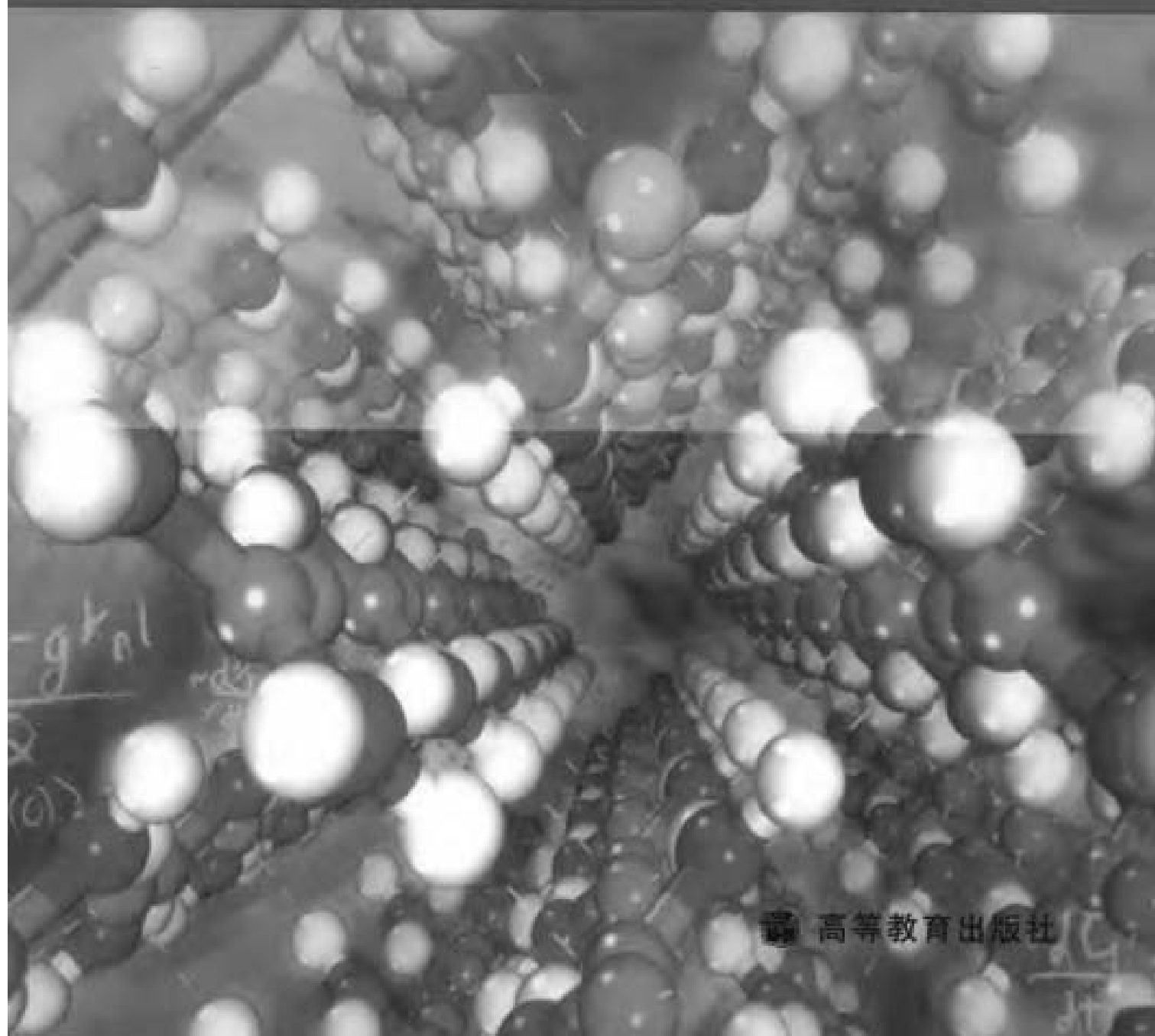




普通高等教育“十五”国家级规划教材

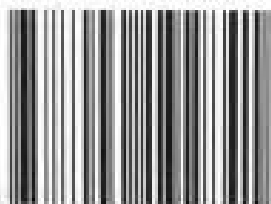
材料科学基础

余永宁 主编



高等教育出版社

ISBN 7-04-019284-5



9 787040 192841 >

定价 61.00 元

普通高等教育“十五”国家级规划教材

材料科学基础

余永宁 主编
杨 平 强文江 陈冷编写
谢希文 审阅



高等教育出版社

内容简介

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书注重材料科学与工程专业宽口径培养的特点,在原有体系上进行了较大的修改。本书在编写中侧重基础性内容,同时适当反映学科前沿的最新进展;在内容上尽量涵盖金属、无机非金属及高分子等材料,同时尽量兼顾结构材料与功能材料,从学科的基础层面上对各类材料进行综合与融合。书中引入大量例题,以解释、说明基本概念和原理。

全书分为12章,包括晶体学基础,固体材料中的电子运动状态,晶体结构,非晶态与半晶态,相图,有序介质中的点缺陷和线缺陷,面缺陷和体缺陷,材料中原子的扩散,材料的形变,相变的基本原理,凝固,固态转变等。

本书可作为普通高等学校本科材料类专业的专业基础课教材,也可供研究生及相关人员选用。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/余永宁主编. —北京:高等教育出版社,2006.5

ISBN 7-04-019284-5

I. 材... II. 余... III. 材料科学-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第043640号

策划编辑 庚欣 责任编辑 胡纯 李海霞 封面设计 刘晓翔 责任绘图 朱静
版式设计 张岚 责任校对 王超 责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京机工印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 49.75
字 数 1 230 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006年5月第1版
印 次 2006年5月第1次印刷
定 价 61.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19284-00

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060


E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118



前 言

我国于 1998 年调整了本科专业设置,材料类专业大幅度合并,并且设置了宽口径的材料科学与工程专业,以培养适应新世纪需求的材料类专业人才。2000 年成立的新一届国家材料科学与工程专业教学指导委员会审定了“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”,本书成为本专业审定的 6 本规划教材之一。作为专业基础课程,本教材在拓宽专业口径方面担负着特殊的任务。

在这样的背景下,本教材从内容到形式都做了相当大的改动,选取材料学科最基础的结构及其转变、晶体缺陷、组织及其形成与转变、原子扩散等作为教材的基本内容,各部分内容都尽量涵盖金属、无机非金属和高分子材料,同时尽量兼顾结构材料、功能材料,并力争从学科的基础层面上对各类材料进行综合与融合。本教材侧重基础性内容,同时适当反映学科前沿的重大新进展;在形式上引入了数量较多的例题,目的是解释、说明基本概念、原理,进行应用练习,向外拓展基础知识,介绍实际应用,建立与其他专业课程的联系等。教材中的例题可以根据学时情况作为自学或选读内容。教材中给出了大量的练习题,读者可以利用课外时间进行自学,以理解和掌握课程的内容。

教材共分为 12 章,第 1、8 章由陈冷编写,第 2 章由强文江编写,第 3、4、5、6、7 章由余永宁编写,第 9、10、11、12 章由杨平编写,全书由余永宁主编。本书由北京航空航天大学谢希文教授审阅,代问民教授对第 2 章提出了修改意见。

本教材面向材料学科各个方面,涵盖了各类材料,由于作者水平有限,教材内容难免存在以偏概全甚至错误之处,敬请读者批评、指正。

编者

2005 年 9 月

目 录

1 晶体学基础

1.1 晶体的基本特征	2	的方向指数及平面指数	36
1.2 晶体结构和点阵	2	1.4.7 倒易点阵	39
1.3 对称性	7	1.4.8 倒易矢量在晶体学几何关系 中的应用	46
1.3.1 对称变换(操作)	7	1.5 极射赤面投影	50
1.3.2 对称变换的解析式	9	1.5.1 球面投影	50
1.3.3 点对称变换(操作)	10	1.5.2 极射投影	51
1.4 晶系和点阵几何	18	1.5.3 吴氏网和极网	54
1.4.1 空间点阵类型(晶系)	18	1.5.4 标准投影图	56
1.4.2 布喇非点阵	24	总结	59
1.4.3 晶向指数(方向指数)	29	关键术语	60
1.4.4 晶面指数	31	练习题	61
1.4.5 晶带及晶带定律	34	参考文献	65
1.4.6 六方(和三方)晶系四轴坐标系			

2 固体材料中的电子运动状态

2.1 电子的波动性与孤立原子中的 电子态	67	2.2.5 能态密度 $N(E)$	88
2.1.1 电子的波动性	67	2.2.6 费米-狄拉克(Fermi-Dirac) 分布律	89
2.1.2 孤立原子中的电子态	68	2.2.7 金属中自由电子体系的状态 ...	90
2.1.3 量子力学基本原理	70	2.2.8 费米能	90
2.1.4 微观粒子的角动量	75	2.2.9 金属中自由电子的平均动能 ...	92
2.1.5 多粒子体系及交换能	79	2.2.10 金属中自由电子的热容 C_V ...	92
2.2 金属中电子态的量子自由电子 理论	82	2.3 周期势场中的电子状态	94
2.2.1 量子自由电子理论的要点	83	2.3.1 布洛赫(Bloch)定理	95
2.2.2 量子自由电子理论	83	2.3.2 潘纳-克龙尼克模型	95
2.2.3 金属中自由电子的状态	85	2.3.3 周期方势垒势场中的电子态 特征	97
2.2.4 自由电子运动状态的 k 空间 描述	87	2.3.4 电子能量 E 与波矢 k 的关系 ...	98
		2.4 固体中的电子能带	100

2.4.1 电子能量与波矢的关系	100	问题	131
2.4.2 禁带与电子波的散射	101	总结	133
2.4.3 晶体的布里渊区	102	关键术语	135
2.4.4 能带间隙与能带重叠	106	练习题	136
2.4.5 能带中的能态密度	109	附录 I 氢原子与类氢离子的径向波 函数 $R_{nl}(r)$ 表及球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 表	139
2.4.6 能带形成的定性解释	111	附录 II 电磁波、声波频段、波长一 览表	140
2.5 固体材料的典型电子状态及 应用	113	参考文献	141
2.5.1 传统金属材料	113		
2.5.2 半导体材料与绝缘体材料	118		
2.5.3 固体材料中特殊的电子态			

3 晶体结构

3.1 晶体结构分类和晶体结构符号	143	3.4.3 体心立方结构	161
3.2 原子(离子)堆垛和配位	144	3.4.4 非金属单质的晶体结构	164
3.2.1 单质金属键原子的紧密堆垛和 配位	145	3.5 化合物和中间相的晶体结构	168
3.2.2 不同类金属原子的紧密堆垛和 配位	146	3.5.1 金属键化合物结构	168
3.2.3 离子晶体的堆垛和配位	148	3.5.2 具有离子性键的结构	179
3.2.4 共价晶体和分子晶体的堆垛和 配位	149	3.5.3 共价结构	199
3.3 原子半径和离子半径	150	3.6 固溶体	200
3.3.1 原子半径	151	3.6.1 置换固溶体	201
3.3.2 离子半径	152	3.6.2 填隙固溶体	204
3.4 单质的晶体结构	156	3.7 同素异构和多形性	205
3.4.1 面心立方结构	157	3.8 准晶	208
3.4.2 密排六方结构	159	总结	211
		关键术语	213
		练习题	213
		参考文献	215

4 非晶态与半晶态

4.1 非晶态	216	4.2.4 弹性体	244
4.1.1 玻璃化温度	217	4.2.5 聚合物凝聚态结构	247
4.1.2 玻璃态的形成	218	4.3 液晶	253
4.1.3 非晶态结构的描述	219	4.3.1 液晶的分类	253
4.1.4 非晶态结构的硬球模型	221	4.3.2 液晶的结构	255
4.2 聚合物	227	4.3.3 液晶应用简介	260
4.2.1 聚合物的命名和类型	228	总结	260
4.2.2 聚合物的相对分子质量	236	关键术语	261
4.2.3 聚合物的构型和构象	237	练习题	262

参考文献	264
------------	-----

5 相 图

5.1 吉布斯相律	266	5.5.1 吉布斯自由能函数的表达 式	309
5.2 单元系的压力-温度图($p-T$ 图)	266	5.5.2 规则溶体模型	310
5.3 二元系相图	269	5.5.3 用几何作图法求化学势	311
5.3.1 单相平衡和两相平衡	269	5.5.4 用作吉布斯自由能公切线的 方法构造相图	312
5.3.2 三相平衡	272	5.5.5 固、液相完全互溶的体系	313
5.3.3 恒压二元相图中的中间化 合物	274	5.5.6 溶解度间隙	314
5.3.4 有序 \rightarrow 无序转变以及磁性转变 在相图中的表示	276	5.5.7 简单共晶系	317
5.3.5 恒压二元相图中相区的邻接 关系	276	5.5.8 含有中间相的二元系	319
5.3.6 一些二元相图示例	277	5.5.9 超额吉布斯自由能数值对相图 形貌的影响	324
5.4 三元系相图	282	5.6 相图计算	324
5.4.1 三元系相图成分表达	282	5.6.1 以体系吉布斯自由能最小为判 据求平衡相成分	326
5.4.2 在三元系中杠杆定律的应 用	283	5.6.2 以两相的化学势相等为判据求 平衡(不一定是稳定平衡) 相成分	326
5.4.3 三元相图中各类平衡的空间 结构	284	5.6.3 相图合成的策略	328
5.4.4 含稳定化合物的三元相图分割为 简单的三元系	290	5.7 有关相图和热力学的资料	329
5.4.5 三元相图简例	292	总结	329
5.4.6 三元相图应用示例	304	关键技术语	330
5.5 相图热力学基础	308	练习题	331
		参考文献	339

6 有序介质中的点缺陷和线缺陷

6.1 点缺陷	340	6.2.6 位错核心结构	365
6.1.1 空位和自间隙原子	341	6.2.7 位错受力	365
6.1.2 离子晶体中的点缺陷	344	6.2.8 位错运动	369
6.2 线缺陷	350	6.2.9 位错与位错以及位错与其他缺 陷之间的交互作用	375
6.2.1 晶体中位错的几何特征	352	6.2.10 位错的产生和增殖	382
6.2.2 位错的起源和位错的观察	357	6.2.11 位错的塞积群	384
6.2.3 直位错的弹性应力场	359	6.2.12 实际晶体中的位错	385
6.2.4 位错的能量	362	6.2.13 向错	403
6.2.5 各向异性弹性体中位错的弹性 性质	364	6.3 在晶态聚合物中的缺陷	406

总结	407	练习题	409
关键术语	408	参考文献	411

7 面缺陷和体缺陷

7.1 晶体表面	412	7.3.5 晶界平衡偏析	439
7.1.1 表面张力和表面能	412	7.3.6 晶界迁移	441
7.1.2 表面的微观形貌	416	7.3.7 嵌段共聚物的晶界	450
7.1.3 表面弛豫和重构	417	7.4 相界面	450
7.1.4 表面吸附与表面偏析	418	7.5 多晶体和多相材料的平衡形貌	454
7.2 平移界面	419	7.6 体缺陷	457
7.3 晶界	421	总结	459
7.3.1 小角度晶界结构	423	关键术语	460
7.3.2 小角度晶界能量	426	练习题	461
7.3.3 大角度晶界结构	427	参考文献	464
7.3.4 大角度晶界能量	438		

8 固体中原子的扩散

8.1 扩散机制	466	8.5.1 沿晶界扩散	506
8.1.1 间隙机制	466	8.5.2 沿位错扩散	508
8.1.2 空位机制	467	8.5.3 沿表面扩散	508
8.1.3 换位机制	467	8.5.4 高扩散率通道网络	508
8.2 扩散的唯象理论	467	8.6 在玻璃中的扩散	510
8.2.1 参考系	468	8.7 在聚合物中的扩散	512
8.2.2 非克定律	469	8.8 反应扩散	514
8.2.3 二元系的扩散	470	8.9 影响扩散系数的因素	516
8.2.4 扩散方程的解	475	8.9.1 温度和压力	517
8.3 扩散的微观理论	493	8.9.2 材料的结构	517
8.3.1 原子跳跃与扩散系数	493	8.9.3 组元特性和化学成分	518
8.3.2 随机行走与扩散距离	494	总结	520
8.3.3 相关效应	495	关键术语	521
8.3.4 扩散系数的微观意义	496	练习题	522
8.4 离子晶体中的扩散	500	参考文献	525
8.5 高扩散率的通道	505		

9 材料的形变

9.1 弹性形变(晶体及弹性体的弹性形变)	526	9.1.3 高弹性	532
9.1.1 普弹性	526	9.2 单晶体的滑移	533
9.1.2 滞弹性	530	9.2.1 滑移要素及滑移系	534
		9.2.2 滑移带和滑移线	535

9.2.3 Schmid 定律	536	宏观组织变化	562
9.2.4 交滑移	537	9.6.3 形变过程宏观组织的变化	565
9.2.5 多系滑移	540	9.6.4 形变过程的微观应变协调与 微观组织变化	566
9.2.6 拉伸和压缩时晶体的转动	542	9.6.5 影响冷形变金属和合金微观 组织结构的因素	569
9.3 起始塑性形变及流变应力	543	9.6.6 晶粒尺寸强化	571
9.4 单晶体的应力-应变曲线及加工 硬化	546	9.7 形变织构	573
9.4.1 应力-应变曲线	546	9.7.1 晶体取向的描述	573
9.4.2 加工硬化理论	550	9.7.2 取向分布的描述	574
9.5 形变孪晶	551	9.7.3 形变织构的类型	577
9.5.1 孪晶几何	552	9.8 聚合物的形变	581
9.5.2 面心立方结构晶体中的 孪生	553	9.8.1 温度对线性非晶态聚合物形变 的影响	581
9.5.3 体心立方结构晶体中的 孪晶	554	9.8.2 热塑性聚合物的形变	581
9.5.4 六方结构晶体中的孪生	555	9.8.3 聚合物中的织构/取向	586
9.5.5 孪生的位错机制	557	总结	590
9.5.6 孪生的一般特点	558	关键术语	590
9.6 多晶体的塑性变形	561	练习题	591
9.6.1 多晶体形变的特点	561	参考文献	593
9.6.2 形变过程的宏观应变协调及			

10 相变的基本原理

10.1 相变分类	594	10.4 晶核的长大	614
10.2 相变的热力学——相变驱动 力	595	10.4.1 凝固时晶核的长大	614
10.2.1 纯组元多形性相变的驱 动力	596	10.4.2 固态转变时晶核的长大	620
10.2.2 脱溶转变的驱动力	596	10.5 转变动力学	627
10.3 相变的形核	597	10.6 亚稳平衡过渡相的形成	630
10.3.1 形核的驱动力和核心成分 ..	597	10.7 颗粒粗化——Ostwald 熟化	630
10.3.2 相变的均匀形核	598	总结	632
10.3.3 相变的非均匀形核	607	关键术语	633
		练习题	633
		参考文献	635

11 凝 固

11.1 凝固的过冷与再辉	636	分布	640
11.2 单相固溶体凝固	638	11.2.3 区域提纯	645
11.2.1 平衡凝固与非平衡凝固	638	11.2.4 液-固相界面形貌	646
11.2.2 界面前沿的溶质原子再		11.2.5 凝固微观组织	650

11.3 共晶凝固和包晶凝固	654	11.5.2 快速凝固	673
11.3.1 共晶的凝固	654	11.5.3 连续铸造	674
11.3.2 包晶凝固	663	11.6 玻璃体的形成与晶化	674
11.4 铸锭的凝固	665	11.7 聚合物的结晶	676
11.4.1 铸锭的宏观组织	665	11.7.1 聚合物熔体结构及特征	677
11.4.2 凝固时的体积变化以及气孔、 夹杂的形成	668	11.7.2 聚合物结晶过程	677
11.4.3 铸锭组织的控制	668	总结	680
11.4.4 偏析	669	关键术语	681
11.5 熔焊及特殊凝固工艺	671	练习题	681
11.5.1 熔焊	671	参考文献	683

12 固态转变

12.1 合金的脱溶	684	转变	714
12.1.1 脱溶贯序	684	12.6 回复和再结晶	716
12.1.2 空位在脱溶过程中的作用	690	12.6.1 形变金属的回复	718
12.1.3 时效硬化	691	12.6.2 形变晶体的再结晶	728
12.1.4 不连续脱溶(胞状脱溶)	692	12.6.3 再结晶后晶粒的长大	746
12.2 共析转变	694	12.6.4 有序合金的再结晶	753
12.3 块形转变	697	12.6.5 热加工过程的回复和再 结晶	753
12.4 连续型转变	699	12.6.6 无机材料的再结晶	759
12.4.1 调幅分解	699	12.6.7 再结晶织构	760
12.4.2 无序→有序转变	702	12.7 烧结过程	765
12.5 无扩散型相变	705	12.7.1 固态烧结	765
12.5.1 马氏体转变热力学	706	12.7.2 液相烧结和热压烧结	770
12.5.2 马氏体转变的晶体学及唯象 理论	707	总结	771
12.5.3 马氏体的形核与长大	711	关键术语	773
12.5.4 马氏体转变动力学	713	练习题	773
12.5.5 陶瓷氧化锆中的马氏体		参考文献	775

附录

附录 A 元素周期表	776	化学键的离子特性百分数	781
附录 B 元素的物理化学数据	777	附录 D 常用物理常数	785
附录 C 元素的原子及离子半径与单			



晶体学基础

晶体学的研究对象是晶体,人类对晶体的认识是从天然晶体开始的。天然晶体具有规则外形和宏观对称性,最初人类认为只有规则外形的天然矿物才是晶体。直到 20 世纪初期发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,间接地证明了晶体中原子(分子)的规则排列,才使人类能从微观更深的层次上来认识和研究晶体。现代更可以用高分辨率电子显微镜直接观察晶体中原子的规则排列,图 1-1 所示为用高分辨率电子显微镜(high resolution electron microscopy, HREM)观察硅晶体(110)面的原子排列情况。现在已经明确物质结晶状态的本质特征是:结构基元(可以是原子、分子或离子)在空间呈不随时间变化的规则三维周期排列。这一本质特征决定了晶体的宏观、微观特征和物理性质。

晶体学是一门边缘交叉科学,它涉及许多学科,如数学、物理学、化学和生物学等。同时,晶体学又是很多学科的基础,包含的内容比较广泛。一般可以将晶体学分成五个部分,即:①晶体生成学,研究天然和人工晶体的发生、成长和变化的过程和机理等;②晶体几何学,研究晶体外形及其规律;③晶体结构学,研究晶体内部质点排列的规律性以及晶体结构的不完整性;④晶体物理学,研究晶体的光学、电学、力学等物理性质以及和它们相关的结构对称性;⑤晶体化学,研究晶体的化学组成和晶体结构与晶体物理、化学性质间的关系。本章主要讨论晶体结构学中的基本知识,其他一些内容如晶体结构的不完整性等将在其他章节中讨论。另外一些晶体学内容如晶体物理学和晶体化学等将在其他课程中讨论。

首先简要回顾以下晶体学的研究历史。晶体学的研究始于自然界矿物晶体,从晶体的外形分析晶体的内部结构。17 世纪以后,晶体学开始成为研究晶体的一门科学。1669 年,丹麦的斯丹诺(Nicolaus Steno)发现了晶体的面角守恒定律,亦称斯丹诺定律。1801 年,法国的阿羽依(René Just Haüy)发现了晶体的晶面整数定律,又称有理指数定律,进一步揭示了晶体的外观形貌和内部结构之间的关系。1809 年,德国的韦斯(Christian Samuel Weiss)总结出晶体的对称定律和晶带定律,并将晶体分为六大晶系。1830 年,德国的黑萨尔(J. F. C. Hessel)首先推导出描述晶体外形对称性的 32 种点群。1848 年,法国的布喇菲(A. Bravais)推导出晶体结构中一切可能的空间格子共有 14 种不同类型。1867 年,俄国的加多林(A. В. Гадолин)用数学方法也推导出描述晶体外形对称性的 32 种点群,完成了晶体宏

观对称性的总结。1885—1890 年,首先是俄国的费道罗夫(Е. С. Федоров),然后是德国的熊夫利斯(Arthur Moritz Schoenflies)和英国的巴罗(W. Barlow),推导出描述晶体结构对称性的 230 种空间群。这些理论为晶体结构分析奠定了基础,至今仍在应用。1895 年,德国的伦琴(W. C. Rontgen)发现了 X 射线。1912 年,德国的劳厄(Max. Von Laue)发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,这是一个具有划时代意义的实验。首先它证实了晶体结构点阵理论的正确性,其次它确定了 X 射线是电磁波。这个实验奠定了近代晶体学基础,使 X 射线成为认识晶体结构的重要手段,使得在几十年间就确定了数万种晶体的原子结构。

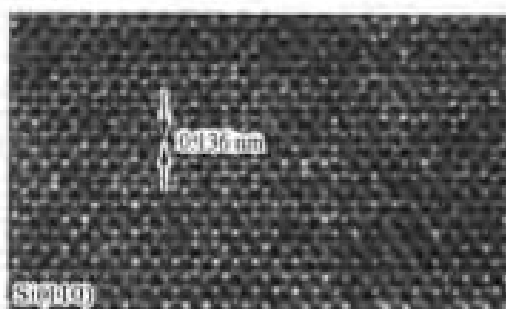


图 1-1 高分辨率电子显微镜观察
Si(110)面原子排列

1.1 晶体的基本特征

晶体在宏观上表现出各种特性。概括起来,晶体的基本特征包括自限性、均匀性、各向异性、对称性和稳定性等。

1. 自限性

自限性是指晶体具有自发地形成规则几何外形的性质。这是最早认识的晶体的基本特征,并在此基础上提出了早期的关于晶体的定义。事实上,自限性是晶体内部粒子规则排列的外在反映。但是,由于外部条件的限制,晶体的实际外形,尤其是金属晶体的外形往往是千变万化的。

2. 均匀性

均匀性是指晶体不同部分的宏观性质相同。这也是晶体内部粒子规则排列的外在反映。因为晶体内部粒子具有周期性的规则排列,所以在晶体不同部分某些区域的粒子性质和排列方式应该相同,进而宏观性质也应该相同。

3. 各向异性

各向异性是指晶体在不同方向上的物理性质不同。沿不同方向观察晶体内部粒子可以看到不同的排列情况,如不同方向粒子间的距离就不同,从而导致晶体在不同方向上表现出不同的宏观性质。所以,各向异性也是晶体内部粒子规则排列的外在反映。

4. 对称性

对称性是指晶体的相同性质在不同方向或位置上有规律地重复出现。晶体的各向异性并不排除在某些特定方向上可以具有异向同性,显然,这也是晶体内部粒子规则排列的外在反映。

5. 稳定性

稳定性是指晶体内部粒子的规则排列是粒子之间作用引力和斥力相互平衡的结果。在相同的热力学条件下,晶体的内能最小,从而具有稳定性。

1.2 晶体结构和点阵

晶体由结构基元(可以是原子、分子或离子)在空间呈不随时间变化的规则三维周期排列而

形成。因此,研究晶体微观结构的首要任务就是研究周期排列的规律性。在研究结构基元周期排列的规律性时,结构基元本身的形状就不重要了,往往把它抽象为一个几何点。这样,结构基元的三维周期排列就被抽象为点的三维周期排列。研究结构基元的三维周期排列规律就可以转化为研究点的三维周期排列规律。

现在再来严格地讨论如何把一个晶体结构抽象为点的阵列。把晶体结构看成是由结构基元组成的空间图案,这些图案基元按一定的周期平移能自身重合(在以后的讨论中将会知道这称为平移对称)。若把每个基元抽象为一个点,显然,这些点也必须具有这种平移重合的特性。所以,在每个基元上选取的点,它们各自的物理和几何环境应该完全相同,这些点称为等同点。仔细考察图 1-2(a)所示的图案,图案中有两种不同几何形貌的花。这两种花的环境是不相同的,所以不能把每一朵花看做一个结构基元,但相邻两朵不同形貌的花的组合却是一个结构基元。由各个基元中的等同点[如图 1-2(a)中的 A 点以及在各个基元中和它对应的点]组成的阵列就是这个图案的点阵,如图 1-2(a)中实线所示。不论在基元中如何选取点,它和其他基元中与它对应的等同点所构成的点阵都是相同的。例如图 1-2(a)中的 A 和 A' 是等同点, B 和 B' 是等同点,用 B 的等同点抽象出来的点阵也和 $A-A'$ 等同点抽象出来的点阵相同,如图 1-2(a)中的虚线所示。它们都可以用图 1-2(b)所示的点阵表示。现在可以对空间点阵下一个完整、严格的定义:在空间由点排列成的无限阵列,其中每一个点都和其他所有点具有相同的环境,这种点的排列就称为空间点阵。

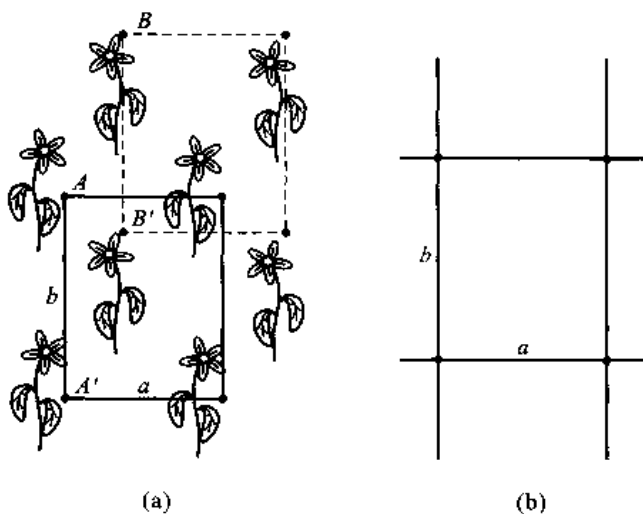


图 1-2 二维图案以及由它抽象出来的二维点阵

在点阵中连接任意两个点的矢量称为点阵平移矢量。根据点阵的平移对称性,可以选取初基矢量(简称基矢)来描述点阵平移矢量或点阵中的任意点。

对于一维点阵,在点阵中选取连接最近邻两个点的矢量作为初基矢量 a (它只包含一个点)来描述点阵,点阵中的任意点(用从原点到该点的矢量 r 表示,它也是平移矢量)可以用这个基矢来描述

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

应该注意,上面的描述和选取的原点无关,无论原点如何选取,点阵不会改变。

对于二维点阵,则必须在点阵中不共线方向上选择两个连接最近邻点的矢量 a, b 作为初基矢量来描述点阵,这两个基矢构成的平行四边形称为初基单胞(因为单胞 4 个顶点为相同的 4 个单胞共享,所以单胞只包含一个点),点阵中的任意点(任意平移矢量 r)可以选取任意阵点作原点并用两个基矢来描述

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

基矢的选择方式不是惟一的。例如图 1-3 所示二维点阵中所有阴影平行四边形的两个非平行边都可以是基矢。但是,并不是由原点到两个最近邻点的非共线矢量都可以是基矢,即并不是由原点到最近邻点的两个矢量所构成的平行四边形都是初基单胞,例如图 1-3 中由 AC 和 AB 构成的平行四边形就不是初基单胞,它的两个非平行边就不是基矢。因为这个平行四边形中间包含了阵点(即它包含不止一个点),这个阵点以及和它等价的阵点不可能用式(1-2)来描述。

对于三维点阵,在点阵中可以选择非共面、非共线 3 个方向上最近邻点的矢量 a, b, c 来描述点阵。这三个基矢构成的平行六面体也称为初基单胞(它只包含一个点)。点阵中任一点(任一平移矢量 r)可以选定任一阵点作原点并用这三个基矢来描述

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

同样,基矢的选择方式不是惟一的。图 1-4 所示描述了空间点阵中几种选取初基单胞的方法。但是,如果选择的平行六面体内部包含了阵点,以这个平行六面体的 3 个非平行边作为矢量不可能用式(1-3)来描述空间的所有点(所有平移矢量),因而它们不能作为基矢,这个平行六面体也不是初基单胞。

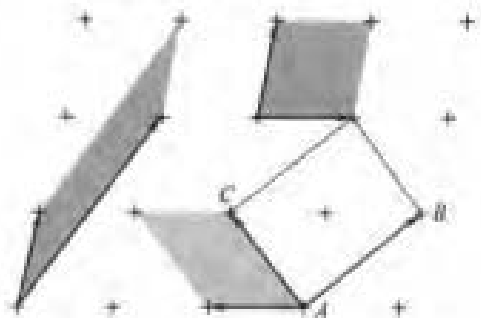


图 1-3 二维点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

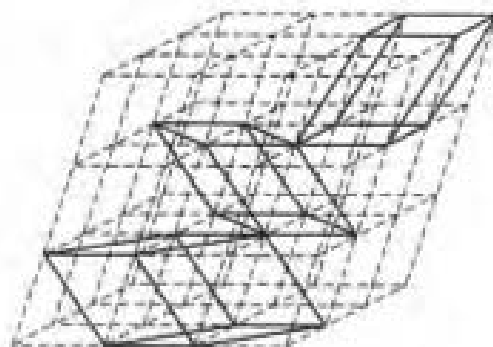


图 1-4 空间点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

根据上面的讨论,不论是一维、二维还是三维点阵,初基单胞及初基矢量选择的原则是:初基单胞(又称 P 单胞,对二维点阵简化为一个平面,对一维点阵简化为一个线段)只包含一个阵点,初基单胞的非平行边是初基矢量。根据这个原则,初基单胞必有如下性质:①每一个初基单胞只包含一个阵点;②以一个阵点作原点,以初基单胞作周期平移,可以覆盖整个点阵;③无论初基单胞如何选择,它们的体积(二维的是面积,一维的是长度)相等。

综上所述,一个无限的点阵 $T(r)$ 可以表达为

$$T(r) = \sum_{p_1, p_2, p_3 = -\infty}^{\infty} \delta(r' - r_{p_1, p_2, p_3}) \quad (1-4)$$

式中, r' 是从原点引出的任意矢量,它的端点不一定是阵点;当端点是阵点时 δ 函数等于 1,在其

他处为0。式(1-4)表示了点阵中所有阵点的集合。

现在再回过来看一下点阵中那些包含不止一个阵点的平行六面体(平行四边形),这些都是非初基单胞,称为复式初基单胞。虽然构成这种初基单胞的基本矢量不能按式(1-3)完全描述点阵的阵点,但是,有时为了更好地显示晶体的对称性,会选取这类复式初基单胞描述点阵(在1.4节讨论)。单胞3个矢量(3个棱) a, b, c 的长度 a, b, c 以及3个棱之间的夹角 $\alpha(b \wedge c)$ 、 $\beta(c \wedge a)$ 、 $\gamma(a \wedge b)$ 这6个参数(参看图1-5)称为点阵常数,它们是描述单胞特征的基本参数。

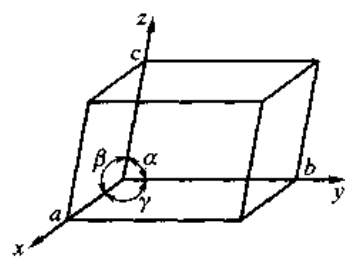


图1-5 晶体点阵常数示意说明

+++++

例题1-1 在图1-6(a)所示平面点阵中,指出哪些矢量对是初基矢量对,并在图上再画出三个不同的初基矢量对。

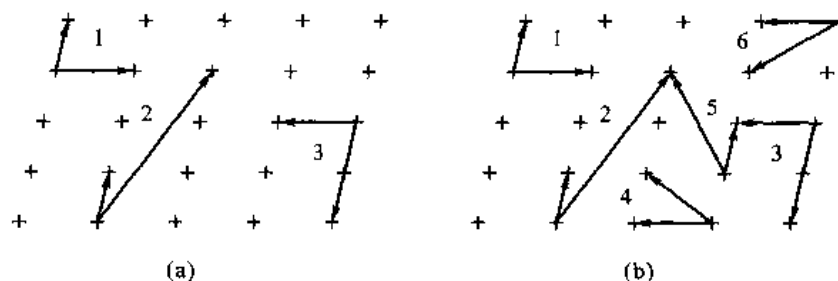


图1-6

解 根据初基矢量的定义,由它们组成的平面初基单胞只含一个阵点,图1-6(a)中的1和2是初基矢量对,3不是初基矢量对。图1-6(b)中的黑粗线矢量对,即4、5和6是新加的初基矢量对。

+++++

例题1-2 用图1-7中所标的 a_1 和 a_2 初基矢量来写出 r_1, r_2, r_3 和 r_4 平移矢量的矢量式。

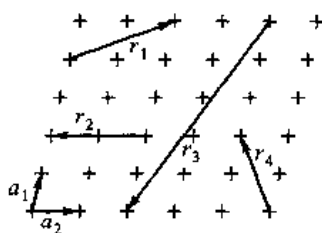


图1-7

解 $r_1 = a_1 + 2a_2, r_2 = -2a_2, r_3 = -5a_1 - 2a_2, r_4 = 2a_1 - a_2$

+++++

下面给出两个有用的公式计算单胞的体积和单胞中两点之间的距离。单胞的体积 V 由式(1-5)给出:

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad (1-5)$$

单胞中两个点 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) 之间的距离 l 由式(1-6)给出:

$$l = \left[\begin{aligned} &(x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 + \\ &2(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)ab\cos\gamma + 2(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)bc\cos\alpha + \\ &2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2)ca\cos\beta \end{aligned} \right]^{1/2} \quad (1-6)$$

+++++

例题 1-3 单胞的点阵常数为 $a=0.60\text{ nm}$, $b=0.70\text{ nm}$, $c=0.80\text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.0^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 。(1) 计算点 $(0.200, 0.150, 0.333)$ 和点 $(0.300, 0.050, 0.123)$ 之间的距离。(2) 计算点 $(0.200, 0.150, 0.333)$ 和点 $(0.300, 0.050, -0.123)$ 之间的距离。

解 根据式(1-6), 点 $(0.200, 0.150, 0.333)$ 和点 $(0.300, 0.050, 0.123)$ 之间的距离 l 为

$$\begin{aligned} l &= \left[\begin{aligned} &(x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 + \\ &2(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)ab\cos\gamma + 2(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)bc\cos\alpha + \\ &2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2)ca\cos\beta \end{aligned} \right]^{1/2} \\ &= \left[\begin{aligned} &(0.2 - 0.3)^2 \times 0.6^2 + (0.15 - 0.05)^2 \times 0.7^2 + (0.333 - 0.123)^2 \times 0.8^2 + \\ &2(0.2 - 0.3)(0.15 - 0.05) \times 0.6 \times 0.7\cos 90^\circ + 2(0.15 - 0.05)(0.333 - 0.123) \times \\ &0.7 \times 0.8\cos 115^\circ + (0.333 - 0.123)(0.2 - 0.3) \times 0.8 \times 0.6\cos 90^\circ \end{aligned} \right]^{1/2} \text{ nm} \\ &= 0.168 \text{ nm} \end{aligned}$$

点 $(0.200, 0.150, 0.333)$ 和点 $(0.300, 0.050, -0.123)$ 之间的距离 l 为

$$\begin{aligned} l &= \left[\begin{aligned} &(0.2 - 0.3)^2 \times 0.6^2 + (0.15 - 0.05)^2 \times 0.7^2 + (0.333 + 0.123)^2 \times 0.8^2 + \\ &2(0.2 - 0.3)(0.15 - 0.05) \times 0.6 \times 0.7\cos 90^\circ + 2(0.15 - 0.05)(0.333 - 0.123) \times \\ &0.7 \times 0.8\cos 115^\circ + (0.333 + 0.123)(0.2 - 0.3) \times 0.8 \times 0.6\cos 90^\circ \end{aligned} \right]^{1/2} \text{ nm} \\ &= 0.284 \text{ nm} \end{aligned}$$

+++++

既然点阵由晶体的结构基元抽象出来,反过来说,可以由下式来说明点阵和晶体结构的关系:

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

晶体结构是具有物质内容的空间点阵结构,结构基元可以是单个原子或多个原子(同种或不同种原子)组成。如果晶体结构基元由一个以上原子(同种或不同种原子)构成,那么每一个结构基元的相应等同原子都可以作为等同点抽象构成点阵,而不是由所有的原子作为等同点抽象来构成点阵。例如,氯化钠晶体(图 1-8)是 Na^+ 和 Cl^- 按一定几何规律排列成的,每一个 Na^+ 周围都有 6 个 Cl^- ,而每一个 Cl^- 周围也同样都有 6 个 Na^+ 。显然, Na^+ 和 Cl^- 周围的物理环境并不相同。因此,单个 Na^+ 或单个 Cl^- 不是结构基元,而 1 个 Na^+ 和相邻的 1 个 Cl^- 结合起来却可以是结构基元。所以,任意将 Na^+ 或 Cl^- 作为等同点抽象构成的点阵(图 1-8 中虚线或实线)才是氯化钠晶体的空间点阵。这两种方式抽象的点阵是相同的(关于 NaCl 晶体结构的详细分析参阅第 3 章)。

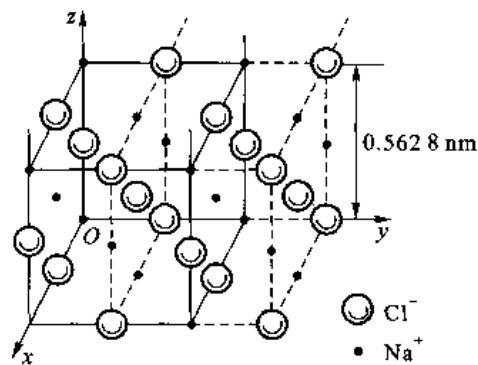


图 1-8 氯化钠晶体结构

每种晶体都有它特有的结构,但不同种类晶体(具有不同结构基元)可以有同种类型的空间点阵。例如,氯化钾、氯化锂的晶体结构和氯化钠相似,可以看做以 K^+ 或 Li^+ 取代氯化钠晶体结构中的 Na^+ 。显然,这三种晶体结构抽象所得到的点阵类型完全相同。

1.3 对 称 性

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

对称性是一种数学的规律性,所用到的数学是群论。本章不会系统地利用群论来讨论对称性理论,只介绍对称性的基本概念以及点对称操作和相应的变换。这些概念是讨论晶体点阵晶系和布喇菲点阵的基础。

任何物体(几何图形、晶体、函数)都可以在描述它的变量空间对其整体作适当变换,如果这种变换使物体本身重合(即它在变换后不变,亦即转换成自己),这样的物体就是对称的,这样的变换就是对称性变换。物体变换成自身意味着物体某部分变换后和另一部分重合,这就是说物体具有(或可以划分成)等同部分。前面讨论晶体结构时说过,结构基元可以看做等同部分。但是,等同部分的等同性可因考察内容和层次的不同而不一定相同。例如有些物体各部分几何等同而物理性质不一定等同。根据上面的叙述,对称性还可以有另外一种说法:物体可以分割成等同的部分。具有等同部分这一概念很重要,但是,这些部分本身一般是非对称的(例如图 1-2 中的一种花与其他同类的花就是等同部分,但花本身并非具有对称性)。这些等同部分的相对位置是有规律的,经过适当变换可以重合。

概括地说,对称性就是在描述物体变量的空间中物体经过某种变换后的不变性。

1.3.1 对称变换(操作)

上面提到的对称变换实际上就是一种对称操作。从几何意义考察物体的对称性就是考察变换前后物体是否自身重合,如果重合,这种变换就是一种对称操作。每一点的空间坐标有 3 个变量,即 x_1, y_1 和 z_1 ,以矢量 $\mathbf{r}(x_1, y_1, z_1)$ 表示。以 g 表示对空间坐标 \mathbf{r} 的变换,变换后的空间坐标变为 \mathbf{r}'

$$g[x_1, y_1, z_1] = (x'_1, y'_1, z'_1) \quad g[\mathbf{r}] = \mathbf{r}' \quad (1-7)$$

式(1-7)是由给定坐标 (x_1, y_1, z_1) 获得 (x'_1, y'_1, z'_1) 的方法。 g 可以作用在全部变量上,也可以作用在部分变量上。

如果物体 F 在 g 作用于其变量后所得的结果不变,即

$$\left. \begin{aligned} F(x_1, y_1, z_1) &= F(g[x_1, y_1, z_1]) = F(x'_1, y'_1, z'_1) \\ F(\mathbf{r}) &= F(g[\mathbf{r}]) = F(\mathbf{r}') \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

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

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

$$g^{-1}[\mathbf{r}'] = \mathbf{r} \quad (1-9)$$

逆变换也是对称变换。

一个物体可以有若干个对称操作,根据式(1-7)和式(1-8)可知,由两个或更多个相继的

相同或不同对称操作构成的操作也是对称操作。给定物体对称操作的集合就是对称群。对称变换式(1-7)和式(1-8)可以有两种完全等价的解释:一种是在操作作用下,物体空间各点和全部位矢都相对一组固定参考轴移动;另一种是保持物体空间各点和全部位矢都固定不动而使坐标移动。前者是主动操作,后者是被动操作,这里只采用主动操作。若采用主动操作,式(1-7)中的 (x_1, y_1, z_1) 和 (x'_1, y'_1, z'_1) 是在各个轴都固定系统中的坐标。若采用被动操作,则物体固定而把参考轴从 x, y, z 转移到 x', y', z' 。很明显,主动操作变换正好是坐标系正变换的逆变换

$$G[r] = g^{-1}[r] \quad (1-10)$$

点 r 通过对称变换 $G[r]$ 获得点 r' ,这两个点称为对称的等同点。空间物体可看做点的集合,对称变换前后点的集合会完全重合。对称变换保持空间的度规性质不变,它是一种等体积变换,变换过程中空间不延伸,不扭曲,任何两点间的距离保持不变。

应该注意的是,在讨论空间的对称变换时,应采用一个不对称的实体作为对象,因为有任何对称性的实体经某些对称变换后仍会处在原处(例如一个球体通过球心的任何轴作任何角度的转动都留在原处),而使这些操作被淹没。现取不对称的四面体来讨论。取两个任意位置的等同不对称四面体 $ABCD$ 和 $A'B'C'D'$ [图1-9(a)],因为它们是完全等同的,所以它们的6个对应边完全相等。为了使 $ABCD$ 和 $A'B'C'D'$ 重合,进行如下操作:平移 $A'B'C'D'$ 使 A' 和 A 重合[图1-9(b)],绕 A 转动四面体使 B' 和 B 重合[图1-9(c)],绕 AB 转动使 C' 和 C 重合[图1-9(d)]。再看另一种操作:绕图1-9(b)中 ABC 和 $A'B'C'$ 面的交线 q 转动使 B' 、 C' 同时与 B 、 C 重合。三角形 ABC 与 $A'B'C'$ 重合后, D' 只可能有两种位置,即和 D 重合;相对 ABC 和 D 成镜面位置[图1-9(d)]。前一种操作已经获得了四面体的空间对称变换,后一种操作再经过 D' 相对 ABC 面作镜像反映才获得四面体的空间对称变换。通过这个例子可以看出,任何保持空间度规的变换都可以分解为平移、旋转、反映或这些变换的组合。只包含平移和旋转及其组合的变换称为第一类变换或本征运动或简称运动;包含反映变换的称为第二类变换或非本征运动。

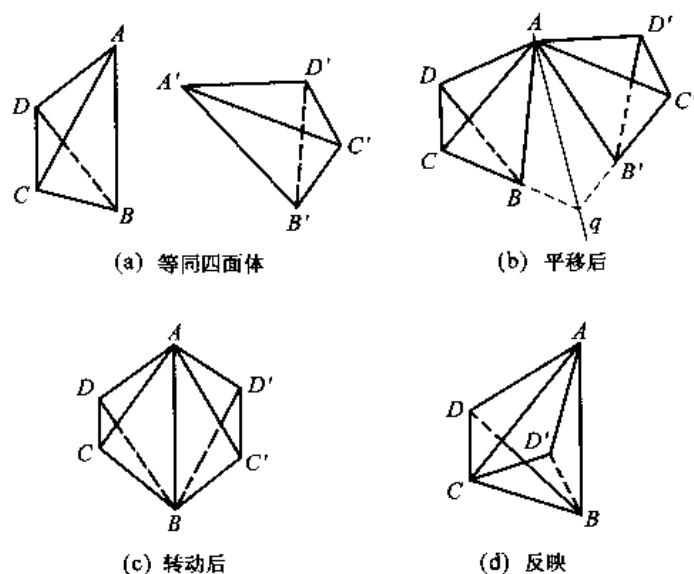


图 1-9 等同四面体及它们的重合过程

1.3.2 对称变换的解析式

如果只有平移对称, 设平移矢量为 \mathbf{t} , 对称变换 $\mathbf{r}' = G[\mathbf{r}]$ 描述为

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{t} \quad (1-11)$$

与平移操作不同, 旋转、反映等操作在操作过程中保持空间至少有一个点不动, 这类对称操作称为点对称操作。前面提到将采用主动操作来讨论对称变换。现在讨论物体绕某个轴逆时针方向任意旋转角度 θ 的一般解析式。将对称操作的不动点选做原点, 放上右手笛卡儿坐标系, 坐标系三个轴的单位矢量分别为 \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 、 \mathbf{k} 。该坐标系中的一个点 (x_1, y_1, z_1) 用从原点到这点的矢量 $\mathbf{r}(x_1, y_1, z_1)$ 表示。这个点绕坐标系某一轴 (例如 \mathbf{k} 轴) 转动 θ 角后, 点的新位置为 $\mathbf{r}'(x'_1, y'_1, z'_1)$ 。因为是绕 \mathbf{k} 轴转动, 所以 $z = z'$ 。同时, 只需根据在 \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 组成的面上 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 的投影 $\mathbf{r}_0(x_1, y_1)$ 和 $\mathbf{r}'_0(x'_1, y'_1)$ 就可以找出 x_1, y_1 与 x'_1, y'_1 之间的关系, 如图 1-10 所示。 x'_1 和 y'_1 为

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

$$y'_1 = |\mathbf{r}| \cos(\theta - \alpha) = |\mathbf{r}| (\cos\theta \cos\alpha + \sin\alpha \sin\theta)$$

而 $\cos\alpha = y_1/|\mathbf{r}|$, $\sin\alpha = x_1/|\mathbf{r}|$, 故

$$x'_1 = x_1 \cos\theta - y_1 \sin\theta$$

$$y'_1 = x_1 \sin\theta + y_1 \cos\theta$$

结果, 从 \mathbf{r} 到 \mathbf{r}' 的变换解析式是

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \quad (1-12)$$

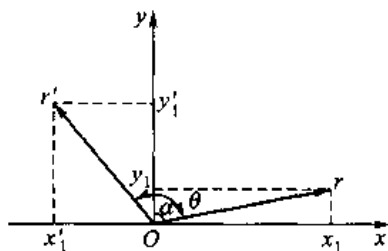


图 1-10 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 的关系

又可写成

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}\mathbf{r} \quad (1-13)$$

$$\text{式中, } \mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-14)$$

同理, \mathbf{r} 绕 \mathbf{j} 轴或 \mathbf{i} 转动 θ 角变成 \mathbf{r}' 的变换矩阵 \mathbf{R} 分别是

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (1-15)$$

对于更一般的情况, 即 \mathbf{r} 绕任意方向的单位矢量 $\mathbf{S} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j} + w\mathbf{k}$ (把 \mathbf{S} 记做 $[u \ v \ w]$) 转动 θ 角到达 \mathbf{r}' 的变换矩阵是

$$\mathbf{R} = \cos\theta \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + (1 - \cos\theta) \begin{bmatrix} uu & uv & uw \\ vu & vv & vw \\ wu & wv & ww \end{bmatrix} + \sin\theta \begin{bmatrix} 0 & -w & v \\ w & 0 & -u \\ -v & u & 0 \end{bmatrix} \quad (1-16)$$

对于式 (1-16) 不作详细证明, 它已概括了式 (1-14) 和式 (1-15)。例如, 绕 \mathbf{k} 轴 ($u=0, v=0, w=1$) 转动, 绕 \mathbf{j} 轴 ($u=0, v=1, w=0$) 转动及绕 \mathbf{i} 轴 ($u=1, v=0, w=0$) 转动时, 把它们的 u, v, w 代入式 (1-16) 就得到式 (1-14) 和式 (1-15)。

1.3.3 点对称变换(操作)

点对称操作保证操作前后最少有一点保持不动,因此也可能会有线或面保持不动。当然,还可能有整体不动,整体不动相当于没有操作(恒等操作或单位操作)。操作过程中保持不动的点、线或面都是对称元素。在讨论对称操作时总是离不开对称元素,对称元素通常用两种符号表示,一种是国际符号,另一种是熊夫利斯符号。因为后一种符号目前仍广泛使用,所以这里对这两种符号一并介绍。下面讨论具体的点对称操作。

1.3.3.1 恒等操作(单位操作)

恒等操作相当于没有任何操作,国际符号是 **1**,熊夫利斯符号是 E 。合在一起记做 $1(E)$ 。从旋转的角度看,恒等操作等价于对任何轴旋转了 0° 或 2π ,根据式(1-15),它的操作矩阵是

$$\{1(E)\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-17)$$

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

1.3.3.2 旋转操作

旋转操作是绕某一轴反时针方向旋转 $\theta = 2\pi/n$ 角度的对称操作, n 为正整数,是旋转轴的轴次。旋转轴就是在操作过程中不动的线,它就是这个操作的对称元素。旋转操作的国际符号为 $n_{\text{轴}}$,熊夫利斯符号为 $C_n[\text{轴}]$ 。

以后将会证明,在晶体学范畴,旋转轴次 n 只能为 1、2、3、4 和 6。上面说过,恒等操作相当于绕旋转轴转动了 0° 或 2π 。所以,恒等操作的国际符号是 **1**,熊夫利斯符号是 E 。

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

1. 二次旋转轴

二次旋转轴的 $n = 2, \theta = \pi$,国际符号是 **2**,熊夫利斯符号是 C_2 ,合在一起记做 $2(C_2)$ 。图 1-11(a) 描绘了二次旋转轴及其操作结果。图中有两只掌心都向上的图形,这两只手掌通过垂直纸面的 $2(C_2)$ 对称操作彼此相关。垂直于纸面的轴习惯记做 $[001]$,在国际表中,垂直于纸面的二次旋转轴的图形符号以枣形符号来表示。经 $2_{[001]}$ 操作后,指向页顶的手旋转到指向页底的手。用旁边标有“+”或“-”的圆圈或在圆圈内加逗号来表示任何一般物体。“+”表示在纸面上方;“-”表示在纸面下方。加了逗号的圆圈相对于不加逗号的圆圈表示改变了手性,即经操作后由右手变成左手。由于用圆圈表示简单、方便,在国际表中也采用它作为物体图示符号。在图 1-11(a) 中,在垂直于纸面的 $2(C_2)$ 操作下,两个圆圈交换了位置,二者在纸上方的高度保持不变。因为操作没有改变手性,所以,两个都是空的圆圈。在图 1-12(a) 中还绘出另一种取向的二次旋转轴及与其相关的两个圆圈,这个二次旋转轴的方向是 $[010]$ 方向,它在纸面上。在国际标准表中,纸面上的二次旋转轴用带箭头的直线表示。绕这个二次旋转轴操作之后,两个相关的圆圈都是空圆圈,但是,一侧的圆圈在纸面上方,另一侧的圆圈在纸面下方,它们距纸面的距离相等。根据式(1-14)和式(1-15),以 k (即 $[001]$ 轴) 和 j (即 $[010]$ 轴) 作二次旋转轴的变换矩阵为

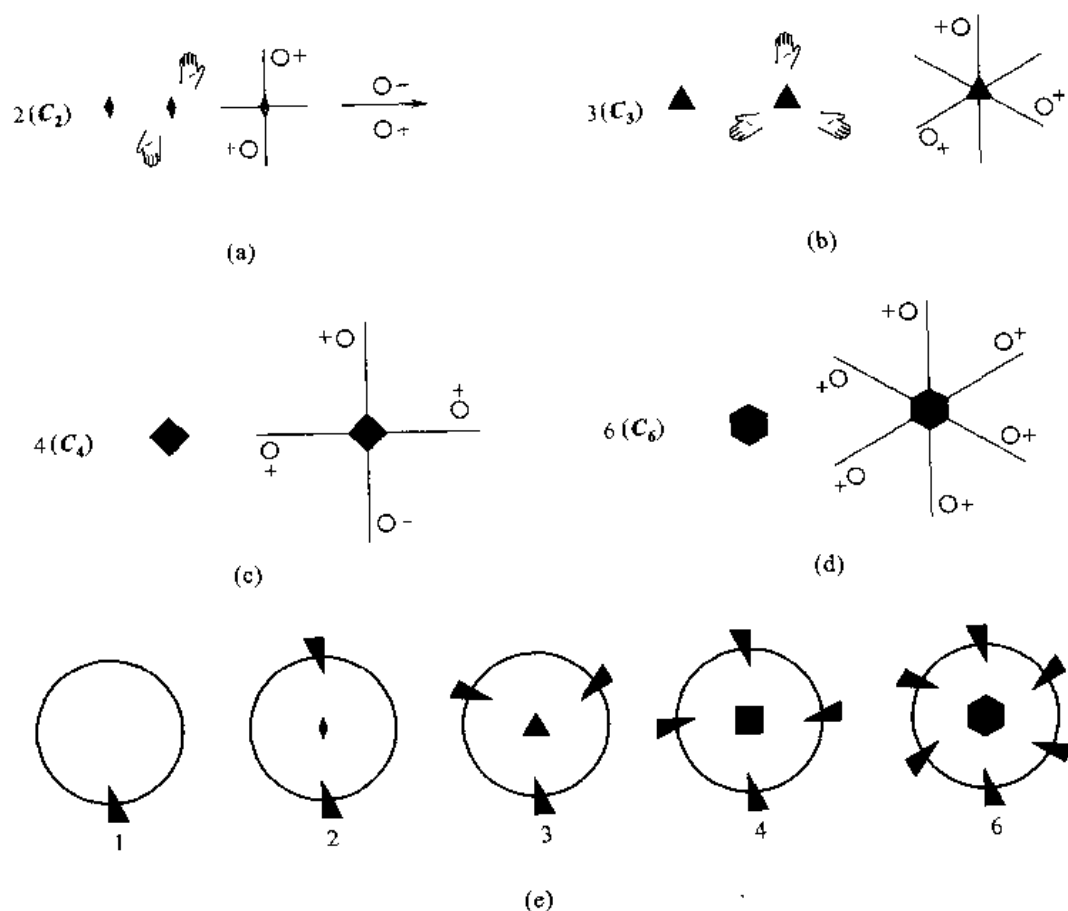


图 1-11 旋转对称轴操作及其图形符号

$$\{2_{[001]}\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{2_{[010]}\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1-18)$$

连续进行两次二次旋转轴操作, 即 $2 \cdot 2 = 2^2$ 或 $C_2 \cdot C_2 = C_2^2$, 所得结果是恒等操作

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

2. 三次旋转轴

三次旋转轴的 $n=3$, $\theta=2\pi/3$, 国际符号是 **3**, 熊夫利斯符号是 C_3 , 合在一起记做 $3(C_3)$ 。图 1-11(b)描绘了三次旋转轴及其操作结果。在国际表中, 垂直于纸面的三次旋转轴其图形符号以实三角形表示。根据式(1-13), 以 $k([001]$ 轴) 作为三次旋转轴的变换矩阵为

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

(1-19)

因为三次旋转轴每转过 120° 就自身重合, 所以, 也常选用仿射坐标系, 即 a_1 、 a_2 轴的单位矢量长度相同, 夹角为 120° , a_1 、 a_2 轴都垂直于 c 轴 (图 1-12)。以 c 轴为旋转轴, 只可能有 a_1 和 a_2 轴交换位置。在这种坐标系下, 进行一次 $3(C_3)$ 操作后, a_1 转到 a_2 位置, a_2 转到 $-(a_1 + a_2)$ 位置。所以在这种坐标下以 c 轴作三次旋转轴的变换矩阵为

$$\{3(C_3)\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{3^2(C_3^2)\} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-20)$$

使用这种坐标系变换的优点是, 矩阵中各元素都是 0 或 ± 1 , 而不像式 (1-19) 那样出现非整数。

3. 四次旋转轴

四次旋转轴的 $n=4$, $\theta=\pi/2$, 国际符号是 **4**, 熊夫利斯符号是 C_4 , 合在一起记做 **4**(C_4)。图 1-11(c) 描绘了四次旋转轴及其操作结果。在国际表中, 垂直于纸面的四次旋转轴其图形符号以实正方形表示。根据式 (1-14), 以 k 轴作为四次旋转轴的变换矩阵如式 (1-21) 所示。很容易看出, 连续两次的四次旋转轴操作等于一个二次旋转轴操作: $4^2(C_4^2) \equiv 2(C_2)$ 。这说明一些对称操作可能隐含另一些对称操作。

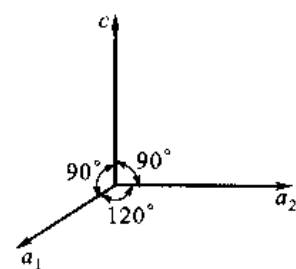


图 1-12 三次(六次)旋转轴变换矩阵采用的另一种坐标

$$\left. \begin{aligned} \{4_{[001]}(C_{4[001]})\} &= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{4^2_{[001]}(C_{4^2[001]})\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{2_{[001]}\} \\ \{4^3_{[001]}(C_{4^3[001]})\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{4^4(C_4^4)\} \equiv \{1(E)\} \end{aligned} \right\} \quad (1-21)$$

4. 六次旋转轴

六次旋转轴的 $n=6$, $\theta=\pi/3$, 国际符号是 **6**, 熊夫利斯符号是 C_6 , 合在一起记做 **6**(C_6)。图

1-11(d)描绘了六次旋转轴及其操作的结果。在国际表中,垂直于纸面的六次旋转轴其图形符号以实正六边形表示。根据式(1-14)以 k 轴作六次旋转轴的变换矩阵为

$$\left. \begin{aligned} \{6_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{6^2_{[001]}\} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{3_{[001]}\} \\ \{6^3_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{2_{[001]}\}; \quad \{6^4_{[001]}\} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{3^2_{[001]}\} \\ \{6^5_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{6^6\} = \{1(E)\} \end{aligned} \right\} \quad (1-22)$$

可以看出, $6^2(C_6^2) = 3(C_3)$; $6^3(C_6^3) = 2(C_2)$ 。和讨论三次旋转轴时同样的理由,可采用图1-12所示的坐标系,这时以 c 轴为六次旋转轴的变换矩阵为

$$\{6_{[001]}\} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \{6^5_{[001]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-23)$$

在图1-11(a)~图1-11(d)中,讨论的基元都使用圆。圆具有最高的对称性,不易表示旋转前后基元形态特点。在图1-11(e)中把基元换成对称性很低的不等边三角形,可以清楚地看出对称旋转前后基元的形态。

1.3.3.3 平面反映(又称镜像反映)

平面反映操作的结果使操作前后的两个物体互为镜像。操作过程中,镜面上的所有点都不动,所以镜面就是对称元素。平面反映操作的国际符号是 m , 熊夫利斯符号是 σ , 合在一起记做 $m(\sigma)$ 。空间任一点作镜面操作的方法是:过这一点向镜面作垂线,并延伸到镜面的另一边,在与原来点到镜面距离相等的距离上取点,这个点就是原来点的镜像。图1-13(a)描绘了平面反映及其操作结果。在国际表中,垂直于纸面的镜面其图形符号用一直线表示。一个在镜面右边,手心向上的右手,它在镜面左边的镜像是一个手心向上的左手,因而平面反映操作是改变手性的。这种右手与左手的关系称为对形关系。旋转操作永远不能使右手系和左手系相互交换而彼此等价。如果两个物体具有相同的手性,称它们彼此同手,否则是非同手。反映操作的结果是非同手。用圆圈表示任一物体,如果它在镜面的一侧为空圆圈,在另一侧则为带逗号的圆圈。如果镜面在纸面上,在国际表

中,它的图形符号是用带直角的两个线段表示,代表有镜像对称关系的两个物体的圆圈会重叠在一起,并且手性相反。习惯上一个分成两个半圆并分别在旁边标以“+”、“-”(以表明其一在纸面上方,另一在纸面下方)的圆圈表示,在一个半圆中带有逗号而另一个半圆中不带逗号表示镜面两侧物体手性的差别。很明显,连续进行两次镜像操作等于恒等操作。

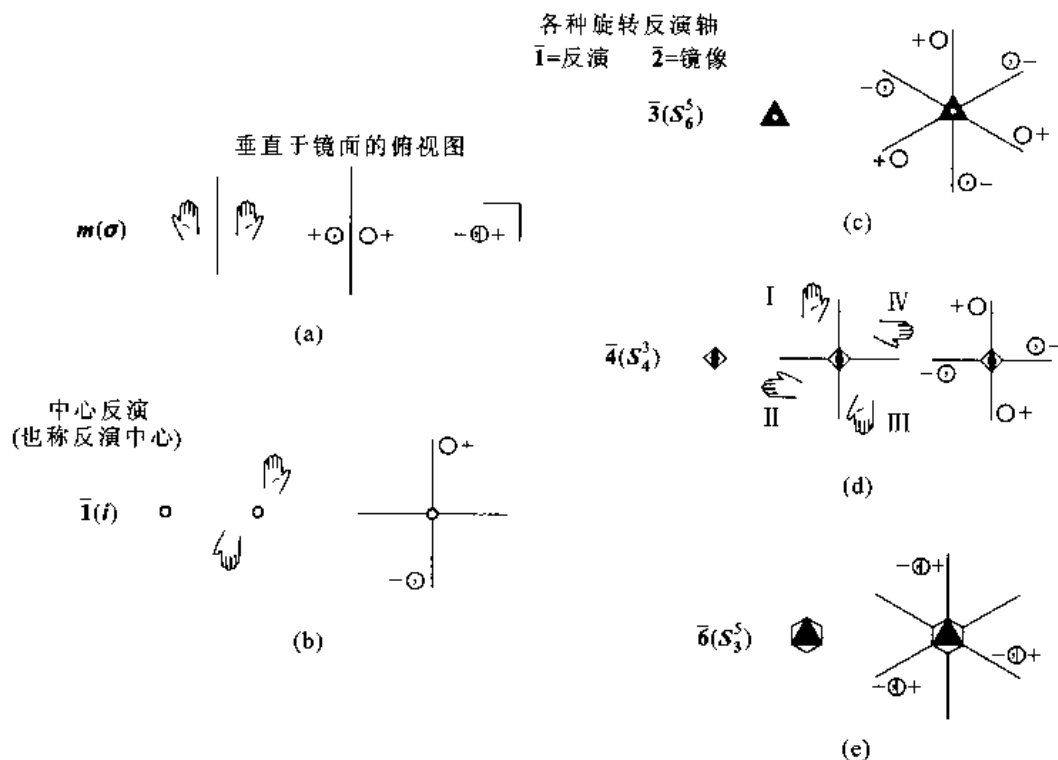


图1-13 镜面、反演及旋转反演操作及其图形符号

镜面的熊夫利斯符号 σ 通常还带有下标。如果定义了坐标系的一个轴为主轴,垂直于这个主轴的镜面记为 σ_h 。因为定义的主轴方向一般是竖直方向,所以镜面是水平放置,h 就表示水平。包含主轴并包含另一轴的镜面记为 σ_v ,v 就表示垂直;包含主轴并包含其他两个轴对角线的镜面记为 σ_d 。如果选坐标系 k 轴为主轴,则 σ_h 的变换矩阵为

$$\{m_{\sigma_h}\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}; \quad \{m^2\} \equiv \{1(E)\} \quad (1-24)$$

1.3.3.4 反演(亦称对称中心)

空间任一点作反演操作的方法是:由这一点过规定的中心点连线并延伸,延伸到与原来点到中心点距离相等的距离处取一点,这两个点与规定的中心点具有反演对称关系。在操作过程中,这个中心点的位置保持不变,它就是反演(对称中心)的对称元素。图1-13(b)描绘了反演操作及其结果。在国际表中,反演(对称中心)的图形符号表示为一个小圆圈。一只手心向纸面上方,手指指向页顶的右手,经反演操作后变为手心向纸面下方,手指指向页底的左手。显然,这种操作的结果是非同宇的。反演操作的国际符号是 $\bar{1}$,熊夫利斯符号是 i ,合在一起记做 $\bar{1}(i)$ 。连续进行两次反演操作相当于恒等操作。如果坐标原点放在对称中心点,则反演的变换矩阵如式(1-25)所示。这个变换矩阵对任何仿射坐标系都是适用的。

$$\{\bar{1}(i)\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}; \quad \{\bar{1}^2(i^2)\} = \{1(E)\} \quad (1-25)$$

1.3.3.5 旋转反演(非真旋转)

这种操作的国际方案和熊夫利斯方案不同,熊夫利斯方案称这种操作为非真旋转。无论用哪一种方案,它都是由两种不同的操作复合而成的。一般来说组成这种复合操作的每一个操作本身不一定是对称操作。下面分别讨论这种操作的两种方案。

1. 国际方案

在国际方案中,操作过程是先进行 $n(C_n)$ 旋转操作,接着再进行反演操作,这种复合操作是非同字的。把这种复合操作写成两个操作的乘积(先操作的符号写在后面),即 $\bar{1}n(iC_n)$ 。用简略的国际符号代替 $\bar{1}n$,写成 \bar{n} ,熊夫利斯符号写成 I_n 。由于晶体中的对称限制, n 也只能为 1、2、3、4 和 6 五种,也就是说,旋转反演只可能有 5 种情况。当 $n=1$ 时, $\bar{1}(i)$ 就是反演操作,不用再讨论;而 $n=2$ 时,显然就是镜像操作, $\bar{2}=m(\sigma)$,也不再讨论。

先讨论比较容易想象的 $\bar{4}(I_4)$ 操作,如图 1-13(d) 所示。一个掌心向纸面上方,手指指向页顶的右手[在图 1-13(d) 中的 I 位置],转过 $\pi/2$ 再对原点作反演操作,即 $\bar{4}$ 操作。结果得到掌心向纸面下方,手指指向右方的左手(在图 1-13(d) 中的 IV 位置)。把这只左手再继续进行这种操作,即 $\bar{4}^2$ 操作,得到掌心向纸面上方,手指指向页底的右手(在图中的 III 位置),这个结果表明 $\bar{4}^2=2$,即 $\bar{4}$ 操作隐含着 2 旋转轴操作。把第二次操作所得到的右手连续进行这种操作,即 $\bar{4}^3$ 操作,得到掌心向纸面下方,手指指向左方的左手[在图 1-13(d) 中的 II 位置],连续再进行这种操作,即 $\bar{4}^4$ 操作,得到进行全部操作前的右手,即 $\bar{4}^4=1(E)$,为恒等操作。图 1-13(d) 中还给出用带有表示高度、手性的圆圈表示 $\bar{4}$ 操作的常用简示图。应该注意到,具有 $\bar{4}$ 操作的图形中既没有单独的 $\bar{1}$ 也没有单独的 $\bar{4}$ 操作,所以, $\bar{4}$ 操作确实是一种新的对称操作。在国际标准表中, $\bar{4}$ 的图形符号由空正方形并在对角线方向上加上二次旋转轴符号构成。因为 $\bar{4}$ 是复合操作,所以变换矩阵是两种操作的乘积,相乘时,先操作的矩阵排在后面。若旋转轴定为 k 轴,则变换矩阵为

$$\left. \begin{aligned} \{\bar{4}_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \{\bar{4}_{[001]}^2\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \{2\} \\ \{\bar{4}_{[001]}^3\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \{\bar{4}_{[001]}^4\} &= \{1(E)\} \end{aligned} \right\} \quad (1-26)$$

现在讨论 $\bar{3}(I_3)$ 操作。如图 1-13(c) 所示,图中靠近页顶在纸面上方的圆圈转过 $2\pi/3$ 到左下方位置,继续进行一次中心反演操作,得出右上方在纸面下改变了手性的圆圈。特别注意,要连续经过 6 次(而不是 3 次)这样的操作才能回到原位。在国际标准表中, $\bar{3}$ 对称元素的图形符

号用中心带空圆圈的实心三角形符号表示。下面给出用图 1-12 所示坐标系,以 c 作为旋转轴的 $\bar{3}$ 操作的变换矩阵为

$$\left. \begin{aligned} \{\bar{3}_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \{\bar{3}_{[001]}^2\} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \{\bar{3}_{[001]}^3\} \\ \{\bar{3}_{[001]}^3\} &= \{\bar{3} \cdot \bar{3}^2\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \{\bar{1}\} \\ \{\bar{3}_{[001]}^4\} &= \{\bar{3} \cdot \bar{3}^3\} = \{\bar{3} \cdot \bar{1}\} = \{\bar{3}\} \\ \{\bar{3}_{[001]}^5\} &= \{\bar{3} \cdot \bar{3}^4\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \{\bar{3}_{[001]}^6\} &= \{1(E)\} \end{aligned} \right\} \quad (1-27)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \{\bar{6}_{[001]}\} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \{\bar{6}_{[001]}^5\} &= \{\bar{6} \cdot \bar{6}^4\} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (1-28)$$

2. 熊夫利斯方案

熊夫利斯方案的非真旋转是先作相应数目的旋转,紧接着对垂直于旋转轴的平面进行反映。这种操作的熊夫利斯符号是 $S_n = \sigma C_n$ 。因为取的旋转轴为竖直方向,镜面就是水平面,镜面的下标为 h ,所以,这种操作符号常写做 $S = \sigma_h C_n$ 。另外,恒有 $S_n^m = (\sigma_h C_n)^m$ 的关系。考察图 1-13(d),从手心向纸面上方,手指指向页顶的右手出发进行 S_4 操作:转动 $\pi/2$ 后再反映,得出的是掌心向纸页下方,手指指向左边的左手,这一操作与 $\bar{4}^3$ 等效,所以常常写做 $\bar{4}^3(S_4)$ 。连续进行 S_4 操作,会发现 S_4 和 $\bar{4}$ 操作的对应关系为

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

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

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

考察图1-13(e), 同样也可以发现 S_3 和 $\bar{6}$ 有对应关系

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

所有上列的两种方案操作的对应关系都可以用操作变换矩阵来证明。

3. 逆变换(逆操作)

在前面曾经提到一个对称变换(操作)总存在一个逆变换(操作), 如式(1-7)和式(1-8)所示的关系。显然, 这两个操作之积一定为恒等操作。将上面讨论的点对称操作和其对应的逆操作间的关系以熊夫利斯符号表示如下

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

E 、 i 和 σ 的逆操作是它们的本身。

+++++

例题 1-4 图 1-14(a) 给出了二维晶体原子排列(假设它可扩展至无限大)。(1) 画出它的单胞; (2) 写出单胞所包含的内容; (3) 指出点阵具有的点对称元素。

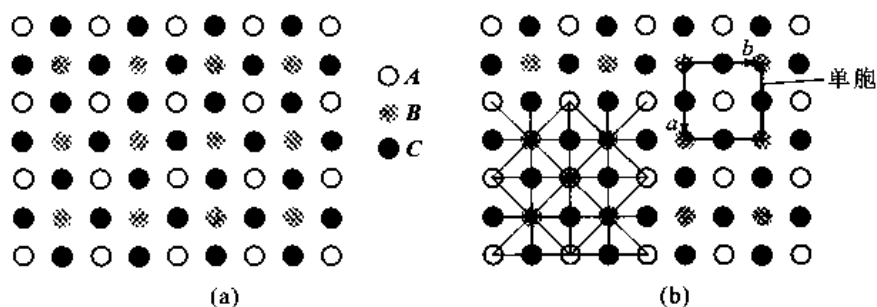


图 1-14

解 (1) 根据给出的图找出等同点, 等同点阵的最小单元就是单胞, 在图 1-14(b) 右侧画出单胞, 基矢是 a 和 b 。

(2) A 原子处在单胞内, 在单胞中含一个 A 原子; B 原子处在单胞的 4 个角上。在平面点阵中, 单胞角上原子只有 $1/4$ 属于该单胞, 所以, 单胞含 $4 \times 1/4 = 1$ 个 B 原子; C 原子处在单胞 4 条棱的中间, 在平面点阵中, 单胞棱上原子只有 $1/2$ 属于该单胞, 所以, 单胞含 $4 \times 1/2 = 2$ 个 C 原子。结果, 单胞中含 1 个 A 、1 个 B 和 2 个 C 原子, 即这个二维晶体结构的计量成分是 ABC_2 。

(3) 这个点阵具有四次旋转轴, 旋转轴垂直纸面, 处在 A 和 B 原子位置; 二次旋转轴垂直纸面, 处在 C 原子位置(注意 C 原子位置不存在四次旋转轴); 过阵点且平行单胞的棱和对角线的所有直线都是镜面。在图 1-14(b) 的左侧画出了这些对称元素(注意, 这里假设点阵无限大, 所以只画出部分对称元素)。

+++++

1.4 晶系和点阵几何

根据点对称操作的知识,现在讨论如何按空间点阵的对称性来表征晶体和对它进行分类。首先应记住,这里讨论的是空间点阵,空间点阵的初基单胞周期平移必须填满整个空间。为此,旋转轴次(非真旋转轴次)只能是1、2、3、4和6五种(关于准晶的5次对称将在第3章讨论)。下面证明这一点。考虑两个阵点A和A',如图1-15所示,它们相距一个平移单位 t ,将某一旋转变换 G 及它的逆变换分别作用到A和A'点上,将过A点垂直于纸面的轴逆时针方向转动 θ 角,使A'点到达B点;又将过A'点垂直于纸面的轴顺时针方向转动 θ 角,使A点到达B'点。前面说过,对称操作的逆操作也是对称操作。所以,B和B'点应是阵点,这就要求BB'间距离的 t' 必定是平移单位 t 的整数倍,即 $t' = mt$ (m 是整数)。由图1-15可得到

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

这样就得到

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

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

$$|M| \leq 2$$

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

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

下面按对称操作导出7种晶系。

1.4.1 空间点阵类型(晶系)

1. 三斜晶系

除了 $1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$ 之外,单胞再没有其他旋转对称性。在这种情况下,单胞各个轴都不具有对称性,轴之间也无任何固定关系,所以单胞的几何形状没有特别限制,如图1-16(a)所示。点阵常数间的关系为

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

2. 单斜晶系

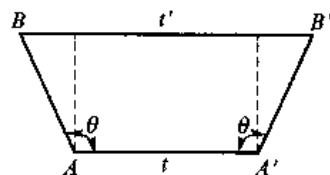


图1-15 晶体中旋转轴次的限制说明

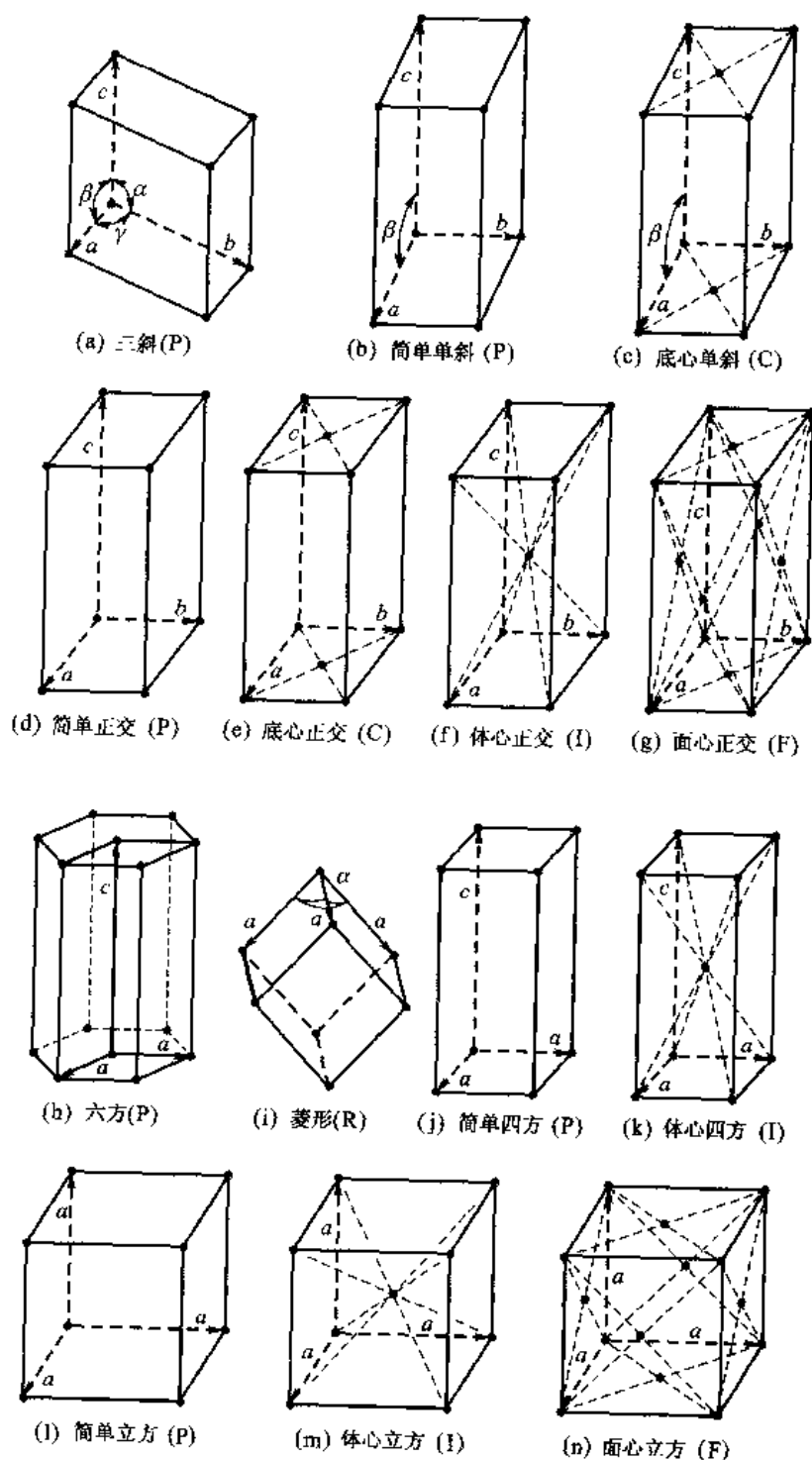


图 1-16 7 种晶系及 14 种布喇菲点阵的单元

这种晶系的对称元素是二次旋转轴 $2(C_2)$ 或镜面 $m(\sigma)$ 。若把对称轴放在单胞的 c 方向, 称第一种定向; 若把对称轴放在单胞的 b 方向, 称第二种定向。现按第一种定向来看二次旋转轴加到单胞上所带来的限制。取 c 和 a 共面的面为纸面(图 1-17)。由点阵的概念可知, c 和 a 的

端点是阵点,沿这些矢量正向和反向平移所得的点也必是阵点。当绕二次旋转轴转动 π 角度后, a 转到 a' 位置(也在纸面上)。同样, a' 端点也是阵点位置。 $-a$ 端点引向 a' 端点的矢量 d 必平行于 c ,且必然有 $d = nc$ 的关系,其中 n 可以是包括 0 的任意整数。从图 1-17 可知

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

如果 $n=0$, β 就等于 $\pi/2$,按单胞选轴的原则,所选的轴就是真实晶系的 a 轴。若 $n \neq 0$,设 $n=1$,则 $d=c$ 。从原点 O 沿 c 轴引 d 到 M 点, M 点应是阵点。由 M 向 a' 端点引线并延伸相同距离到 N 点, N 点也应是阵点。很容易看出 ON 和 c 垂直。按单胞选轴原则,应选 ON 作真实晶系的 a 而不是开始选的 a 轴,因而 a 和 c 垂直。设 $n=2$,则 $d=2c$,显然 d 的中点 Q 应是一个阵点。因 OQ 和 c 轴垂直,根据选择单胞的原则,也应选 OQ 作真实的 a 。当 n 为其他整数时,也可按类似方法同样证明真实 a 轴一定和 c 轴垂直。同理也可证明 b 轴和 c 轴垂直。除此以外,单胞参数不受其他限制。所以,单胞的几何形状如图 1-16(b) 所示,点阵常数间的关系为:

第一种定向 $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$

第二种定向 $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

若用各轴单位长度相等的直角坐标系讨论,由于 $a \neq b \neq c$,则点阵的阵点坐标大多不是整数。因对称变换时各轴的长度不会改变,所以,以 a, b, c 作为坐标系 3 个轴的单位矢量更为方便。这时,点阵中各阵点的坐标都为整数,并且,若用第一种定向讨论,二次对称轴的变换矩阵完全可以套用式(1-18)的变换矩阵。

3. 正交晶系(斜方晶系)

这种晶系中的对称元素有两个或两个以上的 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}$ 轴(即镜面)。在讨论单斜晶系时已说明,若晶胞的一个棱是二次旋转轴,则它一定和晶胞的另外两个轴垂直。现在有两个放在单胞两个轴上的二次旋转轴,很显然,必要求 3 个轴互相垂直。但是,单胞的这三个轴的长度没有任何限制。所以,单胞的形状如图 1-16(d) 所示,点阵常数间的关系为

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

通过两个二次旋转轴的交点(原点)必有第三个二次旋转轴,它和前两个二次旋转轴垂直。就是说,单胞的 3 个轴都是二次对称轴。利用镜面和二次旋转轴的适当组合也能导出正交晶系。

和讨论单斜晶系时一样,通常把单胞的 3 个轴作为坐标轴,把 a, b, c 作为单位矢量,这时, $2(C_2)$ 的变换矩阵和式(1-18)一样。

4. 四方晶系(正方晶系)

考察一个 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4^3)$ 操作对单胞的限制。把 $4(C_4)$ 轴放在单胞的 c 轴上,因为 $4(C_4)$ 隐含 $2(C_2)$,从讨论单斜晶系知道,这时的 a 和 b 轴一定垂直于 c 轴。为了不产生多余的单胞轴,四次操作一定依次为使 a 转动到 b, b 转动到 $-a$,继而 $-a$ 运动到 b ,这就要求 a 和 b 轴垂直,并且这两个轴单位矢量的长度应相等。所以,单胞的形状如图 1-16(j) 所示,点阵常数间的关系为

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

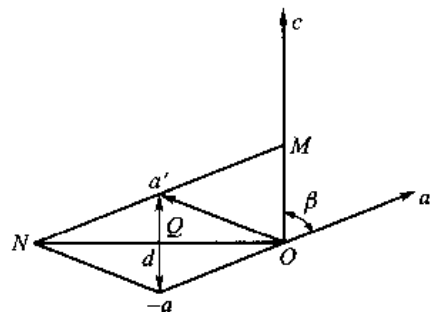


图 1-17 c 轴为二次(C_2)旋转轴时对单胞的限制

用 $4(S_4)$ 也可以导出这一晶系。

把坐标系放在单胞的3个轴上,以 $a=b$ 作 a 轴和 b 轴的单位,以 c 作 c 轴的单位。因为变换时 c 轴没有和其他轴交换,这时 $4(C_4)$ 的变换矩阵和式(1-21)一样。

5. 立方晶系

从直观看,一个立方晶系的单胞就是一个立方体,如图1-16(1)所示,点阵常数间的关系为

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

此时,读者一定以为决定这一类单胞的主要对称元素是3个相互垂直的四次旋转轴 $4(C_4)$ 。但从下面的讨论中可以知道,这是不准确的。本质上,决定立方晶系的主要对称元素是4个在体对角线方向的三次旋转轴 $3(C_3)$ 。立方晶系晶体中可以没有四次旋转对称,但一定不能没有对角线的4个三次旋转对称。

设一个三次旋转轴 OD 和矢量 a 相交于 O 点,如图1-18所示。因为 OD 为三次旋转轴,所以必会导出另外两个矢量 b 和 c 。这3个矢量 a, b, c 的长度相等,即 $a = b = c$; 它们与 OD 间的夹角相等,即 $\angle AOD = \angle BOD = \angle COD$; 3个矢量两两间的夹角也相等,即 $\angle AOC = \angle COB = \angle BOA$ 。用 a, b, c 构成一平行六面体,即可以构成一个单胞。若单胞的另一体对角线 CE 也是一个三次旋转轴,则图1-18中的 CF, CO 和 CG 的长度应相等,它们和三次旋转轴 CE 间的夹角也应该相等,即 $\angle OCE = \angle FCE = \angle GCE$; 它们两两间的夹角也相等,即 $\angle OCF = \angle FCG = \angle GCO$ 。因为六面体每一个面都是平行四边形,所以 $\angle OCF + \angle AOC = 180^\circ$ 。根据平行六面体的性质知 $\angle FCG = \angle BOA$, 又根据上述 OD 和 CE 两个三次旋转轴的对称关系,结果得 $\angle FCO = \angle COA = 90^\circ$, 即这个单胞是一个立方体。由此可见,只要有三个三次旋转轴就可以导出立方晶系。

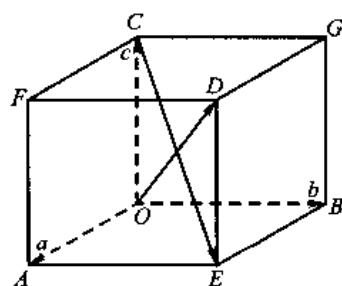


图1-18 立方晶系的对称限制说明

若把坐标系的3个轴放在 a, b, c 上,体对角线 OD 的矢量 $d = a + b + c$ 。以 OD 为旋转轴,根据式(1-16), $S = (\sqrt{3}i + \sqrt{3}j + \sqrt{3}k)/3$ 及 $\theta = 2\pi/3$ (i, j 和 k 分别为 x, y 和 z 坐标的单位矢量), 导出变换矩阵

$$\{3_{[111]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1-29)$$

其实,不用严格的推导就可以看到,以 OD 方向作三次旋转轴操作一次,则 a 到 b 位置, b 到 c 位置, c 到 a 位置。显然,操作过程中各轴均作了交换,但是由于各轴的单位相等,所以就得到式(1-29)所示的变换矩阵。

体对角线 CE 的方向矢量是 $d = a + b - c$, 以 $[11\bar{1}]$ 表示这个矢量。以 $[11\bar{1}]$ 为三次旋转轴操作一次, a 到 $-c$ 位置, b 到 a 位置, $-c$ 到 b 位置。所以,它的变换矩阵是

$$\{3_{[11\bar{1}]}\} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1-30)$$

由这两个三次旋转轴必然导出另外两个三次旋转轴

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

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

这两个三次旋转轴是立方体的另两个体对角线。再看 $3_{[111]}$ 和 $3_{[1\bar{1}\bar{1}]}$ 的组合

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

这个组合相当于以 b 作二次旋转轴的操作,说明 b 轴是二次旋转轴。同理, a 和 c 也都是二次旋转轴。通过仔细考察可以知道,如果再没有别的对称操作加进来,以上述 4 个三次旋转轴一定组合不出四次旋转轴。所以,立方晶系晶体不一定有四次对称轴。相反,如果有 3 个互相垂直的四次旋转轴,它们一定能组合出三次旋转轴。例如 $\{4_{[100]}\} \{4_{[010]}\}$ 组合得到 $\{3_{[111]}\}$

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

6. 六方晶系

这种晶系具有单一的 $6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_6^5)$ 轴。现以 c 轴作为六次旋转轴。从前面的讨论可知,一个六次旋转轴必隐含一个同轴的三次旋转轴。设一个点阵矢量 a , 它和 c 相交于原点,二者夹角为 β 。连续进行两次 $6(C_6)$ 操作[即一次 $3(C_3)$ 操作]后, a 转到 b 位置(如图 1-19 所示), a 和 b 的夹角为 γ 。以 a 、 b 和 c 三个矢量构成的平行六面体作为单胞,现讨论 $6(C_6)$ 操作对此单胞各参数的限制。以 A 和 B 表示 a 和 b 矢量端点,这两个端点一定是阵点。过 A 和 B 并和 c 垂直的面和 c 交于 O' 点。因为 a 经三次旋转轴操作到 b 位置,所以, $\angle AO'B = 120^\circ$ 。以 E 表示 AB 的中点,显然 $\angle AO'E = 60^\circ$, $\angle AOE = \gamma/2$, 并且 \overrightarrow{OE} 矢量为 $(a+b)/2$ 。由 E 向 O' 连线,并外延到 E' 点,令 $O'E' = 2O'E$, 容易看出, $\overrightarrow{OE'}$ 矢量是 a 绕 c 作了 $3^2(C_3^2)$ 操作后的位置,它和 c 轴的夹角也是 β , 同时 E' 点也应是阵点。由 E 向 O 连线,并外延到 F 点,令 $OF = 2OE$, 所以, \overrightarrow{OF} 矢量是 $-(a+b)$, F 点也应是阵点。设 \overrightarrow{OE} 和 c 的夹角为 δ 。由于 F 和 E' 点都是阵点,所以, $\overrightarrow{FE'}$ 矢量 d 是点阵矢量,它和 c 平行。根据点阵的规律性,必有 $d = nc$ (n 为零或整数)的关系。由 $\triangle OE'F$ 看出

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

$$\text{即 } d = \frac{a \sin(\beta + \delta)}{\sin \delta} = nc \quad (1-31)$$

若 $n=0$, 则 $\beta + \delta = 180^\circ$ 。由直角三角形 $OO'E$ 得

$$\sin \delta = \frac{O'E}{OE} \quad (1-32)$$

另外, 从直角三角形 $O'EA$ 得 $O'E = O'A \cos 60^\circ$, 又从直角三角形 $OO'A$ 得 $O'A = a \sin \beta$, $OO' = a \cos \beta$, 故 $O'E = (a/2) \sin \beta$, 同时还有

$$\begin{aligned} OO'^2 + O'E^2 &= OE^2 \\ a^2 \cos^2 \beta + (a^2/4) \sin^2 \beta &= OE^2 \end{aligned}$$

即

上式可写成

$$OE = a \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2 \beta} \quad (1-33)$$

把式(1-33)代入式(1-32), 最后得

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

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

$$4 - 3 \sin^2 \beta = 1 \quad (1-34)$$

故 β 应是 90° , δ 也是 90° 。把 $\beta = 90^\circ$ 代入式(1-33), 得 $OE = a/2$ 。又从直角三角形 OEA 可知 $OE = a \cos(\gamma/2)$, 故 $\gamma = 120^\circ$ 。当 n 为不为 0 的其他整数时, 也可以用类似方法获得上述关系。所以, 六方晶系单胞形状如图 1-16(h) 所示, 点阵常数间的关系为

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

一个六方晶系的单胞不易显示出点阵和基矢族的真正对称性, 如果把 3 个晶胞拼凑成一个六面棱柱体就能显示出其真实的对称性。因此, 有一些文献误把六方晶系单胞画成六面棱柱体, 其实这是不正确的。在目前国际表中还有一种三方晶系, 它定义为具有单一 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 轴的晶系。显然, 按上面同样的分析方法, 知道这种晶系的单胞形状和六方晶系完全相同。因而, 有很多学者认为最好把三方晶系看成是六方晶系的特殊情况, 而不作单独处理。本书中采用了这种方案。

7. 菱形晶系

当具有单一的 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 轴时, $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 对称轴和单胞某一轴(设为 a 轴)的夹角为某一角度 α , 经 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$ 操作后产生另外两个轴, 它们和 $\bar{3}(S_6^5)$ 轴夹角亦为 α 并且长度相等。这三个轴构成的六面体就是一个菱形单胞。单胞的形状如图 1-16(i) 所示, 点阵常数间的关系为

$$a = b = c; \quad \alpha = \beta = \gamma$$

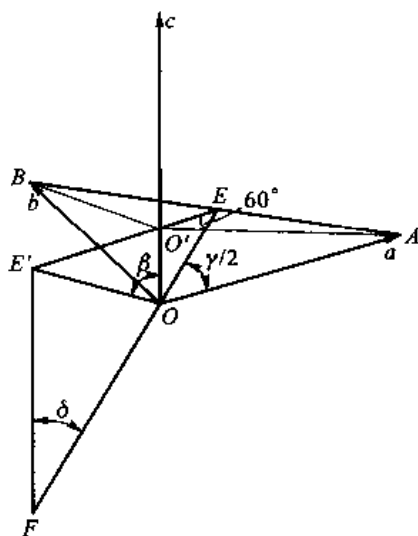


图 1-19 六方(三方)晶系单胞
所受的对称限制的说明

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

图1-16中给出了7种晶系单胞的形状。7种晶系对称性、点阵常数所受的限制综合列于表1-1中。

表1-1 7种晶系的对称性及点阵常数间的关系

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

1.4.2 布喇菲点阵

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

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

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

1. 体心化

把阵点加到 $(a+b+c)/2$ 矢量端点上,如图1-20(b)所示。这样的点阵用符号I表示,这种点阵的单胞含有两个阵点,它们的位置分别是 $(0,0,0)$ 及 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。

2. 面心化

把3个新的阵点加进P单胞,分别将它们放在单胞每个面的中心即放在 $(a+b)/2$ 、 $(b+c)/2$ 和 $(c+a)/2$ 矢量的端点上,如图1-20(c)所示。这样的点阵用符号F表示。这种点阵的单胞含有

4 个阵点,它们的位置分别是 $(0,0,0)$ 、 $(0,1/2,1/2)$ 、 $(1/2,0,1/2)$ 及 $(1/2,1/2,0)$ 。

3. 底心化(单面心化)

只在单胞一个面的中心上附加新阵点,这种点阵的单胞含有两个阵点。有三种方式底心化:加到 ab 面上,这种点阵用符号 C 表示,两个阵点的位置是 $(0,0,0)$ 及 $(1/2,1/2,0)$;加到 bc 面上,这种点阵用符号 A 表示,两个阵点的位置是 $(0,0,0)$ 、 $(0,1/2,1/2)$;加到 ca 面上,这种点阵用符号 B 表示,两个阵点的位置是 $(0,0,0)$ 、 $(1/2,0,1/2)$ 。

应该强调的是,除了面心(F)和底心(单面心)外,不可能在两个独立面附加阵点而构成点阵。例如在 bc 面心及 ac 面心加入阵点,即同时在 $(0,1/2,1/2)$ 及 $(1/2,0,1/2)$ 加入阵点(图 1-21)。如果以矢量 $(a+c)/2$ 作平移, B 点 $(1/2,0,1/2)$ 移到 $(1,0,1)$ 位置(图 1-21 中的 D 点),此处有一个阵点;而 A 点 $(0,1/2,1/2)$ 却移到 $(1/2,1/2,1)$ 位置(图 1-21 中的 D' 点),此处无阵点。这说明 A 和 B 这两个阵点的几何环境不同,它们不符合点阵条件,所以并不可能形成点阵。也就是说,绝对没有双面心的有心化。

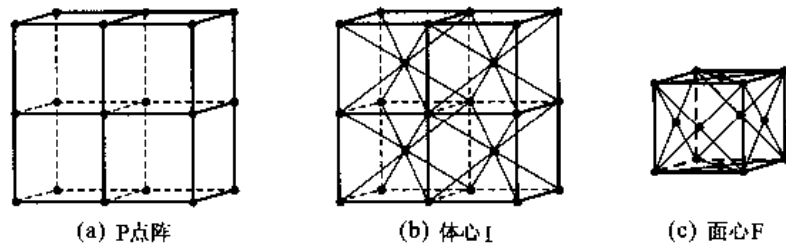


图 1-20 两种形式的有心化[图(a)和(b)画出了 4 个单胞]

4. 特殊心化

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

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

1. 三斜晶系

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

2. 单斜晶系

采用第一种定向讨论。以 c 轴作为惟一的 $2(C_2)$ 轴,先看 B 面有心化的情况。在 B 面中心加上阵点后,原来的 P 单胞就变成复式单胞。有心化后的点阵符合点阵条件,所以它是属于单斜晶系的一种新布喇菲点阵。这种新点阵中虽然也可以取出一个真

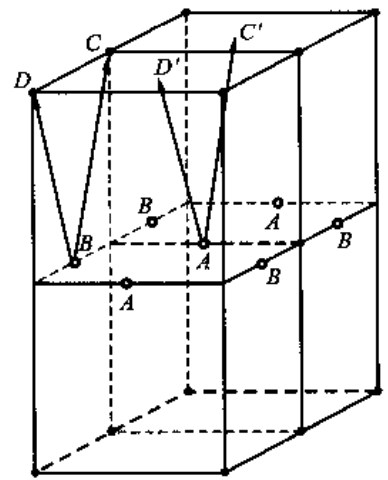


图 1-21 双面心不能构成点阵的说明

正的 P 单胞,如图 1-22(a)中虚线所示。这个 P 单胞不满足单斜晶系的对称性要求,而复式单胞能保持单斜晶系的对称性,所以采用复式单胞。这种在 B 面有心化构成的点阵称 B 点阵。同理也可以有 A 点阵。现在再看 C 面的有心化,如图 1-22(b)所示。如果按图 1-22(b)中虚线取 P 单胞,这个单胞虽然没有改变单斜晶系的对称性,但它只不过是基矢 a 、 b 的长度和夹角改变了的 P 单胞,所以没有构成新点阵。现在再看体心和全面心有化化的情况。在单胞体心加入阵点,如图 1-22(c)所示。按图 1-22(c)中的虚线取单胞,这个单胞只不过是一个基矢 a 、 b 长度和夹角都改变且与 A 点阵或 B 点阵等价的底心单胞,也没有构成更新的点阵。使单胞全面心化,如图 1-22(d)所示。也可按图 1-22(d)中的虚线取出一个底心单胞,所以也没有构成更新的点阵。综上所述,单斜晶系的第一种定向只有 P 和 B(或 A)两种布喇菲点阵,第二种定向则有 P 和 A(或 C)两种布喇菲点阵,如图 1-16(b)及图 1-16(c)所示。这两种定向是等价的。

3. 正交晶系

从单斜晶系的有心化讨论可知,如果单胞棱长不受限制,只有与其他两个基矢垂直棱平行的面的有心化才有可能构成新点阵。正交晶系与单斜晶系不同之点是三个棱之间的夹角都是 90° 。所以,正交晶系在 A、B、C 三个面单独有心化构成的底心阵点都是新点阵,但这三种底心是等价的。由于正交单胞三个棱的交角都是 90° ,正交晶系单胞中体心化和全面心化不可能像单斜晶系单胞那样取出一个新单胞,如图 1-22(c)和图 1-22(d)所示。因为这样取单胞已破坏了各棱之间夹角要保持 90° 的关系(即破坏原来的旋转对称性),所以,体心和全面心均构成新的点阵。综上所述,正交晶系有 P、底心、I 及 F 四个布喇菲点阵,如图 1-16(d)、(e)、(f)和(g)所示。

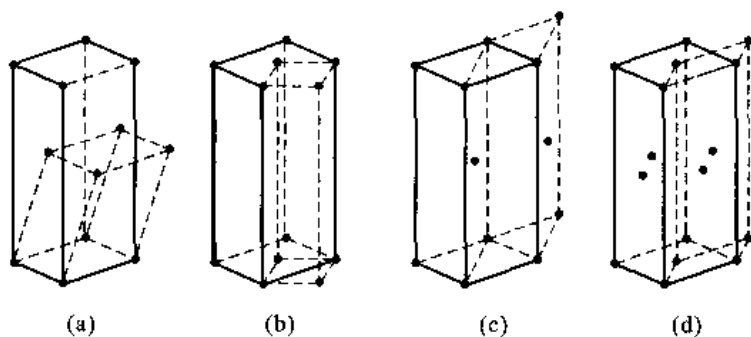


图 1-22 单斜晶系有心化,只有 B(A)面底心(第一种定向)才构成新点阵

4. 四方晶系

虽然四方晶系单胞各个面和棱垂直,但由于棱长受 $a = b$ 的限制,使得 C 面底心并不构成新的点阵。如图 1-23(a)所示,如果 C 面单面心化,则可以按图中虚线取 $a' = b'$,但是长度和原单胞的 a 不同的四方 P 单胞,所以它不构成四方晶系的新点阵。若在 A 或 B 面底心化,它破坏了 c 轴的四次旋转对称性,所以也不能构成新的点阵。若在单胞体心放上阵点,这个复式单胞如图 1-23(b)实线所示,它维持了四方晶系的对称性,也符合点阵条件,所以构成新点阵。图 1-23(b)中虚线是这种点阵的 P 单胞,但为了维持单胞的最高对称性,还是取实线所示复式单胞作这种点阵的单胞。如图 1-23(c)所示,全面心化的单胞可以简化为体心单胞,所以不能构

成新的点阵。综上所述,四方晶系可以有 P、I 两种布喇菲点阵,如图 1-16(j) 及图 1-16(k) 所示。

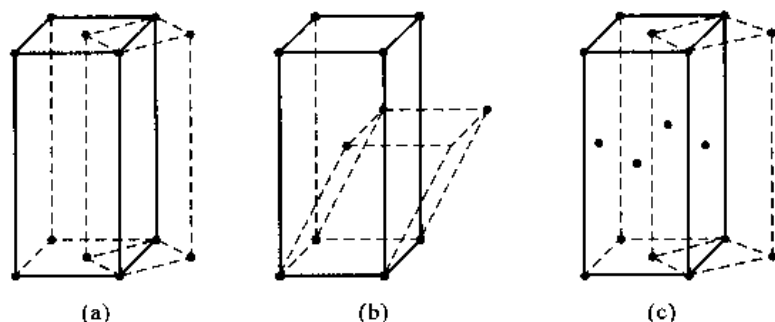


图 1-23 四方晶系的有心化,只有体心才能构成新点阵

5. 立方晶系

单胞任何一个面的单面心化都破坏体对角线三次旋转轴的旋转对称性。所以,立方晶系不可能有底心点阵。体心化和全面心化并不破坏三次对称性,并且确实是一种新的点阵。这两种点阵的 P 单胞如图 1-24 中实线所示,显然这种 P 单胞完全没有立方晶系的对称性,所以,还是取复式单胞作为这些点阵的单胞。综上所述,立方晶系有 P、I 及 F 三种布喇菲点阵,如图 1-16(l)、(m) 和 (n) 所示。

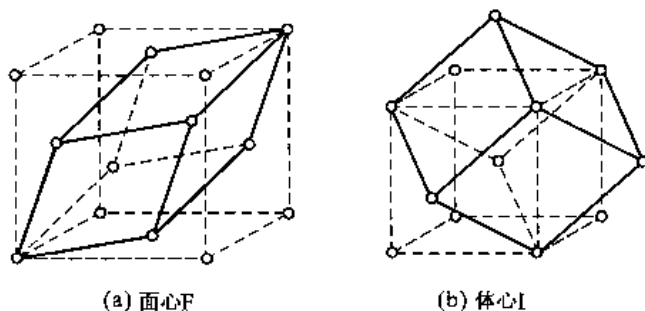


图 1-24 立方晶系面心 F 和体心 I 点阵划分得来的 P 单胞

6. 六方晶系和菱形晶系

由于这两种晶系联系密切,所以放在一起讨论。这两种晶系都不可能有任何一种形式的底心、体心和全面心化,因为在这些位置放进阵点都会破坏晶系原有的旋转对称性。现在讨论它们的特殊有心化问题。

在六方 P 单胞的 $(1/3, 2/3, 2/3)$ 和 $(2/3, 1/3, 1/3)$ 即 $\pm(1/3, 2/3, 2/3)$ 位置放入阵点,如图 1-25(a) 所示。图 1-25(a) 所示为四个六方单胞的投影图,“o”表示 $2c/3$ 高度,“△”表示 $c/3$ 高度。很容易看出,加进阵点后,每一个点都具有相同的环境,因而这仍然是一个点阵,但这时已失去 $6(C_6)$ 或 $6(S_6)$ 对称性,而仍有 3 或 $\bar{3}$ 对称性。这种新点阵就是菱形晶系,如图 1-25(b) 所示。因此菱形晶系的单胞有两种选取方式:其一就是前面所给出的 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma$ 的方式,这种方式单胞仅含一个阵点;另一种如现在讨论的选 c 轴为三次旋转轴,此时 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$, 这种方式的单胞含 3 个阵点。虽然后者是一个复式单胞,但在分析晶体结构时用它比较方便。应该再次强调,在前而已把菱形晶系作为基本晶系之一,所以六方晶系的特

殊有心化后没有增加新的布喇菲点阵。在六方晶系的 P 单胞中也可以把阵点加到 $\pm(1/3, 2/3, 1/3)$ 位置,这也同样构成菱形点阵。该点阵中的菱形六面体相对前一种转动了 180° ,如图 1-25 (c)所示。把前者称为正定向,后者称为反定向。为了避免混乱,一般采用正定向。

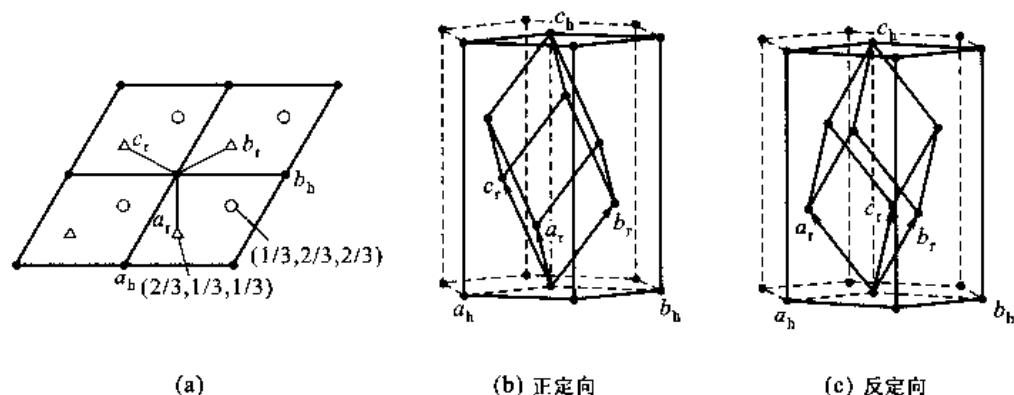


图 1-25 六方晶系和菱形晶系的关系

至此已经导出了全部的 14 种布喇菲点阵。在讨论的过程中知道,所有复式单胞作为单胞的点阵都可以取出非复式初基单胞,但由于这些初基单胞不反映点阵的基本对称性,所以不采用它们。把 14 种布喇菲点阵的单胞综合列于图 1-16 中,把各种晶系可能有的布喇菲点阵综合列于表 1-2 中。

表 1-2 各种晶系可能具有的布喇菲点阵(共 14 种)

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

+++++

例题 1-5 立方晶系的单胞轴长为 a ,试给出 P、I 和 F 三种点阵每一个阵点的最近邻、次近邻的点数;求出最近邻、次近邻的距离。

解 立方 P、I 和 F 点阵阵点最近邻、次近邻的点数如图 1-26 所示。

以图中的阴影线阵点作为中心,黑点是最近邻的阵点,带有 \times 的阵点是次近邻阵点。

P 点阵有 6 个最近邻阵点,中心阵点与最近邻阵点间的距离是 a ;有 12 个次近邻阵点,中心阵点与次近邻阵点的距离是 $a\sqrt{2}$ 。

I 点阵有 8 个最近邻阵点,中心阵点与最近邻阵点间的距离是 $a\sqrt{3}/2$;有 6 个次近邻阵点,中心阵点与次近邻阵点的距离是 a 。

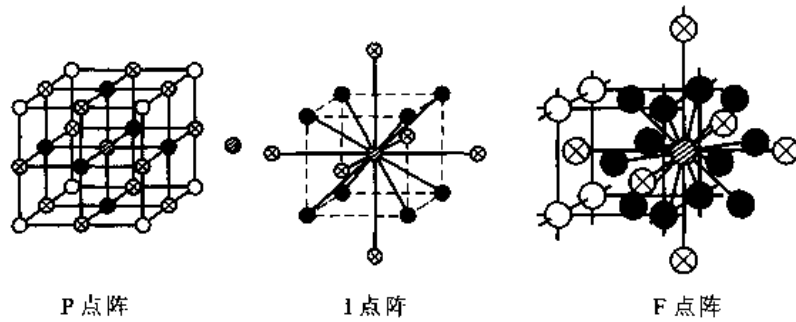


图 1-26

F 点阵有 12 个最近邻阵点,中心阵点与最近邻阵点间的距离是 $a\sqrt{2}/2$;有 6 个次近邻阵点,中心阵点与次近邻阵点的距离是 a 。

+++++

1.4.3 晶向指数(方向指数)

点阵中任何两个阵点的连线(及其延长线)构成点阵直线。点阵直线方向在非严格意义上又称为晶向。点阵中由原点到任一陣点的矢量 r 都可用式(1-3)来表示

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

式中, a, b, c 是单胞的 3 个基矢; p_1, p_2, p_3 必然为有理数,并且也一定是整数。把 p_1, p_2, p_3 简化成 3 个互质的整数 u, v, w , 使 $u:v:w = p_1:p_2:p_3$, 再把 u, v, w 写进方括号内即 $[uvw]$, 它就是 r 矢量方向的方向指数。如果 u, v, w 这三个数中有负数, 写方向指数时, 在这个数字上面加一横线。例如 $u:v:w = -1:1:2$ 时, 方向指数写成 $[\bar{1}12]$ 。

确定一个点阵直线的方向指数 $[uvw]$ 有如下两种办法:

(1) 把欲确定方向指数的点阵直线平移, 使它通过原点(或者在点阵直线上选一个原点), 求直线上其他任一陣点的坐标分量 p_1, p_2, p_3 , 再把它简化为 3 个互质指数 u, v, w , 即求得 $[uvw]$ 。简单地说, 选取距原点最近邻的点, 这个点的坐标值就是所求的 u, v, w 。

(2) 在欲确定方向指数的点阵直线上任取两个陣点, 它们的陣点坐标是 p_1, p_2, p_3 和 p'_1, p'_2, p'_3 , 将 $(p'_1 - p_1), (p'_2 - p_2), (p'_3 - p_3)$ 简化为三个互质的整数 u, v, w , 就获得由 p_1, p_2, p_3 陣点指向 p'_1, p'_2, p'_3 陣点的方向指数 $[uvw]$ 。简单地说, 选取两个最近邻的点, 它们的 3 个坐标值之差就是所求的 u, v, w 。如果选取 p_1, p_2, p_3 作原点, 则从原点引向任何一个陣点的方向指数就是由该陣点 3 个坐标值简化的 3 个互质整数。图 1-27 给出一些点阵直线方向指数的例子。

应该注意到, $[uvw]$ 和 $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 是指向相反的另一方向。凡是平行的点阵直线, 它们的方向指数都相同。由于点阵的对称性, 使得一些非平行的点阵直线经对称操作后完全重合, 也就是说, 这些点阵直线在几何上是完全等价的。把等价的点阵直线归为同一种方向型, 称为晶向族, 用 $\langle uvw \rangle$ 表示。点阵的对称性越高, 归属于同一个晶向族的点阵直线数目就越多。下面讨论各晶系中同属一个晶向族的等价方向数目。

1. 三斜晶系

这个晶系只有 $1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$ 对称元素, 再没有任何对称性。其点阵常数间的关系是 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ 。因而 $\langle uvw \rangle$ 只包含一个方向或 $[uvw]$ 和 $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 两个等价指向。

2. 单斜晶系

这个晶系具有单一的 $2(C_2)$ 和 $m(\sigma)$ 对称元素。若以第一种定向讨论,点阵常数间的关系是 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ 。单胞的 3 个棱长不等,为了保证方向的等价性,在一个晶向族的 3 个指数不可能交换位置。 c 方向的二次旋转轴只把 a 和 b 转到自身的反向,所以,同时改变 u 和 v 的正、负号所得的方向是等价的,即 $[uvw]$ 和 $[\bar{u}\bar{v}w]$ 同属一个晶向族。

又考虑到镜面 m 使 c 轴也反映到自身的反向,

所以单独改变指数中 w 的正、负号所得的两个方向同属一个晶向族。结果,单斜晶系的 $\langle uvw \rangle$ 晶向族包含 $[uvw], [\bar{u}\bar{v}w], [u\bar{v}\bar{w}], [\bar{u}vw]$ 4 个等价的指向。

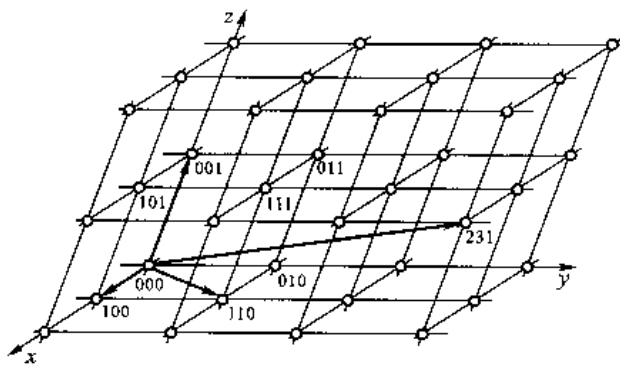


图 1-27 点阵直线的例子

3. 正交晶系

这个晶系具有两个或两个以上的 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}(C_2)$ 对称元素,点阵常数间的关系是 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。单胞的三个棱长不等,因而在一个晶向族指数的三个指数中不能交换位置。但三个棱都是二次旋转轴,使得方向指数中的三个数字可以独立地改变正、负号。结果,正交晶系晶向族 $\langle uvw \rangle$ 包含 $[uvw], [\bar{u}\bar{v}w], [u\bar{v}\bar{w}], [\bar{u}vw]$ 和 $[u\bar{v}w], [\bar{u}vw], [\bar{u}\bar{v}\bar{w}], [\bar{u}\bar{v}w]$ 八个等价指向。

4. 四方晶系

这个晶系具有惟一的 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$ 对称元素,点阵常数间的关系是 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。因为 c 轴是四次旋转轴($a = b$),所以一个晶向族 3 个指数的前两个指数 u 和 v 可以交换位置。单胞 3 个棱的垂面都是镜面,故一个晶向族的 3 个指数都可以独立地改变正、负号。结果,四方晶系晶向族 $\langle uvw \rangle$ 包含 $[uvw], [\bar{u}\bar{v}w], [u\bar{v}\bar{w}], [\bar{u}vw], [vu\bar{w}], [\bar{v}u\bar{w}], [v\bar{u}w], [\bar{v}u\bar{w}]$ 以及它们的反向共 16 个等价指向。

5. 立方晶系

这个晶系含 4 个在立方对角线方向的 $3(C_2)$ 对称元素,点阵常数间的关系是 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。很明显,一个晶向族的 3 个指数可以任意交换位置,它们也可以独立地改变正、负号。如果 3 个指数 u, v, w 的顺序不变,每个指数独立改变正、负号就有 $[uvw], [\bar{u}\bar{v}w], [u\bar{v}\bar{w}], [\bar{u}vw]$ 及它们的反向共 8 个指向。 u, v, w 三个指数互换共有 6 组,结果,立方晶系的 $\langle uvw \rangle$ 晶向族包含 $6 \times 4 = 24$ 个等价方向, $6 \times 8 = 48$ 个等价指向。

由于六方晶系的单胞并不反映点阵的对称性,等价指向方向指数中 3 个数字往往不同。关于六方晶系等价指向方向指数的规律将在 1.4.6 节中讨论。上面讨论的 5 种晶系等价指向数及方向指数的规律列于表 1-3 中。

表 1-3 几种晶系 $\langle uvw \rangle$ 等价指向数及方向指数的规律

晶系	点阵常数的限制	$\langle uvw \rangle$ 中 u, v, w 的交换方式	$\langle uvw \rangle$ 含的等价指向数
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	u, v, w 不能交换位置,它们的正、负号不能单独改变,只能同时改变	2

续表

晶系	点阵常数的限制	$\langle uvw \rangle$ 中 u, v, w 的交换方式	$\langle uvw \rangle$ 含的等价指向数
单斜(第一种定向)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	u, v, w 不能交换位置, u 和 v 可以同时改变正、负号	4
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	u, v, w 不能交换位置, 但可以单独改变正、负号	8
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	只有 u 和 v 可以交换位置, u, v, w 都可以单独改变正、负号	16
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	u, v, w 都可以交换位置, 并且都可以单独改变正、负号	48

表 1-3 所列的等价指向数在 v, u 和 w 的数字各不相同并且也是非零的情况下得出。如果 3 个指数中出现相同数字, 而相同的数字又处在可交换位置, 它们的交换就不会出现新的方向; 如果指数中出现零, 零没有正负之分, 所以当零处在可单独改变正、负号的位置上时, 改变正、负号也不会出现新的指向。结果, 当指数出现相同或零时, 等价指向数会减少。以立方晶系为例, 它的 3 个指数可以任意交换位置也可以独立改变正、负号, 如果 $u = v$, 则 u 和 v 换位不改变指向, 因此, 3 个指数互相交换位置的结果只有 3 组而不是 6 组指向, 这样, 等价指向数目减少了一半, 即只有 24 个。例如 $\langle 112 \rangle$ 晶向族只有 24 个等价指向。如果 $\langle uvw \rangle$ 晶向族中 $u = v = w$, 3 个指数互换位置不改变指向, 3 个指数互相交换位置的结果只有 1 组而不是 6 组, 所以, 等价指向数目只有 8 个。例如 $\langle 111 \rangle$ 晶向族只有 8 个等价指向指数。如果 3 个指数中出现一个零, 它没有正负之分, 结果, 等价指向数目减少一半, 即只有 24 个。例如 $\langle 120 \rangle$ 晶向族有 24 个等价指向。按照这些原则可知, $\langle 110 \rangle$ 晶向族因为其指数有两个相同, 等价指向数应减少为 24 个, 又因指数中有一个零, 等价指向数进一步减少一半为 12 个。同理, $\langle 100 \rangle$ 晶向族的指数中除了两个指数相同外(它已把等价指向数降为 24 个), 还出现了两个零, 每个零指数使等价指向数减少一半, 结果 $\langle 100 \rangle$ 晶向族只有 6 个等价指向。

1.4.4 晶面指数

点阵中由阵点组成的平面在非严格意义上又称为晶面。由坐标原点到平面上任 3 个阵点的矢量可以确定该平面的位置。任何一个阵点平面相对于坐标原点作平行移动(或坐标系相对平面移动), 总能使阵点平面在坐标 3 个参考轴上的截点是阵点, 即平面在 3 个轴(它们的单位长度分别是 a, b 和 c) 的截距分别是 p_1a, p_2b 和 p_3c , 其中 p_1, p_2 和 p_3 (称外斯指数) 均为整数(图 1-28)。这个平面的方程为

$$\frac{x}{p_1a} + \frac{y}{p_2b} + \frac{z}{p_3c} = 1 \quad (1-35)$$

如果以坐标轴单位长度表示, $x' = x/a, y' = y/b, z' = z/c$, 则得

$$\frac{x'}{p_1} + \frac{y'}{p_2} + \frac{z'}{p_3} = 1$$

此式改写为

$$h'x' + k'y' + l'z' = p \quad (1-36)$$

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

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

根据平面指数的定义可知, 一个点阵平面的指数和坐标原点的选择无关; 平行面的平面指数相同; 如果不考虑面的极性 (即不考虑平面法线指向的方向), 则 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 是全同的面。由于点阵的对称性, 一些非平行的阵点平面经对称操作后会完全重合, 即这些面在几何上是完全等价的, 把这些等价面归属同一种面型, 称为面族, 用 $\{hkl\}$ 表示。点阵的对称性越高, 归属于同一种面族阵点平面的数目越多。不同晶系点阵中, $\{hkl\}$ 所包含的等价面数目不同。讨论面族等价面数目的方法和讨论晶向族的一样, 所得结果也是相同的。但是, 要注意的是, 如果不考虑面的极性, 认为 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 完全等同, 则一个面族所包含的等价面的数目是表 1-3 所列数目的一半。当 $\{hkl\}$ 中出现指数相同或零时, 它引起的等价面数目变化的规律和晶向族在同样情况下变化的规律相同。图 1-29 中给出了立方晶系一些晶面族的晶面及其晶面指数的例子。

现在再从数学角度来看平面指数的几何意义。图 1-30 所示讨论图中一个阵点平面和 3 个参照轴相截于 A 、 B 、 C 。从原点 O 引向平面 ABC 的垂线为 OD 。根据点阵的性质可知, 任一个点阵面的所有平行面将包括点阵中所有阵点。这样, OD 一定是 ABC 面面间距 d 的整数倍, 即 $OD = md$, 其中 m 为整数。由图 1-30 看出, 从原点引向面上任一点的矢量和此面法线单位矢量 n 的点乘都等于 OD , 即等于 md 。这样

$$\vec{OA} \cdot \mathbf{n} = \vec{OB} \cdot \mathbf{n} = \vec{OC} \cdot \mathbf{n} = md \quad (1-37)$$

上式又可写成

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

即

$$h:k:l = \frac{a}{OA} : \frac{b}{OB} : \frac{c}{OC} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{n} : \mathbf{b} \cdot \mathbf{n} : \mathbf{c} \cdot \mathbf{n} \quad (1-38)$$

由式 (1-38) 可知, $h:k:l$ 是此平面法线在 3 个坐标轴的方向余弦之比。根据 h 、 k 、 l 的这些性质可知, 单胞的 a 、 b 、 c 单位轴长度 (即 a 、 b 、 c) 内各有 h 、 k 、 l 个 (hkl) 面通过; ab 面、 bc 面和 ca 面的对

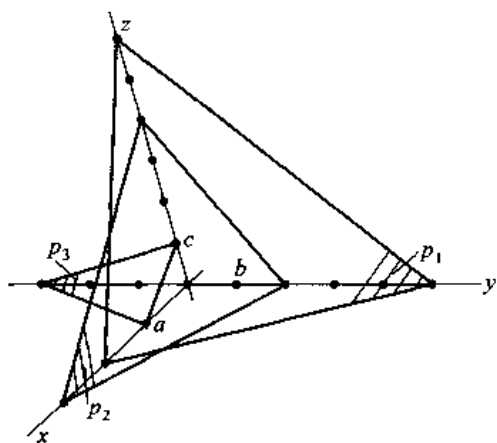


图 1-28 阵点平面外斯指数 p_1 、 p_2 、 p_3 分别为 $(2, 5, 6)$ 、 $(3, 2, 4)$ 、 $(1, 3, 1)$ 的平面

角线各有 $h+k$ 、 $k+l$ 和 $l+h$ 个 (hkl) 面通过; 单胞的体对角线有 $h+k+l$ 个 (hkl) 面通过。图 1-31 所示为 (324) 面的情况, 可以看出, 在 a 轴长度上有 3 个面通过; b 轴长度上有 2 个面通过; c 轴长度上有 4 个面通过; 体对角线有 9 个面通过。式 (1-36) 中的 p 可以是任何整数; $p=0$ 时是过原点的面; $p=\pm 1$ 时是离原点最近的面, 依此类推。

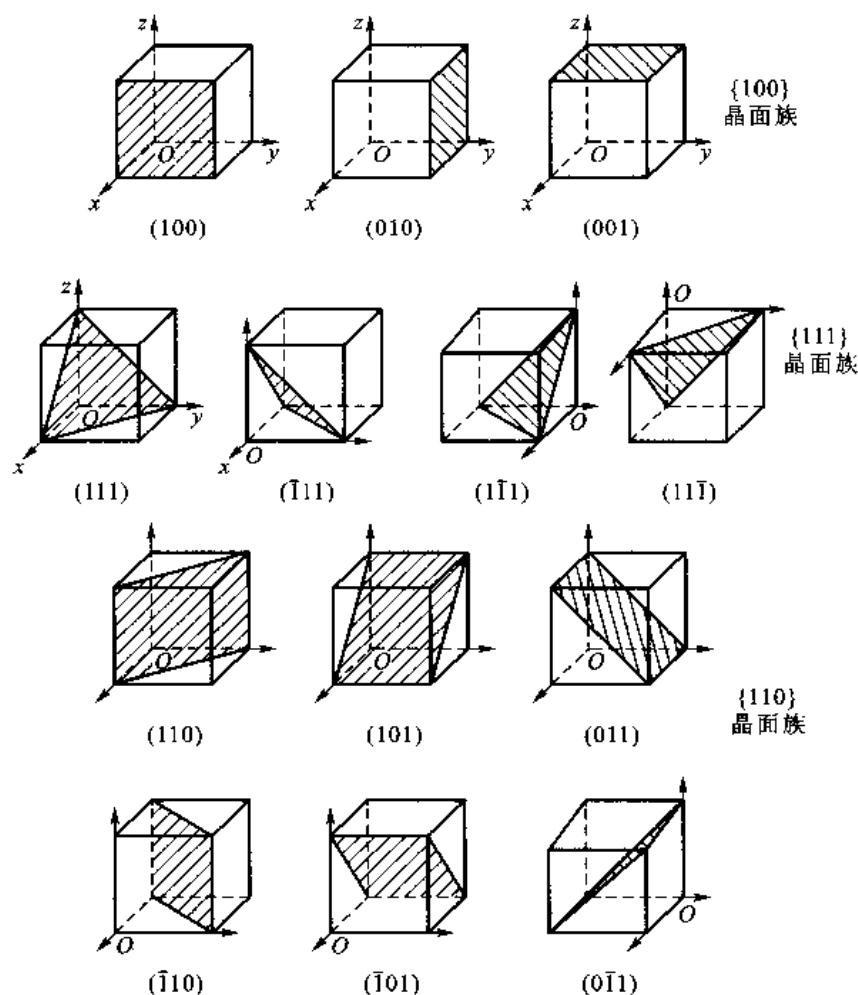


图 1-29 立方晶系一些晶面指数的例子

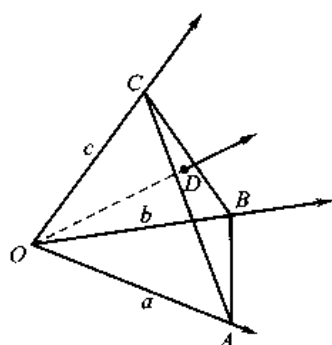


图 1-30 平面指数几何意义的讨论图

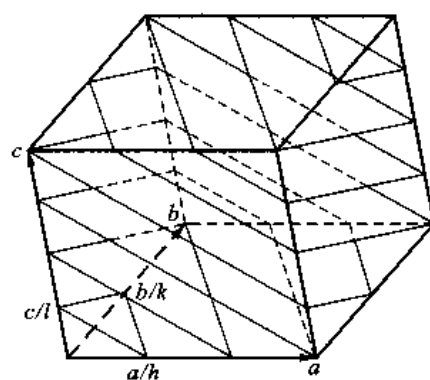


图 1-31 (324) 面通过一个单胞的情况

+++++

例题 1-6 在单胞中画出 (010) 、 (110) 、 $(\bar{1}21)$ 、 (312) 等晶面,画出 $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}23]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[211]$ 等晶向。

解 在图1-32(a)所示单胞中画出了题目给出的各个晶面;在图1-32(b)所示单胞中画出了题目给出的各个晶向,有两个晶向给出了箭头处的坐标值。

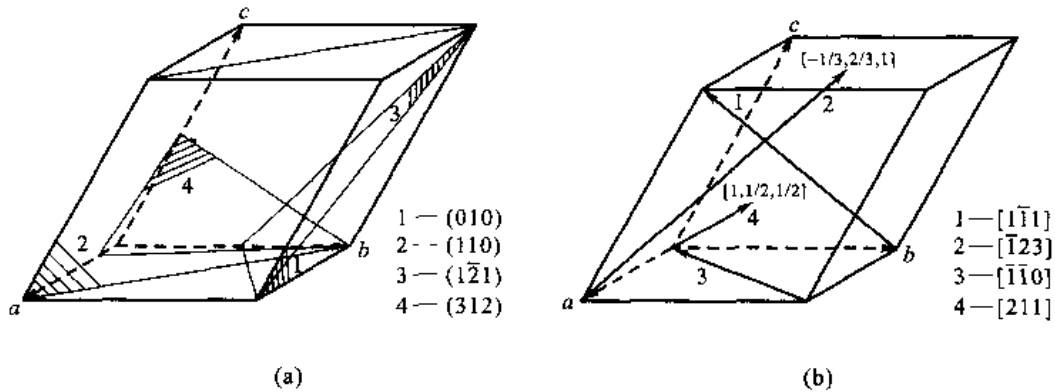


图 1-32

+++++

1.4.5 晶带及晶带定律

晶带的概念是从晶体外形引出的。两个晶面相交于一个晶棱,当晶面相交的棱彼此平行时,所有这些晶面构成一个晶带。晶面相交棱的直线称为晶带轴。晶带轴表示了晶带中各晶面分布的特征,常以晶带轴作为晶带的标志,以晶带轴的方向指数表示该晶带的指数。晶带应用于点阵时即指代平行于某一方向所有阵点平面的总体,该方向是晶带轴。晶带轴为 $[101]$ 的晶带中的一些晶面如图1-33所示。

19 世纪初,外斯(C. S. Weiss)发现在晶体外形上晶面与晶棱间存在依存关系,即两个晶带轴相交的平面必为一可能的晶面,这称为晶带定律。这一规律显然是由晶体内部点阵排列的规律性所决定的。因为晶带轴就是可能的晶棱,即点阵直线;两个点阵直线构成的阵点平面,即是可能的晶面。根据已知晶体晶面相交的晶棱,利用晶带定律可以求得未知晶面的位置,并可导出一切可能的晶面在晶体上的分布状况。

现在来看属于同一晶带轴的所有晶面 (hkl) 和晶带轴 $[uvw]$ 间的关系。式(1-36)中当 $p=0$ 时,即 (hkl) 面过原点,有

$$hx + ky + lz = 0$$

该面上的任一-阵点坐标 (x, y, z) 都满足上式,从原点到这个面上某一阵点矢量方向指数 $[uvw]$ 中的 u, v 和 w 就是阵点的坐标分量。所以, (hkl) 面上任何 $[uvw]$ 方向[亦可理解为平行于 (hkl) 面的任何 $[uvw]$ 方向]的 u, v 和 w 都满足上式,故

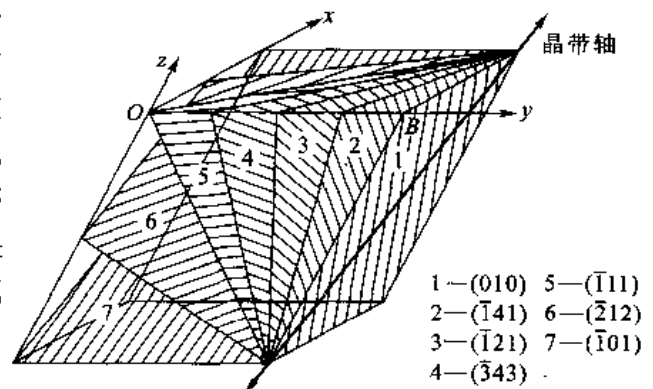


图 1-33 晶带轴为 $[101]$ 的晶带中的一些晶面

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-39)$$

这称为晶带方程。利用这一方程可以得出一些有用的关系：

1. 求晶带轴的方向指数

已知 (h_1, k_1, l_1) 和 (h_2, k_2, l_2) 同属一个晶带,设晶带轴为 $[uvw]$ 。根据式(1-39)得

$$\begin{cases} h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0 \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \end{cases}$$

根据上面两个方程,可求出 u 、 v 和 w 的连比关系

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \quad (1-40)$$

由此得到晶带轴的方向指数 $[uvw]$ 。

2. 求两个晶向构成的面的平面指数

已知 $[u_1, v_1, w_1]$ 和 $[u_2, v_2, w_2]$ 同属于这两个晶带轴的面(即由 $[u_1, v_1, w_1]$ 和 $[u_2, v_2, w_2]$ 构成的面),该面的平面指数为 (hkl) ,由式(1-39)得

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

根据上面两个方程,可求出 h 、 k 和 l 的连比关系

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (1-41)$$

由此得出晶面的平面指数 (hkl) 。

3. 3个面同属于一个晶带的条件

设 (h_1, k_1, l_1) 、 (h_2, k_2, l_2) 和 (h_3, k_3, l_3) 同属一个晶带,其晶带轴为 $[uvw]$ 。根据式(1-39)得

$$\begin{cases} h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0 \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \\ h_3 u + k_3 v + l_3 w = 0 \end{cases}$$

若上式的 u 、 v 和 w 有非零解,要求下面的行列式为零

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-42)$$

由此得出3个面的平面指数遵守的条件。

4. 3个点阵直线共面的条件

设3个点阵直线 $[u_1, v_1, w_1]$ 、 $[u_2, v_2, w_2]$ 、 $[u_3, v_3, w_3]$ 共面的面为 (hkl) ,即 (hkl) 同属于上述3个晶带轴方向的晶带,根据式(1-39)得

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

若上式的 h 、 k 和 l 有非零解,要求下面的行列式为零

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-43)$$

由此得出 3 个共面的直线的方向指数遵守的条件。

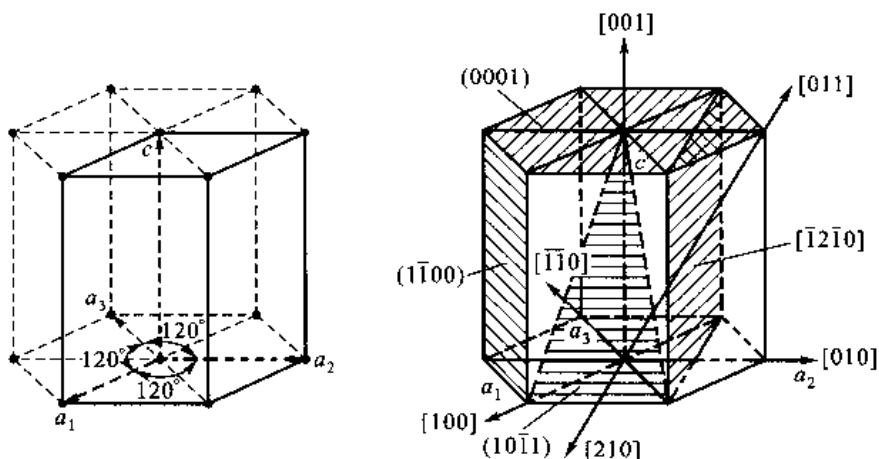
1.4.6 六方(和三方)晶系四轴坐标系的方向指数及平面指数

由于六方(和三方)系的单胞不能反映点阵的对称性,为了适应对称配置,常把 3 个单胞拼成一个六面柱体,如图 1-34 所示。虽然该柱体并不是真正的单胞,但它来讨论一些问题比较方便。据此,采用四轴坐标系,把原来的 a 和 b 轴标成 a_1 和 a_2 轴, c 轴保持不变,增加一个 $a_3 = -(a+b)$ 轴。和三轴坐标系方向指数相似,四轴坐标系下的直线方向指数 $[uvw]$ 中 u, v, t 和 w 是以该直线的任一阵点为原点,在直线上距原点最近的一个阵点坐标的 4 个轴分量。但这样做会马上遇到困难,因为这种方法定出的指数有无穷多种。这主要是因为用共面的 3 个基矢表示该面上矢量的方式有无穷多种。例如图 1-35 所示与 a_1, a_2, a_3 轴共面的面(称基平面)上的 \vec{OA} 矢量,它在 a_1 和 a_2 轴的分量 U 和 V 是 -2 和 -1 。按 a_1, a_2 轴坐标其指数是 $[2\bar{1}]$,该指数是惟一的。但是,该矢量在 a_1, a_2, a_3 轴上的分量 u, v 和 t 可以有无限种: $-2, -1, 0; 0, 1, 2; -1, 0, 1; \dots$ 。如果写成指数则为 $[\bar{2}\bar{1}0], [012], [\bar{1}01], \dots$ 。图 1-35 中的 \vec{OB} 矢量在 a_1 和 a_2 轴的分量 U 和 V 是 $-4, -3$,按 a_1, a_2 轴坐标其指数是 $[4\bar{3}]$,该指数也是惟一的。但是,该矢量在 a_1, a_2, a_3 轴上的分量 u, v 和 t 可以是: $-4, -3, 0; -1, 0, 3; -5, -2, 7; \dots$ 。所以,要使一个点阵直线在四轴坐标系中的指数是惟一的,就必须附加一个约束条件。根据 3 个轴

$$a_1 + a_2 + a_3 = 0 \quad (1-44)$$

的特点,要求指数 u, v 和 t 符合如下关系

$$u + v + t = 0 \quad (1-45)$$



(a) 六方晶系的单胞(实线)

(b) 三个单胞拼成的六面柱体晶面和方向指数

图 1-34 六方系的单胞(实线)及三个单胞拼成的六面柱体晶面和方向指数的例子

附加了这个条件,指数就可惟一确定。图 1-35 中 \vec{OA} 矢量的 $[uvw]$ 惟一地确定为 $[\bar{1}01]$, \vec{OB}

矢量的 $[uv\bar{t}]$ 唯一地确定为 $[\bar{5}27]$ 。为了符合式(1-45)的条件,在四轴坐标系标定一个方向指数时,需用凑步的方法来定出正确的指数。这种操作很麻烦。由于三轴坐标方向指数比较容易确定,而四轴坐标方向指数又常用,因而,学者们找出了三轴坐标方向指数和四轴坐标方向指数间的关系,先确定一个直线方向其三轴坐标方向指数为 $[UVW]$,然后再按这一关系转换成四轴坐标方向指数 $[uv\bar{t}w]$ 。现在讨论这一关系。设某一矢量 \overrightarrow{OP} 在三轴坐标系和四轴坐标系中分别表示为

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OP} &= U\mathbf{a}_1 + V\mathbf{a}_2 + W\mathbf{c} \\ \overrightarrow{OP} &= u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + t\mathbf{a}_3 + w\mathbf{c}\end{aligned}$$

考虑到式(1-44)和式(1-45)的关系,上两式合并得

$$U\mathbf{a}_1 + V\mathbf{a}_2 + W\mathbf{c} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + (u+v)(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + w\mathbf{c}$$

整理后得

$$\left. \begin{aligned} U &= 2u + v \\ V &= u + 2v \\ W &= w \end{aligned} \right\} \quad (1-46)$$

及

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2U - V) \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U) \\ t &= -(u + v) \\ w &= W \end{aligned} \right\} \quad (1-47)$$

式(1-46)及式(1-47)就是两种坐标方向指数互相转换的关系式,如果所得数字非互质,最后应化为互质的整数。根据式(1-47),图1-35中的 \overrightarrow{OA} 晶向应是 $[\bar{1}010]$, \overrightarrow{OB} 晶向应是 $[\bar{5}270]$ 。

四轴坐标系的平面指数也用4个指数表示,即 $(hkil)$ 。确定一个面平面指数的方法和三轴系统一样:先找出该面在四个坐标轴上的截距长度(以轴基矢长作单位长度),求它们的倒数后,再抽取公因子使其化为互质的整数,最后就获得4个指数 h, k, i 和 l 。四轴坐标系定出的平面指数称为密勒-布喇非指数。 $(hkil)$ 指数中的 h, k 和 i 间有固定关系,现利用图1-36说明如下:

设某一面在 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 和 \mathbf{a}_3 轴的截距分别为 OA, OB 和 OD ,从图1-36所示的几何关系得

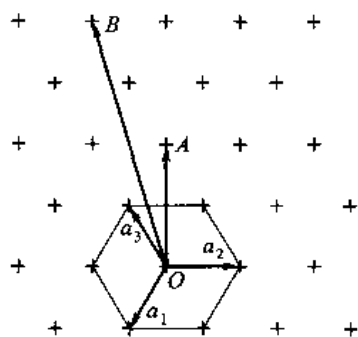


图1-35 确定一个矢量在基面
3个基矢上分量的方法

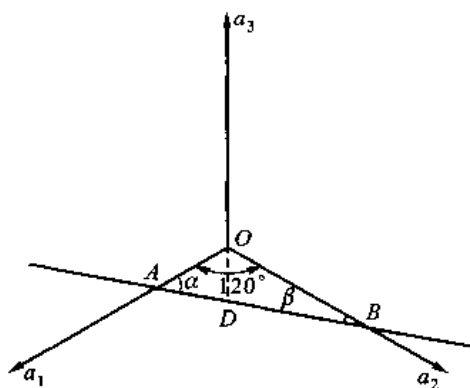


图1-36 h, k 和 i 之间的关系

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

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

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

上两式取倒数后左右两端分别相加, 得

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

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

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

而 \vec{OD} 是 a_3 的负向, 所以 h, k 和 i 间的关系为

$$h + k + i = 0 \quad (1-48)$$

从上面的讨论可知, 六方晶系三轴坐标系和四轴坐标系平面指数的转换容易实现, 只要在三轴坐标系平面指数 (hkl) 的 k 和 l 间加上 $i = -(h+k)$ 即得四轴坐标系的平面指数 $(hkil)$ 。图 1-34(b) 中给出了六方晶系中某些晶面指数和晶向指数的例子。

由六方晶系的对称性可看出, (100) 或 $(10\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}0)$ 或 $(1\bar{1}00)$ 两个面是等价的, 但是很难从三轴坐标系平面指数 (100) 和 $(1\bar{1}0)$ 找出等价平面指数间的规律性。而四轴坐标系平面指数 $(10\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}00)$ 却有规律性, 即指数中的 h, k 和 i 三个数可以互换位置, 这正反映了六方晶系六次旋转轴的特点, 同时也可以看出四轴坐标系平面指数的优点。下面讨论六方晶系面族的等价面数目: 虽然 $\{hkil\}$ 指数中的 h, k 和 i 可以互换位置, 但注意到 $h+k+i=0$ 的关系, h, k 和 i 不能单独改变正、负号; 指数中的 l 不能和其他指数换位, 但可以单独改变正、负号; 结果, $\{hkil\}$ 面族含 12 个等价面。由同样的道理可知, 四轴坐标系的晶向族 $\langle uv\bar{w} \rangle$ 含 24 个等价指向。同样应该注意到, 如果指数出现重复或出现 0, 则等价面或指向的数目将减少。

+++++

例题 1-7 用四轴坐标系画出六方晶系的 $(11\bar{2}0)$ 、 $(\bar{1}012)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 等晶面及 $[11\bar{2}0]$ 、 $[\bar{2}113]$ 、 $[1\bar{2}16]$ 等晶向。

解 三轴坐标系的平面指数容易画出, 因为一个晶面四轴坐标系的平面指数只要去掉第三个指数就是三轴坐标系指数, 所以把题目给出的 3 个四轴坐标系平面指数写成三轴坐标系平面指数, 即 (110) 、 $(\bar{1}02)$ 、 (010) , 这三个面示于图 1-37(a) 中。对于四轴坐标系的方向指数, 可以把它看做矢量, 在各坐标轴走与指数相应的步数

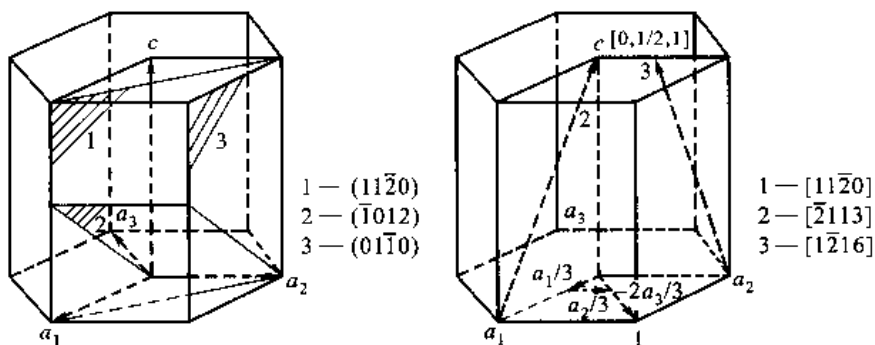


图 1-37

就可以得出。例如 $[11\bar{2}0]$ 可以从原点出发,走 $a_1 + a_2 - 2a_3$ 或 $a_1/3 + a_2/3 - 2a_3/3$,从原点指向终点就是 $[11\bar{2}0]$ 。后一种走法的整个过程都在一个晶胞内。图1-37(b)中示出了例题中给出的晶向。注意到无论平面指数或方向指数,为了观察方便,原点可以随意选择。

+++++

例题 1-8 写出图1-38(a)所示A、B晶面和 \overrightarrow{OC} 、 \overrightarrow{OD} 晶向的四轴坐标系指数。

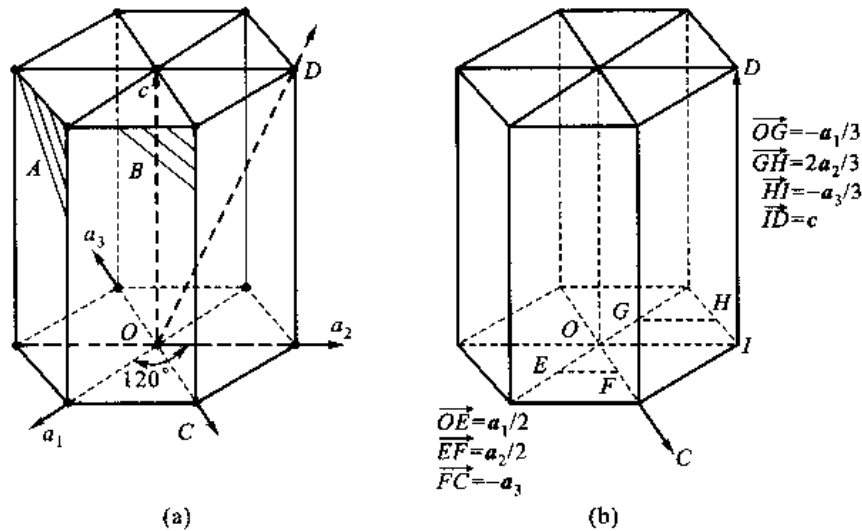


图 1-38

解 先定出三轴坐标系的指数,然后再换成四轴坐标系指数:

从图1-38(a)看出A晶面和B晶面的三轴坐标系指数分别是 $(1\bar{1}0)$ 和 (100) ,对于四轴坐标系,第三个指数是第一和第二两个指数之和,所以它们的四轴坐标系指数分别是 $(1\bar{1}00)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 。从图1-38(a)定出 \overrightarrow{OC} 方向指数为 $[110]$, \overrightarrow{OD} 方向指数为 $[011]$ 。用式(1-47)将之换算为四轴坐标系指数。 $[110]$ 的四轴坐标系指数 $[uvw]$ 为

$$\begin{aligned} u &= (2U - V)/3 = (0 - 1)/3 = 1/3 \\ v &= (2V - U)/3 = (2 \times 1 - 1)/3 = 1/3 \\ t &= -(u + v) = -2/3 \\ w &= 0 \end{aligned}$$

把上面计算出来的指数整数化,得 $[uvw] = [11\bar{2}0]$ 。 $[011]$ 的四轴坐标系指数 $[uvw]$ 为

$$\begin{aligned} u &= (2U - V)/2 = (-1)/3 = -1/3 \\ v &= (2V - U)/3 = (2 \times 1 - 0)/3 = 2/3 \\ t &= -(u + v) = -1/3 \\ w &= 1 \end{aligned}$$

把上面计算出来的指数整数化,得 $(uvw) = [\bar{1}213]$ 。为了进一步验证和了解这些指数,把这两个方向按矢量在图1-38(b)中画出,可以看出定出的方向指数是正确的。

+++++

1.4.7 倒易点阵

倒易点阵本身是一种几何构图,倒易点阵方法是一种数学抽象方法。一个实在的晶体点阵经过一定转化导出一套抽象点阵,这个抽象点阵的每一个阵点和实在晶体点阵中的一个点阵平

面有相对应的倒易关系,这个抽象点阵就是倒易点阵,抽象点阵的空间称为倒易空间。初看起来,倒易点阵好像颇为抽象,甚至似乎是臆造的,但是在以后的学习中可以知道,倒易点阵的衍射理论是一般的衍射理论,对任何一种衍射现象都适用。所以,它是了解射线在晶体中的衍射几何和诠释晶体射线衍射图谱的强有力工具。因此,学习倒易点阵可为以后的有关课程作基础准备。而在本章中,倒易点阵使晶面取向和晶面间距 d_{hkl} 等问题更容易描述。

1.4.7.1 倒易点阵的定义

有两种点阵,它们的点阵参数分别是 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 和 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 。两个点阵的基矢间存在如下关系

$$\left. \begin{aligned} a \cdot a^* &= b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1 \\ a \cdot b^* &= a \cdot c^* = b \cdot a^* = b \cdot c^* = c \cdot a^* = c \cdot b^* = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-49)$$

则这两个点阵互为倒易。如果 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 确定的点阵是真实点阵(正点阵),则 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 确定的点阵是前者的倒易点阵。根据定义, a^*, b^*, c^* 分别垂直于 bc, ca, ab 平面,如图 1-39 所示。

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

$$V_c = c \cdot (a \times b) \quad (1-50)$$

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

因为 $(a \times b) \parallel c^*$, 所以

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

$$\text{同理} \quad b^* = \frac{1}{V_c} (c \times a); \quad a^* = \frac{1}{V_c} (b \times c) \quad (1-51)$$

若设 V_c^* 为倒易点阵的单胞体积,即

$$V_c^* = c^* \cdot (a^* \times b^*) \quad (1-52)$$

按同样的方法可得

$$\left. \begin{aligned} c &= \frac{1}{V_c^*} (a^* \times b^*) \\ b &= \frac{1}{V_c^*} (c^* \times a^*) \\ a &= \frac{1}{V_c^*} (b^* \times c^*) \end{aligned} \right\} \quad (1-53)$$

正点阵单胞的体积 V_c 和倒易点阵单胞的体积 V_c^* 之间也存在倒易关系。因为 $c \cdot c^* = 1$, 将式(1-51)和式(1-53)代入,得

$$\frac{1}{V_c V_c^*} (a \times b) \cdot (a^* \times b^*) = 1 \quad (1-54)$$

利用矢量运算公式

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

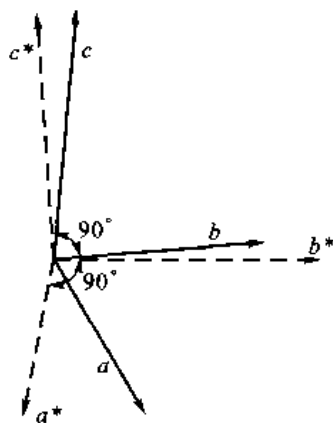


图 1-39 a^*, b^*, c^* 与 a, b, c 的关系示意图

式(1-54)变成

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

即

$$V_c = \frac{1}{V_c^*}; V_c^* = \frac{1}{V_c} \quad (1-55)$$

1.4.7.2 正点阵基矢间夹角和倒易点阵基矢间夹角的关系

根据基矢之间夹角的定义,有

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

把式(1-48)代入得

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

最后得

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

同理得

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \quad (1-56)$$

按同样的方法可用倒易点阵的 $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 来表达正点阵的 α, β, γ

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha &= \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \\ \cos \beta &= \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*} \\ \cos \gamma &= \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*} \end{aligned} \right\} \quad (1-57)$$

1.4.7.3 倒易点阵的基本性质

根据倒易点阵的定义,倒易点阵有两个基本性质:

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

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

下面证明这两个基本性质。

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

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

上面 3 个等式分别乘以 a^*, b^*, c^* 后相加

$$(a \cdot n_{hkl}) a^* + (b \cdot n_{hkl}) b^* + (c \cdot n_{hkl}) c^* = d_{hkl} (h a^* + k b^* + l c^*) \quad (1-58)$$

用 a, b, c 分别点乘式(1-58)左端,获得 $a \cdot n_{hkl}, b \cdot n_{hkl}, c \cdot n_{hkl}$,这说明点乘前的矢量为 n_{hkl} 。而式(1-58)右端的方向是 H_{hkl} 方向,所以 H_{hkl} 平行于 n_{hkl} ,即 H_{hkl} 和晶面 (hkl) 面垂直。这就证明了第一个基本性质。

如上讨论,式(1-58)实际上可以写为

$$\mathbf{n}_{hkl} = d_{hkl} \mathbf{H}_{hkl}$$

即

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1-59)$$

这也就证明了第二个基本性质。

因为正点阵和倒易点阵之间是完全互为倒易的,所以必然有正点阵的 $[uvw]$ 方向和倒易点阵的 $(uvw)^*$ 垂直; $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 的模是倒易点阵 $(uvw)^*$ 面面间距 d_{uvw}^* 的倒数,即

$$[uvw] \perp (uvw)^* \quad (1-60)$$

$$|\mathbf{r}_{uvw}| = \frac{1}{d_{uvw}^*} \quad (1-61)$$

由上述倒易点阵的性质可以知道,倒易点阵中一个阵点 $[(hkl)]^*$ 代表了正点阵 (hkl) 面列,所以,倒易点阵中阵点的分布就代表着正点阵中一系列面列的分布。由此看出,倒易点阵的概念可以使正点阵中的问题简化。

1.4.7.4 由正点阵导出倒易点阵

根据倒易点阵的两个基本性质,倒易矢量 $\mathbf{H}_{hkl} (= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ 和正点阵的 (hkl) 面垂直,它的模等于 $1/d_{hkl}$ 。所以,倒易点阵的3个基矢 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 分别垂直正点阵的 (100) 、 (010) 、 (001) 面,它们的夹角分别是正点阵中这三个面的夹角,它们的模分别是 $1/d_{100}$ 、 $1/d_{010}$ 、 $1/d_{001}$ 。如果 d_{hkl} 的单位是 nm ,则 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 的单位是 nm^{-1} 。求出了 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 的长度和它们之间的夹角后,就确定了 $[(100)]^*$ 、 $[(010)]^*$ 、 $[(001)]^*$ 三个倒易点,把 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 周期平移就获得相应的倒易点阵。图1-40所示为一个由正点阵导出倒易点阵的例子。

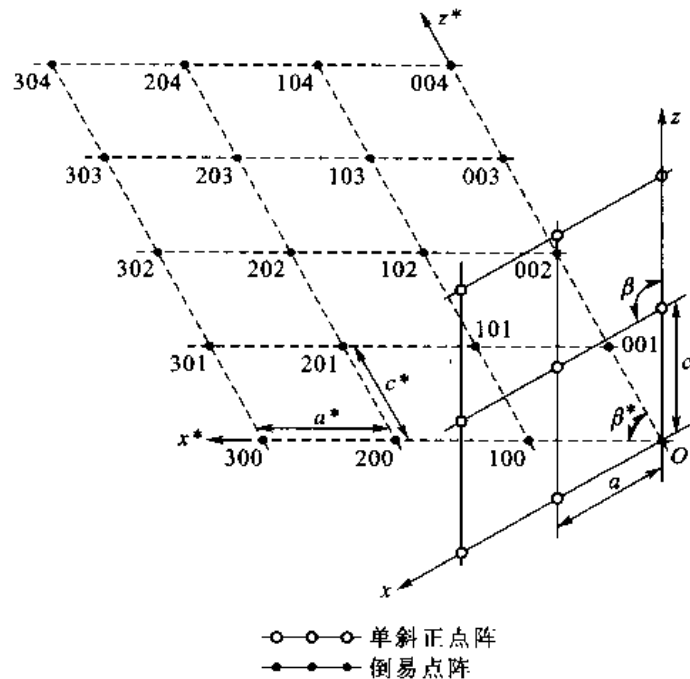


图1-40 单斜晶系(第二种定向)的正点阵与倒易点阵

表1-4中列出了各种晶系正点阵与其对应倒易点阵点阵参数间的关系。从表中可以看到,正点阵和其对应的倒易点阵同属一种晶系。

表 1-4 各种晶系正点阵与其对应倒易点阵参数间的关系

晶系	单斜	正交	六方	菱形	四方	立方
正点阵	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$abcsin\beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$	a^2c	a^3
倒易点阵	a^*	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
	b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{a}$
	c^*	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{\sin\alpha}{a \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
	α^*	90°	90°	$\arccos\left(-\frac{\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}\right)$	90°	90°
	β^*	$180^\circ - \beta$	90°	$\arccos\left(-\frac{\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}\right)$	90°	90°
	γ^*	90°	60°	$\arccos\left(-\frac{\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}\right)$	90°	90°
	单胞体积	$\frac{1}{abcsin\beta}$	$\frac{2}{\sqrt{3}a^2c}$	$\frac{1}{a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a^2c}$	$\frac{1}{a^3}$
	单胞特征	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ \neq \beta^*$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ $\gamma^* = 60^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* \neq 90^\circ$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$

上面是基于各晶系的 P 单胞来讨论的。如果点阵经过有心化,则它的单胞是复式单胞。虽然由正点阵导出的倒易点阵也同属一个晶系,但倒易点阵复式单胞的有心化形式不一定相同,即它们不一定属同一种布喇菲点阵。以 P 单胞作为正点阵的单胞,其倒易点阵阵点 $[(hkl)]^*$ 中的 h, k, l 具有公因子,例如 $[(200)]^*$ 倒易点阵反映正点阵的 (200) 面,而正点阵中 (200) 面并不是真实的点阵面。所以,对于单胞为 P 单胞的点阵,在与它相应的倒易点阵中,只有那些距原点最近并且 3 个坐标值不含公因子(即互质的)的阵点才反映正点阵的真实阵点面。这样,倒易点阵

中所有阵点可以表示为

$$\mathbf{H} = n\mathbf{h}\mathbf{a}^* + n\mathbf{k}\mathbf{b}^* + n\mathbf{l}\mathbf{c}^* \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (1-62)$$

式中, h, k, l 是互质整数。(hkl) 是正点阵中距原点最近的实际阵点面的平面指数。当正点阵经有心化, 即其单胞是复式单胞时, 距原点最近实际阵点面的 3 个平面指数可能包含公因子。例如, 体心点阵中并非 (100) 面而是 (200) 面距原点最近。所以, 在其倒易点阵中只出现 $[(200)]^*$ 点而不出现 $[(100)]^*$, 即 $[(100)]^*$ 点消失, 也就是说式 (1-62) 中的 h, k, l 是在正点阵单胞中必须经过有心化添加的阵点面的平面指数。设有心化所添加的阵点坐标是 $[(x, y, z)]$, 若 (hkl) 过这一阵点, 根据平面方程, 应符合

$$hx + ky + lz = 0 \text{ (或整数)} \quad (1-63)$$

的关系。凡不符合上述关系的倒易阵点 $[(hkl)]^*$ 将消失。

在图 1-41 所示倒易点阵中, 若把白点和黑点都包括进去, 则是 P 点阵的倒易点阵。

(1) 若在正点阵的体心位置加上阵点, 有心化所附加的阵点坐标是 $[(1/2, 1/2, 1/2)]$, 根据式 (1-63) 可知, 倒易点阵阵点 $[(hkl)]^*$ 中的 $h+k+l$ 必须等于偶数, 否则阵点将消失。例如, 倒易点阵中的 $[(100)]^*, [(010)]^*, [(120)]^*, [(210)]^*, [(111)]^*$ 等阵点消失, 结果倒易点阵复式单胞变成面心单胞。图 1-41(a) 中的 “○” 点就是应该消失的点, 余下的 “●” 点构成实际的倒易点阵, 它的复式单胞是面心单胞。这个单胞具有 4 个阵点, 分别是 $[(000)]^*, [(011)]^*, [(101)]^*$ 及 $[(110)]^*$ 。同时可以看到, 复式单胞的棱长已不是 a^*, b^*, c^* 而是 $2a^*, 2b^*, 2c^*$, 单胞体积变为 $8V_c^*$ 。

(2) 若在正点阵全面心位置上加上阵点, 有心化所附加的阵点坐标是 $[(0, 1/2, 1/2)], [(1/2, 0, 1/2)], [(1/2, 1/2, 0)]$ 。根据式 (1-63) 可知, 倒易点阵阵点 $[(hkl)]^*$ 中的 h, k, l 必须同时为奇数或同时为偶数, 否则阵点将消失。倒易点阵中的 $[(100)]^*, [(010)]^*, [(120)]^*, [(210)]^*, [(110)]^*$ 等阵点消失, 结果倒易点阵复式单胞变成体心单胞。图 1-41(b) 中的 “○” 点就是应该消失的点, 余下的 “●” 点构成实在的倒易点阵, 它的复式单胞是体心单胞。这个单胞具有两个阵点, 分别是 $[(000)]^*$ 及 $[(111)]^*$ 。同时可以看到, 复式单胞的棱长已不是 a^*, b^*, c^* 而是 $2a^*, 2b^*, 2c^*$ 。单胞体积变为 $8V_c^*$ 。

(3) 其他类型的有心化点阵可按同样方法讨论。例如 C 面有心点阵, $[(hkl)]^*$ 中的 $h+k$ 等于奇数的阵点将会消失; 倒易点阵的复式单胞仍是 C 面心单胞, 不过这时单胞棱长变为 $2a^*, 2b^*, c$, 单胞体积变为 $4V_c$ 。B 面有心点阵或 A 面有心点阵的 $[(hkl)]^*$ 中, h, k, l 分别满足 $h+l$ 或 $k+l$ 等于奇数的阵点将会消失关系, 同时单胞的棱长和体积将有相应变化。

在一开始讨论倒易点阵时就提到, 倒易点阵的衍射理论是一般的衍射理论, 正点阵衍射时可能的矢量正好是倒易点阵的 \mathbf{H}_{hkl} 矢量。衍射点每一个点的权重不同, 衍射点消失与否取决于反映晶体结构的特征函数——结构因子 F_{hkl} 。这些将在其他课程进行详细讨论, 不过, 所得结果和这里的结果完全一致。

1.4.7.5 晶带与倒易面

正点阵中晶带轴为 $[uvw]$ 的晶面 (hkl) 在倒易点阵中成为在 $(uvw)^*$ 面上的 $[(hkl)]^*$ 阵点。因为 $(uvw)^*$ 面与 $[hkl]^*$ 方向也应有平行关系, 所以, 同属一个晶带所有晶面的倒易点阵应分布在一个过原点的倒易面上。反过来说, 倒易点阵中一个过原点的平面代表正点阵中的一个晶带。图 1-42 所示为说明这种关系的示意图。按这一关系, 正点阵晶带轴 $[uvw]$ 与其晶带面 (hkl) 对

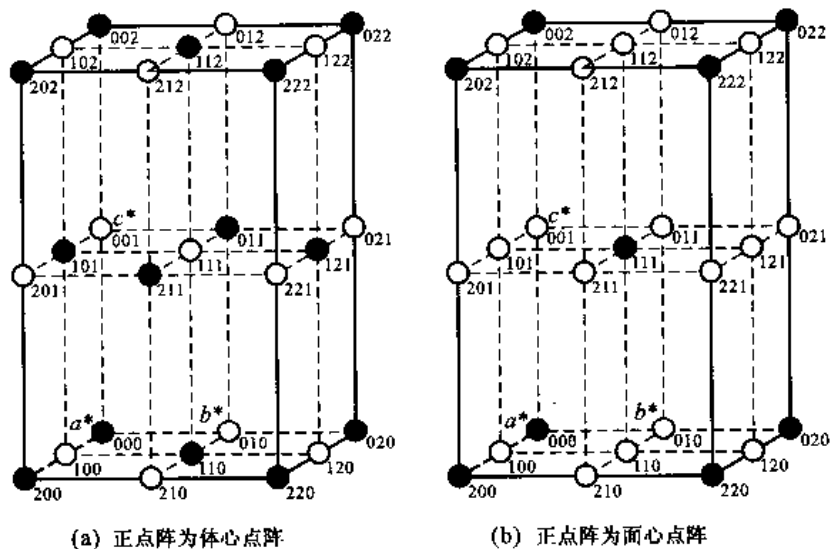


图 1-41 正点阵为体心点阵及正点阵为面心点阵的倒易点阵

应的倒易矢量一定垂直,即 $[uvw] \perp [hkl]^*$, 由此可得

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

上式展开就是晶带方程

$$uh + vk + lw = 0$$

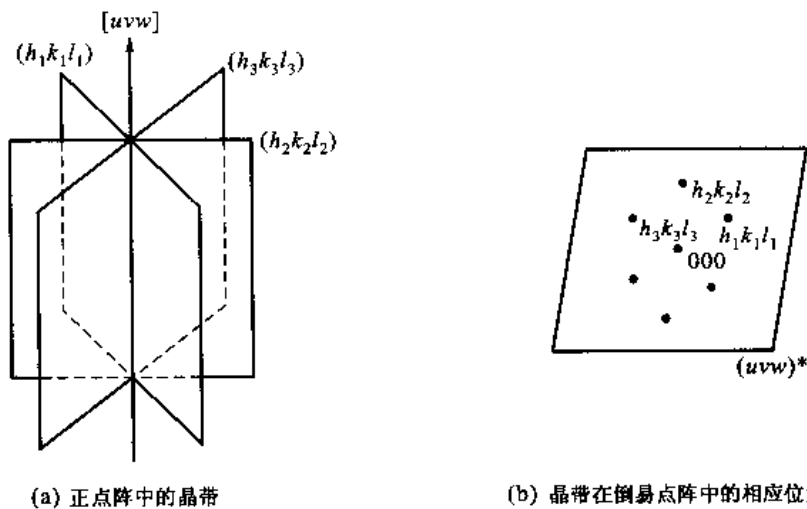


图 1-42 晶带及其在倒易点阵中的位置

倒易点阵中的面 $(uvw)^*$ 也是一个面列,如图 1-43 所示。它的面间距 $d_{uvw}^* = 1/|r_{uvw}|$, 见式 (1-61)。这个面列过原点的面称为零阶面,依次按距倒易点阵原点的距离分别有一阶、二阶直至 N 阶面。零阶 $(uvw)^*$ 面代表正点阵的一个晶带。若认为 $(uvw)^*$ 面列所有面都代表 $[uvw]$ 晶带,这时的晶带称广义晶带。广义晶带只在倒易点阵中才有明确意义。设在 N 阶面上有倒易阵点 $[hkl]^*$, 则

$$\frac{H_{hkl} \cdot r_{uvw}}{|r_{uvw}|} = Nd^* \quad (1-64)$$

所以有如下关系

$$hu + kv + lw = N \quad (1-65)$$

式(1-65)称为广义晶带方程。前面的式(1-39)实际上是 $N=0$ 时的广义晶带方程。

现在来看正点阵晶带晶面对应倒易阵点在倒易点阵中分布的例子:作出面心立方 $[1\bar{2}1]$ 晶带的倒易阵点分布。已经明确立方晶系的倒易点阵仍然是立方晶系, a^* 、 b^* 、 c^* 互相垂直且等长。正点阵的一个方向对应倒易点阵中一个倒易面, $[1\bar{2}1]$ 对应的倒易面为 $(1\bar{2}1)^*$ 。图 1-44(a)示出了倒易点阵中的 $(1\bar{2}1)^*$ 面, 这个面在倒易点阵坐标轴相截的阵点分别是 $[(200)]^*$ 、 $[(0\bar{1}0)]^*$ 、 $[(002)]^*$ 。前面说过, 正点阵一个晶带所包含晶面在倒易点阵中对应的倒易阵点分布在过倒易点阵原点的一个面上。因此, 和 $[1\bar{2}1]$ 晶带对应的倒易阵点应分布在与 $(1\bar{2}1)^*$ 面平行并过倒易点阵原点的倒易面上。把 $(1\bar{2}1)^*$ 面沿着 b^* 方向平移一个单位长度后, 这个面就过原点, 因而这个面上的所有点就是 $[1\bar{2}1]$ 晶带中所有面的倒易阵点。原来面上的 $[(200)]^*$ 、 $[(0\bar{1}0)]^*$ 、 $[(002)]^*$ 点在平移后的面上就变成了 $[(210)]^*$ 、 $[(000)]^*$ 、 $[(012)]^*$ 点。把这 3 个点描绘出来, 再把它们周期地平移, 然后消去在倒易点阵中应该消失的点就获得所求结果。具体做法是: 首先求出 H_{210} 及 H_{012} 的长度和夹角。 $|H_{210}|$ 是正点阵 (210) 面面间距 d_{210} 的倒数(在下一节将要讨论如何求出面间距和晶面夹角, 在这里先用其结果), 即

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

式中, a 是正点阵晶胞的棱长。按同样的关系知 $|H_{210}| = |H_{012}|$ 。根据后式(1-75), H_{210} 和 H_{012} 的夹角 θ 为

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

所以 $\theta = 78.46^\circ$ 。根据计算结果, 画出 $[(210)]^*$ 、 $[(000)]^*$ 、 $[(012)]^*$ 3 点的位置, 再以 H_{210} 和 H_{012} 为基矢进行平移获得图 1-44(b)所示由虚线连接的点阵面。因为讨论的正点阵为面心立方点阵, 它的倒易点阵阵点的 3 个坐标必须同为奇数或偶数, 否则这个阵点将会失去。所以, 图 1-44(b)中的 $[(210)]^*$ 、 $[(012)]^*$ 等点不会存在, 消除了这些点后就获得 $[1\bar{2}1]$ 晶带倒易阵点在倒易点阵中的真实分布, 如图 1-44(b)实线所连阵点所示。其实因为 $H_{20\bar{2}} \cdot H_{222} = 0$, 所以用 $H_{20\bar{2}}$ 和 H_{222} 作基矢进行平移更为方便。

1.4.8 倒易矢量在晶体学几何关系中的应用

1.4.8.1 点阵平面间距公式

由式(1-59)得

$$H_{hkl} \cdot H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

$$\text{即} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*)$$

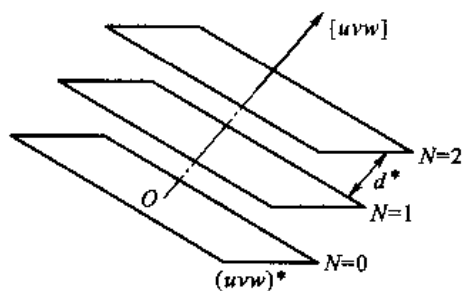
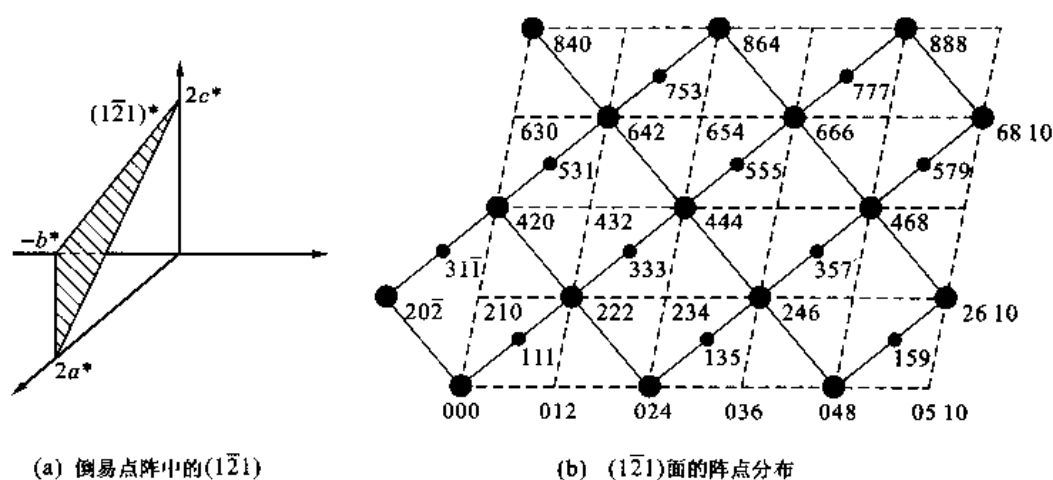


图 1-43 倒易点阵与广义晶带

图 1-44 正点阵 $[1\bar{2}1]$ 晶带晶面在倒易点阵中的分布

$$= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* \quad (1-66)$$

把式(1-66)中倒易点阵的 a^* 、 b^* 、 c^* 、 α^* 、 β^* 、 γ^* 按式(1-53)和式(1-57)换成正点阵的 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 就获得计算点阵平面面间距的普遍公式。该公式为

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h}{a} \begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & h/b & \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix} \quad (1-67)$$

对于单斜晶系(第一种定向), 由于 $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$, 所以

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} - 2hk \frac{\cos\gamma}{ab \sin^2 \gamma} \quad (1-68)$$

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

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

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-70)$$

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1-71)$$

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-72)$$

1.4.8.2 求点阵平面的法线方向指数

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

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

用 a^* 、 b^* 、 c^* 同时点乘上式两端得

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

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

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

把上面3个式子写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a^* & a^* \cdot b^* & a^* \cdot c^* \\ b^* \cdot a^* & b^* \cdot b^* & b^* \cdot c^* \\ c^* \cdot a^* & c^* \cdot b^* & c^* \cdot c^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (1-73)$$

当知道倒易点阵基矢 a^* 、 b^* 、 c^* 后就可求平面 (hkl) 的法线方向指数 $[uvw]$ 。同理,可按式(1-74)求出与 $[uvw]$ 方向相垂直面的平面指数 (hkl)

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (1-74)$$

例如对于立方晶系, $a^* \cdot a^* = b^* \cdot b^* = c^* \cdot c^* = 1/a^2$; $a^* \cdot b^* = b^* \cdot c^* = c^* \cdot a^* = 0$ 。式(1-73)变成

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

即 $u:v:w = h:k:l$ 。所以, (hkl) 面的法线方向指数和平面指数同名,即为 $[hkl]$ 。对于其他晶系,由于单胞的3个棱长不完全相等,所以,晶面法线方向指数中的3个指数不可能化为互质整数。从晶体点阵的角度看,这样的指数没有意义。但为了特殊需要,也可用式(1-73)来求。

1.4.8.3 点阵平面法线间的夹角

设两个面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$,因为 $H_{h_1 k_1 l_1}$ 与 $n_{h_1 k_1 l_1}$ 及 $H_{h_2 k_2 l_2}$ 与 $n_{h_2 k_2 l_2}$ 平行,所以 $H_{h_1 k_1 l_1}$ 与 $H_{h_2 k_2 l_2}$ 的夹角就是 $n_{h_1 k_1 l_1}$ 与 $n_{h_2 k_2 l_2}$ 的夹角。设 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的夹角为 θ ,则

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{H_{h_1 k_1 l_1} \cdot H_{h_2 k_2 l_2}}{|H_{h_1 k_1 l_1}| |H_{h_2 k_2 l_2}|} \\ &= \frac{(h_1 a^* + k_1 b^* + l_1 c^*) \cdot (h_2 a^* + k_2 b^* + l_2 c^*)}{|h_1 a^* + k_1 b^* + l_1 c^*| |h_2 a^* + k_2 b^* + l_2 c^*|} \end{aligned} \quad (1-75)$$

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

$$\cos\theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}} \quad (1-76)$$

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

$$\cos\theta = \frac{(h_1 h_2 + k_1 k_2)/a + l_1 l_2/c}{[(h_1^2 + k_1^2)/a^2 + l_1^2/c^2]^{1/2} [(h_2^2 + k_2^2)/a^2 + l_2^2/c^2]^{1/2}} \quad (1-77)$$

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

$$\cos\theta = \frac{h_1 h_2/a^2 + k_1 k_2/b^2 + l_1 l_2/c^2}{(h_1^2/a^2 + k_1^2/b^2 + l_1^2/c^2)^{1/2} (h_2^2/a^2 + k_2^2/b^2 + l_2^2/c^2)^{1/2}} \quad (1-78)$$

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

$$\cos\theta = \frac{[h_1 h_2 + (h_1 k_2 + h_2 k_1)/2 + k_1 k_2]4/(3a^2) + l_1 l_2/c^2}{[(h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2)4/(3a^2) + l_1^2/c^2]^{1/2} [(h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2)4/(3a^2) + l_2^2/c^2]^{1/2}} \quad (1-79)$$

对于单斜晶系(第一种定向), 由于 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma, V_c = abcsin\gamma$; 并且 $a^* = 1/(a\sin\gamma), b^* = 1/(b\sin\gamma), c^* = 1/c$, 故

$$\cos\theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2 \sin^2 \gamma} - \frac{(h_1 k_2 + h_2 k_1) \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{k_1 k_2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\left(\frac{h_1^2}{a^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2h_1 k_1 \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{k_1^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l_1^2}{c^2} \right)^{1/2} \left(\frac{h_2^2}{a^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2h_2 k_2 \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{k_2^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l_2^2}{c^2} \right)^{1/2}} \quad (1-80)$$

+++++

例题 1-9 作出六方晶系 $[11\bar{2}0]$ 晶带的倒易阵点分布, $c/a = 1.6$, 设 $a = 1$ 。

解 在前面作出面心立方 $[1\bar{2}1]$ 晶带倒易阵点分布的例子中, 把倒易面平移通过原点来找属于晶带的两个倒易阵点, 现在用晶带方程来找属于 $[11\bar{2}0]$ 晶带的两个倒易阵点。首先把 $[11\bar{2}0]$ 转换成三轴坐标系指数, 得 $[110]$ 。根据晶带方程找出两个属于 $[110]$ 晶带的两个低指数晶面, 很容易看出, (001) 和 $(\bar{1}10)$ 面属于 $[110]$ 晶带。首先求出 (001) 和 $(\bar{1}10)$ 面的面间距 d 。 (001) 面的面间距 $d_{001} = c = 1.6, 1/d_{001} = 0.625$; 用式 (1-72) 计算 $(\bar{1}10)$ 面的面间距

$$\frac{1}{d_{\bar{1}10}^2} = \frac{4}{3} \times \frac{1^2 + 1^2 - 1}{1^2} + \frac{0^2}{1.6^2} = \frac{4}{3} + \frac{1}{d_{001}^2} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.155$$

$\bar{1}1\bar{2}$	$00\bar{2}$	$11\bar{2}$	$22\bar{2}$
$\bar{1}1\bar{1}$	$00\bar{1}$	$11\bar{1}$	$22\bar{1}$
$\bar{1}10$	000	110	220
$\bar{1}11$	001	111	221
$\bar{1}12$	002	112	222

(110)*

图 1-45

再求 (001) 和 $(\bar{1}10)$ 面之间的夹角 θ , 很易看出 $\theta = 90^\circ$ 。据此画出 $[(000)]^*, [(001)]^*$ 和 $[(\bar{1}10)]^*$ 倒易阵点, 然后把这些点平移就获得 $(110)^*$ 面的阵点分布, 如图 1-45 所示。 $[11\bar{2}0]$ 是二次旋转轴, 在图 1-45 中也反映出这种对称性。

例题 1-10 计算 Be (六方晶系, $c/a = 1.57$) 的 $(11\bar{2}3)$ 晶面与 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 晶面的夹角以及面间距。

解 $(11\bar{2}3)$ 和 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 面的三轴坐标系指数是 (113) 和 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 。根据六方晶系 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 晶面夹角 θ 的余弦计算式 (1-79) 得

(113) 和 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面夹角 θ 的余弦 $\cos\theta$ 为

$$\cos\theta = \frac{[-1 + (-1 + -1)/2 - 1] \times 4 \times 1.57^2/3}{[(1 + 1 + 1) \times 4 \times 1.57^2/3 + 3^2]^{1/2} [(1 + 1 + 1) \times 4 \times 1.57^2/3]^{1/2}} = -0.723$$

故 $\theta = 136.3^\circ$ 。根据六方晶系 (hkl) 面间距计算式 (1-72), (113) 面间距 d_{113} 为

$$\frac{1}{d_{113}^2} = \frac{4}{3} \times \frac{1 + 1 + 1}{a^2} + \frac{3^2}{1.57^2 a^2} = 7.65 \frac{1}{a^2}; \quad d_{113} = \frac{1}{7.65^{1/2}} a = 0.362a$$

$(\bar{1}\bar{1}0)$ 面间距 $d_{\bar{1}\bar{1}0}$ 为

$$\frac{1}{d_{\bar{1}\bar{1}0}^2} = \frac{4}{3} \times \frac{1 + 1 + 1}{a^2} = \frac{4}{a^2}; \quad d_{\bar{1}\bar{1}0} = \frac{1}{4^{1/2}} a = 0.5a$$

1.5 极射赤面投影

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

1.5.1 球面投影

把晶体的晶面、晶向以及它们之间的关系在一个球面上表达,这个球称为参考球,这种表达方式就是球面投影。

球面投影的方法是把晶体放在参考球中心,要求晶体比参考球小得多,使得任何晶面和晶向都通过参考球中心。晶向和参考球相交的点称为迹点;晶面延展和参考球相交为一个大圆,这个大圆就是该晶面在参考球上的面痕或称迹径,用此面痕表示该晶面。另外,又可以用该晶面的法线(通过参考球球心)和球面的交点表示该晶面,这个交点称极点。相对于法线方向的晶向而言,这一点就是迹点。可以用两个面痕的夹角或极点之间的夹角量度两个晶面的夹角。图 1-46 所示为晶面面痕和极点以及两个晶面夹角的测量。图 1-46 中夹角为 α 的两个晶面的极点分别为 P_1 和 P_2 。其面痕大圆的夹角以及 P_1 和 P_2 之间的夹角都是 α ,量度面痕夹角和量度极点夹角的结果是相同的。为了量度 P_1 和 P_2 之间的夹角,作通过 P_1 和 P_2 极点的有刻度的大圆(圆中虚线),由 P_1 到 P_2 之间的圆弧量出 P_1 和 P_2 点之间的角度。

为了方便量度,可以在参考球面上引入参考网格。参考网格类似于地球的经线和纬线。经线是过球两极点的大圆,它们将赤道等分为 360 份(或等间距的不同份数);纬线是平行于赤道的一系列小圆,相邻两个小圆之间夹角相等(一般为 1°),这样将经线大圆分为 360 份。图 1-47 所示为参考网格的示意图。若要测量球面上两个极点(或迹点) A 和 B 之间的夹角,只要转动罩在参考球上的整个参考网格,使 A 和 B 点落在同一条经线上,读出两极点之间的纬度就是两极点

之间的夹角。

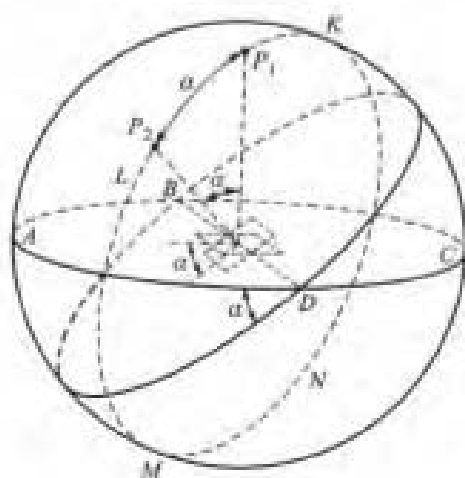


图 1-46 两个晶面面痕和极点
以及两个晶面夹角的测量



图 1-47 参考网格的示意图

1.5.2 极射投影

球面投影虽然已把晶体几何图形的角关系变换到球面上,但它仍然是一个三维图形。利用它来分析晶体各晶面在空间的配置关系不方便。所以,往往把球面转化为一种平面关系。最普遍使用的方法是极射赤面投影,这种投影方法如图 1-48 所示。先过参考球球心作一平面,以它作为投影面,投影面和参考球相交的大圆称为基圆,又称为赤道平面。垂直于投影面并过球心的轴 NS 为投影轴。投影轴在参考球上的两个交点 S 和 N 是参考球的南极和北极。这两个点又称为下目测点和上目测点。处于上半球面上的极点(迹点)和下目测点相连,处于下半球面上的极点(迹点)和上目测点相连,它们的连线和投影面的交点就是这个极点(迹点)的极射赤面投影点。

极射投影有时选取和视点另一侧(另一视点)相切的面作为投影面,投影时将视点和球面上极点的连线延长至投影面,所得交点就是投影点。这样得到的极射投影图和选择赤道面作投影面时完全一样,只是尺寸大小改变罢了,如图 1-49 所示。

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

投影球上的任意圆,不论是大圆或小圆,它们的极射投影一般是圆[图 1-50(b)、(d)及(f)]或圆弧[图 1-50(a)、(c)及(e)]。投影面在投影球上的面痕就是基圆,它的极射投影也一样是基圆,如图 1-50(b)所示。在投影球上和投影面平行的小圆,它们的极射投影是以基圆中心为圆心的小圆,如图 1-50(d)所示。在投影球上倾斜于投影面的小圆的极射投影仍是小圆,但是,它的圆心并不是投影球上圆心的投影,如图 1-50(f)所示。与投影面倾斜的大圆的极射

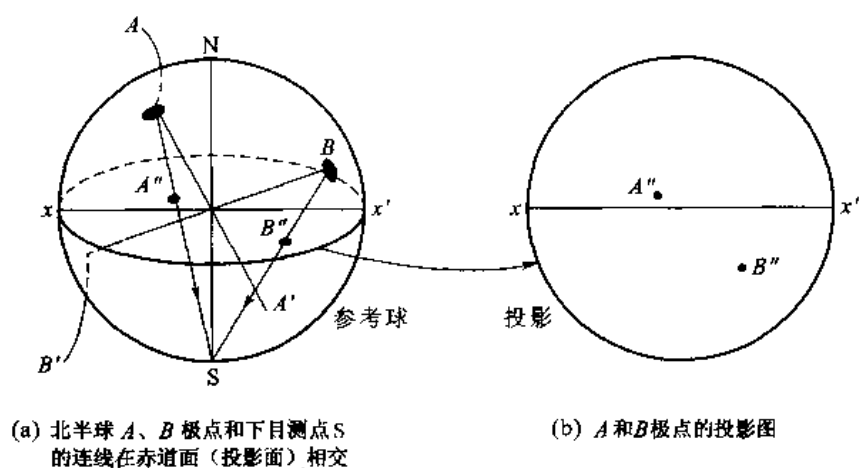


图 1-48 由球面投影转化为极射赤面投影

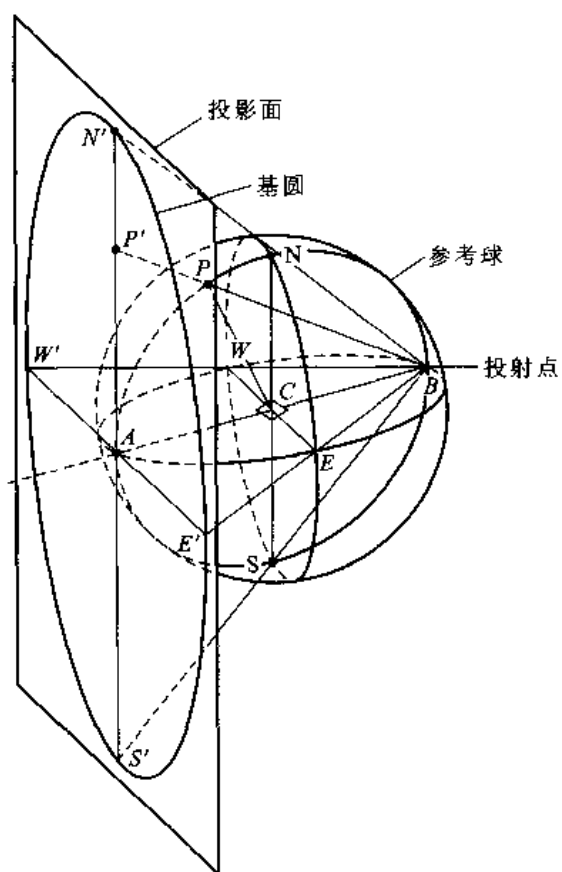


图 1-49 投影面放置在与投影球相切面上的情况

投影是圆弧[图 1-50(e)],其实它是圆弧的极限情况。和投影面垂直的大圆的极射投影是过基圆圆心的直线,如图 1-50(a)所示。与投影面垂直的小圆的极射投影也是一个圆弧,如图 1-50(e)所示。

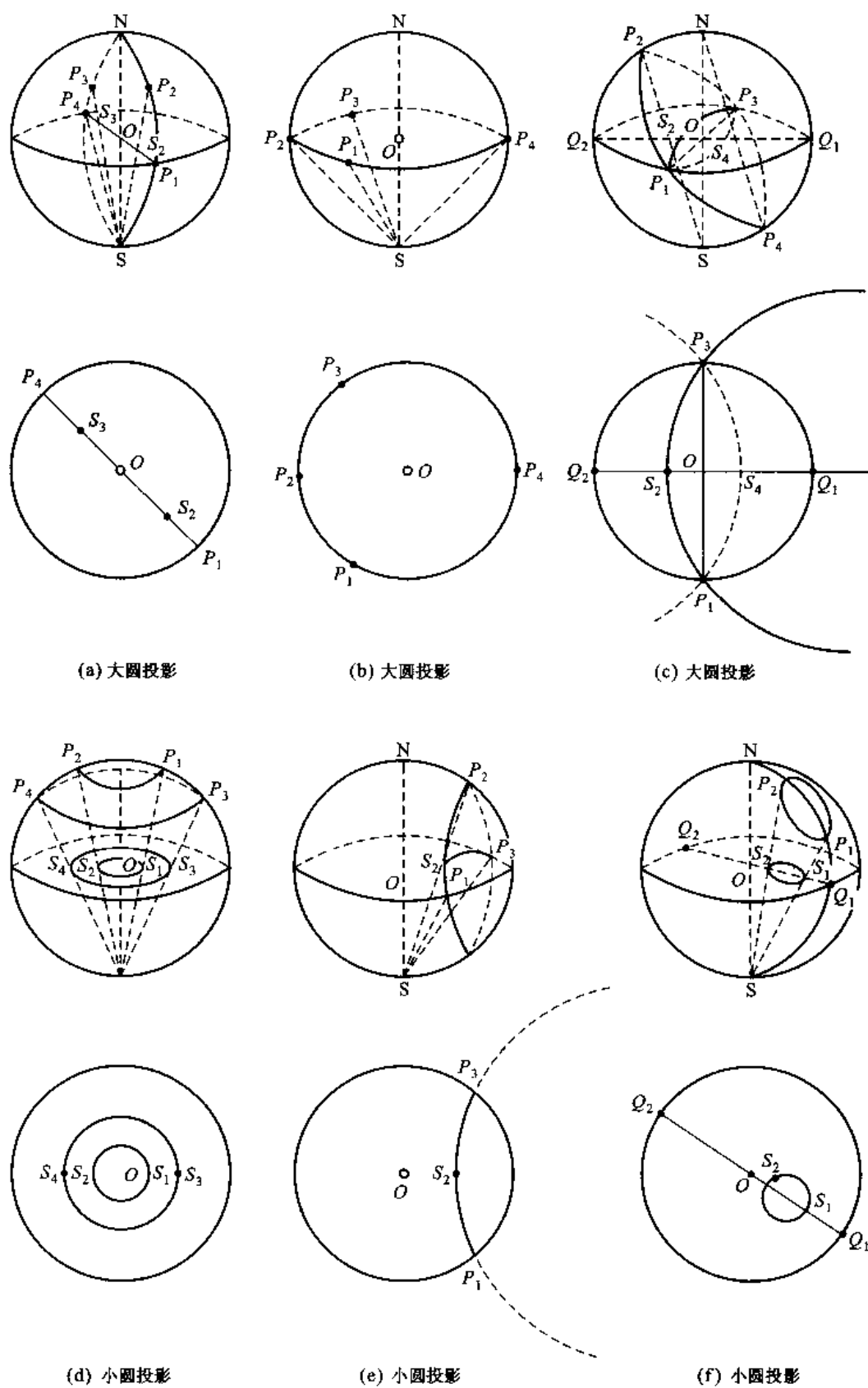


图 1-50 球面上大、小圆的极射投影

1.5.3 吴氏网和极网

前面说过,投影球上极点(或迹点)间的夹角利用由经线和纬线组成的网格来量度,极点(或迹点)极射投影间的夹角也同样利用球面经线和纬线组成的网格的极射投影来量度。以过 N 和 S 极的大圆作投影面,球面经线和纬线组成的网格的极射投影如图 1-51 所示,称为吴氏网。如果把目测点放在球面经线和纬线网格的 N 或 S 极,则球面经线和纬线组成的网格的极射投影称为极网。吴氏网上的经线为南、北极走向,纬线为东西走向;极网上的经线是过基圆中心的辐射线,而纬线是以基圆中心为圆心的同心圆。

在吴氏网上除了标上 N 和 S 两极外,通常还在赤道标上 W(西)和 E(东)。使用吴氏网时,在描图纸上面与吴氏网基圆大小相同的圆作为极射投影基圆,在基圆上描出要测量极点(或迹点)的极射投影点,然后把它叠在吴氏网上,使投影基圆和吴氏网保持同心,投影图相对吴氏网同心转动到合适位置进行测量。

下面讨论一些应用吴氏网的例子。

1. 两极点(或迹点)之间角度的测量

图 1-52(a)所示的极射投影图上有 P_1' 和 P_2' 两个极点。把投影基圆和吴氏网重叠,将投影图相对吴氏网同心转动,直至 P_1' 和 P_2' 落在吴氏网的同一条经线上,如图 1-52(b)所示。读出 P_1' 和 P_2' 两点间的纬度差,该差值就是 P_1' 和 P_2' 间的夹角大小。图 1-52(b)所示极点夹角为 30° 。

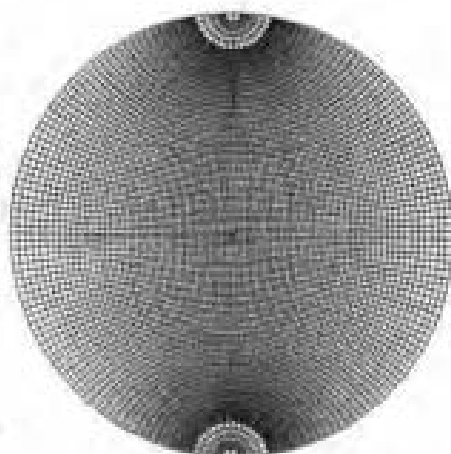
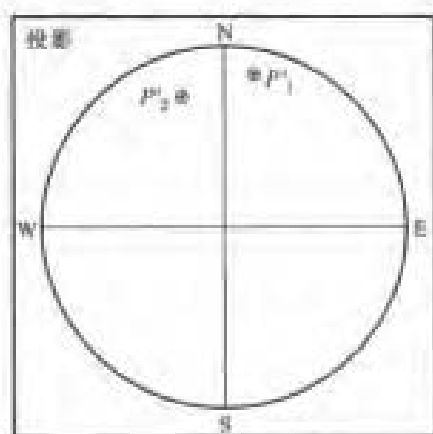
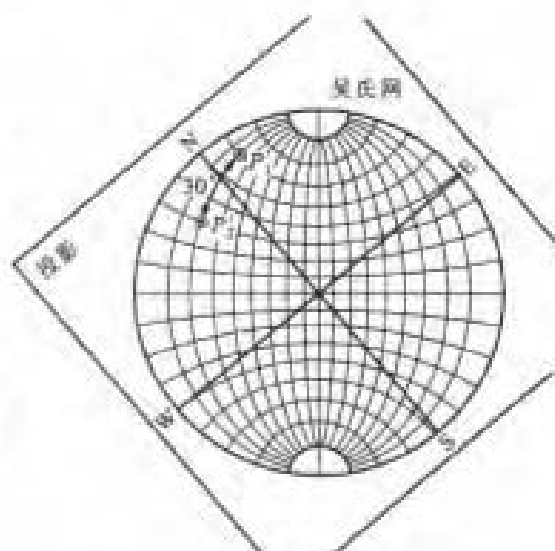


图 1-51 吴氏网



(a) 投影图中的 P_1' 和 P_2' 极点



(b) P_1' 和 P_2' 极点夹角的测量

图 1-52 两极点之间角度的测量

2. 极点所对应的面痕

一个晶面可以用其极点或面痕来表示。因为面痕是投影面上的一个大圆,极点是晶面法线

和投影球的交点,所以面痕大圆上各点和该极点相距 90° 。如要求出图 1-53 所示投影图中极点 P'_2 对应的面痕,把投影图基圆和吴氏网重叠,将投影图相对吴氏网同心转动,使 P'_2 点落在吴氏网的赤道上,在赤道上从 P'_2 点数 90° 得出另一点,过该点的经线就是所求面痕的极射投影,如图 1-53 所示。根据晶带轴与晶带之间关系,如果 P'_2 是 $[uvw]$ 迹点,则 $[uvw]$ 晶带所含晶面的极点必落在 P'_2 所对应的面痕上。

3. 极点绕位于投影面上的轴转动

将投影图和吴氏网重叠,将转动轴绕吴氏网中心转动使之与吴氏网的 NS 轴重合,然后将需要转动的极点沿相应纬度圆移动所需转动的角度即可。例如图 1-54 中转动轴已和 NS 轴重合,把 A_1 点和 B_1 点绕 NS 轴由 W 向 E 转动

60° (即沿纬度走过 60°)。从图 1-54 看出,经过转动后, A_1 极点到达 A_2 点位置;而 B_1 点转动了 40° 后就到了投影图的基圆边缘,因此它还应从边缘再向里转动 (回转) 20° 到达 B_2 点位置。因为 A_1 、 A_2 和 B_1 极点在参考球上都在投影面上侧,投影点以“ \oplus ”标记,而 B'_1 极点在投影面下侧,以“ \ominus ”标记。 B'_1 极点的反向 B_2 极点却在投影面上侧,也以“ \oplus ”标记。

4. 极点绕投影面法线转动

任何极点绕投影面法线转动,其参考球轨迹都是平行投影面的小圆或圆弧。根据图 1-50(d) 可知,这些小圆或圆弧的极射投影位置必在以基圆圆心为圆心并过该极点的小圆或圆弧上。直接在小圆周上从该极点按转动方向量度转动角度,就获得转动后的位置。

5. 极点绕倾斜轴转动

绕与投影面倾斜的轴的转动可以分解为绕投影面上的轴以及绕投影面法线两种转动。首先将给定轴转动至与上述两种轴之一重合,然后按上述方法转动所要求的角度,在完成给定的转动后,再将轴转回原来位置。注意,作每一个转动时,必须使投影面上所有极点作相同的转动。例如要求图 1-55(a) 中的 A_1 极点绕 B_1 轴顺时针方向转动 40° ,操作过程如图 1-55(b) 所示。首先把 B_1 转到吴氏网的赤道上,与此同时 A_1 也作相同的转动。然后绕 NS 轴转动使 B_1 转到基圆中心处,这个转动的角度为 48° 。同样, A_1 点也应绕 NS 轴转动 (即沿与纬度平行的线转动) 相同的角度 (48°) 到 A_2 的位置。这时 B_2 垂直于投影面。把 A_2 沿着以 B_2 为中心的弧线转动所要求的角度 (40°) 到达 A_3 位置。最后,必须把 B_2 搬回 B_1 位置,这时 A_3 也同步地绕 NS 轴逆转动 (即沿与纬度平行的线转动) 48° 到达 A_4 的位置。这时, A_4 就是 A_1 绕 B_1 以顺时针方向转动 40° 后的位置。略去了图 1-55(b) 中所示转动轨迹后,各极点的位置如图 1-55(c) 所示。从参考球看, A_1 是一

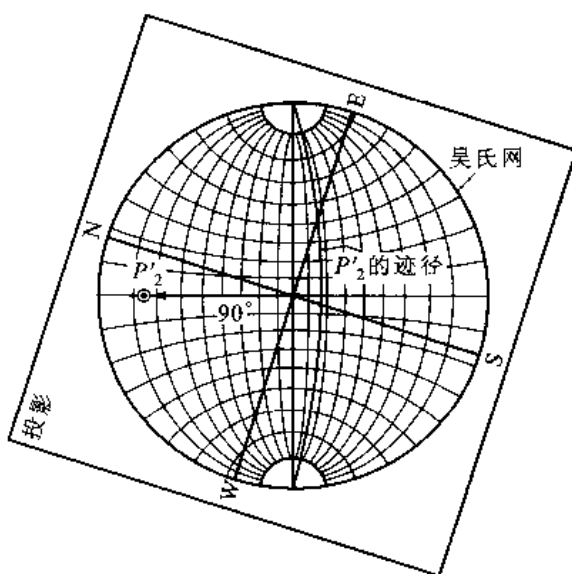


图 1-53 求极点对应的面痕 (迹径) 的方法

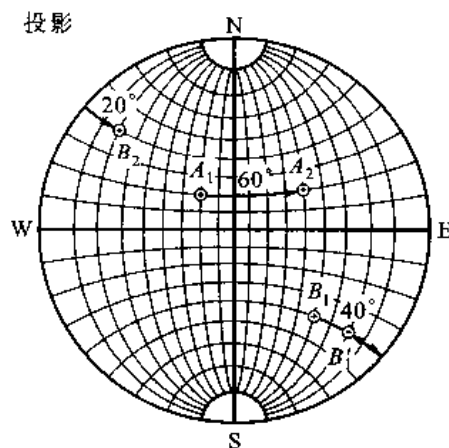


图 1-54 极点绕 NS 轴转动

个极点, B_1 是一个迹点, A_1 绕 B_1 转动的轨迹在参考球上是一个以 B_1 轴为中心的小圆弧, 这个圆弧的极射投影仍是一个圆弧, 但是投影图上圆弧的圆心并不是 B_1 极点。由转动关系可知, A_1 和转动后的 A_4 与 B_1 点有相同的角度。现在讨论 76° 的情况。任意找一个和 B_1 点交角亦为 76° 的点, 例如图 1-55(c) 中的 D 点。在投影图上 A_1 、 A_4 和 D 点必在一个圆周上, 用 A_1 、 A_4 及 D 三点就可以确定小圆中心 C 的位置。

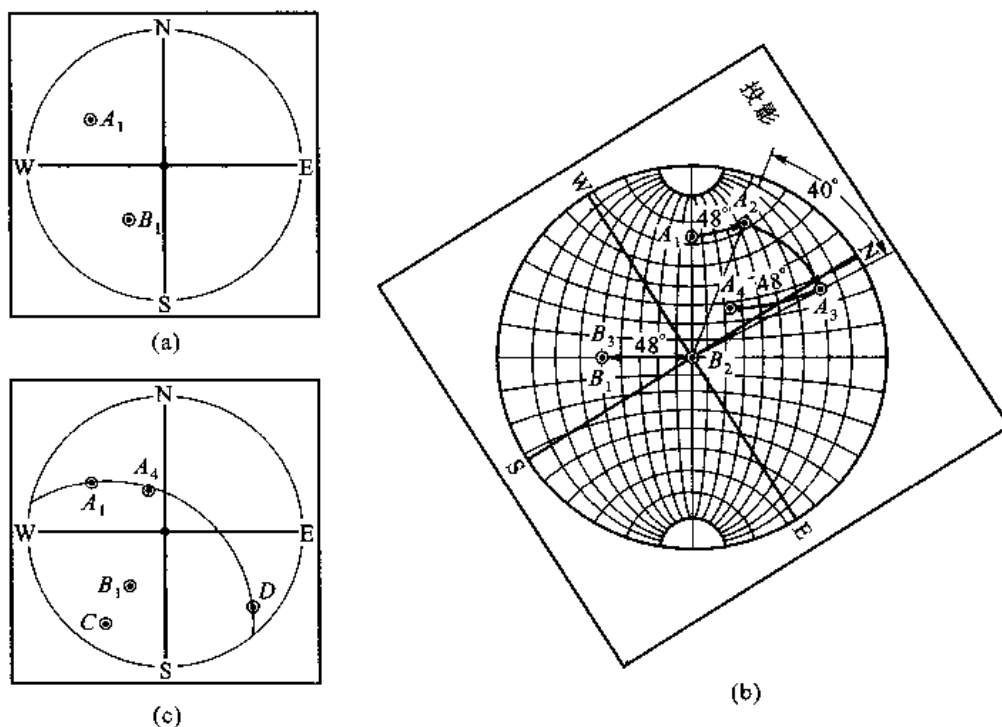


图 1-55 极点绕倾斜轴转动

1.5.4 标准投影图

为了一目了然地看出晶体中所有重要晶面的相对取向, 通常制作标准投影图。制作这种投影图时, 一般选择某个低指数晶面 [例如 (100)、(110)、(111) 等] 作为投影面, 将其他重要晶面 (重要晶面的数目视具体需要而定) 的极点投影到这个面上。如果所选的投影面是 (hkl) , 则此投影图就称做 (hkl) 标准投影图。图 1-56 所示为立方晶系 (001) 标准投影图的制作过程及其标准投影图。其实制作标准投影图并不一定需要先作球面投影, 而可根据各晶面的相互关系直接利用吴氏网绘制。下面以这个标准投影图为例说明制作方法。

因为是 (001) 的标准投影图, 所以, (001) 极点在投影图基圆圆心。(001) 极点相对应的面痕是基圆圆周, 因此以 $[001]$ 为晶带轴的晶带的极点都在基圆圆周上。如果在圆周上任意确定一点为 (100), 因 (010) 和 (100) 垂直, 所以从 (100) 极点在大圆周上逆时针数 90° 就得到 (010) 极点。(110) 和 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 也属 $[001]$ 晶带, 计算它们与 (100) 和 (010) 的夹角, 就可以定出极点位置。(110) 与 (100) 和 (010) 的夹角均为 45° , 所以它的极点在基圆圆周 (100) 和 (010) 的极点中间位置。 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 与 (100) 和 (010) 极点的夹角分别为 135° 和 45° , 它的极点在 (010) 极点沿大圆周逆时针转 45° 处。以 $[100]$ 为晶带轴的晶带在投影图过 (010) 及圆心的直径上, $(0\bar{1}0)$ 及 (011) 晶面属

于此晶带, 同样, 计算它们与(001)及(010)的夹角就可以定出其极点位置。以 $[010]$ 为晶带轴的晶带位于投影面过(100)极点及圆心的直径上, (101)及 $(\bar{1}01)$ 晶面属于此晶带。同样, 计算它们和(010)及(001)的夹角就可定出其极点位置。过(010)及(101)的大圆弧是 $[10\bar{1}]$ 晶带, 而过(100)及(011)极点的大圆弧是 $[01\bar{1}]$ 晶带, 而(111)同属 $[\bar{1}01]$ 及 $[0\bar{1}1]$ 晶带, 所以这两个大圆弧交点必是(111)极点。按照类似方法可以一一确定出各重要晶面的极点。

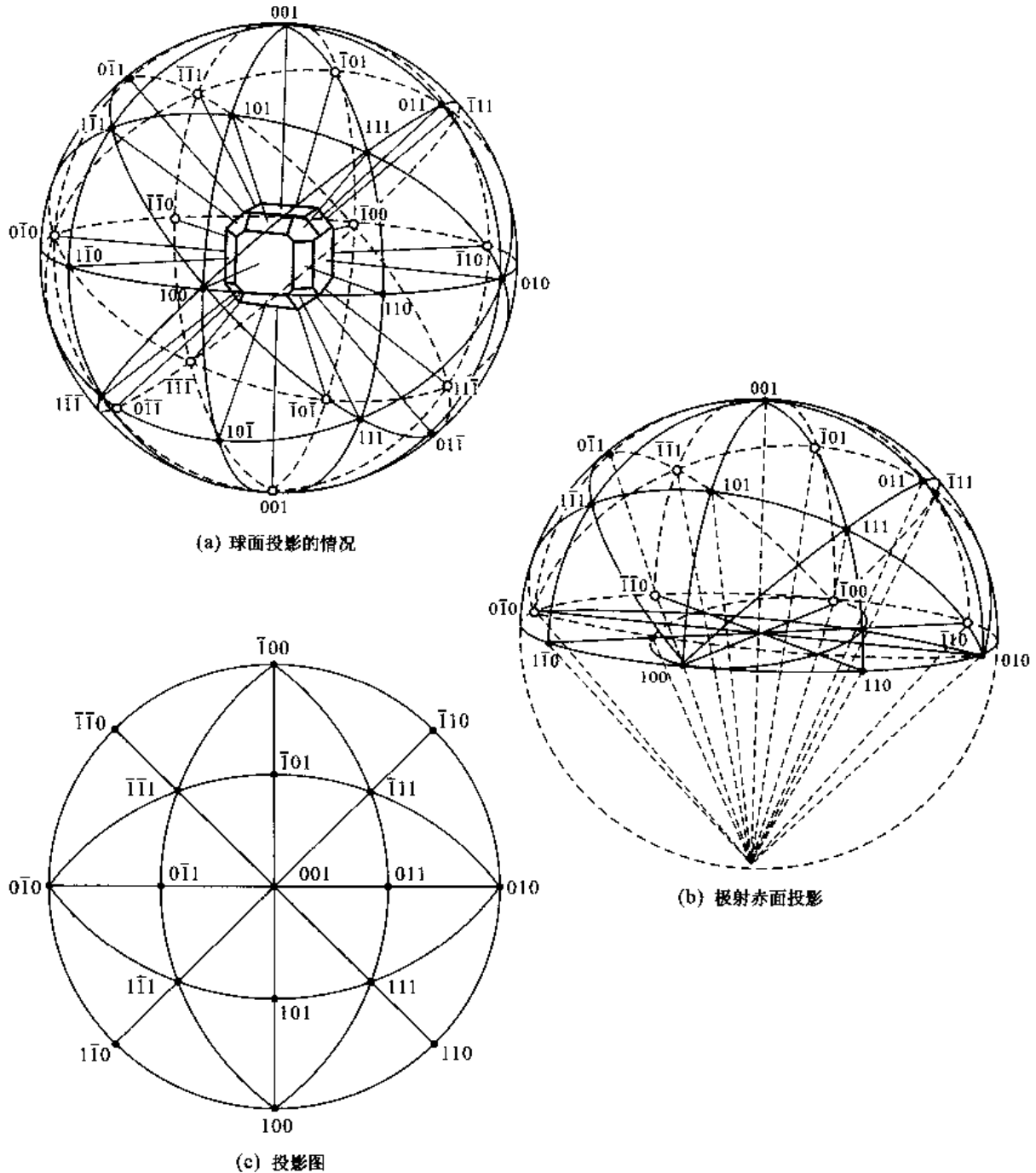


图 1-56 立方晶系标准(001)投影

一个晶面在空间的取向可以由其法线与 3 个晶轴 $[100]$ 、 $[010]$ 及 $[001]$ 的夹角确定。所以, 制作标准投影图时, 首先确定 3 个晶轴的迹点, 然后计算任意晶面法线和 3 个晶轴的夹角, 在投影图上用吴氏网量出这些角度就可获得这个晶面的极点。这是制作标准投影图的最一般方法。反过来, 投影图上任一点对应的密勒指数可以由量度它们与投影图上 (100) 、 (010) 和 (001) 3 个极点的夹角来确定。例如图 1-57 所示的 A 极点, 用吴氏网量出它与 (100) 、 (010) 及 (001) 的夹角分别为 ρ 、 σ 和 τ , 根据

$$h:k:l = a \cdot n : b \cdot n : c \cdot n = a \cos \rho : b \cos \sigma : c \cos \tau \quad (1-81)$$

就可以求出 (hkl) 。

一般的参考书常给出一些以常用低指数晶面作为投影面的标准投影图。但是由于各个晶系的不同几何特点, 根据需要选取的投影面各不相同, 所以无法也不可能提供所有任意晶面作为投影面的标准投影图, 用计算机却很容易解决这个问题。用计算机绘制标准投影图的原理很简单。若选定 $(h_1 k_1 l_1)$ 为投影面, 则极射投影图中心极点就是 $(h_1 k_1 l_1)$ 。再选另一个与 $(h_1 k_1 l_1)$ 垂直的面 $(h_2 k_2 l_2)$, 它的极点必然在投影基圆圆周上, 以圆心到 $(h_2 k_2 l_2)$ 极点的连线为 y 轴, 相应以正交关系在投影基圆上作出 x 轴。这样, 只要求出任一个晶面 $(h_3 k_3 l_3)$ 极点在投影图上的坐标 (x_3, y_3) , 则可绘制 $(h_1 k_1 l_1)$ 标准投影图。任一极点在投影图上的坐标按如下方法求得。如图 1-58 所示, $(h_1 k_1 l_1)$ 是投影面, $(h_2 k_2 l_2)$ 极点在 y 轴与圆周的交点上, P_1 是 $(h_3 k_3 l_3)$ 的极点, 分别求出 $(h_3 k_3 l_3)$ 与 $(h_1 k_1 l_1)$ 与 $(h_3 k_3 l_3)$ 与 $(h_2 k_2 l_2)$ 的夹角 α 和 β 。设投影基圆半径为 1, 则 P_1 点的空间坐标 (x', y', z') 为 $(\sqrt{1 - (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta)}, \cos \beta, \cos \alpha)$ 。因为是极射投影, 所以投影的径向长度缩小为原来的 $1/(1 + \cos \alpha)$, P_1 点在投影图上的投影 P'_1 点的坐标 (x_3, y_3) 为

$$\left. \begin{aligned} x_3 &= \frac{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta)^{1/2}}{1 + \cos \alpha} \\ y_3 &= \frac{\cos \beta}{1 + \cos \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (1-82)$$

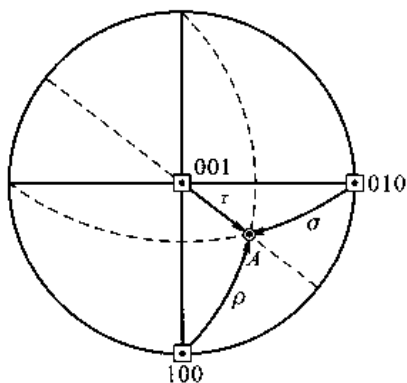


图 1-57 极点密勒指数的测定

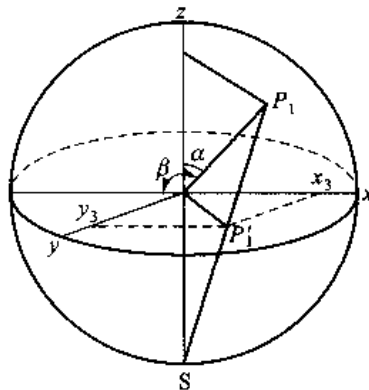


图 1-58 一个极点在投影图上的坐标 (x_3, y_3)

+++++
例题 1-11 用立方晶系 (001) 标准极射赤面投影图作出 (111) 标准投影图 (只作出指数之和等于和小于 3 的极点)。

解 图 1-59 (a) 是立方晶系 (001) 标准极射赤面投影图, 把 (111) 极点转动到 (001) 极点位置, 转动了 54.74° 。投影图上各极点向同一方向转动相同角度, 到达的新位置就是 (111) 标准投影图。可以利用吴氏网进

行这些操作,这是最便捷的方法。首先把吴氏网叠放在(001)标准投影图上,转动吴氏网使其赤道线与(001)标准投影图上的(111)极点和(001)极点重合,如图1-59(b)所示。(111)极点沿着吴氏网赤道线移向中心(移动了 54.74°),其他极点沿着吴氏网纬线转动相同的角度(54.74°)到达新位置。这些操作相当于所有极点绕 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 及 (110) 极点连线轴转动了 54.74° ,所以转动前后这两个极点的位置不变。转动后的极点分布如图1-59(c)所示,它就是(111)标准极射赤面投影图。注意到 $[111]$ 是三次对称轴,在图1-59上极点呈三次对称分布。

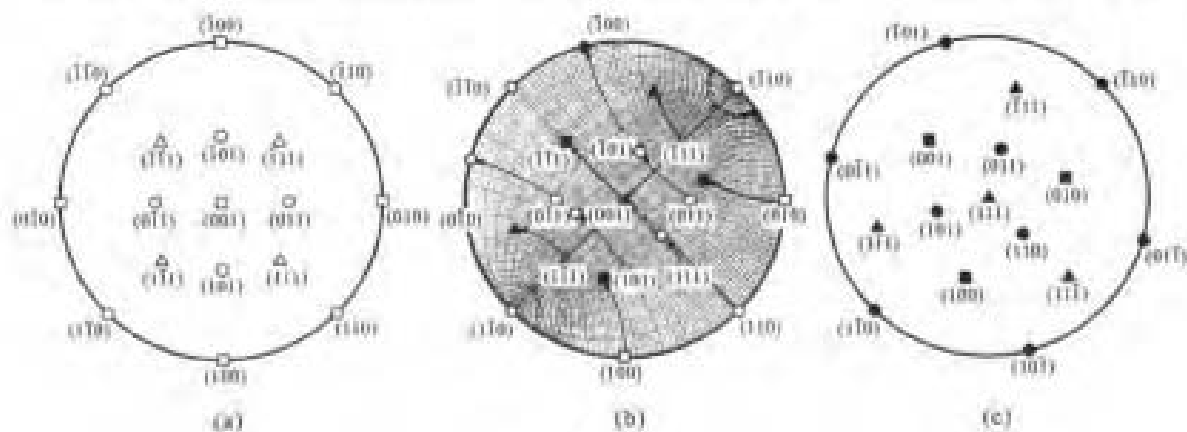


图 1-59

总 结

晶体学的研究对象是晶体,人类对晶体的认识是从天然晶体开始的。天然晶体具有规则外形和宏观对称性,最初认为只有规则外形的天然矿物才是晶体。直到20世纪初期发现了X射线在晶体中的衍射现象,间接地证明了晶体中原子(分子)的规则周期排列,才开始从微观更深的层次上来认识和研究晶体。

晶体学是一门边缘交叉科学,它涉及许多学科,如数学、物理学、化学和生物学等。同时,晶体学又是很多学科的基础,包含的内容比较广泛。一般可以将晶体学分成晶体生成学、晶体几何学、晶体结构学、晶体物理学和晶体化学等五个部分。

晶体在宏观上表现出各种特性。概括起来,晶体的基本特征包括自限性、均匀性、各向异性、对称性和稳定性等。

晶体是由结构基元(可以是原子、分子或离子)在空间呈不随时间变化的规则三维周期排列而成,这是晶体的本质特征。为了研究结构基元排列的规律,先撇开结构基元,从每个结构基元的等同点抽象出空间点阵,研究空间点阵的阵点排列规律性。不同种类的结构基元有可能具有相同的排列方式。因此晶体结构可视为点阵+结构基元。

研究空间点阵排列只需要研究它的最小单位——晶胞的特性就可以了。表述晶胞的特性是晶胞的3个基矢长度和它们之间的夹角,称为点阵常数。点阵常数所受的限制由点阵的对称性决定。正因为这样,本章先介绍对称性的基础概念和对称操作及相应的变换。对称性是在描述物体变量的空间中物体经过某种变换后的不变性,是一种数学的规律性。在对称操作(变换)过程中保持空间至少有一个不动点的操作称为点对称操作,在变换过程中那些不动的点、线和面称为对称元素。点对称变换包括:恒等操作或单位操作、旋转操作(对

于晶体来说,旋转轴只能是1、2、3、4和6次轴)、平面反映或镜像反映、反演和旋转反演。

把对称元素(从低对称到高对称)引入点阵,根据它对点阵常数的限制,导出7种晶系:三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、四方晶系、立方晶系、六方晶系和菱形晶系。把平移对称加入,即在这7种单胞的特殊位置加入阵点,导出14种布喇菲点阵。

在讨论有关晶体生长、形变、相变和性能等问题时,经常需要涉及晶体中原子的位置、晶向和晶面。国际上通用密勒指数表示晶体中不同方位的晶向和晶面。

倒易点阵是一种几何构图,倒易点阵方法是一种数学抽象方法。一个实在的晶体点阵经过一定转化导出一套抽象的点阵,这个抽象点阵的每一个阵点和实在晶体点阵中的一个点阵平面有相对应的倒易关系,这个抽象的点阵就是倒易点阵,抽象点阵的空间称为倒易空间。倒易点阵的衍射理论是一般的衍射理论,对任何一种衍射现象都适用。所以,它是了解射线在晶体中的衍射几何和诠释晶体射线衍射图谱的强有力工具。倒易点阵使晶面取向和晶面间距等问题更容易描述。

点阵方向和点阵平面的方位以及它们之间的关系是三维空间的立体关系,用立体图形来表示很不方便,所以可用投影的办法把这些关系用平面图形表示出来。晶体投影的方法有多种,但广泛应用的是极射赤面投影。本章中介绍了标准投影图的制作方法和用计算机绘制标准投影图的原理。

关键术语

晶体学 (crystallography)	布喇菲点阵 (Bravais lattice)
晶体生成学 (crystallogeny)	体心化 (body centering)
晶体结构学 (crystallogy)	底心化 (base centering)
晶体化学 (crystallochemistry)	特殊心化 (special centering)
晶体结构 (crystal structure)	晶面 (crystal plane)
点阵平移矢量 (lattice translation vector)	晶 (平) 面指数 (crystal - plane indice)
初基单胞 (primitive cell)	晶带 (zone)
点阵常数 (lattice parameter)	倒易空间 (reciprocal space)
对称变换 (symmetry translation)	参考球 (reference sphere)
主动操作 (active operation)	经线 (longitude)
国际符号 (international notation)	赤道平面 (equator plane)
点对称操作 (point symmetry operation)	极网 (pole net)
旋转操作 (rotation operation)	结构基元 (motif)
二次旋转轴 (two - fold axe, diad)	晶体几何学 (geometrical crystallography)
四次旋转轴 (four - fold axe, tetrad)	晶体物理学 (crystallophysics)
镜像 (mirror image)	等同点 (equivalent point)
对形关系 (enantiomorphic relation)	点阵 (lattice)
反演 (inversion)	初基矢量 (primitive translation vector)
晶系 (crystal system)	复式初基单胞 (multiple - primitive cell)
单斜晶系 (monoclinic system)	对称元素 (symmetry element)
四方晶系 (正方晶系) (tetragonal system)	对称群 (symmetry group)
六方晶系 (hexagonal system)	被动操作 (passive operation)

熊夫利斯符号 (Schoenflies notation)

恒等操作 (单位操作) (identity)

旋转轴 (rotation axis)

三次旋转轴 (three-fold axis, triad)

六次旋转轴 (six-fold axis, hexad)

镜面 (mirror plane)

同宇 (congruent)

旋转反演 (rotation-inversion)

三斜晶系 (triclinic system)

正交晶系 (斜方晶系) (orthogonal system)

立方晶系 (cubic system)

菱形晶系 (rhombohedral system)

点阵有心化 (centering of lattice)

面心化 (face centering)

单面心化 (one-face centering)

晶向 (crystal direction)

晶向 (方向) 指数 (crystal-direction indices)

晶面族 (form of crystal-plane)

倒易点阵 (reciprocal lattice)

极射赤面投影 (stereographic projection)

参考网格 (reference grid)

纬度 (latitude)

吴氏网 (Wulff net)

标准投影图 (standard projection)

练 习 题

1-1 从图 1-60 所示图案中抽象出一个平面点阵。

1-2 图 1-61 所示晶体结构中包含两类原子,把这个晶体结构抽象出空间点阵,画出其中一个结构基元。

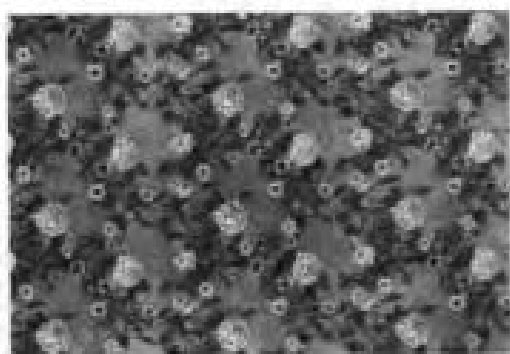


图 1-60

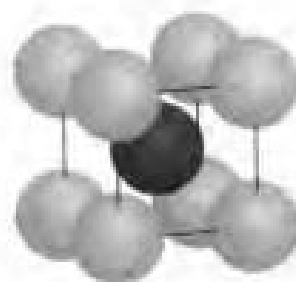


图 1-61

1-3 用图 1-62(a) 所示 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 初基矢量写出 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ 和 \mathbf{r}_4 平移矢量的矢量式。用图 1-62(b) 所示初基矢量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 和 \mathbf{a}_3 写出图中 \mathbf{r} 矢量的矢量式。

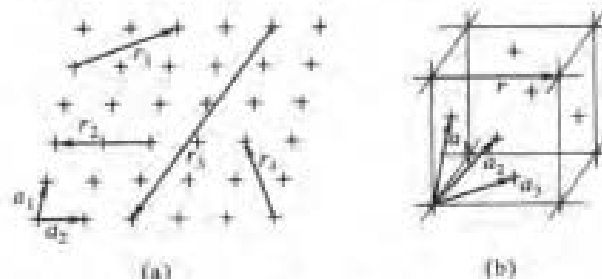


图 1-62

1-4 用矩阵乘法求出乘积 $\{2_{(100)} \cdot 4_{(100)}\}$ 的等价操作,再求 $\{4_{(100)} \cdot 2_{(100)}\}$ 的等价操作,这些结果说明什么?

1-5 画出图 1-63 所示各个形体所有的对称元素。

1-6 画出适当的图形证明:有平行二次旋转轴通过的两个相邻阵点之间的中点上有另一个二次旋转轴。

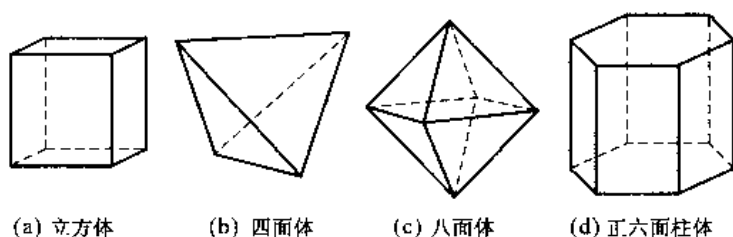


图 1-63

有平行镜面通过的两个相邻阵点之间的中点上有另一个镜面。

1-7 对于立方晶系 P、I 和 F 点阵, 如果每个阵点放上硬球, 证明可以填充的最大相对体积依次为 0.52、0.68 和 0.74。

1-8 某正交晶系单胞在如下位置有单原子存在: (1) $(0, 1/2, 0)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 两种位置都是同类原子; (2) $(1/2, 0, 0)$ 、 $(0, 1/2, 1/2)$ 上是 A 原子, $(0, 0, 1/2)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$ 上是 B 原子。问这两种晶胞各属于哪一种布喇菲点阵?

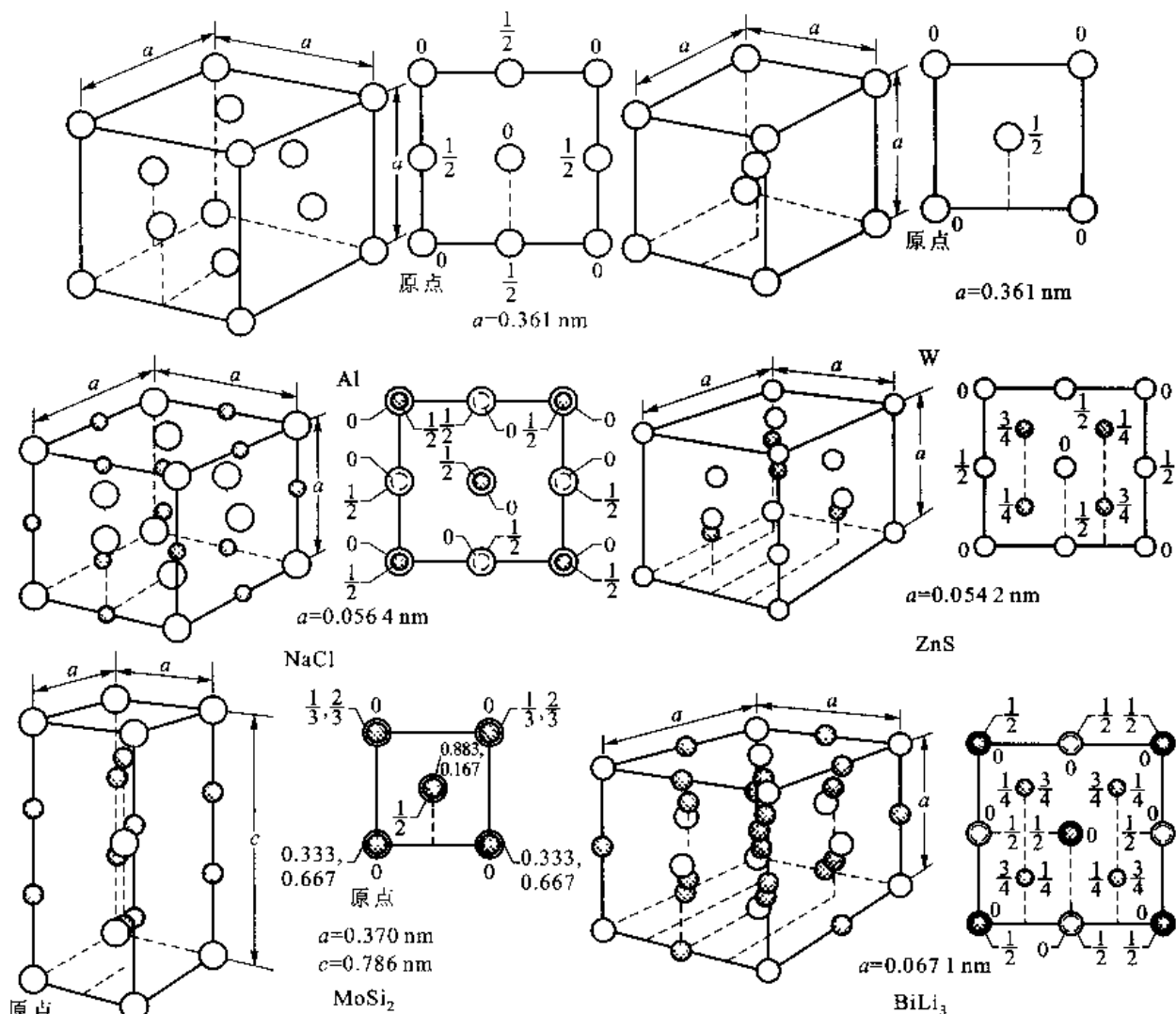


图 1-64

1-9 图 1-64 所示为 Al、W、NaCl、ZnS、MoSi₂ 和 BiLi₃ 结构的晶胞, 图中每种结构右边的图是投影图, 其中

数字表示原子的坐标位置。指出它们的结构基元(用坐标位置写出)和布喇菲点阵。

- 1-10 在一个单胞中画出 (010) 、 (110) 、 $(\bar{1}21)$ 、 (312) 等晶面,画出 $[1\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}23]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[211]$ 等晶向。
 1-11 用四轴坐标系画出六方晶系的 $(11\bar{2}0)$ 、 $(\bar{1}012)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 等晶面及 $[11\bar{2}0]$ 、 $[\bar{2}113]$ 、 $[\bar{3}125]$ 等晶向。
 1-12 写出图1-65中晶向的四轴坐标系晶向指数。

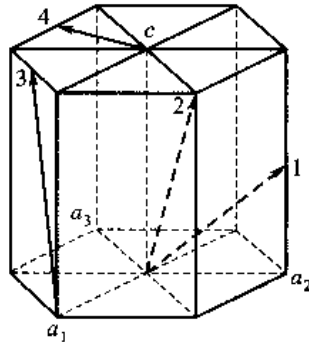


图 1-65

1-13 列出三斜、单斜、正交及四方晶系中 $\{210\}$ 面族包含面的数目及其指数;列出六方晶系中 $\{21\bar{3}0\}$ 面族包含面的数目及其指数。

1-14 $(1\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2})$ 、 $(\bar{3}12)$ 面是否同属一个晶带?如是,求出晶带轴的方向指数。

1-15 (234) 、 $(20\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 (241) 、 $(\bar{2}\bar{2}1)$ 、 $(43\bar{1})$ 、 (101) 、 (010) 和 $(4\bar{3}2)$ 等晶面中有哪些面属于同一个晶带?求出晶带轴。

1-16 画出面心立方点阵的P初基单胞,写出复式单胞的 (110) 和 (011) 在初基单胞中的平面指数。从这个例子能否看出为什么这种点阵通常采用复式单胞来描述?

1-17 图1-66所示为装饰四面体。指出平行 $\langle 100 \rangle$ 轴、 $\langle 110 \rangle$ 轴和 $\langle 111 \rangle$ 轴的旋转对称轴轴次。

1-18 图1-67所示为一个二维晶体结构。(1)在图中有意义部分(或全部)标出等同点。(2)选择基矢 a 、 b ,画出单胞。(3)单胞中包括多少个阵点?多少个原子?(4)在图中有意义部分标出它存在的对称元素和对称元素的位置(假设晶体是无限大的)。(5)写出它的计量成分式。

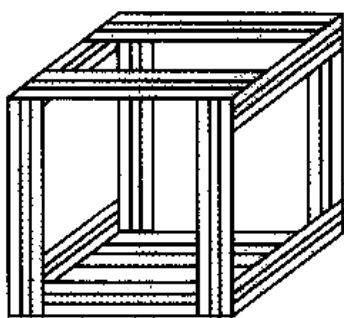


图 1-66

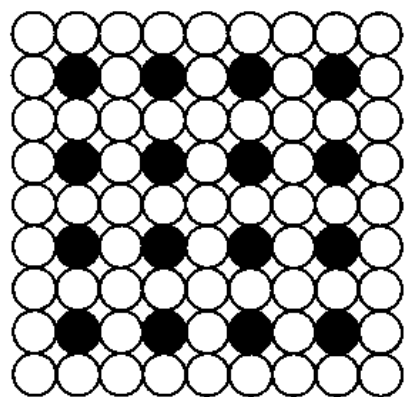


图 1-67 二维晶体结构(白圈是A原子,黑圈是B原子)

1-19 图1-68所示为另一个二维晶体结构。回答问题1-18中的各问题。

1-20 图1-69所示为一个汞-钨-铜氧化物晶胞。(1)指出它属于哪一种布喇菲点阵。(2)给出它的点阵对称元素以及这些对称元素的位置。(3)一个单胞中含几个阵点?含各类原子各多少个?写出这个氧化物

的分子式。

1-21 四方点阵的初基单胞轴长 $a = 2.5 \text{ nm}$, $c = 7.5 \text{ nm}$, 用坐标纸画出 $(h0l)$ 的倒易阵点 (h 和 $l \leq \pm 4$)。

1-22 画出体心立方点阵 $[123]$ 晶带的倒易阵点 (各指数 ≤ 10), 画出面心点阵 $[11\bar{1}]$ 晶带的倒易阵点 (各指数 ≤ 10)。

1-23 求 Be (六方晶系, $c/a = 1.57$) 的 $(11\bar{2}3)$ 及 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 的夹角和这两种面的面间距。

1-24 证明 P 单胞中的 (hkl) 面在单胞各轴上分别各有 h , k 和 l 个面截过。

1-25 证明立方晶系中的 (hkl) 面是按每隔 $h^2 + k^2 + l^2$ 个面重复堆垛的。

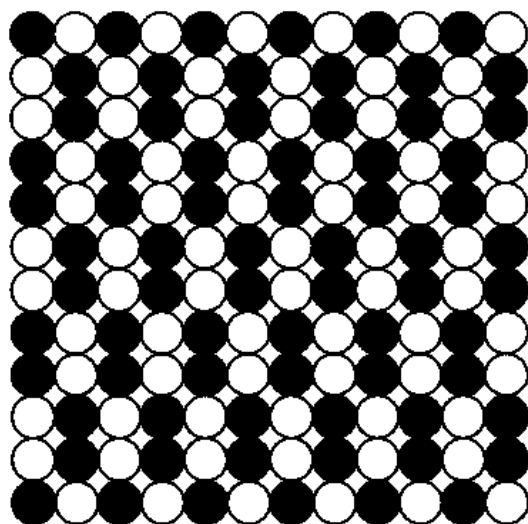


图 1-68 二维晶体结构 (白圈是 A 原子, 黑圈是 B 原子)

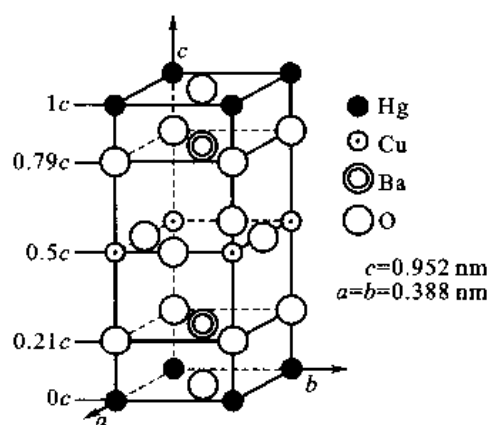


图 1-69

1-26 编制一个电算程序计算和画出任一种晶系任一晶带的倒易阵点。

1-27 四方晶系点阵 (111) 面与 (110) 面的夹角为 26.81° , 求它的轴比, 再求 (111) 与 (101) 面的夹角。

1-28 某点在极射赤面投影图上的坐标用从投影圆中心开始量的纬度和经度来表示。例如: N 极为 90°N , 0°E ; E 极为 0°N , 90°E ; 余类推。A 面的大圆通过 N、S 极, 并通过 0°N , 60°E , B 面的极点为 20°N , 70°W 。求两个面的夹角。画出 A 和 B 面大圆的投影, 量这两个投影的夹角, 验证极射赤面投影的保角性。

1-29 极点 A 的坐标为 20°N , 50°E , 把它绕投影图的法线顺时针转动 70° ; 从 N 向 S 看, 以逆时针方向绕 NS 轴转动 80° ; 绕坐标为 20°S , 40°W 的极点顺时针转动 60° 。求出在上列每一种情况下极点 A 转动后的位置, 并画出转动路线。

1-30 画一张立方晶系晶体的 (011) 标准投影图, 在图上标出 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 的所有晶面极点以及这些晶面构成的晶带的晶带圆。在画出的图中, 若 $(\bar{1}00)$ 为 N 极, $(01\bar{1})$ 极点为 E 极, 求坐标为 17°W , 24.1°S 晶面的平面指数。

1-31 根据上题画出的投影图, 计算 (132) 极点在投影图上的 (x, y) 坐标。设投影球的半径为 1, x 轴是 $[001]$ 方向。

1-32 画一张 Be (六方晶系, $c/a = 1.57$) 的 (0001) 标准极射赤面投影图。在图上标出 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{2\bar{1}11\}$ 和 $\{10\bar{1}1\}$ 所有晶面的极点以及它们构成的晶带圆。

1-33 测得一个立方晶系单晶体的 3 个低指数晶面的极点, 设 z 轴为投影面的法线, x 和 y 轴在投影面上, x, y, z 构成右手坐标系, α 是极点方向在投影面上与 y 轴的夹角。从投影图上看, 顺时针方向转动为正, γ 是晶面

极点方向(晶面法线方向)与 $x-y$ 面的夹角,极点方向在投影图上方为正。3个极点的 α 和 γ 角为 124° 、 10° 和 215° 、 9° 及 350° 、 16° 。查看标准投影图的低指数面间的夹角关系定出3个极点的平面指数。

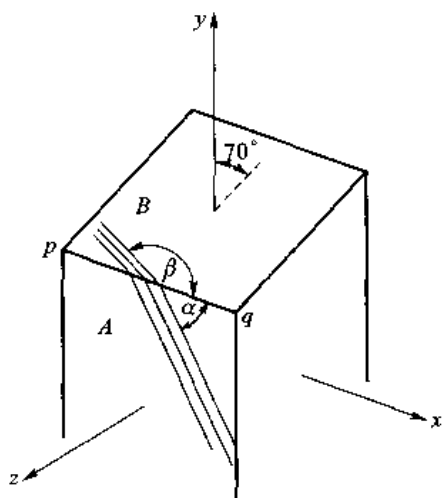


图 1-70

1-34 图 1-70 所示为一个立方晶系单晶体,它的取向是上题标定的取向。晶体的 A 面和投影面平行, B 面和 y 轴成 70° (如图 1-70 所示), pq 是 A 面和 B 面的交线,与 x 轴平行。一个晶面和 A 面及 B 面相交的痕迹与 pq 的夹角分别是 $\alpha = 55^\circ$ 和 $\beta = 157.5^\circ$,求此面的平面指数(hkl)。

参考文献

- [1] B K. 伐因斯坦. 现代晶体学:第一卷,吴自勤,译. 合肥:中国科技大学出版社,1990.
- [2] C 本斯, A M 格莱泽. 固体科学中的空间群. 俞文海,周贵恩,译. 北京:高等教育出版社,1984.
- [3] 张克从. 近代晶体学基础:上册,北京:科学出版社,1987.
- [4] 王英华. 晶体学导论. 北京:清华大学出版社,1989.
- [5] S M Allen, E L Thomas. The Structure of Materials. New York: Wuley, 1998.

2

固体材料中的电子运动状态

第1章中介绍了材料中原子在空间中的排列情况。本章将介绍固体材料中电子的空间分布、运动及能量分布状态特征,也就是所谓的电子态。固体材料中的电子状态是材料所具有的许多性能,尤其是电、磁、光、热学方面性能的内在依据,材料中电子态的相关知识是材料,尤其是功能材料的重要理论基础。

表2-1中给出了各种材料导电性数据以及其中参与导电的带电粒子(载流子)的理论分析结果。金属是良好的电导体,它们依靠其中的自由电子来导电;半导体材料具有能带间隙,依靠激发产生的导带电子和价带空穴作为载流子导电,载流子的体积密度受温度、掺杂、光照等因素影响非常大,因此半导体的导电性对这三个因素非常敏感;共价键或离子键结合的陶瓷材料一般为良好的绝缘体,原因是结合键中通过共用电子对(共价键)或者外层电子转移(离子键)使得材料中每个原子或离子的最外电子层达到全满状态,材料中缺少了自由电子,因此导电性很差;处于超导状态的超导体材料中形成超导电子对而对外表现出零电阻。表2-1显示了不同材料的电导率有高达23个数量级的巨大差别,同时它还给出了一系列固体材料中电子态的相关概念,并说明了材料中电子态与材料性能之间的密切关系。

表2-1 各类材料的电导率 σ 与载流子

材料类	超导体	导体	半导体	绝缘体
$\sigma/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$\geq 10^{15}$	$10^7 \sim 10^5$	$10^5 \sim 10^{-5}$	$10^{-9} \sim 10^{-18}$
载流子	电子对	自由电子	电子、空穴	电子和/或离子

本章的主要内容是固体材料中的电子态,具体内容将按照由自由电子性质到孤立原子中电子态,再到固体材料中电子态的顺序由简单到复杂逐步展开。固体材料中的电子态主要是以量子力学为基础展开分析得到的理论结论,因此,本章将首先简要概括量子力学的基本原理。在给出具有代表性的固体材料中电子态的理论处理及主要结论后,在本章的最后介绍一些有关固体中电子态理论结果的具体应用。

2.1 电子的波动性与孤立原子中的电子态

2.1.1 电子的波动性

1924年,德布罗意提出了关于微观粒子的波动性假设,指出具有确定动量 p 和确定能量 E 的自由粒子相当于频率为 ν 和波长为 λ 的平面波,两类特性之间的关系如同光子与光波的关系一样,即

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2-1)$$

$$p = \hbar k \quad (2-2)$$

式中, $\hbar = 2\pi h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 为普朗克常数; k 为粒子的波矢,它与波长之间的关系为

$$k = 2\pi n_0 / \lambda \quad (2-3)$$

式中, n_0 为粒子波传播方向上的单位矢量,也就是粒子运动方向上的单位矢量。

考虑到上述微观粒子波动性与粒子性特征之间的关系,可以得到自由粒子的波函数表达式为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp[-i(\omega t - \mathbf{r} \cdot \mathbf{k})] = A \exp[-i(Et - \mathbf{r} \cdot \mathbf{p})/\hbar]$$

式中, A 为振幅; t 为时间; \mathbf{r} 为空间位置矢量; i 为虚数单位。与一般机械波或电磁波的波函数相比,该波函数的特殊性在于:波函数用自由粒子的粒子性特征物理量(能量 E 与动量 \mathbf{p})表述出来。

作为一种微观粒子,电子也具有波动性的基本属性。电子的波动性于1927年由戴维森(Davisson)与革末(Germer)通过电子在镍单晶上的衍射实验得到证实。今天,作为电子显微镜的基本功能之一,电子衍射已经非常广泛地应用于材料组成相的晶体结构分析。

+++++

例题 2-1 电子的波长 λ 对于电子衍射分析是一个基本参量。使用电场可以很方便地对电子进行加速,试给出加速电压 U 与电子波长之间的关系。扫描电子显微镜中常用的加速电压为20 kV,而用于衍射分析的透射电子显微镜的加速电压不低于100 kV,在超高压电子显微镜中则达到1 000 kV。导出考虑相对论效应后电子波长与加速电压之间的关系,计算电子显微镜加速电压下的电子波长,并对相对论修正前后的结果进行比较。

解 根据电子波动性特征与其粒子性特征之间的关系式(2-2)有

$$p = \hbar k = h/\lambda$$

不考虑相对论效应时,电子动量 $p = \sqrt{2m_0 E}$

$$\text{所以} \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}$$

将电子的静止质量 $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、电子电荷量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 及普朗克常数 h 值代入,可以得到电子波长 $\lambda(\text{nm})$ 与加速电压 U 之间的关系为

$$\lambda = 1.225/\sqrt{U} \quad (2-4)$$

根据这样的关系,经100 V电压加速后电子的波长为0.112 5 nm,它比可见光的波长小3个数量级,与晶体中原子间距处于同一数量级。所以,它适合于进行晶体衍射分析。

如果不考虑相对论效应,电子显微镜中由阴极灯丝发射出来的电子经过加速后的波长由式(2-4)计算所得结果列于表2-2中(见未修正栏)。为了考察进行相对论修正的必要性,在表中同时给出了电子的运动速率。

从电子速率的数值看,对于透射电子显微镜中加速后的电子考虑相对论效应是必需的。

表 2-2 电子显微镜中常用加速电压下电子的速率及波长

加速电压/kV		20	100	200	1 000
未修正	速率/($\times 10^8$ m/s)	0.838	1.87	2.65	5.93
	波长/nm	0.008 68	0.003 88	0.002 74	0.001 23
修正后	速率/($\times 10^8$ m/s)	0.814	1.64	2.10	2.82
	波长/nm	0.008 60	0.003 71	0.002 51	0.000 873

利用相对论中动量与能量之间的关系式

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$$

又已知电场加速后电子的能量为

$$E = m_0 c^2 + eU$$

可以得到经过相对论修正的电子动量及波长分别为

$$p^2 = 2m_0 eU + e^2 U^2 / c^2$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{2m_0 c^2 eU + e^2 U^2}} \quad (2-5)$$

将真空中的光速 $c = 2.998 \times 10^8$ m/s、 m_0 、 h 、 e 等常数以及各个电子加速电压 U 代入上式中,得到经过相对论修正后的电子波长,见上表“修正后”一栏中的数据。表中给出了相对论修正后的电子速率,其求解过程用到的基本关系还包括相对论中的质能关系 $E = mc^2$ 及动量关系式 $p = mv$,其中 m 为电子的相对论质量。

比较表 2-2 中给出的计算结果发现:

(1) 对于 1 000 kV 加速的电子(超高压透射电子显微镜中),不进行相对论修正得到的电子运动速率超过了真空中的光速,违反了物理学基本原理;而电子的波长不进行相对论修正所得结果与正确结果相差高达 41%。因此,必须要进行相对论修正。

(2) 对于 200 kV 加速的电子,修正与未修正两种情况下,电子的速率相差 26%,而电子的波长相差 9%,因此也存在进行相对论修正的必要性。

(3) 对于 100 kV 加速的电子,修正与未修正两种情况下,电子的速率相差 14%,而电子的波长相差约 4%。

从速率和波长的相对误差看,对于是否一定要进行相对论的修正,结论并不统一;电子速率需要进行修正,但就电子波长而言,可以接受不修正的结果。这是因为在电子衍射中,考虑其他因素的影响最终计算衍射数据时,一般认为其相对误差在 5% 以上;对于 20 kV 加速的电子,从计算过程的简洁性出发,无需进行相对论修正。

+++++

2.1.2 孤立原子中的电子态

从以前的化学、原子物理学等课程中已经了解到关于孤立原子中电子态的一些知识。下面首先进行简单的归纳总结。

原子中的核外电子,其状态由 4 个量子数描述:主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 。一个电子的状态就由这 4 个量子数组 $(n l m m_s)$ 决定。这 4 个量子数的取值限制及相互关系为: $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$; $m_s = 1/2, -1/2$ 。其中,以主量子数 n 定义主电子层数,而依据不同的 l 值定义不同的亚电子层。按照光谱学的习惯,将 $l = 0, 1, 2, 3$ 的状态分别记做 s、p、d、f 状态。 m_s 等于 $1/2$ 和 $-1/2$ 的状态分别称

为正自旋和负自旋。

一个由量子数组 $(n \ l \ m \ m_s)$ 决定的状态最多只能被一个电子占据,或者说只能容纳一个电子。如果第二个电子也同样处于该状态,就违反了泡利(Pauli)不相容原理。

按照 4 个量子数之间的上述关系,某个主电子层内电子态的数量,即对应于某一个主量子数 n 的所有电子态个数为 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1+3+5+\cdots+(2n-1)] = 2n^2$ 。

原子中的核外电子只允许处于由这 4 个量子数限定的状态上。不过,这样的允许状态的数量有无限多个,而一个原子中核外电子的数量是有限的,并且迄今为止这个数量达不到 110。这些电子在不违反泡利不相容原理的前提下,遵循能量最低原理去占据其允许状态(或者说分布在其允许状态上)。在这种电子状态下,由各电子所处状态能量之和得到的原子总能量最低,称此原子为基态原子。如果原子中某个电子因某种原因排在了能量较高的某个状态上,而将能量较低的状态空了出来(即该状态上没有电子),该原子的能量显然高于其基态能量,称其为激发态原子。

原子核外电子的能量不能连续变化,而只允许取某些特定值,电子的能量是量子化的。从能量角度看,电子只能处于某些特定能量的能级上。

在氢原子中,电子的能级能量仅与主量子数 n 有关,具体关系为

$$E_n = -\frac{m_0}{2\hbar^2} \cdot \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (2-6a)$$

式中, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, 为真空介电常数; $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} = 0.0529 \text{ nm}$, 为氢原子的第一玻尔(Bohr)轨道半径; m_0 为电子的静止质量。在氢原子中,同一个主电子层中各种状态的电子具有相同的能量。将这种具有相同能量的不同电子态称为简并态。氢原子中各能级的简并态数量为 $2n^2$ 。这种电子能级的能量仅由主量子数决定的情况还出现在核外仅有一个电子的所谓类氢离子中。考虑到原子核中正电荷数量 Z 的差别,电子能级的能量表达式为

$$E_n = -\frac{m_0}{2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \times Z^2 \text{ eV} \quad (2-6b)$$

在多电子的原子中,核外电子的能量还与其他量子数有关。例如,观察元素周期表中元素的排列顺序对应于下面的电子能级能量由低到高的顺序:

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$$

该顺序明确表达了角动量量子数 l 对于能量的影响。值得注意的是,由于量子数 l 的影响,使得处于第三主电子层的 3d 电子能量比第四主电子层 4s 电子还高。类似的情况也出现在 4d 与 5s 态、6s 与 4f 及 5d 态、7s 与 5f 及 6d 态之间的比较中。这里,都出现了不同于氢原子或者类氢离子的情况,其原因是多电子原子核外电子之间相互作用的结果。

在多电子原子中,电子状态的能量还与该状态的磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 有关,集中反映在亚电子层中电子对于允许状态进行占据的情况。通过对原子光谱的研究,洪特(Hund)得到了基态原子中电子在其允许状态上排列的规律性。在一个未填满的亚电子层中,所有电子自旋都尽量取相同的正自旋态,即 $m_s = 1/2$;在此前提下,电子优先占据磁量子数大的状态。表 2-3 中以数字给出了一个亚电子层中各电子状态被电子占据的优先顺序情况。

表 2-3 基态原子中各亚电子层中电子状态被电子占据的优先顺序情况

状态	s 轨道	f 轨道						
m	0	3	2	1	0	-1	-2	-3
$m_s = 1/2$	1	1	2	3	4	5	6	7
$m_s = -1/2$	2	8	9	10	11	12	13	14
状态	p 轨道			d 轨道				
m	1	0	-1	2	1	0	-1	-2
$m_s = 1/2$	1	2	3	1	2	3	4	5
$m_s = -1/2$	4	5	6	6	7	8	9	10

2.1.3 量子力学基本原理

前面基于 4 个量子数组 ($n l m m_s$), 对单个原子亦即孤立原子中电子状态的情况进行了较全面的概括与总结。前面提到, 4 个量子数中的主量子数 n 单独或者与其他量子数一起决定处于该状态电子的能量。它是否还具有其他意义? 其他量子数的物理意义又是什么? 为什么要采用这样的 4 个量子数来描述原子中核外电子的运动状态? 这些问题是本节将要回答的问题。

20 世纪 20 年代中期, 继德布罗意提出微观粒子的波动性假说后, 薛定谔 (E. Schrödinger) 建立了波动力学, 结合海森堡 (W. K. Heisenberg) 提出的矩阵力学等理论, 使量子力学理论系统地建立起来。量子力学解决了经典物理学在微观粒子运动方面遇到的种种困难, 成为迄今分析、研究微观粒子运动的理论基础。因此, 有关原子核外电子的运动规律一方面是 20 世纪初大量实验研究的结果, 另一方面, 这些规律可以从量子力学理论分析中完整地求解出来。

量子力学指出: 微观粒子的状态完全由波函数 $\Psi(r, t)$ 描述。波函数作为描述微观粒子运动状态的基本工具充分反映了微观粒子的波动特性。这种波是物质波, 波函数 $\Psi(r, t)$ 一般用复函数表示, 其模的平方为微观粒子出现的几率密度, 即在 t 时刻粒子出现在空间位置 r 处的几率密度为 $P(r, t) = \Psi^*(r, t) \Psi(r, t)$, 式中 $\Psi^*(r, t)$ 是波函数 $\Psi(r, t)$ 的共轭函数。受波函数物理意义的约束, 能够用于描述微观粒子状态的波函数不能是任意函数, 它一定要满足下面 4 个条件:

(1) 单值条件, 因为波函数只能是空间位置的单值函数。

(2) 有界条件, 因为波函数在任何空间位置上都是有界的, 不能为无限大。

(3) 连续条件, 因为波函数随着空间位置的变化只能连续改变。

(4) 一阶导函数连续条件, 原因是波函数需要满足一个其二阶导数的方程, 因此必须存在二阶导数, 所以一阶导函数必须连续。

在量子力学中, 将微观粒子与其他物体的相互作用用势场来表达, 即要用粒子势能随其空间位置 r 及时间 t 变化的势能函数 $V(r, t)$ 表达。处于势场中的微观粒子, 其波函数满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2-7)$$

式中, \hat{H} 为体系的哈密顿 (Hamilton) 算符,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (2-8)$$

式中,拉普拉斯(Laplace)算子

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

m 为粒子的质量。式(2-7)左侧反映的是微观体系的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 随时间的变化,右侧是波函数经过与体系动能和势能之和对应的哈密顿算符运算后的新函数。通过求解该方程,得到处于势场 $V(\mathbf{r}, t)$ 中的微观粒子波函数。注意,该波动方程仅适用于非相对论情况下。

如果体系的势场不随时间变化,即 \hat{H} 中不显含时间,称此体系处于定态。令 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$,代入式(2-7)中得

$$i\hbar\psi(\mathbf{r}) \frac{df(t)}{dt} = f(t)\hat{H}\psi(\mathbf{r})$$

进行分离变量处理得

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{\hat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = E$$

式中, E 为具有能量量纲的常数。对上式再进行变形可以将式(2-7)中的薛定谔方程简化为两个常微分方程

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t)$$

及

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2-9)$$

其中,式(2-9)为定态薛定谔方程。这里, E 是微观粒子的能量允许取值,而求解定态薛定谔方程获得的波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 称做定态波函数,它表达了微观粒子在几何空间中的状态。由于可以解得 $f(t) = C\exp(-iEt/\hbar)$,式中 C 为积分常数。对波函数进行归一化后,微观粒子定态波函数的完整表达式为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar) \quad (2-10)$$

作为一个完整的理论体系,量子力学同样也对微观粒子能量之外的其他力学量情况进行了解答。下面简要叙述该理论解答问题的方式。

第一,将微观粒子的力学量按照一定规则转化为算符。这样的算符为线性厄密算符。转化为算符的基本规则是:取微观粒子在几何空间的位置矢量 \mathbf{r} 与其动量 \mathbf{p} 作为两个基本力学量。引入它们各自的算符表达

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} = ix + jy + kz \quad (2-11)$$

和

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2-12)$$

式中, i 为虚数单位; i, j, k 为几何空间中笛卡儿坐标系 3 个轴上的单位矢量。式(2-11)及式(2-12)给出了两个基本力学量的算符在笛卡儿坐标系中的具体表达形式。由此,将经典物理学中力学量与这两个基本力学量之间的函数关系 $F = F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 移植过来,得力学量算符 \hat{F} 为

$$\hat{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = F(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) \quad (2-13)$$

+++++
例题 2-2 试给出一个微观粒子轨道角动量及其分量的算符。

解 轨道角动量 L 与经典物理学中的动量矩相对应,而后者与物体位置矢量 r 及其动量 p 之间的关系为 $L = r \times p$,故轨道角动量的算符 \hat{L} (在笛卡儿坐标系中)为

$$\begin{aligned}\hat{L} &= \hat{r} \times \hat{p} = r \times (-i\hbar \nabla) = (-i\hbar) \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \\ &= -i\hbar \left[i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + j \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + k \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right]\end{aligned}$$

仿照力学量矢量的分量表达方式,可以将算符分解,在笛卡儿坐标系中为

$$\hat{L} = i\hat{L}_x + j\hat{L}_y + k\hat{L}_z$$

其 z 分量算符为

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

+++++
 按照式(2-13)所示规则,不难得出一个微观粒子动能 E_k 与势能总和的算符(称哈密顿算符)为式(2-8)所给出的

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V}(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t)$$

第二,求解力学量算符的本征值问题。量子力学将力学量转化为算符后,建立算符的本征方程,对其求解得到力学量算符的本征值与本征波函数(简称力学量的本征值与本征波函数),这样的过程称做求解力学量算符的本征值问题。一般情况下,一个力学量的本征值有多个,与每个本征值相对应有一个或多个本征波函数。所有本征值的集合构成该力学量的本征值谱;而本征波函数的集合称为本征波函数系。

力学量算符 \hat{F} (或力学量 F) 的本征方程指的是按照如下方式构成的方程

$$\hat{F}\Psi = q\Psi \quad (2-14)$$

式中, q 为常数; Ψ 为微观粒子在力学量取值为 q 时的波函数。

通过求解本征方程(2-14),可以获得本征值及其相关的本征波函数。其中,本征波函数是方程的解函数,它与 q 值有关,又必须满足波函数的标准条件。注意:只有既能使本征方程成立,又使波函数满足标准条件的常数 q 才是本征值。

+++++
例题 2-3 求解轨道角动量 L 的分量 L_z 的本征值问题。

解 用球坐标参数表达轨道角动量 L 的分量 L_z 的算符,可将 \hat{L}_z 简化为一元算符

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{d}{d\phi}$$

式中, ϕ 表示微观粒子空间位置的经度。因此,在球坐标系中解决该问题其本征方程为

$$\hat{L}_z\Phi = -i\hbar \frac{d}{d\phi}\Phi = q\Phi$$

微分方程的纯数学解

$$\Phi(\phi) = C \exp(iq\phi/\hbar)$$

式中, C 是积分常数。令解函数满足波函数的标准条件(此处为单值性), 即

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

也就是

$$C \exp(iq\phi/\hbar) = C \exp(iq\phi/\hbar) \exp(i2\pi q/\hbar)$$

所以

$$\exp(i2\pi q/\hbar) = 1$$

应用欧拉(Euler)公式 $\exp(i\phi) = \cos\phi + i\sin\phi$ 可得 $q = m\hbar$

于是, 得到角动量分量 L_z 的本征值

$$q_m = m\hbar$$

及本征波函数

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

式中, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

+++++

第三, 量子力学指出: 力学量算符 \hat{F} 的本征值就是微观粒子该力学量 F 的可能取值, 或者说其允许取值, 与之对应的本征波函数是微观粒子的一种特殊状态——力学量 F 的本征态。如果微观粒子处于力学量算符 \hat{F} 的本征态下, 其力学量 F 的数值就是对应的那个本征值。

+++++

例题 2-4 对轨道角动量分量 L_z 本征值问题的求解结果进行解释。

解 例题 2-3 中给出微观粒子的 L_z 本征值为 $q_m = m\hbar$, 其中 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 。这就是说微观粒子的 L_z 的允许取值只能是普朗克常量的整数倍, 而不可能是本征值谱以外的数值。也就是说, 不会观察到一个微观粒子的 L_z 为 $1.5\hbar$ 。微观粒子 L_z 的本征值是一系列不连续变化的孤立值, 呈离散性, 其本征值谱是一个分立谱, 即微观粒子的 L_z 是量子化的。另外, 微观粒子 L_z 的本征值与本征态之间一一对应。例如, 如果微观粒子的运动状态是 $\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$, 那么该粒子轨道角动量 L 在 z 方向上的分量 $L_z = 2\hbar$ 。

+++++

一般而言, 微观粒子力学量的本征值可能是离散的(构成分立谱), 也可能是连续变化(构成连续谱)的。

需要指出: 力学量的算符都是厄密算符, 而厄密算符的本征值均为实数, 本征波函数具备正交归一性, 且本征波函数系为完备系。这样, 所有力学量算符的本征值都是实数, 从而满足作为力学量可能取值的基本条件。本征波函数的正交归一性非常便于将本征波函数系作为函数空间的基函数, 而将一般波函数在此函数空间中进行展开。本征波函数系的完备性保证可以将任意波函数用本征波函数系作为基函数进行展开。

第四, 描述微观粒子状态的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 满足叠加原理。该原理指的是: 如果两个状态 ψ_1 与 ψ_2 都是微观粒子的可能状态, 那么, 对其进行任意线性组合得到的波函数也一定是微观粒子的允许状态。以下借助于微观粒子轨道角动量 z 分量的本征波函数说明该原理。

+++++

例题 2-5 举例说明微观粒子 L_z 本征态的叠加。

解 取微观粒子 L_z 的两个不同本征态 $\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$ 与 $\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$ 为例, 其对应的本征值分别

为 $L_{z1} = 2\hbar$ 与 $L_{z2} = -\hbar$ 。线性叠加后得到的波函数为

$$\Phi(\phi) = C_1 \Phi_{21} + C_2 \Phi_{2-1} = C_1 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} + C_2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$$

式中, C_1 与 C_2 为任意复常数。量子力学的态叠加原理指出: 这样的波函数 $\Phi(\phi)$ 一定是微观粒子的允许状态。

+++++

第五, 关于微观粒子在某个已知状态 Ψ (已经归一化的波函数) 下力学量 F 的取值, 量子力学理论给出如下说明: 将已知状态 Ψ 用力学量 F 的本征波函数系 $\{\psi_n\}$ 展开, 即

$$\Psi = \sum_n C_n \psi_n \quad (2-15a)$$

力学量 F 取得与本征态 ψ_m 相对应的本征值 q_m 的几率 P 是

$$P(F = q_m) = |C_m|^2 \quad (2-16a)$$

式中, 展开系数 C_m 的计算公式为

$$C_m = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \Psi d\tau \quad (2-17a)$$

式中, ψ_m^* 是 ψ_m 的共轭波函数, $d\tau$ 代表几何空间的体元, 以积分限为无穷大表示积分域为全空间。

上述处理结果适用于分立的本征值谱 $\{q_n\}$ 。若力学量的本征值谱 $\{q\}$ 为连续谱, 相应的本征波函数系为 $\{\psi_q\}$, 已知状态 Ψ 用本征波函数系 $\{\psi_q\}$ 的展开式为

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} C_q \psi_q dq \quad (2-15b)$$

力学量 F 取值的几率 P 是

$$P(F = q \sim q + \Delta q) = |C_q|^2 \Delta q \quad (2-16b)$$

其中

$$C_q = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_q^* \Psi d\tau \quad (2-17b)$$

这里, 可以想象: 处于某个已知状态 Ψ 下的微观粒子, 经过式(2-17a)与式(2-17b)的运算展开成力学量 F 本征波函数的线性叠加式(2-15a)及式(2-15b), 所反映的图像是微观粒子在力学量 F 的各本征态之间跃迁; 而处在各本征态上的几率, 则由相应的展开式(2-15a)及式(2-15b)中该本征波函数前面的系数给出, 具体讲就是该系数的模的平方。

这样, 得出如下结论: 对处于一般状态的微观粒子的某个力学量 F 进行观测时, 每次观测到的数值必定是其本征值谱中的某个值, 但多次观测结果不一定是确定不变的值。这些观测数值呈现统计规律性, 即各观测值出现的几率是确定的。进行统计分析可以得出平均值。

+++++

例题 2-6 试证明处于状态 Ψ 下, 微观粒子某力学量 F 的平均值 $\langle F \rangle$ 可以表达为 $\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* F \Psi d\tau$ 。

解 假设微观粒子力学量 F 的本征值为 q_1, q_2, q_3, \dots , 与之相对应的本征波函数为 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 。由于本征波函数系为完备系, 微观粒子所处的任意状态都可以用本征波函数系进行线性展开, 因此有

$$\Psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3 + \dots = \sum_n C_n \psi_n$$

式中, C_1, C_2, C_3 等为展开系数, 它们都是常数, 因此有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n (C_n \psi_n)^* \hat{F} \sum_m (C_m \psi_m) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n (C_n \psi_n)^* \sum_m (C_m q_m \psi_m) d\tau$$

利用本征波函数的正交归一性,即将 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & n=m \\ 0 & n \neq m \end{cases}$ 代入上式运算得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau = \sum_n (C_n^* C_n q_n) = \sum_n [P(F = q_n) q_n] = \langle F \rangle$$

+++++

关于微观粒子的运动状态,量子力学给出的结论具有统计性质,回答的是其可能取值及取值几率。这一点与经典物理学有着本质差别。后者强调的是运动物体各力学量在任何时刻的具体确定值。

量子力学理论体系中,微观粒子体系的状态波函数由薛定谔方程求解获得。实际中,经常要求解式(2-9)给出的定态薛定谔方程,它只是各种力学量算符的本征方程之一,也就是微观粒子的能量本征方程,求解结果是能量的允许取值及相应的本征态。根据任何体系总是保持能量最低这个自然界中的基本原理,在确定微观粒子体系的状态时,能量所扮演的角色不同于其他力学量,因此定态薛定谔方程处于特殊位置,是后面分析固体材料中电子运动状态时经常要解决的问题。

2.1.4 微观粒子的角动量

下面,对于微观粒子的角动量问题进行比较详细的讨论,并借此再熟悉上面关于量子力学一些基本原理的应用。

首先,通过例题2-7介绍微观粒子轨道角动量问题的理论求解。

+++++

例题2-7 求解微观粒子轨道角动量的本征值问题。

解 轨道角动量是一个矢量,为了简化问题只考虑其大小,为此处理轨道角动量的平方这个力学量。将例题2-2中给出的轨道角动量算符进行点乘,得到算符 \hat{L}^2 在笛卡儿坐标系中的表达式为

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right]$$

将其转化到球坐标系下能够降为两个自变量的二元问题,具体形式为

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$$

式中, θ 为纬度角。由此,轨道角动量平方的本征方程为

$$\hat{L}^2 f(\theta, \phi) = L^2 f(\theta, \phi)$$

式中, $f(\theta, \phi)$ 代表本征波函数,而直接用 L^2 表示本征值。通过分离变量处理,将二元偏微分方程转换为一元常微分方程。即令 $f(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ 并代入本征方程,处理得到下面的联立方程组

$$\left. \begin{aligned} \text{(a)} \quad & \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \\ \text{(b)} \quad & \frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(q - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0 \end{aligned} \right\}$$

式中, m 是引入的常数; $L^2 = q\hbar^2$ 。方程(a)的求解结果为

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

对方程(b)作 $x = \cos\theta$, $\Theta(\theta) = f(x)$ 变换,得

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{df}{dx} \right] + \left(q - \frac{m^2}{1-x^2} \right) f = 0$$

其中, $0 \leq \theta \leq \pi$, 故 $-1 \leq x \leq 1$ 。

这是缔合的勒让德(Legendre)方程,其解为 m 阶 l 次勒让德函数 $P_l^m(x)$, 即 $f(x) = P_l^m(x)$ 。利用 l 次勒让德多项式的罗巨格(Rodrigues)微分表达式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

可以将 $P_l^m(x)$ 另表达为微分表达式(当 $m \geq 0$ 时)

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

而对于 m 为正、负值时都成立的方程(b)的解为

$$\Theta_{lm}(\theta) = P_l^m(\cos\theta) = (1-\cos^2\theta)^{\frac{m}{2}} \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\cos^2\theta - 1)^l$$

这里 $q = l(l+1)$, $l=0,1,2,\dots$ 。只有这样,波函数在两个极轴方向上(即 θ 为 0 和 π 的两个方向上)才满足有界的要求。另外,注意到 m 阶 l 次勒让德函数 $\Theta_{lm}(\theta) = P_l^m(x)$ 中进行微分的多项式最高幂为 $2l$ 次,而对此多项式进行求导次数为 $l+m$,为了保证波函数有物理意义,必有 $|m| \leq l$ 。

综合上面(a)和(b)联立方程的求解结果,得到 \hat{L}^2 的本征值为

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

相应的本征波函数为

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Phi_m(\phi) \Theta_{lm}(\theta)$$

通常称这个函数为球谐函数,其归一化形式为

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta)$$

式中,归一化常数 $N_{lm} = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}}$ 。

+++++

依据量子力学原理,由微观粒子轨道角动量本征值问题的上述求解结果得出:微观粒子的轨道角动量是量子化的,其允许值只能是

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (2-18)$$

或者 $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$; 而角动量的 z 分量同样是量子化的,其允许值为

$$L_z = m\hbar \quad (2-19)$$

而表达这两种量子化特征的角量子数 l 与磁量子数 m 的取值要求及它们之间的关系(见 2.1.3 节)已为大家所熟知。

一般称空间运动所具有的角动量为轨道角动量。根据角量子数 l 与磁量子数 m 之间的关系以及由式(2-18)和式(2-19)表达的物理意义,可以得出微观粒子轨道角动量 L 与 z 轴之间的夹角 θ 满足

$$\cos\theta = \frac{L_z}{|L|} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (2-20)$$

也就是说,轨道角动量的空间取向也是量子化的。有时,将轨道角动量作为经典矢量来直观表达这种空间取向特征。读者可尝试自己针对 p、d、f 电子画出这样的矢量图。请读者注意:按照量

子力学理论,电子轨道角动量的分量 L_z 不会与另外两个分量有共同的本征态。因而在 L_z 的本征态中,另外两个分量 L_x, L_y 的数值都是不确定的。因此,轨道角动量只能与 z 轴之间有确定的纬度角 θ ,但不能同时给定如经度角类的其他夹角。

+++++

例题 2-8 下面是 d 电子状态的两种本征态

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{2i\phi}; \quad Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{-2i\phi}$$

试问, $d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos(2\phi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cdot \frac{x^2-y^2}{r^2}$ 状态中电子轨道角动量及其 z 分量取值情况如何?

解 问题要求读者给出 $d_{x^2-y^2}$ 状态下 L^2 和 L_z 的可能取值、各自出现的几率及平均值。由于有下面的关系

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{2,2} + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{2,-2}$$

因此立即可以得出电子的 L^2 和 L_z 取值情况如下:

L^2 的允许取值为 $Y_{2,2}$ 和 $Y_{2,-2}$ 这两种本征态下的本征值,均为 $6\hbar^2$;两种本征态的本征值出现的几率等于上式中系数的模之平方,即各为 0.5,因此 L^2 的平均值为 $6\hbar^2$ 。类似地, L_z 的允许取值为 $2\hbar$ 和 $-2\hbar$,取这两个值的几率各为 0.5,而 L_z 的平均值为 0。

+++++

1922 年,通过对基态氢原子在具有梯度的不均匀磁场中的运动特征分析 (Stern-Gerlach 实验),实验证实了电子进行自旋运动。电子的自旋运动也具有相应的角动量。1925 年,乌伦贝克尔 (G. E. Uhlenbeck) 和高特施密特 (S. A. Goudsmit) 给出了电子自旋运动的角动量特征。其中,自旋角动量 S 的大小为

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (2-21)$$

式中, s 为一个电子的自旋量子数,为 $1/2$ 。作为一个矢量性物理量,与其空间取向有关的自旋角动量 z 分量的特征为

$$S_z = m_s \hbar \quad (2-22a)$$

式中, m_s 的允许值有两个,分别为 $1/2$ 和 $-1/2$ 。故此式也可以表达为

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (2-22b)$$

这里,比较式 (2-18) 与式 (2-21) 及式 (2-19) 与式 (2-22a) 看到:电子的自旋角动量及其 z 分量与电子的轨道角动量遵循相同的规则,只是电子自旋运动的量子数 s 只有 $1/2$ 一个允许值。实际上,式 (2-18) 及式 (2-19) 表达了微观粒子角动量的一般特征规则。

+++++

例题 2-9 将电子自旋运动的本征波函数记做 σ_{m_s} , 试给出其自旋角动量的本征方程。

解 全面反映电子的自旋角动量特征需要同时给出自旋角动量的大小 (可以用 S^2 表述) 和其方向 (用其分量 S_z 表达)。根据力学量本征方程的定义,并结合电子自旋量子数的特征,有下述本征方程

$$\hat{S}^2 \sigma_{m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \sigma_{m_s}; \quad \hat{S}_z \sigma_{m_s} = m_s \hbar \sigma_{m_s}$$

右侧的方程对于正自旋 ($m_s = 1/2$) 与负自旋 ($m_s = -1/2$) 电子又分别具体化为

$$\hat{S}_z \sigma_{1/2} = \frac{1}{2} \hbar \sigma_{1/2} \quad \text{和} \quad \hat{S}_z \sigma_{-1/2} = -\frac{1}{2} \hbar \sigma_{-1/2}$$

在各种文献中还可以看到自旋波函数的以下各种表达形式:

正自旋电子 $\sigma_{+1/2}$ 、 α 或 \uparrow ; 负自旋电子 $\sigma_{-1/2}$ 、 β 或 \downarrow

+++++

一个原子中所有电子角动量合成问题是讨论材料磁性时必须处理的。有时,也将原子中电子角动量的合成结果称做原子角动量。合成角动量的计算方法是:将原子中所有电子角动量 z 分量的量子数进行加和,得到该原子的角动量量子数。也就是说,原子中填充了 n 个电子,而各个电子的磁量子数和自旋量子数分别为 m_l 和 m_s ,那么,该原子的轨道角动量量子数 $L = \sum_{i=1}^n m_{li}$,自旋角动量量子数 $S = \sum_{i=1}^n m_{si}$ 。遵循与单个电子角动量相同的规则,如式(2-18)和式(2-19)所示,由各角动量量子数可以获得原子各角动量与其 z 分量等特征。只是注意要用原子的轨道角动量量子数 L 、自旋角动量量子数 S 分别替换一个电子的角量子数 l 。另外,原子的轨道角动量与自旋角动量还合成为总的角动量,因此还具有一个总角动量量子数,记做 J 。原子的总角动量 J 及其 z 分量 J_z 的可能取值同样遵循式(2-18)和式(2-19)给出的规律。

+++++

例题 2-10 试计算填充了 6 个电子的 3p 亚电子层的轨道角动量与自旋角动量。

解 (1) 首先讨论轨道角动量。3p 亚电子层上电子的轨道运动量子数为 $n=3; l=1; m=-1, 0, 1$ 。该亚电子层上全满时,其中 6 个电子的角量子数分别是 $m=-1, 0, 1$ 的状态上各有两个电子,故此该亚电子层的轨道角动量量子数 L 为

$$L = \sum_{i=1}^6 m_{li} = 2 \times 1 + 2 \times 0 + 2 \times (-1) = 0$$

所以,填满电子的 3p 亚电子层的轨道角动量量子数为 0,因此其轨道角动量为 0,其 z 分量也只有 0 这一种可能取值。

(2) 亚电子层的自旋角动量 全满的 3p 亚电子层中,3 个电子处于正自旋状态($m_s=1/2$),另 3 个电子处于负自旋状态($m_s=-1/2$)。因此,该亚电子层的自旋角动量量子数 S 为

$$S = \sum_{i=1}^6 m_{si} = 3 \times 1/2 + 3 \times (-1/2) = 0$$

所以,填满了电子的 3p 亚电子层的自旋角动量量子数为 0。因此,该亚电子层的自旋角动量为 0,其 z 分量也只有 0 这一种可能取值。

该例子说明:一个全满亚电子层中所有电子的轨道角动量及自旋角动量合成的角动量都为零。因此,对原子中所有电子的角动量进行合成时,只需要将未填满亚电子层中的电子角动量合成即可。

+++++

一个未填满亚电子层中电子的排布方式显然会影响该亚电子层的角动量。洪特法则关于基态原子亚电子层中电子角动量合成的表述为:

(1) 原子中的电子首先尽量占据自旋相同的状态,使原子具有最大的自旋角动量。

(2) 原子中电子的排布使其轨道角动量取最大值。

(3) 在亚电子层未达半满时,自旋角动量与轨道角动量方向相反,总的角动量量子数 $J = |L - S|$;当亚电子层中电子填充达到或超过半满时,自旋角动量与轨道角动量方向相同,总的角动量量子数 $J = L + S$ 。

注意:洪特法则以不违反泡利不相容原理为前提条件,而第二条又以第一条为前提。

+++++

例题 2-11 请计算填充了 4 个电子的 3p 亚电子层处于最低能态下的角动量。

解 按照洪特法则,最低能态下这 4 个电子的排布为:

(1) 正自旋状态($m_s = 1/2$)上有 3 个电子,它们的磁量子数分别为 $m = 1, 0, -1$ 。

(2) 负自旋状态($m_s = -1/2$)上有 1 个电子,它的磁量子数为 $m = 1$ 。

所以,亚电子层的轨道角动量量子数 $L = 1$,自旋量子数 $S = 1$ 。由于亚电子层中的电子填充已经超过半满,故总的角动量量子数 $J = L + S = 2$ 。因此,该亚电子层的角动量特征如下:

(1) 轨道角动量大小为 $|L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$;轨道角动量 L 的分量 $L_z = m_L\hbar$,它的可能值是 $-\hbar, 0$ 和 \hbar ,分别对应于磁量子数 $m_L = -1, 0, 1$ 。

(2) 自旋角动量大小为 $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$,自旋角动量 S 的分量 $S_z = m_s\hbar$,它的可能值是 $-\hbar, 0$ 和 \hbar ,相应的磁量子数 m_s 分别为 $-1, 0, 1$ 。

(3) 总的角动量大小为 $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$,总角动量 J 的分量 $J_z = m_J\hbar$,它的可能值是 $-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar$ 和 $2\hbar$,分别对应于磁量子数 $m_J = -2, -1, 0, 1, 2$ 。

+++++

2.1.5 多粒子体系及交换能

如果一个微观粒子体系中包含多个全同的粒子,描述该体系运动状态的波函数具有特殊要求。全同性原理指出:全同粒子体系中,交换其中任意一对粒子都不改变体系的状态。全同性原理是量子力学的又一个基本原理。该原理在波函数中的具体表现为:对于光子、声子等玻色(Bose)粒子,波函数满足交换对称性,记做 Ψ^S ;而电子、质子、中子等费米(Fermi)粒子,波函数满足交换反对称性,记做 Ψ^A 。对于多个全同粒子的体系来说,交换第 i 个与第 j 个粒子,就是

$$\hat{P}_{ij}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N, t)$$

将这种粒子交换也作为算符处理,对于玻色粒子和费米粒子,交换算符的本征值分别为 1 和 -1。泡利不相容原理是费米粒子体系交换反对称性更为具体的表现。

这种全同粒子的交换对称性与量子力学理论体系解答微观粒子运动状态问题的整体思路是相协调的。与经典力学不同的是:量子力学描述微观粒子运动时不能够跟踪其运动轨迹。在这种情况下,含有两个相同粒子(比如两个电子)的体系,不论其中哪个电子出现在某个状态上,体系的状态都是相同的。也就是说,用量子理论处理问题时,对于相同粒子不加区分,所区别的是微观粒子所处的状态。读者对微观状态进行统计分析(比如计算体系熵)时要特别注意这一点。

另外,全同性原理对于波函数的交换对称性约束,引出了微观粒子能量中的交换能,而交换作用使得电子体系的能量与自旋相对取向相关。下面通过氢分子中的电子态介绍交换积分的概念。

+++++

例题 2-12 用分子轨道(LCAO)理论讨论氢分子中的电子状态及交换积分的概念。

解 氢分子的结构如图 2-1 所示。它包含两个间距为 R_{ab} 的氢原子核 a、b,以及核外的两个电子 e_1, e_2 。图中给出了与电子相关的各距离 r 。由一个电子分别与氢原子核 a 和 b 组成的氢原子的基态(1s 态)波函数分别是

$$\psi_a(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{ai}}{a_0}\right); \quad \psi_b(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{bi}}{a_0}\right)$$

式中, i 为 1 或 2,分别代表电子 1 和 2; a_0 为氢原子的第一玻尔轨道半径。

所谓分子轨道理论是将两个氢原子的原子轨道 (atomic orbit) 进行线性组合 (linear combination) 构成氢分子轨道, 即 $\Psi = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}$, 其中, $\Psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2)$, $\Psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1)$ 。

空间运动的交换对称波函数对应于 $C_I = C_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, 为

$$\Psi^s(1,2) = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]/\sqrt{2}$$

而空间运动的交换反对称波函数对应于 $C_I = -C_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, 为

$$\Psi^A(1,2) = [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]/\sqrt{2}$$

考察该体系的能量, 体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e_s^2\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{R_{ab}} - \frac{1}{r_{12}}\right)$$

式中, μ 为电子的质量; $e_s^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ 。

$$\text{令 } \hat{H}_I = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e_s^2\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}}\right); \hat{H}_{II} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e_s^2\left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}}\right)$$

显然

$$\hat{H}_I \Psi_I = 2E_H^0 \Psi_I; \hat{H}_{II} \Psi_{II} = 2E_H^0 \Psi_{II}$$

式中, E_H^0 为氢原子中电子的基态能量, 也就是 -13.6 eV 。

体系的基态总能量等于其平均能量, 故

$$E = \langle E \rangle = \frac{\iint \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau_1 d\tau_2}{\iint \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2}$$

分别代入上面的交换对称与交换反对称波函数 $\Psi = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}$, 计算整理得

$$\text{交换对称态下 } E_I = (H_{II} + H_{III})/(1+S)$$

$$\text{交换反对称态下 } E_{II} = (H_{II} - H_{III})/(1-S)$$

其中各能量项为 $H_{II} = \iint \Psi_I^* \hat{H} \Psi_I d\tau_1 d\tau_2$, $H_{III} = \iint \Psi_{II}^* \hat{H} \Psi_{II} d\tau_1 d\tau_2$, 这两者相等, 而

$$H_{III} = \iint \Psi_I^* \hat{H} \Psi_{II} d\tau_1 d\tau_2$$

另外, 波函数的重叠积分

$$S = \iint \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau_1 d\tau_2$$

将前面给出的 $\Psi^s(1,2)$ 与 $\Psi^A(1,2)$ 具体形式代入能量项表达式, 并进一步整理得

$$H_{II} = 2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}} + K; H_{III} = \left(2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}}\right)S + A$$

式中,

$$\text{库仑能 } K = e_s^2 \iint \psi_a^*(1)\psi_a(1)\psi_b^*(2)\psi_b(2)\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}}\right)d\tau_1 d\tau_2$$

$$\text{交换能积分 } A = e_s^2 \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\psi_a(2)\psi_b(1)\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}}\right)d\tau_1 d\tau_2$$

这里, K 表达式中的 $e\psi_a^*(1)\psi_a(1)d\tau_1$ 、 $e\psi_b^*(2)\psi_b(2)d\tau_2$ 为两个空间体元中的电荷量, 因此积分所表达的是经典意义上电荷之间的静电能, 故称做库仑势能。在 A 的表达式中, 当试图寻找具有类似物理意义的项时, 得到的却是 $e\psi_a^*(1)\psi_a(2)d\tau_1$ 与 $e\psi_b^*(2)\psi_b(1)d\tau_2$, 它们显然不具备经典意义上的库仑势能的含义。与上面 K 中的对应项相比发现, 这里存在着电子 1 与 2 的交换, 其他都相同, 因此, 将 A 称做交换能积分常数。这项能量有两个根源: 第

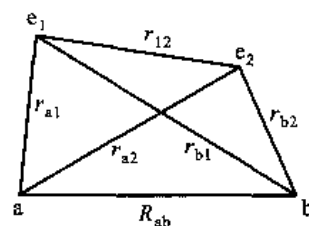


图 2-1 氢分子模型

一,本质上仍旧是电子之间的静电作用;第二,是量子理论中全同性原理引入交换对称性的结果,是量子效应。

有时将氢分子中电子体系在这两种交换对称性情况下的能量记做

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}} + \frac{K \pm A}{1 \pm S}$$

全同性原理要求电子体系的波函数为交换反对称,这是对氢分子中电子体系总体波函数而言的,其中包含空间运动与自旋运动。两个电子的体系其自旋运动所构成的交换对称性波函数[记做 $X^S(1,2)$]有3种可能方式:

(1) $\alpha(1)\alpha(2)$ 或 $\uparrow_1 \uparrow_2$

(2) $\beta(1)\beta(2)$ 或 $\downarrow_1 \downarrow_2$

(3) $[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$ 或 $(\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2)/\sqrt{2}$ 。

而交换反对称函数 $X^A(1,2)$ 为 $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$ 或 $(\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2)/\sqrt{2}$ 。

因此,上述 $\Psi^S(1,2)$ 所对应的总体状态为: $\Psi^S(1,2)X^A(1,2)$ 状态因两个电子自旋相反而记做 $\uparrow\downarrow$, 而另一个状态 $\Psi^A(1,2)X^S(1,2)$ 则根据自旋平行的特征记做 $\uparrow\uparrow$ 。

对于 K, A 的具体计算给出这两种状态下氢分子能量随原子间距 R_{ab} 的变化曲线如图 2-2 所示。其中,自旋反平行的状态 $\Psi^S(1,2)X^A(1,2)$ 具有能谷,为成键轨道 $\uparrow\downarrow$; 而自旋平行状态下体系能量随着两个原子间距的减小一直升高,为反键轨道 $\uparrow\uparrow$ 。该理论计算结果非常接近于实验结果。图 2-2 中还给出了库仑能 K 的结果,表明在键合能量中交换积分能量 A 占有很大的比重。

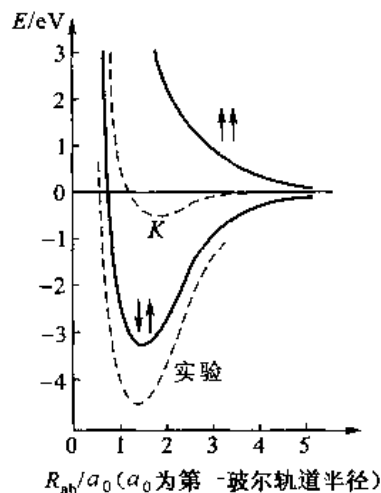


图 2-2 氢分子的能量曲线

+++++

海森堡进一步分析了氢分子中电子体系的能量。忽略重叠积分,氢分子的能量为

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}} + K \pm A \quad (2-23)$$

式中,交换能积分 A 前面的正、负号分别对应于电子自旋的两种不同相对取向状态。负号对应于自旋交换反对称态,该状态下电子体系的总自旋量子数 $S=0$, 因此自旋角动量 $S^2 = S(S+1)\hbar^2 = 0$; 正号对应于自旋交换对称态,此时电子体系的总自旋量子数 $S=1$, 自旋角动量 $S^2 = 2\hbar^2$ 。因此,将氢分子的能量与自旋角动量联系起来,可以变换其表达方式

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}} + K \pm A = 2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}} + K + A \left(1 - \frac{S^2}{\hbar^2}\right)$$

由于
$$S^2 = (S_1 + S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2 \approx \frac{3}{2}\hbar^2 + 2S_1 \cdot S_2$$

式中, S_1 与 S_2 为两个电子各自的自旋角动量,且 $|S| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ 。所以有

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + \frac{e_s^2}{R_{ab}} + K - \frac{A}{2} \left(1 + 4 \frac{S_1 \cdot S_2}{\hbar^2}\right)$$

定义交换作用能为

$$E_{ex} = -2AS_1 \cdot S_2 / \hbar^2 \quad (2-24)$$

于是

$$E_{\text{H}_2} = 2E_{\text{H}}^0 + \frac{e_s^2}{R_{\text{ab}}} + K - \frac{A}{2} + E_{\text{ex}} \quad (2-25)$$

该式明确指出了氢分子能量中包括了交换作用能,该能量与电子自旋的相对取向直接相关,这就是著名的海森堡交换作用模型。与电子自旋取向相关的这种交换作用能不只存在于氢分子中,而是普遍存在于所有电子体系中。

2.2 金属中电子态的量子自由电子理论

任何宏观尺度上的固体材料都包含着数量非常大的原子。这些原子中的电子按运动状态可以划分成两类。一类是内层电子,它们隶属于单个的原子,其空间轨道运动局限于某个特定原子核周围的小范围。这些电子的运动状态与孤立原子中的核外电子相似,因此,它们的运动状态可以使用上一节叙述的4个量子数进行描述。另一类电子就是外层电子。如果将固体材料视为大量孤立原子相互靠近并形成结合键的产物,那么在此过程中,这些外层电子的运动状态发生很大变化。这些外层电子的运动状态是下面讨论的重点。实际上,固体材料的许多性质在很多情况下都取决于这些外层电子的状态。

人类对于固体中电子的研究可以追溯到19世纪20年代,以欧姆对金属导电性的归纳(得到著名的欧姆定律)为标志。进入20世纪后,先后建立了3个代表性的有关固体材料中外层电子运动状态的理论,即经典自由电子理论、量子自由电子理论和能带理论。

经典自由电子理论是由特鲁德(P. Drude)与洛伦兹(L. A. Lorentz)在19世纪末建立的。该理论以金属中的自由电子作为研究对象,假设金属是由离子实(即原子核与核外的内层电子)和自由电子(又称价电子)构成,其中,自由电子在金属内部可以自由运动,完全公有化。在此结构假设基础上,利用经典物理学基础上的气体分子运动论,将自由电子视为理想气体,根据玻耳兹曼-麦克斯韦速率分布律,对其运动状态进行了理论分析。理论分析时,不考虑自由电子之间的相互作用,但认为自由电子运动中会与离子实碰撞。该理论的主要结果包括:比较成功地解释了金属导电性、导热性的规律性以及它们之间的相互关系,即魏德曼-弗兰茨(Wiedemann-Franz)定律

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L \quad (2-26)$$

式中, κ 、 σ 分别是金属的热导率与电导率; $L = 2.31 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$,是洛伦兹系数。

不过,依据经典自由电子理论,1 mol 金属原子中自由电子的热容 C_V^e 为 $1.5 Z_V R$ (Z_V 为金属的化合价数, R 为摩尔气体常数),它高出实验测量结果两个数量级。该理论所给出的金属导电性随温度变化的规律也与实际不符。出现这种问题的根本原因在于经典自由电子理论采用经典物理学理论对自由电子的运动状态进行分析。由于该理论存在根本缺陷,下面不再对其进行详细介绍。

20世纪30年代,索末菲(A. Sommerfeld)等学者应用刚建立起来的量子力学理论取代经典物理学,对金属中的自由电子重新进行理论分析,建立了量子自由电子理论。处理中仍借用了经典自由电子理论中的金属结构模型,研究对象则仍然局限于金属中的自由电子。该理论成功地解决了经典理论在金属导电性以及自由电子热容问题上遇到的困难,该理论的建立是固体材料

中电子运动状态理论研究的重要发展阶段。本节主要介绍量子自由电子理论以及依据该理论所得到的金属中自由电子状态的结论。

2.2.1 量子自由电子理论的要点

量子自由电子理论的要点可以简单概括为:以金属中自由电子为研究对象,将金属看做由离子实与自由电子构成,应用量子力学理论,得出自由电子运动状态的理论结果。所谓离子实是由原子核及内层电子组成的。相对于自由电子的运动而言,离子实被认为是静止不动的;所谓自由电子是来自各金属原子的价电子,它们在金属中完全公有化,不再隶属于任何一个原子。量子自由电子理论不对离子实中的内层电子状态进行处理。

金属中的自由电子体系是一个多粒子体系。根据量子力学的基本原理,自由电子的状态需要通过求解体系的薛定谔方程获得。方程中哈密顿算符表达式为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_N, t) \right]$$

式中, N 代表体系中所包含自由电子的数量; r_i 代表第 i 个自由电子在空间中的位置矢量。

这里的问题是:宏观尺度的金属中自由电子体系所包含的电子数量 N 极大,如 1 cm^3 金属中原子数量就达 10^{23} 个这样的数量级,而每个原子提供等同于其化合价数的自由电子。这样的薛定谔方程显然无法求解,当然也得不出金属中自由电子的状态。

这个问题的物理背景是:作为研究对象的某个自由电子,考虑它与金属其他组成粒子的交互作用时,认为它既与金属中的离子实存在交互作用,又与所有的其他自由电子有交互作用。因此,其势能项表达式中既包含作为研究对象的自由电子自身的空间位置,又包含其他所有自由电子的空间位置。实质上,这样的物理背景下求解得到的电子态是最普遍意义上的电子态,绝对不再局限于金属材料中的自由电子。尽管很希望有这样的理论结果,但实际上至今仍做不到。甚至没有学者去尝试以这种方式分析固体物质中的电子态。

为了克服求解薛定谔方程所遇到的困难,在 20 世纪 30 年代,针对金属材料的特点进行了理论简化,从而得出了具有划时代意义的理论结果——金属中自由电子的状态。

理论中提出了独立单电子假设:自由电子彼此独立运动,自由电子之间以及它们与离子实之间的静电作用等效于一个平均的恒定势场,即自由电子在金属内部的任何位置上都具有相同势能, $V_i(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_N)$ 为恒定值,为了计算方便,将这个势能数值取为零。

以此理论假设为基础,从体系中分离出单个电子(第 i 个电子)的薛定谔方程

$$\hat{H}_i \psi_i(r_i) = - \left[\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right] \psi_i(r_i) = E_i \psi_i(r_i)$$

求解该方程得到单个电子的能量本征态(即所谓的体系单电子态)。然后,按照费米-狄拉克分布律将体系中的电子排布到这些单电子态上,便得到体系中电子的状态。

2.2.2 量子自由电子理论

下面求解一个边长为 L 的正方体金属内部的自由电子态。为了描述电子的运动状态,建立一个笛卡儿坐标系,金属处于 $0 \leq x, y, z \leq L$ 的区域中。在量子自由电子理论的框架范围内,在金属内部,即 $0 \leq x, y, z \leq L$ 时,自由电子所遵循的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2-27)$$

式中, E 为电子的能量, 而且在这里只是其动能; m_0 为电子的静止质量。这里将自由电子全部束缚于金属内部, 不考虑其逸出。因此, 在金属外部空间中波函数恒为零(对应于自由电子处于金属外部空间时的势能为无穷大)。所以, 在完整描述自由电子在全空间中的状态的波函数中

$$\psi(x, y, z) = 0 \quad (x, y, z \leq 0, \text{ 或者 } x, y, z \geq L \text{ 时})$$

下面通过求解式(2-27)获得自由电子态。利用方程的特征, 通过分离变量将其转化为常微分方程。令

$$\psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z) \quad (2-28)$$

得

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(gh \frac{d^2 f}{dx^2} + hf \frac{d^2 g}{dy^2} + fg \frac{d^2 h}{dz^2} \right) = E fgh$$

整理得

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{1}{h} \frac{d^2 h}{dz^2} \right) = E$$

于是得到形式完全相同的 3 个独立 2 阶常微分方程

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2} f = 0; \quad \frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{2m_0 E_2}{\hbar^2} g = 0; \quad \frac{d^2 h}{dz^2} + \frac{2m_0 E_3}{\hbar^2} h = 0 \quad (2-29)$$

式中,

$$E_1 + E_2 + E_3 = E$$

这里对其中一个方程进行求解

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2} f(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq L)$$

其数学意义的行波解为

$$f(x) = A_1 e^{ik_x x}$$

式中, $k_x^2 = \frac{2m_0 E_1}{\hbar^2}$, 它就是自由电子沿着 x 轴方向的波矢; A_1 为积分常数。

用下面的周期性边界条件来约束自由电子的波函数

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

由该式可以立即得到

$$f(x + L) = f(x)$$

于是有 $e^{ik_x L} = 1$, 所以

$$k_x = \frac{2\pi n_1}{L}$$

式中, $n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \dots$

类似地处理式(2-29)中的其他两个方程, 并归总到式(2-28)中, 得到自由电子的状态波函数为

$$\psi(x, y, z) = A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

式中, \mathbf{r} 为几何空间位置矢量; \mathbf{k} 是以 k_x, k_y, k_z 为三个垂直分量的矢量, 也就是自由电子在三维几

何空间中的波矢。注意, k_x, k_y, k_z 是将波矢 \mathbf{k} 分解到几何空间 3 个坐标轴上的分量。对此波函数进行归一化处理, 即

$$\iiint_V \psi \psi^* dx dy dz = A^2 L^3 = 1$$

式中, 积分区域为整个金属所占据的空间。显然, $A = (1/L)^{3/2}$ 。于是, 金属中自由电子的状态波函数为

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \sqrt{\frac{1}{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2-30)$$

式中, V 为金属的体积, 并且

$$k_{x_i} = \frac{2n_i \pi}{L}, \text{ 其中 } n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (i = 1, 2, 3) \quad (2-31a)$$

这里注意到 $k_{x_i}^2 = \frac{2m_0 E_i}{\hbar^2}$ (对于 $i = 1, 2, 3$ 分别对应于 $x_i = x, y, z$)。它说明电子波矢 \mathbf{k} 取值是量子化的, 与此相对应, 电子的能量取值也局限于

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2-32a)$$

式中, $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (i = 1, 2, 3)$ 。在式(2-30)和式(2-32a)中将本征波函数与能量本征值以 n_1, n_2, n_3 作为下脚标标注的原因是这三个参数一旦给定, 本征值与本征波函数也就被确定下来了。

2.2.3 金属中自由电子的状态

依据量子自由电子理论, 金属中自由电子的运动状态具有如下特征:

(1) 能量量子化。式(2-32a)所表达的自由电子能量本征值表明, 除非金属在空间中无限伸展, 否则其中自由电子的能量不能连续变化, 因此具有量子化特征。

+++++

例题 2-13 依据量子自由电子理论, 估算长度为 1 cm 与 10 nm 的一维金属原子链中自由电子的最高能级能量以及相邻能级之间的能量差, 假设自由电子完全按照由低到高的方式分布在能级上。

解 量子自由电子理论给出金属中自由电子的能量本征值为式(2-32a)。对于一维金属原子链, 考虑自由电子在一维空间中运动, 式(2-32a)简化为

$$E_{n_1} = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_x^2 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} n_1^2$$

自由电子完全按照能量最低原理由低到高分布于其能级上, 也就是首先占据 n_1 绝对值小的状态。金属中相邻原子间距的典型数值为 2×10^{-10} m, 每个原子提供的价电子数量在 1~3 之间(取 2), 因此, 在长度为 L 的金属丝中, 自由电子的数量为

$$\frac{L}{2 \times 10^{-10}} \times 2 \text{ 个} = L \times 10^{10} \text{ 个}$$

考虑到具有同一个能量值的能级能够容纳正、负自旋各一个电子, 以及 n_1 对称地取正、负整数值, 这些自由电子所能占据最高能级的 n_1 为 $\frac{L \times 10^{10}}{4}$, 因此一维金属原子链中自由电子所占据的最高能级能量(对应于 0 K 下自由电子体系的费米能)为

$$E_{\max} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} \cdot \left(\frac{L \times 10^{10}}{4} \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2 \times 10^{20}}{8m_0}$$

这里注意到,原子链的长度显然不影响自由电子所占据的最高能级,因此 1 cm 与 10 nm 的金属原子链中自由电子所占据的最高能级(体系的费米能级)均为

$$E_{\max} = \frac{\pi^2 \times 1.05^2 \times 10^{-68} \times 10^{20}}{8 \times 9.1 \times 10^{-31}} \text{ J} \approx 1.5 \times 10^{-18} \text{ J} = 9.4 \text{ eV}$$

相邻能级之间的能量差为

$$\Delta E_{n_1} = E_{n_1} - E_{n_1-1} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} [n_1^2 - (n_1 - 1)^2] \approx \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} 2n_1$$

显然,随着能级能量的增高相邻能级之间的能量差增大。被电子占据的能级中,最大的能量差对应于 n_1 等于

$$\frac{L \times 10^{10}}{4}, \text{ 即 } \Delta E_{\max} = E_{n_1} - E_{n_1-1} \approx \frac{\pi^2 \hbar^2 \times 10^{10}}{m_0 L}, \text{ 故:}$$

$$1 \text{ cm 长的金属原子链中 } \Delta E_{\max} \approx \frac{\pi^2 \times 1.05^2 \times 10^{-68} \times 10^{10}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-2}} \text{ J} = 1.2 \times 10^{-25} \text{ J} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ eV}$$

$$10 \text{ nm 长的金属原子链中 } \Delta E_{\max} \approx \frac{\pi^2 \times 1.05^2 \times 10^{-68} \times 10^{10}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10 \times 10^{-9}} \text{ J} = 1.2 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 0.75 \text{ eV}$$

该计算结果显示:在自由电子所填充的最高能级区域中,相邻能级之间能量间隔的数值大小随着金属的几何长度成比例地降低。当金属的长度降低到纳米尺度时,这个能级能量差已经达到 1 eV 的数量级。这种电子能级结构的差别,造成同一种化学成分金属在不同几何尺度范围中显示出完全不同的宏观性质。比如,宏观尺度的金属材料呈现良好的导电性,并且导电性随着温度降低而明显提高;而纳米金属微粒在低温下显示电绝缘性(即不导电),这是纳米材料量子尺寸效应的表现形式之一,原因就是纳米金属微粒中相邻电子能级的能量差显著增大。半导体材料的导电性比金属差很多,在很低温度下尤其如此,原因是半导体中在导带与价带之间有一个能带间隙,也就是一个较大的能量跨度。广泛使用的半导体 Si 中这个能带间隙是 1.1 eV,而半导体 Ge 中为 0.67 eV。纳米金属中相邻能级之间的能量差与半导体的能带间隙处于相同的量级上,因此有理由相信,纳米金属微粒的导电性行为更接近于半导体。

这里,通过量子自由电子理论这种简化理论,已经使纳米材料量子尺寸效应的根源初见端倪。

+++++

例题 2-13 的结果显示,普通结构的宏观金属材料中自由电子的能量是量子化的,但是相邻能级之间的能量差非常小。在许多情况下,这种能量量子化效应显现不出来,故可以近似为连续变化(但二者之间有本质区别)。因此,把传统金属材料(相对于量子化效应非常明显的纳米材料而言)中自由电子的能级结构称做准连续能谱。

(2) 金属中自由电子的波矢 k_{n_1, n_2, n_3} 也是量子化的,它的分量为

$$k_{n_i} = \frac{2n_i \pi}{L}, \text{ 其中 } n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (i = 1, 2, 3) \quad (2-31b)$$

+++++

例题 2-14 对完全自由电子的运动状态与金属中自由电子的状态进行分析对比。

解 德布罗意假设对完全自由电子的运动状态进行了描述。电子具有波动性,自由电子的能量与波矢之间的关系为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

这里,自由电子波矢和能量的取值都没有受到任何限制,因此都是可以连续变化的。

根据量子自由电子理论,金属中自由电子的波矢-能量关系为

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \text{ 而 } k_{x_i} = \frac{2n_i\pi}{L}$$

它给出了与完全自由电子相同的数学表达式。但是,由于 $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ($i = 1, 2, 3$), 金属中自由电子的波矢与能量都是量子化的,不能连续取值,因此,金属中所谓的自由电子与完全自由电子有本质区别。不过,当金属的几何尺寸趋于无限大时,量子自由电子理论的结论会等同于德布罗意假说的结果,即金属中的自由电子将成为真正意义上的自由电子。

图 2-3 给出了依据量子自由电子理论得出的金属中自由电子能量与波矢的关系曲线,允许的状态为图中的孤立点。完全自由电子的状态是这些孤立点所在抛物线上的任意点。

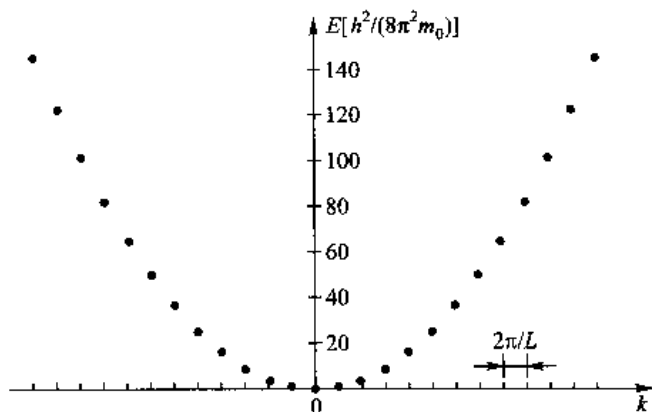


图 2-3 一维空间运动自由电子的能量与波矢之间的关系曲线

这里需要指出的是:量子力学理论体系中关于电子行为的描述从根本上区别于经典物理学,因为后者仅承认电子的粒子性,没有指出电子具有波动性。

+++++

在结束量子自由电子理论对金属中自由电子状态的理论讨论之前,特别提醒读者注意一点:前面提到的原子中内层电子状态可以用 4 个量子数进行表述;与之不同的是,固体材料中外层电子的运动状态使用了 $(n_1 n_2 n_3)$ 这样一套新的特征量子数表示,其具体物理意义体现在式(2-31a)和式(2-32a)所给出的自由电子波矢与能量计算公式中。

量子力学理论指出:完全确定体系状态的力学量完全集,所包含相互独立、彼此对易的力学量数目等于体系的自由度数。根据微观粒子力学量完全集理论,物质中内层电子运动状态的 4 个量子数对应于 4 个相互独立的力学量,即能量、轨道角动量、轨道角动量的 z 分量以及电子自旋角动量的 z 分量。它们在数量上则对应于电子运动的 4 个自由度,即空间运动的 3 个自由度以及电子的自旋运动。与此相类似,对于固体材料中参与成键的外层电子,已经给出的 3 个量子数对应于电子空间运动的 3 个自由度,而描述其运动状态的第四个量子数,对应于电子的自旋运动。该量子数与内层电子的自旋量子数及其物理意义相同,这里不再重复。因此,完整描述金属中自由电子运动状态的量子数组为 $(n_1 n_2 n_3 m_s)$ 及其相关的力学量。而且,这样的量子数组适用于所有固体材料中参与成键的外层电子状态的描述。

2.2.4 自由电子运动状态的 k 空间描述

由量子数组 $(n_1 n_2 n_3)$ 表达的金属中自由电子进行空间运动的状态通过式(2-31a)或式(2-31b)与电子波矢关联。而电子的波矢 k 与其动量 p 及速度 v 之间存在下面的关系

$$p = \hbar k \text{ 及 } v = \frac{\hbar}{m_0} k \quad (2-33)$$

使得 k 空间可以直观反映电子运动状况(速度及动量)的分布,从而为分析自由电子的空间运动特征提供方便。因此,固体中外层电子运动状态的描述常采用其波矢进行。

为此,首先建立起所谓的波矢空间。波矢空间通常称为 k 空间,它是一个三维空间,电子波矢 k 在 3 个直角坐标轴上的分量分别为 k_x, k_y, k_z ,这三个轴分别与几何空间中对应的 3 个坐标轴相重合。

将式(2-31a)或式(2-31b)所给出的金属中自由电子的允许状态在 k 空间中表达出来,得到允许电子状态点分布图,允许状态点为一些孤立的点。这些允许状态点构成一个简单立方点阵,点阵常数为 $\frac{2\pi}{L}$ 。

自由电子的能量 E 是必须考虑与关注的力学量。在量子自由电子理论范围内,它与波矢 k 的关系为

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2-32b)$$

该关系显示: k 空间中某状态点上电子的能量正比于该点矢径的平方。因此,与原点等距离的状态点上电子具有相同的能量,或者说, k 空间中的等能面为以原点为球心的球面。

2.2.5 能态密度 $N(E)$

能态密度是讨论固体中电子态时通用的一个物理量。其定义是:单位体积的材料中,在单位能量间隔内所具有的允许电子态数目。依据量子自由电子理论(见例题 2-15),金属中自由电子的能态密度 $N(E)$ 为

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2-34)$$

即自由电子的能态密度正比于能级能量的平方根。

+++++

例题 2-15 根据量子自由电子理论,利用 k 空间推导金属中自由电子的能态密度 $N(E)$ 。

解 根据量子自由电子理论,金属中自由电子的状态点构成一个点阵常数为 $\frac{2\pi}{L}$ 的简单立方点阵。因此, k 空间中每个体积为 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ 的空间中含有 2 个允许的电子态(这里将具有正、负自旋的电子态计为两个电子态)。在 k 空间中,处于 $k \sim (k+dk)$ 之间的球壳状空间中电子态的数目为

$$\frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} \times 2$$

由于 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$, 所以 $k^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}$, 且 $dk = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}} \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}}$, 另外金属体积为 $V = L^3$, 代入上式得 $E \sim (E+dE)$ 之间的电子态数目为

$$\frac{8\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E dE}{2\sqrt{E}} V = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \cdot V$$

因此,根据能态密度的定义,有 $N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$, 于是得式(2-34)。

+++++

2.2.6 费米 - 狄拉克 (Fermi - Dirac) 分布律

量子自由电子理论关于金属中自由电子的运动状态由式(2-31a)和式(2-32a)给出。这些允许状态的数量有无穷多个。宏观金属材料中自由电子数量非常大,但终究是有限的。因此,必须给出有限数量的电子在其无限多允许状态上的分布情况,才可真正给出自由电子体系的状态。电子的自旋量子数为 $1/2$, 属于费米粒子,在其允许能级上的分布规律服从费米 - 狄拉克分布律。

费米 - 狄拉克分布律指出:费米粒子体系中,能量为 E 能级上的状态被粒子占据的几率为

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2-35)$$

式中, E_F 、 k_B 、 T 分别是微观粒子体系的费米能、玻耳兹曼常数以及温度(K)。通过式(2-35)的函数特点来看自由电子在其允许能级上的分布特征。

(1) 当温度趋于 0 K 时,分布几率函数的值为

$$f(E) = \begin{cases} 1 & E \leq E_F^0 \\ 0 & E > E_F^0 \end{cases}$$

式中, E_F^0 为 0 K 下的费米能。

(2) 当温度高于 0 K 时,分布几率函数有如下特点

$$f(E) \begin{cases} \approx 1 & (E_F - E)/(k_B T) \gg 1 \\ = 0.5 & E_F = E \\ \approx 0 & (E - E_F)/(k_B T) \gg 1 \end{cases}$$

这两种情况下的分布函数曲线如图 2-4 所示。

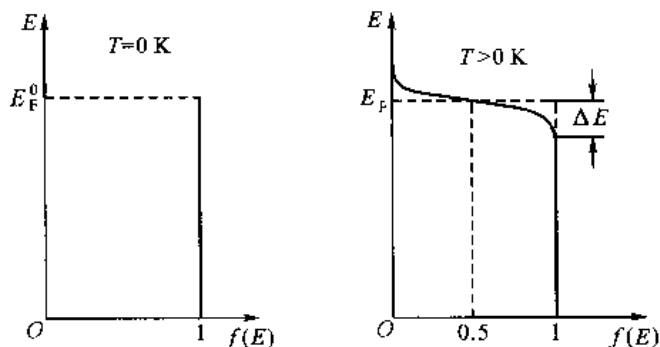


图 2-4 费米 - 狄拉克分布律几率函数曲线

费米 - 狄拉克分布律显示:在 0 K 下,自由电子对于能量低于费米能的状态占据几率为 1,而所有高于费米能的状态被电子占据的几率都为零。也就是说,自由电子在其允许能级上完全按照能量最低原理由低到高排列,直到最后一个自由电子排布在能量等于费米能 E_F^0 的电子态(又称做费米能级)上。这种分布状态也称做自由电子体系的基态。将 k 空间中能量等于费米能的面称为费米面。费米面内所有的电子态都被自由电子占据,而费米面外的所有电子态都空着。这样,费米面就成为基态下电子占据区域与未占据区域的分界面。图 2-5 所示为以二维 k 空间

示意性给出温度为 0 K 时自由电子的分布情况。图中较大的圆点代表被自由电子占据的状态,而较小的圆点为没有被电子占据的允许状态点。圆点以外的区域都是禁止自由电子占据的状态。这里,大、小圆点都只表示其中心所在的几何点,并不是波矢空间中的一个区域。图 2-5 中还给出了费米面,它在二维 k 空间中是以原点为中心的一个圆周。

实际中,所有的材料都处于 0 K 以上的温度。此时,那些能量显著低于费米能的电子态被占据的几率仍很接近于 1,费米能级被电子占据的几率为 0.5,而能量显著高于费米能的电子态被电子占据的几率很低。从热激活角度来考察自由电子分布时可以认为:随着温度升高,一些自由电子被激发到能量较高的能级上,相应地在能量较低的能级上留下电子空缺。但是,这种激发局限于费米能级附近的电子。具体讲,能够被激发到较高能级的电子在通常温度下只是 0 K 下处于费米面附近状态上的电子,其数量非常少,而绝大部分电子的状态并不随温度的升高而发生变化。这种激发还显著地受温度影响。如果将能级能

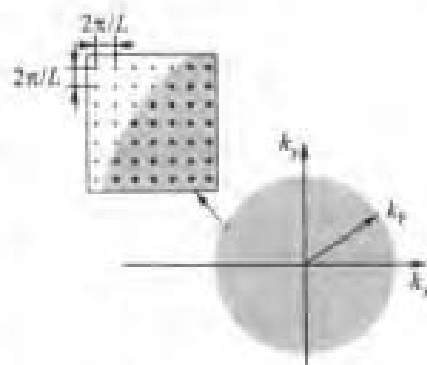


图 2-5 金属中自由电子允许状态的二维空间分布图

量表达成 $\frac{E - E_f}{k_B T}$ 的形式,可以得到统一的分布几率函数 $f\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)$ 曲线。

要特别注意的是:这里所介绍的费米-狄拉克分布律除适用于电子外,还适用于中子、质子等所有费米粒子。与其相对的自旋量子数为 0 或者整数的玻色粒子,如光子、声子等,它们在其允许能级上的分布规律服从玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)分布律。在经典理论中,相对应的分布律是玻耳兹曼-麦克斯韦分布律。当然,费米-狄拉克分布律不只适用于金属中的自由电子体系。

2.2.7 金属中自由电子体系的状态

综合电子的能态密度(允许的状态情况)以及费米-狄拉克分布律(在允许状态上分布的几率),得到固体材料中电子体系的状态。相对于电子允许状态的能态密度可以定义电子占据态密度 $Z(E)$ 。它的定义是单位体积材料中,在单位能量间隔内的电子数量。显然,它由

$$Z(E) = N(E)f(E) \quad (2-36)$$

给出。根据量子自由电子理论,金属中自由电子的占据态密度为

$$Z(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right) + 1} \quad (2-37)$$

图 2-6 所示为高于 0 K 温度下金属中自由电子的占据态密度 $Z(E)$ 曲线。

2.2.8 费米能

在费米-狄拉克分布律中,费米能 E_f 是一个重要的物理参量。前面讨论 0 K 下自由电子的分布情况时已经提及该参量。在 0 K 下,自由电子体系的费米能是体系中电子所占据的最高能级能量值;温度高于 0 K 时,费米能则是电子占据几率为 50% 的能级能量值。

费米能 E_F 的物理意义是:在体积不变的情况下,体系中再增加一个电子所需的自由能。从物理化学角度出发,又将费米能称为体系的化学势。

金属中自由电子体系的费米能与自由电子的体积密度(即单位体积金属中自由电子的数量)密切相关。如果金属中自由电子的体积密度用 N_V^e 表示,这些自由电子按照费米-狄拉克分布律分布于整个能量范围中。因此, N_V^e 就等于与单位体积金属相对应的所有能级上的自由电子数之和。通常情况下,自由电子能级的间隔很小,被自由电子占据的能级数量非常大,因此,对分布于离散能级上的电子数进行求和可以用连续性积分替代,即

$$N_V^e = \int_0^{\infty} Z(E) dE = \int_0^{\infty} N(E) f(E) dE \quad (2-38)$$

(1) 在 0 K 下,将费米-狄拉克分布律的具体形式代入,式(2-38)简化为

$$N_V^e = \int_0^{\infty} N(E) f(E) dE = \int_0^{E_F^0} N(E) dE$$

将式(2-34)表达的自由电子能态密度代入,经过简单运算得 0 K 下的费米能 E_F^0 为

$$E_F^0 = (3\pi^2 N_V^e)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_0} \quad (2-39)$$

结果表明自由电子的费米能 E_F^0 与自由电子体积密度的 $2/3$ 次方成正比。

(2) 当 T 高于 0 K 时,费米-狄拉克分布律较 0 K 下复杂,使得积分运算不再像上面那么简单。经过运算可以得到费米能 E_F 的表达式为

$$E_F \approx E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (2-40)$$

该结果表明:随着温度升高,自由电子体系的费米能会降低。但是,在通常温度下 $k_B T$ 比费米能低两个数量级,因此费米能相对于 0 K 下的数值变化很小。经常可以忽略这种变化,近似认为金属中自由电子的费米能不随温度变化。

引入以下几个与自由电子的费米能相关的概念:

(1) 费米速率 v_F ,即费米能级上的自由电子的运动速率,显然有

$$v_F = \left(\frac{2E_F}{m_0} \right)^{1/2} \quad (2-41)$$

(2) 费米波矢 k_F ,即与费米能对应的电子波矢,

$$k_F = \left(\frac{2m_0 E_F}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (2-42)$$

(3) 费米温度 T_F ,指 $k_B T$ 等于费米能时的温度,显然

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad (2-43)$$

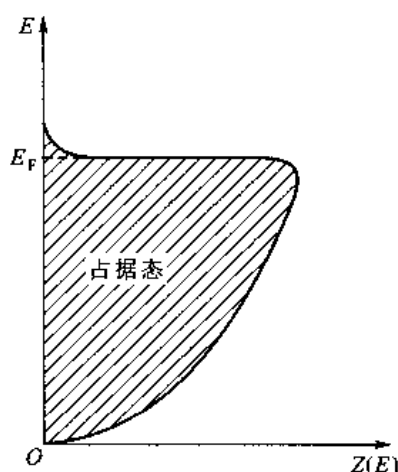


图 2-6 金属中自由电子
占据态密度曲线

2.2.9 金属中自由电子的平均动能

由于量子自由电子理论将金属内部的势场假定为零,因此,上面得出的自由电子能级能量是自由电子的动能。单位体积金属中自由电子的总能量就是所有电子能量之和,因此,根据量子自由电子理论其总能量为

$$E_t = \int_0^{\infty} E Z(E) dE = \int_0^{\infty} E N(E) f(E) dE \quad (2-44)$$

分两种情况讨论:

(1) 当 $T=0\text{ K}$ 时,单位体积金属中自由电子的总能量为

$$E_t^0 = \int_0^{E_F^0} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} \times \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{5/2} = \frac{3}{5} N_v^e E_F^0$$

故 0 K 下一个自由电子的平均动能为

$$\langle E^0 \rangle = 0.6 E_F^0 \quad (2-45)$$

(2) 当温度高于 0 K 时

$$E_t = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \frac{dE}{\exp\left(\frac{E - E_t}{k_B T}\right) + 1}$$

经过运算得单位体积金属中自由电子的总能量为

$$E_t = E_t^0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (2-46)$$

因此,高于 0 K 时一个自由电子的平均动能 $\langle E \rangle$ 为

$$\langle E \rangle = \langle E^0 \rangle \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (2-47)$$

根据量子自由电子理论,金属中自由电子具有很高的平均动能,因此自由电子在高速运动。即使在 0 K 下平均运动速率也高达 10^6 m/s 。依据经典分子运动论,在 0 K 下自由电子气被完全冻结住。因此,量子自由电子理论给出的自由电子运动情形完全不同于经典理论的结论。

同时,式(2-46)和式(2-47)表明:金属中自由电子体系的总能量及平均能量在普通的温度范围内变化很小,原因则是普通温度下 $k_B T$ 比费米能低两个数量级。

至此,关于金属中自由电子状态的所有叙述,都是在量子自由电子理论的框架范围内给出的理论结果,是该理论目前尚无法直接进行检验的部分。下面介绍该理论的另一个重要结果,与前面不同的是该结果的正确性得到实验的直接证实。

2.2.10 金属中自由电子的热容 C_v^e

按照金属摩尔恒容热容的定义,对于化合价为 Z_v 的金属,其摩尔热容中来自自由电子的贡献为

$$C_v^e = \frac{\partial [N_A Z_v \langle E \rangle]}{\partial T} \quad (2-48)$$

式中, N_A 为阿伏加德罗常数; $\langle E \rangle$ 为一个自由电子的平均能量。

在经典理论中, 将自由电子视为理想气体, 按照分子运动论得到一个电子的平均能量为

$$\langle E \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$$

将此结果代入式(2-48)中得到金属中自由电子对金属热容的贡献为

$$C_V^e = \frac{3}{2} Z_V R \quad (2-49)$$

例如, 一价金属 Na 对热容的贡献为 $12.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

按照量子自由电子论, 金属中自由电子体系的能量尤其是其随温度的变化由式(2-47)及式(2-45)给出。将此二式代入式(2-48), 得到金属摩尔恒容热容中来自自由电子的贡献为

$$C_V^e = \frac{\pi^2 k_B^2}{2E_F^0} N_A Z_V T = \gamma T \quad (2-50)$$

式中,

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{2E_F^0} N_A Z_V = \frac{\pi^2 k_B Z_V}{2E_F^0} R \quad (2-51)$$

表 2-4 中列出了依据量子自由电子理论计算的几种单质元素自由电子热容中的 γ 值(理论值), 并与实验结果进行对比。在表 2-4 中, 将两种典型半导体材料也按照量子自由电子理论进行处理, 其中将价电子假设为自由电子。

表 2-4 几种单质元素自由电子热容 $C_V^e = \gamma T$ 中的 γ 值 $[\text{mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)]$

材料	Na	Al	Cu	Co	Ge	Si
理论值	1.1	0.91	0.50	0.35	1.0	0.9
实验值	1.38	1.35	0.70	4.73	0	0

由表中数据可见: 一价金属 Na 与 Cu 的理论与实验结果很接近, 主族金属 Al 的情况也类似。该结果间接地证明了量子自由电子理论的正确性。但是在 3d 过渡族金属 Co 中量子自由电子理论遇到了困难, 原因是没有考虑 3d 亚电子层电子对热容的贡献。对于两种典型半导体 Ge 与 Si, 理论与实验结果之间存在本质差别, 原因是量子自由电子理论自身并不适用于这两种材料。

关于金属中自由电子的热容, 式(2-51)表达的量子自由电子理论结果与经典理论的结论完全不同。依据量子自由电子理论, 自由电子的热容成比例地随温度升高而增大。但是, 除非在极高温度下, 否则其数值都很小。如 300 K 下 Na 中自由电子对热容的贡献是 $0.414 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

从自由电子的状态看, 自由电子热容是处于费米能附近的能级上为数很少的自由电子跃迁到较高能级上从而使整个自由电子体系的内能有所升高的结果。但是, 绝大多数自由电子不能被激发到较高能级, 因此其能量不随温度升高而变, 因而它们对热容没有贡献。受激发的自由电子与保持 0 K 下状态不变的自由电子数量之间的比例关系, 决定了自由电子热容对金属热容只有很小的贡献。

+++++

例题 2-16 对固体热容 C_V 进行讨论。

解 一般意义上, 固体材料的热容由两个部分构成。一部分来自原子热振动, 这种原子振动在固体中传播

而形成格波。格波的能量是量子化的,每一个能量量子称为声子。固体中所有声子的总能量随着温度变化,从而表现为热容,并称做晶格热容。将恒容条件下的摩尔晶格热容记做 C_V^* 。另一部分热容就是自由电子的能量随着温度变化对热容的贡献 C_V^e 。这部分热容当然只存在于金属这类具有自由电子的材料中。因此,固体恒容热容可以表述为

$$C_V = C_V^* + C_V^e \quad (2-52)$$

关于固体的晶格热容 C_V^* ,爱因斯坦和德拜(Debye)分别对晶格原子振动进行了理论分析。其中德拜理论与实际更吻合,其数学表达式为

$$C_V^* = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (2-53)$$

式中, θ_D 为德拜特征温度,是材料常数,可以在物理手册中查到;积分变量 $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, ω 为格波的圆频率。

晶格热容的表达式有两个特征:

(1) 高温下 ($T \gg \theta_D$), $C_V^* \approx 3R$, 它与早期关于固体热容的杜龙-柏替(Dulong-Petit)定律一致。

(2) 极低温下 ($T \ll \theta_D$), $C_V^* = \frac{12\pi^2}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$, 其特征是当温度为 0 K 时晶格热容为零;热容以 3 次方关系随着温度升高而增大。

在所有固体材料中,热容问题以金属最为复杂,这是因为其热容包含了晶格热容和自由电子热容两个组成部分。以下对于这两个组成部分进行比较:

(1) 极低温下, $C_V^e \propto T$, 而 $C_V^* \propto T^3$, 因而 C_V^e 占主导地位,热容 C_V 正比于温度 T 。

(2) 高温下,金属的热容 $C_V \approx C_V^* = 3R$, 但因 C_V^e 随温度升高而略增加,甚至可以超过 $3R$ 的极限。

(3) 常温下, $C_V^e \ll C_V^*$, 因此金属热容 $C_V \approx C_V^*$, 即可以忽略自由电子的贡献。以 Al 为例, 由于 $\gamma = 1.35 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$, 若要使 $C_V^e/C_V^* = 0.1$, 温度需要达到 1800 K。它超出铝的熔点(933 K)近一倍。在低温区,金属的热容表达为

$$C_V = \gamma T + aT^3 \quad (2-54)$$

通过低温区对金属热容的实验测量,可以确定自由电子对热容贡献的特征参数 γ 。为此将式(2-54)变形为

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + aT^2$$

由不同温度下热容的实验数据作出 $\frac{C_V}{T}$ 与 T^2 之间的关系曲线

(为直线)。该直线的纵轴截距就是 γ , 同时由斜率还可以得到晶格热容在低温下与温度关系的系数。图 2-7 所示为金属 Zn 的热容实验曲线。图中所示为恒压热容 C_p 实验数据。由于金属的体积膨胀系数很小,它与恒容热容 C_V 的差别很小。

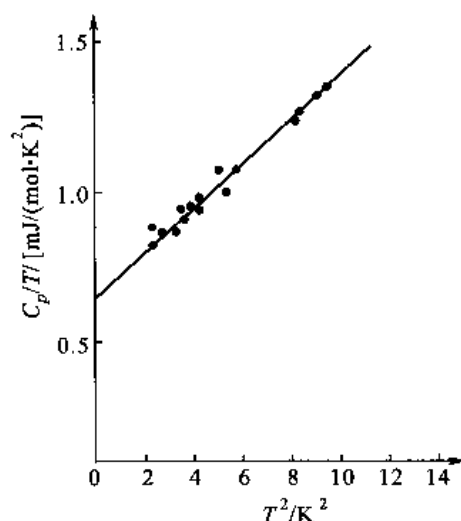


图 2-7 金属 Zn 在低温区的热容实验曲线

2.3 周期势场中的电子状态

量子自由电子理论应用量子力学处理自由电子的运动状态,与经典电子理论相比,将材料中外层电子状态的理论研究向前推进了一大步。但是,由于该理论将电子能够在金属中自由移动

作为基本前提条件,因此适用对象局限于金属中的自由电子。

实际固体材料中,电子与原子核以及电子之间存在着形式很复杂的静电交互作用。而这种交互作用的势场对于薛定谔方程的求解结果有非常大的影响,也就是对电子状态的影响很大。量子自由电子理论将这种势场完全平均化。但是,原子核周围 r 约 10^{-10} m 范围内的电子与原子核的库仑势能为

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

式中, Z 为原子序数; ϵ_r 为相对介电常数。取 Z 与 ϵ_r 均为 1, 得 $V(r) \approx 10^1$ eV。由于自由电子的平均动能与其费米能具有相同的数量级, 而费米能一般在 1 ~ 10 eV 之间, 因此电子的动能与势能量值相当。考虑电子与原子核以及其他电子之间静电交互作用能随位置变化是必要的。忽略势能随电子位置的变化所得出的电子态与实际情况必然存在差别, 这正是量子自由电子理论的缺陷所在。

因此, 学者们又考虑固体材料中正、负电荷之间的静电作用, 尤其考虑了晶态固体材料中周期排列离子实所建立的周期势场对外层电子运动状态的影响。这样的理论处理属于能带理论范围。本节分析电子在非常简单的一种周期势场——潘纳-克龙尼克 (Penney - Kronig) 方势垒中的运动状态, 得出的结论具有晶态固体材料中电子态的典型特征——能带结构。

2.3.1 布洛赫 (Bloch) 定理

在晶态固体材料中, 原子在空间中呈周期性排列。研究固体中的外层电子时考虑电子与离子实之间的库仑作用势, 显然, 这种势场具有与原子排列相同的周期性特征。因此, 下面主要面对周期势场中运动电子的状态问题。

布洛赫分析了处于以 r_0 为排列周期的晶格势场 $V(r+r_0) = V(r)$ 中运动电子的状态特征, 证明了其满足薛定谔方程的波函数 $\psi(r)$ 一定是一个调幅平面波, 即

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} U_k(r) \quad (2-55)$$

其中, 调幅函数为与晶格中原子排列具有相同周期的周期函数

$$U_k(r) = U_k(r+r_0) \quad (2-56)$$

该理论结果被称做布洛赫定理。

2.3.2 潘纳-克龙尼克模型

潘纳与克龙尼克在 1931 年提出了最简单的周期势场模型——方势垒模型。如图 2-8 所示, 方势垒由交替的势垒区 (宽度为 b) 与势阱区 (宽度为 c) 构成, 电子处于这两种势场区域中的势能分别为

$$\text{势垒区 } [c+na \leq x \leq (n+1)a] \quad V(x) = V_0$$

$$\text{势阱区 } [na \leq x \leq na+c] \quad V(x) = 0$$

式中, n 为整数。这里, 势能为周期函数, $V(x+na) = V(x)$, 它的周期 a 就是晶格中原子排列的周期, 也就是相邻原子的间距。

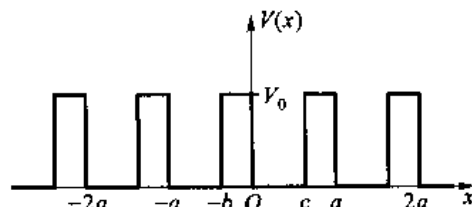


图 2-8 潘纳-克龙尼克模型势场

在这样的周期势场模型中, 考虑电子与原子核及其他电子的交互作用时, 将内层电子与原子

核作为整个离子实来考虑,认为它们的位置固定不动,并忽略外层电子之间的相互作用,同时将电子与离子实的库仑作用势能随位置的变化大大简化。

在这种势垒中,描述电子运动的定态薛定谔方程为

$$(1) \text{ 势阱区 } -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} \psi_I(x) = E \psi_I(x)$$

根据布洛赫定理,取 $\psi_I(x) = e^{ikx} U_I(x)$, 并令 $\alpha^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}$, 整理得

$$\frac{d^2 U_I}{dx^2} + 2ik \frac{dU_I}{dx} - (k^2 - \alpha^2) U_I = 0 \quad (2-57a)$$

式中, k 为电子波矢。

$$(2) \text{ 势垒区 } -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi_{II} + V_0 \psi_{II} = E \psi_{II}$$

根据布洛赫定理,取 $\psi_{II}(x) = e^{ikx} U_{II}(x)$, 并令 $\beta^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E)$, 整理得

$$\frac{d^2 U_{II}}{dx^2} + 2ik \frac{dU_{II}}{dx} - (k^2 + \beta^2) U_{II} = 0 \quad (2-57b)$$

求解以上薛定谔方程,方程(2-57a)的解为

$$U_I(x) = e^{-ikx} (Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}) \quad (2-58a)$$

而方程(2-57b)的解为

$$U_{II}(x) = e^{-ikx} (Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}) \quad (2-58b)$$

式中 A, B, C, D 为积分常数。考虑波函数的标准条件要求,在此处具体体现为

(1) 波函数在势垒区边界上连续,即

$$U_I(0) = U_{II}(0) \text{ 及 } U_I(c) = U_{II}(c) = U_{II}(-b)$$

代入式(2-58a)和式(2-58b),得

$$A + B - C - D = 0 \quad (2-59a)$$

与

$$e^{-i(k-\alpha)c} A + e^{-i(k+\alpha)c} B - e^{(ik-\beta)b} C - e^{(ik+\beta)b} D = 0 \quad (2-59b)$$

(2) 波函数在边界处的导数连续,即

$$U'_I(0) = U'_{II}(0) \text{ 及 } U'_I(c) = U'_{II}(c) = U'_{II}(-b)$$

代入式(2-58a)和式(2-58b),并整理得

$$i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B + (ik - \beta)C + (ik + \beta)D = 0 \quad (2-59c)$$

与

$$i(\alpha - k)e^{i(\alpha-k)c} A - i(\alpha + k)e^{-i(\alpha+k)c} B - (\beta - ik)e^{(ik-\beta)b} C + (\beta + ik)e^{i(k+\beta)b} D = 0 \quad (2-59d)$$

电子的波函数不能恒等于零,因此,具有物理意义的波函数必须是非零解,也就是式(2-58a)和式(2-58b)中的4个积分常数 A, B, C, D 不能同时为零。因而,关于 A, B, C, D 的4个线性方程式(2-59a)至式(2-59d)的系数行列式必须等于零。经过整理得

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha c) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha c) = \cos(ka) \quad (2-60a)$$

这个关系式中包含着能量的量子化结论。不过,由于其结构复杂而难以看到这种量子化特征。为了直观反映电子能量的量子化特征,下面对势垒进行一些约束以简化式(2-60a)。

假设势垒为高能窄势垒,即势垒区宽度 $b \rightarrow 0$,而 $V_0 \rightarrow \infty$,且 $V_0 b$ 的值有限。这样,势阱区的宽度 c 约等于势场的周期 a ,且

$$\beta^2 = \frac{2m_0 V_0}{\hbar^2} - \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \approx \frac{2m_0 V_0}{\hbar^2} \gg \frac{2m_0 E}{\hbar^2} = \alpha^2$$

令

$$P = \frac{m_0 V_0 b a}{\hbar^2}$$

可将式(2-60a)简化为

$$P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \quad (2-60b)$$

2.3.3 周期方势垒势场中的电子态特征

式(2-60b)的左侧是电子能量本征值相关常数 α 的函数,具体形式为

$$f(\alpha a) = P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) \quad (2-61)$$

其右侧是电子波矢 k 的函数 $\cos(ka)$ 。由于 k 与 a 均是实数,因此该函数的值域为 $[-1, 1]$ 。显然式(2-60b)左侧,即式(2-61)所示函数 $f(\alpha a)$ 的数值也要求在 $[-1, 1]$ 范围内。图2-9所示为 $P = \frac{3\pi}{2}$ 时函数 $f(\alpha a)$ 的曲线。

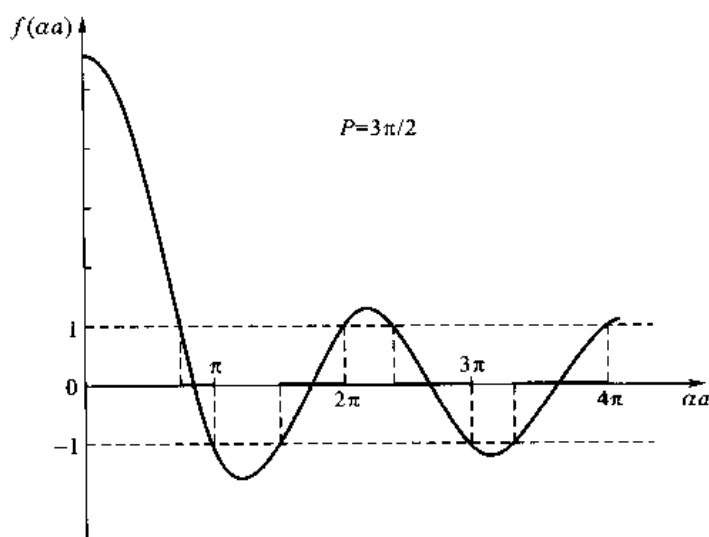


图2-9 函数 $f(\alpha a)$ 的曲线 ($P = \frac{3\pi}{2}$, 该函数是偶函数, 这里只给出曲线的右半部分)

从图2-9可以看出, αa 不能完全连续地取值, 而只能取某些特定区间的值才能使式(2-60b)成立。与之相应, 电子的能量 $E = \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} (\alpha a)^2$ 也只能取某些区域内的值, 而不能取其余区

域内的值。因此,周期性方势垒中电子能量的量子化特征是:能量轴被分割成交替出现的允带和禁带,电子能量本征值的分布呈现带状结构。允带是电子能量的可取值区间,一般称做能带,而禁带是电子能量不可取值的区间,也称做带隙。根据周期势场中电子能量的这种特征,将考虑周期势场影响获得的固体中电子运动状态的理论称为能带理论。

2.3.4 电子能量 E 与波矢 k 的关系

通过式(2-60b)可以计算出能带中电子能量 E 与波矢 k 之间的对应关系,图2-10所示为 $P = \frac{3\pi}{2}$ 时的 $E(k)$ 曲线。图中同时用虚线给出了自由电子能量与波矢之间的关系。两者存在明显区别,但是在波矢 k 等于 $\frac{\pi}{a}$ 整倍数的位置上相重合。

从图2-10所示 $E(k)$ 曲线观察到如下特征:在波矢 k 等于 $\frac{\pi}{a}$ 整倍数的位置上曲线不连续,电子的能量发生突变。结合前面图2-9所示函数曲线,不难理解这些能量发生突变的波矢位置一定对应于 $\cos(ka) = f(\alpha a) = \pm 1$ 。与此能量突变相对应的是电子能量的禁带,而能带对应于 $E(k)$ 曲线的连续变化区间。

另外,根据潘纳-克龙尼克模型的一维周期势场模型,由于

$$\cos(k_0 a) = \cos\left[\left(k_0 + \frac{2\pi n}{a}\right)a\right]$$

式中, n 为任意整数。因此电子的 $E(k)$ 不是单值函数,它的多值性具体表现为

$$E(k) = E\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) \quad (2-62)$$

故 $E(k)$ 曲线具有平移对称性,平移周期为 $\frac{2\pi}{a}$ 。图2-11中示意性地示出了这种多值函数关系。

其中,图2-11(a)中示出了 $n=0, -1, 1$ 的3条曲线,它们表示在 $P=0$ 这种特殊情况下的 $E(k)$ 曲线;图2-11(b)左侧以对应于更多 n 值的曲线(图中粗线)显示了这种平移对称性(图中细线对应 $P=0$),而右侧为相对应的能带结构。图2-11所示 $E(k)$ 曲线中,在所有波矢为 $\frac{\pi}{a}$ 整倍数处还画出了垂线,由它们可以确定能带和禁带的能量范围,因此这些线具有特殊意义。

+++++

例题2-17 试讨论潘纳-克龙尼克模型中势垒参量 $P = \frac{m_0 V_0 b a}{\hbar^2}$ 对能带结构的影响。

解 依据潘纳-克龙尼克模型中简化后的能量量子化表达式(2-60b),分别取 $P=1, 3, 6$ 来计算式(2-61)中的函数 $f(\alpha a)$ 。图2-12所示为该函数在 αa 为0至 3π 区间的曲线。同时,图2-12中以阴影段给出了能使式(2-60b)成立的 αa 值范围,再依据 $E = \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} (\alpha a)^2$ 计算出相应的能带能量范围。阴影段之间的 αa 值对

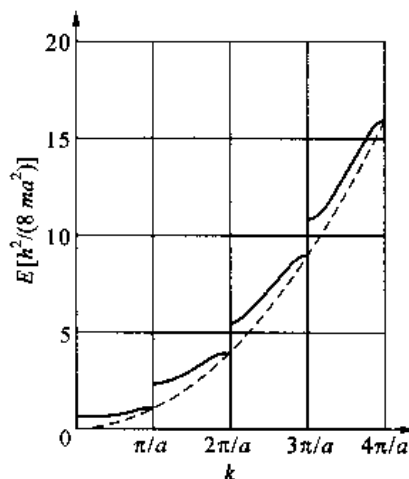


图2-10 潘纳-克龙尼克周期性方势垒中电子能量与波矢的关系曲线 $\left(P = \frac{3\pi}{2}\right)$

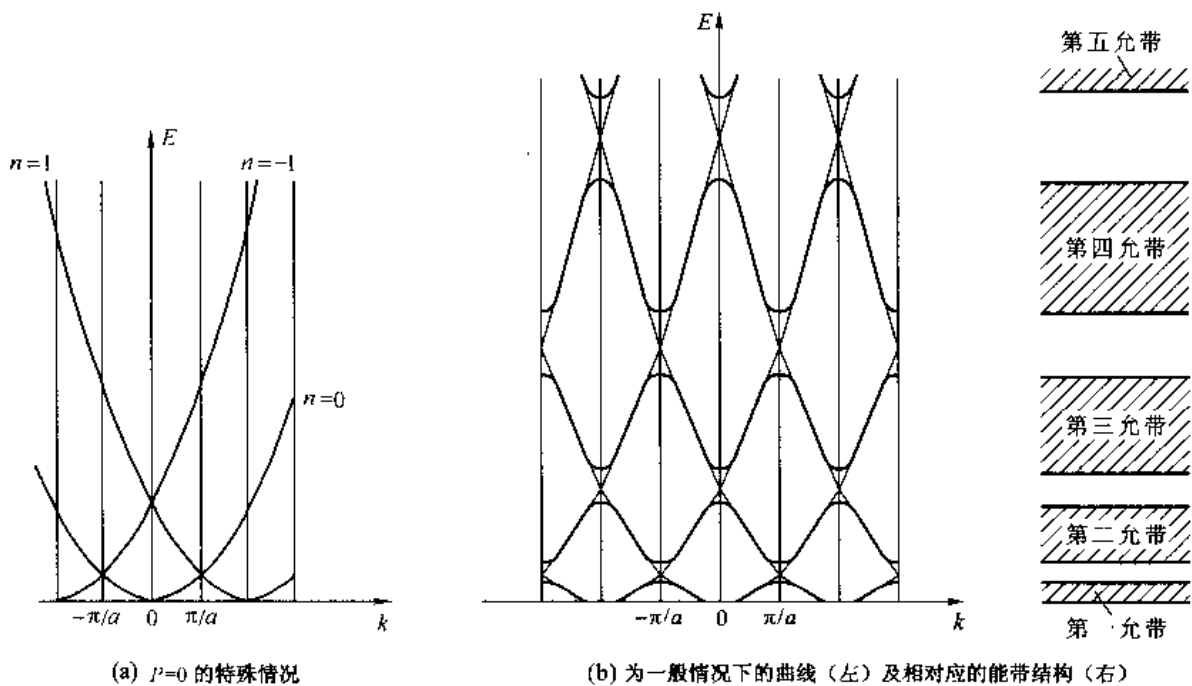


图 2-11 $E(k)$ 曲线的平移对称性示意图

应于禁带。

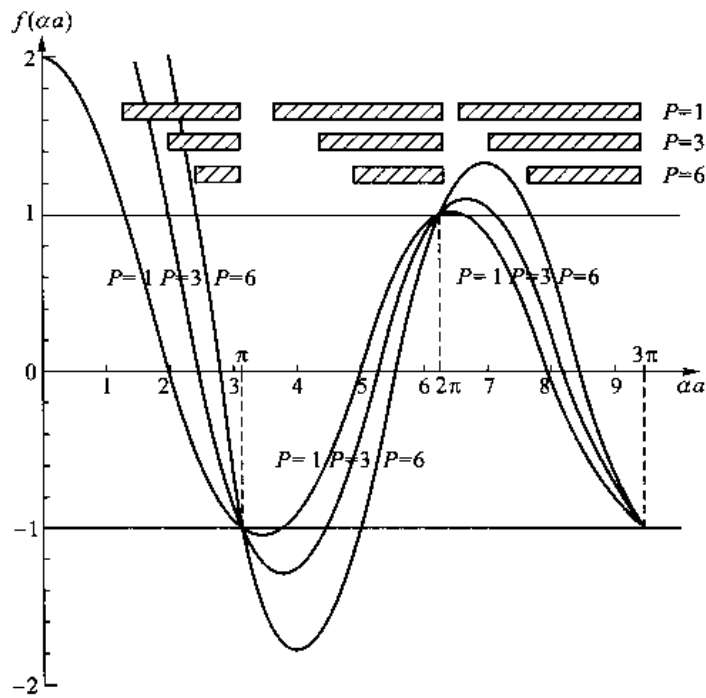


图 2-12 不同的 P 值下的 $f(\alpha a)$ 曲线及相应能带结构的变化

从图 2-12 中可以看出,随着 P 值增大,能带变窄而禁带加宽。下面再考察两种极端情况:

