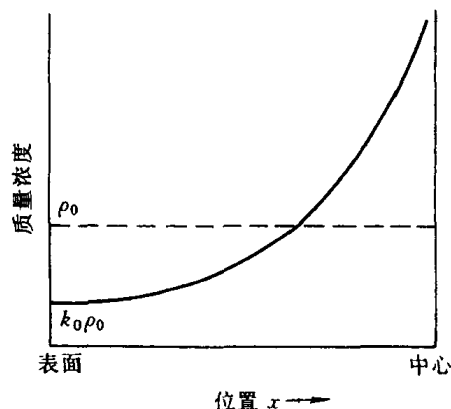


图 7.65 正常凝固后溶质浓度在铸锭内的分布

$$= \rho_0 dx - \rho_s dx = \left(\rho_0 - \frac{k_0 m}{l} \right) dx。$$

移项后积分,

$$\int \frac{dm}{\rho_0 - \frac{k_0 m}{l}} = \int dx ,$$

$$\left(-\frac{l}{k_0} \right) \ln \left(\rho_0 - \frac{k_0 m}{l} \right) = x + A ,$$

上式中 A 为待定常数。在 $x=0$ 处, 熔区中溶质质量 $m = \rho_0 l$, 所以

$$A = -\frac{l}{k_0} \ln \rho_0 (1 - k_0)。$$

把 A 代入原式中, 整理可得

$$\rho_s = \rho_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 x}{l}} \right]。 \quad (7.11)$$

上式为区域熔炼方程, 表示了经一次区域熔炼后随凝固距离变化的固溶体质量浓度。该式不能用于大于一次 ($n > 1$) 的区域熔炼后的溶质分布, 因为经一次区域熔炼后, 圆棒的成分不再是均匀的。该式也不能用于最后一个熔区的原因是最后熔区再前进 dx , 熔料的长度小于熔区长度 l , 则不能获得 dm 的表达式。

多次区域熔炼 ($n > 1$) 的定量方程已由不同作者导出, 图 7.67 是多次区域熔炼后溶质分布的示意图。由图可知, 当 $k_0 < 1$ 时, 凝固前端部分的溶质浓度不断降低, 后端部分不断地富集, 这使固溶体经区域熔炼后的前端部分因溶质减少而得到提纯, 因此区域熔炼又称区域提纯。图 7.68 表示劳特 (Lord) 推导的结果, 由图可知, 当 $k_0 = 0.1$ 时, 经 8 次提纯后, 在 8 个熔区长度内的溶质比提纯前约降低了 $10^4 \sim 10^6$ 。目前很多纯材料由区域提纯来获得, 如将锗经区域提纯, 可得到一千万个锗原子中只含小于 1 个杂质原子, 作为半导体整流器的元件。由此可见, 区域提纯是应用固溶体凝固理论的一个突出成就。区域提纯装置示意图如图 7.69 所示, 区域熔化通过固定的感应加热器来加热移动的圆棒来实现。多次区域提纯方法很简单, 只要在图 7.69 示意的装置中, 相隔一定距离平行地安上多个感应加热器, 将需提

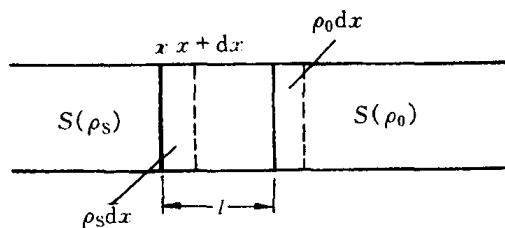


图 7.66 前进 dx 后熔区中溶质的变化

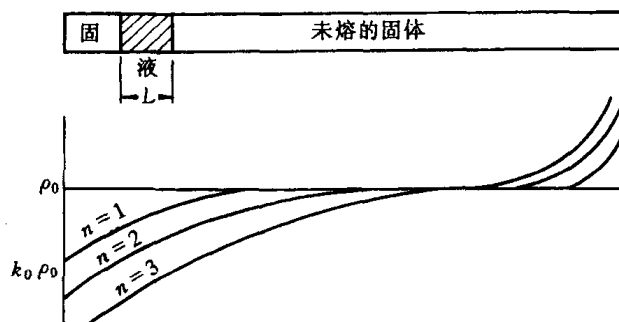


图 7.67 多次通过 ($n > 1$) 提纯示意图

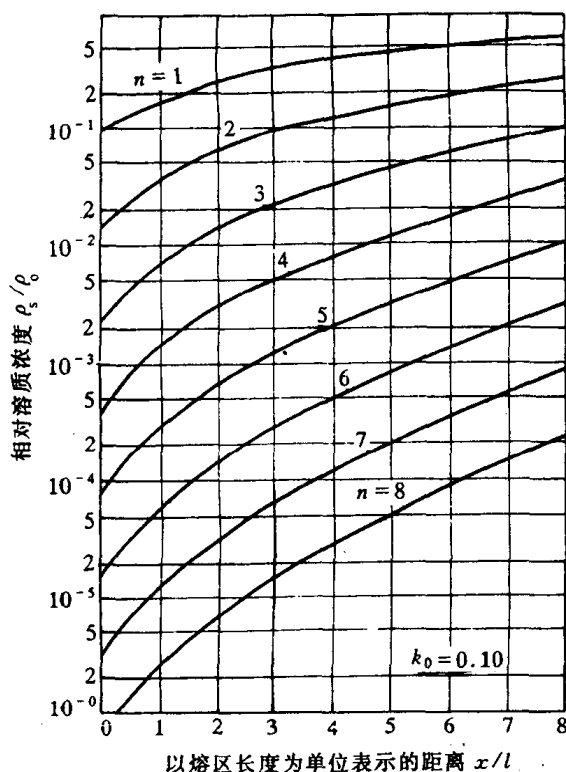


图 7.68 多次通过对 $k = 0.1$ 用 Lord 法计算的结果

区域提纯装置示意图如图 7.69 所示, 区域熔化通过固定的感应加热器来加热移动的圆棒来实现。多次区域提纯方法很简单, 只要在图 7.69 示意的装置中, 相隔一定距离平行地安上多个感应加热器, 将需提

纯的圆棒定向地慢慢水平移动即可。

从原理上说,正常凝固也能起到提纯的作用,由于正常凝固是把整个合金熔化,就会破坏前次提纯的效果,因此用正常凝固方法提纯固溶体远不如用区域熔炼方法。

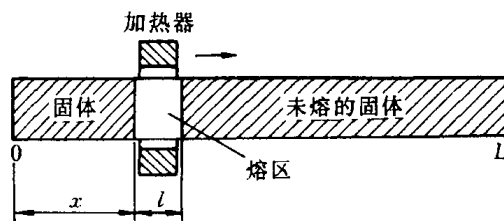


图 7.69 区域提纯示意图

3. 表征液体混合程度的有效分配系数 k_e

在推导正常凝固方程和区域提纯方程时,都采用了液体浓度是均匀的这一假设。通常是合理的,因为液体可通过扩散和对流两种途径,尤其是对流更易使溶质在液体中获得均匀分布,然而实际中这个假设是个非常严峻的约束。

合金凝固时,液态合金因具有低粘度和高密度而存在自然对流,其倾向使液体浓度均匀化;然而正是液体流动时的一个基本特性却部分地妨碍对流的作用。正如我们所知,当液体以低速流过一根水管时,液体中的每一点都平行于管壁流动,这称为层流。流速在管中心最大,并按抛物线规律向管壁降低,直至管壁处的液体流速为零为止。因此在管壁处总是存在着一个很薄的层流液体的边界层。这样的边界层在固-液界面处的液体中也同样存在,它阻碍液体浓度的均匀化。凝固时固-液界面上的溶质将从固体中连续不断地排入液体。为了得到均匀的液体浓度,这些溶质必须快速地在整个液体中传输。在界面处的边界层中,由于层流平行于界面,故在界面的法线方向上不可能出现对流传输,溶质只能通过缓慢的扩散方式穿过边界层后才能传输到对流液体中去。结果在边界层区域中获得了溶质的聚集,如图 7.70(a)中虚线所示,在边界层以外,由于通过对流可使液体浓度快速均匀化,其浓度为 $(\rho_L)_B$ 。由于在界面上达到局部平衡,故 $(\rho_S)_i = k_0(\rho_L)_i$ (式中采用质量浓度,并假设固相和液相的密度相同)。由此可见,溶质的聚集使 $(\rho_L)_i$ 迅速上升,必使 $(\rho_S)_i$ 迅速上升,因此固体浓度的上升要比不存在溶质聚集时为快(见图 7.70(a))。随着溶质的不断聚集,边界层的浓度梯度也随之增大,于是通过扩散方式穿越边界层的传输速度增大,直至由界面处固体中排入边界层中的溶质量与从边界层扩散到对流液体中的溶质量相等时,聚集停止上升,于是 $(\rho_L)_i / (\rho_L)_B$ 为常数。发生聚集的区域称为初始瞬态,或初始过渡区,如图 7.70(b)所示。

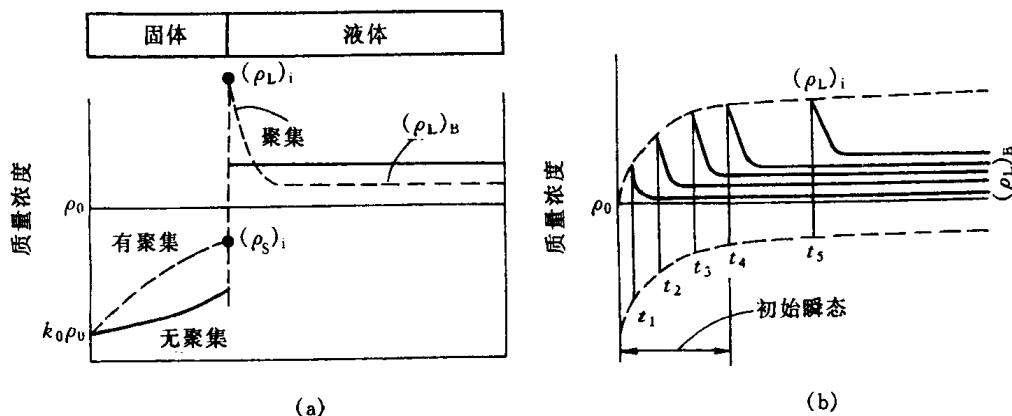


图 7.70 液体中溶质的聚集对凝固圆棒的成分的影响(a) 及在初始瞬态内溶质聚集的建立(b)

为了表征液体中的混合程度,需定义有效分配系数 k_e :

$$k_e = \frac{(\rho_S)_i}{(\rho_L)_B} \quad (7.12)$$

在初始过渡区建立后,有效分配系数为常数。由于 k_e 十分重要,现推导它和可测定参数之间的关系。

取固-液界面为参考点。液体流向界面上的观察者,因而在液体中的任意点上,由液体流动造成的溶质通量为 $-R\rho_L$,其中 ρ_L 为局部的液体质量浓度,而 R 为液体流向观察者的速度(若以液体任意一点为参考点,则 R 表示了界面速度),负号表示流动的方向与扩散方(z)相反。扩散和对流的方向如图 7.71 所示,与之相反方向的扩散和对流不存在。由扩散和对流造成的总通量为

$$J = -R\rho_L - D \frac{d\rho_L}{dz}。$$

对上式的 z 偏导数,并由推导菲克第二定律时的前续方程:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z}, \text{ 可得}$$

$$D \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial z^2} + R \frac{\partial \rho_L}{\partial z} = \frac{\partial \rho_L}{\partial t}。$$

初始过渡区建立后,边界层中的溶质量将相对地保持不变,可假设 $\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = 0$,这一假设由实验证实不会引起很大偏差。因此,描述边界层中的溶质浓度 ρ_L 的二阶偏微分方程变为二阶常微分方程,因而 $\rho_L(z, t)$ 变为 $\rho_L(z)$,并有

$$\frac{d^2 \rho_L}{dz^2} + \frac{R}{D} \frac{d\rho_L}{dz} = 0。 \quad (7.13)$$

其通解为

$$\rho_L = P_1 + P_2 e^{-Rz/D}, \quad (7.14)$$

式中,待定系数 P_1 和 P_2 可由边界条件求出。

在 dt 时间内,液-固界面流动了 dz (或 Rdt) 距离,此时,界面一侧固体中溶质总量为 $(\rho_S)_i ARdt$,式中 A 为试棒横截面面积;而界面前沿液体(边界层)中溶质总量为 $(\rho_L)_i ARdt$,两者之差,即多余的溶质量通过扩散排入到边界层外的液体中去,其总量为 $-AD \frac{d\rho_L}{dz} dt$,这里忽略进入固体中的扩散,则得

$$(\rho_L)_i ARdt - (\rho_S)_i ARdt = -AD \frac{d\rho_L}{dz} dt, \quad (7.15)$$

整理后,得

$$\frac{d\rho_L}{dz} = \frac{R}{D} [(\rho_S)_i - (\rho_L)_i] = \frac{R}{D} (k_0 - 1)(\rho_L)_i。 \quad (7.16)$$

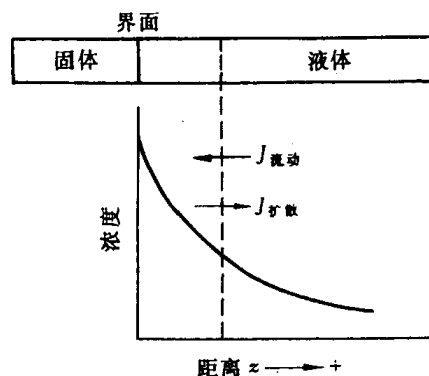


图 7.71 边界层两侧的扩散和对流方向

图 7.72 示意画出在初始过渡层建立后,液、固的体内及界面处的溶质分布情况,由图可知,当 $z=0$ 时, $\rho_L = (\rho_L)_i$, 由(7.14)式可得

$$(\rho_L)_i = P_1 + P_2. \quad (7.17)$$

对(7.14)式求导,并由 $z=0$ 时可得

$$\frac{d\rho_L}{dz} = -n_2 \frac{R}{D}. \quad (7.18)$$

将(7.18)和(7.17)式代入(7.16)式,整理可得

$$P_1 = \frac{k_0}{1-k_0} P_2. \quad (7.19)$$

当 $z=\delta$ (边界层厚度,见图 7.72)时, $\rho_L = (\rho_L)_B$, 将其和(7.19)式代入(7.14)通解式:

$$\begin{aligned} (\rho_L)_B &= P_1 + P_2 e^{-R\delta/D} \\ &= P_2 \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \end{aligned} \quad (7.20)$$

所以

$$P_2 = (\rho_L)_B \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. . \quad (7.21)$$

将其代入(7.19)式,则得

$$P_1 = (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. . \quad (7.22)$$

将待定系数 P_1 和 P_2 代入通解式(7.14),整理可得

$$\rho_L = (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-Rz/D} \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. . \quad (7.23)$$

当 $z=0$ 时, $\rho_L = (\rho_L)_i$, 上式变为

$$\begin{aligned} (\rho_L)_i &= (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} + 1 \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. \\ &= (\rho_L)_B / [k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}]. \end{aligned} \quad (7.24)$$

由于固-液界面建立起局部的平衡,所以 $\frac{(\rho_S)_i}{(\rho_L)_i} = k_0$, 而由有效分配系数的定义 $k_e = (\rho_S)_i / (\rho_L)_B$, 将它们代入(7.24)式,最终得到有效分配系数 k_e 的数学表达式

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}}. \quad (7.25)$$

这是由伯顿(Burton)、普里姆(Prim)和斯利克特(Slichter)导出的著名方程。它说明了有效分配系数 k_e 是平衡分配系数 k_0 和无量纲 $R\delta/D$ 参数的函数。当 k_0 取某定值时,方程(7.25)式的曲线由图 7.73 所示。当 $R\delta/D$ 增大时, k_e 由最小值 k_0 增大至 1。下面分别讨论液体混合的三种情况:

(1) 当凝固速度极快时, $R \rightarrow \infty$, 即 $e^{-R\delta/D} \rightarrow 0$, 则 $k_e = 1$, 由此表明 $(\rho_S)_i = (\rho_L)_B = \rho_0$, 如图

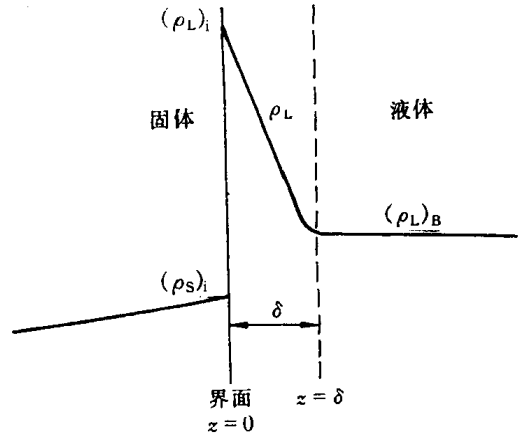


图 7.72 初始过渡层建立后,液体和固体内及其界面处的溶质分布

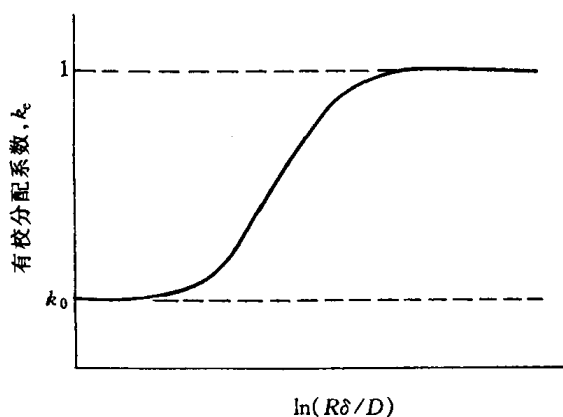


图 7.73 有效分配系数随 $\ln(R\delta/D)$ 的变化

7.74(a)所示。它表示了液体完全不混合状态,其原因是边界层外的液体对流被抑制,仅靠扩散无法使溶质得到混合(均匀分布)。此时边界层厚度为最大,通常约为 $0.01 \sim 0.02\text{m}$ 。

(2) 当凝固速度极其缓慢,即 $R \rightarrow 0$ 时,则 $e^{-R\delta/D} \rightarrow 1$, 即 $k_e = k_0$, $(\rho_L)_i = (\rho_L)_B$ (见图 7.74(b)), 属于完全混合状态,液体中的充分对流使边界层不存在,从而导致溶质完全混合。

(3) 当凝固速度处于上述两者之间,即 $k_0 < k_e < 1$ 时,在初始过渡区形成后, k_e 为常数,属于不充分混合状态 (见图 7.74(c)), 它表示边界层外的液体在凝固中有时间进行部分的对流(不充分对流)使溶质得到一定程度的混合,此时的边界层厚度较完全不混合状态薄,通常 δ 为 0.001m 左右。

考虑到液体的混合情况,因此前述的正常凝固方程和区域熔炼方程中的 k_0

将由 k_e 取代。不过要强调的是,这些方程仍然限于平直界面的假设。图 7.75 显示出 $k_e = k_0$ 和 $k_e = 2k_0$ 时正常凝固方程所得到的溶质分布曲线。由此可见,当希望获得最大程度的提纯时,则应当使 k_e 尽可能接近 k_0 , 也就是应当要求 $R\delta/D$ 尽可能地小。因此,要求一个小的界面运动速度 R 和高程度的混合以尽量减小界面层的厚度 δ 。如果希望得到成分均匀分布的试棒,则要求 $k_e = 1$, 也就是要求高的界面速度和无混合以获得最大的 δ 。这样,在初始过渡区建立后,即可获得成分的均匀分布(圆棒两端对应初始过渡区宽度的溶质浓度除外)。

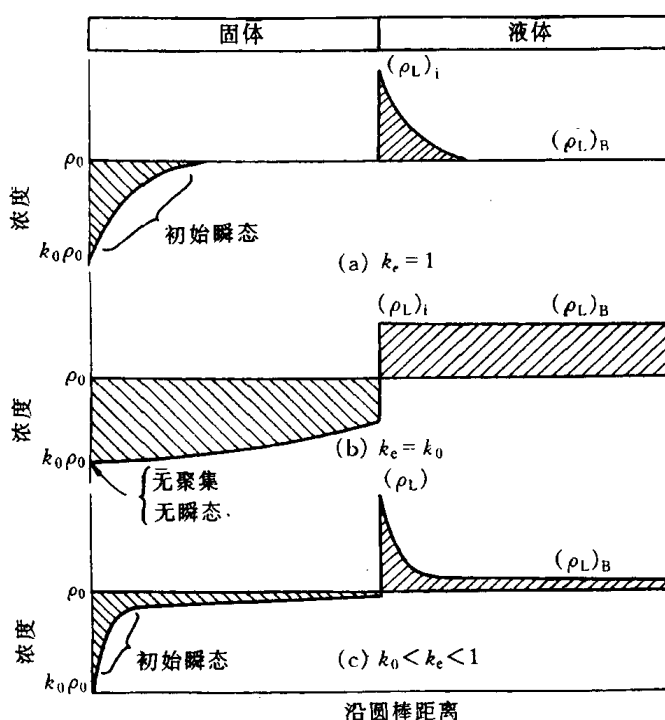


图 7.74 有效分配系数 k_e 值不同时, 溶质的分布情况

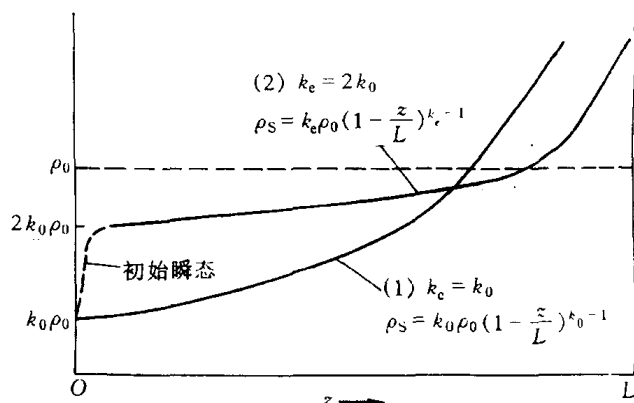


图 7.75 $k_e = k_0$ 和 $k_e = 2k_0$ 时的溶质分布曲线

4. 合金凝固中的成分过冷

a. 成分过冷的概念 纯金属在凝固时,其理论凝固温度(T_m)不变,当液态金属中的实际温度低于 T_m 时,就引起过冷,这种过冷称为热过冷。在合金的凝固过程中,由于液相中溶质分布发生变化而改变了凝固温度,这可由相图中的液相线来确定,因此,将界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷,称为成分过冷。成分过冷能否产生及程度取决于液-固界面前沿液体中的溶质浓度分布和实际温度分布这两个因素。

图 7.76 示意出 $k_0 < 1$ 时合金产生成分过冷的情况。图 7.76(a)为 $k_0 < 1$ 二元相图一角及

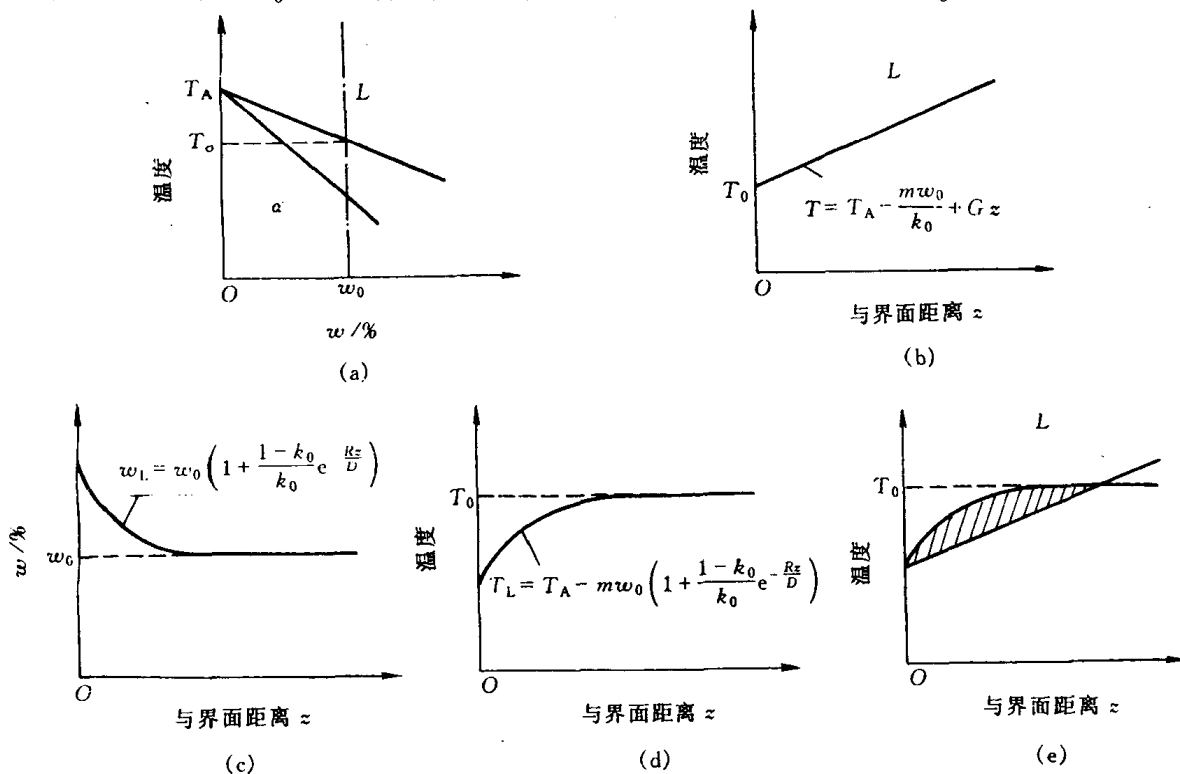


图 7.76 $k_0 < 1$ 合金的成分过冷示意图

所选的合金成分为 w_0 。图 7.76(b) 为液 - 固界面 ($z=0$) 前沿液体的实际温度分布。图 7.76(c) 为液体中完全不混合 ($k_e=1$) 时液 - 固界面前沿溶质浓度的分布情况, 其数学表达式可将边界条件: $z=0, \rho_L = \frac{\rho_0}{k_0}$; $z=\infty, \rho_L = \rho_0$, 代入(7.14)式获得通解方程中待定系数 P_1 和 P_2 , 由此得到

$$\rho_L = \rho_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)。$$

两边同除以合金体积质量 ρ , 可得

$$w_L = w_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)。$$
 (7.26)

曲线上每一点溶质的质量分数 w_L 可直接在相图上找到所对应的凝固温度 T_L , 这种凝固温度变化曲线如图 7.76(d) 所示。然后, 把图 7.76(b) 的实际温度分布线叠加到图 7.76(d) 上, 就得到图 7.76(e) 中影线所示的成分过冷区。

b. 产生成分过冷的临界条件 假设 k_0 为常数, 则液相线为直线, 其斜率用 m 表示。由图 7.76(a) 可得:

$$T_L = T_A - mw_L, \quad (7.27)$$

式中 T_L 是成分为 w_L 的开始凝固温度, T_A 是纯 A 组元的熔点。把(7.26)式代入(7.27)式, 则得

$$T_L = T_A - mw_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)。$$
 (7.28)

这就是图 7.76(d) 中曲线的数学表达式。

现在确定图 7.76(b) 中实际温度的数学表达式。设界面温度为 T_i , 液体中自液 - 固界面开始的温度梯度为 G , 则在距离界面为 z 处的液体实际温度 T 则为

$$T = T_i + Gz。 \quad (7.29)$$

在初始过渡区建立后的稳态凝固条件下, 界面温度 T_i 就是 $z=0$ 时的 T_L 温度; 在液体完全不混合的情况下, 液 - 固界面处固相的质量分数为 w_0 , 液相的质量分数为 $\frac{w_0}{k_0}$, 所以界面温度 T_i 就是液相浓度为 $\frac{w_0}{k_0}$ 时所对应的温度, 于是

$$T_i = (T_L)_{z=0} = T_A - \frac{mw_0}{k_0}, \quad (7.30)$$

因此

$$T = T_A - \frac{mw_0}{k_0} + Gz。 \quad (7.31)$$

显然, 只有在 $T < T_L$, 即实际温度低于液体的平衡凝固温度时, 才会产生成分过冷。

成分过冷产生的临界条件(见图 7.76(e))为

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = G。 \quad (7.32)$$

对(7.28)式求导, 可得 $z=0$ 处的表达式:

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = mw_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{R}{D}。 \quad (7.33)$$

由(7.32)和(7.33)式得成分产生的临界条件:

$$G = \frac{Rm\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (7.34)$$

这就是由蒂勒(Tiller)、杰克逊(Jackson)、拉特(Rutter)和恰尔玛斯(Chalmers)在 1953 年首先导出的著名方程。大量实验证实,它可以很好地预报凝固时平直界面的稳定性。显然,产生成分过冷的条件是 $G < \left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0}$, 于是有

$$\frac{G}{R} < \frac{m\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}, \quad (7.35)$$

反之,则不产生成分过冷。

(7.35)式的右边是反映合金性质的参数,而左边则是受外界条件控制的参数。从(7.35)式的右边参数看,随着溶质成分的增加,成分过冷倾向越大,所以溶质浓度越低,成分越接近纯金属的合金不易产生成分过冷;当合金成分一定时,凝固温度范围越宽,这对应的 k_0 越小 ($k_0 < 1$ 时),液相线斜率 m 越大,越易产生成分过冷。另外,扩散系数 D 越小,边界层中溶质越易聚集,这有利于成分过冷。而从外界条件看,实际温度梯度越小,对一定的合金和凝固速度,图 7.76(e)中的影线面积越大,成分过冷倾向增大。若凝固速度增大,则液体的混合程度减小,边界层的溶质聚集增大,这也有利于成分过冷。

上面推导是假定液体完全不混合的情况,即 $k_e = 1$,若是 $k_0 < k_e < 1$ 的液体部分混合情况,应进行修正,但上述的基本结论不变;若 $k_e = k_0$,在液体完全混合的情况,液-固界面前沿没有溶质的聚集,故不会出现成分过冷。

c. 成分过冷对晶体生长形态的影响 前述的正常凝固和区域熔炼均要求液-固界面为平直界面,为此,要求很慢的凝固速度和很低的溶质浓度,一般要求溶质质量分数小于 1%。而在实际的合金铸锭或铸件的凝固速度 R 较大,一般大于 $2.5 \times 10^{-5} \text{m/s}$,但铸锭或铸件的温度梯度 G 不大,一般小于 $300 \sim 500^\circ\text{C/m}$ 。根据不出现成分过冷的临界条件(7.34)式计算,若金属在液相线温度下的扩散系数取 $D \approx 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$,液相线斜率 $|m| > 1^\circ\text{C}/\omega$, $R \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{m/s}$,则对于 $k_0 = 0.1$,溶质质量分数 ω 为 1% 的合金,则 $G \approx 185000^\circ\text{C/m}$,溶质质量分数 ω 降低为 0.01%,则 $G \approx 1850^\circ\text{C/m}$,若 $k_0 = 0.4$,对上述两种溶质含量的合金,不出现成分过冷的条件分别为 $G \approx 37500^\circ\text{C/m}$ 和 375°C/m ,这些数据远大于实际凝固中的温度梯度,表明实际合金在通常的凝固中不可避免要出现成分过冷。当在液-固界面前沿有较小的成分过冷区时,平面生长就被破坏。界面某些地方的凸起,它们进入过冷区后,由于过冷度稍有增加,促进了它们进一步凸向液体,但因成分过冷区较小,凸起部分不可能有较大伸展,使界面形成胞状组织。图 7.77 是胞状生长示意图;如果界面前沿的成分过冷区甚大,则凸出部分就能继续伸向过冷液相中生长,同时在侧面产生分枝,形成二次轴,在二次轴上再长出三次轴等,这样就形成树枝状组织。图 7.78 和图 7.79 分别是典型的胞状组织和树枝状组织。在两种组织形态之间还存在过渡形态,即介于平面状与胞状之间的平面胞状晶,以及介于胞状与树枝晶之间的胞状树枝晶。对合金质量分数为 ω_0 时,液相内的温度梯度和凝固速度是影响成分过冷的主要因素,有人通过实验,归纳得出它们对固溶体晶体生长形态的影响,如图 7.80 所示。

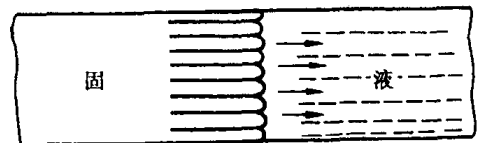
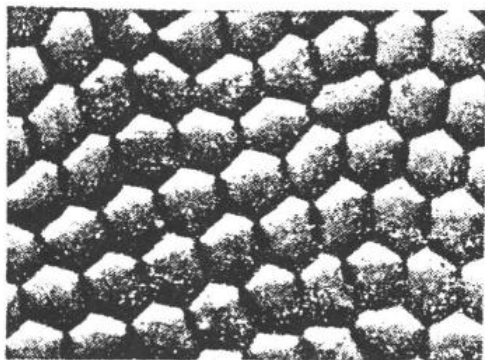
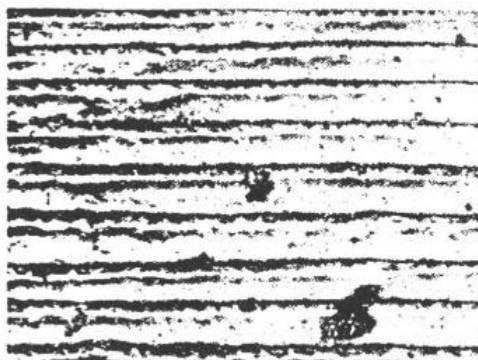


图 7.77 胞状生长示意图



(a)



(b)

图 7.78 规则的胞状组织(未抛光,未浸蚀) 150×

(a) 横向 (b) 纵向

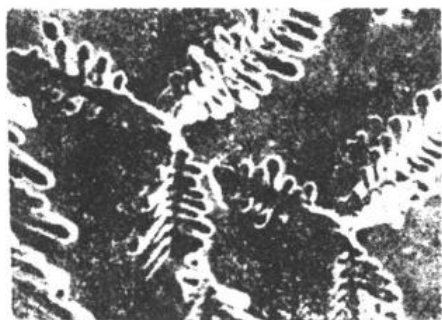


图 7.79 合金铸件的扫描电子显微镜照片(基体被选择性腐蚀掉而显示出 Co 树枝晶) 150×

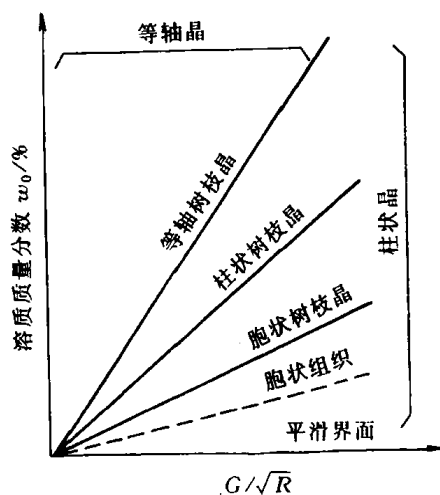


图 7.80 G/\sqrt{R} 和 w_0 对固溶体晶体生长形态的影响

通过上述分析可知,由于成分过冷,可使合金在正的温度梯度下凝固得到树枝状组织,而在纯金属凝固中,要得到树枝状组织必须在特殊获得的负温度梯度下,因此,成分过冷是合金凝固有别于纯金属凝固的主要特征。

7.4.2 共晶凝固理论

对于二元合金,共晶组织是由液相同时结晶出两个固相得到的。共晶组织形态众多,本节将简述对共晶组织的分类方法,着重讨论层片状共晶组织的形成机理及其生长动力学。

1. 共晶组织分类及其形成机制

100 多年来,人们发现了多种多样绚丽多彩的共晶组织,经大致归类,分为层片状、棒状(纤维状)、球状、针状和螺旋状等,如图 7.81 所示。某些组织的立体模型如图 7.82 所示,这有助于对不同二维截面的共晶金相组织形态的理解。

以往有关共晶的分类,主要是按两组成相分布的形态或由具有相同位向的共晶领域(同一

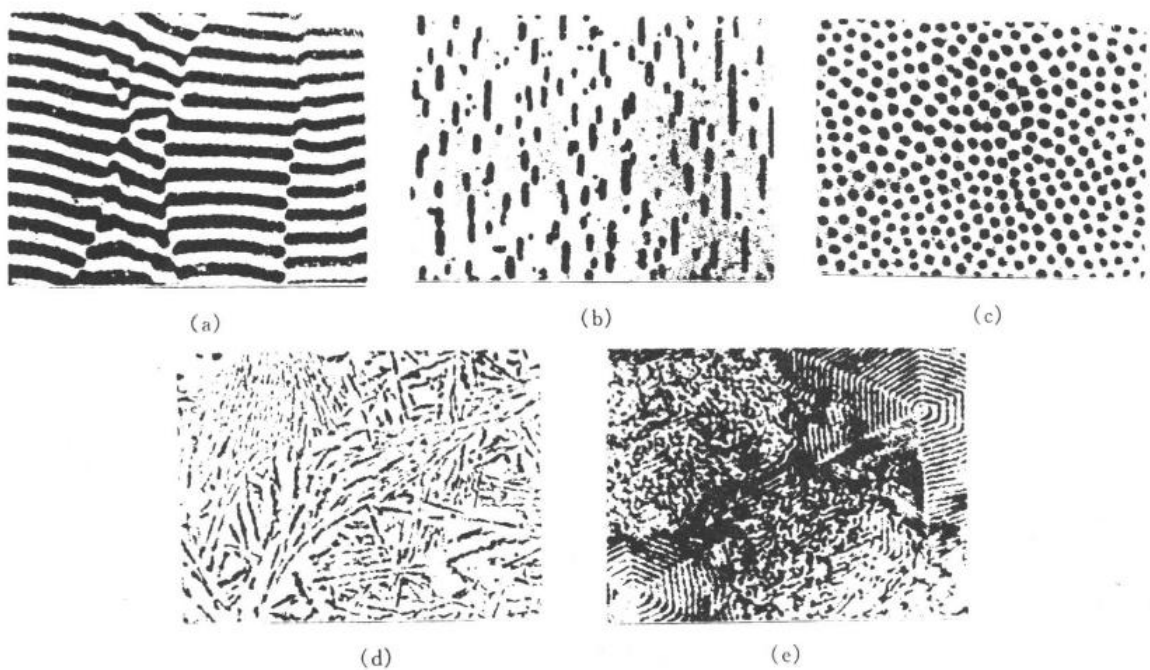


图 7.81 典型的共晶组织形态

(a) 层片状 (b) 棒状(条状或纤维状) (c) 球状(短棒状) (d) 针状 (e) 螺旋状

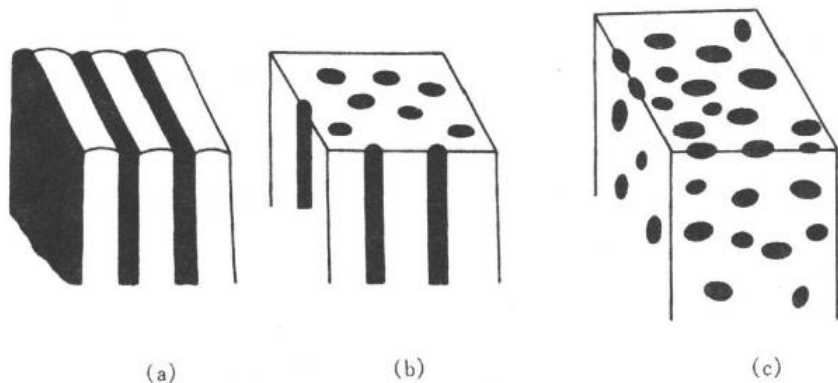


图 7.82 某些共晶组织的立体模型

(a) 层片状共晶 (b) 棒状共晶 (c) 球状共晶

个共晶晶核生长的区域)的形态为依据。但是,这种划分无法反映出各类共晶合金组织形成的本质。后来有人提出按共晶两相凝固生长时液-固界面的性质,即按反映微观结构的参数 α 值大小来分类(见第 6 章),可将共晶组织划分为 3 类:

(1) 金属-金属型(粗糙-粗糙界面)。由金属-金属组成的共晶,如 Pb-Cd, Cd-Zn, Zn-Sn, Pb-Sn 等,以及许多由金属-金属间化合物组成的合金,如 $\text{Al-Ag}_2\text{Al}$, Cd-SnCd 等均属于此类。

(2) 金属-非金属型(粗糙-光滑界面)。在金属-非金属型中,两组成相为金属-非金属或金属-亚金属,其中非金属或金属性较差的一相在凝固时,其液-固界面为光滑界面,如 Al-Ge, Pb-Sb, Al-Si, Fe-C(石墨)等合金共晶属于此类。

(3) 非金属-非金属(光滑-光滑界面)。此类共晶组织形态研究甚少,而且不属于合金研究的范围,故不加以讨论。

a. 金属-金属型共晶 这类共晶大多是层片状或棒状共晶。形成层片状还是棒状共晶,

虽然在某些条件下会受到生长速率、结晶前沿的温度梯度等参数的影响,但主要受界面能所控制,取决于下面两个因素:

(1) 共晶中两组成相的相对量(体积百分数)。如果层片之间或棒之间的中心距离 λ 相同,并且两相中的一相(设为 β 相)体积小于 27.6% 时,有利于形成棒状共晶;反之有利于形成层片状共晶。具体数学推导如下:

推导模型见图 7.83。设棒的半径和片的厚度均为 r , 长度为 l , 根据 α 相棒状排成六方阵列, 可计算出棒状共晶的六边形体积为

$$V_{\alpha+\beta} = 6 \times \frac{1}{2} \lambda \times \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda \times l = \frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l ,$$

其中

$$V_{\alpha} = 3\pi r^2 l .$$

β - α 相界面积为

$$A = 3 \times 2\pi r \times l = 6\pi r l .$$

设层片状共晶与棒状共晶的体积相同, 注意棒状共晶六方阵列的对角线宽为 2λ , 故层片状共晶也必须在相应的间距 2λ 中计算与棒状共晶相同的体积, 由此可解出层片状共晶的宽

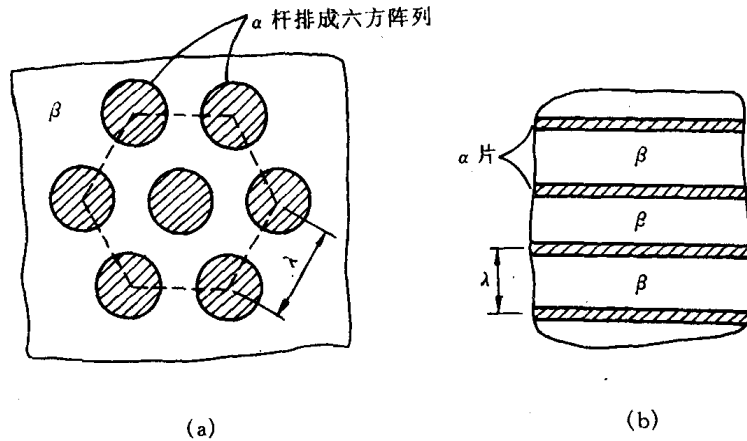


图 7.83 棒状共晶和层片状共晶形成条件的推导模型

(a) 棒状共晶 (b) 片状共晶

度 x (即图 7.83(b) 中水平方向的宽度):

$$\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l = 2\lambda x l ,$$

$$x = \frac{3}{4} \sqrt{3} \lambda .$$

由图 7.83(b) 可知, 在 2λ 间距中有四个 β - α 界面, 由此得到层片状共晶 β - α 相界面积为

$$4xl = 4 \times \left(\frac{3}{4} \sqrt{3} \lambda \right) l = 3\sqrt{3} \lambda l .$$

若棒状共晶组织中 β - α 相界面积小于层片状共晶, 即

$$6\pi r l < 3\sqrt{3} \lambda l ,$$

得

$$r < \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \lambda .$$

由于 γ 也表示层片状共晶中 α 相的间距;反之,说明当 $\gamma > \frac{\sqrt{3}}{2\pi}\lambda$ 时,层片状共晶中 $\beta-\alpha$ 相界面面积小于棒状共晶。根据上述不等式可得体积分数为

$$\varphi = \frac{3\pi r^2 l}{\frac{3\sqrt{3}}{2}\lambda^2 l} < \frac{3\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\lambda\right)^2 l}{\frac{3\sqrt{3}}{2}\lambda^2 l} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} = 27.6\%。$$

上式表明,当 α 相(或 β 相)体积分数小于 27.6% 时,棒状共晶组织中单位体积的 $\beta-\alpha$ 相界面面积(或相界面的界面能)小于层片状共晶组织,有利于形成棒状共晶;反之,可证当 α 相(或 β 相)体积分数大于 27.6% 时,有利于形成层片状共晶组织。这一理论计算得到许多实验的证实。

(2) 共晶中两组成相配合时的单位面积界面能。当共晶的两组成相以一定取向关系互相配合,例如在 $\text{Al}-\text{CuAl}_2$ 共晶中 $(111)_{\text{Al}} \parallel (211)_{\text{CuAl}_2}$, $[101]_{\text{Al}} \parallel [120]_{\text{CuAl}_2}$, 这种取向关系,使层片相界面上的单位面积界面能降低。要维持这种有利取向,两相只能以层片状分布。

因此,当共晶中的一相体积分数在 27.6% 以下时,就要视降低界面面积还是降低单位面积界面能更有利于降低体系的能量而定。若为前者,倾向于得到棒状共晶;若为后者,将形成层片状共晶。

现以层片状共晶为例说明共晶组织形成的机制。

金属-金属型共晶,其两组成相与液相之间的液-固界面都是粗糙界面,各相的前沿液体温度均在共晶温度以下的 0.02°C 范围内,它们的液-固界面上的温度基本上是相等的,因而界面为平直状。

共晶合金结晶时,并非是两相同时出现,而是某一相在熔液中领先形核和生长,称为领先相。现设领先相为 α ,首先 α 相在 ΔT_E 过冷度下从液体中形核并长大,其 B 组元质量分数为 w_α^s ,见图 7.84。由于 w_α^s 小于液相的成分(共晶成分 w_e),多余的溶质将从结晶相 α 中排出,其结晶前沿的液体中的 B 组元溶质便富集,其成分为 w_α^l ,该成分大于 β 相形成所需的成分 w_β^l ,于是促使 β 相在 α 相上形核长大,结晶的 β 相成分为 w_β^s ,其前沿液体中的成分为 w_β^l ,该

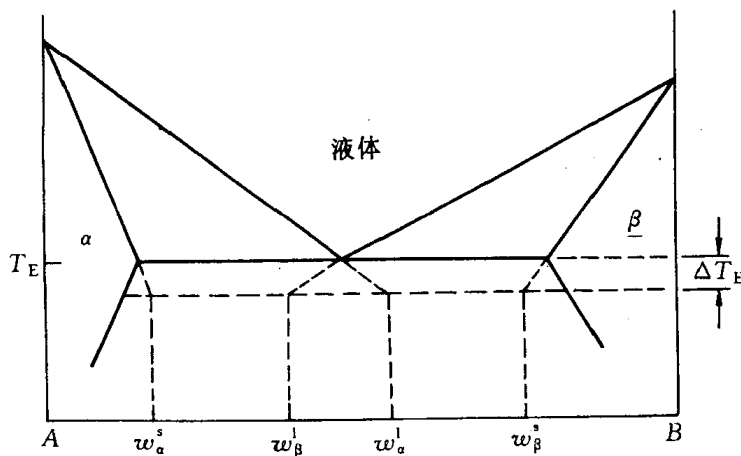


图 7.84 将相界外推到界面的过冷温度
(赫尔特格林外推法)

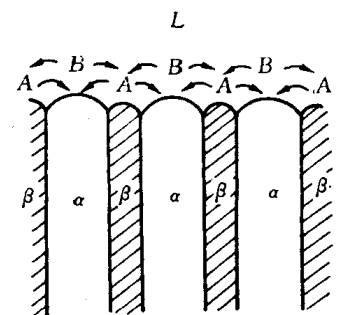


图 7.85 层片状共晶凝固时的横向扩散示意图

成分对应的 A 组元大于 α 相形成所需的成分,即 w_a^I 所对应的 A 组元成分,所以 β 相的形成使其前沿液体中富集 A 组元,这就有利 α 相依附 β 相形核生长。这样的反复过程,通过交替形核生长最终形成 α 和 β 相间排列的组织形态。在 α 和 β 两相并肩向液体中生长时,由于 α 相界面前沿的液相成分为 w_a^I , β 相界面前沿的液相成分为 w_β^I , 两相间的横向成分差为 $w_a^I - w_\beta^I$ 。而远离 α 相界面的纵向液相成分为共晶成分 w_e , 则 α 相界面前沿的液体中的纵向成分差为 $w_a^I - w_e$, 故共晶两相界面前沿的横向成分差比纵向成分差约大一倍,而且 α 相和 β 相横向扩散距离短,故共晶中 α 和 β 相的交替生长主要是通过横向组元的扩散来实现的,如图 7.85 所示。上述分析方法通常称为赫尔特格林(Hultgren)外推法,是一种常用的分析方法。

层片状共晶中两相的交替生长并不需要反复形核,很可能是由图 7.86 所示的“搭桥”方式来形成层片状共晶的,以至逐渐长成每个层片近似平行的共晶领域。由 X 射线衍射和选区电子衍射分析,证实在一个共晶领域中,每相的层片是属于同一个晶体生长得到的,而且,在层片状共晶中,两相之间常有一定的晶体学取向关系。

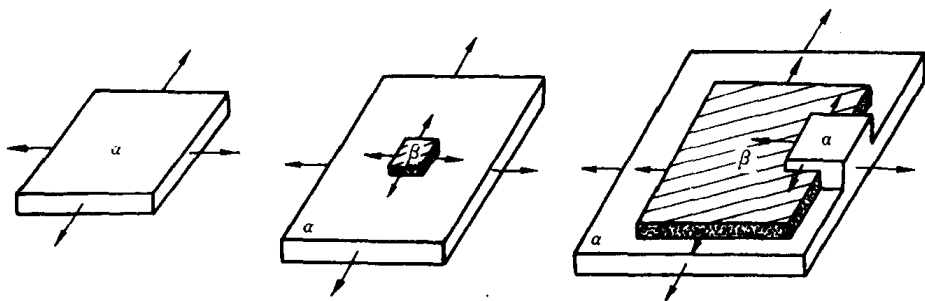


图 7.86 层片状共晶形核的搭桥机制

层片状共晶组织的粗细,一般以层片间距 λ 表示。结晶前沿液体的过冷度越大,则凝固速度 R 越大,而 R 与 λ 之间的关系为

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{R}}, \quad (7.36)$$

式中 k 为常数,因不同合金而异。由此可见,过冷度越大,凝固速度越大,层片间距越小,共晶组织越细。

共晶的层片间距显著影响合金的性能。共晶组织越细,则合金强度越高,其可用霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式来表示。设 σ 为屈服强度, σ^* 为与材料有关的常数,则有

$$\sigma = \sigma^* + m\lambda^{-\frac{1}{2}}, \quad (7.37)$$

式中 m 为常数。上述讨论结果大致也适用于棒状共晶。

b. 金属-非金属型共晶 这类共晶组织通常形态复杂,如针片状、骨骼状等,但经扫描电镜观察,显示出每个共晶领内的针或片并非完全孤立,它们也是互相连成整体的。对于金属-非金属型共晶与金属-金属型共晶形态不同的原因解释,存在着不同的观点。有人认为,可能是光滑与粗糙两种界面的动态过冷度不同引起的。金属型粗糙界面前沿液相的动态过冷度约为 0.02°C , 而非金属型光滑界面前沿液相的动态过冷度约 $1\sim 2^\circ\text{C}$ 。当液体中出现过冷,只需较小动态过冷度的金属相将领先形核并任意生长,从而迫使滞后生长的非金属相也相应地发生枝化或迫使其停止生长,从而得到不规则形态的显微组织。但上述的动态过冷度理论不能解释某些金属-非金属型共晶的形成方式。例如, Al-Si 共晶凝固时,长在界面前沿的

领先相正好与动态过冷理论预测的相反,不是金属 $\alpha(\text{Al})$ 相,而是非金属 $\beta(\text{Si})$ 相。实验测定表明,Al-Si 系共晶界面的过冷度,主要来源于成分过冷,而不是动态过冷,其成长方式是由两相的质量分数差异和成分过冷所决定的。Al-Si 共晶成分 $w(\text{Si})$ 为 11.7%,Al 和 Si 所形成的固溶体 α 和 β 的固溶度均约为 1%,所以共晶体 α 和 β 相的质量分数之比约为 9:1,导致共晶凝固时 α 相的液-固界面宽, β 相的液-固界面窄。当 α 相长大时,其界面处排出 Si 原子向 β 相的界面前沿扩散时,因 β 相的界面窄,其界面处 Si 浓度迅速增加,成分过冷倾向大,有利于 β 相的快速生长。 β 相因其生长的各向异性而形成取向不同的针状或枝晶。在 β 相长大时,其界面处排出的 Al 原子在向邻近的 α 相界面前沿扩散时,因 α 相的界面宽,近邻 β 相的 α 相处长大速度大于远离 β 相的 α 相处,这就使 α 相的液-固界面呈现凹陷状。图 7.87(a), (b) 分别为 Al-Si 共晶生长形态的示意图及其二次电子形貌像。

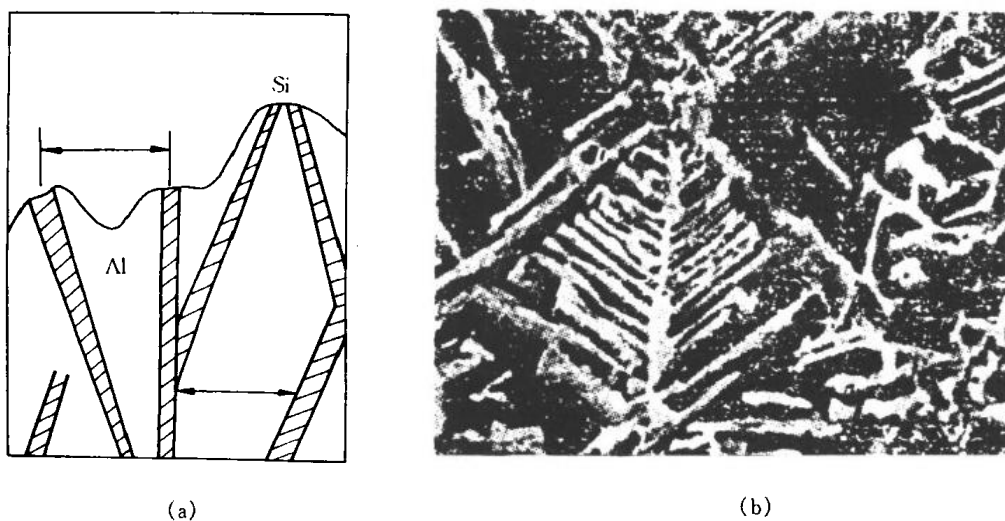


图 7.87 Al-Si 共晶长大示意图(a)及定向凝固 Al-Si 共晶深浸后的二次电子像(b) 浸蚀剂:2% 盐水水溶液, 500×

在金属-非金属型共晶中适当加入第三组元,共晶组织可能发生很大变化。例如在 Al-Si 合金中加入少量的钠盐,可使 $\beta(\text{Si})$ 相细化,分枝增多;又如往铸铁加入少量镁和稀土元素,使片状石墨球化,这种方法称为“变质处理”。变质处理方法是一种经济、实用改善共晶合金组织与性能的方法,故受到人们的重视。

2. 层片生长的动力学

由前述层片状共晶形成机制可知,液相首先由某一相形核,称为领先相。假如是以 A 组元为基固溶体 α 为领先相,它的形成将排出多余的 B 组元,当 α 相前沿液体中 B 组元的富集促进了以 B 组元为基的固溶体 β 的形成。一旦 β 形核长大, β 相将排出多余的 A 组元,这又促进 α 相依附 β 相形核生长,如此重复的过程导致了两相相间的共晶组织形态。在共晶生长中,由于动态过冷度很小和强烈的横向扩散,使液-固界面前沿不能建立起有效的成分过冷,因此界面是平直状。进一步了解界面移动的速度,这就是层片生长动力学所需解决的问题。

当共晶合金凝固时,释放出来的单位体积自由能为

$$\Delta G_B = \Delta S_f \cdot \Delta T_E, \quad (7.38)$$

式中 ΔS_f 是单位体积共晶液体的凝固熵；而 ΔT_E 为在共晶凝固时，液-固界面前沿注液体的过冷度。

考虑图 7.88 所示的界面区域，层片间距为 s_0 ，层片垂直于纸面的深度为 1 个单位长度。当图 7.88 所示的界面推进 dz 后，在体积 $(s_0 \cdot 1 \cdot dz)$ 中可得能量守恒，即释放出的自由能 $\Delta G_B \cdot s_0 \cdot 1 \cdot dz$ 用来产生两个 α - β 界面所需的自由能 $2\gamma_{\alpha\beta} \cdot 1 \cdot dz$ 和驱动扩散需要的自由能 $\Delta G_d \cdot s_0 \cdot 1 \cdot dz$ ，由此可得

$$\Delta G_B = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{s_0} + \Delta G_d \quad (7.39)$$

若假定所有释放出来的自由能都用来产生 α - β 界面，上式中 ΔG_d 为零，而层片间距将达到极小，即 $s_0 = s_{\min}$ ，因此此时界面面积最大。由此得到

$$s_{\min} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_B} \quad (7.40)$$

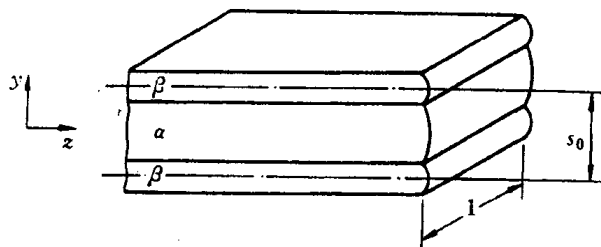


图 7.88 片层状共晶体长大模型

这一方程给出了共晶层片的最小可能间距。将方程(7.38)和(7.40)代入(7.39)式，可得

$$\Delta G_d = \Delta S_f \cdot \Delta T_E \left[1 - \frac{s_{\min}}{s_0} \right] \quad (7.41)$$

由前述的能量守恒可知，总过冷度 ΔT_E 决定了共晶反应所能获得的自由能，可将其分成两部分，一部分 ΔT_s 用于提供生成 α - β 界面能，另一部分 ΔT_d 用于提供驱动扩散所需的自由能，即

$$\Delta G_B = \Delta G_d + \Delta G_s,$$

$$\Delta S_f \Delta T_E = \Delta S_f \cdot \Delta T_d + \Delta S_f \Delta T_s \quad (7.42)$$

这一结果可用几何方法在相图上表示出来，如图 7.89 所示。用于扩散的成分差 Δw 示于图

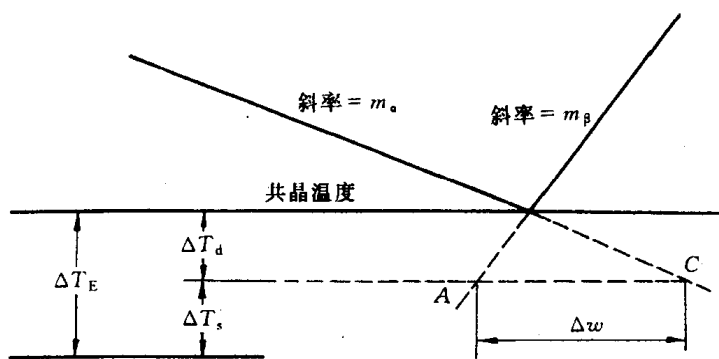


图 7.89 总过冷度 ΔT_E 与相图间的关系

中，并可由液相线的斜率 m_α 和 m_β 计算出来：

$$\Delta w = \Delta T_d \left[\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta} \right] \quad (7.43)$$

下面要建立扩散浓度差与界面移动速度之间的关系。

由 α 片排出的 B 原子通量为

$$J(\text{排出}) = R(\rho_\alpha^L - \rho_\alpha^S) \approx R(\rho_e - \rho_\alpha), \quad (7.44)$$

上式中 ρ_α^l 和 ρ_α^s 分别是在 ΔT_E 过冷度下 α 相液、固相线外推对应的质量浓度(见图 7.84); 而 ρ_e 和 ρ_α 分别是 $\Delta T_E=0$ 时液相(共晶成分)和 α 固相对应的质量浓度; R 是界面移动速度。为了计算这一被排出的溶质的侧向扩散, 需要确定液体中溶质的三维分布。为了简化计算, 视 α 与 β 片的侧向扩散主要发生在图 7.88 的 Y 方向上, 由此作出的一级近似可得

$$J(\text{扩散}) = \frac{D\Delta\rho}{s_0/2}, \quad (7.45)$$

式中, $\Delta\rho$ 为 α 与 β 相前沿液体中的平均浓度差; $s_0/2$ 为扩散距离。在稳态下, 从一个 α 片排出的 B 原子通量应等于将这些原子传输到 β 片中去的侧向扩散通量, 即 $J(\text{排出})=J(\text{扩散})$, 可得

$$R(\rho_E - \rho_\alpha) = D \frac{\Delta\rho}{s_0/2},$$

两边同除以合金的体积质量 ρ , 整理可得

$$R = \frac{2D\Delta w}{s_0(w_E - w_\alpha)}. \quad (7.46)$$

将(7.41)式用过冷度表示, 由 $\Delta T_d = \frac{\Delta G_d}{\Delta S_f}$, 可得

$$\Delta T_d = \Delta T_E \left(1 - \frac{s_{\min}}{s_0}\right). \quad (7.47)$$

将(7.47)式代入(7.43)式后, 再代入(7.46)式得

$$R = \left(\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta}\right) \frac{2D\Delta T_E}{(w_E - w_\alpha)s_0} \left[1 - \frac{s_{\min}}{s_0}\right]. \quad (7.48)$$

将上式改写为下列形式:

$$\Delta T_E = A \times R \frac{s_0}{1 - s_{\min}/s_0}, \quad (7.49)$$

式中, 常数 $A = \frac{1}{\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta}} \frac{(w_E - w_\alpha)}{2D}$,

层片间距 s_0 的取值应使界面处的过冷度为最小, 根据这一最佳化原理, 对(7.49)求极值得最佳值

$$s_{\text{opt}} = 2S_{\min}. \quad (7.50)$$

将 $s_{\min} = s_{\text{opt}}/2$, $s_0 = s_{\text{opt}}$ 以及 $\Delta S_f \Delta T_E = \Delta G_B = 2\gamma_{\alpha\beta}/s_{\min} = 4\gamma_{\alpha\beta}/s_{\text{opt}}$ 代入方程(7.48)式, 最终得到界面移动速度方程:

$$R = \left(\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta}\right) \frac{4\gamma_{\alpha\beta}D}{\Delta S_f(w_E - w_\alpha)s_{\text{opt}}} \cdot \frac{1}{s_{\text{opt}}^2}. \quad (7.51)$$

由上述方程可改写为下列简式方程:

$$s_{\text{opt}} = \frac{(a)}{\sqrt{R}}, \quad (7.52)$$

式中 a 为常数。这一结果表明, 观察到的间距 s_{opt} 将随 R 单调减少。

大量的共晶凝固实验研究表明, 其结果和方程(7.52)符合得很好, Pb-Sn 的实验结果示于图 7.90 中。实验表明, 要获得规则的共晶组织, 层片间距 s 有一定的范围。一般在 $s \approx 10\mu\text{m}$ 以上, 片层变得非常弯曲, 并开始出现断条; 在 $s \approx 0.5\mu\text{m}$ 以下, 通常由于断条而难于保持为规

则组织。常见的规则共晶的层片间距约在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

3. 共晶界面的稳定性

成分过冷理论对单相固溶体长大时,平直的液-固界面的稳定性给予很好的判据。当出现成分过冷时,这种平直界面稳定性就被打破,随着成分过冷的增加,界面形态可由胞状至树枝状的不同变化,这些都被实验证明。对于共晶合金,成分过冷理论对于两相长大时平直的液-固界面稳定性的分析,不如对单相固溶体那样理想,但成分过冷理论仍可解释某些情况下的共晶界面的稳定性。

a. 纯二元共晶 当一个纯二元共晶成分的熔液凝固时,由相图可知,若领先相 α 的结晶将排出多余 B 组元溶质,与之平衡的液相成分为共晶成分;而随后 β 相的结晶排出的 A 组元溶质,与之平衡的液相成分仍然是共晶成分,因此,不能在液-固相界前沿的液相中产生溶质的聚集,所以也不能产生成分过冷。若有过冷度 ΔT_E 存在,在两相的液-固界面前沿就有溶质的聚集和贫化,这样就会产生成分过冷。对于金属-金属型(粗糙-粗糙)共晶,由于 ΔT_E 很小($<0.02^\circ\text{C}$),不会产生明显的成分过冷,所以在正的温度梯度下,平直界面是稳定的,一般不会出现树枝晶。而对于金属-非金属(粗糙-光滑)型共晶,可能由于非金属生长的动态过冷度较大($1\sim 2^\circ\text{C}$),会造成较大的溶质聚集,在较小的温度梯度下,由此产生明显的成分过冷,可能形成树枝晶。

b. 含杂质的二元共晶 如果二元共晶含有杂质,则杂质元素在两个固相与液相之间将具有某一平均的分配系数 \bar{k} 。如果 $\bar{k} < 1$,杂质元素将在共晶体-液相界面的前沿聚集起来,并可造成成分过冷。如果杂质质量较少,由此产生的成分过冷不大,这使平直界面变为胞状,其生长方式与单相固溶体的长大方式相似,层片倾向于垂直于液-固界面生长,所以每个胞在横截面上可以容易地加以区别。如果杂质质量足够地多,就可能形成树枝晶,通常可发现树枝晶可由纯 α 相,纯 β 相或一杂质相组成。

c. 二元伪共晶 当合金成分 w_0 不是共晶成分 w_e 的二元合金时,能获得100%的共晶组织称为伪共晶组织(也可称复合共晶组织)。伪共晶组织的成分必定是组成伪共晶体的两相的平均成分 \bar{w} ,则 $\bar{w} = f_\alpha w_\alpha + (1 - f_\alpha) w_\beta$,式中 f_α 是伪共晶体中 α 相的相对量,而 w_α 与 w_β 为伪共晶体中 α 和 β 相的质量分数,并可由平衡相图中它们的成分来确定。对于具有共晶成分 w_e 的共晶体, f_α 值可由相图确定为 $(w_\beta - w_e)/(w_\beta - w_\alpha)$ 。然而,如能使共晶体中的 α 相层片加厚,即 α 相的相对量增大,伪共晶体的平均成分 \bar{w} 将低于 w_e 。因此,从原理上讲,伪共晶的成分可在 w_α 和 w_β 之间,并仅取决于伪共晶体中 α 和 β 的相对量。

那么非共晶成分合金是如何获得伪共晶组织的呢?假若伪共晶合金成分为 w_0 ,小于共晶成分 w_e ,平衡分配系数 $k_0 < 1$,为了使合金凝固后仍具有规则的共晶显微组织,必须满足两个条件:液-固界面前沿的液体成分接近共晶成分 w_e ;平直界面必须稳定,无枝晶出现。第一个条件可由界面上溶质的聚集来满足。当冷速很快,若液相完全不混合,在稳态凝固情况下,界面上液相的溶质快速聚集达到 w_e 成分,界面上固相的成分也随之增加到原合金成分 w_0 ,

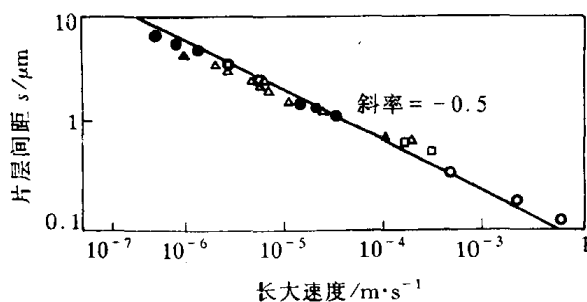


图 7.90 Pb-Sn 合金中片层间距与凝固速度间的关系

成分达到 w_e 的液相就可进行共晶反应,获得伪共晶组织。伪共晶组织形成时,平直界面稳定性的数据可根据(7.34)式得到:

$$G_{CR} = mR(w_e - w_0)/D_0$$

当不出现成分过冷,则平直界面是稳定的。一旦出现成分过冷时,实验表明,当 w_0 接近 w_e 时,上述数据符合得较好,但当 w_0 接近 w_e 时,则通常可在比由成分过冷数据确定的 G_{CR} 低得多的 G 值下仍保持平直界面。因此,对非共晶成分获得伪共晶组织的条件,尚无预知的方法。通常仍采用实验方法来确定伪共晶区。在测定伪共晶区时,温度梯度是很小的(可能低于 $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}/\text{cm}$)。因此,这种伪共晶区图指出了在很小的温度梯度和相当高的冷却速度下,可以获得伪共晶组织的成分范围。

7.4.3 合金铸锭(件)的组织与缺陷

工业上应用的零部件通常由两种途径获得:一种是由合金在一定几何形状与尺寸的铸模中直接凝固而成,这称为铸件;另一种是通过合金浇注成方或圆的铸锭,然后开坯,再通过热轧或热锻,最终可能通过机加工和热处理,甚至焊接来获得部件的几何尺寸和性能。显然,前者比后者节约能源,节约时间,节约人力,从而降低生产成本,但前者的适用范围有一定限制。对于铸件来说,铸态的组织 and 缺陷直接影响它的力学性能;对于铸锭来说,铸态组织和缺陷直接影响它的加工性能,也有可能影响到最终制品的力学性能。因此,合金铸件(或铸锭)的质量,不仅在铸造生产中,而且对几乎所有的合金制品都是重要的。

1. 铸锭(件)的宏观组织

金属和合金凝固后的晶粒较为粗大,通常是宏观可见的,如图 6.24 所示的工业纯铝铸锭的宏观组织。图 7.91 是铸锭的典型宏观组织示意图。它是由表层细晶区,柱状晶区和中心等轴晶区 3 个部分所组成,其形成机理如下:

a. 表层细晶区 当液态金属注入锭模中后,型壁温度低,与型壁接触的很薄一层熔液产生强烈过冷,而且型壁可作为非均匀形核的基底,因此,立刻形成大量的晶核,这些晶核迅速长大至互相接触,形成由细小的、方向杂乱的等轴晶粒组成的细晶区。

b. 柱状晶区 随着“细晶区”外壳形成,型壁被熔液加热而不断升温,使剩余液体的冷却变慢,并且由于结晶时释放潜热,故细晶区前沿液体的过冷度减小,形核变得困难,只有细晶区中现有的晶体向液体中生长。在这种情况下,只有一次轴(即生长速度最快的晶向)垂直于型壁(散热最快方向)的晶体才能得到优先生长,而其他取向的晶粒,由于受邻近晶粒的限制而不能发展,因此,这些与散热相反方向的晶体择优生长而形成柱状晶区。由于各柱状晶的生长方向是相同的,例如,立方晶系的各柱状晶的长轴方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向,这种晶体学位向一致的铸态组织称为“铸造织构”或“结晶织构”。

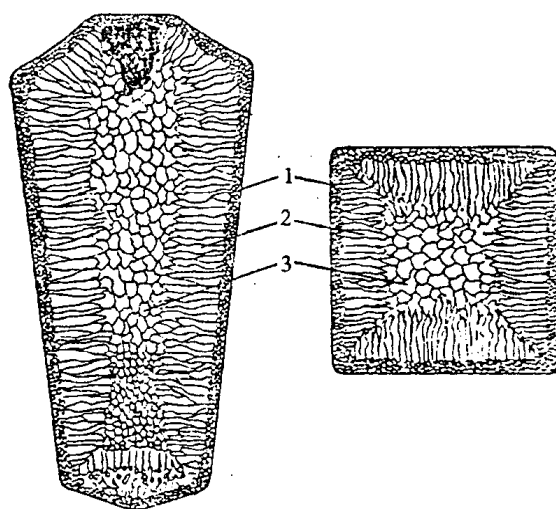


图 7.91 钢锭的 3 个晶区示意图
1—细晶区 2—柱状晶区 3—中心等轴晶区

纯金属凝固时,结晶前沿的液体具有正的温度梯度,无成分过冷区,故柱状晶前沿大致呈平面状生长。对于合金来说,当柱状晶前沿液相中有较大成分过冷区时,柱状晶便以树枝状方式生长,但是,柱状树枝晶的一次轴仍垂直于型壁,沿着散热最快的反方向。

c. 中心等轴晶区 柱状晶生长到一定程度,由于前沿液体远离型壁,散热困难,冷速变慢,而且溶液中的温差随之减小,这将阻止柱状晶的快速生长,当整个熔液温度降至熔点以下时,熔液中出现许多晶核并沿各个方向长大,就形成中心等轴晶区。关于中心等轴晶形成有许多不同观点,现概括如下:

(1) 成分过冷:随着柱状晶的生长,发生成分过冷,使成分过冷区从液-固界面前沿延伸至熔液中心,导致中心区晶核的大量形成并向各方向生长而成为等轴晶,这样就阻碍了柱状晶的发展,形成中心等轴晶区。

(2) 熔液对流:当液态金属或合金注入铸模时,靠近型壁处的液体温度急剧下降,在形成大量表层细晶的同时,造成锭内熔液的很大温差。由于外层较冷的液体密度大而下沉,中心较热的液体密度小而上升,于是造成激烈的对流,如图 7.92 所示。对流冲刷已结晶的部分,可能将某些细晶带入中心液体,作为“仔晶”而生长成为中心等轴晶。

(3) 枝晶局部重熔产生仔晶:合金铸锭的柱状晶呈树枝状生长时,枝晶的二次晶通常在根部较细,这些“细颈”处发生局部重熔(由于温度的波动)使二次轴成为碎片,漂移到液体中心,成为“仔晶”而长大成为中心等轴晶。

应强调的是,铸锭(件)的宏观组织与浇注条件有密切关系,随着浇注条件的变化可改变 3 个晶区的相对厚度和晶粒大小,甚至不出现 3 个晶区。通常快的冷却速度,高的浇注温度和定向散热有利于柱状晶的形成;如果金属纯度较高、铸锭(件)截面较小时,柱状晶快速成长有可能形成穿晶。相反,慢的冷却速度,低的浇注温度,加入有效形核剂或搅动等均有利于形成中心等轴晶,如图 6.24 所示,图中细晶区均被磨掉而未被显示。

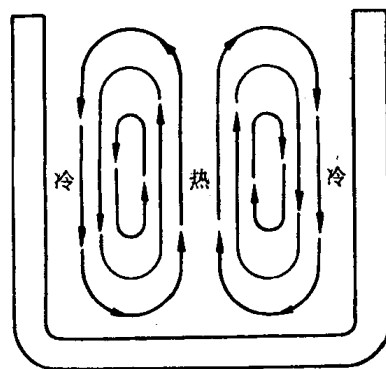


图 7.92 液体金属铸入铸模后的对流

柱状晶的优点是组织致密,另外柱状晶的“铸造织构”也可被利用。例如,立方金属的 $\langle 001 \rangle$ 方向与柱状晶长轴平行,这一特性被用来生产用作磁铁的铁合金。磁感应是各向异性的,沿 $\langle 001 \rangle$ 方向较高。这可用定向凝固方法使所有晶粒均沿 $\langle 001 \rangle$ 方向排列。“铸造织构”还可被用来提高合金的力学性能。柱状晶的缺点是相互平行的柱状晶接触面,尤其是相邻垂直的柱状晶区交界面较为脆弱,并常聚集易熔杂质和非金属夹杂物,所以铸锭热加工时极易沿这些弱面开裂,或铸件在使用时也易在这些地方断裂。等轴晶无择优取向,没有脆弱的分界面,同时取向不同的晶粒彼此咬合,裂纹不易扩展,故获得细小的等轴晶可提高铸件的性能。但等轴晶组织的致密度不如柱状晶。表层细晶区对铸件性能影响不大,由于很薄,通常被机加工去除掉。

2. 铸锭(件)的缺陷

a. 缩孔 熔液浇入铸模后,与型壁接触的液体先凝固,中心部分的液体则后凝固。由于多数金属在凝固时发生体积收缩(只有少数金属如锑、镓、铋等在凝固时体积会膨胀),使铸锭

(件)内形成收缩孔洞,或称缩孔。

缩孔可分为集中缩孔和分散缩孔两类,分散缩孔又称疏松。集中缩孔有多种不同形式,如缩管、缩穴,单向收缩等,而疏松也有一般疏松和中心疏松等,如图 7.93 所示。

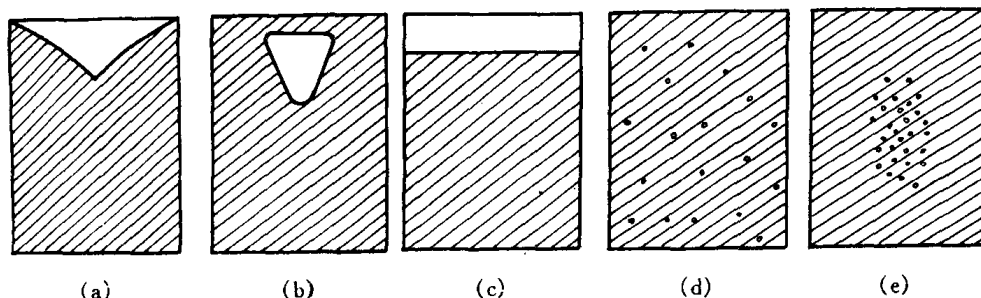


图 7.93 几种缩孔形式

(a) 缩管 (b) 缩穴 (c) 单向收缩 (d) 一般疏松 (e) 中心疏松

集中缩孔一般控制在钢锭或铸件的冒口处,然后加以切除。如果不正确的补缩方法或冒口设计不当,缩孔较深而切除不净时,这种缩孔残余对随后的加工与使用会造成严重影响。疏松是枝晶组织凝固本性的必然结果:在树枝晶生长过程中,各枝晶间互相穿插有可能使其中的液体被封闭。当凝固收缩得不到液体补充时,便形成细小的分散缩孔,因此,即使有了正确的冒口设计,这也会存在。

铸件中的缩孔类型与金属凝固方式有密切关系。

共晶成分的合金和纯金属相同,在恒温下进行结晶。在控制适法的结晶速率和液相内的温度梯度时,其液-固界面前沿的液相中几乎不产生成分过冷,液-固界面呈平面推移,因此凝固自型壁开始后,主要以柱状晶循序向前延伸的方式进行,这种凝固方式称为“壳状凝固”,如图 7.94(a)所示。这种方式的凝固不但流动性好,而且熔液也易补缩,缩孔集中在冒口。因此,铸件内分散缩孔体积较小,成为较致密的铸件。

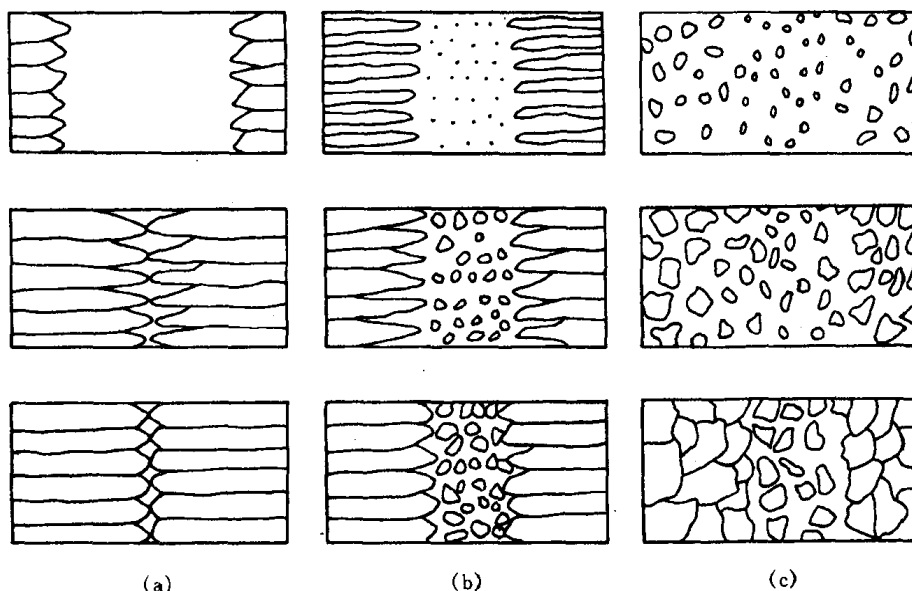


图 7.94 不同凝固方式示意图

(a) 壳状凝固 (b) 壳状-糊状混合凝固 (c) 糊状凝固

在固溶体合金中,当合金具有较宽的凝固温度范围,它的平衡分配系数(k_0)较小时,容易在液-固界面前沿的液相中产生成分过冷,使枝晶以树枝状方式生长,形成等轴晶,在完全固相区和完全液相区之间存在着宽的固相和液相并存的糊状区,因此,这种凝固方式称为“糊状凝固”,如图 7.94(c)所示。显然,这种凝固方式熔液流动性差,而且,糊状区中晶体是以树枝状方式生长,多次的蔓生树枝往往互相交错,使在枝晶最后凝固部分的收缩不易得到熔液的补充,形成分散的缩孔,使铸件的致密性较差,但不需要留有较大的冒口。

为了改善呈糊状凝固的补缩性,常采用细化铸件晶粒的方法,可减少发达树枝晶的形成,也就削弱了交叉的树枝晶网,有效地改善液体的流动性。另外,由于疏松往往分布在晶粒之间,细化晶粒使每个孔洞的体积减小,也有利于铸件的气密性。这个原理常在铝基和镁基合金中应用。实际合金的凝固方式常是壳状凝固和糊状凝固之间的中间状态,如图 7.94(b)所示。

合金凝固时,液体因溶入气体过饱和而析出,形成气泡,也会使铸件内形成孔隙,减小了铸件的致密度。因此为了减少铸件内的孔隙度,也应注意液体内的气体的含量。

b. 偏析 偏析是指化学成分的不均匀性。合金铸件在不同程度上均存在着偏析,这是由合金结晶过程的特点所决定的。前述的正常凝固,一个合金试棒从一端以平直界面进行定向凝固时,沿试棒的长度方向会产生显著的偏析,当合金的平衡分配系数 $k_0 < 1$ 时,先结晶部分含溶质少,后结晶部分含溶质多。但是,合金铸件的液-固界面前沿的液体中通常总存在成分过冷,界面大多为树枝状,这会改变偏析的形式。当树枝状的界面向液相延伸时,溶质将沿纵向和侧向析出,纵向的溶质输送会引起平行枝晶轴方向的宏观偏析,而横向的溶质输送会引起垂直于枝晶方向的显微偏析。宏观偏析经浸蚀后是由肉眼或低倍放大可见的偏析,而显微偏析是在显微镜下才能检视到的偏析。

(1) 宏观偏析。宏观偏析又称区域偏析。宏观偏析按其所呈现的不同现象又可分为正常偏析、反偏析和比重偏析 3 类。

① 正常偏析(正偏析)。当合金的分配系数 $k_0 < 1$ 时,先凝固的外层中溶质含量较后凝固的内层为低,因此合金铸件中心含溶质浓度较高的现象是凝固过程的正常现象,这种偏析就称为正常偏析。

正常偏析的程度与铸件大小、冷速快慢及结晶过程中液体的混合程度有关。一般大件中心部位正常偏析较大,这是最后结晶部分,因而溶质浓度高,有时甚至会出现不平衡的第二相,如碳化物等。有些高合金工具钢的铸锭,中心部位甚至可能出现由偏析所引起的不平衡莱氏体。

正常偏析一般难以完全避免,它的存在使铸件性能不良。随后的热加工和扩散退火处理也难以根本改善,故应在浇注时采取适当的控制措施。

② 反偏析。反偏析正好与正常偏析相反,即在 $k_0 < 1$ 的合金铸件中,溶质浓度在铸件中的分布是表层比中心高。

实践证明,只有当合金在凝固时体积呈收缩,并在铸件中心有孔隙时才能形成反偏析。而且,当铸件内有柱状晶或合金凝固的温度范围较大和在液体内溶有气体时,有利于反偏析的形成。根据实验,通常认为反偏析的形成原因是:原来铸件中心部位应该富集溶质元素,由于铸件凝固时发生收缩而在树枝晶之间产生空隙(此处为负压),加上温度的降低,液体内气体析出而形成压强,使铸件中心溶质浓度较高的液体沿着柱状晶之间的“渠道”被压向铸件表层,这样形成了反偏析。由于溶质浓度较高时,其熔点较低,因此,像 Cu-Sn 合金铸件,往往在表面出现“冒汗”现象,这就是反偏析的明显征兆。

扩大铸件内中心等轴晶带,阻止柱状晶的发展,使富集溶质的液体不易从中心排向表层;减少液体中的气体含量等都是些控制反偏析形成的途径。

③ 比重偏析。比重偏析通常产生在结晶的早期,由于初生相与溶液之间密度相差悬殊,轻者上浮,重者下沉,从而导致上下成分不均匀,称为比重偏析。例如, $w(\text{Sb}) = 15\%$ 的 Pb-Sb 合金在结晶过程中,先共晶 Sb 相密度小于液相,而共晶体 (Pb + Sb) 的密度大于液相,因此 Sb 晶体上浮,而 (Pb + Sb) 共晶体下沉,形成比重偏析。铸铁中的石墨漂浮也是一种比重偏析。

防止或减轻比重偏析的方法有:增大铸件的冷却速度,使初生相来不及上浮或下沉;或者加入第三种合金元素,形成熔点较高的,密度与液相接近的树枝晶化合物在结晶初期形成树枝骨架,以阻挡密度小的相上浮或密度大的相下沉,如 Cu-Pb 合金中加入 Ni 或 S(形成高熔点的 Cu-Ni 固溶体或 Cu_2S); Sb-Sn 合金中加入 Cu(形成 Cu_6Sn_5 或 Cu_3Sn) 能有效地防止比重偏析。

(2) 显微偏析。显微偏析可分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析 3 种。

① 胞状偏析。前已指出,当成分过冷度较小时,固溶体晶体呈胞状方式生成。如果合金的分配系数 $k_0 < 1$,则在胞壁处将富集溶质,若 $k_0 > 1$,则胞壁处的溶质将贫化,这称为“胞状偏析”由于胞体尺寸较小,即成分波动的范围较小,因此很容易通过均匀化退火消除“胞状偏析”。

② 枝晶偏析。如前所述,枝晶偏析是由非平衡凝固造成的,使先凝固的枝干和后凝固的枝干间的成分不均匀。合金通常以树枝状生长,一棵树枝晶就形成一颗晶粒,因此枝晶偏析在一个晶粒范围内,故也称为晶内偏析。影响枝晶偏析程度的主要因素有:凝固速度越大,晶内偏析越严重;偏析元素在固溶体中的扩散能力越小,则晶内偏析越大;凝固温度范围越宽,晶内偏析也越严重。

在低于固相线的高温下进行长时间的扩散退火,使铸态合金中的原子得以充分的扩散,就能减轻枝晶偏析。在实际问题中所关心的是需要花多少扩散时间才能使偏析减小到某种程度;通过哪些方法可缩短退火时间。下面通过对菲克第二定律的解可回答上述问题。

假定沿某一横越二次枝晶轴的直线方向上的溶质质量浓度变化按正弦波来处理(见图 7.95(a)),故在 x 轴上浓度分布为:

$$\rho(x) = \rho_0 + A_0 \sin \frac{\pi x}{\lambda}, \quad (7.53)$$

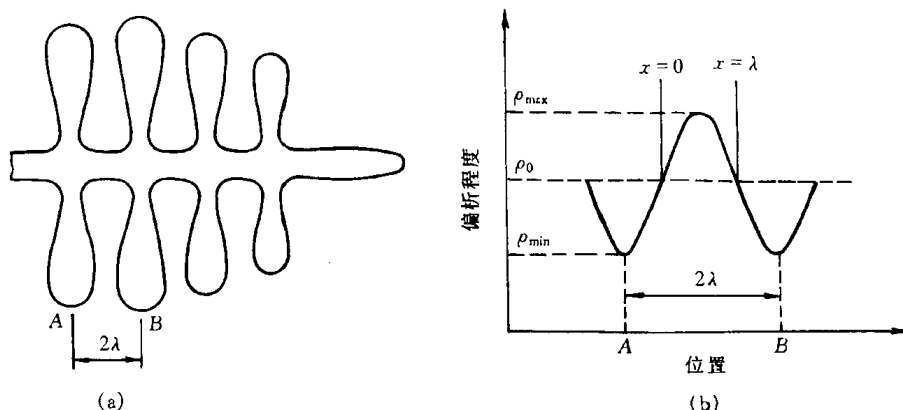


图 7.95 二次枝晶(a)及溶质变化(b)示意图

(a) 二次枝晶示意图 (b) 横跨枝晶从 A 到 B 的溶质变化(枝晶偏析按正弦波处理)

式中 ρ_0 为平均质量浓度; A_0 为铸态合金中偏析的起始振幅,即 $A_0 = \rho_{\max} - \rho_0$ (见图 7.95(b)); λ

是溶质质量浓度最大值 ρ_{\max} 与最小值 ρ_{\min} 之间的距离, 即枝晶二次轴之间的一半距离。

由于溶质原子从高浓度区流向低浓度区, 最终浓度趋近于平均质量浓度 ρ_0 , 故认为波长 λ 不变, 只是正弦波的振幅逐渐减小。由此可得边界条件(见图 7.95(b)):

$$\rho(x=0, t) = \rho_0, \quad (7.54)$$

$$\frac{d\rho}{dx}\left(x = \frac{\lambda}{2}, t\right) = 0. \quad (7.55)$$

(7.54)式简单地表明在 $x=0$ 的位置处, 浓度为 ρ_0 , 保持不变, 而(7.55)式说明正弦波波峰的位置在衰减时保持在 $x = \frac{\lambda}{2}$ 处。

菲克第二定律:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}.$$

用分离变量法解菲克第二定律, 令 $\rho(x, t) = X(x)T(t)$, 则可得两个常微分方程:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 X = 0,$$

$$\frac{dT}{dt} + D\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 T = 0.$$

其通解分别为

$$X(x) = A \cos \frac{\pi x}{\lambda} + B \sin \frac{\pi x}{\lambda},$$

$$T(t) = \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right).$$

而
$$\rho(x, t) = \left(A \cos \frac{\pi x}{\lambda} + B \sin \frac{\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right). \quad (7.56)$$

故式中 A, B 为待定常数。注意(7.56)式原点成分在 $x=0, t=0$ 时应为 ρ_0 , 故上式变为:

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \left(A \cos \frac{\pi x}{\lambda} + B \sin \frac{\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right). \quad (7.57)$$

由边界条件 $\frac{d\rho}{dx}\left(x = \frac{\lambda}{2}, t\right) = 0$, 解得 $A=0$, 所以

$$\rho(x, t) - \rho_0 = B \sin \frac{\pi x}{\lambda} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right).$$

当 $\rho(t=0, x)$ 时
$$\rho(x, t) - \rho_0 = B \sin \frac{\pi x}{\lambda}.$$

对比初始条件(7.53)式, 可解得 $B = A_0$, 所以最终解为:

$$\rho(x, t) - \rho_0 = A_0 \sin \frac{\pi x}{\lambda} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right). \quad (7.58)$$

由于在均匀化中只考虑浓度在 $x = \frac{\lambda}{2}$ 时的变化, 此时 $\sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) = 1$, 所以

$$\rho\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) - \rho_0 = A_0 \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right).$$

因为

$$A_0 = \rho_{\max} - \rho_0,$$

所以

$$\frac{\rho\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) - \rho_0}{\rho_{\max} - \rho_0} = \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right), \quad (7.59)$$

上式右边项称为衰减函数。若要求铸锭经均匀化扩散退火后,使成分偏析的振幅降低到 1%,即

$$\frac{\rho\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) - \rho_0}{\rho_{\max} - \rho_0} = \frac{1}{100},$$

则得

$$t = 0.467 \frac{\lambda^2}{D}. \quad (7.60)$$

从(7.60)式可知,在给定温度下(即 D 为定值),枝晶间距越小,则所需的扩散时间越少,因此可通过快速凝固来抑制枝晶生长或通过热锻、热轧来打碎枝晶,这都有利减少扩散退火时间。若 λ 为定值时,采用固相线下尽可能高的扩散温度,使 D 值大大提高,而有效地减少扩散时间。从(7.59)式可知,要完全消除偏析是不可能的,因为此时要求 $t \rightarrow \infty$ 。

从第 4 章中得知,原子无规则行走的结果(见(4.50)式)为:

$$\sqrt{R_n^2} = 2.45 \sqrt{Dt}.$$

若枝晶间距为 2λ ,使原子的平均迁移距离为 λ ,则有

$$\lambda \approx 2.45 \sqrt{Dt}.$$

于是均匀化时间为

$$t \approx 0.167 \frac{\lambda^2}{D}. \quad (7.61)$$

比较(7.61)和(7.60)两式表明,两种方法求得的结果相近。

③晶界偏析。晶界偏析是由于溶质原子富集($k_0 < 1$)在最后凝固的晶界部分而造成的。当 $k_0 < 1$ 的合金在凝固时使液相富含溶质组元,又当相邻晶粒长大至相互接壤时,把富含溶质的液体集中在晶粒之间,凝固成为具有溶质偏析的晶界。

影响晶界偏析程度的因素大致有:溶质含量越高,偏析程度越大;非树枝晶长大使晶界偏析的程度增加,也就是说枝晶偏析可减弱晶界的偏析;结晶速度慢使溶质原子有足够时间的扩散而富集在液-固界面前沿的液相中,从而增加晶界偏析程度。

晶界偏析往往容易引起晶界断裂,因此,一般要求设法减低晶界偏析的程度。除控制溶质含量外,还可以加入适当的第三种元素来减小晶界偏析的程度。如在铁中加入碳来减弱氧和硫的晶界偏析;加入钼来减弱磷的晶界偏析;在铜中加入铁来减弱铈在晶界上的偏析。

7.5 高分子合金概述

高分子合金,又称多组元聚合物,指含有两种或多种高分子链的复合体系,包括嵌段共聚物、接枝共聚物,以及各种共混物等。正如由不同金属混合制得合金一样,其目的是通过高分子间的物理、化学组合可以获得更多样化的高分子材料,使它们具有更高的综合性能,因此,把这种高分子复合体系形象地称为“高分子合金”(polymer alloy)。当组元有两个时,就称为二元聚合物。本节将概述高分子合金相容性的数据及合金相图的测定方法,高分子合金的主要制

备方法,高分子合金的形态结构,以及二元系高分子合金性能与组元性能的一般关系,最后简介高分子合金的主要类型。

7.5.1 高分子合金的相容性

两种高分子共混在一起能否相容的数据与小分子相容性数据相同,即混合自由能小于零:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (7.62)$$

式中 ΔH 和 ΔS 分别为混合热和混合熵。对于高分子体系来说,如果异种分子间没有特殊的相互作用,那么 ΔH 值总是大于零的,即溶解时吸热。因此,混合热这一项始终不利于两者的混合。由此可见,混合前后的熵增程度将决定两种高分子是否能混合。事实上,对于两种高分子的混合,熵的增加远小于两种低分子混合的熵增加,其原因可由图 7.96 来直观的说明。图中小分子 A 和 B 都占据一个格子,高分子则可视为由若干个链节构成,每个链节占据一个格子。图 7.96(a)表示出小分子 A 和 B 混合的情况。由热力学公式 $S = k \ln \omega$ 可知,熵(S)是微观组态数(ω)的函数,微观组态数越大,熵值越大。在混合物中有 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子,由于在格子模型中任何一个 A 和 B 互换位置都是一种新排列,故它们可能采取的排列方式为 $\omega = (N_A + N_B)! / N_A! N_B!$ 。宏观体系中的 N_A, N_B 都是很大的数目,小分子溶液的分子排列方式很多,因此溶解导致熵的极大增加。图 7.96(b)是小分子 A 和高分子 B 相混合的情况。这时由于同一 B 链上的链节必须相互连结在一起, B 链节所处的位置就不能任意地和 A 对换。这样比之于纯 A 和纯 B (纯组元的 $\omega = 1, S = 0$) 的情况,熵仍然明显增加,但比之于相同体积的小分子 A 和 B 共混的情况, ΔS 就小得多。图 7.96(c)则是高分子共混的情况,这时由于同一 A 链上的各链节和同一 B 链上的各链节都必须各自连结,互换位置以构成新的排列方式就更少,故高分子混合后的熵增加是非常有限的,在大多数情况下,不足以克服 ΔH 的贡献,即 $T\Delta S < \Delta H$, 故高分子的混合不太可能达到分子量级的混合,总是形成多相体系。这就是多组元聚合物常常是不相容的热力学原因。

高分子的混合一般不能完全相容来得到均相(单相),故必出现相分离;相分离的机制与低

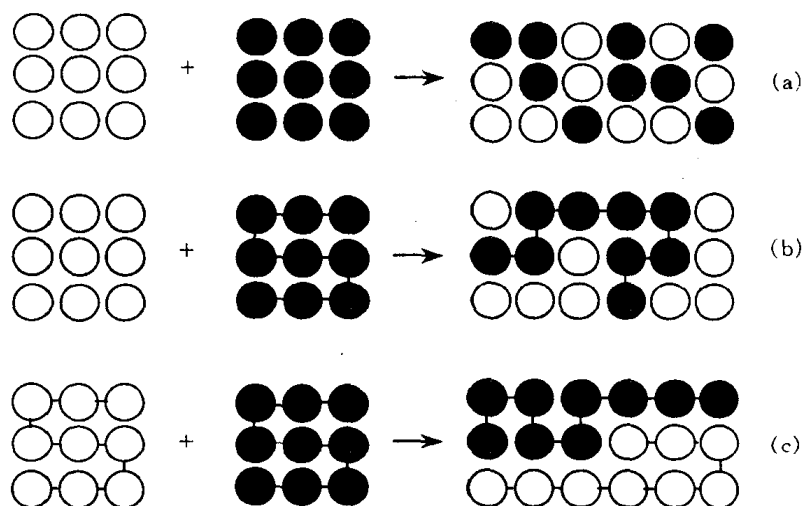


图 7.96 混合熵示意图

(a) 两种小分子混合 (b) 小分子和高分子混合 (c) 两种高分子混合

分子一样,也有两种:调幅分解和形核与长大机制。调幅分解是通过成分的上坡扩散达到最终的相分离;而形核与长大机制则是通过成分的下坡扩散最终形成两相。

7.5.2 高分子-高分子体系的相图及测定方法

和低分子一样,相图可直观地描述高分子合金的相容性。高分子合金相图中的相界曲线称为双节线(binodal),有两种情况,如图 7.97 所示。一种是曲线有最高点(T_C),当体系的温度 $T > T_C$ 时,无论共混物的组成如何,均不会分相,故 T_C 是临界温度。又由于这一温度是双节线的最高点,故称为最高临界互溶温度(简称 UCST)。当体系的温度 $T < T_C$ 时,成分在曲线内的 A/B 共混物都将分相。两相的相对量可由杠杆法则确定。另一种是曲线存在最低点 T_C ,曲线的上方为两相区,曲线下方为单相区,存在最低互溶温度(简称 LCST)。图 7.97 给出了兼有 UCST 和 LCST 的体系,即在温度较高或较低时体系均是分相的,只有当温度处于 $UCST < T < LCST$ 这个范围时,任何成分的共混物呈单相。

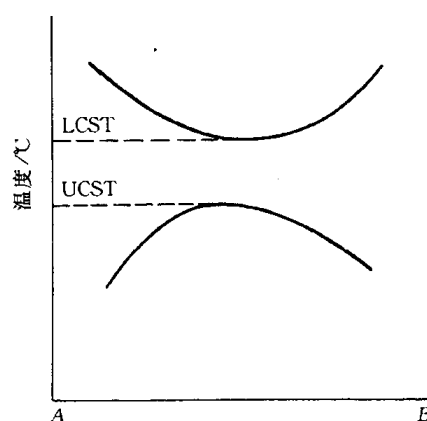


图 7.97 高分子合金相图

从原理上讲,一切对于体系的相结构敏感的方法都可以测定相界线,如热分析方法和动态力学法;或可对相结构、形态进行直接观察的手段,如扫描电子显微镜和透射电子显微镜。下面给出用散射光强 I 测定相界线的例子。对于一般的多相共混体系来说,分散相的尺寸常在几百纳米到几十微米的范围。这个尺寸的下限已与可见光的波长相当。因此,当光线通过这类材料时,就会发生强烈的光散射,出现混浊。当单相时,不会出现散射光强的突变。利用光散射的这一性质就可确定相界线。图 7.98(a)给出了一个典型的结果。散射光强随温度变化的曲线发生突变的温度常称为“浊点”。将不同组元的共混物的浊点对组元作图,便可得到如图 7.98(b)那样的相界。该方法测定的局限有三点:一是高分子组元的折光率应有较大的差异,而且还应注意折光率的温度系数,否则,若温度改变时两组元的折光率变得相等了,也会引

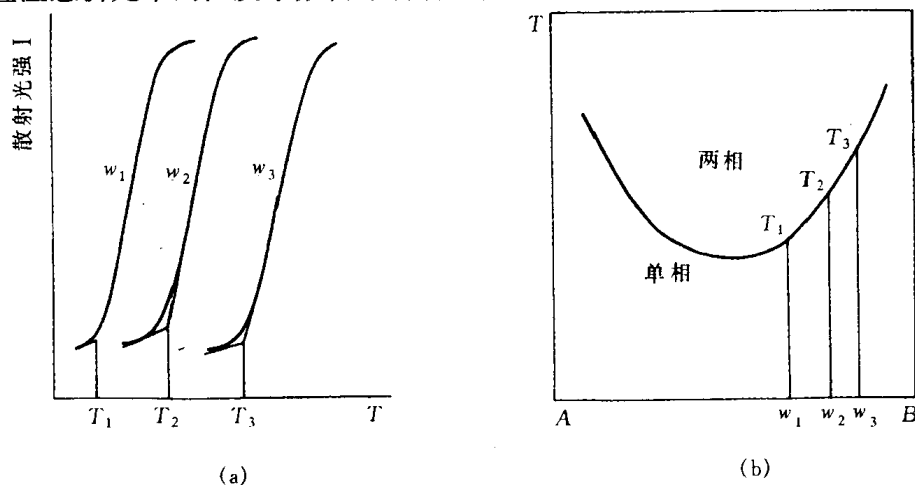


图 7.98 光散射法测定相界线

(a) 共混物散射光强 I 随温度的变化 (b) 共混物相界曲线,即浊点对组成的关系图

起散射光强的剧降,这有可能被误认为产生了相变;二是当分散相的尺寸远小于可见光波长,如嵌段共聚物的微相分离的尺寸仅几个至几十个纳米,该方法就失效;三是散射光强的突变还受到动力学因素的控制,例如冷却或升温速度,相区尺寸变化的速度等,故该方法测得的相界不能称为平衡相图中的溶解度限线。因此,相界线的确定通常采用多种方法的配合。

高分子合金相图至今极少,其可能有两个原因,一是许多不相容的体系,其 LCST 或 UCST 都不在容易进行实验的温度范围或高分子可能耐受的温度范围之内;另一原因是实验上的困难,利用上述光散射法确定相界应用较多,但它有许多致命的弱点,限制了它的应用范围。图 7.99 给出了用上述方法测定氯化聚乙烯(CPE)和不同分子量的有机玻璃(PMMA)共混物的相图。图中显示出,不同分子量的 PMMA/CPE 合金曲线存在最低互溶温度,表明这些合金在 T_c 温度(最低点)以上为两相区, T_c 温度以下为单相区;同时表明,随着 PMMA 分子量的增加, T_c 温度将降低。

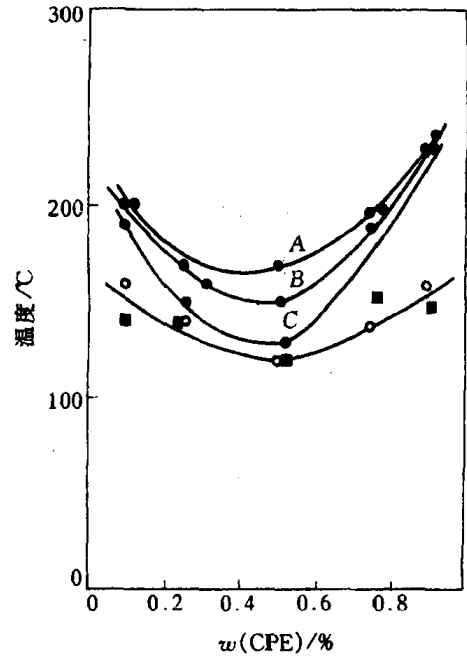


图 7.99 CPE 与不同分子量的 PMMA 共混物的实验相图
PMMA 的分子量($\times 10^{-3}$):
●—11.4 ○—140 ■—264

7.5.3 高分子合金的制备方法

高分子合金的制备方法可分为物理方法和化学方法两种类型。

1. 物理共混法

物理共混法又称为机械共混法,是将不同种类高分子在混合(或混炼)设备中实现共混的方法。共混过程一般包括混合作用和分散作用。在共混操作中,通过各种混合机械供给的能量(机械能、热能)的作用,主要是对流和剪切作用,扩散作用较为次要,使被混物料粒子不断减小并相互分散,最终达到均匀分散而成为混合物。在机械共混操作中,一般仅产生物理变化,只是在强烈的机械剪切作用下,可能使少量高分子降解,产生大分子自由基,继而形成接枝或嵌段共聚物,此时伴随一定的化学过程。