(1) 势垒参量 $P \rightarrow \infty$ 的情况。此时,只有当 $\alpha a = \pm n\pi$ (n 为自然数) 时式 (2-60h) 才成立,即每个能带缩小成一个能级,其数值为

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_0 a^2}$$

它对应于宽度为 a 的无限深势阱中的电子能级。两个相邻孤立能级之间的所有能量区间都属于禁带。

(2) 势垒参量 $P=0$ (又称空势垒) 的情况。此时, 式(2-60b) 转化为 $\cos(\alpha a) = \cos(ka)$ 。因此, 只要使 $\alpha a = ka \pm 2n\pi$ (n 为整数), 所有的 αa 值都使式(2-60b) 成立。这样, 禁带的宽度减小到零, 能带之间相互连接起来。此时, 电子能量与波矢之间的关系 (取 $n=0$) 为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

该函数关系与完全自由电子及量子自由电子理论给出的结果相同。所不同的是: $E(k)$ 曲线具有平移对称性, 平移周期为 $\frac{2\pi}{a}$ 。图 2-11(a) 中示出了这种情况下的一组 $E(k)$ 关系曲线。

+++++

2.4 固体中的电子能带

从非常简单的方势垒出发, 潘纳与克龙尼克从理论上获得了电子在周期势场中运动状态的能带结构。一般的周期势场中, 电子势能随着位置的变化比方势垒要复杂得多。这样, 通过势能项使薛定谔方程的求解过程复杂化, 甚至只能进行数值计算。但是, 考虑电子与原子核及其他电子的库仑势作用后, 所得到的电子能量本征值均呈现完全类似的能带结构特征, 也就是在能量轴上交替出现能带与禁带。

本节将介绍一般三维晶态固体中的电子能带, 比较详细地讨论能带所包含的关于电子状态的信息以及能带的一些重要特征。关于电子状态的描述, 重点是电子波矢和能级能量, 并且将波矢与能量之间的关系放在特别重要的位置上。但是不再涉及薛定谔方程的求解过程, 也不把波函数作为电子态特征的主要描述对象, 就是说, 不把电子在固体材料中所处的位置作为关注重点。

2.4.1 电子能量与波矢的关系

用于描述固体材料中电子能量本征值能带特征的常用方法有两种。一种是在能量轴上用禁带与能带的框图表示, 其中, 还经常在能带中给出更细致的能级; 另一种更详细的表达方法是用能量与波矢的关系 $E(k)$ 来表达。后一种方法中同时还包含电子的波矢信息, 故后面章节一般采用这种表述方法。

前面已经指出, 电子能量与波矢之间的关系 $E(k)$ 为多值函数。为此定义一个波矢的主值区间作为简约波矢来克服这种多值性带来的不便。与简约波矢相对应的 $E(k)$ 关系是能带的简约表达。在以 a 为周期的一维周期势场中, 简约波矢范围为 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ 。借助于 $E(k)$ 的平移对称性, 在该简

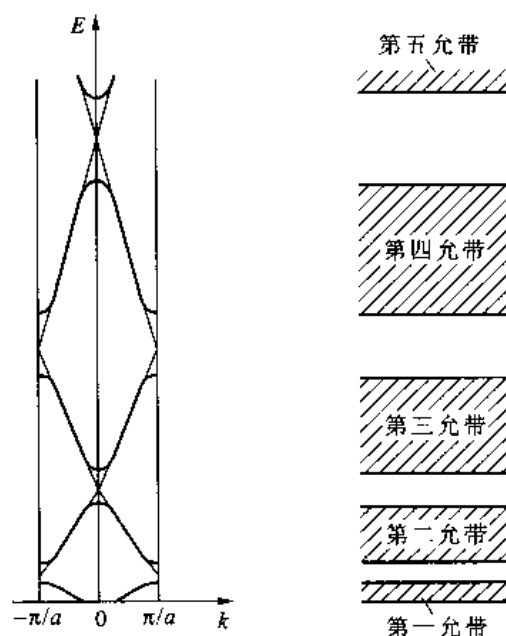


图 2-13 与图 2-11 相对应的
电子简约波矢及能带

后,读者会明白: $E(k)$ 关系的不连续点,即能量突变点,对应于所有满足所谓布拉格(Bragg)衍射条件的电子波矢 k ,原因是这些电子波在晶体中被散射;而不满足布拉格衍射条件的电子波,其能量与波矢的函数 $E(k)$ 是连续变化的。此结论适用于所有晶体。

常采用布里渊区描述电子能量与波矢关系 $E(k)$ 中的能量突变特征。

2.4.3 晶体的布里渊区

所谓布里渊区是电子波矢空间中的区域。依据 $E(k)$ 的连续性可将整个波矢空间分成许多区。隶属于一个能带并且能量 E 随波矢 k 连续变化的区域称做一个布里渊区。在相邻布里渊区的边界上能量发生突变。

潘纳-克龙尼克模型给出了一维晶体的布里渊区,如图2-15所示。在 $E(k)$ 的扩展图中,第一布里渊区就是 $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$;第二布里渊区包括 $\left(-\frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}\right)$ 与 $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ 两个对称的区域,可以将其看做在 $\left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ 区域中扣除第一布里渊区的结果;第三布里渊区则可以看做 $\left(-\frac{3\pi}{a}, \frac{3\pi}{a}\right)$ 区域中扣除第一和第二布里渊区的结果。以此类推,可以给出一维晶体的所有布里渊区。

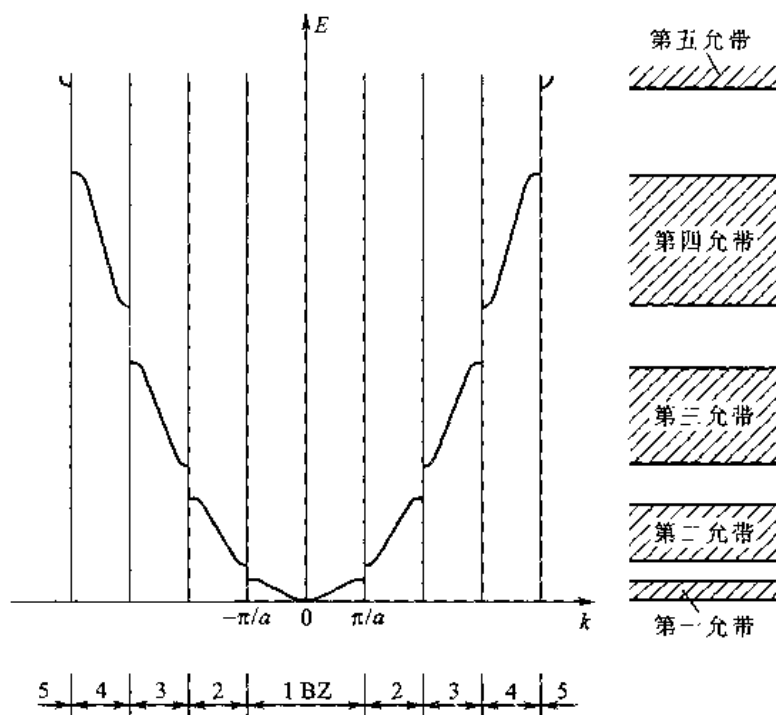


图 2-15 一维晶体的 $E(k)$ 曲线、布里渊区及能带结构示意图

确定晶体的布里渊区关键是给出相邻布里渊区之间的边界。边界点的特征是能量突变,这是因为电子波遭受晶体散射所致。发生这种散射的条件是电子波长与晶体反射面间距之间的配合关系满足所谓的布拉格衍射条件。因此,布里渊区由晶体结构决定。上面已经给出了一维晶

体中的这种对应关系。

通常在正空间中描述晶体中原子的排列,而描述波在晶体中的衍射则利用相对应的倒易空间。这里,利用第1章中引入的倒易空间确定晶体的布里渊区。需要注意的是:讨论衍射问题时采用的倒易空间中,习惯上将其P单胞基矢(g_1, g_2, g_3)与晶体正空间P单胞基矢(a_1, a_2, a_3)之间的关系定义为

$$g_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{V}; \quad g_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{V}; \quad g_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{V} \quad (2-63)$$

式中, $V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ 为晶体单胞的体积。这里采用的倒易空间基矢与前一章中定义的基矢相差一个系数 2π , 除此之外二者完全相同。在3种典型的晶体结构中,体心立方结构晶体的倒易阵点排列成面心立方倒易点阵,面心立方晶体的倒易点阵为体心立方结构。点阵常数为 a 的立方晶体,其倒易点阵的点阵常数 a^* 为 $\frac{4\pi}{a}$ 。六方结构晶体的倒易阵点仍排列成六方点阵,正空间

与倒易空间点阵常数之间的对应关系是 a 与 $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ 、 c 与 $\frac{2\pi}{c}$ 。

按式(2-63),潘纳-克龙尼克模型中一维晶体(原子排列周期为 a)的倒易空间为一个倒易阵点列,其平移周期为 $\frac{2\pi}{a}$ 。将此倒易空间与布里渊区联系起来,得到确定布里渊区的下述规则,该规则可以推广应用于三维晶体。

(1) 首先,将晶体的倒易空间与 k 空间等同起来。

(2) 依据对倒易空间原点和其各倒易阵点的连线作平分(线)面的方法给出布里渊区的边界,具体规则为:①原点和最近邻倒易阵点之间所有平分面(线)所围成的 k 空间中的区域就是第一布里渊区,这些平分(线)面就是第一布里渊区与下一个布里渊区的边界;②由次近邻点与原点平分(线)面包围的区域扣除第一布里渊区后的 k 空间范围即得到第二布里渊区。以此类推,可以得到晶体的各布里渊区。

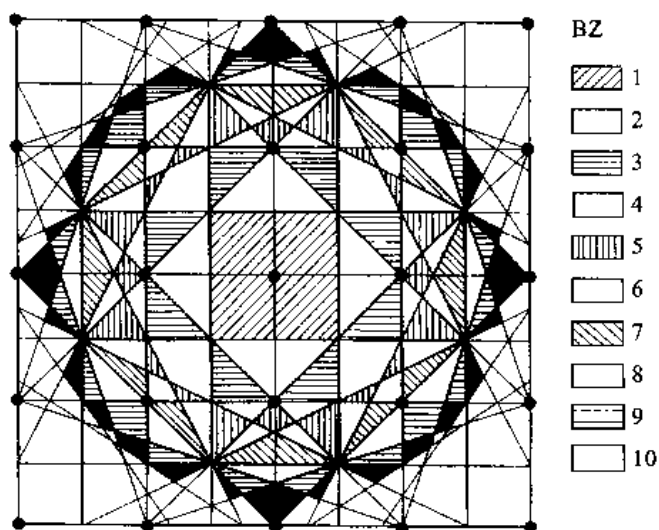


图 2-16 二维正方晶格的倒易空间及其各布里渊区

图 2-16 中所示为点阵常数为 a 的二维正方晶体的各布里渊区。每个布里渊区对应于一个能带,各布里渊区的面积相同。

根据上述布里渊区的确定规则,结合晶体的倒易点阵,可以得出晶体的布里渊区。下面是常见 3 种晶体的第一布里渊区:

(1) 体心立方晶体的倒易空间单胞与第一布里渊区如图 2-17 所示。方框为其面心立方结构的倒易点阵单胞(将一个倒易阵点置于中心位置上)。图 2-17 中除 3 个坐标轴外的 12 个箭头顶点就是该单胞的各倒易阵点位置(其中一个箭头被完全挡住而未画出)。为了简化图形,图中未画出倒易阵点。体心立方晶体的第一布里渊区是由 12 个完全相同的四边形围成的十二面体。这与该晶体的面心立方结构倒易点阵的结构特点相对应,因为倒易原点 Γ 具有 12 个最近邻的倒易阵点。这里,需注意该布里渊区的几个特殊边界点:四边形的面心点 N 及其两类顶点 H 和 P 点。它们分别处于倒易空间的 $\langle 110 \rangle^*$ 、 $\langle 100 \rangle^*$ 及 $\langle 111 \rangle^*$ 方向上。与原点 Γ 距离最近的是 $\langle 110 \rangle^*$ 方向上的面心点 N ,最远的是 $\langle 100 \rangle^*$ 方向上的顶点 H 。

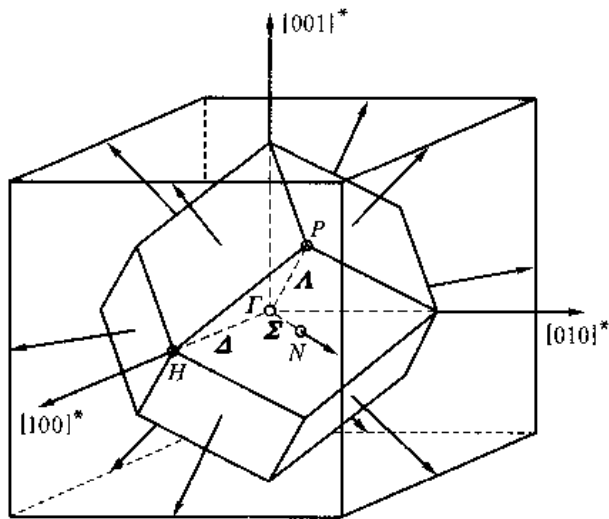


图 2-17 体心立方晶体的第一布里渊区

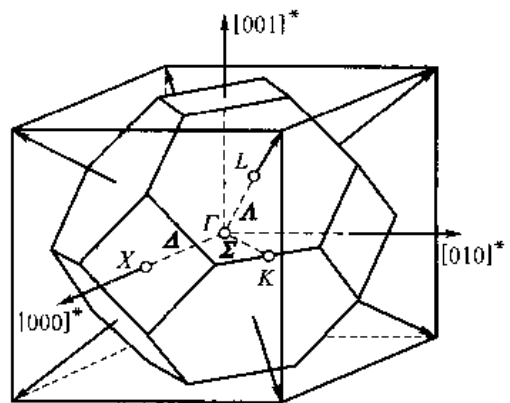


图 2-18 面心立方晶体的第一布里渊区

(2) 面心立方晶体的倒易空间单胞及第一布里渊区在图 2-18 中示出。倒易空间单胞中同样省略了位于箭头顶点处的倒易阵点。面心立方晶体的第一布里渊区为十四面体,它的边界由 8 个相同的正六边形面和 6 个相同的正方形面组成。布里渊区的这些边界面分别对应于 fcc 晶体倒易空间中倒易原点 Γ 周围的 8 个最近邻和 6 个次近邻倒易阵点。在倒易空间中截取第一布里渊区时,其边界没有局限于最近邻 8 个倒易阵点与倒易原点 Γ 连线平分面所包围的空间(为正八面体),还包含了次近邻倒易阵点与倒易原点 Γ 连线的平分面,因为它已经切入由最近邻倒易阵点与倒易原点连线平分面所包围的区域内,将正八面体的 6 个角截掉。所以,该布里渊区又称截角八面体,是正八面体被截掉 6 个顶角而形成的。这里,需注意该布里渊区处于倒易空间的 $\langle 110 \rangle^*$ 、 $\langle 100 \rangle^*$ 及 $\langle 111 \rangle^*$ 方向上的几个特殊边界点,即 $\langle 100 \rangle^*$ 上的正方形面心点 X 、 $\langle 110 \rangle^*$ 上的边中心点 K 和 $\langle 111 \rangle^*$ 方向上的正六边形面心点 L ,它们的波矢依次为 $\frac{2\pi}{a} \langle 1, 0, 0 \rangle^*$ 、 $\frac{2\pi}{a} \langle \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \rangle^*$ 及 $\frac{2\pi}{a} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle^*$ 。其中,与原点距离最近的是 $\langle 111 \rangle^*$ 方

向上的正六边形面心点 L 。对于立方晶体,习惯上分别用符号 Δ 、 Σ 和 A 表示倒易空间中 $\langle 100 \rangle^*$ 、 $\langle 110 \rangle^*$ 及 $\langle 111 \rangle^*$ 方向上位于第一布里渊区内的波矢,如图 2-17 和图 2-18 所示。此时显然有:

- ① $\langle 100 \rangle^*$ 方向上波矢 Δ 为 $\frac{2\pi}{a} \langle \delta, 0, 0 \rangle^*$, 其中 $0 < \delta < 1$ 。
- ② $\langle 110 \rangle^*$ 方向上波矢 Σ 为 $\frac{2\pi}{a} \langle \sigma, \sigma, 0 \rangle^*$, 其中 $0 < \sigma < 3/4$ 。
- ③ $\langle 111 \rangle^*$ 方向上波矢 A 为 $\frac{2\pi}{a} \langle \lambda, \lambda, \lambda \rangle^*$, 其中 $0 < \lambda < 1/2$ 。

(3) 六方晶体的第一布里渊区仍为一个六方棱柱体。如图 2-19 所示,其边长为 $\frac{4\pi}{3a}$, 高为 $\frac{2\pi}{c}$ 。这里,需注意下面的边界特征点:沿着 $\langle 0001 \rangle^*$ 方向的基面中心点 A ,沿着 $\langle 10\bar{1}0 \rangle^*$ 方向的柱面中心点 M ,柱面与基面交线上的中点 L 与顶点 H 以及两个柱面交线中点 K 。表达晶体第一布里渊区中的波矢与能量关系时,由于布里渊区的对称性,可以由倒易原点 Γ 与这五个边界上的特征点构成的正三棱柱来代表整个布里渊区。其中,又以由倒易原点 Γ 与这五个边界特征点

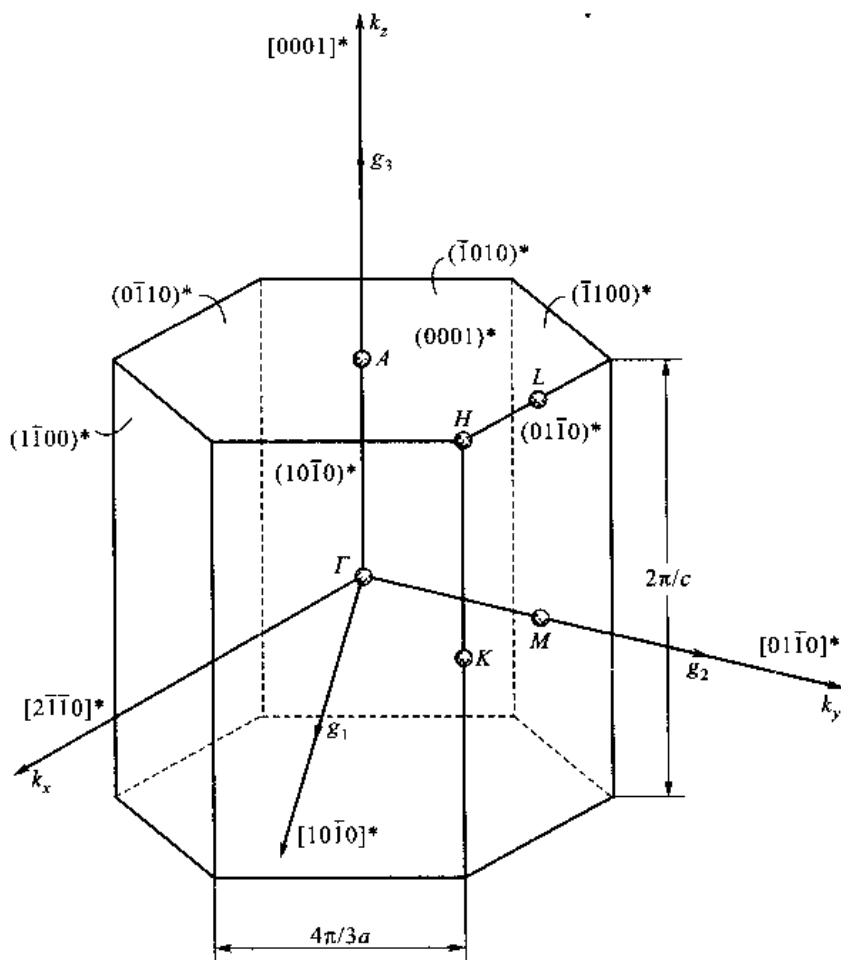


图 2-19 六方晶体的第一布里渊区

连线上的波矢与能量关系最具代表性。

2.4.4 能带间隙与能带重叠

相邻布里渊区边界上电子的能量有突变,或者形象地讲,边界是电子能量变化的峭壁。因此, k 空间中任意一个直线方向上的 $E(k)$ 在跨越布里渊区边界时均有能量突变。在一维晶体中,这个布里渊区边界两侧的能量差就是相邻两个能带之间的禁带(能量)宽度,称做能带间隙。

但是,在二维或三维晶体中情况不再这么简单。假设一个布里渊区的中心点对应于一个能带的能量最低点。当电子波矢沿着 k 空间的某直线方向从中心点开始一直变化到该布里渊区边界时,电子的能量就会从能带的最低点升高到某个数值。首先,如图2-20所示,在原子排列周期为 a 的二维正方晶格的第一布里渊区中,其各边界点与倒易空间原点之间的距离不同,这会使 k 空间中不同方向上的布里渊区边界处的能量一般会有所不同。另外,在晶体中沿着不同方向移动的电子,其能量随着波矢 k 大小的变化显示出各向异性。也就是说,电子的波矢在 k 空间中不同方向

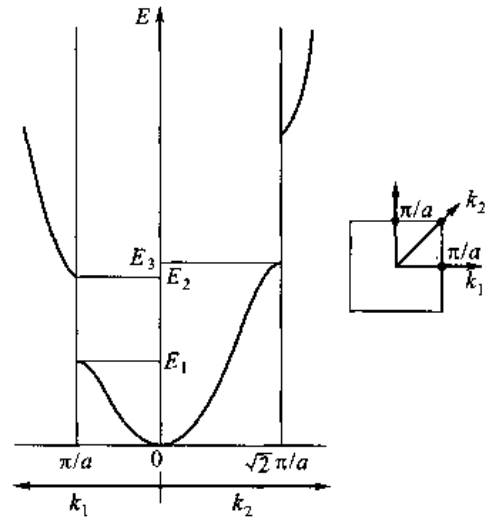


图2-20 k 空间中两个不同方向上的 $E(k)$ 曲线,右侧为对应的第一布里渊区

上变化时,其能量 $E(k)$ 曲线不同。导致这种各向异性的根本原因是不同晶体学方向上晶体中原子排列是各向异性,其势场的变化规律也各不相同。因此,二维或三维晶体中一个布里渊区边界不同点上电子的能量一般不同。

这样,一般情况下相邻两个能带之间的能量相对关系有两种可能性。一种是能量较高能带的能量最低值高于能量较低能带的能量最高值,此时两个能带之间存在着能带间隙。能带间隙的能量等于高能能带的能量最低值与低能能带的能量最高值之差,通常将此能量差简称为能带间隙。另一种可能性为:高能能带的能量最低值低于低能能带的能量最高值,此时这两个能带发生了能带重叠。图2-21以能量框图的方式示出了这两种情况的对比。图2-22在一个二维正方晶格的布里渊区中通过等能线示意性表达了能带重叠,图中方框代表第一布里渊区的边界,它与图2-20中的 $E(k)$ 曲线相对应。

一维晶体中必然有能带间隙,而且它出现在同一个波矢,也就是布里渊区边界点处。能带重叠只能发生于二维或三维晶体中。其中,不同能带中的电子必须沿不同方向运动时才可能具有相同的能量,而沿相同方向运动的电子则不可能具有相同的能量。

一般情况下,一个能带的能量最低值与最高值分别出现在布里渊区中心点及其边界点上,特别是前面提到的一些边界特殊点上,因此需要对布里渊区边界上各特殊点的能量给予特别注意。由于三维晶体中运动的电子波矢为空间矢量,比较直观地用图形表达电子能量随波矢的变化只能用等能面(空间曲面)。为了较好地反映定量特征,一般都取沿着有代表性晶体学方向运动的电子的能量与波矢之间的关系曲线表达,如立方晶体中,电子能量与 Δ 、 Σ 和 Λ 波矢之间的关系曲线,以及电子能量随朝向布里渊区边界的各顶点波矢变化的曲线。这样,一般都能兼顾能带的

最低能量和最高能量,从而反映出相邻能带之间能带间隙或能带重叠的情况。

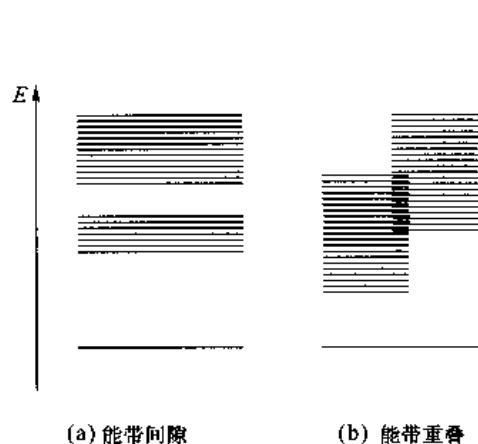


图 2-21 相邻能带之间的
能带间隙与能带重叠

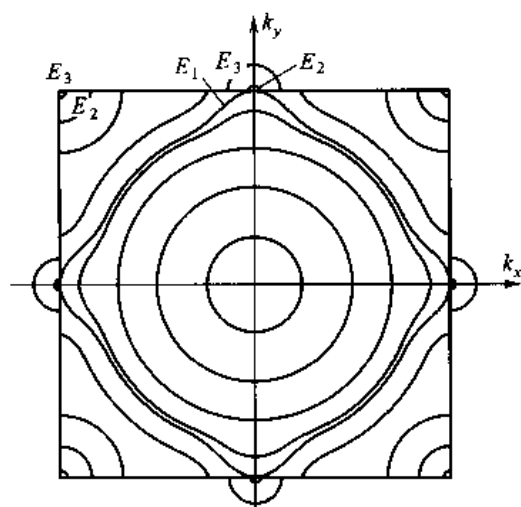
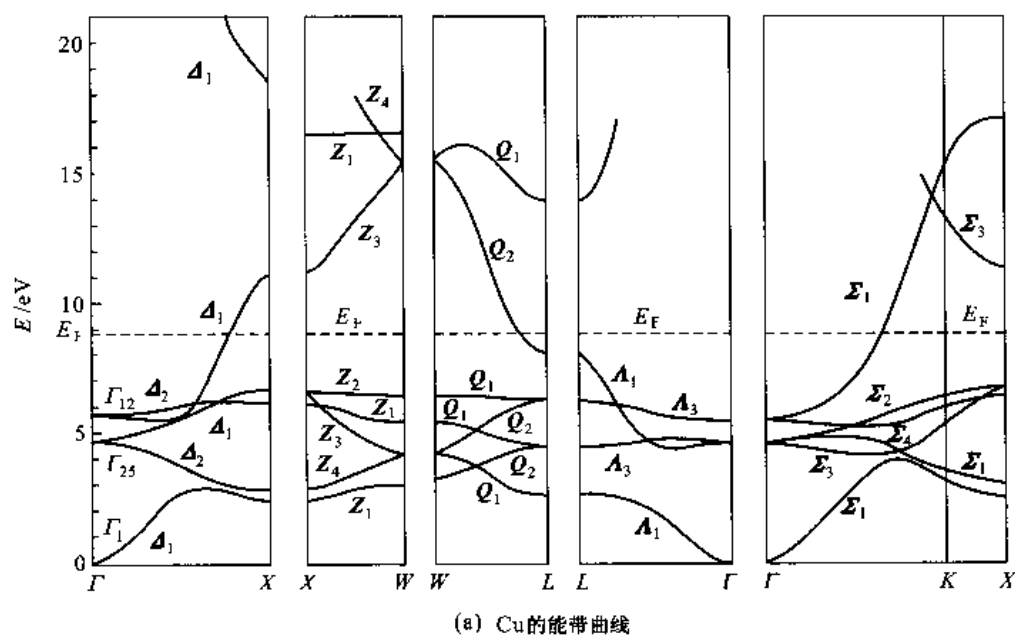
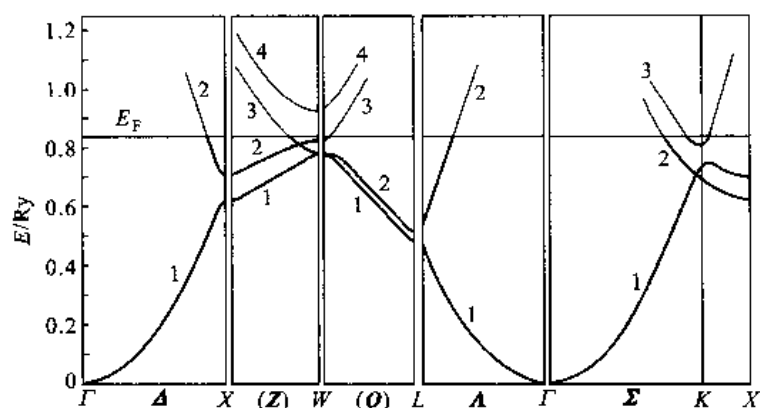


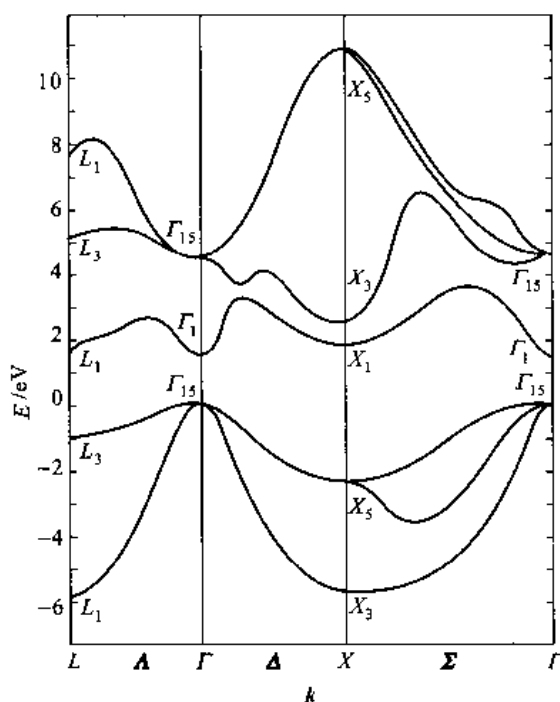
图 2-22 正方晶格布里渊区中的等能线示意图

图 2-23 中给出了一些晶体材料中能带理论计算的结果。图 2-23 所示曲线中,纵轴是电子的能量(其中 Ry 代表原子能量单位,1 Ry = 13.6 eV),横轴是沿着 k 空间一些特殊方向变化的电子波矢,其中表示波矢空间中方向或位置的字母与图 2-17 和图 2-18 中给出的波矢空间在布里渊区内的方向或位置相对应。在相同的波矢下具有不同能量的曲线代表不同能带,它们不是能量与波矢函数的多值性曲线。各能带曲线图中都给出了费米能的位置,帮助了解电子的填充情况。例如,在图 2-23(b)所示 Al 的能带图中,费米能以下的能量与波矢曲线都用粗线条绘

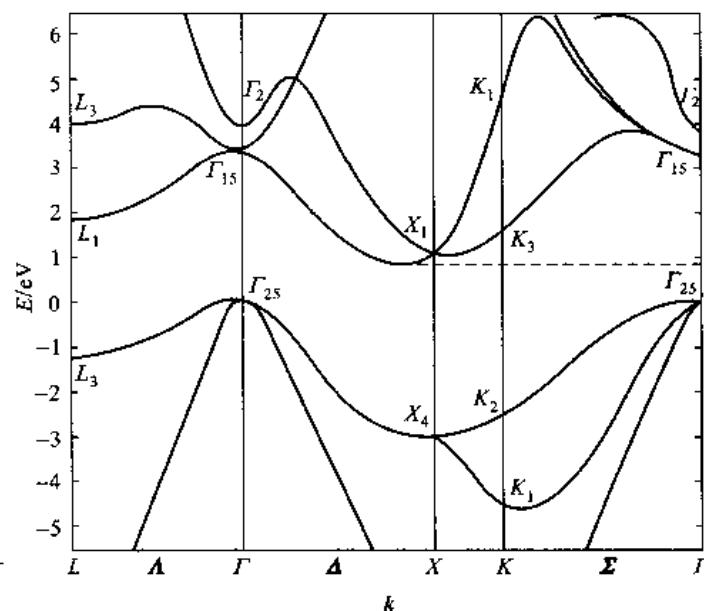




(b) Al的能带曲线



(c) GaAs的能带曲线



(d) Si的能带曲线

图 2-23 一些固体中的能带

出,表示这些线段上的电子态都已经被占据(确切地讲是在0 K下被完全占据);而费米能以上的能量与波矢曲线都用较细的线条绘出,表示这些线段上的电子态在0 K下都空着。

对于实际材料的能带曲线,需要指出两点。第一,并非每一条能量与波矢的函数曲线都对应于惟一的一个能带,有时会对应着多个能带;第二,经常在能量与波矢的函数曲线上标出各个能带所属的对称表象。例如,在图2-23(c)及图2-23(d)中,对应于布里渊区边界的一些特殊点(Γ 、 K 、 L 、 X 等)上给出了一些脚标符号,它们就是表示对称表象的标记。在另外的一些资料中,这些标记标示于特殊波矢段 Δ 、 Λ 、 Σ 上,如图2-23(a)所示。这样的对称表象包含着波函数的对称性信息,它们与晶体结构所属的点群相关联。关于各具体对称表象的物理含义可查阅有关资料,这里不再展开讨论。

2.4.5 能带中的能态密度

首先,分析能带内的能级结构。到目前为止,能带理论解决固体中外层电子态时,一直关注微观上周期性晶格势场的影响。受其影响晶体中外层电子的能量存在着禁带区域,只能取其能带中的数值。在量子自由电子理论中,考虑到固体材料宏观边界条件引入了电子波函数的周期性边界条件限制,这种限制在这里同样成立。其结论是固体材料中电子的波矢也是量子化的,与金属中自由电子波矢的量子化相同,即 $k_{n_1 n_2 n_3}$ 的分量为

$$k_{x_i} = \frac{2n_i\pi}{L} \quad (2-31a)$$

式中, $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (i=1, 2, 3)$ 。

将能带结构与电子波矢量量子化结合起来的结论是:固体中外层电子的能量本征态是能带范围内对应于由式(2-31a)所限定波矢量量子化条件的状态。这样,普通固体材料中,一个能带或布里渊区内的电子状态在 k 空间中均匀分布,从而形成准连续的分立能级。

下面分析一个能带中允许的电子状态数目。首先看长度为 L , 相邻原子间距为 a 的一维晶体中的情况。该晶体中对应于一个能带的布里渊区在 k 空间中的范围是 $\Delta k_x = 2\pi/a$, 而每两个电子态(正、负自旋各 1 个电子态)所占据的空间为 $\delta k_x = 2\pi/L$, 因此,一个能带中允许的电子态数量为

$$\frac{\Delta k_x}{\delta k_x} \times 2 = \frac{L}{a} \times 2 = 2N_s$$

式中, N_s 就是晶体中原子的数量。由此分析看到:每个能带(或布里渊区)内所拥有的电子态数目等于晶体中原子数目的 2 倍;也就是说,当晶体中平均每个原子提供两个电子时,这些电子正好将一个能带填满。可以证明,由一维晶体引出的这个结论也同样适用于二维和三维固体材料。

+++++

例题 2-18 验证面心立方晶体第一布里渊区中的电子状态数量等于晶体中原子个数的 2 倍。

解 首先需要计算第一布里渊区在 k 空间中所占据的体积,按照截角正八面体的特征来计算。由倒易空间原点与其 8 个最近邻点连线的平分面得到的正八面体,它是将图 2-17 中布里渊区边界面的 12 条非四边形边延长相交得到的图形,各棱线都沿着倒易空间 $\langle 110 \rangle^*$ 中的一个方向。其中的倒易面 $(110)^*$ 如图 2-24 所示,倒易原点 Γ 与布里渊区边界点 L_1 之间的距离为 $\sqrt{3}a^*/4$, a^* 是倒易空间的点阵常数。由此可以得到正八面体的半高(从倒易原点到八面体顶点的距离)为 $3a^*/4$, 正八面体的棱长为 $3\sqrt{2}a^*/4$; 6 个截角四边形的边长为 $\sqrt{2}a^*/4$, 以及截角棱锥的高为 $a^*/4$ 。由这些参量可以得到正八面体(等于两个高度为 $3a^*/4$, 底面是以棱长 $3\sqrt{2}a^*/4$ 为边长的正方形四棱锥)的体积为

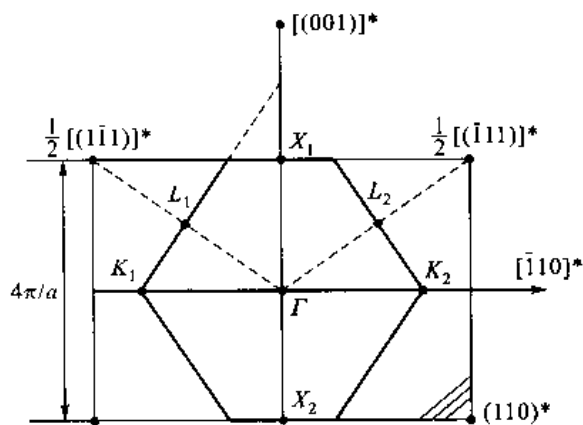


图 2-24 fcc 晶体布里渊区中的 $(110)^*$ 倒易面

底面是以棱长 $3\sqrt{2}a^*/4$ 为边长的正方形四棱锥)的体积为

$$\left(\frac{3\sqrt{2}a^*}{4}\right)^2 \times \frac{3a^*}{4} \times \frac{1}{3} \times 2 = \frac{9}{16}a^{*3}$$

而 6 个截角的体积为

$$\left(\frac{\sqrt{2}a^*}{4}\right)^2 \times \frac{a^*}{4} \times \frac{1}{3} \times 6 = \frac{1}{16}a^{*3}$$

所以,第一布里渊区的体积等于上面二体积之差,即等于 $a^{*3}/2$ 。

与其对应的面心立方晶体(晶格常数为 a)取边长为 L 的宏观晶体,则其中所包含的原子数量为

$$N_a = 4 \times L^3/a^3$$

而其 k 空间中,每两个电子状态(分别为正、负自旋态)平均占据的体积为 $(2\pi/L)^3$,而且正空间与倒易空间点阵常数之间的关系为 $a^* = 4\pi/a$ 。

因此,每个布里渊区中电子态的数量为

$$\frac{a^{*3}/2}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{8\pi^3} \cdot \frac{(4\pi/a)^3}{2} = 8(L/a)^3 = 2N_a$$

+++++

下面再来分析能带中的能态密度 $N(E)$ 。根据能带理论,固体能带中电子波矢具有与量子自由电子理论相同的量子化条件。不过,电子能量与其波矢的关系不再是由式(2-32a)

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

给出的简单二次方关系,因此,能态密度也不再具有式(2-34)所示的简单关系。但是,仍然可以根据电子态在 k 空间中的均匀分布,依据具体材料的 $E(k)$ 计算出其能态密度,只是不存在各材料通用的理论解析公式而已。

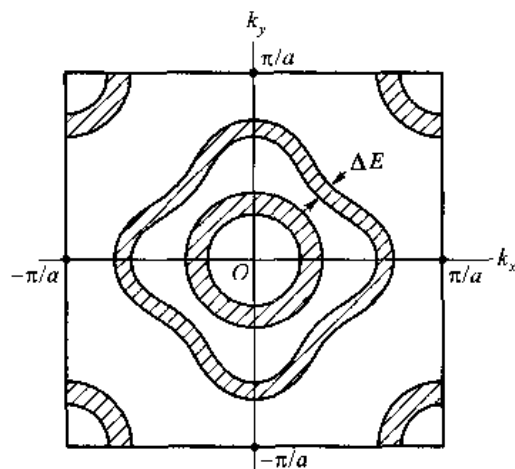


图 2-25 一个二维正方晶格布里渊区中的等能面示意图

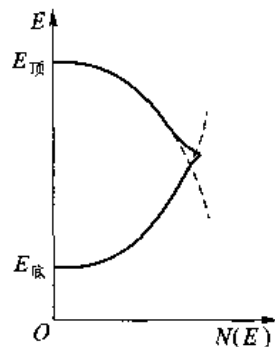


图 2-26 与图 2-25 中布里渊区等能面对应的能态密度曲线

前面通过一维晶体的潘纳-克龙尼克模型已经显示,如果晶格势场的势垒越小(V_0 减小从而降低 P),电子的 $E(k)$ 关系越接近于自由电子的二次方关系。同时, $E(k)$ 曲线形状在能带顶部比较接近于底部,但在相反的方向上,即随着电子波矢从能带顶点位置偏开,电子能量以二次方关系下降。如果晶格势场比较弱,从而对外层电子的束缚很弱,这些电子的行为就接近于自由电子。此时,一个布里渊区中心及边界角顶的区域,也就是在能带底部和顶部,等能面都近似为球面(见图 2-22)。利用图 2-25 所示二维空间中的等能线和能量间隔可以得出该能带中电子的能态密度曲线(见图 2-26)。在能带底部和顶部,该能态密度的近似函数表达式为

能带底部

$$N(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_{\text{底}})^{1/2}$$

能带顶部

$$N(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_{\text{顶}} - E)^{1/2}$$

式中, $E_{\text{底}}$ 和 $E_{\text{顶}}$ 分别是能带底部和顶部的电子能级能量。

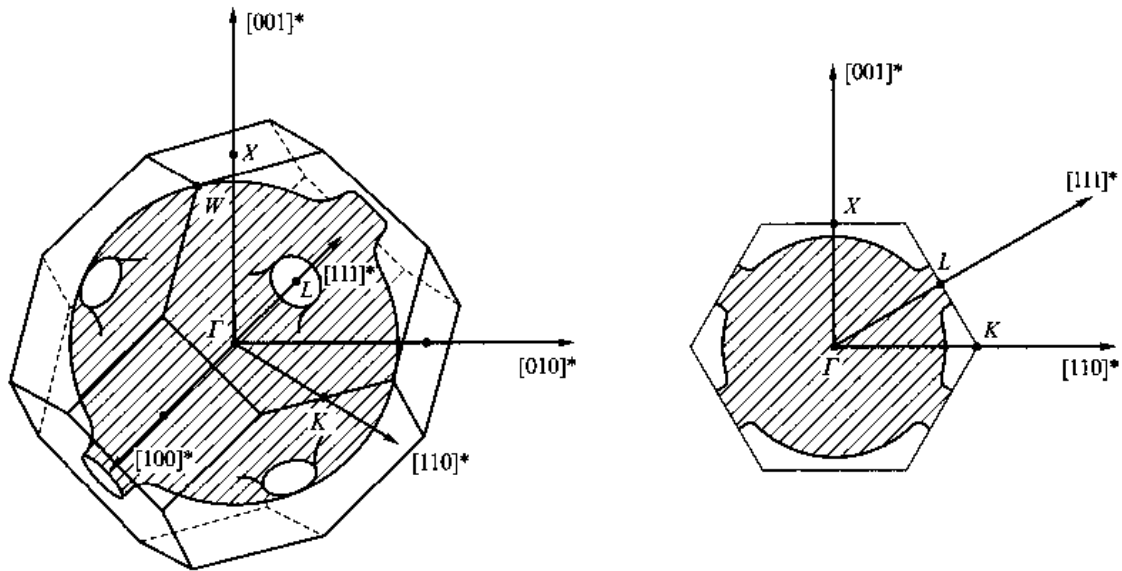


图 2-27 Cu 的费米球立体示意图及其 $(110)^*$ 截面

理论计算表明:一价贵金属与碱金属中价电子的行为接近于自由电子。图 2-27 所示为面心立方结构的 Cu 金属中价电子的费米球,而图 2-28 所示为体心立方结构的金属 Cs 中价电子费米球的一个平面截面,该截面通过倒易空间的原点。两个图形均显示出费米面接近球面的特征。实际上,量子自由电子理论最成功的应用对象就是一价贵金属及碱金属。

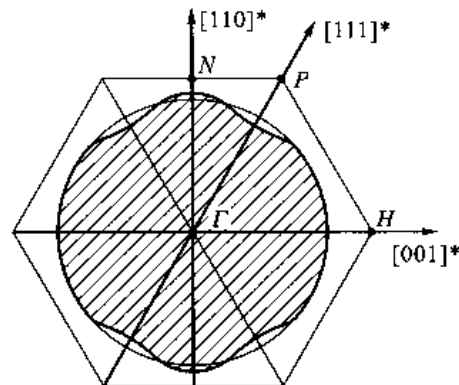


图 2-28 Cs 费米面的 $(110)^*$ 截面

2.4.6 能带形成的定性解释

将固体材料看做其各组成原子从彼此相距很远处互相接近至其平衡间距的结果,这样,固体

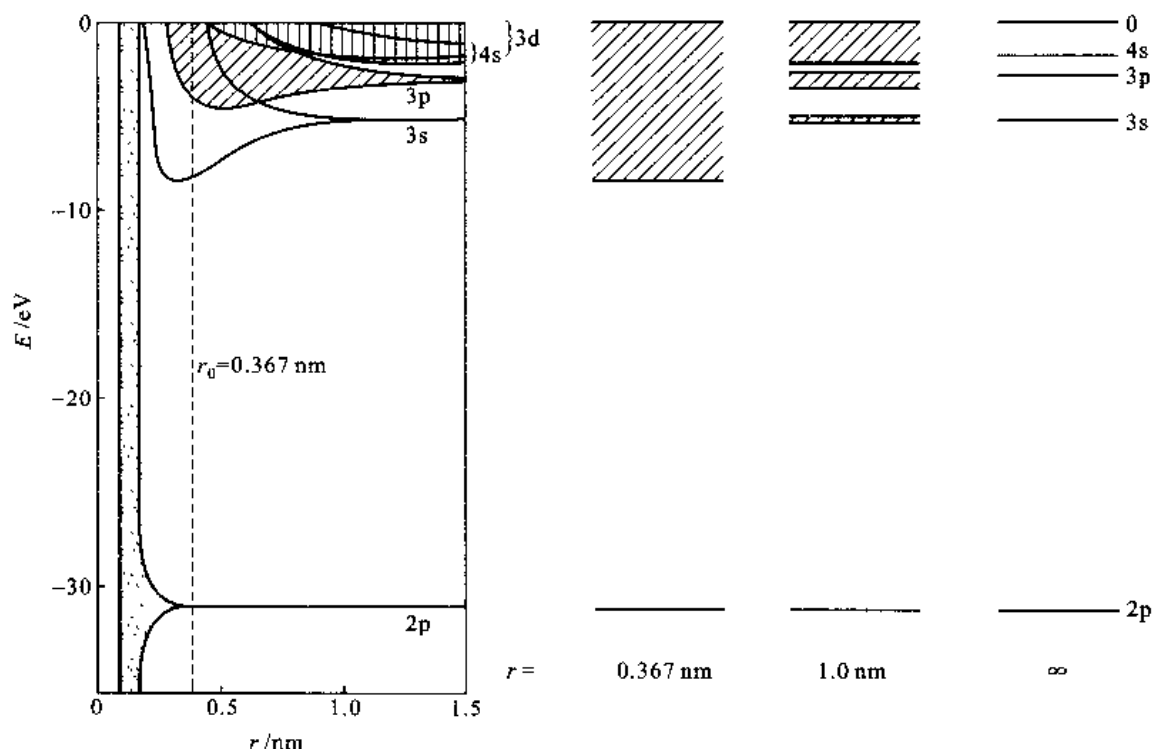


图 2-29 金属 Na 孤立能级展宽成能带的过程

中的电子态就由单个原子中的孤立能级变化而来。计算结果表明:随着原子间距 r 减小,电子态由孤立的原子能级演变成能带。该过程从外层电子开始逐渐地向内层发展。图 2-29 所示为金属 Na 的计算结果。

此能带形成过程可以依据泡利不相容原理简单地给予定性解释。随着相邻原子间距的减小,首先是原本属于各自原子(因此具有孤立能级)的外层电子在空间发生电子云重叠。此时,泡利不相容原理指出:空间的某区域内不允许有两个状态完全相同的电子共同存在。因此,这些电子的能级会发生分裂,由孤立原子中具有相同能量值的孤立能级变成能量有所差异的多个能级,也就是形成能带。

这样的定性解释不能给出能带的定量信息,例如相邻能级之间的能量差。但是它却能够非常明确地给出以下两个方面的信息:

(1) 一个能带与由一组量子数($n l m$)表达的孤立能级相对应,因此,也将能带用对应孤立原子中的电子态符号来命名。一个这样的能带理所当然能容纳每个原子带来的正、负自旋各一个电子,因此所具有的电子态数目等于固体中原子数目的两倍。不过,读者注意,有时所给出的能带是将具有相同 n 与 l ,但磁量子数 m 不同的几个能带合并在一起的大能带,此时一个能带中所包含的电子态数目当然就不再是原子数目的两倍。如 2p 能带包含孤立原子中对应磁量子数 m 为 -1、0 和 1 的三个状态,所具有的电子态数目为原子数的 6 倍,而 3d 能带可以容纳原子数 10 倍的电子。

(2) 用能带所描述的电子主要是固体中参与成键的电子,因为这些来自不同原子的电子运动空间在固体结合过程中发生重叠,它们甚至基本上公有化。如果其他电子的运动空间也发生

重叠,也就需要用能带来描述其运动状态。反之,如果分别隶属于不同原子的电子在固体形成过程中,其电子云在空间基本不重叠,彼此之间也就不受泡利不相容原理的约束,电子将继续保持在原来的能级上,即单个原子的孤立能级上。这些电子的运动状态无需用能带描述,它们就是固体材料中真正意义上的内层电子。

2.5 固体材料的典型电子状态及应用

本节将介绍传统金属材料、半导体材料、绝缘体材料的能带结构特征,并从这些特征出发分析这些材料的一些典型问题。最后对一些固体材料中特殊的电子态问题作简单介绍。

2.5.1 传统金属材料

传统金属材料是指用比较传统方法制备的金属材料。传统金属材料都是晶态材料,其晶粒尺寸一般在微米级以上,而且内部微观组织均匀,其制成品大小都是典型的宏观尺度。

在传统金属材料中,可以将材料中的电子首先粗略分成内层电子与自由电子。所谓内层电子是指围绕各自的原子核运动的电子,它们的运动状态由量子数组 (n, l, m, m_s) 描述。

不过,从材料的多方面性能表现看,金属原子或者其离子中的这些内层电子之间还存在一些明显差别。那些因为价电子丢失而处于最外层的内层电子(例如元素周期表中过渡族金属原子或者其离子中的d电子),它们的运动状态明显受到周围其他离子产生的库仑势场(即晶格场)的影响。这种影响的主要表现之一就是电子轨道运动角动量的空间取向由晶体的晶格场确定,通过普通强度的磁场等外界作用因素很难改变这种取向。故此,与轨道角动量相关的电子特性对于外界作用没有响应,称之为轨道冻结。

处于更内层的电子,因为受到其外部电子层的屏蔽作用而基本上不受晶格场的影响,或者所受影响很弱。元素周期表中的镧系金属具有从全空到全满的4f内电子层,这对于材料的一些性能具有决定性影响。这些电子的行为不受晶格场的影响,表现出典型的内层电子特征,原因是它们受到外层5d电子层的屏蔽作用。

自由电子由组成固体的各金属原子的价电子公有化形成,它们在整个金属内部运动。金属中自由电子的能带具有共同的结构特征:相邻能带之间发生重叠,没有能带间隙。因此,仅从能量角度看形成了一个大的自由电子能带,其中没有禁带,能级呈准连续态。自由电子按照费米-狄拉克分布律分布于这个大能带中。在费米能级的上方有大量的空能级可以接纳由低能级激发跃迁上来的电子。

+++++

例题 2-19 示意性给出二价金属中自由电子的能带结构及电子分布情况。

解 二价金属中自由电子的能带存在着s能带与p能带的重叠,即s能带的最高能量高于p能带的最低能量。因此,其能带结构如图2-30所示。

一个能带最多可以容纳每个原子提供的2个电子。二价金属的每个原子提供2个价电子作为自由电子。现在将这些自由电子按照费米-狄拉克分布律排布到能带中。

假设温度为0 K,自由电子首先按照能级的能量由低到高占据s能带的能级;当能量已经到达p能带的最低

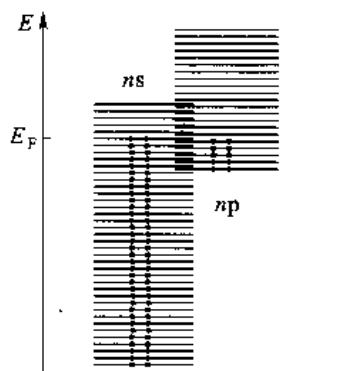


图 2-30 s 能带与 p 能带的重叠及电子排布情况示意图

能量时,电子同时排布到 s 能带与 p 能带的能级上,直到所有自由电子排布完毕,即最后一个电子排布在费米能级上。此时,s 能带的能级没有全部被电子占据,因为 p 能带的低能级上也排布着电子。

如果温度高于 0 K,自由电子的分布情况基本相同,只是在比费米能级低的能级上会有一些电子被激发到高于费米能级的能级上去而留下一些空状态,而较高的能级上同时出现了一些电子。

+++++

元素周期表中主族金属及 I B、II B 族金属中的电子可以较简单地划分为局域化的内层电子和公有化的自由电子。但是,III B 至 V III 过渡族金属中的电子要复杂一些。科学家用图 2-31 所示 3d 电子窄能带结构成功地从理论上解释了 Fe、Co、Ni 以及这三种元素与 V、Mn、Cr 形成的合金的磁性变化规律。这说明相邻原子的 3d 电子云有一定程度的重叠,3d 电子呈公有化倾向。有学者进行能带计算得出的结论是:3d 电子中 95% 电子限定在确定的原子核周围空间中运动(为定域电子),而 5% 为公有化电子。注意:能够容纳晶体中 10 倍原子数电子的 3d 能带,其能量宽度比可容纳电子数只有原子数 2 倍的 4s 能带还小,因此称为窄能带。而 3d 窄能带中

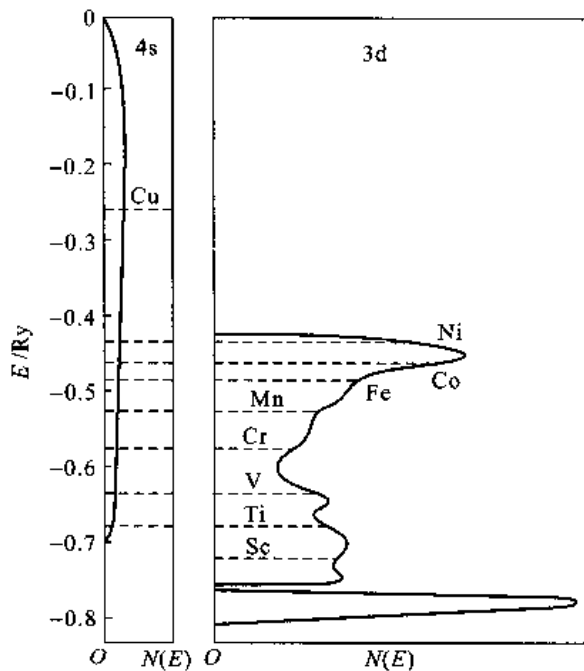


图 2-31 3d 过渡族金属中 3d 与 4s 能带的能态密度示意图

能态密度 $N(E)$ 非常大。图 2-31 中还示出了 3d 亚电子层中具有 1 至 10 个电子的 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等过渡族金属的费米能级位置。

下面通过一些例子,应用金属中自由电子的状态理论对金属材料中由自由电子所决定的性能进行分析。

+++++

例题 2-20 试根据金属中自由电子的状态特征分析金属的导电性。

解 金属导电主要依靠自由电子。分析金属的导电性需要从自由电子的运动状态入手。图 2-32 所示为以二维速度空间表达自由电子运动速度的分布情况,该速度分布是通过金属中自由电子状态在 k 空间中的分布情况,根据速度 v 与 k 之间的关系 $v = \frac{\hbar}{m_0} k$ 而获得的。

当电场 $\xi = 0$ 时,所有自由电子球对称地分布在速度空间中的状态点,即在 v 空间中呈球对称分布,如图 2-32(a) 所示。因此在空间任何方向 (n_0) 上所有自由电子的合成速度等于零,即

$$\sum_i v_i \cdot n_0 = 0$$

因而任何方向上的电流密度 $j = 0$ 。

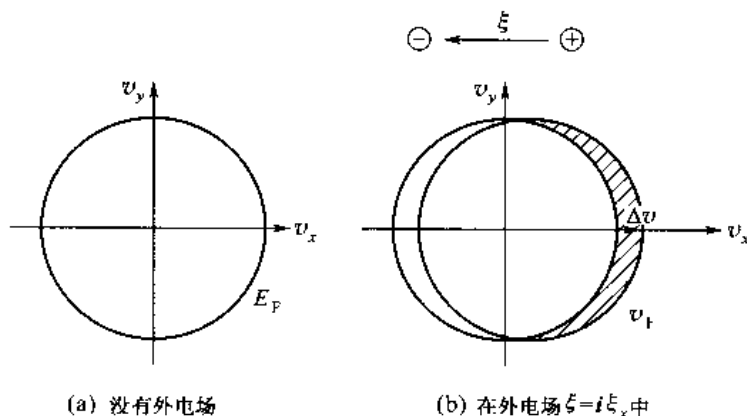


图 2-32 自由电子的速度分布

如果沿着 x 轴方向施加一个外电场 $\xi = i\xi_x$, 电子受电场力作用产生加速度, 从而在逆外电场方向上产生一个附加定向移动速度, 称做漂移速度, 它的大小为

$$\Delta v_{\xi} = \Delta v_x = \frac{e\tau}{m} \xi_x$$

式中, τ 为电子的自由移动时间, 即自由电子与离子实发生前后两次碰撞的时间间隔。这样, 处于电场中的自由电子的运动速度为 $v_{\xi} = v + i\Delta v_x$, 式中, v 表示没有电场作用时自由电子的运动速度, 是其固有速度。在 v 空间中这种状态表现为费米球在 x 轴方向逆电场方向移动, 如图 2-32(b) 所示。此时对自由电子 x 轴方向速度分量进行加和得到的宏观电流 $j_x \neq 0$ 。

值得注意的是: 电流源自自由电子在 x 轴方向的运动不能完全互相抵消。在通常的电场强度下, 只有费米面附近的自由电子参与导电, 而那些距离费米面较远状态上的电子仍然与电场为零时一样, 呈现互相抵消状态, 因而它们对导电没有贡献。为此, 在下面对参与导电电子行为的分析中, 对其各状态参量都用下脚标 F 予以标示, 例如参与导电电子的速度分量 v_x 用 $v_{x,F}$ 表示。

这里将自由电子按照 x 轴方向的运动速度分量分成两种, 即沿着正、负轴方向运动的电子, 相应地计算它们各自的能态密度并分别记做 $N_+(E)$ 和 $N_-(E)$ 。显然, 它们分别是全部自由电子能态密度的一半, 即 $N_+(E) = N_-(E) = N(E)/2$, 如图 2-33 所示。于是, 对导电有贡献的自由电子的体积密度 N^* 为

$$N^* = N_-(E_f) \Delta E_- - N_+(E_f) \Delta E_+ = N(E_f) \Delta E_f$$

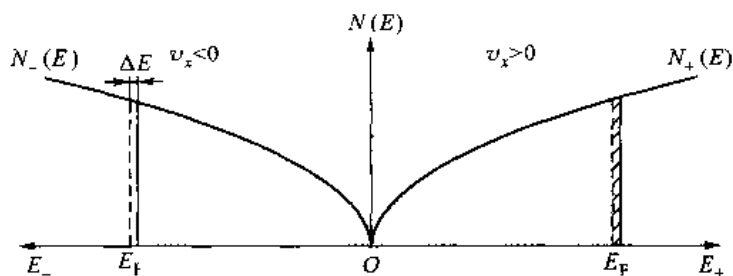


图 2-33 自由电子占据能态密度及其在电场作用下的变化

由自由电子能量 $E = \frac{1}{2} m_0 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ 得 $\Delta E_f = m_0 v_{fx} \Delta v_{fx}$, 于是有

$$N^* = -N(E_f) e \xi_x \tau v_{fx}$$

所以, 电流密度 j_x 为

$$j_x = N^* v_{fx} e = N^* v_{fx} e$$

即

$$j_x = N(E_f) e^2 \tau v_{fx}^2 \xi_x$$

注意到参与导电的自由电子在 x 轴方向上的速度分量 v_{fx} 不同, 因此需要对所有费米面附近参与导电电子的 v_{fx} 值取平均值。由于电流密度与它的平方成正比, 因此这里对其平方值取平均即可。通常强度的电场使自由电子产生的定向移动速度比其费米速度小几个数量级, 因此, 参与导电自由电子的 x 轴方向速度分量平方的平均值 $\langle v_{fx}^2 \rangle$ 为

$$\langle v_{fx}^2 \rangle \approx \langle v_{fx}^2 \rangle = \langle v_{fx}^2 \rangle \approx \frac{1}{3} v_F^2$$

所以电流密度为

$$j_x = \frac{1}{3} N(E_f) e^2 \tau v_F^2 \xi_x$$

这就是欧姆定律

$$j = \sigma \xi$$

其中的电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{1}{3} N(E_f) e^2 \tau v_F^2$$

+++++

例 2-21 利用金属中自由电子的状态分析金属自由电子的顺磁磁化率。

解 金属中自由电子的顺磁磁化是指作为磁矩携带者的自由电子受到外部磁场作用时分布状态发生变化, 从而其总体合成磁矩发生变化所表现出的磁化特性。该问题首先是由泡利解决的, 因此也称做泡利磁化, 相应的磁化率称做泡利磁化率。首先介绍一些相关的磁性知识。每个电子都因为自旋运动而具有一个不为零的磁矩。该磁矩 μ_s 与其自旋角动量 P_s 成比例关系, 即 $\mu_s = -\gamma_s P_s$, μ_s 的大小为 $\sqrt{3} \mu_B$, 其中 μ_B 为玻尔磁子, 是物质磁矩的基本单位。将不同电子的自旋磁矩进行矢量合成时, 每个正、负自旋电子自旋磁矩在外磁场方向上的分量 μ_{sH} 分别是 μ_B 和 $-\mu_B$ 。

处于外磁场中具有磁矩的电子与磁场 H 之间的交互作用能(称静磁能)为

$$E_H = -\mu_0 \mu_s \cdot H = -\mu_0 \mu_{sH} H$$

式中, μ_0 为真空磁导率。首先将自由电子划分成正、负自旋两类, 自由电子能带也相应地划分成正、负自旋两个能带, 如图 2-34 所示。在图 2-34 中分别以上、下方向的箭头表示自旋方向。没有外磁场时正、负自旋电子的能量相同, 两个能带中电子的数量分别是自由电子总数的一半, 如图 2-34(a) 所示。在外磁场中, 正、负自旋自由电子的能量发生变化使正、负自旋电子能带在能量轴方向上发生分裂[图 2-34(b)], 导致电子的分布相应地变化[图 2-34(c)], 从而使正、负自旋能带中电子的数量 N_+ 和 N_- 不再相等。可以计算出外磁场作用下正、负

自旋电子能带中电子的数量差为

$$\Delta N_v^s = N_+ - N_- = N(E_F) \Delta E \approx N(E_F) \mu_0 \mu_B H$$

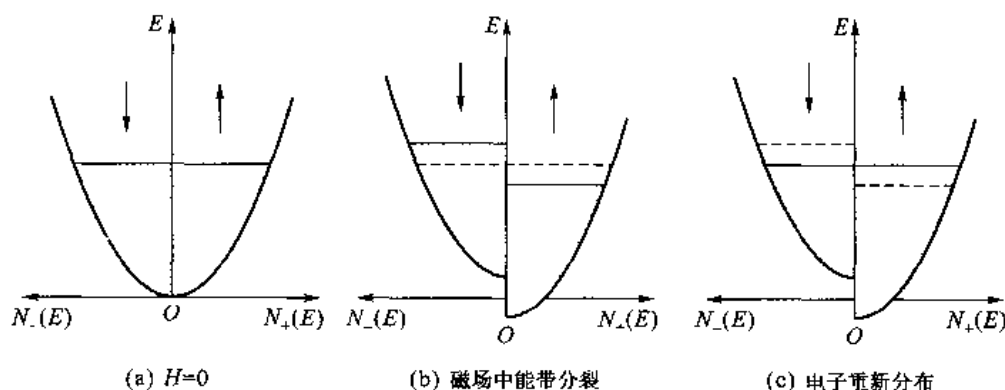


图 2-34 金属中正、负自旋自由电子能带受磁场影响分裂以及电子重新分布
由于材料的磁化强度

$$M = \sum_{i=1}^{N_v^s} (\mu_{s,i})_i = \Delta N_v^s \mu_B = N(E_F) \mu_0 \mu_B^2 H$$

根据材料磁化率的定义 $\chi = \frac{M}{H}$, 得到金属中自由电子的顺磁磁化率为

$$\chi_{\text{Pauli}} = N(E_F) \mu_0 \mu_B^2$$

如果使用量子自由电子理论给出的能态密度公式(2-34), 并结合式(2-39), 该理论结果还可以进一步表达为

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{\mu_0 m_0 \mu_B^2 (3N_1^s)^{1/3}}{\pi^{4/3} \hbar^2}$$

+++++

例题 2-22 讨论固溶体的晶体结构与价电子浓度的关系, 即价电子浓度对于溶解度的影响。

解 这里, 所面对的问题是固溶体中价电子浓度(即每个原子提供的平均价电子数, 或者自由电子与原子数量之比)对于某种晶体结构固溶体溶解度的影响, 同时它还关系到合金中价电子浓度对合金晶体结构的影响。

例如, 在 Cu-Zn 合金系中, 以 Cu 为溶剂的端际固溶体(α 黄铜)具有面心立方(fcc)结构, 其中 Zn 的最大溶解度约为 38% (为摩尔分数, 下同); Zn 含量更高的 β 黄铜为体心立方结构, 其中 Zn 的最大溶解度约为 48%。计算合金价电子浓度得到的结论是: fcc 固溶体中价电子浓度不高于 1.38, 而 bcc 结构固溶体中上限为 1.48。

按照前面给出的晶体材料布里渊区特征, 对于 fcc 晶体, 其布里渊区边界与倒易原点的最近点是倒易空间中 $\langle 111 \rangle^*$ 方向上的点 L (见图 2-18), 其距离为 $k_0 = \frac{\sqrt{3}}{4} a^* = \frac{\sqrt{3}\pi}{a}$ 。式中, a^* 为倒易点阵常数; a 是 fcc 晶体的点阵常数。如果按照量子自由电子理论认为自由电子能量与波矢的平方成正比, 即 k 空间中的等能面都为中心球面, 将自由电子填充到与该点的波矢所对应的能级上, 所需电子的数量为

$$N^s = \frac{4\pi k_0^3/3}{(2\pi/L)^3} \times 2 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}\pi}{a} \right)^3 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \times 2 = \frac{\sqrt{3}\pi}{4} \times 4 \left(\frac{L}{a} \right)^3 \approx 1.36 N^a$$

式中, L 为立方体状晶体材料的边长; N^a 为其中原子的数量。因此, 按照球状等能面填充到等能面与布里渊区边界开始接触所需自由电子的数量为原子数量的 1.36 倍, 即每个原子平均提供 1.36 个价电子。这与 Cu-Zn 合金系中 fcc 结构 α 黄铜价电子浓度的最高值 1.38 非常接近。

类似地得到体心立方(bcc)晶体中球状等能面首先接触到的布里渊区边界点是与倒易原点最近且在倒易空

间 $\langle 110 \rangle^*$ 方向上的点 N (见图 2-17), 其距离为 $k_0 = \frac{\sqrt{2}}{4}a^* = \frac{\sqrt{2}\pi}{a}$ 。所需要的自由电子数量为

$$N' = \frac{4\pi k_0^3/3}{(2\pi/L)^3} \times 2 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2}\pi}{a} \right)^3 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \times 2 = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} \times 2 \left(\frac{L}{a} \right)^3 \approx 1.48N^*$$

这里得到的自由电子与原子数的比值为 1.48, 与 β 黄铜中价电子浓度的上限完全一致。

这两个例子说明: 合金中价电子浓度与这些自由电子的状态有直接对应关系。其中共性的结论是: 价电子浓度一旦超过某个临界值就使得某种晶体结构不再稳定。对此提出了下面的解释。

自由电子按照费米-狄拉克分布律占据其允许的能级。考察能态密度随着能级能量的变化情况。如果合金中自由电子浓度小于或者等于上面计算得出的临界值, 其球状费米面处于布里渊区边界以内, 能态密度随着能量升高而增大。这种情况一直持续到球状费米面接触布里渊区边界, 即自由电子浓度达到上述临界值时为止。此后, 自由电子能态密度因受到布里渊区边界的限制而明显减小。因此, 自由电子浓度超过上述临界值而继续增加时, 超出的部分要去占据更高的能级, 而且随着电子数量的增加, 被占能级的能量增加很快, 从而使这部分自由电子的能量很高。这样, 因为自由电子体系总能量的迅速增加使得合金体系不再稳定。通过上面对 fcc 与 bcc 两种晶体结构的比较已经看到, 通过晶体结构由 fcc 向 bcc 的转变, 就可以容纳更多的自由电子, 避免由于自由电子浓度的增加而迅速提升体系的能量。

以上分析表明: 自由电子浓度对晶体结构产生明显影响是因为自由电子体系的能量受到自由电子浓度的影响, 而且, 这样的合金体系中自由电子体系的能量在体系总能量中一定占据比较大的比例。

注意: 由于金属中电子在波矢空间中的等能面并非理想的球面, 而且能态密度曲线在一个能带中呈连续变化, 没有突变点, 因此, 自由电子浓度的临界值并非是可以非常明确定义的量, 也很难从固体中电子状态理论的角度给出很明确的物理意义。

前面用量子自由电子理论中给出的等能面及费米面随波矢变化所确定的临界自由电子浓度数值, 当然也在处理贵金属基体合金体系时显示出最好的适用性

+++++

2.5.2 半导体材料与绝缘体材料

迄今所发现的半导体材料按照基体材料可以划分为单一组元的元素半导体和多组元的化合物半导体。元素半导体主要是第 IV 主族的 Si 和 Ge, 化合物半导体有 III-V 族和 II-VI 族两大类, 其中 III-V 族的化合物半导体有 GaAs、GaP、InSb、InAs 等, 而 II-VI 族的化合物半导体有 CdS、CdSe、CdTe 等。这些基体材料都是本征半导体, 它们的电子结合特征是: 所有原子或离子的核外电子层全满, 同时所有的外层电子都处于成键结合状态。例外的情况出现在所谓的掺杂半导体中。掺杂半导体是本征半导体中部分原子(或离子)被异价原子(或离子)所取代, 从而使部分原子(或离子)的最外电子层未达全满(P 型半导体), 或者全满的电子层外尚有多余电子(N 型半导体)。

能带理论计算表明: 所有半导体材料的外层电子能带结构中, 在被电子占据的允带与能量更高的空允带之间都存在着能带间隙 E_g 。图 2-35 中分别以能量-能态密度曲线、能量框图以及能量-波矢曲线 3 种不同方式示意性给出了本征半导体的能带结构, 图 2-35(c) 中以波矢 $k = \pi/a$ 代表布里渊区边界。半导体材料的能带间隙数值一般在 2 eV 以下。能量位于能带间隙下方且被电子占据的能量最高的允带称做价带, 而刚好处在能带间隙上方的允带称做导带。

为了保证获得全部填满的最外电子层, 同时又没有多余的电子, 所有本征半导体中每个原子

平均提供的价电子都是4个。因此,在0 K下这些价电子刚好将价带填满,而能带间隙上面的导带中则没有电子,即处于全空状态。图2-35中还示出了本征半导体中的这种电子填充情况,其中的阴影区域代表已经被电子占据的状态,在这里也就是价带;而空白区域是未被占据的状态,对应于导带。

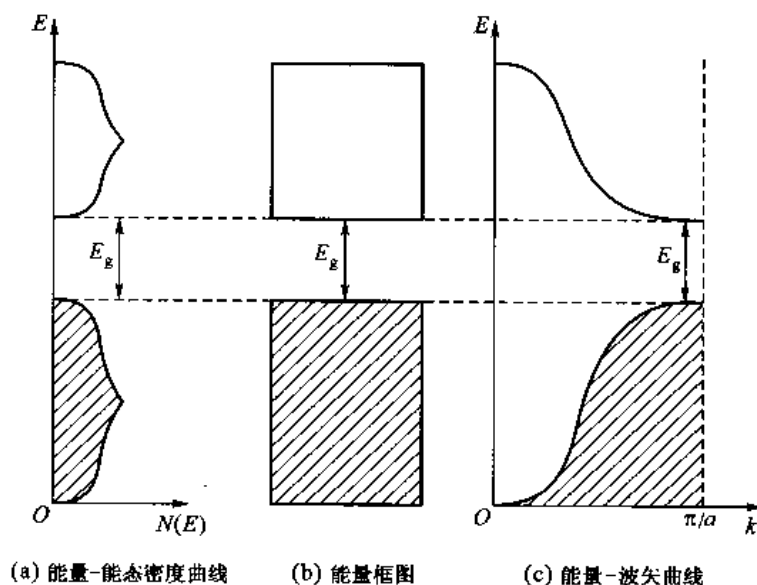


图2-35 本征半导体材料的能带结构及电子填充情况示意图

+++++

例题2-23 利用本征半导体的能带结构及电子填充特征分析0 K下本征半导体的导电性。

解 前面分析金属导电性时曾提到自由电子的费米球会因为电场的作用而发生移动。在0 K下,本征半导体价带中的电子态全部被电子占据,而其导带上所有的状态全空。将半导体置于外电场中,价带电子如果吸收电场提供的能量来改变自身的状态,第一它不能试图去占据价带中另一个已经被其他电子占据的状态,第二它不能处于价带与导带之间的禁带中的某个位置上,这两种情况违反了量子力学的基本原理要求。那么,要改变自身的运动状态,价带中的电子就只有跃迁到导带中。电子跃迁到导带中而离开价带,需要跃过价带与导带之间的布里渊区边界。而相邻布里渊区的边界上能量发生突变,就像一个陡直的峭壁,电子必须获得足够的能量一次跃过此障碍。普通强度的电场能否提供这样的能量而将价带电子激发到导上去呢?半导体中价带电子处于共价结合键上,是高度局域化的,为此可以假设电子的移动空间长度 l 为两个原子的直径(取为大约1 nm)。在这样的移动距离上,当电子逆着电场 ξ 方向移动时可以从电场作功中获得的能量为

$$E = e\xi l = 1.6 \times 10^{-19} \times 10^{-9} \xi (\text{J}) = 10^{-9} \xi (\text{eV})$$

为了将电子由价带激发到导带上,需要此能量不低于能带间隙值,为此电场强度 ξ 需要达到 $10^8 \sim 10^9 \text{ V/m}$,这样高的电场强度在实际中一般达不到。

由此可见,一般强度的外部电场不能改变0 K下本征半导体价带中的电子状态,价带中的电子仍保持电子在波矢空间或者速度空间中以原点为中心的对称分布,因此没有宏观电流。也就是说,0 K下半导体不导电,是绝缘体。如果电场强度足够高而将半导体中的电子由价带激发到导带上使之导电,称半导体被击穿。

+++++

表2-5中给出了一些常见半导体材料的能带间隙 E_g 数值及一些其他参数。

表 2-5 常见半导体材料的一些基本参数

半导体材料	带隙类型	E_g/eV	电子有效质量 m_e	空穴有效质量 m_h
C(金刚石)	间接带隙	5.47	$0.2m_0$	$0.25m_0$
Si	间接带隙	1.11	$0.97m_0(l), 0.19m_0(t)$	$0.16m_0(l), 0.5m_0(h)$
Ge	间接带隙	0.67	$1.6m_0(l), 0.08m_0(t)$	$0.04m_0(l), 0.3m_0(h)$
SiC(六方)		3.0	$0.6m_0$	$1.0m_0$
GaAs	直接带隙	1.4	$0.07m_0$	$0.7m_0$
GaP	间接带隙	2.3	$0.12m_0$	$0.50m_0$
InSb	直接带隙	0.2	$0.01m_0$	$0.18m_0$
CdS	直接带隙	2.6	$0.21m_0$	$0.80m_0$
CdTe	直接带隙	1.5	$0.14m_0$	$0.37m_0$

注：“电子有效质量”一栏括号内字母 l、t 分别表示纵向与横向上的有效质量；“空穴有效质量”一栏括号内字母 l、h 分别表示轻空穴和重空穴的有效质量。

能带间隙的大小对于半导体材料的许多性能具有决定性影响,因此是一个非常重要的特征参数。温度变化会引起能带间隙的轻微改变,多数情况下它随温度升高而减小。例如 Si 的能带间隙温度系数为 $-2.3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$,而 GaAs 为 $-3.95 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 。

半导体材料的能带间隙大小主要取决于半导体材料的化学组成。Ⅲ-V 族化合物半导体中,由ⅢA 族的 B、Al、Ga、In 与ⅤA 族的 N、P、As、Sb 元素不仅得到除 B 与 Sb 的化合物以外的 15 个二元化合物 $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ 半导体,还存在一些三元化合物 $(A_{1-x}C_x)^{\text{III}}B^{\text{V}}$ 或 $A^{\text{III}}(B_{1-x}C_x)^{\text{V}}$ 及四元化合物 $(A_{1-x}C_x)^{\text{III}}(B_{1-x}D_x)^{\text{V}}$ 类型的半导体。其中,二元化合物半导体的能带间隙大约在 0.165 eV (InSb) 至 2.5 eV (AlP) 的宽泛区间内变化。三元、四元化合物可以看做相关组元之间二元化合物的固溶体。随着成分的变化,能带间隙能够连续地改变,使得能够按照希望的能带间隙大小来选择半导体材料。其中,研究者发现:能带间隙与半导体的晶格常数之间具有密切关系。图 2-36 所示为相关的规律性总结。

固体材料中的电子在晶格势场中运动,描述这样的电子行为需要引入电子有效质量 m^* 。电子有效质量是根据电子的能量与波矢关系来定义的,由下面关系式给出

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (2-64)$$

电子有效质量是更广泛意义上的质量,因此也适用于自由电子。借助它可以使用经典物理学中力学量之间的函数形式来描述周期势场中运动的电子行为。半导体中的价电子被原子强烈地束缚在各自所属的原子或离子周围,不会像金属中的价电子那样在晶体中自由运动,其能量与波矢的关系复杂,必须使用电子有效质量。

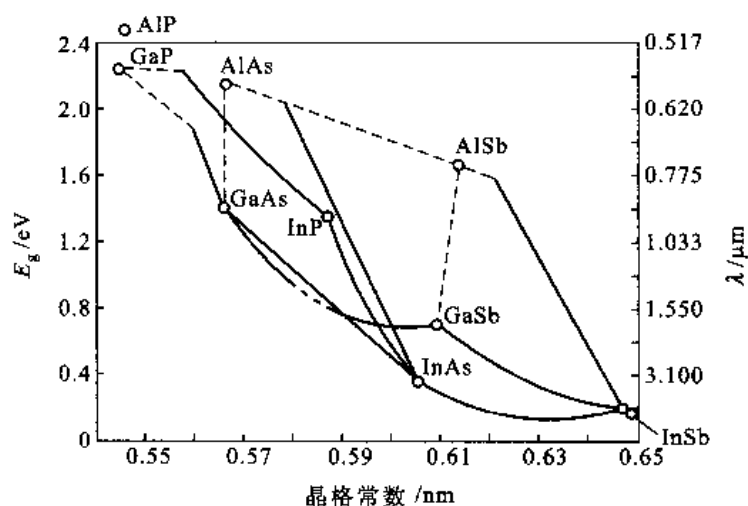


图2-36 III-V族化合物半导体能带间隙与晶格常数及发光波长之间的关系

+++++

例题 2-24 计算自由电子的有效质量。

解 自由电子的能量与波矢之间的关系为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

因此,其有效质量为

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} = \frac{\hbar^2}{\frac{2\hbar^2}{2m_0}} = m_0$$

即自由电子的有效质量就是电子的质量。这显然是合理的结果。

+++++

例题 2-25 分析周期势场中电子的有效质量,其能量与波矢的关系如图2-37(a)所示。

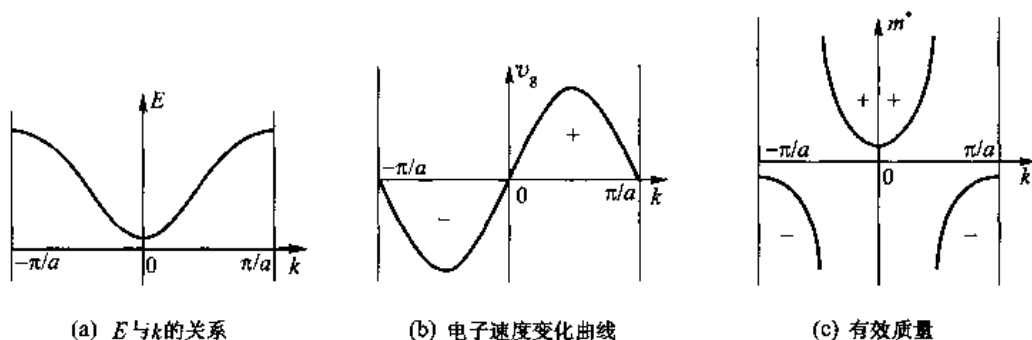
解 从波的角度看,电子速度与能量对波矢的一阶导数之间的关系为 $v_s = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)$ 。由图2-37(a)所示电子能量 E 与波矢 k 函数曲线的特征,可以得到如图2-37(b)所示的电子速度变化曲线。再由此曲线的特征得出能量对波矢的2阶导数,根据有效质量的定义,取2阶导数的倒数而最终得到电子的有效质量 m^* ,如图2-37(c)所示。这里,值得注意的两点是:

(1) 周期势场中电子的有效质量会依据其所处能态的不同而发生非常大的变化。

(2) 在一个允带的底部区域(能量最低点附近),电子的有效质量为正;而在一个允带的顶部区域(能量最高点附近),电子的有效质量为负。

+++++

分析半导体的特性时,关心的对象主要是价带顶部区域和导带底部区域中的电子。位于导带底部电子的行为已经比较熟悉,但是需要将前面使用的静止质量 m_0 替换为电子有效质量 m_e ($m_e = m^*$)。电子有效质量与静止质量之间可能有很大的差别,这种差别对应于电子能量与波矢曲线的曲率不同,如图2-38所示。图2-38中假设实线为完全自由电子的行为,而虚线代表周期势场中能带底部电子的行为。此时,由于能带底部电子的能量-波矢曲线的曲率更大,它的有效质量 m_1^* 小于电子的静止质量 m_0 。

图 2-37 周期势场中电子能量 E 与波矢 k 的关系及其有效质量

能量与波矢的函数关系曲线可能与波矢在 k 空间中改变的方向有关。这样,沿着不同方向运动的电子的有效质量不同,表 2-5 中电子纵向与横向有效质量的差别就反映了这一点。不同能带中具有相同波矢的电子,其能量与波矢的关系也可能有所差别,表 2-5 中空穴分为轻、重空穴就体现了这一点。另外,有效质量实质上是一个二阶张量。

价带顶部区域的电子在电场 \mathcal{E} 中所受到的作用力 f 与其加速度 a 的关系为 $f = -e\mathcal{E} = m^* a$ 。由于电子的有效质量 m^* 为负值,其加速度与电场的方向相同,表现为正电荷在电场中的行为。为此,将价带顶部区域中的电子行为用空穴来描述。空穴的有效质量 $m_h = -m^*$,同时它带有与电子同等数量的正电荷。

价带的空穴是价带中电子被激发后留下的电子空位。从半导体晶体角度看,价带中的电子是结合键上的电子,空穴也就是原子结合键中出现的电子空缺。如果施加电场作用于半导体晶体上,那么一个空穴附近其他结合键上的电子可以逆着电场方向移动,将原来的这个电子空缺补上,从而使空穴沿着电场方向发生移动。这样的移动过程借助于多个价带电子的接力式移动继续进行。这里看到,如果用电子的行为来描述价带电子在电场作用下的移动过程,需要不停地变换观察对象。如果将观察对象替换为空穴,可以将由多个价带电子参与的这个移动过程简化为同一个空穴从初始位置顺着电场方向连续移动。从空穴的角度观察将问题简化了。因此,分析价带顶部区域这类电子态大多被电子占据的体系时,使用空穴进行描述。当然,空穴的移动实质上还是电子在反方向上的移动。因此,空穴带有与电子等量的正电荷,在电场中产生与电场方向相同的加速度,并且有效质量等于电子有效质量的绝对值。

借助有效质量可以将半导体在价带顶部和导带底部区域中的能态密度表述为

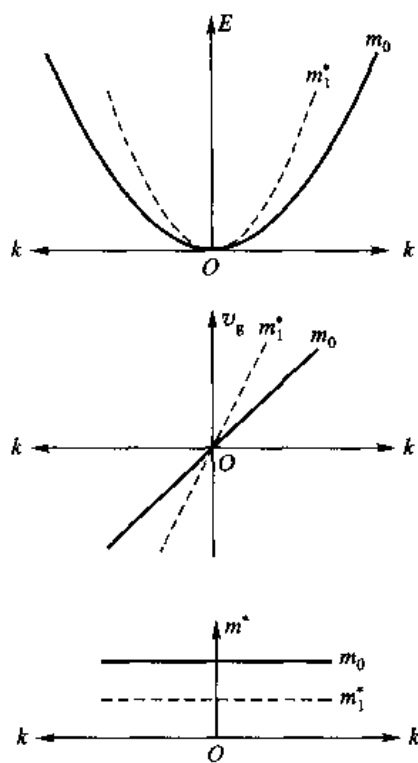


图 2-38 不同电子的能量-波矢曲线与对应的速度及有效质量

$$\text{导带底部} \quad N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2-65)$$

$$\text{能带顶部} \quad N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2-66)$$

式中, E_c 与 E_v 分别为导带的最低能量和价带的最高能量。

当温度高于 0 K 时, 按照费米 - 狄拉克分布律, 一些电子从低于费米能级的能级上被激发到高于费米能级的能级上。具体到半导体中, 也就是价带中的电子被激发到导带中, 同时在价带上产生等量的空穴。半导体就依靠由此产生的导带电子和价带空穴来导电, 这些导带电子和价带空穴被称为载流子。由此产生的载流子属于平衡态载流子, 其数量不会随时间变化, 但随着温度的改变而变化。

+++++

例题 2-26 分析本征半导体载流子体积密度随温度的变化规律。

解 图 2-39 所示为本征半导体能带结构、费米 - 狄拉克分布律曲线以及导带电子与价带空穴的分布情况。下面计算载流子的体积密度。首先计算导带中的电子体积密度 n 。显然

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E) f(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} \frac{dE}{\exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right) + 1}$$

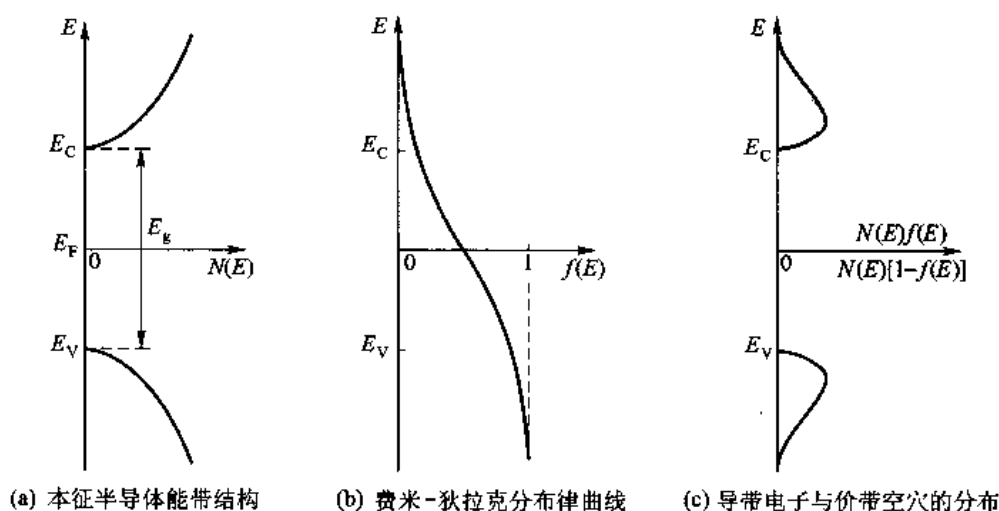


图 2-39 本征半导体能带结构、费米 - 狄拉克分布律曲线
及导带电子与价带空穴的分布

这里, 将导带的能量上限近似视为无穷大, 并且忽略电子有效质量的变化。本征半导体中的导带电子全部来源于价带电子的激发。由费米 - 狄拉克分布律曲线的对称性可以确定: 被电子占据几率为 50% 的费米能级处于价带与导带之间的能带间隙中, 而且大致在能带间隙的中间位置。这样, 在温度不很高时, 导带中能级的能量与费米能之差远远大于 $k_B T$, 故 $\exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right) \gg 1$ 。

令 $x = \frac{E - E_c}{k_B T}$ 代入上式得

$$n \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} (k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) e^{-x} x^{1/2} dx$$

由
$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\frac{1}{2}} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \text{得}$$

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (2-67)$$

式中, $N_c = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e k_B}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2}$ 。经过类似计算可以得出价带空穴体积密度为

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) \quad (2-68)$$

式中, $N_v = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h k_B}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_h}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2}$ 。

本征半导体中价带空穴与导带电子的体积密度相等,因此

$$n = p = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2-69)$$

式中, $E_g = E_c - E_v$, 为半导体的能带间隙; 当 $m_e = m_h = m_0$ 时, $N_v = N_c = 4.82 \times 10^{21} T^{3/2}$ 。

由上面分析结果可见: 本征半导体中, 载流子的体积密度随温度呈指数规律升高。将式(2-69)两边取对数, 得

$$\ln n = \frac{1}{2} \ln(N_c N_v) - \frac{E_g}{2k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

即载流子体积密度的对数与温度的倒数呈直线关系, 而直线的斜率为 $-\frac{E_g}{2k_B}$ 。图 2-40 所示为常用半导体 Si 与 Ge 中本征载流子体积密度随温度变化的对数曲线。半导体的导电性正比于其载流子体积密度, 因此, 通过测量半导体材料电导率随温度的变化, 就可以实验测定半导体的能带间隙 E_g 。

另外, 由 $n=p$ 得

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)$$

如果导带中电子的有效质量等于价带中空穴的有效质量, 即 $m_e = m_h$, 则有

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2}$$

即费米能级正好处于导带与价带能带间隙的中间; 而 $m_e \neq m_h$ 时, 费米能级会略微偏离能带间隙的中间值。

+++++

实际中, 半导体在做成元器件时大多需要进行掺杂处理。因此, 掺杂半导体扮演重要角色。掺杂半导体中异价掺杂原子体积密度很低, 一般不超过 10^{24} m^{-3} , 比基体半导体的原子体积密度低至少 4 个数量级, 因此掺杂原子都以代位方式替换基体原子, 形成置换固溶体。

如果所掺杂原子的价电子多于基体原子(N型掺杂半导体), 该掺杂原子的周围出现一个多余电子。一方面, 该电子不能参与成键, 因此它不属于价带电子; 另一方面, 它又受到原来所属原子的束缚, 因为掺杂原子丢掉该电子后成为正离子, 因此必然通过库仑势场对该电子进行束缚。所以, 该电子不能够在半导体晶体内自由运动, 故它也不属于导带电子。另外, 设想将该电子从

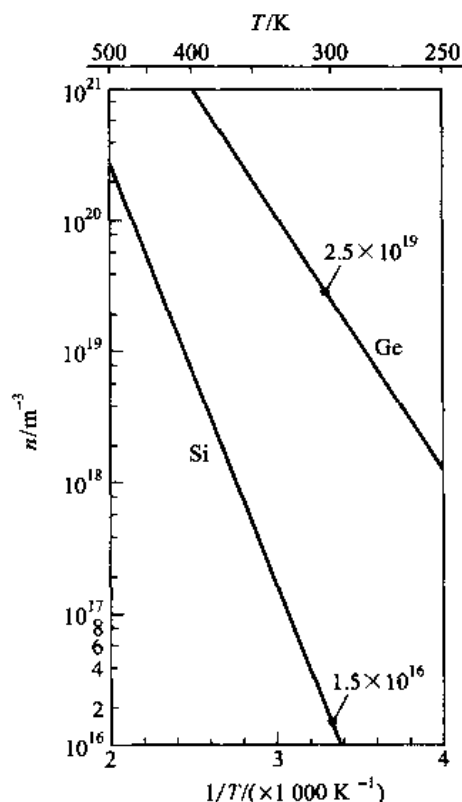


图 2-40 常用半导体 Si 与 Ge 中本征载流子体积密度随温度变化的曲线

其原来所属掺杂原子的束缚中解脱出来,使之在半导体内自由移动(即成为导带中的电子),则外界必须提供能量。因此,该电子的能量低于导带电子的最低能量。但是,与将一个成键电子从结合键束缚中解脱出来相比较,显然,该多余电子所需要消耗的能量要低得多,因此,它的能量又明显高于价带电子的最高能量。因此,N型掺杂半导体中,多余电子的能量处于导带与价带之间,即处于能带间隙之中。同时,由于掺杂浓度很低,掺杂原子之间的平均间距很大,这些多余电子处于束缚态时,彼此之间的电子云在空间中几乎没有发生重叠的可能性,因此,可以看做是独立的。这些电子具有相同的能级结构。这样,在N型掺杂半导体中形成了一个掺杂能级。由于该能级上的电子可以向导带提供电子导电,因此被称做施主能级 E_d 。

如果每个掺杂原子只提供一个多余电子,如硅中的V价掺杂P、As等,可以将该原子看做+1价离子与一个多余电子组成的类似于氢原子的结构。因此,该多余电子的能级结构类似于氢原子中的电子。不过,该体系所处的介质不是真空,需要考虑半导体基体材料的介电效应;同时,电子在晶格场中运动,需要采用有效质量,由此得到该电子的能量本征值表达式为

$$E_n = -\frac{m_e}{2\hbar^2} \cdot \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \left(\frac{1}{\epsilon_r^2} \cdot \frac{m_e}{m_0} \right) E_H$$

式中, E_H 代表氢原子中的电子能量本征值; m_0 、 m_e 分别为自由电子的质量和半导体中电子的有效质量; ϵ_r 为半导体的相对介电常数。

以硅为例,其相对介电常数为11.8,而 $m_e < m_0$,可以估算出能量最低的基态中,多余电子的能量比氢原子中电子的基态能量(-13.6 eV)低两个数量级以上。

类似地,如果掺杂原子的价电子少于基体原子则形成P型掺杂半导体,其中就会形成所谓的受主能级 E_a 。它同样位于能带间隙内比较接近价带顶的位置。与导带比较,它更容易接受来自价带的电子,从而在价带中产生空穴而导电。也可以将此过程看做受主能级上的空穴被激发到价带中参与导电。

实验证明:掺杂能级的能量与掺杂元素种类密切相关,图2-41所示为半导体硅中一些掺杂原子所产生的杂质能级位置。图2-41中将能带间隙在能量轴方向平均分成两部分,上部为掺杂产生的施主能级,下部为受主能级。掺杂元素后面括号中给出的数值是施主(或受主)能级 E_d (或 E_a) 与导带底能量 E_c (或价带顶能量 E_v) 之间的能量差。非常接近导带底部的施主能级与接近价带顶部的受主能级称为浅杂质能级。在半导体硅中,P、As等产生的施主能级和B、Al、Ga等产生的受主能级都属于浅杂质能级,而Au等则产生接近能带间隙中间的杂质能级(称做深杂质能级)。有些掺杂原子因为有不同的价态而可以产生不同能量的杂质能级。半导体硅与锗中一些常见杂质能级的能量值在表2-6中给出。

表2-6 半导体硅与锗中一些常见杂质能级

(eV)

	施主能级(与导带最低能级能差)					受主能级(与价带最高能级能差)			
	Li	P	As	Sb	Bi	B	Al	Ga	In
Si	0.033	0.044	0.049	0.039	0.069	0.045	0.057	0.065	0.16
Ge	—	0.012	0.013	0.096		0.010	0.010	0.011	0.011

要特别注意的是:不论施主能级上的电子,还是受主能级上的空穴,在半导体中都被束缚于

原来所属掺杂原子的周围,它们不能参与导电,因此自身都不属于半导体的载流子。

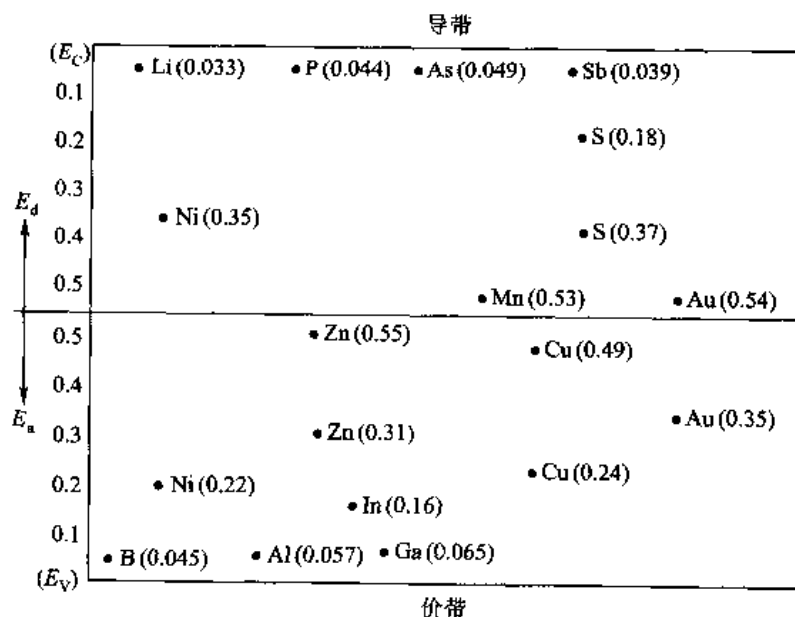


图 2-41 半导体硅中的一些掺杂原子所产生的杂质能级位置

+++++

例题 2-27 分析 N 型掺杂半导体中载流子体积密度随温度的变化,并讨论费米能级的变化。

解 N 型半导体中,导带电子来自价带激发(本征激发)与施主能级上电子的激发。其中:

(1) 本征激发在导带中产生的电子体积密度等于价带中的空穴体积密度,依据式(2-68),该载流子体积密度为

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_f}{k_B T}\right)$$

(2) 来自施主能级上电子的激发(又称掺杂原子电离)产生的导带电子体积密度 m_+ 为

$$m_+ = N_d \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{k_B T}\right)$$

式中, N_d 为掺杂原子的体积密度; ΔS 为施主能级电子激发过程中熵的变化(平均到施主能级上每个电子的数值,以便与单个电子的各能级能量相对应)。该 m_+ 表达式中含有掺杂原子电离过程熵变参量,它的数值不便直接计算。为了避免由此造成的麻烦,还可以用费米-狄拉克分布律计算掺杂原子电离所产生的导带电子体积密度 m_+ , 具体数学表达式为

$$m_+ = N_d [1 - f(E_d)] = N_d \left[1 - \frac{1}{\exp\left(-\frac{E_d - E_f}{k_B T}\right) + 1} \right]$$

(3) 导带电子的总体积密度,依据式(2-67)为

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right)$$

其中总体积密度

$$n = p + m_+$$

上面 4 个等式中包含 4 个未知数—— n 、 p 、 m_+ 和 E_f , 因此通过求解其联立方程组,求得各种来源导带电子和价带空穴两类载流子的体积密度,同时得到费米能。

下面对于其中的一些特征进行分析。

首先,比较本征激发与施主电离产生的导带电子数量随温度的变化。显然,如果暂时忽略费米能随着温度

的变化,本征激发与施主电离产生的导带电子数都按照指数规律随温度升高而升高,载流子体积分密度的对数与温度的倒数呈线性关系。图 2-42 所示为半导体硅中掺杂 10^{21} m^{-3} As 时导带电子体积分密度(对数值)随温度的变化曲线。图示曲线显示:

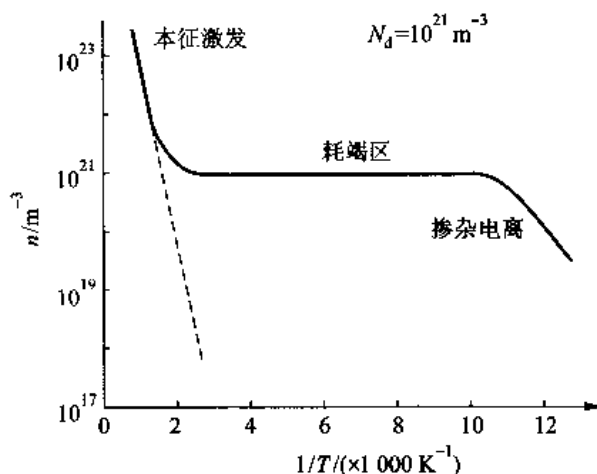


图 2-42 N 型半导体 Si 中导带电子体积分密度随温度的变化曲线

(1) 在低温区域(曲线右侧区域),掺杂原子电离所产生的载流子占主导地位,这种电离所需要的热激活能是施主能级与导带底部能级之间的能量差 $E_c - E_d$,相应地,对数关系直线斜率的绝对值 $\frac{E_c - E_d}{k_B}$ 也因此比较小。掺杂原子产生的导带电子在很低温度下就可以达到很高值。例如,忽略电离过程熵变化的影响,室温下半导体 Si 中常用掺杂 As 的电离率为

$$\frac{n}{N_d} \approx \exp\left(-\frac{0.039 \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = 22\%$$

而掺杂原子的电离过程是掺杂能级上电子由定域态变为半导体内自由电子状态的过程,相当于气化,此过程中熵增很显著。因此考虑熵的变化时电离率会大幅度提高。如图 2-42 所示,掺杂原子的电离在大约 100 K 时已经接近 100%。

(2) 在较高的温度区域,价带受激发向导带提供的电子占据主导地位,掺杂半导体的载流子变化类似于本征半导体。与掺杂原子电离相比,本征激发载流子体积分密度随温度变化的速度快。但是在低温下,本征激发产生的载流子与掺杂原子电离的贡献相比可以忽略不计。

(3) 在中间的一个温度区域内,掺杂原子已经完全电离,而本征激发所产生的载流子数量与电离产生的载流子 n_i 相比还可以忽略不计时,载流子体积分密度保持不变。

下面再来分析费米能随着温度变化的情况。在低温区域掺杂原子电离产生的电子占主导地位,导带电子几乎全部来自于施主能级,因此费米能级处于导带与施主能级之间,大致处于二者的中间位置。在高温区,本征激发占主导地位,掺杂原子电离所产生的导带电子数量受掺杂原子体积分密度的限制可以忽略不计,掺杂半导体的行为几乎等同于本征半导体,此时费米能级处于能带间隙内,并且大致位于间隙的中央。在中间温度区域,费米能级随着温度升高连续地从导带与施主能级的中间逐渐降到能带间隙的中间。图 2-43 所示为硅中掺杂体积分密度为 10^{22} m^{-3} 而形成的 N 型半导体的费米能级随温度的变化。掺杂半导体的费米能随温度改变而显著地改变。

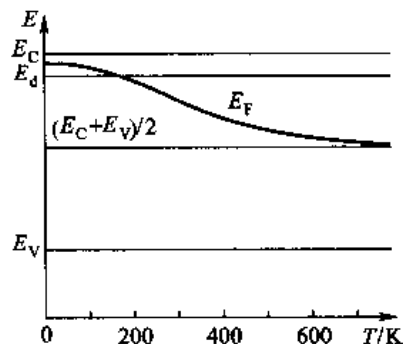


图 2-43 N 型掺杂半导体的费米能随温度变化的曲线

+++++ 例題 2-28 讨论固体材料因电子跃迁而对外部光线的吸收情况。

解 按照光学理论,物质吸收光线的机制有许多种,电子跃迁吸收是其中一种基本形式。电子跃迁吸光的必要条件是光子的能量 E_{ph} 不低于电子跃迁前后两个能级之间的能差 $\Delta E_e = E_2 - E_1$ (E_1 、 E_2 分别是跃迁前后电子所处能级的能量),否则光子不会被吸收。由于光子的能量与其波长 λ_{ph} 、频率 ν_{ph} 之间的关系为 $E_{ph} = h\nu_{ph} = \frac{hc}{\lambda_{ph}}$,因此电子跃迁吸光条件是

$$\Delta E_e = E_2 - E_1 \leq E_{ph} = h\nu_{ph} = \frac{hc}{\lambda_{ph}}$$

由此确定了材料对于光线的吸收限波长为

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{\Delta E_e} \quad (2-70)$$

其物理意义是:波长大于该吸收限的光子不会被吸收。

存在能带间隙的半导体或绝缘体一般为三维晶体,其中价带(低能允带)的最高能量与导带(高能允带)的最低能量可能同时出现在电子波矢相同的位置上,也可能位于不同的电子波矢位置上。具有前一种能带间隙特征的半导体称做直接能隙半导体,如 GaAs、InSb 等;而具有后一种能带间隙特征的半导体称做间接能隙半导体,如 Ge、Si。当电子受激发(例如受到光照)而由价带跃迁到导带时,直接能隙半导体与间接能隙半导体存在很大差别。前者只需要电子从照射光子获得能量即可跃迁,称做直接跃迁。在间接能隙半导体中,电子完成跃迁不仅要由照射光子获得能量,还要完成由价带顶到导带底的动量转变,这样的过程称做间接跃迁。间接跃迁中的动量转换,不能通过与光子的作用来完成,因为后者的动量太小。电子只能通过声子作用与晶体交换动量。如果光子的能量刚超过半导体的能带间隙,电子吸收该光子能量需要晶格热振动协助完成动量转化。这样,电子跃迁还与晶格热振动密切相关,尤其在低温下,晶格热振动弱,可协助完成电子动量转变的声子数少,电子的跃迁几率降低,从而表现为吸收系数降低。如果光子的能量足够高,达到间接能隙半导体在特定波矢(如对应于价带顶的波矢)下的直接能带间隙,电子进行直接跃迁,吸收系数将明显提高。例如,半导体 Si 的间接能带间隙为 1.11 eV,其对应于价带顶波矢值的直接能带间隙为 3.07 eV; GaAs 为直接能隙半导体,能带间隙为 1.35 eV。

图 2-44 所示为直接跃迁与间接跃迁的过程机制及相应的吸收系数随着入射光子能量的变化曲线,而图 2-45 所示为半导体 Si 与 GaAs 光吸收特性的实验曲线。

半导体 Si 的吸收限为

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{E_g} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.11 \times 1.6 \times 10^{-19}} \text{m} = 1.12 \times 10^{-6} \text{m} = 1.12 \mu\text{m}$$

这个极限波长属于近红外辐射,因此半导体 Si 可以吸收所有的可见光。但是,对于其直接跃迁吸收(直接能带间隙为 3.07 eV),吸收波长只能在 0.405 μm 以下,即局限于波长小于可见光的紫外线。

通过实验测量半导体的光吸收特性曲线可以确定其能带间隙,并从中得出其所属能隙结构类型的信息。

红外线是不可见光,它的波长大于可见光波长。大气对于有些波长段的红外线吸收很弱(称这些波段为大气窗口),使得它们能够在大气中传播很长的距离。自然界中的物体时刻都发出热辐射,其中包括红外线。根据黑体辐射定律,不同温度物体发出的红外辐射具有不同波长特征。对物体发出的红外线进行探测,可以使人类在黑暗中看到这些物体(夜视技术),从很远处将温度不同的物体区分开(红外遥感技术)。利用半导体作为传感材料,通过它们的光电导效应或光生伏特效应可以看到这种红外辐射,以及区分不同波长的红外辐射。大气窗口的一个重要波段是 8~14 μm 的中远红外线,为了探测该波段的红外线,半导体材料需要具有特定能带间隙。如 HgTeCd 半导体的响应波段为 9~13 μm ,它的能带间隙值需要低至

$$E_g \approx \frac{hc}{\lambda_{max}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{13 \times 10^{-6}} \text{J} = 1.53 \times 10^{-20} \text{J} = 0.096 \text{eV}$$

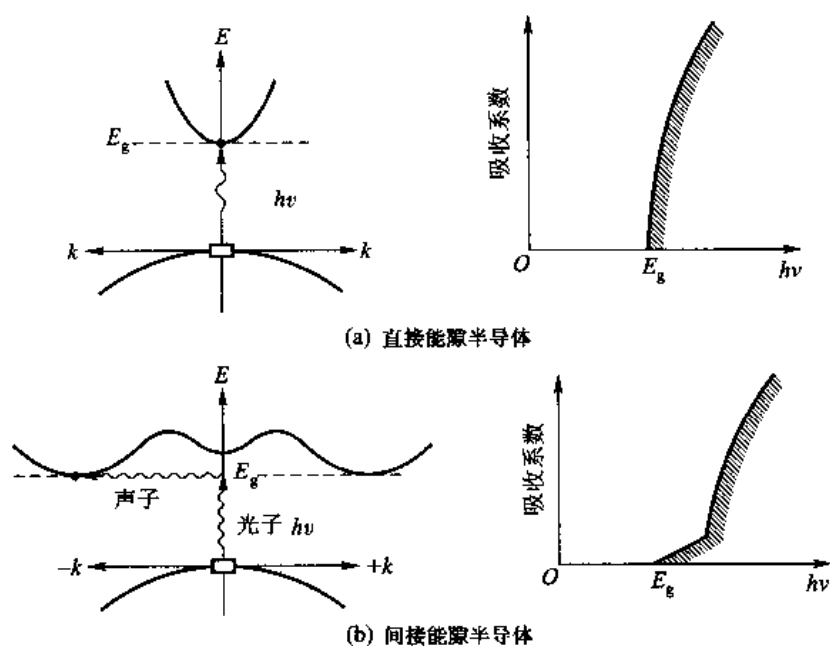


图 2-44 直接能隙半导体与间接能隙半导体吸光机理及相应的吸收特征曲线

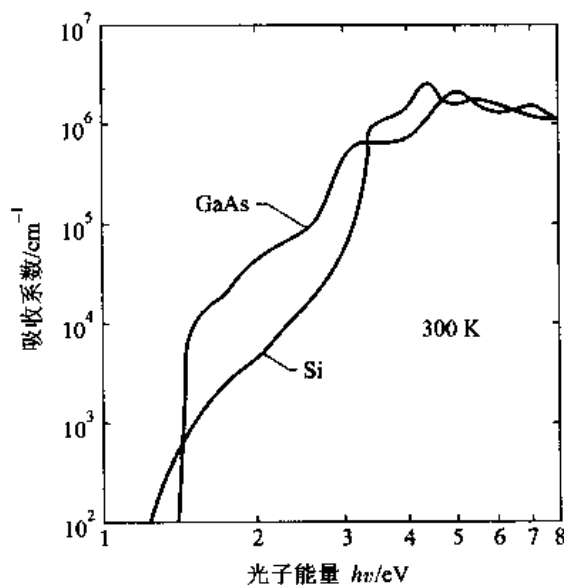


图 2-45 半导体 Si 与 GaAs 光吸收特性的实验曲线

+++++

例题 2-29 分析半导体中的复合过程及其发光特性。

解 例题 2-28 中提到,半导体可以吸收光子能量而激发产生额外的导带电子和价带空穴。如果此时半导体处于电场中,其导电性明显提高,这种由于光照激发所增加的电导率称做半导体的光电导,它是半导体在导电方面的三大基本特性之一;这种激发在半导体 PN 结的两端可以产生电位差,称为光生伏特效应,是太阳能电池的基础。不过,读者注意:光照产生的载流子属于非平衡载流子,一旦去掉外部照射光源,这些载流子的体积密度会迅速衰减并最终回复到热平衡体积密度下。

与上面简单总结的载流子激发过程相反的过程是半导体中已经存在的导带电子与价带空穴在半导体中相

遇时发生的复合过程。很自然,这个复合过程要放出能量,一个导带电子-价带空穴对复合过程所释放的能量,等于该电子在导带上的能级能量与其处于价带上时能级能量之差,不低于半导体的能带间隙。电子-空穴复合过程释放的能量可以多种方式释放出来,例如:转换成晶格振动能而发热,以光子形式放出而发光等。下面对于发光形式进行讨论。

在这种能量转换方式中,如果将N型与P型半导体制成二极管,通过施加正向偏压(即N型掺杂侧加负压,而P型掺杂侧加正压,如图2-46所示),使电场驱使掺杂半导体中的多数载流子向其结合面运动,并在其附近区域中发生复合而释放出光子,就得到了所谓的发光二极管(简称LED)。使用具有不同能带间隙值的半导体可以得到不同波长的光线。今天,LED作为高效光源广泛用作信号光源、数字显示等方面。特殊情况下,半导体中的电子-空穴复合过程能够发出相干光线而获得激光。半导体激光器是重要的激光光源,是光纤通信与集成光学中使用的主要信号光源。同样,通过改变半导体的能带间隙可以获得不同波长的激光。

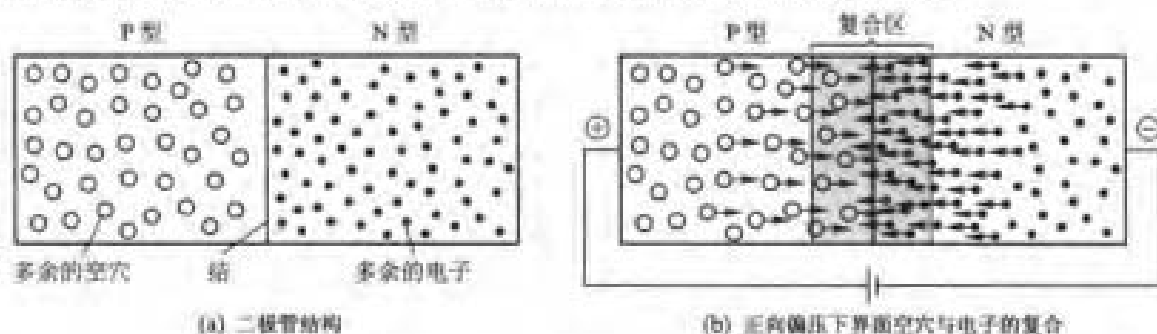


图2-46 二极管结构及正向偏压下界面空穴与电子的复合示意图

由于光的衍射效应,相邻光点的最小可分辨距离正比于光波的波长,因此,使用短波长的激光进行记录和数据读取可以提高记录介质的记录密度。如果能使用蓝色激光(如ZnSe激光波长为463 nm)进行记录和读取,与使用近红外激光(例如,GaAs激光波长为930 nm,InGaAsP为1 000~1 600 nm)相比,可以使同样光盘的容量提高10倍。

需要指出的是,半导体材料中的杂质能级也同样参与吸收与发射电磁波的过程。

绝缘体材料具有与半导体材料非常相似的能带结构(如图2-47所示),只是其能带间隙较大。一般将能带间隙超过2 eV的材料称做绝缘体,如ZnS与KCl。绝缘体与半导体之间的界线是人为划定的,并不具有明确的物理意义。前面有关半导体中载流子体积密度的理论公式(2-67)和式(2-68)同样适用。随着能带间隙的增大,载流子数量呈指数规律急剧降低。由于半导体和绝缘体材料的导电性都取决于载流子的体积密度,因此绝缘体比半导体的导电性差很多,一般认为它是不导电的。

不过,载流子体积密度随着温度的升高会呈指数规律提高,因此,室温下的绝缘体在较高温度下会成为半导体。金刚石的能带间隙是5.4 eV,室温下为良好的绝缘体。当温度提高到900 K时,随着 $k_B T$ 提高到室温下的3倍,影响载流子体积密度的指数项降低到室温下的1/3。就指数项来说,900 K下的金刚石相当于室温下能带间隙为1.8 eV的材料,当然属于半导体材料。金刚石具有特别优异的导热性和耐高温性能,在寻求高温下使用的半导体材料时成为关注的焦点材料。类似地,当寻求在600 K左右使用的半导体材料时,从本征激发载流子角度看,所选择材料的能带间隙应当在2 eV至4 eV之间,而它们在室温下同样是典型的绝缘材料。

另外,许多绝缘体材料是离子晶体。它们的导电性不仅来自于导带电子和价带空穴的贡献,还有带电正、负离子在电场作用下定向移动的贡献。其中,所谓固体电解质材料具有特定的晶体

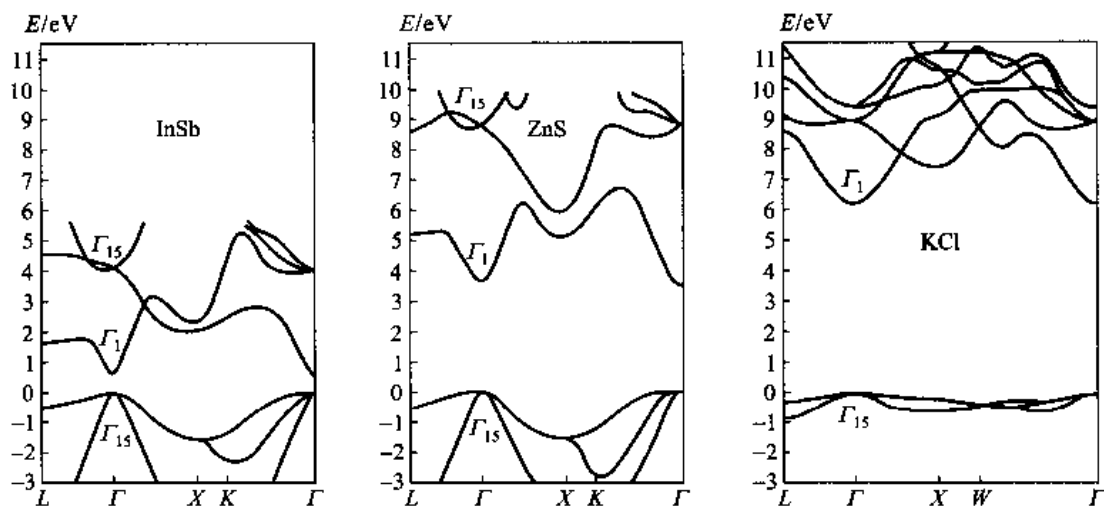


图 2-47 绝缘体与半导体的能带结构比较

结构而具有很强的离子导电能力,又称快离子导体。讨论离子晶体导电性时需要综合考虑这两个方面,并将各自的贡献区分开来。

2.5.3 固体材料中特殊的电子态问题

为了比较全面地了解固体材料中的电子理论,下面非常简单地介绍一些固体材料特殊的电子态问题。它们与固体材料的多样性以及一些固体材料所具有的特殊性能相关联。这里,重点内容不是固体材料中电子态的理论结论自身,更多的是理论的基本出发点与前面所叙述理论间的差别,希望以此来开阔思路,提供思考线索。

超导性是某些固体材料具有的一种特殊性质。到目前为止,比较成功的理论是1957年由巴丁(J. Bardeen)、库柏(L. N. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)建立的BCS超导理论。该理论解决了3方面的问题,从而完成了超导特性的微观理论解释。首先,分析了传导电子与晶格之间的作用,得出的重要结论是:电子之间可以产生足够的引力,从而克服库仑作用的排斥力而相互吸引。第二,当电子之间存在净吸引作用时,费米面附近两个波矢与自旋都相反的电子形成束缚态电子对——库柏电子对(Cooper pair),其能量低于两个独立电子的总能量,因此在费米能级与束缚态之间产生一个能隙。第三,固体中的束缚态电子对之间存在交互作用,各库柏对的波函数之间有确定的位相关系,使它们进行集体合作运动从而产生超导态,而这种超导状态下电子体系的总能量(基态值)在0 K下比独立电子体系的正常态总能量低,因此,必然会凝聚而转变为超导态(称做超导电相变)。

在超导体中电子态的理论分析中,有关低能态库柏电子对成因分析以及库柏对的凝聚分析,都没有将传导电子(晶体中公有化的电子)当做独立电子按照单电子方法进行处理,而是同时对多电子体系进行理论分析。这一点与前面介绍的固体中的电子态有根本区别。

固体材料的多样性也带来了许多特殊的电子态问题。

非晶态固体材料中,原子空间排列存在短程序,但缺乏长程序,周期性的晶格势场不复存在。因此,非晶材料中的电子态不同于晶体材料。已经尝试对非晶材料中的电子态进行理论计算。而且,借助大型计算机数值计算已经成功地对含有各种缺陷或者由不同原子构成的各种有序结

构固体材料(在一定尺度范围内)的电子态进行了理论计算,并且尝试将电子态的特征与材料的性能联系起来。

想知道固体材料的表面性能需要先了解表面的电子态,这对于薄膜材料尤为必要。表面层原子,其键合状态与晶体内部的原子明显不同,因此其电子状态也有别于体内。

近年来,纳米材料成为材料领域的一个研究热点。纳米材料显示许多独特性能,原因之一是其具有量子尺寸效应。这种效应是随着粒子尺寸下降到某个值时产生的,在金属中表现为费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级;在半导体中则表现为被占据的最高能级与未被占据的最低能级都呈现能量不连续状态,能隙变宽。久保(Kubo)在其关于金属超微粒子中电子能级的理论中指出:相邻电子能级的能量间距与颗粒直径之间的定量关系为

$$\delta = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_F}{N} \propto \frac{1}{V} \propto \frac{1}{d^3}$$

式中, N 为颗粒中价电子的总数量; V 、 d 分别是颗粒的体积和直径; E_F 为费米能,按照前面给出的式(2-39)计算。

纳米微粒包含原子数量及价电子数量少,使得电子能级间距加大,由普通金属中的准连续状态变成离散状。当颗粒尺寸的减小使得这种能级间距远远超过了 $k_B T$,或者超过了电子在磁场或电场中的能量、入射光子能量、超导态凝聚能时,材料就会相应地在热学、磁学、电学、光学、超导等方面表现出与传统材料不同的性能,显示出量子尺寸效应。

最后,再回到对于所有材料来说都普遍适用的内层电子能级上来,以其在确定材料化学成分中的应用来结束关于固体材料中电子态的讨论。

+++++

例题 2-30 说明 X 射线能谱分析等测定材料化学成分的基本原理。

解 前面已经指出,原子中的内层电子在互相结合形成固体的过程中,只要相邻原子的电子在运动空间中没有明显重叠,其状态在固体材料中与孤立原子时相同,即具有孤立的能级。这种特征使得任何固体材料中的同一种化学元素具有共同的能级特征。利用这种相同的能级特征可以对所有固体材料中的一种化学元素采用相同的方法进行分析。

前面例题 2-28 中已经给出了电子跃迁时吸收与放出光子波长或能量与电子能级能量之间的关系如式(2-70)所示。如果采用某种手段将内层电子激发出去而产生内层电子空位,外层电子就会向该能级跃迁,如图 2-48 所示。此过程中释放出来的光子能量就等于电子发生跃迁前后所处能级的能量差。利用实验手段测定出所释放出来的光子能量,也就确定了原子中这样的能级能量差。由于每种元素的电子能级都是固定的,因此,可产生跃迁的能级之间可能的能量差也是固定的,它是元素原子的特征量,就像人的指纹一样。由于自然界中化学元素的种类很有限,因此,人类早就将所有元素的各种可能产生电子跃迁的能级能量差记录下来,形成能谱表。将光子能量的实验检测结果与能谱表对比,立即就可得出该光子是发自何种元素的何种跃迁。需要指出两点:第一,不同的元素可能会发出某种能量非常接近的光子,但是两种元素的各种跃迁所发出不同光子的能量不会都接近,因此一定能够将各种元素区别开来;第二,为了确保将不同的元素区分开,需要检测相当宽能量范围的光子,因此称之为能谱分析。另外,通过光子计数比较可得出相应化学元素的含量。

为了确保能谱分析结果尽量不受原子结合键的影响,总是选择受结合键影响最小的内层电子能级之间的跃迁所产生的光子。最常用的是所谓的 K 辐射,它是 $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ 的 L、M、N、...层电子向 $n_1 = 1$ 的 K 层跃迁时释放出来的光子;对于高原子序数的元素,也采用由 M、N 层电子向 L 层跃迁时释放出来的光子,所产生的辐射称做 L 辐射。在 K 辐射中,由 $n_2 = 2$ 的 L 层向 K 层跃迁产生的辐射称为 K_α ,而由 M 层向 K 层跃迁产生 K_β 辐射。由于 2p 电子之间的能量存在细微差别,因此电子由 2p 态向 1s 态跃迁产生的 K_α 系辐射又分为 K_{α_1} 和 K_{α_2} 。[请

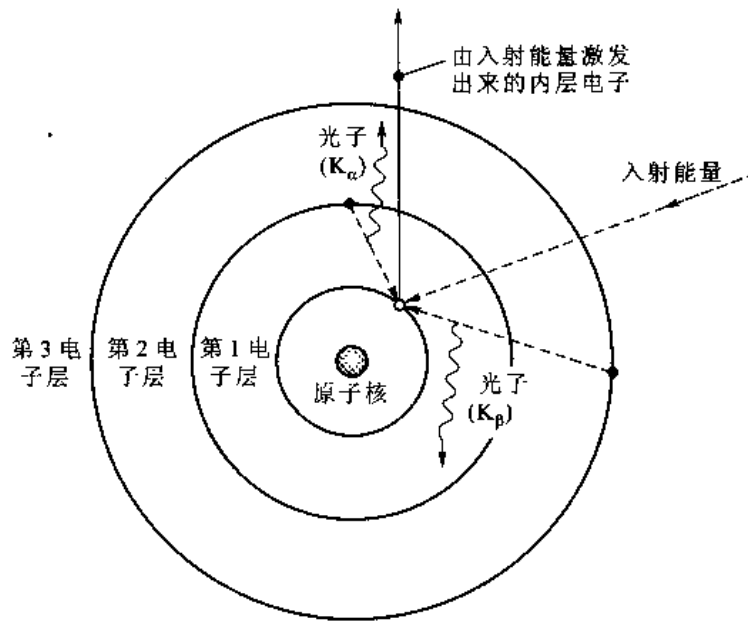


图 2-48 原子中电子跃迁发射 X 射线的过程示意图

注意,根据量子力学对于电子跃迁的理论分析,有些跃迁(例如电子由 $2s$ 态向 $1s$ 态的跃迁)是不能发生的。这类电子跃迁所释放出的光子波长属于 X 射线波段,因此,这种能谱分析确定化学成分的方法称做 X 射线能谱分析。

X 射线能谱分析实际上经常应用于电子显微镜中。其中,用高压加速后的电子去轰击试样,将内层电子激发出去,随后电子跃迁来产生 X 射线光子,供能谱分析使用。如果使用 X 射线将内层电子激发出去,从而产生 X 射线,进行化学成分分析,则称做 X 射线荧光分析。

另外,利用 X 射线对晶体结构进行分析时,也使用这样产生的 X 射线作为光源,此时,习惯称这种与原子内电子能级相关联的 X 射线为标识 X 射线。

确定材料的化学组成有化学分析和 X 射线能谱分析两类手段。其中,化学分析手段是破坏性的,因为经过化学分析后所使用的试样材料被消耗掉;另外化学分析还需要对材料的化学组成有大致估计,需事先给出所要分析的元素。利用 X 射线能谱分析可以做到无损分析,并且可以在事先完全不知道材料化学成分的情况下分析出其化学成分。能谱分析的不足之处是定量分析精度较差。

+++++

总 结

电子属于微观粒子,它具有波动性,其运动状态用波函数描述。波函数在非相对论条件下通过求解薛定谔方程获得。

分析微观粒子的运动状态依靠量子力学理论。该理论将微观粒子的力学量算符化,为力学量算符建立本征方程,求解本征方程得到力学量的本征值与对应的本征波函数。微观粒子力学量的允许值限定于该力学量算符的本征值。微观粒子处于力学量的本征态时,其力学量的数值就是相应的本征值;将一般状态的波函数用本征波函数系线性展开,该状态下力学量取各本征值的几率正比于展开式中相应本征波函数项展开系数模的平方。量子力学以统计方式给出了微观粒子的力学量,包括其力学量的允许取值和在任意给定状态下各允

许取值出现的几率。

电子在空间运动,同时还进行自旋运动,相应地具有轨道角动量和自旋角动量。孤立原子中的电子角动量是量子化的,分别用角量子数 l 、磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 表述。将原子中未满足亚电子层上电子的角动量合成得到原子角动量。原子角动量分为轨道角动量、自旋角动量和总角动量,分别用相应的量子数 L 、 S 、 J 来描述其量子化特征。角动量及其 z 分量与相应量子数之间的关系完全类似。

通过求解薛定谔方程得到孤立原子中的电子态,它可以用主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 这四个量子数组描述。电子的能量允许取值(电子能级)是量子化的。在多电子的原子中,能级的能量与这4个量子数都有关系。基态原子中,一个亚电子层中电子的排布遵循洪特法则。多电子体系的波函数满足交换反对称性,具体表现为体系中电子的排布遵循泡利不相容原理,同时,体系的能量包含与电子相对自旋关系有关的交换能。

量子自由电子理论从平均势场出发,得出金属中自由电子的允许能量状态为准连续能级,电子的能量量子化,但在传统宏观金属材料中相邻能级能量差非常小。电子的允许状态点构成波矢空间中的简单立方点阵。自由电子体系允许的能态密度正比于电子能量的平方根。自由电子体系的费米能取决于自由电子的体积密度,自由电子的平均动能在 0 K 下达到费米能的 $3/5$,它们具有很高的平均速度。遵循费米-狄拉克分布律,排布在费米面附近能级上的一些自由电子随温度升高被激发到较高能级上,使得体系的平均能量升高,形成对金属热容的贡献。这部分电子在自由电子体系中只占很小比例。

在晶体周期势场中运动时,电子能量在满足布拉格衍射条件而被晶体散射的特定波矢下发生突变,在其他波矢范围内能量随着波矢准连续变化,电子能量呈现允带与禁带交替的能带结构。一个能带内电子能量随着波矢准连续变化,形成能量间隔很小的能级,这些电子态在波矢空间中构成一个布里渊区;相邻布里渊区之间的界面上电子能量发生突变。一个能带内或一个布里渊区内电子态的数量等于晶体中原子数的 2 倍。布里渊区的形状取决于晶体结构。二维和三维晶体中,相邻能带之间可能发生能带重叠,也可能出现能带间隙。

金属的价电子能带一般与能量更高的能带重叠,价电子能带中的电子态不会被电子全部占据,费米能级上的能态密度相当高,费米能级附近有大量空能级。半导体和绝缘体材料具有能带间隙。半导体材料的能带间隙较小,一般不超过 2 eV,具有更高能带间隙的材料为绝缘体。半导体材料的价带在 0 K 下全部被电子填满,导带中电子态全空;温度高于 0 K 时,一些电子从价带激发到导带上,产生价带空穴和导带电子。掺入少量异价原子则在半导体中引入杂质能级,N 型半导体施主能级上的电子易被激发到导带中去,而 P 型半导体受主能级中的空穴易被激发到价带中去。固体材料的能带间隙大小取决于材料的化学成分与结构,一般随温度的升高而缓慢减小。半导体材料分为直接能隙材料和间接能隙材料。

可以将固体材料中的电子划分为内层电子和外层电子。内层电子的状态类似于孤立原子中的电子,以价电子为代表的外层电子一般需要用能带理论来描述。

依据固体材料中电子态的理论结果分析讨论了金属中自由电子的导电性、热容与顺磁磁化问题,金属这几个方面的性能共同受费米能级上能态密度的影响;分析了半导体的载流子体积密度受温度、掺杂、光照的影响,讨论了半导体的发光与光线吸收特征,能带间隙的特点及大小对这几个方面的性能具有共同的决定性影响;分析讨论了材料化学成分的能谱分

析方法,简单分析了纳米材料中的量子尺寸效应,它们分别与固体材料中的内层电子能级结构和自由电子能级结构密切相关。另外,还讨论了衍射中电子的波长问题,它涉及电子的波动性特征。

关 键 术 语

- | | |
|---|---|
| 波矢 (wave vector) | 布洛赫波 (Bloch wave) |
| 量子力学 (quantum mechanics) | 潘纳 - 克龙尼克模 (Penney - Kronig model) |
| 波函数 (wave function) | 周期势场 (periodic potentials) |
| 薛定谔方程 (Schrödinger equation) | 能带 (允带) (energy band) |
| 洪特法则 (Hund rule) | 禁带 (forbidden band) |
| 泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle) | 简约波矢 (reduced wave vector) |
| 算符 (operator) | 布里渊区 (Brillouin zone, BZ) |
| 本征方程 (eigen equation) | 能带重叠 (band overlap) |
| 本征值 (eigen value) | 能带间隙 (energy band gap) |
| 本征波函数 (本征态) (eigen wave function, eigen state) | 元素半导体 (elemental semiconductor) |
| 轨道角动量 (orbital angular momentum) | 化合物 (compound semiconductor) |
| 能级 (energy level) | 本征半导体 (intrinsic semiconductor) |
| 基态 (ground state) | 掺杂半导体 (extrinsic semiconductor) |
| 激发态 (excitation state) | 价带 (valence band) |
| 自旋 (spin) | 空穴 (hole) |
| 费米粒子 (Fermi particle) | 导带 (conduction band) |
| 玻色粒子 (Bose particle) | 有效质量 (effective mass) |
| 交换积分 (exchange integral) | 直接能隙 (direct energy band gap) |
| 交换能 (exchange energy) | 间接能隙 (indirect energy band gap) |
| k 空间 (k - space) | 直接能隙半导体 (semiconductor with direct energy band gap) |
| 能态密度 $N(E)$ (state density) | 间接能隙半导体 (semiconductor with indirect energy band gap) |
| 费米 - 狄拉克分布律 (Fermi function) | 直接跃迁 (direct transition) |
| 电子占据态密度 $Z(E)$ (occupied state density of electron) | 间接跃迁 (indirect transition) |
| 费米能 E_F (Fermi energy) | 施主能级 (donor level) |
| 费米速度 v_F (Fermi velocity) | 受主能级 (acceptor level) |
| 费米波矢 k_F (Fermi wave vector) | 杂质能级 (impurity energy level) |
| 费米能级 (Fermi level) | 光子 (photon) |
| 费米面 (Fermi surface) | 发光二极管 LED (light emitting diode) |
| 自由电子的热容 C_V (heat capacity of free electron) | 半导体激光器 (semiconductor laser) |
| 晶格热容 (heat capacity of crystal lattice) | 光电导性 (photoconductivity) |
| 声子 (phonon) | 光生伏特效应 (photovoltaic effect) |
| 晶格振动 (lattice vibration) | 库柏对 (Cooper pair) |
| | 量子尺寸效应 (size quantum effect) |

练 习 题

2-1 电子的波动性在材料分析中有何重要应用? 能否用中子或者质子之类的微观粒子进行类似分析?

2-2 (1)中关于原子核外电子能量的叙述是否正确? 并回答剩下的问题。

(1) 两个非基态的氢原子, 其中的电子分别处于负自旋的 $3d$ 状态 $(3, 2, 0, -1/2)$ 与正自旋的 $3p$ 状态 $(3, 1, 0, 1/2)$, 这两个电子的能量是相同的。

(2) 如果将氢原子电离掉一个电子而得到所谓的类氢离子, 其中电子处于 $3d$ 状态和 $3p$ 状态时, 能量是否有区别? 与(1)中的能量是否有差别?

(3) 铁原子中处于(1)中两个状态上的电子能量相同否? 如有差别, 哪个更高一些?

(4) 比较上面(1)、(2)、(3)中的结论, 能得到有关原子核外电子能量方面的什么结论?

2-3 试给出基态铁原子 ($Z=26$) 中核外电子的状态 (即被电子占据的电子态)。稀土元素 Nd ($Z=60$) 基态原子中核外电子的状态又如何?

2-4 试推导式(2-8)中的哈密顿算符。

2-5 试用矢量描述 d 电子轨道角动量 L 及其 z 分量特征, 电子的自旋角动量 S 特征又如何?

2-6 计算基态铁原子的轨道角动量 L 、自旋角动量 S 及总角动量 J 的数值, 并给出总角动量 J_z 分量的可能值。

2-7 求解氢原子的薛定谔方程, 得到描述电子空间运动的本征波函数包含径向分布波函数 $R_{nl}(r)$ 与角分布函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 。试根据附录中的具体函数形式计算: (1) $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 态电子出现几率最大的径向位置 (即轨道半径); (2) $2p_z$ (即磁量子数 m 为 0) 状态电子的波函数图形及单位空间立体角内电子出现的几率

2-8 固体中相邻原子之间的相互作用能 $E(r)$ 可以一般性地表达为

$$E(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

式中, r 为原子间距; a 、 b 、 m 、 n 均为正的材料常数。

(1) 试说明, 如果原子之间形成稳定的结合键, 必然有 $m < n$ 。

(2) 如果 $m=2$, $n=10$, 原子平衡间距 $r_0=0.3 \text{ nm}$, $E(r_0)=-4 \text{ eV}$, 计算 a 与 b 的值。使相邻两个原子分裂所必需的力是多少? 发生分裂时原子间的临界距离 r_c 是多大? 使两个原子间距比平衡间距减少 10% 所需的力是多大? 绘出 $E(r)$ 曲线图, 给出原子间作用力 $F(r)=-\frac{dE}{dr}$ 随 r 的变化曲线, 标出临界距离 r_c 的位置。

(3) NaCl 为离子晶体, 结合能来自正、负离子之间的库仑引力, 因此结合能项指数 $m=1$ 。晶体中所有离子之间的库仑作用能加和结果反映为所谓的马德龙 (Madelung) 常数 α_M , 已知国际单位制中由 N 对正、负离子组成的晶体的结合能是

$$E(r) = -N \left(\frac{\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\beta}{r^n} \right)$$

式中, β 为材料常数; NaCl 晶体的 $\alpha_M=1.75$ 。该晶体具有面心立方结构, 平衡态的晶格常数为 0.563 nm 。晶体的结合能为 $7.65 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 。求 NaCl 晶体的排斥能指数 n 。

2-9 归纳总结量子力学解答微观粒子在一个给定状态下某力学量数值问题的基本思路。

2-10 量子力学如何确定微观粒子的状态?

2-11 假设一个体系中有 2 个全同费米粒子, 又知粒子的允许状态有 3 种, 分别记做 A、B、C。请问该体系有几种允许的状态? 它们是什么样的? 如果该体系有 n 个粒子及 m 个允许的状态 ($m > n$), 体系允许的状态数是多少?

2-12 全同微观粒子体系的波函数有什么特殊要求? 试以一个孤立原子中处于不同空间运动状态上的 2 个电子为例, 具体说明由体系状态波函数的允许形式。

- 2-13 试利用全同费米粒子体系(假设含 2 个费米粒子)的波函数交换反对称性推导泡利不相容原理。
- 2-14 量子自由电子理论适用于哪类材料?自由电子是指材料中的哪部分电子?自由电子的物理含义是什么?什么是单电子假设?其作用是什么?
- 2-15 自由电子的定态薛定谔方程如何?金属中自由电子本征态及相应的能量本征值的特征是什么?如何引出能量量子化的?如何理解普通金属材料中电子的准连续能级?
- 2-16 自由电子的允许状态在波矢空间中的分布特征是什么?电子能量如何随波矢变化?金属中自由电子与完全自由电子有何异同?
- 2-17 费米-狄拉克分布律在确定电子体系的状态时起什么作用?其形式是什么?特点如何?室温下 $k_B T$ 等于多少?
- 2-18 依据量子自由电子理论,自由电子的平均动能在 0 K 下是多大?与温度的关系如何?该结论与经典自由电子理论有何区别?
- 2-19 计算 Al、Cu、K、Cs 四种金属中的自由电子体积密度,并由之确定它们各自的费米能、费米温度及费米速度。已知:Al 和 Cu 为 fcc 型晶体结构,晶格常数分别为 0.404 nm(Al)和 0.361 nm(Cu),而 Cs 与 K 为 bcc 结构,K 的晶格常数为 0.533 nm,Cs 原子的半径为 $r = 0.267$ nm。
- 2-20 计算 Cu 的费米能级上的能态密度。
- 2-21 Ag 的费米能为 5.51 eV。计算 300 K 下被电子占据几率为 10% 和 90% 能级的能量值。描绘 $T = 0$ K 和 300 K 时的几率曲线。说明费米-狄拉克分布律曲线以 $f(E_F)$ 点为对称点呈中心对称,即 $1 - f(E_F + \Delta E) = f(E_F - \Delta E)$ 。
- 2-22 固体的热容 C_V 由哪些部分组成?晶格热容 C_V^L 与温度关系如何?极低温和高温下的变化规律如何?
- 2-23 自由电子对金属热容的贡献如何?这种贡献比较显著的温度区间是什么?金属材料与半导体、绝缘体材料的热容在极低温下有何区别?
- 2-24 估算 Fe、Al、Cu 三种金属室温下单位体积及单位质量金属的热容。
- 2-25 潘纳-克龙尼克模型下电子的薛定谔方程形式是怎样的?
- 2-26 周期势场中电子的调幅平面波具有什么样的形式?电子的波矢是什么?调幅函数的周期是什么?
- 2-27 潘纳-克龙尼克模型中电子态量子化条件是什么?它如何对能量取值范围加以限制?
- 2-28 周期势场中电子的能量允许值特征是什么?
- 2-29 什么因素影响禁带的宽度?能带结构与(孤立原子中的)孤立能级以及(金属中自由电子的)准连续能级能够联系起来吗?
- 2-30 假设原子排列周期为 0.2 nm,结合例题 2-17 计算低能量区域中前 3 个允带和 3 个禁带的能量范围随着 P 值的变化,给出曲线。
- 2-31 为何引入简约波矢?
- 2-32 禁带出现于电子态 k 空间的哪些位置?与什么物理现象对应?布里渊区是什么?其边界处有何特征?
- 2-33 如何确定给出的晶体的布里渊区?试标示出二维正方晶格(图 2-16)的第 4 和第 6 布里渊区,计算其中一个布里渊区的大小(面积数值)。
- 2-34 能带重叠指的是什么?发生能带重叠时,费米面位于一个布里渊区内吗?
- 2-35 说明布里渊区与能带之间的关联性及其差异。
- 2-36 能带与孤立原子能级的关系如何?能带理论主要用于描述哪些电子?
- 2-37 利用电子能量随波矢的变化,比较能带理论给出的周期势场中电子与量子自由电子理论给出的金属中自由电子状态特征的异同点。
- 2-38 每个布里渊区(或一个能带)中包含多少个电子态?试举例说明得出结论的过程。

2-39 用一维的电子能量-波矢曲线示意性给出一、二价金属的能带特征及电子填充情况,标明费米能的位置。

2-40 在二维波矢空间中给出二价金属的费米面。

2-41 根据图 2-23(b)所示 Al 的能带曲线,以能级形式画出它的 3s 与 3p 能带结构,要求尽量反映其特征。

2-42 根据图 2-28 所示 Cs 费米面图形并结合价电子接近自由电子行为的特征,给出类似于图 2-28 所示类型的 Cs 中 6s 电子的能带曲线图,要求尽可能准确并量化。

2-43 使用二维波矢空间示意性给出半导体材料的能带特征及 0 K 与常温下电子的填充情况。

2-44 本征半导体的能带间隙大小随温度变化吗?如果变化,一般趋势怎样?

2-45 什么是直接能隙半导体?间接能隙半导体中是否有直接能隙?

2-46 不同能隙类型半导体与本征跃迁之间的关系如何?

2-47 从图 2-49 所示能带曲线判断该材料的属性,并读取能带特征数据。

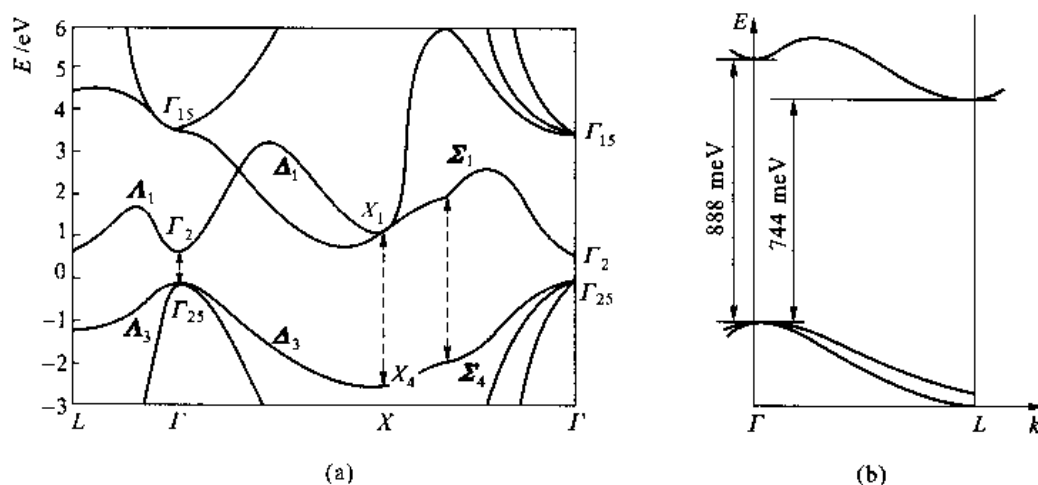


图 2-49 (b)图是(a)图的局部放大

2-48 掺杂半导体的能带结构特点是什么?简要说明杂质能级的位置特征及其原因。

2-49 比较金属费米能与掺杂半导体费米能随温度的变化情况。

2-50 计算电场强度为 100 V/m 时金属 Cu 中参与导电的自由电子数量。

2-51 计算室温(300 K)下半导体 Si 的本征载流子体积密度。温度升高多少能够使载流子体积密度提高一倍?

2-52 表 2-7 给出了一些常用半导体 LED 材料及其发光波长。试计算发光过程所对应的电子能级变化值。

表 2-7 一些常用半导体 LED 材料及其发光波长

半导体材料	发光波长/nm
GaP	565(绿), 640(红), 700(红)
GaAsP	585(黄), 632(橙), 650(红)
GaAlP	550(绿)
GaN	433(蓝), 515(绿)
GaAs	930(近红外)

续表

半导体材料	发光波长/nm
ZnSe	480(蓝)
SiC	460(蓝), 590(黄)
InGaAsP	1 000 ~ 1 600(近红外)

2-53 金属 Co 的标识 X 射线经常用做 X 射线源。其射线 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 和 K_{β} 的波长分别为 0.178 892 nm、0.179 278 nm 和 0.162 075 nm。试从这些数据分析有关 Co 中电子能级的信息。

附录 I 氢原子与类氢离子的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 表及球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 表

(1) 氢原子与类氢离子的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 表

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$
2	0	$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
	1	$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0 \sqrt{3}} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
3	0	$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{4Zr}{3a_0} + \frac{4}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	1	$R_{31}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{Z}{81a_0\sqrt{3}}\right) \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	2	$R_{32}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$

(2) 球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 表

l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	1	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$
	-1	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$

续表

<i>l</i>	<i>m</i>	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
2	0	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$
	1	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$
	-1	$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$
	2	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{i2\phi}$
	-2	$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i2\phi}$

附录 II 电磁波、声波频段、波长一览表

	频段/波段	频率范围	波长范围	光子能量
	γ 射线		<0.1 nm	
	X 射线		0.1 ~ 10 nm	
光 波	紫外线		10 nm ~ 0.4 μm	
	可见光	紫	0.4 ~ 0.43 μm	
		蓝	0.43 ~ 0.45 μm	
		青	0.45 ~ 0.5 μm	
		绿	0.5 ~ 0.57 μm	
		黄	0.57 ~ 0.6 μm	
		橙	0.6 ~ 0.63 μm	
		红	0.63 ~ 0.76 μm	
	红外线	近红外	0.76 ~ 3 μm	
		中红外	3 ~ 6 μm	
		中远红外	6 ~ 20 μm	
		远红外	20 ~ 100 μm	
无线 电波	微波	至高频/丝米波	300 ~ 3 000 GHz	100 ~ 1 000 μm
		极高频(EHF)/毫米波	30 ~ 300 GHz	1 ~ 10 mm
		超高频(SHF)/厘米波	3 ~ 30 GHz	10 ~ 100 mm
		特高频(UHF)/分米波	300 ~ 3 000 MHz	100 ~ 1 000 mm

续表

	频段/波段	频率范围	波长范围	光子能量
无线电波	甚高频(VHF)/超短波、米波	30 ~ 300 MHz	1 ~ 10 m	
	高频(HF)/短波、十米波	3 ~ 30 MHz	10 ~ 100 m	
	中频(MF)/中波、百米波	300 ~ 3 000 kHz	100 ~ 1 000 m	
	低频(LF)/长波、千米波	30 ~ 300 kHz	1 ~ 10 km	
	甚低频(VLF)/甚长波、万米波	3 ~ 30 kHz	10 ~ 100 km	
	特低频/特长波	300 ~ 3 000 Hz	100 ~ 1 000 km	
	超低频/超长波	30 ~ 300 Hz	1 ~ 10 Mm	
	极低频/极长波	3 ~ 30 Hz	10 ~ 100 Mm	
声波	超声波	> 20 kHz		
	可听声波	20 ~ 20 000 Hz		
	次声波	< 20 Hz		

参考文献

- [1] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [2] 沈仲钧, 冯茂仁. 量子力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [3] 陈端刚. 中华小百科全书: 物理学卷. 成都: 四川教育出版社, 四川辞书出版社, 1994.
- [4] E Arzt. Vorlesungsskript von Materialphysik III — Elektronische Eigenschaft. Stuttgart: Universitaet Stuttgart, 1993.

3

晶体结构

在讨论晶体结构之前,首先概括地了解什么是材料结构和描述材料结构的一般方法。

材料结构是组成材料的组元在有限长度范围排列的定量描述。由于材料是由大量原子(离子)组成的,这给描述带来困难。如果组成材料的原子(离子)是完美地有序、周期排列(即晶体),则可以完全地描述材料结构。对于这样的材料,可以找出一个对结构有代表性的单位,这个单位可以周期地复制出整个材料,这样,要描述材料结构只需提供描述这个单位的方法就可以。但是,材料永远都不会是这种理想状态,它还会含有各种不完整性(缺陷)。虽然晶体中缺陷的比例非常小(百万分之一甚至十亿分之一),但仍需有大量(可能超过 10^{10} 数量)信息来确定一块宏观材料中的缺陷位置。当然,这样的任务不可能完成,并且也不是特别有用。

对材料结构特征的严格定量描述要引入一些描述符号。在材料中原子之间的结合方式非常多,通常由少量原子排列的小团可提供排列细节的有用信息。这样的小团称为多原子组合。根据材料的类型不同,多原子组合有多种形式。例如,描述液态 Hg 的结构时,显而易见多原子组合是选择单个 Hg 原子;对于熔融的 NaCl,多原子组合应选择含等量的钠和氯离子;对于晶态的 NaCl,选择 4 个钠离子和 4 个氯离子组成的晶胞(见 3.4 节的讨论),虽然它不是结构的最小单位,但它能显示结构的重要对称性。对于长链的高分子结构,多原子组合选择构成长链的重复单元(单体,在第 4 章讨论)。另外,由于材料含有大量的原子(离子),一些平均概念对描述结构非常有用。例如,表征材料中的杂质,通常要知道它的平均浓度以及它们之间的平均相对距离,这比知道杂质原子在材料中的精确位置重要得多。对于结构均匀的材料,取材料的任一个能够得出统计精确结果的足够大体积进行平均就可以。事实上,真实材料不会是结构完全均匀的(包括为了达到某种功能人为引入的不均匀性),这就要取靠近特定位置小体积中的平均值来描述这种不均匀结构。现在已有很多用以分析材料局部微区成分和结构的仪器。

通过第 2 章讨论的键合和键合类型可知,它们强烈地影响材料的物理和化学性质,所以它们当然是重要的材料描述符号。键长、键角以及原子和离子尺寸(在 3.2 和 3.3 节讨论)也是结构的描述符号。原子、离子和分子组合成的结构,其每个组元的三维形状以及组元之间的键合力和对称本质对材料结构都有重大影响。除非极为简单的情况,现在还不可能以组成材料组元的知

识来预测材料的结构。对于巨大分子(高分子),它的构型、构象和异构体也是材料结构的重要描述符号(见第4章)。

第1章所讨论的对称元素以及对称操作可用以无限地重复一个小的结构单位,从而提供一组方便的复杂结构描述符号。

在这一章主要讨论理想的有序、周期排列(即晶体)结构,还讨论一些准周期(即准晶)结构。至于半晶态和无定形非晶态结构将在下一章讨论。

3.1 晶体结构分类和晶体结构符号

固体材料按其原子键合的方式可以分为金属、陶瓷和聚合物(高分子)3种材料。这些材料的性能特点都由它们内在的结构特点所决定。因为材料的性质与其结构紧密相关,所以固态材料的结构是工程材料中一个非常重要的概念。作为一个成功的工程师,应该对材料结构以及结构与性能之间的关系有深入了解。金属和大多数陶瓷是晶体,而聚合物大多不能全部是晶体,它们为半晶态或是非晶态。在这一章只讨论晶态材料的结构。半晶态和非晶态材料的结构将在下一章讨论。

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

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

通常用两种符号表示晶体结构的类型。第一种符号称结构符号,它是由《结构报告》年刊编者提出的。这类符号由大写英文字母加上一个数字构成。符号中的第一个大写字母表示结构的类型(表3-1),后面的数字为顺序号。不同的顺序号表示不同的结构,例如A1是铜型结构,B2是CsCl型结构,C3是FeS₂结构等。第二种称Pearson符号,它的第一个小写英文字母表示所属晶系(用该晶系英文名的第一个字母),但因为三斜晶系和四方晶系的第一个字母相同,所以三斜晶系用另一个英文“Anorthic”(三斜)的字母a,另外菱形点阵可看做六方的特殊心R相同的点阵,所以菱形的第一个字母仍用六方的h。第二个大写英文字母表示它所属的布喇菲点阵类型(例如P、I、F、C等)。第三个数字表示单胞中的原子数。表3-2列出了基本的Pearson符号。这两种符号都可以使用,它们间有对应关系,例如结构符号为A1对应的Pearson符号为cF4,结

构符号为 B2 对应的 Pearson 符号为 $cP2$ 等。

表 3-1 结构符号第一个大写字母的含义

符 号	晶 体 类 型	符 号	晶 体 类 型
A	主要是纯组元	E—K	更复杂的化合物
B	AB 型化合物	L	合金
C	AB_2 型化合物	O	有机化合物
D	A_mB_n 型化合物	S	硅酸盐

表 3-2 Pearson 符号的含义

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

3.2 原子(离子)堆垛和配位

对于金属、惰性元素的范德华晶体和一些纯离子晶体,其原子间的相互作用力是各向同性的,晶体结构倾向于最大限度填满空间,即原子最紧密堆垛,这时能量最小。所以,最紧密堆垛就成为这类晶体结构的主导集合原理。对于共价键晶体,在满足每个原子价键数、原子大小和价键方向要求的同时,原子也尽量紧密堆垛。衡量堆垛紧密程度的是致密度,又称空间填充效率 η ,它定义为晶体结构单位体积中原子所占的体积。一般把原子简单地看做一个刚性球,以最近邻两个原子的中心定义为原子直径,如果一个单胞的体积为 V_c ,一个晶胞含有 n 个原子,一个原子的体积为 V_{at} ,则致密度 η 为

$$\eta = \frac{nV_{at}}{V_c} \quad (3-1)$$

衡量晶体结构堆垛紧密程度的量还有体密度(ρ_v),它定义为单位体积中的原子数。衡量原子在原子面排列紧密程度的是面密度(ρ_p),它定义为单位面积中的原子数(这些原子中心必须处于所讨论的面上)。衡量原子在某个方向排列的紧密程度用线密度(ρ_l),它定义为单位长度上的原子数(这些原子中心必须处于所讨论的线上)。

研究晶体结构需要研究原子(分子)的环境:邻居的数目、特征以及它们的距离。这些特征用配位来描述。对于最简单的金属、离子化合物晶体结构,一个原子或离子周围的邻居原子处在对称位置上,距离也相同。最近邻的原子(或第一配位球上的原子)数目称为配位数,简写为 CN。次近邻形成第二配位球。如果第一配位球和第二配位球上的原子距离相差不大,有时可以把 2 个配位数都表示出来,例如 CN 为 $8+6$ 。配位数和致密度是相关的,致密度越高,CN 值

越大。

如果把第一配位球上相邻的原子中心用直线连接起来,得到一个凸多面体,即顶点数等于配位数的配位多面体。顶点到中心的距离是原子间距,多面体棱边是最近邻之间的距离。这种多面体的类型很多,将在下面具体讨论。具有相同 CN 的多面体可以不同,即它们具有不同的对称性。在结构中多面体可以是独立的,也可以通过共同的顶点、棱和面与其他多面体连接起来。配位多面体是描述晶体结构的一种重要方法。

3.2.1 单质金属键原子的紧密堆积和配位

近似地把原子看做圆球,这样,从几何观点看,等直径球在二维平面的最紧密堆积如图 3-1 实线所示。在这一层原子上方有两种可以最紧密堆积的位置;即图 3-1 中标出的●和▲位置,这里把底层、●和▲层分别标记为 A、B 和 C 层。在 A 层原子上方,第二层原子只可能堆积在 B 或 C 的一种位置上。如果第二层原子堆积在 B 层,那么在第二层原子上方可以最紧密堆积的位置是 C 或 A。如果第三层原子堆积在 A 位置,即回复到第一层位置,这种堆积方式的原子层序列是…ABABAB…。在后面将讨论到,该序列构成的晶体结构是密排六方,如图 3-2 所示。如果第三层原子堆积在 C 位置,第四层堆积回到 A 层即第一层位置,这种堆积方式的原子层序列是…ABCABCABC…,它构成的晶体结构是面心立方结构(见 3.4.1 节),如图 3-3 所示。

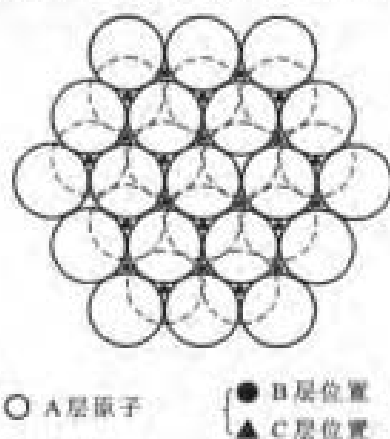


图 3-1 最紧密排面的堆积

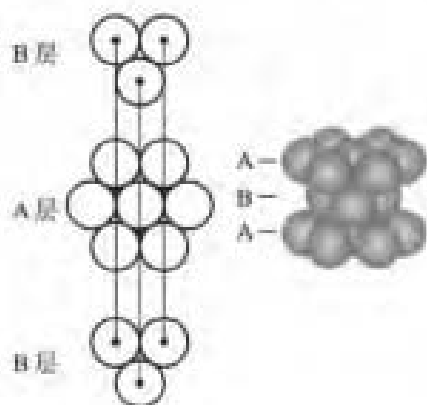


图 3-2 密排六方堆积

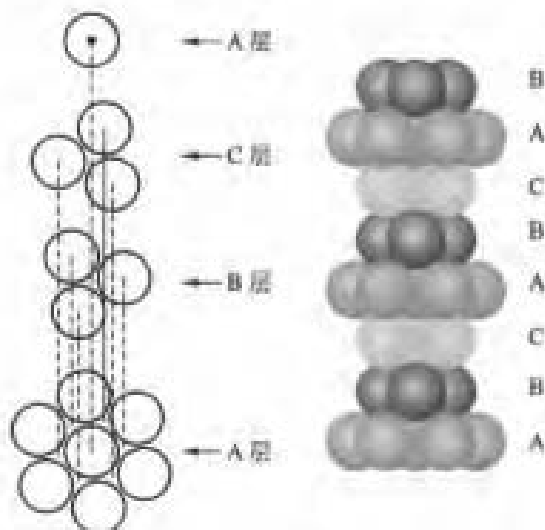


图 3-3 面心立方密排堆积

+++++ 例题 3-1 求单质原子最紧密堆积的致密度和体密度。

解 (1) 致密度。无论是密排六方或是面心立方堆积,它们最近邻的 4 个原子构成 1 个四面体,这四个原子球互相相切,如图 3-4(a)所示。设四面体的棱长为 a ,则原子半径 $r = a/2$ 。四面体的体积 $V_t = 0.1179$,但是,

每个四面体顶角的原子只有 $1/24$ 属于这个四面体,因此,在四面体中只包含 $4 \times (1/24)$ 个 $= 1/6$ 个原子。致密度 η 为

$$\eta = \frac{1/6 \times 4\pi r^3/3}{V_t} = \frac{1/6 \times 4\pi \times (1/2)^3/3}{0.1179} = 0.74$$

所以,单质原子球最紧密堆垛的致密度为 0.74。

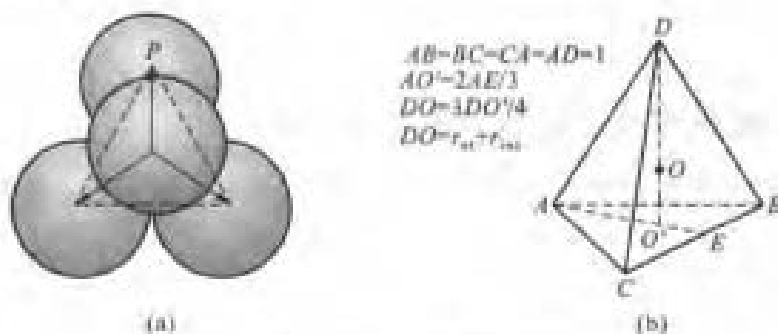


图 3-4 4 个相切球构成的四面体

(2) 体密度。设四面体的棱长恰好是原子直径,即等于 $2r_a$,则 $V_t = 0.1179a^3 = 0.9432r_a^3$,体密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{\text{原子数}}{V_t} = \frac{4 \times (1/24)}{0.1179a^3} = 1.4136/a^3 = 0.1767/r_a^3$$

+++++

对于上述两种同类原子球的最紧密堆垛,同一层中的每个球与 6 个相邻的球相切,在其上、下层各与 3 个球相切,所以它的配位数为 12。

上述晶体结构尽管为最紧密堆垛,但它的致密度也只有 0.74。这说明晶体结构中仍有空隙。同类原子球的最紧密堆垛含有两种间隙:四面体间隙和八面体间隙。四面体间隙是 4 个相邻并互相相切原子球[如图 3-4(a)所示]中间的空隙,该间隙中心是四面体的重心。如果仍以一个小球来表示间隙的大小,即以间隙中心到组成四面体原子球球心的距离[图 3-4(b)中的 DO]表示为原子半径 r_a 与间隙球半径 r_{int} 之和($DO = r_a + r_{int}$)。四面体间隙半径 r_{int} 与原子半径 r_a 之比 $r_{int}/r_a = 0.2247$ 。八面体间隙是 6 个原子围成的八面体之间的间隙,其半径(r_{int})比四面体间隙大, $r_{int}/r_a = 0.414$ 。为了计算方便,讨论具体结构时再做详细讨论。

+++++

例题 3-2 求单质原子最紧密堆垛四面体间隙半径与原子半径的比值。

解 设正四面体的棱长为 1,则原子半径 $r_a = 1/2$ 。四面体面[是一个等边三角形,见图 3-4(b)]上的高 $AE = AD \cos 30^\circ = \cos 30^\circ$,顶点到等边三角形中心的距离 $AO' = 2AE/3 = 2 \cos 30^\circ/3$,四面体的高 $DO' = \{AD^2 - AO'^2\}^{1/2} = (1 - 4 \cos^2 30^\circ/9)^{1/2}$,而四面体的重心等于四面体高的 $3/4$,这样,间隙球半径与原子半径之比为

$$\frac{r_{int}}{r_a} = \frac{DO - r_a}{r_a} = \frac{3(1 - 4 \cos^2 30^\circ/9)^{1/2} - 0.5}{0.5} = 0.2247$$

可见,间隙的尺度是很小的。

+++++

同类原子除了最紧密堆垛外,还会出现一些其堆垛致密度比最紧密堆垛致密度稍低的堆垛方式。这种方式将在下面讨论。

3.2.2 不同类金属原子的紧密堆垛和配位

从刚性球模型看,同类型原子最紧密堆垛的配位数只能是 12,致密度为 0.74。即大约有 $1/4$

的空间浪费了。这种紧密堆积结构堆积效率低的原因是其中存在四面体及八面体间隙。如果由两种(或更多种)原子(离子)组成晶体结构,因为原子尺度不同,如果利用两种原子大小不同作适当组合进行堆积,则可能出现更为紧密的堆积,即其致密度比 0.74 大。已知四面体间隙空间体积最小,如果以正四面体无限拼砌,会产生异常高堆积密度的理想结构。然而很容易证明,只用正四面体拼砌是不可能完全填满空间的,即不能用相同的规则四面体来填充空间使之形成周期结构。但是如果允许四面体作适当变形就有可以绕过这个困难,堆积获得 CN 比 12 大(例如 CN = 12, 14, 15, 16 等),致密度也大于 0.74 的结构。这类结构组成的相有学者称之为拓扑密堆积。拓扑密堆积结构是由不规则四面体填充空间的密堆结构。卡斯珀(Kasper)提出一些可以满足上述堆积方式的规则多面体,这些多面体具有如下特征:①多面体的每个面都是三角形;②多面体是凸形的;③多面体每一个角和 5~6 条棱相连接。这些多面体称为 Kasper 配位多面体。满足这些条件的多面体只有 4 种,它们的几何特征在表 3-3 和图 3-5 中给出。

表 3-3 Kasper 配位多面体的几何特征

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

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

$$V - E + F = 2 \quad (3-2)$$

从 Kasper 配位多面体中心与多面体每一顶点连接构成相互连接的四面体。拓扑密堆积结构可以看成由 Kasper 配位多面体堆积而成。较大的原子占据多面体的中心位置,位于多面体角上的原子可能处在五边形的中心轴线延长线上,它的表面配位数为 5;又可能处在六边形中心轴线的延长线上,它的表面配位数为 6。如果多面体顶角的表面配位数都为 5,则总配位数为 12;如果多面体顶角有一些表面配位数为 6,则总配位数大于 12(见表 3-2 和图 3-5)。另外,拓扑密堆积结构又可看成由原子密排层堆积的层状结构。主层由较小的原子排列,排列成三角形、四角形和六角形网络图案,尺寸较大的原子常组成次层,次层原子位置对应着主层最大空隙处。网络结构通常用如下符号表示:取网络中任一原子,依次写出围绕它的多边形类型,例如三角形为 3,四

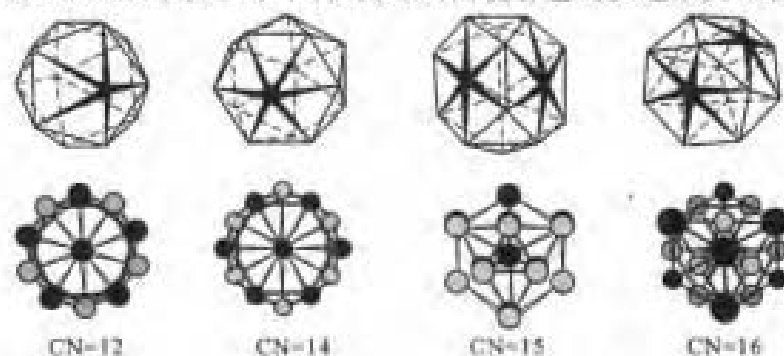


图 3-5 Kasper 配位多面体及其投影图

边形为4等;如果有 n 个相邻接的 m 边形,则记为 m^n ,如图3-6(a)和图3-6(b)所示网络的符号分别记为 3^6 和 4^4 ;如果有两类不同的多边形邻接,则按同样的规则写出,如图3-6(c)所示网络其1个原子由3个相邻接的三角形以及2个相邻接的四边形围绕,符号记为 $3^3 \cdot 4^2$ 。图3-6中共示出了拓扑密堆相常见8种原子密排层的网络结构型。

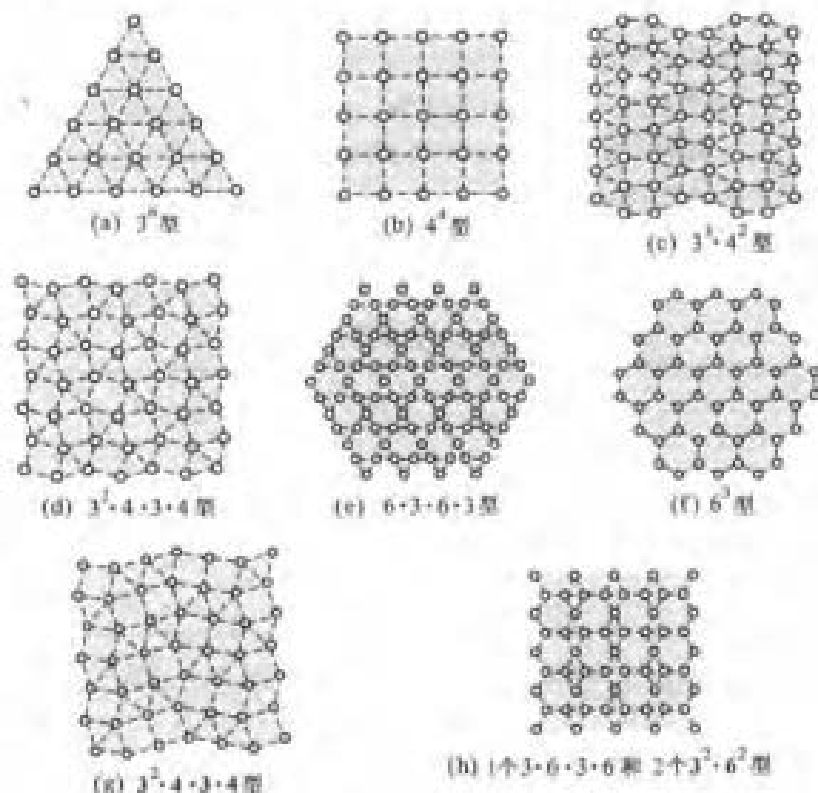


图3-6 拓扑密堆相原子密排层的网络结构型

3.2.3 离子晶体的堆垛和配位

离子晶体的结构基元是由一组正离子和负离子构成的电中性分子,离子晶体中离子的堆垛要考虑电性的作用。离子晶体的结构很大程度上取决于正、负离子怎样堆垛或有最大静电吸力和最小静电斥力。

对于正离子和负离子尺寸相差不大的情况,如果按上述单质原子的密堆方式来堆垛,则会导致同号离子的相互接触,如图3-7(a)所示。这样会产生很大的排斥力,导致晶体的不稳定。在这种情况下,宁可排列成如图3-7(b)所示的方式,虽然这种排列不如图3-7(a)所示排列方式那样紧密,但是却比较稳定。

在实际的离子晶体中,正、负离子的半径相差很大,一般负离子仍按四方或六方的密排方式堆垛,而较小的正离子则填充在这个密堆结构的间隙中。正离子的这种填充方式可以把负离子均匀地撑开,使负离子之间的距离加大从而不再相互接触。这样的堆垛结构既有较高的致密度

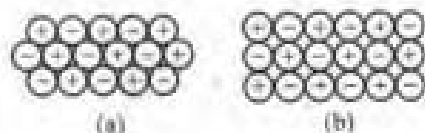


图3-7 尺寸相差不大的异号离子在平面排列的示意图

又满足异号离子相间排列的要求。

因为正离子填充在负离子框架的间隙中,因此构成间隙的负离子就构成一个配位多面体。对于负离子按四方或六方密排方式堆垛的结构,配位多面体就有四面体和八面体两种,这两种也是最常见的配位多面体。对于离子晶体来说,正离子和负离子的配位数可能是不同的,但是对于正离子,因为处在配位多面体的中心,所以它的配位数就是配位多面体的顶角数,即处于四面体中心的是4,如图3-4(b)所示;处于八面体中心的是6,如图3-8(a)所示。

除了四面体和八面体这两种配位多面体之外,离子晶体结构中还会遇到立方体(六面体)、十四面体和二十面体等多面体。处于六面体中心的离子的配位数是8,如图3-8(b)所示;处于十四面体和二十面体中心的离子的配位数都是12,分别如图3-8(c)和图3-8(d)所示。这里的二十面体和上面讨论拓扑密堆相时所给出的二十面体是一样的。

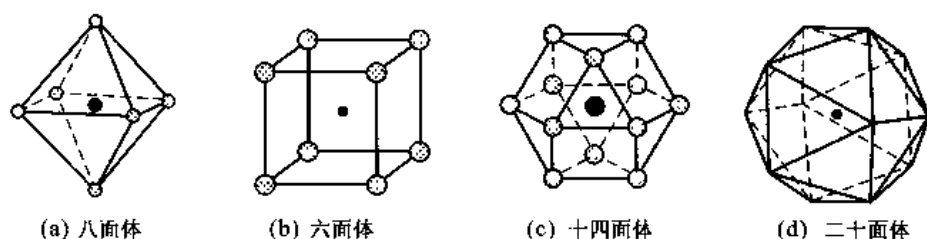


图3-8 离子晶体中的配位多面体

3.2.4 共价晶体和分子晶体的堆垛和配位

对于单质的共价晶体,由于共价键具有饱和性,所以每个原子所形成的共价键数目受原子自身电子组态的限制,即受它本身所提供的与其他原子组成共同电子对数目的制约。它的配位数和化学键数相等,并符合 $8-N$ 规律,其中 N 为该元素在周期表中的族数。共价键具有方向性,由特定的键角来表征。键角可由结构的几何形状来确定。共享电子对(键)和未共享电子对构成相互排斥的负电荷中心,它们倾向于尽可能地分开,这个条件决定了配位图式以及相应的局域对称性,可以用术语键连结构来描述这种类型的晶体结构。例如,金刚石(碳)是四价的,它的配位数是4,一个碳原子处在与其最近邻4个碳原子构成的四面体中心,键角为 109.5° ,形成四面体型配位的化学键,如图3-9所示。这种类型的化学键可以在空间中重复,形成周期结构,整个晶体就是一个大

分子(金刚石结构的详细讨论见3.4.4.1节)。前面说过,局域的理想堆垛(四面体间隙型)与长程周期结构不相容。但是,从金刚石结构的例子可以看到,局域的理想键连(四面体型配位)却和长程周期结构相容。因为受键饱和性和方向性的限制,这种堆垛的堆垛密度比较低。

在金刚石中两个共价键合碳原子的间距是C—C单键的键长,一般来说,共价键的键长在各种分子中有很好的守恒性,最大误差在 ± 0.05 nm范围。但在一些化合物中因其他因素的影响,键长也会有变化。

对于一些有机分子,例如甲烷(CH_4)在形成分子时已用尽了能配对的电子,所以不能形成共

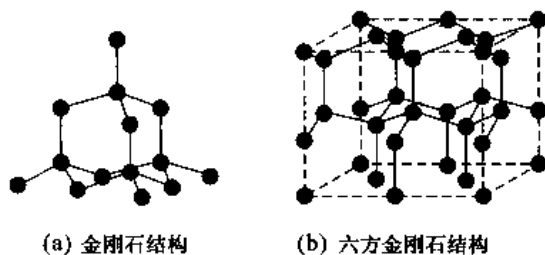


图3-9 键连结构

价晶体,这些分子只能靠范德华力键合堆垛成晶体。在这种晶体中,从能量的最低的要求出发,分子也倾向以密堆的方式堆垛。正因为这样,使得分子晶体结构类型及对称类型只有很少的几种。圆球在一层中的紧密堆垛只有一种方式(图3-1),而一般的分子形状不是圆球,为了紧密堆垛,总是使一个分子的凸出部分凑上另一个分子的凹进部分。用一个椭球近似表示非圆球分子的形状,在一层分子堆垛中,它的紧密堆垛排列方式有两种,如图3-10所示。图3-10(b)所示排列方式的堆成性较高,大多数分子晶体以这种方式排列。其中的分子按典型锯齿形排列,在分子层的分子行列之间以螺旋方式联系。在这些紧密堆垛中,同一层中每个分子有6个相邻分子,它的上、下层各有3个分子和它靠近,所以每一个分子都有12个相邻分子。分子晶体中的分子一般对称性不高,所以把它堆垛成对称晶体很难成为紧密堆垛。

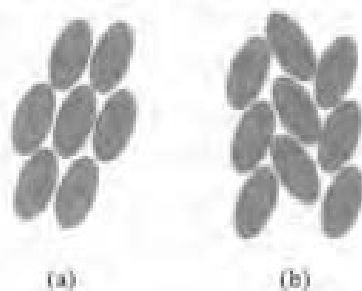


图3-10 分子层的紧密堆垛排列方式

对于聚合物链状大分子堆垛晶体,分子间基本是共价键结合,分子链间则一般为范德华键结合。从能量观点看,长链分子排列为晶体也倾向紧密堆垛。但是,由于分子链结构的复杂性,使得聚合物很难全部晶化。这些问题将在下一章中讨论。

3.3 原子半径和离子半径

晶体中的一些经验参数如键参数(或称原子参数,包括原子尺寸、电负性等),对于研究物质组成与晶体结构的关系以及材料中与化学键有关的其他物理、化学性质是很有用的。电负性已在上一章中讨论过,这里仅讨论原子尺寸。

一个孤立原子的尺寸由从核扩展的电子分布距离来确定。但是,因为电子的分布概率是连续下降的,理论上,它在无限远处才会是零,所以要确定一个孤立原子的尺寸存在一定问题。况且,原子相互键合时,电子分布还取决于键的数目和类型,所以,总是在过分简化的条件下确定单个原子半径值。除了惰性气体外,原子总是键合在单质或化合物中,所以,原子半径与其化学环境相关。广义来说,原子半径包括共价半径、原子半径、离子半径和范德华半径等。

原子半径和离子半径本应指电子云的分布范围,但是键合的两个原子或离子的电子云分界难以确定,所以很难给原子半径或离子半径下一个严格的定义。就原子的电子云分布来看,任何一个具有惰性气体原子电子构型的离子都呈球对称性,因此金属键合晶体的离子核也是球对称的,可以把原子看做球;对于典型的离子晶体,离子极化并不是重要的因素,正、负离子趋近时,彼此的影响并不大,仍近似保持其球对称,故也可以把它看做球体。在晶体中,将两个最近邻原子或离子中心之间的距离定义为两个原子或两个离子半径之和。

在共价键晶体中,共价键内的作用力是主要的,键与键之间的相互作用是次要的,所以,定义共价键合的两个原子(A 和 B)中心距离为两个原子的共价半径之和。同类性质的键在不同分子中键长是相近的,即共价键的键长在各种分子中有守恒性。如果共价键的性质改变,键长也相应改变。例如双键和三键的键合比单键强,因而相应的键长会减小。一般双键及三键的键长分别是单键键长的85%~90%或75%~80%。 A 和 B 原子间的距离近似为 $A-A$ 共价距离和 $B-B$

共价距离的平均值。

范德华半径定义为非键合原子间的最近距离。两个没有共享价电子原子间的排斥力决定了这一距离。它是了解分子形状和分子在晶体是怎样堆积的关键。

3.3.1 原子半径

金属原子半径是金属键晶体最近邻离子实中心距离的一半。由于堆积密度不同,即配位原子数不同,同一种原子在不同堆积晶体中的原子半径不同。堆积越紧密(即配位数越大),原子半径越大。单质金属原子的最紧密堆积配位数为12,所以以配位数为12的结构所对应的原子半径作为比较标准。设配位数为12的结构所对应的原子半径为1,不同配位数的原子半径相对配位数为12的结构所对应原子半径的大小如表3-4所列。表中列出的配位数大于12的晶体为拓扑密堆相结构。

表3-4 原子半径与配位数的关系(以配位数为12时的半径为1)

配位数(CN)	4	6	8	10	12	14	16
修正系数	0.88	0.89	0.97	0.986	1	1.02	1.022

根据电子理论,在结合键不改变的情况下,原子所占体积与晶体结构无关。事实上,除了锡、铈、铀等少数元素外,一般金属元素同素异构转变所带来的体积变化很小,一般小于1%,这和理论预测是相同的。这一事实正是原子半径与配位数有上述关系的原因。因为同数量的同一种原子组成不同晶体结构(不同配位数)的体积不变,而它们的致密度是不同的,所以在致密度低的结构中原子半径应该小一些才能保持其体积不变。

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

+++++

例题3-3 配位数为12的晶体结构的致密度 $\eta_{12}=0.74$ (见例题3-1),原子半径记为 r_{12} ;配位数为8的晶体结构的致密度 $\eta_8=0.68$,原子半径记为 r_8 。求这两种晶体的原子半径比值 r_8/r_{12} 。

解 设晶体的摩尔体积为 V_{mol} (两种结构的摩尔体积是相等的)。1摩尔配位数为12的晶体中原子所占体积应是致密度乘以摩尔体积, $\eta_{12}V_{\text{mol}}$;同理,1摩尔配位数为8的晶体中原子所占体积应是 η_8V_{mol} 。

如果从原子角度看,一个原子的体积是 $4\pi r^3/3$,则1摩尔原子的体积应是 $4N_A\pi r^3/3$,其中 N_A 是阿伏加德罗常数。因此有

$$\eta_{12}V_{\text{mol}} = \frac{4N_A\pi r_{12}^3}{3}; \quad \eta_8V_{\text{mol}} = \frac{4N_A\pi r_8^3}{3}$$

上两式相比,得

$$\frac{r_8}{r_{12}} = \left(\frac{\eta_8}{\eta_{12}} \right)^{1/3} = \left(\frac{0.68}{0.74} \right)^{1/3} = 0.97$$

这和表3-4中给出的值是相同的。

+++++

为了消除晶体配位数对原子大小的影响,用另一种方法来衡量原子大小,即原子结构体积 V_{at} ,它定义为每个原子所占的体积(包括了空隙体积)。 V_{at} 简单的计算方法是把每个晶胞的体积除以每个晶胞的原子数。另外,也可以由它反过来给出原子半径 r_v ,即将原子结构体积拟合成一

个球体时的半径, $r_v = (3V_{ac}/4\pi)^{1/3}$ 。因为原子所占的体积与晶体结构无关, 显然, 这个原子半径 r_v 不受配位数的影响。

因为共价键的键合比金属键合强, 所以金属原子半径比单键共价半径大 10% ~ 15%。在非金属晶体中, 相邻分子间距的一半称为范德华半径。例如氯的共价半径是 0.99 nm, 范德华半径是 1.80 nm。因为范德华定义为相邻分子间距的一半, 所以它受分子结构的影响较大。利用共价半径、键角和范德华半径的数据, 可以描绘分子的立体构型。

第 I A 族金属中的结合键主要是金属键, 但随着元素化合价的升高 (也就是在元素周期表中由左向右移动), 结合键开始呈现一些共价特性。金属中结合键共价特性的增加是造成周期表中每个周期内元素从左到右金属密度逐渐降低的部分原因。某些金属之间形成具有特定金属组元原子比率的化学计量化合物, 这些化合物都称做金属间化合物, 例如, AlLi 、 Ni_3Al 、 Al_3V 、 AlSb 、 CuZn 、 Ti_3Al 和 Mg_2Si 等, 它们大多呈现金属/共价或者金属/离子混合的特性。究竟形成金属/共价还是金属/离子混合键取决于化合物中组元间电负性差 (ΔEN) 的大小, ΔEN 值大则倾向形成金属/离子混合键。

3.3.2 离子半径

上面已经说过, 对于典型的离子晶体, 其离子极化不严重, 可以把离子近似看做一个球。把平衡时正、负离子间的最短距离看做两个离子半径之和。在求每个离子半径时, 还必须解决划分这个距离成为两个半径的问题。所以, 确定离子半径比确定金属或共价半径要难得多。如果决定了一种元素的离子半径, 其他元素的离子半径就可从相关的离子接触距离推算出来。但是, 随着晶体结构的不同, 正、负离子中心间距也不同。所以, 当提到离子半径时, 应该说明是什么结构的离子半径。通常以 NaCl 结构的离子半径为标准。

以 4 种具有 NaCl 结构的化合物作为例子讨论: MgO 、 MnO 、 MgS 和 MnS 。 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 可能与 O^{2-} 接触到, 如图 3-11 所示。如果 O^{2-} 在这两种结构中的半径不变, 那么 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 的半径差 $r_{\text{Mn}^{2+}} - r_{\text{Mg}^{2+}} = (2.24 - 2.10) \text{ nm} = 0.14 \text{ nm}$ 。

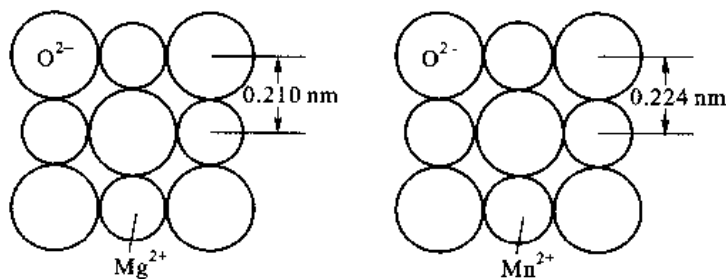


图 3-11 MgO 和 MnO 中正、负离子接触的情况

硫离子半径比氧离子半径大, 在 MgS 和 MnS 中 S^{2-} 相互间是接触的, 如图 3-12 所示。从图看出在这两种化合物中 S^{2-} 的半径基本上是相等的, 很易得出 $r_{\text{S}^{2-}} = [2.61 \times (2)^{1/2}/2] \text{ nm} = 1.84 \text{ nm}$ 。

对于一些负离子相互接触的晶体 (例如除了 LiF 外的卤化物, 其中的卤素离子是相互接触的), 可以把正离子看做存在于负离子密堆结构的间隙中, 这样, 根据负离子的密堆结构和测出的摩尔体积, 就可以算出负离子的半径。例如, 设化合物的摩尔体积为 V_{mol} , 负离子密堆结构的致密度为 η , ηV_{mol} 就是负离子所占据的体积。该体积除阿伏加德罗常数 N_A 所得的商, 即 $\eta V_{\text{mol}}/N_A$,

就是每个负离子球的体积,由此便算出负离子的半径。

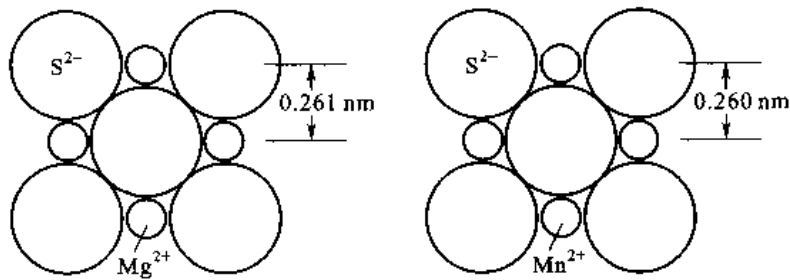


图 3-12 MgS 和 MnS 中正、负离子接触的情况

+++++

例题 3-4 已知 BeO 、 Al_2O_3 和 BeAl_2O_4 的摩尔体积分别为 8.44 cm^3 、 26.0 cm^3 和 34.6 cm^3 , 并知负离子是以立方或六方紧密堆垛的, 求 O^{2-} 的半径。

解 这三种化合物的摩尔体积之比为

$$8.44:26.0:34.6=1:3:4$$

它恰好是这三种化合物中氧原子数目之比, 所以可以断定这些晶体是由氧离子密堆起来的, 化合物中的正离子存在于氧离子密堆结构的间隙中。因为负离子以立方或六方紧密堆垛, 故其致密度 $\eta=0.74$ 。对于 BeO , 以 $r_{\text{O}^{2-}}$ 表示氧离子半径, 氧离子球体积为

$$\frac{4}{3}\pi r_{\text{O}^{2-}}^3 = \frac{\eta V_{\text{mol}}}{N_A}$$

即
$$r_{\text{O}^{2-}} = \left(\frac{3\eta V_{\text{mol}}}{4\pi N_A} \right)^{1/3} = \left(\frac{3 \times 0.74 \times 8.44 \times (10^7)^3}{4\pi \times 6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/3} \text{ nm} = 0.135 \text{ nm}$$

哥尔斯密德测得的体积为 0.132 nm , 鲍林以正、负离子半径之比与离子有效核电荷数成反比为基础用量子力学理论计算的结果为 0.14 nm 。可见, 这种推算合理的。

+++++

例题 3-5 根据上一例题计算出来的 O^{2-} 半径以及图 3-11 中给出的数据, 计算 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 的半径。

解 图 3-11 表示 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 都与 O^{2-} 接触, 接触的正、负离子间距分别是 0.210 nm 和 0.224 nm 。这一距离应该是 Mg^{2+} 半径和 Mn^{2+} 半径与 O^{2-} 半径之和。例题 3-4 计算得到 O^{2-} 半径等于 0.315 nm , 故 Mg^{2+} 的半径 $r_{\text{Mg}^{2+}}$ 为

$$r_{\text{Mg}^{2+}} = (0.210 - 0.135) \text{ nm} = 0.075 \text{ nm}$$

Mn^{2+} 的半径 $r_{\text{Mn}^{2+}}$ 为

$$r_{\text{Mn}^{2+}} = (0.224 - 0.135) \text{ nm} = 0.089 \text{ nm}$$

哥尔斯密德测得的 Mn^{2+} 半径为 0.078 nm , Mn^{2+} 的半径为 0.091 nm , 与计算结果基本的符合。

+++++

把离子近似看成一个球体, 小的球(正离子)处在大球(负离子)堆垛的间隙中。处在不同间隙的正离子将有不同的配位数。以 r_+ 表示正离子的半径, r_- 表示负离子的半径, 按照下列规则来看正、负离子半径的比值与所得配位数之间的关系: ①正离子与负离子相接触; ②从空间几何角度看, 正离子周围的负离子数目尽可能高; ③离子不能重叠。

当小的正离子与比其大得多的负离子结合时, 总可以放置两个负离子与这个正离子接触, 如图 3-13(a) 所示。这种配位结构是直线的。因为正离子太小, 当放置第三个负离子再与这个正离子接触时就会发生负离子相互重叠, 如图 3-13(b) 所示。由于离子间的排斥力不允许发生这

种重叠。这样,对于较小的正离子,就不可能有配位数 $CN=3$ 的情况。当正离子增大到一定程度,使得正离子恰好能处于3个相切负离子的间隙中时,就可以出现 $CN=3$ 的情况,如图3-13(c)所示。这种配位结构是三角形的。从图中的几何关系可以算出,出现 $CN=3$ 的 r_+/r_- 的临界值为0.155。随着 r_+/r_- 继续增大,配位数有可能达到4、6、8直至12。根据各种配位数对应的几何结构,可以计算出各种配位数的临界 r_+/r_- 比值。这些 r_+/r_- 临界值、配位结构的形式以及各种配位数的关系列于表3-5中。值得注意的是,虽然对于一个给定的配位数,可能的 r_+/r_- 是一个范围,但其临界 r_+/r_- 值是范围的最小值。

r_+/r_- 必须小于或最多等于1。大多数离子化合物中的正离子半径都比负离子半径小,如果负离子半径小于正离子半径,这时应该以正离子半径与负离子半径的比值来估算负离子的配位数。若已知较小离子的配位数,则较大离子的配位数就可根据大离子与小离子的比值或化合物的化学计量来确定。

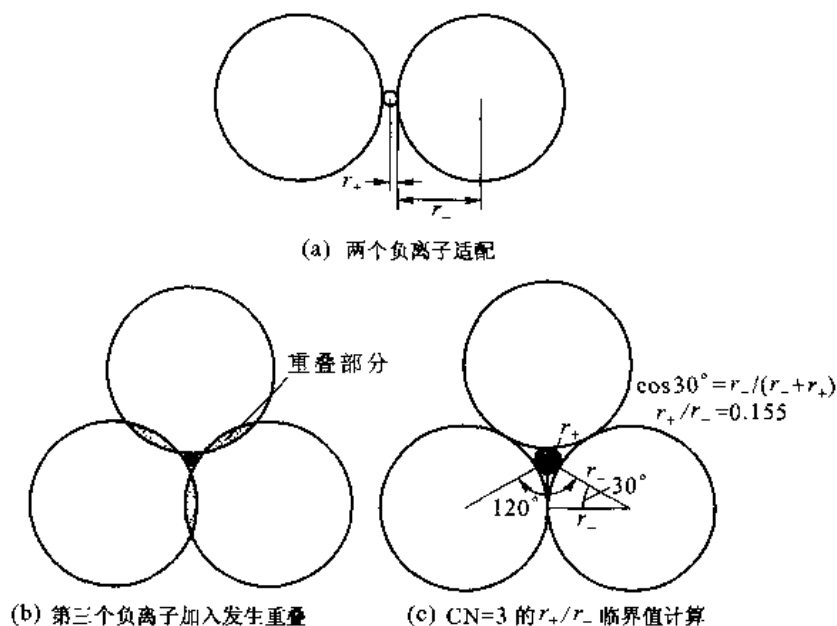


图3-13 $CN=2$ 和 $CN=3$ 的几何结构

+++++

例题3-6 求配位数 $CN=6$ 的离子半径比 r_+/r_- 的范围。

解 配位数 $CN=6$ 的离子半径比 r_+/r_- 的范围应在 $CN=6$ 和 $CN=8$ 的临界 r_+/r_- 之间。

对于 $CN=6$ 的情况[图3-14(a)],根据表3-2给出的几何结构,假设图中立方体的棱长为 a ,因为正、负离子在平行立方体棱的方向即 $\langle 100 \rangle$ 方向相切,所以 $r_- + r_+ = a/2$;又因负离子在立方体 $\langle 110 \rangle$ 方向相切,所以 $r_- + r_- = (2)^{1/2} a/2$ 。把这两个关系式相除

$$\frac{r_+ + r_-}{2r_-} = \frac{a/2}{\sqrt{2}a/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

即

$$r_+ = \frac{2r_-}{\sqrt{2}} - r_- = (\sqrt{2} - 1)r_-$$

故

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

对于 $CN=8$ 的情况[图 3-14(b)], 根据表 3-2 给出的几何结构, 假设图中立方体的棱长为 a , 因为正、负离子在立方体的体对角线方向即 $\langle 111 \rangle$ 方向相切, 所以 $r_+ + r_- = (\sqrt{3})^{1/2} a/2$; 又因负离子在立方体棱方向即 $\langle 100 \rangle$ 方向相切, 所以 $r_+ + r_- = a$ 。把这两个关系式相除

$$\frac{r_+ + r_-}{2r_-} = \frac{\sqrt{3}a/2}{a} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

即

$$r_+ = 2r_- \frac{\sqrt{3}}{2} - r_- = (\sqrt{3} - 1)r_-$$

故

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

这样, 配位数 $CN=6$ 的离子半径比 r_+/r_- 的范围应是 $0.414 \sim 0.732$ 。

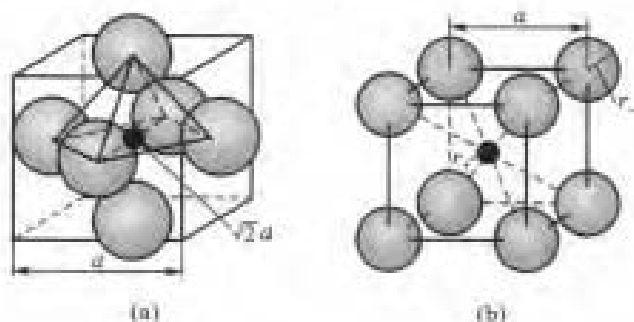

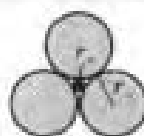
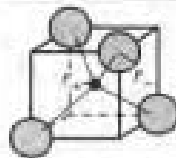
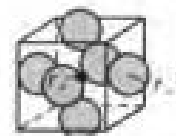
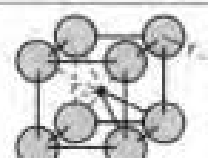
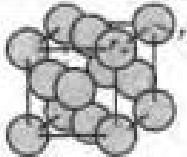


图 3-14

表 3-5 配位数的临界 r_+/r_- 值(其中几何图是示意图)

配位数	几何图形	临界 r_+/r_- 值	r_+/r_- 稳定范围
2	 直线	0	$0 < r_+/r_- < 0.155$
3	 三角形	0.155	$0.155 < r_+/r_- < 0.255$
4	 四面体	0.255	$0.255 < r_+/r_- < 0.414$
6	 八面体	0.414	$0.414 < r_+/r_- < 0.732$
8	 立方体	0.732	$0.732 < r_+/r_- < 1$

续表

配位数	几何图形	临界 r_+/r_- 值	r_+/r_- 稳定范围
12	 密堆积	1	$r_+/r_- = 1$

上面讨论了正、负离子半径比值确定离子晶体配位数、结构类型的规律性。讨论过程中假设离子没有极化。如果离子发生极化,则上面得出的规律会出现偏差。离子在紧密接触时,带电荷离子所建立的电场要对另一离子的电子云发生作用(或者相吸或者相斥),使离子的大小和形状改变,这就是极化现象。如果离子在晶体中固定不动,则正、负离子的极化可以相互抵消。但此时离子在不停振动,可以使瞬间正、负离子的间距发生变化,会产生偶极。如果极化很强,会使晶体的配位数降低,晶体结构发生变化。

对于离子化合物,常出现混合离子/共价特性的键合。事实上, r_+/r_- 比值不能预计某些离子化合物准确配位数的原因之一,就是这些材料中的键具有混合离子/共价的特性。因为离子键的特点是组元间电子的转移,共价键的特点则是共用电子对,所以两种键性的比例取决于化合物组元的电负性差(ΔEN)。 ΔEN 大时有利于离子键, ΔEN 小时有利于共价键。泡利计算说明电负性差约为 1.7 时,导致生成具有 50% 离子特性和 50% 共价特性的键。附录 C 中给出了各种原子电负性大小与键离子特性百分数的关系。例如, SiO_2 化合物中,每个 Si 原子($EN = 1.9$)与每一个最近邻 O 原子($EN = 3.44$)共用一对电子,而电负性较大的 O 原子使得共用电子对由 Si 原子向 O 原子部分转移,这意味着含有电子的转移,即赋予结合键一些离子特性。因 ΔEN 为 1.54,所以可以认为 Si—O 键约有 45% 离子性和 55% 共价性。

+++++

例题 3-7 估计化合物 NaCl 、 BeO 、 CaF_2 晶体结构中每一组元的配位数,并讨论晶体的键性。

解 (1) NaCl 。从附录 B、C 中查出 $r_{\text{Na}^+} = 0.098 \text{ nm}$, $r_{\text{Cl}^-} = 0.181 \text{ nm}$; $EN_{\text{Na}} = 0.93$, $EN_{\text{Cl}} = 3.16$ 。两组元的电负性差 $\Delta EN = 3.16 - 0.93 = 2.23$,查附录 C 中的表,得知键的离子特性为 74%,共价特性为 26%。

$$r_+/r_- = 0.098/0.181 = 0.541$$

根据表 3-5 给出的资料知 $CN_{\text{Na}} = 6$ 。由于负离子数目与正离子数目之比为 1:1,所以, $CN_{\text{Cl}} = 6$ 。

(2) BeO 。从附录 B、C 中查出 $r_{\text{Be}^{2+}} = 0.054 \text{ nm}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 0.132 \text{ nm}$; $EN_{\text{Be}} = 1.57$, $EN_{\text{O}} = 3.44$ 。两组元的电负性差 $\Delta EN = 3.44 - 1.57 = 1.87$,查附录 C 中的表,得知键的离子特性为 59%,共价特性为 41%。

$$r_+/r_- = 0.054/0.132 = 0.409$$

根据表 3-5 给出的资料知 $CN_{\text{Be}} = 4$ 。由于负离子数目与正离子数目之比为 1:1,所以, $CN_{\text{O}} = 4$ 。

(3) CaF_2 。从附录 B 中查出 $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.106 \text{ nm}$, $r_{\text{F}^-} = 0.133 \text{ nm}$; $EN_{\text{Ca}} = 1.00$, $EN_{\text{F}} = 3.98$ 。两组元的电负性差 $\Delta EN = 3.98 - 1.00 = 2.98$,查附录 C 中的表,得知键的离子特性为 89%,共价特性为 11%。

$$r_+/r_- = 0.106/0.133 = 0.797$$

根据表 3-5 给出的资料知 $CN_{\text{Ca}} = 8$ 。由于负离子数目与正离子数目之比为 2:1,所以, $CN_{\text{F}} = 8/2 = 4$ 。

+++++

3.4 单质的晶体结构

因为晶体结构是由其晶胞在三维空间周期重复堆积而成,所以讨论晶体结构时只讨论其晶

胞即可。这里将讨论每个晶胞所含原子数以及这些原子在晶体坐标中的点阵坐标数,讨论晶体结构配位数、原子半径与点阵常数的关系、致密度、原子堆垛方式以及晶体结构中的间隙等。

典型金属通常具有面心立方(fcc)、体心立方(bcc)和密排六方(hcp)3种晶体结构,先从这三种晶体结构开始讨论,然后再讨论具有共价键的非金属晶体结构。

3.4.1 面心立方结构

面心立方结构的结构符号是 A1, Pearson 符号是 cF4。

图 3-15 所示为一个面心立方晶胞的示意图。图 3-15(a)所示为与晶胞相关的 14 个原子的原子实球堆垛模型,图 3-15(b)所示为与图 3-15(a)对应的点阵模型,图 3-15(c)所示为配位数的说明示意图。从图 3-15(c)可以看出,一个晶胞内含 4 个原子(8 个顶角的原子各含 $1/8$, 6 个面上的原子各含 $1/2$)。这四个原子的位置坐标分别为 $[(0,0,0)]$, $[(0,1/2,1/2)]$, $[(1/2,0,1/2)]$ 和 $[(1/2,1/2,0)]$ 。因为是面心立方,每个晶胞含 4 个原子,所以 Pearson 符号是 cF4。

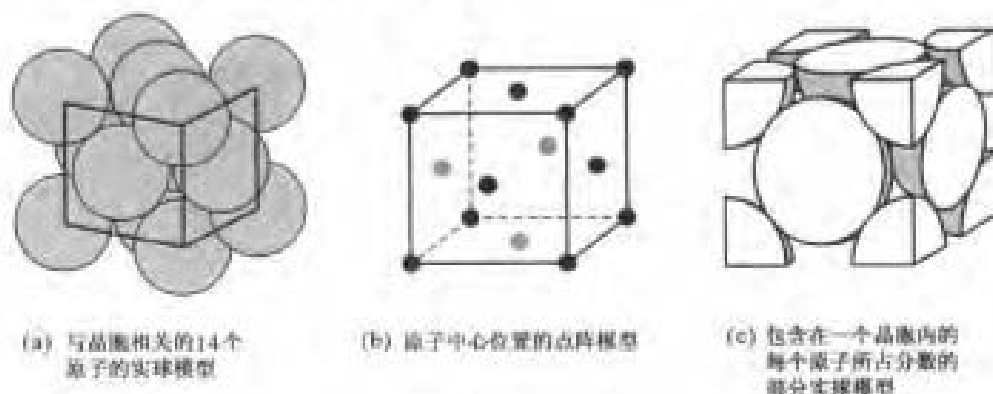


图 3-15 面心立方结构

面心立方结构就是在 3.2.1 节中表述的紧密堆垛立方结构。这种结构的最密排面是 $\{111\}$, 晶体结构是以密排面 $\{111\}$ 按 $\cdots ABCABCABC \cdots$ 堆垛起来的(参看图 3-3)。为了进一步看清其堆垛情况,图 3-16(a)中示出了堆垛实体原子球与晶胞内原子位置的对应关系。因为这种结构是一种原子球的最紧密堆垛,所以其配位数是 12。即任何一个原子都有 12 个最近邻原子,图 3-16(b)所示为相对于 3.2.1 节描述的最紧密堆垛 12 个最近邻原子的另一种方式,图中 12 个深

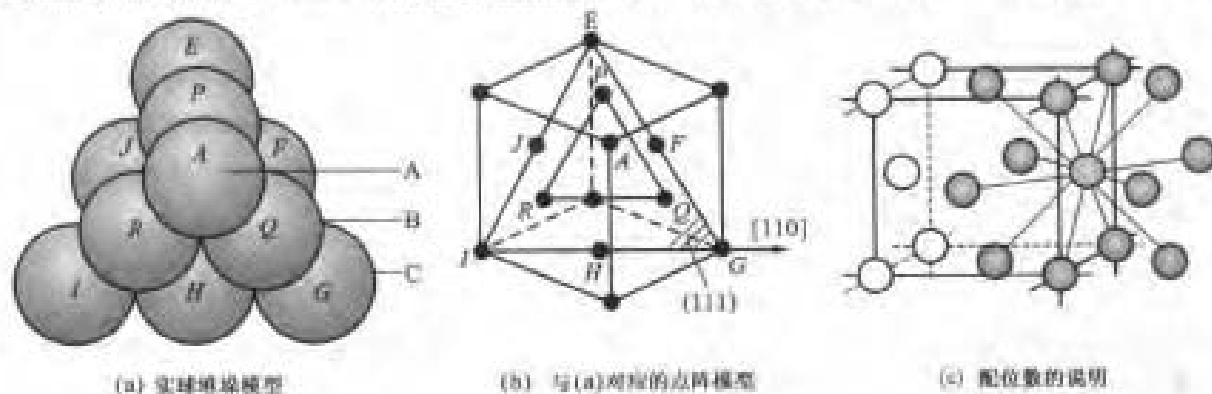


图 3-16 面心立方结构的堆垛和配位数的说明

灰色原子是淡灰色原子的最近邻。

面心立方结构的最密排方向是 $\langle 110 \rangle$, 即图 3-16(a) 中所示 1G 方向以及其等效方向。面心立方结构中最近邻的原子球是相切的, 如果以 a 表示晶胞棱的长度, 则原子半径 r 是 $a[110]/4$ 的长度, 即 $r = \sqrt{2}a/4$ 。

+++++

例题 3-8 求面心立方结构最密排方向的线密度、最密排面的面密度、体密度和致密度。

解 (1) 最密排方向的线密度 在图 3-16(a) 可看出, 立方体的面对角线方向即 $\langle 110 \rangle$ 是最密排方向, 在面對角线长度上有两个原子中心通过, 所以最密排方向的线密度 ρ_L 为

$$\rho_L = \frac{2}{a\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{a} = \frac{1}{2r}$$

式中, r 是原子半径。该结果表明, 每个原子直径长度上有一个原子, 也就说明这个方向是最密排方向。

(2) 最密排面的面密度。从图 3-16(b) 可看出, $\{111\}$ 面是最密排面, 图中 (111) 的 $\triangle IGE$ 是等边三角形, 其边长是 $a\sqrt{2}$, 高是 $a\sqrt{2}\cos 30^\circ$, 故三角形面积等于 $a\sqrt{2}\cos 30^\circ \times a\sqrt{2}/2 = a^2\sqrt{3}/2$ 。三角形顶角的原子只有 $1/6$ 属于这个三角形, 3 个顶角的原子属于这个三角形的原子数为 $1/2$; 三角形边上的原子只有 $1/2$ 属于这个三角形, 即 3 条边上的原子属于这个三角形的原子数为 $3/2$ 。所以最密排面的面密度 ρ_F 为

$$\rho_F = \frac{1/2 + 3/2}{a^2\sqrt{3}/2} = \frac{4}{a^2\sqrt{3}} = \frac{4\sqrt{3}}{3a^2} \quad \text{或} \quad \rho_F = \frac{4\sqrt{3}}{3a^2} = \frac{4\sqrt{3}}{3 \times 8r^2} = \frac{\sqrt{3}}{6r^2}$$

(3) 体密度。一个晶胞中含 4 个原子, 晶胞体积是 a^3 , 所以体密度 ρ_V 为

$$\rho_V = \frac{4}{a^3} \quad \text{或} \quad \rho_V = \frac{4}{a^3} = \frac{4}{(4r/\sqrt{2})^3} = \frac{\sqrt{2}}{8r^3} = 0.1767/r^3$$

这个结果和例题 3-1 计算的结果相同

(4) 致密度。一个晶胞中含 4 个原子, 每个原子的体积为 $4\pi r^3/3$, 所以致密度 η 为

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

这个结果和例题 3-1 计算的结果相同。

+++++

尽管面心立方结构是最紧密排列的结构, 但仍有空隙。面心立方晶胞中有两种间隙, 一种是八面体间隙, 另一种是四面体间隙。八面体间隙是由 6 个原子组成的八面体所围的间隙, 如图 3-17(a) 所示。在一个晶胞内有 4 个八面体间隙, 它们的中心位置是 $[(1/2, 1/2, 1/2)]$ 及其等效位置 (即晶胞各个棱的中点)。八面体间隙半径 $r_{Oc} = 0.16a = 0.41r$ 。四面体间隙是由 4 个原子组成的四面体所围的间隙, 如图 3-17(b) 所示。每个晶胞内有 8 个四面体间隙, 它们的中心位置是 $[(1/4, 1/4, 1/4)]$ 及其等效位置 (即体对角线离顶点的 $1/4$ 处)。四面体间隙半径 $r_{Tc} = 0.0794a = 0.2247r$ 。四面体间隙比八面体间隙小得多。在八面体间隙和四面体间隙中常常可以容纳某些半径较小的溶质或杂质原子。

具有面心立方结构的金属有铜、银、金、铝、铅、铯、 γ -铁、 β -钴、 γ -锰等。

+++++

例题 3-9 以点阵常数 a 以及原子半径 r 表示面心立方结构的八面体间隙半径 r_{Oc} 和四面体间隙半径 r_{Tc} 。

解 (1) 八面体间隙半径 r_{Oc} 。八面体间隙中心到最近邻原子中心的方向是 $\langle 100 \rangle$ 方向, 在 $a\langle 100 \rangle/2$ 长度内包含一个原子半径 r 和一个八面体间隙半径 r_{Oc} , 所以, 八面体间隙半径 r_{Oc} 为

$$r_{\text{八}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2}\left(a - \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0.067\,0a$$

又因 $a = 4r/\sqrt{2} = 2\sqrt{2}r$, 所以 $r_{\text{八}}$ 又可以表达为

$$r_{\text{八}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2}(2\sqrt{2}r - 2r) = 0.414\,r$$

(2) 四面体间隙半径 $r_{\text{四}}$ 。四面体间隙中心到最近邻原子中心的方向是 $\langle 111 \rangle$ 方向, 在 $a\langle 111 \rangle/4$ 长度内包含一个原子半径 r 和一个四面体间隙半径 $r_{\text{四}}$, 所以四面体间隙半径 $r_{\text{四}}$ 为

$$r_{\text{四}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = \frac{\sqrt{3}}{4}a - \frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.079\,4a$$

又因 $a = 4r/\sqrt{2} = 2\sqrt{2}r$, 所以 $r_{\text{四}}$ 又可以表达为

$$r_{\text{四}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 2\sqrt{2}r - r = 0.224\,7r$$

四面体间隙尺寸比八面体间隙尺寸小得多, $r_{\text{八}}/r_{\text{四}} = 1.84$ 。

+++++

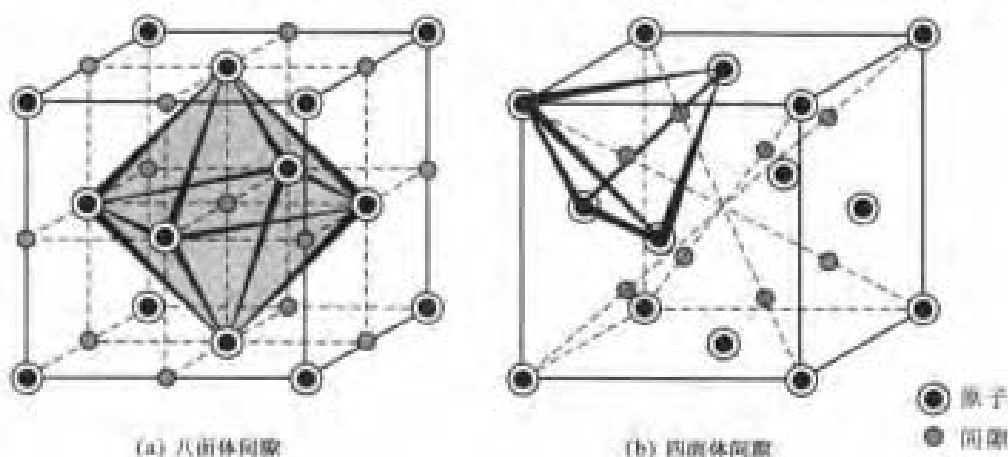


图 3-17 面心立方结构的八面体间隙和四面体间隙

3.4.2 密排六方结构

密排六方结构的结构符号是 A3, Pearson 符号是 hP2。

图 3-18 所示为一个密排六方晶胞的示意图。图 3-18(a) 所示为与晶胞相关的 15 个原子的原子实球模型, 图 3-18(b) 所示为原子中心位置的点模型。应该注意, 图 3-18(a) 和图 3-18(b) 所给出的晶体和其布喇菲单胞并不对应, 六面体柱体仅为显示其对称性而给出的, 图 3-18(b) 中粗黑线画出的六面体是对应布喇菲单胞的另一种晶胞表示。图 3-18(c) 所示为包含在一个晶胞内的原子配置。从图 3-18(c) 可以看出, 一个晶胞的 8 个顶角原子只有 1/8 属于该晶胞, 在晶胞内还含 1 个原子, 所以一个晶胞含两个原子。这两个原子的位置坐标分别为 $[(0, 0, 0)]$, $[(2/3, 1/3, 1/2)]$ 。因为是密排六方, 每晶胞含 2 个原子, 并且注意到晶胞内的原子位置点并非等同点, 故晶胞属于 P 单胞, 所以 Pearson 符号是 hP2。

密排六方结构就是 3.2.1 节表述的紧密堆积六方结构。这种结构的最密排面是 $|0001|$, 它和面心立方结构的 $|111|$ 面具有相同的最紧密排列方式。密排六方晶体结构以密排面 $|0001|$ 按

…ABABAB…堆垛(参看图3-2)。如果(0001)面每层的原子球都相切,则其堆垛密度和配位数与面心立方完全一样,即致密度为0.74,配位数为12,如图3-19(a)所示。图中12个深灰色原子是浅灰色原子的最近邻。在(0001)面每层原子球都相切情况下,每个原子中心和其最近邻原子的中心距都是 a [图3-19(a)中的 $d=a$],而 $d=a\sqrt{1/3+(c/a)^2/4}$,所以,理想紧密堆垛时的 c 轴和 a 轴轴比 $c/a=\sqrt{8/3}=1.633$ 。事实上大多数密排六方金属的轴比在1.58(铍)~1.89(镉)。当 $c/a\neq 1.633$ 时,图3-19(a)所示的 $d\neq a$,即在(0001)面上原子间的最近邻原子距离和原子与相邻上、下层最近邻原子的距离不相等,因而CN变为6+6,致密度小于理想堆垛时的0.74。

密排六方结构的密排方向是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,因此,原子半径 $r=a/2$ 。

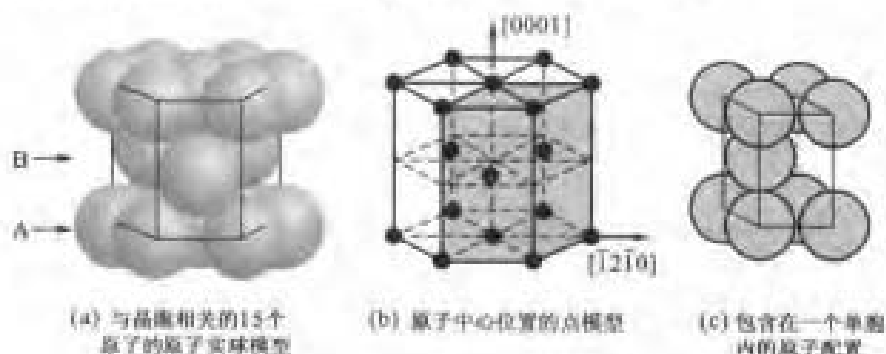


图3-18 密排六方晶胞的结构

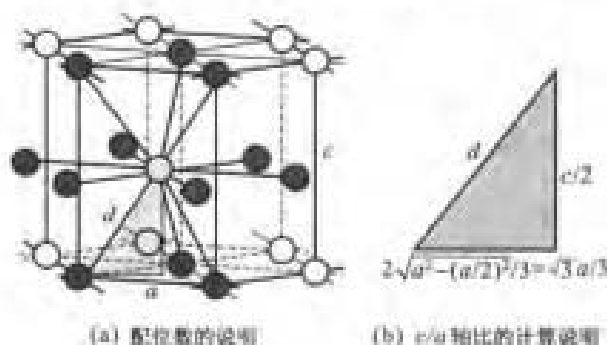


图3-19 密排六方结构的配位数的说明以及理想密排时 c/a 轴比的计算说明

+++++例题3-10 求理想密排六方结构最密排方向的线密度,最密排面的面密度,体密度和致密度。

解 (1)最密排方向的线密度。从图3-18(b)可看出,最密排方向是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,即在单胞的 a 轴长度上有一个原子中心通过,所以最密排方向的线密度 ρ_L 为

$$\rho_L = \frac{1}{a} = \frac{1}{2r}$$

这表示每个原子直径长度有一个原子,也就说明这个方向是最密排方向。

(2)最密排面的面密度。从图3-18(b)可看出, $\{0001\}$ 面是最密排面。面上最近邻4个原子的排列如图3-18(b)所示。图中四边形中4个原子各只有1/4属于四边形,故四边形含一个原子。四边形边长是 a ,真等于 $a\sin 60^\circ$,四边形面积等于 $a^2 \sin 60^\circ = a^2 \sqrt{3}/2$ (图3-20)。所以最密排面的面密度 ρ_F 为

$$\rho_F = \frac{2}{a^2 \sqrt{3}} = \frac{2\sqrt{3}}{3a^2} \quad \text{或} \quad \rho_F = \frac{2\sqrt{3}}{3a^2} = \frac{2\sqrt{3}}{3(2r)^2} = \frac{\sqrt{3}}{6r^2}$$

(3) 体密度。一个单胞中含 2 个原子, 晶胞体积是 $a^2 c \sin 60^\circ = a^2 c \sqrt{3}/2$ 。理想密排六方的轴比, $c/a = \sqrt{8/3}$ 故晶胞体积是 $a^3 \sqrt{2}$, 所以体密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{1}{a^3 \sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{a^3} \quad \text{或} \quad \rho_v = \frac{\sqrt{2}}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{(2r)^3} = \frac{\sqrt{2}}{8r^3} = 0.1767/r^3$$

(4) 致密度。一个晶胞中含 2 个原子, 每个原子的体积为 $4\pi r^3/3$, 所以致密度 η 为

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

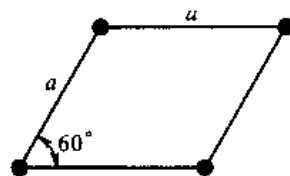


图 3-20

对比例题 3-8 可看出, 理想密排六方结构的最密排线密度、最密排面密度、体密度和致密度和面心立方结构堆积都是相同的。因为密排六方结构和面心立方结构的堆积都是最密排堆积, 所以, 这一结果并不奇怪。

+++++

例题 3-11 求密排六方结构 Cd ($c/a = 1.886$) 的体密度和致密度。

解 (1) 体密度。一个单胞中含 2 个原子, 晶胞体积是 $a^2 c \sin 60^\circ = a^2 c \sqrt{3}/2$ 。Cd 的轴比 $c/a = 1.886$, 故晶胞体积是 $1.886 a^3 \sqrt{3}/2$, 所以体密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{2 \times 2}{1.886 a^3 \sqrt{3}} = \frac{1.224}{a^3} \quad \text{或} \quad \rho_v = \frac{1.224}{(2r)^3} = \frac{0.153}{r^3}; \quad \rho_v = \frac{2 \times 2}{1.886 a^3 \sqrt{3}} = \frac{1.224}{a^3}$$

(2) 致密度。一个晶胞中含 2 个原子, 每个原子的体积为 $4\pi r^3/3$, 因为 $c > a$, 故原子半径 r 仍等于 $a/2$, 所以致密度 η 为

$$\eta = \frac{2 \times 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{1.886 a^3 \sqrt{3}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (a/2)^3}{1.886 a^3 \sqrt{3}} = \frac{2\pi}{1.886 \sqrt{3} \times 3} \approx 0.64$$

结果表明, 当 $c/a \neq 1.633$ 即为非理想密排时, 体密度和致密度都降低。

+++++

和面心立方结构一样, 密排六方结构有 2 种间隙: 八面体间隙和四面体间隙。图 3-21(a) 所示为在六面棱柱体晶胞中八面体间隙的位置 (图中灰色圆点)。八面体间隙中心位置坐标是 $[(2/3, 1/3, 3/4)]$ 及其等效位置。从图 3-21(a) 看出, 一个布喇菲单胞中有两个八面体间隙。如果是理想紧密堆积, 八面体间隙半径 $r_{0e} = 0.414r$, 这一关系和面心立方相同。如果是 $c/a \neq 1.633$, 即不是最紧密堆积, 则间隙半径比面心立方大。

图 3-21(b) 所示为在六面棱柱体晶胞中四面体间隙的位置 (图中灰色圆点)。四面体间隙中心位置坐标是 $[(2/3, 1/3, 7/8)]$ 及其等效位置, 一个布喇菲单胞中含 4 个四面体间隙。如果是理想紧密堆积, 四面体间隙半径为 $r_{te} = 0.2247r$ 。理想密排六方结构间隙半径和原子半径间的关系和面心立方结构完全一样。

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

3.4.3 体心立方结构

体心立方结构的结构符号是 A2, Pearson 符号是 cI2。

图 3-22 所示为一个体心立方晶胞的示意图。图 3-22(a) 所示为与晶胞相关的 9 个原子的原子实球模型, 图 3-22(b) 所示为原子中心位置的点模型, 图 3-22(c) 所示为包含在一个晶

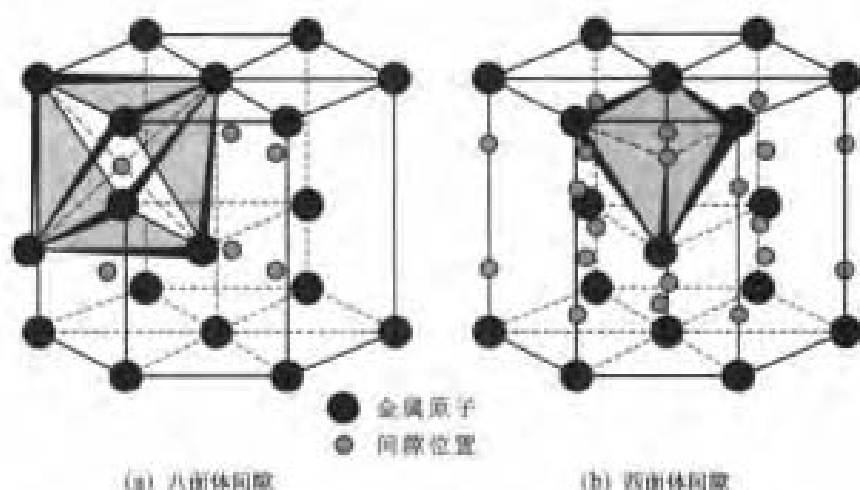


图 3-21 密排六方结构中的八面体间隙和四面体间隙

胞中每一个原子所占分数的部分实球模型。从图 3-22(c)可以看出,一个晶胞内含 2 个原子(8 个顶角的原子各含 $1/8$, 中心一个原子)。这两个原子的位置坐标分别为 $[(0,0,0)]$, $[(1/2, 1/2, 1/2)]$ 。因为是体心立方,每晶胞含 2 个原子,所以 Pearson 符号是 $cI2$ 。

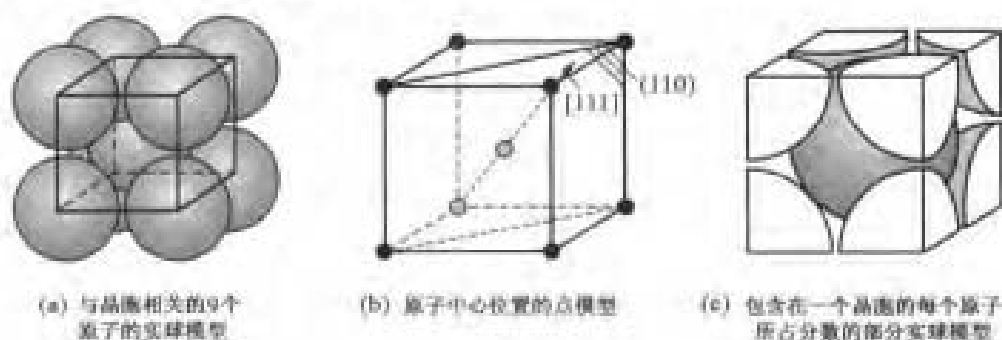


图 3-22 面心立方晶胞的结构

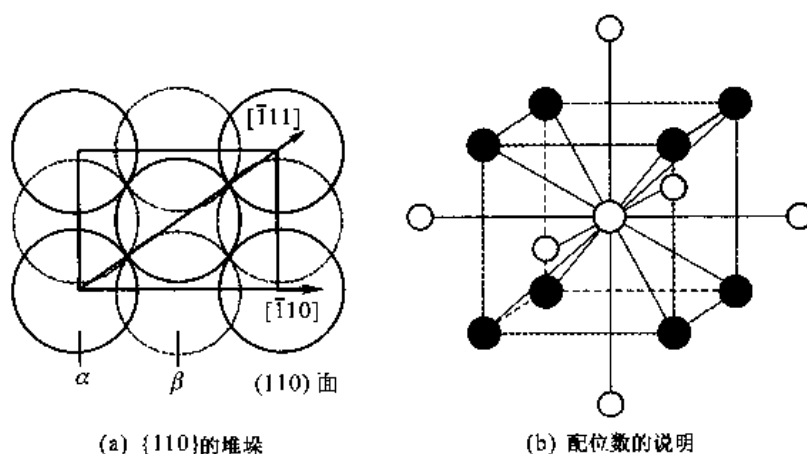
在体心立方结构中没有像面心立方中 $|111|$ 那样的最密排面,体心立方结构中相对密排的面是 $|110|$ 面,图 3-23(a) 所示为一个晶胞中的 (110) 投影图。从图中看出,若以 $|110|$ 面堆垛,则每隔一层面就会重复。把这两层标记为 α 和 β ,体心立方以 $|110|$ 按 $\cdots \alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\cdots$ 顺序堆垛而成。每个原子有 8 个最近邻原子和 6 个次近邻原子。图 3-23(b) 所示以体心立方结构晶胞中心原子为例描述每个原子的配位,它与晶胞的 8 个顶角为最近邻,因而配位数为 8。但它与和晶胞 6 个面相邻的 6 个晶胞中心原子为次近邻,原子与次近邻原子间的距离仅比与最近邻原子的距离约大 15%,因此往往要考虑次近邻的作用,有时将配位数记为 $8+6$,即有效配位数大于 8。

从图 3-22(b) 和图 3-23(a) 看出,体心立方结构的最密排方向是 $\langle 111 \rangle$ 。在 $\langle 111 \rangle$ 方向原子是相切的,因此原子半径 r 是 $a\langle 111 \rangle/4$ 的长度,所以原子半径 $r = \sqrt{3}a/4$ 。

+++++

例题 3-12 求体心立方结构最密排方向的线密度、密排面的面密度、体密度和致密度。

解 (1) 最密排方向的线密度。在图 3-22(a) 可看出,立方体的体对角线方向即 $\langle 111 \rangle$ 是最密排方向,在体对角线长度上有两个原子中心通过,所以最密排方向的线密度 ρ_L 为

图 3-23 体心立方结构以 $\{110\}$ 面堆垛以及配位数的说明

$$\rho_1 = \frac{2}{a\sqrt{3}} = \frac{1}{2r}$$

上面的结果表明每个原子直径长度有一个原子,也就说明这个方向是最密排方向。

(2) 密排面的面密度。体心立方结构没有最密排面,它的密排面是 $\{110\}$ 。从图 3-23(a)可看出, $\{110\}$ 面是长方形,两个边长分别是 $a\sqrt{2}$ 和 a ,面积是 $a^2\sqrt{2}$ 。长方形顶角的 4 个原子只有 1/4 属于这个长方形,长方形的中心有一个原子,故总共属于这个长方形的原子数为 $4 \times 1/4 + 1 = 2$ 。所以密排面的面密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{4 \times 1/4 + 1}{a^2\sqrt{2}} = \frac{2}{a^2\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{a^2}$$

(3) 体密度。一个晶胞中含 2 个原子,晶胞体积是 a^3 ,所以体密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{2}{a^3} \quad \text{或} \quad \rho_v = \frac{2}{a^3} = \frac{2}{(4r/\sqrt{3})^3} = \frac{3\sqrt{3}}{32r^3} = 0.1624/r^3$$

(4) 致密度。一个晶胞中含 2 个原子,每个原子的体积为 $4\pi r^3/3$,所以致密度 η 为

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

把上面的结果与例题 3-8 的结果对比,体心立方的堆垛密度比面心立方低。

+++++
体心立方结构也有两种间隙,一种是扁八面体间隙,另一种是四面体间隙。图 3-24(a)所示为一个扁八面体围成的间隙,它的中心在晶胞(001)面的中心,距(001)面 4 个角点的距离是 $a\sqrt{2}/2$,但距上、下两个原子中心为 $a/2$,所以这个八面体不是正八面体而是一个扁八面体。八面体间隙的坐标位置是 $[(1/2, 1/2, 0)]$,晶胞的每个棱边中心及晶胞立方体 6 个面的中心都是其等效位置,每个晶胞有 6 个八面体间隙。八面体间隙半径 $r_{oc} = 0.1547r$ 。

图 3-24(b)所示为四面体间隙的位置,它由 $[100]$ 和 $[001]$ 方向各两个原子组成,因此四面体这两个方向棱的长度是 a ,其他 4 条棱的长度是 $a\sqrt{3}/2$,所以它也不是一个正四面体。四面体的中心位置坐标是 $[(1/2, 1/4, 0)]$ 及其等效位置。一个晶胞含有 12 个四面体间隙。四面体间隙半径 $r_{tc} = 0.291r$ 。

虽然体心立方结构的致密度比面心立方结构低,但它的间隙比较分散,即每个间隙的体积相

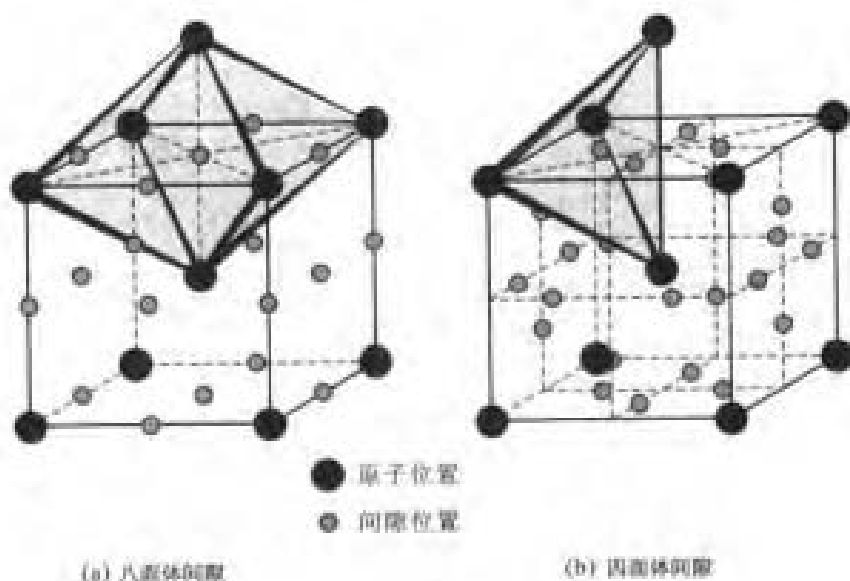


图 3-24 体心立方的八面体间隙和四面体间隙

对比较小,因此在体心立方结构中可能填入的杂质或溶质原子数量比面心立方结构少。

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

+++++

例题 3-13 以点阵常数 a 以及原子半径 r 表示体心立方结构的八面体间隙半径 $r_{\text{八}}$ 和四面体间隙半径 $r_{\text{四}}$ 。

解 这里用另一种方式求间隙半径。如果知道了间隙的中心位置,并且知道最近邻的原子中心位置,那么这个距离减去原子半径就是间隙半径。

(1) 八面体间隙。图 3-24(a) 所示八面体间隙位置是 $[(1/2, 1/2, 1)]$, 最近邻原子中心位置是 $[(1/2, 1/2, 1/2)]$, 这两点之间的距离 d 为

$$d = a[(1/2 - 1/2)^2 + (1/2 - 1/2)^2 + (1 - 1/2)^2]^{1/2} = a/2$$

其实,这个距离从图 3-24(a) 立刻就可以看出来。注意到有 $r = \sqrt{3}a/4$ 的关系,故八面体间隙半径 $r_{\text{八}}$ 为

$$r_{\text{八}} = \frac{a}{2} - r = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{3}}{4} = 0.670a \quad \text{或} \quad r_{\text{八}} = \frac{a}{2} - r = \frac{4r}{2\sqrt{3}} - r = 0.1547r$$

(2) 四面体间隙。图 3-24(b) 所示四面体间隙位置是 $[(1/2, 1/4, 1)]$, 最近邻原子中心位置是 $[(0, 0, 1)]$, 这两点之间的距离 d 为

$$d = a[(1/2 - 0)^2 + (1/4 - 0)^2 + (1 - 1)^2]^{1/2} = 0.559a$$

四面体间隙半径 $r_{\text{四}}$ 为

$$r_{\text{四}} = d - r = 0.559a - a\sqrt{3}/4 = 0.126a \quad \text{或} \quad r_{\text{四}} = d - r = 0.559 \times 4r/\sqrt{3} - r = 0.291r$$

体心立方结构的八面体及四面体间隙都比面心立方的八面体或四面体间隙小,但这并不意味着体心立方结构致密。虽然体心立方结构的间隙小,但它的间隙数量多而分散,使得总体的间隙体积比面心立方多。

+++++

3.4.4 非金属单质的晶体结构

非金属单质分子和晶体中原子间的结合键多为共价键。由于共价键具有饱和性,所以它的

配位数和化学键数相等,并符合 $8-N$ 规律,其中 N 为该元素在周期表中的族数。

3.4.4.1 金刚石结构

金刚石结构的结构符号是 A4, Pearson 符号是 cF8。

金刚石是碳的晶态形式之一。由于碳是 4 价的,所以每个碳原子的配位数是 4。共价键有方向性,键(公用电子对)与另一电子对构成相互排斥的负电荷中心,它们倾向于尽可能分开。因为每个碳共享 4 对共价键,这四对键在空间展开的最大角度为 109.5° ,构成一个四面体,如图 3-9(a)及图 3-25(a)所示。这种键合方式不能形成封闭的分子,只能形成一种在三维空间无限延伸的大分子。这个大分子晶体[如图 3-25(b)所示]两个碳原子组成一个结构基元,可见,它的布喇菲点阵是面心立方,如图 3-25(c)所示。因为是面心立方,每个晶胞含 8 个原子,所以 Pearson 符号是 cF8。

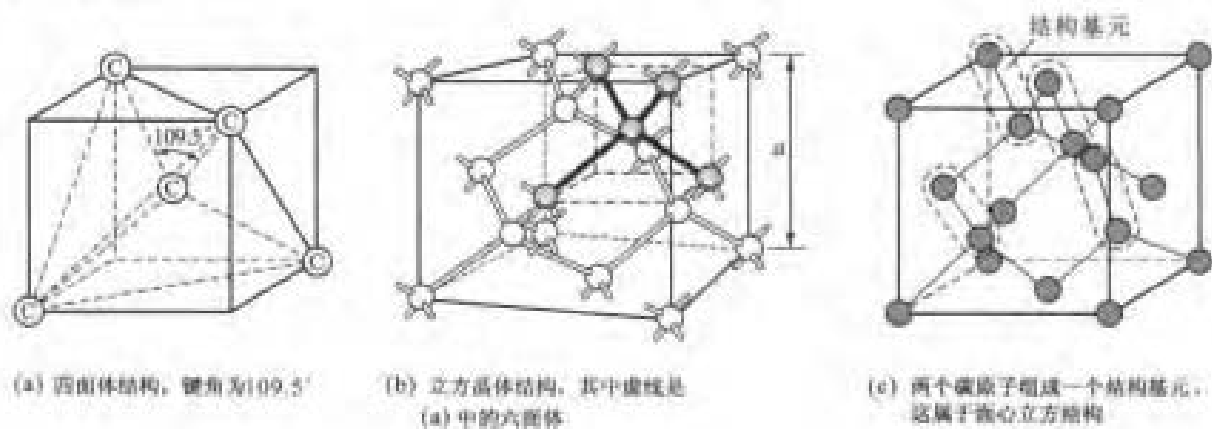


图 3-25 金刚石的结构

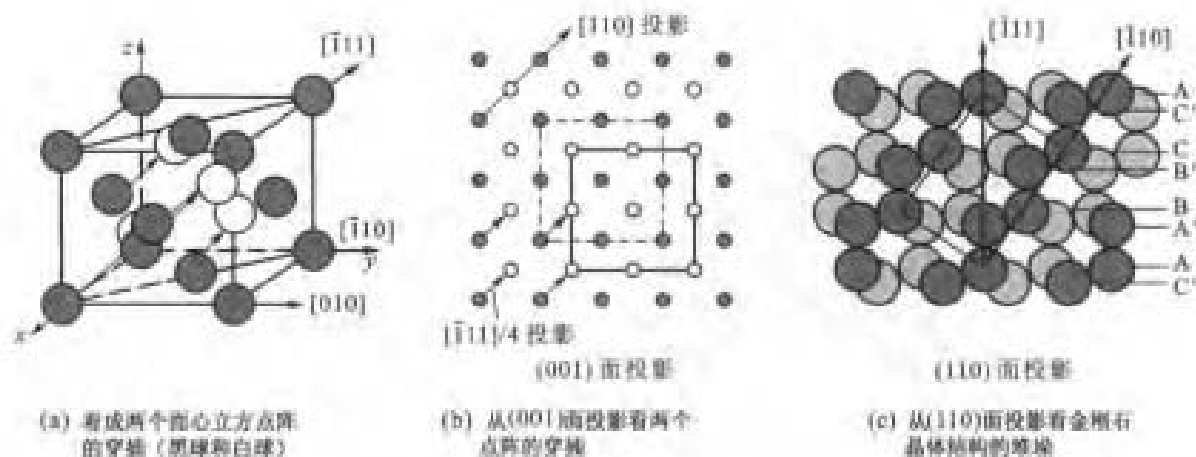


图 3-26 金刚石结构的堆垛

金刚石的晶体结构也可以看成由 2 个简单面心立方点阵穿插而成,这两个面心立方点阵沿体对角线相对位移 $a\langle 111 \rangle/4$,如图 3-26(a)和 3-26(b)所示。图 3-26(b)所示为(001)面的投影,其中黑点和灰点分别代表两个穿插的 fcc 点阵,黑色点阵位移 $a\langle 111 \rangle/4$ 可到达灰色点阵。因为金刚石晶体结构可看成是两个穿插的 fcc 点阵,因此其堆垛方式也和 fcc 晶体结构类似,如果把两层原子看做一层,则其堆垛方式是 $\cdots AA'BB'CC'AA'BB'CC'\cdots$ 。图 3-26(c)所示为

从(110)面投影看(111)面的堆垛,图中(111)面和(110)面垂直,其交线是 $[\bar{1}12]$,从(110)面上 $[\bar{1}12]$ 的排列可以看出(111)面的堆垛顺序。

虽然fcc的堆垛致密度很高(0.74),但金刚石结构的堆垛致密度却很低,只有0.34,这意味着金刚石结构的间隙比较大。从 $[(0,0,0)]$ 阵点到 $[(1/4,1/4,1/4)]$ 阵点的距离恰好等于原子直径,所以,原子半径 r 等于 $a\sqrt{3}/8$ 。硅和锗都是共价半导体,它们都具有金刚石晶体结构。

+++++
例题 3-14 已知金刚石晶体的点阵常数 $a=0.3599\text{ nm}$,求碳原子的共价半径、金刚石晶体的体密度和致密度。

解 (1) 碳原子的共价半径

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = \frac{0.3599 \times \sqrt{3}}{8} = 0.078\text{ nm}$$

(2) 金刚石晶体的体密度。一个晶胞有 8 个原子,所以体密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{8}{a^3} = \frac{8}{(0.3599)^3} \text{ 个/nm}^3 = 171.6 \text{ 个/nm}^3$$

(3) 致密度 η 。一个晶胞有 8 个原子,所以体密度 η 为

$$\eta = \frac{8 \times 4\pi r^3/3}{a^3} = \frac{8 \times 4\pi (a\sqrt{3}/8)^3/3}{a^3} = \frac{4\pi \times \sqrt{3}}{8^2} = 0.34$$

+++++

3.4.4.2 石墨及纳米碳管结构

石墨结构的结构符号是A9, Pearson 符号是hP4。

常温下稳定的石墨是层状结构, sp^2 杂化构成平面的六角网络,如图 3-27(a)所示。在层面上碳之间是共价键,键角为 120° ,层中的强键合使原子团在二维上无限延伸,形成三配位的网络。碳是四价的,原子在层中有 3 个共价键,另一个键却不固定,活动于六边环上方或下方的一个平面内。原子层之间是弱的范德华键。

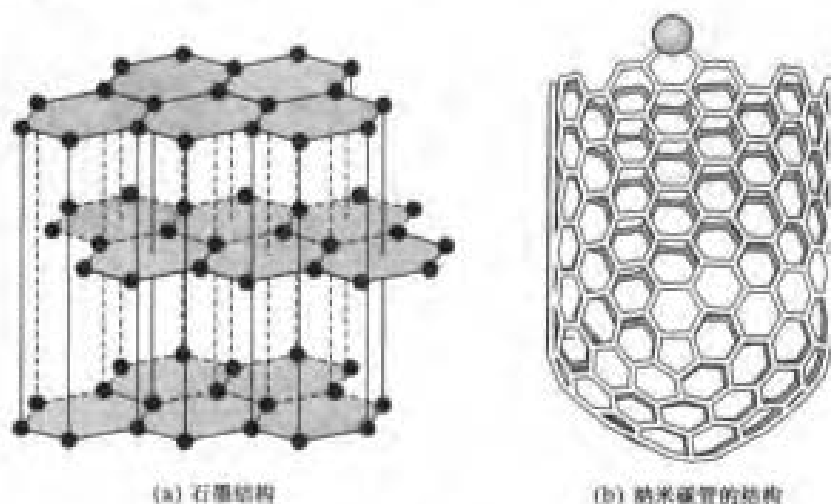


图 3-27 石墨及纳米碳管的结构

碳纳米管的结构是普通石墨的变体,单个六角网络的石墨片层卷成直径为纳米级的碳管,如图 3-27(b)所示。碳纳米管的结构特征可由连接两个网点 O、A 的蜷矢(见图 3-28)

$$C_n = na_1 + ma_2$$

来确定。式中, n 和 m 为整数; a_1 和 a_2 是六角网络中的单位矢量, 分别为 $(1/2, \sqrt{3})a$ 和 $(1/2, -\sqrt{3})a$, 其中 $a = \sqrt{3}a_{C-C}$, a_{C-C} 是碳—碳键长。可以想象按如下过程把石墨平面网络构成纳米碳管[图 3-28(a)]; 选一个格点 O , 从 O 点引矢量 C_n , 沿 C_n 方向把 O 点和 A 点缝合起来形成小管就成为单层壁纳米碳管[图 3-28(b)], 矢量 C_n 与 a_1 方向的夹角 θ_n 是缠角, 碳管的直径 $d = |C_n|/\pi$; 在图 3-28(a) 中过 O 点作垂直 C_n 的线, B 点是该直线过二维网络的第一个格点, 矢量 OB 称平移矢量, 以 T 表示; 过 A 点作垂直于 C_n 的线与过 B 点垂直于 OB 的线相交于 B' 点, 矩形 $OAB'B$ 内的原子数目是一个单壁纳米管的单胞原子数目。

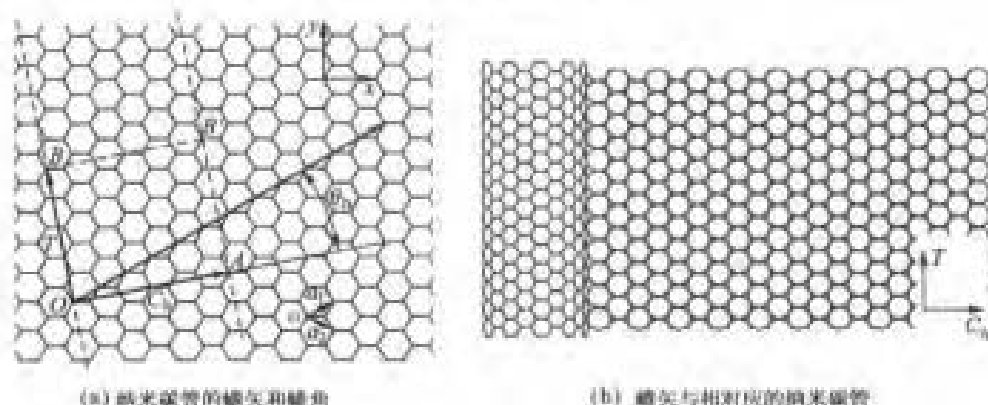


图 3-28 纳米管的缠矢与缠角以及缠矢与相对应的纳米管

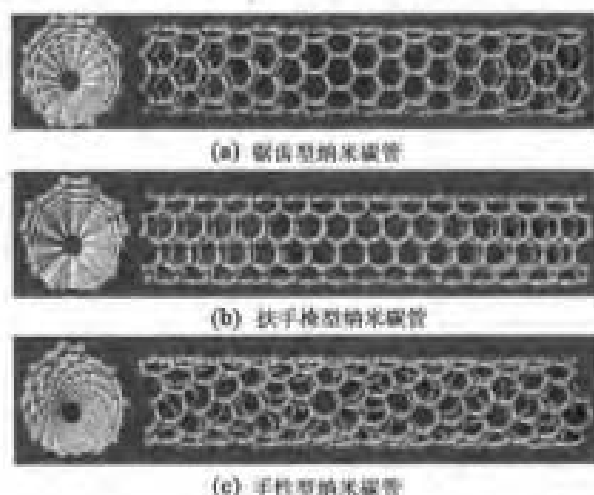


图 3-29 3 种六边形不同排列的纳米碳管

纳米碳管可以是多层壁管, 多层壁管由二至数十层间距约为 0.34 nm 的同心轴石墨圆柱面套构而成。纳米碳管的径向尺寸较小, 管的外径一般在几到几十纳米, 但管的长度比其直径大得多。因此, 把纳米碳管看成典型的一维纳米材料。纳米碳管的六边形排列方式不同其性能也不同。如果其六边形有两条边与纳米碳管的轴线平行, 这类纳米碳管称锯齿型纳米碳管[图 3-29(a)], 随着直径的变化, 它可以从导体变成半导体; 如果其六边形有两条边与纳米管的轴线垂直, 这类纳米碳管称扶手椅型纳米碳管[图 3-29(b)], 它具有类似于金属的导电性; 如果其六边

形边与纳米碳管的轴线不平行也不垂直,碳原子在纳米碳管的截面上呈现螺旋状排列,这类纳米碳管称手性型纳米碳管[图3-29(c)],它具有半导体特性,但螺旋方式和纳米碳管直径差异也会使其导电性能各不相同。另外,纳米碳管具有极佳的储氢能力,氢可以以很大密度填充单壁纳米碳管内部和纳米碳管束之间的空隙,所以它也是有潜力的储氢材料。纳米碳管还具有其他非常引人注目的特异性能,所以是现代材料研究的热点之一。

3.4.4.3 其他单质晶体结构

β -锡结构符号是A5, Pearson 符号是 $tI4$ 。

β -锡也是四价的,它具有经过畸变的金刚石结构, $a \neq c$,如图3-30所示。一个晶胞内有4个原子,它们的位置是 $[(0,0,0)]$ 、 $[(1/2,0,1/4)]$ 、 $[(1/2,1/2,1/2)]$ 和 $[(0,1/2,3/4)]$ 。每个原子有4个最近邻原子,距离为0.3022 nm;还有2个次近邻原子,距离为0.3182 nm,故CN为4+2。

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

第VA族如磷、砷、锑、铋等元素,共价键数目为 $8-5=3$ 。砷、锑、铋在室温下稳定存在的这种结构由皱褶层状原子层排列而成。这种结构的结构符号是A7, Pearson 符号是 $hR2$ 。第VIA族如硫、硒、碲等元素,每个原子的共价键数目为 $8-6=2$ 。这些元素的同素异构体很多,因而出现多种结构。硒和碲的晶体结构由螺旋式原子键所组成,原子链内是共价键合,而链之间是范德华键键合。这种晶体结构的结构符号是A8, Pearson 符号是 $hP3$ 。第VIIA族卤族如氟、氯、溴和碘等元素,每个原子的共价键数目为 $8-7=1$,原子通过共用1个电子对形成双原子分子,这些分子由范德华键结合成分子晶体。

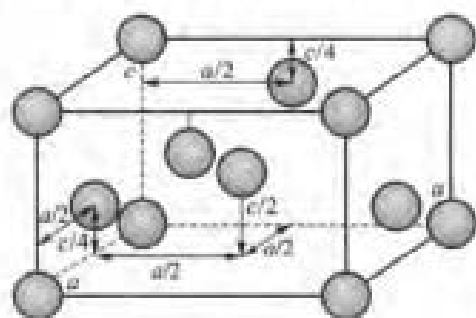


图3-30 β -锡的晶体结构

3.5 化合物和中间相的晶体结构

在系统的平衡相图中,化合物和中间相出现在相图中部。对于合金体系,若相的组元成分符合计量配比,并且相成分的可变范围非常小(即成分不可变),这种相是计量化合物,或更确切地称为化合物。若相的成分可变,即它可处于某一成分范围,这种相称为中间相。化合物的类型很多,在这里按主要的键合类型来划分化合物。前面说过,很多化合物不是单一的键合类型,所以,下面的讨论以某种键性为主进行分类。

3.5.1 金属键化合物结构

金属结合在一起可以形成不同的结构。金属键来源于自由电子,其组成原子的单独性质对结构形成的影响不大,即这些原子对近邻原子的种类、组元间的化学成分比的要求比较宽容,所以,金属键结构有形成固溶体的强烈倾向,并且可以显著地偏离化合物的化学计量成分比。金属键结构中常存在许多缺陷。

3.5.1.1 电子化合物

Hume-Ruthery 等发现很多化合物的价电子浓度(VEC)对其结构起控制作用。价电子浓度

定义为晶体结构中价电子总数对原子总数的比值。例如 A_mB_n 化合物中, A 和 B 原子价分别为 V 和 v , 则价电子浓度为

$$\text{VEC} = (mV + nv) / (m + n) \quad (3-3)$$

当化合物的价电子浓度分别为 $21/14$ 、 $21/13$ 、 $21/12$ 时各对应化合物出现相同的结构, 这类化合物称电子相或 Hume-Ruthery 相。电子相首先是在研究由 IB 族贵金属 (Cu 、 Ag 、 Au) 与 II A、III A、IV A 族元素所形成的合金 (例如 Cu-Zn 、 Cu-Al 、 Au-Mg 、 Ag-Sn 等) 时发现的, 后来在过渡元素形成的 (例如 Fe-Al 、 Ni-Al 、 Co-Zn) 合金系中也发现了这类化合物。

若化合物计量成分对应的电子浓度为 $3/2 = 21/14$, 多数情况下出现体心立方结构的 β 相或者密排六方结构的 ζ 相。组成电子相的两个组元原子尺寸相差大时, 倾向于形成体心立方结构的 β 相; 若原子尺寸相差小时倾向出现密排六方结构的 ζ 相。还有少数合金出现复杂立方的 β -Mn 结构。

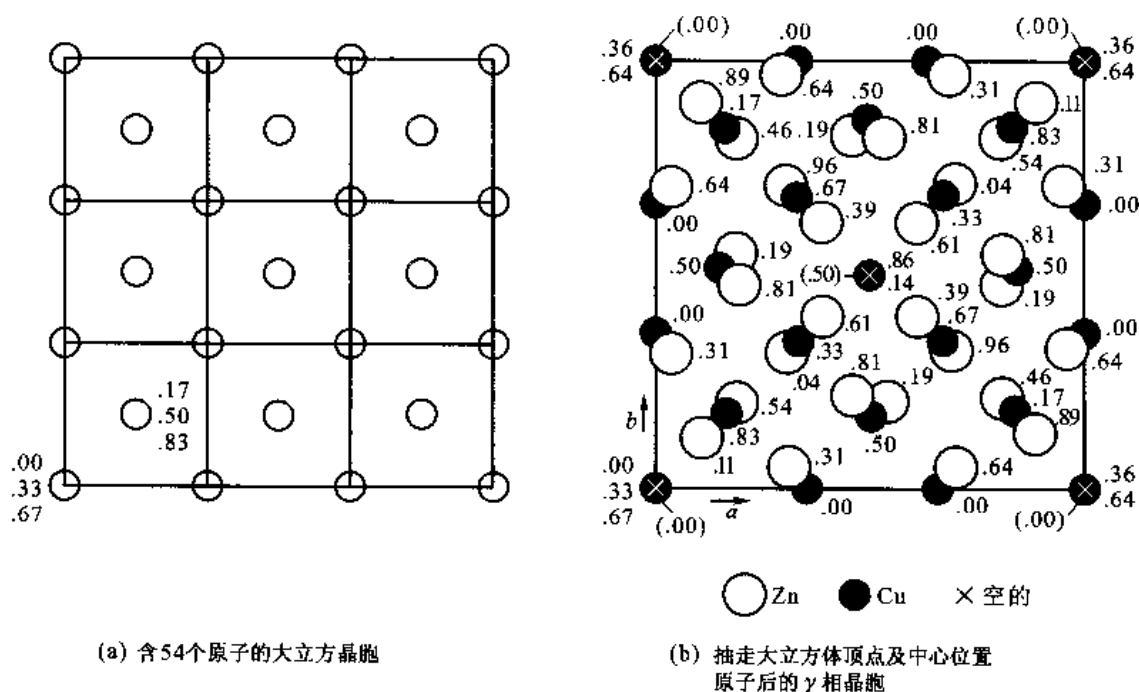


图 3-31 γ -黄铜结构

若化合物计量成分对应的电子浓度为 $21/13$, 在很多合金中出现复杂立方的 γ 相 (γ -黄铜结构)。这种结构可以看成是由 27 个体心立方结构晶胞堆积形成的一个大立方体, 如图 3-31 所示。它的边长为小晶胞点阵常数的 3 倍, 大立方体中含有 54 个原子 [图 3-31(a)], 再把大立方体顶点及中心位置的原子抽走, 余下的 52 个原子位置经小量调整而得到 γ 晶胞, 如图 3-31(b) 所示。

若化合物计量成分对应的电子浓度为 $7/4 = 21/12$ 时, 则出现密排六方结构, 其轴比 c/a 比理想轴比小, 约为 $1.55 \sim 1.58$ 。表 3-6 中列出了这三类电子相的结构及出现这些结构的相应合金系的一些例子。

根据合金理论, 当电子浓度保持不变或减小时, 合金可能产生空位, 这是保持最佳电子能量的缘故。典型的例子是电子浓度为 $3/2 = 21/14$ 的 β 相, 如 NiAl 和 CoAl , 它们是电子浓度为 $3/2$

(Ni、Co 过渡族元素的价电子为零)的电子相,在非计量成分的富 Al 合金中确实看到了晶体密度突然下降和点阵收缩,如图 3-32 所示。这种现象正说明为了使电子浓度不超过 $3/2$,当 $x_{Al} > 50\%$ 时,必然伴随产生(零价的)空位,以使镍原子数和空位数之和与铝原子数相当。空位处在原来镍原子的位置,这种空位不同于将在第 5 章讨论的热空位,称结构空位。这种含结构空位的相又称缺位固溶体。在 γ -黄铜结构的 γ -CuAl、 γ -CuGa 中也有类似的情况。理论指出, γ 结构的电子相在每个单胞中只能有 $87 \sim 88$ 个电子,以便电子浓度不超过 $1.68 \sim 1.7$ (γ 结构每单胞有 52 个原子,见图 3-31)。若电子浓度超过这范围,就会出现结构空位。

表 3-6 一些电子化合物的例子

电子浓度	21/14			21/13	21/12
结构	bcc	β -Mn	hcp	γ -黄铜	hcp
合金	CuBe	Cu ₅ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
	CuZn	Ag ₃ Al	Cu ₃ Ce	Cu ₅ Cd ₈	CuCd ₃
	Cu ₃ Al	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Cu ₃ Sn
	Cu ₃ Ga *	CoZn ₂	AgCd	Cu ₉ Ga ₄	Cu ₃ Si
	Cu ₃ Sn *		Ag ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	AgZn ₃
	Cu ₃ Si *		Ag ₃ Ga	Cu ₃₁ Sn ₈	AgCd ₃
	CoAl		Ag ₇ Sb	Cu ₃ Sn ₃	Ag ₃ Sn
	AgCd *		Au ₅ Sn	Ag ₅ Zn ₈	Ag ₅ Al ₃
	Ag ₃ Al *			Ag ₅ Hg ₈	AuZn ₃
	Ag ₃ In *			Ag ₅ Cd ₈	AuCd ₃
	AuMg			Ag ₉ In ₄	Au ₃ Sn
	AuZn			Mn ₅ Zn ₂₁	AuAl ₃
	FeAl			Fe ₅ Zn ₂₁	Au ₅ Al ₃
	CoAl			Ni ₅ Cd ₂₁	
	NiAl			Pt ₅ Be ₂₁	

间隙化合物通常是由原子半径较大的过渡金属(M)与原子半径较小的非金属($X = H, B, C, N, O$)等组成的化合物,非金属原子占据金属原子的结构间隙位置。黑格(Hägg)按 M 和 X 原子相对大小 r_X/r_M 来讨论这类化合物, X 占据位置的一般情况是:

(1) $r_X/r_M = 0.23$, 占据四面体间隙, X 原子的 $CN = 4$ 。

(2) $r_X/r_M = 0.41 \sim 0.59$, 占据八面体间隙, X 原子的 $CN = 6$ 。

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

间隙化合物的晶体结构与化合物的价电子浓度有很明确的关系(表 3-7),这里的价电子浓度 VEC 与式(3-3)计算的方法不同,它是价电子数(包括过渡金属及非金属的价电子)与骨架原子数(即并非处在间隙位置的原子)的比值,其中过渡族金属的价电子把 d 或 f 电子计算在内。

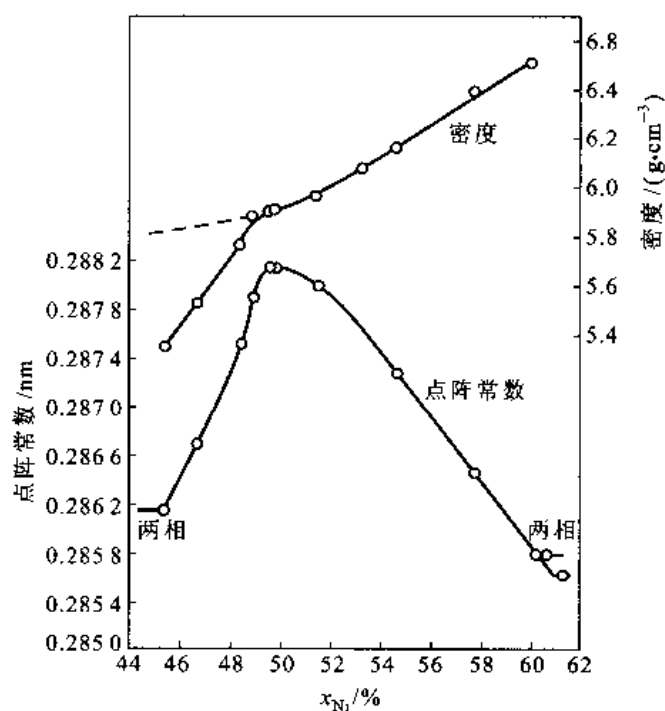
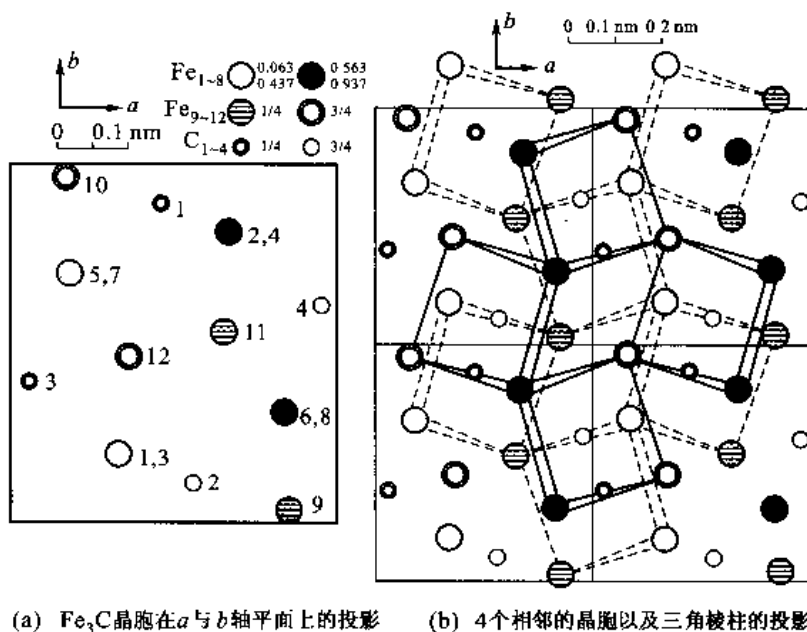


图 3-32 NiAl 的密度和点阵常数随 Ni 原子含量的变化

(a) Fe_3C 晶胞在 a 与 b 轴平面上的投影 (b) 4 个相邻的晶胞以及三角棱柱的投影图 3-33 Fe_3C 结构的说明

例如 Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Co 的价电子数分别是 4、5、6、7、8 和 9。又例如 V_2C , V 的价电子数为 5, C 的价电子数为 4, 骨架原子数为 2, 所以 V_2C 的 $\text{VEC} = (2 \times 5 + 4) / 2 = 7$ 。VEC 在 4~6 之间, 形成体心立方结构; VEC 在 7~8 之间形成密排六方结构; VEC 在 8~10 之间形成面心立方结构。值得指出的是, 电子浓度在 7~8 之间的 M_2X 一般是密排六方结构, 但价电子浓度大于 8 时, 例如 Mo_2N 和 W_2N , 则是面心立方结构。价电子浓度与结构的关系甚至对纯金属也是适用的 (见表

3-7)。表中所列出的间隙化合物常在合金钢中出现。

表 3-7 间隙化合物的晶体结构类型及价电子浓度

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

在铁-碳合金系统中的一个重要相 Fe_3C (称渗碳体) 是结构复杂的间隙化合物 ($r_X/r_M > 0.59$), 它具有正交结构, 一个晶胞含 12 个铁原子, 4 个碳原子, 结构符号是 DO_{11} , Pearson 符号是 $oP16$ 。图 3-33 所示为 Fe_3C 晶体结构的说明, 其中图 3-33(a) 所示为 c 轴方向的投影, 图中的大圈表示铁原子, 小圈表示碳原子, 在它们旁边给以编号, 编号为 1 与 3、2 与 4、5 与 7、6 与 8 铁原子的 a 轴和 b 轴坐标相同。在图 3-33(a) 中给出铁和碳各编号原子在 c 轴方向的位置。

Fe_3C 的晶体结构可以看做由 6 个铁原子构成的三角棱柱与柱内一个碳原子连接而成, 如图 3-33(b) 所示, 三角棱柱的每一个角(铁原子)为 2 个三角棱柱共享。 Fe_3C 晶体结构的结构单元由 4 个取向不同的三角棱柱构成。从图 3-33(b) 看出, 三角棱柱在 c 轴方向分两层, 分别用实线和虚线表示, 每层三角棱柱体都有两种取向。 Fe_3C 中铁原子之间是纯金属键, 铁原子和碳原子之间可能同时存在金属键和离子键。

3.5.1.2 尺寸因素化合物

研究了很多金属间化合物后知道, 两组元原子间距 d_{AB} (A 原子和 B 原子间最短距离) 和浓度权重平均原子半径 \bar{r} [A_mB_n 化合物中 $\bar{r} = (mr_A + nr_B)/(m+n)$] 密切相关, 相关因子约为 0.99 ~ 1.00。另外, 代表结构特征的轴比 c/a 及 b/a 和致密度都处在很窄的范围, 近 700 种不同结构化合物的平均致密度是 0.74 ± 0.04 (纯组元最密堆垛 fcc 和 hcp 的致密度是 0.74)。这些都表明, 在很多化合物的稳定结构中, 原子尺寸起很大作用, 并且倾向于紧密堆垛。在 3.2.2 节中讨论了不同尺寸原子(化合物)的最紧密堆垛方式, 以这种方式紧密堆垛的结构通常称拓扑密堆相(结构), 它们的类型很多, 下面只简单介绍两种常见的相: Laves 相和 σ 相。

1. Laves 相

很多金属二元以及三元合金系有通式为 AB_2 的化合物, 其借助于两种不同大小的原子配合排列成密堆结构, 称为 Laves 相。理论上 Laves 相的 A 原子和 B 原子半径比值 r_A/r_B 为 1.255, 实

际上该比值约在 1.05 ~ 1.68 范围内。有研究者分析了 164 种 Laves 相,除了 26 种之外,其他所有相的 r_A/r_B 均在 1.1 ~ 1.4 范围内。Laves 相晶体结构的典型代表是 MgCu_2 (立方)型、 MgZn_2 (六方)型和 MgNi_2 (六方)型等 3 种结构。最多的是 MgCu_2 型结构,其次为 MgZn_2 型结构,极少数的为 MgNi_2 型结构。

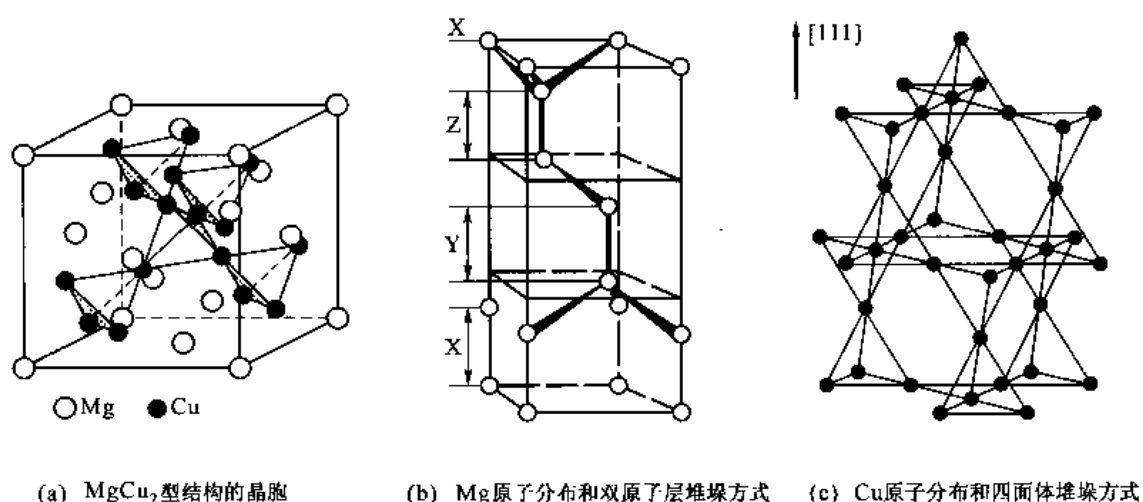


图 3-34 Laves 相的结构

(1) MgCu_2 型结构属于立方结构,一个晶胞中含 8 个 Mg 原子,16 个 Cu 原子。它的结构符号是 C15, Pearson 符号是 cF24。 MgCu_2 型结构的晶胞如图 3-34(a) 所示。可以把它的大晶胞分为 8 个小立方体, Mg 原子处在大立方体 8 个角、6 个面心以及晶胞内相间的 4 个小立方体中心位置,另外 4 个小立方体内各有 1 个以 Cu 原子组成的四面体,四面体中心和小立方体中心重合。这样,每个 Mg 原子有 4 个 Mg 原子和 12 个 Cu 原子近邻, $\text{CN} = 16$; 每个 Cu 原子有 6 个 Mg 原子和 6 个 Cu 原子近邻, $\text{CN} = 12$ 。因而它可以看做由 CN12 和 CN16 配位多面体相互配合堆垛起来的。如果沿 $[111]$ 方向观察,则它又可看成是由 Mg(A) 原子和 Cu(B) 原子层按一定次序排列起来的。图 3-34(b) 所示为 Mg(A) 和 Cu(B) 原子层的排列示意图。Mg(A) 原子构成具有六方网络的双层原子(这两层的原子上下对应),每三个双层作重复排列,即 $\cdots \text{XYZXYZ} \cdots$ 排列。第一双层 X 在图中以 8 个原子为代表;第二双层 Y(在图中以 2 个原子为代表)等同于 X 层,但沿侧向有所偏移;第三双层 Z 也等同于 X 层,侧向亦有所偏移;第四双层回复到 X 层位置。Cu(B) 原子组成四面体,四面体顶点与顶点相连接,形成层状,每一密排层成为 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 网络。Mg(A) 原子层和 Cu(B) 原子层穿插在一起,较大的 Mg(A) 镶嵌在小四面体之间的空隙中,如图 3-34(c) 所示。

(2) MgZn_2 型结构是密排六方结构,每个晶胞有 12 个原子,结构符号是 C14, Pearson 符号是 hP12。结构中 Mg(A) 和 Zn(B) 原子的配位数分别为 16 和 12。它也可看做由 CN16 和 CN12 配位多面体相互配合堆垛起来的。如沿 $[001]$ 方向观察,则它又可看成是由 A 和 B 原子层按一定次序排列而成。图 3-35 所示为 A [Mg, 图 3-35(a)] 和 B 原子 [Zn, 图 3-35(b)] 层排列示意图。A 原子构成六方网络的双原子面,堆垛顺序为 $\cdots \text{XYXY} \cdots$; B 原子组成小四面体,四面体顶与顶、底与底相连接,每一密排层成为 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 网络。A 原子层和 B 原子层穿插在一起,较大的

A 原子镶嵌在小四面体之间的空隙中。

(3) MgNi_2 型结构是密排六方结构, 每个晶胞有 24 个原子, 结构符号是 C36, Pearson 符号是 $\text{hP}24$ 。如沿 $[001]$ 方向观察, 它可看成是由 A (Mg) 和 B (Ni) 原子层按一定次序排列而成。图 3-36 所示为 A 原子 [Mg, 图 3-36(a)] 和 B 原子 [Ni, 图 3-36(b)] 层排列示意图。A 原子构成六方网络的双原子面, 堆垛顺序为 $\cdots \text{XYZXZYXZ} \cdots$; B 原子组成小四面体, 小四面体的连接方式是上述两种结构连接方式的混合。每一密排层也排成 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 网络。表 3-8 中综合给出了 Laves 相 3 种结构中 A 和 B 原子的排列情况。

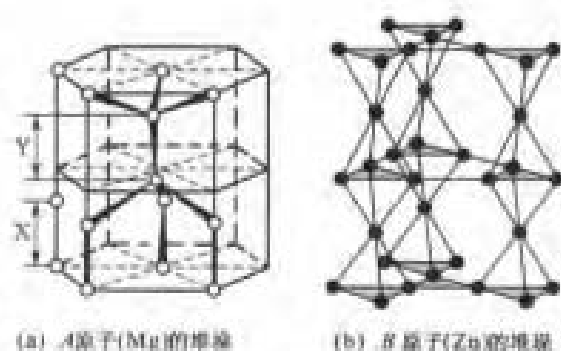


图 3-35 MgZn_2 型结构的晶胞

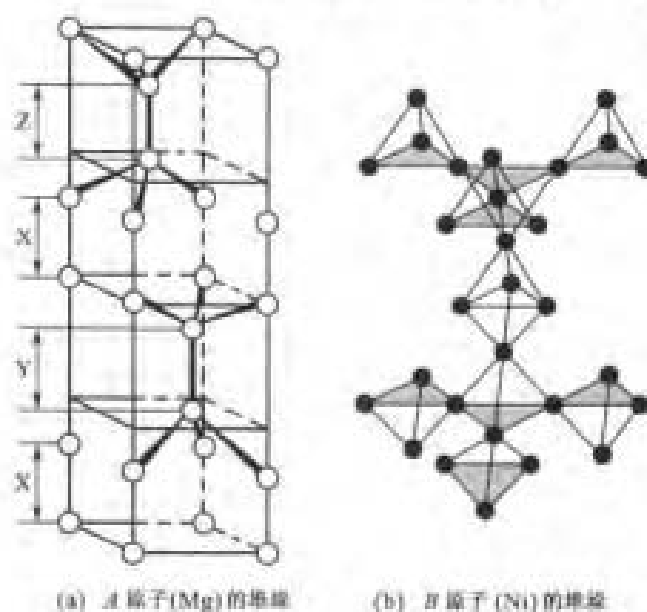


图 3-36 MgNi_2 型结构的晶胞

表 3-8 Laves 相三种结构中 A 和 B 原子的排列情况

结构类型	排列情况	
	A 原子	B 原子(小四面体)
MgCu_2	$\cdots \text{XYZXYZ} \cdots$ (沿 $[111]$)	顶点连顶点
MgZn_2	$\cdots \text{XYXY} \cdots$ (沿 $[001]$)	顶点连顶点, 底面连底面
MgNi_2	$\cdots \text{XYZXZYXZ} \cdots$ (沿 $[001]$)	上述两种排列的混合

除了尺寸因素之外, 价电子浓度对 Laves 相的结构类型和稳定性亦起重要作用。价电子浓度在 1.33 ~ 1.75 范围为 MgCu_2 结构; 在 1.8 ~ 1.9 范围为 MgNi_2 结构; 在 1.8 ~ 2.0 范围为 MgZn_2 结构。从价电子浓度的观点来看, 也可以把 Laves 相看做一种电子相。

许多合金系能形成 Laves 相, 例如在合金钢中原子尺寸较小的合金元素锰、镍、铬可以置换

铁的位置与尺寸大的合金元素钨、钼、铌等形成 $(W, Mo, Nb)(Fe, Ni, Mn, Cr)_2$ Laves 相。在合金的不锈钢、铁基高温合金和镍基高温合金中会出现 Laves 相, 它的出现往往对这些合金的性能有损害, 所以通常通过控制合金成分和进行适当热处理来抑制 Laves 相的出现。有些场合也会利用 Laves 相, 例如耐热钢(奥氏体耐热钢)常利用 Laves 相作强化相。

2. σ 相

σ 相分子式写做 AB 或 A_xB_y 。因 σ 相有一定的成分范围, 所以其分子式只是大致的比例值。组元 A 为 VB、VIB、VII 族过渡金属, 组元 B 为 VII 族和 VIII 族元素, 如 $FeCr$ 、 FeV 、 $FeMo$ 、 $CrCo$ 、 $MoCrNi$ 、 $WCrNi$ 、 $(Cr, Mo, W)_x(Fe, Co, Ni)_y$ 等。 σ 相的结构比较复杂, 具有四方点阵, $c/a \approx 0.52$, 每个单胞有 30 个原子。其晶体结构符号为 $D8_h$, Pearson 符号是 $tP30$ 。图 3-37 所示为晶胞在 (001) 面上的投影。晶胞中的原子处于 5 种不同的位置, 沿 $[001]$ 方向以 4 层重复排列。第一层是底面, 第二、三、四层在 c 轴方向的高度分别为 $c/4$ 、 $c/2$ 和 $3c/4$ 。图 3-37(a) 中标记为 a 的原子共有 2 个, 配位数为 12, 在第一及第三层各有 1 个; 标记为 g 的原子共有 4 个, 配位数为 15, 在第一及第三层各有两个; 标记为 i 和 j 的两种不同原子, 各有 8 个, 配位数分别为 14 和 12, 而两类原子在第一及第三层各有 4 个; 标记为 k 的原子共有 8 个, 配位数为 14, 在第二及第四层各有 4 个; 第一层原子组成六边形和三角网格, 第三层原子分布与第一层相同, 仅是取向不同。第二和第四层原子恰好处在其下一层的六边形中心上。图 3-37(b) 及图 3-37(c) 所示为第一和第三层的原子排列。较大的原子倾向于占据配位数较高的图中标记为 g 的位置, 较小的原子倾向于占据配位数较低的图中标记为 a 以及 j 的位置, 标记为 i 以及 k 的位置则可能被大或小的原子占据。

在二元合金系中, 两组元 A 和 B 原子大小之差的相对值应小于 13%, 否则不能形成 σ 相; σ 相出现在 s 层价电子加上 d 层价电子浓度在 6.2~7.2 范围时, 即约在 7 左右。但有学者怀疑金属原子是否有如此高的平均电子浓度, 认为很可能只能达到 5.76。 σ 相浓度范围比较宽, 不同合金系的 σ 相存在的理论温度稳定范围不相同, 加入第三组元会影响 σ 相存在的浓度范围和温度范围。由经验得知, 出现 σ 相的二元系其两组元之一的晶体点阵必为体心立方, 另一个为面心立方或密排六方点阵。 σ 相硬度高, 脆性大。在耐热钢和高温合金中会出现 σ 相, 它的存在会降低钢和合金的塑性和韧性, 一般都应避免它的析出。

3.5.1.3 有序固溶体(超结构)

某些在高温具有短程有序的固溶体, 当其成分接近一定的原子比(例如 AB 、 AB_2 、 AB_3 等), 且低于一定的临界温度 T_c 时, 可以转变为长程有序固溶体, 有序固溶体也称超结构。超结构的晶体结构主要有如下几种类型:

1. 面心立方结构为基的超结构

这类超结构主要有 Cu_3Au 型、 $CuAu$ 型及 $CuPt$ 型等 3 种结构。

1) Cu_3Au 型(LI_2 型)超结构

这种结构相当于面心立方点阵中, 晶胞的顶角是 Au 原子, 晶胞各面心是 Cu 原子, 如图 3-38(a) 所示, 这时的点阵已变成简单立方点阵。这种超结构的结构符号是 LI_2 , Pearson 符号是 $cP4$ 。因为 Cu 和 Au 的这种有序排列, 使得这种晶体结构的布喇非点阵由 F 点阵变为 P 点阵。这类超结构已在近 60 种合金中发现, 例如 $\alpha' - AlNi_3$ 、 $AlZr_3$ 、 Au_3Cu 、 Cu_3Au 、 $CoPt_3$ 、 Cr_3Pt 、 Fe_3Ga 、 $FePd_3$ 、 Ni_3Fe 、 Ni_3Mn 、 Sn_3U 等。

2) $CuAu$ I 型(LI_0 型)

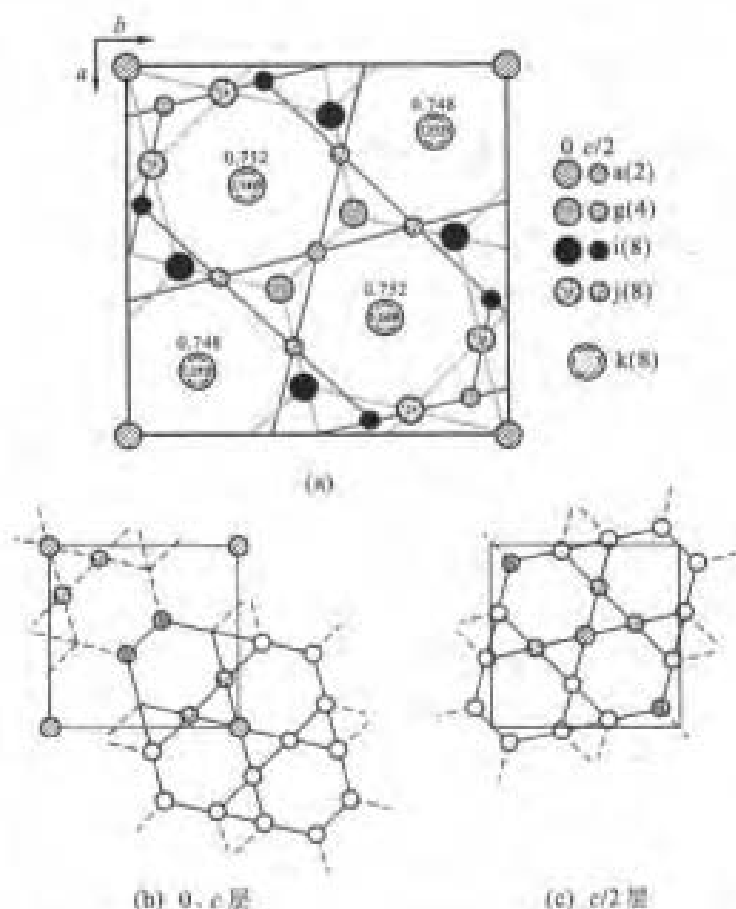


图 3-37 σ 相各原子在(001)面上的投影以及各层原子分布

这种结构可以想象为面心立方点阵中, Cu 和 Au 原子在(002)面按一层 Cu 一层 Au 分层排列,如图 3-38(b)所示。因为 Cu 原子比较小, Cu 和 Au 的这种有序排列使 c 轴比 a 轴短, $c/a=0.92$, 变成四方点阵, 同时布喇菲点阵也变成 P 点阵。这种超结构的结构符号是 LI_1 , Pearson 符号是 $tP4$ 。这类超结构的例子如 AgTi, AlTi, CuAuI, θ -CdPt, NiPt, γ' -FePt, θ -MnNi 等。

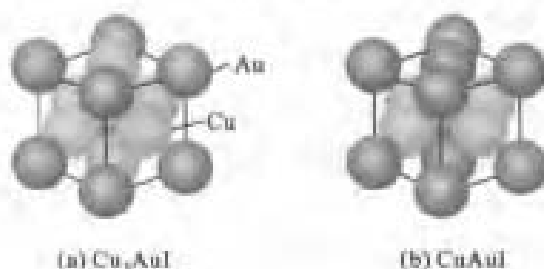


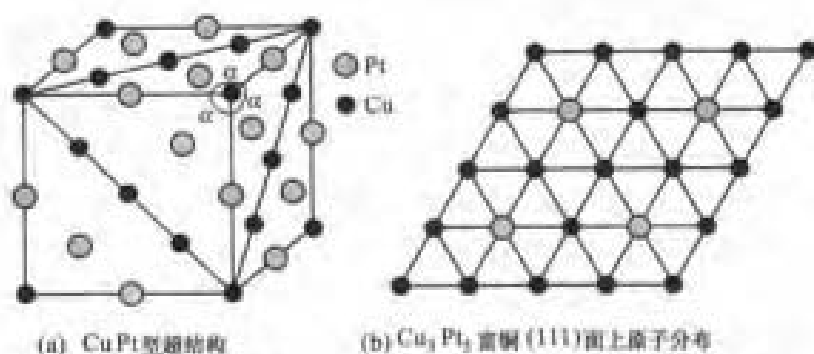
图 3-38 Cu_3AuI 超结构和 CuAuI 超结构晶胞

3) CuPt-型(LI_1 型)超结构

这种结构可以想象在面心立方点阵中, Cu 和 Pt 原子在(111)面按一层 Cu 和一层 Pt 分层排列,如图 3-39(a)所示。由于 Cu 和 Pt 的原子尺寸不同,使立方点阵歪扭成菱形点阵。这种超结构的结构符号是 LI_1 , Pearson 符号是和 $tR32$ 。当 $x_{Pt} > 50\%$ 时, 多余的铂原子又在以 Cu 排列的(111)面有序地取代 Cu 的位置; 当合金成分恰好是 Cu_3Pt 时, 则原来富铜的原子面呈现如图 3-39(b)所示完全有序的排列。

2. 以体心立方结构为基的超结构

这类超结构主要有 CuZn 型和 Fe₃Al 型两种。

图 3-39 CuPt 型超结构和 Cu_3Pt_3 富铜 (111) 面上的原子分布

1) CuZn 型 (B2 型) 超结构

在体心立方点阵中,铜原子占据体心位置,锌原子占据顶角位置,或者相反(二者是等效的),如图 3-40 所示。这时的点阵已变成简单立方点阵,这种超结构的结构符号是 B2, Pearson 符号是 $cP2$ 。这类超结构的例子如 AgCd , AgZn , AgMg , CoTi , NiTi , FeAl , FeCo , FeTi , FeV , $\beta\text{-NiAl}$, AuZn , CuBe 等。

2) Fe_3Al 型 (DO_3 型) 超结构

Fe_3Al 型超结构可以看成由 8 个体心立方单胞组成的大单胞,把阵点分成 4 种位置(如图 3-41 所示)。a 位置是大单胞的 8 个顶点及 6 个面心位置;b 位置是大单胞的 6 个棱中点及大单胞的中心点位置;c 和 d 位置是各小单胞的 4 个中心位置,但它们是交错分布的,即 c 位置旁边都是 d 位置,反之亦然。在 Fe_3Al 型超结构中,铁占据 a、b、d 位置,铝占据 c 位置。这时,点阵类型演变为面心立方点阵,它的结构符号是 DO_3 , Pearson 符号是 $cF16$ 。当 $x_{\text{Al}} > 25\%$ 后,铝再占据 d 位置,直到 $x_{\text{Al}} = 50\%$ 时,就演变成如图 3-40 所示的 CuZn 型超结构。这类超结构的例子如 Fe_3Si , $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$, Cu_3Al , Mn_3Si , Ni_3Sn 等,还有三元的 Cu_2MnAl , Cu_2MnGa , Cu_2MnSn , Ni_2TiAl 等。 Cu_2MnAl 的结构是:铜原子占据 a、b 位置,锰和铝分别占据 c 和 d 位置。 Cu_2MnAl 超结构显示铁磁性,而它的组元 Cu、Mn 和 Al 都不具有铁磁性,可以看出有序排列同时改变了电子结构。

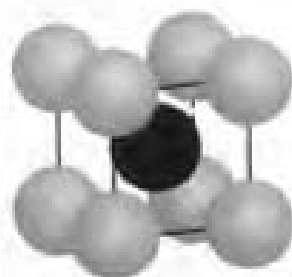
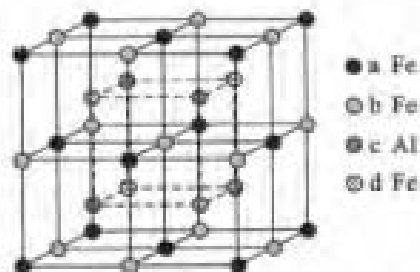


图 3-40 CuZn 型 (B2 型) 超结构

3. 以密排六方结构为基的超结构

Ni_3Sn 型 (DO_{19} 型) 超结构是以密排六方结构为基的超结构。这种结构可以看成由 4 个密排六方单胞组成一个大单胞,锡原子占据大单胞 8 个顶点以及一个小单胞内的位置,其余点阵位置全部由镍原子占据,如图 3-42 所示。这种超结构的结构符号是 DO_{19} , Pearson 符号是 $hP8$ 。这类超结构的例子如 Cd_3Mg , Mg_3Cd , Co_3Mo , Co_3W , Ni_3In , Ni_3Sn , Pt_3V , Mn_3Ge 等。

图 3-41 体心立方点阵中的 4 种位置
和 Fe_3Al 型 (DO_3 型) 超结构

4. 长周期超结构

有些有序超结构以一定大小的区域改变其位向交替地在一维或二维周期排列,这称为长周

期超结构。典型一维长周期超结构的例子是 CuAuII 型结构,这种超结构单胞中的原子排列和 CuAuI 相同,但沿着 $[010]$ 方向的排列有差异,沿着 $[010]$ 方向每 5 个单胞组成单元,相邻单元的取向是 (010) 面作 $(a+c)/2$ 位移,如图 3-43 所示。之间虽然都是有序排列,但它们的位相不同。同一位相的有序区域称有序畴,有时也称为反向畴。两个不同位相之间的界面称反相畴界。如果忽略了有序排列所引起的微量尺寸变化,两个反向畴界之间的距离为 Mb , M 是超结构的半周期,现在讨论的情况中 $M=5$ 。CuAuII 型超结构只沿 b 方向作长周期排列,是一维长周期超结构。

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

能发生有序化并具有理想配比有序成分的合金在适当低温下

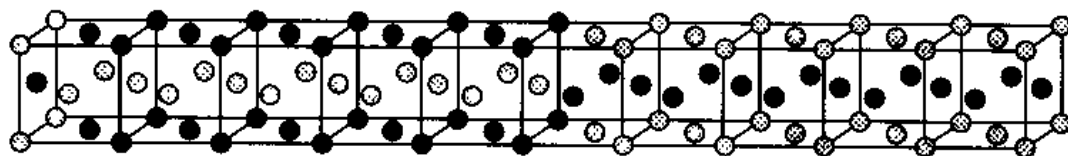


图 3-43 CuAuII 长周期超结构

就会转变为超结构, A 和 B 原子就会占据各自的位置。把有序时两类原子应该占据的位置分别记为 α 和 β 位置。在极低温下,原子排列完全有序,即在 $\alpha(\beta)$ 位置找到 $A(B)$ 原子的几率为 1。当温度升高时,原子的热运动使 A (或 B)原子迁入错误的 β (或 α)位置,使原子的有序分布程度降低。这样,在 α 位置找到 A 原子的几率就不再是 1,设该几率为 P 。用这些概念定义长程有序参数 S

$$S = (P - x_A) / (1 - x_A) \quad (3-4)$$

式中, x_A 是合金中 A 原子的摩尔分数。如果完全有序, $P=1$,长程有序参数 $S=1$;完全无序时, $P=x_A$,长程有序参数 $S=0$ 。对于长周期超结构,虽然它在局部范围完全有序,但用长程有序参数 S 描述时却认为它偏离完全有序。为了描述这种情况,提出另一个短程有序参数 σ ,它定义为

$$\sigma = (q - q_r) / (q_m - q_r) \quad (3-5)$$

式中, q 是在给定温度下最近邻异类原子的摩尔分数; q_r 和 q_m 是在最大无序和最大有序时最近邻的异类原子分数。完全有序时, $\sigma=1$;完全无序时, $\sigma=0$ 。 S 是针对整个点阵排列的,而 σ 是针对近邻原子排列的。对于任何超结构,随着温度上升,长程有序参数和短程有序参数都降低。直至达到有序→无序转变的临界温度 T_c 时,长程有序参数 S 降为零,而短程有序参数 σ 仍不会完全为零,随温度升高, σ 也继续降低。如图 3-44 所示。

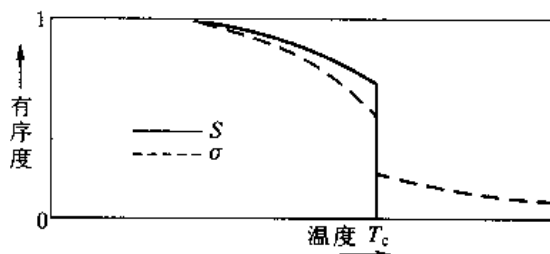


图 3-44 温度对 S 和 σ 的影响

概括说来,当无序固溶体完全有序化后,恢复了严格意义上的平移对称性,一般情况下,点阵

类型也改变了。由于点阵类型改变,它的倒易点阵也改变了。倒易点阵是正点阵的衍射花样,因此,有序化后,其衍射花样也改变。例如 Cu_3Au 的有序相是简单立方,无序相是面心立方。在有序态时,其倒易点阵的倒易阵点全部存在,而无序态时因面心立方的消光效应而使一些倒易阵点消失,因此有序态的衍射点要比无序态多,超点阵也因此得名。

3.5.2 具有离子性键的结构

在日常使用的晶体中,离子晶体占有重要的地位,多数盐类、碱类(金属氢氧化物)和金属氧化物的晶体结构都是离子晶体结构。前面说过,离子晶体的结构很大程度上取决于正、负离子怎样堆垛成有最大静电吸力和最小静电斥力的状态。离子晶体中离子的稳定排列是最低能量的排列。经过对大量离子晶体的研究已经获得成功解释大多数离子晶体的规则,这就是鲍林的 5 个规则。这里先讨论鲍林规则,然后再讨论一些具体的离子晶体。

3.5.2.1 鲍林规则

离子结构形式往往是正离子处于由负离子组成的配位多面体中心,而配位多面体的性质取决于正、负离子半径的比值 r_+/r_- 。离子晶体可看做由配位多面体按一定方式连接起来。配位多面体一般是规则或近似规则的多面体。

1. 鲍林第一规则

在结构中每一个正离子周围形成负离子多面体,正、负离子间的距离取决于离子半径之和,而配位数取决于正、负离子半径比 r_+/r_- 。

在讨论离子半径时已经提出离子堆垛的原则:①正离子与负离子相接触,否则晶体是不稳定的;②正离子周围的负离子数目在几何配置上尽可能高;③离子不能重叠,这是离子间排斥力的结果。据此得到表 3-5 所列的配位结构形式与正、负离子半径临界比的关系。这一关系已清楚地说明配位多面体的性质,现再归纳于表 3-9 中。

表 3-9 配位多面体的性质

配位多面体	正离子配位数	最小的正、负离子半径比 r_+/r_-
二十面体	12	1.000
立方体	8	0.732
正八面体	6	0.414
正四面体	4	0.225
(正三角形)	3	0.155

有些离子晶体的配位数可以大于半径比值所允许的值,这可能是增加配位数所获得的静电能超过使周围离子变形所消耗能量的缘故。当中心正离子具有较高的电荷而周围负离子具有高的原子序数和比较大的尺寸并易于变形时,这一点特别重要。某些氧化物晶体中实验观察到的正离子配位数与预测值的比较列于表 3-10 中。

概括说,鲍林第一规则把注意力集中在作为离子晶体构建基块的正离子配位多面体上。一个稳定的结构不论在宏观区域还是在微观原子尺度范围内都要维持电中性。这样,对于稳定结构,配位多面体在空间中按此近邻交互作用达到最优化的方式排列。

表 3-10 不同正离子与氧的配位数和键合强度

正离子	预测配位数	观察到的配位数	静电键合强度
B ³⁺	3	3, 4	1 或 3/4
Be ²⁺	4	4	1/2
Li ⁺	6	4	1/4
Si ⁴⁺	4	4, 6	1
Al ³⁺	4	4, 5, 6	3/4 或 1/2
Ge ⁴⁺	4	4, 6	1 或 2/3
Mg ²⁺	6	6	1/3
Na ⁺	6	4, 6, 8	1/6
Ti ⁴⁺	6	6	2/3
Sc ³⁺	6	6	1/2
Ar ⁴⁺	6	6, 8	2/3 或 1/2
Ca ²⁺	6, 8	6, 7, 8, 9	1/4
Ce ⁴⁺	6	8	1/2
K ⁺	8, 12	6, 7, 8, 9, 10, 12	1/9
Cs ⁺	12	12	1/12

2. 鲍林第二规则

这一规则阐述了估算局部电中性的基础。从正离子到每一个配位负离子的静电键合强度 S 定义为 Z_+/CN , 其中 Z_+ 是正离子的电荷数, CN 是配位数。例如, 处于配位四面体中的 Si, Si 为四价, 最近邻负离子是 4 个, 所以 $S = 4/4 = 1$; 又例如处在配位八面体中的 Al, Al 为三价, 最近邻负离子是 6 个, 所以 $S = 3/6 = 1/2$ 。在一个稳定的离子晶体结构中每个负离子的电价 Z_- 等于或近似等于从邻近正离子到该负离子各静电键合强度 S_i 的总和

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_{i+}}{\text{CN}_i} \quad (3-6)$$

这就是鲍林第二规则, 也称电价规则。这一规则反映的原理是: 在结构中, 正电位比较高的地方放置电价较高的负离子时, 结构就会稳定, 而 S_i 是有关正离子在该处所引起正电位的量度。电价规则的应用范围可以推广至全部离子型结构中, 甚至在很多离子性不很完全的结构中。

电价规则可用以指导推测负离子多面体的连接方式, 例如推测出一个负离子与相连正离子 (同类或不同类的正离子) 的数目, 或者一个配位多面体的顶点为几个多面体公用等。

+++++

例题 3-15 在 SiO_2 晶体中, 预测其结构的配位多面体类型、负离子的静电键合强度 S 以及配位多面体的连接方式。

解 从附录 C 查得 $r_{\text{O}^{2-}} = 0.132 \text{ nm}$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.039 \text{ nm}$, 离子半径比

$$\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0.039}{0.132} = 0.295$$

根据离子半径比值, 从表 3-10 知 Si 的配位数 CN 为 4, 配位多面体是正四面体。Si 为四价, 故静电键合强度 $S = 4/4 = 1$ 。O²⁻ 已知是二价的, 即 $Z_- = 2$, 根据

$$Z = \sum_i S_i = 2$$

和 $S=1$, 可知求和的 i 为 2, 所以四面体顶点上的每个 O^{2-} 为两个四面体共用。

+++++

例题 3-16 预测 TiO_2 晶体结构的配位多面体类型、负离子的静电键合强度 S 以及配位多面体的连接方式

解 从附录 C 查得 $r_{O^{2-}} = 0.132 \text{ nm}$, $r_{Ti^{4+}} = 0.064 \text{ nm}$, 离子半径比

$$\frac{r_{Ti^{4+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0.064}{0.132} = 0.485$$

根据离子半径比值, 从表 3-10 知 Ti 的配位数 CN 为 6, 配位多面体是八面体。Ti 为四价, 故静电键合强度 $S = 4/6 = 2/3$ 。 O^{2-} 已知是二价的, 即 $Z_- = 2$, 根据

$$Z_- = \sum_i S_i = 2$$

和 $S=2/3$, 可知求和的 i 为 3, 所以八面体顶点上的每个 O^{2-} 为 3 个八面体共用。

+++++

3. 鲍林第三规则

这个规则指出: 在一个配位多面体结构中, 如果有共用的棱特别是共用的面, 则会降低这个结构的稳定性, 这个效应对高电价与低配位数的正离子特别显著。这一规则的物理意义是, 两个多面体共棱或共面时, 多面体中心的正离子间距离缩短, 使互相排斥的库仑力增大, 从而使结构不稳定。

+++++

例题 3-17 如果两个配位四面体顶点相连接时其中心的距离为 1, 证明配位四面体共棱和共面时中心的距离分别为 $\sqrt{2}/2$ 和 $\sqrt{3}/3$ 。

解 图 3-45 所示为配位四面体的 3 种连接方式: 共用顶点 [图 3-45(a)]、共用棱 [图 3-45(b)] 和共用面 [图 3-45(c)]。从图 3-45 中看出, 当共用 1 个顶点时, 2 个四面体中心的距离就是中心到顶点距离的 2 倍; 当共用 2 个顶点即共用棱时, 2 个四面体中心的距离就是中心到棱距离的 2 倍; 当共用 3 个顶点即共用面时, 2 个四面体中心的距离就是中心到面距离的 2 倍。为了计算方便, 用面心立方晶胞 3 个四面体间隙来计算 [图 3-45(d)]。

设图 3-45(d) 所示立方体的边长为 1, 原点以及相连 3 个侧面的面心构成四面体的 4 个顶点。这个四面体的中心位置坐标是 $[(1/4, 1/4, 1/4)]$, 四面体中心到原点即四面体中心到顶点的距离为

$$[(1/4 - 0)^2 + (1/4 - 0)^2 + (1/4 - 0)^2]^{1/2} = \sqrt{3}/4$$

在图 3-45(d) 所示立方体所表示的四面体中, 四面体一条棱的中心坐标是 $[(1/4, 0, 1/4)]$, 四面体中心到棱的距离就是中心点到该点的距离, 故其长度是

$$[(1/4 - 1/4)^2 + (1/4 - 0)^2 + (1/4 - 1/4)^2]^{1/2} = 1/4$$

该四面体中从原点到所对面的距离是 (111) 面的面间距, 它等于 $\sqrt{3}/3$ 。四面体中心与面之间的距离就是 (111) 面的面间距与中心到顶点距离之差, 故其长度是

$$\sqrt{3}/3 - \sqrt{3}/4 = \sqrt{3}/12$$

所以, 四面体共顶点、共棱及共面时四面体中心距离之比为

$$\sqrt{3}/4 : 1/4 : \sqrt{3}/12 = \sqrt{3} : 1 : 3\sqrt{3} = 1 : 1/\sqrt{3} : 1/3 = 1 : 0.577 : 0.333$$

因为增加共享顶点数从而减小四面体中心 (即正离子) 的距离, 使正离子间的斥力加大, 所以如鲍林第三规则所

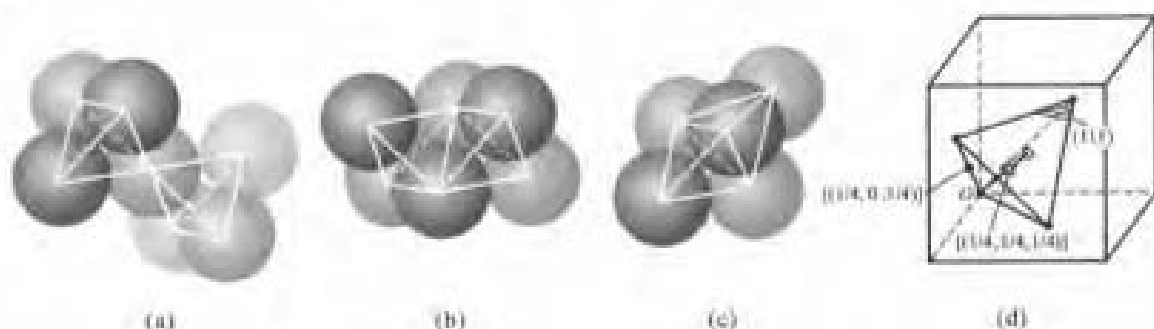


图 3-45 配位四面体的 3 种连接方式

述,这会降低结构的稳定性。

+++++

例题 3-18 如果 2 个配位八面体顶点相连接时其中心的距离为 1,证明配位八面体共棱和共面对中心的距离分别为 $1/\sqrt{2}$ 和 $1/\sqrt{3}$ 。

解 图 3-46 所示为配位八面体的 3 种连接方式:共用顶点[图 3-46(a)],共用棱[图 3-46(b)]和共用面[图 3-46(c)]。从图 3-46 中看出,当共用 1 个顶点时,2 个八面体中心的距离就是中心到顶点距离(图中的 OA)的 2 倍;当共享 2 个顶点即共用棱时,2 个八面体中心的距离就是中心到棱距离[图 3-46(d)中的 OB]的 2 倍;当共享 3 个顶点即共用面时,2 个八面体中心的距离就是中心到面距离[图 3-46(d)中的 OC]的 2 倍。

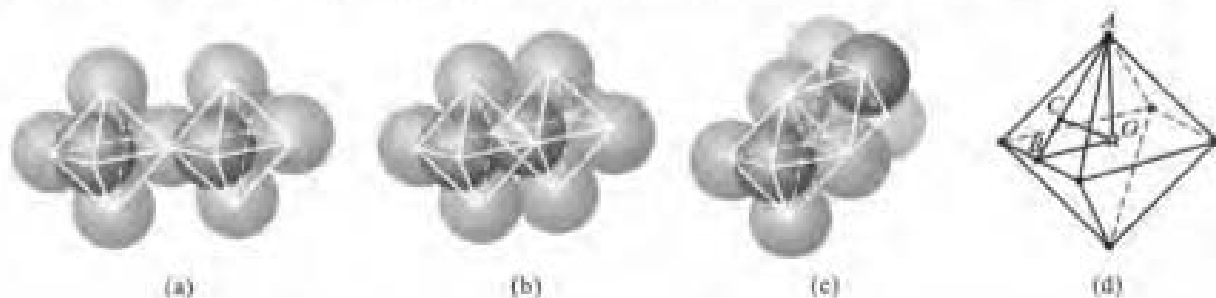


图 3-46 配位八面体的 3 种连接方式

设八面体中 OA 长度为 1,则棱长为 $\sqrt{2}$, OB 长度为 $\sqrt{2}/2$, AB 是等边三角形的高, AC 的长度应是 $2AB/3$, $\triangle OAB$ 是直角三角形,所以 $AB^2 = OA^2 + OB^2$,即

$$AC = 2AB/3 = 2(OA^2 + OB^2)^{1/2}/3 = 2[1 + (\sqrt{2}/2)^2]^{1/2}/3 = \sqrt{2}/3$$

而 $\triangle OCB$ 也是直角三角形,故 $OC^2 = OA^2 - AC^2$,即

$$OC = (OA^2 - AC^2)^{1/2} = (1 - 2/3)^{1/2} = 1/\sqrt{3}$$

所以,八面体共顶点与共棱及共面时八面体中心距离之比为

$$OA:OB:OC = 1:\sqrt{2}/2:\sqrt{3}/3 \approx 1:0.707:0.577$$

+++++

4. 鲍林第四规则

该规则指出,含有一种以上正离子的晶体中,高电价、低配位数的正离子倾向于不共享(或少共享,最多共享 1 个)配位多面体的顶点。这一规则的物理意义和第三规则相同。

5. 鲍林第五规则

该规则指出,在离子晶体中,不同尺寸的配位多面体很难有效地堆垛在一起。即是说,在晶

体中不同配位多面体的类型数量倾向于最少。从这个规则可知,在离子晶体中,化学性质相同的离子周围的配位情况也应相似。

3.5.2.2 氧化物结构

大多数简单金属氧化物结构的特点是:氧离子排成密堆或接近密堆结构,尺寸小的金属离子排列在这种密堆结构的间隙中。下面讨论一些典型的氧化物结构。

1. 岩盐结构

岩盐结构(又称 NaCl 型结构)晶胞中离子排列如图 3-47(a)所示, X 表示负离子, M 表示正离子。大尺寸的负离子以立方紧密堆垛方式堆垛成 fcc 结构,尺寸较小的正离子处在负离子结构的八面体间隙中,如图 3-47(b)所示。图 3-47(c)所示为离子配位体的堆垛情况,可以看出,这种结构由最密排立方堆垛八面体以及在八面体中心填入离子构成。这个结构可以看成点阵的结构基元由 1 个正离子 M 和 1 个负离子 X 组成,1 个晶胞有 8 个原子。结构符号为 B1, Pearson 符号为 $cF8$ 。

正离子和负离子的配位数都是 6。对于稳定结构,离子半径比值应处在 0.414~0.732 范围,并且正、负离子的电价应相同。这类氧化物的正离子配位数是 6,正离子为两价,所以其静电键合强度是 $1/3$ 。

具有这种结构的氧化物有 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 CdO 、 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO 、 UO 和 VO 等。这些氧化物中,碱土金属氧化物的正离子除了 Mg^{2+} 外,其离子半径都比较大,氧化物的离子半径比值大于 0.732。例如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 与 O^{2-} 的离子半径比值分别是 0.803、0.962 和 1.08,因此氧离子的密堆已产生畸变,结构变得比较开放。若在瓷料中含有这些氧化物,因它们易于吸水而使性能变坏。除 $CaCl$ 、 $CaBr$ 和 CaI 外,所有碱卤化物的晶体结构也都是这种结构,碱土金属硫化物也具有这种结构。另外,如 HfC 、 HfN 、 VC 、 TiC 、 ZnC 、 PbS 、 $PbSe$ 、 UC 等化合物亦具有这种结构。

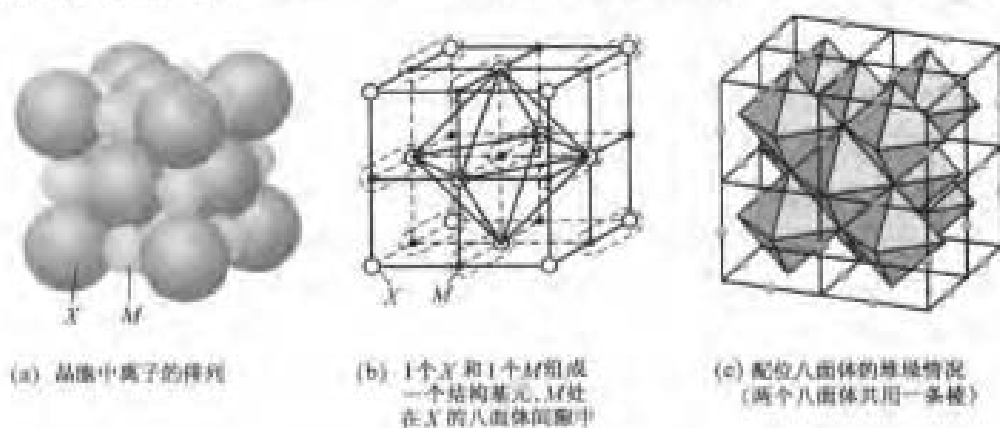


图 3-47 NaCl 结构

2. 纤维锌矿(六方 ZnS)结构

Zn 和 S 的电负性差 $\Delta EN = 0.93$,它们之间的离子键特性只有约 19%,这个化合物的键性主要是共价键,这里只是以它的结构特征来讨论有同样结构的氧化物。这种结构的晶胞原子排列如图 3-48(a)所示, X 表示负离子, M 表示正离子。大尺寸的负离子堆垛成六方紧密结构,小尺寸的正离子处在负离子结构的四面体间隙中。因为化合物的计量成分规定了两类离子的数目相等,而在密排六方结构中原子数与四面体间隙之比是 1:2,所以,只能有一半的四面体间隙被充

填。这种结构可以想象为2个沿 c 轴错开 $3c/8$ 的密排六方点阵穿插,每个点阵占据另一点阵的四面体间隙位置。配位四面体的排列如图3-48(b)所示,配位四面体共享顶点。可以看出,这种结构由最密六方堆垛四面体构成,其中一半四面体中心填入离子。点阵的结构基元由2个 M 原子和2个 X 原子组成,一个晶胞有4个原子。结构符号为B4, Pearson符号为 $hP4$ 。

结构中正离子和负离子的配位数都是4,稳定结构要求离子半径比值在0.255~0.414范围,并且正、负离子的电价应相同。 BeO 和 ZnO 晶体具有这种结构。这类氧化物的正离子配位数是4,电价是2,故其静电键合强度是 $1/2$ 。此外, AlN 、 GaN 、 InN 、 CdS 、 CuH 、 InN 、 $\gamma\text{-MnS}$ 以及很多本征半导体如 GaAs 、 GaSb 、 InSb 、 AlP 等都具有这种结构。

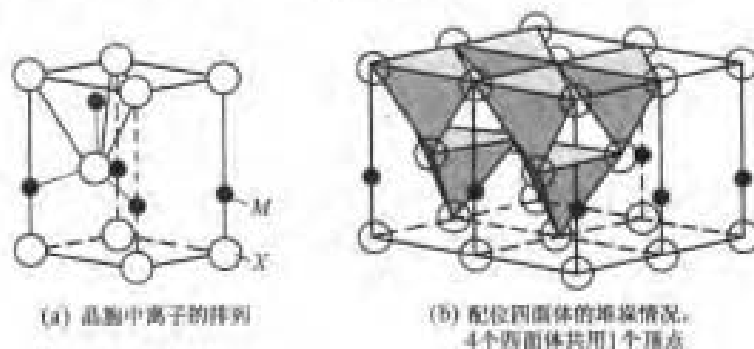


图3-48 纤维锌矿(六方 ZnS)结构

3. 闪锌矿(立方 ZnS)结构

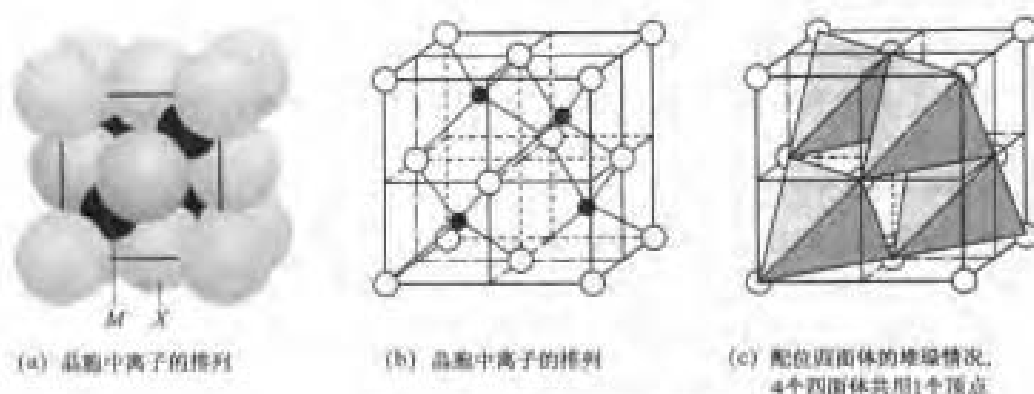
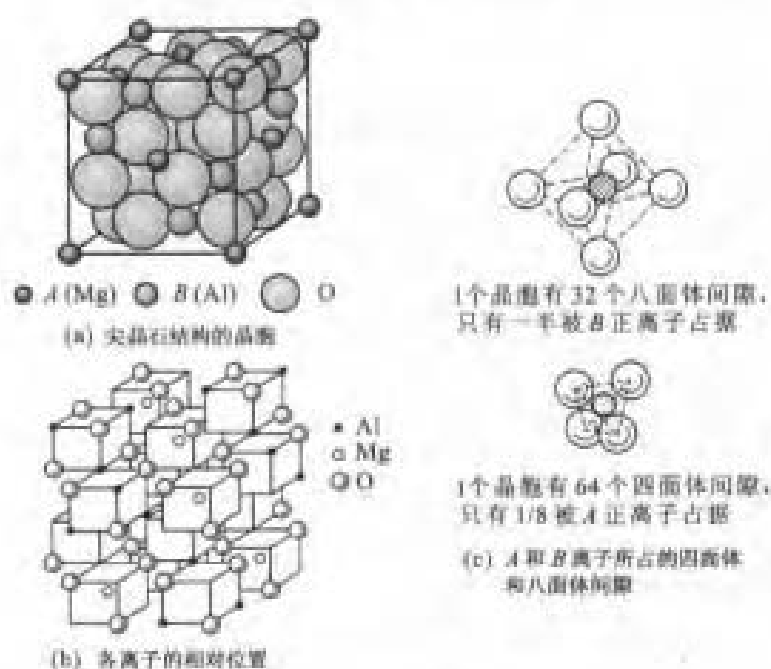
和纤维锌矿(六方 ZnS)结构一样,这个化合物的键性主要是共价键,这里也是以它的结构特征来讨论有同样结构的氧化物。晶胞中离子排列如图3-49(a)所示, X 表示负离子, M 表示正离子。大尺寸的负离子以立方紧密堆垛成fcc结构,小尺寸的正离子处在负离子结构的四面体间隙中。因为化合物的计量成分规定了两类离子的数目相等,而在面心立方结构中原子数与四面体间隙之比是1:2,所以,只能有一半的四面体间隙被充填。如果 M 离子填充立方晶胞上层 $[110]$ 方向的2个四面体间隙位置,则另外2个 M 离子填充立方晶胞下层 $[110]$ 方向的2个四面体间隙位置,如图3-49(b)所示。图3-49(c)所示为离子配位体的堆垛情况,2个四面体共用1条棱。可以看出,这种结构可以看成由最密排立方堆垛四面体构成,其中一半四面体中心填入离子。立方点阵的结构基元由1个正离子 M 和1个负离子 X 组成,一个晶胞有8个原子,它的结构符号为B3, Pearson符号为 $cF8$ 。

结构中正离子和负离子的配位数都是4。稳定结构要求离子半径比值在0.255~0.414范围,并且正、负离子的电价相同。

观察到高温下 BeO 是这种结构,此外 AlSb 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 CuFeS_2 、 GaP 、 GaSb 、 InAs 、 InP 、 InSb 、 $\beta\text{-MnS}$ 、 $\beta\text{-SiC}$ 、 ZnS 、 ZnSe 等具有这种结构。有些化合物如 ZnS 、 BN 、 SiC 等可以具有立方 ZnS 和六方 ZnS 两种结构形式。

4. 尖晶石结构

很多 AB_2O_4 类型化合物例如 MgAl_2O_4 (尖晶石)具有立方的尖晶石结构。图3-50(a)所示为尖晶石结构的晶胞,这个结构可以看成由岩盐结构和闪锌矿(立方 ZnS)结构复合而成。氧离子按密排立方堆垛,在一个面心立方亚胞内有4个原子、4个四面体间隙和8个八面体间隙。因

图 3-49 闪锌矿(立方 ZnS) 结构图 3-50 尖晶石(AB_2O_4) 结构

此,对于 AB_2O_4 , 12 个间隙中只有 3 个会填入正离子, 其中 2 个八面体间隙填入三价正离子, 1 个四面体间隙填入二价正离子, 如图 3-50(c) 所示。 AB_2O_4 类型结构由 8 个这样的元胞组成一个晶胞, 晶胞中含 32 个氧离子, 16 个 A 正离子和 8 个 B 正离子, 即共含 56 个离子。图 3-50(b) 所示为各离子的相对位置示意图。这种结构的结构符号为 H1 , Pearson 符号为 cF56 。

图 3-51 所示为晶胞中的离子排列情况(其中只给出部分离子), 同时示出了四面体和八面体间隙。为了看清晶胞中离子的排列, 在图 3-51 中示出了晶胞内平行于 (001) 面各层(共 8 层, 除了底层外, 每层距底层 $1/8$ 点阵常数的高度)的离子排列情况。底层、 $1/4$ 层、 $1/2$ 层和 $3/4$ 层含有氧离子和八面体间隙中的 B 正离子, 但是要注意并非所有八面体间隙都被 B 正离子占据; $1/8$ 层、 $3/8$ 层、 $5/8$ 层和 $7/8$ 层含有四面体间隙中的 A 正离子, 各层所占据的四面体间隙位置不同。事实上, 正离子排列相对理想排列有一定的畸变, 图 3-51 中的箭头给出了其畸变的方向。

A 的配位数是 4, B 的配位数是 6, O 的配位数是 4。

具有尖晶石结构的氧化物可以有多种不同的组合, 如 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 、 $A^{4+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 、 $A^{6+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 等, 其中 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 是最典型和最普遍的类型。 A 正离子可以是二价的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 等, B 正离子可以是三价的 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 等。

还有另一种类型的尖晶石结构, 称为反尖晶石结构(为了区分, 把前面讨论的结构称为正结构)。现在讨论的反尖晶石结构中, A 正离子占据 $1/4$ 八面体间隙, B 正离子占据 $1/4$ 八面体间隙和 $1/8$ 四面体间隙, 即 $B(AB)O_4$ 。铁氧体就具有反尖晶石结构, Fe_3O_4 可以看成 $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ 。另外 $FeMgFeO_4$ 、 $FeTiFeO_4$ 、 $ZnSnZnO_4$ 、 $FeNiFeO_4$ 等也具有反尖晶石结构。

5. $\alpha-Al_2O_3$ 型结构

$\alpha-Al_2O_3$ 型结构为菱形晶系, 3 个棱之间的夹角为 55.17° 。因为菱形晶系可看成是具有特殊心的六方晶系, 可以用六方晶系来讨论它。氧离子按密排六方堆垛, 而铝离子与氧离子半径比是 0.431, 所以处在氧离子的八面体间隙中。图 3-52(a) 所示为以六方晶系形式给出 $\alpha-Al_2O_3$ 结构晶胞中的离子排列, 图 3-52(b) 所示为晶胞内的八面体(没有全部给出), 图 3-52(c) 所示为(0001)面上投影看到的氧离子八面体的连接方式。因为密排六方结构中原子数和八面体间隙数相同, 所以有 $1/3$ 八面体间隙没有被填充。

同时为了使铝离子排列的间距最大, 每三个相邻(不论是平面方向或是垂直方向)的八面体间隙应有 1 个有规则地空着, 这样铝离子在每层八面体间隙中有 3 种不同的排列方式, 如图 3-52(d) 所示。图中每个结点都是八面体间隙, 有圈的结点表示为铝离子占据, 这三种排列的形式分别标记为 Al_D 、 Al_E 和 Al_F 。因为密排六方氧离子以每两层重复排列, 把这两层分别标记为 O_A 和 O_B , 则 $\alpha-Al_2O_3$ 结构中离子的排列是 $O_A Al_D O_B Al_E O_A Al_F O_B Al_D O_A Al_E O_B Al_F$, 按每 12 层重复排列, 如图 3-52(a) 所示。铝的配位数是 6, 氧的配位数是 4。晶胞中每两层氧离子层中有 2 个氧离子和 2 个八面体间隙。这个晶胞含 6 个氧离子, 而 6 个间隙中只有 $2/3$ 即 4 个被铝离子占据, 所以 1 个晶胞含 10 个离子。如从菱形晶系考虑, 菱形晶胞的体积恰好与六方晶胞相同, 所以, 一个菱形晶胞也是含 10 个离子。这种结构的结构符号是 $D5_1$, Pearson 符号为 $hR10$ 。

实际上, 氧离子的密排六方排列是稍有畸变的, 由于每对共面的 $\{Al\}O_6$ (表示 6 个氧离子组成的八面体及中心一个铝离子) 八面体中 2 个铝离子靠得很近, 所以沿 c 轴有较强的正离子间斥力, 这导致两种不同的 $Al-O$ 键长: 3 个短键和 3 个长键。

Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Ga_2O_3 和 Rh_2O_3 等氧化物都具有这种结构。这类氧化物中正离子的配位数是 6, 电价是 3, 故其静电键合强度是 $1/2$ 。

6. 金红石结构

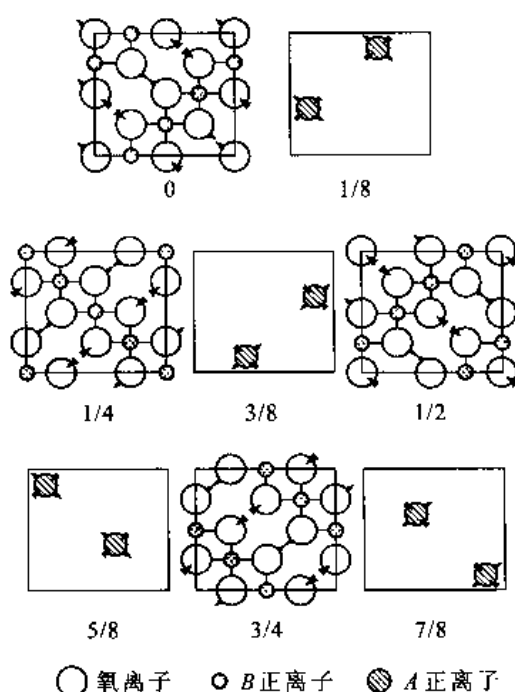
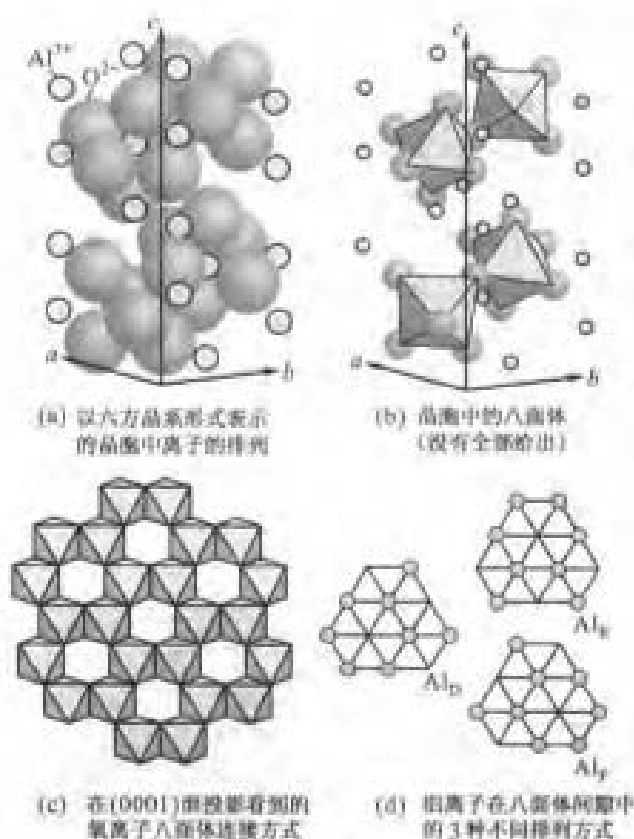


图 3-51 尖晶石(AB_2O_4 型)结构
晶胞中的离子排列情况

图 3-52 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型结构

TiO_2 的结构是金红石结构的典型例子。金红石结构属四方晶系,图 3-53(a) 所示为 TiO_2 晶胞中的离子排列。钛离子和氧离子的半径比值是 0.484,所以钛离子处在氧离子的八面体配位中。在晶胞中钛离子处在 8 个顶角和晶胞中心位置,4 个氧离子分别处在 $[(0, 31, 0.31, 0.0)]$, $[(1-0.31, 1-0.31, 0)]$, $[(1/2+0.31, 1/2-0.31, 1/2)]$ 以及 $[(1/2-0.31, 1/2+0.31, 1/2)]$ 位置。这种结构又可看成是大尺寸的氧负离子立方紧密堆垛,小尺寸的金属离子(Ti^{4+})处在氧八面体的中心。因八面体间隙数和氧离子数相等,而 TiO_2 的正离子与负离子数之比是 1:2,所以有一半八面体间隙是空着的。在 1 个晶胞内含 4 个氧离子和 2 个钛离子,这种结构的结构符号是 C4 , Pearson 符号为 rP6 。正离子的配位数为 6,电价是 4,所以其静电键合强度是 $2/3$ 。

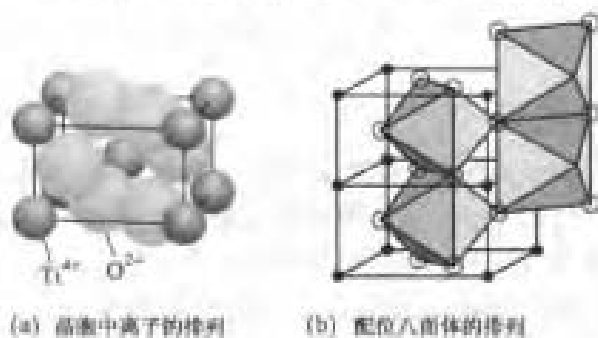
图 3-53 金红石(TiO_2)结构

图 3-53(b) 所示为氧离子组成的配位八面体的排列情况,相邻的两个八面体共用一条棱,八面体连接成长链,链和链沿垂直方向以公用顶点连成三维骨架。

FeO_2 、 PbO_2 、 TeO_2 、 SnO_2 和 NbO_2 等氧化物具有金红石结构,此外, MnF_2 、 CoF_2 、 ZnF_2 、 NiF_2 、

SnF_2 、 MgF_2 和 NbF_5 等氟化物也具有这种结构。

7. 萤石(CaF_2)结构

萤石结构属立方晶系, CaF_2 的结构是萤石结构的典型例子,图 3-54(a)所示为 CaF_2 晶胞中的离子排列。钙离子和氟离子半径的比值是 0.78,所以钙离子应处在氧离子的六面(立方)配位体中。 CaF_2 结构由氟离子组成简单立方结构,钙离子处在立方体的中心,但因为氟离子数是钙离子数的 2 倍,所以,每隔一个立方体才放置 1 个钙离子,即有一半立方体是空着的。 CaF_2 的晶体结构又可以看做是钙离子排列成面心立方,氟离子放置在面心立方结构的 8 个四面体间隙位置上。图 3-54(b)所示为氟离子组成的配位八面体的排列情况。1 个面心立方晶胞含 4 个钙离子和 8 个氟离子,这种结构的结构符号是 C1, Pearson 符号为 cF12 。正离子的配位数为 8,电价是 2,所以其静电键合强度是 $1/4$ 。

ThO_2 、 UO_2 、 CeO_2 和 PrO_2 等氧化物具有这种结构,此外, BaF_2 、 PbF_2 、 SrF_2 、 HgF_2 、 CdF_2 、 ZrF_2 和 HfF_2 等氟化物也具有这种结构。

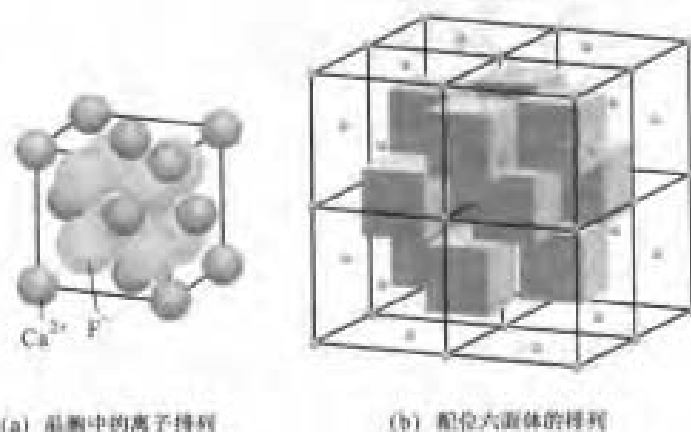


图 3-54 萤石(CaF_2)结构

还有一种正、负离子排列位置与 CaF_2 结构相反的化合物,这种结构称反萤石结构。从图 3-54(a)看出,正结构中的负离子位置恰好在正离子组成的密排立方结构四面体间隙位置,而反萤石结构正、负离子位置与萤石相反。所以反萤石结构中的正离子则处在负离子立方密堆结构的四面体间隙中。这种结构的化学式是 M_2X , Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 氧化物具有这种结构,此外, Li_2S 、 Na_2S 和 K_2S 等硫化物以及 Li_2Se 、 Na_2Se 、 K_2Se 、 Li_2Te 、 Na_2Te 和 K_2Te 等化合物均具有这种结构。

8. 钙钛矿(CaTiO_3)结构

钙钛矿结构属立方晶系, CaTiO_3 的结构是钙钛矿结构的典型例子。图 3-55 所示为 CaTiO_3 晶胞中的离子排列。 CaTiO_3 结构是简单立方结构,钙离子处在立方体的顶角,氧离子处在立方体 6 个面的面心,钛离子处在立方体的体心。钛离子和氧离子半径的比值是 0.485,所以钛离子应处在氧离子的八面配位体中心。钙离子半径(0.106 nm)比钛离子半径(0.064 nm)大得多,而比氧离子半径(0.132 nm)小一些,所以钙离子和氧离子一起构成立方密排阵列,使小的钛离子处在其八面体间隙中。一个面心立方晶胞有 4 个八面体间隙,间隙数与面心立方框架原子数之

和相同,而钛的离子数和氧离子加钙离子数之比是4:1,所以,只有1/4间隙含钛离子,钛离子填充到以面心立方框架中心为中心的八面体,即恰好由氧离子构成的八面体中。图3-55(b)所示为由氧离子组成的配位八面体的排列情况。一个面心立方晶胞含3个氧离子,1个钙离子和1个钛离子,这种结构的结构符号是E2, Pearson 符号为cP5。正离子的配位数为8,电价是2,所以其静电键合强度是1/4。

这类 ABO_3 化合物,A和B离子的电价数不局限为2和4,也可以是1和5或3和3等,但要求正离子的电价总数一定和氧离子的电价数相等。具有这类理想结构的 ABO_3 化合物并不多见,实际中这类化合物总是或多或少地偏离理想结构。例如常用做压电材料的 $BaTiO_3$ 具有这类结构,但是它畸变成为四方体,而中心的钛并不处在4个氧离子组成的平面上。由于钛离子的偏离形成局部电偶极矩,该电偶极矩的强度可以被外加的力或电场所改变,使它可作为将电压转换为机械能或相反的变换器。

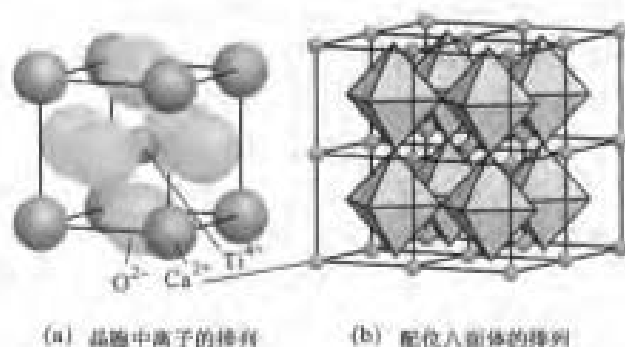


图3-55 钙钛矿($CaTiO_3$)结构

具有钙钛矿结构(ABO_3)的化合物很多,A和B是二价和四价化合物除了上述的 $CaTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 外,还有 $SiTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaSnO_3$ 、 $SrSnO_3$ 、 $BaSnO_3$ 、 $CaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $CdCeO_3$ 、 $PbCeO_3$ 、 $BaPrO_3$ 、 $SrHfO_3$ 、 $BaHfO_3$ 和 $BaThO_3$ 等氧化物;A和B是三价和三价的化合物有 $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $YAlO_3$ 和 $LaFeO_3$ 等氧化物;A和B是一价和五价的化合物有 $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 和 $NaWO_3$ 等氧化物。此外还有 $KMgF_3$ 、 $KNiF_3$ 和 $KZnF_3$ 等氟化物。注意到这里最后列出的氟化物,因为氟是一价的,前面的两种正离子分别是一价和二价的。

9. 钛铁矿($FeTiO_3$)结构

这类化合物的通式(ABO_3)和钙钛矿结构($CaTiO_3$)相似,但是,由于这里的A离子半径比较小,故不能像钙钛矿结构中那样与氧一起作密排堆积。这时氧离子单独进行密排六方堆积,A和B离子交替地放置在密排六方的八面体间隙中。钛铁矿结构和 $\alpha-Al_2O_3$ 结构相似,如果把 $\alpha-Al_2O_3$ 结构中的三价铝离子用A和B(二价和四价或一价和五价)离子相间取代,就成为钛铁矿结构。显然这种结构的对称性比 $\alpha-Al_2O_3$ 结构低。

具有钛铁矿结构(ABO_3)的化合物有 $MgTiO_3$ 、 $NiTiO_3$ 、 $CoTiO_3$ 、 $LiTaO_3$ 和 $LiNbO_3$ 等。这些晶体如 $LiTaO_3$ 和 $LiNbO_3$ 是应用广泛的压电晶体,并具有很好的非线性光学性能。

10. 氯化铯(CsCl)结构

$CsCl$ 结构属简单立方点阵。图3-56(a)所示为 $CsCl$ 结构晶胞中离子的排列,氯离子处在顶角,铯离子处在立方中心,或者相反。这种结构也可看成是氯和铯离子各自组成简单立方晶胞,然后二者沿体对角线相对移动对角线长度的一半而成。铯离子和氯离子的半径比值是0.912,铯离子应处在氯离子组成的配位八面体中,如图3-56(b)所示,即简单立方的晶胞就是配位八面体,它们的6个面都与邻近的八面体相连接。这种结构的结构符号是B2, Pearson 符号为cP2。铯的配位数是8,铯是一价的,所以其静电键合强度是1/8。

具有 $CsCl$ 结构的化合物有 $CsCl$ 、 $CsBr$ 、 CsI 、 $RbCl$ 、 $ThCl$ 、 $TlBr$ 和 NH_4Cl 等,注意到这些化合物

都不是氧化物。因为这类化合物结构比较简单,也是具有代表性的晶体结构类型,所以放在这里一起讨论。

现在来讨论氧化物结构的一般特征。从上面讨论的氧化物可知,氧化物结构最显著的特点是氧离子进行紧密排列而金属离子排放在氧密排结构的间隙中。因此,要了解一个氧化物的结构首先是掌握氧离子的排列方式,并且要熟悉四面体和八面体间隙的分布。按负离子堆垛情况对一些简单离子晶体结构的分类列于表 3-11 中。

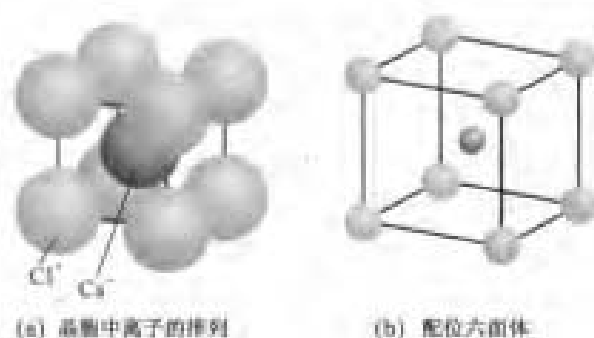


图 3-56 CaCl_2 结构

表 3-11 按负离子堆垛对一些简单离子晶体结构的分类

负离子堆垛	M 和 O 的配位数	正离子位置	结构名字	实 例
密排立方	6:6 MO	全部 oct	岩盐	NaCl , KCl , LiF , KBr , MgO , CaO , SrO , BaO , CdO , VO , MnO , FeO , CoO , NiO
密排立方	4:4 MO	1/2 tet	闪锌矿	ZnS , BeO , SiC
密排立方	4:8 M_2O	全部 tet	反萤石	Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 硫化物
畸变的密排立方	6:3 MO_2	1/2 oct	金红石	TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , VO_2 , NbO_2 , TeO_2 , MnO_2 , RuO_2 , OsO_2 , IrO_2
密排立方	12:6:6 ABO_2	1/4 oct(B)	钙钛矿	CaTiO_3 , SrTiO_3 , SrSnO_3 , SrZrO_3 , SrHfO_3 , BaTiO_3
密排立方	4:6:4 AB_2O_4	1/8 tet(A) 1/6 tet(A)	尖晶石	FeAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4
密排立方	4:6:4 $B(AB)_2O_4$	1/2 oct(A, B)	反尖晶石	FeMgFeO_4 , MgTiMgO_4
密排六方	4:4 MO	1/2 tet	纤锌矿	ZnS , ZnO , SiC
密排六方	6:6 MO	全部 oct	砷化镓	NiAs , FeS , FeSe , CoSe
密排六方	6:4 M_2O_3	2/3 oct	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Ga_2O_3 , Rh_2O_3
密排六方	6:6:4 ABO_3	2/3 oct(A, B)	铁钛矿	FeTiO_3 , NiTiO_3 , CoTiO_3
密排六方	6:4:4 A_2BO_4	1/2 oct(A)	橄榄石	Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4
简单立方	8:8 MO	全部立方体	CsCl	CsCl , CsBr , CsI
简单立方	8:4 MO_2	1/2 立方体	萤石	ThO_2 , CeO_2 , PrO_2 , UO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2
连接的四面体	4:2 MO_2		硅石	SiO_2 , GeO_2

注: tet—四面体间隙; oct—八面体间隙。

当研究一个复杂的晶体结构时,往往将它和与类似简单原子排列结构比较,找出其类似点。



某些对称性和规则性较好的简单结构经过一些扰乱产生更复杂的原子排列。可能的扰乱方式包括:用不同类的原子有序地取代原来的原子;有序地去掉原来的一些原子;在一些未被占据的位置加入原子等。经扰乱而产生的新结构称为派生结构,前面讨论过的超结构(有序固溶体)就是一种特殊类型派生结构。这就是为什么在前面讨论时将各种超结构以未被扰乱结构为基础来划分的原因。

得出派生结构的方式很像获得固溶体的方式,但是要注意它仅是两种结构在几何方式上的类似,而并不意味着复杂结构是由这种简单结构产生的。例如闪锌矿(立方 ZnS)结构可以看做由 Zn 和 S 取代金刚石结构中的 C 派生出来的,但并不意味着它是由等量的 S 和 Zn 溶入金刚石得来的。又例如钙钛矿(ABO_3)结构是 A 和 B 离子取代尖晶石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)结构中的 Al 而派生出来的,也同样不意味着是 A 和 B 溶入尖晶石得来的。

在非计量成分并含高空位浓度(在第 6 章讨论)的材料中经常出现包含有序排列空位的派生结构和超结构。例如 Cr_2S_4 , Cr_3S_4 , Cr_5S_6 , Cr_7S_8 等化合物的结构都是从计量成分为 CrS 的结构派生而来的,它们是 CrS 结构中 Cr 所占据的位置有序地被不同量的空位占据(即去掉 Cr 原子)而派生出来的。

+++++

例题 3-19 (1) 若氧离子作密排立方排列,示意画出可适合作为正离子位置间隙的类型及其位置。求出这些间隙的半径与氧离子半径的比值。

(2) 用鲍林规则说明下列各种情况获得稳定结构所需要的正离子价:

- ① 所有八面体间隙被填满。
- ② 所有四面体间隙被填满。
- ③ 一半八面体间隙被填满。
- ④ 一半四面体间隙被填满。

对每种情况给出例子。

解 (1) 作密排立方排列有两种可被填入的间隙:八面体间隙和四面体间隙。它们的位置和单质的密排立方(面心立方)间隙位置相当,参见图 3-17。同样,间隙半径与氧离子半径的比值也和单质密排立方(面心立方)间隙半径与原子半径的比值相同,即八面体间隙半径与氧离子半径的比值是 0.414,四面体间隙半径与氧离子半径的比值是 0.224 7。

(2) 根据鲍林规则,在一个稳定的离子晶体结构中每个负离子的电价 Z_- 等于或近似等于从邻近正离子到该负离子个静电键合强度 S_i 的总和

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_{i(+)} }{\text{CN}_i}$$

现设正离子电价为 Z_+ ,因为是氧离子多面体, $Z_- = 2$,又因为现在讨论同一种电价的正离子,所以上式可改写成

$$Z_+ = 2 \frac{\text{CN}}{i}$$

① 所有八面体间隙被填满的情况。八面体中心位置的配位数 $\text{CN} = 6$,因所有八面体被填满,一个八面体的顶点由 6 个八面体共享,即 $i = 6$,所以 $Z_+ = 2 \times 6/6 = 2$ 。这时填入的正离子电价应为 2。这种结构属于岩盐结构(NaCl 型结构),例如 MgO 、 MnO 和 FeO ,它们的正离子半径与氧离子半径的比值分别是 0.59、0.69 和 0.66,处于 0.414 ~ 0.732 范围,配位数应是 6,它们正好属于这种结构。

② 所有四面体间隙被填满的情况。四面体中心位置的配位数 $\text{CN} = 4$,因所有四面体被填满,一个四面体的顶点由 8 个四面体共享,即 $i = 8$,所以 $Z_+ = 2 \times 4/8 = 1$ 。这时填入的正离子电价应为 1。这种结构属于反萤石结构,例如 Li_2O 和 Na_2O ,它们的正离子半径与氧离子半径的比值都大于 0.225,可以处在四面体间隙,它们属于这

种结构。

③ 一半八面体间隙被填满的情况。八面体中心位置的配位数 $CN = 6$, 因只有一半八面体被填满, 一个八面体的顶点由 3 个八面体共享, 即 $i = 3$, 所以 $Z_+ = 2 \times 6/3 = 4$ 。这时填入的正离子电价应为 4。这种结构属于金红石结构, 例如 TiO_2 和 PbO_2 , 它们的正离子半径与氧离子半径的比值分别是 0.484 和 0.636, 处于 0.414 ~ 0.732 范围, 配位数应是 6, 它们正好属于这种结构。

④ 一半四面体间隙被填满的情况。四面体中心位置的配位数 $CN = 4$, 因只有一半四面体被填满, 一个四面体的顶点由 4 个四面体共享, 即 $i = 4$, 所以 $Z_+ = 2 \times 4/4 = 2$ 。这时填入的正离子电价应为 2。这种结构属于闪锌矿结构, 例如 BeO 和 ZnS , 它们的正离子半径与负离子半径的比都比 0.225 大得多, 可以处在四面体间隙, 它们属于这种结构

+++++

例题 3-20 尽管密排立方堆垛和密排六方堆垛的密度相同, 但是大多数氧化物的氧离子是密排立方堆垛的, 为什么?