物理共混法包括干粉共混、熔融共混、溶液共混及乳液共混等方法,最常用的是熔融共混法。熔融共混法是将各高分子组元在粘流温度以上进行分散、混合,最终制成均匀分散的混

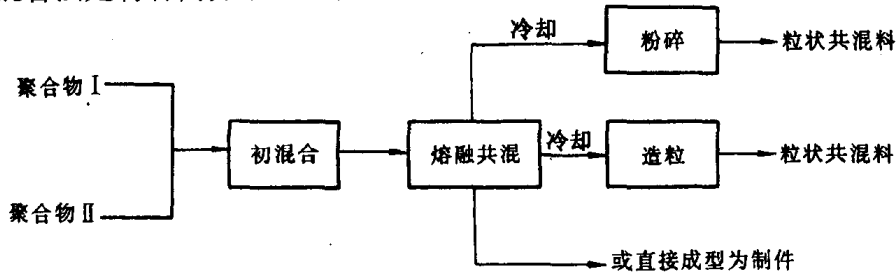


图 7.100 熔融共混过程示意图

合物,其工艺如图 7.100 所示。该方法的特点是共混效果好、适用面广,因而是最常用的共混方法。

2. 化学共混法

化学共混法主要有两种:共聚-共混法和互穿网络聚合法。

a. 共聚-共混法 共聚-共混法有接枝共聚-共混和嵌段共聚-共混之分。在制备高分子合金中,接枝共聚-共混法更为重要。

接枝共聚-共混法,其过程是将高分子 A 溶解于单体 B,再使 B 引发聚合,活性 B 大分子自由基可对 A 链产生链转移反应,使 A 链上产生自由基再引发 B 的聚合,这样就形成了支化 B 链。该方法的特点是在高分子 A 存在的情况下,单体 B“就地”聚合制得共混物,它与高分子 A 和高分子 B 直接共混得到的产物的主要区别是,前者有高分子 A 和 B 的接枝共聚物生成,它在聚合过程中对两相起了“乳化”稳定作用,也对最终产品增强两相的粘结力起了决定性作用。例如,抗冲聚苯乙烯(HIPS)就是在聚丁二烯(PB)存在下,苯乙烯单体“就地”聚合制得共混物,即聚苯乙烯(PS)和苯乙烯与丁二烯的接枝共聚物的共混物,正是由于接枝共聚物的存在,显著地提高了聚苯乙烯的抗冲性能。

b. 互穿聚合物网络 互穿聚合物网络(interpenetrating polymer networks, IPN)是制备高分子合金的重要新方法。

制备 IPN 最通常方法是,将交联高分子 A 用含有引发剂和交联剂的单体 B 溶胀(溶剂分子渗透进入高分子中,使高分子体积膨胀,称为溶胀),再行聚合,便得到 A 和 B 交互贯穿的网络,如图 7.101 所示。如果同时将高分子 A 和 B 的单体,各自的引发剂和交联剂全部混合,然后使之分别同时聚合,这样同步产生的 IPN 共混物又特称为 SIN。这里的聚合过程应是独立进行的。通常一为加聚反应;一为缩聚反应;IPN 技术已广泛用于制备减震材料、特种涂料、牙科材料、离子交换树脂、控制释放药物等。

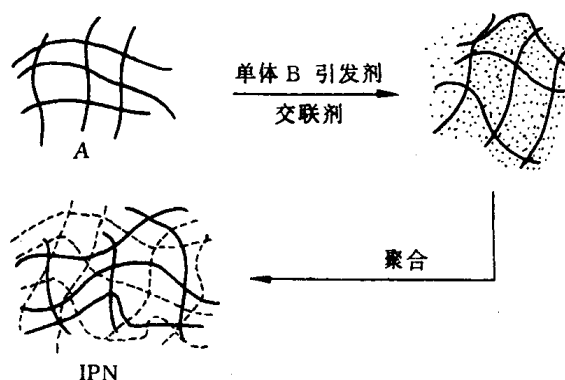


图 7.101 IPN 制备示意图

7.5.4 高分子合金的形态结构

高分子合金可能是单相(均相)也可能是复相(非均相)的。单相合金与无规共聚物相对应,而复相合金与一般聚合物共混物相对应。高分子合金的形态结构是指不同高分子所形成的相结构,其尺寸范围约为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$,其对合金性能有重要的影响。组元相同,形态结构不同的高分子合金可能会有显著的性能差异。

二元高分子合金按相的连续性可分为单相连续结构、两相连续结构两种类型。

1. 单相连续结构

单相连续结构是两相中有一相呈连续分布,此连续相称为基体,另一相分散于基体之中。根据分散相相畴(phase domain)的形态,又分为分散相不规则、规则和胞状等3种情况:①分散相由相畴形状不规则,大小不一的颗粒组成。机械共混法制得的产物一般具有这种形态。②分散相的相畴形态比较规则,一般为球形,也有柱状形等。颗粒内不包含或只含极少量连续相成分。如苯乙烯质量分数为80%的苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物就属于此类。某些高分子合金的相畴不仅形状规则,大小均匀,而且相畴在空间的排列可达到宏观量级的长程有序,例如苯乙烯质量分数为30%的苯乙烯-异戊二烯星形嵌段共聚物就具有长程有序结构。③分散相的相畴具有胞状结构,即分散相中包含由连续相组元构成的更小的颗粒,把分散相颗粒当作胞,胞壁由连续相组元构成,胞内又包含连相组元构成的更小的颗粒,所以取名为胞状结构。接枝共聚-共混法制得到的高分子合金大多具有这种结构。图7.102给出的是高抗冲聚苯乙烯的典型胞状结构电镜照片。在这种高分子合金中,连续相为聚苯乙烯,分散相为橡胶并包含许多分散在其内的聚苯乙烯相畴(微区)。

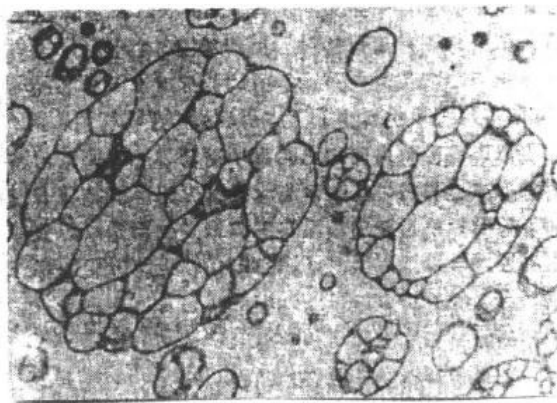


图 7.102 高抗冲聚苯乙烯的胞状结构

2. 两相连续结构

互穿网络的高分子合金具有典型的两相连续结构。合金中两种高分子的网络都是连续相,相互贯穿,使整个试样成为一个交织网络。如果合金中两种组元的相容性不好,则会发生一定程度的相分离。这时,两种高分子网络不是分子程度上,而是相畴程度上的互相贯穿,如图7.103所示。两组分的相容性越好,相畴越小。

综合对二元高分子合金复相形态结构的观察,可归纳为以下的规律。分散相的形状随其含量的增加从球状→棒状→层状,这种规律和金属的共晶合金相似。其结构模型如图7.104所示。图7.105给出了苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)的形态的电镜照片。图中黑色部分为聚丁二烯橡胶相,白色部分为聚苯乙烯塑料相。由图可见,当丁二烯含量较少时,橡胶相为分散相,其分散在塑料相基体中。橡胶相的形状随丁二烯含量的增加依次从球状→棒状→层状。当丁二烯的含量超过苯乙烯含量,橡胶相将转变为连续相,成为基体,而塑料相将转变成为分散相。随着苯乙烯含量的减少,塑料相发生由层片状→棒状→球状的转变。高分子合金中,一种组元由连续相向分散相的转

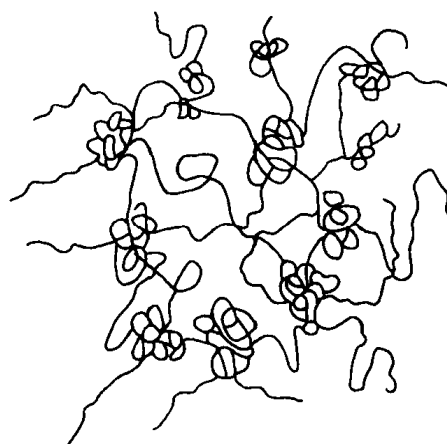


图 7.103 有一定相容性的互穿网络的两相连续结构示意图

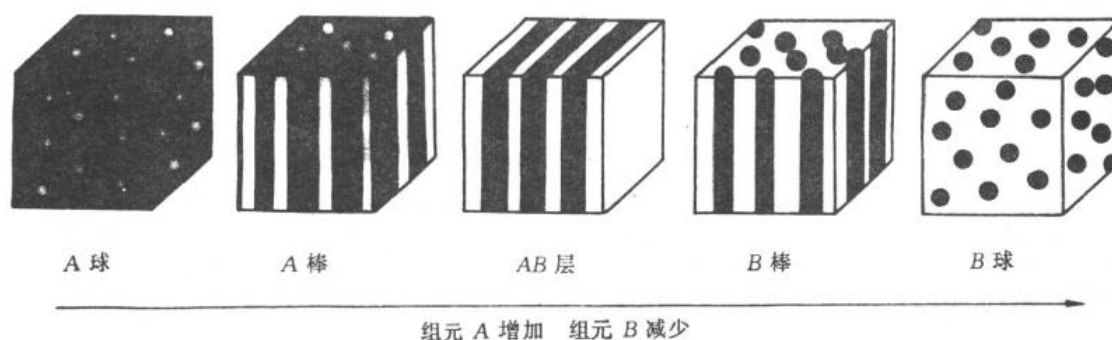


图 7.104 非均相高分子合金的形态结构模型

白色:组分 A 黑色:组分 B

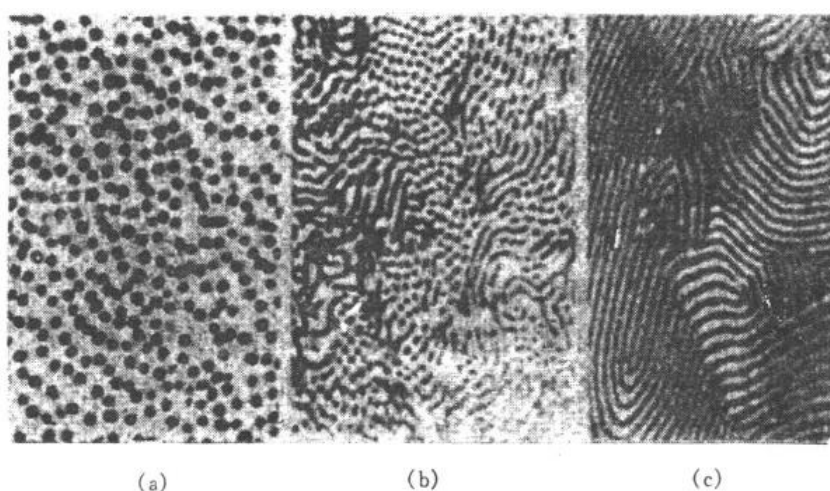


图 7.105 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的形态结构电镜照片

苯乙烯与丁二烯的质量浓度比为

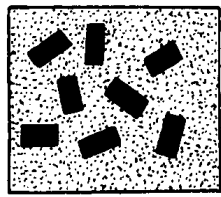
(a) 80:20 (b) 60:40 (c) 50:50

变或由分散相向连续相的转变称为相反转。

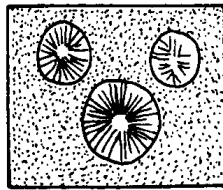
从广义上说,结晶高分子也是复相体系,一相是晶相,另一相是非晶相。当结晶程度较低时,晶相为分散相,非晶相为连续相;当结晶程度较高时(超过 40%),晶相为连续相,非晶相为分散相。当二元高分子合金中有一组元能结晶,或两个组元都能结晶时,合金的形态结构的基本情况如图 7.106 和图 7.107 所示。图 7.106 示意出晶态-非晶态共混物的形态结构。当非晶相为基体时,晶粒或球晶分散在非晶区中。而当结晶程度较大时,晶相为连续相(基体),非晶相分散在球晶中,或非晶聚集成较大的相畴分布在球晶中。图 7.107 示意出晶态-晶态高分子合金的形态结构。当两种高分子的结晶度均较低时,非晶为连续相,两种晶粒或晶粒和球晶分散在非晶区中。当两种高分子的结晶度很高时,可能生成两种不同的球晶,也可能共同生成混合型的球晶,其中分布着非晶相。

7.5.5 高分子合金性能与组元的一般关系

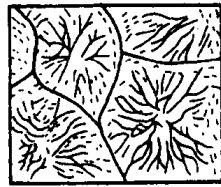
二元高分子合金性能与组元的关系可用“混合物法则”作近似估算,最常用的两个关系式如下:



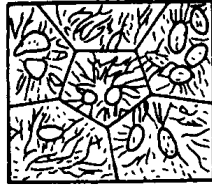
(a)



(b)



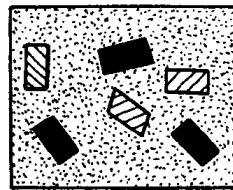
(c)



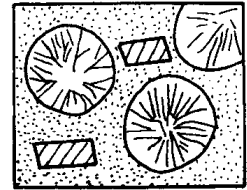
(d)

图 7.106 晶态-非晶态共混物形态结构示意图

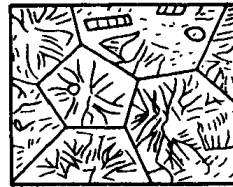
(a) 晶粒分散在非晶区中 (b) 球晶分散在非晶区中
(c) 非晶态分散在球晶中 (d) 非晶态聚集成较大的相畴分布在球晶中



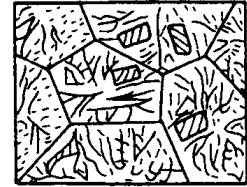
(a)



(b)



(c)



(d)

图 7.107 晶态-晶态聚合物共混物的形态结构示意图

(a) 两种晶粒分散在非晶区中 (b) 球晶和晶粒分散在非晶区 (c) 分别生成两种不同的球晶 (d) 共同生成混合型的球晶

$$p = p_1 w_1 + p_2 w_2, \quad (7.63)$$

$$\frac{1}{p} = \frac{\alpha_1}{p_1} + \frac{\alpha_2}{p_2}, \quad (7.64)$$

式中, p 为合金某一性能, 如密度、电性能、模量等; p_1 和 p_2 为组元 1 及 2 相应的性能; w_1 和 w_2 分别为组元 1 及 2 的质量分数。大多数情况下(7.63)式给出合金性能的上限值, 而(7.64)式给出下限值。对于单相高分子合金, 如无规共聚物等, 基本上符合(7.63)式。如果两组元的相互作用对合金性能产生影响, 则可引入相互作用因子 I , 于是对(7.63)式修正后的表达式为

$$p = p_1 \alpha_1 + p_2 \alpha_2 + I \alpha_1 \alpha_2. \quad (7.65)$$

相互作用因子可正可负, 例如对醋酸乙烯和氯乙烯的无规共聚物的玻璃化温度可近似为:

$$T_g = T_{g1} w_1 + T_{g2} w_2 - 28 w_1 w_2,$$

式中 w 为质量分数。

对于双相高分子合金, 分散相颗粒的大小和形状会对某些性能发生影响, 则合金性能与组元的关系如下:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\psi\varphi_2}, \quad (7.66)$$

式中 p 和 p_2 分别为合金及连续相的性能; φ_2 为分散相的体积分数; ψ 为与分散颗粒最大堆砌分数有关的常数; A 为分散相的形状因子, 如对均匀的球形颗粒 $A = 1.5$ 等。

对两相都是连续的高分子合金, 其性能与组元的关系可表达如下:

$$p^n = p_1^n \varphi_1 + p_2^n \varphi_2, \quad (7.67)$$

式中 φ_1 和 φ_2 分别为组元 1 和 2 的体积分数; n 为常数, 例如 IPN 混合物, 其弹性模量符合 $n = \frac{1}{3}$ 。

随着组元成分的变化, 高分子合金会出现相的反转, 在相转变区, 如弹性模量等性能较符合下式:

$$\lg p = \varphi_1 \lg p_1 + \varphi_2 \lg p_2. \quad (7.68)$$

上述各关系仅是基本的指导原则,实际体系要复杂得多,仍需根据实验结果归纳出某种关系式。

7.5.6 高分子合金主要类型

1. 以聚乙烯为基的高分子合金

聚乙烯(PE)是最重要的通用塑料之一,其优点是可塑性好,加工成型简便,缺点是软化温度低,强度不高,容易应力开裂,不容易染色等。采用共混法可有效地克服这些缺点。

以聚乙烯为主要成分的共混物有以下几种:不同密度聚乙烯之间的共混物;聚乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA);聚乙烯与丙烯酸酯类共混物;聚乙烯与氯化聚乙烯(CPE)共混物等。例如,不同密度聚乙烯之间的共混物,可使熔化区加宽,冷却时延缓结晶,这对聚乙烯泡沫塑料的制备很有价值。控制不同密度 PE 的比例,能得到多种性能的泡沫塑料。

2. 以聚丙烯为基的高分子合金

聚丙烯(PP)耐热性优于 PE,可在 120℃ 以下长期使用,刚性好,耐折叠性好,加工性能优良。主要缺点是成型收缩率较大,低温容易脆裂,耐磨性不足,耐光性差,不容易染色等。合金化是克服这些缺点的有效途径。这类高分子合金主要有:PP/PE 共混物,PP/EPR(乙丙共聚物),PP/BR(顺丁胶)共混物等。例如,聚丙烯与顺丁胶共混可明显提高聚丙烯的韧性。当 PP 与质量分数为 15% 的 BR 共混,抗冲强度可提高 6 倍以上,同时,脆化转折温度由 PP 的 30℃ 降至 8℃。PP/BR 的挤出膨胀比 PP,PP/PE,PP/EVA 等都小,所以制品的尺寸稳定性好。

3. 以聚氯乙烯为基的高分子合金

聚氯乙烯(PVC)是一种综合性能良好、用途极广的高分子。其主要缺点是热稳定性不好,100℃ 时即开始分解,因而加工性能欠佳,聚氯乙烯本身较硬脆,抗冲强度不足,耐老化性和耐寒性差。通常合金化改性的高分子合金主要有:PVC/EVA,PVC/CPE,PVC/PB(聚丁二烯),PVC/ABS 等。例如,PVC/ABS 合金具有抗冲强度高、热稳定性好、加工性能优良等特点。

4. 以聚苯乙烯为基的共混物

聚苯乙烯(PS)的特点是强度高,但缺点是脆,韧性差,容易应力开裂,不耐沸水。合金化后改性高分子合金主要有:抗冲聚乙烯(HIPS),ABS 树脂等。例如,聚苯乙烯与丁苯胶(SBR)制成的合金,其克服了聚苯乙烯的脆性,极大地提高了抗冲强度。

第 8 章 三元相图

工业上应用的金属材料多半是由两种以上的组元构成的多元合金,陶瓷材料也往往含有不止两种化合物。由于第三组组元或第四组元的加入,不仅引起组元之间溶解度的改变,而且会因新组成相的出现致使组织转变过程和相图变得更加复杂。因此,为了更好地了解 and 掌握各种材料的成分、组织和性能之间的关系。除了了解二元相图之外,还需掌握三元甚至多元相图的知识。而三元以上的相图却又过于复杂,测定和分析深感不便,故有时常将多元系作为伪三元系来处理,因此用得较多的是三元相图。

三元相图与二元相图比较。组元数增加了一个,即成分变量为两个,故表示成分的坐标轴应为两个,需要用一个平面来表示,再加上一个垂直该成分平面的温度坐标轴,这样三元相图就演变成一个在三维空间的立体图形。这里,分隔每一个相区的是一系列空间曲面,而不是平面曲线。

要实测一个完整的三元相图,工作量很繁重,加之应用立体图形并不方便。因此,在研究和分析材料时,往往只需要参考那些有实用价值的截面图和投影图,即三元相图的各种等温截面、变温截面及各相区在浓度三角形上的投影图等。立体的三元相图也就是由许多这样的截面和投影图组合而成的。

本章主要讨论三元相图的使用,着重于截面图和投影图的分析。

8.1 三元相图基础

三元相图与二元相图的差别,在于增加了一个成分变量。三元相图的基本特点为:

(1) 完整的三元相图是三维的立体模型。

(2) 三元系中可以发生四相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为 3,而三元系中的最大平衡相数为 4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。

(3) 除单相区及两相平衡区外,三元相图中三相平衡区也占有一定空间。根据相律得知,三元系三相平衡时存在一个自由度,所以三相平衡转变是变温过程,反映在相图上,三相平衡区必将占有一定空间,不再是二元相图中的水平线。

8.1.1 三元相图成分表示方法

二元系的成分可用一条直线上的点来表示;表示三元系成分的点则位于两个坐标轴所限定的三角形内,这个三角形叫做成分三角形或浓度三角形。常用的成分三角形是等边三角形,有时也用直角三角形或等腰三角形表示成分。

1. 等边成分三角形

图 8.1 为等边三角形表示法,三角形的三个顶点 A, B, C 分别表示 3 个组元,三角形的边 AB, BC, CA 分别表示 3 个二元系的成分坐标,则三角形内的任一点都代表三元系的某一成

分。例如,三角形 ABC 内 S 点所代表的成分可通过下述方法求出:

设等边三角形各边长为 100% , 依 AB, BC, CA 顺序分别代表 B, C, A 三组元的含量。由 S 点出发, 分别向 A, B, C 顶角对应边 BC, CA, AB 引平行线, 相交于三边的 a, b, c 点。根据等边三角形的性质, 可得

$$Sa + Sb + Sc = AB = BC = CA = 100\%,$$

其中, $Sc = Ca = w_A/\%$, $Sa = Ab = w_B/\%$, $Sb = Bc = w_C/\%$ 。于是, Ca, Ab, Bc 线段分别代表 S 相中三组元 A, B, C 的各自质量分数。反之, 如已知 3 个组元质量分数时, 也可求出 S 点在成分三角形中的位置。

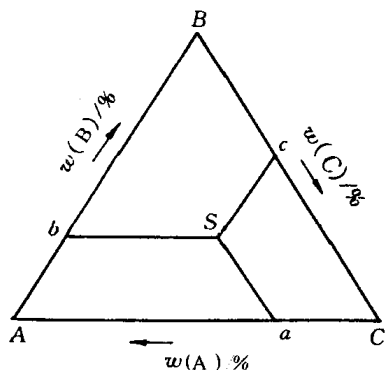


图 8.1 用等边三角形表示三元合金的成分

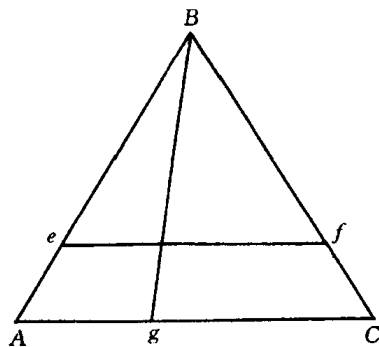


图 8.2 等边成分三角形中的特殊线

2. 等边成分三角形中的特殊线

在等边成分三角形中有下列具有特定意义的线:

(1) 凡成分点位于与等边三角形某一边相平行的直线上的各三元相, 它们所含与此线对应顶角代表的组元的质量分数相等。如图 8.2 所示, 平行于 AC 边的 ef 线上的所有三元相含 B 组元的质量分数都为 $Ae/\%$ 。

(2) 凡成分点位于通过三角形某一顶角的直线上的所有三元系, 所含此线两旁的另两顶点所代表的两组元的质量分数的比值相等。如图 8.2 中 Bg 线上的所有三元相含 A 和 C 两组元的质量分数的比值相等, 即 $w_A/w_C = Cg/Ag$ 。

3. 成分的其他表示方法

a. 等腰成分三角形 当三元系中某一组元含量较少, 而另两个组元含量较多时, 合金成分点将靠近等边三角形的某一边。为了使该部分相图清晰地表示出来, 可将成分三角形两腰放大, 成为等腰三角形。如图 8.3 所示, 由于成分点 o 靠近底边, 所以在实际应用中只取等腰梯形部分即可。 o 点合金成分的确定与前述等边三角形的求法相同, 即过 o 点分别作两腰的平行线, 交 AC 边于 a, c 两点, 则 $w_A = Ca = 30\%$, $w_C = Ac = 60\%$; 而过 o 点

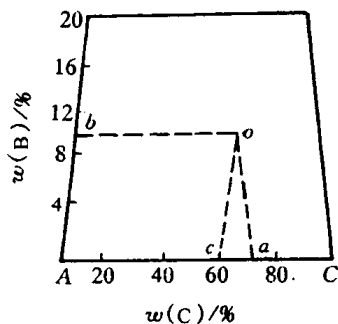


图 8.3 等腰成分三角形

作AC边的平行线,与腰相交于 b 点,则组元B的质量分数 $w_B = Ab = 10\%$ 。

b. 直角成分坐标 当三元系成分以某一组元为主、其他两个组元含量很少时,合金成分点将靠近等边三角形某一顶角。若采用直角坐标表示成分,则可使该部分相图清楚地表示出来。设直角坐标原点代表高含量的组元,则两个互相垂直的坐标轴即代表其他两个组元的成分。例如,图8.4中的 P 点成分为 $w(\text{Mn})$ 为0.8%, $w(\text{Si})$ 为0.6%,余量为Fe的合金。

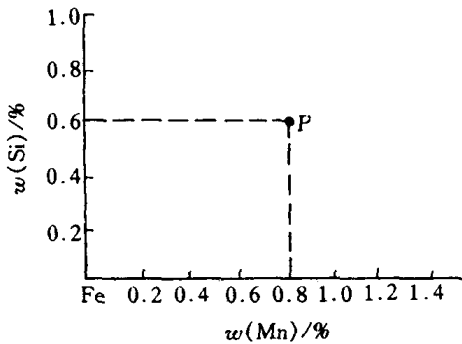


图 8.4 直角成分三角形

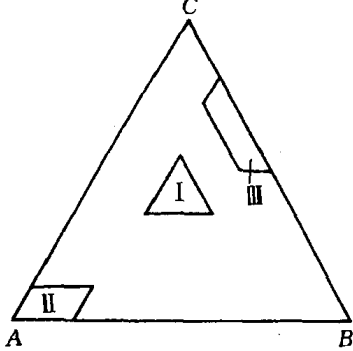


图 8.5 浓度三角形中的各种局部

c. 局部图形表示法 如果只需要研究三元系中一定成分范围内的材料,就可以在浓度三角形中取出有用的局部(见图8.5)加以放大,这样会表现得更加清晰。在这个基础上得到的局部三元相图(见图8.5中的I, II或III)与完整的三元相图相比,不论测定、描述或者分析,都要简单一些。

8.1.2 三元相图的空间模型

如前所述,包含成分和温度变量的三元合金相图是一个三维的立体图形。最常见的是以等边的浓度三角形表示三元系的成分,在浓度三角形的各个顶点分别作与浓度平面垂直的温度轴,构成一个外廓是正三棱柱体的三元合金相图。由于浓度三角形的每一条边代表一组相应的二元系,所以三棱柱体的三个侧面分别是三组二元相图。在三棱柱体内部,由一系列空间曲面分隔出若干相区。

图8.6是一种最简单的三元相图的空间模型。 A, B, C 3种组元组成的浓度三角形和温度轴构成了三棱柱体的框架。 a, b, c 三点分别表明 A, B, C 3个组元的熔点。由于这3个组元在液态和固态都彼此完全互溶,所以3个侧面都是简单的二元匀晶相图。在三棱柱体内,以3个二元素的液相线作为边缘构成的向上凸的空间曲面是三元系

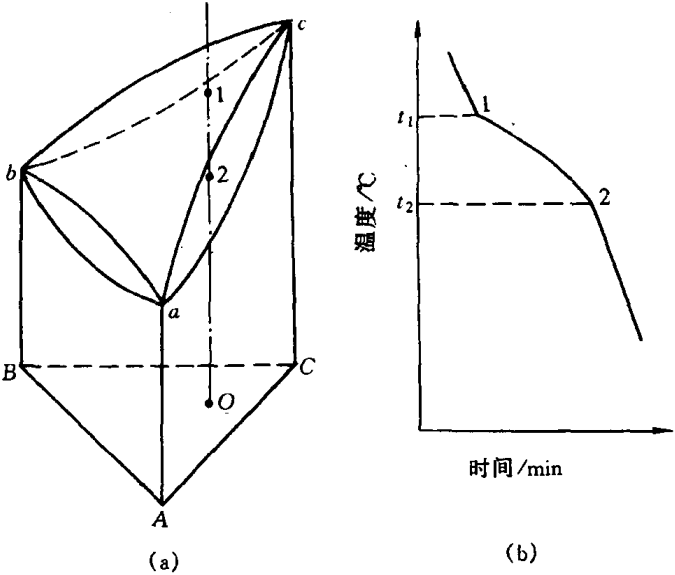


图 8.6 三元匀晶相图及合金的凝固
(a) 相图 (b) 冷却曲线

的液相面,它表明不同成分的合金开始凝固的温度;以3个二元系的固相线作为边缘构成的向下凹的空间曲面是三元系的固相面,它表明不同成分的合金凝固终了的温度。液相面以上的区域是液相区,固相面以下的区域是固相区,中间区域如图中 O 成分三元系在与液相面和固相面交点 1 和 2 所代表的温度区间内为液、固两相平衡区。

显然,即使是上述这样最简单的三元相图都是由一系列空间曲面所构成的,故很难在纸面上清楚而准确地描绘出液相面和固相面的曲率变化,更难确定各个合金的相变温度。在复杂的三元系相图中要做到这些更是不可能的。

因此,三元相图能够实用的办法是使之平面化。

8.1.3 三元相图的截面图和投影图

欲将三维立体图形分解成二维平面图形,必须设法“减少”一个变量。例如可将温度固定,只剩下两个成分变量,所得的平面图表示一定温度下三元系状态随成分变化的规律;也可将一个成分变量固定,剩下一个成分变量和一个温度变量,所得的平面图表示温度与该成分变量组成的变化规律。不论选用哪种方法,得到的图形都是三维空间相图的一个截面,故称为截面图。

1. 水平截面

三元相图中的温度轴和浓度三角形垂直,所以固定温度的截面图必定平行于浓度三角形,这样的截面图称为水平截面,也称为等温截面。

完整水平截面的外形应该与浓度三角形一致,截面图中的各条曲线是这个温度截面与空间模型中各个相界面相截面得到的相交线,即相界线。图 8.7 是三元匀晶相图在两相平衡温度区间的水平截面。图中 de 和 fg 分别为液相线和固相线,它们把这个水平截面划分为液相区 L 、固相区 α 和液固两相平衡区 $L + \alpha$ 。

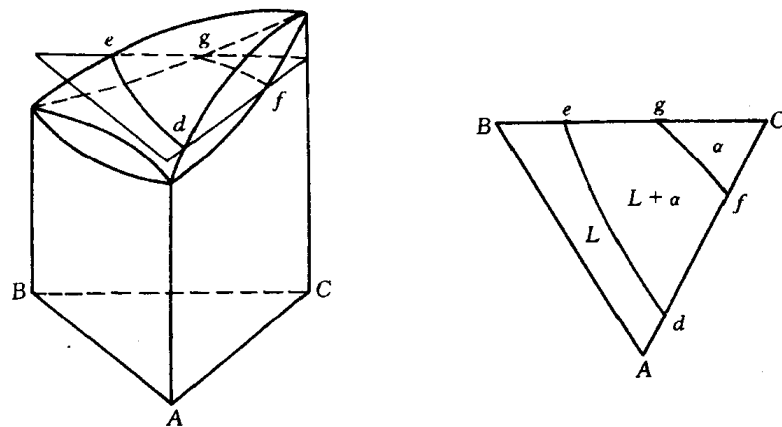


图 8.7 三元合金相图的水平截面图

2. 垂直截面

固定一个成分变量并保留温度变量的截面图,必定与浓度三角形垂直,所以称为垂直截面,或称为变温截面。常用的垂直截面有两种:一种是通过浓度三角形的顶角,使其他两组元

的含量比固定不变,如图 8.8(a)的 Ck 垂直截面;另一种是固定一个组元的成分,其他两组元的成分可相对变动,如图 8.8(a)的 ab 垂直截面。 ab 截面的成分轴的两端并不代表纯组元,而代表 B 组元为定值的两个二元系 $A+B$ 和 $C+B$ 。例如图 8.8(b)中原点 a 成分为 $w(B)$ 为 10%, $w(A)$ 为 90%, $w(C)$ 为 0%;而横坐标“50”处的成分为 $w(B)$ 为 10%, $w(A)$ 为 40% 和 $w(C)$ 为 50%。

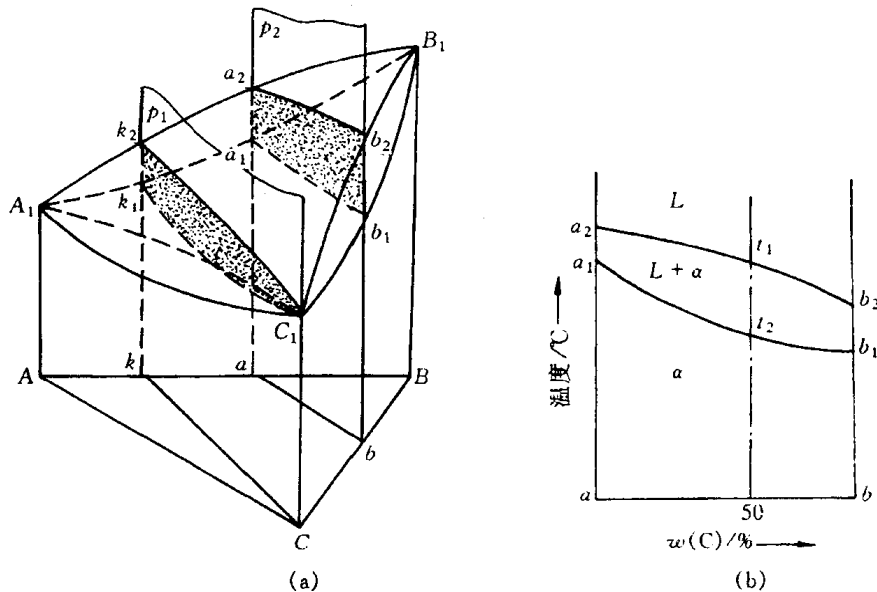


图 8.8 三元匀晶相图上的垂直截面

需指出的是:尽管三元相图的垂直截面与二元相图的形状很相似,但是它们之间存在着本质上的差别。二元相图的液相线与固相线可以用来表示合金在平衡凝固过程中液相与固相浓度随温度变化的规律,而三元相图的垂直截面就不能表示相浓度随温度而变化的关系,只能用于了解凝固过程中的相变温度,不能应用直线法则来确定两相的质量分数,也不能用杠杆定律计算两相的相对量。

3. 三元相图的投影图

把三元立体相图中所有相区的交线都垂直投影到浓度三角形中,就得到了三元相图的投影图。利用三元相图的投影图可分析合金在加热和冷却过程中的转变。

若把一系列不同温度的水平截面中的相界线投影到浓度三角形中,并在每一条投影上标明相应的温度,这样的投影图就叫等温线投影图。实际上,它是一系列等温截面的综合。等温线投影图中的等温线好像地图中的等高线一样,可以反映空间相图中各种相界面的高度随成分变化的趋势。如果相邻等温线的温度间隔一定,则投影图中等温线距离越密,表示相界面的坡度越陡;反之,等温线距离越疏,说明相界面的高度随成分变化的趋势越平缓。

为了使复杂三元相图的投影图更加简单、明了,也可以

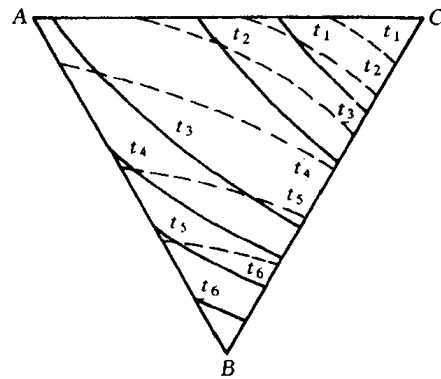


图 8.9 三元合金相图投影图示例

根据需要只把一部分相界面的等温线投影下来。经常用到的是液相面投影图或固相面投影图。图 8.9 为三元匀晶相图的等温线投影图,其中实线为液相面投影,而虚线为固相面投影。

8.1.4 三元相图中的杠杆定律及重心定律

在研究多元系时,往往要了解已知成分材料在不同温度的组成相成分及相对量,又如在研究加热或冷却转变时,由一个相分解为两个或三个平衡相,那么新相和旧相的成分间有何关系,两个或三个新相的相对量各为多少,等等,要解决上述问题,就要用杠杆定律或重心定律。

1. 直线法则

在一定温度下三组元材料两相平衡时,材料的成分点和其两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的一条直线上,该规律称为直线法则或三点共线原则,可证明如下。

如图 8.10 所示,设在一定温度下成分点为 o 的合金处于 $\alpha + \beta$ 两相平衡状态, α 相及 β 相的成分点分别为 a 及 b 。由图中可读出三元合金 o , α 相及 β 相中 B 组元含量分别为 Ao_1 , Aa_1 和 Ab_1 ; C 组元含量分别为 Ao_2 , Aa_2 和 Ab_2 。设此时 α 相的质量分数为 w_α ,则 β 相的质量分数应为 $1 - w_\alpha$ 。 α 相与 β 相中 B 组元质量之和及 C 组元质量之和应分别等于合金中 B, C 组元的质量。由此可以得到

$$Aa_1 \cdot w_\alpha + Ab_1 \cdot (1 - w_\alpha) = Ao_1,$$

$$Aa_2 \cdot w_\alpha + Ab_2 \cdot (1 - w_\alpha) = Ao_2.$$

移项整理得

$$w_\alpha(Aa_1 - Ab_1) = Ao_1 - Ab_1,$$

$$w_\alpha(Aa_2 - Ab_2) = Ao_2 - Ab_2.$$

上下两式相除,得

$$\frac{Aa_1 - Ab_1}{Aa_2 - Ab_2} = \frac{Ao_1 - Ab_1}{Ao_2 - Ab_2}.$$

这就是解析几何中三点共线的关系式。由此证明 o, a, b 三点必在一条直线上。同样可证明,以等边三角形作成分三角形时,上述关系依然存在。

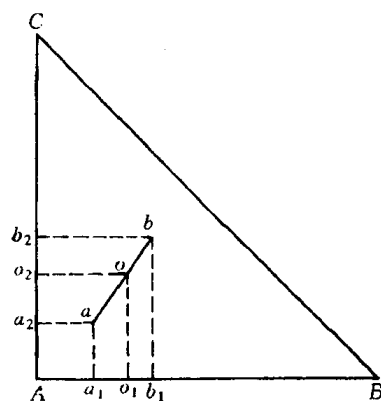


图 8.10 共线法则的导出

2. 杠杆定律

由前面推导中还可导出:

$$w_\alpha = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}.$$

这就是三元系中的杠杆定律。

由直线法则及杠杆定律可作出下列推论:当给定材料在一定温度下处于两相平衡状态时,若其中一相的成分给定,另一相的成分点必在两已知成分点连线的延长线上;若两个平衡相的成分点已知,材料的成分点必然位于此两个成分点的连线上。

3. 重心定律

当一个相完全分解成三个新相,或是一个相在分解成两个新相的过程时,研究它们之间的成分和相对量的关系,则须用重心定律。

根据相律,三元系处于三相平衡时,自由度为 1。在给定温度下这三个平衡相的成分应为确定值。合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内。图 8.11 中 O 为合金的成分点, P, Q, S 分别为三个平衡相 α, β, γ 的成分点。计算合金中各相相对含量时,可设想先把三相中的任意两相,例如 α 和 γ 相混合成一体,然后再把这个混合体和 β 相混合成合金 O 。根据直线法则, α - γ 混合体的成分点应在 PS 线上,同时又必定在 β 相和合金 O 的成分点连线 QO 的延长线上。由此可以确定, QO 延长线与 PS 线的交点 R 便是 $\alpha + \gamma$ 混合体的成分点。进一步由杠杆定律可以得出 β 相的质量分数应为

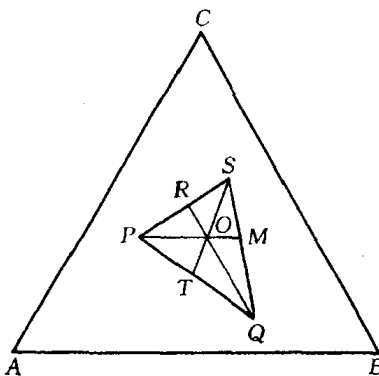


图 8.11 重心定律

$$w_{\beta} = \frac{OR}{QR}。$$

用同样的方法可求出 α 相和 γ 相的质量分数分别为

$$w_{\alpha} = \frac{OM}{PM}，$$

$$w_{\gamma} = \frac{OT}{ST}。$$

结果表明, O 点正好位于 ΔPQS 的质量重心,这就是三元系的重心定律。

除几何作图法外,也可直接利用代数方法计算三个平衡相的相对量。

8.2 固态互不溶解的三元共晶相图

1. 相图的空间模型

图 8.12 所示为三组元在液态完全互溶、固态互不溶解的三元共晶空间模型。它是由 A - B , B - C , C - A 三个简单的二元系共晶相图所组成。

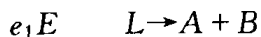
图中 a, b, c 分别是组元 A, B, C 的熔点。在共晶合金中,一个组元的熔点会由于其他组元的加入而降低,因此在三元相图中形成了三个向下汇聚的液相面。其中,

ae_1Ee_3a 是组元 A 的初始结晶面;

be_1Ee_2b 是组元 B 的初始结晶面;

ce_2Ee_3c 是组元 C 的初始结晶面。

3 个二元共晶系中的共晶转变点 e_1, e_2, e_3 在三元系中都伸展成为共晶转变线,这就是 3 个液相面两两相交所形成的 3 条熔化沟线 e_1E, e_2E 和 e_3E 。当液相成分沿这 3 条曲线变化时,分别发生共晶转变



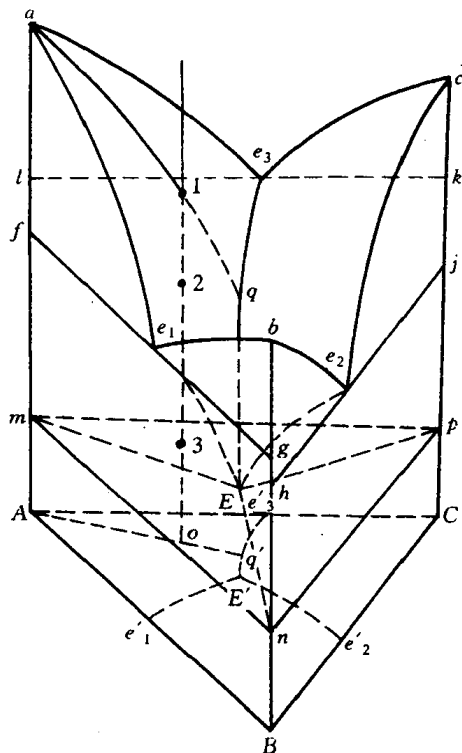
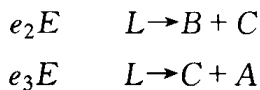


图 8.12 组元在固态完全不互溶的三元共晶相图

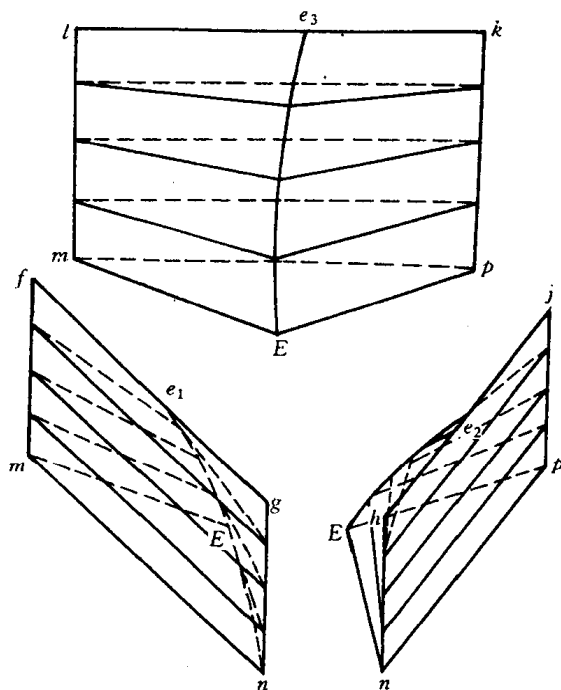
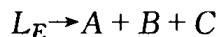


图 8.13 三相平衡区和两相共晶面

3 条共晶转变线相交于 E 点,这是该合金系中液体最终凝固的温度。成分为 E 的液相在该点温度发生共晶转变



故 E 点称为三元共晶点。 E 点与该温度下 3 个固相的成分点 m, n, p 组成的四相平衡平面称为四相平衡共晶平面。

四相平衡共晶平面由 3 个三相平衡的连接三角形合并而成,其中三角形 mEn 是发生 $L \rightarrow A + B$ 共晶转变的三相平衡区的底面,三角形 nEp 是发生 $L \rightarrow B + C$ 共晶转变的三相平衡区的底面,三角形 pEm 是发生 $L \rightarrow C + A$ 共晶转变的三相平衡区的底面。三相平衡区和共晶转变的初始面单独示于图 8.13 中。

低于 E 点温度,合金全部凝固成固相,形成 $A + B + C$ 三相平衡区。

2. 截面图

rs 和 At 垂直截面如图 8.14 所示。 rs 截面的成分轴与浓度三角形的 AC 边平行,图中 $r'e'$ 和 $e's'$ 是液相线,相当于截面与空间模型中液相面 Ae_1Ee_3A 和 Ce_2Ee_3C 的截线;曲线 r_1d' 是截面与过渡面 fe_1Emf 的截痕, $d'e'$, $e'i'$ 和 $i's_1$ 分别是截面与过渡面 le_3Eml , ke_3Epk 和 $je_2E pj$ 的交线;水平线 r_2s_2 是四相平衡共晶平面的投影。

利用这个垂直截面可以分析成分点在 rs 线上的所有合金的平衡凝固过程,并可确定其相

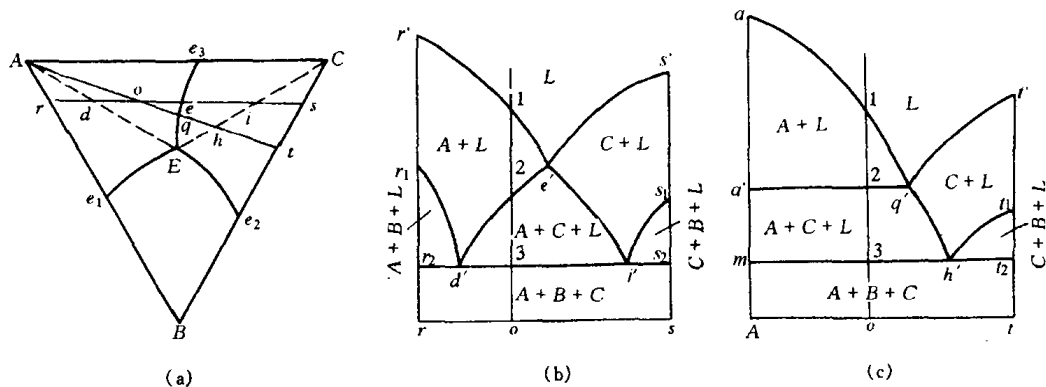


图 8.14 垂直截面图

(a) 浓度三角形 (b) rs 截面 (c) At 截面

变临界温度。以合金 o 为例。当其冷到 1 点开始凝固出初晶 A , 从 2 点开始进入 $L + A + C$ 三相平衡区, 发生 $L \rightarrow A + C$ 共晶转变, 形成两相共晶 ($A + C$), 3 点在共晶平面 mnp 上, 冷至此点发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A + B + C$, 形成三相共晶 ($A + B + C$)。继续冷却时, 合金不再发生其他变化。其室温组织是初晶 A + 两相共晶 ($A + C$) + 三相共晶 ($A + B + C$)。

At 垂直截面的成分轴过浓度三角形的顶点 A , 该截面与过渡面 le_3Eml 的截线是固相 A 与液相 L 两平衡相的连线, 在垂直截面图中就是水平线 $a'q'$ 。

图 8.15 是该三元共晶相图在不同温度的水平截面, 利用这些截面图可以了解到合金在不

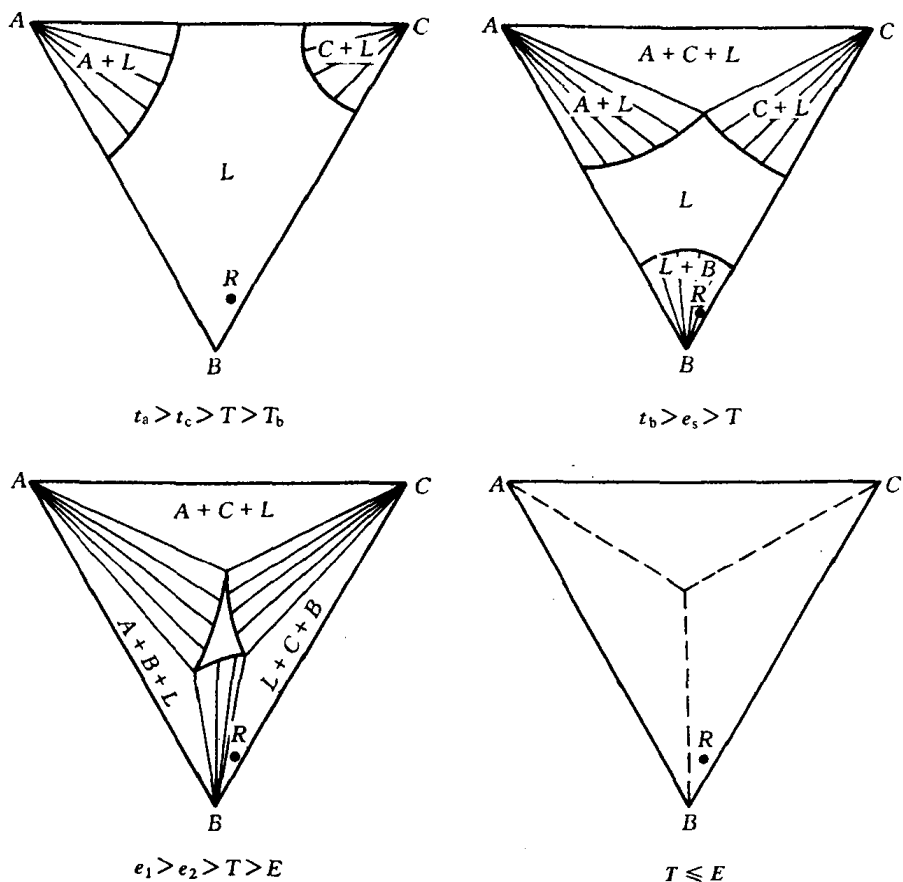


图 8.15 水平截面图

同温度所处的相平衡状态,以及分析各种成分的合金在平衡冷却时的凝固过程。

3. 投影图

图 8.16 所示的投影图中,粗线 e_1E , e_2E 和 e_3E 是 3 条共晶转变线的投影,它们的交点 E 是三元共晶点的投影。粗线把投影图划分成 3 个区域,这些区域是 3 个液相面的投影,其中标有 $t_1, t_2 \dots$ 字样的细线即液相面等温线。

利用这个投影图分析合金的凝固过程,不仅可以确定相变临界温度,还能确定相的成分和相对含量。仍以合金 o 为例。在 t_3 温度(相应于空间模型和垂直截面图中的 1 点),合金冷到液相面 Ae_1Ee_3A ,开始凝固出初晶 A ,这时液相的成分等于合金成分,两相平衡相连接线的投影是 Ao 线。继续冷却时,不断凝固出晶体 A ,液相中 A 组元的含量不断减少, B, C 组元的含量不断增加。但液相中 B, C 组元的含量比不会发生变化,因此液相成分应沿 Ao 连线的延长线变化。在与空间模型和垂直截面图中 2 点对应的 t_5 温度,液相成分改变到 e_3E 线上的 q 点,开始发生 $L_q \rightarrow A + C$ 共晶转变。此后在温度继续下降时,不断凝固出两相共晶($A + C$),液相成分就沿 qE 线变化,直到 E 点(相当于空间模型和垂直截面图中 3 点所对应的温度)发生 $L \rightarrow A + B + C$ 四相平衡共晶转变。在略低于 E 点温度凝固完毕,不再发生其他转变。故合金在室温时的平衡组织是初晶 A + 两相共晶($A + C$) + 三相共晶($A + B + C$)。

合金组织组成物的相对含量可以利用杠杆法则进行计算。如合金 o 刚要发生两相共晶转变时,液相成分为 q ,初晶 A 和液相 L 的质量分数为:

$$w_A = \frac{oq}{Aq} \times 100\%,$$

$$w_L = \frac{Ao}{Aq} \times 100\%。$$

q 成分的液体刚开始发生两相共晶转变时,液体含量几乎占百分之百,而共晶体($A + C$)的含量近乎为零,所以这时($A + C$)共晶的成分点应是过 q 点所作的切线与 AC 边的交点 d 。继续冷却时,液相和两相共晶($A + C$)的成分都将不断变化,液相成分沿 qE 线改变,而每瞬间析出的($A + C$)共晶成分则可由 qE 线上相应的液相成分点作切线确定。例如,液相沿 e_3E 线到达 s 点时,新凝固出的两相共晶成分为 s 点的切线与 AC 边的交点 g 。在液相成分达到 E 点时,先后析出的两相共晶($A + C$)的平均成分应为 f (Eq 连线与 AC 边的交点)。因为剩余液相 E 与所有的两相共晶($A + C$)的混合体应与开始发生两相共晶转变时的液相成分 q 相等。因此合金 o 中两相共晶($A + C$)和三相共晶($A + B + C$)的质量分数应为

$$\frac{w_{(A+C)}}{w_0} = \frac{Eq}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%,$$

$$\frac{w_{(A+B+C)}}{w_0} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%。$$