解 观察密排立方和密排六方的八面体间隙和四面体间隙位置(图 3-17 和图 3-21), 当所有间隙连接起来时, 密排立方中间隙四面体和间隙八面体共用顶点或棱边; 但在密排六方中, 当所有间隙连接起来时, 不论间隙四面体或八面体间隙之间都会有共用的面。根据鲍林第三规则知道, 配位体之间以面共用连接要比以顶角共用或棱边共用的稳定性差, 所以大多数氧化物的氧离子按密排立方堆垛。

+++++

3.5.2.3 硅酸盐结构

在硅酸盐结构中, 硅与氧的结合方式起关键作用, 硅与氧的结合形成硅酸盐的骨架。硅酸盐结构具有以下几个共同特点: ①因为硅离子半径与氧离子半径的比值是 0.295, 所以硅离子处在氧离子组成的四面体中心, 即构成硅酸盐的基本单元是 $(SiO_4)^{4-}$ 硅氧四面体[硅和氧之间的距离约为 0.160 nm, 而硅与氧离子半径之和为 $(0.039 + 0.132) \text{ nm} = 0.171 \text{ nm}$, 它大于硅和氧之间的距离, 这说明硅和氧之间不是纯离子键结合的, 而是有部分共价键结合]; ②根据鲍林电价规则, Si^{4+} 是 4 价, 其配位数是 4, 所以电价是 1, 这样, $(SiO_4)^{4-}$ 四面体顶点的 O^{2-} 只能由 2 个 $(SiO_4)^{4-}$ 四面体共享(在硅酸盐中 Si^{4+} 离子间不存在直接的键, 键的连接通过 O^{2-} 来实现, 这是与有机化合物的重要区别。因为 1 个氧离子只与 2 个硅离子连接, 这样的低配位数使得 SiO_2 不可能作密排堆垛, 所以硅酸盐结构一般是比较开放的结构); ③在硅酸盐结构中硅氧四面体可以孤立存在或是以共享顶点的多种方式连接; ④ $Si-O-Si$ 的键合不是直线的, 它们间的键角大约为 145° 。

硅酸盐中硅氧四面体最普通的连接方式有 4 种: ①零维硅氧四面体团——硅氧四面体是孤立或是有限个硅氧四面体组成的硅氧四面体团, 这种硅酸盐亦称岛状硅酸盐; ②一维硅氧团结构——硅氧四面体间共享 1 个顶点构成单链结构, 这种硅酸盐亦称链状硅酸盐; ③二维层状结构——硅氧四面体有 3 个顶点共用的层结构硅酸盐, 这种硅酸盐亦称层状硅酸盐; ④三维硅氧四面体空间网络——硅氧四面体所有顶点都共用, 形成三维骨架结构的硅酸盐, 这种硅酸盐亦称骨架状硅酸盐。

在硅酸盐晶体结构中, 铝离子可以有序或无序地置换硅氧四面体中的硅, Al^{3+} 形成铝氧四面体与硅氧四面体一起组成硅酸盐骨架。因为铝正离子比硅正离子少一个电荷, 所以 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 时必须再引入其他正离子以维持电中性。铝离子与氧离子的离子半径比为 0.42, 它也可以处在氧离子组成的八面体中心, 所以 Al^{3+} 又可以作为硅氧四面体骨架外的正离子, 起平衡电荷的作用。铝在硅酸盐中可形成铝氧四面体和硅氧八面体。

在硅酸盐晶体结构中,还往往含有一些附加的负离子,如 F^- 、 Cl^- 、 $(OH)^-$ 和 O^{2-} 等,其作用是平衡电荷。

下面通过一些简单例子介绍上述四类硅酸盐结构。

1. 零维硅氧四面体团——孤立及有限个硅氧四面体组成硅氧团的硅酸盐(亦称岛状硅酸盐)

一个单独的硅氧四面体带有 4 个负电荷[图 3-57(a)],如果有足够的其他正离子存在使化合价达到饱和,硅氧四面体就可以不直接相连而孤立存在。这种硅酸盐中的其他正离子可以是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Be^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{4+} 和 Zr^{4+} 等。

镁橄榄石 $Mg_2(SiO_4)$ 和 镁铁橄榄石 $MgFe(SiO_4)$ 结构具有孤立硅氧四面体晶体结构的例子。在这种结构中,氧离子近似按密排六方堆垛, Si^{4+} 处在氧四面体中心,配位数是 4; Mg^{2+} (和 Fe^{2+}) 处在氧八面体中心,配位数是 6。图 3-58 所示为镁橄榄石理想晶体结构(100)面的投影图。

硅氧四面体除了孤立存在外,也可以形成有限硅氧四面体团。成对的硅氧四面体团 $(Si_2O_7)^{6-}$ 如图 3-57(b) 所示。这种硅酸盐的例子如硅钙石 $Ca_3(SiO_7)$, Si^{4+} 处在氧四面体中心,配位数是 4; Ca^{2+} 处在氧八面体中心,配位数是 6。环状硅氧四面体团形式其中的三环硅氧团 $(Si_3O_9)^{6-}$ 结构如图 3-57(c) 所示,这种硅酸盐的例子如硅酸钡钛矿 $BaTi(Si_3O_9)$ 。四环硅氧团 $(Si_4O_{12})^{8-}$ 结构如图 3-57(d) 所示,这种硅酸盐的例子如斧石 $Ca_2Al_2(Fe \cdot Mn)BO_3(Si_4O_{12})(OH)$ 。六环硅氧团 $(Si_6O_{18})^{12-}$ 结构如图 3-57(e) 所示,这种硅酸盐的例子如绿柱石 $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ 。

2. 一维硅氧团结构的硅酸盐

硅氧四面体间共享顶点构成单链或双链结构,这种硅酸盐亦称链状硅酸盐。

在单链结构中,硅氧四面体的 2 个顶点分别与另外 2 个硅氧四面体共享,形成沿一个方向无限延伸的链,如图 3-59(a) 所示。因为 1 个硅氧四面体的 2 个顶点与其他硅氧四面体共享,所以每个硅氧四面体含 1 个硅和 3 个氧离子,即 $(SiO_3)^{2-}$,链的组成表示为 $(SiO_3)_n^{2n-}$ 。根据单链结构走向的周期不同,又可分为一节、两节、三节、四节、五节和七节等结构。图 3-60 所示为这六种结构的示意图。图 3-60 中硅氧四面体的虚线表示被四面体面遮挡的棱,所谓节是指每一个周期中的硅氧四面体数。在陶瓷材料中单链结构硅酸盐的一个重要成员是辉石族 $M_2(Si_2O_6)$, M 是二价正离子,如顽辉石 $Mg_2(Si_2O_6)$ 、透辉石 $CaMg(Si_2O_6)$ 等。

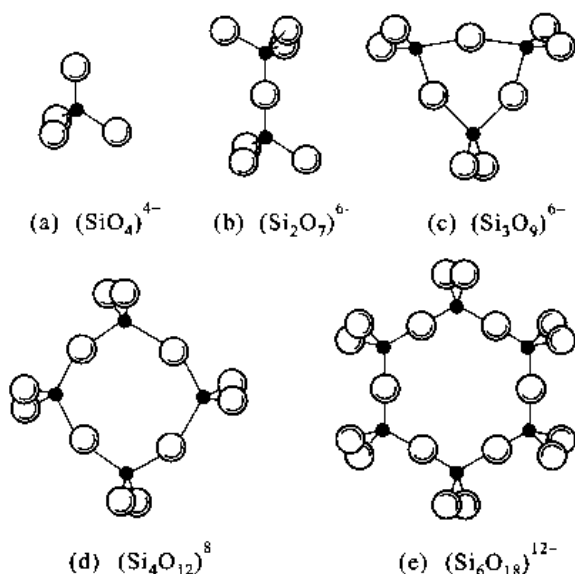


图 3-57 孤立及有限个硅氧四面体的连接方式

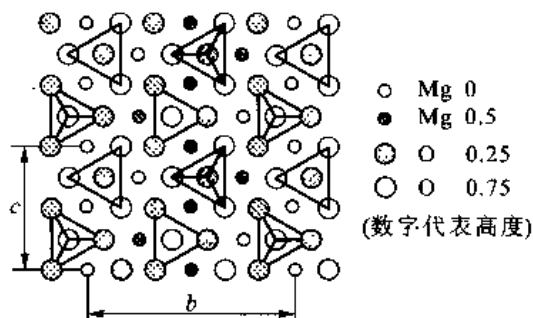


图 3-58 镁橄榄石的理想晶体结构

M 也可以是一价正离子和三价正离子的搭配, 如锂辉石 $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 和硬玉 $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 等。

在双链结构中, 根据硅氧四面体顶点连接方式的不同又可分成 3 种。第一种为 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ 型。每一个硅氧四面体都有 3 个顶点被共用, 如图 3-61(a) 和图 3-59(b) 所示。图 3-61(a) 所示双链结构中, 一侧硅氧四面体和另一侧硅氧四面体的顶点朝向相反; 图 3-61(b) 所示双链结构中, 每两个并排硅氧四面体与相邻两个并排硅氧四面体的顶点朝向相反。硅线石 $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$ 是这种结构的例子, 注意到硅线石的硅氧四面体中有一个硅离子被铝离子取代变成铝硅氧四面体团。因为铝比硅低一价, 所以变成 $(\text{AlSiO}_5)_n^{3n-}$ 的链结构。第二种为 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ 型。一半硅氧四面体有 2 个顶点被共用, 另一半硅氧四面体有

3 个顶点被共用, 这两种四面体沿链长方向相间出现, 如图 3-61(c) 所示。透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 是这种结构的例子。第三种为 $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_n^{10n-}$ 型。1/3 硅氧四面体有 3 个顶点被共用, 2/3 硅氧四面体有 2 个顶点被共用。它们沿着链长方向重复出现, 并且并排的双链中, 两侧硅氧四面体的顶点朝向相反, 如图 3-61(d) 所示。硬硅钙石 $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$ 是这种结构的例子。

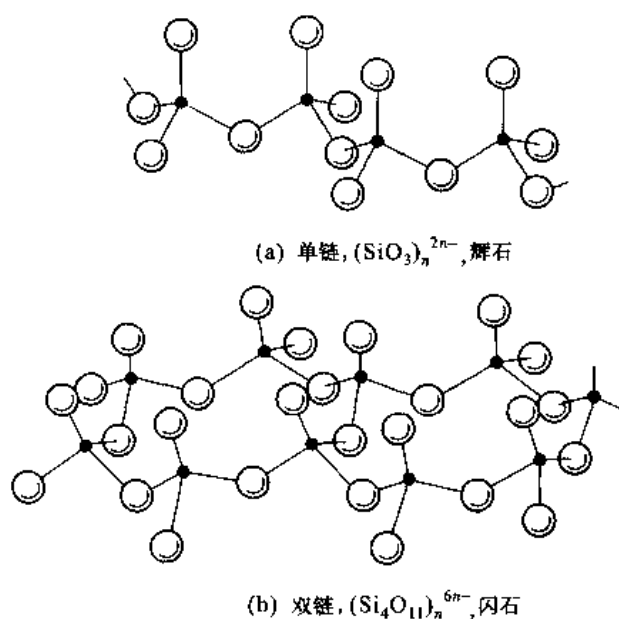


图 3-59 链状硅氧团的连接方式

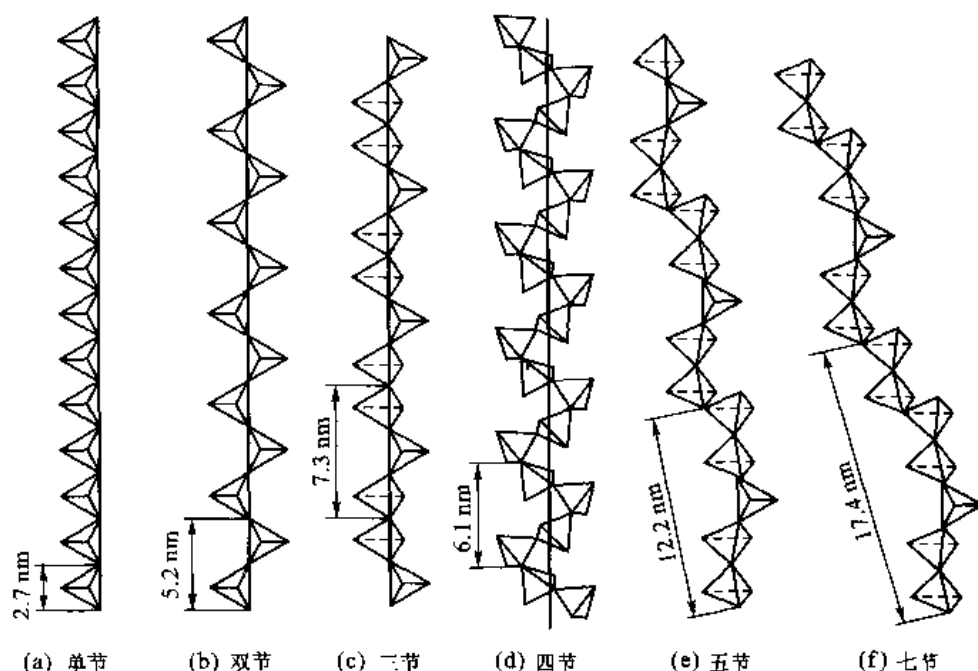


图 3-60 单链结构的类型

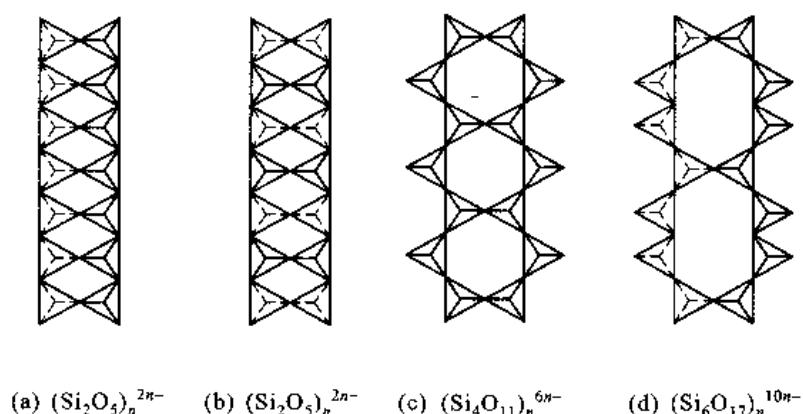
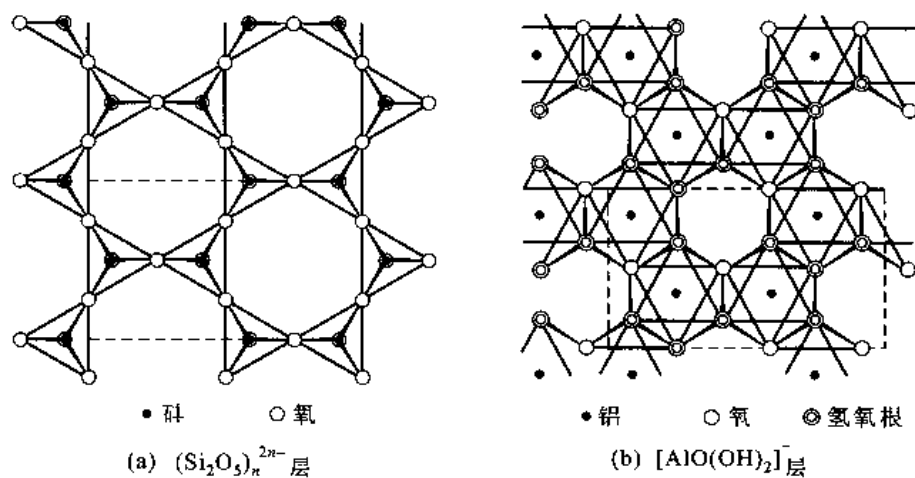


图 3-61 双链结构的类型

3. 二维硅氧团结构的硅酸盐

硅氧四面体的一个面在平面上与其他硅氧四面体共用顶点,连接成无限延伸的二维结构平面层,这类硅酸盐亦称层状硅酸盐。因为每个硅氧四面体有 3 个顶点被共用,所以硅氧四面体硅与氧的比例为 1:2.5,所以主要由 $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4n-}$ 组成层状结构。但是,这种硅氧四面体骨架带负电荷,需以 $\text{Al}^{3+} + (\text{OH})^-$ 中和来保持电中性,在层之间不但填入正离子,而且还有 $(\text{OH})^-$ 。

粘土矿物是细颗粒的含水铝硅酸盐,具有片层状结构,其性质很大程度上取决于它们的结构。一般粘土矿物的晶体结构是由硅氧四面体连成的 $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4n-}$ 层在顶角上与由铝氧八面体连成的 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 层连接而成。图 3-62(a) 所示为理想的 $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4n-}$ 层的排列方式,每个四面体中位于一个面上的 3 个顶点在平面上与另外 3 个四面体相连,四面体余下的 1 个顶点都在同一侧,并与铝氧八面体连接。图 3-62(b) 所示为理想的 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 层排列方式,它由铝氧八面体组成,在一个铝氧八面体中, Al^{3+} 在八面体中心,在 6 个顶角上有 2 个 O^{2-} 和 4 个 $(\text{OH})^-$,铝只填充了 2/3 的这种八面体。高岭石 $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 就是这样的两层复合层结构,实际上,在高岭石晶体结构中这些层的排列并不是如图 3-62 所示那样理想,而是每层都有一定程度

图 3-62 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ 层和 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 层的排列方式

的扭曲。图 3-63(a) 表示高岭石晶体的复合层排列, 由 1 个四面体层和 1 个八面体层组成复合层, 复合层之间由氢键结合, 复合层间的位置不一定完全对应, 而它们相对旋转一定角度仍能维持氢键结合。高岭石复合层之间含水时构成多水高岭石 $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n 在 4~6 之间。由于水消除了部分氢键, 削弱了层间的结合力, 从而加大了层之间的相对可动性。图 3-63(b) 所示为多水高岭土晶体的层排列情况。

另一种粘土矿物叶蜡石 $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 的晶体结构由硅氧四面体连成的 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ 层和铝氧八面体连成的 $[\text{AlO}(\text{OH})]^-$ 层组合而成, 组合的方式是: 在两层 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ 之间 (四面体层) 连接一层 $[\text{AlO}(\text{OH})]^-$ (八面体层), 它们构成一个复合层, 如图 3-63(c) 所示。实际上, 图 3-63(c) 所示为在复合层之间含有水层, 它是多水叶蜡石, 而含水的叶蜡石也就是蒙脱石。

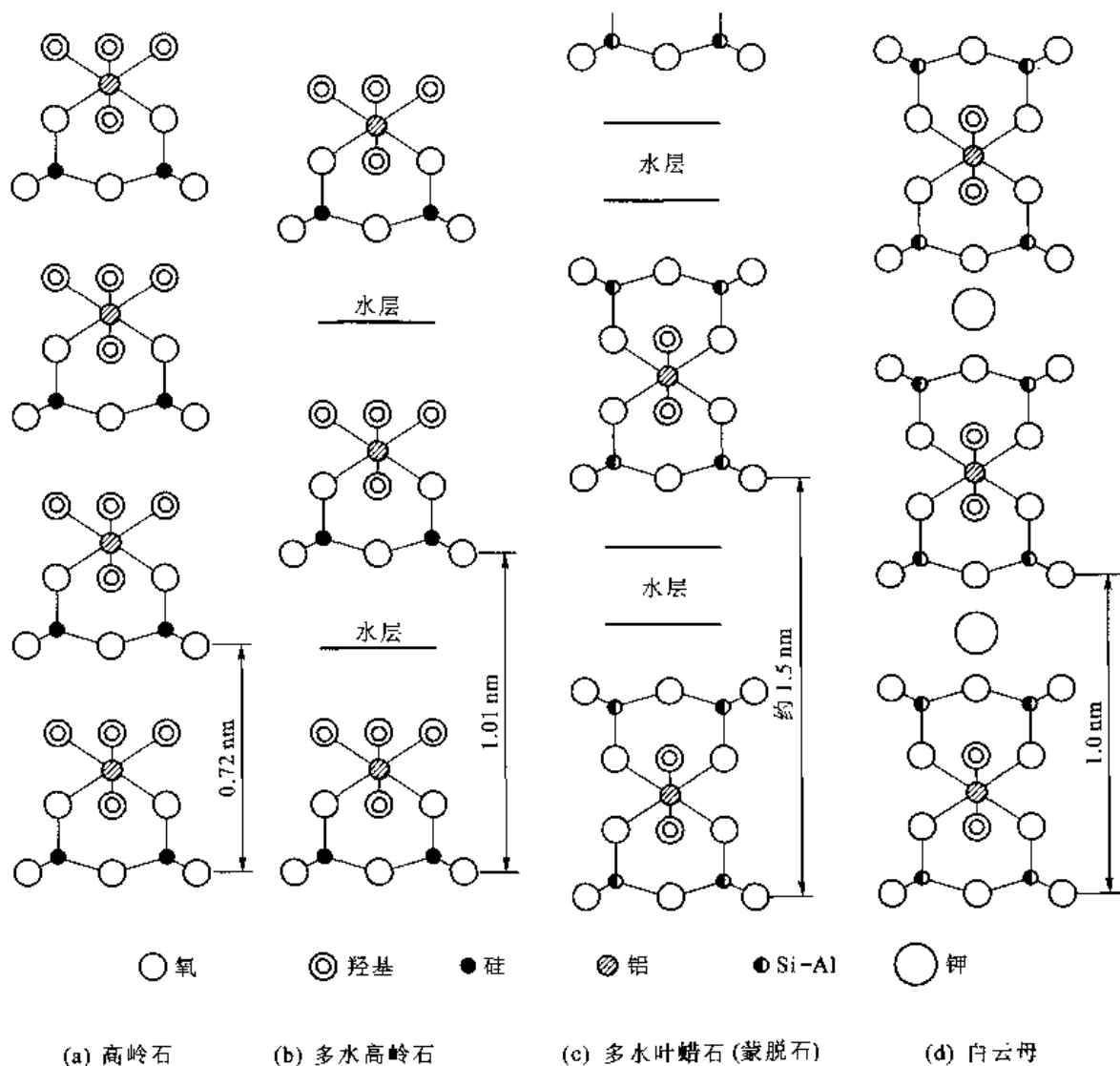


图 3-63 粘土矿物及与其类似的层状结构

云母也是一种重要的层状硅酸盐, 白云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 是较典型的代表。从其分子式与叶蜡石分子式的比较看出, 两者的层状结构应是相似的。不同的是, 有 1/4 硅氧四面体中

的硅被铝取代,由于铝取代了硅,使得这个四面体增加一个负价,附加一个 K^+ 使电性中和。 K^+ 与 O^{2-} 之间的结合使各个集层连成一个整体。所以,白云母的层状结构由 2 个四面体层夹着 1 层八面体层并加上 1 个钾离子层构成复合层,如图 3-63(d) 所示。

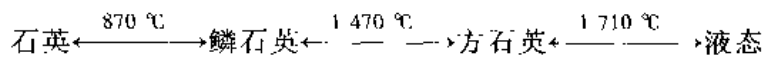
这类硅酸盐包括各种云母[如金云母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]、滑石 $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ 以及许多粘土矿物等。

层状硅酸盐种类繁多,如上所述,其结构的基本模式都是由硅氧四面体层和铝(或镁)八面体层连接而成。八面体层与四面体层可以 1:1 或 1:2 的不同比例组成层状结构,并且四面体层的四面体取向可以不同,在层间可以交替地插入以弱键连接的大正离子、水或有机分子组成的层,上述各层的不同堆垛可以形成无数多形体。八面体和四面体尺寸的微小差别可以引起层的弯曲,形成圆柱状层和纤维蛇纹石管状等结构。

4. 三维硅氧四面体空间网络的硅酸盐

硅氧四面体共用所有顶点,从而形成三维骨架结构的硅酸盐,亦称骨架状硅酸盐。硅石 SiO_2 是典型骨架状硅酸盐的例子,其他还有如长石、沸石、霞石等一系列盐。

硅石 SiO_2 具有多种多形体,3 种基本的结构是石英、鳞石英和方石英,它们各自有一定的稳定温度范围:



每种石英都存在低温型和高温型变体。石英的高低温型变体转变发生在 573°C ,鳞石英的高低温型变体转变发生在 $120 \sim 160^\circ\text{C}$,方石英高低温型变体转变发生在 $200 \sim 275^\circ\text{C}$,后两种转变都是在亚稳态下发生的。低温变体是具有较高对称性的高温型变体畸变派生结构。和各种石英高低温型转变不同,各个高温型石英之间的转变要断开 $Si-O-Si$ 键形成新的骨架,转变需要较大的激活能,所以鳞石英和方石英往往可以在室温保留下来,成为亚稳态结构。下面讨论的是高温石英结构,即没有畸变的结构。

图 3-64 所示为高温方石英的晶体结构,它属于立方晶系。这种结构可以想象为金刚石立方 1 个原子位置

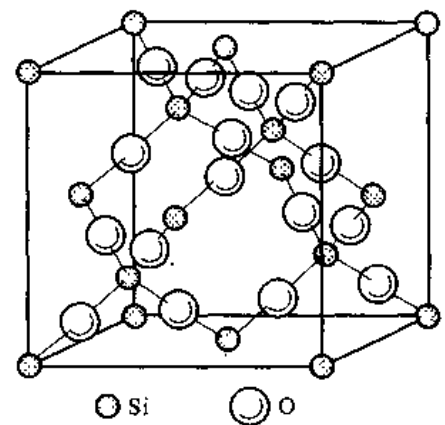


图 3-64 方石英的晶体结构

上放置 1 个硅氧四面体。从硅氧四面体的排列看,硅氧四面体组成六边形网络层[图 3-65(a)],方石英是由这些层堆垛而成的。与密排立方的堆垛相似,方石英中每隔 3 层四面体网络层就重复堆垛。图 3-65(a)表示的硅氧四面体网络层中每个硅氧四面体的 3 个顶点都被共享构成平面层,但相邻硅氧四面体的顶点朝向相反。第二层堆垛时顶点朝下的硅氧四面体与第一层中顶点朝上的硅氧四面体连接,如图 3-65(b)所示。为了看清楚,图 3-65(b)中第一层使用淡线画出。按同样的方法,再放上第三层,如图 3-65(c)所示。应该注意到这三层的位置是不同的,如果再放上第四层,它的位置就和第一层重复了。高温鳞石英的晶体结构也是由硅氧四面体六边形网络层堆垛而成,和方石英不同的是,它是由两种硅氧四面体六边形网络层堆垛的:一种是如图 3-65(a)所示的网络,另一种是如图 3-65(d)所示的网络。这两种网络本质是相同的,它们经 180° 转动就成为对方。这两种网络相间堆垛即每隔两层重复堆垛就成为高温鳞石

英。不难理解,高温石英结构属于六方晶系。虽然这两种石英分别是密排立方和密排六方堆垛,但因为是由硅氧四面体堆垛的,故必然伴随有比较大的空隙,所以它也是比较开放的结构,这是骨架型硅酸盐结构的特点。

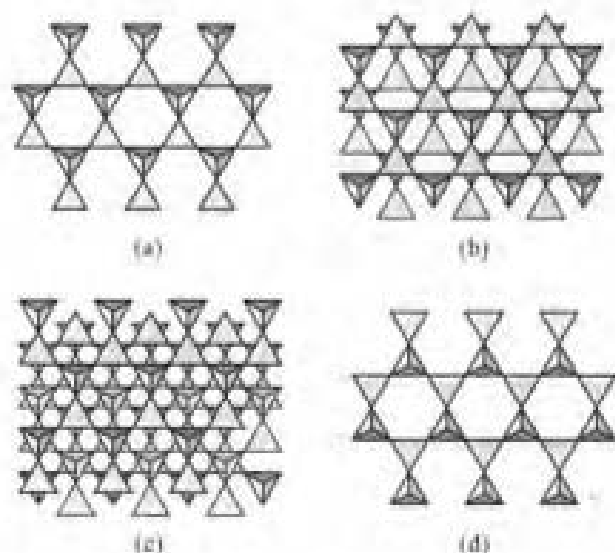


图 3-65 硅氧四面体的六边形网络堆垛形成石英结构

长石是长石族矿物的总称,它们也具有骨架型硅酸盐结构。在这类结构中,部分硅氧四面体中的硅有规则地被铝替代,然后引入 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等正离子来中和电性,这些正离子放置在硅氧四面体和铝氧四面体组成的骨架网络空隙中。长石的化学分子式可以写成 $M(Al, Si)_3O_8$, M 就是上述正离子。长石种类很多,基本有钾长石 $K(AlSi_3O_8)$ 、钠长石 $Na(AlSi_3O_8)$ 、钙长石 $Ca(Al_2Si_2O_8)$ 和 $Ba(Al_2Si_2O_8)$ 等四种,其他长石都由这四种长石组合而成。长石结构的特点是存在四面体组成的四元环,图 3-66 所示为钙长石的结构图,2 个硅氧四面体和 2 个铝氧四面体组成四元环,这些环由钙离子连接。

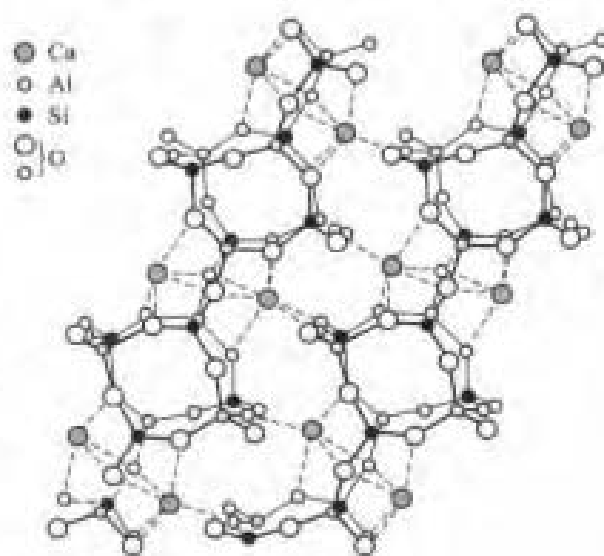


图 3-66 钙长石的结构

因为硅铝硅酸盐结构中骨架的开放性,结构中有许多孔径均匀的孔道和内表面很大的孔穴,特别是含水分子的结构,通过加热把孔穴内的水排出,就能起吸附剂的作用。直径比孔道小的分子能进出这些孔穴,直径比孔穴大的分子不能进入,所以它可以用做分子筛。沸石 $Ca_2(Al_4Si_4O_{28}) \cdot 13H_2O$ 就是有名的分子筛。它的结构是由四元环和六元环等组成骨架,六元环组成通道。图 3-67 所示为八面沸石 - Linda 分子筛结构,它允许直径不超过约 0.8 nm 的分子通过。

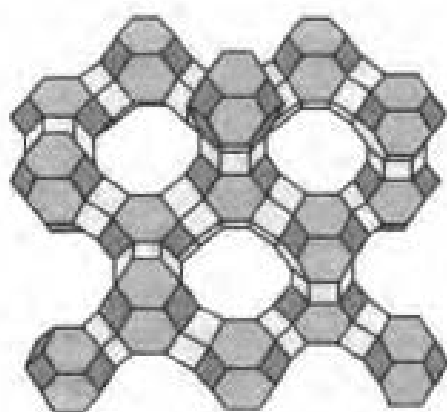


图 3-67 八面体石-Lindemann 分子簇的结构

3.5.3 共价结构

具有共价键的化合物大多由ⅣA族和附近元素组成。通常共价键比金属键和离子键强,所以共价化合物有高硬度和高弹性;从电子能态看,它们大多是半导体或电介质。有不少晶体的共价键带有一定的金属性或离子性。

金刚石结构是典型的共价结构。如前所述,金刚石中每个碳与4个近邻碳原子共享4对共价键,构成1个有心四面体,很多共价化合物具有这种四面体结构。正如前面所述,立方ZnS(闪锌矿)和六方ZnS(纤维锌矿)是以共价键为主的晶体。立方BN的晶体结构类似于金刚石结构,其中B处在四面体中心,N处在四面体顶角(或相反)。这种结构和立方ZnS(闪锌矿)结构一样(图3-49)。BN还可以有六方ZnS(纤维锌矿)结构(图3-48)及与石墨相似的六方结构。这时,在基面上每个B(或N)与相邻3个N(B)按 120° 键角张开连接,基面之间(层之间)的另一个键则与邻层的N(B)连接,如图3-68所示。SiC也具有六方ZnS(纤维锌矿)结构。

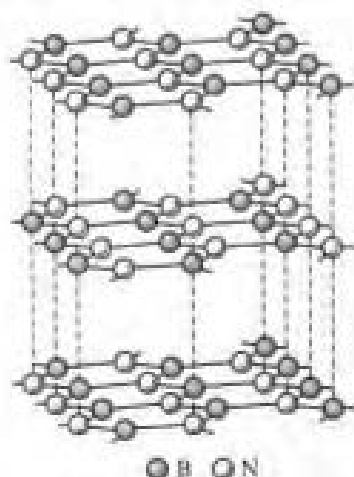
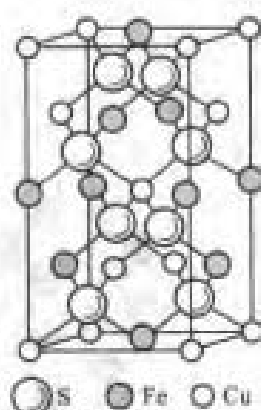


图 3-68 石墨变体型BN

图 3-69 黄铜矿 CuFeS_2 结构

周期表中ⅣA族两侧等距离的元素可以形成共价键化合物,如GaP、GaSb、InAs和AlP等Ⅲ-V族化合物;BeO、ZnO、ZnS、CdS、CdSe、CdTe和HgSe等Ⅱ-V族化合物以及CuCl、CuBr和

AgI 等 I - VII 族化合物。所有这些化合物的价电子数和原子数之比都是 4, 它们的结构都具有和立方 BN 相似的四面体共价结构。随着离 IV A 族距离的增加和内壳层电子数的增加, 共价键强度减弱, 键合的离子性和金属性增加。

许多三元、四元和多元化合物也具有四面体原子配位, 它们具有类似的结构。这些多元化合物中, 通过以周期表中不同元素替代二元化合物的元素, 可以得到满足价电子数与原子数之比为 4 的多元化合物。例如用二价 Cd 和四价 Sn 取代 InAs 中的 In, 得到 CdSnAs, 而用 Ag 和 In 取代 CdSe 中的 Cd, 可得到 AgInSe₂, 这样就得到 $A^I B^III C^V$ 和 $A^{II} B^{IV} C_2^V$ 型化合物。这些化合物具有黄铜矿 CuFeS 型结构, 如图 3-69 所示。可以看出, 四面体结构由 S 和相关原子构成。

有一系列共价键为主的化合物晶体具有八面体配位的结构, 例如, 具有 NaCl 结构 (图 3-47) 的 PbS 型, 包括 PbSe、SnTe 和 SnAs 等; Bi₂Te₃ 型也是八面体的层堆垛结构, Bi₂Se₃、Bi₂Te₂S 等也属于这类结构。具有八面体配位结构的离子键比具有四面体结构离子键的离子性 (有时也可能是金属性) 稍强, 所以, 可以用密堆理论来描述和解释这些结构。由于许多化合物中的原子半径相近, 可以把它们看做近似等同球的交替堆垛。上述 NaCl 型结构以及八面体层状堆垛结构正是这样形成的。

3.6 固 溶 体

在单质中溶解其他元素组成固溶体, 因为基体是纯元素, 这种相出现在平衡相图的端部, 所以又称端际固溶体或一次固溶体, 简称固溶体。化合物出现在相图的中间部分, 若相的成分符合理想化学计量配比, 没有溶解度 (没有溶解度的相是不存在的, 应该理解成溶解度极小的相), 则称之为计量化合物。若有可变的成分范围, 则称之为中间相, 这些相可以依据其 (或可能的) 成分范围确定一个理想成分, 相成分的变化可以想象为具有理想成分的化合物固溶体, 或称二次固溶体。

根据溶质原子在溶剂晶体结构中的位置可将固溶体分为置换 (或代位) 固溶体和填隙固溶体。在置换固溶体中, 溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置, 如图 3-70(a) 所示。如果两种组元可在整个二元系的各种成分比例下置换, 它们就形成连续固溶体。在填隙固溶体中, 溶质原子处于溶剂晶体结构的间隙位置中, 如图 3-70(b) 所示。显然填隙固溶体只有有限的溶解度, 永远不可能有连续型的固溶体。

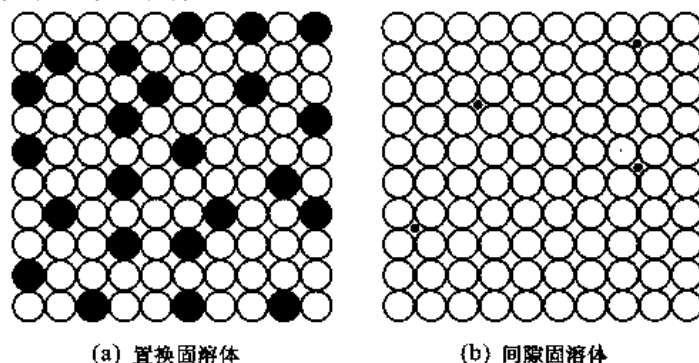


图 3-70 固溶体, 黑圈是溶质原子

3.6.1 置换固溶体

当溶质原子无序地置换溶剂原子位置时,固溶体就已经丧失了平移对称性。但是如果放宽对称性的要求,采用统计对称性概念,则仍然可以把固溶体看做具有溶剂点阵的对称性。由于溶质原子和溶剂原子尺寸不同,当一个溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置后,必然会使晶格发生畸变,即在溶质原子周围产生了晶格的弹性应变。溶质原子所引起的点阵畸变并不限于其邻近局部地区,而会波及相当远的区域。溶质原子加入后,使固溶体的点阵常数变化。将点阵常数相对于成分变化的趋势设想为线性关系,这称费伽(Vegard)定律。事实上,由于固溶体溶剂与溶质组元的交互作用,点阵常数随成分的变化往往偏离该定律,这种偏离有可能出现正偏差也可能出现负偏差。

根据休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)及其合作者的研究,得到综合控制固溶体固溶度因素的半经验性规律,它们是:

1. 尺寸因素

若以 δ 表示溶质原子半径($r_{\text{质}}$)和溶剂原子半径($r_{\text{剂}}$)的相对差异

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

当 δ 超过约 15% 时,则固溶度必有限。实际上,对于高熔点金属,尺寸因素的有利范围在 8% ~ 10%。对于熔点低的软金属,尺寸因素的有利范围可比 15% 略高一些。但在有利的尺寸因素范围内,固溶度主要由其他因素控制,尺寸因素则并不那么重要。

2. 电负性价效应

两个组元能形成稳定的中间化合物必将限制一次固溶体的溶解度。两组元的电负性差越大,越易形成稳定化合物,则固溶度越低。电负性差小于 0.4 ~ 0.5 时,才有可能获得较大的固溶度。

可以用 Darken-Gurry 图来综合考虑尺寸因素以及电负性价效应对溶解度的影响:以原子半径及电负性为坐标,把各元素的原子半径(CN=12 的半径)及电负性绘于图中,如图 3-71 所示。讨论某一元素为基体固溶体的固溶度时,在图 3-71 中以该元素为中心,在原子半径坐标左右各取 15% 的宽度,在电负性坐标上下各取 0.4 的宽度,这样围成的四边形所包含的元素原则上可以在所讨论元素中有较大的固溶度。实际上,处在该长方形角上的元素,即使尺寸因素及电负性因素都处于边缘条件,但对于中心元素都较难获得比较大的固溶度,所以一般把长方形改成椭圆形。处于椭圆内的元素在中心元素中有较大的固溶度。图 3-71 所示的椭圆是以钽为中心的。

还有两个在某些情况下起重要作用的因素,它们是价电子浓度和相对价效应。

3. 价电子浓度

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

$$\text{VEC} = xv + (1 - x)V \quad (3-7)$$

对贵金属和铝与过渡族金属组成的合金来说,价电子浓度的定量计算比较困难,一种实际可行的办法是不把 d 电子计入,并且在讨论相结构中的电子浓度时,把 Fe、Co、Ni、Pd 和 Pt 等认为是零价。

在第 2 章讨论过,价电子浓度对固溶体的溶解度有重要影响。对于 fcc 晶体结构,电子能态

+++++

例题 3-21 Ni、Pb、Sn 等元素与溶剂 Cu 组成固溶体,估计各固溶体固溶度的大小顺序。哪些元素有可能与 Cu 形成连续固溶体?

解 从附录 B 查出各元素的点阵类型、原子半径、电负性等数据如下:

元素	Cu	Ni	Pb	Sn
原子序数	29	28	82	50
原子半径/nm	0.128	0.144	0.175	0.158
晶体结构	面心立方	面心立方	面心立方	体心四方
电负性	1.9	1.88	2.33	1.96

计算各元素与 Cu 的原子半径相对差 $\delta(\Delta r_{\text{原}}/r_{\text{原}})$ 和电负性差:

元素	Ni	Pb	Sn
δ	12.5%	36.7%	23%
电负性差	-0.02	0.43	0.06

比较上面计算的结果看出, Ni 对 Cu 的 $\delta = 12.5\% < 15\%$, 其电负性与 Cu 的电负性相差很少, 所以 Ni 在 Cu 中有最大的溶解度; Pb 对 Cu 的 $\delta = 36\%$, 远比 15% 大得多, 并且电负性与 Cu 的电负性相差 0.43 , 超出可能获得较大溶解度的 0.4 , 尺寸因素和电负性因素都对获得大溶解度不利, 所以它在 Cu 的溶解度会非常有限; 虽然 Sn 对 Cu 的 $\delta = 23\% > 15\%$, 但电负性与 Cu 的电负性相差不大, 所以它在 Cu 中会有一定的溶解度。

Ni 和 Pb 的点阵类型和 Cu 一样。由上面讨论知 Pb 在 Cu 中的溶解度非常有限, 所以它绝对不能与 Cu 形成连续固溶体。Ni 对 Cu 无论在尺寸因素或者电负性因素都非常有利, 并且点阵类型也和 Cu 相同, 所以它极可能与 Cu 形成连续固溶体。

查看实际的相图知 Cu 与 Ni 是完全连续互溶的, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 Pb 在 Cu 中的溶解度不超过 0.09% (原子分数); Sn 在 Cu 中的最大溶解度 (在 $520 - 588\text{ }^{\circ}\text{C}$) 为 9.1% (原子分数)。这与上面的估计是相符合的。

+++++

对于离子化合物, 有时也可以把它们看做独立的组元, 它们之间也可以形成置换固溶体。影响这些离子化合物溶解度的因素和上面给出的半经验性规律类似, 即:

(1) 尺寸因素。离子尺寸差异不能大于 15% , 否则溶解度很低, 不会超过 1% 。这一因素是控制离子化合物溶解度的最重要因素。

(2) 电子价因素。若加入的离子的价和基体离子的价不同, 溶解是很有限的。为了保持电的中性, 这类固溶体会伴随发生一些结构的变化 (在第 6 章讨论)。

(3) 化学亲和性因素。若两种晶体材料的亲和力越大, 它们会形成更稳定的新相, 所以它们之间的溶解度越小。

例如 MgO 和 Al_2O_3 之间的溶解度是很有限的, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子尺寸相差很大。以 MgO 为基, 离子尺寸相对差为 27% ; 以 Al_2O_3 为基, 离子尺寸相对差达 36% 。两种离子的电价不同, 两种化合物有较强的亲和力, 它们会形成尖晶石 MgAl_2O_4 结构。所以它们之间的溶解度都很低, 特别是 MgO 在 Al_2O_3 中的溶解度不超过 2% 。对于形成完全互溶的固溶体, 除了上述条件之外, 还要求结构相同。例如 MgO 和 NiO 可形成完全互溶固溶体, 这是因为 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 的离子半径大小几乎相同, 晶体结构也都是 NaCl 型结构, 并且它们的亲和力不强。

3.6.2 填隙固溶体

诸如氢、氧、氮、碳和硼等尺寸小(它们原子半径分别是 0.046 nm、0.060 nm、0.071 nm、0.077 nm 和 0.097 nm,都小于 0.1 nm)的元素溶入溶剂基体时处在晶胞的间隙位置,形成填隙固溶体。实际金属晶体结构中,间隙原子大多处在八面体间隙中,但间隙半径都比上述几种非金属原子的原子半径小。例如 γ -Fe 中的八面体间隙半径为 0.053 nm, α -Fe 的八面体间隙半径为 0.019 nm。上述小原子填入这些位置会引起很大的晶格畸变,所以,填隙固溶体的溶解度都非常低。

对于离子化合物,形成间隙固溶体的能力也被形成置换固溶体的控制因素所控制。在面心立方结构(例 MgO)中,有效的间隙位置仅是由 4 个氧离子构成的四面体位置;相反,在如 TiO_2 等金红石结构中间隙位置是八面体间隙;在如 ThO_2 等萤石结构中间隙位置是比较大的具有配位数为 8 的六面体间隙;沸石等一些网络硅酸盐结构的间隙非常大,所以,形成间隙固溶体固溶度的大小顺序依次是沸石 > ThO_2 > TiO_2 > MgO。在间隙位置加入离子也要求维持电中性,相应会伴随置换固溶体或空位的形成,这将在第 6 章讨论。

+++++

例题 3-22 体心立方结构中八面体及四面体间隙半径分别为 $0.154r$ 和 $0.291r$ (r 是原子半径),说明为什么间隙原子处在八面体间隙而不是处在四面体间隙中。

解 八面体间隙在各方向的尺寸是不等同的,它在 $\langle 100 \rangle$ 方向和两个溶剂原子接触,尺寸为 $0.154r$,而在 $\langle 110 \rangle$ 方向和 4 个溶剂原子接触,在这方向间隙中心距原子中心的距离为 $a\sqrt{2}/2$,即在这个方向间隙的尺寸为

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} - r = \frac{4r}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} - r = \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - 1 \right) r = 0.633r$$

显然,间隙在这方向的尺寸比四面体间隙尺寸大得多。综合两个方向的尺寸知,溶质间隙原子处在八面体间隙时只有一个方向的畸变比处在四面体间隙时大,其他两个方向的畸变要比处在四面体间隙时小得多,所以溶质原子都处在八面体间隙中。在此可以看到,溶入间隙原子引起的畸变是非球对称的,在 $\langle 100 \rangle$ 方向的畸变大,在 $\langle 110 \rangle$ 方向的畸变小,是一种四方形的畸变。

+++++

例题 3-23 碳在面心立方 Fe 和体心立方 Fe 中的最大溶解度(原子百分数)分别是 8.9% 和 0.1%,有多少个面心立方八面体间隙被占据? 面心立方结构比体心立方结构致密度高,为什么碳在面心立方中的溶解度比在体心立方结构中大?

解 在面心立方结构中,一个晶胞含 4 个原子,也含 4 个八面体间隙位置。当固溶体含 8.9% (原子)碳时,则 100 个原子中只有 $(100 - 8.9)$ 个铁原子,亦即有 $(100 - 8.9)$ 个间隙位置,碳处在八面体间隙位置中,所以有

$$\frac{8.9}{100 - 8.9} = 9.77\%$$

的八面体间隙位置被碳占据。

在体心立方结构中,一个晶胞含 2 个原子,但含 6 个八面体间隙位置,铁原子和间隙位置数的比例是 1:3。当固溶体含 0.1% (原子)碳时,则 100 个原子中只有 $(100 - 0.1)$ 个铁原子,亦即有 $(100 - 0.1) \times 3$ 个间隙位置,碳处在八面体间隙位置中,所以有

$$\frac{0.1}{(100 - 0.1) \times 3} = 0.033\%$$

的八面体间隙位置被碳占据。

虽然面心立方结构的堆积密度比体心立方结构大,即面心立方结构的总空隙体积比体心立方大,但由于面

心立方结构中 1 个晶胞含 4 个原子以及含 4 个八面体间隙和 8 个四面体间隙,其原子数与间隙数之比为 4:12 = 1:3;而体心立方结构中 1 个晶胞含 2 个原子以及含 6 个八面体间隙和 12 个四面体间隙,其原子数与间隙数之比为 2:18 = 1:9。可见,体心立方结构中的间隙数量比面心立方多得多,使得每个间隙的体积比面心立方结构小得多,所以间隙原子不易溶入。

+++++

例题 3-24 Fe-Mn-C 合金固溶体具有面心立方结构, Mn 和 C 的质量分数为 12.3% 及 1.34%,测得点阵常数 $a=0.364\ 2\ \text{nm}$,合金密度为 $7.83\ \text{g/cm}^3$ 。请计算说明 Mn 和 C 在 Fe 中各是什么类型的固溶体。

解 首先把合金的质量分数换成摩尔分数。Fe、Mn 和 C 的原子量分别为 55.85、54.94 和 12,计算过程及结果如下表所列:

组元	Fe	Mn	C	Σ
质量分数	0.863 6	0.123	0.013 4	
原子量	55.85	54.94	12	
100 g 合金中的摩尔数	$86.36/55.85 \approx 1.546$	$12.3/54.94 \approx 0.223\ 9$	$1.34/12 \approx 0.111\ 7$	1.881 6
摩尔分数	$1.546/1.881\ 6 \approx 0.821\ 7$	$0.223\ 9/1.881\ 6 \approx 0.119$	$0.111\ 7/1.881\ 6 \approx 0.059\ 3$	

再计算固溶体中每个原子的平均重量 \bar{A} ,阿伏加德罗常数是 6.022×10^{23} ,得

$$\bar{A} = \frac{0.821\ 7 \times 55.85 + 0.119 \times 54.94 + 0.059\ 3 \times 12}{6.022 \times 10^{23}}\ \text{g} = 8.821\ 9 \times 10^{-23}\ \text{g}$$

求每个晶胞的原子数

$$n = \frac{a^3 \times \rho}{\bar{A}} = \frac{(0.364\ 2 \times 10^{-7})^3 \times 7.83}{8.821\ 9 \times 10^{-23}} = 4.287\ 6$$

因为 Fe-Mn-C 合金固溶体具有面心立方结构,每个晶胞含 4 个原子,现在计算得每个晶胞含 4.287 6 个原子,说明其中一个或全部溶质组元都是间隙溶质原子。上面的计算结果说明平均每个晶胞含 0.287 6 个间隙原子,间隙原子的摩尔分数应是 $0.287\ 6/4.287\ 6 \approx 0.067$,而 Mn 实际的摩尔分数是 0.223 9,所以 Mn 不是间隙组元,Mn 与 Cu 形成置换固溶体;而 C 实际的摩尔分数是 0.059 3,这和 0.067 接近,所以 C 是间隙组元,它与 Cu 形成间隙固溶体。

+++++

3.7 同素异构和多形性

很多材料的晶体结构在特定温度(压力)下会发生从一种结构到另一种结构的转变,即在不同温度(压力)下的稳定结构不同。单质元素中的这种现象称同素异构性,化合物中的这种现象称多形性。

对于单质元素,一般 ns 、 np 、 $(n-1)d$ 及 $(n-2)f$ 电子态间能量差别很小的金属元素族,例如周期表 II A 族、过渡族、镧族稀土等元素会出现同素异构。在金属元素中,有 37 个元素具有同素异构。具有同素异构的元素一般在低温时以 fcc、hcp 等密排结构存在,而高温时则以较不致密的结构稳定存在。表 3-12 中列出了一些元素的同素异构情况。

表 3-12 元素的同素异构

元 素	晶 体 结 构	温 度 范 围	元 素	晶 体 结 构	温 度 范 围
铍 α -Be	hcp	1 256 °C 以下	锰 α -Mn	复杂立方	707 °C 以下
β -Be	bcc	1 256 ~ 1 289 °C	β -Mn	复杂立方	707 ~ 1 088 °C
钙 α -Ca	fcc	447 °C 以下	γ -Mn	fcc	1 088 ~ 1 139 °C
β -Ca	bcc	447 ~ 840 °C	δ -Mn	bcc	1 139 ~ 1 246 °C
铈 γ -Ce	fcc	726 °C 以下	铁 α -Fe	bcc	912 °C 以下
δ -Ce	bcc	726 ~ 799 °C	γ -Fe	fcc	912 ~ 1 394 °C
铪 α -Hf	hcp	1 742 °C 以下	δ -Fe	bcc	1 394 ~ 1 538 °C
β -Hf	bcc	1 742 ~ 2 231 °C	锡 α -Sn	fcc	13.2 °C 以下
锆 α -Zr	hcp	872 °C 以下	β -Sn	tbc	13.2 ~ 232 °C
β -Zr	bcc	872 ~ 1 865 °C	铀 α -U	cco	668 °C 以下
钛 α -Ti	hcp	883 °C 以下	β -U	复杂四方	668 ~ 776 °C
β -Ti	bcc	883 ~ 1 672 °C	γ -U	bcc	776 ~ 1 133 °C

对于化合物,例如 ZrO_2 ,室温下的稳定结构是单斜晶系,而在 1 000 °C 以上的稳定结构是四方晶系;又例如,虽然氧化铝在所有温度下六方 α - Al_2O_3 是热力学稳定的结构,但在某些情况下会出现立方的 γ - Al_2O_3 。很多很重要的陶瓷材料如 C、BN、 SiO_2 、 TiO_2 、 As_2O_5 、 ZnS 、 FeS_2 、 CaTiO_3 和 Al_2SiO_5 等都存在多形性现象,会出现不同的多形体。在陶瓷材料中,硅石 SiO_2 是具有多种多形性结构的典型。由于陶瓷的塑性低,有时多形性转变引起的体积变化会导致陶瓷开裂,四方 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2 时体积变化达 3% ~ 5%,其多形性转变引起陶瓷开裂是典型的例子。有时在陶瓷中加入 ZrO_2 颗粒,利用 ZrO_2 转变时的体积变化产生小裂纹来增韧(见第 12 章)。

现在来看产生同素异构和多形性的热力学根据。每个相的摩尔自由能 G 都有如下关系

$$G = U - PV - TS \quad (3-8)$$

式中, U 是摩尔内能,主要由键结合能决定,与晶体结构密切相关; P 是压力; V 是体积; T 是热力学温度; S 是摩尔熵。 PV 是膨胀功,对于凝聚态系统,随着温度变化或多形性转变其体积变化都很小,在这里可以忽略。在热力学温度 0 K 时,自由能只有内能项,随着温度增加 TS 项变得越来越重要。两种结构在某个温度发生转变时,自由能的变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S \quad (3-9)$$

内能由晶体结构决定,将一个密堆结构和一个比较开放的结构相比,0 K 时密堆结构的内能 U_1 低于比较开放结构的内能 U_2 ,这两个结构的内能差随温度变化不大;熵值和晶体排列的规整度有关,在相同温度下密堆结构的熵值总是低于比较开放结构的熵值。已知熵值是自由能-温度曲线的斜率,这意味着较开放结构的自由能-温度曲线随温度下降比密堆结构快,因此这两种结构的自由能-温度曲线最终会在某一温度相交,使得高温下较开放结构的自由能比密堆的低,从而发生同素异构或多形性转变。

图 3-72 所示为 3 种结构的自由能-温度曲线,其中的下标 1、2 和 3 分别表示晶体结构的开放程度大小,3 的最大,1 的最小。按上面的分析, G_1 在低温时最低,也就是说,在低温第一种结构是稳定的;而 G_3 总会在某一高温降为最低值,也就是说,在高温时第三种结构是稳定的;在

中间温度范围 G_2 是最低的,即第二种结构在中间温度范围是稳定的。

铁在 $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的稳定结构是体心立方 ($\delta\text{-Fe}$), 在 $912\sim 1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内以面心立方结构 ($\gamma\text{-Fe}$) 稳定存在,但是在 $912\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下又重新回到体心立方结构 ($\alpha\text{-Fe}$)。其中,在 $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下发生的体心立方 $\delta\text{-Fe}$ 向面心立方 $\gamma\text{-Fe}$ 的转变符合一般的相变规律,也就是说,在 $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, $\delta\text{-Fe}$ 的吉布斯自由能曲线在 $\gamma\text{-Fe}$ 之上。但是,低温下由面心立方结构(密堆结构)向体心立方结构(较不密堆结构)的转变看起来不符合一般的转变规律。这是受 $\alpha\text{-Fe}$ 铁磁转变影响的结果,其中电子体系的自由能起到关键作用。

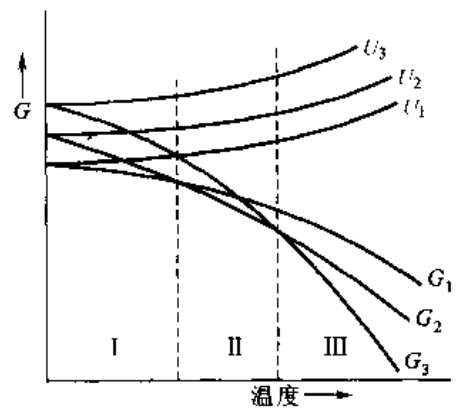


图 3-72 同素异构或多形性结构的自由能及内能随温度变化的关系曲线

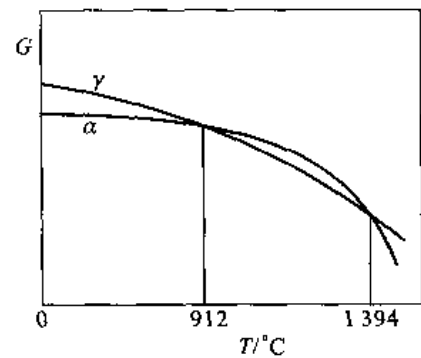
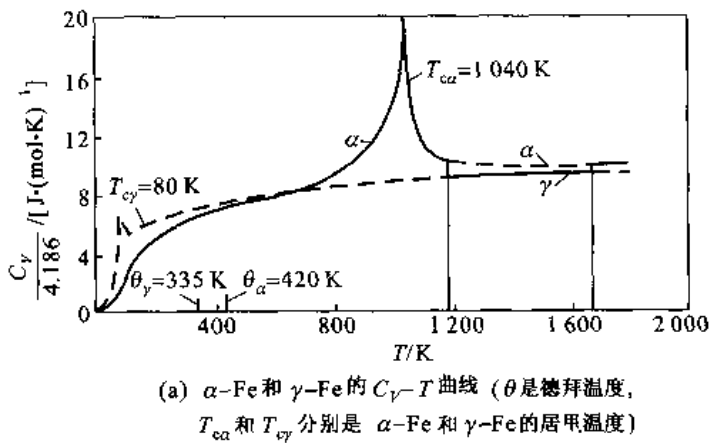


图 3-73 铁的同素异构转变

首先考察 $\alpha\text{-Fe}$ 中的铁磁性转变。铁磁性转变也是一种相变,它发生于多种具有铁磁性的材料中。发生铁磁性转变时,相邻原子的电子自旋由随机排列转变为相互平行排列,即由无序转变为有序排列。这种变化一方面通过电子体系的交换能[见式(2-24)]降低体系的内能,另一方面因为电子体系的自旋发生有序变化而影响体系的熵,因而铁磁性转变中,通过电子体系自由能的变化影响整个体系的自由能。显然,按照相变的一般规律,低温下稳定相应是内能及熵均低的有序相,即铁磁性相,而高温下无序的非磁性相稳定。事实也确实如此; $\alpha\text{-Fe}$ 在低温下显示铁磁性,当温度超过 $768\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为顺磁性,习惯上将发生铁磁性转变的临界温度称做居里温度。与此铁磁性转变相关联,铁磁性转变过程中电子自旋体系的熵变在实验上表现为 $\alpha\text{-Fe}$ 的比定容热容 C_V 随温度的变化曲线在居里温度附近出现尖峰,如图 3-73(a) 所示,作为对比图中也给出了无磁性转变面心立方铁 C_V 的正常变化曲线。这意味着加热过程中外界必须提供额外的热量来破坏铁磁性 $\alpha\text{-Fe}$ 相中电子体系的有序。不同铁磁性材料具有不同的居里温度。还有另外的一类材料,其中的电子自旋在低于临界温度时也因交换能作用呈有序排列。但是,因为交换积分常数为负值,所以使相邻原子的自旋(有方向性的矢量)反平行排列(反铁磁性或亚铁磁性)。这类材料也存在类似于铁磁性材料的磁性转变。

因为晶体结构的关系,铁磁性转变只存在于体心立方的 α -Fe中,而面心立方的 γ -Fe不会发生这种转变。与电子体系自旋有序相关联的铁磁性转变使得体心立方的 α -Fe在低温下自旋有序时内能低,同时熵也很低。这样,与面心立方的 γ -Fe相比,它的自由能曲线在低温区位置低而且斜率小。这和一般情况下体心立方结构与面心立方结构的自由能曲线相对位置与斜率的关系正好相反。正因如此,使 α -Fe的自由能曲线与 γ -Fe的自由能曲线在低温下产生另一个相交点(在912℃),如图3-73(b)所示。而在该温度以下,体心立方的 α -Fe是稳定的。从铁由高温到低温的整个降温相变过程看,体心立方铁又重新变成稳定相。不过,这里需注意的是 α -Fe的居里温度明显低于 γ -Fe向 α -Fe转变的相变温度,而且图3-72(a)所示热容曲线显示:与铁磁性转变相对应的额外热容尖峰一直延续到较高温度下。这是因为铁磁性转变为二级相变,其中电子自旋的有序-无序转变并非在一个温度下完成。在居里点以上,电子自旋的长程有序消失,但是短程有序会维持到更高的温度下。

3.8 准 晶

准晶是准周期性晶体的简称。在第1章已经讨论过,原子三维周期排列的晶体不可能有5次及高于6次的对称轴。很明显,五边形的平移是不能填满平面的。在1984年末,谢特曼(Shechtman)等在急冷Al-Mn合金的电子衍射图中发现了具有二十面体对称性的斑点分布,说明这种材料中有五次对称轴。随后,斯泰因哈特(Steinhardt)用两种菱面体准周期排列的模型解释了衍射现象,并引进准晶这一概念。

1974年彭罗斯(Penrose)设计出一种没有周期的五次对称拼图,并称之为彭罗斯拼图。拼图由两种单胞(风筝和镖或宽、窄菱形)(图3-74)构造。图3-74(a)所示四边形的4个角分别是72°、72°、144°、72°,这种四边形形象地称为风筝,它由顶角是36°,底角是72°的等腰三角形腰边连接而成;图3-74(b)所示四边形的4个角分别是36°、72°、36°、216°,这种四边形形象地称为镖,它由顶角是108°,底角是36°的等腰三角形腰边连接而成。图3-74(c)所示菱形的4个角分别是36°、144°、36°、144°,它由顶角是36°,底角是72°的等腰三角形底边连接而成,因为菱形比较瘦长,故称窄菱形;图3-74(d)所示菱形的4个角分别是72°、108°、72°、108°,它由顶角是108°、底角是36°的等腰三角形底边连接而成,因为菱形比较宽阔,故称宽菱形。不论是四边形或是菱形,它们所有的角度都是 $\pi/5$ 的整倍数。这些四边形和菱形的边长有两种取值,分别记为1和 τ 。两种边长之比 $\tau = 2\cos(\pi/5) = 1.618\ 033\ 98\dots$,恰好是黄金分割无理数。

由两种菱形可以拼砌出铺满平面并且具有五次对称的图形[图3-75(a)],这是著名的彭罗斯拼图的一种。这种拼图虽然不具有周期平移性,但也呈现某种长程序。两种菱形之间的连接有严格规定,排错就会产生位置颠倒(准晶的一种缺陷)。从拼图中间的五角形可以清楚看出许多局部区域具有五次对称性,所有拼块的边都和一个正五边形边的方向平行。拼图左上方的一串菱形(粗线)都有平行边,总共在5个方向可以找到这种菱形串。另外,拼图中存在明显的局域同构性,同时局域相同的结构反复在不同处出现。在拼图的右下方用粗线勾画出宽、窄两种菱形,可看出彭罗斯拼块可以按一定程序进行缩小或放大,表明彭罗斯拼砌也具有相似性及自相似性。另一方面,图中的菱形是按一定规则连接起来的,数学家安曼(R. Ammann)用线元素以一种特殊的方式来缀饰彭罗斯拼砌以显示图形的准周期性[如图3-75(b)中的平行线所示],得到

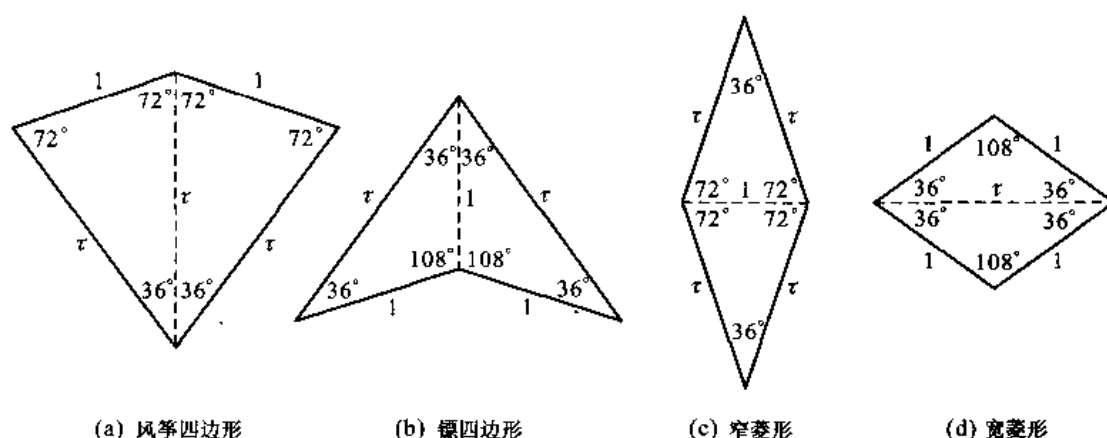


图 3-74 可以布满平面的两种四边形或两种菱形

安曼准点阵(图 3-75 的右侧是两种菱形中的 Ammann 线)。这些平行线平行于五边形的 5 个边,显示五次对称,而且平行线间距是宽(L)窄(S)有规律地相间排列,显示排列的准周期性,图 3-75 所示排列的准周期是 $\cdots LSLLSLSL \cdots$ 。宽(L)窄(S)相间排列中, S 总是单个的,而 L 则为单或为双,并且宽(L)窄(S)的长度比是 τ 。这种 L 、 S 数的准周期性排列符合菲波那契(Fibonacci)链的数列规则,菲波那契链数列是在 13 世纪菲波那契研究兔子繁殖时得出的。

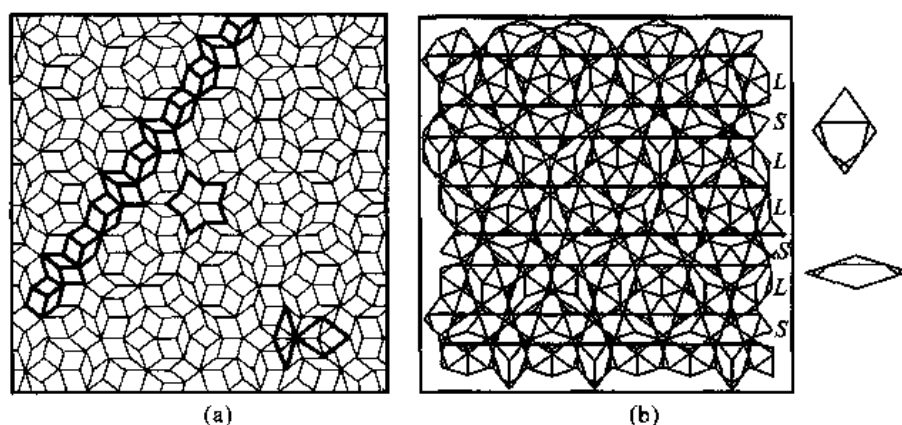


图 3-75 彭罗斯拼图的一种

+++++

例题 3-25 按兔子增殖的规律导出 Fibonacci 链的数列,并用数学式子表达。

解 设 1 只大兔子(L)每月生 1 只小兔(S),即 $L \rightarrow LS$;1 个月后,小兔子(S)长大成为大兔子(L),即 $S \rightarrow L$,依此类推,得

Fibonacci 链	L/S	Fibonacci 数(a_n)	a_{n+1}/a_n
L	0/1	1	
LS	1/1 = 1	2	2/1
LSL	2/1 = 2	3	3/2

续表

Fibonacci 链	L/S	Fibonacci 数 (a_n)	a_{n+1}/a_n
$LSLS$	$3/2 = 1.5$	5	$5/3$
$LSLSLSL$	$5/3 = 1.666\cdots$	8	$8/5$
$LSLSLSLSLS$	$8/5 = 1.6$	13	$13/8$
$LSLSLSLSLSLSLSL$	$13/8 = 1.625$	21	$21/13$
...
	$\tau = 1.618\ 033\cdots$	∞	$\tau = 1.618\ 033\cdots$

从表中 Fibonacci 数 (a_n) 前、后项的数值可知, $a_{n+1} = a_{n-1} + a_n$, 前、后项的比值 $a_{n+1}/a_n = (a_{n-1} + a_n)/a_n$, 当 n 趋于 ∞ 时, 这个比值趋于 $\tau = 1.618\ 033\cdots$ 。Fibonacci 链可靠矩阵 $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 增殖出来。例如在 LS 后, 则 $\begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} L+S \\ L \end{pmatrix}$, 即得 LSL ; 随后, $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L+S \\ L \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} L+S+L \\ L+S \end{pmatrix}$, 即得 $LSLS$ 等。

+++++

准周期点阵不是任意的, 它和相应的高维周期点阵相关。例如, 一个二维的正方周期点阵 (图 3-76), 选取一个斜率为 τ 的条带, 其宽度正好容纳一个单胞。将条带中的阵点垂直投影到斜率也为 τ 的直线 AB 上, 则可得 $LSLSLS\cdots$ 准周期系列。并且 L 与 S 的长度之比恰好就是 τ 。如果改变条带斜率, 条带中的阵点也垂直投影到斜率也为 τ 的直线上, 则得到另一种 L 和 S 分布的准周期系列。由此可看到, 准周期点阵可以由高维空间的周期点阵导出; 或者反过来看, 在一个周期点阵中蕴藏着低维的准周期点阵。在图 3-75 的二维准点阵中, 除了平行线宽 (L) 窄 (S) 间距之比为 τ 外, 宽、窄菱形 (或风筝与镖四边形) 面积之比也为 τ 。此外, 两种菱形的增大 (或缩小) 也可以由例题 3-29 中给出的矩阵来获得

$$\begin{pmatrix} L' \\ S' \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \quad (3-10)$$

例如, 从图 3-75(a) 右下角用粗线画出的宽、窄菱形可看出, 2 个宽菱形和 1 个窄菱形组成 1 个高级的宽菱形, 1 个宽菱形和 1 个窄菱形组成 1 个高级的窄菱形。

+++++

例题 3-26 在二维正方点阵中作出具有任意斜率但宽度正好容纳一个单胞的条带, 证明条带上阵点斜率为 τ 的直线作垂直投影所得的 L 和 S 宽度比一定为 τ 。

解 在二维正方点阵 (设点阵常数为 1) 中斜率为任意值的条带, 条带中的阵点用黑点标出, 如图 3-77 所示。黑阵点向斜率为 τ 的直线 AB 作垂直投影, 得 L 及 S 线段。在图 3-77 的右侧把 CDF 部分放大, 在这个局部

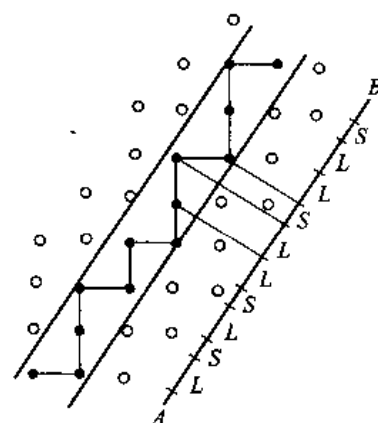


图 3-76 从二维周期点阵
导出 一维准周期的例子

放大图中, Cc 和 fF 的长度分别是 L 和 S 的长度, 并因为它们平行于 AB 线, 所以其斜率也等于 τ 。从图 3-77 中很易看出, $\angle DCc = \angle FDf$, 并设为 α 。又从图 3-77 中看出, $Cc = \cos\alpha$, $Ff = \sin\alpha$ 。所以

$$\frac{L}{S} = \frac{Cc}{Ff} = \frac{\cos\alpha}{\sin\alpha} = \cot\alpha$$

而 $\cot\alpha$ 恰好是线段 Cc 的斜率, 也就是 AB 线的斜率 τ 。因为不论所选的条带斜率为多少, 都具有图 3-77 右图所示的几何关系。所以, 只要投影的基线斜率是 τ , 投影后准周期系列的 L/S 都等于 τ 。

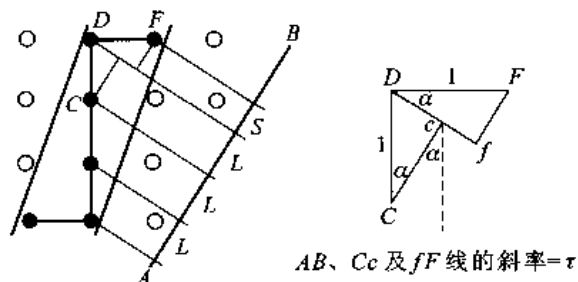


图 3-77 L 与 S 比值的说明

实验结果表明准晶结构与准周期拼砌之间存在密切关系, 所以准周期的彭罗斯拼砌作为一级近似可以作为准晶的点阵模型, 上述的 Ammann 准点阵就是其中的一种。用各种方式将原子或原子团放置在点阵结点上, 得到准周期结构模型。把准周期拼砌的概念推广到三维空间中, 得到二十面体对称的三维准点阵, 它的两个单胞是宽和窄菱面体。二十面体原子簇具有高的原子堆积密度和对称性, 因此从这两方面看, 它都是一种稳定的原子组态。除了二维、三维准晶外, 一维准晶也存在。它是一种二维晶层在其法线方向的准周期堆垛结构。

概括而言, 准晶的结构特点是: ①在某一个方向上具有长程取向序但没有长程的平移对称性; ②取向序具有晶体周期性所不允许的点对称性, 如 5、8、10、12 次旋转对称轴。目前已在数十个合金体系中用快冷、铸造、喷涂、离子轰击等多种方法获得准晶。

总 结

大多数固态材料是晶态固体, 在晶态固体中原子(或原子团)呈周期长程排列, 在第 1 章中已经讨论过周期性规则排列的规律, 在这些点阵的阵点中加入原子(或原子团)就是具体的晶体结构。

晶体中原子半径是重要参数, 广义的原子半径包括金属原子半径、离子半径、共价原子半径和范德华半径等。金属原子及离子可以看做球体, 最近邻的两个原子(离子)可看做是相切的, 最近邻两个原子(离子)中心的距离定义为原子直径或两个离子半径之和。共价键晶体中键长更为重要, 键长具有守恒性, 所以近似地把两个原子中心的距离也定义为共价原子直径。

晶体结构中原子(原子团)倾向于最紧密堆垛。单质金属键晶体大多是密排立方 fcc 和密排六方 hcp 堆垛, 这种堆垛最紧密, 致密度(堆垛因子)是 0.74, 配位数是 12, 它们都有最密排面和最密排方向。这两种结构的差别仅在于密排面堆垛的顺序不同。金属键晶体还会有堆垛密度稍低的 bcc 结构, 它的致密度为 0.68, 配位数为 8+6。大多数金属键晶体的点阵常数很小, 大约是零点几纳米。金属间化合物也倾向于紧密堆垛, 当尺寸大小不同的原子组成晶体时, 它们作适当搭配(卡斯珀配位多面体)可提高空间的利用率, 使致密度大于 0.74, 配位数大于 12。

金属键的无饱和性和无方向性使得金属键晶体容易形成固溶体。根据溶质原子半径与溶剂原子半径的相对大小, 溶质原子可以置换溶剂原子形成置换固溶体, 或填入溶剂点阵的

间隙中形成填隙固溶体。溶质原子及溶剂原子的原子半径相对大小以及两者的电负性差值是影响置换固溶体溶解度的主要因素。对于填隙固溶体,因为溶质原子填入溶剂的点阵间隙引起极大的畸变,所以填隙固溶体的溶解度都很低。某些高温下具有短程序的固溶体当其成分接近一定的原子比时,在低于某一临界温度时可以转变成有序固溶体,溶质原子在溶剂中按某种有序规则排列。用有序参数来描述有序的程度。

离子晶体中离子堆垛要考虑电性的作用,堆垛成有最大静电吸力和最小静电斥力的结构。离子晶体的堆垛遵循五项鲍林规则。当正、负离子尺寸相差不大时,也按上述单质原子堆垛的原则堆垛,但是要作调整使同电性离子不直接接触。实际离子晶体中正、负离子尺寸相差很大,一般尺寸较大的负离子按密排立方或密排六方堆垛,尺寸较小的正离子填充在密堆结构的间隙中。鲍林规则指出,正离子填充什么样的间隙取决于正、负离子的半径比值,离子的配位数也取决于正、负离子的半径比值。鲍林规则还指出了配位多面体的最稳定连接方式。

氧化物结构的特点是氧离子密堆排列而金属离子填充在氧密排结构的间隙中。观察氧化物的结构首先看氧离子的密排堆垛方式(最普遍的是密排立方或密排六方),然后看金属离子填充间隙的类型(最常见的是八面体间隙和四面体间隙),根据电性中和得出这些间隙位置被填的分数(全部、 $1/2$ 、 $1/4$ 、 \dots),从而获得氧化物的结构类型及其中离子的配位数。

硅酸盐结构的特点是以硅氧四面体(SiO_4)⁴⁻作为骨架,按照硅氧四面体的连接方式将硅酸盐分为零维岛状硅酸盐、一维连接链状硅酸盐、二维连接层状硅酸盐和三维连接骨架状硅酸盐。铝离子可以有序或无序地置换硅氧四面体中的硅离子形成铝氧四面体(AlO_4)⁵⁻,它们共同组成硅酸盐结构的骨架。其他正离子排放在硅氧四面体的中心。在硅酸盐结构中,为了平衡电荷,也常有一些如 F^- 、 Cl^- 、 $(\text{OH})^-$ 和 O^{2-} 等附加负离子。

单质或化合物溶入其他元素便形成固溶体,前者称端际固溶体(或简称固溶体),后者称二次固溶体。固溶体分为置换(或代位)固溶体和填隙固溶体。控制固溶体溶解度的因素主要有尺寸因素和电负性价效应,溶质和溶剂原子半径的相对差异小于15%和电负性差小于0.4~0.5时可以获得较大的溶解度。如果置换固溶体溶质和溶剂的晶体结构相同,在合适的条件下有可能获得连续互溶的固溶体。但是,间隙固溶体不可能有这种情况,并且溶解度都很低。

材料随着温度或压力的变化可以改变其晶体结构,具有同素异构或多形性。一般的情况是:高温下较开放的结构稳定,低温下较密堆的结构稳定。这种现象的热力学依据是较开放结构比较密堆结构的熵值高,而较开放结构的焓值比较密堆结构低。随着温度升高,自由能中熵项起的作用增大,使得较开放结构的自由能比较密堆结构更低。

准晶是准周期性晶体的简称。它的结构特点是:在某一维方向具有长程取向序而没有长程平移对称性,其取向序具有晶体周期性所不能允许的点对称性(如5、8、10、12次对称轴)。彭罗斯拼图是一种准周期拼砌图,可以填满平面并具有五次对称。准晶结构与准周期拼砌之间存在密切关系,所以准周期的彭罗斯拼砌作为一级近似可以作为准晶的点阵模型。彭罗斯拼图的思想推广到三维,可以解释二十面体的准晶特征。准晶的发现显著地扩大了晶体的平移堆垛和旋转对称范围,为晶体学增添了新的内容,并对固体科学有深远影响。

关 键 术 语

晶体结构 (crystal structure)	鲍林规则 (Pauling's rule)
结构符号 (structure symbol)	氧化物结构 (oxide structure)
致密度 (空间填充效率) (efficiency of space filling)	岩盐结构 (rock structure)
配位数 (coordination number)	纤维锌矿结构 (wurtzite structure)
配位多面体 (coordination polyhedra)	闪锌矿结构 (zinc blende structure)
拓扑密堆相 (topologically close-packed phase)	尖晶石结构 (spinel structure)
金属晶体 (metal crystal)	α - Al_2O_3 型结构 (corundum structure)
离子晶体 (ionic crystal)	金红石结构 (rutile structure)
共价晶体 (covalent crystal)	萤石结构 (fluorite structure)
分子晶体 (molecular crystal)	钙钛矿结构 (perovskite structure)
原子半径和离子半径 (atomic radius and ionic radius)	钛铁矿结构 (ilmenite structure)
原子结构体积 (volume of structure per atom)	氯化铯结构 (cesium chloride structure)
体密度 (volumetric density, ρ_v)	硅酸盐 (silicate)
面密度 (planar density, ρ_p)	链状硅酸盐 (chain silicate)
线密度 (linear density, ρ_l)	层状硅酸盐 (phyllo silicate)
金刚石结构 (diamond structure)	岛状硅酸盐 (island silicate)
纳米碳管 (carbon nano tube)	骨架结构 (framework structure)
置换固溶体 (substitutional solid solution)	镁橄榄石结构 (forsterite structure)
填隙固溶体 (interstitial solid solution)	辉石 (pyroxene)
尺寸因素 (size factor)	粘土矿 (clay mineral)
价电子浓度 (valency electron concentration)	高岭石 (kaolinite)
电子化合物 (electron compound)	云母 (mica)
间隙化合物 (interstitial compound)	石英 (quartz)
尺寸因素化合物 (size-factor compound)	鳞石英 (tridymite)
Laves 相 (Laves phase)	方石英 (cristobalite)
σ 相 (σ phase)	钙长石 (anorthite)
有序固溶体 (超结构) [ordered solid solution (super lattice)]	分子筛 (molecule sift)
长程有序参数 (long-range order parameter)	同素异构性 (allotropy)
短程有序参数 (short-range order parameter)	多形性 (polymorphism)
	准晶 (quasicrystal)
	彭罗斯拼砌 (Penrose tiling)

练 习 题

3-1 计算面心立方、体心立方结构(100)、(110)、(111)等晶面的面密度,计算密排六方结构(0001)、(10 $\bar{1}0$)晶面的面密度。

3-2 镁具有 hcp 结构, $c/a = 1.624$, 体密度 $\rho_v = 1.74 \text{ g/cm}^3$ 。求 a 、 c 、原子半径 r 和致密度。

3-3 为什么大部分共价固体为低密度材料,离子固体为中等密度材料,而金属为高密度材料?

3-4 氢原子溶解在铝中形成什么类型固溶体?它应存在于点阵的什么位置?为什么?

3-5 铜的密度为 8.96 g/cm^3 。(1)计算铜的点阵常数和原子半径。(2)测得 $x_{\text{Au}} = 40\%$ 的 Cu-Au 固溶体点阵常数 $a = 0.3795 \text{ nm}$,密度为 14.213 g/cm^3 ,计算说明该合金是什么类型的固溶体。

3-6 计算单质原子配位数为 6 的晶体结构的致密度,并计算此时的原子半径与相应配位数为 12 时的原子半径比值。

3-7 设 Cu-Zn 合金固溶体的点阵常数随 Zn 原子增加呈线性变化,求 $x_{\text{Zn}} = 3\%$ 合金的理论密度。

3-8 黄铜(CuZn)具有 B2 结构,其 Zn 与 Cu 原子之比为 46:54,在 450°C 时若有 90% 的 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置被铜原子占据,则有多少百分数的 $(0, 0, 0)$ 位置被铜原子占据?

3-9 下面列出 3 种假想合金的原子质量、密度和原子半径。对每一种合金确定它们的晶体结构是面心立方、体心立方或是简单立方,给出证明。

合金	原子质量/(g/mol)	密度/(g/cm ³)	原子半径/nm
A	77.4	8.22	0.125
B	107.6	13.42	0.133
C	127.3	9.23	0.142

3-10 根据离子电荷和离子半径推测下列离子化合物的晶体结构类型:CsI、NiO、KI 和 NiS。证明您的选择。

3-11 碳化铁(Fe_3C)是正交结构的金属间化合物,其点阵常数是 $a = 0.4514 \text{ nm}$, $b = 0.5080 \text{ nm}$, $c = 0.6734 \text{ nm}$,密度为 7.66 g/cm^3 。确定晶胞中的铁原子和碳原子的数目。

3-12 纯铁在 912°C 由 bcc 结构转变为 fcc 结构,体积减少 1.06%,根据 fcc 结构的原子半径计算 bcc 结构的原子半径。它们的相对变化为多少?如果假定转变前后原子半径不变,计算转变后的体积变化。这些结果说明了什么?

3-13 一种假想的 M_2X 晶态化合物,已知 $r_M = 0.12 \text{ nm}$, $r_{M^+} = 0.13 \text{ nm}$; $r_X = 0.15 \text{ nm}$, $r_{X^-} = 0.14 \text{ nm}$ 。(1)解释为什么 $r_M < r_{M^+}$,而 $r_X > r_{X^-}$ 。(2)假设该化合物是纯离子键合,计算正离子和负离子两者的配位数。

3-14 计算 CsCl 的理论密度(实验测得的密度是 3.99 g/cm^3)。

3-15 推测 CsI 及 CsAs 两种化合物的键合类型,并推测它们最可能的晶体结构类型,并求它们的致密度。

3-16 Si 和 Al 的原子质量非常相近(分别是 28.09 和 26.98),而 SiO_2 和 Al_2O_3 的密度却相差很大(分别是 2.65 g/cm^3 和 3.96 g/cm^3)。用晶体结构以及鲍林规则解释这一差异。

3-17 尽管负离子作立方密堆排列和六方密堆排列的密度都相同,但多数氧化物结构的负离子作立方密堆排列,只有少数氧化物结构的负离子作六方密堆排列。请给予解释。

3-18 计算 Al_2O_3 晶体结构的致密度(可按六方点阵计算, $a = 0.4759 \text{ nm}$, $c = 1.2989 \text{ nm}$,密度是 3.99 g/cm^3)。

3-19 MgO 、 SrO 和 BaO 都具有岩盐晶体结构,为什么这些化合物的硬度和熔点依次减小?

3-20 计算 CsCl 晶体结构的致密度(假设离子沿体对角线接触)。

3-21 GaAs 和 GaP 的晶体结构都是闪锌矿结构,它们的密度分别是 5.307 g/cm^3 和 4.130 g/cm^3 。在 GaAs 中要加入多大 GaP 质量百分数才使其晶胞的棱长为 0.557 nm ?

3-22 一个假想的 MX 型陶瓷材料,其密度是 2.65 g/cm^3 ,其单胞是立方对称的,棱长为 0.43 nm ,M 和 X 的原子质量分别是 86.6 g/mol 和 40.3 g/mol 。请判断这种材料可能属于如下哪种晶体结构:岩盐、氯化铯或闪锌矿?证明您的选择。

3-23 钛酸钡是一种重要的铁电陶瓷,它的晶体结构是钙钛矿类型。(1)它属于什么点阵类型?(2)在这

种结构中离子的配位数是多少？(3)这种结构服从鲍林规则吗？充分讨论之。

3-24 很多具有层状结构的陶瓷含一层铝氧团层(铝处于八面体间隙)和一层硅氧团层(硅处于四面体间隙)。在这类结构中,Al 通常可以取代 Si,而 Si 永不取代 Al。请给予解释。

3-25 在硅酸盐结构中, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体硅氧原子团可以连成链、环和片等。在磷酸盐 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 及硫酸盐 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 中也有类似的含氧四面体,但是这些四面体通常是孤立的。请给予解释。

3-26 方石英的密度是 2.32 g/cm^3 ,计算方石英的点阵参数。在一个晶胞内含多少个离子?

参 考 文 献

[1] T B Massalski. Structure of Solid Solutions in Physical Metallurgy(3rd edition). New York: North-Holland Physics Publishing, 1983.

[2] W D Kingery. Introduction to Ceramics(chapter 2). New York: John Wiley & Sons, 1976.

[3] 张克从. 近代晶体学基础(上册). 北京:科学出版社,1987.

[4] 冯端,冯步云. 放眼晶态之外. 长沙:湖南教育出版社,1999.

[5] 陈敬中. 现代晶体化学. 北京:高等教育出版社,2001.

[6] M V 斯温. 陶瓷的结构与性能(第一章,材料科学与技术丛书第11卷). 北京:科学出版社,1998.

4

非晶态与半晶态

通常把物体分为固态、液态和气态三类,但更准确地应从物质结构的本质来划分。从结构看,物质可分为晶态、气态以及处于这两者之间的液态和非晶态。从宏观状态看,非晶态材料(例如玻璃态)是刚性固体,具有与晶态物质可相比拟的高硬度和高粘滞系数。但从原子尺度结构看,非晶体却和液态结构相似,其实,它就是一种过冷液体。晶态结构的特征是周期性长程有序,而非晶态和液体缺少长程有序,这与完全无序的气体相似,但在几个原子距离范围内,液体和非晶固体有明显的有序效应,即具有短程序。在原子的迁移性方面,液体和气体接近,而非晶态固体则与晶体接近。

无论对于传统材料或是新材料,非晶态材料都是非常重要的。非晶态材料包括大多数热固性塑料、氧化物及非氧化物(硫属化合物及氟化物)玻璃态、非晶态聚合物、干凝胶、非晶态半导体、非晶态金属或合金、非晶态电介质、非晶态离子导体和非晶态超导体等。非晶态材料具有其他状态物质所没有的特性和优异性能,在很多新材料应用领域如光通信材料、激光材料、光集成电路、新型太阳能电池、高效磁性材料、输电和输能材料等其都是研究和开发的热点。

聚合物是一类由长分子组成的有机材料,通常由碳骨架与其他元素或结构单位连接作为侧基构成。由于长链大分子以及侧基结构不同程度的复杂性,使得聚合物不容易晶化。所以,即使在缓慢冷却条件下,聚合物通常只是部分结晶或完全不结晶,而形成半晶态或非晶态。除了一些天然的聚合物外,在 20 世纪已经能够人工合成聚合物,并且可通过人工调整分子的结构获得所希望的性能,这使得聚合物成为一大类重要的材料,在建筑、汽车、通信甚至航空工业等领域都获得重要的应用。

本章主要讨论非晶态和半晶态的结构、基本特征和一些简单材料,更多非晶态和半晶态材料及其应用的内容将在其他课程讨论。

4.1 非晶态

晶态的原子虽然随着温度升高而加剧热振动,但每个原子总是在其点阵位置附近运动,这种

运动不破坏晶体的周期长程有序,也是定域化的。当温度升高到某一临界值时,原子的热振动均方根位移 $(\bar{u}^2)^{1/2}$ 与晶体点阵常数 a 的比值 $[(\bar{u}^2)^{1/2}/a = \delta]$ 超过某一定值时,原子再也不能维持晶体的长程有序,同时原子运动是非定域化的,这时晶态就消失,变成了液态,这个临界温度就是熔点。 δ 的数值对不同材料是不同的,对于一般的 bcc 金属,大约为 0.11,对于一般的 fcc 金属大约为 0.07。非晶态是一种过冷液态,它和液体一样不具有长程有序,但因为它相对于液体熔点有很大的过冷,所以原子是定域化的。

4.1.1 玻璃化温度

当液体冷却低于熔点温度时,因为这时晶态是低能态,晶化便具有驱动力,所以就有结晶的趋势。但是,结晶过程是一个形成晶体核心和核心长大的过程,这两个过程都要克服一定的能量势垒,包括形成核心的表面能和原子扩散移动的激活能。在驱动力与能量势垒共同作用下,使得结晶的动力学与温度间有 C 形状曲线关系。图 4-1

所示为在不同温度开始结晶(实际上是某个可察觉的结晶量)的时间(关于结晶及相变热力学和动力学的详细讨论请参阅第 10 章)。从结晶的动力学曲线可以看出,当物质从液态以大的冷却速率冷却时,在冷却过程中没有足够的时间形成晶态,使液态过冷到低温而形成非晶玻璃态。不同的材料形成非晶玻璃态所需要的冷却速率不同,这取决于该材料的晶化能力。对于传统使用的氧化物(主要成分为 SiO_2)玻璃态,它们的晶体结构非常复杂,液态的粘度很高,使得其晶化能力很低,在一般的冷却速率下($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ K/s}$)就可以形成玻璃态。但是一般金属的晶化能力很强,要在极大的冷却速率(约 10^6 K/s)才可能形成玻璃态。

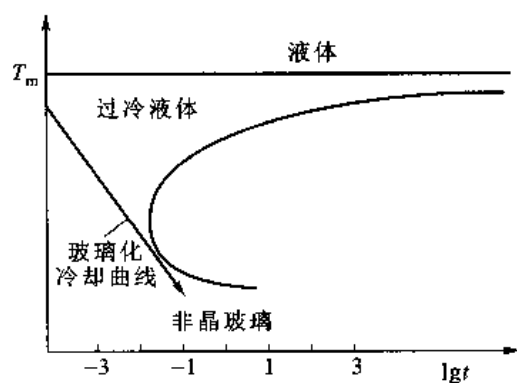


图 4-1 结晶的动力学曲线,曲线是开始结晶的时间(即可察觉某一个结晶量的时间)

不论是聚合物、无机氧化物或是金属的非晶态,玻璃化转变温度都是所有非晶态材料的特征参数。这个温度可以通过考察材料加热或冷却时伴随的体积(或密度)变化得出。图 4-2 所示为液体冷却过程中体积随温度变化的关系曲线。当温度降低时,液体的体积减小,图中 ΔV 是某种状态与晶态的相对体积差,也称自由体积。曲线的斜率 dV/dT 除以 V 就是体膨胀系数 α_v ($\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$)。当液体冷却到达熔点温度 T_m 时,如果液体发生结晶,体积会发生突然收缩(有一些个别特殊材料例如水在结晶时体积膨胀)。在 T_m 温度以下,晶体的比体积也大体随温度呈线性减小,但斜率比液体的斜率低,一般约为液体的 $1/3$ 。

如果材料从液态冷却的冷却速率很大(图 4-1 所示的冷却速率),冷却时可以避开结晶,则在 T_m 以下以过冷液体的形式继续冷却。当液体冷却到某一温度后,体积-温度曲线发生转折(注意,体积变化是连续的,不像结晶时体积有跳跃的变化),自由体积不再变化,变成玻璃态,曲线发生转折的温度称玻璃化转变温度 T_g 。上面说过,晶态的结构是有序的,并且晶体没有流动性(用粘滞系数的倒数表征物质的流动性),原子停留在点阵阵点附近,即具有定域性。原子的定域性是固体的特征。液体结晶过程既是从结构无序转变为结构有序,又是原子从非定域化转

变为定域化二者耦合同时实现。液体结构则是无序的,液体的流动性反映原子是非定域的。当过冷液体的粘滞系数随温度降低至与晶体固态时相近时,过冷液体就丧失了流动性,即实现了固化。这样,玻璃态转变实现了原子从非定域性到定域性的转变(固化),而原子被冻结在无序结构之中,保留了液体的无序,这就是玻璃态转变的实质。

表4-1中列出了一些典型玻璃态的玻璃态转变温度,这些材料包括无机硅酸盐(SiO_2)族玻璃态、金属玻璃态、离子玻璃态和有机玻璃态等。从给出的资料中可看出,具有强结合键(一次键,如共价键、金属键和离子键)的玻璃态材料其玻璃态转变温度比具有弱结合键(二次键,如范德华键和氢键)的玻璃态材料高,这直接反映原子间键能与热能 $k_B T$ 的相对关系。

表4-1 一些典型玻璃态的结合键类型和玻璃态化转变温度

玻璃态	结合键型	T_g/K
SiO_2	共价键	1 430
As_2Se_3	共价键	470
Si	共价键	约 800
$\text{Pd}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$	金属键	580
$\text{FeO}_{0.32}\text{B}_{0.18}$	金属键	410
$\text{Au}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$	金属键	290
BeF_2	离子键	520
聚苯乙烯	共价键,范德华键	370
Se	共价键,范德华键	310
异戊烷	共价键,范德华键	65
H_2O	共价键,氢键	140
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	共价键,氢键	90

4.1.2 玻璃态的形成

通过上面的讨论了解到不论什么材料,原则上都可以通过液态的急剧冷却形成玻璃态,但是这个冷却速率因材料的不同有非常大的差异,这取决于材料的晶化能力。除了快速冷却外,还可以有其他方法形成非晶态固体。

对难以由液体冷却形成非晶态固体的材料,形成非晶态固体最广泛和最有效的办法是气相沉积法,它是用化学或物理方法使欲制成非晶态固体的物质气化,然后沉积到冷的基底上,在原子能迁移形成低能晶态之前基底就已吸收了它们的热能,从而冻结为非晶态。其中,还可以向晶

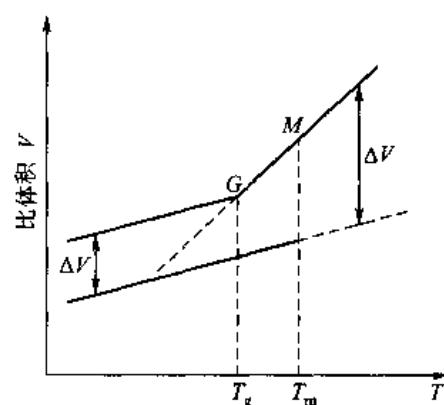


图4-2 液体在冷却过程中体积随温度的变化(T_m 是熔点, T_g 是玻璃化转变温度, ΔV 是比体积变化)

态固体泵入能量,例如使用高能射线辐射、离子注入等方法,使晶态直接变成非晶态,这种方法称为能量泵入法。另外,还有溶胶-凝胶法。这种方法以金属醇盐或有机、无机盐为原料配制成溶液,经水解形成溶胶,再聚缩成湿凝胶,通过适当的干燥、烧结制成非晶玻璃态。

事实上,只要液态冷却时能避开晶化,任何材料包括金属键、离子键和共价键材料都可以形成玻璃。表4-2中列出了一些形成玻璃的化合物。

表4-2 一些可形成玻璃的系统

元素	S、Se、P
氧化物	B ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、GeO ₂ 、P ₂ O ₅ 、As ₂ O ₃ 、Sb ₂ O ₃ 、In ₂ O ₃ 、SnO ₂ 、PbO ₂ 及SeO ₂
卤化物	BeF ₂ 、AlF ₃ 、ZnCl ₂ 、Ag(Cl、Br、I)、Pb(Cl ₂ 、Br ₂ 、I ₂)及多元混合物
硫属化合物	As ₂ S ₃ 、Sb ₂ S ₃ 、CS ₂ 及B、Ca、In、Te、Ge、Sn、N、P和Bi的多种化合物
硒醚(硒化物)	Tl、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Si及P的多种化合物
碲化物	Tl、Sn、Pb、As、Sb、Bi及Ge的多种化合物
氮化物	KNO ₃ -Ca(NO ₃) ₂ 及很多含碱及碱土硝酸盐的二元混合物
硫酸盐	KHSO ₄ 和其他二元及三元混合物
碳酸盐	K ₂ CO ₃ 、MgCO ₃
聚合物	聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚乙烯、对酞酸盐及尼龙等
金属合金	Au ₄ Si、Pd ₄ Si、Fe-Si-B、Zr-Al-Ni-Cu、Zr-Al-Ni-Cu-Ti、Zr-Al-Ni-Cu-Be和Pd-Cu-Ni-P、Fe-(Zr、Hf、Nb)-B、Ti-Ni-Cu-Sn、Co-(Zr、Hf、Nb)-B、Ni-(Zr、Hf、Nb)-B、Nd-Fe-Al等

4.1.3 非晶态结构的描述

熔点附近液体的密度仅比有序晶态低约10%(少数物质如水例外),它和晶体一样也近似是不可压缩的,其中的原子(分子)十分紧密地堆积。每个原子(分子)同时和多个原子(分子)接触,但是两个原子(分子)不能同时占据相同的空间区域,这个空间区域称为排斥体积。在单位体积的液体中含有大量的原子(分子),即高的数量密度,它迫使原子(分子)间的位置有某些相关的短程有序(SRO)关系。这种短程有序也受液体中原子(分子)间结合键性质的影响。

对于这类缺乏长程有序的结构,一般用统计的方法描述。因液体或玻璃态表现出各向同性,若采用硬球模型,还可以引入原子(分子)径向分布函数 $g(r)$ (RDF)来描述。径向分布函数的意义是:以某个选定的原子为中心引出矢量 r ,端点处微小区域的单位体积内出现原子或分子的概率。它是一个量纲为1的函数,可表达为

$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(r, r+dr)}{dV(r, r+dr)} \quad (4-1)$$

式中, dV 是距选定原子(分子)中心 $r \sim r+dr$ 的球壳体积,即 $dV=4\pi r^2 dr$; dn 是 dV 球壳内的原子(分子)数目; $\langle \rho \rangle$ 是相对时间和空间的原子(分子)平均数量密度。设原子或分子的半径为 R_0 ,很明显,因为球的不可穿透性, $r < 2R_0$ 的空间体积就是排斥体积,在其中不可能找到原子(分子),即 $g(r)=0$ 。当 $r > 2R_0$ 后 $g(r)$ 才有不为零的值。对于气体,由于原子(分子)球的密度非常

稀薄,在 $r > 2R_0$ 的所有空间内原子(分子)的体积密度都和 $\langle \rho \rangle$ 相等,所以 $g(r) = 1$,如图 4-3(a)所示。对于有长程有序的完美晶体,原子(分子)有规则地排列,所以 $g(r)$ 呈现无限系列的离散峰,每个峰都出现在严格确定的位置。图 4-3(b)所示为简单立方晶体 $r \sim r + dr$ 球壳层中的原子总数 $N(r)$ 随 r 变化的图形,第一个峰出现在 $2R_0$ 处,峰高为 6(简单立方的配位数);第二个峰出现在 $2\sqrt{2}R_0$ 处,峰高为 12(体心立方的次近邻数目),依此类推。因为点阵中的原子以阵点为中心振动,所以,实际上图 4-3(b)所示的每一根分离的 $N(r)$ 线不会是一根锋锐直线,而是一个很窄的峰,这些峰的面积(即原子数目)和对应的锋锐峰面积一样。对于液体或玻璃态,因为只具有短程序,当 r 到达 $2R_0$ 时, $g(r)$ 开始上升,到达第一个峰值处又重新下降,这个峰端对应的径向距离比 $2R_0$ 略大。第二峰比较宽展,峰高也大幅度降低,逐渐和其他峰合并。直到 $r \rightarrow \infty$ 时, $g(r) = 1$,如图 4-3(c)所示。从原点直至 $g(r)$ 接近 1 的距离 ξ 用于衡量短程序空间范围的大小,这个距离称为相关距离。第一个峰对应中心原子周围的第一个配位层,第一个峰下的面积乘以 $\langle \rho \rangle$ 就等于此结构的平均最近邻数 $\langle NN \rangle$ (配位数)。由于结构存在无序,这个配位数就不一定是整数。 $\langle NN \rangle$ 表达为

$$\langle NN \rangle = \langle \rho \rangle \int_{\text{第一峰}} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (4-2)$$

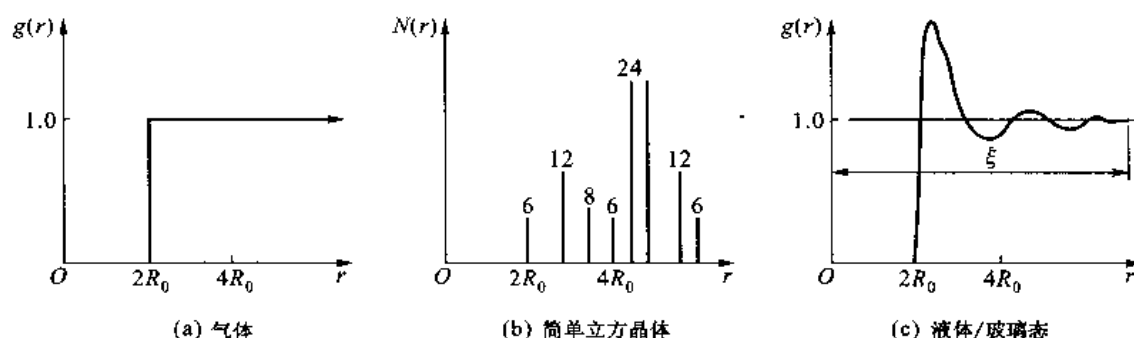


图 4-3 气体、简单立方晶体和液体或玻璃态的原子(分子)径向分布函数 $g(r)$

通过径向分布函数(RDF)可以获得表征液体和玻璃态的结构信息。但是,这些信息是对所有原子(分子)统计平均的结果,即仅给出一个平均的原子(分子)周围环境,并不能给出非晶态原子(分子)分布的全貌,并且在统计过程中还抹去了不少结构信息。对于不同种原子组成的固体,更会漏掉一些有关原子结合化学键的信息。所以,若要进一步获得结构的细节,则要求助于构造模型。

+++++

例题 4-1 画出平面上半径为 R_0 的二维圆的最紧密排列图形。(1)计算这种排列的面积密度 A_A 。(2)画出这个二维的 $N(r) \sim r$ 图形,只画出 5 层排列即可。

解 平面上圆的最紧密排列如图 4-4 所示,它具有六次对称轴。

(1) 看图 4-4 左下角的 $\triangle ABC$,在这个三角形中只含 A、B 和 C 三个圆各 1/6 面积,即三角形中含有的圆面积为 $3 \times \pi R_0^2 / 6$ 。 $\triangle ABC$ 的面积为 $AD \times BC / 2$, $BC = 2R_0$, $AD = 2R_0 \sin 60^\circ = \sqrt{3}R_0$,故 $\triangle ABC$ 的面积等于 $\sqrt{3}R_0^2$ 。这种紧密排列的面积密度 A_A 为

$$A_A = \frac{3\pi R_0^2}{6\sqrt{3}R_0^2} = 0.907$$

这是圆的二维最密排排列(具有长程有序晶态排列)的面积密度,所有二维不规则排列(非晶态)的排列面密度都比这个数值小。

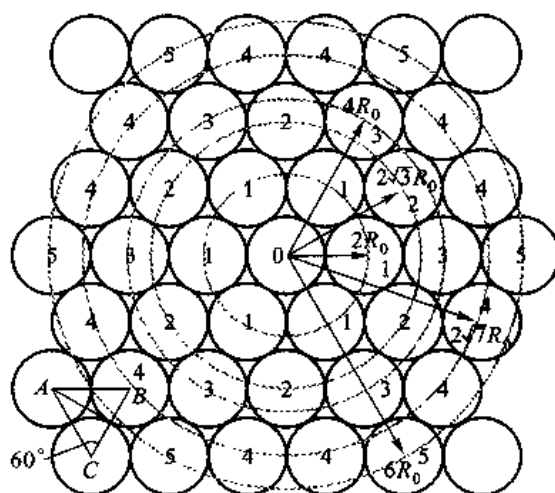


图 4-4 圆的二维最密排排列

(2) 以 0 号圆为讨论的参考圆,从其中心开始,在 $r < 2R_0$ 之前,不会遇到任何圆,这是因为 $r < 2R_0$ 这个区域是排斥面积。当 $r = 2R_0$ 时,到达最近邻圆的圆心,以 $r = 2R_0$ 为半径作圆,这个圆通过最近邻 6 个圆(这 6 个圆在图 4-4 中用 1 标示)的圆心,所以 $N(2R_0) = 6$ 。当 r 继续增加到达 $r = 2\sqrt{3}R_0$ 时,遇到次近邻圆的中心,以 $r = 2\sqrt{3}R_0$ 为半径作圆,这个圆通过次近邻 6 个圆(这 6 个圆在图 4-4 中用 2 标示)的圆心,所以 $N(2\sqrt{3}R_0) = 6$,注意 r 在 $2R_0 \sim 2\sqrt{3}R_0$ 之间没有遇到任何圆的中心。用类似的方法,在 $r = 4R_0$ 处遇到第三近邻圆(图中标号为 3 的圆)的圆心,得出 $N(4R_0) = 6$ 。同样,在 $r = 2\sqrt{7}R_0$ 处遇到第四近邻圆(图中标号为 4 的圆)的圆心,得出 $N(2\sqrt{7}R_0) = 12$ 。最后,在 $r = 6R_0$ 处遇到第五近邻圆(图中标号为 5 的圆)的圆心,得出 $N(6R_0) = 6$ 。根据这些数据画出 $N(r) - r$ 的图形,如图 4-5 所示。

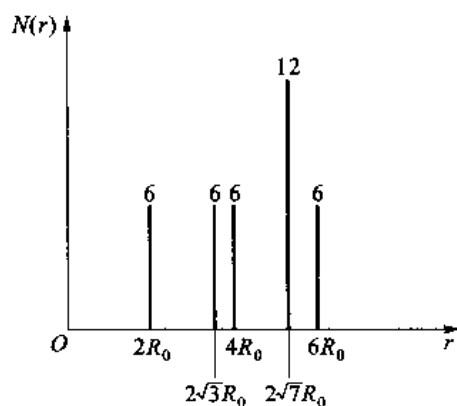


图 4-5

从图 4-5 中可看出,这种排列具有规则长程有序排列(晶态)的特征。

+++++

4.1.4 非晶态结构的硬球模型

1. 伏龙诺伊(Voronoi)多面体

一种统计的描述方法是伏龙诺伊多面体。从每个原子中心向近邻原子中心作连线,这些连线的中分平面形成一系列多面体,称伏龙诺伊多面体。图 4-6(a)所示为构造二维的伏龙诺伊多边形的方法,其中虚线是各原子球中心的连线,实线是各虚线的二等分线,它们构成伏龙诺伊胞的网络;图 4-6(b)所示为三维伏龙诺伊多面体的例子。伏龙诺伊多面体的面数相当于原子的配位数。在位置无序的原子系统中,每个原子的配位数是不同的,但其平均值是描述结构的一个很有意义的参数。

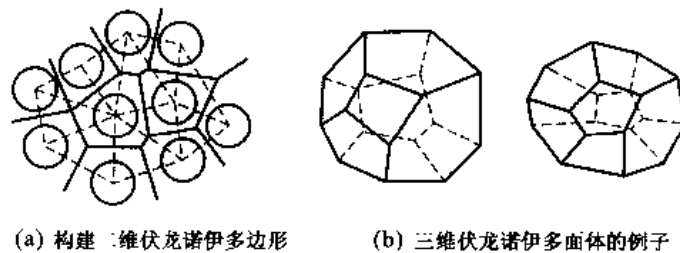


图 4-6 无序系统的伏龙诺伊多面体

2. 贝纳耳无规密堆模型

这个模型是由英国晶体学家贝纳耳在 20 世纪 50 年代提出的。这个模型的思想是:“假设液体是均匀、相干的,基本上是分子的无规集合;它不含晶态区域,并且在低温下不存在大到足以容纳其他分子的空洞”。为了简化讨论,只考虑球形粒子的堆垛问题。基于上述思想,贝纳耳使用了多种制备模型的手段:球杆模型、橡皮泥球体的压结、大量滚珠的堆集等。贝纳耳用上千个表面涂上黑漆的滚珠作无规密堆后,由球体在接触处留下痕迹来确定接触的位置,再设计出表示无规密堆的球杆模型。后来这一模型扩大到 79 994 个滚珠系统,将所有空间坐标一一确定,再由计算机算出伏龙诺伊多面体,从构造的模型得出统计数据:堆垛致密度平均值为 $(63.66 \pm 0.004)\%$,显然比最密排堆垛的对应值 74.05% 低;多面体的平均面数是 14.251,多面体每个面的平均边数是 5.158。平均面数比硬球模型的最紧密堆垛配位数 12 大,即这些近邻硬球有一些不与中心球直接接触,这就是为什么 $g(r)$ 第一峰端对应的径向距离略比 $2R_0$ 大的原因。

对上述模型引入球体的相互作用势(即所谓的软球)可获得更精确的描述,使模型进一步接近实际情况,结构获得调整,产生类似于非晶体中观察到的结构弛豫现象。图 4-7 所示为 100 个原子的无规密堆球杆模型,其中图 4-7(a)所示为硬球模型,图 4-7(b)所示为引入相互作用势的软球模型。

无规堆垛还可以通过间隙多面体的分布情况来表征。在原始的硬球模型中间隙分布比较杂乱,但在引进了相互作用势的软球模型中,结构产生弛豫期间形状也作了调整,主要是四面体和八面体两种间隙。

金属玻璃的模型接近于硬球无规密堆模型,用 X 射线测定径向分布函数的实验结果和用无规密堆模型理论计算的结果基本相符。图 4-8(a)所示为液态 Ni 和玻璃态 Ni 的实验径向分布函数,图 4-8(b)所示为无规密堆模型的径向分布函数。从图 4-8(a)中可以看出,液态曲线比玻璃态曲线较平滑,峰高略低,峰的宽度略大;无规密堆模型曲线大体给出类似结果,但更接近玻璃态。玻璃态出现的第二个峰分裂在无规密堆模型曲线中大体有相应的反映。

金属由于晶化能力很强,所以从液态冷却必须有很大的冷却速率($10^5 \sim 10^7$ K/s)才有可能

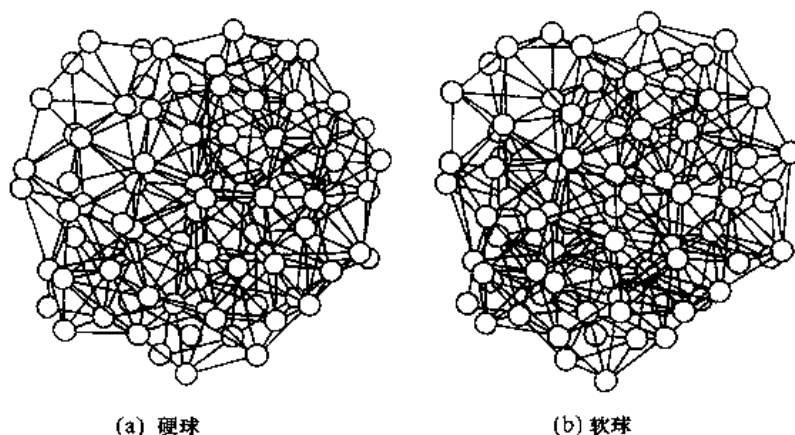
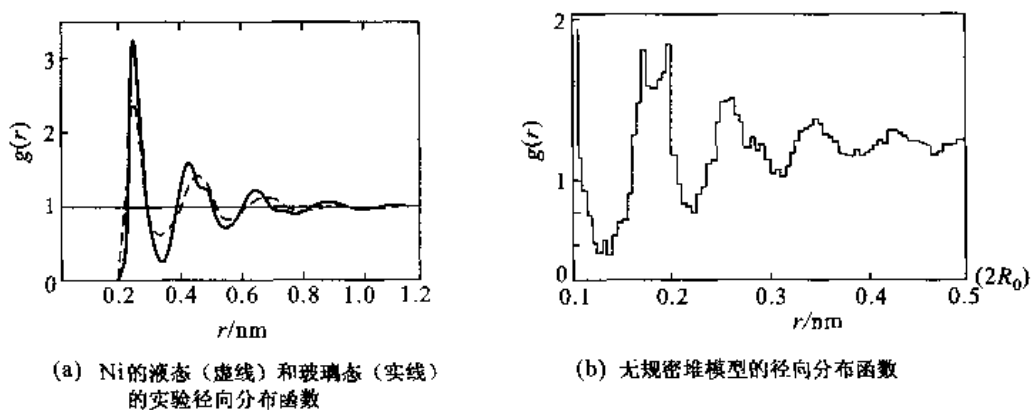


图 4-7 原子的无规密堆球杆模型(100 个原子)

图 4-8 Ni 的液态 (虚线) 和玻璃态 (实线) 的实验径向分布函数
及无规密堆模型的径向分布函数

形成玻璃。根据抑制形成玻璃的条件,即抑制结晶的形核,增加结构的复杂性使结晶时重排的动力学困难等,Inoue 提出形成金属玻璃的 3 条经验规律:①系统有 3 个以上组元;②组元之间的原子尺寸有较大的差别,大于 12%;③组元之间有负的混合焓。

+++++

例题 4-2 氙的晶体结构是 fcc 结构,点阵常数是 0.543 nm 。(1)求氙的原子半径和每个原子的体积。(2)在标准压力和温度下氙气体的密度是 1.784 g/L ,计算在标准压力和温度下氙气体的堆垛分数(致密度)。(3)在稍高于熔点时氙的液体密度是 1.40 g/cm^3 ,计算氙液体的堆垛分数(致密度)。

解 (1) 氙的晶体结构是 fcc 结构,所以原子半径 r 和点阵常数 a 的关系是 $r = a\sqrt{2}/4$,故氙的原子半径 r 是

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{0.543\sqrt{2}}{4} \text{ nm} = 0.192 \text{ nm}$$

每个原子体积 V 是

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \times 0.192^3 \text{ nm}^3 = 0.0296 \text{ nm}^3 = 2.96 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

(2) 查得氙的相对原子质量为 39.95,每个原子的质量是 $39.95/N_A = 39.95/6.022 \times 10^{23} \text{ g} = 6.636 \times 10^{-23} \text{ g}$ 。依题意,在标准压力和温度下氙气体的密度是 $1.784 \text{ g/1000 cm}^3$, 1.784 g 氙含有的原子数 $n_q = 1.784/6.636 \times 10^{-23}$,所以这时氙气体的堆垛分数 η_q 是

$$\eta_g = \frac{n_g V}{1000} = \frac{1.784 \times 2.96 \times 10^{-23}}{6.636 \times 10^{-23} \times 1000} = 7.957 \times 10^{-4}$$

(3) 在稍高于熔点时氫的液体密度是 1.40 g/cm^3 , 1.40 g 氫液体含有的原子数 $n_l = 1.40/6.636 \times 10^{-23}$, 故这时氫液体的堆垛分数 η_l 是

$$\eta_l = \frac{n_l V}{1} = \frac{1.40 \times 2.96 \times 10^{-23}}{6.636 \times 10^{-23}} = 0.624$$

计算结果表明, 气体中原子堆垛是非常松散的, 而在稍高于熔点时液体的原子堆垛比较稠密, 和贝纳耳无规密堆模型估算的堆垛分数(0.636)非常接近, 但比晶体最密堆垛分数(0.74)低。

+++++

3. 无规网络模型

对于共价键材料, 由于键的饱和性和方向性要求近邻原子间有相应的键长和键角以及确定的近邻数, 故无规网络模型必须满足近程化学键的要求。对于单元系, 单官能度的单体(关于官能度和单体的详细定义见本章 4.2.1 节)只能形成有 1 个单键连接的 2 个单体, 例如 $A-A$ 。这样的双原子液体或玻璃的结构应反映分子内的结构(即保持 $A-A$ 键合的距离)以及分子间的结构(即分子间的作用力), 它的非晶态类似于椭球的无规密堆堆垛。两个官能度的单体由很多单体连成长链, 这就是聚合物(见本章 4.2 节)。3 个或 3 个以上官能度的单体可以形成网络, 这些网络可以用伏龙诺伊多面体来描述。表 4-3 中列出单元系结构与官能度间的关系。显然, 如果形成的三维网络保持共价键的键角和键长, 就会是规则的网络。对于非晶态的不规则网络, 往往其各个键角和键长都受到一定程度的歪扭。

表 4-3 单元系结构与官能度间的关系

官能度	结构
单官能度	$A-A$
双官能度	$-B-B-B-B-B$
三官能度	$ \begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ C-C-C-C \\ \quad \quad \\ C-C-C \\ \\ C \end{array} $

20 世纪 30 年代美国物理学家查卡里阿森在研究 SiO_2 玻璃结构时提出了无规网络模型: 其结构基元是硅氧四面体 $(\text{SiO}_4)^{4-}$, 由于硅氧四面体的每个顶点都与相邻硅氧四面体共顶点, 所以形成无限的网络结构后, 平均每个四面体的分子式是 SiO_2 。在 SiO_2 网络中, 硅原子有 4 个官能度, 氧原子有 2 个官能度, 每一个硅与 4 个氧键合, $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键角(图 4-9 中的 ϕ 角)固定近似为 $109^\circ 28'$, 而 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角(图 4-9 中的 β 角)可以偏离平均值, 键长也可以有所伸缩, 相邻的四面体可以通过 $\text{Si}-\text{O}$ 键旋转 ϕ 角度获得不同的取向。图 4-10(a) 所示为 SiO_2 玻璃态结构三维无规网络示意图。为了对比, 图 4-10(b) 中示出了相应的晶体结构图。

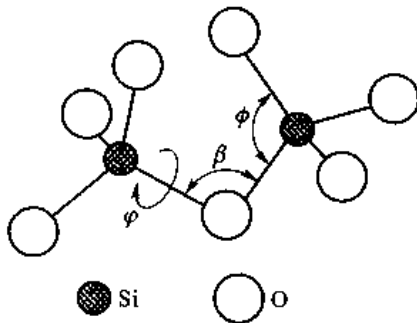
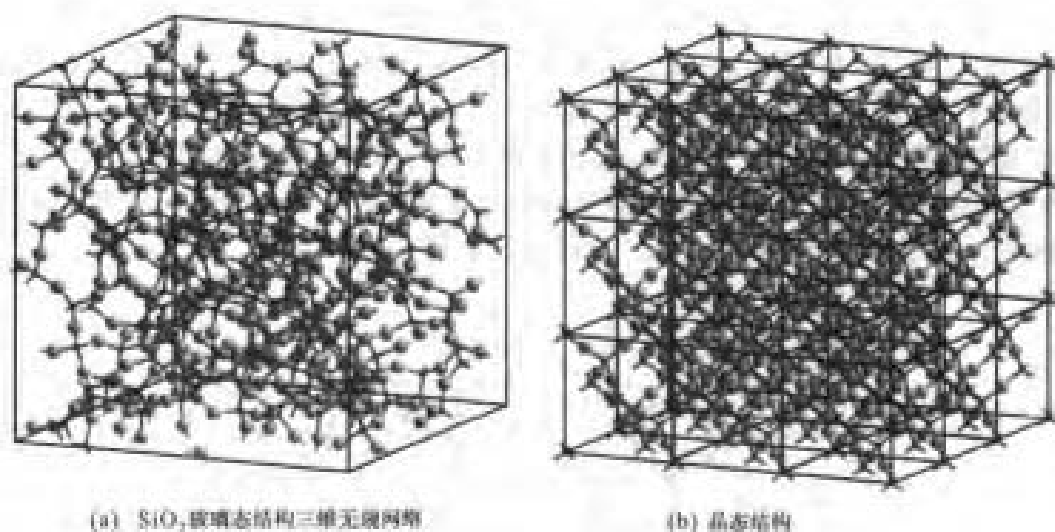


图 4-9 SiO_2 玻璃硅氧四面体的连接

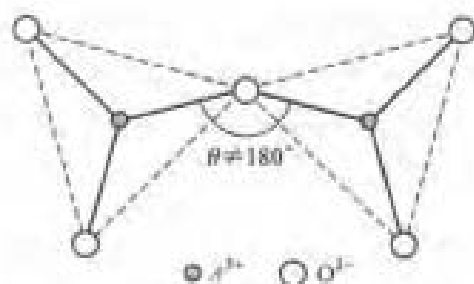
图 4-10 SiO_2 玻璃态结构三维无规网络及晶体结构示意图

氧化物玻璃的模型接近于无规网络模型,它们都通过由氧离子(负离子)组成的多面体连接成无规网络,而正离子(金属离子)则处在这些多面体的中心(多面体的中心不一定都被正离子填满)。查卡里阿森(Zachariasen)指出,氧多面体的连接应受如下条件的限制:

- (1) 每一个氧负离子连接不超过 2 个正离子。
- (2) 处在中心的正离子官能度必须少(一般是 3 或是 4)。
- (3) 氧多面体是以顶点而不是以棱和面共享连接的。
- (4) 每一个多面体最低限度必须有 3 个顶点与其他多面体连接。

除了上面讨论的 SiO_2 外,满足查卡里阿森规则的常见氧化物玻璃还有 GeO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 As_2O_5 等。

对于 A_2O_3 (A 代表正离子)型玻璃态结构,由于 A 的官能度是 3, O 的官能度是 2,要满足查卡里阿森规则的多面体是氧离子构成三角形, A 离子在三角形中心,三角形的分子式是 $(\text{AO}_3)^{3-}$ 。如果每一个三角形顶点都与另外的三角形共享,这样满足官能度的要求又同时满足了查卡里阿森的第四规则。根据查卡里阿森第三规则, $(\text{AO}_3)^{3-}$ 三角形不会共享棱而只是共享顶点, $A-O-A$ 的键角 θ 一定偏离



180° (因为如果精确为 180° 则会导致规则排列的晶体),但平均键角也约为 180° 。 $(\text{AO}_3)^{3-}$ 的连接如图 4-11 所示。图 4-12(a)所示为 A_2O_3 型氧化物的二维晶体结构的示意图,图 4-12(b)所示为二维非晶玻璃网络结构的示意图。从图 4-12 中看到,晶体和非晶体中正离子和负离子的官能度都是相同的,但是,非晶态玻璃的多边形不再是规则的六边形,其键长和键角都有所变化。

满足查卡里阿森规则的氧化物能形成大面积的三维玻璃网络,这些氧化物如 SiO_2 、 GeO_2 、 Ba_2O_3 、 P_2O_5 和 As_2O_5 等称为网络形成体,在玻璃中不能形成网络的其他氧化物如 Li_2O 、 K_2O 、

Na_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 ZnO 和 PbO 等称为网络修饰体。网络修饰体的意义在于:它的加入可以改变玻璃的键结构,降低网络一次键的密度从而降低玻璃化温度,也降低材料在较低温度下的刚性。例如,在 SiO_2 玻璃中加入 Na_2O ,因为 Na^+ 只有一个官能度,当它加入网络与氧离子连接后,必打断网络的一次键,使结构更开放,这就是网络修饰体使玻璃化温度降低的原因。图 4-13 所示为氧化硅玻璃中加入 Na_2O 修饰体的结构示意图。应该注意到实际硅氧四面体是立体的,网络也是三维的,图 4-13 所示只是一种简化的示意图。

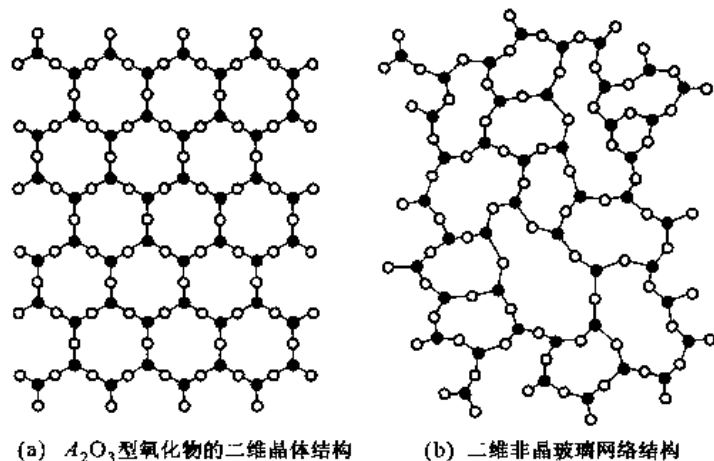


图 4-12 A_2O_3 型氧化物的二维晶体结构和二维非晶玻璃网络结构的示意图

无规网络模型也可以用来定性地描述如 Ge 和 Si 等具有四面体配位的液体结构,对于 Ge,实验测得的径向分布函数与无规网络模型所得的径向分布函数之间吻合得很好,这也是对无规网络模型的实验证明。

4. 硫系玻璃

氧、硫、硒和碲等属于硫族元素,它们都是二价(2个官能度)的,除了氧形成双原子分子外,其他硫族元素都形成线型结构。硫系玻璃是硫族元素加入砷、锗等网络形成体构成的一类无规网络结构玻璃。

硫是由 8 个原子构成的分子环,这种不相互缠绕的规则构型容易规则排列而形成晶体。硒熔体和碲熔体由相互穿插和缠绕的硒、碲原子长链构成,它的相对分子质量很大并且粘度很高,熔体在稍大的冷却速率下就会形成玻璃。但是,如果材料在玻璃化温度 T_g 以上,熔点温度 T_m 以下的温度下保温将会发生晶化。要使硫系玻璃成为稳定的玻璃,必须加入网络形成体元素。这些网络形成体元素应该是三价或三价以上的元素。例如,在硒中加入砷(三价)和锗(四价),砷连接 3 个硒、锗连接 4 个硒使得原来的长链形成无规网络,这样既提高了熔体的粘度又阻碍了玻璃晶化而形成稳定的玻璃。图 4-14 所示为 $\text{Se}_{1-x-y}\text{As}_x\text{Ge}_y$ 无规网络结构模型示意图。这种玻璃是一种光伏材料,它在静电复印中有重要应用。

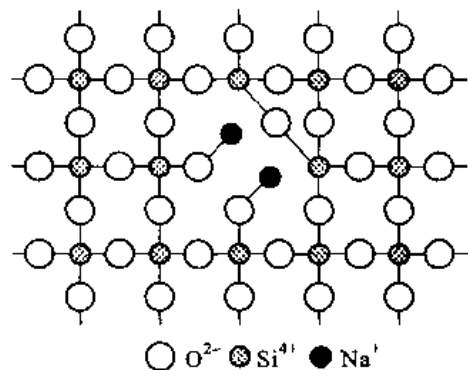
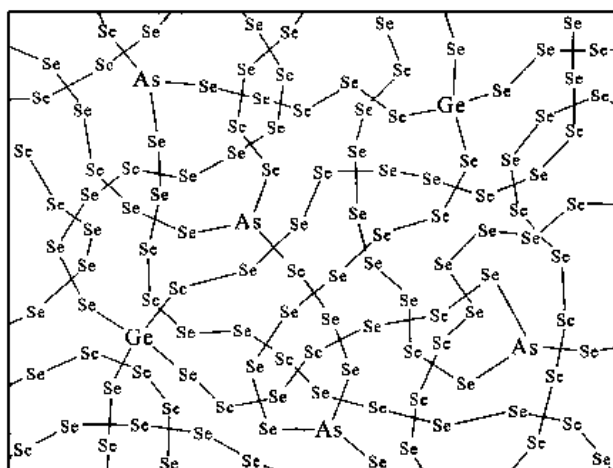


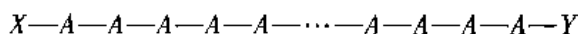
图 4-13 氧化硅玻璃中的 Na_2O 修饰体
(显示破坏三维一次键的极简化二维示意图)

图 4-14 $\text{Se}_{1-x-y}\text{As}_x\text{Ge}_y$ 无规网络结构示意图

4.2 聚合物

聚合物一般是高分子化合物。高分子化合物一般简称为高分子,由数量巨大的原子组成的大分子构成。大分子是由一种或多种小分子通过主价键逐个连接而成的链状或网状分子。所谓高分子与低分子的界线是不严格的,一般将相对分子质量在 10 000 以上的分子称做高分子化合物,高分子化合物的相对分子质量甚至可达几十万或几百万。

高分子化合物的相对分子质量虽然很高,但它的化学组成一般并不复杂。高分子由许多相同的简单结构单元通过共价键重复连接而成,这些重复结构单元简称重复单元,又称链节,形成结构单元的分子称单体。高分子中重复单元的数目很大,一般在 $10^4 \sim 10^7$ 之间。描述聚合物的最好方法是采用图示,或者用一种能表明化合物中各直接相连原子排列次序的结构式表示,但经常采用一种不太繁杂的方式来描述。例如,若 A 表示高分子中的单体,则高分子的分子式可表示为



式中, X 和 Y 代表终端单元(端基),或者缩写成 $X-(A)_n-Y$, 其中 n 是重复单元的数目,称聚合度。注意,上式中的单个分子 A 称单体,但它们以共价键相连接后得到 $[-A-]$ (链节) 重复单元。因为端基只占大分子的一小部分,往往可略去不计,所以上式通常可简写成



如果在长链中重复单元的结构和类型不完全相同,则会出现多种不同的变体,重复单元排列的方式可以千变万化。

有些高分子化合物并非由简单的重复单元连接而成,而仅是一个相对分子质量很高的物质,所以当然不是聚合物。严格来说,高分子化合物和聚合物并不完全等同。虽然通常都把高分子和聚合物两个词混用,但对于个别的特殊情况,应该明白它们之间的差别。

聚合物是由大分子构成的,如果重复单元数量很大,增减几个重复单元并不影响聚合物的物理性质,这类聚合物称为高聚物。相反,如果组成聚合物的重复单元数量不大,增减几个重复单元对聚合物的物理性质有较大的影响,这类聚合物称为低聚物。虽然聚合物从广义的角度包括

高聚物和低聚物,但对一般的聚合物材料,聚合物通常指的是高聚物。

4.2.1 聚合物的命名和类型

聚合物和以聚合物为基础组分的高分子材料有 3 组独立的名称:化学名称、商品名称以及习惯名称。本教材主要采用化学名称。化学名称是根据大分子主链中含有的原子特征团化学结构来确定的名称,实际上是以所含的单体或假想单体名称为基础,再在前面冠以“聚”字,就成为聚合物的名称。大多数烯类单体的聚合物即以此命名。

1. 乙烯基及相关聚合物

聚乙烯(英文缩写为 PE)的重复单元由 2 个碳和 4 个氢构成,它的单体示形性式是 C_2H_4 ,重复单元是 $[-CH_2-CH_2-]$ 。聚乙烯聚合物由大量重复单元链接而成,表示为 $[-CH_2-CH_2-]_n$ 。其中 n 的数目很大($10^2 \sim 10^5$),如果 n 很小,聚乙烯就成为石蜡或石蜡油。图 4-15(a) 所示为聚乙烯重复单元的立体结构(聚合物分子的形状参看 4.2.3 节),其中 $C-C-C$ 的键角为 109.5° ,所以聚合物链是非直线的; $H-C-H$ 的键角也是 109.5° ,它与 $C-C-C$ 键不在同一个平面上。图 4-15(b) 所示为聚乙烯重复单元的结构式。聚乙烯的主干骨架只含碳,它是碳键聚合物。聚乙烯广泛用做包装膜、软瓶和电缆套等。

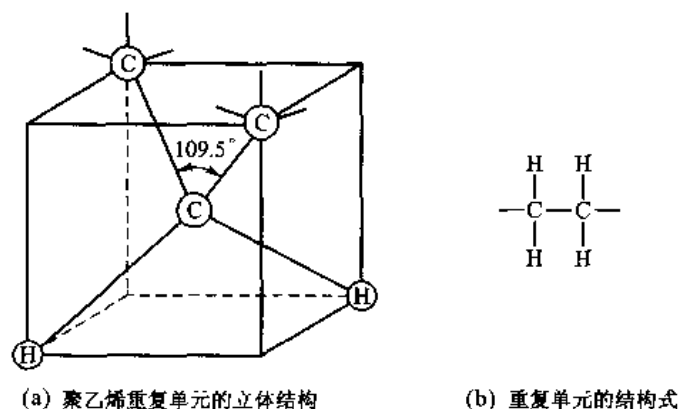


图 4-15 聚乙烯重复单元的结构和重复单元的结构式

聚乙烯结构每一个重复单元中的 1 个 H 原子被不同原子或原子团 R 取代而组成乙烯族的聚合物。这样,乙烯基聚合物的通式为 $[-CH_2-\underset{\substack{| \\ R}}{CH}-]$,式中 R 是侧基。乙烯基单体的示形性

式为 C_2H_3R ,重复单元有两个键可和另外两个重复单元键合。重复单元能与其他重复单元键合的数目称该单体的官能度,即乙烯基有两个官能度。不同 R 对应着不同的聚合物。如 R 为 H,则是聚乙烯,因为重复单元的分子式是 $[-CH_2-CH_2-]$,一般不把 H 看做侧基;如 R 为 Cl,则是聚氯乙烯(PVC),它广泛用做管道、地板和人造皮革等;如 R 是苯,则是聚苯乙烯(PS),它广泛用做烧杯、玩具、热绝缘和包装泡沫等;如 R 是 CH_3 ,则是聚丙烯(PP),它广泛用做汽车零件、引水管和户外地毯等。它们的重复单元结构式分别表示于图 4-16 中。

如果聚乙烯中的 H 换为 F,就是聚四氟乙烯(ETFE 铁氟龙),它常用做不粘锅涂料。

2. 橡胶聚合物

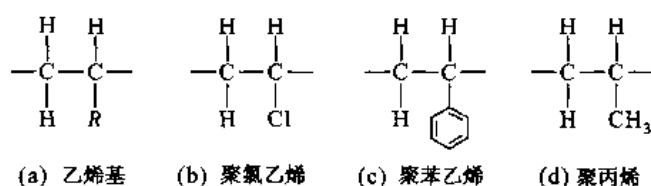


图 4-16 几个乙烯基聚合物重复单元的结构式

碳氢橡胶聚合物是另一类重要的碳键聚合物,它们的通式是 $[-CH_2-CH=CR-CH_2-]_n$,都含 $[-CH_2-CH=CR-CH_2-]$ 重复单元,式中,符号“=”表示碳骨架上的共价双链, R 是侧基。 R 是H原子(此时H不算侧基)时,是聚丁乙烯橡胶(PB); R 是 CH_3 时,是聚异戊二烯橡胶(天然橡胶 IR); R 是Cl时,是聚氯丁烯(CR)。它们的重复单元结构式分别表示在图4-17中。

还有一些橡胶的主干骨架中不只含碳还含碳以外的原子,例如硅树脂橡胶(聚甲基硅氧烷)的主干骨架中不含碳而是含硅和氧,其重复单元结构式如图4-17(e)所示。

上面叙述的乙烯基聚合物以及碳氢橡胶聚合物的主干骨架中只含碳原子,这类聚合物称碳键聚合物。若聚合物的主干骨架中,除碳外还有多重键或其他原子,如氧、氮、硫、磷、氯、氟等原子,则这类聚合物称为杂键聚合物。常见的这类聚合物有聚酯、聚酰胺、聚醚、聚砜及环氧树脂等。若聚合物的主干骨架由无机元素硅、钛、铝、硼等原子和有机元素氧原子等组成,它的侧基一般为有机基团,这类聚合物称为元素有机聚合物。常见的这类聚合物包括硅树脂和有机硅橡胶等。

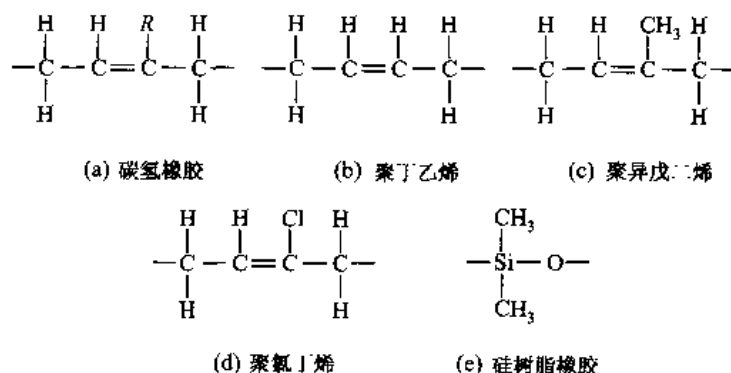
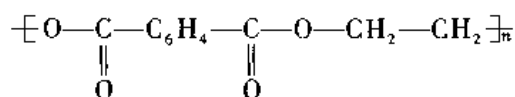


图 4-17 一些碳氢橡胶族以及硅树脂橡胶的重复单元结构式

3. 聚酯

聚酯都含有酯键合 $-O-C(=O)-$ 。用主干骨架中原子特征团来命名聚合物是聚合物命名的

方法之一,聚酯由主干骨架中含酯键合而得名。最重要的商用聚酯之一是聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶, PET),重复单元是 $[-O-CO-C_6H_4-CO-O-(CH_2)_2-]$,单体结构式是

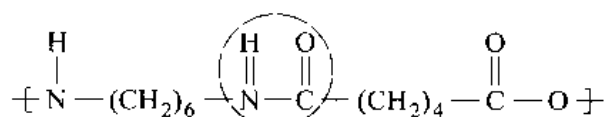


Mylar(迈拉,一种聚酯薄膜)、Dacron(达可纶)、Fortrel(一种聚酯生态纤维)都是这类聚合物的一些常见商业名字。特别是PET,它大量用做薄膜和纤维。

4. 聚酰胺

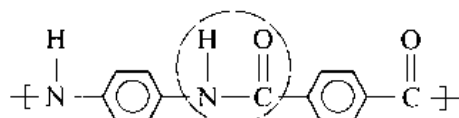
聚酰胺(PA)也称做尼龙,它们都含酰胺键 $-\text{NH}-\text{CO}-$,是结构式为 $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ 的线型

聚合物。尼龙66是一种重要的商业聚合物,前一个数字6表示己二胺的碳原子数,后一个数字6指己乙酸的碳原子数,重复单元是 $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}]$,单体的结构式是



尼龙是一种重要的工程材料,主要应用在地毯纤维领域,还广泛用做绳、降落伞和绝缘帽等。

聚对苯二甲酰对苯二胺(Kevlar)也是一种聚酰胺,重复单元是 $[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]$,重复单元的结构式是



它也是一种重要的工程材料,广泛用做纤维、防弹背心等。

5. 其他一些常见的聚合物

聚甲醛(POM),它的化学式是 HCHO ,重复单元是 $[-\text{O}-\text{CH}_2-]$,单体的结构式如图4-18(a)所示,它广泛用做齿轮和精密部件。

环氧树脂(EP),它的重复单元是 $[-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCOH}-\text{CH}_2-]$,其中 R 不同就形成不同类的环氧树脂,重复单元的结构式如图4-18(b)所示。加入固化剂固化后的环氧树脂才有使用价值,主要用做胶粘剂、涂料、电绝缘材料和泡沫塑料等。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA 普列克斯玻璃),俗称有机玻璃,它的重复单元是 $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COOCH}_3-]$,重复单元的结构式如图4-18(c)所示。它是一系列丙烯酸酯聚合物中最重要的一种,其透明性是现有高聚物中最好的,广泛用于航空、医疗、仪器等领域。

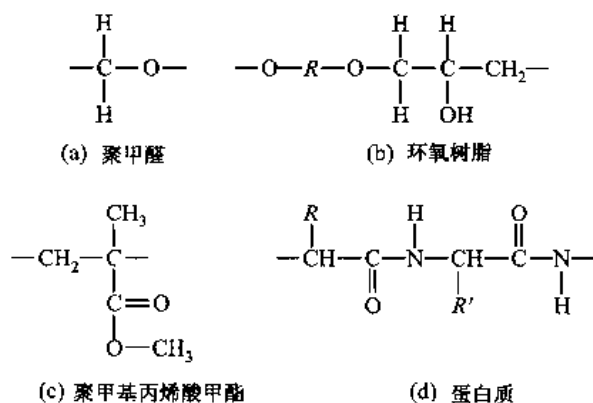


图4-18 几种聚合物的重复单元结构式

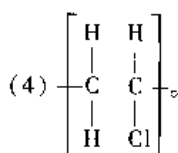
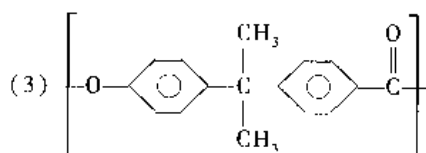
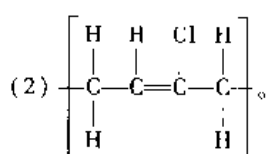
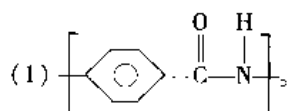
蛋白质亦称肽,是由多种氨基酸结合而成的化合物,是天然的聚合物。它是复杂的聚酰胺,重复单元是 $[-\text{RCH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-]$,重复单元的结构式如图4-18(d)所示。不

同类的蛋白质,例如人的肌肉、头发以及丝、羊毛等各种蛋白质分子的区别只是氨基酸侧基 R 和 R' 的位置不同。

聚合物的种类繁多,在这里只列出了一小部分,但已包括了不少常用的聚合物。这里的目的并不是罗列所有聚合物,而仅是通过一些常用聚合物的例子来介绍认识聚合物的方法。

+++++

例题 4-3 确定下列聚合物哪一个属于乙烯基、橡胶、酯或是尼龙:



解 要确定聚合物属于哪一类,主要是看它含有什么基。(1)含酰胺基(—NH—CO—),所以它属于尼龙聚合物,它是尼龙 6。(2)含橡胶的(—CH=CR—)基,所以它属于橡胶聚合物,现在的侧基是 Cl ,它是聚氯丁烯橡胶,常用做传动带、轴承等;(3)含酯基(—O—CO—),所以它属于酯聚合物,它是聚碳酸酯,广泛用做透镜、防护帽、机械零件等;(4)含乙烯基(—CH=CR—),所以它属于乙烯基聚合物,为氯乙烯。

+++++

根据分子的几何结构,聚合物可分为线型、支链型和体型三种。线型的分子很长,链的直径和长度相差很大,它的直径只有零点几纳米,而长度则有几千纳米,其长径比可达 $10^3 \sim 10^5$,因此分子链往往卷曲成线团状,如图 4-19(a)所示;但也可能是直线形、螺旋形或折叠形(见 4.2.3 节)。支链型的分子链有或长或短的侧支链,如图 4-19(b)所示。体型的分子链通常为网状,它是线型或支链型分子链通过化学交联构成,如图 4-19(c)所示。



图 4-19 链的连接方式

低密度聚乙烯(LDPE)是支化的支链型聚合物的例子之一,在聚乙烯主链的许多支点上存在一连串聚乙烯的延伸链,如图 4-20 所示。低密度聚乙烯的支链密度为大约 10 个到 50 个重复

单元含一个支链,因为含有分支,所以密度低。没有支化的聚乙烯是线型聚合物,甚至有侧基的聚丙烯等都是线型聚合物。没有支化的聚乙烯密度比支化的聚乙烯高得多,所以称为高密度聚乙烯(HDPE)。

根据聚合物的热行为,聚合物分为热塑性聚合物(TP)以及热固性聚合物(TS)两类。

热塑性聚合物可以通过加热和以机械力变形成规定的形状。热塑性聚合物的关键特点是分子链必须是线型或者至多是略有支链的,如果形成共价网络(体型)则难以变形。如果热塑性聚合物是玻璃态的(见4.2.5节),即高分子长链为无规缠结状态,为了克服其高粘度,则变形时要加热到玻璃化温度 T_g 以上;如果热塑性聚合物是半晶态的,则变形时要加热到熔点温度 T_m 以上,使得热能可以打开其中周期性排列相邻链之间较强的二次键。在 T_g 或 T_m 温度以上,聚合物熔体有较大的自由体积,在加力时使得分子链可以由原来的缠结状态通过链之间的相对滑动形成规定形状,热成形后必须冷却到 T_g 或 T_m 温度以下以固定最终的形状。热成形的部件有时会保留原来状态的部分记忆,这是因为加工时分子链不可能完全相对滑开来适应新的三维缠结状态,结果它会部分或全部回复到原来缠结的松弛状态。这种温度诱生的形状变化常在食物的薄膜紧缩密封包装中应用。聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯(CF_2-CF_2 ,PTFE)、聚甲醛、聚对苯二甲酰对苯二胺和尼龙等都是热塑性聚合物。

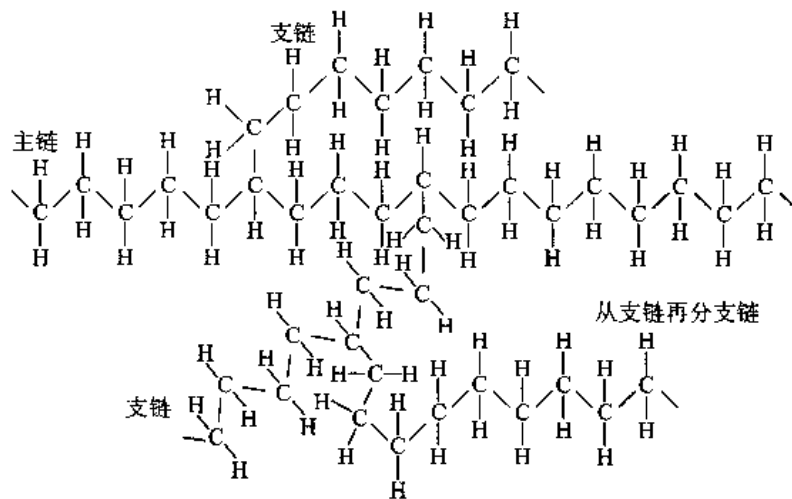


图 4-20 低密度聚乙烯(LDPE)的模拟结构

热固性聚合物多为体型(三维分子网络结构)聚合物,为了能形成三维网络结构,聚合物单体应有未饱和的双键,或者单体的官能度等于或大于3。聚合时,双键打开或三官能度的一个官能度提供与另一个分子链桥接共价交联形成网状。这样的聚合物实际上是一个整体的巨大分子,它的相对分子质量非常巨大。这样交联的聚合物不溶解也不熔化,只在分解温度以上结构才能发生破坏。由于它的三维网络以共价键结合,不能被溶剂所分解,不溶于任何溶剂,加热后不软化,也不能流动,所以一旦成型后,它在任何温度都不能再成型。实际上,它们在明显软化前就发生分解了。这类聚合物有较高的硬度和刚度,有好的耐热性能,但有较大的脆性。

一种最古老的热固性聚合物是酚醛(即电木),图4-21所示为其结构式。它的单体有3个官能度,每一个单体连接另外3个单体而构成三维一次键网络。这样的结构不能变形,是典型的TS聚合物。环氧树脂、聚氨酯(PUR)、硅树脂(SIR)、不饱和聚酯(UP)、酚醛树脂(PF)和尿素树

脂(UF)等都是热固性聚合物的例子。

通常在介于热塑性和热固性聚合物之间还有一种弹性体聚合物,它具有橡胶特征,可发生大量的可逆延伸。关于橡胶的特性将在下面讨论。

两种(或两种以上)单体混合物聚合后,生成在主链上含有两种(或多种)单体单元的聚合物,称共聚物。若聚合物的分子链中含有两种或多种嵌段单体,这类聚合物称嵌段共聚物,而分子链中只含一种嵌段单体的聚合物称均聚物。聚合物科学家努力寻求容易又经济的合成和制造新聚合物的方法,共聚物就是这一目标的产物。共聚物可以比均聚物有更好的性能,还可以根据性能要求来合理选择成分和合成方法以获得各类共聚物。设共聚物由两类单体组成,根据两类单体相对分数和聚合过程的不同,可使长分子链中单体排列的次序不同。如果两类单体是无规随机排列[如图4-22(a)所示],则称无序共聚物;如果两类单体在分子链上相间地排列[如图4-22(b)所示],则称交替共聚物;如果在分子链上同类单体聚集成嵌段排列[如图4-22(c)所示],则称嵌段共聚物;如果聚合物主链由一类单体组成,其侧支由另一类单体嫁接[如图4-22(d)所示],则称接枝共聚物。例如,乙烯与醋酸乙烯共聚形成一种改性乙烯;又例如聚甲醛(POM)就有均聚物和共聚物两类,均聚POM由甲醛制得三聚甲醛(CH_2O)₃,再经聚合而成,共聚POM是由三聚甲醛与少量其他共聚单体(如二氧茂环)在催化剂作用下聚合而成。再例如,甲基丙烯酸甲酯与一些其他分子(丁二烯、苯乙烯、甲基丙烯酸乙酯)等共聚获得不同性能的共聚物。在共聚物中,一组链段不论是晶体还是玻璃,只要在使用温度下是刚性的,就称之为硬链段;若链段在使用温度下是柔性或类似于流体,就称之为软链段。软链段是弹性体(见4.2.4节),硬链段的存在则能防止长的软链段在力作用下无约束地流动。

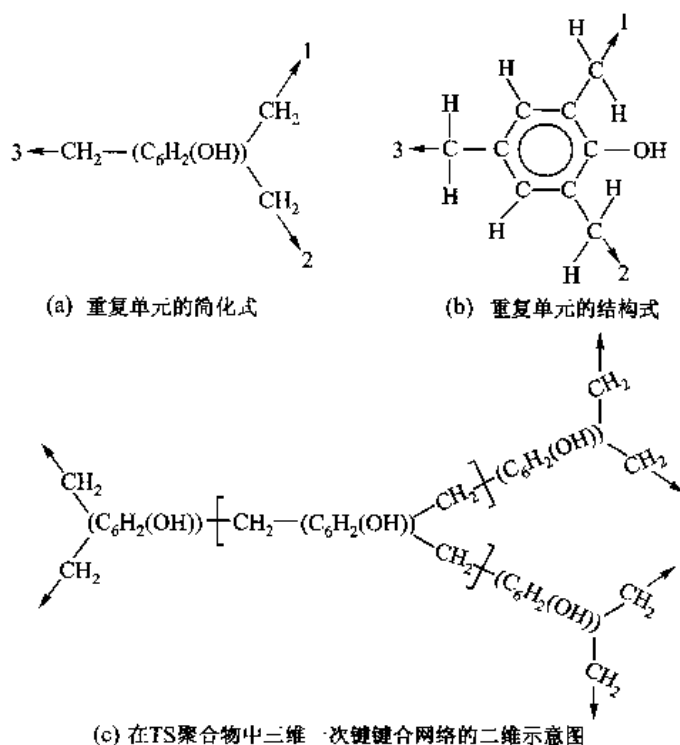


图4-21 TS聚合物酚醛树脂的结构
(数字1—3表示3个官能度的位置)

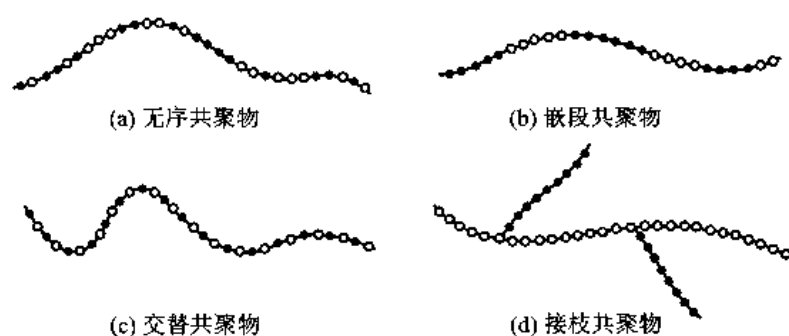


图 4-22 两种不同单体(黑色和白色)组成的共聚物

表 4-4 中列出了一些最一般工程用聚合物的结构及用途。

表 4-4 一些最一般工程用聚合物的结构及用途

聚合物	结 构	应 用
乙烯基及相关聚合物		
聚乙烯(PE)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}$	透明薄膜、软瓶
聚氯乙烯(PVC)	$\text{[-CH}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}\text{-]}$	地板、管子、袜
聚苯乙烯(PS)	$\text{[-CH}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\text{-]}$	容器(透明或泡沫)、玩具
聚丙烯(PP)	$\text{[-CH}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-]}$	板、管、薄膜、容器
聚四氟乙烯 (ETFE 铁氟龙)	$\text{[-CF}_2\text{-CF}_2\text{-]}$	不粘锅的涂料、垫圈、密封圈
橡胶		
聚丁二烯(PB)	$\text{[-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-]}$	轮胎和模压部件
聚异戊二烯 (IR 天然橡胶)	$\text{[-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-]}$	轮胎和垫圈

续表

聚合物	结 构	应 用
聚氯丁烯(CR)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---C---C=C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	传动带、轴承和泡沫材料
聚甲基硅氧烷 (SI 硅树脂橡胶)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	垫圈、绝缘物和胶粘剂
聚酯		
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PBT 涤纶)	$\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---}\textcircled{\text{C(=O)---O}}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	薄膜(磁录音带)、纤维、衣服
聚酰胺(PA)		
尼龙 66	$\text{---N---(CH}_2\text{)}_6\text{---}\textcircled{\text{N---C(=O)}}\text{---(CH}_2\text{)}_4\text{---C(=O)---O---}$	地毯、降落伞、绳、齿轮、绝缘物和轴承
Kevlar 或聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)	$\text{---N---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\textcircled{\text{N---C(=O)}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---O---}$	纤维、防弹背心
其他常见的聚合物		
聚甲醛(POM)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C=O} \rightarrow \text{---C---O---} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	齿轮及机械零件
酚醛树脂(PF)	$\begin{array}{c} \text{X} \quad \quad \text{OH} \quad \quad \text{X} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{---} \end{array}$	(发动机和电话机)外壳、电部件、 内燃机配电器帽
环氧树脂(EP)	$\text{---O---R---O---}\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}\text{CH}_2\text{---}$	胶带、涂料、电绝缘材料

聚合物	结 构	应 用
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA 普列克斯玻璃)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{C---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O---CH}_3 \end{array}$	透镜、透明围墙、窗户

4.2.2 聚合物的相对分子质量

聚合物长链由非常大数量的重复单元连接而成,一个大分子所含的单体数目就是聚合度 n , 聚合度 n 乘以单体的相对分子质量 m 就是大分子链的相对分子质量 M ,

$$M_c = nm \quad (4-3)$$

式(4-3)对于热塑性(TP)聚合物是适用的,但对于热固性(TS)聚合物,因为本质上整个聚合物是一个大分子,故其分子的摩尔质量就等于宏观聚合物部件的质量。

一个实际的 TP 聚合物由很多大分子组成,通常这些分子链的长度不会相同,即其相对分子质量不同,这种现象称为相对分子质量的多分散性。所以,当谈及聚合物的相对分子质量时必须用平均值,同时还应关心聚合物中相对分子质量的分布。试样的数均相对分子质量 \bar{M}_n 等于试样的总质量除以试样中的分子数,即

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i (N_i M_i)}{\sum_i N_i} \quad (4-4)$$

式中, N_i 是相对分子质量为 M_i 的分子数。这样,数均相对分子质量把所有聚合物链看成是相等的。大多数热力学性质与存在的质点数目有关,故与数均相对分子质量相关。重均相对分子质量 \bar{M}_w 是二次矩,即二次幂平均

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i (N_i M_i^2)}{\sum_i (N_i M_i)} = \frac{\sum_i (w_i M_i)}{\sum_i w_i} \quad (4-5)$$

式中, $w_i = N_i M_i$ 。重均相对分子质量比数均相对分子质量更依赖于较重分子数,涉及大形变的大多数性质(例如粘度和韧性)与重均相对分子质量有较大的相关性。

图 4-23 所示为聚合物的典型相对分子质量分布曲线。从图中可以看出, $\bar{M}_w > \bar{M}_n$, 随着聚合物不均匀性的下降,两种相对分子质量逐渐接近。

重均相对分子质量与数均相对分子质量的比值称为聚合度分散度(PD), PD 为

$$\text{PD} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (4-6)$$

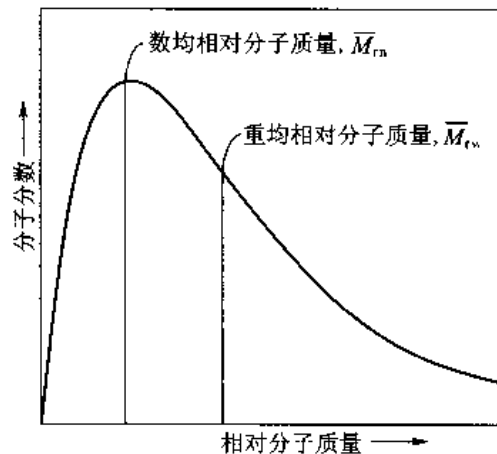


图 4-23 聚合物的典型相对分子质量分布曲线

聚合度分散度为1时,对应于所有分子有相同的相对分子质量。随着聚合度分散度增大,相对分子质量分布的宽度增加。根据聚合物聚合方法的不同,PD 可以有很大的差别。

+++++
例题 4-4 仅由两类链组成的聚氯乙烯(PVC)试样中,80%链的聚合度 $n=10\,000$,10%链的聚合度 $n=100\,000$,10%链的聚合度 $n=9\,000$,计算这一聚合物试样的聚合度分散度。

解 首先必须计算单个 PVC 链节的质量(m);然后计算每类链的相对分子质量(M_n),再计算两种平均相对分子质量(\overline{M}_n 和 \overline{M}_w),最后确定这一聚合物试样的聚合度分散度。

PVC(CH_2-CHCl)单体中含2个C,3个H和1个Cl原子。C的相对原子质量是12,H的相对原子质量是1,Cl的相对原子质量是35.45,所以一个单体的相对分子质量 $m(\text{PVC})$ 为

$$m = 2(12) + 3(1) + 35.45 = 62.45$$

而 PVC 的数均相对分子质量 \overline{M}_n 是

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= \frac{\sum_i (N_i M_{ni})}{\sum_i N_i} = \frac{0.8 \times 62.45 \times 10\,000 + 0.1 \times 62.45 \times 100\,000 + 0.1 \times 62.45 \times 9\,000}{0.8 + 0.1 + 0.1} \\ &= 1\,180\,305\end{aligned}$$

所给出的 PVC 重均相对分子质量 \overline{M}_w 是

$$\begin{aligned}\overline{M}_w &= \frac{\sum_i (w_i M_{ni})}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i (N_i M_{ni}^2)}{\sum_i (N_i M_{ni})} \\ &= \frac{0.8 \times 624\,500^2 + 0.1 \times 6\,245\,000^2 + 0.1 \times 6\,245^2 \times 9\,000^2}{0.8 \times 624\,500 + 0.1 \times 6\,245\,000 + 0.1 \times 6\,245 \times 9\,000} \\ &= 3\,595\,336\end{aligned}$$

最后,聚合度分散度 PD 为

$$\text{PD} = \overline{M}_w / \overline{M}_n = \frac{3\,595\,336}{1\,180\,305} \approx 3.05$$

聚合物的聚合度分散度典型值在2到20之间。

+++++

4.2.3 聚合物的构型和构象

构型亦称分子的空间结构,由化学键决定的化学结构,几何异构等(包括结构单元的连接方式,大分子链骨架的几何形状,共聚物序列结构等)均称为构型。

由于共价键具有方向性,所以每个分子具有一定的几何构型。一个分子的三维形状可以用电子畴(ED)理论预测。价电子倾向于与反旋电子配对,这种配对称为电子畴。电子畴理论讨论的是某一个给定原子的最外层电子在几何空间的分布以及这些电子与其他参与键合原子的电子配对情况。有两类电

子畴,即成键及非成键电子畴。配对电子是两个键合原子共享的电子畴时为成键电子畴,而配对电子只属于一个特定原子的电子畴时为非成键电子畴。一般非成键电子畴所占空间比成键电子畴大。电子畴的排列原则是尽量靠近中心的原子并且要避开其他电子畴。按照这一原则,一组



图4-24 用电子畴理论预测小分子形状示例
 (非成键价电子以小黑点表示)

电子畴的形状有各种对称性。不同的电子畴形状反映相邻键合原子间的不同键角(即 90° 、 $109^\circ 28'$ 、 120° 和 180° 等),由此可以简单地预测由 1 个中心原子与几个外围原子组成的分子形状。更简单地看,电子畴组的形状只由源于中心原子的电子畴数目确定。对于两个畴,电子畴以 180° 分开,3 个畴是以 120° 分开,4 个畴则以 $109^\circ 28'$ 分开。如果分子含有多个连接的原子,由于有可以绕着转动的多个键,所以分子可能的形状非常多。图 4-24 所示为用电子畴理论预测小分子形状的有效示例:甲烷(CH_4)由 4 个成键电子畴组成,氨(NH_3)由 3 个成键电子畴和 1 个非成键电子畴组成,水(H_2O)由两个成键电子畴和两个非成键电子畴组成,所以它们的 4 个电子畴绕着中心原子构成四面体。三氟化硼(BF_3)在中心硼原子周围有 3 个成键电子畴,没有非成键电子畴,电子畴的排列是平面三角形。二氧化碳(CO_2)有两个成键电子畴,没有非成键电子畴,电子畴的排列是线型。表 4-5 中综合了电子分布与分子形状的关系。

表 4-5 电子分布与分子形状的关系

电子畴	成键 ED	非成键 ED	电子分布	分子形状
$2(sp)$	2	0	线型	线型
	1	1	线型	线型
$3(sp^2)$	3	0	平面三角形	平面三角形
	2	1	平面三角形	弯曲
	1	2	平面三角形	线型
$4(sp^3)$	4	0	四面体	四面体
	3	1	四面体	平面三角形
	2	2	四面体	弯曲
	1	3	四面体	线型

应该注意到电子分布包括成键电子畴和非成键电子畴整体形状,而由一组分子内在键给出的分子形状仅反映成键电子畴的形状。当二者的几何形状相同时,分子容易完美堆垛;当二者不相同,则分子的堆垛就没有这么简单。例如,单个水分子共价键的形状是平面三角形,但由于整体的电子分布是四面体形,在凝聚态的水(冰)中,电子分布对分子排列有强烈的影响。可以看到,分子间的氢键使之形成氢键数目最多的四面体网络。

构型也是用以描述聚合物中重复单元沿着分子链分布的立体化学术语,因此立体化学还取决于异构体(相同成分的不同结构状态)的构型。异构体有多种类型,最重要的类型有结构异构体、体视(立体)异构体和序列异构体。

结构异构体的异构体间不能旋转互换。例如,1,3-聚丁二烯 $\text{HC}=\text{HC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ (1 和 3 指聚丁二烯单体中出现双键的位置)聚合成 $-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-\text{H}_2\text{C}-$ 时,有两种可能的异构体。这两种异构体构型的不同点是: $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{H}_2\text{C}-$ 同在双键的一侧[图 4-25(a)],称为顺式;

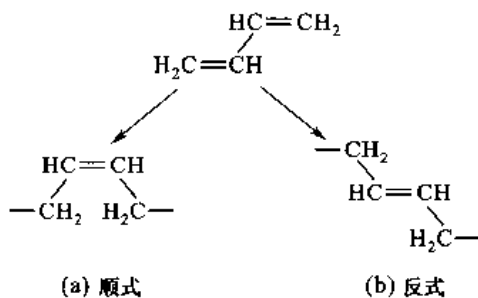


图 4-25 聚丁二烯的两种结构异构体

—CH₂—和—H₂C—分别在双键的两侧[图4-25(b)],称为反式。从图4-25可以看出,这两种结构不可能旋转互换。相同成分而结构状态不同会使物理性质有很大的差异,顺式聚丁二烯是软的非晶态橡胶材料,而反式聚丁二烯则是硬的半晶态材料。

立体异构体指重复单元中侧基沿着链长排列次序不同的异构体。例如,通式为CH₂=CXY的单体,X和Y是不同的原子(通常其中一个是H),其中X和Y排列的规整性称分子链的立构规整度。立体异构体3种常见的构型是无规立构、全同立构和间同立构。图4-26所示为CH₂=CXY聚合物3种构型的示意图,图中深色三角和相应的大字体以及浅色三角和相应的小字体分别表示侧基在纸面的前面和后面。若X侧基以及Y侧基各在一侧(即X处在纸面的前面,Y处在纸面的后面),这样的构型称全同立构;若X侧基以及Y侧基交替地分布在两侧(即当侧基X处在纸面的前面,Y处在纸面的后面时,则相邻一对侧基的排列与此相反,即X处在纸面的后面,Y处在纸面的前面,依此类推),这样的构型称间同立构;若X侧基以及Y侧基为无规分布(即它们无规地在纸面前后分布),这样的构型称无规立构。立构规整度是聚合物形成时所确定的,用触媒剂直接聚合生产有规则的立构聚合物(即全同立构或间同立构聚合物)的发明曾获得诺贝尔奖。在后面讨论聚合物结晶时知道,有规则立构规整度的聚合物(具有全同立构和间同立构)有可能结晶,而无规立构聚合物因为它的非周期本质而不能形成晶体。

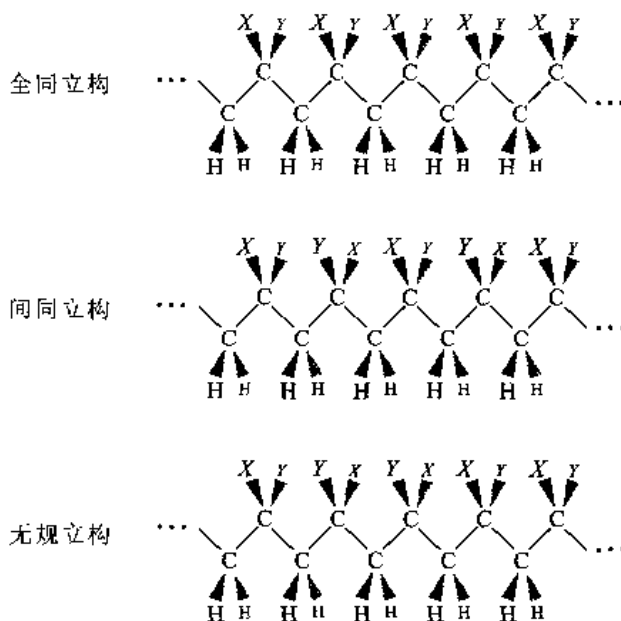


图4-26 CH₂=CXY单体的不同构型

序列异构体发生在含不止一种单体的聚合物中,是在主链骨架中单体排列次序不同而形成的异构体。例如,由相同数目A和B两种单体组成的聚合物,ABAB与AABB就是这个聚合物的两种序列异构体。脱氧核糖核酸(DNA)分子的基本结构单位是脱氧核苷酸,它含有碱基、磷基和脱氧核糖,其中碱基有4种,即腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)和胸腺嘧啶(T)。DNA双螺旋结构主要由两条互补的多聚脱糖核苷酸链由氢键配对在一起(如图4-27所示)。碱基的配对是固定的:A-T配对和G-C配对。在DNA中A和T、G和C的数目是相同的,而DNA中的碱基按不同次序排列而形成的异构体构成特定生物体的遗传密码,使生物体千差万别。

高密度聚乙烯的单体没有特殊的侧基,单体排列只有一种可能性。但在如聚丙烯和其他许多含有侧基的聚合物中,单体的排列可能有头-头或头-尾的排列方式,例如聚丙烯两个单体的连接可以是 $(-\text{CH}_2-\text{HCCH}_3-)$ $(-\text{CH}_2-\text{HCCH}_3-)$ 或者 $(-\text{CH}_2-\text{HCCH}_3-)$ $(-\text{HCCH}_3-\text{CH}_2-)$,前者是头-尾结构排列,后者是头-头结构排列。实验证明,一般情况下都为头-尾结构排列,这种结构最规整,使聚合物强度较高。

所谓构象是指分子链的各种空间排列形式,主要是分子绕着单键轴的旋转方式。例如在聚乙烯的主干骨架链中,碳原子的4个共价键以相等的四面体角(109.5°)在空间分隔开,面C—C键在维持键角的情况下可以自由地绕一个单键旋转,即主链有一定的内旋转自由度,如图4-28(a)所示。如果聚乙烯的主干链碳原子处在同一平面内,则构成平面锯齿状构象,如图4-28(b)所示。若聚乙烯主干链中碳原子在维持键角的情况下在空间随机排列就构成无规线团构象,如图4-28(c)所示。聚合物链构象更典型的一般无规线团形状类似一盘煮熟的意大利面条,示意图如图4-28(d)所示。

无规线团构象大分子柔性链两个端点之间的距离(简称末端距)一般用无规行走模型来估算。分子链中每一个重复单元的连接和其前一段或后一段无关,这条长链走向的每一步都是无规的,描述这类构象最好的模型是无规行走模型。对于气体分子的热运动,每个分子每一步的步长和方向(设第 i 步行走为 r_i)都不可预测[如图4-29(a)所示],所以当行走的步数 n 不大时,难以预测从开始点到 n 步后的终点距离 $R_n(=\sum_{i=1}^n r_i)$ 。但是,如果行走的步

数很多,或者对大量分子作统计平均,则可以预测从开始点到终点的距离 $R(R$ 的模)。对于晶体点阵中的空位扩散(见第8章),空位必须与近邻原子换位以实现移动,每次移动的距离相同,但移动的方向只是其最近邻几个原子的位置方向,即它的方向是有限制的,如图4-29(b)所示。这里先讨论简单的情况:原子每次的步长相同,等于 r ,跳动方向是无规的。这样经过 n 步行走后,从

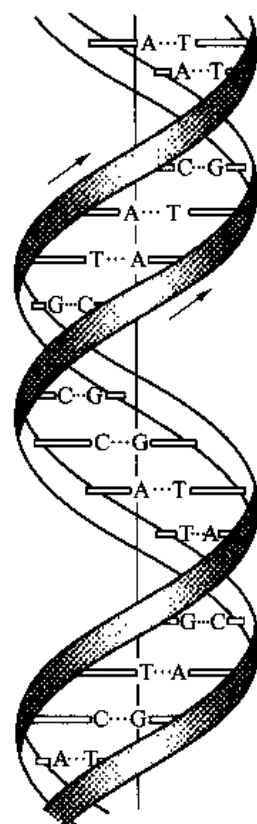


图4-27 DNA的双螺旋结构示意图

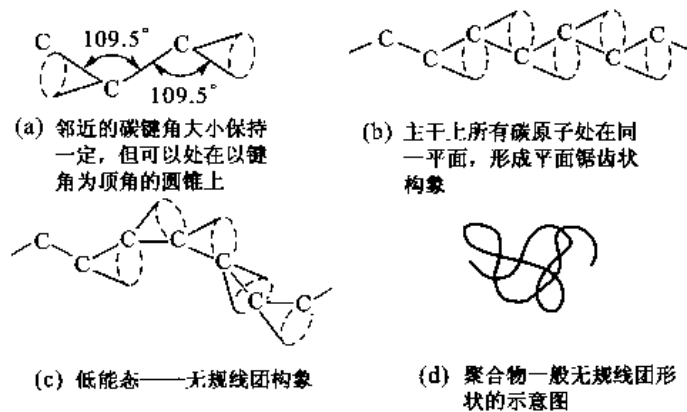


图4-28 聚乙烯的构象

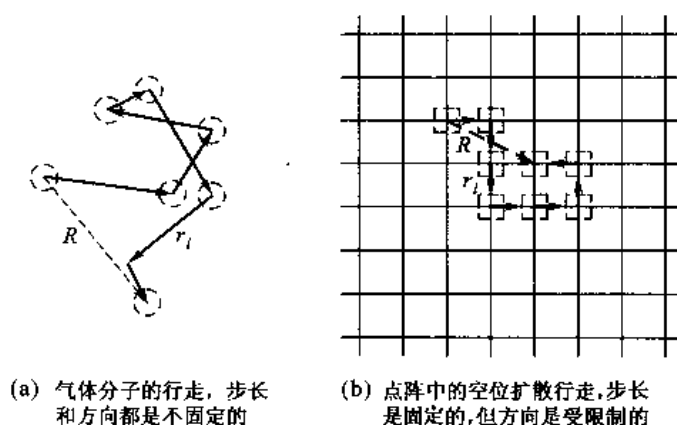


图 4-29 无规行走的例子

开始点到终点的距离为 $R_n (= \sum_{i=1}^n r_i)$, 把 R_n 点乘 R_n , 得

$$R_n^2 = \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j} \quad (4-7)$$

$r_i \cdot r_{i+j} = r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}$, $\theta_{i,i+j}$ 是 r_i 和 r_{i+j} 之间的夹角。因为假设原子每次跳动的距离相等, 则式(4-7)变为

$$R_n^2 = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (4-8)$$

式(4-8)给出一个原子经 n 次跳动后的 R_n^2 。若考虑大量原子, 其中每一个都经过 n 次跳动, 每个原子的 R_n^2 并不相同, 大量分子跳动距离平方的平均值 $\overline{R_n^2}$ 为

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \overline{\cos \theta_{i,i+j}} \right) \quad (4-9)$$

因为原子跳动的各方向都是等几率的, 故任一个 $\cos \theta_{i,i+j}$ 正、负值出现的几率相等, 所以式(4-9)中余弦的平均值为零。最后得

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{nr} \quad (4-10)$$

式(4-10)提供了一个重要的关系: 无规行走开始点到终点的均方根(rms)距离与行走步数的平方根成正比。按这一理想模型, 因理想大分子链完全伸直时的长度是重复单元长度的 n 倍, 即等于 nr , 收缩了 $n^{1/2}$ 倍, 所以 n 的指数(这里是 $1/2$)称为缩放指数。

对于实际的大分子链, 因存在键角、内旋转以及结构单元需占有一定空间体积的限制, 故需要对式(4-10)右端乘入适当的修正系数。例如考虑键角 θ 的影响时, 式(4-10)修正为

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{nr} \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}} \quad (4-11)$$

进一步考虑时, 注意到聚合物链中重复单元的无规连接不能穿越自身的链, 即高分子链的不同部分要相互回避, 这体现了不可入性, 这种情况的无规行走称自回避行走(SAW)。图 4-30 所示为二维正方点阵上无规行走的模拟($n=100$)结果, 其中图 4-30(a)所示为理想的无规行走, 图 4-30(b)所示为自回避无规行走, 箭头表示分子单体会出现互相排斥效应的地方。从图

4-30中可以看到,自回避无规行走的平均距离比理想无规行走大得多。对于三维无规行走的情况,由于每一步行走可以选择的方向比二维多,所以自回避的约束远没有二维时那么强烈。

求解自回避无规行走模型是一个复杂的数学问题,至今仍没有解析解。如果仍用式(4-10)作为近似关系,只是把 n 的指数改为 v ,用计算机模拟统计平均的结果得 v 与行走维数 d 之间的关系是

$$v = \frac{3}{d+2} \quad (4-12)$$

对于 $d=1$,长链分子是直线,当然不会自身相交,所以 $v=1$;对于三维空间中的长链, $v=3/5$,由于 $3/5 > 1/2$,所以三维无规行走的平均距离比二维大。一个三维无规缠结的线团要比二维松散得多。

有学者用中子衍射测量氘化的长链无规线团尺寸,实验结果表明,对于聚合物的稀溶液,实验结果与上述自回避行走结果相符合;而对于浓溶液或熔体,实验结果却与理想无规行走结果符合。因为在浓度高的熔体中,长链分子不仅受自身其他部分单体的排斥,也受到其他长链分子中单体的排斥。这样,排斥力被抹平了,线团胀大并不使它在能量上有利,因而其构象与理想无规行走线团模型计算结果吻合。如果是中等浓度的亚浓溶液,情况就复杂得多,这里不再详细讨论。对于聚合物链,无规线团构象是一种比较低能的状态。

柔性分子链除了有平面锯齿状(伸直型)构象和无规线团构象外,还有伸展形、折叠形和螺旋形构象等。

分子最终的形态由两个基本因素的竞争所确定:一个因素是分子链的熵值,构象数目越多分子链的熵值越大;另一个因素是分子链的位能,简单形态的位能较低。在不同的条件下,这两个因素的相对重要性不同,因此就产生各种不同的形态。大多数合成的线型聚合物在溶体、熔体及非晶态固体中分子链尽量作无规线团构象排列;全同立构的聚丙烯大分子链、蛋白质等大分子链是具有螺旋形构象的例子,分子采取这种形态是因为可以使相邻的非键合原子基团间距较大,排斥能较小或有利于形成分子内的氢键。其他两种构象大都在晶态中出现:拉伸结晶的聚乙烯大分子是具有平面锯齿状(伸直型)构象的例子;聚乙烯和聚甲醛晶体中的大分子是具有折叠形构象的例子。

对于支链型聚合物,分子链支链呈无规分布时,整个分子呈树枝状;当支链呈规则分布时,整个分子会呈梳形、星形等形貌。

有一些聚合物,其化学键不能作内旋转,或结构单元间有强烈的相互作用形成刚性键。它具有一定形状,分子链不具有柔性。因为它不可能弯曲,所以不能出现无规线团的构象。

在刚性键聚合物的熔体中,分子链会自发地平行排列形成有取向的液晶相(见本章4.3)。

+++++

例题4-5 典型商用聚乙烯的摩尔质量是 $10^5 \sim 10^6$ g/mol。(1)求聚乙烯的平均聚合度 n 。(2)估算单链的堆垛密度 V_{chain} 。

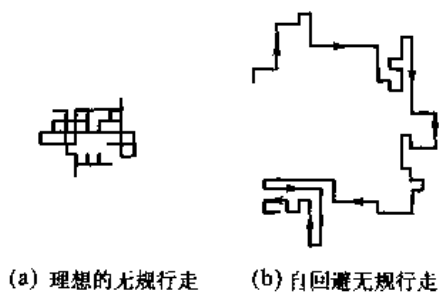


图4-30 在正方点阵中的无规行走
[(a)和(b)图的模拟都使用了相同的步数, $n=100$]

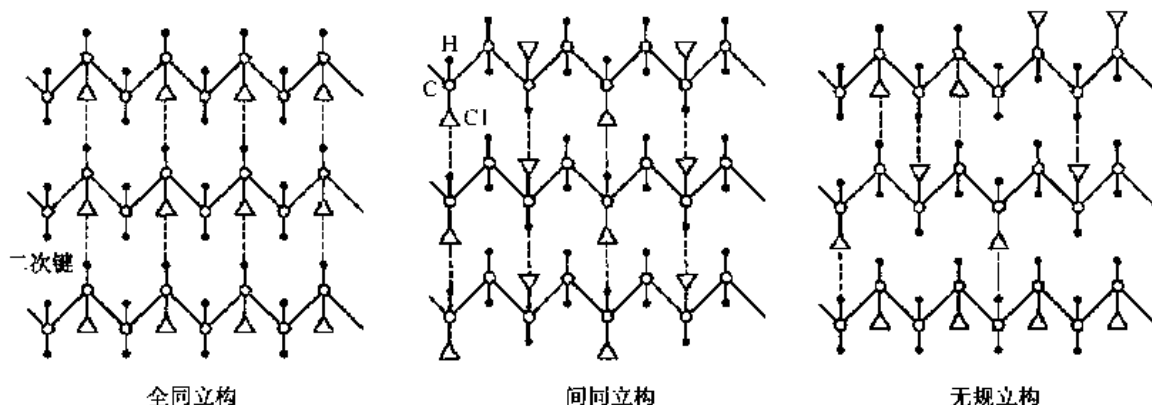
$$n = \frac{M_{mer}}{M_{DP}} = \frac{5 \times 10^5}{28.032} = 1.737 \times 10^4$$
$$V_v^{\text{rhsm}} = \frac{n\pi D^1}{6(n^{1/2}D)^3} = \frac{\pi}{6}n^{-1/2} = \frac{\pi}{6} \times (1.737 \times 10^4)^{-1/2} = 3.97 \times 10^{-3}$$

+

$$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$$
$$n = \frac{M_{\text{imer}}}{M_{\text{plus}}} = \frac{1.4 \times 10^5}{118.12} = 1185$$

+

解 3 种不同结构异构体的聚氯乙烯结构(平面锯齿构象)示意如下:



这样,在电负性的 Cl 侧基与电正性的 H 侧基之间形成二次键。所有 3 种异构体中都存在潜在的较强二次键。

+++++

在上面各节的讨论中,在不同部分分散地讨论了聚合物分子的不同特征。为了对聚合物分子特征有一个统一的概念,现在把聚合物分子特征统一归纳表示于图 4-31 中。

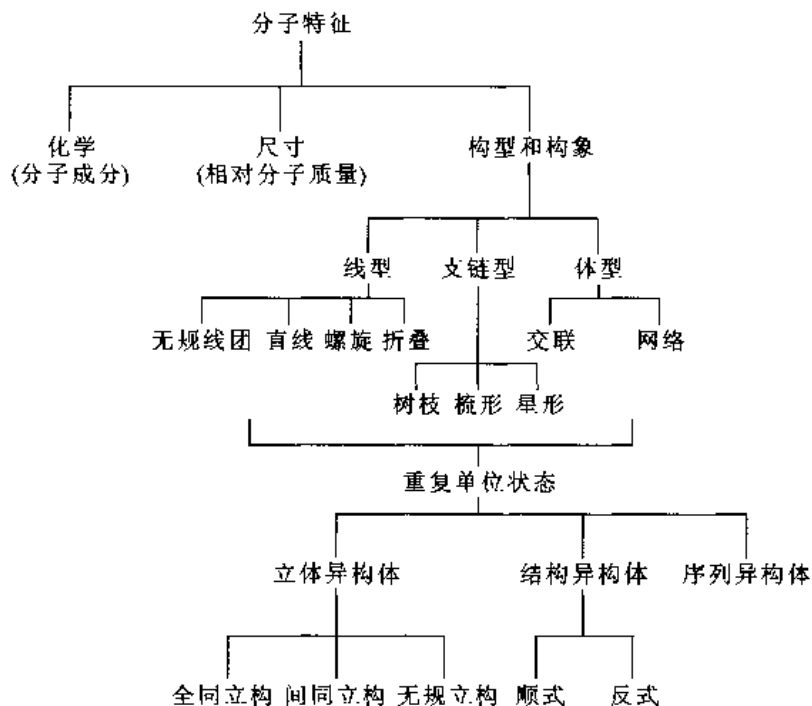


图 4-31 聚合物分子特征

4.2.4 弹性体

1. 热固性弹性体

碳氢聚合物的橡胶家族,在线型聚合物链中的骨架上有一个未饱和的双键,这个双键(通常存在氧和硫时)可以打开,在相邻链之间形成交联,就会固化成热固性(TS)聚合物。在顺式聚丁二烯的单体[图 4-17(b)]中包含一个未饱和键,即一个碳—碳双键。线型聚合物形成后,碳—碳双键可以与硫反应,造成分子之间交联。如果 1 000 个单体中有一个反应,交联是轻度的

(加入 0.5% ~ 3% 的硫),这就形成柔性橡胶,或者是橡胶带;如果每 10 个单体发生一个交联,交联是强烈的,这就形成脆性材料。图 4-32 所示为顺式聚丁二烯交联的例子,图 4-32(a)所示为顺式聚丁二烯的结构,其中有一个未饱和双键;图 4-32(b)所示为加入硫后引起相邻链的双键打开,一个硫与两侧的碳键合,形成交联;图 4-32(c)所示为分子链交联的示意图。橡胶是弹性体,它可以变形达百分之几百并能完全恢复原来的形状。橡胶是轻度交联(例如每 1 000 个单体中有一个交联反应)的热固性聚合物,在拉伸时链伸直,链之间的共价键对链提供一个记忆,使得分子段不能不可恢复地彼此滑过,允许结构在去掉应力后恢复到原来的缠绕构象。卸载后,结点和缠结驱使它回复原状,从而形成柔性橡胶或者橡胶带。

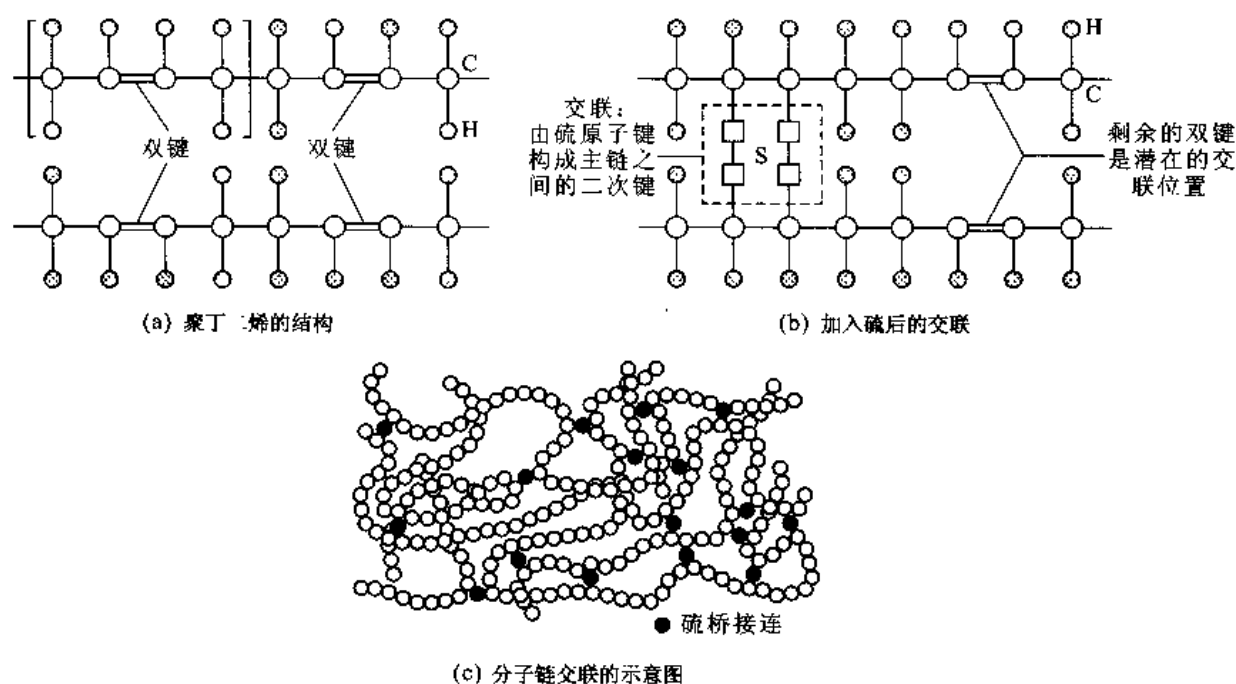


图 4-32 聚丁二烯的结构

橡胶的变形与一般非固体弹性变形不同。一般固体拉伸时原子间距增大,固体内能增大,从而使自由能增大。在对橡胶进行拉伸时,交联点间的分子团被拉直[图 4-33(b)],导致分子线段的位形熵减小,从而使自由能增大。所以,去掉外力后,通过重新恢复原来的松弛网络状态[图 4-33(a)]来增加位形熵,从而减小自由能。

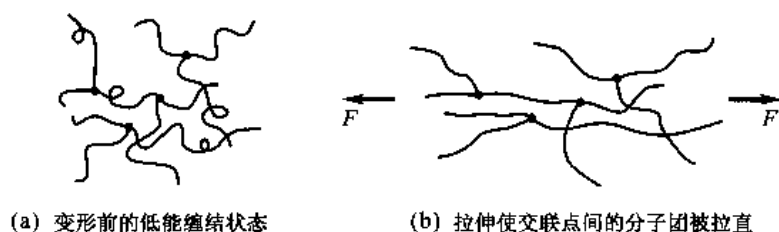


图 4-33 橡胶的变形

随着交联密度增加,橡胶的结构逐渐由热塑性(TP)聚合物转变为热固性(TS)聚合物。但是,因交联的形成而从 TP 到 TS 结构转变的概念不局限于橡胶而在其他聚合物中也出现。PET

聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)是线型结构,其骨架上的键都是饱和的,不可能发生交联,是 TP 聚合物。

+++++

例题 4-8 假设聚丁二烯橡胶中平均两个氧原子组成一个链的单交联,若聚丁二烯橡胶试样和氧完全反应,则每千克聚丁二烯橡胶的质量增加多少?

解 从图 4-32(a)看出,每一个单体有一个双键,交联位置的最大数目等于聚合物中的单体数目(每一个双键打开形成一对交联,但每一个交联由两个单体共有,所以交联数与单体数的比值是 1:1)。每个单体含 4 个碳原子和 6 个氢原子,单体的摩尔质量是 $(4 \times 12 + 6 \times 1) \text{ g/mol}$ 。试样中的单体的物质的量 N 是试样的质量除以单体的摩尔质量

$$N = \frac{1\,000}{4 \times 12 + 6 \times 1} \text{ mol} = 18.5 \text{ mol}$$

所以,在该聚合物中有 18.5 mol 的交联位置,因为每个交联有 2 个氧原子,要求 $2 \times 18.5 \text{ mol} = 37 \text{ mol}$ 氧使 1 kg 橡胶完全交联,所以发生交联后增加的总质量是

$$37 \times 16 \text{ g} = 592 \text{ g} = 0.592 \text{ kg}$$

+++++

例题 4-9 硫与聚丁二烯反应形成聚丁二烯橡胶:(1) 若平均每 1 500 个单体发生 1 个交联,要加入硫的质量分数 w_s 是多少?(2) 若聚丁二烯试样和硫完全反应,则要加入硫的质量分数 w_s 又是多少?

解 (1) 如上题所述,每一个聚丁二烯单体有 1 个双键,双键打开形成一对交联,但每一个交联由两个单体共有,所示在 1 500 个单体中发生 1 个交联只需 1 个硫原子。单体的摩尔质量是 $(4 \times 12 + 6 \times 1) \text{ g/mol}$,而硫的摩尔质量是 32 g/mol,所以应加入硫的质量分数 w_s 是

$$w_s = \frac{32}{1\,500 \times (4 \times 12 + 6 \times 1) + 32} = 3.95 \times 10^{-4}$$

(2) 若完全反应,交联数与单体数的比值是 1:1,则应加入硫的质量分数 w_s 是

$$w_s = \frac{32}{(4 \times 12 + 6 \times 1) + 32} = 0.37$$

+++++

2. 热塑性弹性体

热塑性弹性体可以反复熔化和固化,在热塑性弹性体聚合物中分子是不交联的,但是具有比较复杂的化学结构。

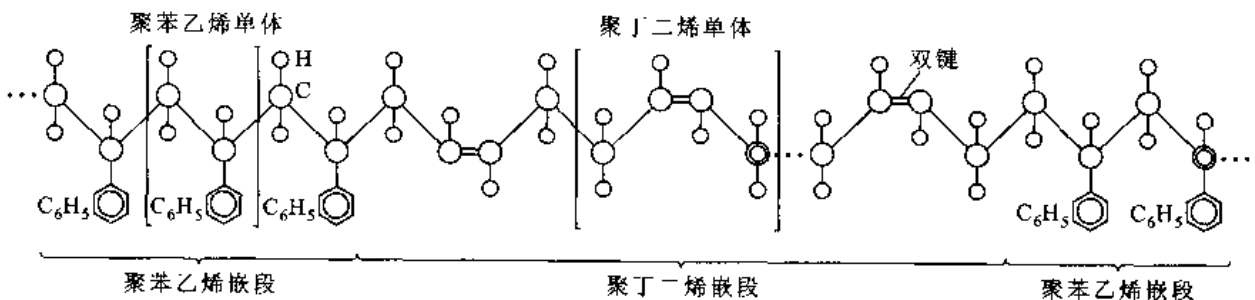


图 4-34 聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(S-B-S)三嵌段共聚物的结构式

一般热塑性弹性体是嵌段共聚物。图 4-34 所示为这种共聚物的示例,它是聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(S-B-S)三嵌段共聚物。因为 S-B-S 可以重复加热到硬链段和软链段都处于熔融状态,并可用热塑性聚合物的标准技术制作,所以具有商业用途。热塑性弹性体常用做

垫圈、轮胎、胶粘剂等。

4.2.5 聚合物凝聚态结构

聚合物凝聚态结构又称超分子结构,指的是聚合物中分子链的排列和堆积结构。聚合物由许多大分子借分子间作用力聚集在一起,即使具有相同链结构的同一种聚合物,经不同成型加工和后处理后也会有不同的聚集状态。而高分子排列、堆积的结构对聚合物的性能有很大影响。

聚合物凝聚态结构有晶态结构和非晶态结构两种类型。聚合物的晶态总包含一定量的非晶相。100%结晶的情况很罕见,所以大多数晶态聚合物都是半晶态。这里所讲的半晶态并不是说晶态和非晶态各占一半,而是指晶态和非晶态的混合。

本段介绍聚合物分子间的相互作用。上面已经讨论过,聚合物分子中的原子由较强的一次键(共价键)结合,但分子间则由二次键相互作用。对于长的分子链,在同一分子链的各链段之间也会有二次键的结合。通常二次键为范德华键,它包括伦敦色散力、永久诱导力和偶极力等。二次键也可能是氢键。

接下来介绍聚合物的长程有序(晶体)结构。

与金属晶体和离子晶体不同,聚合物晶体由分子链的有序堆积排列构成,所以它的晶体结构一般都是复杂的。图4-35所示为聚乙烯分子链有序堆积结构的示例。聚乙烯的晶体结构属于正交晶系,在图4-35中还画出了晶胞,晶胞的尺寸比较大,所含的原子数也比较多。分子链之间通过范德华键结合。

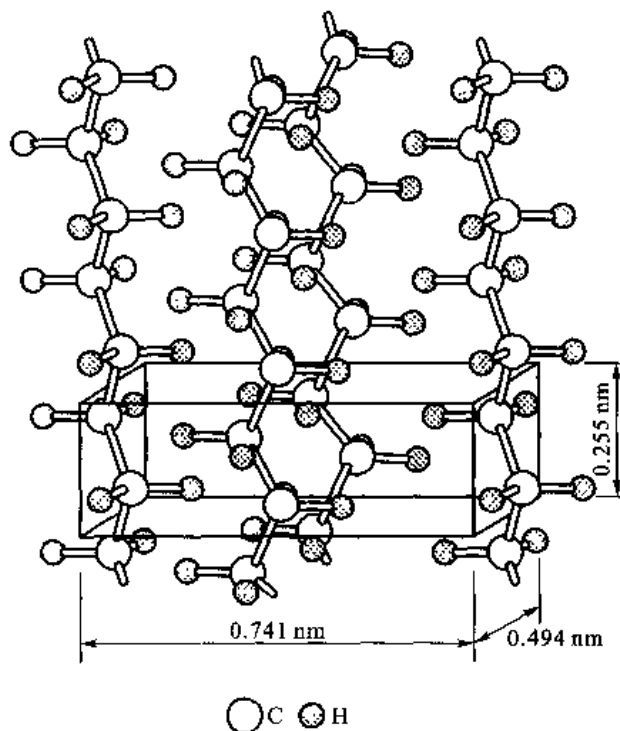


图4-35 聚乙烯分子链有序堆积结构及其晶胞

热固性聚合物不能排列成结晶态。虽然多数热塑性聚合物是长链大分子,但它们至少在在一定程度上可以达到远程有序态(即结晶态),结晶区的大小至少在几十纳米范围。在晶态区以外

还存在非晶态区,即晶态区分布在非晶的无定形基底中,它属于半晶态物质。

高分子链怎样堆垛排列成晶体,半晶态结构又是怎样的?下面讨论两个已经提出并获得证明的描述聚合物晶体中长链分子在空间排列的模型。

(1) 缨状微晶胞模型。这一模型是 20 世纪 30 年代提出的,用以解释天然橡胶和角胱蛋白质的晶体结构。该模型认为,一个长链大分子在晶态区中在空间严格规则排列成微小的晶体,它的大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间;在非晶态区中,分子链段是无规卷曲、相互缠结的。大分子链可以交替通过几个晶态区和非晶态区,结晶态和非晶态的过渡状态称为缨状结构。图 4-36 所示为缨状微晶胞模型的示意图。根据这一模型,晶态区和非晶态区是相互连接不可分的,因此这一模型也称两相模型。该模型可以解释聚合物晶态区与非晶态区的共存,并可以说明低结晶度聚合物的实验结果,但是它不能合理解释单晶和球晶的结构特征。

(2) 折叠链模型。20 世纪 50 年代中期,Keller 等从高分子稀溶液培养制得聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺等单晶,发现它们都有共同的形态:是厚度约为 10 nm ,长、宽达几微米的薄片晶,高分子链的方向垂直于片晶平面。因为高分子链的长度可达 1000 nm 以上,所以合理的解释是大分子链发生折叠,形成晶体结构,图 4-37 所示为折叠链模型的示意图。通常片晶会形成多层结构,如同图 4-38 所示的聚乙烯单晶电镜照片形貌。按照这种方式结晶的区域一般不会超过 40%,也是晶态区与非晶态区共存,非晶无序区常存在于单晶的表面。图 4-37 中表示的是理想的规则折叠,但经常出现折叠长度不等的疏松折叠,或者出现无规折叠。无规折叠不完全是近邻折叠,分子链的排列类似于接线盘,接头部分很不规则,构成非晶区,这种折叠模型也称接线盘模型。一个分子链也可以从一个晶态区进入另一个晶态区成为纽带分子,这样也就接近缨状微晶胞模型了。

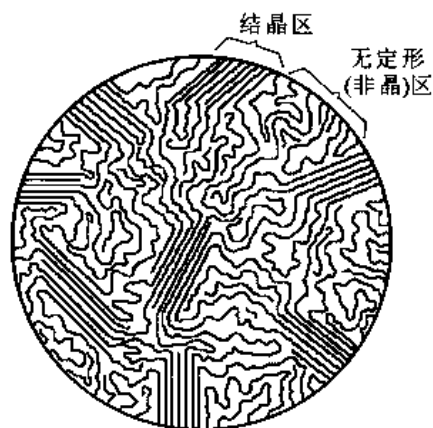


图 4-36 缨状微晶胞模型

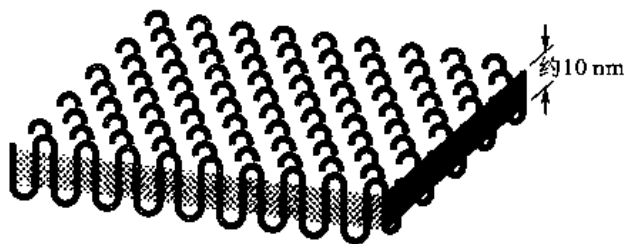


图 4-37 折叠链模型

根据结晶条件的不同,聚合物可以生成单晶体、树枝状晶体、球晶以及其他形态的多晶体。多晶体基本上是片状晶体的聚合体。

聚合物在熔体或较浓的溶液中结晶时,可以形成球晶。球晶由厚度约为 10 nm 的片层状链折叠晶体组成,它们由球心向外辐射排列,如图 4-39 所示。当结晶接近完成时,各个球晶相遇,形成平直的球晶边界。球晶可以通过电子显微镜、光学显微镜或光散射等方法观察。在偏光显微镜下,球晶的特征呈现黑十字消光图案。图 4-40 所示为聚乙烯球晶的偏光显微照片,在每个球晶中呈现黑十字。黑十字消光图案的形成是球晶的双折射现象所致。从形貌上看,球晶有点

像金属或陶瓷多晶体的晶粒,但是,一个球晶并非是一个单晶体,在一个球晶中包含很多的片层晶,同时也含无定形非晶材料。聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯和尼龙等由熔体结晶时都会形成球晶结构。

如上所述,聚合物晶体由分子链段排列而成,因为在聚合物中分子扩散很慢,所以由分子移动变成适合于晶体形成的构象很慢,用加力的方法可以人为地排列分子,使无规的高分子团择优取向(即按某种方式定向排列),沿着受力的长轴方向定向排列成一束束纤维并部分结晶,即所谓串晶结构。图4-41所示为这个过程的示意图,图4-41(a)所示为原始状态,图4-41(b)至图4-41(e)所示为这个过程的各个阶段。图4-41(e)和图4-41(f)所示为串晶结构的示意图,后者是三维结构的示意图。这样处理过的聚合物材料可以表现出优异的物理和力学性能。

促使聚合物结晶的另一种方法是形成聚合物液晶(关于液晶的内容将在下一节讨论)。在液晶态下,分子链基本上都沿一定方向排列,这就为晶化提供了前提。高分子中的C—C键是强键,如果使C—C键定向排列,则在排列方向上具有很高的强度。例如聚酰胺分子在浓硫酸中形成液晶态(见4.3节),从硫酸中脱落出来后形成纤维(Kevlar),它的强度极高,甚至超过钢琴金属丝,其比强度则比钢丝高8倍,是目前制造防弹背心的理想材料。

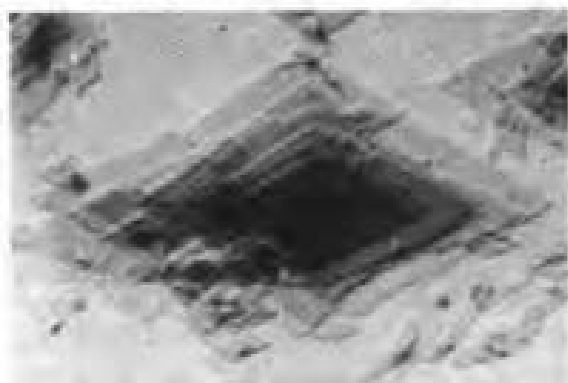


图4-38 聚乙烯单晶电镀照片($\times 20\ 000$)

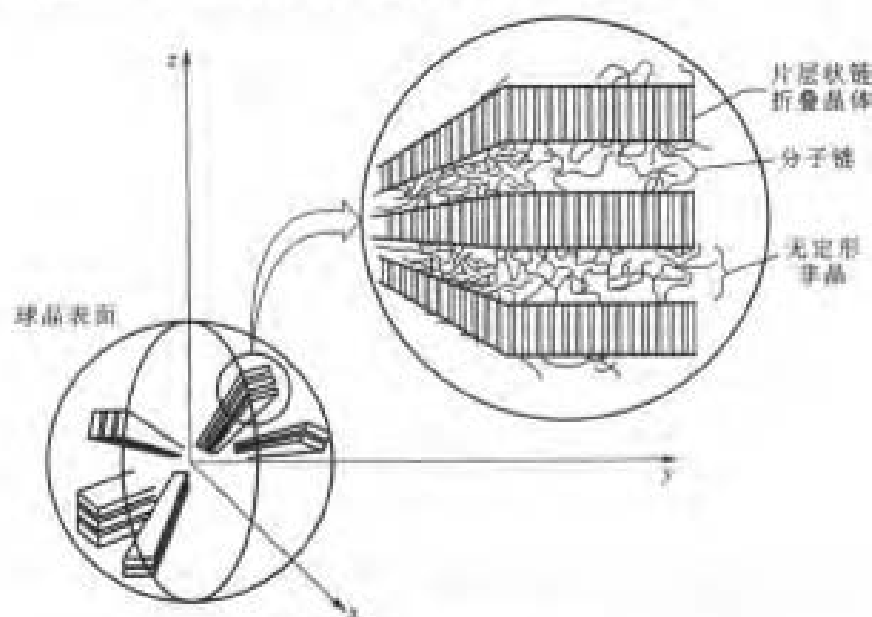


图4-39 球晶结构示意图

嵌段聚合物的分子长链由性质不同的嵌段构成,因而它的晶体结构就会多种多样。对于只由A和B两段所构成的二嵌段共聚物的简单情况,由同类分子构成的链段形成了介观尺度上的有序结构。控制这些有序结构的基本参量为A、B链段的相对长度。当其中一个链段的长度很

小时,这个链段会形成球体相;随着这个链段长度的增加,相继形成圆柱体相和有序的双连续双金刚石相;当两链段的相对长度相同时,会形成层状相。这些有序结构的示意图如图4-42所示。

下面将介绍聚合物结晶度。

由于结晶性聚合物中晶区和非晶区共存,所以采用结晶度的概念来说明结晶部分的含量。测定结晶度的最简单方法是密度法,其他方法还有量热法、X射线衍射法和红外光谱法及核磁共振法等。设 ρ_t 、 ρ_c 和 ρ_n 分别是聚合物试样的总体密度及在聚合物晶态和非晶态下的密度, ξ 是结晶部分所占的体积百分数(体积分数结晶度),则有如下关系:

$$\rho_t = \xi \rho_c + (1 - \xi) \rho_n \quad (4-13)$$

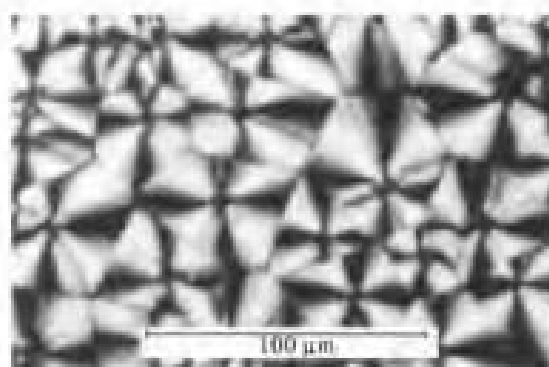


图4-40 聚乙烯球晶的偏光显微镜照片

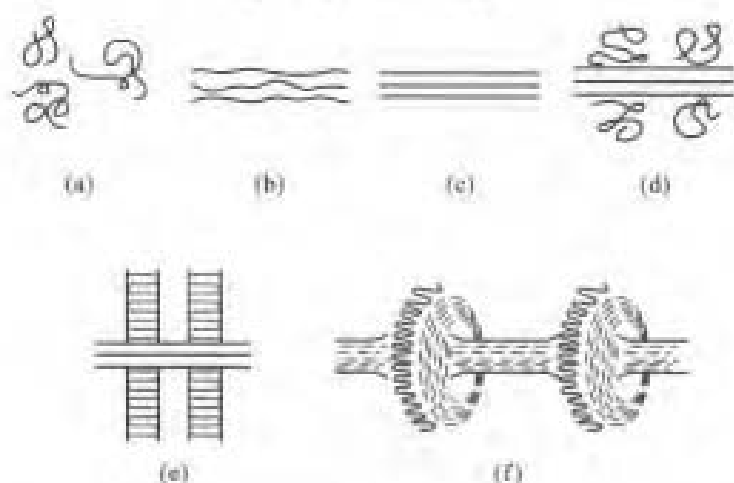


图4-41 在外力作用下发生定向结晶的示意图

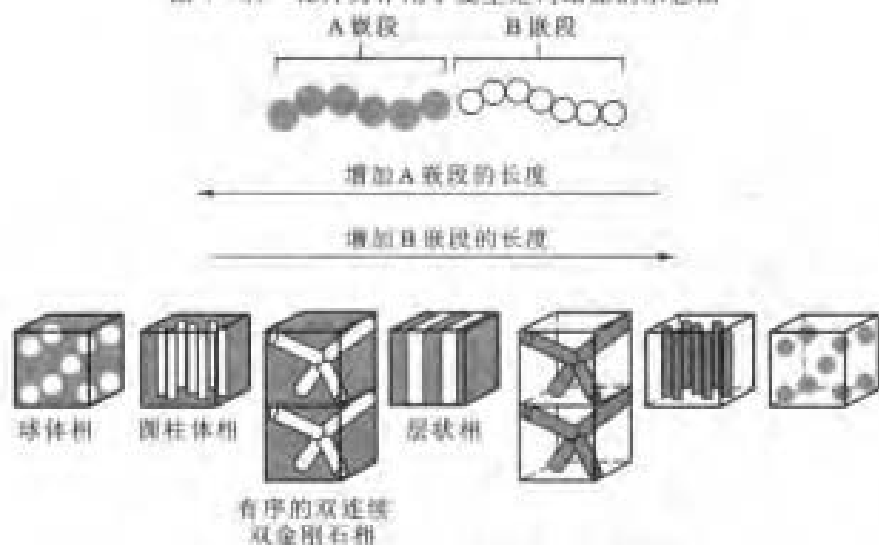


图4-42 二嵌段共聚物各种类型的有序结构

所以,聚合物的体积分数结晶度为

$$\xi = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (4-14)$$

质量分数结晶度 w 是

$$w = \frac{\rho_s}{\rho_a} \xi = \frac{\rho_s(\rho_s - \rho_a)}{\rho_a(\rho_c - \rho_a)}$$

聚合物的结晶能力取决于分子是否容易移动以及是否容易有效地堆垛在一起形成长程有序结构。影响聚合物链结晶度的因素包括:

(1) 侧基尺寸。具有大尺寸和大体积侧基的聚合物不能有效地堆垛成有序结构,所以很难形成晶体。例如,聚丙烯 $[-C_2H_3(CH_3)-]$ 的侧基 CH_3 团的尺寸和体积比聚乙烯的H原子大,但比聚苯乙烯的侧基 C_6H_5 团小,所以聚丙烯比聚乙烯难于结晶,但却比聚苯乙烯易于结晶。

(2) 链的分支。一个主链的骨架上有分支,如图4-29(d)所示。显然把有大分支的链整齐叠成堆比只有小分支的链难得多,所以有分支的链比无分支的链形成晶体要难得多。聚乙烯 $[-C_2H_4-]$ 形成晶体的程度强烈地受链分支密度影响,随着分支密度的降低,结晶度增加,PE的密度、强度和模量也相应地增加。例如,一个中等链分支浓度的PE试样有约40%~60%结晶度,其密度约为 0.94 g/cm^3 ,强度为4~16 MPa,模量为100~260 MPa。相反,HDPE试样分支密度低或没有分支,它的结晶度可以大于95%,密度约为 1.0 g/cm^3 ,强度为20~40 MPa,模量为400~1200 MPa。HDPE具有优越的力学性能,用做结构部件,而LDPE则更适合于如食物袋等方面的应用。

(3) 立构规整度。因为无规立构聚合物排列的无规性,它不容易排列成长程有序(LRO)的晶态。全同立构和间同立构聚合物建立LRO要容易得多,所以这些聚合物很可能是半晶态。如链分支的情况一样,立构规整度对结晶度的影响最终也影响聚合物的宏观性质。例如,室温的全同立构聚丙烯(约50%晶态)是硬度和刚度大的物质,而无规立构PP(约0%晶态)则是无用的粘性物质。

(4) 单体的复杂性。单体长(像PET和很多尼龙那样)的聚合物,要求更大的链段移动才能建立长程有序,因此结晶速率很慢。这样的材料可用不太大的冷却速率就可以形成玻璃。

(5) 链间的二次键。如存在小的规则空间极性侧基,这些侧基提供了与相邻链段对齐排列的驱动力,从而有助于聚合物晶体的形成。例如,全同立构 $[-C_2H_3Cl-]$ 会比全同立构 $[-C_2H_3CH_3-]$ 形成更大面积的晶态区域。

总之,在聚合物中阻碍晶体形成的因素是无规立构、巨大的侧基和链的分支。极性侧基倾向于帮助聚合物晶态区域的形成。具有大单体的聚合物一般延缓晶化过程,具有简单对称结构的聚合物通常是半晶态。虽然在本节没有给出全部的规律,但给出的规律已经可以在大多数工程情况下给出正确的预测。没有结晶的区域冷却到玻璃化温度 T_g 后形成玻璃。这一区域的结构可以想象为分子的刚性三维缠结排列,很像一盘冻结了的熟意大利面条。但是,在 T_g 以上,由于分子可以蠕动,这一区域的结构可看做一堆相互缠结的蛇,每一条蛇(链)身体的各部分都能摆动。应该指出,不能形成大块晶态区域不一定是一个缺点,因为难以形成晶体的材料则有很强的玻璃形成能力,这种倒易关系通常在考虑材料使用时有用。

由于聚合物结构与聚合物结晶能力有密切关系,而聚合物形成晶态能力与形成玻璃态能力

有倒易关系,所以玻璃形成能力与聚合物分子结构亦有密切关系。结构复杂的聚合物玻璃化温度较高,结构简单的聚合物玻璃化温度较低。例如,很多由对称单体组成的聚合物(如 C_2H_4 、 C_2F_4 和 $C_2H_2Cl_2$ 等)其 $T_g/T_m \approx 1/2$;而对很多由非对称单体组成的聚合物(如 C_2H_3R 的乙烯基聚合物)其 $T_g/T_m \approx 2/3$ 。表 4-6 中列出了一些聚合物的熔点温度和玻璃化转变温度。

表 4-6 一些聚合物的熔点 T_m 和玻璃转变温度 T_g

聚合物	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
高密度聚乙烯 HDPE	137	-120
聚氯乙烯 PVC	—	87
聚丙烯 PP	170	-16
聚苯乙烯 PS	240	110
聚丙烯腈 PC	320	107
聚四氟乙烯 PTFE	327	—
聚三氟氯乙烯 PCTFE	220	—
尼龙 66	265	50
聚对苯二甲酸乙二酯 PET	255	90
聚丁二烯 PB	120	-90
聚氯丁烯 CR	80	-50
聚异戊二烯 IR	30	-73

+++++

例 4-10 比较下列每一对聚合物,哪一个更好的玻璃形成体?

(1) 全同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{)}_n\text{-}$ 或 间同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{F)}_n\text{-}$ 。

(2) 无规立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{)}_n\text{-}$ 或 全同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{Cl)}_n\text{-}$ 。

解 (1) 两种聚合物的构型都是对称的,都可以形成半晶态结构。在 $\text{-(C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{)}_n\text{-}$ 中,侧基 CH_3 团尺寸和体积比较大,对结晶的阻力比较大。但在 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{F)}_n\text{-}$ 中极性 F 侧基尺寸和体积比较小,并且极性侧基形成二次键有利于形成晶体。所以,全同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{)}_n\text{-}$ 是较好的玻璃形成体,而间同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{F)}_n\text{-}$ 更易于形成晶态区域。

(2) 无规立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{)}_n\text{-}$ 具有无规排列的侧基,并且 CH_3 侧基比较庞大;但是,全同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{Cl)}_n\text{-}$ 具有规则的结构,没有庞大的侧基,并且有与 Cl 原子相联系的较强二次键。所以,可以预计无规立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{)}_n\text{-}$ 是较好的玻璃形成体,而全同立构 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{Cl)}_n\text{-}$ 更易于形成晶态区域。

+++++

例 4-11 根据结构判断聚乙烯、聚氯乙烯以及聚苯乙烯玻璃转变温度的高低。

解 从这些聚合物的单体结构(图 4-16)看出,这三种聚合物的主干骨架是相同的,它们的主要差别是它们之间侧基的尺寸大小和极性。聚苯乙烯(PS)中的 C_6H_5 侧基比聚氯乙烯(PVC)中的 Cl 或者聚乙烯(PE)中的 H 大得多,所以 PS 的 T_g 最高。另外,虽然 PVC 中的 Cl 比 PE 中的 H 大,但 Cl 有强的极性本质,反而会使 PVC 的 T_g 高于 PE。

事实上,PE 的 $T_g = -140^\circ\text{C}$,PVC 的 $T_g = 50^\circ\text{C}$,而 PS 的 $T_g = 100^\circ\text{C}$ 。

+++++

4.3 液 晶

1889年,奥地利植物学家赖尼策尔对苯甲酸胆甾醇酯加热时发现,在145℃下该固体熔解为白色浑浊液体,呈浓雾状。当这种液体再加热到179℃时,又发生一次相变转变为清澈透明液体。赖尼策尔的这个发现开辟了一个新的结构研究领域。1890年,德国晶体学家勒曼的进一步研究发现,混浊相时该液体实际上很像晶体,它具有光学的各向异性和双折射性质,但同时它亦具有液体的可流动性和低粘滞性。勒曼将这类材料定名为液晶(LC)。液晶又称中介相,也称之为中介物。

液晶材料具有液体的易流动性,但它不同一般的液体,其组成分子呈现各向异性排列。这样,液晶分子具有长程一维或二维的取向序但没有长程的位置序,只可能具有短程位置序。因此液晶又可称为位置无序晶体或取向有序液体。这样,液晶材料是介乎各向同性液体与各向异性晶体之间的一种物质,无论在结构方面或是在稳定温度范围方面,液晶态都是介乎晶体和液体之间。液晶的堆垛分数比正常的各向同性液体略高。形成液晶的有机分子通常是具有刚性结构的分子,摩尔质量一般在0.2~0.5 kg/mol之间。液晶的各向异性结构使得它的一些物理性能也呈现各向异性。因为其分子取向分布易通过所加的外场控制,所以液晶材料在光-电装置,特别是液晶显示器(LCD)技术中有很多应用。此外,因为它的分子具有取向序,所以可以由取向液晶聚合物获得高强度的纤维。

4.3.1 液晶的分类

产生液晶结构的关键是要求其分子的形状为各向异性,呈刚性且不易弯曲,并且要求大的长径比 L/D (针状分子, L 是分子长度, D 是分子直径)或大的径厚比 D/H (盘状分子, D 是分子直径, H 是分子厚度)。构成液晶态的结构单元有4类:

- (1) 针状或棒状分子。
- (2) 盘状分子。
- (3) 由棒状分子或盘状分子连接而成的柔性长链聚合物。
- (4) 由双亲分子自组装而成的膜。

图4-43所示为棒状分子和盘状分子结构单元的示例。液晶的结构单元以共价键连接成长链构成聚合物,连接的方式有两种:①尾-尾连接成长链;②结构单元连接在已存在的长链外侧。图4-44所示为由棒状分子或盘状分子连接而成的柔性长液晶链聚合物的示例。图4-44(a)所示为主链和侧链液晶聚合物结构单元共价连接的示意图;图4-44(b)所示为两种商用棒状结构单元主链聚合物的示例,左边的是萘酚与苯甲酸的无序共聚物 Vectra[®],它是热致液晶(见下面的论述);右边的是对苯二酸与苯二胺的交替共聚物 Kevlar[®],它是溶致液晶(见下面的论述)。图4-44(c)所示为两种盘状结构单元主链聚合物的示例。双亲分子自组装成膜的示例如图4-49所示。

按液晶结构的对称性和有序性,液晶可分为向列型(又称丝状)液晶、胆甾型(又称螺旋状)液晶、近晶型(又称层状)液晶以及发现不久的碟状和盘状液晶,称圆柱型液晶。图4-45所示为这几种类型液晶的分子排列示意图。将在下一节讨论它们的结构。

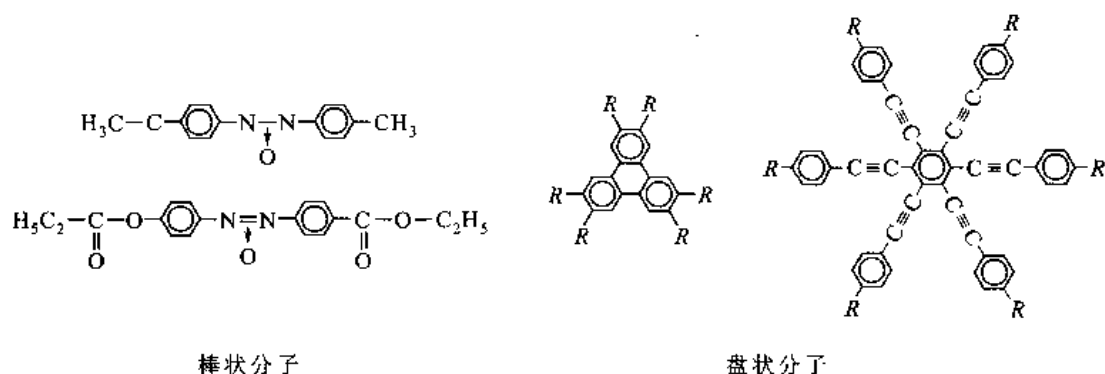


图 4-43 构成液晶的棒状分子和盘状分子(棒状分子中的箭头所指处每个氮原子各提供 1 个电子与氧构成共价键,上面的分子是 4,4'-二甲氧基化偶氮苯,下面的分子是 4,4'-二内烯氧基化偶氮苯。盘状分子中的 R 是侧基)

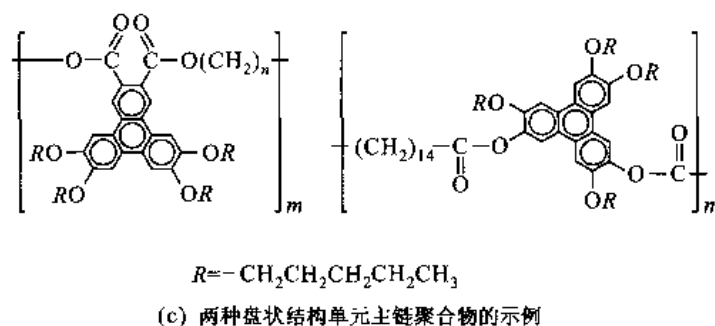
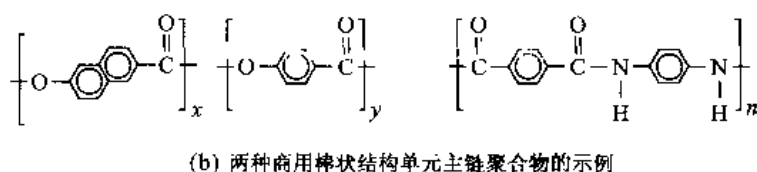
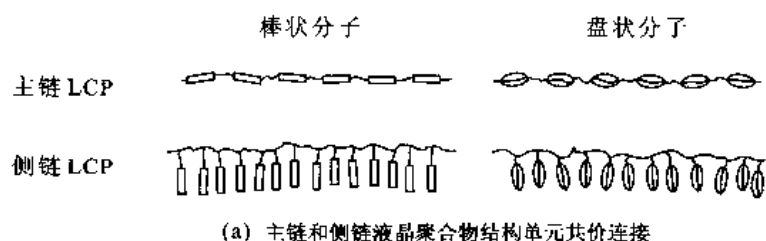


图 4-44 棒状分子或盘状分子连接而成的液晶链聚合物示例

按照从各向同性液体转变成各向异性液晶态的相变本质,液晶材料又可分为热致液晶和溶致液晶两类。

热致液晶相是由单成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化时出现的液晶相,它可以在一个温度范围内存在。典型的长棒状有机化合物热致液晶的摩尔质量一般在 $200 \sim 500 \text{ g/mol}$,分子轴比在 $4 \sim 8$ 之间。图 4-43 所示的 4,4'-二甲氧基化偶氮苯就是实验室最常用的热致液晶相。热致液晶中所有分子对长程有序都具有同等的作用。

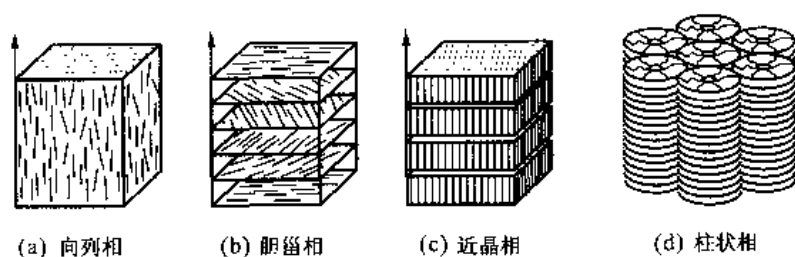


图 4-45 液晶分子排列示意图

溶致液晶是两种或两种以上组分形成的液晶,其中一种是水或其他极性溶剂。溶致液晶是在恒温下增加溶液中分子的浓度形成,它可以在一个浓度范围内存在。溶致液晶中的长棒溶质分子一般比热致液晶的长棒分子大得多,分子的轴比在 15 左右。最常见的溶致液晶有肥皂水、洗衣粉溶液、表面活性剂溶液等。溶致液晶引起长程有序主要是溶质与溶剂间的交互作用,溶质与溶质之间的交互作用是次要的。溶致液晶在生物系统中大量存在,生物膜就具有液晶的特征。

图 4-46 所示为热致液晶和溶致液晶形成的示意图。这两种类型的材料获得液晶态转变都是由分子取向关系所引起,分子取向改变是因为形状各向异性的刚性分子紧密堆积对排斥空间的约束所致。对于溶致液晶的形成,溶液中形状各向异性的分子在高浓度下被强制成行排列;对于热致液晶的形成,因为随着温度降低,一方面热能减小,另一方面分子的刚性增加,使得热能不再能克服分子间的旋转能垒,分子越来越多地变成伸张的构型。另外,与分子间交互作用相关的强度与热能之比也增加,导致分子的平行排列。这样的高堆积密度几何组态是分子间交互作用的最优化组态。对于由双亲分子自组装的液晶态,它的形成不是因为其分子的形状各向异性(将在下面讨论),它可以是热致或溶致液晶。

有一些具有一定浓度的溶液只是在一定温度范围内才显示液晶相,这种特例就难以按照上述方法来分类了。

4.3.2 液晶的结构

1. 向列相

因为物质处于液晶相时,其分子排列取向是有规的,也就是定向排列的,所以有学者认为用向列来区分某一种中介相似乎比较含混,主张把向列相称为丝状相。图 4-45(a)所示为向列相棒状分子分布的示意图,分子趋向于沿分子长轴方向互相平行排列,同时分子在保持平行的状态下,又可以像流体中那样作平移运动,即分子的质心位置分布是杂乱无章的,不存在位置序。这

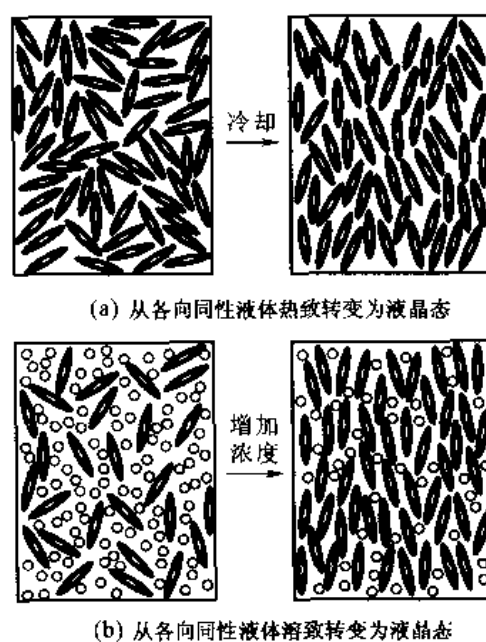


图 4-46 热致液晶和溶致液晶形成的示意图

样,向列相液晶分子排列的基本特征是一个方向存在长程方向序(如果是盘状分子,则这个方向是盘状分子的法线方向),分子倾向于沿特定方向排列。为了描述向列相液晶(棒状)分子排列状态,在宏观上把液晶当做连续介质来处理,引用一个平滑的矢量场 \mathbf{n} 来描述分子的排列状态。把与 \mathbf{n} 相切的曲线设想为液晶分子的排列图案,也近似地把 \mathbf{n} 看做描述分子长轴的取向(严格地说,是描述各无限小范围大量分子平均长轴取向)。 \mathbf{n} 是量纲为 1 的单位矢量,称它为指向矢。虽然说分子的长轴取向存在长程方向序,但也不是所有分子排列完全一致,它们存在不少的偏离。可以用统计分布函数来描述分子的取向分布,也可以用简单的取向序参数 S 来描述。设分子取向与指向矢 \mathbf{n} 的夹角为 θ ,极坐标下的方位角为 ϕ , S 表示为

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (4-15)$$

式中, $\langle \rangle$ 符号表示平均值。设 $P(\theta, \phi)$ 为分子的取向分布函数,则 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 应是

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta P(\theta, \phi) \sin \theta d\phi d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P(\theta, \phi) \sin \theta d\phi d\theta} \quad (4-16)$$

如果处于完全有序态, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, 即 $S = 1$; 如果处于完全无序态, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, 则 $S = 0$ 。对于向列相液晶材料, S 的典型值是 $0.6 \sim 0.8$ 。随着温度升高, S 下降。当温度上升至接近向列相液晶转变为各向同性液相的临界温度时, S 下降至约为 0.4 。

在向列相液晶中,可能存在不止一个排列取向的区域。两个不同排列取向区的交界处在偏光显微镜下显示为丝状条纹,这也是丝状相名称的来源。

+++++

例题 4-12 用简单的方法说明三维向列相液晶的取向序参数 S 在分子完全有序时是 1, 分子完全无序时是 0。

解 根据取向序参数 S 的式(4-15)和式(4-16), 分子完全有序时, $\theta = 0$ 和 ϕ 等于某一定值 ϕ_0 时, $P(\theta, \phi) = 1$; θ 和 ϕ 在其他值时为 0。在这种有序状态, 式(4-16)的 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ 。根据式(4-15), 得

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{3 - 1}{2} = 1$$

分子完全无序时, $P(\theta, \phi) = \text{常数} = K$, 则

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta K \sin \theta d\phi d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} K \sin \theta d\phi d\theta} \\ &= \frac{-2\pi K \int_0^\pi \cos^2 \theta d\cos \theta}{2\pi K \int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{-\frac{1}{3} \int_0^\pi d\cos^3 \theta}{-\int_0^\pi d\cos \theta} = \frac{(1+1)}{3(1+1)} = \frac{1}{3} \end{aligned}$$

根据式(4-15), 得

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{3 \times \frac{1}{3} - 1}{2} = 0$$

+++++

2. 胆甾相

胆甾相液晶分子分布的示意图如图 4-45(b) 所示。它的平衡结构与向列相类似, 缺乏长程

平移序,也使胆甾相具有流动性。从局部尺度看,胆甾相的有序性和向列相十分相似,但若从较大的尺度看,胆甾相的指向矢 \mathbf{n} 在空间描画出一根螺旋线。如果用图 4-47 所示直角坐标描述,则 \mathbf{n} 是 z 轴的函数。图 4-47 上部分所示为分子排列的情况,分子方向随着 z 轴增加绕着 z 轴扭转。 \mathbf{n} 在 3 个坐标轴的分量 n_x 、 n_y 和 n_z 随 z 轴变化的关系可表达为

$$n_x = n \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda} + \phi\right); n_y = n \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda} + \phi\right); n_z = 0 \quad (4-17)$$

式中, λ 是螺旋线的周期; ϕ 取决于指向矢相对于坐标轴的起始位置。图 4-47 下部分所示为 n_y 随 z 变化的函数图。实际上分子自身没有指向,一根棒状分子(或盘状分子)并非是有指向的,即分子转过了 180° 后就复原了。即指向矢没有极性, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$, 所以指向矢在空间的重复周期是 $\lambda/2$ 。

因为胆甾相可以看做向列相分子扭转的结果,所以又把这种相称为螺旋向列相(记为 N^*),有学者认为这个名称更合理,因为很多胆甾相液晶并非是胆甾醇的衍生物。这样,向列相也就是 $\lambda/2$ 趋于 ∞ 的胆甾相。因胆甾相液晶分子的旋转,所以胆甾相具有手性,可以是左旋或右旋的。大多数胆甾相都是基于手性碳氢化合物(烃)分子组成的。

很多 N^* 材料的周期 λ 与光波长相当,分子取向的变化产生折射率的系统变化。材料光学性质的这一周期变化根据材料指向矢周期 $\lambda/2$ 大小的不同,使入射的白光衍射为各种不同的颜色。有些 N^* 材料的 $\lambda/2$ 对温度十分敏感,它可以应用于颜色敏感温度显示器。

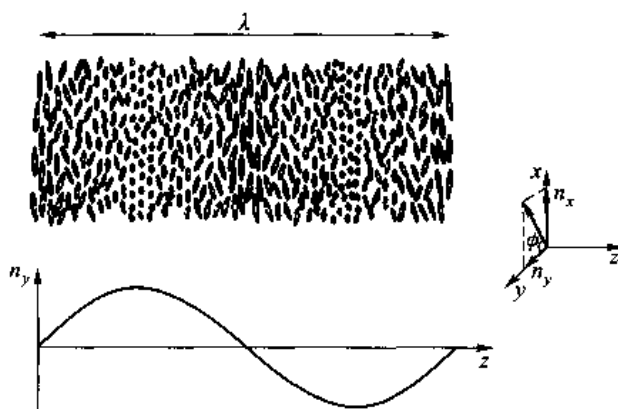


图 4-47 胆甾相指向矢的周期分布(以椭圆表示液晶分子,当分子转动到与纸面垂直时,其投影是 1 个圆)

3. 近晶相

近晶相又称层状相。近晶相具有层状结构,因而在垂直层的方向上具有平移序,但在层内分子质心位置排列是无序的,只保持有方向序。根据分子在层内排列方式的不同,近晶相可分为几个类型:近晶 A 相分子的长轴平均取向垂直于层面;近晶 C 相分子的长轴平均取向与层面斜交,分子长轴与层面法线夹角记为 ϕ ;近晶 B 相分子排列更有序,它的分子质心具有位置序,因此它更接近于常规的晶体。图 4-48 所示为近晶 A 相和近晶 C 相的示意图。

典型的近晶相液晶材料是对氧化偶氮苯甲酸,它在 114°C 熔融为近晶 A 相,在 120°C 转变为各向同性液体。普通肥皂是近晶 A 相的另一个例子,它是溶致液晶。肥皂(月桂酸)分子是一种典型的双亲分子,其头尾两端的亲和性截然不同,月桂酸分子头部是极性基团 $-\text{CO}_2^- \text{K}^+$,易溶

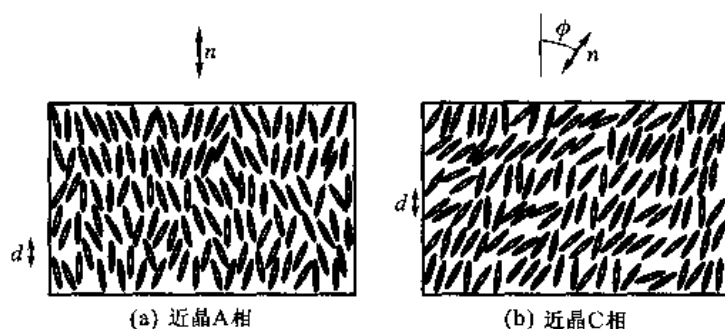


图 4-48 近晶 A 相和近晶 C 相的示意图
(d 为近晶相的层间距)

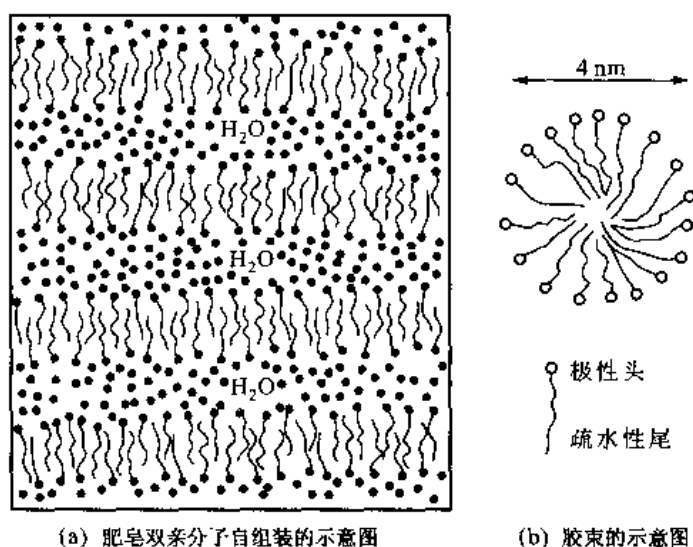


图 4-49 肥皂双亲分子自组装和胶束的示意图

于水,具有亲水性;而其尾部的碳氢链 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$,一不溶于水,具有疏水性(或亲油性)。当水、油和肥皂混合时,这些双亲性分子会自组装成层状结构,分子尾端指向油而分子极性的头指向水。图 4-49(a)所示为肥皂双亲分子自组装的示意图,这种层状液晶相不是分子的形状各向异性引起而是分子自组装的结果,分子的平均取向与层面垂直,它是层状相。在低浓度的肥皂液中,无规分布的双亲分子构成胶束[见图 4-49(b)],它相当于液膜形成闭合的球面,使低浓度的肥皂液呈现出各向同性。胶束没有一定的大小和形状,和周围液体中杂散的双亲分子保持统计平衡,它可以是数十个到上百个分子组成,直径可达几十纳米。如果加水稀释,胶束会迅速消散;反之,增加溶液的浓度会形成更加广延的胶束,最终导致一系列液晶相的出现。随着肥皂浓度的增加,还会出现立方相和六角相等。六角相的结构比较简单,分子胶束呈柱状且平行排列,截面呈六方排列,如图 4-50(a)所示。立方相比较复杂,它是两组不相同的液膜管道,每根管道又按一定规范分叉,呈现极其特殊的拓扑结构,但总体上具有立方对称性,如图 4-50(b)所示。在嵌段共聚物系统中也会发生相互连通的立方相,图 4-50(c)所示为由聚苯乙烯(PS)和聚异戊二烯(PI)两嵌段共聚物(PS-PI)形成的两个双螺旋结构单胞。在 PI 基体中 PS 分离成两个相互穿插的三维网络,它是具有立方对称性的立方相(请参阅图 4-42 所示二嵌段共聚物各种类型有序结

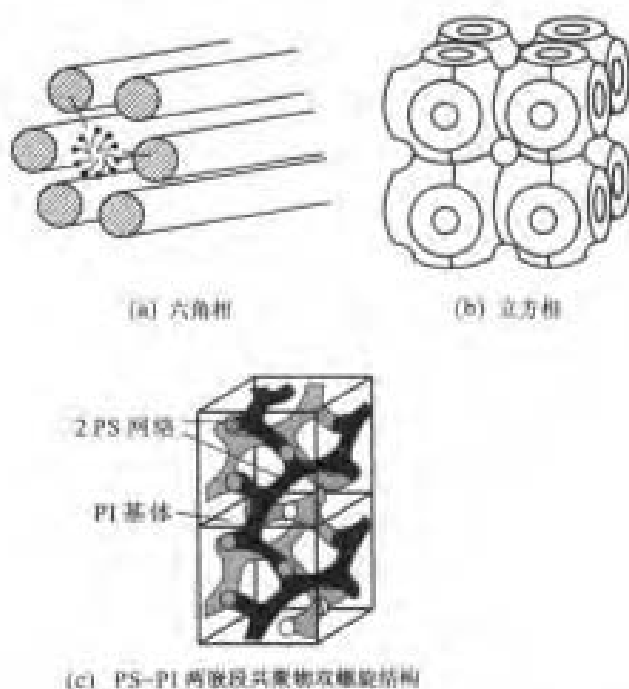


图 4-50 六角相、立方相及 PS-PI 两嵌段共聚物双螺旋结构(立方相)

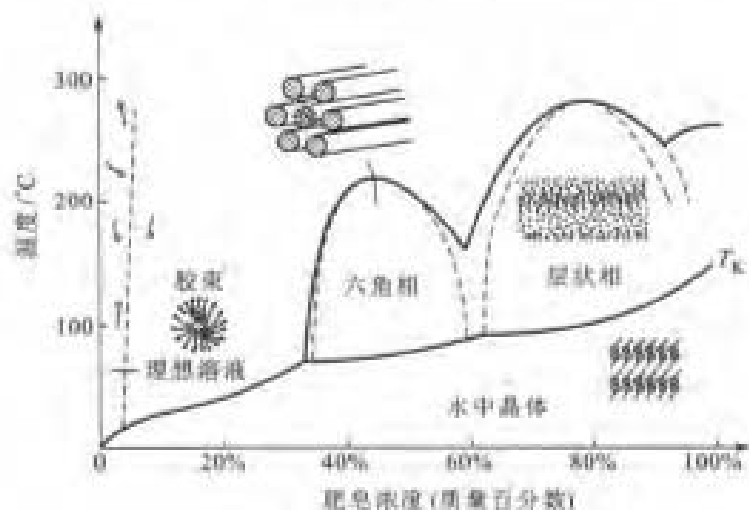


图 4-51 肥皂水随着浓度和温度变化所出现的相

构的示意图)。图 4-51 所示为肥皂液随着浓度和温度变化所出现的各种相。

因为近晶相比向列相和胆甾相的结构更为有序,所以它通常在低温(或高浓度)形成。有些物质随着温度的升高会呈现从晶体→近晶相→向列相→各向同性液态的转变,这反映了分子的平移序和取向序随着温度升高逐渐消失。

4. 柱状相

柱状相液晶分子分布的示意图参看图 4-45(d)。盘状分子在低温或高浓度下可以构成这样的柱状液晶相。柱状相比由盘状分子组成的液晶向列相更有序。在柱状结构中,盘状分子堆

堆积成柱体,这些柱体形成二维长程有序的六角形排列,而在柱内分子仅像液体那样面对面堆积。嵌段共聚物也会形成柱状相,在 A-B 嵌段共聚物中,它们均是柔顺的非晶线团,其中少的嵌段(20%~30%)以六角形柱体排列。A-B 嵌段的连接(连接两嵌段的共价键)存在于两嵌段的截面之间,嵌段链尾部到尾部的矢量垂直于圆柱轴。

4.3.3 液晶应用简介

具有双亲分子的溶致液晶广泛地应用为表面活性剂,肥皂和洗涤剂就是最常见的例子。此外,在食品与制药工业、化妆品工业、石油回收、选矿等方面也有广泛的应用。其另一个重要的应用领域是生物膜。

可以利用刚性棒状分子在液晶聚合物溶液中伸展形成的近平行排列构象来制作高强度聚合物纤维。Kevlar[®]纤维就是从溶致液晶溶液纺制出来的,Kevlar[®]纤维广泛应用于各个高科技领域,如制作防弹背心以及要求高刚性、超高强度、轻重量的赛艇风帆等。Kevlar[®]以及碳纤维都用做高强度、高刚性复合材料的增强体,它们在航天结构材料 and 高质量运动器材中使用。

液晶在光显示和光存储领域的应用很广,例如利用向列相易流动和变形,对外界的作用十分敏感,指向矢扭曲液晶具有旋光性等特点制作液晶显示器。

总 结

物质可分为晶态、气态以及处于这两者之间的液态和非晶态。本章对非晶态材料的结构和性质作了基本介绍。

玻璃态属于一大类非晶态,所谓玻璃态转变是:从液态冷却时实现了原子从非定域性到定域性的转变(固化),而原子被冻结在无序结构之中,保留了液体的无序。该转变温度称玻璃化转变温度。本质上,任何材料——聚合物、陶瓷、金属都可以通过对材料从熔融态进行激冷的方法制成玻璃,关键是冷却速率要足够大,使冷却过程中避开结晶。对于不同的材料,这个足够大的冷却速率是不同的,这取决于材料的晶体结构的复杂程度。一般金属的晶化能力很强,普通冷却速率下难以形成玻璃态。传统使用的硅酸盐氧化物玻璃和聚合物的晶化能力很低,在一般的冷却速率下就可以形成玻璃态。对于玻璃态这类缺乏长程有序的结构,一般用统计的方法如径向分布函数来描述,但这个方法在统计过程中还会抹去或漏掉不少结构信息或一些原子结合的相关化学键信息。另外,还可用构造模型来描述玻璃态的结构。常用的模型有伏龙诺伊多面体模型、贝纳耳无规密堆模型和无规网络模型等。

聚合物一般是高分子化合物,由巨大量原子组成的大分子构成,其相对分子质量一般在 10 000 以上。大分子是由一种或多种小分子(它是结构单元或重复单元)通过主价键以共价键逐个连接形成。聚合物的化学名称是以大分子主链中含有的单体或假想单体名称为基础,再在前面冠以“聚”字来命名的。如乙烯基聚合物、聚酯、聚酰胺、橡胶聚合物等。

聚合物材料的结构主要包括两个微观层次:分子链结构和凝聚态结构。根据重复单元化学成分的不同,有碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机聚合物。链节(重复单元)在分子链中的连接方式和顺序可以有头-尾连接、头-头连接等方式。由一种单体聚合而成的聚合物称均聚物,两种或两种以上单体聚合而成的聚合物称共聚物。单体共聚可以有无规共聚、

交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚等方式。根据分子链中重复单元沿着分子链分布的不同,分子链可以有多种类型异构体:体视(立体)异构体和序列异构体等。在立体异构体中,因侧基位置不同而有全同立构、间同立构和无规立构三种构型。分子链可以是线型、支链型和体型3种不同形态。高分子链可以是柔性、半柔性或刚性的。柔性高分子主链有一定的内旋转自由度,可以有多种构象,包括无规线团、螺旋、折叠和伸展等。

分子间的凝聚可以形成各种晶态、非晶态凝聚态结构。描述晶态结构的模型主要有缨状微晶胞模型和折叠链模型。聚合物一般难以全部结晶,它的结晶能力取决于分子是否容易移动以及是否容易有效地堆垛在一起形成长程有序结构。影响结晶度的因素包括:单体的复杂性、链的分支、侧基尺寸、立构规整度、链间的二次键等。

聚合物主要分为热塑性聚合物、热固性聚合物和介乎这两者之间的弹性体聚合物三类。热塑性聚合物具有线型结构,可以通过加热和施加机械力变形成特定的形状;热固性聚合物具有交联或网状结构,是不溶和不熔的,只有在分解温度以上才能使结构破坏。弹性体聚合物具有橡胶特征,线型分子间有少量交联,能发生大量的可逆延伸。

液晶材料是介乎各向同性液体与各向异性晶体之间的一种物质,液晶分子具有长程一维或二维取向序但没有长程位置序。组成液晶的分子形状各向异性(针状、棒状或盘状)且呈刚性,长径比或径厚比较大。按液晶结构的对称性和有序性,液晶可分为向列型、胆甾型、近晶型和圆柱型液晶。按照从液体转变成液晶态的相变本质,液晶材料又可分为热致液晶和溶致液晶两类,前者可以在一个温度范围内存在,后者可以在一个浓度范围内存在。因为液晶的基本特征是一个方向存在长程方向序,分子倾向于沿特定方向 n (指向矢)排列,故可以用统计分布函数及取向序参数 S 来描述其方向序。由于液晶具有许多特异的性能,故其在光-电装置特别在液晶显示技术中有很多应用。

关 键 术 语

无定形 (amorphous)	侧基团 (side group)
非晶态 (noncrystalline)	聚合度 (degree of polymerization)
半晶态 (semicrystalline)	线型聚合物 (linear polymer)
自由体积 (free volume)	支链型聚合物 (branched polymer)
粘性 (viscosity)	网络型聚合物 (network polymer)
过冷液体 (supercooled liquid)	聚乙烯 (polyethylene)
短程有序 (short-range order, SRO)	聚丙烯 (polypropylene)
玻璃 (glass)	聚氯乙烯 (polyvinylchloride)
玻璃转变温度 T_g (glass transition temperature)	聚苯乙烯 (polystyrene)
径向分布函数 (radial distribution function)	网络形成体 (network former)
伏龙诺伊多面体 (Voronoi polyhedron)	网络修饰体 (network modifier)
无规密堆球模型 (random close-packed sphere model)	聚酯 (polyester)
官能度 (functionality)	聚酰胺 (polyamide)
聚合物 (polymer)	尼龙 (nylon)
单体, 重复单元 (monomer, repeat unit)	热塑性 (TP) 聚合物 (thermoplastic polymer)
	热固型 (TS) 聚合物 (thermoset polymer)

交联 (crosslink)	脱氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA)
聚合度分散性 (polydispersity)	无规行走 (random - walk)
构型 (configuration)	自回避无规行走 (self - avoiding random walk)
构象 (conformation)	弹性体 (elastomer)
立体化学 (stereochemistry)	半晶态聚合物 (semicrystalline polymer)
均聚物 (homopolymer)	缨状微晶胞模型 (fringed - micelle model)
共聚物 (copolymer)	折叠链模型 (chain - folded model)
无规共聚物 (random copolymer)	球晶 (spherulite)
交替共聚物 (alternating copolymer)	聚合物结晶度 (polymer crystallinity)
嵌段共聚物 (block copolymer)	液晶 (liquid - crystalline)
接枝共聚物 (graft copolymer)	中介相 (mesophase)
电子畴 (electron - domain)	中介物 (mesogen)
异构体 (isomer)	向列相 (nematic phase)
结构异构体 (structure isomer)	胆甾相 (cholesteric phase)
立体异构体 (stereoisomer)	近晶相 (smectic phase)
序列异构体 (sequence isomer)	柱状相 (columnar mesophase)
立构规整度 (tacticity)	螺旋向列相 (twisted nematic phase)
全同立构 (isotactic)	热致液晶 (thermotropic liquid - crystalline)
间同立构 (syndiotactic)	溶致液晶 (lyotropic liquid - crystalline)
无规立构 (atactic)	取向序参数 (orientational order parameter)
顺式异构体 (cis isomer)	双亲分子 (amphiphilic molecule)
反式异构体 (trans isomer)	自组装 (self - assembly)

练 习 题

4-1 为什么大多数诸如窗户和饮料玻璃等商业氧化物需要把 CaO 和 Na_2O 加到 SiO_2 中?

4-2 含碳酸钠的硅氧化物玻璃放在熔盐中实现离子交换。钾离子与钠离子交换。交换结果使玻璃转变温度升高还是降低? 如果锂离子与钠离子交换又如何?

4-3 氧化物玻璃常用如下的热处理来强化: 熔融玻璃成为约 3 mm 厚的板, 然后玻璃两侧表面激冷至室温, 板的中心缓慢地冷却至室温。比较靠近板表面材料与靠近板中心材料的玻璃转变温度及比体积有何不同? 说明能强化玻璃的原因。

4-4 下表列出聚丙烯摩尔质量的资料: (1) 计算数均摩尔质量; (2) 计算重均摩尔质量; (3) 求其聚合度; (4) 求聚合度的分散性。

摩尔质量范围/(μmol)	所占数量分数	所占质量分数
8 000 ~ 16 000	0.05	0.02
16 000 ~ 24 000	0.16	0.10
24 000 ~ 32 000	0.24	0.20
32 000 ~ 40 000	0.28	0.30
40 000 ~ 48 000	0.20	0.27
48 000 ~ 56 000	0.07	0.11

4-5 什么是单体、聚合物的链节(重复单元)?它们之间有什么关系?写出以下聚合物的链节结构式:
(1)聚乙烯;(2)聚氯乙烯;(3)聚甲醛;(4)聚对苯二甲酰对苯二胺。

4-6 均聚合度为 25 000 的聚苯乙烯,求它的重均摩尔质量

4-7 聚合度 n 为 40 000 聚乙烯分子链,假设分子完全伸长(即成直线),估计分子链的长度。若假设分子链在熔融状态,估计分子链两端点间的距离(键长数据参阅例题 4-6)。

4-8 官能度与聚合物结构形态有什么关系?

4-9 辐照特别是高能辐照,会破坏聚合物中的共价键。高能辐照会对半晶态聚合物结晶度有什么影响?

4-10 您认为普通窗玻璃的玻璃转变温度在室温以上还是以下?橡胶带聚合物的玻璃转化温度又如何?

4-11 轻度交联的橡胶带拉长了数倍,去除作用力后橡胶带会恢复原来的长度。若拉长后的橡胶带放置在玻璃转变温度以下,或者放置玻璃转变温度以上,这两种情况去除作用力后,橡胶的长度会发生什么变化?为什么?

4-12 含人造纤维的衣服洗涤后晾干,衣服缩小了,请解释。

4-13 一个透明的 PET 薄膜在室温慢慢地伸张,它通常保持透明。但是,如果在 130 °C 伸张,它会变成不透明的,为什么?

4-14 已知 PET 约在 255 °C 熔化,估计它的玻璃转变温度,将结果和表 6-4 中列出的温度进行对比。

4-15 如图 4-52 所示的二维向列相液晶的分子排列,说明取向序参数 $S = 2\langle \cos^2 \theta \rangle - 1$ 是恰当的。



图 4-52

4-16 指出晶体、液晶、玻璃和液体各结构中是否具有位置长程序、位置短程序和取向序。

4-17 由刚性形状各向异性分子构成的固体加热后变成熔体。4 种可能的二维结构示意图如图 4-53 所示。对于如图 4-53 所示的二维材料,回答以下问题:

(1) 对 4 种结构各给出在材料科学中使用的一般名称。

(2) 对 4 种结构确定其三维情况下的表观平移和旋转自由度。

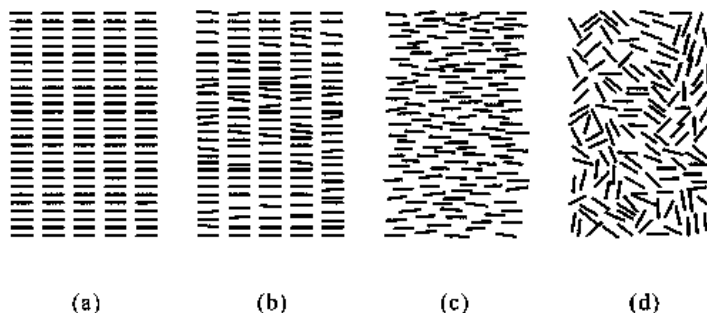


图 4-53

参考文献

- [1] S M Allen, E L Thomas. The Structure of Materials. New York: Wuley, 1998.
- [2] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 谢弗. 工程材料科学与设计. 余永宁, 强文江, 等, 译. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [4] 张德庆, 张东兴, 刘立柱. 高分子材料科学导论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.

5 相 图

相是材料中在化学上和结构上均匀的区域。单相材料是在各点具有相同成分和结构的材料。很多材料由两个或多个相组成。对于多相材料的整体性能取决于存在相的数目、这些相的相对量、各相的成分与结构和相的尺寸和空间分布(即显微组织)等。所以,这里很关心所讨论体系中在不同外界条件(一般是温度和压力)下存在什么相以及这些相的相对量,相图为此目的提供了一种方便的方法。

广义来看,相图是在给定条件下体系中各相之间建立平衡后热力学变量(强度变量)轨迹的几何表达,显然,相图表述的是平衡态。所以严格来说,相图应称为相平衡图,而相图是习惯的简称。采用的热力学变量不同,可以构成不同类型的相图,所以相图的类型可以有很多。但是,并不是任意选用热力学变量所获得的相图都有实用意义。对于材料科学工作者来说,最关心的是凝聚态。压力变化不大的情况下,压力对凝聚态相平衡的影响可以忽略。所以,除了特殊情况,通常使用以温度 T 和成分 x_i (第 i 组元的摩尔分数)或 w_i (第 i 组元的质量分数)为坐标的相图。这一章主要讨论这类相图。

对于聚合物,因为:①大多数聚合物熔化过程永远达不到平衡,只有稀溶液中的聚合物才有可能达到平衡;②聚合物中含有很多大分子,每一个分子的相对分子质量都不同,每个分子的行为也不同,熔融的聚合物系统比较复杂;③实验观察和计算表明,除非聚合物的化学结构非常相似,否则它们通常是不相容的(即它们不会溶合)。所以,聚合物相图的实际意义不大,本章不讨论聚合物相图。

相图是描述体系平衡状态的,它只能说明在给定条件下达到平衡时应存在什么相,但不能说明达到平衡过程的动力学,也不能判断体系中可能出现的亚稳相。虽然在实际系统中经常会偏离平衡状态,但是平衡态的知识总是了解大多数过程的出发点。例如,研究一个元素对某种材料的影响,确定材料的某些工艺过程参数等都要依赖相图。事实上,固态材料往往难于达到整体稳定的平衡,甚至还可以长期处于亚稳状态。所以,实际测得的相图多数或多或少地偏离真正的平衡,甚至有些相图中的某些相实际上是亚稳相。

本章将分成两大部分讨论;第一部分讨论相图的几何结构;第二部分讨论相图的热力学,并

简单介绍相图的计算。

5.1 吉布斯相律

吉布斯相律是处于热力学平衡状态的系统中自由度与组元数和相数之间关系的规律,简称相律。选取温度 T 、压力 p 和组元成分 x_i (或 w_i) 作为独立变量,体系中各相达到平衡时,相律的形式为

$$F = C - \phi + 2 \quad (5-1)$$

式中, C 是相所含的组元数; F 是自由度数。所谓组元是指可以独立变化的组分,它可以是元素或者是化合物。所谓自由度,是指可以独立改变而不影响体系平衡状态的强度量的最大数目,也可以看做在没有相消失或出现的情况下,可以改变的强度变量的最大数目。这里还应注意,虽然 C 是相所含的组元数,但是可以用系统的化学元素数目取代,因为若某一元素在有些相中存在,而在另一些相中不存在,则对缺乏这个元素的相来说少一个强度变量数,而在限制关系中也少一个物质传递平衡关系式。因此这种情况并不影响 F 值。所以,在应用相律时, C 可以看做体系的元素数。式(5-1)中的 2 表示温度和压力变量,若影响系统平衡状态的外界变量有 n 个,则式(5-1)中的 2 应改为 n 。对于凝聚态系统中的相平衡,通常每改变 10^5 Pa 压力,其平衡温度改变约 10^{-2} K 数量级。因此,在压力变化不大的情况下,压力的影响可以忽略,把系统看做是恒压的。这时 $n=1$, 相律的形式变为

$$F = C - \phi + 1 \quad (5-2)$$

相律是相图的基本规律之一,任何相图都必须遵从相律。还要注意到,相律只是对可能存在的平衡状态的定性描述。在相图上由热力学变量的轨迹把相图划分为各种相区,相隔相区有相区界限线,这些线还会有交点。相律可以说明相图中可能有些什么点、什么线和什么区,但不能给出这些区、线、点的具体位置。

相图中相区间的拓扑关系应受到热力学平衡原理的约束,最基本的一条原理是不能违背相律的要求。从这点出发,相图中相邻相区中相数差值一定是 1。更普遍地看,在多元相图中,某个区域内的相数与邻接区域内的相数之间有如下关系:

$$R' = R - D_- - D_+ \quad (5-3)$$

式中, R' 是邻接两个相区边界的维数; R 是相图的维数; D_- 、 D_+ 分别表示从一个相区越过边界进入邻接另一相区后消失和出现的相数。在下面讨论具体相图时再讨论这一规则的应用。除此之外,相图中相线还要符合相线的外延规则,这也将下面讨论。一个正确的相图其各个相区(拓扑单元)必然符合正确的拓扑关系。可以利用正确的拓扑关系准则来判定所测得(或计算的)相图是否正确以及可能产生的错误。

5.2 单元系的压力-温度图($p-T$ 图)

单元系相图的坐标就是压力和温度。相律表达为

$$F = 1 - \phi + 2 = 3 - \phi \quad (5-4)$$

温度和压力都不变的情况(即 $F=0$) 在相图上表现为一个点,在这一点有 3 个相平衡,也就是三

相区。这种平衡的自由度是零,所以又称为零变量平衡或不变平衡。两相区的自由度是1,若要维持两相平衡,当温度(或压力)改变时,压力(或温度)随之而变,即两相平衡的集合构成一对共轭曲线。在单相区,自由度是2,即温度和压力可以独立改变而不改变平衡状态,即单相平衡点的集合构成任意形状的区域。

图5-1(a)所示为硅石(SiO_2)的 $p-T$ 相图。石英有几种同素异构体,即 α -石英、 β -石英、 β_2 -鳞石英、 β -方石英等。在相图上给出了在一个大气压下各相的转变温度。 α -石英 $\rightarrow\beta$ -石英转变在573℃进行,这个转变是很快的,其他转变则要求很长时间才能达到平衡,往往出现亚稳相。图5-1(b)所示为 SiO_2 可能出现的亚稳相。例如, β_2 -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -石英转变非常慢,经常转变为 β -鳞石英和 α -鳞石英亚稳相而不是平衡的 β -石英相; β -方石英 $\rightarrow\beta_2$ -鳞石英的转变也非常慢,经常转变为 α -方石英亚稳相而不是平衡的 β_2 -鳞石英相;甚至液体冷却也不结晶而出现玻璃相,这些亚稳相可以在室温长时间存在。一般的相图都应该表示相平衡态的关系,在某些实用场合,也会给出一些非平衡态的相,但会给出相应的说明。

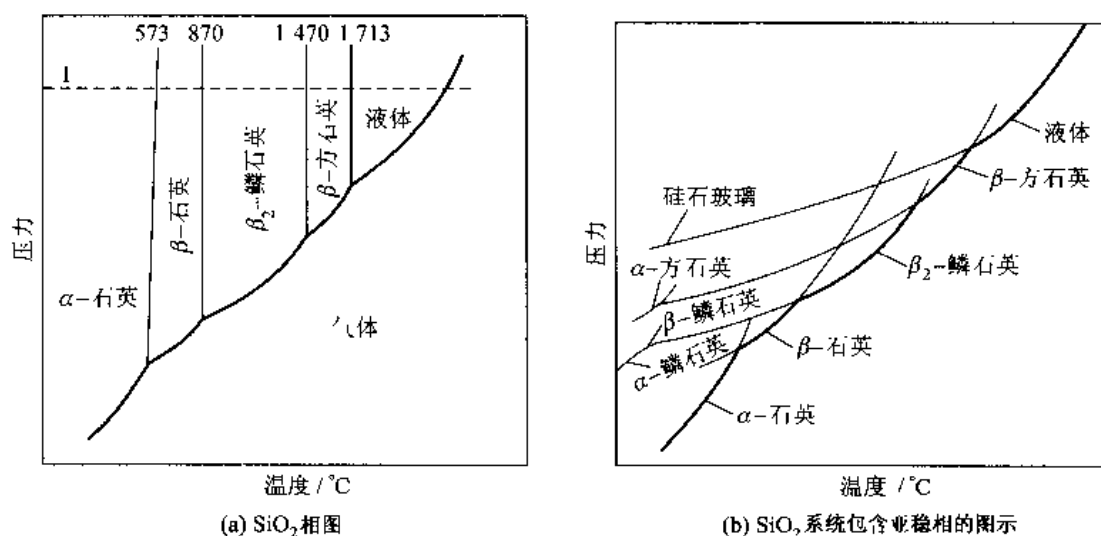


图5-1 硅石(SiO_2)相图及 SiO_2 系统包含亚稳相的图示

单元系中两相平衡线的斜率可由克拉贝龙-克劳修斯方程来确定,克拉贝龙-克劳修斯方程为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5-5)$$

由于凝聚态平衡转变的 ΔV 很小,所以相图中固-固和液-固平衡线都近似为直线,并近似平行于纵坐标。固-气和液-气平衡的 ΔV 较大,所以相图中固-气和液-气平衡线是斜线。根据克拉贝龙-克劳修斯方程,可以导出相图在三相点的两相平衡相线外延规则:任一根两相平衡的相线外延一定进入第三相相区中。

+++++

例题5-1 根据克拉贝龙-克劳修斯方程导出单元系两相平衡线的外延规则。

解 以图5-2所示单元系 $p-T$ 相图为例,设 α 、 β 和 γ 3相平衡的三相点(O 点)处两相平衡线的斜率分别为 $(dp/dT)^{\alpha-\beta}$ 、 $(dp/dT)^{\beta-\gamma}$ 和 $(dp/dT)^{\gamma-\alpha}$ 。在三相点,任两相的 $\Delta G=0$,有 $\Delta H_m = T\Delta S_m$ 的关系。克拉贝龙-克劳修斯方程可写为

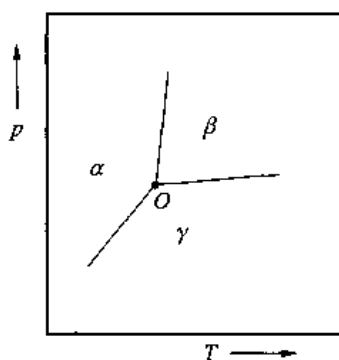


图 5-2

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

对于 $\alpha-\beta$ 、 $\beta-\gamma$ 及 $\alpha-\gamma$ 平衡,在三相点分别有如下关系:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\alpha-\beta} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\beta}; \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\beta-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\beta-\gamma}; \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\alpha-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\gamma}$$

在三相平衡时, $\Delta S_m^{\alpha-\gamma}$ 及 $\Delta V_m^{\alpha-\gamma}$ 为

$$\Delta S_m^{\alpha-\gamma} = \Delta S_m^{\alpha-\beta} + \Delta S_m^{\beta-\gamma}; \quad \Delta V_m^{\alpha-\gamma} = \Delta V_m^{\alpha-\beta} + \Delta V_m^{\beta-\gamma}$$

则

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\alpha-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\gamma} = \frac{\Delta S_m^{\alpha-\beta} + \Delta S_m^{\beta-\gamma}}{\Delta V_m^{\alpha-\beta} + \Delta V_m^{\beta-\gamma}}$$

根据图 5-2 有

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\alpha-\beta} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\beta} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\beta-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\beta-\gamma}$$

故

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\alpha-\beta} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\beta} > \frac{\Delta S_m^{\alpha-\beta} + \Delta S_m^{\beta-\gamma}}{\Delta V_m^{\alpha-\beta} + \Delta V_m^{\beta-\gamma}} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\alpha-\gamma} > \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\beta-\gamma} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_m^{\beta-\gamma}$$

这就说明 $\alpha-\gamma$ 相线外延一定在 $\alpha-\beta$ 平衡相线和 $\beta-\gamma$ 平衡相线之间,这就证明了相线的外延规则。

+++++

碳的单元系相图是一个很有实用价值的相图,如图 5-3 所示。从相图来看,在很宽的温度和压力范围石墨(碳)都可以转变为金刚石,但是只有在高温和高压下,并且有液态金属触媒剂

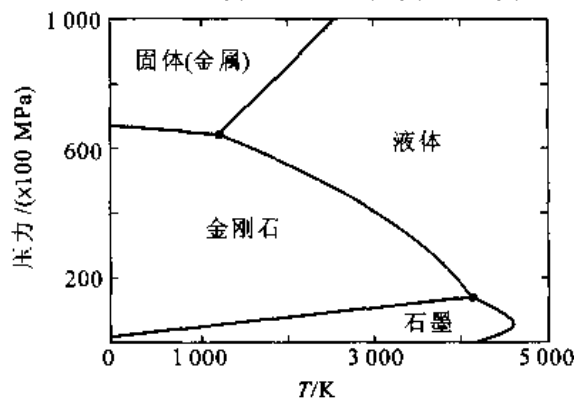


图 5-3 碳的 p-T 相平衡图

或矿物触媒剂作用的情况下,这种转变才能以实际可接受的速率进行。

可以通过图 5-1(a) 和图 5-3 验证相图邻接关系的规则。例如,在图 5-1(a) 中看到,从液相区进入液相和气相两相区,没有相的消失,但增加了气相,即 $D_- = 0$ 和 $D_+ = 1$ 。相图是二维的, $R = 2$, 故 $R' = 1$, 即说明液相区和液、气两相区的邻接区是一条线,实际上这条线就是两相平衡相线。又例如,从液相区进入三相平衡区(三相点),这时没有相消失, $D_- = 0$, 但增加了两个相 $D_+ = 2$ 。相图是二维的, $R = 2$, 故 $R' = 0$, 即说明液相区和三相区邻接区是一个点,实际上这个点就是三相区本身。

5.3 二元系相图

因为这里主要关心恒压下的平衡相图,故下面主要讨论恒压相图。对于恒压二元系,相律为

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

最大可能的自由度为 2。因此,描述的恒压二元系相图是二维平面。一般选取的 2 个强度变量是 T 、 x (或 w), x 和 w 分别是摩尔分数和质量分数。 $A-B$ 二元系任一成分的 2 个组元的摩尔分数之和为 1, 即 $x_A + x_B = 1$; 2 个组元的质量分数 w 之和亦为 1, 即 $w_A + w_B = 1$ 。 x 和 w 可以根据需要互换

$$w_A = \frac{M_{rA}x_A}{M_{rA}x_A + M_{rB}x_B} \quad w_B = \frac{M_{rB}x_B}{M_{rA}x_A + M_{rB}x_B} \quad (5-6)$$

$$x_A = \frac{w_A/M_{rA}}{w_A/M_{rA} + w_B/M_{rB}} \quad x_B = \frac{w_B/M_{rB}}{w_A/M_{rA} + w_B/M_{rB}} \quad (5-7)$$

式中, M_r 是相对原子(或分子)质量。

+++++

例题 5-2 计算 w_{Ni} 为 8% 的 Cu-Ni 合金的摩尔分数。

解 查出 Cu 和 Ni 的相对原子质量, 分别为 63.55 和 58.71。故

$$x_{Ni} = \frac{w_{Ni}/M_{rNi}}{w_{Ni}/M_{rNi} + w_{Cu}/M_{rCu}} = \frac{0.08/58.71}{0.08/58.71 + (1-0.08)/63.55} = 0.086$$

+++++

5.3.1 单相平衡和两相平衡

作为讨论单相平衡和两相平衡的例子,图 5-4 中示出了包含单相平衡和两相平衡的 Bi-Sb 二元相图。在这个体系中,固相和液相都是完全互溶的。

单相平衡时($\phi = 1, F = 2$), 自由度数为 2, 即温度 T 和成分 x (或 w) 可以改变而不影响平衡状态。在恒压的 $T-x$ (或 w) 相图上单相平衡相区表现为一平面区域, 例如图 5-4 所示 Bi-Sb 相图中固相线以下是固相单相区, 液相线以上是液相单相区。

两相平衡时($\phi = 2, F = 1$), 自由度为 1, 即平衡相的 T (或 x) 中有一个确定时, 另一个也确定, 平衡态也被确定。即是说, 每一个参与两相平衡的相成分是温度的函数, 两个平衡相的这一函数关系在相图上表现为一对共轭的温度-成分线, 这对共轭线所包围的区域称为两相区, 这种平衡又称两变量平衡。当温度固定时, 两个共存的平衡相成分固定, 它们分别是等温水平线和这

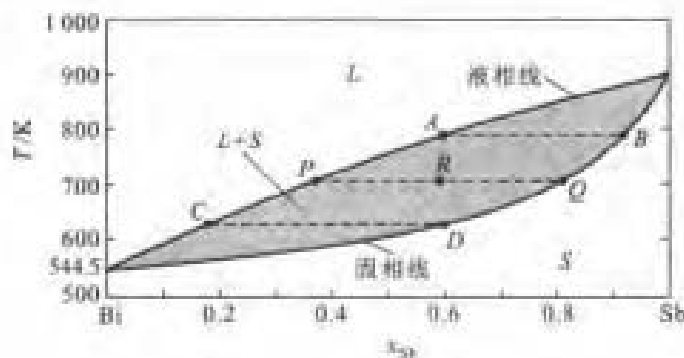


图 5-4 Bi-Sb 二元系相图

对共轭线的交点。两个交点的连线称恒温连接线,简称连接线。处在连接线上任一点所代表的体系状态时,都会发生两相平衡,而平衡两相的成分就是连接线与共轭相交点的成分,它不因体系成分改变而改变。

体系成分固定后(设为 x_B),设在 T_1 温度参与平衡的 α 和 β 两相的成分分别为 x_B^α 和 x_B^β ,根据质量守恒定律,很易导出在该温度平衡的 α 相和 β 相的相对量

$$A^\alpha(w_B^\alpha) = \frac{x_B^\beta - x_B}{x_B^\beta - x_B^\alpha} \quad (5-8)$$

$$A^\beta(w_B^\beta) = \frac{x_B - x_B^\alpha}{x_B^\beta - x_B^\alpha}$$

式(5-8)称为杠杆定律。

+++++

例题 5-3 根据图 5-4 所示的 Bi-Sb 二元相图,求成分 $x_{Sb} = 0.6$ (R 点)在 700 K 时相的相对量。

解 在图 5-4 中作出 700 K 的连接线,它在液相线和固相线的交点分别是 P 和 Q 点,对应的成分是 $x_{Sb} = 0.37$ 和 $x_{Sb} = 0.82$ 。根据杠杆定律,液相的相对量 A^L 为

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

固相的相对量 A^S 为

$$A^S(0.82) = 1 - A^L(0.37)\% = 1 - 48.9\% = 51.1\%$$

+++++

这里有两点要特别注意,首先要区别两相平衡和两相区之间的关系,所谓两相区是指体系成分处在这个区域一定会出现两相平衡,但是,两相的平衡关系是由它们对应的一对共轭线确定的。其次要注意的是,杠杆定律是由质量守恒定律导出的,和应用的体系是否平衡无关。即是说,只要知道体系中两部分的成分和量,不管它们之间是否平衡,都可以应用杠杆定律。

由一对共轭的温度-成分曲线围成的两相区一般呈透镜状。但是,在某些二元系中,两相区会出现最高点或最低点。在最低(或最高)点两相成分相同。Fe-Ni 二元系的固-液两相区就是具有最低点的例子。关于产生最低(或最高)点的原因将在本章 5.5.6 节讨论。

若两组元在液态或固态在高温时可以完全互溶,在低温时溶解度减少而不能完全互溶,就会出现互溶间隙。图 5-5 所示的 MgO-SiO₂ 二元系相图中,在富 SiO₂ 一侧,出现液相的互溶间

隙。图 5-6 所示为液相和固相完全互溶并在低温出现互溶间隙的 NiO - CoO 相图, 所有成分的体系在凝固后都获得 (NiCo)O 的固溶体。在某个临界温度 T_c 以下, 相图中出现互溶间隙。在互溶间隙中也是两相平衡, 两个平衡相的结构是相同的, 只是相的成分不同。 T_c 称为会溶温度 (或混溶温度)。互溶间隙对于发展玻璃亚结构以及利用固相的调幅分解特别重要, 这将在相的转变一章讨论。

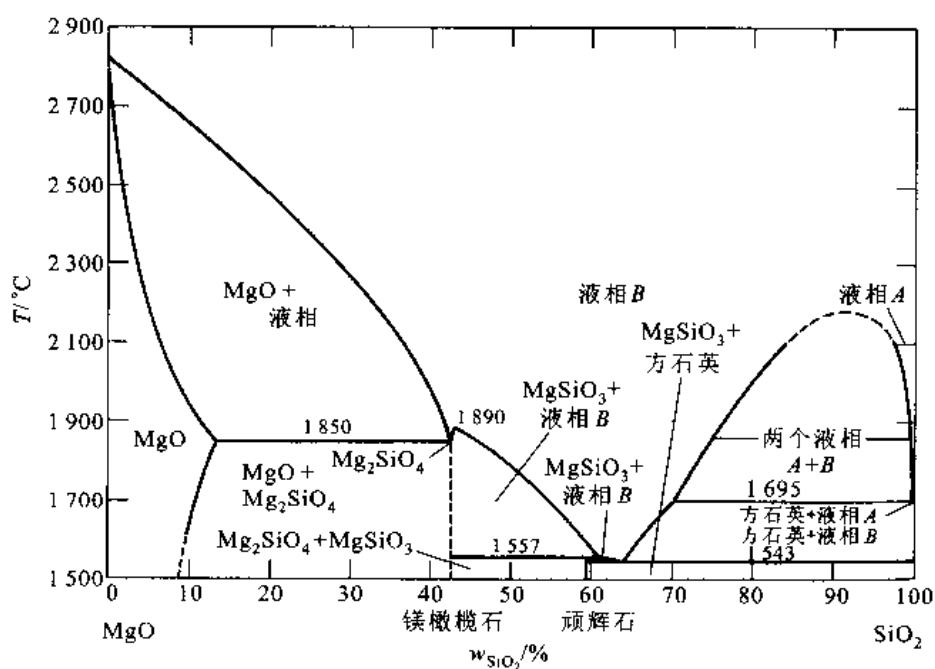


图 5-5 MgO - SiO₂ 二元系相图

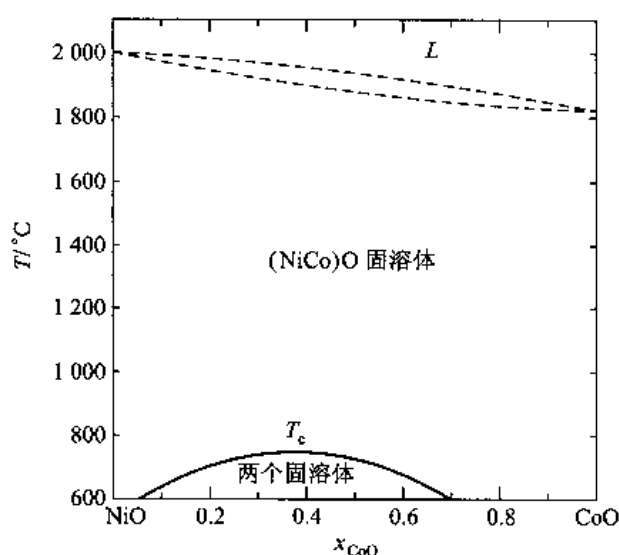


图 5-6 NiO - CoO 二元系相图

5.3.2 三相平衡

二元系在三相平衡时自由度数为 0 ($\phi = 3, F = 0$), 即三相平衡只能在固定温度下发生, 并且各共存平衡相的成分固定。这种平衡又称零变量平衡或不变平衡。平衡的 3 个相状态点是在一条恒温线上 (水平线上) 的 3 个点。处在这三点连线上任何一个成分的体系, 在这个三相平衡温度下都出现 3 个相平衡。因此, 把这三点的连线称为三相区。同样要注意的是, 三相区是指体系的状态点落在此区内 (恒温线) 会出现 3 个相平衡, 而反映平衡关系的仅是 3 个平衡相的状态点。

因为 3 个相互相平衡, 则它们两两也应相互平衡。3 个平衡相状态点的连线中任两点连线必为两相平衡的连接线。因此, 三相区必和由这三相两两组成的 3 个两相区连接。这三个两相区和三相区连接的方式只能为如图 5-7 所示的两种: 第 I 类是在三相平衡温度以上连接两个两相区, 在三相平衡温度以下连接 1 个两相区; 第 II 类则是在三相平衡温度以上连接 1 个两相区, 在三相平衡温度以下连接 2 个两相区。两类不同连接方式反映二元系两种类型的三相反应以及两种不同类型的三相平衡。

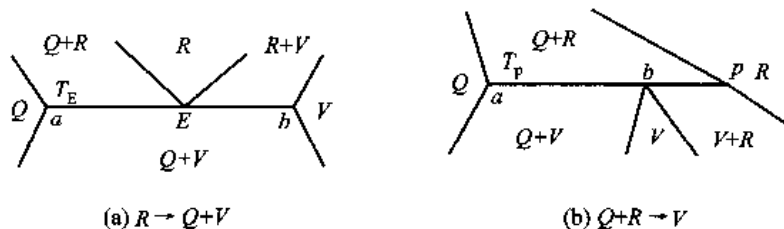
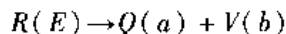


图 5-7 恒压二元相图的两类三相反应

1. 第 I 类

现在来看图 5-7(a) 中所示的一个特殊成分 (E 点, 称共晶成分) 体系。在比三相平衡温度 T_E 高无限小温度间隔 dT (即 $T_E + dT$ 的温度) 内, 体系是单相 (R 相) 平衡。若体系冷却至此 T_E 低无限小温度间隔 dT (即 $T_E - dT$) 时, 体系处于 Q 和 V 两相平衡, 它们的成分分别近似为 a 和 b 点的成分。两相的相对量可以用杠杆定律求得。因而, 可以推知从高温冷却经过三相平衡温度 T_E 时, 有如下反应:



这类三相反应称共晶型三相反应。三相区的体系由 1 个固定成分的体系分成 3 个固定成分的相。根据物质守恒原理来计算各相的相对量得到一个不定解。所以, 在三相平衡时, 三个相没有确定的相对量。当从高温冷却经过 T_E 温度时, 则会发生上式所示的反应; 相反, 当从低温加热经过 T_E 温度时, 会发生反向的反应。共晶反应的 $Q(a)$ 和 $V(b)$ 相应有一定的比例, 根据杠杆定律, 由 $R(E)$ 相反应生成 $Q(a)$ 和 $V(b)$ 相, 两相的量的比例应是

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

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

- $L \rightarrow \alpha + \beta$ (共晶反应)
 $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$ (偏晶反应, L_1 和 L_2 是不同成分的液相)
 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ (共析反应)
 $\gamma \rightarrow L + \beta$ (熔晶反应)

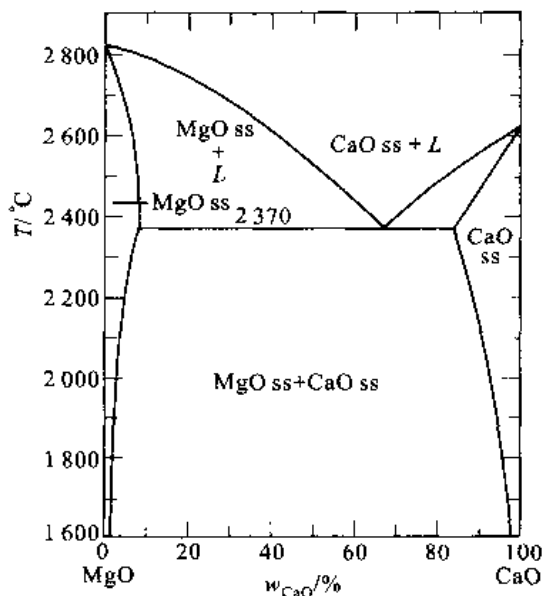
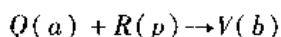


图 5-8 MgO - CaO 二元相图

图 5-8 所示为只含一个共晶反应的 MgO - CaO 二元相图, 图中的 MgO ss 和 CaO ss 表示 MgO 和 CaO 的固溶体。在 2 370 °C 有一个 $L \rightarrow \text{MgO ss} + \text{CaO ss}$ 的共晶反应。

2. 第 II 类

现在来看图 5-7(b) 中所示的一个特殊成分 (b 点) 的体系。在比三相平衡温度 T_p 高无限小温度区间 dT (即 $T_p + dT$) 时, 体系处于 Q 相和 R 相平衡, 它们的成分分别为 a 点和 p 点的成分。两相的相对量可以用杠杆定律求得。若体系冷却至比 T_p 低无限小温度间隔 (即 $T_p - dT$) 的温度, 体系处于 V 相单相平衡, 它的成分为 b 点成分。因而, 可以推知在三相平衡温度 T_p 时, 有如下反应:



这类三相反应称为包晶型三相反应。上式的箭头方向表示降温经过 T_p 则发生该方向的反应, 升温经过 T_p 则发生反方向的反应。三相平衡时 3 个平衡相没有确定的相对量。包晶反应时生成的 $Q(a)$ 和 $V(b)$ 相应有一定的比例, 根据杠杆定律, 若 $Q(a)$ 和 $R(p)$ 两个相的量的比值为

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

(式中, \overline{bp} 和 \overline{ab} 分别表示 bp 的 ab 长度) 时, 反应后恰好全部变成 100% $V(b)$ 相。 $a \sim p$ 以内任一成分的体系在 $T_p + dT$ 都有 $Q(a)$ 和 $R(b)$ 两相平衡, 所以经过 T_p 温度时, 都会发生上述的三相反应。但是, 由于体系成分不同, $Q(a)$ 和 $R(b)$ 相的相对量不同, 在反应后可能会有 $Q(a)$ 或 $R(b)$ 相剩余。包晶型三相反应可以分为下列各种反应:





5.3.3 恒压二元相图中的中间化合物

中间化合物出现在相图的中间部分,中间化合物的相区是单相区,在相图上占一片区域,该区域所占成分范围视与之平衡的相在中间相中的溶解度大小而定。完全没有溶解度的相是没有的,那些所谓的完全不溶解的相应理解成溶解度极小的相。在某些情况下,中间相在一定温度下存在的成分范围并不包含这个相理想的配比成分或化学计量成分。例如 Fe - Sb 系中的 ε 相(图 5-9),其理想的配比成分为 Fe、Sb 原子各占一半,而相图中的 ε 相并不包含 FeSb 的成分点。

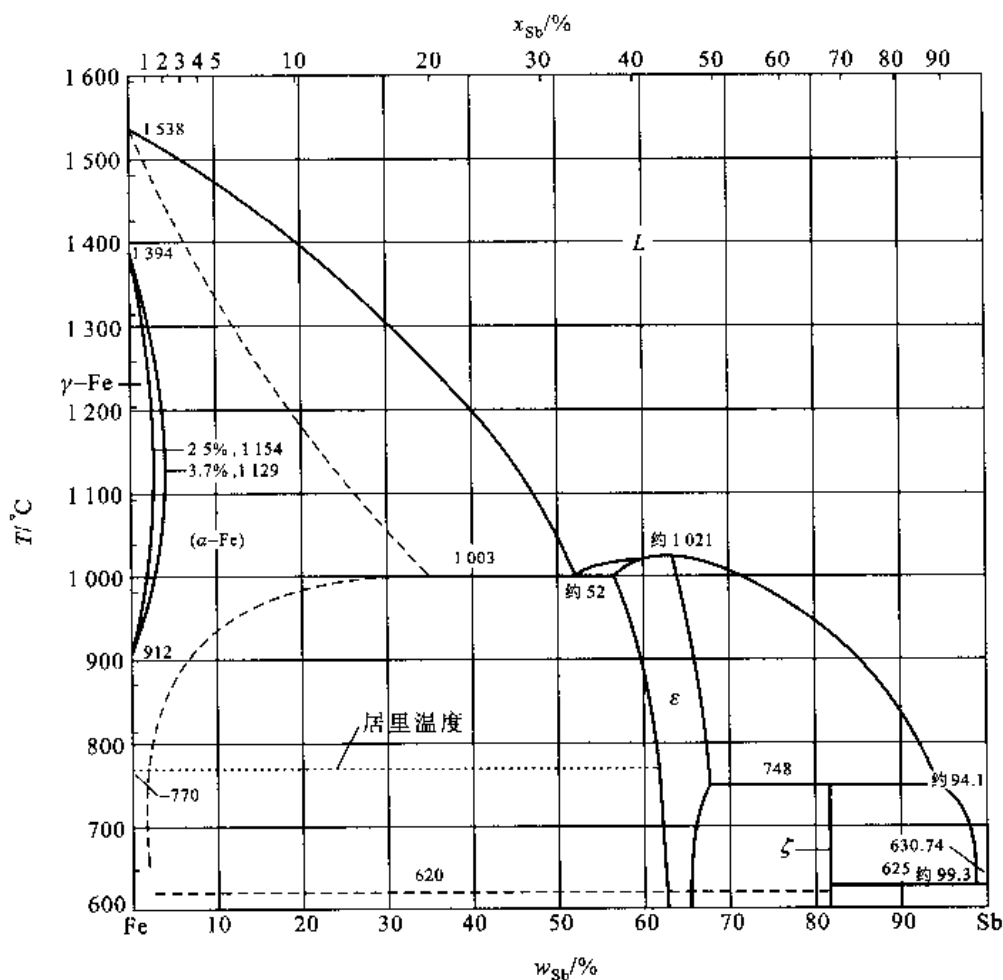


图 5-9 Fe-Sb 二元相图

从化合物溶解时的状态看,化合物可以分为同分熔化和异分熔化两种。同分熔化化合物是一种稳定化合物,这种化合物像纯物质一样,有一个固定的熔点(凝固点)。熔化(凝固)时,液相与固相的成分相同,所以同分熔化化合物既存在于固相,也存在于液相。在相图中液相线和固相

线对应这种化合物的成分点有一个最高点,也就是它的熔点(凝固点)。例如图 5-9 所示 Fe-Sb 相图中 ε 相以及图 5-10 所示 BeO-Al₂O₃ 相图中 BeO·Al₂O₃ (BeAl₂O₄) 相和 BeO·3Al₂O₃ (BeAl₆O₁₀) 相都是同分熔化化合物的例子。当出现同分熔化化合物时,可以把这个化合物看做一个纯组元,这样,可以把一个复杂的二元相图分成 2 个或几个简单的二元相图。其实,BeO-Al₂O₃ 相图就是由三元系分割出来的相图,这个二元相图还可以分割出 BeO-BeAl₂O₄、BeAl₂O₄-BeAl₆O₁₀ 和 BeAl₆O₁₀-Al₂O₃ 等 3 个简单的二元相图。图 5-9 所示 Fe-Sb 相图也可以从 ε 相最高点的对应成分划分成 2 个简单相图。

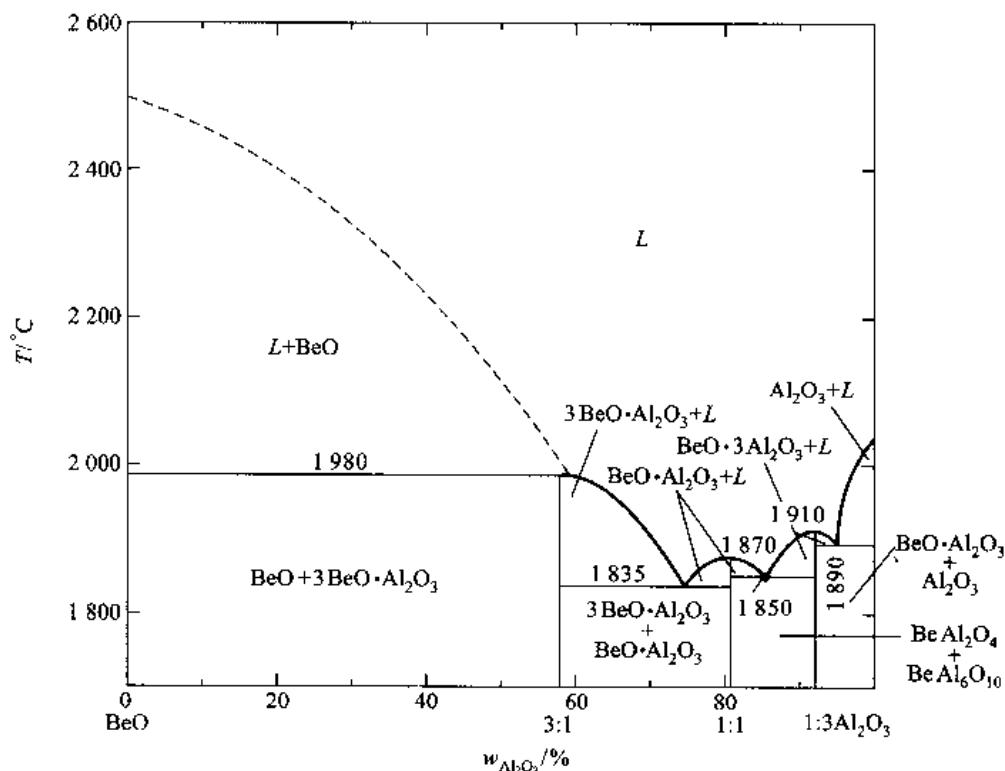


图 5-10 BeO-Al₂O₃ 系相图

异分熔化化合物是一种不稳定化合物,往往在加热到其熔点之前就发生分解,在液态时它已不存在。例如图 5-9 所示 Fe-Sb 相图中的 FeSb₂ 化合物(ζ 相)加热到 748 °C 就分解为液相和 ε 相;又例如图 5-10 所示 BeO-Al₂O₃ 相图中的 3BeO·Al₂O₃ (Be₃Al₂O₆) 相加热到 1980 °C 就分解为液相和 BeO 相。上述的这两种化合物都是异分熔化化合物。

虽然同分熔化化合物一般是稳定的,但是不同化合物的稳定程度不同。大量实验资料表明:液相线和固相线在化合物成分点处的形状可以反映出化合物的稳定性以及化合物的解离程度。液相线和固相线在化合物成分点处的曲率半径越大,则化合物熔化时的解离程度也越大。一般来说,化合物液态解离程度必然比固态大。从相图看,若化合物在液态时不解离,则液相线在最高点为锐角,即有奇异点,如图 5-11(a)、(b) 所示。若化合物在液态时解离,则液相线最高点是平滑的,没有奇异点,如图 5-11(c)、(d) 所示,BeO-Al₂O₃ 相图中的 BeAl₂O₄ 和 BeAl₆O₁₀ 化合物就是这种情况。若化合物在固态也发生解离,那么固相线在最高点处也是平滑的,如图 5-11

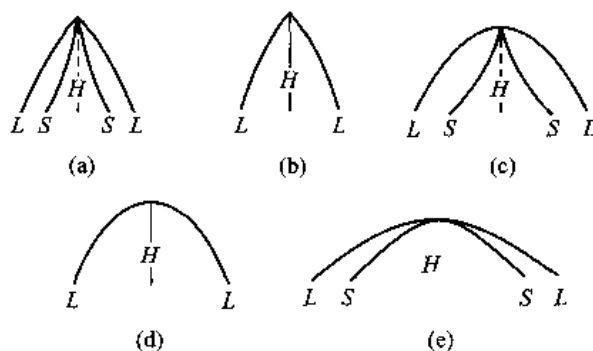


图 5-11 稳定程度不同的化合物的固-液相线形状
(其中 L 表示液相线, S 表示固相线, H 是化合物)

(e) 所示, $\text{Fe}-\text{Sb}$ 相图中的 ε 相就是这种情况。

5.3.4 有序→无序转变以及磁性转变在相图中的表示

有一些二元系的中间相在一定温度下会发生有序→无序转变。一般说来,有序→无序转变可能是一级转变也可能是二级转变。例如 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 系,其中有序相 FeNi_3 (γ' 相)的有序→无序转变是一级相变,有序相和无序相之间有两相区分隔,如图 3-13 所示。二级转变不同于前面讨论的一级转变,这种转变没有相态的变化,转变时不需要大于点阵距离的长程扩散。因为转变时两个平衡相(有序相和无序相)的成分点是相同的,所以这两个相区仅由一条线分隔,而不像一级转变的两个平衡单相区那样由一个两相区分隔。图 3-15 所示 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 系中的 β 相(无序相)和 β'' (有序相)相区之间只由一条相线分隔。如果有序-无序平衡相线进入 $\alpha+\beta$ 或者 $\beta+\gamma$ 两相区,这条线是水平线,则这条线以上的温度是 β 相参与两相平衡,这些线以下的温度是 β' 相参与两相平衡。实验表明,对于一些合金,若合金的有序相或无序相结构为密排结构(如面心立方或密排六方),则转变会是一级相变;若其中之一为体心立方结构,则会二级相变。关于有序→无序转变的内容将在第 12 章讨论。

顺磁→铁磁转变是二级相变,所以在相图上只有一条平衡相线,即顺磁相和铁磁相之间没有两相区分隔。图 5-9 所示 $\text{Fe}-\text{Sb}$ 相图以及后面将会介绍的图 5-13 所示 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 相图中的虚线是磁性转变的临界线,亦即顺磁-铁磁相平衡线。和有序→无序转变的情况一样,磁性转变线进入两相区是水平线。

5.3.5 恒压二元相图中相区的邻接关系

二元系在恒压条件下参与平衡的最大相数是 3,所以在恒压相图中只可能存在单相区、两相区和三相区。这些相区间的邻接关系受相律的约束。单相区不能和单相区接触,单相区和两相区以线接触;单相区和三相区以点接触。两相区不能和两相区接触;两相区分别和参与平衡的 2 个单相的单相区以线接触;两相区和三相区以线接触,接触的线是两相区终止于三相区的两相连接线。三相区不能和三相区接触;三相区分别和参与平衡的 3 个单相区以点接触,这个接触点就是 3 个平衡相的成分点;三相区和 3 个两相区以线接触,这 3 个两相区分别是这三个相两两组成的两相区,所接触的 3 根线分别是这三个两相区的连接线。上面的论述和式(5-3)给出的邻接

规则完全相符。

三相平衡的3个点和2个两相区的边界线连接,这些线的外延一定进入相邻的两相区而不会进入单相区内,这一规律称做外延规律。图5-12(a)、(b)所示为外延规律说明示意图,可以根据相图热力学加以证明。

当两相区出现最高或最低点时,两相平衡共轭线的共同点必处在最高或最低点。如果这些相线光滑,过这些点的切线必是水平线,如图5-12(c)所示。

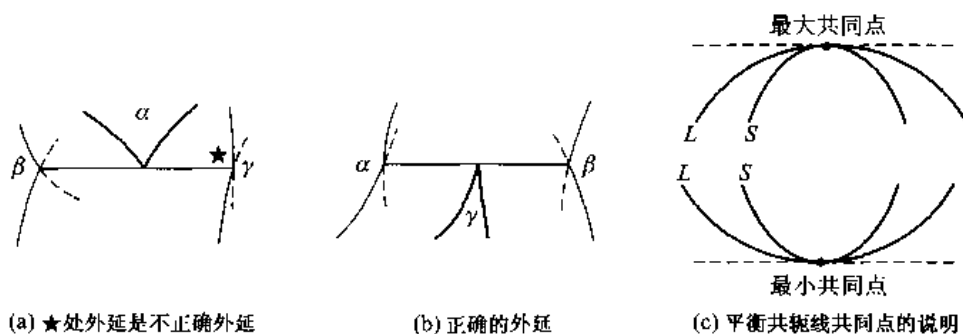


图5-12 外延规律及平衡共轭线共同点说明示意图

5.3.6 一些二元相图示例

前面讨论了恒压二元相图中各种相平衡以及平衡相区的结构、相区的邻接规则等。因为所有相图也是由这些拓扑单元(相区)连接而成的,所以可以根据这些知识很容易地分析任何复杂的相图。

图5-9所示为Fe-Sb系相图。Fe具有同素异形转变,在1394℃发生 $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 反应, $\delta\text{-Fe}$ 是体心立方结构, $\gamma\text{-Fe}$ 是面心立方结构。在912℃发生 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 反应, $\alpha\text{-Fe}$ 是体心立方结构。实际上 $\delta\text{-Fe}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 是同一种结构,在Fe-Sb二元系中连通为一个相区。 $\alpha\text{-Fe}$ 在约770℃有一磁性转变。Fe-Sb二元系含有两种化合物,一种是同分熔化化合物 ϵ 相,熔点为1021℃。 ϵ 相具有NiAs类型结构,这个相的化学计量成分为 $x_{\text{Sb}} = 50\%$,但是在相图中低温时 ϵ 相区却不包含这个成分,同分熔点成分 x_{Sb} 只是42%。 ϵ 相在约620℃有一磁性转变。另一种化合物是异分熔化化合物 FeSb_2 (ζ 相),它具有白铁矿类型结构,在约565℃有磁性转变。相图中有3个三相平衡区:在1003℃有共晶反应 $L \rightarrow \alpha + \epsilon$;748℃有包晶反应 $L + \epsilon \rightarrow \zeta$;在625℃有另一个共晶反应 $L \rightarrow \zeta + \text{Sb}$ 。

图5-13所示为Fe-Ni系相图。Ni是面心立方结构,它和 $\gamma\text{-Fe}$ 完全互溶,把 $\gamma\text{-Fe}$ 区域扩大与Ni相区连接成完全互溶区。液相线和固相线之间有一最低共同点。除了 $\alpha\text{-Fe}$ 有磁性转变外, γ 相也有磁性转变。在成分相当于 FeNi_3 处发生有序 \rightarrow 无序转变。这个有序 \rightarrow 无序转变是一级相变,所以它具有两相区。Fe-Ni系有1个三相反应:1517℃有包晶反应 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 。

图5-14所示为Cu-Zn系相图。其中 α 相是Zn在Cu中的固溶体,它具有面心立方结构; η 相是Cu在Zn中的固溶体,它是密排六方结构。Cu-Zn系中有4个中间相,其中 β 、 γ 和 θ 相分别是相应于电子浓度为21/14、21/13和21/12的典型电子化合物。 β 相具有一个有序 \rightarrow 无序转变。Cu-Zn系中有6个三相反应:902℃有包晶反应 $L + \alpha \rightarrow \beta$;834℃有包晶反应 $L + \beta \rightarrow \gamma$;700℃有包晶反应 $L + \gamma \rightarrow \delta$;598℃有包晶反应 $L + \delta \rightarrow \theta$;558℃有共析反应 $\delta \rightarrow \gamma + \theta$;424℃有包

晶反应 $L + \theta \rightarrow \eta$ 。

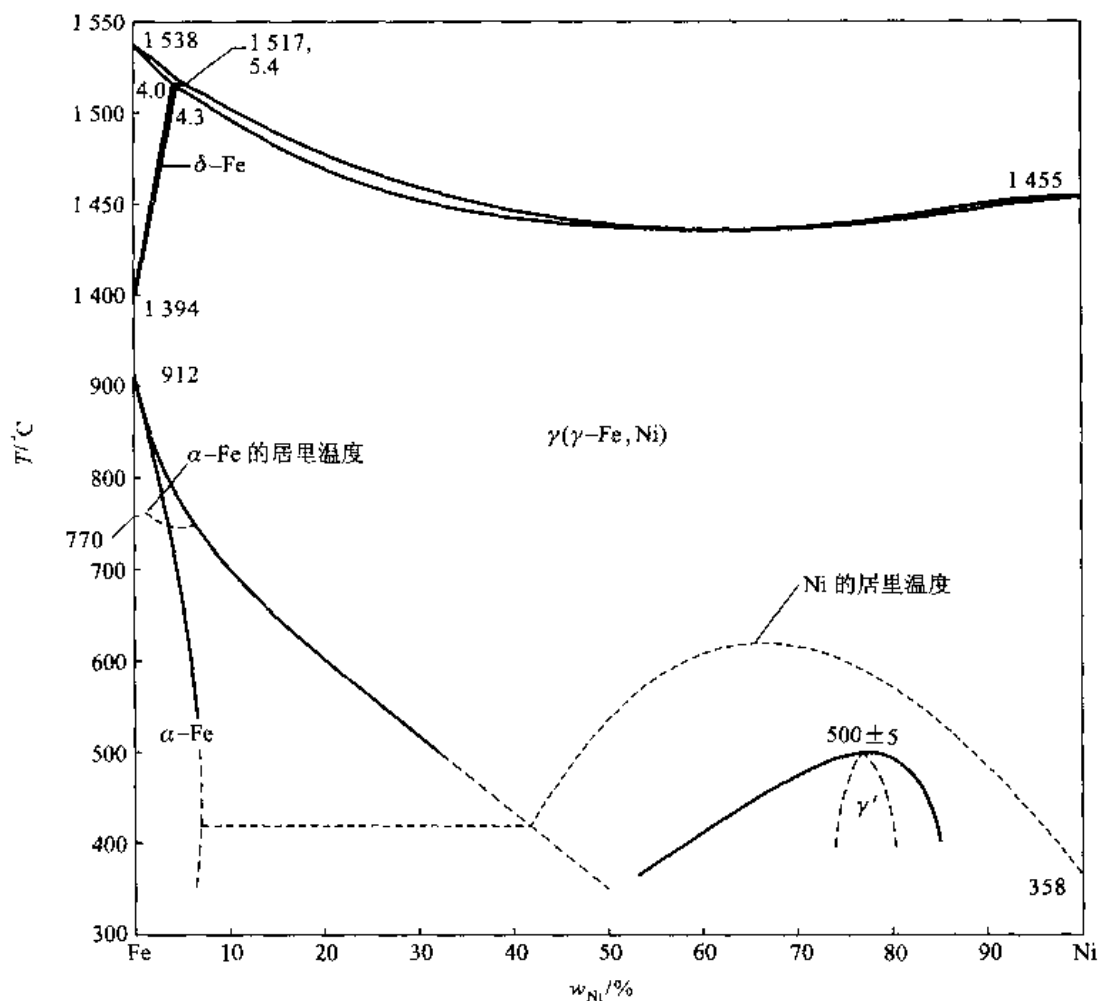
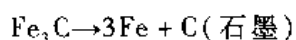


图 5-13 Fe-Ni 系相图

图 5-15 所示为 Fe-C 系相图。由于工业上使用的铁-碳合金含碳量很低,所以给出的只是 Fe-C 相图的常用部分。碳溶入 3 种同素异构铁中形成 3 种固溶体,即 $\alpha\text{-Fe(C)}$ 、 $\gamma\text{-Fe(C)}$ 和 $\delta\text{-Fe(C)}$ 。 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\delta\text{-Fe}$ 同结构,所以实质上只有 2 种固溶体:碳在面心立方铁的固溶体 $\gamma\text{-Fe(C)}$,也通常称为奥氏体;碳在体心立方铁中的固溶体 $\delta\text{-Fe(C)}$ 和 $\alpha\text{-Fe(C)}$,通常也称为 $\delta\text{-铁素体}$ 和 $\alpha\text{-铁素体}$ 。下面以 δ 、 γ 和 α 简称这些固溶体。碳在 γ 中的溶解度比在 δ 和 α 中大,所以在相图上 γ 相的开启区域占有较大面积。室温下碳在 α 中的溶解度只有 0.008% 质量分数。

铁和碳形成 Fe_3C 化合物,常称之为渗碳体,它的成分 w_{C} 为 6.67%。渗碳体并不是稳定的化合物,在适当条件下,它会分解为铁和石墨碳



如果 Fe-C 系处于稳定状态,则 Fe-C 系中不会出现 Fe_3C ,而出现石墨。由铁和稳定石墨碳组成的相图是稳定相图。由于动力学的原因,Fe-C 系中通常出现渗碳体而不是石墨碳,所以,亚

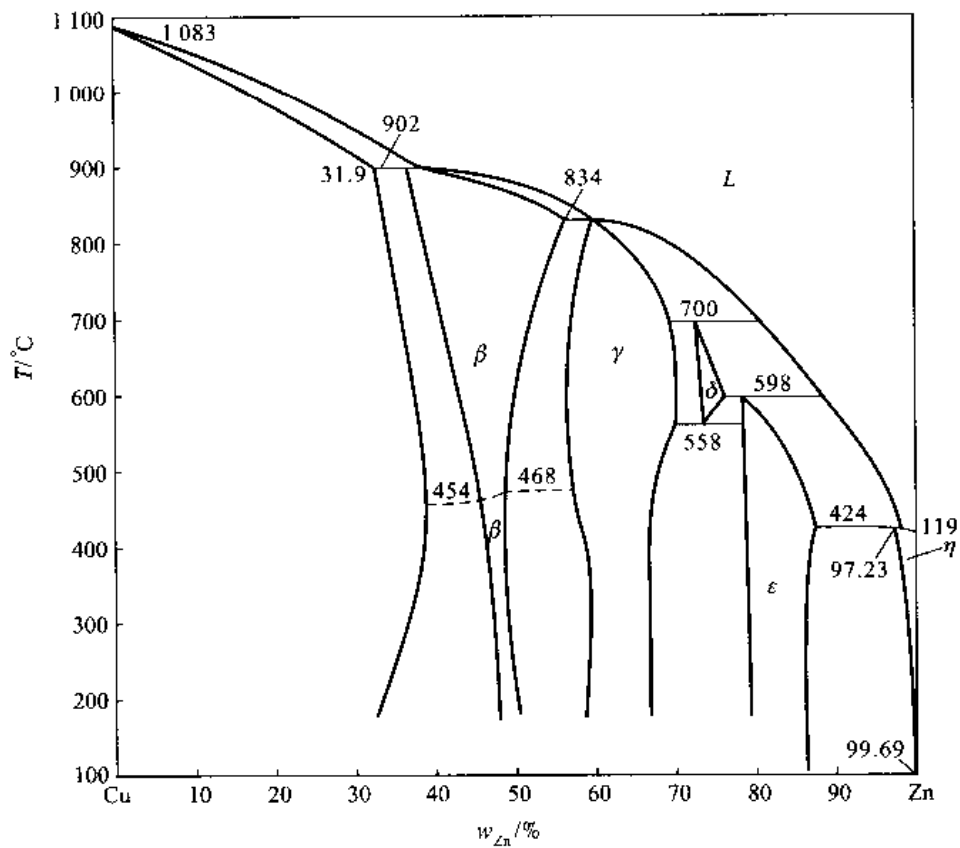
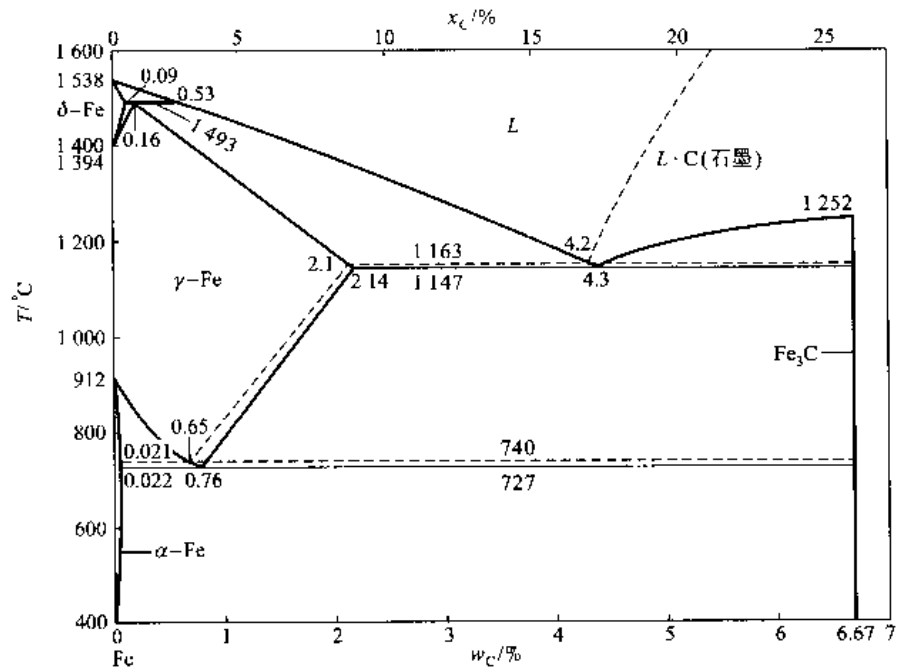


图 5-14 Cu-Zn 系相图

图 5-15 Fe-C 系稳定相图(虚线)及 Fe-Fe₃C 亚稳定相图

稳定的 Fe-Fe₃C 相图有更大的实用价值。图 5-15 所示为这两种相图的叠加。在相图中不涉

及渗碳体及石墨参与平衡的相线,在两种相图中是相同的。但涉及渗碳体及石墨参与平衡的相线,由于稳定系渗碳体分解为铁和石墨,相线变为和石墨平衡的相线,在稳定和亚稳定相图中这些相线是不同的。一般来说,稳定相在溶体中的溶解度比亚稳相低,所以,图 5-15 所示稳定系相线在亚稳定系相线的左侧。

Fe-C 系中有 3 个三相反应。1 493 °C 包晶反应 $L(0.53) + \delta(0.09) \rightarrow \gamma(0.16)$, 括号中的数字表示该相的碳的成分(质量分数)。稳定系 1 163 °C 共晶反应 $L(4.26) \rightarrow \gamma(2.1) + C(\text{石墨})$ 。亚稳系 1 147 °C 共晶反应 $L(4.3) \rightarrow \gamma(2.14) + Fe_3C$, 共晶产物常称为莱氏体。 w_c 为 2.14% 到 6.67% 之间的非共晶成分合金,冷却经过 1 148 °C 时也会发生共晶反应,但因为在共晶温度以上已经有 γ 相或 Fe_3C 相,这些相称先共晶相或初生相,结果在共晶温度以下有初生相和共晶体(莱氏体)。稳定系 740 °C 共析反应 $\gamma(0.65) \rightarrow \alpha(0.021) + C(\text{石墨})$ 。亚稳系 727 °C 共析反应 $\gamma(0.76) \rightarrow \alpha(0.022) + Fe_3C$, 共析反应产物常称为珠光体,同样, w_c 为 0.022% 到 6.67% 之间的非共析成分合金,冷却经过 727 °C 时也会发生共析反应。在共析温度以上析出的 $\alpha-Fe$ 或 Fe_3C 都称为先共析相。 $\alpha-Fe$ 在 770 °C 发生磁性转变, Fe_3C 在约 230 °C 发生磁性转变。

+++++

例 5-4 根据 Fe-Fe₃C 亚稳系相图:

(1) 计算 w_c 为 0.1% 以及 1.2% 的合金在室温时平衡状态下相的相对量,计算共析体(珠光体)的相对量。

(2) 计算 w_c 为 3.4% 的合金在室温时平衡状态下相的相对量。计算刚凝固完毕时初生 γ 相(奥氏体)和共晶体的相对量。计算在共析温度下由全部 γ 相析出的渗碳体占总体(整个体系)量的百分数。计算在共晶体中最后转变生成的共析体占总体(整个体系)量的百分数。

解 (1) 在室温下铁-碳合金的平衡相是 $\alpha-Fe$ (碳的质量分数是 0.008%) 和 Fe_3C (碳的质量分数是 6.67%), 根据杠杆定律, w_c 为 0.1% 的合金在室温时平衡状态下 α 相的相对量(质量分数) A^α 及 Fe_3C 相的相对量 A^{Fe_3C} 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 0.1}{6.67 - 0.008} = 98.62\%; \quad A^{Fe_3C} = 1 - 98.62\% = 1.38\%$$

w_c 为 1.2% 的合金在室温时平衡状态下 α 相的相对量(质量分数) A^α 及 Fe_3C 相的相对量 A^{Fe_3C} 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 1.2}{6.67 - 0.008} = 82.11\%; \quad A^{Fe_3C} = 1 - 82.11\% = 17.89\%$$

w_c 为 0.1% 的合金在室温下平衡状态下的组织是 $\alpha-Fe$ 和共析体($\alpha-Fe + Fe_3C$), 其组织可近似看做与共析转变完时一样,在共析温度 $\alpha-Fe$ 碳的成分是 0.022%, 共析组织碳的成分是 0.76%, 故 w_c 为 0.1% 的合金在室温时组织中共析体的相对量 A^P 为

$$A^P = \frac{0.1 - 0.022}{0.76 - 0.022} = 10.57\%$$

w_c 为 1.2% 的合金在室温下平衡状态下的组织是 Fe_3C 和共析体,在室温下组织中共析体的相对量 A^P 为

$$A^P = \frac{6.67 - 1.2}{6.67 - 0.76} = 92.55\%$$

(2) w_c 为 3.4% 的合金在室温平衡相是 $\alpha-Fe$ (碳的成分是 0.008%) 和 Fe_3C (碳的成分是 6.67%), 故 w_c 为 3.4% 的合金在室温时平衡状态下 α 相的相对量(质量分数) A^α 及 Fe_3C 相的相对量 A^{Fe_3C} 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 3.4}{6.67 - 0.008} = 49.08\%; \quad A^{Fe_3C} = 1 - 49.08\% = 50.92\%$$

因为刚凝固完毕时,初生 γ 相和共晶组织中碳的成分分别为 2.14% 和 4.3%, 所以刚凝固完毕时初生 γ 相的相对量 A_γ^I 及共晶的相对量 A^G 为

$$A_1^{\gamma} = \frac{4.3 - 3.4}{4.3 - 2.14} = 41.67\%; \quad A^L = 1 - 41.67\% = 58.33\%$$

在刚凝固完毕时,全部 γ 相(包括初生 γ 相和共晶中的 γ 相)的相对量 A^{γ} 是

$$A^{\gamma} = \frac{6.67 - 3.4}{6.67 - 2.14} = 72.18\%$$

碳成分为 2.14% 的 γ 相从共晶温度冷却到共析温度后,它的成分变为 0.76%,在冷却过程它析出 Fe_3C 相,每份 γ 相析出 Fe_3C 的量 $A'^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A'^{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{2.14 - 0.76}{6.67 - 0.76} = 23.35\%$$

现在 γ 相的量是 72.18%,所以到共析温度析出的 Fe_3C 相对于整体的相对量 $A'^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A'^{\text{Fe}_3\text{C}} = 72.18\% \times 23.35\% = 16.85\%$$

因为合金中的 γ 相到共析温度析出 Fe_3C ,总体 γ 相的相对量减少 16.85%,余下的 γ 相在共析温度都转变为共析体,所以共析体的相对量为

$$A^{\text{P}} = 72.18\% - 16.85\% = 55.33\%$$

+++++

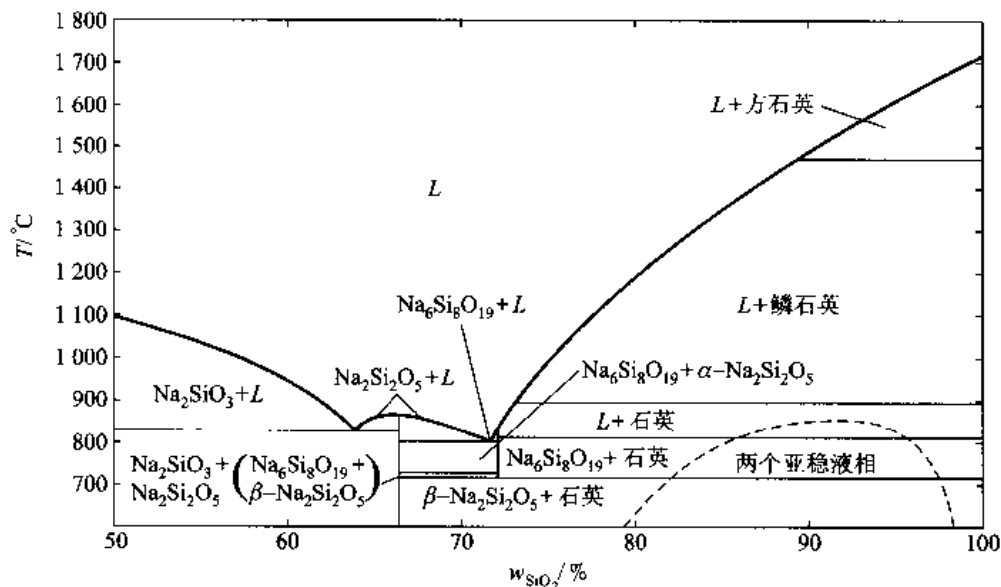


图 5-16 $\text{NaO} - \text{SiO}_2$ 系相图(部分)

例题 5-5 图 5-16 所示为 $\text{NaO} - \text{SiO}_2$ 系相图:(1)这是一个完整的 $\text{NaO} - \text{SiO}_2$ 系相图吗?这个相图还能分成简单的相图吗?(2)从相图中可看出 SiO_2 有几种同素异形转变?依高温到低温顺序写出其反应。(3)相图中部有几个化合物?写出它们的分子式,它们是同分熔化还是异分熔化化合物?评估同分熔化化合物的稳定性。(4)相图中有几个三相反应?写出其反应式。(5)推测为什么液态可能在较低温度以亚稳相保留下来。

解 (1)这不是一个完整的 $\text{NaO} - \text{SiO}_2$ 系相图,因为它是从 Na_2SiO_3 稳定化合物分割出的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2$ 相图。这个相图还有一个同分熔化的稳定化合物 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所以还可以分割为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 两个简单的相图。

(2) SiO_2 有 2 个同素异形转变,依高温到低温顺序这些转变为:方石英 \rightarrow 鳞石英;鳞石英 \rightarrow 石英。

(3)除了相图两边的两个化合物 Na_2SiO_3 和 SiO_2 外,在相图中部还有 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 两个化合物。其中 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 SiO_2 都是同分熔化化合物,可以从其液相线平滑程度来评估它们的稳定性。因为 Na_2SiO_3 和 SiO_2 对应液相线的另一侧在现在的相图中没有表示出来,所以只对 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 评估,它的液相线最高

点是平滑的,所以化合物在液态时是解离的。并且, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 化合物约在 725°C 附近有同素异形转变: $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 是异分熔化合物,它只在高温范围存在。

(4) 相图中有 3 个三相反应,它们分别是: $L \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $L + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$, $L \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 。注意到液相线温度从纯 SiO_2 的 1710°C 降低到共晶温度 790°C ,可以利用这个系统的共晶成分 (75% $\text{SiO}_2 - 25\% \text{Na}_2\text{O}$) 制作玻璃。

(5) SiO_2 是最早的玻璃形成体之一,它的液相粘度较大,在不太快的冷却速率下就可以避开结晶。所以有可能把液态保持到较低的温度。

+++++

5.4 三元系相图

根据相律,对三元系有

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

三元系最大可能的自由度为 4。因此,完全描述三元系相图应该用四维空间。但对于这里所关心的凝聚态体系,除非压力很大,一般都可以忽略压力的影响,所以只讨论恒压 (10^5 Pa) 相图。

对于恒压 $A-B-C$ 三元系相图,最大可能的自由度数 3。一般采用 T 、 x_A (或 w_A) 和 x_B (或 w_B) 3 个强度量作为变量,这样构成的相图仍占一个三维空间,通常三维的三元相图在底面安放成分坐标,以垂直于底面的线作为温度坐标。一个三维相图,除非用一个实际的三维模型,否则很难用二维图形准确地表示三维相图中各种相线、相区的位置以及它们间的关系,所以三维相图实际使用时很不方便。另外,在实用中往往并不对所研究三元系所有成分范围的体系都感兴趣,也并不是对所有温度范围的相平衡都感兴趣,所以通常也没有必要得出一个完整的三元三维相图。如果除了固定压力以外还固定了另一个强度变量,这样就会获得二维相图。最常使用的二维相图有两种:第一种是固定温度获得的恒压恒温二维相图,它相当于三维相图的恒温截面,又称水平截面;第二种是固定一个组元成分或固定其中两个组元成分比获得的二维相图,它相当于三维相图的一个垂直截面。除了这些截面图以外,通常还应用投影图。投影图也是一种形式上的二维相图。投影图是把三维相图的单变量线投影到底面上,这样自然也包括了平衡相面投影到底面上,就像把相图在垂直底面方向压缩成为一个平面一样。有时把三维相图某些相面的等温线投影到底面上,这称为相面的等温线投影图。这一节主要讨论如何分析和应用这些二维相图和投影图,为此必须首先了解三维相图的空间结构。但这里不过多地讨论具体的三维相图,而是着重讨论和了解三元相图中可能出现的各种相平衡的空间结构,研究由它们反映到截面图及投影图上的一般规律。

5.4.1 三元系相图成分表达

由于 3 个组元的摩尔分数之和 $x_A + x_B + x_C = 1$, 质量分数之和 $w_A + w_B + w_C = 1$, 所以在三元系相图成分表达方式中可以采用其中两个组元成分例如 x_A 和 x_B (或 w_A 和 w_B) 构成平面直角坐标,而第三个组元的成分由 $1 - (x_A + x_B)$ 或 $1 - (w_A + w_B)$ 定出。更一般的情况下,为了使全部成分数据直观,采用 3 个非独立的成分坐标——等边三角形坐标:把 3 个组元安放在三角形 3 个顶点上,3 个边分别表示由 3 个组元两两构成的 3 个二元系成分坐标,如图 5-17 所示。图中 o

点的成分按如下方法确定:过 o 点作平行于 3 个边的线,这 3 条线和三角形三个边分别交于 a, a'

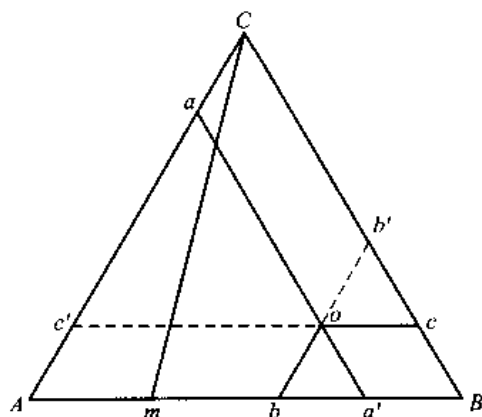


图 5-17 成分三角形

及 b, b' 和 c, c' 点,逆时针方向取 Ab, Bc, Ca ,以它们分别表示 B, C 和 A 的成分。这样的表示和 3 条边上二元系的成分表示一致,因为这 3 条线段长度之和恰好等于三角形的边长,而 1 条边长又是表示 100% 的成分。同样也可以按顺时针方向取 Ba', Ac', Cb' 三条线段来表示 A, C 和 B 的成分。不难看出, $A-B-C$ 组成的所有三元体系成分全部包含于成分三角形之内。用等边三角形表示成分还有两个特点:①从图 5-17 看出,处在 aa' 线上任一点的所有体系,其 A 组元成分都是相同的。由此可知,凡成分点落在与三角形边平行线上的体系,该边所对顶角所代表组元的成分相同,即平行于成分三角形边的成分线都是等元线。②过成分三角形的一个顶点作割线(如图 5-17 所示的 Cm 线),成分落在线上的所有体系中 B 组元和 A 组元的含量比固定,比值是 $w_B/w_A = Am/mB$ 。由此可知,凡成分落在过成分三角形某一顶点割线上的所有体系,割线两侧两个顶点所代表的组元含量比不变,这些成分线称为等比线。

5.4.2 在三元系中杠杆定律的应用

在恒温恒压的三元系中,可以出现单相平衡、两相平衡、三相平衡和四相平衡。对于单相平衡,相的相对量就是 100%,不需计算。对于四相平衡,由物质守恒原理求 4 个相的相对量是一个不定解问题,所以四相平衡时各相的相对量是不确定的。对于两相平衡和三相平衡可以用杠杆定律计算相的相对量。

在成分三角形中(图 5-18),有成分为 a 和 b 的两个体系,根据杠杆定律:①由 a 和 b 两个体系混合所组成的一切体系的成分点全部落在 ab 直线上;②组成该线上某一点成分为 x 体系的 a 和 b 两个体系的量之比为

$$\frac{A^a\%}{A^b\%} = \frac{xb}{ax}$$

或者

$$A^b\% = \frac{ax}{ab} \times 100\%$$

$$A^a\% = \frac{xb}{ab} \times 100\%$$

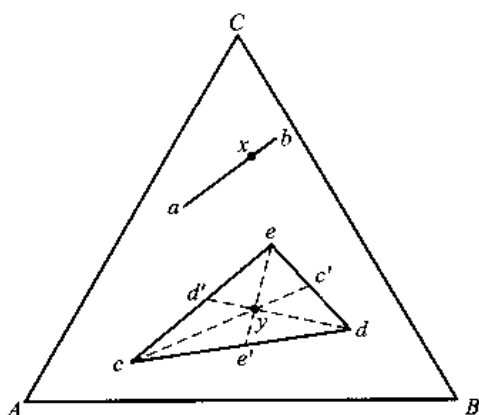


图 5-18 杠杆定律的应用

设成分为 c 、 d 和 e 三个体系(图 5-18),利用计算两个体系相对量的杠杆定律,可以导出计算三个体系相对量的杠杆定律:①由于由 c 和 d 两个体系混合组成的一切体系的成分都落在 cd 直线上,当加入第三个体系 e 时,这个新混合体系的成分只能在 cd 直线靠 e 的一侧。类似地讨论 de 和 ec 直线,最后可知由 c 、 d 和 e 三个体系组成的一切三元系全部落在 $\triangle cde$ 内。② $\triangle cde$ 内某一点成分 y 的体系,它由 c 、 d 和 e 三个体系混合组成,连接 e 和 y 的直线与 cd 线交于 e' 点,显然, c 和 d 两个体系混合的体系成分一定是 e' 点成分,根据杠杆定律,有

$$\frac{A^e\%}{A^d\%} = \frac{e'd}{ce'}$$

$$\frac{A^d\%}{A^e\%} = \frac{c'e}{dc'}$$

同理

$$\frac{A^e\%}{A^c\%} = \frac{d'e}{ed'}$$

进一步看,既然 c 和 d 的混合成分为 e' 点,现把这两个体系看做一个整体,则体系中只有这一个 c 和 d 的混合部分以及 e 体系,根据杠杆定律,亦有

$$A^e\% = \frac{ye}{ee'} \times 100\% = \frac{\triangle cyd}{\triangle ced} \times 100\%$$

同理

$$A^c\% = \frac{yc}{cc'} \times 100\% = \frac{\triangle eyd}{\triangle ced} \times 100\%$$

$$A^d\% = \frac{yd}{dd'} \times 100\% = \frac{\triangle cye}{\triangle ced} \times 100\%$$

上面的计算表明,如果在 $\triangle cde$ 三个顶点 c 、 d 和 e 分别挂上 c 、 d 和 e 三个体系相对量比例的重量,则 y 点恰好就是这个载重三角形的重心,所以上面的式子又称重心规则。

杠杆定律是由物质守恒原理导出的,和体系是否平衡无关。上面讨论的体系既可以是相互平衡的又可以不是相互平衡的。

5.4.3 三元相图中各类平衡的空间结构

单相平衡时($\phi=1, F=3$),自由度数为 3,单相平衡点的集合是任意三维体积。单相区无论在恒温截面或垂直截面上都表现为一块面积。

两相平衡时($\phi=2, F=2$), 自由度数为 2, 即平衡相的温度 T 以及其中一个组元的成分确定后, 其他两个组元成分也被确定, 平衡态也被确定。这说明参与两相平衡每一个相的平衡点各构成一个空间曲面, 即一对共轭面。表面上的每一点可以通过一条水平直线(连接线)和另一曲面的共轭点相连, 连接线通过的空间(即这对共轭面所围的区域)是两相区, 连接线两端对应的成分是两个平衡相的成分。两相区无论在恒温截面或垂直截面上都表现为一对线。恒温截面上的两相区由连接线的集合组成, 连接线之间不会相交; 而垂直截面上的两相区, 除特殊情况外, 任一条水平连线都不是连接线。因为两相平衡的一对共轭面各是由平衡相的平衡点组成, 所以它一定是单相区的一部分, 所以两相区分别和两个单相区相连接。

+++++

例题 5-6 说明在三元系恒温截面上两相平衡的连接线是不相交的。

解 以图 5-19 所示假想 $A-B-C$ 三元相图的 T_1 恒温截面来说明。在 T_1 温度下有 α 和 β 两相平衡, 假设图中的 ab 和 cd 都是两相平衡的连接线, 那么, 这两条线交点 x 的成分体系应该存在 $\alpha(a)$ 、 $\beta(b)$ 、 $\alpha(c)$ 和 $\beta(d)$ 四个相平衡, 这违背了相律因而是错误的。所以, 连接线是不能相交的。

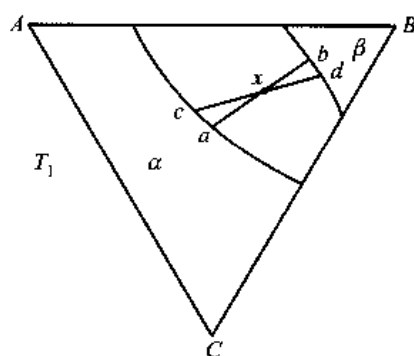


图 5-19 假想 $A-B-C$ 三元相图 T_1 的恒温截面

+++++

例题 5-7 已知三元系某个成分体系在某温度处于两相平衡状态, 能否在恒温截面的两相平衡共轭线上直接获得两平衡相的成分? 为什么? 要如何才能获得平衡相的成分?

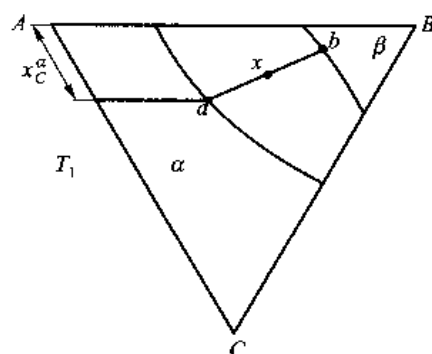


图 5-20 确定连接线的说明

解 设 $A-B-C$ 三元相图的 x 成分体系在 T_1 温度发生 α 和 β 两相平衡, T_1 温度的恒温截面如图 5-20 所示。因为三元系两相平衡的自由度是 2, 当温度确定时仍然还有一个自由度, 所以还不能直接根据恒温截面上的平衡共轭线直接得出平衡相的成分。为了获得平衡相的成分必须靠实验再确定任一平衡相任一组元的成分才能最终确定全部平衡相的成分。例如图 5-20 所示的 x 成分体系, 随意选择两个平衡相之一(例如 α 相)测量它的某一个组元含量(例如 C 组元), 设测得为 x_C^α 。在恒温截面上作出含 x_C^α 的恒成分线, 它是平行于 AB 边的



线,该线和截面上的 α 相平衡相线相交于 a 点,该点的成分就是平衡 α 相的成分。由 a 点过体系成分点 x 作连线并延伸到 β 相平衡相线,交于 b 点,这条线就是两相平衡连接线, b 点成分就是平衡 β 相的成分。所有连接线都是通过实验得来的。

+++++

三相平衡时($\phi=3, F=1$)自由度数是1,也就是说每一个参与三相平衡的相的成分是温度的函数。这说明参与平衡的3个相的平衡点各构成一条空间曲线。这三条空间曲线应是3个相平衡点构成面的两两相交线,是三相平衡各相的单变量线。线上的每一个点由一水平三角形(连接三角形)与其他两条单变量线的共轭点相连,所有温度下的连接三角形构成的空间三面棱柱区域为三相区。不论在恒温截面或垂直截面上三相区都表现为三角形,恒温截面上的三相区是直边三角形,3条边都是两相平衡的连接线,可以用杠杆定律求出3个平衡相的相对量;而垂直截面上的三相区则一般是曲边三角形,这个三角形一般不反映平衡关系。

三相区和其他相区的一般邻接规则是:①参与三相平衡的三条单变量线和单相区相连接,所以三相区和3个单相区连接,以线接触;②三相区的每个棱柱面都由两相平衡连接线组成,它必是两相区的一部分,所以三相区和3个两相区连接,以面接触。

三相平衡的3条单变量线在空间的相对位置可以有两种:一种是处于中间的线在空间的位置比两旁的两条线高;另一种则相反,中间的相线位置比两旁的相线低。这两种配置恰好代表两类不同三相平衡的相区结构特点。图5-21所示分别表示两类三相平衡的三相区空间,单变量线上的箭头指向表示从高温到低温的走向。不同温度截面截出一系列连接三角形。对于上述的前一种三相空间,连接三角形顶点向着单变量线的降温方向,而后一种连接三角形以底边向着相线的降温方向。观察图5-21(a)所示的 x 成分体系,在 T_2 温度时,体系开始进入三相区。由重心规则知,此时体系中只有 R 相, U 相和 Q 相的量为零。它冷却到 T_1 温度时, R 相完全消失,只有 Q 和 U 两相,再降低温度体系要离开三相区。这表明在 $T_2 \sim T_1$ 温度间隔体系经历了 $R \rightarrow Q + U$ 的反应。所以,这种三相空间属于共晶型。再看图5-21(b)所示 x 成分体系,在 T_4 温度时体系进入三相区,由重心规则知,此时体系有 R 和 Q 两相平衡。冷却到 T_3 温度时, R 和 Q 两相的量完全消失,只有 U 相,再降低温度时体系离开三相区。这表明在 $T_4 \sim T_3$ 温度间隔体系经历了 $R + Q \rightarrow U$ 的反应。所以,这种三相空间属于包晶型。

在投影图中也可以判定三相反应类型。设平衡的3个相分别是液相 L 、两个固相 α 和 β ,在投影图上(包括3条单变量线和所讨论温度下三相连接三角形的投影),过连接三角形液相成分点作切线,如果切线与两个固相成分点连线相交,则为共晶反应 $L \rightarrow \alpha + \beta$,如图5-22(a)所示;如果切线与两个固相成分点连线的延长线相交,则为包晶反应 $L + \beta \rightarrow \alpha$,如图5-22(b)所示。这些也可以从图5-21所示的投影图看出。三元相图中三相类型也可能随温度降低而改变,也可以用同样的方法来判定它们的反应类型。例如图5-22(c)所示三相平衡投影图,在高温(T_1)时三相反应是共晶型,而在低温(T_3)时则是包晶型,从共晶型反应过渡到包晶型反应的温度为 T_2 ,连接三角形缩变成一条直线。

基于两类三相平衡的空间结构,如果垂直截面都截过三相平衡的3个面,那么在垂直截面上可以判定三相反应的类型。很容易了解,共晶型三相区在垂直截面上截出的是一个顶点朝上的曲边三角形,包晶型三相区在垂直截面上截出的是一个顶点朝下的曲边三角形,如图5-23所示。

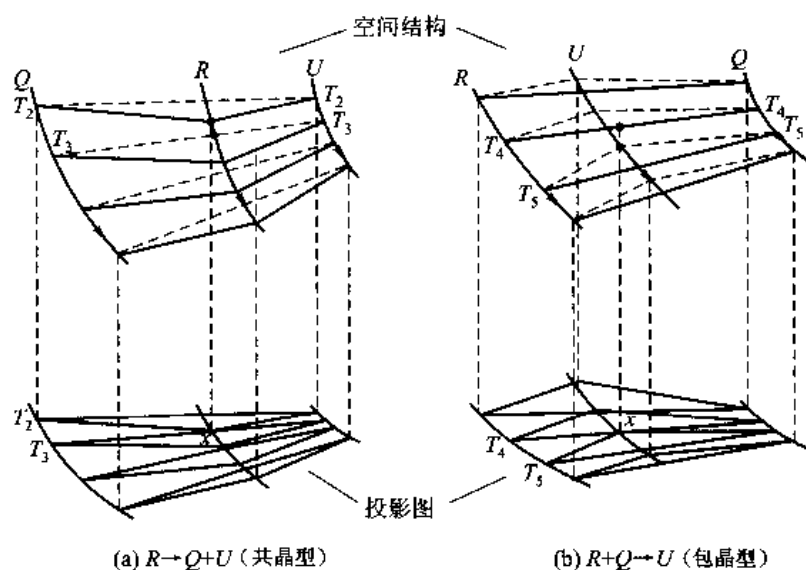


图 5-21 两种类型的三相平衡空间结构及其投影图(箭头是降温方向)

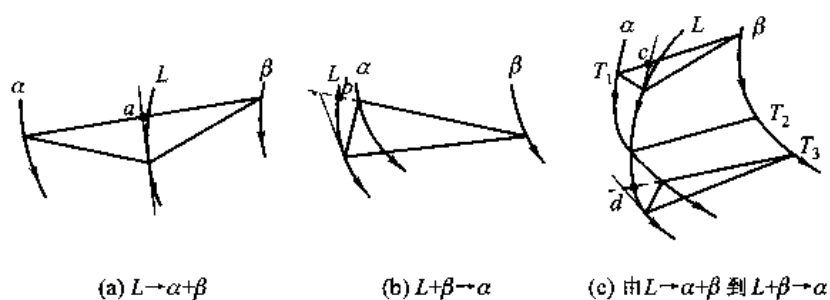


图 5-22 由投影图液相单变量线与相应两固相成分点之间的关系判定三相反应类型

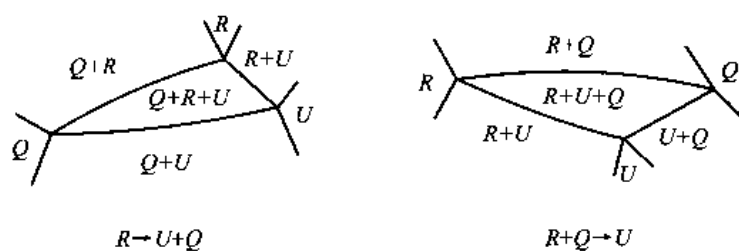


图 5-23 在垂直截面上的两种类型三相区

+++++

例题 5-8 说明三元系相图的三相区在等温截面上必为直边三角形,而在垂直截面上一般是曲边三角形的理由。

解 三相区的三条平衡相线在恒温截面截出 3 个点,这三个点就是在该温度三个平衡相的成分点。这三个相也是两两平衡的,它们两两之间的连接线就构成一个直边三角形。根据杠杆定律,发生这三相平衡的体系成

分只能在这个三角形内,这个三角形就是在该温度的三相区,所以三相区在等温截面上必为直边三角形。据此可知,三相区空间3个棱柱面的每一水平截面都是一条水平直线,但这些棱柱面并非是平面,所以在垂直截面上不会是直边三角形,同时也不反映平衡关系。

+++++

四相平衡时($\phi=4, F=0$),自由度数为零。即在固定温度发生四相平衡,平衡相的成分也是固定的。因此,四相平衡由同一个恒温截面上4个平衡相的成分点组成。这四点围成的面积是四相区,这个区内的体系在四相平衡温度时都会有四相平衡。由一个固定成分体系分成4个不同成分(平衡相成分)的部分,不可能求得这四个部分相对量的确定解,所以参与四相平衡的各相相对量是不确定的。

四相区的空间结构很简单,它只是一个恒温面。四相平衡区和其他相区的一般邻接规则是:①四相区的4个点是4个平衡相的成分点,所以这四个点必和单相区连接,即四相平面和4个单相区以点接触;②4个平衡相两两必然平衡,所以4个点两两连线必然是两相区的连接线,这样的线有6条,即四相平面和6个两相区连接,以线接触;③4个平衡相中任意3个也是互相平衡的,所以4个点中任三点连成的三角形必是三相区的连接三角形。这样的三角形有4个,即四相平面和4个三相区连接,以面接触。

4个平衡相成分点的相对位置不同,和它所邻接的4个单相区、6个两相区、4个三相区的相对位置不同,构成了不同类型的四相平衡。最重要的邻接关系是三相区和四相平面的邻接关系,因为这个关系确定了,其他相区的关系也随之确定。4个三相区与四相区平面的邻接关系有三种:①四相平面是一个三角形,4个平衡相的成分点分别处在三角形3个顶点以及三角形内一个点上。在四相平面之上(高温部分)邻接3个三相区,它们是四相平面中的成分点和四相平面三角形3个顶点连成的3个三角形。在四相平面之下(低温部分)邻接一个三相区,它与四相平面三角形重合。具有这种邻接关系的四相区所代表的四相平衡为第一类四相平衡。它的空间结构示意图如图5-24(a)所示。②四相平面是一个四边形,在四相平面上下各邻接两个三相区,它们分别是由四相平面四边形两个对角线所分割成的两对连接三角形。具有这种邻接关系的四相区所代表的四相平衡为第二类四相平衡,它的空间结构如图5-24(b)所示。③四相平面是一个三角形,四相平衡成分点分别处在四相平面顶点以及三角形以内的一个点上。在四相平面之上邻接一个三相区,它就是三相平面三角形。在四相平面以下邻接3个三相区,它们是由四相平面三角形中的成分点和四相平面三角形3个顶点连成的3个三角形。具有这种邻接关系的四相区所代表的四相平衡为第三类四相平衡,它的空间结构如图5-24(c)所示,这种空间结构恰好是第一类四相平衡空间结构在温度上的倒置。

若以 R 、 Q 、 U 和 V 表示参与四相平衡的4个相,按冷却过程发生的反应看,四个相参与反应的类型只可能有三类:①由一个相反应生成3个相 $R \rightarrow Q + U + V$,称为共晶型四相反应,这类四相平衡是第一类四相平衡[图5-24(a)];②由两个相反应生成另两个相 $R + Q \rightarrow U + V$,称为准包晶型反应(有学者称之为包共晶反应),这类四相平衡是第二类四相平衡[图5-24(b)];③由3个相反应生成第四个相 $R + Q + U \rightarrow V$,称为包晶型反应,这类四相平衡是第三类四相平衡[图5-24(c)]。

四相平衡平面和4个三相区相接,而每一个三相区都有3条单变量线,因而四相平面必和12条单变量线相接,每一个平衡相成分点分别和3条单变量线连接。根据上述四相平面和三相区

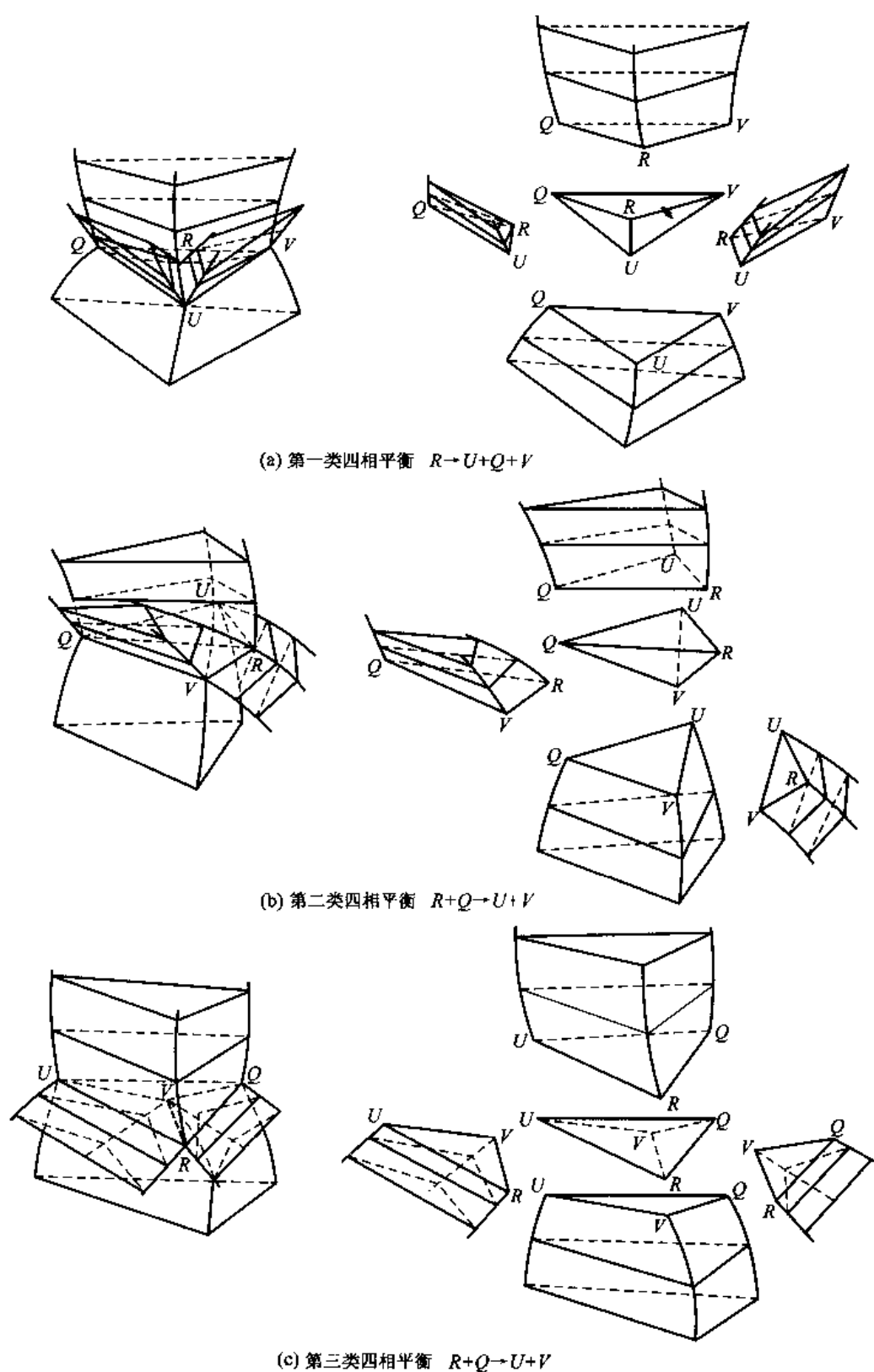


图 5-24 三类四相平衡平面及其邻接相区的邻接关系

连接的规律,3 种类型的四相平面所连接的 12 条单变量线的相对位置和温度走向如图 5-25 所

示。图中箭头方向表示单变量线从高温到低温的方向。

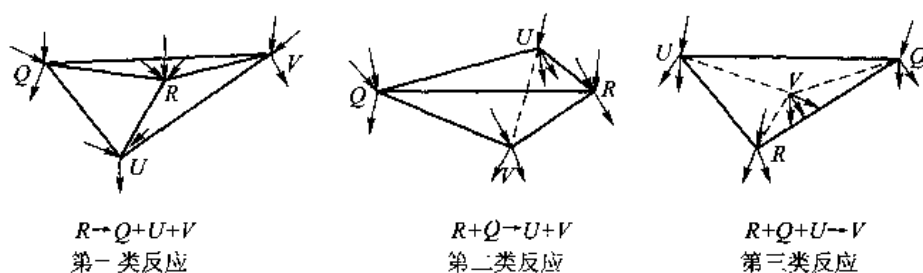


图 5-25 四相平面所连接的 12 条单变量线的温度走向(箭头方向指向低温)

还可以通过投影图上单变量线交汇的温度走向来判定四相反应的类型。图 5-26 所示为液相单变量线交汇的 3 种情况(只能有这三种),交汇点在四相平面,液相单变量线亦是两个液相面的交线,即两根单变量线构成一个液相面的投影。图 5-26(a)所示为 3 条液相单变量线从高温向低温在四相平衡温度交汇,这是第一类四相反应。反应相是液相,3 个液相面对应的 3 个相都是生成相。图 5-26(b)所示为两条液相单变量线降温在四相平衡温度交汇,另一条单变量线从四相平衡温度出发走向低温,这是第二类反应,反应相是液相以及由两条温度走向指向四相平衡温度液相单变量线所构成的液相面对应的固相,其余两个液相面所对应的固相是生成相。图 5-26(c)所示为一条液相单变量线从高温走到四相温度,另两条单变量线从交汇点走向低温,这是第三类四相反应,生成相是从交汇点走向低温的两条单变量线构成的液相面对应的固相,反应相是其余两个液相面对应的固相。这个规律也可以推广到不含液相的四相反应中。

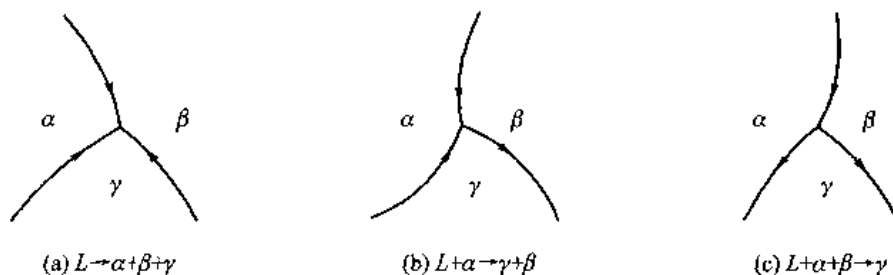


图 5-26 液相单变量线温度走向与 3 种类型四相反应的关系(箭头指向是降温方向)

5.4.4 含稳定化合物的三元相图分割为简单的三元系

若三元系出现化合物,相图会比较复杂。如果化合物是同分熔化稳定化合物,可以把它看做一个组元,把这类相图分割成一些简单的三元系。例如,图 5-27(a)所示的 $A-B-C$ 三元系中含有 A_nB_m 二元稳定化合物,把 A_nB_m 看做一个组元,相图就分割成 $A-C-A_nB_m$ 和 $B-C-A_nB_m$ 两个简单三元系;又例如,图 5-27(b)所示的 $A-B-C$ 三元系中含有 $A_nB_mC_p$ 三元稳定化合物,把 $A_nB_mC_p$ 看成一个组元,相图就分割成 $A-B-A_nB_mC_p$ 、 $A-C-A_nB_mC_p$ 和 $B-C-A_nB_mC_p$ 三个

简单三元系。可以看出,如果含有一个二元同分熔化稳定化合物则可以把相图简化为两个简单相图;如果含有一个三元同分熔化稳定化合物则可以把相图简化为3个简单相图。这样,如果三元系含有 t 个二元稳定化合物和 b 个三元稳定化合物,则可以把三元系分割为 $2t + 3b + 1$ 个简单相图。

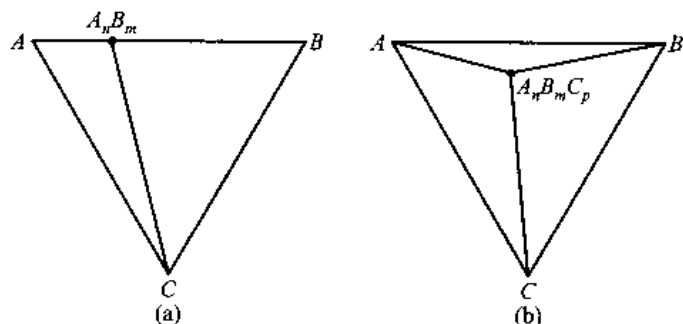


图 5-27 含有一个稳定化合物的三元系分割成几个简单的三元系

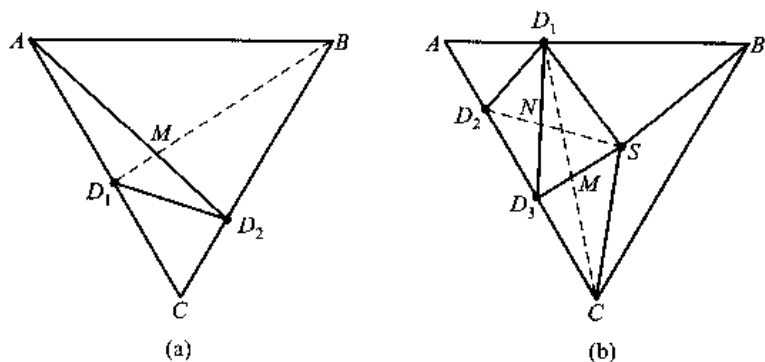


图 5-28 具有多二元三元稳定化合物的相图的简化分割

三元系中存在多个稳定化合物时,相图简化分割的方式就不止一种,但实际上只可能有一种分割方式是正确的,究竟哪一种方式正确需要由实验确定。例如图 5-28(a)所示的 $A-B-C$ 三元系,在 $A-C$ 和 $B-C$ 二元系中分别有一个稳定化合物 D_1 和 D_2 ,这时有两种简化分割的方式(如图中的实线和虚线所示)。这两种分割方式只能存在一种,要靠实验确定。通常取 $A-D_2$ 与 $B-D_1$ 线的交点 M 成分体系,熔化后冷却经均匀化退火后作相分析,如果存在 D_1 和 B 两个相,则虚线分割是正确的;如果存在 D_2 和 A 两个相,则实线分割是正确的。当三元系含有多个稳定化合物时,可能的简化分割方式就更多了,但其中仍然只有一种分割方式是正确的。如果实验的体系成分选择适当,可以减少实验的工作量。例如图 5-28(b)所示的 $A-B-C$ 三元系例子中, $A-B-C$ 三元系含有 D_1 、 D_2 和 D_3 三个二元稳定化合物,含有 S 一个三元化合物,图中给出了两种分割的样式(还可能有简化分割方式)。如果选择成分为 M 点的体系做实验,熔化后冷却经均匀化退火后进行相分析,若出现 D_1 和 C 两个相,则肯定 CD_1 的分割线是正确的。根据明显的道理,所有和这条线相交的分割线都是不正确的,例如图中 D_2-S 、 D_3-S 的分割都是不正确的。

+++++

例题 5-9 证明图 5-24(b)所示第二类四相平衡空间结构所反映的四相反应是 $R + Q \rightarrow U + V$ 。

解 把图 5-24(b) 所示四相区(四相平衡温度 T_p) 表示在图 5-29 中。图 5-29 中四边形实线对角线划分的两个三相区 $U+Q+R$ 和 $Q+R+V$ 处在四相平衡温度以上, 四边形虚线对角线划分的两个三相区 $Q+U+V$ 和 $U+R+V$ 处在四相平衡温度以下。在四相平面成分范围任选一个 x 成分体系。在四相平衡温度 T_p 以上无限小温度间隔 ΔT (即 $T_p + \Delta T$ 时) 存在 $R+Q+U$ 三相; 在 $T_p - \Delta T$ 温度则存在 $Q+U+V$ 三相平衡。经过四相平衡温度 T_p 后, R 相消失, 出现了 V 相, 所以 R 相一定是反应相, V 相一定是生成相。在 $T_p + \Delta T$ 温度, U 相对量 A^U 和 Q 相的相对量 A^Q 为

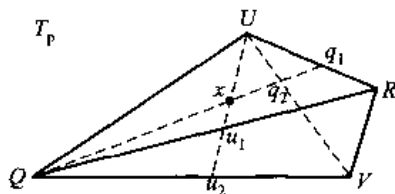


图 5-29

$$A^U \% = \frac{xu_1}{Uu_1} \times 100\% \quad A^Q \% = \frac{xq_1}{Qq_1} \times 100\%$$

在稍低的 $T_p - \Delta T$ 温度, U 相对量 $(A^U)'$ 和 Q 相的相对量 $(A^Q)'$ 为

$$(A^U)' \% = \frac{xu_2}{Uu_2} \times 100\% \quad (A^Q)' \% = \frac{xq_2}{Qq_2} \times 100\%$$

因为一个分式中分子和分母同时加(减)一个常数会大于(小于)原来的分数, 故 $(A^U)' \% > A^U \%$, $(A^Q)' \% < A^Q \%$, 说明前者是生成相, 后者是反应相, 所以这种四相反应是 $R+Q \rightarrow U+V$ 。在四相平面范围内任一成分体系都可以用类似的方法证明有这种反应, 因而这类四相空间结构确属第二类四相平衡的空间结构。这类四相平衡平面是一个四边形, 四边形两条对角线所连接的两个两相分别是两个反应相和两个生成相。

对于第一类和第三类四相平衡也可用类似方法证明。

+++++

5.4.5 三元相图简例

5.4.5.1 液、固态无限互溶, 固溶体在低温时有互溶间隙的三元相图

图 5-30 所示为液、固态无限互溶, 固溶体在低温时有互溶间隙的三元相图。在相图中有一个液相(L)区、一个固相(α)区和一个固液两相($L+\alpha$)区、固溶、一个固态互溶间隙中的($\alpha_1 + \alpha_2$)两相区。和二元相图比较, 三元相图的各种相平衡都多一个自由度, 所以, 二元相图单相平衡的一块面积在二元相图中发展为一个三维空间; 二元相图两相平衡的共轭线在二元相图中发展为一对共轭面; 二元相图互溶间隙的一对封闭平衡相线在二元相图中发展为一对封闭的共轭面。因为在这个相图的空间没有单变量线, 所以其投影图除了投影面与互溶间隙的截线外, 无其他线, 正如图 5-30 中所示的底面一样。

另一类投影图是相面的等温线投影。图 5-31 所示为图 5-30 所示相图液相面、固相面和固相溶解度面的等温线投影。从等温线投影图中的等温线密度可以看出相面在空间的陡度, 等温线密度越大, 此面在空间的陡度也越大。例如由图 5-31 看出, B 组元熔点最高, 液相面沿 BC 方向陡度最大, 沿 AC 方向陡度最小。在等温线投影图上还可以看出各三元体系冷却(加热)经过该相区(从而进入某些特定相区)的温度。图 5-31 所示 x 成分体系冷却时, 在 $T_5 \sim T_6$ 之间

(靠近 T_6) 和液相面相遇,即在这个温度进入 $L+\alpha$ 相区,也就是说在这个温度开始凝固。在 $T_7 \sim T_8$ 之间(靠近 T_8) 和固相面相遇,即在这个温度进入 α 单相区,也就是说在这个温度凝固完毕。

图 5-30 所示相图的恒温截面和垂直截面是简单的,对两相区只截出一对线。图 5-32 所示为一个恒温截面和一个垂直截面的示意图。在恒温截面上同时也示出了两相平衡的连接线,事实上,恒温截面上的两相区是由无限多条不相交的连接线组成的。

某一成分的体系从液态冷却时,与液相面相遇就开始凝固,穿过液相面进入两相区,两个相的平衡成分由该温度的连接线与液相面和固相面交点确定,两相的相对量在连接线由杠杆定律确定。不同温度连接线的位置不同,一般是随着降温向组元熔点下降的方向转动。例如,图 5-33 所示为成分为 x 的体系从液态冷却至固态经过两相区时连接线的变化。在与液相面相遇时, L_1 点和 a_4 点之间存在液-固两相平衡,在这个温度的连接线(图 5-33 中的 $L_1 a_1$ 线)过 L_1 点(和 x 成分相同),此时液相的相对量趋于 0。随着温度下降,连接线在空间的方向也改变,它按组元熔点高低顺序方向转动,液相成分从 L_1 点起沿

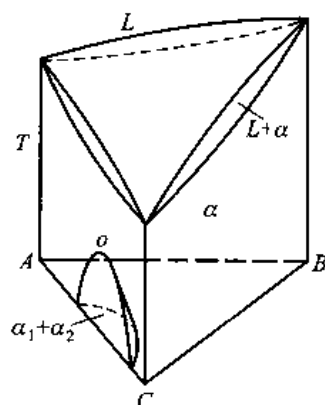


图 5-30 液、固态无限互溶, 固溶体在低温时有互溶间隙的三元相图

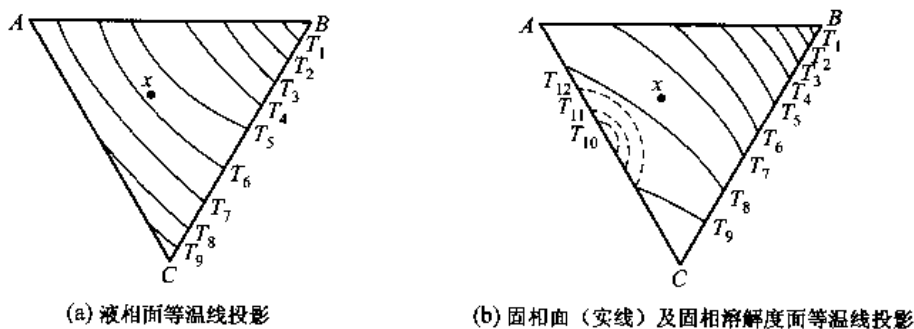


图 5-31 图 5-30 所示相图各相面的等温线投影 ($T_1 \rightarrow T_{12}$ 是降温方向)

着液相面变化,它走过的轨迹 $L_1 L_2 L_3 L_4$ 是液相面上的一个空间曲线。同样,固相成分以固相面的 a_1 为起点沿固相面变化,它走过的轨迹 $a_1 a_2 a_3 a_4$ 是固相面上的一条空间曲线,曲线终止于体系成分点 a_4 上(和 x 成分相同)。这两条曲线连同连接线投影到底面上形成一个蝴蝶状的图形。在不同温度下两相平衡连接线不会保持在同一个垂直面上,这就可以看出在一般情况下为什么不能在垂直截面上找到两个平衡相的成分。

+++++

例题 5-10 $A-B-C$ 三元系中成分为 x 的体系从高温液相区冷却经过 $L+\alpha$ 两相区到达 α 单相区,它在两相区两个共轭面上平衡成分的轨迹投影如图 5-34(a) 所示。判断该投影是否正确,正确的投影应该是怎样的?

解 这个投影是不正确的。现在来看在液相成分线投影上的 l_2 点[见图 5-34(b)],过这一点的连接线必通过原来成分点 x ,连接 $l_2 x$ 并延长,找不到与其平衡的 α 相成分,所以这是不正确的。为了避免出现这种情况,从图 5-34(b) 中看出,投影的液相成分线不能超越最终的连接线投影(图中的 ax 线)的延长线。同理,投影的固相成分线不能超越最初的连接线投影(图中的 lx 线)的延长线。即是说,这对平衡成分投影构成的蝴蝶状曲线的两条蝴蝶翅膀线应该在原始成分点 x 处与 ax 线和 lx 线相切,如图 5-34(c) 所示。

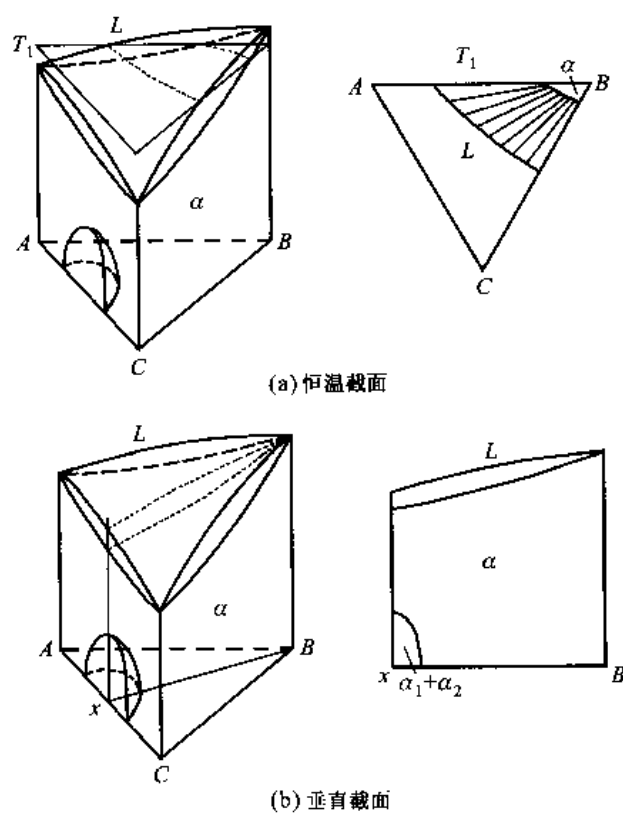


图 5-32 图 5-30 所示相图的一个恒温截面和一个垂直截面

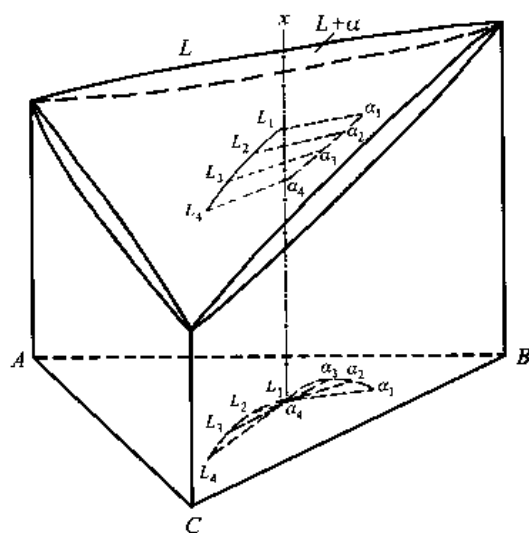


图 5-33 两相平衡连接线随温度的变化及它们的投影

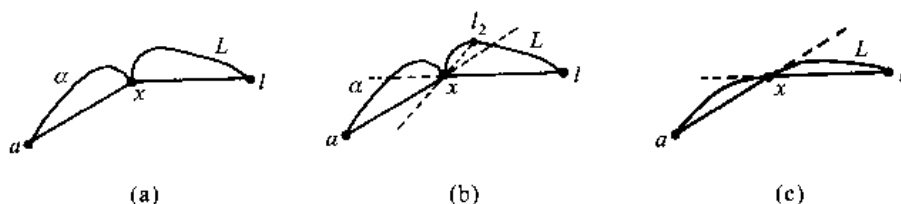


图 5-34

5.4.5.2 只含一个三相区的三元相图

图 5-35 所示为只含一个共晶型反应的 $A-B-C$ 三元系恒压相图。其中 $A-C$ 二元系是固、液相完全互溶, $A-B$ 和 $B-C$ 二元系都是液态完全互溶、固态有限溶解并包含一个共晶反应。三元相图空间只有三相平衡的 3 条单变量线(图 5-35 中 3、4 和 5 线)。由于 $A-B$ 和 $B-C$ 两个二元系的三相反应是同一个三相反应 $L \rightarrow \alpha + \beta$, 所以它们在空间发展连成同一个三相区。三相区由 3 条单变量线组成的三个面围成, 但是这个三相区空间在两侧的二元系上收缩为一条水平线。三相区和 $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 和 $\alpha + \beta$ 等 3 个两相区邻接。 $L + \alpha$ 两相平衡共轭面是 α 液相面(19、21、20 和 4 线围成的面)和 α 固相面(9、16、8 和 3 线围成的面), 这两个面分别和二元系 $L + \alpha$ 两相平衡的共轭线连接。 $L + \alpha$ 两相区在三维相图中终止于 $L + \alpha + \beta$ 三相区的一个面(1、2、3 和 4 线围成的面)。 $L + \beta$ 两相平衡共轭面是 β 液相面(17、18 和 4 线围成的面)和 β 固相面(5、6 和 7 线围成的面), 这两个面也分别和二元系的 $L + \beta$ 两相平衡共轭线连接。 $L + \beta$ 两相区在三维相图中终止于 $L + \alpha + \beta$ 三相区的一个面(1、4、2 和 5 线围成的面)。 $\alpha + \beta$ 两相平衡共轭面是两个固态溶解度面(12、3、13 和 15 线围成的面以及 10、14、11 和 5 线围成的面), 它们和二元系的固态溶解度共轭线连接。 $\alpha + \beta$ 两相区在三维相图中开始于 $L + \alpha + \beta$ 三相区的一个面(1、3、2 和 5 线围成的面), 而终止于相图的底面。两个液相面以上的空间是 L 相单相区。 α 相固相面和 α 相溶解度面左侧的空间是 α 相单相区。 β 相固相面和 β 相溶解度曲面右侧的空间是 β 相单相区。为了便于对相图的了解, 把 5-35 所示相图各个相区拆开表示于图 5-36 中。

因为图 5-35 所示相图空间只含 3 条单变量线, 所以它的投影图就是这 3 条线的投影, 如图 5-37 所示。通常在投影图上用箭头表示单变量线的降温方向, 同时还把投影面的恒温截面一起给出。在图 5-37 中的虚线(图中的 α' 和 β' 线)示出的 α 和 β 固态溶解度面的截线。图中液相单变量线(图中的 L 线)分开的两块面积分别是 α 和 β 液相面的投影; α 单变量线(图中的 α 线)以左的面积是 α 固相面的投影; β 单变量线(图中的 β 线)以右的面积是 β 固相面的投影; 3 条单变量线两两围成的面积是三相区 3 个面的投影, 由 α 线和 L 线所围的面积以及由 β 线和 L 线所围的面积是三相区在高温下两个面的投影, 而由 α 线和 β 线所围的面积是三相区在低温面的投影; 由 α 线和 α' 线所围的面积以及由 β 线和 β' 线所围的面积是 α 和 β 固态溶解度面的投影。

图 5-38 所示为一个包含三相区的三元相图恒温截面, 注意到恒温截面上的三相区是直边三角形。

连接三角形顶点单相区的相线必须遵从外延规则: 在顶点上两条相线外延一定同时落入三相区(例如图 5-38 所示截面图的 L 和 β 相线)或者同时落在三相区之外(例如图 5-38 所示截

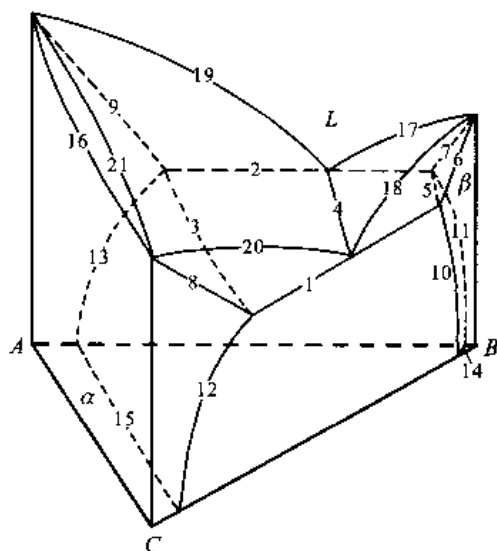


图5-35 只含有一个共晶三相区的三元相图

面图中的 α 相线),并且两外延线的夹角一定小于 180° 。违背这一规则的相图是不正确的。

图5-39所示为一个包含三相区三元相图的垂直截面。图5-39(a)所示为立体图的情况,其中截面的成分线是 BX ;图5-39(c)所示为截出的截面图。因为投影图相当于整个相图在温度方向的压缩图形,所以根据投影图可以画出垂直投影图。在投影图上画出垂直截面的成分线,这条线和投影图各单变量线投影相交得出的各个线段是相图空间各相面的投影,如果知道各交点的确切温度,就可以比较准确地画出垂直截面;如果不知道这些温度,根据对该相图特征的了解,也可以画出截面的示意图。例如在图5-39(b)所示投影图上画出垂直截面的成分线 BX ,把它与各单变量线投影(包括投影面为截面的水平截面上的相线)的交点分别编号。3-4、4-5和3-5分别是三相区3个面的投影,根据它们的成分位置,在空间画出三相区;1-4和4-B分别是 α 相和 β 相的液相面投影,在相应的空间画出 α 相和 β 相的液相线,这两条液相线都应该与三相区的液相点相连;1-3和5-B分别是 α 相和 β 相的固相面投影,在相应的空间画出 α 相和 β 相的固相线,这两条固相线都应该分别与三相区对应的固相点相连。要注意相线在截面图两侧边的连接,因为在侧边已不是三元系,它可能是二元系[图5-39(c)中的 X 边],也可能是单元系[图5-39(c)中的 B 边]。单元系两相平衡是在固定温度,所以截面图上的 β 固相线在 B 边与液相线重合,而二元系两相平衡存在一个温度范围,所以截面图上 α 固相线在 X 边且不与液相线重合。2-3和5-6分别是 α 和 β 的固态溶解度面,这两条线都分别和三相区对应的相点以及投影面上对应的截点连接。对于只含三相区的相图,在作出垂直截面时最好先作出三相区的截面,因为其他截线都与三相区相关。

投影图相当于把相图在垂直底面方向压缩成为一个平面,所以除了温度信息外,投影图包含相图的其他一切信息。如果同时给出相面的等温线投影,那么也可以知道温度信息。根据投影图以及对相图的了解,可以知道三元系任何成分的体系在不同温度会发生什么反应。成分点与投影图中重叠的相面,这个成分的体系在空间一定会与这个相面相遇,每进入(或离开)一个相面,必会有相平衡的改变。例如,看图5-40所示 x 成分的冷却过程。在投影图[5-40(b)]上

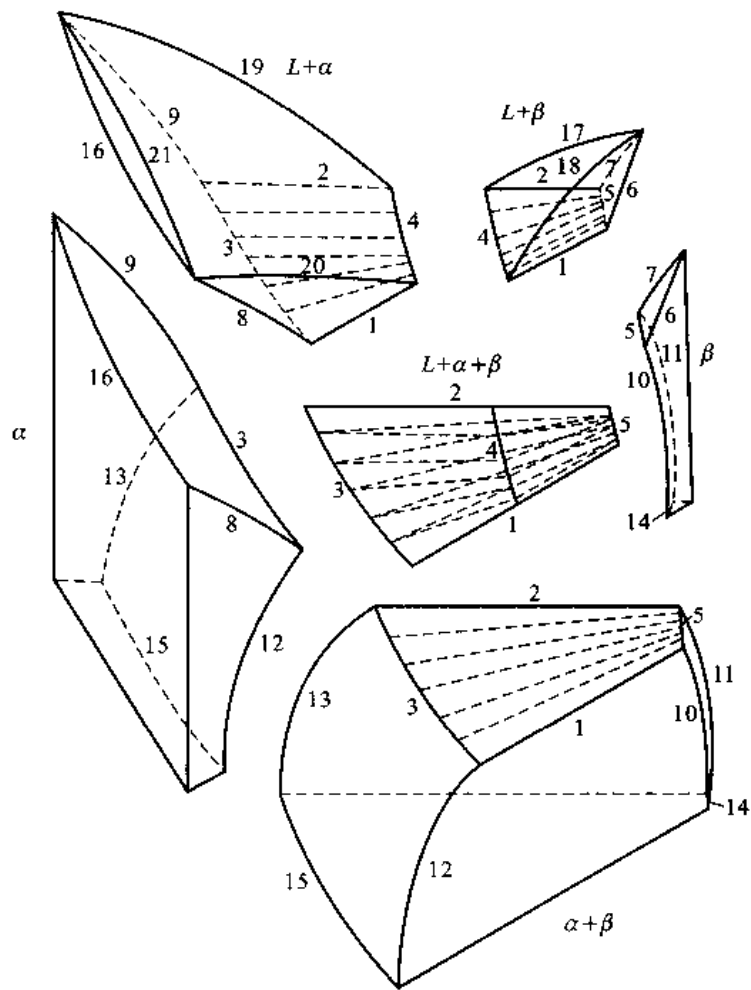


图 5-36 图 5-35 三元系相图各相区拆开的示意图

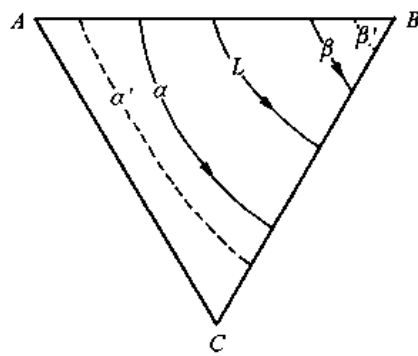


图 5-37 图 5-35 所示相图的投影图

看到, x 成分点按降温顺序与 α 液相面、三相区的 α 、 L 相面和 α 、 β 相面重叠。当降温到达液相面(图 5-40 所示的 T_1 温度)时开始进入 $L+\alpha$ 两相区, 两相连接线是 xa_1 ; 温度降低时两相的平衡成分各在对应的液相面和固相面上变化(图中的 xl_2 和 a_1a_2 线); 到 T_2 温度时, x 成分点与三相区

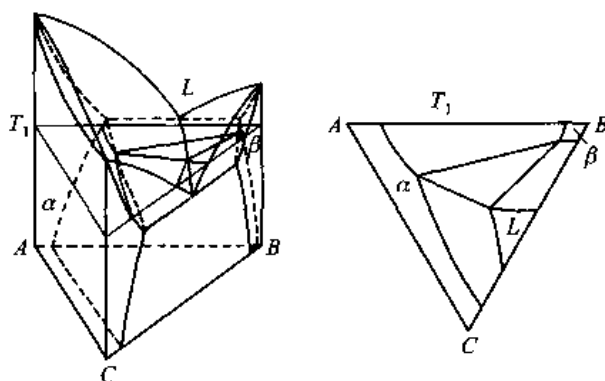


图 5-38 含共晶类型三相反应三元相图的一个恒温截面

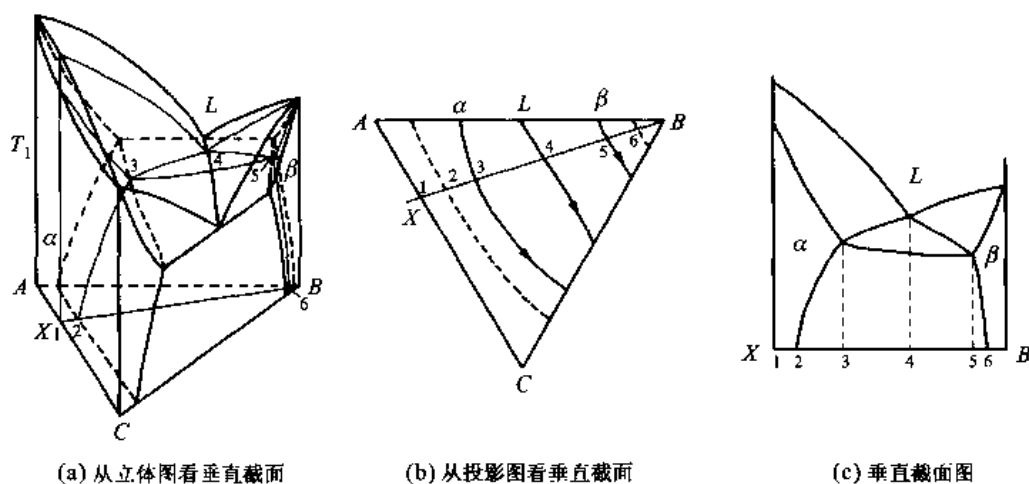


图 5-39 含共晶类型三相反应的三元相图的一个垂直截面

连接三角形的 α 、 L 相平衡线相遇(图中的 a_2l_2 线),开始进入三相区;在降温到达 T_3 温度时, x 成分点与三相区连接三角形的 α 、 β 相平衡线相遇(图中的 a_3b_3 线),离开三相区;最后进入 α 、 β 两相平衡区。图 5-40(b)所示为 x 成分体系冷却时各平衡相成分变化的投影,注意最后的 a_4 、 x 、 b_4 三点在一直线上(图中没有表示出来)。

详细讨论了共晶型三元相图后,用类似的分析方法很容易分析其他含有三相反应的相图。图 5-41 所示为几个含有三相反应的 3 条单变量线的投影图。图 5-41(a)所示为 $L + \beta \rightarrow \alpha$ 包晶反应 3 条相线的投影, $A-B$ 和 $C-B$ 两个二元系均含包晶反应,单变量线把两个二元系的三相平衡点相连起来。可以看到,它的连接三角形底边朝着降温方向。图 5-41(b)所示的 $A-B$ 二元系含包晶反应 $L + \beta \rightarrow \alpha$, $B-C$ 二元系含共晶反应 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 。这两个三相平衡在三元系中连接起来,在 T_0 温度液相单变量线与 α 相单变量线相交。在 T_0 温度以上是包晶型三相平衡,其连接三角形底边朝着降温方向;在 T_0 温度以下是共晶型三相平衡,其连接三角形顶点朝降温方向。从包晶型平衡转变为共晶型平衡的过渡温度 T_0 。连接三角形锐变成一条直线,即只存在 L 和 β 两相平衡。图 5-41(c)所示的 $A-C$ 和 $B-C$ 二元系均为固态(α 相)无限互溶, $A-B$ 二元系含有 α 相的互溶间隙,它终止在三元系内的三相平衡区,所以这个三相反应为 $L \rightarrow \alpha + \alpha'$ 共晶反应。因

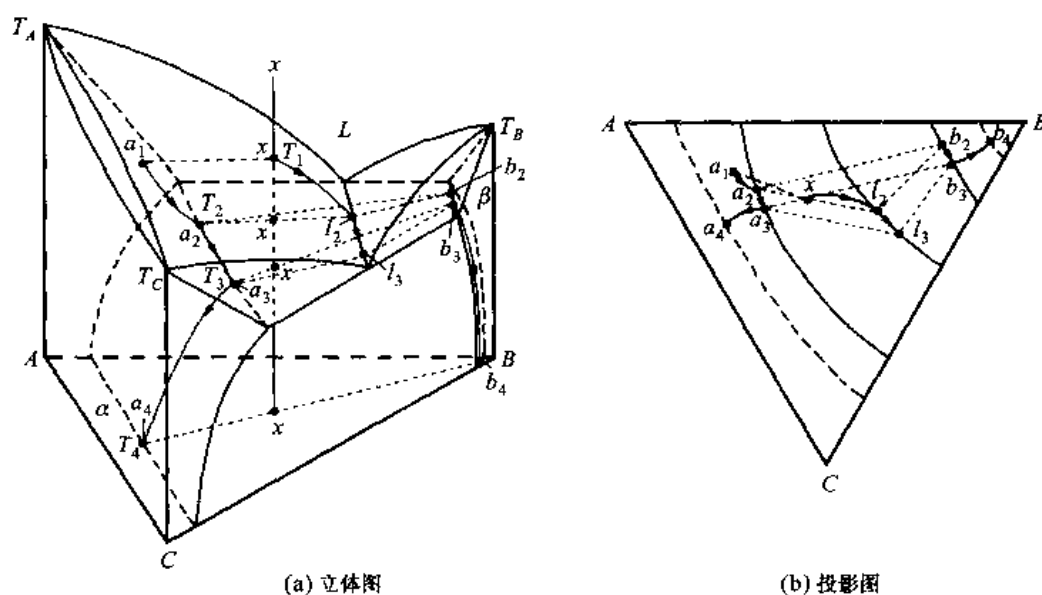


图 5-40 含共晶型三相平衡相图的某一成分体系从高温到低温的冷却过程

为互溶区的两个共轭面在三元相图中闭合,所以在最低温度的三相区连接三角形锐变为一条直线,即存在 L 和 α 相平衡。

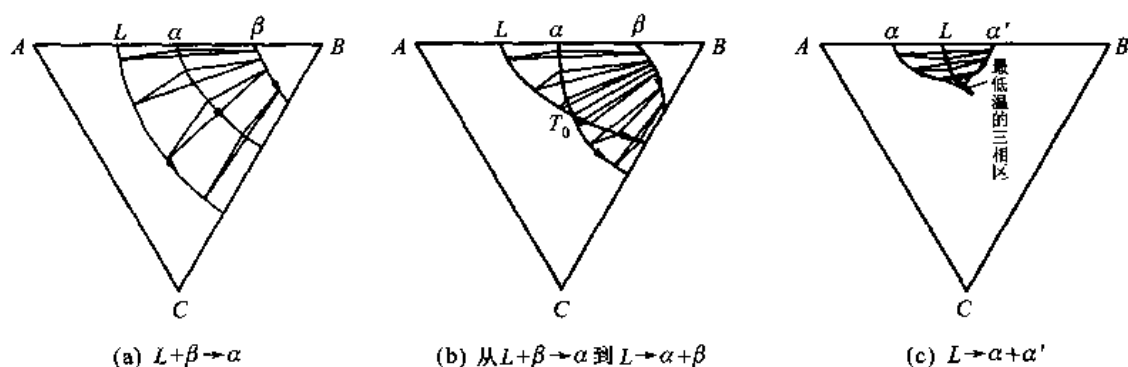


图 5-41 其他类型三相平衡的单变量线及其一些连接三角形的投影图

+++++

例题 5-11 图 5-42(a) 所示为含一个包晶反应的 $A-B-C$ 三元相图在室温截面的投影图。(1) 说明成分 x_1 的体系从高温冷却到室温所经历的相变, 并求出在室温下相的相对量。(2) 说明成分 x_2 的体系从高温冷却到室温所经历的相变。(3) 画出过 XY 线的垂直截面示意图。

解 先分析投影图各相面的投影情况。 $ACL'L$ 面积是 α 液相面投影, $LI'B$ 面积是 β 液相面投影; $AC\alpha'\alpha$ 面积是 α 固相面投影, $bb'B$ 面积是 β 固相面投影; $LI'\beta'\beta$ 面积、 $LI'\alpha'\alpha$ 面积和 $\alpha\alpha'\beta'\beta$ 面积分别是三相区三个面的投影; $\alpha\alpha'\alpha\alpha'$ 面积和 $\beta\beta'\beta'\beta$ 面积分别是 α 相和 β 相固溶度面的投影。

(1) x_1 成分点与 β 液相面投影、三相区两个面的投影面、 α 固相面投影以及 α 相固溶度面投影重叠, 在空间它首先遇到 β 液相面, 进入 $L+\beta$ 两相区, 发生 $L\rightarrow\beta$ 反应; 再与三相区的一个面相遇, 进入三相区, 发生 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 包晶反应; 最后与三相区的另一个面相遇, 离开三相区进入 $L+\alpha$ 两相区; 随后再与 α 固相面相遇, 进入 α 单相

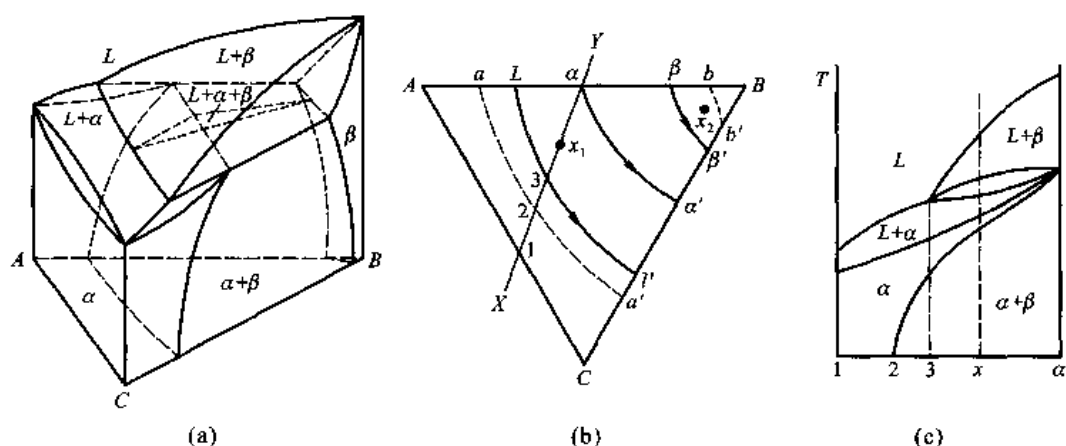


图 5-42

区;最后又与 α 固溶度面相遇,进入 $\alpha+\beta$ 两相区,这两相平衡保持到室温。这个过程也可以在图 5-42(c)所示垂直截面中清楚看出。

(2) x_2 成分点与 β 液相面投影、 β 固相面投影以及 β 相固溶度面投影重叠,在空间它首先遇到 β 液相面,进入 $L+\beta$ 两相区,发生 $L\rightarrow\beta$ 反应;然后与 β 固相面相遇,离开两相区进入 β 单相区;最后与 β 相固溶度面相遇,进入 $\alpha+\beta$ 两相区,这两相平衡保持到室温。

(3) 从投影图看,XY垂直截面截过 α 液相面[图 5-42(b)中的 1-3 线]、 β 液相面[图 5-42(b)中的 3- α 线]、三相区的两个面[图 5-42(b)中的 3- α 线]、 α 固相面[图 5-42(b)中的 1- α 线]以及 α 固溶度面[图 5-42(b)中的 2- α 线],截面图画在图 5-42(c)中。应该注意的是:垂直截面右端是 B-C 二元系,三相区在二元系闭合;另外截面正好过包晶反应生成的 α 相成分点, α 固相线及 α 固溶度线也过该点,所以在截面图上这些线都重合在一点上。

+++++

5.4.5.3 只含一个四相区的三元相图

图 5-43(a)所示为一个只含一个第一类四相平衡的三元相图。其中 A-B 二元系有一个 $L\rightarrow\alpha+\beta$ 共晶反应,B-C 二元系有一个 $L\rightarrow\beta+\gamma$ 共晶反应,A-C 二元系有一个 $L\rightarrow\alpha+\gamma$ 共晶反应。这三个共晶三相平衡在二元相图中汇聚在四相平面,发生 $L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$ 三相共晶反应,之后 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区伸向低温。图 5-44 所示为这个相图各相区拆开的示意图,图中所标出的数字和图 5-43 中所示的数字相对应。图 5-43(b)所示为图 5-43(a)所示立体图的投影图,因为相图只含一个四相平衡,所以投影图上除了投影面的截面图外,只有与四相平衡的 12 条单变量线。每三根都与四相平衡的一个相成分点相连。投影图上各线的数字和其立体图[图 5-43(a)]相对应。

图 5-45 所示为只含一个共晶型四相平衡三元相图的几个截面图。截面图中表示成分点的数字与截面图的数字对应。因为四相平衡在固定温度,所以垂直截面对四相区截出一条水平线。图 5-45 中的 R-S 截面与 4 个三相区都相截,这种情况下可以直接从截面图判定四相反应类型。因为 3 个三相区在四相平衡温度以上,一个三相区在四相平衡温度以下,所以它是共晶型反应。又因低温的三相是 α 、 β 和 γ ,它们是反应生成相,即四相反应是 $L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$ 。如果在垂直截面上不能截出 4 个三相区(如图 5-45 所示的 P-Q 截面),则不能从截面图判别四相平衡类型。另外,在截面图上截出与四相区相连接的三相区,即使结果截到三相区的 3 个面(如图 5-

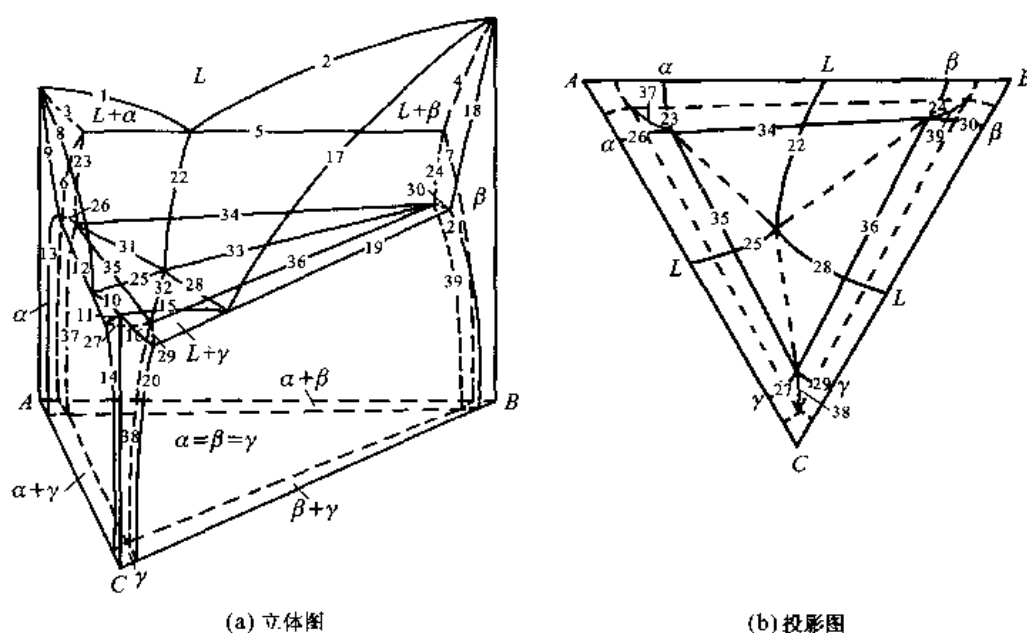


图 5-43 只含一个共晶型四相平衡的三元相图

45 所示 $P-Q$ 截面上的 $L+\alpha+\beta$ 三相相区),也无法单纯从截面图判定它的反应类型。图 5-45 中的 $X-Y$ 截面没有与四相平面相遇,只截到 $L+\alpha+\gamma$ 三相区,因为截面只遇到三相区的两个面,所以也无法从截面图判定其反应类型。

分析图 5-45 所示投影图上几个有代表性的成分区域(图中的 I—VI 区域)的体系从高温到低温所发生的反应:

1. I 区域

冷却时首先经过 α 相液相面,发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应;然后遇到 α 相固相面,凝固完毕进入 α 相区直至室温。

2. II 区域

冷却时首先经过 α 相液相面,发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应;然后遇到 α 相固相面,凝固完毕进入 α 相区;最后遇到 α 固溶度面,进入 $\alpha+\beta$ 两相区,由于 α 和 β 相的溶解度随温度降低而下降,所以,它们之间互相析出,室温时在 α 相基体中有析出的 β 相。

3. III 区域

冷却时首先经过 α 相液相面,发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应;然后遇到 α 相固相面,凝固完毕进入 α 相区;再遇到 α 固溶度面,进入 $\alpha+\beta$ 两相区,由于 α 和 β 相的溶解度随温度降低而下降,所以,它们之间互相析出;最后又进入 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区直至室温。

4. IV 区域

冷却时首先经过 α 相液相面,发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应;然后进入三相区,发生 $L \rightarrow \alpha+\beta$ 反应;再遇到四相平面,发生 $L \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$ 反应;离开四相平衡区后,进入 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区直至室温。

5. V 区域

冷却时首先经过 β 相液相面,发生 $L \rightarrow \beta$ 反应;然后进入三相区,发生 $L \rightarrow \alpha+\beta$ 反应,再遇到三相区的另一个面,离开三相区进入 $\alpha+\beta$ 两相区;最后还遇到 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区的一个面,进入

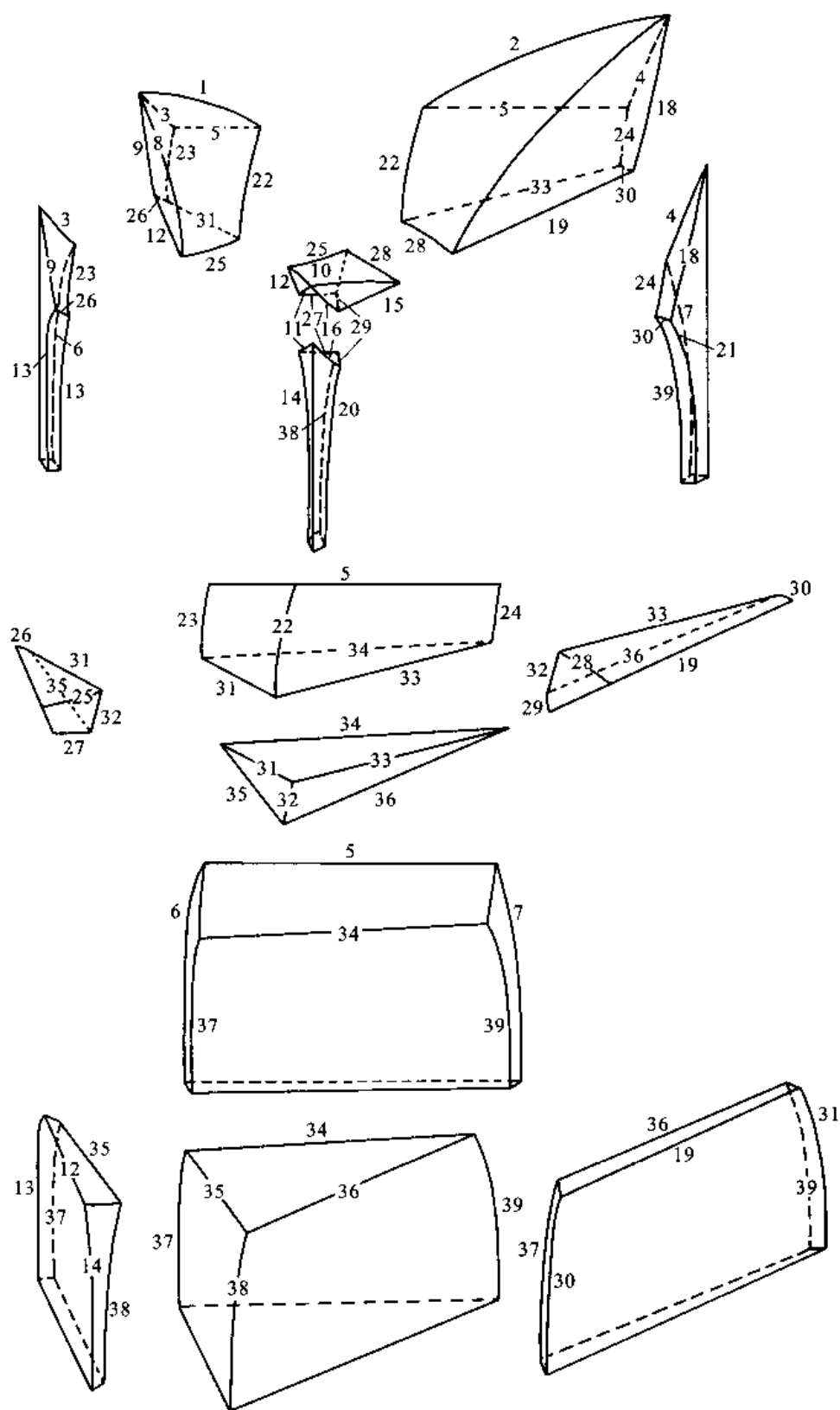


图 5-44 图 5-43 所示相图各相区拆开的示意图

$\alpha + \beta + \gamma$ 三相区直至室温。

6. VI 区域

冷却时首先经过 α 相液相面, 发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应; 然后进入三相区, 发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 反应, 再遇到三相区的另一个面, 离开三相区进入 $\alpha + \beta$ 两相区直至室温。

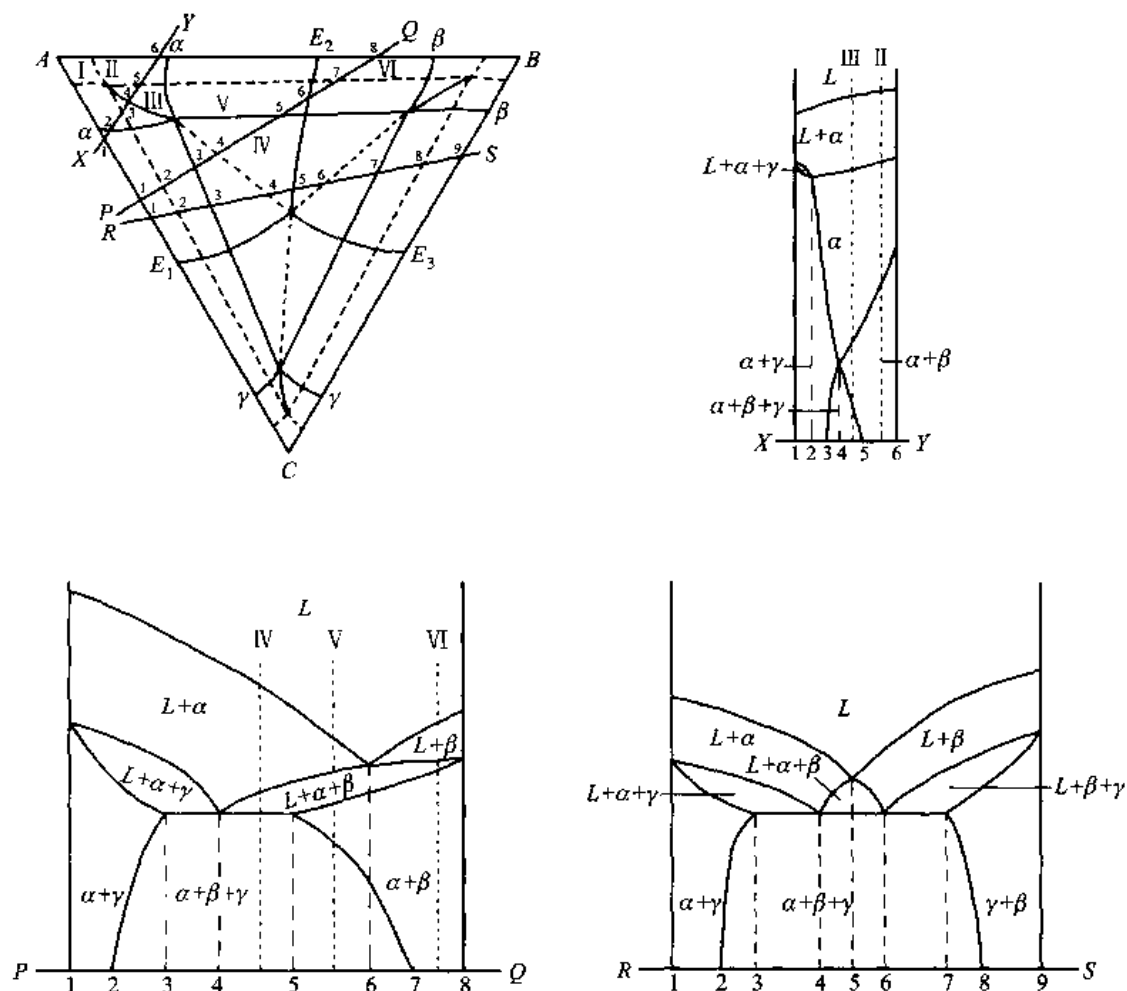


图 5-45 只含一个第一类四相平衡的三元相图的投影图和几个垂直截面图

图 5-46 所示为只含一个第二类四相反应的三元相图和它的投影图。四相平衡温度以上的两个三相区是 $L + \alpha + \beta$ ($L + \alpha \rightarrow \beta$) 和 $L + \alpha + \gamma$ ($L \rightarrow \alpha + \gamma$), 四相平衡温度以下的两个三相区是 $L + \gamma + \beta$ ($L \rightarrow \gamma + \beta$) 和 $\alpha + \beta + \gamma$, 所以四相反应是 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ 。必须注意的是, 四相反应根据四相平衡平面与相连接的三相区的关系确定, 并不是根据邻接三相区反应的类型确定。在图 5-46 所示相图中, 四相平衡温度以上的三相反应是一个共晶反应和一个包晶反应, 事实上, 也可以两个都是包晶或共晶反应。

图 5-47 所示为只含一个第三类四相反应的三元相图和它的投影图。四相平衡温度以上的一个三相区是 $L + \alpha + \beta$ ($L + \alpha \rightarrow \beta$), 四相平衡温度以下的 3 个三相区是 $L + \alpha + \gamma$ ($L + \alpha \rightarrow \gamma$), $L + \gamma + \beta$ ($L + \beta \rightarrow \gamma$) 和 $\alpha + \beta + \gamma$, 所以四相反应是 $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 。

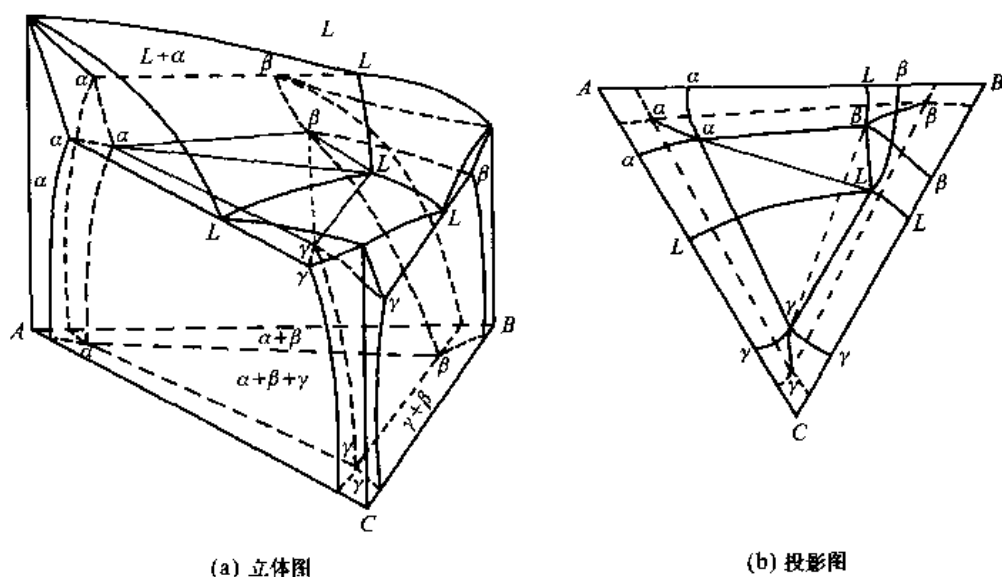


图 5-46 只含一个第二类四相平衡的三元相图

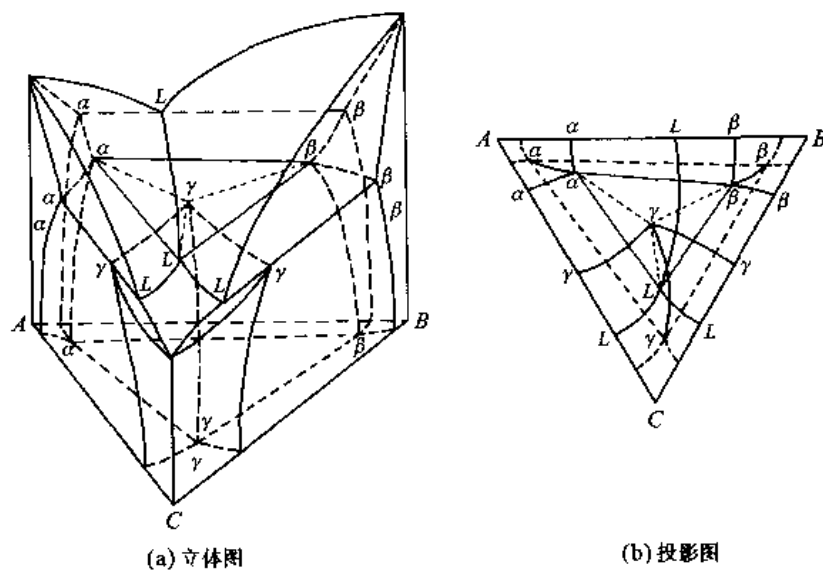


图 5-47 只含一个第三类四相平衡的三元相图

5.4.6 三元相图应用示例

5.4.6.1 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系相图

$K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系是很多瓷器主要成分的基础,虽然真实瓷器体系的成分比 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系复杂,但这个三元系的相图已可提供常用成分很好的描述。因为对于瓷器成分的设计主要考虑是否容易成形和有良好的烘烧行为,所以对它的液相面(以及其等温线)投影图非常感兴趣。图 5-48 所示为 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系(部分)的液相及其等温线的投影图。这个三元系

给出的部分中含有多个二元和三元化合物,从液相面等温线投影的排列序可以看出,三元化合物 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (白榴石)、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 和二元化合物 $K_2O \cdot 2SiO_2$ 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (多铝红柱石) 是稳定的同分熔化化合物,三元化合物 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (钾长石) 和二元化合物 $K_2O \cdot 4SiO_2$ 是异分熔化化合物。由同分熔化稳定化合物可把相图分割出更简单的三元系(亚系)。例如 $SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (白榴石) - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (多铝红柱石) 系就是其中的一个亚三元系。 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 三元系有一系列的四相反应,从液相单变量线的温度走向可以知道它们的反应类型,在图 5-48 中列出了相应的四相点四相反应的反应式。又从液相面的等温线看出,靠近 C 点的四相平衡温度比较低。图 5-49 所示为 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (白榴石) - SiO_2 的二元相图(这也可看做三元系的一个特殊垂直截面)。从相图中看出共晶成分具有最低的熔点(1 100 °C),这个体系存在的液相粘滞性比较高,为了获得玻璃化,在瓷器烘烧温度下要存在一些液体。这些相图可提供选择成分的依据。

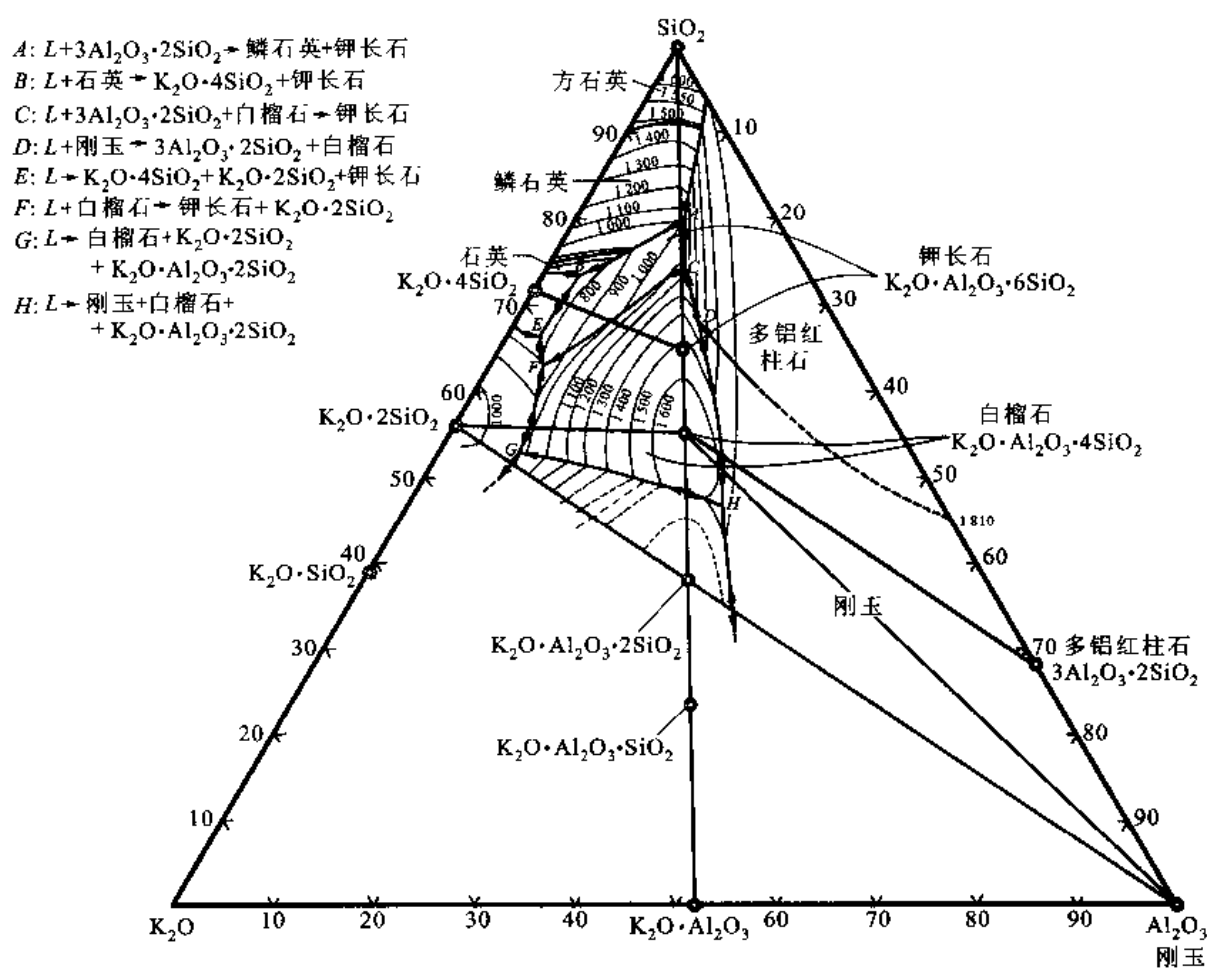


图 5-48 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系(部分)液相面及其等温线投影图

因为这类瓷器的烘烧温度在 1 200 °C 附近,所以这个三元系的 1 200 °C 恒温截面有重要参考价值。图 5-50 所示为 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系的 1 200 °C 恒温截面。这个截面截出 5 个三相区。因为这些三相区参与平衡的固相都是线型化合物(没有溶解度),所以要特别注意这些三相

区的特殊情况:例如 KAS_4 (石榴石) + $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (多铝红柱石) + Al_2O_3 三相区与 $L + KAS_4 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (多铝红柱石) 三相区、 $KAS_4 + KAS_2 (K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + Al_2O_3$ 三相区好像相互连接,这似乎违反了相区邻接规则,但是注意到这些固相都是线型化合物,所以这些三相区的邻接虽然是直线,但该直线实际上是宽度很窄的两相区。 $KAS_4 + KAS_2 + Al_2O_3$ 三相区与 $L + KAS_2 + KAS_4$ 三相区的连接也是这种情况。截面图上的两相区都给出了两相平衡的连接线。如上述,烘烤温度下要存在一些液体,所以这个截面是提供成分选择的重要依据。

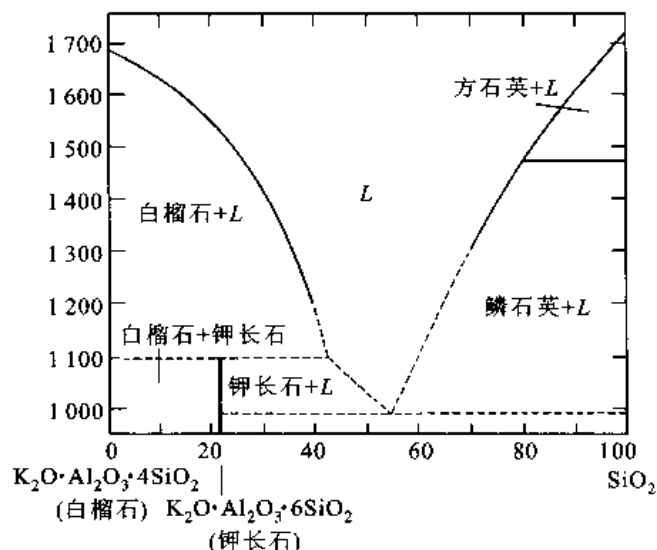


图 5-49 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (白榴石) - SiO_2 二元相图

5.4.6.2 Bi - Cd - Sn 系相图

铋 (Bi)、镉 (Cd)、锡 (Sn)、铅 (Pb) 和铟 (In) 等都是低熔点合金 [熔点低于锡的熔点 (504 K) 的合金] 的重要组成元素,低熔点合金主要用做限温保险材料 (如熔丝、易熔片等) 和火情警报及消防栓用热敏元件。伍德合金 (50% Bi - 12.5% Cd - 12.5% Sn - 25% Pb) 及利波维兹合金 (50% Bi - 10.0% Cd - 13.3% Sn - 26.7% Pb) 都是常用的低熔点合金,它们的成分都是 Bi - Cd - Sn 系加入 Pb 的四元系。图 5-51 所示为 Bi - Cd - Sn 三元系的投影图 (包括液相面等温线投影)。在组成这个三元系的 3 个二元系中,各有一个共晶反应:即 E_1 (138.5 °C) 点有 $L \rightarrow Sn + Bi$; E_2 (145.5 °C) 点有 $L \rightarrow Bi + Cd$; E_3 (177 °C) 点有 $L \rightarrow Sn + Cd$ 。Sn 和 Cd 在 Bi 中基本没有溶解度, Bi 和 Sn 在 Cd 中也基本没有溶解度。从图 5-51 中看出,在 E_T 点有一个四相平衡,平衡温度为 104 °C,四相反应是 $L \rightarrow Sn + Cd + Bi$ 。可见在这个成分的熔点很低。下面利用该投影图讨论一些成分 (图中标出的成分 I 和 II) 冷却时的变化。

I 点的成分为 $w_{Cd} = 20\%$, $w_{Sn} = 10\%$ 。I 点在液相面的 150 °C 和 175 °C 等温线之间,可估计出约在 170 °C 结晶出 Bi 晶体,即进入 $L + Bi$ 两相区。该两相区与 $L + Bi + Cd$ 三相区连接面的投影是 $BiE_T E_2 Bi$ 面, I 合金成分点穿过它进入三相区。从液相等温线投影图看出进入三相区的温度稍高于 125 °C,在三相区发生 $L \rightarrow Bi + Cd$ 共晶反应。还看到刚要进入三相区时两相中的固相是纯 Bi,所以另一个相 (液相) 成分应是 Bi 点和 I 点的连线与 $E_1 E_2$ 的交点 a ($w_{Cd} = 28.5\%$),

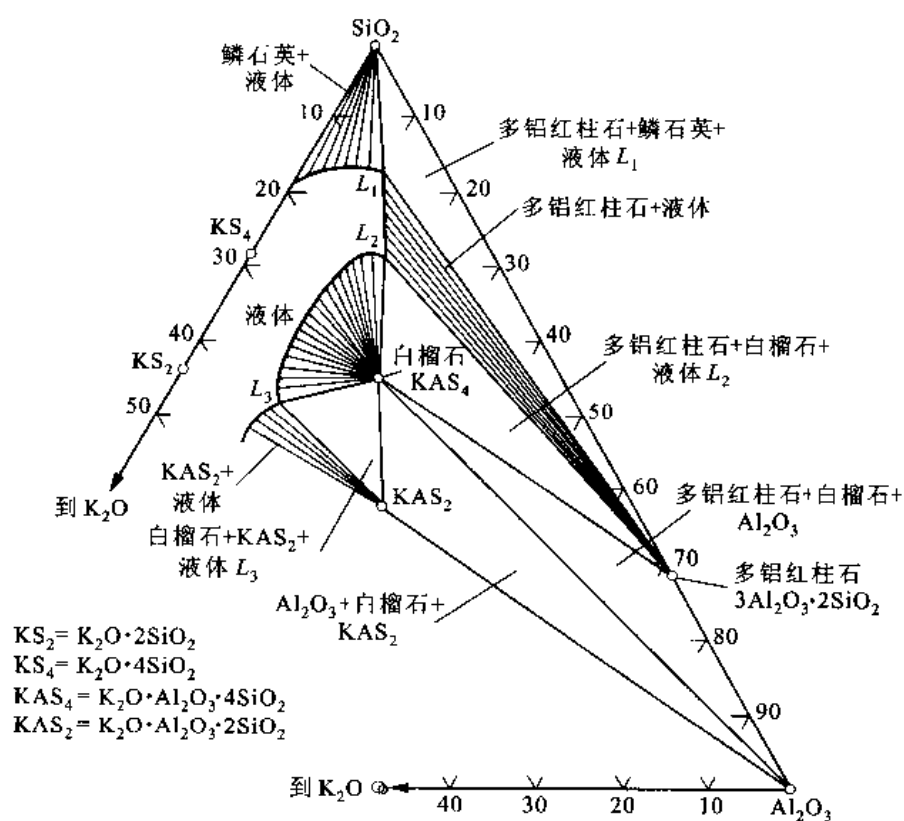
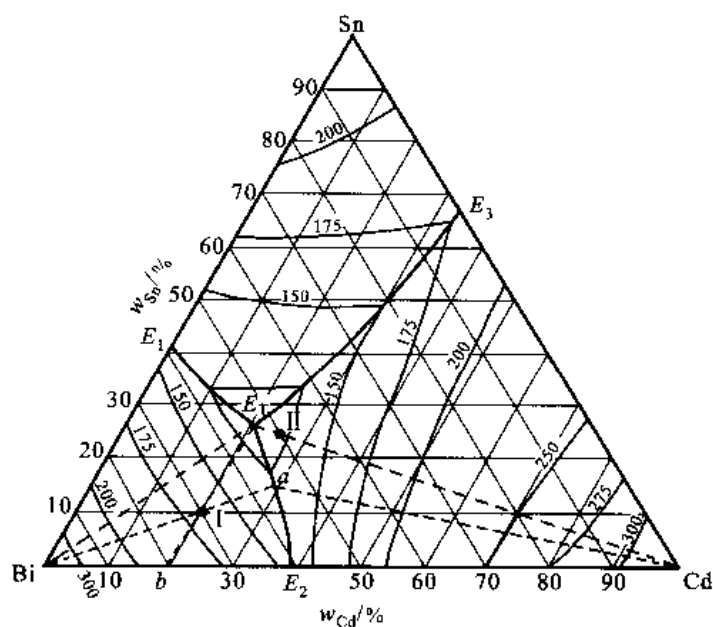
图 5-50 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系的 1200 °C 恒温截面

图 5-51 Bi-Cd-Sn 三元相图的投影图

$w_{\text{Sn}} = 18\%$)。进入三相区以前结晶出的 Bi 相(一般称为先共晶相或初生相)相对量 $A^{\text{Bi}}\%$ 等于 $\frac{1a}{\text{Bi}a}$ ($= 29.8\%$)。继续冷却到四相平衡温度 (104°C) 时,发生四相反应 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd} + \text{Sn}$,即由液相反应生成三相共晶。因为三相共晶的成分一定是图中的 E_1 点 ($w_{\text{Cd}} = 21.5\%$, $w_{\text{Sn}} = 27\%$),而在四相反应之前所结晶出来的是 Bi 和 Cd,所以四相反应前结晶所得的固相平均成分一定在 Bi 和 Cd 二元系的边上,所以, $\text{Cd} + \text{Sn} + \text{Bi}$ 三相共晶的相对量 $A^{\text{E}_1}\%$ 等于 $\frac{1b}{E_1b}$ ($= 37\%$)。冷却到室温时,此合金的组织由初生 Bi 相、两相共晶 $\text{Bi} + \text{Cd}$ 及三相共晶 $\text{Bi} + \text{Cd} + \text{Sn}$ 三种组织组成。因为已知初生 Bi 相和两相共晶、三相共晶的相对量,所以两相共晶的相对量 $A^{\text{B}_2}\%$ 应为 $1 - (A^{\text{Bi}}\% + A^{\text{E}_1}\%)$, 等于 33.2% 。

合金 II 的成分为 $w_{\text{Cd}} = 25\%$, $w_{\text{Sn}} = 25\%$ 。II 点在液相面的 125°C 等温线左侧,它在稍低于 125°C 的温度进入 $L + \text{Cd}$ 两相区,开始结晶出 Cd 固相。因为 II 点正好落在 $E_1\text{Cd}$ 线上,在冷却时它不经过三相区而直接从 $L + \text{Cd}$ 两相区进入四相区,发生 $L \rightarrow \text{Cd} + \text{Sn} + \text{Bi}$ 三相共晶反应。它的最终组织为初生 Cd 相和 $\text{Cd} + \text{Sn} + \text{Bi}$ 三相共晶。因为 Cd 基本没有溶解度,所以,组织的相对量直接可从 $E_1\text{Cd}$ 线上计算。初生 Cd 相的相对量 $A^{\text{Cd}}\%$ 为 $\frac{E_1\text{II}}{E_1\text{Cd}}$ ($= 5.7\%$); $\text{Cd} + \text{Sn} + \text{Bi}$ 三相共晶的相对量 $A^{\text{E}_1}\% = 1 - A^{\text{Cd}}\% = 94.3\%$ 。

因为铅和镉是有毒的,所以现在已在开发不含铅和镉的新低熔点合金。

5.5 相图热力学基础

相图是相平衡时热力学变量轨迹的几何表达,因此相图是以热力学为基础的。一方面可以通过由实验测定的相图提取某些热力学数据,另一方面,由已有的热力学资料,通过计算也可以构造相图。不论是实验方法测定还是通过计算构造相图,其基本任务都是求出各个温度下体系达到平衡后各相的平衡成分。根据热力学原理可知,体系在恒温恒压下达达到平衡的条件是体系的总摩尔吉布斯自由能 G 达最小。设体系有 φ 个相,第 i 个相的摩尔相对量为 P^i ,则 $\sum_{i=1}^{\varphi} P^i = 1$ 。第 i 个相摩尔吉布斯自由能为 G^i ,平衡时体系的总摩尔吉布斯自由能最小,即

$$G = \sum_{i=1}^{\varphi} P^i G^i \rightarrow \text{最小} \quad (5-9)$$

相平衡的判据是要求任一组元在各相的化学势相等,即

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \cdots = \mu_j^{(i)} = \cdots = \mu_j^{(\varphi)} \quad (5-10)$$

式中, $\mu_j^{(i)}$ 是第 j 组元在第 i 相的化学势。应该注意系统中各相虽然处于平衡,但系统不一定是最终平衡,因为这些平衡相可能是亚稳定相而不是稳定相。所以式(5-9)和式(5-10)有时是等价的,有时是不等价的。无论计算相平衡或是计算系统的稳定平衡都涉及各相的吉布斯自由能,获得体系中各相的摩尔吉布斯自由能随成分变化的关系是构造和计算相图的基础,所以这里首先讨论摩尔吉布斯自由能和成分间的函数表达式。在这里假设每一个相都足够大,以使表面能对摩尔吉布斯自由能的贡献可以忽略,因而讨论的摩尔吉布斯自由能不包括表面能。另外,下

面主要以二元系进行讨论。讨论多元系相图的基本原理与此基本相似。

5.5.1 吉布斯自由能函数的表达式

已知,二元系 $A-B$ 在温度 T 时组元 A 和 B 在 v 相中的化学势为

$$\mu_A^v = {}^v G_A^v + RT \ln a_A^v = {}^v G_A^v + RT \ln x_A^v + RT \ln \gamma_A^v \quad (5-11)$$

$$\mu_B^v = {}^v G_B^v + RT \ln a_B^v = {}^v G_B^v + RT \ln x_B^v + RT \ln \gamma_B^v \quad (5-12)$$

式中, ${}^v G_A^v$ 和 ${}^v G_B^v$ 分别表示纯组元 A 和 B 以 v 相结构存在时的摩尔吉布斯自由能; a_A^v 和 a_B^v 是 v 相中组元 A 和 B 的活度; γ_A^v 和 γ_B^v 是 v 相中组元 A 和 B 的活度系数。这样,成分为 x_B^v, x_A^v 的 v 相的摩尔吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} G^v &= x_A^v \mu_A^v + x_B^v \mu_B^v \\ &= x_A^v {}^v G_A^v + x_B^v {}^v G_B^v + RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v) + RT(x_A^v \ln \gamma_A^v + x_B^v \ln \gamma_B^v) \end{aligned} \quad (5-13)$$

如果 v 相是理想溶剂,则 $\gamma_A^v = \gamma_B^v = 1$,式(5-13)简化成

$$(G^v)^I = x_A^v {}^v G_A^v + x_B^v {}^v G_B^v + RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v) \quad (5-14)$$

式中, $(G^v)^I$ 表示理想溶剂的摩尔吉布斯自由能。式(5-14)等号右边前两项是纯组元吉布斯自由能的线性叠加,后一项是理想溶剂中的混合吉布斯自由能 $(G_m^v)^I$ 项(也是混合熵项),它在 $x_A = x_B = 0.5$ 处有一极小值。理想溶剂摩尔吉布斯自由能曲线如图 5-52 所示。把实际溶剂的摩尔吉布斯自由能和理想溶剂摩尔吉布斯自由能之差称为超额吉布斯自由能或吉布斯自由能余量。摩尔超额吉布斯自由能 $(G^v)^E$ 为

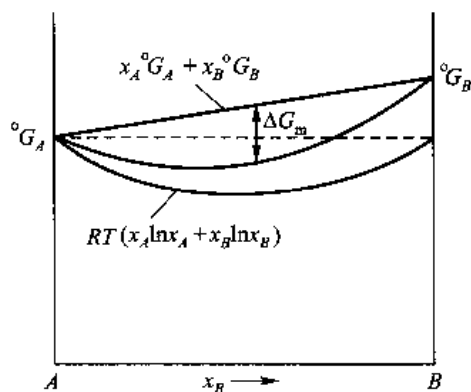


图 5-52 理想溶剂摩尔吉布斯自由能曲线

$$(G^v)^E = RT(x_A^v \ln \gamma_A^v + x_B^v \ln \gamma_B^v) \quad (5-15)$$

这样,实际溶剂的摩尔吉布斯自由能 G^v 应表示为

$$G^v = x_A^v {}^v G_A^v + x_B^v {}^v G_B^v + RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v) + (G^v)^E \quad (5-16)$$

超额摩尔吉布斯自由能 $(G^v)^E$ 反映实际溶剂和理想溶剂的差别,它的数值可以是正的也可以是负的,取决于组元之间的交互作用情况。实际溶剂吉布斯自由能式(5-16)中线性部分之外的称为混合吉布斯自由能 ΔG_m^v ,它等于理想溶剂的 $(\Delta G_m^v)^I$ 与 $(G_m^v)^E$ 之和

$$\Delta G_m^v = RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v) + (G^v)^E = (G_m^v)^I + (G^v)^E \quad (5-17)$$

式中,等号右边第一项 $(G_m^v)^I$ 的值总是负的,成分确定后,它是温度的线性函数;第二项 $(G^v)^E$ 随

温度的变化比 $(G_m^v)^1$ 小。 $(G^v)^E$ 对摩尔吉布斯自由能曲线的形状有很大影响,从而对相图的结构形貌有很大影响。对于真实溶体,计算 ΔG_m^v 遇到的主要困难在于求超额吉布斯自由能 $(G^v)^E$ 的值。这个问题解决了,相图的热力学分析和计算就能解决。目前,相关文献中已给出了各种不同模型的 $(G^v)^E$ 表达式。这里只介绍规则溶体模型的 $(G^v)^E$,其他模型可根据实际情况从文献中查找。

5.5.2 规则溶体模型

规则溶体模型假设溶体中的摩尔熵与理想溶体近似相同,即保留了随机混合的假设,还假设在全部温度和成分范围内,溶体的超额摩尔吉布斯自由能和两组元成分乘积成正比(在下面讨论中,如果只讨论一个相,则在各个参量中不再标上区别该相的上标),即

$$G^E = \Omega x_A x_B \quad (5-18)$$

式中, Ω 是常数,称交互作用参数,它和组元的 $A-A$ 、 $B-B$ 、 $A-B$ 原子对结合能有关。下面讨论 Ω 的物理意义。

设溶体中最近邻配位数为 Z , 1 mol 溶体中原子总数为 n_0 , 则 1 mol 溶体中 A 原子总数 $n_A = x_A n_0$, B 原子总数 $n_B = x_B n_0$, 在每个原子的最近邻中有 Zx_A 个 A 原子, 有 $Zx_B = Z(1-x_A)$ 个 B 原子。因此, 溶体中 $A-A$ 原子对总数 n_{AA} 、 $B-B$ 原子对总数 n_{BB} 以及 $A-B$ 原子对总数 n_{AB} 分别为

$$n_{AA} = \frac{1}{2} Z n_0 x_A^2$$

$$n_{BB} = \frac{1}{2} Z n_0 (1-x_A)^2$$

$$n_{AB} = Z n_0 x_A (1-x_A)$$

设每一对原子的交互作用只与原子种类有关而与原子分布无关, 计算溶体的内能 u_0 时, 忽略由于组元之间原子半径差异所引起的畸变能, 只考虑最近邻原子间的交互作用能。以 u_{AA} 、 u_{BB} 和 u_{AB} 分别表示 $A-A$ 、 $B-B$ 和 $A-B$ 原子对结合能, 在 0 K 时, 1 mol 溶体的内能 u_0 可表示为

$$\begin{aligned} u_0 &= n_{AA} u_{AA} + n_{BB} u_{BB} + n_{AB} u_{AB} \\ &= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A^2 u_{AA} + (1-x_A)^2 u_{BB} + 2x_A(1-x_A) u_{AB}] \\ &= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A u_{AA} + (1-x_A) u_{BB} + x_A(1-x_A)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})] \end{aligned} \quad (5-19)$$

式中, 等号右边前两项是纯组元 A 和 B 形成溶体之前的内能, 它相当于 0 K 时摩尔吉布斯自由能表达式中的 $x_A^0 G_A + x_B^0 G_B$ 项; 第三项是形成溶体时内能的改变 Δu_0 , 即

$$\Delta u_0 = \frac{Z n_0}{2} x_A (1-x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = n_{AB} \Phi' \quad (5-20)$$

式中, $\Phi' = u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB})$ (5-21)

是溶体的能量参数, 称为原子的互换能。它的物理意义是从纯组元 A 和 B 晶体的内部各取出一个原子互换后两个晶体内部能增值的一半。

由于已假设规则溶体的形成熵和理想溶体近似一样, 并且这里讨论的是凝聚态, 内能和焓的差别可以忽略, 所以上述的 Δu_0 项就是规则溶体和理想溶体在 0 K 温度的吉布斯自由能差。当

温度不是 0 K 时,吉布斯自由能应增加

$$K(x, T) = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

一项,这一项随成分变化不大,随温度变化的关系可近似看成是线性的,所以忽略 $K(x, T)$ 这一项完全不影响讨论结果。这样规则溶体的摩尔超额吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} G^E &= Zx_A \frac{n_0}{2} (1 - x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \\ &= Zx_A (1 - x_A) \Phi \end{aligned} \quad (5-22)$$

式中, $\Phi = n_0 \Phi'$ 。对比式(5-18),得交互作用参数 Ω 为

$$\Omega = Z\Phi = \frac{Zn_0}{2} (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \quad (5-23)$$

从更广泛意义来看,可以通过实验方法估计 Ω 的值,也可以根据组成溶体的组元间电负性、原子尺寸等因素导出 Ω 的近似值。 Ω 值可正可负,其数值对不同二元溶体会有很大不同。下面将会看到,即使使用数学上如此简单的规则溶体模型,也已经能描述类型众多的相图了。

5.5.3 用几何作图法求化学势

当获得某相的摩尔吉布斯自由能与成分的函数关系后,根据化学势定义

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{j'} (j' \neq j)} \quad (5-24)$$

可以求出化学势。还可以根据自由能曲线用图解法求出化学势。现以 $A-B$ 二元系为例讨论。二元系某一相(成分为 x_B)的摩尔吉布斯自由能 G 为

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (5-25)$$

式(5-25)微分,得

$$dG = x_A d\mu_A + \mu_A dx_A + x_B d\mu_B + \mu_B dx_B \quad (5-26)$$

根据吉布斯-杜亥姆方程,恒温、恒压下有

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

则式(5-26)可简化为

$$dG = \mu_A dx_A + \mu_B dx_B$$

上式两端乘以 x_A/dx_B , 并利用 $dx_A = -dx_B$, 得

$$x_A \frac{dG}{dx_B} = -\mu_A x_A + \mu_B x_B$$

把上式和式(5-25)相加,得

$$\mu_B = G + x_A \frac{dG}{dx_B} = G + (1 - x_B) \frac{dG}{dx_B} \quad (5-27)$$

同理,有

$$\mu_A = G + (1 - x_A) \frac{dG}{dx_A} \quad (5-28)$$

对于多元系,同样可以获得

$$\mu_i = G + (1 - x_i) \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{x_j (j \neq i)} \quad (5-29)$$

从式(5-27)和式(5-28)可看出,若某相的成分为 x_B ,它的自由能值对应 $G-x$ 曲线上的 M 点(图5-53),过 M 点作 $G-x$ 曲线的切线,在 $x_B=0$ 和 $x_B=1$ 轴上的截距就分别等于 μ_A 和 μ_B 。

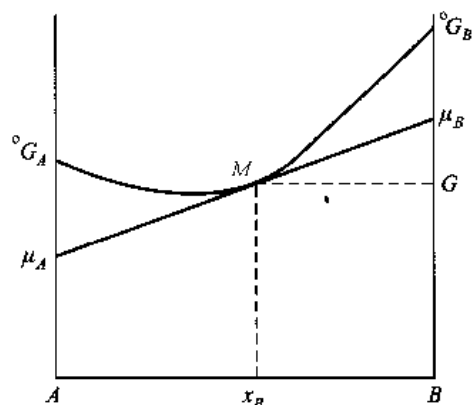


图 5-53 A-B 二元系某相的 $G-x$ 曲线
以及用切线求化学势的说明

5.5.4 用作吉布斯自由能公切线的方法构造相图

A-B 二元系中含有 α 和 β 两相,设已获得 α 和 β 相在 T 温度下的 $G-x$ 曲线,如图5-54所示。在两相平衡时,应有 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ 的关系。即过 α 相和 β 相吉布斯自由能曲线平衡成分对应点所作的切线在两端垂直轴($x_A=0$ 和 $x_A=1$)的截距相等,这样,这两条切线只能是重叠的线。反过来说,只要作吉布斯自由能公切线,其切点对应的成分就是平衡相的成分。例如对图5-54所示吉布斯自由能曲线作公切线,切点对应的 α 和 β 相成分 x^α 和 x^β 就是在 T 温度下 α 和 β 两相的平衡成分。由于吉布斯自由能曲线的绝对值不能确定,所以吉布斯自由能曲线的高低位置有任意性。但是如果两条吉布斯自由能曲线都选择同一个标准态,就不会影响两条曲线的相对位置以及公切点的成分。处在两个切点之间成分的体系如果以两个平衡相存在,则体系的吉布斯自由能比以单独的 α 相或 β 相存在时更低。所以,两切点之间的成分范围是两相区。

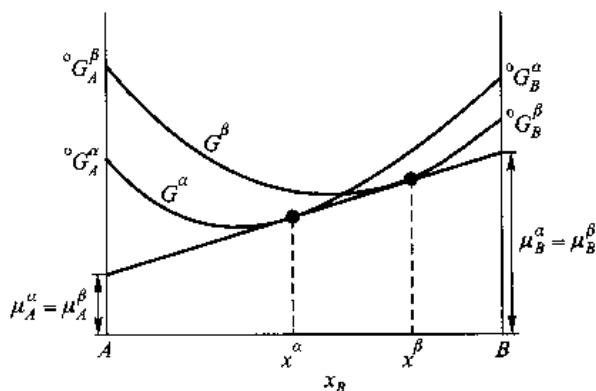


图 5-54 A-B 二元系 α, β 相吉布斯自由能曲线(作 G^α 和 G^β 的公切线,
切点分别对应 α 和 β 两相的平衡成分)

利用对吉布斯自由能曲线作共切线求出平衡相成分从而构造相图的方法称为几何热力学方法。这种几何作图法求解相平衡成分虽然直观,但非常繁琐,对于多元系几乎无能为力。作为学习相图与自由能之间的关系以及了解相图的一些拓扑关系,这种直观方法还是方便的。下面利用几何作图法来构造和分析一些相图。

5.5.5 固、液相完全互溶的体系

图 5-55 所示为 Ge-Si 相图以及 3 个温度下固相(S)和液相(L)的摩尔吉布斯自由能 G^S 和 G^L 曲线。 ${}^\circ G_{\text{Ge}}^S$ 和 ${}^\circ G_{\text{Si}}^S$ 分别是纯组元 Ge 和 Si 固态的摩尔吉布斯自由能, $\Delta^\circ G_{\text{f(Si)}} = {}^\circ G_{\text{Si}}^S - {}^\circ G_{\text{Si}}^L$ 是纯组元 Si 的熔化摩尔吉布斯自由能; $\Delta^\circ G_{\text{f(Ge)}} = {}^\circ G_{\text{Ge}}^S - {}^\circ G_{\text{Ge}}^L$ 是纯组元 Ge 的熔化摩尔吉布斯自由能。纯组元的摩尔熔化吉布斯自由能为

$$\Delta^\circ G_{\text{f}} = \Delta^\circ H_{\text{f}} - T\Delta^\circ S_{\text{f}} \quad (5-30)$$

式中, $\Delta^\circ H_{\text{f}}$ 和 $\Delta^\circ S_{\text{f}}$ 是熔化焓和熔化熵。从一级近似看, $\Delta^\circ H_{\text{f}}$ 和 $\Delta^\circ S_{\text{f}}$ 与温度 T 无关, 故 $\Delta^\circ G_{\text{f}}$ 近似为 T 的线性函数。若 $T < T_{\text{f}}$ (组元理论熔点), $\Delta^\circ G_{\text{f}}$ 为正值; 若 $T > T_{\text{f}}$ (组元理论熔点), $\Delta^\circ G_{\text{f}}$ 为负值。所以, 如图 5-55 所示, 当温度降低时, G^S 曲线相对于 G^L 曲线下降。在 1500 °C 时, 所有成分下都是 $G^L < G^S$, 因而所有成分范围液相是稳定的。在 1300 °C 时, G^S 曲线和 G^L 曲线交叉, 作出公切线, 其切点 P_1 和 Q_1 对应的成分分别是平衡的液相和固相成分。从 Ge 到 P_1 之间的成分, 体系以单相液相存在时吉布斯自由能最小, 所以这个成分范围的稳定相是液相。从 P_1 到 Q_1 之间的成分, 体系吉布斯自由能处于公切线上时最低, 所以在这个成分范围以液相和固相两相平衡, 相的相对量由杠杆定律确定。温度降低至 1100 °C 时, 公切线的切点向高 Ge 浓度方向移动。当温度低于 937 °C 时, 所有成分范围的体系都有 $G^S < G^L$ 关系, 所以所有成分的体系都以固相稳定存在。

在相图上两相(固相+液相)区的透镜形状由组元的吉布斯自由能 $\Delta^\circ G_{\text{f}}$ 和混合项 ΔG_{m} 决定的, 即取决于两相吉布斯自由能曲线的相对位置。如果认为熔化熵和熔化焓不随温度变化, 则 $\Delta^\circ G_{\text{f}}$ 可用熔化熵 $\Delta^\circ S_{\text{f}}$ 表示 [$\Delta^\circ G_{\text{f}} = \Delta^\circ S_{\text{f}}(T_{\text{m}} - T)$, T_{m} 是组元熔点温度]。熔化熵越大, 两相区的透镜形状越宽。现考虑假想的 A-B 二元系, A 的熔点 $T_{\text{A}} = 800 \text{ K}$, B 的熔点 $T_{\text{B}} = 1200 \text{ K}$, A 和 B 的熔化熵相等并和温度无关, 设 A 和 B 构成的液态和固态溶体都是理想溶体, 分别计算 $\Delta^\circ S_{\text{f}} = 3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、 $10 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 和 $30 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 时的相图, 结果如图 5-56 所示。从图 5-56 看出 $\Delta^\circ S_{\text{f}}$ 对固、液两相区形状的影响。一般典型金属的凝固熵约为 $10 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 左右; 离子化合物的 $\Delta^\circ S_{\text{f}}$ 比较大, 所以, 二元系离子键的盐类或氧化物相图中两相区都比较宽; 而气化熵 $\Delta^\circ S_{\text{v}}$ 通常比 $\Delta^\circ S_{\text{f}}$ 大一个数量级, 所以气相+液相两相区非常宽。

对于实际溶体, $G^{\text{E}} \neq 0$, 即溶体偏离理想溶体, $G^{\text{E}} > 0$ 时是正偏差, $G^{\text{E}} < 0$ 时是负偏差。从规则溶体看, 如果两个组元倾向于结合, 即 $u_{\text{AB}} < (u_{\text{AA}} + u_{\text{BB}})/2$, 交互作用参数 Ω 为负值, $G^{\text{E}} < 0$ 。如果液相的 $(G^{\text{L}})^{\text{E}}$ 比固相的 $(G^{\text{S}})^{\text{E}}$ 更小, 即 $(G^{\text{L}})^{\text{E}} < (G^{\text{S}})^{\text{E}}$, 也就是说, 液相中两组元更倾向于结合。这样, G^{L} 曲线会比 G^{S} 曲线更往下凹, 在某些温度下固相和液相的吉布斯自由能曲线会出现两条公切线, 即在一些温度下相图两侧都出现固相+液相两相区。随着温度降低, 这两个两相区接近, 最后, 相图的固-液相区出现最低共同点。图 5-57(a) 所示为固-液相区出现最低共同点体系的某一温度自由能曲线示意图, 其中液相的自由能曲线比固相在一般情况下的曲线更下凹,

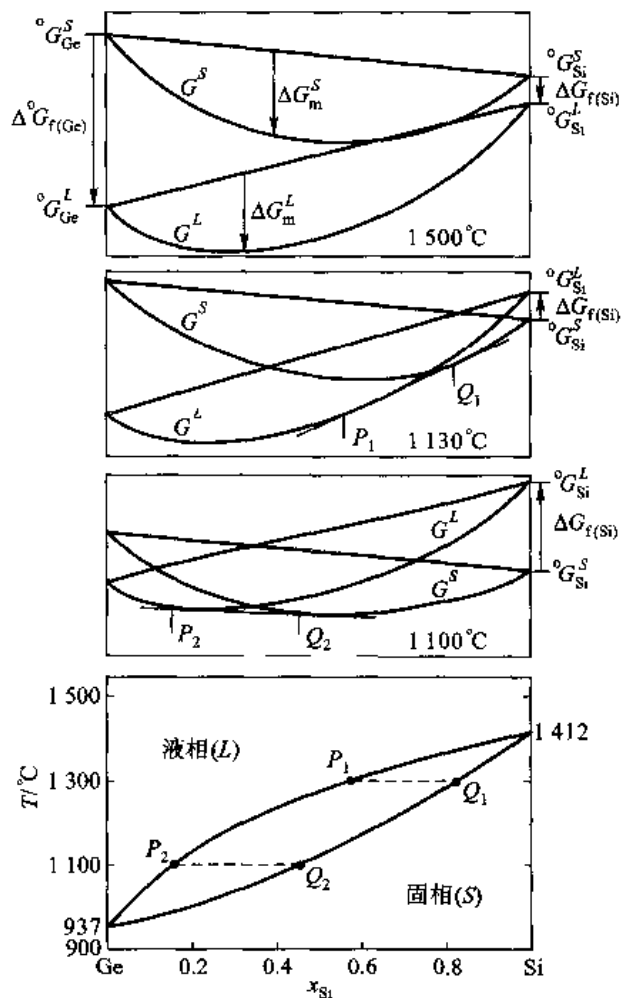


图5-55 Ge-Si相图及在1500℃、1300℃和1100℃的固相及液相自由能-成分曲线

两对公切线的切点分别为 P_1 、 Q_1 和 P_2 、 Q_2 。图5-57(b)所示为固相和液相两相区具有最低共同点的 Cu-Au 相图。相反,如果 $(G^S)^f < (G^L)^f$, 组元在固相中更倾向于结合。当 $(G^L)^f$ 比 $(G^S)^f$ 大得更多时,相图中的固相和液相两相区会出现最高共同点。对于合金系,这种最高共同点成分往往会出现金属间化合物。

5.5.6 溶解度间隙

当溶体的超额吉布斯自由能 $G^E > 0$ 时,从规则溶体看,其交互作用参数 $\Omega > 0$,反映在溶体中有 $u_{AB} > (u_{AA} + u_{BB})/2$,即组元形成溶体有可能比形成组元混合体的能量高。这种实际溶体的吉布斯自由能曲线下凹程度不如理想溶体曲线,甚至在绝对零度时曲线还会变为全部上凸的曲线[因为 $T=0\text{ K}$ 时,理想溶液自由能的非线性部分 $(G_m)^I = 0$]。图5-58所示为 $\Omega > 0$ 的 A-B 假想二元系不同温度下的 ΔG_m 曲线。当温度大于 0 K 时, $(G_m)^I$ 总是取负值,并且 $(G_m)^I$ 曲线在两

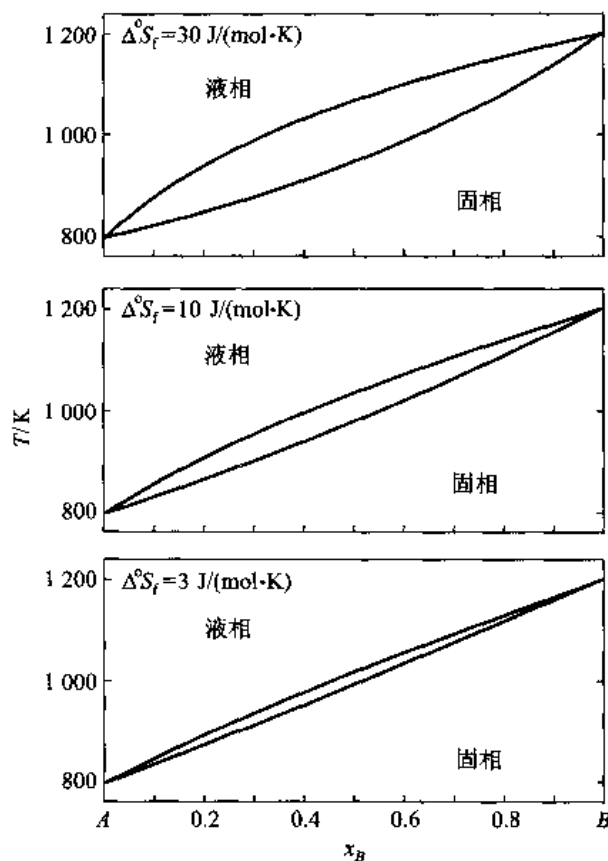
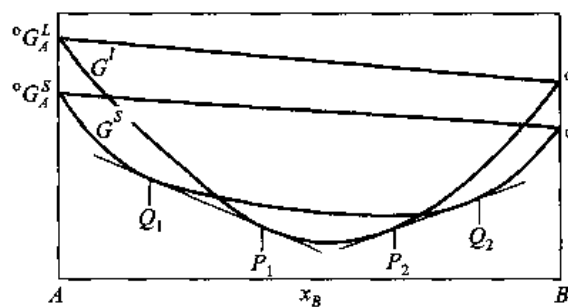
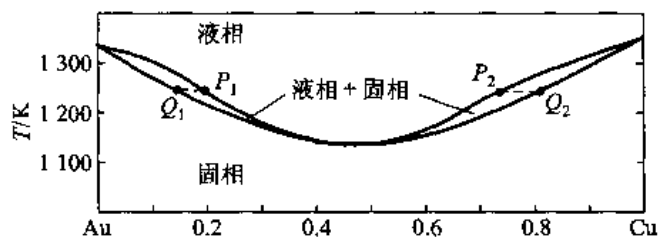


图 5-56 假想 A-B 相图 [A 和 B 在液态及固态都是理想溶液; $T_A = 800 \text{ K}$, $T_B = 1200 \text{ K}$, $\Delta^\circ S_f = 3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $10 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 和 $30 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]

端点 ($x_B \rightarrow 0$ 和 $x_B \rightarrow 1$) 处的斜率为无限大, 即



(a) A-B 二元相图在某一温度下液相和固相的吉布斯自由能曲线



(b) Cu-Au 系相图的液相线和固相线

图 5-57 A-B 二元相图在某一温度下液相和固相的吉布斯自由能曲线及 Cu-Au 系相图的液相线和固相线

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \frac{d(\Delta G)^I}{dx_A} = \lim_{x_B \rightarrow 1} \frac{d(\Delta G)^I}{dx_B} = \infty$$

而 G^E 在两端的斜率总是有限值 (符合亨利定律)。所以, 除了 0 K 温度外, 不论温度多低, 当 x_A

$\rightarrow 1$ 和 $x_B \rightarrow 1$ 时 ΔG^1 始终取负值, 这就会使 ΔG^0 曲线出现两个下凹的峰, 如图 5-58 所示。根据公切线方法, 可以获得同一种溶体不同成分两个相的平衡 (图 5-58 中的 x_1 和 x_2 点), 也就是出现溶解度间隙。当温度高于某一个临界温度 T_c 后, 在全部范围内 $(\Delta G_m)^1$ 的负值足够大, 以抵消 $(\Delta G)^E$ 的正值, 吉布斯自由能曲线变成一条下凹线, 溶解度间隙消失。

当吉布斯自由能曲线出现两个下凹峰时, 这种曲线必出现两个拐点 (图 5-58 中的 x_3 和 x_4 点)。出现拐点时, 自由能曲线对浓度 x_B 的二阶倒数为 0, 即

$$\frac{d^2 \Delta G_m}{dx_B^2} = 0$$

如果是规则溶体, 上式的结果是

$$\frac{d^2 \Delta G_m}{dx_B^2} = RT \left[\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\Phi}{RT} \right] = 0$$

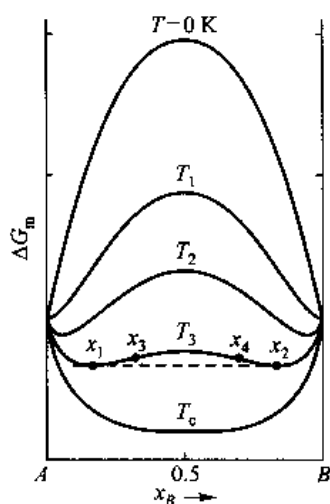


图 5-58 $G^F > 0$ 时溶体的 ΔG_m 曲线形状随温度的改变

即

$$\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\Phi}{RT} = 0 \quad (5-31)$$

式(5-31)就是吉布斯自由能曲线的拐点方程, 由此得拐点成分

$$(x_B)_{拐} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2RT}{Z\Phi}} \quad (5-32)$$

由于 x_B 值需在实数区间内, 即 $0 \leq x_B \leq 1$, 故出现拐点的条件是

$$1 - \frac{2RT}{Z\Phi} \geq 0 \text{ 或 } \frac{Z\Phi}{RT} \geq 2 \quad (5-33)$$

这也说明只有 $\Phi > 0$ 而且温度 $T < Z\Phi/(2R)$ 时, 吉布斯自由能曲线才会出现两个分开的拐点。当 $T = T_c = Z\Phi/(2R)$ 时, 两个拐点重合, 即 T_c 是溶解度间隙消失的临界温度。

前面曾提到, $G^E > 0$ 起因于组元尺寸和原子价差异较大等因素。虽然固相产生溶解度间隙, 但在液相中原子间束缚不如固相那么强烈, 它的影响也比固相弱, 在液相不一定产生溶解度间

隙。然而因为固相的超额吉布斯自由能 $(G^S)^F$ 比液相的超额吉布斯自由能 $(G^L)^E$ 大,所以出现固相溶解度间隙往往伴随着液相线和固相线最低公共点的出现。图 5-59 所示为 Au-Ni 系相图以及一些温度下的固相吉布斯自由能曲线,这个相图是说明出现固相溶解度间隙的例子。

当吉布斯自由能曲线出现两个凹峰时,公切线切点成分就是溶解度间隙在该温度的固溶度。按规则溶体模型,吉布斯自由能曲线上各点的斜率可由下式确定

$$\frac{dG}{dx_B} = {}^\circ G_B - {}^\circ G_A + RT \left[\frac{Z\Phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} \right] \quad (5-34)$$

如果近似认为公切线斜率和自由能线性项的斜率相同,则公切点成分必须满足

$$\frac{Z\Phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} = 0 \quad (5-35)$$

这就是固溶度方程。当固溶度很小时, $1 - x_B$ 及 $1 - 2x_B$ 均接近于 1, 式(5-35)近似简化为

$$x_B \approx \exp \left(- \frac{Z\Phi}{RT} \right) \quad (5-36)$$

这是由规则溶体模型导出的,它只考虑了组元最近邻的交互作用,并假设原子混合的随机性。形成固溶体时往往会引起畸变能,如果把这一项也考虑进去,以 ε 表示形成 1 mol 溶体的畸变能,则固溶度方程修改为

$$\frac{Z(\Phi + \varepsilon)}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} = 0 \quad (5-37)$$

因为 ε 总是正的,它总是使固溶度下降。如果把形成溶体带来的振动熵变化 ΔS 也考虑进去,对于稀固溶体,式(5-36)修改为

$$x_B \approx \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \exp \left[- \frac{Z(\Phi + \varepsilon)}{RT} \right] \quad (5-38)$$

实际上总结二元系的实验结果可得到如下固溶度经验关系式

$$x_B = K_1 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (5-39)$$

式中, K_1 是实验系数,它相当于 $\exp(\Delta S/R)$; ΔH 为形成溶体的形成焓,对于规则溶液,相当于 $Z\Phi$ 。

5.5.7 简单共晶系

上一小节讨论过两个固态结构相同的组元构成的二元系,如果两组元形成的固溶体的超额吉布斯自由能 $(G^S)^F > 0$,因为一般都会有 $(G^S)^F > (G^L)^E$ 的情况,所以在固态出现溶解度间隙,而固相线和液相线会出现最低共同点。 $(G^S)^F$ 越大,固相溶解度间隙越宽, $(G^S)^F$ 越比 $(G^L)^E$ 大,固相线和液相线的最低公共点越低。如果 $(G^S)^F$ 足够大,使临界温度 T_c 比固相线的最低公共点温度高时,就会出现共晶反应。图 5-60 所示为从吉布斯自由能曲线公切点构造这种相图的示意图。

更一般的情况是两个组元的固态结构不会相同,这就不可能有连续互溶的固溶体存在,结果,有两条不同结构的固态吉布斯自由能曲线。图 5-61 所示为这种情况下自由能曲线与相图的关系。在这种情况下,构造和计算相图所遇到的困难是如何计算吉布斯自由能曲线。例如在图 5-61 所示相图中, A 组元的晶体结构是 hcp, 它的固溶体记为 α ; B 组元的晶体结构是 fcc, 它

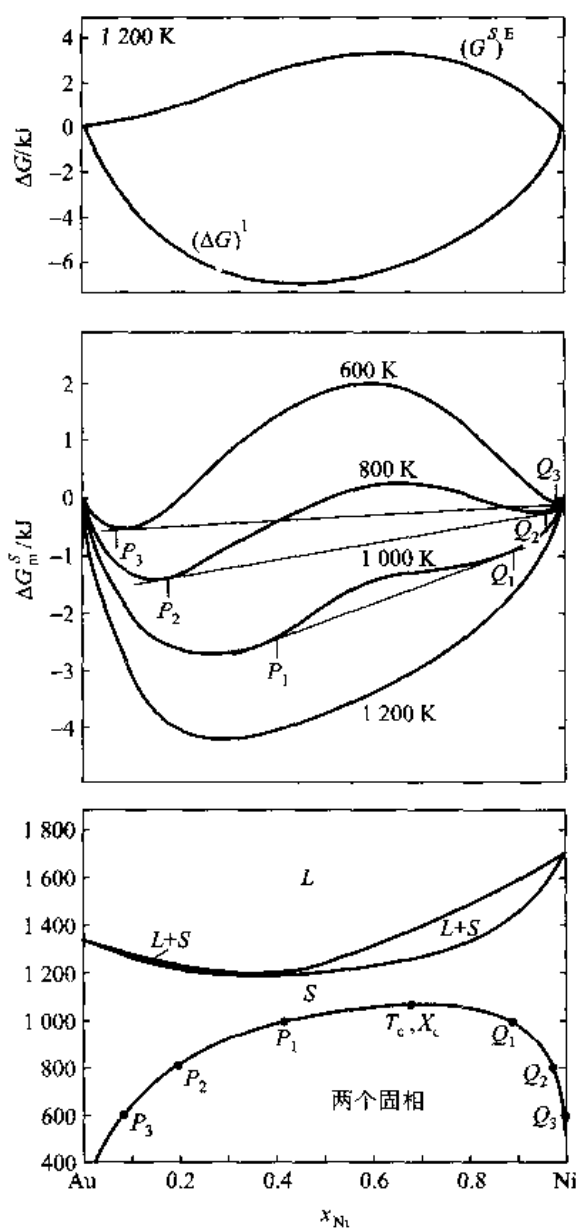


图 5-59 Au-Ni 系相图及一些温度下的固相吉布斯自由能曲线

的固溶体记为 β 。不论在什么温度下 B 组元都不会获得 A 组元的结构, 因而 $^{\circ}G_B^{\alpha}$ 就不能直接确定, 同理, $^{\circ}G_A^{\beta}$ 也不能直接确定, 这使得吉布斯自由能曲线也难以直接确定。通常解决的办法是适当地选取化学势的标准态。例如选取 $^{\circ}G_A^{\alpha} = ^{\circ}G_A^{\beta}$, 即活度的标准态相同。虽然这样处理可以解除概念上的危机, 但仍有不可逾越的困难。因为既然 α 相中 A 组元化学势的标准态定义为纯 A 构成的 β 相, 那么当 x_A 趋近于 1 时, 活度 a_A^{α} 明显地和 x_A^{α} 不相等, 这是明显的矛盾。在 Kaufman 及其合作者的共同推进下, 国际相图计算 (CALPHAD) 组织对解决该问题做了很多工作。他们对一些金属在某一种稳定存在结构的 T, p 下的热力学数据作外推计算, 对另一些金属一方面进行理论估算, 另一方面通过分析大量相图, 选择对大多数系统都比较合适的数值作为数据。他们编

辑了很多金属液态、fcc、hcp 和 bcc 结构的点阵稳定参数,即给出一组 $^{\circ}G^L$ 、 $^{\circ}G^{fcc}$ 、 $^{\circ}G^{hcp}$ 和 $^{\circ}G^{bcc}$ 的相对值,这就解决了计算吉布斯自由能曲线时存在的困难。

+++++

例题 5-12 对结构相同两个组元组成只含一个包晶反应的二元相图,用一些温度下的各相自由能曲线示意说明自由能曲线与相图间的关系。简单说明出现包晶反应的条件。

解 图 5-62 所示为一个只含包晶反应的 $A-B$ 二元相图以及几个温度下各相的自由能曲线。 T_1 温度比两个组元的熔点温度高,并且 A 和 B 都因加入溶质而降低温度,在全部成分范围液相的自由能比 A 固溶体(α 相)和 B 固溶体(β 相)的自由能低,所以在这个温度下全部成分范围的系统都以液相存在。 T_2 温度在 A 的熔点温度以下,但在包晶温度以上,由 α 相与液相自由能曲线的公切点得出该温度下 α 相与液相的平衡成分,而 α 相与 β 相只能是亚稳平衡,所以不会出现,结果相图从左到右是 α 相、 $\alpha + \text{液相}$ 、液相相区。 T_3 温度刚好是包晶反应温度, α 相、液相和 β 相的自由能曲线存在公切点, α 相、液相和 β 相在切点范围内存在三相平衡。因液相自由能曲线在右外侧,结果相图从左到右是 α 相、 $\alpha + \text{液相} + \beta$ 相、液相相区。 T_4 温度在包晶反应温度以下,但在 B 的熔点温度以上, α 相和 β 相以及 β 相和液相的自由能曲线之间存在公切点,切点之间的成分体系是两相平衡。虽然 α 相和 β 相的自由能曲线也存在公切点,但它们只是亚稳平衡,所以不会出现,结果,相图从左到右是 α 相、 $\alpha + \beta$ 相、 β 相、 $\beta + \text{液相}$ 相区; T_5 温度比包晶反应温度以及 B 组元的熔点温度低,只有 α 相、 $\alpha + \beta$ 相、 β 相稳定。

如果组成二元系的两个组元的固态结构相同,并且固相的 $(G^S)^E > 0$,且大到足以使固相可以产生溶解度间隙,而且 T_c 也足够高;又如液相的 $(G^L)^E > 0$ 也足够大,以保证不产生液相和固相最低共同点;此时若未达到 T_c 温度固相已经熔化,则会出现包晶反应。

+++++

例题 5-13 用吉布斯自由能曲线以及切线方法证明二元相图两相平衡共轭线的外延规则。

解 用一个假想含共晶反应的 $A-B$ 二元系相图[图 5-63(a)]来说明。在 T_1 温度下, α 相、 β 相和 L 相的自由能-成分曲线如图 5-63(b) 所示。在图 5-63(b) 中, L 相与 α 相自由能曲线的公切线切点成分是 a 和 a' 点,它和图 5-63(a) 所示相图相应的成分点对应; L 相与 β 相自由能曲线的公切线切点成分是 b 和 b' 点,它和图 5-63(a) 所示相图相应的成分点对应;如果存在 α 与 β 相的亚稳平衡,它们的平衡成分也应由 α 相与 β 相的自由能曲线公切点确定。在图 5-36(b) 中可以看出, α 相与 β 相的自由能曲线公切点成分 c 一定在 a 及 a' 成分点之间,成分点 c' 一定在 b 及 b' 成分点之间,而 c 和 c' 点成分应该处在 α 相与 β 相平衡共轭线的外延线上,这样就证明了两相平衡共轭线的外延一定处在两相区中。

+++++

5.5.8 含有中间相的二元系

中间相出现在相图中部,它们是否全部都是化合物现仍有争议,但是只要出现中间相,说明两组元按某一定比例结合时其吉布斯自由能比以溶体存在时低。因而一般来说,中间相的恒温

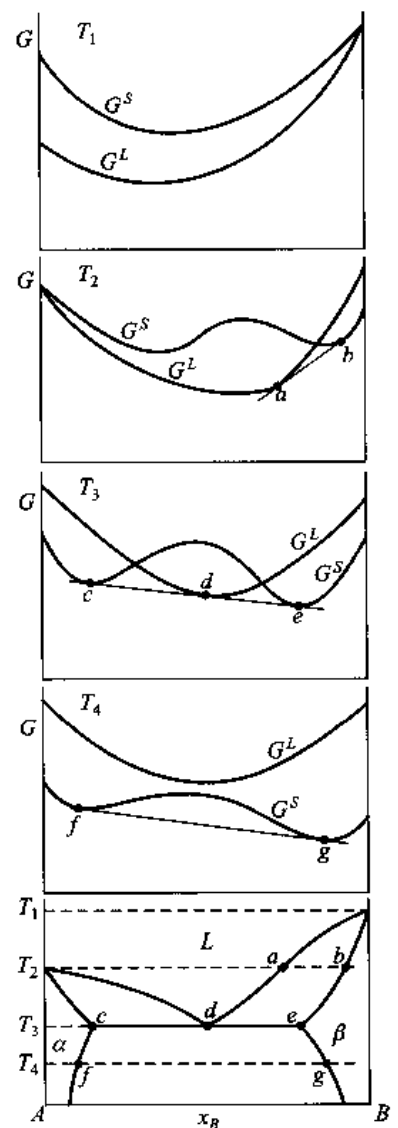


图 5-60 简单共晶系相图与各相吉布斯自由能曲线的关系

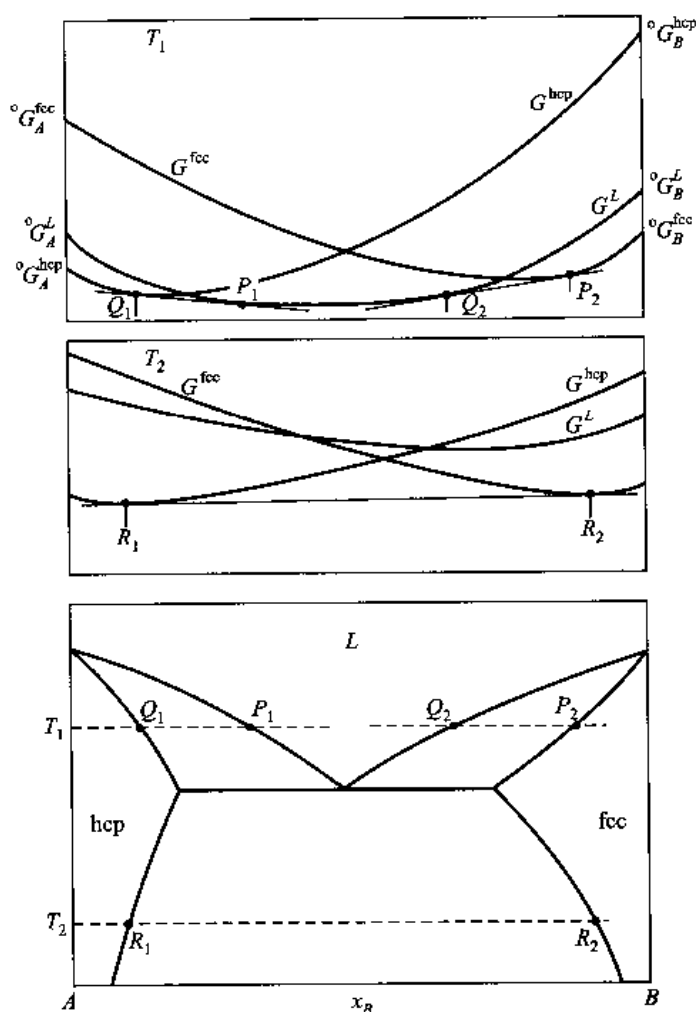


图 5-61 不同晶体结构组元构成的简单二元系吉布斯自由能曲线及相图

吉布斯自由能曲线都是比较窄的 U 形曲线。对于化合物,当成分离开理想配比成分时能量急剧升高,自由能曲线呈 V 形。化合物越稳定,则曲线下凹越窄,也越尖锐。经过精确分析可知,没有溶解度的相极为稀少甚至不存在。即使符合定比定律的化合物也有一定的成分范围,只是其成分范围很小而已,所以这种化合物的吉布斯自由能曲线也应是一个很窄、很尖锐的 V 形曲线。

图 5-64 所示 Ag-Mg 相图以及一些温度下的自由能曲线示意图。Ag-Mg 系中在 x_{Mg} 大约为 0.5 处存在一个中间相 β' 相区。 β' 相的吉布斯自由能曲线在 $x_{Mg} = 0.5$ 两侧上升较快,这反映了 Ag 和 Mg 在 $x_{Mg} = x_{Ag} = 0.5$ 配比时形成稳定的晶体结构。由于 β' 相的吉布斯自由能曲线凹峰处在液相的吉布斯自由能曲线之下,所以有两条吉布斯自由能公切线,两条公切线的切点 P_1 、 Q_1 和 P_2 、 Q_2 之间都是液相 + β' 两相区。由于 β' 相的吉布斯自由能曲线凹峰处在液相的吉布斯自由能曲线之下,反映了 β' 相的固相线和液相线有一个最高共同点。虽然这个最高共同点的成分接近 $x_{Mg} = 0.5$ 但却并不精确为该数值。从热力学规律看,这是可能的,因为并没有理由说明最高共同点必须精确为这个成分。

在 Ag-Mg 系中还存在另一个中间相,即 ϵ 相。这个相是异分熔化化合物,在 471 °C 发生包

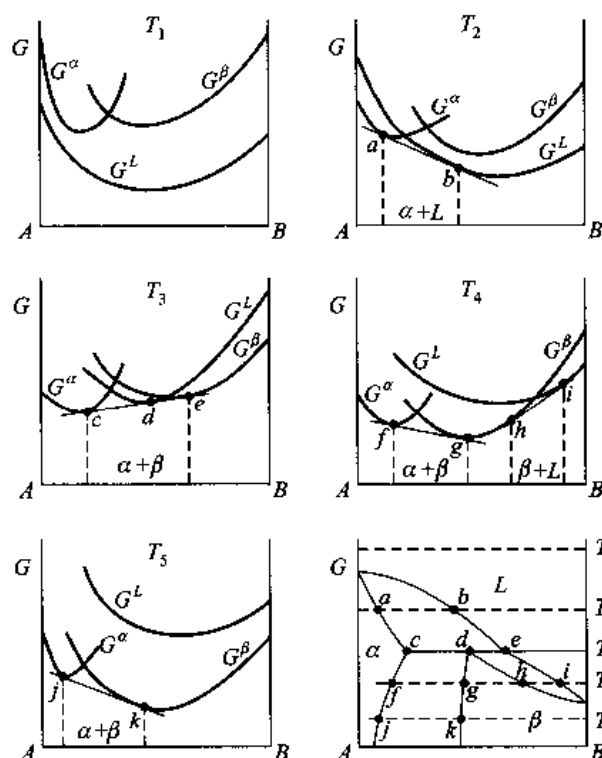


图 5-62

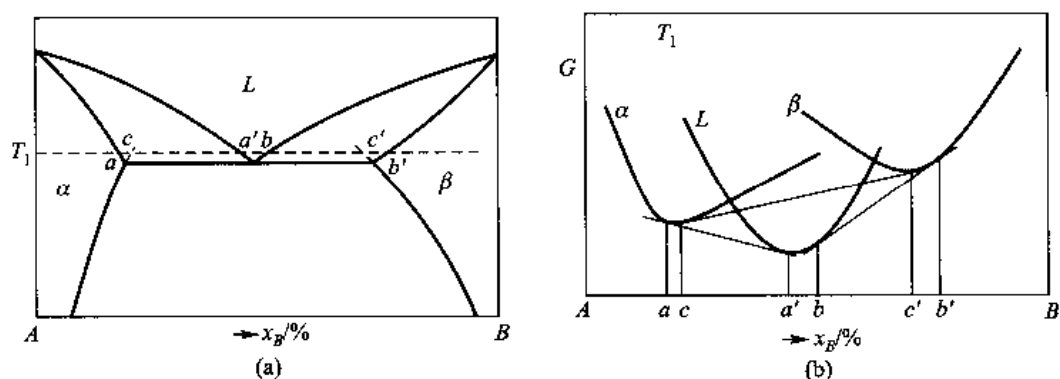


图 5-63

晶反应,包晶温度下 β' 相、 ε 相和液相的自由能曲线之间有公切线,切点 a 、 b 和 c 分别是 β' 相、 ε 相和液相三相平衡的成分。与 β' 相的自由能曲线相比, ε 相的自由能曲线是窄和很尖锐的 V 形曲线,这说明 ε 相是较稳定的化合物。 ε 相是以 AgMg_3 为基的固溶体,Ag 在 AgMg_3 中几乎不溶,但 Mg 在 AgMg_3 中却有一些溶解度。相应地在 AgMg_3 的自由能曲线中看到,在最小值 Ag 的一侧上升很快,几乎是垂直上升,而在 Mg 的一侧上升也很快,但还不是垂直上升。

图 5-65 所示为 Na-Bi 相图,它含有两个符合理想配比的化合物 Na_3Bi 和 NaBi 。 Na_3Bi 是同分熔化化合物, NaBi 是异分熔化化合物。在相图上部给出 700°C 时吉布斯自由能曲线示意图。 Na_3Bi 和 NaBi 的吉布斯自由能曲线都非常窄且有非常尖锐的凹峰。这是由于 Na 和 Bi 的电

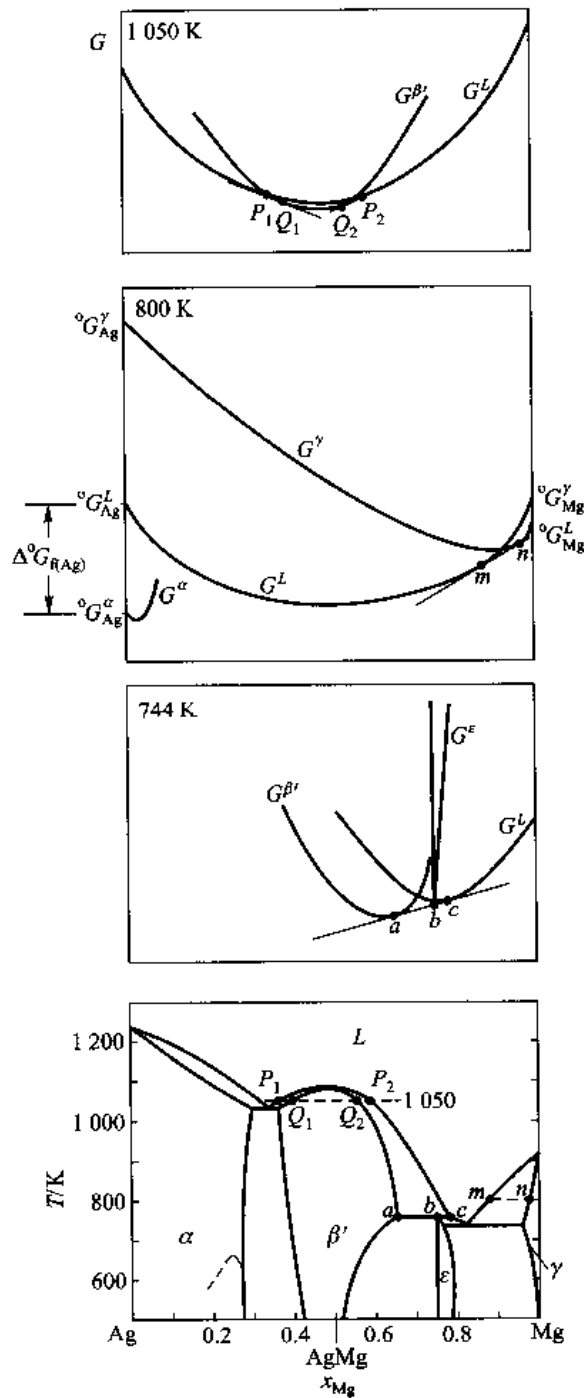


图 5-64 Ag-Mg 相图及在 1500 K 的吉布斯自由能曲线示意图

负性差异很大,它们形成的化合物可以看成是半离子化合物,当成分偏离其理想配比成分时,必会使 Bi 和 Na 互相取代各自的位置,这显然会使能量急剧上升。从 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吉布斯自由能曲线示意图看出,液相吉布斯自由能曲线和 Na_3Bi 吉布斯自由能曲线的公切线有两条,即 P_1Q_1 和 P_2Q_2 。公切点 Q_1 和 Q_2 非常接近,虽然严格来说两者并不完全重合,但是由于这两点太近,在相

图中不足以分辨为两个点,所以往往以一个点表示。在 Na_3Bi 和液相线产生最高共同点处,液相线的斜率为零,说明化合物在液态是完全解离的。 $\text{Na}-\text{Bi}$ 相图中另一个化合物 NaBi 在包晶反应温度已分解。虽然从原则上强调这些化合物的吉布斯自由能曲线是有宽度的,但在计算这类相图时,为了方便,往往近似地把这些化合物的吉布斯自由能曲线看做没有宽度。这样,计算时只需要知道吉布斯自由能曲线最低点的值就够了。这一点的值通常用化合物熔化吉布斯自由能 $\Delta^\circ G_f(\text{Na}_3\text{Bi})$ 以及化合物形成吉布斯自由能 $\Delta^\circ G_f(\text{Na}_3\text{Bi})$ 等表示,在图 5-65 中也给出了这些量的图示。

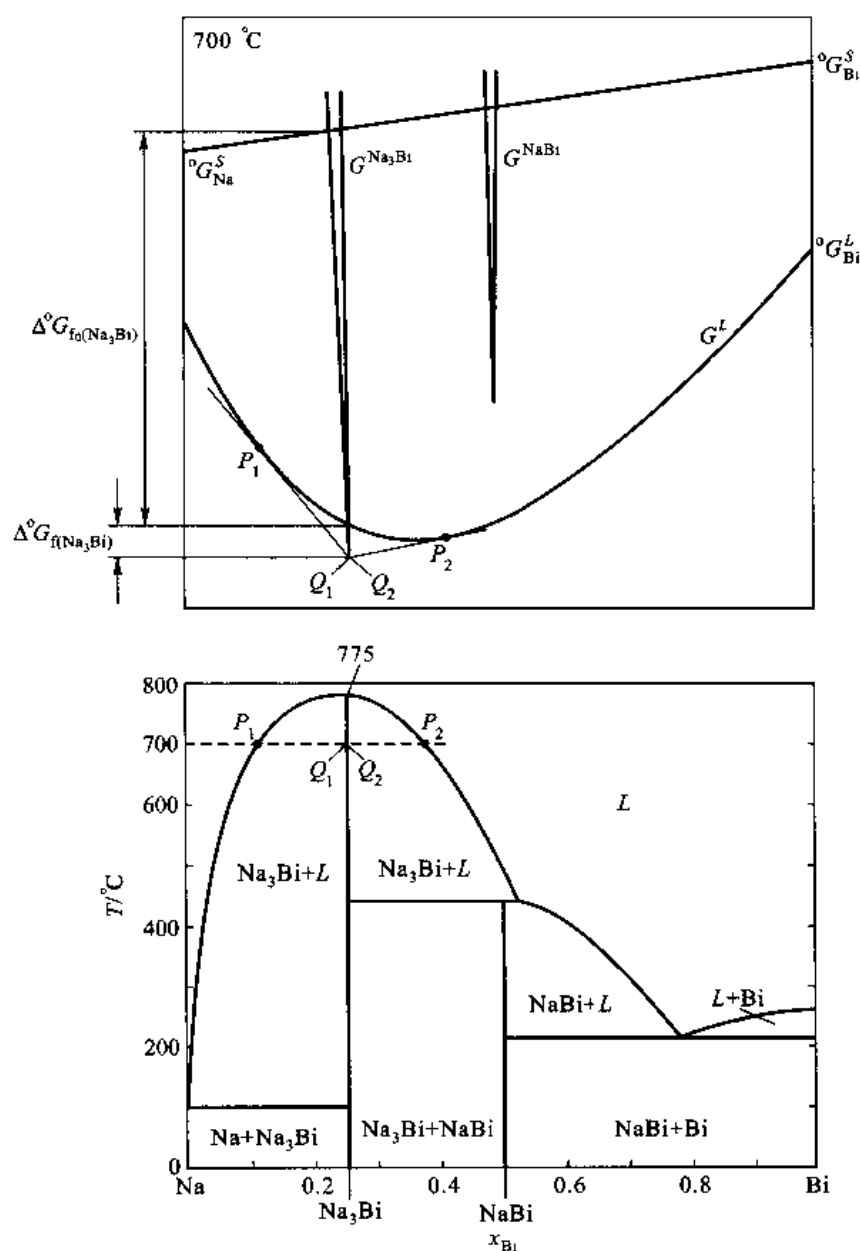


图 5-65 $\text{Na}-\text{Bi}$ 相图及在 700°C 的吉布斯自由能曲线示意图

5.5.9 超额吉布斯自由能数值对相图形貌的影响

从上面几节的讨论已经了解了固相和液相的超额吉布斯自由能对相图形貌的影响,这里以液态和固态均形成规则溶体,两组元的固态结构相同并且不形成中间相的假想二元系为例加以总结性的说明。假设组元A和B的熔化熵均等于 $10.0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ (一般金属的典型值),A和B的熔点分别为 800 K 和 1200 K ,固相的交互作用参数 Ω^S 分别等于 -15 kJ/mol 、 0 kJ/mol 、 15 kJ/mol 、 30 kJ/mol ,液相的交互作用参数 Ω^L 分别等于 -20 kJ/mol 、 -10 kJ/mol 、 0 kJ/mol 、 10 kJ/mol 、 20 kJ/mol 、 30 kJ/mol ,用这些数据计算的一组相图列于图5-66中。其中图5-66(n)所示为固相和液相均为理想溶体的相图;图5-66(n)左侧两列相图的 Ω^L 为负值,右侧三列相图的 Ω^L 为正值;图5-66(n)上侧两行相图的 Ω^S 为正值,下侧一行相图的 Ω^S 为负值。图5-66(l)至图5-66(r)所示为因 $(G^L)^E - (G^S)^E$ 的正负不同,固相和液相线发生最低或最高共同点的相图, $|(G^L)^E - (G^S)^E|$ 的值越大,产生的共同点温度越低或越高;图5-66(h)所示为液相为理想溶体,固相具有正偏差从而产生溶解度间隙,最终形成共晶反应的相图。对比图5-66(h)和图5-66(c),看到由于 $(G^S)^E$ 增加而使固相溶解度间隙变宽,即固相溶解度减小。图5-66(a)至图5-66(c)表明液相吉布斯自由能具有负偏差使液相的相对稳定性增加,从而使共晶温度下降。图5-66(e)、(j)、(k)所示液相吉布斯自由能曲线为正偏差,在液相也出现溶解度间隙。而图5-66(d)和图5-66(i)所示液相吉布斯自由能虽然为正偏差,但偏差值不足够大,未能发生溶解度间隙,但从液相线某处变平(呈S状),说明有出现溶解度间隙的倾向。

一般总是认为参与共晶反应的固溶体在共晶温度下固溶度最大,这种认识未必是正确的。图5-66(d)所示相图说明即使对于简单的规则溶体也并非是共晶温度下溶解度最大,图中富B固溶体最大溶解度对应的温度比共晶温度高。

通过这一组假想相图再一次看到,即使用简单的规则溶体模型也可以说明因组元间差异的不同所引起的相图多样性。

5.6 相图计算

相图计算是运用热力学原理计算系统的相平衡关系,并据此绘制出相图的研究工作。人类测定相图的历史已有百余年,经测定并且经审定所汇编的二元相图约2380个,尚有一千多个体系的相图尚未测定或尚未审定。这些遗留下来的体系相图大多数是难以测定的,因为其中有的是合金成分难以控制;有些是熔点很高使测定相图时要涉及高温技术;另外有一些则是体系难以达到相平衡。在已审定的二元相图中,也有相当一部分相图限于历史条件而尚未完全测定,或即使测定而不够准确,这些相图需要进一步校准。对于三元系,目前的研究尚未涉及三元系总数($C_{gs}^3 = 91\,881$)的2%。对于那些已研究的三元系,一般也只是测定了一些恒温截面,甚至还是部分成分范围的恒温截面。测定三元相图的工作量比测定二元相图的工作量大得多,例如,按测定相图所需要的样品数目来说,如果二元系需要 n 个,则三元系一般需要 n^2 个。由此可见,如果再考虑多元系,测定相图的工作量是巨大的。由此看来,发展相图计算的方法很有必要。对于二元系或恒温三元系可以把整个相图计算出来;对于多元系,由于相图难以几何表达,所以通常按需要来计算某确定成分体系在指定温度下的平衡成分,而不是计算整个相图。

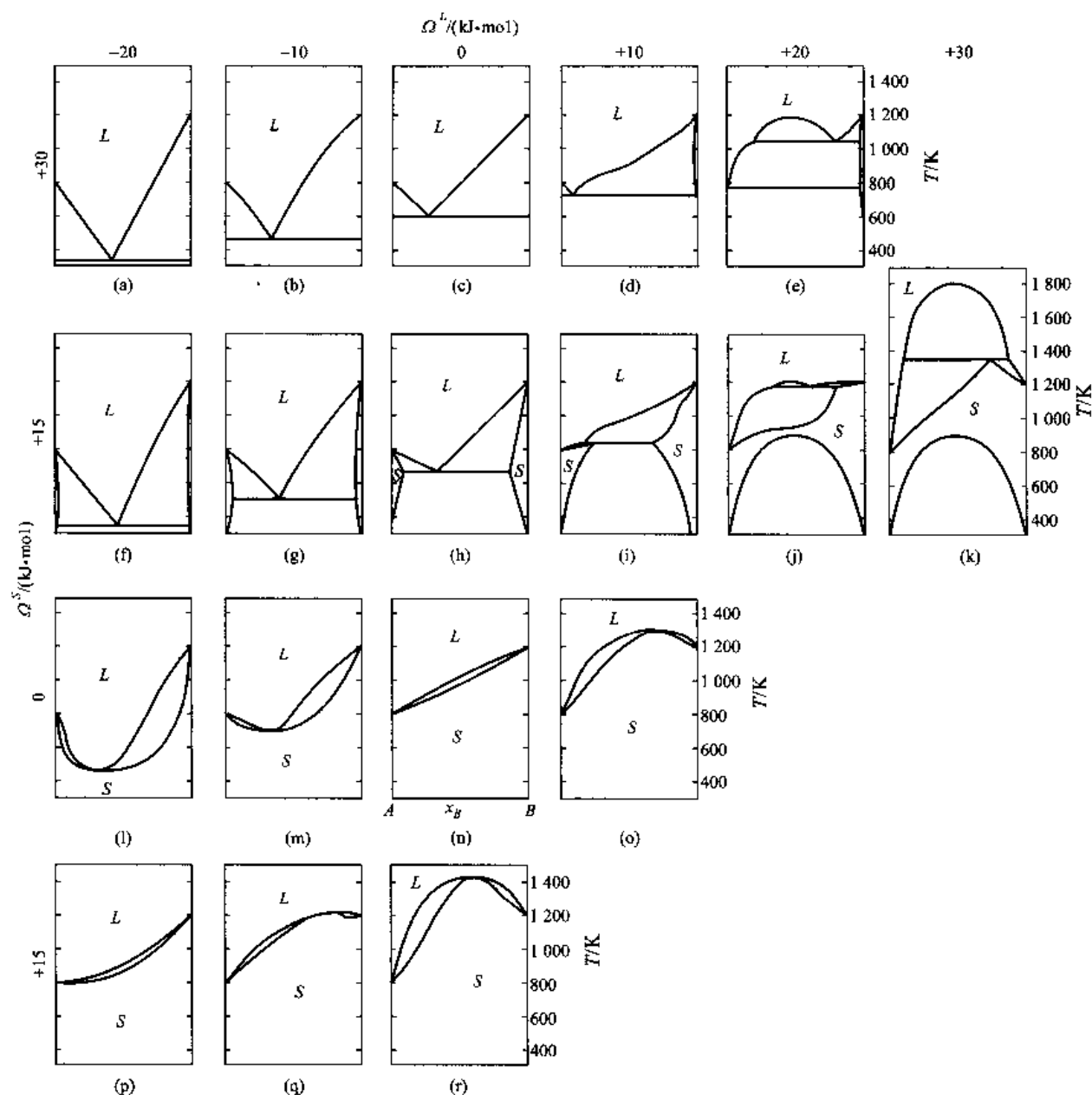


图 5-66 一组计算得到的液、固态均为规则溶体的假想二元系相图

计算相图还有一般测定相图所没有的一些优点:可以外推和预测相图的亚稳部分;通过计算两个相的吉布斯自由能曲线获得等吉布斯自由能曲线,可预测无扩散相变成分范围;可以外推至高元系统等。

前面已经说过,建立和计算相图都要依赖于溶体的吉布斯自由能曲线,前面已经讨论了溶体吉布斯自由能曲线的数学表达以及规则溶体模型的超额吉布斯自由能。原则上讲,溶体吉布斯自由能的有关热力学参数可以根据物质结构基本原理(即基于第一原理)计算出来,然后再根据热力学参数计算吉布斯自由能。这种从热力学参数一直到相图全部通过计算来获得的方法,称为从头计算方法(ab-initio calculation of phase diagram)。虽然现在已经有研究者从第一原理

预测一些系统的热力学性质,但由于体系中原子间交互作用的复杂性,用这种方法来计算相图还有待长时间的探索。另一种更常用的方法是通过实验测定或者根据一定模型从已测定的相图来提取吉布斯自由能表达式中的热力学参量,据此再计算相图。这种方法称为热力学和相图的计算机耦合法(the computer coupling of thermodynamics and phase diagrams)。目前所谓的相图计算一般指的就是这种方法。

不论以体系吉布斯自由能最小或者以组元在各相中化学势相等作为依据来计算相图,都会遇到非线性函数。这样,若按体系吉布斯自由能最小作为依据来计算,这就是非线性最优化问题;若按组元在各相中化学势相等来计算,这就是求解非线性方程组的问题。解决这些问题只能用数值方法。这类方法的运算工作量一般很大,需要采用计算机计算。现在发展的优化方法和求解非线性方程组的方法很多,相图的计算方法也在发展,下面只以一些比较简单的方法从原则上介绍相图的计算。

5.6.1 以体系吉布斯自由能最小为判据求平衡相成分

设 $A-B$ 二元系中某成分体系在某一温度下有 α 和 β 相,两相的摩尔相对量分别为 P^α 和 P^β , $P^\alpha + P^\beta = 1$,则体系的总摩尔吉布斯自由能 G 为

$$G = P^\alpha G^\alpha + P^\beta G^\beta = P^\alpha G^\alpha + (1 - P^\alpha) G^\beta \quad (5-40)$$

式中, G^α 和 G^β 可由式(5-16)算出。其中用到的 ${}^\circ G_A^\alpha, {}^\circ G_A^\beta, {}^\circ G_B^\alpha, {}^\circ G_B^\beta$ 可通过有关文献或热力学数据库查找, $(G^\alpha)^E$ 和 $(G^\beta)^E$ 按假设的模型或给定的经验式算出,而其中交互作用参数也可通过有关文献或热力学数据库查找。当 α 和 β 成分改变时, P^α 和 P^β 量改变(用杠杆定律计算), G^α 和 G^β 也改变,从而体系总吉布斯自由能 G 也改变。现在的问题是要求 α 和 β 相的成分为何值时体系吉布斯自由能趋于最小。一般用最速下降法解决这个问题。首先选择两个相平衡成分的某一近似值 $(x_B^\alpha)_1$ 和 $(x_B^\beta)_1$ 作为计算的成分起点,然后在这个点周围取上、下、左、右几个参考点

$$b: [(x_B^\alpha)_1 + \varepsilon, (x_B^\beta)_1]; \quad d: [(x_B^\alpha)_1 - \varepsilon, (x_B^\beta)_1]$$

$$c: [(x_B^\alpha)_1, (x_B^\beta)_1 + \varepsilon]; \quad e: [(x_B^\alpha)_1, (x_B^\beta)_1 - \varepsilon]$$

式中, ε 是一个微量,计算时任意选取。把上列成分代入式(5-16)计算各点成分所对应的 α 相和 β 相吉布斯自由能,然后代入式(5-40)中计算各点对应的体系的总吉布斯自由能。比较这些吉布斯自由能,选取最小值的点,又以它为原始点重复上述计算,逐次向降低吉布斯自由能的方向推进。假设运算第 n 次获得成分为 $(x_B^\alpha)_n, (x_B^\beta)_n$, 它的周围没有更低的 G 值点,为了更精确地逼近真值,再缩小范围(即减小 ε 值)作同样的探索。作了适量的探索后,当 ε 小于规定值,并且所得成分 x_B^α 和 x_B^β 点周围又没有更低的吉布斯自由能 G 值点,这组成分就定为该温度下的相平衡成分。改变温度,用最速下降法作同样的计算,就可以求得不同成分下的两相平衡成分,从而获得相图中的两相平衡共轭线。

5.6.2 以两相的化学势相等为判据求平衡(不一定是稳定平衡)相成分

某相的第 i 组元的化学势表达式为

$$\mu_i = {}^\circ G_i + RT \ln x_i + (\bar{G}_i)^E \quad (5-41)$$

式中, $(\bar{G}_i)^E$ 是组元 i 在所讨论相的偏摩尔超额吉布斯自由能,它可以根据不同溶剂模型的 G^E 经

验式计算出来。设 $A-B$ 二元系在某温度下 α 相和 β 相平衡, 则 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$, 即

$$RT \ln \frac{x_A^\alpha}{x_A^\beta} = {}^\circ G_A^\beta - {}^\circ G_A^\alpha + (\bar{G}_A^\beta)^E - (\bar{G}_A^\alpha)^E \quad (5-42a)$$

$$RT \ln \frac{x_B^\alpha}{x_B^\beta} = {}^\circ G_B^\beta - {}^\circ G_B^\alpha + (\bar{G}_B^\beta)^E - (\bar{G}_B^\alpha)^E \quad (5-42b)$$

式中, ${}^\circ G_A^\beta - {}^\circ G_A^\alpha$ 以及 ${}^\circ G_B^\beta - {}^\circ G_B^\alpha$ 分别是组元 A 和组元 B 由 α 相转变为 β 相的相变吉布斯自由能, 上面说过, 它们大多数可以通过文献或一些热力学数据库查找, 是已知条件。因为 $x_A^\alpha + x_B^\alpha = 1$ 和 $x_A^\beta + x_B^\beta = 1$, 所以上面两个方程中只有两个未知数, 解该方程组就可以求出两个平衡相的成分。为了书写方便, 设 $x = x_B^\alpha, y = x_B^\beta$, 把式 (5-42a) 和式 (5-42b) 写成

$$F_A(x, y) = {}^\circ G_A^\beta - {}^\circ G_A^\alpha + (\bar{G}_A^\beta)^E - (\bar{G}_A^\alpha)^E + RT \ln \frac{1-y}{1-x} = 0 \quad (5-43a)$$

$$F_B(x, y) = {}^\circ G_B^\beta - {}^\circ G_B^\alpha + (\bar{G}_B^\beta)^E - (\bar{G}_B^\alpha)^E + RT \ln \frac{y}{x} = 0 \quad (5-43b)$$

如果用牛顿-拉普森法求解, 设一个初值为 (x_0, y_0) , 它们与真值的误差为 Δx_0 和 Δy_0 , 代入上两式得

$$F_A(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

$$F_B(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

用多变量泰勒公式展开, 并忽略 Δx_0 和 Δy_0 的二次及高次项, 得

$$F_A(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_A}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_A}{\partial y} = 0 \quad (5-44a)$$

$$F_B(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_B}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_B}{\partial y} = 0 \quad (5-44b)$$

解此方程组, 得

$$\Delta x_0 = \frac{\begin{vmatrix} -F_A & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ -F_B & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}}; \quad \Delta y_0 = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & -F_A \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & -F_B \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{vmatrix}} \quad (5-45)$$

以 $x_1 = x_0 + \Delta x_0, y_1 = y_0 + \Delta y_0$ 再次代入式 (5-43a) 及式 (5-43b) 求出下一对近似值 $x_2 = x_1 + \Delta x_1, y_2 = y_1 + \Delta y_1$ 。如此反复逐次迭代直至 (假设迭代了 n 次) $|F_A(x_n, y_n)| < \varepsilon$ 以及 $|F_B(x_n, y_n)| < \varepsilon$ 时为止, 最后 x_n 和 y_n 就是所求平衡成分的近似值。其中 ε 为规定误差, 它是一个很小的正数, 代表计算精度。

+++++

例题 5-14 设二元系固相和液相都是规则溶体, 写出用牛顿-拉普森法计算液相线和固相线的各个方程。

解 固相和液相平衡时, 按照式 (5-43a) 及式 (5-43b), 设 $x = x_B^S, y = x_B^L$ (上标 L 和 S 分别表示液相和固相), 得

$$F_A(x, y) = {}^{\circ}G_A^L - {}^{\circ}G_A^S + (\bar{G}_A^L)^E - (\bar{G}_A^S)^E + RT \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = {}^{\circ}G_B^L - {}^{\circ}G_B^S + (\bar{G}_B^L)^E - (\bar{G}_B^S)^E + RT \ln \frac{y}{x} = 0$$

上两式中组元 A 和 B 的固相与液相自由能差为

$${}^{\circ}G_A^L - {}^{\circ}G_A^S = \Delta H_A - T\Delta S_A$$

$${}^{\circ}G_B^L - {}^{\circ}G_B^S = \Delta H_B - T\Delta S_B$$

ΔH_A 和 ΔS_A 是在 T 温度下 A 组元的熔化焓和熔化熵, 把 ΔH 和 ΔS 近似看做不随温度变化, 在 A 组元的理论熔化温度 T_A 下, ${}^{\circ}G_A^L = {}^{\circ}G_A^S$, 故 $\Delta H_A = T_A \Delta S_A$ 。同理, 在 B 组元理论熔化温度 T_B 下, $\Delta H_B = T_B \Delta S_B$ 。代入上两式, 则得到

$${}^{\circ}G_A^L - {}^{\circ}G_A^S = \Delta S_A (T_A - T)$$

$${}^{\circ}G_B^L - {}^{\circ}G_B^S = \Delta S_B (T_B - T)$$

对于规则溶体, 固相和液相的偏摩尔超额吉布斯自由能是

$$(\bar{G}_A^L)^E = \Omega^L (x_B^L)^2; \quad (\bar{G}_B^L)^E = \Omega^L (1 - x_B^L)^2$$

$$(\bar{G}_A^S)^E = \Omega^S (x_B^S)^2; \quad (\bar{G}_B^S)^E = \Omega^S (1 - x_B^S)^2$$

把这些式子代入 F_A 和 F_B 的表达式, 得

$$F_A(x, y) = \Delta S_A (T_A - T) + RT \ln \frac{1-y}{1-x} + \Omega^L y^2 - \Omega^S x^2 = 0$$

$$F_B(x, y) = \Delta S_B (T_B - T) + RT \ln \frac{y}{x} + \Omega^L (1-y)^2 - \Omega^S (1-x)^2 = 0$$

$F_A(x, y)$ 对 x 和 y 的一阶导数是

$$\frac{\partial F_A}{\partial x} = RT \frac{1}{1-x} - 2\Omega^S x$$

$$\frac{\partial F_A}{\partial y} = -RT \frac{1}{1-y} + 2\Omega^L y$$

$F_B(x, y)$ 对 x 和 y 的一阶导数是

$$\frac{\partial F_B}{\partial x} = -RT \frac{1}{x} - 2\Omega^S (1-x)$$

$$\frac{\partial F_B}{\partial y} = -RT \frac{1}{y} + 2\Omega^L (1-y)$$

查找出 ΔS_A 和 ΔS_B 以及 Ω^L 和 Ω^S 后, 就可以按式(5-48)编程计算两相平衡成分。

+++++

5.6.3 相图合成的策略

上面介绍了相平衡计算方法, 根据这些方法可以确定具体体系的一对平衡共轭相线, 但相图是由多个平衡相组合成的, 因而在相平衡计算完成以后, 仍需按一定的策略合成相图。

合成相图通常有两种方法。第一种方法是在变量空间内按一定规律布置网格, 计算每个格点处所有可能的平衡, 比较该格点处各种平衡态下的系统吉布斯自由能, 选取最低的稳态平衡。连接各网格点的稳定平衡, 就可以合成整个相图。第二种方法是首先计算不变平衡(自由度为 0 的平衡)及单变量平衡, 先不考虑它们是否属于稳定平衡。单变量平衡可由边缘子系(例如, 二元系相图边缘子系就是组成二元系的两个单元系)开始计算, 在子系中这些平衡就是不变平衡。相图由这些单变量平衡及不变平衡确定。这两种方法都被用以成功地合成相图。对比起来, 第

一种方法的工作量很大,而第二种方法却受到过多人工干预,不易提高合成的自动化程度。实际上,往往采用介于这两种方法之间的折中方法。

5.7 有关相图和热力学的资料

20 世纪研究者们对相图的测量、计算和评估做了大量工作。二元合金相图的经典汇编是 Hansen(1958 年)编制的,在 1985 年重新整理出版(见本章的参考文献)。关于合金、陶瓷和其他体系热力学/相图优化的结果可以在 CALPHAD(calculation of phase diagrams)Journal 中找到。一些感兴趣体系热力学性质和相图的参考文献数据库可以从 Thermodata(Domaine Universitaire, Saint - Martin d'Here, France)得到。关于查找相图和热力学资料的更多和更详细介绍,可从本章的参考文献[2]中最后一节看到,该参考文献有中译本。

总 结

相图是在给定条件下体系中各相之间建立平衡后热力学变量轨迹的几何表达。有各种类型的相图,本章只讨论温度 - 成分相图,因为这里主要关心的是凝聚系统,所以讨论的是恒压相图。

吉布斯相律用以说明不假设任何条件时如何普遍地将各种平衡加以通体考察和分类,它是指导、检验、建造相图的有力工具。按照相律,可以把平衡类型分为零变量(不变)平衡、单变量平衡、两变量平衡和多变量平衡等。

对于二元恒压的温度 - 成分相图,相图是二维的,二元系的最大自由度数是 2。两变量平衡是单相平衡,在相图上占据一块面积;单变量平衡是两相平衡,在相图上是一对共轭线,这对共轭线夹着两相区;零变量平衡是三相平衡,在相图上是一个温度下的 3 个点,这三个点的连线是三相区。必须区分相区和相平衡的含义,例如,两相区是指体系的表象点落在其中会产生两相平衡,但平衡成分只由平衡的共轭线确定;三相区指体系的表象点落在其中会产生三相平衡,但平衡成分只由平衡点确定。因为零变量平衡是三相平衡,所以二元系最多只有三相平衡。三相平衡中任两个相必然是平衡的,所以三相区和三个两相区连接,连接的方式只有两种。两个两相区在三相平衡温度之上,一个两相区在三相平衡温度之下,这种关系是共晶型三相平衡。其反应相是在三相平衡温度之上的两个两相区共有的相,余下的两个相是生成相。相反,一个两相区在三相平衡温度之上,两个两相区在三相平衡温度之下,这种关系是包晶型三相平衡。其反应相是在三相平衡温度之上的两相区的两个相,余下的一个相是生成相。任何复杂的二元相图都由这三类平衡的相区组合而成。根据质量守恒导出杠杆定律,可以从相图计算两相平衡时相的相对量。因为杠杆定律是根据质量守恒导出的,所以它并不局限用于平衡状态。对于非平衡状态,只要知道所讨论的各部分平均成分,也可用杠杆定律计算各部分的相对量。

对于三元恒压温度 - 成分相图,相图是三维的,三元系的最大自由度数为 3。三变量平衡是单相平衡,在相图上占据一块体积。两变量平衡是两相平衡,在相图上是一对共轭面,这对共轭面夹着两相区。单变量平衡是三相平衡,在相图上是 3 条随温度而变化的单变量线,3 条线两两组成 3 个面,这三个面围成三相区。根据三条单变量线在空间的相对位置区

分两类三相平衡:中间的单变量线比两侧的单变量线高,这是共晶型三相平衡,其反应相是中间单变量线的相,生成相是两侧单变量线的相;相反,两侧单变量线比中间单变量线高,这是包晶型三相平衡,其反应相是两侧单变量线的相,生成相是中间单变量线的相。零变量平衡是四相平衡,在相图上是一个温度平面上的4个成分点,这四个点连成的面是四相区。四相平衡中的任3个相也是平衡的,所以四相平衡平面和4个三相区连接。4个三相区在四相平面的相对位置不同,决定了3类不同的四相平衡:3个三相区在四相平面之上,1个三相区在四相平面之下,这是第一类四相平衡,其反应相是在四相平面之上的3个三相区共有的相,其余的3个相是生成相;在四相平面的上、下各有两个三相区,这是第二类四相平衡,其反应相是四相平面之上两个三相区共有的相,其余两个相是生成相;1个三相区在四相平面之上,3个三相区在四相平面之下,这是第三类四相平衡,其反应相是四相平面之上三相区的3个相,余下的1个相是生成相。任何复杂的三元相图都由这些平衡相区组合而成。除了两相平衡可以应用杠杆定律计算平衡相的相对量之外,对于三相平衡,也可以通过杠杆定律的两次操作计算3个平衡相的相对量。用杠杆定律两次操作之后获得直接计算3个平衡相的相对量的重心法则。同样,它也可以应用于非平衡状态。对于三元相图,更通用的是相图的等温截面、垂直截面、相图的投影图、某些相面的投影或等温线投影图。

相图是物质体系相平衡热力学关系的图形表示,它既以热力学为基础,同时也包含了丰富的热力学信息。既可以根据热力学定律和有关热力学资料分析、预测、计算相图,又可以从测量出的相图提取热力学数据。根据热力学第二定律,恒温恒压下体系中两相平衡的条件是:体系总吉布斯自由能处于最小值,或每一组元在各平衡相中的化学势相等。这是构造相图和计算相图的基础。首先根据实际溶体找出适当的超额吉布斯自由能的表达式,从热力学数据库或有关文献查找有关的热力学数据,例如点阵稳定参数、熔化焓、不同溶体模型的交互作用参数等,据此获得各相的吉布斯自由能表达式。利用它求出体系的总吉布斯自由能以及各相的化学势,通过数值方法可以计算给定温度下两相平衡的成分,从而构造合成相图。

各相的超额吉布斯自由能反映溶体偏离理想溶体的情况,即反映体系中组元的交互作用情况,正因为这些交互作用,使实际的相图形貌多种多样。本章只介绍了比较简单的规则溶体模型,它的交互作用参数反映了两个组元倾向于结合或是分离。即使是这样的简单溶体模型,也可以从中看到因各相交互作用参数相对大小和正负的不同,而得出形貌多样的相图。

当知道体系中各相自由能与温度和成分的关系时,可以用作公切线的方法确定平衡相的成分,从而构造出该体系的相图。这种几何作图法求解相平衡成分虽然直观,但非常繁琐,对于多元系几乎无能为力。作学习相图与自由能之间的关系以及了解相图的一些拓扑关系之用时,这种直观方法还是比较方便的。

关键术语

相图 (phase diagram)

相律 (phase rule)

相区 (phase region)

亚稳相 (metastable phase)

二元相图 (binary phase diagram)

固相线,固相面 (solidus)

液相线,液相面 (liquidus)	异分熔化 (incongruent melting)
连接线 (tie - line 或 conode)	磁性转变 (magnetic transformation)
杠杆定律 (lever rule)	奥氏体 (austenite)
互溶间隙 (miscibility gap)	铁素体 (ferrite)
会溶温度 (consolute temperature)	渗碳体 (cementite)
共晶反应 (eutectic reaction)	莱氏体 (ledeburite)
共晶体 (eutectic)	珠光体 (pearlite)
偏晶反应 (monotectic reaction)	三元相图 (ternary phase diagram)
共析反应 (eutectoid reaction)	恒温截面 (isothermal section)
共析体 (eutectoid)	水平截面 (horizontal section)
熔晶反应 (metatectic reaction)	垂直截面 (vertical section, isopleth)
包晶反应 (peritectic reaction)	投影图 (projection)
综晶反应 (syntectic reaction)	成分三角形 (composition triangle)
包析反应 (peritectoid reaction)	连接三角形 (tie - triangle)
中间相 (intermediate phase)	准包晶反应 (quasi - peritectic reaction)
化学计量成分 (stoichiometric composition)	超额吉布斯自由能 (excess gibbs energy)
同分熔化 (congruent melting)	规则溶体 (regular solution)

练 习 题

5-1 组元 A 和组元 B 的熔点分别为 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, A 和 B 在室温完全互溶,如果 $x_B = 0.7$ 的固溶体在平衡条件下加热,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固相转变为同成分的液相,构造一个合理的 $A-B$ 二元相图。

5-2 组元 A 和组元 B 的熔点分别为 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,室温时 B 在 A 中的固溶体 α 的固溶度是 $x_B = 0.05$, A 在 B 中的固溶体 β 的固溶度是 $x_A = 0.35$ 。在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个零变量平衡,在此温度 α 的成分是 $x_B = 0.10$ 。一个成分为 $x_B = 0.30$ 的体系在稍高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有 50% α 相和 50% 的液相,在稍低于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有 α 和 β 两相, α 和 β 相量的比值为 $1/3$ 。构造一个合理的 $A-B$ 二元相图。

5-3 图 5-67 所示为 MgO 与其他两种氧化物 NiO 和 CaO 的两个二元相图。根据晶体特性判断哪一个相图是 $\text{MgO}-\text{NiO}$ 相图,哪一个是 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 相图? 标出相图中相区所含的相以及确定其不变型反应。

5-4 根据下列资料,作出 $A-B$ 二元相图

$T_A = 1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_B = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
$800\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\alpha(13) + L(25.5) \rightarrow \beta(22)$
$760\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\beta(25) + L(30) \rightarrow \gamma(26.5)$
$640\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\gamma(34) + \varepsilon(36.5) \rightarrow \zeta(35)$
$640\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\gamma(42) \rightarrow \varepsilon(38.5) + L(58.5)$
$590\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\gamma(32) + \zeta(33) \rightarrow \delta(32.5)$
$586\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\beta(24.6) \rightarrow \alpha(16) + \gamma(25.5)$
$582\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\zeta(34) \rightarrow \delta(33) + \varepsilon(36)$
$520\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\gamma(27) \rightarrow \alpha(16) + \delta(32.5)$
$415\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon(37.5) + L(92) \rightarrow \eta(59)$
$350\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\delta(32.7) \rightarrow \alpha(11) + \varepsilon(36)$
$227\text{ }^{\circ}\text{C}$	$L(98) \rightarrow \eta(61) + B$

上列反应式括号内的数字是 B 的质量浓度。在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 B 在 α 的溶解度为 1% 。在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ε 相成分范围

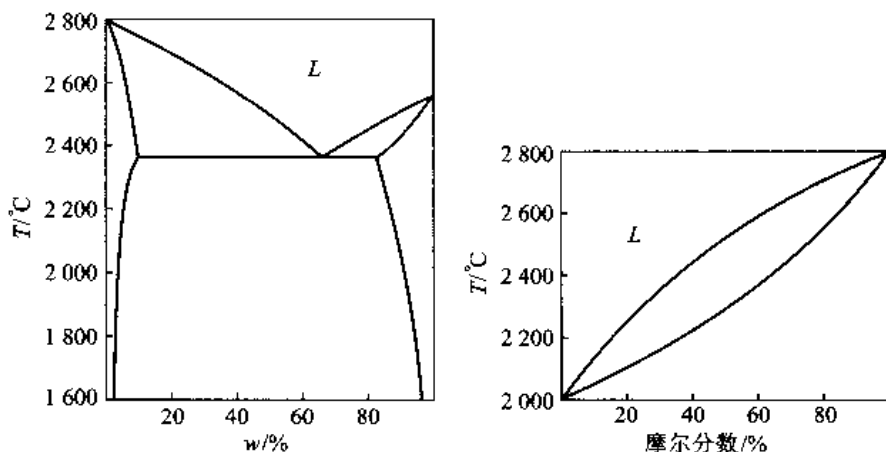


图 5-67

是 36% ~ 37.5%, δ 相线和 γ 相线在 676 °C 有最高共同点, 共同点成分为 38%。在 150 °C 时 η 相成分范围为 61% ~ 62%, η 相有一个有序转变, 在含 B 量低一侧有序化温度为 189 °C, 在含 B 量高一侧有序化温度为 186 °C。A 几乎不溶于 B。

5-5 根据 Fe-C 相图:

(1) 计算 w_c 为 0.1% 以及 1.2% 的铁碳合金在室温时平衡状态下相的相对量, 计算共析体(珠光体)的相对量。

(2) 计算 w_c 为 3.6% 的铁碳合金在室温时平衡状态下相的相对量。计算刚凝固完毕时初生 γ 相(奥氏体)和共晶体的相对量。计算在共析温度下由全部初生 γ 相析出的渗碳体占总体(整个体系)量的百分数。计算共晶体中最后转变生成的共析体占总体(整个体系)量的百分数。

5-6 图 5-68 所示为 Ti-Al 相图。(1) 组元有没有同素异形转变, 转变温度是什么?(2) 哪个中间相是计量化合物, 它是同分熔化还是异分熔化?(3) 给出相图中各个不变反应的反应式。(4) 在 Ti-Al 合金中不希望出现 Ti_3Al , 因为它的存在对其韧性有有害影响。因此, Ti-Al 合金中铝含量应不超过多少? 加入元素锡、锆和氧(通常作为杂质存在)可以稳定 α 相。若合金在熔融时可能会有少量氧加入, 如果产品的韧性是一个重要性指标, 应该降低合金的铝含量还是不必担心它? 给出您的理由。

5-7 图 5-69 所示为 $Ba_2TiO_4 - TiO_2$ 相图。(1) 相图中有哪些相有多型性转变, 转变温度是什么?(2) 有哪些中间相, 哪些是同分熔化哪些是异分熔化?(3) 给出相图中各个不变反应的反应式。(4) 示意性画出 1200 °C 各相的自由能-成分曲线, 并与相图中各平衡相的成分对应。

5-8 图 5-70 所示为 A-B-C 三元系成分三角形:

(1) 定出图中 P、R、S 三点的成分。由 2 kg P 成分、4 kg R 成分、7 kg S 成分混合后, 体系的成分是什么?

(2) 从图中定出含 C 为 80%, A 和 B 组元浓度比等于 S 成分的合金成分。

(3) 若有 2 kg P 成分合金, 要配什么成分的合金才能混合成 6 kg R 成分的合金?

5-9 根据图 5-71 所示 A-B-C 三元相图的投影图, 画出 XY 及 ZT 的垂直截面示意图, 说明 I 及 II 成分合金冷却时所发生的变化。

5-10 根据图 5-72 所示 A-B-C 三元相图的投影图示意性地画出 XY 及 ZT 的垂直截面, 并说明 I 及 II 成分合金冷却时发生的变化。

5-11 图 5-73 所示为含有四相平衡的 A-B-C 三元相图投影图:

(1) 示意性地画出其中 XY 和 ZT 的垂直截面图。

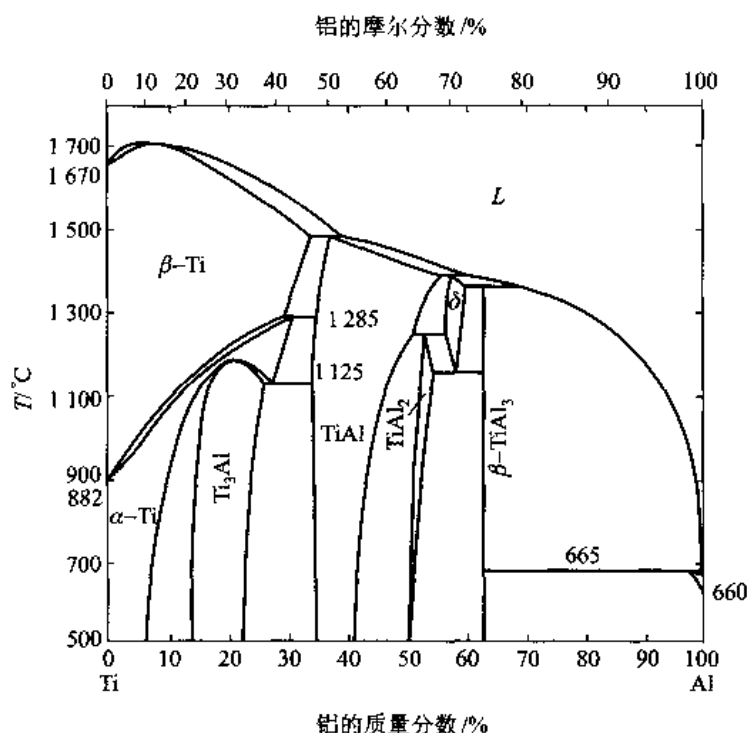


图 5-68

(2) 说明其中 I 和 II 成分合金冷却过程的变化。

5-12 图 5-74 所示为 $A-B-C$ 三元系液相面的等温线投影图, 已知 A 、 B 和 C 在固态对其他组元都没有溶解度 (图中温度 T 的下标数字越大, 温度越低):

(1) 写出二元系及三元系零变量平衡的反应式。

(2) X 成分体系在平衡条件下冷却, 在投影图上画出液相成分的变化轨迹; 画出冷却的温度 (T) - 时间 (τ) 曲线, 并把转折点温度标出。

(3) X 成分体系在 T_0 和 T_1 温度有什么相平衡? 平衡相的相对量是多少?

(4) 计算 X 成分体系冷却后各组织的相对量以及各组织的成分。

5-13 图 5-75 中示出了三元系 $A-B-C$ 的一些资料: 图 5-75(a) 所示为三元系组元中两两组成的二元系相图, 图 5-75(b) 所示为液相面投影图, 图 5-75(c) 所示为 3 个不同温度的三相平衡区投影, 图中的虚线是室温截面图。请画出 $w_B = 30\%$ 以及 $w_C = 65\%$ 的垂直截面。

5-14 图 5-76 所示为 $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 三元相图液相面及其等温线的投影图。其中所有化合物都是没有溶解度的计量化合物:

(1) 写出所有零变量平衡的反应式。

(2) 这个相图还可以简化划分为几个三元相图? 把它们画出来。

(3) 示意性画出 825°C 的恒温截面。并标出各相区的平衡相。

5-15 根据铁碳相图获得 $\gamma - \text{Fe}_3\text{C}$ 平衡时 $\gamma - \text{Fe}$ 的浓度和温度关系 (如下表), 求 Fe_3C 在 $\gamma - \text{Fe}$ 中的溶解热。

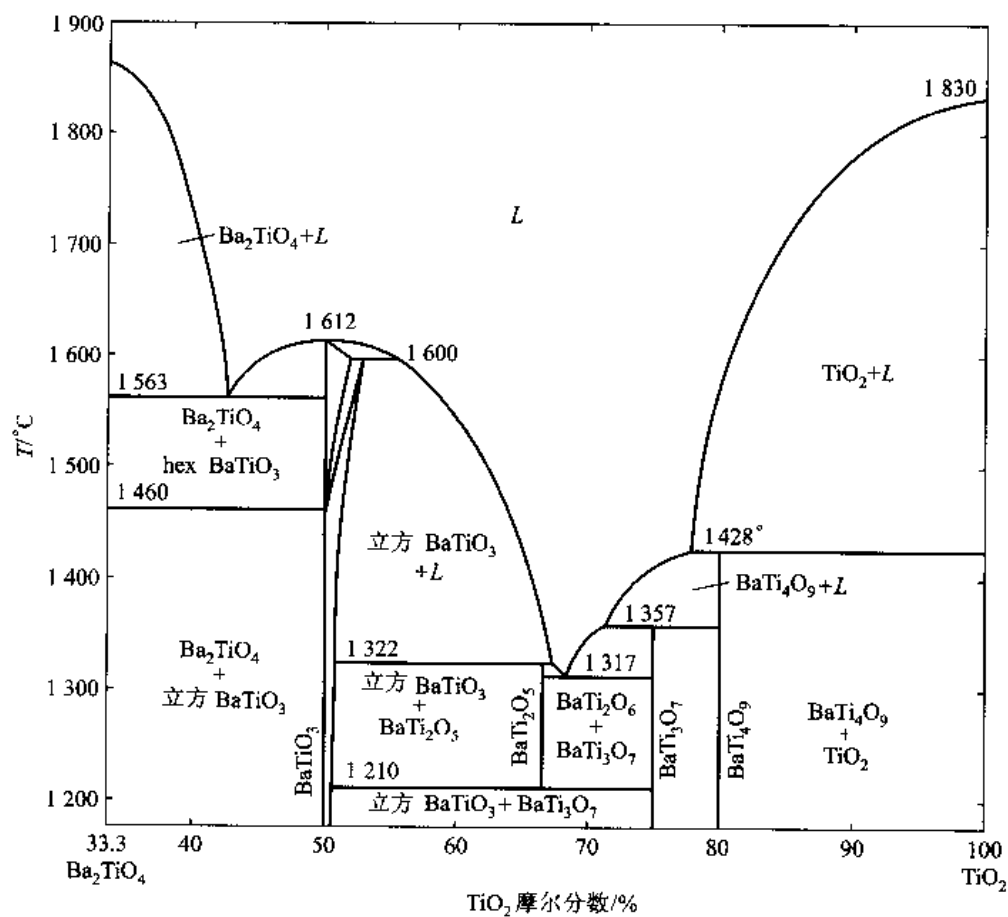


图 5-69

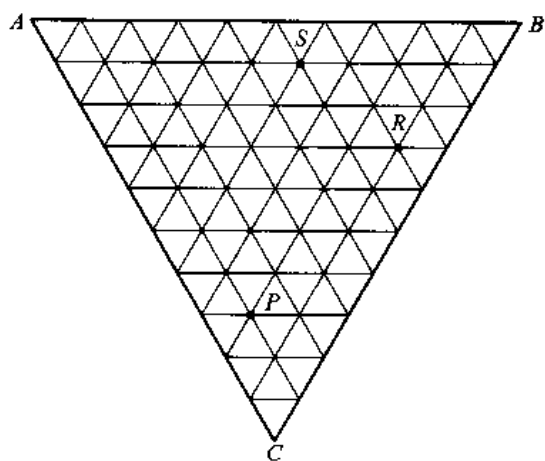


图 5-70

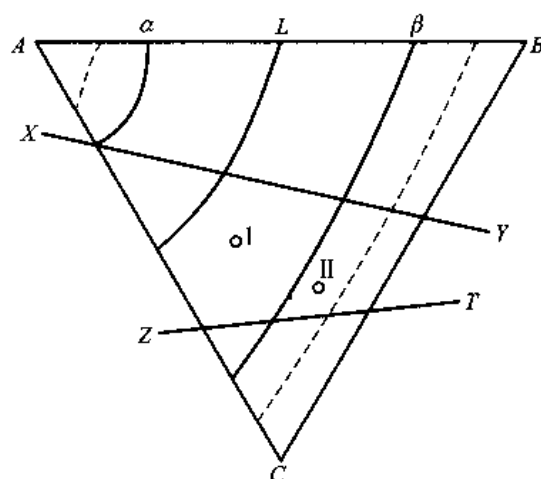


图 5-71

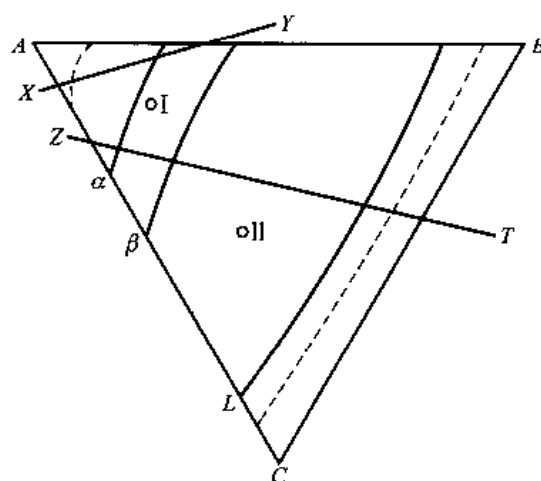


图 5-72

温度/℃	727	780	820	860	900	940	980	1 020	1 060	1 100	1 140
$w_C/\%$	0.770	0.881	0.987	1.100	1.213	1.333	1.474	1.619	1.760	1.912	2.074

5-16 证明两相平衡时在两相的相线出现最大(最小)共同点处 $dT/dx_B = 0$ 。

5-17 图 5-77 所示为 Cd-Bi 二元相图, 设 Cd-Bi 液相构成理想溶液:

(1) 求 Bi 和 Cd 的凝固潜热。

(2) 利用求得的凝固潜热资料计算 Cd-Bi 相图, 并和实际相图比较。

5-18 设有 A-B 二元合金系, 无论液相或固相都是理想溶液。纯 A 金属相变吉布斯自由能数据为(单位为 $J \cdot mol^{-1}$):

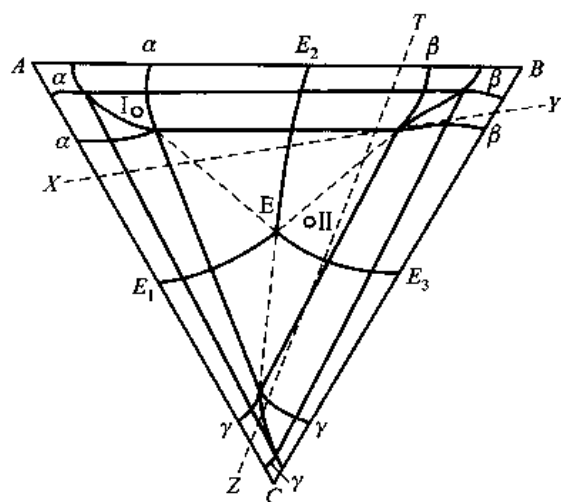


图 5-73

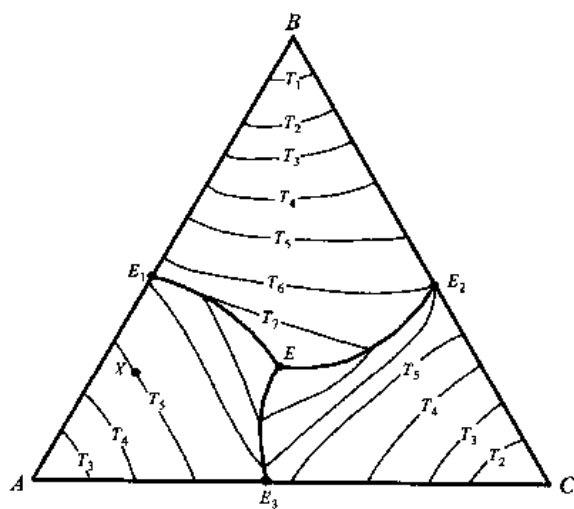


图 5-74

$\beta(\text{bcc}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^\beta = 2\,900\text{ K}$	$\Delta G_A^{\beta \rightarrow L} = 4.186(5\,800 - 2.0T)$
$\varepsilon(\text{hcp}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^\varepsilon = 1\,900\text{ K}$	$\Delta G_A^{\varepsilon \rightarrow L} = 4.186(3\,800 - 2.0T)$
$\alpha(\text{fcc}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^\alpha = 1\,530\text{ K}$	$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow L} = 4.186(3\,300 - 2.15T)$
$\beta \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_A^{\beta \rightarrow \varepsilon} = 8\,372$
$\alpha \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 4.186(-500 - 0.15T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 4.186(-2\,500 - 0.15T)$
纯 B 金属相变吉布斯自由能数据:		
$\beta \rightarrow L$	熔点 $T_B^\beta = 1\,420\text{ K}$	$\Delta G_B^{\beta \rightarrow L} = 4.186(3\,980 - 2.8T)$
$\varepsilon \rightarrow L$	熔点 $T_B^\varepsilon = 2\,550\text{ K}$	$\Delta G_B^{\varepsilon \rightarrow L} = 4.186(5\,100 - 2.0T)$

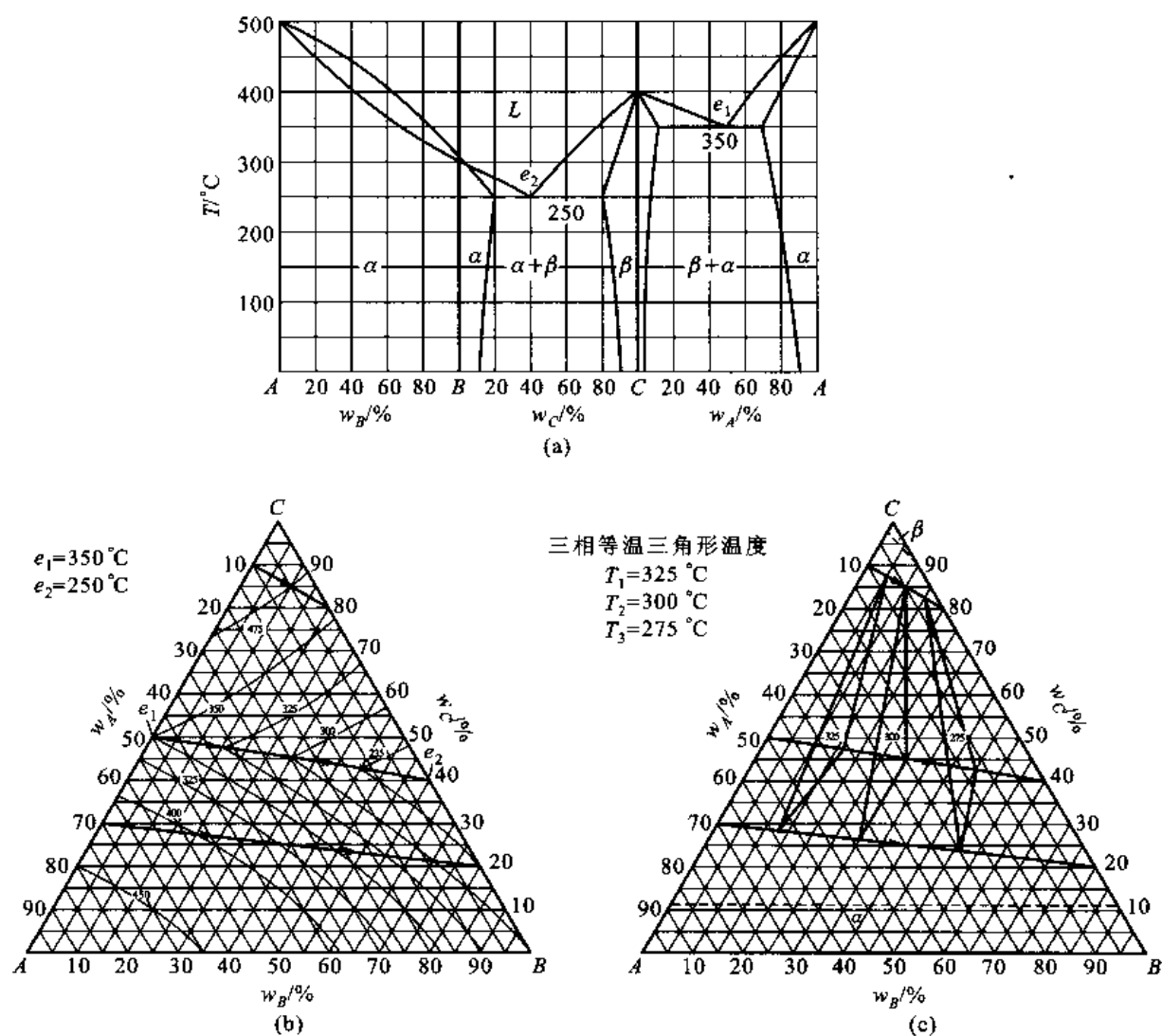


图 5-75

$\alpha \rightarrow L$	熔点 $T_B^{\alpha} = 1730 \text{ K}$	$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow L} = 4.186(4980 - 2.8T)$
$\beta \rightarrow \epsilon$		$\Delta G_B^{\beta \rightarrow \epsilon} = 4.186(-1120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \epsilon$		$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \epsilon} = 4.186(-120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 4.186$

(1) 作出涉及液相的 $T_0 - x_B$ 曲线图(即各相的熔点-成分线)。 T_0 的定义为

$$\Delta G^{v_1 \rightarrow v_2} = (1 - x_B) \Delta G_A^{v_1 \rightarrow v_2} + x_B \Delta G_B^{v_1 \rightarrow v_2} = 0$$

式中, v_1 和 v_2 代表任意两个相。

(2) 计算并作出(1500 K 以上部分) $A-B$ 相图。

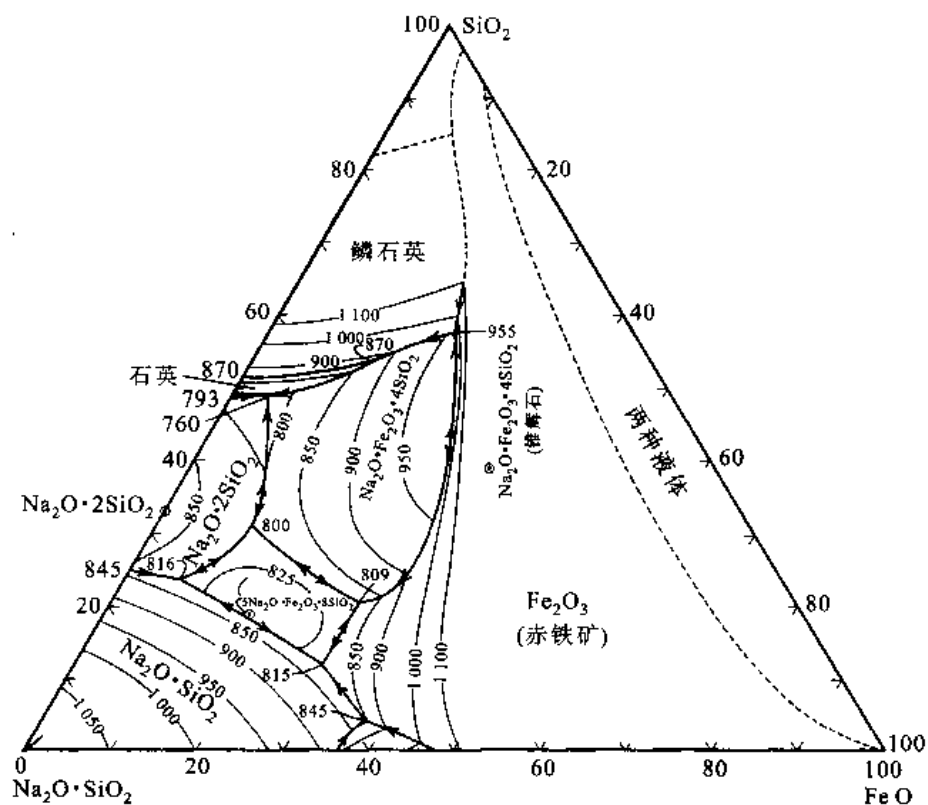


图 5-76

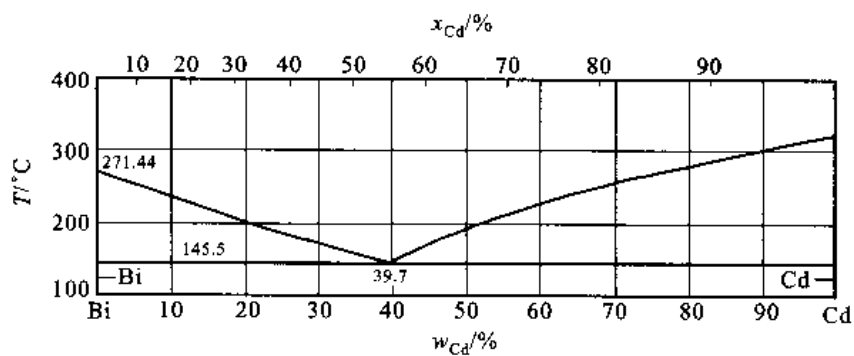


图 5-77

参 考 文 献

- [1] 张圣弼,李道子. 相图——原理、计算及在冶金中的应用. 北京冶金工业出版社, 1986.
- [2] A D Pelton. Phase Diagrams in Physical Metallurgy (3rd Edition) New York: North - Holland Physics Publishing, 1983.
- [3] M Hansen, K Anderko. Constitution of Binary Alloys. New York: Mc - Graw - Hill, 1985.

6

有序介质中的点缺陷和线缺陷

在晶体生长过程中,要求大量的结构单元(原子或分子)完全无误地排列成完整晶体是不太容易的。当原子或分子堆砌偶尔出现错误时,就形成缺陷。所以,在第2章、第3章中讨论晶体结构时把晶体看成是完美和无缺陷的,这只是一个理论上的概念。虽然这些不完整性所占的分数(原子分数或体积分数)非常小,但对于材料的很多性能来说,起主要作用的却是这些非完整性,晶体的完整性只居于次要的地位。这时,晶体的完整性退居为舞台背景,不完整性(缺陷)却扮演着主要角色。

按缺陷引起严重畸变的范围大小,可把缺陷分为点缺陷、线缺陷和面缺陷和体缺陷等四类。点缺陷引起严重畸变局限在几个原子壳范围内。线缺陷引起的严重畸变范围是线型的,即线的长度很长、而在线周围严重畸变的范围只涉及几个原子半径的距离。面缺陷引起的严重畸变是面型的,即面的面积很大,而在面两侧严重畸变的范围只有几个原子的厚度。体缺陷引起的严重畸变范围是直径约为几十或几百个原子半径的球体积。本章先讨论点缺陷和线缺陷。

从原则上看,凡是有序介质中都会有这些类型的缺陷。所以在讨论晶体内各类缺陷时,也同时简单介绍其他有序介质中的缺陷。

聚合物通常含大量的无定形区域或非晶态材料,由于这些材料的性质主要取决于高缺陷浓度的晶体区域以及非晶态材料区域的联合作用,所以,在聚合物晶态区域内存在这些缺陷通常没有很大的工程意义。基于这一点理由,这一章中大多数例子都是来自金属和陶瓷(离子和共价)类材料。

6.1 点 缺 陷

点缺陷引起严重畸变局限在几个原子壳范围内,它可以是固有的,如空位和自间隙原子;也可以是外来的,如杂质原子。图6-1所示为Pt表面的扫描隧道显微镜(STM)像,图中可清楚地看到表面的空位。自间隙原子处在规则点阵位置之间的间隙内,通常倾向于形成哑铃或挤列子形态。杂质原子可以置换规则点阵上的原子,或处在点阵的四面体或八面体间隙中(小的杂质原

子)。显然,自间隙原子引起的畸变最大,处于间隙位置的杂质原子次之,置换式杂质原子最小。由于外来杂质原子原则上可以看成是固溶体(关于固溶体的形成规律已经在第3章讨论),但是在离子晶体中形成固溶体会伴随产生一些结构性的点缺陷。本章也将对它们进行讨论。

6.1.1 空位和自间隙原子

空位和自间隙原子是固有的点缺陷,晶体含有一定的空位和自间隙原子浓度才会处于平衡态。在完整晶体中一个正常情况下原本应该有原子占据的位置空着,这个位置就是空位。如果把一个原子强制地移入表面、界面和线缺陷中,那么就在原来原子的位置留下一个空位;如果移入间隙位置,则产生一个空位

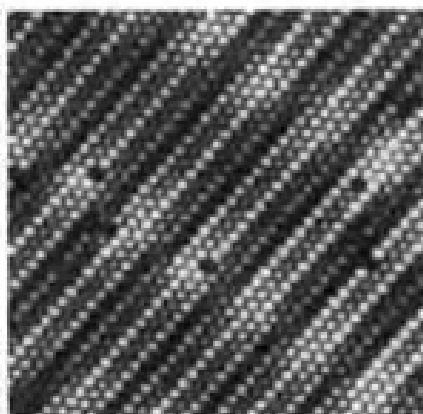
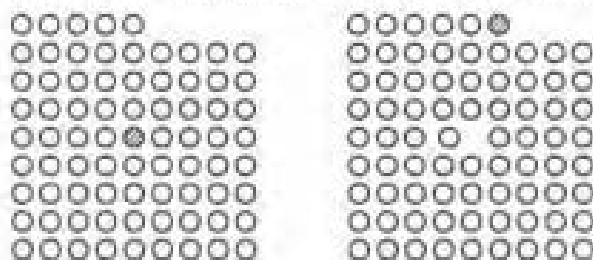


图 6-1 Pt 表面的 STM 像
(可以清晰地看到空位的存在)

的同时,也产生一个自间隙原子。图 6-2 所示为用一个二维晶体示意性说明形成空位和自间隙原子的过程。图 6-2(a)所示为描述从完整晶体中把一个原子(用阴影线表示的原子)移入表面台阶处从而在晶体留下一个空位的示意图。图 6-2(b)所示为描述把表面台阶处一个原子(带阴影线表示的原子)移入完整晶体间隙中产生一个自间隙原子的示意图;另外还描述把晶体中一个原子(用双圈表示的原子)移到晶体一个间隙中产生一个自间隙原子,同时在原来位置留下一个空位的示意图。

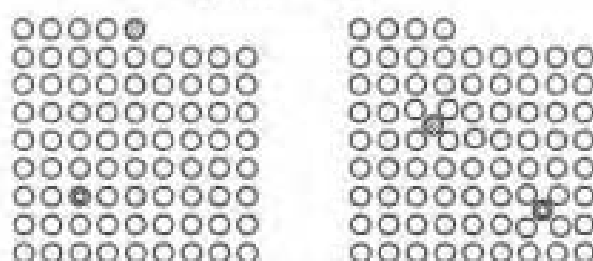


(a) 空位形成过程

从图 6-2 看到,若原子从晶体内部某一位置移走,使原来位置周围原子的配位数改变,即破断了一些最近邻键,从而相应提高了焓值,这就是空位的形成焓 ΔH_f ;同时,也使得空位周围的原子振动模式有所改变,从而相应改变了熵值,这就是空位的形成熵 ΔS_f 。所以,一个空位的形成自由能 ΔG_f 为

$$\Delta G_f = \Delta H_f - k_B T \Delta S_f \quad (6-1)$$

式中, k_B 是玻耳兹曼常数; T 是热力学温度。如



(b) 自间隙原子形成过程

图 6-2 形成空位和自间隙原子的示意图

果晶体中含 n 个空位和 N 个原子,则因空位的存在使系统的自由能增加 $n\Delta G_f$ 。另外,在晶体中空位和原子的可能混合方式有很多种,这又会增加体系的熵值,这部分熵值称做混合熵或构型熵 ΔS_m 。构型熵可以由玻耳兹曼方程得出

$$\Delta S_m = k_B \ln \omega_m \quad (6-2)$$

式中, ω_m 是 n 个空位和 N 个原子在 $N+n$ 个位置可能的不同排列方式数,它等于 $(N+n)!/N!n!$ 。利用 Stirling 近似式 $\ln x! \approx x \ln x - x$, 构型熵表达为

$$\Delta S_m = k_B \ln \omega_m = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} = k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] \quad (6-3)$$

体系的总自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = n(\Delta H_f - T\Delta S_f) + k_B T[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N - n\ln n] \quad (6-4)$$

ΔG 是空位数的函数,在给定温度下 $d\Delta G/dn = 0$ 对应的 n 值是平衡态应该含的空位数。

$$\frac{d\Delta G}{dn} = \Delta H_f - T\Delta S_f + k_B T \ln \frac{n}{N+n} = 0 \quad \text{并且} \quad \frac{d^2\Delta G}{dn^2} > 0 \quad (6-5)$$

所以,空位的平衡浓度 x_v 是

$$x_v = \frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) \quad (6-6)$$

从式(6-6)看出,空位平衡浓度随温度变化十分强烈。对于很多金属, ΔH_f 的范围是 0.4 ~ 4 eV, 而 $\exp(\Delta S_f/k_B) \approx 1$ 。表 6-1 中列出了一些金属的 ΔH_f 和 $\Delta S_f/k_B$ 的值。因为熔点温度越高其键合能越强,所以它的空位形成焓也越高。在高温时,空位会形成聚合体,即形成双空位、三空位等,这时,式(6-6)所表达的空位浓度会带来一些误差。

对于自间隙原子,按讨论空位类似方法得出的平衡浓度与式(6-6)相似,只是把式(6-6)中的空位形成焓和形成熵改为自间隙原子形成焓和形成熵,即

$$x_i = \exp\left(\frac{\Delta S_f^i}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f^i}{k_B T}\right) \quad (6-7)$$

式中,上标或下标 i 表示为自间隙原子。因为金属晶体结构都是密排或较密排结构,所以自间隙原子的形成焓比空位的形成焓约大 5 个数量级。在正常情况下,它的平衡浓度很低,一般都可以忽略。

表 6-1 一些金属的空位形成焓和形成熵

元 素	晶体结构	$\Delta H_f/\text{eV}$	$\Delta S_f/k_B$	熔点温度/K
W	bcc	3.7	2	3 653
Mo	bcc	3.2	—	2 883
α -Fe	bcc	1.5	—	1 808
Ni	fcc	1.6	—	1 726
Cu	fcc	1.22	2	1 356
Au	fcc	0.96	1	1 336
Al	fcc	0.68	1	933
Ph	fcc	0.58	2	600
Zn	hcp	0.53	—	693
Cd	hcp	0.41	—	594

平衡态下的点缺陷浓度很低,金属晶体在接近熔点温度时,空位浓度约在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 范围,在低温时更低。虽然空位浓度不高,但是,它在物质的输运过程中起到很大作用(见第 8 章)。在另一些场合,例如受到辐照,受高能粒子碰击,离子注入表面、冷加工以及从高温快冷(淬火)等情况,会产生大量的非平衡点缺陷,特别在高能粒子持续碰击时会使材料产生肿胀(空位凝聚成空洞)等损伤,甚至可以把原来的晶态变成非晶态。

+++++

例题 6-1 根据表 6-1 给出的空位形成焓, 估算 Mo、Al 和 Zn 在接近熔点温度(用熔点温度估算)和室温(300 K)时的空位浓度, 并计算熔点温度与室温的空位浓度之比。估算时把 $\exp(\Delta S_f/k_B)$ 近似看做 1。

解 (1) Mo 的熔点温度是 2883 K, $\Delta H_f = 3.2$ eV 已知玻耳兹曼常数 $k_B = 8.617 \times 10^{-5}$ eV · K⁻¹。根据式(6-6), 熔点温度时的空位浓度 x_v 是

$$x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{3.2}{8.617 \times 10^{-5} \times 2883}\right) = 2.55 \times 10^{-6}$$

在 300 K 时的空位浓度 x_v 是

$$x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{3.2}{8.617 \times 10^{-5} \times 300}\right) = 1.74 \times 10^{-54}$$

熔点温度与室温的空位浓度之比是

$$\frac{2.55 \times 10^{-6}}{1.74 \times 10^{-54}} = 1.74 \times 10^{48}$$

(2) Al 的熔点温度是 933 K, $\Delta H_f = 0.68$ eV 熔点温度时的空位浓度 x_v 是

$$x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{0.68}{8.617 \times 10^{-5} \times 933}\right) = 2.12 \times 10^{-4}$$

300 K 时的空位浓度 x_v 是

$$x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{0.68}{8.617 \times 10^{-5} \times 300}\right) = 3.77 \times 10^{-12}$$

熔点温度与室温的空位浓度之比是

$$\frac{2.12 \times 10^{-4}}{3.77 \times 10^{-12}} = 5.62 \times 10^7$$

(3) Zn 的熔点温度是 693 K, $\Delta H_f = 0.53$ eV 熔点温度时的空位浓度 x_v 是

$$x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{0.53}{8.617 \times 10^{-5} \times 693}\right) = 1.40 \times 10^{-4}$$

300 K 时的空位浓度 x_v 是

$$x_v \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{0.53}{8.617 \times 10^{-5} \times 300}\right) = 1.25 \times 10^{-9}$$

熔点温度与室温的空位浓度之比是

$$\frac{1.40 \times 10^{-4}}{1.25 \times 10^{-9}} = 1.12 \times 10^5$$

从上面对 3 种不同熔点温度金属空位浓度的估算结果可以看到: ①熔点温度高的金属, 其接近熔点温度时的空位平衡浓度也比熔点温度低的金属低; ②对于高熔点温度的金属, 一方面由于空位形成焓高, 另一方面由于室温距离熔点温度的温差大, 所以熔点温度与室温空位平衡浓度的比值比低熔点温度的金属大得多。

+++++

例题 6-2 Simmons 和 Balluffi 在 1960 年用实验间接证明在晶体中存在空位, 他们用膨胀计仔细测量了立方晶体的相对线膨胀 $\Delta l/l_0$ (l_0 是原始长度, Δl 是膨胀量) 随温度的变化, 同时用 X 射线衍射测量了点阵常数随温度变化的相对量 $\Delta a/a_0$ (a_0 是原始点阵常数, Δa 是点阵常数的变化量), 根据空位浓度 $x_v = 3(\Delta l/l_0 - \Delta a/a_0)$ 求出空位浓度随温度的变化, 并求出空位的形成焓。(1) 证明 $x_v = 3(\Delta l/l_0 - \Delta a/a_0)$ 。(2) 根据图 6-3 所示数据, 求该金属的空位形成焓。(3) 设想这种实验方法应该注意哪些问题。

解 (1) 膨胀计测量的相对线膨胀 $\Delta l/l_0$ 量应该包括两部分: 一部分是因为原子热振动中心距离加大而引起的膨胀, 它反映在点阵常数的增加 $\Delta a/a_0$ 上; 另一部分是因为高温空位浓度增加使试样体积增加而引起的膨胀。先求出体积相对变化量 $\Delta V/V$ 与长度相对变化量 $\Delta l/l_0$ 的关系。设 $V = l^3$, 则 $\Delta V = 3l^2 \Delta l$, 所以 $\Delta V/V = 3\Delta l/l_0$

l_0 。同理,点阵常数变化引起的体积变化等于 $3\Delta a/a_0$ 。这样总的体积变化与因点阵常数引起的体积变化之差就是因空位量增加引起的体积变化。如果近似认为空位体积与原子体积相同,则空位增加引起的体积相对变化量就是空位浓度。因此

$$x_v = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right)$$

(2) 在 T_1 和 T_2 两个温度下的空位浓度 x_{v1} 和 x_{v2} 之比为

$$\frac{x_{v1}}{x_{v2}} = \frac{\exp(-\Delta H_f/k_B T_1)}{\exp(-\Delta H_f/k_B T_2)}$$

由图 6-3 量出在 650 °C 时 $(\Delta l/l - \Delta a/a) = 0.15 \times 10^{-4}$, 在 600 °C 时 $(\Delta l/l - \Delta a/a) = 0.09 \times 10^{-4}$, 即在 650 °C 和 600 °C 温度下的空位浓度分别为 $3 \times 0.15 \times 10^{-4}$ 和 $3 \times 0.09 \times 10^{-4}$ 。按 1 式得

$$\frac{0.303}{0.060} = \exp \left[-\frac{\Delta H_f}{k_B} \left(\frac{1}{923} - \frac{1}{873} \right) \right]$$

上式两边取对数,整理得

$$\Delta H_f = -8.617 \times 10^{-5} \frac{\ln(0.15/0.09)}{1/923 - 1/873} \text{ eV} = 0.71 \text{ eV}$$

这个金属的空位形成焓为 0.71 eV。

(3) 因为空位浓度很低, $\Delta l/l$ 与 $\Delta a/a$ 的差别很小, 只有在高温时才可能显出它们的差别。又因为 $\Delta a/a$ 往往在室温测量, 为了保持高温的空位浓度要用激冷的办法, 使得在冷却过程中尽量减少空位在各种尾闾中埋没。另外, 这种测量方法没有考虑到高温时会出现双空位的情况, 这会引起误差。

+++++

6.1.2 离子晶体中的点缺陷

离子晶体至少含两种带反号电荷的离子, 各种离子组成各自的亚点阵, 离子晶体可看做这些亚点阵穿插所构成。这样, 离子晶体的点缺陷与金属晶体中不同, 差异来源于离子晶体多原子性、缺陷带电和晶体保持电中性的要求。

因为离子晶体的多样性, 为了更清晰地描述各种点缺陷, 引入 Kröger - Vink 符号 X_Y^Z 来描述。其中 X 反映在阵点位置 (或间隙位置) 存在什么, 如果是元素, X 应写成元素的符号, 如果是空位则写成 V ; Y 反映被 X 占据的位置类型, 如果占据的是某元素的位置, 用这个元素的符号表示, 如果占据的是间隙位置则用 i 表示; Z 反映在 Y 位置相对于正常离子电荷的电荷, 如果缺陷带正电荷用 “ \cdot ” 表示, 如果缺陷带负电荷用 “ $'$ ” 表示, 如果是中性用 x 表示。例如 NaCl 晶体中, Na^+ 离子亚点阵中的空位因为缺少一个正电荷, 所以它是带负电荷的, 表示为 V_{Na}' ; 同样, Cl^- 离子亚点阵中的空位因为缺少一个负电荷, 所以它是带正电荷的, 表示为 V_{Cl}^{\cdot} 。在正常位置的正离子表示为 Na_{Na}^x , 在正常位置的负离子表示为 Cl_{Cl}^x 。又例如, 在 Li_2O 中负离子 (O^{2-}) 间隙表示为 $\text{O}_i^{2\cdot}$, 正离子 (Li^+) 间隙表示为 Li_i^{\cdot} 。

6.1.2.1 弗兰克缺陷和肖脱基缺陷

在离子晶体中产生一个空位或是间隙原子, 它们总是带电的。为了保持晶体的电中性, 必会伴随产生一个反号的点缺陷。弗兰克缺陷和肖脱基缺陷是两类理想的能够使电性相互补偿的点缺陷。

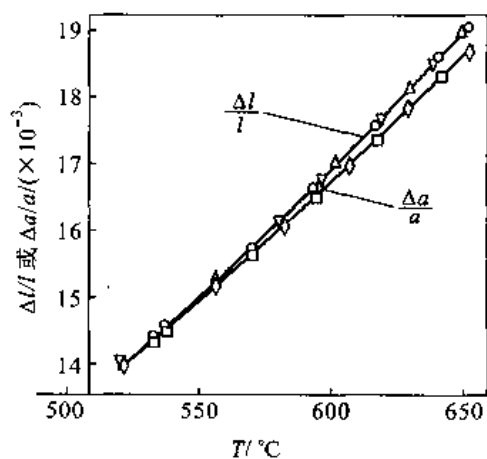


图 6-3

在离子晶体中把离子从正常位置移入附近的间隙位置,这样就形成弗兰克缺陷对。例如图 6-4(a)所示为在 AgCl 晶体中把 Ag^+ 移入间隙中,形成一个在银离子位置的空位 V'_{Ag} 和一个在间隙位置的银离子间隙 Ag_i^+ 。在 AgCl 晶体产生这样的弗兰克缺陷对的反应写成



注意,写缺陷反应式时必须遵守:①正、负离子位置数的正确比例,位置可能产生或消失,但位置的相对比例不能变;②质量平衡;③电的中性,即整个方程(包括左、右端)的电量为 0。

图 6-4(b)所示为在 AgCl 晶体中把 Cl^- 移入间隙中,形成一个在氯离子位置的空位 V'_{Cl} 和一个在间隙位置的银离子间隙 Cl_i^- 。因为负离子的尺寸比正离子大得多,所以一般不形成这样的弗兰克缺陷对。

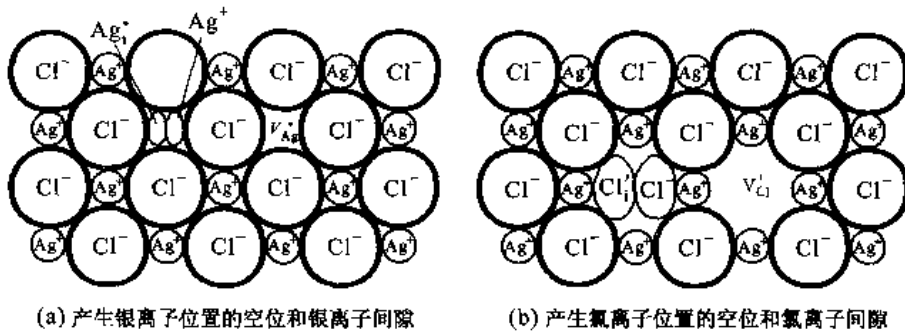


图 6-4 AgCl 晶体中的弗兰克缺陷对

在离子晶体中把相同电荷的正离子和负离子同时移到晶体表面,这样就形成肖脱基缺陷。例如在 NaCl 晶体中正离子和负离子都是一价的,肖脱基缺陷对由一个正离子空位 V'_{Na} 和一个负离子空位 V'_{Cl} 组成,如图 6-5(a)所示。因为这些点缺陷带有相反电荷,所以它们相互吸引。在 NaCl 晶体中产生这样的肖脱基缺陷对的反应写成

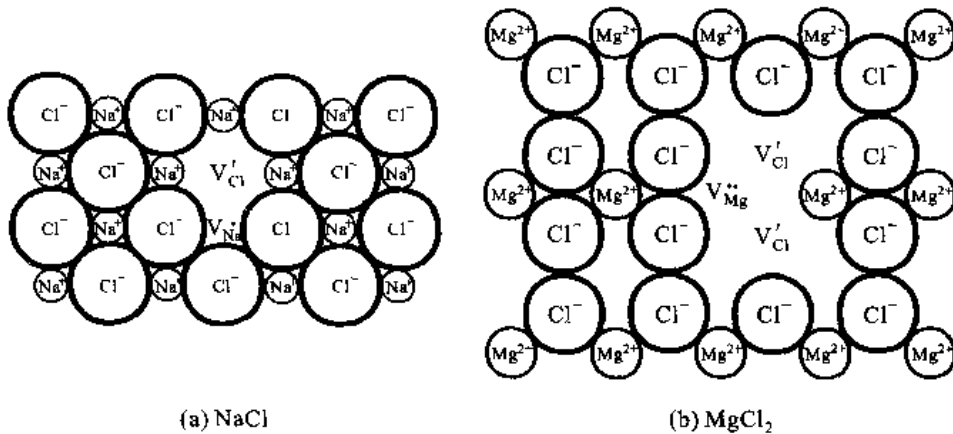


图 6-5 NaCl 和 MgCl_2 晶体中的肖脱基缺陷



式中,Null 表示一个分子式单位。又例如在 MgCl_2 晶体中,正离子是两价的,负离子都是一价的,所以肖脱基缺陷对是由一个正离子空位 V''_{Mg} 和两个负离子空位 V'_{Cl} 组成,如图 6-5(b)所示。在

MgCl₂ 晶体产生这样的肖脱基缺陷对的反应写成



6.1.2.2 杂质引起的非禀性点缺陷

离子晶体含杂质(或形成固溶体)时,如果溶入的溶质电价不同,为了保持晶体整体的电中性必然会伴随产生点缺陷,这些缺陷与因为热平衡产生的禀性点缺陷(内禀点缺陷)不同。前者是因为结构性变化为保持电中性而产生的,这些缺陷是非禀性的,也称非禀性点缺陷。

先看一个简单的例子:KCl 中的禀性点缺陷肖脱基缺陷对其中的正离子空位和负离子空位浓度相同。从表 6-2 知 KCl 中形成肖脱基缺陷对的 $\Delta H_f = 2.6 \text{ eV}$,空位浓度与温度间的关系服从后式(6-16),如图 6-6 的斜线所示(见下节)。如果加入 0.1 ppm 的 CaCl₂,Ca²⁺取代 K⁺的同时在钾离子位置留下一个空位以保持正离子和负离子位置数目为 1:1 的关系,即

表 6-2 一些离子晶体的弗兰克缺陷和肖脱基缺陷形成能的实验资料

化合物	反 应	$\Delta H_f/\text{eV}$	$\exp[\Delta S_f/(2k_B)]$
AgBr	$\text{Ag}_{\text{Ag}}^x \leftrightarrow \text{Ag}_i' + V_{\text{Ag}}''$	1.1	30 - 1500
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Null} \leftrightarrow 3V_{\text{O}}'' + 2V_{\text{Al}}'''$	26	
BeO	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{O}}'' + V_{\text{Be}}''$	6	
MgO	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{O}}'' + V_{\text{Mg}}''$	约 6	
NaCl	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{Cl}}' + V_{\text{Na}}'$	2.2 - 2.4	5 - 50
KCl	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{Cl}}' + V_{\text{K}}'$	2.6	
CsCl	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{Cl}}' + V_{\text{Cs}}'$	1.9	
LiF	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{F}}' + V_{\text{Li}}'$	2.4 - 2.7	100 - 500
Li ₂ O	$\text{Li}_{\text{Li}}^x \leftrightarrow \text{Li}_i' + V_{\text{Li}}'$	2.3	
MgAl ₂ O ₄	$\text{Null} \leftrightarrow 4V_{\text{O}}'' + V_{\text{Mg}}'' + 2V_{\text{Al}}'''$	29	
CaO	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{O}}'' + V_{\text{Ca}}''$	约 6	
FeO	$\text{Null} \leftrightarrow V_{\text{O}}'' + V_{\text{Fe}}''$	6.5	
ZnO	$\text{O}_{\text{O}}^x \leftrightarrow V_{\text{O}}'' + \text{O}_i''$	2.5	?
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Null} \leftrightarrow 3V_{\text{O}}'' + 2V_{\text{Al}}'''$	26	?
CaF ₂	$\text{F}_{\text{F}}^x \leftrightarrow V_{\text{F}}' + \text{F}_i'$	2.3 - 2.8	10 ⁴
	$\text{Ca}_{\text{Ca}}^x \leftrightarrow \text{Ca}_i'' + V_{\text{Ca}}''$	约 7	?
	$\text{Null} \leftrightarrow 2V_{\text{F}}' + V_{\text{Ca}}''$	约 5.5	?
UO ₂	$\text{O}_{\text{O}}^x \leftrightarrow V_{\text{O}}'' + \text{O}_i''$	3.0	?
	$\text{U}_{\text{U}}^x \leftrightarrow \text{U}_i''' + V_{\text{U}}'''$	约 9.5	?
	$\text{Null} \leftrightarrow 2V_{\text{O}}'' + V_{\text{U}}'''$	约 6.4	?

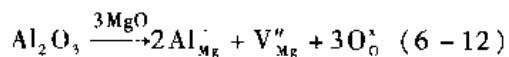
注:表中问号表示此值未确定。



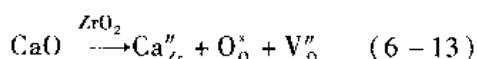
式中,箭头符号上面的 2KCl 是说明把溶剂晶体的两个正离子和两个负离子对移到晶体表面。因而产生非禀性钾离子空位,这种空位浓度和温度无关,在图 6-6 中表现为一水平线(水平线的高

低取决于加入的 CaCl_2 浓度)。可以看出,在足够低的温度下(例如图 6-6 中水平线与斜线的交点 936 K 以下),非禀性的空位浓度超过热力学空位浓度。

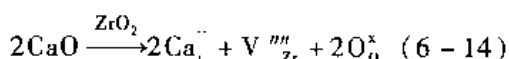
加入杂质,形成正离子或负离子非禀性空位都是可能的,这要通过实验测量密度随成分的变化与空位模型计算变化的对比来确定。实验证明,当 CaCl_2 溶入 KCl 时形成固溶体产生的是非禀性正离子空位。当 Al_2O_3 溶入 MgO 时,产生的非禀性空位也是非禀性正离子空位,其反应是



再看产生负离子非禀性空位的例子,并且看怎样由实验来确定非禀性空位的类型。例如, CaO 加入具有立方萤石结构的 ZrO_2 中, Ca^{2+} 取代 Zr^{4+} 的同时在氧离子位置留下一个空位以保持正离子和负离子位置数目 1:2 的关系,从而保持电中性



除了上述的负离子空位模型外,也可以用产生另一种形式(正离子间隙模型)的缺陷来维持电中性,即两个 Ca^{2+} 作为间隙离子,伴随产生一个锆离子空位



究竟发生哪一种方式的点缺陷要用实验测量晶体点阵常数,通过计算晶体密度与测量密度相比较来确定。例如,成分为 $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ 的 CaO 在 ZrO_2 中的固溶体,从成分看,可能在氧离子位置中有 $(2 - 1.85)/2 = 7.5\%$ 为空位,或者在锆离子位置中有 $(1.85/2 - 0.85)/(1.85/2) = 8.11\%$ 的空位和相当于 $2 \times 8.11\% = 16.22\%$ 锆离子位置数的钙离子间隙。X 射线实验测得点阵常数为 5.131 nm ,一个晶胞的体积是 135.1 nm^3 ,在一个晶胞中有 4 个正离子和 8 个负离子位置(见图 3-54)。按照式(6-13),正离子位置全部被占满,其中有 0.18 被钙离子占据,0.85 被锆离子占据。钙、锆和氧的原子质量分别是 40.08、91.22 和 16.0,所以一个晶胞内正离子占有的质量是 $[4(0.15 \times 40.08 + 0.85 \times 91.22)]/6.022 \times 10^{23} \text{ g} = 5.54 \times 10^{-22} \text{ g}$;负离子位置由 92.5% 氧离子和 7.5% 空位占据,所以一个晶胞内氧离子占有的质量是 $8 \times 16.0 \times 0.925/6.022 \times 10^{23} \text{ g} = 1.96 \times 10^{-22} \text{ g}$ 。因此,密度为 $(5.54 \times 10^{-22} + 1.96 \times 10^{-22}) \text{ g}/135.1 \text{ nm}^3 = 5.54 \text{ g/cm}^3$ 。实际测量值为 5.447 g/cm^3 ,二者相当符合,这说明这个固溶体是按式(6-14)的方式即负离子空位模型形成的。图 6-7 所示为 X 射线数据的理论计算结果以及实际测量 CaO 溶入 ZrO_2 形成的固溶体密度变化。从图 6-7(a)看出,实验测量结果与负离子空位模型计算的相符,说明在 1600°C 的固溶体产生负离子非禀性空位;但从图 6-7(b)看,在 1800°C 的固溶体在 CaO 浓度低时实验测量结果与正离子间隙模型计算的相符,而在 CaO 浓度高时实验测量结果与负离子空位模型计算的相符,说明产生的非禀性点缺陷类型随成分变化。

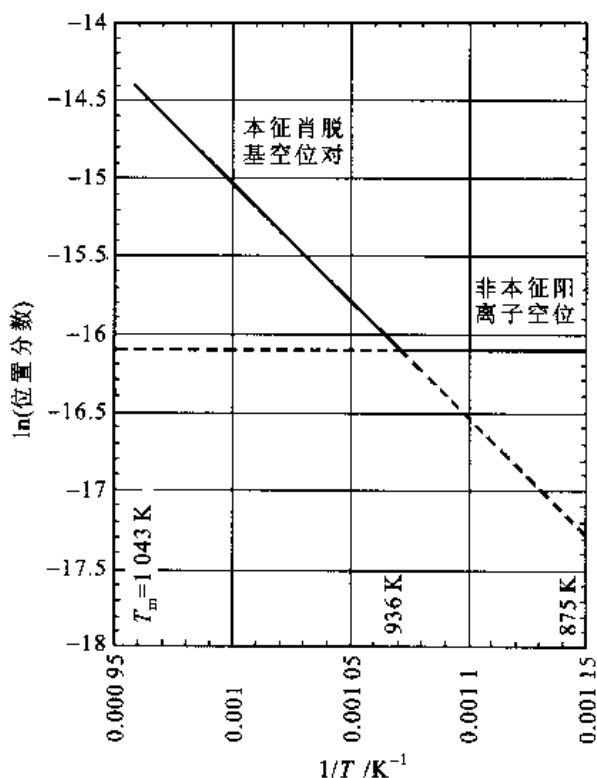


图 6-6 含 0.1 ppm CaCl_2 的 KCl 中禀性和非禀性空位浓度随温度的变化

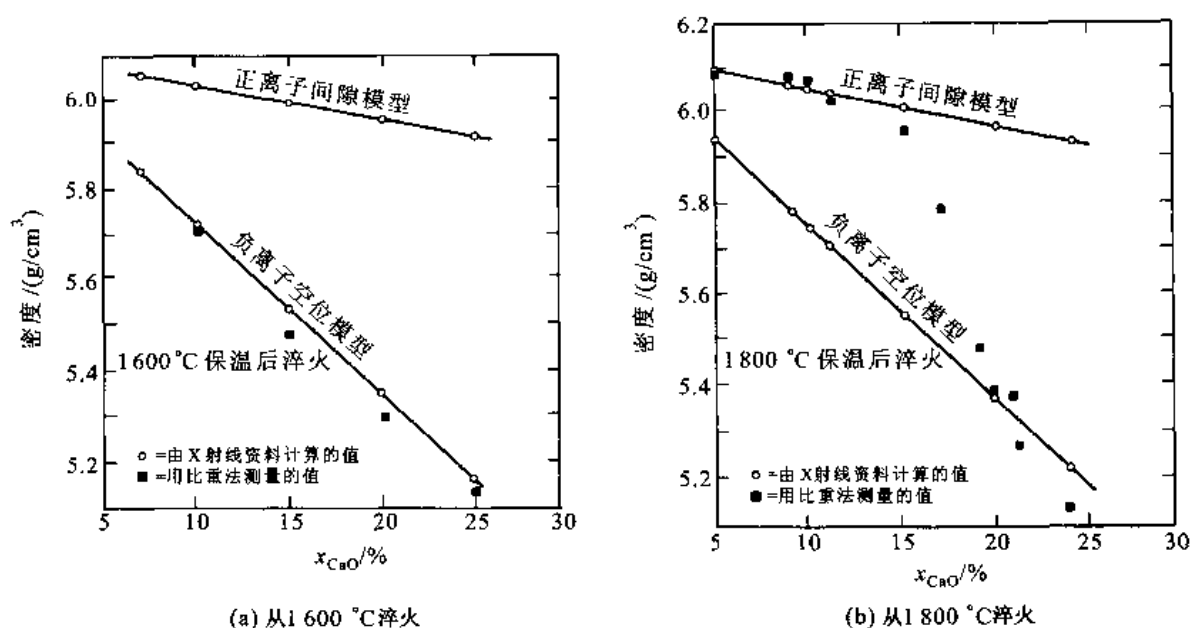
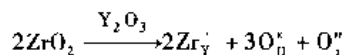


图 6-7 CaO 溶入 ZrO₂ 形成的固溶体密度变化(其中包括以 X 射线数据理论计算结果和实际测量结果)

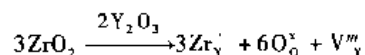
+++++

例题 6-3 写出 ZrO₂ 溶入 Y₂O₃ 产生非禀性点缺陷的可能反应式,实验测得固溶体的密度随着 ZrO₂ 浓度增加而增加,说明哪一种反应才是真实的反应。

解 因为锆离子是正四价,而钇离子是正三价,ZrO₂ 溶入 Y₂O₃ 可能是锆离子置换钇离子并产生氧离子间隙以维持整体电中性。一个锆离子置换一个钇离子会产生一个正电荷,每两个锆离子置换两个钇离子产生两个正电荷从而产生一个氧间隙离子使整体电荷保持中性。即



锆离子置换钇离子产生的正电荷也可以用产生钇离子空位使整体电荷保持中性。即

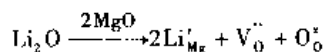


很明显,产生氧间隙离子的反应会使密度增加,而产生钇离子空位的反应会使密度降低。所以,ZrO₂ 溶入 Y₂O₃ 产生非禀性点缺陷的真实反应是产生氧间隙离子的反应。

+++++

例题 6-4 已知 Li₂O 溶入 MgO 产生的非禀性点缺陷是氧离子空位。(1) 写出其反应式;(2) 若在 MgO 晶体中溶入 2% (质量浓度) 的 Li₂O,求非禀性点缺陷浓度。

解 (1) 因为锂离子是正一价,镁离子是正两价,两个锂离子置换两个镁离子的同时产生一个氧离子空位以保持电中性,这个反应应是



(2) 以 100 g 的固溶体讨论,首先确定其中含 Li₂O 和 MgO 的摩尔数,然后确定 Li⁺、Mg²⁺ 和 O²⁻ 的离子百分数(摩尔分数)。Li、Mg 和 O 的摩尔质量分别是 6.941 g/mol、24.31 g/mol 和 16 g/mol,故每 100 g 固溶体含 Li₂O 和 MgO 的摩尔数 $M_{\text{Li}_2\text{O}}$ 和 M_{MgO} 分别为

$$M_{\text{Li}_2\text{O}} = \frac{\text{Li}_2\text{O 的克数}}{2(\text{Li 的摩尔质量}) + (\text{O 的摩尔质量})} = \frac{0.2 \text{ g}}{(2 \times 6.941 \text{ g/mol}) + (16 \text{ g/mol})} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{\text{MgO}} = \frac{\text{MgO 的克数}}{(\text{Mg 的摩尔质量}) + (\text{O 的摩尔质量})} = \frac{99.8 \text{ g}}{(24.31 + 16) \text{ g/mol}} = 2.48 \text{ mol}$$

所以,在试样中有 $2(6.7 \times 10^{-3}) \text{ mol} = 1.34 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 的 Li^+ , 有 2.48 mol Mg^{2+} 和有 $(6.7 \times 10^{-3} + 2.48) \text{ mol}$ 的 O^{2-} 。即

$$N_{\text{Li}^+} = 1.34 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$N_{\text{Mg}^{2+}} = 2.48 \text{ mol}$$

$$N_{\text{O}^{2-}} = (6.7 \times 10^{-3} + 2.48) \text{ mol} = 2.4867 \text{ mol}$$

在系统中总的离子摩尔量是

$$N_{\text{r}} = N_{\text{Mg}^{2+}} + N_{\text{Li}^+} + N_{\text{O}^{2-}} = (2.48 + 1.34 \times 10^{-2} + 2.4867) \text{ mol} = 4.9801 \text{ mol}$$

根据(1)的解答,每两个 Li^+ 离子产生一个氧离子空位,所以产生氧离子空位的数目是

$$N_{\text{v},\text{O}} = \frac{N_{\text{Li}^+}}{2} = \frac{1.34 \times 10^{-2}}{2} \text{ mol} = 0.67 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

氧离子的空位浓度是

$$\frac{N_{\text{v},\text{O}}}{N_{\text{r}}} = \frac{0.67 \times 10^{-2}}{4.9801} = 1.35 \times 10^{-3}$$

由此看到,即使加入很少的杂质也导致比本性空位浓度(见下节)大得多的非本性空位浓度。

+++++

6.1.2.3 弗兰克缺陷和肖脱基缺陷的平衡浓度

上面式(6-8)、式(6-9)和式(6-10)的反应必须保持电荷、质量平衡,即反应式左端和右端的电荷总数相等,离子数目相等。此外还应保持整个晶体的阵点位置平衡,即产生的阵点位置比例必须与晶体的计量比相符,例如式(6-10)表示在 MgCl_2 晶体中产生一个镁离子空位必须伴随产生两个氯离子空位。

可以用导出不带电空位浓度的类似方法导出弗兰克缺陷和肖脱基缺陷的平衡浓度,不过,要考虑它们成对(或比两个更多)出现的情况。

对于如式(6-8)反应出现的弗兰克缺陷产生相同数目的空位和间隙离子,设正离子和负离子的位置数和间隙数相同,等于 N , n_{i} 和 n_{v} 分别是间隙离子和空位的数目,则构型熵变为

$$\Delta S_{\text{m}} = k_{\text{B}} \ln \omega_{\text{m}} = k_{\text{B}} \ln \frac{(N+n_{\text{i}})!}{N! n_{\text{i}}!} \frac{(N+n_{\text{v}})!}{N! n_{\text{v}}!} = 2k_{\text{B}} \ln \frac{(N+n_{\text{i}})!}{N! n_{\text{i}}!} = \frac{(N+n_{\text{v}})!}{N! n_{\text{v}}!} \quad (6-15)$$

显然,空位浓度和间隙离子浓度相等,为

$$x_{\text{v}} = x_{\text{i}} = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{f}}}{2k_{\text{B}}}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{f}}}{2k_{\text{B}}T}\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{f}}}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (6-16)$$

式中, ΔS_{f} 和 ΔH_{f} 分别是形成弗兰克缺陷对的形成熵和形成焓。弗兰克缺陷的形成能一般在 $1 \sim 6 \text{ eV}$ 范围,若形成能为 1 eV ,在 $100 \sim 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间缺陷浓度范围在 $2 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-2}$ 之间;若形成能为 6 eV ,在 $100 \sim 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间缺陷浓度范围在 $3 \times 10^{-41} \sim 2 \times 10^{-7}$ 之间。具体看,对于具有 NaCl 结构的碱卤化物晶体,形成弗兰克缺陷的形成能大约是 $7 \sim 8 \text{ eV}$ 数量级,所以它们的弗兰克缺陷浓度小到可以忽略;具有萤石结构的晶体,结构中的间隙位尺寸比较大,形成间隙离子的能量比较低,例如 CaF_2 的 $\Delta H_{\text{f}} = 2.8 \text{ eV}$,其 $\Delta S_{\text{f}}/2k_{\text{B}}$ 大约等于 10^4 ,所以弗兰克缺陷普遍存在。因为在离子晶体中具有很强的极化效应,使得间隙离子往往伴随空位发生。

对于把相同电荷的正离子和负离子同时移到晶体表面产生的肖脱基缺陷,缺陷的形成能 ΔG_{f} 是形成一对空位要求的能量。例如 NaCl 晶体,可以导出和弗兰克缺陷浓度完全一样的浓度

式(6-15)。原则上可以通过理论计算离子晶体中产生点缺陷的 ΔH_i , 对 NaCl 晶体的计算结果为 $\Delta H_i = 2.12 \text{ eV}$, 实际测量结果是在 $2.02 \sim 2.19 \text{ eV}$ 的范围。对于氧化物的计算可知, 其 ΔH_i 碱卤化物的二到三倍, 这说明在氧化物晶体中, 除非在极高的温度, 肖脱基缺陷并不重要, 因为这种禀性点缺陷比非禀性点缺陷(见下节讨论)小得多。还要注意, 要达到点缺陷平衡浓度需要长程扩散, 在低温由于扩散很慢, 所以很难达到平衡浓度, 往往保留了高温时的浓度。

表 6-2 中列出了一些离子晶体的弗兰克缺陷和肖脱基缺陷形成能的实验资料。对于具有 NaCl 结构的碱卤化物晶体, 形成一个间隙离子和一个空位的形成能是 $6 \sim 8 \text{ eV}$, 所以只产生难以测量的低浓度点缺陷。对于具有萤石结构的晶体, 由于结构中的间隙比较大, 弗兰克缺陷形成焓比较低。例如, CaF_2 晶体弗兰克缺陷形成焓为 2.8 eV , 并且 $\exp(\Delta S_f/2k_B)$ 约为 10^4 , 所以弗兰克缺陷的存在很普遍。从表 6-2 中看出, 化合物可以产生多种类型的点缺陷。例如 CaF_2 晶体可以产生肖脱基缺陷, 又可以产生钙离子空位和钙离子间隙的弗兰克缺陷对或产生氟离子空位和氟离子间隙的弗兰克缺陷对, 但是产生负离子(氟离子)弗兰克缺陷对的形成能最小, 所以负离子弗兰克缺陷对的数量比正离子弗兰克缺陷对和肖脱基缺陷对的数量多很多。

弗兰克缺陷和肖脱基缺陷的重要区别是: 肖脱基缺陷形成要求有如晶界、位错或表面等可以接纳原子的地方, 例如, 在 NaCl 中形成肖脱基缺陷要求钠离子和氯离子离开其点阵位置迁移到表面或晶界, 它们在表面或晶界重新结合成 NaCl, 即式(6-9)向左方向的反应, 因此对浓度的影响主要是动力学而非平衡态。弗兰克缺陷浓度也受肖脱基缺陷的影响, 例如产生正离子弗兰克空位的晶体(例如 Al_2O_3 溶入 MgO 就是这种情况), 因肖脱基缺陷平衡而使负离子空位同时减少。

在离子晶体中具有反号电性的单个弗兰克缺陷和肖脱基缺陷之间有库仑力, 该力使它们相互吸引形成组合的缺陷。例如 NaCl 中的 V_{Na}' 和 V_{Cl}' 形成空位对

$$V_{\text{Na}}' + V_{\text{Cl}}' = V_{\text{Na}}' V_{\text{Cl}}' \quad (6-17)$$

空位对的浓度等于

$$x_{V_{\text{Na}}' V_{\text{Cl}}'} = Z \exp\left(-\frac{\Delta S_i + \Delta S_p}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i + \Delta H_p}{k_B T}\right) \quad (6-18)$$

式中, Z 是空位对与晶体不同取向对构型熵有关的系数, 对式(6-17)中的空位对, $Z = 6$; ΔS_i 、 ΔS_p 分别是缺陷形成熵和形成组合缺陷对形成熵; ΔH_i 、 ΔH_p 分别是缺陷形成焓和形成组合缺陷对形成焓, ΔH_p 的数值是把该组合缺陷对分开所需的能量。从表 6-2 中可看出, 因为氧化物中的空位具有比较大的有效电荷, 因此 ΔH_p 比较大, 所以陶瓷氧化物中的空位对比卤化物中重要得多。

另外, 含溶质的晶体当温度下降到相应的溶质溶解度极限时, 溶质会发生沉淀, 这时保留在固溶体中的溶质浓度取决于沉淀反应的自由能 ΔG_{ppt} (固溶体的形成能)。这样会减少基体中的溶质浓度, 从而使非禀性空位浓度降低。

6.2 线 缺 陷

线缺陷是晶体(有序介质)中原子(或分子)出现的严重错排仅集中在线附近小区域内, 远离这条线只有弹性畸变, 并且这些畸变随着离开这条线距离的增加而急剧减小。可以把严重错排

区域用类似的一个管道来描述,这个管道的直径通常仅有几个原子间距,并贯穿于有序介质之中。在管道内,原子间的坐标与在完整有序介质中很不同,而在管道之外原子坐标接近于完整有序介质。这里所谓的管道内部和管道外部之间并无明确界线,它们之间是逐渐过渡的,并且管道的截面也不一定是圆形。管道内部定义不很精确的区域是线缺陷的核心。

早在知道有序介质材料中存在线缺陷之前,20 世纪初数学家沃特拉(V. Volterra)就提出了线缺陷的概念和模型,他研究了连续弹性介质中一个半剖面两侧变形后重新粘合后的数学奇异性问题。制造沃特拉线缺陷的过程步骤如下:

- (1) 在弹性体内割开一个以 C 为界的剖面 S ,如图 6-8 所示。
- (2) 使剖面两侧相对位移 $D(r)$ 。在相对移动过程中两侧不发生歪曲变形。
- (3) 剖面两侧位移后,如果产生空隙,在空隙中填满相同的物质;如果产生重叠,把多余的物质去掉。
- (4) 把剖面的两侧重新粘合,并去除操作过程所加的外力。

经这样的操作后就产生内应力场,其内应力沿 C 环是不连续奇异性的, C 环称为沃特拉线缺陷。这个线缺陷的弹性性质显然取决于位错环 C 的位置以及产生位错时剖面两侧的相对位移 $D(r)$ 。但是,无论剖面两侧位移多大,周界的应力是无限大的。为了避免周界的应力发散,一般沿周界挖一个空心管道,这个非常小的空心管道区域就是介质中的线缺陷。根据剖面两侧相对位移 $D(r)$ 的性质,线缺陷可分为两类。如果 $D(r)$ 只含有刚性平移分量 b ,则形成的线缺陷称位错。位错的存在,破坏了沿位错线局部晶体的平移对称,但在位错线邻域之外,晶体仍保持其平移对称性。如果 $D(r)$ 只有刚性旋转分量 $\theta = \omega \times r, r$ 是原点在剖面上的矢径,则形成的线缺陷称向错。向错的存在,破坏了沿位错线局部晶体的旋转对称。

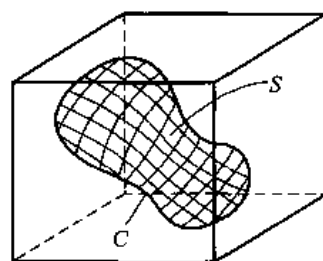


图 6-8 制造线缺陷的沃特拉过程

图 6-9 所示为在弹性介质中产生位错的沃特拉过程示意图,图中的位错线都平行 z 轴。图 6-9(a)和图 6-9(b)所示为刃型位错,产生位错的剖面位移分别平行于 y 轴和 x 轴,这等效于平行位错线插入额外的材料。图 6-9(c)所示为螺型位错,产生位错的剖面位移平行于 z 轴。

图 6-10 所示为在弹性介质中产生向错的沃特拉过程示意图,图中的向错线都平行 z 轴。图 6-10(a)所示为楔型向错,产生向错的剖面位移是绕平行 z 轴的轴(平行向错线的轴)转动 θ 角;图 6-10(b)所示为扭型向错,产生向错的剖面位移是绕平行 x 轴的轴(垂直于向错线的轴)转动 θ 角;图 6-10(c)所示也为扭型向错,但产生向错的剖面位移是绕平行 y 轴的轴转动 θ 角。

在晶体中位错是普遍存在的缺陷。由于晶体排列的周期性,产生沃特拉位错剖面两侧的刚性平移矢量并非任意的,为晶体中的平移矢量(甚至是最短的平移矢量)其才会是低能量的。即使是这样,位错线的能量也是不小的,加以它是线型的,其排列熵项永远抵不过能量项,所以它是一种非平衡的缺陷。位错对晶体的各种性能都有不同程度的影响,尤其是对力学性能影响极大,从 20 世纪 30 年代至今,位错已经有大量的研究结果和成熟理论,是本章讨论线缺陷的重点内容。产生沃特拉向错剖面两侧是需要刚性旋转的,面晶体的旋转对称性最多为六次对称,也就是说,在晶体中产生楔型向错最小的旋转角也要 60° ,这样会引起很高的能量,所以在晶体中除了个别特殊情况,一般不会出现向错。而在液晶中向错却是常见的线缺陷,这里只对它作简单的

介绍。显然,向错也是一种非平衡的缺陷。

还要注意的,产生线缺陷的沃特拉过程只是用以描述线缺陷的奇异性本质和描述线缺陷的结构,而实际的线缺陷并不是用沃特拉过程的方式产生的。

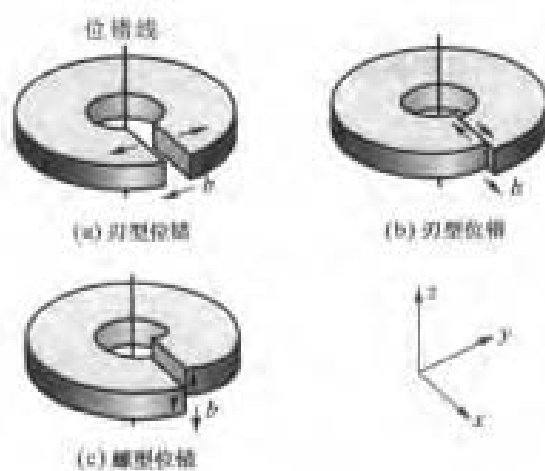


图 6-9 在弹性介质中产生位错的沃特拉过程示意图(位错线平行于 z 轴)

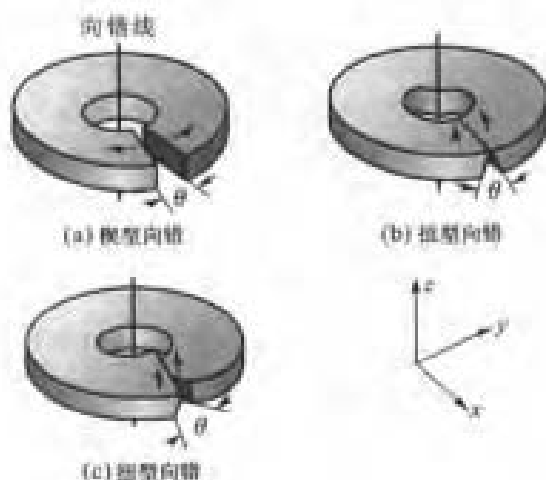


图 6-10 在弹性介质中产生向错的沃特拉过程示意图(向错线平行于 z 轴)

6.2.1 晶体中位错的几何特征

晶体中有两类典型的位错:刃型位错和螺型位错。

图 6-11 所示为描述简单立方晶体中刃型位错的示意图。在晶体中的(001)面取一个剖面 $ADFE$ [图 6-11(a)], 剖面上、下两侧相对滑动一个点阵常数 b 后重新粘合起来, 如图 6-11(b) 所示。经过这样的操作后, 在剖面的边缘留下一根位错线(图中的 FE), 在位错上侧多了一个半原子面(图中的 $EFGH$), E 和 F 分别是位错在晶体两边的露头。这个操作过程与图 6-9(b) 所示相同。这种位错的额外半原子面下方存在一个楔型间隙, 故称这种位错为刃型位错。位错附近的原子排列如图 6-11(c) 所示(为了简单, 图中只画出沿位错线方向 3 个原子层厚的晶体)。从原子排列模型也可以看出, 原子的严重错排集中在位错线附近, 离位错较远的地方重新接近完整晶体的排列。如果把图 6-11(c) 所示的晶体倒转, 则额外半原子面在下侧, 习惯上把半原子面在上方的称正刃型位错, 用“ \perp ”符号表示; 半原子面在下方的称负刃型位错, 用符号“ \neg ”表示, 所谓正刃型位错和负刃型位错都是相对而言的。从图 6-11(c) 中看出, 也可以在晶体(100)面取一个剖面, 剖面两侧相对张开位移 b , 再填入一个半原子面来获得同样的刃型位错。这个操作过程与图 6-9(a) 所示相同。可见, 获得同一位错的沃特拉过程中剖面位置无关, 只与剖面的边缘位置以及两侧的相对位移有关。

图 6-12 所示为描述简单立方晶体中右螺型位错的示意图。在晶体中的(001)面取一个剖面 $ADFE$ [图 6-12(a), (b)], 剖面上、下两侧沿 $[100]$ 方向相对位移一个点阵常数 b , 位移后上侧剖面在 $A'DFE'$ 位置, 然后重新粘合起来, 在剖面的边缘留下一根位错线(图中的 DF)。图 6-

12(c)所示为图6-12(b)的顶视投影图(画出多层原子面),其中“ \circ ”表示剖面上侧原子,“ \cdot ”表示剖面下侧原子。如果绕位错线以原子步作回路,这个回路是一根螺旋线,螺型位错因此得名。如果这根螺旋线是一根右螺旋线(如图6-12所示的位错)则称为右螺型位错,用“ \odot ”符号表示;如果回路是一根左螺旋线,则称为左螺型位错,用“ \otimes ”符号表示。注意,左螺型位错和右螺型位错之间没有相对意义,它们是绝对的,即一根右螺型位错不论从哪一个角度看都不会变成左螺型位错。

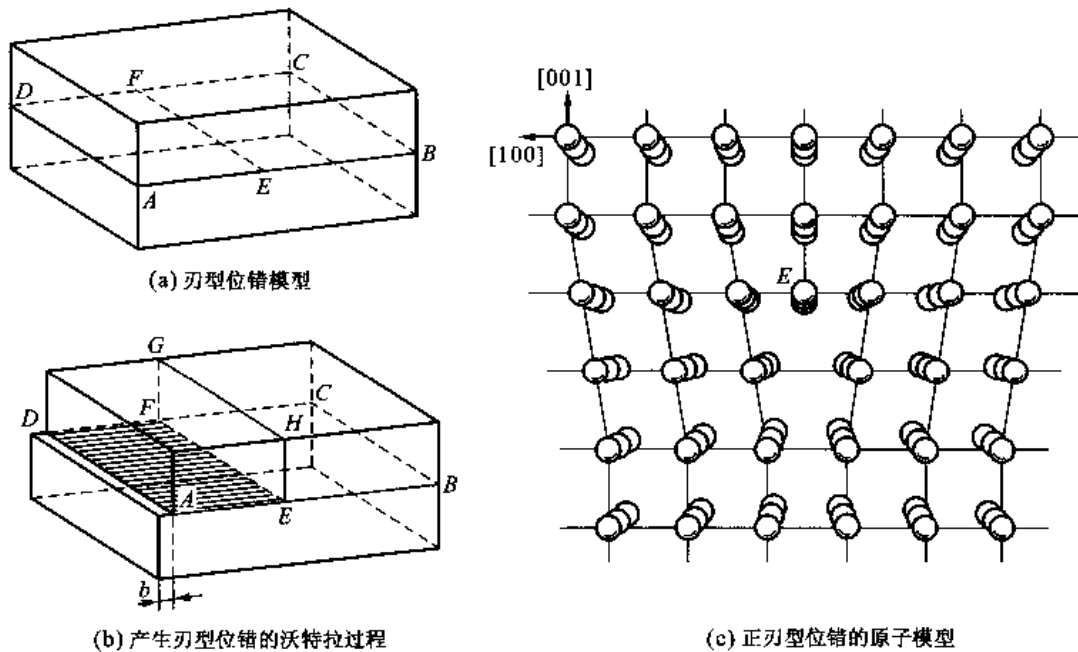


图6-11 简单立方晶体中刃型位错的示意图

从产生刃型位错和螺型位错的沃特拉过程可以知道,产生刃型位错的剖面位移是垂直位错线的,而产生螺型位错的剖面位移是平行位错线的。如果剖面的位移既不垂直又不平行于位错线,这样生成的位错称混合型位错。图6-13所示为描述简单立方晶体中混合型位错的示意图。在晶体中的(001)面取一个剖面ADF[图6-13(a)],剖面边缘是一条曲线,上、下两侧沿[010]方向相对位移一个点阵常数 b ,位移后重新粘合起来,在剖面的边缘留下一根位错线(图中的ADF)。图6-13(c)所示为图6-13(a)的顶视投影图(画出多层原子面),其中“ \circ ”表示剖面上侧原子,“ \cdot ”表示剖面下侧原子。从图6-13中看出,A点是螺型位错,F点是刃型位错,位错线的其他地方都是混合型位错。

虽然产生沃特拉位错的过程都有一个剖面,但剖面最终重新粘合后不再留下任何痕迹。其实,上面已经提及产生位错的沃特拉过程与其剖面的位置无关。所以,描述位错的几何要素就只有位错线位置和剖面的相对位移。剖面的相对位移 b 是刚性的,生成位错后,位错四周产生了位移场,绕着位错的闭合回路的位移叠加,应该就等于 b ,这个矢量称柏氏矢量。因为产生任一根位错的沃特拉过程只有一个剖面位移 b ,所以一根位错线只有一个柏氏矢量。若用位错线某点的切线单位矢量 t (切矢量)定义此处位错线的方向,这样,位错线的 t 和 b 就是惟一确定位错的

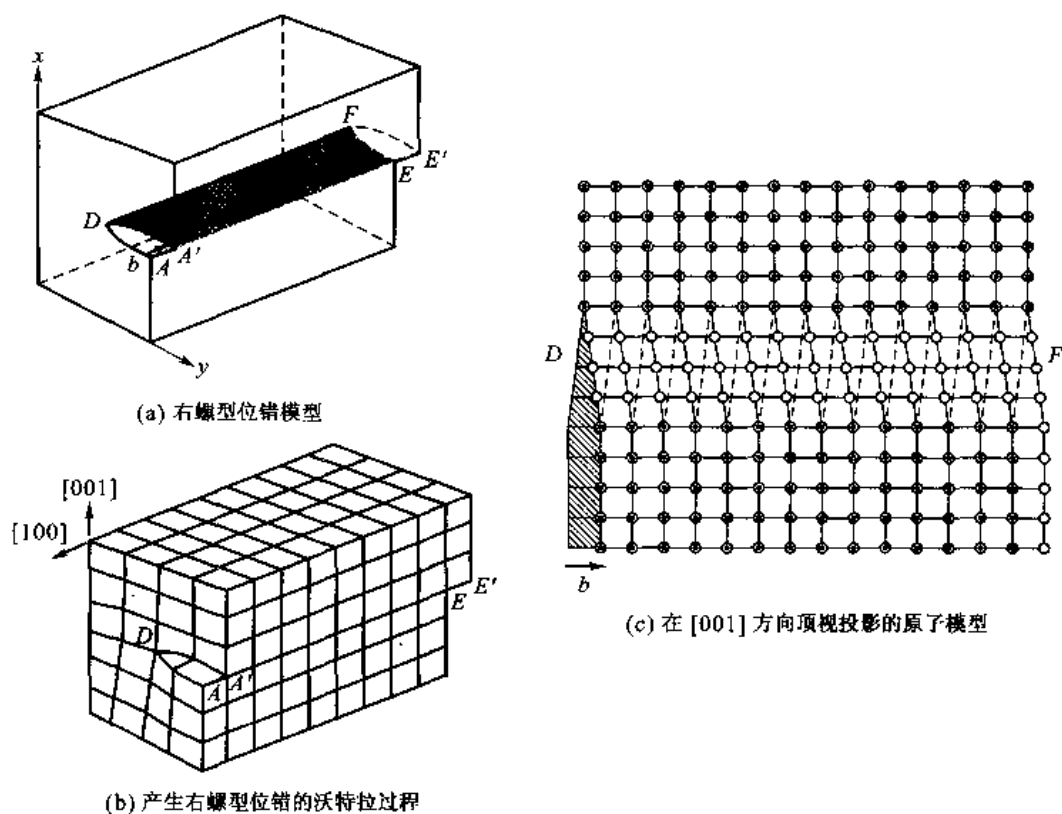


图 6-12 简单立方晶体中右螺型位错的示意图

结构的几何要素。

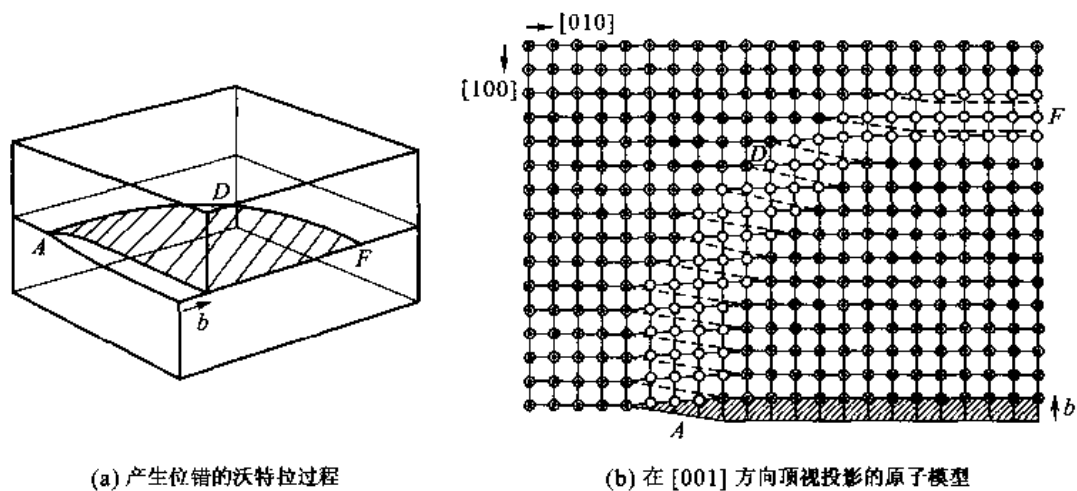


图 6-13 简单立方晶体中混合型位错模型

根据绕着位错闭合回路的位移叠加等于 b 的事实,可以绕位错线作回路与在完整晶体中同样回路作对比的方法来确定位错线的柏氏矢量。其步骤如下:①首先人为地规定位错线的切矢

量 t ; ②以切矢量方向为轴, 在离开位错线附近的原子严重错排区域绕着位错线作右螺旋闭合回路, 该回路称柏氏回路; ③用同样的方法在不含位错的完整晶体中作相同回路; ④比较这两个回路, 绕位错线所作的回路是闭合的, 而在完整晶体中所作的相同回路是不闭合或是重叠的, 从这个回路的终点向始点连接的矢量就是位错线的柏氏矢量 b 。这方法记为 RH/FS 法。在确定柏氏矢量时, 因为位错线的切矢量方向是人为规定的, 所以规定位错切矢量方向相反时, 所得的柏氏矢量也同时反向。

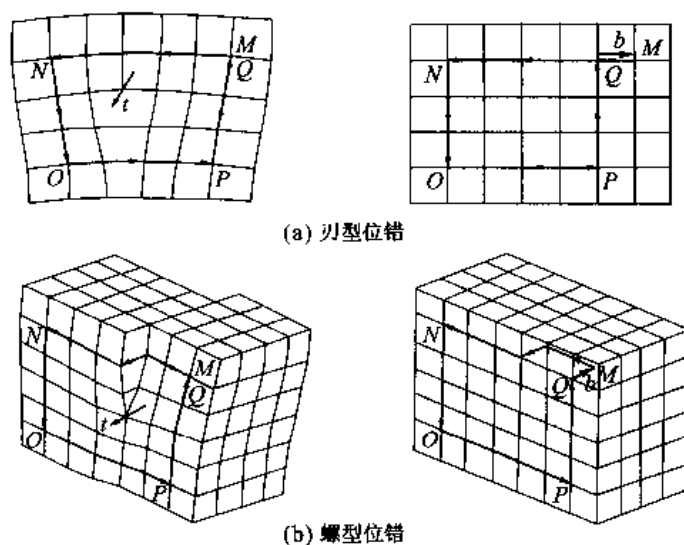


图 6-14 柏氏矢量的确定

(图的左侧是绕着位错的回路, 右侧是在完整晶体中作的回路)

图 6-14 所示为确定柏氏矢量的例子。在图 6-14(a) 左侧图的 $MNOPQ$ 是绕刃型位错的闭合柏氏回路, 右侧图是在完整晶体中的相同回路, 它是不闭合的。终点 Q 指向起点 M 的矢量就是柏氏矢量 b , 柏氏矢量与位错线垂直, 并且 $t \times b$ 指向额外半原子面方向。在图 6-14(b) 左侧图的 $MNOPQ$ 是绕螺型位错的闭合柏氏回路, 右侧图是在完整晶体中的相同回路, 它是不闭合的。注意到这个回路不在同一个晶面上, 终点 Q 指向起点 M 的矢量就是柏氏矢量 b 。柏氏矢量与位错线平行且反向。还可以看到, 沿位错线 t 作的回路线是右螺曲线, 所以, 柏氏矢量 b 与 t 平行且指向相反, 是左螺型位错。按同样的推理, 柏氏矢量 b 与 t 平行且指向相同, 是右螺型位错。

+++++

例题 6-5 在 fcc 单晶体中做如下操作获得的是什么位错? 柏氏矢量是什么?

- (1) 抽出一个 (111) 面的一个圆片, 然后圆片两侧再重新粘合。
- (2) 沿 (111) 面切开一部分, 剖面边缘是 $[0\bar{1}1]$ 和 $[10\bar{1}]$, 切面两侧相对位移 $a[0\bar{1}1]/2$ 。
- (3) 插入 $(1\bar{1}0)$ 半原子面, 此面终止在 (111) 面上。

解 (1) 抽出一个 (111) 面的一个圆片再进行粘合, 相当于把 (111) 面割开相对向内位移一个 (111) 面的面间距 $a[111]/3$, 然后去掉重合的部分, 所以其边缘形成的位错的柏氏矢量是 $a[111]/3$ 。因为位错线处在 (111) 面上, 柏氏矢量与位错线垂直, 所以它是刃型位错。

(2) 剖面两侧相对位移 $a[0\bar{1}1]/2$, 所以位错的柏氏矢量就是 $a[0\bar{1}1]/2$ 。剖面边缘是 $[0\bar{1}1]$ 方向的位错, 位错线与柏氏矢量平行, 它是螺型位错; 剖面边缘是 $[10\bar{1}]$ 方向的位错, 位错线与柏氏矢量既不平行也不垂直,

它是混合型位错。

(3) 插入 $(1\bar{1}0)$ 半原子面相当于把 $(1\bar{1}0)$ 面割开,然后相对向外位移一个 $(1\bar{1}0)$ 面的面间距 $a[0\bar{1}1]/2$ 后再填充原子,所以割面边缘位错的柏氏矢量就是 $a[0\bar{1}1]/2$ 。因割面边缘终止在 (111) 面上,所以位错线是 $(1\bar{1}0)$ 面和 (111) 面的交线,交线的方向是 $[1\bar{1}0] \times [111] = [11\bar{2}]$,即位错线的方向是 $[11\bar{2}]$ 。 $[11\bar{2}]$ 与柏氏矢量 $a[0\bar{1}1]/2$ 垂直,所以它是刃型位错。

+++++

一根位错的柏氏矢量是惟一的。柏氏回路任意扩大、移动,只要在扩大和移动过程不和原位错线或其他位错线相遇,那么,回路中包含的畸变不会改变,所以由它确定的柏氏矢量也不会改变,这就是柏氏矢量的守恒性。根据柏氏矢量的守恒性以及它与位错类型的关系,总结如下重要结果:

(1) 一根不分岔的位错线,不论它的形状如何变化,它只有一个惟一恒定的柏氏矢量。

(2) 确定一根位错线的结构要同时给出位错的方向和柏氏矢量,如果将位错线的指向反向,则柏氏矢量同时也反向。

(3) 一根位错线不能终止在晶体内部,只能终止于晶体表面或晶界;若它终止在晶体中部,则必和其他位错线连接,相交于一点,或者自成封闭的位错环。

(4) 交汇在一点的各位错线,如果从交汇点向外的方向定为位错线的切向,则这些位错的柏氏矢量总和为零。若以 $\mathbf{b}^{(i)}$ 表示第 i 根位错的柏氏矢量,则 $\sum \mathbf{b}^{(i)} = 0$ 。

(5) 纯刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直,即 $\mathbf{t} \cdot \mathbf{b} = 0$,并且 $\mathbf{t} \times \mathbf{b}$ 指向额外半原子面。

(6) 纯螺型位错的柏氏矢量与位错线平行,右螺型位错的柏氏矢量指向与位错线切向相同,即 $\mathbf{t} \cdot \mathbf{b} = b$;左螺型位错的柏氏矢量指向与位错线切向相反,即 $\mathbf{t} \cdot \mathbf{b} = -b$ 。

(7) 混合型位错的柏氏矢量与位错线既不平行也不垂直,它可以看做由纯刃型位错和纯螺型位错的叠加。位错螺型分量的柏氏矢量 $\mathbf{b}_s = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{t})\mathbf{t}$,刃型分量的柏氏矢量 $\mathbf{b}_r = \mathbf{b} - \mathbf{b}_s$ 。如果位错线与柏氏矢量的夹角是 φ ,则螺型分量柏氏矢量的模是 $b\cos\varphi$;刃型分量柏氏矢量的模是 $b\sin\varphi$ 。

既然位错不能终止在晶体位错内部,因此,晶体中的位错组态通常是位错网络(图6-18)。除了位错网络外,位错还可以单独以位错环的形式存在。在经强烈冷加工后,晶体中的位错组态很复杂,经常出现像发团一样的位错缠结,这些将在第9章讨论。

+++++

例题 6-6 证明交汇在一点的位错线的柏氏矢量总和为零。

解 以3根交汇在一起的位错线为例来证明。设3根位错的柏氏矢量分别为 $\mathbf{b}^{(1)}$ 、 $\mathbf{b}^{(2)}$ 、 $\mathbf{b}^{(3)}$,位错线交汇于 O 点,如图6-15所示。如把绕柏氏矢量为 $\mathbf{b}^{(1)}$ 的位错的柏氏回路扩大,移动到包围其他两根位错的区域,因为在移动过程中完全没有遇上其他位错,所以这个回路所确定的柏氏矢量始终不变,仍为 $\mathbf{b}^{(1)}$ 。从另一方面看,该回路包括了柏氏矢量为 $\mathbf{b}^{(2)}$ 、 $\mathbf{b}^{(3)}$ 的两根位错,因而该回路所累积的点阵畸变应为这两个位错点阵畸变之和,即 $\mathbf{b}^{(2)} + \mathbf{b}^{(3)}$ 。但是考虑到大回路和两个小回路的方向相反,故

$$\mathbf{b}^{(1)} = \mathbf{b}^{(2)} + \mathbf{b}^{(3)}, \quad \text{即} \quad \sum \mathbf{b}^{(i)} = 0$$

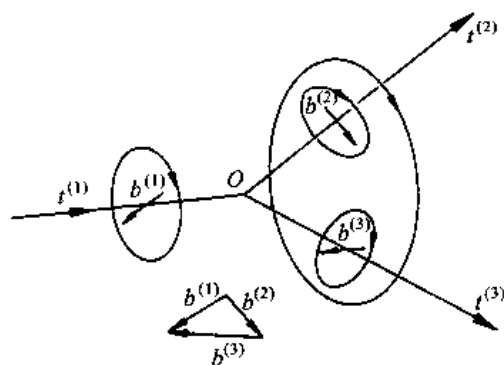


图 6-15

+++++

位错密度 ρ 是含位错晶体的一个重要参量,它定义为单位体积中含位错的总长度,即 $\rho_v = L/V$,其中 L 为体积 V 中的位错线总长度,单位为(长度单位) $^{-2}$ 。另一种有时使用更为方便的定义是:单位面积上截过的位错数目 ρ_s ,其单位也是(长度单位) $^{-2}$ 。如果所有的位错线相互平行并且都垂直于表面,表面 ρ_s 和 ρ_v 的值是相同的,但对于完全随机排列的位错组态, $\rho_v = 2\rho_s$ 。在充分退火的金属晶体中 ρ 通常在 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 之间。位错密度随塑性变形而快速增加,强烈冷加工金属的典型值约为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。在非金属晶体中 ρ 通常低些,例如在精心制备的半导体晶体中 ρ 可低至 10 cm^{-2} 。

6.2.2 位错的起源和位错的观察

上一节讨论的产生位错的沃特拉过程只是讨论位错几何形态的方法,实际晶体中的位错并不是这样形成的。在实际晶体中有各种各样的方式产生位错。例如:①在诱导晶体成长的籽晶中本来就存在位错和其他缺陷,其中一些位错穿出表面导致晶体绕着它生长(见第9章的图9-14),晶体生成时,位错一起进入成长着的晶体中;②凝固结晶时,树枝晶间的碰挤产生错排而形成位错;③在杂质颗粒附近或在很大温度梯度区域由于热收缩不同而产生的内应力使产生位错;④材料之间在外延时接触产生的点阵错配引起位错;⑤在急冷或受辐照的材料中过饱和空位或间隙原子在晶面上沉积萌生位错环等。完整晶体经受弯曲变形后,会在晶体中产生一定数量的刃型位错以补偿由于弯曲造成矢径不同表面上的尺度差异,如图6-16所示。如果弯曲晶体的曲率半径为 R ,所对的圆心角为 θ ,晶体的厚度为 d 。弯曲后,晶体上侧与下侧的长度差为 θd ,若假设刃型位错的半原子面与晶体底面垂直,位错的柏氏矢量为 b ,则需要引入的协调位错数目是 $\theta d/b$ 。垂直于位错的晶面面积 S 为 $R\theta d$,所以协调位错密度 ρ_s 为

$$\rho_s = \frac{\theta d/b}{R\theta d} = \frac{1}{Rb} \quad (6-19)$$

如果刃型位错的半原子面并不和底面垂直,则上式要进行一些修正。晶体生长过程中,由于不均匀温度梯度造成的热应变,或者由于不均匀溶质梯度造成的组分应变,都可能引发晶体中局部区域塑性弯曲,从而产生位错。此外位错还可以在加工过程中不断增殖(见本章6.2.10节)。

在位错概念引入晶体之初,由于当时实验条件的限制,未能直接观察到位错,但曾经采用多种间接方法研究位错的排列组态、位错密度和柏氏矢量等。例如,因为位错在晶体表面露头附近的错排高能区域容易被浸蚀的特性,在浸蚀剂的作用下使位错露头被浸蚀出蚀坑以辨认位错,图

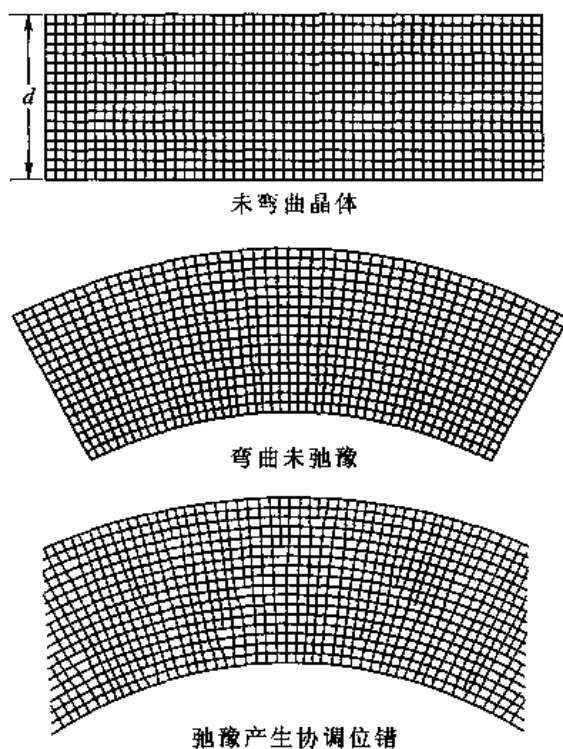


图6-16 弯曲晶体产生协调位错

6-17 所示为氯化锂表面浸蚀出的位错露头蚀坑。图 6-18 所示为在透明的 KCl 晶体中以沉淀相装饰的办法来显示晶体中的位错网络。这些间接观察位错的技术很难提供位错特征的详细信息,现在已基本不采用。现代透射电子显微术和高分辨电子显微术已是研究位错性质的主要方法。对于能量在 $10^3 \sim 10^5$ eV 的电子束,厚度小于 100 nm 至 1 000 nm 的薄膜晶体是透明的。由于位错附近的晶体畸变,致使原子面弯曲。若弯曲的原子面处于布拉格角使电子衍射而偏离主电子束,则通过不同的衍射面使位错成像,这是一种应变衬度成像。图 6-19(a)所示为用透射电子显微镜观察到不锈钢薄膜中的位错映像(明场映像),位错映像宽度的典型值大约是 10 nm,它比所观察材料的点阵常数大。图 6-19(b)所示为薄膜中排在滑移面上位错的示意图。高分辨电子显微镜能够直接观察到原子面和原子,它可以用来更直接地观察位错。图 6-20 所示为 Ga 晶体中刃型位错的高分辨电子显微像。在近晶型液晶中也观察到位错的存在,因为近晶型液晶材料各层中的分子是有序排列的,各层在层的法线方向连续排列,会出现柏氏矢量等于层间距或层间距整数倍的位错,图 6-21 所示为近晶 A 相液晶中刃型位错的例子。

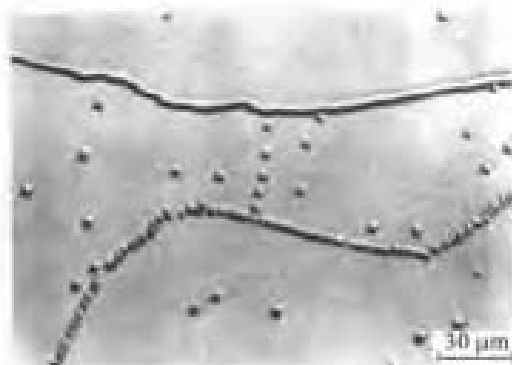


图 6-17 氯化锂表面的蚀坑
(每一个坑对应一个位错露头)

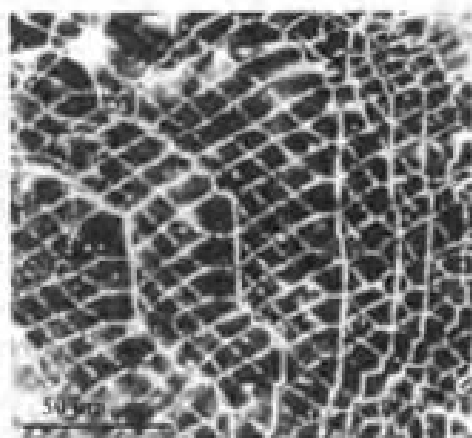


图 6-18 用杂质装饰 KCl 晶体中的位错网络
(晶体是透明的,白色的网络是被装饰的位错)



(a) 18Cr-Ni 不锈钢中的平面排列位错



(b) 薄膜中排列在滑移面上位错的示意图

图 6-19 用透射电子显微镜(TEM)观察位错

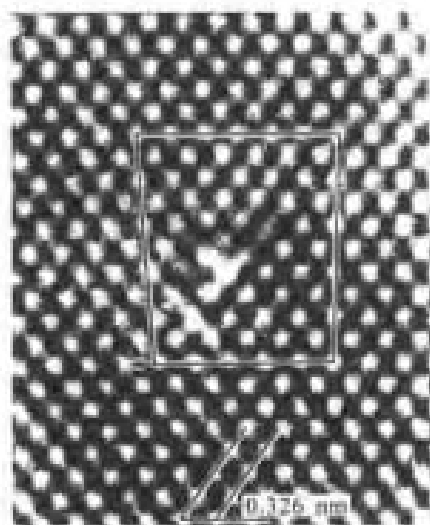


图 6-20 Ga 晶体中刃型位错的高分辨电子显微像, 原子间距为 0.326 nm

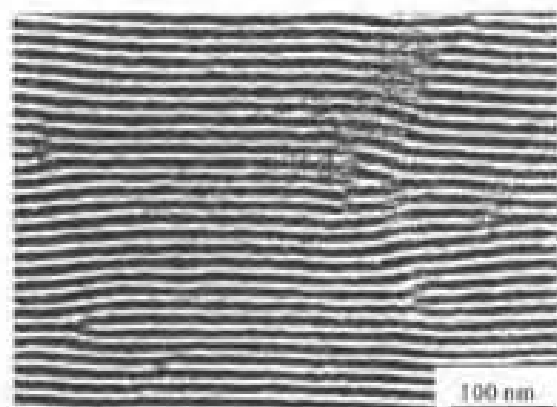


图 6-21 近晶 A 相液晶中的刃型位错, 柏氏矢量大约是 15 nm, 位错线垂直图面

6.2.3 直位错的弹性应力场

位错线附近有严重的局部畸变, 但位错核心区以外区域原子的排列仍然是匹配的, 可以近似地把晶体处理为一个连续的各向同性弹性介质。去掉中心严重畸变区域, 则可以用线弹性理论获得非常接近真实情况的位错应力场表达形式。知道了应力场后, 可以求出位错存在所引起的弹性应变能, 可以解决位错间的弹性交互作用, 位错和点缺陷的弹性交互作用等问题。

6.2.3.1 直螺型位错的应力场

一个物体受外力作用时内部产生内应力。描述内部任一点应力状态可用 9 个应力分量来表示, 如图 6-22 所示。对于直角坐标[图 6-22(a)], 其中 3 个正应力分量 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 和 6 个切应力分量 τ_{xy} 、 τ_{yx} 、 τ_{xz} 、 τ_{zx} 、 τ_{yz} 、 τ_{zy} 。物体处于平衡状态时有 $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ 的关系, 所以在平衡态时切应力的独立分量只有 3 个, 即 τ_{xy} 、 τ_{xz} 和 τ_{yz} , 因此描述任一点的应力状态只有 6 个独立的应力分量, 即 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 、 τ_{xy} 、 τ_{xz} 、 τ_{yz} ; 相应也有 6 个应变分量, 即 ϵ_{xx} 、 ϵ_{yy} 、 ϵ_{zz} 、 γ_{xy} 、 γ_{xz} 、 γ_{yz} 。对于柱坐标[图 6-22(b)], 6 个应力分量是 σ_{rr} 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 σ_z 、 τ_{rz} 、 $\tau_{\theta z}$ 、 $\tau_{r\theta}$, 6 个应变分量是 ϵ_{rr} 、 $\epsilon_{\theta\theta}$ 、 ϵ_z 、 γ_{rz} 、 $\gamma_{\theta z}$ 、 $\gamma_{r\theta}$ 。

螺型位错的应力场是简单的。为了避免位错核心的严重畸变, 取一个中空圆柱体, 内径为 r_0 , 外径为 R 。把坐标的 z 轴放在圆柱体的中心轴上, 沿 xz 面将圆柱体切开一半, 如图 6-23(a) 所示, 然后沿此剖面将其两侧在 z 方向上相对位移 b , 再粘合起来, 如图 6-23(b) 所示。这样的模型和图 6-9(c) 所示的模型完全一样, 它的应力场和一个放在 z 轴的直右螺型位错应力场相当。因为剖面可以是任一径向面, 所以弹性应变是完全轴对称的。从模型中可直觉地看出, 它的应力场是纯切应力场。根据这个模型的边界条件可以用经典弹性力学方法把应力场求出。现在用一种非严格的简单办法来求出应力场。

根据应力场的轴对称性, 这里采用柱坐标讨论, 在 $y=0$ 的面上以 x 轴设定 $\theta=0$ 。因为是纯切应力场, 所以正应力 σ_{rr} 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 和 σ_z 为零, 并且根据模型的切变方式知 γ_{rz} 和 $\gamma_{\theta z}$ 也为零, 而 $\gamma_{r\theta}$ 只和 r 有关。如果把距中心轴为 r 的圆柱面以剖面两侧为起点和终点拉开成平面, 很容易获得

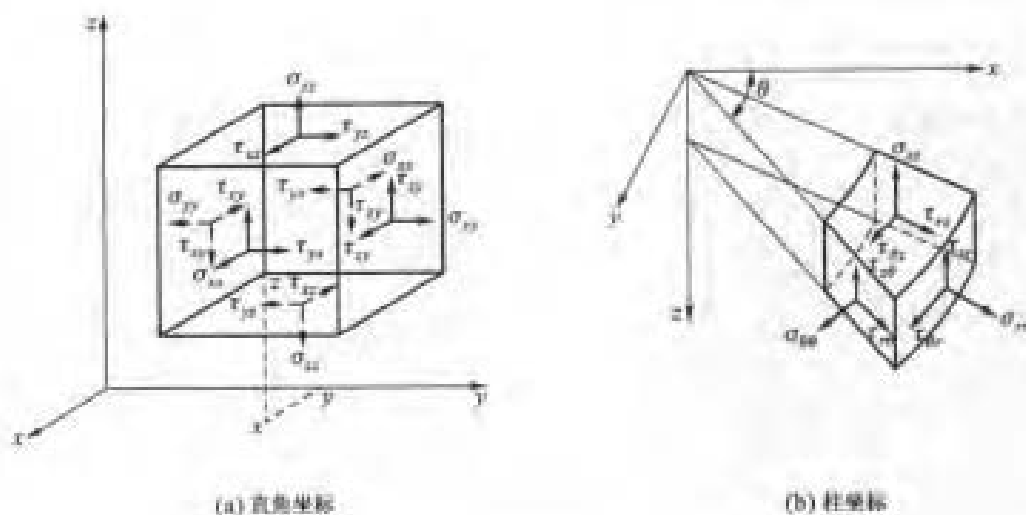


图 6-22 物体受力后物体内某一点的应力状态

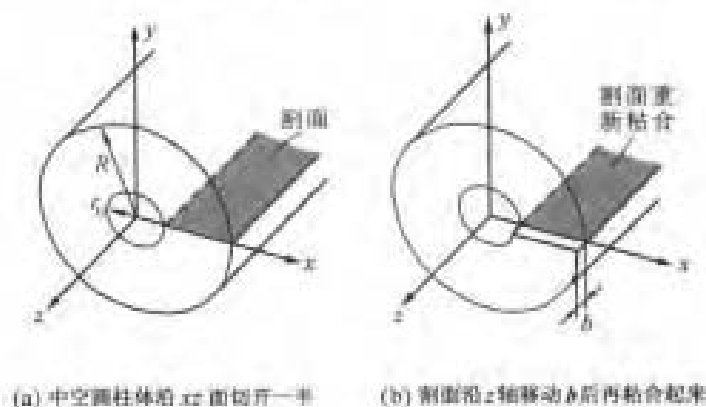


图 6-23 计算直螺型位错应力场模型

$$\gamma_{\theta} = \frac{b}{2\pi r} \quad (6-20)$$

根据胡克定律(见第9章),相应的切应力 $\tau_{\theta r}$ 为

$$\tau_{\theta r} = G\gamma_{\theta} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (6-21)$$

式中, G 为切变模量。其他方向应力分量为零

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta z} = \tau_{rz} = 0 \quad (6-22)$$

把式(6-20)和式(6-21)换成直角坐标,得

$$\left. \begin{aligned} \tau_{\theta r} &= -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{r\theta} &= \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta z} = \tau_{rz} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-23)$$

应力场与 z 无关,它们随 r 增大而减小。当 $r \rightarrow 0$ (即 $x \rightarrow 0, y \rightarrow 0$)时,应力将是无限大。前面已经讨论过,位错中心是严重畸变区,在此区域线弹性理论不适用,因而上述结果在位错中心区域不适用,这也是位错弹性模型采用空心圆柱的原因,空心区域的半径 r_0 是核心区域。从式(6-20)和式(6-21)看出,当 $r=b$ 时,切应变超过10%,因而合理的 r_0 取值范围在 b 到 $4b$ 之间,即绝大多数场合 $r_0 \leq 1 \text{ nm}$ 。

对于长度有限的圆柱介质,上述的解在圆柱内、外表面的应力 σ_{zz} 、 τ_{rz} 和 $\tau_{\theta z}$ 均为0,符合表面的自由边界条件。但对于两个端面, τ_{rz} 不为0,不满足端面的自由边界条件, τ_{rz} 使圆柱体两端面上产生一个力偶矩。为了松弛这一力偶,圆柱体会产生一个附加的变形,相当于圆柱体沿轴线产生扭转。该扭转很小,除非圆柱体直径很小(例如某些晶须),否则是难以察觉的。

对于左螺型位错,其应力场的所有分量均与右螺型位错的应力场反号。

6.2.3.2 直刃型位错的应力场

刃型位错的应力场比较复杂,它是弹性力学的平面应变问题。和讨论螺型位错的模型相似,取一个中空圆柱体,内径为 r_0 ,外径为 R 。把坐标的 z 轴放在圆柱体的中心轴上,沿 xz 面将圆柱体切开一半,如图6-24(a)所示,然后沿此剖面将其两侧在 x 方向上相对位移 b ,再粘合起来,如图6-24(b)所示。这样的模型和图6-9(b)所示模型完全一样,它的应力场和一个放在 z 轴的正刃螺型位错应力场相当。根据边界条件,按弹性理论求得

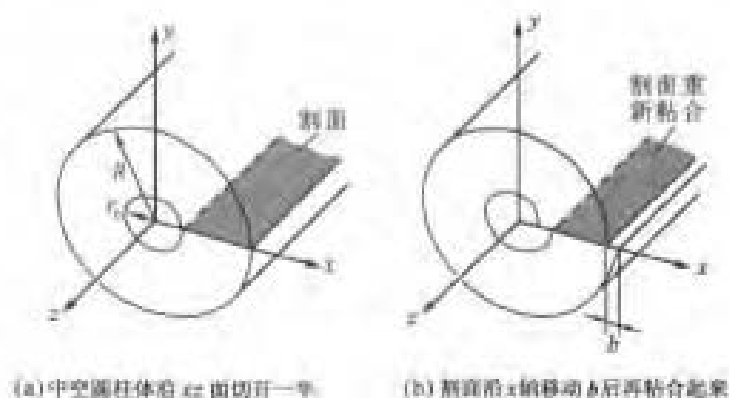


图6-24 计算直刃型位错应力场模型

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -Dy \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \sigma_{yy} &= Dy \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} &= Dx \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \tau_{xz} &= \tau_{yz} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-24)$$

式中, $D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$,其中 ν 为泊松比, G 为切变模量。这个应力场和 z 无关,与讨论螺型位错应

力场时的同样理由,这些式子都不能应用于位错中心区域。若是负刃型位错则应力场各分量和正位错的各应力分量反号。

下面分析刃型位错应力场的特点:在滑移面上方($y>0$), σ_{xx} 是负的,即受压力,而在滑移面下方($y<0$), σ_{xx} 是正的,即受张力;在 $x=0$ 及 $x=\pm y$ 处, $\tau_{xy}=0$,即 τ_{xy} 以这些界限变号;在位错线和柏氏矢量共面的面($y=0$,滑移面)上只有切应力 τ_{xy} ,并且 τ_{xy} 为最大值。图6-25所示为正刃型位错周围应力场的正值和负值分布。

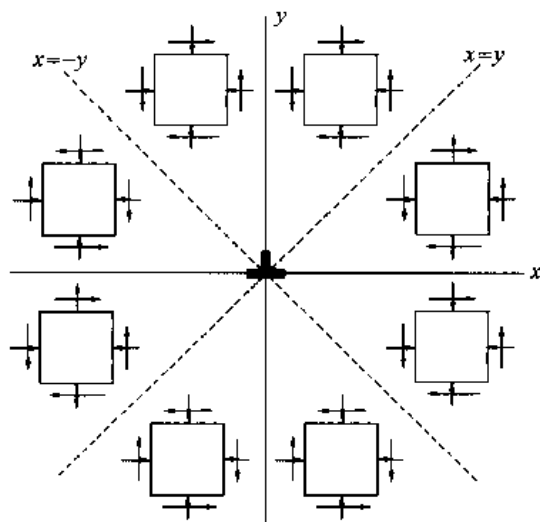


图6-25 正刃型位错应力场正值和负值的分布

6.2.3.3 直混合型位错的应力场

从直刃型位错和直螺型位错的应力场可以看出,它们的应力场分量没有重叠项,所以直刃型位错和直螺型位错之间没有交互作用。所以,直混合型位错的应力场可以看成是刃型分量和螺型分量位错应力场的叠加。

+++++

例题6-7 画出直刃型位错应力场的 τ_{xy} 分量的某一等应力线。

解 直刃型位错应力场的 τ_{xy} 分量是

$$\tau_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

因为应力与 z 轴无关,等应力线画在 $x-y$ 平面上。为了画图方便,改用柱坐标; $r^2 = x^2 + y^2$, $x = r\cos\theta$, $y = r\sin\theta$ 。这样 τ_{xy} 表达为

$$\tau_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\cos\theta\cos2\theta}{r}$$

令上式等于一个常数,得出图形如图6-26所示,图中的正、负号表示应力的正值和负值。因为应力值与 r 成反比,可以看出,在距位错相同的距离 r 处,在 $y=0$ (即滑移面)上 τ_{xy} 的值最大。

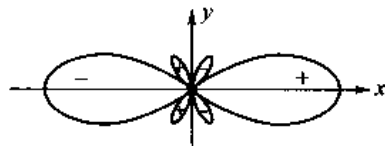


图6-26

+++++

6.2.4 位错的能量

和位错引起畸变相关的能 E 包括弹性应变能 E_e 和核心能量 E_{core} 两部分。 E_{core} 指核心区域的能量, E_e 指储存在核心以外的弹性应变能。因为能量的容量性质,位错的能量都是指单位长度位错线的能量。

在位错周围的弹性应力场中,单位长度位错线应力场的弹性应变能就是应变能密度 w 对与之对应的晶体体积积分。对于螺型位错,在柱坐标下只有一项应力分量,应变能密度 $w = \gamma_{\theta\theta}\tau_{\theta\theta}$,故单位长度的弹性应变能为

$$E_{el(s)} = 2\pi \int_{r_0}^R w r dr = 2\pi \int_{r_0}^R \gamma_{\theta\theta} \tau_{\theta\theta} r dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (6-25)$$

当 $r_0 \rightarrow 0$ 及 $R \rightarrow \infty$ 时,位错应变能均趋于无限大。在前面已经讨论过,位错应力场计算式在位错

中心附近不适用,所以 r_0 不能取零值;而 $R \rightarrow \infty$ 是没有实际意义的,因为实际晶体不是无限大,并且实际晶体中的亚结构尺寸限制了应力场的范围。另外,在含有许多位错的晶体中,位错倾向形成使其长程应力场互相抵消的某种组态使系统总能量降低(从而每根位错的能量也降低),所以 R 值约为随机排列位错间距的一半。又因为 R 是处在对数项中,所以,位错能量大部分集中在位错中心的附近;而当 R 相当大时,位错应变能对 R 值的选择并不敏感。

对于刃型位错,用对应变能密度积分的方法来计算位错应变能 E_{el} 十分复杂。现用一种容易处理的等效方法,把 E_{el} 看做制造位错剖面位移 b 时反抗位错自身应力场所作的功。对于图 6-24(b) 所示剖面上单位长度($z=1$)的面积元 $dA=1 \times dx$,在 x 方向相对位移 αb 时($0 \leq \alpha \leq 1$),相当于已形成一个柏氏矢量大小为 αb 的刃型位错,这个位错在滑移面 x 方向上的切应力 τ_{xy} 为

$$\tau_{xy} = \frac{G\alpha b}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{x}$$

在这个切应力的作用下,剖面 dx 位移 $b d\alpha$ 作的功 dW 为

$$dW = \frac{G\alpha b^2 d\alpha}{2\pi(1-\nu)} \frac{dx}{x}$$

若剖面位移从 0 到 b (即 α 从 0 到 1),整个剖面克服位错应力场作的功(即位错的 E_{el})为

$$E_{el(R)} = \int_0^1 \int_{r_0}^R \frac{Gb^2 \alpha}{2\pi(1-\nu)} \frac{d\alpha dx}{x} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^R \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{dx}{x} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (6-26)$$

对于混合型位错,它的弹性应变能也可以简单地由其刃型分量位错和螺型分量位错的应变能加和得出。一个柏氏矢量 b 与位错线交角为 φ 的混合型位错,其刃型分量的柏氏矢量数值等于 $b \sin \varphi$,螺型分量的柏氏矢量等于 $b \cos \varphi$ 。根据式(6-25)和式(6-26),单位长度混合型位错的弹性应变能 $E_{el(M)}$ 为

$$E_{el(M)} = \frac{Gb^2}{4\pi} \left(\frac{\sin^2 \varphi}{1-\nu} + \cos^2 \varphi \right) \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0} \quad (6-27)$$

式中,

$$\frac{1}{K} = \frac{\sin^2 \varphi}{1-\nu} + \cos^2 \varphi$$

比较刃型位错、螺型位错和混合型位错的应变能计算式可知,螺型位错的应变能最小,刃型位错最高,刃型位错的应变能比螺型位错高 $1/(1-\nu)$,即约 1.5 倍。上面的讨论没有考虑位错中心部分的能量,这部分能量的计算相当复杂。估计 E_{core} 的数值,它约为直位错总能量的 10% ~ 25%。把这一数值计算入内,可以用式(6-27)把单位长度位错的总能量改写为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{\lambda b} \quad (6-28)$$

用计算实际原子间势能的方法对一系列金属材料进行计算,求得 $\lambda \approx 1/4$,这一 λ 值支持了上面对 E_{core} 的估计。 $\lambda = 1/4$ 仅适用于求位错的总能量,并不意味着位错中心区域 r_0 仅为 $b/4$ 。从能量的表达式看到,相对来说,位错的能量与位错类型、 R 和 r_0 值的变化关系不大。如果取 $r_0 \approx b$ (约为 2.5×10^{-8} cm),取 $R \approx 10^{-4}$ cm,则单位长度位错应变能约为

$$E = \alpha Gb^2 \quad (6-29)$$

式中, $\alpha \approx 0.5 \sim 1.0$ 。若取 $G = 40 \text{ GPa}$, $b = 0.25 \text{ nm}$,单位长度位错应变能约为 $2.5 \text{ nJ} \cdot \text{m}^{-1}$ 。如果把应变能分摊在每个原子面(即 b 长度位错线)上,位错应变能约为 $Gb^3 \approx 0.65 \text{ aJ}$ (4 eV)。可以看出,位错的弹性应变能还是很大的。因为位错线的能量因其长度加长而加大,所以位错线有缩

短其长度的趋势,这就造成位错的线张力,单位长度位错线的能量就相当于位错线张力,通常以 $Gb^2/2$ 作为粗略的估计。

位错的能量与其柏氏矢量的平方 b^2 成正比,因而晶体中最常见的位错是柏氏矢量为最短平移矢量的位错。对于面心立方晶体,最短的平移矢量是 $\langle 111 \rangle/2$,对于体心立方晶体,最短的平移矢量是 $\langle 110 \rangle/2$,对于密排六方晶体,最短的平移矢量是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$ 。它们就是这些晶体中最常见位错的柏氏矢量,也就是这些晶体的滑移方向(见第9章)。

6.2.5 各向异性弹性体中位错的弹性性质

在各向异性弹性体中,位错的应力场很难用解析法求解,一般只能用数值解来求解,情况十分复杂。最简便的处理方法是把各向同性介质中弹性性质计算式中的 G, ν 材料常数改用合适的值,再用各向同性介质中的弹性性质计算式去处理相应的各向异性弹性体的位错弹性性质。这些合适的 G, ν 等数值称做有效各向同性常数。求有效各向同性常数的方法是:用数值解求出各向异性介质中刃型位错和螺型位错的能量,用它们代入各向同性介质中位错能量计算式反过来再求出 G', ν' ,它们就是有效各向同性常数。表6-3中汇集了用这一方法计算的常见立方金属的有效各向同性 G' 和 ν' 值。除了表中带“*”号一列数值外,用其他数值近似求出无限长直位错的各向异性应力场和能量误差在1%~2%。要注意的是,给定金属的有效常数随不同晶面而不同,这取决于材料各向异性的程度。已经证实,对于一些复杂位错问题,这些数值能很好地描述各向异性的结果。

表6-3 某些常见立方金属位错的有效切变模量 G' 和泊松比 ν'

fcc	A		$[\bar{1}\bar{1}0](111)$	$[110](111)$	$[\bar{1}1\bar{2}](111)$	111	
Ag	3.01	G'/GPa	26.6	4.35	27.8	48.7*	
		ν'	0.449	0.918	0.434		
Al	1.21	G'/GPa	25.9	22.6	25.9	39.7*	
		ν'	0.360	0.447	0.359		
Au	2.90	G'/GPa	24.7	6.70	25.9	48.9*	
		ν'	0.498	0.872	0.484		
Cu	3.21	G'/GPa	42.1	10.1	44.2	69.0*	
		ν'	0.431	0.864	0.413		
Ni	2.51	G'/GPa	78.6	64.4	80.7	126.3*	
		ν'	0.363	0.526	0.351		
bcc	A		$[\bar{1}11](110)$	$[111](110)$	$[100](110)$	110	$[\bar{1}11](211)$
Cr	0.69	G'/GPa	128.4	120.8	114.6	150.4*	128.4
		ν'	0.102	0.187	0.260		0.103
Fe	2.35	G'/GPa	62.5	80.5	98.1	115.9*	62.5
		ν'	0.473	0.341	0.060		0.485

续表

bcc	A		$[\bar{1}11](110)$	$[111](110)$	$[100](110)$	110	$[\bar{1}11](211)$
Mo	0.77	G'/GPa	130.1	122.7	116.2	175.6*	130.1
		ν'	0.248	0.291	0.358		0.249
Nb	0.51	G'/GPa	44.3	37.4	34.6	63.0*	44.3
		ν'	0.270	0.391	0.474		0.278
Ta	1.56	G'/GPa	61.2	68.3	74.9	104.9*	61.2
		ν'	0.428	0.365	0.254		0.432
V	0.78	G'/GPa	50.1	47.5	45.8	74.5*	50.1
		ν'	0.313	0.355	0.397		0.314

注:除前3列的后几列标题指明位错所在的面和 b 方向,这些面不一定是滑移面。带“*”号的是 $G'/(1-\nu')$ 值。各向异性比 A 是金属偏离各向同性固体($A=1$)的程度。

6.2.6 位错核心结构

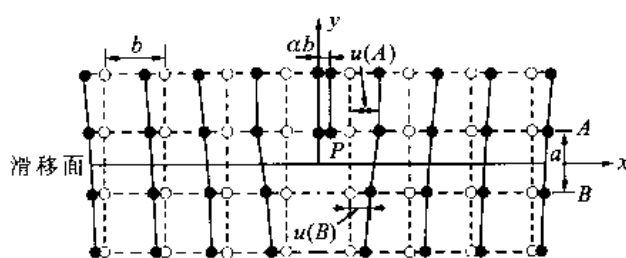
在讨论位错的弹性性质时,为了方便,把其核心区域去掉以避免弹性场的发散。但是在实际晶体中,位错所引起的畸变大部分集中在原子排列不太精确的核心区域,原子的位移是有限大的。这个区域内的原子确切位置难以计算,这里将按如下方法来定性描述这种错排。在简单立方晶体中插入1个多余半原子面制造1根柏氏矢量为 b 的刃型位错,如图6-27(a)所示。为了容纳位错,在滑移面上侧(A)和下侧(B)的原子分别发生了位移 $u(A)$ 和 $u(B)$,即沿滑移面有原子的错排。这个错排用两个在滑移面上下处于相邻位置的原子间位移差 $\Delta u = u(B) - u(A)$ 来定义。 Δu 的最大值为 $b/2$ 。以 b 为单位, Δu 与距位错中心距离 x 的关系表示于图6-27(b)中。 Δu 随离开位错中心迅速减小。把错排大小大于其最大值一半($\pm b/4$)的那段距离定义为位错半宽度 ζ ,在位错宽度范围内, $-b/4 > \Delta u > b/4$ 。计算机模拟结果表明位错宽度通常在 $b \sim 5b$ 之间,具体取值取决于原子间势能和晶体结构。具体看,如果把位移 Δu 均匀地散布在每个原子列上,则总的弹性应变能将会较小,这一因素会使位错宽度变大;但是,这样的位移分布使滑移面两侧原子间的错排范围增大,总的错排能也会增大,这一因素会使位错宽度减小。位错宽度由这两个相反的因素达到平衡确定。在金属晶体中,金属键的无方向性和无饱和性使错排能的影响相对较弱,位错宽度较宽;而在共价键晶体中,共价键很强的方向性使错排因素的影响更为重要,所以位错宽度较窄。

6.2.7 位错受力

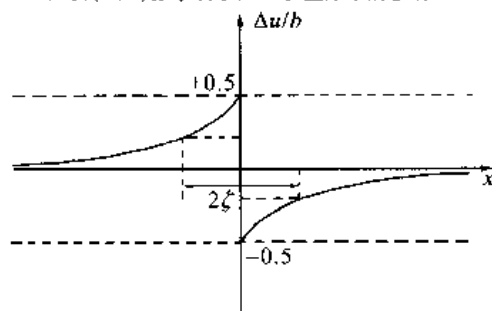
如果物体的能量为 E_i ,它随广义坐标 η 的变化而变化,那么认为物体在 η 方向受广义力 F_η 为

$$F_\eta = -\frac{\partial E_i}{\partial \eta} \quad (6-30)$$

当外应力场加到晶体上时,位错会响应。位错运动时能量会发生改变,因而位错就受到一种机械力。其实没有真正的力作用在位错附近的原子上,而只是受一种如式(6-30)定义的虚力。为了方便起见,把位错看成是一根实体的线,这个力作用在这根线上。作用在位错上的机械力也



(a) 插入半原子面前 (空心圆) 后 (实心圆) 的原子位置, 灰色(P处)原子表示 $x=0$ 位置原子的移动



(b) 图(a)位错在滑移面两侧原子的位移差 Δu 的分布

图 6-27 位错核心结构

可以由晶体中的内应力源引起, 这些内应力源可以是其他位错、点缺陷, 甚至是位错自身的应力场等。另外, 位错会对热力学变化产生响应, 从而也会受到化学力作用。

6.2.7.1 在外力场中位错受力

位错运动反抗外力作用引起晶体势能变化, 从而使位错受力。为了了解位错在外力场中的受力, 首先要了解位错运动的类型 (关于位错运动见 6.2.8 节)。若单位长度位错 \mathbf{t} 向任意方向移动了 $d\mathbf{d}$, 位错线扫过的面积 $d\mathbf{s}$ 为

$$d\mathbf{s} = \mathbf{t} \times d\mathbf{d} = n d\mathbf{s}$$

式中, \mathbf{n} 是 $d\mathbf{s}$ 的法向单位矢量。运动引起的体积变化 ΔV 为

$$\Delta V = \mathbf{b} \cdot d\mathbf{s} = \mathbf{b} \cdot n d\mathbf{s} \quad (6-31)$$

当位错线在 \mathbf{t} 与 \mathbf{b} 共面的面运动时, $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} = 0$, 即 $\Delta V = 0$, 这种运动称保守运动, 保守运动又称为滑移 (滑移一般是宏观的观念, 更准确地说, 单个位错的保守运动应称滑动, 但通常也不太注意它们的区别)。位错保守运动扫过的面称滑移面, 这个面就是 \mathbf{t} 和 \mathbf{b} 共面的面。当位错不在滑移面上运动时, $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} \neq 0$, $\Delta V \neq 0$, 这种运动称非保守运动。非保守运动伴随有体积变化, 为了保持晶体的连续性, 必须通过物质运输来补偿位错附近的体积变化。实际上一般的非保守运动可以分解为在滑移面上运动 (滑移, 保守运动) 和垂直于滑移面运动 (攀移, 非保守运动) 的合成。所以, 在讨论位错受力时, 把位错受的力分解为滑移方向的受力以及攀移方向的受力。

先讨论位错在外应力场中滑移方向所受的力。设外应力场 σ 在滑移面上滑移方向 \mathbf{b} 的分切应力为 τ_s , 长度为 δL 的位错在滑移面扫过 δd 距离, 则外应力场在 $\delta L \delta d$ 面积上 \mathbf{b} 方向的切力为 $\tau_s \delta L \delta d$ 。位错滑移使滑移面两侧相对切动 \mathbf{b} , 则外力作的功为 $b \tau_s \delta L \delta d$ 。这相当于晶体势能减小 $\delta W_p = -b \tau_s \delta L \delta d$ 。根据受力的定义, 单位长度位错在滑移面上受的滑移力 F_s 为

$$F_s = -\frac{\delta W_p}{\delta L \delta d} = \tau_s b \quad (6-32)$$

式(6-32)只给出受力的大小,力的方向和位错运动方向相同。注意,位错线可以是不同形状的,但是,只要是滑移面上的同一根位错线,在均匀应力场作用下,位错受的滑移力大小处处相等,而力的方向处处垂直于位错线。

接下来讨论位错在外应力场中攀移方向所受的力。刃位错攀移伴随着半原子面的扩大或缩小,一般把半原子面缩小称正攀移,半原子面扩大称负攀移。处在坐标 z 轴上的一根正刃型位错,位错的滑移面为 xz 面,则在 y 方向的运动就是攀移。当长度为 δL 的位错向上攀移 δd 间距时,体积变化 $\Delta V = -b\delta L\delta d$,外加应力场 σ 中只有 σ_{xx} 分量对这一体积变化做功,该功等于 $-\sigma_{xx}b\delta L\delta d$ 。这个功相当于势能减小 $\delta W_p = \sigma_{xx}b\delta L\delta d$ 。根据受力的定义,单位长度位错线受的攀移力 F_c 为

$$F_c = -\frac{\delta W_p}{\delta L\delta d} = -\sigma_{xx}b \quad (6-33)$$

受力方向是攀移 y 方向(垂直滑移面方向),这力也是处处和位错线垂直的。如果 σ_{xx} 是正的,即半原子面受张压力,有利于半原子面扩张,则受力是 y 的负向,相反,如果 σ_{xx} 是负的,则受力是 y 的正向(指向半原子面的方向)。推广来看,在外加应力场 σ 作用下,只要找到该应力场在刃型位错半原子面的正应力 σ_{xx} ,就可以求出刃型位错的攀移方向受力(等于 $-\sigma_{xx}b$)。对于螺型位错,因为柏氏矢量与位错线平行,所以位错在任何面上运动都是滑移,螺型位错没有攀移运动。

+++++

例题 6-8 在面心立方单晶体中,点阵常数为 $a = 0.36 \text{ nm}$,晶体中有一根柏氏矢量为 $[011]/2$ 并平行于 $[21\bar{1}]$ 的位错线,在 (001) 面加 10^6 Pa 的正应力。求位错所受的滑移力和攀移力。

解 从位错的柏氏矢量和位错线方向可知,位错的滑移面是 $(1\bar{1}1)$ (可以由晶带定律简单看出)。为了求位错滑移方向的受力,应求出应力场在滑移面上柏氏矢量方向的分切应力 τ_s 。设正应力的力方向 $[001]$ 与柏氏矢量方向 $[011]$ 的夹角为 λ ,则在柏氏矢量方向的分力 $F_s = A\sigma\cos\lambda$,其中 A 是晶体 (001) 面的面积。现在分切应力作用的面是 $(1\bar{1}1)$,设 (001) 面法线与 $(1\bar{1}1)$ 面法线的夹角为 φ ,分力 F_s 作用的面积 $A' = A\cos\varphi$ 。所以,外力在滑移面柏氏矢量方向的分切应力 $\tau_s = F_s/A' = \sigma\cos\lambda\cos\varphi$ 。而

$$\cos\lambda = \frac{1}{1 \times (0+1+1)^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\cos\varphi = \frac{1}{1 \times (1+1+1)^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

单位长度位错所受的滑移力 $F_s = \tau_s b$,得

$$F_s = 10^6 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ Pa} = 0.408 \times 10^6 \text{ Pa}$$

位错的柏氏矢量 $[011]/2$ 与位错线方向 $[21\bar{1}]$ 垂直,这个位错是刃型位错。位错在攀移方向受力 $F_c = \sigma_c b$,其中 σ_c 是外力在位错半原子面的分正应力。过位错线($[21\bar{1}]$ 方向)并和滑移面 $(1\bar{1}1)$ 垂直的面是 (011) 面,它就是位错的半原子面。设外力方向 $[001]$ 与 (011) 面法线的夹角为 θ , $\cos\theta$ 为

$$\cos\theta = \frac{1}{1 \times (0+1+1)^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

则外力在 (011) 面的分正应力 $\sigma_c = \sigma\cos^2\theta$,所以位错在攀移方向受力为

$$F_c = \sigma_c b = 10^6 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \text{ Pa} = 5 \times 10^7 \text{ Pa}$$

+++++

例题 6-9 当位错的柏氏矢量平行 x 轴时,请证明不论位错线是什么方向,外应力场的 σ_{xx} 分量都不会对位

错产生作用力。

解 在外加应力场下单位长度位错线所受的滑移方向力是 τb , 其中 τ 是外应力场在位错滑移面滑移方向的分切应力。如果是刃型位错, 则在攀移方向所受的力是 σb , 其中 σ 是外应力场在以柏氏矢量方向为法线的面上的正应力。因位错的柏氏矢量是 x 方向, 使位错滑移的分切应力的下标中必含 x , 而在柏氏矢量方向的正应力为 σ_{xx} 。现在外应力场是 σ_x , 所以应力在滑移面柏氏矢量方向上的分切应力为 0, σ_{xx} 也为 0。结果, 无论位错线的取向如何, 位错都不会受力。

+++++

6.2.7.2 位错的线张力

前面说过, 因为位错的能量随长度而增加, 因而有缩短的趋势, 这就是位错线张力的来源, 线张力近似等于 $\Gamma = Gb^2/2$ 。其实, 位错在自身应力场作用下也会受到力(自力)的作用, 一根直位错的自力等于 0, 但弯曲的位错线则会有自力作用。自身的作用力原则上也可按上面讨论受力的方法来求出, 但因为在位错中心处的应力发散使得自力分析复杂化, 因而使用这种方法时遇到困难。一般是用线张力近似法简单处理。

位错线弯曲时, 位错的线张力使位错线受一指向曲率中心的力, 这个力力求把位错线变直, 只有存在反向外力时位错才能保持弯曲状态。对于在滑移面弯曲的位错, 曲率半径为 R 的弧线 δs 在曲率中心所对的圆心角为 $\delta\theta$, 如图 6-28 所示。线张力在 δs 上产生指向曲率中心的力为 $2\Gamma \sin(\delta\theta/2) \approx \Gamma\delta\theta = \Gamma\delta s/R$ 。如果要维持这一弯曲状态, 必须在 δs 上加一个和上述力反向而大小相等的力。在外应力场下单位长度位错线上受的滑移力为 $\tau_p b$ [见式(6-32)], 位错在平衡时有如下关系

$$F\delta s = \tau_p b\delta s = \Gamma \frac{\delta s}{R}$$

即

$$\tau_p = \frac{\Gamma}{bR} = \frac{Gb}{2R} \quad (6-34)$$

式(6-34)是在假设刃型、螺型和混合型位错单位长度上能量都相等的基础上得出的。从式(6-34)看到, 在线张力为常数的近似条件下弯曲位错线是一段圆弧。实际上, 螺型位错的能量最低, 所以线张力会产生一个力矩把位错线转至螺型位错取向, 使整体位错的形状近似为椭圆形, 它的主轴平行于柏氏矢量, 轴比近似为 $1/(1-\nu)$ 。但对一般的计算来说, 式(6-34)已是足够好的近似计算公式。

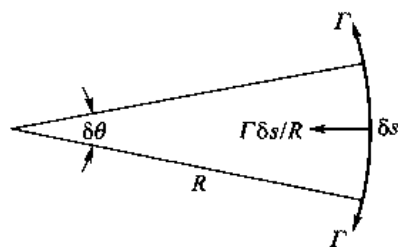


图 6-28 在线张力作用下的弯曲位错线段

线张力模型计算的力仅与位错的局部曲率有关, 而与远离此处的位错线形状无关。自力的线张力近似只对 $R \gg b$ 的圆或椭圆才是合理的处理, 否则这种处理是无效的。这时自力的计算比较复杂。但在一般情况下, 线张力总是自力的主项, 所以线张力还是自力的很好描述。

+++++

例题 6-10 设晶体的滑移面上有位错环, 柏氏矢量大小为 0.25 nm , 位错滑移的阻切应力是 $10^{-4} G$, 位错环的半径为多大才不会因张力的作用而收缩消失。

解 位错环因张力作用而产生一个指向环中心的力, 使位错环有收缩的倾向。当向心力等于或小于与位错滑动阻力时位错就不能收缩。根据式(6-34), 不会收缩消失的位错环半径 R 为

$$R \geq \frac{Gb}{2\tau_m} = \frac{0.25G}{2 \times 10^{-4}G} \text{ nm} = 1.25 \times 10^3 \text{ nm}$$

+++++

6.2.7.3 位错受的化学力

如果晶体中有过饱和点缺陷存在,它们在刃型位错线上沉积,就会使位错攀移。可以想象,过饱和点缺陷存在会对位错线攀移方向施加一个作用力,这种力是化学力,又称为渗透力。

设作用在单位长度正刃型位错攀移方向的力 F 使 δl 位错正攀移了 δs 距离,作功 $F\delta l\delta s$ 并引起 $b\delta l\delta s$ 的体积变化。设 V_{at} 是单个原子体积,则这个体积变化吸收了 $b\delta l\delta s/V_{at}$ 个空位,因而空位形成能变化了 FV_{at}/b ,这样存在位错时空位平衡浓度变为

$$c = \exp[-(\Delta G_f + FV_{at}/b)k_B T] = c_0 \exp(-FV_{at}/bk_B T) \quad (6-35)$$

式中, c_0 和 ΔG_f 分别是无应力晶体中的空位平衡浓度和空位形成能。相反,如果在刃型位错附近相对于 c_0 出现空位的过饱和或欠饱和时,相当于对单位长度位错线施加一个

$$F_s = \frac{bk_B T}{V_{at}} \ln \frac{c}{c_0} \approx \frac{k_B T}{b^2} \ln \frac{c}{c_0} \quad (6-36)$$

的力,这个力就是化学力。式中,后一项是以 b^3 近似等于原子体积 V_{at} 而得出的。尽管具有一定的过饱和点缺陷(例如高温淬火获得的过饱和空位浓度)会提供位错的攀移力,但在一般情况下,渗透力并不是很大。

6.2.8 位错运动

在了解晶体存在位错以前(即了解晶体塑性变形的机制主要为位错运动以前),材料学者已经知道塑性变形的机制是晶体的某些晶面相对切动,但按照晶体整个晶面相对切动计算所需要的切应力值(理论切变强度)要比实际测量的大几个数量级,这是当时材料学者要解释和探讨的一个大的疑问。这里将从估算理论切变强度开始阐述,然后讨论位错运动。

6.2.8.1 理论切变强度

用简单的一维原子交互作用力来估计晶体中晶面相对切动所需的切应力。晶体中两个相邻的原子面相对作刚性位移,图 6-29(a) 所示为相对滑动的过程。在切动前,原子处在平衡位置,因为原子是周期排列的,原子间的势能函数应是切动量的周期函数。设切动方向为 x , 原子间距为 b ,则在切动面每个原子的原子间势函数 $U(x)$ 近似地用余弦函数[图 6-29(b)]表示

$$U(x) = U_0 + U_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (6-37)$$

式中, U_0 和 U_1 是常数; x 是上层原子对下层原子的移动距离。产生位移所需的切应力 $\tau(x)$ 为

$$\tau(x) = -N_s \frac{dU}{dx} = \frac{2\pi N_s U_1}{b} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (6-38)$$

式中, N_s 是在切动面每单位面积上的原子数,在这里等于 $1/b$ 。 $\tau(x)$ 曲线如图 6-29(c) 中的虚线所示,它的反号值也可以认为是原子离开平衡位置受原子间的作用产生的恢复力。在稳定平衡位置 [$x=0$, 图 6-29(a) 中的 A 位置] 切动到非稳定平衡位置 [$x=b/2$, 图 6-29(a) 中的 Q 位

置]之间($x = b/4$)需要的切应力最大,它是

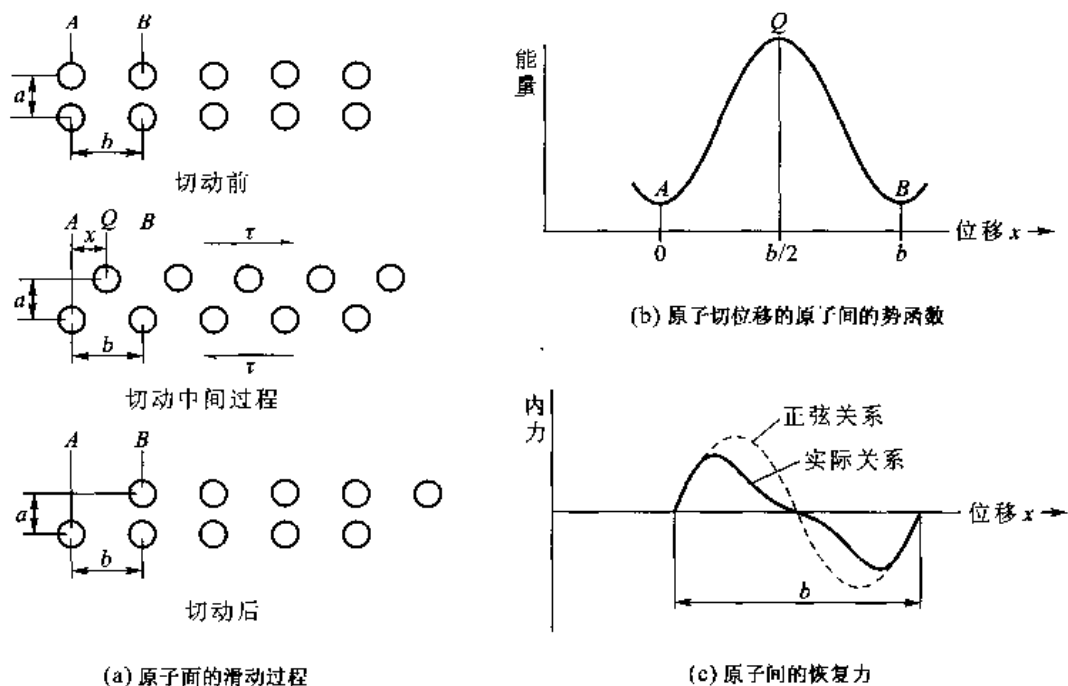


图 6-29 理论切变强度的估算

$$\tau_{\max} = \frac{2\pi N_s U_1}{b} \quad (6-39)$$

根据胡克定律

$$\tau = G\gamma \quad (6-40)$$

利用 $\gamma \rightarrow 0$ 来近似求出 U_1 常数。式中, G 是切变模量; γ 是切应变。因为切动的两层原子面面间距是 a , 上层原子面切动 x 产生的切应变是 x/a , 故

$$G = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{d\tau}{d\gamma} \right) = \frac{2\pi N_s U_1}{b} \cdot \frac{2\pi}{ab} = \frac{4\pi^2 N_s U_1}{ab^2} \quad (6-41)$$

这样, U_1 的值就是

$$U_1 = \frac{b^2 G}{4a\pi^2 N_s} \quad (6-42)$$

把 U_1 的值代入式(6-39), 就得出晶体两层晶面之间整体切动所需的最大切应力, 这个应力就是理论计算的晶体切变强度。

$$\tau_{\max} = \frac{2\pi N_s U_1}{b} = \frac{2\pi N_s}{b} \cdot \frac{b^2 G}{4a\pi^2 N_s} = \frac{bG}{2a\pi} \quad (6-43)$$

因为 $a \approx b$, 所以理论切变强度近似为 $G/2\pi$ 。上面的分析基于把恢复力假设为正弦曲线, 实际上考虑到原子间斥力的短程性, 恢复力曲线不是正弦曲线, 并且峰值也没有正弦曲线高, 如图 6-28(c) 中实线所示, 所以上面的估计是过高的。通过更详细的分析, τ_{\max} 的更合理值约为 $G/30$ 。可见, 理论切变强度和切变模量相差约 1 个数量级。但是, 实验测定的切变强度很低, 它比理论切变强度低 2—4 个数量级。表 6-4 中列出了一些金属材料的理论切变强度和实验切变强

度值。

表 6-4 一些金属材料的实验切变强度及理论切变强度

材 料	理论切变强度 ($G/30$)/GPa	实验切变强度/MPa	理论切变强度/实验切变强度
银	2.64	0.37	7×10^3
铝	2.37	0.78	3×10^3
铜	4.10	0.49	8×10^3
镍	6.70	3.2 ~ 7.35	2×10^3
铁	7.10	27.5	3×10^2
钨	11.33	71.6	2×10^2
铌	3.48	33.3	1×10^3
钼	2.07	0.57	4×10^3
镁(柱面滑移)	1.47	39.2	4×10^1
钛(柱面滑移)	3.54	13.7	3×10^2
铍(基面滑移)	10.32	1.37	8×10^3
铍(柱面滑移)	10.32	52	2×10^2

理论切变强度和实验切变强度的巨大差异导致在 1934 年泰勒 (G. I. Taylor)、波拉尼 (M. Polanyi) 和奥罗万 (E. Orowan) 差不多同时分别提出晶体中的位错模型。直至 1956 年, 门特 (Menter) 直接在电子显微镜下观察到了铂钛花青晶体中的位错, 位错在晶体塑性变形中的重要作用才被确认。

6.2.8.2 位错滑动

位错是容易滑动的, 以刃型位错为例看位错的易动性。因为有多余的半原子面存在, 滑动的晶面上、下两侧原子的势能曲线不再是余弦形曲线了。设滑动面下侧有 N 列原子, 上侧有 $N+1$ 列原子, 在滑动面两侧原子的势能函数应改写成如下形式

$$U = U_0 + U_1 \cos 2\pi \frac{x}{b} \left(\frac{N+1}{N+1/2} \right) + U_1 \cos 2\pi \frac{x}{b} \left(-\frac{N}{N+1/2} \right) \quad (6-44)$$

这时, 势能曲线出现拍频, 在靠近位错中心处的振幅显著降低, 中心处出现势能空谷。图 6-30 所示为正刃型位错 $N=6$ 时的势能曲线。如果势能空谷旁边的原子由于热起伏而跳入势能空谷, 其他部分原子位置稍作调整就相当于位错移动了一个原子间距 b 。如果外加一个切应力, 势能曲线相对于位错中心不再对称, 从而更有利于原子定向跳入势能空谷, 这样, 位错在滑移面上容易运动就不难理解了。由于位错的易动, 如果晶体的塑性变形由位错滑动使晶面逐步地滑动而不需要整个晶面相对滑动, 这样切变强度就大大地降低。

虽然位错容易滑动, 但位错滑动时也要克服一些阻力, 增加位错运动的阻力是强化晶体的手段。一根位错运动, 即使在没有其他任何阻力的情况下, 也要克服晶体自身的晶格阻力。在大块晶体内部, 位错的能量不因位置而变化, 因而不会对位错运动构成阻力。但是, 位错核心的错排能会随位错的位置而变, 从而对位错滑动产生阻力。例如图 6-27 所示位错从对称平衡位置向右移动 αb (P 处), 则处于不平衡位置, α 由 0.5 到 1 又到达另一个堆成平衡位置, 按此重复。这

样,位错的错排能是位错滑动量的周期函数,周期是 b 。派耳斯(R. Peierls)最早注意到点阵施加于位错上力的周期本质,他和后来的纳巴罗(F. R. N. Nabarro)提出了刃型位错的一个点阵模型,计算出滑动面两侧相对位移 Δu 的表达式为

$$\Delta u = -\frac{b}{2\pi} \arctan \frac{2x(1-\nu)}{a} = -\frac{b}{2\pi} \arctan \frac{x}{\zeta} \quad (6-45)$$

式中, $\zeta = \frac{a}{2(1-\nu)}$ 。

当 $x = \zeta$ 时, $\Delta u = b/8$,这恰好是位错的半宽度。从位错半宽度的式子看,位错的宽度和原子面间距相当,这一计算值是过低估计,这是由于计算时原子恢复力采用正弦近似的结果。由计算的位移作为出发点,计算错排能随在点阵中位置的变化

$$E_m = \frac{Gb^2}{\pi(1-\nu)} \left[1 + 2\cos 4\pi\alpha \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) \right] \quad (6-46)$$

式中,右侧第一项与位置无关,是错排能的近似值。如果把错排能看做沃特拉位错的核心能量,则位错的总能量为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left[1 + \ln \frac{R}{r_0} \right] \quad (6-47)$$

这个式子和式(6-28)对比,得出式(6-28)中的 λ 约为 $1/2$,比用原子势能计算的 $1/4$ 略大。式(6-46)右侧第二项数值不大,但反映了位错能量是位置的周期函数,位错移动要从能谷越过能峰,谷、峰的差值就是单位长度位错滑动的激活能(有时也称为P-N能)

$$E_p = \frac{Gb^2}{\pi(1-\nu)} \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) \quad (6-48)$$

位错攀越P-N能垒要克服的阻力 F_p 等于 $[dE_m/d(\alpha b)]$ 的最大值

$$F_p = \frac{2Gb}{(1-\nu)} \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) = \frac{2Gb}{(1-\nu)} \exp\left[-\frac{2\pi a}{b(1-\nu)}\right] \quad (6-49)$$

与上式相应的切应力 $\tau_p = F_p/b$,即

$$\tau_p = \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) = \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left[-\frac{2\pi a}{b(1-\nu)}\right] \quad (6-50)$$

一般金属的 $\nu \approx 1/3$,若设 $a \approx b$,则 $\tau_p \approx 10^{-4}G$ 。可以看出,这一简单的模型成功地说明实际切变强度比理论切变强度低,并正确地预测了实际切变强度的数量级。式(6-50)表明,位错的P-N阻力与位错半宽度 ζ 有很大关系。密排金属的位错宽度较大, τ_p 很小($\leq 10^{-6}G \sim 10^{-5}G$),甚至可以忽略;而一些如硅和金刚石等共价键的晶体,位错宽度很窄, τ_p 很高(约 $10^{-3}G$),以至于几乎不能变形。从式(6-50)还看出,当位错滑动面的面间距 a 比较大以及柏氏矢量 b 比较小时,则位错滑动的P-N阻力比较小,所以,实际观察到晶体的滑移面往往是密排面,而滑移方向往往是密排方向(关于晶体的滑移系在第9章讨论)。许多具有复杂结构的氧化物晶体,它们的柏氏矢量很大,导致位错滑动的P-N阻力很大,它们甚至在高温也很难滑移。

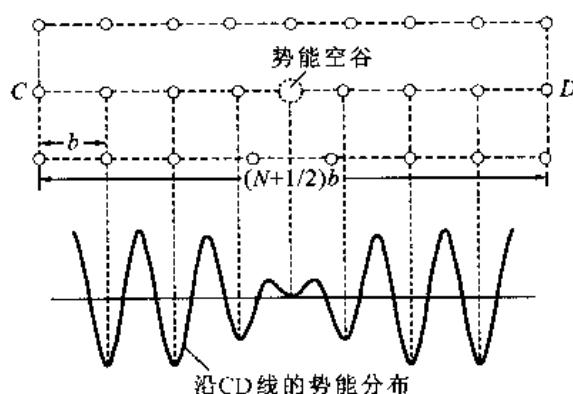


图 6-30 刃型位错存在时滑动面两侧原子的势能曲线($N=6$)

+++++

例题 6-11 分析 fcc、bcc、hcp 和金刚石立方晶体中位错最可能的柏氏矢量以及最可能的滑移面。

解 位错的柏氏矢量一般是晶体点阵的平移矢量。位错能量与其柏氏矢量的平方成正比,并且从位错滑动的晶格阻力[见式(6-50)]看,稳定且容易滑动的位错的柏氏矢量应是晶体的最短平移矢量。fcc 晶体最短的平移矢量是 $a\langle 110 \rangle/2$, bcc 晶体最短的平移矢量是 $a\langle 111 \rangle/2$, hcp 晶体最短的平移矢量是 $a\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$, 所以,这些矢量分别是它们最可能的柏氏矢量。位错滑动晶格阻力最小的面是面间距最大的面[见式(6-50)],而密排面的面间距最大,所以位错最可能的滑移面是最密排面或较密排的面。fcc 晶体的最密排面是 $\{111\}$ 面, bcc 晶体的密排面是 $\{110\}$ 面,所以,这些面是其位错最可能的滑移面。hcp 晶体的密排面因其轴比 c/a 不同而异,若 $c/a > 1.633$,密排面是 (0001) ,它是位错最可能的滑移面;若 $c/a < 1.633$,则还可能出现其他滑移面。

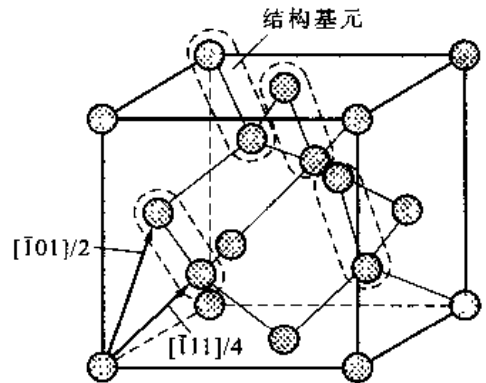


图 6-31

从图 6-31 所示金刚石立方晶体中看出, $\langle 111 \rangle/4$ 是最短的矢量,但用它作为晶体的平移矢量不能获得金刚石立方晶体结构,所以它不能是位错的柏氏矢量。金刚石立方晶体的布喇菲点阵是面心立方,一个结构基元含两个原子,结构基元以 $\langle 110 \rangle/2$ 矢量平移获得金刚石立方晶体结构,所以位错最可能的柏氏矢量应为 $\langle 110 \rangle/2$ 。金刚石立方晶体的密排面是 $\{111\}$,位错最可能的滑移面就是 $\{111\}$ 。

+++++

位错错排能随位错核心位置呈周期性的变化,使位错倾向于位于滑移面 P-N 能谷位置。图 6-32 所示为以 z 轴方向为 P-N 能谷,位错线能量与位错线在滑移面上的位置间的函数关系。单位长度位错的能量 E_0 因 P-N 能而以振幅为 E_p ,周期为 a (x 方向点阵的重复距离)呈周期变化。如果认为位错只需克服 τ_p 就可以滑动,即不考虑位错滑动的其他阻力,低温时,位错要整根翻越 P-N 势能才能滑动。但在一定温度条件下,由于原子热运动会使位错中心排列有些模糊,从而使 τ_p 有所降低。同时,由于热激活使位错在某些地方翻越 P-N 势能而出现弯结。由于侧向是非密排方向,弯结侧向运动所需的切应力比整根位错翻越 P-N 势能峰的 τ_p 低,因此,位错滑动往往依靠弯结侧向(z 方向)运动使整根位错向前(x 方向)运动。

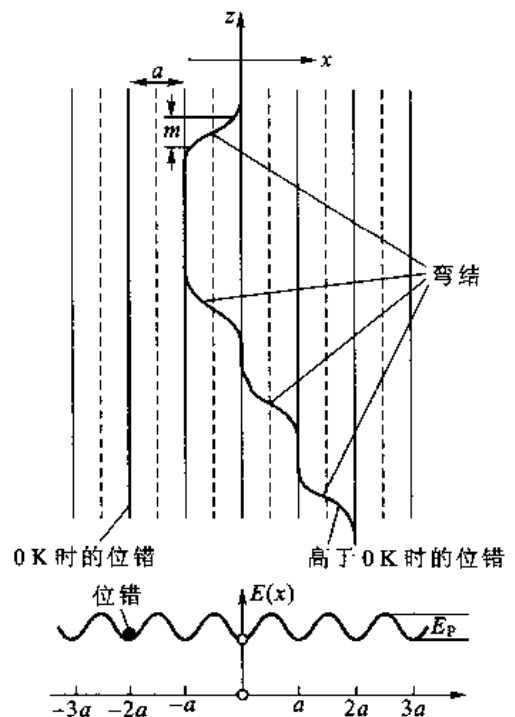


图 6-32 因 E_p 使位错线势能随位错线位置改变的示意图

在弯结处位错从一个能量值位置延伸到相邻的极小值位置。弯结的形状和长度 m 取决于 E_p 。一方面,位错力图尽可能多地处于 P-N 势能的极小值位置,使 $m = 0$;另一方面,位错也希望尽可能地缩短长度来降低能量,得出 $m \gg a$ 的直线。由这两方面要求取得平衡来决定弯结的形状和长度。因此, E_p 高会使 m 值低,反之使 m 值高。实际上,由热激活形成的双

弯结两端的位错反号,它们会相互吸引。这样拱起的长度要足够大才能使双弯结稳定存在,这个稳定距离的典型值约为 $20b$, 远比上面讨论的 m 值大。

位错滑动扫过的面两侧会相对移动 b 。但是,究竟哪一侧向着 b 方向滑动? 仔细考察位错运动和滑移的关系可以总结为右手定则,如图 6-33 所示。以右手中指指向位错运动方向,食指指向位错线正向,则拇指指向沿柏氏矢量方向滑动的那部分晶体。

6.2.8.3 位错攀移

位错攀移伴随点缺陷形成,因而引起攀移的外力所作的功应能补偿点缺陷形成所需要的能量。在外力场下单位长度位错受的攀移力为 σb , 设 b 长度位错攀移了 a 距离, 则外力做功为 $F_b a = \sigma a b^2$ 。点缺陷形成能为 ΔG_i , 则位错攀移所需的应力 $\sigma = \Delta G_i / a b^2$ 。如果形成的点缺陷是空位,空位形成能 ΔG_i 约等于 $G b^3 / 5$, 所以, 位错攀移所需外力 σ 和切变模量 G 同一数量级, 即和理论切变强度相当, 因而单靠外力攀移是不可行的。

实际上点缺陷只能单个地移出或移入刃型位错。当单个点缺陷移入或移出刃型位错时,位错线上产生一对割阶。图 6-34 所示为一小段刃型位错攀移同时产生的两个割阶。和弯结一样,割阶也是位错线上的台阶,但是二者有本质的不同(见 6.2.9.3 节)。当存在割阶时,位错可以像靠弯结侧向运动而滑移一样靠割阶侧向运动而攀移。当割阶从位错一侧攀移到另一侧时,整根位错就向上攀移了 b 的距离。这样使位错攀移容易得多。

在外应力场中位错在攀移方向受力而攀移时,因为放出(或吸收)点缺陷,使位错核心附近的点缺陷浓度与远处浓度不同,点缺陷反过来对位错产生渗透力,直至渗透力与外应力产生的攀移力相等时,位错停止攀移,同时位错附近的点缺陷建立新的平衡浓度。位错附近的点缺陷浓度与远离位错处的点缺陷浓度不同,这就在位错周围建立了点缺陷的浓度梯度,引起点缺陷的扩散。点缺陷扩散到(或离开)位错附近,即减小了渗透力,破坏了位错的平衡,位错得以继续攀移。攀移又放出(或吸收)点缺陷,使渗透力增加,然后位错回复平衡。这样的过程反复不断,使位错不断攀移。可以看出,位错攀移的速度要依赖于点缺陷的输运速度。扩散速度在低温时很慢,如果不在高温,攀移过程几乎是不可能的。对一般金属进行估计的结果是:即使外应力达到理论切变强度的数量级,在室温整根位错的攀移速度也只有 10^{-23} cm/h。

6.2.8.4 位错运动与宏观应变的关系

无论位错的滑动或是攀移,都会引起晶体的永久变形,即引起塑性变形。位错滑动引起切应变,位错攀移引起正应变。考虑一面积为 hld 的晶体,为简化起见,设它仅含平行的直刃型位错(图 6-35)。在足够高的外加切应力下,正位错向右滑动,负位错向左滑动。晶体的顶面将会相对于底面位移 D 。如果一根位错完全扫过滑移面(即扫过了 d 距离),则对 D 贡献为 b 。由于 b



图 6-33 判定晶体滑动方向的右手定则说明

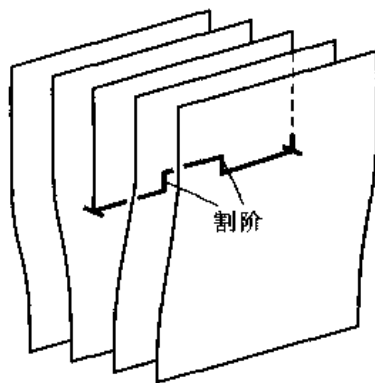


图 6-34 刃型位错上的割阶

比 d 和 h 小得多,则走过距离 x_i 的第 i 个位错对 D 的贡献应是 $(x_i/d)b$ 。这样,如果运动位错的数目是 N ,则顶面相对于底面的总位移将会是

$$D = \frac{b}{d} \sum_{i=1}^N x_i \quad (6-51)$$

宏观塑性切应变 γ_p 由 D/h 给出。式(6-51)中的加和项可以简化写成 $N\bar{x}$, 其中 \bar{x} 是一根位错移动的平均距离。由于运动位错密度 ρ_m 是 Nl/hld , 则塑性切应变 γ_p 为

$$\gamma_p = b\rho_m \bar{x} \quad (6-52)$$

于是应变速率 $\dot{\gamma}_p$ 为

$$\dot{\gamma}_p = \frac{d\gamma_p}{dt} = b\rho_m \bar{v} \quad (6-53)$$

式中, \bar{v} 是位错平均滑动速度。这个关系对螺型和混合型位错亦成立。由于位错扫过滑移面的平均面积 A 等于 $l\bar{x}$, 式(6-52)的另一形式为 $\gamma = bnA$, 此处 n 是单位体积内的位错线数。应该强调指出, 上面各式中出现的 ρ_m 是运动位错密度, 因为不运动的位错对塑性应变无贡献。对于位错攀移, 按上面同样的方式讨论, 它的塑性应变及应变速率和式(6-52)和式(6-53)表示的一样, 不过这时的应变是正应变。

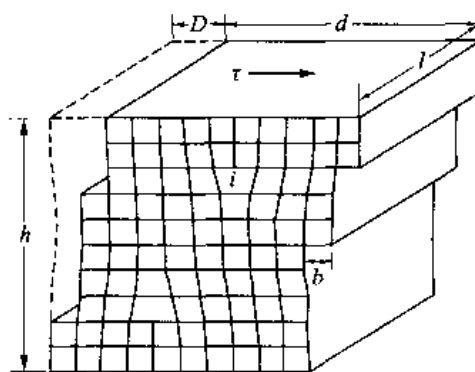


图 6-35 位错滑动与宏观塑性变形关系的说明

+++++
例题 6-12 以爆破成形加工工件, 应力波持续的时间约 10^{-6} s, 若工件变形量为 10%, 可动位错密度为 10^{10} cm^{-2} , 则位错的平均速度为多大? 已知 $b = 0.3 \text{ nm}$ 。

解 应力波持续时间 10^{-6} s 内工件变形量为 10%, 则应变速率 $\dot{\gamma}$ 约为

$$\dot{\gamma} = \frac{0.1}{10^{-6}} \text{ s}^{-1} = 10^5 \text{ s}^{-1}$$

应变速率 $\dot{\gamma}$ 与可动位错密度 ρ_i 及位错平均运动速度 \bar{v} 的关系是 $\dot{\gamma} = \rho_i \bar{v} b$, 位错平均速度为

$$\bar{v} = \frac{\dot{\gamma}}{\rho_i b} = \frac{10^5}{10^{10} \times 0.3 \times 10^{-9}} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 3.3 \times 10^3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

+++++

6.2.9 位错与位错以及位错与其他缺陷之间的交互作用

位错具有弹性场, 它必与其他弹性场有交互作用。例如位错与位错、位错与空位、位错与溶质原子、位错与表面及面缺陷都有弹性交互作用。此外, 位错与溶质位错之间还有电及化学交互作用。这些交互作用使位错对晶体物理性能的影响变得更为复杂, 所以, 了解这些交互作用对诠释晶体的许多物理现象是必要的。

6.2.9.1 位错与位错之间的交互作用

按照受力的普遍定义, 求出两个位错之间的交互作用能随两个位错间距的变化率, 就是这两个位错间的交互作用力。如果只需简单了解两位错是相斥还是相吸, 简单的判别方法就是考察两个位错叠加前后的能量变化, 如果能量增加, 这两个位错是相斥的, 反之是相吸的。设柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B 的两个位错, 根据柏氏矢量守恒, 合成后的位错柏氏矢量 $b = b_A + b_B$ 。因为位错单位长度能量分别正比于柏氏矢量的平方, 因此若 $b^2 > (b_A)^2 + (b_B)^2$, 则两个位错合成在能量

上不利,这两个位错是相斥的;相反,若 $b^2 < (b_A)^2 + (b_B)^2$, 则两个位错合成在能量上有利,这两个位错是相吸的。从几何上来看,若 b_A 与 b_B 的交角是锐角,必然有 $b^2 > (b_A)^2 + (b_B)^2$ 的关系,所以两者相斥;若 b_A 与 b_B 的交角是钝角,必然有 $b^2 < (b_A)^2 + (b_B)^2$ 的关系,所以两者相吸。这种判别位错是否相互吸引或者相互排斥的判据称 Frank 判据。因为上述方法是用柏氏矢量平方作为位错能量的衡量,没有考虑位错的类型,所以,若 $b^2 = (b_A)^2 + (b_B)^2$, 两个位错是相吸还是相斥还要具体分析位错的类型。

计算两个位错间交互作用力的简单方法是:把其中一个位错(例如 A 位错)的应力场看做另一位错(例如 B 位错)的外加应力场,这个应力场对 B 位错的力就是 A 位错对 B 位错的作用力。

1. 平行螺型位错之间的交互作用

设 A 和 B 两个平行右螺型位错的柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B , 为了讨论方便,把 A 位错放在坐标的 z 轴上, B 位错处在 (x, y) 处。如果讨论 A 位错对 B 位错的作用力,它就是 A 位错的应力场对 B 位错的作用力。平行的直位错在位错线方向上(即 z 方向)没有交互作用力,只讨论 x 和 y 方向的力就可以了。螺型位错在任何面运动均为滑动,所以讨论 x 方向的受力时,即是 B 位错在平行 $x-z$ 面的滑移面上的受力。因为 b_B 平行于 z 轴,所以使 B 位错在这个滑移面受力的分切应力为 $(\tau_{xz})_A$, $(\tau_{xz})_A$ 由式(6-23)给出,并根据(6-32)式, B 位错在 x 方向受力 $(F_x)^{A \rightarrow B}$ 为

$$(F_x)^{A \rightarrow B} = (\tau_{xz})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (6-54)$$

两个位错同号则相互排斥,异号则相吸。讨论 y 方向受力时,即是 B 位错在平行于 $y-z$ 面的滑移面上的受力。B 位错在这个滑移面上受力的分切应力为 $(\tau_{yz})_A$, $(\tau_{yz})_A$ 由式(6-23)给出,根据式(6-32), B 位错在 y 方向受力 $(F_y)^{A \rightarrow B}$ 为

$$(F_y)^{A \rightarrow B} = (\tau_{yz})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (6-55)$$

如果讨论 A 位错与 B 位错间的径向(即 r 方向)交互作用,因为这时的滑移面是 $r-z$ 面, B 位错在这个滑移面上受力的分切应力为 $(\tau_{\theta\theta})_A$, $(\tau_{\theta\theta})_A$ 由式(6-21)给出,根据式(6-32),在 r 方向受力 $(F_r)^{A \rightarrow B}$ 为

$$(F_r)^{A \rightarrow B} = (\tau_{\theta\theta})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi r} \quad (6-56)$$

这个力的指向是 r 的正向。其实, F_r 是 F_x 和 F_y 合成的结果。

2. 平行刃型位错之间的交互作用

设同号刃型位错 A 和 B 的柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B , A 位错放在 z 轴, B 位错处在 (x, y) 处, 它们的柏氏矢量都平行于 x 轴, 它们的滑移面都平行于 $x-z$ 面。讨论 A 位错对 B 位错的作用力时,同样把 A 位错的应力场看做外加应力场。B 位错在 x 方向受力是 B 位错在滑移面上的受力, A 位错在 B 位错滑移面滑移方向上的分切应力为 $(\tau_{xy})_A$, $(\tau_{xy})_A$ 由式(6-24)给出,根据式(6-32), B 位错在 x 方向受力 $(F_x)^{A \rightarrow B}$ 为

$$(F_x)^{A \rightarrow B} = (\tau_{xy})_A b_B = \frac{Gb_A b_B}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (6-57)$$

两个同号刃型位错相斥,据此来确定力的指向。 y 方向受力是使 B 位错的攀移力,能使 B 位错攀移的正应力是 $(\sigma_{xx})_A$, $(\sigma_{xx})_A$ 由式(6-24)给出,根据式(6-32), B 位错在 y 方向受力 $(F_y)^{A \rightarrow B}$ 为

$$(F_y)^{A \cdot B} = \frac{Gb_A b_B}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (6-58)$$

B 位错对 A 位错的作用力和上两式一样,不过力的方向相反。

因为滑移是塑性形变的一种主要机制,位错所受的滑移力是这里比较关心的一个量。下面将进一步讨论 $(F_x)^{A \cdot B}$ 。B 位错在滑移面滑动时,位错位置的 y 坐标不变,这时 $(\tau_{xy})_A$ 仅随 x 面变。在 $x = \pm y$ 及 $x = 0$ 时 $(\tau_{xy})_A$ 等于零,同时在 $x \rightarrow \pm \infty$ 时 $(\tau_{xy})_A$ 也为零,即 B 位错在无穷远及 $x = \pm y$ 处受力为零。在两个零值位置之间必有一个位置出现极值,并且越过受力为零的位置受力必变号(即方向改变)。为了讨论方便,用 $n = x/y$ 代入式(6-57),得

$$(F_x)^{A \cdot B} = \frac{Gb_A b_B}{2\pi(1-\nu)y} \frac{n(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)^2} \quad (6-59)$$

如果 A 和 B 位错的柏氏矢量相同,以 $Gb^2/2\pi(1-\nu)y$ 作单位,则 F_x 和 n 的关系如图 6-36(a) 的实线所示。为了求出 F_x 的极值以及极值对应的 n 值,令 $\partial F_x / \partial n = 0$,得 $n = \pm 2.414$ [即 $\theta = \arctan(y/x) = 3\pi/8$] 的位置获得相斥极大值。 $n = \pm 0.414$ (即 $\theta = \pi/8$) 是相吸的极大值,对应 F_x 的最大值为 $\pm 0.25Gb^2/2\pi y(1-\nu)$ 。若 A 和 B 位错反号,则 F_x 和 n 的关系如图 6-36(a) 的虚线所示。当 A 位错存在时, B 位错(不论是同号还是反号)在滑移面滑动迟早会受到大小为 $0.25Gb^2/2\pi y(1-\nu)$ 的附加阻力,这种现象称泰勒阻塞,它对晶体塑性变形的加工硬化起很大作用。B 位错在 $x = 0$ 及 $x = y$ 位置处受 A 位错的作用力为零,但从图 6-36(a) 中可看出,若 B 位错处在 $x = y$ 位置,如果它稍偏离这一位置,将立刻受到使 B 位错离开这一位置的力,所以这个位置只是准稳定位置。若 B 位错处在 $x = 0$ 位置,如果它稍偏离这一位置,将立刻受到使 B 位错回复到 $x = 0$ 位置的力,所以在这个位置是稳定平衡位置。同号刃型位错在垂直于滑移面方向的排列是稳定的[图 6-36(b)],异号刃型位错 $x = y$ 方向的排列是稳定的,如图 6-36(c) 所示。这种排列的位错墙实际上是一种晶界。

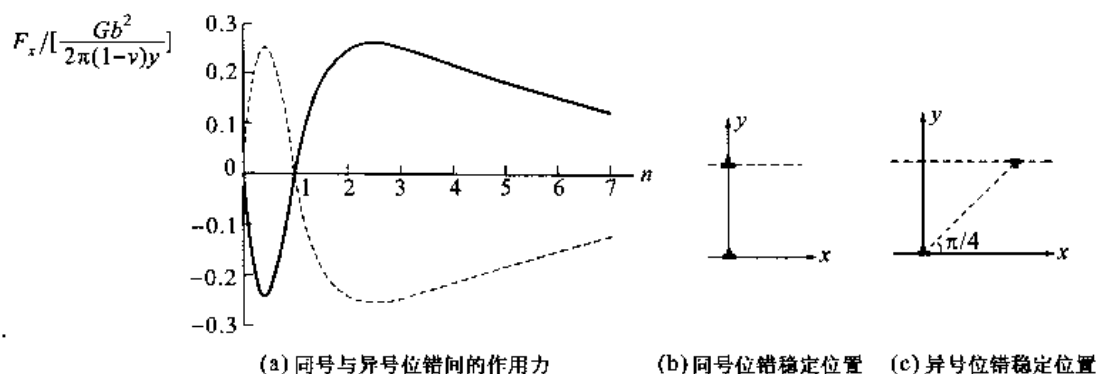


图 6-36 两平行刃型位错的相互作用力

3. 平行刃型位错和螺型位错之间的交互作用

因为平行的刃型位错和螺型位错的应力场没有重叠的分量,所以,它们间的交互作用为零。

4. 平行混合型位错之间的交互作用

因为一个混合型位错可以看成是其螺型分量和刃型分量位错的叠加,所以,两个平行混合型位错间的交互作用可直接看成是其螺型分量之间以及刃型分量位错之间交互作用之和。

例题 6-13 晶体中两个平行的同号螺型位错, 柏氏矢量 $b = 0.212 \text{ nm}$ 。把单位长度位错从 100 nm 推进到 8 nm , 作功 (不考虑移动阻力) 为多少? 已知晶体的切变模量 $G = 7 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 。

解 两个位错推进时要克服两种力; 其一是位错滑动的阻力, 其二是位错间的相斥力。单位长度同号螺型位错间的相斥力 F 大小与它们之间距离 d 的关系为

$$F = \frac{Gb^2}{2\pi d}$$

因为不考虑位错移动阻力, 两个螺型位错从 100 nm 推进到 8 nm 作的功 W 为

$$\begin{aligned} W &= \int_{d_1}^{d_2} \frac{Gb^2}{2\pi d} dd = \frac{Gb^2}{2\pi} \int_{d_1}^{d_2} \frac{dd}{d} = \frac{Gb}{2\pi} \ln \frac{d_2}{d_1} \\ &= \frac{7 \times 10^{10} \times (0.211 \times 10^{-9})^2}{2\pi} \ln \frac{100}{8} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} = 0.125 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

6.2.9.2 位错与自由表面的交互作用

在大块晶体内部, 位错的能量因位错位置改变而引起的变化很小, 可以忽略, 因而位错不会因自身应力场而受力。但是, 如果位错靠近自由表面, 它的一部分应变能会被松弛掉, 越靠近表面, 松弛的能量越多。为了降低能量, 位错就有逸出表面的倾向, 即自由表面对位错有一吸力。一个平行于表面距表面为 L 的直螺型位错, 其单位长度的弹性应变能为

$$E_{\text{el}} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{L}{r_0} \quad (6-60)$$

和式 (6-25) 相比, 这里用 L 取代了式 (6-25) 中的 R 。根据受力的定义, 单位长度位错所受自由表面的吸引力 F_m 为

$$F_m = \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial L} = \frac{Gb^2}{4\pi L} \quad (6-61)$$

这个力相当于在自由表面外侧与位错成镜面对称位置的一个反号位错 (图 6-37) 对真实位错的作用力。所以, 可以用一个假想位错的方法来求表面对位错的作用力。因为这一假想位错是真实位错相对自由表面的映像, 所以称它为映像位错。位错受自由表面的作用力因此又称为映像力。刃型位错的映像力也可按同样的方法计算, 所得结果只是在式 (6-61) 分母中多一个 $1-\nu$ 因子。

两个弹性模量不同材料边界附近的位错, 界面也会对它产生映像力。如果位错处在弹性模量低材料一边, 因它越过界面应力场的应变能比原来大, 所以界面对位错给予斥力; 相反, 位错处在弹性模量高的材料一边时, 界面对位错给予吸力。这样, 在考虑表面对位错的作用时, 要注意表面是否干净, 若表面被氧化物所覆盖, 一般金属氧化物比金属的弹性模量大, 如果位错与表面距离比较大, 氧化层的作用可以忽略; 但位错与表面的距离和氧化物厚度相当时, 由于氧化层的作用, 此表面给予位错的力可能是相斥的。

在薄膜晶体中 (例如在透射电子显微镜观察的样品中), 映像力将起重要作用。同时还必须注意到, 靠近晶体表面的第二个位错既受自身映像力又受第一个位错的真实位错和其映像位错

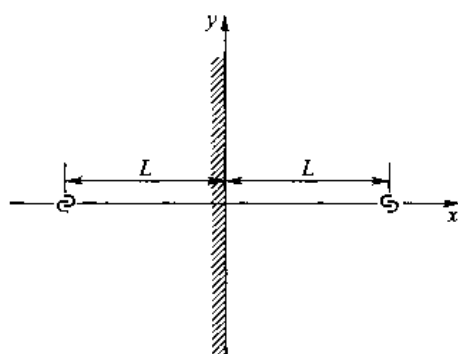


图 6-37 靠近自由表面的螺型位错与其对应的映像位错

应力场的作用力,因此,位错偶极子、位错环和弯曲位错与表面的交互作用就非常复杂,一般只能用映像力给出近似结果。

+++++

例题 6-14 位错滑移需要克服阻力(切应力) τ_z ,对铜为 9.8×10^5 Pa,对 3% Si-Fe 合金为 1.5×10^8 Pa,铜和 3% Si-Fe 合金的切变模量 G 分别是 4×10^{10} Pa 以及 3.8×10^{11} Pa。它们在表面的低位错密度层有多厚?已知点阵常数 $a_{Cu} = 0.36$ nm, $a_{Fe-Si} = 0.28$ nm。

解 表面附近的位错受到的映像力作用,使位错受一个指向表面的力。当映像力大于或等于位错滑动阻力时,位错就能滑出表面,因此使表面有一个低位错密度层。以螺型位错为例,平行于表面的单位长度位错所受映像力为

$$F_{im} = \tau_{im} b = \frac{Gb^2}{4\pi d}$$

式中, d 是位错距表面的距离。 $\tau_{im} \geq \tau_{Rl}$ 时的 d 就是表面的低位错密度层厚度。故

$$d \leq \frac{Gb}{4\pi\tau_z}$$

铜是面心立方结构、铁-硅合金属体心立方结构,所以,铜和铁-硅合金的柏氏矢量长度分别是 $0.36/\sqrt{2}$ nm = 0.255 nm 和 $0.28\sqrt{3}/2$ nm = 0.242 nm。它们在表面的低位错密度层分别是

$$\text{铜} \quad d = \frac{Gb}{4\pi\tau_{Rl}} = \frac{4 \times 10^{10} \times 0.255 \times 10^{-9}}{4\pi \times 9.8 \times 10^5} \text{ m} = 8.28 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{铁-硅合金} \quad d = \frac{Gb}{4\pi\tau_{Rl}} = \frac{3.8 \times 10^{11} \times 0.242 \times 10^{-9}}{4\pi \times 1.5 \times 10^8} \text{ m} = 4.88 \times 10^{-8} \text{ m}$$

+++++

6.2.9.3 位错之间的短程交互作用

两个非平行位错在外力作用下靠近时在靠近点附近有交互作用,这种交互作用涉及的范围取决于两个位错交角 θ 和两个位错间距离 r 的大小。如果两个位错相互垂直,交互作用涉及的位错长度趋于零;如果两个位错平行,则交互作用涉及整根位错,所以交互作用涉及的位错长度集中在中间一段长度约为 $\pi r \cos\theta$ 的位错段上。如果两个位错相吸引,则两个位错容易相吸会合在一起,若两个位错继续运动,则需要额外的力把它们拉开;如果两个位错相排斥,则需要有足够的外力使位错靠近。无论两个位错相吸或相斥,都需要有附加额外的力才能使两个位错交割而过。交割后位错有可能留下割阶,割阶对位错的继续运动还会产生阻力。

两个位错相互交割后,必在对方留下一个和自身柏氏矢量 b 大小和方向相同的一小段位错。如果这小段位错的滑移面和原来位错的滑移面相同,由于位错的线张力作用,通过滑移可使这小段位错消失,这种位错小段称做弯结。如果这小段位错的滑移面和原来位错的滑移面不同,小段位错不可能靠滑移而消失,这种位错小段称为割阶。下面看一些位错交割的例子。

图 6-38(a)所示为一个柏氏矢量为 b^A 的刃型 A 位错滑动与穿过滑移面的 B、C、D 三个位错交割的情况。交割后在这三个位错留下大小为 b^A 的一小段位错,即 B 位错的 B_1B_2 、C 位错的 C_1C_2 和 D 位错的 D_1D_2 段。B 位错是刃型位错, B_1B_2 也是刃型位错,但是它的滑移面和原来的 B 位错不同,不能靠滑移而消失,所以 B_1B_2 是割阶。C 位错是刃型位错,但 C_1C_2 是螺型位错,它的滑移面和原来 C 位错的滑移面是同一个面,可以通过滑移使 C 位错重新变直而消失,所以 C_1C_2 是弯结。D 位错是螺型位错, D_1D_2 是刃型位错, D_1D_2 的滑移面是原来位错 C 的一个滑移面。虽然包含螺型位错的所有面都可以是螺型位错的滑移面,但在实际晶体中,螺型位错在不同面的运

动阻力是不同的,只有在密排面或较密排的面滑动才会容易滑动,所以螺型位错的真实滑移面是有限的。尽管 D_1D_2 的滑移面是原位错 C 的一个滑移面,但 D_1D_2 是割阶还是弯结还要看原来 D 位错的真正滑移面而定。位错 A 割过 B、C、D 三个位错,自然它也被 B、C、D 三个位错割过。B 位错的柏氏矢量和 A 位错线平行,所以在 A 位错不会截出任何的小段位错。C 位错对 A 位错割出 A_1A_2 ,它是螺型位错,滑移面和原来 A 位错的一样,所以它是弯结,会在张力的作用下消失。D 位错对 A 位错割出的 $A'_1A'_2$ 是刃型位错,它的滑移面和原来 A 位错的不同,不会由张力引起滑移而消失,它是割阶。

图 6-38(b)所示为一个螺型位错 A 滑动与穿过滑移面的 B、C、D 三个位错相割的情况,其中 B、C 和 D 位错和图 6-38(a)所示一样,但截出的一小段位错和图 6-38(a)中不同。可以看出,B 位错的 B_1B_2 是弯结,C 位错的 C_1C_2 是割阶,D 位错的 D_1D_2 是刃型位错,需要考虑原来螺型位错 D 的真实滑移面来确定它是割阶还是弯结。对于 A 位错,B 位错和它相割不出现小位错段,而 A_1A_2 是刃型位错,螺型位错 A 的滑移面也是它的滑移面,所以它是弯结, $A'_1A'_2$ 是刃型位错,它是割阶。从上面的分析可看出,割阶都是刃型位错。但不能说相截出来的小段位错是刃型位错就一定是割阶。

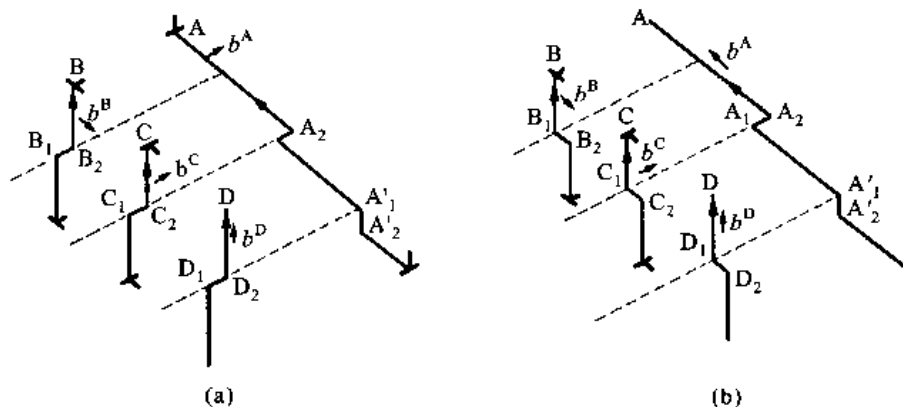


图 6-38 位错交割的例子

+++++

例题 6-15 简单立方晶体(100)面有一个 $b = [0\bar{1}0]$ 的刃型位错。(1)在(001)面有一个 $b = [010]$ 的刃型位错和它相割,相割后两个位错产生弯结还是割阶?(2)在(001)面有一个 $b = [100]$ 的螺型位错和它相割,相割后两个位错产生弯结还是割阶?