用同样的方法可以分析该合金系所有合金的平衡冷却过程及室温组织。位于投影图中各

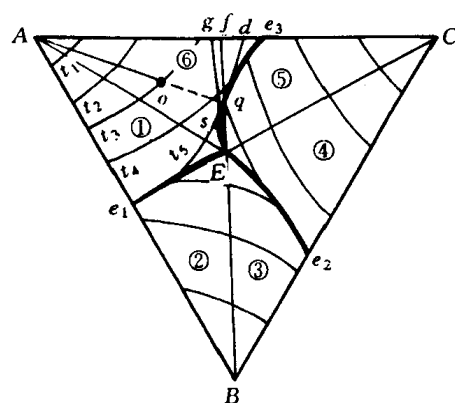


图 8.16 在固态完全不溶的三元共晶相图投影图

个区域的合金之室温组织列于表 8.1 中。

表 8.1 固态完全不溶、具有共晶转变的三元合金系中典型合金的室温组织

区 域	室 温 组 织
1	初晶 A + 二相共晶 $(A+B)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
2	初晶 B + 二相共晶 $(A+B)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
3	初晶 B + 二相共晶 $(B+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
4	初晶 C + 二相共晶 $(B+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
5	初晶 C + 二相共晶 $(A+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
6	初晶 A + 二相共晶 $(A+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
AE 线	初晶 A + 三相共晶 $(A+B+C)$
BE 线	初晶 B + 三相共晶 $(A+B+C)$
CE 线	初晶 C + 三相共晶 $(A+B+C)$
e_1E 线	二相共晶 $(A+B)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
e_2E 线	二相共晶 $(B+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
e_3E 线	二相共晶 $(A+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
E 点	三相共晶 $(A+B+C)$

4. 相区接触法则

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则,即相邻相区的相数差 1(点接触除外),不论在空间相图、水平截面或垂直截面中都是这样。因此,任何单相区总是和两相区相邻;两相区不是和单相区相邻,就是和三相区相邻;而四相区一定和三相区相邻,这可在图 8.12、图 8.14 和图 8.15 中清楚地看到。但应用相区接触法则时,对于立体图只能根据相区接触的面,而不能根据相区接触的线或点来判断;对于截面图只能根据相区接触的线,而不能根据相区接触的点来判断。另外,根据相区接触法,除截面截到四相平面上的相成分点(零变量点)外,截面图中每个相界线交点上必定有四条相界线相交,这也是判断截面是否正确的几何法则之一。

8.3 固态有限互溶的三元共晶相图

1. 相图分析

组元在固态有限互溶的三元共晶相图如图 8.17 所示。它与图 8.12 固态完全不溶解的三元共晶相图之间的区别仅在于增加了固态溶解度曲面,在靠近纯组元的地方出现了单相固溶体区: α 、 β 和 γ 相区。

图中每个液、固两相平衡区和单相固溶体区之间都存在一个和液相面共轭的固相面,即

固相面 $afmla$ 和液相面 ae_1Ee_3a 共轭;

固相面 $bgnhb$ 和液相面 be_1Ee_2b 共轭;

固相面 $cipkc$ 和液相面 ce_2Ee_3c 共轭。

与简单的三元共晶相图类似,3 个发生两相共晶转变的三相平衡区分别以 6 个过渡面为界与液、固两相区相邻,并且在 t_E 温度汇聚于三相共晶水平面 mnp ,即成分为 E 的液相在这

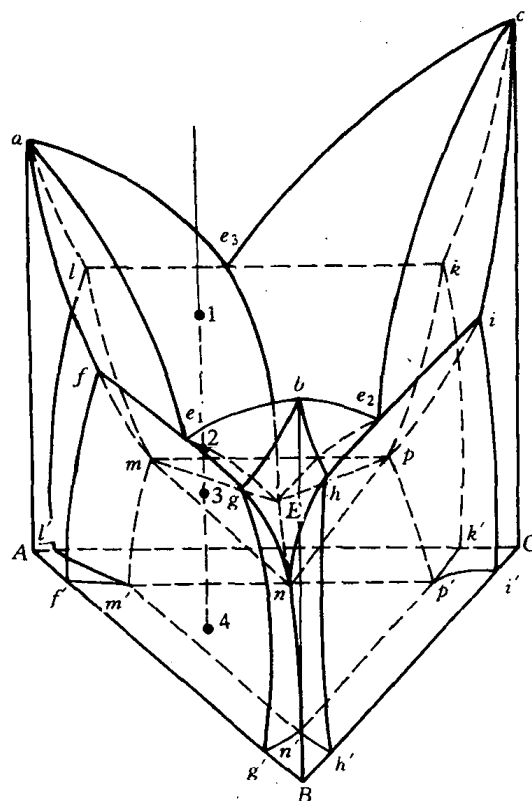


图 8.17 组元在固态有限溶解的共晶相图

里发生四相平衡的共晶转变。

$$\left. \begin{aligned} L_{e_1 \sim E} &\rightarrow \alpha_{f \sim m} + \beta_{g \sim n} \\ L_{e_2 \sim E} &\rightarrow \beta_{h \sim n} + \gamma_{i \sim p} \\ L_{e_3 \sim E} &\rightarrow \gamma_{k \sim p} + \alpha_{l \sim m} \end{aligned} \right\} L_E \rightarrow \alpha_m + \beta_n + \gamma_p$$

四相平衡平面 mnp 下面的不规则三棱柱体是 α, β, γ 三相平衡区, 室温时这三相的连接三角形为 $m'n'p'$ 。

每两个固溶体单相区之间的固态两相区, 分别由一对共轭的溶解度曲面包围, 它们是 $\alpha + \beta$ 两相区为 $fmm'f'f$ 和 $gnn'g'g$ 面; $\beta + \gamma$ 两相区为 $hnn'h'h$ 和 $ipp'i'i$ 面; $\gamma + \alpha$ 两相区为 $kpp'k'k$ 和 $lmm'l'l$ 面。

因此, 组元间在固态有限互溶的三元共晶相图中主要存在五种相界面: 3 个液相面, 6 个两相共晶转变起始面, 3 个单相固相面, 3 个两相共晶终止面 (即为两相固相面), 1 个四相平衡共晶平面和 3 对共轭的溶解度曲面。它们把相图划分成六种区域, 即液相区, 3 个单相固溶体区, 3 个液、固二相平衡区, 3 个固态两相平衡区, 3 个发生两相共晶转变的三相平衡区及 1 个固态三相平衡区。为便于理解, 图 8.18 单独描绘了三相平衡区和固态二相平衡区的形状。

2. 投影图

图 8.19 为三元共晶相图的投影图。从图中可清楚看到 3 条共晶转变线的投影 e_1E, e_2E 和 e_3E 把浓度三角形划分成 3 个区域 Ae_1Ee_3A, Be_1Ee_2B 和 Ce_2Ee_3C , 这是 3 个液相面的投影。当温度冷到这些液相面以下分别生成初晶 α, β 和 γ 相。液、固二相平衡区中与液相面共

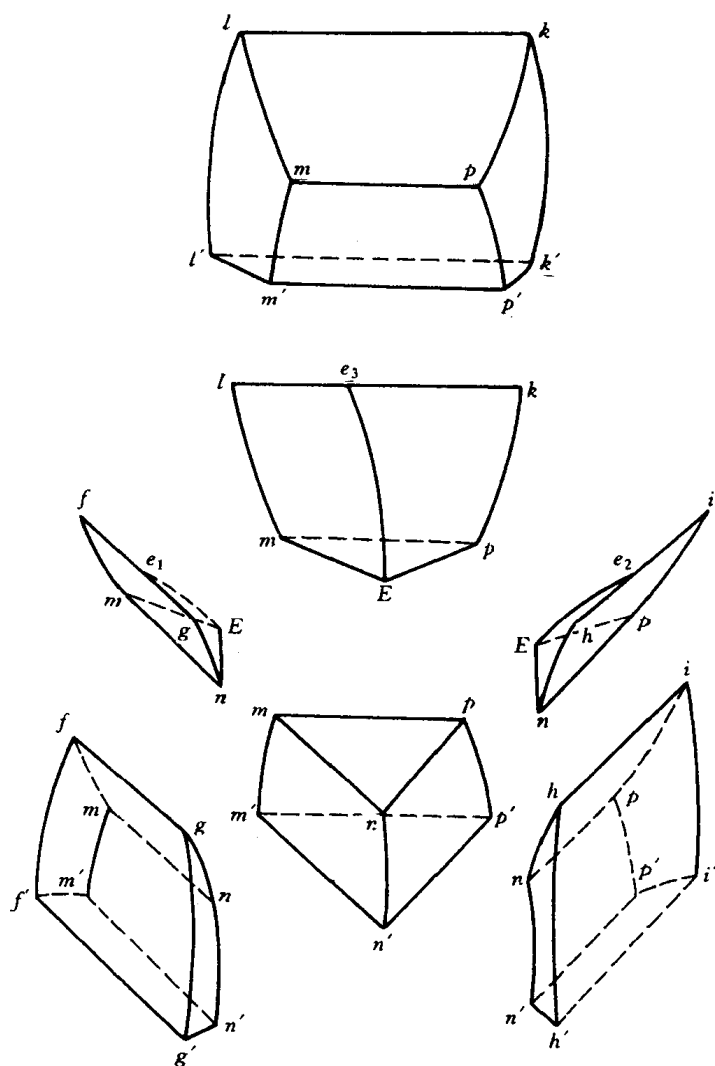


图 8.18 三元共晶相图的两相区和三相区

的三个固相面的投影分别是 $AfmlA$, $BgnhB$ 和 $CipkC$ 。固相面以外靠近纯组元 A, B, C 的不规则区域,即为 α, β 和 γ 的单相区。

3 个发生共晶转变的三相平衡区(呈空间三棱柱体)在投影图上可看到相当于棱边的三条单变量线的投影: $L + \alpha + \beta$ 三相平衡区中相应的单变量线为 $e_1E(L)$, $fm(\alpha)$ 和 $gn(\beta)$; $L + \beta + \gamma$ 三相平衡区中相应的单变量线为 $e_2E(L)$, $hn(\beta)$ 和 $ip(\gamma)$; $L + \gamma + \alpha$ 三相平衡区中相应的单变量线为 $e_3E(L)$, $kp(\gamma)$ 和 $lm(\alpha)$ 。这 3 个三相平衡区分别起始于二元系的共晶转变线 fg, hi 和 kl ,终止于四相平衡平面上的连接三角形 mEn, nEp 和 pEm 。

投影图中间的三角形 mnp 为四相平衡共晶平面。成分为 E 的熔体在 T_E 温度发生四相平衡共晶转变以后,形成 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡区。

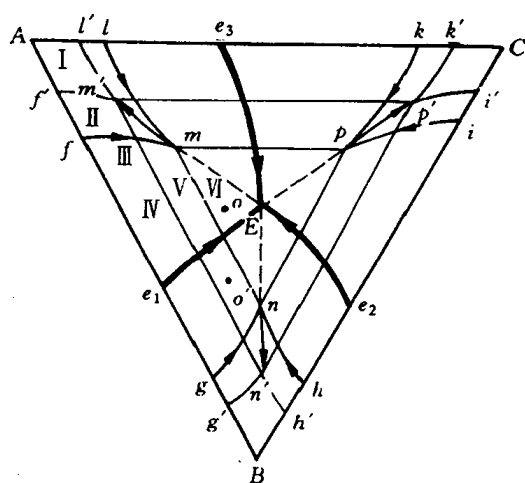


图 8.19 三元共晶相图的投影图

为了醒目起见,投影图中所有单变量线都以粗线画出,并用箭头表示其从高温到低温的走向。可以看出,每个零变量点都是3条单变量线的交点。其中3条液相单变量线都自高温面下聚于四相平衡共晶转变点 E 。投影图上3条液相单变量线箭头齐指四相平衡共晶点 E ,这是三元共晶型转变投影图的共同特征。

图 8.20 为该三元共晶系四相平衡前后的三相浓度三角形。从图中可看到在四相平衡三元共晶转变之前可具有 $L \rightarrow \alpha + \beta$, $L \rightarrow \beta + \gamma$, $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 3 个三相平衡转变,而四相平衡共晶转变后,则存在 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡。四相平衡时,根据相律,其自由度为零,即平衡温度和平衡相的成分都是固定的,故此四相平衡三元共晶转变面为水平三角形。反应相的成分点在 3 个生成相成分点连接的三角形内。

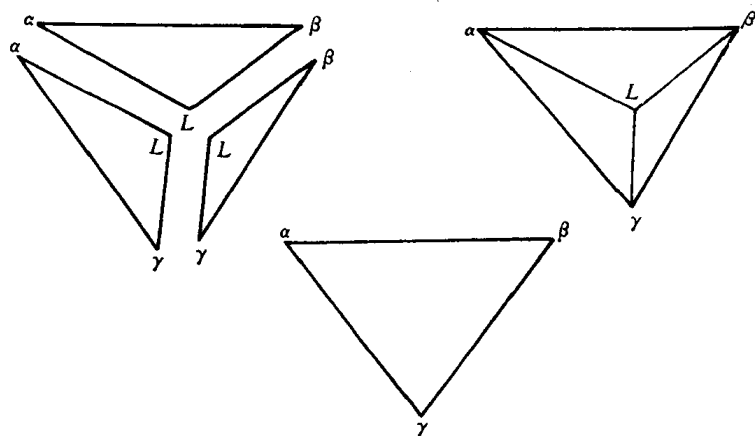


图 8.20 三元共晶系四相平衡前、后的三相浓度三角形

3. 截面图

图 8.21 为该三元系的不同温度下的水平截面。由图中可看到它们的共同特点是:

- (1) 三相区都呈三角形。这种三角形是共轭三角形,3 个顶点与 3 个单相区相连。这 3 个顶点就是该温度下三个平衡相的成分点。
- (2) 三相区以三角形的边与两相区连接,相界线就是相邻两相区边缘的共轭线。
- (3) 两相区一般以两条直线及两条曲线作为周界。直线边与三相区相邻,一对共轭的曲线把组成这个两相区的两个单相区分隔开。

图 8.22 为该相图的两种典型垂直截面,其中图(a)表示垂直截面在浓度三角形上相应位置,而图(b)为 VW 垂直截面。凡截到四相平衡共晶平面时,在垂直截面中都形成水平线和顶点朝上的曲边三角形,呈现出共晶型四相平衡区和三相平衡区的典型特性。 VW 截面中就可清楚地看到四相平衡共晶平面及与之相连的 4 个三相平衡区的全貌。

利用 VW 截面可分析合金 P 的凝固过程。合金 P 从 1 点起凝固出初晶 α ,至 2 点开始进入三相区,发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 转变,冷至 3 点凝固即告终止,3 点与 4 点之间处在 $\alpha + \beta$ 两相区,无相变发生,在 4 点以下温度由于溶解度变化而析出 γ 相进入三相区。室温组织 $\alpha + (\alpha + \beta) +$ 少量 γ 。显然,在只需确定相变临界温度时,用垂直截面图比投影图更为简便。

图 8.22(c)为过 E 点的 QR 截面,这里,四相平衡共晶转变这里可一目了然地观察到。

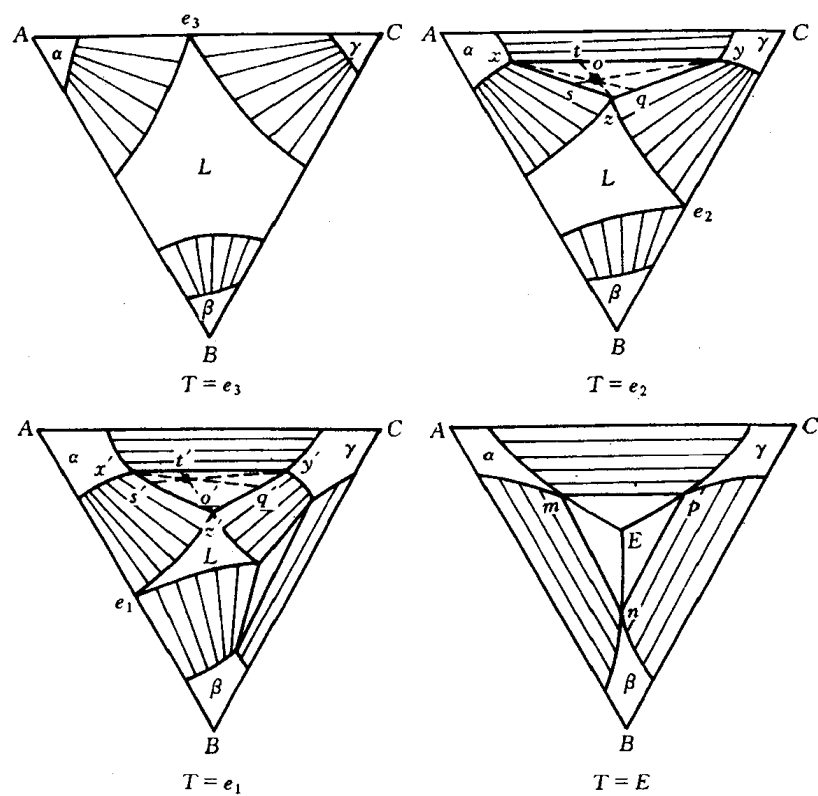
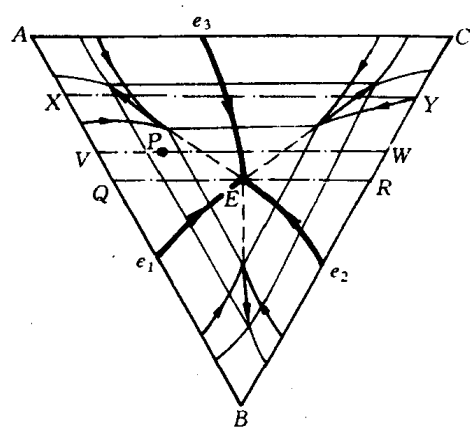
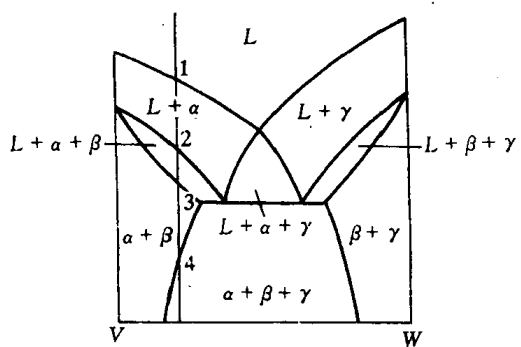


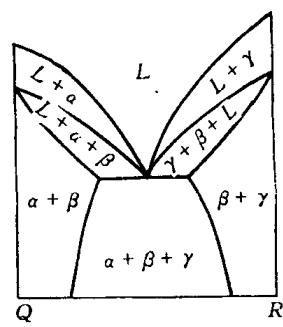
图 8.21 三元共晶相图的水平截面



(a) 投影图



(b) VW 截面



(c) QR 截面

图 8.22 三元共晶相图的垂直截面

(a) 投影图 (b) QR 截面 (c) VW 截面

8.4 两个共晶型二元系和一个匀晶型二元系构成的三元相图

图 8.23(a)为该三元相图的空间模型。从图中可以看出 A-B, B-C 均为组元间固态有限互溶的共晶型二元系, A-C 二元系为匀晶型。这里 α 是以 A 或 C 组元为溶剂的三元固溶体, β 是以 B 组元为溶剂的固溶体; $T_Aee_1T_C T_A$ 和 $T_Bee_1T_B$ 为 α, β 固溶体的液相面。曲线 ee_1 是上述两个液相面的交线, 当液相的表象点位于 ee_1 线上时, 应发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡的共晶转变, 故 ee_1 为共晶曲沟走向。图(b)为各相区图: $AT_Aacc_1a_1T_CCA$ 为 α 三元固溶体单相区; $BT_Bb_1d_1dbT_BB$ 为 β 固溶体的单相区; $aa_1bb_1ee_1$ 三棱柱为 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡区; 其余则为两相区 $L + \alpha, L + \beta$ 和 $\alpha + \beta$ 。图(c)为该三元系的冷凝过程在浓度三角形上的投影图, 其中

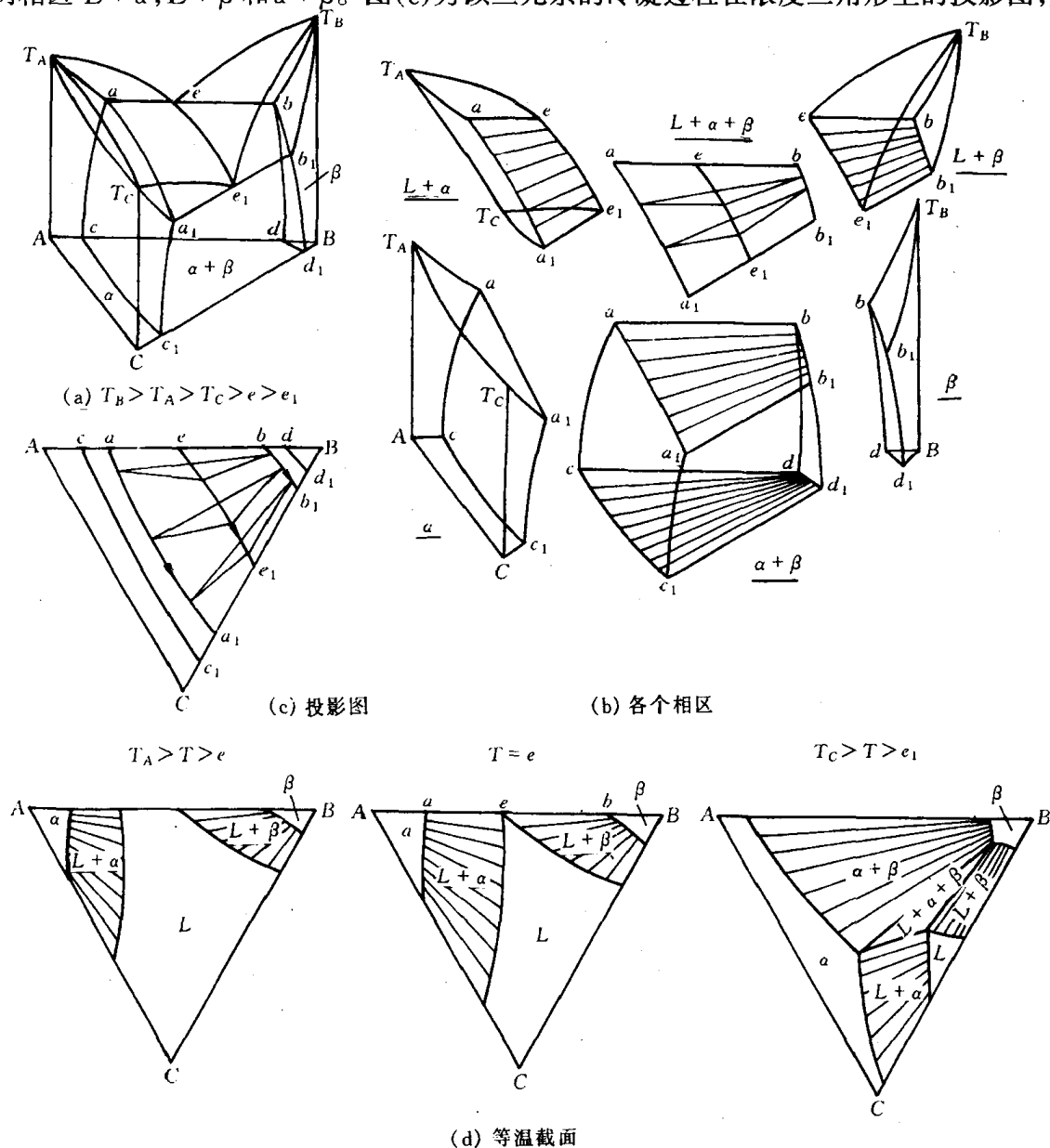


图 8.23 两个二元系呈有限溶解共晶系、一个二元系固态完全溶解所组成的三元系相图

bb_1 为 β 相在由共晶温度 T_e 变到 T_{e_1} 时溶解度变化轨迹; aa_1 为 α 相在 T_e 降至 T_{e_1} 时溶解度的变化轨迹; dd_1 为 β 相由 A-B 二元系共晶温度冷凝到 B-C 系共晶温度的溶解度曲线投影, cc_1 为 α 相由 AB 系的 e 冷凝至 B-C 系的 e_1 的溶解度曲线投影。由投影图可看出 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 的浓度三角形移动规律。图(d)为三个不同温度下的水平截面。依据图 8.23 就不难对该三元系中不同成分合金的平衡结晶过程进行分析,并得出如下结论:

(1) 只有成分点位于投影图上 α, β 单变量线投影曲线之间的合金,才会在冷却过程中通过空间模型中的三相平衡棱柱,发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 两相共晶转变。

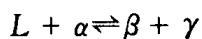
(2) 在上述合金中,成分点位于 α 单变量线投影曲线与液相单变量线投影曲线之间者,初生相为 α ,凝固终了时的组织为初晶 α + 共晶($\alpha + \beta$);成分点位于液相单变量线投影曲线与 β 单变量线投影曲线之间者,初生相为 β ,凝固终了时组织为初晶 β + 共晶($\alpha + \beta$)。成分点位于液相单变量线投影曲线上的合金无初生相,凝固后组织为共晶($\alpha + \beta$)。

(3) 成分点位于 α 相单变量线投影曲线与曲线 cc_1 (溶解度曲面与空间模型底面的交线)之间的合金,常温下的平衡组织为 $\alpha + \beta_{II}$ 。同理,成分点位于 β 单变量线投影曲线与曲线 dd_1 之间的合金,常温平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

(4) 成分点位于曲线 cc_1 与 AC 边之间的合金,常温平衡组织为 α ;成分点位于曲线 dd_1 与 B 点之间的合金,常温平衡组织为 β 。

8.5 包共晶型三元系相图

包共晶转变的反应式为



从反应相的数目看,这种转变具有包晶转变的性质;从生成相的数目看,这种转变又具有共晶转变的性质。正因如此,才把它叫做包共晶转变。

图 8.24(a)为具有共晶-包晶四相反应的三元系空间模型,其中 A-B 系具有包晶转变, A-C 系也具有包晶转变, B-C 系具有共晶转变,且 $T_A > p_1 > p_2 > T_B > p > T_C > e$ (其中 p 表示四相平衡温度 T_p), 四边形 $abpc$ 为包共晶转变平面。

从图中可看到该三元系在包共晶平面 $abpc$ 上方的两个三相平衡棱柱分别属 $L + \alpha \rightarrow \beta$ 和 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶型;而四相平衡包共晶转变($L_{(p)} + \alpha_{(a)} \rightleftharpoons \beta_{(b)} + \gamma_{(c)}$)后,则存在一个三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 和一个三相平衡区 $\alpha + \beta + \gamma$ 。图 8.24(b)和(c)都可以进一步说明这点:四相平衡包共晶转变面呈四边形,反应相和生成相成分点的连接线是四边形的两条对角线。

图 8.25(a)为该三元系的冷凝过程的投影图,图(b)为 a_2-2 垂直截面和它的组织结构变化情况。

8.6 具有四相平衡包晶转变的三元系相图

四相平衡包晶转变的反应式为



这表明四相平衡包晶转变之前,应存在 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡,而且,除特定合金外,三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失,也不可能都有剩余。一般是只有一个反应相消失,其

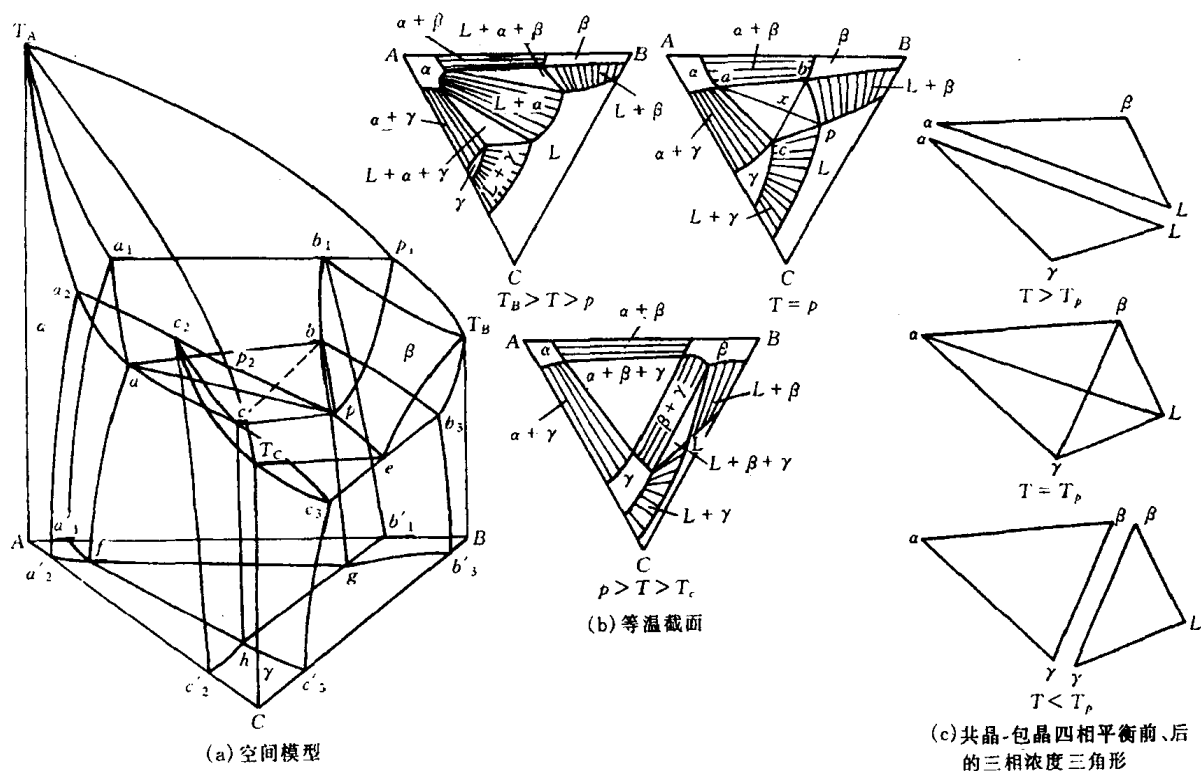


图 8.24 具有共晶-包晶四相反应的三元系

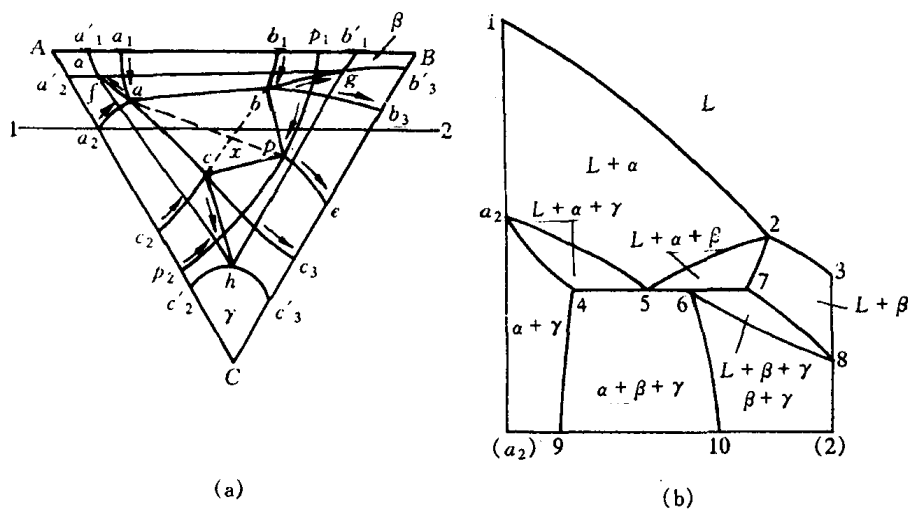
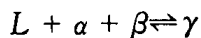


图 8.25 冷凝过程投影图(a)和 a_2-2 的垂直截面(b)

余两个反应相有剩余,与生成相 γ 形成新的三相平衡。

图 8.26(a)为具有三元包晶四相平衡的三元相图立体模型。这里 $A-B$ 系具共晶转变, $A-C$ 和 $B-C$ 系都具包晶转变,且 $T_A > T_B > e_1 > p > p_2 > p_3 > T_C$,其中 p 表示四相平衡温度 T_p ,在该温度下发生包晶转变:



空间模型中包晶型四相平衡区是一个三角平面 abp ,称四相平衡包晶转变平面。这个平面上方有一个三相平衡棱柱($L \rightarrow \alpha + \beta$ 共晶型)与之接合,下方有 3 个三相平衡棱柱: $(\alpha + \beta + \gamma)$

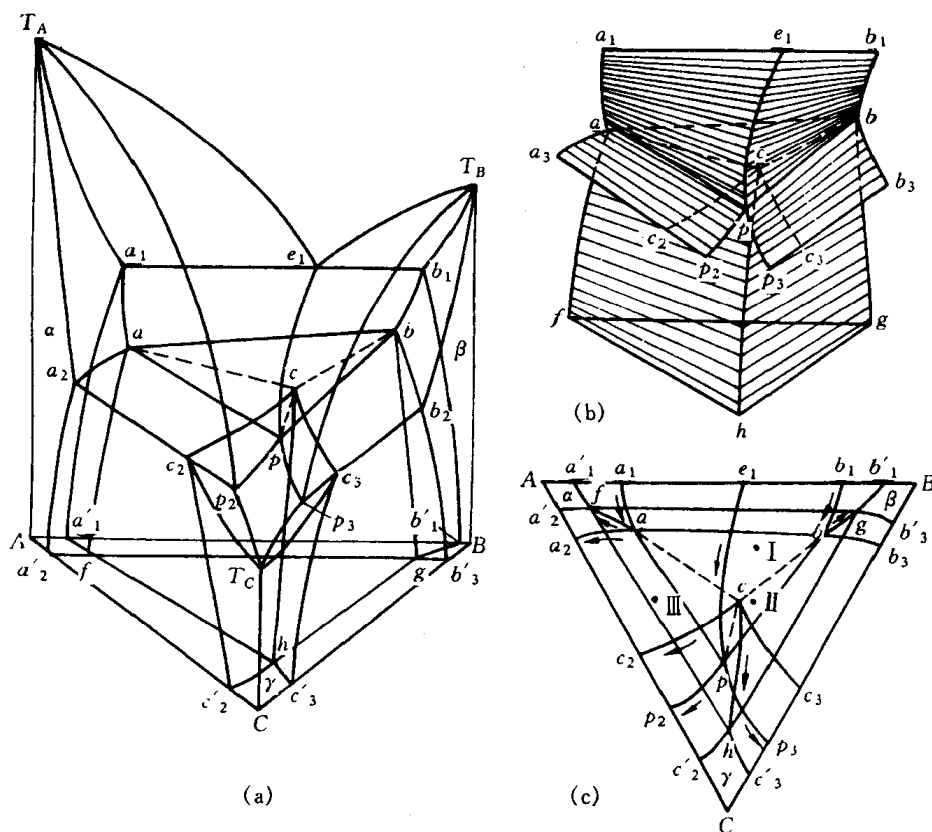


图 8.26 具有三元包晶四相平衡三元系相图的立体模型

三相区,一个包晶反应 $L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ 区和另一个包晶反应 $L + \beta \rightleftharpoons \gamma$ 区与之接合(见图 8.26(b))。图 8.26(c)为该三元系冷凝过程的投影图。图 8.27 为该三元包晶四相平衡前、后的三相浓度三角形,从这里还可看出三元包晶转变生成相 γ 的成分点在 3 个反应相成分点连接三角形内。

图 8.28 为该三元系等温截面。当 $e_1 > T > p$ 时从图(a)可看到只有一个三相平衡区;而 $T = p$ 时正是四相平衡包晶转变平面(见图(b));当 $p > T > p_2$ 时,从图(c)可看到则有 3 个三相平衡区。这进一步说明,四相平衡包晶转变平面上面有一个三相平衡棱柱,下面有 3 个三相平衡棱柱,因水平截面上的三相平衡区,正是相应温度下三相平衡棱柱的截面。

8.7 形成稳定化合物的三元系相图

在三元系中,如果其中一对组元或几对组元组成的二元系中形成一种或几种稳定的二元化合物,即在熔点以下既不发生分解、结构也不改变的化合物,或者三个组元之间形成稳定的三元化合物,分析相图时就可以把这些化合物看作独立组元。各种化合物彼此之间、化合物和纯组元之间都可以组成伪二元系,从而

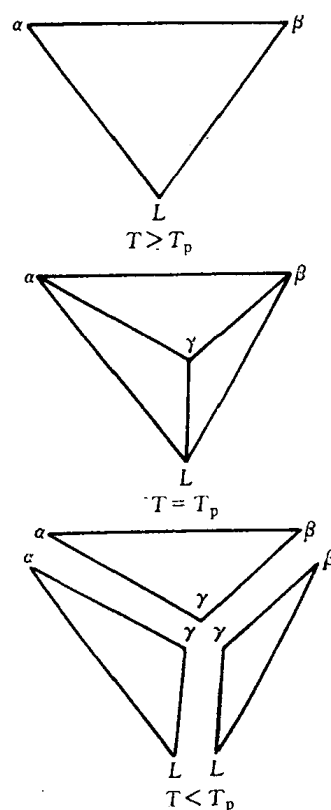


图 8.27 三元包晶四相平衡前后的三相浓度三角形

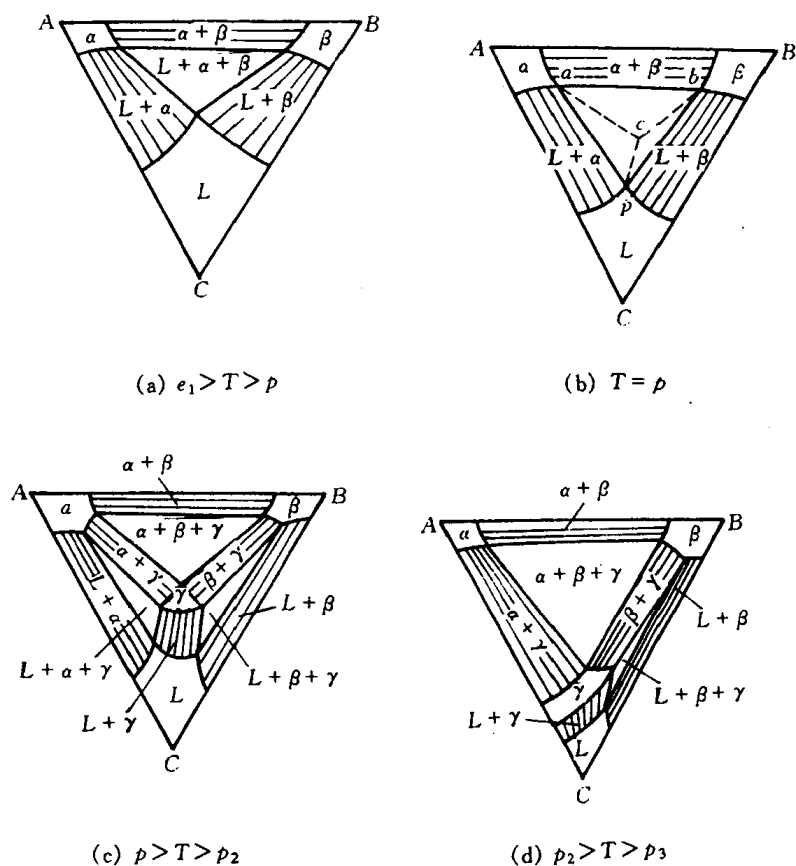


图 8.28 三元系的一系列等温截面

把相图分割成几个独立的区域,每个区域都成为比较简单的三元相图。

图 8.29 是一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图。图中 A-B 二元系形成稳定化合物 D, 且化合物 D 只和另一组元 C 之间形成一个伪二元系。D-C 伪二元系把相图分割成两个简单的三元共晶相图。在 A-D-C 系中, 发生四相平衡共晶转变 $L_{E_1} \rightarrow A + D + C$; 在 B-D-C 系中, 发生四相平衡共晶转变 $L_{E_2} \rightarrow B + D + C$ 。以 D-C 为成分轴所作的垂直截面是一种与二元共晶相图完全相似的图形, 如图 8.30 所示。注意: 该垂直截面的一端不是纯金属而是化合物, 因此称为伪二元相图。图 8.29 中平行浓度三角形 A-B 边所作的垂直截面 X-X 是由两个三元共晶系相图的垂直截面组成的。

因此, 研究该类三元相图及其组织转

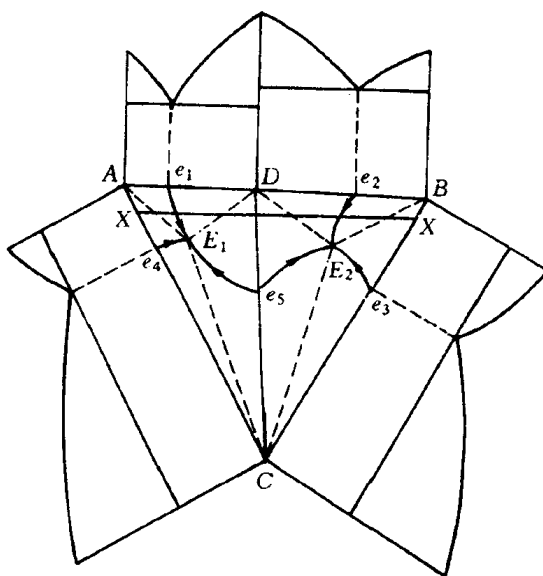
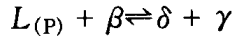


图 8.29 一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图

变过程,完全可参照 8.2 节。

如果三元系中 A-B 二组元形成稳定化合物 δ , 但 C- δ 之间不具有伪二元系的特征时, 如图 8.31 所示的三元系, 就不能将 A-B-C 划分为两个三元系来讨论合金和冷凝过程。这里 $T_{(P)} > T_{(E)}$, 并且在 $T_{(P)}$ 温度时具有共晶一包晶转变



在 $T_{(E)}$ 是具有三元共晶转变

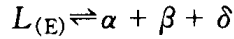


图 8.31(b) 为该三元系的投影图。

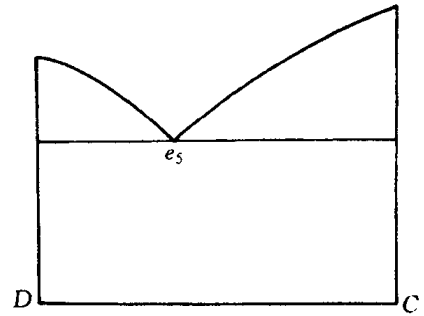


图 8.30 D-C 垂直截面图

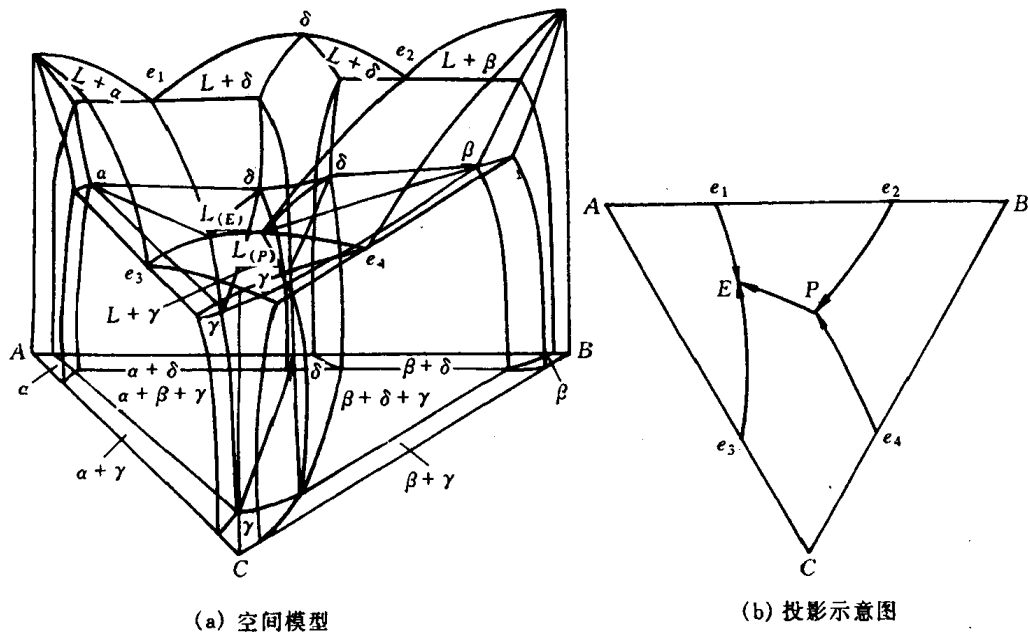


图 8.31 δ -C 系不具二元系特征的三元系相图

8.8 三元相图举例

1. Fe-C-Si 三元系垂直截面

图 8.32 是质量分数 $w(\text{Si})$ 为 2.4% 和 4.8% 的 Fe-C-Si 三元系的两个垂直截面图。它们在 Fe-C-Si 浓度三角形中都是平行于 Fe-C 边的。这些垂直截面是研究灰口铸铁组元含量与组织变化规律的重要依据。

这两个垂直截面中有四个单相区: 液相 L 、铁素体 α 、高温铁素体 δ 和奥氏体 γ , 还有 7 个两相区和 3 个三相区。从图中可看到它们和铁碳二元相图有些相似, 只是包晶转变 ($L + \delta \rightarrow \gamma$)、共晶转变 ($L \rightarrow \gamma + C$) 及共析转变 ($\gamma \rightarrow \alpha + C$) 等三相平衡区不是水平直线, 而是由几条界线所限定的相区。同时, 由于加入 Si, 包晶点、共晶点和共析点的位置都有所移动, 且随着 Si 含量的增加, 包晶转变温度降低, 共晶转变和共析转变温度升高, γ 相区逐渐缩小。

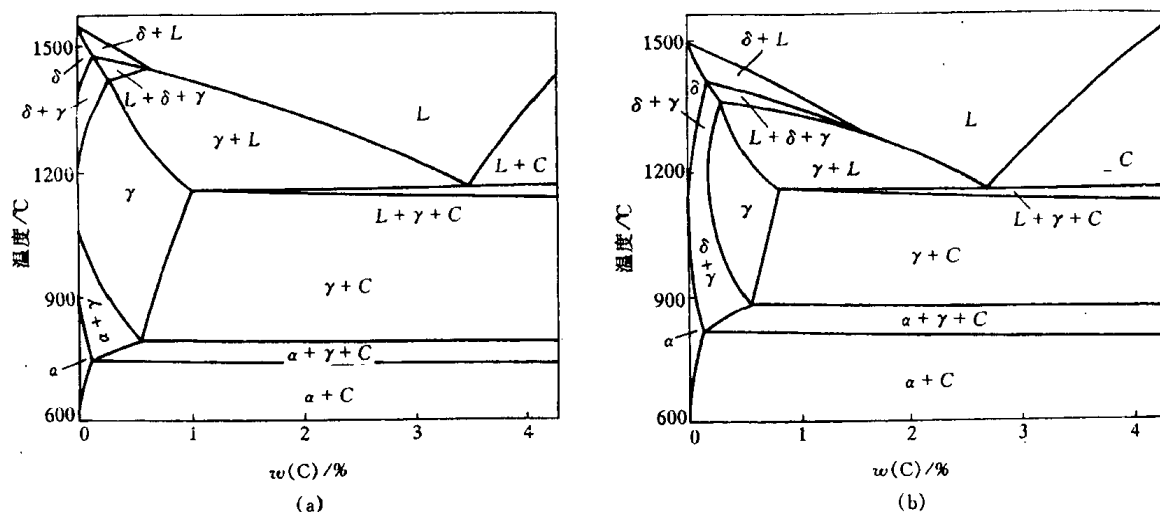


图 8.32 Fe-C-Si三元系垂直截面

2. Fe-Cr-C三元系相图

Fe-Cr-C系三元合金,如铬不锈钢 0Cr13, 1Cr13, 2Cr13 以及高碳高铬型模具钢 Cr12 等在工业上被广泛地应用。此外,其他常用钢种也有很多是以 Fe-Cr-C 为主的多元合金。图8.33是质量分数 w_{Cr} 为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面。它的形状比 Fe-C-Si 三元系的垂直截面稍为复杂,除了 4 个单相区、8 个两相区和 8 个三相区之外,还有 3 条四相平衡的水平线。

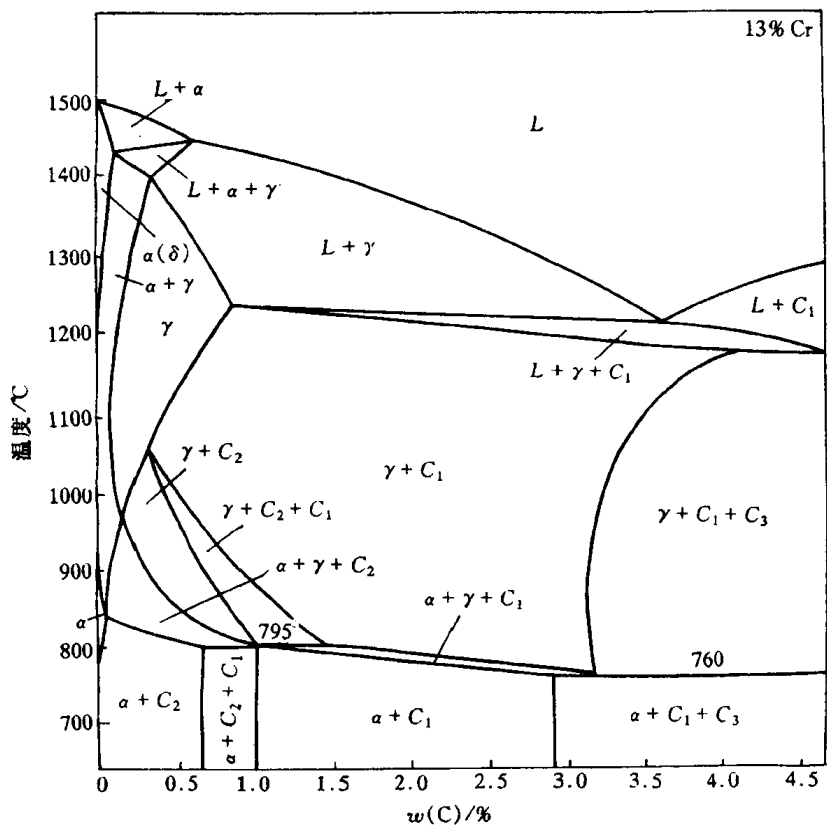


图 8.33 质量分数 w_{Cr} 为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

4 个单相区是液相 L 、铁素体 α 、高温铁素体 δ 和奥氏体 γ 。图中 C_1 和 C_2 是以 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 为基础、溶有 Fe 原子的碳化物, C_3 是以 Fe_3C 为基础溶有 Cr 原子的合金渗碳体。各个两相平衡区、三相平衡区及四相平衡区内所发生的转变列于表 8.2 中。

表 8.2 Fe-Cr-C 三元系质量分数 w_{Cr} 为 13% 垂直截面中各相区在合金冷却时发生的转变

两相平衡区	三相平衡区	四相平衡区
$L \rightarrow \alpha$	$L + \alpha \rightarrow \gamma$	$L + C_1 \xrightarrow{1175^\circ\text{C}} \gamma + C_3$
$L \rightarrow \gamma$	$L \rightarrow \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightarrow{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$
$L \rightarrow C_1$	$\gamma \rightarrow \alpha + C_1$	$\gamma + C_1 \xrightarrow{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$
$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_2$	
$\gamma \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \alpha + C_1$	
$\gamma \rightarrow C_1$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_3$	
$\gamma \rightarrow C_2$	$\alpha + C_1 + C_2$	
$\alpha \rightarrow C_2$		
$\alpha \rightarrow C_1$	$\alpha + C_1 + C_3$	

图 8.34 为 Fe-Cr-C 三元系在 1150℃ 和 850℃ 的水平截面, 在这两个截面中, Cr 和 C 的含量分别采用不同比例的直角坐标表示。从图中可看到均有 $\alpha, \gamma, C_1, C_2, C_3$ 等单相区, 但 1150℃ 截面图中多了液相区, 表明有些合金在该温度下已经熔化。图中各三相区都是三角形, 顶点都与单相区衔接, 三相平衡区之间均隔以两相平衡区。

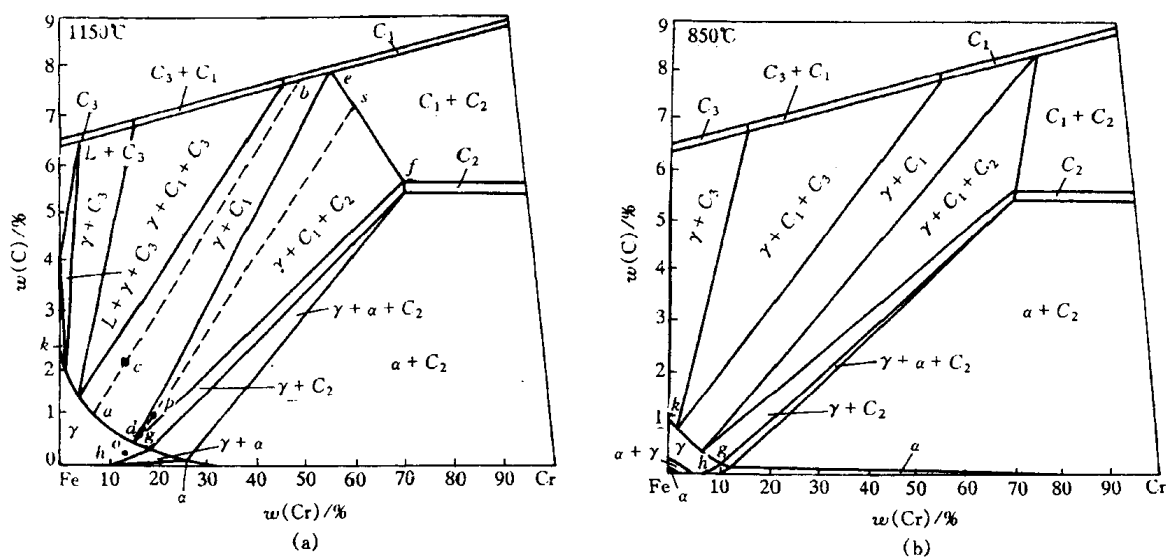


图 8.34 Fe-Cr-C 三元系的水平截面

3. Fe-C-N 三元系水平截面

图 8.35 为 Fe-C-N 三元系 565℃ 和 600℃ 的水平截面。对碳钢渗氮或碳氮共渗处理后渗层进行组织分析时, 常使用这些水平截面。图中 α 表示铁素体, γ 表示奥氏体, C 表示渗碳体, ϵ 表示 $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ 相, γ' 表示 $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ 相, χ 表示碳化物。图(a)中有一个大三角形, 其顶点都与单相区 α, γ' 和 C 相接, 三条边都与两相区相接。这是四相平衡共析转变平面: $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \gamma' +$