解 两位错相割后,在位错留下一个大小和方向与对方位错的柏氏矢量相同的一小段位错,如果这小段位错在原位错的滑移面上,则它是弯结;否则是割阶。为了讨论方便,设(100)面上 $b = [0\bar{1}0]$ 的刃型位错为 A 位错,(001)面上 $b = [010]$ 的刃型位错为 B 位错,(001)面上 $b = [100]$ 的螺型位错为 C 位错。

(1) A 位错与 B 位错相割后,A 位错产生方向为 $[010]$ 的小段位错,A 位错的滑移面是(100), $[010] \cdot [100] = 0$,即小段位错是在 A 位错的滑移面上,所以它是弯结;而在 B 位错产生方向为 $[0\bar{1}0]$ 的小段位错,B 位错的滑移面是(001), $[0\bar{1}0] \cdot [001] = 0$,即小段位错在 B 位错的滑移面上,所以它也是弯结。

(2) A 位错与 C 位错相割后,A 位错产生方向为 $[100]$ 的小段位错,A 位错的滑移面是(100), $[100] \cdot [100] \neq 0$,即小段位错不在 A 位错的滑移面上,所以它是割阶;而在 C 位错产生方向为 $[0\bar{1}0]$ 的小段位错,C 位错的滑移面是(001), $[0\bar{1}0] \cdot [001] = 0$,即小段位错在 B 位错的滑移面上,所以它是弯结。

+++++

上面所谈到的割阶长度只有原子间距的大小,但也会有几个原子间距甚至上百个原子间距长度的大割阶。位错产生割阶,会增加位错的能量。如果是大割阶,增加的能量可近似为因增加其长度而增加的能量。如果长度只有一个或几个原子间距的割阶,则由于它的长程应力场会被原位错的应力场抵消,所以它的能量比按增加位错长度所增加的位错能量小,其能量和位错核心的能量相当。长度为一个原子间距割阶的能量,粗略估计约为零点几 Gb^3 ,即对普通金属而言约为几分之一电子伏特。位错运动和其他位错相交割产生割阶要额外作功,使位错运动的阻力增大。

带割阶的螺型位错在滑移面作滑动保守运动时,割阶则作攀移(非保守)运动,整个位错滑动后会使割阶后面产生一系列空位或间隙原子。当一个割阶被滑动位错带着运动时,因位错滑动的方向不同,可能产生一连串空位或一串间隙原子。设一根位错上每相距 L 长度有一个同号割阶,如图 6-39(a)所示。在外力场作用下,位错开始滑动,但割阶仍不能动。这样,割阶之间的位错在滑移面上向位错运动方向弯曲拱起[如图 6-39(b)所示],弯曲的半径 R 取决于外加切应力 τ 的大小。如果弯曲达到某一临界值时,位错进一步弯曲,若所要求增加的切应力比使割阶作攀移所需的应力还大,割阶就随位错一起攀移,从而在每一割阶后面留下一串空位或间隙原子,如图 6-39(c)所示。因为攀移速度很慢的,所以这根位错的滑移速度由割阶攀移速度所控制。因为整根位错运动包括割阶的攀移,所以对形变阻力有贡献。

6.2.9.4 位错与溶质原子间的交互作用

位错与溶质间的交互作用有弹性的、静电的、化学的等各种交互作用。

1. 科垂尔气团

不论是置换固溶体或是间隙固溶体,因溶质原子存在引起体积变化,在位错的正应力场作用下会有交互作用。若溶质原子引起的体积变化为 ΔV ,位错的应力场存在水静压力 p ,在一级近似条件下,位错与溶质原子的交互作用能 $E = p\Delta V$ 。因为螺型位错的应力场没有正应力分量,所以不会有因溶质原子产生 ΔV 的交互作用。对于间隙溶质原子,它存在于溶剂的间隙中, ΔV 可以看做一个晶胞中因存在一个间隙溶质原子所引起的变化。对于置换溶质原子,设溶质的原子半径为 R' ,溶剂的原子半径为 R ,则尺寸错配 $\varepsilon = (R' - R)/R$ 。一个溶质原子引起的体积变化为 $\Delta V = 4\pi R^3 \varepsilon$ 。刃型位错应力场的水静压力 p (以柱坐标表示)为

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \frac{Gb \sin\theta}{3\pi r} \quad (6-62)$$

刃型位错和溶质原子间的交互作用能为

$$E = p\Delta V = \frac{4}{3} \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} Gb\varepsilon R^3 \frac{\sin\theta}{r} = \beta \frac{\sin\theta}{r} \quad (6-63)$$

式中,

$$\beta = \frac{4}{3} \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} Gb\varepsilon R^3$$

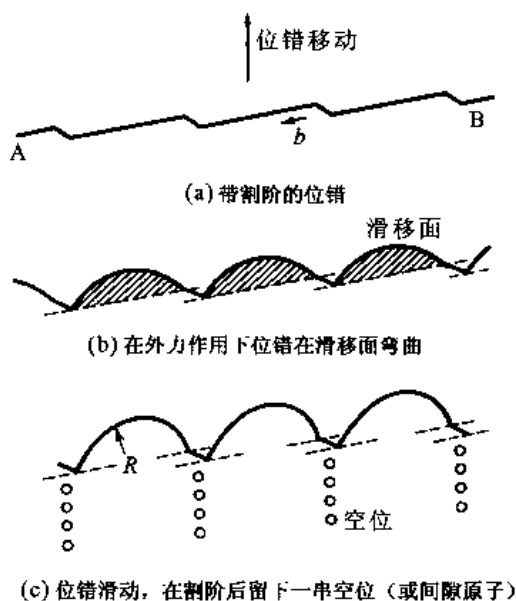


图 6-39 带割阶的位错滑动

从式(6-63)看出,当溶质原子比溶剂大(即 ε 为正值)时,在刃型位错下半部($\pi < \theta < 2\pi$)时 E 是负值,即溶质原子被吸引到刃型位错下侧;相反,若溶质原子比溶剂原子小,则被吸引到上侧。溶质原子在位错周围汇集,称为科垂尔气团。在位错附近溶质原子的浓度分布 $c(r, \theta)$ 是

$$c(r, \theta) = c_0 \exp\left(-\frac{E(r, \theta)}{k_B T}\right) = c_0 \exp\left(-\frac{\beta \sin \theta}{rk_B T}\right) \quad (6-64)$$

式中, c_0 是平均浓度。对于间隙溶质原子,它的尺寸一般比溶剂间隙尺寸大,所以都会在位错下侧富集。若位错带有科垂尔气团,当位错滑动时,会改变气团相对于位错的平衡位置,从而提高了体系的弹性应变能,所以气团对位错滑移有一拖曳的阻力,对位错起钉扎作用。如果位错滑动非常缓慢,气团能扩散跟上,这时气团对位错运动的阻力很小;如果位错运动很快,气团无法跟上位错,即位错摆脱气团,这时气团对位错运动的阻力也很小;只有在位错中等速度运动时,位错才强迫拖着气团一起运动,此时气团对位错运动的阻力最大。

2. 史诺克气团

当溶质原子引起的畸变是非球形对称时,切应力和它亦会有交互作用。体心立方结构间隙固溶体的溶质原子处在八面体间隙,溶质原子引起的畸变是四方形的,碳在 α -Fe中的固溶体就是一个例子。在 α -Fe中,碳随机分布在 $[1/2, 0, 0]$, $[0, 1/2, 0]$ 及 $[0, 0, 1/2]$ 三种等效位置,这三种位置的最大畸变轴分别是 x 、 y 和 z 轴。这三种位置溶质原子和位错的交互作用能随与位错的相对位置而改变。在螺型位错切应力作用下,位错附近的溶质原子都会跳到交互作用能最低的位置上去,使得溶质原子呈有序分布,这就是史诺克效应。位错周围溶质原子这种有序分布称史诺克气团。和科垂尔气团不同,形成史诺克气团时溶质原子只需跳动不超过一个点阵间距的距离而不需要长程扩散,所以在很短时间内就可完成。同样,史诺克气团对位错滑移运动亦有钉扎作用,它的作用和科垂尔气团的作用同等强烈。不过,在高温时,由于容易消除溶质原子的有序排列,史诺克气团的作用就不明显了。

6.2.10 位错的产生和增殖

从热力学条件看,晶体中单位长度位错的熵对自由能的贡献为 $-2k_B T/b$,而单位长度位错的应变能约为 Gb^2 。因为 Gb^3 的典型值约为5 eV,在300 K时 $k_B T$ 为1/40 eV,所以位错引起的自由能变化为正值,因此在无应力晶体中位错的平衡浓度应为零。但是,前面说过,在晶体形成以及它经历的热历史过程中,会产生大量位错,即使是经充分退火的晶体,其中的位错密度也高达 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。另外,每一个位错逸出晶体仅提供一个原子间距范围的滑移量,这样,即使在晶体中已存在一定量位错,经形变后,这些位错是否应该耗尽?事实上,晶体经塑性形变后,位错密度不是减小而是大幅度地增加,经大加工量冷加工后金属的位错密度可达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。这说明在晶体形成以后的加工过程中位错还会大量增殖,位错可以以多种方式增殖,这些增殖位错的地方称为位错源。

图6-40所示为一种弗兰克-瑞德位错源(简称F-R源)的增殖过程。 A 和 B 是位错网的结点, AB 一段位错在滑移面上,滑移面为纸面。在外力作用下位错线朝受力方向弯曲并扩大。图6-40(a)、(b)、(c)、(d)和(e)所示为位错线弯曲和扩大的过程。注意到在图6-40(d)中 C 和 C' 处的位错是异号位错,它们互相吸引,然后对消。最后位错分成两部分:一部分是一个完整的位错环,另一部分则回到原来 AB 位置。这个过程的不重复就可以不断地放出位错。这种机

制对形成宽的滑移带起着重要作用。

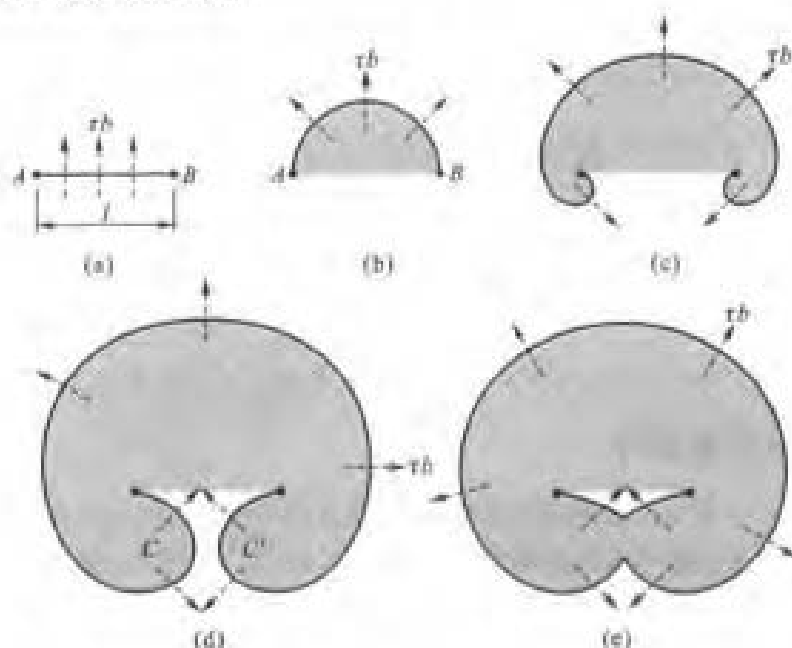


图 6-40 F-R 位错源增殖位错的示意图

一个位错发生弯曲所需要的力和位错的曲率半径成反比, F-R 源开动时, 位错弯曲的最小曲率半径是 AB 段位错长度的一半, 即 6-40(b) 中的 $l/2$ 。因而开动 F-R 源最低限度需要外加 $F = 2l/l$ 的力, 而位错线张力约为 $Gb^2/2$, 所以开动 F-R 源需要的分切应力约为 $\mu b/l$ 。一般 l 约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, b 约为 0.1 nm , 故开动 F-R 源的分切应力约为 $10^{-4}G$ 。这个值接近晶体的屈服应力。除了位错网络外, 位错经过双交滑移(见第 9 章)也能产生 F-R 源。这类因位错滑动增殖的位错源仅在塑性比较好的晶体中发生作用。

位错可以以同样的方式通过攀移来增殖, 这种位错源称巴丁-赫润(Bardeen-Herring)位错源(简称 B-H 源)。B-H 源开动过程和图 6-40 所示过程相似, 不过图 6-40 中 AB 段位错的柏氏矢量垂直于纸面, 位错在纸面上的运动是攀移。这时, 每增殖一个位错环, 在环内多了一层(或少了一层)原子面。如果有过饱和空位浓度存在, 空位在 B-H 源沉积, 就使 B-H 源攀移开动。据估计, 开动一个长度为 10^{-4} cm 的 B-H 源所需要的过饱和空位浓度在 300 K 时约为平衡浓度的 1.05 倍, 在 600 K 时约为 1.02 倍, 可见开动 B-H 源所需要的空位浓度偏离平衡浓度并不大。在很多复杂结构的化合物晶体中, 位错的滑移阻力比较大, 通常以攀移方式增殖。

+++++
例题 6-16 设三维位错密度 $\rho = 10^5 \sim 10^7\text{ cm/cm}^3$, 如果认为位错源开动就是塑性变形的开始, 估算 Pb, Cu, Al 和 Ni 开始塑性变形的切应力。已知它们的切变模量分别是 Al 为 $2.6 \times 10^{10}\text{ Pa}$; Cu 为 $4 \times 10^{10}\text{ Pa}$; Pb 为 $0.5 \times 10^{11}\text{ Pa}$; Ni 为 $7.9 \times 10^{10}\text{ Pa}$ 。它们的点阵常数分别是 Al 为 0.40 nm ; Cu 为 0.36 nm ; Pb 为 0.49 nm ; Ni 为 0.35 nm 。

解 长度为 l 的位错源开动的切应力约为

$$\tau = \frac{Gb}{l}$$

可以把三维位错网络结点之间的距离视为位错源的长度, 三维位错网络密度可近似为二维位错密度 ρ_s 。这样位错结点间距约为 $\sqrt{1/\rho_s}$, 故位错源的长度 $l \approx \sqrt{1/\rho} = 10^{-4.5} \sim 10^{-3}\text{ cm}$ 。所讨论的金属都是面心立方结构, 柏

氏矢量与点阵常数的关系是 $b = a/\sqrt{2}$, 根据 a 计算 b , 得 Al 的 $b = 0.283 \text{ nm}$; Cu 的 $b = 0.255 \text{ nm}$; Pb 的 $b = 0.346 \text{ nm}$; Ni 为 $b = 0.247 \text{ nm}$ 。它们的位错源开动所需应力为

$$\text{Al} \quad \tau = \frac{Gb}{l} = \frac{2.6 \times 10^{10} \times 0.283 \times 10^{-9}}{10^{-5}} \text{ Pa} = 0.736 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{Cu} \quad \tau = \frac{Gb}{l} = \frac{4 \times 10^{10} \times 0.255 \times 10^{-9}}{10^{-5}} \text{ Pa} = 1.02 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{Pb} \quad \tau = \frac{Gb}{l} = \frac{0.5 \times 10^9 \times 0.346 \times 10^{-9}}{10^{-5}} \text{ Pa} = 0.173 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{Ni} \quad \tau = \frac{Gb}{l} = \frac{7.9 \times 10^9 \times 0.247 \times 10^{-9}}{10^{-5}} \text{ Pa} = 1.9 \times 10^6 \text{ Pa}$$

+++++

6.2.11 位错的塞积群

由同一个位错源放出的位错在障碍前受阻, 这个源放出的位错就在障碍前排列起来, 这一组位错组态称为塞积群。使位错滑动受阻的障碍是晶界、第二相粒子、不动位错等。为了定量地描述塞积群, 把塞积群中的位错从障碍物前按 1、2、3、… 顺序编号, 第 1 个位错到最后一个位错间的长度定义为塞积群长度 L 。讨论时, 把坐标原点放在塞积群的中点, 如图 6-41 所示。障碍物只对塞积群的领头位错有作用力, 这样, 除了领头位错外, 塞积群中每一个位错受到外加应力场作用的同时也受塞积群中所有其他位错的作用。若塞积群中有 n 个位错, 其中第 j 个位错受的总力 F_j 为

$$F_j = \frac{Gb^2}{2\pi K} \sum_{i=1, i \neq j}^n \frac{1}{x_j - x_i} + \tau_0 b \quad (6-65)$$

式中, K 值视位错类型而定; τ_0 是外加应力场中使位错在滑移面上受力的应力分量。在平衡时, F_j 应为零。这样式 (6-65) 就有 $n-1$ 个方程, 解这个 $n-1$ 个联立方程就可以求得每一个位错的位置 x_j 。解联立方程很麻烦, 但可用一种比较容易的近似方法来求塞积群中位错的分布。这种办法是把位错塞积群中的位错看做沿整个塞积长度连续分布, 这些位错的柏氏矢量相同, 都是 b , 而在各处的位错密度 (单位长度的位错数目) 不同, 以 $n(x)$ 表示, 在 $x-x+dx$ 有 $n(x)dx$

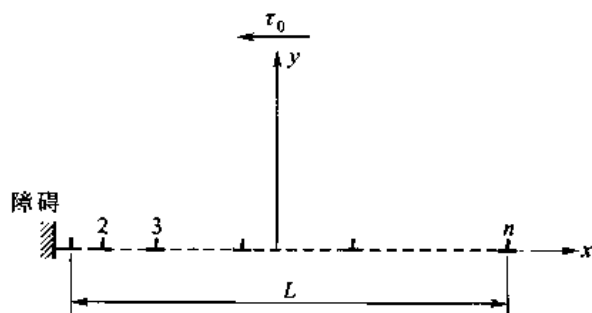


图 6-41 外加切应力 τ_0 作用下
位错在障碍物前塞积

个位错存在。这样, 对于刃型位错塞积群, 式 (6-65) 等于零时可写成

$$\tau_0 b + \int_{-a}^a \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{n(x)dx}{x-x} = 0 \quad (6-66)$$

式中, $a = L/2$ 。解此方程得

$$n(x) = \frac{2\tau_0(1-\nu)}{Gb} \left[\frac{x+a}{a-x} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6-67)$$

图 6-42(a) 所示为按式 (6-67) 得出的 $n(x)$ 和 x 的关系, 该图的横坐标单位是 x/a , 纵坐标单位是 $n(x)b/2(1-\nu)\tau_0$ 。从图 6-42(a) 中看出, 塞积群内位错的分布是不均匀的, 在靠近障

碍物一边,位错密度大。图 6-42(b)所示为用透射电子显微镜观察到在不锈钢中晶界前的位错塞积群,其中位错的分布和式(6-67)的分析相符。塞积群的位错总数 n 为

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} n(x) dx = \frac{\pi(1-\nu)L\tau_a}{Gb} \quad (6-68)$$

从式(6-68)可以看出,当塞积群的位错总数相同时,外加切应力愈大,塞积群的长度愈短。

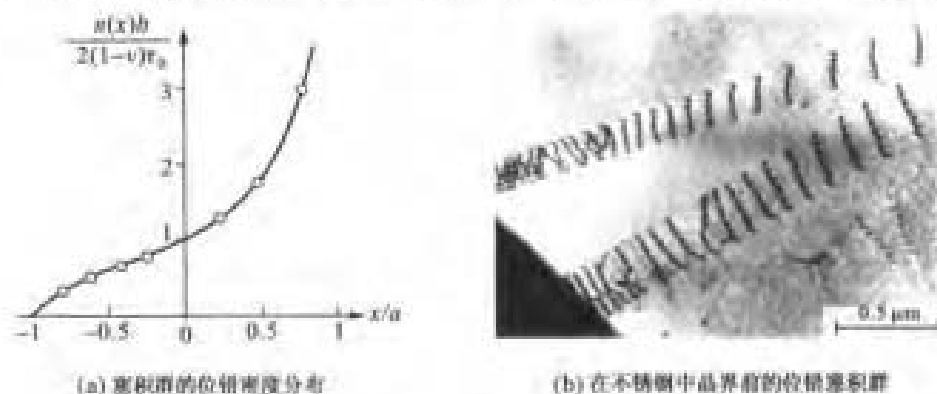


图 6-42 位错塞积群

现在用虚功原理估算塞积群对障碍物的作用力。设在外应力作用下领头位错向障碍物方向移动了 δx , 由于整个塞积群要保持平衡, 所以每个位错也移动 δx 。这样, 外力对塞积群做功为 $\tau_a n b \delta x$ 。而障碍物只对领头位错有作用, 设施予领头位错的切应力为 τ , 当领头位错移动 δx 时, 障碍物这一反作用力做功为 $\tau b \delta x$ 。上述两种功应相等, 故

$$\tau = n \tau_a \quad (6-69)$$

式(6-69)表明, 塞积群在障碍物处产生了很大的应力集中, 应力为外加应力的 n 倍。这一应力集中对材料塑性变形行为有很大作用。

塞积群产生的应力场是群内所有位错应力场的叠加, 叠加计算比较繁琐。但是, 在离开塞积群很远的区域, 可以把整个塞积群看成是处于塞积群重心处(离位错源到领头位错约 $3/4$ 处)的一个柏氏矢量为 nb 的大位错, 用这个大位错的应力场来表示塞积群的应力场。

6.2.12 实际晶体中的位错

在前面的讨论中, 除了讨论位错的点阵模型外, 只是泛泛地用一根位错线和一个柏氏矢量来描述位错, 而没有和具体的晶体结构联系。前面已经说过, 位错滑移后为了保持晶体的周期性不被破坏, 一般来说, 柏氏矢量是晶体点阵中的单位平移矢量。柏氏矢量为点阵单位平移矢量的位错称为全位错。为了使位错自身的能量最低, 大多数晶体中全位错的柏氏矢量是最短的平移矢量, 这和观察到的晶体滑移方向是一致的。若柏氏矢量不是晶体点阵的平移矢量, 那么, 当这种位错扫过后, 位错扫过的面两侧必产生错排, 即出现错误的堆垛, 这称为堆垛层错或层错。在个别情况下, 如果这些错排不导致增加很多能量, 那么这种位错是可能存在的。这类位错称部分位错, 也有学者称之为不全位错或半位错。按照位错的沃特拉过程, 部分位错必然是层错的边界线。

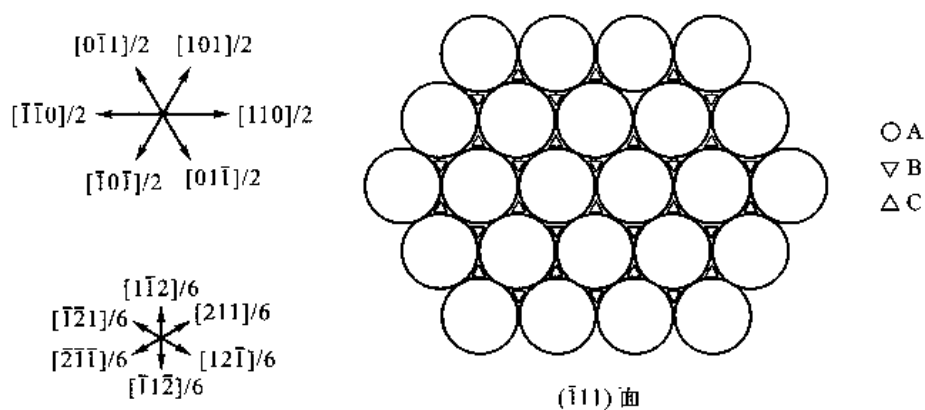
6.2.12.1 面心立方金属晶体中的位错

面心立方晶体全位错的柏氏矢量是 $a <110>/2$, 滑移面是 $\{111\}$ 。

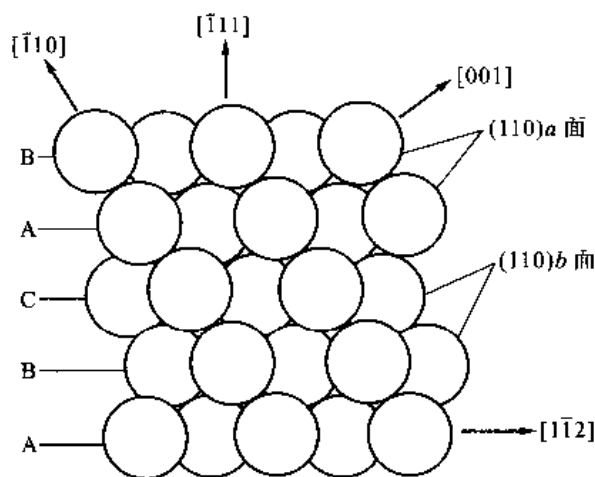
1. 面心立方晶体的堆垛

在第3章中已经讨论过晶体的堆垛,为了更好地了解面心立方晶体中的各种位错,这里再重复讨论晶体的堆垛。面心立方结构最密排面 $\{111\}$ 是每隔三层重复堆垛排列,即堆垛顺序为

$$\cdots \text{ABCABCABCABC} \cdots$$



(a) 面心立方 $\{111\}$ 面堆垛以及一些重要的矢量



(b) 从 (110) 面看 $\{111\}$ 的堆垛

图 6-43 面心立方 $\{111\}$ 面的原子排列及从 (110) 面看 $\{111\}$ 的堆垛

图 6-43(a)是面心立方 $\{111\}$ 面原子排列示意图,图中标明了 A、B 和 C 层的投影位置,并标出一些常用的晶向。因为 A 层与 B 层或与 C 层邻接时它们相邻层的键合情况是一样的,所以发生由 B 错排为 C 的层错可能是稳定层错。由 B 层滑到 C 层的矢量是 $\langle 211 \rangle/6$ 类型矢量,为了清楚地看清 $\{111\}$ 面的堆垛以及产生这类层错的切动,应找一个和 $\{111\}$ 面垂直且和 $\{111\}$ 交线为 $\langle 211 \rangle/6$ 的面,例如 (110) 就是这样的面。 (110) 面和 $\{111\}$ 面的交线是 $[1\bar{1}2]$,所以在 (110) 面上的每一根 $[1\bar{1}2]$ 方向线就表示一个 $\{111\}$ 面,如图 6-43(b)所示。因为 (110) 面是按每两层重复堆垛的,图 6-43(b)中是两层 (110) 面的投影。从图 6-43(b)也看出, $\{111\}$ 面每隔三层重复堆垛。

2. 堆垛层错

如果某一层 $\{111\}$ 面相对近邻一层切动 $a\langle 112 \rangle/6$,例如晶体中C层以及C层以上的晶体相对B层切动 $a\langle 112 \rangle/6$,即从C位置切动到A位置,切动后C层以上的晶体各层位置作如下变化: $C \rightarrow A, A \rightarrow B, B \rightarrow C$ 。结果堆垛次序变成

$$\cdots ABCABCAB \vdots ABCABCABC \cdots$$

式中,B \vdots A处发生了错误堆垛,即发生了堆垛层错,这种层错称为内禀层错。把晶体某层相对于其邻层切动而获得层错的移动矢量称为层错矢量 R ,上述层错的层错矢量 $R = a[1\bar{1}2]/6$ 。图6-44所示为从 (110) 面观察内禀层错的情况。从图中可以看到,原来密排方向 $([\bar{1}11])$ 方向发生了两个原子长度的曲折,产生了一个原子厚的孪晶层,在层错处出现了几层密排六方的排列(即ABAB排列)。这种层错也可以通过抽去一层 $(\bar{1}11)$ 面(例如抽去C层)而形成,这时虽然层错与滑动产生的层错相同,但是,由于产生的方式不同,它的层错矢量相当于 $(\bar{1}11)$ 面的面间距,即 $R = a[\bar{1}11]/3$ 。

如果在 $(\bar{1}11)$ 面的堆垛中任意插入一层 $(\bar{1}11)$ 面(例如在B和C层之间插入一层A),于是堆垛顺序变成

$$\cdots ABCABCAB \vdots A \vdots CABABC \cdots$$

式中,B \vdots A \vdots C处发生错误堆垛,即堆垛层错。这种层错称为外延层错,层错矢量是 $a[\bar{1}11]/3$ 。图6-45所示为从 (110) 面观察外延层错的情况,从图中看出,原来的密排方向 $([\bar{1}10])$ 方向发生了3个原子长度的曲折,产生了两个原子厚的孪晶层。这种层错又可以通过固定某层,然后两侧分别切动 $a\langle 112 \rangle/6$ 类型矢量获得,其层错矢量 R 仍为 $a\langle 112 \rangle/6$ 。

因为层错使晶面堆垛产生错排,所以会使能量增加,单位面积层错所增加的能量称为层错能 γ_{SF} 。对应不同层错矢量所引起的层错能不同。不是任何层错矢量的层错都可以存在,只有如上所述少数层错能比较低的层错才可能稳定存在。为了说明这点,这里仔细考察上述的两类层错。虽然层错使原子面堆垛发生了错排,但是它的每一层原子和最近邻原子层间都是最紧密接触,因而没有破坏原子间最近邻键合的情况,而仅是次近邻原子间的键合发生变化,所以这类错排所引起的能量增加是很小的。层错的层错能因不同的晶体而不同,如Ag、Au和Cu的层错能 γ_{SF} 分别约为 $16 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $55 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 和 $73 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$,这些层错能是比较低的;又如Al、Ni的层错能分别约为 $200 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $400 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$,这些层错能是比较高的。相对于晶界能[约为 $(800 \sim 1000) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$]来说,层错能是比较低的。

3. 全位错与部分位错

图6-46所示为说明柏氏矢量为 $a[110]/2$,滑移面是 $(\bar{1}11)$ 的刃型位错示意图。其中图6-46(a)所示为刃型位错的半原子面位置,图6-46(b)所示为从缺半原子面一侧看滑移面上、下的原子排列情况。这个刃型位错的半原子面是 (110) 面,在 $a[110]/2$ 间隔内含有两层 (110) 面,所以图6-46(a)中包含了两层半原子面(图中的实线和虚线),而在图6-46(b)中这两层半原子面表现为弯曲的原子列。滑移时,若全位错向左移动,则图6-46(b)上层原子(白圆圈)向右

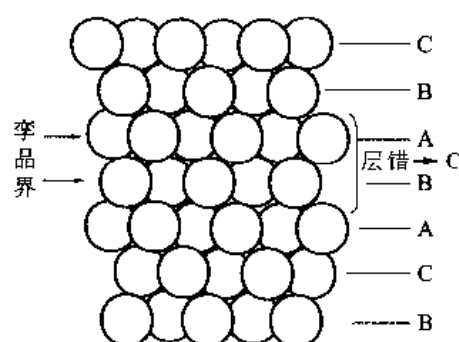


图6-44 面心立方结构中的内禀层错
(可以用滑移或抽去一层原子的方式形成层错)

滑动,滑动的距离为 $a[\bar{1}10]/2$,即从“ Δ ”位置到相邻的“ Δ ”位置,相应图 6-46(a)中两层半原子面向左移动 $a[\bar{1}10]/2$ 。

层错的边界也应该是位错线,它的柏氏矢量是产生层错时两个 $\{111\}$ 面相对位移的位移矢量,即柏氏矢量 b 等于层错矢量 R 。如果层错是 $\{111\}$ 面相对切动 $a\langle 112 \rangle/6$ 而形成的,那么层错与晶体完整部分交界的位错的柏氏矢量就是 $a\langle 112 \rangle/6$ 。这是一个非点阵平移矢量,所以是部分位错。这种部分位错称为肖克莱位错。图 6-47 所示为在 $\{111\}$ 面上的一个纯刃型肖克莱位错。图 6-47 上侧的图是从 $\{110\}$ 面观察,水平线是 $a[\bar{1}1\bar{2}]/6$ 方向,是 $\{111\}$ 面与 $\{110\}$ 面的交线,所以在图 6-47 中它是 $\{111\}$ 。在某层(例如图 6-47 中的 C 层) $\{111\}$ 的一部分连同上部各层滑动了 $a[\bar{1}1\bar{2}]/6$,即 $C \rightarrow A, A \rightarrow$

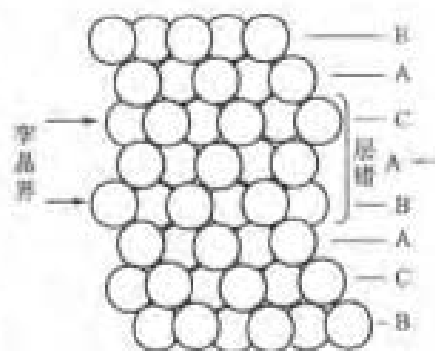


图 6-45 面心立方结构中的外延层错
(可以插入一层原子,或固定一层原子再滑移的方式形成层错)

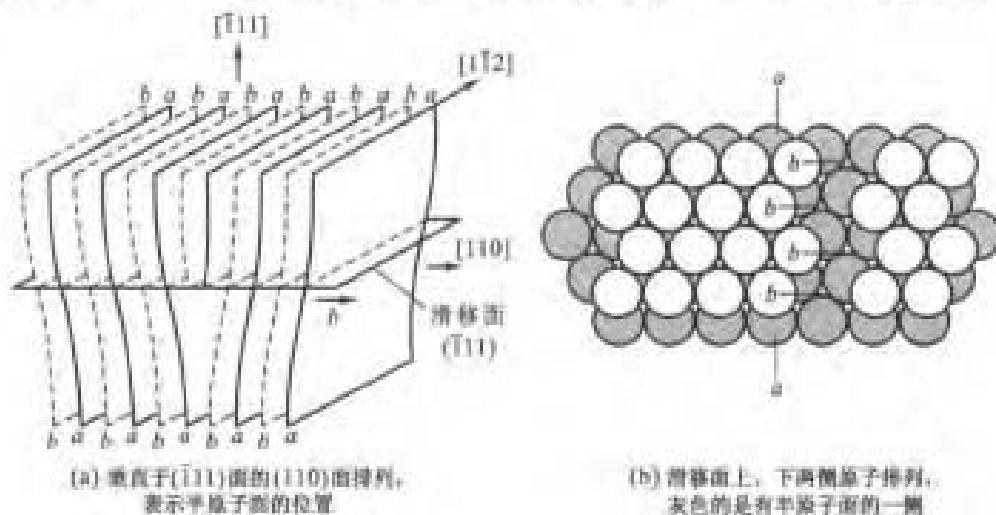


图 6-46 面心立方结构的 $\{111\}$ 面上,柏氏矢量为 $a[\bar{1}10]/2$ 的全位错

$B, B \rightarrow C$,这就产生了内禀层错,层错的边界就是柏氏矢量为 $a[\bar{1}1\bar{2}]/6$ 的肖克莱位错。图 6-47 下侧的图表示层错所在面 $\{111\}$ 发生层错前后的原子排列。图 6-47 中实线表示没有层错存在时完整晶体中的原子排列,虚线表示出现了层错后晶体中的原子排列。从图 6-47 看出,这种部分位错的滑移面就是层错所在面,即 $\{111\}$ 面,位错的滑移伴随层错的扩大或缩小。若肖克莱位错作非保守运动离开滑移面,则会使晶体产生严重错排,这要耗费很多的能量,所以实际上肖克莱位错是不可能攀移的。

如果抽去或插入半层 $\{111\}$ 面,即这部分晶体相对位移了一个 $\{111\}$ 面间距 $a[\bar{1}11]/3$,则在抽去或插入的区域产生层错。层错与完整部分的交界就是柏氏矢量为 $a[\bar{1}11]/3$ 的位错,这是一个非点阵平移矢量,所以是部分位错。这种部分位错称为弗兰克位错。抽去一层 $\{111\}$ 面所对应的部分位错称 S-弗兰克位错;插入一层 $\{111\}$ 面所对应的部分位错称 D-弗兰克位错。从柏氏矢量和位错切矢量 t 的关系可以判定是 D-弗兰克位错还是 S-弗兰克位错。 $t \times b$ 的方向指

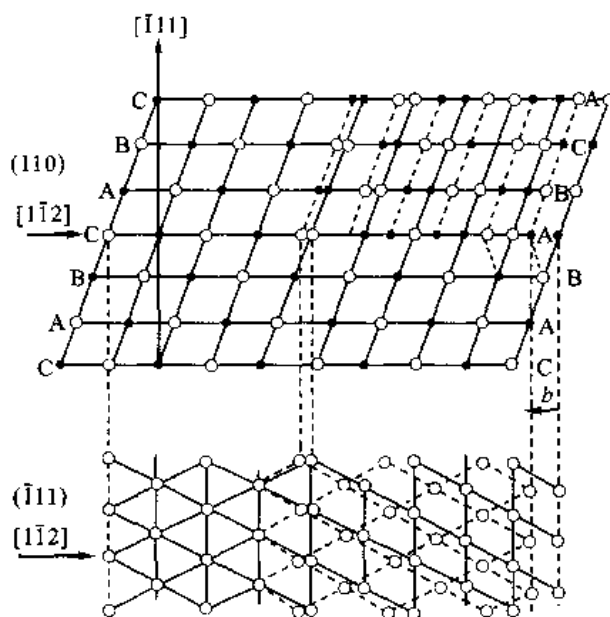


图 6-47 面心立方结构中 $(\bar{1}11)$ 面上的纯刃型肖克莱位错[上侧的图是从 (110) 观察,下侧的图是层错所在面 $(\bar{1}11)$ 上发生层错前后的原子排列]

向非层错一侧是 S-弗兰克位错, $t \times b$ 的方向指向层错一侧是 D-弗兰克位错。图 6-48 所示为一个层错在 $(\bar{1}11)$ 面的弗兰克位错,上侧的图是从 (110) 面观察,下侧的图是层错所在 $(\bar{1}11)$ 面上、下两侧原子排列的投影。无论是 S-弗兰克位错还是 D-弗兰克位错,它们在层错所在面上的运动都是攀移运动,攀移运动伴随层错的扩大或缩小。位错滑移会使位错离开层错所在的面,导致晶体产生严重的错排,这要耗费很大的能量,所以实际上弗兰克位错是不可能滑移的。若有很大过饱和空位(例如从高温淬火至低温时),过饱和空位在密排晶面沉积成空位片。当空位片达到一定尺寸时,这个空位片就不稳定,空位两侧晶面崩塌下来形成一片层错,层错的边缘是 S-弗兰克位错。若有过饱和的自间隙原子(例如经严重辐照时),过饱和的自间隙原子也会在密排面沉积成原子片,实际上形成了一片层错,该层错的边缘是 D-弗兰克位错。

4. 扩展位错

一个全位错运动使滑移面两侧的晶体相对位移 $a < 110 > / 2$, 如图 6-46(b) 所示,亦即在图 6-49(a) 中 C 层从 C 位置到邻近的另一个 C 位置。如果把这一移动分成两步:第一步从 C 位置到邻近的 A 位置,即移动 $a[211]/6$,然后再从 A 位置移动到另一个 C 位置,即移动 $a[12\bar{1}]/6$ 。这两步的每一步都从密排缝隙滑过,显然这样移动比较容易。当完成了第一步移动时,相应形成一窄带(此时窄带约一排原子宽度)的层错,如图 6-49(a) 所示。在这个窄带层错的两侧存在柏氏矢量分别为 $a[211]/6$ 和 $a[12\bar{1}]/6$ 的肖克莱位错。这个过程使一个全位错分解为两个肖克莱部分位错,位错分解过程中柏氏矢量应该守恒。过程的反应式为

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[12\bar{1}] \quad (6-70)$$

一个全位错分解为两个部分位错且中间夹着一个层错带这一整体称为扩展位错。单纯从位错的自身能量看,因为 $[12\bar{1}]$ 和 $[211]$ 方向的夹角是锐角(60°),即分解前的柏氏矢量平方($a^2/2$)大于

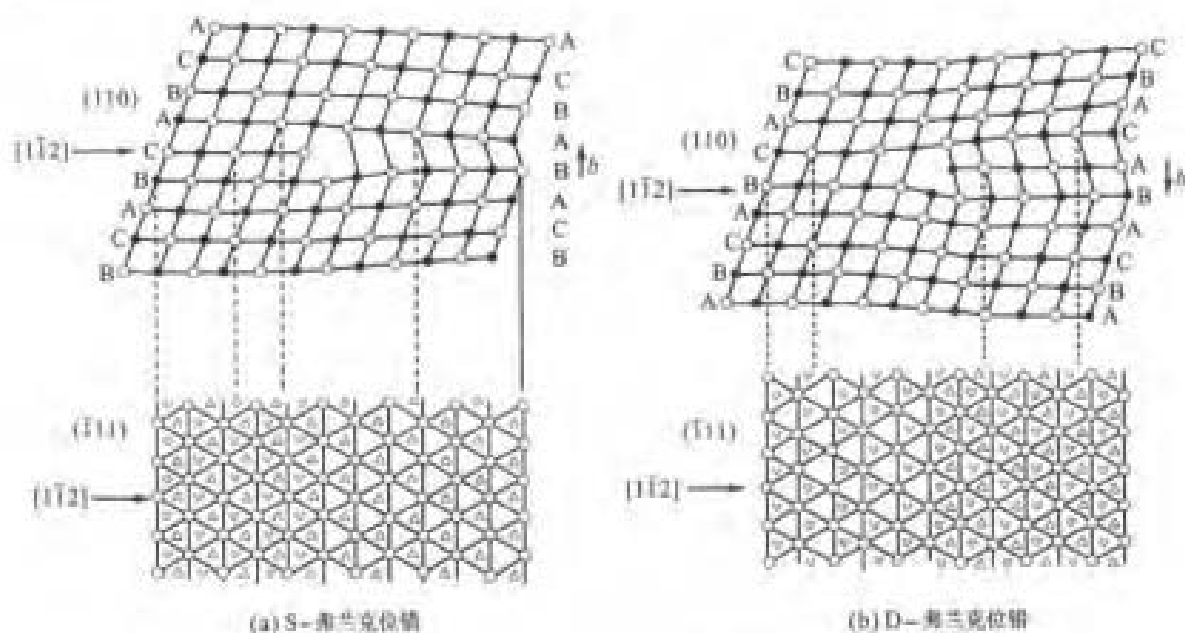


图 6-48 面心立方结构中在 $(\bar{1}11)$ 的 S-弗兰克位错和 D-弗兰克位错

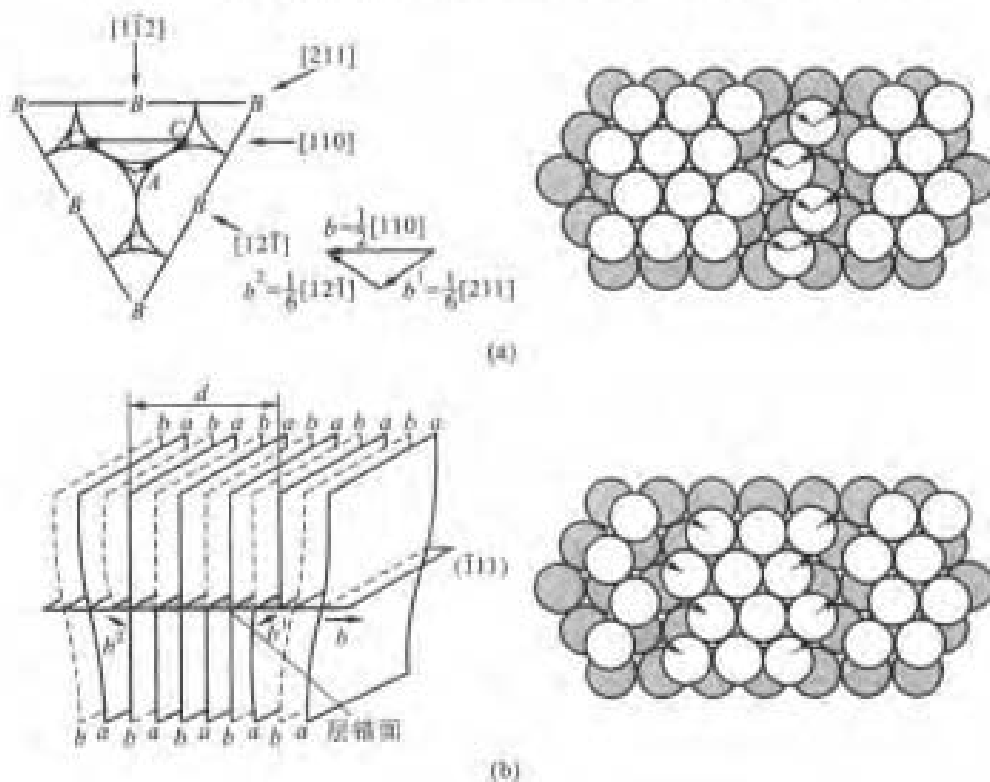


图 6-49 面心立方结构的全位错分解成扩展位错

分解后两个位错的柏氏矢量平方和 $[(a^2/6) + (a^2/6) = a^2/3]$,全位错的这一分解是可行的。但是考虑到分解后的两个部分位错相斥,使它们之间包含一个一定宽度的层错区域[如图 6-49(b)所示],这样,全位错能否真正分解为两个部分位错还需要考虑这部分层错的能量。

设一个混合全位错柏氏矢量和位错线的夹角为 φ , 它分解为两个肖克莱位错后, 两个位错的柏氏矢量与位错线的夹角分别是 $\varphi + 30^\circ$ 和 $\varphi - 30^\circ$, 如图 6-50 所示。两个部分位错间的斥力为

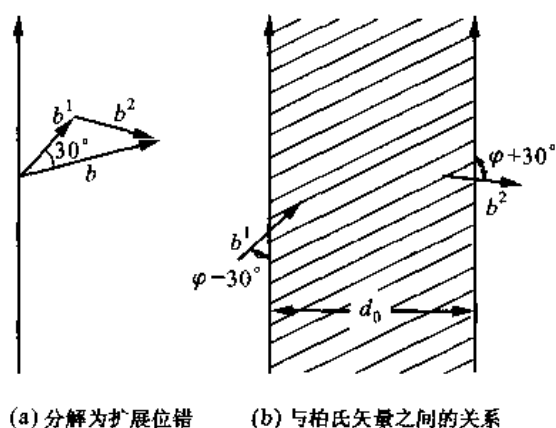
$$F = \frac{Gb^2}{8\pi d} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\varphi}{2-\nu} \right) \quad (6-71)$$

式中, b 是全位错的柏氏矢量长度; d 为两个部分位错的距离。由于两部分位错间有层错存在, 在层错能的作用下力求使两个部分位错复合, 这个力的数值等于比层错能 γ_{sf} 。当扩展位错处于力学平衡时, 即 $F = \gamma_{sf}$ 时, 两个部分位错的平衡间距 d_0 为

$$d_0 = \frac{Gb^2}{8\pi\gamma_{sf}} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\varphi}{2-\nu} \right) \quad (6-72)$$

从式(6-72)可以看出, 层错能越高, 扩展位错的平衡宽度越窄。从表 6-3 取 Cu $\langle 11\bar{2} \rangle$ (111) 系的 G 和 ν 值, 并取上面引用的 γ_{sf} 值 (73 mJ · m⁻²), 得出 d_0 在 2.2 nm 和 7.0 nm 之间。Al 和 Ni

的层错能很高, 扩展位错的平衡宽度很窄, 实际上可看做没有扩展。



(a) 分解为扩展位错 (b) 与柏氏矢量之间的关系

图 6-50 混合全位错

+++++

例题 6-17 Al 晶体中的全位错为螺型位错, 求其扩展位错的平衡宽度。

解 Al 的晶体结构是面心立方结构, 点阵常数 $a = 0.40$ nm, $b = a\sqrt{2}/2 = 0.283$ nm。从表 6-3 中取 Cu $\langle 11\bar{2} \rangle$ (111) 系的 G 和 ν 值分别为 2.59×10^{10} Pa 和 0.359。根据式(6-72), 得

$$\begin{aligned} d_0 &= \frac{Gb^2}{8\pi\gamma_{sf}} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\varphi}{2-\nu} \right) \\ &= \frac{2.59 \times 10^{10} \times (0.283 \times 10^{-9})^2}{8\pi \times 200 \times 10^{-3}} \times \frac{2-0.359}{1-0.359} \left(1 - \frac{2 \times 0.359}{2-0.359} \right) \text{ m} = 5.96 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.596 \text{ nm} \end{aligned}$$

平衡宽度不到两个柏氏矢量的宽度, 所以, 实际上是没有扩展。

+++++

5. 溶质原子与层错的交互作用

扩展位错的层错区相当于一薄层六方结构, 在平衡状态下, 溶质原子在层错和基体两部分的平衡浓度不同, 溶质原子的不均匀分布阻碍位错运动。溶质原子的这种分布称为铃木气团。这种交互作用不是弹性而是化学性的。

假设溶质 B 在溶剂 A 的面心立方结构和六方结构中构成理想溶液, 则按热力学可算出层错中的溶质原子浓度 c_1

$$c_1 = \frac{c_0 \exp[H/(k_B T)]}{1 - c_0 + c_0 \exp[H/(k_B T)]} \quad (6-73)$$

式中, c_0 是平均浓度; $H = V_{at}(\gamma_A - \gamma_B)/h$, γ_A 和 γ_B 分别是纯 A 和纯 B 的比层错能; V_{at} 是原子体积; h 是层错厚度 (约 2~3 个原子厚)。当把具有铃木气团的扩展位错拉出脱离气团 [图 6-51(a)], 即扩展位错中层错的溶质浓度恢复 c_0 , 同时在原来层错区的地方留下一个成分为 c_1 的面心立方结构区 [图 6-51(b)], 此时引起的吉布斯自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \frac{h}{V_{at}} d_0 [(G^f - G^h)_{c_0} - (G^f - G^h)_{c_1}] \quad (6-74)$$

式中, G^f 和 G^b 分别是面心立方结构及六方结构每原子的吉布斯自由能, 下标 c_0 和 c_1 表示成分为 c_0 和 c_1 ; d_0 是扩散位错的平衡宽度。这一能量变化必须由外力做功来补偿。若使位错滑移的外加分切应力为 τ_g , 单位长度位错受的滑移力为 $\tau_g b$, 扩展位错移动 d_0 (扩展位错宽度) 后就可以摆脱气团, 故外力做功为 $\tau_g b d_0$, 这个功应和式 (6-74) 相等, 则

$$\tau_g b = \frac{h}{V_{at}} [(G^f - G^b)_{c_0} - (G^f - G^b)_{c_1}] \quad (6-75)$$

按理想溶液计算 c_0 和 c_1 浓度下的自由能, 代入式 (6-75), 得

$$\tau_g = \frac{hH}{bV_{at}} \frac{c_0(c_0 - 1) \{1 - \exp[H/(k_B T)]\}}{1 - c_0 + c_0 \exp[H/(k_B T)]} \quad (6-76)$$

这就是具有铃木气团时, 扩展位错运动附加的切应力。一般来说, 化学交互作用对强度的贡献比弹性交互作用小, 但弹性交互作用随温度上升而减小, 而铃木效应随温度变化不大, 所以在高温时它显得比较重要。

6. 压杆位错

面心立方晶体有 4 个 $\{111\}$ 滑移面, 每个滑移面上有 3 个 (如果考虑其反向, 就有 6 个) $\langle 110 \rangle / 2$ 型全位错的柏氏矢量; 有 3 个 (如果考虑其反向, 就有 6 个) $\langle 112 \rangle / 6$ 型部分位错的柏氏矢量。如此多类型的

位错, 在晶体塑性变形时不同滑移面之间的位错会产生反应。例如若两相交 $\{111\}$ 面上的扩展位错相遇后, 其领头的肖克莱位错可能发生反应。图 6-52(a) 所示为在 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上分别有柏氏矢量为 $a[\bar{1}10]/2$ 和 $a[10\bar{1}]/2$ 的全位错, 它们各自分解成扩展位错 [如图 6-52(b) 所示]。

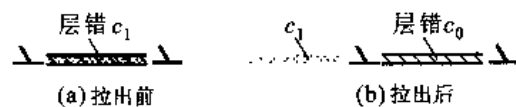


图 6-51 具有铃木气团的扩展位错从气团中拉出

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}], \quad \text{在}(111)\text{面}$$

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[1\bar{1}2], \quad \text{在}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{面}$$

两个扩展位错向 (111) 面与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的交线 $[0\bar{1}1]$ 运动, 它们的领头位错相遇后发生如下位错反应

$$\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[1\bar{1}2] \rightarrow \frac{a}{6}[011]$$

从能量观点看, 反应前的柏氏矢量平方之和为 $a^2/6 + a^2/6 = a^2/3$, 反应后的柏氏矢量平方为 $a^2/18$, 所以, 这个反应是可行的。反应生成柏氏矢量为 $a[011]/6$ 的位错线在 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的交线 $[0\bar{1}1]$ 上, 它是一个纯刃型位错, 滑移面是 $[011]$ 和 $[0\bar{1}1]$ 组成的面, 即 (100) 面。这个位错在 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的交线上并通过层错分别各与一个肖克莱部分位错相联系, 构成以它为中心带两边劈形的层错带 [图 6-52(c)], 恰似楼梯地毯的压杆, 故称压杆位错。这个位错不能在 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上滑动, 同时由于被两个层错带拖住, 又不能在自己的滑移面 (110) 上运动, 结果变成了一组不动的面角位错。这种类型的面角位错称为 Lomer - Cottrell 位错 (简称 L - C 位错), 又称面角位错。实际上, 像图 6-52 所示两个平行扩展位错相遇的机会并不大, 因为在大多数情况下, 两个滑移面上的扩展位错并不平行。所以, L - C 位错往往是在两个相交滑移面上滑移位错相交截时进行反应而形成的。这种不动的面角位错成为滑移面上其他位错运动的障碍,

所以它又称为 L-C 阻塞。位错反应还会产生其他一些类型的面角位错,同样形成阻塞,这些过程都是面心立方金属加工硬化的重要机制。

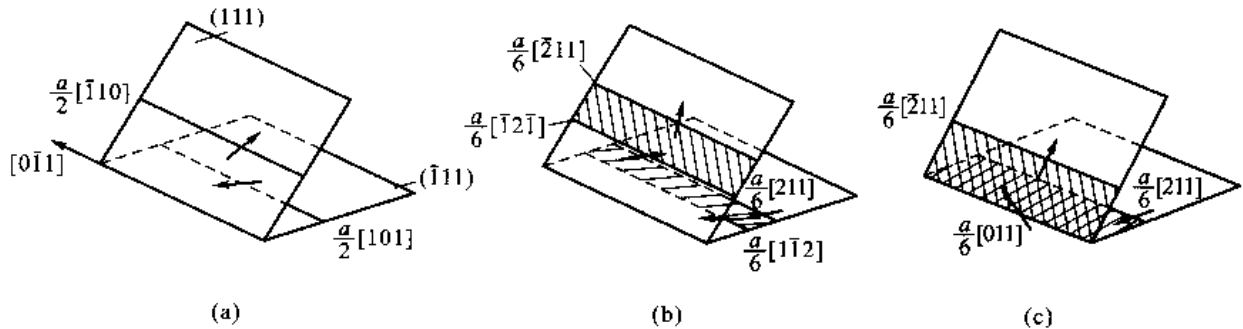


图 6-52 L-C 位错形成的示意说明

+++++
例题 6-18 面心立方晶体中(111)面上柏氏矢量为 $a[\bar{1}\bar{1}0]/2$ 的全位错以及 $(1\bar{1}1)$ 面上柏氏矢量为 $a[\bar{1}\bar{1}0]/2$ 的全位错分解为扩展位错,写出它们的柏氏矢量反应式。

解 考虑反应时,首先扩展位错中肖克莱位错的柏氏矢量应该在全位错的滑移面上,同时还应该遵守柏氏矢量守恒原则。对于(111)面上柏氏矢量为 $a[\bar{1}\bar{1}0]/2$ 的位错,反应式是

$$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[1\bar{2}\bar{1}]$$

对于在 $(1\bar{1}1)$ 面上柏氏矢量为 $a[\bar{1}\bar{1}0]/2$ 的全位错,反应式是

$$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}\bar{1}1] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$$

可以用晶带定律检验各矢量是否在相应的滑移面上,并用矢量相加检验反应式箭头两侧的矢量是否守恒。

+++++
例题 6-19 上题中, $(1\bar{1}1)$ 面上的 $a[\bar{2}\bar{1}1]/6$ 位错(111)面上的 $a[2\bar{1}\bar{1}]/6$ 相遇,能否发生反应? 反应后形成什么样的位错结构?

解 两个位错反应的反应式是

$$\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{3}[0\bar{1}0]$$

从位错的能量看,反应前的柏氏矢量平方之和为 $a^2/6 + a^2/6 = a^2/3$,反应后的柏氏矢量平方为 $a^2/9$,所以这个反应是可行的。反应合成的位错线处在 $(1\bar{1}1)$ 面和(111)面的交线 $[\bar{1}01]$ 上,它是刃型位错,滑移面是(101)面,是一个压杆位错。它在 $(1\bar{1}1)$ 面和(111)面两侧连接该层错,如图 6-53 所示。这组位错是不能动的,这种位错阻塞称为 Hirth 阻塞。

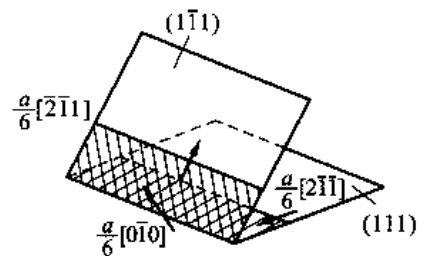


图 6-53

6.2.12.2 密排六方金属晶体中的位错

密排六方结构基面(0001)的原子排列情况和面心立方中的{111}面一样,和 fcc 不同的是它们每隔两层重复堆垛,堆垛顺序为

...ABABABAB...

密排六方晶体的 c/a 轴比因不同金属而异,只有 $c/a = (8/3)^{1/2} \approx 1.633$ 的理想情况(没有一种实际密排六方金属是这种情况)才可能像面心立方那样最密排堆垛。所以密排六方晶体中的

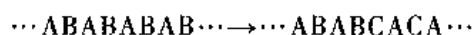
位错滑移行为比面心立方晶体中复杂。

1. 堆垛层错

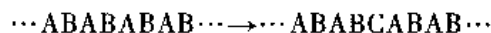
密排六方晶体(0001)面的堆垛可以有不影响最近邻关系的3种不同堆垛层错。第一种层错按如下方式产生:抽出一层基面原子面,这样使得两层相同位置的面(例如AA或BB)相邻接,这样的层错能量非常高,不会稳定存在。为了降低能量,在此层错上部的晶体滑动 $a < 10\bar{1}0 > /3$,这个过程中堆垛顺序变化为



最后形成的层错称 I_1 型层错。第二种层错是在完整晶体中(0001)面滑动 $a < 10\bar{1}0 > /3$ 得来的,这个过程中的堆垛顺序变化为



最后形成的层错称 I_2 型层错。 I_1 型和 I_2 型层错都是内禀层错,这两种层错存在是相对稳定的。第三种层错是外延层错E,它是由插入一层额外原子面所产生的,这个过程中的堆垛顺序变化为



这种层错引入了一薄层面心立方的堆垛(ABC),层错能的主要贡献来自次近邻原子面堆垛顺序的改变,因此, $\gamma_E \approx 3\gamma_{I_2}/2 \approx 3\gamma_{I_1}$ 。现在还没有基面层错能的确切值,其估计值约在 $15 \sim 900 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 范围。

对于棱柱面,一般很难有稳定的层错存在。但按紧约束估算及使用对势和多体势进行模拟的结果表明,在一些金属中可能存在层错矢量为 $a < 11\bar{2}x > /6$ 的亚稳层错,其中 $x \approx 0.7 \sim 0.9$ 。对镁的计算就证明了这一点。

2. 全位错和部分位错

密排六方结构中最短的柏氏矢量是 $a < 11\bar{2}0 > /3$,全位错的柏氏矢量一般是 $a < 11\bar{2}0 > /3$ 。对于不以基面为滑移面的金属,全位错的柏氏矢量还可能是 $a < 11\bar{2}3 > /3$ 。因为基面上的滑移系很少(只有3个),独立滑移系更少(只有2个),因而在多晶体变形时基面的滑移不足以提供足够的独立滑移系,所以还会发生棱柱面的滑移(棱柱面也只有两个独立的滑移系)。但是,即使基面和棱柱面同时参加滑移也不足以提供足够的独立滑移系(见第9章),因此,在这些金属的塑性变形中偶然开动的其他滑移系以及其他变形机制(如孪生,见第9章)起重要作用。

当晶体处在柏氏矢量为 $a < 11\bar{2}0 > /3$ 位错不起作用的位向以及在高应力作用下,柏氏矢量为 $a < 11\bar{2}3 > /3$ 的位错也会发生滑移,其滑移面为 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}$ 。这种位错的核心结构复杂,但它与形变孪生可能有密切关系。

因为密排六方晶体(0001)面和面心立方晶体(111)面上的原子排列一样,所以以 $a < 11\bar{2}0 > /3$ 、(0001)为滑移系金属的情况和面心立方金属的 $a < 11\bar{1} > /2$ 、 $\{110\}$ 滑移相似,全位错可以分解成以两个肖克莱部分位错为边界的 I_2 层错带,即扩展位错。柏氏矢量反应为

$$\frac{1}{3} a < 11\bar{2}0 > \rightarrow \frac{1}{3} a < 10\bar{1}0 > + \frac{1}{3} a < 01\bar{1}0 >$$

部分位错柏氏矢量与全位错柏氏矢量的夹角也是 $\pm 30^\circ$ 。前面说过,基面滑移的金属全位错在一定条件下也可能在柱面 $\{11\bar{0}0\}$ 上滑动,但这种滑动所需的临界分切应力比基面上高1~2个数量级,这是因为棱柱面上的亚稳层错能比基面上的稳定层错能高。计算机模拟表明,即使位错在 $\{11\bar{0}0\}$ 上分解,螺型位错仍然可能在(0001)面上作有限的扩展,从而使位错在棱柱面上滑动需

要很高的临界分切应力。

当存在过饱和空位或间隙原子时,空位或间隙原子也会沉积形成小片并形成位错环。如果空位在基面沉积,空位片两侧崩塌下来便形成 A 和 A 或 B 和 B 层邻接的高能排列。为了降低能量,要把层错相邻的一层堆垛改变。例如,如果原来的高能层错是 BB 相邻排列,若把上面的 B 层连带上部晶体一起移动 $[\bar{1}100]/3$,使 B 到 C 位置, A 到 B 位置,这相当于有一个柏氏矢量为 $[\bar{1}100]/3$ 的肖克莱位错在层错面扫过;然后再在原层错的上面一层(即原层错中 B 层的上一层 A 经第一次移动后变为 B 层)再移动 $[1\bar{1}00]/3$,使 B 到 A 位置, C 到 B 位置,这相当于有一个和上述肖克莱位错反号的位错即柏氏矢量为 $[1\bar{1}00]/3$ 的位错在层错面上一层面扫过,结果形成了 E 型层错。该过程基面的堆垛变化为

$$\cdots\text{BABBABA}\cdots\rightarrow\cdots\text{BABCBCB}\cdots\rightarrow\cdots\text{BABCABA}\cdots$$

虽然堆垛经过了这些变化,但层错矢量没有改变,仍是 $[0001]/2$ 。在层错边缘是弗兰克部分位错,如图 6-54(a)所示。另外,也可以只用上述的第一个步骤直接消除高能层错。即过程为

$$\cdots\text{BABBABA}\cdots\rightarrow\cdots\text{BABCBCB}\cdots$$

这时的层错是 I_1 型层错,如图 6-54(b)所示,层错矢量是

$$\frac{1}{2}[0001] + \frac{1}{3}[\bar{1}100] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}203]$$

因为 I_1 型层错的层错能比 E 型低,所以这种方式是主要的。

间隙原子在基面沉积会形成 E 型层错,层错矢量为 $[0001]/2$,边缘是弗兰克部分位错,如图 6-54(c)所示。因为 E 型层错的层错能较高,在合适的条件下会萌生一个肖克莱位错扫过层错面使层错变为 I_1 型层错,层错矢量为 $[\bar{2}203]/6$,如图 6-54(d)所示。

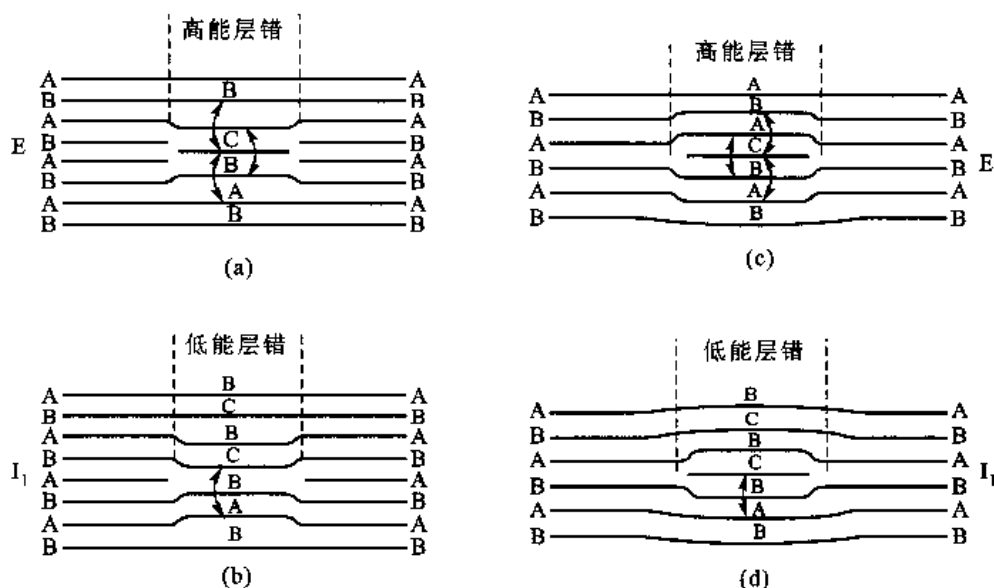


图 6-54 hcp 金属基面上空位环和间隙原子环经过两个使高能层错转变为低能层错的可能反应后,基面堆垛次序的示意图

有时还会发现(例如在锌和镉中)有柏氏矢量为 $[0001]$ 的棱柱全位错环,相信这是由双层间

隙原子在基面上沉积而产生的。在经大剂量辐照的钛和锆中,可以看到棱柱面上柏氏矢量为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 3$ 的全位错环。这些情况在此不作详细叙述。

6.2.12.3 体心立方金属晶体中的位错

体心立方金属晶体常见的滑移面是 $\{110\}$, 孪生面是 $\{112\}$, 所以, 只可能在这些面出现稳定层错。但是, 在实验中没有观察到体心立方金属的堆垛层错, 它的层错能很高 [通常约为 $(200 \sim 1\,000) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$], 这由计算机计算层错能所证实。因此, 位错的简单分解模型是不恰当的, 必须从位错核心结构来了解位错的行为。

1. 全位错与分位错

体心立方结构中位错的柏氏矢量是 $a[111]/2$, 而滑移面则不很确定, 它随成分、温度和形变程度而异, 通常是 $\{110\}$, 还可以是 $\{112\}$ 或者 $\{123\}$ 。体心立方结构的潜在滑移系很多, 高达 48 种。另外, 若在 $\{110\}$ 滑移面上两个 $a\langle 111 \rangle/2$ 型位错发生反应

$$\frac{a}{2}[\bar{1}11] + \frac{a}{2}[1\bar{1}1] \rightarrow a[001]$$

这一反应是降低能量的, 而 $a[001]$ 位错的滑移面也是 $\{110\}$, 所以体心立方结构中柏氏矢量为 $\langle 100 \rangle$ 型的全位错也是可能存在的, 在位错网络中偶尔可观察到这种位错。对具有这种大柏氏矢量的刃型位错进行计算机模拟表明, 在刃型位错半原子面下侧的核心区域会产生很大的张应力, 它会引起原子键的断开, 在此处产生微裂纹。所以, 这种位错不会参与塑性变形; 同时, $\{100\}$ 面是主解理面, 上述的位错反应可能是裂纹形核的机制。

这里先看一个全位错移动的情况。图 6-55(a) 所示为 $(1\bar{1}0)$ 面的投影, $(1\bar{1}0)$ 面每隔两层重复堆垛, 堆垛次序为 $\cdots ababab \cdots$ 。在 $(1\bar{1}0)$ 投影图上分别以虚线和实线表示两层原子排列的投影。若 $(1\bar{1}0)$ 面上一个柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的全位错滑移, 使上层原子从 a 位置滑动到邻近的另一个 a 位置, 即完成 $a[111]/2$ 的滑动。如果该滑移分三步进行: 第一步为 aa' , 即滑动 $a[110]/8$; 第二步为 $a'a''$, 即滑动 $a[112]/4$; 第三步为 a'' 到 a , 即滑动 $a[110]/8$ 。这三步的结果相当于滑动了 $a[111]/2$ 。这三步滑动的第二步是使原子从下层原子排列的缝隙滑过, 这样滑动比一次滑动 $a[111]/2$ 容易。三步滑动相当于一个全位错按如下方式分解为

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{8}[110] + \frac{a}{4}[112] + \frac{a}{8}[110]$$

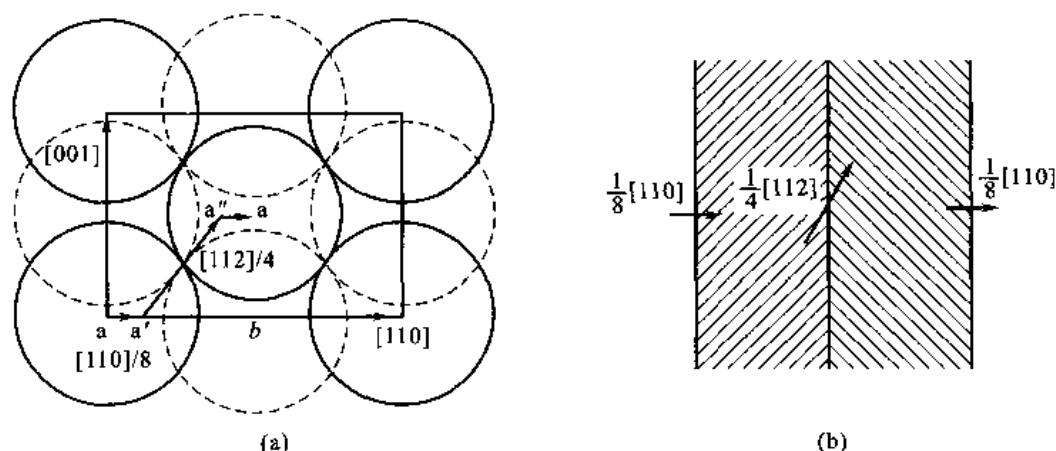


图 6-55 体心立方金属 $(1\bar{1}0)$ 面上全位错核心的平面扩展说明

这一反应是降低能量的,但因为体心立方晶体的层错能很高,事实上这三个位错不可能扩展成如面心立方中的扩展位错,只能认为是核心的扩展。上面的式子表示柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的位错核心在 $\{110\}$ 面上平面扩展为两个柏氏矢量为 $a[110]/8$ 的位错核心和一个柏氏矢量为 $a[112]/4$ 的位错核心,通常称它们为分位错。分位错之间是不稳定的高能层错,如图 6-55(b) 所示。分位错与肖克莱部分位错不同,分位错不是稳定层错的边界。3 个分位错同在一个滑移面上,它们可以一起滑移。

对于纯螺型位错,位错核心可能作非共面式扩展。例如,一个柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的螺型位错,它可以作如下分解

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{4}[111] + \frac{a}{8}[110] + \frac{a}{8}[101] + \frac{a}{8}[011]$$

这一反应也是降低能量的。柏氏矢量为 $a[110]/8$ 、 $a[101]/8$ 和 $a[011]/8$ 分位错的滑移面恰好是以 $[111]$ 为交线的 $(1\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1})$ 和 $(0\bar{1}1)$, 3 个分位错分别在这三个面滑开构成螺型位错核心的非共面扩展,图 6-56(a) 所示即为这种扩展的示意图。在应力场作用下,在 $\{110\}$ 面上 3 个分位错都受力,因为 3 个分位错的柏氏矢量都相对于 $[111]$ 轴呈三次对称,所以当图 6-56(b) 的 1 分位错在滑移面受一个指向中心的力,则其他两个 2 和 3 分位错都在滑移面上受一个大小相同的指离中心的力。分位错 2 和 3 在各自滑移面上运动,使分位错与中心的距离加大。因为要把分位错 2 和 3 无限拉开所需要的切应力很大,所以,根据所加切应力大小的不同,分位错 2 和 3 距中心某一定距离后就不再滑动,构成不动的位错结构,如图 6-56(c) 所示。如果位错受力方向相反,则分位错 1 滑动远离中心,而分位错 2 和 3 滑动回到中心复合成柏氏矢量为 $[433]/8$ 的分位错,它的滑移面和分位错 1 的滑移面一样,所以它和分位错 1 一起共同滑动。分位错 1 受力矢量处在图 6-56(b) 所示 I 影区并指向中心时都有类似情况。如果分位错 1 受力矢量在图 6-56(b) 所示 II 区并指向中心,则各分位错滑动的情况如图 6-56(d) 所示。显然,要使各分位错复合在单一滑移面上滑移所需要加的力大小不同,这就造成所谓的各向异性现象,并且,斯密特定律(见第 9 章)就失效了。

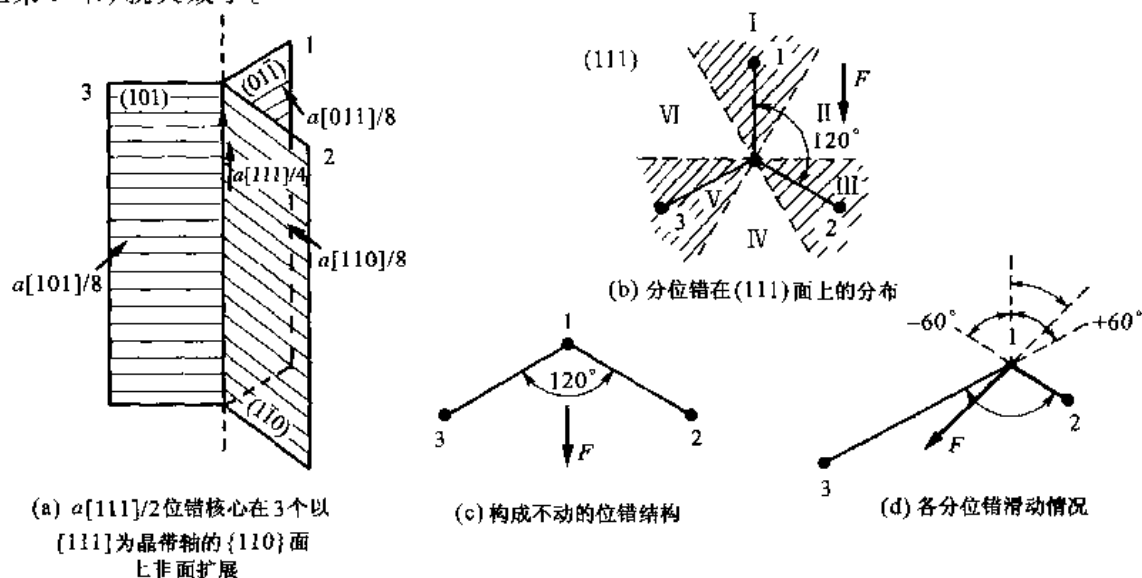


图 6-56 螺型位错核心的非共面扩展

2. 棱柱位错

间隙原子或空位在晶体晶面上沉积后在空位(间隙原子)片边缘形成位错。一般认为在体心立方金属中,间隙原子和空位在密排面 $\{110\}$ 凝聚。这样所生成的位错柏氏矢量为 $\langle 110 \rangle/2$ 类型,因为位错的滑移面不在位错环所在的面上,而是一个棱柱面,所以也称之为棱柱位错。因为两层排列相同的原子面相邻接,这些位错环中包含一个不稳定的高能层错区。为了降低能量,在其形成的早期就会以如下的两种反应之一使层错上、下而发生切动以转变为全位错

$$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle + \frac{1}{2} \langle 001 \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$$

$$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle + \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \langle 100 \rangle$$

第一种反应生成的位错能量较低,所以在很多金属中都观察到具有这种柏氏矢量的棱柱位错环。在 $\alpha\text{-Fe}$ 及其合金中观察到的位错环柏氏矢量是 $\langle 100 \rangle$,为什么它不按第一种反应生成较低能量的位错环目前还无法解释。

6.2.12.4 有序合金晶体中的位错

不同类型的原子占据有序结构中各自的位置,这类结构又称超点阵。随着温度的升高,有序相可以转化成无序相。有序化后,无序相的等同位置不再等同,因而降低晶体的对称性。图6-57所示A-B二维有序结构的示意图,它是正方点阵,点阵常数是 a 。在完整有序结构中,每个A原子以4个B原子作为最近邻;反之,每一个B原子以4个A原子作近邻。在有序晶体中可能存在反相畴,即有序位相不同的小块,畴之间存在反相畴界(英文简称为APB,图6-57中所示的虚线是APB)。APB两侧的晶体结构取向相同,邻接APB两侧的原子,由正常的配对状态转变为非正常的配对状态,所以它是一种缺陷。APB也可看做一种特殊的层错,其在反相畴界可以看成是界面两侧晶体相对位移一个非点阵平移矢量而成。例如图6-57所示二维有序相,其反相畴界面就是由非点阵平移矢量 $\langle 10 \rangle$ (注意,它并不是有序相的点阵平移矢量)造成的,这个矢量是反相畴界面的特征矢量。APB和堆垛层错不同,层错的近邻原子排列不正确,而APB只是近邻原子类型不正确,所以形成APB比形成稳定层错的限制性要少,它可以发生在好几个晶体学面上,可以是平面也可以是曲面。产生APB是由于发生无序 \rightarrow 有序转变时,形成有序相不相同相位的核心,它们长大相遇后在交接处便形成APB。

由于有序相的结构特点,其中的位错和无序相中很不同。下面以简单的二维有序结构阐述有序结构中位错的基本概念。对于图6-57所示的二维结构,如果其是无序结构,那么,一个最短的平移矢量是 $\langle 10 \rangle$ 类型,它也就是全位错的柏氏矢量类型。但是,如果是有序结构,最短的平移矢量却是 $\langle 20 \rangle$ 类型,即一个全位错的柏氏矢量为 $\langle 20 \rangle$ 类型。因为位错的能量和柏氏矢量的平方成正比,为了降低能量,这个全位错会分解为两个部分位错,它的柏氏矢量反应为

$$[20] \rightarrow [10] + [10]$$

部分位错的柏氏矢量类型为 $\langle 10 \rangle$ 。两个部分位错是同号的,所以相互排斥。当两个部分位错推开后,在它们之间留下一片APB(图6-57)。和前面讨论扩展位错相似,这两个部分位错的平衡距离由两个位错间的相互作用以及APB能之间取得平衡来确定。由此可见,在APB的边缘是一个部分位错,这个位错的柏氏矢量又称做APB矢量。在无序相中 $\langle 10 \rangle$ 类型位错是全位错,

而在有序相中柏氏矢量为 $\langle 10 \rangle$ 类型的位错是部分位错。为了不引起混淆,在有序结构中柏氏矢量为 $\langle 10 \rangle$ 的位错仍称为一般位错,而把柏氏矢量为 $\langle 20 \rangle$ 类型的位错称为超位错。

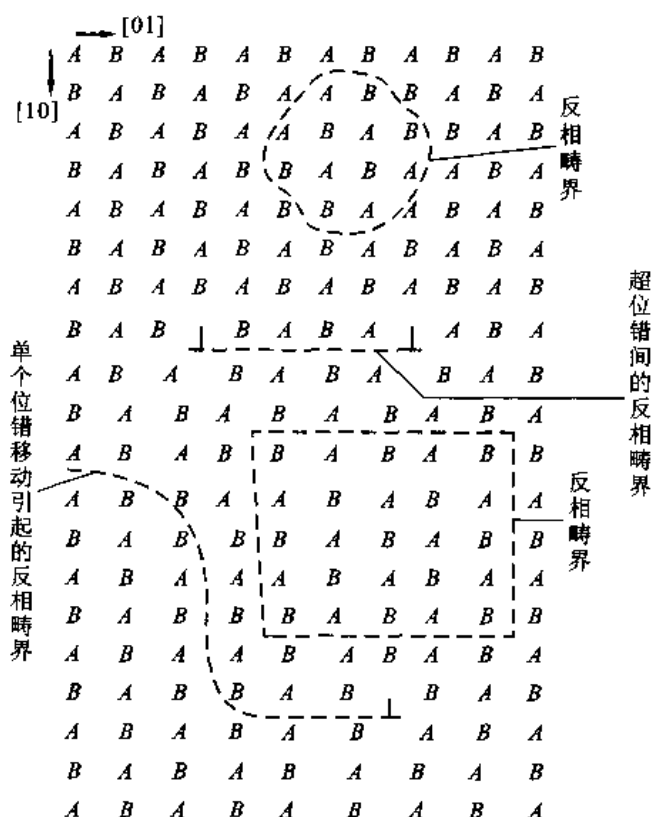


图 6-57 二维有序结构的示意图(图中有两个反相畴界,一个是曲线状的,一个是直边的,还有因单个位错运动引起的反相畴界以及超位错间所伴随的反相畴界)

在三维的有序晶体结构中,因有序结构的类型不同而存在多样的位错结构,这里不作详细讨论,可以按照上面的简单分析思路来分析它们所存在的位错。

+++++

例题 6-20 具有 B_2 型有序结构的 AB 相,在 (101) 面上有一个柏氏矢量 $b = a[\bar{1}11]/2$ 的纯刃型位错,说明位错滑动后是如何破坏有序排列的? 若此时有序相中有一对柏氏矢量 $b = a[\bar{1}11]/2$ 平行的同号位错,它们一起移动会有什么效果? 试推测这对位错是否稳定。

解 B_2 结构 AB 相的晶胞如图 6-58 所示。它可看做由 A 和 B 的简单立方点阵穿插而成。为了看清位错存在时的晶体中原子排列情况,找出垂直于 (101) 面并包含 $[\bar{1}11]$ 方向的面,这个面为 $(12\bar{1})$ 面。 $(12\bar{1})$ 的堆垛顺序是每隔六层重复,即堆垛顺序为 $\cdots abcdefabcdef\cdots$ 。图 6-59(a) 所示为 $(12\bar{1})$ 面的原子排列,图中虚线是另外五层面原子排列位置(只用一个或两个原子位置表示)的投影,其中虚线连接的“ \otimes ”表示 B 原子,虚线连接的“ \circ ”表示 A 原子。

图 6-59(b) 所示为在 $(12\bar{1})$ 看滑移面为 (101) , $b = a[\bar{1}11]/2$ 的纯刃型位错原子排列情况。该刃型位错是抽去了 3 排 $(12\bar{1})$ 半原子面而形成的。从图 6-59(b) 看出,滑移面为 (101) , $b = a[\bar{1}11]/2$ 的纯刃型位错半原子

面的下侧已经是 APB, 如果位错移动更会在滑移面上产生 APB, 引起很大的能量增加, 所以是不稳定的。如果有一对这样的平行同号位错组成一个超位错, 即抽去 6 层原子面, 该位错的柏氏矢量 $b = a[\bar{1}11]$, 它存在时以及滑动后也不会产生 APB, 它有可能稳定存在。但是它的能量比单个位错存在时的能量大 4 倍, 这样的超位错如果分解为两个柏氏矢量为 $b = a[\bar{1}11]/2$ 的位错, 能量会减少一半, 因此, 这种分解是可能的。分解后的两个位错会相斥, 推开一定距离。在这两个位错之间存在 APB, 两个位错的平衡距离取决于 APB 能的大小。这一对位错连同 APB 一起滑动, 滑动后不会产生新的 APB 或层错, 所以这种结构实际上可以稳定存在

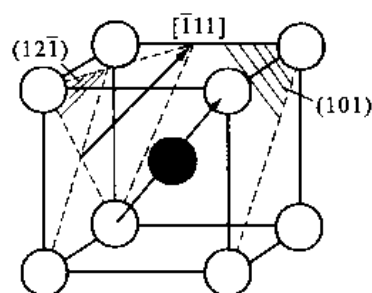


图 6-58

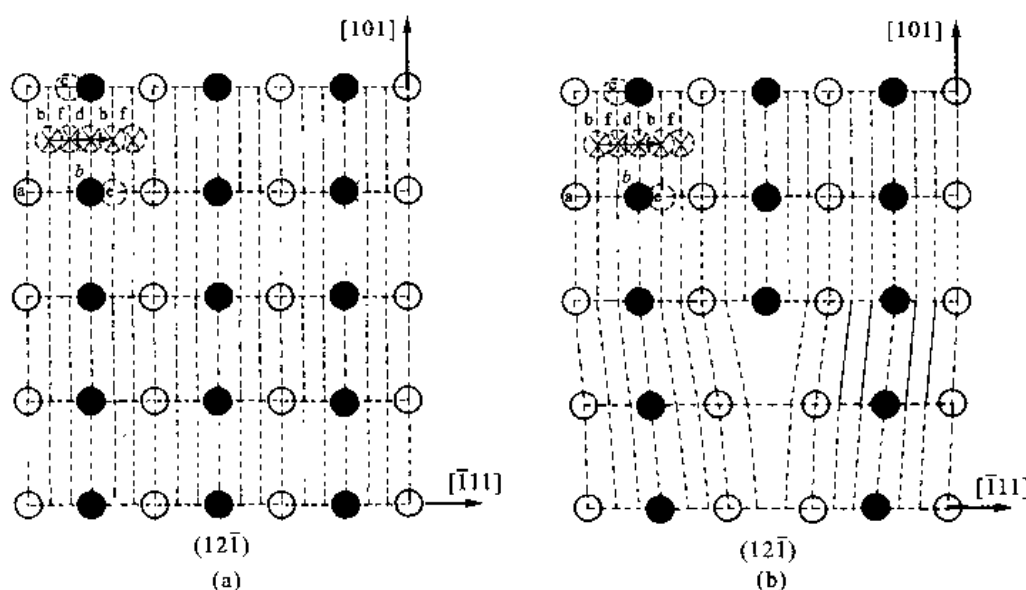


图 6-59

6.2.12.5 离子晶体和共价晶体中的位错

在离子晶体中的位错, 除了考虑晶体结构的特点外, 还要考虑保持局部电中性, 所以离子晶体中的位错比金属晶体中的位错复杂, 但是对金属晶体中位错讨论的基本原理也能应用在复杂结构的位错上。

以具有 NaCl 结构的离子晶体为例讨论离子晶体中位错的特点。图 6-60 所示为 NaCl 结构类型的晶胞, 这类离子晶体中最短的矢量是 V_1 , 它是从一个离子指向另一个异类离子的矢量, 即它并不是从等同点到等同点的矢量。虽然它是最短的矢量, 但它不能是位错的柏氏矢量。 V_2 和 V_3 都是从等同点到等同点的矢量, 它们有可能成为位错的柏氏矢量。但是, V_3 的矢量长度是 $a\sqrt{2}/2$, V_2 矢量的长度是 a , 因为位错能量与柏氏矢量大小平方成正比, 柏氏矢量为 V_3 的位错比柏氏矢量为 V_2 的位错能量更低, 所以 V_3 应该是这类晶体中最常见的柏氏矢量。这样看来, 离子晶体中的位错柏氏矢量并非一定是最密排方向的矢量。柏氏矢量方向并不是密排方向。

NaCl 型结构离子晶体的最密排离子面是 $\{001\}$, 但它不是晶体的滑移面。如果滑移面是 (001) , 合理的柏氏矢量是 V_2 , 即 $b = a$ 。从图 6-61(a) 中看出, 当位错滑动了 $a/2$ 时, 同号离子互相邻接 [如图 6-61(b) 所示], 结果会使晶体脆性失效。如果滑移面是 $(1\bar{1}0)$, 合理的柏氏矢

量是 V_3 , 即 $b = a[110]/2$, 滑移后不会发生同类离子的排斥的情况, 如图 6-61(c) 所示。事实上, 具有 NaCl 型结构离子晶体的滑移系是 $\langle 110 \rangle$ $\{011\}$ 。再仔细考察柏氏矢量为 $b = a[110]/2$ 的刃型位错。 $a[110]/2$ 的长度是一层正离子面和一层负离子面的面间距之和, 一个柏氏矢量为 $b = a[110]/2$ 的刃型位错相当于插入了两层离子面如图 6-62(b) 所示。如果仅插入一个离子面 [如图 6-62(a) 所示], 结果会使相同电荷的离子面相邻接, 一方面破坏了晶体的整体电中性, 又会使晶体脆性失效。所以, 稳定的位错应该是插入两层不同号的离子面。

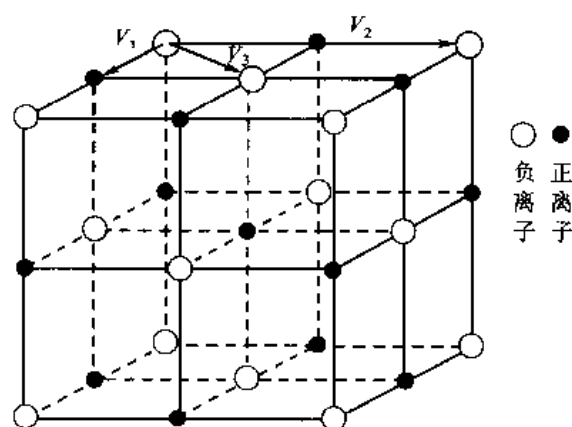


图 6-60 NaCl 型结构的晶胞

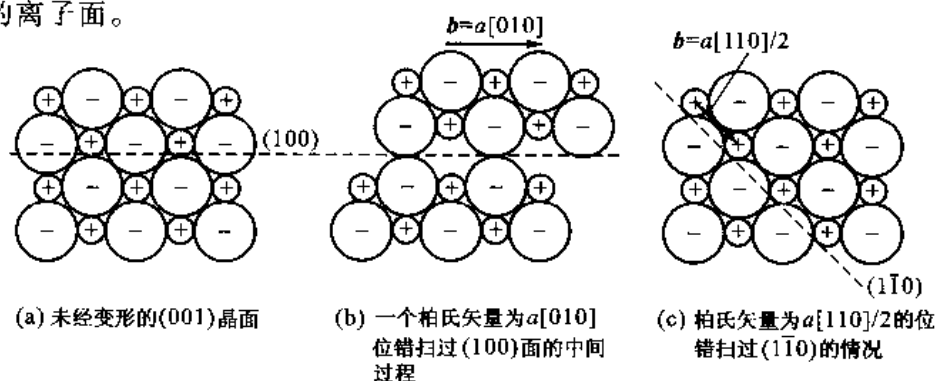
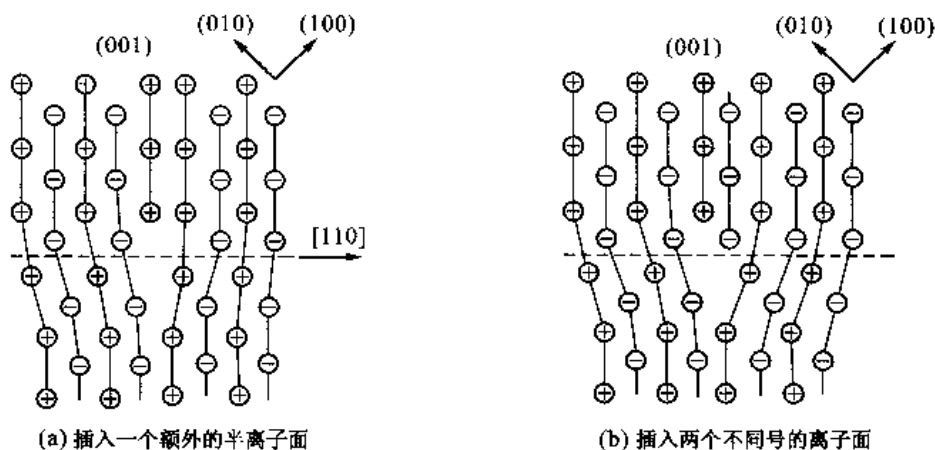


图 6-61 NaCl 型结构离子晶体的变形

图 6-62 NaCl 型结构离子晶体中柏氏矢量为 $a[110]/2$ 刃型位错的说明

离子晶体中的位错产生割阶, 有可能像离子晶体中的空位、间隙离子或杂质那样带电。例如如图 6-63 所示刃型位错上的割阶, 负离子没有完全键合而使位错带 $-e/2$ 的有效电荷。

概括地说, 离子晶体中的位错比较复杂。在晶体学等同位置间最短矢量方向不是同类离子邻接的方向, 因此位错的柏氏矢量不是离子间接触的最短矢量, 这样, 位错在离子晶体中滑动的阻力比在金属晶体中大; 位错的滑移面不会是密排面; 有效的滑移系数目仅避免出现同号离子相

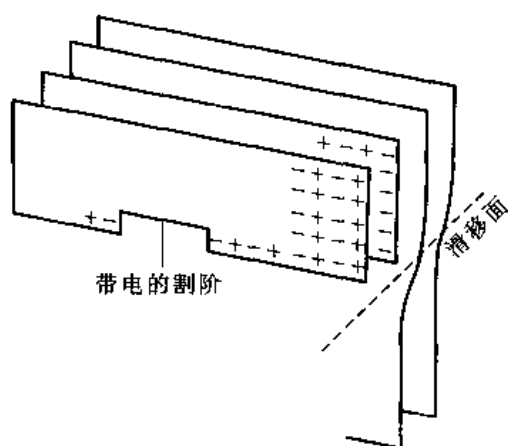


图 6-63 离子晶体中刃型位错的带电割阶

邻接而受到限制,结果会降低位错在离子晶体中的活动性。所有的这些因素都会导致离子晶体的塑性很差,并容易脆性断裂。

+++++

例题 6-21 确定 CsCl 型离子晶体稳定位错的柏氏矢量和位错滑移面。

解 图 6-64 所示为 CsCl 型离子晶体的晶胞,图中的 V_1 和 V_2 是比较短的点阵矢量,有可能是位错的柏氏矢量。 V_2 是从一种离子指向另一种离子的矢量,它不是连接等同点的矢量,所以它不能是位错的柏氏矢量。虽然 V_1 矢量的长度(等于点阵常数 a)比 V_2 的长度(等于 $a\sqrt{3}/2$)长,但它是连接两个最近邻等同点的矢量,所以它($\langle 100 \rangle$)是稳定的位错柏氏矢量。

与 $\langle 100 \rangle$ 矢量平行(或 $\langle 100 \rangle$ 矢量在其上)的较密排面是 $\{001\}$ 和 $\{011\}$ 面,它们可能是位错的滑移面。柏氏矢量为 $\langle 100 \rangle$ 的位错在这两种面滑过都没有产生同类离子相邻接的情况,但是当位错在 $\{011\}$ 面滑过时,滑移面两侧的晶面面间距要增加,而在 $\{001\}$ 面滑动则不会出现这种情况。显然,位错在 $\{011\}$ 滑动要更大的分切应力。所以,虽然 $\{011\}$ 面的离子密度比 $\{001\}$ 面小,但它是位错最常见的滑移面。

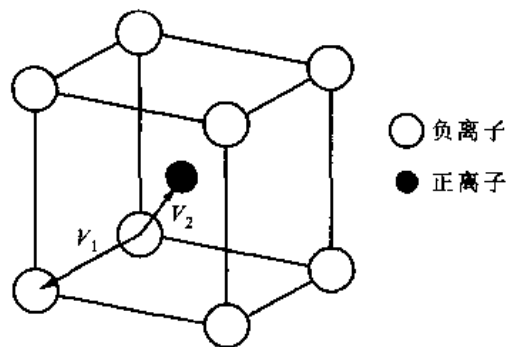


图 6-64 CsCl 型离子晶体的晶胞

+++++

以 Si、Ge 等金刚石立方结构的共价键晶体为例,看共价晶体中位错的特点。图 6-65 所示为金刚石立方结构的晶胞示意图,从图中看出,最短的点阵矢量是 V_1 ,即 $a[111]/4$ 。如果它是位错的柏氏矢量,当位错滑过后,使原来在 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 位置的原子移到 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置,而这个位置并不是金刚石立方结构正常被原子占据的位置,所以这个矢量不能是位错的柏氏矢量。另一个长度稍长的矢量 V_2 (即 $a[110]/2$),它是从等同点指向等同点的最短矢量,所以它是稳定位错的柏氏矢量。和金属的面心立方相似,位错的滑移面是 $\{111\}$ 。这里看到,虽然金刚石立方结构的共价晶体与面心立方金属的位错滑移面和柏氏矢量相同,但是,金刚石立方结构的原子堆垛密度比金属低得多,晶体的线密度和面密度也很低,这使得位错的柏氏矢量比较长,导致位错滑动的晶格阻力非常高。同时,位错移动时还必须破断高的共价键能,结果,共价晶体中的位错是难以滑动的。这就是一般共价键晶体高强度和极低塑性的原因。对于 Si、Ge 等晶体几乎不能变形,所以这里对位错的关注并不再是其对塑性变形的作用,而主要关注位错对晶体长大(见第

10 章)的影响。另外位错的存在对其电学性能也有不利的影响。

在聚合物聚合物的晶态区域中也存在位错,因为聚合物晶体的晶胞尺寸很大,几何关系也比较复杂,所以,其中的位错柏氏矢量比其他结构中大得多。聚合物中分子内的共价键比分子之间的二次键强得多,使得柏氏矢量方向倾向于沿着高分子键

的轴向方向。聚合物变形(见第 8 章)的主要角色并不是位错,并且,位错对聚合物其他性能的影响也不是主要的,所以,在这里不作进一步的讨论。

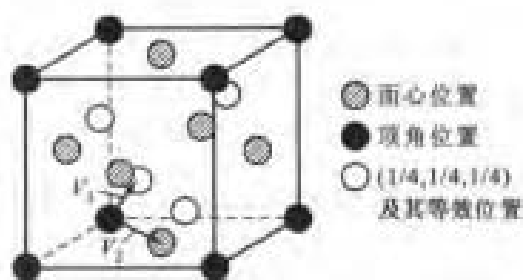


图 6-65 金刚石立方结构中可能的位错柏氏矢量

6.2.13 向错

在讨论线缺陷的前言中介绍了引入线缺陷的沃特拉过程,当剖面两岸作刚性旋转时,将在剖面的边缘形成向错线,如图 6-10 所示。如果是连续弹性介质,对于楔型向错,如同计算位错的应力场一样,去掉向错中心部分(半径为 r_0 的圆管)外径为 R 的圆柱体,获得向错的应力场为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= A \left(\ln \frac{r}{R} - \frac{r_0^2}{R^2} \ln \frac{r_0}{R} \right) \\ \sigma_{\theta\theta} &= A \left(\ln \frac{r}{R} - \frac{r_0^2}{R^2} \ln \frac{r_0}{R} + 1 \right) \\ \sigma_{zz} &= \nu (\sigma_r + \sigma_{\theta\theta}) \end{aligned} \right\} \quad (6-77)$$

式中, $A = G\theta/2\pi(1-\nu)$ 。

单位长度向错线的弹性能为

$$E = \frac{G\theta^2}{16\pi(1-\nu)} (R^2 - r_0^2) \left[1 - \frac{4r_0^2 R^2}{(R^2 - r_0^2)^2} \left(\ln \frac{R}{r_0} \right)^2 \right] \quad (6-78)$$

这个能量和柏氏矢量为 $R\theta/2$ 位错的能量在同一个数量级。对于晶体,由于原子排列的周期性和对称性,向错必须受晶体中的旋转对称性约束。因为晶体的旋转对称只限于 1、2、3、4、6 次对称,所以要求剖面不留痕迹全向错的最小向错角也为 60° 。它的应力场和弹性能如此大,使得它难以在晶体中存在。图 6-66 所示为在立方晶体中 $\theta = 90^\circ$ 几种假想向错的示意图,其中图 6-66 (a) 所示为 $+90^\circ$ 楔型向错;图 6-66 (b) 所示为 -90° 楔型向错;图 6-66 (c)、(d) 所示为 90° 扭型向错。从图 6-66 中可看出,向错产生的畸变是巨大的,晶体难以承受这样大的畸变。

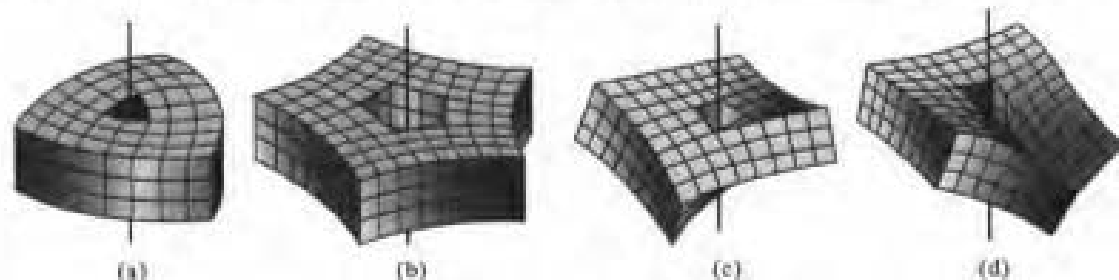


图 6-66 立方晶体中 $\theta = 90^\circ$ 的几种假想向错示意图

在特殊情况下,例如,一对非常靠近的反号向错,如图 6-67 所示,因为它们的长程应力场可以对消,它相当于柏氏矢量为 $2d\sin(\theta/2)$ 的刃型位错,其中 d 是这对向错间的距离,当 d 比较小时,它们是可能存在的。此外,中断晶体中的对称倾转小角度晶界可以看成是晶体中存在向错的例子(见 7.3 节)。

在具有周期结构的病毒外壳中存在向错,图 6-68 所示就是一个病毒蛋白质外壳的结构模型。可以证明,任何能够形变为球面(拓扑学上等效于球面)的表面都必须有总旋转角为 720° 的向错。例如,在图 6-68 中其基本对称元素是六角,在封闭的两端需要插入 12 个五角形(如图 6-68 中标以 A 的地方),每一个这样的花样代表一个 60° 向错。在人工制备的纳米碳管中,碳管两端封闭部分区域也看到与此相同的结构。

虽然在一般情况下向错在晶体中难以存在,但是在液晶和一些有序介质中,向错却是常见的线缺陷。在液晶中,向错是分子指向矢场的奇异线。和晶体中的位错一样,向错必须终止于表面或其他向错上,也可以形成向错环。液晶中绕向错的旋转位移场必须与液晶的长程旋转对称一致。向错的精确本质取决于各类不同的液晶相。下面只讨论向列相液晶中的楔型向错,以此来了解液晶中向错的一些基本概念,其他有关液晶中向错的更多内容,在读者需要时可以参阅其他文献。

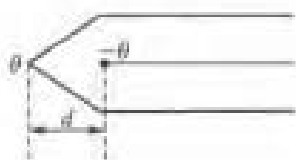


图 6-67 一对靠近的反号向错,
它等效于一根刃型位错

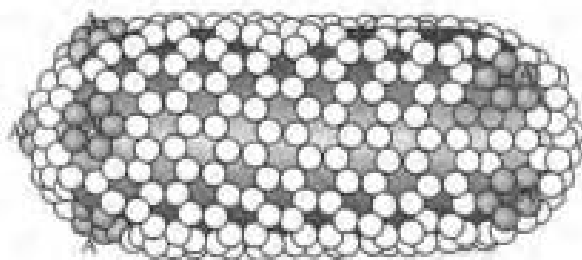


图 6-68 病毒蛋白质外壳的结构模型

在晶体中,柏氏回路用以定出位错的特征量——柏氏矢量 b ;而在液晶中,则用弗兰克-纳巴罗(Frank-Nabarro)回路来定出向错的特征量 s 。 s 是一个标量,它表述液晶中指向矢绕着向错的旋转量和方位,它是向错的强度。图 6-69 所示为两个向列相液晶绕着楔型向错指向矢场分布的例子。图 6-69 中的线为指向矢场的局部取向,向错线在指向矢场的中心,垂直于纸面。向错线强度 s 由环绕向错线核心同时跟着指向矢场位向所作的弗兰克-纳巴罗回路而定出。设 $\phi(r)$ 是距向错核心 r 处指向矢的角度(见图 6-69), θ 是从水平轴逆时针到 r 的角度, s 定义为绕向错闭合回路归一化 $\phi(r)$ 角的总和

$$s = \frac{1}{2\pi} \oint \frac{d\phi}{d\theta} d\theta = \frac{\phi_{\text{total}}}{2\pi} \quad (6-79)$$

式中, ϕ_{total} 是按弗兰克-纳巴罗闭合回路转动了 360° 的指向矢总角度。向错的符号由如下的方法确定:如果指向矢转动的方向与 θ 转动方向相同为正,即沃特拉过程要取走重叠多余液晶的为正;指向矢转动的方向与 θ 转动方向相反为负,即沃特拉过程要添进部分失去的液晶为负。在图 6-69(a)中, θ 为 0° 时 ϕ 亦为 0° ,当走过弗兰克-纳巴罗闭合回路(即 θ 从 0° 增加到 360°)后, ϕ 从 0° 增加至 $+\pi$,这样,这一向错的 $s = +1/2$ 。在图 6-69(b)中,随着 θ 从 0° 增加到 360° , ϕ 从 0 减小至 $-\pi$,这样,这一向错的 $s = -1/2$ 。图 6-69(c)、(d)所示为强度 $s = -1$ 和 $s = +1$ 向列相液晶中的楔型向错示例。

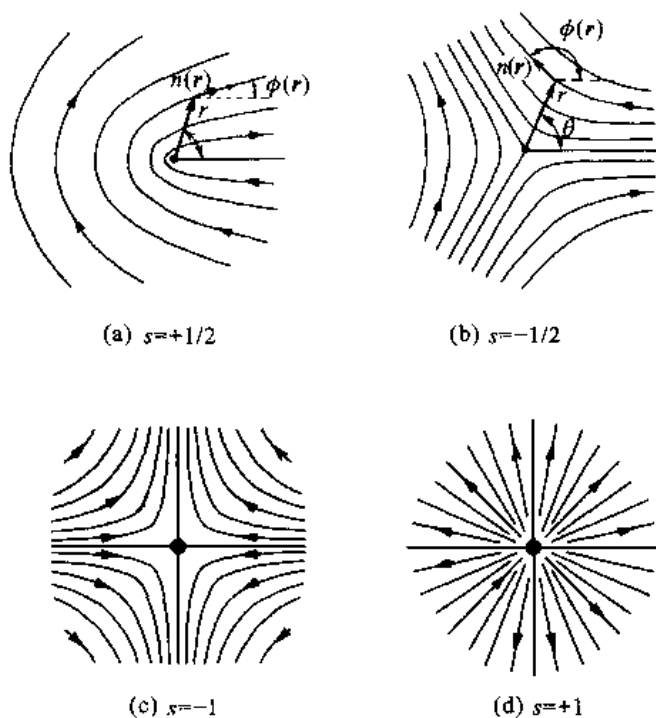


图 6-69 在向列相液晶中楔型向错周围的指向
矢量场 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, 向错线垂直于纸面

向错核心是高度畸变的,它甚至可能变成各向同性的液体,这个核心的范围大约是一个分子的大小。向错周围的弹性畸变随着距向错距离的增加而缓慢地减小,其弹性应力是长程的。但是,与晶体中的向错相比,晶体中的向错畸变如此之大,使得晶体中很难出现向错。而在液晶中,向错的畸变可以通过粘滞性流动得到部分松弛,这也是在液晶中出现大量向错的原因。单位长度向错在一个以向错为中心圆柱体中的弹性能为

$$E = 2\pi \bar{K} s^2 \ln\left(\frac{R}{r_{\text{core}}}\right) + E_{\text{core}} \quad (6-80)$$

式中, \bar{K} 是平均弹性常数; s 是向错强度; r_{core} 是核心半径; E_{core} 是核心能量。这一表达式和位错能量的表达式相似, \bar{K} 和 s 相应于位错的 G 和 b 。两个强度分别为 s_1 和 s_2 , 相距 r 平行直向错间的交互作用力 F^{1-2} 为

$$F^{1-2} = -2\pi \bar{K} s_1 s_2 \frac{r}{(r)^2} \quad (6-81)$$

同号向错相斥,异号向错相吸,它们还可以相互抵消。

典型的含有一定数量向错的向列相液晶中指向矢量场是复杂的。如果在向列相液晶中存在一组平行的向错,向列相中的指向矢会有一定的择优排列,即出现织构(关于织构的叙述见第9章)。图 6-70(a)所示为向列相液晶的指向矢织构示意图,其中含 5 个 $s = +1/2$ 和 $s = -1/2$ 垂直纸面平行排列的楔型向错。除向错核心外,指向矢的花样是连续的,这样的指向矢花样称为条纹织构。图 6-70(b)所示为偏光显微镜观察的向列相液晶条纹织构,其中向错强度 $s = +1$ 或 -1 。因为向错破断微米范围的光学性质,所以可以在显微镜下观察到它。若用偏光显微镜在交

又偏光器下观察,可看到以向错为中心散开4个黑刷区域,如果偏光器旋转,黑刷影像也旋转,但在中心的向错保持不动。如果是正向错,其旋转方向与偏光器旋转方向相同;如果是负向错,则旋转方向相反。

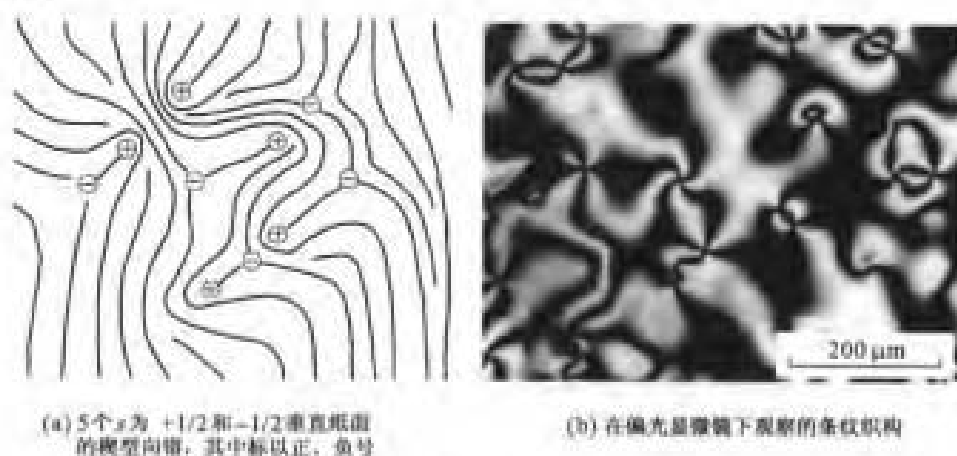


图 6-70 典型的条纹指向矢花样

向错具有长程应力场,该应力场导致向错之间,向错与位错,向错与外表面,向错与所加磁场、电场及流量场有交互作用。外加的场会使指向矢沿着某一方向择优再取向。当向错移动时,指向矢场发生旋转。液晶材料退火时,向错移动,异号向错抵消,导致向错结构粗化,甚至变成没有向错的单畴。很多电-光装置不希望有向错存在,因此控制向错是这些装置性能的决定性因素。

例题 6-22 两对反号的半整数向错(即两个 $s = +1/2$ 和两个 $s = -1/2$ 的向错)怎样排列能形成稳定结构?画出这种排列的指向矢场示意图。说明这种组合为什么是稳定的。

解 稳定状态是能量最低的状态,即向错排列使产生的畸变最低。由向错 s 所定义的指向矢场方式,如果这两对向错作如图 6-71 所示样式排列,指向矢场只在向错附近引起畸变,而在离向错较远的地方,基本上不再有畸变,所以这种排列方式是稳定的。这种排列又称为 Lehmann 簇。

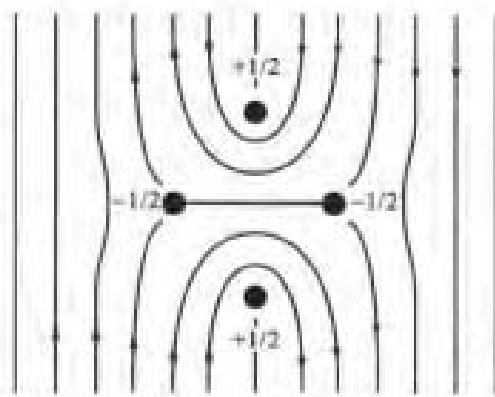


图 6-71

对于其他与液晶类似的一些有序介质,也会有向错存在。例如,铁磁体或螺旋磁性介质,它们各原子的自旋是相互关联的,磁化矢量 M 的分布可看做类似于液晶相中棒状分子的分布。在某些条件下,为了降低静磁能, M 会发生某种旋转的分布,这些都可以用向错来描述。

6.3 在晶态聚合物中的缺陷

聚合物一般不会全部是晶态,在它的长链分子排列成晶体时总伴随有非晶态区域(见第 4

章),所以晶态中的缺陷对材料性能的影响并不是很重要,对它们的研究和关注远比对金属和陶瓷少。在聚合物晶态区域中,观察到空位、间隙原子和位错等缺陷。例如,在分子链的末端,因为它的化学特征不同于分子固有化学特性,此处认为是点缺陷。这些在链末端的空位常常有异类原子存在。聚合物的晶态区也观察到刃型位错和螺型位错,通常还看到绕螺型位错露头的晶体生长螺线,这时位错线方向、柏氏矢量和分子链方向平行。由分子链折叠组成的球晶中,折叠的差错构成缺陷,球晶之间相遇也形成类似晶粒界等面缺陷(见第7章)。对聚合物晶态X射线衍射研究发现的线展宽效应以及透射电子显微镜的研究都说明缺陷的存在,不过,用透射电子显微镜研究时,高能电子束可以损害聚合物结构从而产生一些人为的缺陷。已经确认在聚合物晶体中存在一些特殊的结构形貌:很多非常薄的晶体薄片;分子链的折叠;分子承受键的弯曲倾向,使得分子内一次键和二次键的巨大差异等。这些是聚合物非常不同于金属和陶瓷晶体的独特特性。

总 结

所有工程材料都会存在缺陷,这些缺陷包括点缺陷、线缺陷和面缺陷和体缺陷等四类。虽然在材料中缺陷所占的体积分数不大,但是它们对材料的物理和化学性能有极大的影响。

点缺陷是热力学稳定的,它们的平衡浓度可以用分析内能(焓)和构型熵随着点缺陷浓度变化的竞争结果来确定。点缺陷平衡浓度随温度上升而按指数上升,但是,即使在接近熔点,空位的平衡浓度也只是约为 10^{-4} 左右,间隙原子的平衡浓度更低,几乎可以忽略不计。对于离子晶体,无论产生一个空位或是间隙原子都会带电,为了保持晶体的电中性,必会伴随产生一个反号的点缺陷。弗兰克缺陷和肖脱基缺陷是两类能够使电性相互补偿的理想点缺陷。这些因为热平衡产生的禀性点缺陷是内禀点缺陷。如果离子晶体溶入的溶质的电价不同,为了保持晶体整体的电中性必然会伴随产生点缺陷,这些缺陷是因为结构变化为保持电中性而产生的,是非禀性的,称非禀性点缺陷。

线缺陷包括位错和向错,它们都是非热力学平衡的。按照描述线缺陷奇异本质和结构的沃特拉过程看,线缺陷的特征取决于线缺陷的几何位置 \mathbf{r} 和割面两侧的相对位移 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ 。若 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ 只有刚性平移矢量 \mathbf{b} 时,线缺陷是位错, \mathbf{b} 是位错的柏氏矢量;若 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ 只有刚性旋转分量 θ 时,线缺陷是向错。线缺陷引起的畸变很大,它们都是非平衡缺陷。在晶体中,向错引起的畸变如此之大,使得它难以在晶体中存在,但在液晶中向错却是常见的线缺陷。

位错的特征由它的柏氏矢量 \mathbf{b} 和它的单位切线矢量 \mathbf{t} 确定,柏氏矢量用柏氏回路定出,一个位错可以改变其形状,但它的 \mathbf{b} 是不变的。位错在其自身周围产生弹性应力场,从而产生弹性应变能 E_{el} ,应力场性质以及应变能大小取决于晶体的弹性模量 G 和位错的 \mathbf{b} 和 \mathbf{t} ,但弹性能主要部分约等于 Gb^2 。位错的弹性应力场主要集中在位错附近,随着离开位错中心的距离增加迅速减小。定义位错两侧引起位移差是最大值一半的距离范围为位错宽度 2ζ ,一般金属的位错宽度也只有几个原子间距。除了 E_{el} 外,位错还有核心区域的能量 E_{core} ,它约为 E_{el} 的10%~15%。位错具有弹性应力场,所以它与一切其他弹性应力场都有交互作用。例如:它与自身的应力场交互作用(位错线张力),与外应力场交互作用(外应力场使位错受力),与界面交互作用(受映像力),与其他位错交互作用(例如泰勒阻塞),与点缺陷交互作用(溶质原子气团)等。位错受力就有运动的倾向,位错运动分两类:不使晶体体积改变的保守运动(滑移)以及使晶体体积改变的非保守运动(主要部分是攀移)。位错滑移是晶体塑

性变形的机制,位错的存在以及位错的容易滑移解释了实际晶体切变强度比理论切变强度低2—3个数量级的事实。位错滑动最低限度要克服晶格阻力——P-N阻力,P-N阻力的大小与晶体键合类型和晶体结构有关。键合越强,P-N阻力越大;在晶体的密排面并且柏氏矢量为密排方向平移矢量时,P-N阻力最低。位错攀移伴随有体积变化,为了保持晶体的连续性,必须通过物质输运(点缺陷的扩散)来补偿位错附近的体积变化,所以位错攀移速率很慢,它主要是一种高温过程。位错不仅在晶体成长过程以及随后的热过程中伴随产生,并且在加工过程中还不断增殖。最一般的增殖源是F-R源,位错源的增殖使得晶体在加工变形后位错密度增长5—6个数量级。由于晶体变形过程位错的运动,使位错间产生交割、反应(可能产生不动位错)、塞积,从而使晶体产生进一步加工的阻力。

在实际晶体中稳定位错的柏氏矢量不是任意的,它大都是晶体的最短平移矢量,这种位错称全位错。如果位错的柏氏矢量不是晶体的平移矢量,位错运动后必在位错扫过的面上留下层错,在特殊(即层错能不高)的情况下,这种位错可能存在,称不全位错或部分位错。在低层错能的fcc和hcp晶体中常存在部分位错。一个全位错分解为两个部分位错并在两个部分位错之间带着一片层错称扩展位错,位错经扩展后降低了其运动的灵便性,所以层错能是衡量晶体力学性质的一个重要参量。对于有序合金,有序状态位错的柏氏矢量不是无序状态等同点之间的矢量,若有序状态以它为位错的柏氏矢量则会伴生反相畴界。通常会出现如扩展位错那样由两个这样的位错连同一片反相畴界组合的位错。对于离子晶体,考虑电性的中和,位错的柏氏矢量不是点阵中最短的矢量,应是等同点之间的矢量。不同晶体结构中位错的结构和性质不同,要根据具体晶体来讨论具体的位错。

在液晶体中向错是分子指向矢场的奇异线,向错核心是高度畸变的,这个核心的范围大约是一个分子的大小。向错的特征量 s 用弗兰克-纳巴罗回路来定出,液晶中的向错能量与 s^2 成正比。向错的长程应力场会使向错之间以及向错与位错、外表面、所加的磁场及电场、流量场都有交互作用。对于铁磁体或螺旋磁性介质,可以用向错来描述磁化矢量 M 的分布。

聚合物的晶态区域同样存在缺陷,但是,由于聚合物中通常都会有非晶态区域,使得晶态中的缺陷显得不那么重要,并且,对它们的研究和关心远比对金属和陶瓷晶体低。

关键技术语

不完整性(imperfection)	向错(dislocation)
点缺陷(point imperfection)	沃特拉过程(Volterra's process)
空位(vacancy)	刃型位错(edge dislocation)
自间隙原子(self-interstitial)	螺型位错(screw dislocation)
构型熵(configuration entropy)	混合型位错(mixed dislocation)
肖脱基缺陷(Schottky defect)	柏氏回路(Burgers circuit)
弗兰克缺陷(Frenkel defect)	柏氏矢量(Burgers vector)
内禀点缺陷(intrinsic point defect)	位错环(dislocation loop)
非禀性点缺陷(extrinsic point defect)	位错密度(dislocation density)
线缺陷(line imperfection)	位错的弹性能(elastic energy of dislocation)
位错(dislocation)	位错线张力(tension of dislocation)

位错宽度 (width of dislocation)	层错矢量 (fault vector)
保守运动 (conservative motion)	外延层错 (extrinsic fault)
非保守运动 (nonconservative motion)	层错能 (stacking fault energy)
滑移 (slip)	肖克莱部分位错 (Shockley partial dislocation)
滑动 (glissile)	铃木气团 (Suzuki atmosphere)
攀移 (climb)	弗兰克位错 (Frank partial dislocation)
自力 (self-force)	扩展位错 (extended dislocation)
渗透力 (osmotic force)	压杆位错 (stair-rod partial dislocation)
映像力 (image force)	Lomer - Cottrell 位错 (Lomer - Cottrell dislocation)
弯结 (kink)	L - C 阻塞 (L - C Lock)
台阶 (jog)	赫思阻塞 (Hirth lock)
科垂尔气团 (Cottrell atmosphere)	分位错 (fractional dislocation)
史诺克气团 (Snoek atmosphere)	超点阵 (superlattice)
弗兰克 - 瑞德位错源 (Frank - Read source)	反相畴 (Antiphase domain)
B - H 位错源 (Bardeen - Herring source)	反相畴界 (Antiphase boundary, APB)
位错塞积群 (dislocation pile-up group)	超位错 (super-dislocation)
全位错 (perfect dislocation)	弗兰克 - 纳巴罗回路 (Frank - Nabarro circuit)
堆垛层错 (stacking fault)	向错强度 (disclination strength)
部分位错或不全位错 (partial dislocation)	条纹织构 (schlieren texture)
内禀层错 (intrinsic fault)	

练 习 题

6-1 计算 Cu 晶体在 1 000 K 的空位平衡浓度。在哪个温度下的空位平衡浓度是 1 000 K 时的 10 倍?

6-2 根据表 6-1 给出的资料,粗略估计 bcc 金属钽(熔点为 3 269 K)、fcc 金属铂(熔点为 2 042 K)和 hcp 金属钨(熔点为 429 K)的空位形成焓。

6-3 假设一个离子晶体的正离子和负离子都是单价的,正离子空位形成能是 20 kJ/mol,负离子空位形成能是 40 kJ/mol,正离子间隙形成能是 30 kJ/mol。计算这几种缺陷的相对浓度。

6-4 MgO 溶入 Al_2O_3 形成固溶体。(1)设 Mg^{2+} 置换 Al^{3+} ,用 Kröger - Vink 符号写出其反应式;如果设形成正离子间隙,也用 Kröger - Vink 符号写出其反应式。(2)说明怎样用测量密度的方法来确定上面问题中哪种反应是正确的。

6-5 Al_2O_3 在 MgO 中形成固溶体,在其析温度(1 995 °C) $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 18\%$,溶入 Al_2O_3 后 MgO 的单胞尺寸减小。请预测形成:(1)间隙 Al^{3+} 离子;(2)代位 Al^{3+} 离子时密度的变化。

6-6 CaO 具有 NaCl 结构,图 6-72 所示 CaO(100)面的离子排列情况,其中显示了 5 种结构上的错排。(1)用 Kröger - Vink 符号描述这五种错排。(2)图中的 Fe^{3+} 与图中显示的其他点缺陷之间有没有静电吸引(这会导致在足够低的温度形成聚集的复合体)?(3)在图中有没有肖脱基缺陷或弗兰克缺陷?如果有,请标示出来。(4)这个晶体是不是电性中和?

6-7 UO_2 具有萤石结构,点阵常数 $a = 5.46 \text{ nm}$, U^{4+} 处在 (0, 0, 0) 和 (0, 1/2, 1/2) 及其等效位置, O^{2-} 处在 (1/4, 1/4, 1/4) 及其等效位置。(U^{4+}) 弗兰克缺陷对形成焓为 9.5 eV, (O^{2-}) 弗兰克缺陷对形成焓为 3.0 eV, 肖脱基缺陷形成焓为 6.4 eV。正离子半径是 1.00 nm,负离子半径是 1.38 nm。(1)用 Kröger - Vink 符号写出含正离子的弗兰克对、含负离子的弗兰克缺陷对和弗兰克缺陷的记号。(2)指出在 UO_2 晶胞中弗兰克缺陷最可能

的位置。如果在 UO_2 中离子是以硬球模型堆垛,在其间隙能容纳最大的离子半径是多少?(3)从给出的数据看到, UO_2 中正离子弗兰克对和负离子弗兰克缺陷对的形成焓差异很大,解释造成该差异的最重要因素是什么?

6-8 一个位错环能否各部分都是螺型位错?能否各部分都是刃型位错?为什么?

6-9 在简单立方晶体中有两个位错,它们的柏氏矢量 \mathbf{b} 和位错的切向 \mathbf{t} 分别是:位错 1 的 $\mathbf{b}^{(1)} = a[010]$, $\mathbf{t}^{(1)} = [0\bar{1}0]$; 位错 2 的 $\mathbf{b}^{(2)} = a[010]$, $\mathbf{t}^{(2)} = [00\bar{1}]$ 。指出两个位错的类型以及位错的滑移面。如果滑移面不是惟一的,说明滑移面所受的限制。

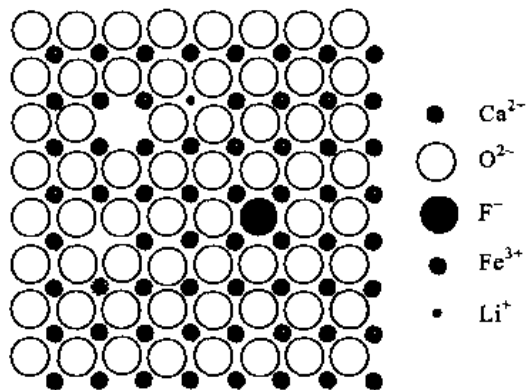


图 6-72

6-10 写出距位错中心为 R_1 范围内的位错弹性应变能。

如果弹性应变能为 R_1 范围的一倍,则所涉及的距位错中心距离 R_2 为多大?这个结果说明什么?

6-11 晶体中,在滑移面上有一对平行刃型位错,它们的间距应为多大才不致在它们的交互作用下发生移动?设位错的滑移阻力(切应力)为 $9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$, $\nu = 0.3$, $G = 5 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 。(答案以 b 表示。)

6-12 面心立方晶体中两个平行的反号刃型位错的滑移面相距 50 nm ,求它们之间在滑移方向以及攀移方向最大的作用力值以及相对位置。已知点阵常数 $a = 0.3 \text{ nm}$,切变模量 $G = 7 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 。

6-13 空位形成能为 73 kJ/mol ,晶体从 1000 K 淬火至室温(约 300 K),刃型位错的柏氏矢量 \mathbf{b} 约为 0.25 nm ,位错所受的渗透力多大?请估计位错能否攀移?

6-14 当位错的柏氏矢量平行 x 轴,请证明不论位错线是什么方向,外应力场的 σ_{xx} 分量都不会对位错产生作用力。

6-15 当存在过饱和空位浓度时,请说明任意取向的位错环都受一个力偶作用,该力偶使位错转动变成纯刃型位错。

6-16 面心立方单晶体受拉伸形变,拉伸轴是 $[001]$,求 $\mathbf{b} = a[\bar{1}01]/2$ 及 \mathbf{t} 平行于 $[12\bar{1}]$ 的位错在滑移和攀移方向所受的力。已知点阵常数 $a = 0.36 \text{ nm}$ 。

6-17 面心立方系晶体(铜)中开动的滑移系为 $(111)[\bar{1}01]$ 。(1)若滑移是由刃型位错运动引起的,给出位错线的方向。(2)若滑移是由螺型位错引起的,给出位错线的方向。(3)如在 6-16 题的外力作用下,求刃型位错及螺型位错线受力的大小和方向。已知 $a = 0.36 \text{ nm}$ 。

6-18 设使位错滑移需要克服的阻力(切应力)对铜为 $9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$,对 3% Si-Fe 合金为 $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$,铜、3% Si-Fe 合金的切变模量 G 分别是 $4 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 以及 $3.8 \times 10^{11} \text{ Pa}$ 。它们在表面的低位错密度层有多厚?已知点阵常数 $a_{\text{Cu}} = 0.36 \text{ nm}$, $a_{\text{Fe-Si}} = 0.28 \text{ nm}$ 。

6-19 简单立方晶体(100)面有一个 $\mathbf{b} = [001]$ 的螺型位错。(1)在(001)面有一个 $\mathbf{b} = [010]$ 的刃型位错和它相割,相割后在两个位错上产生弯结还是割阶?(2)在(001)面有一个 $\mathbf{b} = [100]$ 的螺型位错和它相割,相割后在两个位错上产生弯结还是割阶?

6-20 以爆破成型加工工件,应力波持续的时间约 10^{-6} s ,若工件变形量为 10%,可动位错密度为 10^{10} cm^{-2} ,则位错的平均速率为多大?已知 $b = 0.3 \text{ nm}$ 。

6-21 图 6-73 所示为在滑移面上有柏氏矢量相同的两个同号刃型位错 AB 和 CD。它们处在同一根直线上,距离为 x 。若它们作 F-R 源开动:

(1)画出这两个 F-R 源增殖时的逐步过程,二者发生交互作用时,会发生什么情况?

(2)若两位错是异号位错时,情况又会怎样?

6-22 一个多晶体的晶粒直径为 $50 \mu\text{m}$,在晶粒中部有位错源,若在晶界萌生位错所需的应力约为 $G/10$,要多大的外力才能使晶界萌生位错?位错塞积群中位错很多时,可以假设塞积群长度和位错源到领头位错的距

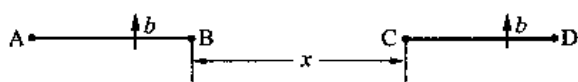


图 6-73

离相同。位错的柏氏矢量 $b = 0.26 \text{ nm}$ 。

6-23 有一个位错反应： $a[10\bar{1}]/2 \rightarrow a[11\bar{2}]/6 + a[2\bar{1}\bar{1}]/6$ 。设两个肖克莱部分位错的间距为 d ：(1) 扩展位错所在的晶面是什么？(2) 若全位错是纯刃型位错，计算两个肖克莱部分位错间的作用力；若全位错是螺型位错，作用力又是多少？(3) 设层错能 $\gamma_{sf} = 10^{-6} \text{ J/cm}^2$ ， $G = 7 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ，点阵常数为 0.3 nm ， $\nu = 1/3$ 。求上述两个部分位错的扩展宽度。(4) 把该扩展位错从平衡距离拉到 2 nm ，要作多少功？

6-24 在面心立方晶体中的两个位错，它们的柏氏矢量 b 和它们正在滑动的面分别是：位错 a 为 $b^{(a)} = a[011]/2$ ，在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面滑动；位错 b 为 $b^{(b)} = a[10\bar{1}]/2$ ，在 $(11\bar{1})$ 面滑动。(1) 如果两个位错平行，这两个位错的切矢量是什么？(2) 它们滑动相遇能否反应？反应后的位错柏氏矢量是什么？滑移面是什么？(3) 生成这样的位错使位错容易还是难以滑动，为什么？

6-25 在 Ni 单晶中的 $(11\bar{1})$ 面上有一个柏氏矢量 $b = a[101]/2$ 的位错，点阵常数 $a = 0.36 \text{ nm}$ 。(1) 位错的柏氏矢量长度是多大？(2) 如果位错是刃型位错，能否分解成扩展位错？写出分解反应式。(3) Ni 的切变模量 $G = 75 \text{ GPa}$ ，内禀层错能 $\gamma_{sf} = 128 \text{ mJ/m}^2$ ，计算位错扩展的平衡宽度。

6-26 具有 CsCl 型结构的 NiAl 金属间化合物，点阵常数 $a = 0.29 \text{ nm}$ 。(1) 最短的晶体平移矢量是什么？(2) 这种结构的预期全位错柏氏矢量是什么？(3) 在 NiAl 晶体中可以开动的滑移系是什么？(4) 在 NiAl 晶体中可以观察到什么样的部分位错，为什么？(5) 在(4)中，两个部分彼此之间存在的层错是什么类型？

6-27 具有 NaCl 型结构的 MgO 密度为 3.65 g/cm^3 。它的柏氏矢量应该是什么？并计算其柏氏矢量的长度。

6-28 画出一对反号 $s = \pm 1/2$ 向错(称向错偶极子)的指向矢量示意图。并和图 6-69 所示示意图进行比较。

参考文献

- [1] S M Allen, E L Thomas. The Structure of Materials. New York: Wuley, 1998.
- [2] R W 卡恩, P 哈森, E J 克雷默. 材料科学与技术丛书. 王佩璇, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] J P Hirth. Dislocation in Physical Metallurgy (3rd edition). New York: North - Holland Physics Publishing, 1983.
- [4] 冯顺华. 晶体位错理论基础. 北京: 科学出版社, 1988.
- [5] 余永宁, 毛卫民. 材料的结构. 北京: 冶金工业出版社, 2001.

7

面缺陷和体缺陷

晶体的表面和界面是晶体的面缺陷,它们是二维(严格说不完全是二维)的结构缺陷。表面是晶体平移对称的终止处,它是材料与气相或真空之间的外边界。界面则出现在晶体内部。表面和界面的结构不同于晶体内部的结构,因而具有很多不同于晶体内部的重要性质,这些性质不仅在晶体的一系列物理化学过程中起重要作用,而且对固态晶体的整体性能也具有很重要的影响。例如晶体生长、外延生长、摩擦、润滑、磨蚀、分凝、断裂、表面钝化、催化、吸附、扩散以及各种表面的热粘附、光吸收和反射、热电子和光电子的吸收和反射等都和表面微观结构有直接的关系;晶体中的界面迁动、异类原子在晶界的偏析、界面的扩散率、材料的力学和物理性能等也都和界面结构有直接的关系。特别是对如薄膜与多层膜、超点阵、超细微粒与纳米等新型材料,表面与界面的作用尤为突出。正因为如此,对表面和界面结构的研究是现代材料学科中一个活跃的领域,表面科学已成为一门新兴的综合性学科。由于表面和界面结构的复杂性,还有相当多的问题没有完全搞清楚。限于课程的性质,本章只着重介绍表面和界面结构的基本概念,同时也相应介绍它们的一些性质。有关表面和界面的更多问题会在其他课程中遇到。更详尽的内容,可以参阅有关专著。

7.1 晶体表面

晶态固体的表面区不仅包括固体表面最外几层原子面,而且还应计入表面附近的真空区。如果表面有吸附层,还应计入这部分空间体积。一般情况下,表面区域大致包括以表面原子终结平面为基准,分别向体内和真空方向延伸 $1 \sim 1.5 \text{ nm}$ 的范围。从晶体学角度看,所谓表面是指晶体三维周期性结构开始破坏一直到真空之间的整个过渡区域,一般它只有几个原子层。

7.1.1 表面张力和表面能

晶态表面张力和表面能的概念是从液体的表面张力和表面能概念借用来的。对于液体,表面存在一种使表面缩小的张力,因面表而增大时,就需要由外力克服表面张力做功,它使表面能

量增加。这种随着表面增加所增加的能量称表面形成能或表面能(单位为 J)。因为表面能是广延量,用起来很不方便,故常用形成单位面积表面所需作的功来表征表面能,称比表面能。表面能和表面张力的量纲是相同的。讨论时为了简化,如果不作特别声明,也简单地用表面能代表比表面能,用 γ_s 表示(单位 J/m²,也可以是 N/m)。例如,如图 7-1 所示的允许界面面积可逆变化的 α - β 两相(多元流体)开放热力学体系,在右边有一个可移动的墙,并与物质库和热库连接(即温度 T 和化学势 μ 是保持不变的)。右边的墙移动可以改变 α - β 两相间的界面积,这时,热和物质可以流入(或流出)体系,体系内能 U 或自由能 G 的改变为

$$dU = TdS - pdV + \gamma_s dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7-1)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma_s dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7-2)$$

式中, p 是压力; V 是体积; n_i 是第 i 种物质的摩尔数; A 是界面积; $\gamma_s dA$ 等于增加新界面反抗表面张力所作的功。所以表面能可表达为

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i} \quad (7-3)$$

对于固态,表面形成能定义为:在保持系统温度 T 、体积 V 、化学势 μ_i 不变的条件下,将处于蒸气平衡的晶体可逆解理所作的功除以新生的两个表面面积就是这两个表面的表面能(表面张力) γ_s 。由于晶体的各向异性,不同晶面上原子的密度、配位数及键合角不同,则使以不同晶面作表面时的表面能不同,即晶体的表面能 γ_s 依赖于表面的晶面类型(hkl)。为了说明表面能 γ_s 对表面取向的依赖关系,往往采用一个矢量来表示表面

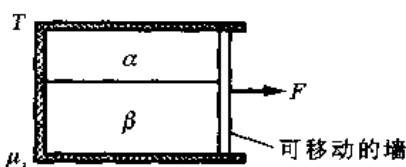


图 7-1 α - β 多元流体
两相热力学开放体系

能 γ_s , 这个矢量的方向和所描述的表面法向一致,这个矢量的长度(模)与所描述表面的表面能大小成正比。这样,晶体各个晶面的表面能 $\gamma_{s(hkl)}$ 就可以用球坐标中的矢径表示出来。图 7-2 (a)所示为简单立方系[001]晶带中一些晶面的表面能矢径。把这些矢径都平移到一个公共原点上[图 7-2(b)],并把这组矢径的端部连接起来,可以得到一条曲线。按这样的方法对其他 $\{hkl\}$ 表面作矢径,再把矢径端部连接起来,可以得到一个曲面,这个曲面称 γ_s 曲面,亦称 γ_s 极图。因为晶体的各向异性和对称性, γ_s 曲面不会是球面,而是具有该晶体点阵的对称性。

没有体力作用,体积保持恒定时,晶体的平衡态形状是总表面能最小,即 $\sum (\gamma_s)_i A_i$ 最小时的形状。Wulff 根据 γ_s 曲面用作图法得出了平衡条件下晶体外形。具体方法是:在 γ_s 曲面上每一点作垂直于从原点到此点的矢径平面,所有这些平面的内包迹围成的形状就是平衡条件下晶体的外形,这也称为 Wulff 定律。例如,以图 7-3 所示二维 γ_s 极图作出平衡晶体形状的步骤:作出通过表面张力矢径 1、2、3、4、... 尖端且与其垂直的平面 I、II、III、IV、...。因为是二维图,这些面退化为一组线。从图 7-3 中可以看出,这些平面包迹就是用粗线所画出来的折面(六边形),它就是平衡晶体外形的截面。其实,一般情况下,从上述方法得到的晶体外形就是由 γ_s 曲面中鞍点或脐点(如图中的 m, n, o, p, \dots)所对应晶面组成的面。由于脐点对应的表面能 γ_s 最小,所以也可以说,平衡条件下晶体的外形是由表面张力取最小值的面构成的。这和吉布斯提出的原理相同。

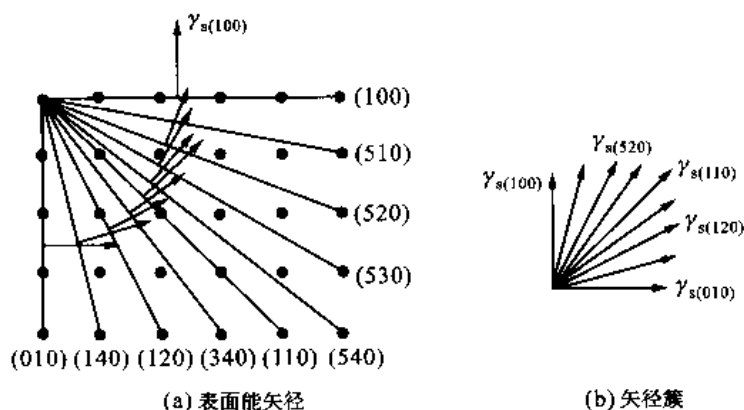


图 7-2 简单立方晶体中各晶面的表面能矢径和矢径簇

在 0 K 或极低温度下,表面是(或近似是)理想的完整突变光滑平面,表面上的原子完全有序排列,这时物理表面在任何一点都与吉布斯等摩尔面相重合,故表面熵 S_s 为 0,表面张力 γ_s 就等于表面势能 U_s 。用考察原子间势能或键能的方法,可以计算出表面张力 γ_s 。

设两个原子间第 j 种键的键矢量为 q_j ,任一个 (hkl) 表面的外法线单位矢量为 n 。那么只有那些与 n 夹角小于 $\pi/2$ (即 $q_j \cdot n > 0$) 的键矢量才会穿过 (hkl) 表面。当晶体以这个面分开时,它才对表面能有贡献。以 V_{at} 表示 1 个原子在晶体中所占的体积(即晶体体积除以晶体的原子数),穿过 (hkl) 表面的键矢量 q_j 的面密度为

$$\rho_{(q_j)} = \frac{q_j \cdot n}{V_{at}} \quad (7-4)$$

与这个键矢量 q_j 对应的键能若为 $\varphi_{(q_j)}$,则单位面积断开的键能就是 $\rho_{(q_j)} \varphi_{(q_j)}$ 。考虑到晶体有各种键,因表面势能 U_s 应对 j 求和,即

$$\begin{aligned} U_s = \gamma_s &= \frac{1}{2} \sum_j \rho_{(q_j)} \varphi_{(q_j)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_{at}} \varphi_{(q_j)} \end{aligned} \quad (7-5)$$

式中,1/2 因子是考虑 1 个断开键分摊在形成的两个表面上;求和是对 $q_j \cdot n > 0$ 的 j 求和。

图 7-4 所示为一个有四次旋转对称轴的二维点阵估算表面能的例子。图 7-4(a) 所示为二维正方点阵(点阵常数为 a ,所以原子体积 $V_{at} = a^2$)以及最近邻的键矢量和次近邻的键矢量。由于点阵的对称性,所以在极坐标中只考虑 1/4 部分,根据对称性也可以得出其他部分。

一个法线和 $[10]$ 方向夹角为 θ 的表面,法线单位矢量为 $[\cos\theta, \sin\theta]$ 。由于点阵的对称性,在极坐标中,只讨论 θ 角从 0 至 $\pi/2$ 变化范围就够了。若仅考虑最近邻键,只有 $q_{[10]}$ ($[10]a$) 和

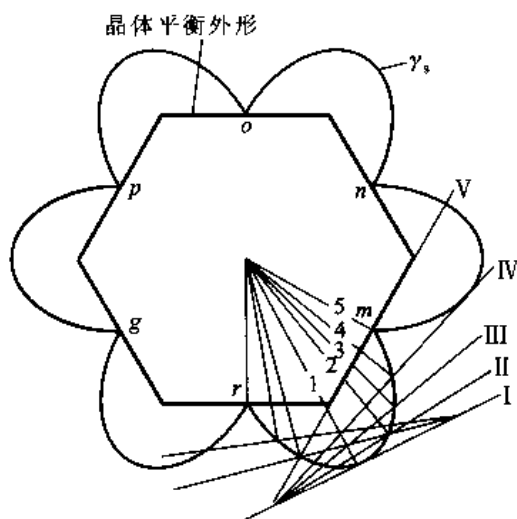


图 7-3 按 Wulff 定律作出晶体平衡外形的说明

$q_{[10]}$ ($[01]a$) 键穿过表面, 这两种键的性质是相同的, 它们的键能相等, 设为 φ_1 , 根据式 (7-5), 表面势能为

$$U_{s(\theta)} = \gamma_{s(\theta)} = \frac{\varphi_1}{2a^2} (q_{[10]} \cdot n + q_{[01]} \cdot n) = \frac{\varphi_1}{2a} (\cos\theta + \sin\theta)$$

上式是一个过原点的圆, 直径方向为 $[11]$, 直径长为 $\varphi_1/\sqrt{2}a$ 。把对称的其他部分一起考虑, γ_s 极图如图 7-4(b) 所示。如果把次近邻的键矢量也考虑进去, 表面法线和 $[10]$ 方向夹角在 $\pi/4 \sim \pi/2$ 范围 [不包括 $\pi/4$, 即图 7-4(c) 的 I 区域] 内, 应考虑的键矢量有 $[10]a$ 、 $[11]a$ 、 $[01]a$ 和 $[\bar{1}\bar{1}]a$, 设 $\langle 11 \rangle$ 类型键的键能为 φ_2 , 这样, 表面能为

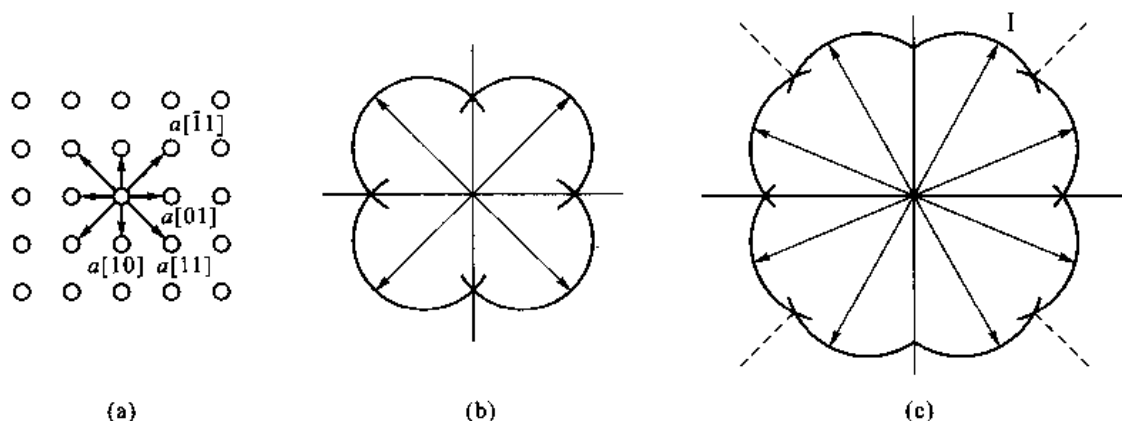


图 7-4 正方二维点阵原子排列和所考虑的键矢量 q_i 及 γ_s 极图

$$\begin{aligned} U_{s(\theta)} = \gamma_{s(\theta)} &= \frac{a}{2a^2} \{ \varphi_1 [[10] + [0\bar{1}]] \cdot n + \varphi_2 [[11] + [\bar{1}\bar{1}]] \cdot n \} \\ &= \frac{1}{2a} [\varphi_1 (\cos\theta + \sin\theta) + 2\varphi_2 \sin\theta] \end{aligned}$$

如果设 $\varphi_2 = \varphi_1/4$, 把对应的其他 7 个部分一起表示出来, 它的 γ_s 极图如图 7-4(c) 所示。

用式 (7-5) 计算表面张力时, 利用了刚性点阵近似的假设。事实上由于表面弛豫现象应该用有弛豫时的键矢量 q_i 取代原来的键矢量, 同时不能用刚性模型及键能函数 φ , 应根据具体情况选取适当的模型来计算。对于单原子晶体, 可以简单地用升华热 L_s 来粗略估算键能, 因为升华热相当于把晶体所有结合键断开的能量, 如果忽略次近邻以外的键, 认为升华热只由最近邻键所贡献。设 U_b 为平均键能, 每摩尔有 N_A (阿伏加德罗常数) 个原子, 若晶体的配位数是 Z , 则最近邻键对数是 $ZN_A/2$, 所以 $U_b = 2L_s/N_A Z$ 。

材料的表面能值可以在很大范围变化。常温 and 常压下水 (空气) 的表面能约为 73 mJ/m^2 ; 金属的表面能非常高 (一般高达 1 J/m^2), 例如 Cu (在 1080°C) 表面能约为 1.43 J/m^2 , Ag (在 750°C) 表面能约为 1.14 J/m^2 ; 离子晶体的表面能也不低, 例如, 在室温下 NaCl 晶体的 (100) 面表面能约为 0.3 J/m^2 , MgO 晶体的表面能约为 1 J/m^2 , CaCO_3 晶体的 (1010) 面表面能约为 0.23 J/m^2 ; 聚合物的表面能比较低 (在 30 mJ/m^2 左右), 聚四氟乙烯 (特氟隆) 的表面能约为 18 mJ/m^2 (作为不粘锅的表

面涂层), 聚乙烯的表面能约为 18 mJ/m^2 。液氮的表面能(在 3 K)最低, 约为 0.24 mJ/m^2 。

例题 7-1 求面心立方 $\{111\}$ 表面能, 只考虑最近邻键, 设最近邻键能为 U_b 。

解 (111) 面的单位法线矢量 $\mathbf{n} = [111]/\sqrt{3}$, 它割断最近邻的键矢量为 $a[101]/2$, $a[110]/2$ 和 $a[011]/2$ 。fcc 结构中每个晶胞含 4 个原子, 所以原子体积 $V_{at} = a^3/4$ 。根据式 (7-5), 表面能为

$$\begin{aligned}\gamma_{s(111)} &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{n}}{V_{at}} \varphi(q_i) = \\ &= \frac{U_b}{2} \frac{4}{a^3} \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{a}{2} [111] \cdot ([101] + [110] + [011]) \\ &= \frac{2\sqrt{3}}{a^2} U_b\end{aligned}$$

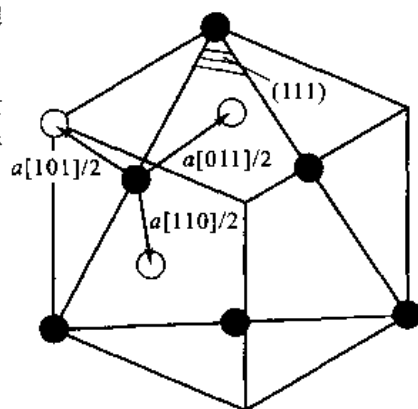


图 7-5

还可以用另一种方法计算。计算每个原子切断结合键的数量, 用它乘以所考虑面含的原子数, 除以 2, 再除以所考虑面的面积, 就是所求面的表面能。面心立方的配位数为 12, 但在 (111) 面上每个原子和相邻的 (111) 面只有 3 个最近邻 (见图 7-5), 即每个原子切断 3 个最近邻键。现在考虑图 7-5 所示 (111) 面三角形, 其面积的大小为 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \cos 30^\circ / 2 = \sqrt{3}a^2/2$, 三角形面积内有两个原子, 所以表面能为

$$\gamma_{s(111)} = \frac{2 \times 3 \times U_b/2}{a^2 \sqrt{3}/2} = \frac{2\sqrt{3}}{a^2} U_b$$

所得结果与上面计算的结果相同。

7.1.2 表面的微观形貌

只有在严格控制生长条件使晶体在近乎平衡态下生长时才能出现完好低能表面, 这些表面在原子尺度上是光滑的。一般非平衡态下生长的晶体, 其表面会偏离这些低表面能 (低指数) 面。若表面稍许偏离低指数面称为邻位面, 若远离低指数面称为粗糙面。只要生长条件合适, 邻位面通常占表面的大部分。邻位面会发生小面化, 小面化过程是使表面上的一些原子离开其平衡位置, 转移到其他位置上, 形成新的属于平衡取向的小平面, 这个过程最终使总表面能降低。图 7-6(a) 所示为不稳定表面小面化的示意图。这种表面含有坪台、台阶和扭折, 图 7-6(b) 所示为表面的坪台-台阶-扭折 (T-L-K) 模型。坪台是低能的密排低指数面, 用台阶和在台阶出现的扭折来实现表面对低指数面的偏离。在坪台表面也存在如空位和附加原子等热力学平衡

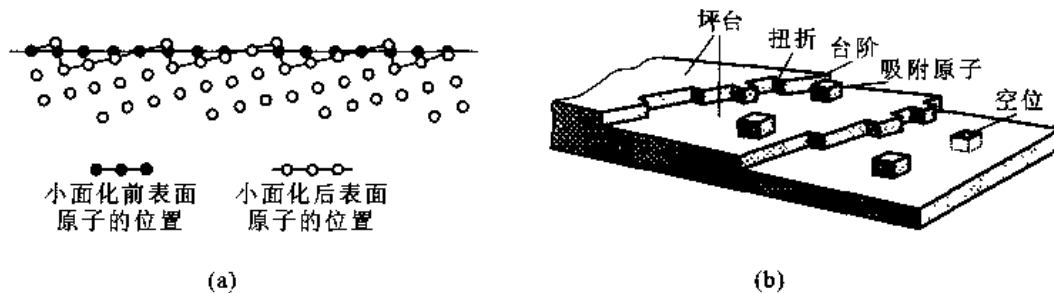


图 7-6 表面的小面化和表面 T-L-K 模型

的点缺陷;在台阶上也有尺度为原子大小的正、负扭折;还会有如位错、界面等缺陷在表面的露头等。随着温度的升高,坪台上还可以出现坪台,每个坪台上又有台阶和扭折,使表面成为多层坪台-台阶-扭折的表面。

7.1.3 表面弛豫和重构

在上面讨论表面微观形貌时,都假设表面是理想的完整突变光滑平面,即晶体内部的结构无改变地延续到表面层。实际的表面结构与这种理想表面不同,通常会发生表面弛豫和表面重构。

由于在垂直表面方向上晶体内部周期性遭到破坏,表面原子在真空一侧丧失了近邻原子面出现悬挂键,使表面层及表面附近的原子层发生法向弛豫而达到新的平衡位置。金属的结构简单,弛豫现象比较明显。为了降低能量,金属晶体表面附近的电子波函数发生变化,形成新的电子态,结果造成表面电偶极子层,这种电子态的变化又必然影响表面原子排列,它与表面原子层的相互作用产生法向收缩弛豫。弛豫可以在表面延续几层原子,但是,各层偏离晶体内相应的晶面间距量从最外层向内各层依次减小。用低能电子衍射研究表明,Al、Ni、Cu 和 Au 等的 $\{001\}$ 表面基本没有表面法向弛豫,它的排列和清洁(即没有污染)的理想解离表面状况大体一样,表面 $\{001\}$ 面间距与晶内面间距相差不超过 2.5%~5%。面心立方结构金属的 $\{110\}$ 表面有大于 5% 的表面法向收缩,Ni 的 $\{111\}$ 表面层约有等于或少于 2% 的收缩。对于体心立方结构,例如 Na、V、Fe、W、Mo 等晶体,它们中大多数的 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 表面没有明显的表面法向弛豫,而 Mo 的 $\{100\}$ 表面却发生了很大的表面法向弛豫,收缩约 11%~12%。也有个别金属表面发生向外膨胀的弛豫,例如 Al 的 $\{111\}$ 表面可能有约 2% 的扩张弛豫,其原因目前还不清楚。

发生表面弛豫所引发的点阵畸变不是很大,而表面重构使表面结构发生质的变化,所以它对降低表面能的作用比弛豫更有效。一般的重构表现形成表面超结构,表面超结构是表面层二维晶胞基矢整数倍增大的结构。最常见的重构有重组型重构和缺列型重构。图 7-7 所示为简单立方晶体表面两种重构的示意图。面心立方金属金、铂、铱、钯等的 $\{110\}$ 表面是缺列型重构,这是因为在 $\{110\}$ 面缺列后变成两个相交的很窄 $\{111\}$ 折面,从而降低了表面能。重组型重构通常发生在共价键晶体或有较强共价键的混合键晶体中。因为共价键有很强的方向性,被断开的悬挂键极不稳定,它们重新排成减小悬挂键的新表面结构,显然这种新结构是具有较大周期的超结构。重组型重构常伴有表面弛豫来进一步降低表面能。总的看来,当原子键没有明显方向性时,很少发生表面重构,若发生重构也只是以缺列型重构为主;当原子键有明显方向性时,在低指数表面上发生重组型重构是很常见的。

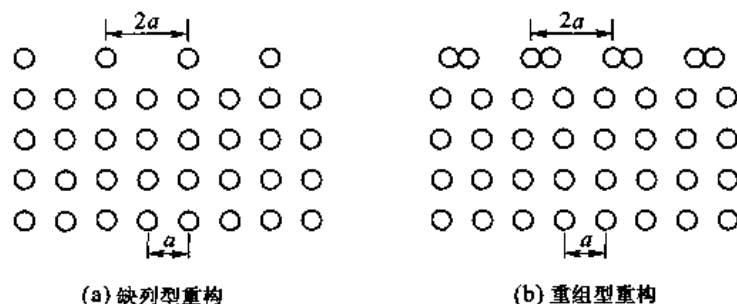


图 7-7 简单立方晶体两种表面重构的原子分布排列示意图

7.1.4 表面吸附与表面偏析

吸附是材料表面的重要物理现象。表面吸附是指包含固(或液)相和气相的两相系统中,原子或分子从气相到固(或液相)/气相界面上的堆积。被吸附的原子或分子也可以重新蒸发脱离表面,称为脱附。稳定的表面处于吸附与脱附的平衡状态。吸附使表面和交界面的组分和结构发生变化,这些变化会引起材料实际表面的一系列物理、化学及力学性能发生变化。

表面吸附可分为物理吸附和化学吸附两种。

物理吸附是吸附分子靠范德华力吸附在固/气交界面上。每一个原子或分子在某种程度上都是可极化的,当它接近表面时,表面原子和被吸附原子相互极化,使系统能量降低。相互极化导致小的偶极子吸引而形成范德华力。由于范德华力的作用较弱,所以被物理吸附的分子在结构上变化不大,和气态中的分子状态差不多。由于物理吸附热较低,约为每摩尔几千焦,所以在低温时表面以物理吸附为主。对于物理吸附,当体系处于平衡态时,体系任意小的变化, U_s 的变化为

$$dU_s = d(TS_s) - d(pV) + d \sum_i \mu_i^s n_i^s + d(\gamma_s A) \quad (7-6)$$

把式(7-6)展开与式(7-1)相减,得吉布斯吸附方程

$$d\gamma_s = -S_s dT + V dp - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (7-7)$$

式中, γ_s 和 S_s 分别是单位表面的表面能和表面熵; Γ_i 是单位表面吸附第 i 种物质的量。当温度和压力不变时,式(7-7)变为

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial \mu_i} \right)_{T, p, \mu_j (j \neq i)} \quad (7-8)$$

如果与表面平衡的蒸气是理想气体,因为有 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ 的关系,其中 p_i 是组元的分压, μ_i^0 是在 10^5 Pa (1 atm) 下纯蒸气 i 的化学势,这样式(7-8)变为

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial \ln p_i} \right)_{T, p_j (j \neq i)} \quad (7-9)$$

设 θ 为表面位置被吸附分子占据的分数(称吸附覆盖率),如果表面只有一种吸附位置,并且忽略被吸附分子间的相互作用,当吸附与脱附达到平衡后,吸附覆盖率有如下关系

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p\kappa \quad (7-10)$$

式中, p 为气相压力; κ 是与吸附分子质量、动态过程振动频率、温度和表面能相关的系数。当压力很小时, θ 与压强成正比,而压力很大时, $\theta \rightarrow 1$, 吸附趋于饱和。因为吸附原子与表面原子间会有交互作用,吸附原子之间也会有交互作用,加以表面可能有重构等,使得实际的表面情况复杂化。

化学吸附类似化学反应,吸附剂和吸附物的原子和分子间发生电子转移,改变了吸附分子的结构。化学吸附时吸附剂与吸附物分子或原子之间的作用力主要是静电库仑力。在化学吸附中,如果吸附剂和吸附物之间发生了完全的电子转移,使吸附剂和吸附物的原子或分子变成离子,两者之间结合是纯离子键,这就称为离子吸附。如果在化学吸附中,吸附剂和吸附物之间的电子转移不完全,两者之一或双方都提供电子作为共有化电子,形成局部价键(共价、离子或配位

键),同时,两者之间的共有化电子不是等同的,这称为化学键吸附。化学吸附的结合力主要是共有化电子与离子实之间的库仑力,所以,吸附热比物理吸附高得多,约为每摩尔几十千焦。在实际的化学吸附中,除了上述两种情况外,也会有两者兼有的情况。

表面偏析是指从固(或液)相中溶质原子从凝聚相到固(或液)相/气相界面上的富集。容易想象,溶质原子处在表面要比处在晶内的自由能低,这个自由能的差别 ΔG 是溶质原子趋向表面的驱动力。与吸附的道理相同,偏析达到平衡时,可以得到与式(7-10)相似的表面溶质原子占有率 θ 的式子:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = x \exp[-\Delta G/(k_B T)] \quad (7-11)$$

式中, x 是溶质原子的摩尔浓度。注意到这种偏析是平衡偏析,偏析的溶质原子浓度在表面最高,浓度从表面向晶内迅速减小。

7.2 平移界面

在讨论线缺陷的沃特拉过程中,已经知道如果剖面两侧相对位移一个点阵平移矢量,则除了在剖面边缘留下一个位错外,晶体的其他地方还是保持完整状态。但是,如果剖面两侧相对位移不是一个完整平移矢量,则在剖面区域留下界面,这类界面称平移界面。一般情况下,除了一些特定的非点阵平移,这种界面的能量非常高,是不可能存在的。堆垛层错就是一种特定的非点阵平移所造成的低能界面;有序相晶体中的反相畴界是另一种非点阵平移矢量造成的低能界面。

上一章已经介绍了这两种界面,这两种界面的相同之处是它们都由一个非点阵平移矢量造成,而两者的差异在于:反相畴的特征平移矢量 R 是有序化超点阵中的非点阵平移矢量,却是无序相中的平移矢量,因而它是完整有序相中连接被占位置间的矢量。而层错则不同,层错的位移矢量 R 通常都不是完整点阵中连接被占位置间的矢量。如果层错面改变,会造成严重错排而使能量迅速升高,所以层错只能固定在密排面上。对于反相畴界面(APB),它的改变也只会改变界面近邻的配对情况,不会引起点阵畸变,所以能量变化不大。有些有序合金中反相畴界面呈择优取向,而更普遍的是呈空间曲面(见图6-57)。

图7-8所示为A-B型二维有序合金中的反相畴界,在反相畴界(图中的虚线)的两侧晶体结构相同,它们之间只是相对平移了一个位移矢量 R 。设反相畴界的单位法线矢量为 n ,若 R 矢量处在反相畴界面上,即 $R \cdot n = 0$,这种反相畴界称保守反相畴界,如图7-8中的AB边界就是保守反相畴界。若 $R \cdot n \equiv t \neq 0$,这种反相畴界相当于插入或抽出厚度为 t 的片层所构成。如果插入或抽出的片层包含A和B原子的分数是该有序合金计量成分

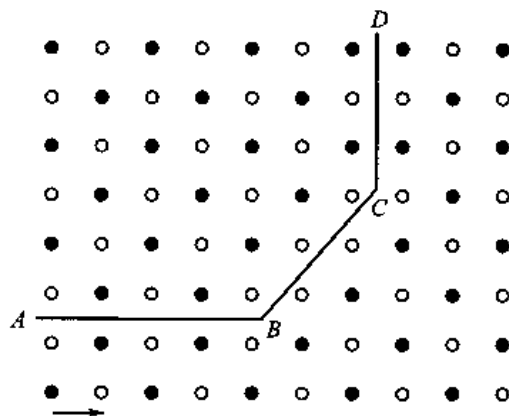


图7-8 A-B型二维有序合金中的反相畴界(AB和CD是保守畴界,BC是非保守畴界)

数时,反相畴界会改变成分,这种反相畴界称非保守反相畴界,图7-8所示的 BC 边界就是非保守反相畴界。一个保守反相畴界改变其取向时会变成非保守反相畴界。

+++++
例题7-2 $A-B$ 合金的 B_2 型有序结构反相畴的特征平移矢量 R 是什么?举出一个保守反相畴界和一个非保守反相畴界的例子。

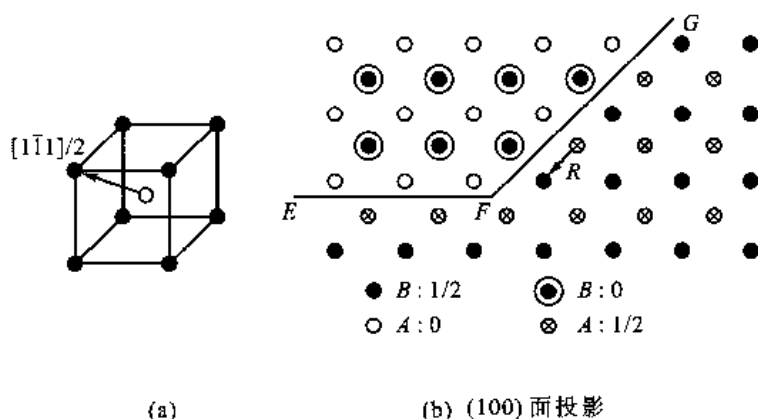


图7-9 B_2 型有序结构中的反相畴特征平移矢量及反相畴界

解 B_2 合金在无序时是体心立方结构,有序后 A 和 B 按 $\{001\}$ 面分层排列,如图7-9(a)所示。现在, A 位置和 B 位置已经不是等同位置,所以从 A 指向 B 的矢量是产生反相畴界的特征平移矢量。如果 R 是 $[1\bar{1}1]/2$, (110) 面是反相畴界面,则 $R \cdot n = 0$,所以产生的反相畴界是保守的,如图7-9(b)中的 FG 所示;如果反相畴界是 (100) ,则 $R \cdot n = 1/2$,这相当于插入一层 (100) 面,即多了一层 A 或 B 原子面,这种反相畴界是非保守的,如图7-9(b)的 EF 所示。

+++++
 下面再看一个 LI_2 结构 Cu_3Au 型(A_3B)有序结构的例子。在图3-38(a)中已经给出了这种结构的晶胞,为了讨论方便,在这里的图7-10中再给出 LI_2 结构的晶胞。这种结构在完全无序时是面心立方结构,有序后则变成简单立方结构,但一个晶胞内含4个原子。 B 原子占据 $[(0,0,0)]$ 及其等效位置, A 原子占据 $[(0,1/2,1/2)]$ 、 $[(1/2,0,1/2)]$ 和 $[(1/2,1/2,0)]$ 以及它们的等效位置。反相畴的位移矢量 R 有3种类型: $u_1 = [110]/2$, $u_2 = [101]/2$ 和 $u_3 = [011]/2$ 等。对于法线单位矢量 $n = [001]$ 的反相畴界[即 (001) 面],只有 R 为 u_1 时反相畴界才产生保守反相畴界,其他两种 R 矢量都产生非保守反相畴界。图7-11所示为 Cu_3Au 中的反相畴界电子显微镜图像,图7-11(a)所示为 $[001]$ 方向投影的TEM暗场图像,2和3表示反相畴矢量为 u_2 和 u_3 的反相畴界,箭头所指是非保守反相畴界的例子;图7-11(b)所示为 $[001]$ 高分辨电子显微镜图像,箭头所指处是沿 (100) 和 (010) 的保守反相畴界。

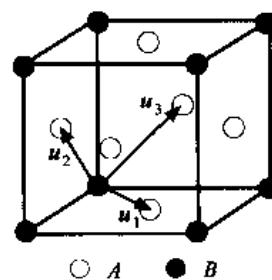
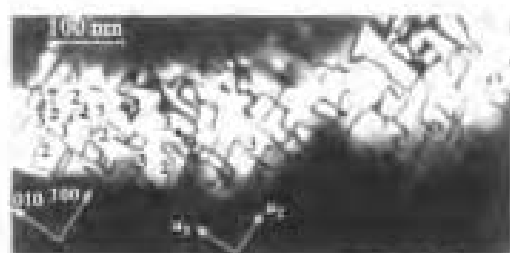
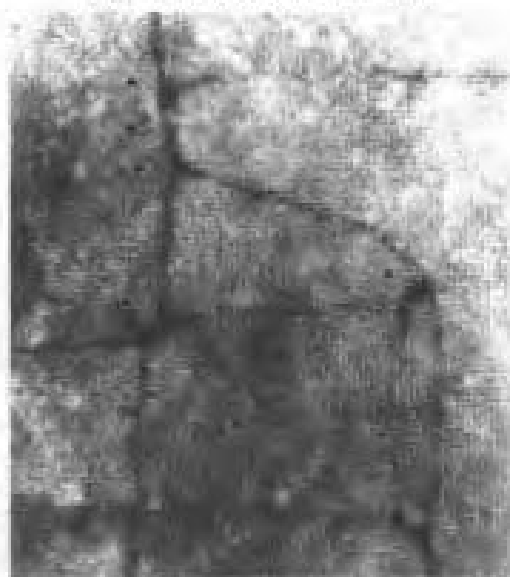


图7-10 Cu_3Au 型(A_3B)有序结构的晶胞及反相畴位移矢量

(a) $[001]$ 方向投影的 TEM 暗场图像

(b) 高分辨电子显微暗场图像

图 7-11 Cu_3Au 中的反相畴界

7.3 晶 界

晶态材料大多数是多晶体,普通多晶体材料的晶粒直径在 $15 \sim 24 \mu\text{m}$ 之间,超细晶粒材料的晶粒直径小于 $1 \mu\text{m}$ 。近来又发展了所谓的纳米级晶粒材料,晶粒直径约在纳米数量级 ($<100 \text{ nm}$)。晶界对多晶体的物理化学性质及过程有重要影响,例如在晶界应力腐蚀开裂,杂质在晶界偏析,扩散快速通道,低温晶界强化,高温晶界滑动蠕变,晶界迁移引起的晶粒长大等。

晶界的性质取决于晶界结构。晶界结构首先取决于与其邻接晶粒的相对取向和晶界的位置。描述晶粒的取向有多种方法,例如相对一个参考坐标,用一个轴转动一个角度来描述。两个晶粒间的相对取向则可以用其中一个晶粒作参考坐标,用它的某一个晶向 $[uvw]$ 转动某一角度 θ 来描述—— $[uvw]/\theta$,即晶粒 I 通过 $[uvw]/\theta$ 操作到达晶粒 II 的取向。由于晶界的对称性, θ 可以有多个值,其中最小的 θ 角度就是两晶粒的取向差。当两晶粒的相对取向确定后,晶界在两个晶粒之间不同位置其结构也不相同。所以,从几何角度看,一个晶界必须由

- (1) 获得相对取向的旋转轴 u 的取向;
- (2) 最小旋转角度 θ 的值;
- (3) 晶界(假设是平面)在晶体中的位置。

来定义。相对于一个参考坐标系确定一个旋转轴的取向应有两个变量。在球坐标下某一轴的辐角和极角是两个自由度;旋转角度 θ 的大小又是一个自由度。因此,确定两个晶粒间的取向需要3个自由度。晶界的位置由晶界法线 n 取向确定,这也需要两个变量。所以,从几何上描述一个任意的晶界需要5个自由度。这五个自由度称宏观自由度。除了宏观自由度之外,晶界结构还依赖3个微观自由度。这三个微观自由度是两个平行及一个垂直于晶界的刚性平移。另外,晶界结构还依赖原子水平的局部位移。事实上,晶界结构是非常复杂的,也远非上述定义那样简单。这是因为晶界大多不是平面,晶界还会含有小(原子尺度水平)台阶和其他局部晶界缺陷以及异类原子甚至沉淀物等。此外,晶界结构还受外部诸如温度和压力等变量的影响。

晶界结构的研究和探索经历了很长的过程。在20世纪初,研究者们假设晶界是一层非晶薄膜,后来由于通过实验观察到晶界很多性质具有各向异性,所以,晶界的非晶薄膜假设很快被否定了。随后,又发现晶界能、晶界对位错滑移的阻碍、沿晶界扩散、晶界迁移和晶界偏聚等现象与两个晶粒间的相对取向有密切关系。特别是近来用高分辨电子显微镜观察晶界(图7-12),发现它的结构并不是杂乱无章的,而是具有一定的周期性,并且,晶界只涉及几个原子层的厚度。过去描述晶界的模型中与现代晶界结构模型在概念上相接近的是岛屿模型,这个模型认为晶界由许多原子配置良好的岛屿(好区)及环绕它们原子配置较为混乱的区域(坏区)组成。这样的考虑从能量角度是合理的,因为为了使晶界具有低的能量,希望晶界两侧的原子尽可能多地匹配。现代发展的晶界几何模型就是说明如何获得晶界良好匹配区域的。这些模型可以定量地描述晶界的几何性质。但是这些晶界的几何结构模型还不能正确地推断晶界能量,因而也无法对晶界原子结构做出精确的描述。虽然如此,几何结构模型毕竟给出了晶界结构周期性的框架。这个框架可作为进一步研究或计算晶界原子排列结构的基础。利用计算机,结合适当的原子间势能公式,通过一定方法可以计算出最低能量的晶界原子结构。根据计算,反过来可以对几何结构模型的一些概念进行修正。晶界结构研究的最终目的还是了解晶界对多晶体物理化学性能起作用的机制,从而控制和获得所希望的性能。

虽然对晶界结构和性质已做了大量的实验和理论工作,但仍存在很多未解决的问题。特别是已有的工作大多是针对静态晶界做出的,如果是移动晶界,它的结构和性质就更不清楚,更不用说要考虑移动晶界伴随的其他各种可能变化了。

按晶界两侧晶粒的取向差把晶界分为小角度晶界和大角度晶界。取向差小于 10° 的属于小角度晶界,取向差大于 15° 的属于大角度晶界。取向差在 $10^\circ \sim 15^\circ$ 范围的晶界,根据对其感兴趣的性质,可以将之看成小角度晶界或大角度晶界。

根据获得晶界两侧晶粒取向差的旋转轴与界面法线的特殊关系,有倾转晶界和扭转晶界两种特殊的晶界。设 u 是获得两晶粒间取向的旋转轴单位矢量, n 是晶界面法线单位矢量。倾转晶界的条件是 $u \cdot n = 0$,即 u 是位于晶界上;扭转晶界的条件是 $u = n$,即 u 垂直于界面。晶界平面是两个晶粒的共同晶体学平面。实际上,很多晶界既非倾转晶界也非扭转晶界。

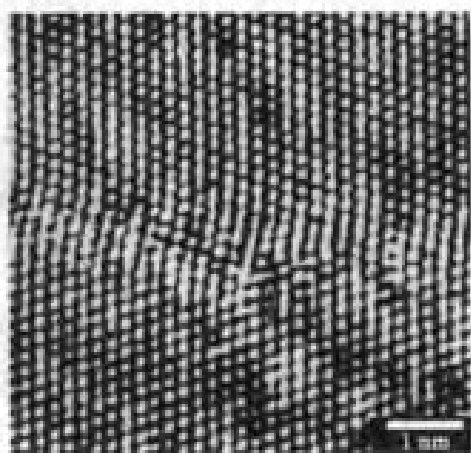


图7-12 显示Nb晶界的HREM影像
[箭头处是晶界 $25(210)/[001]$,它不是平直的,有很多小台阶]

7.3.1 小角度晶界结构

小角度晶界由排列的位错构成,先讨论两种简单的小角度晶界,即倾转晶界和扭转晶界模型。图7-13(a)所示为简单立方晶体中的对称倾转晶界示意图。晶界两侧的相对取向是以 $[001]$ 轴转动 θ 角产生的,交界面是一个对称面,并和两晶粒的平均 (100) 面平行。两个晶粒以这种方式接合起来必会在连接区域产生畸变。为了松弛这些畸变,在界面上出现一排刃型位错,柏氏矢量 b 是 $[100]$ 。从图7-13中很易看出,位错柏氏矢量 b ,位错间距 D 和旋转角 θ 间应有如下关系

$$\frac{b}{D} = 2\sin \frac{\theta}{2} \approx \theta \quad (7-12)$$

图7-13(b)所示为Ge晶体对称倾转晶界经腐蚀后所得的结果,其中每一个蚀坑对应一个位错露头,测得位错间距为 $2.585\text{ }\mu\text{m}$ 。X射线测得两晶粒间取向的旋转角 θ 为 38° 。按式(7-12)计算得位错间距为 $2.972\text{ }\mu\text{m}$,它和实际基本吻合。图7-13(c)所示为Au晶体中倾转轴为 $[\bar{1}10]$,晶界面为 (443) 的对称倾转晶界的高分辨电子显微镜照片,观察的原子影像面是 (111) 面。细心的读者会发觉,对称倾转晶界可以看做在晶界的一端存在一个刚性旋转角为 θ 的模型向错。

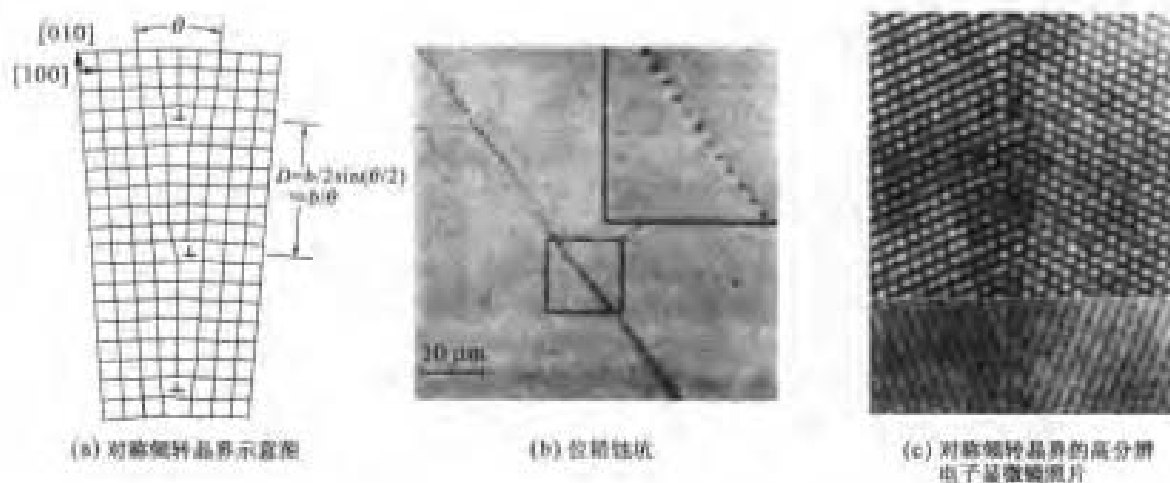


图7-13 小角度晶界结构

如果晶界偏离对称面位置,例如晶界处于与平均的 $[100]$ 方向成 ϕ 角的位置,这种晶界称非对称倾转晶界。如图7-14所示,这时界面上要靠两组柏氏矢量不同的刃型位错共同松弛界面的畸变。一组位错的柏氏矢量是 $[100]$ (b_1),另一组位错的柏氏矢量是 $[010]$ (b_2),它们均匀地分布在晶界上。 \perp 类型位错数目应是 $n_1 = (EC - AB)/b_1$, \parallel 类型位错数目则应是 $n_2 = (CB - EA)/b_2$ 。因为晶界面和平均的 $[100]$ 夹角为 ϕ ,所以晶界和右侧晶体 $[100]$ 的夹角是 $\phi + \theta/2$,和左侧晶体 $[100]$ 的夹角为 $\phi - \theta/2$ 。假设 $AC = 1$,则这两类位错的平均间距是

$$D_{\perp} = \frac{1}{n_{\perp}} = \frac{b}{\cos\left(\phi - \frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\phi + \frac{\theta}{2}\right)} \approx \frac{b}{\theta \sin \phi}$$

$$D_{\parallel} = \frac{1}{n_{\parallel}} = \frac{b}{\sin\left(\phi + \frac{\theta}{2}\right) - \sin\left(\phi - \frac{\theta}{2}\right)} \approx \frac{b}{\theta \cos \phi}$$

(7-13)

图 7-15 所示为描述简单立方晶体中晶界面平行于 (001) 面的扭转界面示意图。图中晶界面平行于纸面, 其中实心圆是晶界一侧以旋转轴 $u = [001]$ (在图的中心位置) 顺时针方向转动了 2.6° 的原子, 空心圆则是晶界另一侧逆时针方向转动了 2.6° 的原子。经过这样的刚性转动后, 晶界两侧的取向差就是 5.2° 。从图 7-15 中看出, 出现了比原子间距大得多且适配好的周期花样, 适配好的区域中晶界两侧原子几乎精确地重叠, 在这些区域之间沿着 $[100]$ 和 $[010]$ 方向是适配不好的区域。如果沿着上述两个方向引入螺型位错来容纳这些错配 [如图 7-15 (b) 所示], 就会扩大晶界好的适配区域, 从而降低晶界的能量。结果, 简单立方晶体以 (001) 面为界面的扭转晶界结构由两组相互垂直的螺型位错构成, 位错的间距仍是 $D = b/\theta$ 。

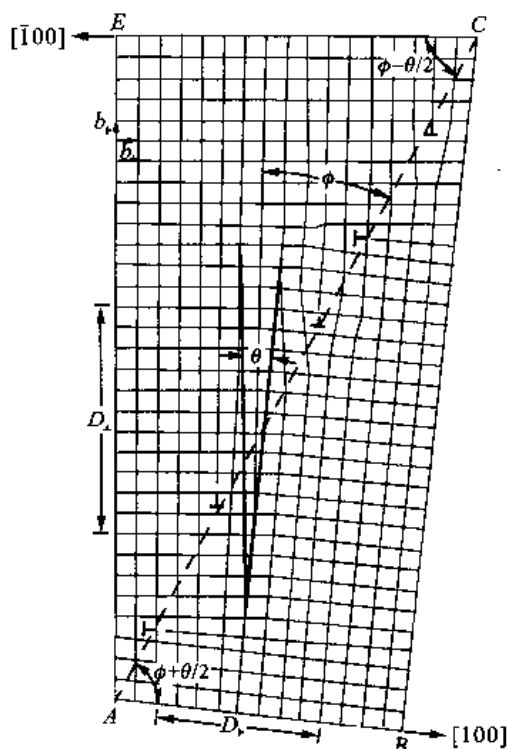
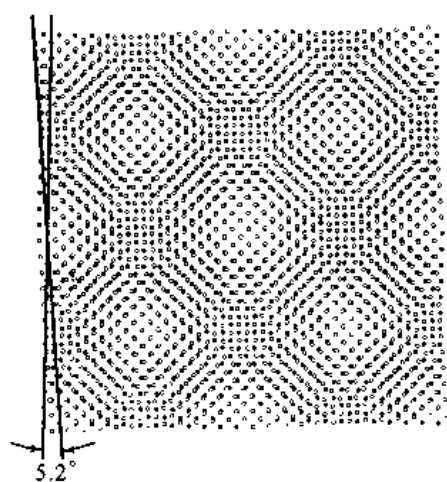
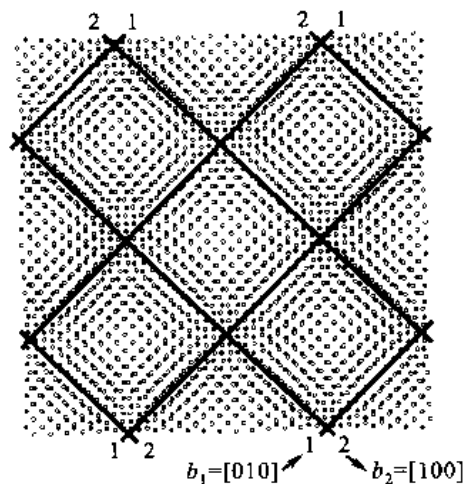


图 7-14 简单立方晶体中的非对称倾斜晶界位错模型



(a) 经刚性扭转后的原子位置



(b) 由螺型位错组成的晶界结构

图 7-15 简单立方晶体中平行于 (001) 面的扭转界面原子位置

图 7-16 所示为用人工方法制作 Si(001) 扭转晶界的电子显微镜照片, 人工制作的过程是: 用两个 Si 单晶试样, 其 (001) 面按希望的取向关系对接, 在高温烧结或焊合起来, 这样在两个试

样之间就形成(001)面的扭转晶界。这个界面的电子显微镜照片显示了两组相互垂直的规则螺旋型位错。一般扭转晶界中螺旋型位错网络的几何形状则取决于晶体的对称性和晶界面的位置。另外,一般的小角度界面大多不会是纯倾斜或纯扭转晶界,而是二者的混合。

如果知道晶界两侧晶粒的取向关系,能否估算界面上的位错分布? Frank-Bilby 公式是为解决这一问题而提出的。图 7-17(a)所示左侧和右侧晶体点阵分别是 L_1 和 L_2 , 设 L_1 和 L_2 的取向分别由参考点阵 L 以原点 O 经均匀线性变换 A_1 和 A_2 获得。以 n 表示界面的单位法向矢量, $OP = P$ 是界面上的一个矢量。现在讨论界面上 P 矢量所截的位错柏氏矢量总和 B^L 。假设位错线正向指出纸面, 根据 RH/FS 规则(见 6.2.1 节), 在图 7-17(a)中以 P 点为起点作右旋回路 $PB_1A_1OA_2B_2P$, 然后在完整晶体[图 7-17(b)中的 L]中作同样的回路 $Q_1Y_1X_1OX_2Y_2Q_2$ (这个回路并不闭合), 由回路终点 Q_2 指向起点 Q_1 的矢量将是所求的 B^L 。



图 7-16 Si(001)扭转晶界的电子显微镜照片

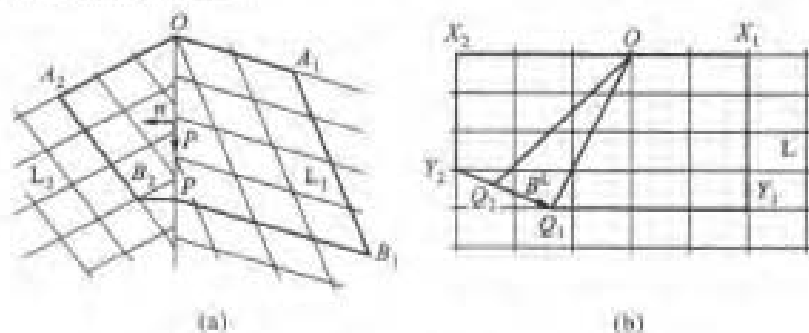


图 7-17 导出 Frank-Bilby 公式的示意图

因为

$$B^L = Q_2Q_1 = OQ_1 - OQ_2 \quad (7-14)$$

而

$$A_1 \cdot OQ_1 = P = A_2 \cdot OQ_2 \quad (7-15)$$

即

$$OQ_1 = A_1^{-1}P \quad OQ_2 = A_2^{-1}P$$

所以

$$B^L = Q_2Q_1 = (A_1^{-1} - A_2^{-1})P \quad (7-16)$$

如果以 L_2 作为参考条件, 则 A_2 变为单位矩阵 I , 以 A 表示 A_1 , 则式(7-16)可改写为

$$B^L = (A^{-1} - I)P \quad (7-17)$$

注意:应用 Frank-Bilby 公式对位错界面进行分析只能得到位错的方向和位错的平均距离, 但并不能确切了解位错的真实分布情况, 也不能给出任何关于位错核心处原子排列情况的信息, 这是晶界几何结构理论的共同弱点。

+++++

例题 7-3 求图 7-14 所示非对称倾斜晶界上的位错分布。

解 若以右侧晶体点阵为参考点阵,以晶体坐标作坐标,则从右侧晶粒取向变换到左侧晶粒取向的变换矩阵

$$A = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

因为讨论小角度晶界, θ 很小,可以作如下近似: $\cos\theta \approx 1$; $\sin\theta \approx \theta$, 则

$$(A^{-1} - I) = \begin{bmatrix} 0 & \theta & 0 \\ -\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

在晶界上取一单位长度的矢量 r , 这个矢量应表示为 $[\cos\phi \quad \sin\phi \quad 0]$, 结果 B^L 为

$$B^L = \begin{bmatrix} 0 & \theta & 0 \\ -\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\phi \\ \sin\phi \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta\sin\phi \\ -\theta\cos\phi \\ 0 \end{bmatrix}$$

即 B^L 在坐标 x, y, z 三个方向上的分量 B_1^L, B_2^L 和 B_3^L 分别为 $\theta\sin\phi, -\theta\cos\phi$ 和 0。因为 r 截过的位错和图 7-14 中的纸面垂直, 所以 \perp 类型位错的柏氏矢量总和等于 B_1^L , 而 \parallel 类型位错的柏氏矢量总和等于 B_2^L 。这和前面的分析是一致的。

+++++

7.3.2 小角度晶界能量

晶界能是一个重要的物理量。因为决定晶界结构的一个参量是晶界两侧晶粒的取向差, 所以可以想象晶界能是取向差的函数。对于小角度晶界, 它的结构是位错网络, 它的能量就是这些位错组的能量。例如, 对称倾转晶界是由一组间距 $D = b/\theta$ 的平行刃型位错组成, 这种无限排列刃型位错的长程应力场取决于位错间距 D 。离开位错距离大于 D 处的弹性应力场基本抵消, 所以, 在晶界上单位长度的位错能量可写为

$$E_L = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{r_0} + E_{core} \quad (7-18)$$

式中, G 是切变模量; ν 是泊桑比; E_{core} 是位错中心的能量。单位面积的位错数目为 θ/b , 并假设 $r_0 \approx b$, 得单位面积的界面能 γ_{gb} 为

$$\begin{aligned} \gamma_{gb} &= \frac{E_L}{D} = \frac{\theta}{b} E_L \\ &= \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} E_{core} = \gamma_0 \theta (A' - \ln\theta) \end{aligned} \quad (7-19)$$

式中, $\gamma_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$; $A' = E_{core}/\gamma_0 b$ 。按照位错排列求出应力场, 然后求其能量, 得出单位面积的界面能 γ_{gb} 为

$$\gamma_{gb} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)D} \ln \frac{eD}{\lambda 2\pi b} \quad (7-20)$$

式中, $\lambda = r_0/b$, 见式(6-28)。把 $D = b/\theta$ 代入, 得

$$\gamma_{gb} = \frac{Gb^2\theta}{4\pi(1-\nu)b} \ln \frac{e}{\lambda 2\pi\theta} = \gamma_0 \theta (A - \ln\theta) \quad (7-21)$$

式中, $A = 1 - \ln(2\pi\lambda) = 1 - \ln(2\pi r_0/b)$ 。如果把位错核心能量按照 P-N 模型的估算

[见式(6-47)],那么 A' 和 A 近似相等。从式(7-21)看出,开始时晶界能随 θ 角增大而增大。当 θ 很大时,虽然晶界上位错数目很多,但引起畸变区域变窄,使界面能有降低的倾向,所以会在某一 θ_m 值时获得最大值。当 θ 角比较大时,因位错密度比较大,位错心部能量、位错弹性应力场的高次项以及界面两侧形变的影响都不能忽略。所以,这一式子只适用于小角度($\leq 10^\circ$)界面。更普遍地考虑位错间距的非线性形式,可得晶界能 γ_{gb} 为

$$\gamma_{gb} = \sin |\theta| \left\{ \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{1}{\sin |\theta|} \right) + \frac{E_{core}}{b} \right\} \quad (7-22)$$

这一式子同样可应用于 CSL 邻近的晶界(见大角度晶界的讨论)。为了验证式(7-21)的关系是否正确,把不同金属的晶界能用相对晶界能 γ/γ_m 来描述,可以得到量纲为 1 的 γ/γ_m 与相对取向差 θ/θ_m 的关系。 θ_m 是各金属获得最大晶界能 γ_m 对应的取向差。根据式(7-21)求得 θ_m 为

$$\theta_m = e^{(4-1)} \quad (7-23)$$

利用式(7-23)把式(7-21)改写成

$$\frac{\gamma}{\gamma_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left[1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right] \quad (7-24)$$

图 7-18 所示为 4 种金属的实际数据以及式(7-24)的理论计算曲线,结果表明式(7-21)描述小角度晶界能是合适的。

小角度晶界能与取向差轴有关。Rollett、Yang 和 Mullins 等测量了铝的小角度($< 15^\circ$)平均相对晶界能,并进行了统计分析。在标准极射赤面投影图上的基本三角区(即 001-101-111 区)均匀地取 13 种取向,晶界的取向差轴与这 13 种取向轴哪一种取向最接近,就归属子该取向,此时测量的相对晶界能如图 7-19 所示。可以看出,取向三角形低指数取向取向差轴的晶界能 $\gamma_{[001]} \approx \gamma_{[101]} > \gamma_{[111]}$ 。

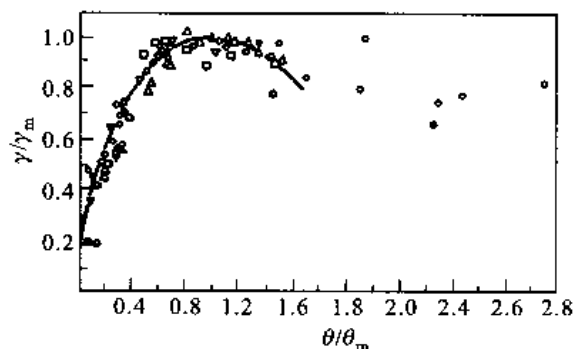


图 7-18 相对晶界能的实际数据及其理论曲线的比较

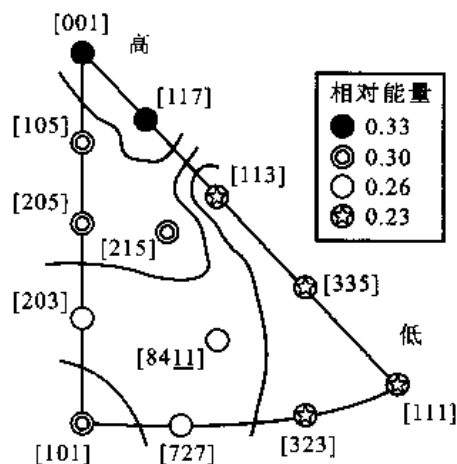


图 7-19 小角度晶界能与取向差轴取向间的关系

7.3.3 大角度晶界结构

当晶界取向差角度大于 15° 后,晶界的结构不可能用位错来构造。但是,从晶界能的角度看,任何两个晶粒间的界面都处于与两侧晶粒呈现尽可能多适配位置的位置,这种晶界的能量是

低的。所以,首先考虑使晶界有适配位置的一般化几何模型。

假想两个不同取向的晶体互相穿插,把其中的原子看做数学几何点,即把两个穿插的晶体看做两个穿插的点阵。具有这两个穿插点阵间取向差的任何晶界可以按如下方式构成:

(1) 在两个穿插点阵的空间中引入一个平面,在平面的一侧去掉一种阵点,在另一侧去掉另一种阵点,这个平面就是晶界。这种操作获得晶界结构的刚性阵点模型。当两个晶粒的取向差固定时,比较稳定的晶界是晶界两侧原子匹配较好的晶界,即晶界希望在穿插点阵间匹配最好位置多的面通过。界面上匹配位置越多,界面能量越低。

(2) 为了进一步降低能量,晶界刚性点阵中的阵点发生弛豫,到达能量低的位置,这样构成最终的晶界结构。如果和很早以前的岛屿模型相比,匹配好的位置就是好区,其他是坏区。根据这种设想,下面分别讨论穿插点阵匹配好的位置以及相应的晶界结构几何模型。

7.3.3.1 重合位置点阵(CSL)

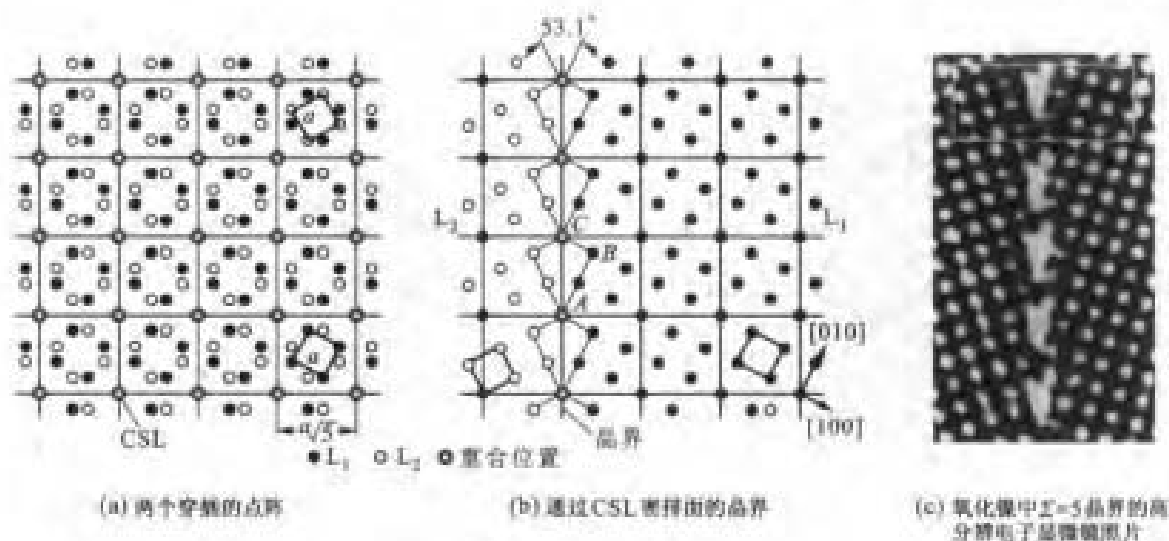
重合位置点阵也称相符位置点阵或重位点阵。设想两个点阵(L_1 和 L_2) 互相穿插(互相穿插仅是几何概念,真实的点阵当然是不能穿插的),通常把 L_1 作为参考点阵,把获得两晶粒相对取向的所有变换 A (例如平移、旋转)都由 L_2 完成。例如, L_2 可以绕公共轴 $[uvw]$ 旋转 θ 角度获得。当两个点阵的相对取向给定后,互相穿插的 L_1 和 L_2 点阵如果有阵点重合,这些点必然构成相对于 L_1 和 L_2 的周期性超点阵,这个超点阵就是 CSL。CSL 的阵点相对于 L_1 和 L_2 没有畸变的位置,即为最佳匹配的位置。晶界穿过 CSL 的最密排或密排面,晶界能会较低。这类晶界称为奇异晶界。

图 7-20 所示为两个相互穿插的简单立方点阵, L_2 由绕 $[001]$ 轴旋转 36.9° 得来。从图 7-20(a)看到,两个点阵有部分阵点是相互重合的(图中的 \odot 点),这些重合位置也是周期性的,它们构成一个 L_2 和 L_1 点阵的重合位置点阵(CSL),它也是 L_2 和 L_1 点阵的超点阵。如果晶界面处在 CSL 密排或较密排面上,则这种晶界是低能界面(奇异界面)。图 7-20(b)所示为一个平行于 L_1 点阵(210)面的晶界面,可以看到,晶界结构也具有周期性,但并不是界面上所有原子位置都是重合位置。为了进一步降低能量,晶界上的原子还会进一步作一些松弛。图 7-20(c)是与图 7-20(b)对应的氧化镍晶界的高分辨电子显微镜照片。还要注意到,用 CSL 讨论晶界结构时,CSL 只在晶界上才有意义,对于在两侧的晶粒,CSL 是没有意义的。

怎样构造 CSL? 先看一个简单立方点阵的例子。如图 7-21(a)所示简单立方点阵的(001)面,以一个参考原点 O 把 $[(2, -1, 0)]$ 点(图中的 r)绕 $[001]$ 轴转动到 $[(2, 1, 0)]$ 点,以这样的转动由点阵 L_1 生成点阵 L_2 。显然,点阵 L_1 的 $[(2, 1, 0)]$ 点(图中的 r')必是点阵 L_1 和点阵 L_2 重合的点。因为点阵的对称性, $[(-1, 2, 0)]$ 点也是重合点,同时根据点阵的周期性,矢量 $[2, 1, 0]$ 和 $[-1, 2, 0]$ 相加获得的点 $[1, 3, 0]$ 也是重合点等。在 z 方向各层相应的位置即 $z = \dots, -1, 0, +1, \dots$ 也是重合点。根据 $[(2, 1, 0)]$ 点坐标可获得这一重合位置的转动角 θ 是

$$\theta = 2\arctan(y/x) = 2\arctan(1/2) = 53.13^\circ$$

还可以看出, $[2, 1, 0]$ 、 $[-1, 2, 0]$ 和 $[0, 0, 1]$ 三个矢量构成重合位置点阵单胞, or' 是 CSL 的一个基矢,单胞体积是 $(x^2 + y^2) \times 1 = 5$ 。这个 CSL 的布喇菲点阵与原来的立方 P 点阵不同,是四方点阵。重合位置点阵单胞与实际点阵单胞体积之比记为 Σ , 它的倒数代表两个点阵的重合点密度,即实际点阵中每 Σ 个阵点有一个阵点重合。这个 CSL 可以记为 $[001]/53.13^\circ, \Sigma = 5$ 。如果两晶粒间的晶界通过两晶粒间 CSL 的密排或较密排面,则两晶粒在晶界处的原子有较好的匹

图 7-20 穿过 CSL ($\Sigma=5$) 密排面的晶界

配,晶界的核心能就较低,并且晶界长程应变场的作用范围和晶界结构的周期相近。这样,晶界的弹性应变能随 Σ 减小及晶界周期缩短而降低。图 7-20(b)、(c) 所示为 $\Sigma=5$ 倾转晶界的说明和真实晶界的照片。可以看到,晶界两侧是阶梯状, AB 为阶长, BC 为阶高,用阶长表示的晶界结构是 $\cdots 2222 \cdots$ 。为了降低能量,晶界两侧点阵相对位移到能量较低处。刚性位移后,为了进一步降低能量,晶界上的原子还可能作少量局部位置调整,这称之为原子松弛。经过刚性位移和原子松弛的晶界,严格意义上的相符点阵关系就没有了,但由于这些松弛不包含转动,所以并不破坏晶界上的阶长和周期性。CSL 模型不能任意推广到与能量相关的晶界性能研究中去,尽管如此,CSL 模型对从几何上理解晶界结构的周期性是有意义的,同时它也是计算机模拟晶界原子排列结构初始状态的基础。

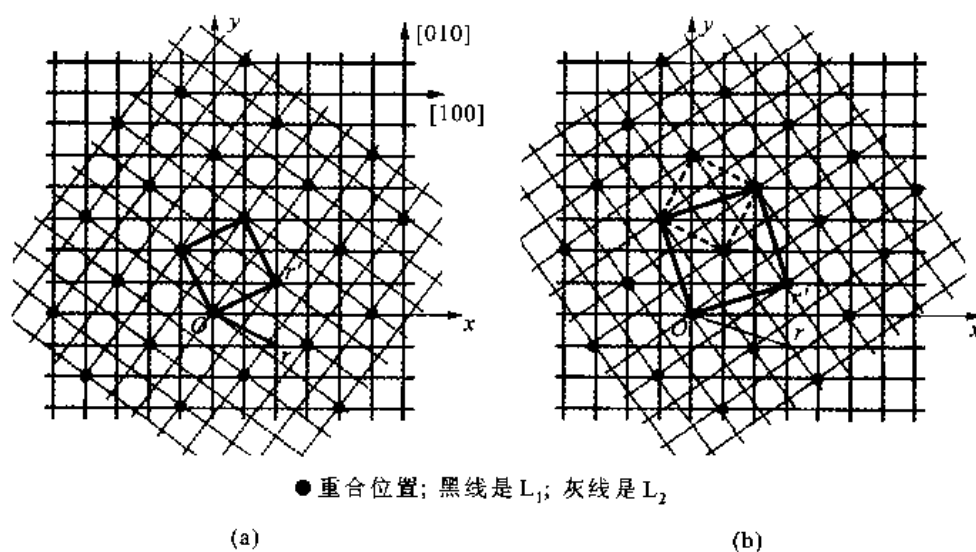
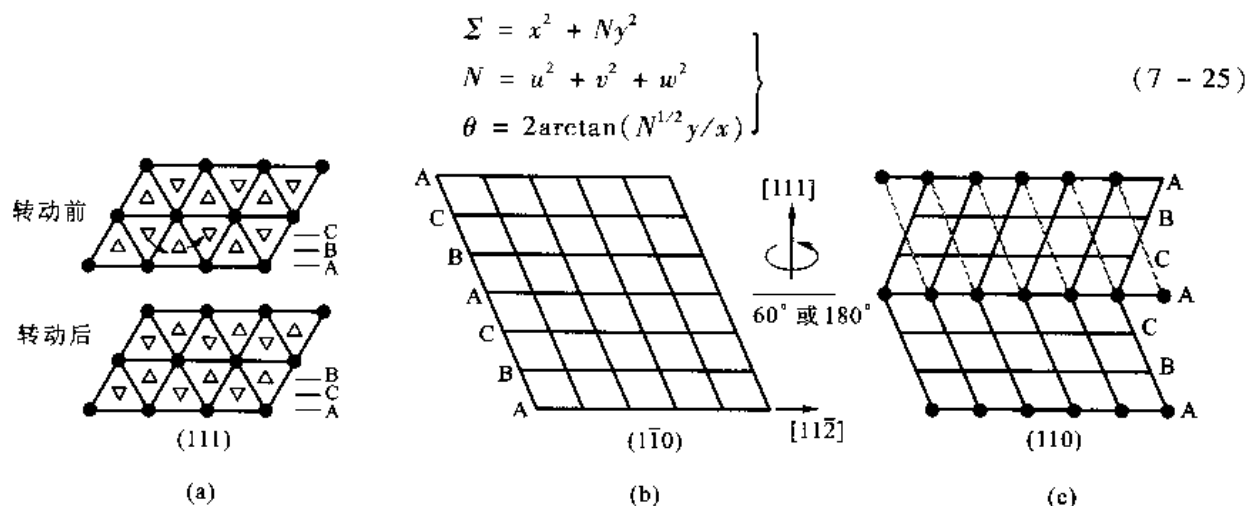
再看图 7-21(b) 所示的例子。它与图 7-21(a) 的不同点是把 $[(3, -1, 0)]$ 点(图中的 r) 绕 $[001]$ 轴转动到 $[(3, 1, 0)]$ 点,按图 7-21(a) 的相同程序得出 CSL 点阵,这时是绕 $[001]$ 轴转动 $\theta = 2\arctan(1/3) = 36.87^\circ$ 。如果把 \overrightarrow{Or} 还看做 CSL 的一个基矢,那么 $\Sigma = (x^2 + y^2) = 3^2 + 1^2 = 10$ 。但是,这样的—个 CSL 胞包含两个 CSL 阵点(图中的黑线胞),它并不是 CSL 的真正单胞,图中的虚线才是 CSL 的真正单胞。因此 Σ 应该等于 5 而不是等于 10, CSL 和图 7-21(a) 所示完全一样。该 CSL 是 $[001]/36.87^\circ$, $\Sigma=5$ 。既然图 7-21(a) 和图 7-21(b) 所示 CSL 相同,为什么转动的角度却不同? 注意到 $[001]$ 轴是四次旋转轴,绕它逆时针旋转 53.13° 和顺时针旋转 $(90^\circ - 53.13^\circ) = 36.87^\circ$ 是完全等效的。从这个例子得知,对于立方晶系, Σ 只能取奇数值。

从上面的例子总结得出:对于立方晶系旋转轴是 $\langle 001 \rangle$ 的情况,两个穿插点阵能生成 Σ CSL 的条件是

$$\Sigma = x^2 + y^2$$

$$\theta = 2\arctan(y/x)$$

式中, x 和 y 是 $[001]$ 面上相对原点的任一个阵点的坐标,并且, Σ 只有奇数值。把这一关系推广到其他旋转轴 $[uvw]$, 则

图 7-21 构建简单立方点阵 $[001]/36.87^\circ, \Sigma=5$ 的 CSL 点阵图 7-22 fcc 点阵中的 $[111]/60^\circ, \Sigma=3$ 的 CSL 和扭转孪晶界

Σ 值越低,两个穿插点阵重合阵点的频率越高。对于极端情况,当 $\Sigma = \infty$ 时,表示两个穿插的点阵之间完全不相符;若 $\Sigma = 1$,则两个点阵的阵点全部相符,也即是两个点阵是同一点阵。对于立方点阵,除了 $\Sigma = 1$ 外,重合密度最高 CSL 的 $\Sigma = 3$ 。例如 fcc 点阵,以 L_1 点阵的 $[111]$ 轴转动 60° 或 180° 获得 L_2 点阵,因为 (111) 面是以 $\cdots ABCABC \cdots$ 排列的,若 $[111]$ 轴过 A 位置,绕 $[111]$ 轴转动 60° 后,则 B 层转到 C 层、C 层转到 B 层,如图 7-22(a) 中 (111) 面投影图所示,其所有 A 层的阵点都是重合位置。如果从 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面看, $[112]$ 方向线就是 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 与 (111) 面的交线,如图 7-22(b) 所示。绕 $[111]$ 轴转动 60° (或 180°) 后,其中一层的阵点完全重合,它是 CSL 的密排面。这个 CSL 点阵是 $[111]/60^\circ, \Sigma = 3$ 。若晶界通过 CSL 的密排面,则 L_1 和 L_2 阵点以晶界面成对称排列,如图 7-22(c) 所示。 L_1 和 L_2 构成孪晶(孪晶形成机制将在后面的章节讨论),晶界是孪晶界,是 $[111]/$ 轴转动 60° 的扭转晶界。晶界上所有原子同属晶界两侧的晶体,这样的晶界称共格晶界。图 7-23 所示为铜中 $\Sigma = 3$ 孪晶界的高分辨电子显微镜照片。

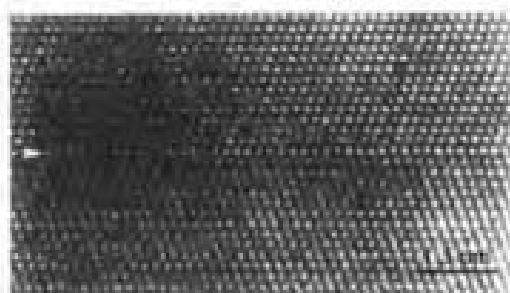


图 7-22 铜中 $\Sigma=3$ 孪晶界的高分辨电子显微照片〔观察的是 (110) 面, 箭头指示方向是 $[112]$, 并且是晶界面。图中还标出 (111) 面的堆垛顺序〕

+++++

例题 7-4 构造面心立方点阵以 $[110]$ 轴为转动轴 $\Sigma=3$ 的 CSL, 并与图 7-22 比较。

解 因为 $\Sigma=3$, 根据式 (7-25), $N=1^2+1^2+0=2$, 无论 x 和 y 选取什么值都不能满足 $3=x^2+2y^2$ 的式子。但是已经知道 $\Sigma=6$ 与 $\Sigma=3$ 的 CSL 点阵应是一样的, 可以选取 $x=2$ 和 $y=1$, 它们满足 $6=2^2+2 \times 1^2$ 。这样可以求出相应的旋转角 θ 。 $\theta=2\arctan(N^{1/2}y/x)=2\arctan(2^{1/2} \times 1/2)=70.5^\circ$ 。图 7-24 所示为 (110) 以及垂直纸面转动 70.5° 的 (110) 叠加的结果, 每三个 $[112]$ 方向出现一排重合位置, 而 $[112]$ 正是 (111) 面与 (110) 面的交线, 即每三层 (111) 面就有一层上的全部阵点是重合位置。将图 7-24 和图 7-22 比较, 在结构上二者是完全一样的, 由此看出, 两个点阵之间获得相同的 CSL 点阵可以有不同的变换操作 A 。在图 7-24 中还看到, 若两个点阵的界面过 CSL 密排面, 它也是孪晶界。不过, 它是以 $[110]$ 轴转动 70.5° 的倾转晶界。注意, 这里所说的倾转晶界以及图 7-22 所示的扭转晶界为构造晶界和描述晶界的方式, 并不是晶界的本质。同一种晶界, 可以有不止一种构造和描述的方式, 但是只要是同一种结构的晶界, 它的结构和性质是相同的。

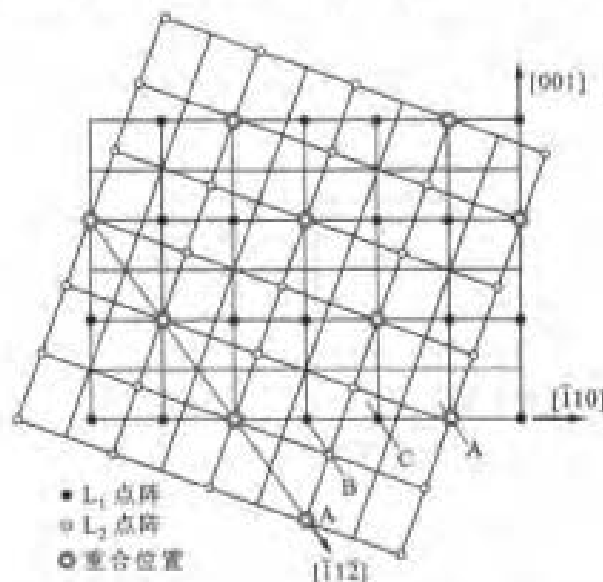


图 7-24 面心立方 $[110]/70.5^\circ, \Sigma=3$ 的 CSL

+++++

在表 7-1 中列举了一些立方晶系统低指数轴旋转而获得的一些 CSL 点阵的旋转角 θ 和 Σ 。

表 7-1 立方晶系绕低指数轴转动一些相符点阵的 θ 和 Σ

旋转轴	Σ	最小转角 $\theta/(^{\circ})$	旋转轴	Σ	最小转角 $\theta/(^{\circ})$
100	5	36.9	210	3	131.8
100	13	22.6	210	5	96.4
100	17	28.1	211	5	101.6
110	3	70.5	211	11	63
110	9	38.9	310	7	115.4
110	17	86.6	310	13	76.7
110	19	26.5	311	9	67.1
111	3	60	311	15	50.7
111	7	38.2	322	9	152.7
111	19	46.8	322	13	107.9

若两晶粒的取向确定了,晶界两侧的点阵虽然具有同样的对称性,但如果晶界的位置不同,晶界结构也不会一样。例如,两面心立方晶体点阵穿插具有如图 7-25 所示 $\Sigma=17$ 的 CSL,它们间的晶界有两种位置:一种位置的晶界平面是 $\{530\}$,如图 7-25 中右上方的晶界;另一种位置的晶界平面是 $\{410\}$,如图 7-25 中左下方的晶界。如果用阶长表示左下方的晶界,它的结构可描述为 $\cdots 444 \cdots$,即每 4 个原子出现 1 个台阶;而右上边的晶界,它的结构可描述为 $\cdots |212| |212| \cdots$,即由两个 2 原子的台阶加上 1 个原子的台阶作为周期重复排列。前面说过,这些晶界也会发生松弛。

对于六方结构晶体,因为 c/a 一般是无理数,不可能有三维的 CSL,只有 $(c/a)^2$ 是有理数时才可能找到 CSL。因此,对一个真实的六方晶系点阵,只能将 c 轴稍作伸长或压缩以便使 $(c/a)^2$ 为有理数并最接近真实 $(c/a)^2$ 的点阵来定义 CSL。例如 Zn 的 $c/a = 1.595$,要讨论 CSL 时,通常用 $(c/a)^2 = 5/2$ 即 $c/a = 1.581$ 的点阵作近似描述。

7.3.3.2 DSC 点阵及晶界位错

晶界会含有特殊缺陷,最突出的是晶界位错(次位错),它具有特殊的柏氏矢量 b_{gb} 。 b_{gb} 的特点是,晶界两侧的晶粒相对位移 b_{gb} 不会改变晶界的结构,即晶界上原子排列的花样不会改变,只是花样的原点移动了。CSL 是两个点阵的超点阵,所以 CSL 的平移矢量符合 b_{gb} 的条件,但是该柏氏矢量太大了。这里另外寻找一些可能符合 b_{gb} 条件的合理矢量。设原来晶体的点阵常数为 1,作出 CSL 的倒易点阵,这个点阵除了包括两个穿插点阵的实际阵点之外,还包括不属于两个实际点阵的虚点阵阵点,即这个点阵是能将两个穿插点阵中所有实际阵点连接起来的最大公共点阵,这个点阵称 DSC 点阵。CSL 是 DSC 的超点阵。例如,图 7-26(a)所示为图 7-20 所示两个

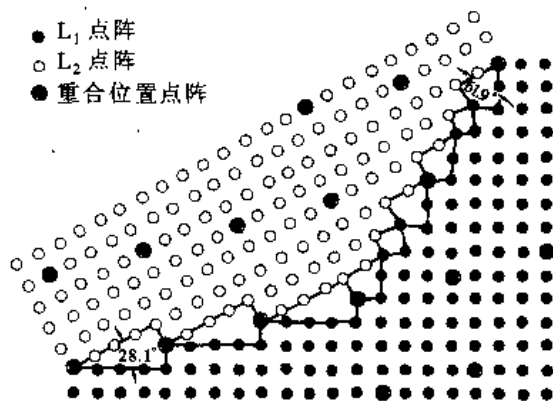


图 7-25 面心立方结构中的 $\langle 100 \rangle / 28.1^{\circ}$
($\Sigma=17$ 的 CSL 点阵) 倾转晶界

穿插点阵(具有 $\Sigma=5$ 的 CSL)的 DSC 点阵,点阵的基矢 b_1 等于 $s_1 - s_2$,如图 7-26(c)所示。从 L_1 看,即 $b_1 = s_1 - s_2 = [110] - [340]/5 = [210]/5$,同样的方法,得到 b_2 为 $[120]/5$ 。DSC 有一个重要性质,当两个实际晶体点阵相对平移任何一个 DSC 的平移矢量后,原子排列花样不改变,只是花样的原点移动了。图 7-26(b)所示为图 7-26(a)中的 L_2 点阵移动了一个 DSC 点阵的基矢(即 L_1 点阵的 $[210]/5$)图样。可以看到,移动前后的原子排列花样相同,只是原点移动了,该性质说明其柏氏矢量正符合晶界位错柏氏矢量的条件。上面说过,对于立方点阵,DSC 点阵与 CSL 互为倒易,所以有

$$\text{CSL 单胞体积: 实际晶体点阵单胞体积: DSC 点阵单胞体积} = \Sigma: 1: \Sigma^{-1}$$

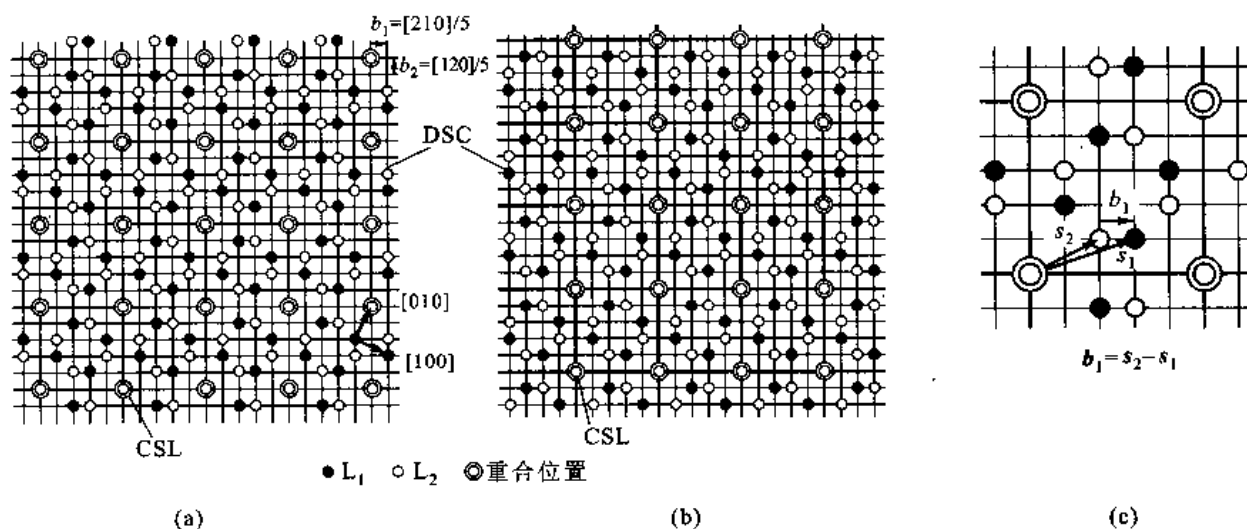


图 7-26 具有 $\Sigma=5$ CSL 两个简单立方点阵的 DSC 点阵

从 DSC 点阵的性质看,DSC(是 displacement shift complete 的缩写)的名称并不那么确切,更确切地说,应该是保持对称的位移。由于 DSC 是已经习惯了的名称,所以本书还是采用它。

回头再图 7-20(b)所示 $\Sigma=5$ 的倾转晶界。如果在晶界插入一个柏氏矢量为 DSC 点阵基矢即 $b = [120]/5$ 的位错(如图 7-27 所示,灰色区域是晶界),晶界上除位错附近区域外其他所有地方的结构都没有改变,仅增加了一个晶界台阶。但是,晶界两侧的 CSL 被断开了。前面说过,CSL 在晶粒内是没有意义的,CSL 的重要性在于它提供两个晶粒在晶界上有特别好的适配位置,即提供特别有利的低能晶界结构。当晶界有位错后,它会略微改变晶界两侧晶粒间的取向差。这是非常有意义的,因为两个晶粒之间只在特殊取向差下才可能产生 CSL。当偏离这些特殊取向差时,要在晶界上产生一些晶界位错来调整取向差,使晶界仍保留特殊取向差时具有良好适配位置的低能结构,这类晶界称为邻位晶界。例如面心立方结构点阵中以 $[001]$ 轴转动 53.1° [$\Sigma=5$ 的对称倾转晶界,见图 7-28(a)],晶界面是 L_2 的 (310) 面,晶界结构是 $\cdots 222 \cdots$ 。如果两晶粒取向差偏离 3.1° ,即取向差为 50.0° 时,为了使晶界面保持低能结构花样,在晶界上会引入晶界位错[图 7-28(b)],这时晶界结构变为 $\cdots 22322 \cdots$,其中两个次位错出现在长阶处,晶界面稍偏离 L_2 的 (310) 面。

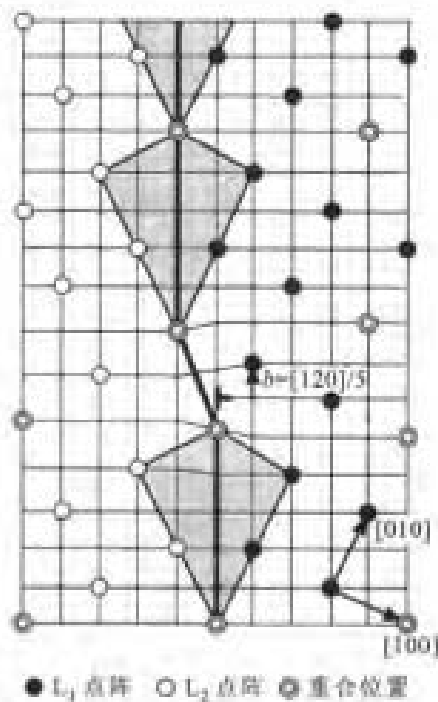


图 7-27 简单立方中 $\Sigma=5$ 的倾斜晶界
(邻位晶界)上的晶界位错,灰色区域是晶界

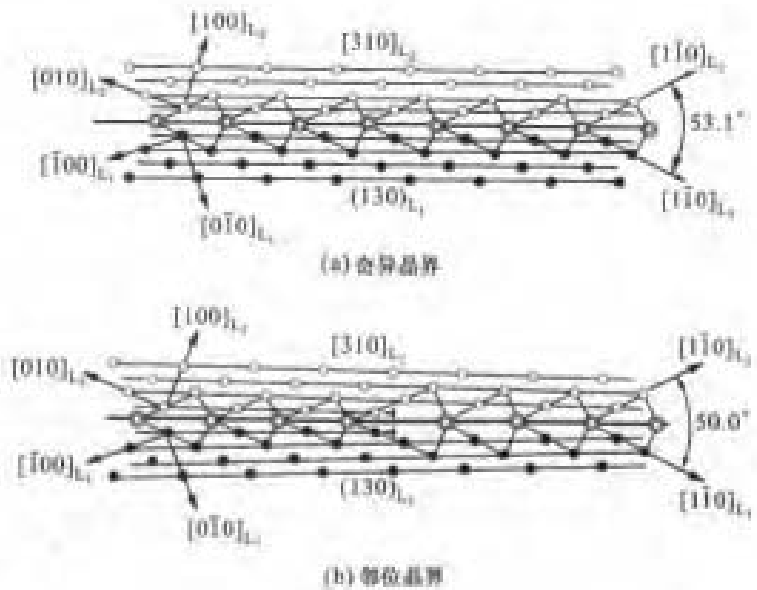
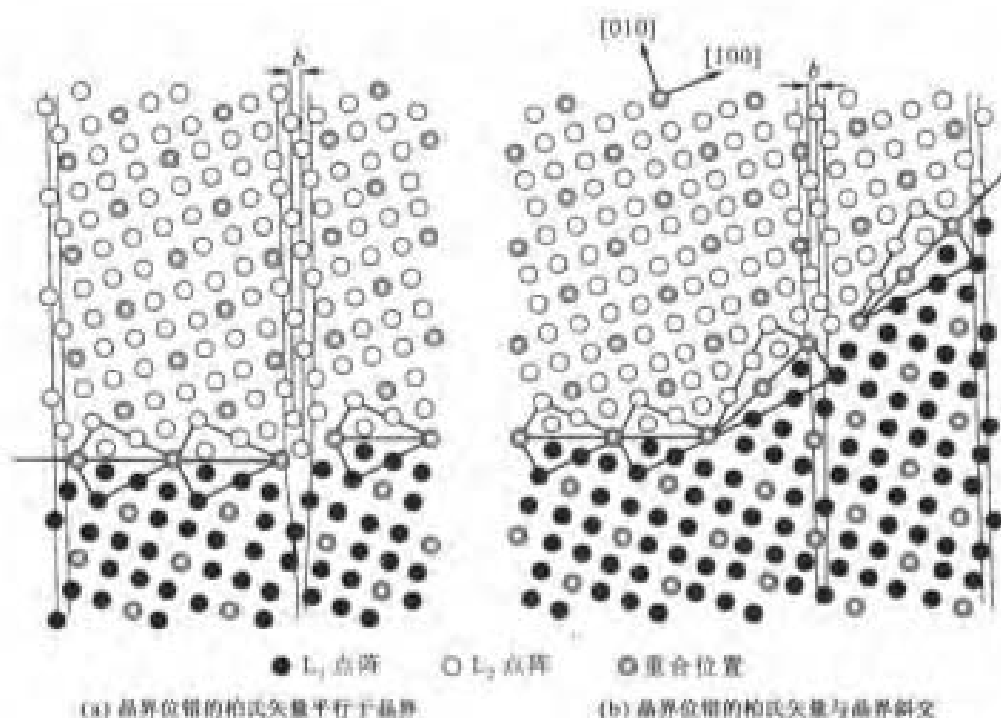
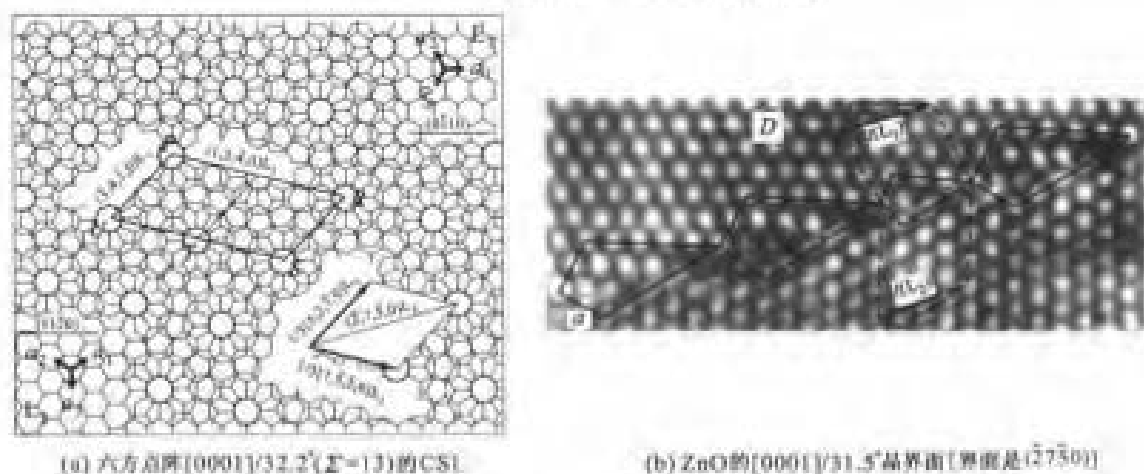


图 7-28 面心立方 $\langle 001 \rangle / 53.1^\circ$
($\Sigma=5$) 对称倾斜晶界

真实的晶界通常不是平面而含有台阶,晶界台阶与晶界位错有密切关系,通常晶界位错核心就是晶界存在的台阶。例如图 7-29 所示的 fcc 材料中 $\Sigma=5$ 的邻位晶界,在晶界台阶中有晶界位错,次位错的柏氏矢量为 $\langle 310 \rangle / 10$ 。晶界台阶的高度取决于位错的柏氏矢量,晶界面的晶体学关系。图 7-29(a) 所示晶界位错的柏氏矢量和晶界平行,位错可以在晶界中滑移移动;图 7-29(b) 所示晶界位错的柏氏矢量和晶界斜交,位错在晶界移动需要联合滑移和攀移。当晶界插入晶界位错后,晶粒内的重合位置点阵就遭到破坏了。但是,前面已经提过,在晶粒内的重合位置点阵没有意义,晶界插入柏氏矢量为 DSC 点阵平移矢量的位错后,仍能保持低能的结构花样。

再看一个六方结构晶界的例子。上面说过,六方点阵因 c/a 值不是有理数而难以有精确的 CSL。但是,如果取向差轴是 $[0001]$ 轴就不涉及 c/a 的关系,此时会有精确的 CSL。例如图 7-30(a) 所示为两个六方点阵绕 $[0001]$ 轴相对转动 32.2° 得出 $\Sigma=13$ 的 CSL(图中的空心圆),它们的 DSC 点阵基矢是 $[\bar{2}750]/39$,它的模为 $0.277a$ 。图 7-30(b) 所示为沿 $[0001]$ 观察到的 $\text{ZnO}[0001]/31.5^\circ$ 晶界面,它是 $[\bar{2}750]$ 面的高分辨电子显微镜图像。因为此时两晶粒的取向差与获得 CSL 的转角相差 0.7° ,为了使晶界通过更多重合位置,在晶界上引入晶界位错,位错的柏氏矢量是 $[\bar{2}750]/39$ 。因为有晶界位错,由晶界结构的 $\dots 555 \dots$ 中加入一个阶长为 3 的阶,在这个短阶中含有一个界面位错。晶界位错的间距 $D = b/\Delta\theta \approx 22.7a$ 。

下面重新看小角度晶界的结构,小角度晶界也可看做 $\Sigma=1$ 的邻位晶界。 $\Sigma=1$ 时两个点阵就是一个点阵,所有的阵点都是重合位置,即 CSL 就是原来的点阵,而 DSC 点阵也同样是原来的点阵。小角度晶界两侧的取向差是由柏氏矢量为 DSC 点阵平移矢量的次位错来调整的,但是,因为 $\Sigma=1$,所以 DSC 点阵就是原来的点阵,晶界的次位错就是原来晶体的位错。由此也可以看

图 7-29 fcc 点阵中 $\Sigma=5$ 的倾斜邻位晶界图 7-30 六方点阵 $[0001]/32.2^\circ$ ($\Sigma=13$) 的 CSL 与 ZnO 的 $[0001]/31.5^\circ$ 晶界面

出,晶界位错对界面两侧取向差可以有相当范围的调整。

7.3.3.3 O 点阵理论

虽然 CSL 加上 DSC 点阵可以描述很多的晶界,但是,它还未能描述所有可能的晶界结构。CSL 本身是没有物理意义的,它的意义仅在于:如果有重合位置的取向,则可能有包含相符位置,具有周期性结构的特殊晶界。但是,不能保证不存在 CSL 时就不存在周期性结构的晶界。也就是说,仅着眼于 CSL 取向会漏掉其他一些特殊取向。例如,虽然材料相同,若一个晶粒含的杂质与另一个晶粒稍有不同,或者考虑两相界面,则不可能有任何的 CSL,特别从数学角度看更是这样。从晶界的性质看,如果两晶粒的取向稍微偏离 CSL 取向,CSL 全被破坏了,但事实上,晶界的

性质却只有稍许的改变。从逻辑上看,只有少数的取向才会出现 CSL,但又认为偏离 CSL 取向可以加上 DSC 点阵的位错来调整,然而偏离了 DSC 取向就没有 CSL,从而也不能有 DSC 点阵,这就出现了悖论。所有的问题出在 CSL 取向的离散性上,对特殊晶界(包括相界)结构有用的理论应该是连续理论,即给出晶体取向连续变化的结果。O 点阵理论就是这样的理论,在这里,只简单介绍它的基本概念。

O 点阵是 CSL 推广而获得的更一般化点阵。首先,从点阵 L_1 到点阵 L_2 的变换 A 不限于旋转,可以包含伸张、压缩、切变等操作,这样的变换可以由一种晶系点阵变换到任何另一种晶系点阵;其次,在两个穿插点阵中寻找两个点阵的重合位置,这些位置并不严格限于阵点,而是两侧阵点匹配较好的位置,这些点(也就是具有相同晶胞内坐标的几何点)组成的点阵就称为 O 点阵。显然,如果有 CSL 点阵,它一定是 O 点阵的子阵。

下面看一个 O 点阵的简单例子。图 7-31 所示为立方点阵 $[001]/28.1^\circ, \Sigma=17$ 的 CSL,除了 CSL 阵点(即相当于两个实际晶体点阵晶胞内坐标是 $[(0,0)]$ 的点)之外,在两个实际晶体点阵晶胞内坐标是 $[(0,1/2)]$ 和 $[(1/2,0)]$ 的几何点以及两个晶胞内坐标是 $[(1/2,1/2)]$ 的几何点(它们上面都没有阵点)都是 O 点阵的阵点。图 7-31 中两个点阵的取向是以其中一个点阵任一阵点为原点,以

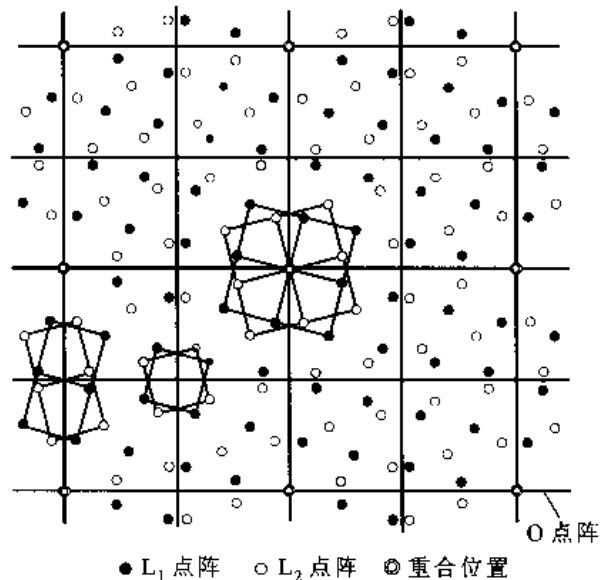


图 7-31 立方点阵中 $[001]/28.1^\circ, \Sigma=17$ CSL 基础上建立起来的 O 点阵
(在图中标明了 3 类 O 阵点)

$\langle 001 \rangle$ 轴转动 28.1° 得来的。显然,以图 7-31 中 O 点阵的任一个阵点作为原点(origin),经相同变换操作也可以获得同样结果,O 点阵因此而得名。另外还可以看到,O 点阵是两个穿插点阵中匹配最好的位置。前面说过,CSL 是 O 点阵的一个子集,但是,两个晶体点阵穿插必须在特殊的取向关系下才能出现 CSL,而两个晶体点阵穿插在任何取向关系下都会找到 O 点阵。

现在用数学方法来描述 O 点阵。设 L_1 点阵以某一点 O_p (不一定是阵点)作原点,通过均匀线性非退化变换 A ,由点阵 L_1 得出点阵 L_2 。由 O_p 点到 L_1 点阵任一阵点 X_1 的矢量 $O_p X_1$ 变换后成为由 O_p 点到 L_2 点阵某一阵点 X_2 的矢量 $O_p X_2$,如图 7-32 所示。 $O_p X_1$ 和 $O_p X_2$ 的关系是

$$O_p X_2 = A O_p X_1 \quad (7-26)$$

而 $X_1 X_2 = X_1 O_p + O_p X_2 = -A^{-1} O_p X_2 + O_p X_2$

即 $X_1 X_2 = [I - A^{-1}] O_p X_2 \quad (7-27)$

式中, I 是单位矩阵。根据式(7-27),如果选择一个固定 X_2 阵点,任意改变 X_1 阵点,则可以导出全部 O 点阵的阵点。例如,再

在 L_1 中任取另一个阵点 X'_1 ,则 X'_1 点经过 A 变换到 L_2 中的 X_2 点必然要由另一个原点 O'_p 变换得来,即

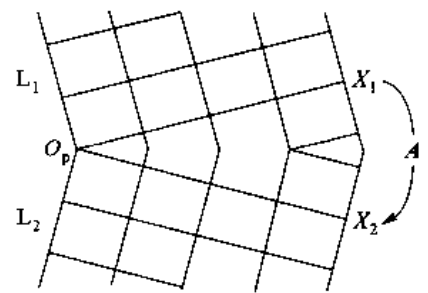


图 7-32 导出 O 点阵理论
基础方程的示意图

$$X_1' X_2 = [I - A^{-1}] O_p X_2$$

把上式和式(7-27)左右两端相减,得

$$X_1 X_1' = [I - A^{-1}] O_p O_p' \quad (7-28)$$

式中, $X_1 X_1'$ 是点阵 L_1 的点阵矢量; $O_p O_p'$ 则是 O 点阵的点阵矢量。如果是 L_1 的最短点阵矢量(位错的柏氏矢量 $b_i^{(1)}$), 则 $O_p O_p'$ 是 O 点阵的基矢 $X_i^{(0)}$ 。式(7-28)又可写成

$$X_i^{(0)} = (I - A^{-1})^{-1} \cdot b_i^{(L_1)} = T^{-1} b_i^{(L_1)} \quad (7-29)$$

式中,

$$T = I - A^{-1}$$

满足式(7-29)的条件是 $\det T \neq 0$ 。如果 $\det T = 0$, 当 T 的秩为 1 时, O 点阵将退化为 O 面(例如切变的不变平面); 当 T 的秩为 2 时, O 点阵将退化为 O 线(例如, 倾转晶界的旋转轴)。前面说过, O 点阵是 CSL 的更一般化点阵, 如果 X_2 点是相符点阵的阵点, 采用 $X_1 = X_2$ 的特殊选择, 这时式(7-27)的左端为 0, 即存在 $O_p = X_2$ 的解, 所以阵点 X_2 和阵点 X_1 都是原点, 因而 CSL 本身是 O 点阵的子集。

+++++

例题 7-5 简单立方点阵, 点阵常数为 1 求绕 $[001]$ 轴旋转 θ 获得的 O 点阵。

解 据题意, 由 L_1 点阵到 L_2 点阵的变换 A 为

$$A = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

式(7-29)中的 $T = I - A^{-1}$ 为

$$T = I - A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 - \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & 1 - \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

因为是绕 z 轴即 $[001]$ 轴转动, 每层 xy 面是相同的, 所以为了计算方便, 把上述讨论简化为一维问题, 即只讨论 xy 面的点阵。计算得

$$\begin{aligned} T^{-1} &= \begin{bmatrix} \frac{1 - \cos\theta}{2(1 - \cos\theta)} & \frac{-\sin\theta}{2(1 - \cos\theta)} \\ \frac{\sin\theta}{2(1 - \cos\theta)} & \frac{1 - \cos\theta}{2(1 - \cos\theta)} \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\cot(\theta/2) \\ \cot(\theta/2) & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

L_1 点阵的基矢是 $[1\ 0]$ 和 $[0\ 1]$, 根据式(7-29)求得 O 点阵的基矢为 $[1/2\ -\cot(\theta/2)/2]$ 和 $[\cot(\theta/2)/2\ 1/2]$ 。图 7-33 所示为 L_1 点阵和 O 点阵的关系。图中用符号“ \circ ”表示 O 点阵的阵点。

O 点阵基矢的长度为

$$\left[\left(\frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} \cot \frac{\theta}{2} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{2\sin\theta/2}$$

从图 7-33 中看出, 这个 O 点阵相当于由绕 $[001]$ 轴转动 $-(90^\circ - \theta/2)$ 并且垂直旋转轴膨胀 $1/(2\sin\theta/2)$ 获得的。对于图 7-31 所示的 O 点阵, 其中的 L_1 与 L_2 间的变换 A 与上面讨论的相同, 但它们的转角是 28.1° , 而 $\cot(28.1^\circ/2) = 4$, 因此 O 点阵的基矢为 $[1/2\ -2]$ 和 $[2\ 1/2]$ 。这和图 7-31 中所示一致。

+++++

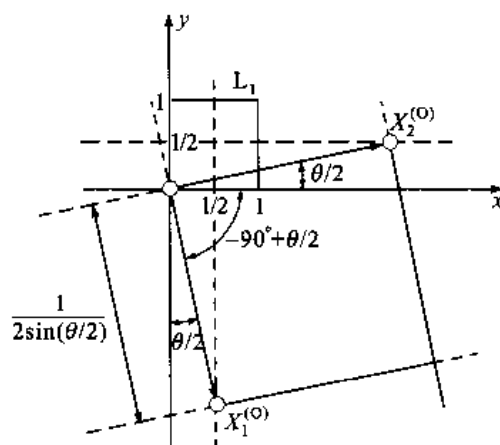


图 7-33 L_1 点阵和 O 点阵的关系

O 点阵本身也是没有物理意义的。因为 O 点阵是两个穿插点阵匹配较好的位置,界面从 O 点阵的点阵面(特别是密排面)通过会使界面两侧原子有良好匹配,是一种低能的界面状态。可以认为这样的界面上 O 阵点之间的中线存在位错(它不一定是实际存在的位错线,而是概念上的几何位错线)以容纳晶界上的错配。比较式(7-17)和式(7-29),可以看到它们是很相似的。如果设想在界面上有位错存在,根据式(7-29),O 点阵基矢 $\mathbf{X}_i^{(0)}$ 所穿过位错的柏氏矢量总和为 $\mathbf{b}_i^{(L)}$ 。这样,晶界面上的 O 点阵阵点是两侧晶粒匹配最好的位置,在 O 点阵的中间,从几何上认为是位错线(不一定是实际上的位错)核心的地方。对照前面的岛屿模型,同样可以认为 O 点阵附近是好区,而分隔 O 点阵的区域就是坏区。

O 点阵概念的缺点是对给定取向关系的 L_1 和 L_2 点阵,由 L_1 变换到 L_2 的变换 A 不是惟一的(这在前面讨论 CSL 时已举例讨论过),这是因为 O 点阵是由变换性质而不是由取向来定义的。这种不惟一性使得在把由 O 点阵定义的数学概念上的位错和实际观察的位错联系起来时应特别小心。变换 A 的合理选择应是使 O 点阵的体积最大,即使得通过 O 点阵晶界所含的位错数量最少。

除了上述各种描述晶界结构的模型外,还有结构单元模型、多面体单元模型等。所有的大角度晶界模型都对解释一些特殊大角度晶界有效,但应用到那些与特殊大角度晶界偏离较大或任意大角度晶界上时仍有争议。此外,所有的结构模型都忽略了界面的电性,而有一些晶界对电子结构敏感。另外,界面上除了晶界位错缺陷外,还会有空位、空位团,错链(即晶界面两边阶长不等时出现的缺陷)等缺陷。

7.3.4 大角度晶界能量

前面讨论过小角度晶界的晶界能和取向关系间的关系[见式(7-21)]。晶界能是由晶界长程应变场的弹性能以及晶界狭小区域内原子相互作用的核心能组成。在小角度晶界中,晶界能主要部分是晶界应变场的弹性能,应变场又是组成晶界的点阵位错阵列造成的。对于大角度晶界,核心能占晶界能的主要部分,一般晶界能和取向差 θ 的关系不大,近似为常数。典型的金属大角度晶界能在 $0.32 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (Al) 至 $0.87 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (Ni) 之间。对于特殊取向的奇异晶界,式(7-21)可以描述不均匀分布一次位错的附加能量。应用重合位置点阵模型,这样的不均匀分布可以定义为在一次位错均匀分布的重合位置上叠加上 DSC 位错。这样,晶界能不再是取向差 θ 的光滑函数,而会出现一些尖谷奇异点。 $\gamma - \theta$ 曲线的尖谷点对应于特殊大角度晶界即奇异晶界的取向,计算的 $\gamma - \theta$ 曲线确实在特殊大角度晶界的取向处出现能量的最低奇异点。图 7-34(a)、(c)所示为铝的一些对称倾转晶界实测 $\gamma - \theta$ 曲线,图 7-34(b)、(d)所示为计算的 $\gamma_b - \theta$ 曲线。在测量的 $\gamma - \theta$ 曲线中,只在 $\Sigma = 3$ (共格孪晶界)和 $\Sigma = 11$ 的取向才出现晶界能的最低奇异点,在 $\Sigma = 5$ 和 $\Sigma = 9$ 取向处却不出现晶界能的最低奇异点。测量的 $\gamma_b - \theta$ 曲线在一些特殊大角度晶界取向处不出现晶界能最低奇异点的原因是晶界有杂质偏聚。对 Ag-Au 和 Cu-Pb 晶界能的测量发现,如果发生晶界偏析,偏析越严重,则奇异大角度晶界能和一般大角度晶界能越相近。

实际上,晶界能除了上面讨论的结构项外,还应含有化学项,即应考虑化学键能的贡献。对于大角度晶界,这种化学项不能忽略,因为它往往占主导地位。如果仅根据上面讨论的几何模型用纯几何参数来推算晶界能是不合适的。虽然有一些只用结构模型模拟计算晶界能也得出过较

好的结果,但这可能是巧合。

对于离子晶体,晶界能可以简单地用晶界两侧晶粒以晶界作表面的表面能平均值来表述。

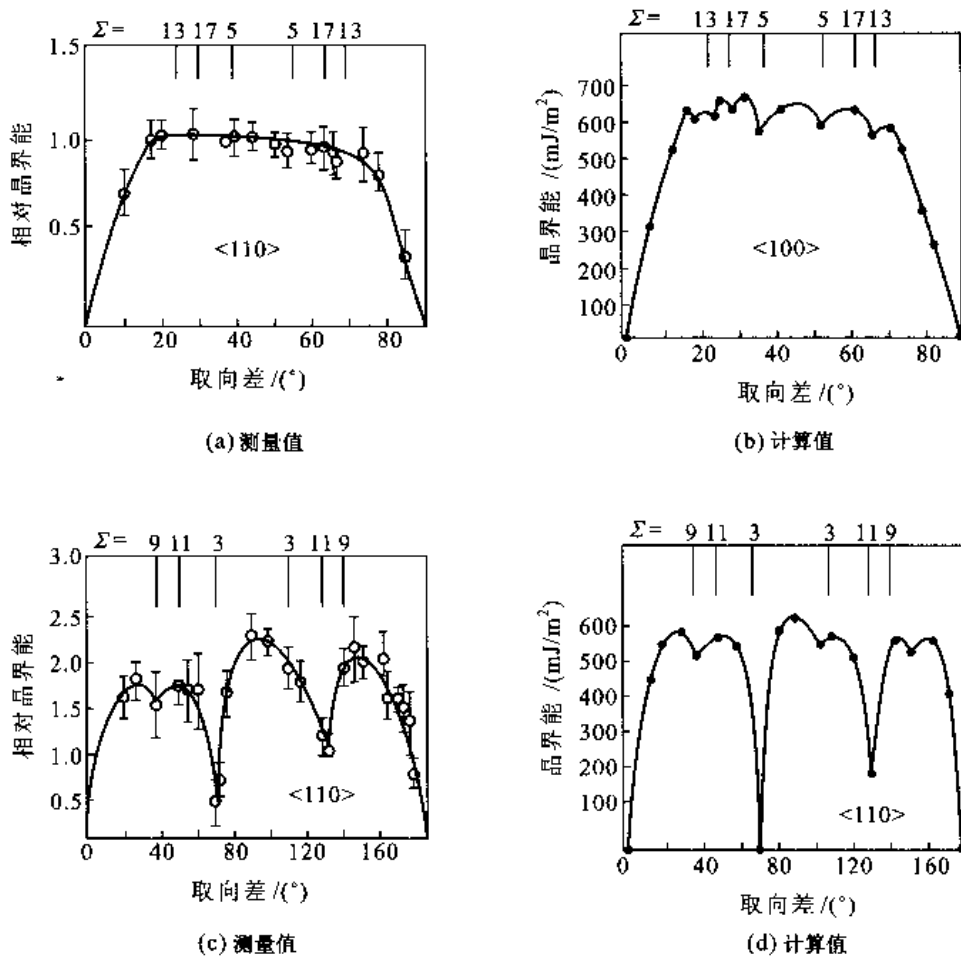


图 7-34 铝中以 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 为转轴的对称倾转晶界
在 650 °C 下晶界能的测量值和计算值

7.3.5 晶界平衡偏析

一般来说,晶界结构比晶内结构松散,溶质原子处在晶内的能量比处在晶界的能量高,所以溶质原子有自发地向晶界偏聚的趋势,其结果是发生晶界偏析。这种偏析使系统的能量降低,所以,这种偏析是一种平衡态。

设 P 个溶质原子随机地分布在晶内 N 个阵点位置上, p 个溶质原子独立地随机分布在晶界 n 个原子位置上,这样的溶质原子分布引起的自由能 G 为

$$G = pE_0 + PE_1 - k_b T \{ \ln(n!N!) - \ln[(n-p)!p!(N-P)!P!] \} \quad (7-30)$$

式中, E_1 和 E_0 分别是溶质原子在晶内点阵及在晶界的能量;含 $k_b T$ 的项是溶质原子在晶内及晶界的组态熵。 G 最小对应系统的平衡态,以 p 为变量对 G 微分(注意 $P+p$ 为常数),并令它等于 0,求得

$$\frac{x_B}{x_B^0 - x_B} = \frac{x_C}{1 - x_C} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7-31)$$

式中, x_B^0 是晶界的原子位置分数; x_B 和 x_C 分别是晶界中和晶内的溶质原子摩尔分数; ΔG 是溶质原子在晶界与晶内的自由能差(在这里实际上等于 $E_0 - E_1$), 它包括了除排列熵项以外熵项的能量。一般 $x_C < 1$, 近似认为 $x_B^0 \approx 1$, 上式可重写成

$$-\frac{\Delta G}{k_B T} = \ln \frac{x_B}{(1 - x_B)x_C} \quad (7-32)$$

还有一种描述溶质原子在晶界偏聚浓度的简单式为

$$x_B = x_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7-33)$$

式中, x_0 是溶质平衡浓度(没有偏析的平衡浓度)。如果认为 $x_B \ll 1$, $x_C \approx x_0$, 则式(7-32)就变成式(7-33)。从上面的式子看出, 晶界偏析随溶质的平衡浓度而增加。溶质原子在静态晶界偏析的程度和它在溶剂中的溶解度有关。图 7-35 所示为一些合金系中的溶质溶解度与它在晶界中富化程度间的关系。从图 7-35 看出, 溶解度低的溶质原子在晶界偏析的程度大。

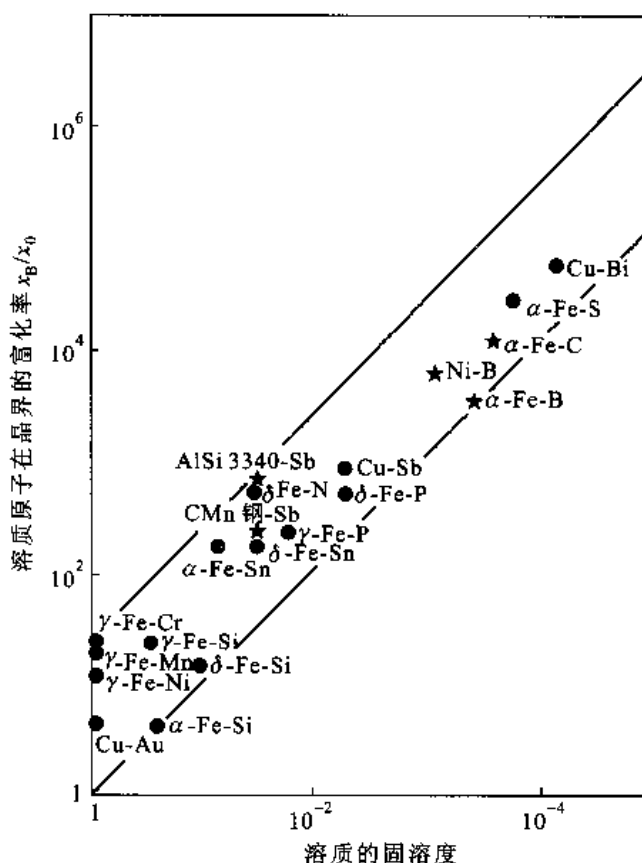


图 7-35 一些合金系中溶质的晶界富化率
与其固溶度间的关系

随着温度增加,由于溶质原子在晶内和晶界的能量差别减小,即 ΔG 减小,晶界偏析也减弱。原子在晶界富集对材料的很多物理化学过程起重要作用,例如晶界硬化、不锈钢的敏化、晶界腐蚀、粉末烧结过程和回火脆性等。

+++++

例题 7-6 Bi 在多晶体 Cu 的晶界上偏聚后 ($x_B/x_B^0 = 0.99$) 使 Cu 变脆。(1) 估算室温下 Bi 在晶内的浓度为多大? 设 Cu 的晶粒直径约为 0.01 mm。Bi 在 Cu 晶界上的畸变能可忽略 (近似为 0), 设 Bi 原子在晶内引起的畸变能为 6.6×10^4 J/mol, 晶界为单原子层, $x_B^0 \approx 1$ 。原子体积约为 0.0425 nm^3 。(2) 估计 Cu 中 Bi 的平均浓度为多大时能发生这种现象。

解 (1) 根据杂质在晶界偏聚浓度的计算式 (7-31), 可以改写成

$$\frac{1}{x_B^0/x_B - 1} = \frac{x_C}{1 - x_C} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$

现在 $x_B/x_B^0 = 0.99$, $\Delta G = -6.6 \times 10^4$ J/mol, $T = 298$ K, 故

$$\frac{1}{1/0.99 - 1} = \frac{x_C}{1 - x_C} \exp\left(\frac{6.6 \times 10^4}{8.314 \times 298}\right)$$

即

$$99(1 - x_C) = 3.708 \times 10^{11} x_C$$

得

$$x_C = \frac{99}{3.708 \times 10^{11} + 99} \approx 2.67 \times 10^{-10}$$

(2) 关于平均浓度, 首先要把单位晶体内所有溶质原子数计算出来。以立方体表示一个晶粒, 设原子体积为 V_{at} , 则单位体积中的总原子数为 $1/V_{at}$; 晶界厚度约为 $\sqrt[3]{V_{at}}$, 晶粒直径为 (立方体的边长) d , 单位体积中晶界体积为 $3\sqrt[3]{V_{at}}/d$, 则单位体积中晶界的原子位置数为 $3\sqrt[3]{V_{at}}/dV_{at}$; 单位体积中晶粒内的体积为 $(1 - 3\sqrt[3]{V_{at}}/d)$, 则单位体积中晶粒内的原子位置数为 $(1 - 3\sqrt[3]{V_{at}}/d)/V_{at}$ 。平均浓度 \bar{x} 等于单位体积中晶界上 Bi 原子数加上单位体积中晶内 Bi 原子数再除以单位体积中的总原子数, 即

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{3\sqrt[3]{V_{at}}(x_B/x_B^0)/V_{at}d + (1 - 3\sqrt[3]{V_{at}}/d)x_C/V_{at}}{1/V_{at}} = \frac{3\sqrt[3]{V_{at}}(x_B/x_B^0)}{d} + \left(1 - \frac{3\sqrt[3]{V_{at}}}{d}\right)x_C \\ &= \frac{3\sqrt[3]{0.0425}}{0.01 \times 10^6} \times 0.99 + \left(1 - \frac{3\sqrt[3]{0.0425}}{0.01 \times 10^6}\right) \times 2.67 \times 10^{-10} \approx 1.036 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

这个结果说明很低的平均浓度下就会发生这种危害性偏析。

+++++

7.3.6 晶界迁移

在一定的驱动力作用下, 晶界可以迁移。晶界迁移在晶粒长大特别是在冷加工金属材料的退火过程中有重要作用。由于晶界迁移过程涉及的原子过程比较快, 同时这一迁移过程都是在远离平衡条件下进行的, 使得对晶界迁移无论实验研究或是理论处理都十分困难。另外, 即使晶体中含有很少量的杂质就对晶界迁移有很大的影响, 所以, 很难测定晶界的内禀迁移率。虽然现在对晶界结构已有一定的了解 (见前面的讨论), 也有不少在晶界结构基础上对晶界迁移的模拟, 但模拟结果与实验结果间定量吻合得很好的情况并不多。

晶界迁移的微观机制涉及晶界邻域的原子过程, 它受晶界结构、外界条件 (特别是温度和作用于晶界的力) 以及点缺陷 (溶质和空位等) 等因素的影响。对于小角度晶界, 因为它是由位错组成的, 晶界迁移是以这些位错的滑移和攀移方式进行。对于大角度晶界, 晶界迁移的基本过程是原子从晶界的一侧热激活跳动到另一侧。晶界还可以因突壁、台阶或晶界位错等晶界内禀缺

陷的迁动而迁移。某些情况下,晶界可以通过原子团无扩散协调运动的方式迁动。在特殊条件下,晶界会同时发生滑动和迁动。

引起晶界发生迁动的驱动力是晶界两侧的化学势差。若晶界两侧的晶粒状态相同,如果晶界是平直的,则两侧不存在化学势差;如果晶界是曲面,则晶界两侧存在化学势差。设弯曲晶界的平均曲率是 $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$,其中 r_1 和 r_2 分别是主曲率半径,弯曲的界面在曲率为正一侧的压力大于曲率为负一侧的压力,晶界两侧的压力差为

$$\Delta p = \gamma_b \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-34)$$

式中, γ_b 是晶界能。在恒温下,晶界两侧的化学势差为

$$\Delta \mu = V_m \gamma_b \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-35)$$

式中, V_m 是摩尔体积。曲率为正一侧的化学势大于曲率为负一侧的化学势,原子从曲率为正一侧移向曲率为负一侧,结果晶界向着曲率为正的曲率中心方向移动。

一般认为晶界移动速率 v_b 正比于晶界所受的净驱动力 p ,它们间的比例常数 M_{gb} 称为晶界迁移率,它是衡量晶界迁移快慢的参数。

晶界迁移涉及原子扩散。小角度晶界由位错构成,界面迁移时原子扩散的距离为晶界位错间的距离;大角度界面迁移时扩散距离只约为晶界宽度。所以,小角度界面迁移率一般比大角度晶界的迁移率低。图7-36所示为晶界的迁移率与晶界两侧取向差的关系。

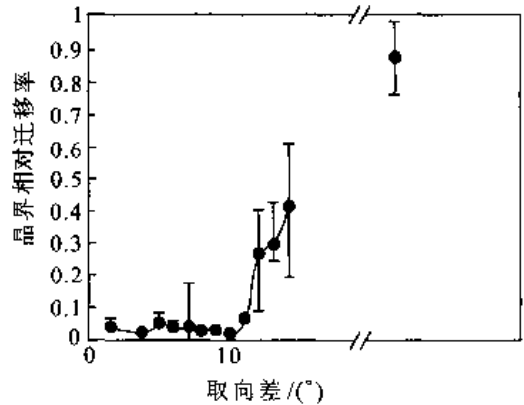


图7-36 晶界迁移率与晶界两侧取向差的关系

7.3.6.1 小角度晶界的迁移率

小角度晶界由位错构成,因此,构成小角度晶界的位错滑移和攀移是晶界迁移速率的控制因素。小角度晶界的结构和能量是晶界取向差的函数,所以,小角度晶界迁移率对晶界取向差非常敏感。图7-37所示为小角度晶界迁移的几种情况。当晶界只含一组位错时,如果晶界迁移方向与位错的柏氏矢量方向一致,即位错的柏氏矢量与晶界迁移方向的夹角 $\alpha = 0$,那么位错滑移就可以使晶界迁移,如图7-37(a)所示。如果晶界迁移方向与位错的柏氏矢量方向不同,则晶界迁移需要位错的滑移和攀移。当晶界含两组位错时,若受力状态使位错向相同方向运动时,晶界迁移一定需要位错的滑移和攀移,此时 $\alpha \neq 0$,如图7-37(b)所示。若晶界含两组位错,但是受力状态使位错向相反方向运动,此晶界是不能迁移的,如图7-37(c)所示。

从小角度界面迁移的机制可知,其迁移率和取向差 θ 非常敏感。当取向差大时,位错的间距减小,位错攀移的距离减小,迁移率增大。一般迁移率与取向差有如下指数关系

$$M_{Lgb} = k\theta^c \quad (7-36)$$

式中, c 约为5.2, $k = 3 \times 10^{-6} \text{ m}^4 (\text{J} \cdot \text{s})^{-1}$ 。在为极小取向差 θ (约小于 $2^\circ \sim 3^\circ$)时,迁移率却随 θ 加大而下降。这是因为晶界上的位错距离很大,单个位错行为对晶界迁移起主要作用,单个位错的攀移速率就是晶界的迁移速率。因为单个位错的攀移速率与 θ 几乎无关,而晶界的迁移速率应随 θ 加大,结果就显得迁移率降低。

迁移率与获得取向差的取向差轴方向亦有很大关系。Yang等对铝的小角度平均相对迁移

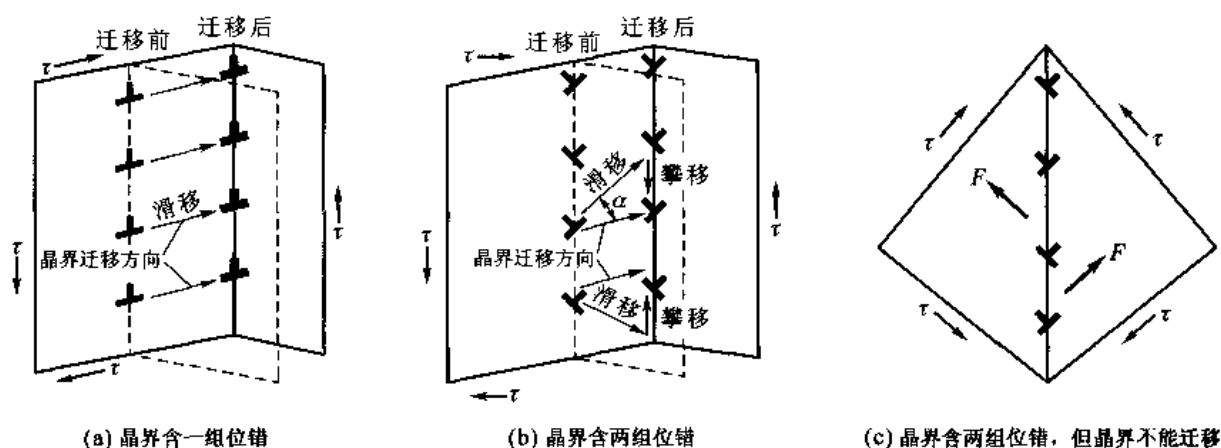


图 7-37 小角度晶界迁移的几种情况

率进行统计分析,他们在标准极射赤面投影图上的基本三角区(即 $001-101-111$ 区)均匀地取 13 种取向,按晶界的取向差轴与 13 种取向中哪一种接近就归属该类型取向,测量的相对迁移率如图 7-38 所示。可以看出, $[001]$ 取向差轴的晶界迁移率比 $[110]$ 和 $[111]$ 轴的晶界迁移率低得多。

为什么 $[001]$ 和 $[111]$ 取向差轴的晶界迁移率相差如此大? 应该从晶界位错移动的难易来解释。图 7-39 所示为面心立方晶体中 $[001]$ 及 $[111]$ 为倾转轴的对称倾转晶界分布示意图,从图中看出, $[111]$ 倾转轴晶界中位错的柏氏矢量与晶界面夹角 $\alpha = \theta/2$, 即柏氏矢量与界面几乎垂直;而 $[001]$ 倾转轴晶界中位错的柏氏矢量与晶界面夹角 $\alpha = 45^\circ + \theta/2$, 晶界迁移时,后者的位错需要攀移更大的距离,所以迁移率要低得多。

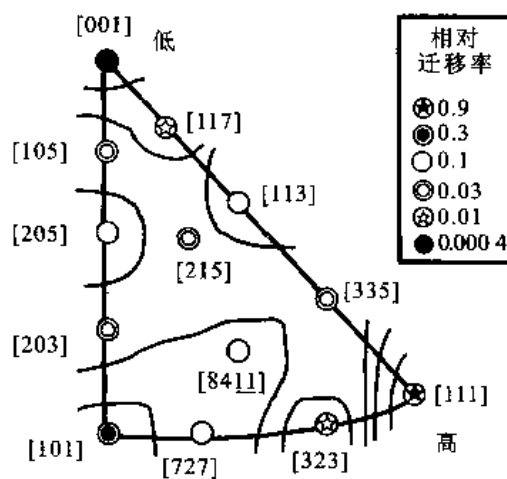
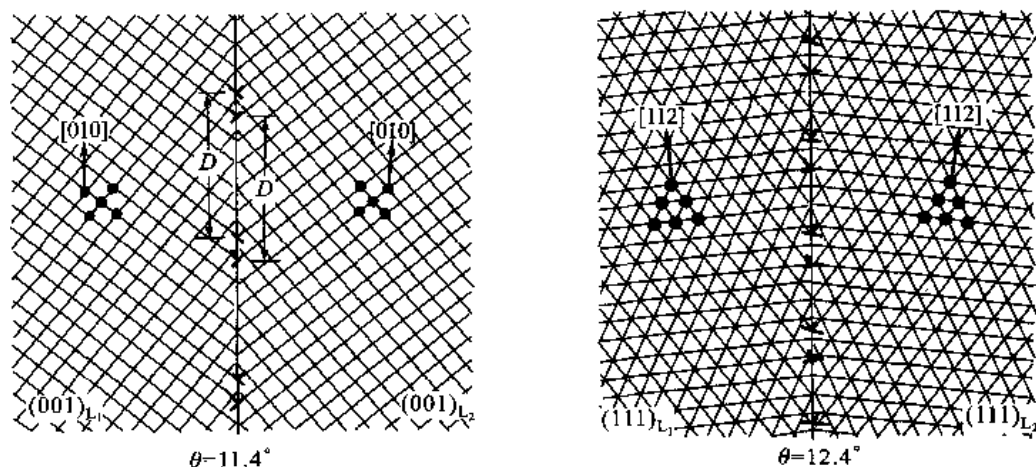


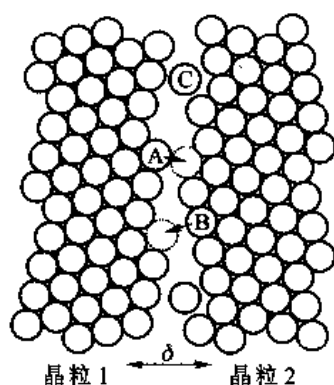
图 7-38 小角度晶界迁移率与取向差轴取向之间的关系

图 7-39 面心立方晶体中 $[001]$ 及 $[111]$ 为倾转轴的对称倾转晶界

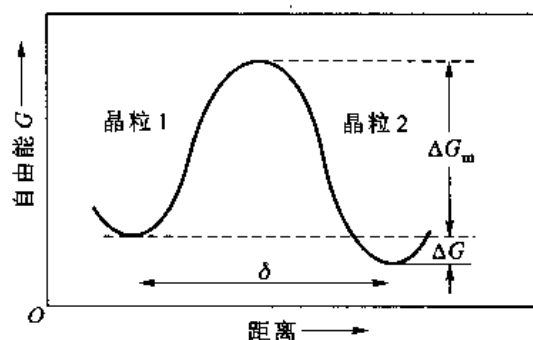
7.3.6.2 大角度晶界的迁移率

讨论大角度晶界热激活迁移速率的方法和讨论结晶时晶核界面推移速率的方法非常相似。图 7-40(a)所示为大角度晶界的简单模型,晶界厚度为 δ 。假设原子由热激活从晶粒分离[例如图 7-40(a)中的 A 和 B]进入晶界中比较无序的区域[例如图 7-40(a)中的 C],然后原子重新与一个晶粒连接。如果垂直界面两个相反方向的原子流量相等,则晶界是静止的。但如果存在晶界迁移驱动力,则有一个方向的流量比相反方向的流量大,这就导致晶界迁移。设晶界两侧的自由能差[例如图 7-40(b)中晶粒 2 与晶粒 1 的自由能差]为 ΔG ,原子从晶粒分离移动的激活能为 ΔG_m 。在单位时间能从晶粒跳跃分离出来的次数为 $\nu \exp[-\Delta G_m/(k_B T)]$,其中 ν 是原子振动频率。如果单位面积晶界上有 n 个可能跳跃分离的位置,但是并不是所有这些位置都能够跳跃分离,根据原子在晶界的结构、位置不同,只有 nA_j 个原子真正能够跳跃分离出来, A_j 称晶界结构因子。这样,晶界一侧晶粒在单位时间、单位面积上有 $nA_j \nu \exp[-\Delta G_m/(k_B T)]$ 个原子分离出来。并不是所有这些分离出来的原子都能在晶界另一侧晶粒找到合适的连接位置,所以再引入一个描述能成功连接的适应因子 A_A 。于是从晶粒 1 到晶粒 2 的原子流量为

$$J_{1-2} = A_j A_A n \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$



(a) 迁移模型



(b) 一个原子跨过晶界跳跃的自由能变化

图 7-40 以原子热激活跳跃方式的晶界迁移

同样道理,从晶粒 2 到晶粒 1 的原子流量为

$$J_{2-1} = A_j A_A n \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G}{k_B T}\right)$$

从晶粒 1 到晶粒 2 的净原子流量 J 为

$$J = J_{1-2} - J_{2-1} = A_j A_A n \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)\right] \quad (7-37)$$

设原子间距为 b ,则晶界迁移速率 v 为

$$v = J \frac{b}{n} = A_j A_A b \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)\right] \quad (7-38)$$

对于典型的晶粒长大(例如再结晶晶粒长大),长大的驱动力很小, $\Delta G = \Delta p V_{at} \approx \Delta p b^3$, Δp 是驱动压力, V_{at} 是原子体积,近似等于 b^3 。如果 $\Delta p b^3 \ll k_B T$,把 $\exp[-\Delta G/(k_B T)]$ 按级数展开,忽略高次项,式(7-38)变为

$$v = A_j A_A b \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \frac{\Delta p b^3}{k_B T} \quad (7-39)$$

式中, $A_j A_A b^2 \nu \exp(-\Delta G_m/k_B T)$ 近似等于自扩散系数 D_s , 上式简化为

$$v = \frac{b^2 D_s}{k_B T} \Delta p \quad (7-40)$$

可以看出晶界迁移率 $M_{\text{Hgb}} = b^2 D_s / (k_B T)$ 。也就是说, 晶界迁移的表观激活能与扩散激活能相当。

+++++
例题 7-7 晶粒曲率半径 r 分别为 10 nm 和 1 μm , 晶界能 γ 为 1 J/m², 原子体积约为 $1.6 \times 10^{-23} \text{ nm}^3$ 。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时晶粒正常长大, 这两种条件下是否符合 $\Delta p b^3 \ll k_B T$ 的条件?

解 原子体积约等于 b^3 。晶界两侧压力差与曲率半径的关系是 $\Delta p = 2\gamma/r$ 。当晶粒曲率半径 r 为 10 nm 和 1 μm 时 Δp 分别是 10^8 Pa 和 10^6 Pa , $\Delta p b^3$ 分别约等于 $10^8 \text{ Pa} \times 1.6 \times 10^{-23} \text{ nm}^3 = 1.6 \times 10^{-21} \text{ J}$ 和 $10^6 \text{ Pa} \times 1.6 \times 10^{-23} \text{ nm}^3 = 1.6 \times 10^{-23} \text{ J}$ 。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时 $k_B T \approx 1.2 \times 10^{-20} \text{ J}$, 所以, 当曲率半径为 10 nm 时不符合 $\Delta p b^3 \ll k_B T$ 的条件, 而曲率半径为 1 μm 时符合 $\Delta p b^3 \ll k_B T$ 的条件。一般的工业材料晶粒半径都比 1 μm 大, 所以晶粒长大的晶界迁移率可以用 $M_{\text{Hgb}} = b^2 D_s / k_B T$ 估计, 而对于纳米材料上述的迁移率是不适用的。

+++++
 上面所讨论的晶界迁移基元过程是单个原子跳跃过程。事实上, 晶界两侧的原子激活方式可以是单个原子, 也可以是包含几个原子的原子团, 并且激活的原子(或原子团)可以直接连接到晶粒上, 也可以保留在晶界区域内或在晶界区域中移动。另外, 在导出式(7-40)的过程中也忽略了晶界上存在台阶, 所以式(7-40)是比较简略的。

影响大角度晶界迁移率的因素有内在(晶界自身的)因素如晶界的结构(取向差)、杂质和外在因素(如温度)等。因为大角度晶界迁移机制是原子的热激活跳动, 所以迁移率与温度之间通常服从 Arrhenius 关系

$$M_{\text{Hgb}} = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (7-41)$$

式中, M_0 是常数; Q 是晶界迁移的表观激活能。高纯金属晶界迁移表观激活能的值大体和晶界扩散激活能相当。并不是在所有温度范围内的激活能均相同, 在很高的温度下, 激活能降低。这可能是因为如下两方面的原因引起的: 其一是晶界结构特别是特殊大角度晶界结构在高温时变得比较无序; 其二是高温时可能改变晶界迁移的机制。对于非高纯金属或合金, 晶界迁移率随温度的变化就复杂得多, 一般在不同温度范围有不同的激活能。

晶界取向差对晶界迁移率的影响和杂质浓度有密切关系。对于高纯度的情况, 很多实验工作发现, 高纯度金属晶界取向差在某些特殊取向附近时晶界迁移率很高。例如: 铝中取向为 $\langle 111 \rangle / \text{约 } 40^{\circ}$ 的晶界有很高的迁移速率; 铜中取向为 $\langle 111 \rangle / (22^{\circ} \sim 38^{\circ})$ 和 $\langle 100 \rangle / 19^{\circ}$ 的晶界有很高的迁移速率。还有其他类似的情况一并归纳于表 7-2 中。粗略看, 发生快速迁移晶界的取向关系似乎都和晶界上有很多重合位置有关。但是, 仔细研究表 7-2 中所列数据发现, 发生快速迁移的晶界, 它们取向中的转角并非精确地对应于该 Σ 值所要求的角度, 有些还在比较大的范围内变动。因而, 高迁移速率的晶界不是必须在晶界有大量的重合位置。相反, 已经知道, $\Sigma = 3$ 的孪晶界上所有原子位置都是重合位置, 而这种晶界的迁移率却是极低的。通过下面的讨论将会知道, 晶界迁移率与晶界取向差之间的关系和溶质原子密切相关。

表 7-2 快速迁移的晶界取向

最近的相符关系		实验关系	金属	结构
Σ	转角/(°) 轴	转角/(°) 轴		
$\Sigma = 7$	38.2 $\langle 111 \rangle$	35 ~ 45 $\langle 111 \rangle$	Al	fcc
		38 $\langle 111 \rangle$	Cu	fcc
		36 ~ 42 $\langle 111 \rangle$	Pb	fcc
$\Sigma = 13a$	22.6 $\langle 100 \rangle$	23 $\langle 100 \rangle$	Al	fcc
		19 $\langle 100 \rangle$	Cu	fcc
$\Sigma = 13b$	27.8 $\langle 111 \rangle$	30 $\langle 111 \rangle$	Cu	fcc
		30 $\langle 111 \rangle$	Ag	fcc
		20 ~ 30 $\langle 111 \rangle$	Nb	bcc
$\Sigma = 13$	30 $\langle 0001 \rangle$	30 $\langle 0001 \rangle$	Zn	hcp
		30 $\langle 0001 \rangle$	Cd	hcp
$\Sigma = 17$	28.1 $\langle 100 \rangle$	26 ~ 28 $\langle 100 \rangle$	Pb	fcc
		30 $\langle 100 \rangle$	Al	fcc
$\Sigma = 19$	26.5 $\langle 110 \rangle$	27 $\langle 110 \rangle$	Fe - Si	bcc

溶质杂质对晶界迁移率影响很大,非常少含量的杂质就可以使迁移率降低几个数量级。图 7-41 所示为杂质 Cu、Mg 和 Ag 含量对变形 Al 再结晶晶粒长大速率及表观迁移激活能的影响。从图 7-41 中看出,晶界迁移速率及晶界迁移表观激活能随杂质浓度变化有两个明显不同的区域。杂质浓度高时,由于杂质溶质偏聚晶界,杂质原子扩散是晶界迁移速率的控制因素,这时晶界迁移率比较低;杂质浓度低时,晶界迁移可以摆脱杂质溶质气氛,这时晶界迁移率比较高,并且与杂质浓度无关。杂质对晶界迁移的表观激活能也有类似的影响,如图 7-41(b)和图 7-41(c)所示。在大多数情况下,杂质浓度低时,晶界迁移表观激活能与杂质类型无关,它大体接近自扩散激活能或溶质在溶剂中的扩散激活能。从图 7-41(a)中看到,铜和镁浓度对铝晶界迁移影响的两个区域间是跳跃过渡的,而银浓度对两个区域的影响则是连续的,如图 7-41(c)所示。事实上,同一种溶剂中不同杂质引起的两个区域过渡的临界浓度不同,并且在低速区域不同杂质使迁移速率降低的量也不同。

杂质在晶界偏聚的程度取决于晶界结构。奇异晶界结构中有很多重合位置,即开放程度低,晶界上杂质偏聚程度低,所以它不像普通大角度晶界那样对杂质敏感。所以,杂质对奇异晶界迁移的影响比普通大角度晶界迁移的影响小得多。图 7-42 所示为微量锡对纯铅晶界迁移速率的影响。从图 7-42 中可以看出,微量杂质使普通大角度晶界迁移速率的降低(达几个数量级)比奇异晶界迁移速率大得多。但是在极高纯度下,普通大角度晶界和奇异晶界的迁移率却相同,即迁移率与晶界取向差无关。图 7-43 所示为不同纯度的铝中 $\langle 100 \rangle$ 倾转晶界倾转角对晶界迁移率的影响。图 7-43(a)所示为 $x_{Al} = 99.9992\%$ 的情况,图中除了在高温(图中 636 °C 的情况,因为高温下已不能保持奇异晶界结构的有序性)外,对应奇异晶界的晶界迁移速率都比较高。

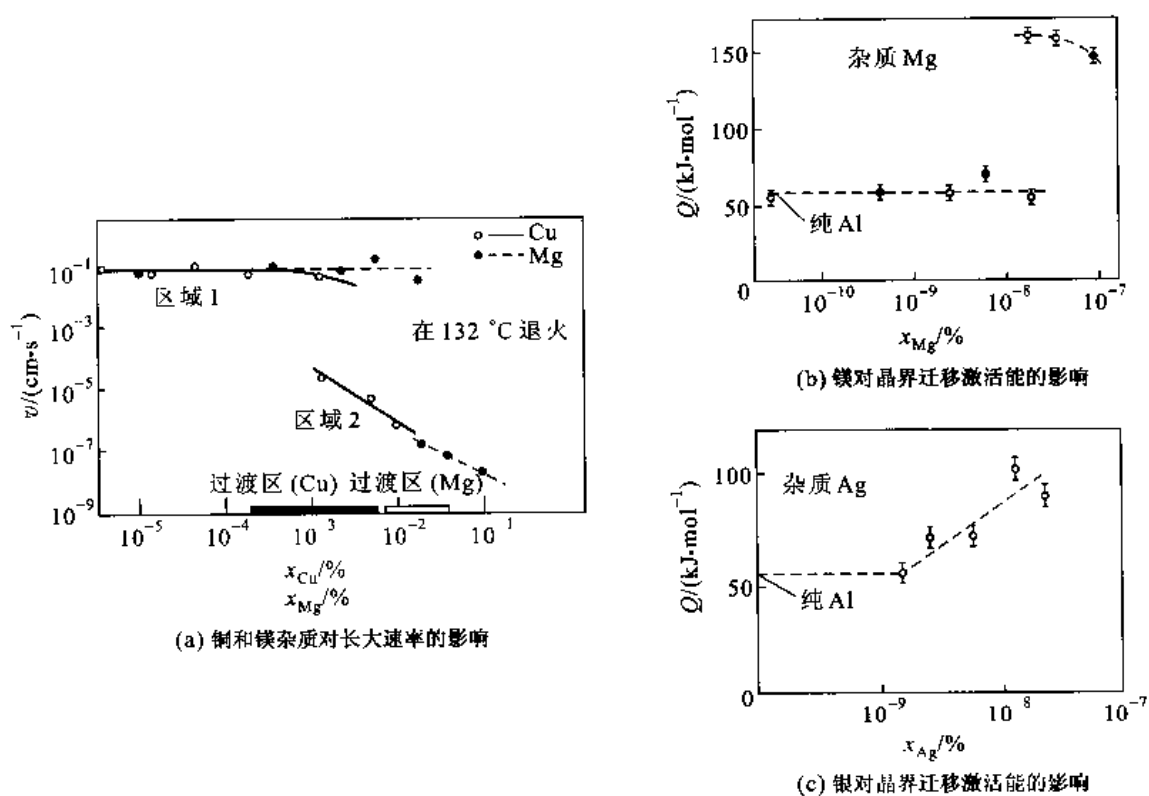


图 7-41 杂质对变形铝晶粒长大速率的影响

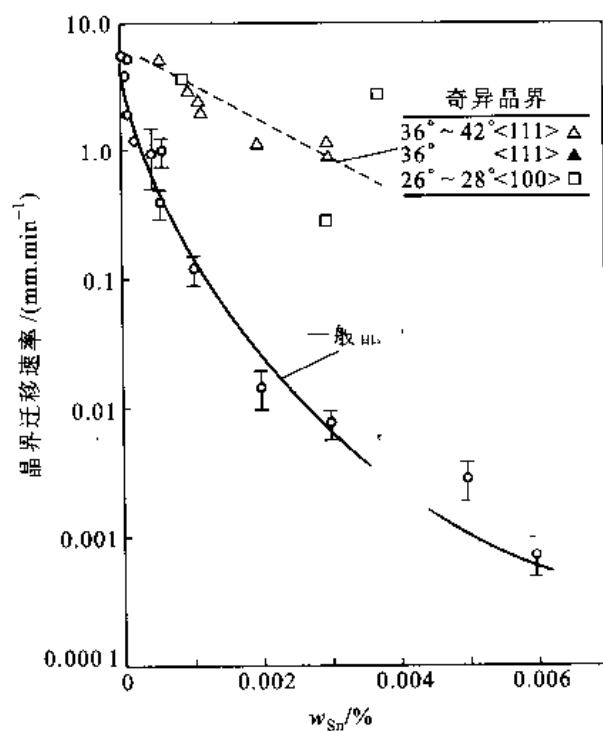


图 7-42 300 °C 时在相同驱动力下微量 Sn 对纯 Pb 晶界迁移速率的影响

但是极高纯度时,如图 7-43 (b) 所示 $x_{Al} = 99.99995\%$ 的情况,不出现对应奇异晶界迁移速率高的现象。图 7-43 (c) 所示的晶界迁移表观激活能也表明在极高纯度下晶界迁移激活能和晶界的取向差无关,并且,在低纯度(99.89%)时,晶界迁移激活能又对取向差不再敏感。因而可以知道:大角度晶界迁移率与晶界取向差的关系本质上是晶界取向差对杂质在晶界偏聚程度影响的关系,并非是晶界迁移率受晶界内禀结构的影响。

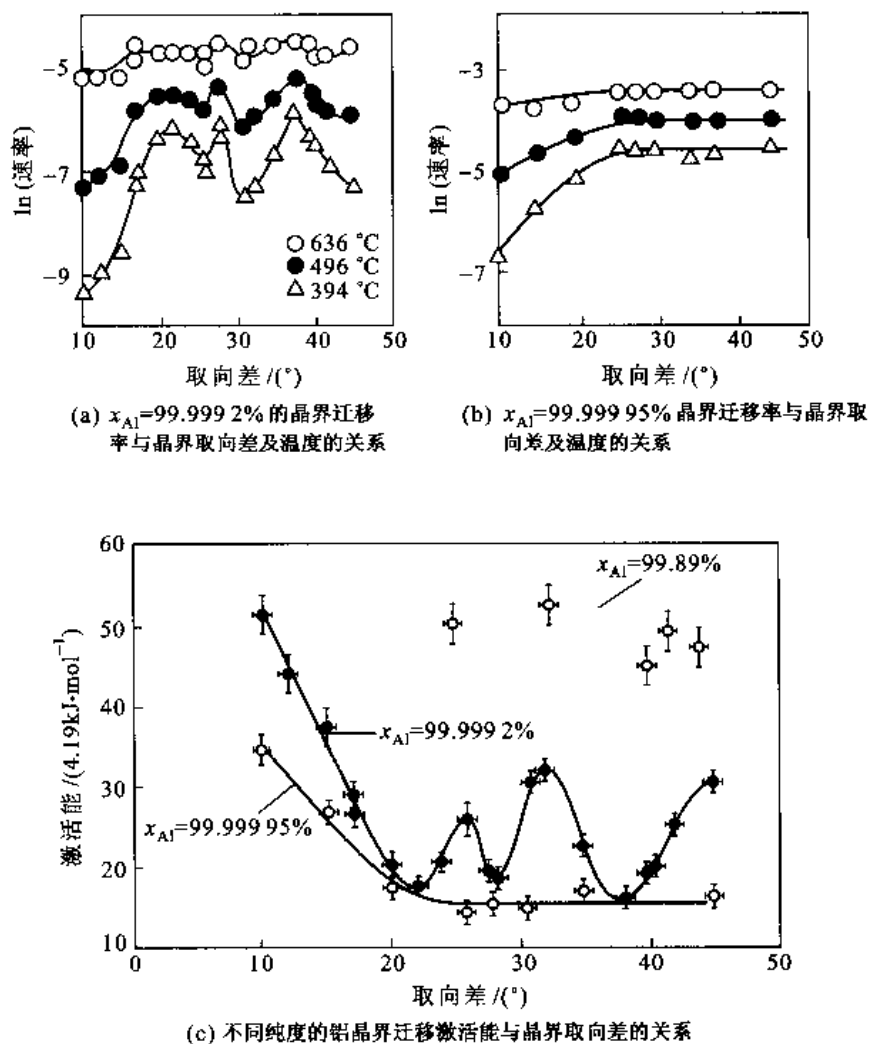


图 7-43 铝中的 $\langle 100 \rangle$ 倾转晶界的迁移率

7.3.6.3 晶界上偏聚的杂质对晶界迁移的拖曳

杂质原子在晶界上偏聚,形成晶界附近的杂质原子分布 $C(x)$ [C 是杂质原子浓度, x 是离晶界的距离,见图 7-44(c) 所示曲线], 杂质使晶界附近有势垒 $\Delta G(x)$ 存在 [ΔG 是溶质原子在晶界与晶内的自由能差,见图 7-44(a)], 这样晶界受到的作用力 $F = d(\Delta G)/dx$ [见图 7-44(b)]。当晶界静止不动时, $\Delta G(x)$ 和溶质浓度分布是以晶界为镜面对称的, 所以溶质原子对晶界的总作用力为零, 如图 7-44(b) 所示。当晶界移动时, 溶质浓度分布相对于晶界变成非对称 [图 7-

44(c)中的虚线表示晶界从左向右移动时溶质的浓度分布],溶质分布的重心落在移动晶界的后面。这样,溶质对晶界产生一个拖曳力。

考虑一种极端的情况:如果晶界迁移速率非常快,迁移速率远大于杂质原子拖曳(扩散)速率,晶界会摆脱偏聚的杂质原子,晶界上不再有势垒 $\Delta G(x)$ 存在,从而杂质的拖曳消失。当界面迁移速率不大时,杂质扩散跟随着界面,从而产生拖曳力。相对于没有杂质拖曳的晶界迁移速率计算式(7-40),有杂质拖曳时晶界迁移速率是

$$v_{\text{drag}} = \frac{2b^3 D_s}{\Delta G c_0 \{ \exp[\Delta G/(k_B T)] - 1 \}} \Delta p \quad (7-42)$$

式中, c_0 是杂质的平均浓度。式(7-40)和式(7-42)是晶界迁移速率与 Δp 的两个极限关系。当有杂质拖曳时,晶界迁移速率按式(7-42)随 Δp 增加。图7-45所示为式(7-40)和杂质浓度为 c_3 时式(7-42)所表达的直线。当 Δp 增大到一定程度后(图中的 a 点),晶界迁移速率 v 比式(7-42)给出的快; Δp 继续增大到某个值时(图中的 b 点),晶界可以完全摆脱杂质的拖曳,速率 v 跃升到没有杂质偏聚的式(7-40)直线上(图中的 d 点),然后晶界速率 v 与 Δp 的关系按式(7-40)变化。如果 Δp 重新减小,晶界迁移速率 v 按式(7-40)变化。当 Δp 降低(从而速率降低)到一定程度后,杂质原子又能扩散跟上,对晶界起拖曳作用(图中的 d 点),晶界迁移速率慢下来,迁移速率比式(7-40)表达的低。 Δp 持续减小,晶界迁移速率 v 也持续降低。当 v 低到某种程度时(图中的 e 点),杂质拖曳作用又起重要作用, v 会突然下降(图中的 f 点)。随着 Δp 的继续减小,最后回到式(7-42)表达的线上。在图7-45中还示出了几种杂质浓度的 $v - \Delta p$ 曲线。

温度升高,一方面原子的活动性加强,另一方面杂质在晶粒内部和晶界的能量差 ΔG 减小,溶质在晶界上的偏聚程度减弱,所以溶质对晶界拖曳的作用减弱。图7-46所示为杂质对晶界拖曳力随温度变化的示意图。

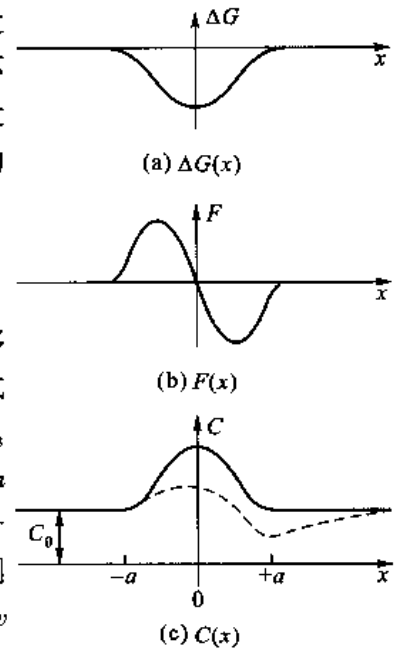


图7-44 溶质与晶界交互作用的示意图

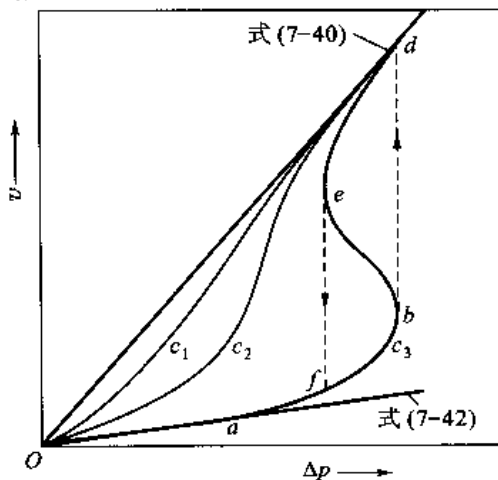


图7-45 不同溶质浓度下($c_3 > c_2 > c_1$)晶界迁移速率 v 与晶界两侧压力差间的关系

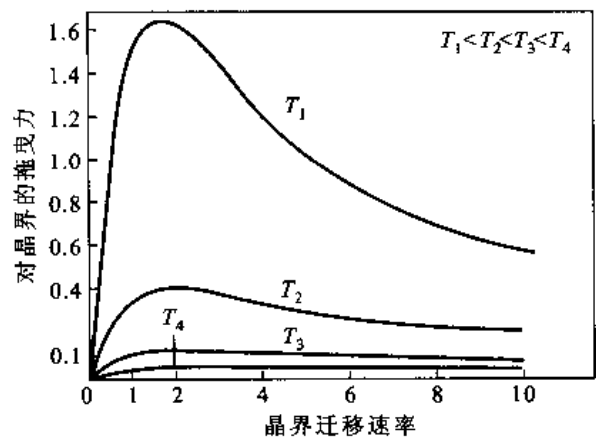


图7-46 杂质对晶界拖曳力随温度的变化

7.3.7 嵌段共聚物的晶界

现在回顾层状近晶 A 相液晶结构,它是片层状的嵌段共聚物。从各向同性状态下形核长大形成的片层团相互碰撞接触都可以形成倾转或扭转晶界。图 7-47 所示为一组聚苯乙烯-聚丁二烯片层嵌段共聚物倾转晶界的实验 TEM 照片以及相应的示意说明图。因为它是液晶,所以晶界结构并非由位错构成,而它的结构取决于倾转角的大小。倾转角较小时($<15^\circ$),各层只是弯曲跨过晶界呈 V 状,如图 7-47(a) 所示;当倾转角是中等大小时,在晶界上,一层形成半圆柱帽状,另一层则覆盖在上面呈特殊的 Ω 状,如图 7-47(b) 所示;当倾转角接近 $\pi/2$ 时,则有一组片层中断,形成 T 形晶界,如图 7-47(c) 所示。界面结构要满足界面两侧的几何匹配同时又尽量减小界面面积。对于近似为对称倾转界面的晶界,倾转角增大则要求在界面中心的片层间距加大,这就导致片层的扰动长成 Ω 界面结构。当倾转角非常大以及高度不对称时,晶界两侧的片层不可能匹配,惟一的办法是使某些层中断从而在晶界上产生刃型位错,如图 7-47(d) 中的 C_2 处;如果倾转角达到 $\pi/2$ 时,片层完全中断形成纯 T 形界面,见图 7-47(c) 和 图 7-47(d) 中的 T。

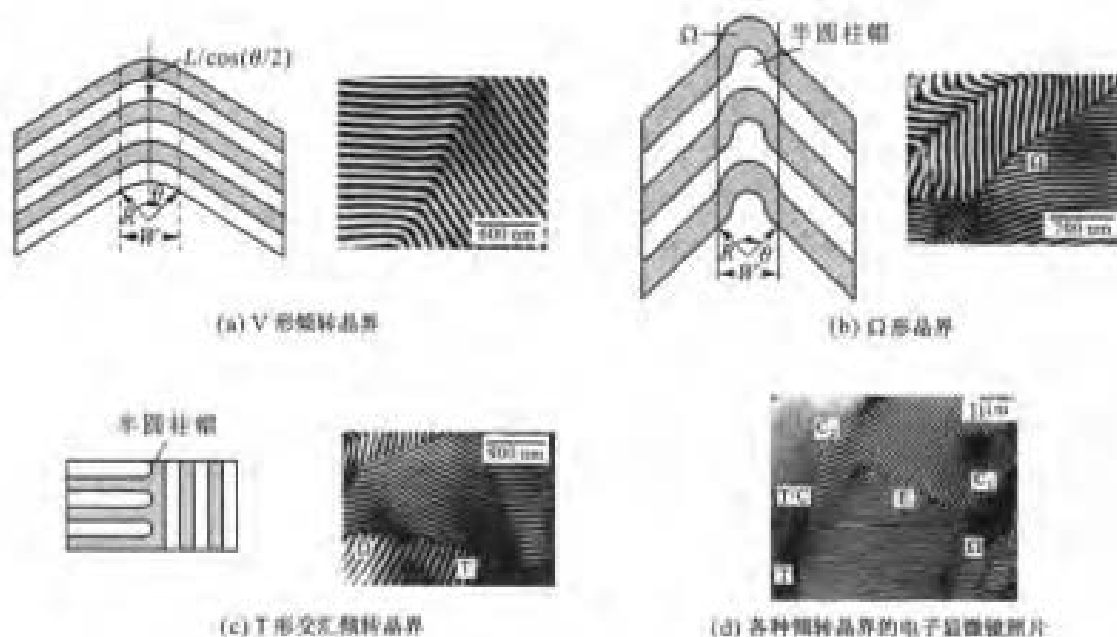


图 7-47 嵌段共聚物的晶界结构

7.4 相 界 面

由于相界面两侧是不同的相,一般它们的结构对称性不同,或点阵参数不同,或键合类型不同,这都使相界面具有较复杂的结构。所以,除非两个相的点阵碰巧或设计成两个点阵矢量的比值为有理数,否则不可能存在精确的 CSL。但是,构建一个 O 点阵则是可能的。若相界面中完全有序,两相完全匹配,称为共格相界;如果界面中的错配通过弛豫使错配局限在错配位错处,其余大部分区域仅有很小弹性畸变,称为半共格相界;完全无序的界面则是非共格相界。因为相界面

的结构比较复杂,这里只分析一些简单的例子。

具有严格共格关系的相界是极为少见的,而半共格相界却是极为常见的一类相界。半共格相界的结构比较简单,当界面两侧的结构(界面上的二维结构)相似,原子间距相差不大时,会形成这类相界面。图 7-48 所示为两个简单立方结构相的简单界面例子。它们的点阵常数不同(相界面上侧的点阵常数 $a_1 = 1 \text{ nm}$,相界面下侧的点阵常数 $a_2 = 1.05 \text{ nm}$),以 $\{100\}$ 面为界面。相界面两侧的原于不能对齐,它们之间的错配度 $\delta \approx (1.05 - 1)/1 = 5\%$ 。当错配度比较低时(一般 $< 5\%$,当然还取决于弹性模量的大小),相界面两侧原子直接连接引起的弹性能不很大,界面可以完全共格。如图 7-48(a)所示界面,如果完全共格,则存在一个二维的 CSL,其 $\Sigma = 20$ 。如果形成相界面引起的弹性能太大,相界面不能承受时,为了降低相界面能量,会在界面上产生界面位错——错配位错来吸纳相界面两侧的错配[如图 7-48(b)所示],这就是半共格相界面。对这样的半共格相界面更合理的描述是,它是 $\Sigma = 1$ 加上界面上错配位错的界面,相界面位错的柏氏矢量 b 应等于 DSC 点阵的矢量。这里,位错的柏氏矢量大小为 $b = (a_1 + a_2)/2$ 。

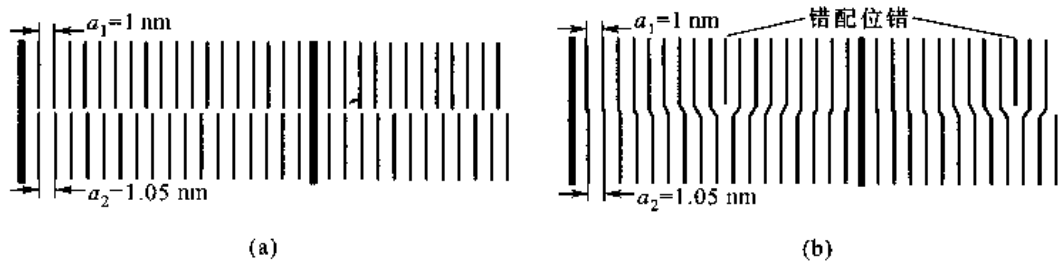


图 7-48 两个点阵常数不同的简单立方结构以 $\{100\}$ 面为界面的例子

对上面的例子再作进一步的分析。两个位向相同但点阵常数不同($a_\alpha < a_\beta$)的 α 和 β 相,如果它们间的相界面是 (100) 面,那么,固定 α 相,对 β 相作均匀膨胀后和 α 相互穿插就出现 O 点阵(也是 CSL),如图 7-49(a)所示。图中“ \times ”和“ \cdot ”分别是 α 和 β 点阵的阵点,“ \otimes ”是两个点阵重合的阵点,“ \times ”和“ \cdot ”重叠的点也是 O 点阵的阵点。设 O 点阵中两个相邻阵点间有 n 个 β 相和 $n+1$ 个 α 相点阵的阵点[在图 7-49(a)中 $n=4$]。若以 β 相点阵作为参考点阵,那么,从 β 相点阵变换到 α 相点阵需要作均匀的膨胀,均匀膨胀变换 $A = \left[\frac{n+1}{n} a_\alpha \right] I$,其中 I 是单位矩阵。显然,当 β 相的阵点 $[pn \ qn \ tn]$ (其中 p, q, t 分别等于 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$)都是重合位置,即 α 点阵和 β 点阵的阵点重合,所以重合点阵的基矢长度 $D_\delta \approx (n+1)a_\alpha = na_\beta$ 。根据式(7-29)知,CSL 基矢应截过的位错总柏氏矢量大小为 a_α ,即有一个柏氏矢量为 a_α 物理意义上的位错通过。O 点阵的阵点是两个点阵间匹配最好的位置,在 O 阵点之间由位错集中吸纳其他错配,这些位错称做错配位错。图 7-49(b)所示为图 7-49(a)的位错线位置,图中圆圈表示 O 阵点。图 7-49(c)是过图 7-49(a)晶界面上两个 O 点阵间截面上原子排列的示意图。

严格地说,两个点阵之间的错配应该用两个点阵的平均点阵作为参考点阵,即参考点阵的点阵常数 $a' = (a_\alpha + a_\beta)/2$ 。在界面上两侧点阵的错配度 δ 为

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a'} = \frac{a_\beta - a_\alpha}{(a_\alpha + a_\beta)/2} \quad (7-43)$$

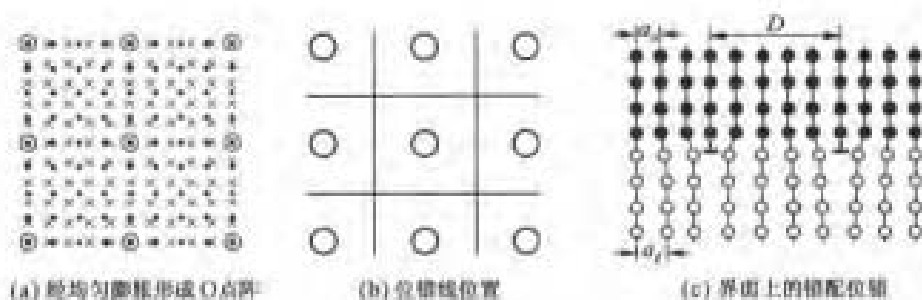


图 7-49 两个点阵常数不同取向相同的简单立方点阵

则重合位置点阵的基矢长度 $D_\delta = (n + 1/2)a'$ 。在界面上错配位错的柏氏矢量 $b = a' = (a_\alpha + a_\beta)/2$, 所以, 错配位错的间距, 也就是重合位置点阵的基矢长度 D_δ 为

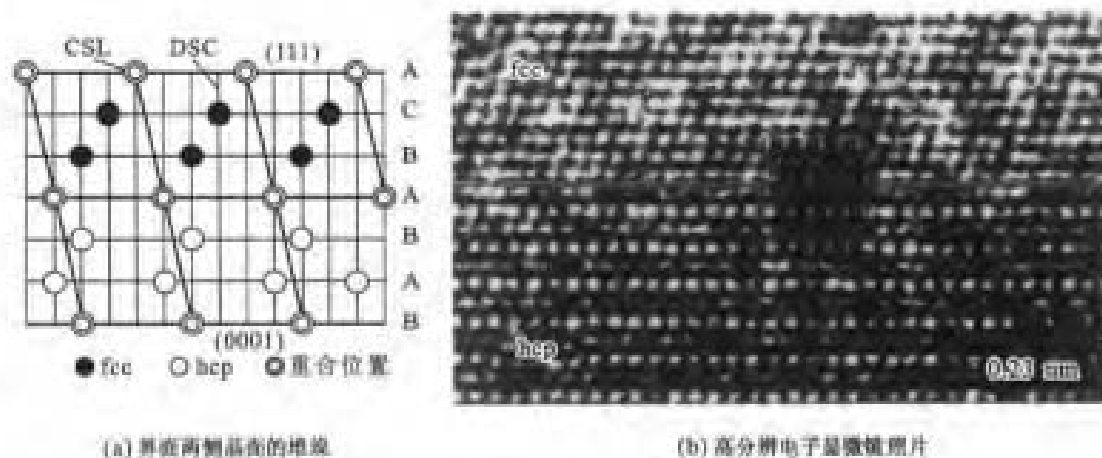
$$D_\delta = \frac{b}{\delta} = \frac{(a_\alpha + a_\beta)^2}{4(a_\alpha - a_\beta)} \quad (7-44)$$

由于错配位错存在, 界面是半共格的, 即除错配位错区域外, 界面上其他区域两侧点阵完全匹配, 是共格区域。若相界两侧点阵面错配度 δ 加大, 则界面上错配位置密度加大, 共格区域减小。当 $\delta > 0.25$ 时, 大约每隔 4 个原子就有 1 个位错, 因此, 相邻位错的心部畸变区域几乎连接, 界面实际上已无任何共格区域存在, 也就是说, 界面已经变成非共格界面。

对于 $\text{fcc} - \text{hcp}$ 相界面, 如果两相的原子尺寸相近, 有可能形成完全共格的界面。这时两个相有一定的取向关系:

$$(111)_{\text{fcc}} \parallel (0001)_{\text{hcp}}; [10\bar{1}]_{\text{fcc}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{hcp}} \quad (7-45)$$

这种取向关系称为 SN (Shoji - Nishiyama) 取向关系。相界面是 $(111)_{\text{fcc}}$ 和 $(0001)_{\text{hcp}}$ 。图 7-50 (a) 所示为这种共格相界面两侧两相中的晶面堆垛示意图, 很容易看出它们有 $\Sigma = 3$ 的关系。图 7-50 (b) 所示为观察 $\text{Al} - \text{Ag}$ 合金中析出相 $\gamma' (\text{Ag}_2\text{Al}, \text{hcp})$ 与基体 (fcc) 间界面的高分辨电子显微镜照片, 照片中的横线是相界面。

图 7-50 fcc 与 hcp 间的共格相界面

+++++

例题 7-8 一个 fcc 结构和 hcp 结构间的半共格相界面上,两相之间有 SN 取向关系。已知点阵常数 $a_{\text{fcc}} = 0.33 \text{ nm}$, $a_{\text{hcp}} = 0.26 \text{ nm}$ 。晶界上有什么样的位错? 位错是如何布置的? 位错间距有多大?

解 SN 取向关系是 $(111)_{\text{fcc}} \parallel (0001)_{\text{hcp}}$, $[\bar{1}0\bar{1}]_{\text{fcc}} \parallel [\bar{1}1\bar{2}0]_{\text{hcp}}$ 。具有这样取向关系的界面,其中原子排布的位向相同,只是点阵间距不同。fcc 中 $\{111\}$ 面上的原子间距 $d_{\text{fcc}} = a_{\text{fcc}}\sqrt{2}/2 = 0.33\sqrt{2}/2 \text{ nm} = 0.233 \text{ nm}$, hcp 中 $\{0001\}$ 面上的原子间距 $d_{\text{hcp}} = a_{\text{hcp}} = 0.26 \text{ nm}$ 。当两相共格时,在 $\langle 111 \rangle_{\text{fcc}}$ 方向的错配度 δ 为

$$\delta = \frac{d_{\text{hcp}} - d_{\text{fcc}}}{(d_{\text{hcp}} + d_{\text{fcc}})/2} = \frac{0.26 - 0.233}{(0.26 + 0.233)/2} = 0.1095$$

这种错配由错配位错吸纳。在界面上错配位错的柏氏矢量 $b = (d_{\text{hcp}} + d_{\text{fcc}})/2$, 所以,错配位错的间距 D 为

$$D = \frac{b}{\delta} = \frac{(d_{\text{hcp}} + d_{\text{fcc}})}{2\delta} = \frac{0.26 + 0.233}{2 \times 0.1095} \text{ nm} = 2.25 \text{ nm}$$

因一个 $\{111\}_{\text{fcc}}$ 面上有 3 个 $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ 方向,故在界面 $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ 上有 3 组相交 120° 的位错。

+++++

对于 fcc-bcc 相界面, fcc 的最密排面 (111) 与 bcc 的密排面 (110) 可能结合成半共格界面。这时它们之间具有所谓的 KS (Kurdjumov-Sachs) 取向关系:

$$(111)_{\text{fcc}} \parallel (110)_{\text{bcc}}; [\bar{0}\bar{1}\bar{1}]_{\text{fcc}} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{bcc}} \quad (7-46)$$

图 7-51(a) 所示为这种关系的示意图。从图中看到,为了匹配比较好,实际上两个点阵已经稍许偏离严格的取向关系。另外, $(111)_{\text{fcc}}$ 具有三次对称而 $(110)_{\text{bcc}}$ 具有二次对称,所以,这样的界面是不可能完全共格的。如果以一个阵点重合,只会在很小的一个菱形区域中双方原子匹配较好,接近完全共格。离开这个区域越远,界面两侧原子越不匹配。钢中奥氏体 (fcc) 和铁素体 (bcc) 的界面上,为了提高共格程度,在界面上插入与界面垂直的单原子厚结构小台阶。在每个台阶的顶面上都可以通过原子位置的局部调整而生成许多共格小块,如图 7-51(b) 所示。结果使整个界面上的共格程度增加至 25%。在结构台阶的顶面上,两个共格小块之间用错配位错来吸纳这个区域内的错配,使界面的共格程度又进一步提高至 32%,如图 7-51(c) 所示。结构台阶的存在使得界面偏离原来的共格平面,偏离角度 θ 随两相点阵常数比例和位向关系而变化。例如,含 Si 的低碳钢中奥氏体 (fcc) 与魏氏体 (bcc) 的这种界面, θ 角在 $9^\circ \sim 18^\circ$ 之间。这类界面的结构特征是固定的,不能离开界面。所以,这类界面是不可能移动的,只能通过形成成长台阶和这些台阶的侧向移动来完成界面的法向移动,即由台阶机制来完成界面移动。成长台阶和结构台阶无论在几何尺寸、共格程度、可动性等方面都不相同。

因为相界面比较复杂,目前仍有很多问题等待解决。关于相界面能量,因为相界面两侧结构(甚至成分)的不同,所以化学键能不一,使定量估算相界面能更为复杂。虽然已经有一些测量工作,但是数据比较分散。表 7-3 只给出了固-固相界面的界面能 γ_{s-s} 的范围。

表 7-3 3 种类型固-固相界面的界面能 γ_{s-s} 值范围

界 面	$\gamma_{s-s}/(\text{mJ/m}^2)$
共格界面	5 ~ 200
半共格界面	200 ~ 800
非共格界面	800 ~ 2500

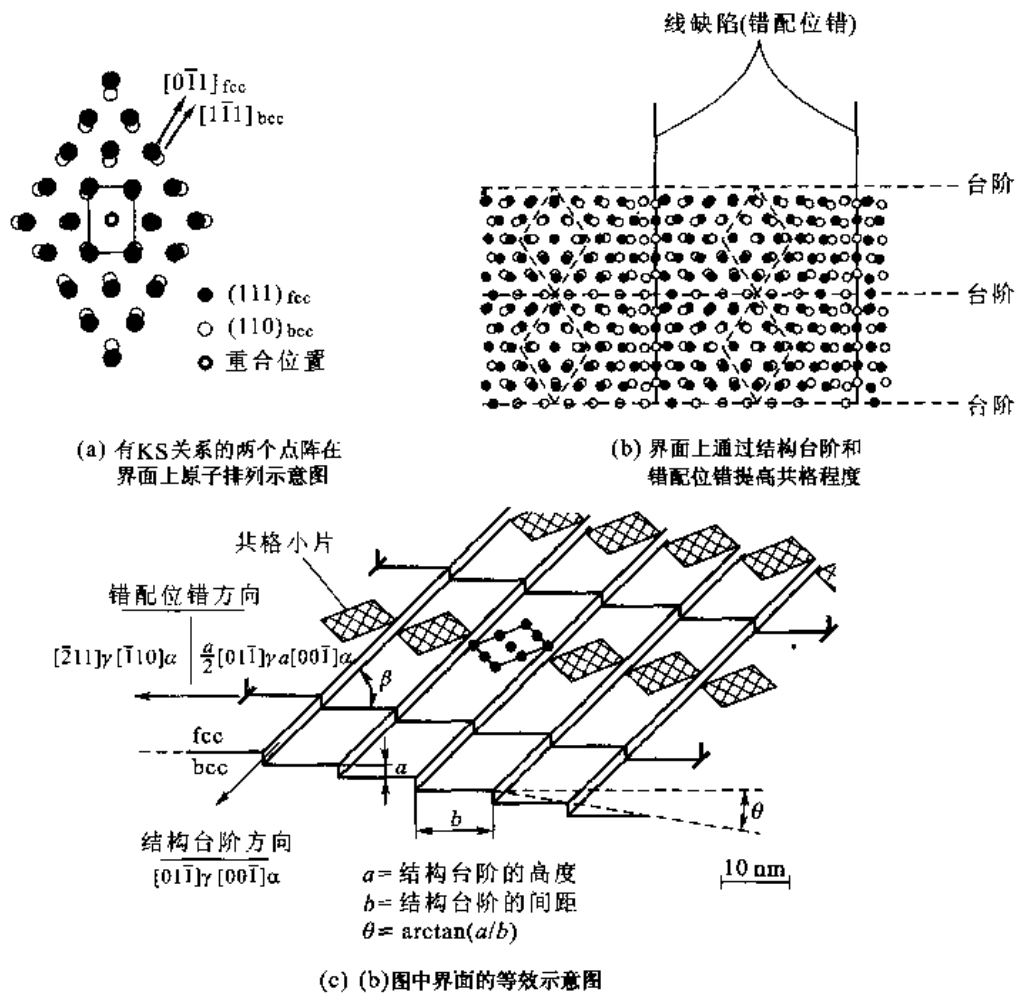


图 7-51 有 KS 位向关系 $[111]_{fcc} \parallel [110]_{bcc}$ 的 fcc 与 bcc 界面原子排列情况

7.5 多晶体和多相材料的平衡形貌

晶界和相界都是高能区,从热力学角度看,应该尽量减小晶界或相界面积。因此,一个多晶体在经过足够长的时间后理应变成单晶体,但事实并非如此,原因是晶体中的晶界(或相界)通过自身的调整,在晶界或相界交接处产生亚稳平衡。晶界能(相界能)对控制材料的显微组织形貌有重要作用。

图 7-52 所示为 4% Mo-79% Ni-17% Fe 合金退火后的单相显微组织照片。在组织中有大角度晶界、小角度晶界、共格和非共格孪晶界。组织的形貌取决于各晶粒在空间的连接方式。由于界面能(界面张力)的作用,平衡时一般的规律是:两个晶粒相遇于一个面(界面),3 个晶粒相遇于一条线(晶棱),4 个晶粒相遇于一点(晶粒角隅)。即一个界面由两个晶粒共有,一个晶棱由 3 个晶粒及 3 个晶面所共有,一个晶粒角隅由 4 个晶粒、



图 7-52 4% Mo-79% Ni-17% Fe 合金经退火后的显微组织 ($\times 85$)

4 个棱、6 个晶面所共有,这些是多晶体组织中的共享关系。

3 个晶粒交汇于一根棱上,从垂直棱的截面看(图 7-53),在界面张力作用下,如果界面能不随位置变化,平衡时有如下关系:

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \alpha_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \alpha_2} \quad (7-47)$$

这个式子对相界面平衡也适用。如果界面能随位置变化,例如奇异晶界从特定位置(如 CSL 堆垛密排面)移开后,界面能会升高,平衡关系还应考虑界面能随位置的变化来修正。如果各晶粒间的界面能相同,从式(7-47)看出,平衡时 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 120^\circ$ 。

单相多晶体平衡时,金相磨面(严格来说,在与晶棱垂直的面上)的晶界相交于三线结点,线与线之间夹角接近 120° 。为了满足夹角为 120° 的要求,晶粒的边数不同,晶界的弯曲程度不同。当晶粒的边界为 6 时,晶界的交角恰好是 120° ;边数小于 6 时,界面的曲率中心在晶粒内;边数大于 6 时,界面的曲率中心在晶粒外,如图 7-54 所示。多晶体组合中,小晶粒的边数少,曲率中心在小晶粒一侧,即小晶粒凹面向内;相反,大晶粒凹面向外,如图 7-54(a) 所示。因为一个弯曲的晶界会受一个指向曲率中心的力,界面将向小晶粒一侧移动,最后大晶粒把小晶粒吞并。若 4 个晶粒相交于一条棱,这是不稳定的情况,在一定条件下,它会自动分解为两条三界面交汇的棱;从界面上看,一个四棱结点要分解为两个三棱结点,如图 7-54(b) 所示。这种分解使系统能量降低。

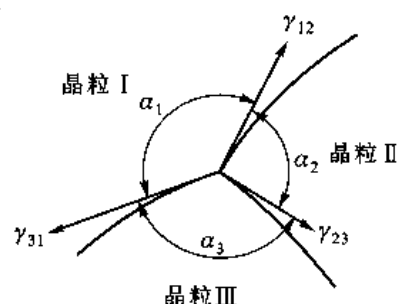
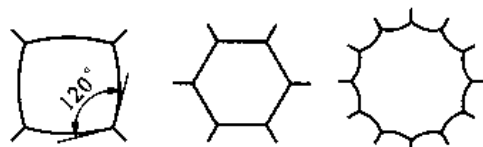
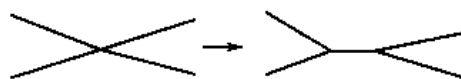


图 7-53 界面张力平衡关系的示意图



(a) 界面曲率随晶粒边数不同而变化



(b) 四棱结点分解为两个三棱结点

图 7-54 界面曲率随晶粒边数不同而变化及四棱结点分解为两个三棱结点

按照上述的平衡规律,单相多晶体平衡时,在 4 个晶棱相交的角隅上两两晶棱间的交角应是 109.5° 。没有一种规则多面体可以填满空间且它们的棱之间符合这个平衡条件,最接近的是规则十四面体,如图 7-55(a) 所示。它们能填满空间,但其棱之间不具有上述要求的角度。把规则十四面体作一些改动使得各棱之间的夹角都等于 109.5° ,这时,它的面和棱都必须有一些弯曲,如图 7-55(b) 和图 7-55(c) 所示。这两种多面体分别称为开尔文(Kelvin) α -十四面体和 β -十四面体,由它们堆垛可以填满空间又满足棱之间的平衡角度条件,因此,常把它作为单相多晶体完整晶粒形状模型。

对于多相系统,在晶粒棱上连接的不是一种相,因此,相遇在一条棱上各界面的界面能不相同。若是两相系统,如图 7-56 中的 1 相和 2 相邻接,在平衡时有如下关系

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{11}}{2\gamma_{12}} \quad (7-48)$$

式中, γ_{11} 是 1 相的界面能; γ_{12} 是 1 相和 2 相间的相界面能; θ 角是 2 相对 1 相的润湿二面角, 它取决于晶界能与相界面能之比。润湿角的大小对第二相的分布形貌起决定性作用, 从式 (7-48) 看出, 相界面能不能小于晶界面能的一半。先看两种极端的情况: 当 $2\gamma_{12} \leq \gamma_{11}$ 时 (即 $\theta = 0^\circ$), 2 相与 1 相完全浸润, 2 相沿 1 相晶界渗入, 甚至把 1 相的晶粒完全包围而剥离; 当 $\theta = 180^\circ$ 时, 2 相与 1 相完全不浸润, 2 相在 1 相的角隅上呈球状分布。 θ 角从 0° 逐渐增加时, 2 相由在 1 相的界面分布逐渐变为在 1 相的晶粒棱上分布, 然后在角隅上分布。图 7-57 所示为不同 θ 角下的第二相分布形态。第二相分布的设计对粉末冶金以及陶瓷材料的液相烧结很重要。液相烧结的关键是选择一种合适的外加剂, 这种外加剂可以在烧成温度初始阶段形成有合适粘度的液相, 并使它与晶粒有互溶作用, 增加液相与晶粒的浸润性, 促使材料致密化。在致密化以后的烧成后期, 随着成分的变化, 固、液两相的 θ 角增大, 液相会聚集到晶粒的交界处, 使材料进一步致密化。

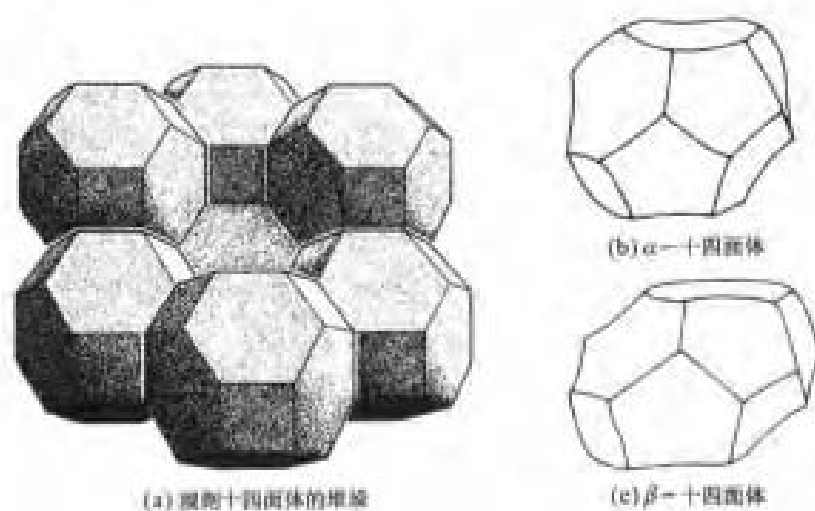
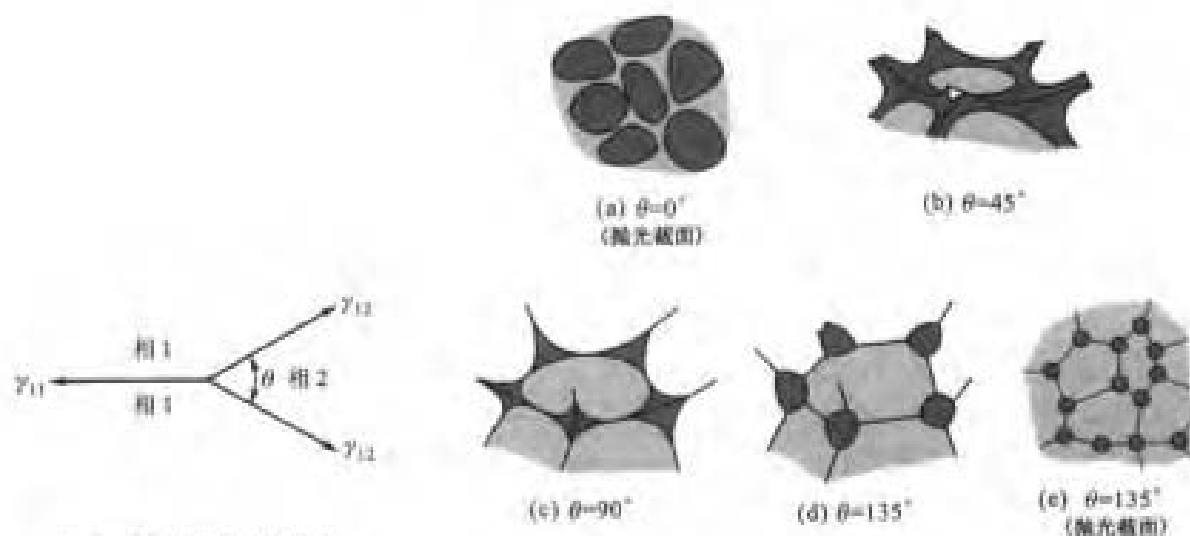


图 7-55 十四面体

图 7-56 相界与晶界间
平衡关系的示意图图 7-57 不同润湿二面角 θ 的大小对第二相分布的影响

7.6 体缺陷

在晶体中如空洞、气泡和空腔等这些占据一定体积的缺陷是体缺陷。这些缺陷大多由热处理、辐照或形变引入,体缺陷的能量主要来自这些体缺陷的表面能(约 $1 \sim 3 \text{ J/m}^2$)。一些低层错能的材料中,还会有一种特殊的称为层错四面体的三维缺陷。例如 fcc 金属及合金,当空位在 $(\bar{1}11)$ 面上沉积成为空位片时,空位片的边缘是该面上的密排方向 $\langle 110 \rangle$,即空位片是正六边形或正三角形。当空位片达到一定临界尺寸后,空位片两侧崩塌形成一个柏氏矢量为 $[\bar{1}11]/3$ 的弗兰克位错环,位错环内围着一片层错区。这种过程发生的条件是,空位片两侧的表面能大于崩塌后位错环能量与位错所围区域层错能之和。图 7-58(b) 所示 ACD 三角形表示上述的层错。为了方便讨论,在图 7-58(a) 中用四面体(汤普逊四面体)以及相关符号表示 fcc 中的 $\{111\}$ 面、 $\langle 110 \rangle/2$ 、 $\langle 112 \rangle/6$ 以及其他一些有用方向。如果层错能比较低,弗兰克位错环会发生分解。层错 AC 边($[01\bar{1}]$)上的分解反应为

$$[\bar{1}11]/3 \rightarrow [011]/6 + [\bar{2}11]/6$$

单从位错能量看,这个反应是可行的。肖克莱位错 $[\bar{2}11]/6$ 可以在 (111) 面[图 7-58(b) 的 ABC 面]上滑移,从而在 (111) 面产生一片层错,所以上述弗兰克位错是否能实际发生分解应该也把这项能量考虑在内。层错能低的情况下,位错反应所降低的能量能够补偿产生层错能,则这个反应实际上是可行的。此外,在原来的 AC 边上留下一个 $[011]/6$ 的不动压杆位错。同样的理由,如果层错能比较低, CD 和 DA 边的 $[\bar{1}11]/3$ 弗兰克位错也可以分解,它们分别在 (111) 面[图 7-58(b) 的 CBD 面]和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面[图 7-58(b) 的 DBA 面]上产生柏氏矢量为 $[\bar{1}12]/6$ 和 $[\bar{1}21]/6$ 的肖克莱位错,并分别在原来位置留下 $[\bar{1}10]/6$ 和 $[\bar{1}01]/6$ 的不动压杆位错,如图 7-58 所示。

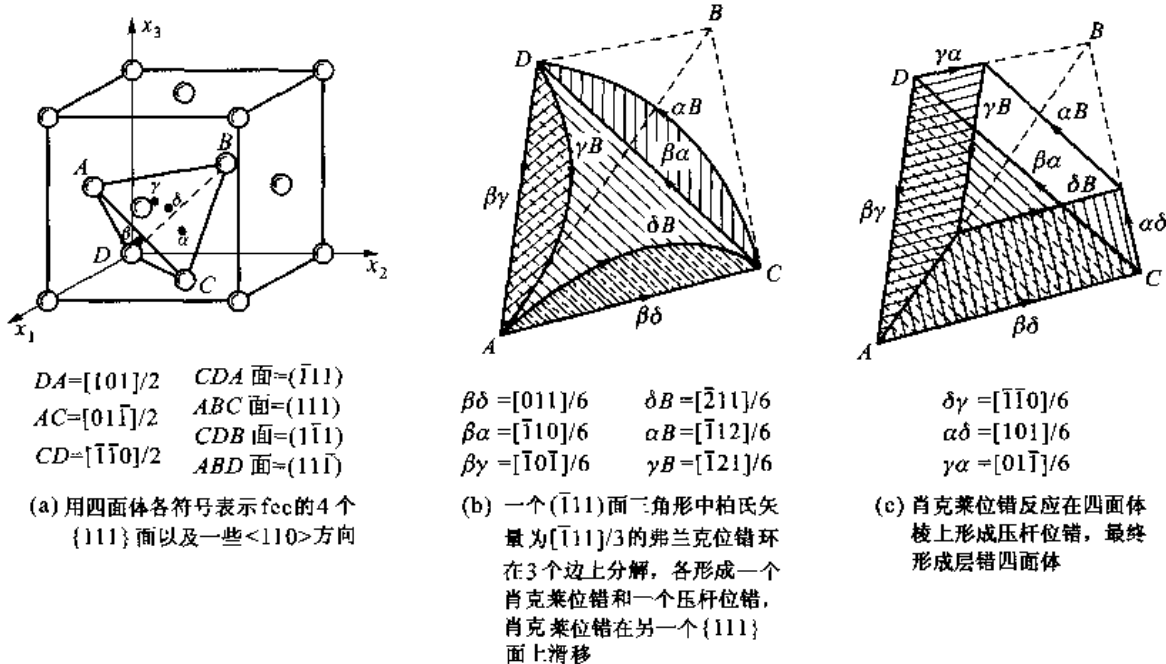


图 7-58 层错四面体形成过程

(111)面上的 $[\bar{2}11]/6$ 位错(111)面上的 $[\bar{1}12]/6$ 位错会相互吸引,相遇时发生反应



生成的位错在(111)与(111)面的交线 $[\bar{1}01]$ [图7-58(b)中的CB线]上,它也是一个不动的压杆位错。同样,(111)面上的 $[\bar{1}12]/6$ 位错与(111)面上的 $[\bar{1}21]/6$ 位错反应生成 $[01\bar{1}]/6$ 位错,处在 $[011]$ [图7-58(b)中的DB线]方向上,是不动压杆位错;(111)面上的 $[\bar{1}21]/6$ 位错与(111)面上的 $[\bar{2}11]/6$ 位错反应生成 $[\bar{1}10]/6$ 位错,处在 $[\bar{1}10]$ [图7-58(b)中的AB线]方向上,是不动压杆位错。这些反应的结果生成一个截顶的层错四面体,如图7-58(c)所示。如果层错能足够低,可以产生完整的层错四面体。图7-59所示为金从高温淬火后在电子显微镜下观察到的层错四面体。

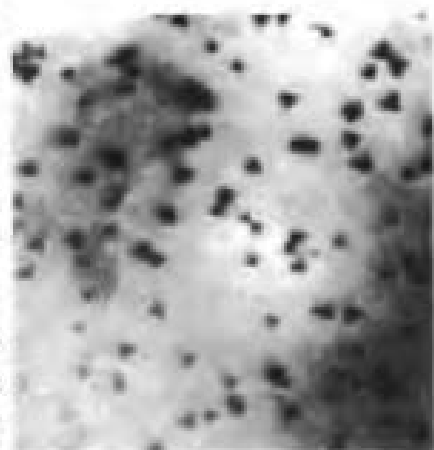


图7-59 金从高温淬火后在电子显微镜下观察到的层错四面体

+++++

例题7-9 写出图7-58(b)中柏氏矢量 $[\bar{1}11]/3$ 的弗兰克位错在(111)面[图7-58(b)的DBA面]和(111)面[图7-58(b)的CBD面]的分解式,并说明单从位错能量的角度看,该分解反应是可行的。为什么分解后除了一个位错是肖克莱位错外另一个是不动的压杆位错?

解 柏氏矢量 $[\bar{1}11]/3$ 的弗兰克位错在(111)面上的分解式是



位错的能量正比于 b^2 ,分解前 b^2 为 $(1^2 + 1^2 + 1^2)/3^2 = 1/3$,分解后为 $(1^2 + 2^2 + 1^2)/6^2 + (1^2 + 1^2)/6^2 = 2/9$,所以,但从位错能量看,分解是可行的。如文中所述,还应该考虑 $[\bar{1}21]/6$ 位错在(111)面上滑开所产生的层错能量。除了 $[\bar{1}21]/6$ 肖克莱位错外,还有一个 $[\bar{1}01]/6$ 位错,它位于原来 $[\bar{1}11]/3$ 位错的位置($[\bar{1}01]$ 方向)上,在其相联系的两个(111)面上各有一片层错,所以它是一个压杆位错。由于这个位错的滑移面并非(111)类型的面,还因它连接的两个面上都有层错,所以它不可能移动。

$[\bar{1}11]/3$ 的弗兰克位错在(111)面上的分解式是



$[\bar{1}12]/6$ 位错是肖克莱位错, $[\bar{1}10]/6$ 位错位于 $[\bar{1}10]$ 方向上,如上面相同的分析,它是一个不动的压杆位错。

+++++

在很多fcc或hcp金属中都会发生空位聚集而形成空洞。在刚淬火的试样中,空洞的形状不是球状而是以晶体学面为边界,尺寸大约为50 nm。在fcc金属中它们的形状是四面体,6条棱是 $\langle 110 \rangle$ 方向;在hcp金属中它们则是以棱柱面和锥面为边界。比较慢的淬火和比较高的时效温度易于形成空洞,如果固溶体中存在气体(例如铜中存在氢,银中存在氢或氧)会增加空洞的浓度。铝和镁在潮湿的气氛中淬火容易形成空洞,这可能是氧化反应产生氢的缘故。空位聚集产生稳定而小的空洞群存在的原因可能是存在气体原子,它阻碍空洞坍塌成空位片,使得这些小空洞的尺寸超过坍塌的临界尺寸。空洞并不是普通的气泡,少量气体原子形成气泡核心,然后核心吸收空位长大而形成空洞。

辐照会产生超过平衡浓度的空位和间隙原子,它们最初都会丛集形成位错环。因为间隙原子引起的畸变比空位大得多,所以在辐照过程中间隙位错环不断吸收间隙原子形成稳定的位错

环。但是,空位环基本上是不稳定的,因为在辐照过程中空位环吸收间隙原子会逐渐收缩而消失。提高辐照温度使空位聚集形成空洞,空洞在中等温度 $[(0.3 \sim 0.6) T_m]$ 最易形成。温度过高,空位的平衡浓度高,能向空洞聚集的空位少;过低的温度,空位不易移动,难以向空洞聚集。两个因素对空洞形成有重要的贡献:首先是吸引间隙原子的位错密度偏差(间隙环与空位环位错密度的不同),因吸收间隙原子而使空位浓度高于间隙原子的浓度;其次是气体原子作为空洞形核的作用,氧、氮和氢等表面活性气体通常都会作为残余杂质存在,而如氦等惰性气体会因连续辐照的蜕变反应产生。在铜中,氧气等表面活性气体迁移到空位聚集的空洞坯中降低空洞的表面能,惰性气体原子获得空位在空洞内变成气体分子或形成气泡。辐照过程发生的这些空洞和气泡使材料发生肿胀,从而损伤材料。

总 结

材料中占有三维空间的层错四面体以及空洞和气泡是材料中的体缺陷,它往往在淬火过程和辐照过程产生。辐照过程中产生的体缺陷会导致材料肿胀而损伤材料,现存的空洞和气泡将会降低材料的机械性能。材料中占有二维空间的缺陷称面缺陷,面缺陷包括表面、界面(晶界、畴界)、相界面等,它们的结构不同于晶体内部,具有很多特殊的性质,在一系列物理化学过程中起重要作用,而且对整体性能也具有很重要的影响。晶体表面在垂直表面方向上晶体内部周期性遭到破坏,表面原子在真空一侧出现悬挂键,使得表面具有额外的能量—表面能,并产生弛豫和重构。不同晶面的表面结构和能量不同,晶体的平衡外形由总表面能最低原则来确定,简单的方法是通过 γ_s 曲面根据 Wulff 定律作出。表面会发生对异类原子的吸附和偏析。

层错和反相畴界也是面缺陷,它们都是晶面相对位移一个非等同点之间的矢量 R 后产生的,称平移界面。对于不同的晶体,可以选择的 R 是有限的,它的选择主要取决于由它产生这类界面的结构和能量。

晶粒界是两个取向不同的晶粒邻接界面,决定晶界的结构有5个自由度,即两个晶粒的取向差和晶界的位置。根据两晶粒的取向差 θ ,晶界可分为小角度($\theta < 10^\circ \sim 15^\circ$)晶界和大角度($\theta > 15^\circ$)晶界。小角度晶界由位错构成,因为晶界上位错的间距与取向差角 θ 成反比,当取向差 θ 大到一定程度后(例如 $\theta > 15^\circ$),位错间距如此小,已经丧失真实位错的意义。晶界的法线 n 与获取取向差的旋转轴 u 平行时,称倾转晶界;而 n 与 u 垂直时,晶界称扭转晶界。不论大角度晶界或小角度晶界,晶界两侧原子的匹配越好,晶界的能量越低,晶界越有可能稳定存在。描述晶界两侧匹配良好的几何模型是重合位置点阵(CSL)以及推广的O点阵模型。假想两个点阵相互穿插,在某些特定的取向,两个点阵会出现重合的阵点,这个点阵就是CSL,并且是原来点阵的超点阵。界面从这个点阵的密排或较密排的面通过,晶界两侧原子在CSL的阵点上完全匹配,就是一种低能的结构。这种界面两侧具有特殊取向差且过CSL密排或密排面的低能晶界称为奇异晶界,取向差在这些奇异晶界取向差邻近的晶界称为邻位晶界。两个穿插点阵能产生的CSL是有限的,进一步寻找两个穿插点阵匹配较好但不一定是重合的位置,从这些位置通过的晶界结构也是较低能态。如果找到某种这些位置,它也会是周期性的,也是一个原来点阵的超点阵。以这个点阵的任何阵点作为原点,都可以完成晶界两侧两个点阵之间的变换,所以称之为O点阵。无论CSL或者O点阵,只

对晶界才有意义,对晶粒内部没有意义。晶界在 O 点阵(包括 CSL)阵点附近是匹配好的区域,在 O 点阵中间是匹配不好的区域,这些匹配不好所产生的畸变一般由晶界位错吸纳,这些位错不一定是实际的位错,而是物理意义上的位错。晶界亦会有位错、点缺陷等实际缺陷,晶界位错(次位错)的柏氏矢量不是随意的。当两个实际点阵相对移动这样的位错柏氏矢量时,界面上原子排列的花样不改变,只是花样的原点移动了。这样的矢量是 DSC 点阵的矢量,DSC 点阵是两个穿插点阵中所有实际阵点连接起来的最大公共点阵(还包括了虚阵点)。晶界位错的存在一方面可以调整两晶粒的取向差,另一方面晶界出现台阶时会有晶界位错。低能的晶界结构希望是通过 O 点阵密排面加上晶界次位错的结构。这样的概念也涵括了小角度晶界,小角度晶界可看做是 $\Sigma=1$,包含着实际晶体位错作为次位错的邻位晶界。晶界的能量是晶界两侧取向差 θ 的函数。在小角度范围,晶界能随 θ 上升;到大角度范围,除了在 θ 的特殊取向可能出现奇异点(视晶界偏析情况而定)外,一般晶界能大体不随 θ 而变。小角度晶界中,即使取向差相同,获得取向差的旋转轴不同也使其晶界能有所不同。

晶界结构总是比晶内结构松散,从而使溶质原子产生向晶界聚集的倾向,引起晶界平衡偏析。溶质在晶界的平衡富集率取决于溶质原子在晶体中的畸变大小以及温度。晶界两侧的压力(化学势)差会引起晶界迁移,小角度界面迁移主要是界面位错的滑移和攀移,因此迁移率与取向差 θ 有较强的关系。迁移率也和取得取向差的旋转轴有关,因为不同的轴使晶界位错柏氏矢量与晶界面取向不同,使位错攀移的距离不同。对于大角度晶界,因为大角度晶界迁移机制是原子的热激活跳动,所以迁移率与温度之间服从 Arrhenius 关系。微量杂质使普通大角度晶界迁移率大幅度下降,但对普通大角度晶界的影响比奇异晶界大得多,但是在极高纯度或者低纯度下则二者的迁移率差别不大。因为大角度杂质偏聚程度与晶界取向差有关系,从而晶界迁移率与晶界的关系也存在相似关系,但它并不是晶界迁移率的内幕结构关系。杂质在晶界的偏聚对晶界迁移有拖曳作用,拖曳力的大小随杂质浓度和迁移驱动力而变,驱动力很大时,晶界可以摆脱杂质的拖曳。同时,拖曳作用因温度升高而降低。

相界面的结构比较复杂,一般不可能存在精确的 CSL,但有可能构建一个 O 点阵。有共格、半共格和非共格相界,具有严格共格关系的相界极为少见,而半共格相界却是极为常见的一类相界。共格和半共格相界两侧的相必然有某种取向关系。半共格相界面的错配通过弛豫使它局限在错配位错处,可以用 O 点阵来描述匹配好区和错配位错位置及间距。

在多晶体中晶粒的形状大多是多面体,满足晶粒间界面平衡关系并且能充满空间的晶粒形状是开尔文十四面体。对于多相系统,在晶粒棱上连接的不是一种相,两个相的浸润二面角对两相材料的显微组织有很大影响,这些概念对粉末冶金以及陶瓷材料的液相烧结非常重要。

晶体中经由热处理、辐照或形变引入过饱和的点缺陷,空位的沉积会引起疏松或空洞等体缺陷,还可以由空位沉积成的弗兰克位错分解成层错四面体。

关键技术语

表面能(surface energy)

γ_s 曲面(γ_s -plot)

坪台-台阶-扭折模型(terrace-ledge-kink)

弛豫和重构(relaxation and reconstruction)

吸附(absorption)

小角度晶界(low angle grain boundary, LAGB)

大角度晶界 (high angle grain boundary, HAGB)

倾转晶界 (tilt boundary)

扭转晶界 (twist boundary)

适配 (matching)

体缺陷 (volume defect)

层错四面体 (stacking - fault tetrahedral)

空洞 (void)

重合位置点阵 (coincidence site lattice, CSL)

DSC (displacement shift complete)

错配位错 (misfit dislocation)

奇异界面 (singular interface)

邻位界面 (vicinal interface)

一般界面 (general interface)

共格界面 (coherent interface)

半共格界面 (semicoherent interface)

非共格界面 (incoherent interface)

O 点阵 (O - lattice)

平衡偏析 (equilibrium segregation)

晶界迁移率 (grain boundary mobility)

取向关系 (orientation relationship)

亚稳平衡 (metastable equilibrium)

开尔文十四面体 (Kelvin tetrakaidecahedron)

气泡 (gas bubble)

辐照肿胀 (irradiation swelling)

练习题

7-1 估计 fcc 结构以 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 作表面 ($T=0\text{ K}$) 的表面能。设升华热为 L_s (J/mol), 点阵常数为 a_0 。

7-2 图 7-60 所示为 LL_2 型 (A, B) 有序结构 (010) 面投影中 A 和 B 原子排列的示意图, 其中虚线是反相畴界。确定哪一段畴界是保守 APB, 哪一段是非保守 APB。说明原因。

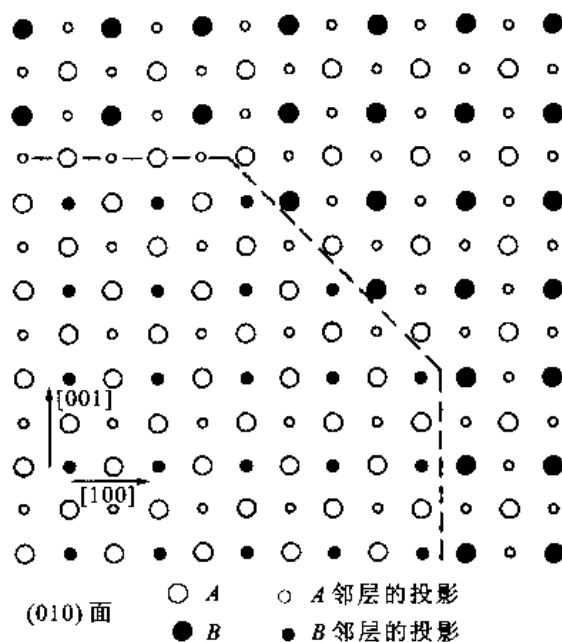


图 7-60

7-3 考虑简单立方晶体的 $[100]$ 轴倾转晶界, 晶界上柏氏矢量为 $[001]$ 位错的平均距离为 4 nm , 柏氏矢量为 $[010]$ 位错的平均距离为 8 nm , 点阵常数 $a=0.3\text{ nm}$ 。这是具有几个自由度的晶界? 取向差多大? 求出晶界法线与 $[010]$ 的夹角。

7-4 两个平行的小角度倾转晶界, 它们的取向差角分别为 θ_1 和 θ_2 , 是否可能发生这两个晶界合并为一个取向差角为 $\theta_1 + \theta_2$ 的晶界?