C。当钢中质量分数 $w(C)$ 为 0.45% 时(见图中的水平虚线),并且工件表面氮含量足够高,45 钢在略低于 565℃ 的温度下氮化,由表及里各分层相组成依次为: $\epsilon, \gamma' + \epsilon, C + \gamma', \alpha + C$; 在 600℃ 氮化时,45 钢氮化层各分层的相组成应为 $\epsilon, \epsilon + \gamma', \gamma + \epsilon, \gamma, \alpha + \gamma, \alpha + C$ 。

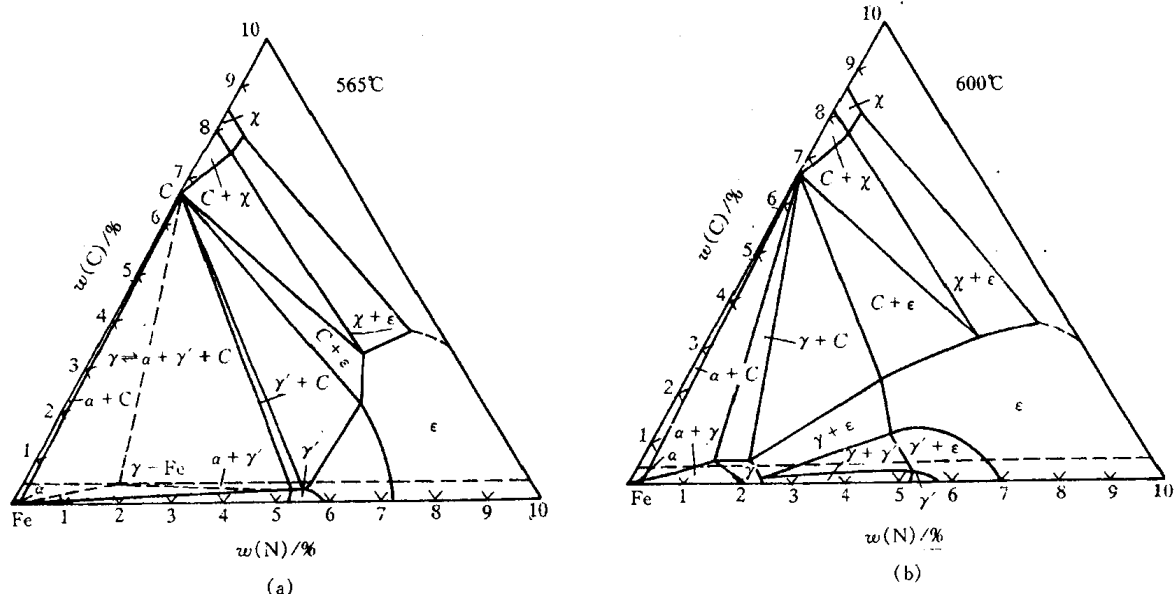


图 8.35 Fe-C-N 三元系水平截面

4. Al-Cu-Mg 三元系投影图

图 8.36 为 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图的富铝部分。图中细实线为等温($x^\circ\text{C}$)线。带箭头的粗实线是液相面交线投影,也是三相平衡转变的液相单变量线投影。其中一条单变量线上标有两个方向相反的箭头,并在曲线中部画有一个黑点(518℃)。说明空间模型中相应的液相面在此处有凸起。图中每液相面都标有代表初生相的字母,这些字母的含意为:

α -Al 以 Al 为溶剂的固溶体

θ CuAl_2

β Mg_2Al_3

γ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

S CuMgAl_2

T $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Cu})_{49}$

Q $\text{Cu}_3\text{Mg}_6\text{Al}_7$

根据四相平衡转变平面的特点,该三元系存在下列四相平衡转变:

$L \rightarrow \alpha + \theta + S$ (E_T)

$L + Q \rightarrow S + T$ (P_1)

$L \rightarrow \alpha + \beta + T$ (E_V)

$L + S \rightarrow \alpha + T$ (P_2)

图 8.37 为 Al-Cu-Mg 三元相图富 Al 部分固相面的投影图。它有几个内容。

a. 7 个四相平衡水平面 四边形 $P_{13}SUV$ 为包共晶四相平衡转变 $L + U \rightleftharpoons S + V$ 的投影面,其中 ΔSUV 为固相面;四边形 $P_{12}SV\theta$ 为包

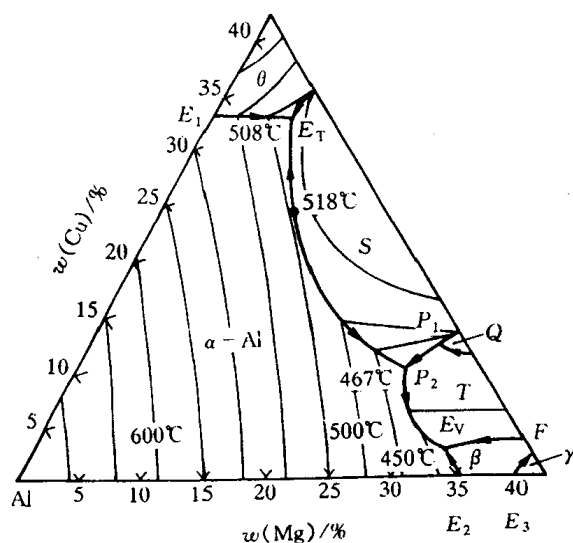


图 8.36 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图

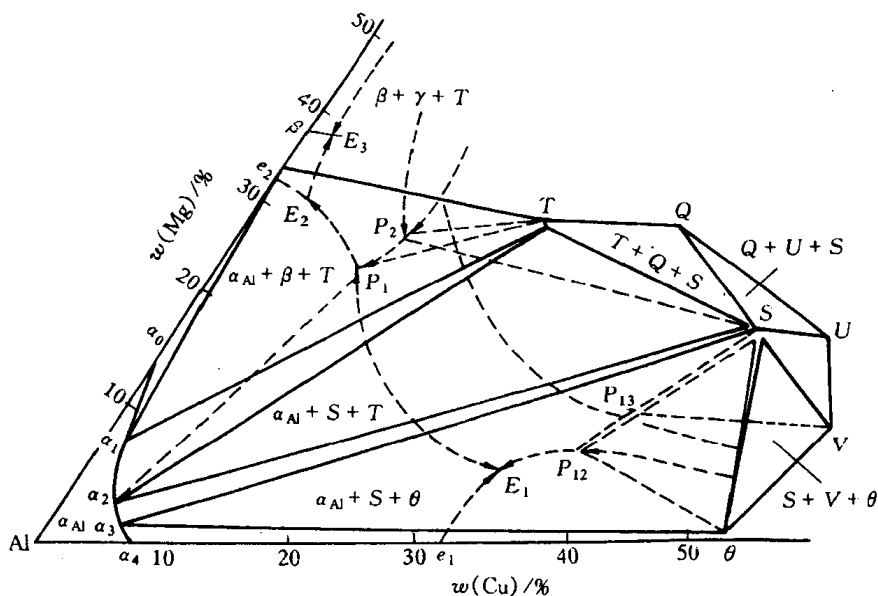


图 8.37 Al-Cu-Mg 三元相图富 Al 部分固相面投影图

共晶四相平衡转变 $L + V \rightleftharpoons S + \theta$ 的投影图,其中三角形 $S\theta V$ 为固相面;三角形 P_3US 为包晶四相平衡转变 $L + U + S \rightleftharpoons Q$,其中三角形 QUS 为固相面;四边形 P_2TQS 为包共晶四相平衡转变 $L + Q \rightleftharpoons S + T$,其中三角形 TQS 为固相面;三角形 $\alpha_3S\theta$ 为共晶四相平衡转变 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + S + \theta$ 的投影;四边形 $P_1TS\alpha_2$ 为包共晶四相平衡转变 $L + S \rightleftharpoons \alpha_{Al} + T$,其中三角形 α_2TS 为固相面;三角形 $\alpha_1T\beta$ 为共晶四相平衡转变 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + \beta + T$ 的投影。

b. 4 个三相平衡转变终了的面 共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + \theta$,温度自 548°C 降至 508°C 时,各相浓度分别沿着 $e_1E_1\alpha_4\alpha_3$ 变化,连接 $\alpha_3\alpha_4$ 与 θ 的曲面为其转变终了面,投影为 $\alpha_3\alpha_4\theta$;共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + S$,温度自液相单变线 E_1P_1 上的最高温度 518°C ,分别移向 508°C 及 467°C ,各相浓度分别沿着 P_1E_1 及 $\alpha_2\alpha_3$ 曲线上的最高点向两边变化,连接 $\alpha_2\alpha_3$ 与 S 的曲面为其转变终了面,投影为 $\alpha_2\alpha_3S$;共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + T$,温度自 467°C 降至 450°C 时,各相浓度分别沿着 P_1E_2 及 $\alpha_2\alpha_1$ 变化,连接 $\alpha_2\alpha_1$ 与 T 的曲面为转变终了面,投影为 $\alpha_1\alpha_2T$;共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + \beta$,温度自 451°C 降至 450°C ,各相浓度分别沿着 e_2E_2 及 $\alpha_0\alpha_1$ 变化,连接 $\alpha_0\alpha_1$ 与 β 的曲面为其转变终了面,投影为 $\alpha_0\alpha_1\beta$ 。

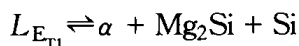
c. 1 个初生相凝固终了的面 初生相 α_{Al} 凝固终了面的投影为 $Al\alpha_0\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$ 。

5. Al-Mg-Si 系投影图

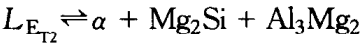
图 8.38 为 Al-Mg-Si 三元系富 Al 部分的投影图。Mg 和 Si 形成化合物 Mg_2Si , Al 和 Mg_2Si 形成伪二元系,在 595°C 时发生共晶反应,生成 $w(\text{Mg})$ 为 8.15%, $w(\text{Si})$ 为 4.75% 的共晶合金 E_0 :



其中 α 表示富 Al 固溶体。Al 和 Mg 形成化合物 Al_3Mg_2 , Al 和 Al_3Mg_2 (Al_8Mg_5) 形成共晶 $E(L \rightarrow \alpha + \text{Al}_3\text{Mg}_2)$, Al 和 Si 形成共晶 $E_1(L \rightarrow \alpha + \text{Si})$ 。在 Al-Si- Mg_2Si 中,在 558°C 时发生四相平衡反应:



在 $\text{Al-Mg}_2\text{Si-Al}_3\text{Mg}_2$ 中, 在 448°C 时发生四相反应:



对合金 2, 先产生三相共晶反应: $L \rightarrow \alpha + \text{Si}$, 形成 $(\alpha + \text{Si})$ 共晶, 然后发生四相共晶反应, 形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si})$ 共晶。对合金 1, 先凝固出 α 固溶体, 然后发生三相共晶反应: $L \rightarrow \alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$, 形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si})$ 共晶, 最后发生四相共晶反应, 形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_3\text{Mg}_2)$ 共晶。

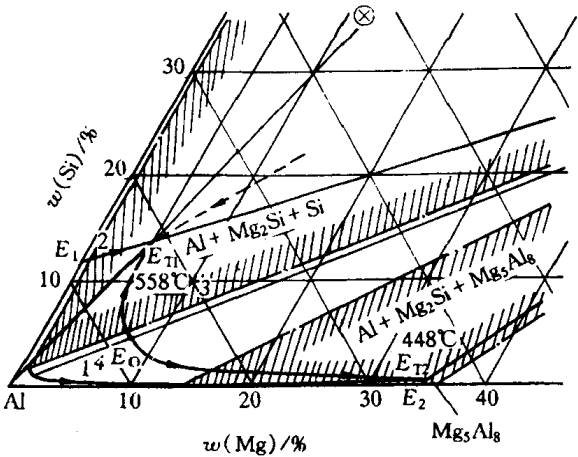


图 8.38 Al-Mg-Si 系的投影示意图

6. 陶瓷三元相图

图 8.39 为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的液相面投影图, 各点的四相平衡反应如表 8.3 所列。这里, 二元和三元化合物的名称为:

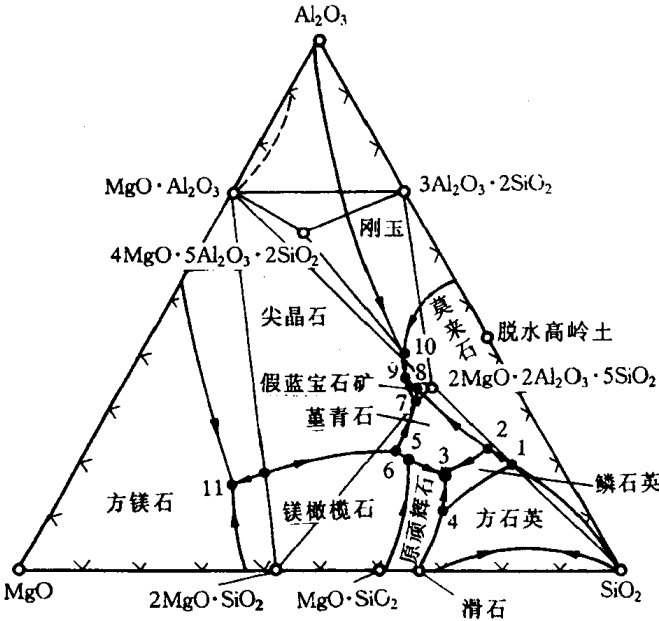


图 8.39 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系液相面投影图

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (斜顽辉石)	1830K 分解
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (镁橄榄石)	2173K 分解
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石)	2123K 分解
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (尖晶石)	2408K 分解
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (堇青石)	1813K 分解
$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (假蓝宝石)	1748K 分解

表 8.3 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系中平衡反应温度及液相组成

图上标志	相 间 平 衡	平衡温度 /K	组元(质量分数/%)		
			MgO	Al_2O_3	SiO_2
1	方石英 + 溶液 \rightleftharpoons 鳞石英 + 莫来石	1743 ± 5	5.5	18	76.5
2	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ + 溶液 \rightleftharpoons α 鳞石英 + 堇青石	1713 ± 5	9.5	22.5	68
3	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \alpha$ 鳞石英 + 堇青石 \rightleftharpoons 溶液	1708 ± 5	20.5	17.5	62
4	方石英 + 溶液 \rightleftharpoons 鳞石英 + 斜顽辉石	1743 ± 5	26.5	8.5	65
5	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{堇青石} \rightleftharpoons$ 溶液	1633 ± 5	25	21	54
6	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{溶液} \rightleftharpoons 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{堇青石}$	1643 ± 5	25.5	23	51.5
7	假蓝宝石 + 溶液 \rightleftharpoons 堇青石 + 尖晶石	1726 ± 5	17.5	33.5	49
8	莫来石 + 溶液 \rightleftharpoons 堇青石 + 假蓝宝石	1733 ± 5	16.5	34.5	49
9	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{莫来石} + \text{溶液} \rightleftharpoons$ 假蓝宝石	1755 ± 5	17	37	46
10	刚玉 + 溶液 \rightleftharpoons 莫来石 + 尖晶石	1851 ± 5	15	42	43
11	$\text{MgO} + \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ 溶液	1973 ± 5	51	20	29

图 8.40 ~ 图 8.43 为 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 三元系、 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系和 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系的相图,以供查阅参考。

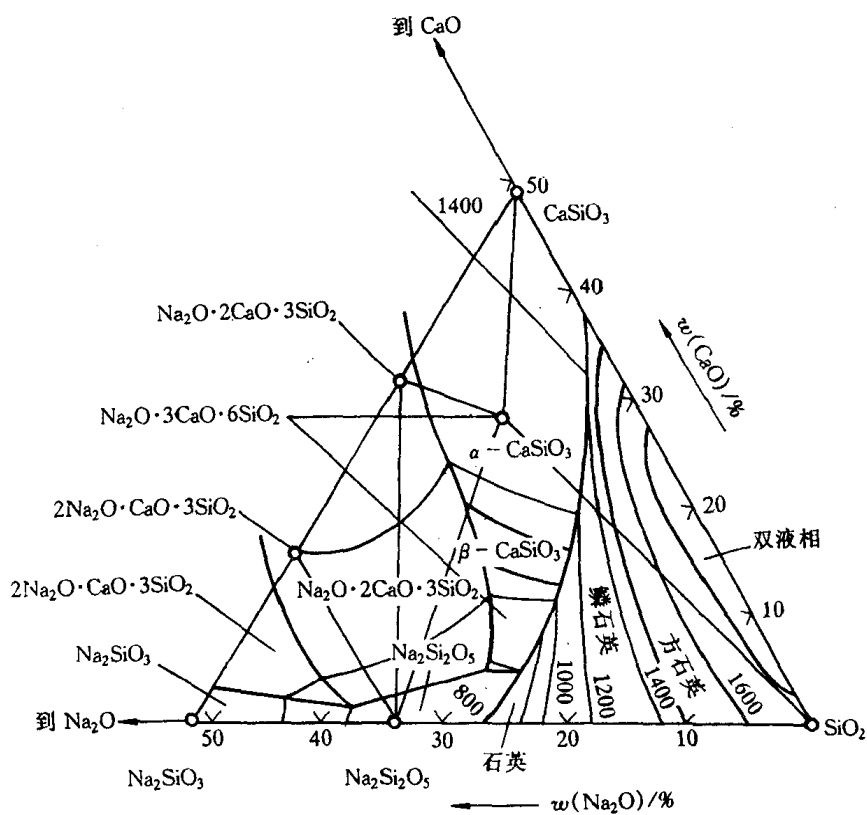


图 8.40 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系相图

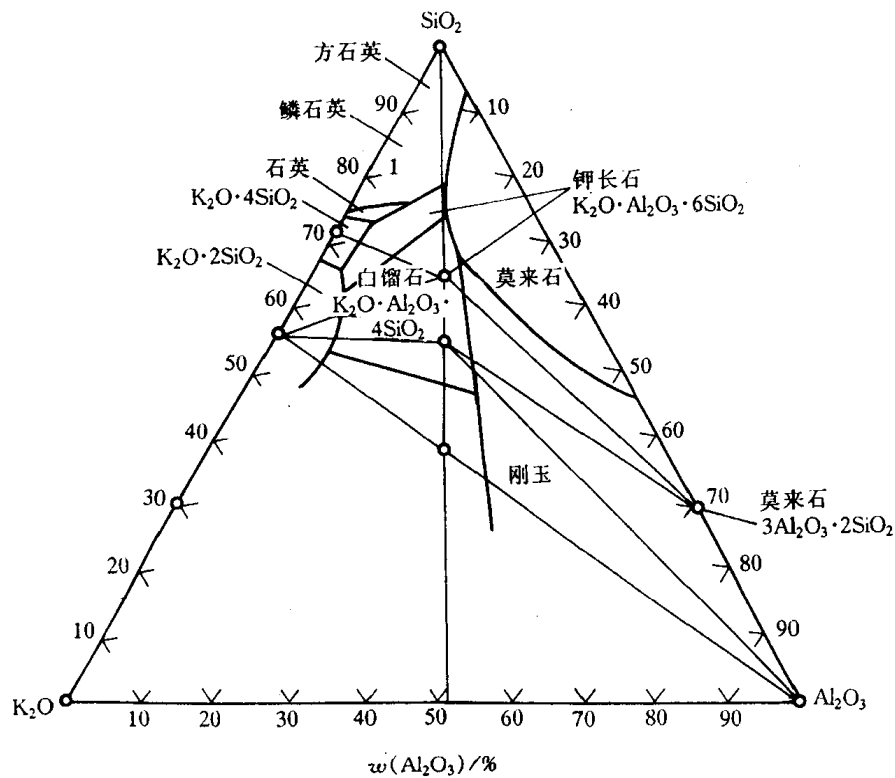


图 8.41 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图

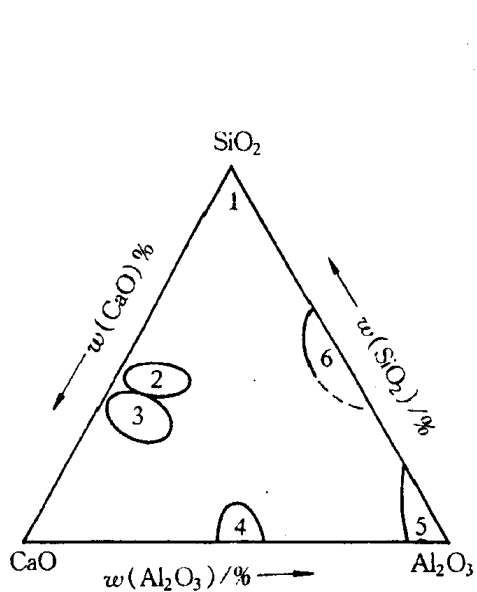


图 8.42 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图

1—石英玻璃 2—炉渣 3—水泥 4—低硅粘土
5—高铝耐火材料 6—耐火材料

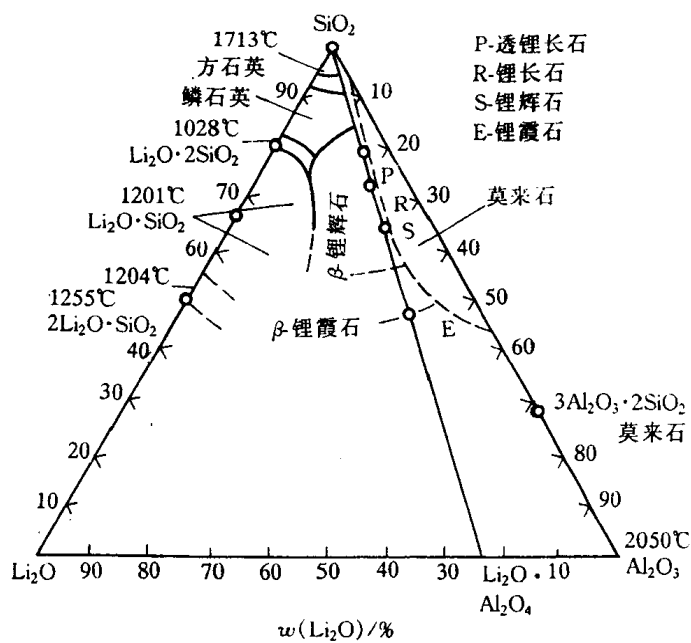


图 8.43 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图

8.9 三元相图小结

三元相图与二元相图相比,由于增加了一个成分变量,即成分变量是两个,从而使相图形状变得更加复杂。

根据相律,在不同状态下,三元系的平衡相数可以从单相至四相。三元系中的相平衡和相区特征归纳如下。

1. 单相状态

当三元系处于单相状态时,根据吉布斯相律可算得其自由度数为 $f = 4 - 1 = 3$,它包括一个温度变量和两个相成分的独立变量。在二元相图中,自由度为 3 的单相区占据了一定的温度和成分范围,在这个范围内温度和成分可以独立变化,彼此间不存在相互制约的关系。它的截面可以是各种形状的平面图形。

2. 两相平衡

三元系中两相平衡区的自由度为 2,说明除了温度之外,在共存两相的组成方面还有一个独立变量,即其中某一相的某一个组元的含量是独立可变的,而这一相中另两种组元的含量,以及第二相的成分都随之被确定,不能独立变化。在二元系中,一定温度下的两个平衡相之间存在着共轭关系。无论在垂直截面还是水平截面中,都由一对曲线作为它与两个单相区之间的界线。

两相区与三相区的界面是由不同温度下两个平衡相的共轭线组成,因此在水平截面中,两相区以直线与三相区隔开,这条直线就是该温度下的一条共轭线。

3. 三相平衡

三相平衡时系统的自由度为 1,即温度和各相成分只有一个是可以独立变化的。这时系统称单变量系,三相平衡的转变称为单变量系转变。

三元系中三相平衡的转变有:

(1) 共晶型转变 $I \rightleftharpoons II + III$, 包括

共晶转变 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$

共析转变 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$

偏晶转变 $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$

熔晶转变 $\gamma \rightleftharpoons L + \alpha$

(2) 包晶型转变 $I + II \rightleftharpoons III$, 包括

包晶转变 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$

包析转变 $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \beta$

合晶转变 $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$

在空间模型中,随着温度的变化三个平衡相的成分点形成三条空间曲线,称为单变量线。每两条单变量线中间是一个空间曲面,三条单变量线构成一个空间不规则三棱柱体,其棱边与单相区连接,其柱面与两相区接壤。这个三棱柱体可以开始或终止于二元系的三相平衡线,也可以开始或终止于四相平衡的水平面。如图 8.12 和图 8.17 中包含液相的三相区都起始于二

元系的三相平衡线而终止于四相平面。

任何三相空间的水平截面都是一个共轭三角形,顶点触及单相区,连接两个顶点的共轭线就是三相区和两相区的相区边界线。三角空间的垂直截面一般都是一个曲边三角形。

以合金冷却时发生的转变为例,无论发生何种三相平衡转变,三相空间中反应相单变量线的位置都比生成相单变量线的位置要高,因此其共轭三角形的移动都是以反应相的成分点为前导的,在垂直截面中则应该是反应相的相区在三相处的上方,生成相的相区在三相区的下方。具体来说,对共晶型转变($L \rightarrow \alpha + \beta$),因为反应相是一相,所以共轭三角形的移动以一个顶点领先,如图 8.44(a)所示。共晶转变时三相成分的变化轨迹为从液相成分作切线和 $\alpha\beta$ 边相交,三相区的垂直截面则是顶点朝上的曲边三角形(见图 8.14 和图 8.22);对于包晶型转变($L + \beta \rightarrow \alpha$),因为反应相是两相,生成相是一相,所以共轭三角形的移动是以一条边领先,如图 8.44(b)所示。包晶转变时的三相浓度的变化轨迹为从液相成分作切线只和 $\alpha\beta$ 线的延长线相交,而从 α 相成分作切线则和 $L\beta$ 边相交,三相区的垂直截面则是底边朝上的曲边三角形(见图 8.25(b))。

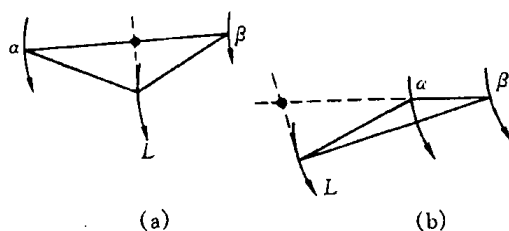


图 8.44 共晶三角形移动规律(a)
和包晶三角形移动规律(b)

4. 四相平衡

根据相律,三元系四相平衡的自由度为零,即平衡温度和平衡相的成分都是固定的。

三元系中四相平衡转变大致可分为三类:

(1) 共晶型转变 $I \rightleftharpoons II + III + IV$, 包括

共晶转变 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$

共析转变 $\delta \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$

(2) 包共晶型转变 $I + II \rightleftharpoons III + IV$, 包括

包共晶转变 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$

包共析转变 $\delta + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$

(3) 包晶型转变 $I + II + III \rightleftharpoons IV$, 包括

包晶转变 $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

包析转变 $\delta + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

四相平衡区在三元相图中是一个水平面,在垂直截面中是一条水平线。

四相平面以 4 个平衡相的成分点分别与 4 个单相区相连;以 2 个平衡相的共轭线与两相区为界,共与 6 个两相区相邻;同时又与 4 个三相区以相界面相隔。各种类型四相转变平面与周围相区的空间结构关系如图 8.45 所示。

各种类型四相平面的空间结构各不相同,这就是说在四相转变前后合金系中可能存在的三相平衡是不一样的,同时各种单变量线的空间走向也不相同。因此,只要根据四相转变前后的三相空间,或者根据单变量线的走向,就可以判断四相平衡转变的类型。表 8.4 中列出了各种四相平衡转变的特点(单变量线投影以液相面交线为例)。

最后还需说明的是本章讨论的是三元系相图,但实际上有不少材料的组元数目会超过 3 个,如果组元数增加到 4 个、5 个甚至更多个,就不可能用空间模型来直接表示它们的相组成

随温度和成分的变化规律。通常可把系统的某些组元的含量固定,使其成分只剩一个顶多两个自变量,利用实验或计算的方法,绘制出由温度轴和成分轴为坐标的二维或三维图形,其分析和使用方法,与前面讨论的二元和三元相图相似。我们称这样的相图为伪二元或伪三元相图。

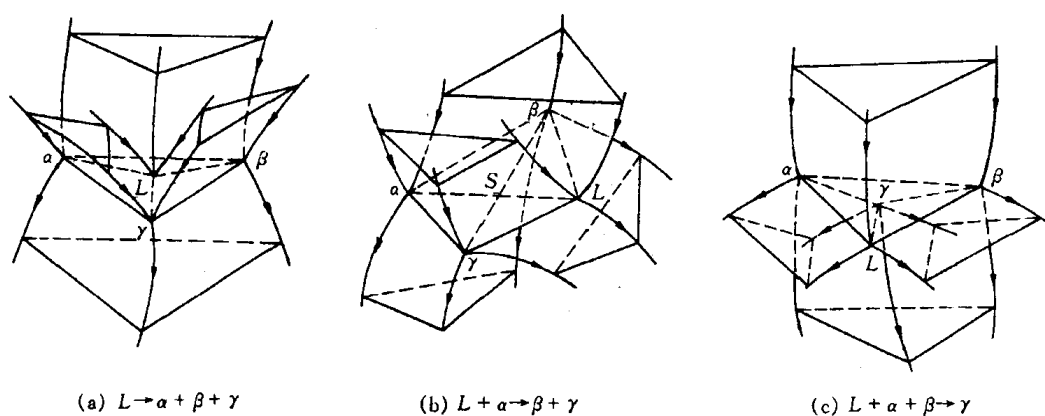


图 8.45 3 种四相平衡区的空间结构

表 8.4 三元系中的四相平衡转变

转变类型	$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$	$L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
转变前的三相平衡			
四相平衡			
转变后的三相平衡			
液相面交线的投影			

第9章 材料的亚稳态

材料的稳定状态是指其体系自由能最低时的平衡状态,通常相图中所显示的即是稳定的平衡状态。但由于种种因素,材料会以高于平衡态时自由能的状态存在,处于一种非平衡的亚稳态。同一化学成分的材料,其亚稳态时的性能不同于平衡态时的性能,而且亚稳态可因形成条件的不同而呈多种形式,它们所表现的性能迥异,在很多情况下,亚稳态材料的某些性能会优于其处于平衡态时的性能,甚至出现特殊的性能。因此,对材料亚稳态的研究不仅有理论上的意义,更具有重要的实用价值。

材料在平衡条件下只以一种状态存在,而非平衡的亚稳态则可出现多种形式,大致有以下几种类型:

(1) 细晶组织。当组织细小时,界面增多,自由能升高,故为亚稳状态。其中突出的例子是超细的纳米晶组织,其晶界体积可占材料总体积的 50% 以上;

(2) 高密度晶体缺陷的存在。晶体缺陷使原子偏离平衡位置,晶体结构排列的规则性下降,故体系自由能增高。另外,对于有序合金,当其有序度下降,甚至呈无序状态(化学无序)时,也使自由能升高;

(3) 形成过饱和固溶体。即溶质原子在固溶体中的浓度超过平衡浓度,甚至在平衡状态是互不溶解的组元发生了相互溶解;

(4) 发生非平衡转变,生成具有与原先不同结构的亚稳新相,例如钢及合金中的马氏体、贝氏体,以及合金中的准晶态相等;

(5) 由晶态转变为非晶态,由结构有序变为结构无序,自由能增高。

为什么非平衡的亚稳态能够存在? 这可从图 9.1 所表示的自由能变化来解释之。图中 a 点是自由能最高的不稳定状态; d 点是自由能最低的位置,此时体系处于稳定状态; b 点位于它们之间的另一低谷,如果要进入到自由能最低的 d 状态,需要越过能峰 c ,在没有进一步的驱动力的情况下,体系就可能处于 b 这种亚稳状态,故从热力学上说明了亚稳态是可以存在的。

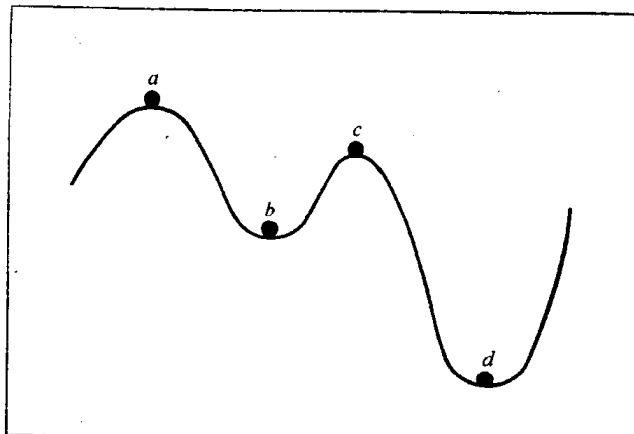


图 9.1 材料自由能随状态的变化示意图

9.1 纳米晶材料

霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式指出了多晶体材料的强度与其晶粒尺寸之间的关系,晶粒越细小则强度越高。但通常的材料制备方法至多只能获得细小到微米级的晶粒,霍尔-佩奇公式的验证也只是到此范围。如果晶粒更为微小时,材料的性能将如何变化? 由于当时尚不能

制得这种超细晶材料,是一个留待解决的问题。自 20 世纪 80 年代以来,随着材料制备新技术的发展,人们开始研制出晶粒尺寸为纳米(nm)级的材料,并发现这类材料不仅强度更高(但不符合霍尔-佩奇公式),其结构和各种性能都具有特殊性,引起了极大的兴趣和关注。纳米晶材料(或称纳米结构材料)已成为国际上发展新材料领域中的一个重要内容,并在材料科学和凝聚态物理学科中引出了新的研究方向——纳米材料学。

9.1.1 纳米晶材料的结构

纳米晶材料(纳米结构材料)的概念最早是由 H. Gleiter 提出的,这类固体是由(至少在一个方向上)尺寸为几个纳米的结构单元(主要是晶体)所构成。图 9.2 表示纳米晶材料的二维硬球模型,不同取向的纳米尺度小晶粒由晶界联结在一起,由于晶粒极微小,晶界所占的比例就相应地增大。若晶粒尺寸为 5~10nm,按三维空间计算,晶界将占到 50% 体积,即有约 50% 原子位于排列不规则的晶界处,其原子密度及配位数远远偏离了完整晶体结构。因此纳米晶材料是一种非平衡态的结构,其中存在大量的晶体缺陷。此外,如果材料中存在杂质原子或溶质原子,则因这些原子的偏聚作用使晶界区域的化学成分也不同于晶内成分。由于结构上和化学上偏离正常多晶结构,所表现的各种性能也明显不同于通常的多晶体材料。

人们曾对双晶体的晶界应用高分辨电子显微分析、广角 X 射线或中子衍射分析,以及计算机结构模拟等多种方法,测得双晶体晶界的相对密度是晶体密度的 75%~90%,而纳米晶材料的晶界结构不同于双晶体晶界,当晶粒尺寸为几个纳米时,其晶界的边长会短于晶界层厚度,故晶界处原子排列显著地改变。图 9.3 所示为应用正电子湮没技术测定的平均正电子寿命与晶粒尺寸的关系,可见随着晶粒尺寸的减小,寿命增加。这表示晶界中自由体积增加。一些研究表明,纳米晶材料不仅由其化学成分和晶粒尺寸来表征,还与材料的化学键类型、杂质情况、制备方法等因素有关,即使是同一成分、同样尺寸晶粒的材料,其晶界区域的原子排列还会因上述因素而明显地变化,其性能也相应地改变,图 9.2 所示只是一个被简单化了的结构模型。

纳米材料也可由非晶物质组成,例如:半晶态高分子聚合物是由厚度为纳米级的晶态层和非晶态层相间地构成的(见图 9.4),故是二维层状纳米结构材料。又如纳米玻璃的组成相均为非晶态,它是由纳米尺度的玻璃珠和界面层所组成,如图 9.5 所示。由不同化学成分物相所

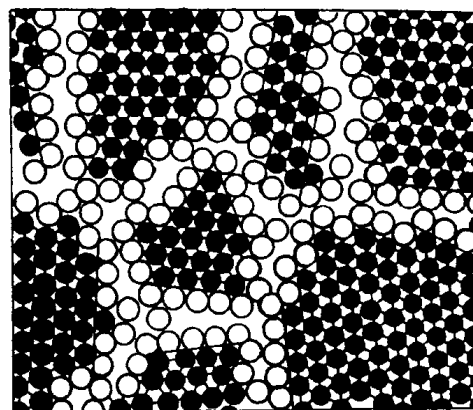


图 9.2 纳米晶材料的二维模型
黑球代表晶内原子;白球为界面处原子

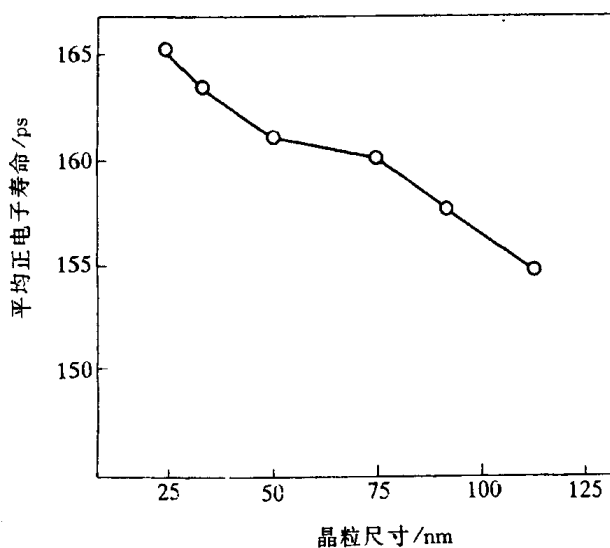


图 9.3 纳米晶 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 的晶粒大小与
平均正电子寿命的关系

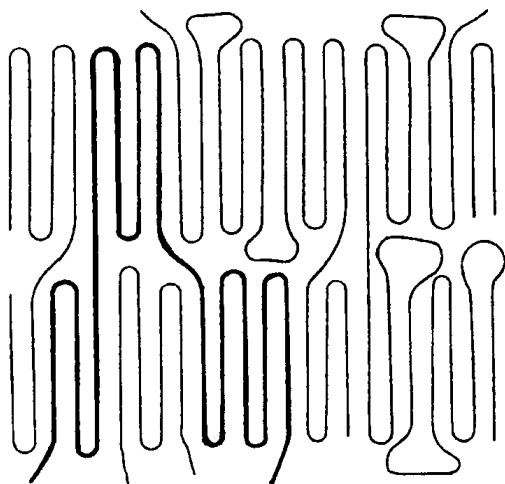


图 9.4 半晶态高分子聚合物结构示意图
粗黑线表示属于相邻晶体间的一个分子键

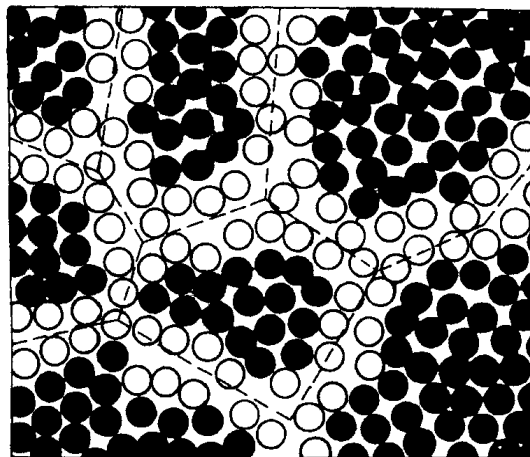


图 9.5 纳米玻璃的结构示意图
黑球为玻璃珠中的原子;白球为界面层原子

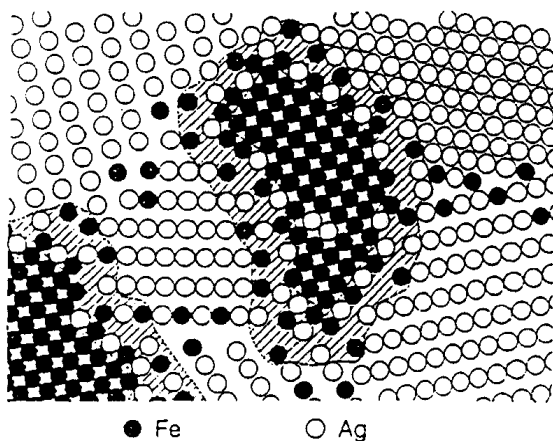


图 9.6 纳米晶 Ag-Fe 合金的构造示意图
黑球为 Fe 原子;白球为 Ag 原子

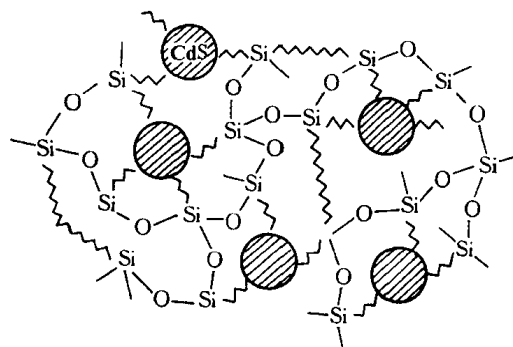


图 9.7 CdS 嵌在 SiO_2 非晶基体中的
纳米复合材料结构

组成的纳米晶材料,通常称为纳米复合材料。图 9.6 表示 Ag-Fe 纳米复合材料的构造,从 Ag-Fe 二元相图可知,Ag 和 Fe 在液态和固态均不互溶,但在 Ag-Fe 纳米结构中却出现一定的固溶度,形成 Fe 原子在 Ag 中的固溶体和 Ag 原子在 Fe 中的固溶体,溶质原子多数分布在界面地区及界面附近。除了所举的 Ag-Fe 系例子之外,其他互不固溶的体系构成的纳米复合材料中也出现类似的情况。这种亚稳态的纳米晶固溶体可在高能球磨等制备纳米晶的过程中形成,称为机械化学反应。另一类纳米复合材料是由化学成分不相同的超细晶和非晶组成的,其例子是纳米级的金属或半导体微粒(如 Ag, CdS 或 CdSe)嵌在非晶的介电质基体中(如 SiO_2),构成如图 9.7 的结构。第三类纳米复合材料是由掺杂的晶界所组成,如果掺杂原子甚少,不足以构成一原子层,则它们将占于界面区的低能位置上,如图 9.8(a)中的 Bi 原子在纳米晶 Cu 的晶界中,每三个 Cu 原子包围一个 Bi 原子。如果掺杂原子的浓度较高,它们组成掺杂层于界面区域,如图 9.8(b)为纳米尺寸的 W 微细晶粒被 Ga 原子层所隔开。显然,晶界掺杂层原子排列是不规则的,形成这类晶界的原因可能与应力诱导下溶质原子在晶界地区再分布有关,这样的再分

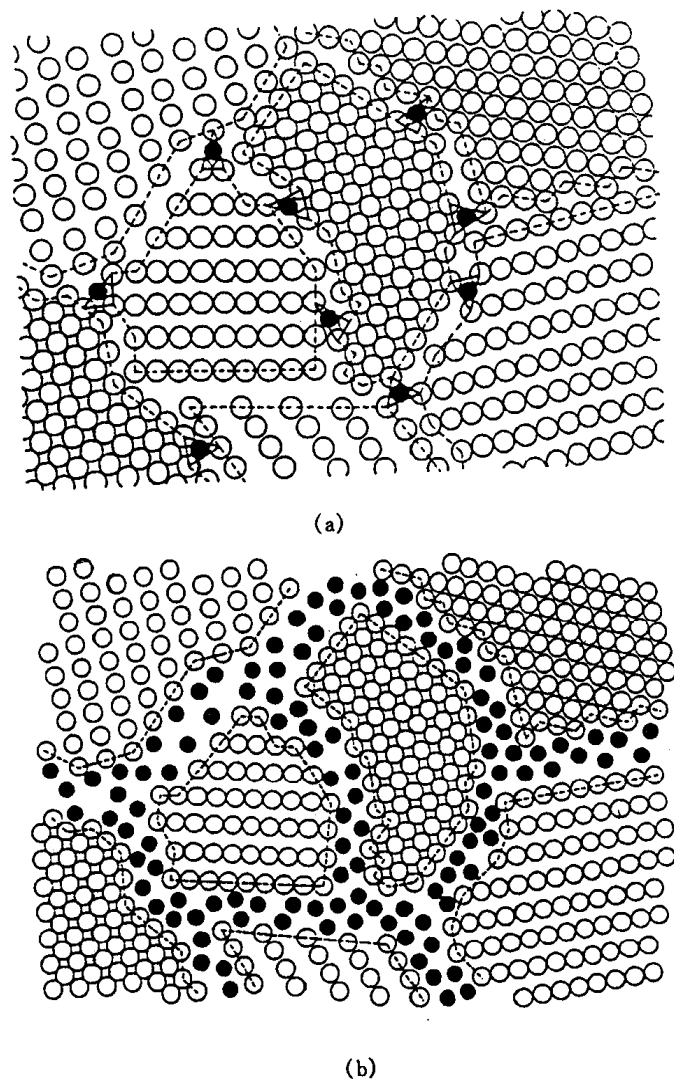


图 9.8 掺杂晶界的纳米复合材料结构示意图

(a) Bi(黑球)于纳米晶 Cu 中 (b) Ga(黑球)于纳米晶 W 中

布使晶界附近应力场储存能下降。掺杂晶界的形成可阻碍晶粒长大,有利于纳米晶的稳定性。

9.1.2 纳米晶材料的性能

纳米结构材料因其超细的晶体尺寸(与电子波长、平均自由程等为同一数量级)和高体积分数的晶界(高密度缺陷)而呈现特殊的物理、化学和力学性能。表 9.1 所列的一些纳米晶材料与通常多晶体或非晶态时的性能比较,明显地反映了其变化特点。

表 9.1 纳米晶金属与通常多晶或非晶态的性能

性能	单位	金属	多晶	非晶态	纳米晶
热膨胀系数	10^{-6}K^{-1}	Cu	16	18	31
比热容(295K)	$\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$	Pd	0.24	—	0.37
密度	g/cm^3	Fe	7.9	7.5	6

性能	单位	金属	多晶	非晶态	纳米晶
弹性模量	GPa	Pd	123	—	88
剪切模量	GPa	Pd	43	—	32
断裂强度	MPa	Fe-1.8% C	700	—	8000
屈服强度	MPa	Cu	83	—	185
饱和磁化强度(4K)	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{Tm}^3/\text{kg}$	Fe	222	215	130
磁化率	$4\pi \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$	Sb	-1	-0.03	20
超导临界温度	K	Al	1.2	—	3.2
扩散激活能	eV	Ag 于 Cu 中	2.0	—	0.39
		Cu 自扩散	2.04	—	0.64
德拜温度	K	Fe	467	—	3

纳米晶材料的力学性能远高于其通常多晶状态,表 9.1 中所举的高碳铁(质量分数 $w(\text{C})=1.8\%$)就是一个突出的例子,其断裂强度由通常的 700MPa 提高到 8000MPa,增加达 1140%。但一些实验结果表明霍尔-佩奇公式的强度与晶粒尺寸关系并不延续到纳米晶材料,这是因为霍尔-佩奇公式是根据位错塞积的强化作用而导出的,当晶粒尺寸为纳米级时,晶粒中可存在的位错极少,甚至只有一个,故霍尔-佩奇公式就不适用了;此外,纳米晶材料的晶界区域在应力作用下会发生弛豫过程而使材料强度下降;再者,强度的提高不能超过晶体的理论强度,晶粒变细使强度提高应受此限制。图 9.9 是纳米晶铜(25nm)的应力-应变曲线与通常多晶 Cu(50 μm)应力-应变曲线的比较,其屈服强度(σ_s)从原先的 83MPa 提高到 185MPa。图 9.10 为弥散分布于 Ni-Al 基体中的 Ni_3Al 纳米微晶对这种纳米复合材料流变应力的影响。图 9.11 显示纳米晶硬质合金 WC-Co 的硬度提高情况,其耐磨性也提高了一个数量级。纳米晶材料不仅具有高的强度和硬度,其塑性韧性也大大改善,例如陶瓷材料通常不具

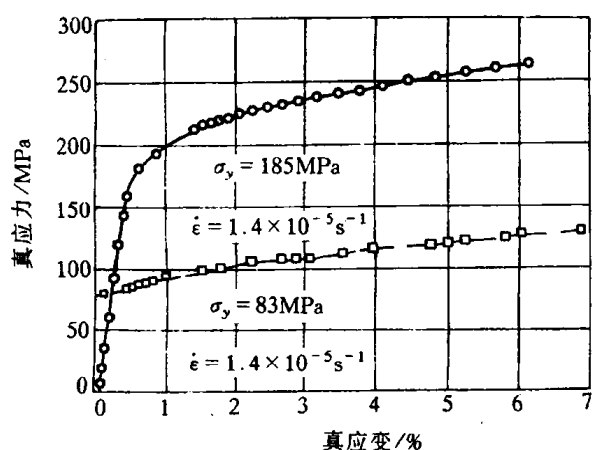


图 9.9 纳米晶铜(○)与通常多晶铜(□)的真应力-真应变曲线

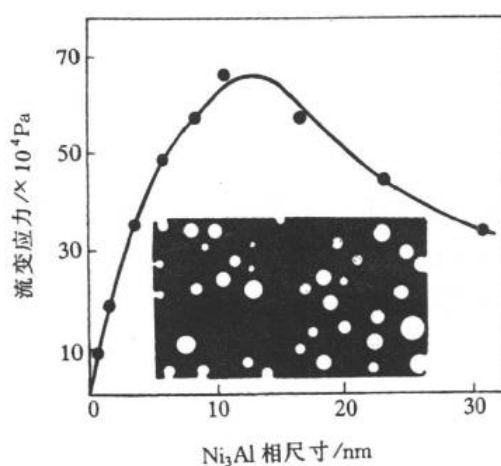


图 9.10 Ni_3Al 析出相尺寸对 Al 的原子数分数为 13% 的 Ni-Al 合金流变应力的影响

有塑性,但纳米 TiO_2 在室温下能塑性变形,在 180°C 时形变量可达 100%。

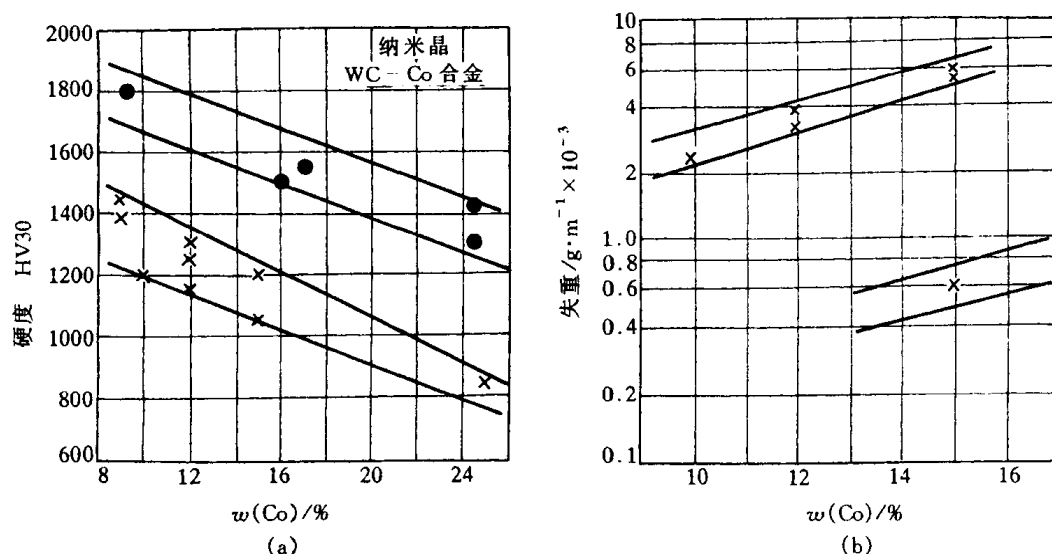


图 9.11 纳米晶与通常的 WC-Co 材料的

(a) 硬度和 (b) 耐磨性比较

×—通常, ●—纳米晶

纳米晶微粒之间能产生量子运输的隧道效应、电荷转移和界面原子耦合等作用,故纳米材料的物理性能也异常于通常材料。纳米晶导电金属的电阻高于多晶材料,因为晶界对电子有散射作用,当晶粒尺寸小于电子平均自由程时,晶界散射作用加强,电阻及电阻温度系数增加。但纳米半导体材料却具有高的电导率,如纳米硅薄膜的室温电导率高于多晶硅 3 个数量级,高于非晶硅达 5 个数量级。纳米晶材料的磁性也不同于通常多晶材料,纳米铁磁材料具有低的饱和磁化强度、高的磁化率和低的矫顽力,例如部分晶化的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 合金中形成 5~20nm 的 Fe-Si(B) 微晶分布于非晶基体上,具有高的起始磁导率 ($\sim 10^5 \text{H/m}$)、低的矫顽力 ($\sim 10^{-2} \text{A/cm}$)、高的磁感应强度 (达 1.7T),其磁性甚至超过最佳性能的坡莫合金,而后的价格却甚为昂贵。纳米材料的其他性能,如超导临界温度和临界电流的提高、特殊的光学性质、触媒催化作用等也是引人注目的。

9.1.3 纳米晶材料的形成

纳米晶材料可由多种途径形成,主要归纳于以下四方面。

(1) 以非晶态(金属玻璃或溶胶)为起始相,使之在晶化过程中形成大量的晶核而生长成为纳米晶材料。

(2) 对起始为通常粗晶的材料,通过强烈地塑性形变(如高能球磨、高速应变、爆炸成形等手段)或造成局域原子迁移(如高能粒子辐照、火花刻蚀等)使之产生高密度缺陷而致自由能升高,转变形成亚稳态纳米晶。

(3) 通过蒸发、溅射等沉积途径,如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、电化学方法等生成纳米微粒然后固化,或在基底材料上形成纳米晶薄膜材料。

(4) 沉淀反应方法,如溶胶-凝胶(sol-gel),热处理时效沉淀法等,析出纳米微粒。

9.2 准晶态

经典的固体理论将固体物质按其原子聚集状态分为晶态和非晶态两种类型。晶体学分析得出:晶体中原子呈有序排列,且具有平移对称性,晶体点阵中各个阵点的周围环境必然完全相同,故晶体结构只能有 1,2,3,4,6 次旋转对称轴,而 5 次及高于 6 次的对称轴不能满足平移对称的条件,均不可能存在于晶体中。近年来由于材料制备技术的发展,出现了不符合晶体的对称条件,但呈一定的周期性有序排列的类似于晶态的固体,1984 年 Shechtman 等首先报道了他们在快冷 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 合金中发现具有 5 次对称轴的结构。于是,一类新的原子聚集状态的固体出现了,这种状态被称为准晶态(quasicrystalline state),此固体称为准晶(qusicrystal)。准晶态的出现引起国际上高度重视,很快就在其他一些合金系中也发现了准晶,除了 5 次对称,还有 8,10,12 次对称轴,在准晶的结构分析和有关理论研究中都有了进展。

9.2.1 准晶的结构

准晶的结构既不同于晶体、也不同于非晶态。图 9.12 是应用高分辨电子显微分析获得的准晶态 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金的原子结构像,可见其原子分布不具有平移对称性,但仍有一定的规则,其 5 次对称性明显可见,且呈长程的取向性有序分布,故可认为是一种准周期性排列。

如何描绘准晶态结构? 由于它不能通过平移操作实现周期性,故不能如晶体那样取一个晶胞来代表其结构。目前较常用的是以拼砌花砖方式的模型来表征准晶结构,其典型例子见图 9.13,表示了 5 次对称的准周期结构。它是由两种单元(花砖)构成:一种是宽的棱方形,其

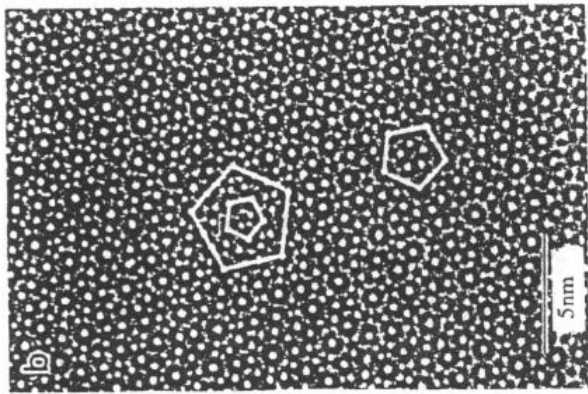


图 9.12 准晶态 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金的高分辨电子显微像

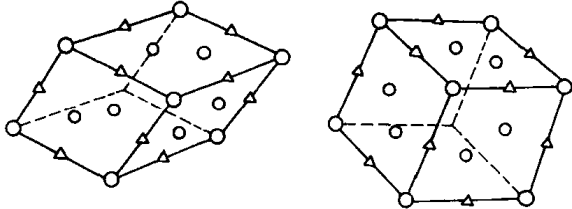
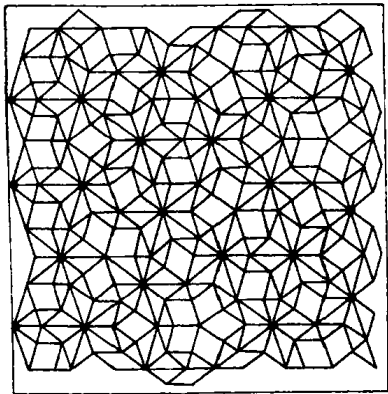
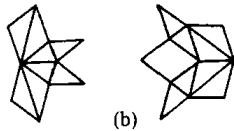


图 9.14 拼砌单元的三维模型



(a)



(b)

图 9.13 (a) 准晶结构的单元拼砌模型和(b)表示缩比单元与原单元的缩比关系

角度为 70° 和 108° ; 另一种是窄的棱方形(角度为 36° 及 144°), 它们的边长均为 a , 其面积之比为 $1.618:1$ (即为黄金分割), 把它们按一定规则使两种单元配合地拼砌成具有周期性和 5 次对称性。图中细线单元为缩比的单元, 缩比单元的边长与原先边长之比亦为 $1:1.618$ 。上述的拼砌模型是二维图形, 可据此作出三维的拼砌单元, 如图 9.14 所示, 可认为它们是构成准晶(二十面体对称的准晶相)的准点阵。

准晶结构有多种形式, 就目前所知可分成下列几种类型:

a. 一维准晶 这类准晶在一个方向是准周期性而其他两个方向是周期性的, 例如 Al-Cu 系 ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ 等), Al-Ni 系 ($\text{Al}_{80}\text{Ni}_{14}\text{Si}_6$), Al-Pd 系 ($\text{Al}_{75}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{15}$) 的准晶相, 它们具有 CsCl 型的基本结构而在 $[111]$ 方向呈准周期的结构。这类准晶相常发生于二十面体相或十面体相与结晶相之间发生相互转变的中间状态, 故属亚稳状态。但在 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ 的充分退火样品中也发现一维准晶相, 此时应属稳定态了, 它沿着 10 次对称轴呈六层地周期性、而垂直于此轴则呈八层周期。

b. 二维准晶 它们是由准周期有序的原子层周期地堆垛而构成的, 是将准晶态和晶态的结构特征结合在一起。按照它们的对称特点, 可为八边形、十边形或十二边形准晶。八边形准晶相的结构很接近 $\beta\text{-Mn}$ 型结构, 其准周期原子层沿着 8 次对称轴周期地(按恒定的点阵常数

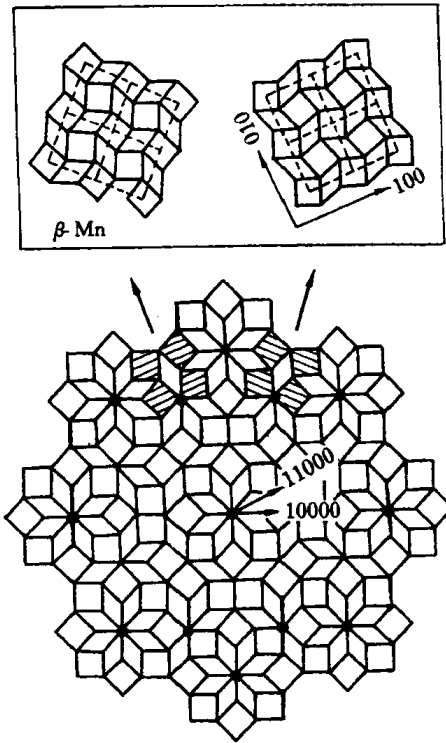


图 9.15 Cr-Ni-Si 八边形准晶结构的拼砌模型
斜线的砌块表示 $\beta\text{-Mn}$ 结构单元

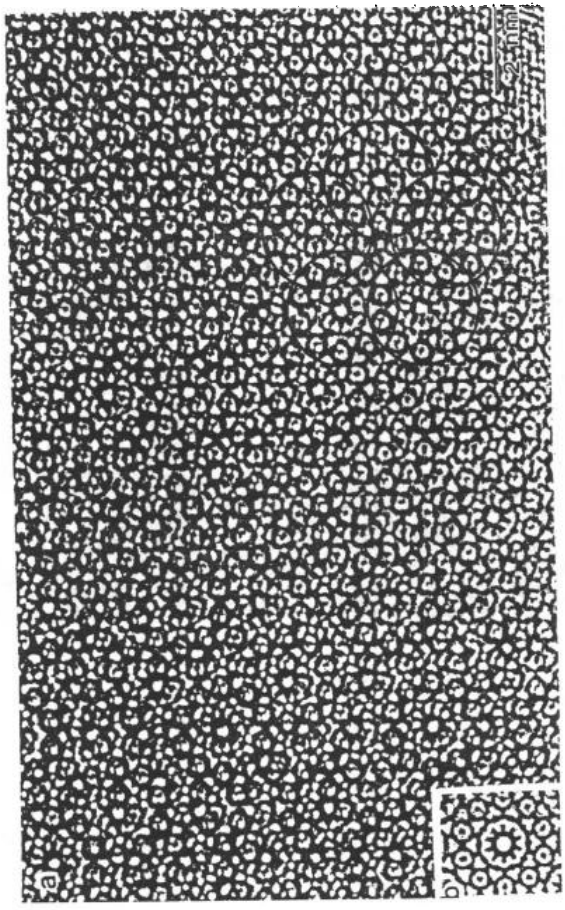


图 9.16 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ 十边形准晶的
高分辨电子显微像
右下角为计算机模拟图像

$a = 0.6315\text{nm}$) 堆垛上去。这类准晶的例子有 $\text{Ni}_{10}\text{SiV}_{15}$, $\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$, Mn_4Si , $\text{Al}_3\text{Mn}_{82}\text{Si}_{15}$, Fe-Mn-Si 等, 图 9.15 表示根据高分辨电子显微像作出的 Cr-Ni-Si 八边形准晶相的结构拼砌模型。十边形准晶已在很多合金中发现, 它们的结构是沿着 10 次轴周期地堆垛, 其平移周期可为 0.4nm (如 $\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$, $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Rh}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Fe}_5\text{Ni}_{24}$, Al_4Ni , $\text{Fe}_{32}\text{Nb}_{18}$ 等), 0.8nm (如 $\text{Al}_{10}\text{Co}_4$), 1.2nm (如 Al_4Mn , $\text{Al}_{79}\text{Fe}_{2.6}\text{Mn}_{19.4}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cr}_7\text{Cu}_{20}\text{Fe}_8$ 等), 1.6nm (Al_5Ir , Al_5Pd , Al_5Pt , Al_4Fe , $\text{Al}_{74}\text{Mg}_5\text{Pd}_{21}$, $\text{Al}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{10}$ 等) 等, 这些间距相应于二层、四层、六层、八层等堆垛为一周期。图 9.16 表示 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ 十边形准晶的高分辨电子显微像。十二角形准晶目前发现的还不多, 如 $\text{Cr}_{70.6}\text{Ni}_{29.4}$, Ni_2V_3 , $\text{Ni}_{10}\text{SiV}_{15}$, Ta_xTe , 其结构类似于 $\sigma\text{-CrFe}$ 型, 由六方-三角及三角-正方结构的原子层所堆垛构成。

c. 二十面体准晶 可分为 A 和 B 两类。A 类以含有 54 个原子的二十面体作为结构单元; B 类则以含有 137 个原子的多面体为结构单元; A 类二十面体多数是铝-过渡族元素化合物, 而 B 族极少含有过渡族元素。图 9.17 表示半个由 54 原子构成的二十面体构造。

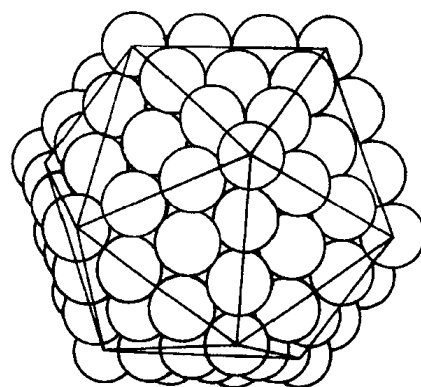


图 9.17 半个由 54 原子构成的二十面体准晶结构单元

9.2.2 准晶的形成

除了少数准晶 (如 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$, $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{15}$, $\text{Al}_{10}\text{Co}_4$ 等) 为稳态相之外, 大多数准晶相均属亚稳态产物, 它们主要通过快冷方法形成, 此外经离子注入混合或气相沉积等途径也能形成准晶。准晶的形成过程包括形核和生长两个过程, 故采用快冷法时其冷速要确当控制, 冷速过慢则不能抑制结晶过程而会形成结晶相; 冷速过大则准晶的形核生长也被抑制而形成非晶态。此外, 其形成条件还与合金成分、晶体结构类型等多种因素有关, 并非所有的合金都能形成准晶, 这方面的规律还有待进一步探索和掌握。

亚稳态的准晶在一定条件下会转变为结晶相, 即平衡相。加热 (退火) 促使准晶的转变, 故准晶转变是热激活过程, 其晶化激活能与原子扩散激活能相近。但稳态准晶相在加热时不发生结晶化转变, 例如 $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ 为二十面体准晶, 在 845°C 长期保温并不转变。

准晶也可能从非晶态转化形成, 例如 Al-Mn 合金经快速凝固形成非晶后, 在一定的加热条件下会转变成准晶, 表明准晶相对于非晶态是热力学较稳定的亚稳态。

9.2.3 准晶的性能

到目前为止, 人们尚难以制成大块的准晶态材料, 最大的也只是几个毫米直径, 故对准晶的研究多集中在其结构方面, 对性能的研究测试甚少报道。但从已获得的准晶都很脆的特点, 作为结构材料使用尚无前景。准晶的特殊结构对其物理性能有明显的影响, 这方面或许有可利用之处, 尚待进一步研究。

准晶的密度低于其晶态时的密度, 这是由于其原子排列的规则性不及晶态严密, 但其密度高于非晶态, 说明其准周期性排列仍是较密集的。准晶的比热容比晶态大, 例如准晶态 Al-Mn 合金的比热容较相同成分的晶态合金高约 13%。准晶合金的电阻率甚高而电阻温度系数则甚小, 其电阻随温度的变化规律也各不相同, 如 $\text{Al}_{90}\text{Mn}_{10}$ 准晶合金在 4K 时电阻率为

$70\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在 300K 时为 $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 故呈正的电阻温度系数; 而 $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ 在 4K 和 300K 时均为 $180\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 未有变化; $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 在 300K 时的电阻率虽高于 4K 时, 但在 40K 时却出现最低值, 其变化很特殊; $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ 则呈负的电阻温度系数, 在 4K 时为 $980\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在 300K 时降为 $880\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。这些现象说明电阻与温度的关系没有一定的规律可循, 因合金成分不同而不同。

总之, 对准晶合金的性能目前还甚少了解, 但对准晶这一新兴领域已引起人们的高度重视, 有关的研究工作正方兴未艾地开展中。

9.3 非晶态材料

本节所讨论的对象着重于常温下其平衡状态应为结晶态, 但由于某些因素的作用而使之呈非晶态的材料, 即是亚稳态的非晶态材料; 对于常温下以非晶态(玻璃态)为稳定状态的材料, 不属本节讨论范围。自从晶体 X 射线衍射现象被发现以来, 固态金属和合金都已确定为结晶体, 但是杜威兹(Duwez)等在 1959~1960 年间用他们独创的快速冷凝方法获得了 Au-Si 和 Au-Ge 系非晶态合金(称为金属玻璃), 引起科学界的轰动; 而陈和包克(Chen and Polk)在 1972 年制成了塑性的铁基非晶条带, 不仅有高的强度和韧性, 更显示了极佳的磁性, 这项发明为非晶合金的工程应用开辟了道路, 一类重要的新型工程材料从此诞生。这些年来, 国际上对非晶态合金的研究从理论到生产应用等各方面都取得了重要的进展, 本节的内容以非晶态合金为主。

9.3.1 非晶态的形成

非晶态可由气相、液相快冷形成, 也可在固态直接形成(如离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、电化学或化学沉积、固相反应等)。

液相在冷却过程中发生结晶或进入玻璃态(非晶态)时, 一些性质的变化如图 9.18 所示。随着温度的降低, 可分为 A, B, C 三个状态的温度范围: 在 A 范围, 液相是平衡相; 当温度降至 T_f 以下进入 B 范围时, 液相处于过冷状态而发生结晶, T_f 是平衡凝固温度; 如冷速很大使形核生长来不及进行而温度已冷至 T_g 以下的 C 范围时, 液相的粘度大大增加, 原子迁移难以进行, 处于“冻结”状态, 故结晶过程被抑制而进入玻璃态, T_g 是玻璃化温度, 它不是一个热力学确定的温度, 而是决定于动力学因素的, 因此 T_g 不是固定不变的, 冷速大时为 T_{g1} , 如冷速减低(仍在抑制结晶的冷速范围), 则 T_{g1} 就降低至 T_{g2} (见图)。玻璃态的自由能高于晶态, 故处于亚稳状态。从图 9.18 还可看到, 液相结晶时

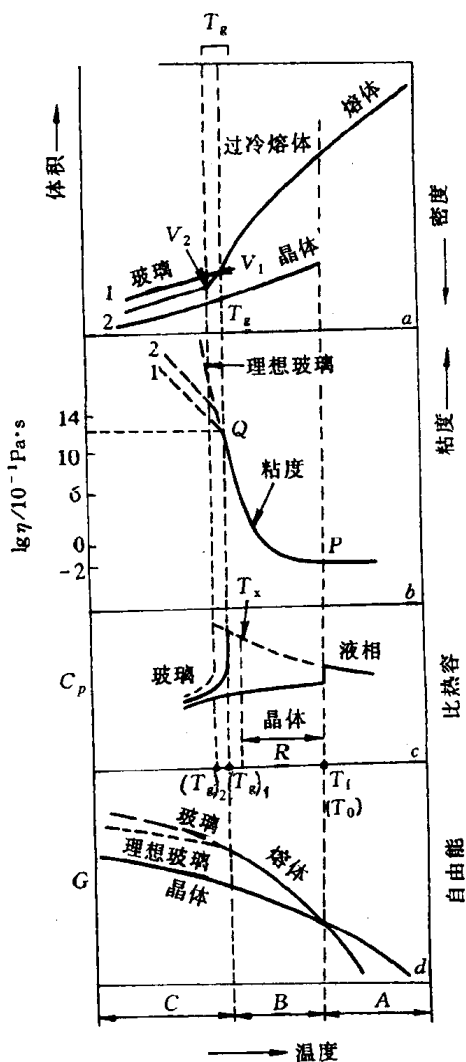


图 9.18 不同状态时材料性能的变化

体积(密度)突度,而玻璃化时不出现突变;但比定压热容 C_p 在玻璃化时却明显地大于结晶时 C_p 变化。按 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, 对液相和固相时的 C_p 分别在 T_f 及 T_g 温度区间积分,可知玻璃态在 T_g 的结晶潜热显著低于 T_f 时的熔化潜热,因此,形成非晶时液相高的比热容是与其冷却过程熵的下降(即大的熵变 ΔS_m)直接相关的($\Delta H_m = T_m \Delta S_m$)。

合金由液相转变为非晶态(金属玻璃)的能力,既决定于冷却速度也决定于合金成分。能够抑制结晶过程实现非晶化的最小冷速称为临界冷速(R_c),对纯金属如 Ag,Cu,Ni,Pb 的结晶形核条件的理论计算得出,最小冷却速度要达到 $10^{12} \sim 10^{13} \text{K/s}$ 时才能获得非晶,这在目前的熔体急冷方法尚难做到,故纯金属采用熔体急冷还不能形成非晶态;而某些合金熔液的临界冷速就较低,一般在 10^7K/s 以下,采用现有的急冷方法能获得非晶态。除了冷速之外,合金熔液形成非晶与否还与其成分有关,不同的合金系形成非晶能力不同,同一合金系中通常只是在某一成分范围内能够形成非晶(当然,这成分范围与采用的急冷方法和冷速有关),表 9.2 列举了实验测得的一些合金成分范围,这是在一定的实验条件下测得的,仅供参考。从图 9.19 所举的几个合金系相图为例可以发现,非晶的成分范围往往是在共晶成分附近,即凝固温度较低、液相粘度较高的情况;此外,此合金系通常存在着金属间化合物。

表 9.2 合金系中形成非晶的成分范围举例

合金系($A_{1-x}B_x$)	Fe-B	P-Si	Ni-B	Pt-Sb	Ti-Si
非晶范围(原子数分数 $x/\%$)	12~25	14~22	17~18.5 31~41	34~36.5	15~20
Nb-Ni	Cu-Zr	Ni-Zr	Fe-Zr	Ta-Ni	Al-La
40~70	25~60	10~12 33~80	9,72, 76	40~70	10,50~80
La-Ge	La-Au	Gd-Fe	Mg-Zn	Ca-Al	U-Co
17~22	18~26	32~50	25~32	12.5~47.5	24~40

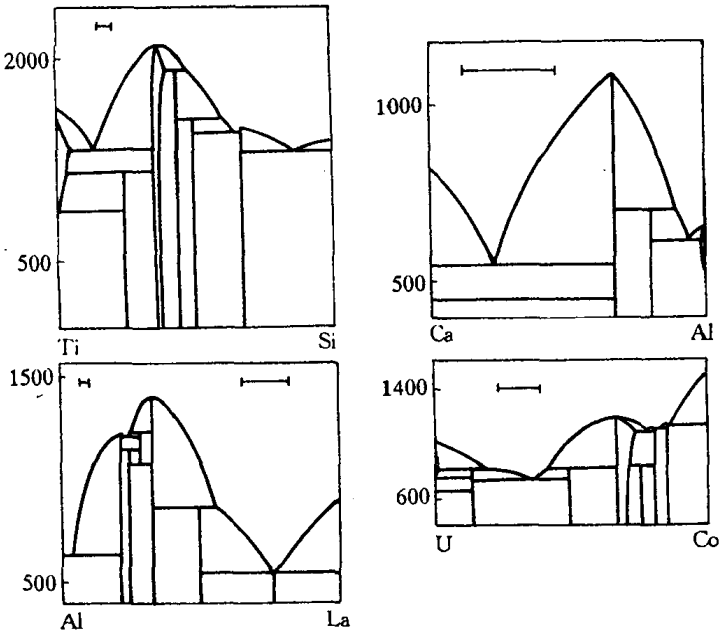


图 9.19 形成非晶态的合金系的平衡相图
上侧线段所标为形成非晶范围

合金成分与形成非晶能力的关系是一个十分复杂的问题,目前还未能得出较全面的规律,已了解的因素主要有:熔体的组成原子之间必须有较大的原子半径差异,至少 $\sim 15\%$;组元的原子体积之差的影响可用 $x_B^{\min}(V_B - V_A) \approx 0.1$ 表示之, x_B^{\min} 是形成非晶时B组元的最小原子数分数, V_A 或 V_B 是组元A或B的原子体积;临界冷速 R_C 与 T_g/T_f 比值有关(T_g 是玻璃化温度, T_f 是平衡凝固温度),此比值越高,则 R_C 越小,非晶态越容易形成,如图9.20所示;至于组元原子之间的键合、电子结构等性质的影响正如前面所指出的那样,可形成非晶的合金成分通常存在金属间化合物,这表明原子间键合较强并有特定指向的情况下,被急冷的熔体在动力学上有利于形成非晶相。

除了从熔体急冷可获得非晶态之外,晶体材料在高能辐照或机械驱动(如高能球磨、高速冲击等剧烈形变方式)等作用下也会发生非晶化转变,即从原先的有序结构转变为无序结构(对于化学有序的合金还包括转为化学无序状态),这类转变都归因于晶体中产生大量缺陷使其自由能升高,促使发生非晶化。现以高能球磨导致的非晶化为例来分析之。

对纯组元元素粉按比例混和后直接进行高能球磨形成的非晶合金是“机械合金化”(mechanical alloying, 简称为MA)的产物;而对晶态合金粉末经高球磨后转变为非晶态则属机械研磨(mechanical milling, 简称为MM)的产物。

机械合金化形成非晶态需满足热力学和动力学两方面的条件。热力学条件是两组元具有负的混合焓,这样就使非晶态合金的自由能低于两组元晶态混合物的自由能;动力学条件则因机械合金化过程是藉固相扩散来进行的,故要求该系统为不对称的扩散偶;组元原子在对方晶格中有较高的扩散速率,才能通过固溶进一步发生非晶化,图9.21中化合物 A_mB_n 的自由能虽低于同样成分的非晶合金,但由于动力学原因而被抑制;而且,球磨过程导致的缺陷也在热力学和动力学两方面为非晶化提供了条件。

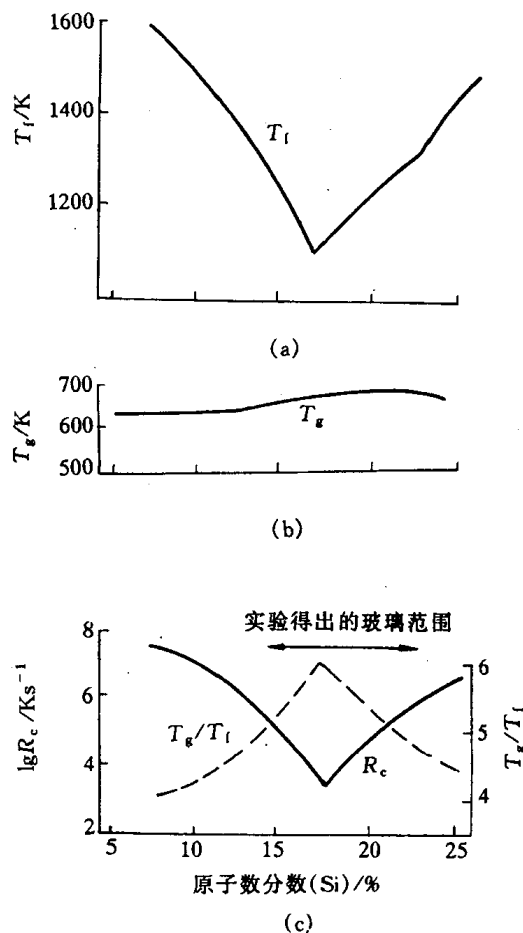


图9.20 Pd-Si固溶体的 R_c 与 T_g , T_f 之间的关系

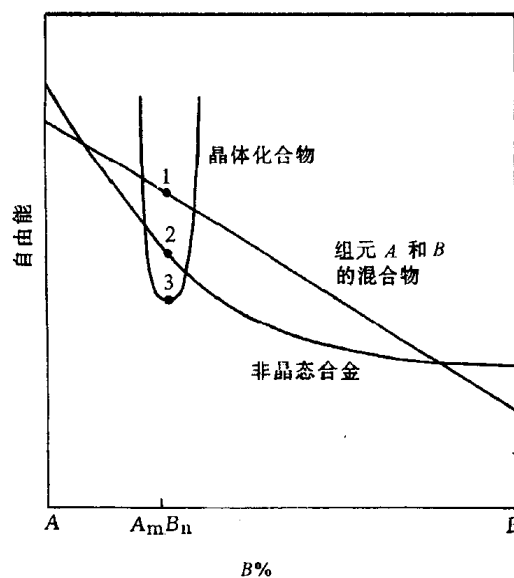


图9.21 具有负混合焓的A-B两元素在不同状态下的自由能随成分变化曲线示意图

但是,有些具有正混合焓的合金系也能通过机械合金化形成非晶态。其自由能与成分变化的曲线如图 9.22 所示,非晶态的自由能不仅高于 A, B 组元晶态混合自由能,也高于不同晶体结构的固溶体(α_1, α_2)的自由能,因此不存在向非晶态转变的化学驱动力。但对某些原子半径相差较大的合金系,机械合金化过程中由于动力学条件的限制而难以形成金属间化合物,经高能球磨的 A, B 两元素的晶粒不断细化至纳米级,除了晶粒内部形成大量缺陷之外, A, B 原子在对方晶粒边界地区通过扩散而形成复合纳米晶 $A(B)$ 或 $B(A)$ 过饱和固溶体,使其自由能增高而发生非晶转变,这过程随着球磨的进行而不断发展,导致了整体非晶化。

机械研磨与机械合金化不同,其起始状态是晶态合金而不是 A, B 组元,故不需化学驱动力来形成非晶合金,其非晶化的能量条件是: $G_C + \Delta G_D > G_A$, 式中 G_C 为晶态的自由能; G_D 是各种缺陷导致的自由能增量; G_A 则为非晶态的自由能。可见, G_C 是决定因素。 G_C 包含多方面对球磨合金的贡献,主要有:点缺陷、位错、层错等晶体缺陷导致的晶格畸变能;晶粒超细化使晶界体积猛增,界面能升高;有序合金被无序化产生的化学无序能、反位能和反向畴界能。根据计算,晶态化合物与非晶态时的自由能相差通常大于 5kJ/mol (有的高达 20kJ/mol),而位错等晶体缺陷虽因剧烈冷变形而增高,其自由能增加却只有 $1\sim 2\text{kJ/mol}$,有人计算了位错密度高达 10^{14}cm^{-1} 的冷轧 NiTi ,其储能为 2.2kJ/mol ,故 ΔG_D 主要来自晶界能和无序化导致的增量。图 9.23 为 CoZr 的晶界能与晶粒尺寸之间的关系,该合金在非晶态与晶态时的自由能差 ΔG^{a-c} 约为 6kJ/mol 左右,故当晶粒尺寸减小到 $5\sim 8\text{nm}$ 时,由于晶界能所提供的自由能增加已足以驱使 CoZr 发生非晶转变。对有序合金来说,机械研磨导致的无序化是促使非晶化的主要因素,其中反位缺陷(anti-site defect)所引起的无序能可达到相当大的数值。所谓反位缺陷是指 A_xB_{1-x} 有序合金中 A 原子占据了 B 原子的亚点阵位置,而 B 原子则占有 A 原子的亚点阵位置,出现了反位现象。反位无序能可从实验结果估算或理论计算求得,例如 CoZr 反位能约为 $6.8\sim 13.5\text{kJ/mol}$ (按形成焓的 $21\%\sim 37\%$ 估算),可见其对非晶化有较大的作用。

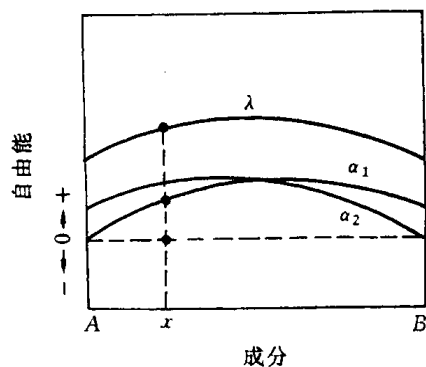


图 9.22 具有正混合焓的 $A-B$ 两元素的成分-自由能变化曲线

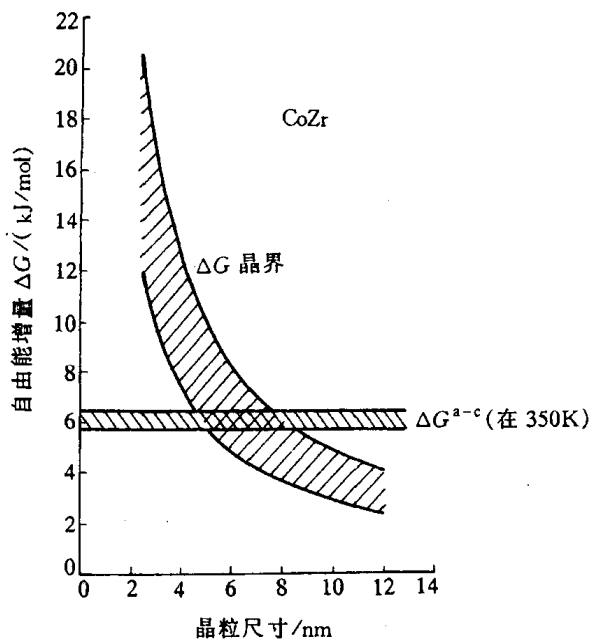


图 9.23 CoZr 合金的晶界能 ΔG^g 与晶粒尺寸的关系

9.3.2 非晶态的结构

非晶结构不同于晶体结构,它既不能取一个晶胞为代表,且其周围环境也是变化的,故测定和描述非晶结构均属难题,只能统计性地表达之。常用的非晶结构分析方法是用 X 射线或中子散射得出的散射强度谱求出其“径向分布函数”, $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$, $G(r)$ 是以任一原子为中心在距离 r 处找到其他原子的几率, $\rho(r)$ 是距离为 r 处单位体积中的原子数目, ρ_0 为整体材料中原子平均密度。但径向分布函数不能区别不同类型的原子,故对合金应分别求得每类原子对的“部分原子对分布函数”,其定义与上述相同,但针对特定的原子对而言,例如二元合金中存在着三类原子对: A-A, B-B 和 A-B, 故需根据 A, B 两种原子的不同散射能力至少进行三次散射实验分别求出部分原子对分布函数。图 9.24 是 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 非晶态合金的散射谱线及三类部分原子对分布函数,即 Ni-Ni 对、Ni-B 对和 B-B 对。径向分布函数的第一个峰表示最近邻原子的间距,而峰所包含的面积给出平均配位数。从图所示的间距可知非晶态中间距与凝聚态的间距相近,其配位数在 11.5~14.5 范围,这些结果表示非晶态合金(金属玻璃)也是密集堆积型固体,与晶体相近。从所得出的部分原子对分布函数可知:在非晶态合金中异类原子的分布也不是完全无序的,如 B-B 最近邻原子对就不存在,故实际上非晶合金仍具有一定

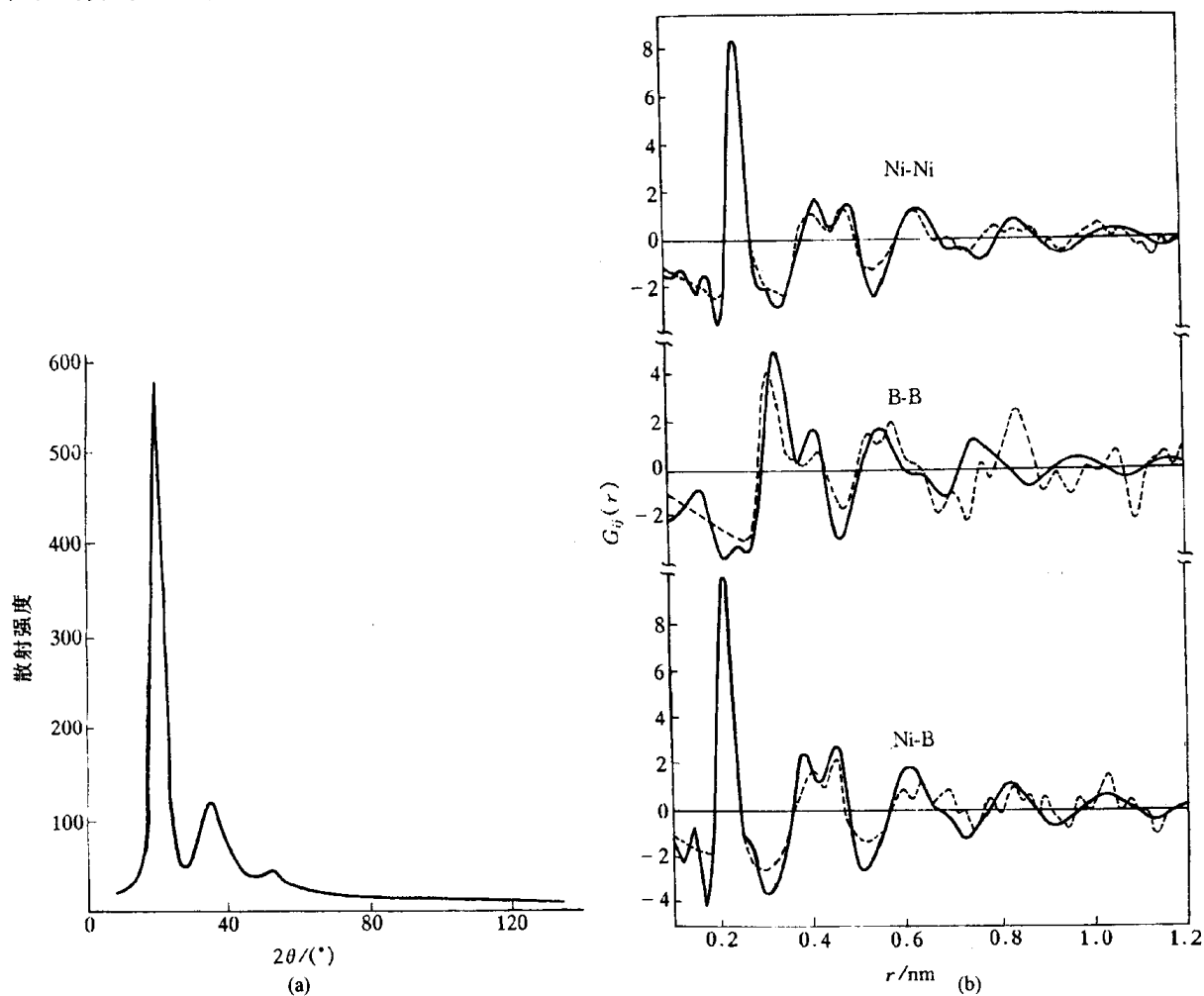


图 9.24 (a)非晶态 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 的 X 射线散射谱及(b)三类“部分原子对分布函数”
(实线为实验结果;虚线为理论计算)

程度的化学序。表 9.3 列出了一些金属 - 类金属型非晶合金的有序参数,可清楚地显示出上述特点。有些人进一步应用计算机模拟来构成非晶态结构模型,并与实验结果相比较以确定其可信度,提出了诸如随机密堆模型、局域配位模型等等,但这些模型都有其局限性,仅适用于某些类型化合物的非晶态,说明非晶结构是甚为复杂多样的,目前对其了解还不深入,有待进一步研究来掌握之。

表 9.3 金属 - 类金属型非晶合金的原子间参数

合金	原子对	\bar{r}/nm	CN
$\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$	P-Co	0.232	8.9 ± 0.6
	Co-Co	0.254	10.0 ± 0.4
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	B-Fe	0.214	8.6
	Fe-Fe	0.257	12.4
Ni_{81}B_9	B-Ni	0.211	8.9
	Ni-Ni	0.252	10.5
$\text{Fe}_{75}\text{P}_{25}$	P-Fe	0.238	8.1
	Fe-Fe	0.261	10.7
$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$	Si-Pd	0.240	9.0 ± 0.9
	Pd-Pd	0.276	11.0 ± 0.7

注: \bar{r} :平均原子间距;CN:配位数

9.3.3 非晶合金的性能

非晶合金的结构不同于晶态合金,在性能上也表现出与晶态有很大的差异。

1. 力学性能

非晶合金的力学性能主要表现为高强度和高断裂韧性。表 9.4 列出一些非晶态合金的屈服强度、弹性模量等性能,并与其他超高强度材料作对比,可见它们已达到或接近这些超高强度材料的水平,但弹性模量较低。非晶合金的强度与组元类型有关,金属 - 类金属型的强度高(如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶),而金属 - 金属型则低一些(如 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶)。非晶合金的塑性较低,在拉伸时小于 1%,但在压缩、弯曲时有较好塑性,压缩塑性可达 40%,非晶合金薄带弯达 180° 也不断裂。非晶合金塑性变形方式与应力大小有关,当拉伸应力接近断裂强度时,其形变极不均匀,沿着最大分切应力以极快速度形成很薄层(10~20nm 厚度)的切变带;在低应力情况下,不形成切变带而是以均匀蠕变方式变形,其蠕变速率很低,测得的总应变量通常小于 1%。当温度升至接近 T_g 时,非合金有可能热加工变形,例如 Fe_{40}

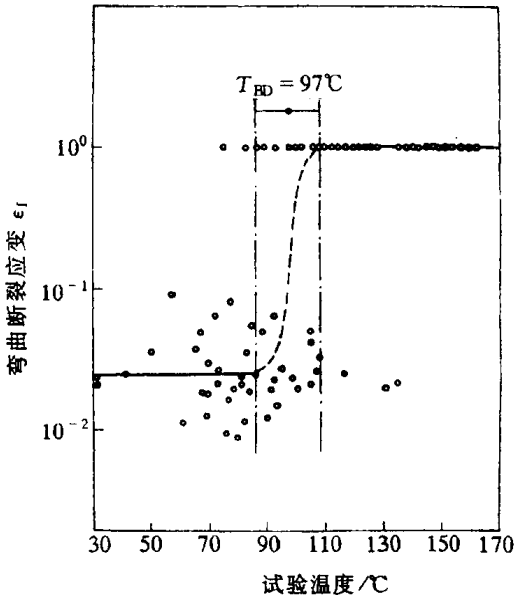


图 9.25 $\text{Fe}_{79.3}\text{Be}_{14.6}\text{Si}_{4.0}\text{C}_{0.3}$ 非晶条带经 350°C , 2h 加热后的弯曲应变量与试验温度的关系

$\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金可热压使应变达 1 的数量级,此时合金呈粘滞性均匀流变。有些非晶合金在远低于晶化温度加热后会出现脆化现象,使原先可在室温弯曲变形的条带变为脆断,这是由于其韧-脆转变温度被提高到室温以上,例如 $\text{Fe}_{79.3}\text{Be}_{16.4}\text{Si}_{4.0}\text{C}_{0.3}$ 非晶合金在 350°C 加热 2h 后,其韧-脆转变温度升到 97°C ,故在室温呈脆性,如图 9.25 所示。

表 9.4 一些非晶合金及超高强度材料的拉伸性能

材 料	屈服强度 /GPa	密度 /(g/cm ³)	弹性模量 /GPa	比强度 /GPa
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶	3.6	7.4	170	0.5
$\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$ 非晶	2.3	4.1	105	0.55
$\text{Ti}_{60}\text{B}_{35}\text{Si}_5$ 非晶	2.5	3.9	110	0.65
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶	1.8	7.3	85	0.25
碳纤维	3.2	1.9	490	1.7
SiC 微晶丝	3.5	2.6	200	1.4
高分子 Kevlar 纤维	2.8	1.5	135	1.9
高碳钢丝	4.1	7.9	210	0.55

2. 物理性能

非晶态合金因其结构呈长程无序,故在物理性能上与晶态合金不同,显示出异常情况。非晶合金一般具有高的电阻率和小的电阻温度系数,有些非晶合金如 Nb-Si, Mo-Si-B, Ti-Ni-Si 等,在低于其临界转变温度可具有超导电性。目前非晶合金最令人注目的是其优良的磁学性能,包括软磁性能和硬磁性能。一些非晶合金很易于磁化,磁矫顽力甚低,且涡流损失少,是极佳的软磁材料,其中代表性的是 Fe-B-Si 合金。此外,使非晶合金部分晶化后可获得 10~20nm 尺度的极细晶粒,因而细化磁畴,产生更好的高频软磁性能。有些非晶合金具有很好的硬磁性能,其磁化强度、剩磁、矫顽力、磁能积都很高,例如 Nd-Fe-B 非晶合金经部分晶化处理后(14~50nm 尺寸晶粒)达到目前永磁合金的最高磁能积值,是重要的永磁材料。

3. 化学性能

许多非晶态合金具有极佳的抗腐蚀性,这是由于其结构的均匀性,不存在晶界、位错、沉淀相,以及在凝固结晶过程产生的成分偏析等能导致局部电化学腐蚀的因素。图 9.26 是 304 不锈钢(多晶)与非晶态 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金在 30°C 的 HCl 溶液中腐蚀速度的比较。可见,304 不锈钢的腐蚀速度明显高于非晶态合金,且随 HCl 浓度的提高而进一步增大,而非晶合金即使在强酸中也是抗蚀的。

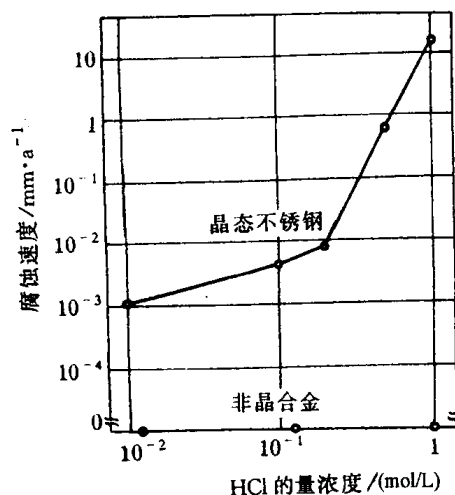


图 9.26 多晶 304 不锈钢和 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶态合金在 30°C HCl 溶液中的腐蚀速度

9.3.4 高分子的玻璃化转变

在早期的研究文献中常把高分子玻璃化转变看作二级相变, T_g 常被称为二级转变点。这是因为二级相变可定义为在转变温度时两相的化学位的一阶偏导数

相等而二阶偏导数不相等,故转变时热容(C_p)、膨胀系数(α)和压缩系数(k)发生不连续变化。在 高分子玻璃化转变时,其 C_p , α 和 k 恰好都发生不连续变化,故被认作二级相变。事实上,实验观察到玻璃化转变温度强烈地依赖于加热冷却速度和测量的方法,是一个松弛过程而不是热力学平衡条件下的二级相变(后者的转变温度仅取决于热力学平衡条件),故玻璃化转变不是热力学相变,而是非平衡条件下的状态转变。

非晶态(无定形)高分子可以按其力学性质区分为玻璃态、高弹态和粘流态三种状态。从图 9.27 可见,高弹态的高分子材料随着温度的降低会发生由高弹态向玻璃态的转变,这个转变称为玻璃化转变。它的转变温度称为玻璃化温度 T_g 。如果高弹态材料温度升高,高分子将发生由高弹态向粘流态的转变,其转变温度称为粘流温度 T_f 。

当玻璃态高分子在 T_g 温度发生转变时,其模量降落达 3 个数量级,使材料从坚硬的固体突然变成柔软的弹性体(见图 9.28),完全改变了材料的使用性能。高分子的其他很多物理性质,如体积(比体积)、热力学性质(比热容、焓)和电磁性质(介电常数和介电损耗、核磁共振吸收谱线宽度等)均有明显的变化。

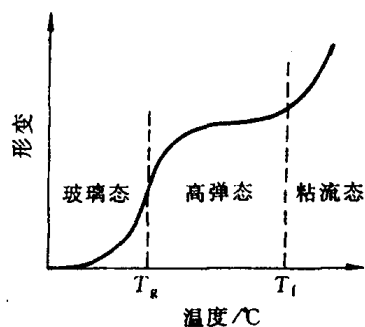


图 9.27 无定形聚合物的温度形变曲线示意图

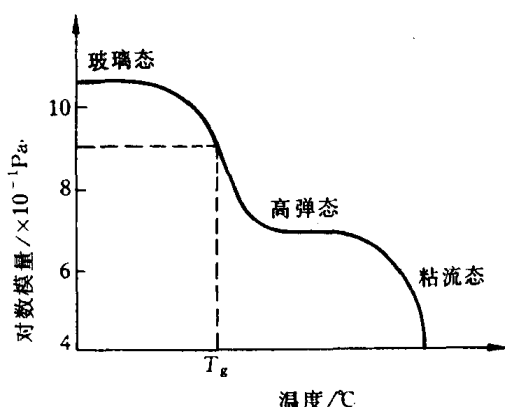


图 9.28 非晶高分子的模量-温度曲线

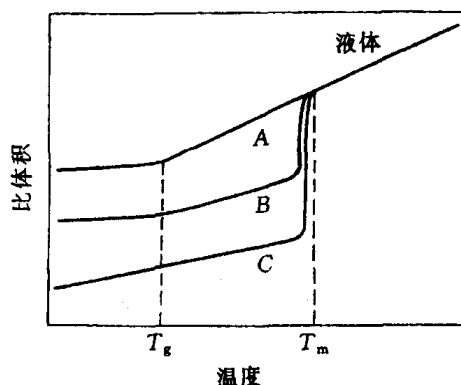


图 9.29 比体积-温度曲线
曲线 A - 完全无定形的高分子;
曲线 B - 半结晶高分子; 曲线 C - 结晶高分子。

作为塑料使用的高分子,当温度升高到玻璃化转变温度以上时,便失去了塑料的性能,变成了橡胶。平时我们所说的塑料和橡胶是按它们的 T_g 是在室温以上还是在室温以下而言的。 T_g 在室温以下的是橡胶, T_g 在室温以上的是塑料。因此从工艺的角度来看, T_g 是非晶态热塑性塑料使用的上限温度,是橡胶使用的下限温度。 T_g 是高分子的特征温度之一,可以作为表征高分子的指标。

图 9.29 是非晶态(A)、部分结晶(B)和晶态高分子(C)材料的比体积与温度之间的关系曲线。习惯上把它们直线的交点作为 T_g 。从图 9.29 可见,由曲线 A 可获得 T_g ;由线 B 既得到 T_g 又得到了 T_m ;而从曲线 C 仅能得到 T_m ,故晶态高分子使用的上限温度是 T_m (熔融温度)。图 9.30 是聚乙酸乙烯酯的比体积-温度曲线,试验结果显示 T_g 具有速率依赖性,快速

冷却得到的 T_g 比缓慢冷却得到的 T_g 来得高。这表明玻璃化转变是一种松弛过程。为了说明这一点,有人做了聚乙酸乙烯酯的比体积-时间等温线,如图 9.31 所示。可见,当温度较低时,需要很长的时间才能达到平衡比体积 $v(\infty)$ 。一般来说,测定 T_g 时所采用的冷却速率所提供的观察时间很短,而冷却至 T_g 时,高分子达到平衡比体积所需的时间极长,可以认为是无限大。因此,在 T_g 测得的比体积是一非平衡值。

对于三维网状高分子,由于分子链间的交联,限制了整链运动。当交联密度较小时,两交联点之间的链长较长,在外力的作用下,它仍能通过单键内旋转改变其构象,所以这类高分子仍能出现明显的玻璃化转变,呈玻璃态和高弹态两种力学状态。随着交联密度的增加,两交联点之间的链长缩短,链段运动越来越困难,高弹形变也就越来越小,其玻璃化转变就不明显。例如酚醛树脂,当其固化剂六次甲基四胺的质量分数低于 2% 时,树脂的相对分子量仍较小,而且是支链形的,所以可能变为粘流态;当固化剂含量等于或大于 2% 时,形成了三维网状高分子,粘流态消失;随着固化剂含量增加到 11%,高弹态几乎消失。见图 9.32。

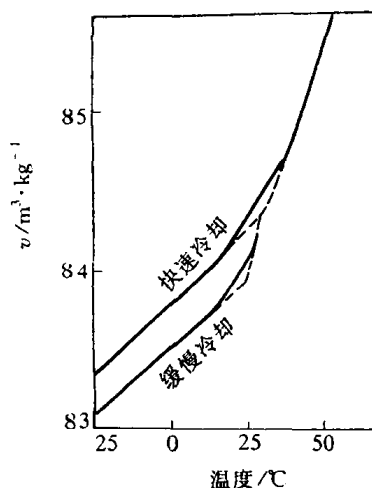


图 9.30 聚乙酸乙烯酯的比体积曲线

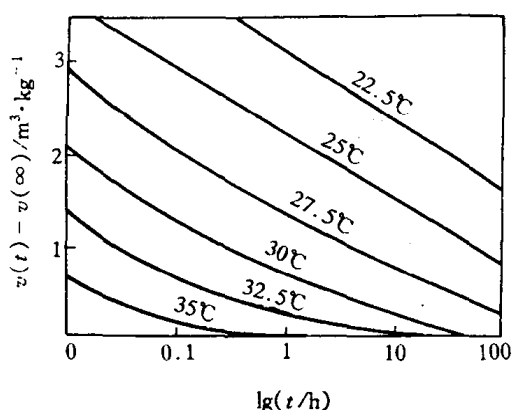


图 9.31 聚乙酸乙烯酯比体积时间曲线

(从远高于 T_g 迅速淬火至所标温度)

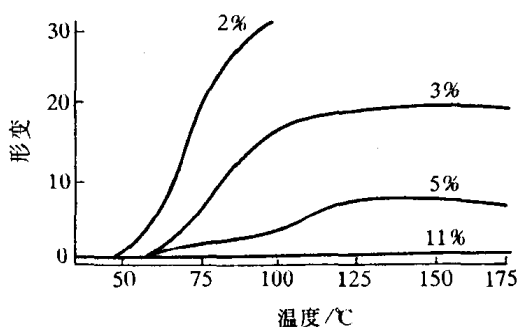


图 9.32 用六次甲基四胺固化的酚醛树脂的温度-形变曲线

(曲线上的数字表示固化剂的含量)

影响玻璃化转变温度的因素很多。因为玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度,而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的,所以凡是影响高分子链柔性的因素,都会对 T_g 产生影响。如引入刚性基团或极性基团、交联和结晶这种减弱高分子链柔性或增加分子间作用力的因素都使 T_g 升高;如加入增塑剂或溶剂、引进柔性基团等这种增加高分子链柔性的因素都使 T_g 降低。

其实上述的玻璃化温度只不过是测定玻璃化转变的一个指标,如果温度保持不变,而改变其他因素,我们也能观察到玻璃化转变现象,即玻璃化转变的多维性。例如,在等温条件下观察高分子的比体积随压力的变化,可得到玻璃化转变压力;在温度保持不变的条件下,而改变