7-5 两个面心立方晶粒的点阵常数是 0.4 nm , 它们之间的取向差是绕 $[11\bar{2}]$ 轴转动 0.6° , 如果晶界是对称倾转晶界: (1) 晶界面是什么面? (2) 每单位面积晶界所含的位错长度是多少? (3) 如果位错均匀分布, 位错的间距是多大? (4) 如果界面上的位错距离减小到不可能分辨出单个位错 (例如, 位错距离约为 3 个柏氏矢量长度的距离), 晶界两侧的取向差角为多大?

7-6 简单立方晶体中, 3 个倾转晶界相交于一条晶粒棱上, 它们两两之间获得取向差的转轴相同, 各晶界与倾转对称位置夹角分别为 φ_1 、 φ_2 和 φ_3 , 位错密度分别为 ρ_1 、 ρ_2 和 ρ_3 。求证

$$\sum_i \frac{\rho_i}{\sin\varphi_i + \cos\varphi_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

说明用这个式子来验证位错界面模型的优点。如图 7-61 所示的 3 个晶界, 测量得到下表所列数据, 根据这些数据验证上述式子。

晶界	与 $[100]$ 方向的夹角 $\varphi/(^\circ)$	ρ/cm^{-1}
CD	6	2.01×10^3
AB	56	1.95×10^3
EF	32.5	4.46×10^3

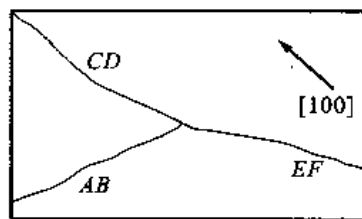


图 7-61

7-7 测量 Fe 和 Pb 小角度晶界能和取向差的数据如下表, 证明它们符合 $\gamma_b = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$ 的关系, 求出 γ_0 和 A 值。把测量的 γ_0 值和理论计算的 γ_0 值作比较。已知 $G_{Fe} = 8.8 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $G_{Pb} = 1.01 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $a_{Fe} = 0.286 \text{ nm}$, $a_{Pb} = 0.494 \text{ nm}$, 设泊桑比 ν 都为 $1/3$ 。

Fe	$\theta/(^\circ)$	2.13	4.73	5.32	5.90	7.69	13.4
	$\gamma_b/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.227	0.473	0.587	0.612	0.761	0.973
Pb	$\theta/(^\circ)$	2.85	3.42	6.27	8.00	12.00	
	$\gamma_b/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.065	0.081	0.115	0.122	0.149	

7-8 用蚀坑的方法测得小角度晶界蚀坑之间的距离为 $6.87 \mu\text{m}$, 用 X 射线衍射测量两晶粒间的取向差为 $30''$ ($1'' = 0.00028^\circ$), 晶界中位错的柏氏矢量是多大?

7-9 氟化锂多晶体经抛光和浸蚀后, 观察到沿直线排列的蚀坑间距为 $10 \mu\text{m}$, 施加切应力后晶界位错垂直于晶界面移动。说明晶界结构。若晶界位错的柏氏矢量大小是 2.83 nm , 晶界两侧的取向差是多少?

7-10 简单立方点阵的点阵常数为 1 nm , 两晶粒的取向差是绕 $[001]$ 轴转动 8.185° , 给出 O 点阵的基矢。若晶界面是 (001) 面, 给出晶界上位错的间距。

7-11 fcc 晶体以 $[100]$ 为轴转动多大的角度才会出现 $\Sigma = 5$ 的重合点阵? 画图加以证明。

7-12 图 7-62 所示为面心立方结构 $(1\bar{1}0)$ 面的投影图, 其中含有一个共格孪晶界。(1) 画出重合位置点阵 (CSL)。(2) 这个晶界的 Σ 是多少? (3) 画出 DSC 点阵。(4) 最短的两个 DSC 矢量是什么?

7-13 fcc 晶体的点阵常数 $a = 0.4 \text{ nm}$, 两晶粒的取向关系是绕 $[1\bar{1}2]$ 轴转动 5° , 其中一个由刃型位错构成对称倾转晶界: (1) 界面是什么面? (2) 每单位面积含位错的长度是多少? (3) 计算在晶界上不能区分各位错时所需的旋转角度。

7-14 图 7-63 所示为简单立方纯扭转晶界两侧原子的投影图, 晶界面是 (001) 面。(1) 取向差角 θ 等于多大? (2) 在图中示意画出并计算 O 点阵的基矢 (设点阵常数 $a = 1 \text{ nm}$)。

7-15 在 Au ($a = 0.4079 \text{ nm}$) 基底上沉积有 Cu ($a = 0.3615 \text{ nm}$) 薄膜, 在界面上由错配位错松弛它们的错配。(1) 设界面是 (111) 面, 若错配位错位于 (111) 的 $\langle 110 \rangle$ 方向上, 求错配位错的柏氏矢量大小以及位错间

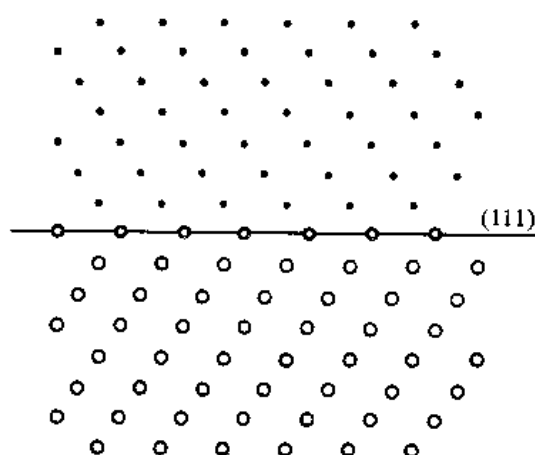


图 7-62

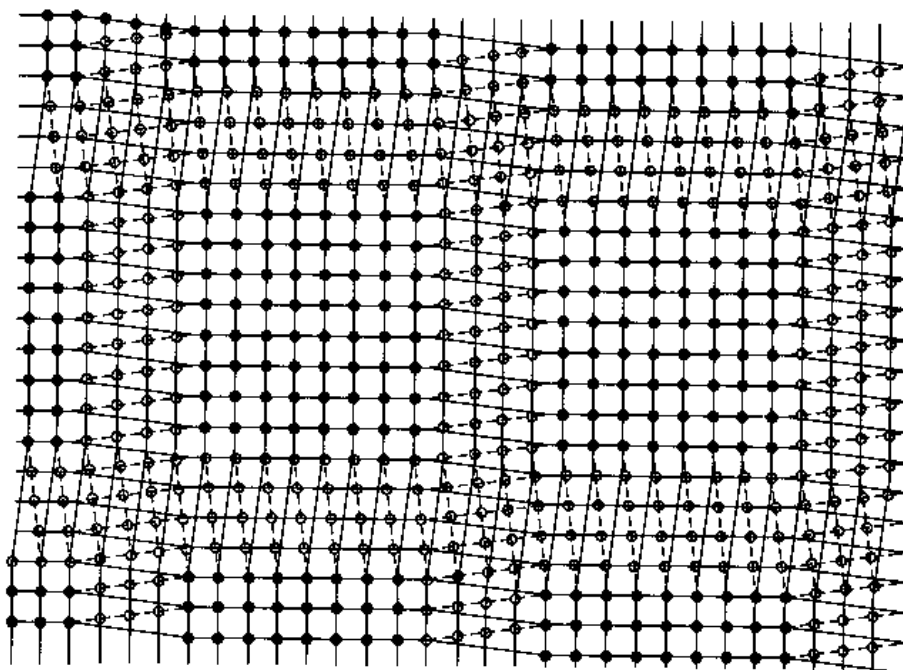


图 7-63

距。(2)若界面是(100)面,错配位错位于(111)的 $\langle 110 \rangle$ 方向上,求错配位错的柏氏矢量大小以及位错间距。

7-16 硫在 α -铁中发生晶界偏析,测得在700℃和550℃下硫在晶界的富集率(x_B/x_0)分别是7.170和15.700。估算硫原子在 α -铁晶界中与铁的键合能(答案以kJ/mol及eV/原子表示)。

7-17 如果Bi在多晶Cu晶界中的含量降低到饱和浓度的1/3就可以消除Cu的脆性,要加热到什么温度淬火才能消除其脆性(有关数据参阅例题7-6)?

7-18 设二维长方形晶体,边长为 L_1 和 L_2 , L_1 和 L_2 两边的界面能分别为 γ_1 和 γ_2 。若面积保持不变($L_1 L_2 = \text{常数}$),求证其平衡形状有 $L_1/L_2 = \gamma_2/\gamma_1$ 的关系。

7-19 一根很细的铜丝,一个大角度晶界贯穿其截面,晶界和铜丝轴成 25° 。经高温退火后,晶界发生什么变化?这种变化的驱动力随界面与丝轴的夹角 θ 如何变化?若上述的晶界是孪晶界,退火时会发生什么变化,为什么?

7-20 在 α 相中含第二相 β ,它在晶粒内为球状,在界面上为双球冠状。设有两种情况:① β 与 α 的润湿二

面角 2θ 为 120° ; ② β 与 α 的润湿二面角 2θ 为 0° 。在这两种情况下, β 处在晶界上还是在晶粒内稳定? 已知双球冠体积为 $2\{\pi R^3[(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/3]\}$; 双球冠的表面积为 $2\{2\pi R^2[(1 - \cos\theta)]\}$, 其中 R 是球冠的曲率半径。

7-21 将某金属在 Al_2O_3 板表面上加热熔化。(1) 若 Al_2O_3 的比表面能为 1 J/cm^2 , 熔融金属的比表面能和 Al_2O_3 相同, 熔体与 Al_2O_3 间的相界面能为 0.3 J/cm^2 , 它们间的润湿二面角是多大? (2) 若熔体的比表面能仅是 Al_2O_3 的一半, 而熔体与 Al_2O_3 间的相界面能是其表面能的两倍, 估计润湿二面角。(3) 在第(1)问所给的条件卜, 用 30% 金属与 Al_2O_3 粉末混合并在金属熔点温度以上烧结制造陶瓷, 示意性画出烧结后的组织。

参 考 文 献

- [1] S M Allen, E L Thomas. The Structure of Materials. New York: Wiley, 1998.
- [2] M James Howe. Interfaces in Materials. New York: Wiley, 1999.
- [3] F J Humphreys, M Hatherly. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Great Yarmouth: Galliard (Printers) Ltd. 1995.
- [4] 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [5] R E Smallman, R J Bishop. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (6th Edition). Oxford: Oxford OX2 8DP, 1999.

8

固体中原子的扩散

在气体及液体中的传质过程主要通过对流进行。此外,通过原子(分子)的无规运动,也可以导致宏观传质,这种过程称为扩散。在固体中基本上不发生对流,固态时物质的输运只能靠原子或离子的迁移(扩散)完成。由实际经验得知:除一些特殊情况外,一个成分不均匀的单相体系会趋向变成成分均匀的体系。由热力学可知,一般情况下,这种体系同时也是平衡的体系。从不均匀体系到平衡体系的过程是一个不可逆过程,也是体系熵增过程。体系各处成分发生变化的过程都涉及物质的宏观输运,这些过程是传质过程。从扩散的原因来看,原子的迁移主要分为两类。第一类为化学扩散,它是由于扩散物质在晶体中分布不均匀,在化学浓度梯度推动下产生的扩散。图8-1所示为A和B接合在一起后的扩散情况:若A和B能完全互溶,在A和B之间出现A(B)或B(A)的固溶体,直至完全均匀的固溶体,这个过程的速率取决于个别原子或离子的扩散速率,如图8-1(a)所示;如果A和B之间形成新的化合物(例如AB),则材料通过中间层扩散要求连续的反应,这种扩散称反应扩散,过程的速率取决于反应的速率,如图8-1(b)所示。第二类为自扩散,为在没有化学浓度梯度下,仅由于热振动而产生扩散。在以后各章的讨论中将会看到,在固体中发生的很多重要物理、化学过程都和扩散过程相联系。

扩散的描述和研究大致可以归纳为两个方面:宏观描述和微观描述。宏观描述是从宏观的角度按照不可逆过程热力学描述扩散流量(单位时间通过单位面积的物质质量)和导致扩散流的热力学力之间的关系。这种关系是线性的,它们之间的比例系数称唯象系数。在这个基础上,根据物质守恒,还可以导出物质浓度随时间变化的微分方程。已知唯象系数,根据一定的边界条件可以解出(解析解或数值解)某一瞬间的浓度场。微观描述主要是描述扩散过程的原子机制,即原子以何种方式从一个平衡位置跳到另一个平衡位置。显然,这里最重要的参数是这种原子跳动的频率。与唯象系数不同,这些参数都有明确的物理意义,而唯象系数只是一个比例系数。如果扩散机制很清楚,那么唯象系数最终可以用原子跳动频率以及有关参数来描述。

虽然扩散的宏观描述可以完全不管微观机制而获得一般唯象方程,但是,由于在固溶体中溶质的固溶方式不同,晶体存在各种缺陷,使得原子的跳动方式并不惟一,这都会影响唯象性质。在分析和求解唯象方程时,也或多或少涉及到扩散机制。所以,在讨论扩散的宏观和微观理论之

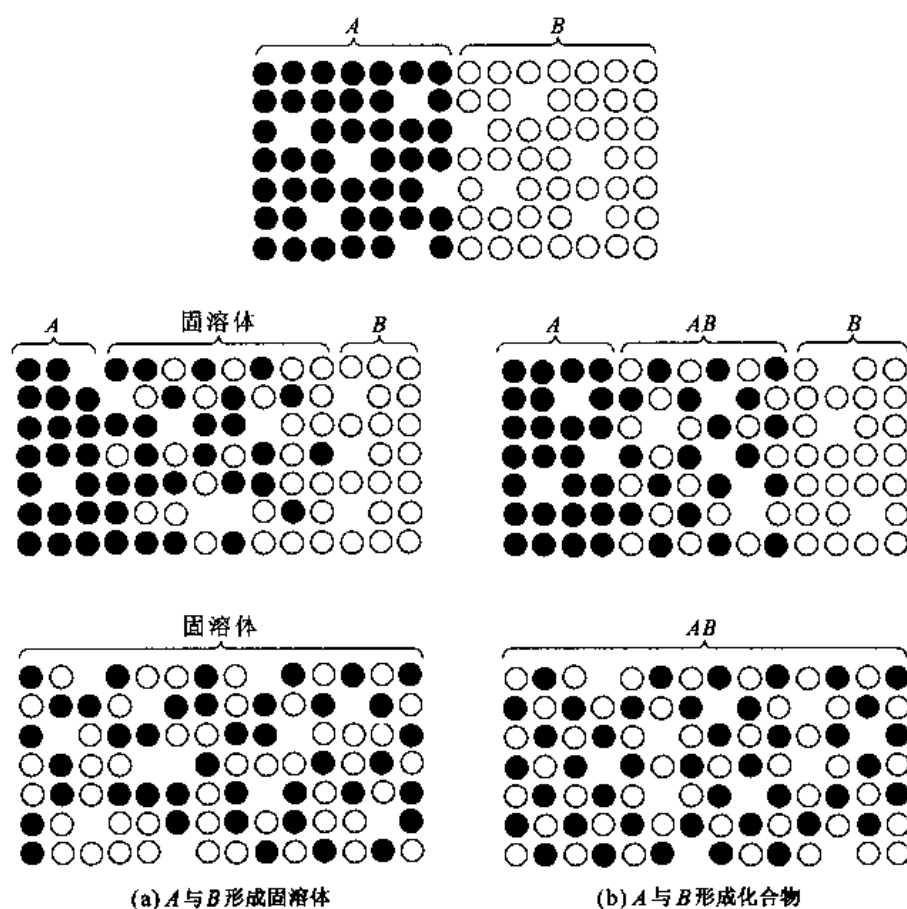


图 8-1 纯 A 和纯 B 接合在一起所发生的扩散

前,先介绍扩散机制,然后介绍宏观和微观理论。作为总结,将讨论影响扩散系数的因素。在讨论过程中,也介绍一些实用的例子,但是,更多的应用将在本课程的后面各章中讨论。

8.1 扩散机制

在晶体中导致物质运输的基元过程是原子或离子从一个平衡位置到相邻另一平衡位置的跳动。现在已经知道多种可能的跳动机制,其中最重要的有间隙机制和空位机制,下面分别讨论这些机制。

8.1.1 间隙机制

在间隙位置的原子会从一个间隙位置跳到邻近另一个间隙位置上去,如图 8-2 中的(a)所示。间隙固溶体的溶质原子就是以这种机制穿过晶体点阵扩散的。对于置换式固溶体,因为间隙原子的形成能很高,并且间隙原子的平衡浓度很低,间隙机制对扩散的贡献可以忽略。但是,如果晶体处于非平衡态,例如晶体经塑性变形或是辐照后,间隙原子浓度大幅度增加,则间隙机制的贡献不可忽略。这里所说的间隙原子和间隙固溶体中的间隙溶质原子不同。间隙原子的原子半径和处于平衡位置的原子半径相当,它们很难像图 8-2 中的 a 那样从一个间隙位置挤到另

一个间隙位置中,而是往往把相邻的一个原子挤入相邻的间隙,自己进入平衡位置来完成一次移动,如图 8-2 中的 b 所示。在金属和合金中,间隙原子的中心往往并不正好处在间隙位置的中心上。例如,在低温经辐照后,间隙原子形成一种挤列结构,如图 8-2 中的 c 所示。这种挤列结构由排在一列的相邻几个原子构成,由 n 个原子占据 $n-1$ 个原子位置,这时,这 n 个原子中没有一个原子中心和间隙位置中心相重合。当这一挤列向前推进一个小距离,挤列的最后一个原子回到平衡位置,把挤列前而一个原子纳入挤列,这相当于一个间隙原子在这个方向移过了一个原子间距。在高温时,这种间隙原子的挤列结构会转化为一种所谓哑铃结构,即一个间隙原子迫使一个处于平衡位置的原子也离位,这两个原子以原来平衡位置为中心,沿某一方向呈对称排列,形成一个哑铃形状的原子对。对于面心立方晶体,哑铃排列方向为 $\langle 100 \rangle$;对于体心立方晶体,哑铃排列方向为 $\langle 110 \rangle$ 。扩散时,哑铃原子对中的一个原子跳到邻近一个位置,使邻近一个原子离位,构成新的哑铃原子对。而原哑铃原子对的另一原子回复到平衡位置,这也相当于一个间隙原子跳动了原子间距。图 8-3 所示为哑铃原子对以及跳动前、后的排列情况。

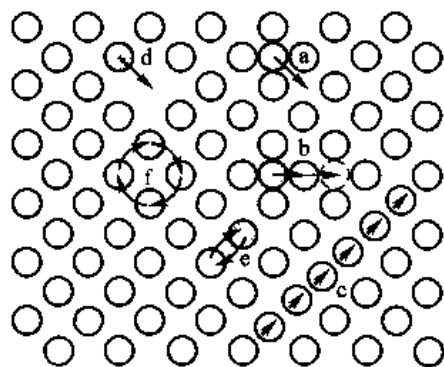


图 8-2 扩散机制的图示说明

(a 为间隙机制; b 为间隙原子邻近原子挤入相邻间隙位置; c 为间隙原子的挤列机制; d 为空位机制; e 为直接换位; f 为回旋式换位)

8.1.2 空位机制

金属和合金中存在一定的空位浓度。在一定温度下有一定的空位浓度,温度愈高,则平衡空位浓度愈大;在接近熔点时,空位浓度达 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 位置分数。原子可以直接和空位交换位置而移动,如图 8-2 中的 d 所示。显然,空位使原子易于移动。在晶体中,除了存在单空位外,还存在一些空位团。例如双空位、三空位等。双空位与单空位数量的比值随温度增加而增加,故双空位对扩散的贡献也随温度增加而增加。在稀溶体中,溶质和空位通常会结合,结果形成溶质原子-空位对,它们也对扩散有贡献。根据分子动力学计算,在高温时,原子跳动频率略有增大,先后两次跳动之间有动力学相关作用,使空位移动可以超过一个原子距离,这种所谓空位双重跳动在高温时对扩散亦有相当的影响。

8.1.3 换位机制

两个相邻原子直接换位而达到原子迁移的效果,如图 8-2 中的 e 所示,它是直接换位机制。在致密晶体中,由于这种直接换位过程使附近点阵产生很大的畸变,故需要很大的激活能,所以这种机制几乎不会发生。Zener 提出一种可以降低换位激活能的所谓回旋式换位机制: n 个原子同时按一个方向回旋,以使原子迁移,如图 8-2 中的 f 所示,其中 $n=4$ 。虽然这样换位可以降低换位激活能,但是,需要一群原子同步移动也比较困难,所以这种机制也难以发生。

8.2 扩散的唯象理论

在了解了扩散的基元过程后,这里先不以这些基元过程为出发点来深入研究扩散过程,而首

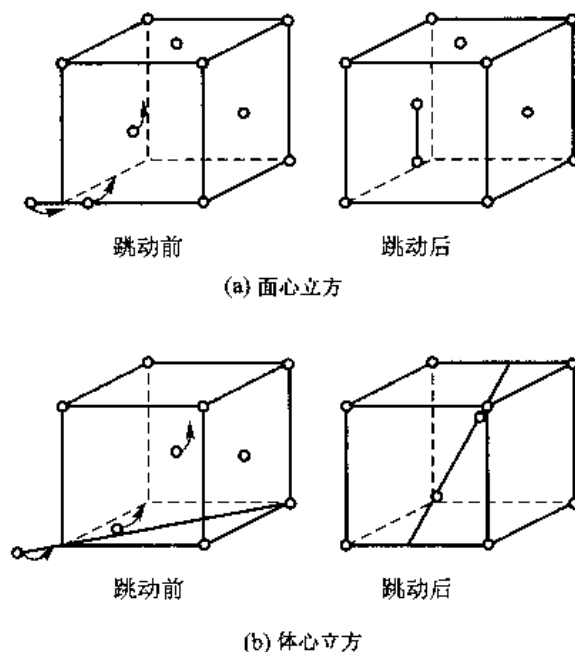


图8-3 哑铃原子对以及原子跳动前、后的排列情况

先观察分析扩散的宏观过程,建立描述扩散宏观过程的式子,然后再讨论微观理论。因为扩散是一个不可逆过程,它必须以适当的不可逆热力学式子来描述。详细讨论不可逆过程热力学不属于本课程的范围,以后的讨论中涉及这个领域时,仅直接采用一些结果。

8.2.1 参考系

讨论扩散的一个重要参数就是扩散流量 J ,它表示单位时间内通过单位面积的物质质量。流量总是相对于一定的参考坐标架而言的,如果系统中第 i 组元在某处相对于某一参考坐标架的移动速度为 v_i ,并且在该处的体积浓度为 C_i ^①,则这个组元在该处相对于所选参考坐标架的流量 J_i 为

$$J_i = C_i v_i \quad (8-1)$$

对于不同的参考坐标架,组元运动速度不同,从而流量也不同。讨论扩散过程常遇到好几种不同的参考系,它们对描述不同的过程有各自的作用。在这里,只简单介绍两种参考系。

实验参考系:这种参考系相对于观察者不动,一般把坐标架固定在所研究试样的端部,忽略试样尺寸的变化,因而这种参考坐标架也可以固定在离试样端部任一固定的距离处。相对这种参考系的扩散流量记为 J^0 。

点阵参考系:这种参考系是把坐标固定在晶体点阵的原子面上,相对于这种参考系的扩散流量记为 J 。由于原子面难以看见,骤然看来,很难应用这种参考系。如果在晶体内插入惰性标志物,这些标志物可以是高熔点物质制造的细丝,也可以是存在于晶体内的氧化物粒子等,它们对扩散既无贡献又不改变扩散,只是随着邻近的原子面移动,相当于固定在晶体点阵原子面上。利用这些标志物可以获得点阵参考系。

① 这里所说的体积浓度 C_i 包括 i 组元的质量浓度 $\rho_i (\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$ 及 i 组元的浓度 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。以下的 C 是它们的代号。

相对于这两种参考坐标架的扩散流量在某些情况下是相同的,但在很多情况下是不相同的。在扩散过程中,若在某处点阵参考系相对于实验参考系的运动速度为 \mathbf{v} ,则在该处相对于两种参考坐标架的流量之间的关系为

$$\mathbf{J}_i^0 = \mathbf{J}_i + C_i \mathbf{v} = C_i (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \quad (8-2)$$

式中, \mathbf{J}_i^0 和 \mathbf{J}_i 分别是系统中 i 组元在所讨论处相对于实验坐标架和点阵坐标架的流量。对于空位机制,组元应包括空位。为了突出空位的作用,把空位流量另外写出,表示为 \mathbf{J}_v (或 \mathbf{J}_v^0),因而,以后的 \mathbf{J}_i 中 i 组元不包括空位。设系统中含有 n 个组元,系统的体积浓度 C 应为

$$C = \sum_{i=1}^n C_i \quad (8-3)$$

上式中 i 也不包括空位,这是因为空位浓度非常低,在计算其他组元浓度时可以忽略。相对于点阵坐标架,由于点阵固定,所以通过点阵坐标架的流量总和为零,即

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_v = 0 \quad (8-4)$$

如果在扩散过程中能保持空位平衡浓度,即空位行为对不可逆过程的熵增不起作用,这时采用实验坐标架。由于坐标架相对于试样端部固定,相对于这个坐标架的空位流量为零,故其他各组元流量之和为零,即

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^0 = 0 \quad (8-5)$$

联合式(8-2)、式(8-3)和式(8-5),获得这两个参考系间相对运动速度 \mathbf{v} 和流量之间的关系为

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{C} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \quad (8-6)$$

应再次强调,式(8-6)中求和项不包含空位流量,式中负号表明点阵坐标架移动的方向与总流量方向相反。这个式子所表达的物理意义是很容易理解的。例如一维扩散,若流向点阵参考系左侧的物质流量大于流向右侧的物质质量,而空位保持平衡浓度,则有净物质流流入左侧,在保持宏观尺寸不变时,点阵参考系就向右侧推进了。

8.2.2 菲克定律

菲克定律是在 1855 年由菲克给出的扩散流量和浓度梯度的关系。

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k \quad (8-7)$$

式中, D_{ik} 是比例系数,称扩散系数,它的单位是 cm^2/s , ∇ 是哈密顿算子 ($\frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k$, i, j, k 分别是坐标架中 3 个坐标轴的单位矢量), C_k 是体积浓度。

对于实验坐标架,根据式(8-2)和式(8-7),得

$$\mathbf{J}_i^0 = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k + C_i \mathbf{v} \quad (8-8)$$

式(8-7)和式(8-8)是实验参考系及点阵参考系下菲克第一定律的普遍表达式。同样可以看到,一个组元的扩散流量不单受自身的浓度梯度控制,也受其他组元浓度梯度的控制。 $i=k$ 时, D_{ik} 即为组元扩散流量和自身浓度梯度的比例系数;当 $i \neq k$ 时, D_{ik} 即为扩散流量和其他组元浓度

梯度的比例系数。

若讨论的系统是无源(即在系统中不会产生或消失物质)系统(前面已经说过,讨论的系统内无化学反应),那么系统中的物质守恒。在系统某一局部的流量散度不为零时,某组元浓度在该局部区域会增加或减少,并遵从如下物质守恒方程

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (8-9)$$

式中,第一项是向量算符和流量的点乘,即流量的散度,表示在某处单位时间、单位体积的物质变化量;第二项表示该处的浓度(单位体积的物质质量)随时间的变化率。把式(8-7)代入式(8-9)中,得

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k) \quad (8-10)$$

这就是非克第二定律。因为 n 个组元的浓度梯度只有 $n-1$ 个是独立的,所以上式有 $n-1$ 个偏微分方程。一般情况下扩散系数和浓度有关,从而在一个浓度场内各处的扩散系数也和位置有关,所以上面的偏微分方程是非线性的。非线性方程很难获得解析解,只能采用数值方法求解。如果所讨论扩散过程浓度差的相对范围不太大(浓度最大变化和平均浓度的比值不超过 20%),把扩散系数看做与浓度无关的常数,用这个浓度范围的扩散系数平均值来近似作为扩散系数。这样,上面的非线性方程就变成线性方程

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 C_k \quad (8-11)$$

式中, $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$, 是拉普拉斯算符。在给出适当的边界条件和初始条件后,式(8-11)可以获得解析解。对于二元扩散,式(8-11)的解析解将在 8.3.4 节讨论。

8.2.3 二元系的扩散

上面从多元系出发,给出了普遍扩散唯象的描述。多元扩散比较复杂,有一些问题仍在探索和发展,而对二元扩散已经进行了广泛的理论和实验研究,所以这里选择二元扩散为主要讨论对象。

8.2.3.1 间隙固溶体中溶质原子的扩散

间隙固溶体中溶质原子的原子半径都比较小,它们处在溶剂点阵的间隙中,所以,它们以间隙机制扩散。溶剂原子则以空位机制扩散。间隙原子的扩散系数比溶剂大好几个数量级,所以,一般情况下溶剂的扩散可以忽略。这种扩散就好像只有间隙原子在一个固定溶剂点阵框架的间隙中穿行一样。另外,间隙固溶体的溶解度都很低,浓度变化引起的体积变化可以忽略。这时,实验坐标架和点阵坐标架的相对运动速度 \mathbf{v} 可看做为零,即这两种坐标架没有区别,即 $\mathbf{J}^0 = \mathbf{J}$ 。由于整个浓度场的浓度差异不大,通常可以用一个平均的扩散系数来描述各处的扩散系数,即可以直接使用式(8-11)来求解浓度场。

8.2.3.2 置换固溶体的扩散

虽然在 8.1 节讨论了处在点阵阵点上原子可能的几种扩散机制,但是,经常起作用的却是原子和单个空位换位的机制,下面的讨论是基于这种机制来进行的。另外,这里也不讨论其他场(如电场、温度场等)的作用,只讨论存在浓度场的扩散,即化学扩散。

因为扩散是溶剂或溶质原子和空位交换位置而进行的,所以,在 $A-B$ 二元系中除组元 A 、组元 B 之外,把空位也看做一个组元。首先看在两种坐标架下组元扩散流量间的关系。

根据式(8-6),点阵坐标架相对于实验坐标架的移动速度 \mathbf{v} 为

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{C}(\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B) \quad (8-12)$$

把式(8-12)代入式(8-2),并注意到 $x_i = C_i/C$ 的关系,得

$$\mathbf{J}_A^0 = -\mathbf{J}_B^0 = x_A \mathbf{J}_B + x_B \mathbf{J}_A \quad (8-13)$$

这就是组元在两个坐标架下流量间的关系。

在稀溶液中,忽略空位与组元间的交互作用,认为空位处于局部平衡,即 $\nabla \mu_v \approx 0$ 。这样,相对于点阵坐标架菲克第一定律的式(8-7)可写成

$$\mathbf{J}_A = -D_A \nabla C_A; \quad \mathbf{J}_B = -D_B \nabla C_B \quad (8-14)$$

式中, D_A 和 D_B 分别是组元 A 和 B 的禀性扩散系数。把式(8-14)代回式(8-12),得

$$\mathbf{v} = \frac{1}{C}(D_A - D_B) \nabla C_A = (D_A - D_B) \nabla x_A \quad (8-15)$$

把式(8-15)和式(8-2)结合,得

$$\mathbf{J}_A^0 = \mathbf{J}_A + \frac{C_A}{C}(D_A - D_B) \nabla C_A = -D_A \nabla C_A + \frac{C_A}{C}(D_A - D_B) \nabla C_A$$

因为 $x_A + x_B = 1$, 所以

$$\mathbf{J}_A^0 = -(x_A D_B + x_B D_A) \nabla C_A = -\tilde{D} \nabla C_A \quad (8-16)$$

式中, $\tilde{D} = x_A D_B + x_B D_A$, 称为化学或互扩散系数。禀性扩散系数是组元相对点阵坐标架而言的, 互扩散系数则是相对实验坐标架而言的, 在 $A-B$ 二元系中, 禀性扩散系数 D_A 和 D_B 数值不同, 而互扩散系数只有一个 \tilde{D} 。

互扩散系数 \tilde{D} 以及点阵坐标架相对实验坐标架移动的速度 \mathbf{v} 可以从实验测得(在 8.3.5.2 中讨论), 测出 \tilde{D} 和 \mathbf{v} 后, 根据式(8-15)和 $\tilde{D} = x_A D_B + x_B D_A$ 的关系可求出禀性扩散系数。

Smigelskas 和 Kirkendall 在 1947 年首先发现二元合金中两个组元的扩散速率不同, 他们把 Cu 和 $w_{Zn} = 30\%$ 的 Cu-Zn 合金焊合起来[如图 8-4(a)所示], 在原始焊合面放入细钼丝作为惰性标志物, 这个面称为 Kirkendall 平面。钼丝的熔点比铜高很多, 在钼丝中空位形成能和迁移能也比周围材料高得多, 结果, 空位流不渗入标志物, 标志物随点阵一起移动。实验表明在高温扩散后, 标志面移向富 Zn 的一侧, 这一现象称为 Kirkendall 效应。图 8-4(b)所示为 Cu 和 $w_{Zn} = 30\%$ Cu-Zn 合金组成的试样在 785 °C 保温测得的界面(标志物)移动距离与时间的关系。标志面的移动, 说明 Zn 的扩散比 Cu 快(后来测得 D_{Zn} 比 D_{Cu} 约大 3 个数量级)。如果扩散时没有发生孔洞或表面隆起, 放入的标志面就是用以作为点阵参考系的面, 标志面相对试样一端的移动就是点阵坐标架相对于实验坐标架的移动。只要这个移动速度不为零, 两个禀性扩散系数就不相等(见式 8-15), 标志面总是移向富扩散快组元的一侧。Kirkendall 效应是研究固态扩散的一个重要发现, 根据它可以摒弃直接换位机制。因为如果两个组元直接换位, 标志面就不会移动, 它们的禀性扩散系数只能相等。这个效应为空位机制提供了间接的证明。

禀性扩散系数是某组元扩散速率的表征, 下面讨论禀性扩散系数与热力学函数间的关系。

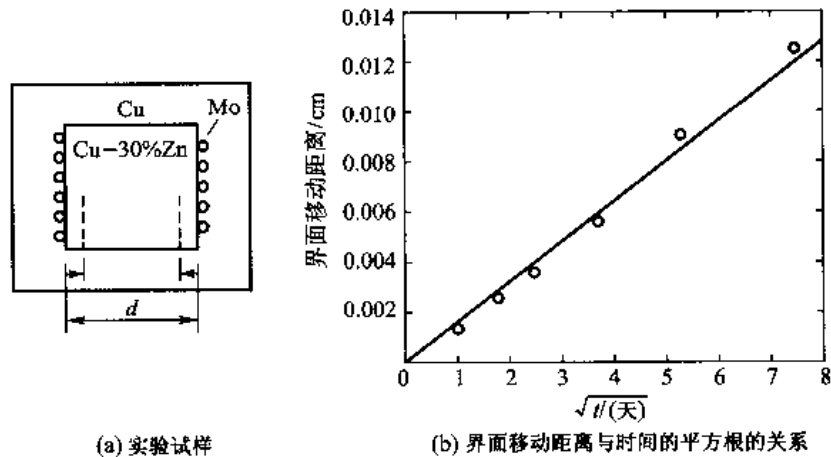


图 8-4 Smigelskas 和 Kirkendall 实验

可以根据扩散流量与化学势间的关系,通过运算导出禀性扩散系数与热力学性质之间的关系。但是这样的推导在概念上比较复杂,为了简化,这里用另一种比较简单但概念不十分严格的方法来导出这些关系。

在 $A-B$ 二元固溶体中 B 组元的迁移速率 v_B 与所受的力 F_B 成正比,即

$$v_B = M_B F_B \quad (8-17)$$

式中,比例系数 M_B 称为 B 组元的迁移率。假设 A 组元的化学势梯度对 B 组元没有作用,从热力学看,对于一维扩散, $F_B = -\partial\mu_B/\partial x$ 。把式(8-17)代入式(8-1)得

$$J_B = -C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial x} = -C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (8-18)$$

所以, B 组元的禀性扩散系数是

$$D_B = C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} \quad (8-19)$$

因为

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln(\gamma_B x_B) \quad (8-20)$$

式中, a_B 和 γ_B 分别是 B 组元的活度和活度系数, $\partial\mu_B/\partial C_B$ 为

$$\frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} = RT \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{RT}{C_B} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right] \quad (8-21)$$

把式(8-21)代入式(8-19),得

$$D_B = M_B RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right) \quad (8-22)$$

同理,

$$\frac{\partial\mu_A}{\partial C_A} = \frac{RT}{C_A} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right] \quad (8-23)$$

$$D_A = M_A RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right) \quad (8-24)$$

式(8-22)和式(8-24)说明禀性扩散系数和迁移率成正比。根据吉布斯-杜亥姆方程,联合式

(8-22)和式(8-24),得

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B}$$

所以式(8-22)和式(8-24)中方括号内的函数是相等的,称它为热力学因子,以 φ 表示,即

$$\varphi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}$$

因此, D_B 和 D_A 可简写成

$$\left. \begin{aligned} D_B &= M_B RT \varphi \\ D_A &= M_A RT \varphi \end{aligned} \right\} \quad (8-24a)$$

对于 B 在 A 中的极稀固溶液,因为活度系数近似为常数,所以热力学因子 $\varphi=1$,这时 D_B 变为

$$D_B = M_B RT \quad (8-24b)$$

但是,对于溶剂原子的禀性扩散系数 D_A 来说,不能用如式(8-24b)这样简单的形式。因为 $x_B \rightarrow 0$,所以,互扩散系数可以不涉及 D_A 而直接写成 $\tilde{D} = D_B$ 。

在上面反复地讨论了两种扩散系数,即禀性扩散系数 D_A 、 D_B 以及互扩散系数 \tilde{D} 。禀性扩散系数是相对点阵坐标架而言的,它一般和浓度有关;互扩散系数是相对实验坐标架而言的,一般它也和浓度有关。 \tilde{D} 可以通过 C_A 或 C_B 的浓度曲线来测量(见8.3.5.3节),根据 \tilde{D} 和惰性标志物移动的速率 v ,可计算出禀性扩散系数。

下面还要介绍另一种扩散系数——自扩散系数。在纯物质中,虽然没有任何浓度梯度存在,但由于原子的热振动可以使一些原子跳离自身的位置,原来处在某局部的原子经相当时间后会跑到其他地方去。若经非常长时间后,这些原子会均匀地分布在各处。这种现象就是自扩散。由于各个原子的不可辨认性,如果不采取特殊办法,不容易描述这种现象。为了感知自扩散现象,一般采用该物质的同位素为示踪物,把示踪物作为扩散组元。因为同位素示踪原子的化学性质和非同位素原子没有区别,它们的扩散行为是一样的,而示踪原子的浓度可以测量,这样就可以根据示踪原子的扩散行为来描述自扩散行为。自扩散系数常表示为 D^* 。对于均匀的 $A-B$ 固溶体,其中的 A 或 B 组元也会在该均匀固溶体内自扩散。同样可以以 A 或 B 的示踪原子 A^* 或 B^* 来描述这种行为。组元 A (或 B)在 $A-B$ 均匀固溶体中的自扩散系数以 D_A^{A-B} (或 D_B^{A-B})表示。这些扩散系数也是和浓度有关的。

测量极稀固溶体溶质原子的自扩散系数通常用溶质原子(B)的放射性同位素(示踪原子)在纯溶剂组元(A)中扩散的实验来实现,如图8-5(a)所示。在纯组元 A (溶剂)试样块的表面涂上一薄层组元 B 的放射性同位素 B^* ,使它向纯组元 A 中扩散。由于涂层极薄,扩散相当时间后构成示踪原子 B^* 在溶剂 A 中的极稀溶液,所以示踪原子的扩散系数 D_{B^*} 可以用式(8-24b)来描述。从化学角度看,组元 B 及其示踪原子 B^* 是没有差别的,二者的迁移率应相同,所以测得的示踪原子 B^* 的扩散系数和极稀溶液中组元 B 的禀性扩散系数相同,即

$$D_{B^*} = RT M_{B^*} = RT M_B = D_B \quad (8-25)$$

因为 D_B^{A-B} 和浓度有关,测量 D_B^{A-B} 时在某一成分均匀 $A-B$ 固溶体试样块的表面涂上一薄层组元 B 的放射性同位素 B^* [如图8-5(b)所示],使它向 $A-B$ 固溶体中扩散,测得某一浓度下的 D_B^{A-B} 。

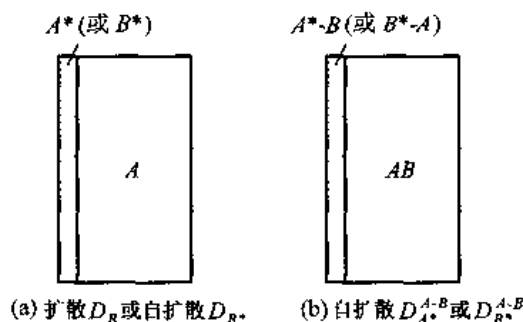


图 8-5 测量自扩散系数的实验试样

上面讨论的是稀溶液的情况,对于一般非稀溶液,组元之间的交互作用不能忽略。Manning 从简化的随机合金模型出发,然后推广到一般非随机合金,得

$$D_B = D_{B^*}^{A-B} \varphi r_B \quad (8-26)$$

$$D_A = D_{A^*}^{A-B} \varphi r_A$$

式中, r 是一个反映组元间交互作用的系数,对这一系数的详尽分析已超过本课程的范围,故这里不作详细讨论。如果忽略了这些交互作用,即 $r_A = r_B = 1$,这时式(8-26)就变成式(8-24a)的形式。这种简单形式的方程早期由 Darken 导出,后综合为如下形式:

$$\left. \begin{aligned} D_A &= D_{A^*}^{A-B} \varphi; \quad D_B = D_{B^*}^{A-B} \varphi \\ \tilde{D} &= (x_A D_{B^*}^{A-B} + x_B D_{A^*}^{A-B}) \varphi \end{aligned} \right\} \quad (8-27)$$

雷诺等以 Au-Ni 二元系扩散实验结果验证了上列方程。Au-Ni 在高于 800 °C 时组成完全互溶固溶体,如图 8-6(a) 所示。图 8-6(b) 所示为根据热力学计算 900 °C Au-Ni 合金的热力学因子 φ ,图 8-6(c) 所示为实验测得的 D_{Ni}^{Au-Ni} 和 D_{Au}^{Au-Ni} 。图 8-6(d) 中所示实线是根据 Darken 方程用图 8-6(b) 和图 8-6(c) 数据计算的互扩散系数,虚线是实验测得的互扩散系数(实验方法见 8.3.5.3 节),计算值和实验值在一定的误差范围内相符。

Darken 公式和 Manning 公式中都含有热力学因子 φ 项。有时, φ 随成分或温度的变化远比扩散系数中其他项剧烈得多,因为 φ 和二元系摩尔自由能与成分的二阶导数有关,自由能对 x 取二阶导数,得

$$\varphi = \frac{x_A x_B}{RT} \frac{d^2 G}{dx_B^2} \quad (8-28)$$

在含有固溶度间隙的二元系中,当成分接近拐点线时, $d^2 G/dx_B^2 \rightarrow 0$, 即 $\varphi \rightarrow 0$, 从而使扩散系数大幅度减小。当成分处在拐点线之内时, $d^2 G/dx_B^2 < 0$, 从而扩散系数为负值,组元扩散的方向变成从低浓度区向高浓度区扩散,这称为上坡扩散。

+++++

例题 8-1 根据图 8-6(b) 和图 8-6(c) 给出的数据计算 $x_{Ni} = 0.4$ 以及 $x_{Ni} = 0.6$ 两种合金在 900 °C 时的互扩散系数,并和实测数据进行比较。

解 从图 8-6(b)、(c) 中得到

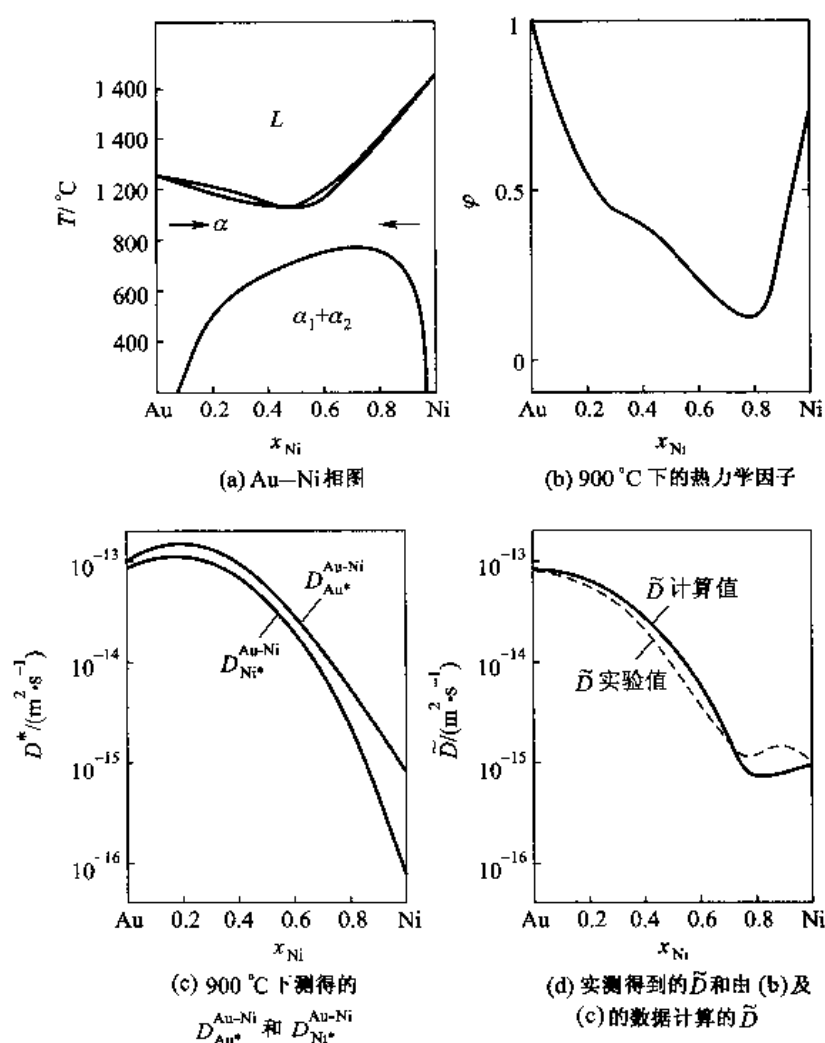


图 8-6 Au-Ni 合金的互扩散系数

x_{Ni}	φ	$D_{Ni}^{Au-Ni}/(m^2 \cdot s^{-1})$	$D_{Au}^{Au-Ni}/(m^2 \cdot s^{-1})$
0.4	0.4	8.8×10^{-14}	10^{-13}
0.6	0.24	2.45×10^{-14}	4.08×10^{-14}

把表中数据代入 $\tilde{D} = (\lambda_A D_B^{A-B} + \lambda_B D_A^{A-B}) \varphi$

得到 $\tilde{D}_{(x_{Ni}=0.4)} = 3.7 \times 10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$; $\tilde{D}_{(x_{Ni}=0.6)} = 7.82 \times 10^{-15} m^2 \cdot s^{-1}$

可以看出, 计算结果和实测数据接近。

+++++

8.2.4 扩散方程的解

在 8.2.2 中根据质量守恒定理给出了无源和无化学反应系统的扩散微分方程式(8-10)和式(8-11), 通过后面的讨论又知道 n 元系中这些方程有 $n-1$ 个是独立的。一般情况下, D 是浓度的函数, 扩散微分方程是非线性的[式(8-10)], 这需要用数值方法求解。如果假设 D 和成分

无关,则扩散微分方程是线性的[式(8-11)],这样,在适当的边界条件和初始条件下可以获得解析解。

若已经知道了扩散系数,可以根据具体边界和初始条件下的扩散方程来预测某一瞬时的浓度场;同样也可以在确定的边界和初始条件下进行扩散实验,从测定的浓度场反过来求出扩散系数。

根据具体边界条件的不同,扩散方程的解是不同的,在这一节中只讨论二元系一维扩散这种最简单情况的解,并且也不太着重其中的数学过程,仅以此建立解的基本概念和介绍解的基本应用。有关的详细论述可参考一些专业论著。

8.2.4.1 稳态扩散

当扩散场中各处的浓度保持不变时,即浓度场不随时间而变, $\partial C/\partial t = 0$,这称为稳态扩散。根据式(8-9),这时有

$$\nabla \cdot J = 0 \text{ 或 } \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k) = 0 \quad (8-29)$$

现以扩散系数为常数, $D_{ij}(i,j) = 0$ 时的两个例子来讨论稳态扩散。

考虑通过一个厚度为 d 的薄板的扩散。扩散系数为 D ,板两侧表面 $x=0$ 和 $x=d$ 的浓度分别为 C_1 和 C_2 。扩散经过相当时间后达到稳态。因为是一维扩散,故

$$J = -D \frac{dC}{dx} = \text{常数}, \text{ 所以 } \frac{dC}{dx} = \text{常数} = \frac{C_2 - C_1}{d}$$

在板内任一处的浓度 $C(x)$ 为

$$C(x) = \frac{x}{d}(C_2 - C_1) + C_1$$

通过板任一处的扩散流量相等,即

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{d}$$

如果知道板厚 d 和板表面的浓度 C_1 和 C_2 ,就可以从实验得到的流量 J 求出扩散系数 D 。

+++++

例题 8-2 一块厚度为 d 的薄板,在 T_1 温度下两侧的浓度分别为 C_1 、 C_0 ($C_1 > C_0$),当扩散达到平稳态后,给出扩散系数为常数,扩散系数随浓度增加而增加,扩散系数随浓度增加而减小等三种情况下的浓度分布示意图。并求出第一种情况下板中部的浓度。

解 对于平稳态, $\nabla \cdot J = 0$ 。一维扩散时 $D(dC/dx) = \text{常数}$ 。

(1) 扩散系数为常数时, dC/dx 也应为常数,故浓度分布是直线,如图 8-7(a)所示。其中部的浓度 $C = (C_1 + C_0)/2$ 。

(2) 扩散系数随浓度增加而增加时, dC/dx 应随浓度增加而减小,浓度分布曲线是上凸的曲线,如图 8-7(b)所示。

(3) 扩散系数随浓度增加而减小时, dC/dx 应随浓度增加而增加,浓度分布曲线是下凹的曲线,如图 8-7(c)所示。

+++++

例题 8-3 一个用来在气流中分隔氢的塑料薄膜,稳态时薄膜一侧氢的浓度为 0.025 mol/m^3 ,薄膜另一侧为 0.0025 mol/m^3 。已知薄膜的厚度为 $100 \mu\text{m}$,穿过薄膜的氢流量是 $2.25 \times 10^{-6} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{s)}$,设在该浓度范

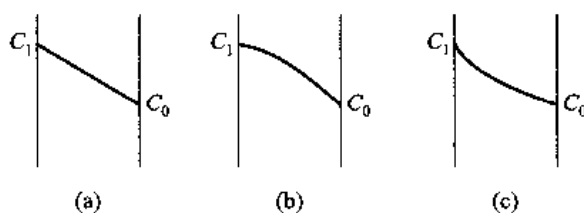


图 8-7

围氢的扩散系数 D 为常数,求该温度下氢的扩散系数。

解 这是稳态膜的问题, $\nabla \cdot J = 0$, $J = -D(dC/dx) = \text{常数}$, 故

$$D = -\frac{J}{(dC/dx)} \approx -\frac{J}{(C_2 - C_1)/\Delta x}$$

又根据例题 8-1 的解答,知道浓度梯度是常数,即 $dC/dx = (C_2 - C_1)/\Delta x$,再把题目给出的数据代入,求出

$$D = -\frac{J}{(C_2 - C_1)/\Delta x} = -\frac{2.25 \times 10^{-6}}{(0.0025 - 0.025)/(100 \times 10^{-6})} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

+++++

例题 8-4 壁厚为 d 的管壁,管的内壁半径为 r_1 ,外壁半径为 r_2 ,管的长度为 l ,如图 8-8 所示。有扩散物质从管内通过管壁不断向外扩散,达到稳态后,内壁浓度为 C_1 ,外壁浓度为 C_2 ,扩散系数为 D 。求扩散 t 时刻后,单位长度管子扩散的物质质量。

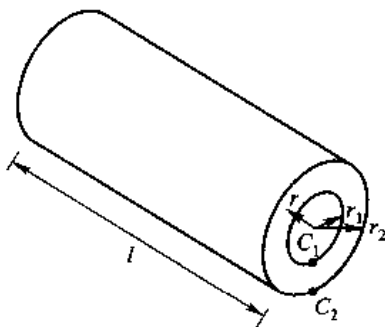


图 8-8

解 从图 8-8 可看出,这种扩散是轴对称的,即浓度只和 r 有关。将平稳态的 $\nabla \cdot J = 0$ 式用柱坐标表达,得

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

这个方程的通解是

$$C = A + B \ln r$$

式中, A 和 B 是根据边界条件定出的系数。因 $r = r_1$ 时 $C = C_1$; $r = r_2$ 时 $C = C_2$, 即

$$C_1 = A + B \ln r_1; \quad C_2 = A + B \ln r_2$$

故

$$B = \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)}; \quad A = C_1 - \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln r_1$$

把 A 和 B 代入通解,得出

$$C = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln(r/r_1) = \frac{C_1 \ln(r_2/r) + C_2 \ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

管壁各处的浓度梯度为

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1}{r} \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)}$$

由此看出,与薄板的情况不同,管壁各处的浓度梯度是不同的,但它们不随时间而变。在管壁各处的扩散流量为

$$J = D \frac{1}{r} \frac{C_1 - C_2}{\ln(r_2/r_1)}$$

扩散 t 时刻后,单位长度管子扩散的物质质量是

$$M = 2\pi r t J = 2\pi t D \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)}$$

当测量出经 t 时刻后的扩散物质 M 后,可以计算出扩散系数 D 。根据这个解的浓度表达式,可以画出沿管壁厚度的浓度分布曲线。若 $C_2 = 0$, C/C_1 曲线只与 r_2/r_1 有关。图 8-9 所示为 $C_2 = 0$, $r_2/r_1 = 2, 5, 10$ 时管壁的 C/C_1 分布。

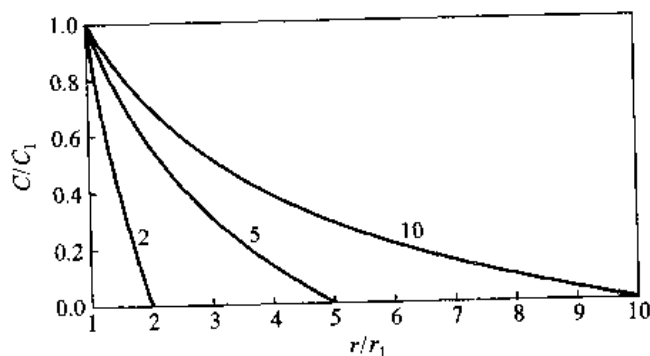


图 8-9 $C_2 = 0$, $r_2/r_1 = 2, 5, 10$ 时管壁的浓度分布

8.2.4.2 扩散系数和浓度有关时扩散方程的积分解

对于二元系扩散,如果采用实验坐标架,因相对于这个坐标架的空位流量为零,所以式(8-11)只有一个独立方程。对于置换型固溶体,所用的扩散系数应是互扩散系数。对于间隙固溶体的间隙原子扩散,所用的扩散系数就是间隙原子的扩散系数。在下面讨论中,不区别哪一种扩散系数,统一用 D 表示。

这里讨论一维扩散的简单情况,此时。菲克第二定律变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8-30)$$

以 $C = C(\lambda)$ 对式(8-30)作变量置换,其中 $\lambda = x/\sqrt{t}$,则式(8-30)变成常微分方程

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (8-31)$$

该方程就是玻耳兹曼方程。这个方程的另一种形式是

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d\lambda}{D} = \frac{dD}{D} + \frac{d\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)}{\frac{dC}{d\lambda}} \quad (8-32)$$

对 λ 积分一次,得

$$-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda = \ln D + \ln \frac{dC}{d\lambda} - \ln k_2 \quad (8-33)$$

再积分一次,最后得

$$C = k_1 + k_2 \int_0^\lambda \frac{d\lambda}{D} \exp \left\{ \int_0^\lambda \left[-\frac{\lambda}{2D} d\lambda \right] \right\} \quad (8-34)$$

式中, k_1 和 k_2 是积分常数。因为 D 和浓度 C 有关, 所以在积分号之内包含 C , 这样, 这个积分方程并不是一个直接解, 还需要用数值方法才能获得真正解。

8.2.4.3 扩散系数为常数时半无限长扩散偶扩散方程的解

半无限长扩散偶由不同成分的两根半无限长试样焊接在一起而构成, 如图 8-10 所示。这种条件下的扩散是一维扩散。扩散偶实验是最广泛采用的方法。现在讨论扩散系数为常数(不随成分而变化)的情况。当所讨论的体系中浓度相对变化范围(最大浓度变化和平均浓度之比值)不大于 20% 时, 可用这个浓度范围扩散系数的平均值来近似整个场中的扩散系数值。当 D 为常数时, 式(8-34)变为

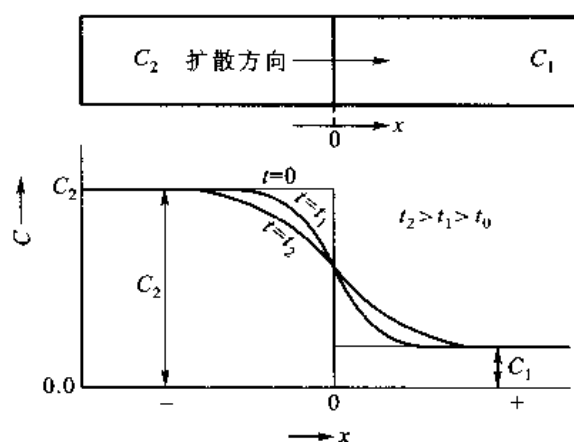


图 8-10 上部是扩散偶, 下部是经不同时间扩散后试样中的浓度分布

$$C = k_1 + \frac{k_2}{D} \int_0^\lambda \exp \left(-\frac{\lambda^2}{4D} \right) d\lambda \quad (8-35)$$

把式(8-35)换回以 x 作变量, 得

$$C = k_1 + \frac{2k_2}{\sqrt{D}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp \left(-\frac{\zeta^2}{4Dt} \right) d\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

即

$$C = k_1 + \frac{k_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \operatorname{erf}(\beta) \quad (8-36)$$

式中,

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \\ \operatorname{erf}(\beta) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\zeta^2} d\zeta \end{aligned} \right\} \quad (8-37)$$

$\operatorname{erf}(\beta)$ 是误差函数, ζ 是一个哑变量。误差函数是一个列表函数, 表 8-1 中列出了一些误差函数的值。

表 8-1 误差函数值表

β	$\text{erf}(\beta)$	β	$\text{erf}(\beta)$	β	$\text{erf}(\beta)$
0	0	0.55	0.563 3	1.3	0.934 0
0.025	0.028 2	0.60	0.603 9	1.4	0.952 3
0.05	0.056 4	0.65	0.642 0	1.5	0.966 1
0.10	0.112 5	0.70	0.677 8	1.6	0.976 3
0.15	0.168 0	0.75	0.711 2	1.7	0.983 8
0.20	0.222 7	0.80	0.742 1	1.8	0.989 1
0.25	0.276 3	0.85	0.770 7	1.9	0.992 8
0.30	0.328 6	0.90	0.797 0	2.0	0.995 3
0.35	0.379 4	0.95	0.820 9	2.2	0.998 1
0.40	0.428 4	1.0	0.842 7	2.4	0.999 3
0.45	0.475 5	1.1	0.880 2	2.6	0.999 8
0.50	0.520 5	1.2	0.910 3	2.8	0.999 9

这个函数有如下性质:

$$\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta); \quad \text{erf}(0) = 0; \quad \text{erf}(\infty) = 1 \quad (8-38)$$

除用列表形式表达误差函数值外,还可以用下式相当精确地表达误差函数值:

$$\text{erf}(\beta) = [1 + \pi \exp(-2\beta^2/3)/4\beta^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (\beta > 0) \quad (8-39)$$

当 $\beta < 0$ 时,利用 $\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$ 可得相应的函数值。式(8-39)对变量所有范围($-\infty < \beta < \infty$)的函数值最大误差不超过 0.4%。

图 8-10 所示扩散偶的边界条件和初始条件是

$$\left. \begin{aligned} C(x > 0, t = 0) &= C_1; \quad C(x < 0, t = 0) = C_2 \\ C(x = \infty, t > 0) &= C_1; \quad C(x = -\infty, t > 0) = C_2 \end{aligned} \right\} \quad (8-40)$$

把边界条件代入式(8-39),得

$$k_1 = \frac{C_1 + C_2}{2}; \quad k_2 = \frac{C_1 - C_2}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

最后,获得半无限大扩散偶在式(8-40)所表达边界条件下的扩散方程解是

$$C = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (8-41)$$

$1 - \text{erf}(\beta)$ 通常称为余误差函数,记做 $\text{erfc}(\beta)$ 。

若已经知道扩散系数,在扩散 t 时刻后,对不同 x 值求出 $x/(2\sqrt{Dt})$,然后从误差函数值表查出或由式(8-39)计算出 $\text{erf}[x/(2\sqrt{Dt})]$ 的值,根据式(8-41)就可以获得浓度分布曲线。图 8-10 中示出了两个时刻的浓度分布曲线。如果以 $(C - C_1)/(C_2 - C_1)$ 作纵坐标,以 $x/(2\sqrt{Dt})$ 作横坐标,那么不论 C_1 和 C_2 为何值,也不论任何时刻,所得的曲线是相同的。

从图 8-10 所示浓度分布曲线看出,浓度分布是以 $x=0$ 面呈反对称的;另外,不论在扩散过程的什么时刻($t \geq 0$), $x=0$ 处的浓度维持常数。利用界面浓度维持常数这一特点,对于很多表面浓度维持常数而尺度可看做半无限大的实际扩散问题可以套用这种解。若试样表面浓度为 C_s ,试样原始浓度仍为 C_1 ,则式(8-36)中的系数 k_1 变为 C_s ,系数 k_2 变为 $(C_1 - C_s) \sqrt{D/\pi}$,这时的解为

$$C = C_s - (C_s - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8-42)$$

还应该注意,在这种情况下,当 $x < 0$ 时这个解是没有意义的。 t 时刻渗入的总量 $Q(t)$ 是 $C - C_1$ 在整个空间的积分(从 0 到 ∞ 积分),积分后得

$$Q(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (C_s - C_1) \sqrt{Dt} \quad (8-43)$$

包含误差函数形式的解一般称为误差函数解。这类解可用于讨论金属表面渗层(例如钢的表面渗碳、渗氮、渗金属、硅的掺杂预沉积等)或脱层(如钢的脱碳)。因为渗层相对于工件尺寸小得多,工件可近似看做无限大,如果渗层时表面保持或近似保持浓度不变,并且扩散系数近似看做常数,可以直接使用这些式子求近似解。

+++++

例题 8-5 一块厚钢板, $w_c = 0.1\%$, 在 930°C 渗碳, 表面碳浓度保持 $w_c = 1\%$, 设扩散系数为常数, $D = 0.738 \exp[-158.98(\text{kJ/mol})/RT] (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 。(1) 求距表面 0.05 cm 处碳浓度 w_c 升至 0.45% 所需要的时间。(2) 距表面 0.1 cm 处获得同样的浓度(0.45%)所需时间又是多少?(3) 导出扩散系数为常数时, 在同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式。

解 先求出在 930°C 的扩散系数

$$\begin{aligned} D &= 0.738 \exp[-158.98(\text{kJ/mol})/(RT)] \\ &= 0.738 \exp[-158.98/(8.314 \times 1203)] \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 9.22 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

按题意, 浓度分布符合式(8-42)给出的误差函数解。现在 $C_s = 1, C_0 = 0.1, C = 0.45$ (注意, 菲克定律中的浓度是体积浓度, 现在题目给出的是质量浓度, 应该把质量浓度换算为体积浓度。但是这里所用的误差函数解等号两侧都有浓度, 近似使两侧浓度的换算系数相等, 所以直接用质量浓度计算。下面遇到类似问题也是如此处理, 不再解释), 代入误差函数解, 求得误差函数

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \frac{1 - 0.45}{1 - 0.1} = 0.611$$

查误差函数值表[或用式(8-39)近似计算], 得

$$\beta = 0.61 = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

(1) $x = 0.05 \text{ cm}$ 处浓度为 0.45% 所需要的时间

$$t = \frac{x^2}{4D \times 0.61^2} = \frac{0.05^2}{4 \times 9.22 \times 10^{-8} \times 0.61^2} \text{s} = 1.822 \times 10^4 \text{s} = 5.06 \text{ h}$$

(2) 因渗入浓度与上一问相同, 故 $\operatorname{erf}(\beta)$ 相同, 亦为 0.611 , 即 β 为常数。在同一温度下, 两个不同距离 x_1 和 x_2 所对应的时间 t_1 和 t_2 有如下关系:

$$\frac{x_1}{\sqrt{Dt_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{Dt_2}}, \quad \text{即 } t_2 = \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 t_1$$

在距表面 0.1 cm 处获得同样浓度(0.45%)所需的时间 t_2 为

$$t_2 = \left(\frac{0.1}{0.05}\right)^2 \times 1.822 \times 10^4 \text{s} = 7.288 \times 10^4 \text{s} = 20.24 \text{ h}$$

(3) 根据(2)的解释, 同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式为

$$x = k\sqrt{t}$$

式中, k 为与扩散系数有关的常数, 这就是著名的渗入距离与时间的方根关系。

+++++

前面导出的式子都是假设扩散偶是无限长或半无限长, 实际上的工件不会无限长, 但是, 只要扩散距离小于工件的尺寸, 都可以应用这些式子。如果工件比较小或扩散的时间很长, 扩散的距离比工件尺寸大, 则上面的式子不能应用。有限长的工件保持表面渗入物质, 在扩散足够长时间后, 其中的浓度会趋于均匀。若厚度为 L 的板内物质浓度为 C_0 , 板的两侧表面浓度保持为 C_s , $C_0 > C_s$, 物质将会逸出表面。在 $t > 0$ 的任一时刻, 板内的平均浓度 C_m 比较可靠地近似为

$$C_m = C_0 + \frac{8}{\pi^2} (C_0 - C_s) \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (8-44)$$

这个式子的有效范围是 $(C_m - C_s)/(C_0 - C_s) < 0.8$, 也就是说, 是长时间扩散。图 8-11 所示为板、球和圆柱的饱和分数 $(C_m - C_0)/(C_s - C_0)$ 随 \sqrt{Dt}/L 的变化曲线。用一个量纲为 1 的参数 \sqrt{Dt}/L (L 是半板厚、球半径或圆柱半径) 来衡量均匀化的程度, 对于板, 当 $\sqrt{Dt} = 1.51L$ 时; 对于圆柱, 当 $\sqrt{Dt} = 1.01L$ 时; 对于球, 当 $\sqrt{Dt} = 0.751L$ 时均匀化基本完成 [$(C_m - C_0)/(C_s - C_0) > 98\%$], 这些关系可以作为在给定条件下扩散控制过程完成时间的快速估计。

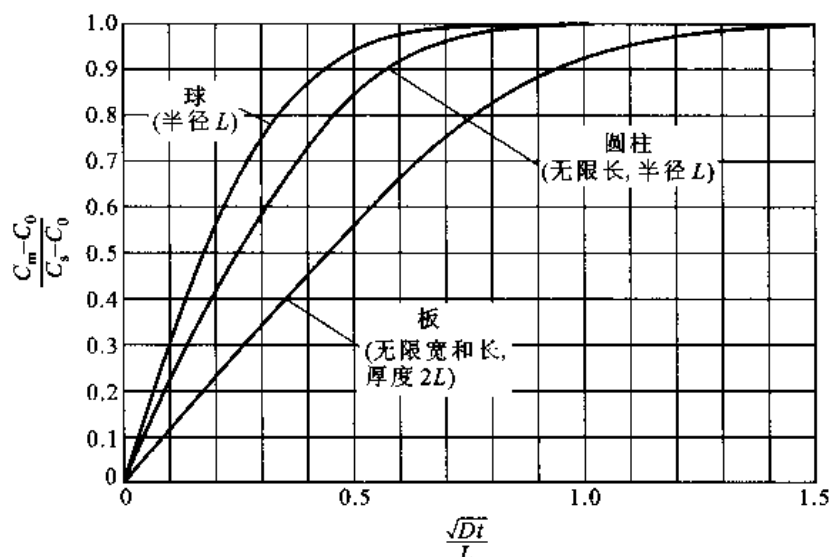


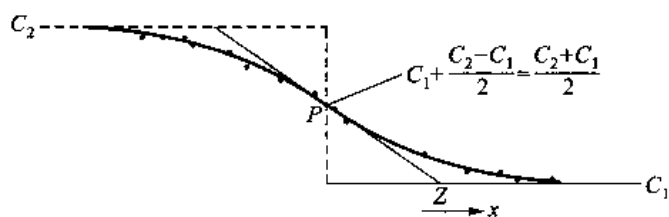
图 8-11 饱和分数 $(C_m - C_0)/(C_s - C_0)$ 与 \sqrt{Dt}/L 的关系

8.2.4.4 用扩散偶方法求扩散系数

扩散偶实验广泛用来测定扩散系数。把欲测定扩散系数的体系按成分要求设计扩散偶, 在要求的温度下保温一定时间, 再把扩散偶快速冷却到室温, 然后剖开试样, 精确地测出浓度分布曲线, 根据浓度分布曲线来测定扩散系数。

如果扩散系数是常数, 直接用浓度分布曲线和相应边界条件下的解拟合, 从而提取扩散系数。一般有两种简单的方法可以达到此目的: 第一种方法是把浓度分布曲线各点的相对浓度和距离描绘在一种所谓几率纸上, 此时曲线变为直线, 根据直线来提取扩散系数; 另一种方法是量出浓度分布曲线在坐标原点处 (图 8-12 中的 P 点) 的切线在 $C = C_1$ 上所截的距离 Z , 由 Z 计算 D 。从图 8-12 中可以看出, 浓度曲线在 $x = 0$ 处的斜率等于 $-(C_2 - C_1)/2Z$ 。另外, 根据式 (8-41) 又得

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_1 - C_2}{2\sqrt{\pi Dt}}$$

图 8-12 由扩散曲线提取 Z 值

这样, 扩散系数 D 为

$$D = Z^2 / \pi t \quad (8-45)$$

如果 D 不能看做和成分无关, 那么浓度分布不能直接应用式 (8-41) 描述。这时, 对式 (8-31) 乘以 $d\lambda$, 然后从 C_1 到 C 积分, 得

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \left. \frac{dC}{d\lambda} \right|_{C_1}^C$$

因为 $\left. \frac{dC}{d\lambda} \right|_{C_1} = 0$, 故

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \left. \frac{dC}{d\lambda} \right|_C$$

把 $\lambda = x/\sqrt{t}$ 代回, 整理得

$$D = -\frac{1}{2t \left. \frac{dC}{dx} \right|_C} \int_{C_1}^C x dC \quad (8-46)$$

根据物质守恒, 式 (8-46) 中的积分项必须满足

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 0 \quad (8-47)$$

据此, 按如下方法定出式 (8-47) 的坐标原点: 实验获得浓度曲线后, 找出一个平面, 在这个平面两侧浓度曲线与 $C = C_1$ 和 $C = C_2$ 边所围成的面积相等 (图 8-13 中所示的面积 A_1 和面积 A_2 相等), 这个平面位置就是原点, $x = 0$ 。在这个坐标下, 式 (8-47) 得到满足。这个平面称 Matano 平面。若要求图 8-13 的试样浓度为 C 处的扩散系数, 用作图法求出曲线在 C 浓度的斜率 $\left(\frac{dC}{dx} \right)_C$ 和

$\int_{C_1}^C x dC$ 积分面积 (图 8-13 中的阴影面积), 把数值代入式 (8-46) 就可求得扩散系数。如果还要测出组元 A 和组元 B 的禀性扩散系数, 那么, 除了按上述方法测得互扩散系数 D 外, 还应知道扩散过程中点阵坐标架相对于实验坐标架的漂移速率 v 。对于原始焊合面, 理论和实验都证明它的漂移距离正比于 \sqrt{t} , (见图 8-4), 因而漂移速率 $v = \Delta x / 2t$, 其中 Δx 是漂移距离。为了测出 Δx , 在原始焊合面放入惰性标志物, 如果忽略了因浓度不同而引起的点阵常数变化, 并且空位保持平衡浓度, 则后来的 Matano 平面就是初始的焊合面位置。这样, Matano 平面和标志物平面之间的距离就是 Δx , 根据 Δx 连同测得的 D 就可以求出在标志平面处浓度的禀性扩散系数。

Kirkendall 效应经常伴随有另一种称为 Frankel 效应的现象, 在扩散退火时焊合面的一侧发生收缩, 并出现微空洞, 另一侧则有物质堆积, 如图 8-14 所示。虽然从图 8-14 中也可看出

$D_A > D_B$, 但是如果出现这一现象, 式(8-15)不再适用, Matano 平面也不再和原来焊合面重合, 也就是说, 不能用上述方法测量互扩散系数和禀性扩散系数。

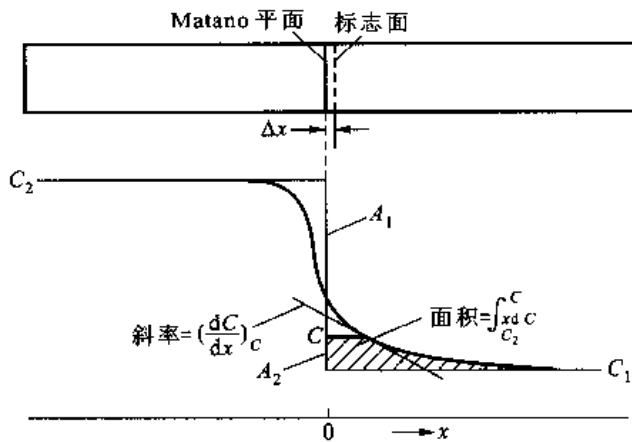


图 8-13 用扩散偶测量互扩散系数及禀性扩散系数

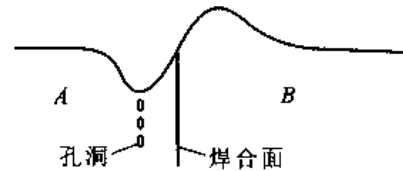


图 8-14 Frankel 效应的示意图

8.2.4.5 扩散系数为常数时用分离变量获得的扩散方程解

一维扩散的菲克第二定律式(8-30)含 x 和 t 两个变量, 它的解一定可以表达为以 x 为变量的函数 $X(x)$ 和以 t 为变量的函数 $T(t)$ 的乘积

$$C(x, t) = X(x)T(t) \quad (8-48)$$

把它代入式(8-30), 得

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (8-49)$$

由于 x 和 t 是独立变量, 所以式(8-49)左端和右端必然等于同一个常数。这样式(8-49)可以分为如下两个常微分方程:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda^2 D \quad (8-50)$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (8-51)$$

由这两个微分方程很易解得

$$T = \exp(-\lambda^2 Dt)$$

$$X = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x$$

结果, 解的形式为

$$C = (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (8-52)$$

式中, A 和 B 是积分常数。由于扩散系数为常数时的扩散方程是线性的, 它的通解应由式(8-52)叠加, 得

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \cos \lambda_n x + B_n \sin \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (8-53)$$

式中, A_n 和 B_n 也是常数。从上面的解看出, 式(8-51)的常数取负值 $(-\lambda)$ 是为了使浓度对时间 t 收敛。这种形式的解应用于初始状态 $t=0$ 时浓度不均匀分布的情况十分方便。因为任何一个初始浓度分布 $C=f(x)$ 总可以展开为傅氏级数, 故式(8-53)中的 A_n 、 B_n 和 λ_n 相应也可求出

来。 $\exp(-\lambda_n^2 Dt)$ 是各级谐波振幅随时间的衰减因子。 $t=0$ 时的式(8-53)就是初始的浓度分布。随着时间延长,振幅下降,这是一个均匀化过程。一个成分不均匀的材料,经保温扩散以使其成分均匀的处理称为均匀化退火。

讨论一个最简单的例子。设初始浓度沿一维的分布是正弦型,即

$$C(t=0) = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{L} \quad (8-54)$$

式中, $(\Delta C)_0$ 是初始状态时的浓度振幅; L 是分布的半周期,如图8-15所示。根据式(8-53),这种情况的解是

$$C = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{L} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}\right) \quad (8-55)$$

衰减因子中包含 $-t/L^2$ 项,所以原始浓度分布的波长越短,振幅衰减的速率就越大。例如,两个相同的合金都具有相同的不均匀成分,但其中一个经塑性变形压缩,厚度被压为原来的 $1/10$,其不均匀成分分布的波长也被压缩为原来的 $1/10$ 。设未压缩试样成分的半波长为 L_1 ,压缩试样成分半波长 $L_2 = L_1/10$,两个合金放在同一个温度下进行均匀化退火,使压缩试样成分振幅衰减为原来的 $1/e(0.368)$ 倍,即衰减因子等于 $1/e$ 时:

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L_2^2}\right) = \exp\left(-\frac{100\pi^2 Dt}{L_1^2}\right) = \frac{1}{e}, \text{ 即 } \frac{\pi^2 Dt}{L_1^2} = \frac{1}{100}$$

而对于未压缩试样,在相同时间内的衰减为

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L_1^2}\right) = \exp\left(-\frac{1}{100}\right) = 99.00\%$$

即是说,压缩试样成分振幅衰减了 $1 - 0.368 = 63.2\%$ 时,未压缩试样成分振幅只衰减了 1% 。从此可看出,波长对衰减速率的影响非常大。

如果原始成分不是正弦分布,但有一定的波长数 $(2L)$,这样,总可以把原始成分用傅氏级数描述,即把它分解成一系列谐波。初始浓度分布 $C(x, 0)$ 展成傅氏级数为

$$C(x, 0) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n \cos \frac{n\pi x}{L} + B_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \quad (8-56)$$

式中, $A_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} C(\zeta, 0) \cos \frac{n\pi \zeta}{L} d\zeta$

$$B_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} C(\zeta, 0) \sin \frac{n\pi \zeta}{L} d\zeta$$

显然,其中 $A_0/2$ 等于平均浓度 C_m 。原来的浓度分布分解为半波长为 $L, L/2, L/3, \dots, L/n$ 等无限个谐波叠加。按式(8-53),这时的解为

$$C(x, t) = C_m + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n \cos \frac{n\pi x}{L} + B_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt\right] \quad (8-57)$$

每一种谐波都按其自身的衰减因子 $\exp[-(n\pi/L)^2 Dt]$ 衰减。因为高阶谐波的波长短,衰减速率快,所以控制均匀化过程速率的是几个低阶谐波。现在定量地看在相同时间内当主波($n=1$)振

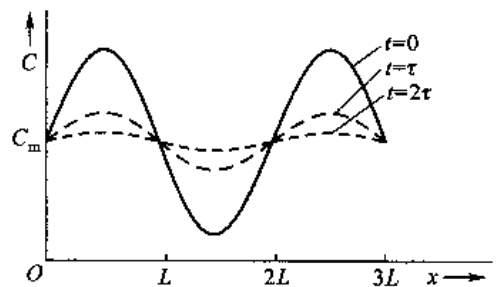


图8-15 初始浓度是正弦分布, 扩散退火时浓度振幅的衰减

幅衰减到原来的 $1/e$ (0.368 倍) 时, 次级 ($n=2$) 及第三级 ($n=3$) 谐波衰减的程度。对于主波 ($n=1$), 振幅衰减到原来的 $1/e$, 即

$$\exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2}Dt\right) = \frac{1}{e}, \text{ 也即 } \frac{\pi^2}{L^2}Dt = 1$$

对于次级谐波, 在相同时间内振幅衰减为原来的

$$\exp\left(-\frac{4\pi^2}{L^2}Dt\right) = \exp(-4) = 0.01832$$

倍, 对于 $n=3$ 的谐波, 在相同时间内振幅衰减为原来的

$$\exp\left(-\frac{9\pi^2}{L^2}Dt\right) = \exp(-9) = 0.00012$$

倍, 可见, 高阶谐波的振幅比主波以快得多的速率衰减。这样, 浓度分布很快就变成正弦 (或余弦) 分布, 所以, 对于这类问题, 特别是扩散时间较长时, 为了方便, 常以单一的正弦 (或余弦) 波来近似描述。

注意到这种解中有一些特殊位置在整个过程中浓度保持不变, 即位相为 $0, \pi, 2\pi$, 以及和这些位置相当的地方, 它们的浓度始终等于平均浓度, 如图 8-15 所示。利用这一点可以把这种解应用到两侧表面浓度保持不变的有限厚度板扩散过程中。例如, 将一块板放在某种气氛中, 维持两侧表面浓度不变时渗入或脱去其他元素的过程就是这一类扩散过程。在初始时刻, 板的浓度是均匀的, 但表面浓度却不同于板内浓度 (比板内高或低)。这样, 首先以板的厚度为半波长, 以表面浓度和板内浓度之差为振幅, 把浓度分布展开成傅氏级数, 最后套用式 (8-57) 就可获得这个问题的解。

+++++

例题 8-6 设初始浓度为 C_0 厚度为 L 的板, 在维持表面浓度为 C_s 的条件下向板内渗入某一扩散组元, 求板内这个组元的浓度分布随时间变化的表达式。

解 坐标原点设在板的一侧, 把原来浓度分布展开成假想的周期函数, 在初始时刻的浓度分布 (如图 8-16 所示) 是

$$C(0 < x < L, t=0) = C_0$$

$$C(L < x < 2L, t=0) = 2C_s - C_0$$

把初始浓度分布展开成傅氏级数, 它的形式和式 (8-56) 一样。因为原始浓度分布为奇函数, 所以系数 A_n ($n \neq 0$) 必为 0, 现在的系数是

$$A_0 = \frac{1}{L} \int_0^L C_0 dx + \frac{1}{L} \int_L^{2L} (2C_s - C_0) dx = 2C_s$$

$$B_n = \frac{1}{L} \int_0^L C_0 \sin \frac{n\pi x}{L} dx + \frac{1}{L} \int_L^{2L} (2C_s - C_0) \sin \frac{n\pi x}{L} dx = -\frac{4}{n\pi} (C_s - C_0)$$

式中, n 为奇数。把 A_0, B_n 代回式 (8-56), 得

$$C(x, 0) = C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \sin \frac{2j+1}{L} \pi x$$

图 8-16 中给出上式 $n=1, 3, 5, 7, 9$ 时的几个谐波曲线。虽然把初始浓度分布展开成无限空间中的级数, 但是, 在实际问题中, 只有 $0 < x < L$ 的区间才有意义。最终的解是

$$C(x, t) = C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \sin\left(\frac{2j+1}{L} \pi x\right) \exp\left[-\left(\frac{2j+1}{L} \pi\right)^2 Dt\right]$$

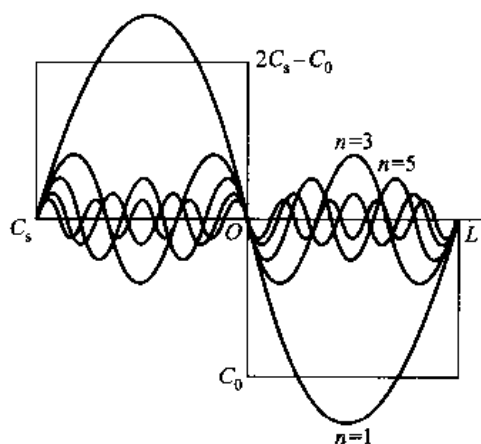


图 8-16 厚度为 L , 原始浓度为 C_0 , 展成振幅为 $C_s - C_0$ 的傅氏级数

+++++

例题 8-7 利用例题 8-6 的结果, 证明式 (8-44)。

解 式 (8-44) 描述了初始浓度为 C_0 , 厚度为 L 板的两侧表面浓度保持为 C_s 经长时间扩散后的板内平均浓度。上一例题的结果给出同样条件下板的浓度分布。因为扩散时间很长, 上一例题结果的三角级数中只取第一级主波就足够了, 这时解的形式简化 (取 $j=0$ 一项) 为

$$C(x, t) = C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{\pi} \sin \frac{\pi x}{L} \exp \left[- \left(\frac{1}{L} \pi \right)^2 Dt \right]$$

现要求平均浓度 C_m, C_m 为

$$\begin{aligned} C_m &= \frac{1}{L} \int_0^L C(x, t) dx = C_s - \frac{1}{L} \frac{4(C_s - C_0)}{\pi} \exp \left[- \left(\frac{1}{L} \pi \right)^2 Dt \right] \int_0^L \sin \frac{\pi x}{L} dx \\ &= C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{L\pi} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 Dt \right] \frac{L}{\pi} \cos \frac{\pi x}{L} \Big|_0^L \\ &= C_s - \frac{4(C_s - C_0)}{L\pi} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 Dt \right] \frac{L}{\pi} (-1 - 1) \\ &= C_s + \frac{8(C_s - C_0)}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 Dt \right] \end{aligned}$$

这个结果和式 (8-44) 相同。

+++++

8.2.4.6 扩散系数为常数时的高斯解

如果在刚开始时刻所有扩散组元浓集在宽度趋于零的极薄区域内, 例如, 在一根无限长的棒中部插入了一层极薄的扩散组元 [如图 8-17(a) 所示], 组元向两边扩散。这样的扩散又称平面源扩散。扩散进行后, 其浓度对于原来扩散组元浓集的平面对称分布。这样的初始和边界条件和上面讨论的把原始浓度分布展开为傅氏级数的例子相似。但是, 这时板厚趋于 0, 初始的体积浓度趋于无限大。根据这些条件, 把式 (8-53) 经过一定的数学处理, 得到

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(- \frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (8-58)$$

很容易看出, 式 (8-58) 确实是一维扩散菲克第二定律的一个解。因为无论任何时刻, 扩散组元的总量不变。把式 (8-58) 对 x 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分, 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = M \quad (8-59)$$

这说明式(8-58)中的 M 是扩散组元浓集层中单位面积的扩散物质量。这些扩散物质开始时浓集在一个平面上,这个平面就是扩散物质的平面源。如果按无限大介质中扩散物质浓集在一根线或一个点上,它们就是扩散物质的线源或点源。这类扩散问题的解都具有高斯分布的形式,所以这类解又称高斯解。图 8-17(b) 显示了面源扩散下 3 个不同时刻的浓度分布。

当扩散过程中存在一不可穿透的障碍(将之形象地设想为一堵墙)时,例如,扩散物质抵达自由表面时,物质不可能穿越表面而消失,扩散物质仍滞留在试样之中。为了解决这样的问题,假想在墙的另一侧存在着另一系统,它是真实系统的镜面像,这堵墙就成为真实系统和假想系统的对称平面。这个假想系统在真实系统一侧的扩散物质以及浓度分布就作为真实系统扩散物质遇到墙后反射回来的物质和浓度分布的描述。真实的扩散过程用这两个系统在不存在墙时解的叠加来近似描述。利用这种反射概念,可以把高斯解推广解决一些更特殊的扩散问题。

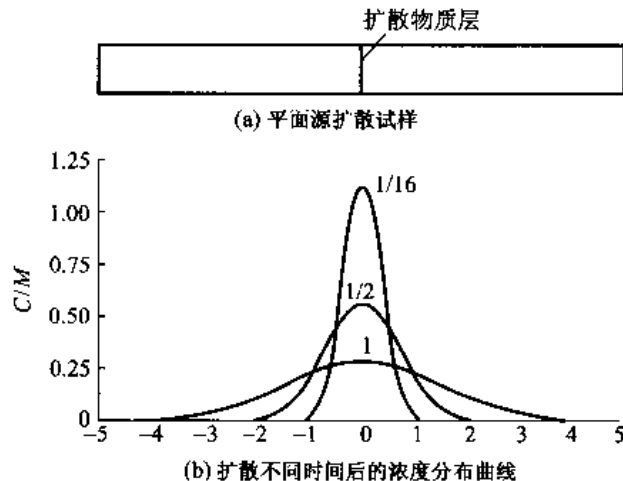


图 8-17 平面源扩散试样及扩散不同时间后的浓度分布曲线(图中曲线上的数字是 Dt 值)

例如,扩散组元在开始时浓集于无限长试样的一侧表面,扩散组元只能向试样一侧扩散,表面也就成为扩散到另一侧的墙。利用反射概念,这时对称平面就是表面。真实系统和假想系统在不存在墙时的浓度分布都一样。如果把表面处定为 $x=0$,并且 x 的正向指向系统内,这时扩散方程的解应是式(8-58)的两倍:

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (8-60)$$

当 $x < 0$ 时,这个式子是没有意义的。表面平面源扩散往往作为实验测量扩散系数的方法。

又例如,厚度为 d 的板在一侧涂上扩散物质。如果扩散时间比较短,扩散物质到达另一侧表面的量可以忽略时[如图 8-18(a) 的情况],则可以直接用式(8-60)的结果。如果估计的扩散距离比板厚 d 大,就应该用反射概念来计算扩散物质的浓度分布。这时以板的另一侧自由表面为对称平面,放入一个假想系统,如图 8-18(b) 所示。这两个系统在不存在墙时的浓度分布都可用式(8-60)表示为

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{真实系统})$$

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right] \quad (\text{假想系统})$$

扩散过程的真实浓度分布是上面二者的叠加

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right] \right\} \quad (8-61)$$

如果估计的扩散距离比 $2d$ 大,那么式(8-61)的第二项会在 $x=0$ 处又遇到墙,因而要以 $x=0$ 为对称平面,在 $x=-2d$ 处再附加一个新的假想系,如图 8-18(c) 所示。这样,在板内浓度分布应该是

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x+2d)^2}{4Dt}\right] \right\} \quad (8-62)$$

如果扩散时间很长,则可按这样的办法逐渐增加假想系的数目。在解决实际问题时究竟要采用多少个假想系统视扩散时间 t 而定,一般只需要考虑距离大约为 $2\sqrt{Dt}$ 之内镜面像的假想系统就可以了。在后面知道, $2\sqrt{Dt}$ 是一维扩散距离的大略估计。

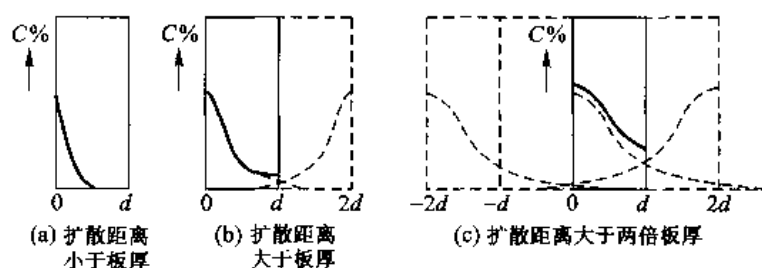


图 8-18 厚度为 d 的板在一侧表面涂上扩散物质的扩散情况(图中实线是最终结果)

上面所提出的 3 种解的形式有密切的关系,例如可以由傅氏级数解导出误差函数解和高斯解,也可以由高斯解导出误差函数解。

+++++

例题 8-8 试由高斯解导出误差函数解。

解 如图 8-19 所示一侧浓度为 C_2 , 另一侧浓度为 C_1 的无限长扩散偶(设截面积为 1), 把浓度为 C_2 一侧分成厚度为 dx' (趋于无穷小) 的无穷多小片, 每片含 $(C_2 - C_1) dx'$ 的扩散物质质量, 它们可以看做面扩散源。所有这些无穷多个面源的扩散结果叠加就是这个扩散偶的扩散解。式(8-59)给出的是面源放在原点($x=0$) 的高斯解, 现在应用高斯解时, 要注意每片扩散源的位置变化。对于处在 x' 处的面源, 其高斯解的形式是

$$\partial C(x, t) = \frac{(C_2 - C_1) dx'}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right]$$

现把所有面源扩散的贡献叠加起来, 并且注意到这里把扩散偶原来的浓度作为 C_1 :

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_1 + \int_{-\infty}^0 \partial C(t, x) = C_1 + \int_{-\infty}^0 \frac{(C_2 - C_1)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx' \\ &= C_1 - \frac{1}{2}(C_2 - C_1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{x'/\sqrt{4Dt}} \exp\left[-\left(\frac{x-x'}{\sqrt{4Dt}}\right)^2\right] d\frac{x-x'}{\sqrt{4Dt}} \\ &= C_1 + \frac{1}{2}(C_2 - C_1) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'/\sqrt{4Dt}}^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta \right] \\ &= C_1 + \frac{1}{2}(C_2 - C_1) \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x'/\sqrt{4Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta \right] \end{aligned}$$

可以看出,上式方括号中的积分是误差函数 erf 积分,并且 $\text{erf}(\infty) = 1, \text{erf}(0) = 0$,故

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta \right] \\ &= C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] \end{aligned}$$

这就是误差函数解。

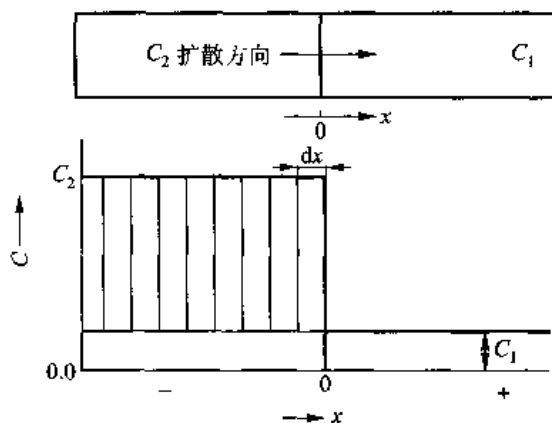


图 8-19

8.2.4.7 平方根关系

通过上面的讨论可以看到,当表面浓度保持常数时,向半无限大介质(前面已经说明,当扩散距离比扩散介质尺寸小得多时,可以认为是无限大介质)扩散物质,因扩散引起的浓度改变都包含一个量纲为 1 的因子 $x/(2\sqrt{Dt})$,由此可知:

(1) 对任一给定浓度的透入距离和时间的平方根 \sqrt{t} 成正比。

(2) 对任一点达到给定浓度所需要的时间和该点距表面的距离平方 x^2 成正比,和扩散系数成反比。

(3) 通过单位表面积进入介质的扩散物质量随时间的平方根 \sqrt{t} 而变。

对于原来浓度是均匀的半无限大介质,其表面浓度保持不变时具有上述的性质,另外无限大介质中点源、线源和面源的扩散也具有这些性质。这些性质一般简称为平方根关系。对于其他扩散的情况,它的浓度分布表达式中不单只包含 $x/(2\sqrt{Dt})$ 因子或者表面浓度变化的情况,所以就不完全具有上述性质。

8.2.4.8 数值方法

用解析方法解扩散方程一般比较复杂,并且只限于扩散系数为常数(若不是常数,也应与浓度为简单函数关系)及简单形状的扩散场情况下,同时又要求边界条件是线性的才有可能获得解析解。实际问题很难完全满足这些条件。数值方法不受这些条件的限制。数值解所采用的方法一般比较简单,但是要进行大量的运算。在计算机已经普遍使用的今天,数值方法成为解微分方程的主要手段。数值解的方法很多,下面仍以扩散系数为常数的一维扩散为例,介绍用有限差分法求数值解的过程。

差分方法就是用有限差分近似表示微分的方法。为了使用差分法,通常用网格(一维或多维

的,视所讨论域的维数而定)覆盖所讨论的域,网格中离散格点的集合代替了原来的连续域。例如这里讨论的一维扩散,浓度是距离 x 和时间 t 的函数 $C(x, t)$, 所以所讨论的这个域是二维的, 其中一维是 x , 另一维是 t 。设网格是等间距的, 间距分别为 Δx 和 Δt , 第 (i, j) 个格点表示距离为 $i\Delta x$, 时间为 $j\Delta t$, 每一个格点对应一个浓度; $C_{i,j}$ 表示距离为 $i\Delta x$, 经历时间为 $j\Delta t$ 的浓度。图 8-20 所示为 (x, t) 的二维网格。

把扩散系数为常数的一维扩散的微分方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

用差分形式表示, 当 x 保持不变 (即 i 不变) 时用台劳级数表示 $C_{i,j+1}$

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \Delta t \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right)_{i,j} + \dots$$

忽略了 Δt 高阶微量, 得

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad (8-63)$$

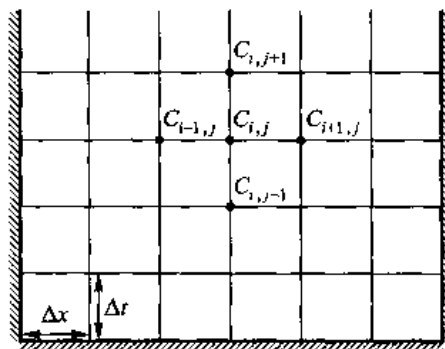


图 8-20 用于数值解的 (x, t) 二维网格

这种差分式称为前差分式, 还可以用如下的另外两种差分式来近似描述 $(\partial C / \partial t)_{i,j}$:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \quad (8-64)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j-1}}{2\Delta t} \quad (8-65)$$

式(8-64)称为后差分式, 式(8-65)称为中心差分式。同样, 当 t 保持不变, 用台劳级数表示 $C_{i+1,j}$ 和 $C_{i-1,j}$:

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} + \Delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots$$

$$C_{i-1,j} = C_{i,j} - \Delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} - \dots$$

把二式相加, 并忽略 $O(\Delta x)^2$ 高阶微量, 得

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} \quad (8-66)$$

若用前差分法, 把式(8-63)和式(8-66)代入扩散方程, 并整理得

$$C_{i,j+1} = R(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + (1 - 2R)C_{i,j} \quad (8-67)$$

式中, $R = D\Delta t / (\Delta x)^2$ 是一个量纲为 1 的因子。假如讨论一维扩散的物件长度为 l , 把长度分为 m 步, 则 $\Delta x = l/m$; 扩散总时间为 t , 把总时间分为 n 步, 则 $\Delta t = t/n$ 。 R 也可写为

$$R = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} = \frac{Dt}{l^2} \frac{m^2}{n} = T \frac{m^2}{n} \quad (8-68)$$

式中, $T = Dt/l^2$ 也是一个量纲为 1 的因子。因为式(8-66)以现时间层的值来表示, 所导出的差分方程式(8-67)称做显式的差分方程。如若用后一个时间层的值来表示 $(\partial^2 C / \partial x^2)_{i,j}$, 即

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{i,j} \approx \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2} \quad (8-69)$$

那么导出的差分方程为

$$-C_{i,j} = R(C_{i+1,j+1} + C_{i-1,j+1}) - (1+2R)C_{i,j+1} \quad (8-70)$$

该方程称为完全隐式差分方程。如果按某一加权参数 λ ($\lambda = 0 \sim 1$) 和 $1-\lambda$ 分别代表时间层及下一时间层的值表示 $(\partial^2 C / \partial x^2)_{i,j}$, 得到

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{i,j} = (1-\lambda) \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + \lambda \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2} \quad (8-71)$$

导出的差分方程为

$$(1+2R\lambda)C_{i,j+1} = R(1-\lambda)(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + R\lambda(C_{i+1,j+1} + C_{i-1,j+1}) + [1-2R(1-\lambda)]C_{i,j} \quad (8-72)$$

该方程称为一般隐式差分方程。当 $\lambda = 0$ 时, 它就是显式差分方程; $\lambda = 1$ 时, 它就是完全隐式差分方程。对于显式方程, 知道初始条件 $C_{i,0}$ 以及边界条件 $C_{0,j}$ 和 $C_{m,j}$ 就可计算 $j=1$ 时间层上所有位置的 $C_{i,1}$ ($i=1, 2, \dots, m$), 一般计算是从边界开始的。计算了第一时间的 $C_{i,1}$ 后, 根据 $C_{i,1}$ 计算第二时间层的各个 $C_{i,2}$ 。如此逐步计算, 最后得到所需要的 $C_{i,n}$ 值。对于完全隐式或一般隐式方程, 则需要对每一时间层解一组联立方程, 然后再逐步推进。隐式计算程序比显式复杂。应用有限差分方法解偏微分方程时应注意几个问题, 其一是要考虑稳定性。如果 Δx 和 Δt 的选择不合适, 则计算值出现摆动的现象。其摆动的幅度随计算次数的增加而增大, 这就是计算值的不稳定现象, 因此, Δx 和 Δt 的选择要满足一定的稳定性判据。这种稳定性判据可用解析法建立起来。根据最基本的道理也可以定出简单的稳定性判据, 例如, 显式方程式 (8-67) 中, 如果 $1-2R < 0$, 那么某点在前一个时间层的浓度越高, 则在后一个时间层的浓度就越低, 这是违背常理的。所以必然要求 $1-2R \geq 0$, 即 $R \leq 1/2$ 。对于二维和三维直角坐标的情况, 分别要求 $R \leq 1/4$ 和 $R \leq 1/6$ 。但是对于一般隐式, 若 $0.5 \leq \lambda \leq 1$ 时, 则总是稳定的。另一问题是收敛性, 即把时间和空间格逐步分细以使得近似计算能接近于精确解。并不是所有偏微分方程的有限差分法模拟都具有这种收敛性。详细讨论收敛性不属于本课程的范围。对于显式差分方程, 只要 $R \leq 1/2$ 则一定收敛。

用有限差分近似解偏微分方程引起的误差有两类, 其一是截断误差, 这是由于用有限差分代替导数引起的, 正如讨论式 (8-63) 和式 (8-66) 时舍去了 $O(\Delta t)$ 和 $O(\Delta x)^2$ 的高阶微量, 因而对显式和完全隐式其截断误差总是小于或等于 $A(\Delta t) + B(\Delta x)^2$, A 和 B 是常数。另一类误差是数值误差, 即舍入误差。这种误差是在任何一种计算中对有效数字的限制所引起的, 如果系统是稳定的, 这种误差很小, 可以不考虑。

++++++
例题 8-9 一块厚度为 5 mm 及 $w_c = 0.2\%$ 的钢板, 在 950 °C 渗碳 20 h, 渗碳时保持表面浓度为 $w_c = 0.8\%$, 求板内碳浓度分布。用显式差分方程求解, 已知 $l = 5$ mm, $t = 20 \times 3600$ s, 950 °C 下碳在铁中的扩散系数为 $2.096 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解 首先计算 T 值

$$T = \frac{Dt}{l^2} = 2.096 \times 10^{-5} \times 20 \times 3600 / 5^2 = 6.06036 \times 10^{-2}$$

后选择时间和距离步长,设时间步数 $n = 120$, 距离步数 $m = 30$, 计算 R 值为

$$R = T \frac{m^2}{n} = 6.06036 \times 10^{-2} \times \frac{30^2}{120} = 0.4545$$

因为 $R < 1/2$, 所以选择的步数是合适的。现在的网格有 $(m+1)(n+1)$ 个格点, 以 i 表示距离步, j 表示时间步。初始条件是

$$C_{i,0} = 0.2 \quad (i = 1, 2, \dots, m-1)$$

边界条件是

$$C_{0,j} = C_{m,j} = 0.8 \quad (j = 0, 1, 2, \dots, n)$$

应用式(8-67)就能解出最终浓度分布。根据式(8-67)编程, 在程序中判断、输入 m 和 n , 首先判断 R 是否小于 0.5, 如不合适则要求重新输入 m 和 n 值来调整, 最后把计算结果输入指定的文件。运算结果列于表 8-2 中。为了对比, 在表中也列出了根据解析解得到例题 8-9 的计算结果, 表中的 $\Delta x = 5/30$ mm。因为浓度对于板中心呈对称分布, 所以只列出从一侧边到板中心的浓度分布。

表 8-2 钢板渗碳计算结果

距离	$w_c/\%$		距离	$w_c/\%$	
	数值解	解析解		数值解	解析解
0	0.8	0.8	$8\Delta x$	0.4808	0.4870
$1\Delta x$	0.7527	0.7557	$9\Delta x$	0.4560	0.4596
$2\Delta x$	0.7062	0.7119	$10\Delta x$	0.4354	0.4360
$3\Delta x$	0.6612	0.6692	$11\Delta x$	0.4187	0.4164
$4\Delta x$	0.6185	0.6280	$12\Delta x$	0.4059	0.4009
$5\Delta x$	0.5787	0.5887	$13\Delta x$	0.3968	0.3898
$6\Delta x$	0.5423	0.5519	$14\Delta x$	0.3915	0.3831
$7\Delta x$	0.5096	0.5179	$15\Delta x$	0.3897	0.3808

+++++

8.3 扩散的微观理论

8.3.1 原子跳跃与扩散系数

宏观扩散流是由大量原子无数次随机跳动组合而形成的, 这里暂假设原子向各个方向的跳动是等几率的。那么, 从统计角度看, 从浓度高一侧跳到浓度低一侧的原子数比反向跳动时多, 这就是浓度梯度引起宏观扩散流的原因。由此看出, 扩散系数的大小由原子热运动的特性所决定。

设 d 为原子一次跳动的距离, 考虑间距为 d 的两个平行原子面(图 8-21 中所示的 1 面和 2 面), 1 面和 2 面的原子面密度(单位面积上的原子数)分别为 n_1 、 n_2 , Γ 是单位时间内原子跳离其原来位置到邻近另一位置的次数, 即原子迁移频率。在 Δt 时间内, 从 1 平面跳到 2 平面上去的原子数目为 $\frac{1}{6}n_1\Gamma\Delta t$, 而从 2 平面跳到 1 平面上去的原子数目为 $\frac{1}{6}n_2\Gamma\Delta t$ 。1/6 因子是考虑原子在空间 6

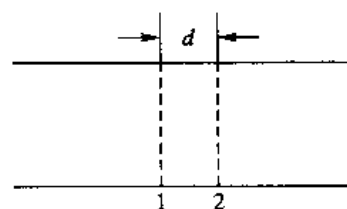


图 8-21 两个相距为 d 的平行原子面

个指向(前、后、左、右、上、下)跳动的等几率性,只有 $1/6$ 的机会从 1 平面跳到 2 平面(或相反)。原子从 1 平面到 2 平面的实际扩散流量为

$$J = \frac{1}{6}(n_1 - n_2)F$$

1 面和 2 面的体积浓度为 $\frac{n_1}{d} = C_1, \frac{n_2}{d} = C_2$, 则上式变为

$$J = \frac{1}{6}(C_1 - C_2)dF$$

由于 d 很短, 所以 $\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_2 - C_1}{d}$, 代入上式得

$$J = -\frac{1}{6}Fd^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

和非克定律比较得

$$D = \frac{1}{6}d^2F \quad (8-73)$$

导出上面的式子有两个假设:①原子跳动是随机的(事实上原子跳动并不完全随机,这将在后面的讨论中修正);②各方向每一次跳动的距离 d 都是相同的(这只适用于立方晶系,对于非立方晶系晶体,不同方向的跳动距离和迁移频率都不相同,所以各个方向的扩散系数不同)。

8.3.2 随机行走与扩散距离

因为扩散过程中每个原子是随机跳动的,可以用随机行走模型来讨论它。在讨论聚合物无规线团构象(4.2.3 节)时已经介绍了无规行走模型,在那里关心的是自回避的无规行走,而在这里每个原子可以没有阻挡地独立跳动。对于不需要自回避的无规行走,若每个原子跳动的距离为 r ,跳动了 n 次(或 n 个原子跳动)后原子最终位置与原始位置距离平方的平均值 $\overline{R_n^2}$ 为[见式(4-9)]

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (8-74)$$

因为原子跳动各方向都是等几率的,这样,任一个 $\cos \theta_{i,i+j}$ 正、负值出现的几率也是相等的。所以,式(8-74)中有关的余弦平均值为零,得

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{nr} \quad (8-75)$$

因为 $n = Ft$, 所以原子迁移的均方根距离和时间的平方根成正比($\propto \sqrt{t}$),如果把 $\sqrt{\overline{R_n^2}}$ 作为宏观扩散距离的度量,那么原子真实迁移距离 nr 和宏观扩散距离的比为

$$\frac{nr}{\sqrt{nr}} = \sqrt{n} = \sqrt{Ft}$$

F 是对温度非常敏感的函数。设在某一温度下 $F = 10^{10} \text{ s}^{-1}$, 经 1 h 扩散后,原子真实迁移距离是宏观扩散距离的 $\sqrt{10^{10} \times 3600} = 6 \times 10^6$ 倍,即是说,宏观扩散距离 1 mm,而每个原子平均迁移的总距离为几千米。

有很多方法能把扩散系数和无规行走联系起来,最简单的办法就是直接把式(8-73)代入式(8-75),注意到其中 d 和 r 是相当的,故

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = \Gamma l d^2 = 6Dt \quad (8-76)$$

这个式子再一次说明为什么常把 \sqrt{Dt} 作为宏观扩散距离的估计。

8.3.3 相关效应

空位机制的扩散过程中,原子每次跳动都不是完全独立的,这里用一个二维密排堆垛结构的例子说明这个问题。如图8-22所示,一个示踪原子(原来位置6)和邻近的空位(原来位置7)换位后(示踪原子处在位置7,空位处在位置6),下一次的跳动去向可能是相邻的1、2、3、4、5和6位置。如果示踪原子返回原来位置6,直接和空位换位就可以了。如果示踪原子要跳到位置1,那么要等待位置1的原子和空位交换位置后才有可能。如果示踪原子要跳到位置2,那么要等待空位和其他原子换位若干次换到位置2时才有可能。这样看来,示踪原子第二次向邻近各位置跳动的难易程度不同。显然,跳回原来位置的机会最大,其次是跳到1或5位置,再次为2或4位置,跳到位置3的机会最小,这即说明了原子每次跳动不是独立的,而是和上次跳动相关的。对于简单的间隙扩散机制,因为每一个间隙原子邻近的间隙位置几乎都是空着的(间隙固溶体溶质浓度都很低),间隙原子从一个间隙到邻近另一个间隙的跳动在所有方向上几乎为等几率,所以没有相关效应。但是,对于自间隙原子的扩散,无论是挤列式或非挤列式机制,每次跳动都有一定程度的相关。原子跳动的相关性使真实扩散系数 D_{act} 和以原子完全随机跳动导出的扩散系数 D_{ran} 有差异,定义这两个扩散系数的比值 f_0 为相关系数

$$f_0 = \frac{D_{act}}{D_{ran}} \quad (8-77)$$

对几种晶体结构按空位和间隙自扩散机制计算的 f_0 列于表8-2中。

Manning 指出,对于空位扩散机制,可用如下简单公式估算相关系数:

$$f_0 = \frac{1 - \frac{1}{Z}}{1 + \frac{1}{Z}} = \frac{Z-1}{Z+1} \quad (8-78)$$

式中, Z 是原子在晶体中的配位数。这样,只需要了解晶体的简单几何知识就可以近似估算相关系数。例如简单立方、体心立方和面心立方的配位数分别为6、8和12,用式(8-78)估算的 f_0 分别为0.71、0.78和0.85,和表8-3的值比较,误差不超过10%。

从表8-3中看出,相关效应对扩散系数的影响并不是很大,所以通常忽略相关效应对扩散系数的影响。但是相关效应理论还是重要的,根据它可以通过使用不同方法测量扩散系数以求出 f_0 ,从而确定扩散机制。

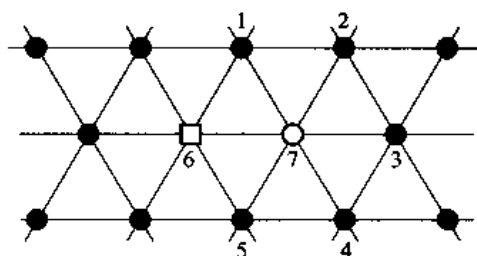


图8-22 二维密排结构中示踪原子扩散移动相关性的说明

表 8-3 不同晶体结构中几种自扩散机制的相关系数 f_0

晶体结构	扩散机制	相关系数 f_0
金刚石结构	空位	0.500 0
简单立方	空位	0.653 11
体心立方	空位	0.727 22
面心立方	空位	0.781 21
密排立方	空位	0.781 21
简单立方	间隙:挤列式	0.800 0
	非挤列式	0.969 70
面心立方	间隙:挤列式	0.666 66
	非挤列式	0.727 40

8.3.4 扩散系数的微观意义

在前面从宏观角度讨论过扩散系数的意义,现在再从微观角度讨论扩散系数。从式(8-73)可看出,扩散系数和原子每次跳动距离的平方 d^2 以及原子迁移频率 Γ 成正比, d 和晶体点阵类型以及点阵常数有关。对于典型的金属晶体,它们的原子倾向于密堆排列,所以 d 的差别不大。 Γ 和邻近扩散原子的位置数 Z 、这些邻近位置可以接纳扩散原子的几率 P 以及扩散原子能跳离平衡位置的频率 ω 有关, Γ 表示为

$$\Gamma = ZP\omega \quad (8-79)$$

ω 对温度非常敏感,对于空位扩散机制, P 也对温度敏感,所以 Γ 对温度是敏感的。虽然温度改变时由于热膨胀使 d 有所变化,但是, D 对温度非常敏感的特性主要源于温度对 Γ 的影响。

间隙固溶体中间隙原子从一个间隙位置跳到邻近一个间隙位置时必须经历一个使点阵中溶剂原子挤开的过程,如图 8-23 所示。即间隙原子通过两个间隙的中间位置时要克服能垒 ΔG_m ,这个能垒称迁移激活能。一个间隙原子能够获得这种跳动的机会取决于 ΔG_m 和原子平均能量 $k_B T$ 的比值,故 ω 为

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (8-80)$$

式中, ν 为原子的振动频率(德拜频率)。温度升高,原子平均动能加大, $\Delta G_m/(k_B T)$ 减小,扩散原子能跳入邻近间隙位置的几率增大。另外,因为间隙固溶体的饱和浓度都很低,可以近似看做间隙原子周围的间隙位置都是空着的,都可以让扩散原子跳入,所以 $P \approx 1$ 。显然原子跳动前后无相关性, $f_0 = 1$,故

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (8-81)$$

把迁移激活自由能写成 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$,其中 ΔH_m 是迁移激活焓, ΔS_m 是迁移激活熵,式(8-81)变为

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (8-82)$$

对于面心立方晶体,间隙位置的配位数 $Z=12$, $d=a\sqrt{2}/2$ (a 是点阵常数);而对于体心立方晶体, $Z=4$, $d=a/2$ 。

置换固溶体中扩散原子以空位机制迁移时,也会使邻近原子发生位移,即也需要克服一个在过渡位置的能量位垒 ΔG_m ,所以 ω 的表达式也和式(8-80)相同。因为扩散原子要和空位换位,所以,邻近位置可以让扩散原子跳入的几率 $P=x_v$, x_v 为空位浓度。故扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z x_v \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (8-83)$$

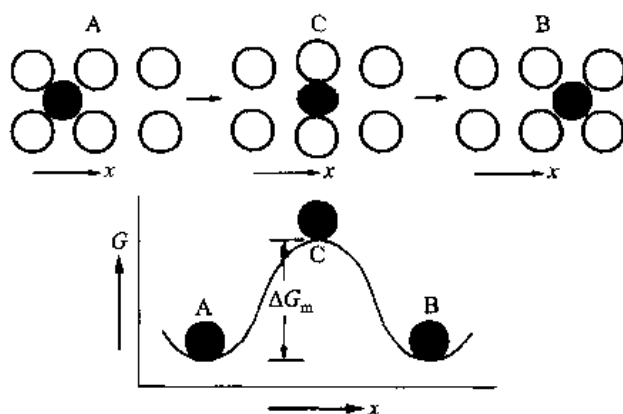


图 8-23 间隙原子从一个平衡位置(A)跳到相邻平衡位置(B)所经历的中间过程(C)及需要克服的能量位垒示意图

如果在扩散时空位保持平衡浓度,对于金属晶体,空位的平衡浓度是

$$x_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right) \quad (8-84)$$

式中, ΔG_f 为空位形成能,最后扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_f}{k_B T}\right) \quad (8-85)$$

式中, $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$, ΔH_f 和 ΔS_f 分别是空位形成焓和形成熵,故

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{k_B T}\right) \quad (8-86)$$

对于金属晶体,面心立方晶体 $Z=12$, $d=a\sqrt{2}/2$;体心立方晶体 $Z=8$, $d=a\sqrt{3}/2$ 。

如果扩散过程中空位浓度不是平衡浓度,则扩散系数不能采用式(8-86),而要把真实的空位浓度代入式(8-83)。例如某一材料在高温 T_2 保温后激冷到 T_1 温度,在 T_1 温度下进行扩散,若忽略了从 T_2 冷却到 T_1 过程消失的空位,在刚到达 T_1 时,空位浓度仍保持 T_2 温度下的平衡浓度,这时的扩散系数应是

$$D = \frac{1}{6} f_0 \alpha^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T_2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T_1}\right)$$

随着在 T_1 温度扩散时间的延长,空位浓度逐渐到达 T_1 温度的平衡浓度,上式的 T_2 应改回 T_1 ,即扩散系数回复到式(8-85)的形式。

扩散系数和温度间的指数关系已通过经验总结得到,扩散系数的经验表达式为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (8-87)$$

式中, D_0 近似看做不随温度变化的常数,称为频率因子; Q 称为扩散激活能,可以以 eV 为单位,但也常以 kJ/mol 为单位,这时应把式(8-87)中的玻耳兹曼常数 k_B 换成摩尔气体常数 R 。

对于间隙扩散机制

$$D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right)$$

$$Q = \Delta H_m$$

对于代位扩散机制

$$D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_i + \Delta S_m}{k_B}\right)$$

$$Q = \Delta H_i + \Delta H_m$$

和间隙扩散机制不同,空位扩散机制的 D_0 还包含有关空位形成熵项,而且扩散激活能是空位形成熵和迁移激活熵的总和。原子的扩散方式不同,需要的扩散激活能也不同。在间隙扩散机制中 $Q = \Delta H_m$,在空位扩散机制中 $\Delta Q = \Delta H_i + \Delta H_m$ 。此外,沿位错扩散、晶界扩散和表面扩散的扩散激活能都不相同。因此,了解某种扩散过程的激活能对于理解扩散的机制非常重要。

一般认为, D_0 和 Q 的值与温度无关,只是随扩散机制以及材料的不同而不同。如果确实如此,那么对式(8-87)两边同时取对数,以 $\ln D$ 及 $1/T$ 作图就应该得到一根直线,直线的斜率就是 $-Q/k_B$ 。但是实验结果并不完全如此,主要原因有以下三点:①可能 D_0 和 Q 都随温度变化,比如体心立方金属锆和钛自扩散时;②扩散可能以多种机制同时进行,比如在正常置换式固溶体中往往会有少量的间隙原子存在,于是扩散就可能以空位、间隙两种机制同时进行;③某些材料的扩散机制可能随温度而改变,比如 Ge 在 Si-Ge 合金中,高温时以间隙机制扩散,低温时以空位机制扩散。

表 8-4 中列出了一些合金中扩散的资料。

上面的讨论没有考虑组元浓度不同对原子跳动的影响,所以上面的讨论只适用于纯组元的自扩散。对于间隙固溶体的简单间隙扩散机制,由于间隙原子浓度一般是极稀的,这样,上面的讨论基本上是合适的。对于置换固溶体,因为异类原子存在,这首先是加大了扩散过程原子前后两次跳动的相关性,这是因为不同类型原子和空位换位的难易程度不同的缘故。由于情况非常复杂,所以到目前为止,还未能找到一个合适的一般式子来估计相关系数。

表 8-4 一些元素和合金中扩散时的 D_0 和 Q

扩散原子	基体金属	$D_0 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	扩散激活能 Q	
			kJ/mol	eV/原子
Cu	Cu	7.80×10^{-5}	211	2.19
Al	Al	2.30×10^{-4}	144	1.49
Ni	Ni	1.30×10^{-4}	279	2.30

续表

扩散原子	基体金属	$D_0/(m^2 \cdot s^{-1})$	扩散激活能 Q	
			kJ/mol	eV/原子
Ag	Ag	4.00×10^{-5}	184	1.91
Au	Au	9.10×10^{-6}	174	1.81
Si	Si	1.80×10^{-1}	460	4.77
Cu	Ag	1.20×10^{-4}	193	2.00
Zn	Cu	2.40×10^{-5}	189	1.96
Zn	Ag	5.40×10^{-5}	174	1.81
Cu	Al	6.50×10^{-5}	136	1.41
Mg	Al	1.20×10^{-4}	131	1.35
Ni	Fe	7.70×10^{-5}	280	2.91
Cu	Ni	2.70×10^{-5}	256	2.65

+++++

例题 8-10 图 8-24 所示为 Cu 在 Au 中扩散的扩散系数 $\lg D$ (以 10 为底的对数) 与热力学温度倒数的关系。试确定扩散激活能 Q 及扩散常数 D_0 。

解 根据式(8-87)可知,图 8-24 中直线的斜率为 $-Q/(2.3R)$,直线在 $1/T=0$ 的截距给出 $\lg D_0$ 的值。激活能 Q 为

$$Q = -2.3R \times \text{斜率} = -2.3R \left[\frac{\Delta \lg D}{\Delta (1/T)} \right] = -2.3R \left(\frac{\lg D_1 - \lg D_2}{1/T_1 - 1/T_2} \right)$$

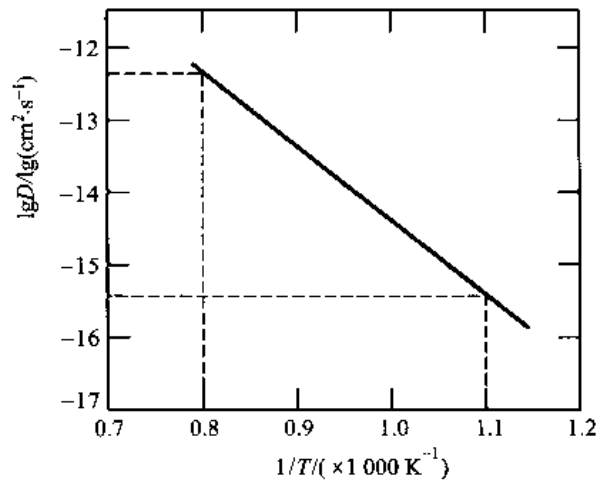


图 8-24

式中, D_1 和 D_2 分别是 T_1 和 T_2 温度下的扩散系数。任意找 $1/T_1 = 0.8 \times 10^{-3} K^{-1}$ 和 $1/T_2 = 1.1 \times 10^{-3} K^{-1}$, 从图得出相应的 $\lg D_1 = -12.4$ 和 $\lg D_2 = -15.45$, 如图 8-24 所示(要注意图中给出的扩散系数值是不是对数值)。这样 Q 值是

$$Q = -2.3 \times 8.31 \times \left[\frac{-12.40 - (-15.45)}{(0.8 - 1.1) \times 10^{-3}} \right] \text{J/mol} = 194\,000 \text{ J/mol} = 194 \text{ kJ/mol}$$

把图中的直线外推到 $1/T$ 处 (现在的图中没有给出), 因为 $\lg D$ 与 $1/T$ 是线性关系, 有

$$\lg D_0 = \lg D + \frac{Q}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

把 $1/T_2 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 和其相应的 $\lg D_2 = -15.45$ 以及 Q 值代入, 得

$$\lg D_0 = -15.45 + \frac{194\,000 \times 1.1 \times 10^{-3}}{2.3 \times 8.31} \lg(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = -4.28 \lg(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

故 D_0 为

$$D_0 = 10^{-4.28} \text{ m}^2/\text{s} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

+++++

8.4 离子晶体中的扩散

离子晶体中的扩散服从宏观扩散的非克定律, 并且上面讨论的基本规律也是适用的, 扩散系数的表达式也和式(8-87)相同。但是, 离子晶体中的扩散比金属晶体中复杂, 因为离子是带电的, 为了保持迁动离子附近局部电的中性, 单个离子迁动必伴随与之电荷相反并相等的其他诸如空位、杂质原子或带电体迁动。显然, 这些迁动慢的带电偶对使扩散速率大大降低。

离子晶体的扩散机制主要是空位机制, 空位机制的扩散系数包含空位浓度项 [见式(8-83)], 而离子晶体的空位平衡浓度表达式并不是惟一的, 甚至正离子空位浓度与负离子空位浓度也不相同, 这取决于离子化合物正、负离子的电价数 (参阅第 6 章 6.1.2 节)。例如钾离子在 KCl 中扩散机制是钾离子与正离子空位换位, 肖脱基缺陷的浓度是 [见式(6-16)]

$$x_v = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{2k_B T}\right) = x_i \quad (8-88)$$

所以, 空位机制扩散系数的 D_0 和激活能 Q 是

$$D_0 = \gamma d^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_i/2}{k_B}\right)$$

$$Q = \Delta H_m + \Delta H_i/(2k_B)$$

式中, γ 是因材料而不同的常数。表 8-5 中给出了一些卤化物的肖脱基缺陷形成能 ΔH_i 和正离子迁动的激活能 ΔH_m 。

如果 KCl 晶体中含有高价杂质, 在低温时晶体就含固定的非禀性空位浓度 F_K (例如加入 Ca^{2+} , F_K 就是 Ca_K), 它等于加入两价正离子后的非禀性正离子空位浓度 V_K' 。这时, 钾离子的扩散系数表达为

$$D_K = \gamma \nu d^2 V_K' \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (8-89)$$

图 8-25 所示为含有 10^{-4} 和 10^{-5} 原子分数二价正离子杂质 KCl 晶体的扩散系数 (以 10 为底) 对数与热力学温度倒数之间的关系。在图的右上角给出 1 000 ~ 2 000 K 范围内的禀性和非禀性空位浓度, 水平线是不随温度变化的非禀性浓度。对于具有典型肖脱基缺陷形成焓范围 630 kJ/mol (6 eV) 的 BeO、MgO、CaO 和 Al_2O_3 等氧化物, 高价杂质浓度必须低于 10^{-5} 并在 2 000 °C 以上

才能看到禀性空位机制的扩散,因此,百万分之几的杂质浓度就足以控制空位浓度。二价杂质离子浓度是 10^{-4} 时,当温度低至其溶解极限对应的温度后溶质就会发生沉淀,其非禀性空位浓度会降低,相应在这个温度以下,扩散激活能会增加。图 8-25 中所示 A 线表示杂质浓度为 10^{-5} 的禀性扩散, B 线和 C 线分别表示杂质浓度为 10^{-4} 和 10^{-5} 的非禀性扩散, D 线表示杂质浓度为 10^{-4} 并发生溶质沉淀的非禀性扩散。

表 8-5 一些卤化物的肖脱基缺陷形成能 ΔH_i 和正离子迁动的激活能 ΔH_m

化合物	$\Delta H_i/\text{eV}$	$\Delta H_m/\text{eV}$
LiF	2.34	0.70
LiCl	2.12	0.40
LiBr	1.8	0.39
LiI	1.34, 1.06	0.38, 0.43
NaCl	2.30	0.68
NaBr	1.68	0.8
KCl	2.6	0.71
KBr	2.37	0.67
KI	1.60	0.72
CsCl	1.86	0.6
CsBr	2.0	0.58
CsI	1.9	0.58
TlCl	1.3	0.5

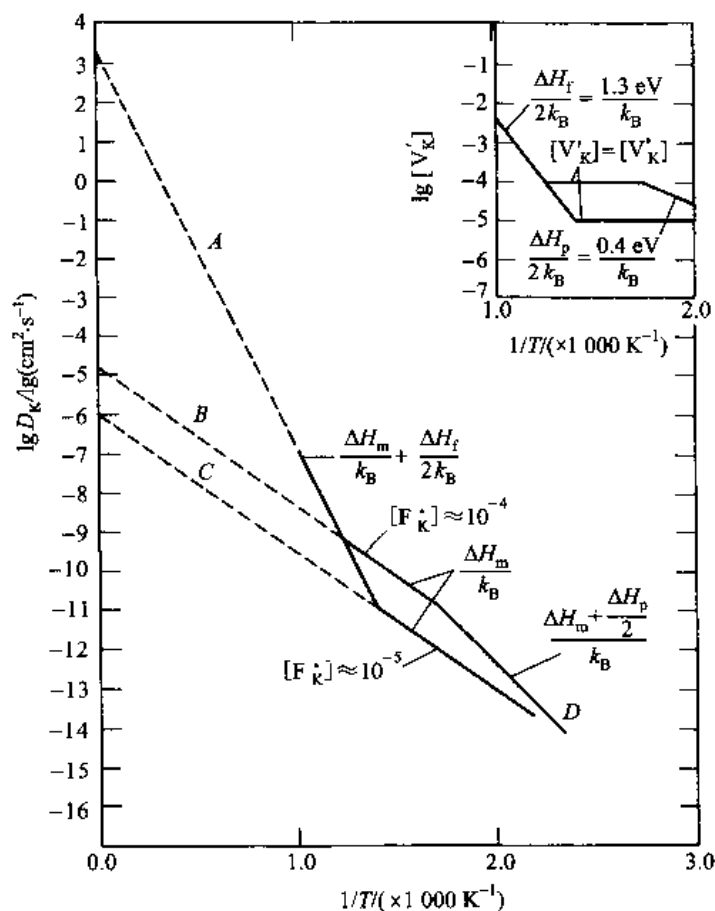


图 8-25 含有 10^{-4} 和 10^{-5} 原子分数二价正离子杂质 KCl 晶体的扩散系数与温度的关系

大多数陶瓷晶体是氧化物,所以对氧化物陶瓷晶体的扩散特别感兴趣。研究氧化物陶瓷晶体的扩散特性首先看它的成分是否是化学计量成分,如果不是化学计量成分,就会存在电洞(带电空位)浓度;其次,还要看它的扩散机制是禀性空位还是非禀性空位机制。所以,扩散的类型可分为化学计量成分禀性空位扩散、化学计量成分非禀性空位扩散、非化学计量成分禀性空位扩散和非化学计量成分非禀性空位扩散等四类。虽然这样的分类是合理的,但是实际上并不清楚扩散机制是禀性空位或是非禀性空位;有时在狭窄的成分范围也不清楚是化学计量成分还是非化学计量成分。关于这些,这里不作详细讨论,有兴趣的读者可参阅本章后面列出的参考文献[5]。

表8-6中列出了一些用示踪原子测量的氧化物扩散 D_0 和 Q 数据。图8-26所示为一些氧化物陶瓷的扩散实验资料。从图的测量数据看到,氧化物中的扩散系数曲线并没有像在卤化物中因杂质引起非禀性空位扩散而出现的弯折,这可能是测量的温度范围不够大的缘故。同时还看到,因为在大多数氧化物中正离子尺寸比氧离子尺寸小,所以在同一个氧化物中正离子的自扩散系数比氧离子自扩散系数大。但是,对于一些如 UO_2 、 ThO_2 和 ZrO_2 等具有萤石结构的氧化物,加入如 CaO 或 La_2O_3 等二价或三价正离子氧化物后,由于加入的正离子电荷比基体的正离子低,所以一定伴随产生非禀性氧离子空位,这种空位浓度保持不变并和温度无关。因为存在这种非禀性氧离子空位,使得氧离子的扩散系数大大增加。例如图8-26中所示氧离子在 $\text{Ca}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_{1.86}$ 中的扩散,从 $\text{Ca}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_{1.86}$ 式看出这是 CaO 溶于 ZrO_2 的固溶体,在 ZrO_2 基体中正常的负离子阵点位置数与正离子阵点位置数的比例为2:1,溶入 CaO 后点阵中负离子阵点位置数与正离子阵点位置数的比例为1.86:1,所以在氧阵点位置有14%的空位。这种非禀性空位浓度不随温度变化,氧离子的扩散系数与温度的关系只决定于氧离子的迁移激活能(约为121 kJ/mol)。非禀性空位浓度如此高,使得扩散系数非常大。这样可以看到,空位机制的氧扩散系数随氧离子与金属离子数的比值减小而增加,相反,间隙机制的氧扩散系数则随氧离子与金属离子数比值增加而增加。在低温时,氧离子在 UO_2 中的扩散机制是间隙机制,扩散激活能约为117 kJ/mol。

表8-6 一些氧化物中的扩散资料

材 料	$D_0/(\text{m}^2/\text{s})$	$Q/(\text{J/mol})$
Al 在 Al_2O_3 中	2.8×10^{-3}	477
O 在 Al_2O_3 中	1.9×10^{-1}	636
Mg 在 MgO 中	2.49×10^{-5}	330
O 在 MgO 中	4.3×10^{-9}	344
Ni 在 MgO 中	1.8×10^{-9}	202
O 在 SiO_2 中	2.7×10^{-8}	111

化学计量成分的氧化物中正离子扩散系数的归类比较困难,例如在镁的氧化物、钙的氧化物和尖晶石中正离子的扩散激活能很高,扩散系数在高温的测量值可能只是禀性扩散而与少量杂质的非禀性扩散无关,但是还缺乏准确的高温和低温测量数据,使得在这方面仍难有明确的结论。

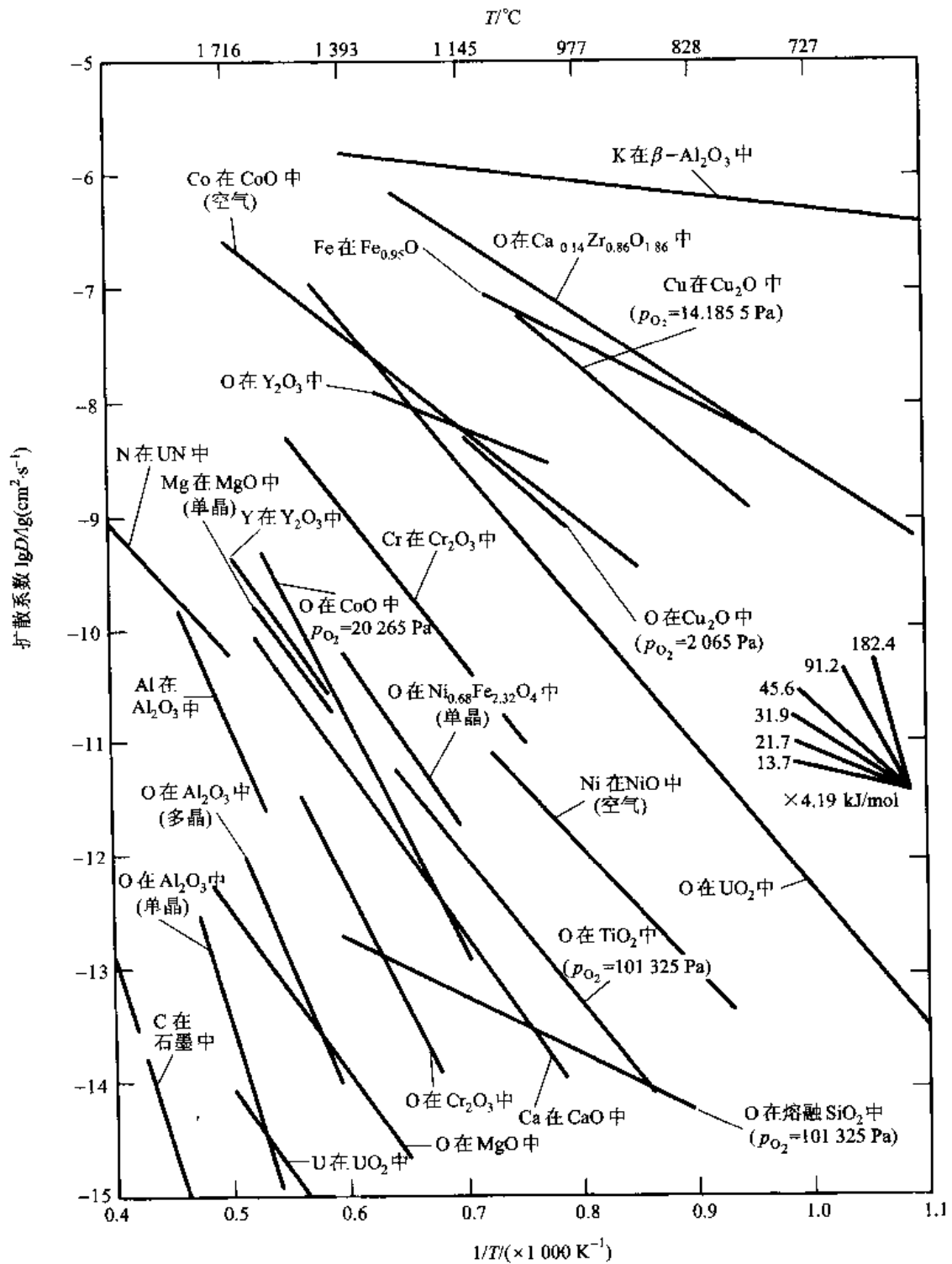


图 8-26 一些氧化物陶瓷的扩散系数(由直线的斜率求出扩散激活能 Q 。

图中右侧给出不同斜率直线所对应的激活能大小)

+++++

例题 8-11 Si 试样暴露在空气中,其表面会生长一层 SiO_2 。这一氧化层的异常性能是 Si 在半导体工业成

功应用的主要原因之一。氧化层成长机制是扩散控制的,当温度从 1 000 °C 增加至 1 090 °C 时测得氧化物的生长速率翻一倍。设氧化物长大速率是阿累尼乌斯(Arrhenius)过程。已知 O 在 SiO_2 中的扩散激活能是 112 kJ/mol,请确定氧化物长大速率是由 O 还是 Si 通过 SiO_2 层扩散所控制的。

解 根据长大速率服从阿累尼乌斯方程,设氧化物长大过程的表现激活能为 Q ,以 $v(T)$ 代表氧化物在 T 温度的长大速率,则有如下关系

$$\frac{v(1090\text{ °C})}{v(1000\text{ °C})} = 2 = \exp\left[\frac{Q/R}{(1/1363\text{ K}) - (1/1273\text{ K})}\right]$$

把 $R = 8.314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 代入,求得

$$Q = 8.314(\ln 2) \left[(1/1273) - (1/1363) \right]^{-1} \text{ kJ/mol} = 111.1 \text{ kJ/mol}$$

因为 O 在 SiO_2 中的扩散激活能是 112 kJ/mol,虽然没有给出 Si 在 SiO_2 中的扩散激活能,但由氧化物长大速率得到的 Q 值与 O 在 SiO_2 中扩散的 Q 值明显相近,这说明 SiO_2 层长大很可能是由氧通过氧化物的扩散控制的。

+++++

上面讨论的扩散系数是示踪原子测量的,现在看两种陶瓷的互扩散,并且认为扩散过程始终是固溶体,不出现新的相,这时互扩散系数近似用达肯公式表达。考虑 NiO 与 CoO 在高温下的互扩散。因为在高温形成的固溶体近似看成是理想固溶体,达肯公式表达为

$$\tilde{D} = x_{\text{Ni}} D_{\text{Co}}^* + x_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* \quad (8-90)$$

实际上达肯公式假设在互扩散区域处处保持局部平衡,这在陶瓷中并不是严格正确的。在下面将看到,若一种带电离子移动比另一种快时所引起的电化学会降低互扩散系数。图 8-27(a)所示为测量的 NiO-CoO 系互扩散系数,同时给出根据图 8-27(b)所示示踪扩散资料计算的互扩散系数,在这种情况下还是符合得很好的。

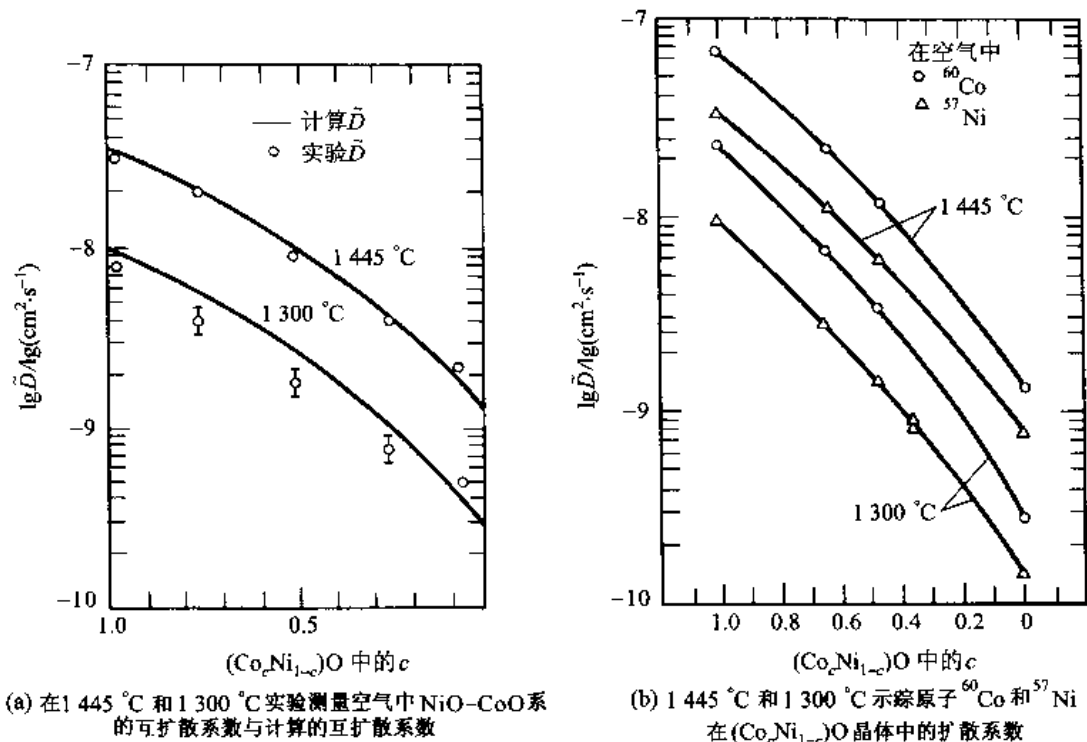


图 8-27 实验测量及计算的互扩散系数与 ^{60}Co 和 ^{57}Ni 在 $(\text{Co}_c\text{Ni}_{1-c})\text{O}$ 晶体中的扩散系数

对于 $\text{NiO} - \text{MgO}$ 体系的互扩散,三价的镍离子与正离子空位结合增加了镍扩散入 MgO 的速率。图 8-28(a)是在空气中测量几个温度下 $\text{NiO} - \text{MgO}$ 体系互扩散系数与镍浓度的关系,扩散系数随镍浓度的增加而增加。因为这是在空气中测量的,所以三价镍有充足机会支配正离子空位形成过程,即大多数空位是由于 Ni_{Mg} 的存在而出现的,这样式(8-89)不能直接应用。图 8-28(b)所示为其他体系的互扩散资料。

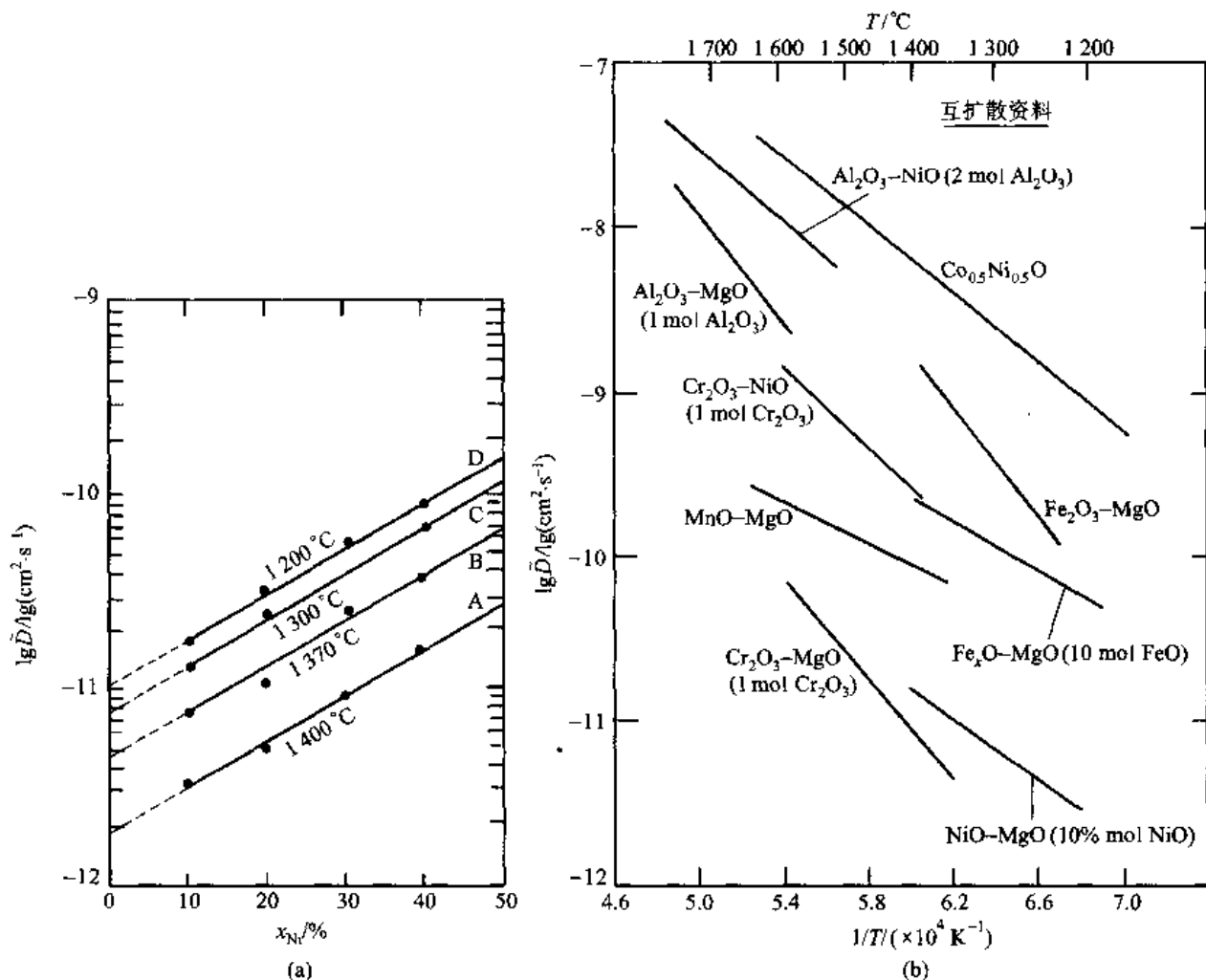


图 8-28 $\text{NiO} - \text{MgO}$ 体系互扩散系数与镍浓度的关系及一些给定成分氧化物的互扩散系数

8.5 高扩散率的通道

在晶体中存在如表面、晶界和位错等缺陷,在这些地方原子排列不像完整晶体那样规则,在前面的章节已经讨论过这些缺陷的结构。总地来说,它们的结构比晶内复杂,同时由于这里的原子排列不完全规则,在这些地方的扩散系数比完整晶体高,称这些地方为高扩散率通道。另外,这些地方和点缺陷及溶质原子有交互作用,使它们的溶质原子浓度和完整晶体内不同,这也影响了这些地方的扩散。

8.5.1 沿晶界扩散

沿晶界扩散对材料的很多物理、化学过程有重要作用,这些物理、化学过程如固态相变触在晶形核的核心长大、过饱和固溶体的脱溶以及陶瓷的烧结、形变、沉淀、氧化和形成新相的反应等。

为了测定晶界的扩散系数,设计如图 8-29(a) 所示的扩散实验:晶界厚度为 2δ , 垂直于表面,在表面上沉积一层扩散物质,扩散物质原子从表面向内扩散。数学处理时,把晶界处理成各向同性的均匀材料,也服从菲克扩散定律。在扩散过程中,沿晶界扩散快,晶界内扩散物质的浓度比晶界两侧晶体高,使扩散物质原子也向晶界两侧扩散。以 C_i 表示晶内浓度, C_b 表示晶界浓度, D_i 和 D_b 分别表示晶内及晶界的扩散系数。在晶界两侧的晶体内,扩散满足如下方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \nabla^2 C \quad (|x| > \delta)$$

在晶界内浓度的变化除了受晶界内扩散的影响外,还受从晶界两侧向晶体内扩散的影响。因为晶界厚度不大,故假设晶界浓度和厚度方向 x 无关,这样得扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{D_b}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{\delta+\epsilon} \quad (x < \delta, \epsilon \rightarrow 0^+)$$
(8-91)

式中,等号右端第一项是沿 y 方向流量的散度,第二项是晶界与晶内之间的侧向物质交换量。在现在讨论的情况下,在两侧边界 $x = \delta$ 处, $C_b = C$; 如果是溶质扩散,则 $C' = KC$, K 是晶界偏析因子(这里假设 C' 比晶界的饱和浓度小,即在晶界上不沉淀出第二相的情况)。根据图 8-29(a) 所示的边界条件和初始条件,联合上面两个方程,可得到几种近似解。在图 8-29(a) 中给出某一时刻的等浓度线示意分布;图 8-29(b) 所示为沿晶界扩散的浓度轮廓示意图,图中把在表面处最高浓度 C_0 定为 1。分析表明:当因子 $\beta = \left(\frac{D_b}{D_i} \right) \left[\frac{K\delta}{(Dt)^{1/2}} \right] > 1$ 时,晶界渗入晶内的影响才能明显可见。图 8-30 所示为几个 β 值下晶界一侧 $C = 0.2C_0$ (C_0 为表面浓度) 的浓度分布曲线,从图看出, $\beta = 1$ 时,靠近晶界的浓度明显大于晶内的浓度。

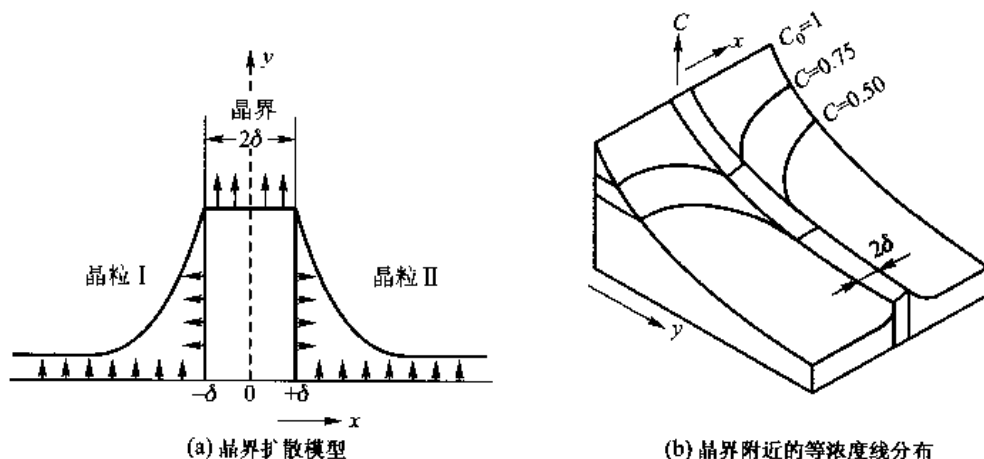


图 8-29 晶界扩散模型及晶界附近的等浓度线分布

实验测定每一 δy 层扩散物质原子的量比较容易,所以通常以距表面某一距离 y 的浓度积分

值 \bar{C} (x 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分, 即在层的平均浓度) 作为实验和理论分析的对比, 积分值

$$\bar{C}(y, t) = \int_{-\infty}^0 C_1(x, y, t) dx + \int_0^a C_b(x, y, t) dx + \int_a^{\infty} C_1(x, y, t) dx$$

把 $C_1(x, y, t)$ 及 $C_b(x, y, t)$ 的近似解代入积分, 再将积分结果取对数, 得

$$\ln \bar{C}(y, t) = \frac{-\sqrt{2}}{(\pi D_b t)^{1/2} [\delta D_b / (Dt)]^{1/2}} y + \text{const} \quad (8-92)$$

式(8-92)说明, 扩散平均浓度的对数 $\ln \bar{C}$ 与渗入距离 y 呈线性关系, 而不是以前讨论体积扩散时呈 $\ln \bar{C} - y^2$ 关系。图 8-31 所示为铀(同位素)在 UO_2 多晶体中自扩散时 $\lg \bar{C}$ 相对 y 的渗入浓度曲线, 图中各曲线是对应不同温度、不同时间的扩散结果。注意, 图 8-31 中给出的不是浓度而是同位素强度的大小, 它与浓度成正比。图 8-31 中深层扩散的线性关系部分主要是晶界扩散的贡献, 靠近表面偏离线性关系部分主要是体积扩散的贡献。根据式(8-92), 可以通过实验测出 \bar{C} 并估算晶界厚度 2δ 后就可求出 D_b 。

对于氧化物晶体, 在 Fe_2O_3 和 CoO 中看到氧沿晶界扩散的优势, 但是在 BeO 、 UO_2 、 CuO_2 、 $(\text{ZrCa})\text{O}_2$ 和铈铝石榴石中却没有发现氧沿晶界扩散的优势。在 UO_2 、 SrTiO_3 、 $(\text{ZrCa})\text{O}_3$ 中发现有正离子沿晶界扩散的优势, 虽然认为在 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O 和 BeO 中可能会有正离子沿晶界扩散的优势, 但却没有发现该现象。由于对离子晶体测量扩散系数比较困难, 并且杂质对其影响非常大, 所以某些现有资料常常是不确定和相互矛盾的。

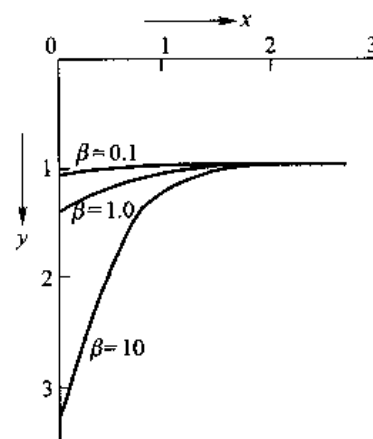


图 8-30 不同 β 值时 $C = 0.2C_0$ 的浓度分布曲线 (C_0 是表面浓度)

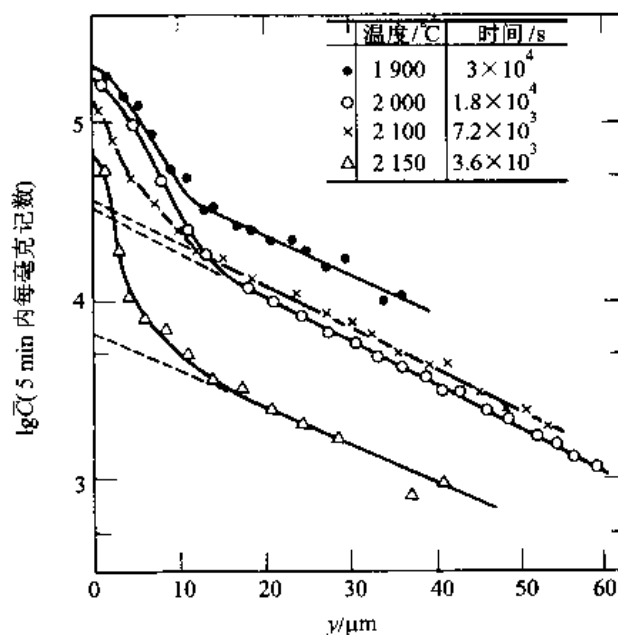


图 8-31 铀(同位素)在 UO_2 多晶体中自扩散平均浓度 \bar{C} (同位素强度) 随渗入深度的变化

8.5.2 沿位错扩散

位错可看做一个管状的高扩散率通道。如果设管的半径为 δ , 把式(8-91)中第二项适当修改(现在透过管界面的扩散是二维扩散)就可应用。分析可知, 若 y (沿位错方向) 比在晶内的渗入深度大得多 [$y > 4(D_1 t)^{1/2}$] 时, $\ln \bar{C}$ 和 y 呈线性关系:

$$\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y} = \frac{-A}{\left(K\delta^2 \frac{D_d}{D_1} - \delta^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (8-93)$$

式中, D_d 是沿位错的扩散系数; A 是随时间稍有变化的函数。粗略地看, 对于单个独立的位错, $\ln \bar{C}$ 对 y 的变化斜率大体和时间无关。但是, 如果位错排列成位错墙(小角度界面), 则斜率随 $t^{-1/4}$ 而变化。同样, 若要测定扩散系数 D_d , 也要测定式(8-93)中的 K 并估算 δ 。

8.5.3 沿表面扩散

处在晶体表面的原子, 它的部分键被割断, 所以, 表面原子不像晶体内部原子那样规则排列, 表面原子会发生弛豫或重构, 出现较为松散的表面层, 所以表面也是高扩散率通道。如果把图 8-29(a) 中所示的一个晶粒(例如晶粒 I) 去掉, 而换为真空, 那么, 晶界就变成了表面, 把式(8-91)稍加改变就可以应用于表面扩散。设表面层厚度为 δ , 应用这些方程的解以及通过实验测量浓度分布就可以求出 D_s 和 δ , D_s 是表面扩散系数。所以, 要测定 D_s 也需要估算 δ 值。

一般来说, 表面的结构比较复杂, 它因处于表面的晶面不同而有很大差异, 同时也因温度变化而变化, 所以表面的扩散机制往往不止一种。表面张力会引起物质沿表面输运而改变表面形状, 往往利用这一现象来研究表面扩散。例如, 一个露出表面的晶界在高温下出现的沟槽就是通过表面扩散形成的。假设晶界和表面垂直, 在晶界张力 γ_b 作用下, 晶界力图在 y 方向缩小其长度, 直到表面张力 γ_s 与其平衡, 如图 8-32 所示。在晶界与表面的交点处局部平衡时, γ_b 和 γ_s 的关系为

$$\gamma_b = 2\gamma_s \sin \theta$$

由于 γ_b 的作用, 在晶界与表面相交处出现沟槽。形成沟槽后, 两旁的表面出现曲面, 此处的原子比平面处具有更高化学势, 它驱使表面原子从晶界位置向两侧表面扩散。在界面张力以及表面扩散共同作用下, 沟槽会逐渐加深、加宽。按这样的分析、计算可以得出 γ_s 和 D_s 。采用这种方法分析时, 应该扣除体积扩散以及表面挥发或凝聚的影响, 同时还应使表面不受污染。表面扩散的激活能 Q_s 比晶界扩散激活能 Q_b 小。

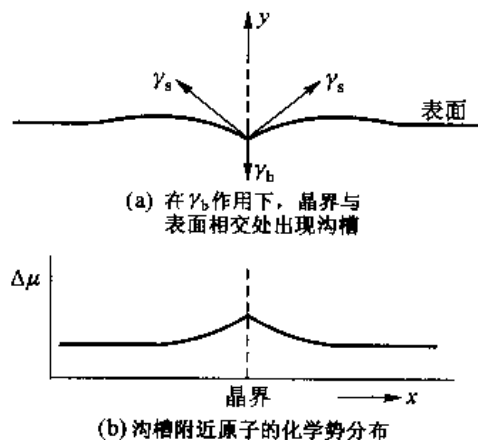


图 8-32 晶体表面形成的高扩散率通道

8.5.4 高扩散率通道网络

在实际晶体中, 晶界(相界)、位错等的密度很高, 它们呈无规则分布构成高扩散率通道网络。以 l 表示网络的特征值, 对于晶界网络, l 就是晶粒平均直径; 对于位错网络, l 就是位错结点

平均距离。按照体积扩散透入深度的估算值 $(D_l t)^{1/2}$ 和 l 相对大小的不同,存在高扩散率通道网络时的扩散可以分成三种不同的情况:

(1) 当体积扩散可以忽略,并且沿网络扩散透入深度大于 l 时,扩散后沿网络的浓度曲线和以 D_b 或 $D_{||}$ 代替 D_l 时的体积扩散浓度曲线相同。

(2) 当体积扩散不能忽略,但体积扩散透入深度 $(D_l t)^{1/2}$ 比 l 小得多,快速扩散通道的网络之间没有交互作用,即一个通道的侧向扩散不会到达相邻的另一个扩散通道。这时,可以根据 \bar{C} 和 y 的关系导出 $2\delta K D_b$ (或 $K\delta^2 D_{||}$)。

(3) 当体积扩散深度大于 l 时,高扩散率通道扩散重叠。本节所提出的方程和它的解都不适用,这时,可以用一个简单的表达式来描述表观扩散系数 D_{app}

$$D_{app} = fD' + (1-f)D_l \quad (8-94)$$

式中, D' 是 D_b 或 $D_{||}$; f 是高扩散率通道所占的点阵位置分数。

在多晶体中,晶界所占的点阵位置分数很小,所以,只有在 D_b 和 D_l 差异比较大时,才显示晶界对 D_{app} 的影响。虽然在任何温度下,一般都有 $D_s > D_b > D_l$ 的关系,但是所有扩散系数和温度间的关系都有如式(8-87)所示的形式。在高温时, D_l 和 D_b 的差异小一些,所以在一定高温下晶界扩散对整体扩散的影响显不出来。图 8-33 所示为银在多晶体和单晶体以及晶界中的自扩散系数和温度的关系,单晶体的扩散系数相当于晶内的扩散系数 D_l ,而多晶体扩散系数是多晶体中晶界和晶内扩散共同起作用的表观扩散系数 D_{app} 。从图 8-33 中可看出,温度高于 700 °C 后,多晶体银和单晶体银扩散系数已经没有区别了,也就是说,晶界扩散的影响已显示不出来。图 8-34 所示为铝离子和氧离子在单晶体及多晶体 Al_2O_3 中的自扩散系数,从图中也可看出,在高温时晶界和晶内的扩散系数差别减小。注意到图 8-34 中氧离子在 Al_2O_3 中的扩散有两条曲线,它们分别对应实验时采用两种浓度氧同位素 O^{18} 气氛的实验结果。另外,在图 8-34 中还可以看出,经过退火后的试样因为去除了位错、亚晶界和杂质等,使扩散系数降低。因此,预先的热处理对以后的扩散行为会有较大影响。

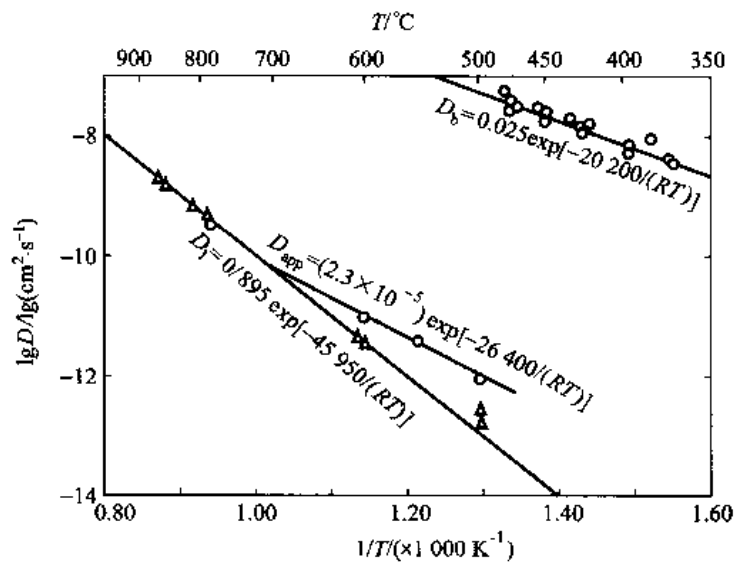


图 8-33 Ag 在多晶体 Ag、单晶体 Ag 以及晶界的扩散系数

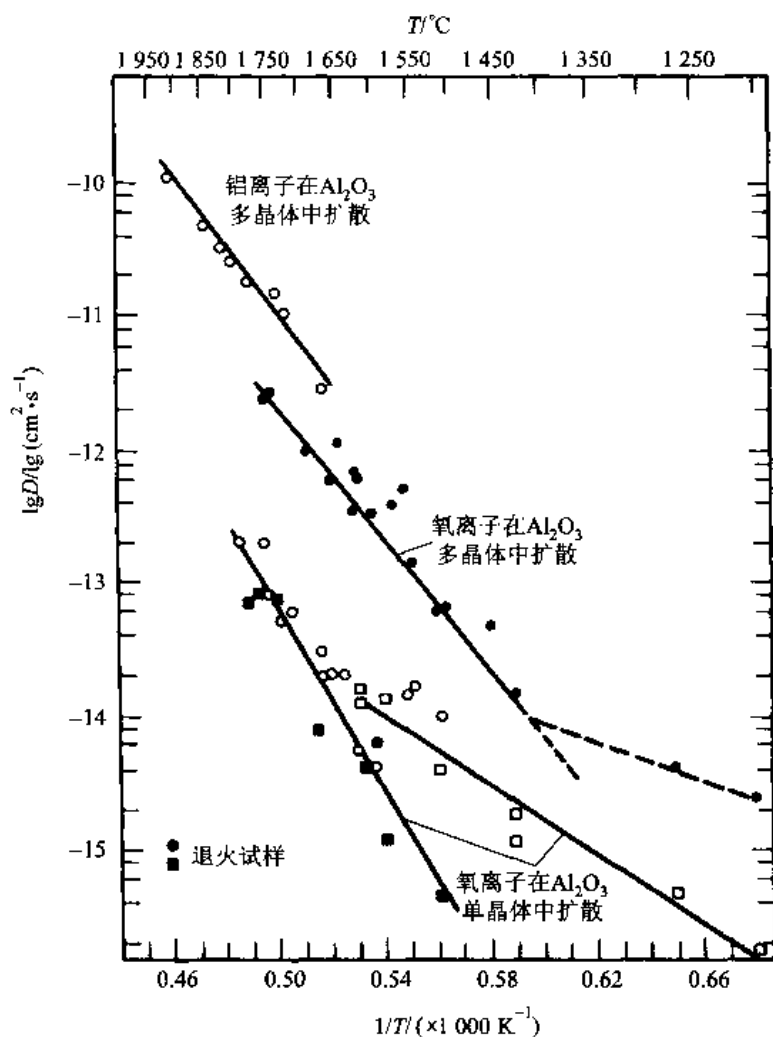


图8-34 铝离子在 Al_2O_3 中的自扩散系数以及氧离子在 Al_2O_3 单晶和多晶体中的自扩散系数

8.6 在玻璃中的扩散

玻璃是非晶体,整体来说,结构比晶体松散,所以在其中扩散激活能比在晶体中小。另外,在玻璃结构中已经存在大量孔洞,所以在扩散系数中没有空位浓度一项。例如, Na^+ 在钠钙玻璃中扩散,若玻璃是液态,其激活能在 $63 \sim 83 \text{ kJ/mol}$ 范围;若玻璃是固态,其激活能在 $96 \sim 113 \text{ kJ/mol}$ 范围。玻璃的成分对激活能和扩散系数也有影响,当网络修饰体正离子量增加时,扩散激活能有所减小,扩散系数增加。这种现象原因的推测是:网络修饰正离子断开网络,使离子间的距离减小。图8-35所示为钠离子在不同成分硅酸盐玻璃中扩散系数与温度的关系,图中直线断开处对应是玻璃转化温度,在该温度以下是固态的玻璃。从图8-35中看出,随着网络修饰体 Na_2O 和 CaO 含量的增加,扩散系数加大。网络修饰离子在快冷通过玻璃转化温度玻璃中的扩散系数比相同成分但经很好退火玻璃中的扩散系数大一个数量级,这是因为前者有比较大的比容,

结构比较开放。另外,两价离子在玻璃中的扩散激活能比单价离子大很多。

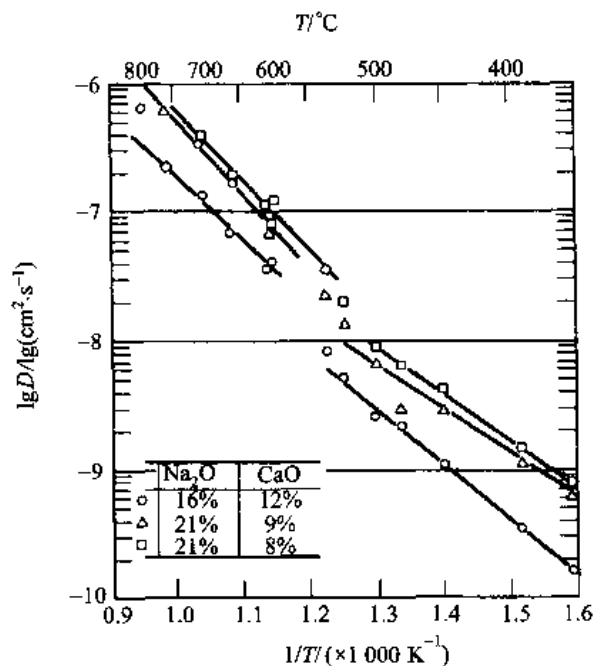


图 8-35 钠在不同成分的钠钙玻璃中的扩散系数

对于气态原子穿过玻璃的扩散,有关这个领域的资料中通常采用渗透率 K 而不是用扩散系数 D 。 K 和 D 之间的关系是

$$K = DS \quad (8-95)$$

K 的值等于在 1 cm 厚度玻璃两侧压力差为 1 个大气压时,每秒通过单位面积的气体 (stp 状态) 体积。 S 是标准状态下气体在玻璃中的溶解度。溶解度随温度升高而增加:

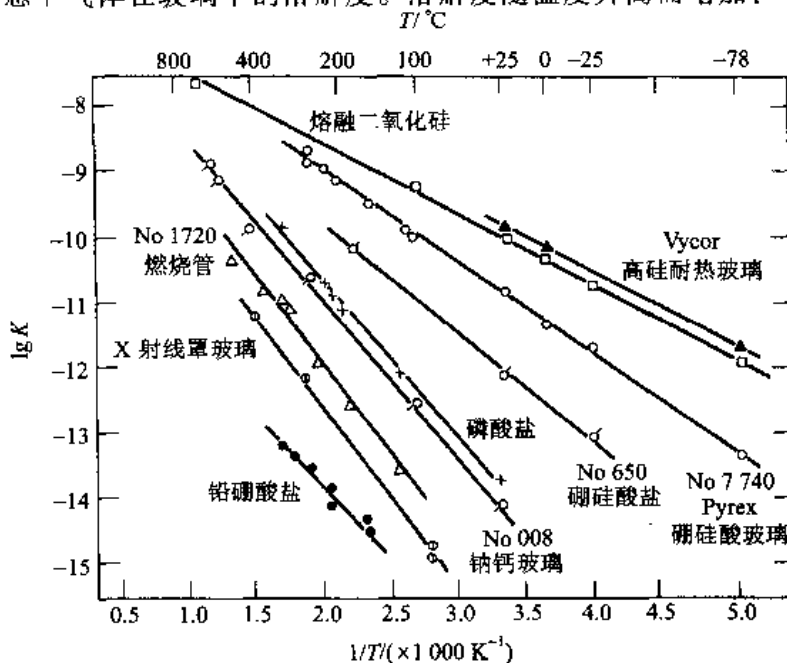


图 8-36 氮在各种玻璃中的渗透率

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (8-96)$$

式中, ΔH_s 是溶解热。这样, 渗透率同样有温度的指数关系:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (8-97)$$

$$\Delta H_k = \Delta H_s + \Delta H_m$$

式中, ΔH_m 是原子从一个孔洞迁移到另一个孔洞的激活能。

原子或离子在玻璃穿过的机制近似于在晶体中的间隙扩散, 结构越开放, 渗透率就越大。图 8-36 所示为 He 在各种玻璃中的渗透率, 从图中看出, 在室温下, He 在各种玻璃中的渗透率相差极大。例如, 7740 Pyrex 与 X 射线罩玻璃的渗透率相差 5~6 个数量级, 这些差别对某些应用是极为重要的。例如真空系统使用的玻璃器件。真空系统工作时, 为了保持需要的真空度必须定时抽气, 若要延长每次抽气的间隔时间, 必须选择渗透率低的玻璃。

8.7 在聚合物中的扩散

在聚合物中扩散一般可以用菲克第一定律描述。但是, 聚合物中的扩散机制与其他材料显著不同。由于聚合物链中单个原子不能单独自由移动, 在聚合物中自扩散概念相当于整个热塑性链的移动。在晶态区域这种移动基本上是不可能的, 所以这里只讨论在非晶态区域及聚合物熔体高分子链的移动。在非晶态区域以及聚合物熔体中, 可用一种如图 8-37 所示的简化模型来描述聚合物链移动: 聚合物链限制在弯曲的管内像蛇爬行一样地移动, 而这个管被相邻聚合物分子在空间的缠绕所限制。可以用爬行理论的数学模型来讨论这种移动, 理论获得的扩散系数也具有式(8-87)的形式, 但其 D_0 与链长平方成反比。

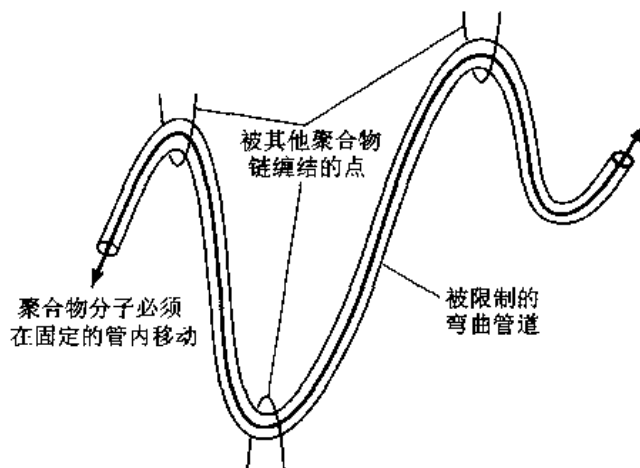


图 8-37 聚合物中长分子链相互缠结限制了分子的自扩散

+++++

例题 8-12 两个聚乙烯试样, 其中一个的分子链平均长为 $0.2 \mu\text{m}$, 另一个的分子链平均长为 $3.0 \mu\text{m}$ 。如果较长链试样的自扩散系数为 $10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$, 计算在同一温度下另一试样的自扩散系数。

解 热塑性聚合物的自扩散系数服从阿累尼乌斯方程,所以长分子链的扩散系数 D_{long}

$$\frac{D_{\text{long}}}{D_{\text{short}}} = \frac{\left[D_{0(\text{short})} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right]}{\left[D_{0(\text{long})} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right]}$$

自扩散激活能不是链长的函数,这一比值简化为

$$\frac{D_{\text{long}}}{D_{\text{short}}} = \frac{D_{0(\text{short})}}{D_{0(\text{long})}}$$

因为 D_0 反比于链长平方,所以

$$\frac{D_{0(\text{short})}}{D_{0(\text{long})}} = \left(\frac{3.0}{0.2} \right)^2 = 225$$

结合这些结果,得

$$D_{\text{short}} = 225 \times D_{\text{long}} = 225 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} = 2.25 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

+++++

晶体中的杂质扩散由单个原子或离子穿过点阵进行,而非晶态聚合物区域相对开放的结构中整个分子穿过点阵,分子从一个开放体积区域迁移到另一个类似的开放体积区域需要能量,这个能量相当于扩散时扩散分子的移动激活能 ΔH_m 。聚合物中杂质的扩散系数也呈现出式(8-87)所示的 D 与 T 之间的关系,并且,很明显,杂质的扩散在非晶态区域比晶态区域快。表 8-7 中给出了 CO_2 和 O_2 在 PET、PE 和 PVC 中扩散的 D_0 和 Q ,从表中的数据看出,虽然现在是分子扩散,但它们的扩散激活能比金属或离子晶体中原子或离子扩散低得多。

对于单个原子或离子甚至分子穿过聚合物的移动,与玻璃的情况一样,通常用渗透率而不是扩散系数来描述这类行为。因为聚合物中非晶态区域的结构比较开放,所以一些小分子也可以在聚合物中穿过,其机制与金属中的间隙扩散相似。结构越开放,渗透率越高。例如,低密度聚乙烯比高密度聚乙烯的渗透率高;聚乙烯的氧气渗透率远远高于水蒸气的渗透率;极性基聚合物(如乙醇)的水蒸气渗透率高于氧气的渗透率。根据各种聚合物对不同介质的不同渗透率和根据各种使用场合的要求,合理选用聚合物是非常重要的。例如用于承载食品的聚合物应具有适当的阻隔水、气等性质,以避免空气透过薄膜致使食物腐烂;类似地,因为陶瓷或金属粉末对水蒸气、氧气或二氧化碳等敏感,保存它们的容器也应具有适当的阻隔水、气等性质,在这些场合下大都采用对空气渗透率低的高密度聚乙烯。又例如,用于橡胶、涂料和陶瓷的氧化锌必须储存在聚乙烯袋中以避免与空气中的水蒸气反应。

表 8-7 CO_2 和 O_2 在 PET、PE 和 PVC 中扩散的 D_0 和 Q

材料	$D_0/(\text{m}^2/\text{s})$	$Q/(\text{J/mol})$
CO_2 在 PET 中	6.0×10^{-5}	51
CO_2 在 PE 中	2.0×10^{-4}	38
CO_2 在聚氟乙烯(PVC)中	4.2×10^{-2}	64
O_2 在 PET 中	5.2×10^{-5}	47
O_2 在 PE 中	6.2×10^{-4}	41
O_2 在 PVC 中	4.1×10^{-3}	54

聚合物对不同介质的渗透率不同,这种特性也可用来做分离剂(过滤器)。如果有两种有机气体需要分开,又若这两种气体分子的尺寸相差较大,可以通过寻找一种聚合物,使小分子渗透

通过该聚合物膜到达另一侧,而把较大的分子留下来。图 8-38 所示为不同尺寸杂质分子在天然橡胶中的扩散系数[式(8-95)给出 D 和渗透率的关系],扩散系数因扩散分子尺寸加大而降低。

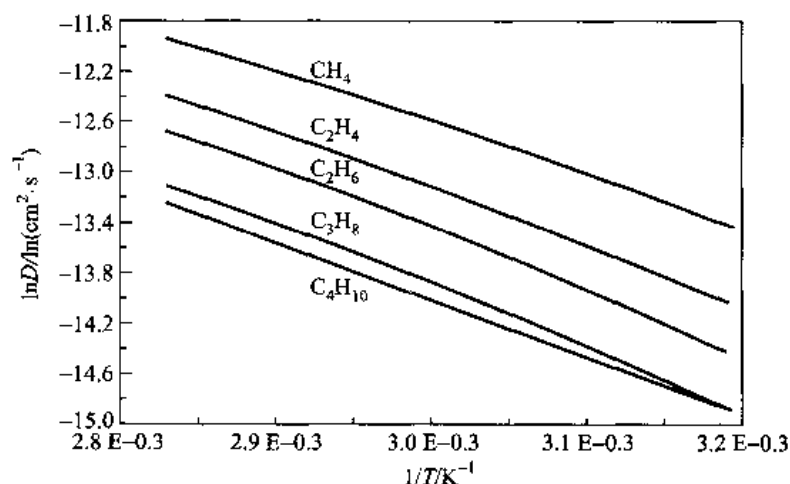


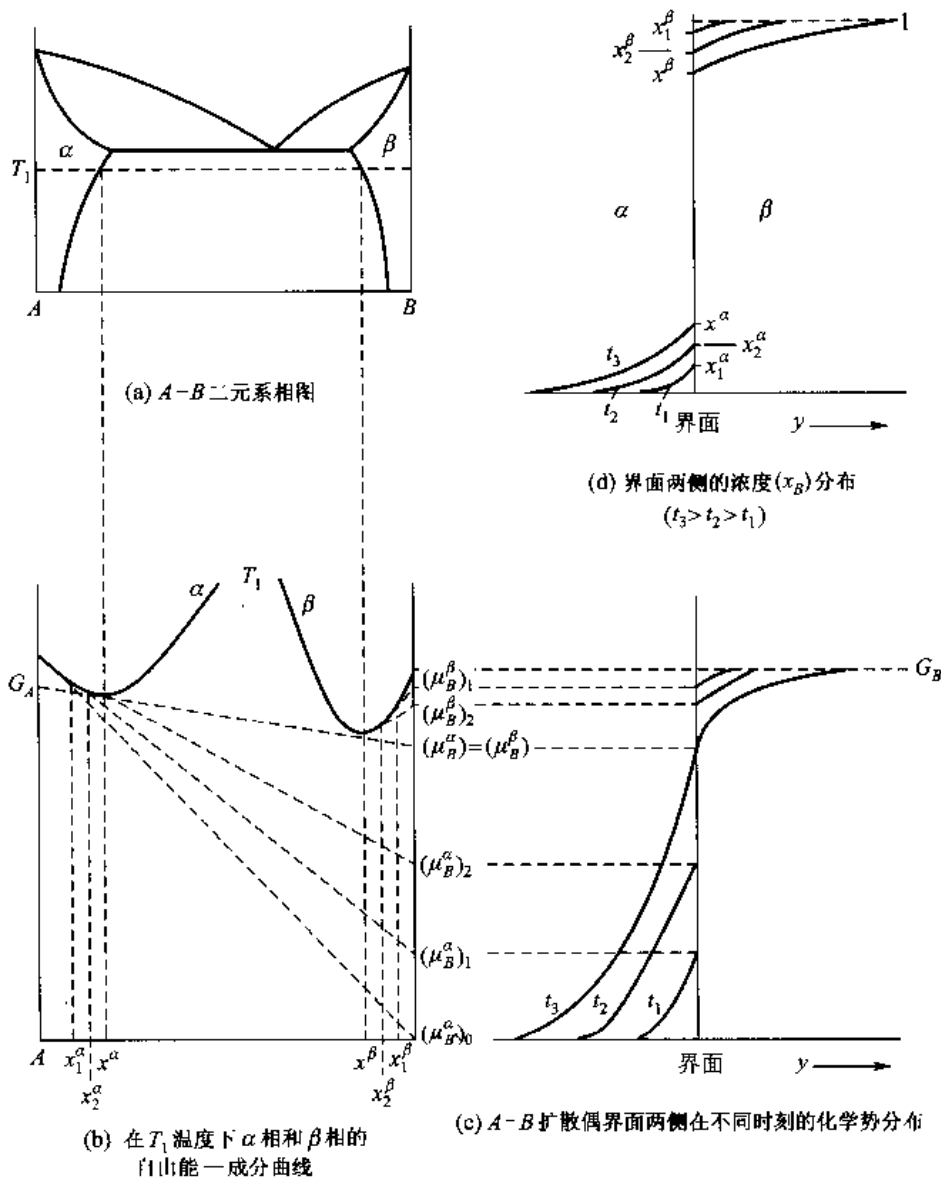
图 8-38 CH_4 (甲烷)、 C_2H_4 (乙烯)、 C_2H_6 (乙烷)、 C_3H_8 (丙烷)和 C_4H_{10} (丁烷)在天然橡胶中的扩散系数

由于聚合物有这一独特的性质,它可用于作为非常有效的分离剂(过滤器)。如果两种有机气体需要分离,又如果两种气体分子尺寸差异很大,通常可以找到一种聚合物,使小分子可以很快扩散穿过聚合物膜,而大分子则完全不发生扩散。聚合物膜不仅根据尺寸,还根据其他性质(如极性)起到分离作用。一个极性膜允许非极性分子通过,而对极性分子则是一个屏障。

8.8 反应扩散

由 A 和 B 组成扩散偶,如果在 $A-B$ 中不形成连续固溶体,扩散偶经一定时间扩散后,在 A 固溶体(α 相)和 B 固溶体(β 相)两相相遇的界面出现平衡,要求界面反应扩散才得以继续进行;若相图中存在中间相,则扩散偶经一定时间扩散后会形成化合物,出现化合物后,扩散偶通过中间化合物层扩散要求连续的反应。这些扩散过程的连续进行都要求界面反应发生相变,这类扩散称反应扩散。

现在看图 8-39(a)所示 $A-B$ 二元系由 $A(\alpha)$ 和 $B(\beta)$ 组成扩散偶在 T_1 温度扩散的例子,图 8-39(b)所示为 $A-B$ 二元系 α 和 β 相的自由能曲线。界面处 B 在 α 相及 β 相的化学势可以用通过对 α 相及 β 相的自由能曲线相应成分点作切线和纯 B 纵坐标交点值来表示。在刚开始扩散时, α 相中 B 组元浓度趋于零, B 在 β 相的浓度趋于 1。 B 在 α 相的化学势就是图 8-39(b)中的 $(\mu_B^0)_\alpha$ 点, B 在 β 相的化学势就是 G_B 。这样,在扩散偶的接合面两侧有化学势的跳跃,使得 B 原子以很大的速率从 β 相转移入 α 相。同理, A 原子以很大速率转移入 β 相。随着扩散时间的延长,界面上 α 相一侧 B 浓度上升, β 相一侧 B 浓度下降。保温 t_1 时间后,设界面上 α 相一侧 B 浓度提高为 x_1^α , β 相一侧 B 浓度下降为 x_1^β [见图 8-39(d)中的 t_1 曲线], B 组元在界面两侧的化学

图 8-39 A-B 二元系由 A(α) 和 B(β) 组成扩散偶在 T_1 温度扩散示例

势分别为 $(\mu_B^\alpha)_1$ 和 $(\mu_B^\beta)_1$, 在界面上仍存在化学势的跳跃[见图 8-39(c) 中的 t_1 曲线], B 从 β 相向 α 相以及 A 从 α 相向 β 相的转移继续进行。随着保温时间增加, 界面两侧的浓度差减小, 界面两侧的化学势差也减小[见图 8-39(c)、(d) 中的 t_2 曲线]。当扩散时间达到某一时刻(例如 t_3) 时, 界面两侧浓度分别达到在 T_1 温度下两相的平衡浓度 x^α 和 x^β , 这时界面上两侧化学势相等, 即 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ [见图 8-39(c)、(d) 中的 t_3 曲线], 在界面上两相达到局部平衡。虽然界面上两相达到局部平衡, 在界面处没有化学势跳跃, 但跨过界面仍存在化学势梯度, 所以, 扩散仍在继续进行, B 原子仍从 β 相向 α 相转移, 相反 A 原子仍从 α 相向 β 相转移。继续扩散使得界面一侧的 α 相中 B 浓度超过 x^α , 另一侧的 β 相中 B 浓度低于 x^β , 界面 α 相一侧 B 的化学势高于 μ^α , β 相一侧 B 的化学势低于 μ^β , 在界面上两相的局部平衡被打破, 因而会发生相的反应(界面移动)以维持界面上的局部平衡。结果, 扩散过程中在两相界面一直维持平衡成分, 即界面两侧成分有不连续

跳跃,不会出现一个两相混合的区域。

在扩散过程中,界面的局部平衡不断打破又不断地调整恢复,这就会引起界面的推移,界面的推移速率取决于组元在两侧的扩散速率和界面两侧的浓度差。现以 $C^{\alpha\beta}$ 和 $C^{\beta\alpha}$ 表示两侧 α 相和 β 相的平衡体积浓度, D_α 和 D_β 表示 B 组元在 α 和 β 相的扩散系数。若界面在 Δt 时间内向 β 方向[图 8-39(d)中的 y 方向]推移了 Δy 距离,因为在 $\Delta y \times 1$ 的体积内浓度从 $C^{\beta\alpha}$ 减小为 $C^{\alpha\beta}$,那么在单位面积上必须通过扩散把多余量为 $\Delta y(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})$ 的 B 组元量输运走,在 Δt 通过界面输运的 B 组元物质量为

$$\left[D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_\beta \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

故

$$\Delta y(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}) = \left[D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_\beta \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

界面推移速率为

$$v = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_\beta \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial y} \right)_{\text{界面}}}{(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})} \quad (8-98)$$

式(8-98)对讨论扩散型相变相界面推移速率是有用的。

若 $A-B$ 二元系含有一些中间相,如图 8-40(a)所示,那么由 A 和 B 组成的扩散偶在 T_1 温度下保温并扩散一定时间后,在扩散偶中分别出现一系列相邻接的单相区,排列顺序和相图中的顺序相同。沿扩散偶的浓度分布在相界面处出现不连续的跳跃,如图 8-40(b)所示。如果各相中的扩散系数差异不很大,在扩散偶中各个相区所占的相对宽度大体和相图中各组元所占的相对宽度成比例。

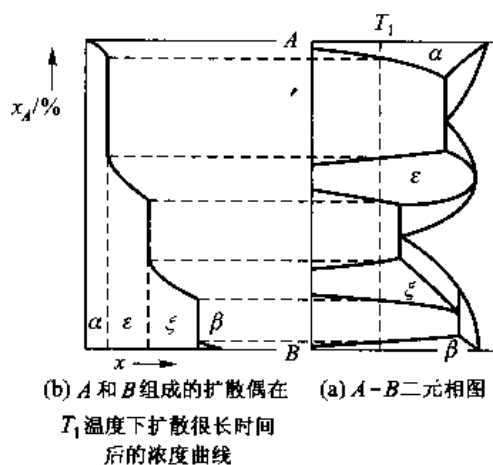


图 8-40 含有中间相的 $A-B$ 二元系的扩散

8.9 影响扩散系数的因素

扩散系数是表征扩散量的一个重要参数,对于分析扩散的理论问题和实际问题都有重要意义。在上面各节的论述中已分析了扩散系数的宏观以及微观意义,也讨论了一些影响扩散系数

的因素,在这里再概括讨论影响扩散系数的因素。

从扩散系数的表达式看,扩散系数可受到外界条件(例如温度、压力等)的影响,也可受到内部因素(例如晶体结构、组元性质以及化学成分等)的影响,这些内部因素是通过扩散激活能 Q 和频率因子 D_0 的影响而对扩散系数起作用的,下面分别讨论这些问题。

8.9.1 温度和压力

如果扩散系数中的频率因子不随温度变化(一般间隙扩散和各向同性介质中的自扩散近似属于这种情况),扩散系数和温度间的关系具有式(8-87)所示的 Arrhenius 方程形式。扩散系数的对数 $\ln D$ 与温度的倒数 $1/T$ 呈线性关系,扩散系数随温度指数的增大升高。在实际应用上,少许提高温度就可以较大幅度提高扩散速率。对于激活能,一般来说,它随温度增加而稍有增加,这些现象可能有如下解释:

(1) 熵项和焓项都随温度变化。

(2) 不止一种扩散机制起作用。例如,大多数扩散机制是单个空位的原子交换机制,而在高温时,双空位机制的贡献增加,使高温时 $\ln D - 1/T$ 曲线弯曲。又例如在存在缺陷的介质中,扩散是体积扩散和高扩散率通道扩散的叠加,使得 $\ln D$ 随 $1/T$ 变化曲线出现两个不同斜率的直线段,如图 8-25 所示。再如扩散过程中发生的几种类型原子跳动也使 $\ln D - 1/T$ 曲线偏离线性。

(3) 对于半导体材料, $\ln D - 1/T$ 偏离直线的现象是高温和低温时存在畴的性质不同的结果;对于离子晶体则是扩散机制为禀性空位或非禀性空位机制的结果。

压力对自由能的偏导数值是体积,一般是增加压力使扩散激活能增加。但对于凝聚态材料,除非在非常高的压力下,压力的影响不大。

8.9.2 材料的结构

材料的结构对扩散系数有很大影响。一般来说在密堆结构中扩散比较开放结构中的扩散慢,这一规律既适用于代位溶质原子,也适用于间隙溶质原子。例如,晶体结构中,密排结构的 $\gamma - \text{Fe}(\text{fcc})$ 中自扩散系数比 $\alpha - \text{Fe}(\text{bcc})$ 中小;在非晶态材料中的扩散系数比晶态中的大。另外,扩散基体呈铁磁性或顺磁性也影响组元的扩散。以铁为例,体心立方点阵的 $\alpha - \text{Fe}$ 有磁性转变,在低温时是铁磁性而在高温时是顺磁性。而面心立方点阵的 $\gamma - \text{Fe}$ 则没有磁性转变,元素在铁中扩散的扩散激活能一般有如下关系:

$$(Q_{\alpha-\text{Fe}})_p < (Q_{\alpha-\text{Fe}})_f < Q_{\gamma-\text{Fe}}$$

式中,下标 p、f 分别表示顺磁和铁磁。表 8-8 中列出了一些元素在 Fe 中的扩散资料。

固溶体类型亦显著地影响扩散系数。间隙固溶体中的溶质原子处于基体间隙位置,扩散可以直接迁移到邻近的间隙位置,而置换固溶体中置换原子通过空位机理扩散时,需要邻近有空位,所以它的扩散激活能包含了空位形成能,故激活能比间隙固溶体的间隙原子大得多。例如:氢、氧、碳、氮、硼等在铁中的扩散,在 910 °C 的扩散系数比铁自扩散系数大几个数量级。表 8-9 中列出了这些和铁形成间隙固溶体的元素在铁中的扩散激活能和频率因子。

对于低对称性的晶体结构,扩散系数出现各向异性。例如,在六方晶体中,如果 $c/a > 1.633$, 则垂直基面的扩散系数比平行基面的扩散系数要小些;反之,若 $c/a < 1.633$, 则垂直基面的扩散系数比平行基面的扩散系数要大些。但是,随着温度升高,各向异性的差异减弱。对图 8-41 中

属于六方晶系的元素都分别给出了垂直和平行基面的激活能数据(分别用 \perp 和 \parallel 符号表示),从中可以看出二者的差异。

表 8-8 一些置换元素在 Fe 中的扩散激活能和频率因子

扩散 组元	α -Fe(铁磁)		α -Fe(顺磁)		γ -Fe	
	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Fe	6.40	291.7	1.77	236.5	1.05	283.9
Co	7.19	260.4	6.38	257.1	1.25	305.2
Cr	0.44	253.3	8.52	250.8	4.08	286.8
Cu	0.47	244.4	0.57	238.6	4.16	306.2
Mn	1.49	233.6	0.35	219.8	0.16	261.7
Ni	1.4	245.8	1.3	234.5	1.09	296.8
V	0.61	259.2	2.04	229.8	800	330.3
Ag	38	259.0	230	278.0	—	—
As	—	—	4.3	219.8	0.58	246.6
W	—	—	0.29	230.7	1 000	376.8
Mo	—	—	—	—	0.036	239.8
Pt	—	—	—	—	2.7	296.0

表 8-9 和 Fe 形成间隙固溶体的组元在 Fe 中的扩散激活能和频率因子

扩散 组元	α -Fe		γ -Fe	
	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H	0.001 1	11.53	0.008 1	43.2
O	0.037 2	97.6	5.754	168.9
C	0.008 1	82.5	0.738	158.98
N	0.003	76.53	0.043	123
B	0.002 3	79.56	0.002	87.92

离子晶体中的扩散,要考虑局部电性的中性,一般正离子的自扩散激活能比负离子自扩散小,但有些情况因扩散机制不同可能出现相反的情况。

不论是金属晶体或是离子晶体,晶体中的缺陷都是快速扩散的通道。

聚合物的长链大分子在晶体中几乎不可能扩散;对于非晶态的长链缠结结构,自扩散也被限制在管道内爬行,其扩散较慢。

8.9.3 组元特性和化学成分

扩散时原子或离子从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置,必然会部分地破坏其邻近原子的结合键,可以想象,反映原子结合键能的一些宏观量如熔点(T_m)、熔化潜热(L_m)、体积压缩系

金属。在接近熔点时,这些 bcc 结构金属的 D 比正常金属高 1、2 个数量级。对于这些反常金属扩散系数的异常情况尚无确切的解释,但是,这 10 种金属都要经过一个或多个相变才能达到稳定的 bcc 结构区域。根据这一点,有研究者猜想在接近相变温度时可能出现一些有利于扩散结构的胚,从而使扩散系数异常地高。

对于互扩散系数 \tilde{D} , 因为 \tilde{D} 和禀性扩散系数有关, 所以影响禀性扩散系数的因素都间接影响互扩散系数。如果组元在周期表的位置相距越远, 它们的原子尺寸相差越大, 化学性质相差也越大, 它们形成的固溶体中点阵畸变越大, 则降低了原子迁移的势垒, 从而使 \tilde{D} 加大。由于两组元特性差异大, 它们形成的固溶体固溶度也低, 所以, 一般加入低溶解度组元时固溶体的 \tilde{D} 会加大。从熔点看, 加入的组元使固溶体的熔点降低, 那会使 \tilde{D} 增加, 反之亦然。

因为第三组元和原来组元有交互作用, 改变原来组元的化学势, 所以加入第三组元会影响原来组元的扩散。现以铁-碳合金为例说明。加入能在合金中形成碳化物的元素, 即能形成比渗碳体更稳定碳化物的合金元素, 它们和碳的结合比铁强, 使碳的迁移困难, 从而使碳的扩散激活能 Q 和频率因子 D_0 都有所增加, 综合的结果是使扩散系数减小。这些碳化物形成元素有锰、铬、钼、钨、钒、钛等, 它们的影响程度随着其和碳形成碳化物稳定程度的增加而增加。对于那些在铁-碳合金中不能形成碳化物的元素, 如镍、硅等, 它们和碳的结合比铁弱, 不参与和碳的结合, 只增加晶体点阵的不完整性, 它们使碳的扩散激活能减小, 从而增加扩散系数。

第三组元与原来组元交互作用的方式是多种多样的, 甚至第三组元和缺陷(空位、间隙原子、晶界等)的交互作用也能影响原来组元的扩散系数。因组元之间交互作用而对扩散系数产生影响的理论和实验分析研究也仅限于某些领域中所应用的组元和某些局部浓度范围, 且现存的资料和数据也比较分散, 这里不再一一列举。

总 结

在热力学温度 0 K 下, 原子、离子或分子等都会绕着其平衡位置摆动, 它们的能量也绕着平均能量随机起伏。当其中一些质点具有一定超额能量时, 可以离开其平衡位置到达另一个新的平衡位置, 这样的图像就是扩散的微观图像。大量的原子、离子或分子随机无规跃迁可以构成物质的宏观输运。

扩散的唯象理论是把扩散系统看做连续介质, 研究和建立物质宏观输运规律, 即建立和求解适当的微分方程。菲克第一定律描述在某处扩散流量与此处的浓度梯度成正比, 其间的比例系数就是扩散系数 D , D 是表征扩散速率的系数。根据扩散的本质不同, 扩散系数有禀性扩散系数、互扩散系数、自扩散系数等。对于稳态扩散, 即浓度场不随时间变化的扩散, 应用第一定律是方便的, 更一般的情况是应用菲克第二定律。如果扩散系数是浓度的函数, 第二定律的微分方程是非线性的, 这就需要用数值方法求解。如果扩散系数与成分无关(如果讨论的问题所涉及的浓度范围不大, 常以这个浓度范围的 D 平均值作为常数来求解), 则扩散微分方程是线性的。 D 为常数时菲克第二定律的典型解有三种, 即误差函数解、高斯解和三角级数解。这三种解是互通的, 可以通过数学方法相互转换。这些宏观的解释解可以在一定的扩散系数以及边界和初始条件下解出浓度场; 反过来, 可以根据一定条件下的实验

资料求出扩散系数。

扩散的微观理论主要描述扩散过程的原子机制,即原子从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置的方式,并从微观机制诠释了宏观扩散系数的意义。原子或离子从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置的方式有多种,其中最重要的有间隙机制和空位机制。不论哪一种机制都可导出 $D = D_0 \exp[-Q/(k_B T)]$ 的式子。原子或离子跃迁需要的超额能量(激活能 ΔH_m)决定跃迁的难易和跃迁的几率,此外,一个成功的跃迁还受跃迁原子或离子周围的环境所限制,即能接纳跃迁过来的原子、离子的机会和位置的多少。对于间隙机制扩散,扩散激活能 $Q = \Delta H_m$ 。对于空位机制扩散,要考虑跳动原子或离子周围的空位浓度,所以扩散激活能与空位浓度的表达式有关:简单的金属扩散情况,扩散激活能是 $Q = \Delta H_m + \Delta H_i$, ΔH_i 是空位形成焓;离子化合物晶体,因为形成的点缺陷是肖克莱缺陷对(弗兰克缺陷对),所以,扩散激活能 $Q = \Delta H_m + \Delta H_i/2$;对于正离子和负离子价数不相同的离子晶体,则扩散激活能中空位形成能一项还会有变化;另外,在离子化合物和一些金属化合物中,因存在非禀性空位,它们的浓度只和晶体成分(或者说杂质含量)有关而和温度无关,这些影响不反映在激活能项中,而反映在扩散系数指数前的 D_0 项中,即在 D_0 中含有非禀性空位的浓度。因为扩散系数含 D_0 和 Q 两个重要参量,一切提高 D_0 和降低 Q 的因素都会提高扩散系数,但 Q 存在于指数项,它对扩散系数的影响更为重要。

非晶态玻璃中的扩散也服从菲克定律,由于非晶态结构比较松散和开放,原子通过其间的扩散比晶态容易。但是,对于聚合物,由于它的长链分子,在其晶态区域的自扩散几乎不可能;而在非晶态区域,其缠结的长分子也是只能依据一种爬行机制进行。单个原子或小分子穿过非晶态扩散的行为往往用渗透率而不是扩散系数来描述,但是渗透率和扩散系数有正比的关系。扩散原子和小分子的尺寸以及非晶态(玻璃和聚合物)的特性(例如玻璃的网络、聚合物分子的极性)对渗透率有重要的影响,利用这些特性可以用它们做过滤膜。

原子或离子迁动的前后是相关的,使真实扩散系数和以原子完全随机跳动导出的扩散系数有差异,定义这两个扩散系数的比值为相关系数。相关效应对扩散系数的影响并不是很大,通常忽略相关效应对扩散系数的影响。

在晶体中存在如表面、晶界和位错等缺陷,在这些地方原子排列不像完整晶体那样规则,它们的详细原子排布目前还不完全清楚,但一般是比较复杂的。由于这里的原子排列不是完全规则的,所以它们和点缺陷以及溶质原子有交互作用,以使它们的溶质原子浓度和完整晶体内不同,同时这些地方的扩散系数比完整晶体内高。因为这些地方扩散较快,故称为高扩散率通道。

关键词语

不可逆过程 (irreversible process)

扩散 (diffusion)

唯象系数 (phenomenological coefficient)

挤列结构 (crowdion configuration)

空位机制 (vacancy mechanism)

扩散流量 (flux)

实验参考系 (laboratory reference frame)

传质过程 (mass transport)

扩散距离 (diffusion distance)

间隙机制 (interstitial mechanism)

哑铃结构 (dumbbell split configuration)

换位机制 (exchange mechanism)

参考系 (reference frame)

点阵参考系 (lattice reference frame)

菲克第一定律 (Fick's first law)

扩散系数 (diffusion coefficient)

互扩散系数 (mutual diffusion coefficient)

稳态扩散 (steady state diffusion)

Matano 平面 (Matano interface)

同位素 (isotope)

扩散偶 (diffusion couple)

哑变量 (dummy)

有限差分 (finite - difference)

截断误差 (truncation error)

相关系数 (correlation factor)

体扩散 (volume diffusion)

位错扩散 (dislocation diffusion)

迁移率 (mobility)

菲克第二定律 (Fick's second law)

本性扩散系数 (intrinsic diffusion coefficient)

自扩散系数 (self - diffusion coefficient)

Kirkendall 效应 (Kirkendall effect)

热力学因子 (thermodynamic factor)

示踪物 (tracer)

误差函数 (error function)

数值方法 (numerical method)

收敛性 (convergence)

舍入误差 (round - off error)

高扩散率通道 (high - diffusivity path)

晶界扩散 (grain boundary diffusion)

表面扩散 (surface diffusion)

渗透率 (permeability)

练习題

8-1 一个封闭钢管, 外径为 1.16 cm, 内径为 0.86 cm, 长度为 10 cm。管内为渗碳气氛, 管外为脱碳气氛。在 1000 °C 保温 100 h 后 (达到平稳态扩散), 共有 3.60 g 碳逸出钢管。钢管的碳浓度分布如下所示:

r/cm	$w_c/\%$	r/cm	$w_c/\%$
0.553	0.28	0.491	1.09
0.540	0.46	0.479	1.20
0.527	0.65	0.466	1.32
0.516	0.82	0.449	1.42

计算各个浓度下的扩散系数, 画出浓度 - 扩散系数曲线。

8-2 通过钯膜扩散去除系统的氢气, 已知在 500 °C 时氢在钯中的扩散系数是 $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, 一块钯板两侧表面的氢浓度维持在 2.4 kg/m^3 和 0.6 kg/m^3 , 在稳态扩散下, 求每小时通过面积为 0.2 m^2 , 厚度为 5 mm 钯板的氢量 (用 kg 表示)。

8-3 在纯铜圆柱体一个顶端电镀一层薄的放射性同位素铜。在高温退火 20 h 后, 对铜棒逐层剥层测量放射性强度 α (α 正比于浓度), 数据如下:

距顶端距离 x/cm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
α (任意单位)	5 012	3 981	2 512	1 413	524.8

求铜的自扩散系数。

8-4 一块 $\alpha\text{-Fe}$ 板一侧是渗碳, 另一侧是脱碳气氛, 两侧表面浓度是 $w_c = 0.012\%$ 和 $w_c = 0.0075\%$, 在 750 °C 保温, 当板内达到稳态扩散后, 测得扩散流量为 $1.4 \times 10^{-8} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 。求在此温度碳的扩散系数。

8-5 $\alpha\text{-Fe}$ 薄板中含有一定量的氢, 均匀分布。在 20 °C 下脱氢。设表面浓度为零, 若薄板厚度为 10 mm, 则把全部氢量的 90% 除掉要多长时间? 氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数 $D_0 = 0.0011 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 11.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8-6 设一钢板在 920 °C 分隔两种气氛, 钢板的厚度为 10 mm, 原始碳含量 w_c 为 0.1%, 钢板一侧和气氛的平衡碳势为 0.9%, 另一侧为 0.4%。(1) 求 20 h 后钢板的浓度分布。(2) 经历多长时间钢板内的扩散达到平稳

态? 此时碳以多大流量从钢板的一侧扩散到另一侧? 可用数值解和解析解。 $D = 8.072 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

8-7 一纯铜棒和另一个 $x_{\text{Zn}} = 29.4\%$ 的 Zn-Cu 合金棒焊合成扩散偶, 退火 360 h 后, Zn 浓度和距离 y 的关系如下:

$x_{\text{Zn}}/\%$	0.3	1.5	4.4	8.8	14.7	20.6	23.5	25.0	26.5	27.9	28.8	29.1
$y/(10^{-2} \text{ cm})$	35.1	33.2	31.5	30.0	28.2	24.7	21.6	19.1	15.8	10.2	4.0	0.0

确定 Matano 平面的位置, 计算 $x_{\text{Zn}} = 5\%$ 处的互扩散系数。

8-8 纯铜和 $w_{\text{Zn}} = 30\%$ 的 Zn-Cu 合金组成扩散偶, 在焊合面上插入标志丝, 在 785 °C 保温 56 d 后, 测得标志丝移动了 0.010 5 mm, 标志平面的 $x_{\text{Zn}} = 22\%$, 浓度梯度 $\partial x_{\text{Zn}}/\partial x = -0.089 \text{ mm}^{-1}$, $\int_0^{0.22} x dN_{\text{Zn}} = 0.016 1 \text{ mm}$, 求浓度 $x_{\text{Zn}} = 22\%$ 合金的互扩散系数和奥氏扩散系数。求扩散偶中的标志丝向扩散偶的哪一侧移动?

8-9 若以热扩散率 $a = \lambda/(\rho c_p)$ (其中 λ 是导热系数, ρ 是密度, c_p 是比恒压热容) 代替扩散方程的扩散系数, 温度代替浓度, 则可得传热方程。钢的顶端淬火试样如图 8-42 所示。试样加热 915 °C 后取出, 在底端喷水冷却, 水温维持 24 °C。设只从底面散热, 冷却时钢的转变潜热可忽略, 并设 λ, c_p 等不随温度而变。求冷却 5 s 后以及 1 min 后沿棒长的温度分布曲线 (描出距顶端 0 cm、0.2 cm、0.6 cm、1.0 cm、2.0 cm、4.0 cm、8.0 cm 处的温度即可), 并求出各点在 725 °C 时的冷却速率。已知 $a = 0.127 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

8-10 在 10^5 Pa 、25 °C 下, 氢分子平均运动速率是 $13 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 运动的平均自由程是 $19 \times 10^{-6} \text{ cm}$, 计算氢分子的扩散系数。

8-11 在介质中放入一定量 M 的扩散物质, 扩散物质近似为一个点, 其体积可以忽略。扩散物质三维扩散, 其扩散方程的解为

$$C(r, t) = \frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

(1) 给出在 $r \sim r + dr$ 球壳内发现扩散物质的几率。

(2) 给出 t 时刻扩散原子所走的平均距离 \bar{r}^2 。

(3) 导出 $D = \Gamma d^2/6$ 。

8-12 在纯金属中若存在空位浓度梯度时会引起空位扩散流, 证明空位扩散系数 D_v 和自扩散系数 D_A 有如下关系: $D_v/D_A = (f_0 x_v)^{-1}$, 其中 x_v 是空位的原子浓度。

8-13 汽轮机叶由金属原子通过氧化物扩散到达金属表面, 并和氧反应形成氧化物而氧化。这一材料在 550 °C、10 h 后形成 8 μm 厚的氧化物层, 求在 100 h 后氧化层为多厚?

8-14 Ge 和 Cu 的自扩散都是空位机制, 当二者在可比温度下进行扩散, 哪一个的自扩散系数大? 为什么?

8-15 聚酯 (PET) 地毯纤维直径为 50 μm, 浸入煮沸、100 °C 且含水、染料和染料袋 (是一种能溶于水的物质) 的染料池中。水、染料袋和染料的扩散系数分别是 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

(1) 估计水、染料和染料袋渗入纤维中心所需要的时间。

(2) 如果纤维直径增加一倍, 您的答案作何改变?

(3) 若 PET 的热扩散系数是 $8 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 热传入直径为 50 μm 纤维中心需要多长时间?

8-16 银的体积扩散系数

$$D_v = 7.2 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{190 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

晶界扩散系数

$$D_b = 1.4 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{90 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

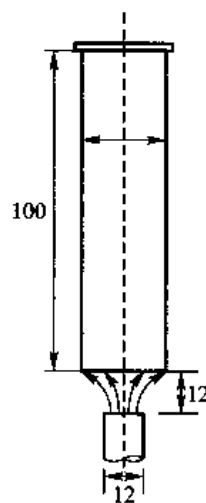


图 8-42

一个多晶体,晶粒尺寸为 $2 \times 10^{-5} \text{ m}$,晶界厚度为 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$,求 527°C 、 727°C 及 927°C 的有效扩散系数,在哪个温度下晶界扩散的贡献可以忽略?

8-17 比较在 293 K 时甲烷在橡胶中扩散以及在同一温度下 Cu 在 Ag 中扩散的扩散系数。这个结果和预想的相同吗?能否说明它们的扩散速率有这样大差别的原因是什么?

8-18 假设在 1000°C Al 原子透过 Al_2O_3 晶体扩散距离 x 需要 3 h ;

(1) 估计 Al 原子透过同一 Al_2O_3 晶体扩散距离为 $9x$ 所需要的时间。

(2) 计算 Al 透过 Al_2O_3 的扩散速率是 1000°C 时 10 倍的温度,即找出 $D(T) = 10D(1000^\circ \text{C})$ 时的温度。

8-19 图 8-33 中单晶体银在 500°C 时自扩散系数的实测值比高温外推所得值高约两个数量级,可能的原因是什么?设位错线每个原子面包含约 10 个原子,沿位错线的扩散系数

$$D_d = 0.1 \exp\left(-\frac{82 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

估计晶体的位错密度 $\rho (\text{cm}/\text{cm}^3)$ 。

8-20 一个陶瓷氧化物,您认为:(1)在哪些温度范围会发生离子空位扩散机制或发生非离子空位扩散机制?(2)在多晶体陶瓷中,是沿晶界扩散还是通过点阵扩散占主导地位?(3)扩散是空位换位机制还是回旋式换位机制?

8-21 Mg^{2+} 在 MgO 中扩散,求在接近熔点(2800°C)时要加入多大的三价正离子杂质浓度,才能使 Mg^{2+} 主要以非离子空位机制扩散?

8-22 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 在退火钠钙硅玻璃中的扩散系数如图 8-43 所示。(1)为什么 Na^+ 比 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 扩散更快?(2)若玻璃是淬冷下来的,图 8-43 所示曲线会有什么变化?(3)估算 Na^+ 在液态玻璃中扩散的激活能。

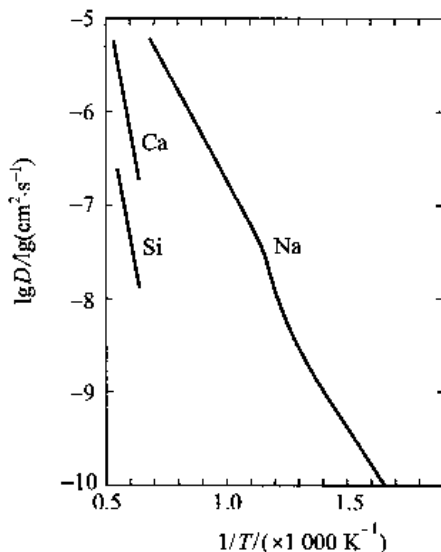


图 8-43

8-23 Ca 在 NaCl 中的扩散机制是 Ca^{2+} 与 Na 的亚点阵空位交换,写出 D_{Ca} 与 $[\text{Ca}_{\text{Na}}^{\bullet}]$ (Ca^{2+} 占据 Na 的亚点阵的浓度)之间的关系,说明此时不能用 $\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2$ 的原因。

8-24 当食物包装在聚乙烯(非极性聚合物)中并放入冰箱时,在包装内部冰的数量随放入冰箱时间的增加而增加。但对用含高级性原子聚合物制成的 Saran 包装则不会出现这种现象,解释这些行为的差别。

8-25 图 8-44 所示为 $A-B$ 二元系在温度 T_1 时的摩尔自由能-成分(摩尔分数)图。设一块 B 浓度为 x_1 的 α 相和浓度为 x_2 的 β 相焊合在一起,在这个温度下 A 和 B 原子迁移的方向是什么?指出到达两相平衡时两相的浓度。若原来 α 相厚度为 l_1 , β 相厚度为 l_2 ,当整块合金达到平衡后,求在成分-自由能图上表示系统的自

由能降低量以两相界面距原焊合面的距离(设 A 和 B 的相对原子质量分别为 A_A 和 A_B , 忽略 A 和 B 的摩尔体积差异)。

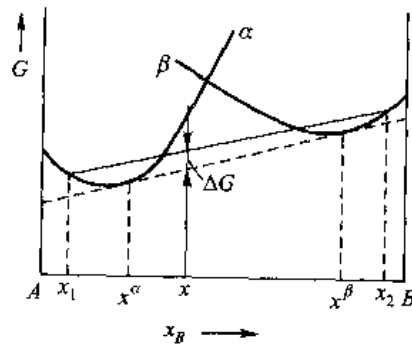


图 8-44

8-26 用以下资料画出 $\ln D - 1/T$ 的曲线图, 假设所有误差集中在 D 上, 用最小二乘法求 D_0 和 Q 。

$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
T/K	1 350	1 100	950	800

参考文献

- [1] J L Bocquet, J Brebec, Y Limoge. Diffusion in Metals and Alloys, in Physical Metallurgy (3rd Edition). New York: North-Holland Physics Publishing, 1983.
- [2] J S Kirkaldy. Diffusion in the Condensed State. Belfast: The Universities Press Ltd, 1987.
- [3] 伊斯特林. 金属和合金中的相变. 李长海, 余永宁, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [4] J Crack. The Mathematics of Diffusion (2nd Edition). Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [5] W D Kingery. Introduction to Ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1976.

9

材料的形变

形变是材料制备过程和使用过程中所经历的一个必要环节。材料在制备成零件或构件时,形变不仅使材料得到最终的形状,内部组织结构也发生相应的变化。因此,形变常是调整优化组织结构的一个手段,按实际应用的要求调整形变工艺可以达到强度与塑性的最佳配合。零件和构件在使用时也受到力的作用,在断裂破坏前零件和构件经历一定程度的形变,了解此过程中微观组织的变化,进行有效控制对提高使用寿命十分必要。

各类材料如金属、陶瓷(无机非金属材料)和聚合物(高分子材料)的机械性能有很大的差异,这种差异是由它们的不同结构决定的。不同的结构使它们的形变行为和形变机制有很大差异。金属与陶瓷材料的晶体结构(包括键合类型)、缺陷(主要是位错)是决定其形变行为的主要因素;而对于聚合物材料,其分子链的构型、交联与缠结则是形变行为的主要因素。

材料形变就基本特征而言,可以分为弹性形变、塑性形变和粘性形变。一般来说,晶体(包括金属和晶体陶瓷)多为弹、塑性体,而聚合物和非晶体陶瓷可呈现从弹性变形到粘性流变的各种状态。随着形变温度的提高或应变速率(时间)的变化还会出现高温蠕变或超塑性过程。

本章介绍弹性形变(包括普弹性、滞弹性和高弹性)和塑性形变(粘滞性流变不单独介绍),从单晶开始再讨论多晶塑性变形,最后介绍多晶体大变形后出现的形变组织。本章重点介绍金属的塑性变形。晶体塑性变形的机制是位错的运动,参阅第6章。

9.1 弹性形变(晶体及弹性体的弹性形变)

9.1.1 普弹性

晶体发生弹性形变时,应变和应力呈线性关系,去掉外力后,应变完全消失,晶体回到未形变状态。下面以最一般的关系式来表示应力和应变的关系。

在第6章已经知道,一个物体受外力作用时,描述内部任一点应力状态可用9个应力分量来表示,如图6-22所示。平衡态时只有6个独立的应力分量 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 、 τ_{xy} 、 τ_{yz} 、 τ_{zx} ,相应也有6

个应变分量 $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$ 。每个应力都是这 6 个应变的线性函数

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= c_{11}\varepsilon_{xx} + c_{12}\varepsilon_{yy} + c_{13}\varepsilon_{zz} + c_{14}\gamma_{xy} + c_{15}\gamma_{yz} + c_{16}\gamma_{zx} \\ \tau_{xy} &= c_{41}\varepsilon_{xx} + c_{42}\varepsilon_{yy} + c_{43}\varepsilon_{zz} + c_{44}\gamma_{xy} + c_{45}\gamma_{yz} + c_{46}\gamma_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (9-1)$$

式中, c_{11}, c_{12}, \dots 是弹性常数。在式(9-1)中只写了两个应力分量方程, 余下 4 个应力分量的方程可按类似的方法写出。对于 σ_{yy} , 6 个弹性常数为 $c_{21}, c_{22}, \dots, c_{26}$; 对于 σ_{zz} , 为 $c_{31}, c_{32}, \dots, c_{36}$; 对于 τ_{yz} , 为 $c_{51}, c_{52}, \dots, c_{56}$; 对于 τ_{zx} , 为 $c_{61}, c_{62}, \dots, c_{66}$ 。同样每个应变也可写成 6 个应力的函数, 也有 6 个方程

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= s_{11}\sigma_{xx} + s_{12}\sigma_{yy} + s_{13}\sigma_{zz} + s_{14}\tau_{xy} + s_{15}\tau_{yz} + s_{16}\tau_{zx} \\ \gamma_{xy} &= s_{41}\sigma_{xx} + s_{42}\sigma_{yy} + s_{43}\sigma_{zz} + s_{44}\tau_{xy} + s_{45}\tau_{yz} + s_{46}\tau_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (9-2)$$

其余 4 个方程可按类似方法写出。其中的 $s_{11}, s_{12}, \dots, s_{66}$ 称为弹性顺度。这些应力-应变的关系式就是广义的胡克定律。

如式(9-1)及式(9-2)所示, 共有 36 个弹性常数和 36 个弹性顺度。可以证明 $c_{ij} = c_{ji}, s_{ij} = s_{ji}$, 所以弹性常数和弹性顺度都可简化为 21 个。例如弹性常数就是

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{array}$$

由于晶体点阵的对称性, 如适当地放置坐标轴, 则弹性常数和弹性顺度还可以进一步简化, 因为它们中有一些相等, 有一些为 0。例如在立方晶系中, 如把 x, y, z 轴和 3 个晶轴重合, 则只余下 3 个弹性常数

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{44} \end{array}$$

在六方晶系中, 如把晶胞中的 c 轴及底面的一个 a 轴方向与坐标的 z 轴及 y 轴重合, 则弹性常数可简化为 5 个

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & (c_{11} - c_{12})/2 \end{array}$$

弹性顺度也可进行类似简化。

如果物体是各向同性的,那么它绕任意轴旋转,旋转前、后的弹性常数相等。满足这一要求时有如下关系

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (9-3)$$

如果是立方晶体, c_{44} 的物理意义是晶体中(100)面沿[010]方向的切变模量。 c_{11} 和 c_{12} 没有确切的物理意义,但 $(c_{11} - c_{12})/2$ 则是立方系晶体中(110)面沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的切变模量。一般金属晶体的弹性是各向异性的,以 $2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ 作为立方晶系晶体弹性各向异性程度的量度,称为弹性各向异性系数。一些立方系金属的弹性各向异性系数如下:

Fe	Mo	W	Al	Cu	Ni	β 黄铜
2.5	0.79	1.00	1.22 ~ 1.68	2.8 ~ 3.2	2.0 ~ 2.37	8.7

其中只有钨晶体的弹性是近于各向同性的。

既然各向同性体的弹性常数符合式(9-3)表示的条件,那么各向同性弹性体的弹性特征用 c_{12} 和 c_{44} 两个弹性常数就可确定。通常采取另外的系数符号: $\lambda = c_{12}$, $\mu = c_{44}$ 。 λ 和 μ 称为拉梅常数。以拉梅常数表达各向同性的胡克定律,则

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \lambda\theta + 2\mu\varepsilon_{xx} \\ \sigma_{yy} &= \lambda\theta + 2\mu\varepsilon_{yy} \\ \sigma_{zz} &= \lambda\theta + 2\mu\varepsilon_{zz} \\ \tau_{xy} &= \mu\gamma_{xy} \\ \tau_{yz} &= \mu\gamma_{yz} \\ \tau_{zx} &= \mu\gamma_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (9-4)$$

式中, $\theta = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ 。

对于多晶体,晶粒在空间的取向是随机分布的,当试样中晶粒足够多时,多晶体表示为伪各向同性。把多晶体弹性形变的胡克定律和式(9-4)对比,就可得出宏观的弹性模量 E 和切变模量 G 以及泊桑比 ν 和拉梅系数间的关系:

$$G = \mu; E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda\mu}; \nu = \frac{S_{12}}{S_{11}} = \frac{E - 2G}{2G} \quad (9-5)$$

也可以用应力分量来表达各向同性材料的应变分量:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{1}{E}[\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{1}{E}[\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{1}{E}[\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G}\tau_{xy} \\ \gamma_{yz} &= \frac{1}{G}\tau_{yz} \\ \gamma_{zx} &= \frac{1}{G}\tau_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (9-6)$$

表 9-1 中列出了一些金属的弹性顺度,根据它可以获得工程上的弹性模量 E 、切变模量 G 以及泊松比 ν 。

表 9-1 一些金属在 250 °C 的弹性顺度

	弹性顺度/($\times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{kg}$)		
	s_{11}	s_{12}	s_{44}
铝(单晶)	15.58	-5.69	34.52
铝(多晶)	15.68	-5.20	0.04
铁(单晶)	7.84	-2.74	8.43
铁(多晶)	4.71	-1.37	$2(s_{11} - s_{12})$
钨(单晶)	2.52	-0.716	6.472
钨(多晶)	2.844	-0.804	$2(s_{11} - s_{12})$
各向同性材料的工程弹性模量	$1/E$	$-\nu/E$	$1/G = 2(1 + \nu)/E$

+++++

例题 9-1 一个圆柱形钢材两端试样受 100 MPa 的张应力,试样未变形时直径为 10 mm,长度为 40 mm;试样变形后的长度和直径分别为 40.019 mm 和 9.998 6 mm。假定此时试样仍然是弹性的,计算这种钢的弹性模量 E 、切变模量 G 和泊松比 ν 。

解 令圆柱体的轴线沿 y 轴方向,径向(横向)沿 x 轴方向。根据已给的数据,可以得到

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{40.019 \text{ mm} - 40 \text{ mm}}{40 \text{ mm}} = 4.75 \times 10^{-4}$$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_r = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{9.9986 \text{ mm} - 10 \text{ mm}}{10 \text{ mm}} = -1.4 \times 10^{-4}$$

根据式(9-5)得泊松比

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.75 \times 10^{-4}} = 0.295$$

根据式(9-6),弹性模量定义为单向拉伸的 $E = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x}$,故

$$E = \frac{100 \text{ MPa}}{4.75 \times 10^{-4}} = 210 \times 10^3 \text{ MPa} = 210 \text{ GPa}$$

最后,由式(9-5)计算 G 值得:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} = \frac{210 \text{ GPa}}{2(1 + 0.295)} = 81.1 \text{ GPa}$$

这个例子说明,对于各向同性材料,可以通过测量单向拉伸时圆柱试样长度和直径的变化来计算定出 3 个弹性常数。

+++++

弹性模量的大小表示使原子离开平衡位置的难易程度,它是结合能的表征量,所以弹性模量只取决于晶体的原子结合本性,不依于晶体结构和晶粒大小等组织形貌,在这种意义上,它是一种对结构不敏感的性质。

对于纯组元,弹性模量是原子序数的周期函数,但对过渡族元素则不符合此规律,过渡族元素的弹性模量比较大。

对于合金,两组元若能形成完全互溶的固溶体,它的弹性模量值在两纯组元的弹性模量值之间,并与固溶体的浓度大体呈线性关系。若形成有限溶解的固溶体,溶剂和溶质间的原子键合力

比溶剂原子间的键合力大时,弹性模量增加,反之则减少。但总的来说,固溶组元对弹性模量的影响比较小。

冷加工可以少量地降低弹性模量,一般降低的量很小。

温度增加时由于使原子距离增大,键合力减弱,从而降低了弹性模量。温度每提高 1°C ,弹性模量下降约 0.03% 。

恒温下,系统的平衡状态由其自由能 $G = H - TS$ 的极小值所决定。如果加上外力使一个固体拉伸,就会偏离其平衡态,使之自由能增大。通常固体作弹性拉伸时,其原子间距增大,因而外力对抗原子间作用力作了功,导致固体的内能 U (焓 H) 增加,从而使自由能增大。因此常规弹性来源于内能增加引起的自由能增加。

势能最小值越低,则势阱越深,改变原子之间相对距离所作的功越大,弹性模量就越大。

通过实验观察到,多数多晶金属材料的弹性极限不超过 0.2% ,超过这个范围便发生塑性变形。这是因为金属中总有大量的位错存在,由于金属键使位错滑移很容易发生,从而在比理论强度低得多的应力下发生塑性变形。

陶瓷材料硬而脆,其弹性模量很高(通常是金属的 10 倍),变形量很小,这是因为陶瓷通常的键合是离子键或共价键,原子之间的相互作用力很强,相互之间键角十分固定,所以很难变形。因为变形量小,很难利用拉伸实验获得弹性模量的数据。另一方面,材料内部的微观缺陷(如位错、空位、晶界和微裂纹)也显著地降低强度,而且由于键合的特点,陶瓷材料不像金属那样依靠位错滑移松弛应力,而主要以裂纹的扩展松弛应力。

+++++

例题 9-2 有 3 个圆柱形试样,直径均为 10 mm ,长度为 1 m 。第一个试样为铝($E = 70\text{ GPa}$),第二个为 Al_2O_3 ($E = 380\text{ GPa}$),第三个是聚苯乙烯($E = 3.1\text{ GPa}$),沿着试样的轴线方向分别施加 $F = 2\,000\text{ N}$ 的力,假定变形都是弹性的,试估算各试样的伸长量。

解 这里需要使用应力、应变和模量的定义。如果试样应变已知,则可用 $\Delta l = \varepsilon l_0$ 求得伸长量, l_0 是原始长度。应变可用表达式 $\varepsilon = \sigma/E$ 来确定,应力可直接用 $\sigma = F/A_0$ 计算确定, A_0 是原始截面积。将这些关系代入伸长量公式,得

$$\Delta l = \left(\frac{\sigma}{E} \right) l_0 = \left(\frac{F/A_0}{E} \right) l_0 = \frac{F l_0}{A_0 E}$$

因为各个试样的尺寸和载荷都相同,各试样的伸长量公式可以表达为

$$\Delta l = \frac{(2\,000\text{ N} \times 1\text{ m})}{[(\pi/4)(0.01\text{ m})^2]E} = \frac{2.25}{E} \text{ MPa} \cdot \text{m}$$

最后,将各材料相应的弹性模量值代入上式,求得 Al 、 Al_2O_3 和聚苯乙烯试样的伸长量分别为 0.36 mm 、 0.067 mm 和 8.2 mm 。应当指出,伸长量与弹性模量成反比,即聚苯乙烯的伸长量比 Al_2O_3 高两个数量级还多,原因是聚合物的弹性模量不到陶瓷的 1% 。

+++++

9.1.2 滞弹性

前面讨论弹性时,完全忽略了时间效应。在金属的弹性范围内加一恒应力并保持一段时间,除了瞬时发生弹性应变外,还有一个附加的随时间而增加的应变量(图 9-1 中的 ab 段)。附加的这部分应变称为滞弹性应变。总的弹性应变由正常的普通弹性应变 ε_{el} 和滞弹性应变 ε_{an} 两部

分组成

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{an} \quad (9-7)$$

滞弹性应变是时间的函数

$$\varepsilon_{an} = \varepsilon_0 [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (9-8)$$

式中, ε_0 是滞弹性应变的最大值; t 是时间; τ 是一个特征时间常数。当 $t = \tau$ 时, $\varepsilon_{an} = 0.63\varepsilon_0$, 即 τ 是滞弹性应变达到全部滞弹性应变 0.63 倍时所需的时间。当外力去除后, 正常弹性应变瞬时回复 (图 9-1 的 bc 段), 然后, 剩余的滞弹性应变随时间而慢慢回复 (图 9-1 的 cd 段), 这种现象称为弹性后效。

卸载后, 滞弹性应变随时间变化的关系是

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (9-9)$$

式中, ε_0 和 τ 的意义和式 (9-8) 相同。

滞弹性应力与在材料中感生的某些弛豫过程有关。例如, $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳原子因应力而发生定向的扩散就是这些弛豫过程的一例。 $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳原子分别处于 x 、 y 、 z 轴的八面体间隙及其等效位置上, 如图 9-2 所示。碳处在这些间隙中引起的畸变在各方向是不均匀的, 例如, x 轴上的碳原子在 x 轴方向产生的畸变最大, 当所加拉伸应力恰好在 x 方向时, y 、 z 位置的碳原子就跳到 x 位置上来, 这就在 x 方向上引起附加的应变。碳原子的跳动是一个时间过程, 设跳到 x 位置的碳原子分数为 f , f 随时间的关系是

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (9-10)$$

当 $t = \tau$ 时, $f = 0.63$, 即此时在 y 、 z 位置的碳原子有 63% 跳到 x 位置上去。因而 τ 是表征过程快慢的特征常数, 称弛豫时间。显然, 在固定温度下, 弛豫时间 τ 随应力增大而缩短。

由于应变落后于应力, 当施加周期应力时, 应力-应变曲线就成为一回线, 如图 9-3 所示。回线所包含的面积是应力循环一周所损耗的能量, 称为内耗。内耗的大小取决于循环应力的频率, 若频率很高, 即应力周期很短, 远远小于弛豫过程的特征弛豫时间, 在反复应力下, 弛豫过程来不及发生, 因而不会发生滞弹性。这时应力-应变曲线成为一直线, 没有内耗, 如图 9-3 中的 I 线所示。相反, 若应力频率很低, 即周期很长, 它若比特征弛豫时间大得多, 则在应力变化的每一时刻, 弛豫过程完全能跟上, 应力-应变曲线仍表现为一直线, 也没有内耗。不过和高频率的直线相比, 每一应力下都附加了滞弹性应变, 所以斜率比较小, 即弹性模量降低了, 如图 9-3 中 II 线所示。没有发生弛豫所得的弹性模量称非弛豫弹性模量, 完全地发生弛豫过程所得的弹性模量称弛豫弹性模量。只有当应力频率和弛豫时间有一个适当配合时, 才会发生最大的内耗。

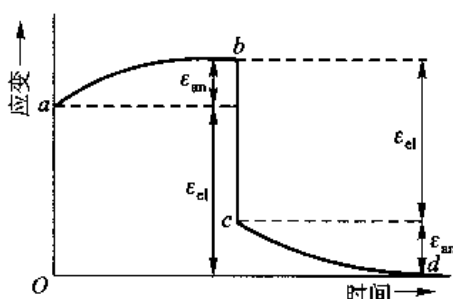


图 9-1 恒应力下应变与时间的关系

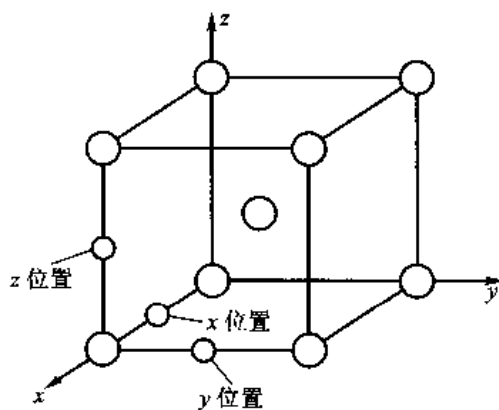


图 9-2 在体心立方铁($\alpha\text{-Fe}$)
中碳原子的位置

由于金属材料由应力感生的弛豫过程很多,各个弛豫过程又有它们各自的特征弛豫时间,弛豫时间也因应力和温度而变化,所以在不同应力频率及应力幅和温度下,金属材料发生的滞弹性量是不同的,因而内耗值也不同。内耗是有实际意义的,例如减振材料希望有较大的内耗,但一些仪表零件材料却需要限制内耗;另外,还可以利用测量内耗作为研究金属材料中某些原子过程的手段。

9.1.3 高弹性

高弹性体具有比原来强十倍多的拉伸变形能力,并且这些变形几乎可以完全恢复。大多数材料延伸和恢复机制的特性是原子键的伸展,如果弹性体的变形简单地是原子键的伸长,那么它的变形程度会比实际观察的小。橡胶变形机制并不是简单的键伸展和弯曲,它还包含分子链卷曲的打开。如图9-4所示,在没有伸展的橡胶中,分子链的形态是随机卷曲构象;当材料拉伸时,链段打开卷曲,分子链末端到末端的距离增加,这就是伸长变形的主要来源。当把伸张力去掉后,分子回复到随机卷曲构象从而回复原来的长度。

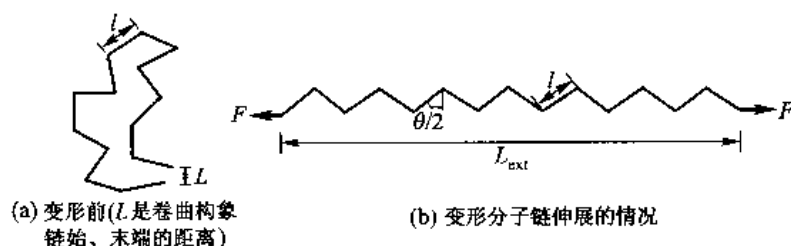


图9-4 橡胶的拉伸变形

为了理解由键的伸展(弹性能)和分子链打开卷曲(弹性熵)发生弹性变形的区别,对这两种机制产生最大延伸进行估算。首先考虑键伸展机制,图9-5所示为双原子模型结合键力-位移关系图,图中 x_0 是平衡分离距离,它为 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$;若分离距离从平衡距离增加 δ 就会摆脱原子键合。 δ 值大小的典型值为 $0.03 \sim 0.05 \text{ nm}$ 。显然,在固体中由键伸展所得的最大弹性应变约为10%的数量级。实际上,大多数材料的最大弹性应变比这个数值还小得多。

作为比较,现在看一个碳氢聚合物链完全伸开的长度 L_{ext} ,如图9-6(a)所示。从图中看出, L_{ext} 是

$$L_{\text{ext}} = nl \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9-11)$$

式中, n 是在聚合物链中骨架的碳-碳键数目; l 是碳-碳键的长度; θ 等于 180° 减去C-C-C键角(109.5°)。聚合物链卷曲后,聚合物链始端到末端的分隔距离 L 已经在式(4-11)中给出,这里把这个式子重复写出如下:

$$L \approx r \sqrt{n \left(\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \right)} \quad (9-12)$$

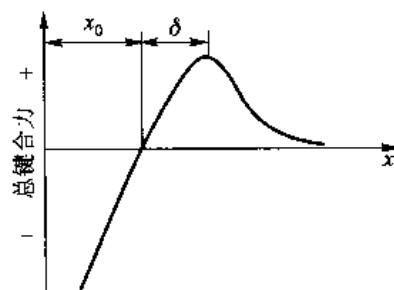


图9-5 双原子模型结合键力-位移关系图
(x_0 是平衡分隔距离, δ 是引起两个原子脱离开所需的位移。)

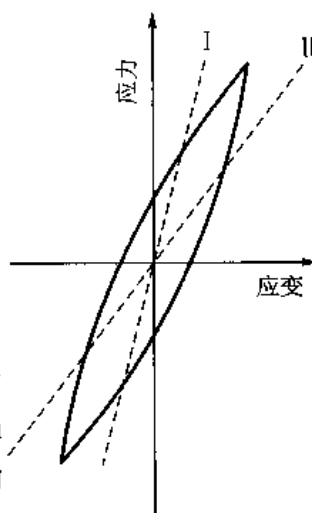


图9-3 应力-应变
曲线回线

最大允许弹性应变由分隔距离 L 除以原始分隔距离 L_{ext} 得出最大应变

$$\text{最大应变} = \frac{L_{\text{ext}} - L}{L} = \left(\frac{L_{\text{ext}}}{L} \right) - 1 \quad (9-13)$$

把式(9-11)和式(9-12)代入式(9-13),并注意到 $\sqrt{n} \gg 1$, 得出弹性体的最大应变约为 $1.15 \sqrt{n}$ 。因为 n 值的典型范围是 10^2 到 10^5 , 所以, 一个聚合物打开卷曲产生变形最大弹性应变在 10 到 300 (即 1 000% ~ 30 000%) 的范围, 这也就是随机卷曲聚合物链伸展为平面锯齿构象的伸展量。比较由键伸展的最大应变(估计它约为 10% 的数量级)和链打开卷曲相应的 1 000% ~ 3 000% 应变, 看出晶体与玻璃以及所有弹性体的弹性性质与聚合物有巨大的差异。

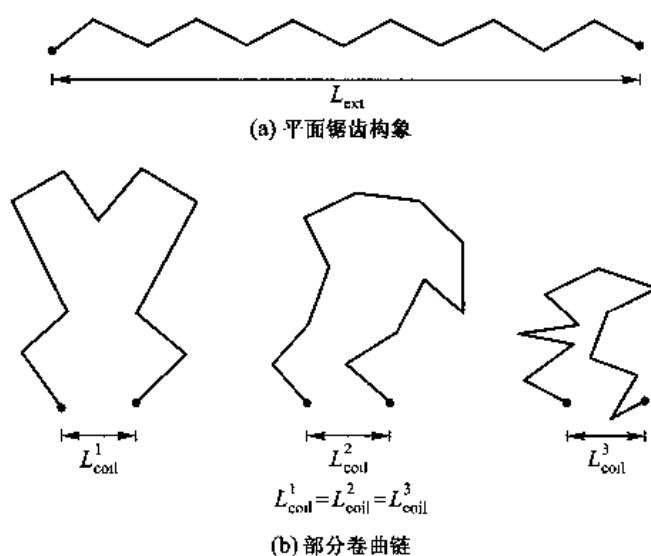


图 9-6 平面锯齿构象与部分卷曲链等价构象数目的比较

当聚合物链长度一定时, 它的熵值与满足键角要求和保持链末端分隔距离为常数时链可以排列的方式数目相关。如图 9-6(a) 所示, 对平面锯齿排列仅有一种构象是可能的。相反, 如图 9-6(b) 所示链的始端与末端靠近, 等效的构象数目增加。这样, 当聚合物拉开时, 它的等效构象数目减少, 同时它的熵也减小。因为低熵的构象比高熵不稳定, 故一个伸长的聚合物链比卷曲的聚合物链不稳定。除了晶体外, 最稳定的结构是始端到末端分隔距离由式(9-12)给出的随机卷曲结构。此时, 要扩展试样的长度就必须施加一个力(拉伸应力)。

高构象熵支配弹性体的另一个结果是它们的反常热行为。当温度升高时大多数晶态材料是膨胀的, 而弹性体在温度升高时却是收缩的, 这是因为温度升高增加了它们的活动性从而增加了其卷曲能力。

9.2 单晶体的滑移

塑性是指材料加载变形后全部去载仍然残留的永久变形。在低温, 塑性形变的基本方式有滑移、孪生和扭折三种。

9.2.1 滑移要素及滑移系

滑移是指在外力作用下晶体沿某些特定的晶面和晶向相对滑开的形变方式,如图9-7(a)所示。滑移的特定晶面称滑移面,特定晶向称滑移方向。滑移面和滑移方向合称为滑移要素。对于一定的晶体结构,不论载荷大小或载荷的取向如何,滑移要素的类型一般都是确定的。在一般情况下,滑移面和滑移方向是晶体的密排和较密排面及密排方向。面心立方晶体的滑移面是 $\{111\}$,滑移方向是 $\langle\bar{1}10\rangle$ 。体心立方晶体的滑移面通常是 $\{110\}$,还有可能是 $\{112\}$ 和 $\{123\}$,而滑移方向都是 $\langle11\bar{1}\rangle$ 。密排六方晶体的滑移面一般是基面 $\{0001\}$,还可能是柱面 $\{10\bar{1}0\}$,取决于 c/a 轴比的值。当 c/a 大于或接近理想堆垛时的值(1.633)时,滑移面是基面,滑移方向是 $\langle11\bar{2}0\rangle$;而当 $c/a < 1.633$ 时,滑移面是柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 或锥面 $\{11\bar{2}1\}$,滑移方向是 $\langle11\bar{2}0\rangle$,也可能是 $\langle11\bar{2}3\rangle$ 。表9-2中列举了3种典型结构金属的滑移要素。

表9-2 3种典型结构金属的滑移要素

结构	金属	滑移面	滑移方向	c/a
fcc	Al	$\{111\}$	$\langle\bar{1}01\rangle$	
	Cu			
	Ag			
	Au			
	Ni			
bcc	α -Fe	$\{110\} \{211\} \{321\}$	$\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$	
	Mo	$\{211\}$		
	W	$\{211\}$		
	K	$\{321\}$		
	Nb	$\{110\}$		
hcp	Mg	$\{0001\} \{10\bar{1}0\}$	$\langle2\bar{1}10\rangle$	1.623
	Cd	$\{0001\}$		1.886
	Zn	$\{0001\}$		1.856
	Be	$\{0001\}$		1.586
	Ti	$\{10\bar{1}0\} \{0001\} \{10\bar{1}1\}$	$\langle2\bar{1}10\rangle \langle11\bar{2}3\rangle$	1.587
	Zr	$\{10\bar{1}0\} \{0001\} \{10\bar{1}1\}$		1.593

一个滑移面和一个滑移方向组成一个滑移系统(或简称滑移系),面心立方结构有12个滑移系,体心立方结构有48个滑移系,面密排六方结构一般只有3个滑移系。在外力作用下,并不是所有的滑移系都会开动,只能是其中一个或几个滑移系开动,那些没有开动的滑移系称为潜在滑移系。

+++++

例题9-3 在fcc金属晶体中,下列中的哪个是有效滑移系:

- a—— $(a/2)\{111\}(\bar{1}0\bar{1})$;
 b—— $(a)[110](111)$;
 c—— $(a/2)\{101\}(111)$;
 d—— $(a/2)[101](\bar{1}11)$ 。

解 fcc晶体的滑移系是 $(a/2)\langle110\rangle\{111\}$ 。a系是无效的,因为面和方向不属于正确的面和方向族。b

系是无效的,因为矢量的大小不正确。(a) $[1\bar{1}0]$ 相应于面对角线的全长,而不是面对角线的一半,面对角线的一半才是等同位置的最短距离。 \pm 系是正确的形式,但它也是无效的,因为滑移方向必须包含在滑移面上,而 $[101]$ 方向并不在 (111) 面上,因为滑移方向与滑移面的法线点乘不等于零。 \pm 系是 fcc 晶体中的有效滑移系,它有正确的形式,并且 $[101]$ 处在 $(\bar{1}11)$ 面上。

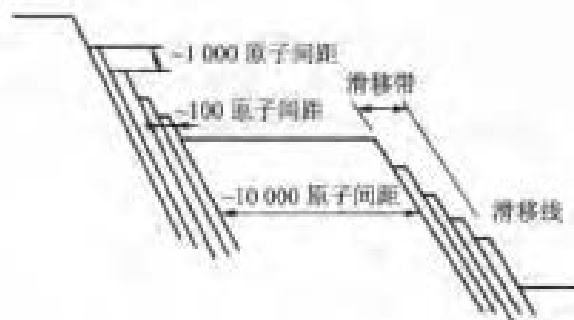
+++++

9.2.2 滑移带和滑移线

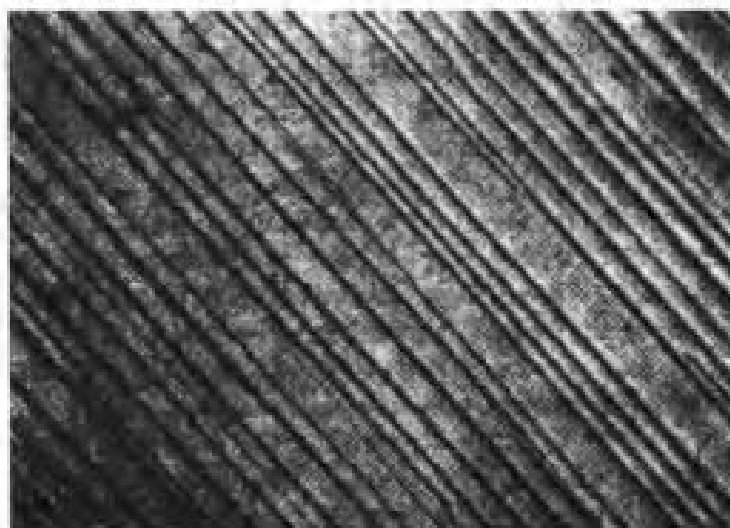
当某一滑移系开动时,并不是在这个滑移系中所有晶面都会均匀地滑移,而仅是不均匀地分布在某些晶面上。若在形变前把晶体表面仔细抛光,形变后在表面上会观察到很细的滑移痕迹——滑移带。图 9-7 (a) 所示为钴单晶在室温形变后用扫描电子显微镜观察到的表面滑移带,图 9-7 (b) 所示为铝单晶经 7% 形变后用光学显微镜观察到的表面滑移带。仔细分析得知,每一个滑移带由很多细线——滑移线组成。图 9-7 (c) 所示为滑移带结构的示意图。一个滑移带由若干滑移层构成,滑移层则对应于滑移线。滑移层的宽度约为 100 个原子直径,滑移量约为 1 000 个原子直径。



(a) 用扫描电子显微镜观察到形变钴单晶的表面形貌



(c) 滑移带结构的示意图



(b) 用光学显微镜观察经 7% 形变的铝的表面图像 ($\times 140$)

图 9-7 滑移变形

变形时,观察到滑移带(滑移线)从无到有,由浅到深(对应滑移带内新滑移线的增多,整个滑移带的滑移量增加),由短到长(两头增长),数目由少到多。由此看出,整个形变过程是不连续的。

9.2.3 Schmid 定律

滑移时,滑移面沿滑移方向相对滑动,这需要在滑移面上沿滑移方向上有适当的分切应力。现在看外加拉伸应力 σ 和滑移面内沿着滑移方向分切应力 τ 之间的关系。设拉伸力 F 和滑移面法线夹角为 φ ,和滑移方向夹角为 λ ,如图 9-8 所示。从图 9-8 中不难看出

$$\tau = \frac{F}{A_0} \cos \lambda \cos \varphi = m \sigma \quad (9-14)$$

式中, A_0 是试样和 F 垂直的截面积; $\sigma = F/A_0$ 是所加的拉伸应力; $m = \cos \lambda \cos \varphi$ 是外加力相对于晶体滑移系的取向因子,又称 Schmid 因子。从六方结构金属的实验知道,在同一形变温度及相同形变速率下,滑移系开始滑移时的拉伸应力和取向因子 m 之间有双曲线关系,如图 9-9 所示。这说明滑移系开动所需要的分切应力是一个常数,和外加力的取向无关。把滑移系开动所需要的最小分切应力称为临界分切应力(CRSS),记为 τ_c 。滑移系开动所需要的临界分切应力是与外力取向无关的常数,此规律称为 Schmid 定律或临界分切应力定律。如果把滑移面开动所对应的正应力看做屈服强度,则屈服强度和外加力的取向有关。从图 9-9 中看出, $m = 0.5$ ($\lambda = \varphi = 45^\circ$) 时屈服强度最低,即这种取向最软。 m 的数值越小,屈服强度越高,取向越硬。

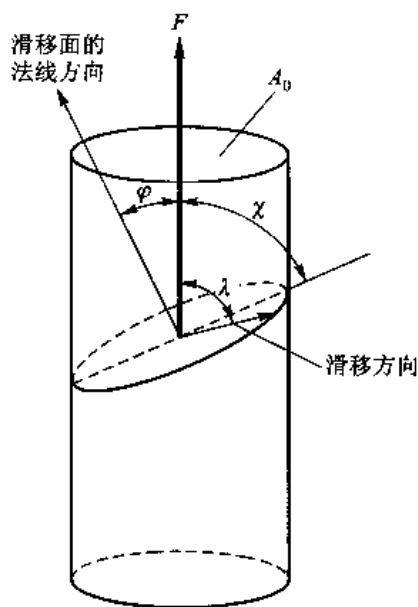


图 9-8 拉伸力在滑移系上的分切应力

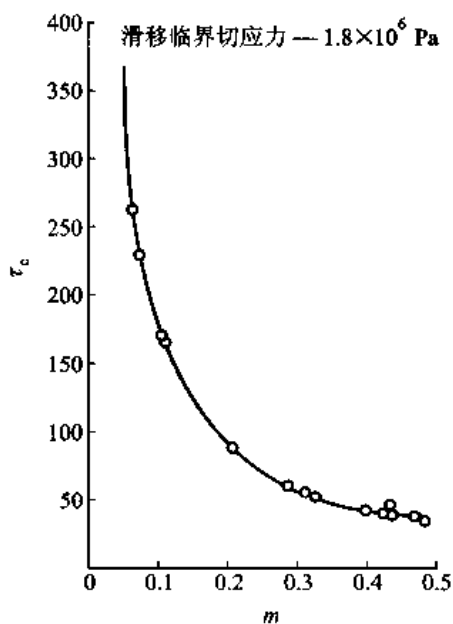


图 9-9 高纯度锌单晶体开始滑移时的 τ_c 与 m 的关系

对于面心立方结构,如果形变时严格限制只有一个滑移系开动,那么, Schmid 定律还是成立的。但是,由于面心立方结构的潜在滑移系很多,外力在某些取向,在两个或几个潜在滑移系的分切应力相等,因而会有不止一个滑移系开动,从而使问题复杂化。所以 Schmid 定律只在某些取向范围(只有单系滑移)内才适用。图 9-10(a)所示为铜单晶体的临界分切应力与外加拉

伸应力取向的关系,可以看出,只有取向在(001)极射赤面投影三角形中间部分时才较好地遵守 Schmid 定律。图 9-10(b)所示为 fcc 金属等 Schmid 因子线的分布,可直观看出力轴取向与滑移难易的关系。

对于体心立方结构,其一般不遵守 Schmid 定律,这是由于其位错核心的特殊结构造成的(见 6.2.11.3 节)。

前面说过,在同一形变温度、形变速率下临界分切应力 τ_c 是常数。显然,温度、形变速率还有晶体的杂质等都会影响 τ_c 。温度升高, τ_c 降低,在高于某一温度以后, τ_c 不再变化。

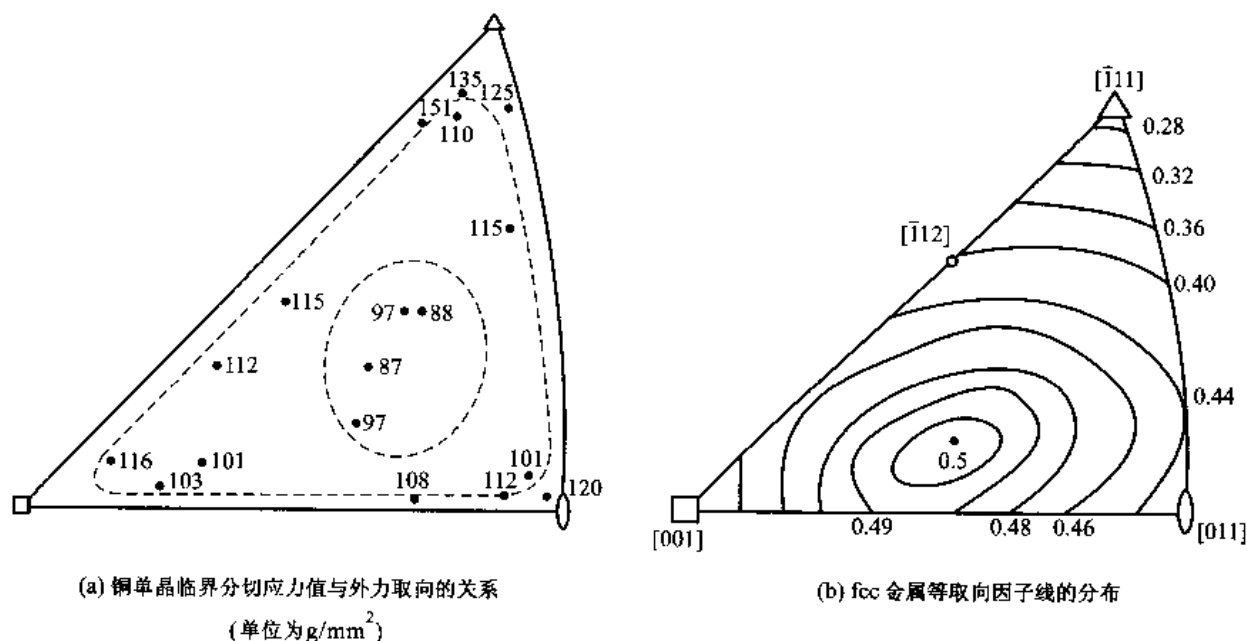


图 9-10 fcc 金属外力取向与滑移难易的差异

+++++
例题 9-4 一个 fcc 晶体在 $[\bar{1}23]$ 方向于 2 MPa 正应力下屈服,滑移面是 (111),滑移方向是 $[\bar{1}01]$,确定这个晶体的 τ_c 。

解 根据式(9-14),首先求出 φ 和 λ 。可以用第 1 章中的公式或用矢量点乘来计算。因为立方晶系的面指数与其法线方向指数相同,所以, φ 是 $[\bar{1}23]$ 与 $[111]$ 之间的夹角,故

$$\cos\varphi = \frac{[\bar{1}23] \cdot [111]}{|[\bar{1}23]| \cdot |[111]|} = \frac{-1+2+3}{\sqrt{14}\sqrt{3}} = 0.617$$

λ 是 $[\bar{1}23]$ 与 $[\bar{1}01]$ 之间的夹角,故

$$\cos\lambda = \frac{[\bar{1}23] \cdot [\bar{1}01]}{|[\bar{1}23]| \cdot |[\bar{1}01]|} = \frac{1+0+3}{\sqrt{14}\sqrt{2}} = 0.756$$

把上面计算的 $\cos\lambda$ 和 $\cos\varphi$ 代入式(9-14),得

$$\tau_c = \sigma \cos\lambda \cos\varphi = 2 \times 0.617 \times 0.756 \text{ MPa} = 0.933 \text{ MPa}$$

+++++

9.2.4 交滑移

两个或多个滑移面共同按 1 个滑移方向滑移称交滑移。图 9-11(a)所示为交滑移的模型,

滑移面Ⅰ和滑移面Ⅱ共同按同一个滑移方向滑移,所以,交滑移形成的滑移线(带)是折线形状。图9-11(b)所示为铝单晶体形变时表面上看到的交滑移痕迹。当很多滑移面参与交滑移时,滑移线(带)甚至可以变成弯曲的形状。体心立方结构的滑移面可以是 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 和 $\{123\}$,而滑移方向都是 $\langle 111 \rangle$,所以很容易多个滑移开动而发生交滑移。结果,滑移线(带)就不是折线而变成弯曲的线。 α -Fe形变出现波纹状的滑移线[图9-11(c)]就是一个典型的例子。



图9-11 交滑移

螺型位错的柏氏矢量和位错线平行,所以原则上通过位错线的任何面都是可能的滑移面。但是,在实际晶体中螺型位错也是倾向于在某些特殊晶面滑动(晶体的滑移系),这是因为在这些面上滑动所需要克服的晶格阻力最小。螺型位错可以在特定的滑移面晶面族之间滑动,所以,交滑移的本质是螺型位错从一个滑移面移动再转到另一个滑移面顺序地运动,而不是图9-11(a)中交滑移模型所表示的几个滑移面同时滑动。例如,在fcc晶体中,滑移系的晶面是 $\{111\}$,螺型位错可以在以其柏氏矢量方向 $\langle 110 \rangle$ 为交线的两个 $\{111\}$ 面上转移完成交滑移。图9-12所示示意性说明了交滑移过程。在图9-12(a)中, $b = (a/2)[\bar{1}01]$ 的位错在 (111) 面上滑动, (111) 面也包含 $[\bar{1}01]$ 方向,如果在某点局部应力场发生改变使得在这个面上滑动有利,那么螺型位错可以交滑移到这个面上,并在这个面上滑动,如图9-12(c)所示。同样,在合适条件下,这个过程可以反向进行,即螺型位错滑回原来的 (111) 面,这称为双交滑移,如图9-12(d)所示。双交滑移是位错绕过滑移面上障碍物的重要机制,也是有多种滑移面材料产生波浪形滑移线的原因。

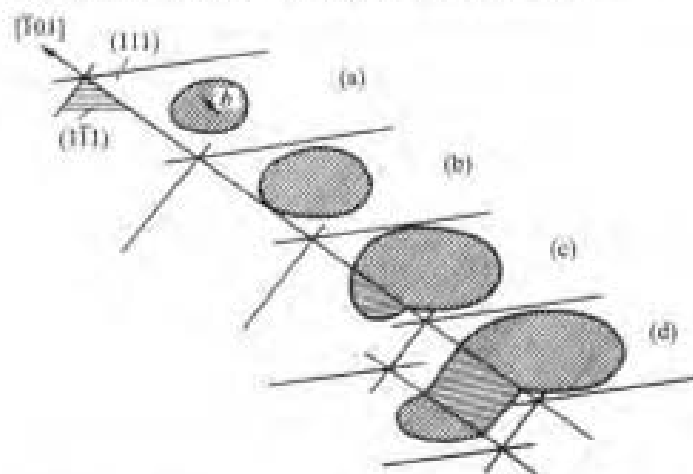


图9-12 fcc金属中的交滑移,柏氏矢量平行于 (111) 面和 (111) 面的交线 $[\bar{1}01]$

一个纯螺型全位错是可以交滑移的,但分解成扩展位错后在扩展状态不能进行交滑移,因为部分位错离开层错所在的面会引起严重错排。如果扩展位错要发生交滑移,首先在外力作用下扩展位错在局部束集成一小段全位错,然后这段全位错交滑移到另一滑移面,位错交滑移到另一滑移面后再重新在这个滑移面分解成扩展位错。这个过程可用图 9-13 来说明。图 9-13 中在 $(\bar{1}11)$ 面上柏氏矢量为 $a[110]/2$ 的全位错分解为

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[12\bar{1}]$$

其中一段位错束集成 $a[110]/2$ 全位错[图 9-13(a)],它交滑移到 $(1\bar{1}1)$ 面上,然后在 $(1\bar{1}1)$ 面上再分解成扩展位错[图 9-13(b)]

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[2\bar{1}1]$$

随着在两个滑移面交线上的两个结点沿交线向外延伸,完成整根位错的交滑移。

扩展位错束集是热激活过程,这些过程需要耗费能量,它需要的能量大小和位错扩展宽度有关。层错能越低,扩展位错宽度越大,耗费的能量越大,位错交滑移越困难。所以,对于低层错能的材料,位错很难交滑移,这时,位错运动是平面型的,称为平面滑动。对于高层错能的材料,位错比较容易交滑移,滑移线呈波纹状,称为波纹滑动,如图 9-11(c) 所示。通过下面的讨论中将会得知,交滑移容易与否对材料的应变硬化有很大影响。层错能越低,位错不易通过交滑移越过遇到的障碍,从而加大了应变硬化(见 9.4 节)。

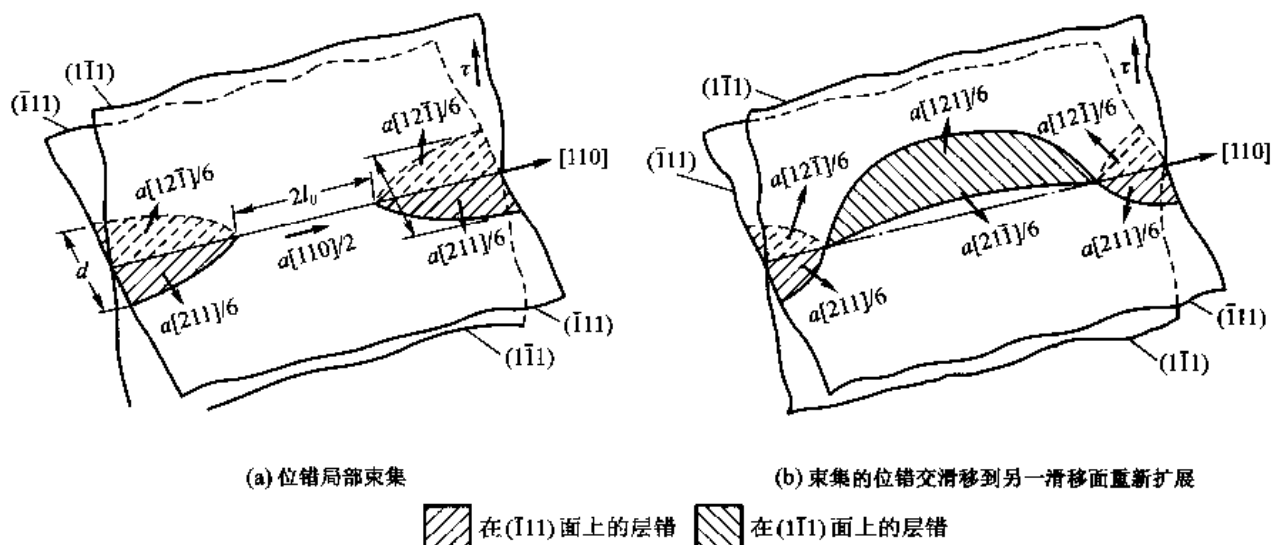


图 9-13 扩展位错的交滑移

+++++

例题 9-5 fcc 晶体中在 $(\bar{1}11)$ 面柏氏矢量 $b = a[110]/2$ 的螺型位错及 bcc 晶体中在 $(\bar{1}01)$ 面柏氏矢量 $b = a[111]/2$ 的螺型位错可能发生交滑移的晶面是哪些?

解 fcc 晶体的滑移面是 $\{111\}$, 用晶带定律很易知道 $[110]$ 与 $(\bar{1}11)$ 面平行, 并且是 $(\bar{1}11)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 的交线方向, 所以在 $(\bar{1}11)$ 面 $b = a[110]/2$ 的螺型位错可以交滑移到 $(1\bar{1}1)$ 面上。

bcc 晶体的可能滑移面是 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 及 $\{123\}$, 用晶带定律很易知道, 对于 $\{110\}$ 面族, $[111]$ 与 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面平行, 并且是 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面与 $(\bar{1}01)$ 面的交线方向, 所以在 $(\bar{1}01)$ 面上的柏氏矢量 $b = a[111]/2$ 的螺型位错可以交滑移

到 $(\bar{1}01)$ 面上;对于 $\{112\}$ 面族, $[111]$ 与 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面平行,并且是 (101) 面与 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面的交线方向,所以在 $(\bar{1}01)$ 面上柏氏矢量 $b = a[111]/2$ 的螺型位错也可以交滑移到 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面上;对于 $\{123\}$ 面族, $[111]$ 与 $(1\bar{2}3)$ 面平行,并且是 $(\bar{1}01)$ 面与 $(1\bar{2}3)$ 面的交线方向,所以在 $(\bar{1}01)$ 面上柏氏矢量 $b = a[111]/2$ 的螺型位错也可以交滑移到 $(1\bar{2}3)$ 面上。综合看,bcc 晶体在 $(\bar{1}01)$ 面柏氏矢量 $b = a[111]/2$ 的螺型位错可以交滑移到 $(\bar{1}01)$ 面、 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面和 $(1\bar{2}3)$ 面上。可以看出,bcc 晶体中的螺型位错可能交滑移的面比 fcc 晶体多。

+++++

9.2.5 多系滑移

当外力的取向使两个或多个滑移系上的分切应力均达到临界分切应力值时,这些滑移系可以同时开动而发生多系滑移。以 fcc 结构为例讨论力轴在不同取向发生的多系滑移。图 9-14 所示为 fcc 结构的 (001) 标准极射赤面投影图,在图中把 3 个 $\{001\}$ 类型面的极点设为 w ,把 6 个 $\langle 110 \rangle$ 类型滑移方向的极点分别标上 I、II、III、IV、V、VI,4 个 $\{111\}$ 类型的滑移面分别设为 A、B、C、D。若外力轴取向处在每一个由 $\{001\}$ 、 $\{011\}$ 、 $\{\bar{1}11\}$ 为顶点的曲边三角形内时,只有 1 个滑移系的取向因子最大,即只有 1 个滑移系开动。在图 9-14 中把外力轴处在各曲边三角形时所开动的滑移系以 A I、A II、…、B V、B VI 等方式标出。例如力轴取向处在以 (001) 、 (011) 和 $(\bar{1}11)$ 3 个极点为顶点的三角形内, $(111)[\bar{1}01]$ 滑移系(即 B IV)的取向因子最大,只有这个滑移系开动;又例如力轴取向处在以 (001) 、 $(\bar{1}01)$ 和 $(\bar{1}11)$ 3 个极点为顶点的三角形内, $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 滑移系(即 C I)的取向因子最大,只有这个滑移系开动,如图 9-14(b)所示。外力轴取向处在三角形的边上,有两个滑移系的取向因子最大且相等,这两个滑移系就是这个三角形边邻接的两个区域所开动的滑移系。例如外力轴处于图 9-14(a)所示 A I 线处,能开动的滑移系是 B IV 和 B V。当外力轴取向是 $\langle 110 \rangle$ 时, $\langle 110 \rangle$ 极点所邻接的 4 个三角形内所能开动的滑移系取向因子相等且最大,这四个滑移系能同时开动。例如外力轴处于图 9-14(a)的极点 I (即 $[011]$)时,能开动的滑移系就是 B IV、B V、A III 和 A VI;外力轴处于 VI 极点时,能开动的滑移系是 C I、C III、B II 和 B IV。当外力轴取向是 $\langle 111 \rangle$ 时, $\langle 111 \rangle$ 极点所邻接的 6 个三角形所能开动的滑移系取向因子相等且最大,这六个滑移系能同时开动。例如外力轴取向处于图 9-14(a)中的 A (即 $[\bar{1}11]$)时,能开动的滑移系是 B IV、C I、C V、D IV、D I 和 B V。同理外力轴取向是 $\langle 001 \rangle$ 时,能开动的滑移系是 8 个。例如外力轴取向是 $[001]$ (即投影图的中心点)时,能开动的滑移系是 C III、B II、D I、A III、B IV、C I、A II 和 D V。

发生多系滑移时,在抛光表面看到不止一组滑移线,而是两组或多组交叉的滑移线。由于多个滑移系开动,位错交截产生割阶及位错带着割阶运动等原因使位错运动阻力增加,因而强度也增加。外力轴处于只有 1 个滑移系开动的取向,材料的强度是比较低的,这样的取向称为软取向;外力轴处于易多滑移的取向称为硬取向。对于 fcc 结构在 (001) 极射赤面投影图中每一个曲边三角形中心部分时,因这时只有 1 个滑移系开动,所以是软取向;在靠近三角形各边及顶点的部分很易有多个滑移系开动,所以是硬取向。图 9-10 所示铜单晶临界分切应力值与外力轴取向的关系图中,临界分切应力的大小分布和上述分析的软和硬取向分布相对应。虽然临界分切应力应该是常数,和力轴取向无关,但这是相对单一滑移系开动而言的。在实际测量屈服点时,往往有一定的塑性变形量。而对于 fcc 结构,外力处在易发生多滑移的取向时,很难不发生多滑移,所以测得的临界分切应力就高。

体心立方结构的滑移系很多,也容易出现多系滑移;而密排六方结构由于滑移系少,不易出现多系滑移。

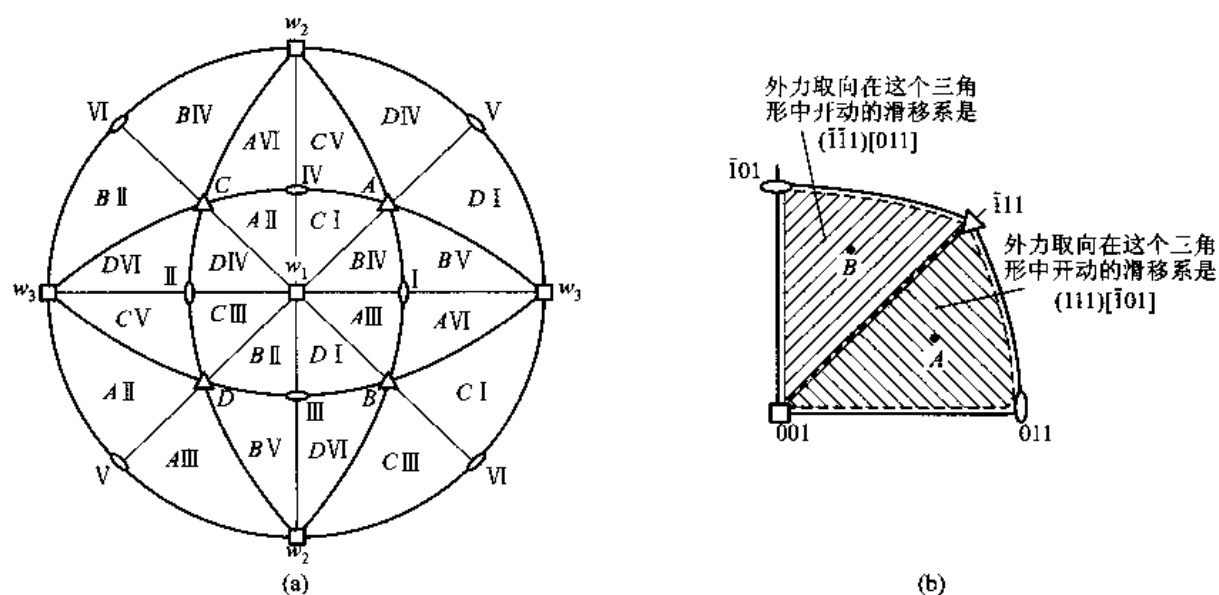


图 9-14 面心立方结构力轴取向不同时所开动的滑移系

+++++

例题 9-6 当力轴为 fcc 单品的 $[110]$ 方向时,先开动的滑移系有几个? 分别是哪些?

解 可直接利用晶体学方向间的夹角公式分别算出 12 个滑移系的取向因子 $m = \cos\lambda \cos\phi$, 最大的 m 对应最先开动的滑移系。也可直接从图 9-14 所示 (001) 标准极射赤面投影图中找出, $[110]$ 极点是在图中的 VI 点, 周围有 4 个曲边三角形, 因而有 4 个滑移系会同时开动, 分别是 C I、C III、B II 和 B IV。再从实际的晶胞看, 从图 9-15 中看出, 因 A、D 面与力轴平行, 取向因子为 0, A 和 D 面的滑移系不能开动; B、C 面上的 V 方向与力轴垂直, 所以含 V 方向的滑移系也不能开动; B 面上 IV、II 及 C 面上 I、III 组成的 4 个滑移系取向因子相同, 可以同时开动。它们分别是 B IV $(111)[10\bar{1}]$ 、B II $(111)[01\bar{1}]$ 、C I $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 、C III $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ 。

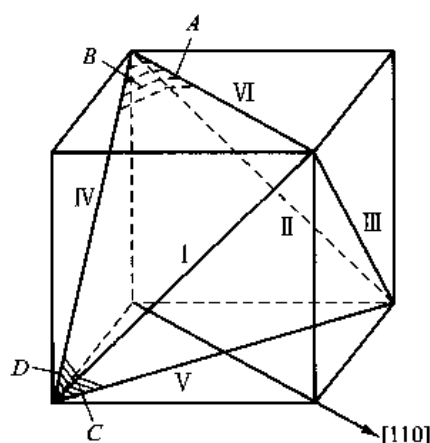


图 9-15

+++++

9.2.6 拉伸和压缩时晶体的转动

如果晶体在拉伸时不受约束, 滑移时各滑移层像推开扑克牌那样一层层滑开, 则每一层和力轴的夹角 χ_0 保持不变, 如图 9-16(a) 所示。但是在实际的拉伸中, 夹头不能移动, 这迫使晶体转动。在靠近夹头处由于夹头的约束晶体不能自由滑动而产生弯曲; 在远离夹头的地方, 晶体发生转动, 转动的方向是使滑移方向转向力轴, 如图 9-16(b) 所示。在压缩时也会使晶体转动, 转动方向是使滑移面和力轴垂直, 如图 9-17 所示。滑移时晶体发生转动, 使晶体各部分相对外力的取向不断改变, 各滑移系的取向因子也发生变化。如果起始取向的 χ_0 和 λ_0 大于 45° , 在转动时取向因子加大, 出现软化, 这种软化称几何软化。转动使 χ_1 和 λ_1 小于 45° , 取向因子又重新减小, 出现硬化, 这种硬化称几何硬化。

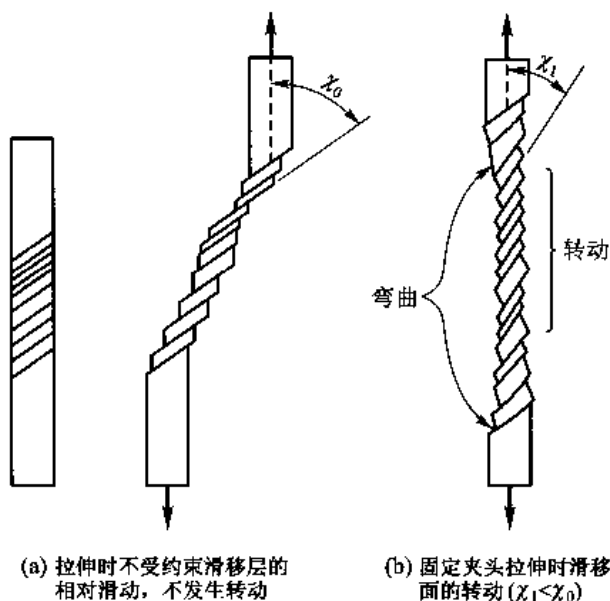


图 9-16 拉伸时晶体的转动

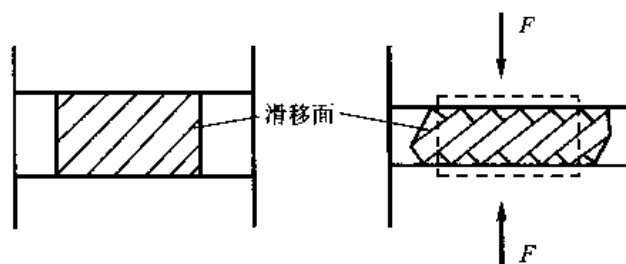


图 9-17 压缩时晶体的转动

晶体变形时晶体相对力轴转动, 当晶体转动到外力轴在两个滑移系的分切应力相等时, 两个滑移系同时开动。以面心立方晶体的拉伸为例, 外力轴的取向处在 (001) 极图 P 极点, 如图 9-18 所示。从图 9-14(b) 可知, 力轴处在 P 极点时能开动的滑移系是 BIV , 即 $(111)[\bar{1}01]$, 滑移时晶体的 $[\bar{1}01]$ 方向力图转动到力轴方向。为方便观察, 在图 9-18 中用力轴的转动来表示晶体的转动, 即力轴沿着过 P 极点与 $[\bar{1}01]$ 极点的大圆转动。当力轴转动到达曲边三角形的边线

即(001)极点和 $(\bar{1}11)$ 极点的连线时,则正在开动的滑移系 $(111)[\bar{1}01]$ 和潜在共轭滑移系 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 的切应力相同,原则上这两个滑移系可以同时开动。但是实际上原滑移系继续滑动,而共轭滑移系暂不开动,力轴继续转动若干度进入(001)极图另一个曲边三角形后共轭滑移系才开动,该现象称为超射现象。这说明共轭滑移系中的潜在硬化比原滑移系的实际硬化要大一些。共轭滑移系开动后,力轴又沿着过超射位置与 $(\bar{1}01)$ 极点的大圆作反向运动,重新回到(001)极点和 $(\bar{1}11)$ 极点的连线上。共轭滑移系滑移也可能发生超射现象。对于超射现象不严重的晶体,经一次或两次超射后,力轴就处在(001)及 $(\bar{1}11)$ 的连线上。继续变形,两个共轭滑移系会同时开动,使力轴沿(001)及 $(\bar{1}11)$ 的连线转动,直至到达 $(\bar{1}12)$ 极点位置为止。对于高合金晶体,超射现象严重,可能经过多次超射才到 $(\bar{1}12)$ 极点位置。力轴处在 $(\bar{1}12)$ 极点位置是稳定位置。所谓稳定位置,是指力轴按任何方向离开这一极点方向,因变形转动都会使力轴再回到这一极点方向上来。

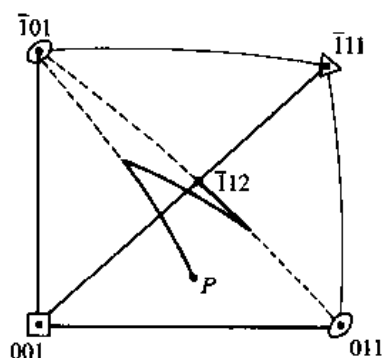


图 9-18 面心立方晶体滑移过程中晶体转动而产生双滑移

体心立方晶体滑移转动一般不会出现超射现象,这说明体心立方共轭滑移系的潜在硬化总是比原滑移系的实际硬化小。

以上讨论了单晶大变形后必然导致某些晶面或晶向与外力轴一致,这种过程发生在多晶中则造成不同晶粒内相同晶面或晶向都平行于外力轴(称为晶粒取向的择优),出现形变织构(见 9.7 节),最终带来性能的各向异性。

9.3 起始塑性形变及流变应力

Schmid 定律是描述起始塑性形变临界分切应力的定律。临界分切应力的确切物理意义是什么呢?理论上说,它是滑移系上第一个位错开动所需要的切应力。但是,从实际的实验来说,不可能测量到这样微小的塑性形变。实际测得屈服点都是对应某一定量塑性形变的应力,即此时已有了一定数量的位错运动。这样,测出的临界分切应力(塑性形变的起始应力)已不是单一的一个位错运动需要克服的阻力,而还应包含一些运动位错间交互作用引起的阻力。可以设想,如果测量仪器的灵敏度越高,所测量出来的塑性形变的起始应力就越低。现在就在这样的背景下讨论塑性形变的起始应力。

流变应力是指在某一塑性形变量下的应力。从理论上讲,流变和起始塑性形变属于同一类问题,因为流变应力可看做经一定形变材料的临界分切应力。但是,经过了一定预形变后材料中的位错结构毕竟和原始状态不同,所以这两者研究的对象还是有一定差异的。由于已经一再强调实际测量的临界分切应力实质上是已有一定形变量下的应力,也可以说,它是在一定形变量下的流变应力。所以,在不太精确的意义下,在这里不再细致地区分二者的差异,而是按同类问题处理。

材料起始塑性形变就标志着材料发生屈服,在实际测量的应力-应变曲线中,大多数材料没有明确的弹性形变和塑性形变分界点,所以一般人为地按一定条件来确定屈服应力,这种屈服应力称为条件屈服应力。在工程研究中,特别对多晶材料,用具有 0.2% 残余塑性形变所对应的应

力 $\sigma_{0.2}$ 作为屈服应力,如图 9-19(a)所示。另一种方法是把应力-应变曲线的弹性阶段及塑性阶段曲线外推的交点 σ_c 作为屈服应力,如图 9-19(b)所示。这些条件屈服应力显然还不是真正屈服所需要的临界应力。

从理论上分析,由位错源激活放出第一个位错且该位错滑出晶体可看做是塑性形变的开始。如前面所述,即使用比较精密的仪器,也不可能测量到如此微小的塑性形变,所以,实验所获得的起始塑性形变实质上已经有一定量位错运动。位错源开动所需要的应力以及位错运动所要求克服的种种阻力都可以作为起始塑性形变应力——临界分切应力的估计。下面分别讨论临界分切应力的各种估算:

(1) 在第 6 章已经讨论了以 F-R 源开动所需切应力作为临界分切应力估计的问题,开动 F-R 源所需的切应力 τ_c 为(见第 6 章 6.2.10 节)

$$\tau_c = \frac{Gb}{l} \quad (9-15)$$

式中, l 是位错源的长度,它可以看做三维位错网的网孔直径,为 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}$ 。由此估计出的临界分切应力和实际值相近。

(2) 从位错运动克服的位错间长程交互作用看,例如刃型位错在滑移面移动,要克服平行滑移面上其他刃型位错弹性作用产生的阻力,这个阻力 τ_c 正比于 Gb^2/l (见第 6 章 6.2.9.1 节),其中 l 是平行于滑移面的距离。如果把这一阻力看做对临界分切应力的主要贡献,则 τ_c 为

$$\tau_c = \alpha \frac{Gb}{l} \quad (9-16)$$

式中, α 为常数,取决于位错排列情况。

(3) 从位错运动克服位错间的短程交互作用看,位错在滑移面运动,和穿过滑移面的其他位错(称为林位错)交割形成割阶,割阶形成能约为 $\alpha'Gb^3$, α' 是小于 1 的常数(见第 6 章 6.2.9.3 节)。形成割阶所耗费的能量必须靠外力做功来补偿。如果把该外加切应力看做对临界分切应力的贡献,它的估计如下:设位错核心宽度为 d ,林位错的平均间距为 l (如图 9-20 所示),滑移面上 1 个滑移位错截过每个林位错,外加切应力做功为 $\tau_j bld$,若位错能截过,外力做功和割阶形成能相等,即

$$\tau_j bld = \alpha'Gb^3 \quad (9-17)$$

故位错切割林位错所需的切应力为

$$\tau_j = \alpha \frac{Gb}{l} \quad (9-18)$$

式中, α 是常数(约为 0.1)。

(4) 带割阶位错运动时必伴随产生点缺陷(见第 6 章 6.2.9.3 节)。设每 l 长位错有 1 个割阶,则每 l 长位错滑移前进 b 距离,就产生 1 个点缺陷,如果位错能拖着割阶前进,形成点缺陷所

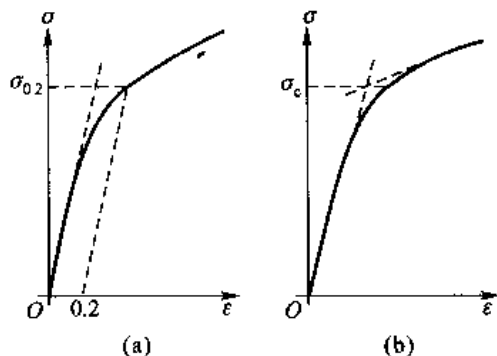


图 9-19 $\sigma_{0.2}$ 及 σ_c 的确定

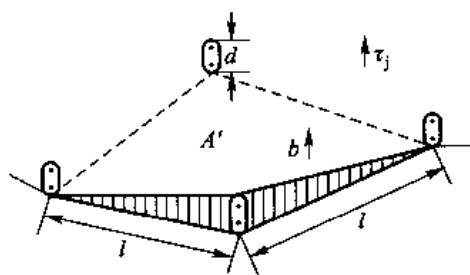


图 9-20 位错交截做功的示意说明

消耗的能量必须靠外加应力做功来补偿。若把这外加切应力看成是对临界分切应力的贡献,它的估计如下:设产生的点缺陷是空位,空位形成能为 αGb^3 ,外加切应力 τ_D 在 b 距离做功为 $\tau_D bb^2$,故

$$\tau_D = \alpha \frac{Gb}{l} \quad (9-19)$$

式中, α 是约为 0.2 的常数。

从上面的讨论可知,除了晶格阻力外,不论把临界分切应力看做是由 τ_G 、 τ_i 、 τ_D 甚至开动 F-R 源切应力 τ_s 的贡献,它们都具有相同的形式,即

$$\tau = \alpha \frac{Gb}{l}$$

虽然 α 因不同机制而略有差异,但所有结果和实验测得的临界分切应力数量级一样。各式中的 l 也可以近似设为截面上两个位错露头的间距,即位错面密度平方根 $\sqrt{\rho_s}$ 的倒数,则上面讨论的各式也可以写成

$$\tau = \alpha Gb \sqrt{\rho_s} \quad (9-20)$$

临界分切应力随温度升高有所降低。从上面讨论的各种机制的表达式来看,临界分切应力随温度的变化仅来自切变模量随温度变化的间接影响,但这一影响是比较小的,所以,长程交互作用引起的阻力随温度变化很小。对于如位错和林位错相截形成割阶或带着割阶滑动等短程交互作用引起的阻力,因为这些过程只涉及几个原子间距,热激活对这些过程会有很大作用。温度上升使这些过程易于进行,所以临界分切应力随温度上升而降低。当温度高时,热激活提供足够的能量,使得临界分切应力不再随温度变化。图 9-21(a) 所示为两种不同形变速率下单晶镉基面滑移的临界分切应力与温度间的关系,对锌和镁的单晶也得到类似的结果。六方晶系非基面滑移的临界分切应力比基面滑移高很多,并且随温度变化也剧烈得多。图 9-21(b) 所示为单晶镁基面滑移和棱柱面滑移的临界分切应力与温度的关系。面心立方结构的层错能对临界分切应力的温度关系有明显影响,层错能低比层错能高的临界分切应力随温度变化较缓慢。体心立方结构的临界分切应力和杂质有密切关系,随温度变化也比较激烈。总的来看,软金属的临界分切应力一般比较低,随温度变化也较小;硬金属的临界分切应力比较高,随温度变化也比较剧烈。一般可以把临界分切应力与温度关系在高温及低温用两条不同斜率的直线来近似(图 9-21),

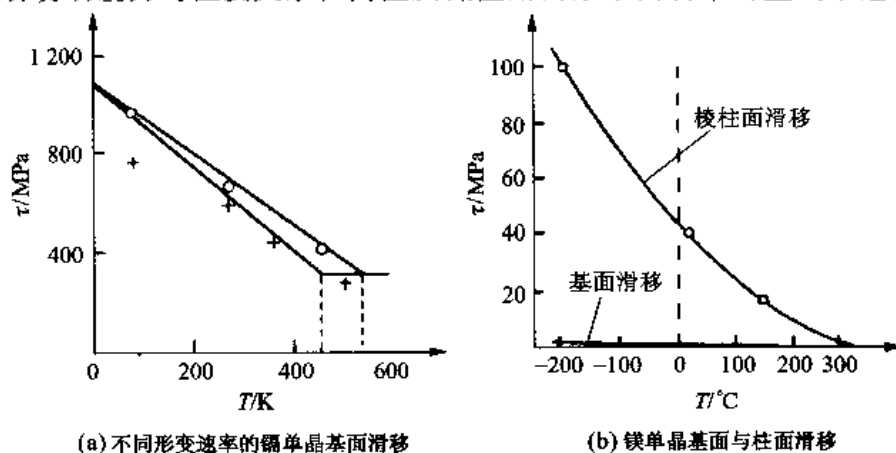


图 9-21 临界分切应力与温度的关系

甚至有的金属(例如 99.96% 纯铁)单晶可以近似为三段直线。这说明临界分切应力可能是以上所述各种机制的总和,在不同温度范围起着主导作用的机制不同。

晶体屈服后继续形变也要克服上述的各种阻力,所以,原则上式(9-20)对流变应力也适用。流变应力与温度的关系也大体类似于图 9-21 所示的关系。

9.4 单晶体的应力-应变曲线及加工硬化

材料的当前行为仅仅与它的当前状态(组织结构)有关。已经知道在外力作用下,位错的长程滑动导致低温条件下的塑性变形。位错的弹性应力场大多阻碍其他位错的运动,故流变应力决定于当前的位错密度。运动位错可以在晶体表面、晶界等缺陷处消失,但这种消失是不完全的。有些位错是以位错段或位错环的方式留存下来,并且它们在当前的应力水平下不能动。这样改变了当前的组织状态,即增加了位错密度。也就是说,材料在加工时强度和硬度都会增加,这种现象称为加工硬化或应变硬化。在低温($T < 0.3T_m$)条件下施加应力时,韧性材料的强度可以增加 2 个到 3 个数量级。在某些情况下,强度甚至可以增加达到理论强度的一半。所以,加工硬化现象是十分值得关注的。

材料的应力-应变曲线表述施加在试样上的应力和由此应力产生的应变之间的关系,综合反映了不同的形变机制及其相互间的交互作用,它是定量描述加工硬化性质的依据。为了了解金属的加工硬化性质,在作应力-应变曲线前应把试样放在靠近熔点的温度下作长时间退火,以消除已经引入的任何加工硬化。通常测量应力-应变曲线采用拉伸的办法,这时获得的是正应力-正应变曲线,即 $\sigma-\varepsilon$ 曲线。但切应力 τ 和切应变 γ 间的曲线能更好地反映试样的变形特点, $\tau-\gamma$ 曲线不易直接测量,一般由 $\sigma-\varepsilon$ 曲线转换得到。对于单系滑移的情况,如果拉伸的夹头可以自由移动[图 9-16(a)],拉伸应力 σ 和拉伸长应变 ε 与滑移面切应力 τ 和产生的切应变 γ 间有如下关系:

$$\tau = \sigma \sin \chi_0 \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \lambda_0}{(1 + \varepsilon)^2}} \quad (9-21)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sin \chi_0} (\sqrt{(1 + \varepsilon)^2 - \sin^2 \lambda_0} - \cos \lambda_0) \quad (9-22)$$

式中, χ_0 和 λ_0 分别是滑移平面和滑移方向与力轴的初始夹角。若知道拉伸转动后的最终取向 χ_1 和 λ_1 , 则也可以把切应变 γ 表达为

$$\gamma = \frac{\cos \lambda_1}{\sin \chi_1} - \frac{\cos \lambda_0}{\sin \chi_0} \quad (9-23)$$

如果夹头不能转动[图 9-16(b)], 并且试样比较长, 夹头效应引起的误差不太大, 上面的 3 个式子也可近似用来把拉伸的 $\sigma-\varepsilon$ 曲线转换成 $\tau-\gamma$ 曲线。

9.4.1 应力-应变曲线

对于如铜、银、铝和金等金属单晶的典型应力-应变曲线如图 9-22(a) 所示。面心立方晶体的潜在滑移系很多, 图 9-22(a) 所示曲线在形变初始时只有 1 个滑移系开动的情况下获得。除了弹性外, 应力-应变($\tau-\gamma$) 曲线可分为 3 个阶段。在第 I 阶段, 应力-应变($\tau-\gamma$) 曲线的

斜率 θ_1 ($d\tau/d\gamma$) 很低, 约为 $10^{-4}G$, 该阶段称易滑移阶段。易滑移阶段终止在应变为 $0.05 \sim 0.2$ 处。在第 II 阶段, 应力和应变关系仍是线性的, 但斜率 θ_1 比第 I 阶段的约大 30 倍, 它与试样相对于轴的取向、温度甚至合金度等关系不大, 该阶段称线性硬化阶段。在第 III 阶段, 应力-应变曲线为一抛物线, 即随着应变加大硬化率减小。该阶段称抛物线或动态回复阶段。第 III 阶段在应变为 $0.3 \sim 0.5$ 处开始, 具体数值与实验温度有关。温度高时, 此值小; 温度非常低时第 III 阶段会消失。第 I、II 和 III 阶段存在范围的大小取决于金属的纯度、形变温度 (和形变速率)、晶体的原始取向、晶体的大小和形状以及表面条件等因素。金属越纯, 第 I 阶段越短, 但 θ_1 变化不大。力轴相对于晶体是软取向 [见图 9-22(b)] 时, 即形变主要为单滑移时, 第 I 阶段比较长, 并且 θ_1 较小; 力轴相对于晶体是硬取向时, 特别在取向三角形 [图 9-22(b)] 靠近 $[111]$ 和 $[001]$ 边上时, θ_1 较大, 形变很快出现多系滑移, 即第 I 阶段越短。力轴取向对 θ_1 也有类似影响, 但不如对 θ_1 的影响大。图 9-23 所示为形变温度对铜单晶应力-应变曲线的影响, 形变温度越低, 第 I、II 阶段越长, 但 θ_1 和 θ_1 与温度无关。第 III 阶段开始时的应力 τ_{II} 对温度非常敏感, 温度越高, τ_{II} 越小。形变速率与温度的影响是相反的, 降低温度的影响相当于增加形变速率的影响。实验晶体的尺寸越小, 位错易于滑出晶体, 因而第 I 阶段越长。如果试样表面有氧化层或涂镀层, 位错不易逸出晶体, 会使第 I 阶段缩短甚至消失。

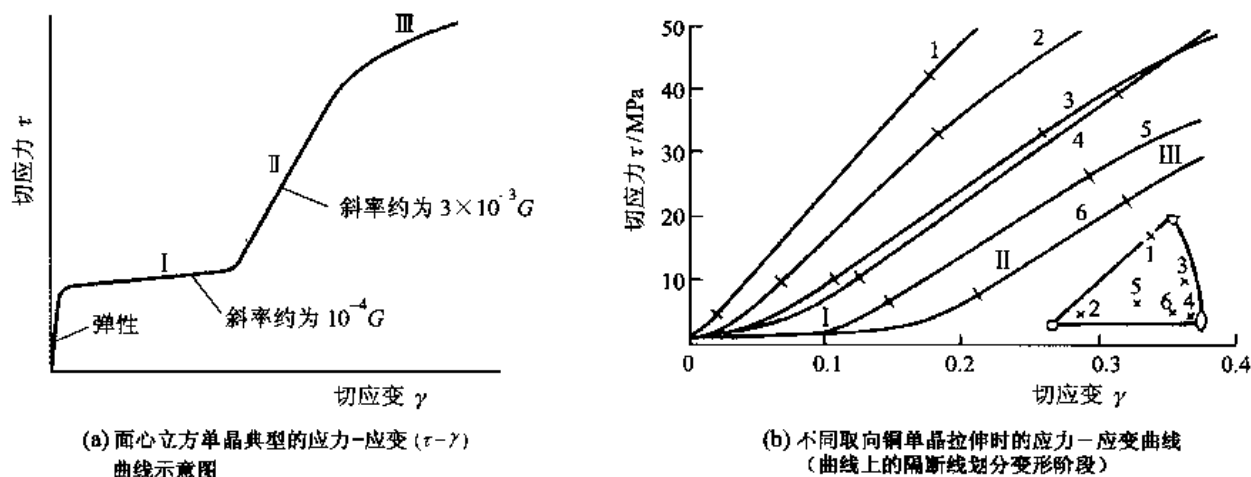


图 9-22 面心立方单晶的应力-应变 ($\tau-\gamma$) 曲线

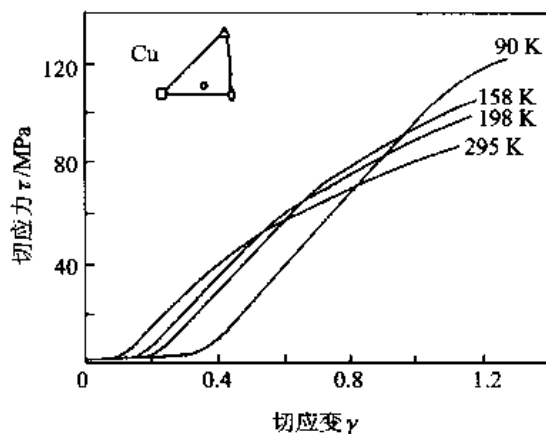


图 9-23 形变温度对铜单晶应力-应变曲线的影响

六方结构晶体的滑移系少,如果形变时晶体取向合适,滑移限制在基面上进行,这样就只有一组平行的滑移面滑移,应力-应变曲线上的第 I 阶段就很长,可达 100% ~ 200%。如果条件合适,六方晶体的应力-应变曲线也会出现如面心立方晶体应力-应变曲线的 3 个典型阶段。图 9-24 所示为纯锌(99.995%)在 294 K 时力轴相对于晶体不同取向的应力-应变曲线。取向在远离 $[0001]$ - $[10\bar{1}0]$ 对称线时,应力-应变曲线有明显的 3 个阶段;但取向靠近 $[0001]$ - $[10\bar{1}0]$ 对称线时,由于多系滑移的影响,第 I 阶段缩短甚至消失。

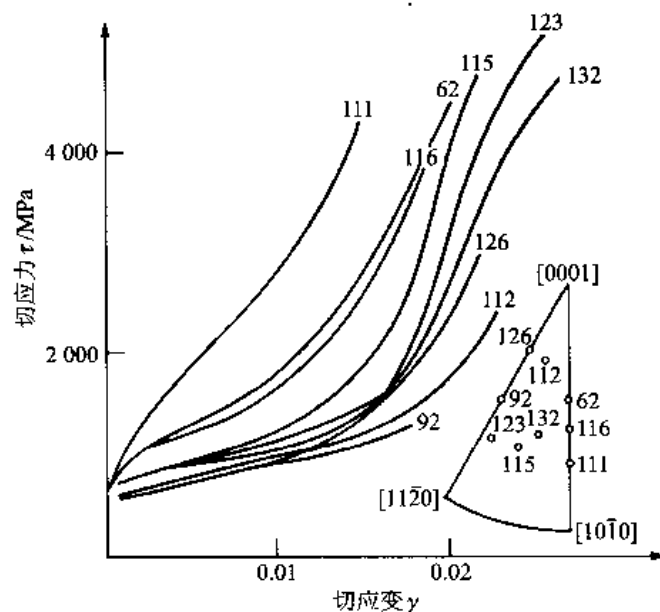


图 9-24 纯锌(99.995%)在 294 K 时的应力-应变(τ - γ)曲线

六方晶体的应力-应变曲线也受形变温度、形变速率、金属纯度的影响,其中纯度的影响还特别大。

+++++

例题 9-7 从 fcc 金属拉伸时的取向三角形中得知,当力轴在曲边三角形的边上时,开动的滑移系是两个;在 hcp 结构 Zn 的取向三角形内(图 9-24),力轴在三角形的边上(如 92、62 线)表现了截然不同的加工硬化行为,说明原因。

解 参见图 9-25 所示六方单胞,力轴在 92 位置时,是单系滑移,开动的滑移系应是 $(0001)[11\bar{2}0]$;而力轴

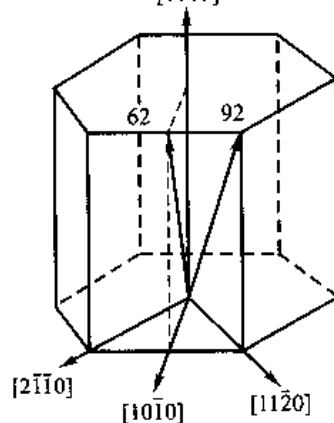


图 9-25

为 62 时,开动的滑移系有两个,即 $(0001)[11\bar{2}0]$ 和 $(0001)[2\bar{1}10]$,最多系滑移,因而会出现位错间的交互作用。 $\tau-\gamma$ 曲线有明显的加工硬化特点。对于 hcp 结构,虽然力轴都在取向三角形边上,但处在的边不同,开动滑移系数目也不相同。

体心立方晶体的滑移系很多,非常容易发生多系滑移,所以一般很难观察到应力-应变曲线的第 I 阶段。对区域提纯铌在室温形变获得明显的三阶段应力-应变曲线(图 9-26),它的 θ_1 约为 $G/600$ 。

如果体心立方金属含有微量的如碳、氮等间隙原子,不论它是单晶体或多晶体,它的应力-应变曲线都会出现一个上屈服点和下屈服点,如图 9-27(a)所示。在上屈服点前是弹性形变,在上屈服点之后开始塑性形变。塑性形变一旦开始,应力会有一个降落,即在一个低应力水平(下屈服点)下继续形变,这时应力-应变曲线呈水平线,加工硬化率为零。之后,试样开始加工硬化,这时获得正常的应力-应变曲线。出现上、下屈服现象的原因是 C、N 间隙溶质原子与位错的弹性交互作用产生科垂耳气团,受气团钉扎的位错移动需要更大的应力(或者能移动的位错密度小),使它们移动需要大的应力,这些是造成上屈服点的原因。在大应力下开动的位错产生塑性变形逐渐转移到其他未发生塑性变形的区域[图 9-27(a)],待所有未塑变的区域都变形后,形变才能再在已塑变的区域继续,结果,工件会产生称为橘皮或吕德斯带的表面缺陷,如图 9-27(b)所示。这种现象是不希望看到的。

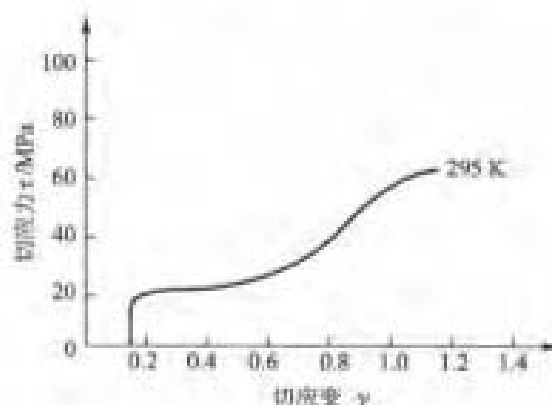
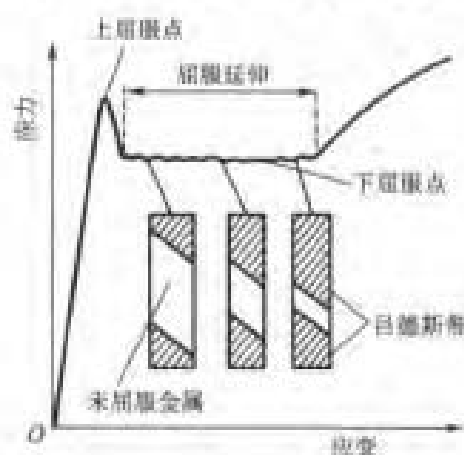


图 9-26 经区域提纯的铌单晶在室温下的应力-应变 ($\tau-\gamma$) 曲线(应变速率为 $4.5 \times 10^{-2} s^{-1}$)



(a)



(b)

图 9-27 含有少量杂质的体心立方晶体的应力-应变 ($\sigma-\epsilon$) 曲线

例 9-8 含 C、N 的纯铁或低碳钢拉伸时,会出现上、下屈服现象,如图 9-27 所示,如何避免?

解 因为出现上、下屈服现象的原因是 C、N 作为间隙溶质原子在位错形成柯垂耳气团,避免这一现象出现的方法是采用预应变,应变量超过下屈服点的应变量,这时位错摆脱溶质钉扎,工件已进入均匀变形阶段,然后立刻进行最终变形,不再出现上、下屈服现象。预防或缓解的措施是:加入 V、Nb、Ti 等微量合金元素,它们与 C、N 原子有强的亲和力,把 C、N 固定在化合物中,制成无间隙原子钢,即 IF 钢,从而避免加工时出现上、下屈服现象,使工件不出现吕德斯带表面缺陷

+++++

从上面 3 种不同晶体结构的讨论都可看到应力 - 应变曲线存在 3 个阶段的普遍特征,但是,实际上第 II 阶段不是完全线性的,第 III 阶段也不是真正的抛物线。后来知道,在第 III 阶段中,材料硬化能力降低的速率比抛物线降低时快,而且在大多数情况下,它的降低会渐近到达一个饱和应力 τ_{H} 值。多晶体形变时由于要与相邻晶粒进行弹、塑性协调(见 9.6.2 节),结果在超过微塑性范围后,单个晶粒就会激活一个以上的滑移系,所以在应力 - 应变曲线上不存在第 I 阶段。

9.4.2 加工硬化理论

影响加工硬化行为的内、外因素很多,内部因素有晶体结构、晶体取向或织构、堆垛层错能、化学成分、显微组织的几何形状和尺寸以及当前位错亚结构;外部因素有温度、应变速率、形变模式、预形变史以及试样尺寸及表面与体积的比率等。尽管影响因素很多,但对于晶体结构差异很大的材料来说,加工硬化的现象却几乎是一样的,这也可从上述几种晶体结构的应力 - 应变曲线中看出。所以这里将着重讨论加工硬化的一般性行为。

研究者对于第 I 阶段和第 III 阶段加工硬化理论没有很大的意见分歧,但对第 II 阶段硬化理论却存在很大分歧。下面简单介绍各阶段的硬化理论。

硬化的第 I 阶段(易滑移阶段)只有单一的滑移系开动,滑移的总量主要通过新滑移面的开动,而不是靠原滑移面增加滑移量来实现。由于应力水平低,同一个滑移面放出的位错间隔比较大。这个阶段的硬化来自单个位错间的长程应力场,所以硬化率很低。

硬化第 II 阶段(线性硬化阶段)的理论很多,不管哪一种理论,都会涉及如下的一种或多种机制:

(1) 原滑移系中位错塞积产生的长程应力场导致另一滑移系(次滑移系)开动,于是产生大量林位错,位错滑动和林位错交割,增加位错滑移的阻力。

(2) 林位错滑移使原滑移系中的 F - R 源产生大量割阶,带割阶的位错运动阻力加大。

(3) 第二滑移系开动,形成越来越多的 L - C 不动位错,以 L - C 位错为核心逐渐形成包括位错环、长位错偶组成的位错辫,它成为位错塞积的有效障碍。位错辫的长程应力场又阻止相邻滑移面中的位错滑移,同时,位错密度也越来越大,这样就增大了形变的抗力。

(4) 由局部应力场(短程交互作用)引起硬化。

所有的第 II 阶段硬化理论除了要求定性解释硬化原因外,还要能定量地说明硬化的线性关系,并且估算的硬化率要和实测相符,这里不再详细讨论。

硬化的第 III 阶段(动态回复阶段)是在应力足够大时,螺型位错大量交滑移到别的滑移面,或者塞积群前的障碍在塞积群的高应力集中下被摧毁,从而使塞积位错群的高应力场得以松弛,结果硬化率下降。塞积群中的螺型位错交滑移后,在原滑移面和交滑移面留下两群刃型位错(见图 9-28)。如果温度不高,不易攀移,就形成胞状结构。热激活也能帮助交滑移,这就解释了为

什么第Ⅲ阶段开始时所需的应力因形变温度高而降低。

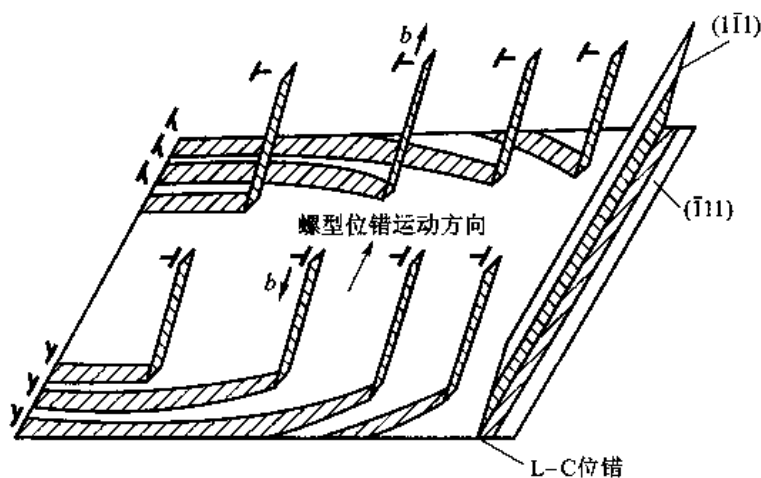


图 9-28 塞积群中螺型位错交滑移后留下两群刃型位错

9.5 形变孪晶

孪生是塑性形变的另一种机制,孪生是产生孪晶的过程。孪晶是指晶体中原子排列以某一晶面(称孪生面)呈镜面对称的部分。孪晶可以在形变过程中形成,可以在晶体生长时形成(如自然孪晶),也可以在退火及相变过程中形成。图 9-29(a)所示为天然石英的孪晶外形图,图 9-29(b)所示为沿方解石体对角线加压形成的孪晶。现在,在高分辨电子显微镜下可以直接看到孪晶和基体的原子排列。图 9-30 所示为金刚石(面心立方结构)孪晶的高分辨电子显微镜照片,在照片中清楚地看出原子以孪晶面呈对称排列的情况。关于这一照片将在讨论面心立方结构孪晶时再作进一步讨论。

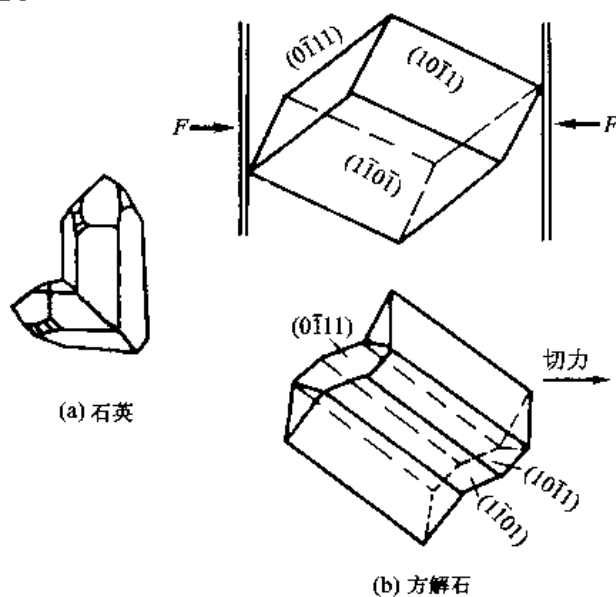


图 9-29 孪晶的外貌

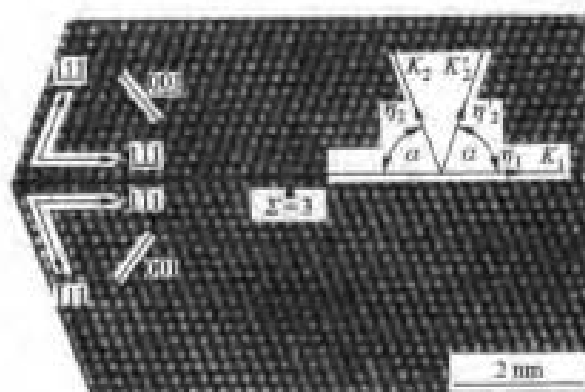


图 9-30 面心立方晶体孪晶的高分辨电子显微镜照片

9.5.1 孪晶几何

用一个半径为单位长度的晶球来说明孪晶几何(图 9-31)。把直角坐标架的原点放在球心上,赤道平面(XOY 面)是孪生面,球的上半部形成孪晶。在孪生过程中,赤道平面既不改变形状又不改变位置,称这个平面就是孪生面,又称第一不畸变面,以 K_1 表示。孪生的切动方向称孪生方向,以 η_1 表示。垂直于 K_1 面并包含 η_1 方向的平面称为切变平面。孪生切动时,上半球各点的 X 和 Z 坐标都不改变,只有 Y 坐标改变。设球顶点($Z=1$)切动的距离为 S ,即孪生切变 $S/Z=S$ 。在不同 Z 坐标点的切动距离为 SZ ,即孪生切动的大小与距孪生面的距离成正比。切动后,上半球变成一个和原来体积相等的椭球。从图 9-31 中看出,孪生切动后,只有一个垂直于切变平面的面切动前后形状和尺寸不发生改变(图中的 OC 面),这个面称为第二不畸变面,以 K_2 表示。 K_2 和切变平面的交线以 η_2 表示。第一不畸变面和第二不畸变面间的夹角记为 α 。和切变平面垂直并与 K_1 的夹角小于 α 的面(例如图 9-31 中的 OA 面)在孪生切动后变短;和切变平面垂直并与 K_1 的夹角大于 α 的面(例如图 9-31 中的 OB 面)在孪生切动后变长。根据图 9-31 可得出孪生切变 S 与 K_1 和 K_2 间夹角 α 的关系为

$$\tan(90^\circ - \alpha) = \frac{SZ}{1} \cdot \frac{1}{Z} = \frac{S}{2}$$

即

$$S = 2 \cot \alpha \quad (9-24)$$

K_1 、 K_2 、 η_1 和 η_2 是表述孪生几何的重要参量,称为孪生元素(twin element)。在 3 种典型的金属结构中,按照孪生元素的性质,可把孪晶分成 4 类。对于 I 类孪晶, K_1 和 η_1 具有有理指数, K_2 和 η_2 具有无理指数。对于 II 类孪晶, K_2 和 η_2 具有有理指数, K_1 和 η_1 具有无理指数。对于倒易型孪晶,若有另一个孪晶,它的孪生元素为 K'_1 、 K'_2 、 η'_1 和 η'_2 ,如果它和原孪晶的孪生元素有如下关系: $K'_1 = K_2$ 、 $K'_2 = K_1$ 、 $\eta'_1 = \eta_2$ 和 $\eta'_2 = \eta_1$,则称该孪晶是原孪晶的倒易孪晶,反过来也是如此。对于混合型或有理型孪晶,其 4 个孪生元素均是有理指数。对称性较高晶体结构(如多数金属晶体)的孪晶一般都属于混合型孪晶。

表 9-3 中列出了 3 种典型金属晶体结构的孪生元素、孪生切应变 S 以及孪生所产生的最大相对伸长。不同结构的孪晶元素不同,在六方结构晶体中,因 c/a 轴比不同其孪生元素也不同。六方金属中还有其他孪晶系的相关报道。

孪生元素是 $K_1 = (1\bar{1}1)$, $K_2 = (\bar{1}11)$, $\eta_1 = \langle \bar{1}12 \rangle$, $\eta_2 = \langle 1\bar{1}2 \rangle$ 。 $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 的夹角为 $\alpha = 70.53^\circ$, 故孪生应变 $S = 2\cot 70.53^\circ = 0.707$ 。孪生的切变平面为 (110) 。图 9-32 所示为 (110) 面原子排列示意图, (110) 面按每两层重复堆垛, 图中“○”和“●”分别表示这两层 (110) 面原子排列位置。图 9-32 中长方形对角线是 $\eta_1 = \langle 11\bar{2} \rangle$ 方向, 也是一层 (111) 面的在切变平面的迹痕, (111) 面是按每三层重复堆垛的, 堆垛顺序为

$$\cdots \text{BCABCABCABC} \cdots$$

如果从某一层(例如 B 层)开始每一层都切动 $a[11\bar{2}]/6 = 0.408\ 2a$, 即 B 层切动到 C 层位置, C 层切动到 A 层位置, 依此类推, 结果堆垛顺序变成

$$\cdots \text{BCABCACACBA} \cdots$$

这就是以 \hat{C} 层为孪晶界的孪晶。 (111) 面的面间距为 $a\sqrt{3}/3 = 0.577\ 4a$ 。孪生应变 $S = 0.408\ 3/0.577\ 4 = 0.707$, 这和前面的计算相符。前面图 9-30 所示金刚石 (110) 面原子排列的高分辨电子显微镜照片中标出了 K_1 、 K_2 、 η_1 和 η_2 , 该照片和图 9-32 所示原子排列示意图是一致的。

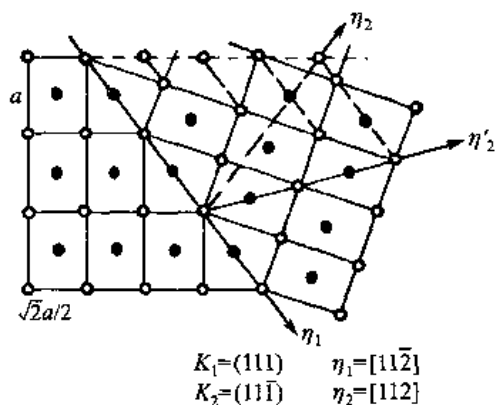


图 9-32 从 (110) 面原子排列看面心立方晶体的孪生几何

9.5.3 体心立方结构晶体中的孪晶

体心立方结构中孪晶现象最早研究的对象是铁, 钢在高应变速率或在低温形变实验中很容易形成孪晶, 钢中的孪晶又称 Neumann(纽曼)带, 如图 9-33(a) 所示。体心立方结构中少量间隙原子会抑制孪生。钨、钼、铌等合金在室温低应变速率下也能形成孪晶。体心立方结构的孪生要素是 $K_1 = \{112\}$, $K_2 = \{11\bar{2}\}$, $\eta_1 = \langle 11\bar{1} \rangle$, $\eta_2 = \langle 111 \rangle$ 。 (112) 与 $(11\bar{2})$ 面的夹角 $\alpha = 70.53^\circ$, 故孪生应变 $S = 2\cot 70.53^\circ = 0.707$ 。孪生的切变平面是 (110) 。图 9-33(b) 所示为从 (110) 面原子排列看体心立方晶体的孪生几何示意图。 (110) 按每两层重复堆垛, 图中“○”和“●”分别表示这两层 (110) 面的排列位置。图 9-33(b) 中的长方形对角线方向是 $\eta_1 = [11\bar{1}]$, 也是一层 (112) 面和 (110) 面的交线。 (112) 面按每六层重复堆垛, 堆垛顺序为

$$\cdots \text{ABCDEFABCDEF} \cdots$$

如果从某一层(例如图 9-33 中的 A 层)开始, 每层都切动 $a[1\bar{1}1]/6$, 第一层(A 层)沿 $[11\bar{1}]$ 切动 $a\sqrt{3}/6 = 0.288\ 6a$ (即 A 层切动到 E 层位置), 第二层沿 $[11\bar{1}]$ 切动 $2a\sqrt{3}/6$ (即 B 层切动到 D 层位置), 如此逐层递增切动, 结果堆垛顺序变成

...ABCDEFEDCBA...

这就是以 \bar{F} 层为孪生面的孪晶。(112)面的面间距为 $\sqrt{6}a/6 = 0.4083a$ 。距孪生面最近邻的(112)面切动距离为 $0.2886a$ 。这样,孪生应变 S 应等于 $0.2886/0.4083 = 0.707$,这和前面的计算相符。

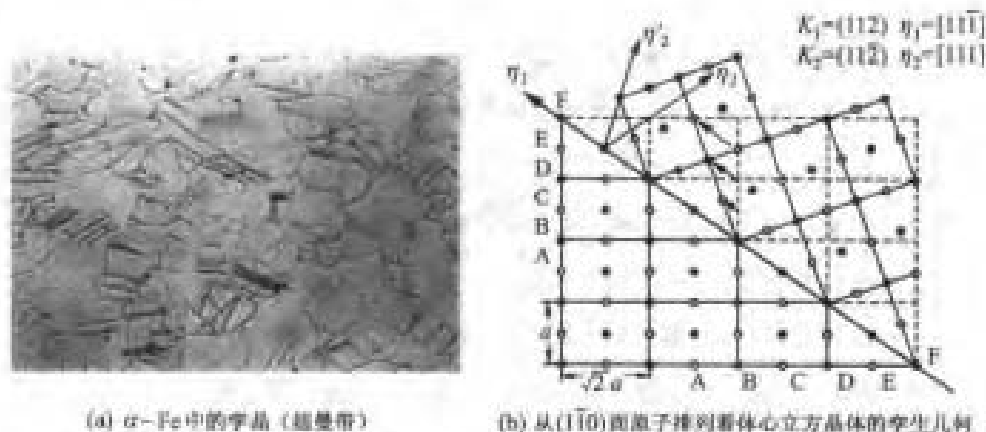


图9-33 体心立方晶体的孪生

9.5.4 六方结构晶体中的孪生

在3种典型金属结构中,六方结构金属中最经常出现孪晶。因为孪生往往在滑移困难时出现,六方晶系的滑移系很少,所以容易出现孪晶;又因六方晶系的孪生应变 S 比较低(见表9-3),孪生引起的应变能和 S^2 成正比,所以六方晶系孪生比较容易。六方结构的孪生面有多种,但常见的孪生面 K_1 是 $\{10\bar{1}2\}$,孪生方向 η_1 是 $\langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$,相应的 K_2 是 $\{10\bar{1}2\}$, η_2 是 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 。

现在分析六方结构中孪生元素为 $K_1 = \{10\bar{1}2\}$, $K_2 = \{10\bar{1}\bar{2}\}$, $\eta_1 = [10\bar{1}\bar{1}]$, $\eta_2 = [10\bar{1}1]$ 的孪生。因为切变平面垂直于 K_1 和 K_2 而又包含 η_1 和 η_2 方向,故选择切变平面投影图来分析孪生最方便也最清晰。和 $\{10\bar{1}2\}$ 及 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ 垂直的面是 $\{12\bar{1}0\}$ 。图9-34所示 $\{12\bar{1}0\}$ 面的投影图,其中实线表示没有发生孪生(基体)的原子排列,虚线表示发生孪生(孪晶)的原子排列。从图9-34中看出, K_1 和 K_2 的夹角为 α , $\alpha = (180^\circ - 2\theta)$, 而 $\tan\theta = c/(\sqrt{3}a)$ 。所以

$$S = 2\cot\alpha = 2 \frac{1}{\tan\alpha} = 2 \frac{1}{\tan(180^\circ - 2\theta)} = -2 \frac{1}{\tan 2\theta}$$

所以

$$S = \frac{1 - \tan^2\theta}{\tan\theta} = \left[3 - (c/a)^2\right] \frac{\sqrt{3}a}{3c} \quad (9-25)$$

切变 S 随 c/a 值而变化,当 $c/a = \sqrt{3}$ 时,即 $\alpha = 90^\circ$ 时, $S = 0$ 。 $c/a > \sqrt{3}$ 时, S 是正值; $c/a < \sqrt{3}$ 时, S 是负值。即六方结构晶体的孪生是有极性的, c/a 以 $\sqrt{3}$ 为分界,使孪生切动的方向相反。以锌 ($c/a = 1.856$) 和镁 ($c/a = 1.624$) 的孪生进一步说明这一问题。从图9-35中看出 K_1 和 K_2 面的分角平面恰好是 $\{0001\}$ 面,锌的 $\{10\bar{1}2\}$ 面 (K_1 面) 与 $\{0001\}$ 面夹角为 47° , 镁的 $\{10\bar{1}2\}$ 面 (K_1 面) 与 $\{0001\}$ 面的夹角为 43° , 图9-35中示出了锌和镁孪生前后的 K_2 位置。对于锌,孪生切变 S 为

顺时针方向,而镁则为逆时针方向。如果外加力轴平行于基面,锌的孪生使晶体在平行于基面方向伸长,锌在拉伸时才能形成孪晶;而镁的孪晶则使晶体在平行于基面的方向缩短,所以在压缩时才能形成孪晶。

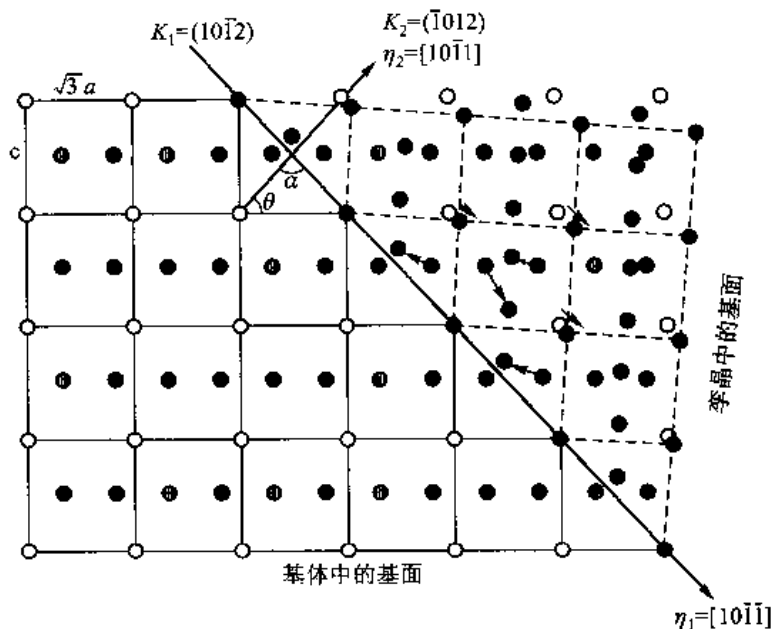


图 9-34 从 $(10\bar{1}2)$ 面原子排列看六方晶体的孪生几何

现在再考察图 9-34 中孪生前后原子的排列情况。孪生时如果每一层 $(10\bar{1}2)$ 面都发生均匀切变,则会破坏六方结构,所以除了每隔两层原子发生均匀切动外,在均匀切动的两层面之间原子发生扰动,迫使它滑到孪晶所要求的位置。图 9-34 中箭头方向表示原子从孪生前位置扰动滑到孪生要求的位置。注意到原子的这些扰动包含了垂直于孪生面的移动分量。显然,孪生时要求原子扰动所产生垂直孪晶面的移动越小,则形成孪晶越有利。图 9-36 所示为镁合金 $[10\bar{1}2]$ 形变孪晶照片。

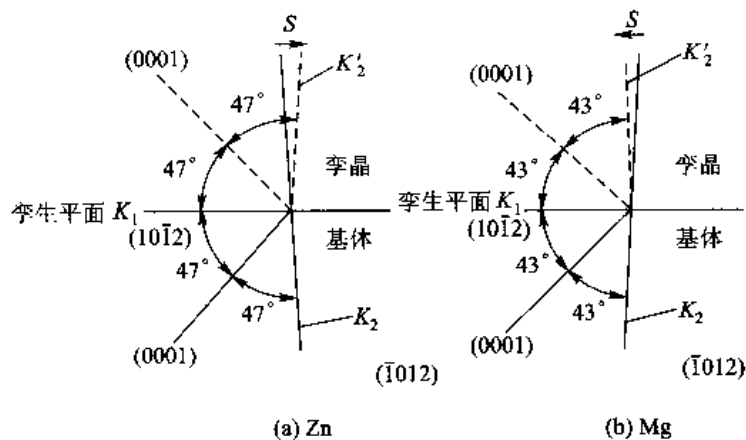


图 9-35 锌和镁的孪生几何

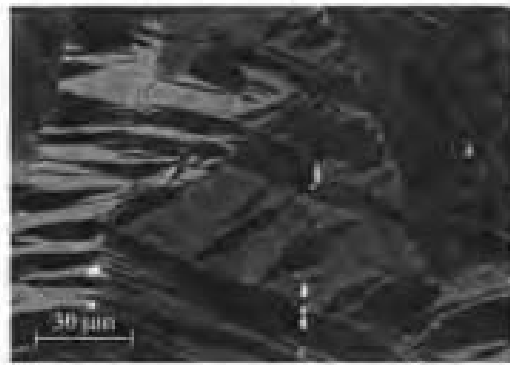


图 9-36 镁合金 $\{10\bar{1}2\}$ 形变孪晶
照片, 黑色区域为孪晶

+++++

例题 9-9 镁的轴比 c/a 为 1.624, 镁在 $\{10\bar{1}2\}$ 面发生形变孪生, 计算孪生时产生的切变量并与立方晶系孪生的切变量比较。

解 根据式(9-25), 将镁的轴比 $c/a = 1.624$ 代入得

$$S = [3 - (c/a)^2]a/(\sqrt{3}c) = [3 - (1.624)^2]/(1.732 \times 1.624) = 0.129$$

也可按定义 $S = 2\cos\alpha$ 来计算, 先计算 $K_1(10\bar{1}2)$ 和 $K_2(\bar{1}012)$ 两个不变面的夹角 α , 把两个面指数换成三轴坐标指数: $K_1(102), K_2(\bar{1}02)$ 。按式(1-79), 得

$$\begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{[h_1h_2 + (h_1k_1 + h_2k_2)/2 + k_1k_2]4/(3a^2) + l_1l_2/c^2}{[(h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2)4/(3a^2) + l_1^2/c^2]^{1/2}[(h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2)4/(3a^2) + l_2^2/c^2]^{1/2}} \\ &= \frac{[1 \times (-1) + 0 + 0] \times 4/(3a^2) + 2 \times 2/c^2}{[(1 + 0 + 0) \times 4/(3a^2) + 2^2/c^2]^{1/2} \times [(1 + 0 + 0) \times 4/(3a^2) + 2^2/c^2]^{1/2}} \\ &= \frac{-4/3 + 4(a/c)^2}{[4/3 + 4(a/c)^2]^{1/2} \times [4/3 + 4(a/c)^2]^{1/2}} = \frac{-1/3 + (1/1.624)^2}{1/3 + (1/1.624)^2} = 0.0643 \end{aligned}$$

故 $\alpha = \arccos 0.0643 = 86.31^\circ$ 。

$$S = 2\cos\alpha = 2\cos 86.31^\circ = 0.129$$

该值比立方晶系孪生时产生的切变 0.707 小得多。六方结构孪生时造成的应变能小, 并且六方结构的滑移系少, 因而很容易发生孪生, 但条件是力轴的方向与 c 轴一致, 否则, 这类孪晶很难出现。对于镁来说, 因为 $c/a < 1.732$, 所以在力轴平行于基面压缩下产生孪晶。

+++++

9.5.5 孪生的位错机制

由前面的讨论可知, 孪生时产生均匀切变, 它是由每层原子面都分别切动同一个矢量得来的。可以想象, 这种均匀切变是部分位错相继扫过每一层面而形成的。例如体心立方结构的孪生可以想象为每一层 $\{112\}$ 面都有一个柏氏矢量 $a\langle 11\bar{1} \rangle/6$ 的部分位错扫过。但是, 不能设想每层 $\{112\}$ 面都恰好有一个柏氏矢量为 $a\langle 11\bar{1} \rangle/6$ 的部分位错存在并同时扫过。所以问题是: 一个部分位错在一个面上扫过后如何能转入相邻的下一个面上去? Cottrell 和 Billy 提出的极轴孪生机制能很好地解决该问题。下面仍以体心立方结构为例介绍这种孪生的位错机制。

设在 (112) 面上有柏氏矢量为 $a[111]/2$ 的全位错 (如图 9-37 的 AOC), 在某些适当条件下, 全位错中的一段 OB 发生分解

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{3}[112] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \quad (9-26)$$

式中, $a[112]/3$ 部分位错在 (112) 面不能滑移, 而 $a[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/6$ 部分位错则能在 (112) 面上滑移, 所以, 原来 OB 段全位错变成柏氏矢量为 $a[112]/3$ 的 OB 段及柏氏矢量为 $a[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]/6$ 的 $OEDB$ 段部分位错, 在两个位错间夹着一片层错。 (112) 和 $(\bar{1}21)$ 面交线方向是 $[11\bar{1}]$, OE 段部分位错就是螺型位错。在适当条件下, OE 可以交滑移到 $(\bar{1}21)$ 面上去。 OE 位错在 $(\bar{1}21)$ 面扫动时, 因为 O 点被不能滑移的 OB 段位错拉住, 所以在孪生过程中不动, 成为极轴机制中的 1 个结点。 OB 位错可以作如下分解:

$$\frac{a}{3}[112] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{2}[101] \quad (9-27)$$

$a[\bar{1}21]/6$ 是 $(\bar{1}21)$ 面的面间距, 即 OB 段位错的柏氏矢量有 1 个垂直于 $(\bar{1}21)$ 面, 大小为 $(\bar{1}21)$ 面间距的分量, OE 位错每扫过 $(\bar{1}21)$ 面一次, 和极轴位错相交截一次, 产生一个大小为 $a[\bar{1}21]/6$ 的割阶, 扫动位错就到了邻近的 $(\bar{1}21)$ 面。随着这个过程不断进行, 就形成孪晶。

对形变孪晶形成机制较新的综述文献见参考文献[9], 不同晶体结构中的形变孪晶都有相应的位错机制, 这里不作一一介绍。

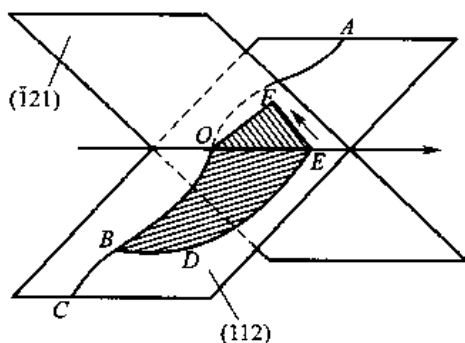


图 9-37 体心立方结构中的孪生位错机制说明

9.5.6 孪生的一般特点

1. 孪生和滑移的差别

(1) 滑移使滑移面两侧相对滑动一个完整的平移矢量(柏氏矢量), 而孪生时孪晶内所有的面都滑动, 滑动的距离并非是完整的平移矢量, 每个面的滑动量和距孪生面的距离成正比。

(2) 滑移后整个晶体的位向没有改变, 而孪生则使孪晶部分的位向与基体对称。

(3) 滑移使表面出现台阶(滑移线), 表面重新抛光后, 滑移线消失; 孪生则使表面出现浮凸, 因孪晶与基体的取向不同, 故表面重新抛光并浸蚀后仍能看到。图 9-38(a)所示为锌预先抛光并形变后观察到的表面形变痕迹, 除了看到孪晶外还看到自右下到左上的滑移线。图 9-38(b)所示为图 9-38(a)所示同一试样再次抛光和浸蚀后的组织, 这时已看不到滑移线, 只看到孪晶。

2. 影响孪生的因素

孪晶出现的频率和尺寸取决于晶体结构和层错能的大小。对于 bcc 结构金属及高层错能的 fcc 结构金属, 如 Cu(层错能 γ_{sf} 约为 $80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)、Al(γ_{sf} 约为 $170 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 等, 形变的主要机

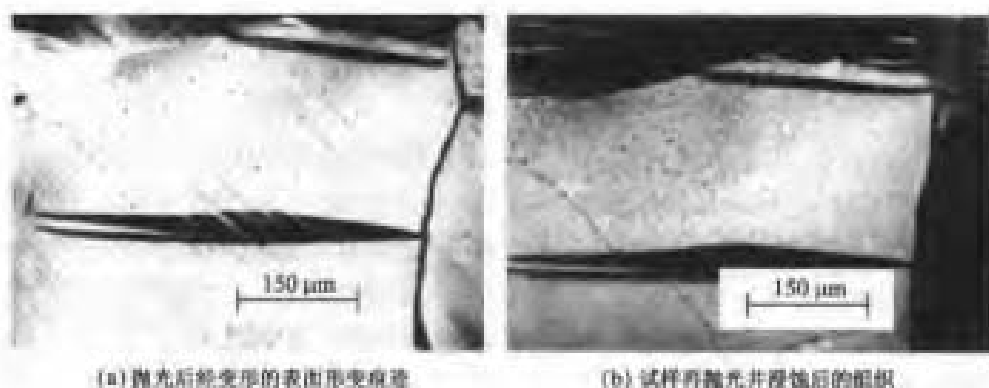


图 9-38 锌形变后的表面组织

制是滑移,在低的形变温度或高的形变速率下才可能发生孪生。对于低层错能(γ_s 约为 $20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)的 fcc 金属和合金如银、黄铜、奥氏体不锈钢等形变时很易发生孪生。面心立方金属中的形变孪晶一般很细(宽度在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下),要在电子显微镜下才观察得清楚。图 9-39(a)所示为 Cu-30%Zn(黄铜)在室温轧制 17% 时观察到的孪晶。在轧制过程中,随着形变量增加孪晶会转动并沿轧制面排列。图 9-39(b)所示为高锰钢室温拉伸时出现的孪晶,因观察的放大倍数低,故只显示出孪晶细条纹。在同一晶粒内不同方向的孪晶条纹说明有不同的孪晶变体发生。

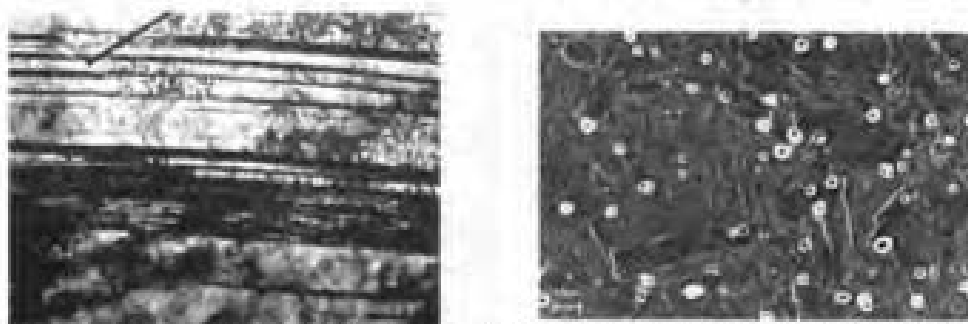


图 9-39 fcc 结构的形变孪晶

hcp 金属的潜在滑移系少,形变开始时一般是滑移,在很低的应变率下($\epsilon < 0.2$)就发生孪生。在低应变时,孪晶通常是长的薄层状,并且很快加厚变成宽的透镜状(图 9-38)。另外,当 $c/a > 1.633$ 时,只在 1 个孪晶系 $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$ 发生孪晶;而当 $c/a < 1.633$ 时,则可以在多个孪晶系发生孪晶,见表 9-3。

3. 孪生在应力-应变曲线上的表现

孪生经常在高应力集中处形核,孪生形核所需要的应力远比使孪生长大(位错的滑动)大,因而出現孪生时应力-应变曲线会有突然下降。图 9-40(a)、(b)所示分别为铜单晶和 $w_{\text{Au}} = 25\%$ Au-Ag 合金单晶的应力-应变曲线,曲线上的锯齿状起伏就是孪生造成的。因每形成一片孪晶会发生一定的应力松弛,在应力-应变曲线伴随着一次起伏。因为产生孪晶的速率很高,所以产生孪晶时能发出爆裂声。孪生需要的应力比滑移高,例如孪生所需应力为基面滑移的 5~10 倍,因而形变时一般先发生滑移,当滑移受阻碍时,才在应力集中处萌发孪晶。至于孪生是不是存在一个临界分切应力的问题尚有争议。实验测定的临界分切应力数据非常分散,更使研究

者对此问题存在疑问。在多晶中孪生不一定导致应力-应变曲线的下降,因为孪晶的数量是有限的,同时还存在滑移机制带来的加工硬化。

4. 孪生与其他缺陷的交互作用

根据孪晶几何的分析,孪生区域应由两个与基体共格的孪生面为边界。事实上,孪晶的形貌经常是透镜状的(图9-38),所以,孪晶界面必含共格及非共格部分。按照孪生的位错机制,非共格部分界面可以由部分位错排列来组成,如图9-41所示。透镜状孪晶透镜角 β 可控制孪晶厚度。如果孪生切变大,孪生伴随的畸变切应变大, β 角(孪晶厚度)减小;相反,孪生切变小,孪生伴随的畸变切应变小, β 角(孪晶厚度)大。因为hcp结构的孪生切变比立方晶系的低(表9-3),所以它的孪晶厚度比立方的宽(比较图9-38和图9-33、图9-39)。另外,由于孪生时会引起不均匀应变,所以必须沿孪晶透镜直径有某些类型的点阵调整。如果基体塑性较好,很容易以点阵的扭折带或滑移来减低或消除孪生引起的不均匀应变,这样, β 角就比较大(孪晶厚度大);相反,如果基体塑性不好,不容易用其他变形方式消除孪生引起的不均匀应变, β 角就比较小(孪晶厚度小)。

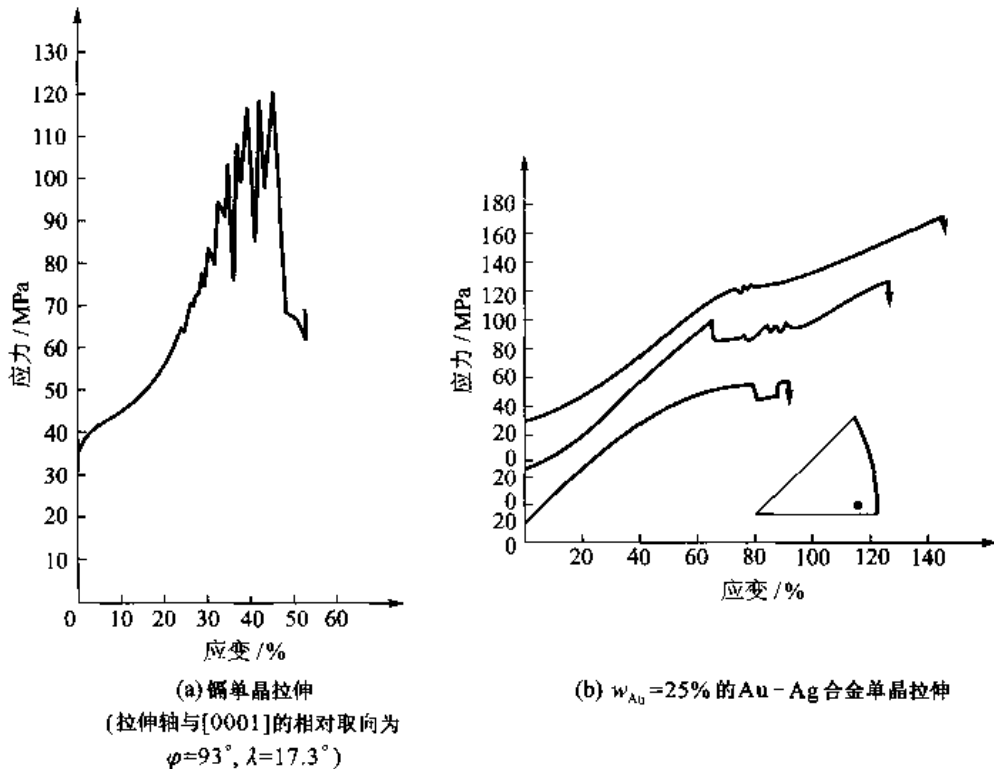


图9-40 产生孪晶时应力-应变曲线出现的锯齿状

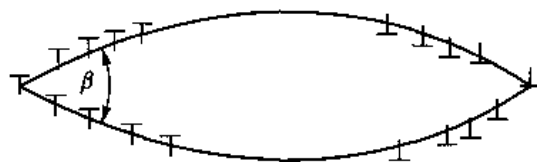


图9-41 透镜状孪晶非共格边界的位错排列示意图

5. 孪生与变形量的关系

表9-3中列出了完全由孪生引起的形变造成的晶体相对伸长(l'/l)最大值,其中 l' 和 l 是孪

生前和孪生后的长度。由表 9-3 可以看出,完全由孪生提供的形变量很小,特别是六方结构晶体更是这样。尽管如此,孪生对形变还是有相当的影响。因为孪生调整了晶体的取向,使原来不易的滑移可能得以继续进行。塑性较大金属的孪生现象可以一直延续到断裂。通过前面的讨论知道,孪生时要求基体有滑移或扭折等方式协调以减小孪生产生的应变,如果基体的塑性不好,不易协调,将会促发裂纹。裂纹常出现在孪晶的交叉点及孪晶与晶界的相交处,如图 9-42 所示。

以上介绍了典型金属中的孪生现象及微观机制,有关陶瓷材料和金属间化合物中的形变孪晶可参阅本章所列参考文献[9]。

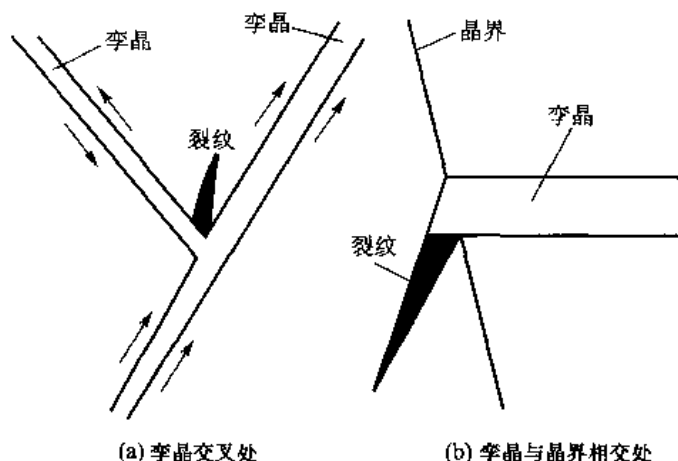


图 9-42 在孪晶交叉处及孪晶与晶界相交处产生裂纹

+++++

例题 9-10 讨论 c/a 轴比的变化对六方结构金属轧制时形变机制及塑性的影响。

解 已知理想轴比 $c/a = 1.633$ 时为最密堆, $c/a = \sqrt{3} = 1.732$ 时不能发生孪晶,所以,可以根据 c/a 的数值分为三种情况:

(1) $c/a < 1.633$, 可以发生基面滑移、柱面滑移和锥面滑移,通常塑性较好。Ti 和 Zr 就属于这种情况。

(2) $1.633 < c/a < 1.732$ 时,只能发生基面滑移,只有沿 c 轴拉伸时才能形成孪生(孪晶面是 $\{10\bar{1}2\}$),塑性很差。

(3) $c/a > 1.732$, 可以发生基面滑移和 $\{10\bar{1}2\}$ 面孪生,但孪生塑性有限,基面滑移时独立滑移系少,不能产生 c 轴方向的塑性变形,所以塑性也较差。如 Cd 和 Zn 就属于这种情况。

+++++

9.6 多晶体的塑性变形

9.6.1 多晶体形变的特点

多晶体由单晶体组成。一般情况下,多晶体中各晶粒的取向是随机分布的,两个相邻取向不同的晶粒间存在晶界。多晶体的这些结构特点使得其形变行为与单晶体有很大差异。

形变时,因多晶体中每一个晶粒的取向相对于力轴的软、硬情况不同,各晶粒形变的先后以及形变量也不同。为了保持整体的连续性,每个晶粒的形变必受相邻晶粒的制约,加上每个晶粒

不同边界所邻接晶粒的取向关系亦不相同,使一个晶粒从晶内到晶粒各个边界的形变亦不同。图 9-43 所示为铝多晶体形变试样内局部延伸率的变化。从图 9-43 中可以归纳出以下各点:①跨过晶界的延伸率变化是连续的;②在靠近晶界处的延伸率较小;③细晶粒形变较均匀且强度高,相反,大晶粒形变不均匀,强度低。

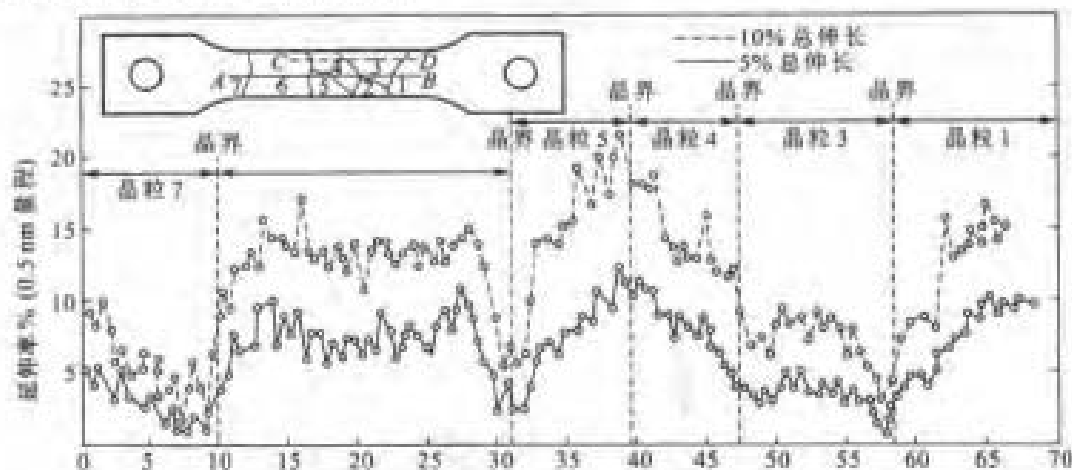


图 9-43 对铝多晶体形变试样测量的局部延伸率(下面曲线的总延伸率是 5%,上面曲线的总延伸率是 10%)

以两个晶粒组成的双晶试样做拉伸实验来说明晶界的存在引起强度增加的原因。实验结果表明,试样的屈服强度随两个晶粒间取向差的加大而加大;把实验所得的取向差与强度的关系曲线外推到取向差为零时,屈服强度大体和单晶体各种取向的屈服强度平均值接近。这个实验说明晶界本身对强度的贡献不是主要的,而对强度的贡献主要来自晶粒间的取向差。由于相邻晶粒取向不同,为了保持形变时应变连续,各晶粒形变要协调,在晶界附近会有多个滑移系开动。图 9-44 所示为铝多晶体形变时晶界附近多系滑移的照片,这个多系滑移层约有几微米厚,正是这些多系滑移增加了形变阻力,从而增加了强度。

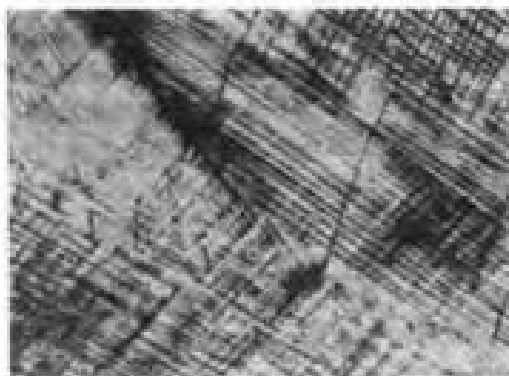


图 9-44 铝多晶体形变在晶界附近出现的多系滑移

9.6.2 形变过程的宏观应变协调及宏观组织变化

宏观应变协调的基本含义指:多晶中不同晶粒取向不同,形变时滑移系开动先后及多少不同;若每一晶粒内的滑移系自由发展,则会出现局部重叠或裂开的现象。而实际上不会出现这样

的现象,说明晶粒间必然要相互协调并与外应力、应变状态保持一致。这里的宏观是相对光学显微镜观察的尺度范围而言的。

最早有关多晶体塑性形变(协调)的模型是 Sachs 模型(1928 年提出),这个模型假设多晶体中各个晶粒的形变是自由的,即多晶体各处的应力状态是连续的,且与外界施加的应力状态相同。这个假设和实际不符,因应力处处相同会造成应变分布的不连续,从而造成裂纹。为了保证形变过程中晶界处不产生空洞或张开,必须保持应变连续。Taylor 模型(1938 年提出)就是以这一要求为基础的。Taylor 模型假设各晶粒形变是均匀的,跨过晶界的应变就自然会保持连续(但此时应力难以保持连续)。已知要用 6 个应变分量来描述任意一个应变状态,因为塑性形变体积基本不变,即 3 个正应变之和不变,所以 6 个应变分量中只有 5 个是独立的。也就是说,只要改变 5 个独立应变分量就可以获得任何一种应变状态。因此,要使晶粒间的应变保持连续,则必须有 5 个独立的滑移系开动。所谓独立滑移系是指它滑移的结果不能由共同开动的其他滑移系组合所代替。

图 9-45 所示为六方结构锌拉伸时的应力-应变曲线,可见独立滑移系数目保持应变协调性的作用。锌只能进行基面滑移,当处在有利于基面滑移的取向时,单晶可充分进行塑性变形;但对多晶锌,晶粒取向不同,只有两个独立滑移系,不能保持各晶粒间的应变协调,在很小的形变量下样品就断裂了。

为了检查所提出的模型是否和实际相符,通常是对比由单晶体拉伸应力-应变曲线导出的多晶体拉伸应力-应变曲线与实际的多晶体应力-应变曲线,看它们符合的程度。单向拉伸应力 σ 和滑移系上分切应力 τ 的关系为 [见式(9-14)]

$$\sigma = m' \tau \quad (9-28)$$

式中, $m' = (\cos \lambda \cos \phi)^{-1}$ 。对于多晶体,可假设 m' 存在一个平均值 \bar{m}' :

$$\bar{m}' = \frac{\int m' N(m') dm'}{\int N(m') dm'} \quad (9-29)$$

式中, $N(m') dm'$ 为 m' 值在 $m' \sim m' + dm'$ 间的晶粒数。由实验求得单晶的切应力-切应变($\tau - \gamma$)曲线

$$\tau = f(\gamma) \quad (9-30)$$

按形变功相等,即 $\sigma d\varepsilon = \tau d\gamma$,可得到

$$\gamma = \bar{m}' \varepsilon \quad (9-31)$$

式中, ε 是沿拉伸轴方向的正应变。这样把式(9-30)和式(9-31)代回式(9-28)就得到由单晶应力-应变曲线导出的多晶体拉伸曲线

$$\sigma = \bar{m}' f(\gamma) = \bar{m}' f(\bar{m}' \varepsilon) \quad (9-32)$$

不同形变模型求出的 \bar{m}' 值不同。如果滑移不受限制,并且滑移系数无限多,获得的 \bar{m}' 值最小,等于 2。Taylor 模型考虑了应变的连续性,以最小功原理求出面心立方多晶体的 \bar{m}' 等于 3.06。但用 $\bar{m}' = 3.06$ 按单晶体应力-应变曲线导出的多晶体应力-应变曲线和实际并不相符,图 9-46 所示即是这两种曲线比较的例子。图 9-46 中示出了纯铝用单晶体室温下 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸应

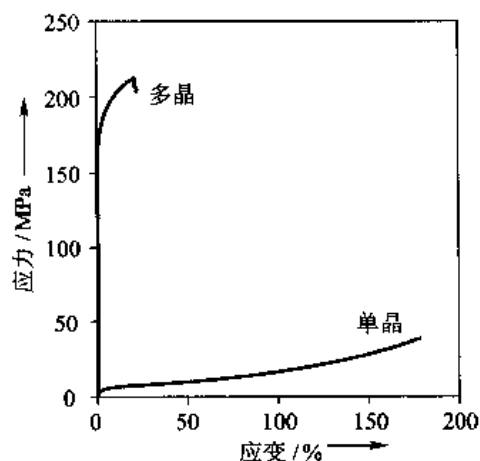


图 9-45 六方结构锌拉伸时的应力-应变曲线

力-应变曲线按 $\bar{m}' = 3.06$ 导出的多晶体应力-应变曲线及实际多晶体(晶粒尺寸 $d = 0.2 \text{ mm}$) 室温下的应力-应变曲线(用单晶 $\langle 111 \rangle$ 取向的拉伸曲线是因为这种取向拉伸形变会产生多系滑移,它更接近多晶形变的情况)。从图 9-46 中看出, Taylor 模型的预测结果和实际还是有较大差别的。现在又有很多经修正的 Taylor 模型和 Sachs 模型,这些模型或放松边界条件,或考虑晶粒周围其他晶粒的反作用,从而使计算值与实测值更接近。

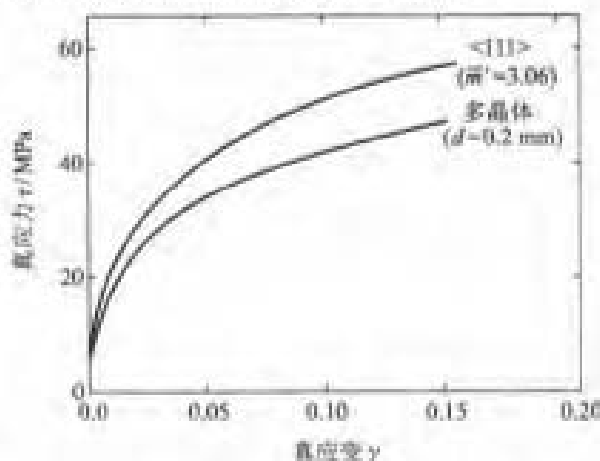


图 9-46 $w_{Al} = 99.99\%$ 纯铝在室温的多晶体(晶粒尺寸 $d = 0.2 \text{ mm}$)应力-应变曲线及按 Taylor 模型用单晶 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸应力-应变曲线导出的多晶体应力-应变曲线

虽然从理论上分析形变时为了使各晶粒宏观协调必须有 5 个独立的滑移系开动,但是对于特殊形状的晶粒,例如扁平晶粒或伸长晶粒不需要 5 个独立滑移系开动就可以宏观协调,保持连续。实际上在 1 个晶粒各区域开动的滑移系数目可以不同,一般都少于 5 个(参看图 9-44 和下节的讨论)。各区域开动的滑移系只协调其邻接晶界附近的应变保持连续,而整个晶粒则由各个区域联合来共同协调。晶粒分成开动不同数目滑移系的区域必然把晶粒碎化成若干取向有差别的小块,每一小块中的形变比较均匀,而它和与其相邻接其他小块的形变方式会很不相同。因为晶粒内各区域开动的滑移系数目不同,各区域间出现一定的位向差,从而在抛光并浸蚀的试样上各区域表现的衬度不同。实际上,这就是后面讨论的形变带。图 9-47 所示为纯铝多晶体经扭转形变(应变为 5%)后的隧道衬度显微照片,照片中显示了晶粒内的碎化情况,测量出相邻区域的取向差可高达 4° 。随着应变量的加大,晶粒碎化通常出现形变带和扭折带。应变量大时,还会出现切变带(见下节)。



图 9-47 多晶纯铝经 5% 扭转应变的隧道显微照片(可显示晶粒碎化的情况)

形变时宏观协调的难易在一定程度上取决于晶粒尺寸,晶粒小时各晶粒间形变比较均匀。晶粒越大,形变越不均匀,晶粒碎化的现象越强烈。大晶粒形变只要求局部开动比较少的滑移系(少于 5 个),结果流变应力会降低。这是小品粒材料比大晶粒材料强和硬的原因。

9.6.3 形变过程宏观组织的变化

多晶体形变时,原来等轴状的晶粒形状会发生改变,改变的方式因加工方式而异。轧制时,晶粒的等轴形状转变为扁平状。当轧制变形约为 50% 时,原始晶粒仍容易辨认,随应变的增加,原始晶粒结构因变形诱发的次生结构而变得模糊,当变形约为 90% 时就不再能辨认原始晶粒。图 9-48 所示为低碳钢经 65% 形变量冷轧后在轧面(R)、纵截面(L)和横截面(T)的晶粒形状照片。拉拔时,等轴晶粒沿拉拔方向拉长转变为长的细棒或细丝状。在纵截面看,晶粒是平行于拉伸轴的长棒状,而在横截面晶粒仍为等轴状。对于体心立方金属,拉拔后在横截面却是卷曲的晶粒结构。图 9-49 所示为经 2.7 真应变拉拔的铁丝在横截面观察到的卷曲晶粒结构。这种结构是体心立方金属拉拔形变早期形成的 $\langle 110 \rangle$ 拔丝织构(见下节)以及多个滑移系开动的几何关系造成的。面心立方金属在大形变量的轴对称压缩时也会出现这类组织。在旋压(swage)时,晶粒在轴向也是伸长的纤维状,而在横截面则出现螺旋状组织,图 9-50(a)、(b)所示为压缩量为 87% 的旋压钨丝纵截面和横截面的组织。

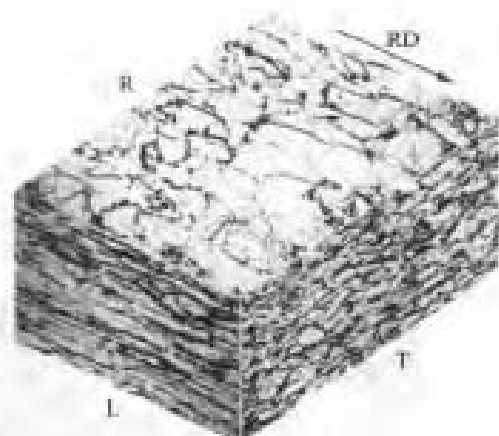


图 9-48 低碳钢经 65% 形变冷轧后在轧面(R)、纵截面(L)和横截面(T)的晶粒形状

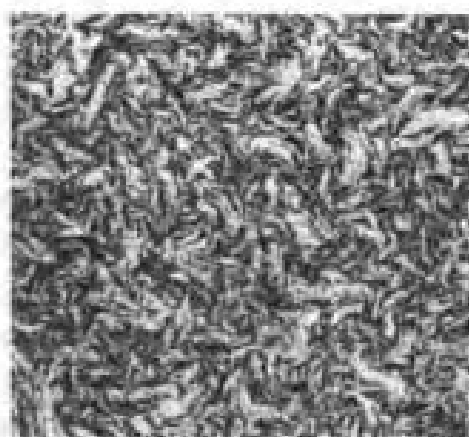
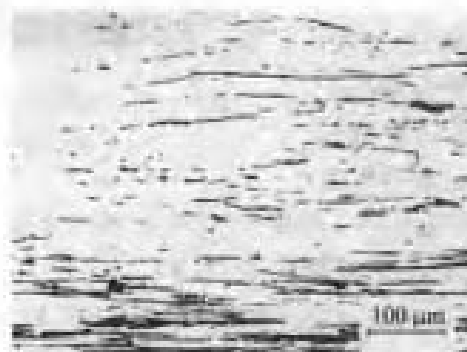
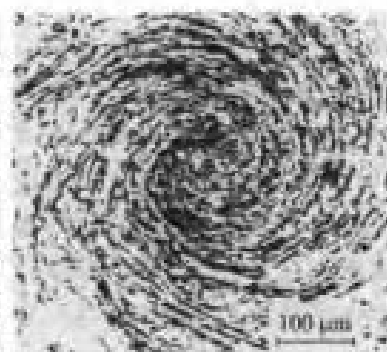


图 9-49 经 2.7 真应变拉拔的铁丝在横截面观察到的卷曲晶粒结构



(a) 纵截面



(b) 横截面

图 9-50 压缩量为 87% 的旋压钨丝纵截面和横截面的组织

在形变时,除了晶粒形状发生改变外,材料中的夹杂物形状和分布也发生改变。可变形的夹杂物沿形变方向伸长,而不易变形的夹杂物则跟着金属基体流变沿流变方向分布。形变时晶粒形状的改变连同夹杂物形状和分布的改变使在宏观上出现流线,模锻时流线平行于锻模的轮廓(图9-51)。如果锻件在使用时锻造流线平行于主应力轨迹和垂直于潜在裂缝开裂方向,锻件的断裂抗力会明显加强。正因为如此,锻件性能优于铸件。

最后应注意的是,形变后的组织是不稳定的,在一定温度下会转变为稳定组织,所以上述的晶粒形状改变只是对冷加工而言的。如果是热加工,在形变过程中晶粒变形时又伴随再结晶(见第12章),晶粒可能回复为等轴状,但是夹杂物却不会因热加工而回复到加工前的形状,所以,热加工后流线仍然存在。



图9-51 模锻件截面上看到的流线

9.6.4 形变过程的微观应变协调与微观组织变化

前面已提到,一晶粒内部形变时在受外力作用的同时也受其周围晶粒的作用;一晶粒内不同区域滑移系开动的数目不同,晶面或晶向转动的方向也不同,不同区域也要协调。此外,位错间交互作用时会向低能的组态演变,因此,随形变的进行,晶粒以特定方式碎化并演变为不同的更微观显微组织。

对高层错能金属,形变的主要机制是滑移。形变时位错因交互作用而群集成高密度的组态,典型的位错结构是位错缠结、二维位错墙及三维形状近似等轴的位错胞状结构。位错胞状结构的胞壁由一定厚度的高位错密度位错缠结构成,而胞内的位错密度则是低的(见图9-52)。这种胞状结构是外力引发位错运动后为了降低整体材料的能量而产生的松弛结构。随机分布位错的群集过程实质上是回复过程(见第12章),位错群集使它们间的交互作用能大大地降低,并且因相互屏蔽使长程应力场也大大降低。群集位错的柏氏矢量类型增多会使应力屏蔽更有效,同时也使位错胞间的取向差减小。所以,位错群集是一种低能量的位错结构。在形变单晶体中也含位错胞状结构等低能量的位错结构。随着应变量的增加,虽然晶粒被拉长,但胞的形状保持等轴状,并且胞内的位错密度进一步减小,胞壁中的位错排列逐渐规则,使胞壁变窄,胞之间的取向差加大,这是形变过程动态回复的结果(见12.1.5节)。

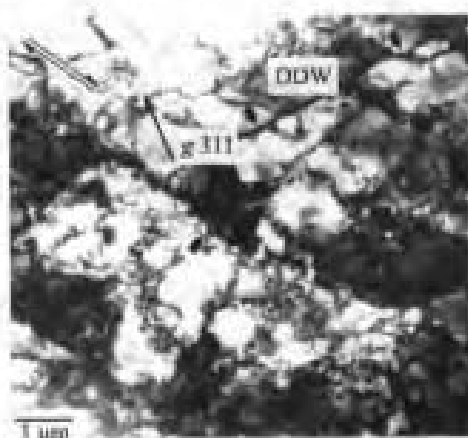


图9-52 纯铜经20%形变量
冷轧的显微组织

上面说过,要使得多晶体形变整体协调,要求各个晶粒中不同区域开动一定数量的滑移系。开动的滑移系数目多少受两方面条件的制约:首先,开动的滑移数目不能太少,因为这会使形变协调困难;另外,为了形成低位错(LEP)也需要一定数量的滑移系开动。但如果开动的滑移系数目太多,则位错交截形成的割阶数目多,使得在给定应变下的流变应力高,这样在能量上是不利

的。所以,综合这两方面的因素,各区域开动的滑移系合理数目一般是 3~5 个。

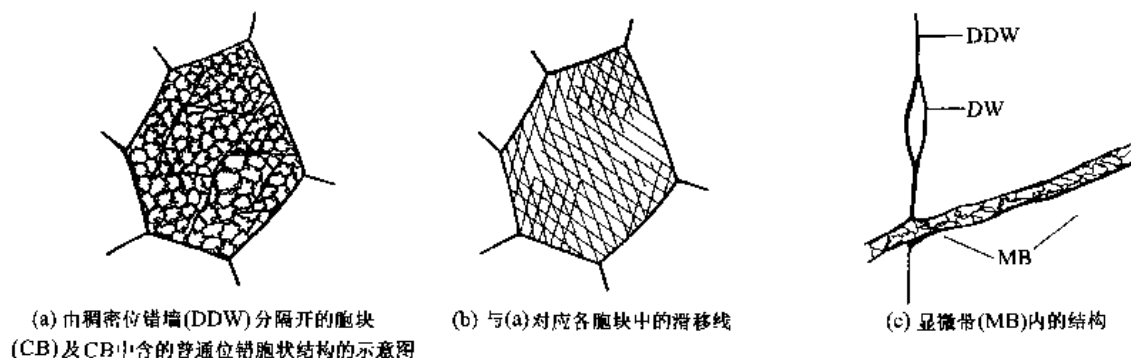


图 9-53 多晶体形变而导致的晶粒碎化

晶粒内各区域开动的滑移系数目不同从而使晶粒碎化,碎化的各区域由过渡带或稠密位错墙(dense dislocation wall, 简称为 DDW)分隔开(图 9-53),分隔开的每个区域称胞块(cell block, 简称为 CB)。在胞块中含一般的位错胞状结构。图 9-53(a)、(b)所示为说明碎化成的胞块结构以及对应各胞块的滑移线示意图。随着形变进行,DDW 会分裂成两个或多个大体平行的位错墙,平行的位错墙构成显微带(microband, 简称 MB),MB 中间同样含普通位错胞状结构[图 9-53(c)],在 MB 内开动的滑移系与它分隔的 CB 的不同。晶粒碎化成胞块(CB)是因为协调形变所必需的,因此,分隔它们的边界(如 DDW 和 MB)称为几何必需边界(geometrically necessary boundary, 简称 GNB)。各个 CB 内开动的滑移系数目不同,因此 CB 间的取向差(即 GNB 两侧的取向差)比较大。CB 内的位错胞结构是形成低能量位错结构的结果,胞壁群集了随机分布的位错,胞壁称为伴生位错边界(incidental dislocation boundary, 简称 IDB)。在 CB 内开动的滑移系是相同的,即在 CB 所有位错胞状结构内开动的滑移系是相同的,所以位错胞状结构之间的取向差(即 IDB 两侧的取向差)是很小的。随着应变加大,普通位错胞胞壁中的位错密度增至一定程度时,使得 CB 内各位错胞开动的滑移系不再完全相同,它们就成为新的胞块(CB),这样胞壁已从 IDB 转变成 GNB,即 CB 细化了。所以,GNB 和 IDB 两侧的取向差都随应变加大而增大,而它们间的间距都随应变加大而减小,但 GNB 两侧取向差增加量和间距的减小量比较大,而 IDB 两侧取向差增加量和间距的减小量比较小,如图 9-54 所示。

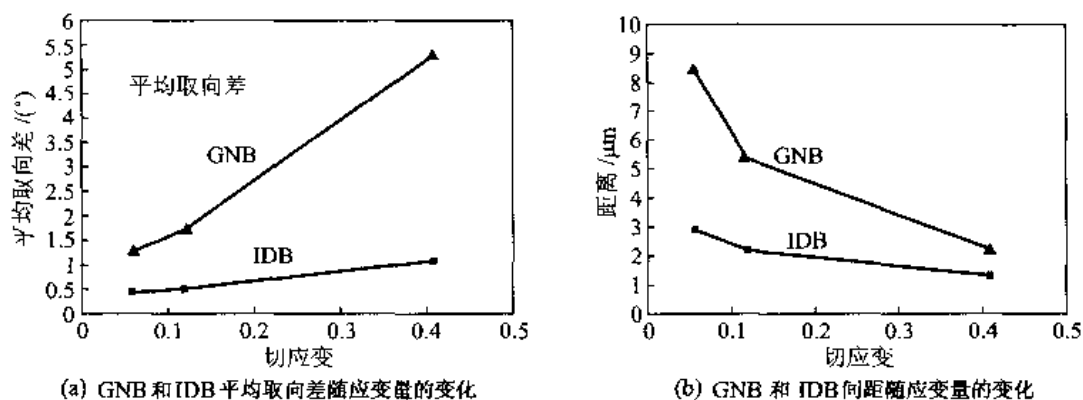


图 9-54 胞状结构随应变量的变化

MB/DDW 的取向可以是晶体学的(即平行于滑移面)和非晶体学的。根据晶粒原始取向不同导致开动的滑移系数目不同,使得 MB/DDW 的取向不同。如果开动的滑移系属于一个或两个滑移面,则 MB/DDW 倾向于平行于滑移面 $\{111\}$,即它的取向是晶体学的;如果开动的滑移系属于3个和4个滑移面,则 MB/DDW 是非晶体学的。

在中等应变量时,局部切变使已存在的显微带受干扰形成 S 形状结构,这些局部切变区域称为 S 带(S-Band),有些形变带又称切变带(shear band)。图 9-55 所示为经 50% 轧制变形的铝纵截面上看到的 S 带,图中的点线表示 MB 是如何被 S 带切动产生局部倾斜的,箭头以及标出的 S 处表示 S 带,S 带的切平面大体平行于 $\{111\}$ 面,即它们与 $\{111\}$ 面夹角相差不超过 5° 。

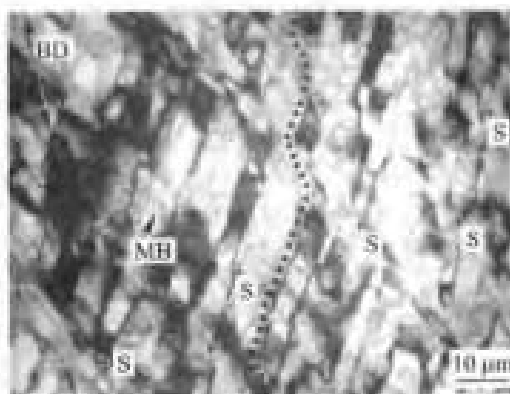


图 9-55 经 50% 轧制变形的铝纵截面上看到的 S 带

在较大应变量时,S 带内继续切动形成层的层状位错边界(lamellar boundary),在原来一些 S 带之间形成新的 S 带,密集层的层状位错边界构成大体与轧制方向平行的层状结构(lamellar structure),其中的胞块(CB)长而窄,每个胞块的横向只含 1 个普通位错胞结构,长的层状边界平均间距为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。层状边界团聚形成层的层带(lamellar band,简称 LB),层带的宽度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。图 9-56 所示为经 60% 轧制变形铝板纵截面的组织结构照片以及这照片周围的组织示意图(在示意图部分没有画出普通位错胞状结构)。图中标出了 S 带,MB, LB 以及轧制方向(RD)和原来的晶界(GB)。

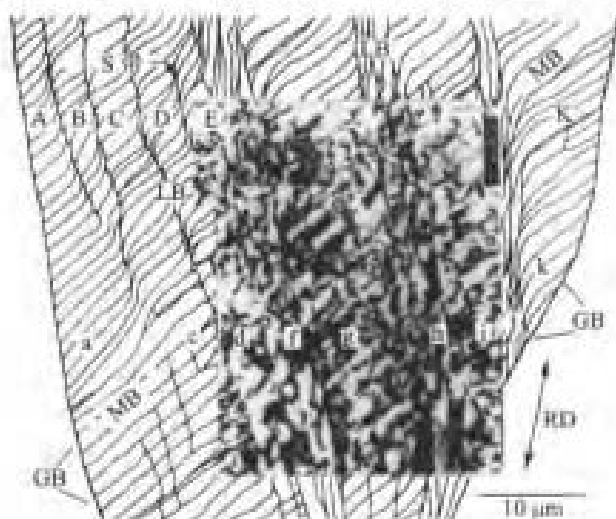


图 9-56 经 60% 轧制变形铝板纵截面的组织以及其周围的结构示意图

S 带是层带(LB)的先驱,图 9-57 所示为从 S 带过渡到层带的示意说明图。图 9-57(a)表示一组 S 带使已存在的 MB/DDW 发生局部倾斜,但 S 带的间距比较大;图 9-57(b)表示形变继续进行时在原 S 带之间增加新的 S 带,使一段 MB/DDW 倾斜变为大体平行于轧制方向;图 9-57(c)表示在已有 S 带间有更多的 S 带形成,被 S 带切动形成的 MB/DDW 台阶在能量上是不稳定的,为了降低能量,这些台阶状的 MB/DDW 会逐渐变直,最后就形成层带。

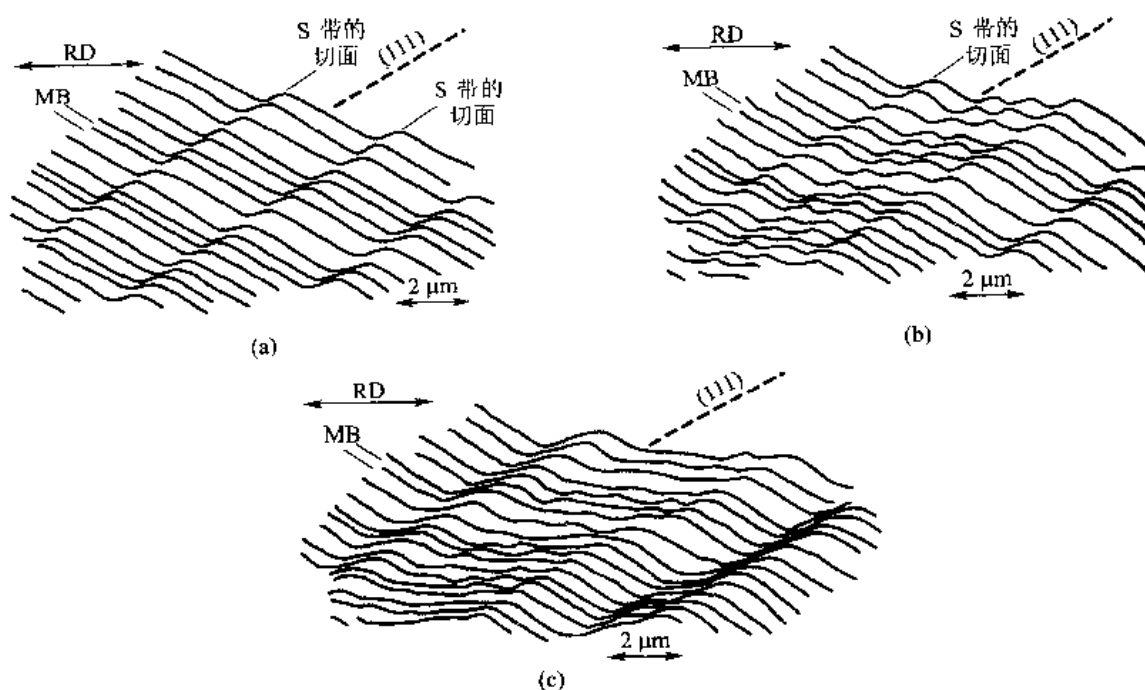


图 9-57 MB/DDW 与 S 带交互作用的示意图,说明如何从 S 带产生层带(LB)

在多晶体形变过程中,除了原始晶粒是大晶粒外,一般不会出现形变带。例如原始晶粒尺寸为 $800\ \mu\text{m}$ 的铝形变时出现形变带,而原始晶粒尺寸为 $50\sim 100\ \mu\text{m}$ 的铝形变时就很难观察到形变带。在讨论单晶体的形变带时知道,由形变带的过渡区域可以转化成大角度晶界;在不出现形变带时,层带的发展也可以转化成大角度晶界。

从变形过程的组织演变看出,在形变初期晶界是位错运动的主要障碍,但是在形变的过程中在晶粒内部形成各种类型的次生界面,使得原始晶界的作用随应变的增加变得越来越不重要。

上面的讨论大都集中于面心立方金属(如铝、镍和铜等),因为近期对这些金属研究得比较详细。对于其他金属,它们形变时也很可能会出现类似的结构,已经知道,最低限度会出现位错胞状结构这类低能位错结构(LEDS)以及出现晶粒碎化等,详细的细节还待进一步研究。

9.6.5 影响冷形变金属和合金微观组织结构的因素

上面概括地叙述了冷形变组织结构的一般情况,这些情况还会因金属结构、晶粒大小、层错能大小不同、是否有溶质原子或第二相以及形变方式不同等因素而发生变化。

高层错能材料(如铝、镍和铜等)的层错能大小对显微结构变化的影响并不显著,在这些材料中均能看到普通胞状结构、DDW、MB 及亚晶等组织结构,各种组织结构的特征大体不受层错能大小的影响。但对于镍和镍-钴合金,随着层错能增加,位错数量增加,同时 MB 的间距增加。层错能低材料中位错会分解成扩展位错,它不易交滑移和攀移,不易形成明显的普通胞状结构,而形成一种所谓 Taylor 点阵。它是一组密度大体均匀、符号相反的平行位错的三维排列结构,目前对这种结构的了解还不多。另外,还会产生形变孪晶。中、低层错能材料(如黄铜和奥氏体不锈钢等)的显微结构还取决于晶粒的局部取向。有些晶粒的取向易于滑移,另一些晶粒的取向易于孪生,结果显微组织中有些区域含位错胞状结构和显微带,另一些区域含孪晶,还有些区

域则滑移和孪生都会发生。图9-58所示为黄铜的轧制组织,其组织为形变孪晶及其周围的切变带。切变带是正常晶体学滑移受阻时出现的一种非晶体学特征形变不均匀区,它可穿过数个晶粒甚至整个样品。它在低层错能或低温变形的fcc金属中很显著,形貌特征是与轧制方向呈约 35° 的条带。变形集中在条带内,常是裂纹产生之处。产生的原因是,大变形后,滑移产生的显微带和孪晶带对应的 $[111]$ 面都转到与轧面平行,难以继续有效变形从而产生与轧向呈一定角度的切变带。光学镜下看到的大变形量下相互交叉的切变带组织也称鱼骨组织。切变带既然是形变集中的区域,所以裂纹易从这里产生,如滑移系少的镁合金及聚合物都是从切变带上首先产生裂纹的;fcc金属中的切变带是再结晶的重要形核地点。

图9-59所示为镁压缩时形成的切变带,在电子显微镜下观察到切变带内部晶粒已碎化。

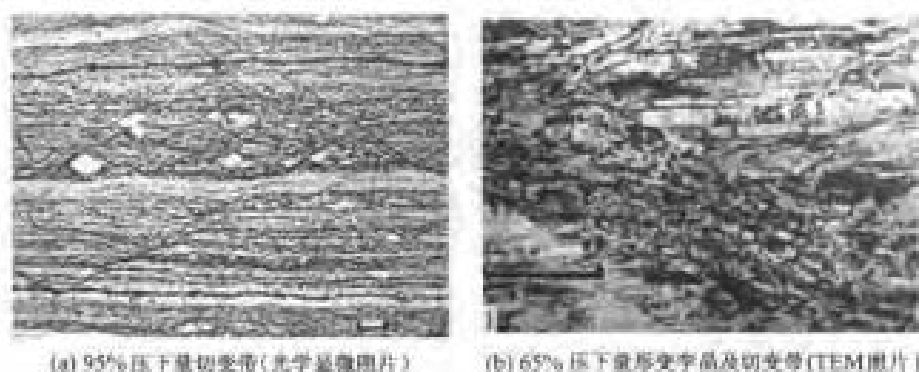
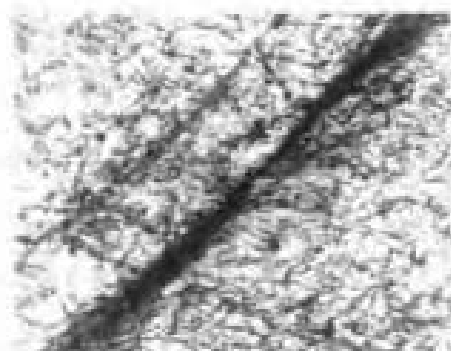
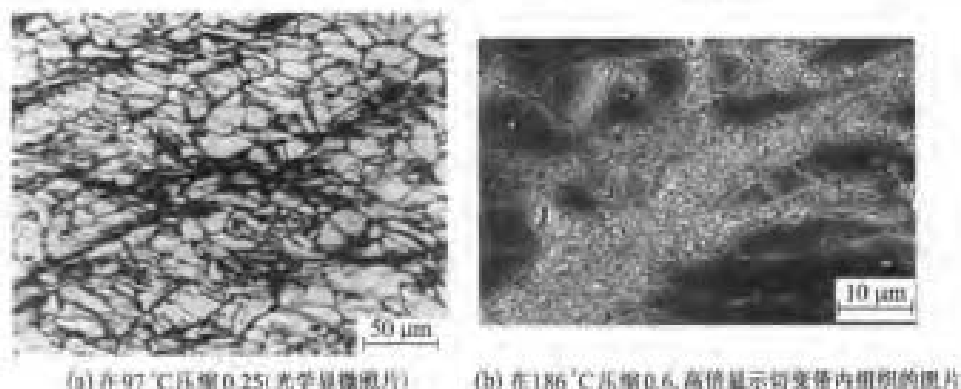


图9-58 低层错能的黄铜(Cu-30% Zn)轧制组织



(c) 在186℃压缩0.8,观察到切变带上产生裂纹

图9-59 镁合金AZ31压缩时形成的切变带

前已指出,大晶粒比小晶粒表现出更明显的不均匀形变行为,晶粒碎化更显著,形成 MB 的倾向也更大。对于中小尺寸($35 \sim 80 \mu\text{m}$)晶粒,其中的 MB 有从晶粒一侧晶界扩展到另一侧晶界的倾向,而大晶粒($>80 \mu\text{m}$)中,MB 往往在晶粒中部终止。

溶质原子常与位错发生交互作用。当溶质原子偏聚在位错形成溶质原子气团时,降低了位错的运动率,也降低形成普通胞状结构的倾向。另外,溶质原子可以通过对层错能的影响来影响形变行为,典型的例子是铜中加入微量的磷便使层错能明显降低。溶入高价金属原子超过一定限度时,使层错能降低,不利于普通胞状结构的形成,也会出现 Taylor 点阵。

形变温度提高有利于位错交滑移和攀移,因而普通胞状结构明显,并且胞的尺寸增大。形变温度高减少了位错与第二相颗粒的交互作用,会使大颗粒附近的形变带尺寸减小,同时形变带内的点阵转动也减少。但是,在高温时第二相粒子聚集长大,也会在很大的颗粒附近形成形变带。形变速率的作用与温度的作用相反,提高形变速率相当于降低形变温度的作用。

9.6.6 晶粒尺寸强化

晶粒尺寸强化也称细晶强化,它与固溶强化、形变强化、析出强化一样是提高材料强度的有效手段。细晶强化是指通过晶粒粒度的细化来提高金属的强度。它的关键在于晶界对位错滑移的阻滞效应。已知位错在多晶体中运动时,由于晶界两侧晶粒的取向不同,加之这里杂质原子较多,也增大了晶界附近的滑移阻力,因而一侧晶粒中的滑移带不能直接进入第二个晶粒,而且要满足晶界上形变的协调性,需要多个滑移系统同时动作。这同样导致位错不易穿过晶界,而是塞积在晶界处,引起了强度的增高。可见,晶界面是位错运动的障碍,因而晶粒越细小,晶界越多,位错被阻滞的地方就越多,多晶体的强度就越高。已经有大量的实验和理论研究证实了这一点。

实验证明,在许多金属中(主要是体心立方金属,包括钢、铁、钼、铌、钽、铬、钒等以及一些铜合金)屈服强度和晶粒大小的关系满足霍尔-佩奇(Hall-Petch)关系式

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (9-33)$$

式中, σ_0 称晶内阻力或晶格摩擦力; k_y 是和晶格类型、弹性模量、位错分布及位错被钉扎程度有关的常数。由式(9-33)可知,多晶体的强度极限和晶粒直径 d 呈 $-1/2$ 次方的关系,即晶粒越细,强度越高;多晶体的强度高于单晶体。大多数多晶体材料都具有这种关系。图 9-60 所示为软钢的

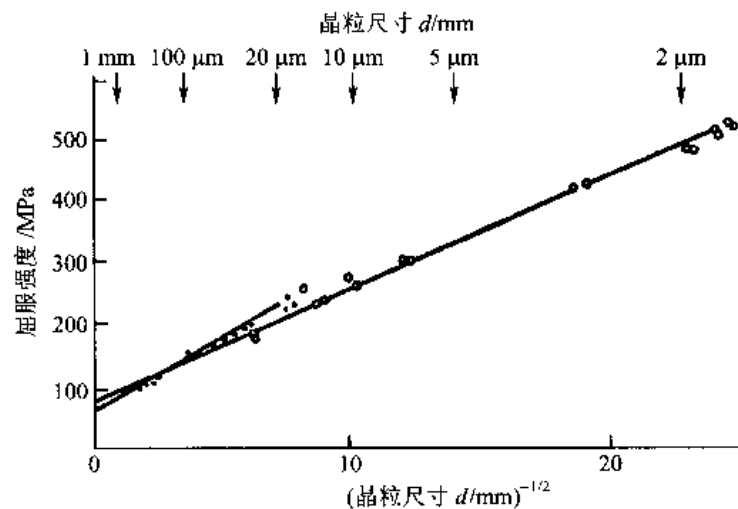


图 9-60 几种软钢晶粒尺寸和下屈服点的关系

下屈服强度与晶粒尺寸的关系,这些关系和式(9-33)是符合的。除了屈服强度外,流变应力、断裂强度等与晶粒尺寸间也有类似于式(9-33)的关系,只是不同情况下式中的 σ_0 与 k 常数的意义及数值不同。式(9-33)可以用位错理论或其他方法导出,这些将在其他课程中讨论。

20世纪80年代以来,晶粒尺度100 nm以下的纳米微晶材料问世,又为细晶强化研究注入了新的活力。H. Gleiter发展了在超高真空中金属蒸发、冷凝后,再进行原位压结的技术,从而获得清洁面的纳米微晶晶化;机械合金化,电极沉积等技术也被竞相开发。

在常规的多晶体(晶粒尺寸大于100 nm)中,处于晶界核心区域的原子数只占总原子数一个微不足道的分数(小于 $10^{-2}\%$);但在纳米微晶材料中,情况就大不相同。如果晶粒尺寸为几纳米,晶界核心区域的原子所占分数可高达50%(参看图9-61),这样在非晶界核心区域原子密度的明显下降,以及原子近邻配置情况的截然不同,均将对性能产生显著影响。

在纳米尺寸的晶粒范围内,Hall-Petch关系是否成立引起了研究者广泛的关注,有不少实验工作表明,该关系在低于100 nm的纳米晶中仍然有效。但理论模拟的结果显示,存在一个临界尺寸 d_c (如图9-62所示),出现了反Hall-Petch效应的现象,即强度随着晶粒尺寸的缩小反而降低,模拟结果给出的临界尺寸约在十几纳米到20 nm之间,例如Cu的临界尺寸 $d_c = 19.3$ nm,Pa的 $d_c = 11.2$ nm。

细化的晶粒在提高多晶体强度的同时,也使其塑性与韧性得以提高。晶粒越细,单位体积内晶粒越多,形变时同样的形变量可分散到更多的晶粒中,产生较均匀的形变而不会造成局部应力过度集中,引起裂纹过早产生与发展。在工业上,通过压力加工和热处理使金属获得细而均匀的晶粒,是提高金属材料力学性质的有效途径。

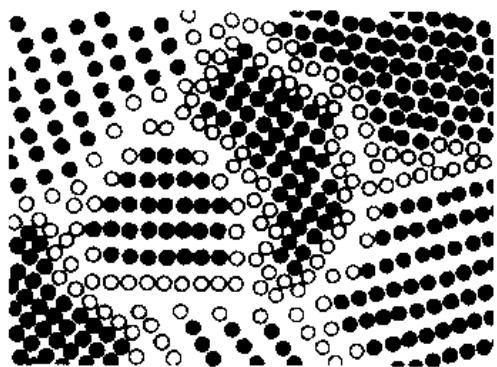


图9-61 纳米微晶材料中的一维结构示意图

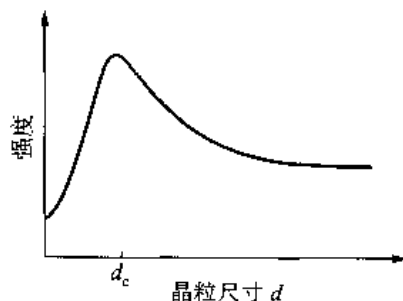


图9-62 纳米范围内强度随晶粒尺寸变化的示意图

+++++
例题9-11 晶体尺寸为22.5 μm (ASTM晶粒级#2)和180 μm (ASTM晶粒级#8)低碳钢的强度分别是622 MPa和663 MPa,求 $d = 11.2$ μm (ASTM晶粒级#10)时的强度是多少?

解 根据晶粒尺寸与强度间的Hall-Petch关系式(9-33),用题目给出的数据,可以同时写出如下式子:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{vs}, \#2} &= 663 \text{ MPa} = \sigma_0 + \frac{k'}{\sqrt{22.5 \mu\text{m}}} \\ \sigma_{\text{vs}, \#8} &= 622 \text{ MPa} = \sigma_0 + \frac{k'}{\sqrt{180 \mu\text{m}}}\end{aligned}$$

第一式减去第二式,得

$$41 \text{ MPa} = k' \left(\frac{1}{\sqrt{22.5 \text{ } \mu\text{m}}} - \frac{1}{\sqrt{180 \text{ } \mu\text{m}}} \right)$$

解出 k'

$$k' = \frac{41 \text{ MPa}}{(1/\sqrt{22.5 \text{ } \mu\text{m}}) - (1/\sqrt{180 \text{ } \mu\text{m}})} = 301 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\mu\text{m}}$$

把 k' 代入 ASTM 晶粒级 #2 钢的式子, 并解出 σ_0 为

$$\sigma_0 = 663 \text{ MPa} - \frac{301 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\mu\text{m}}}{\sqrt{22.5 \text{ } \mu\text{m}}} = 599.5 \text{ MPa}$$

这样, 该钢种的 Hall-Petch 式是

$$\sigma_y = 599.5 \text{ MPa} + \frac{301 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\mu\text{m}}}{\sqrt{d}}$$

对 ASTM 晶粒级 #10 的试样, $d = 11.2 \text{ } \mu\text{m}$, 得

$$\sigma_y = 599.5 \text{ MPa} + \frac{301 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\mu\text{m}}}{\sqrt{11.2 \text{ } \mu\text{m}}} = 689.4 \text{ MPa}$$

+++++

9.7 形变组织

形变总是在取向有利的滑移系和孪生系上发生, 结果使得形变后晶体的取向并非是任意的。随着形变进行, 各晶粒的取向会逐渐转向某一个或多个稳定的取向, 这些稳定取向的具体数值取决于金属材料的晶体结构及形变方式。多晶体的晶粒取向集中分布在某一个或某些取向附近的现象称择优取向 (preferred orientation), 多晶体的择优取向称织构。织构的含义还不只如此, 从广义看, 多晶体中晶粒取向偏离随机分布的现象都称为织构。晶粒取向的择优 (即织构的出现) 使得随机取向的伪各向同性多晶变为类似于单晶的各向异性, 从而造成性能上的各向异性。由于大多数材料要经过形变, 所以织构的存在常是不可避免的, 同时它还可能导致随后退火再结晶或晶粒长大时出现新的织构 (见第 12 章), 因此有必要认识形变织构及其形成规律。

9.7.1 晶体取向的描述

所谓晶体取向是指晶体的 3 个晶轴 (如 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 轴) 在给定参考坐标系 (如轧板中的轧向 RD、侧向 TD 和法向 ND) 内的相对方位。1 个晶轴的方向在坐标系中由 3 个变量 (例如晶轴的单位矢量在 3 个坐标轴的分量) 确定。3 个晶轴共有 9 个参量, 但这 9 个参量并非完全独立。例如, 单位矢量在 3 个坐标轴分量的平方和等于 1, 这样 3 个晶轴就有 3 个约束条件; 另外, 晶系的 3 个晶轴之间也有确定的关系 (参看第 1 章表 1-1), 例如立方系 3 个晶轴相互垂直, 这样它们也有 3 个约束条件。所以只需 3 个独立的参数就可以描述晶体的取向。在实际描述晶体取向时, 因形变条件不同而设定不同的参考系。例如对于轧制形变, 通常设定参考系的 3 个轴为轧制方向 (RD)、轧制面的法向 (ND) 以及轧板的横向 (在轧面上和轧向垂直的方向, TD)。另外, 在描述晶体取向时也不一定采用 3 个晶轴, 而是采用某一晶面 $\{hkl\}$ 的法线 (立方晶系法线的晶向指数和晶面指数相同)、晶面上的某一晶向 $[uvw]$ 以及在晶面上和 $[uvw]$ 垂直的另一方向 $[rst]$ 等 3 个相互垂直的方向在参考坐标上的取向来描述。下面以立方晶系为例说明轧制条件的参考

坐标下对晶体取向的描述。

3 个晶轴转换到晶体任意 3 个互相垂直方向 $[uvw]$ 、 $[rst]$ 和 $[hkl]$ 的转换矩阵 g 可以用晶轴单位矢量在 3 个坐标轴上的分量构成的矩阵来表示

$$g = \begin{bmatrix} u & r & h \\ v & s & k \\ w & t & l \end{bmatrix} \quad (9-34)$$

注意,式(9-34)矩阵中的元素已不是原来的方向指数,而是经归一化处理的数值。例如 $[112]$, 在取向矩阵中 3 个分量分别是 $1/\sqrt{6}$ 、 $1/\sqrt{6}$ 和 $2/\sqrt{6}$ 。

3 个晶轴和轧制参考坐标轴重合时的取向称原始取向,从原始取向相对于坐标轴作 3 个独立的转动来获得任意取向。这 3 个独立的转动如图 9-63 所示。首先以板的法线方向(即晶体的 $[001]$ 方向)转动 φ_1 角,然后以转动后的 $[100]$ 轴再转动 ϕ 角,最后以两次转动后的 $[001]$ 再转动 φ_2 角获得最终的取向。 φ_1 、 ϕ 和 φ_2 三个独立的转角称欧拉角。以 3 个欧拉角为坐标构成取向空间。最一般的情况, φ_1 、 ϕ 和 φ_2 的取值范围都是 $0 \sim 2\pi$,考虑晶体和试样的对称性,对于立方晶系, φ_1 、 ϕ 和 φ_2 的取值范围在 $0 \sim \pi/2$ 就可以了。根据坐标变换(参照第 1 章的坐标变换)获得经欧拉角转动后的晶体取向 g 为

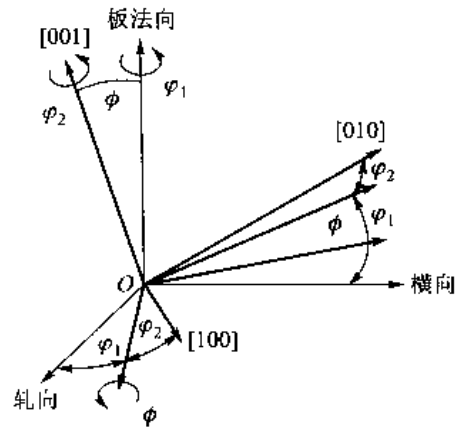


图 9-63 晶体取向的 3 个欧拉转动角

$$g = \begin{bmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0 \\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\phi & \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 + \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\phi & \sin\varphi_2 \sin\phi \\ -\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 - \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\phi & -\sin\varphi_1 \sin\varphi_2 + \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\phi & \cos\varphi_2 \sin\phi \\ \sin\varphi_1 \sin\phi & -\cos\varphi_1 \sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \quad (9-35)$$

对比式(9-34)和式(9-35),可以得出任意取向 $(hkl)[uvw]$ (加上 $[rst]$) 在轧制坐标系中对应取向空间的欧拉角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$,或由取向空间中任意的欧拉角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 得出所对应晶体的 $(hkl)[uvw]$ 。例如:以欧拉角表示的取向 $(35^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$ 表示与外部坐标系重合的立方晶胞先绕 ND 转 35° ,再绕新的 RD 转 45° ,最后绕新的 ND 转 0° ,其结果得到如图 9-63 所示的取向位置。根据式(9-35)换算成密勒指数是 $(110)[\bar{1}12]$,即此时晶胞的 (110) 面平行于轧面, $[\bar{1}12]$ 方向平行于轧向,这是黄铜轧后的稳定取向。

9.7.2 取向分布的描述

1. 极图

极图是传统描述取向分布的常用方法。极图是表示被测材料中各个晶粒的某一选定晶面 $\{hkl\}$ 取向分布的图形。为了便于测定和表示晶面的取向,参考坐标架必须与材料的外观几何相联系。在极图表示法中,选材料外观上 3 个彼此正交的特征方向作为坐标架,例如对于轧制板

材,以轧向 RD、横向 TD 和轧面法线 ND 作坐标架。以轧面作为投影面,作出各晶粒某晶面 $\{hkl\}$ 在参考球球面上的极点,把每个点代表的晶粒体积作为这个点的权重,这些极点在球面上的加权密度分布称极密度分布,球面上极密度分布在赤道上的投影称为 $\{hkl\}$ 极图。如果多晶体是完全无规取向的,极密度在整个参考球球面上均匀分布;相反,如果多晶体存在织构,则球面上的极密度分布是不均匀的,极密度会在某些取向上偏高,投影后,极点也在这些取向附近密集。为了便于分析,常在极图上勾画出等密度线(参见图 9-64),它类似于地质学中描述山脉高度时所用的等高线,1 500 等强度线表示该取向的强度是平均强度 100 的 15 倍。在分析极图所表示的织构时应注意以下几点:

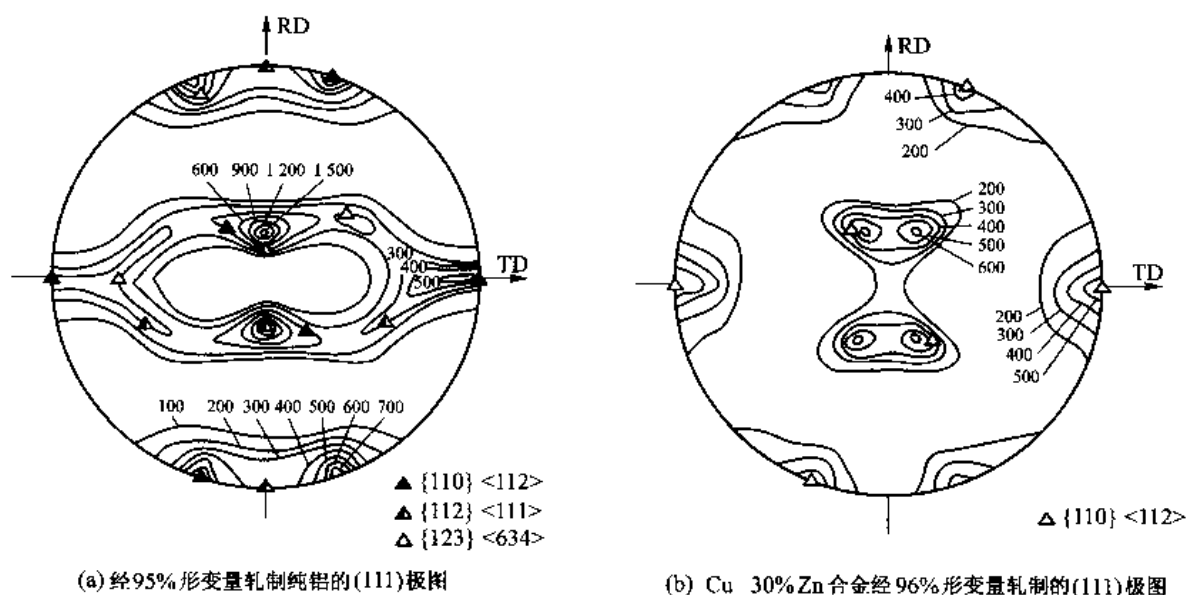


图 9-64 轧制极图

(1) 对于一个晶粒的具体取向,无论以什么面作投影面,在 $\{hkl\}$ 极图上表现的极点数就是 $\{hkl\}$ 面的等价数目,如在标准投影图中表示的那样。例如,立方晶系中每个晶粒有 4 个 $\{111\}$ 面,3 个 $\{100\}$ 面,所以在(111)极图上只有 4 个点,在(200)极图上只有 3 个点。

(2) 对于多晶体, $\{hkl\}$ 极图用于描述各晶粒 $\{hkl\}$ 面极点的分布。如果没有织构,则 $\{hkl\}$ 极图几乎布满整个投影面。如果存在轧制织构 $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ (见下节),则 $\{hkl\}$ 极图中各晶粒的极点都聚集在 $\{hkl\}$ 极点附近。但是,聚集的点可以多于在(1)中所叙述的点数,这是因为 $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ 可以有不同搭配的结果。如图 9-64(b)中同一 $\{110\} \langle 112 \rangle$ 织构的两组等效搭配取向 $(110)[\bar{1}\bar{1}2]$ 和 $(101)[12\bar{1}]$,在(200)极图的投影面是(110)和(101)面,因此各晶粒的(200)极点就聚集在不止 3 个点附近。但是对于密排六方结构中, (0001) 面只有一个,则对于任何织构的 (0001) 极图,各晶粒的 (0001) 极点只聚集在有 1 个点附近。

取向需要 3 个独立变量来表达,而极图是 1 个二维平面图,所以在极图上要用 3 个或 3 个以上的点来表示 1 个取向,这样会导致在极图分析中选点和点的组合时不可避免地带有若干的任意性。这种任意性使得材料的极图不仅在织构较弱时会导致误判,甚至在强织构时也有误判的可能。

2. 反极图

和极图相反,反极图是描述多晶体材料中平行于材料某一外观特征方向的晶向在晶体坐标架空间分布的图形,参考坐标架的3个轴一般取晶体的3个晶轴(或低指数的晶向)。作反极图时将设定的外观特征方向晶向均标于其中,从而反映该外观特征方向在晶体学空间的分布。取与晶体主轴垂直的面作为投影面,把这一立体分布图形经极射赤面投影成为被测材料该特征方向的反极图。

3. 取向分布函数

极图和反极图是用二维图形来描述空间取向分布,它们都有局限性。采用空间取向 $g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 的分布密度 $f(g)$ 则可以表达多晶体在整个空间的取向分布,这称为空间取向分布函数(ODF)。ODF可根据极图的极密度分布计算出来,计算的方法是把极密度分布函数展开成球函数级数,相应地把空间取向分布函数展开成广义球函数的线性组合,建立极密度球函数展开系数和取向分布函数广义球函数展开系数的关系,测量若干个极图(极密度分布),就可以计算出ODF。也可从测出的大量单个晶粒取向并考虑每个晶粒的权重而直接计算出来。ODF是三维图形,用立体图表示不方便,所以,一般用固定 φ_2 (或固定 φ_1)的一组截面来表示。例如,用每 5° 为间隔的 φ_2 作出 $0^\circ, 5^\circ, \dots, 90^\circ$ 等19个截面的一组ODF图形(图9-65)。

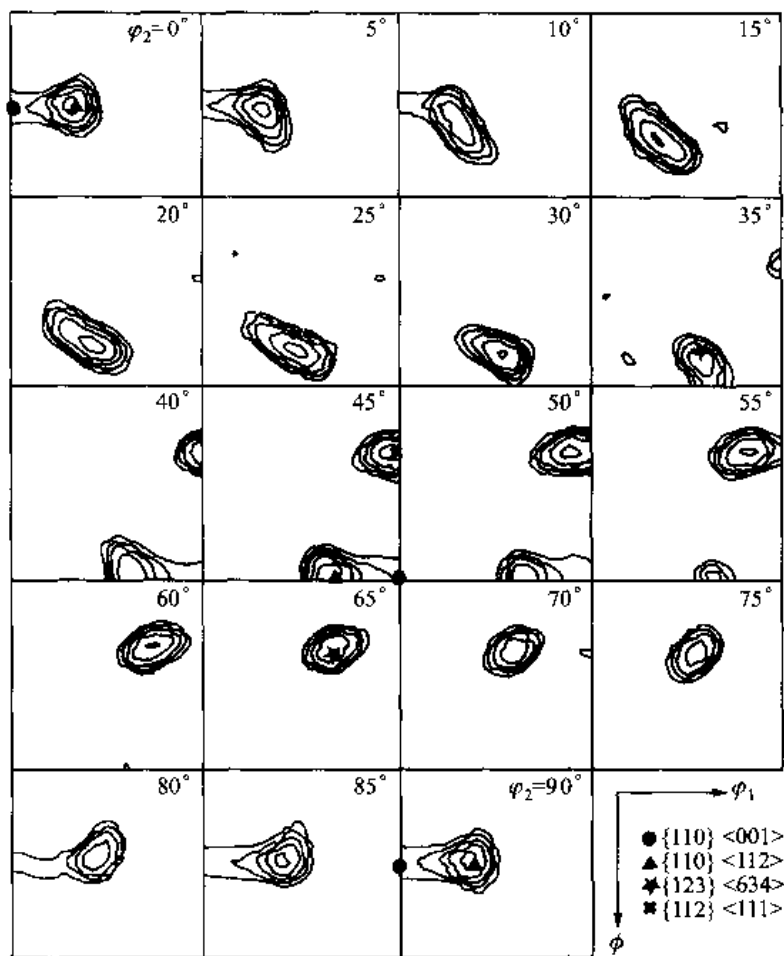


图9-65 工业纯铝经95%形变量冷轧的织构(密度水平为2、4、7、12、20、30,最大密度=27.0)

中常会出现 $|110| \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ (B 织构) 和 $|011| \langle 100 \rangle$ (G 织构), 它们的空间位置处在 $\varphi_2 = 0$ (或 0°), $\phi = 45^\circ, \varphi_1 = 0^\circ \rightarrow 90^\circ$ 的所谓 α 取向线上。B 取向处在 β 取向线和 α 取向线的交点上。因为面心立方金属组织的取向都集中在 α 和 β 取向线上, 所以, 只要考察这两条取向线上的取向变化, 就可以看出形变过程中各种取向的变化。

图 9-64(b) 所示为合金型组织的典型例子。它是 Cu-30% Zn 合金 (黄铜) 经 96% 形变量轧制的 (111) 极图。从图中看出, 合金型组织主要含 $|110| \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ (B 织构) 组分。合金型组织也含少量的 G 织构组分。在轧制形变时, B 取向不断增强, 而 G 取向保持一定的强度。

2. 体心立方金属轧制组织

体心立方金属轧制组织主要有 $|111| \langle uvw \rangle$ 和 $|hkl| \langle 110 \rangle$ 两类, 如 $|112| \langle 110 \rangle$ 、 $|111| \langle 110 \rangle$ 、 $|111| \langle 112 \rangle$ 、 $|001| \langle 110 \rangle$ 和 $|110| \langle 110 \rangle$ 等类型。表 9-5 中列出这些取向在取向空间的欧拉角, 注意这些织构都处在欧拉取向空间的 $\varphi_2 = 45^\circ$ 等截面上, 所以从 $\varphi_2 = 45^\circ$ 的 ODF 截面上最易看出各类织构的特点。

表 9-5 轧制 bcc 金属的组织组分

$ hkl $	$\langle uvw \rangle$	$\varphi_1 / (^\circ)$	$\phi / (^\circ)$	$\varphi_2 / (^\circ)$
$ 001 $	$\langle 110 \rangle$	0	0	45
$ 112 $	$\langle 110 \rangle$	0	35	45
$ 111 $	$\langle 011 \rangle$	60	54.7	45
$ 111 $	$\langle 112 \rangle$	90	54.7	45
$ 110 $	$\langle 110 \rangle$	0	90	45

图 9-67 所示为体心立方金属形变以及再结晶 (第 12 章) 时取向聚集的区域。其中的 α 取向线是 $\varphi_1 = 0^\circ, \phi = 0^\circ \rightarrow 90^\circ, \varphi_2 = 45^\circ$ 的线, α 取向线上的重要取向有 $|001| \langle 110 \rangle$ 、 $|112| \langle 110 \rangle$ 、 $|111| \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 等。 γ 取向线是 $\varphi_1 = 0^\circ \rightarrow 90^\circ, \phi = 54.7^\circ, \varphi_2 = 45^\circ$ 的线。 γ 取向线上重要的取向有 $|111| \langle 011 \rangle$ 、 $|111| \langle 112 \rangle$ 。 α 取向线与 γ 取向线在 $(0^\circ, 54.7^\circ, 45^\circ)$ 处相交。 η 取向线是 $\varphi_1 = 0^\circ, 90^\circ, \phi = 0^\circ \rightarrow 45^\circ, \varphi_2 = 0^\circ$ 的线。 η 取向线上的重要取向有立方取向 $|001| \langle 100 \rangle$, 它的取向角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 是 $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ 。高斯取向 G $|011| \langle 100 \rangle$ 的取向角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 是 $(0^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$ 。这些取向一般在再结晶时出现。此外还有 ζ 取向线和 ε 取向线等。

材料的化学成分对体心立方金属各形变组织组分的强弱有很大影响。工业纯铁的冷轧组织组分主要有 $|001| \langle 110 \rangle$ 和 $|112| \langle 110 \rangle$, 若含有少量的碳或氮 (低于 0.01%), 则冷轧组织除了 $|001| \langle 110 \rangle$ 和 $|112| \langle 110 \rangle$ 组分外, 还会有 $|111| \langle 110 \rangle$ 和 $|111| \langle 112 \rangle$ 组分。图 9-68 所示为纯铁经 98.5% 形变量冷轧组织的 (200) 极图。因为体心立方金属冷变形组织的取向都集中在 α 和 γ 取向线上, 为了简单, 可以只看这两条取向线上取向强弱的变化就可以得出形变过程中组织随变形过程的变化。

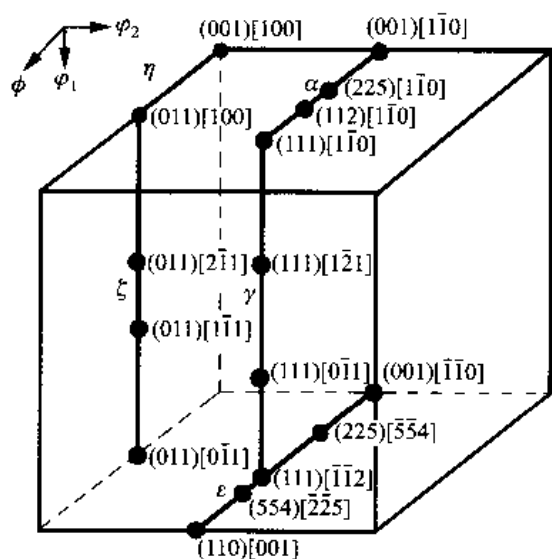


图 9-67 体心立方金属晶粒取向在空间内的聚集区域

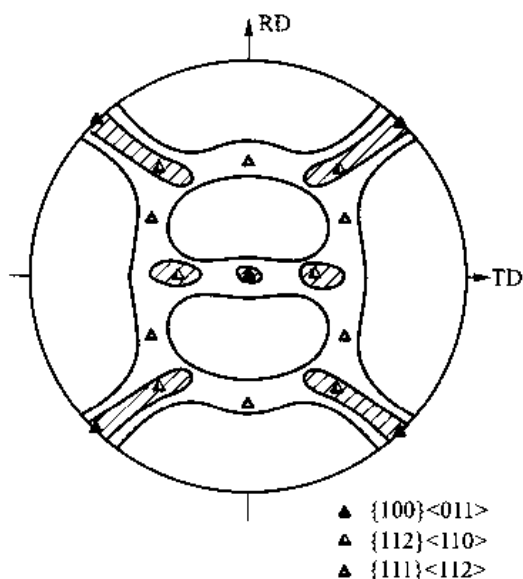


图 9-68 纯铁经 98.5% 形变量冷轧的 (200) 极图
[一个取向在 (200) 极图上有 3 个点; 因对称性, $\{111\} \langle 112 \rangle$ 织构在 (200) 极图上有两组共 6 个点]

+++++ 例题 9-12 给出高斯取向的不同表达 取向与织构有何区别?

解 用密勒指数表示的高斯取向之一为 $(011)[100]$; 用欧拉角表示为 $(0^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$; 用矩阵 g 表示为 $(0.707, 0.707, 0/-0.707, 0.707, 0/0, 0, 1)$ 。图 9-69 所示为该取向的 (001)、(011)、(111) 极图和两坐标系下的关系。织构只存在于多晶中, 用于描述多晶中不同取向晶粒的分布; 取向用于描述一个晶粒, 可在多晶或单晶中使用。

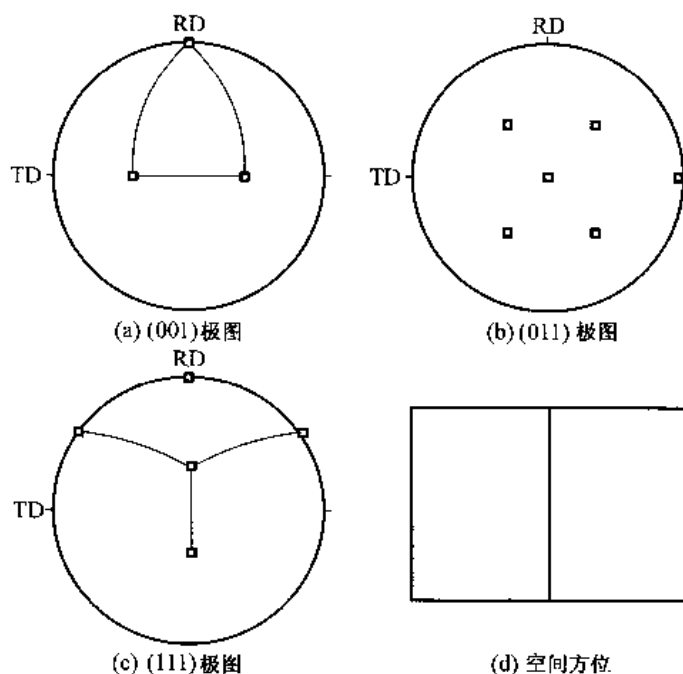


图 9-69 高斯取向的不同图形表示法

+++++ 图 9-69 高斯取向的不同图形表示法

3. 六方金属的轧制组织

六方金属的轧制组织研究比较少。 c/a 接近理想值(1.633)的金属,由于主要在基面滑移,轧制组织有很强的 $\{0001\} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 组分[图 9-70(a)]。 $c/a > 1.633$ 的锌和镉等金属,轧制时滑移和孪生共同作用,组织组分是基面以 TD 轴为转轴倾转约 $20^\circ \sim 30^\circ$ [图 9-70(b)]。 $c/a < 1.633$ 的铍、钎、锆和钛等金属,组织组分是基面以 RD 轴(是 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$)为转轴倾转约 $30^\circ \sim 40^\circ$ [图 9-70(c)]。

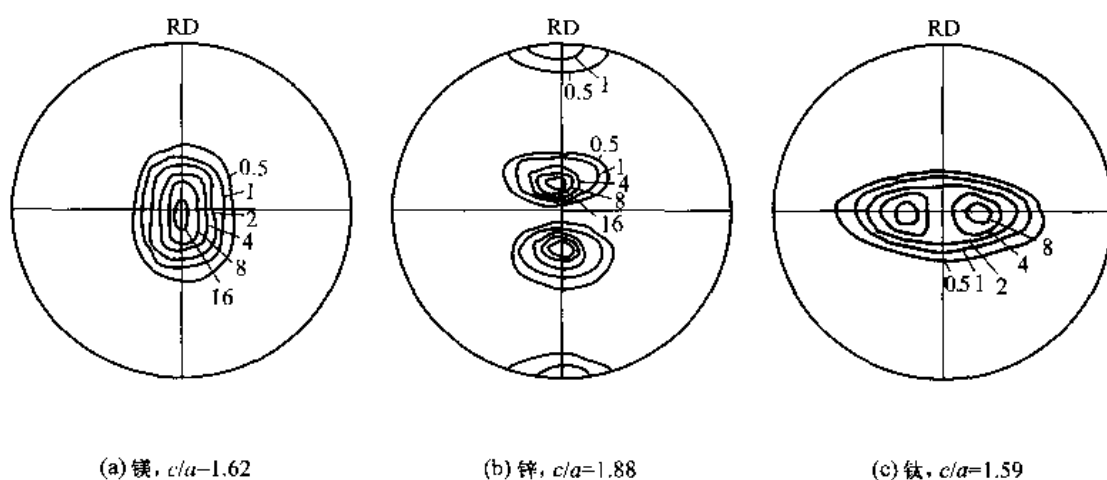


图 9-70 hcp 金属的冷轧组织(0002 极图)

9.7.3.2 其他组织

1. 拉拔组织

单向拉伸和拉拔变形会使多晶体各晶粒某个晶向平行于拉伸或拉拔方向,这种晶粒的择优取向称丝织构,也称纤维织构(fibre texture),以平行于拉伸或拉拔方向的晶向 $\langle uvw \rangle$ 表示。面心立方金属的拉拔变形织构主要是 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 丝织构。六方金属的拉拔织构较复杂,可能是 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 丝织构(钛、镁),也可能有其他类型的织构。对于丝织构,经常用反极图来表示,即在极图上标出拉拔方向在晶体坐标系中的分布密度。图 9-71(a)所示为 Cu-30%Zn 合金拉拔织构的反极图。

2. 冷墩织构

冷墩压形变会使多晶体中各晶粒的某一晶面垂直于压力轴方向,这种择优取向分布亦称纤维织构。面心立方金属冷墩压产生的织构因层错能高低而异,层错能高的(如铜)主要是 $\langle 110 \rangle$ 纤维织构,它的反极图如图 9-71(b)所示。层错能低的(如 Cu-30%Zn)会同时产生一些 $\langle 111 \rangle$ 纤维织构,它的反极图如图 9-71(c)所示。

金属中出现织构后,它的力学性能、磁学性能和导热性能等会出现各向异性。织构出现是否有利视具体使用场合而定。例如,为了避免力学性能的不均匀性,不希望出现织构;但是有时利用织构达到定向强化的目的。

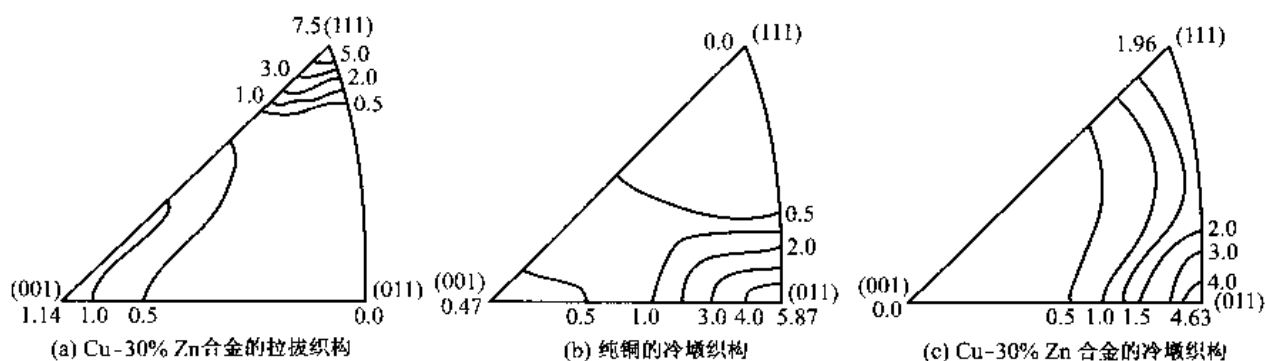


图 9-71 反极图

9.8 聚合物的形变

塑料、橡胶、化学纤维都是聚合物,经高分子聚合而成。前面章节已介绍了它们各自的结构特点,本节主要讨论线性非晶态聚合物(属热塑性聚合物)的形变,但不讨论纯粘滞性流变行为。

9.8.1 温度对线性非晶态聚合物形变的影响

在第4章(非晶态与半晶态)中已介绍,线性非晶态聚合物随温度的升高可表现为玻璃态、高弹态和粘流态。在玻璃态时($T < T_g$),如果对聚合物施加一定外力,链段可作瞬时的微量伸缩和微小的键角改变,当外力去除后,聚合物立即回复原状。这种变形是可恢复的,称为瞬时弹性形变。常温下塑料的使用状态大多为玻璃态。聚合物为玻璃态时具有较好的力学性能,因此,凡 T_g 高于室温的聚合物均可作结构材料。当温度降至 T_g 以下某一温度 T_c 时,由于温度太低,分子热运动被冻结,主链键长和键角都不能变化,聚合物呈脆性,此时施加外力会使大分子链断裂,所以 T_c 称脆化温度,在此温度以下,高分子链的柔顺性消失,聚合物失去使用价值。在高弹态时($T_g < T < T_f$),分子链呈卷曲状,在外力作用下,卷曲链沿外力方向逐渐伸展拉直,产生很大弹性变形,其宏观变形量可达100%~1000%。外力去除后分子链又逐渐回缩到原来的卷曲状态,弹性形变消失。该过程是个缓慢的过程,是随时间而逐渐变化的。在粘流态时($T > T_f$),分子动能足以使链段和整个分子链都运动起来,聚合物成为流动的粘稠液体。粘流态聚合物在外力作用下,大分子链之间发生相对滑动而产生不可逆永久变形,该变形称为粘性流动变形。粘流态不同于玻璃态和高弹态,是聚合物成型加工的状态。在粘流态,聚合物可通过喷涂、吹塑等加工方法加工成各种产品。

在室温处于粘流态的聚合物属于流动性树脂,处于高弹态的称为橡胶,处于玻璃态的为塑料。从使用角度出发,作为橡胶使用的聚合物 T_g 越低越好,这样可保证在较低温度下仍不失去弹性;作为塑料使用的聚合物, T_g 越高越好,这样可保证在较高温度下仍保持玻璃态。通常可通过改变聚合物分子链的组成、结构和分子量大小而获得具有不同 T_g 的聚合物,以满足不同使用性能的要求。一般分子柔顺度越好, T_g 越低;分子量越大,分子键结合力越大, T_g 越高。

9.8.2 热塑性聚合物的形变

1. 热塑性聚合物的应力-应变曲线

图 9-72 所示为聚合物的典型应力-应变曲线。 σ_L 、 σ_Y 、 σ_b 分别称为比例极限、屈服强度和断裂强度。当 $\sigma < \sigma_L$ 时, 应力与应变呈线性关系, 主要是由键长和键角变化引起的普弹性变形, 当 $\sigma > \sigma_L$ 后, 链段发生可恢复的运动, 产生恢复变形, 同时应力-应变曲线偏离线性关系。当 $\sigma > \sigma_Y$ 时, 聚合物屈服, 同时出现应变软化, 即应力随应变的增加而减小, 随后出现应力平台, 即应力不变而应变持续增加, 最后出现应变强化导致材料断裂, 屈服后产生的是塑性变形, 即外力去除后, 留有永久变形。

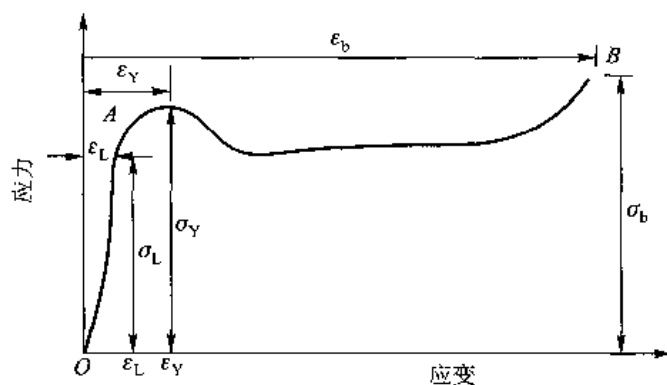


图 9-72 典型的应力-应变曲线

由于聚合物具有粘弹性, 其应力-应变行为受温度、应变速率的影响很大。图 9-73 所示为有机玻璃在室温附近几十摄氏度温度范围内的一组应力-应变曲线。可见, 随温度的上升, 有机玻璃的模量、屈服强度和断裂强度下降, 延性增加。在 4°C , 有机玻璃是典型的脆性材料, 而在 66°C , 已变成典型的刚韧材料。一般来说, 材料在玻璃化温度 T_g 以下只发生弹性变形, 而在 T_g 以上产生粘性流动。应变速率对应力-应变行为的影响与温度的影响有相反的关系, 增加应变速率相当于降低温度的影响。

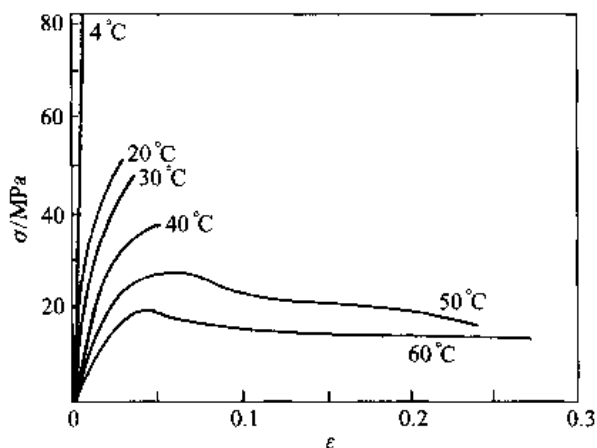


图 9-73 温度对有机玻璃拉伸应力-应变行为的影响

聚合物在外力作用下同时发生高弹性变形和粘性流动, 其变形与时间有关, 这一性质称为粘弹性。聚合物的粘弹性表现为蠕变、应力松弛、内耗三种现象。

蠕变是在应力保持恒定的情况下,应变随时间延长而增加的现象。它是在恒定应力作用下卷曲分子链通过改变构象逐渐被拉直,分子链位移导致的不可逆塑性变形,如图 9-74 所示。蠕变实际上反映了材料在一定外力作用下的尺寸稳定性,对于尺寸精度要求高的聚合物零件,需要选择蠕变抗力高的材料。

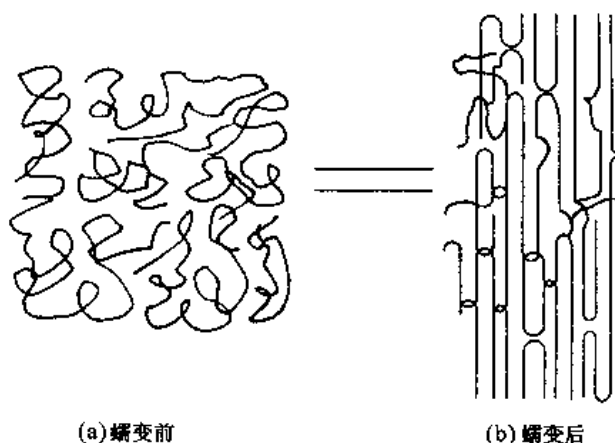


图 9-74 蠕变前后分子链的变化

应力松弛是在应变保持恒定的情况下,应力随时间延长而逐渐衰减的现象。它是在恒定应变作用下舒展的分子链通过热运动发生构象改变而收缩到稳定卷曲态使应力松弛,如图 9-75 所示。

内耗是在交变应力下出现的粘弹性现象。在交变应力(拉伸-压缩)作用下,处于高弹态的高分子,当其形变速率跟不上应力变化速率时,就出现滞后现象,这种应力和应变间的滞后就是粘弹性。内耗的出现伴随能量的损失(见 9.1 节)。

2. 屈服与冷拉

聚合物的模量和强度比金属材料低得多,屈服应变和断裂伸长比金属高得多;另外,屈服后出现应变软化;此外,其屈服应力强烈地依赖温度和应变速率。

有些聚合物在屈服后产生很大的塑性变形,其本质与金属也有很大不同。图 9-76 所示为玻璃态聚合物在 $T_g \sim T_g$ 之间和部分结晶聚合物在 $T_g \sim T_m$ (熔点)之间的典型拉伸应力-应变曲线及试样形状的变化过程。可见,在拉伸初始阶段,试样工作段被均匀拉伸,到达屈服点时,工作段局部区域出现缩颈。继续拉伸时,缩颈区和未缩颈区的截面都基本保持不变,但缩颈不断沿试样扩展直到整个工作段均匀变细后,才再度被均匀拉伸至断裂。如果试样在拉断前卸载(或试样因被拉断而自动卸载),则拉伸中产生的大变形除少量可恢复外,大部分变形将保留下来,该拉伸过程称为冷拉。

玻璃态聚合物冷拉后残留的变形,表面上看是不可恢复的塑性变形,但只要把试样加热到

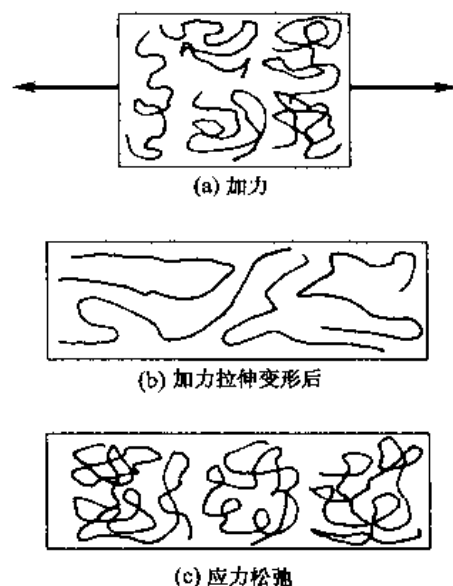


图 9-75 应力松弛过程中分子链构象改变

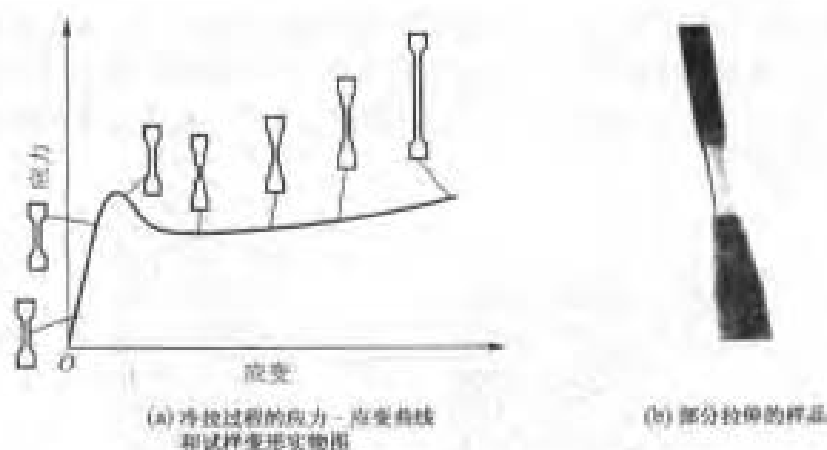


图 9-76 冷拉过程的应力-应变曲线和试样
变形实物图及部分拉伸的样品

T_g 以上, 形变基本上全能恢复。这说明冷拉中产生的形变属于高弹性范畴, 这种在外力作用下被迫产生的高弹性称为强迫高弹性。强迫高弹性产生的原因是在外力的作用下, 原来被冻结的链段得以克服摩擦阻力而运动, 使分子链发生高度取向而产生大变形。

部分结晶聚合物冷拉后残留的变形大部分必须在温度升高到熔点 T_m 以上才能恢复。这是因为结晶聚合物的冷拉伴随着晶片的取向、结晶的破坏和再结晶等过程。取向导致的硬化使缩颈能沿试样扩展而不断裂。取向的晶片在 T_g 以下是热力学稳定的。

聚合物的冷拉变形目前已成为制备高模量和高强度纤维的重要工艺。

3. 剪切带与银纹

聚合物的屈服塑性变形是以剪切滑移的方式进行的。滑移变形可局限于某一局部区域, 形成剪切带, 如图 9-77 所示。剪切带是具有高剪切应变的薄层, 剪切带内的分子链高度取向。剪切带通常发生于材料的缺陷或裂缝处, 或应力集中引起的高应力区。而在结晶相中, 除了滑移以外, 剪切屈服还可通过孪生和马氏体转变(见第 12 章)的方式进行。

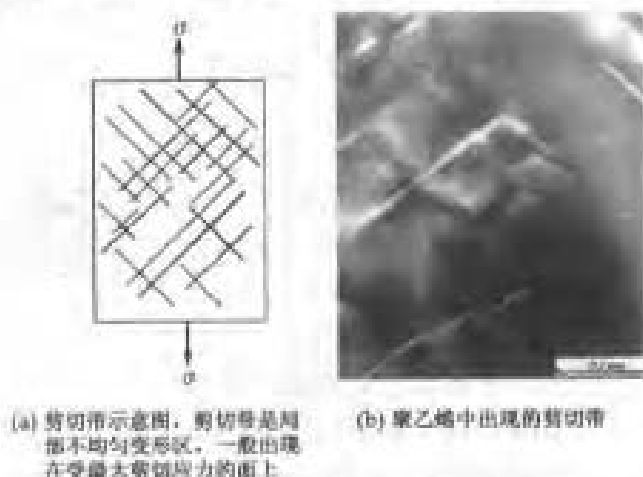


图 9-77 非晶态聚合物中的剪切带

某些聚合物在玻璃态拉伸时, 会出现肉眼可见的微细凹槽, 类似于微小的裂纹, 如图 9-78

(a)所示。它可发生光的反射和折射,通常起源于样品表面并和拉伸轴垂直。这些微细凹槽因能反射光线而看上去银光闪闪,故称之为银纹。银纹的产生是不均匀塑性变形交替出现的过程。银纹中暗色区域中分子排列程度高,强度也高;白色区域为空洞,密度低于未变形区域。不同的微体积差异引起应力集中,银纹沿着垂直于最大主应力的方向扩展,如图9-78(b)所示。

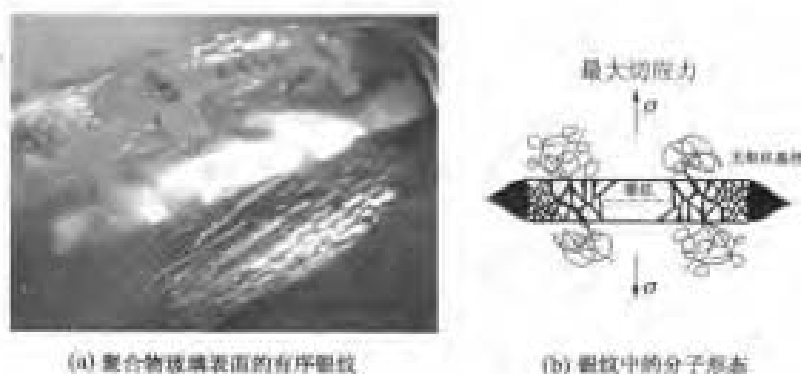


图9-78 银纹的实物照片及形成示意图

银纹不同于裂纹,裂纹的两个张开面之间完全是空的,而银纹面之间由高度取向的纤维束和空穴组成,仍具有一定强度。银纹的形成是由于材料在张应力作用下局部屈服和冷拉造成。

4. 热固性塑料的形变

热固性塑料是刚硬的三维网络结构,分子不易运动,在拉伸时表现出脆性金属或陶瓷一样的变形特性。但是,在压应力下它们仍能发生大量的塑性变形。

图9-79所示为环氧树脂在室温下单向拉伸和压缩时的应力-应变曲线。环氧树脂的玻璃化温度为100℃,这种交联作用很强的聚合物在室温下为刚硬的玻璃态,在拉伸时好像典型的脆性材料,而压缩时则易剪切屈服,并有大量的形变,而且屈服之后出现应变软化。环氧树脂剪切屈服的过程是均匀的,试样均匀变形而无任何局部集化现象。

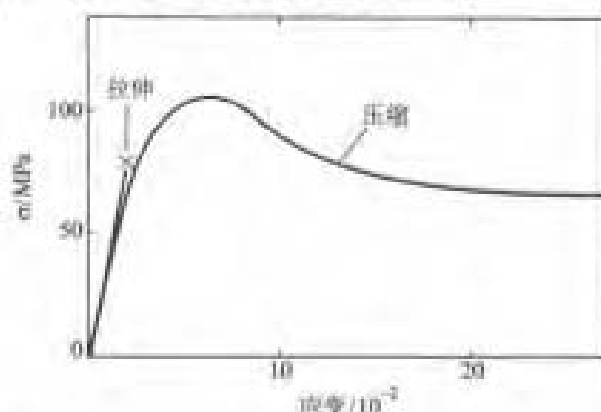


图9-79 环氧树脂室温下单向拉伸和压缩时的应力-应变曲线

例題9-13 有3种材料的应力-应变曲线如图9-80所示:

- (1) 哪种材料的弹性模量最高?
- (2) 哪种材料的伸长率最大?
- (3) 哪种材料的韧性最高?
- (4) 哪种材料在断裂前没有呈任何明显的塑性变形?

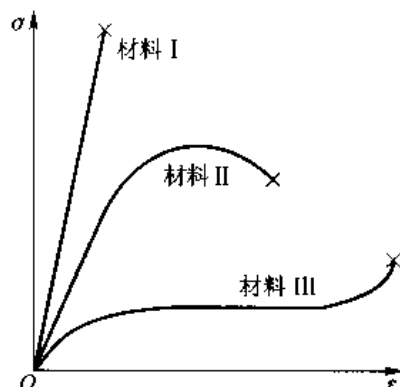


图 9-80

解 (1) 弹性模量是 $\sigma - \varepsilon$ 曲线弹性阶段的 $d\sigma/d\varepsilon$ 。从图 9-80 中看出,材料 I 的弹性模量最高。

(2) 伸长率是 $\varepsilon_t \times 100$,材料 III 显示出的伸长率最高。

(3) 材料韧性的度量方法之一是 $\sigma - \varepsilon$ 曲线下面的面积。尽管材料 I 的失效力高,但伸长率低,所以它的韧性有限。材料 III 虽然伸长率高,但抗拉强度低,所以它的韧性也有限。材料 II 具有中等的强度和伸长率,是 3 种材料中韧性最高的。

(4) 只有材料 I 在没有发生明显塑性变形的情况下发生断裂;其他两种材料都呈现显著的塑性变形,正如其 $\sigma - \varepsilon$ 曲线非直线区域所表明的那样。

在本章的后面将会提到,图中材料 I 的 $\sigma - \varepsilon$ 曲线是陶瓷典型的 $\sigma - \varepsilon$ 曲线,材料 II 的曲线是金属典型的 $\sigma - \varepsilon$ 曲线,而材料 III 的曲线则是橡胶典型的 $\sigma - \varepsilon$ 曲线。

+++++

9.8.3 聚合物中的织构/取向

由于聚合物是长链结构,当线型聚合物伸展时,其分子形态是显著不对称的,长度是宽度的几千倍、几万倍。在力的作用下这种高度不对称的大分子链很容易沿某一特定方向择优排列,这种现象称为取向(或织构)。

聚合物的取向与结晶是完全不同的两回事,虽然它们之间有着密切的关系。例如,玻璃态聚合物的强迫高弹性是一种取向过程,在这种取向过程中可能发生结晶(因为拉伸有利于结晶),也可能没有发生结晶。熔融纺丝过程和熔液纺丝过程也是一种取向过程,在这个过程中可能发生结晶过程也可能没有发生结晶过程。一般,易于结晶的聚合物由于取向有利于结晶的进行;取向过程一定伴随着结晶过程,因此由取向获得的聚合物既是取向的也是结晶的;而对于不易结晶的聚合物,在取向过程中可能并不发生结晶过程,而只是取向的。例如,无规聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸酯能够很好地取向,却不易实现结晶,而结晶的聚合物却往往是容易取向的。

取向和结晶是分子链的有序过程,但它们的有序程度不同。取向是高分子链在一维或二维方向上的有序排列,而结晶是一个三维有序过程。一维取向也叫单轴取向,二维取向称为双轴取向。

由于高分子链具有两种结构单元(分子链和链段)的运动,因此也有两种不同尺度的取向,即链段的取向和分子链的取向。

取向只能在外力作用下进行,而分子的热运动又总是使分子趋于无序状态。外力作用下的取向过程与分子热运动的解取向过程是一种对立统一的矛盾过程。加大外力,降低温度有利于取向;消除外力,升高温度,则有利于解取向。但取向与解取向又是一个与时间有关的松弛过程,因此,温度高,链活动能力大,取向和解取向都容易进行;温度低,链活动能力低,取向和解取向进行都很缓慢。因此,为了制得高度取向的聚合物,往往在高温、外力下使高分子链获得高度取向,然后降低温度,降低分子链的活动性,使取向稳定下来。

由于链段活动与整个分子链活动需要的激活能不同,因此链段和分子链取向所需的温度也不相同。一般认为,非晶态聚合物在玻璃化温度以上为高弹态,链段的取向和解取向都很容易进行,在不大的外力下链段可很快地取向,但外力消除后,由于热运动又立即解取向,恢复原状。非晶态和结晶聚合物在流动温度以上,分子链的取向和解取向才易于进行。增加外作用力相当于在应力方向增加了分子链的活动能力,因此可以在较低温度下实现分子链的取向。例如玻璃态聚合物和结晶聚合物在脆化温度以上的拉伸过程中所产生的强迫高弹形变即是一种低温取向过程。取向后由于分子链和链段均无足够的活动能力,因此外力解除后不能自发地恢复原状,即不能解取向。但这种取向过程由于链的活动能力太小,需要的松弛时间太长,一般不能充分发展。

分子链活性大时易于取向,也易于解取向。因此,由柔性链制得的取向聚合物制品总是不稳定的,当升温或溶胀时就会自发地解取向,使制得的纤维收缩,制品变形。而刚性链制得的取向聚合物制品,由于分子的活动性很小,解取向速率实际上等于零,因此很稳定。可惜这种高度取向结构没有一点弹性,做成的纤维或薄膜是硬或脆的。为了制得稳定又具有相当弹性的取向纤维和薄膜,就必须选取分子链活动性适当的聚合物。

取向后的聚合物在力学性能上有显著的各向异性,沿取向方向的强度大大增加,而垂直于取向方向的强度则减小。这是因为沿取向方向上力是原子间的化学键力,而垂直于取向方向的力是分子间的范德华力,而前者比后者大得多。

除物理、力学性能外,取向聚合物在光学、声学上也具有各向异性,因此实验上常用声波传播法、光学双折射法等研究或测定聚合物的取向度。光学双折射法通常直接用两个相互垂直方向上折射光之差 Δn 作为衡量取向度的指标。对于无规取向样品, $\Delta n = 0$, 取向度越高, Δn 值也越大。

在合成纤维生产上广泛采用牵伸取向工艺提高纤维的强度。例如未取向的尼龙拉伸强度只有 68.6 ~ 78.5 MPa,而尼龙复丝的强度可达到 460.9 ~ 559.0 MPa。取向后的涤纶纤维其拉伸强度可提高 6 倍。在实际的合成纤维生产中,要求其具有两个特点,即既要有较高的拉伸强度,又要有较好的弹性,其弹性伸长率可达 10% ~ 20%。这种高强与弹性的结合,对纤维的实际应用很重要。利用聚合物的取向即可使合成纤维达到上述两种性质的结合。可以利用慢过程使高分子链取向,使在取向方向上达到高强度;然后再用快过程使链段解取向,使之具有弹性。在实际生产过程中,为了获得稳定的整个分子量取向,取向过程是在流动态以很慢的速率进行的。例如熔融纺丝或溶液纺丝的喷丝过程和拉丝过程就是分子链和链段的取向过程。在这个过程中结晶聚合物也产生了结晶过程,从而使取向固定下来。非晶态高聚物也因高度取向增加了分子间相互作用力,玻璃化温度升高,从而也使取向固定下来,然后用短时间热处理,使部分链段解取向

(例如结晶聚合物中非晶区部分的链段)。由于部分链段已经解取向,因此在常温下具有活性,在外力作用下能迅速伸展,外力去除后立即恢复原状,因而显示一定的弹性和良好的手感;而大分子链取向的稳定性又保持了良好的拉伸强度。

在塑料的生产中也广泛采用取向工艺。塑料吹膜的过程也是一个双轴取向过程,塑料熔体从模口挤出后,一面沿牵引方向伸长,一面径向扩张,使分子链沿双轴方向取向。目前广泛应用的用于包装材料的双轴取向聚丙烯薄膜(BOPP)、双轴取向聚酯膜(BOPET)和双轴取向尼龙膜(BONY)已逐步取代普通的塑料膜。双轴取向塑料膜由于各向折射率一致,故其透明度明显高于普通膜,BOPP膜就是最典型的例子。另外双轴取向膜抗撕裂强度高,因而目前的复合包装材料外层均采用双向膜,而内层可采用普通吹塑膜。

一般认为链轴是单胞的 c 轴,即 $[001]$ 方向。链轴与纤维轴的平行程度决定了聚合物纤维的刚度和强度。若出现链轴平行纤维轴,便出现丝织构。即使是非晶态聚合物,也会出现链状分子向挤压或拉拔轴平行的倾向,例如橡胶带的拉拔或挤压非晶聚苯乙烯的过程。

虽然X射线是测量晶体结构的有效方法,但用其测量非晶聚合物中的结构时则不那么显著。衍射图由漫散的峰(而不是晶体中出现的不连续反射)组成。图9-81所示为玻璃态有机玻璃(PMMA)中出现的择优现象,取向信息可从择优的漫散环看出,但不如晶体结构那么直观(如图9-81(b)所示冷拉铝线中的结构)。

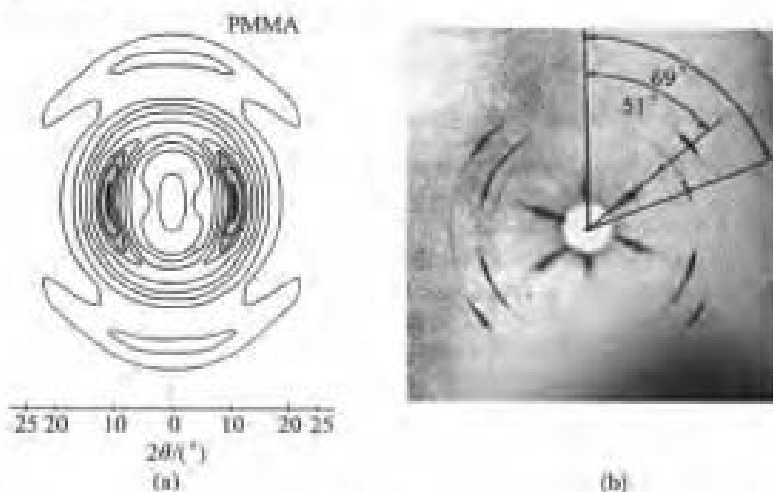


图9-81 透射法衍射分析玻璃态有机玻璃PMMA材料中的择优过程

(注:在漫散的择优区中存在一个弧,它是择优的标志,完全随机时是均匀的同心环)

聚合物制备时并没有轧制,但从熔体中制备聚合物(如吹泡法或挤压)薄膜或板材时,会形成轧制织构。图9-82所示为聚乙烯PET膜的 (110) 极图,说明存在 (100) 平行膜面的结构,这时的轧向称为机器方向,它是生产薄膜时薄膜穿过模具的方向。

对于半晶态的聚合物,它的塑性变形最好用折叠层状结晶区域与无定形(非晶态区域)的交互作用描述。图9-83所示为其形变的几个阶段。图9-83(a)所示为变形前两个相邻的链折叠层以及它们之间的无定形材料排列。在变形的第一阶段[图9-83(b)],在无定形区域的分子链相互沿着拉力方向滑开,当无定形区域的分子链伸长时,折叠链块相对滑动;在变形的第二阶段[图9-83(c)],折叠层块内的层开始倾斜,折叠层转向拉伸方向;在变形的第三阶段[图

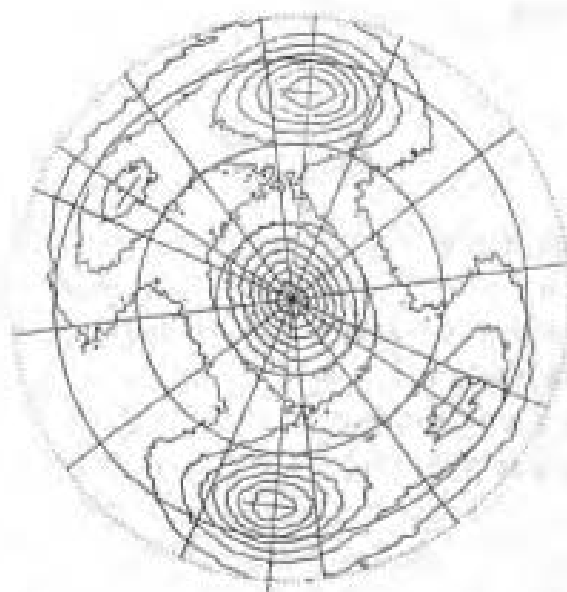


图 9-82 双轴拉伸聚乙烯 PET 膜的 (110) 极图
(挤压轴近似垂直于纸面, 膜的表面也垂直于纸面)

9-83(d)], 折叠层块分成小块, 各块之间仍由链带保持接触; 在最后阶段[图 9-83(e)], 折叠层块的层和链带都以拉伸轴取向, 产生强的取向结构。对于球晶结构, 在中等变形程度时球晶形状发生变化, 但在大变形程度时球晶则被破坏。上述的变形过程是可逆的, 形变终止后加热退火会恢复到变形前的状态。

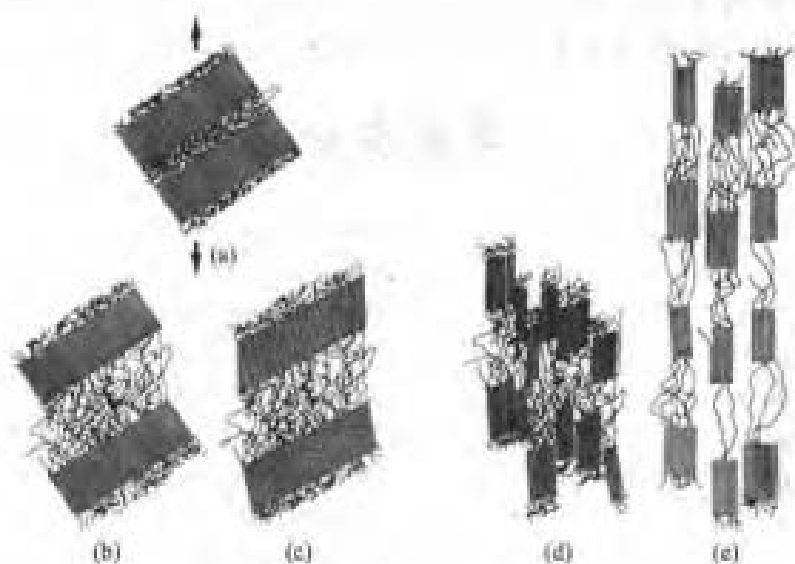


图 9-83 半晶态聚合物形变的几个阶段

+++++

例题 9-14 非晶态聚合物与晶态金属塑性变形微观机制及结构的主要差异是什么?

解 非晶态聚合物塑性形变时, 主要是折叠分子链的展开过程, 变形后出现大分子链平行排列, 即择优现象, 但不会出现晶化; 晶态金属塑性形变时主要是位错的运动, 不会出现大的点阵周期性破坏, 其择优现象对

应的是晶体的有规律转动。二者都造成性能单方向的改变。

+++++

总 结

材料的变形有弹性变形、塑性变形或粘滞性流变等。高弹性、滞弹性都属弹性范畴。晶体弹性变形的本质是键的拉长,应力作用导致内能增加,普弹性下服从胡克定律,其应变(力)状态用张量描述。聚合物弹性变形的本质是分子链构象的改变,应力作用导致熵的降低。具有高弹性的聚合物弹性极限比晶体高得多。金属塑性变形的本质是位错运动,滑移靠全位错运动完成,孪生由不全位错运动完成。滑移、孪生的组织变化、应力-应变曲线特征明显不同,它们对塑性的贡献不同,其取向变化的方式不同,温度造成的影响也不同。金属、陶瓷材料中的位错结构差异造成力学行为的差异。应力-应变曲线是材料内部(各种)形变机制的综合表现。晶体结构、层错能影响形变机制,也产生不同的形变组织。大应变下材料内有不同类型的形变不均匀区,它们是再结晶过程(下一章介绍)的优先形核地点。单晶软取向时的应力-应变曲线分为3个阶段:易滑移阶段(以单系滑移为主)、位错间强烈交互作用造成的线性硬化阶段、位错交滑移摆脱障碍的动态回复阶段。多晶中晶界的存在阻碍位错运动,迫使晶粒间的应变协调而造成晶界强化。多晶大应变后必然造成晶粒择优取向,即织构的出现。织构造成性能的各向异性,并可能导致退火时新织构的出现。常见的形变织构类型有轧制织构和(拔)丝织构。聚合物形变时伴随内部分子链的拆开和键角的改变,分子链由折叠变为平行于拉伸轴,并造成拉拔强化,其本质与位错的交互作用不同。形变体的硬化区域不断均匀扩展,断裂出现在形成的切变带上。温度显著地改变聚合物的形变行为。随形变温度的提高,线型聚合物分别出现玻璃态、高弹态和粘弹性。

关 键 术 语

弹性 (elasticity)	滑移系 (slip system)
塑性 (plasticity)	潜在滑移系 (potential slip system)
顺度 (compliance)	滑移带 (slip band)
胡克定律 (Hooke's law)	滑移线 (slip line)
弹性模量 (elastic modulus)	取向因子 (orientation factor)
切变模量 (shear modulus)	临界分切应力 (critical resolved shear stress)
泊桑比 (Poisson's ratio)	屈服强度 (yield strength)
滞弹性 (anelasticity)	交滑移 (cross-slip)
弛豫 (relaxation)	双交滑移 (double cross slip)
内耗 (internal friction)	平面滑动 (planar glide)
粘弹性 (viscoelasticity)	波纹滑动 (wavy glide)
蠕变 (creep)	多系滑移 (poly slip)
滑移 (slip)	几何软化 (geometrical softening)
孪生 (twin)	超射 (overshoot)
扭折 (kink)	流变应力 (flow stress)

加工硬化 (work hardening)	伴生位错边界 (incidental dislocation boundary, IDB)
应变硬化 (strain hardening)	切变带 (shear band)
易滑移阶段 (region of easy glide)	层状位错边界 (lamellar boundary)
线性硬化阶段 (region of linear hardening)	层带 (lamellar band, LB)
抛物线或动态回复阶段 (region of parabolic or dynamic recovery)	霍尔 - 配奇关系 (Hall - Petch relationship)
第一不畸变面 (first undistorted plane)	择优取向 (preferred orientation)
孪生元素 (twin element)	织构 (texture)
旋压 (swage)	极图 (pole figure)
流线 (flow line)	反极图 (inverse pole figure)
低能量位错结构 (low energy dislocation structure, LED)	取向分布函数 (orientation distribution function, ODF)
稠密位错墙 (dense dislocation wall, DDW)	轧制织构 (rolling texture)
胞块 (cell block, CB)	拉拔织构 (fiber 或 wire texture)
显微带 (microband, MB)	粘性流变 (viscous flow)
几何必需边界 (geometrically necessary boundary, GNB)	银纹 (crazing)

练 习 题

9-1 细铜棒两端固定,从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,发生的内应力有多大?已知铜的热膨胀系数 $= 1.5 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,弹性模量 $E = 1.103 \times 10^{11}\text{ Pa}$ 。

9-2 板材轧制时,设弹性变形量从表面到中心是线性的。(1)压下量不大时,表面仍处在弹性范围,画出加载及卸载时从表面到中心的应力分布。(2)表面发生了塑性形变,但中心仍处于弹性范围,画出加载及卸载时从表面到中心的应力分布。

9-3 体心立方晶体可能的滑移面是 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 及 $\{123\}$,若滑移方向为 $[\bar{1}\bar{1}1]$,具体的滑移系是哪些?

9-4 铜单晶表面平行于 (001) 面,若晶体可以在各个滑移系滑移,画出表面出现的滑移线痕迹,求出滑移线间的角度。若铜晶体表面平行于 (111) 面,情况又如何?

9-5 铝的临界分切应力为 $2.40 \times 10^3\text{ Pa}$,当拉伸轴为 $[001]$ 时,引起屈服所需要的拉伸应力是多大?

9-6 一个简单立方晶系的双晶,它们滑移系为 $|100| < 100 >$,双晶体的取向及力轴取向如图 9-84 所示,哪一个晶体首先滑移?在哪个滑移系滑移?

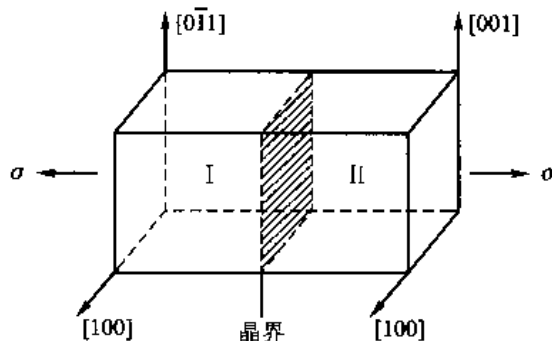


图 9-84

9-7 面心立方晶体拉伸时,力轴处在 $[001]$ 及 $[110]$ 组成的面上,它的等效滑移系有几个?是哪些?

9-8 面心立方晶体拉伸时,力轴为 $[1\bar{1}0]$,写出滑移的等效滑移系。

9-9 面心立方晶体沿 $[131]$ 轴拉伸,确定如下滑移系的分切应力: $(111)[0\bar{1}1]$ 、 $(111)[10\bar{1}]$ 、 $(111)[1\bar{1}0]$ 。已知拉伸应力为 $6.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

9-10 Mg 可在 $\{10\bar{1}0\}$ 及基面间交滑移,又可在 $\{10\bar{1}1\}$ 及基面间交滑移:

(1) 以一单胞表示出这两种交滑移的可能性。

(2) 在 $(10\bar{1}0)$ 及 $(10\bar{1}1)$ 间能否交滑移?说明之。

9-11 分析单晶体拉伸时所发生的转动方向,说明原因。

9-12 示意性画出单晶的应力-应变($\tau-\gamma$)曲线,并标出各阶段。铝(层错能约为 200 mJ/m^2)和不锈钢(层错能约为 10 mJ/m^2)哪一种材料形变第Ⅲ阶段开始得更早?这两种材料滑移特征有什么区别?

9-13 一个圆柱形面心立方单晶,晶体的原始取向是 $[517]$,平行于圆柱中心轴线。(1)在 (001) 标准极射赤面投影图上标出加载轴线的起始位置。(2)开始滑移的滑移系是什么?(3)确定第一次超射的加载轴线位置。(4)在这一阶段的形变中,晶体转动角度有多大?(5)计算在第一次超射时的切应变量。

9-14 面心立方金属孪生的 K_1 和 K_2 都是 $\{111\}$,在一个特定的 $\{111\}$ 面,例如 (111) 面有几种产生孪晶的方法,写出其 η_1 的方向指数

9-15 计算 Be 和 Zr 孪生时的切应变量。Be 和 Zr 的孪生元素如下:

Be 的 $c/a = 1.5847$, $K_1 = \{10\bar{1}2\}$, $K_2 = \{1012\}$;

Zr 的 $c/a = 1.589$, $K_1 = \{11\bar{2}2\}$, $K_2 = \{1124\}$ 。

若 Be 和 Zr 晶体表面是基面,孪晶的宽度为 h ,求表面浮凸的高度是多少?

9-16 $c/a = 1.800$ 的 hcp 金属,它最可能的滑移系是什么?在图 9-85 所示的 3 种取向及加载方式中,确定哪一种方式会产生滑移,哪一种方式会产生孪生(只考虑 $\{10\bar{1}2\}$ 的孪生)。

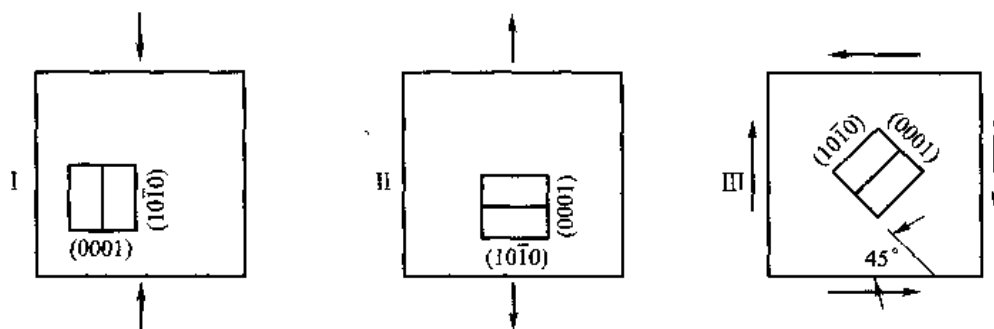


图 9-85

9-17 画出立方晶系 $(100)[001]$ 轧制织构 (100) 极图的示意图。

9-18 画出铝 $[100]$ 拔丝织构及铁 $[110]$ 拔丝织构的反极图。

9-19 对低碳钢测得不同晶粒大小的下屈服点数据如下:

$d/\mu\text{m}$	250	111	37	18	10	6.9	5.4	3.0
σ_s/MPa	103	131	193	207	275	303	341	428

d 和 σ_s 间是否符合 Hall-Petch 关系?用最小二乘法求出 Hall-Petch 关系中的常数。

9-20 讨论形变带、显微带(MB)、切变带的基本含义及它们间可能的联系与差异。

9-21 使聚合物试样瞬时发生 0.4 应变并保持试样处于该变形状态。初始应力为 5 MPa,经过 50 s 后应力衰减为 2 MPa。试估算该聚合物在 $t = 10 \text{ s}$ 时的应力。

- 9-22 解释聚合物在单向拉伸时细颈截面保持基本不变的现象。
- 9-23 解释聚合物中银纹与裂纹的差异。
- 9-24 聚合物中的织构与晶体中的织构有何不同?

参考文献

- [1] 哈宽富. 金属力学性质的微观理论. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] Richard W Hertzberg. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [3] F J Humphrey, M Hatherly. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Oxford: Pergamon, 1995.
- [4] R W 卡恩, P 哈森, E J 克雷默. 材料科学与技术丛书(第6卷), 颜鸣皋, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] R W Cahn, P Haasen. Physical Metallurgy (4th Edition). New York: Elsevier Science Publishing, 1996.
- [7] 赵品, 谢辅洲, 孙文山. 材料科学基础. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.
- [8] 刘智恩. 材料科学基础. 西安: 西北工业大学出版社, 2000.
- [9] J W Christian, S Mahajan. Deformation Twinning. Progress in materials science. 1995, 39: 1—157.
- [10] 谢弗. 工程材料科学与设计. 余永宁, 强文江, 等, 译. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [11] J Hirsch, K Lücke, M Hatherly. Mechanism of deformation and development of rolling textures in polycrystalline FCC metals—the influence of slip inhomogeneities and twinning. Acta Metall, 1988, 36(11): 2905—2927.

10

相变的基本原理

结构转变包括转变时晶体结构发生变化的相变,也包括转变时晶体结构不发生变化而只有电子自旋方式的变化或有序程度的变化,还包括只有组织形貌发生变化,晶体结构不变的再结晶过程。

在第5章中已学到,相结构受温度、压力、外场(电场、磁场、应力场)的影响,在不同条件下会发生结构变化。为更清楚地剖析结构转变的本质,常从热力学、动力学、晶体学及形貌变化特征的角度描述结构转变。学习时首先要了解这些不同角度的含义。

本章涉及结构转变的基本原理,虽然转变的类型众多,但有效的学习方式是从各种转变共有的本质过程入手,然后再讨论各种转变过程的个性特点,使读者更容易以一种相互关联的角度看待结构转变。

本章介绍相变分类及转变的热力学和动力学规律。在第11章和第12章将具体介绍各类转变过程。

10.1 相变分类

相变的分类方法有多种:

(1) 按相变时热力学参数变化的特征分类,把相变分为一级(first-order)相变和高级(high-order,二级,三级,……)相变。在相变时两相的化学势相等,但化学势的一阶偏微商不相等,这类相变称一级相变。因为化学势的一阶偏微商可能是体积、熵(和焓),所以发生这类相变时体积、熵(和焓)有突变。相变时,两相的化学势相同,化学势的一阶偏微商也相等,即相变时无体积、熵(和焓)的突变,但化学势的二阶偏微商不相等,这类相变称二级相变。因为化学势的二阶偏微商可能用材料的压缩系数、膨胀系数及比热容来表达,所以相变时有比热容、膨胀系数和压缩系数的突变。如此类推,相变时两相化学势的 $n-1$ 阶偏微商相等,而 n 阶偏微商不等时,称为 n 级相变。晶体的凝固、升华、熔化以及金属和合金中大多数固态相变都属于一级相变。磁性转变、有些合金中的有序、无序转变及超导态转变等属于二级相变。二级以上的高级相变不常见。

(2) 按相变方式分类。相变过程一般经历涨落,吉布斯把涨落分成两类。一类是在很大范围(大体积)中原子发生轻微重排的涨落,在转变的早期就像一个成分波,在相变的起始状态和终态之间存在一系列连续的状态时,可以连续地长大成新相,这类相变称为连续型相变,调幅分解就是这类相变。图 10-1(a)所示为这类相变过程的成分变化示意图。另一类是在很小范围(很小体积)中原子发生相当强烈重排的涨落;由涨落形成新相核心,然后向周围长大。由于形成核心,核心和母相间有界面存在,因而引入了不连续区域,从这个意义来讲,相变是非均匀、不连续的,也有研究者称之为非均匀或不连续相变。由于在材料科学中非均匀和不连续这两个词常常另有别的意思(如非均匀形核、不连续脱溶),为了不至引起混乱,不采用这种名称。通常把这类相变称为形核长大型转变。图 10-1(b)所示为这类相变过程的成分变化示意图。

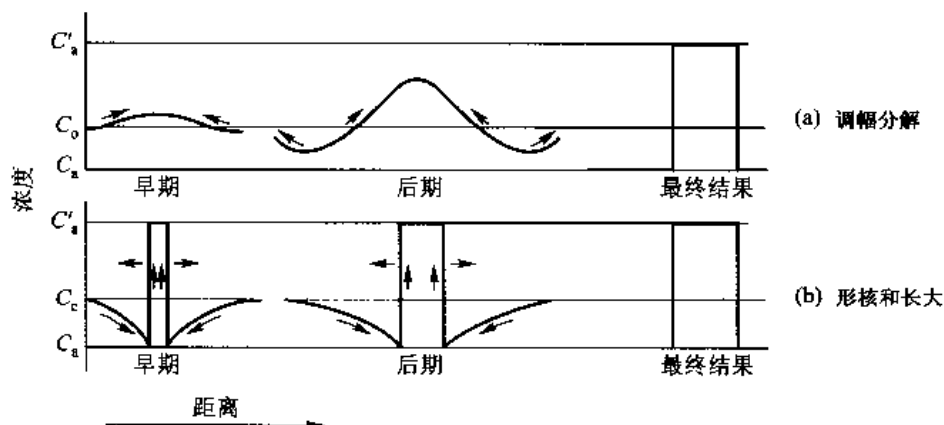


图 10-1 两种类型相变的浓度变化示意图

(3) 按相变时原子迁移特征分类。在相变过程中,相变依靠原子(或离子)的扩散来进行,称为扩散型相变;若相变过程没有原子(或离子)的扩散,或虽存在扩散,但不是相变所必需的或不是主要过程,则称为无扩散型相变。

当母相转变到新相时,只引起结构的对称性改变,相变过程以有序参量表征,称为有序→无序转变。并不是所有转变都涉及原子迁移,例如磁性转变就仅涉及电子旋转方向的改变。

上面是从不同角度对相变进行分类。显然,任何一种相变在各种分类中都会有它自己的位置。例如,凝固相变是一级、形核-长大型、扩散型相变。

相变过程还可以根据母相和新相间的界面特征、新相长大过程的控制因素等更细致地分类。但是,只有了解更多的相变过程才会更好地理解这种分类方法,所以,在本章最后会再把这种分类的方法加以介绍。

10.2 相变的热力学——相变驱动力

当母相失稳而新相具有较高稳定性时,相变过程就自发进行。如果是封闭体系,过程会引起摩尔熵的增加;若体系处在恒温、恒压下,则会使摩尔吉布斯自由能降低。在恒温、恒压条件下,通常把摩尔吉布斯自由能的净降低量不严格地称为相变驱动力。根据转变前后的自由能变化,可以计算各种转变(如珠光体转变、马氏体转变、贝氏体转变以及再结晶等)的转变驱动力,虽然这种转变的驱动力表达式各有差异,但它们的根本思路是一致的。

10.2.1 纯组元多形性相变的驱动力

该类转变可包括纯组元的凝固或同素异型转变。若在降温时发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的转变,母相 α 转变成新相 β 的相变驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ (J/mol) 为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} - T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (10-1)$$

式中, $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ 及 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ 分别表示从每摩尔 α 转变为 β 的焓及熵变化。其实, $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ 就是相变潜热。当相变温度 T 等于两相平衡温度 T_m 时, $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = 0$, 两相平衡。只有 $T < T_m$ 时, 才有 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} < 0$ 的关系, 即才有相变的驱动力。把 $T_m - T = \Delta T$ 称过冷度, 即降温发生的相变必须有过冷度相变才能进行。相反, 如果是升温发生的相变, 此时 $T - T_0 = \Delta T$ 称过热度, 升温发生的相变必须有过热度相变才能进行。只有转变温度离平衡温度不远, $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ 才可近似看做常数, 并用两相平衡时的 $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和 $\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 表示。这时 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ 可表达为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (10-2)$$

如果过冷度比较大, $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和 $\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ 不能看做常数, 这时应按标准的热力学方法求出相变驱动力 ΔG 。

10.2.2 脱溶转变的驱动力

一个亚稳定的过饱和固溶体 α , 它析出第二相 β 而自身变为稳定的固溶体 α' (虽然 α' 相的结构和 α 相一样, 但是成分不同, 可看做一个新相), 这种反应称为脱溶反应, 反应式可写为 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 。析出的 β 相可以是稳定相也可以是亚稳定相。图 10-2(a) 所示为一个 $A-B$ 二元相图。成分为 x_0 (以 B 的摩尔分数表示) 的 α 相在温度 T_1 发生 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 脱溶反应。当相变终了系统达稳定平衡态后, 即 α 相和 β 相的成分都是该温度的平衡成分时, 两相的成分由 $G^\alpha - x$ 曲线和 $G^\beta - x$ 曲线的公切线切点确定, 即图 10-2(b) 中的 x^α 和 x^β 。这时反应的驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta}$ 为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = G^{\alpha' + \beta} - G^\alpha \quad (10-3)$$

式中, $G^{\alpha' + \beta}$ 是 $\alpha' + \beta$ 混合组织的摩尔吉布斯自由能; G^α 是转变前 α 相的自由能。 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta}$ 的大小相当于图 10-2(b) 中 DC 长度。根据热力学关系式 $G = \sum (x_i \mu_i)$ [其中 μ_i 是 i 组元的偏摩尔自由能 (化学势)], G^α 为

$$G^\alpha = (1 - x_0) \mu_{A(x_0)}^\alpha + x_0 \mu_{B(x_0)}^\alpha \quad (10-4)$$

而 $G^{\alpha' + \beta}$ 为

$$G^{\alpha' + \beta} = (1 - x_0) \mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_0 \mu_{B(x_\alpha)}^\alpha \quad (10-5)$$

上两式中的化学势在图 10-2(b) 中用自由能曲线相应成分点的切线在 A 和 B 轴的截距定义。把式 (10-4) 和式 (10-5) 代入式 (10-3), 得

$$G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = (1 - x_0) (\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{A(x_0)}^\alpha) + x_0 (\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{B(x_0)}^\alpha) \quad (10-6)$$

以 $\mu_i^\Phi = G_i^\Phi + RT \ln a_i^\Phi$ [见式 (5-11), 其中 a_i^Φ 是 i 组元在 Φ 相中的活度] 代入式 (10-6), 得

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = RT \left[(1 - x_0) \ln \frac{a_{A(x_\alpha)}^\alpha}{a_{A(x_0)}^\alpha} + x_0 \ln \frac{a_{B(x_\alpha)}^\alpha}{a_{B(x_0)}^\alpha} \right] \quad (10-7)$$

如果有活度数据, 可以准确地求出 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta}$, 否则需要按假设的溶剂模型求出自由能的超额项对

式(10-7)进行估算。如果 α 相是理想溶体,活度和成分相等,则式(10-7)可简化为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha' + \beta} = RT \left[(1 - x_0) \ln \frac{1 - x_\alpha}{1 - x_0} + x_0 \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] \quad (10-8)$$

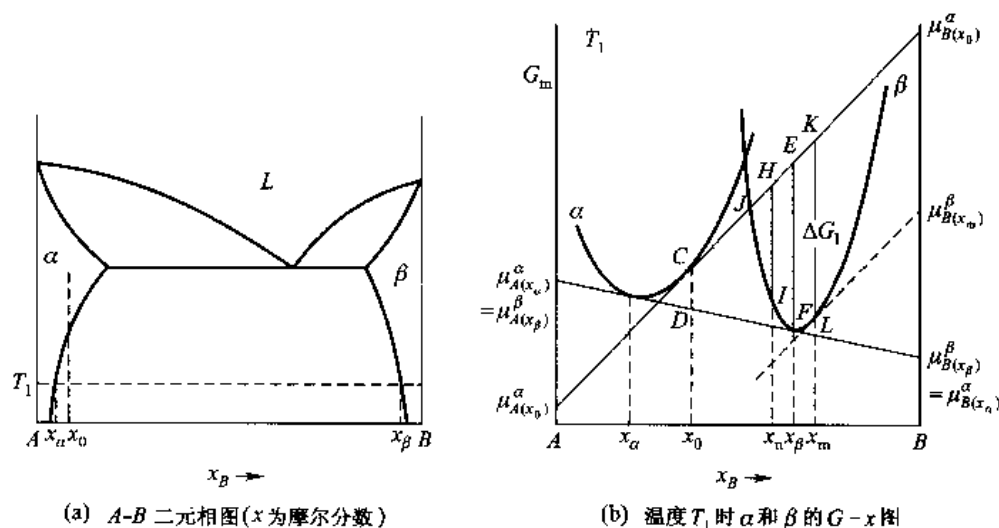


图 10-2 二元合金中脱溶反应的例子

10.3 相变的形核

对于形核—长大型相变,形核是相变的必要过程。形核分均匀形核和非均匀形核。如果核心不依附任何靠背自发形成,在均匀的母相中各处形成核心的几率相同,这称为均匀形核或自发形核;如果核心依附母相中存在的某些靠背(例如液相中杂质、承载液体模子的模壁、固相中的晶界、位错等缺陷)形成,这称非均匀形核或非自发形核。通过下面的讨论知道,非均匀形核要克服的位垒比均匀形核小得多,相变的形核过程通常都是非均匀形核优先进行。

10.3.1 形核的驱动力和核心成分

上面讨论的是体系从始态到转变终态时的摩尔吉布斯自由能变化,即相变的总驱动力。但是从母相开始形成新相核心时,析出的新相量相对母相的量来说很少,这时自由能变化不能用式(10-7)计算。当从大量浓度为 x_0 的 α 相中析出少量浓度为 x_β 的 β 相时,即把成分为 x_β 的少量物质由 α 相移至 β 相,这时自由能的变化 ΔG_1 为

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= (1 - x_\beta) \mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_\beta \mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - [(1 - x_\beta) \mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta \mu_{B(x_0)}^\alpha] \\ &= RT \left[(1 - x_\beta) \ln \frac{a_{A(x_\alpha)}^\alpha}{a_{A(x_0)}^\alpha} + x_\beta \ln \frac{a_{B(x_\alpha)}^\alpha}{a_{B(x_0)}^\alpha} \right] \end{aligned} \quad (10-9)$$

从图 10-2(b)中看出,式(10-9)中的 $(1 - x_\beta) \mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_\beta \mu_{B(x_\alpha)}^\alpha$ 相当于图中的 F 点,它的物理意义是成分为 x_β 的 β 相的摩尔自由能; $(1 - x_\beta) \mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta \mu_{B(x_0)}^\alpha$ 相当于图中的 E 点,它的物理意义是在大量成分为 x_0 的 α 相中取出少量成分为 x_β 的物质的摩尔自由能。 ΔG_1 的大小相当于 FE 线长度。如果 α 相是理想溶体,式(10-9)的活度可以用成分代替

$$\Delta G_1 = RT \left[(1 - x_\beta) \ln \frac{1 - x_\alpha}{1 - x_0} + x_\beta \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] \quad (10-10)$$

如果从大量成分为 x_0 的 α 相中析出少量任意成分的 β 相,按上面分析可知,自由能变化 ΔG_1 的大小可以由 β 相的自由能曲线与过 x_0 成分点的 α 相自由能曲线切线[图 10-2(b)中的 CE 线]之间的距离来量度。例如,若析出 β 相的成分为 x_n ,则 ΔG_1 大小为图中 IH 长度。

由上面讨论可知,核心成分不同,驱动力是不同的。从图 10-2(b)中看出,由 x_0 成分 α 相析出的 β 相核心成分只有大于 J 点对应的成分时才可能有形核驱动力。对 β 相自由能-成分曲线作一平行于 CE 的切线,当核心成分对应于切点成分 x_m 时,形核驱动力为最大。这时形核驱动力相当于图 10-2(b)中的 LK 长度。以最大驱动力形成核心的成分一般不是平衡 β 相的成分 (x_β)。当 β 相的自由能-成分曲线比较窄时, x_β 和 x_m 差别不大,形核驱动力可以近似由式(10-9)求出。如果 β 相的自由能-成分曲线比较平缓,则 x_m 和 x_β 差别比较大,不能按式(10-9)求驱动力。这时应该首先求出核心成分,然后再求形核驱动力。根据平行切线的数学关系式

$$\left[\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right]_{x_0} = \left[\frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right]_{x_m} \quad (10-11)$$

以及式(5-13)所示的自由能表达式,按照选定的溶体模型,把式(10-11)具体化,就可以求出核心成分 x_m 。以核心成分 x_m 再求形核驱动力 ΔG_1 。因为两条切线平行,所以形核驱动力 ΔG_1 (LK 长度)可以用 $\mu_{A(x_m)}^\beta - \mu_{A(x_0)}^\alpha$ 或 $\mu_{A(x_m)}^\beta - \mu_{A(x_0)}^\alpha$ 表达,即

$$\Delta G_1 = \mu_{A(x_m)}^\beta - \mu_{A(x_0)}^\alpha = \Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{A(x_m)}^\beta}{a_{A(x_0)}^\alpha} \quad (10-12)$$

按给定的溶体模型,可对式(10-12)进行估算。如果 α 相和 β 相都是理想溶体,则式(10-12)为

$$\Delta^0 G_B^{\alpha \rightarrow \beta} - \Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{x_0}{1 - x_0} = RT \ln \frac{x_m}{1 - x_m} \quad (10-13)$$

式中, $\Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta}$ 及 $\Delta^0 G_B^{\alpha \rightarrow \beta}$ 分别是纯 A 和纯 B 从 α 相转变为 β 相的摩尔吉布斯自由能变化,它们也称为晶格稳定参数。当纯组元相变的热焓变化 $\Delta H_i^{\alpha \rightarrow \beta}$ 和熵变化 $\Delta S_i^{\alpha \rightarrow \beta}$ 已知或直接知道晶格稳定参数时,可对式(10-13)用试探解法求出核心成分 x_m 。然后把 x_m 和 x_0 成分取代式(10-12)中的活度,得形核驱动力

$$\Delta G_1 = \Delta^0 G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{1 - x_m}{1 - x_0} \quad (10-14)$$

事实上,这种用平行切线求形核驱动力的方法只在两相的偏摩尔体积相等(即 $\bar{V}_A^\beta = \bar{V}_B^\beta$ 时)才是正确的,否则需要进一步修正,这里不作详细的讨论。

10.3.2 相变的均匀形核

10.3.2.1 临界晶核和临界核心形成功

在母相上通过涨落发展成较稳定的小集合体,这种小集合体若能长成稳定(或亚稳定)结构,它就是新相核心。形核过程可以是扩散或无扩散的。扩散形核过程可以同时完成晶体结构和成分的变化,也可以使成分不变仅使晶体结构改变(如块形相变)或使结构不变仅成分改变(如一些脱溶相变)。马氏体相变的形核是无扩散形核,这种核心只改变结构而不改变成分。在

各种固态相变类型中,多数是扩散形核。了解扩散形核的基本模型和动力学,对研究相变过程的规律以及利用这些规律解决工业实际问题都是重要的。在这一节讨论扩散形核。

经典形核理论是由 Volmer 和 Weber 以及 Becker 和 Doring 对气-液和气-固相变提出的,并且由 Becker 首先将其应用于固态相变。在不稳定母相中形成新相晶胚,使体系能量有两方面的变化。一方面由于新相形成使系统自由能降低,降低量为 $V_\beta \Delta G^V$, 其中 $\Delta G^V = \Delta G/V_\beta$ (V_β 是 β 相的摩尔体积), V_β 是新相的体积。另一方面因为生成新的形成界面和因为新相与母相比容差别,系统能量增加,相界面能增加为 $A_\beta \gamma$, 其中 A_β 为相界面面积, γ 是两相间的比相界面能;比容差别使系统增加的能量为 $V_\beta \Delta G_E^V$, 其中 ΔG_E^V 为新相引起的弹性应变能分摊到每单位体积新相的值。所以,则形成这一晶胚引起的自由能变化为

$$\Delta G = V_\beta \Delta G^V + A_\beta \gamma + V_\beta \Delta G_E^V \quad (10-15)$$

式中,等号右侧第一项为形核的驱动力,是负值;第二项和第三项是形核的阻力,是正值。第一项和第三项都和 V_β 有关,第三项的存在实质上抵消了一部分形核的驱动力。所以,只有 ΔG^V (负值)比 ΔG_E^V (正值)的绝对值大时,才有可能形核。设新相胚是简单的球状,半径为 r , 则 $V_\beta = 4\pi r^3/3$, $A_\beta = 4\pi r^2$ 。式(10-15)中 ΔG 随 r 变化如图 10-3 所示。从图 10-3 中看出,存在一个临界尺寸 r^* , 当胚的尺寸为临界尺寸时,它长大和消失的概率相同。当一个原子附加上这样的胚后 ($r > r^*$), 胚的尺寸就比临界尺寸大。胚长大可以连续降低自由能,所以其就成为一实在的核心,这种尺寸的胚称为临界尺寸核心。形成临界尺寸核心所增加的自由能 ΔG^* 称为临界核心形成功。式(10-15)对 r 取导数,并令其为零,可求得临界核心尺寸

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G^V + \Delta G_E^V} \quad (10-16)$$

用 r^* 再代回式(10-15),得临界核心形成功 ΔG^*

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G^V + \Delta G_E^V)^2} \quad (10-17)$$

如果是凝固过程,因为母相的弹性模量几乎为 0,所以在上面讨论的各个式子中 ΔG_E^V 为 0。把过冷度与驱动力的关系式(10-2)代入式(10-16)和式(10-17),并且把其中的摩尔熔化焓 ΔH_m 换成体积熔化焓 $\Delta H'_m$,得临界晶核 r^* 和临界晶核形成功 ΔG^* 与过冷度间的关系为

$$r^* = \frac{-2\gamma T_m}{\Delta T \Delta H'_m + T_0 \Delta G_f^V} \quad (10-18)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_0^2}{3(\Delta H'_m \Delta T + T_0 \Delta G_f^V)^2} \quad (10-19)$$

随着过冷度(或过热度)加大,临界晶核 r^* 和临界晶核形成功 ΔG^* 减小。如果是凝固过程,则 r^* 与过冷度成反比, ΔG^* 与过冷度平方成反比。由于临界晶核的表面积 $A^* = 4\pi(r^*)^2 = 16\pi\gamma^2 T_0^2 / (\Delta H'_m \Delta T + T_0 \Delta G_f^V)^2$, 所以 ΔG^* 又可以表达为

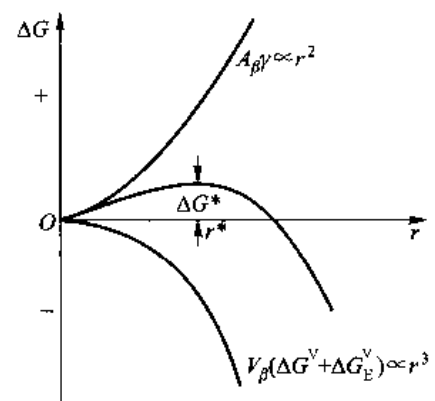


图 10-3 球状新相晶胚尺寸 r 和 ΔG 的关系

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}\gamma A^* \quad (10-20)$$

也就是说,均匀形核时母相和新相体积吉布斯自由能之差只能补偿界面能的 2/3,余下的 1/3 表面吉布斯自由能只能靠母相中能量分布的涨落提供。由此可见,在具有过冷的条件下,还需要母相的能量涨落才能使晶核的形成成为可能,从而实现相变。

+++++

例题 10-1 铜的 $\Delta H_m = 13\,290\text{ J/mol}$, $T_m = 1\,356\text{ K}$, $\gamma = 0.177\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 求在过冷度为 10 K、180 K、200 K、220 K 下的临界晶核形成功 ΔG^* 。

解 根据式(10-19), 因为是从液相结晶, 其中的弹性能项可以忽略, 即

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(\Delta H'_m \Delta T)^2}$$

其中 $\Delta H'_m$ 是体积熔化热, 而题目给出的是摩尔熔化热 ΔH_m , 所以首先要将 ΔH_m 转化为 $\Delta H'_m$ 。查得 Cu 的相对原子质量为 63.55, 密度为 $8.93 \times 10^6\text{ g/m}^3$ 。因此, 其摩尔体积 V_m 为

$$V_m = \frac{\text{相对原子质量}}{\text{密度}} = \frac{63.55}{8.93 \times 10^6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 7.12 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $\Delta H'_m$ 为

$$\Delta H'_m = \frac{\Delta H_m}{V_m} = \frac{13\,290}{7.12 \times 10^{-6}} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} = 1.88 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$$

把题目给出的各项数值代入 ΔG^* 的式子, 得过冷度为 10 K 的临界晶核形成功:

$$\Delta G_{(10\text{ K})}^* = \frac{16\pi(0.177)^3 \times (1\,356)^2}{3(1.88 \times 10^9 \times 10)^2} \text{ J} = 4.84 \times 10^{-16} \text{ J}$$

同理, 过冷度为 180 K、200 K、220 K 的临界晶核形成功分别为

$$\Delta G_{(180\text{ K})}^* = \frac{16\pi(0.177)^3 \times (1\,356)^2}{3(1.88 \times 10^9 \times 180)^2} \text{ J} = 1.49 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta G_{(200\text{ K})}^* = \frac{16\pi(0.177)^3 \times (1\,356)^2}{3(1.88 \times 10^9 \times 200)^2} \text{ J} = 1.208 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta G_{(220\text{ K})}^* = \frac{16\pi(0.177)^3 \times (1\,356)^2}{3(1.88 \times 10^9 \times 220)^2} \text{ J} = 9.987 \times 10^{-19} \text{ J}$$

过冷度 10 K 时的形核功非常大, 比 180 K 温度以下的形核功约大两个数量级, 在 10 K 过冷度下难以均匀形核。

+++++

10.3.2.2 均匀形核的形核率

形核率定义为每单位时间单位体积内形成的核心数目, 它是描述转变动力学的一个重要参数。用统计力学方法可以简单地求出每单位体积的形核率 I 。临界尺寸晶核的平衡浓度(个/单位体积) n^* 为

$$n^* = n_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (10-21)$$

式中, n_v 是单位体积中能够形成核心的原子位置数。已经知道, 只要往临界晶核上加一个原子, 它就可以稳定长大, 也就是成为一个稳定的核心。现设 A^* 是临界核心表面能接受原子的原子位置数, 核心表面附近的原子能跳到核心的频率为

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta G_m/k_B T) \quad (10-22)$$

式中, ν_0 是原子(或单个分子)振动频率, 原子的振动频率通常为 10^{13} s^{-1} 的数量级; ΔG_m 是原子迁动激活能。结果, 形核率 I 为

$$I = n_v A^* \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = n_v A^* \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (10-23)$$

从式(10-23)看到, 形核率受两个因素控制, 一是系统中的能量涨落, 即形核率取决于系统中原子集团具有超额能量为 ΔG^* 的几率, 它是随过冷加大而增加的; 另一是原子扩散能力, 即形核率取决于 $\exp[-\Delta G_m/(k_B T)]$ 因子, ΔG_m 基本不随温度而变化, $\exp[-\Delta G_m/(k_B T)]$ 随过冷加大而降低。在这两个因素的共同作用下, 形核率随温度降低增加, 到达某一温度达最大值后, 因原子移动能力降低, 形核率随温度降低而降低, 如图 10-4 所示。对于金属的凝固过程, 因为金属的结构比较简单, 同时受非均匀形核的影响(见下节), 很难获得很大的过冷, 所以不会出现形核率随温度降低而降低的情况。对于升温的相变, 随着过热度的增加, 原子集团具有超额能量为 ΔG^* 的几率和原子扩散能力都增加, 所以, 形核率随过热增加而一直增加。

式(10-23)为形核率比较简化的描述。当临界核心作为核心长大以后, 就减少了临界核心的数目。形成新临界核心的数目总是补偿不了由于长大而减少的数目, 所以, 实际存在的临界核心数目远比平衡数目 n^* 少。真实形核率应是式(10-23)乘上一个约为 0.05 的修正因子。由于形成临界核心和临界核心长大的速率都和原子扩散有关, 所以修正因子接近一个常数。因为 ΔG^* 的大小依赖于驱动力, 驱动力是随温度变化的, 这导致形核率 I 随温度激烈变化, 所以形核率计算式指数前修正因子的精确数值并无重要意义。实际应用式(10-23)来估算新相晶粒数目时仍然存在很多问题, 其中包括计算 ΔG^* 表达式中的 γ 和 ΔG_v^* 难以确定(见本章 10.3.2.5 节), 还包括了熟化效应使一些成长的核心再度溶解消失(见本章 10.7 节)。但是, 尽管还存在这些定量上的困难, 上述的形核理论对解释很多相变实际问题还是成功的。最突出的例子是形核理论可以成功地解释形核率随过冷度微弱增加而急剧增加的事实。若从不易察觉到形核率(例如 $1 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)的过冷度再增加约 10%, 按该形核理论算出形核率增加约 10^6 倍。虽然形核率在开始时随过冷度加大迅速增加, 但由于 ΔG_m 几乎与温度无关, 所以, 在很大过冷时, 形核率又重新降低。形核理论还可以解释在脱溶反应中经常出现一些与母相在界面上匹配较好的亚稳相的实事。因为形核率对形核功(从而对界面能 γ)非常敏感, 如果能降低界面能 γ 则可以使形核率大幅度增加。同样, 形核理论还可以解释新相和母相间出现的各种取向关系, 这是因为这些取向关系会导致界面能 γ 有最低值(这些将在下一节进一步讨论)。

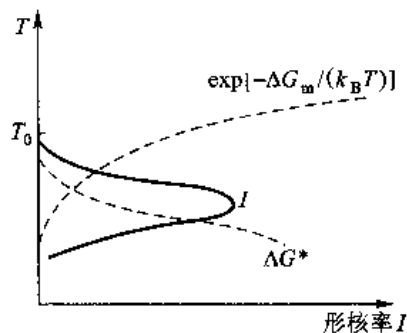


图 10-4 过冷度对形核率的影响

现在探讨液相中晶胚(或晶核)的来源。比起固相来说, 液相中的原子排列要松散得多, 它不存在长程有序排列。但在一定的温度下, 由于原子(分子)的热运动, 虽然在一段时间内平均来看, 它的原子排列是完全无规的, 但在某一瞬间, 则有许多小而紧密排列的原子团(晶胚)存在。在这些小原子团内, 原子排列类似于晶体。这就是晶胚(或晶核)的来源。这些原子团在空间上此起彼伏, 在时间上时散时聚, 在固定的温度下它们的统计分布不会改变。Turnbull 将液体

处理为大小不同小原子团组成的理想溶液。若含有 i 个原子的小原子团有 n_i 个, 单个原子的数目为 n , 形成 n_i 个含 i 个原子组成的原子团的吉布斯自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = n_i \Delta G_i - T \Delta S$$

式中, ΔG_i 为生成一个由 i 个原子组成的原子团的吉布斯自由能增量; ΔS 为 n_i 个原子团引起的组态熵, 对于理想溶液, 组态熵为

$$\Delta S = -k_B \left[n_i \ln \left(\frac{n_i}{n_i + n} \right) + n \ln \left(\frac{n}{n_i + n} \right) \right]$$

当原子集团与单个原子相混合达到平衡状态时, $\partial \Delta G / \partial n_i = 0$, 并且考虑到 $n \gg n_i$, 得

$$n_i = n \exp \left(\frac{-\Delta G_i}{k_B T} \right) \quad (10-24)$$

式中, k_B 为玻耳兹曼常数。式(10-24)就是玻耳兹曼分布。换言之, 出现由 i 个原子组成的原子团的概率为 $\exp[-\Delta G_i/(k_B T)]$ 。式(10-24)在 T_m 温度以上时, 对任何大小的原子集团都是适用的, 但在 T_m 以下温度时, 只对 $r \leq r^*$ 的原子团才适用, 因为 $r > r^*$ 的原子团已成为稳定的固相了。事实上, 式(10-24)中的 ΔG_i 和式(10-9)中的 ΔG_i 相当。随着原子团尺寸的增加, 出现该尺寸原子团的概率会急剧降低。例如在 1 m^3 液态铜中, 在平衡熔点时半径为 0.3 nm 的原子团有 10^4 个, 但半径为 0.6 nm 的原子团则只有 10 个。这种估计虽然非常粗糙, 但确实说明在每一个温度下存在一个最大的原子团尺寸 r_{\max} 。通过从仪器可观察到的角度看, 大于这个尺寸的原子团实际存在概率已小到难以观察到。 n_i 对温度也是敏感的, 当温度降低(即过冷度加大)时, ΔG_i 也减小, $\Delta G_i/(k_B T)$ 总体减小, 结果使 n_i 增大。如果以同一个概率来定义 r_{\max} , 则 r_{\max} 是随温度降低而加大的。把临界晶核尺寸 r^* 随温度变化和 r_{\max} 随温度变化的曲线描绘在一起(如图 10-5 所示), 这两条曲线有一交点, 交点所对应的过冷度为 ΔT^* 。在小的过冷度($\Delta T < \Delta T^*$)下, r^* 比 r_{\max} 大, 实际上不可能有稳定的核存在; 当过冷度大时($\Delta T \geq \Delta T^*$), 就有足够的概率出现大于 r^* 的原子团并成长为稳定的固相晶体。所以只有在某温度下, 即过冷度大于一定值时, 才可能形核, 这个过冷度称形核临界过冷度 ΔT^* , 相应的温度就是所谓形核温度。临界过冷度 ΔT^* 约在 $(0.15 \sim 0.25) T_0$ 之间。表 10-1 中列出了一些材料均匀形核温度 T^* 的实验数据。

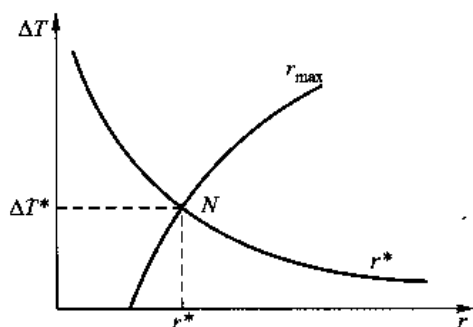


图 10-5 r^* 和 r_{\max} 随过冷度 ΔT 的变化

表 10-1 一些材料的均匀形核温度

材料	T_m / K	T^* / K	$\Delta T^* / T$
水银	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	1 231.7	1 004.7	0.184
银	1 233.7	1 006.7	0.184
金	1 336	1 106	0.172

续表

材料	T_m/K	T^*/K	$\Delta T^*/T$
铜	1 356	1 120	0.174
铁	1 803	1 508	0.164
铂	2 043	1 673	0.181
三氯化硼	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	232.7 ± 1	0.148
C_5H_5	278.4	208 ± 2	0.252
萘	353.1	258.7 ± 1	0.267
LiF	1 121	889	0.21
NaF	1 265	984	0.22
NaCl	1 074	905	0.16
KCl	1 045	874	0.16
KBr	1 013	845	0.17
KI	958	799	0.15
RbCl	988	832	0.16
CsCl	918	766	0.17

前面说过,金属材料从液态到固态的原子重构比较容易实现,结晶倾向十分强烈,在到达均匀形核温度时(即达到临界过冷时),形核就因非均匀形核而使速率急剧升高。对于玻璃和离子化合物,晶体结构较复杂,并且扩散激活能很高,形核困难。特别是粘度高的液相,很难区分均匀形核和非均匀形核。对于这类液体,如冷却速率较快,则液态可以在很大的过冷度下形核率仍小到几乎不能察觉。由于粘度随温度下降不断增加,从而有可能得到固态的过冷液体—非晶态材料。

+++++

例题 10-2 均匀形核率的式(10-23)可简写为 $I = f_0 n_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$ 此时, f_0 是与扩散系数及临界晶核表面积有关的参数。Cu 的熔点是 1 356 K, $f_0 = 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $n_v = 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 。用例题 10-1 的结果,计算液态铜在 180 K、200 K、220 K 过冷度下的均匀形核率。

解 把例题 10-1 所计算的均匀形核临界形核功数据 $\Delta G_{(180 \text{ K})}^* = 1.492 \times 10^{-18} \text{ J}$, $\Delta G_{(200 \text{ K})}^* = 1.208 \times 10^{-18} \text{ J}$, $\Delta G_{(220 \text{ K})}^* = 9.987 \times 10^{-19} \text{ J}$, 以及题目给出的 f_0 和 n_v 值代入形核率的式子 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), 分别计算得到 180 K 过冷、200 K 过冷和 220 K 过冷时的形核率为

$$I_{180} = 10^{11} \times 6 \times 10^{28} \times \exp\left[\frac{-1.492 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times (1356 - 180)}\right] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} = 0.71 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$I_{200} = 10^{11} \times 6 \times 10^{28} \times \exp\left[\frac{-1.208 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times (1356 - 200)}\right] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} = 7.796 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$I_{220} = 10^{11} \times 6 \times 10^{28} \times \exp\left[\frac{-9.987 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times (1356 - 220)}\right] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} = 1.29 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

对照表 10-1 中的数据知道,180 K 过冷温度在形核温度之上,所以其形核率非常低,难以察觉,可以忽略。而在 220 K 过冷度,接近形核温度,形核率大幅度增加,以后,随着过冷度少许增加,形核率强烈增加。

+++++

10.3.2.3 随时间变化的形核率

由于形成临界核心要经历一系列原子反应过程,原子扩散过程需要时间,所以形核是有孕育期的。在气相中,孕育期大约为微秒数量级;但在固相中,由于原子扩散速率慢,一般需要秒数量级。这样,形核率需要经过一段过渡时间才逐渐地增加到稳态值。达到稳态值以前的形核率 $I(t)$ 不像稳态形核率 I 那样能进行直接推导,一般把 $I(t)$ 近似地表示为

$$I(t) = I \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right) \quad (10-25)$$

式中, τ 为形核的孕育期; t 为保温时间。当保温时间 t 比孕育期大得多时, $I(t) \rightarrow I$ 。显然保温时间 t 只在小于完成相变时间时才有意义,所以,建立稳态形核率所需的时间与完成相变的有效时间之比是一个重要的参数,它的大小依赖于形核功。若形核功小,形核容易,这个比值小,则在整个相变过程中,形核对时间的依赖并不重要。形核功增大时,形核困难,这个比值大,则形核的过渡期间显得重要。

当相变产物是复相时,也可能导致形核率与时间有关,但这时的原因和上面的不同。设第一种相在母相的晶界形核,第二种相在第一种相晶界以恒定的速率(单位面积、单位时间的形核数目)形核,那么,总形核率随时间变化的关系就和第一种相表面积随时间变化的关系相同。第一种相表面积的增长和第一种相的形核率以及第一种相的长大速率有关,因而在不同系统中形核率对时间依赖的关系会很不相同。

10.3.2.4 相界面能的作用

从式(10-15)可知,界面能是形核的阻力,在形核过程中它起很重要的作用。在凝固结晶过程中,母相液体为各向同性,相界面能 γ 图为球状。而在相同体积下表面积最小的是球状,所以,核心一般是球状。在固态相变中,母相是晶体,无论弹性模量或结构排列都是各向异性的。因此新相和母相在界面上的原子排列结构根据具体情况不同有可能完全匹配(完全共格界面)、不完全匹配(半共格界面)以及混乱的完全不匹配(非共格界面)三种情况。显然,两相间界面能随着界面两侧原子排列匹配程度加大而减小,两相在界面上匹配程度取决于两相在界面上晶面间错配度 δ 的大小(见第7章7.4节)。形核时总希望有最低的总表面能。非共格的界面能太高导致基本上不可能形成全部界面都是非共格界面的核心。如果调整核心和母相的取向关系,使核心出现尽量多的共格或半共格界面,这样会减小形核功,形核过程便易于进行。如果母相和稳定新相的晶体结构差异很大,以至于不管新、母相如何调整取向关系也不可能形成共格的低能界面,则有可能形成与母相呈共格界面关系的另一种亚稳定相晶核。对于共格界面,界面两侧原子排列的间距差异是由两相的弹性应变能承担的。当新相长大到较大尺寸时,引起的弹性应变能太大,将会在界面上引入位错网络来降低弹性应变能,这时界面变成半共格界面。新相长大到更大尺寸时,共格(半共格)关系使总界面能的减少不足以补偿维持共格(半共格)所引起的弹性能或结构能,新相和母相间就失去共格关系。另外,如果转变过程中母相因再结晶或晶粒长大改变了母相的晶体取向,也会使新相和母相间的共格关系丧失。

新相和母相的结构不同时,如果调整新相和母相的取向关系可能出现一个低能的共格或半共格界面,一般来说,不再会有其他匹配良好的面。即是说,即使新相和母相选择一定的取向关系可以出现共格或半共格界面,这样的取向关系也不可能使一个三维晶核的所有界面都是共格或半共格的,还一定会有部分界面是高能的非共格界面。如果作出新相界面取向和界面能的关

系图(γ 图),它大致呈球状,但在垂直于共格(半共格)面方向有两个很深的脐点,如图10-6所示。按照Wulff法则可以知道新相的平衡形状是圆盘状,圆盘面平行于新相和母相的良好匹配面。圆盘直径和厚度的比值等于非共格界面能 γ_i 和共格(半共格)界面能 γ_c 的比值(γ_i/γ_c)。实际观察到的析出相形状可能偏离这些理想形状,这是因为上面的讨论没有考虑体积弹性应变能;另外,在长大时由于共格(半共格)面的迁移速率比非共格面低,所以圆盘的直径和厚度要比上述大得多。

根据上面讨论的道理可以知道,新相往往在平行于母相的特定面析出,母相的这个面称为惯习面(habit plane,也有学者译为惯析面)。同时又可以知道片状析出相一般都会和母相有一定的取向关系。有取向关系的典型例子如Al(母相,fcc结构)- Ag_2Al (析出相,hcp结构),它们间的取向关系是 $(111)_{\text{fcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$, $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{hcp}}$,惯习面是 $(111)_{\text{fcc}}$ 。又如Al-Cu合金中的Al(母相,fcc结构)- θ (析出相,tet结构),它们间的取向关系是 $(001)_{\text{fcc}} // (001)_{\text{tet}}$, $\langle 100 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 100 \rangle_{\text{tet}}$,惯习面是 $(100)_{\text{fcc}}$ 。

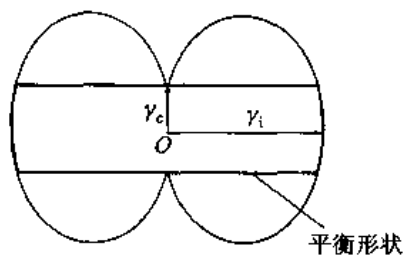


图10-6 析出相界面 γ 图的一个截面,它显示了具有共格(或半共格)界面析出相的圆盘形状

有一些体系新相和母相之间仅有匹配好的方向,例如Fe-Cu系的取向关系是 $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$,析出相是针状的。

如果新相界面的 γ 图是各向同性的,即 γ 图近似球状,这样析出的新相核心是球状的。在两种情况下新相界面取向的 γ 图是球状的:其一是当母相和新相的结构相同,二者的点阵常数又相近时,例如Al-Ag合金中脱溶析出的GP区就是球状的;其二是当母相和新相之间完全找不到可以匹配良好的晶面和晶向时,这时新相界面的任何取向都只能是非共格界面,核心也是球状。

10.3.2.5 应变能的作用

凝固结晶过程,母相是液相,它的弹性模量近似为0,所以,形核不会产生应变能。对于固态相变,形核产生的应变能抵消一部分形核驱动力,所以应变能在形核过程中亦起重要作用。

根据形成新相核心产生应变能的来源可把应变能分两类:第一类是新相和母相间共格界面引起的;第二类是形成的新相核心体积不同于在形成核心前原来这个区域的母相体积所引起的。这种体积的差异可能由多种途径引起:其中一种途径是核心中原子数目和形成核心前原来这个区域中母相的原子数目相同,但新相和母相的每一个原子所占据的体积不同,大多数相变属于这种情况;另一种途径是由于母相中各组元的扩散速率有显著差别,使得形核中包含的原子数和形成核心前这个区域的母相原子数目不相同。Cu-Zn合金中从 β 相中析出富锌的 γ 相核心就是这种情况的例子。在 β 相中锌的扩散速率比铜大,流入核心的锌原子流量比流出核心的铜原子流量大,因而使得核心中的原子数目比原来这个区域 β 相中的多,结果产生膨胀应变。

形核所引起的弹性应变能一般取决于母相和析出新相核心的形状和弹性性质。金属和合金的弹性模量都比较大,一般在几十至几百GPa范围。核心附近的局部弹性应变会产生很大的应变能,应变能随应变的平方增加。例如铝的弹性模量为70GPa,1%的应变就会引起 $3.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (35 J/mol)的应变能,若5%应变则引起 $25 \times 3.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 的应变能。当应变能比较大时,可能以在界面引入位错(增加了界面能)或者位错移动产生塑性变形来松弛应变。对于膨胀型应变,可以靠位错攀移或者点缺陷的扩散运动来松弛,但只有在温度比较高时,才可能实现位错攀

移和空位扩散。

当析出物和母相完全共格时,应变能是由共格应变引起的。如果母相是各向同性,并且母相和新相的弹性模量相等,则总的弹性应变能 ΔG_{st} 和析出物形状无关。假设泊松比 ν 为 $1/3$,在这种条件下 ΔG_{st} 为

$$\Delta G_{st} = 4G\delta^2 V \quad (10-26)$$

式中, G 是母相的切变模量; V 是新相所在区域的原母相体积。总的应变能和新相体积成正比,并与点阵错配度平方 δ^2 [$\delta = (a_{\text{新相}} - a_{\text{母相}})/a_{\text{母相}}$] 成正比。当新相弹性模量不同于母相时,则应变能与形状有关。新相弹性模量大时,呈球状应变能最小;新相弹性模量小时,呈圆片状应变能最小。实际上,母相一般都不是各向同性的,析出的新相往往使其引起最大应变的方向和母相低弹性模量方向平行以使总的应变能最低。当析出新相核心是圆片状时,在片面方向的错配度较小(几乎为零),在垂直于片面方向的错配度比较大,如图 10-7 所示。这样,当母相各向异性时,析出圆片状新相的盘面法线平行于母相弹性模量低的方向(对于大多数立方系这个方向为 $\langle 100 \rangle$)。

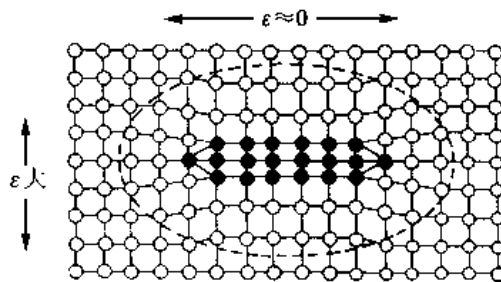


图 10-7 一个共格的圆片状新相核心(在平行于片面方向的错配较小,在垂直于片面方向的错配最大)

对于非共格析出物,这时没有上述的共格应变,仅有由于新相体积和新相所在区域原来母相体积的差异 $\Delta V(V_{\beta} - V_{\alpha})$ 引起的应变。若析出相是一个旋转椭球(以椭圆的一个轴作旋转轴旋转而成的椭球),设旋转轴为 c 轴,另一轴为 a 轴,这个旋转体的形状取决于 c/a 的比值。旋转椭球体引起的弹性应变能 ΔG_{st} 为

$$\Delta G_{st} = \frac{2}{3}G \frac{(\Delta V)^2}{V} f(c/a) \quad (10-27)$$

式中, $f(c/a)$ 是考虑形状影响的因子,如图 10-8 所示。给定了 ΔV 及新相体积后,应变能随形状而变化。球状($c/a = 1$)时应变能最高,薄圆盘状($c/a \rightarrow 0$)时应变能最低,针状($c/a \rightarrow \infty$)时应变能大小处于二者之间。若考虑弹性各向异性, $f(c/a)$ 的函数形式仍保留下来,只是它的实际值略有变化。

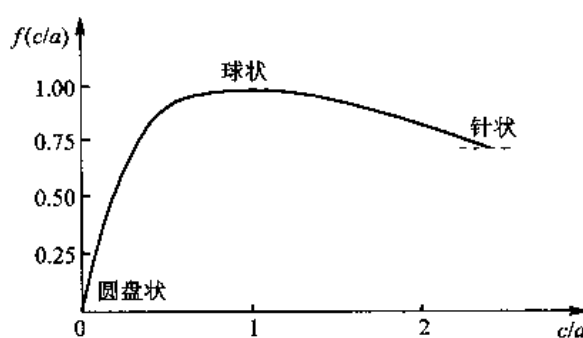


图 10-8 式(10-27)中的 $f(c/a)$ 随 c/a 的变化关系

核心总是倾向于以使其总表面能和应变能最小的方式形成,因而析出物的形状是总应变能和总表面能综合影响的结果。对于共格

的析出物,从总界面能看,一般以球状的最低,但从应变能看,一般以片状最低。当错配度比较低时($\delta < 5\%$),应变能的影响不如界面能重要,析出物以球状存在可达最小的自由能;当错配度比较高时($\delta > 5\%$),析出物呈圆盘状,因为虽然这会引起总界面能增加,但可以被共格应变能降低所补偿。新相的真实平衡形状仍由总表面能和总应变能综合作用面决定。对于非共格的析出物,当 $\Delta V/V$ 很小时,界面能起主要作用,新相大略呈球状;若 $\Delta V/V$ 较大,则新相可能是针状或圆

盘状。

10.3.3 相变的非均匀形核

凝固结晶时母相液体中的非均匀形核地点是现存的形核靠背,这种靠背一般有两类,一类是现有夹杂物或人为加入的旨在细化晶粒的非均匀形核剂,第二类是铸模的模壁。在固态转变中,非均匀形核地点主要是母相的晶界,其次是各类晶体缺陷(如位错、堆垛层错等)。在这些地方形核可以抵消部分缺陷,消失的那一部分缺陷的自由能可用以克服形核位垒,从而降低形核功,所以在这些地方有利于形核。由于在缺陷上形核,形核位置不是完全随机均匀分布,故称非均匀形核。

10.3.3.1 凝固时在靠背上形核

晶核在液相某一现存界面上形成时,核心与靠背杂质间的界面取代了原杂质与液相间的界面,使核心的总界面能降低,大大助长了形核过程。假设在靠背杂质(或模壁) M 平面上形成球冠状的 α 相晶核,在核心的曲率半径为 r ,与杂质靠背的接触面是半径为 R 的圆,如图10-9所示。图10-9中的 θ 角是固相和靠背杂质间的润湿角,晶核的大小取决于 $\alpha-L$ 界面能 $\gamma_{\alpha L}$ 、 $\alpha-M$ 界面能 $\gamma_{\alpha M}$ 以及 $L-M$ 界面能 γ_{LM} 的相对大小。在核心、液体与模壁三相交点处,由于表面张力的平衡,有如下关系:

$$\gamma_{LM} = \gamma_{L\alpha} \cos \theta + \gamma_{\alpha M} \quad (10-28)$$

注意,式(10-28)并不是真正的平衡关系,它忽略了 $\gamma_{\alpha L}$ 的垂直分量。形成球冠状晶胚引起总的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = V_{\alpha} \Delta G^v + A_{\alpha L} \gamma_{\alpha L} + A_{\alpha M} (\gamma_{\alpha M} - \gamma_{LM}) \quad (10-29)$$

式中, V_{α} 为晶核体积; $A_{\alpha L}$ 和 $A_{\alpha M}$ 分别为晶胚与液相和模壁的接触面积。如果考虑晶核形成时引起的弹性

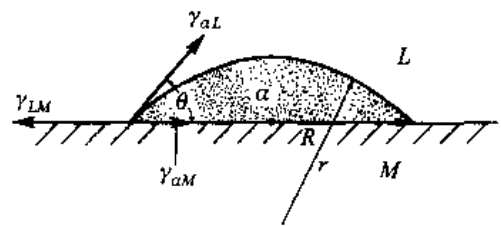


图10-9 在平直靠背上形成球冠状的晶核

应变能,则此处的 ΔG^v 表示已扣除了弹性应变能项的驱动力。因为晶胚依附在靠背杂质上,其接触面积的界面能由 $\gamma_{\alpha M}$ 取代 γ_{LM} 。对于球冠形晶核, $A_{\alpha M}$ 、 $A_{\alpha L}$ 和 V_{α} 分别为

$$\begin{aligned} A_{\alpha M} &= \pi R^2 \\ A_{\alpha L} &= 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \\ V_{\alpha} &= \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \end{aligned}$$

式中, $R = r \sin \theta$ 。把这些关系代入式(10-29),得

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G^v + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \\ &= \Delta G_{ho} f(\theta) \end{aligned} \quad (10-30)$$

式中,等号右侧前一个括号内的值相当于均匀形核时的能量变化 ΔG_{ho} ,后一个括号内的值是和润湿角 θ 有关的函数,以 $f(\theta)$ 表示。和均匀形核相比,非均匀形核的能量变化多了一个 $f(\theta)$ 因子,根据式(10-16)和式(10-17),不需再运算就可以直接写出非均匀形核的临界核心半径 r^* 和临界核心形成功 ΔG_{ho}^* 为

$$r^* = \frac{2\gamma_{al}}{\Delta G^v}$$

$$\Delta G_{hc}^* = f(\theta) \frac{16\pi\gamma_{al}^3}{3(\Delta G^v)^2} = f(\theta) \Delta G_{ho}^* \quad (10-31)$$

应该特别注意到,在相同的过冷度下,非均匀形核的临界曲率半径和均匀形核临界半径是相同的。因为和浸润角有关的 $f(\theta)$ 总是小于1,所以非均匀形核的临界形核功总比均匀形核小。图10-10所示为 $f(\theta)$ 和 θ 的关系曲线, θ 越小,即晶核和模壁的润湿越好, $f(\theta)$ 也越小,模壁促发形核的作用越大。浸润的好坏取决于晶核和靠背基体间接触的结构,如果它们的原子排列能有较好的匹配,晶格参数接近,则 γ_{al} 就越小,即润湿越好。

若 $\theta = 0^\circ$, $f(\theta) = 0$,相当于基底和晶核结构相同, $\Delta G_{hc}^* = 0$,这样就不存在形核的问题,可以直接长大,这种长大称为外延生长。

若 $\theta = 180^\circ$, $f(\theta) = 1$,晶核和基底完全不润湿,基底不起作用, $\Delta G_{hc}^* = \Delta G_{ho}^*$,相当于均匀形核。

在 $0^\circ < \theta < 180^\circ$, $0 < f(\theta) < 1$, $\Delta G_{hc}^* < \Delta G_{ho}^*$ 。从图10-10中看出,润湿角越小, $f(\theta)$ 越小,即形核功越小,靠背促进形核的效能愈高。根据计算,当 $\theta = 30^\circ$ 时, $f(\theta) = 0.02$;当 $\theta = 90^\circ$ 时, $f(\theta) = 0.5$ 。说明即使 θ 很大,基底对非均匀形核的作用也十分可观。

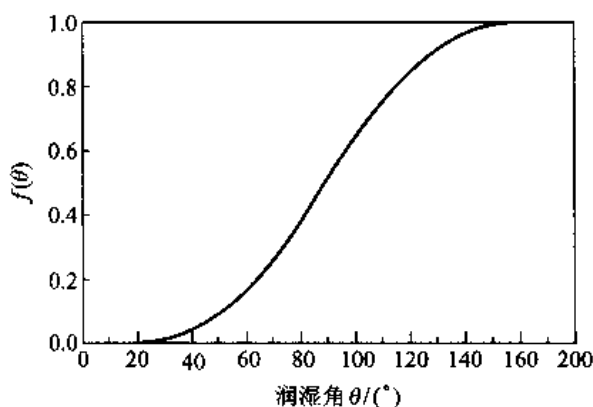


图10-10 $f(\theta)$ 随 θ 的变化关系

上面的讨论是假设杂质靠背在微观上是平坦的。实际上作为靠背的基底一般是不光滑的,现在讨论靠背基底曲率对形核的影响。很易得出,不论是均匀形核或是非均匀形核,临界晶核形成功与临界晶核的体积 V^* 都有如下的关系:

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* \Delta G^v \quad (10-32)$$

若形核的靠背不是平面,在同一过冷度下,即 r^* 相同的情况下,为了保持相同的浸润角,凸曲面基底(图10-11中的c)的晶核体积比平直基底(图10-11中的b)大,从而形核功大。相反,凹曲面基底(图10-11中的a)的晶核体积比平直基底小,从而形核功小。所以,凹基底催发非均匀形核的能力更大。模壁表面上的微裂纹、小孔实质上是凹面基底的一种特殊形式,它们对形核过程有相当重要的作用。

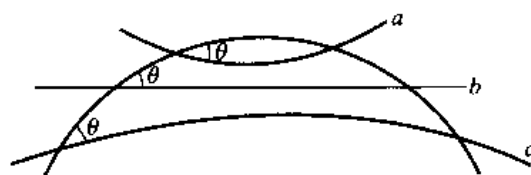


图10-11 靠背基底曲率不同对临界晶核体积的影响

虽然非均匀形核的形核功比均匀形核小得多,但还不能立即说非均匀形核的形核率一定比均匀形核的形核率高,因为非均匀形核还取决于是否存在靠背以及靠背的多少。实际上,在凝固时液相中都含有大量的形核靠背,例如盛放液体的容器模壁、液体中含的微小固态微粒等。所以,实际的凝固过程中非均匀形核率总比均匀形核的形核率要高得多。即使 ΔG_{hc}^* 与 ΔG_{ho}^* 相差

很大,由于大量靠背的存在,也使非均匀形核率比均匀形核的形核率高很多。非均匀形核使临界过冷度大幅度减小,形核温度大大提高,凝固不能获得大的过冷度。特别对于金属和合金来说,除了非均匀形核外,再加上它有很大的结晶倾向,更是难以用一般的手段获得较大的过冷度。

有时为了凝固后获得细小的晶粒,常常人为地在液相中加入作为形核靠背的形核剂。形核剂与结晶固相间的界面能越低,催发形核的能力越大;形核剂越细、越弥散,提供的形核靠背就越多,这样细化晶粒的效果就越好。对于铸造业,如何选择合适的形核剂是一个重要问题。

另外,有学者还研究了振动对过冷液体形核的影响。用足够强的脉冲可促进过冷镍液或水的形核。这被认为是脉冲使液体空穴破裂产生很高的压力,它可能达几千兆帕,这个压力显著改变液体的熔点,从而促进形核。但也有学者认为振动促进成核的原因是晶粒破碎引起晶粒增殖。

+++++

例题 10-3 讨论铸模壁裂缝在表面的张角在非均匀形核中的作用。裂缝在表面的张口宽度如何影响非均匀形核?

解 看一个半角为 α 的圆锥形裂缝,如图 10-12(a)所示, θ 是固相与模壁间的浸润角。晶核的形状由 α 和 θ 决定。在给定过冷度下,均匀形核与非均匀形核的临界核心形成功之比等于临界核心体积之比(把这个比值称做形状因子),即

$$B = \frac{\Delta G_{hs}^*}{\Delta G_{hn}^*} = \frac{V_{hs}^*}{V_{hn}^*}$$

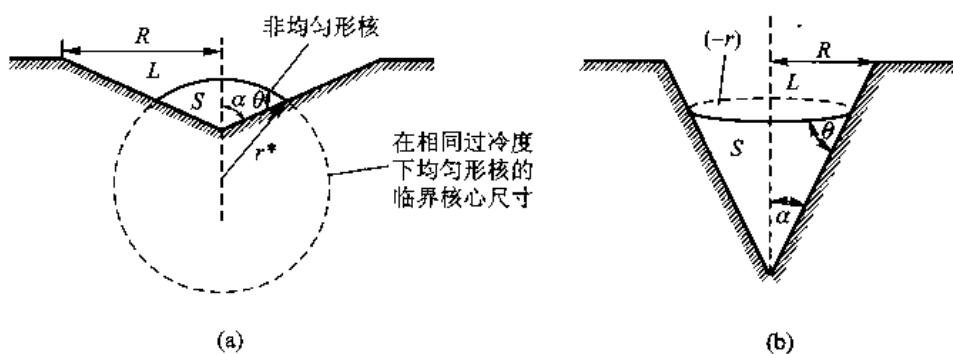


图 10-12

从图 10-12(a)可以看出,形状因子 B 随 α 减小而减小,若核心在裂缝根部形成,即使润湿角 θ 很大,其临界体积也很小,在裂缝根部也可以形成核心。当 $\alpha < 90^\circ - \theta$ 时,固相表面的曲率为负,可以在没有过冷下向前长大。但是,要使晶体长出裂缝,裂缝的开口要足够大。当晶体长大直至到达圆锥裂缝的棱边时,进一步向液相中长大则要求固-液界面半径能越过其最小半径[裂缝圆锥的最大半径 R ,见图 10-12(b)]。这时晶体的曲率半径 r 与 R 相同,与曲率半径为 R 所对应的过冷度 ΔT 为

$$R = \frac{2\gamma T_0}{\Delta H_m \Delta T}$$

即要求过冷度为

$$\Delta T = \frac{2\gamma T_0}{\Delta H_m R}$$

裂缝张口(R)越大,进一步长大要求的过冷度越小。

+++++

10.3.3.2 固态相变时在母相晶界上形核

晶界形核降低形核功的程度取决于母相晶界界面能 $\gamma_{\alpha\alpha}$ 和新、母相间相界面能 $\gamma_{\alpha\beta}$ 的比值 K

($\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$)。但是,在晶界的不同地点(晶界面、晶粒棱边和角隅)形核降低形核功的程度是不同的。在各种位置形核临界形核功的实际表达式和形核所作的假设有关。这里用最简单的情况来说明晶界对形核的作用。假设核心的相界面是非共格的,核心表面能与取向和自身曲率无关,并忽略应变能,那么在晶界上形成核心的最适合形状是以母相晶界面为对称的两个相接球冠,如图 10-13(a)所示。这时核心和界面交线处的静力平衡条件为

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} = \frac{K}{2} \quad (10-33)$$

式中, θ 是核心和母相间的润湿角。若 $2\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\alpha\alpha}$,新相完全浸润晶界,则不存在形核位垒。第二相是液相时会发生这种情况,这时,第二相将被毛细管力作用拉到晶界上,整个晶界被一层第二相薄膜所覆盖(见第7章7.5节的讨论)。析出相是固相时,一般 $2\gamma_{\alpha\beta} > \gamma_{\alpha\alpha}$,这时形核就需要克服一定阻力。在晶界上形成晶胚的能量变化 ΔG_b 为

$$\Delta G_b = V_\beta \Delta G_1^v + A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} \quad (10-34)$$

式中, V_β 是核心体积; $A_{\alpha\beta}$ 是新产生的新相界面面积; $A_{\alpha\alpha}$ 是形成胚时消失的母相晶界面面积。把球冠的面积和体积等代入式(10-34),可获得球冠的临界半径 r^* ,它和母相的界面能无关,为

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_1^v} \quad (10-35)$$

临界核心形成功 ΔG_b^* 为

$$\Delta G_b^* = \Delta G^* \frac{1}{2} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \quad (10-36)$$

式中, ΔG^* 是均匀形核时的临界核心形成功。

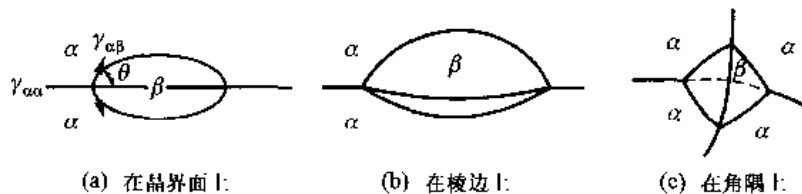


图 10-13 在晶界不同部位形核

在晶粒棱边和晶粒角隅上形核[图 10-13(b)、(c)],形核位垒降低更多,即形核功更低。它们的形核功形式和式(10-36)相似,都是 $\cos\theta$ 的函数,只是函数形式有所不同。把在晶界面、晶粒棱边和角隅的临界核心形成功和均匀形核临界核心形成功的比值统一写成

$$f_i = \frac{\Delta G_i^*}{\Delta G_3^*} \quad (10-37)$$

式中,各符号的下标 $i(i=0,1,2,3)$ 的数值表示形核所依附地点的维数,即在体积形核(均匀形核)时为3,在界面上形核时为2,在晶粒棱边上形核时为1,在晶粒角隅上形核时为0。根据前面讨论知道 $f_3(\cos\theta)=1$, $f_2(\cos\theta)=(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)/2$ 。 f_i 和 $\cos\theta$ 的关系表示于图 10-14中。可以看出,在所有的 $\cos\theta$ 值下都有 $f_0 < f_1 < f_2 < f_3$ 的关系。 $\cos\theta \geq \sqrt{3}/2$ 时,棱边形核自由能位垒变为零; $\cos\theta \geq \sqrt{2}/\sqrt{3}$ 时,角隅形核自由能位垒为零。

上面讨论的是核心与它所邻接母相各晶粒的界面能都相同的情况。如果核心的晶体点阵和

相邻接母相晶粒之一的晶体点阵匹配良好,那么,核心和这个晶粒间的界面部分或全部共格(半共格),可以进一步减小形核功。当核心和这个晶粒仅存在一种特定取向关系的低能共格(半共格)界面时,则核心在该晶粒一侧的形状是被切一角的球冠,这个切面是一个低能的界面,如图 10-15(a)所示。当核心和母相都是立方点阵结构,如果核心点阵和邻接母相晶粒之一的点阵匹配良好并且错配度很小时,那么核心仍是双球冠状,但这两个球冠是不对称的。在匹配良好的一侧是曲率半径较小的球冠,界面是共格的;另一侧则是曲率半径较大的球冠,界面是非共格的,如图 10-15(b)所示。

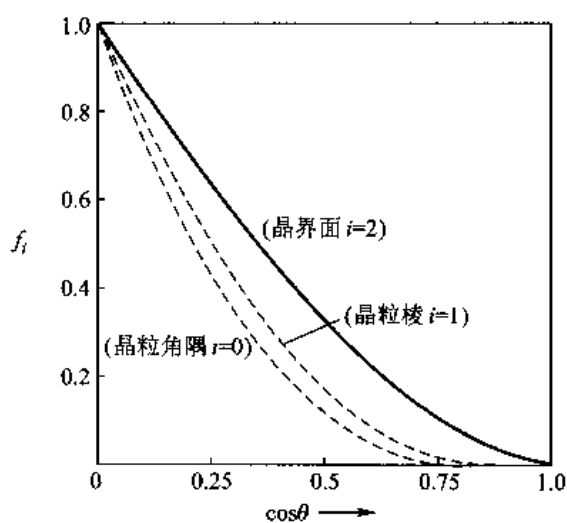
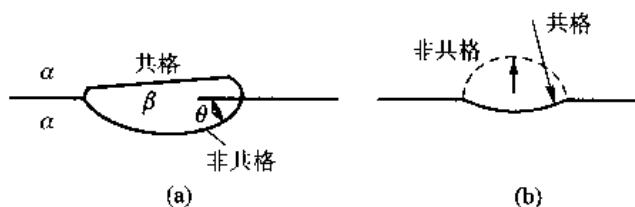
图 10-14 函数 f_i 随 $\cos\theta$ 的变化关系

图 10-15 在界面上形成的新相核心和母相的一个晶粒形成共格界面

虽然非均匀形核的形核功都比较小,但并不意味着非均匀形核的形核率一定高,因为形核率除了和形核功有关外还和单位体积中形核位置的原子数 n_v 有关。以 $(n_v)_i$ 表示在单位体积中不同形核位置的原子数, i 的定义和前面一样。显然, $(n_v)_i$ 按 i 从 3→0 的顺序大幅度减小。若设晶粒尺寸为 L , 晶界厚度为 d , 则 $(n_v)_i$ 和 $(n_v)_3$ 的关系为

$$(n_v)_i = (n_v)_3 \left(\frac{d}{L} \right)^{3-i} \quad (10-38)$$

根据式(10-23)和式(10-38),得:

$$\frac{I_i}{I_j} = \left(\frac{d}{L} \right)^{j-i} \exp \left[- \frac{(f_i - f_j) \Delta G^*}{k_B T} \right] \quad (i, j = 0, 1, 2, 3) \quad (10-39)$$

式中, i 和 j 分别表示形核的不同位置。对上式取对数,得

$$\frac{k_B T}{\Delta G^*} \ln \frac{I_i}{I_j} = (j - i)A - (f_i - f_j) \quad (10-40)$$

式中, $A = (k_B T / \Delta G^*) \ln(d/L)$, 它的值是负的, 是一个比较在晶界各种位置形核形核率的一个重要参数。从式(10-40)看出, 若要 $I_i > I_j$, 则必须 $(j - i)A - (f_i - f_j) > 0$ 。设 $i > j$, 因为 A 为负值, $f_i - f_j > 0$, 所以, $(j - i)A > f_i - f_j$ 才会 $I_i > I_j$ 。若 $I_i = I_{i+1}$, 则

$$A = f_i - f_{i+1} \quad (10-41)$$

式(10-41)等号右边是 $\cos\theta$ 的函数, 据此, 画出各种形核位置形核率相等时的 $A - K(2\cos\theta)$ 曲

线,这些线划分了不同位置形核获得最大形核率的区域,如图 10-16 所示。图 10-16 中曲线的细节取决于导出 f_1 值时所作的假设,因而对于各个真实系统,各曲线的形状略有不同。但一般来说,小的 $\cos\theta$ 值、大的晶粒以及大的形核驱动力(小的 ΔG^*)有利于均匀形核;相反则有利于在角隅处形核。原则上,若驱动力增加(过冷度加大),开始时主要在角隅处形核,然后依次是晶粒棱边、晶界面,最后是均匀形核。等温相变时,可能整个相变过程只在一种形核地点(最大形核率的形核地点)上形核,也可能在相变早期阶段居支配地位的形核地点已被相变产生的新相全部占据,即这类形核地点饱和了。形核只在另一种相对来说形核率较大的地点形成。由于在不同位置形核的形核率可以相差很大,所以,在很多情况下,处于支配地位的形核位置被形核饱和后,实际上就停止形核了。

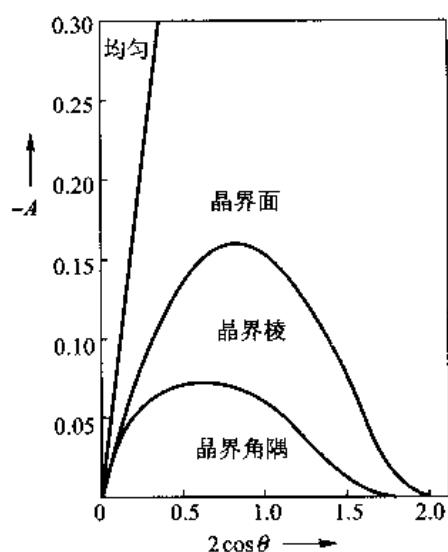


图 10-16 在晶界不同位置形核获得最大形核率的 A 和 K 范围

+++++

例题 10-4 (1) 写出从均匀形核与在晶界面非均匀形核分界的 $A - \cos\theta$ 表达式。(2) 合金中 γ 为母相, β 为析出相, $\gamma - \beta$ 界面能为 $0.6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma - \gamma$ 界面能为 $0.45 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 在 1000 K 时 $\gamma \rightarrow \beta$ 的形核驱动力为 $1.2 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ (其中已扣除了弹性应变能的影响)。设晶界的厚度为 1 nm , 求晶粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 和 $1000 \mu\text{m}$ 是否能在晶内形核? 如果不是, 会在晶界何处形核?

解 (1) 在 $A - \cos\theta$ 图中均匀形核与晶界面非均匀形核的分界线上 $I_1 = I_2$ 根据式 (10-40), 得

$$0 = (2-3)A - (f_3 - f_2)$$

因为 $f_3 = 1$, $f_2 = (1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)/2$, 故 $A - \cos\theta$ 的表达式为

$$A_{2-3} = - (f_3 - f_2) = \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{2} - 1 = \frac{\cos^3\theta - 3\cos\theta}{2}$$

(2) β 相在 γ 相界面上形核是双球冠状, 其浸润角 θ 为

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\gamma\gamma}}{2\gamma_{\gamma\beta}} = \frac{0.45}{2 \times 0.6} = 0.375$$

$I_3 = I_2$ 时的 A 值为

$$A_{2-3} = \frac{\cos^3\theta - 3\cos\theta}{2} = \frac{(0.375)^3 - 3 \times 0.375}{2} = -0.536$$

当实际的 $A < -0.536$ 时, 在晶内形核有利; 反之, $A > -0.536$ 时, 在晶界面或晶界其他区域形核有利。现在计算在 1000 K $\gamma \rightarrow \beta$ 均匀形核的临界形核功 ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma_{\gamma\beta})^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{0.6^3}{(1.2 \times 10^9)^2} \text{ J} = 2.513 \times 10^{-18} \text{ J}$$

晶粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 和 $1000 \mu\text{m}$ 在 1000 K 形核时的 $A = (k_B T / \Delta G^*) \ln(d/L)$ 值分别为

$$A_{(20 \mu\text{m})} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 1000}{2.513 \times 10^{-18}} \ln \frac{1}{20 \times 10^3} = -0.07$$

$$A_{(1000 \mu\text{m})} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 1000}{2.513 \times 10^{-18}} \ln \frac{1}{1000 \times 10^3} = -0.12$$

因为晶粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 和 $1000 \mu\text{m}$ 时的 A 值都比 A_{2-3} 大, 所以都不会在晶内形核。当晶粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 时, 从

图 10-16 查得 $A = -0.07$, $2\cos\theta = 0.75$ 的点落在晶界角隅优先形核的区域, 所以这时应在晶界角隅形核; 当晶粒尺寸为 1 mm 时, 从图 10-16 查得 $A = -0.12$, $2\cos\theta = 0.75$ 的点落在晶界棱优先形核的区域, 所以这时应在晶界棱形核。

+++++

10.3.3.3 固态相变时在位错上形核

大量实验观察表明位错可以几种方式帮助形核。首先, 在位错上形核可以松弛一部分位错的畸变能, 使形核功减小; 其次, 位错附近的溶质原子气团以及位错作为快速扩散通道对形成富溶质的核心提供有利条件。按 Cahn 等学者的分析, 他们假设核心沿位错线析出, 核心在垂直位错线的截面上呈圆形, 截面上的半径沿位错线变化, 沿位错线的截面如图 10-17 所示。若在单位长度上形成一个半径为 r 圆柱形的新相核心, 自由能改变为

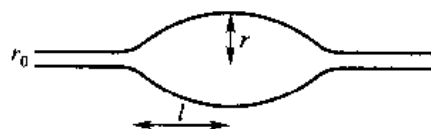


图 10-17 位错上的核心形状示意图

$$\Delta G = \pi r^2 \Delta G_1^v + 2\pi r \gamma - A \ln \frac{r}{r_0} \quad (10-42)$$

式中, A 是位错能量的常数 (见第 6 章, $A = Gb^2/4\pi K$, K 值因位错类型而定); r_0 是位错中心区域的大小。式 (10-42) 等号右侧第一项 (新母相的体积自由能差值) 和第三项 (位错能量) 都是负值, 第二项 (表面能量) 是正值。如果形核时产生应变能, 可以包括在第三项中来扣除。由 $\partial \Delta G / \partial r = 0$ 求出临界半径

$$r^* = \frac{\gamma}{2\Delta G_1^v} \left[-1 \pm \left(1 + \frac{2A \Delta G_1^v}{\pi \gamma^2} \right)^{1/2} \right] \quad (10-43)$$

设 $\alpha^D = 2A\Delta G_1^v / (\pi \gamma^2)$, 它是负值, 因此, 只有 $\alpha^D \geq -1$ 时 r^* 才有实根; 当 $\alpha^D < -1$ 时, r^* 无实根。图 10-18 中示出了 $\Delta G - r$ 曲线的这两种情况。这样, 当 $\alpha^D < -1$ 即形核驱动力比较大 (过冷度或过饱和度比较大) 时, 在 $\Delta G - r$ 曲线上没有极点, 即在位错上形核不需要形核功。如果扩散过程允许的话, 相变过程会自动地进行。但当 $\alpha^D \geq -1$ 即形核驱动力不很大 (过冷度或过饱和度不很大) 时, 在 $\Delta G - r$ 曲线上出现两个极点, 在 $r = r'$ 处出现 ΔG 的最低值, 这时可粗略地看做与位错自发形成的溶质气团相类似。在 $r = r^*$ 处出现 ΔG 的最高值, 它相当于形核功。但是, 比起均匀形核来说, 此形核功是小的。当 $\alpha^D \geq 0.4 \sim 0.7$ 时, 在位错上的形核就比较明显。如果位错密度为 10^8 cm^{-2} , 取合理的界面能值 ($\gamma = 0.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) 以及一定的过冷度 (过饱和度约 30%), 相应的 $\alpha^D = -0.6$, 按 Cahn 等学者的理论计算得 $r' = 0.2 \text{ nm}$ 及 $r^* = 1 \text{ nm}$, 这些数值是比较合理的。据此计算所得的形核率是 $10^{14} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据式 (10-23) 计算的均匀形核形核率则是 $10^{-64} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可见, 除了在过冷度 (过饱和度) 很高时实现共格均匀形核外, 一般均匀形核是难以实现的。

10.3.3.4 固态相变时的层错上形核

在 fcc 晶体中, 如果层错能比较低, 全位错会分解为扩展位错。扩展位错中的层错实际上是几个原子层的 hcp 晶体。如果从 fcc 母相中析出 hcp 新相, 则层错已准备了结构条件, 只需成分涨落来形核。如果层错中有铃木气团, 层错也可能为形核准备了成分条件, 所以层错是这类转变的潜在形核位置。根据层错结构的特点, 这类核心必然存在如下的取向关系

$$(111)_{\text{母相}} // (0001)_{\text{新相}}$$

$$[\bar{1}10]_{\text{母相}} // [\bar{1}1\bar{2}0]_{\text{新相}}$$

这样的取向关系又保证了获得良好匹配的低能共格(或半共格)界面。Al-Ag 合金中 α 相(fcc 结构)脱溶析出过渡相 γ' (hcp 结构)的形核是在层错形核的典型例子。

在 fcc 晶体中一个全位错发生 $a[\bar{1}10]/2 \rightarrow a[\bar{1}11]/3 + a[\bar{1}1\bar{2}]/6$ 的反应,两个部分位错也夹着一个层错带。其中的 $a[\bar{1}11]/3$ 是弗兰克部分位错的柏氏矢量,它攀移可以放出空位。如果析出新相体积比原母相大,在层错边缘形核。伴随部分位错的攀移,核心形成和长大可吸收因位错攀移放出的空位来降低它的应变能。该类型核的典型例子是含 Nb 的奥氏体不锈钢中析出 NbC 化合物。析出过程的示意图如图 10-19 所示。图 10-19(a)所示为 NbC 核心在层错(E)一端的弗兰克位错(F)边缘上形核;图 10-19(b)所示为位错的割阶(J)运动提供空位使 NbC 长大;图 10-19(c)所示为弗兰克位错的连续攀移一方面使 NbC 长大,另一方面扩大了层错区;图 10-19(d)所示为弗兰克位错全部包围了 NbC 而又形成一个可供形核的新鲜位错。这样的过程不断重复而重复形核。

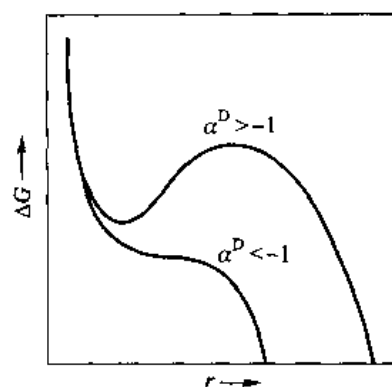


图 10-18 在位错上形核时形核自由能 ΔG 与核半径的关系

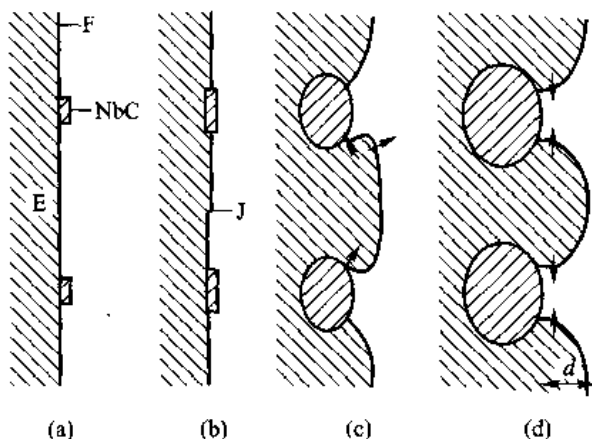


图 10-19 NbC 在弗兰克部分位错上形核和长大的示意图

10.4 晶核的长大

10.4.1 凝固时晶核的长大

晶核形成后,原子必须连续地进入晶体才能使晶核长大。控制其生长过程的因素是:热扩散、质量扩散和界面张力。这些因素的相对重要性不仅取决于物质本身,还取决于凝固条件。这一节仅讨论原子从液相沉积到固相的动力学,其他过程以后再介绍。

10.4.1.1 液-固界面的结构

在讨论晶核长大之前,有必要首先了解液-固相界面的微观结构。界面的结构不同,晶体长

大时液相原子在它上面附着的难易程度也不同,从而对晶体的长大方式及长大速率有十分重要的影响。

在第7章已经介绍过表面 T-L-K 模型。凝固时,当一个原子从液相进入液相表面的不同位置,它的稳定性是不同的。若原子进入表面的平台,它与固相接触的面积远比与液相接触时小,所以有很大的机会回到液相;若原子进入表面的台阶、扭折,则回到液相的机会降低;如果原子进入表面的空位,则几乎稳定地成为固相的原子。可以设想,如果晶体的液-固界面结构不同,即如上所述各种类型的界面位置数目不同,它们的长大方式和长大速率必然不同。

Jackson 用最近邻键模型从热力学讨论了液-固界面结构。他假设原来界面是平面,在平面上加入的原子随机排列。设在界面上有 n_1 个可能加入原子的位置,当加入了 n_2 个原子后,在平衡温度下引起焓的变化为 $n_1 X(1-X)\xi\Delta H_m$, 其中 $X = n_2/n_1$, ξ 是修正界面上平均近邻数的晶体学因子。设 ΔH_m 是平均每个原子的熔化焓; n_2 个原子在 n_1 个位置排列所引起的组态熵为 $-n_1 k_B [X \ln X + (1-X) \ln(1-X)]$ 。因而,引起的吉布斯自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = n_1 k_B T_m [\alpha X(1-X) + X \ln X + (1-X) \ln(1-X)] \quad (10-44)$$

式中, $\alpha = \xi \Delta H_m / k_B T_m$ 。根据式(10-44)作出不同 α 值下的 $\Delta G / n_1 k_B T_m - X$ 曲线,如图 10-20 所示。可以看出,当 $\alpha \leq 2$ 时,在 $X=0.5$ 处有一个极小值。按照 Jackson 的思想,实际界面结构应使 ΔG_s 最小,在这种情况下 X 应等于 0.5,即实际界面上应有一半位置被固相原子随机占据。同样,已连接在固相界面第一层原子面上也应该有一半位置被固相原子随机占据。这样,从原子尺度看,这种界面是不平整的,存在着一个约几个原子厚的过渡层。在这个过渡层内,两相不能截然分开,通常将这类界面称为粗糙(rough)或非光滑(non-faceted)界面。图 10-21(a)所示为这种界面的原子排列模型。但需注意的是,所谓粗糙是相对原子尺度而言的,在光学显微镜下,这种界面是平整的。当 $\alpha > 5$ 时, X 在接近 0 和 1 处出现极小值。此时界面上几乎所有的位置都被液相(X 接近 0)和固相(X 接近 1)原子占据。因此,从原子级尺度看,界面是光滑的,液、固两相被截然分开,这类界面称光滑(faceted)界面。图 10-21(b)所示为这种界面的原子排列模型。由于这类界面能量和晶体学位向的关系很密切,所以往往呈坪台(terrace,台阶状的面)的形式,以保证界面的大部分面积处于能量较低的晶体学平面上。在光学显微镜下,光滑界面由若千个小面组成,所以也称为小面界面。当 $\alpha = 2 \sim 5$ 时,界面结构比较复杂,这里就不多介绍了。

实验证明,大多数金属和合金的液-固相界面是粗糙型的,多数无机化合物界面属光滑型

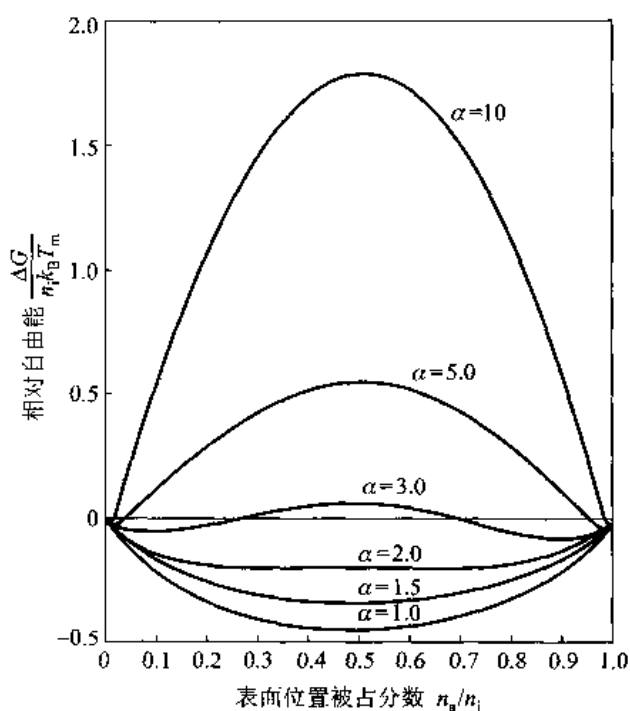


图 10-20 不同 α 值下的界面相对吉布斯自由能 $\Delta G / n_1 k_B T_m$ 随 n_2 / n_1 的变化

的,某些金属如 Bi、Sb、Si 的界面是这两类界面间的过渡型界面。图 10-22 所示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 结晶时的界面形貌(光滑型),应该记住,光滑型界面的光滑是相对原子尺度而言的。

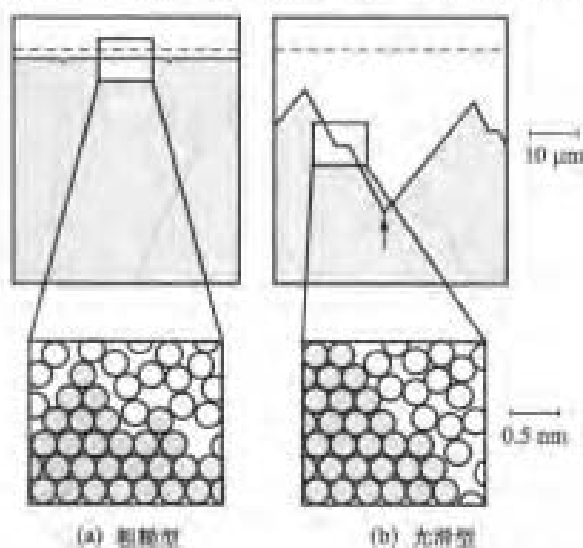


图 10-21 粗糙型及光滑型界面示意图



图 10-22 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 结晶时的界面形貌

10.4.1.2 晶核长大机制

晶核的长大是原子从液相转移到固相的过程,这涉及热扩散、物质扩散和界面反应等基元过程。对于纯金属,只要原子从液-固界面液相一侧跳到固相一侧就可以完成物质的输运,不需要原子的长程扩散。所以,只要能维持动力学过冷,界面就可以迁移,迁移速率由界面过程控制。这样,界面的结构对界面迁移的动力学就起决定性作用。根据液-固界面结构不同,晶核长大(界面迁移)机制有连续长大、二维形核和侧向长大、借助晶体缺陷长大等三种。

1. 正常长大

这种长大也称连续或均匀长大,适用于液-固界面是粗糙型界面的长大过程。由于粗糙界面的所有空缺位置都可以有效地接纳从液相来的原子,通过原子不断地随机进入这些位置,界面即可向前推进,因此,这类长大是比较容易实现的。

界面迁移的驱动力是两相的吉布斯自由能差 ΔG_{LS} 。在熔点以下,具有相变驱动力,原子会自发地从液相向固相迁动。但原子的扩散迁移过程还需要克服一定的能垒 ΔG_{a} 。图 10-23 中示意性地示出了原子从液相一侧迁移到固相界面或相反过程的能量变化。原子从液相迁入固相需要克服的能垒仅为 ΔG_{a} ,而原子从固相返回液相则需要克服的能垒为 $\Delta G_{\text{a}} + \Delta G_{\text{LS}}$ 。如果在液-固相平衡温度(即 $\Delta G_{\text{LS}} = 0$),原子从液相迁移到固相与原子从固相迁移回液相的几率相同,在存在过冷的情况下($\Delta G_{\text{LS}} \neq 0$),从液相向固相迁移的原子数才大于从固相向液相迁移的原子数,从而实现界面的宏观迁移。由此可见,晶粒的长大同样需要一个过冷度,通常将这种过冷度称为动力学过冷。通过下面的讨论可知,粗糙型界面迁移所需要的动力学过冷是很小的,一般只是几分之一摄氏度。

在界面的液相一侧单位时间可以迁至单位面积固相界面的原子数为

$$P_1 n_1 \nu_1 \exp[-\Delta G_{\text{a}}/(k_{\text{B}} T)]$$

式中, ν_l 为液相原子振动频率; n_l 为界面液相一侧单位面积的原子数; P_1 是界面能接纳原子的几率。同理, 单位时间、单位面积界面上原子返回液相的原子数为

$$P_2 n_s \nu_s \exp[-(\Delta G_m + \Delta G_{LS})/(k_B T)]$$

式中, ν_s 、 n_s 和 P_2 的意义与上面的类似, 只是把液相换成固相就可以了。在平衡熔点, $\Delta G_{LS} = 0$, 不会有净原子流通过界面, 即从液相迁到固相与从固相迁到液相的原子数相等, 得 $P_2 n_s \nu_s = P_1 n_l \nu_l$ 。这样, 单位时间通过单位面积从液相进入固相的净原子数为

$$J_{l \rightarrow s} = P_1 n_l \nu_l \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{k_B T}\right)\right]$$

图 10-23 固-液界面两侧吉布斯自由能

设界面迁移速率为 v , 原子体积为 V_{at} (V_m/N_A , V_m 为摩尔体积, N_A 为阿伏加德罗常数), 则

$$v = J V_{at} = \frac{P_1 n_l \nu_l V_m}{N_A} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{k_B T}\right)\right] \quad (10-45)$$

正常长大的接纳因子 P 近似为 1, 而 $a_0 = n_l V_{at}$ 是单位动力学过程界面推进的距离 [即进入一层原子 (或分子) 界面推进的距离]。则式 (10-45) 又可以写成

$$v = a_0 \nu \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{k_B T}\right)\right] \quad (10-46)$$

式中, ν 是原子能跳到核心上去的频率, 见式 (10-22)。但是, 对于粘性大的液体 (例如一些氧化物), 原子的活动性能用原子 (分子) 扩散移动的式 (10-22) 表示, 原子活动性与粘度 η 成反比, 所以式 (10-46) 中的 ν 应换成

$$\nu = \frac{k_B T}{3\pi a_0^3 \eta} \quad (10-47)$$

液态的粘度随温度呈指数下降, 在过冷度大时, η 是控制长大速率的主要因素。

一般金属凝固的过冷度不会很大, 可以认为 $\Delta G_{LS} \ll k_B T$, $1 - \exp[-\Delta G_{LS}/(k_B T)] \approx \Delta G_{LS}/(k_B T)$, 则

$$v = a_0 \nu \Delta G_{LS} \quad (10-48)$$

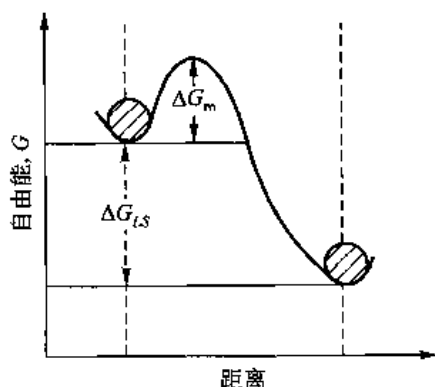
ΔG_{LS} 与过冷度成正比, 并且, 由于过冷度不大时, 把 $\exp[-\Delta G_m/(k_B T)]$ 粗略地视为常数, 则长大速率 v 也和 ΔT 成正比

$$v = \mu_1 \Delta T \quad (10-49)$$

金属的凝固多属于这种情况。有学者估计 μ_1 约为 $100 \text{ cm}/(\text{s} \cdot \text{K})$ 数量级, 因此界面前沿只要有很小的动力学过冷就可能获得较高的生长速率。粘性大的液体因为粘度随着温度下降而增加, 长大速率在低温时 ν 项 [见式 (10-47)] 起主导作用, 从而长大速率随温度降低开始时升高, 然后降低。图 10-24 所示为 GeO_2 熔融液相冷却结晶时晶体长大速率与过冷度的关系, 从图中看到其晶体长大速率随温度下降开始增加然后下降的情况。

2. 二维晶核的形成和长大

凝固时, 原子在光滑固相表面的附着能力很低, 若单个原子从液体附着到光滑固体表面, 则很容易重新回到液体中去。但是如果原子附着在平台的突壁和曲折处 (见图 7-6), 则附着在固



相的机会就大得多。所以,设想在光滑界面长大时,首先在晶体表面形成一个原子厚度的二维晶核(如图 10-25 所示),然后原子再附着在二维晶核所造成的突壁上,即二维晶核侧向长大,直至铺满整个原子层,然后重复这一过程。每铺满一层原子后;界面向前前进一个原子尺度。因为侧向长大的速率很大,所以晶核的长大速率由二维晶核的形核速率所控制。和导出三维形核的形核率方法相似,导出这种情况下的长大速率为

$$v = \mu_2 v \exp(-b/T\Delta T) \quad (10-50)$$

式中, μ_2 、 b 为常数, b 取决于用以分析的模型,但一般正比于二维晶核边缘表面能的平方。这种长大机制的实验数据不多。实际上,在过冷度不大时,二维晶核的临界晶核尺寸 r^* 相当大,依靠涨落来克服形核能垒(即形核功)十分困难,所以,要在相当大的过冷度下才可能以这种方式长大。

3. 晶核借助于晶体缺陷生长

实际晶体内部存在着各种缺陷,有些缺陷可以提供某种连续长大的突壁。例如,螺型位错在晶体表面露头就是这种突壁,如图 10-26(a)所示。螺型位错在晶体表面产生螺旋的突壁,原子可以很容易进入螺旋突壁侧面,这种侧向长大永远不会使螺旋面消失,因而晶体可以不断地沿螺旋面长大。如果原子以相等速率进入突壁的各个部位,也就是说,突壁侧向各处延伸的线速率相同,由于突壁有一处(位错露头处)不动,所以突壁侧向各处的角速率不同,靠近位错露头处最大,远离位错露头处较小。因此,随着生长进行,突壁发展为螺旋状,如图 10-25(b)至图 10-25(e)所示。以这种方式长大的长大速率为

$$v = f v a_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{k_B T}\right) \right] \quad (10-51)$$

式中, f 是从液体中长大时在界面上有利的生长位置分数,近似为

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_0} \quad (10-52)$$

f 随过冷度增大而增加,反映过冷增大卷曲的位错变成更紧密的螺旋,减小了位错棱间的距离。从式(10-51)看到,若过冷度不是很大,则长大速率与过冷度平方成正比

$$v = \mu_s (\Delta T)^2 \quad (10-53)$$

式中, μ_s 是一种材料常数。这种生长方式在具有光滑界面的物质凝固过程中常常被观察到。图 10-27 所示为碘化镉晶体在其溶液中长大出现表面螺旋的干涉相衬显微镜照片。

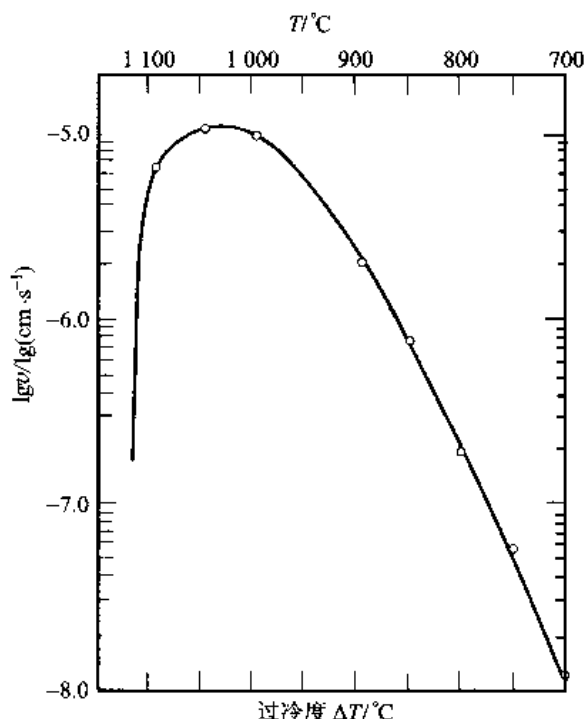


图 10-24 CeO_2 晶体长大速率与过冷度的关系

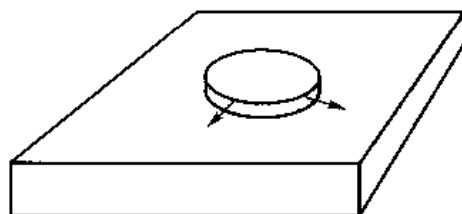


图 10-25 凝固时在固相光滑表面上形成的二维晶核

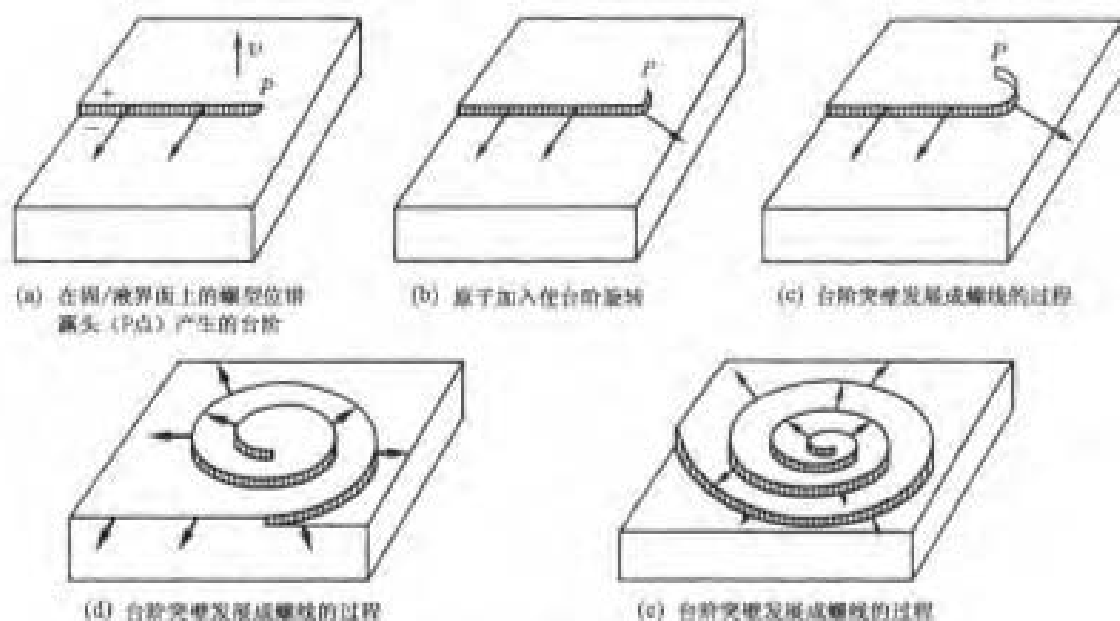


图 10-26 晶体借助于螺型位错露头长大

把上面讨论的凝固时 3 种界面控制长大方式的长大速率和表面过冷度 ΔT 的关系综合描绘于图 10-28 中。从图 10-28 中看出, 在小的过冷度下, 具有光滑界面的物质以借助螺型位错的方式长大; 在较大的过冷度下, 按类似于粗糙界面连续长大的方式长大。因为过冷度小时, 二维晶核不可能形成, 而当过冷度大时, 又易于按连续方式进行。所以, 以二维形核方式长大的可能性是很小的。从定性的角度考虑, 对于以小面 (光滑平面) 形态生长的材料, 如金属间化合物和矿物质, 高指数界面固有的粗糙容易接纳原子, 因此生长得很快, 其结果是高指数界面消失, 生长较慢的低指数界面成为晶体的表面。这样, 表面往往是平直或棱角形的, 如图 10-29(a) 所示。对于以连续长大机制生长的材料, 因为界面的粗糙特性, 如果长大前沿区域有过冷, 粗糙突出部分可以凸出长大, 形成树枝状的形态, 如图 10-29(b) 所示。

对于有成分变化的凝固过程, 界面的推进除了受界面过程控制外, 还受界面前沿溶质扩散和热扩散过程的控制。溶质扩散速率比界面速率及热扩散过程速率慢得多, 故界面长大速率的控制性因素为其前沿的溶质扩散; 相应地, 晶体的外形也主要由温度场及溶质扩散场所决定。但是, 由于界面能各向异性, 晶体的生长也会存在微弱的各向异性特征, 在一定条件下, 会出现沿一定晶体学方向生长的树枝状晶 (见第 11 章 11.7 节)。



图 10-27 碘化锡晶体在其溶液中长大的表面螺旋 (干涉相衬显微照片, $\times 1.025$)

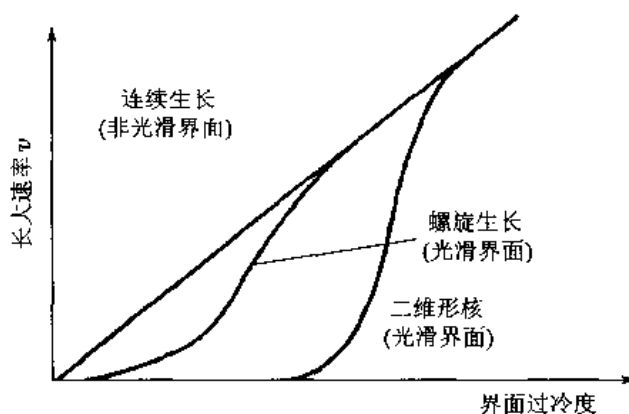


图 10-28 3 种典型界面长大过程长大速率与过冷度的关系

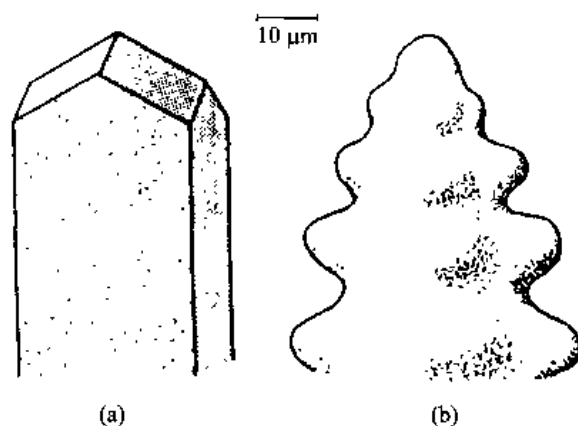


图 10-29 小平面对界面及粗糙型界面晶核生长形态

10.4.2 固态转变时晶核的长大

如果母相和新相成分相同,界面上母相一侧的原子摆脱母相,跨越界面依附到新相中,界面便向母相推移。这种过程只涉及界面的最近邻原子过程,一般称之为由界面处原子过程控制的长大,或简称为界面过程控制长大。当新相和母相成分不相同时,新相界面的推移除了需要上述界面最近邻原子过程外,还可能要涉及原子的长程扩散过程。因而长大过程可能受界面过程控制或受扩散过程控制,也可能同时受界面过程和扩散过程控制,这要取决于界面过程的难易程度。设 $A-B$ 二元系从母相 α 析出新相 β ,相界面迁动的驱动力(长大的驱动力)是新相和母相的摩尔吉布斯自由能差 $\Delta G_{\alpha\beta}$,但是,由于新相的界面耗费了一部分能量,使得长大驱动力总是比 $\Delta G_{\alpha\beta}$ 小。随着新相粒子长大,分摊在每摩尔新相上的界面能减少,因而长大驱动力随着长大过程逐渐增加。例如图 10-30(a) 所示的 $A-B$ 系的 x_0 成分 α 相,在 T_1 温度下析出 β 相, α 相和 β 相在 T_1 温度的成分-自由能曲线如图 10-30(b) 所示。当 α 相析出成分为 x_β 的富 B β 相后,一般来说,在界面附近的 α 相贫 B 。假设界面上 α 相的成分为 x'_α ,则在 α 相中离相界面远处与界面处产生浓度差为 $x_0 - x'_\alpha$,离相界面远处与界面处 B 组元的化学势差为图 10-30(b) 中的 IJ 段的数值,它驱使 B 原子向 α 相内扩散。界面和 β 相 B 组元的化学势为图 10-30(b) 中的 KJ 段的数值,它驱使 B 原子跨过界面进入 β 相。界面上 α 相成分不同(它可能从 x_0 到 x_α 之间变化), α 相

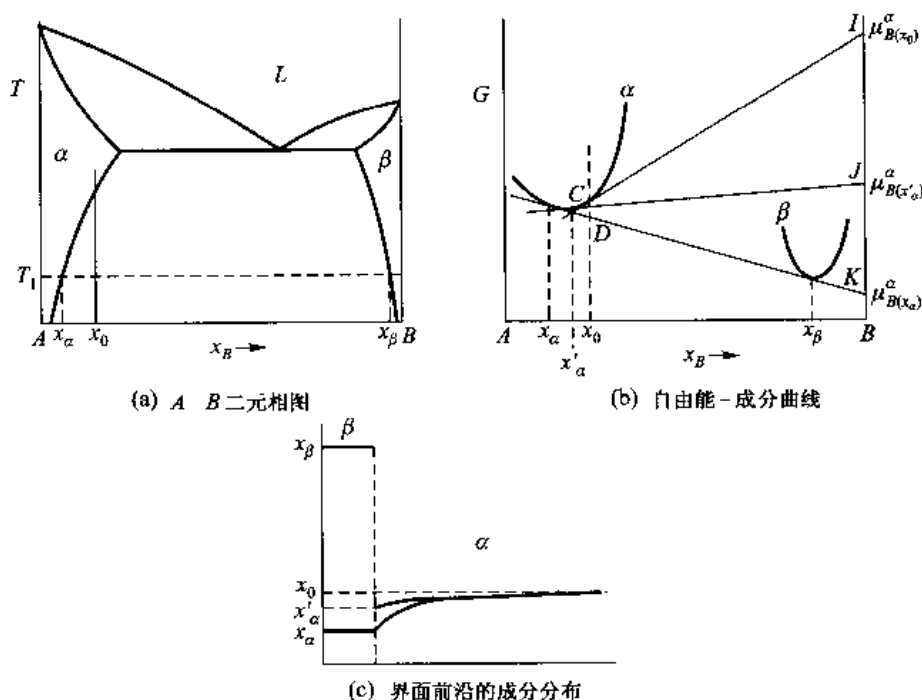


图 10-30 新相和母相成分不相同界面行动的驱动力和界面前沿的浓度分布

心部和界面上 B 组元的化学势差(浓度差)以及界面两侧的 B 组元化学势也不同。若界面上 α 相的成分从 x_0 变化到 x_a , 则界面两侧的 B 组元化学势由图中的 JK 段数值(最大值)变化至零, 而 α 相心部和界面上的化学势差即由零变化为图 10-30(b) 中的 IK 段数值。当界面过程不易进行时(界面难以迁动), 要求尽可能大的界面迁动驱动力来克服界面迁移的势垒。由于界面过程很慢, 使得有足够时间把界面推动, 使所需要吸收的溶质原子从 α 心部扩散到界面。这时界面上 α 相的成分为 x_0 , 界面迁动过程由界面过程所控制, 界面前沿 α 相的成分基本不变, 如图 10-30(c) 中的虚线所示。当界面过程很容易进行时, 只需要少许的驱动力界面即可迁移, 因而界面上的 α 相成分可以维持平衡成分 x_a 。由于界面过程很快, 只需要从 α 心部把溶质原子扩散到界面, 界面可以立刻吸收而迁移, 所以, 界面迁动由扩散过程控制, 界面前沿 α 相的成分分布如图 10-30(c) 中的实线所示。当界面前沿 α 相的成分调整为某一值 x'_a 时, 界面过程驱动力以及 α 相心部和界面上化学势差(扩散驱动力)的相对大小相等, 使得界面迁动吸收的溶质原子速率恰好和扩散所提供的溶质原子速率相平衡, 所以, 界面迁动由界面过程及扩散过程共同控制。

下面分别讨论界面过程和扩散过程控制的长大。

10.4.2.1 界面过程控制的长大

界面过程是指在界面母相一侧原子转移到新相一侧上的过程, 界面过程的具体机制以及难易程度取决于界面的结构。根据界面两侧原子在界面推移过程迁动方式的不同, 界面过程可以分为热激活和非热激活两种。

1. 非热激活长大

界面推移时原子从母相迁移到新相并不需要跳离原来位置, 也不改变相邻的排列次序, 而是靠切变方式使整层母相原子转变为新相。这个过程不需要热激活, 是非热激活长大。

如果新相的界面是半共格界面,由界面上的位错滑动引起界面向母相迁动,这就是非热激活长大过程。以这种方式移动的界面称滑动界面。但是,并非所有半共格界面都是滑动界面。滑动界面的首要条件是界面所在晶面不是界面上的位错滑移面,并且界面位错在两个相中的滑移面是连续的。位错滑移后,使每一个滑移面两侧相对发生一个大小为柏氏矢量的切动,结果使母相结构切变成新相结构。图 10-31 是滑动界面的示意图。

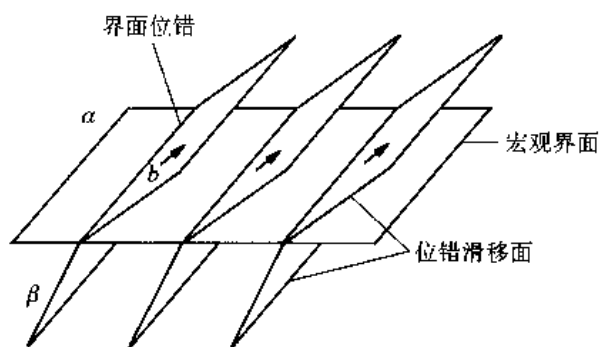


图 10-31 界面的非热激活滑动的示意图

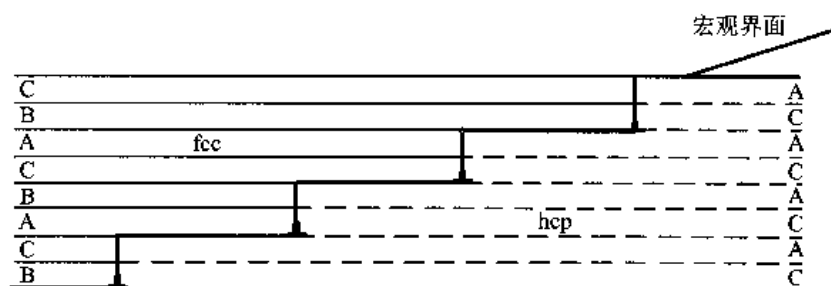


图 10-32 一组肖克莱部分位错构成 fcc 结构与 hcp 结构
间一个可滑动的半共格界面

滑动界面的一个实例是 fcc 与 hcp 之间的半共格界面,这种界面的结构是在 fcc 中每隔一个 (111) 面依次地存在一个肖克莱部分位错,如图 10-32 所示。界面中位错的滑移面在 fcc 和 hcp 中是连续的,位错的柏氏矢量和宏观界面呈一定角度。这组位错向 fcc 一侧推进,引起 fcc→hcp; 相反则引起 hcp→fcc。从宏观看,相界的面是一个任意面(可以是无理面);但从微观结构看,宏观界面由一组台阶构成,台阶高度为两个密排面的厚度,台阶的宽面是共格的。这种界面必然对应于两相的如下取向关系:

$$\begin{aligned}(111)_{\text{fcc}} &\parallel (0001)_{\text{hcp}} \\ \langle \bar{1}10 \rangle_{\text{fcc}} &\parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{hcp}}\end{aligned}$$

如果界面的位错是同一种位错,则界面移动会使晶体发生很大的宏观形状变化[图 10-33(a)],从而引起很大的应变能。为了不引起这样大的应变,一般在界面上包含 fcc 结构中 (111) 面上的 3 种肖克莱位错(例如柏氏矢量分别为 $a/[\bar{1}1\bar{2}]6$ 、 $a/[12\bar{1}]6$ 、 $a/[\bar{2}11]6$ 的位错),并且这三种位错的数量相等,这些位错滑动使滑动面两侧原子发生的排列次序和仅一种位错滑动时相同。这样的晶界滑动后就不再会发生宏观的整体变形,如图 10-33(b)所示。

其他滑动界面比上述界面复杂得多,但上面所讨论的原则仍是适用的。这类界面推移的速率往往很大,推移速率对温度不敏感。

2. 热激活长大

界面的推移靠单个原子随机、独立地跳越界面而进行。原子的跳迁需要克服一定位垒,这需要热激活帮助。所以界面的这种迁动是热激活的,界面迁动速率对温度非常敏感。相界面移动的速率和式(10-45)相似,只是把式(10-45)的 ΔG_s 换成固态转变 $\alpha \rightarrow \beta$ 的驱动力 $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$,把式

(10-45)中指数前的系数写成 B , 它包括了新相接纳原子的能力, 这时界面移动的速率为

$$v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}}{k_B T}\right)\right] \quad (10-54)$$

显然, 当恒温转变时, 长大速率是常数。当过冷度小时, 转变驱动力 $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$ 很小, $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} \ll k_B T$, 式(10-54)简化为

$$v = B \frac{\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \approx \frac{D_b}{k_B T} \frac{\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}}{d} \quad (10-55)$$

式中, D_b 是原子在晶界的扩散系数; d 是晶界的宽度。界面的迁移率 M 为

$$M = \frac{v}{\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}} = B \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)}{k_B T} \approx \frac{D_b}{k_B T} \frac{1}{d} \quad (10-56)$$

当过冷度很大, 即 $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$ 很大时, $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} \gg k_B T$, 可以为 $\exp[-\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}/(k_B T)] \rightarrow 0$, 界面迁移速率 v 为

$$v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \approx \frac{D_b}{d} \quad (10-57)$$

纯金属多形性转变中的长大过程是界面过程控制热激活长大的典型例子。但是, 一般由于纯金属中总有一些微量杂质, 在相界面上吸附了杂质, 它们会对界面的迁移起拖曳作用(见第7章), 这样会使长大速率延缓。如果转变的过冷度比较大(例如大于 50 K), 界面迁动的驱动力足够大, 这种溶质拖曳影响并不是重要的问题。

对于多形性转变时新相和母相具有完全共格界面的情况, 单个原子随机地从母相跳到新相会增加很大能量, 除了长大驱动力非常高的情况, 其推移速率是很低的。例如 $(0001)_{\text{hcp}} \parallel (111)_{\text{fcc}}$ 的共格界面[图 10-34(a)], 一个原子从 fcc 一侧跳到 hcp 一侧, 在这个原子周围出现部分位错环, 并且与这个原子相接的界面是一个高能层错面[图 10-34(b)], 结果形成了高能的不稳定结构。如果从 fcc 一侧同时转移两个原子到 hcp 一侧, 也会出现类似的高能结构, 如图 10-33(c) 所示。只有同时加入 3 个、5 个或 6 个原子才可构成比较合理的结构[图 10-34(d)、(e)]。如此看来, 共格界面的接纳能力很低, 它是很难迁动的。避免长大时遇到这类困难的办法是用台阶机制长大。若界面存在台阶, 如图 10-35(a) 中的 AB、CD 和 EF 是共格界面, BC、DE 面是长大台阶, 且台阶面是非共格的。台阶面上接纳原子比共格宽面上容易, 即接纳因子比共格面的大, 原子可以加入台阶面使台阶侧向移动。当台阶伸展把界面覆盖后, 界面沿法线方向推移了 1 个台阶厚度。当现存的台阶都沿界面推进长大完成之后, 需要出现新的台阶。新台阶靠在宽面上以非均匀形核的方式形成。虽然台阶沿侧向伸展容易, 但是形成新台阶是困难的, 所以台阶机制长大往往由共格宽面上形核产生新台阶的过程所控制。图 10-35(b) 所示为一个台阶长大的实际例子, 它是 Al-1.5% Mg₂Si 合金中析出的 Mg₂Si (β 相)。图 10-35(b) 所示是从电子

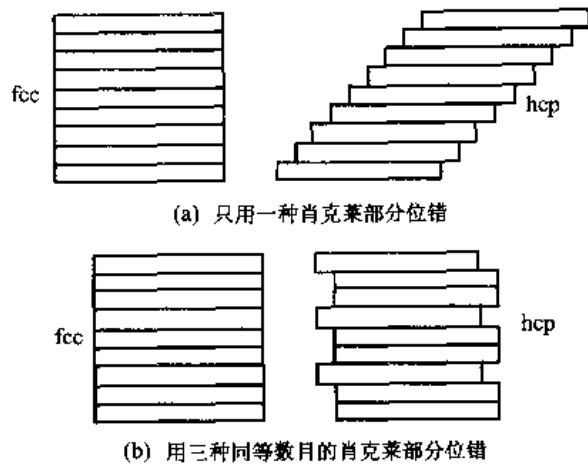


图 10-33 fcc 的密排面以不同方式切变成 hcp 结构的示意图

显微镜观察到的图像,图 10-35(b)所示为根据观察和测量描绘的析出粒子示意图(应注意到,这种析出转变并不是多形性转变)。

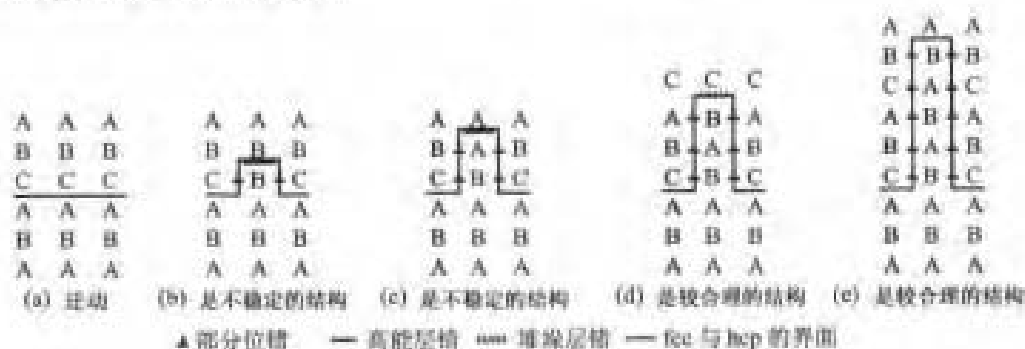
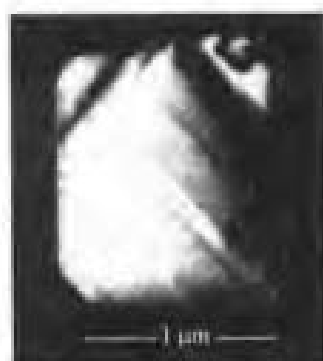


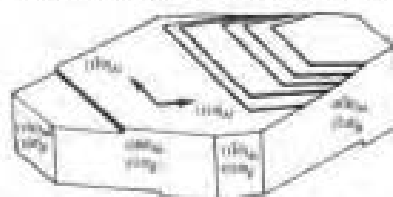
图 10-34 fcc-hcp 结构间共格界面的迁动



(b) Al-1.5%Mg₂Si 合金中的析出相 Mg₂Si(β) 的台阶长大



(a) 界面靠台阶侧向伸展而迁动的示意图



(c) (b) 照片的晶体学示意图

图 10-35 台阶长大机制

当界面以台阶机制长大时,长大速率和界面推移驱动力的线性关系[即式(10-55)]不再成立。对于一些简单的情况,长大速率正比于驱动力的平方;更复杂的情况,则会出现更复杂的关系。

一般来说,在驱动力足够高的情况下,所有类型的界面均可以连续生长,驱动力小于某个临界值时需要以台阶机制生长。对于结构非常漫散的界面(例如大角度界面),这个临界驱动力很低,以致几乎在所有条件下都是连续生长;而对于结构非常陡的界面(例如共格界面),临界驱动力太高,以致几乎都是台阶式生长。

应该注意到,对于一些复杂的相界面,例如 fcc-bcc 间的半共格界面(见第 7 章)只能靠台阶机制生长,而生长台阶的侧面可能存在相当程度的共格性,它也并不是完全由扩散控制的过程。

10.4.2.2 长程扩散控制的长大

无论是扩散过程控制或是界面过程和扩散过程共同控制长大,都是通过对新相和母相界面上扩散流量的计算来确定界面推移速率。这里仍然以图 10-30(a)所示的合金来讨论,不过把其中的成分表示由原来的摩尔分数 x 改成体浓度 C ,一切下标的意义不变。

1. 简单形状新相粒子长大

在第8章中讨论的反应扩散界面移动原理适用于具有平直界面新相长大的界面移动。现以 r 表示垂直界面的坐标,母相在界面上的成分为 C_α (如果是界面过程和扩散过程共同控制,则这一成分变为某一成分 C'_α ,它的数值取决于界面控制的程度)。当单位面积界面在 δt 时间向母相推移了 δr ,新相吸收了 $\delta r(C_\beta - C_\alpha)$ 摩尔 B 原子,这些物质应由母相中扩散输运来提供。在 δt 时间内,扩散到单位面积界面上 B 原子的数量为 $\delta t D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta}$,其中 D 是溶质在母相中的扩散系数, $\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta}$ 是在界面上母相中的浓度梯度, η 是界面位置。这样,界面迁移速率 v 为

$$v = \frac{dr}{dt} \Big|_{r=\eta} = \frac{D}{C_\beta - C_\alpha} \times \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta} \quad (10-58)$$

界面上母相中的浓度梯度可以根据具体相变的边界条件和初始条件对扩散方程解出浓度场后求得。在难以获得浓度场解析表达式的复杂情况下,可用数值解求界面的浓度梯度。现简化讨论,把式(10-58)中的浓度梯度以 $\Delta C/y_d$ 来表示,其中 ΔC 是母相中心与界面上的浓度差, y_d 是有效扩散距离。此时式(10-58)变为

$$v = \frac{\Delta C}{C_\beta - C_\alpha} \times \frac{D}{y_d} \quad (10-59)$$

如果界面是平面,随着界面向前推移,溶质不断消耗, y_d 必然连续地增加,这导致长大速率连续地下降。如果界面凸向母相, y_d 大体正比于凸出的曲率半径。球状和圆柱状新相粒子长大也使扩散有效距离增加,导致长大速率的下降。当界面的曲率半径恒定时,长大速率也恒定,圆盘状析出的边缘及针状顶端的长大就属于这种情况。

最简单和常用的一种近似解是线性梯度近似解。它假设新相界面前沿母相的浓度梯度是线性的。根据物质守恒,对于片状新相,新相两侧平面一维长大,以 2η 表示新相的厚度,其中线作为 r 坐标的原点。根据质量守恒,图10-36中所示两块阴影线面积应相等,可得 $y_d = 2\eta(C_\beta - C_0)/(C_0 - C_\alpha)$,故

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta} = \frac{(C_0 - C_\alpha)}{y_d} = \frac{(C_0 - C_\alpha)^2}{C_\beta - C_0} \times \frac{1}{2\eta} \quad (10-60)$$

因为 η 正比于 \sqrt{Dt} ,引入一个决定长大速率、量纲为1的因子——长大系数 α ,即

$$\eta = \alpha \sqrt{Dt} \quad (10-61)$$

那么,新相长大速率为

$$v = \frac{d\eta}{dt} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (10-62)$$

只要求出长大系数 α ,则可获得长大速率。把式(10-60)代入式(10-58),得

$$v = \frac{d\eta}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_\alpha} \times \frac{(C_0 - C_\alpha)^2}{C_\beta - C_0} \times \frac{1}{2\eta} \quad (10-63)$$

对式(10-63)积分,求出

$$\eta = \sqrt{Dt} \frac{C_0 - C_\alpha}{(C_\beta - C_\alpha)^{1/2} (C_\beta - C_0)^{1/2}} \quad (10-64)$$

把 η 代回式(10-63),最后得

$$v = \frac{C_0 - C_\alpha}{2(C_\beta - C_\alpha)^{1/2}(C_\beta - C_0)^{1/2}} \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (10-65)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\alpha}{(C_\beta - C_\alpha)^{1/2}(C_\beta - C_0)^{1/2}} \quad (10-66)$$

可以看出,扩散控制长大晶体的尺寸与时间的平方根成正比,长大速率与时间的平方根成反比,随时间增加而降低。实验发现,对于一维长大的情况,应用式(10-66)的效果较好。但是,当长大的晶体尺寸与其扩散场尺寸(y_d)相当时,则长大晶体的尺寸随时间的平方根增加。

对于盘状物边缘和针状物顶端增长的计算很复杂,增长速率随边缘或顶端曲率不同而不同,但是由实验观察知道它们是以恒速增长的,这说明它们的曲率半径不变,在它们的前面有一个稳态的扩散场。盘状边缘及针状顶端的曲率半径对应最大长大速率时的曲率半径,它和体系的过饱和度有关。在这里不作详细讨论。

2. 具有台阶界面的新相长大

前面讨论过同素异形转变的台阶长大,这种长大过程没有成分变化。对于长大过程伴随成分改变的情况,如果界面具有台阶(图 10-35),则台阶的宽面是半共格界面,窄面是非共格界面。由于半共格界面难以迁动,也往往靠非共格界面侧向长大而使整个界面向前推进。台阶侧向长大和盘状物边缘增长相似。析出的新相需要成分变化必须伴随长程扩散。在这种情况下,精确地解扩散方程求台阶附近的浓度场比较复杂,常用式(10-59)作侧向长大速率 u 的近似估计,令有效扩散距离 $y_d = kh$, k 是常数, h 是台阶高度,得

$$u = \frac{D\Delta C}{(C_\beta - C_\alpha)hk} \quad (10-67)$$

如果台阶宽面的宽度为 λ ,则界面推移速率 v

$$v = \frac{D\Delta C}{k(C_\beta - C_\alpha)\lambda} \quad (10-68)$$

只要各个析出物的扩散场不重叠,界面推移速率反比于台阶间距(即台阶宽面的宽度 λ)。但是,式(10-68)是假定小台阶有恒定距离 λ 得出的,这需要在长大过程中不断提供新的台阶。在宽面上一般靠重复表面形核或其他机制来产生新台阶,各种机制提供的台阶都很难具有恒定的 λ 。

一般的情况是,当界面存在台阶时,台阶侧向长大使界面有较快的推移速率。一旦台阶侧向长大面消耗尽后,界面几乎不能再推进,等待下一批台阶形成后才能使界面再推进。作为例子,观察 $w_{Ag}=15\%$ 的 Al-Ag 合金在 400°C 时 γ 片长大的情况(图 10-37),图中黑圆数据点是 γ 片随时间增厚的数据。通过这些数据可看出,增加一定厚度后,在接着的一段时间间隔内,厚度几乎不增加,这正是等待形成新台阶的阶段。另外,各阶段增厚的速率不同,这表明台阶形核是速率的控制过程。作为比较,图 10-37 中还给出同一系统由扩散控制生长时非共格平直界面增厚的上限和下限曲线。

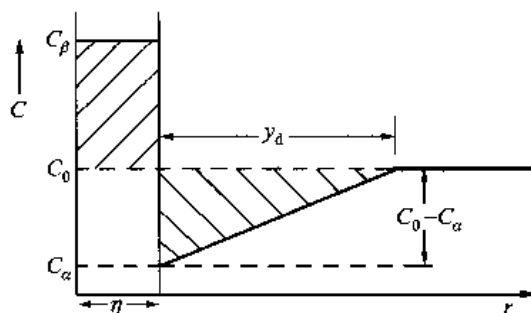


图 10-36 一维长大的线性梯度近似

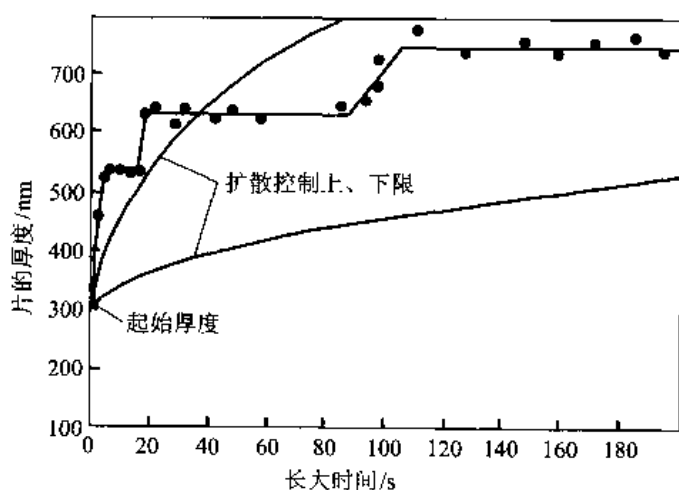


图 10-37 $w_{Ag} = 1.5\%$ 的 Al-Ag 合金在 400 °C 时 γ 相片层厚度随时间的变化

10.5 转变动力学

转变动力学指转变过程中转变量与时间的关系。下面讨论扩散型形核长大转变的动力学。

在具有一定的转变驱动力下等温、保温时,经过一段孕育期就开始转变,然后转变速率逐渐增加,一直增至某一最大速率,然后速率又逐渐下降,如图 10-38(a)所示。约翰逊(Johnson)和梅尔(Mehl)最早导出恒温转变动力学曲线的数学表达式。他们假设形核率 I 和核心的长大速率 v 都是恒值,并不随时间变化,母相和新相各向同性,形核地点在整个体积内随机分布,核心在相碰处停止长大。

设在相变时间 t 前某一时刻 τ 形成一个新相核心,如果在长大过程中未与其他新相相碰,则在 t 时刻此新相的体积 V 为

$$V = Av^3(t - \tau)^3 \quad (10-69)$$

式中, A 是形状因子,因形状不同而异,若是球状, $A = 4\pi/3$ 。若假想新相之间不相碰,并且未相变区体积不改变,则在 t 时刻内单位体积中期望获得新相的体积 X_{ex} 为

$$X_{ex} = \int_0^t V I d\tau = \int_0^t Av^3(t - \tau)^3 I d\tau \quad (10-70)$$

实际转变过程中,未转变区域的体积不断减少,式(10-70)的计算偏高。设在单位体积中新相体积所占的分数为 X ,余下未转变的体积则为 $(1 - X)$,真实的相变增量 dX 和上面讨论的假想情况下转变增量 dX_{ex} 应有如下关系:

$$dX = (1 - X) dX_{ex} \quad (10-71)$$

式(10-71)积分得

$$X_{ex} = -\ln(1 - X) \quad (10-72)$$

把式(10-72)代回式(10-70),得

$$-\ln(1 - X) = \int_0^t Av^3(t - \tau)^3 I d\tau$$

或

$$X = 1 - \exp\left(-\int_0^t v I d\tau\right) \quad (10-73)$$

因设 v 和 I 不随时间而变,故

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}Av^3t^4\right) \quad (10-74)$$

式(10-74)是按三维长大导出的,如果核心二维(板状)长大或一维(丝状)长大,把核心的体积代入式(10-73)中,则可得类似式(10-74)的方程,这时 v 和 t 的方次有所降低。这几种结果都列于表 10-2 中。

表 10-2 动力学方程 $X=1-\exp(-Bt^n)$ 中的 n 值

情 况	n 值
多形性相变、非连续沉淀、共析分解、界面控制长大等:	
形核率增加	>4
形核率为恒值	4
形核率减小	$3 \sim 4$
零形核率	3
晶界面形核(饱和后)	1
晶界边形核(饱和后)	2
扩散控制长大:	
新相由小尺寸长大,形核率增加	$>5/2$
新相由小尺寸长大,形核率为恒值	$5/2$
新相由小尺寸长大,形核率减小	$3/2 \sim 5/2$
新相由小尺寸长大,零形核率	$3/2$
新相具有相当尺寸长大	$1 \sim 3/2$
针状、片状新相具有有限长度,比两相间距小	1
长柱体(针)的加厚(端际完全相遇)	1
很大片状新相的加厚(边际完全相遇)	$1/2$
薄膜	1
丝	2
位错上沉淀(很早期)	约 $1/2$

事实上,形核率和长大速率是随时间而变的。若假定形核率 I 随时间增加而下降,其形式为 $I = a \exp(-vt)$, 其中 a 和 v 是常数。这样得出的动力学方程为

$$X = 1 - \exp(-Bt^n) \quad (10-75)$$

式(10-75)称为 Avrami-Johnson-Mehl 方程(JMA 方程)。式中, B 和 n 是取决于转变类型的参数。为了对比,把 JMA 方程也列于表 10-2 中。作为近似,一般采用 Avrami 方程的形式描述转变动力学,这时式中的 B 和 n 参数视具体情况而定。对式(10-75)两端取双对数,得

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = \ln B + n \ln t \quad (10-76)$$

由于 B 是常数,所以没有特别注意它的正、负号。将 $\ln[1/(1-X)]$ 及 t 画在对数坐标图上,可得一条直线。其斜率是 n ,截距是 $\ln B$ 。

形核和长大过程的假设不同,式(10-76)的 n 值不同,它在 $1 \sim 4$ 之间变化。对于界面控制长大的情况,形核率为恒值时, $n=4$;若形核率随时间增加, $n>4$;形核率随时间减小, $n<4$ 。在晶

界形核并且形核饱和后, $n=1$; 在晶粒棱边形核并且饱和后, $n=2$ 。对于扩散控制长大的情况, 根据形核和长大所作假设不同, 表 10-2 中汇总了在不同实验条件下观察到的 n 值。只要形核机制没有变化, n 值和温度无关。 B 值与形核和长大速率有关, 所以, 它对温度是敏感的。新相形成分数 X 随时间变化关系式 (10-74) 的图形如图 10-38(a) 所示。

把每个温度开始转变的时间和转变终了的时间分别连接起来, 该曲线称恒温转变动力学曲线 (时间-温度-转变曲线即 TTT 曲线)。对于相变, 随着驱动力的增加, 形核率和生长速率增加, 但是它们受到原子移动活动性随温度降低的影响, 所以相变速率先是增加, 然后再降低。恒温转变动力学曲线具有 C 形曲线的特征, 俗称 C 曲线, 如图 10-38(a) 所示。若从低温相转变为高温相, 常常随着温度的提高, 无论相变驱动力及扩散能力都增大, 所以相变速率亦增加, 不会出现 C 形曲线的特征, 如图 10-38(b) 所示。

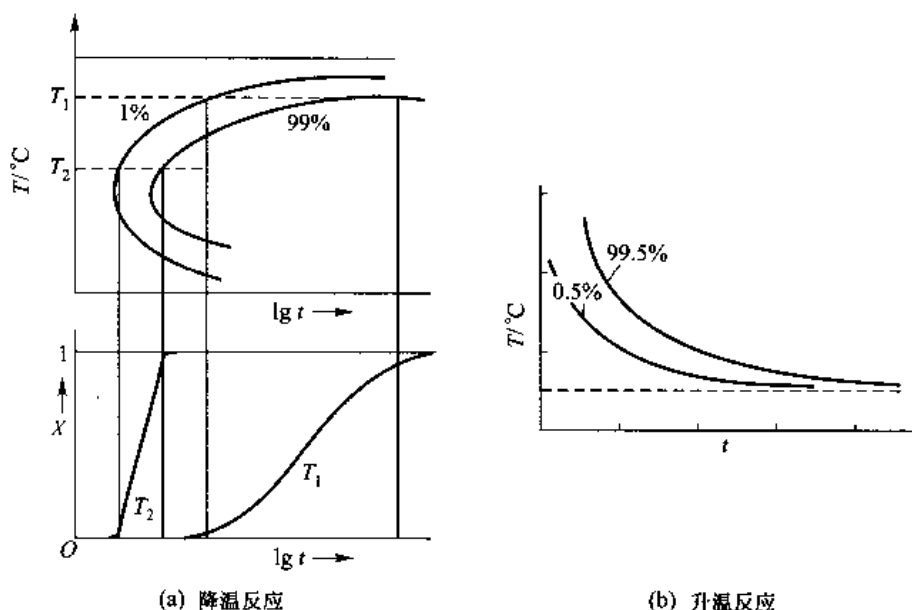


图 10-38 相变的综合动力学曲线 (TTT 曲线)

对于金属的凝固过程, 因为很难获得大的过冷, 所以一般测量不出整根 C 曲线, 看不到转变随温度下降而转变变慢的过程。但是对于粘度大的液体, 结晶过程会有很大的过冷, 可以测出完整的 C 曲线。

+++++

例题 10-5 某一转变的动力学遵从 Avrami 方程, 并知参数 $n=1.7$, 若经 100 s 转变进行了 50%, 则转变到 99% 需多长时间?

解 根据 Avrami 方程 $X=1-\exp(-Bt^n)$, 先利用 100 s 转变进行了 50%, 求出系数 B ; 设 τ 时刻转变进行 99%, 则有

$$1-0.5=\exp(-B \times 100^{1.7})$$

$$B=-\frac{\ln 0.5}{100^{1.7}}=2.759 \times 10^{-4}$$

设转变进行 99% 需要 τ 秒, 则有

$$1-0.99=\exp(-2.759 \times 10^{-4} \times \tau^{1.7})$$

即

$$\tau^{1.7}=-\frac{\ln 0.01}{2.759 \times 10^{-4}} \text{ s}^{1.7}=16\,691.45 \text{ s}^{1.7}$$

结果

$$\tau = 304.7 \text{ s}$$

+++++

10.6 亚稳平衡过渡相的形成

从相变的总体看,相变应以转变成最稳定相告终,这是因为这个过程的总吉布斯自由能降低最多。例如, $A-B$ 系中和 α 相平衡的有稳定的 β 相以及亚稳定的 β' 相,图 10-39 所示为它们在某温度 T 下的自由能曲线。成分为 x_0 的 α 相在 T 温度析出稳定的 β 相,最终变为稳定的 $\alpha + \beta$ 时自由能降低为 CD 段长度。如果析出亚稳定的 β' 相,转变为 $\alpha + \beta'$ 时自由能降低为 CE 段长度。显然,转变为稳定相比转变为亚稳定相自由能降低更多。但是,转变时形核的驱动力却不能用 CD 或 CE 来表示。为了简化讨论,用平行切线法来求形核驱动力。从图 10-38 中看出,形成亚稳相 β' 核心的驱动力 (LK 的长度) 比形成稳定相 β 核心的驱动力 (JI 段长度) 大,因而,在析出稳定平衡相之前,可能优先析出 β' 亚稳相。但从总的平衡趋势看,亚稳相将最终消失。因为 β' 是在转变为平衡相之前的一种过渡性产物,往往称为过渡亚稳相。这种过渡亚稳相能够存在多久,还要看相变的动力学条件。铁-碳合金中的 Fe_3C 相是亚稳定相的典型例子。在铁-碳合金中,石墨是稳定相,但由于它形成十分缓慢,以至于经常看到的是亚稳定的 Fe_3C 相而不是石墨。

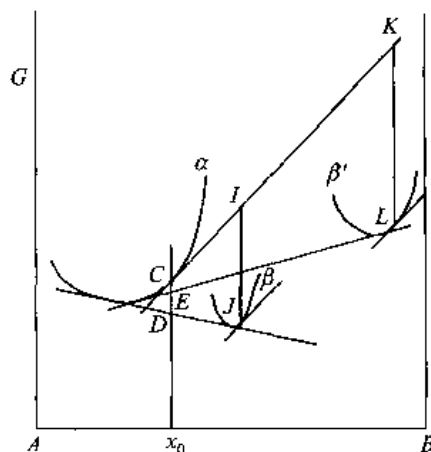


图 10-39 α 相和稳定 β 相以及亚稳定 β' 相在某温度的自由能-成分曲线

10.7 颗粒粗化——Ostwald 熟化

一个分散的第二相粒子系统,系统中第二相的量接近平衡时的数量。由于分散的第二相粒子使系统具有很高的总界面能,此时系统仍不稳定。为了减小总的界面能,颗粒将以大颗粒长大,小颗粒溶解的方式粗化。这种在成分接近平衡的基体中脱溶粒子的竞争性长大一般称做 Ostwald 熟化。粗化过程和吉布斯-汤姆逊效应有密切关系。根据吉布斯-汤姆逊效应,与颗粒相邻接基体中的溶质浓度随粒子曲率半径不同而不同,大粒子的溶解度比小粒子的溶解度低,所以在大小粒子之间的基体中形成了浓度梯度,溶质原子从小粒子边缘流向大粒子边缘,促使大粒子长大,小粒子收缩溶解。按照扩散控制长大理论,可以估算粒子长大速率。

设基体是 γ 相,粒子是球状的 β 相, γ 相与曲率半径为 r_1 的 β 相平衡时的浓度分别为 C_γ 和 C_β 。粒子以速率 v 增大,粒子长大过程在单位时间吸收的溶质量为 $v4\pi r_1^2 (C_\beta - C_\gamma)$,这些溶质原子量需要通过基体扩散来供给,流向粒子的扩散通量为 $4\pi r_1^2 D(\partial C/\partial r)$,故

$$vr_1^2 (C_\beta - C_\gamma) = r_1^2 D \frac{dC}{dr} \quad (10-77)$$

即

$$\frac{dr}{r^2} = \frac{DdC}{r_1^2 v (C_\beta - C_r)} \quad (10-78)$$

式(10-78)左端 r 从 r_1 到 ∞ 积分, 相应右边 C 从 $C = C_r$ 到 $C = C_\beta$ 积分。这里假设在离粒子远处, 基体浓度相当于粒子系统平均粒子半径 \bar{r} 所对应的溶解度 C_r , 积分后得

$$v = \frac{D(C_\beta - C_r)}{r_1(C_\beta - C_r)} \quad (10-79)$$

对于稀的端际固溶体, 根据吉布斯-汤姆逊方程, 不同半径粒子的溶解度 C_r 为

$$C_r = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT\bar{r}} \right) \quad (10-80)$$

式中, C_∞ 是粒子曲率半径为无限大时界面上母相的浓度; γ 是比界面能; V_m 是摩尔体积; R 是普适气体常数。把式(10-80)代入式(10-79), 并且认为 $C_\beta - C_r \approx C_\beta - C_\infty$, 得

$$v = \frac{2D\gamma V_m C_\infty}{(C_\beta - C_\infty)RT} \times \frac{1}{r_1} \left(\frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (10-81)$$

式(10-81)所示曲线描述于图 10-40 中。由式(10-81)可求出, 当 $r_1 = 2\bar{r}_1$ 时长大速率最大。假设粒子以最大速率长大, 即在 t 时刻平均粒子半径 \bar{r}_1 为

$$\bar{r}_1^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{3}{2} \frac{\gamma D C_\infty V_m t}{RT(C_\beta - C_\infty)} \quad (10-82)$$

式中, \bar{r}_0 为初始平均半径, 在足够长的时间后可以忽略不计。这一结果经多次广泛的定性及定量检验均比较成功, 但是仍然存在一些问题: 例如实验所得的 $\bar{r}_1^3 - t$ 的曲线斜率比式(10-82)预期的大, 并且粒子尺寸分布比预期的宽; 又例如在讨论时把基体浓度用 C_r 代替, 并且没有考虑相邻粒子对局部扩散场浓度的影响等。另外在实际过程中, 可能存在的共格应变能、界面能的各向异性及粒子形状非球状等都会使问题复杂化。

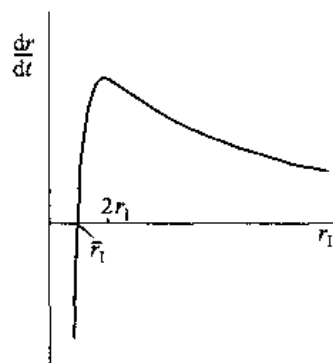


图 10-40 粒子长大速率和粒子半径的关系

粒子竞争性长大在早期形核长大时期已经存在了, 这是因为随着形核的长大, 同时基体的溶质原子浓度逐渐降低, 即降低了基体的过饱和度。这样相应的临界核心尺寸变大, 那些早期形成的核心随后长大所达到的尺寸比已增大的临界核心尺寸小时会重新溶解。

+++++

例题 10-6 Ostwald 熟化过程粒子长大速率遵循式(10-81)的关系。若第二相粒子平均半径为 $0.5 \mu\text{m}$, 设 $2\gamma V_m D C_\infty / (\Delta C R) = 5 \times 10^{-13} \text{ K} \cdot \text{cm}^3/\text{s}$, 求在 1000 K 保温 300 s 后, 原来半径为 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.55 \mu\text{m}$ 粒子长大还是溶解?

解 根据式(10-81), 半径为 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.55 \mu\text{m}$ 粒子的长大速率分别为

$$\begin{aligned} \left. \frac{dr}{dt} \right|_{r_1=0.3} &= \frac{5 \times 10^{-13}}{1000 \times 0.3 \times 10^{-4}} \left(\frac{1}{0.5 \times 10^{-4}} - \frac{1}{0.3 \times 10^{-4}} \right) \text{ cm/s} = \frac{5 \times 10^{-13}}{3 \times 10^{-6}} \times \frac{0.3 - 0.5}{0.5 \times 0.3} \text{ cm/s} \\ &= -\frac{10^{-13}}{0.45 \times 10^{-6}} \text{ cm/s} = -\frac{1}{0.45} \times 10^{-7} \text{ cm/s} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{r_1=0.55} = \frac{5 \times 10^{-13}}{1000 \times 0.55 \times 10^{-4}} \left(\frac{1}{0.5 \times 10^{-4}} - \frac{1}{0.55 \times 10^{-4}} \right) \text{ cm/s} = \frac{5 \times 10^{-13}}{5 \times 10^{-6}} \times \frac{0.05}{0.5 \times 0.55} \text{ cm/s}$$

$$= \frac{1}{0.55} \times 10^{-8} \text{ cm/s}$$

计算表明小颗粒在溶解,大颗粒在长大。

+++++

总 结

结构转变包括转变时晶体结构发生变化的相变,也包括转变时晶体结构不发生变化而只有电子自旋方式变化或有序程度变化,还包括只有组织形貌发生变化,晶体结构不变的再结晶过程。

若一个恒温转变过程降低自由能,这个转变过程就自发进行,即转变后与转变前的自由能差 ΔG 为负时转变才可以发生。一般把 ΔG 称为转变驱动力,这是转变的热力学条件。

转变一般包括形核和长大两个过程。形核是转变的开始,只有一定尺寸的核心(临界核心)才可以稳定长大,临界核心尺寸随远离平衡温度而减小。形核时,核心引起的弹性应变能抵消部分驱动力,剩余的驱动力还要补偿核心与母相间的界面能。但是,驱动力只能补偿临界核心界面能的 $2/3$,所以形成一个稳定核心还需要额外的能量(形核势垒),这部分能量称临界核心形成功,它随远离平衡温度而减小。

核心形成可以是均匀的(即核心不依赖靠背在材料内部各处形成),也可以是非均匀的(即核心以诸如模壁、晶界、位错等作为靠背形成),非均匀形核可以降低形核势垒,导致在不大的过冷度下就能够迅速形核。对于液→固转变,实际上总是非均匀形核的;而固态转变也经常是非均匀形核,只在某些特殊情况下才是均匀形核。由于固态母体(晶体)的各向异性,为了减小形核势垒,形成的核心形状多样化。形核速率取决于过冷度(或过饱和度)和原子的迁移率。冷却的转变过程中,温度对二者的影响相反,因此形核率在某个过冷度下出现最大值。

核心的长大方式取决于核心与母相之间的界面结构以及长大时的热输运和物质输运。核心界面推移由两个过程组成:其一界面过程,即界面一侧的原子摆脱母相跨越界面依附到新相中的过程;另一是扩散过程,即原子的长程扩散。由界面过程控制的长大可以是非热激活和热激活的,取决于具体的界面结构。当核心成分不同于母相时,长程扩散是必须的。核心界面的推移速率可能由这两个过程之一或两个过程同时控制。和形核一样,冷却转变的核心长大速率会在某一个过冷度下出现最大值。

转变动力学指转变过程中转变量与时间的关系。恒温转变的动力学方程的形式是 Avrami 方程 $X = 1 - \exp(-Bt^n)$,方程中的指数 n 值根据核心形状以及形核率随时间变化的情况而定。连接每个温度下的恒温转变起始时间以及终了时间得到恒温转变动力学曲线,因为在某个过冷度转变的速率最快,所以动力学曲线是 C 形的。

转变形成的新相有时不是稳定相而是亚稳相,这是因为有时形成亚稳相的形核驱动力比形成稳定相的形核驱动力还大,形核的动力学条件更优越。亚稳相最终会转变为平衡相,亚稳相能够存在多久由相变的动力学条件决定。

一个分散的第二相粒子系统,由于分散的第二相粒子使系统具有很高的总界面能,此时系统仍是不稳定的,由小颗粒溶解、大颗粒长大的方式粗化以降低系统的自由能,该过程称

做 Ostwald 熟化。

关键术语

一级相变 (first - order phase transformation)	形核率 (nucleation rate)
高级相变 (high - order phase transformation)	光滑 (小面化) 界面 (faceted interface)
连续型相变 (continuous transformation)	非光滑 (非小面化) 界面 (non - faceted interface)
无扩散型相变 (nondiffusive transformation)	连续或均匀长大 (continuous or uniform growth)
脱溶 (precipitation)	非热激活长大 (non - thermal activated growth)
驱动力 (driving force)	扩散控制长大 (diffusion - controlled growth)
过冷 (undercooling)	界面过程控制长大 (interface process controlled growth)
均匀形核 (homogeneous nucleation)	亚稳定相 (metastable phase)
非均匀形核 (heterogeneous nucleation)	转变动力学 (transformation kinetics)
润湿角 (wetting angle)	Ostwald (颗粒) 熟化 (Ostwald rippening)
惯习面 (habit plane)	
共格 (coherent)	
(弹性) 应变能 (elastic energy)	
临界核心形成功 (critical nucleation formation energy)	

练习题

10-1 由内耗法测出 Fe_3C 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的平衡溶解度为

$$C = 0.736 \exp\left(\frac{-4850}{T}\right)$$

式中, $T(\text{K})$ 为温度。求在 627°C , Fe_3C 颗粒半径为 10 nm , 100 nm 以及 1000 nm 时, 它在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度。颗粒的曲率半径多大才对溶解度有实质性的影响? $\alpha\text{-Fe}_3\text{C}$ 的界面能为 0.71 J/m^2 , Fe_3C 的摩尔体积为 $23.4\text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

10-2 纯金属同素异形转变 $\alpha \rightarrow \beta$ 在某一过冷度下两相体积吉布斯自由能差为 $7 \times 10^5\text{ kJ/m}^3$, $\alpha\text{-}\beta$ 界面能为 0.6 J/m^2 。若忽略形核的应变能, 求形成球状、立方体以及直径 (D) 和厚度 (t) 比 (D/t) 为 20 的圆盘状核心的临界核心尺寸和临界核心形成功。

10-3 导出二元合金中母相 α 和析出相 β 均为理想溶体以及规则溶体的相变总驱动力和形核驱动力 (以 J/mol 表示)。设原始成分为 x_0 , 在脱溶温度 α 相平衡成分为 x_α , 脱溶物核心成分和 β 相平衡成分近似相等为 x_β , 交互作用系数为 Ω 。

10-4 本题中使用的变量符号和上题相同, 现讨论 α 和 β 均为理想溶体的情况。在 600 K , $x_0 = 0.1$, $x_\alpha = 0.02$, $x_\beta = 0.95$, $\alpha\text{-}\beta$ 界面能为 $0.5\text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 两相偏摩尔体积同为 $10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

- (1) 求相变总驱动力和形核驱动力 (以单位体积的吉布斯自由能表示)。
- (2) 求均匀形核的临界核心尺寸 (球状)。
- (3) 脱溶后, 脱溶粒子间距为 50 nm , 则粒子平均半径为临界核心半径 r^* 的多少倍?
- (4) 转变前后总吉布斯自由能降低多少? 还有多少以界面能形式保留下来?

10-5 Al-Mg 置换固溶体,试估计溶质原子 Mg 产生的错配应变能,以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\text{eV}/\text{原子}$ 表达。说明估算时所用的假设。已知 Al 的原子半径为 0.143 nm ,切变模量 $G = 2.5 \times 10^{10} \text{ Pa}$,Mg 的 a 轴长 0.32 nm 。

10-6 设母相和析出相的切变模量 G 相同,母相是各向同性连续介质。若形成共格的核心,导出球状和圆盘状核心长大丧失共格时的尺寸表达式。

10-7 Al-Ag 和 Al-Cu 合金中,从以 Al 为基的固溶体中分别析出富 Ag 和富 Cu 的析出物。Al、Ag 和 Cu 的原子半径为 0.143 nm , 0.144 nm 和 0.128 nm 。若简单地由原子半径估计错配度 δ ,并简单地认为析出物的非共格界面能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,共格界面能为 $0.05 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,Al 的切变模量 $G = 2.6 \times 10^{10} \text{ Pa}$,又设析出物的切变模量和 Al 相同,估计这两种析出物丧失共格的尺寸。

10-8 α 为母相, β 为析出相, $\alpha-\beta$ 界面能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\alpha-\alpha$ 界面能为 $0.6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$;

(1) 求 β 相在 α 相界面上形核(双球冠状)的接触角 θ 以及在界面上形核的 $f(\theta)$ 因子。

(2) 利用题 10-4 中数据的结果,设 α 相界面厚度 δ 和晶粒直径 D 之比 $\delta/D = 10^{-5}$,求 $\ln(I_2/I_3)$ (I_2 和 I_3 分别为在界面和在晶粒内形核的形核率)。

10-9 γ 相晶粒直径为 1 mm ,晶界厚度为 1 nm ,在 1000 K 析出 α 相, $\gamma-\alpha$ 非共格界面能为 0.5 J/m^2 ,共格界面能 0.05 J/m^2 , α 相在 γ 晶界上接触角为 60° ,形核驱动力 $\Delta C_1^V = 5 \times 10^8 \text{ J/m}^3$, α 和 γ 相的摩尔体积约为 10^{-5} m^3 。若在晶内以共格圆盘状(直径 D 和厚度 t 之比 $D/t = 10$)均匀形核以及在晶界上非均匀形核(双球冠状,界面都是非共格),哪一种情况的形核率大?

10-10 利用题 10-4 的结果,设母相(fcc 结构)的 $G = 5 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $\nu = 0.3$,最近邻原子间距为 0.14 nm 。若在刃型位错上形核,如果简单地假设核心是圆柱状,长度为直径的两倍,又设位错密度为 10^6 cm^{-2} (简单地认为都是刃型位错),位错线上每原子面包含 10 个原子,试估计 $\ln(I_{\text{位错}}/I_{\text{均匀}})$ 并求核心临界直径。

10-11 纯铁发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 多形性转变,界面是非共格的,估计在 1150 K 以及 900 K 时 $\alpha-\text{Fe}$ 界面的迁移速率。晶界扩散激活能近似为 120 kJ/mol ,原子间距约为 0.248 nm 。

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{J/mol})$$

式中,各系数为:

温度范围/K	A	B	C	D	E
$740 < T \leq 860$	-269 693	1 294.373	-2.288 242	$1.779 4 \times 10^{-3}$	$-5.156 663 \times 10^{-7}$
$860 < T \leq 940$	5 442 896	-24 104.31	40.029 58	$-2.953 537 \times 10^{-2}$	$8.167 968 \times 10^{-6}$
$940 < T \leq 1080$	243 631.7	-932.283 2	1.350 039	$-8.736 977 \times 10^{-4}$	$2.126 265 \times 10^{-7}$
$1080 < T \leq 1240$	587 297	-1 967.562	2.473 726	$-1.382 798 \times 10^{-3}$	$2.898 708 \times 10^{-7}$

10-12 $w_C = 0.25\%$ 的 Fe-C 合金, γ 相在 800°C 保温析出 α 相, α 相只在 γ 相的晶界形核,很快形核位置饱和,即 α 铺满了所有 γ 相的晶界,再增厚长大。 $\alpha-\gamma$ 界面是非共格界面, γ 相的晶粒直径为 0.04 mm ,平衡成分为 $C_\gamma = 0.32\%$, $C_\alpha = 0.02\%$ 。在 800°C 时,碳在 $\gamma-\text{Fe}$ 中的扩散系数为 $1.34 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, α 长大时, γ 相中浓度梯度近似为线性,求平衡时 α 相的厚度以及达到平衡时的时间(忽略形核饱和的时间)。

10-13 锰在 282°C 时 $\beta \rightarrow \alpha$ 等温转变的转变量摩尔分数 x 和转变时间的关系如下所列

x	0.04	0.18	0.49	0.89
t/s	1 260	2 000	2 820	3 900

假设转变动力学服从 Avrami 关系,求出其中指数 n ,并推断可能的形核及长大方式。

10-14 当转变时间很短时,Avrami 方程可作怎样的简化?在此基础上证明:

(1) 若形核都在晶粒角上,并且假设晶核都在转变开始瞬间形成,形核位置饱和,核心以恒速长大,以简单的模型利用 Avrami 简化式子证明指数 $n = 3$ 。

(2) 若在晶界形核,并且假设晶核都是在转变开始瞬间形成,形核位置饱和,核心以恒速长大,以简单的模型利用 Avrami 简化式子证明指数 $n=1$ 。

10-15 $A-B$ 二元系,富 B 的 β 相颗粒分布在 α 相中,颗粒尺寸不均匀,平均半径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 。 $\alpha-\beta$ 界面能为 $0.5\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$,在 $1000\ \text{K}$, α 相中扩散系数为 $10^{-11}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,两相的摩尔体积近似为 $2\times 10^{-7}\ \text{m}^3$, α 相和 β 相的平衡浓度分别为 2% 和 90%:

(1) 在此时,半径为 $0.05\ \mu\text{m}$ 及 $1.5\ \mu\text{m}$ 颗粒的界面移动速率是多大?

(2) 求平均半径从 $0.1\ \mu\text{m}$ 长大到 $0.3\ \mu\text{m}$ 所需要的时间?

参 考 文 献

[1] D A Port, K E Eastering. Phase Transformations in Metals and Alloys. London: Chapman & Hall 1992.

[2] 冯端,师昌绪,刘治国. 材料科学导论. 北京:化学工业出版社,2002.

[3] R W Cahn. Physical Metallurgy (4th edition). New York: Elsevier Science Publishing, 1996.

[4] G Gottstein. Physical foundations of Materials Science. Berlin: Springer - Verlag, 2004.

11 凝固

本章之前的大多数章节从静态角度介绍材料的结构及缺陷,绝大多数实际材料是铸造后经过热处理才使用的。热处理工艺赋予了材料所期望的使用性能,如必要的延展性(深冲钢板)、高的耐热性能(如镍基高温合金)、高的强度或硬度(如马氏体时效钢)。热处理工艺的来源是在不同温度下的各种结构转变。转变类型不同,材料的各种性能也不同。

要清楚地了解材料中各类转变的本质,就需要知道材料转变过程中内部结构、组织、成分是如何变化的。要定量描述它,就要从相变的热力学、动力学、晶体学及形貌特征等方面进行,这是介绍各类转变的出发点。为了更一般化,从全局的角度了解转变的规律,本章将先介绍从液态到固态的转变,然后在下一章介绍固态中的转变。

为了易于了解各类转变的本质,将分开介绍各类转变。但在实际生产过程中,往往是几种转变同时或交替进行,这样是为了使材料获得更好的使用性能。例如,现在生产中广泛采用的连铸连轧工艺代替了传统的首先铸造然后轧制的工艺,这时凝固、形变、各类相变、再结晶过程会重叠;再有,传统热、机械处理(指先形变使奥氏体再结晶晶粒细化,再加速冷却发生奥氏体向铁素体的转变细化晶粒)得到的组织不如奥氏体在大过冷下通过大形变使相变及再结晶同时或相继完成,后者可极大地细化晶粒到约 $1\text{ }\mu\text{m}$ (原来约为 $10\text{ }\mu\text{m}$),使强度提高近一倍。这些过程涉及了两种以上的转变,可以称之为组合转变。即便如此,也只有更清楚地了解各类转变本质,才能更深入研究和利用各种组合转变。

本章以及下一章中使用了较多转变过程的组织照片,它们多数是在光学显微镜较低倍数下观察到的。认识各类转变对应的组织对材料科学工作者十分重要。本章和下一章所涉及的基本原理在上一章已经讨论,下面的讨论着重于各类转变的特点。

11.1 凝固的过冷与再辉

从上一章的讨论知道,要有过冷度(即 $\Delta T > 0$)才可能自发地进行凝固。实际测得的冷却曲线表明(如图 11-1 所示),凝固结晶开始的温度总是在平衡熔点以下,然后伴随着凝固潜热的释

放,液相的温度又会升高,这就是所谓的再辉现象。再辉的强弱与环境对系统的热提取率有关,热提取率越大,再辉越不明显。对纯金属而言,一般情况下,温度回升到 T_m 以下某一个温度,潜热释放的速率和热提取率相等,液相温度不再改变,冷却曲线上出现一个平台,直至凝固结束以后,体系的温度又继续降低[图 11-1(a)]。如某环境的热提取率特别高(环境和体系的温差特别大时),则体系的温度在结晶出现以后仍会继续降低,只不过下降速率变慢[图 11-1(b)]。如果热提取率特别小,也会出现潜热释放使液相温度回升到 T_m 以上导致凝固中断甚至已凝固相发生部分重熔的现象。一般而言,因为合金的凝固在一个温度范围内发生,所以冷却曲线不会出现平台。

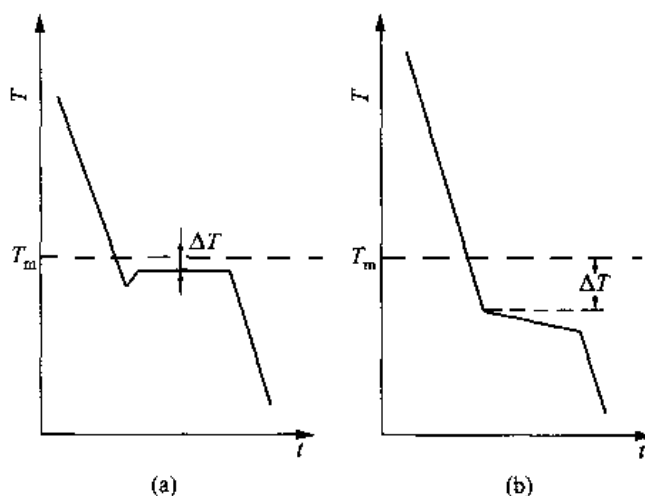


图 11-1 凝固时的冷却曲线

+++++

例题 11-1 金在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和熔点之间的热容可用 $C_p = 23.72 + 5.18 \times 10^{-3} T$ [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] 表示,金的熔化热为 $12\,570\text{ J/mol}$,平衡凝固温度为 $1\,337\text{ K}$,试求在绝热条件下要有多大过冷度, 1 mol 金才能完全凝固而温度不回升到熔点?

解 过冷液体凝固放出潜热,使液体温度升高。在绝热系统中,若每摩尔液体由温度 T 上升到熔点吸收的热等于摩尔熔化热时,凝固的液体会重新熔化。 $\Delta H = \int C_p dT$,即

$$\begin{aligned} 12\,570 &= \int_T^{1337} (23.72 + 5.18 \times 10^{-3} T) dT = 23.72(1\,337 - T) + \frac{1}{2} \times 5.18 \times 10^{-3} (1\,337^2 - T^2) \\ &= 31\,713.6 - 23.72T + 4\,629.8 - 2.59 \times 10^{-3} T^2 \end{aligned}$$

整理得

$$2.59 \times 10^{-3} T^2 + 23.72T - 27\,083.8 = 0$$

解上方程,得

$$T = 1\,026\text{ K}; \Delta T = (1\,337 - 1\,026)\text{ K} = 310.3\text{ K}$$

注意,这仅是理论计算的结果。在一般情况下,纯金属发生均匀形核的最大过冷度约为 $0.2T_m$ (见表 10-1)。另外,凝固时往往非均匀形核起主导作用,故在实际条件下不可能达到上述计算所得的过冷度。

+++++

11.2 单相固溶体凝固

11.2.1 平衡凝固与非平衡凝固

固溶体凝固在一个温度范围内进行,并且在两相区范围液相和固相的平衡成分不同。把固相平衡成分和液相平衡成分的比值定义为平衡分配系数 k_0 ,即

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (11-1)$$

图 11-2 所示为两种不同平衡分配系数体系的相图。图 11-2(a) 是 $k_0 < 1$ 的情况,图 11-2(b) 是 $k_0 > 1$ 的情况。下面的讨论如果没有特别指出,则都是指 $k_0 < 1$ 的情况。 $k_0 > 1$ 情况的讨论和分析方法与讨论 $k_0 < 1$ 时相似。

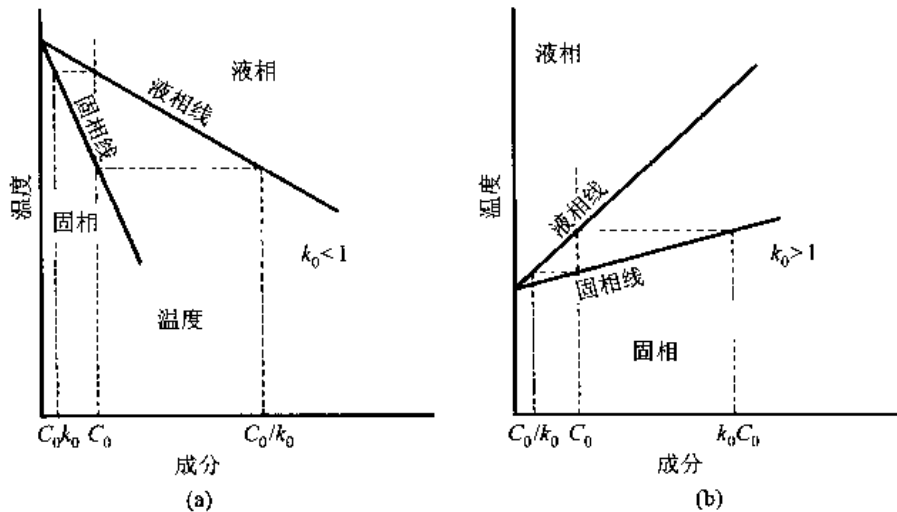


图 11-2 平衡分配系数

平衡凝固是指在凝固过程中固相和液相始终保持平衡,它们的成分是平衡成分,即冷却时固相和液相的整体成分分别沿着固相线和液相线变化。讨论图 11-3(a) 中成分为 C_0 的 $A-B$ 体系的液相凝固。液相缓慢冷却到液相线温度时开始凝固,结晶的固相成分是 $k_0 C_0$ 。冷却到 T_1 温度时固相和液相的成分分别为 α_1 和 L_1 ,用杠杆定律求得固相和液相的相对量分别是 10% 和 90%。冷却到 T_2 和 T_3 温度时也存在平衡的固相和液相,不过固相的相对量增加。冷却到达固相线温度时凝固完毕,固相的成分是系统的成分 C_0 。因为在每个温度结晶出来的固相成分不同,需要有足够的时间扩散均匀,所以,这样的凝固必须在非常慢的冷却速率下才能实现。

平衡凝固一般很难实现。当冷却速率稍大时,在每个温度间隔固相的溶质分子不可能扩散均匀,即固相的整体成分不可能达到平衡成分,这就是非平衡凝固。现在看图 11-3(b) 中成分为 C_0 的 $A-B$ 体系的非平衡凝固过程。液相合金冷却到液相线以下某温度 T_1 开始结晶,结晶时设液-固界面两侧固相和液相保持局部平衡,按照相图可知,这时结晶的固相成分应为 α_1 ,界面处的液相成分为 L_1 。继续冷却,例如在 T_2 下凝固的固相成分是 α_2 。因为在固相中的溶质原子

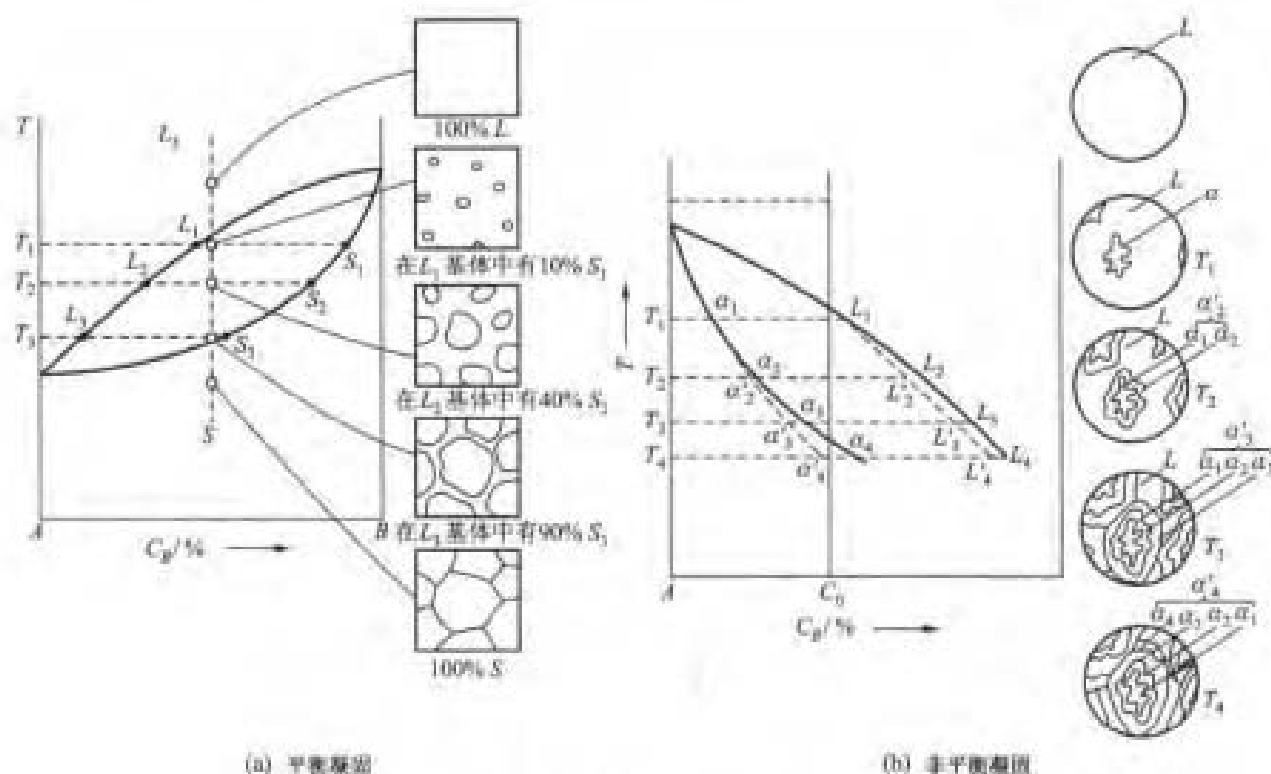
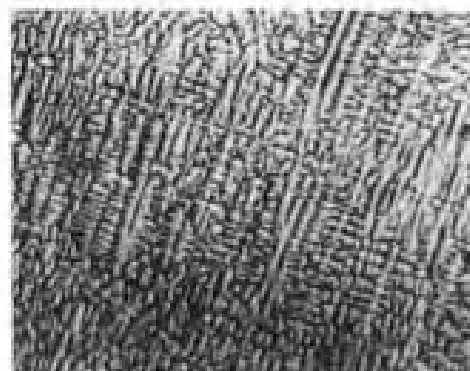


图 11-3 固溶体凝固过程的示意图

来不及扩散均匀(有时在液相中也是如此),这样,在 T_1 和 T_2 温度间隔中固相的整体平均成分应为介于 α_1 和 α_2 之间的某一成分,设为 α'_1 。同样,在液相中整体平均成分也应与 L_2 有所偏离。因为原子在液相中的扩散能力要大得多,即使不考虑流动造成浓度的均匀化过程,这种偏离较之固相也要小得多。在随后的冷却过程中,这种情况不断重复进行,一直到全部液相都凝固完毕为止。这样,把冷却过程每一个温度下固相和液相的整体平均成分分别连接起来,得到图 11-3 (b)相图中偏离平衡固相线和平衡液相线的两条虚线。冷却速率越高,这种偏离越大。根据杠杆定律可以发现,在同一温度下,非平衡凝固的固相量比平衡凝固的固相量少;另外,非平衡凝固完全凝固的温度比平衡凝固完全凝固的温度低。

由于固体中没有扩散均匀,所以在一个晶粒内从开始结晶心部到晶粒外边缘的成分是变化的。图 11-3 (b)右侧示意性地描述了凝固过程以及在晶粒内的成分不均匀分布。成分的不均匀分布称偏析。因为合金结晶通常按树枝状长大(见 11.2.4 节),这种成分不均匀分布是树枝状的,同时不均匀分布的尺度只是一个晶粒的大小,所以称这种偏析为树枝状显微偏析或晶内偏析。具有这种偏析的凝固体,由于其内部成分不均匀,经浸蚀后各处的浸蚀程度不会相同,在光学显微镜下会显现出树枝状的形态。图 11-4 所示为 $x_{Cu}=25\%$ Ni-Cu 合金快

图 11-4 $x_{Cu}=25\%$ Ni-Cu 合金凝固的树枝状偏析合金($\times 10$)

凝固后的组织,显示出凝固后的树枝偏析。凝固的这种偏析不是平衡态,如果把具有偏析的合金加热到高温,并保温足够时间,成分会重新均匀化。

11.2.2 界面前沿的溶质原子再分布

从上面的讨论可知,溶质原子在凝固过程中发生再分布,凝固时溶质原子在液相(特别在界面的前沿)富集,降低了凝固点;再由于热消散的结果,在液相中存在温度梯度,结果会出现所谓的组分过冷,导致固-液界面的不稳定,从而凝固对组织形貌有重大的影响(见 11.2.4 节)。另外溶质原子在凝固过程的再分布还会使凝固后的合金出现偏析,偏析对合金的性能亦有重要影响,因此有必要深入地讨论凝固过程中溶质的再分配。

为了研究方便,讨论平直界面前沿的溶质原子再分布。考虑一个水平放置的圆棒状合金熔体(如图 11-5 所示),凝固从一端开始,逐渐向液相推进,这时宏观界面是平整的。为了简化讨论,作如下的假设:

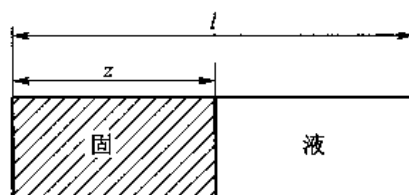


图 11-5 水平放置的棒状合金从一端开始顺序凝固

(1) 晶体长大时界面始终处于局部平衡状态,即界面两侧的浓度符合相应温度下相图所给出的平衡浓度。

(2) 没有过冷,也不考虑长大时的动力学过冷。

(3) 界面的推移由其前沿的溶质扩散所控制。

(4) 一般情况下,由于溶质在液体内的扩散系数(约为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)比固体内的(约为 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)大几个数量级,因此忽略固相内的扩散。

(5) 相图中的液、固相线均近似为直线。即平衡分配系数不随温度变化。

以下将讨论几种不同的情况。

11.2.2.1 液相溶质完全均匀混合的情况

这种情况显然是非平衡凝固中最简单的情况。实践证明,在相当多的情况下,可以近似按照这一情况处理。设凝固体积分数为 f_s (z/l , 见图 11-5) 时有 df_s 的固相形成,如界面两侧固相成分为 C_s ,液相为 C_l 。由溶质守恒可知,形成微量固相 df_s 所排出的溶质原子量 $(C_l - C_s)df_s$ 应等于液相内溶质原子量的变化 $(1 - f_s)dC_l$, 即

$$(C_l - C_s)df_s = (1 - f_s)dC_l \quad (11-2)$$

整理式(11-2),并且用 $C_s = k_0 C_l$ 关系,得

$$\frac{df_s}{1 - f_s} = \frac{dC_l}{C_l(1 - k_0)}$$

上式两边积分,并因为 $f_s = 0$ 时 $C_l = C_0$,得

$$(k_0 - 1)\ln(1 - f_s) = \ln\left(\frac{C_l}{C_0}\right)$$

即

$$C_l = C_0 f_s^{k_0 - 1}$$

或

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1}$$

(11-3)

式中, $f_L = 1 - f_s$ 为液相的体积分数。

式(11-3)称为非平衡杠杆定律或 Scheil 方程。不难看出,如果 $k_0 < 1$,随着凝固的进行, f_L 越来越少,固相及液相溶质浓度越来越高。再看图 11-6(a)所示 A-B 合金系 C_0 成分合金凝固

的例子。合金液体自一端冷却,在 T_1 温度开始凝固,此时生成的固相成分为 $k_0 C_0$ 。由于固相把溶质原子排到液相,故液相成分比 C_0 高,如图 11-6(b)所示。随着温度下降,凝固的固相成分比开始凝固时高,同时液相富集的溶质原子越多,如图 11-6(c)所示。当温度下降到共晶温度 T_E 时,界面上固相浓度达到固溶体最大溶解度的浓度 C_{\max} ,而所余下液相浓度却达到共晶成分 C_E ,这部分液相最后凝固为共晶,如图 11-6(d)所示。凝固后固相的浓度分布和式(11-3)描述的相符。

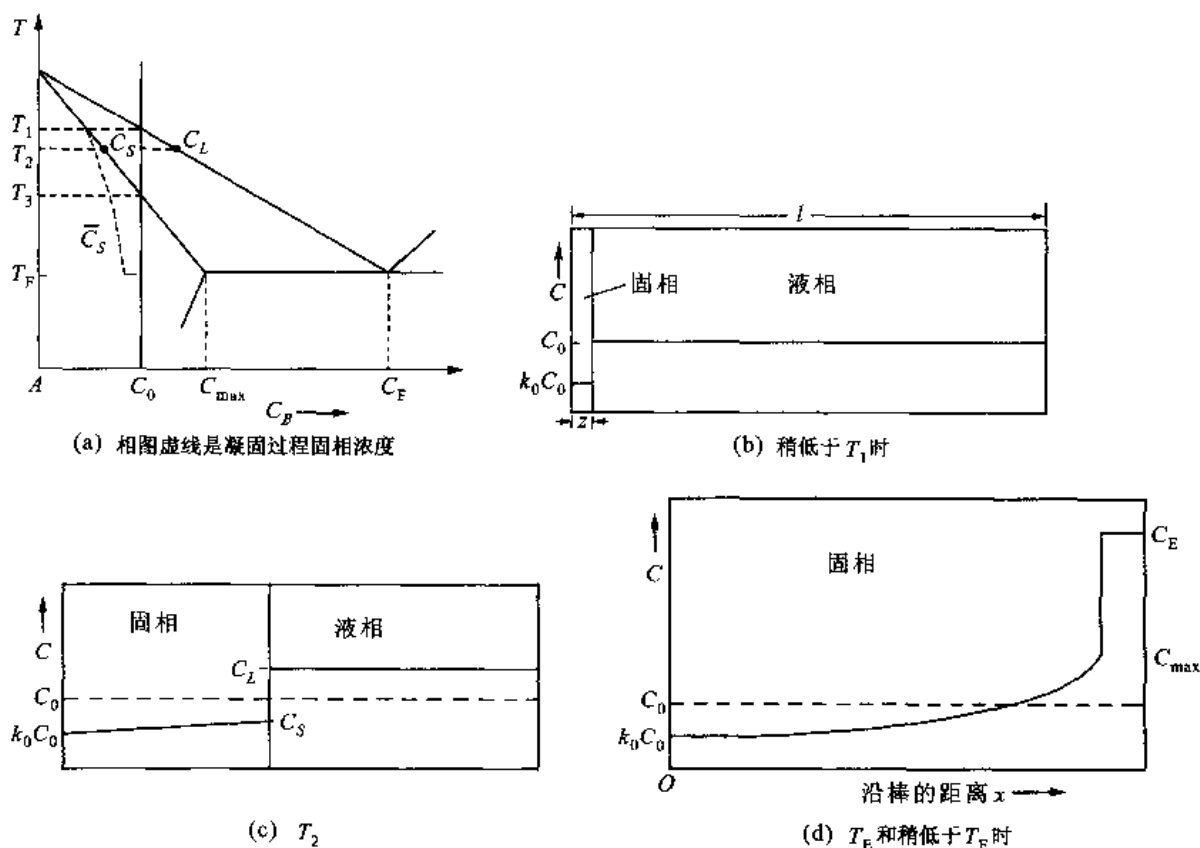


图 11-6 成分为 C_0 的合金从一端顺序凝固(界面是平面, 假设固相完全不扩散而液相均匀混合)

+++++
例题 11-2 根据图 11-7 所示二元相图:(1)画出 900°C 和 600°C 的各相成分自由能曲线示意图。(2)说明 $w_B = 15\%$ 的合金在缓慢冷却时发生的组织变化,计算组织相对量和相的相对量。(3)如果从一端顺序冷却,设固体的扩散可以忽略,液体完全搅拌均匀,这时它的共晶量比缓慢冷却时多了多少?