电场频率,也能观察到高分子的玻璃化转变现象,即高分子的玻璃化转变频率;在一定的温度下,从比体积对分子量曲线上可以得到玻璃化转变分子量;此外,还有玻璃化转变增塑剂浓度、玻璃化转变共聚物组成等。虽然上述这些因素都能反映出玻璃化转变现象,但用改变温度来观察玻璃化转变现象最为方便,又具有实际意义。所以,玻璃化温度仍然是指示玻璃化转变的最重要的指标。

9.4 固态相变形成的亚稳相

从相图分析可知,许多材料系中存在着固态相变,如同素异构转变、共析转变、包析转变、固溶体的脱溶分解、合金有序化等。在通常情况下,固态相转变是扩散型的,即相变过程需通过原子的扩散来进行,但在特定的非平衡条件下,固态相变也可能是无扩散型的,在相变过程中原子不发生扩散,仅藉切变重排形成亚稳态新相。固态相变大多数为形核和生长方式,由于此过程是在固态中进行,原子扩散速率甚低,且因新、旧相的比体积不同,其形核和生长不仅有界面能,还需克服彼此间比体积差而产生的应变能,故固态相变往往不能达到平衡状态,而是通过非平衡转变形成亚稳相,且因形成时条件的不同,可能有不同的过渡相。这种非平衡的亚稳状态不仅使材料的组织结构变化,还对材料性能有很大的影响,甚至出现特殊的性能,恰当地予以利用,可以充分发挥材料的潜力,满足不同的使用要求。

固态相变形成的亚稳相类型有多种,这里仅介绍固溶体脱溶产物、马氏体和贝氏体。

9.4.1 固溶体脱溶分解产物

当固溶体因温度变化等而呈过饱和状态时,将自发地发生分解过程,其所含的过饱和溶质原子通过扩散而形成新相析出,此过程称为脱溶。新相的脱溶通常以形核和生长方式进行,由于固态中原子扩散速率低,尤其在温度较低时更为困难,故脱溶过程难以达到平衡,脱溶产物往往以亚稳态的过渡相存在。

1. 脱溶转变

相图中具有溶解度变化的体系,从单相区经过溶解度饱和线进入两相区时(如图 9.33 所示的例子),就要发生脱溶分解,在温度较高时可发生平衡脱溶,析出平衡的第二相;如温度较低,则可能先形成亚稳的过渡相;如快速冷却至室温或低温(称为淬火或称固溶处理),还可能保持原先的过饱和固溶体而不分解,但这种亚稳态很不稳定,在一定条件下会发生脱溶析出过程(称为沉淀或时效),生成亚稳的过渡相。

二元系在发生脱溶温度下的自由能-成分曲线如图 9.34 所示,新相脱溶使体系自由能下降,故脱溶分解是自发过程。脱溶时新相的形成一般是通过形核和长大方式的,形核需要克服能

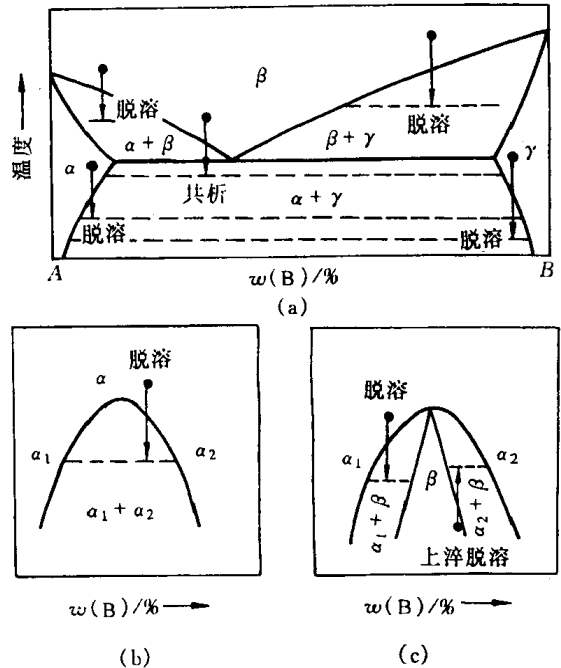


图 9.33 相图中脱溶转变举例

垒,藉能量起伏及浓度起伏进行。但在图 9.34(b)中成分为 s_1s_2 之间(即自由能曲线的二价导数 $\frac{d^2G}{dC^2}=0$ 的两个拐点之间)的合金,则不需形核而自发分解,发生后面将述的调幅分解过程。

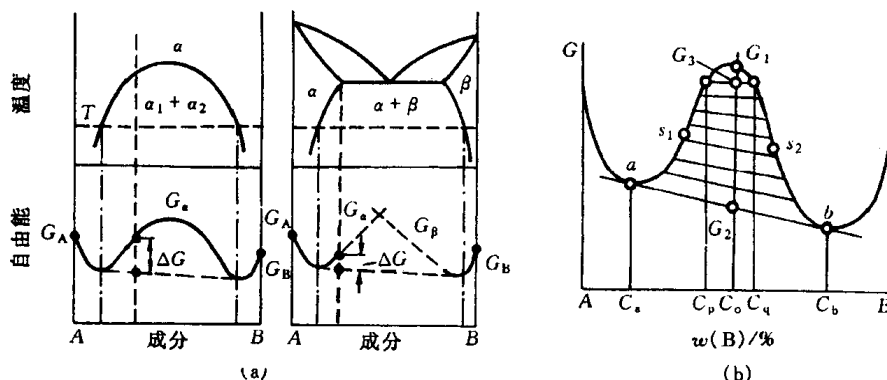


图 9.34 脱溶相图及自由能-成分曲线

a. 形核-长大方式脱溶 脱溶过程的动力学决定于新相的形核率和长大速率。设在 dt 时间内在体积 V 中形成晶核数目为

$$n = \dot{N} \cdot dt \cdot V,$$

其中, \dot{N} 为新相形核率, 为单位时间形核数目与未转变体积之比。对一个球形晶核, 其转变体积为

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3,$$

其中 R 为新相半径。设新相晶核在彼此接触前的长大线速率 G 为恒值, 在某一温度经 τ 时间后,

$$R = G(t - \tau)。$$

故转变体积为

$$V' = \int_0^t \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \dot{N} V dt,$$

则转变体积分数为

$$X = \frac{V'}{V} = \int_0^t \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \dot{N} dt。 \quad (9.1)$$

设 G 和 \dot{N} 均为常数, τ 甚小可忽略, 上式积分后, 得

$$X = \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4。 \quad (9.2)$$

但以上计算未考虑到已转变的体积, 故对已转变体积中的晶核数也计算在内, 与实际不符。设所有晶核的体积相同, 则实际晶核数 n_r 与按上式的晶核数 n 之比应为:

$$\frac{n_r}{n} = \frac{V_r}{V} = \frac{X_r}{X}。$$

微分后, 得

$$\frac{dn_r}{dn} = \frac{dx_r}{dx}。 \quad (9.3)$$

设在 dt 时间内单位体积中形成的晶核数为 dp , 则

$$\begin{aligned} dn_r &= V_n \cdot dp; \\ dn &= V \cdot dp, \end{aligned} \quad (9.4)$$

其中, V_n 为未转变的体积。

如 dp 与基体位置无关, 即为随机形核, 则

$$\frac{dn_r}{dn} = \frac{V_n}{V} = 1 - X_r,$$

即

$$\frac{dX_r}{dX} = 1 - X_r. \quad (9.5)$$

解得

$$X_r = 1 - \exp(-X),$$

即

$$X_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4\right). \quad (9.6)$$

此式称为 Johnson-Mehl 方程式, 适用于具有随机形核、形核率 \dot{N} 和长大线速率为恒值且 τ 很小的相变过程。如 \dot{N} 不是恒值, 则以下列的经验方程式来近似地表达:

$$X_r = 1 - \exp(-kt^n), \quad (9.7)$$

式中: k, n 为有关系数。此式称为 Avrami 方程式。

脱溶类型:

脱溶方式可分为连续脱溶(连续沉淀)和不连续脱溶(不连续沉淀)两类。连续脱溶又分为均匀脱溶和不均匀脱溶(或称局部脱溶)。

(1) 连续脱溶。连续脱溶时, 新相晶核在母相中各处同时发生、随机形成, 母相(基体)的浓度随之连续变化, 但母相晶粒外形及位向均不改变。脱溶相(沉淀相)均匀分布于基体时称为均匀脱溶; 如脱溶相优先析出于局部地区如晶界、孪晶界、滑移带等处, 则为不均匀脱溶。

当脱溶新相与基体(母相)的结构和点阵常数都很相近, 即错配度甚小时, 其形核和生长在界面处与基体保持共格关系, 新相与基体间界面上原子同属两相晶格共有, 形成连续过渡, 这种共格界面的界面能低。若错配度增大, 界面处的弹性应变能也增大, 这时界面将包含一些位错来调节错配以降低应变能, 形成半共格界面。如新相与基体在界面处的原子排列相差很大, 错配度甚大时, 则形成非共格界面, 界面能高。3 种界面示意图见图 9.35。

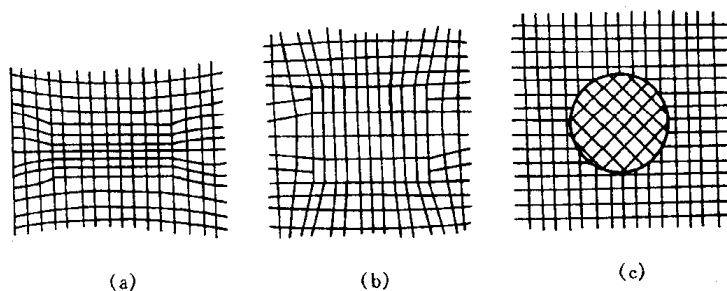


图 9.35 脱溶相与基体界面的关系示意图

(a) 与基体完全共格 (b) 部分共格 (c) 非共格

相界面为共格或半共格时, 两相之间存在确定的取向关系, 两相在界面处以彼此匹配较好的晶面相互平行排列, 以降低界面能; 而非共格界面时两相之间往往不存在取向关系。

脱溶相的形状与界面处的应变能等因素有关。对于共格或半共格界面的脱溶相, 其应变能主要决定于两相晶格之间的错配度, 错配度越大则应变能越大。当错配度甚小时, 共格脱溶相趋于形成球形粒子, 以求得最小界面面积, 即其界面能最小; 当错配度增大时, 则脱溶相以立方形状分布于基体, 使错配度最小的晶面相匹配, 减少应变能; 而错配度更大时则呈薄片状, 使

错配度最小的晶面占到最大的界面来减小应变能。这里举镍基高温合金中 γ' 沉淀相为例,镍基合金基体为 fcc 结构 γ 相,沉淀相 γ' 为 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 化合物,属 Ll_2 型立方有序结构, γ 基体与 γ' 析出相的点阵常数十分接近,相界面具有 $\{100\}_{\gamma} // \{100\}_{\gamma'}, \langle 001 \rangle_{\gamma} // \langle 001 \rangle_{\gamma'}$ 的共格关系。根据合金成分变化, γ 与 γ' 之间的晶格错配度有所变化,研究得出:当晶格错配度为 $0 \sim 0.2\%$ 时, γ' 以球形颗粒均匀析出于 γ 基体上(见图 9.36(a)),如错配度为 $0.5\% \sim 1.0\%$,则 γ' 呈立方形粒子均匀析出(见图 9.36(b)),并推论错配度大于 1.25% 时 γ' 将呈薄片状析出。

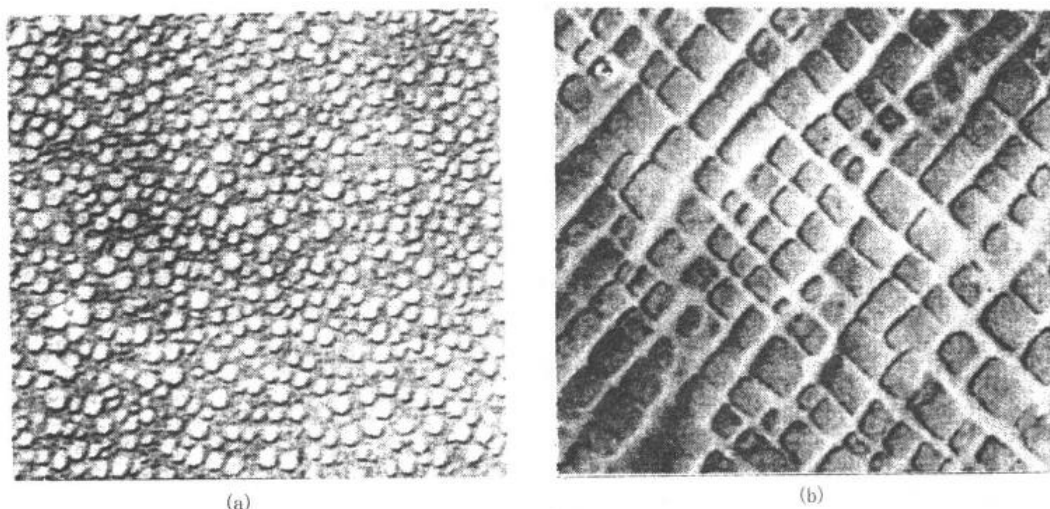


图 9.36 镍基高温合金中 γ' 相的形状

(a) 球形 γ' (b) 立方形 γ'

对于非共格界面的脱溶相,虽不存在共格应变,但因母相和脱溶相两者的比体积不同,脱溶相析出时将受到周围基体的约束而产生弹性应变。脱溶相粒子形状也与应变能有关,从图 9.37 所示可知,片状(圆盘状)脱溶相所导致的应变能最小,其次为针状,而球状粒子的应变能最大。但究竟呈何形状还要考虑表面能因素,片状析出相的表面积大,总表面能高;而球状表面积最小,总表面能低。故表面能大者倾向于球状,表面能小者倾向于片状。由此可见,实际的析出相形状是由应变能和表面能综合作用的结果。

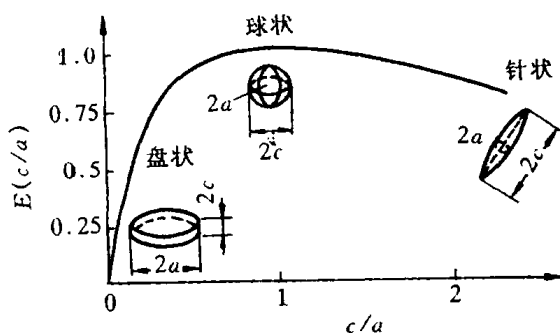


图 9.37 新相粒子的几何形状

对应应变能相对值的影响

a — 椭圆形球体的赤道半径 c — 两极之间的距离

连续脱溶也可呈不均匀分布,即呈局部脱溶。脱溶相优先析出在晶界、滑移带、位错线等晶体缺陷处,因为这些位置有利于新相形核,尤其在过冷度较小形核率较低的情况下,晶格缺陷为形核提供了有利条件。图 9.38 是 Ag 的原子数分数为 8% 的 Al-Ag 合金中 Ag_2Al 脱溶析出的分布情况,可见 Ag_2Al 先在基体晶界处优先析出,呈局部脱溶,其片粗大;然后发生均匀脱溶, Ag_2Al 相以细小片状按一定取向关系, $\{111\}_{\text{Al}} // \{0001\}_{\text{Ag}_2\text{Al}}, \langle 110 \rangle_{\text{Al}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Ag}_2\text{Al}}$, 均匀析出于基体上,形成魏氏组织特征。

新相脱溶以后,以一定大小颗粒与一定浓度的周围基体形成准态平衡,如果所处的温度

低,原子扩散困难,则这样的胶态平衡能保持不变;但所处温度较高或升温至较高温度时,扩散能够进行,则脱溶颗粒要发生聚集长大(粗化),以降低其总界面能。图 9.39 表示不同半径的 β 颗粒在基体 α 相中的饱和度,可见在一定温度下,基体对较大颗粒已达饱和,而对小颗粒则未达到饱和,故小颗粒会发生溶解而大颗粒则进一步长大,总的 β 相体积分数维持不变。颗粒长大过程是藉溶质原子的扩散而进行的,扩散的驱动力来自大小颗粒周围基体的浓度差。图 9.40 表示其自由能-成分关系图,因大颗粒的表面原子所占体积分数较小颗粒的低,其表面能较同样体积的小颗粒的总表面能低,故大颗粒的自由能低于小颗粒。由公切线法则得出,与小颗粒相平衡的 α 基体浓度高于与大颗粒保持平衡的 α 基体浓度,故大小颗粒造成了 α 基体中浓度梯度,浓度高者会向浓度低处扩散,使小颗粒溶解而大颗粒长大。

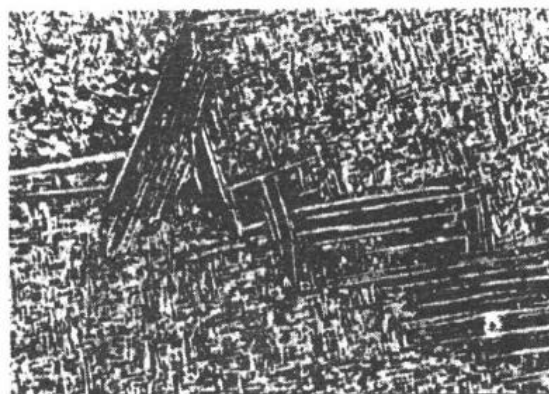


图 9.38 $x(\text{Ag})=8\%$ 的 Al-Ag 合金中 Ag_2Al 脱溶相,在晶界处呈不均匀脱溶图

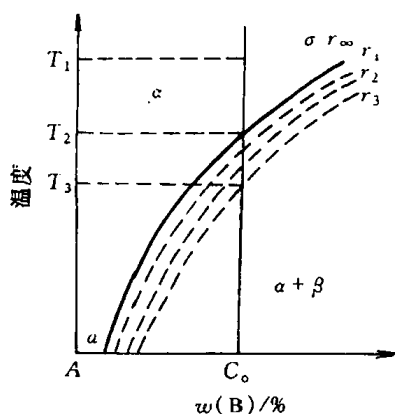


图 9.39 不同半径的 β 相在 α 基体中的饱和度曲线
 $r_\infty > r_1 > r_2 > r_3$

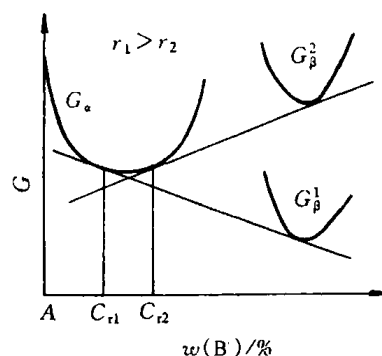
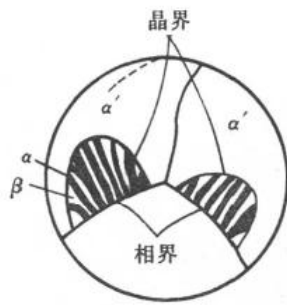


图 9.40 α 固溶体,粗粒 β (半径 r_1) 及细粒 β (半径 r_2) 的自由能-成分关系图

(2) 不连续脱溶。发生不连续脱溶时,从过饱和的基体中以胞状形式同时析出包含有 α 与 β 两相的产物,其中 α 相是成分有所改变的基体相、而 β 相则是脱溶新相,两者以层片状相间地分布,通常形核于晶界并向某侧晶粒生长,转变区形成的胞状领域与未转变基体有明晰的分界面,基体成分在界面处突变且晶体取向也往往有改变。图 9.41(a) 为不连续脱溶示意图,图 9.41(b) 则是在铁镍基合金中沿原晶界向相邻晶粒生长的 Fe_2Ta (拉维斯相) 胞状脱溶产物的透射电镜(TEM)显微组织。在同一合金中,可同时有连续脱溶和不连续脱溶存在,但两者的脱溶相往往不相同,例如上述铁镍基合金中连续脱溶相为 γ'' 相 $\text{Ni}_3(\text{Ta}_1\text{Ti})$, 呈细片状均匀分布于基体;而不连续脱溶相则为上述的 Fe_2Ta 相。在这种情况下,通常先发生连续脱溶,所沉淀析出的均匀弥散相是处于亚稳状态(亚稳相),进一步发生不连续脱溶时,胞状区的亚稳相随着稳定的不连续脱溶相的生长而重新溶入基体中,此时基体相因析出新相而贫化,故能重新



(a)



(b)

图 9.41 不连续脱溶示意图

(a) 不连续脱溶 (b) 铁镍合金中胞状脱溶产物的 TEM 像

固溶原先析出的亚稳相。发生不连续脱溶使体系自由能进一步下降,但其形成需克服一定的能垒,故往往先析出连续脱溶的亚稳相,在一定温度经过一段时间后再发生不连续脱溶。实验证实,试样中的应变促进不连续脱溶过程。关于不连续脱溶机制,有人认为它有些类似于再结晶时晶界迁移过程:脱溶相首先形核于基体的晶界,其生长是通过推动晶界向一侧晶粒弓出迁移而逐步发展的,故认为胞状脱溶分解领域前沿的界面是晶界突出所致,因此胞状脱溶可藉晶界作快速的短程扩散而生长,而不需连续脱溶时依靠溶质原子的长程扩散,故不连续脱溶形核后的生长速率是较快的。

b. 不形核方式分解(调幅分解) 调幅分解是自发的脱溶过程,它不需形核,而是通过溶质原子的上坡扩散形成结构相同而成分呈周期性波动的纳米尺度共格微畴,以连续变化的溶质富集区与贫化区彼此交替地均匀分布于整体中。图 9.42(a)表示调幅分解时其浓度变化特点(图 9.42(b)表示形核-长大时的浓度情况以作对比),在分解早期,微畴之间呈共格,不存在相界面,只有浓度梯度,随后逐步增加幅度,形成亚稳态的调幅结构,在条件充分时,最终可形成平衡成分的脱溶相。图 9.43 以 Cu-4Ti 合金为例,显示不同阶段的调幅组织的电子显微像。当合金固溶体从 900℃ 快冷(淬火)至室温后,即出现初期的调幅分解,图 9.43(a)藉其应变衬度效应显示出周期性波动,调幅波长 $\lambda \approx 6.5\text{nm}$;图 9.43(b)是经 500℃ 时效处理 200min 后, λ 增至约 40nm,显示“织纹状”组织特征;图 9.43(c)是在 500℃ 经 1000min 加热后,组织进一步粗化, $\lambda \approx 70\text{nm}$;如果长期在 500℃ 加热,经 8000min 后,脱溶粒子进一步长大,与基体只能维持半共格界面。

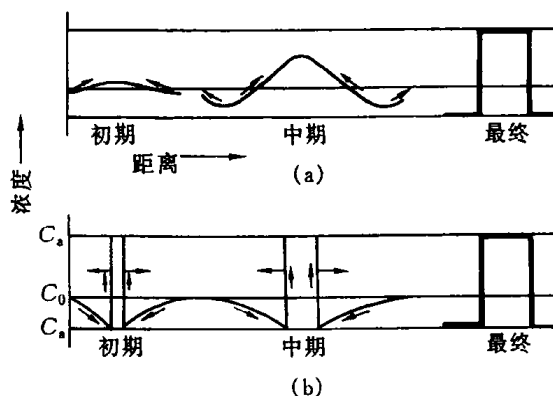


图 9.42 两种转变方式的成分变化情况示意图
(a) 调幅分解 (b) 形核生长

像。当合金固溶体从 900℃ 快冷(淬火)至室温后,即出现初期的调幅分解,图 9.43(a)藉其应变衬度效应显示出周期性波动,调幅波长 $\lambda \approx 6.5\text{nm}$;图 9.43(b)是经 500℃ 时效处理 200min 后, λ 增至约 40nm,显示“织纹状”组织特征;图 9.43(c)是在 500℃ 经 1000min 加热后,组织进一步粗化, $\lambda \approx 70\text{nm}$;如果长期在 500℃ 加热,经 8000min 后,脱溶粒子进一步长大,与基体只能维持半共格界面。

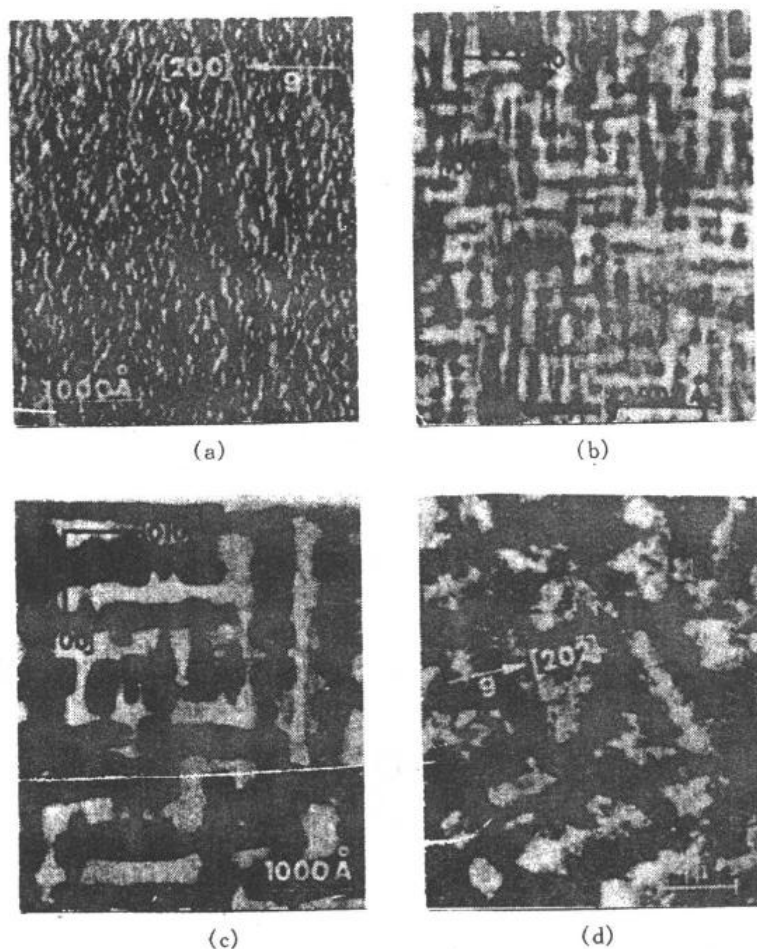


图 9.43 Cu-4Ti 合金中调幅分解的 TEM 像

(a) 900°C 淬火 (b) 500°C 时效 200min

(c) 500°C 时效 1000min (d) 500°C 时效 8000min

调幅分解的机制是溶质原子的上坡扩散,故可解扩散方程进行定量处理。在起始阶段,由于浓度起伏,在微小区域有少量成分偏离,若过饱和固溶体成分是在自由能-成分曲线的拐点之内,即 $\frac{d^2G}{dC^2} < 0$,则体系自由能下降,故分解能不断地进行。这时的成分偏离微畴与基体共格,故有共格畸变能:

$$\mu_1 - \mu_2 = 2\eta^2 Y \frac{dx}{dC}, \quad (9.8)$$

式中, $\eta = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dC}$, 表示与点阵常数变化有关的参数;

$Y = \frac{E}{1-\nu}$, 表示与弹性常数有关的参数。

此外,浓度梯度的存在,使化学位改变,导致了梯度能:

$$\mu'_1 - \mu'_2 = -2K \frac{\partial^2 C_2}{\partial X^2}, \quad (9.9)$$

式中, K 为与梯度能有关的参数。

显然,畸变能和梯度能都对扩散有影响, J. Cahn 和 J. Hilliard 首先把这两项因素考虑到扩散方程中,则时间-距离与成分之间变化关系的偏微分方程为

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -M \left[(G'' + 2\eta^2 Y) \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - 2K \frac{\partial^4 C_2}{\partial x^4} \right], \quad (9.10)$$

其中 C_2 ——溶质的量浓度；

M ——与彼此迁移率有关项；

$$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial C^2}。$$

可求得解：

$$C_2 - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x, \quad (9.11)$$

$$R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left[G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right], \quad (9.12)$$

其中, λ 为调幅波长。

由于畸变项和梯度项均为正值,故只有 G'' 为负值,且 $|G''| > 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2}$ 时, $R(\lambda)$ 为正值,偏聚畴才能长大。

由于许多晶体都是弹性各向异性,故 $E/(1-\nu)$ 与晶体中取向有关,则 $R(\lambda)$ 与取向有关,调幅分解的发展也与取向有关,所形成的调幅组织也反映出取向特征。

调幅分解不仅在一些合金系中发现,在陶瓷材料中也存在,例如在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系的玻璃中当经受很大的过冷时会由非晶态转变为调幅分解组织。

2. 脱溶过程的亚稳相

过饱和固溶体脱溶分解过程是复杂多样的,因成分、温度、应力状态及加工处理条件等因素而异,通常不直接析出平衡相,而是通过亚稳态的过渡相逐步演变过来,前述的调幅分解就是一个例子。对于形核-长大型脱溶,也往往是分成几个阶段发展的,这里以典型的 $\text{Al}-4.5\% \text{Cu}$ 合金为例来分析之。人们对固溶体脱溶(通常称作“时效析出”)的最早研究就是从这个合金开始的,经过长期的、多方面的分析研究,对它的认识也是最完善的。 $\text{Al}-\text{Cu}$ 合金相图如图9.44所示, $\text{Al}-4.5\% \text{Cu}$ 合金在室

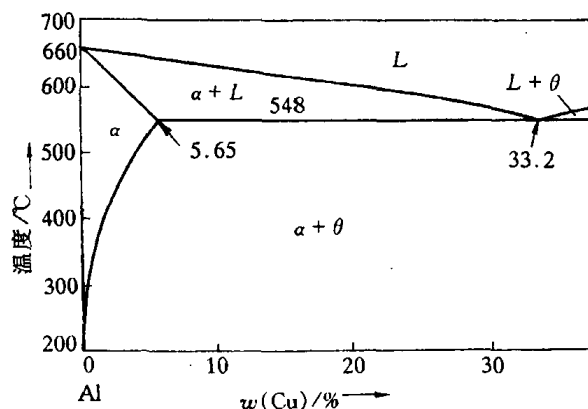


图 9.44 $\text{Al}-\text{Cu}$ 二元相图

温的平衡组成相应为 α 固溶体和 CuAl_2 金属间化合物(θ 相)。若将合金加热到 540°C ,使 θ 相溶入,呈单相 α 固溶体,从这温度快冷(淬水)到室温,可得到单相的过饱和 α 固溶体(称为固溶处理),此时脱溶不发生,为亚稳状态。如再加热到 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 保温(时效处理),则过饱和 α 将发生脱溶分解,并随保温时间增长而形成不同类型的过渡相。早期应用 X 射线衍射方法进行了大量的研究,得出此合金经固溶处理后时效时其沉淀相是按 $\text{G. P. 区} \rightarrow \theta''$ (或称 $\text{G. P. II}) \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ (即 CuAl_2) 的顺序逐步进行的(G. P. 系纪念最早对此作出贡献的 Guinier 和 Preston 两位学者而命名的),而透射电子显微学的发展,使人们对此过程的结构和组织变化有

了更直接的了解。图 9.45(a)是时效初期(540℃ 淬火后,在 130℃ 时效 16h)形成 G.P. 区的透射电镜像,G.P. 区呈圆片状,直径约 8nm,厚仅 0.3~0.6nm,是沿着基体 $\{100\}$ 面分布的铜原子富集区,它们在基体中的密度高达 $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 。由于观察时试样取向是以 $\{100\}$ 晶面平行于电子束方向,故平行于这组 $\{100\}$ 面的 G.P. 区就表现为图中所显示的暗或白色细条,而平行于另两组 $\{100\}$ 面的 G.P. 则是倾斜的,其有效厚度还不足以产生可以观察到的衬度。当时效时间延长至 24h,合金中形成过渡相 θ'' ,如图 9.45(b)所示。 θ'' 相为圆盘形,直径约 40nm,厚约 2nm,其成分接近于 CuAl_2 ,为四方结构, $a = b = 0.404\text{nm}$,与基体的晶胞一致,而 $c = 0.78\text{nm}$ (与析出物薄片相垂直的方向),较两个基体晶胞 $2c_\alpha = 0.808\text{nm}$ 略小一些,故 θ'' 虽与 α 基体保持共格,但产生一定的弹性畸变,图 9.45(d)表示 θ'' 与基体间的共格应变场情况,这种应变场是合金时效强化的重要因素。图 9.45(b)的透射电镜像是取自样品表面平行于(100)晶面(即电子束垂直于(100)面)的情况,故平行于(010)或(001)的 θ'' 可被观察到,呈暗色或白色细针状,而与表面平行的 θ'' 则不可见,但图像中出现暗色斑块(如标以 c 者)则是由于基体中弹性应变而引起的衍射衬度变化。图 9.45(c)是以 160℃ 经 5h 时效后的电子显微像,此时 θ'' 相的密度很高,共格应变场也增大并扩展成彼此相互衔接的一片,形成波涛状的背景,此时合金达到最高的硬度值。当时效温度更高或时效时间更长,合金中析出 θ' 相,此时 θ'' 逐渐减少而至消失, θ' 为沿 $\{100\}$ 面析出的较大圆片,它们与基体之间已不能保持共格,藉界面位错联系,故 θ' 周围的应变场减弱,合金的硬度开始下降,表明已经过时效了。 θ' 也是四方结构, a, b 点阵常数仍与 α 基体接近,但 $c \approx 0.58\text{nm}$ 。平衡相 θ 为 $a = b = 0.606\text{nm}, c = 0.487\text{nm}$,与 α 基

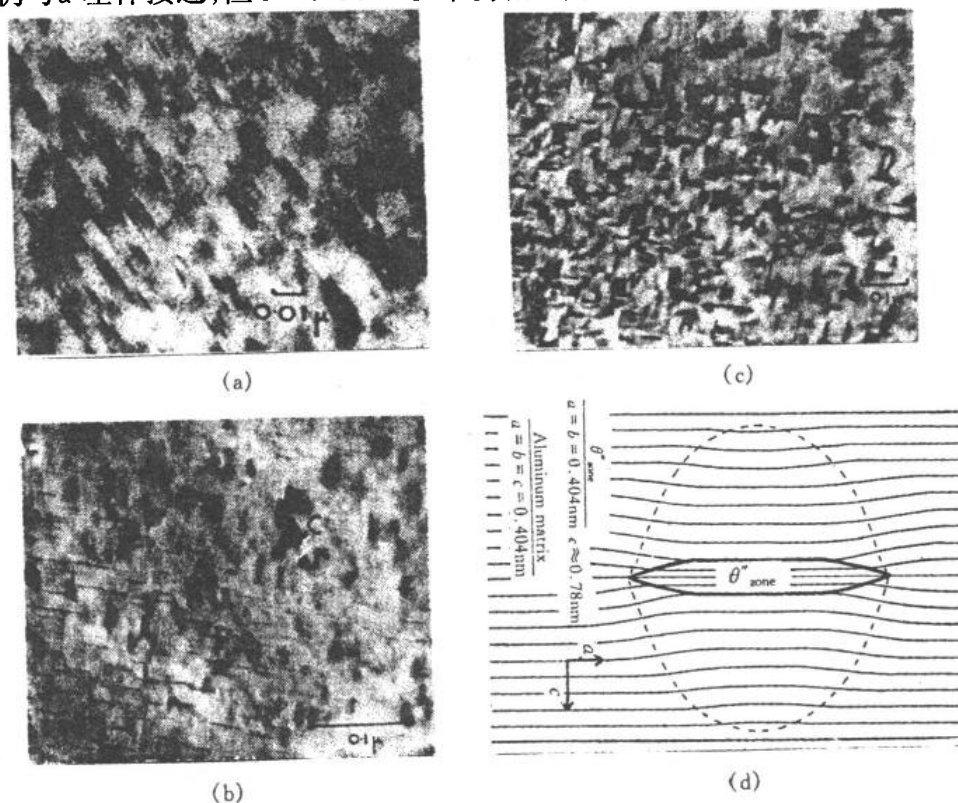


图 9.45 Al-质量分数 $w(\text{Cu})$ 为 4.5% 合金 540℃ 淬火后
(a) 130℃ 时效 16h (b) 在 130℃ 时效 24h
(c) 在 160℃ 时效 5h 后的显微组织 (d) θ'' 相与基体共格应变场示意图

体晶胞相差甚大,故与基体不共格,含有平衡相 θ 的 Al-Cu 合金已显著软化。

以上是 Al-Cu 合金中可能出现的脱溶相及其演变顺序,但如时效温度改变或合金成分变化,脱溶过程及形成的过渡相也会发生变化。表 9.5 列举了一些合金系的脱溶分解情况,可见不同合金中存在着差异。

表 9.5 一些合金的脱溶顺序

基体金属	合 金	脱 溶 沉 淀 的 顺 序	平 衡 沉 淀 相
铝	Al-Ag	G. P. 区(球形)→ γ' (片状)	→ γ' (Ag_2Al)
	Al-Cu	G. P. 区(圆盘)→ θ'' (圆盘)→ θ'	→ θ (CuAl_2)
	Al-Zn-Mg	G. P. 区(球)→ M' (片状)	→ MgZn_2
	Al-Mg-Si	G. P. 区(棒状)→ β'	→ β (Mg_2Si)
	Al-Mg-Cu	G. P. 区(棒或球)→ S'	→ S (Al_2CuMg)
铜	Cu-Be	G. P. 区(圆盘)→ γ'	→ γ (CuBe)
	Cu-Co	G. P. 区(球)	→ β
铁	Fe-C	ϵ -碳化物(圆盘)	→ Fe_3C
	Fe-N	α'' (圆盘)	→ Fe_4N
镍	Ni-Cr-Ti-Al	γ' (球或立方体)	→ γ' [$\text{Ni}_3(\text{Ti, Al})$]

3. 脱溶分解对性能的影响

脱溶分解对材料的力学性能有很大的影响,其作用决定于脱溶相的形态、大小、数量和分布等因素。一般来说,均匀脱溶对性能有利,能起到明显的强化作用,称为“时效强化”或“沉淀强化”;而局部脱溶,尤其是沿着晶界析出(包括不连续脱溶导致的胞状析出),往往对性能有害,使材料塑性下降,呈现脆化,强度也因此下降。

均匀脱溶形成弥散分布的第二相微粒,其强化作用及机理已在第 5 章中讨论过,这里仍以 Al-Cu 合金为例来了解脱溶各阶段的性能变化。图 9.46 所示是含 Cu 量为 2.0%~4.5% 的 4 种 Al-Cu 合金经固溶处理后在 130℃ 时效不同时间后的硬度变化曲线。可见,含 Cu 量为 4.0% 或 4.5% 的合金在短时效后即形成 G. P. 区,硬度不断提高,而在 θ'' 相充分析出时达到最高硬度,继续在 130℃ 时效则因 θ' 相的大量形成使硬度下降。对于含 Cu 量较低的合金(质量分数 $w(\text{Cu})=3.0\%$),脱溶相数量减少,故硬度提高较缓慢,所能达到的峰值也较低。至于含 Cu 量降低到 2% 时,析出量少且很快就转为 θ' 相,时效硬化作用甚弱。以上情况进一步表明,在 Al-Cu 合金中, θ'' 相起主要强化作用,这不仅是因为其高密度且细小弥散分布,更由于其共格弹性应变场增至最大、形成衔接地一片,对位错运动有很大的阻碍作用。

以上所举是 Al-Cu 合金的时效强化特性,对于其他的合金系,正如表 9.5 所列,各有不同的脱溶规律,故其时效强化的特点也不相同,应根据各个合金的特点来确定其时效处理工艺,以获得最佳的力学性能。通过脱溶分解而产生的时效强化是合金强化的主要途径之一,许多合金特别是铝基、镁基、镍基合金,以及不锈钢等基体不具有固态多型性转变的材料,都需通过合金设计利用时效强化来满足使用要求。

脱溶分解也导致材料物理性能的变化,这变化来自时效后基体中浓度的改变、脱溶相微粒的影响和合金中应变场的作用,等等。时效初期使电子散射几率增加,故合金电阻上升;但过时效

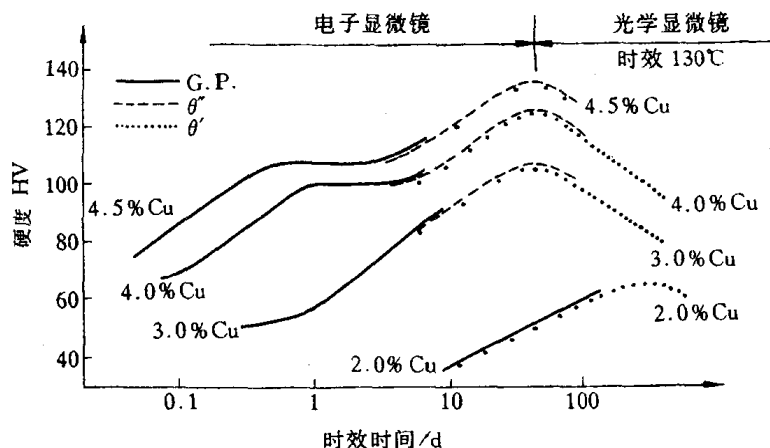


图 9.46 Al-Cu 合金的时效硬化曲线

则因基体中溶质原子贫化而使电阻下降。合金的磁性也因时效而变化,由于脱溶相阻碍畴壁移动,软磁材料的磁导率会因时效而下降。对硬磁材料来说,因矫顽力 H_c 、剩磁 B_r 也都是组织敏感的,它们与第二相的弥散度、分布情况和晶格畸变等因素有关,矫顽力的大小决定于畴壁反向运动的难易程度,故时效使 H_c 增大;脱溶相的弥散度越大,反迁移越困难,则 H_c 越大, B_r 也越大。

调幅分解也导致材料性能的变化,所形成的精细组织使硬度、强度增高。例如 Cu-Ti 合金经时效发生调幅分解后其强度已接近于铍青铜的高强度水平。调幅分解对合金磁性的影响也是明显的,例如,铝-镍-钴永磁合金所呈现的组织是调幅分解形成的,由于在发生分解时合金已有磁性,则磁能与弹性能将联合影响脱溶组织,通过在分解时施加外磁场使浓度波动沿着磁场方向发展而形成所需的磁性异向性(定向磁合金),使磁性能显著提高。

9.4.2 马氏体转变

马氏体转变是一类非扩散型的固态相变,其转变产物(马氏体)通常为亚稳相。马氏体名称是源自钢中加热至奥氏体(γ 固溶体)后快速淬火所形成的高硬度的针片状组织,为纪念冶金学家 Martens 而命名。马氏体转变的主要特点是无扩散过程,原子协同作小范围位移,以类似于孪生的切变方式形成亚稳态的新相(马氏体),新旧相化学成分不变并具有共格关系。目前已得知,不仅在钢中,在其他一些合金系,以及纯金属和陶瓷材料中都可有马氏体转变,故其含义已是广泛了。表 9.6 列举了一些有色金属及合金中的马氏体转变情况。

表 9.6 一些有色金属及合金中马氏体转变情况

材料及其成分	晶体结构的变化	惯析面
纯 Ti	bcc \rightarrow hcp	{8,8,11} 或 {8,9,12}
Ti-11%Mo	bcc \rightarrow hcp	{334} 与 {344}
Ti-5%Mn	bcc \rightarrow hcp	{334} 与 {344}
纯 Zr	bcc \rightarrow hcp	
Zr-2.5%Nb	bcc \rightarrow hcp	
Zr-0.75%Cr	bcc \rightarrow hcp	

材料及其成分	晶体结构的变化	惯析面
纯 Li	bcc→hcp(层错)	{144}
	bcc→fcc(应力诱发)	
纯 Na	bcc→hcp(层错)	
Cu-40%Zn	bcc→面心四方(层错)	~{155}
Cu-11%~13.1%Al	bcc→fcc(层错)	~{133}
Cu-12.9%~14.9%Al	bcc→正交	~{122}
Cu-Sn	bcc→fcc(层错)	
	bcc→正交	
Cu-Ca	bcc→fcc(层错)	
	bcc→正交	
Au-47.5%Cd	bcc→正交	{133}
Au-Mn[x(Mn)=50%]	bcc→正交	
纯 Co	fcc→hcp	{111}
In-18%~20%Tl	fcc→面心四方	{011}
Mn-0~25%Cu	fcc→面心四方	{011}
Au-Cu[x(Cu)=56%]	fcc→复杂正交(有序→无序)	
U-Cr[x(Cr)=0.40%]	复杂四方→复杂正交	
U-Cr[x(Cr)=1.4%]	复杂四方→复杂正交	(1 $\overline{4}4$)与(1 $\overline{2}3$)之间
纯 Hg	菱方→体心四方	(1 $\overline{4}4$)与(1 $\overline{2}3$)之间

注: bcc—体心立方; fcc—面心立方; hcp—密排六方。

1. 马氏体转变的晶体学

a. 组织及结构特征 马氏体的显微组织因合金成分不同而异,以钢中马氏体为例,随含碳量不同其形貌发生变化:低碳钢中马氏体呈板条状,成束地分布于原奥氏体晶粒内,同一束中马氏体条大致平行分布,而束与束之间则有不同位向(见图 9.47(a))。高碳马氏体呈片状,各片之间具有不同位向,且大小不一。大片是先形成者,小片则分布于大片之间,如图 9.47(b)所示。应用透射电镜分析,可得出上述马氏体的细节情况,低碳的条状马氏体是由宽度约

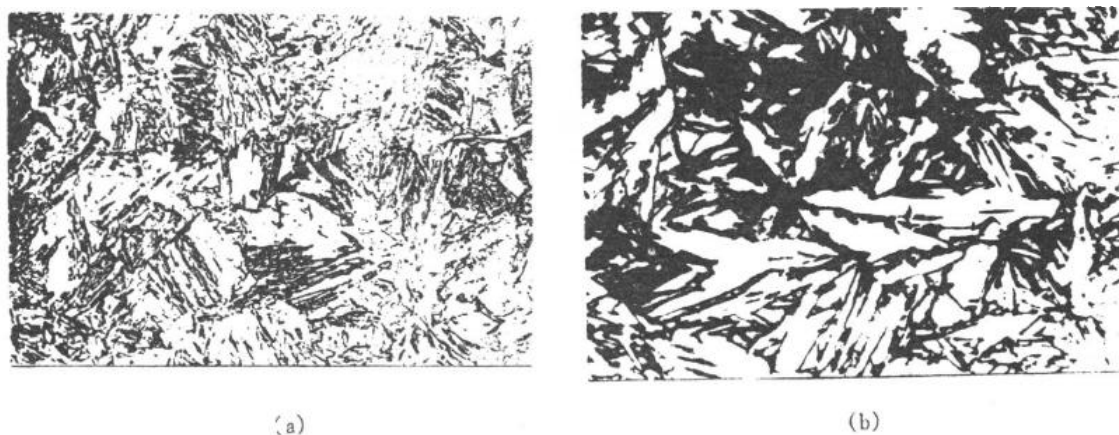


图 9.47 钢中马氏体形貌

(a) 质量分数 $w(C)$ 为 0.15% 钢 (b) 质量分数 $w(C)$ 为 1.30% 钢

为零点几微米的平行板条组成的,板条内存在着密度甚高的位错亚结构(位错胞),如图 9.48 (a)所示。平行的马氏体条之间是小角度晶界,而不同位向的马氏体束之间以大角度晶界分界。马氏体条的长轴方向是其 $\langle 111 \rangle_M$ 晶向,经测得其长轴平行于母相奥氏体的晶向 $\langle 110 \rangle_\gamma$,由此得出两者之间具有一定的位向关系: $\langle 111 \rangle_M // \langle 110 \rangle_\gamma$ 。片状马氏体内的亚结构为微孪晶,如图 9.48(b)所示,马氏体片中的平行条纹全部是孪晶,其厚度为几个到几十纳米,图 9.48 (c)是一个大片马氏体的高倍形貌,可以看到它被一条中脊线分成 M_1 及 M_2 两部分,在 M_1 中,平行于 1 和 2 两个方向的孪晶清晰可见,而在 M_2 区域中图像较模糊,这表明两个区域有小量的位向差,当 M_1 区清晰时 M_2 区的衬度就微弱不清了,经选区电子衍射分析得出,线 1 相当于马氏体的 $(112)_M$,而线 2 则是 $(\bar{1}\bar{1}2)_M$,由此可知孪晶面为 $\{112\}_M$,中脊面相当于奥氏体的 $(252)_\gamma$,这个面称为片状马氏体的惯析面。大量的分析工作确定,含碳量为 0.6% ~ 1.4% 的片状马氏体具有 $\{225\}_\gamma$ 惯析面,而含碳量高于 1.4% 的碳钢及 Fe-Ni 合金等其片状马氏体具有 $\{259\}_\gamma$ 惯析面,但它们的内部亚结构均为孪晶型。事实上,淬火钢中往往同时有条状的位

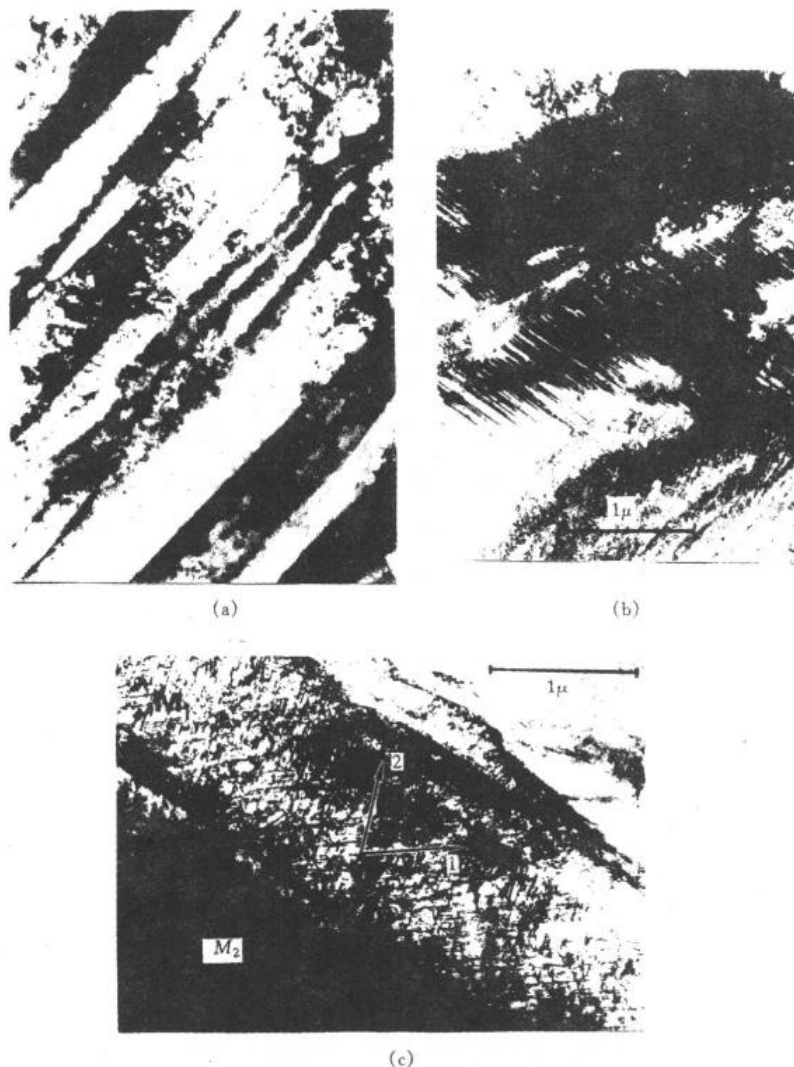


图 9.48 钢中马氏体的透射电镜像

(a) 质量分数 $w(C)$ 为 0.23% 钢 (b) 质量分数 $w(C)$ 为 1.28% 钢
(c) 质量分数 $w(C)$ 为 1.28% 钢, 显示中脊面

错型马氏体和片状的孪晶马氏体,对碳钢来说,含碳量低于 0.6% 时其淬火组织以条状马氏体为主,但也会含有一些片状马氏体;含碳量在 0.6% ~ 1.0% 为两类马氏体混合组织,而含碳量大于 1.0% 则基本上是片状马氏体。此外,在某些高合金钢(如含 Mn > 15%, 含 Cr 11% ~ 19% - Ni 7% ~ 17% 等)中观察到一种薄片状的马氏体,称为 ϵ 马氏体。它们呈平行的狭长薄片,由于薄片很薄,故电镜观察时未能显示其亚结构,经测定其晶体结构为密排六方型。有的有色合金(如 In-Tl 合金, Mn-Cu 合金等)中还观察到带状马氏体,呈宽大的平行带分布,其亚结构亦为孪晶型。以上表明,不同合金中马氏体形貌是有变化的。

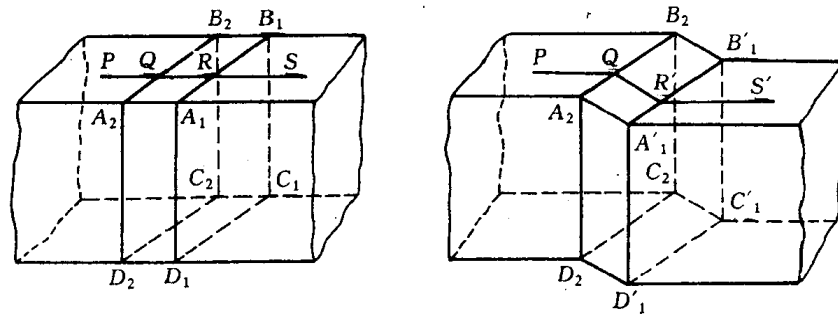


图 9.49 马氏体片形成时产生浮凸示意图

b. 马氏体转变的晶体学特点 在预先抛光表面观察马氏体转变,可发现原先平整的表面因一片马氏体的形成而产生浮凸(见图 9.49),如原先在抛光表面划直线 PS,则 PS 线沿倾动面改变方向(QR 段倾斜为 QR' 线段),但仍保持连续而不位移(中断)或扭曲。可见,平面 $A_1 A_2 B_2 B_1$ 在转变后仍保持原平面,未有扭曲,表明此为均匀的变形,而且,新相(马氏体)与母相(奥氏体)的界面平面(即惯析面,为基体和马氏体所共有的面), $A_1 B_1 C_1 D_1$ 及 $A_2 B_2 C_2 D_2$ 的形状和尺寸均未改变、也未发生转动,表明在马氏体转变时惯析面是一个不变平面(与孪生时 K_1 面一样)。具有不变惯析面和均匀变形的应变称为不变平面应变,发生这类应变时,形变区中任意点的位移是该点与不变平面之间距离的线性函数,这与孪生变形时的切变情况相似(见图 9.50(a)),但马氏体转变时的不变平面应变还包含有少量垂直于惯析面方向的正应变分量,如图 9.50(b)所示。

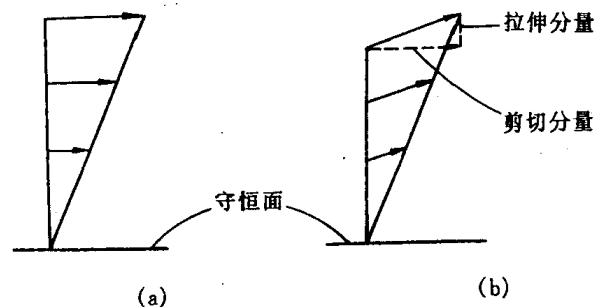


图 9.50 孪生和马氏体转变时的应变特点

(a) 孪生时的简单剪切应变 (b) 马氏体的不变平面应变

马氏体的晶体结构因合金成分而异,对于碳钢来说,由面心立方结构的奥氏体快速冷却形成体心四方结构的马氏体,奥氏体所含碳原子过饱和地溶于马氏体中,故马氏体晶胞的轴比 c/a 因含碳量变化而改变(见图 9.51)。早在 1924 年,贝恩(Bain)提出一个由面心立方晶胞转

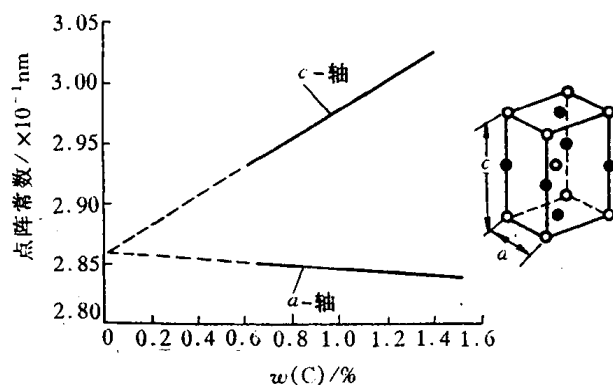


图 9.51 碳含量对马氏体点阵常数的影响

变成体心四方晶胞的模型,如图9.52所示。按此模型,当含碳量为0.8%时,体心四方晶胞沿C轴收缩~20%, a 和 b 轴膨胀~12%,就形成0.8%C马氏体晶胞,这样地膨胀和收缩称为贝恩畸变,它符合最小应变原则。从图9.52还可得出,马氏体转变时新、旧相之间有下列取向关系:

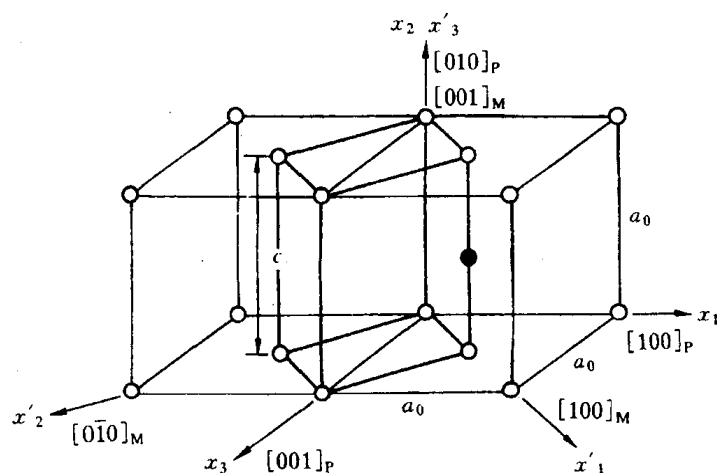


图 9.52 贝恩畸变示意图

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\text{M}}, \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\text{M}}$$

对于含碳低于1.4%的碳钢,上述取向关系已被实验证实,通常称为K-S关系。但对高于1.4%碳或含高镍的钢,则

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\text{M}}, \langle 211 \rangle_{\gamma} // \langle 011 \rangle_{\text{M}}$$

称为西山关系。贝恩模型只能简单地解释两者间的晶体学关系,但按此模型却没有不变平面,故不符合马氏体转变的特点。为此需要在贝恩畸变上加以另外的应变来构成平面不变应变,后人就此提出了马氏体转变晶体学的唯象理论,以贝恩畸变为主应变,再经旋转和引入点阵不变的切变,达到平面不变应变。这里的关键是切变不能改变贝恩畸变所构成的马氏体晶体结构,如果切变是均匀地发生,必然要破坏马氏体结构,因此切变只能通过滑移或孪生方式来实现,如图9.53(a)所示。这理论与所观察到马氏体组织是相符的,马氏体内部亚结构由平行晶面强烈滑移导致的高密度位错或孪生形成的大量微孪晶所组成(见图9.53(b))。

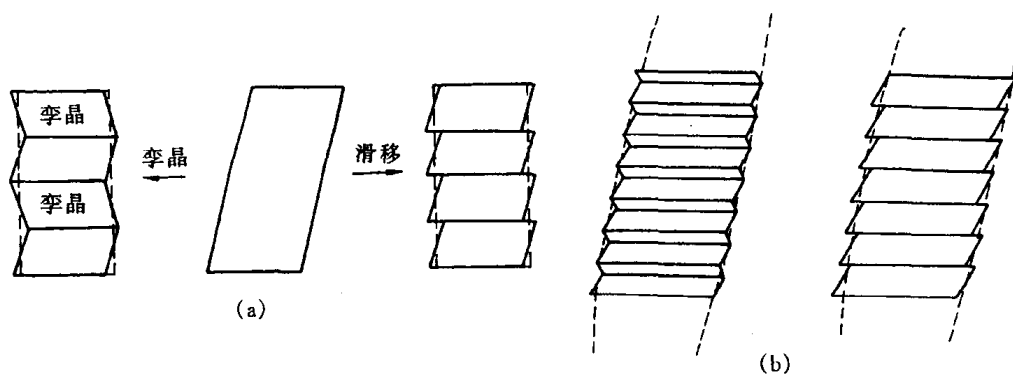


图 9.53 马氏体转变情况

(a) 通过滑移或孪生实现点阵守恒切变 (b) 形成的内部亚结构(孪晶或滑移带)

马氏体的结构和亚结构特点决定了其性能不同于同样成分的平衡组织。以碳钢为例,过饱和碳原子的固溶及位错型或孪晶型亚结构使其硬度显著提高,且随含碳量的增加而不断增高,如图 9.54 所示。但马氏体的塑性、韧性却有不同的变化规律,低碳马氏体(板条状组织)具有良好的塑性、韧性;但含碳量提高则塑性、韧性下降,高碳的孪晶马氏体很脆,而且高碳的片状马氏体形成时由于片 and 片之间的撞击而发生显微裂纹,使脆性进一步增加。根据其性能的不同,低、中碳马氏体钢可用作结构材料(中碳钢马氏体需进行“回火”处理——加热至适当温度使马氏体发生一定程度的分解,以提高韧性);高碳马氏体组织的钢则用于要求高硬度的工具、刀具等,但也要经过适当的低温回火处理以降低脆性。

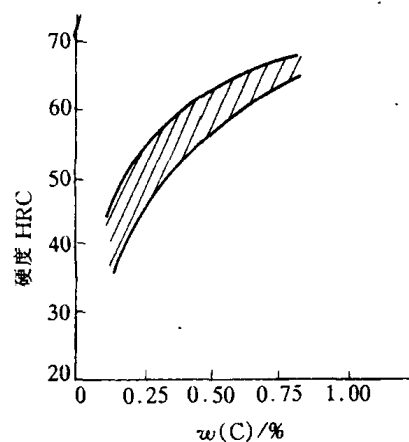


图 9.54 马氏体含碳量与硬度的关系

2. 马氏体转变动力学

a. 马氏体转变温度 当奥氏体过冷到一定温度时,开始发生马氏体转变,此时开始转变的温度用 M_s 表示。通常情况下,马氏体在瞬时即形成,马氏体转变量只与温度有关,而与时间无关,即随着温度下降马氏体不断增加,但停留在某温度保温时并不再继续转变,故转变要冷却到某一低温时才全部完成,此温度用 M_f 表示。马氏体转变温度主要决定于合金成分,以碳钢为例,含碳量对马氏体转变温度有很大影响,图 9.55 表示钢中含碳量对 M_s 点的影响,同时也显示即使少量合金元素 Mn, Si 也会影响马氏体转变温度。由于上述的马氏体转变在瞬间形成,不需热激活过程,故称为非热马氏体。

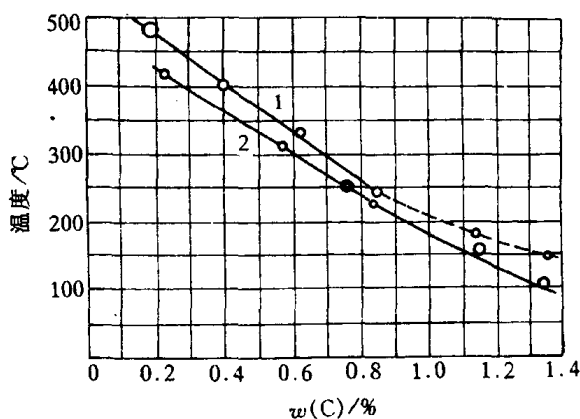


图 9.55 钢的化学成分对马氏体点的影响

1—Fe-C 合金 2—碳钢,含 Mn0.42% ~ 0.62%
Si0.02% ~ 0.25%

但是,也发现有些合金中马氏体能在恒温下继续转变,即是在等温时形成,称为等温马氏体。等温时马氏体量的增加是藉新马氏体片的不断形成,显然,新片的形成是热激活性质的。等温马氏体的转变速率较低,且与温度有关,随着等温温度降低先是加快,然后又减慢,形成C型转变曲线,如图9.56所示。发现有等温马氏体转变的合金有Fe-Ni-Mn合金、Fe-Ni-Cr合金、CuAu合金、CoPt合金、U-Cr合金等。

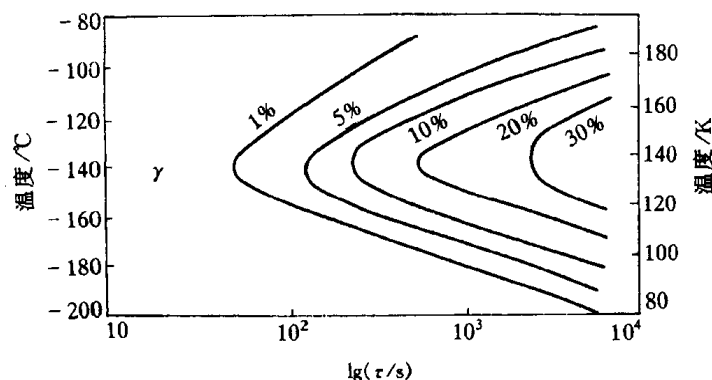


图 9.56 高镍钢($w(\text{C})$ 为 0.016%, $w(\text{Ni})$ 为 23.2%,
 $w(\text{Mn})$ 为 3.26%)中马氏体等温转变曲线

b. 马氏体形核 马氏体转变虽为非扩散性的,且其转变速度极快、在瞬间形成,但其过程仍然是由形核和长大所组成的,由于生长速度很大,故转变的体积增长率是由形核率所控制的。研究马氏体形核理论是一个困难问题,因为极高的转变速度使实验分析难以奏效。因此,马氏体形核理论目前尚不成熟,这里仅作简单介绍。

一种理论是基于经典的形核理论,以 Olson 和 Cohen 为代表。由于马氏体是高温母相快速冷却时形成的亚稳相,其形核功很大,不可能均匀形核,故提出一个以位错和层错的特殊组态的形核模型,其特点是考虑母相密排面上的层错通过存在的不全位错而实现位移(切变)、形成体心立方点阵的马氏体晶胚,这样就使马氏体形核的能垒降至最低,即马氏体不均匀形核能够进行。由于形核过程中层错面不发生转动,故母相和马氏体之间的晶体取向关系得以保证,符合实验测定结果。母相和马氏体间的相界面的连续性和共格关系也是由界面位错(包括共格位错和错配位错)使弹性畸变能降低而能维持。上述马氏体形核理论的缺点是不能说明惯析面 $\{225\}$, $\{259\}$ 的形成。另一形核理论是 Clapp 等提出的软模形核理论,其观点基于:基体晶体结构原子热振动(声子)中那些振幅大、频率低的声波振动所产生的动力学不稳定性会大大降低形核能垒,故有利于形核。这是一种软声子模式,简称“软模”。软模理论在解决马氏体形核的能量学上有新的见解,在一些有色合金系中发现弹性常数在 M_s 温度附近随温度下降反而下降的现象,即点阵软化现象,认为这种应变导致的弹性不稳定性触发了马氏体转变的起始形核。但在 Fe-C, Fe-Ni 等合金中却未发现弹性常数的反常变化,故软模理论有其局限性。

总之,上述形核理论都有一定的理论和实验依据,但都有不足之处,表明马氏体形核理论还有待进一步发展和完善。

3. 热弹性马氏体

a. 热弹性马氏体转变 早在 1949 年,库久莫夫(Kurdjmov)就发现在 CuAlNi 合金中马氏体

随加热和冷却会发生消、长现象,即马氏体有可逆性,可在加热时直接转为母相,冷却时又转回马氏体,称之为热弹性马氏体转变。但碳钢及一般低合金钢中马氏体在加热时却不会发生这样的逆转变,而是分解析出碳化物(回火),这是由于碳在 α -Fe 中扩散较快,加热易于析出之故,但一些有色合金及 Fe 基等合金中,确发现热弹性马氏体。热弹性马氏体转变行为如图 9.57 所示,母相冷至 M_s 温度开始发生马氏体转变,继续冷却时马氏体片会长大并有新的马氏体形核生长,到 M_f 温度转变完成;当加热时,在 A_s 温度开始马氏体逆转变、形成母相,随着温度上升,马氏体不断缩小直至最后消失,逆转变进程到 A_f 温度完成,全部变回母相。从图示还可看到,马氏体转变点与逆转变点不一致,存在温度滞后现象。热弹性马氏体转变具有以下三个特点:①相变驱动力小、热滞小、即 A_s - M_s 小;②马氏体与母相的相界面能作正、逆向迁动;③形状应变为弹性协作性质,弹性储能能提供逆相变的驱动力。一些有色合金如 Ni-Ti, In-Tl, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al 等的马氏体转变为热弹性转变,有些铁基合金如 Fe-30Mn-6Si, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Ni-C 等只能部分地满足上述特点,属于半热弹性转变;而通常的钢及 Fe-30Ni 等则为非热弹性转变。

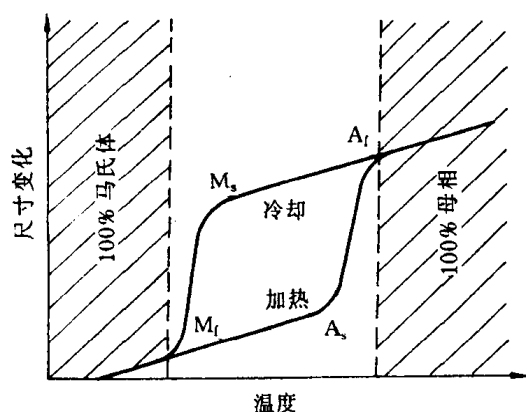


图 9.57 热弹性马氏体转变

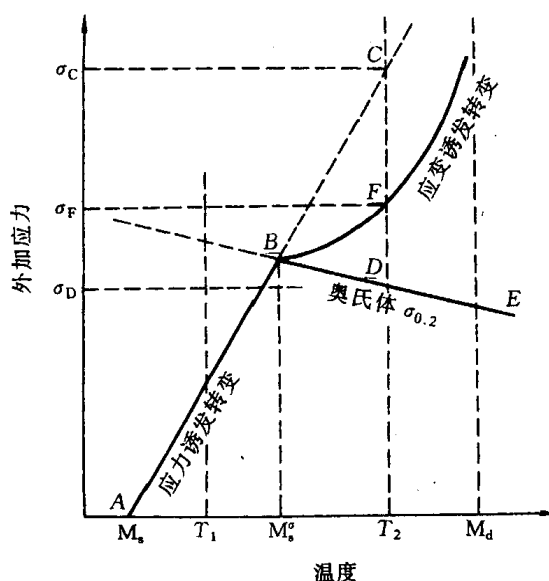


图 9.58 形成马氏体的临界应力与温度的关系示意图

除了温度下降或上升能导致马氏体转变或逆转变之外,力学作用(应力及应变)也能对这类合金产生同样的效应。在 M_s 温度以上(不超过 M_d 温度)施加应力(或有应变),也使合金发生马氏体转变而生成马氏体,称为应力诱发马氏体或应变诱发马氏体。应力和应变诱发马氏体转变的临界应力与温度的关系如图 9.58 所示。图中 AB 为应力诱发马氏体转变所需应力与温度的关系,在 M_s' 温度(B 点),诱发马氏体转变的临界应力与母相屈服强度相等,故高于 M_s' 时,马氏体转变所需应力已高于母相屈服强度,母相要发生塑性应变,故为应变诱发马氏体转变,如 BF 线所示;当温度到 M_d 点以上,马氏体转变已不能发生,称为形变马氏体点。有些应力诱发马氏体也属弹性马氏体,应力增加时马氏体增大;反之马氏体缩小,应力去除马氏体消失,这种马氏体称为应力弹性马氏体。

b. 形状记忆效应 人们在 20 世纪 50 年代初已发现 Au-Cd 合金, In-Tl 合金具有形状记忆效应:将合金冷至 M_f 温度以下使转变为马氏体,由于马氏体组织的自协同作用,物件并不会

产生宏观的变形(见图 9.59),但这时如果施加外力改变物件形状,然后加热至 A_f 温度以上使马氏体逆转变为母相时,由于晶体学条件的限制,逆转变只能按唯一的途径,合金工件的外形会恢复到原先的形状,其整个过程如图 9.60 所示。具有形状记忆效应的合金称为形状记忆合金,后来又发现诸如 Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Si 等具有热弹性马氏体转变的合金都有形状记忆效应,而且半热弹性转变的一些铁基合金等也可能产生形状记忆效应,从而引起重视,在理论上和应用上进行了大量研究。不仅对热弹性马氏体的热力学、晶体结构变化、马氏体亚结构、马氏体界面结构、记忆机制等有了较深入的了解,还对开发形状记忆功能(从合金设计及工艺方法两方面)及实际应用等取得很大进展。根据应用需要,形状记忆效应不能只是一次性发生(称为单程形状记忆效应),通过对合金进行一定的“训练”之后,可获得双程的形状记忆效应,物件在反复加热和冷却过程中能反复地发生形状恢复和改变,如图 9.60(b)所示。目前,形状记忆合金已在多方面开始应用,例如航天航空、机械、电子、生物医疗工程、化工等领域都已取得很好的使用效果。

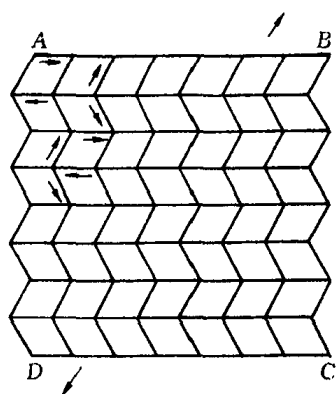


图 9.59 自协同马氏体单元
所组成的工件不产生
宏观变形

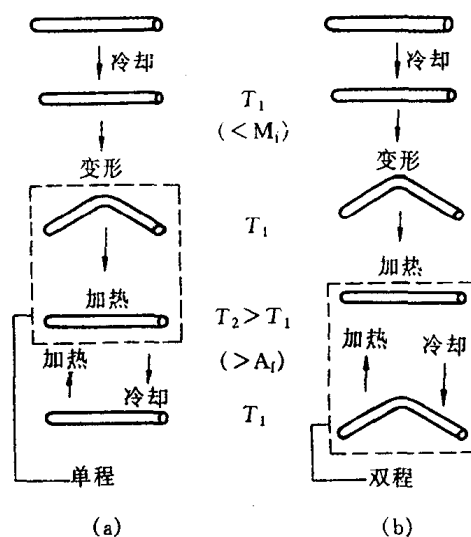


图 9.60 形状记忆效应
(a) 单程 (b) 双程

9.4.3 贝氏体转变

贝氏体组织原先是对钢中过冷奥氏体在中温范围转变成的亚稳产物而称的。贝恩(Bain)和戴文博(Davenport)在 1930 年测得钢中过冷奥氏体的等温转变动力学曲线并发现在中温保温会形成一种不同于珠光体或马氏体的组织,后人就命名其为贝氏体。贝氏体的光学组织形貌与其形成温度有关,在较高温度形成的呈羽毛状;温度低时则呈针状,于是把前者称为上贝氏体,后者称为下贝氏体。后来发现,除了钢中贝氏体组织之外,一些有色合金中也会发生贝氏体转变,形成类似的贝氏体组织。因此,研究贝氏体转变具有较普遍的意义。

1. 钢中贝氏体转变特征

a. 转变动力学曲线 将钢加热到奥氏体温度范围使之形成奥氏体,然后快速冷却到不同温度保持等温,测定过冷奥氏体在不同温度的转变开始点和转变结束点,以及转变产物类型,

就可作出其转变温度-转变时间-转变产物的等温转变曲线,简称 T-T-T 曲线,如图 9.61 所示。可见,在 A_1 以下较高温度范围发生珠光体转变,随着等温温度下降,珠光体转变速度加快,形成的珠光体越细密(称为索氏体、屈氏体);到达最快转变(曲线鼻端)后,转变速度又减慢,即是贝氏体转变范围;当温度更低达到 M_s 点,则开始发生马氏体转变,其转变随着温度下降而增加,为变温形成。碳钢的 T-T-T 曲线呈 C 字形,故也称 C-曲线,但有些合金钢由于合金元素的影响使贝氏体转变速度改变,形成如图 9.61(b)所示的等温转变曲线。

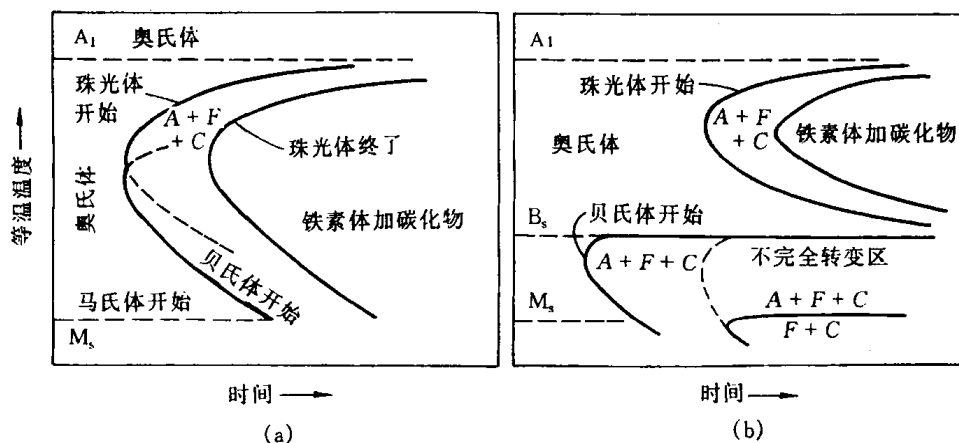


图 9.61 碳钢(a)和某些合金钢(b)的等温转变曲线

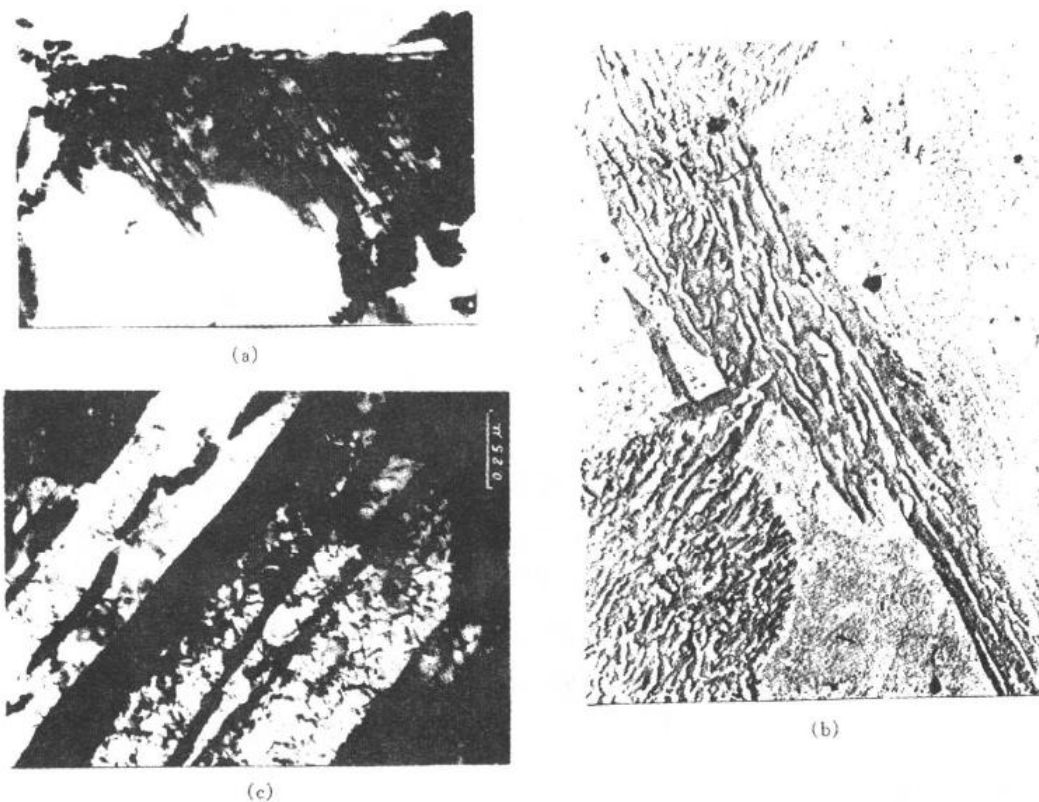


图 9.62 共析钢中上贝氏体组织

(a) 光学金相, 2500 倍 (b) 一级复型电镜观察, 15000 倍 (c) 薄膜样品透射电镜观察

b. 组织结构 贝氏体转变也使样品表面产生浮凸,在上贝氏体形成时可观察到群集的条状浮凸,而下贝氏体则是多向分布的针状浮凸。这是与金相观察所看到的上、下贝氏体组织形貌特征相一致的,图 9.62 为共析钢中上贝氏体组织,在光学显微镜下显示为从原先奥氏体晶界向晶内生长的羽毛状组织(见图 9.62(a)),但不能辨别其细节,在电镜高倍放大下,看到它是由条状铁素体及分布于其间的不连续的细杆状碳化物所组成的(见图 9.62(b)),透射电镜进一步显示上贝氏体是由平行的铁素体板条(含较高密度的位错)及分布于板条间或板条内的渗碳体所组成的,渗碳体的分布方向基本上是平行于铁素体条的生长主轴。用选区电子衍射测得铁素体与渗碳体之间的晶体学取向关系主要为: $(001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (211)_\alpha$, $[100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // (0\bar{1}1)_\alpha$, $[010]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$,但也有些渗碳体不按此取向关系。下贝氏体的金相组织见图 9.63(a),其特征是暗黑针叶状(白色背景是随后冷却转变的马氏体),在高倍下可见其中有大量白色细小析出物,对复型电镜观察可发现这些细小析出物是与铁素体片的长轴交成 $55^\circ \sim 60^\circ$ 交角排列着(见图 9.63(b));透射电镜证实了这一特点,并观察到下贝氏体的铁素体片中分布着很高密度的位错缠结着的位错亚结构。下贝氏体中碳化物经测定主要为六方点阵的 ϵ -碳化物,是一种亚稳相。当等温时间延长时, ϵ -碳化物就逐渐转变成稳定的渗碳体相。下贝氏体中碳化物

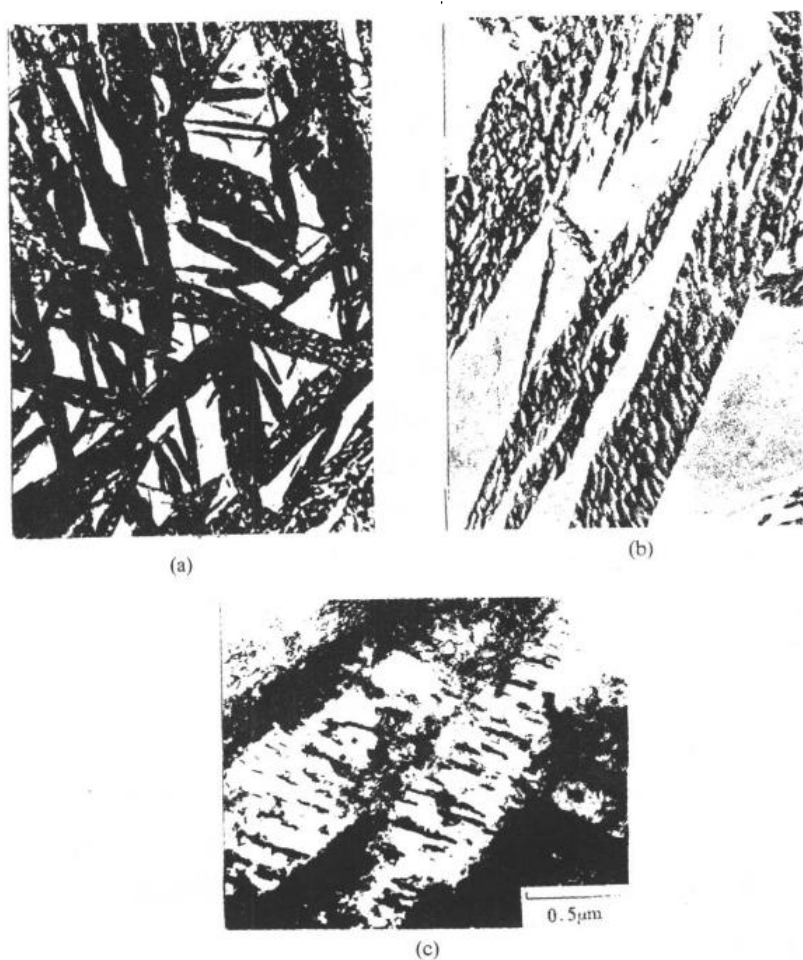


图 9.63 下贝氏体的组织特征

(a) Cr-Ni 钢中下贝氏体的金相组织,1500 倍 (b) 一级复型,电镜观察,10000 倍
(c) $w(\text{C})$ 为 0.6% 碳钢中下贝氏体,薄膜样品透射电镜观察

与铁素体之间的晶体学取向关系为： $(001)_{\text{碳化物}} // (211)_{\alpha}$ ， $[100]_{\text{碳化物}} // [\bar{0}\bar{1}1]_{\alpha}$ ， $[010]_{\text{碳化物}} // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ 。

除了上述的上、下贝氏体的典型组织之外，在某些合金钢中，在特定的冷却条件下还可形成其他形态的贝氏体，如粒状贝氏体等，这里不作介绍。

c. 贝氏体转变的基本特征 钢中贝氏体转变可有以下基本特征：

(1) 贝氏体转变发生于过冷奥氏体的中温转变区域，转变前有一段孕育期，孕育期长短与钢种及转变温度有关。贝氏体转变往往不能进行完全，转变温度越低则转变越不完全，未转变的奥氏体在随后冷却时形成马氏体或保留为残余奥氏体。

(2) 贝氏体转变是形核和长大方式，转变过程中可存在碳原子在奥氏体中的扩散（其扩散速率对贝氏体转变速率及生成的组织形态都有影响）、铁的自扩散及晶格切变。在不同转变温度起主导作用的因素不同，故形成不同类型的贝氏体。

(3) 钢中贝氏体是铁素体和碳化物组成的两相组织，随转变温度改变和化学成分不同，贝氏体的形貌有变化。贝氏体中铁素体与母相奥氏体之间有一定的取向关系；铁素体与碳化物之间一般也存在取向关系。

d. 贝氏体的性能特点 贝氏体组织的力学性能因组织形态不同而变化。图 9.64 表示中碳铬钢（质量分数 $w(\text{C}) = 0.4\%$ ，质量分数 $w(\text{Cr}) = 1.0\%$ ）在不同温度等温转变成贝氏体后的力学性能变化情况，可见，随着等温温度下降，钢的强度 σ_s 和 σ_b 都逐步提高，这是由于铁素体组织更细，所含位错密度更高，且碳化物的形态、密度也在变化，由上贝氏体中呈条状分布于铁素体板条之间改变为细小弥散分布于铁素体内部，强化作用增大。从图 9.64 中还可看到，上贝氏体的断裂塑性也低于下贝氏体，因为塑性也主要与铁素体和碳化物有关，上贝氏体条间分布着细长条状的碳化物，这种组织不均匀性使形变不均匀、条间易于开裂造成过早断裂。由于韧性是强度和塑性的综合作用结果，故上贝氏体的韧性也较下贝氏体差。但上贝氏体的性能还与钢的含碳量有关，含碳量低的钢其上贝氏体组织可有较好的塑性和韧性，其综合力学性能是良好的，且加入合金元素后上贝氏体可在连续冷却中形成，不像下贝氏体必须通过等温处理，因此低碳低合金的贝氏体结构钢近些年来得到开发和应用，而下贝氏体组织主要用于要求高硬度、强度和韧性的工、模具制造中。总之，贝氏体的应用使钢材的成分设计、工艺制订及力学性能提高等都有了进一步的发展，提供了更宽广的优化途径。

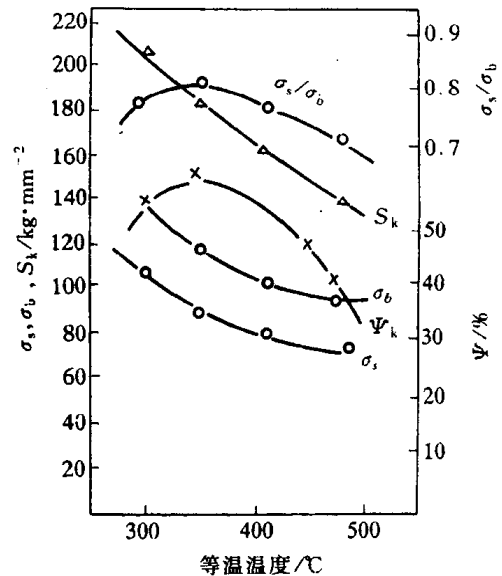


图 9.64 中碳结构钢(40Cr) 等温淬火的力学性能

2. 贝氏体转变机制

贝氏体转变机制理论至今仍是一个有争议的问题。较早提出的是类似于马氏体转变的切变机制，即转变是通过铁晶格的切变和碳原子的扩散而实现的，这理论的主要依据是贝氏体转变时产生表面浮凸及贝氏体中铁素体与母相间的晶体学关系等都相似于马氏体转变特征。随

后有人从热力学分析及实验观察等方面否定贝氏体转变为切变机制,并提出了扩散型转变机制。这些年来,这两类机制的理论和实验依据都不断地有新的发展,争议和分歧仍在继续,尚未得到一致的结果,反映了贝氏体转变的复杂性,其本质还需要进一步深入揭示和认识。

a. 贝氏体转变的形核 持切变型转变的学者提出,贝氏体形核是切变方式的。他们认为:在贝氏体转变前有一段孕育期,过冷奥氏体内会发生成分预转变,形成贫碳区和富碳区,在贫碳区内,由于成分贫化而使 M_s 点升高,故可以按低碳马氏体切变方式形成铁素体晶核。为了证实这个观点,有人对 Cu-Zn-Al 合金快冷至 220℃ 等温 60min 后,测得在贫化区中 Zn 和 Al 的最大降低幅度分别达 12.7% 和 16.4%,最大贫化区面积达 1250nm²,故其 M_s 温度和贫化区面积均满足这种合金的马氏体形核的临界条件,并在电镜原位动态观察到贫化区出现晶核。还有人用计算机模拟方法探讨 Fe-C 合金中贝氏体的预相变过程及临界形核条件,由于孕育期内奥氏体中碳原子会向位错等晶体缺陷处偏聚,造成位错周围形成贫碳和富碳区,模拟计算得出,Fe- $w(C)$ 为 0.45% 的贫碳区可降为 $w(C)$ 为 0.3%, M_s 点可上升到 440℃,贫碳区厚度约 3.5nm,有效半径达 40nm 以上,如图 9.65 所示,因此切变形核是可能发生的。但主张扩散形核机制的学者则认为在等温过程中不可能出现贫碳区和富碳区分解,因为这种分解属调幅分解性质,应满足调幅分解的热力学条件,但通过铁碳合金贝氏体相变热力学活度计算,得出奥氏体在贝氏体转变温度区域的自由能活度二阶偏导大于零,故调幅分解形成贫碳区和富碳区在热力学上不能发生,贝氏体是按扩散机制形核的,是过冷奥氏体发生先共析分解而析出铁素体的。

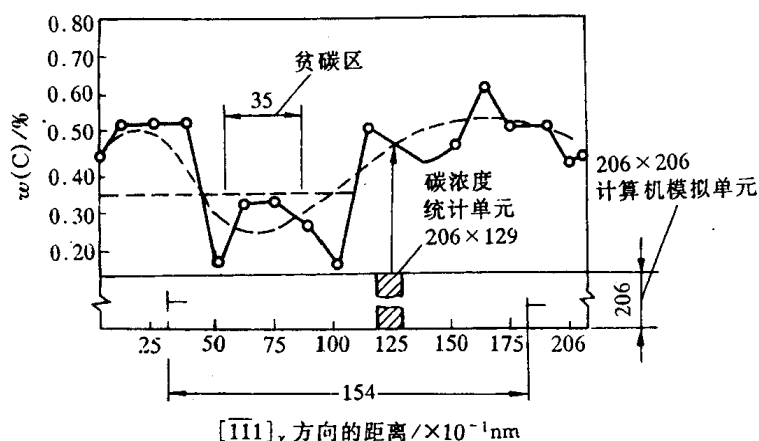


图 9.65 Fe- $w(C)$ 为 0.45% 合金的奥氏体中两列位错塞积群沿 $[111]_\gamma$ 方向于 400℃ 等温时碳浓度的分布

b. 贝氏体转变的生长机制 贝氏体呈亚结构,持切变机制观点者认为:该亚结构是切变生长的单元,但切变长大应是速度很快的,而贝氏体长大却缓慢,这是因为单元的生长会受到阻力,例如碳在新、旧相之间的再分配、新相与旧相体积变化的应变能等,故可观察到贝氏体中铁素体是由亚单元组成的,即当生长受阻而停止时,会激发新的晶核继续生长(如图 9.66 所示),每一个亚单元的长大尺寸很有限,故贝氏体的生长速率决定于亚单元的形成速率。在铁素体生长过程中,碳原子要发生再分配,对于上贝氏体,随着铁素体条的生长,碳原子向奥氏体中扩散,使条间未转变的奥氏体中碳份不断增高,故碳化物最终析于板条之间。在低温转变时,下贝氏体中碳原子扩散较困难,故碳化物析于过饱和的铁素体内。

扩散论者则根据先共析铁素体的台阶生长机制,提出:贝氏体生长的扩散型台阶生长机制,并在电镜观察中证实了贝氏体中铁素体宽面上的生长台阶的存在。贝氏体晶核形成之后,即与母相之间建立起相界面,故其生长过程就是相界面向母相迁移的过程。晶体之间的相界面可为共格、半共格和非共格型3种类型,共格界面是以无扩散切变方式迁移使新相生长,是非热过程;半共格界面含有错配位错,其迁移较难,迁移速率低;非共格界面的结构类似于大角度晶界,藉原子扩散而迁移,为热激活过程。贝氏体相界面属半共格类型,故其迁移需要很大的驱动力,但这类界面上可存在一种结构台阶,如图9.67所示。图中(a)为有台阶的 $(111)_\gamma // (110)_\alpha$ 界面上的原子匹配

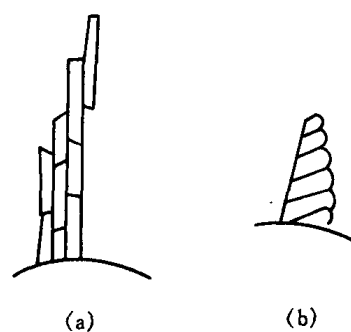


图 9.66 贝氏体铁素体成长模型
(a) 上贝氏体 (b) 下贝氏体

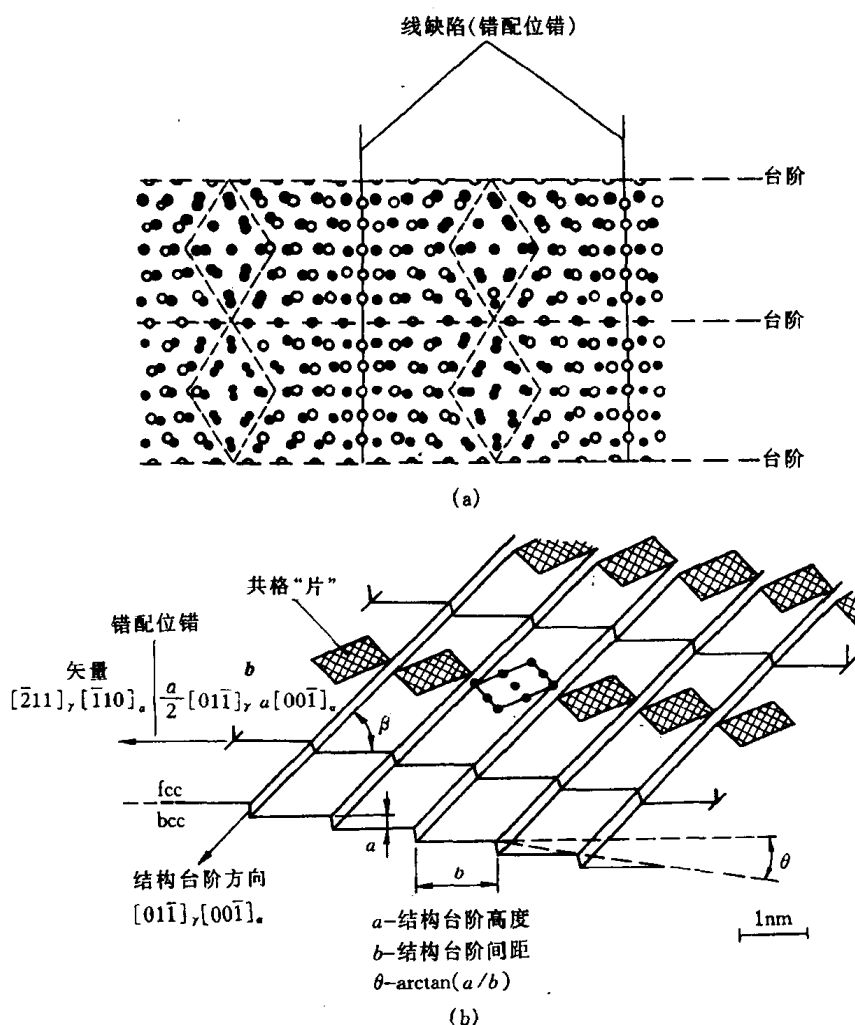


图 9.67 (a) 在有台阶的 $(111)_{fcc} // (110)_{bcc}$ 界面上的原子匹配情况及(b)在 (a)图上的界面立体示意图

情况;(b)则为其三维示意图,错配位错的 b 为 $\frac{a_y}{2}[01\bar{1}]_y \sim a_\alpha[00\bar{1}]_\alpha$, 结构台阶方向为 $[01\bar{1}]_y // [00\bar{1}]_\alpha$ 。界面上存在的非共格台阶是可以迁移的,故半共格界面的正向迁移就可通过台阶的横向运动而实现,形成“台阶增厚”机制。当现存台阶移过之后,半共格的平直界面就升高一个台阶高度,通过界面刃型位错的攀移,形成新的台阶,使生长过程不断进行,如图 9.68 所示。电镜观察已证实贝氏体中铁素体宽面上生长台阶的存在,台阶高度可从几个纳米到微米尺度。最近的研究还发现在台阶的阶面上存在次级台阶或扭折,故可通过次级台阶的扩散迁移来实现台阶迁移,提出了台阶长大的新模型,如图 9.69 所示。

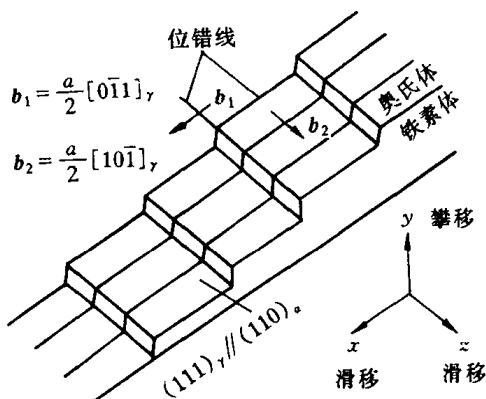


图 9.68 台阶生长模型

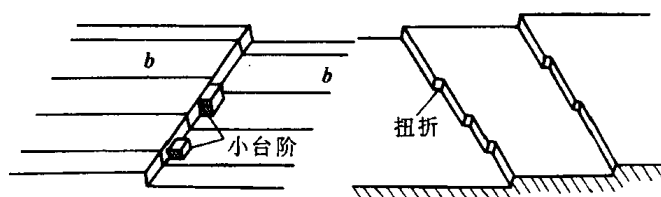


图 9.69 台阶生长的另一模型

有关贝氏体转变机制的争议主要是切变型转变与扩散型转变两种方式之争,自 20 世纪 60 年代末开始延续至今,两方面在理论上和实验上都不断取得发展,但仍然未能作出定论。近年来也有人提出一些新的中间过渡型的转变机制,也有待进一步验证和发展。看来,在贝氏体转变过程中碳原子扩散有着基本一致的认识,主要矛盾在于铁原子是否扩散,扩散论者大都引用上贝氏体转变的实验结果,而切变论者则更着重于下贝氏体转变特点,故上、下贝氏体转变是否有一个统一的机制也是一个值得考虑的问题。

参考文献

- 1 胡赓祥,钱苗根.金属学.上海:上海科学技术出版社,1980
- 2 卢光熙,侯增寿主编.金属学教程.上海:上海科学技术出版社,1985
- 3 曹明盛主编.物理冶金基础.北京:冶金工业出版社,1988
- 4 约翰 D,费豪文著.物理冶金学基础.卢光熙,赵子伟译.上海:上海科学技术出版社,1980
- 5 萨尔满 H,舒尔兹 H 著.陶瓷学.黄照柏译.北京:轻工业出版社,1989
- 6 金格里 W D,波文 H K,尤尔曼 D R 著.陶瓷材料概论.陈皇钧译.北京:晓园出版社,1995
- 7 田凤仁主编.无机材料结构基础.北京:冶金工业出版社,1993
- 8 小野木重治著.高分子材料科学.林福海译.北京:纺织工业出版社,1983
- 9 张留成主编.高分子材料导论.北京:化学工业出版社,1993
- 10 马德柱,徐种德,等.高聚物的结构与性能.北京:科学出版社,1995
- 11 江明著.高分子合金的物理化学.四川:四川教育出版社,1988
- 12 何曼君,陈维孝,董西侠编.高分子物理.上海:复旦大学出版社,1982
- 13 蓝立文主编.高分子物理.西安:西北工业大学出版社,1993
- 14 朱善农,等著.高分子链结构.北京:科学出版社,1996
- 15 徐祖耀,李鹏兴.材料科学导论.上海:上海科学技术出版社,1986
- 16 石德珂,沈莲编.材料科学基础.西安:西安交通大学出版社,1995
- 17 阿斯基兰德著.材料科学与工程.陈皇钧译.北京:晓园出版社,1995
- 18 谢希文,过梅丽.材料科学与工程导论.北京:北京航空航天大学出版社,1991
- 19 郑明新主编.工程材料(第二版).北京:清华大学出版社,1991
- 20 徐光宪,王祥云.物质结构(第二版).北京:高等教育出版社,1989
- 21 吕世骥,范印哲.固体物理教程.北京:北京大学出版社,1990
- 22 冯端,丘第荣著.金属物理学,第一卷(结构与缺陷).北京:科学出版社,1998
- 23 哈森 P 著.物理金属学.北京:科学出版社,1984
- 24 林栋梁.晶体缺陷.上海:上海交通大学出版社,1984
- 25 弗里埃德尔 J 著.位错(增订版).北京:科学出版社,1984
- 26 钱临照,等.晶体缺陷和金属强度(上册).北京:科学出版社,1962
- 27 肖纪美主编.合金相与相变.北京:冶金工业出版社,1987
- 28 李庆生.材料强度学.太原:山西科学教育出版社,1990
- 29 江伯鸿编著.材料热力学.上海:上海交通大学出版社,1999
- 30 侯增寿,陶岚琴.实用三元合金相图.上海:上海科学技术出版社,1986

- 31 胡德林. 三元合金相图及其应用. 西安:西北工业大学出版社, 1982
- 32 程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金. 北京:宇航出版社, 1990
- 33 刘有延, 傅秀军. 准晶体. 北京:科教出版社, 1999
- 34 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体. 北京:科学出版社, 1981
- 35 邓永瑞, 许详, 赵青. 固态相变. 北京:冶金出版社, 1996
- 36 徐祖耀, 刘世楷. 贝氏体相变与贝氏体. 北京:科学出版社, 1991
- 37 李承基. 贝氏体相变理论. 北京:机械工业出版社, 1995
- 38 William D, Callister J. Materials science and engineering: An introduction. 5th Ed., USA, John Wiley & Sons, 1999
- 39 Smith W F. Foundations of materials science and engineering. New York, McGraw-Hill Book Co., 1992
- 40 Cahn R W, Haasen P. Physical metallurgy. 4rd Ed., Elsevier Science BV, 1996
- 41 Smallman R E. Modern physical metallurgy. 4th Ed., London, Butterworths, 1985
- 42 Kittel C. Introduction to solid state physics. 5th Ed., USA, John Wiley & Sons, 1976
- 43 Brady J E, Humiston G E. General chemistry principles and structure. 3rd Ed., USA, John Wiley & Sons, 1982
- 44 Barrett C S, Massalski T B. Structure of metals. 3rd Ed., Pergamon Press, 1980
- 45 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to ceramics. 2nd Ed., USA, John Wiley & Sons, 1976
- 46 Wells A F. Structural inorganic chemistry. 5th Ed., London, Oxford, 1984
- 47 Bassett D C. Principles of polymer morphology. Cambridge University Press, 1981
- 48 Bollmann W. Crystal defects and crystalline interfaces. New York, Springer Verlag, 1970
- 49 Cottrell A H. Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford University Press, 1953
- 50 Read W T. Dislocations in crystals. New York, McGraw-Hill, 1953
- 51 Bacon D J, Hull D. Introduction to dislocations. 3rd Ed., Oxford, Pergamon, 1984
- 52 Hirth J P, Lothe J. Theory of dislocations. 2nd Ed., New York, John Wiley, 1982
- 53 Dederichs P H, Schroeder K, Zeller R. Point defects in metals II. New York, Springer Verlag, 1980
- 54 Haasen P. Physical metallurgy. 2nd Ed., London, Cambridge University Press, 1986
- 55 Shewmon P G. Diffusion in solids. USA, McGraw-Hill, 1963
- 56 Fred W Billmeyer. Textbook of polymer science. A Wiley-Interscience Publication, 1984
- 57 Hertzberg R W. Deformation and fracture mechanics of engineering materials. New York, John Wiley & Sons, 1976
- 58 Honeycombe R W K. The plastic deformation of metals. 2nd Ed., London, Edward Arnold Ltd, 1984
- 59 Arsenault R J. Plastic deformation of materials. V.6, New York, Academic Press, 1975
- 60 Haessner F. Recrystallization of metallic materials. Stuttgart, Dr. Riederer Verlag GmbH, 1978
- 61 Rhines F N. Phase diagrams in metallurgy. New York, McGraw-Hill, 1956

- 62 Prince A. Alloy phase equilibria. Elsevier Publishing Co. , 1966
- 63 Gorden P. Principles of phase diagrams in materials science. New York, 1968
- 64 Gleiter H. Nanostructured materials. Acta Metallurgica Sinica, V. 33, p. 165, 1997
- 65 Meyers M A, Inal O T. Frontiers in materials technologies. Elsevier science, 1985
- 66 Bakker H, Zhou G F, Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. in Progress in Materials Science, V. 39, 1995
- 67 Singh J, Copley S M. Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials. TMS, 1995