解 (1) 两温度下的自由能曲线如图 11-8 所示。

(2) $w_B = 15\%$ 合金缓冷时先析出 α 相,到共晶温度后,进行共晶反应生成 $(\alpha + \beta)$ 共晶体,先共晶 (α) 相对量 $A^{(\alpha)}$ 和共晶 $(\alpha + \beta)$ 的相对量 $A^{(\alpha + \beta)}$ 分别是

$$A^{(\alpha)} = \frac{28 - 15}{28 - 8} = 65\%; A^{(\alpha + \beta)} = 1 - A^{(\alpha)} = 35\%$$

α 相的相对量 A^α 及 β 相的相对量 A^β 分别是

$$A^\alpha = \frac{92 - 15}{92 - 8} = 91.7\%; A^\beta = 1 - A^\alpha = 8.3\%$$

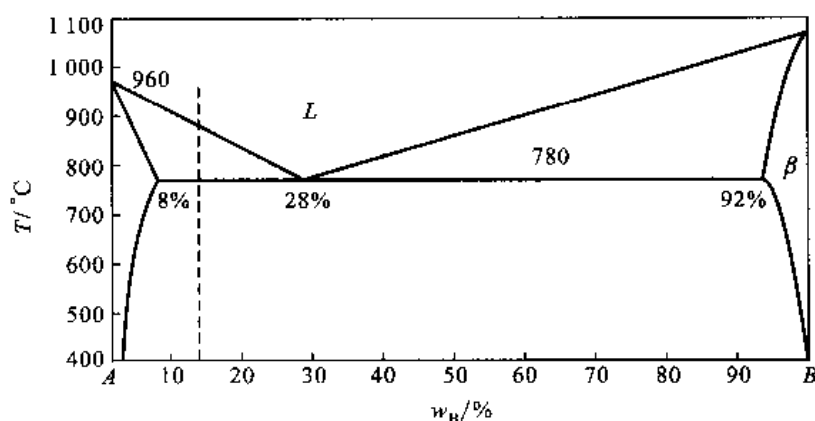


图 11-7

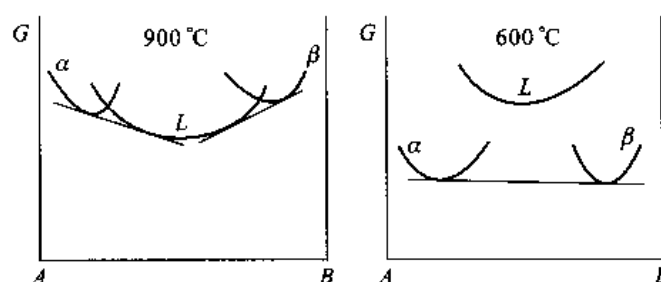


图 11-8

(3) $w_B = 15\%$ 的合金在一端顺序冷却,固体的扩散可以忽略,结晶出的 α 相成分以及剩余液相成分可用式 (11-3) 描述。根据相图,平衡分配系数 k 为

$$k = \frac{8}{28} = 0.2857$$

液相成分变为 $w_B = 28\%$ 时,剩余的液相将全部转变为共晶组织。用式 (11-3),得

$$C_L = C_0 f_L^{k-1} = 15 f_L^{0.2857-1} = 28$$

即

$$f_L = \left(\frac{28}{15} \right)^{\frac{1}{0.2857-1}} = 41.7\%$$

这部分液相随后全部转变为共晶,所以共晶量多了 $41.7\% - 35\% = 6.7\%$ 。

+++++

11.2.2.2 液相无对流,溶质原子仅借液相中的扩散重新分布

如果没有搅拌和对流,液相内只能靠扩散进行成分均匀化。现在仍以图 11-6(a) 中的 C_0 成分合金凝固为例来讨论。开始凝固时固相的溶质浓度必为 $k_0 C_0$,继续冷却,界面前沿的液相浓度必然高于 C_0 。由于没有搅拌和对流,液相中离界面较远的地方仍然保持原始成分 C_0 ,这样在界面前沿就出现了浓度梯度,如图 11-9(a) 所示。扩散使得界面前沿的浓度场发生变化,变化量为 $D_L d^2 C / dx^2$;另外,凝固时界面向前推进排出溶质原子,使界面前沿浓度场的浓度增加,增加量为 $v dC / dx$,其中 v 是界面推移速率。结果,界面前沿的浓度场随时间改变的微分方程为

$$\frac{dC}{dt} = D_L \frac{d^2 C}{dx^2} + v \frac{dC}{dx} \quad (11-4)$$

现在来分析凝固过程。凝固时固相的溶质浓度比 C_0 低,使得界面前沿有溶质的堆积,因为

质量守恒,图 11-9(a)中固相和液相的阴影部分面积应相等。溶质的堆积在界面前建立了浓度梯度,导致溶质原子向液相远处扩散。界面的不断推进,堆积的溶质越多,浓度梯度越大,扩散越快。当界面温度达到如图 11-6(a)所表达的 T_3 温度时,界面推进所排出的溶质量等于液相中溶质扩散走的量,此时,界面前沿的浓度场不再随时间改变,即 $dC/dt = 0$,凝固便进入平稳态。在进入平稳态之前是一个过渡阶段,称起始瞬态,求解该阶段液相和固相的浓度场比较复杂。在平稳态下,液相溶质浓度场的微分方程变为

$$D_L \frac{d^2 C}{dx^2} + v \frac{dC}{dx} = 0 \quad (11-5)$$

这个方程是常系数线性常微分方程,利用其特征代数方程求根,然后得出它的通解为

$$C_L = A + B \exp(-vx/D)$$

利用现在的边界条件 $C_L(0, t) = C_0/k_0$, $C_L(\infty, t) = C_0$ 求出系数 A 和 B 为

$$A = C_0; B = C_0/k_0 - C_0$$

把 A 和 B 代回通解,得

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{vx}{D_L}\right) \right] \quad (11-6)$$

图 11-9(b)所示为在平稳态下浓度分布的情况。从图 11-9(b)中看出,从界面到成分为 C_0 处是溶质原子富集层。当 $x = D_L/v$ 时, $C_L - C_0$ 值降到最大值 $C_0(1 - k_0)/k_0$ 的 $1/e$,把这个距离称特征距离。当液-固相界面离凝固器终端的距离小于 D_L/v 时,终端的浓度就不再是 C_0 ,显然这时式(11-6)也就不再适用。这个最后的阶段称最终瞬态。和 11.2.2.1 节讨论的第一种情况一样,如界面的浓度高于共晶成分,在共晶温度下就会析出共晶体,如图 11-9(c)所示。

由式(11-6)可知,界面前沿浓度分布的主要参量为 k_0 、 v 及 D_L ,加大界面移动速率和减小扩散系数的作用相似,都使界面前沿液相的浓度分布变陡。图 11-10 所示为 v 、 D_L 和 k_0 对液相中浓度分布的影响。

11.2.2.3 对流对界面前沿浓度分布的作用

实际生产中,要使液相完全混合需要强烈的搅拌,这难以实现,但对流的作用总是或多或少地存在,它可能由液相中各部分温度差异而造成(自然对流),也可能是人为实施搅拌(强制对流)造成。此时,物质的宏观输运由对流和扩散两个过程造成,精确描述这种情况的浓度分布极其困难。但是不管对流如何强烈,对流作用在液-固界面总会受到一定的阻碍,在界面前沿会有一个平行于界面的薄层流,其中流体的运动方向平行于界面,因此这种层流不可能导致垂直于界面的物质输运,也就是说在这一薄层内,仅能依靠扩散进行物质输运,这一薄层又称为扩散边界层,以 δ 表示它的厚度。基于这一事实,可以将界面前沿的液体分为扩散边界层和扩散边界层以

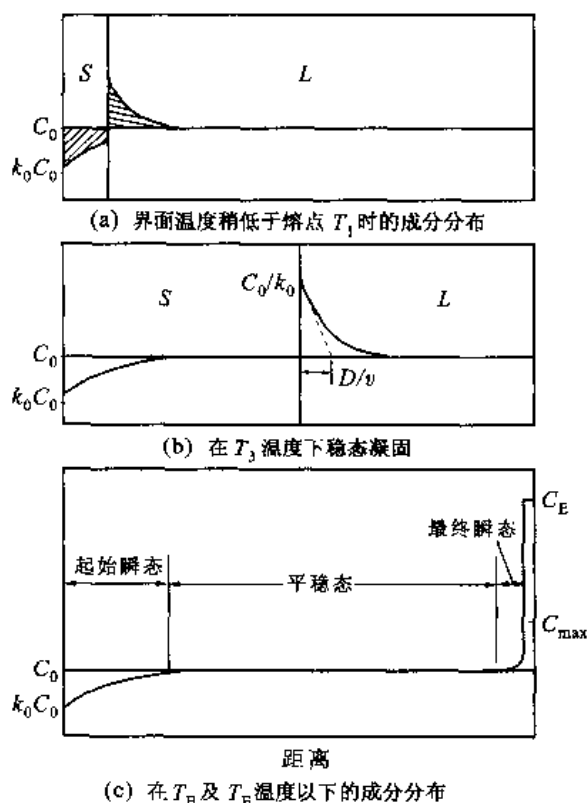


图 11-9 图 11-6(a)中成分为 C_0 的合金从一端顺序凝固,界面为平面(假设固相中完全不扩散,液相中无搅拌,仅有扩散)

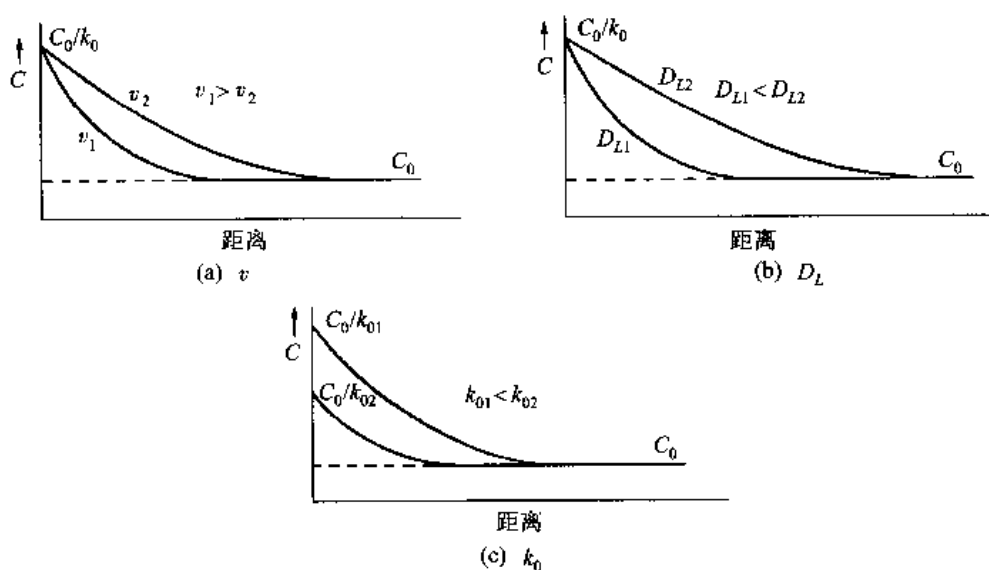


图 11-10 凝固速率 v 、扩散系数 D_L 和平衡分配系数 k_0 对
平稳态凝固界面前沿浓度的影响

外两个部分。在边界层内,成分的均匀依靠扩散实现;在扩散边界层以外,由于对流使成分得以保持均匀。

和上一节讨论的情况相同,在平稳态阶段,界面前沿的浓度分布必满足式(11-5)所给出的微分方程。因为扩散边界层外存在对流,界面处的液相浓度必然低于无对流的情况,设为 C_l^* 。相应界面的固相成分 $C_s^* = k_0 C_l^*$ 。另外,如液相容积很大,扩散边界层外的浓度实际上不受凝固的影响,即距离界面 $x = \delta$ 时 $C_L = C_0$ 。这样,问题的边界条件是 $C_l(0, t) = C_l^*$, $C_L(\delta, t) = C_0$ 。方程的解为

$$\frac{C_L - C_0}{C_l^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp[-vx/D_L]}{1 - \exp[-v\delta/D_L]} \quad (11-7)$$

式(11-7)还不算是一个真正的解,因为 C_l^* 还是一个未知量。当 $\delta \rightarrow \infty$ 时,即液相内无对流而只有扩散时, $C_l^* = C_0/k_0$, 式(11-7)可转化为式(11-6)。

平稳态时,利用物质守恒,即凝固所排出的溶质量等于扩散走的溶质量,有

$$v(C_l^* - C_s^*) = -D_L \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} \quad (11-8)$$

根据式(11-8)及边界条件,式(11-8)的右端为

$$D_L \left. \frac{dC_L}{dx} \right|_{x=0} = -v \frac{C_l^* - C_0}{1 - \exp[-v\delta/D_L]}$$

把式(11-9)代回式(11-8),得

$$(C_l^* - C_s^*) = \frac{C_l^* - C_0}{1 - \exp[-v\delta/D_L]}$$

将 $C_s^* = k_0 C_l^*$ 代入,得

$$C_l^* = \frac{C_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-v\delta/D_L]} \quad (11-9)$$

$$\text{或} \quad \frac{C_s^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp[-v\delta/D_L]} = k_f \quad (11-10)$$

把 C_s^*/C_0 定义为有效分配系数 k_E, k_E 的值在 $k_0 \sim 1$ 范围。知道了界面推进速率 v 和扩散边界层厚度 δ 就可以得到 C_f^* (及 C_s^*)，从而式(11-7)所示的浓度场也就完全确定了。其实，这里更关心的是 C_f^* (C_s^*) 与 v, δ 间的关系。当讨论的系统确定后， C_0, k_0 和 D_L 都是确定的。当 $\delta \rightarrow \infty$ 时， $k_E = 1, C_s^* = C_0, C_f^* = C_0/k_0$ ，这种极端情况相当于液相中只有扩散时的情况。 δ 越小， C_s^* 越低；固相生长速率 v 越大， C_s^* 则越接近于 C_0 。当对流或搅拌的激烈程度加大， δ 减小时，为了使 C_s^* 保持不变，则必须使特征距离 $D_L/v < \delta$ ，即必须增大生长速率 v 。在 $\delta \rightarrow 0$ 的极端情况， $k_f = k_0$ ，相当于液相完全搅拌，混合均匀的情况。实际生产中的凝固过程都会存在扩散，所以 k_E 一般都大于 k_0 ，在 k_0 到 1 之间。图 11-11 所示为不同 k_E 值，即液体中溶质完全混合均匀(图 11-11 中的

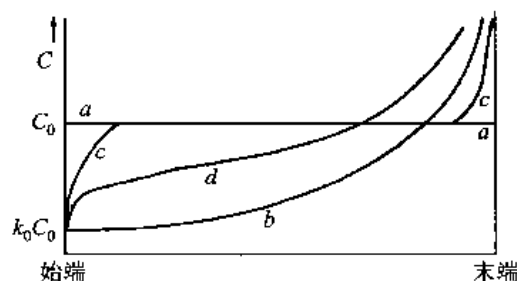


图 11-11 浓度为 C_0 的液体凝固后试样中的溶质浓度分布曲线

b)，溶质部分混合(图 11-11 中的 d)以及液相中只存在扩散(图 11-11 中的 c)时凝固后固相中的溶质分布。在图 11-11 中还给出平衡凝固，即在凝固过程中液相和固相都完全扩散均匀时的固相溶质分布(图 11-11 中的 a)，实际上这种凝固很难实现。

按照溶质守恒，仍有类似于液体完全混合时溶质分布的微分方程，即

$$(\bar{C}_L - C_s^*) df_s = (1 - f_s) dC_L \quad (11-11)$$

在凝固开始即 $f_s = 0$ 时， $C_s^* = k_E C_0$ 。显然，只需将 Scheil 公式中的 k_0 和 C_s 用 k_E 和 C_s^* 代替，就可得到式(11-11)的解，即

$$C_s^* = k_E C_0 (1 - f_s)^{k_E - 1} \quad (11-12)$$

和

$$\bar{C}_L = C_0 f_s^{k_E - 1} \quad (11-13)$$

上两式称为修正的正常偏析方程，它适用于任何一种单相(k_E 不变)生长的平稳态情况，但上两式在建立平稳态前及接近凝固终了时不适用。

最后必须强调指出，所有这些分析都是以液-固相界面是平面为前提的。如果界面形状发生改变，这些分析至多只能给出大致估计。实际上，界面形状为非平面时溶质原子的分布仍是当前凝固理论研究的一个重要课题。

11.2.3 区域提纯

根据凝固时先结晶固相溶质浓度较低($k_0 < 1$)的原理，可以利用定向顺序凝固进行物质提纯。如果把图 11-6 所示的凝固方式改变，不是把样品整体同时熔化，而是平行于样品截面的一薄层区域熔化，熔区以恒定的速率沿样品移动，则可以有效地提纯。这种区域熔化重复次数越多，提纯的效果越好。若同时使用几个熔化区(图 11-12)，试料相对加热器移动一次可以达到多次区域熔化的效果。

目前还没有描述经多次区域熔化后溶质浓度分布的一般方程，但可以获得基本微分方程。设熔化区宽度为 l_f ，第 n 次和第 $n-1$ 次固相溶质浓度分别为 $C_{S(n)}(x)$ 和 $C_{S(n-1)}(x)$ ，凝固过程溶

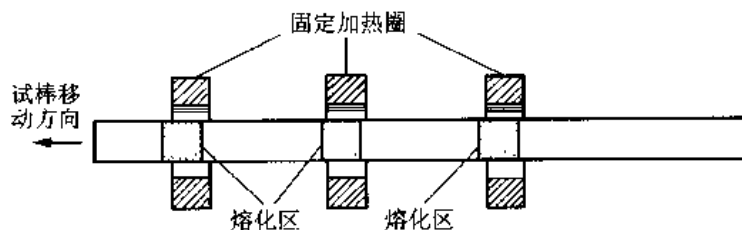


图 11-12 区域提纯过程示意图(试样有 3 个熔化区域)

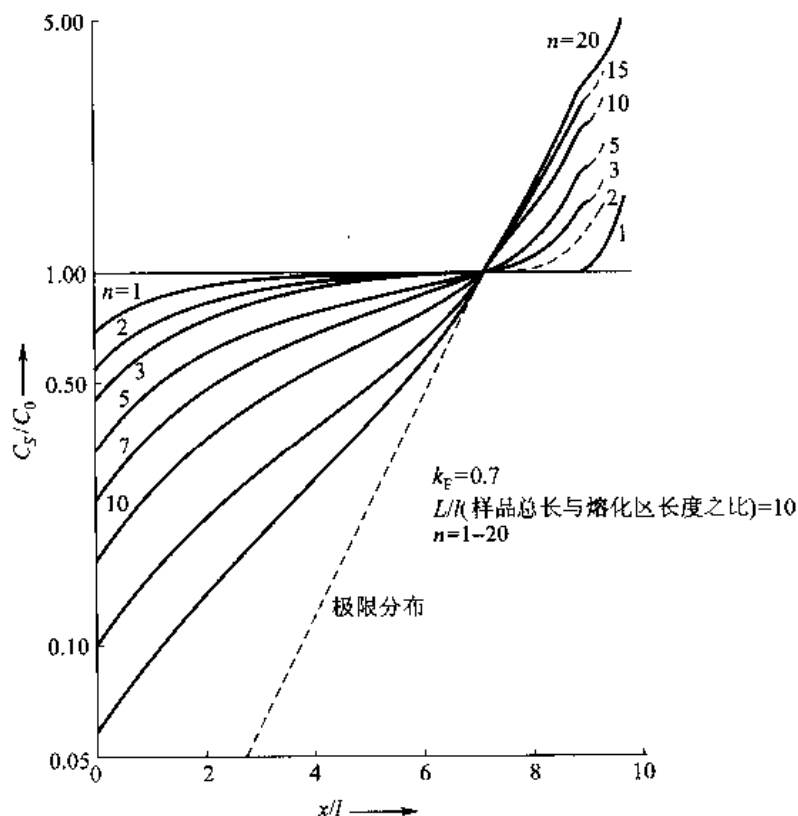
质进入熔化区的量等于熔化区内溶质增加的量

$$l_F dC_{S(n)}(x) = k_E [C_{S(n-1)}(x + l_F) - C_{S(n)}(x)] dx \quad (11-14)$$

第一次熔化时,原始试样成分是均匀的,设为 C_0 ,上式的解为

$$C_S = C_0 [1 - (1 - k_E) \exp(-k_E x / l_F)] \quad (11-15)$$

式(11-15)在试样的末端不适用。图 11-13 所示为经过 n 次区域熔化逐步提纯后的溶质浓度分布。区域提纯在生产纯净的半导体材料方面有很重要的作用。

图 11-13 经过 n 次区域熔化的相对浓度分布

11.2.4 液-固相界面形貌

凝固时,固相在生长过程中界面会出现随机扰动。界面能否保持平面推进即界面是否稳定主要视扰动能否造成凸出长大而定。如果凸出的部分处于有利的生长条件,凸出部分随凝固过程增长得更快,则界面是不稳定的;相反,如凸出的部分面临不利的生长条件,随凝固过程而逐渐

消失,则界面是稳定的。图 11-14 所示为用光学显微镜观察透明有机物(它的界面是非光滑型的)凝固时看到的情况。图 11-14(a)所示为界面不稳定的情况;图 11-14(b)所示为界面稳定的情况。

在不同的传热、传质及流动条件下,金属和合金在凝固过程中界面的稳定性不同,会表现出不同的液-固相界面形貌,由此对凝固后的组织及性能带来很大的影响。因此研究液-固相界面不同形貌的形成机理及影响因素在理论和实际方面均有十分重要的意义。

11.2.4.1 纯物质凝固时液-固相界面稳定性

纯金属凝固时液-固相界面形貌由传热条件决定。界面前沿的温度梯度可分为正和负两种情况,下面分别予以讨论。

(1) 温度梯度为正的情况。液态金属在铸模中凝固时,由于模壁的强烈吸热作用,在靠近模壁处的温度最低,在中心处温度最高,此时结晶前沿的温度梯度是正的。对于粗糙界面的晶体,界面是等温的,动力学过冷度很小,约为 $0.01 \sim 0.05 \text{ K}$,界面的位置就是 T_m 等温面的位置。如果界面上偶尔扰动出现一个凸起部分,由于伸入了高温区域,随即就熔化,或者长大速率变慢,等待其他部分推进,恢复到原来的平面状态。对于光滑界面的晶体,由于界面能的要求,生长不完全按垂直于模壁方向进行,而是由台阶的扩展来实现。此时的界面是台阶状的,组成台阶的小平面和 T_m 等温线呈一定角度,但宏观上界面的平均位置和等温面还是平行的。在这种情况下动力学过冷度约为 $1 \sim 2 \text{ K}$ 。在正的温度梯度下,小平面对过多地凸向液体同样会造成局部推动速率的降低,因而宏观界面也保持稳定的平面形貌。所以,当纯物质的凝固前沿是正的温度梯度时,界面总是稳定的。

(2) 温度梯度为负的情况。如果凝固前液相有很大的过冷,凝固时放出的潜热使液-固相界面的温度提高,则可能出现温度梯度为负的情况(图 11-15)。液-固相界面无论是光滑界面还是粗糙界面,如果界面出现一个小的凸出部分,它可以伸入过冷的液相面继续长大,形成柱晶,界面的平面状态被破坏。柱晶的侧面也可以发生类似过程,这样就形成树枝状晶。这种由于温度梯度为负值时造成的树枝状晶体常称为热枝晶。形成树枝状晶体的过程如图 11-15 所示。

凝固结束后,纯金属中的树枝晶很难观察到,但如果在凝固过程中倾倒在剩余的液体,就可以看到长大过程液-固相界面的形貌。

11.2.4.2 合金凝固时液-固相界面的稳定性

合金凝固时因在固-液相界面前沿有溶质排出($k_0 < 1$),所以,固相生长除了受热通量影响外,还受溶质扩散的影响,溶质的扩散往往对界面形貌起主要控制作用。当液-固相界面前沿温度梯度为负时,和纯物质凝固的情况相同,界面可以凸出长大,并可能呈树枝状长大。当液-固

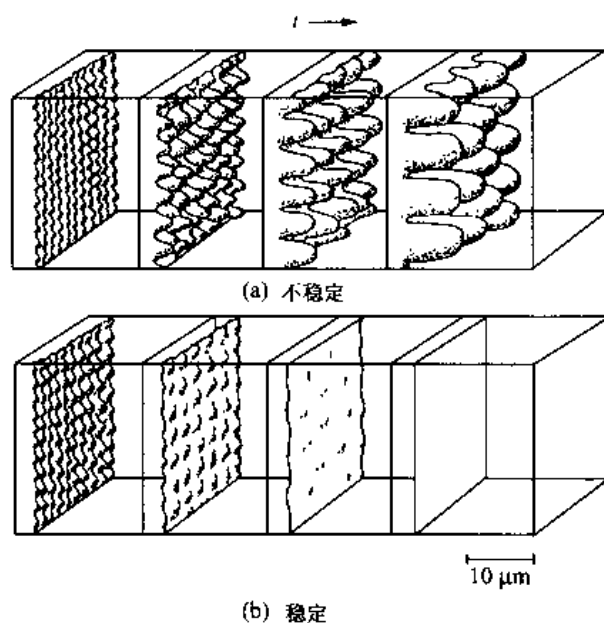


图 11-14 用光学显微镜观察透明有机物凝固粗糙型界面的发展(按常规铸造条件下合金凝固的典型尺寸比例绘制)

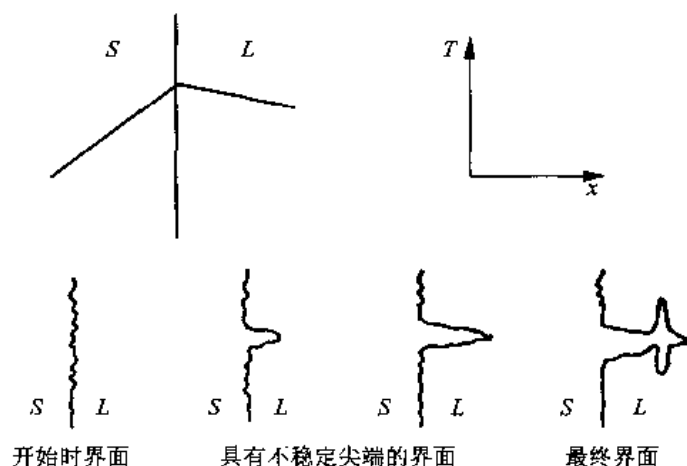


图 11-15 温度梯度为负时纯金属的液-固相界面

相界面前沿温度梯度是正时,根据溶质扩散分布情况的不同,界面的稳定性不同,导致界面形貌的多样性。

对于纯物质凝固的情况,如果液-固相界面前沿液相温度梯度是正的,那么在固-液相界面前沿任何地方都不存在过冷。但是,对于合金凝固的情况,即使在液-固相界面前沿有正的温度梯度,在液-固相界面前沿也可能出现过冷。讨论图 11-16(a)所示合金系 C_0 合金的凝固,设该合金系的 k_0 (< 1) 为常数,并且设在液相中无任何对流,只有溶质的扩散。在平稳态时,界面前沿的溶质浓度分布可用式(11-6)来描述,如图 11-16(c)所示。由于界面前沿溶质富集,相应地,界面前沿的液相凝固点比 T_0 低,在远离界面处液相的成分保持为 C_0 ,所以该处液相的凝固点回复为 T_0 ,如图 11-16(d)所示。把界面前沿的温度分布线[在相界面前沿不远的距离内可近似认为是直线,如图 11-16(b)所示]和液相凝固点变化线重叠起来,如图 11-16(e)所示。从图 11-16(e)中看出,如果界面前无溶质堆积,则液相的凝固点应为 T_0 ,在 T_0 与实际温度线之间是界面前各处的液相过冷度大小。现在因为界面前液相的熔点降低,使过冷度减小,只剩下如图 11-16(e)所示阴影区上、下线之间的区域。阴影区所对应的过冷称为组分过冷。当存在组分过冷时,使得平直界面的偶然扰动凸出可以持续长大,这样的界面是不稳定的。界面前沿的组分过冷区大小取决于实际温度场的温度梯度 (dT/dx) 和熔点分布曲线在界面处的梯度 (dT_L/dx),只有 (dT_L/dx) $>$ (dT/dx) 才会存在组分过冷。

设液相线斜率为常数 m_L ,则溶质成分和其平衡熔点 T_L 的关系可表达为

$$T_L = T_m + m_L C_L \quad (11-16)$$

把式(11-6)代入式(11-16),获得界面前沿平衡熔点 T_L 分布

$$T_L = T_m + m_L C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{vx}{D_L}\right) \right] \quad (11-17)$$

设界面前沿液相的温度梯度为 G_L ,界面前沿各处的温度为

$$T = T_b + G_L x \quad (11-18)$$

式中, T_b 是界面温度,在平稳态下界面处的液相浓度为 C_0/k_0 ,故 $T_b = T_m + m_L C_0/k_0$ 。则式(11-18)可以写成

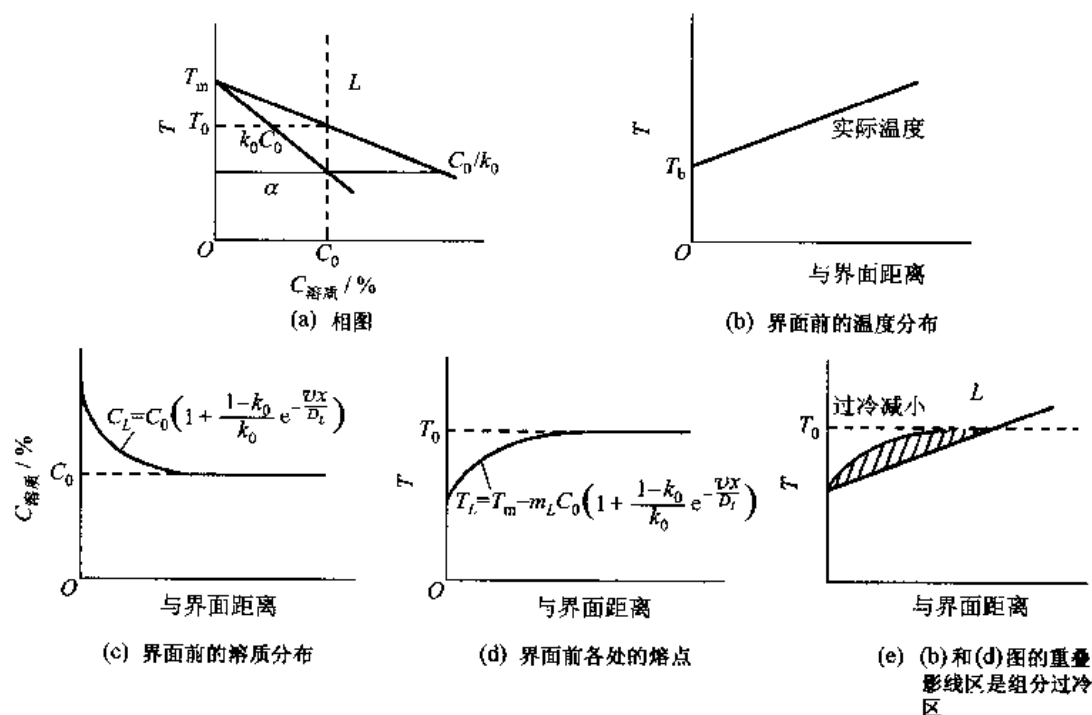


图 11-16 合金凝固的过冷度减小——组分过冷

$$T = T_m + \frac{m_L C_0}{k_0} + G_L x \quad (11-19)$$

按照出现组分过冷(即界面不稳定)的临界条件 $(dT_L/dx) > (dT/dx)$, 得

$$\frac{|m_L| C_0}{D_L} \times \frac{1-k_0}{k_0} \geq \frac{G_L}{v} \quad (11-20)$$

在上面的讨论中,一直假设液相中没有对流。如果考虑液体中存在对流,则用式(11-7)代入式(11-16),并利用式(11-9),按上述相同的步骤可得

$$\frac{G_L}{v} \leq \frac{|m_L|}{D_L} C_L \frac{(1-k_0)}{k_0 + (1-k_0) \exp(-v\delta/D_L)} \quad (11-21)$$

这个式子包括了式(11-20),因为当 $\delta \rightarrow \infty$ 时它和式(11-20)相同。

出现组分过冷的倾向大小取决于合金系本身的物理特性和外界条件。合金系的液相线斜率 m_L 越大,原始浓度 C_0 越高;溶质在液相的扩散系数 D_L 越小, k_0 越小 ($k_0 < 1$) 则组分过冷倾向越大。实验表明,在一般的凝固条件下,固溶体中溶质浓度如超过 0.2% 便会出现组分过冷。另外,界面前沿温度梯度 G_L 越小,凝固速率越大,则组分过冷倾向越大。同时, δ 越小,即对流搅拌越强烈,越不利于出现组分过冷。

+++++

例题 11-3 一个 Al-Cu 合金铸件凝固,若该合金系的平衡分配系数 $k_0 = 0.16$,液相线斜率 $m_L = -320^\circ\text{C}$,扩散系数 $D_L = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。若生长速率为 $v = 3 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$,液相的温度梯度 $G_L = 30^\circ\text{C/cm}$,求反映材料本身性质的参数应控制在什么范围,才不会出现组成过冷? 并求合金凝固能保持平界面的最大含铜量。

解 式(11-20)是合金凝固时界面保持不失稳的条件,式(11-20)等号左侧为与材料本身性质有关的参数,式子右侧为外界控制的参数。由已知 G_L 和 v ,得 $G_L/v = 30/3 \times 10^{-4}^\circ\text{C} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2} = 10^5^\circ\text{C} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$,即各材

料本身参数 k_0 、 D_L 、 m_1 和 C_0 按式 (11-20) 左侧的组合小于 $10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 界面是稳定平直的。

若合金凝固能保持平界面, 根据式 (11-20), 含铜量应为

$$C_0 \leq \frac{G_L}{v} \times \frac{D_L k_0}{(m_L)(1-k_0)} = \frac{30 \times 3 \times 10^{-4} \times 0.16}{3 \times 10^{-4} \times 320 \times (1-0.16)} = 0.18\%$$

即合金凝固能保持平界面的最大含铜量为 0.18%。

+++++

11.2.5 凝固微观组织

11.2.5.1 强制性生长和自由生长

熔融液体注入模子后, 热通过模壁向外散逸, 晶体以和散热相反的方向生长 (即定向凝固或柱状凝固), 这通常称为强制性生长。就是说, 等温线的前进速率限定了晶体的生长速率。凝固时首先在模壁上形核, 它们的晶体学取向是任意的, 但是长大速率最大的晶体学方向和传热方向平行的晶核会更快地长大伸入液相, 这样的竞争长大结果会导致晶粒的择优取向。例如, 在立方系金属中, $\langle 001 \rangle$ 方向长大速率最大, 如某一个晶粒的 $\langle 001 \rangle$ 轴与热流量方向接近, 这个晶粒的生长速率就会超过其他晶粒, 这些晶粒长大成柱状晶。每个柱晶与其相邻接柱晶之间的晶体学取向相差很小, 它们间的晶界大多是小角度晶界。这个过程的示意图如图 11-17 所示。

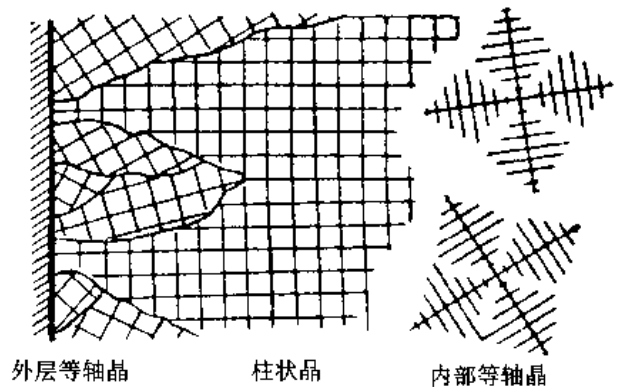


图 11-17 柱状和等轴枝晶微观组织形成过程

如果液相普遍存在过冷, 则在液相中各处可以独立形核和生长, 这些晶核长大直至与其他晶核长大相遇为止, 最后获得等轴晶粒。通常称这种长大方式为自由生长。无论强制生长或者自由生长, 只要长大的界面前沿有过冷 (或组分过冷), 都可能以树枝状长大。

强制性长大时经常遇到的一种情况是, 凝固进行到一定程度后, 柱状晶生长前沿的熔体因逐渐冷却而获得少许过冷, 在模子中部就可能单独形核以自由方式长大, 结果在模子中部形成等轴晶 (图 11-17)。

11.2.5.2 胞晶的形成

在强制性生长的定向凝固时, 若存在使界面失稳的条件, 界面受到扰动就会失稳凸出。界面成为凸峰和凹谷的正弦形状。若体系的 $k_0 < 1$, 凸端除了向生长方向排出溶质, 还向侧向排出溶质, 而凹谷处往往积累由凸端排出的多余溶质, 因此凹谷处生长得慢, 并且使它附近的长大受到抑制。另外, 凹谷的出现又会激发凹谷邻近区域发生另外的凸出, 这时, 界面形状不再是正弦形状, 其间距比初始扰动的波长大得多, 这样的过程最终形成胞状组织。胞状组织凸出的长度不能超过组

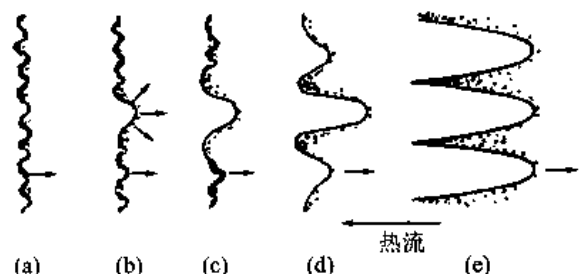


图 11-18 平面界面被破坏而变成胞状

胞状组织凸出的长度不能超过组

分过冷区的长度(一般为 $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}$)。图 11-18 所示为从平直界面发展为胞状的过程示意图。凸出的胞晶在适当条件下也可能发展为树枝晶,这将在下面讨论。

界面前沿的组分过冷不大时,界面只能有凸出不大的胞晶,胞边上的凹谷不会相互连接,界面前沿只有一些分离的小凹坑,或称之为痘点。一个晶粒和液相接触的界面往往不止有一处凸出,也即是说,一个凸出的部分并不是一个晶粒。有些合金,例如四方结构的 Sn 基合金和面心立方结构的 Pb-Sn 合金,其痘点排列是规则的;而密排六方结构的 Zn-Cd 合金痘点排列是不规则的。界面前沿的组分过冷增大,界面上的胞晶凸出多一些,胞晶是不规则的,边上的凹谷部分连接起来,形成断续的不规则沟槽网络。组分过冷再加大,不规则胞晶边的凹谷沟槽完全连接起来。组分过冷继续增大,形成伸长的胞晶,组分过冷很大时,胞晶大体是正六边形。应该注意,在一个晶粒发展起来的胞晶是亚结构,它们间的边界是小角度晶界,取向差为 $1^\circ \sim 5^\circ$ 。图 11-19 所示为说明界面形貌随组分过冷加大而变化的示意图。图 11-20 所示为一些真实的界面形貌示例。其中左侧的照片是合金在凝固过程把液体倒掉所观察到的凝固表面形貌,组分过冷自上面下是加大的。右侧是与左侧对应的在凝固表面下附近的金相照片,照片中观察到的溶质偏析分布和左侧照片的沟槽形状相对应,但照片的放大倍数不完全相同。

11.2.5.3 胞状树枝晶及柱状树枝晶

开始时,胞状结构的生长方向垂直于液-固相界面,而且与晶体学取向无关。随着凝固速率增加(组分过冷增大),胞晶生长方向开始转向长大速率最大的晶体学方向(立方晶体金属为 $\langle 100 \rangle$),胞晶的横截面也受晶体学因素影响而出现侧向的凸出,这称为二次枝晶。把出现二次枝晶的胞晶称为胞状树枝晶,把胞状树枝晶的主干称一次树枝晶。由于一次树枝晶由胞晶发展而来,所以一些相邻的一次树枝晶来自一个晶粒。对于溶质量少或凝固范围(即两相区的温度间隔)窄的合金,其胞状树枝晶形貌是在主干上长出短而密的二次枝晶。如果凝固范围较宽和冷却速率足够大,从二次枝晶上还可以长出三次或更高次的枝晶。这种一次主干平行于热流方向的高度分枝晶体称柱状树枝晶。

一次枝晶的间距 λ_1 以及二次枝晶的间距 λ_2 都和 G_L 及生长速率 v 有密切关系,一般认为 λ_1 和 G_L 和 v 间的关系为

$$\lambda_1 = A_L G_L^{-m} v^{-n} \quad (11-22)$$

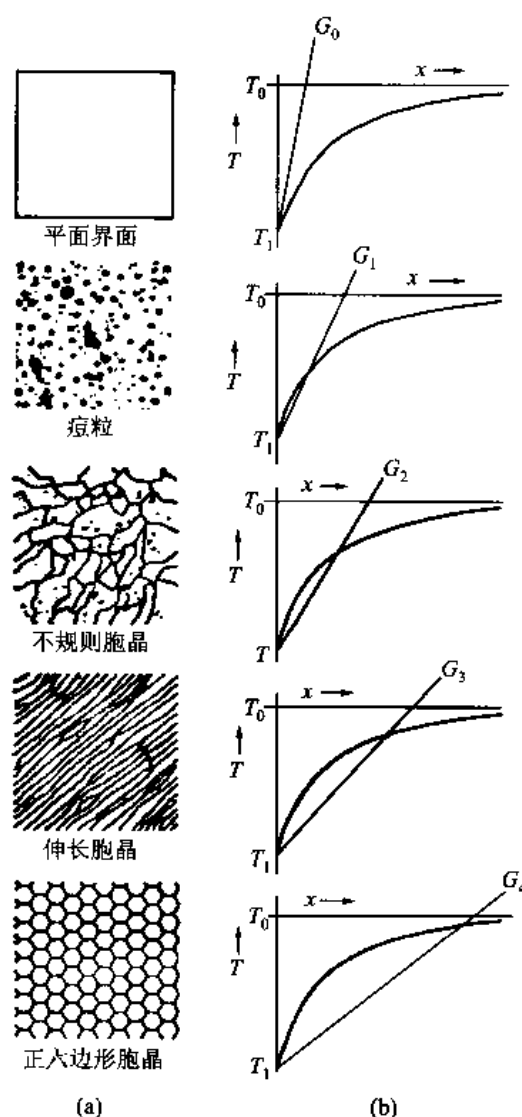


图 11-19 Pb 和 Sn 凝固的组分过冷加大时界面形貌变化

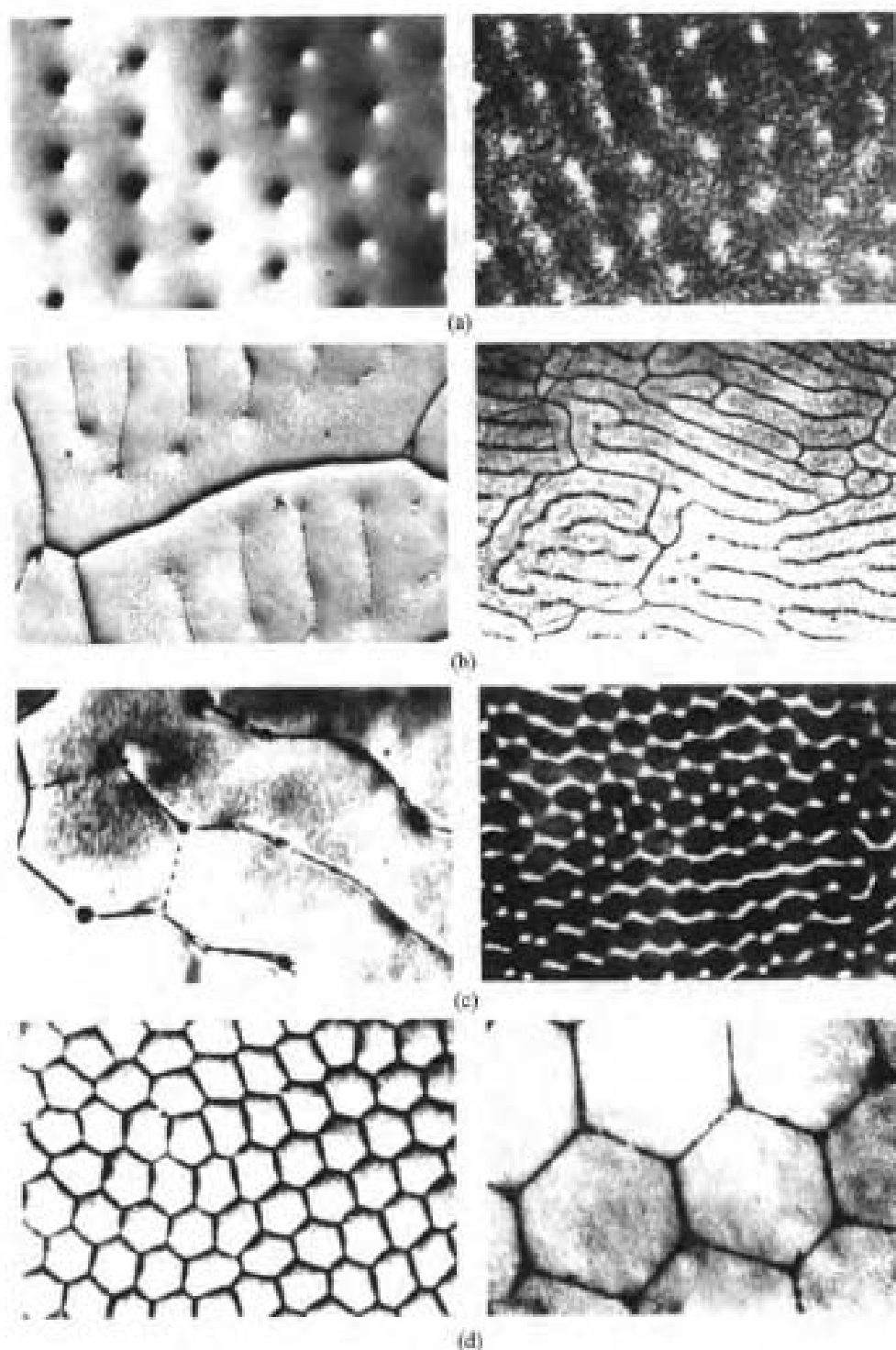


图 11-20 左侧的照片是在不同组分过冷的凝固过程中把液体倒掉观察到的凝固前沿界面形貌,右侧是紧靠界面下面的金相照片(组分过冷自上而下是加大的)

式中, A_1 、 m 和 n 都是常数。不同研究提供的数据很不同。有学者认为 $m=0.5$, $n=0.25$ 。二次枝晶的间距为

$$\lambda_2 = B_1 (G_1 v)^{-1/3} \quad (11-23)$$

式中, B_L 为常数, $n \approx 1/3$ 。因为枝晶间距和 $G_L v$ (乘积的含义为冷却速率) 有一定关系, 所以常用凝固后的枝晶间距来估计凝固的冷却速率。但是要注意的是, 在凝固完毕之前二次枝晶还会发生粗化。

11.2.5.4 自由树枝晶

自由树枝晶组织是在界面前沿温度梯度为负值时形成的, 因为散热并非是定向的, 所以长成的晶粒形貌是等轴的。如果液-固相界面能是各向同性的, 则晶体呈球形时总表面能最小, 因此球形是能量最低的形貌; 但如果界面能明显各向异性, 则晶体倾向于以低界面能的晶面露在外面, 使晶体成为一个多面体。由于多面体棱角的长大速率比较高, 多面体便逐渐成长为星形, 进而生长出分枝成为自由树枝晶, 图 11-21(a) 至 (d) 所示为这一过程的示意说明。图 11-21(e) 是 Ni-Co 合金按自由树枝晶长大后的组织照片。尽管每个晶粒都是以自由树枝方式长大, 由于在凝固完毕后所有树枝间隙都被填满, 所以不能看出树枝形貌, 但是因为在树枝间隙都含有比较多的溶质[这种形式的成分不均匀分布称为枝晶偏析 (dendrite segregation)], 故可通过浸蚀把树枝干显露出来。

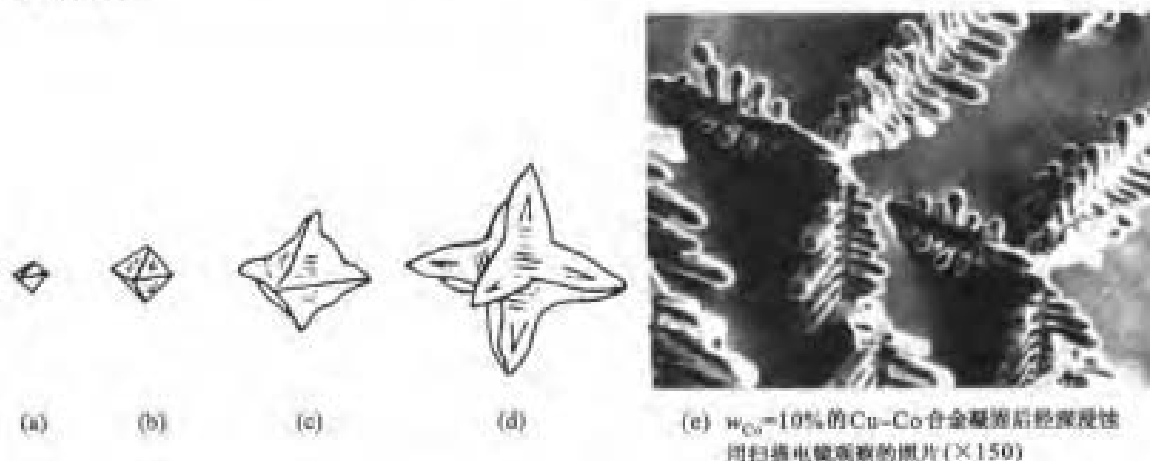


图 11-21 树枝晶形成过程

11.2.5.5 凝固参数和微观组织形态之间的关系

通过上面的讨论已经得知, 温度梯度 G_L 和生长速率 v 是决定微观组织形态和尺度的两个最基本凝固参数, 一个 G_L/v 值对应某一恒定不变的微观组织形态 (平面晶、胞状晶、柱状晶、等轴晶); 另一方面, 一个 $G_L v$ 值相应一个组织的不变尺度。

图 11-22 概括了典型单相合金 (凝固温度间隔为 50 K) 的生长速率 v 和液相温度梯度 G_L 对组织形貌的影响。图 11-22 中自右下方引向左上方的一组直线是等 $G_L v$ (等冷却速率) 线, 冷却速率从左下方向右上方增大。而从左下方引向右上方的线 (图中粗灰线) 是等 G_L/v 线。随着 G_L/v 逐渐减小, 凝固界面从平直状变成胞状, 然后再变成柱状树枝晶最后成为等轴树枝晶。图 11-22 中两条粗灰线是由平面界面转化为柱状树枝晶以及由柱状树枝晶转化为等轴树枝晶的界限。同一个 G_L/v 值下, 即相应同类凝固形态下, 随着 $G_L v = dT/dt$ 增加 (即从图中的左下角向右上角方向推移), 组织变细。图 11-22 对实际生产中控制组织是很有帮助的, 例如生产单晶涡轮叶片所需的条件是处于粗水平线的左上区域; 生产完善的单晶 (例如生产半导体单晶硅) 的条件应在这条粗灰线的左端。对于单晶生长来说, 都必须淘汰大多数最初存在的晶体而仅剩余一

个。在常规铸造中,生长条件随时间的变化大体遵循图 11-22 中倾斜箭头方向变化。急冷凝固(在 11.5.2 节中再讨论)位于图 11-22 右上方很远的区域。在这样的冷却条件下, k_t 将趋近于 1。这样,当 G_t 能独立改变时,不论粗的或细的枝晶都可以产生,定向凝固方法的價值即在于此。所以可以将微观组织控制到某种程度以获得最佳性能。

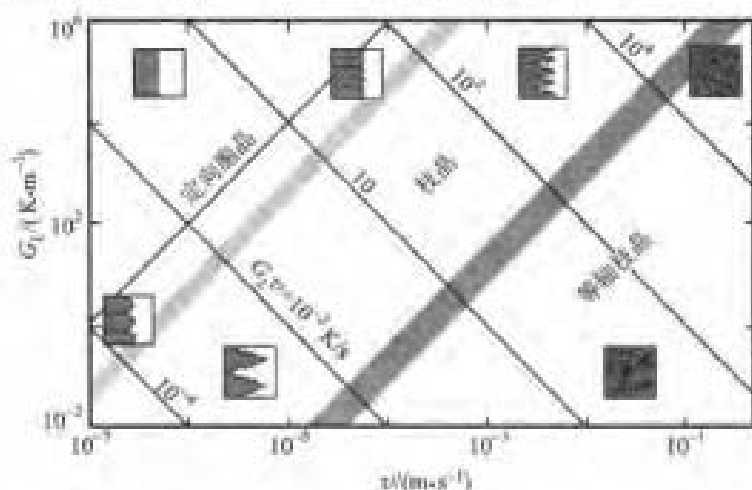


图 11-22 单相合金凝固的组织形貌与 v 及 G_t 的关系

11.3 共晶凝固和包晶凝固

11.3.1 共晶的凝固

共晶凝固过程是从液相同时结晶出两个固相。以图 11-23 所示 $A-B$ 二元系为例讨论共晶缓慢冷却的平衡凝固过程。成分为 $w_B = 60\%$ (共晶成分) 的合金从液态冷却到共晶温度 T_c 发生共晶反应: $L_{(60\% B)} \rightarrow \alpha_{(10\% B)} + \beta_{(90\% B)}$ 。 α 和 β 两个相在液相中交替长大成为两相混合组织(称共晶组织),凝固完毕后继续冷却,共晶组织形貌不会改变,但由于 α 和 β 的平衡成分改变,使共晶中 α 和 β 两个相的相对量有所改变。图 11-23 左边是共晶成分合金平衡凝固过程的组织示意图。如果合金成分偏离共晶成分,例如图 11-23 中成分为 $w_B = 80\%$ 的合金,从液态冷却时进入 $L+\beta$ 两相区,首先结晶出 β 固溶体,随着温度下降, β 相的相对量增多。当合金冷却到共晶温度稍高的温度($T_c + 1^\circ\text{C}$)时,液相成分近似等于共晶成分(60%), β 相成分近似等于最大溶解度成分($\beta_{(90\% B)}$)。冷却到共晶温度稍低的温度($T_c - 1^\circ\text{C}$),共晶成分的液体全部反应成共晶体,而 β 相成分仍近似于 β_2 的成分。结果最后组织为 $\beta + (\alpha + \beta)$ 共晶体。应该注意这时也只有 α 和 β 两相, α 相全部在共晶体中,而 β 相则一部分在共晶体中,另一部分是共晶前结晶出来的,把这部分 β 相称先共晶相。图 11-23 右边是 $w_B = 80\%$ 合金平衡冷却过程的组织示意图。从相图可看出,凡处在 α_2 和 β_2 之间成分范围的合金在平衡冷却时都会发生共晶反应,共晶的相对量取决于合金成分偏离共晶成分的大小,偏离共晶成分越远,共晶量越少。一般把成分在共晶成分左边并有共晶反应的合金称亚共晶合金,而在右边的称过共晶合金。所谓亚共晶或过共晶只是相对的,取决于相图怎样放置。

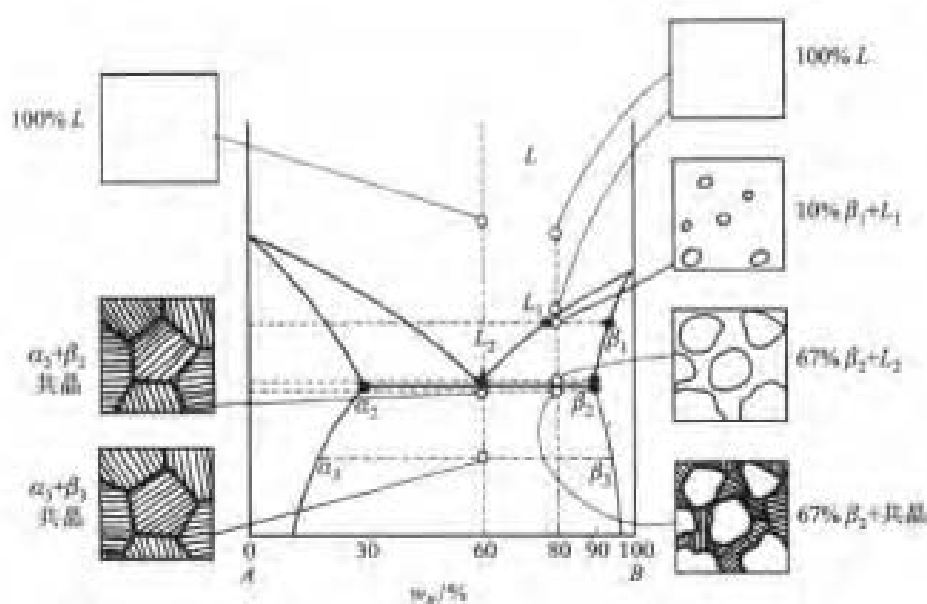


图 11-23 含共晶反应的 A-B 二元合金缓慢冷却的平衡结晶过程

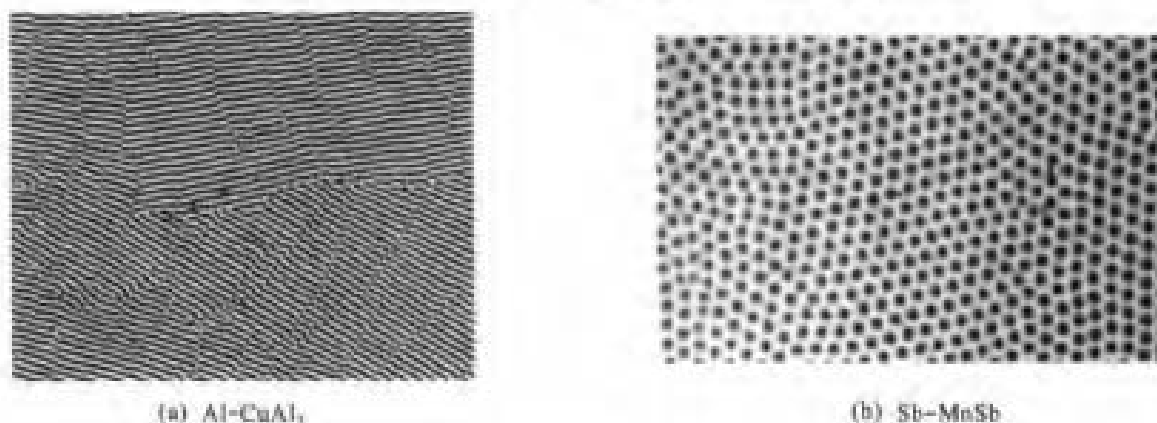


图 11-24 Al-CuAl₂ 的片层状共晶组织 ($\times 180$) 及 Sb-MnSb 共晶组织 (基体为 Sb) ($\times 400$)

共晶凝固的类型多种多样,通常可分为正常(规则)和异常(非规则)两大类。在正常的共晶凝固中,共晶体两个固相和液相的界面都是非光滑的,共晶体和液相的界面呈平面状,成长着的共晶前沿比较平整。共晶体中两相同时协同地向液相生长,它们或呈交替片状的组织,如 Al-CuAl₂ 共晶[图 11-24(a)];或一相呈棒状分布在另一相中,如 Sb-MnSb 共晶[图 11-24(b)];正常共晶凝固的共晶体组织形貌究竟为片层状或是棒状由共晶组织的总界面能决定。可以证明,如果两相的间距(即一相中心到另一相中心的间距)相同,若两相中的一相体积约占 28% 以下,则棒状分布的界面总面积较片层状分布小,否则片层状共晶相界面的总面积小。另一方面,片层状组织的相界是平面,两相可能呈某种取向关系以降低比界面能。因此,当一相体积在 30%~50% 时,总是有利于片层组织的形成;而一相体积在 30% 以下时,共晶组织是片层状还是棒状就要看降低总界面面积还是降低比界面能起主导作用而定。在异常共晶凝固中,共晶体中一个固相的界面是光滑的,共晶中的一个固相通常比另一固相率先伸入液体中,共晶体的前沿是不规则的。共晶体的形貌非常多样化,如在 Al-Si 合金中共晶体中的 Si 就是共晶中率先伸入液

体的相,它呈小薄片形(图 11-25)。需要注意的是,在金相显微镜下观察到的共晶组织只是它的二维形态,显微镜与试样表面的方位不同会呈现不同形貌,因此确定三维形态仅仅依靠一个视场往往不够。

11.3.1.1 片层共晶的形核和长大

在共晶温度下虽然可以同时结晶出两个固相,但是,共晶凝固时总是有一个相领先形核。随着领先相的形成,会排出(或吸收)溶质原子,使界面附近液相富(或贫)溶质原子,这必然有利于另一相的结晶。另一相结晶时也是如此,于是就形成了两相的交替组织。共晶中两相交替成长并不意味着共晶中每一片都要单独形核。其实各片之间实际上通过如图 11-26 所示的搭桥方式连接,使同类相的片层增殖形成一个共晶团。由一个晶核成长出一个两相交替的共晶团又称共晶领域。X 射线和电子衍射的研究都证明了在一个共晶领域内同一相的片层晶体学位向是相同的。另外,在共晶反应中,共晶体的两相常有一定的位向关系,这样可以降低片层间界面的比界面能。例如在 Al-CuAl₂ 共晶中,存在如下的取向关系: $\{111\}_{\text{Al}} \parallel \{211\}_{\text{CuAl}_2}$, $\langle 101 \rangle_{\text{Al}} \parallel \langle 120 \rangle_{\text{CuAl}_2}$ 。



图 11-25 Al-Si 共晶组织
(基体为 Al) ($\times 200$)

一个共晶系的相图如图 11-27(a) 所示。在过冷度 ΔT 温度下,从共晶成分液相凝固出来的 α 相和 β 相成分分别为 $x_{\alpha L}$ 和 $x_{\beta L}$ (摩尔浓度),在 α 相及 β 相前沿的液相成分分别为 $x_{L\alpha}$ 和 $x_{L\beta}$ 。这样,在片层共晶前沿侧向就存在浓度差 $\Delta x_L = x_{L\alpha} - x_{L\beta}$ 。由于在共晶体前面较远的区域液相仍保持为 x_E ,所以在共晶体前沿的正向也存在浓度梯度。图 11-28(a) 所示为共晶体 α 和 β 相

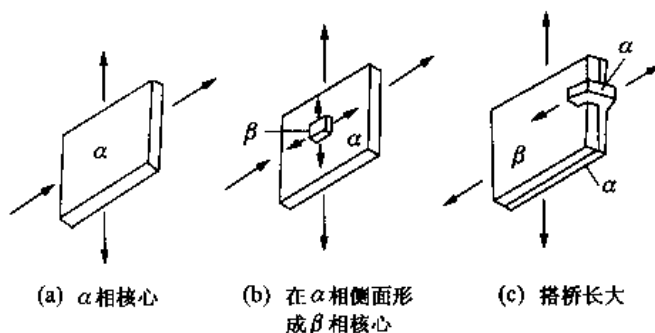


图 11-26 片层状共晶桥接长大过程

前沿 B 的浓度分布及 B 原子的等浓度线(和图 11-27 不同的是图 11-28 使用的是体积浓度),图 11-28(b) 所示为共晶体长大时 B 的扩散流。一般来说,共晶体的成长是由其界面前沿的侧向扩散控制的,片层间距 λ 越小,即两相中心距离越短,则扩散距离也越短,且浓度梯度也越高,两相的生长速率也就越高。但是,共晶体的片层间距不能无限地减小,因为 λ 愈小,总的相界面面积愈大,系统因增加大量的界面能而使系统能量大幅度升高。增加的界面能会抵消一部分转变驱动力,从而抑制共晶的生长。在这两种相反因素的共同作用下,可以期望在一定凝固条件下会有一个特定的片间距 λ 。

这里暂不考虑共晶前沿两相曲率的影响。在单位体积中片层间距为 λ 的共晶体的总相界面面积为 $2/\lambda$,所以,凝固产生片层间距为 λ 共晶体的摩尔自由能变化 $\Delta G_{(\lambda)}$ 为

$$\Delta G_{(\lambda)} = \Delta G_{(\infty)} + \frac{2\gamma V_m}{\lambda} \quad (11-24)$$

式中, $\Delta G_{(\infty)}$ 是 $\lambda \rightarrow \infty$ 时共晶反应的化学吉布斯自由能变化(它为负值); V_m 为共晶的摩尔体积; γ

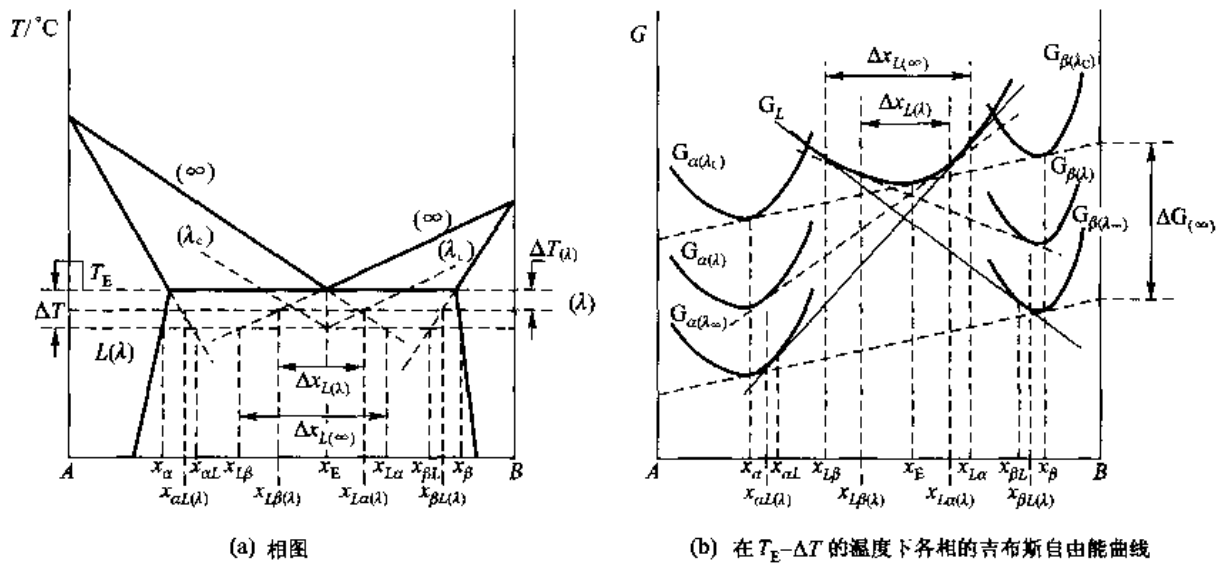


图 11-27 共晶凝固(下标 ∞ 表示大块晶体,下标 λ_c 和 λ 表示片层间距为 λ_c 和 λ 的情况,界面能使共晶中两相的吉布斯自由能增加)

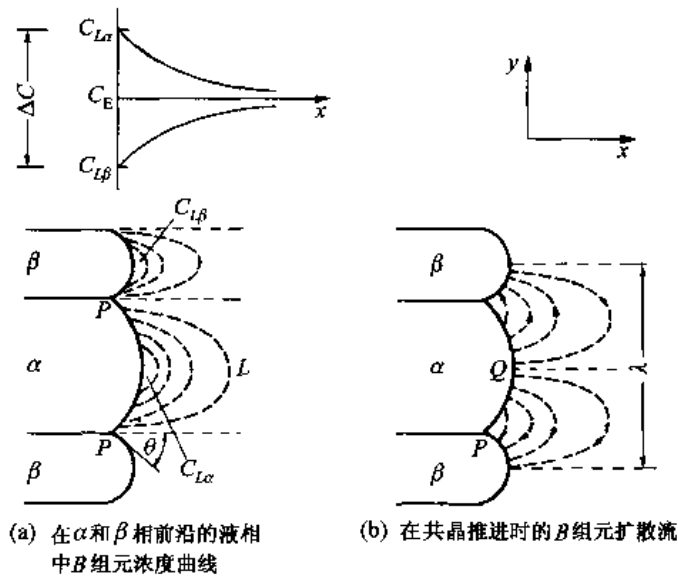


图 11-28 共晶生长

是共晶中两固相间的比界面能。显然, $\Delta G_{(\infty)}$ 的数值必须达到足以补偿总界面能时共晶凝固才能进行。对于 $\Delta G_{(\infty)}$, 仅能完全补偿总界面能(即 $\Delta G_{(\lambda)} = 0$) 的极限情况, 这时所对应的片层间距 λ_c 是可能的最小片层间距。

$$\lambda_c = -\frac{2\gamma V_m}{\Delta G_{(\infty)}} \quad (11-25)$$

在过冷度 ΔT 不是很大时, 存在关系式[见式(10-2)]:

$$\Delta G_{(\infty)} = -\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_E}$$

式中, T_E 是共晶平衡温度; ΔH_m 是共晶熔化潜热。把上式代回式(11-25), 得

$$\lambda_c = \frac{2\gamma V_m T_E}{\Delta H_m \Delta T} \quad (11-26)$$

对于给定的合金, γ 、 V_m 及 T_E 都是常数, ΔT 越大, 则 λ_c 愈小。当共晶具有 λ_c 片层间距时, 凝固的相变驱动力 $\Delta G_{(\infty)}$ 全部耗费于界面能上, 这实际上是不可能进行转变的。还可以从吉布斯自由能曲线的变化来看这个问题。由于界面能存在, 使 α 和 β 相的摩尔自由能升高, 当共晶具有 λ_c 片层间距时, α 和 β 相的摩尔自由能分别提高到使液相和共晶中的两个固相处于三相平衡, 即液相和共晶产物的吉布斯自由能相等[图 11-27(b)], 这当然也不会有共晶反应。另外, 也可以理解为因存在较高的总界面能, 使 α 和 β 相的熔点下降, 即相图中的液相线下降, 相应地共晶温度也下降。片层间距为 λ_c 时共晶温度下降恰好是 ΔT [图 11-27(a)]。在这个温度下, 两个固相前沿的液相成分均为 x_E , 侧向没有浓度梯度, 不可能有定向的传质过程, 显然不可能有共晶反应。如果 λ 处在 $\lambda_c \sim \infty$ 之间, 则总界面能 $2\gamma V_m/\lambda$ 小于 $2\gamma V_m/\lambda_c$, 驱动力 $\Delta G_{(\infty)}$ 除了补偿总界面能外, 还有部分可供驱动共晶生长。这时 α 和 β 相的自由能 $G_{(\lambda)}$ 曲线必然在 $G_{(\infty)}$ 和 $G_{(\lambda_c)}$ 之间[图 11-27(b)], 与 α 和 β 相平衡的液相成分分别为 $x_{L\alpha(\lambda)}$ 和 $x_{L\beta(\lambda)}$, 共晶片层前沿侧向浓度差为 $\Delta x_{L(\lambda)} = x_{L\alpha(\lambda)} - x_{L\beta(\lambda)}$, 界面的侧向出现浓度梯度, 造成共晶体两相生长条件。如果两相的固-液相界面都是非光滑的, 因为它们都容易迁动, 所以这种共晶的生长是由扩散控制的, 则共晶的生长速率 v 应正比于溶质原子在液相的扩散流量 $D_L(dC_L/dy)$ (下面所用的浓度是体积浓度 C , 如果其下标与上述的 x 浓度相同, 表示两者经换算后是相同的)。 dC_L/dy 是共晶前沿的浓度梯度, 它并不是一个恒定值, 在扩散区内各处是不同的, 一般粗略地把它近似为 $2(C_{L\alpha(\lambda)} - C_{L\beta(\lambda)})/\lambda$ (即 $2\Delta C_{L(\lambda)}/\lambda$), 所以

$$v = \frac{B_1 D_L \Delta C_{L(\lambda)}}{\lambda} \quad (11-27)$$

其中, B_1 是比例系数。从图 11-27 中看出, $\Delta C_{L(\lambda)}$ (和 $\Delta x_{L(\lambda)}$ 相对应) 又和 λ 有关, 当 $\lambda \rightarrow \infty$ 时为 $\Delta C_{L(\infty)}$ (和 $\Delta x_{L(\infty)}$ 相对应), 它的值可以由相图平衡液相线 ($\lambda = \infty$) 外延得到。而 $\lambda = \lambda_c$ 时, $\Delta C_{L(\lambda_c)} = 0$ 。可以把 $\Delta C_{L(\lambda)}$ 表达为

$$\Delta C_{L(\lambda)} = \Delta C_{L(\infty)} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \quad (11-28)$$

将式(11-28)代回式(11-27), 得

$$v = B_1 D_L \Delta C_{L(\infty)} \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \quad (11-29)$$

在过冷度不大时, $\Delta C_{L(\infty)}$ 和过冷度 ΔT 成正比, 于是式(11-29)又可写成

$$v = B_2 D_L \Delta T \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \quad (11-30)$$

式中, B_2 是另一个比例系数。式(11-29)和式(11-30)中的 λ 是未知数, 所以仍不能得出 v 。实验结果表明, 一定的过冷度确实与一定的片层间距相对应。Zener 假设在给定过冷度下 λ 值应使共晶的生长速率最大。将式(11-30)对 λ 求 v 的极值, 得最大生长速率时的 λ 等于 $2\lambda_c$, 把 $\lambda = 2\lambda_c$ 代入式(11-30), 得

$$v = B_2 D_L \frac{\Delta T}{2\lambda_c}$$

由式(11-26)可知 $\Delta T \propto 1/\lambda_c$, 于是有如下关系

$$v\lambda^2 = B_3 (\text{常数}) \quad (11-31)$$

$$\frac{v}{(\Delta T)^2} = B_4 (\text{常数}) \quad (11-32)$$

实际上,最大生长速率假设并没有明显的物理根据,但有趣的是,在很多情况下,式(11-31)和式(11-32)不但对片层共晶而且对棒状共晶也与实验结果相符得很好。图11-29所示为片层共晶的实验结果。例如 Pb-Sn 共晶实验测定得到 $B_3 = 33 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $B_4 \approx 1 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-2}$ 。也就是说,如生长速率 $v = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 则片间距约为 $5 \mu\text{m}$, ΔT 约为 1 K 。

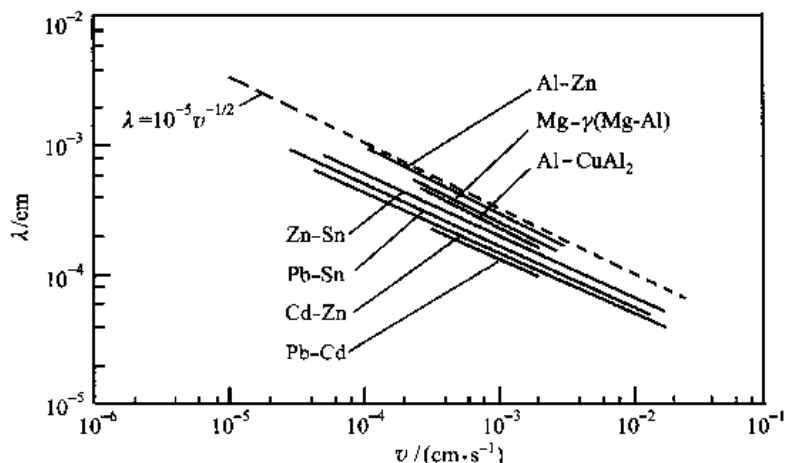


图 11-29 一些共晶系的共晶片层间距与生长速率的关系

前面的讨论没有考虑共晶体中两相表面曲率的影响,事实上,共晶前沿的过冷度包括两方面的贡献,即

$$\Delta T = \Delta T_i + \Delta T_D \quad (11-33)$$

式中, ΔT_i 是克服界面曲率影响所需要的过冷度; ΔT_D 则为造成界面前沿侧向浓度梯度所需要的过冷度(严格地说,还应有一项动力学过冷 ΔT_k , 但目前考虑的是正常凝固,两个固相和液相的界面都是非光滑的, ΔT_k 很小,可以忽略不计)。完善的共晶理论还应考虑液-固相界面前的液相成分分布,由于这个成分连续地变化,所以从 α 相前沿到 β 相前沿的 ΔT_D 也是连续变化的。因为界面基本是等温的,即 ΔT 约为常数,从而 ΔT_i 也必须伴随变化,这样共晶体 α 相和 β 相前沿的曲率是变化的。更详细的理论在这里不作讨论。

+++++
例题 11-4 若共晶以最大速率生长的片间距 $\lambda = 0.2 \mu\text{m}$ 和 $1.0 \mu\text{m}$, 则界面的过冷是多少? 已知 $\gamma_{\alpha\beta} = 400 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\Delta H_m/V_m = 800 \times 10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $T_e = 1000 \text{ K}$ 。

解 形成共晶因其大量的界面,界面能耗费相变驱动力,相当于共晶温度降低。根据式(11-26),过冷度 ΔT 与片层间距的关系:

$$\Delta T = \frac{2\gamma_{\alpha\beta} V_m T_e}{\Delta H_m \lambda}$$

当 $\lambda = 0.2 \mu\text{m}$ 时, $\lambda_c = \lambda/2 = 0.1 \mu\text{m}$ 。将已知数据代入上式,得

$$\Delta T = \frac{2\gamma_{\alpha\beta} V_m T_e}{\Delta H_m \lambda} = \frac{2 \times 400 \times 10^{-3} \times 1000}{0.1 \times 10^{-6} \times 800 \times 10^6} \text{ K} = 10 \text{ K}$$

同理,计算 $\lambda = 1.0 \mu\text{m}$ 时的 $\Delta T = 2 \text{ K}$ 。

+++++

11.3.1.2 第三组元对共晶凝固的影响

共晶凝固的平面前沿并不总是稳定的。如果二元共晶合金中含有杂质或其他少量合金元素,这些杂质或合金元素在固、液相的重新分配,可能在界面前沿建立一个组分过冷区,从而造成共晶领域界面向胞状(共晶领域内两相仍为层状或棒状)的转变,这样共晶中的两相就会改变方向,形成扇状或其他形状的异常组织。图 11-30 所示为共晶的胞状组织。一般在胞壁间富集杂质,当杂质含量很高而 G_c/ν 较低时,这种胞状组织也会发展转化成为树枝状组织。

11.3.1.3 亚共晶和过共晶合金的凝固

合金成分偏离共晶成分但冷却时仍发生共晶反应的合金,在冷却过程中先结晶出固溶体晶体,然后再产生共晶。

1. 定向凝固

图 11-31(a)所示为成分为 C_0 的亚共晶合金液相在略低于 T_1 温度发生凝固,形成树枝状先共晶 α 相,树枝主干及二次(高次)枝晶长大时把溶质排出到界面附近的液相中,当溶质富集到达共晶成分 C_c 时便凝固成共晶。 α 相枝晶仍伸入到 α 和液相的两相区内,如图 11-31(b)所示。共晶前沿的温度接近于共晶温度 T_c ,而树枝尖端的温度接近于 T_1 。凝固结束后,在枝晶先共晶相周围分布共晶组织。如果冷却过程每一瞬间不能保持平衡,先共晶相的成分会偏离平衡成分,心部的溶质原子含量少而边缘的溶质原子含量多,与此同时,使共晶组织的相对量增加。图 11-32 所示为定向凝固的铁-石墨亚共晶组织和普通铸造亚共晶 Al-Cu 组织。

过共晶合金的冷却凝固过程和亚共晶合金相似,仅是先共晶相不同罢了。

2. 共晶成分扩展——伪共晶

一般来说,只有共晶成分的液相冷却时才能得到完全共晶组织。然而实验表明,在非平衡凝固的条件下,成分在共晶点附近的合金也可能获得 100% 的共晶组织。这种非共晶成分的合金凝固后得到的 100% 共晶组织称为伪共晶组织。

液态合金只要能过冷到液相线延长包围的区域[如图 11-33(a)所示的阴影线区],两个固相都具有过冷度。从热力学考虑,两个相可以同时结晶而获得共晶(伪共晶)组织。阴影线区为共晶的共生区。合金的成分越接近共晶成分,就越容易得到伪共晶组织。

如果把动力学条件也考虑在内,则共晶共生区成分范围不一定和图 11-33(a)所示相同。当共晶中两相结晶速率相差很大时,那么,结晶快的相就会形成类似先共晶相的组织,而不能得到全部共晶组织。所以,真正的共晶共生区并不一定在平衡液相线的延长线下方。Kofler 发现,在两个组成相具有相近熔点的情况下才出现对称的共晶共生区。而当两组成相的熔点相差悬殊时,平衡共晶成分点通常偏向低熔点相一边,而共晶共生区则偏向高熔点相一边。出现这种现象的原因是:两个组成相的形核生长都需要组元的扩散,如果组成相的成分与液相差别比较大,则

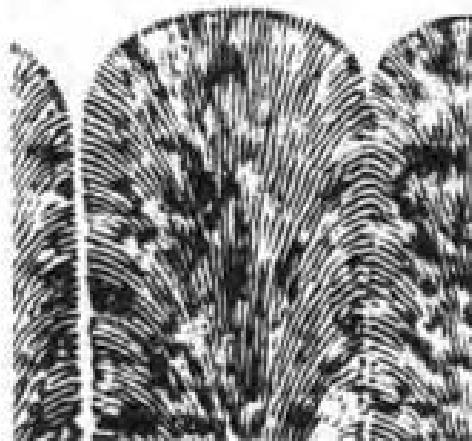


图 11-30 一种透明有机物的胞状共晶体及凝固前沿。

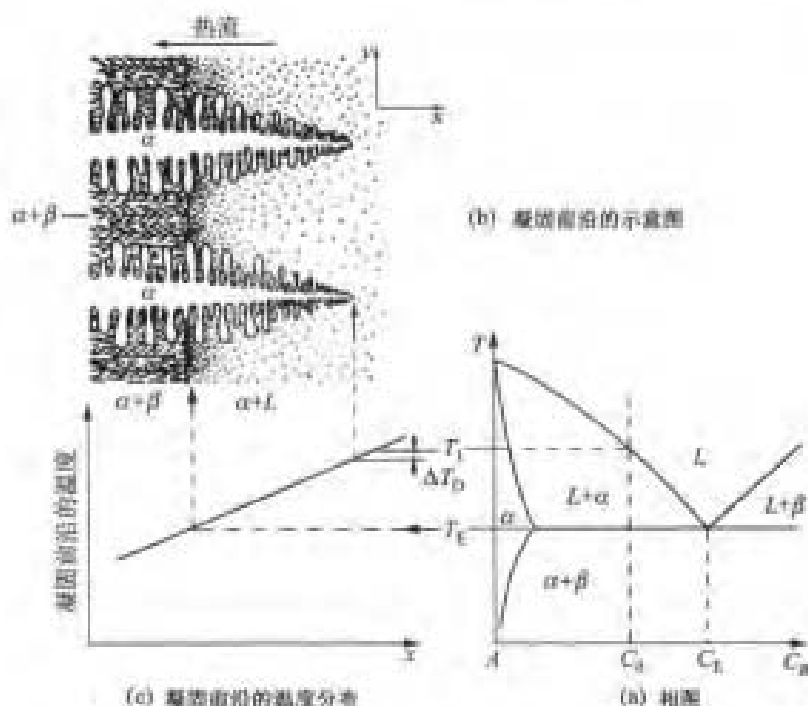


图 11-31 在某一温度梯度下亚共晶的凝固

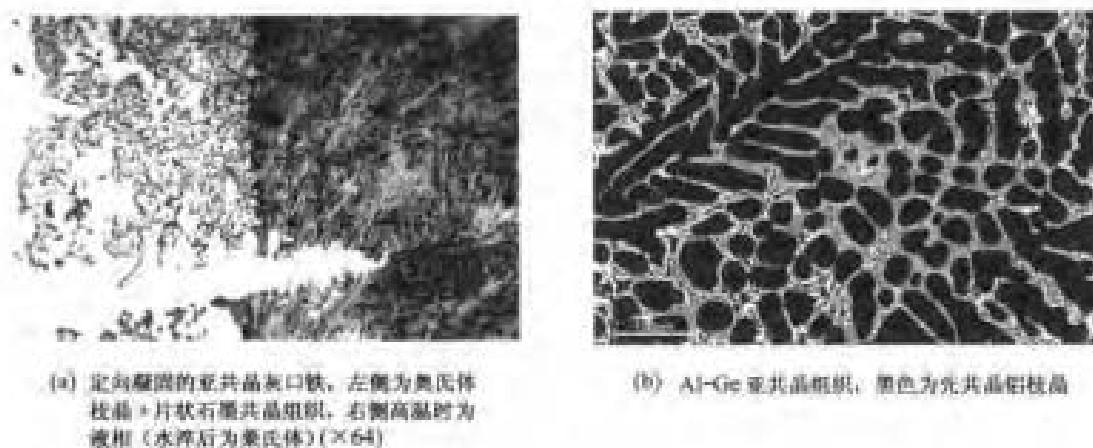


图 11-32 亚共晶组织

通过扩散达到所要求的成分相对困难,于是结晶速率就比较低。如果液相成分偏向高熔点组元一边,则有助于减小液相和该组元成分的差别,从而使两个组成相成长速率趋于一致,形成有利于两相协调长大的条件。图 11-33(b)、(c)所示为两共晶组元熔点差异而使共晶共生区偏离共晶对称位置的情况。

3. 离异共晶

离异共晶并不是某一类特殊的共晶,它只是指一种特殊的组织形态。在 3 种条件下易出现离异共晶:

(1) 当先共晶相的相对量很大时,即共晶体的相对量很小时,形成共晶时,共晶中非先共晶相不易依附在先共晶相上形核,因而使先共晶相继续发展,把本应属于共晶的那部分也占去了。

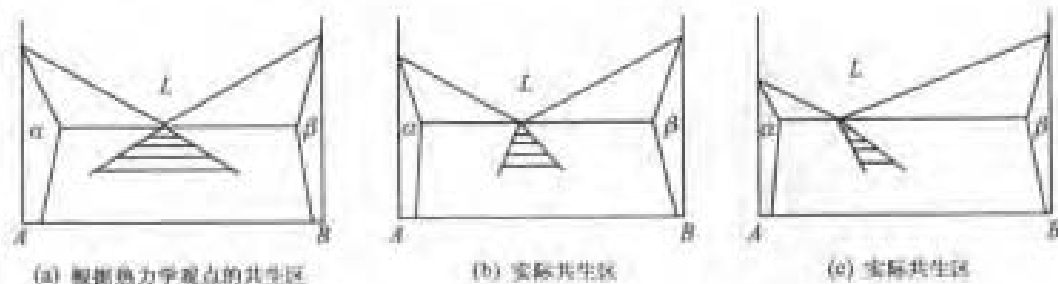


图 11-33 共晶的共生区

最后共晶中另一相分布在先共晶相晶粒边界上,从而失去共晶的形貌,这类组织称为离异共晶组织。图 11-34(a)所示 C_0 成分合金的先共晶相量非常大,所以凝固时易出现离异共晶。对于某些从相图上看似得不到共晶体的合金[例如图 11-34(a)中的 C_1 成分合金],如果非平衡凝固,凝固相线偏离平衡固相线,也可能出现共晶。但是由于共晶量很小,往往出现离异共晶组织。由于这种组织是非平衡的,在低于共晶温度长时间扩散退火可以消除这种组织。

(2) 共晶成分点很靠近一个纯组元一边,即共晶体中两相的相对量相差悬殊时,相对量很小的相往往分布在相对量大相之间的缝隙中,失去通常的共晶形貌,这也称离异共晶。例如 Sn-Al 合金系就是这种情况[图 11-34(b)],在该系共晶成分以左甚至共晶成分的合金凝固时都可能出现离异共晶组织。图 11-34(c)所示为 $x_{Al} = 50\%$ 的 Sn-Al 合金凝固后所观察到的离异共晶组织。

(3) 共晶两相结构差异较大或有第二组元的影响时。如灰口铁中加入稀土球化剂时片状石墨变为球状石墨,使两相相互配合的共晶生长特征消失,石墨球与奥氏体单独生长,如图 11-35 所示。

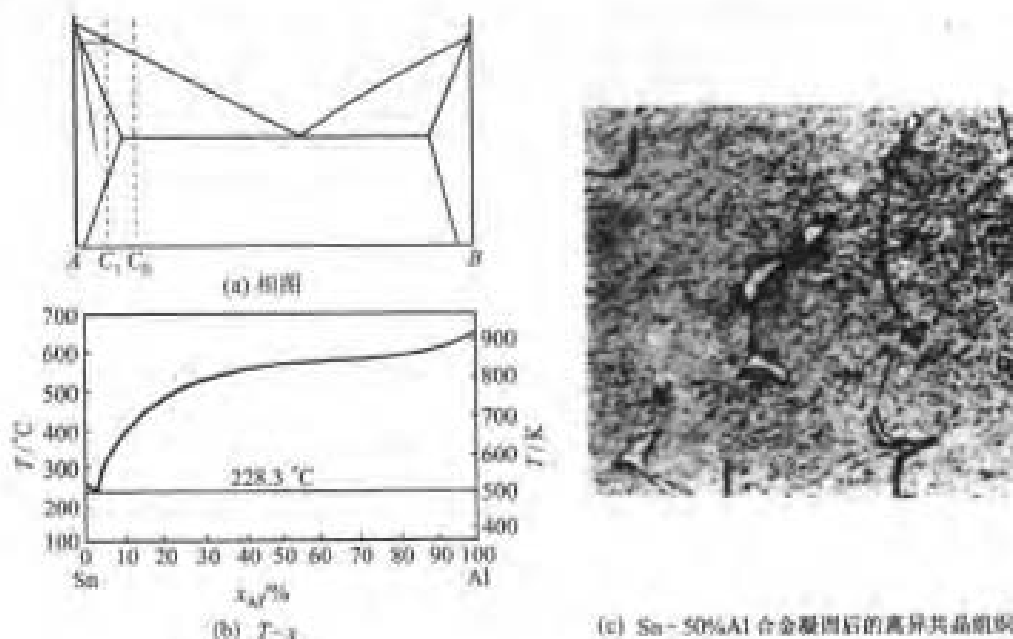


图 11-34 易发生离异共晶的体系及合金

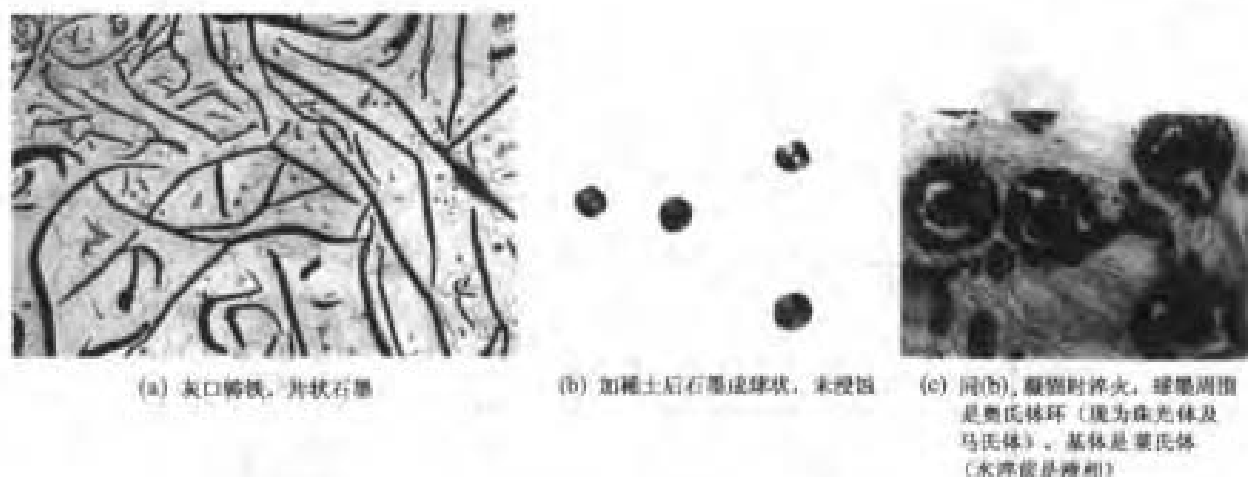


图 11-35 石墨因稀土的加入而按离异方式生长

11.3.2 包晶凝固

图 11-36 所示为一个含 $L + \beta \rightarrow \alpha$ 包晶反应的典型相图, 包晶反应温度为 T_p , C_0 成分点称包晶点。在平衡凝固条件下, 在 $C_p - C_0$ 范围的成分都可能发生包晶反应。

讨论 C_0 成分(40% B)合金缓慢冷却(平衡凝固)的情况。当合金冷却进入 $L + \beta$ 两相区(即从 β 液相线温度到包晶温度 T_p)时, 发生固溶体 β 相结晶, 它的结晶过程已经讨论过了。当温度到达包晶温度稍高的温度(例如 $T_p + 1^\circ\text{C}$)时, 有成分为 20% B 的液相($L_{(20\% B)}$)和成分为 77% B 的 β 相($\beta_{(77\% B)}$)两相平衡, 它们的相对量分别是 $A^L = 64.9\%$ 和 $A^\beta = 35.1\%$ 。这两个相经过包晶温度发生包晶反应, 转变为单一的成分为 C_0 的 α 相($\alpha_{(40\% B)}$), 所以, 在包晶温度稍低的温度(例如 $T_p - 1^\circ\text{C}$)全部为单一的 α 相, 见图 11-36。包晶反应一般是生成相(α 相)依附于反应的固相(β 相)形核, 逐渐把 β 相包围起来, 把参与反应的液相和固相隔开。因生成相 α 的成分与反应液相和 β 相均不相同, 必须有液相和 β 相之间的物质输运才能达到 α 相所必要的成分。通过扩散靠消耗液相和 β 相使 α 长大。图 11-36 右侧的一个组织示意图说明了包晶反应的中间过程。如果合金成分偏离 C_0 成分, 则在包晶反应温度存在的两相相对量不是正好发生完全反应的比例, 这样在包晶反应后除了生成相之外还会留下多余的液相(图 11-36 中 C_0 以左的成分)或者固相(图 11-36 中 C_0 以右的成分)。例如图 11-36 中的 C_1 (27% B) 成分合金, 在包晶温度稍高的温度下也是存在 $L_{(20\% B)}$ 和 $\beta_{(77\% B)}$ 两相, 两相的相对量分别是 $A^L = 73.4\%$ 和 $A^\beta = 26.6\%$, 其中液相的比例比完全包晶反应时大。在包晶反应后, 除了生成相 $\alpha_{(40\% B)}$ 相外, 还会余下部分液相 $L_{(20\% B)}$, 相对量为 $A^L = 65\%$ 。随后冷却液相继续结晶出固溶体 α 相, 直至到达 α 的固相线温度时, 剩余的液相全部结晶为 α 相。对于图 11-36 中 C_0 成分以右的合金, 在包晶反应前也是有 $L_{(20\% B)}$ 和 $\beta_{(77\% B)}$ 两相, 但包晶反应后余下的是 $\beta_{(77\% B)}$ 相, 最终有 α 和 β 两相。

因为包晶反应要通过固相扩散, 这个过程是很慢的, 所以在一般的冷却条件下包晶反应很难反应完全。即使是如图 11-36 中 C_0 成分合金甚至是 C_0 以左的成分合金, 冷却后仍然有 β 相留下; 而在 C_0 以右成分的合金, 则有比平衡时多的 β 相。同时, 无论在 β 相或 α 相内都存在晶内偏析。这些非平衡组织在适当的温度经长时间保温会通过扩散慢慢回复为平衡组织。

Fe-C 相图也包含有包晶转变 $\delta + L \rightarrow \gamma$, 但由于 C 原子在高温下的扩散系数很高, 包晶转

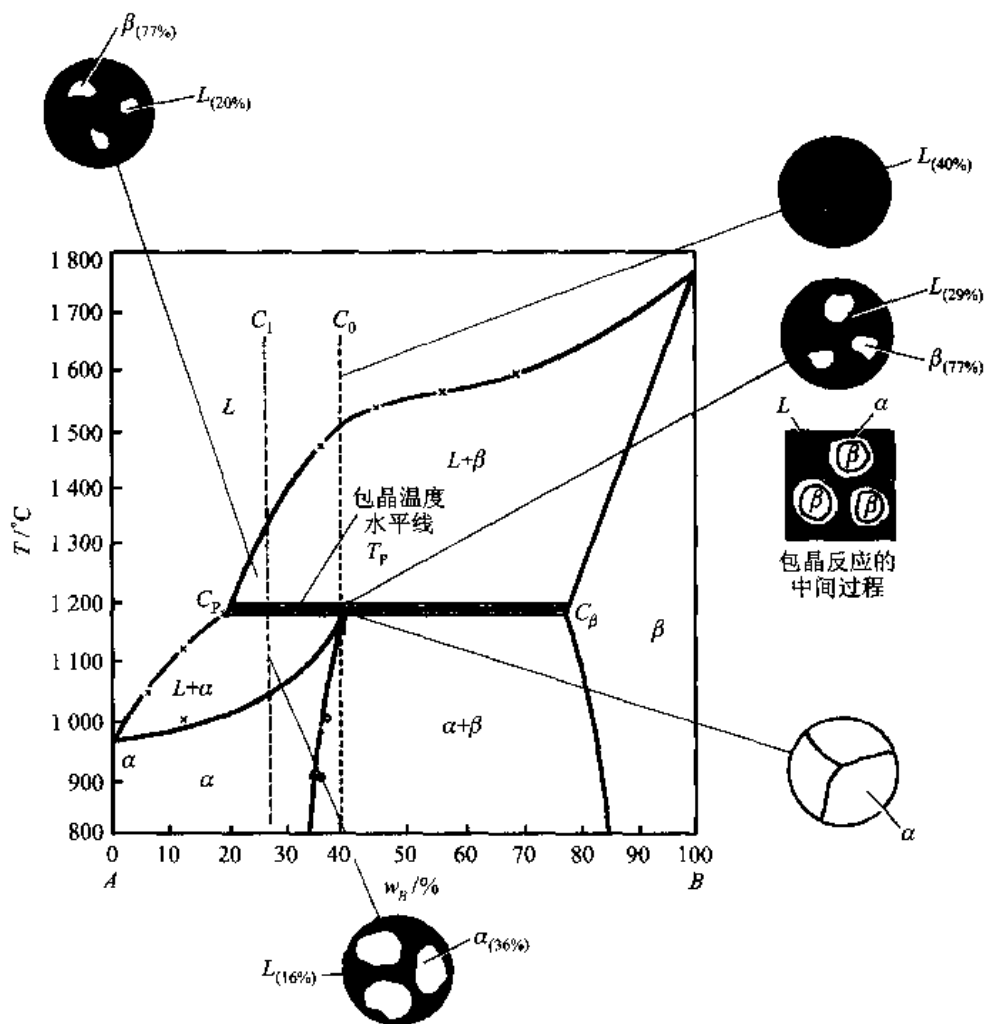


图 11-36 一个含包晶反应的体系及平衡凝固过程和组织

变进行得很快,可以将全部 δ 铁转变为比较稳定的 γ -Fe。

+++++

例题 11-5 已知一个包晶体系如图 11-37(a) 所示。某一合金 C_0 的缓冷(平衡)组织如图 11-37(b) 所

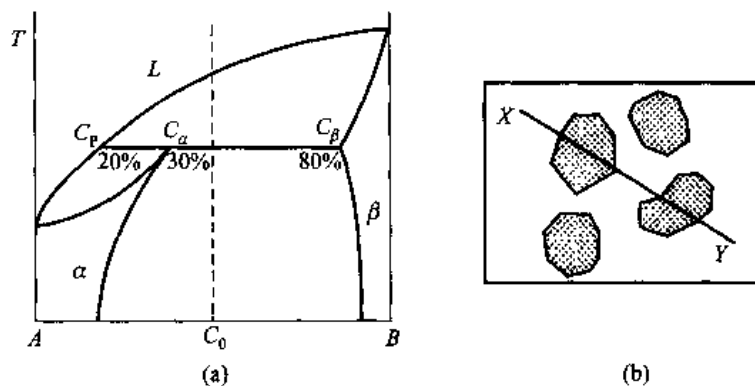


图 11-37

示。(1) 确定各是哪些相?(2) 若岛状相的质量百分数为 40%, 忽略凝固后的固态转变, 合金成分 C_0 大致是多少?(3) 若不是缓慢冷却, 两相中存在明显的偏析, 沿 XY 线示意画出浓度随距离的大致分布。

解 (1) 因岛状相有规则形状, 应是先结晶出的相—— β 相, 周围基体为 α 相。

(2) 如果忽略凝固后的固态转变, 即刚凝固完时 β 相的成分为 80%, α 相的成分为 30%, 按照杠杆定律, 有

$$A^\beta = 0.40 = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

所以

$$C_0 = 0.40 \times (C_\beta - C_\alpha) + C_\alpha = 0.4 \times (0.8 - 0.3) + 0.3 = 0.5$$

(3) 因为是非平衡冷却, 在固态中扩散不完全, 所以无论在 β 相还是在 α 相都有偏析。岛状 β 相最先析出, 析出的 β 相成分为 $k_0 C_0$ 。随着 β 相长大, 从中心到边缘 B 浓度逐渐下降。当液相成分变为 C_β , 相应 β 相成分为 C_β 时开始包晶反应, 所以 β 相的边缘成分是 C_β 。靠近 β 相的 α 相是最早包晶反应产物, 其成分为相图中的 C_α 成分。因为包晶反应时 B 组元要通过 α 相扩散, 而扩散又不充分, 所以随着离开 β 相其 B 成分逐渐降低, 成分分布示意图应如图 11-38 所示。

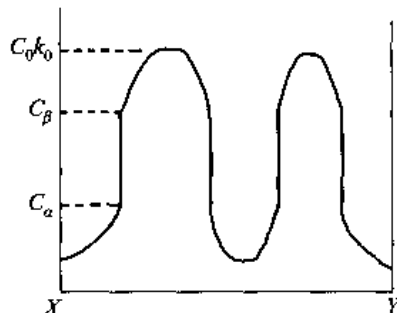


图 11-38

+++++

11.4 铸锭的凝固

11.4.1 铸锭的宏观组织

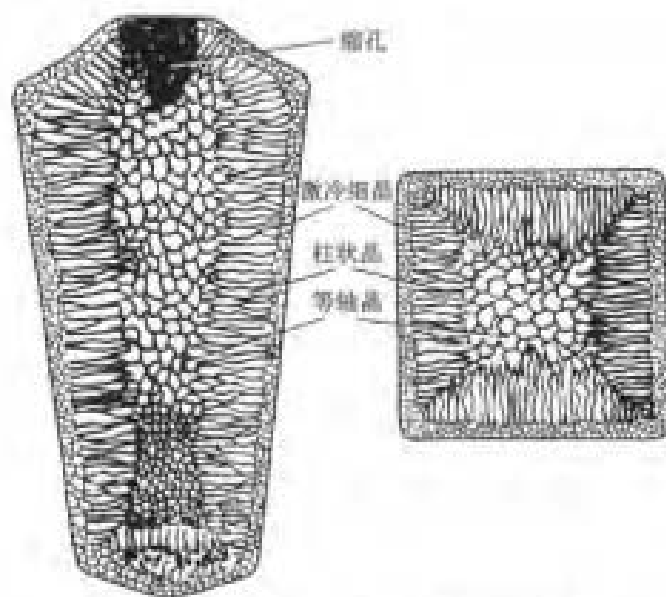
铸锭的典型组织如图 11-39 所示。在铸锭的最外层是细晶区, 又称激冷区, 由随机取向的等轴细晶组成; 然后是柱状晶区, 由平行于热流方向排列的柱状晶粒组成; 铸锭中心为等轴晶区, 由较粗大的随机取向等轴晶粒组成。这三个晶区的相对厚度取决于铸锭的成分及凝固条件, 有时可能只有其中的一个或两个晶区。例如不锈钢常常全部是柱状晶, 而经细化晶粒处理的铝合金中则全部为等轴晶。下面讨论各晶区形成的原因。

1. 细晶区(激冷区)

金属液体浇入铸模后, 与温度较低模壁接触的液体会产生强烈的过冷, 产生大量的晶核, 并向液相内生长。当模壁被加热以后, 这些晶体在湍流熔液的影响下, 有很多从模壁上脱离下来。如果浇铸温度较低, 铸锭尺寸不很大, 整个液体很快全部冷却到熔点以下, 因此各处都能形核, 造成全部等轴细晶粒的组织。在一般情况下, 铸模中心部分的液体会长时间停留在液相线温度以上, 因此大部分离开模型的晶粒会重新熔化, 只有那些仍然靠近模壁的晶粒成长而形成细晶区。

2. 柱状晶区

金属液体浇入铸模以后, 模壁被金属加热温度不断升高, 并且由于结晶时潜热的释放, 使模壁处的温度梯度降低。细晶区前沿不易形核, 随着液相温度逐渐降低, 已生成的晶体向液体内生长。但由于晶粒生长速率是各向异性的, 那些生长速率最快方向与热流方向一致的晶粒会超出其他晶粒而优先长大, 而其他晶粒的成长则会被抑制(见图 11-40), 这样就形成了柱状晶区。当枝晶向前生长时, 会产生二次枝晶轴和三次枝晶轴。随着晶体直径变大, 某些三次枝晶轴长入



(a) 铸锭的纵截面和横截面的组织示意图



(b) 工业纯铝铸件, 外部柱状晶, 中心等轴晶

图 11-39 铸锭的典型组织

原来一次轴邻近区域的前方,这就形成了另一个一次晶轴。所以,每个柱状晶都会含许多一次枝晶轴,如图 11-40 所示。因为柱状晶是择优长大的结果,所以柱状晶通常有择优取向。

柱状晶区的厚度主要由等轴晶区的出现所控制,如果条件不利于等轴晶区的形成,则柱状晶继续长大。因此,通常借助于控制最后的等轴晶形成来控制柱状晶区的大小。

3. 等轴晶区

在凝固过程中,开始凝固的等轴激冷晶游离以及枝晶熔断而产生大量游离自由细晶体,它们随熔液对流漂移到铸锭中心部分。如果中心部分熔液有过冷,则这些游离细晶体作为籽晶最终长成中心的等轴晶区。因此,游离细晶越易形成,以后的中心等轴晶区越大。

游离晶体是怎样形成的? 浇注后,模壁的激冷形成晶核,当溶质的分配系数 $k_0 < 1$ 时,晶体与模壁的相交处熔液将会富集溶质原子,使这些地方晶粒不易生长,结果在晶体根部形成脖颈,如图 11-41(a) 所示。具有脖颈的晶体不易沿模壁

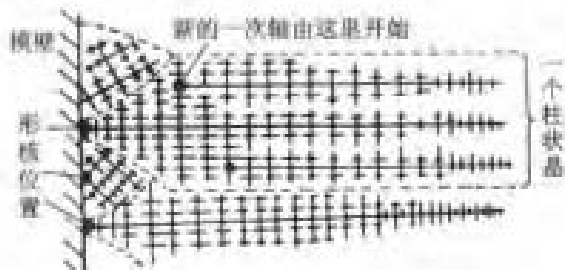


图 11-40 一个柱状晶包含多个一次枝晶

方向与邻近晶体连接成凝固壳,在液体对流冲击下会断开而成游离晶体。随着温度降低,对流减弱,这种游离也减弱,最后形成凝固壳。形成凝固壳后,由于如振动等其他原因也会使部分枝晶断开而游离。由于铸模内液体温度和成分的不均匀,游离晶体在移动的过程中有可能重熔,亦可能成长。如果游离晶体以树枝晶长大,一次枝晶长大时,枝晶周围会形成溶质聚集层。当一次枝晶侧面开始长出二次枝晶时,枝晶根部的溶质浓度变得更高,相应熔点降低,其生长速率就要慢于枝晶的前端,而形成一个较细的颈部。另一方面,晶体生长时要放出潜热,液体中的对流又造成温度波动,这些都可能使部分枝晶细颈重熔导致二次枝晶和一次枝晶的脱离,这就使游离晶体增殖。游离晶体增殖的示意图如图 11-41(b) 所示。柱状枝晶长大时也会按类似的机制使部分枝晶熔断而成游离晶体。

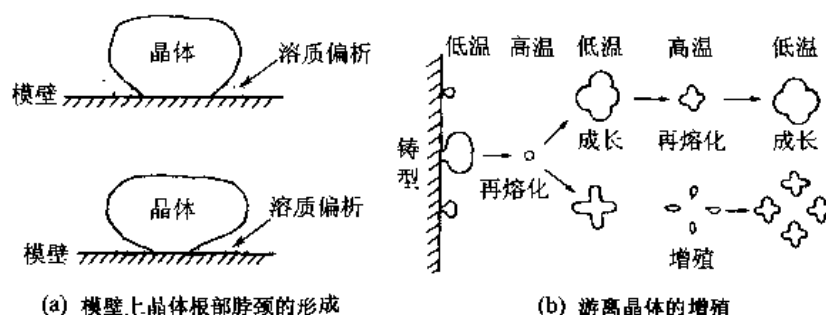


图 11-41 游离晶体的形成

除了上述形成游离晶体的方式外,在大型铸锭的凝固过程中,由于液体表面形核造成的结晶雨也可以成为游离晶体。

+++++

例题 11-6 图 11-42 所示为 3 种条件下铸出的铝锭组织示意图,浇铸条件分别为 780°C (金属模)、 680°C (砂模) 及 680°C (金属模),说明各组织对应的形成条件及原因。已知铝的熔点为 658°C 。

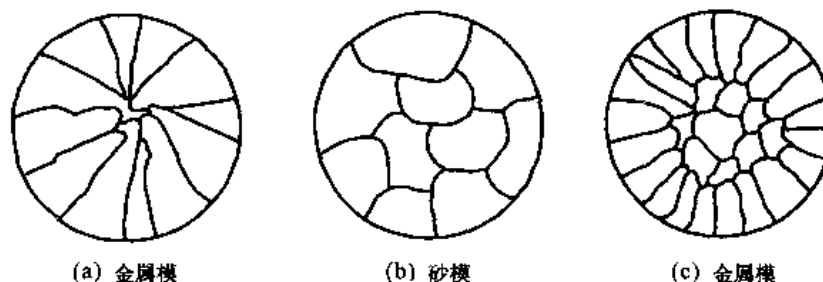


图 11-42

解 图 11-42(a) 所示金属模导热快,并且浇铸温度高(比熔点高 100°C),因此在铸模中会有大的温度梯度,故形成全部柱状晶;图 11-42(b) 所示砂模导热慢,并且浇注温度较低(比熔点高 22°C),不易造成浇铸熔体中大的温度梯度,整体较均匀冷却,全部形成粗大等轴晶;图 11-42(c) 虽然金属模导热快,但浇注温度较低(比熔点高 22°C),冷却条件介于图 11-42(a) 和图 11-42(b) 之间,开始凝固时,存在一定的正温度梯度,形成柱状晶,最后中心区域整体过冷,形成中心等轴晶。

+++++

11.4.2 凝固时的体积变化以及气孔、夹杂的形成

大多数金属在凝固时要收缩,如果没有液态金属补充,便会出现收缩空洞。

铸件或铸锭从模壁顺序向内凝固,随着凝固进行,余下的液体水平面也连续下降,当凝固完成时铸件或铸锭顶部出现一个空洞(缩穴)或深的管(缩管)。合金在一个温度范围凝固,在凝固时存在两相区,两相区因有固相存在其状态与粥相似,所以也称粥状区。如果合金凝固温度范围很宽,相应凝固的粥状区也很宽。枝晶的缝隙处凝固时,需要液体流入以补充它的收缩。但是,有一些缝隙在完全凝固之前已被封闭了,液体无法流入以填补它的收缩,从而留下细小的空洞。在铸锭中,存在的这些小空洞称疏松。又因为特定铸件或铸锭的收缩量是一定的,所以如果存在疏松,将会减小最终的集中缩穴或缩管。

在金属锭子中常存在气泡,这些气泡主要来源于两方面:

(1) 在液态时溶入了气体,气体在固相的溶解度远低于液相,从而冷凝时将脱溶析出形成气泡,它随着晶体长大而长大。如果气泡长大速率比晶体生长速率大,气泡长大到一定尺寸后会逸出液相;如果气泡长大速率比晶体长大速率小,晶体长大把气泡包围,把气泡留在锭内。

(2) 由于在凝固时发生化学反应产生气泡。例如沸腾钢锭结晶时,钢中的碳和氧反应形成 CO 及少量 CO_2 等气泡,如果气泡没有逸出液体,则留在凝固后的铸锭中。

凝固过程中,金属和气体作用形成化合物,它们残留于锭子内,这就是非金属夹杂物的来源。杂质原子在枝晶间以及晶界的偏聚亦可能形成夹杂物,例如硫在铁中可以在枝晶间及晶界处偏聚形成 FeS,有时会在晶界处形成连续的一层 FeS 薄膜。

11.4.3 铸锭组织的控制

决定铸锭力学性能的最重要因素是柱状晶区和中心等轴晶区的相对宽度以及中心等轴晶区晶粒的大小等。细晶区通常只有几个晶粒厚,其作用有限。柱状晶区中常有择优取向,相互平行的柱状晶接触面及相邻垂直的柱状晶粒界面常常聚集杂质、非金属夹杂物和气泡等,它是铸锭的脆弱结合面,例如方锭子的对角线处就是这些弱面,铸锭热加工时很容易沿这些面断裂。等轴晶没有择优取向,没有脆弱的界面,性能是各向同性的,加载时裂纹不易生长,所以一般铸件都要求等轴晶粒组织。另一方面,柱状晶区组织较为致密,不像等轴晶区含有较多的气孔和疏松。对于塑性好的金属,有时为了获得较致密的铸锭而要求得到柱状晶。在某些情况下,如要求某一方向的特殊性能也可以用一定的工艺使铸件由取向相近的柱状晶组成。

根据中心等轴晶区形成的原理,等轴晶形成的条件可以归纳为液体金属本身的性质以及浇铸条件两个方面。有关液体金属本身的性质有:

(1) 大的液-固线间距,即大的凝固温度范围。在同样的温度梯度下,一次枝晶比较长,这样就有利于细弱颈状二次枝晶的形成。

(2) 合金的熔点较低则会延迟开始凝固的时间,有利于保持较小的温度梯度。

(3) 溶质的分配系数 k_0 如小于 1, k_0 越小(或 $k_0 > 1$, 则 k_0 越大),则凝固时偏析越大,产生的枝晶脖颈很细,更易脱离成为中心等轴晶区的籽晶。

有关浇铸条件有:

(1) 铸模的冷却能力。金属模的冷却能力很大,模壁促发形核的数目增多,因此很快形成一

个凝固壳,难以造成颈状晶粒从模壁游离的条件。另一方面,金属模中液体温度梯度较大,在同样的凝固范围,一次枝晶较短,颈状二次枝晶不易形成。所以,铸模的冷却能力高,不易促使等轴晶晶核形成。

(2) 低的浇注温度。有利于保存游离晶体,防止它们重新熔化。

(3) 对液体金属施加搅拌和振动,可以帮助枝晶的熔断、破碎,增加游离细晶的数目。另外还可以加快消除过热以保留中心等轴晶区的籽晶。

(4) 加入形核剂,促进非自发晶核的形成。

11.4.4 偏析

合金在凝固过程中有溶质的再分布,并且凝固过程往往未能扩散均匀,使凝固后的固相成分不均匀,这就是所谓的偏析现象。在第 11.2 节中已经较多地讨论了凝固过程中以及凝固后的溶质分布,但是由于偏析问题的重要性,故在这里再系统地加以概括描述。根据偏析存在的尺度大小,通常把偏析分为宏观偏析和显微偏析两大类。宏观偏析是指和工件尺寸相当的尺度范围内的成分不均匀性,微观偏析是指在二次枝晶轴间距尺度范围内的成分不均匀性。

11.4.4.1 显微偏析

按存在形式的不同显微偏析可分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析三种。

(1) 胞状偏析。单相合金凝固界面前沿出现组分过冷时,平直界面会失稳。当组分过冷不大时,界面以胞状前沿推进。 $k_0 < 1$ 时,在胞状晶边界接点处溶质富集最严重。当 $k_0 > 1$ 时,情况恰好相反。这种成分的不均匀性称胞状偏析。定量的实验研究表明,胞状晶边界接点处的溶质浓度比平均浓度可能大两个数量级。但是,由于实际条件的复杂性,至今尚无满意的理论来定量讨论胞状偏析。胞状偏析可以通过扩散退火来减轻或消除。

(2) 枝晶偏析。合金在树枝状凝固时,枝晶干中心和外部的溶质浓度不同,这就是枝晶偏析。溶质浓度的分布因液相中溶质混合条件的不同而不同。当 $k_0 < 1$ 时,由于溶质在枝晶间富集,在有些情况下会出现第二相。图 11-43 所示为用电子探针测量 Al-Cu 合金枝晶偏析的例子,图中给出 Cu 的等浓度线,等浓度线上标的数字越大,Cu 的浓度越高,在一些地方(图中的黑块)还出现 CuAl_2 相。冷却速率越快,扩散越不充分,则偏析越严重;元素在固相中扩散系数 D_s 越小,偏析越严重,相图中液-固相线水平距离(成分间隔)越大,偏析越严重;第三组元使某元素的溶质平衡分配系数 k_0 减小($k_0 < 1$),则偏析加大。枝晶偏析可以通过扩散退火来减轻或消除。枝晶偏析的均匀化速率强烈地依赖于枝晶间距(即浓度分布的间距)而不是原始浓度的最大差别。

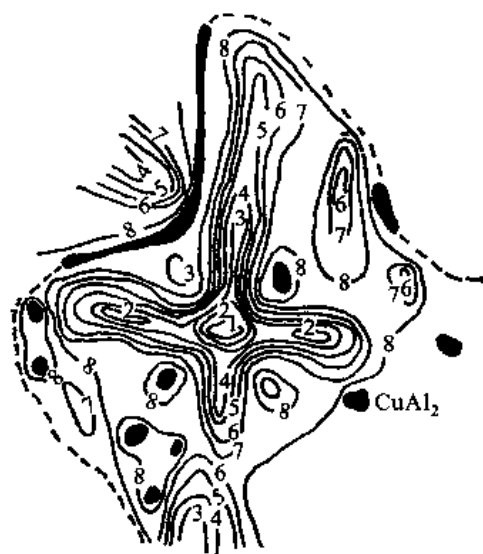


图 11-43 Al-Cu 合金等轴晶内的 Cu 等浓度线

(3) 晶界偏析。凝固时若晶界与长大方向平行,由于表面能的要求,在晶界与界面相交之处会产生沟槽,如图 11-44(a)所示。典型的沟槽深约 10^{-3} cm。若存在组分过冷时,会在晶界沟

槽处产生明显的偏析。另外,若界面前堆积溶质原子($k_0 < 1$),在两个长大的晶粒相碰时形成晶界,晶界吸纳了较多的溶质原子,如图 11-44(b)所示。这两种情况都会形成晶界偏析。

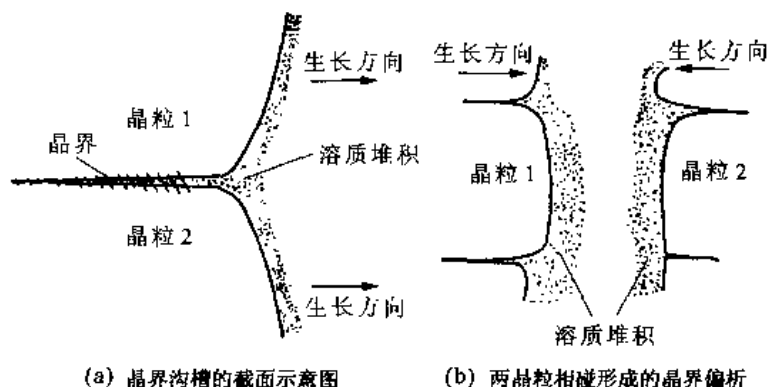


图 11-44 晶界偏析的形成

11.4.4.2 宏观偏析

宏观偏析表现为铸件、铸锭的内外或上下各部位之间化学成分的不均匀性。铸锭或铸件的宏观偏析主要有正常偏析、反常偏析和比重偏析等三种。

(1) 正常偏析。对于 $k_0 < 1$ 的情况,合金在铸锭先凝固区域的溶质浓度低于后凝固区域($k_0 > 1$,则相反),这样的成分差异是正常的,故称为正常偏析。这种偏析通常在凝固的液-固相界面呈平面状或近乎平面状时才有可能产生。如果枝晶状组织得到充分发展,由于明显的枝晶偏析,使铸锭中心部分不会富集很多的溶质。

(2) 反常偏析。成分分布的情况与正常偏析正好相反。对于 $k_0 < 1$ 的合金铸锭或铸件,外层的溶质元素含量高于内层。引起反常偏析的原因一般认为是在枝晶最后凝固时由于体积收缩,富集溶质的液体沿枝晶间的间隙通道倒流回收缩区域,使铸锭外层溶质浓度反常地高。显然凝固时膨胀的合金(这类合金很少)一定不会产生反常偏析。

(3) 比重偏析。如果结晶出来的固相和液相的密度差别很大,结晶出来的固相就会上浮或下沉,而开始结晶的固相含溶质少($k_0 < 1$),这就在铸锭上、下部造成成分的差异。因固相密度不同而引起的成分不均匀性称比重偏析。

所有上述各种偏析的结合可以形成复杂形式的宏观偏析。例如图 11-45 所示为镇静钢大钢锭中溶质分布的示意图。其中正号表示成分比平均成分高,称正偏析;负号表示成分比平均成分低,称负偏析。由于外壳层凝固速率很大,杂质和合金元素来不及向内转移,所以它的成分和钢的平均成分相同。在柱状晶形成和成长期间,杂质和合金元素富集在柱状晶间的隧道中。这时,一方面在钢锭中液相发生扩散,另一方面由于钢液温度比较高,密度低,产生钢液的循环流动,循环流动把柱状晶前沿富集杂质和合金元素的钢液带到钢锭心部,形成正偏析。在中心等轴晶形成期间,发生游离晶体下沉,游离晶体含杂质及合金元素少,它的下沉引起钢锭下部的负偏析。钢锭上部是最后凝固的,所以在那里也浓集了杂质和溶质。在钢锭的纵截面上,还看到 V 形及 A 形的正偏析带。关于 V 形偏析带产生的原因,一般认为与钢锭心部大小不同枝晶的 V 形沉积有关。沉积层发生凝固收缩时,枝晶的沉积层妨碍钢液穿过,于是形成 V 形偏析带。关于 A 形偏析产生的原因有多种说法。有学者认为当中心等轴晶带结晶初期晶体下沉时,被排挤的一部

分钢液上升,而与此同时,钢锭在继续凝固,这部分富集杂质及合金元素的钢液被仍在生长的柱晶带留住,形成了A形偏析带。A形偏析带有多条,说明这个过程是周期性进行的。

总的来说,铸锭中是不希望存在偏析的,因为它对机械性能有明显的影响。显微偏析可以借助于均匀化扩散退火加以消除,但是,固相扩散太慢,这要消耗很长的时间和很多的能量。至于宏观偏析,不可能靠扩散退火来消除,只能靠控制凝固过程来防止或减弱它。由于凝固收缩和枝晶间液相温度差、浓度差所造成的密度差异会使两相区内液体在枝晶间隙内流动,这些液体通常是高度偏析的,它的宏观流动必然会造成宏观偏析。如果枝晶间液体流动速率正好能供给局部凝固收缩所需要的物质质量,则不会有宏观偏析产生。而在单位时间内局部凝固收缩所需的物质质量取决于生长速率 v (等温线移动速率)及收缩率 β ,收缩率 β 的值一般很小,因此如果生长速率 v 的绝对值大,枝晶间液相流动速率足够小,并且两者方向相反,就有利于消除宏观偏析。根据上面的讨论,减小宏观偏析的措施为:

- (1) 保证液相原始成分均匀,使液相内的成分差别减小,从而减少液体流动速率。
- (2) 铸锭的高度不宜过高,以避免过高的流体静压力,从而减少液体流动速率。
- (3) 加入孕育剂细化枝晶组织,或者先造成枝晶状骨架,增加流动阻力。
- (4) 加大冷却速率,缩短两相区凝固时间,增加固-液相界面推进速率。

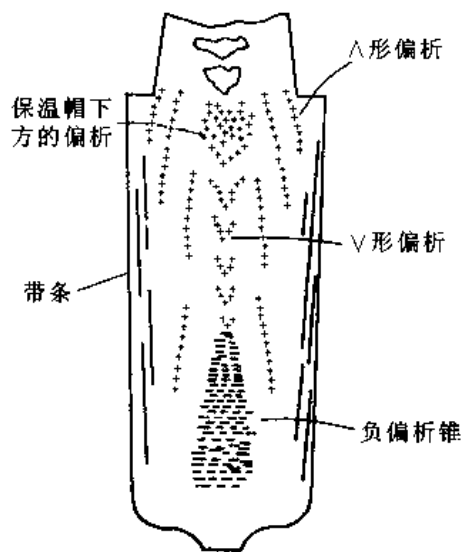


图 11-45 镇静钢大钢锭中的偏析分布

11.5 熔焊及特殊凝固工艺

11.5.1 熔焊

熔焊焊接时,焊条和基体金属之间产生电弧,基体金属和焊条熔化,形成熔池,随着焊接电弧移动,一边产生熔池而另一边则是熔池的凝固,这个过程和连续铸造过程很相似。图 11-46 所示为熔焊的熔池及附近的区域,其中包括混合区、非混合区、部分熔化区,在熔池下面还有热影响区。由于在熔池中有金属-气体、金属-液体的交互作用,熔池的凝固及凝固后的固态转变、热影响区的固态转变等,使焊接后的组织非常复杂。这里只简单地介绍一些最基本的概念。

焊接时的凝固过程同样包括形核与长大两个阶段。

(1) 形核。焊接产生的熔池成分和基体金属基本相同,两者之间浸润性很好,浸润角 $\theta \approx 0^\circ$,所以,几乎没有形核位垒,熔池温度稍低于平衡熔点就会在基体金属上形核,更准确地说,并没有独立的形核事件,只有基体金属在液-固相界面的外延生长。凝固晶体及其赖以生长的基体金属晶粒间有相同的晶体结构和晶体学取向。

(2) 长大。电弧下熔池的温度很高,而基体金属本身又是一个高效率的热阱,故凝固初期熔池中的温度梯度很高(实际的温度梯度还和具体的工艺参数有关,如埋弧焊的输入功率通常大于

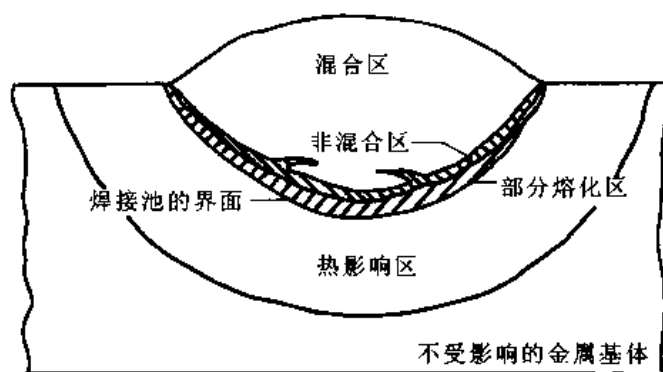


图 11-46 熔池的各个区域示意图

钨极惰性气体保护焊,前者熔池中的温度梯度小于后者),晶体以平界面的方式长大。随着时间的推移,温度梯度逐渐下降,平面界面转变为胞状前沿。

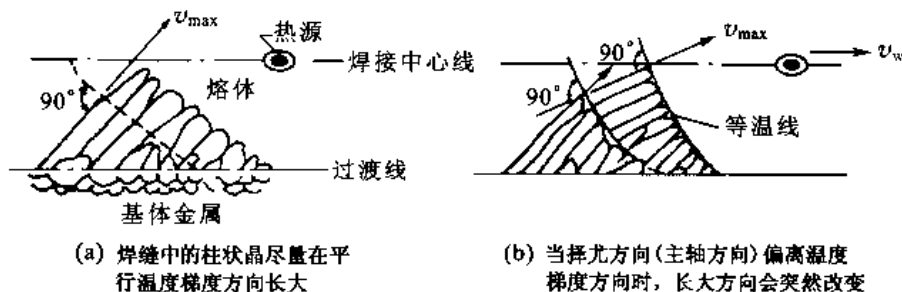


图 11-47 焊缝中柱状晶的形成

类似于铸锭的凝固,在凝固的初期阶段,如果某些晶粒的位向较之其他晶粒更有利于长大,这些晶粒就会长得更快,更粗大,并且阻止了位向不利的晶粒生长,而导致形成有一定取向的柱状晶组织(图 11-47)。

为满足焊接过程的连续性,晶体的成长速率 v 和焊接速率 v_w 必须保持同步,这表示在图 11-48 中。从图 11-48 中看出,为使晶体生长速率 v 跟上焊接速率 v_w ,必须满足

$$v = v_w \cos \theta \quad (11-34)$$

式中, θ 为成长方向(即同等温面垂直的方向)和电弧移动方向之间的夹角。随着电极(热源)的不断移动,对于给定的位置,温度梯度的方向也在不断改变。成长中的柱状晶为了保持其主轴(即成长速率最大的方向)和温度梯度方向一致(即和等温面垂直),同时又保持其择优长大方向的要求,通常造成长大方向的突然改变,如图 11-47(b)所示。 $\cos \theta$ 由电弧周围温度分布决定,而电弧周围温度分布则由焊接工艺和被焊金属的热物理性质所决定,因此,凝固组织形貌与工艺参数有十分密切的关系。研究表明,焊速越大, θ 越大,柱晶主轴的成长方向越垂直于焊缝的中心线;相反,当焊接速率越小时,柱晶的主轴越弯曲。但无论焊接速率如何,开始结晶时即熔池边缘处 θ 总是最大(即 $\cos \theta$ 最小)的,故晶体成长速率 v 也最小。而在中心线处($\theta \approx 0^\circ$) v' 最大,同时这里的温度梯度最低,界面前沿组分过冷很大,从而导致自由树枝晶的形成。根据不同的焊接工艺,除了柱状晶外,还可能有等轴晶区。

综上所述,焊接凝固特征可以概括为以下几个方面:

(1) 凝固首先在基体金属晶粒上以外延的方式实现生长。

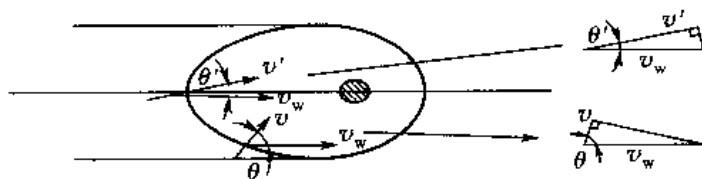


图 11-48 以速率矢量形式说明晶体长大速率和焊接速率的关系

- (2) 晶体长大速率开始时比较低,首先形成平面界面,然后转变为胞状凝固。
- (3) 晶体长大的中期是胞状树枝晶凝固,形成有一定择优取向的粗大柱状晶组织。
- (4) 在凝固中心线的最后凝固阶段,晶体长大速率很快,此处有显著的偏析。最后的枝晶结构可能是等轴的。

11.5.2 快速凝固

从原则上说,实现快速凝固需要使液相在结晶以前获得很大的过冷。而根据介绍形核时的分析可知,可能有两种途径达到这个要求:① 高的冷却速率,使液相来不及形核便已冷却到很低的温度;② 避免非均匀形核以获得大的过冷。由于技术上的困难,目前多是通过第一条途径来实现快速凝固,所以有时也称为急冷凝固。

从传热学的观点看,要获得很高的冷却速率必须具备的条件是:小的试样断面;与热阱间有良好的热交换(很低的界面热阻)以及热阱本身应具有极佳的导热能力。目前,有很多实现急冷凝固的手段,归纳起来,主要是以下三种方法:

(1) 雾化方法,其原理如图 11-49(a)所示。在高压气体、蒸汽或水射流的作用下,金属熔液柱流被冲击雾化成很小的液滴,雾化的液滴在环境中飞行,急速冷却和凝固,成为微细的固态粉末。这种方法在亚声速射流的情况下,冷却速率一般不超过 10^4 K/s;如采用超声射流,冷却速率可达 10^5 K/s,此时粉末尺寸可达到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

(2) 旋凝方法,如图 11-49(b)所示。借助于惰性气体压力,将液态金属或合金冲射到一个高速旋转的辊轮面上,在合适的工艺条件下,即能得到连续的薄带,带厚约为 $20\sim 200\text{ }\mu\text{m}$,冷却速率为 $4\times 10^5\sim 5\times 10^5$ K/s。

(3) 高能束流方法,如图 11-49(c)所示。无论是雾化方法或旋凝方法,理论上冷速都受到金属和热阱之间界面热阻的限制,高能束流的方法则将如激光束、电子束、离子束等高能束流扫过大块试样表面,使被扫描区急速原位熔化和冷却。此时界面热阻几乎为零,如果束流的能量足够高,冷却速率可达 10^8 K/s。

金属和合金的快速凝固会给凝固后的组织和性能带来一系列重要的影响。首先,显微组织会大大细化。由冷却速率和枝晶间距的关系可知,冷却速率越快,枝晶间距越小。实验结果表明,利用上述急冷手段,枝晶间距一般小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。由于在很高过冷度下可大大提高形核率,晶粒尺寸和第二相粒子会大大细化。其次,在快速凝固条件下,结晶体内的偏析会非常小,固溶度也会显著提高。如果结晶时潜热释放所造成的温度回升不超过固相线的温度,则结晶相成分和液相成分完全一致,不再存在溶质原子在凝固过程的再分配,因此,偏析现象不但完全消除,固溶度也可显著提高。最后,在很大的过冷度下结晶,可能出现各种相图中不存在的热力学亚稳相,在极端的情况下,如形核完全被抑制,则液相金属或合金的原子组态会被冻结而形成非晶态的金属

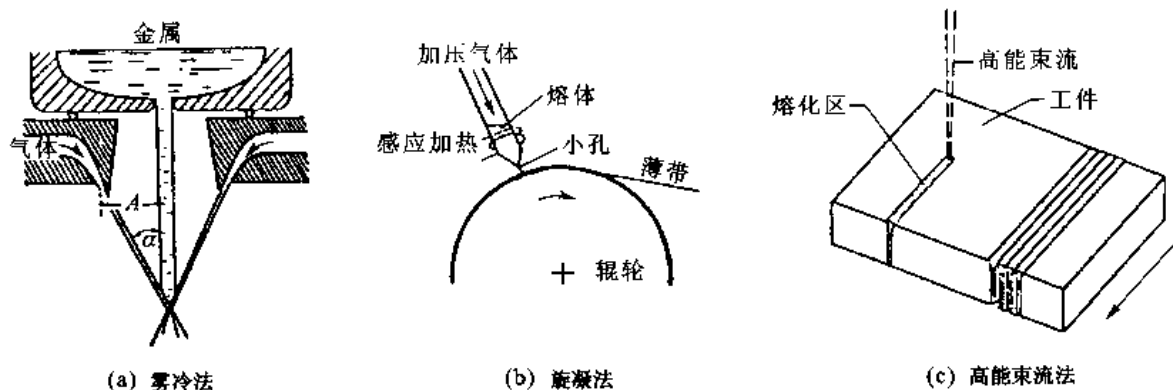


图 11-49 急冷凝固示意图

玻璃。

由于快速凝固对凝固后组织的影响,固态金属和合金的力学、物理性能也会有很大的变化。快速凝固使许多新一代材料相继问世,已成为材料中的一个重要家族。

由上述雾化、旋凝方法得到的快速凝固材料是以低维的形式出现的(微细粉末可看做是零维;薄带可看做是一维),如成为实用性的三维材料,一般需经过烧结(如热挤压、热等静压,烧结成型)。如果烧结工艺不当,例如长时间的高温停留会在很大程度上丧失快速凝固后的组织优势,实际上这一点也成为快速凝固材料转入商用的一个重要阻碍。

11.5.3 连续铸造

大多数型材都要经过浇注成铸锭、锭子开坯、初轧等阶段后才能最后轧制成型,连续铸造的方法取消了开坯、初轧工序,直接铸成板材。这种方法的示意图如图 11-50 所示。将金属液从中间包注入一个无底的水冷结晶器中,并将铸成的金属壳从结晶器中拉出获得板材。显然,适当地控制凝固壳形成和拉壳的速率是保持工艺连续和稳定的关键。利用计算机对连铸过程进行模拟,可获得温度分布、凝固壳出现的位置及沿轴向尺寸的变化等资料。但是,由于界面情况在不同凝固阶段的变化、金属液体在结晶器内的运动等使得实际过程相当复杂。虽然如此,但现在计算机模拟连铸过程的工作已经相当成熟。

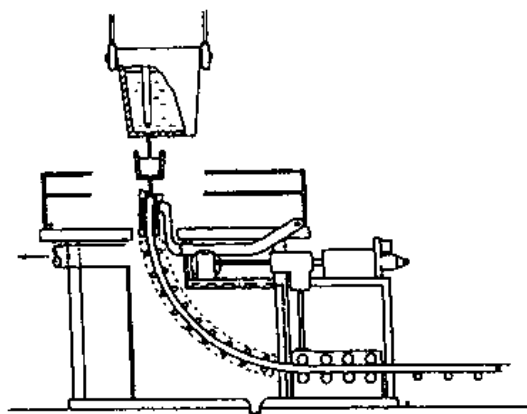


图 11-50 连铸过程示意图

11.6 玻璃体的形成与晶化

玻璃体是玻璃态物质的总称。玻璃的形成是从液态冷却时避开结晶,而玻璃的晶化是不稳定玻璃态加热保温重新结晶,它们是相反的过程。越容易形成玻璃的系统,则晶化的过程越慢。在第 6 章已经讨论过形成氧化物玻璃的查卡里阿森规则。其实,不论哪一类材料,只要有足够快的冷却速率都可以形成玻璃。更本质地看,形成玻璃态就是要在液态冷却过程中抑制形成晶体

核心。

玻璃材料从液态冷却结晶时,除了表面或极少量在内部的气泡非均匀形核外,一般都是均匀形核。如果人为加入形核剂,也可以非均匀形核。如果非均匀形核,核心与形核剂之间润湿角 θ 的大小影响非均匀形核率,从而影响形成玻璃的能力。对于氧化物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, 试验发现,当浸润角 $\theta \leq 80^\circ$ 时,对结晶的动力学有显著影响; $\theta > 80^\circ$ 后该影响就降低;当 $\theta > 120^\circ$ 后对动力学不再有影响。图 11-51 所示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 非均匀形核 TTT 开始结晶(结晶的体积分数为 10^{-6})的曲线。

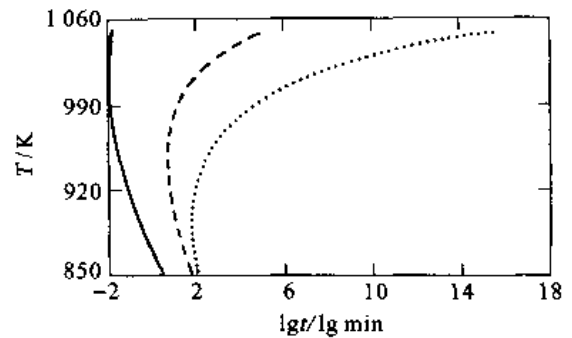


图 11-51 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的 TTT 开始结晶曲线, 显示不同润湿角非均匀形核的影响

一般均匀形核的形核温度约在 $0.2T_m$ (第 10 章表 10-1), 为了估算材料获得玻璃态所需的冷却速率, 一般情况下用 $T_i = \Delta T/T_m = 0.2$ 时的临界形核功来估算, 此时 $\Delta G^* \approx 50 k_B T$, 估算结果列于表 11-1 中。从表 11-1 中看出, 氧化物容易形成玻璃态, 而金属则难以形成玻璃态。

表 11-1 一些材料形成玻璃的估计的冷却速率

材料	$dT/dt/(K/s)$ 均匀形核 $\Delta G^* = 50 k_B T, T_i = 0.2$	$dT/dt/(K/s)$ 非均匀形核, $\theta = 80^\circ$ $\Delta G^* = 50 k_B T, T_i = 0.2$	$dT/dt/(K/s)$ 均匀形核 $\Delta G^* = 60 k_B T, T_i = 0.2$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	4.8	46	0.6
GeO_2	1.2	4.3	0.2
SiO_2	7×10^{-4}	6×10^{-1}	9×10^{-5}
萨罗	14	220	1.7
金属	1×10^{10}	2×10^{10}	1×10^9
水	1×10^7	3×10^7	1×10^6

注: 萨罗是水杨酸苯酯。

玻璃材料从液态结晶的规律与一般材料相同, 但是, 由于液态的粘度比较大, 使得扩散比一般材料慢。液态原子活动性反比于液态的粘度 η , 可以获得很大的过冷, 甚至在极慢的冷却速率也可以避开结晶(见表 11-1)。因为液态的散热很慢, 不能忽略散热的作用。过冷液态中的核心长大时, 放出的潜热使晶体附近的液体温度升高, 必须把热散出晶核才能长大。表面曲率半径小的晶体比表面曲率半径大的晶体散热快, 导致表面突出部分得以较快的速率长大, 结果形成树枝状晶。

不稳定的玻璃态加热保温会重新结晶, 并同时释放潜热。如果用示差热分析来测量玻璃晶化过程的放热, 在示差热分析曲线上会看到(一个或几个)放热峰, 放热峰的开始温度就是晶化温度 T_x 。 T_x 随加热速率而变化, 可以用 $(T_x - T_g)$ 值来估计晶化的难易程度。对硅酸盐玻璃 $(T_x - T_g) > 0$, 此值越大玻璃越稳定。放热峰曲线上有两个以上峰时, 前一个峰对应的是生成亚稳相的放热, 最后的峰才是生成稳态相的放热。晶化的驱动力仍可用式(10-2)近似表示:

$$\Delta G = \left(\frac{\Delta H_m}{T_L} \right) \Delta T \quad (11-35)$$

式中, ΔH_m 为熔化潜热; ΔT 是液相线以下的过冷度; T_L 为液相线温度, 这里用 T_L 是因为玻璃并非只有一个组元, 故使用液相线温度。可以预料, 低熔化潜热的体系具有低晶化驱动力。原子活动性与液态粘度 η 成反比[见式(10-47)], 因此, 为了估算氧化物玻璃的玻璃形成特性, $\Delta H_m/T_L$ 和 $1/\eta$ 的乘积用来作为冷却时形成玻璃倾向的指数, 也是玻璃化难易的指数。指数低说明晶化驱动力低和粘度高, 意味着相应的体系较易于形成玻璃。表 11-2 中归纳了一些氧化物玻璃和晶态材料的这一指数。

表 11-2 影响玻璃形成能力的因素

成分	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/T_L/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$(1/\eta)/(\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$	$(\Delta H_m/T_L)(1/\eta)$	评注
B_2O_3	450	7.3	2×10^{-5}	1.5×10^{-4}	良好玻璃形成体
Si_2O	1 713	1.1	1×10^{-6}	1.1×10^{-6}	良好玻璃形成体
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	874	7.4	5×10^{-5}	3.7×10^{-3}	良好玻璃形成体
Na_2SiO_3	1 088	9.2	5×10^{-3}	4.5×10^{-2}	弱玻璃形成体
CaSiO_3	1 544	7.4	10^{-1}	0.74	很难形成玻璃
NaCl	800	6.9	50	345	非玻璃形成体

一般的玻璃不希望出现晶化, 因为玻璃出现晶体会影响它的透明度, 甚至会变得不透明, 同时使机械强度和热稳定性大大降低。但是, 如果设法获得直径小于 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 结晶量达 95% ~ 98% 的微晶玻璃(玻璃陶瓷材料), 它的机械强度很高, 是一类获得广泛应用的材料。获得微晶玻璃的方法有两种: 玻璃晶化和加入催化剂的玻璃粉烧结。

用玻璃晶化的方法制作玻璃陶瓷时, 首先用一般玻璃成型技术制得所需的形状然后进行晶化处理。前面说过, 玻璃的结晶一般从外表面开始, 然后长入无定形相中, 得到不均匀的大晶粒。要获得大结晶量(95% ~ 98%)、细小、晶粒尺寸(小于 $1 \mu\text{m}$)均匀分布的玻璃陶瓷, 显然不能靠自然的晶化过程。制作玻璃陶瓷要求核心密度在每立方厘米 $10^{12} \sim 10^{15}$ 个的范围, 这样要加入形核促进剂, 常用的形核剂是 TiO_2 、 ZrO_2 , 也可以用 P_2O_5 及 Pt 、 Au 、 Ag 、 Cu 等金属离子和 CeO 等。玻璃晶化处理分两阶段进行, 第一阶段是加热到较低的某一温度, 此时结晶速率很小, 但已产生相分离,

即产生某些组分的偏聚, 形成化学组成微观不均匀或互不相溶的两相, 这些分相区通常从几纳米到几百纳米; 第二阶段加热到具有最大结晶速率但又不发生变形的温度使之析晶。生产陶瓷玻璃的工艺示于图 11-52 中。该方法可以获得晶粒尺寸小于 $1 \mu\text{m}$, 尺寸变化不大并且没有气孔的微晶玻璃。现已可生产各种不同性能(机械强度高, 耐磨性好, 抗腐蚀、膨胀系数为零)的微晶玻璃, 其在电子信息、航天航空等部门有广泛的应用。

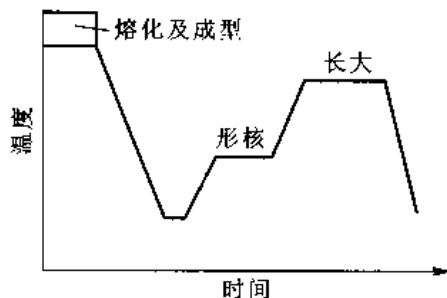


图 11-52 生产陶瓷玻璃的工艺过程示意图

11.7 聚合物的结晶

聚合物的分类、结构特点已在第 4 章有详细的介绍, 已知聚合物分热固性聚合物和热塑性聚

合物。热固性聚合物具有交联或网状结构,没有结晶态,是不溶和不熔的,只在分解温度以上才能使结构破坏;热塑性聚合物具有线型结构,可以反复加热熔化及冷却凝固,视凝固条件可以得到晶态、半晶态、非晶态或液晶态。本节介绍热塑性聚合物熔体的结晶过程。

11.7.1 聚合物熔体结构及特征

聚合物熔体内仍然是大分子链,但处于混乱无序状态。由于分子链动能高,足以克服大分子间作用力(范德华力),使分子间发生相对位移,故表现出熔体的宏观粘性运动,此种状态称为粘流态。虽然可以为粘流态,但熔体的粘度仍然较大。决定熔体粘度的内在因素有聚合物的分子结构、相对分子质量及其分布等,而影响粘度的外界因素是温度。图 11-53 所示为几种不同聚合物熔体表观粘度与温度的关系。分子链刚性越大,聚合物的流动性能对温度的敏感性越大。加工时只要小幅度提高温度,其流动性就可大大增加,如图中曲线 1 所示的聚碳酸酯。而对于柔性好的聚甲醛和聚乙烯粘度对温度的敏感性较差,在 $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 范围内。表观粘度比真实粘度小,但仍可作为表示流动性的参数,它随温度的降低呈指数增大。

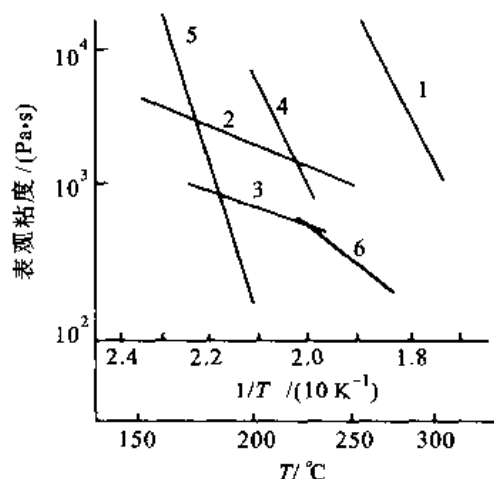


图 11-53 表观粘度和温度的关系

1—聚碳酸酯($4 \times 10^6 \text{ Pa}$); 2—聚乙烯($4 \times 10^6 \text{ Pa}$); 3—聚甲醛; 4—聚甲基丙烯酸甲酯; 5—醋酸纤维($4 \times 10^6 \text{ Pa}$); 6—尼龙($1 \times 10^6 \text{ Pa}$) (括号内数字为测量粘度时所加的切应力)

聚合物熔体粘性流动中分子间的相对位移通过链段位移来实现,链段的相对跃迁使整个分子链移动,类似于蛇类的爬行移动,因此熔体的流动是各链段分段运动的总和。当有外力作用时,大分子链之间可产生互相滑动,并伴随一定量的弹性变形。去除外力后流动引起的变形一部分恢复,还有不可恢复的变形,增加外力和延长外力作用时间均可有效地提高链段沿外力方向运动的能力,使分子链之间的位移容易进行。熔体的这些特性对聚合物的流变成型具有实际意义,粘流温度 T_f 和大分子链分解温度 T_d 是聚合物加工成型的下限和上限。

聚合物的粘流态既是加工成型的状态,也是聚合物胶粘剂和涂料的施工状态。

11.7.2 聚合物结晶过程

如在第 4 章中所指出的,对于某些聚合物,如果冷却速率足够慢,使较复杂的构造单元有充分的时间排列为规则的重复式样,那么会形成宽广的结晶区域。虽然聚合物的熔化温度不固定,但聚合物结晶也遵循一般相变规律:① 小颗粒的熔点比大颗粒的低,即有吉布斯-汤普森效应相似的效应;② 结晶过程由形核、长大等过程组成;③ 更常发生非均匀形核;④ 具有 Avrami 方程相同形式的动力学方程;⑤ 大的过冷度获得小的晶粒尺寸。但是,聚合物结晶过程是分子链从无序到有序排布的过程,由于聚合物的分子链长,结构复杂及熔体粘度大等因素,使得大多数聚合物结晶缓慢,并且不能全部结晶,一般结晶度在 50% 左右。在第 4 章讨论了影响结晶度的因素。结晶度与聚合物分子结构有紧密关系,结构越复杂越难以结晶,易于形成玻璃态,所以聚合物形成晶态的能力与形成玻璃态的能力有倒易关系。下面分别讨论结晶的形核、长大以及结晶

动力学过程。

1. 形核

聚合物结晶时的形核也有均匀形核与非均匀形核两种方式。均匀形核始于分子链链段的聚集,当实际结晶温度 T_c 足够低,即 $\Delta T = T_m - T_c$ 足够大时,在某些区域聚集的趋势超过解聚,聚集到一定程度便形成晶核并长大;而非均匀形核借助于熔体中的固相杂质形核,分子链在其表面上进行有序排列形核。研究表明,非均匀形核的 $\Delta T = 10 \sim 20^\circ\text{C}$,而均匀形核的 $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ 。对于如聚乙烯等容易结晶的聚合物,在过冷到 T_g 之前便可实现均匀形核,即使急冷也很难得到玻璃态。

2. 晶核的长大

对于聚合物的球晶,以球晶的半径增大速率表示其生长速率 v , v 与结晶温度 T_c 有如下关系:

$$v(T_c) = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T_c}\right) \exp\left(-\frac{Q}{k_b T_c}\right) \quad (11-36)$$

式中, v_0 为常数; ΔG^* 为临界晶核形成功; Q 为分子或链段扩散迁移的激活能。不同温度下结晶(即 T_c 不同)时生长速率 v 不同。 T_c 低时,熔体粘度 η 大,不利于扩散迁移; T_c 高时 ΔG^* 很大,故 v 值随 T 变化曲线在 T_m 与 T_g 之间某处有一极大值。极大值与相对分子质量有关,相对分子质量越高,球晶长大速率越低,但 v 极大值所对应的温度不变。图 11-54 所示为不同相对分子质量聚四甲基对苯撑硅氧烷的球晶生长速率与温度的关系曲线。在等温结晶时球晶半径随时间的变化是线性的。

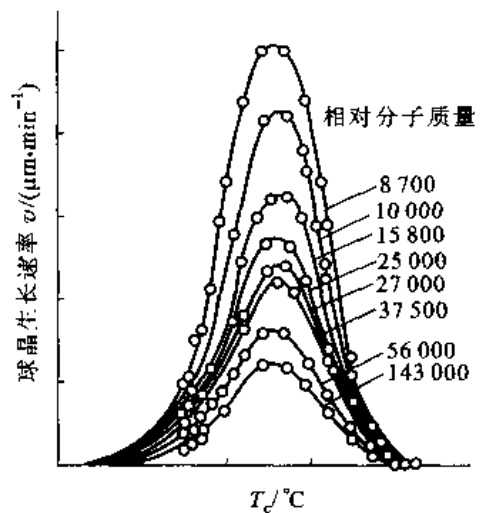


图 11-54 结晶温度 T_c 和相对分子质量对聚四甲基对苯撑硅氧烷球晶生长速率的影响

+++++ 例题 11-7 为什么在相同的相对过冷度下聚合物的结晶速率比金属慢得多?

解 聚合物与金属结晶时的驱动力都可表示为 $\Delta G = \Delta T \Delta H_m / T_c$, 在相同的过冷度下, 聚合物晶化时的熔化潜热比金属结晶时小得多, 所以形核和长大的驱动力小。另外, 非晶态聚合物的粘度高, 分子大, 分子移动比金属原子移动慢得多。结果聚合物的结晶速率比金属慢得多。

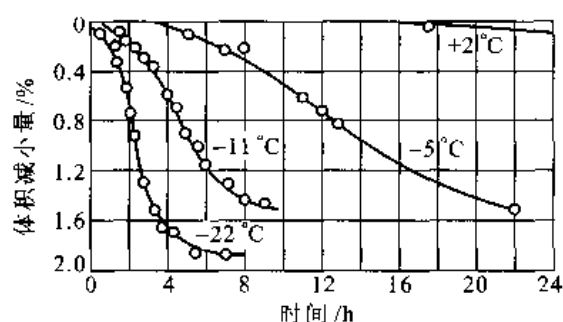
3. 结晶动力学

图 11-55(a) 所示为用膨胀法测得一系列温度下天然橡胶的等温结晶动力学曲线。结晶时发生体积收缩, 结晶量与体积收缩量成正比, 在图 11-55(a) 中用体积减小量来表示结晶量。从图 11-55(a) 中看出, 结晶的动力学基本符合 Avrami 方程。在同一温度下体积收缩的瞬间速率一直在变, 因此取其体积收缩一半所需时间 ($t_{1/2}$) 的倒数 $1/t_{1/2}$ 作为实验温度下的结晶速率。根据图 11-55(a) 得出的结晶速率与温度的关系表示于图 11-55(b) 中。

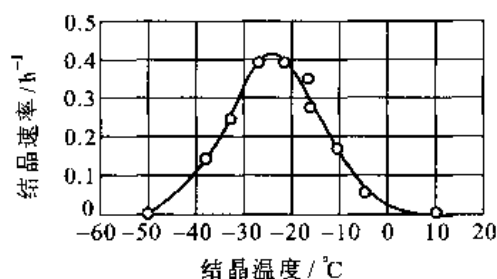
聚合物结晶具有 Avrami 方程相同形式的动力学方程。以 X_∞ 表示经过无限长时间后的结晶量(100% 为结晶体), X 为在某时刻 t 时的结晶体积分数, 则动力学方程表达为

$$X = X_\infty [1 - \exp(-Zt^n)] \quad (11-37)$$

还可写成



(a) 天然橡胶等温结晶动力学曲线



(b) 结晶速率随温度变化的关系

图 11-55 天然橡胶等温结晶动力学曲线和结晶速率随温度变化的关系

$$(V - V_{\infty}) / (V_0 - V_{\infty}) = \exp(-Zt^n) \quad (11-38)$$

式中, V_0 、 V_{∞} 和 V 分别表示结晶开始、终了和时刻 t 时的体积; Z 为结晶速率常数; 指数 n 与形核机理和生长方式的表示有关, 常取整数值, 表 11-3 中列出了不同结晶机制的 n 值。

表 11-3 不同结晶机制的 Avrami 指数 n

结 晶 机 制		n	结 晶 机 制		n
时间维数	空间维数		时间维数	空间维数	
散现形核 1	球晶生长 3	$1+3=4$	瞬间形核 0	螺旋生长 2	$0+2=2$
瞬间形核 0	球晶生长 3	$0+3=3$	散现形核 1	棒状生长 1	$1+1=2$
散现形核 1	螺旋生长 2	$1+2=3$	瞬间形核 0	棒状生长 1	$0+1=1$

注: 散现(均匀)形核依靠分子热运动形核, 与时间有关, 时间维数为 1; 非均匀形核依靠夹杂形核, 与时间无关, 时间维数为 0。

令式(11-38)中的 $(V - V_{\infty}) / (V_0 - V_{\infty}) = \theta$, 则 $\theta = \exp(-Zt^n)$ 。对这一式子取自然对数再取常用对数后得

$$\lg(-\ln\theta) = \lg Z + n \lg t \quad (11-39)$$

用膨胀法或解偏振光法测得 V 、 V_{∞} 等数据后作出 $\lg(-\ln\theta) - \lg t$ 图, 获得一直线, 直线截距为 $\lg Z$, 斜率为 n 。不同温度下这一关系基本上是直线关系, 只是在后期稍偏离 Avrami 方程, 这是由于结晶后期一些残留的非晶区和晶体结构不完整部分继续结晶, 以及球晶中晶片堆砌更紧密, 晶体内部缺陷减少等多种复杂过程所致。图 11-56 所示为熔点为 265 °C 的聚乙烯对酞酸盐结晶的动力学转变曲线, 其斜率值由低温时 2 到高温时 4 的变化说明结晶机制随温度的变化。如同在其他类型晶体的扩散转变情况一样, 温度对球晶长大速率有影响。最大球晶长大速率发生在一个中间温度(即其动力学曲线是典型的 C 形曲线)。图 11-57 所示为聚(乙烯对酞酸盐)球晶在一系列转变温度下半径与时间的关系(长大速率)。最大长大速率发生在 26 °C。

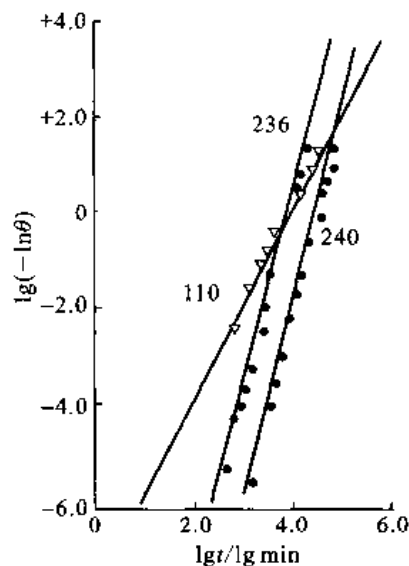


图 11-56 转变温度对聚(乙烯对酞酸盐)结晶机制的影响

+++++

例题 11-8 参考图 11-57, 说明为何球晶长大半径与时间是直线关系。

解 根据正常长大速率的式(10-49), $v = \mu \Delta T = \frac{dr}{dt}$; 在过冷度一定时, 上式积分后得 $r = At$, 所以半径与时

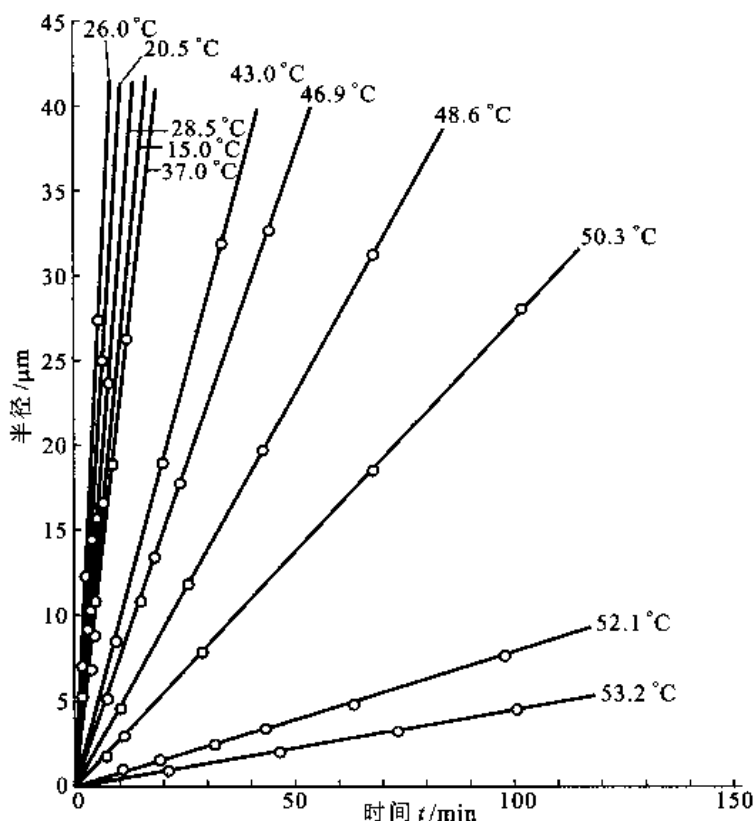


图 11-57 不同温度下聚乙烯对酞酸盐球晶长大速率的影响 ($v = dr/dt$)

间是线性关系。

+++++

总 结

凝固包括结晶过程和形成半晶态或非晶态固相的过程,与固态转变较大的差异是形核阻力中不需考虑应变能的影响,这样,凝固过程相对简单一些。

单相固溶体的凝固过程及最终组织主要受反映材料本身性质(如组元交互作用、扩散系数、结构及键性等)内因的影响和冷速、散热条件等外因的影响。经单向凝固的过程简化、液态完全均匀化和仅考虑扩散时的溶质分布定量表达式是最基本的成分变化定量描述式。凝固界面是否稳定是最终组织形成的关键。纯金属的固-液界面只有在负的温度梯度下才会失稳,而合金在组成过冷的影响下即使在正的温度梯度也会失稳。失稳的出现造成固-液界面形貌由平界面向胞状界面、胞状枝晶界面、枝晶状界面发展,生长方式也由定向生长向自由生长过渡。组成过冷出现与否的判据清楚地给出了内、外因素影响的相互关系。图 11-22 所示 G_L 及 v 的关系是外界因素对凝固界面形貌、生长方式及最终组织影响的很好总结。铸锭过程可用 3 个不均匀性全面综合,即组织的不均匀性(3 个晶区)、成分的不均匀性(偏析)和物理不均匀性(缩孔或疏松、气泡),其也是一个应用基本理论制备、控制所期望工件组织的实例。

共晶(共析)过程最引人注意的应是其协调生长的特点。随共晶两相自身性质的差异

(为金属或非金属)会出现很多种共晶组织形貌;第三组元和冷却条件更加重了组织变化的倾向。重要且学习中遇到问题较多的概念是:共晶相图、自由能-成分曲线、片状组织局部成分对应关系。共晶生长时的桥接机制、共晶团大小的控制因素、离异共晶、伪共晶、生长速率(与过冷的关系)是讨论的主要内容。

玻璃的形成是从液态冷却时避开结晶,而玻璃晶化是不稳定的玻璃态加热保温重新结晶,它们是相反的过程。越容易形成玻璃的系统,则晶化的过程越慢。玻璃材料从液态结晶的规律与一般材料相同,但是,由于液态的粘度比较大,使得扩散比一般材料慢。液态原子活动性反比于液态的粘度 η ,可以获得很大的过冷,甚至在极慢的冷却速率也可以避开结晶。不稳定的玻璃态加热保温会重新结晶。一般的玻璃不希望出现晶化,但可通过烤制晶化过程获得强度很高的玻璃陶瓷材料。

聚合物凝固或结晶在宏观上与金属结晶相似,都遵守JMA动力学方程。金属简单分子和聚合物复杂高分子的差异主要反映在动力学的快慢上;其中粘度起重要作用。聚合物结晶的组织变化并不比金属结晶复杂。

关键术语

分配系数 (partition coefficient)	枝晶偏析 (dendrite segregation)
区域提纯 (zone - refining)	亚共晶合金 (hypoeutectic alloy)
胞晶的形成 (cell formation)	过共晶合金 (hypereutectic alloy)
胞状树枝晶 (cellular dendrite)	片状 (lamellar)
柱状树枝晶 (columnar dendrite)	棒状 (rod - like)
共晶凝固 (eutectic solidification)	共晶领域 (eutectic colony)
包晶凝固 (peritectic solidification)	伪共晶 (pseudo - eutectic)
偏析 (segregation)	离异共晶 (divorced eutectic)
熔焊 (fusion welding)	激冷区 (chill zone)
快速凝固 (rapid solidification process)	柱状晶区 (columnar zone)
连续铸造 (continuous casting)	等轴晶区 (equiaxed zone)
树枝状显微偏析 (dendritic microsegregation)	收缩空洞 (shrinkage cavity)
非平衡杠杆定律 (non - equilibrium lever rule)	疏松 (porosity)
组分过冷 (constitutional supercooling)	非金属夹杂物 (non - metallic inclusion)
胞状组织 (cellular structure)	熔池 (weld pool)
二次枝晶 (secondary dendrite)	混合区 (composite region)
一次枝晶 (primary dendrite)	热影响区 (heat - affected zone)

练习題

11-1 估计 1 cm^3 铜在熔点温度含 10 个原子和 60 个原子的原子团数目。液态下铜原子体积为 $1.6 \times 10^{-29}\text{ m}^3$, ν_{st} 为 $0.177\text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $T_{\text{m}} = 1356\text{ K}$ 。

11-2 镍的平衡熔点为 1728 K , 固相的摩尔体积 $V_{\text{m}} = 6.6\text{ cm}^3/\text{mol}$, 液-固相界面能 $\gamma = 2.25 \times 10^{-5}\text{ J} \cdot$

cm^{-2} , 如球形粒子半径是 1 cm , $1\text{ }\mu\text{m}$, $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 时, 熔点各降低多少? 设 $\Delta H = 18\,066\text{ J/mol}$ 。

11-3 镍在获得过冷度为平衡熔点(K)的 0.18 倍时均匀形核, 其在大气压、平衡熔点温度下能均匀形核所要求的压力为多大? 已知凝固的体积变化为 $\Delta V = -0.26\text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

11-4 为什么 r_{\max} 会随过冷度 ΔT 而变?

11-5 证明无论对非均匀形核和均匀形核下式均成立: $\Delta G^* = \frac{1}{2}V^*|\Delta G_v|$ 。

11-6 金的 $T_m = 1\,336\text{ K}$, $\gamma_{SL} = 0.132\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma_{LV} = 1.128\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma_{SV} = 1.400\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 其中下标 S、L 分别表示固相和液相, V 表示气相。说明金可在 T_m 以下熔化(熔化潜热为 $1.2 \times 10^9\text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$)。

11-7 证明熔化熵 $\Delta S = 4R$ (R 为摩尔气体常数)时固-液界面以粗糙界面最稳定, 设 $\xi = 0.5$ 。

11-8 式(10-44)中的晶体学因子 $\xi = \eta/r$, η 为表面层最近邻原子数, r 为固体内部原子的最近邻原子数。界面指数越高, η/r 越小。对面心立方金属, η/r 最大为 0.5, 如何用熔化熵判别液-固界面的类型?

11-9 画出 $k_0 > 1$ 时与图 11-11 对应的 a、b、c、d 各线。

11-10 图 11-58 所示为简化的 Al-Cu 相图, $T_{m(\text{Al})} = 660\text{ }^\circ\text{C}$, 共晶温度 $T_E = 546\text{ }^\circ\text{C}$, 铜在铝中的最大溶解度 $w_{Cu} = 5.65\%$, 共晶成分 $w_{Cu} = 33\%$, 固、液相线均为直线。液相中铜的扩散系数 $D_L = 3 \times 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 设合金在无对流的条件下凝固, 液-固界面是平面的, 界面推移速率为 $5\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;

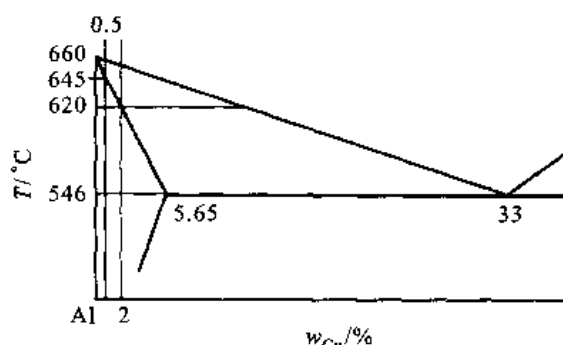


图 11-58

(1) $w_{Cu} = 0.5\%$ 的 Al-Cu 合金在平稳态下凝固时界面温度是什么? 扩散层(即溶质富集的特征距离)厚度是多大? 为了保持平面界面, 根据组分过冷判据估算液相温度梯度应为多大。

(2) 如合金成分为 $w_{Cu} = 2\%$, 和前面的条件相同, 回答(1)中的各个问题。

(3) 如合金成分为 $w_{Cu} = 2\%$, 固相无扩散, 液相充分混合, 画出凝固后固相的成分分布, 在固相百分比是多少时出现共晶组织?

11-11 如果界面前沿温度梯度很低, 碳在 δ -铁中扩散很快(能完成包晶反应), 画出 $w_C = 0.25\%$ 时 Fe-C 凝固界面附近的组织示意图。若温度梯度很大, 界面是稳定的, 设所有液、固相线都是直线, 忽略固相中的扩散, 并且液相完全均匀混合, 画出组织分布图, 并定量说明各种组织的相对量。

11-12 图 11-59 所示为 Pb-Bi 二元相图。若 $w_{Bi} = 20\%$ 的合金定向凝固, 设固相无扩散, 液相完全混合, 求共晶体的量。

11-13 如片层状和棒状共晶两相的中心间距相等, 并且两种形貌的共晶中比界面能相等。证明存在一个相体积百分数的临界值, 大于这个临界值则形成棒状组织, 否则为片层状组织。

11-14 含硅的低合金钢锭存在枝晶偏析, 枝晶臂距是 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下扩散退火, 偏析振幅减小到原来的 10%, 应保温多长时间? 设 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下碳在奥氏体中的扩散系数是 $2.23 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 硅的扩散系数是 $7.03 \times 10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

11-15 聚合物结晶与金属结晶有何相似之处和主要差异?

11-16 利用示差扫描量热法研究聚对二甲酸乙二醇酯在 $232.4\text{ }^\circ\text{C}$ 的等温结晶过程, 由结晶放热峰测出如下数据:

结晶时间 t/min	7.6	11.4	17.4	21.6	25.6	27.6	31.6	35.6	36.6	38.1
结晶度/%	3.41	11.5	34.7	54.9	72.7	80.0	91.0	97.3	98.2	99.3

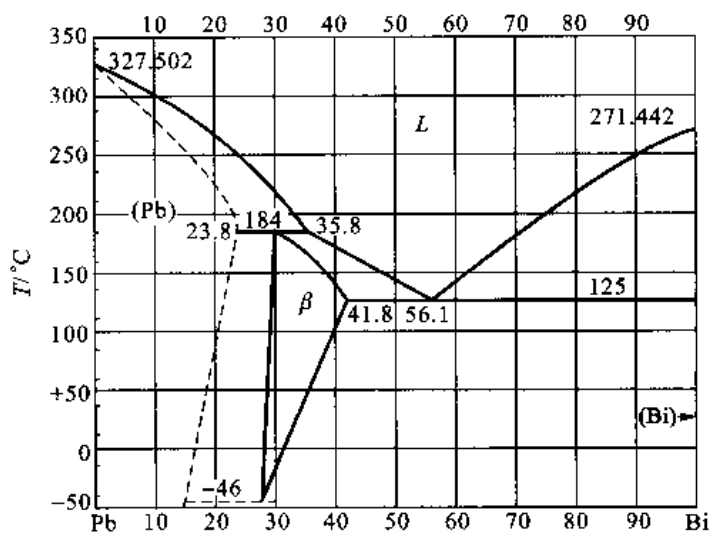


图 11-59

求出 Avrami 动力学公式中的时间指数 n 和结晶常数 Z 。

参考文献

- [1] 弗莱明斯. 凝固过程. 关玉龙, 等, 译. 北京: 冶金工业出版社 1981.
- [2] 戴维斯. 凝固与铸造. 舒震, 等, 译. 北京: 机械工业出版社 1981.
- [3] D A Port, K E Eastering. Phase Transformations in Metals and Alloys. London: Chapman & Hall, 1992.
- [4] R W Cahn, P Haasen, H Boloni. Physical Metallurgy (3rd edition). New York: North - Holland Pub, 1983.
- [5] I Minkoff. Solidification and Cast Structures. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [6] 詹姆斯·谢弗, 等. 工程材料科学与设计. 余永宁, 等, 译. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [7] 徐恒钧. 材料科学基础. 北京: 北京工业大学出版社, 2001.

12 固态转变

上一章讨论了从液态到固态的转变,很多固态体系在温度变化过程中也会发生转变。固态转变的类型很多,不同的出发点有不同的分类,这些在第 10 章已经讨论过了。在这里要特别说明的是,回复和再结晶也属于固态转变,但它并不是相变,这个转变也具有形核和核心长大的过程,它的转变动力学与相变相似。材料通常经过热处理来改变其性能,固态转变就是热处理的根据。因为烧结过程除了包含物质输运过程外,还常有再结晶和晶粒长大过程,所以放在这一章最后讨论。因为转变的种类繁多,这里在第 10 章讨论的转变共同基本规律基础上讨论一些有代表性的转变。

12.1 合金的脱溶

一个固溶体体系在高温时是单相,因为溶解度一般随温度降低而降低,这个单相体系冷却到一定低温时变成不稳定的过饱和固溶体,它将会脱溶分解。在过饱和固溶体实际脱溶过程中,由于析出的平衡相结构通常和基体有较大差异,所以往往并不是一开始就析出平衡相,而是先析出一些形核位垒比较低的过渡相,最后才析出平衡相。例如,合金脱溶时遵循一定的脱溶贯序。不同合金的脱溶贯序及产物不同。同一种合金,因其过饱和程度不同也不一定有完整脱溶贯序。脱溶析出的早期产物及过渡相往往与母相是共格和半共格的,通常利用这些弥散析出物使合金硬化,发展成所谓时效硬化合金。下面以 $w_{\text{Cu}} = 4\%$ 的 Al-Cu 合金为例来讨论脱溶问题。

12.1.1 脱溶贯序

图 12-1 所示为 Al-Cu 合金富 Al 一侧的相图。把 $w_{\text{Cu}} = 4\%$ 的 Al-Cu 合金加热到 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度,合金成为以 Al 为基的单相 α 固溶体。快速冷到低温,使 α 保留下来成为过饱和固溶体。这个过饱和固溶体在低温保温会发生脱溶分解,最终析出的平衡相是 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 相。

若过饱和 α 固溶体在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (或以下)保温,首先形核的脱溶物不是 θ 相,而是和母相完全共格的富 Cu 区。它呈盘状,盘面垂直于基体低弹性模量方向,即 $\langle 100 \rangle$ 方向,如图 12-2 所示。

这些盘状产物大约有两个原子层厚,直径为 10 nm,两盘状物间距约 10 nm。这些产物无法在金相显微镜下观察到。1938 年 Guinier 和 Preston 分别独立地借助于 X 射线衍射条纹检测到了这些产物,所以称这类产物为 GP 区。图 12-3(a)所示为在电子显微镜下观察到的 GP 区图像。在所用的电子显微镜下,GP 区仍是无法分辨的,但由于垂直 GP 区方向上的共格错配畸变,引起电子衍射强度局部变化,从而表现为图像上看到的衬度。

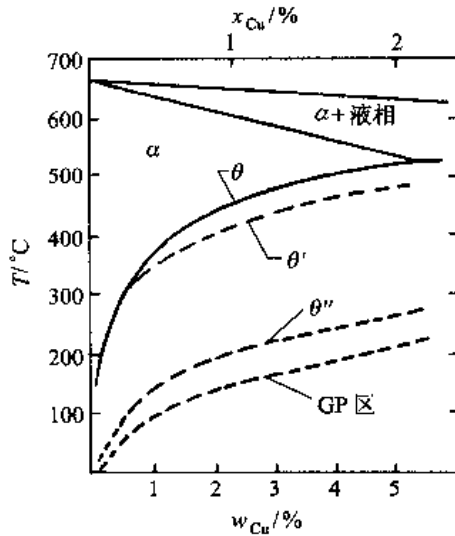


图 12-1 Al-Cu 合金在富 Al 一侧的相图

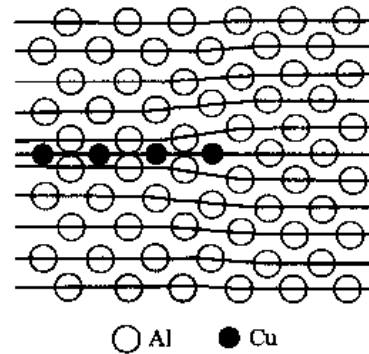


图 12-2 平行于(100)面并穿过 GP 区的截面

在 GP 区形成之后,接着析出一种称做 θ'' 的过渡相, θ'' 具有正方结构,它基本上是一个畸变了 fcc 结构,铜和铝原子分别各排列在(001)面上。(001)面的原子排列和基体一致(如图 12-4 所示,为了对比,图 12-4 中同时给出了 fcc 的晶体结构)。 θ'' 相是以 $\{100\}_\alpha$ 为惯习面的完全共格盘状脱溶物,它和基体的取向关系是

$$\begin{aligned} (001)_{\theta''} // (001)_\alpha \\ [100]_{\theta''} // [100]_\alpha \end{aligned}$$

θ'' 相厚度达 10 nm,直径达 100 nm。图 12-3(b)是产生了 θ'' 相的 Al-Cu 合金透射电子显微镜照片。和 GP 区一样, θ'' 脱溶物借助于共格应变场显出衬度。

析出 θ'' 相之后,析出的另一种过渡相是 θ' 相,它也是正方结构,成分近似于 CuAl_2 。它的(001)面原子排列和原子间距也和基体一样,但(010)面和(100)面的排列和基体不同(图 12-4),在 $[001]$ 方向的错配比较大,因此 θ' 的惯析面以及与基体的取向关系和 θ'' 一样。 θ' 片的宽面开始时是完全共格的,随着长大而丧失共格。片的侧面是非共格或是复杂的半共格结构。 θ' 片的直径约为 1 μm ,并且在宽面上有错配存在。图 12-3(c)所示为 θ' 片的透射电子显微镜照片。

平衡相 θ 的成分接近于 CuAl_2 ,它具有复杂体心正方结构,如图 12-4 所示。 θ 相没有一个面能和基体良好匹配。 θ 和基体只能形成非共格或复杂的半共格界面。图 12-3(d)所示为析出 θ 相后的显微组织照片。

θ'' 相是在原来的 GP 区位置上出现的,因为 GP 区显然是 θ'' 相非常有利的形核位置。 θ' 相则在基体中的位错上形核,位错的应变场减小形核的错配度。随着 θ' 长大,周围的 θ'' 相溶解。在更

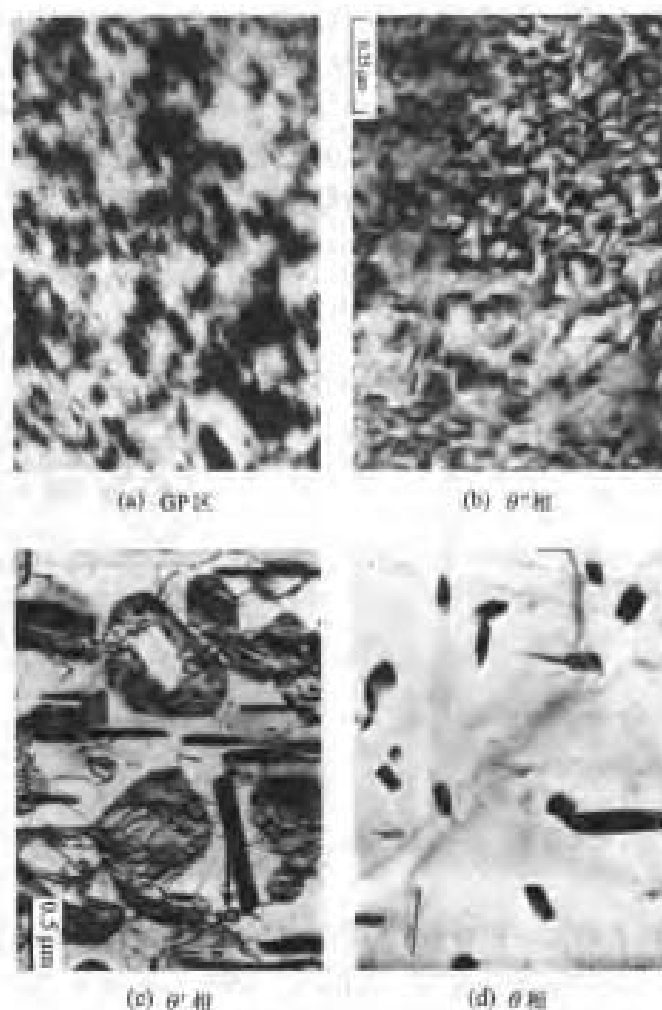


图 12-3 Al-Cu 合金脱溶不同阶段的显微组织

长时间保温后,平衡相 θ 在晶界或是 θ' 与基体的界面上形核。随着 θ 相长大, θ' 溶解。图 12-5 所示为 GP 区以及各种相的自由能-成分图。GP 区和基体有相同的晶体结构,它和基体的自由能-成分曲线是同一根线,过渡相 θ' 相和 θ' 不如平衡相稳定,具有较高的自由能。用作公切线的办法可以得到与各种产物相平衡基体相的不同成分 α_1 、 α_2 、 α_3 和 α_4 。成分为 α_0 母相的脱溶贯序是 $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{GP 区} \rightarrow \alpha_2 + \theta' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta$ 析出,其自由能按如下顺序降低(见图 12-5):

$$G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3 \rightarrow G_4$$

当达到最低自由能的平衡态,即获得 $\alpha_4 + \theta$ 相时,转变停止。虽然析出平衡相 θ 时能量降低最多,即驱动力最大,但由 GP 区和过渡相的结构看出,形成 GP 区或过渡相核心具有低的界面能和弹性应变能,要求较低的形核位垒,所以先于平衡相析出。从自由能-成分曲线看出,不是任何成分的母相在任何温度下都可以有上述完整析出贯序。在过饱和度低(过冷度小)的情况下,例如如图 12-5 中的母相成分在 $\alpha_1 \sim \alpha_2$ 之间,相应地在图 12-5 中处于 θ' 线以上的过冷区间,只可能析出平衡相 θ 。只有在过饱和度大(过冷度很大)时,例如成分在 α_1 以右,相应地在图 12-5 中处于 GP 区线以下时,才可能获得析出 GP 区和过渡相的完整析出贯序。当合金在低温时脱溶析出 GP 区,把它加热到 GP 区的固溶线以上温度保温,GP 区将会溶解,相应析出在该过饱和度(过

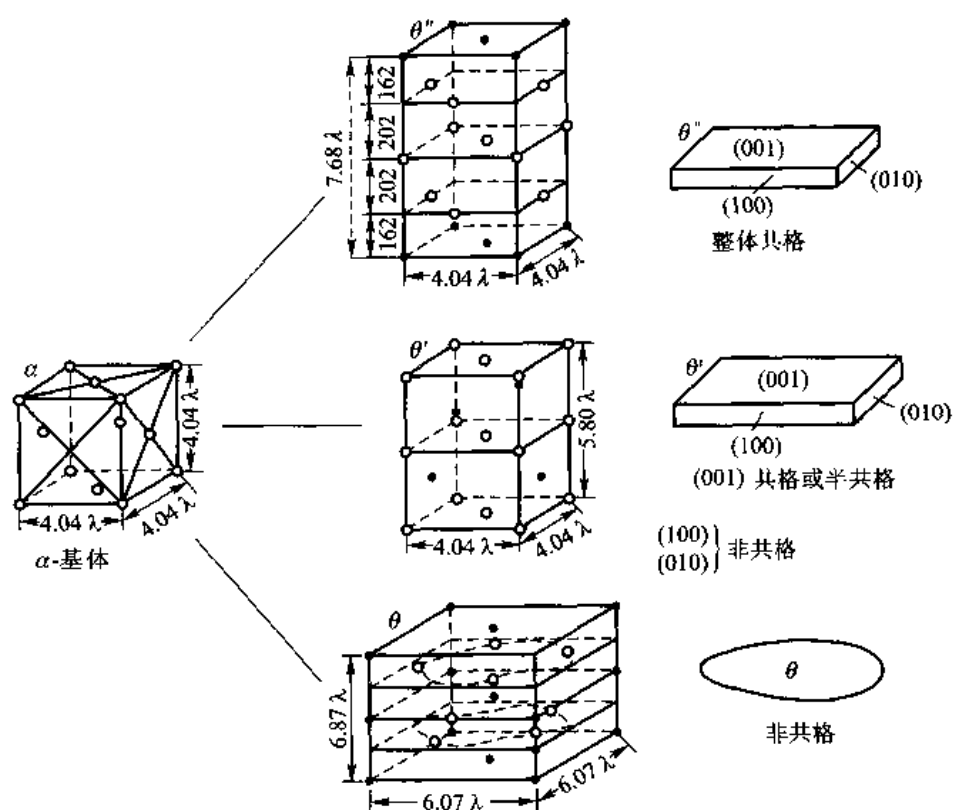
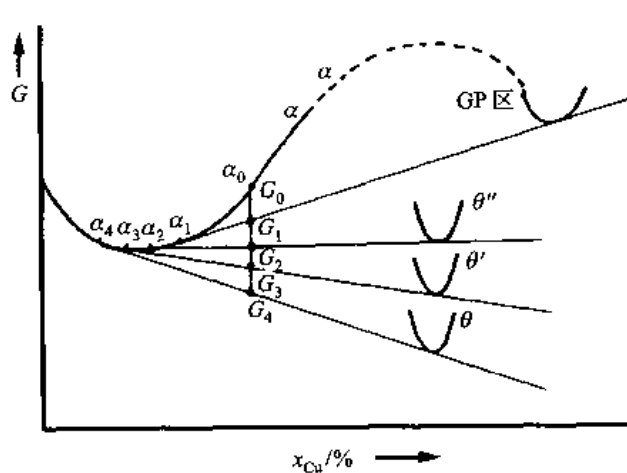
图 12-4 Al-Cu 合金中 θ'' 、 θ' 和 θ 相的结构和形态

图 12-5 Al-Cu 合金在低温时 GP 区及各析出相的自由能-成分曲线示意图

冷度)允许产生的产物。低温产物在高温溶解,这种现象称为回归。

其他一些脱溶型合金的脱溶贯序列于表 12-1 中。它们析出的 GP 区视其和基体的错配度不同可能是球状、盘状和针状(见 10.3 节)。

表 12-1 一些脱溶型合金脱溶时的析出顺序

基体金属	合金	脱溶顺序
铝	Al - Ag	GP 区(球状) $\rightarrow \gamma'$ (片状) $\rightarrow \gamma(\text{Ag}_2\text{Al})$
	Al - Cu	GP 区(盘状) $\rightarrow \theta''$ (盘状) $\rightarrow \theta'$ (片状) $\rightarrow \theta(\text{CuAl}_2)$
	Al - Cu - Mg	GP 区(棒状) $\rightarrow S'$ (条状) $\rightarrow S(\text{CuMgAl}_2)$ (条状)
	Al - Zn - Mg	GP 区(球状) $\rightarrow \eta'$ (片状) $\rightarrow \eta(\text{MgZn}_2)$ (片或条状)
	Al - Mg - Si	GP 区(棒状) $\rightarrow \beta'$ (棒状) $\rightarrow \beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ (片状)
铜	Cu - Be	GP 区(盘状) $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma(\text{CuBe})$
	Cu - Co	GP 区(球状) $\rightarrow \beta(\text{Co})$ (片状)
铁	Fe - C	ϵ -碳化物(盘状) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ (片状)
	Fe - N	α'' (盘状) $\rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$
镍	Ni - Cr - Ti - Al	γ (立方或球状)

+++++

例题 12-1 Al - Cu 合金的 α 过饱和固溶体脱溶析出 θ' , θ' 呈圆盘状, 厚度 t 为 2 nm, 与母体间的错配度为 8%, 求 θ' 与基体共格破坏时的圆盘直径。弹性模量 $E = 90 \text{ GPa}$, 非共格比晶界能 $\gamma = 0.7 \text{ J/m}^2$ 。

解 形核时界面能起很重要的作用, 共格形核可以减少界面能。但共格引起弹性畸变能, 弹性畸变能与核心体积成正比 [$\Delta G_v = 4G\delta^2 V$, 见式 (10-26)]。当核心长大到一定尺度后, 共格引起的弹性畸变能比丧失共格后所增加的非共格界面还高时便会丧失共格, 即 $\Delta G_v = A\gamma$ (A 是新相的总面积) 时便丧失共格。设 θ' 圆盘直径为 d , 则 θ' 圆盘的体积 V 和总面积 A 为

$$V = \pi d^2 t / 4; A = \pi d^2 / 2 + \pi d t$$

因为切变模量 G 与弹性模量 E 之间的关系为 $G = E / 2(1 + \nu)$ (其中 ν 为泊桑比, 对于一般金属它约为 0.3), 即 $G = E / 2.6$ 。根据 $\Delta G_v = A\gamma$, 得

$$4G\delta^2 V = \pi d^2 / 2 + \pi d t \quad \text{即} \quad 4E\delta^2 \pi d^2 t / (4 \times 2.6) = (\pi d^2 / 2 + \pi d t) \gamma$$

故丧失共格时的 d 为

$$d = \frac{2 \times 2.6 \gamma t}{2E\delta^2 t - 2.6\gamma} = \frac{2 \times 2.6 \times 0.7 \times 2 \times 10^{-9}}{2 \times 90 \times 10^9 \times 0.08^2 \times 2 \times 10^{-9} - 2.6 \times 0.7} \text{ m} = 1.50 \times 10^{-8} \text{ m} = 15 \text{ nm}$$

+++++

陶瓷的过饱和固溶体脱溶时, 同样由于平衡相引起的应变能的影响, 也会产生一些容易形核的共格和有一定取向的过渡相, 这种情况对于很多基于氧离子的紧密排列氧化物结构尤其如此。例如, 在具有尖晶石结构的镁铝氧化物中含有过饱和的铝氧化物, 因为应变能以及共格关系的影响, 首先沉淀出类似尖晶石结构的亚稳中间产物, 它比稳定的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 更易形核。图 12-6 所示为镁铝氧化物尖晶石在 850 °C 退火初期析出的两种类型亚稳沉淀相的照片, 在图中还有少量的稳定 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相。退火时间延长后, 稳定的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相消耗并吞了亚稳相。在很多氧化物系统, 例如 $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} - \text{MnO}$ 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ 等中可看到析出相有强的取向关系。

若析出相长大很快或者在低温析出并伴随成分改变时, 散热的热流速率或者物质流动的速率控制长大速率, 该影响决定析出相的形貌。析出物长大的速率反比于析出物长大前沿的曲率半径, 长大前沿保持小的曲率半径, 并且侧边也会突起发展侧枝, 结果形成树枝状结构。根据形成条件的不同, 得出的析出物形貌不同。图 12-7 所示为从耐火砖中氧化镁析出镁铁尖晶石

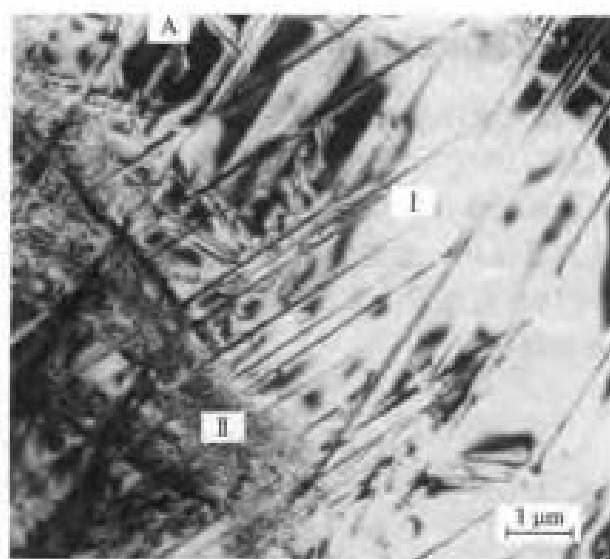
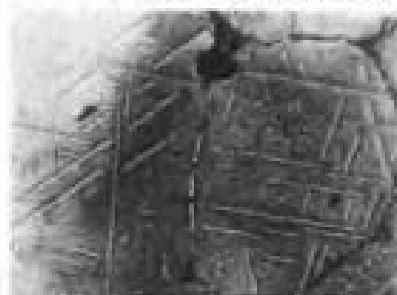
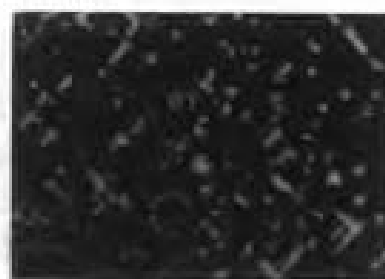


图 12-6 镁铝氧化物尖晶石在 850 °C 退火初期析出两种类型的亚稳沉淀相 (I 和 II) 以及少量的稳定 α - Al_2O_3 相 (A)

(MgFe_2O_4) 的各种形貌, 图 12-7(a) 所示为 MgFe_2O_4 片沿着氧化镁母相 (100) 面析出的形貌; 图 12-7(b) 所示为在低温长时间保温沉淀析出的 MgFe_2O_4 树枝状形貌, 其中析出相与母相仍有取向关系, 因为长大速率受限制, 所以长成树枝状; 图 12-7(c) 所示为经高温长时间保温, 总表面能降低, 同时由塑性流变松弛应变能, 沉淀物变为球状。



(a) 平行母相(100)面的片状析出 ($\times 500$)



(b) 树枝状沉淀 ($\times 975$)



(c) 球状沉淀 ($\times 232$)

图 12-7 从耐火砖中氧化镁析出 MgFe_2O_4 的各种形貌

12.1.2 空位在脱溶过程中的作用

在获得过饱和固溶体(高温快速冷却到室温)的同时会获得过饱和浓度的空位。空位加快了原子扩散速率,加速形核过程。事实上,按低温形成 GP 区的速率估算的扩散系数比从高温数据外推所得的扩散系数大几个数量级,这一差异间接说明了空位的加速扩散作用。另外,同一合金经不同固溶处理温度淬火至低温同一温度保温,固溶处理温度最高合金(相应最大过饱和和空位)的初始转变速率最大。若固溶处理后合金在脱溶温度以上某一中间温度停留(使空位浓度减小),这会使以后的转变速率降低。

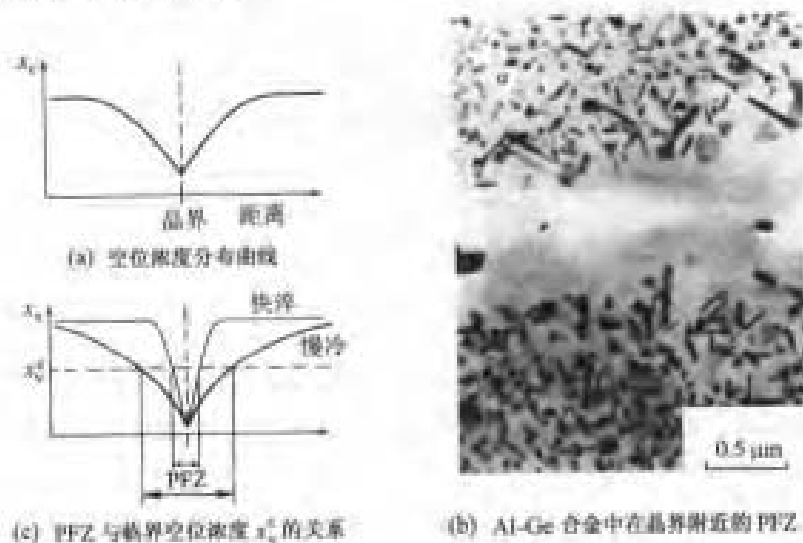


图 12-8 在快速冷却过程中由于空位向晶界扩散而形成 PFZ

晶体中的缺陷如位错和界面等是超饱和空位的阱,由于空位的扩散比较快,在淬火形成过饱和固溶体时晶界(位错)附近的空位不可避免地部分逸散到晶界(位错)上,使晶界附近有一个低空位浓度区,如图 12-8(a)所示。因为在一定的脱溶温度下,要使形核成为现实,需要相应的临界空位过饱和浓度 x_v^* ,晶界附近空位浓度比 x_v^* 低的区域不出现脱溶,相应在晶界附近出现一个无脱溶物区域[precipitation free zone, PFZ, 如图 12-8(b)所示]。PFZ 的宽度由空位浓度分布确定,晶界附近的低空位浓度区域越宽阔,PFZ 的宽度越大。例如,从固溶温度冷却越慢,散逸到晶界的空位越多,低空位浓度区越宽阔,所得 PFZ 也越宽;相反,冷却速率越快,PFZ 越窄,如图 12-8(c)所示。

如果冷却过程中在晶界上脱溶形核,由于析出的高溶质原子浓度新相吸收了晶界附近的溶质原子,使晶界附近的基体过饱和度减低,在随后产生脱溶分解,这也是造成晶界附近 PFZ 的另一个原因。图 12-9 所示为 $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 53.10\%$ 的方铁体(Fe_3O_4)沉淀出 Fe_2O_3 的显微照

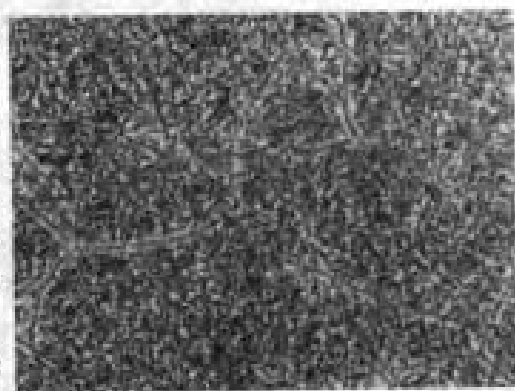


图 12-9 $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 53.10\%$ 的方铁体(Fe_3O_4)沉淀出 Fe_2O_3 的照片($\times 95$)

片,从中可清楚地看到晶界上的析出物。因为在晶界析出沉淀物,大大减小了附近的过饱和度,所以在晶界析出物邻近出现 PFZ。

12.1.3 时效硬化

一切有关性能随时间变化的过程都统称时效过程。在合金脱溶过程中,一般在开始时硬度都提高,只是在脱溶后期硬度才重新下降。图 12-10 所示为 Al-Cu 合金时效硬化的例子。脱溶合金随着脱溶过程硬度升高的现象称时效硬化。例如, $w_{\text{Cu}} = 4.5\%$ 的 Al-Cu 脱溶析出 GP 区后,位错运动通过 GP 区时需要额外的应力,使合金的硬度提高。随着共格 θ'' 脱溶物的形成,位错运动需穿过高应变的基体区域,硬度将进一步提高。最后随着 θ' 的形成及在 θ'' 的共同作用下,硬度达最高值。当 θ'' 逐渐溶解, θ' 长大,它们的间距变大,位错有可能在脱溶物之间拱弯绕过,硬度开始降低。析出平衡相 θ 以及 θ 相聚集长大之后,硬度使大幅度降低。时效过程获得超过峰值硬度的硬度时,称之为过时效。

在高温时效时,脱溶的第一产物可能不是 GP 区。例如 $w_{\text{Cu}} = 4.5\%$ 的 Al-Cu 合金在 190°C 时效的第一脱溶物是 θ'' 。在较高温度时效,脱溶的驱动力小,形成的脱溶物较粗, θ'' 的最大体积分数也减小,这两个因素都是使较高温度时效的硬度峰值比低温时效低的原因。另外,在较高温度下扩散速率较快,因而达到峰值的时间较短。

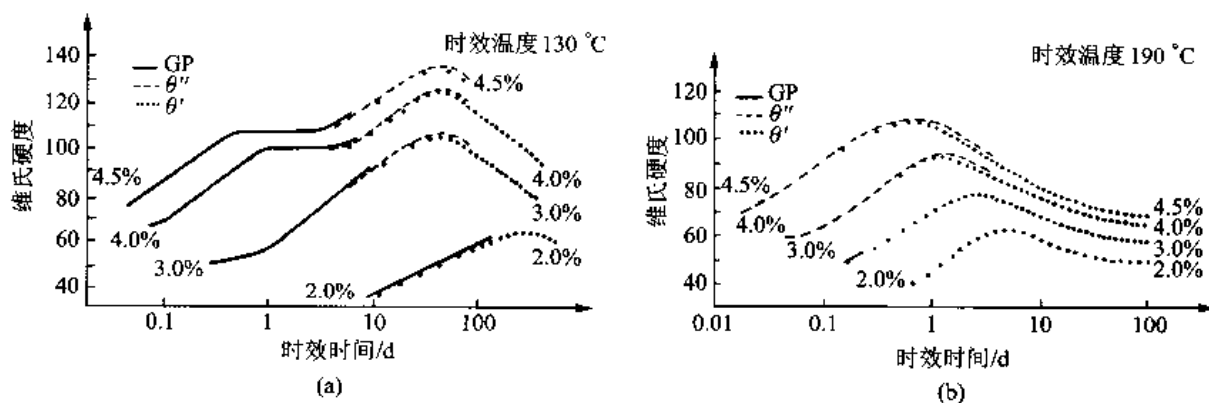


图 12-10 不同成分的 Al-Cu 合金在 130°C 和 190°C 时效时硬度随时间的变化
(曲线上的数据是合金中铜的质量分数)

低温时效虽然获得的硬度峰值高,但要达到峰值则需很长的时效时间。为了使工业合金热处理有好的经济效益,应在合理的处理时间内获得要求的性能。一些高强度时效硬化合金采用双时效工艺:先在 GP 区固溶线以下较低温度时效,以获得高弥散分布的 GP 区;然后在较高温度下时效,这时已析出的 GP 区作为非均匀形核的位置,这样获得比单纯在较高温度时效弥散得多的脱溶产物分布,使在较短时间获得较好的硬化效果。

+++++

例题 12-2 A-B 合金过饱和固溶体 α 的脱溶贯序是 GP 区、过渡相 θ' 和平衡相 θ [见图 12-11(a)]。 x_0 成分合金在 T_1 温度保温后淬火至室温,在室温停留时硬度随停留时间而增高[硬度曲线见图 12-11(b)],停留一段时间后重新加热到 $T_2 \sim T_3$ 之间保温 10 min 后再淬火至室温停留,所得的硬度曲线与以前的不同[见图 12-11(b)的右下部分]。请分析在第一次室温停留时发生的变化,解释第二次室温停留硬度曲线与第一次室温停留硬度曲线不同的原因。

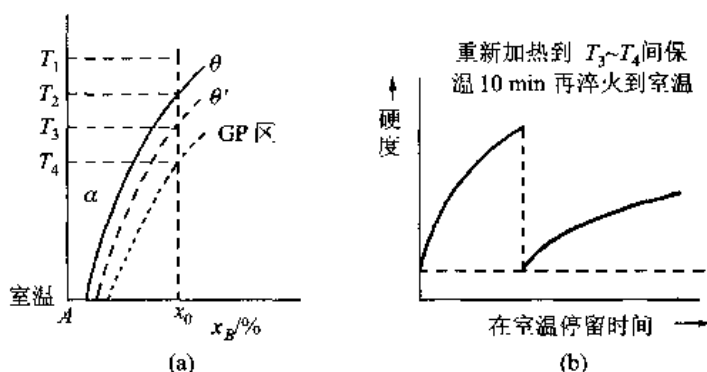


图 12-11

解 第一次室温停留时析出 GP 区并可能析出 θ' 亚稳相,造成硬度提高。加热到 $T_3 \sim T_4$ 之间保温,GP 区溶解,如果存在 θ' 相,它可能粗化或部分转变为平衡相。但是,第二次加热后重新淬火到室温,它的硬度和第一次淬火时的硬度一样,说明它已经是均匀的固溶体,即在第二次加热时所有析出相都溶解了。如果第一次室温时效析出了 θ' 相,加热到 $T_3 \sim T_4$ 之间的温度时不可能全部消失,这样,重新淬冷时的硬度一定比第一次淬冷时的硬度高,所以,可以判断在第一次时效时只析出 GP 区,没有析出 θ' 相。第二次在室温保温时效,硬度亦会升高。从时效曲线看,硬度升高比第一次慢,这是因为第二次加热的温度比第一次低,淬火后过饱和浓度比第一次低,时效速率变慢了。

+++++

12.1.4 不连续脱溶(胞状脱溶)

脱溶温度比较低时,如果脱溶产物在晶界形核,并且在这个脱溶温度下界面扩散速率远大于体积扩散速率时,会出现两相式脱溶 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 。其中 α 是过饱和固溶体, β 是平衡脱溶相, α' 是仍含有一定过饱和度的 α 相。 α' 和 β 呈片层状,片层状产物界面向过饱和的基体推进。虽然 α' 和 α 相晶体结构相同,但是成分不同,并有界面分开,也就是在这个意义上称之为不连续脱溶。大量实验证明了在界面两侧 α 相成分的跳跃,并且在 α' 中仍保留了一定的过饱和度。图 12-12 所示为测得的 $x_{Al} = 8.8\%$ Mg-Al 合金 α 相不连续脱溶时(过饱和 α 相在 220°C 保温 30 min)迁动界面两侧 α 相的成分分布。从图 12-12 中可以看到,在界面两侧成分有不连续的跳跃。在 220°C 时 α 相的平衡成分为 $x_{Al} = 3.2\%$,但在 α' 相成分却为 $x_{Al} = 5.8\%$,这表明了 α' 仍是有一定过饱和的固溶体。另外,从图 12-12 中还可以看到脱溶产物前沿的基体成分不变,所以也说明了脱溶时溶质重新分配并不靠基体的体积扩散来进行。因为脱溶温度相当低,界面扩散比体积扩散有利得多,所以通过界面的扩散进行溶质再分配。图 12-13(a)所示说明了不连续脱溶形核及其发展过程。因为脱溶产物总体是靠着界面凸出的胞状,所以,也有学者把这类反应称为胞状脱溶。从胞状脱溶物的形态及成分分布来看,这一反应与其析反应非常类似。图 12-13(b)、(c)所示为 Mg-Al 合金(AZ80, $x_{Al} = 8\%$)镁合金胞状脱溶的显微照片。

界面形核发展成两相式脱溶过程的机制随合金不同而异,其机制目前还不完全清楚,同时,也不清楚为什么在一些合金中能形成胞状脱溶而在另一些合金中却不形成。

通常一般的脱溶过程会产生弥散分布的过渡脱溶产物,这有利于机械性能的提高;不连续脱溶获得粗大的平衡相,并且随着胞状产物推进把原来过渡脱溶产物溶解掉,使机械性能变坏,所以不希望出现不连续脱溶。

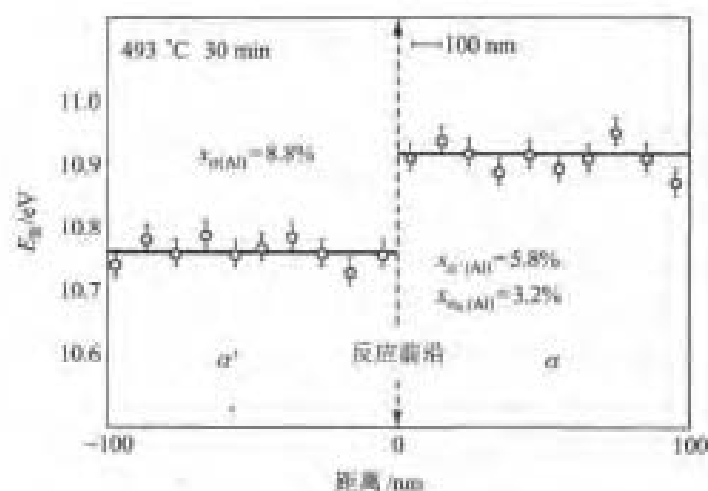
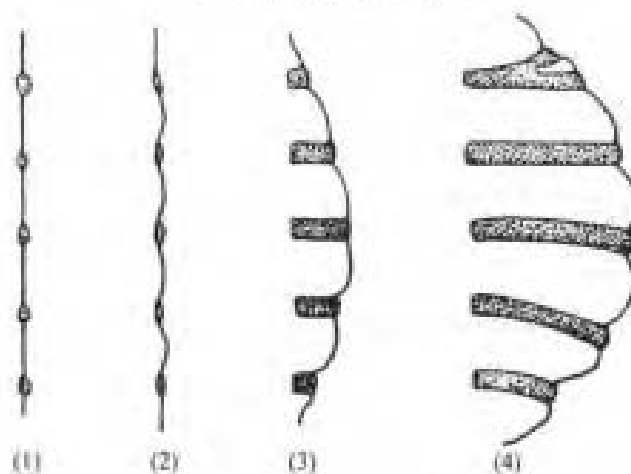
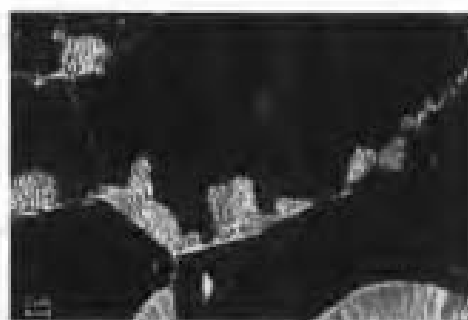


图 12-12 Mg-Al 合金不连续脱溶时用电子显微谱分析测得界面两侧 α 相的电子能谱 E_e , 从而得出浓度分布



(a) 胞状脱溶过程的示意图



(b) 脱溶前期



(c) 在 170°C 时脱溶 15 h

图 12-13 胞状脱溶过程

12.2 共析转变

共析反应过程和最终组织形貌都与共晶反应相似,只是母相是固相而不是液相。共析转变是指一个高温固相在低温时分解产生其他两个固相的反应。如图 12-14(a) 所示共析成分 γ 相在低于共析温度将发生 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 的反应。共析反应在原来 γ 相的晶界形核,根据 γ 相晶界结构和成分的不同,可能先形成 α 或 β 的核心。当其中一相的核心形成后,它周围基体的成分对形成另一相有利,另一相核心在原先一相旁边形成。这样在侧向两相交替出现形成片层状共析体[图 12-14(b)],片层状共析体共同向母相推进长大。实际的共析长大情况可能复杂得多,图 12-15 所示为 γ -Fe 转变为 α + Fe_3C 共析体的示意图。图 12-15(a) 所示为在纯净的 γ 晶界上形核,其中图(i)为 Fe_3C 在晶界上形核,与界面一侧的 γ 成共格,并有取向关系,与另一侧 γ 之间是非共格界面;图(ii)为 α 相在 Fe_3C 旁形核,它与 γ 也有一定的取向关系(也构成 α 和 Fe_3C 间的取向关系);图(iii)为形核过程向侧面重复;图(iv)为以分叉机制形成新的片层。图 12-15(b) 所示为当晶界已存在先共析 Fe_3C 相时,共析体将在非共格的一边形核和长大。此时会形成 Fe_3C 和 α -Fe 间不同的取向关系。图 12-15(c) 所示为生长后期的共析团。

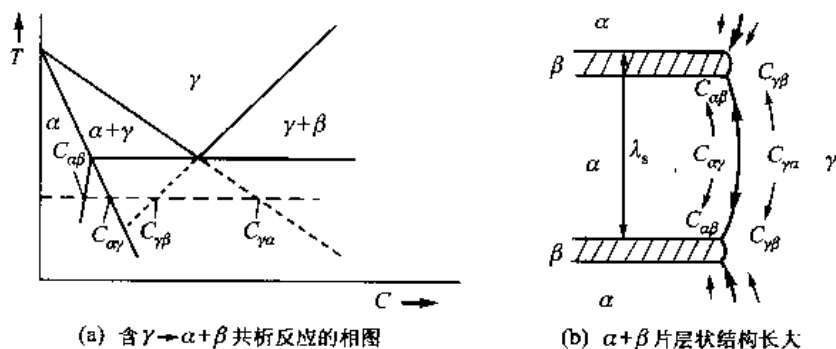


图 12-14 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 共析转变

在共析温度以下某一过冷度 ΔT 下,由相图外推获得 γ 相和 α 及 β 平衡的成分[图 12-14(a)] $C_{\gamma\alpha}$ 及 $C_{\gamma\beta}$,另外还推得 α 相和 γ 及 β 相平衡的成分 $C_{\alpha\gamma}$ 、 $C_{\alpha\beta}$ 。片层共析体前沿的 γ 相中存在浓度差 ΔC_γ ,在 α 相中亦存在浓度差 ΔC_α 。共析前沿 γ 相的浓度梯度近似为 $2\Delta C_\gamma/\lambda_s$,其中 λ_s 是片层间距[图 12-14(b)]。假设溶质扩散发生在距相界面厚度为 $\lambda_s/2$ 的层内,并假设两相的摩尔体积相同,根据反应扩散的溶质质量守恒获得长大速率 v 为

$$v = \frac{2D\Delta C_\gamma}{f_\alpha f_\beta} \frac{1}{C_\beta - C_\alpha} \frac{1}{\lambda_s} \quad (12-1)$$

式中, f_α 和 f_β 是两相的相对宽度(相对体积分数)。式(12-1)没有考虑 α 和 β 间的界面能作用。当形成片层状组织时,必然有相当一部分驱动力消耗在形成片层状结构的界面能上。以 $\gamma_{\alpha\beta}$ 表示 α 和 β 相界面能,则单位体积共析组织中的总界面能是 $2\gamma_{\alpha\beta}/\lambda_s$,每摩尔共析组织的总界面能是 $2\gamma_{\alpha\beta}V_m/\lambda_s$ 。因为消耗了一部分驱动力(相当于实际过冷度减小或相当于 γ 相中的浓度差减小), γ 相中浓度差由原来的 ΔC_γ 降低为 $\Delta C_{\gamma\lambda_s}$ (图 12-16)。引入 λ_s ,当 $\lambda_s = \lambda_{sc}$ 时, $\Delta C_{\gamma\lambda_s} = 0$,即全部相变驱动力转化为 $\alpha + \beta$ 的界面能,这是 $\alpha + \beta$ 两相可能得到最小片层间距的情况。可以简单地

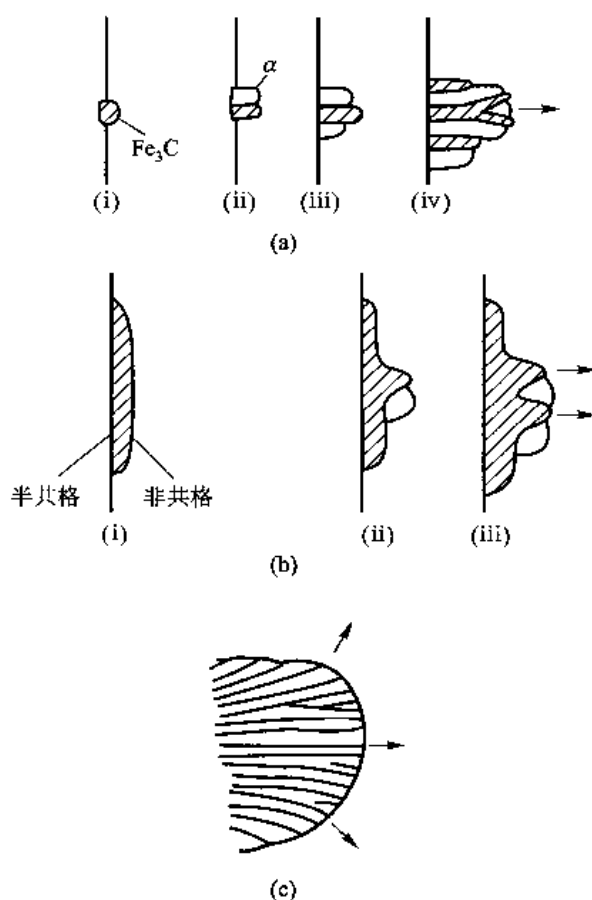


图 12-15 γ -Fe 共析分解为 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 的形核和长大示意图

把 $\Delta C_{\gamma\lambda_s}$ 表达为

$$\Delta C_{\gamma\lambda_s} = \Delta C_{\gamma} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right) \quad (12-2)$$

则式(12-1)变为

$$v = \frac{2D\Delta C_{\gamma}}{f_{\alpha}f_{\beta}(C_{\beta} - C_{\alpha})} \times \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right) \quad (12-3)$$

铁-碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ (珠光体转变) 是共析反应的典型例子 (图 12-17 中所示为向 γ 相长大的珠光体团)。在珠光体转变时, 由于碳在 α -铁中扩散比在 γ -铁中扩散快得多, 碳在 α 中扩散起重要作用, 因而在 α 中扩散亦需要考虑。由于界面是快速扩散的通道, 共析体可能通过界面扩散长大。如果是这样, 式(12-3)中扩散厚度应从 $\lambda_s/2$ 减为晶界厚度 δ_b , 并且考虑到在晶界的成分偏析, ΔC_{γ} 应变为 $K_{\gamma}\Delta C_{\gamma}$, 其中 K_{γ} 是溶质在晶界及 γ 相的分配系数。严格地说, 溶质在 α - γ 以及 β - γ 界面的分配系数是不同的, 但是具体的分配系数难以知道, 所以以一个平均值 K_{γ} 来取代这两个系数。考虑了这些因素, 式(12-3)变为

$$v = \frac{8D_bK_{\gamma}\Delta C_{\gamma}\delta_b}{f_{\alpha}f_{\beta}(C_{\beta} - C_{\alpha})} \times \frac{1}{\lambda_s^2} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right) \quad (12-4)$$

在式(12-3)及式(12-4)中,含有 λ_s 和 λ_m 两个未知数。实验表明:一个给定的生长速率对应一个特定的 λ_s 值。早期 Zener 假定实际 λ_s 是最大长大速率时的片层间距,根据式(12-3)和式(12-4),对于体积扩散机制, $\lambda_s = 2\lambda_m$;对于界面扩散机制, $\lambda_s = 1.5\lambda_m$ 。后来 Pule 和 Kirkaldy 以实际 λ_s 是最大熵增时的片层间距,对于体积扩散机制得 $\lambda_s = 3\lambda_m$;对于界面扩散机制得 $\lambda_s = 2\lambda_m$ 。由于 λ_s 和 λ_m 的相关关系,只要求得最小片层间距 λ_m 就可以知道长大速率。然而估算 λ_m 需知道共析转变的驱动力和共析产物两相界面能。在过冷度 ΔT 下,共析转变总驱动力,即没有消耗界面能时的相变吉布斯自由能差 ΔG_m 的最简单近似为

$$\Delta G_m = \frac{\Delta H \Delta T}{T_s} \quad (12-5)$$

式中, ΔH 是热焓差; T_s 为共析平衡温度。这部分能全部消耗于两相界面能时对应的片层间距就是最小片层间距 λ_m ,故

$$\lambda_m = \frac{2\gamma T_s V_m}{\Delta H \Delta T} \quad (12-6)$$

因而实际的共析片层间距 λ_s 也和过冷度成反比。体积扩散控制的共析长大速率 $v \propto D(\Delta T)^2$,见式(12-3);界面扩散控制的共析体长大速率 $v \propto D_b(\Delta T)^3$ 。



图 12-17 正在向 γ 相推进的珠光体团

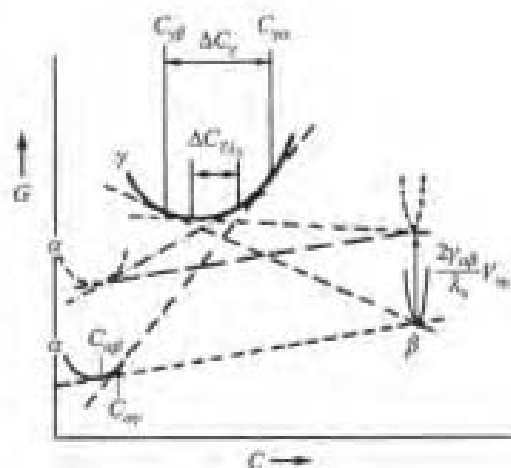


图 12-16 与 12-14(a) 相图对应的各相自由能-成分曲线,由于片层间距为 λ_s ,每摩尔共析体的自由能提高 $2\gamma_{\alpha\beta}V_m/\lambda_s$,母相 γ 中成分差从 ΔC_γ 降低为 $\Delta C_{\gamma'}$ 。

例 12-3 不连续脱溶与共析转变有何差异及共同点?

解 两种转变都造成片层状两相组织,形貌上很相似,都从原母相晶界形核。但共析转变产生的两相与母相结构都不同,而不连续脱溶片层组织中只有一相与母相结构不同,是新产生的相,另一相与母相本质上是同一相,只是因界面处有成分和点阵常数的突变,观察起来像是另外一相。

12.3 块形转变

图 12-18 所示两种相图中所指出的合金成分冷却时发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 反应。在合适的冷却速率下,形成的新相核心成分可能和母相相同,非共格的新相界面依靠短程扩散以非协同方式快速向母相推进,这种相变称为块型转变。为了区别正常的 $\beta \rightarrow \alpha$ 平衡分解,把块型转变写为 $\beta \rightarrow \alpha_m$,下标 m 表示块型转变。这类转变最早是在铜系合金中发现的,现在知道在铁基以及其他一些合金系也有块型转变。块型转变是热激活型的形核-长大相变,在冷却和加热过程都可以发生。上面所说的合适速率是指冷却(加热)速率必须足够快以抑制借助于长程扩散分解为平衡相的相变过程,但又不能太快,以免使热激活生长变得不可能而发生无扩散型马氏体转变(本章 12.4 节)。块型转变在动力学上介于平衡反应和马氏体相变之间,这可以清楚地借助于 TTT 曲线图 12-19 表示出来。图 12-19 中冷却曲线 3 冷却速率太慢,没有避开长程扩散引起的转变,而冷却曲线 1 则冷却速率太快,不但长程扩散转变,甚至块型转变也被抑制,冷却到低温发生马氏体转变。在图 12-19 中块型转变的 50% 转变线非常靠近 0% 线,这也表明块型转变的转变速率很快。

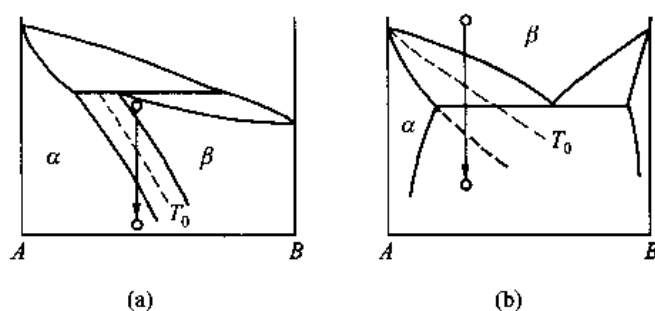


图 12-18 可能发生块型转变的合金相图示例

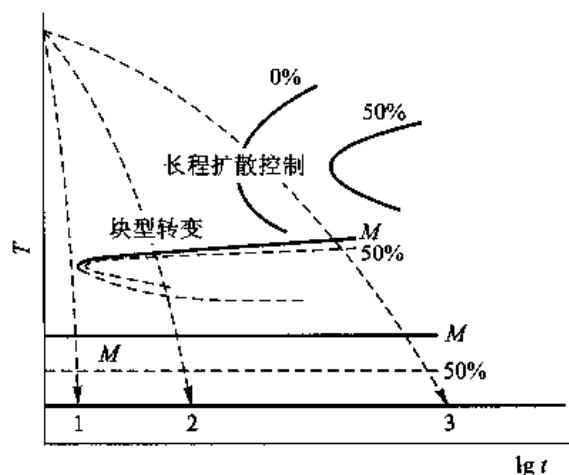


图 12-19 表示可能发生块型转变条件的动力学曲线示意图

从热力学条件看,块型转变产物的摩尔吉布斯自由能必须比母相低。图 12-20 所示为

图 12-18 中低于相线某一温度 α 相和 β 相的成分-自由能曲线示意图。很显然,在这一温度下,只有两条曲线相交点以左成分的合金才能发生由 β 相转变为同成分的 α_{u} 相。也就是说,只有这些成分才有可能在这个温度发生块型转变。把各个温度的这一交点画在相图上,如图 12-18 中的虚线所示,这条线标记为 T_0 线。这样,快速冷却到 T_0 温度以下是块型转变的必要条件,但是实际的块型转变通常还要在更低温度即在平衡相图的单相区内才能发生。如果先快速冷到单相区以获得块型转变产物的核心,然后再加热到两相区 (T_0 温度下),也可以在两相区内进行块型转变。

块型转变通常在晶界形核,然后很快长入周围母相中。新相的生长可以和母相具有取向关系,也可以没有取向关系。相界往往具有不规则外形,它常常可以穿过母相的原始晶界。由此看出,生长机制必然是热激活的,相界面必然是非共格的。因为新相和母相成分相同,所以原子只需作很少的几次热激活跳跃就可跨越界面,即不需长程扩散就可以使界面迁动,因而界面迁动速率比长程扩散快,并且界面移动是界面过程控制的。界面迁动过程和单相材料中的再结晶过程很相似,但是块型转变的驱动力比再结晶的大几个数量级,所以块型转变速率也远远比再结晶的快。

根据块型转变的特点,从极端情况看,所有纯物质同素异形转变也可以认为是块型转变。以 Cu-Zn 合金的 $\beta \rightarrow \alpha_{\text{u}}$ 为例看一个实际的块型转变例子。从 Cu-Zn 合金相图(图 5-13)看出,在大约 450 °C 以上, α 相的溶解度随温度降低而增加, T_0 线也会和 α 相溶解度线发生同样的转折,因而,只有 x_{Zn} 大约为 38% 很窄范围内的合金有可能发生 $\beta \rightarrow \alpha_{\text{u}}$ 块型转变。图 12-21 所示为 $x_{\text{Zn}} = 38.7\%$ 的 Cu-Zn 合金从 850 °C 向 0 °C 盐水淬火在晶界处形成块型 α 的显微照片。

最后还要说明的是,块型转变这个术语来源于转变产物具有不规则形状的块状金相形貌(图 12-21)。但是,由形貌来定义相变不能揭示相变本质,往往会引起混乱。例如某些马氏体转变

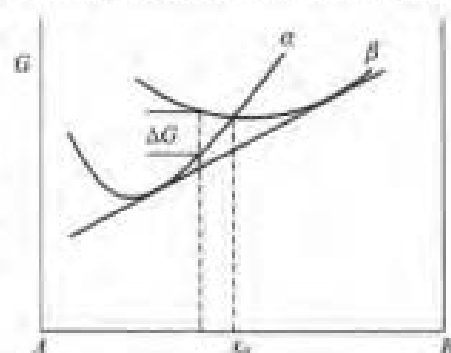


图 12-20 α 和 β 相的自由能-成分曲线示意图

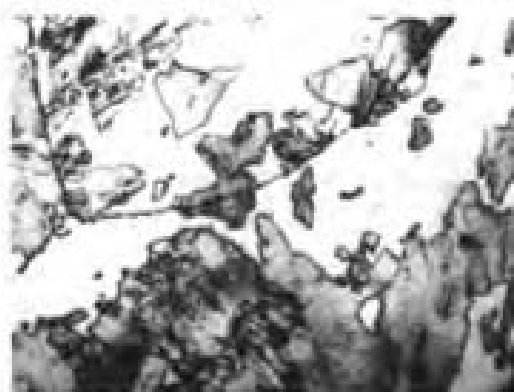


图 12-21 $x_{\text{Zn}} = 38.7\%$ 的 Cu-Zn 合金从 850 °C 向 0 °C 盐水淬火后的显微组织照片,在 β 相(暗灰色)晶界上发生块型转变生成 α 相 ($\times 40$)

产物在金相组织上也呈块状;在铁合金和铜合金中块型转变和马氏体转变发生在相同的成分范围,观察到的组织有时可能是由这两种完全不同反应机制产物构成的混合体。因而,有时不能单从金相形貌来简单判断是否是块型转变产物。虽然块型转变这个术语如上述会引起混乱,但由于历史原因,这个名词还是被材料学界接受了。

+++++

例题 12-4 为什么块型转变通常发生在较低温度,而它比脱溶析出转变的速率又快?

解 块型转变至少要低于 T_0 温度才能发生,即在比相变平衡温度低得多的温度发生,脱溶反应可以在溶解度限以下任何温度发生。块型转变的特点是只需要原子跨过母相和新相界面的短程跳跃,不需要长程扩散,而脱溶一般需要长程扩散,因而块型转变可以达到比脱溶反应更高的速率。

+++++

12.4 连续型转变

在第 10 章讨论相变的分类时提过,一类相变在很大范围(大体积)中原子发生轻微重排的涨落,在转变的早期就像成分波,在相变的起始状态和终态之间存在一系列连续的状态时,可以由后一种涨落连续地长大成新相,这类相变称为连续型相变。连续型相变仅发生在原晶体结构和转变后晶体结构都相同(或液相和气相这类没有严格的晶体结构)的系统中。这是一种扩散型的转变,但转变没有形核位垒,由母相中大范围原子发生轻微重排的涨落连续地长大成新相。调幅分解和二级反应的有序→无序转变属于连续型转变,下面分别讨论这两种转变。

12.4.1 调幅分解

考虑一个具有溶解度间隙的相图,如图 12-22 所示。高温的 α 相快速冷却到 T_0 温度。如果成分在溶解度间隙平衡成分和拐点线之间,母相的任何成分涨落都导致系统吉布斯自由能的升高(见图中的 x_0 成分合金),转变需要克服形核位垒,这时导致前面讨论的脱溶分解,最后获得成分分别为 x_1 和 x_2 的 α 平衡相。如果成分在拐点线之间,母相的任何涨落都导致系统吉布斯自由能的减小(见图中的 x'_0 成分合金),系统自动地分解成富 A 和富 B 两部分,通过上坡扩散两部分的成分连续变化,直至达到平衡成分 x_1 和 x_2 为止。这类转变称为调幅分解。这一名词是从国外的相关资料中翻译得到的,目前国内的译名很不统一,争论不少。因为这类转变在拐点线之内发生,有学者直接称这种转变为拐点分解。因为吉布斯把拐点称为亚稳-失稳界限,故有学者称这类转变为失稳分解。又因为转变把母相分成富 A 和富 B 两部分,这些部分之间的成分是连续分布的,根据这些特点,又有学者称这种转变为调幅分解。本教材中采用调幅分解,并不是说这个译名一定比其他译名更合理,只是在讨论时需要有一个名称。不论这一名称是什么,主要的是应该知道这类转变的实质。

根据式(8-27)和式(8-28),在二元系中互扩散系数 \tilde{D} 是

$$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A) \varphi = (x_A D_B + x_B D_A) \frac{x_A x_B}{RT} \frac{d^2 G}{dx_B^2}$$

$$\tilde{D} = M_D \frac{d^2 G}{dx_B^2} \quad (12-7)$$

式中, $M_D = (x_A D_B + x_B D_A) x_A x_B / (RT)$, 称为扩散迁移率。由于在拐点以内成分 α 相的 d^2G/dx_B^2 是负值, 即扩散系数是负值, 结果, 只要有微小的成分涨落就导致原来均匀的固溶体不稳定, 通过上坡扩散使振幅不断增加, 如图 10-1(a) 所示。按照扩散方程的解 [见式 (8-53)], 涨落的波长 λ 越小, 转变速率越高。如果是这样, 则应该分解成 A 和 B 相间的有序固溶体。事实上情况并不是这样。因为受到界面能和共格应变能的作用, λ 有一个最小值, 低于这个值, 调幅分解不可能出现。下面讨论如何估计能产生调幅分解的波长临界值。

调幅分解早期阶段富 A 和富 B 区之间成分是连续变化的, 成分连续变化引起能量增加, 该能量大小与成分的梯度有关, 故称为梯度能。在有偏聚倾向的固溶体中, 同类原子对的能量比异类原子对低。与富 A 和富 B 的均匀固溶体相比, 在具有成分梯度的固溶体中, 原子近邻的异类原子数增多, 这就是梯度能的来源。为了减小这一能量, 促使溶质分布均匀化下坡扩散。根据非均匀固溶体热力学, 梯度能使扩散系数增加 $-2M_D K \nabla^2 C$, 其中 K 是梯度能系数, 与同类和异类原子对键合能差异以及原子作用距离有关; C 是体积摩尔浓度。

如果构成固溶体组元的原子尺寸不同, 固溶体的点阵常数随成分而变化。这样, 成分差异会引起共格应变能。同样, 为了减小这一能量, 也会促使溶质分布均匀化下坡扩散。共格应变能使扩散系数增加 $2M_D \eta^2 E / (1 - \nu)$ 。其中 η 是每单位成分差异引起点阵常数 a 的相对变化, 即 $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dx}$; E

和 ν 分别是弹性模量及泊桑比。

最后, 调幅分解时的扩散流量可表达为

$$J = -M_D \left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} - 2K \nabla^2 + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla C \quad (12-8)$$

严格来说, 一切扩散过程都会引起梯度能和应变能, 式 (12-8) 对所有扩散过程都适用。但是, 当扩散距离小于 $1 \mu\text{m}$ 时梯度能才显著, 在共格时应变能才显著, 所以在一般的扩散过程中这些都可以忽略。

按扩散第二定律, 并忽略 d^2G/dx_B^2 、 K 、 η 、 E 等对成分的变化, 得成分随时间的变化关系为

$$\frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot J = -M_D \left[\left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla^2 C - 2K \nabla^4 C \right] \quad (12-9)$$

这一微分方程的解是 (见第 8 章 8.2.4.5 节)

$$C = C_0 + A \exp[R(\beta)t] \cos(\beta r) \quad (12-10)$$

式中, C_0 是原始均匀时的成分; β 是波数 $2\pi/\lambda$, 其中 λ 是特殊涨落的波长; r 是距离; A 为常数; $R(\beta)$ 是振幅因子, 它为

$$R(\beta) = -M_D \beta^2 \left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} + 2K\beta^2 + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \quad (12-11)$$

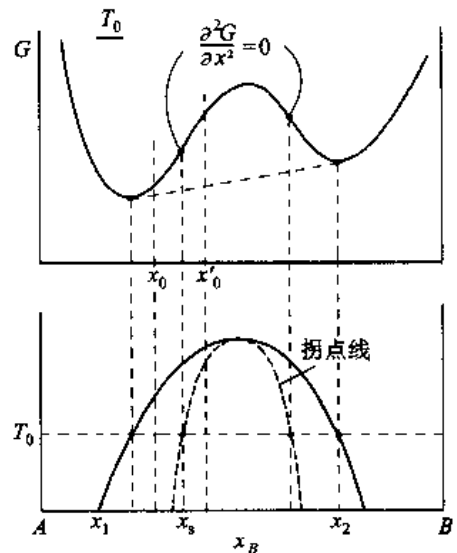


图 12-22 调幅分解

从式(12-10)看到,只有 $R(\beta)$ 为正值时,振幅才会随时间增加。因为式(12-11)括号中的梯度能项及应变能项一定为正值,所以 d^2G/dx_B^2 只能为负值,并且负值大到足以抵消梯度能和应变能项时才有可能发生调幅分解。故发生调幅分解的条件是

$$-\left(\frac{d^2G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu}\right) > \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \quad (12-12)$$

从式(12-12)看出,能否发生调幅分解与特殊涨落的波长 λ 有关。但是,由于应变能项和波长无关,所以,即使 $\lambda \rightarrow \infty$,也需要 $\frac{d^2G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} < 0$ 才可能发生调幅分解。所以,能够发生调幅分解的温度与成分的极限是

$$\frac{d^2G}{dx_B^2} = -2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \quad (12-13)$$

由式(12-13)定义的线在相图中称为共格拐点线(coherent spinodal),它全部在化学拐点线($d^2G/dx_B^2 = 0$)之内。根据同样道理,存在共格应变场时,溶解度间隙线也改变,它全部落在非共格溶解度间隙之内。图12-23所示为具有溶解度间隙(非共格)的相图,图中给出相应的化学拐点线、共格溶解度间隙和共格拐点线。这样,必须在共格拐点线之内才发生调幅分解。并且分解最终出现平衡产物的成分由共格溶解度间隙线决定。

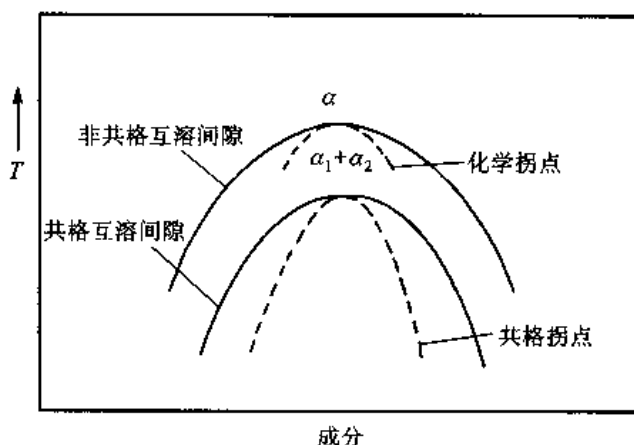


图 12-23 固溶度间隙中的化学拐点和共格拐点

除了在含有稳定溶解度间隙的系统会发生调幅分解外,凡是能形成 GP 区的系统都具有亚稳定的溶解度间隙,即 GP 区固溶线,存在高过饱和度时 GP 区有可能以调幅机制形成。

当 λ 很小时,式(12-12)一定不能满足。把式(12-12)两端取相等获得一个临界波长 λ_c 。原则上,大于 λ_c 的任何波长都有可能发展成调幅分解。但是,由各种波长所对应的振幅因子 $R(\beta)$ 不相同,调幅分解是那些具有最大振幅因子的波长发展起来的。图12-24所示为 $R(\beta)$ 随 λ 变化的示意图,它随波长变化有较尖锐的极大值,一般调幅分解的波长大体在 λ_m 附近。随过冷度加大, λ_m 减小。调幅分解的调幅组织波长很小,只能在电子显微镜下观察。图12-25所示为 Cu-Ni-Cr-Mn-Zr-Ti 合金从 950 °C 固溶处理慢冷后的电子显微镜照片,照片中可观察到调幅分解的结构。由于调幅组织弥散,通常会有好的力学性能,一些磁性合金(例如永磁合金 Al-nico)也通过获得调幅组织来获得优异的磁性性能。

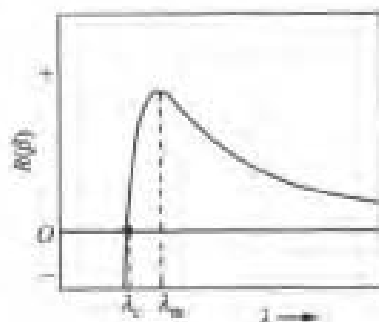


图 12-24 $R(\beta)$ 随 λ 的变化示意图
(在共格拐点以下)

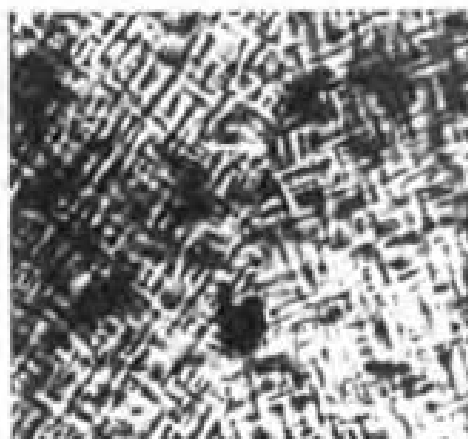


图 12-25 Cu-Ni-Cr-Mn-Zr-Ti 合金 ($w_{Cu}=66.3\%$,
 $w_{Ni}=30\%$, $w_{Cr}=28\%$, $w_{Mn}=0.7\%$,
 $w_{Zr}=0.15\%$, $w_{Ti}=0.05\%$)
从 950 °C 慢冷获得的调幅分解结构 ($\times 31\,000$)

+++++
例 12-5 调幅分解以连续的方式发生相变,是否应是二级相变?

解 是一级相变还是二级相变应以相变前后热力学参数的变化来定义。调幅分解只是形成新相的一种形式。形成的新相与母相的点阵常数是有变化的,即有体积变化,所以是一级相变。

12.4.2 无序→有序转变

在第 3 章中已经讨论过有序固溶体的晶体结构,定义了短程有序参数 σ 以及长程有序参数 S ,并且也介绍了 Li_0 、 Li_1 、 Li_2 、 B_1 、 DO_3 、 DO_{19} 等几种常见的有序点阵结构。在第 5 章指出固溶体的交互作用参数 Ω 为负值时固溶体中的原子倾向于以异类原子邻近,这样,在低温就出现有序的倾向。在第 5 章中还指出无序→有序转变可能是一级相变也可能是二级相变,并相应地讨论了具有这两类转变的有序相区在相图中的表现形式。在这里进一步讨论无序→有序转变的特点。

有两种可能的机制使一个无序结构转化为有序结构:①在整个晶体内均匀地出现局部性重新排列,使短程有序程度逐渐提高,最终导致长程有序;②先形成小的有序区域,称之为有序畴,然后这些畴逐渐长大形成有序结构。这两种机制分别和调幅分解及脱溶析出等价,前者是连续型转变;后者是形核长大型转变。

图 12-26 所示为单晶体中这两种机制的无序→有序转变长程有序参数 S 和短程有序参数 σ 随温度变化的示意图。在热力学零度时,晶体以最高的有序(最低的自由能态)排列,这时组态熵为零。对于连续型转变机制,当温度升高时由于熵的影响,长程有序参数 S 连续地降低,直到某一临界温度 T_c 时降为零。短程有序度也相应降低,但是由于 $\Omega < 0$,即使到达 T_c 或 T_c 以上温度,仍存在一定的短程有序。对于形核长大转变型机制,加热一直到接近 T_c 温度时,长程有序参数 S 只是稍许减小,一旦到达 T_c 温度时, S 突然变为零。和上面讨论的理由相同,在 T_c 以上温度

仍存在一定的短程有序。一般来说,连续型有序化速率很快,而形核长大型有序化速率则比较慢。

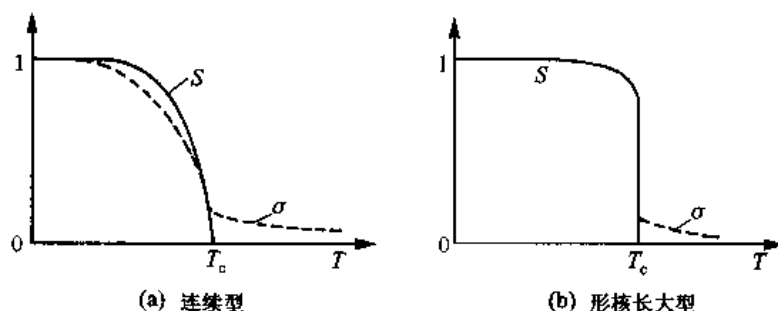


图 12-26 两种不同转变机制的无序→有序转变
长程有序参数 S 和短程有序参数 σ 随温度的变化

无序→有序转变按形核长大机制转变时,由于在转变温度以上就存在着短程有序以及转变前后的晶体结构基本相同,所以核心是共格的,形核的应变能比较低。虽然有序化的驱动力比较低,但由于形核的这些有利条件,使得形核基本上是均匀的,即不大依赖于晶体缺陷形核。一个畴就是晶体中的 1 个有序区域,这些区域又称做有序畴。由于各个核心是独立形成的,所以每个畴中异类原子排列的相位可能不同,当两个相位不同的畴相遇时会出现界面,在界面两侧的原子具有错误的排列,这就形成反相畴,它们以反相畴界(APB)分隔。例如考察 Cu_3Au (是有序相,具有 Li_2 结构) 结构,图 12-27(a) 所示为从 $\{100\}$ 面考察的两个不同相位畴的 Cu 和 Au 原子排列,图 12-27(b) 和图 12-27(c) 所示为两个反相畴相连而形成的反相畴边界。和讨论一般相变后晶粒大小的道理一样,过冷度越大,有序化转变完成(即无序基体刚刚完全消失时)的畴尺寸越小。每一个畴内的长程有序参数如图 12-26(b) 所示那样变化,但是对于整个试样来说,由于反相畴的存在,整体的长程有序参数是很低的,只有畴的不断粗化才使整体的长程有序参数增加。畴的粗化速率和有序结构的类型有关。例如 Cu_3Au 的无序点阵是 fcc 点阵, Au 原子可以占据 fcc 四个原子位置中的任一种位置构成有序点阵,即 Au 原子可以有 4 种排列方式来构成有序点阵。4 种有序畴能形成稳定的反相畴结构,使畴的粗化速率很慢。图 12-28 所示为有序 Cu_3Au 的薄膜电子显微镜照片,照片中显示了反相畴界(由于成像方法的原因,大约有 $1/3$ 的畴界看不到)。

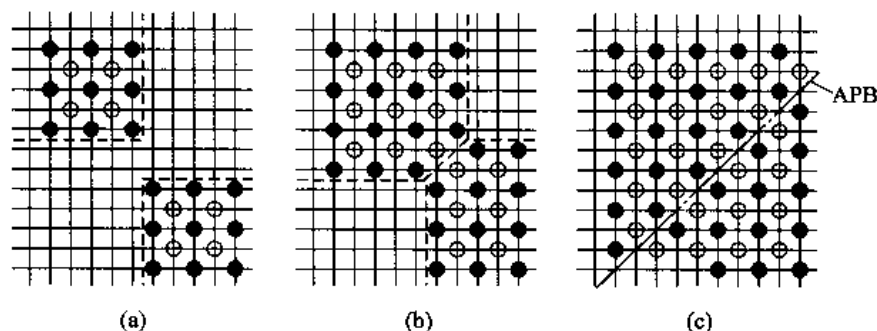


图 12-27 从 $\{100\}$ 面看 Cu_3Au 两个不同相位
有序畴长大相遇形成的反相畴界

又例如 CuZn (是有序相,具有 B_2 结构),无序相是 bcc 结构,有序相由简单立方的 Cu 原子和

Zn 原子点阵穿插而成,因而只可能有两种有序畴,不能形成稳定的反相畴结构,结果畴的粗化速率较快。对于偏离有序相化学计量成分的合金有序化时,不符合理想配比成分的多余原子往往被排到反相畴界上,形成比较厚的反相畴界。

Cook, De Fontaine 和 Hilliard 等提出和调幅分解相似的离散点阵模型来讨论无序→有序的连接型转变,对于具有和有序相相同理想配比成分的合金,在 T_c 温度下,梯度能系数 K 具有负值, d^2G/dx^2 都是正值(和调幅分解相反),使无序相转变为有序相。根据和调幅分解类似的分析,获得振幅因子 α 随 a/λ (a 是简单立方点阵常数, λ 是波长)的变化如图 12-29(b)所示。从图 12-29(b)中看到,最大振幅发生在 $a/\lambda = 1$ 处,即是说最大和最小成分发生在相邻的点阵位置,也即是获得有序结构。同时分析可知,当在

$$\frac{d^2G}{dx^2} = -32K/a^2 \quad (12-14)$$

相应的温度以上时,所有 a/λ 值下的振幅都是负的,如图 12-29(c)所示,这时不可能以连续型转变进行有序化,这个温度称为临界不稳定温度 T_{max} 。在 T_c 和 T_{max} 之间,只可能以形核长大型转变进行有序化。作为对比,图 12-29(a)中示出了调幅分解的情况($d^2G/dx^2 < 0, K > 0$),该图和图 12-24 是等价的。



图 12-28 Cu_3Au 中的反相畴界
($\times 42\,300$)

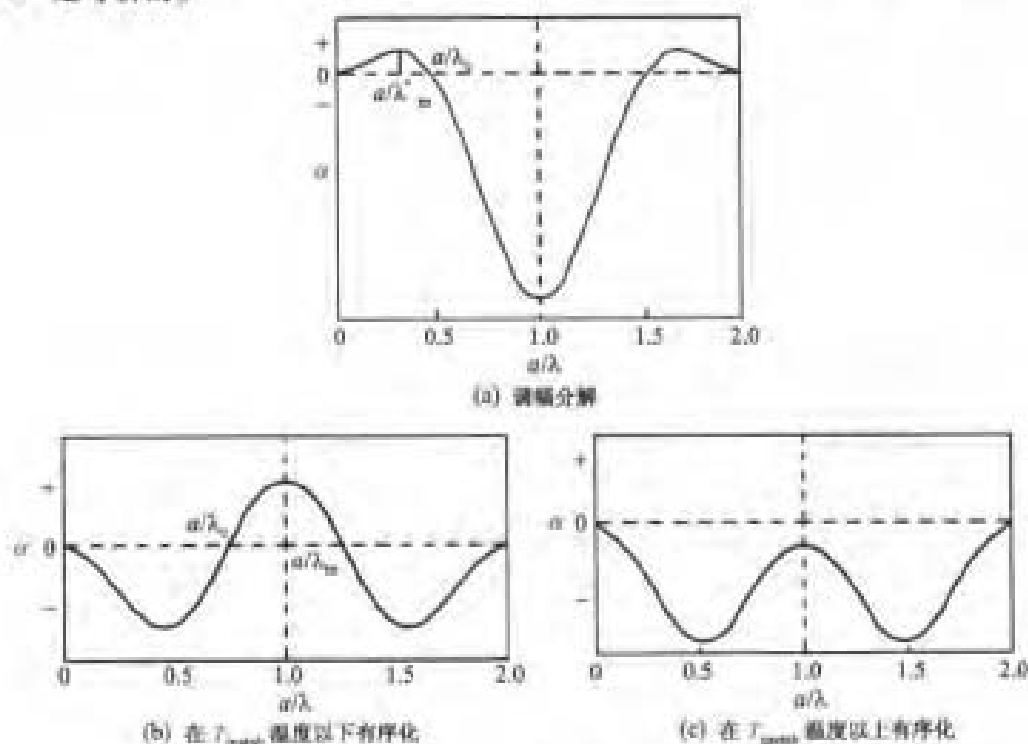


图 12-29 连续型转变离散型点阵模型中的振幅因子(a 是点阵常数)

有一些例如 Cu - Ti、Cu - Ti - Sn 等合金经过调幅分解后在富溶质的区域最终可能获得有序相。Soffa 和 Laughlin 以有序相和无序相的吉布斯自由能 - 成分曲线来说明这类有序化的可能性,如图 12-30 所示。图 12-30(a)所示示意图显示在所有成分范围内无序相都不可能发生调幅分解,而有序相则可能。在有序相自由能 - 成分曲线拐点 S_1 右侧的成分(例如 x_0)的合金,有序化降低吉布斯自由能(其大小如图中 PQ 所示),然后有序相发生调幅分解,逐渐获得符合理想配比成分的有序相。在 S_1 左侧成分(例如 x'_0)的合金,有序化后降低的自由能大小如图中 $P'Q'$ 所示,它不能发生连续型有序化,仅以形核方式形成符合理想配比成分的有序相。图 12-30(b)所示为无序相可以发生调幅分解的情况。在无序相自由能曲线拐点 O 以左的成分,例如成分为 y_0 的合金,它不能发生连续型有序化,仅以形核方式形成符合理想配比成分的有序相;在无序相自由能曲线拐点以右的成分,例如成分为 y'_0 的合金,往往无序相先调幅分解,当溶质原子富集到接近有序相的理想配比成分时,发生有序化转变。

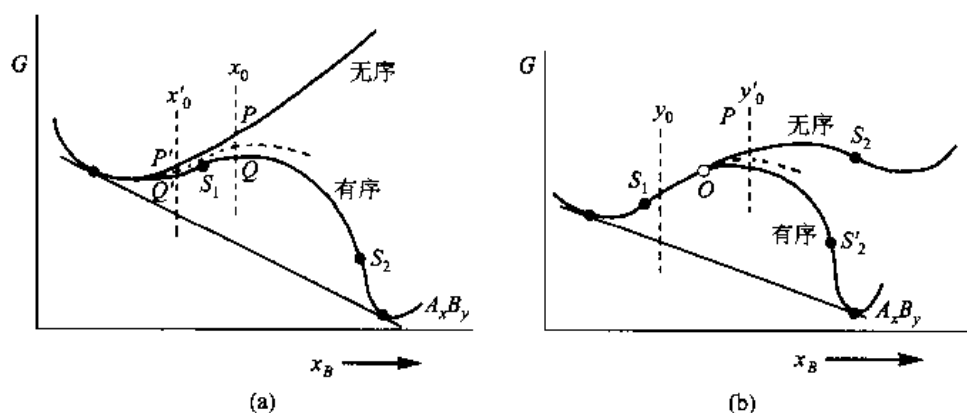


图 12-30 说明调幅分解和连续有序化的吉布斯自由能 - 成分曲线示意图

12.5 无扩散型相变

无扩散型相变是指在固态相变过程中不存在原子远程扩散,或虽有扩散但不是相变所必需或不是主要的。对于所有的金属和合金,只要冷却速率快到足以抑制扩散型相变发生,则均可发生无扩散型相变。无扩散型相变可分为点阵畸变位移式和原子位置调整位移式(shuffle)两类。前者指相变时原子保持相邻关系进行有组织的位移,如图 12-31(a)所示;后者指原子只在晶胞内部改变位置,如图 12-31(b)所示。

点阵畸变位移式相变的特点是具有点阵畸变,其形核的阻力以应变能为主;原子位置调整位移式相变则是以界面能为主。点阵畸变位移式相变又可分为以正应变为主的位移及以切应变为主的位移两种,后者又可分为马氏体相变和孪马氏体相变。马氏体相变动力学及相变产物的形态由应变能决定,而孪马氏体相变动力学和相变产物的形态并不由应变能决定。

钢中马氏体相变在技术上是十分重要的,所以最早获得广泛研究。多年来,对钢中马氏体相变的研究积累了丰富的知识,并相继发现在一些纯金属和合金中也具有马氏体相变,这些金属和合金如 Fe、Ce、Co、Hf、La、Li、Hg、Tl、Ti、Pu、U、Zr 和 Au - Cd、Cu - Al、Cu - Sn、In - Tl、Au - Mg、Ag - Cd、Ag - Zn、Ni - Ti、Ni - Al 等。目前广泛地把相变基本特征属于马氏体型的相变产物统称

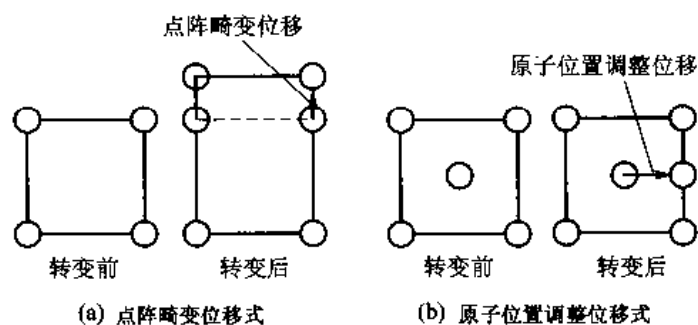


图 12-31 无扩散型相变的类型

为马氏体。马氏体相变本质上属于以晶格畸变为主,无成分变化,无扩散的位移型相变,其特征为发生于晶体中某一部分的极其迅速的剪切畸变。铁-碳合金发生的马氏体相变的畸变能很大,但是对于非铁合金的马氏体相变,通常应变能很小。

本教材仅就马氏体相变热力学、形核理论、长大,特别是马氏体相变晶体学唯象理论作简单介绍。

12.5.1 马氏体转变热力学

钢中由奥氏体 γ 转变为马氏体的开始转变温度称为马氏体点 M_s , M_s 位于 T_0 (同成分母相和

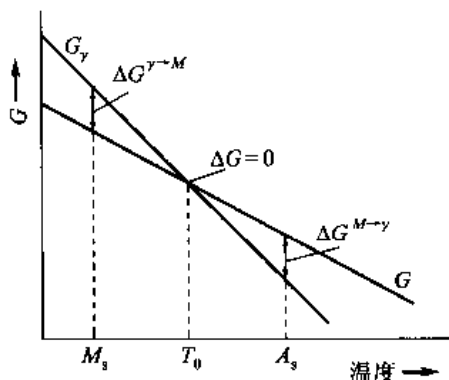


图 12-32 奥氏体与马氏体的自由能曲线

新相自由能相等的温度,见图 12-32) 以下, M_s 一般远远低于 T_0 。由于此温度较低,原子的活动性较小,所以新相的生长依靠界面的滑动而不发生原子的扩散。因为马氏体形成的温度低,核心的形成要越过比较大的能垒,也就是马氏体在很大过冷度(即能提供足够的驱动力)形成的原因。在马氏体点 M_s 形成马氏体的自由能变化为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M} = \Delta S^{\gamma \rightarrow M} (T_0 - M_s) \quad (12-15)$$

式(12-15)是应用了式(10-1),用熵变表示自由能的变化。对图 12-32 所示铁合金自由能曲线作出估计以后,可计算出在 M_s 点的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$ 大约为 1 050 J/mol。

图 12-33(a)所示为 Fe-C 合金 912 °C 以下、723 °C 以上低碳部分的相图,图 12-33(b)和图 12-33(c)所示分别为 T_1 和 T_2 的 γ 和 α 两相自由能-成分曲线。从这些图中可以看出无扩散

特征马氏体转变的热力学可能性。在 T_1 温度下,无扩散转变的 ΔG 大于零,而在 T_2 温度下则小于零。因为无扩散相变只能发生在 T_0 温度以下, T_1 在 T_0 以上,所以在这个温度只能发生扩散型相变;而 T_2 在 T_0 以下,在这个温度则可以发生无扩散转变。这些概念在讨论块型转变时已经知道。

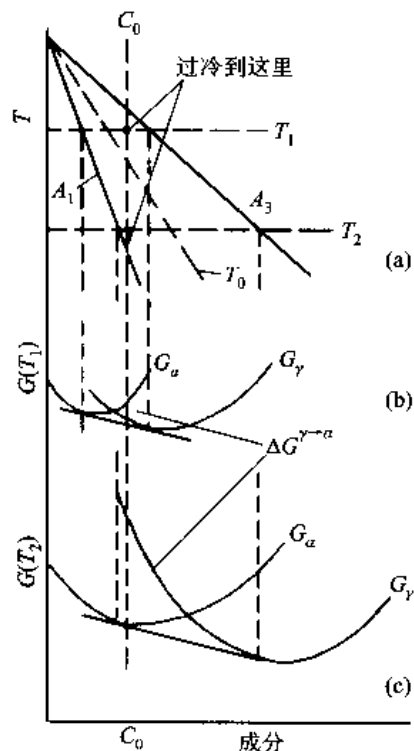


图 12-33 Fe-C 相图的一部分与
两个温度 T_1 、 T_2 的 ΔG (无扩散)

+++++

例题 12-6 若已知实际转变温度,哪些相变可根据相图确定过冷度? 哪些不能准确确定?

解 对于同素异构、脱溶(平衡相)、共析等转变,过冷度是相变平衡温度与实际进行相变温度之差,相图都给出了相变平衡温度,所以可根据相图 and 实际转变温度来确定过冷度。而块型转变和马氏体转变开始温度是 T_0 ,过冷度是 T_0 与实际进行相变温度之差,而一般的相图不给出 T_0 温度,所以不能从相图直接确定过冷度。

+++++

12.5.2 马氏体转变的晶体学及唯象理论

12.5.2.1 马氏体转变的晶体学

马氏体转变与形变孪生有相似之处,当一片马氏体与基体的自由表面相遇时,表面会产生浮凸,如图 12-34 所示。表面凸起是由相变的切变性质产生的,在发生相变的地方突然发生形状改变。研究这个形状变化的传统方法是转变前在表面上画一条基准线,观察这条线在转变后的变化以揭示马氏体转变产生形状变化的性质。

基准线的变形可能有 3 种情况,如图 12-35 (a)、(b) 和 (c) 所示。图 12-35 (a) 所示为经常观察到的情况,而 12-35 (b) 与 12-35 (c) 所示则为尚未观察到的情况。由基准线的变化可知,在相的界面处基准线是连续的。马氏体有一习面,该习面已在图 12-34 中注明。由宏观尺

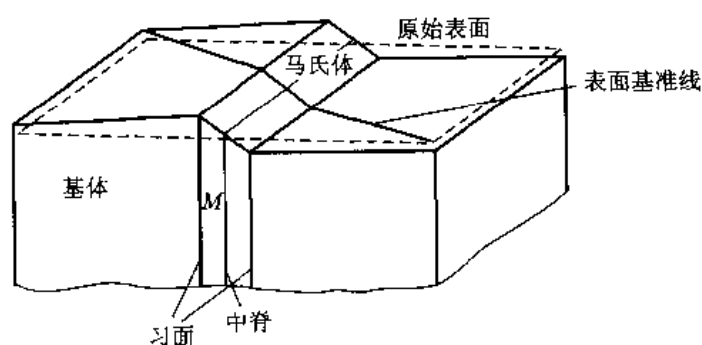


图 12-34 马氏体转变引起的表面浮凸

度来看,习面是一个不发生畸变,也不发生转动的晶面,正像孪晶中的不畸变 K 面。

马氏体晶体自由表面处的基准线从来未出现过图 12-35(c) 中所示的情况,这意味着该表面仍保持为平面。这个现象表明此转变使直线保持为直线,平面保持为平面,此种性质反映这种转变产生的形变是均匀的。产生一个具有不变平面均匀形变的应变称为不变平面应变。在这种类型的应变中,任一点的位移是该点距离与不变平面距离的线性函数。孪生时的切变[如图 12-36(a) 所示]就是不变平面应变的简单例子。而马氏体转变一般说来往往涉及更复杂类型的不变平面应变,如图 12-36(b) 所示。它的位移与不变平面呈一定角度,可把它分解为一个简单切变叠加上一个垂直于不变平面的单向伸长或压缩。

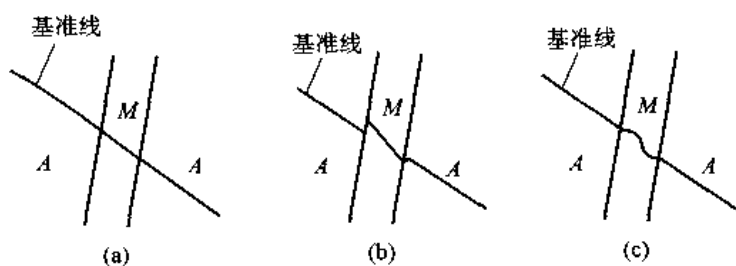
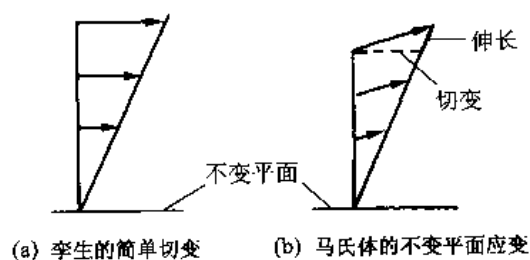


图 12-35 基准线变形情况

图 12-36 孪生的简单切变及
马氏体的不变平面应变

因此由宏观尺度来看,马氏体的形状应变是一个不变平面应变。通常使用基体中某平面 $\{hkl\}$ 表示马氏体的习面。要测定此面需要知道基体与马氏体之间的取向关系。高碳钢淬火到室温存在一定数量的残余奥氏体,可定出奥氏体与马氏体之间的取向关系。然后再利用奥氏体两个相互垂直的平面来定出马氏体相对于奥氏体的取向。通过广泛的研究得知下列事实:马氏体习面的面指数一般皆为无理指数,这是马氏体转变的晶体学特点之一。马氏体习面的面指数

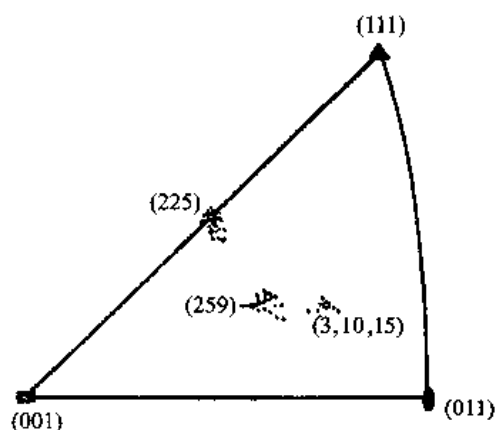


图 12-37 钢中马氏体的 3 类习面

由钢的化学成分所决定,如图 12-37 所示。

12.5.2.2 马氏体转变的唯象理论

这里以高碳的铁碳马氏体作为例子来介绍用晶体学方法阐明马氏体转变规律的思路。在这个转变中,面心立方奥氏体转变为体心正方马氏体。1924 年贝茵(E. C. Bain)提出了一个方案来说明这个变化,如图 12-38 所示。两个面心立方晶胞以(010)为公共面相连接,此面中心处的原子即正方点阵心处的原子,此正方点阵的 $c/a = \sqrt{2}/1$ 。此晶胞沿 c 轴(x_3)_M 收缩 18%,而沿 a 轴(x_1)_M 及 b 轴(x_2)_M 膨胀 12% 就能得到轴比合适的体心正方马氏体。这样联合起来的膨胀与收缩通常称为贝茵形变(Bain strain)。

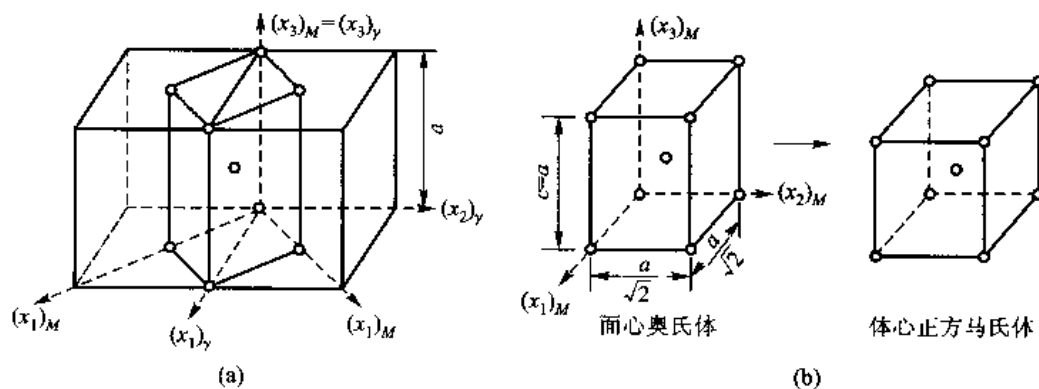


图 12-38 贝茵对应关系及贝茵形变

按照这种机制进行转变,奥氏体与马氏体在晶体学上应存在一定的对应关系,奥氏体的 $[xyz]_A$ 与马氏体的某一 $[x'y'z']_M$ 相对应。例如,根据图 12-38,应该存在下列对应关系

$$[100]_M \rightarrow [1\bar{1}0]_A$$

$$[010]_M \rightarrow [110]_A$$

$$[001]_M \rightarrow [001]_A$$

同样,基体中某晶面 $(hkl)_A$ 与马氏体的某晶面 $(h'k'l')_M$ 相对应,例如

$$(112)_M \rightarrow (101)_A$$

根据马氏体转变晶体学上的第一个特点,要求这种对应关系必须产生一个零畸变的平面(不变平面)。现在检查一下贝茵形变是否能产生一个这样的零畸变平面。在奥氏体基体中建立一个圆球,它的3个主轴为 $(x_1)_M$ 、 $(x_2)_M$ 、 $(x_3)_M$,如图12-39所示。若发生一贝茵形变[沿 $(x_3)_M$ 收缩18%,沿 $(x_1)_M$ 、 $(x_2)_M$ 膨胀12%]圆球变成一旋转椭球体,在此椭球 $A'B'$ 圆上各点距原点 O 的距离等于原球体的半径, $A'B'$ 圆上的点原来位于 AB 圆上。如果建立不同大小的圆球体, $A'B'$ 圆将构成一圆锥面,圆锥面上由原点发出的母线长度与原球半径相同,这些向量在形变前后只是长度不变,而方向则改变了,它们由原来的 OAB 转到 $OA'B'$ 。因此贝茵形变不能出现零畸变平面,故贝茵对应关系不能直接用于马氏体转变。

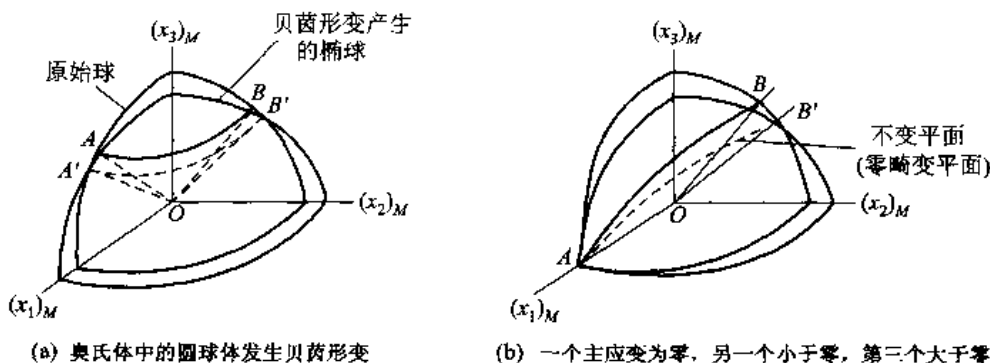


图 12-39 检查贝茵形变能否产生零畸变平面示意图

如图12-39(b)所示,若将任一主应变规定为零,例如令 $(x_1)_M$ 的应变为零,则平面 OAB' 为一零畸变平面,但也发生了转动。有学者证明,通过均匀形变得到无畸变平面,一个主应变必须为零,一个大于1,一个小于1。显然,贝茵形变不满足这个条件,它的主应变为1.12、1.12、0.82,而图12-39(b)中所示的主应变0、1.12、0.82则满足这个条件。总的讲来,由一个点阵转变成另一种点阵的点阵对应关系不能满足主应变的条件。

1953年后,发展了马氏体转变的唯象理论,这种理论对完成转变的原子运动不作解释,而是形式地处理转变初始与终了的晶体学状态,因而能指出必须应用的某些限制条件。在某种意义上,这种理论与热力学相似,它没有告知原子怎样由某一状态移动到另一状态。

这种理论的数学运算可以划分为3个主要运算:

- (1) 通过贝茵形变产生新点阵。
- (2) 引入一适当的点阵不变切变得到一零畸变平面。
- (3) 旋转马氏体使此零畸变平面具有它的原始位置。

第一个步骤产生马氏体所需要的晶体结构。第二步使一主应变为零,这样得到一零畸变平面,在这一步引入的切变必须不改变由第一步出现的新点阵,这个切变称为点阵不变切变,图12-40所示为这种切变的示意图。有两种切变方法使此斜方形成为一矩形轮廓面不改变斜方形的晶体结构,图12-40(c)所示为通过滑移完成的,图12-40(d)所示为通过孪生完成的。因此,这种形式理论要求马氏体内部存在亚结构、孪晶或者相互平行的滑移层。

这种理论所需要的输入数据是:①原始相与马氏体的晶体结构及点阵常数;②点阵对应关系;③点阵不变切变。根据这些数据,理论上能够预测惯习面、形状应变和母相与马氏体之间的取向关系。对形状应变小的马氏体,如Au-Cd、In-Tl以及铁基合金的(225)马氏体,理论与实

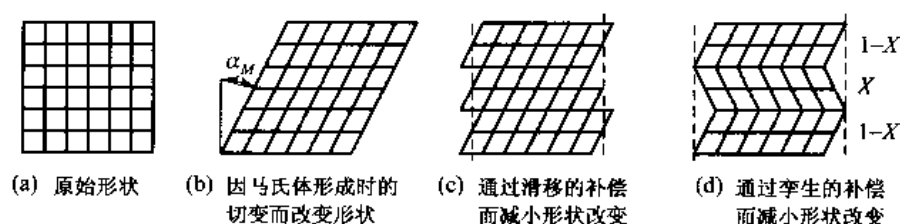


图 12-40 马氏体转变导致晶体形状的改变及其补偿

验结果有差异。然而,最近的理论分析与实验证明在(225)马氏体中可能存在更复杂的亚结构。

总括起来,晶体学理论给马氏体相变提供一较好的说明,它能解释马氏体的内部亚结构和无理指数的习面。

12.5.3 马氏体的形核与长大

钢中单个马氏体的生长速率与声速接近,一片马氏体在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ s 内长成。由于马氏体的生长速率很快,所以用实验方法研究其形核和长大过程非常困难,这也表明马氏体形核早期与母相奥氏体是共格的。因此,考虑共格核胚如何出现应该是一个重要的起点。

12.5.3.1 马氏体共格核胚的形成

形核时引起的系统自由能变化如式(10-15)所示,据此,在奥氏体基体上形成一个全共格马氏体核胚时所引起的系统自由能变化为

$$\Delta G = A\gamma + V\Delta G_e + V\Delta G^v \quad (12-16)$$

这一表达式没有考虑其他可以利用的能量,例如由冷却热应力、外加应力及快速生长的马氏体片端部应力等所提供的能量。和其他形核过程一样,以界面能和弹性应变能为一方,化学(体积)自由能为另一方,存在着相互之间的抗衡。在马氏体相变中,形成共格核胚的应变能比界面能重要得多。因为纯贝茵应变的切变分量高达 0.32 左右,这要在周围奥氏体中产生很大的应变,相对来说,完全共格核胚的界面能是比较小的。

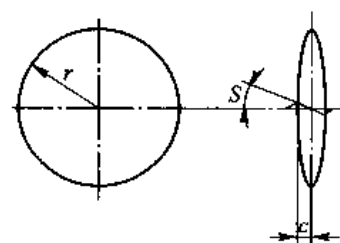


图 12-41 马氏体共格核胚示意图(右图中心线两侧分别沿上、下方向逐渐切动)

假定马氏体共格核胚的形状在球状和盘片状之间,如图 12-41 所示。核胚的半径为 r , 中心一半厚度为 c , 且 $c < r$ 。假定形核并不一定在晶界上发生,并且形核过程是均匀的,没有任何其他类型的点阵缺陷相助。由图 12-41 可见,核胚是以平行于薄片平面的简单切变 S 形成的,在界面上保持着完全共格。在这种情况下,式(12-16)中的 $\Delta G_e = 4(S/2)^2 G(c/r)$ (式中 G 是切变模量,此式推导从略),于是式(12-16)可写成

$$\Delta G = 2\pi r^2 \gamma + \frac{16}{3}\pi \left(\frac{S}{2}\right)^2 Grc^2 + \frac{3}{4}\pi r^2 c \Delta G^v \quad (12-17)$$

将式(12-17)分别相对于 c 及 r 微分,并令其为 0,即 $\partial(\Delta G)/\partial c = 0$ 和 $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$ 。联立这两个方程,临界核胚的尺寸为

$$c^* = \frac{2\gamma}{\Delta G^v} \quad (12-18)$$

$$r^* = \frac{16\gamma G \left(\frac{S}{2}\right)^2}{(\Delta G^V)^2} \quad (12-19)$$

把上面的 c^* 和 r^* 代入式(12-17)得临界核心形成功

$$\Delta G^* = \frac{512}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G^V)^4} \left(\frac{S}{2}\right)^4 G^2 \pi \quad (12-20)$$

+++++
例题 12-7 计算钢中马氏体转变的临界形核功 ΔG^* 及临界晶核尺寸 r^* , c^* 。假设 $\Delta G^V = 174 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$, $\gamma = 20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $S = 0.2$, $G = 80 \text{ GPa}$ 。

解 根据式(12-18)、式(12-19)及式(12-20),将各数据代入得

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \frac{512}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G^V)^4} \left(\frac{S}{2}\right)^4 G^2 \pi = \frac{512}{3} \frac{(20 \times 10^{-3})^3}{(174 \times 10^6)^4} \left(\frac{0.2}{2}\right)^4 \times \pi \times (80 \times 10^9)^2 \text{ J} \\ &= 2.99 \times 10^{-18} \text{ J} = 18.7 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$c^* = \frac{2\gamma}{\Delta G^V} = \frac{2 \times 20 \times 10^{-3}}{174 \times 10^6} \text{ m} = 2.30 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.23 \text{ nm}$$

$$r^* = \frac{16\gamma G \left(\frac{S}{2}\right)^2}{(\Delta G^V)^2} = \frac{16 \times 20 \times 10^{-3} \times 80 \times 10^9 \times (0.2/2)^2}{(174 \times 10^6)^2} \text{ m} = 8.45 \times 10^{-9} \text{ m} = 8.45 \text{ nm}$$

因 $\Delta G^* = 3.99 \times 10^{-18} \text{ J} = 18.7 \text{ eV}$, 这样高的形核位垒难以用热激活克服。因为当 $T = 700 \text{ K}$ (相当于 M_s 为 427°C) 时, $k_B T = 0.06 \text{ eV}$, 与 18.7 eV 相差甚远。另外其 r^* 还如此大。可见经典均匀形核理论不适用于马氏体相变。

大量事实证明,马氏体相变为不均匀形核。

+++++

12.5.3.2 位错在马氏体形核过程中的作用

马氏体形核的位错机制近年来受到越来越多的重视,并在不断发展中。现介绍位错形核机制的 Zener 模型。

这个模型说明了孪生过程中不全位错 $\langle 112 \rangle_\gamma$ 的运动如何在 fcc 点阵区域内产生一个薄的 bcc 区域,如图 12-42 所示。图中 fcc 结构的 3 层密排面由底层向上以 A、B、C 编号。在 fcc 点阵中通常的孪生矢量是 \mathbf{b} ,它可由一个 $a\langle 110 \rangle/2$ 位错分解成两个位错而得到 $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$,即

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] = \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] \quad (12-21)$$

为了产生 bcc 结构,要求所有 C 位置的原子向前跳动 $\mathbf{b}_1/2 = a[\bar{2}11]/12$ 。实际上这一切变之后所产生的点阵并不完全是 bcc 点阵,还要求有一些膨胀,以得到正确的点阵间距。这样所产生的 bcc 点阵只有两个原子层厚度。Brooks 等根据电子显微镜的研究结果指出,在位错塞积处能够以这种机制形成较厚的核胚,在塞积群中不全位错被迫靠近,因而减小了滑移矢量,于是心部的结构相当于 bcc 堆垛,相邻平面上的塞积群能够相互作用而加厚这种伪 bcc 区域。

12.5.3.3 马氏体长大及形貌

一旦克服了形核势垒,体积自由焓就大到足以使马氏体片急速长大,直至与其他马氏体片或大角晶界之类的障碍相遇为止。由于马氏体生长速率极快,奥氏体和马氏体之间的界面是可滑动的半共格界面。因马氏体在很多合金体系中都能出现,形成时需克服的阻力有很大差异,形成的马氏体形态种类非常多。钢中的马氏体形态主要有两种,低碳的板条马氏体[图 12-43(a)]

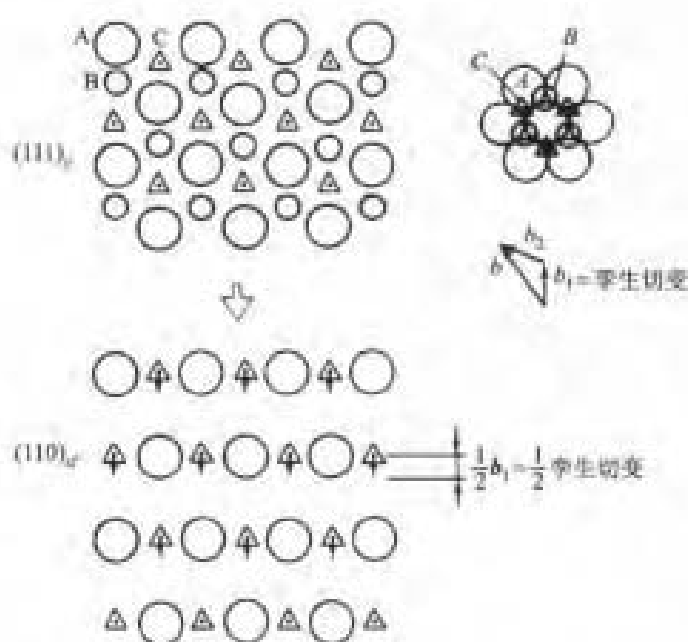


图 12-42 以半孪生切变方式产生两个原子层

厚度马氏体的 Zener 形核模型

和高碳的片状马氏体[图 12-43(b)]。根据实验观察,钢中马氏体形成时首先形成高 r/c 比的薄片,然后增厚。高碳马氏体往往有一个高密度孪晶的中脊,它是最先形成的,其次是孪晶区,以及一个由规则位错点列组成的外部区域。板条状低碳马氏体含高密度位错,含碳量很低时位错排成胞状网络,没有孪晶。而含碳量很高的[259],马氏体为全孪晶片状马氏体。

(a) Fe-C-Mn 合金($w_C=0.03\%$, $w_{Mn}=2\%$)中的板条马氏体(b) Fe-Ni 合金($w_{Ni}=32\%$)中的片状马氏体

图 12-43 钢中典型的马氏体形态

12.5.4 马氏体转变动力学

马氏体开始形成的温度 M_s ,往往是很明确的。碳钢与低合金钢中马氏体的形成数量只是冷却到达温度的函数,如图 12-44(a)所示。最终到达一个温度,在此温度全部奥氏体都转变为马

氏体或者是在此温度转变停止,这个温度称为马氏体终止温度 M_f 。

实验表明,变更冷却速率高达 $50\,000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, M_s 在 $\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内波动,一片马氏体在儿微秒内形成。马氏体的体积分数与时间的关系如图 12-44(b) 所示,继续恒温保持时不再产生马氏体,只有降温时才再产生马氏体,转变几乎与降温同步进行,直至到达 M_f 点转变才停止,这种马氏体称为非热激活马氏体。非热激活的物理含义是指相界面的运动速率与温度无关,当然马氏体的转变量是与温度有关的。界面迁移速率可表示为迁移率与驱动力的乘积,而迁移率是与扩散速率成正比的。对非热激活马氏体来说,它生长所需的激活能基本为零,因为它的速率与温度无关。

并非全部马氏体都是非热激活的,在某些合金中(如 Fe-Ni-Mn 合金),马氏体转变动力学也服从类似 Avrami 方程代表的规律,如图 12-44(c) 所示,转变动力学曲线呈现 C 形。这种类型的马氏体称为恒温马氏体。恒温马氏体的继续转变是通过马氏体的继续形核进行的。因此,两类马氏体转变动力学的主要区别是它们的形核特点不同。

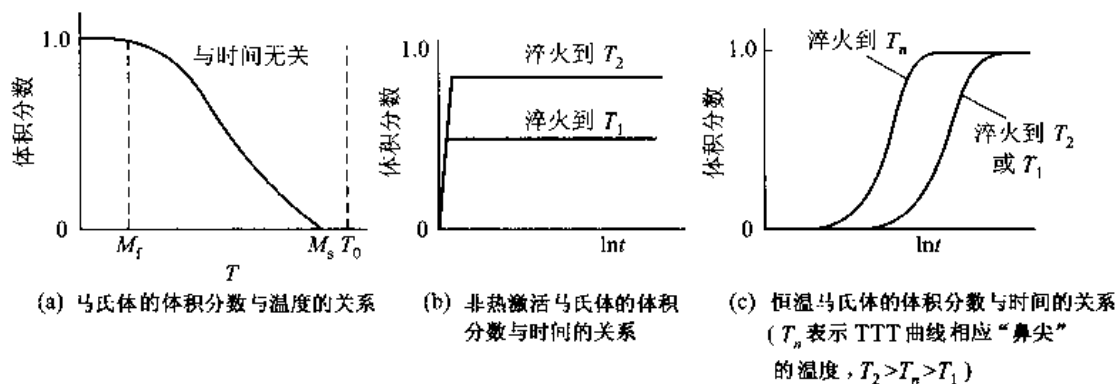


图 12-44 马氏体转变动力学示意图

12.5.5 陶瓷氧化锆中的马氏体转变

常压下固态氧化锆(ZrO_2)具有 3 种固态多形体:1 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下稳定的是单斜结构;1 $170 \sim 2\,370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 稳定的是正方结构;2 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至熔点 $2\,680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 稳定的立方结构。正方 \rightarrow 单斜($T \rightarrow M$)转变是具有特殊商业意义的转变,因为在转变时发生很大的体积变化($3\% \sim 5\%$)。这一体积变化对由 ZrO_2 制造的产品(如坩埚和耐火材料)给予苛刻的限制。在含有 ZrO_2 的 Al_2O_3 中, $T \rightarrow M$ 转变可以作为改善断裂韧性的机制。为了阐明这一改善韧性的机制,这里先了解 $T \rightarrow M$ 转变动力学概貌。

$T \rightarrow M$ 转变类似于在钢中发生的马氏体型或无扩散型相变。这意味着原子不会以扩散迁移超过邻近原子而是以不超过一个原子间距的位移来引发相变。因此,可以说转变的相是母相的一种畸变形式。图 12-45 所示为在这两种结构中相对应的原子排布以及相关的晶格常数。从两种结构的差异看出, $T \rightarrow M$ 转变会在固体基体内发生形状和容积的变化。随着转变分数增加,畸变也增加。因为是无扩散转变,不能由原子迁移来松弛畸变,这样畸变成为进一步相变的阻力。因为畸变能的增加,要使反应继续进行,就要求继续降低温度。图 12-46 所示为正方 ZrO_2 质量分数随冷却温度的变化。图 12-47 所示为单斜结构 ZrO_2 的马氏体组织照片,在马氏体片中含有细的孪晶片。

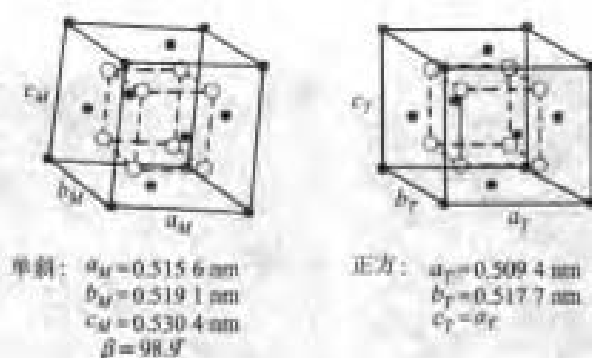


图 12-45 两种结构中相对应的原子排布以及相关的晶格常数

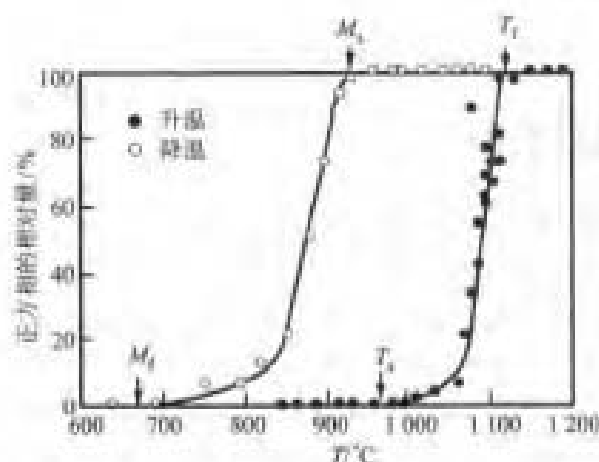


图 12-46 正方 ZrO_2 质量分数随冷却温度的变化

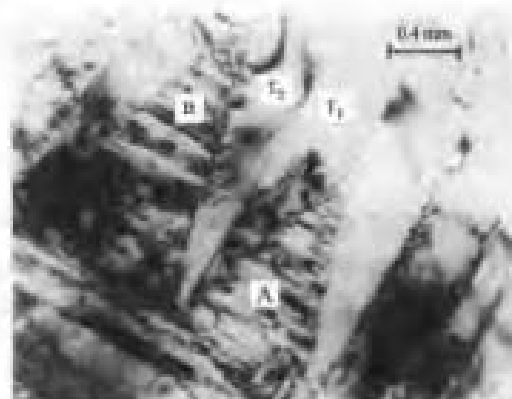
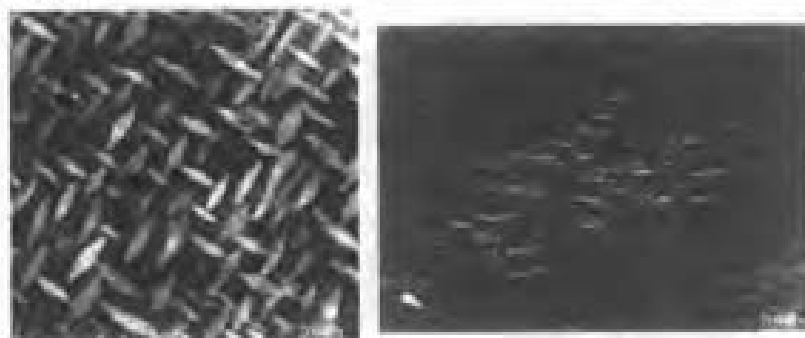


图 12-47 ZrO_2 中的马氏体[马氏体片(A和B);在片中含有细的孪晶片,片之间的区域(T_1 和 T_2)同样是孪晶]

一个很重要的问题是,多形性相变发生在一个温度区间是否违背相律。回顾恒压条件下的相律形式是 $F = C - P + 1$ 。对于两相平衡的单元系, $F = 0$,这意味着这一相变只能发生在一个固定的温度,然而, $T \rightarrow M$ 转变时产生很大的应变并伴随很大的局部应力,因此,局部的压力并不固定在一个大气压。相反,压力是一个真实的变量,因而相律必须采用 $F = C - P + 2$ 的形式。经这样的修改后, $F = 1$,转变实际上在一个温度范围内发生。这样,考虑压力就成为理解为什么这种以及其他类似转变发生在一个温度范围的关键。

常利用 ZrO_2 来增韧陶瓷。陶瓷中含有 ZrO_2 亚稳态正方结构的盘状沉淀微粒,如图 12-48(a)所示。这种微结构会通过 3 种不同的机理使陶瓷增韧。首先,随着裂纹发展导致的应力增加,会使正方结构的沉淀相通过马氏体相变转变为单斜结构,这一相变吸收了能量并导致体积膨胀产生张应力,这种微区的形变在裂纹附近尤为明显。其次,相变粒子周围的应力场会吸收额外的能量,并形成许多微裂纹。这些微结构的变化有效地降低了裂纹尖端附近的有效应力强度。第三,由于沉淀颗粒对裂纹的阻滞作用和局域残余应力场的效应,会引起裂纹的偏转。裂纹偏转又引起裂纹的表面积和有效表面能增加,从而增加材料的韧性。上述的情况同样适用于粒子和

短纤维强化的复合材料。



(a) 照片中明亮的前半椭圆形区域是立方结构的氧化锆基体中的正方结构的氧化锆
(b) 应变区在裂纹附近的一个薄层内, 照片中明亮的部分为变形单斜氧化锆

图 12-48 形变增韧氧化锆[图(b)左下角箭头处为裂纹]

12.6 回复和再结晶

金属和合金经形变后, 它的显微组织结构会发生变化, 其变化程度随着形变量加大而加大, 并且形式也越来越复杂。形变过程中消耗的机械能大部分转化为热, 只有一小部分(约百分之几, 具体数值随材料而不同, 并和形变程度、形变温度、形变速率以及形变方式等因素有关) 储留在形变材料之中。这种储存能主要依附于点缺陷、位错和层错等形式的缺陷而存在于晶体中。储存能的数值并不大(约每摩尔几十到几百焦), 在室温形变时大多数纯金属晶体储存能不会超过 100 J/mol , 对于固溶体合金, 储存能也很少超过 800 J/mol 。小形变量的单晶体, 储存能的典型值不超过 20 J/mol 。可见, 储存能的数值比相变潜热(熔化热大约每摩尔几千焦, 多形性转变潜热亦达每摩尔几千焦) 小得多, 但从热力学角度看, 冷形变金属是不稳定的, 只要有合适的动力学条件, 它就会向低能状态转变, 即消除形变所带来的损伤, 恢复形变前的组织结构状态。任何导致形变损伤减小或消除的热处理, 都称为退火。

特别注意的是, 经形变的材料就已经是不稳定的, 不论在什么温度下都有自发回复到稳定状态的倾向, 只是过程的速率不同而已。当然, 在现实的条件看, 如果过程慢到在所关心范围都不足以察觉时, 这个过程可以忽略。总的来说, 不同于其他相变的是: ①它没有一个转变的确定热力学温度, 因为已经具备了热力学条件, 所以讨论这种转变时, 主要是关心过程的动力学; ②这个过程没有相的变化, 只是把相同结构的不稳定状态转变为稳定状态。

习惯上把这种形变状态转变为低能状态的过程划分为如下三个阶段: 回复、再结晶和晶粒长大。实际上, 这种划分并不是严格的, 各阶段经常会发生重叠。

回复是冷形变金属退火时最早发生的变化过程, 它包括不涉及大角度晶界迁动的所有变化, 点缺陷的消除、位错的对消和重新排列、多边形化或亚晶形成等都属于回复阶段的变化。在这个阶段中, 因为所有变化都不涉及大角度晶界迁动, 所以形变的晶粒仍维持原来形状。如果存在形变组织, 组织也不会发生变化。同时, 在这个阶段性能(电阻、强度、密度等) 有不同程度的回复。

再结晶是通过形核和核心长大的方式消除形变合金畸变的过程。再结晶的核心基本上是无畸变的, 它往往在局部形变程度高的地方形成, 核心的边界是大角度界面。再结晶核心靠消耗周

围不稳定的形变组织而长大。当全部形变组织都被新的再结晶晶粒所占据时,再结晶过程结束。因为再结晶主要通过大角度晶界迁动来完成,所以再结晶后会引起很大的局部再取向,形变组织可能发生变化。完全再结晶后各种性能基本上回复到形变前的水平。

回复和再结晶的驱动力都是储存能,因而这两个过程是相互竞争的。一旦发生了再结晶,已经再结晶的区域已消除了变形结构,那里就不再有回复发生。所以,回复的程度取决于再结晶的难易。相反,因为回复降低了储存能即降低了再结晶的驱动力,因而,预先的回复会推迟再结晶的发生。另外,回复过程是提供再结晶核心的,所以这两个过程之间没有明显的界线。

再结晶完成后,晶界会继续迁动,但迁动的速率比较慢。晶界迁动引起晶粒间相互并吞,晶粒长大。由于总体积不变,晶粒尺度增大会使晶粒数目减少,总的晶界面积也减少。减少系统的总晶界能是这一阶段的驱动力。晶粒长大分为正常晶粒长大和异常晶粒长大。在正常晶粒长大过程中,所有晶界迁动速率大致相同,晶粒尺寸始终是均匀的。在异常晶粒长大过程中,只有少数晶界迁动,少数晶粒吞并周围的晶粒,这些晶粒长大到很大的尺寸。这些异常长大的晶粒经常伴随组织明显的变化。异常晶粒长大也称做二次再结晶,相应地把前面描述的再结晶阶段称做一次再结晶。但是,通常说再结晶这一术语时,不必另加说明,指的就是一次再结晶。

图 12-49 所示为经冷变形黄铜的拉伸强度、延伸率和晶粒尺寸随退火温度的变化,并示意性地给出回复和再结晶过程的组织变化。通过该图可以简略地了解回复和再结晶各过程的组织和性能。在下面,将分别详细地讨论这些过程。

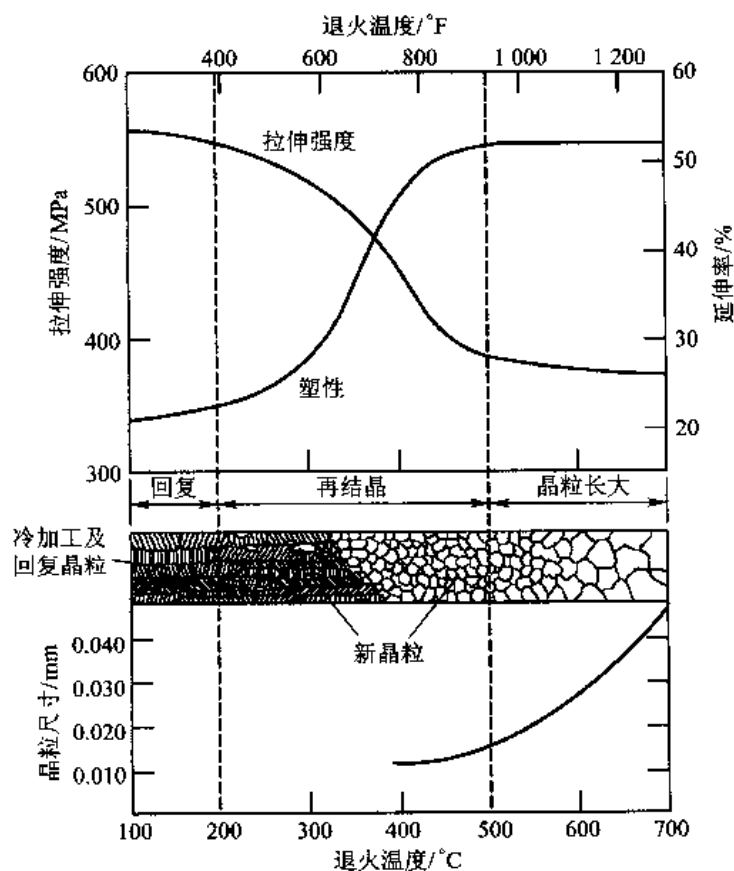


图 12-49 冷变形黄铜的拉伸强度、延伸率和晶粒尺寸随退火温度的变化

12.6.1 形变金属的回复

回复阶段所发生的变化都不涉及大角度晶界的迁动,因而回复仅是形变材料的结构完整化过程。这个过程是通过点缺陷消除、位错对消和重新排列来实现的。对于冷变形材料,后一个过程是主要的。位错重新排列形成小角度晶界并使小角度晶界迁动。这些结构变化在形变基体各处或多或少地同时发生,可以认为回复过程是均匀的。图 12-50 所示为形变金属回复时不同阶段结构变化的示意图。图 12-50(a)和图 12-50(b)所示为形变形成的位错缠结和胞状结构,图 12-50(c)所示为胞内的位错重排列和对消,图 12-50(d)所示为胞壁锋锐化形成的亚晶,图 12-50(e)所示为亚晶的长大。退火时这些结构变化的各个阶段是否发生取决于材料的纯度、应变量、变形温度和退火温度等。其中有些过程在变形时也会发生,这就是所谓动态回复。另外,各阶段之间并没有明确界限,它们之间会相互重叠。

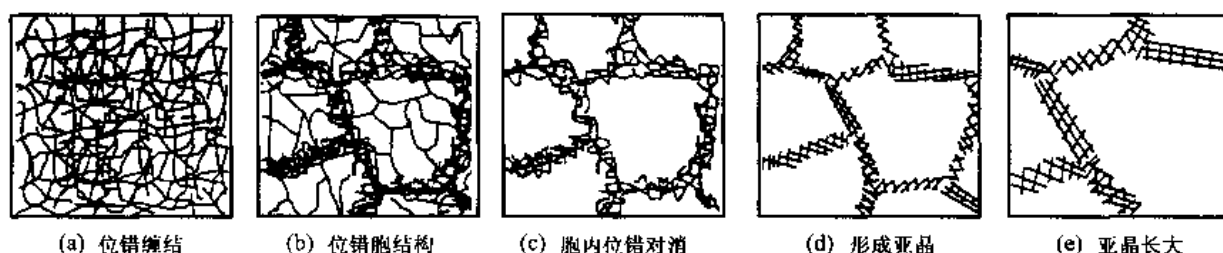


图 12-50 塑性变形金属材料回复各阶段的组织结构示意图

随着结构的变化,物理和机械性能也有变化,它们向着未形变前的值变化。除了特殊情况外,回复阶段的显微组织结构未能恢复到未形变前的显微组织结构状态,所以,并不是所有物理及机械性能在这个阶段都能恢复到未形变前的数值。根据回复过程的变化,可以用以下方法跟踪和研究回复过程:

- (1) 量热法,测量回复时放出的储存能。
- (2) 电阻法,测量回复过程电阻的减小量。
- (3) 测量回复过程硬度或流变应力的降低量。
- (4) 测量回复过程位错密度的减小以及位错排列结构的变化。
- (5) 测量因形变而使 X 射线谱中线的宽展和回复过程中锋锐化的程度。

下面以这些测量方法所得的结果讨论回复过程。

12.6.1.1 储存能的释放

形变金属中的储存能是回复及再结晶的驱动力。测量退火过程释放的储存能量及储存能释放过程的动力学,可以获得回复过程的有用信息。由于储存能以热的形式放出来,一般用高灵敏度的示差量热计可直接测量释放的储存能量。测量形变及未形变试样在相同升温速率加热退火时二者的功率差可间接测量释放的储存能量。

图 12-51 所示为以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率加热退火测得的 $w_{\text{Ni}} = 99.96\%$ 纯镍形变试样和标准试样(不经形变)之间的功率差。图 12-51(a)、(b)所示试样分别经过 70% 和 10% 的压缩形变。图 12-51 中曲线下的面积正比于释放的能量。图 12-51(b)所示低形变量试样在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现 3 个释放能量峰。低温的两个峰对应回复阶段,它和空位的消失有关。高温峰

对应再结晶阶段。回复释放的总能量大于再结晶释放的能量。高形变量试样[图 12-51(a)]只有两个峰。在约 320 °C 处的峰对应再结晶阶段,它发生再结晶的温度比低形变量试样低得多。低温峰对应回复,它和低形变试样的第一个回复峰对应。原来在低形变量试样看到的第二个回复峰因与再结晶峰重叠而看不清。

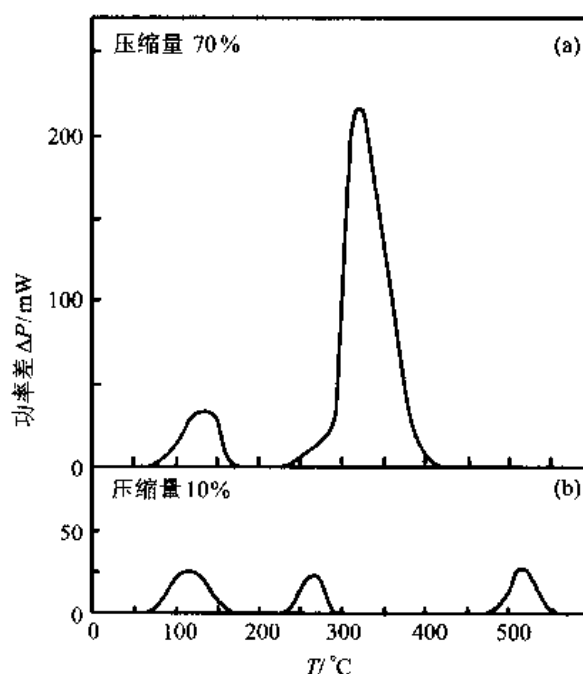


图 12-51 经压缩形变及未形变的纯镍以 6 °C/min 加热时的功率差随加热温度的变化

要解释低形变量和高形变量试样在退火时释放能量的差别,必须了解再结晶的机制。简单的解释如下:再结晶核心总是在局部形变程度高的区域形成,在低形变量的试样中,能形成核心的区域很少;当最终形成再结晶核心和少量大角度晶界时,由于以前的回复已释放了大部分储存能,已没有足够的驱动能使核心以可察觉的速率长大,结果在比较高的温度下才进行再结晶。在高形变量试样中,能形成核心的区域很多,稳定的再结晶核心易于在整个试样形成。在第二个回复峰的能量完全释放之前,再结晶就可以通过大角度晶界迁动而开始,结果在比较低的温度下开始再结晶。

总的看来,低形变量试样的总储存能少,大部分储存能在回复阶段释放出来,只有一小部分作为再结晶的驱动能。再结晶要在比较高的温度下发生,甚至有些情况下可以完全回复而不发生再结晶。例如密排六方单晶变形时在一个滑移系下产生很大应变的情况,又例如立方金属单晶在易滑移阶段(即单滑移系滑移)的情况,即使其形变量大,在退火时也可以完全回复而不发生再结晶。高形变量试样的总储存能高,在回复过程只释放其中一小部分,大部分作为再结晶的驱动能,再结晶可以在较低温度下发生。除了形变量之外,对于同一种金属,它所含的杂质及经受的形变方式等都会影响能量释放的温度谱。例如,当镍的纯度增至 99.999% 时,回复的第二个峰消失。由于回复和空位的消散有关,这显示了杂质和空位以某种方式相联系,杂质可以延缓空位的消除。另外,杂质原子可以钉扎位错,它阻止形变时的动态回复,提高了储存能,从而加速

退火时的回复,延缓再结晶。所以,一般来说,纯度越高,再结晶开始的温度越低(对比图 12-51 和图 12-53)。对于不同的金属,层错能的大小对回复释放能量与再结晶释放能量的比值影响非常大。因为在回复阶段有部分能量释放是由于位错发生重新排列和消除引起的,层错能越低,位错攀移或交滑移离开原滑移面越困难(在极端情况下,甚至不发生位错的重新排列和消除),这样回复释放能量所占的分数就越少。另外,空位扩散的难易程度不同,也会影响能量释放谱。例如,在铜和铝中空位扩散比在镍中容易,在室温时空位已完全可以扩散消散,所以在室温以上不会出现因空位消失而出现的释放能量峰。铝的层错能比较高,在室温以上回复释放的能量全部是由于位错重新排列的结果。

在等温退火时,一般先发生回复然后才发生再结晶。再结晶出现的时间因退火温度和试样的形变量而异。退火温度高,在回复很短时间后就出现再结晶。退火温度低,则再结晶出现的时间推迟;如果温度太低,甚至实际上不出现再结晶。形变量越大,出现再结晶时间越早,再结晶所释放的能量所占的比例也越大。图 12-52 所示为纯铜经两种不同拉伸应变后等温退火时能量释放率随退火时间变化的关系。从图 12-52 中可以看出,低形变试样再结晶出现的时间比高应变迟。回复过程只释放少量的能量,并且它不因形变量不同而有很大差异。而低形变量试样释放的总能量比高形变量试样低,所以高应变试样再结晶释放能量所占比例比低应变试样大。

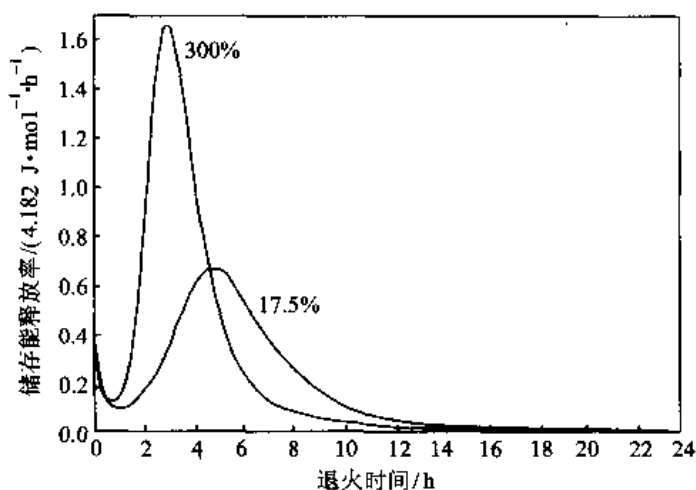


图 12-52 纯铜($w_{\text{Cu}} = 99.999\%$)经两种不同拉伸应变后在 189.7°C 等温退火时储存能释放随时间的变化关系(曲线上的百分数是延伸率)

12.6.1.2 电阻和密度的回复

金属经冷加工形变后,产生诸如空位、位错和层错等晶体缺陷,电子定向流动时被这些缺陷散射而使电阻增加。通过退火,减少或消除缺陷,电阻相应降低,即电阻得以回复。另外,由于缺陷的减少和消除,密度也相应增加。

图 12-53 是 $w_{\text{Ni}} = 99.85\%$ 纯镍经 70% 压缩形变后以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热时电阻率改变($\Delta\rho$)、相对密度变化($\Delta\rho/\rho$)和能量释放率随退火温度的变化关系。从图 12-53 中可以看出,对应两个回复储存能释放峰的位置,电阻率和密度都有明显的变化,表现为电阻率降低和密度增加。在回复与再结晶之间的温度范围内,没有储存能的释放,相应也没有电阻率和密度的变化。

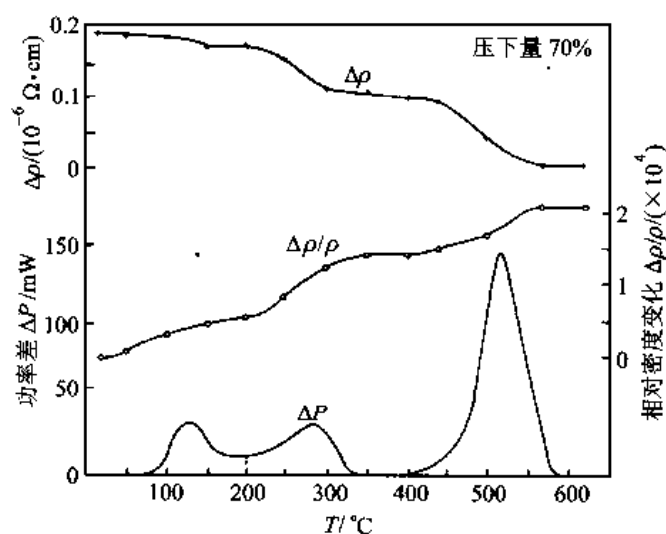


图 12-53 经 70% 压缩形变, $w_{Ni} = 99.85\%$ 的镍以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率
加热时电阻率、密度和能量释放率随温度的变化

发生再结晶时,电阻率显著下降,密度也有所增加。

缺陷消除的机制很多,不同机制所需要的激活能不同,它们发生的温度范围也不同。范布伦 (Van Buern) 分析了经辐射和形变硬化的铜和金退火时的大量研究资料,退火过程电阻率回复所对应的机制分类归纳于表 12-2 中。虽然不能说该归纳分类是全面和惟一的,并且对其中一些过程的具体机制仍有争议,但大体来说,他还是给出了回复各个阶段最主要和最重要的机制,因而有重要的参考价值。

大体来说,在低温 ($T < 0.2T_m$, T_m 是以热力学温度表示的熔点) 加热时,回复只涉及点缺陷的运动,点缺陷迁移消失在阱 (如晶界、位错等处) 中;在中温 ($0.2T_m < T < 0.35T_m$) 加热时,回复涉及位错的简单滑移或交滑移迁动,同时,空位也消失在位错处使位错攀移,从而使异号位错相互对消,位错重新排列形成小角度界面;在高温 ($T > 0.35T_m$) 加热时,位错攀移比较容易,位错攀移和交滑移使亚晶合并,逐渐形成大角度界面,大角度界面发生迁动,这时实质上已是再结晶了。

表 12-2 铜和金电阻率回复的基本过程

基本过程	阶段	温度范围 /K	激活能/eV	过程的基本机制
回复: 点缺陷消失	I	30 ~ 40 ($0.03T_m$)	0.1	间隙原子 - 空位对重新结合
	II	90 ~ 200 [$(0.1 \sim 0.15)T$]	0.2 ~ 0.7	间隙原子迁移
	III	210 ~ 320 [$(0.16 \sim 0.20)T_m$]	0.7	空位迁移到阱,空位对迁移
回复: 多边形化	IV	350 ~ 400 [$(0.27 \sim 0.35)T_m$]	1.2	空位迁移到位错,位错重新分布 (形成小角度界面) 和部分消失
一次再结晶	V	400 ~ 500 [$(0.35 \sim 0.40)T_m$]	2.1	位错攀移和热激活移动而部分消失以及形成大角度界面

注:金属的纯度变化可改变过程的温度范围。

上面讨论的是连续加热时的情况。当进行等温退火时,在退火早期阶段电阻率随时间延长急剧下降,后来变化缓慢,最终趋向于一个稳定值。不同温度退火,这一稳定值不同。退火温度越高,稳定值越低。图12-54所示为形变铜在不同温度下退火时电阻随退火时间的变化。图12-54中的电阻全部是在4.2 K温度下测量的,这些曲线显示出回复阶段的典型动力学特征。

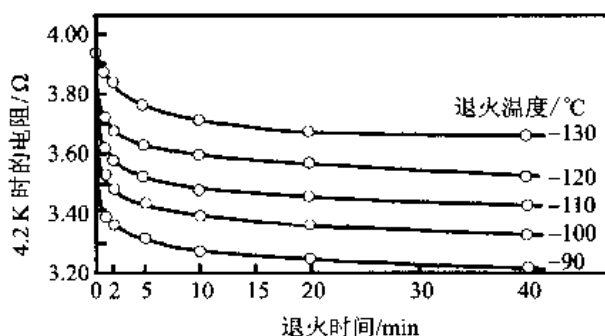


图 12-54 经扭转形变的铜在不同温度下电阻随保温时间的变化

12.6.1.3 机械性能的回复

流变应力和硬度是位错密度和位错分布的函数,所以,只有在发生位错迁动时才会有机械性能的回复。在低温回复时,因为只涉及点缺陷的运动和消失,机械性能几乎保持不变。在较高温度回复时,机械性能回复程度取决于金属和合金的形变性质以及金属和合金本身的特征。如果塑性形变具有层状性质,例如六方晶体结构金属形变时只在基面滑移,又例如立方晶体在易滑移阶段发生单系滑移等就属于这类情况。这时晶体没有严重的局部点阵弯曲,即没有可供再结晶形核的地方,所以不会发生再结晶。这样,只要通过回复就可以完全消除加工硬化。如果塑性形变具有湍流性质,例如单晶体的多系滑移、多晶体形变(一般都会产生多系滑移),特别是靠近晶界的复杂形变就属于这种情况。这时晶体出现很多严重的局部点阵弯曲区域,这样,除了在高温回复可以消除一部分加工硬化外,只有再结晶才能消除全部加工硬化。普遍的规律是:形变量越大,塑性流变越具有湍流性质,回复退火使加工硬化消除的分数越小。六方晶体通过易滑移面能获得较大的形变量,已经说过,它可以通过回复退火完全消除加工硬化,因而这种情况应属例外。

对于高层错能的金属和合金,例如铁和铝,因为位错易于交滑移和攀移,在回复阶段位错相应有一定程度的对消和重新排列,所以机械性能有一定程度的回复。如果形变量很小,甚至在回复阶段就可以使机械性能完全回复。对于低层错能的金属和合金,位错不易交滑移和重新排列,在回复阶段机械性能只能有少量回复。

为了描述机械性能回复的程度,引入 $r = (\sigma_m - \sigma_r) / (\sigma_m - \sigma_0)$ 作为回复参数。其中 σ_m 为形变后的流变应力, σ_0 为未形变(或完全退火)的流变应力, σ_r 为回复过程的流变应力。显然, r 就是回复的分数, $1 - r$ 是残余的硬化分数。图12-55所示为纯铁在0 °C下拉伸形变5%后经不同温度退火时 $1 - r$ 随退火时间的变化关系。从图12-55中看出,加工硬化回复及电阻率回复的动力学特征相似。在开始阶段,流变应力急剧下降,然后逐渐趋于某一稳定值。这个稳定值随退火温度升高而减小。从位错密度看,在开始的流变应力急剧下降阶段平均位错密度有略微减小,而当流变应力达稳定值后,位错密度仍不断缓慢减小。这说明与形变时流变应力和位错密度平方根的线性关系不同,回复时流变应力不完全取决于位错密度。在下面还会讨论到,流变应力还和亚晶的尺寸有关。

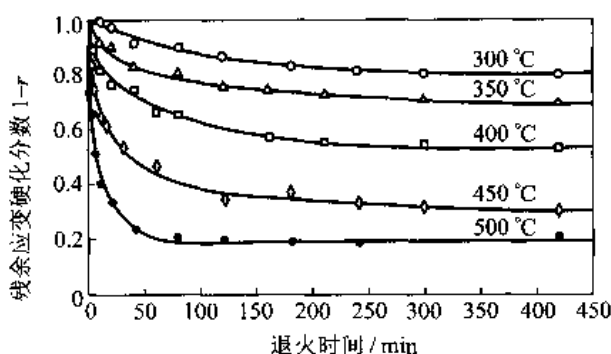


图 12-55 在 0 °C 下形变 5% 的铁在不同温度下
等温退火残余硬化分数随时间的变化

12.6.1.4 回复动力学

通过前面的讨论已经看到,等温退火时无论电阻回复及机械性能回复都具有十分相似的动力学特征,它们的共同点是:无孕育期,开始阶段变化速率最快,然后逐渐变慢,最后变化速率趋于零,性质回复到某一稳定的特征值。不同性质回复对应不同的机制,其回复激活能不同,从而回复速率也不同。这样,冷加工金属会显现一个回复现象谱。如果回复现象依次对应单一过程的各个阶段,则它们的激活能就应该相同。

从经验看,回复动力学有如下关系:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{a}{t} \quad (12-22)$$

式中, r 是泛指各种性能的回复分数; a 是和温度有关的常数。给定温度时,式(12-22)积分得

$$r = a \ln t + b \quad (12-23)$$

式中, b 也是和温度有关的常数。式(12-23)表明,回复分数 r 和退火时间的对数呈线性关系。

回复速率 dr/dt 和温度的关系一般是 Arrhenius 型的,从式(12-22)知道, dr/dt 也可以以性能回复到某一程度所需时间的倒数 $1/t$ 表示,故 dr/dt 或 $1/t$ 和热力学温度 T 之间符合如下关系:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{a}{t} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (12-24)$$

式中, A 是速率常数; Q 是和过程有关的激活能; R 是摩尔气体常数。式(12-24)两边取对数得

$$\ln \frac{dr}{dt} = \ln \frac{a}{t} = \ln A - \frac{Q}{RT} \quad (12-25)$$

以 $\ln(dr/dt)$ 或 $\ln(1/t)$ 对 $1/T$ 作图,获得直线,直线斜率为 Q/R 。按这一关系可以通过实验求得不同回复温度下回复到某一程度的时间 t ,作出 $\ln t - 1/T$ 图(图 12-56),从而求出激活能。如果从实验求得激活能,把测得的值和某些已知过程激活能相比较,可以推断回复过程的机制。

+++++

例题 12-8 已知锌单晶的回复激活能为 8.37×10^4 J/mol,将冷变形的锌单晶在 -50 °C 进行回复处理,如去除加工硬化效应的 25% 需要 17 天,若在 5 min 内达到同样效果,需将温度提高多少?

解 若初始时间回复分数为 0, 式(12-24)积分得

$$r = A \exp\left[-Q/(RT)\right]$$

因在 -50 °C 回复处理 17 天去除加工硬化效应的 25%, 即

$$0.25 = 4 \times 17 \times \exp[-Q/(R \times 223 \text{ K})]$$

设在 T_2 温度回复 $5/(60 \times 24)$ 天也能去除加工硬化效应的 25%, 则有

$$0.25 = A \times [5/(60 \times 24)] \times \exp[-Q/(RT_2)]$$

上面两个式子相除, 得

$$1 = \frac{17 \times 60 \times 24}{5} \exp\left[-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{223} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$\text{即 } \frac{1}{T_2} = \frac{1}{223} \text{ K}^{-1} + \frac{R}{Q} \ln \frac{5}{17 \times 60 \times 24} = \left(\frac{1}{223} + \frac{8.314}{8.37 \times 10^4} \ln \frac{5}{17 \times 60 \times 24}\right) \text{ K}^{-1} = 3.64 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

得

$$T_2 = 274.7 \text{ K}$$

即需要提高温度 51.7 K。

+++++

例题 12-9 有一冷加工金属, 在 150 °C 退火 5 h 和 200 °C 退火 10 min 都能使性能回复到同一数值, 求该过程的激活能。

解 根据例题 12-9 导出的式子, 在获得相同回复程度时, 有

$$At_1 \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) = At_2 \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)$$

把题中给出的数据代入得

$$5 \exp\left(-\frac{Q}{R \times 423}\right) = \frac{10}{60} \exp\left(-\frac{Q}{R \times 473}\right)$$

即

$$\frac{5 \times 60}{10} = \exp\left[-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{423}\right)\right]$$

整理上式, 得

$$Q = -8.314 \times \frac{\ln(5 \times 60/10)}{1/473 - 1/423} \text{ J/mol} = 113\,155 \text{ J/mol}$$

回复激活能为 113 155 J/mol。

+++++

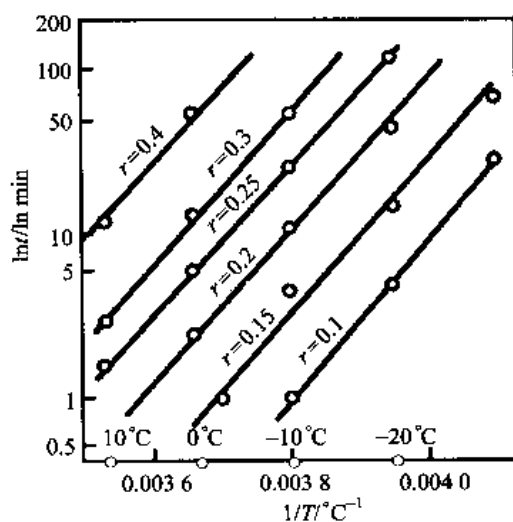


图 12-56 在 -50 °C 切变的单晶锌应变硬化回复到不同的 r 值所需时间与温度的关系

12.6.1.5 回复过程组织结构的变化

回复过程中空位迁动和消失不会影响显微组织,涉及位错迁动时才会影响显微组织。位错迁动和重新排列所引起的显微组织变化主要是多边形化和亚晶形成和长大。

1. 多边形化

多边形化这一词起源于单晶体经一定程度弯曲后退火所发生的一种简单显微组织变化。一个单晶体弯曲后,晶体上侧的尺寸比下侧长,即在上侧应存在许多额外的点阵平面,这些平面终止在晶体内部,它的边缘就是刃型位错。对于特殊的情况,如果滑移面平行于晶体上、下表面,当晶体弯曲半径为 R ,位错的柏氏矢量为 b ,则过量的同号刃型位错密度就是 $1/(Rb)$ 。退火时,由于位错的交互作用,位错会在垂直于滑移面方向排列成位错墙,即形成对称倾转晶界。因为形变后晶体中圆滑弯曲滑移面分裂成有刃型位错墙分隔开的多边形边段,所以这个过程称为多边形化。图12-57(a)所示为一个经塑性弯曲的bcc单晶体滑移面分布的同号刃型位错示意图,图12-57(c)所示为各滑移面上位错相互吸引形成位错墙(多边形化)的示意图。现在,多边形化这一词已经有更广泛的含义,它泛指回复过程中由位错重新分布而形成确定亚晶结构的过程。图12-57(b)、(d)所示为形变铁-硅合金多边形化的例子,图12-57(b)所示为在700℃经1h

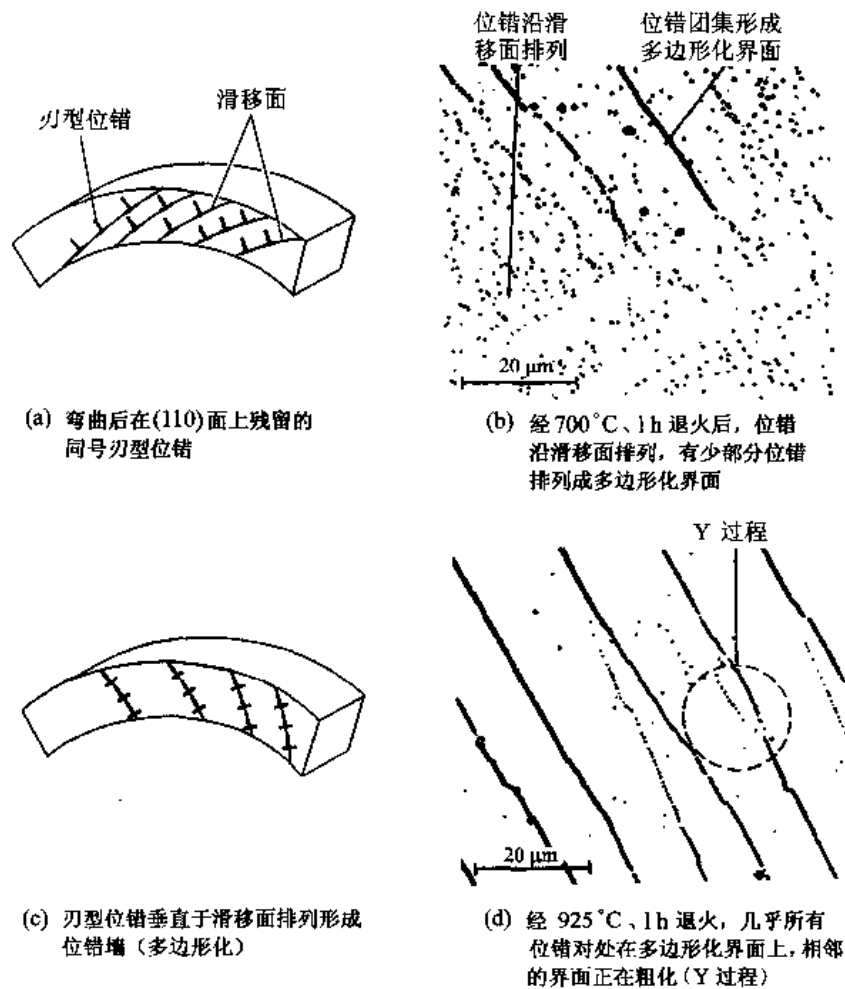


图 12-57 铁-硅合金单晶经弯曲塑性形变

回复退火沿滑移面排列的位错部分地转化为位错墙,即逐渐多边形化;图 12-57(d)所示为在 925 °C 回复 1 h 的结构,这时大多数位错都集中在多边形化边界中,邻近的位错墙逐渐合并(Y 过程)。

2. 亚晶形成

在变形的多晶体材料中,形变结构比较复杂。在晶粒内含有很多位错胞结构(cell),胞内的位错密度比较低,而胞之间是由高位错密度位错墙结构组成的漫散胞壁(见第 9 章)。在回复过程中,胞内的位错越来越少,胞壁的位错重新排列和对消,使胞壁减薄而逐渐变得锋锐,最后形成位错网络。也就是说,胞壁完全锋锐了的胞块就转化为亚晶。漫散胞壁的锋锐化过程实质上是一种复杂的多边形化过程。因为形变时胞块形成涉及复杂的多系滑移,所以胞壁中含有多种不同柏氏矢量的位错,因而锋锐了的胞壁(即亚晶界)包含不止一种类型的位错组列。图 12-58 所示为在室温经 5% 形变的纯铝以及它在 200 °C 经不同时间回复退火的电子显微镜照片。图 12-58(a)所示为冷加工后的组织,它由胞块构成,其漫散胞壁中包含高密度的位错缠结;图 12-58(b)所示为在 200 °C 经 0.1 h 退火的组织,这是回复早期阶段的组织,胞壁中的位错缠结已开始变化,位错变得不再十分混乱而稍微直了一些;图 12-58(c)所示为退火 50 h 的组织,胞内的位错大多迁移到胞壁中去了,一些位错环收缩消失,胞壁中位错排成网络,胞已基本转化为亚晶;图 12-58(d)所示为退火 300 h 的组织,此时亚晶已长大,亚晶界由稳定的位错网络组成。

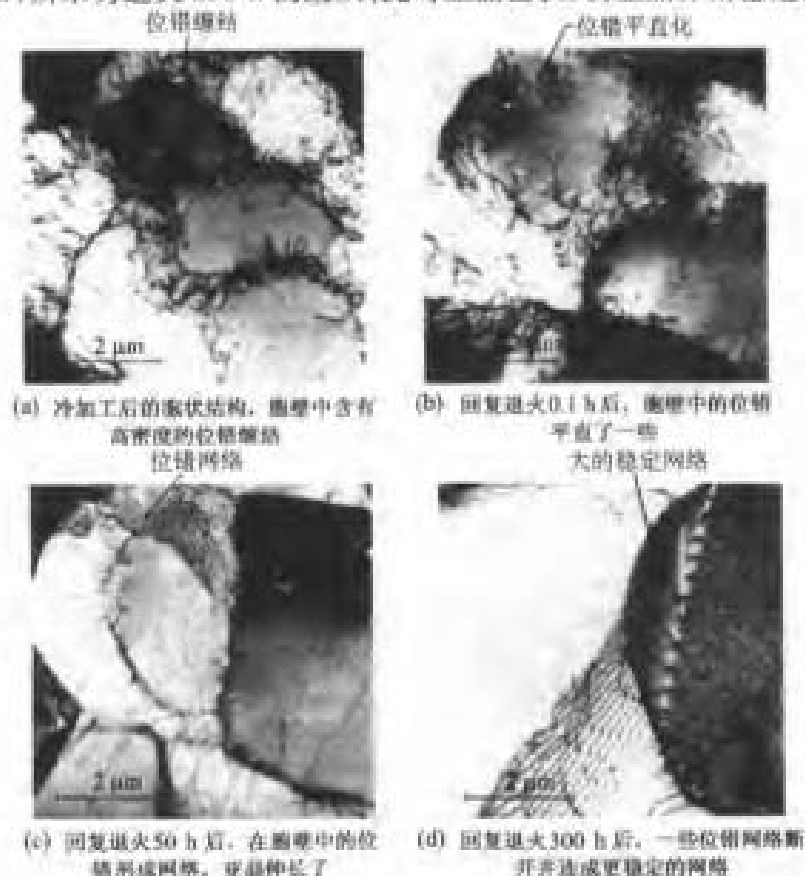


图 12-58 纯铝在室温下经 5% 冷加工形变后在 200 °C 回复退火不同时间的显微组织变化

3. 亚晶粗化和长大

亚晶形成后,材料仍然保留有较大的储存能,亚晶将会进一步长大以减少小角度界面面积来降低储存能,使得某些较大的亚晶吞并小的亚晶而长大。亚晶长大的驱动压力 $p = \alpha\gamma_s/R$ (见 7.3.6 节),其中 γ_s 是亚晶界能; α 是形状因子(数量级约为 1); R 是亚晶的曲率半径。因为亚晶长大的驱动力和小角度晶界能 γ_s 成正比,所以,亚晶长大速率是亚晶间取向差的函数。若在整个样品中亚晶均匀长大、粗化,则无论亚晶长到多大尺寸,都属于回复阶段;若亚晶长大伴随大角晶界的迁移,则已是再结晶形核阶段。

对称倾转界面可以由构成它的位错滑动而迁动,在低温下就可以有很高的迁移率。但因为实际变形情况比较复杂,从面变形结构复杂,这种由对称倾转界面组成的变形结构对亚晶长大所起的作用不大。

胡郇在研究冷轧 Fe-Si 单晶体退火过程时发现:再结晶晶核由点阵弯曲和位错密度较高显微带状区中的亚晶聚合而成。根据观察他提出如图 12-59 所示的亚晶聚合模型。在图 12-59 中边界粗细示意性地表示两亚晶界取向差的大小。图 12-59 (a) 所示为未形核前的亚晶结构;图 12-59 (b) 所示为其中 A 和 B、C 和 D 亚晶聚合;图 12-59 (c) 所示为两个已聚合的亚晶再聚合;图 12-59 (d) 所示为已聚合粗化的晶界成为大角度晶界,它实际上已是再结晶核心(图中的 R)。

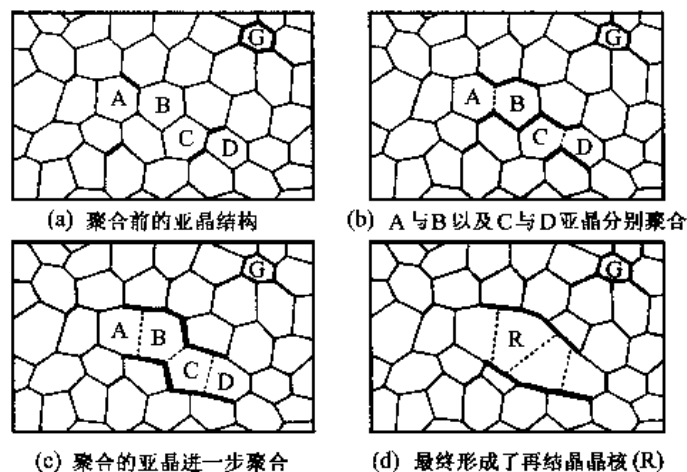


图 12-59 亚晶聚合模型

Jones 等提出了另一个亚晶粗化聚合模型,如图 12-60 所示。图中 AB 是原始晶界,晶粒 1 和 2 内为多边形化组织。在晶粒 1 靠近晶界 AB 处有性质基本相反的亚晶界(相邻的亚晶界中所含的是反号位错),通过位错的运动,这些亚晶很易且很快聚合,形成一个大的亚晶。这个大亚晶开始向两侧晶粒长大,它的界面逐渐变成大角度晶界,也就是说成为一个实际上的再结晶晶核。

形变后位错胞结构的胞壁漫散程度不同,回复时发生多边形化的难易程度也不同。对于层错能高的金属(例如铝和铁等),位错基本上不分解扩展,所以交滑移和攀移能力高,在形变过程中胞壁已开始了锋锐化过程,在形变后形成相当锋锐的位错胞结构,在以后的回复过程中差不多只有亚晶的长大[参看图 12-58(b)、(d)]。对于层错能比较低的金属,例如铜和银等,形变后形成的位错胞结构具有厚而漫散的胞壁;对于层错能很低的金属和合金,例如 α 黄铜和奥氏体不锈钢等,形变后只形成不完整的胞状结构。这些合金和金属,回复时有一个较长的胞壁锋锐化过

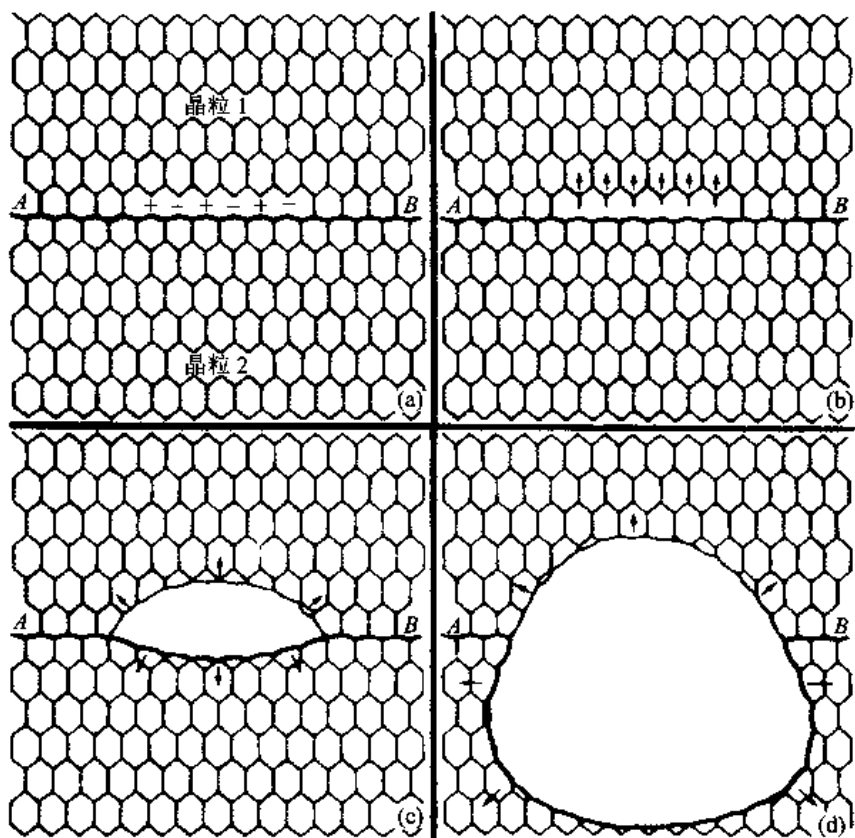


图 12-60 在原来晶界(AB)处亚晶聚合形成再结晶核心

程,有一些甚至形成不了锋锐的胞壁。

12.6.2 形变晶体的再结晶

再结晶是通过形核和长大来消除形变和回复基体的过程。再结晶也是一个形核和长大的过程,这与一般的相变相似。但是,因为相变与再结晶这两个过程的驱动力根本不同,所以它们的本质是不相同的。相变的驱动力是形成的新相和母相之间的摩尔吉布斯自由能差,即驱动力来自系统的化学自由能差异,而再结晶的驱动力则是形变金属和合金的机械储存能。由此看出,相变过程必有一个临界温度,只有达到或越过这个临界温度才会有相变驱动力,即达到或越过这个温度才可能发生相变。所以,这个临界温度是热力学意义的温度。对于形变的金属和合金,从它经受形变的一瞬间开始,就获得储存能,也即是说它立刻就具有回复和再结晶的热力学条件,原则上就可以发生回复和再结晶。温度不同,只是过程的速率不同罢了。所以,再结晶并没有一个热力学意义的明确临界温度。为了比较各种材料的再结晶过程,人为定义了一个再结晶温度,再结晶温度为在一定时间内刚好完成再结晶的温度。显然,完成再结晶的时间越长,再结晶温度就越低。所以,所谓的再结晶温度是一个动力学意义的温度。在工业上,通常规定在 1 h 内刚好完成(常用完成 95% 或 98%)再结晶的温度为再结晶温度。

大体来说,再结晶过程首先要经历一段孕育期,然后在某些有利位置形成基本上无应变的晶核(其实,再结晶的核心在回复过程形成或已做好了准备),这些晶核部分或完全被大角度晶界所包围。晶核通过大角度界面迁动而长大。再结晶完成后,整个基体由再结晶晶粒所占据。之

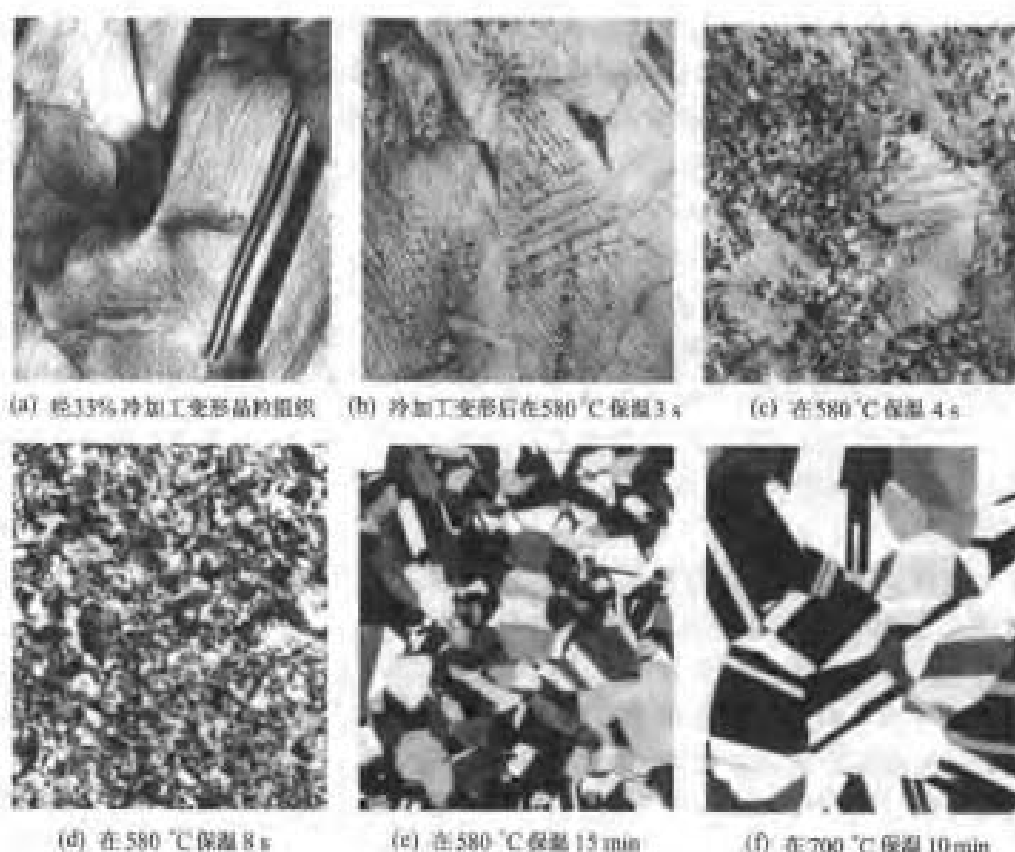


图 12-61 黄铜再结晶过程的显微组织照片 ($\times 75$)

后是再结晶晶粒的长大。图 12-61 所示为黄铜再结晶过程的显微组织照片,其中图 12-61(a)所示为经 33% 冷加工变形的晶粒组织;图 12-61(b)所示为冷加工变形后在 580℃ 保温 3 s 后的组织照片,在图上可看到在形变的滑移带(形变过渡带)上形成细小的再结晶核心;图 12-61(c)所示为在 580℃ 保温 4 s 后再结晶晶粒长大吞食变形的基体,并且有更多的再结晶晶粒形成;图 12-61(d)所示为在 580℃ 保温 8 s 后已经完全再结晶;图 12-61(e)所示为在 580℃ 保温 15 min 后的晶粒长大,在晶粒中看到很多退火孪晶;图 12-61(f)所示为在 700℃ 保温 10 min 后的组织,其中显示有更大的晶粒,同样,在晶粒中有大量退火孪晶。从这些图片可以大略地了解再结晶整个过程组织的变化。下面将对再结晶各个过程进行比较详细的讨论。

先从再结晶过程的基本规律开始讨论,然后再讨论再结晶过程的各个细节。

12.6.2.1 再结晶的基本规律

通过大量实验总结出再结晶的基本规律是:

- (1) 需要超过某个最小的形变量才能发生再结晶,这个最小的形变量称临界形变程度。
- (2) 再结晶温度随形变量增加而降低,但当形变量大到一定程度后,再结晶温度趋于某一稳定值。
- (3) 再结晶刚完成时的晶粒尺寸主要取决于形变量而和退火温度关系不大。形变量越大,再结晶刚完成的晶粒尺寸越小,如图 12-62 所示。在相同的形变量下,若给定退火时间,则晶粒尺寸随退火温度增加而增加,这是再结晶后晶粒长大的结果。
- (4) 原始晶粒尺寸越大,要获得相同再结晶温度的形变量越大。

(5) 形变温度越高, 要获得相同程度应变硬化所需的形变量越大。这也意味着在一定的形变量下, 形变温度越高, 使以后再结晶温度越高, 再结晶后的晶粒尺寸越大。

(6) 新晶粒不会长入取向相同或取向略有差异的形变晶粒中。

如果从再结晶形核及核长大两个基元过程来考虑再结晶, 即使还不了解其中过程的细节, 也不难理解上述的规律。核心在应变硬化最大即高位错密度的局部区域(形变过渡带)形成, 所以需要有某一定的(临界)形变量才能提供这些区域, 这就是规律(1)。形核是一个热激活过程, 所以在较长时间和较高温度下, 核心形成的概率增加, 因而再结晶所需要的形变量相应减小, 这就是规律(2)。正因为形核是热激活的, 所以再结晶往往有一个孕育期。

形核和长大两个过程的竞争和平衡决定了再结晶完成后的晶粒尺寸, 即晶粒尺寸取决于形核率和长大速率的相对比值。形核率很大而长大速率不大时晶粒尺寸小; 相反, 形核率不大而长大速率很快时则晶粒尺寸大。再结晶形核率随形变量增长很快, 而长大速率则随温度增长较慢, 这就可以解释规律(3)。在多晶体形变时, 晶界附近形变复杂, 这些地区往往是高储存能区, 也是晶核易出现的地区, 因而原始晶粒越小, 以后再结晶越能促发形核, 这就可以解释规律(4)。由于在较高温度下形变晶体中的位错密度较低, 以后再结晶形核率较低, 这就可以解释规律(5)。规律(6)明确了再结晶是一种通过大角度界面推移而实现的过程。

从再结晶的经验规律看到, 再结晶温度受形变量、原始组织甚至退火时间等因素的影响, 这说明再结晶温度并非是热力学概念而是动力学概念。当形变量足够大时, 一般纯金属的再结晶温度大体为 $(0.35 \sim 0.4) T_m$, T_m 是热力学温标下的熔点温度, 如图 12-63 所示。

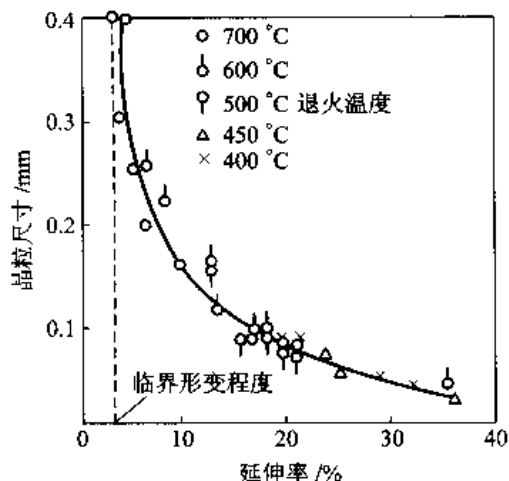


图 12-62 α 黄铜再结晶终了晶粒尺寸和再结晶前冷加工变形量的关系

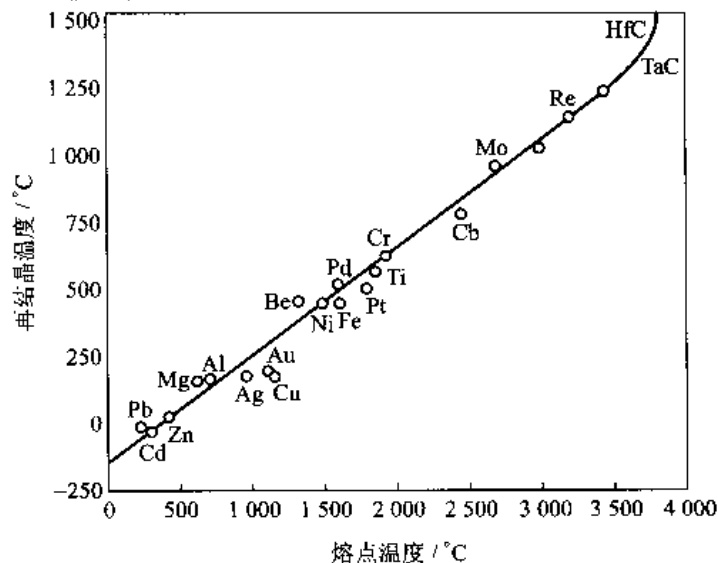


图 12-63 纯金属再结晶温度与熔点的关系

实际应用中常常关心再结晶后的晶粒尺寸,并通过控制形变量以及退火温度和时间来获得所希望的晶粒大小。再结晶图就是描述形变量、给定退火时间下的退火温度和退火后晶粒尺寸之间关系的图示。图 12-64 所示为纯铁退火 1 h 的再结晶图,这个图具有相当的典型性,但是,有一些再结晶图会比该图复杂得多。由于除了形变量外,还有其他因素影响再结晶形核和长大,例如原始晶粒尺寸、杂质等,所以这些再结晶图也只是一种近似的表示,近年来已不经常使用再结晶图了。

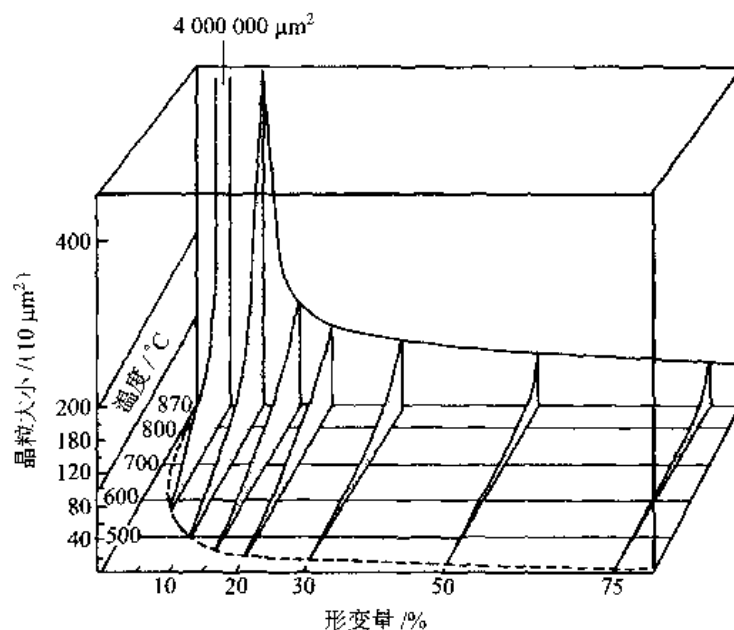


图 12-64 纯铁退火 1 h 的再结晶图

临界形变量是能使金属和合金发生再结晶的最小形变量。金属经临界形变量形变以后,只有很少的形核位置,所以退火后获得大的晶粒。如果经临界形变量形变后,再缓慢加热或使它缓慢地通过陡的温度梯度,这样开始形成的极少量核心以很快速率长大,其他潜在形核位置在实现形核前就会被很快长大的核心推移吞并掉,结果获得更大的晶粒。曾利用这种方法制备铝、铅、硅-铁等晶体的大晶粒(单晶)。对于密排六方金属则不能用这种方法制备大晶体,因为它们在形变时很容易形成孪晶,孪晶处是易于形核的位置,这样不易保证形成极少数晶核。另外,对于铜、银、金等金属,因为易于形成退火孪晶(见 12.5.3),它破坏单一取向,所以也不宜用这种方法获得单晶。

12.6.2.2 再结晶动力学及影响因素

再结晶是形核和长大的过程,它的动力学和相变动力学相似(见第 10 章相变动力学),再结晶的等温动力学曲线具有典型的 S 形特征。同样,再结晶退火开始时有一段孕育期,然后再结晶速率逐渐增加,一直增至某一近似恒定的速率,最后速率又逐渐下降,此时 Johnson-Mehl 方程仍适用。若均匀形核,形核率 I 及长大速率 v 为常数,对球形新品粒有动力学方程

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}fv^3t^4\right) \quad (12-26)$$

式(12-26)是按三维长大导出的。如果核心二维(板状)长大或一维(丝状)长大,把核心的体积代入式(12-26),则可得类似式(12-26)的方程,这时 v 和 t 的方次有所降低。这几种结果都列

于表 12-3 中。

表 12-3 等温再结晶的动力学方程

再结晶类型	Johnson - Mehl ¹ ($I = \text{常数}$)	JMA 方程 [$I = a \exp(-vt)$]
三维 (球状)	$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}f\delta^3 It^4\right)$	$X = 1 - \exp(-Bt^n)$ $3 \leq n \leq 4$
二维 (板状)	$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3}f\delta v^2 It^3\right)$	同上方程 $2 \leq n \leq 3$
一维 (丝状)	$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2}f\delta^2 vt^2\right)$	同上方程 $1 \leq n \leq 2$

注:①其中 δ 表示板状核心厚度或丝状核心截面半径。

若假定形核率 I 随时间增加而下降,其形式为 $I = a \exp(-vt)$,其中 a 和 v 是常数。这样得出的动力学方程为

$$X = 1 - \exp(-Bt^n) \quad (12-27)$$

式(12-27)称 Avrami、Johnson - Mehl 方程(JMA 方程)。式中, B 和 n 是取决于再结晶类型的参数。为了对比,把 JMA 方程也列于表 12-3 中。与相变相比,影响 n 的因素少一些。考虑到再结晶的复杂性,作为近似,一般采用 Avrami 方程的形式描述再结晶动力学,这时式(12-27)中的 B 和 n 参数视具体情况而定。对式(12-27)两端取双对数,得

$$\lg \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = \lg B + n \lg t \quad (12-28)$$

由于 B 是常数,所以没有特别注意它的正、负号。将 $\ln[1/(1-X)]$ 及 t 画在对数坐标图上,可得

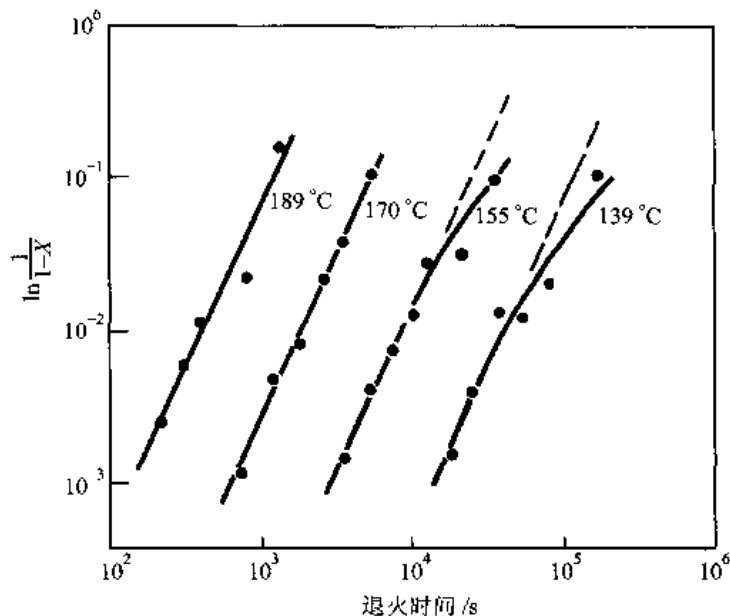


图 12-65 $w_{Cu} = 0.0068\%$ 的铝在 0℃ 经 40% 形变量轧制后,在不同温度退火的动力学曲线

一条直线。其斜率是 n , 截距是 $\lg B$ 。图 12-65 所示为这种图的一个示例。它是 $x_{c_0} = 0.0068\%$ 的铝在 0°C 经形变量为 40% 的轧制, 然后在不同温度下退火所得的动力学曲线。根据绘制的图测得 $n = 2$ 。

Anderson 和 Mehl 根据形核和长大速率与温度之间的关系估算了铝经不同程度拉伸形变后的再结晶形核激活能和核心长大激活能, 如图 12-66 所示。两种激活能均随形变量增加而降低, 但二者的变化率有很大差异。当形变量小于 5% 时, 形核激活能比长大激活能高得多; 在形变量均为 12% 时, 二者近似相等; 形变量继续加大, 则长大激活能比形核激活能高, 但二者差别不太大。从这些数据可以解释为什么存在临界形变量以及刚完成再结晶时的晶粒尺寸随形变量加大而减小等现象 (图 12-62)。

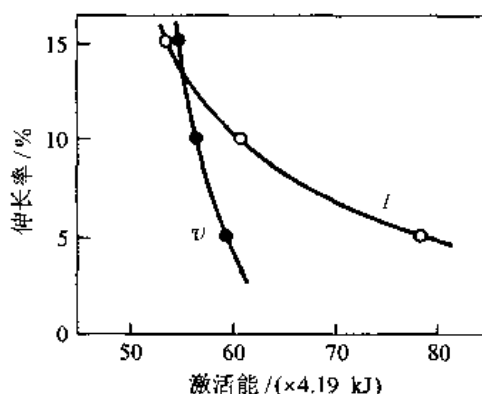


图 12-66 铝的再结晶形核和长大激活能与形变量的关系 (I 为形核率, v 为长大速率)

+++++

例题 12-10 若再结晶 50% 所需时间为 $t_{0.5} = 300\text{ s}$, 再结晶 95% 所需时间为多少?

解 已知新晶粒为球状时, 根据式 (12-26), 再结晶转变量与时间的关系为

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} v^3 I t^4\right)$$

整理上式, 得

$$\ln(1 - X) = -\frac{\pi}{3} v^3 I t^4$$

即

$$t = \left[-\frac{3}{\pi v^3 I} \ln(1 - X) \right]^{1/4}$$

据题意, 再结晶 50% 的时间 $t_{0.5}$ 为

$$t_{0.5} = \left[-\frac{3}{\pi v^3 I} \ln 0.5 \right]^{1/4} = \left[\frac{0.66}{v^3 I} \right]^{1/4}$$

故

$$(v^3 I)^{1/4} = (0.66)^{1/4} / t_{0.5} = (0.66)^{1/4} / 300$$

$$\begin{aligned} t_{0.95} &= \left[-\frac{3}{\pi v^3 I} \ln 0.05 \right]^{1/4} = \left[\frac{2.86}{v^3 I} \right]^{1/4} \\ &= 300 \left[\frac{2.86}{0.66} \right]^{1/4} \text{ s} = 432.8 \text{ s} \end{aligned}$$

故再结晶 95% 时需 432.8 s 。

+++++

再结晶动力学受一系列因素影响, 有一些已经在讨论再结晶基本规律时说过。概括来说, 影

响再结晶动力学的因素有:

(1) 形变量。需要一个最低的形变量(1% ~ 5%)才有足够的储存能作为驱动力和提供可形核的位置,低于这个形变量不会发生再结晶。在这个形变量之上,形变量增大,使储存能以及形核的位置增加,加速再结晶(图 12-67)。

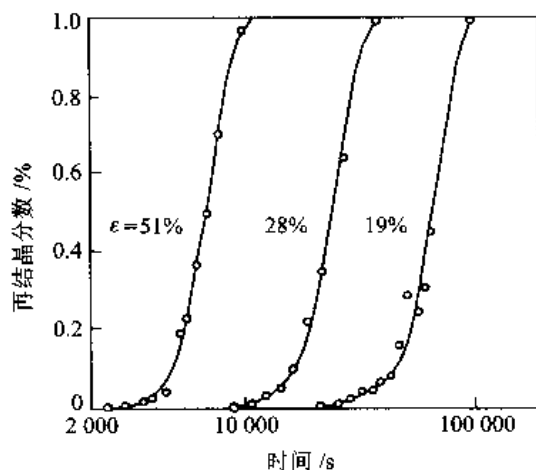


图 12-67 经不同程度拉伸形变的纯铝 $w_{Al} = 99.97\%$ 在 350 °C 退火的再结晶动力学曲线

(2) 变形方式。单晶体的易滑移阶段变形不会产生再结晶形核所需要的位向梯度(见 12.5.2 节),进而只产生回复而不发生再结晶。压缩变形的影响不如拉伸变形的影响大,在同样的变形量下,拉伸变形比压缩变形材料的再结晶温度低。图 12-68 所示为说明这一现象的示例。

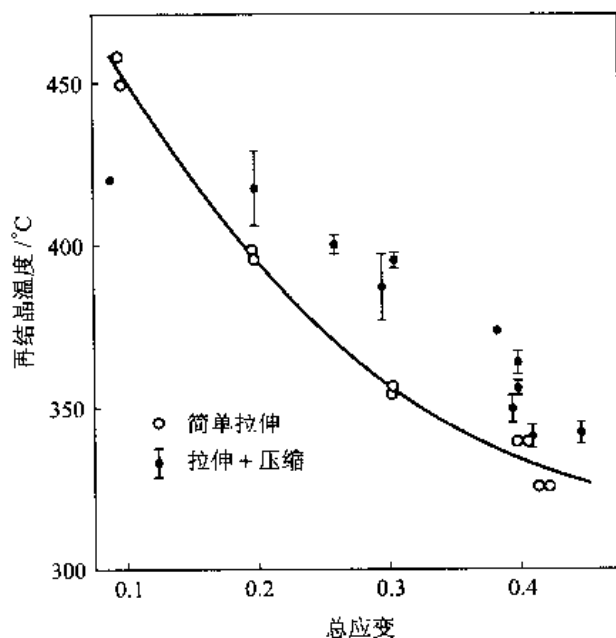


图 12-68 铜经拉伸和压缩其再结晶温度随变形量的变化

(3) 晶粒取向。变形晶粒的结构及储存能大小取决于开动的滑移系,即取决于晶粒的原始取向,所以,晶粒的原始取向影响再结晶的形核位置和形核驱动力。对于多晶体材料,再结晶速

率取决于变形前的织构及变形织构。对于形变铁的储存能测量结果指出,不同轧制织构的储存能不同。例如对于 $\{hkl\} \langle 110 \rangle$ 轧制织构,储存能 E 的大小顺序是 $E_{\{110\}} > E_{\{112\}} > E_{\{100\}}$ 。可以预测这几种织构组分的再结晶形核先后顺序和形核速率如图12-69所示。这一预测还没有为实验所证实,但不同织构材料的再结晶速率确实不同。含不同组分变形织构的材料在再结晶时由于各织构组分再结晶先后不同而使再结晶不均匀。另外,即使是同一种变形织构,如果原始织构不同,因为形变时形成相同变形织构所经历的变形途径不同,使得它们的变形织构不同,从而再结晶速率亦不同。

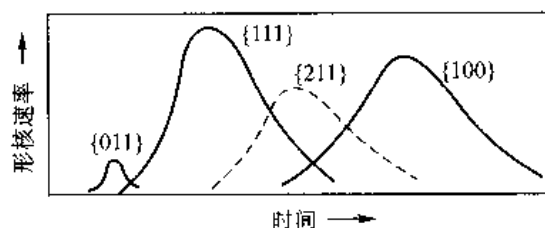


图12-69 形变铁的再结晶形核速率与晶粒取向间关系的示意图

(4) 原始晶粒尺寸。在低形变应变量($\varepsilon < 0.5$)下,储存能随原始晶粒尺寸减小而增加,有利于再结晶。但从再结晶形核看,原始晶粒尺寸对再结晶动力学有相反两方面的影响:一方面,由于晶界是有利的再结晶形核位置,原始晶粒尺寸小,以后再结晶的形核位置多,有利于再结晶;另一方面,原始晶粒小,变形比较均匀,减少形核位置,不利于再结晶。原始晶粒尺寸不同还可能影响形变织构,这也会影响再结晶动力学。总的看来原始晶粒小会加速形变后的再结晶。图12-70所示为不同原始晶粒尺寸的铜经93%变形量冷轧再经225℃再结晶退火的动力学曲线。细晶粒(15 μm)的再结晶速率是粗晶粒(50 μm)的20倍,这种影响是由于产生织构造成的。

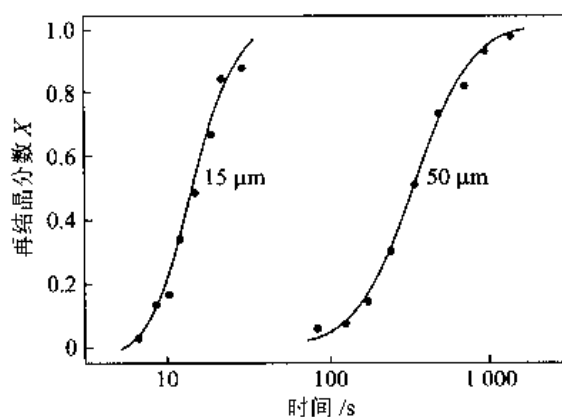


图12-70 不同原始晶粒尺寸的铜经93%变形量冷轧后在225℃退火的动力学曲线

(5) 溶质原子的影响。溶质原子通常是延缓再结晶的,它对再结晶的形核和长大都有影响,但主要是通过对晶界迁移率的影响而提高再结晶温度。对比几种大轧制量区域提纯和工业纯材料的再结晶温度就可以说明。区域提纯铝、铜、铁、镍和锆的再结晶温度分别为50℃、80℃、300℃、300℃和170℃,而工业纯铝、铜、铁、镍和锆的再结晶温度则分别为200℃、180℃、480℃、600℃和450℃。溶质原子对再结晶动力学的影响取决于溶质和溶剂的性质,有时很微

量的溶质原子就有很大的作用。例如在高纯度铝中加入极少量的铁(约为 0.004%)就使再结晶温度提高约 100 °C。

(6) 形变温度和形变速率。如果在能发生位错攀移等热激活过程的温度下变形,在变形过程中会发生动态回复。变形温度越高,变形速率越慢,这些热激活过程进行得越完全,使得变形后的储存能减少,从而延缓了再结晶。

(7) 退火条件的影响。退火温度对再结晶有很大的影响。若以再结晶 50% 的时间 $t_{0.5}$ 来描述退火温度,则有如下关系:

$$\frac{1}{t_{0.5}} = C \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (12-29)$$

式中, C 为常数。式(12-29)表明 $\ln(t_{0.5})$ 与 $1/T$ 有线性关系,直线斜率就是再结晶激活能 Q 。图 12-71 所示为经 60% 变形量, $w_{Si} = 3.5\%$ Fe-Si 合金的 $t_{0.5}$ 与 $1/T$ 间的关系,从图 12-71 测得的激活能为 290 kJ/mol。一般来说,这样得出的激活能不易和再结晶机制联系起来,它是整体转变的表观激活能,并且往往不是常数。例如,它可以因材料的纯度和变形量而变化。此外,退火时的加热速率对再结晶速率也有很大的影响:加热速率越慢,使得经历退火前各温度的时间越长,能发生更多的回复,从而降低再结晶的驱动力,延缓再结晶。

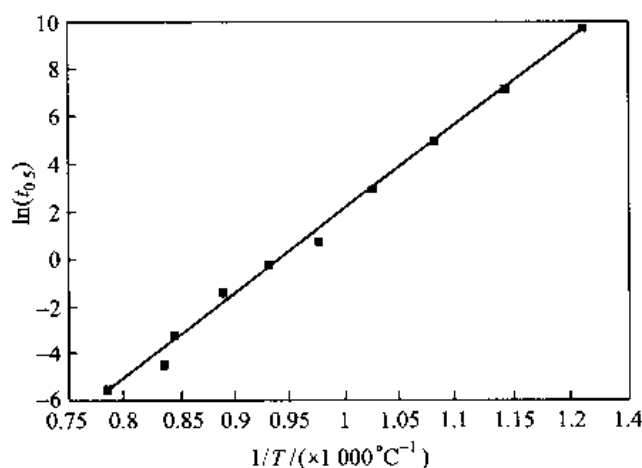


图 12-71 经 60% 变形量 Fe-Si 合金 $t_{0.5}$ 与 $1/T$ 的关系

+++++

例题 12-11 形变晶粒的取向如何影响再结晶?

解 大量研究表明,不同原始取向的晶粒,形变时内部开动的滑移系数目不同,位错交互作用程度也不同;大形变后,不同取向晶粒内亚晶间取向差分布差别较大。例如,压缩的 bcc 纯铁存在 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 织构, $\langle 111 \rangle$ 取向的晶粒内亚晶间取向差大,亚晶界由大量位错组成,因而形变储存能高,先发生再结晶或先被吃掉;而 $\langle 100 \rangle$ 取向晶粒内亚晶间平均取向差小,位错少,储存能低,不易再结晶。又例如,拉伸的 fcc 结构金内也形成 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 织构,实验测出 $\langle 111 \rangle$ 取向晶粒内取向差大, $\langle 100 \rangle$ 取向晶粒内取向差小。图 12-72 所示为平面应变压缩后不同初始取向的铝单晶内取向差的大小及分布不同。C(112)[$\bar{1}1\bar{1}$], S(213)[$\bar{1}42$] 取向晶粒内取向差大,储存能高,而 B(110)[$\bar{1}12$] 取向晶粒内取向差小,储存能低。这三种取向是铝大变形轧制后的取向,结果 C、S 取向晶粒内一般先发生再结晶而被消耗掉, B 取向晶粒再结晶晚一些,常以 SIBM 方式再结晶。总之,一旦形成不同的形变织构,一定会造成再结晶先后的差异。

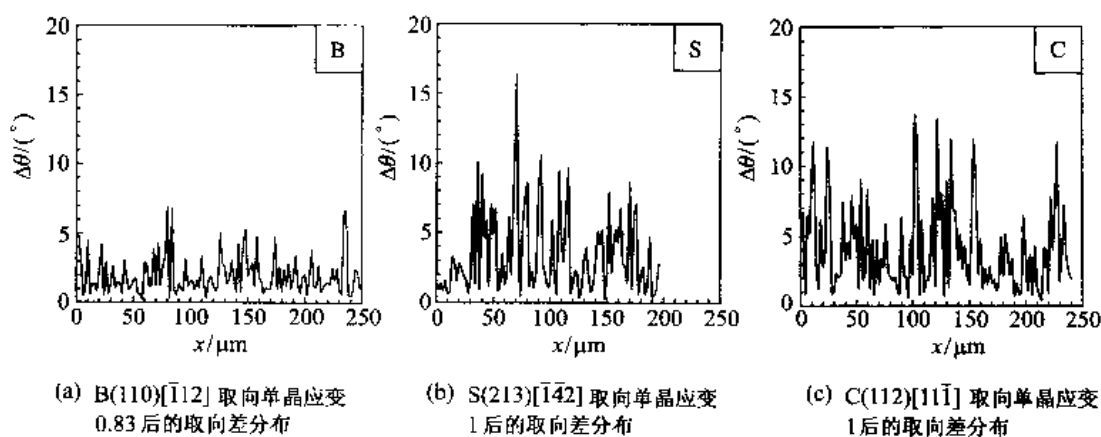


图 12-72 铝单晶平面应变压缩后晶内取向差与初始取向的关系
(沿 x 方向每隔 $2\ \mu\text{m}$ 测一次取向差)

+++++

12.6.2.3 再结晶的形核

通过大量的实验观察知道,再结晶核心优先在原晶界以及局部变形不均匀的区域(有位向梯度的区域)形成,并且从讨论回复过程的亚晶长大和合并得知,再结晶核心在回复过程形成,或在回复过程中做好了准备。任何成功的形核理论都必须能说明如下的实验事实:

(1)核心优先在局部形变度高的区域形成,因为这些区域使亚晶界可以很快变成大角度晶界而成为再结晶核心。这些局部区域是形变过渡带、晶界、夹杂附近、孪晶交截处以及自由表面附近等。图 12-73 所示冷轧铜再结晶核心形成过程的 HVEM(高压电子显微镜)原位观察说明了这一点。图 12-73(a)所示为冷轧铜横截面的亚结构以及一个区域的晶体学取向,观察到的亚晶宽度在 $50 \sim 500\ \text{nm}$ 之间,横跨过渡带的亚晶 1 与亚晶 8 有激烈的取向变化。当加热到 $200\ ^\circ\text{C}$ 后,亚晶区 2 长入过渡带中。加热到 $300\ ^\circ\text{C}$ 后,新晶粒的取向发展与原始亚晶的取向一样[图 12-73(b)]。

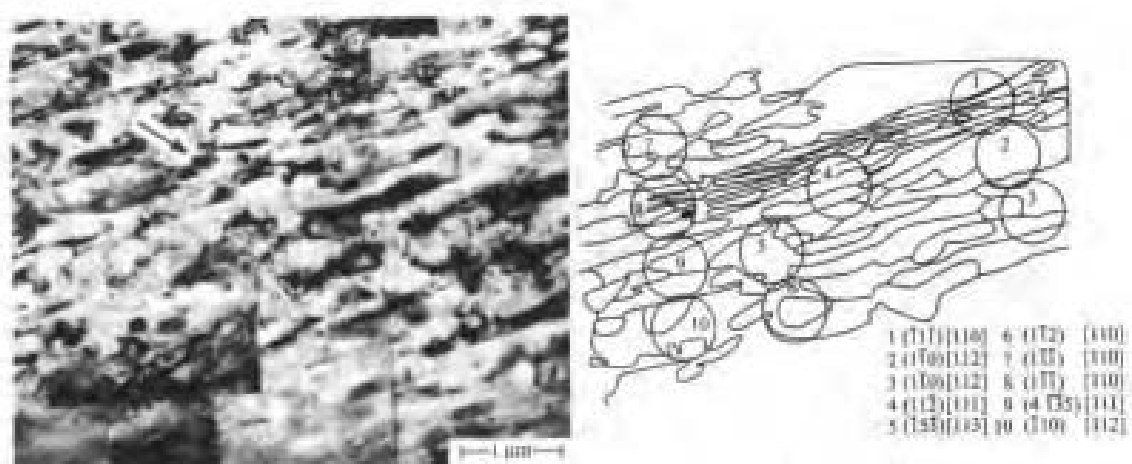
(2)当形变量高于某一临界值后,形核率随形变量增加而急剧增加。

(3)一般情况下(至少是在中等形变量情况下是如此),核心的晶体学位向与其形成所在形变区域的晶体学位向有统计关系。

(4)核心不能长入和其位向差别不大的区域中。一个有效核心的晶体学位向必须与它要长入的应变基体晶体学位向有显著差异,它们的取向差应有 12° 或更大些,具体值视不同的金属和形变程度大小而异。

按照经典形核理论(参看第 10 章 10.3.1 节),因为再结晶的驱动力(储存能)远比一般相变的驱动力小,而晶界能却和相变的相界能差不多,所以,相对于驱动力来说,形成核心所支付的大角度界面的总界面能非常高,因而形核的临界核心尺寸非常大($>0.1\ \mu\text{m}$),以至于实际上不能实现。或者,从另一个角度看,当形成一个合理尺寸的核心时,必须在几纳米范围内有 20% 数量级的局部弹性应变,这也是不可能的。这样,所谓再结晶核心并不是热力学意义的核心,它只是在形变结构中再结晶前预先存在且几乎没有变形的小体积罢了。下面讨论几种已被普遍接受的形核机制。

1. 应变诱发晶界迁动形核(SIBM)



(a) 冷轧钢的横截面的亚结构以及一个区域的晶体学取向



(b) 在TEM加热到300°C的照片

图 12-73 钢的电子显微镜照片

由于形变不均匀,原大角度界面两侧的局部储存能可能不同,即位错密度不同。位错密度低的区域长入相邻位错密度高的晶粒中,形成一个舌状物。凸进高位错密度晶粒的这块舌状物几乎无应变硬化。这个鼓胀的亚晶就作为再结晶核心。图 12-74 (a)、(b) 所示为这种模型的示意图。图 12-74 (c) 所示为经 40% 压缩形变的铝在 328 °C 退火 1 h 后观察到的应变诱发晶界迁动的实际例子。在这个例子中看到晶界一侧有很多凸出的舌状物,经证实这些舌状物的位向和其借以凸出的形变区域的位向相同。因为舌状物凸出的长大方向并不一定平行于所取的截面,它们有一些起源于截面之上(或之下),所以,虽然它们和原晶界一侧的晶粒相连接,在截面上却看到孤立的小岛。这种机制对于低应变材料特别重要。由于新长成的晶粒和在晶界凸出的原晶粒位向相同,所以可以预料,以这种机制形核所获得的组织和原形变组织相同。

Bailey 和 Hirsch 分析了 SIBM 过程的动力学。图 12-75 中的水平线表示原来的一个大角度晶

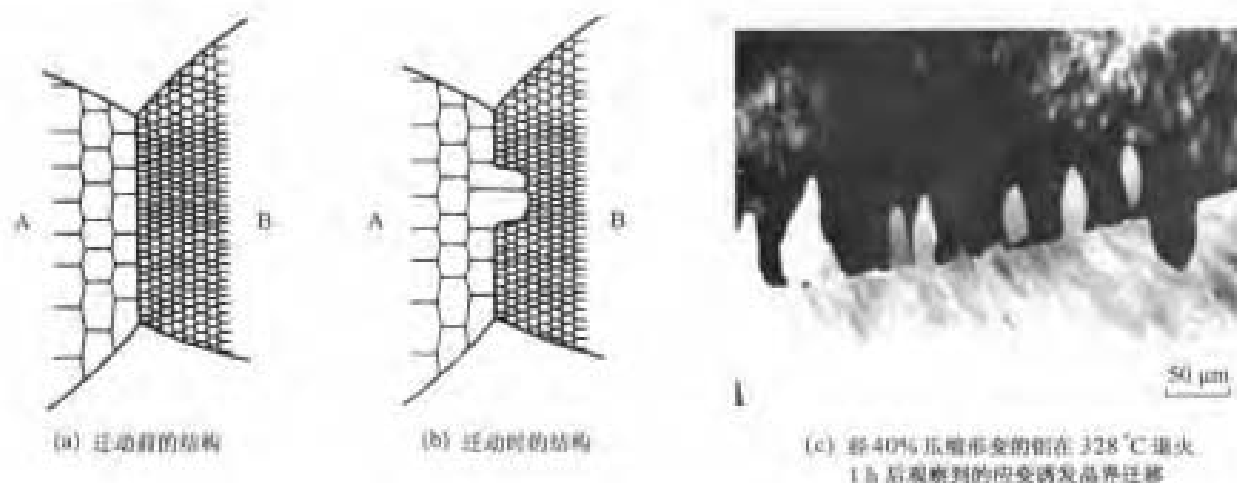


图 12-74 应变诱发晶界迁动的示意图

界,上面的晶粒具有更高的位错密度。在热激活作用下,原晶界上直径为 $2L$ 的一部分以曲率半径为 R 的曲度向上拱出。设 E 为拱起部分晶界两侧单位体积的储存能差, γ_b 为晶界能。当拱起部分再向前推进使体积增加 dV , 相应界面积增加 dA 时,则这个推进过程使自由能的变化 ΔG 为

$$\Delta G = \left(\gamma_b \frac{dA}{dV} - E \right) dV \quad (12-30)$$

要使推进过程能实现,应该 $\Delta G < 0$ 。故推进条件是

$$\gamma_b \frac{dA}{dV} - E < 0 \quad (12-31)$$

用简单的几何模型可以求出 dA/dV 。若拱出是球面,则

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{R}$$

把上式代回式(12-31),并且考虑拱起部分要经历最小曲率半径 $R_{\min} = L$ 才能自发地不断推进,所以热激活拱起的尺度 L 必须符合如下关系才可能构成实在的核心:

$$L \geq \frac{2\gamma_b}{E} \quad (12-32)$$

以拉伸形变量为 20% 的银为例, $E = 1.66 \times 10^8 \text{ J/m}^2$, $\gamma_b = 0.4 \text{ J/m}^2$, 根据式(12-32)计算得 $L > 5 \times 10^{-9} \text{ m}$ 。Bailey 的实验给出 $L = 10^{-8} \text{ m}$, 说明这个分析结果和实际接近。

拱起的低位错密度区域是怎样得来的目前仍然不十分清楚,它可能是在形变过程直接留下来的,因为在形变过程中位错积累的速率和晶粒位向有关,而晶界两侧的位向不同,两侧的储存能不同,有可能某些晶界两侧的储存能相差很大,其中一侧可以作为拱起的再结晶核心。另外,也可能是在晶界一侧邻域优先回复形成低密度亚晶,这些低位错密度亚晶向位错密度高的晶界另一侧拱起而成为再结晶核心。

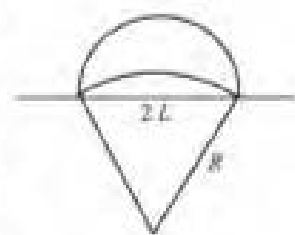


图 12-75 Bailey-Hirsch 再结晶形核模型的示意图

+++++

例题 12-12 再结晶的驱动力为畸变能,设畸变能的主要项是位错能量,晶粒长大的驱动力为界面曲率产

生的压力差。以铜为例估算退火时发生再结晶的驱动力以及晶粒平均半径 $r = 10^{-4} \text{ m}$ 的晶粒长大驱动力。比较二者的大小。设形变后位错密度 ρ 约为 10^{15} m^{-2} , γ_b 的典型值为 0.5 J/m^2 ; 铜的点阵常数 $a = 0.35 \text{ nm}$, 切变模量 $G = 48 \times 10^9 \text{ MPa}$ 。

解 用 $E = Gb^2/2$ 简单表示单位长度位错的能量, 铜是 fcc 结构, 位错柏氏矢量 $b = a\sqrt{2}/2 = 0.35\sqrt{2}/2 \text{ nm} = 0.208 \text{ nm}$, 单位体积的储存能为

$$G_v = \rho E = \frac{\rho G b^2}{2} = \frac{10^{15} \times 48 \times 10^9 \times (0.208 \times 10^{-9})^2}{2} \text{ J/m}^3 = 10^7 \text{ J/m}^3$$

故单位体积再结晶驱动力为 $G_v = 10^7 \text{ J/m}^3$ 。晶界两侧压力差 p 是晶粒长大的驱动力。设晶粒简化为球状, 用式 (7-34) 计算 p 得

$$p = \gamma_b \frac{2}{r} = \frac{2 \times 0.5}{10^{-4}} \text{ Pa} = 10^4 \text{ Pa}$$

即晶粒平均半径 $r = 10^{-4} \text{ m}$ 的晶粒长大驱动力为 10^4 J/m^3 , 可见, 再结晶的驱动力比随后的晶粒长大驱动力大得多。

+++++

2. 亚晶聚合粗化形核

如前面所讨论的, 在回复时亚晶以各种方式长大。当亚晶聚合粗化到一定的尺寸, 它和周围环境的位向差达到 12° 或更大一些时, 这个亚晶的晶界已基本变成大角度晶界, 它以较大的速率迁动, 就成为一个有效的核心。要形成大角度晶界, 就必须有取向梯度存在。图 12-76 所示示意图可说明取向梯度对回复后组织的影响。图 12-76 中每一小格表示 1 个亚晶, 它们的数字代表相对于左侧亚晶 (数字为 1) 的取向, 数字和 1 相差越大, 取向差越大。图 12-76(a) 所示亚晶在整体上没有取向梯度, 回复后虽然亚晶长大了, 但并不存在大角度晶界 [图 12-76(b)]。图 12-76(c) 所示亚晶在整体上存在取向梯度, 回复后长大了的亚晶间取向差很大, 形成了大角度晶界 [图 12-76(d)]。

在大应变变形下, 再结晶时经常在原晶界邻域形核。因为形变时在晶界附近总是多个滑移系开动使得该区域有较大的取向梯度, 所以在这里易于形核。还不清楚在界面附近形核和应变诱导晶界迁移形核是否有区别。



图 12-76 取向梯度对回复后的组织结构的影响

[数字代表相对于左侧亚晶 (数字为 1) 的取向差的大小, 数字和 1 相差越大, 取向差越大]

形变过程形成的过渡带中亦有很大的取向梯度, 这些地方也是形核的位置。过渡带中的取

向梯度是滑移过程及形变所经过应变路径的结果。在这些地方形核会导致再结晶晶粒的择优取向。所以,这种形核机制对产生的再结晶织构有很重要的意义。图 12-77(a)所示为过渡带的示意图。过渡带中的亚晶是伸长的,在垂直于过渡带方向的位向梯度大,平行于过渡带方向的位向梯度小。这样,平行于过渡带的亚晶界界面能 γ_t 比垂直于形变带的亚晶界界面能 γ_r 大。退火时,界面相接的三叉点处[图 12-77(b)中的 b 点]达到平衡时应有以下关系:

$$\cos\phi = \frac{\gamma_r}{2\gamma_t}$$

如果图 12-77(b)中的 b 点和 c 点能推移并连接在一起,则 $abdfgh$ 亚晶会连续地长大。通过简单的几何运算,得满足这个要求的条件是

$$D_r > \frac{4}{3} \left[(d_r + d_t) \left(\frac{4\gamma_t^2}{\gamma_r^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (12-33)$$

式中, D_r 、 d_r 和 d_t 等符号的意义如图 12-77 中所示。可见,有大的取向梯度(即大的 γ_t/γ_r 值)并且足够长的亚晶会迅速长大形成再结晶核心。图 12-77 所示为形变过渡带的示例。

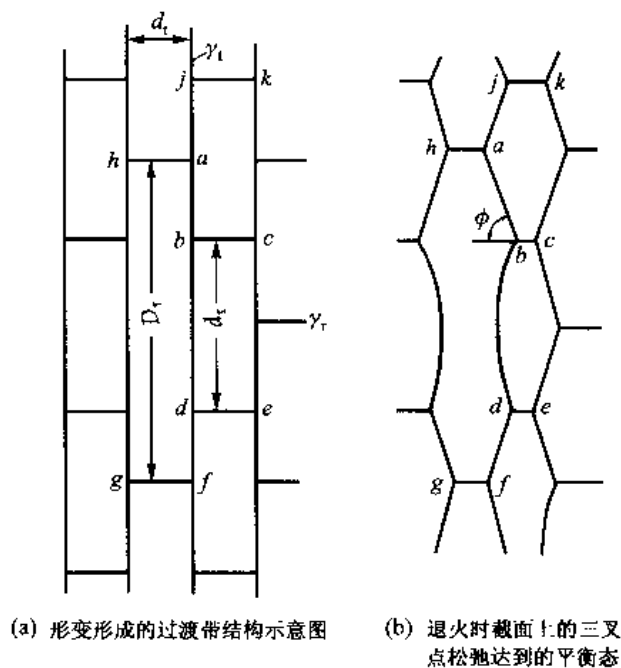


图 12-77 过渡带中亚晶的聚合粗化

这两种形核机制中,胡郁强调了亚晶聚合机制,他认为应变诱发界面迁动前期也有亚晶的聚合粗化。对于这些问题目前仍有争议。通过对铝、铁和铜的研究,可以作如下的概括:在适量形变程度时,亚晶聚合粗化机制是主要的机制,而在高形变程度及低层错能金属中,应变诱导晶界迁移机制是主要的机制。这类差别的原因目前尚不十分清楚。

不论是亚晶聚合粗化或是应变诱发晶界迁动都需有比较陡的位向梯度存在。位向梯度是形核的关键,如果没有位向梯度,即使有很大的形变量也不会发生再结晶。例如,锌以单滑移获得近 200% 的应变,由于位向梯度不大,不发生再结晶;又例如爆炸冲击形变金属,虽然加工硬化激烈,但位向梯度并不大,也不易再结晶。形变时,晶体转动形成的形变带之间有很大的位向差

异,晶界附近形变复杂也会使这些区域有很大的位向梯度,事实上核心确实是在这些区域形成。这些核心的前身就是这些区域中的某个亚晶,这就说明了为什么再结晶后的晶体学位向与借以形成其区域的位向之间有一定的统计关系。形变方式不同,位向梯度陡的程度不同,它按压缩、轧制、拉拔和锻造、冲击形变的顺序减小,再结晶也按同一顺序减弱。

在绝大部分情况下,不论哪种机制形核,新晶粒都来自形变基体中的亚晶,新晶粒的取向也来自形变基体中的亚晶取向。例外的情况是,在某些低层错能合金中,在回复阶段时形成了非常小的孪晶,它们作为核心以应变诱导晶界迁移机制长大。换句话说,亚晶生长时产生新的孪晶取向,这是原形变基体所没有的,具有孪晶取向的新(亚)晶粒吃掉形变晶粒完成再结晶。Haasen等认为,再结晶晶粒的取向都可从形变晶粒的取向通过多重孪晶形成。

12.6.2.4 再结晶核心的长大

再结晶核心长大在本质上是大大角度界面迁移,迁移的驱动力是形变的储存能。在再结晶退火时,由于在再结晶的同时形变不断回复,使长大驱动力不断减小,晶核的长大速率逐渐变慢。

有关大角度晶界迁动的一般概念已在第7章(7.3节)讨论过了。前面已经提过形变储存能的值不大。大形变量金属的储存能以 20 J/mol 估算,则分摊到每个原子的能量约为 $3.32 \times 10^{-23} \text{ J}$,即 pb^3 约为 $2.07 \times 10^{-4} \text{ eV}$ 。在 500 K 时, $k_B T$ 约为 0.043 eV ,即 $pb^3/(k_B T) \approx 0.004$ 。所以,再结晶核心长大的界面移动速率可直接用式(7-40),即

$$v = \frac{b^2 D_b}{k_B T} p = Mp$$

式中,

$$M = \frac{b^2 D_b}{k_B T}$$

从上式看出,界面迁移速率和界面迁移驱动力成正比,迁移率 M 是在单位界面面积上受单位驱动力作用下的迁移速率。晶界迁移激活能和晶界自扩散激活能相当,这对高纯金属是符合事实的。例如高纯铝的晶界迁移激活能约为每原子 $1.05 \times 10^{-19} \text{ J}$,晶界的自扩散激活能约为每原子 $1.089 \times 10^{-19} \text{ J}$,二者相当。但是,如果金属含有杂质原子,上面的结果是不适用的。关于杂质原子对晶界的拖曳作用可参看7.3.6.4节。图12-78所示为晶界类型影响再结晶晶粒界面迁移速率的两个例子。图12-78(a)所示为测定的 $\langle 111 \rangle$ 倾转晶界迁移率,表明 $40^\circ \langle 111 \rangle$ 附近取向关系对应的倾转晶界有高的迁移率;图12-78(b)所示为有这种关系的再结晶晶粒沿特定方向生长为烟卷状。

12.6.2.5 第二相粒子的作用

大多数工业用合金都含有两个或两个以上的相,因此了解两相材料的再结晶行为有重要意义。第二相可能在形变前已经存在,也可能在随后退火时于过饱和基体中析出。传统的工业合金通常含少于5%体积分数的第二相,所以,这里主要讨论这种情况。

如果第二相粒子在变形前已经存在,第二相粒子对再结晶有三方面的重要影响:

(1) 可能增加形变储存能而增加再结晶的驱动力。这是因为它使形变后的结构复杂,使位错密度增加的缘故。有关含第二相粒子材料形变储存能的测量数据不多。图12-79所示为含 Al_2O_3 粒子的铜以及纯铜的形变储存能与形变应变量间的关系,这是第二相粒子存在增加形变储存能的例子。

(2) 粒子附近可能作为再结晶的形核位置。对于大而硬且间距宽的第二相粒子,由于形变

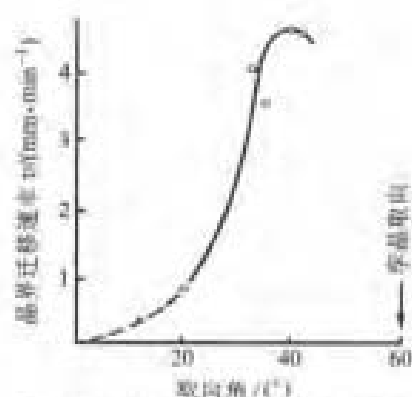
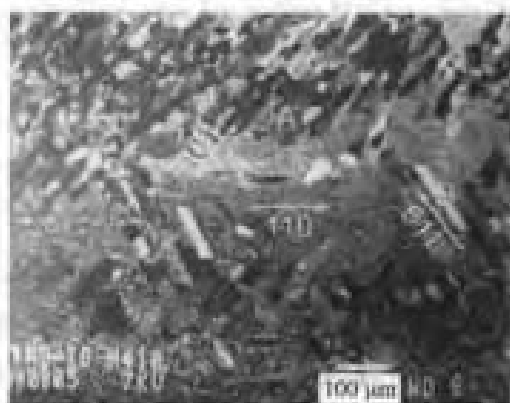
(a) $\langle 111 \rangle$ 倾斜晶界的迁移率与取向角的关系(b) 高纯铝中具有约40° $\langle 111 \rangle$ 取向关系的晶粒长成锯齿状

图 12-78 晶界类型影响再结晶晶粒界面迁移速率

时粒子附近出现更多的不均匀形变区,特别是这些区域有很大的显微取向差(例如,2 μm 大小的粒子附近取向差可达 45°),这就可以促发形核。如果粒子很小,形变时它使位错分布得均匀和稳定,亚晶间的平均取向差很小,因而不利于形核,甚至可能完全抑制形核。粒子尺寸要超过某个临界尺寸后才会加速形核,这个临界尺寸因形变量不同而不同。形变量减小,临界尺寸增加。在很多合金体系中,临界尺寸约为 1 μm 。粒子间距太小,在每个亚晶能发展成为有效核心之前就与粒子相遇,这使得形核困难;另外,粒子相距太近,也限制了应变诱发晶界迁动形核机制的实现。一般认为,当粒子间距小于形变基体中亚晶平均直径的两倍时,形核就困难。

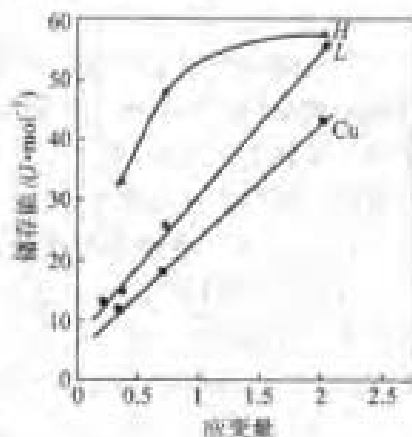
(3) 弥散和稠密分布的第二相粒子钉扎晶界,阻碍它的迁动。

上述3种影响中前两种是加速再结晶的,后一种是阻碍再结晶的。究竟粒子以哪一种影响起主要作用取决于第二相粒子的本质(是硬的还是可变形的),第二相粒子尺寸 r ,粒子的间距 λ 和第二相的体积分数 f_v 。 r 、 λ 和 f_v 之间是相关的,如果粒子是球状的,并且均匀分布,则它们间有如下关系:

$$\lambda = r \left(\frac{4\pi}{3f_v} \right)^{1/3} \quad (12-34)$$

图 12-80 所示为第二相尺寸以及体积分数(粒子间距)对再结晶动力学综合影响的示意图。图中的斜线(这一斜线大致为 $f_v/r = 0.2 \mu\text{m}^{-1}$,并因应变的大小不同而有所不同)是加速再结晶和减慢再结晶的界线,其中实线是低应变量的情况,虚线是高应变量的情况。当 $f_v/r > 0.2$,即斜线的右侧是减慢再结晶的区域;当 $f_v/r < 0.2$,即斜线的左侧是加速再结晶的区域。当粒子尺寸一定时,粒子的体积分数要有一定量(从而使

粒子间距小于某一临界值)才会加速再结晶,图中的 AB 线就是表示这一体积分数的界线。 f_v 小于这一临界值,即 AB 线左面的区域对再结晶速率没有影响; f_v 大于这一临界值,即 AB 线右面的

图 12-79 含 Al_2O_3 粒子的铜以及纯铜形变储能与应变应变量间的关系

(H 线是粒子直径 $d = 46 \text{ nm}$, 体积分数 $f_v = 1.5 \times 10^{-2}$;

L 线是 $d = 38 \text{ nm}$, $f_v = 4 \times 10^{-3}$)

区域加速再结晶。 AB 线的位置取决于形变时动态回复的多少。如果材料易于动态回复(例如 Al), 则临界体积分数要大一些, 即 AB 线右移; 反之则左移。图 12-80 上侧的水平线表示粒子能促发再结晶形核的最小粒子尺寸(约为 $1\ \mu\text{m}$)。

图 12-80 所示关于第二相粒子对再结晶动力学影响的示意图是经过分简化了的, 因为它没有将其他影响因素考虑在内。如果第二相粒子是共格的, 一般来说, 这些粒子的尺寸和间距都比非共格第二相粒子小, 它们总是钉扎晶界的。由于界面共格, 形变时位错可以由基体直接穿过第二相粒子, 所以, 在第二相粒子附近不会出现很大的位向梯度。另外, 这种细小弥散的共格粒子使形变时不易形成明显的位错胞状结构, 使多边形化困难。所有这些都使共格粒子不会加速形核。结果, 共格第二相粒子的存在总是延缓再结晶的。

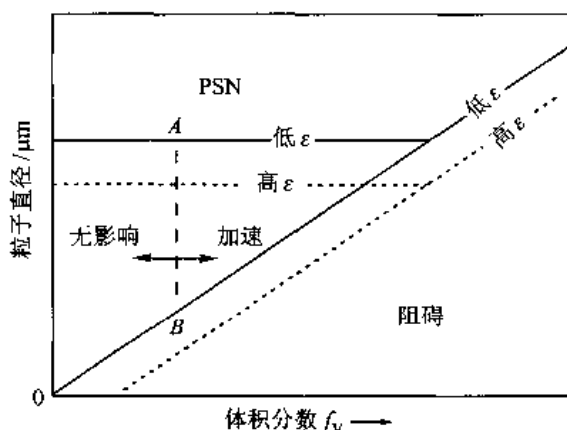


图 12-80 第二相粒子尺寸、体积分数以及形变量对再结晶动力学影响的示意图

小气泡或空洞亦有钉扎晶界的作用。例如, 掺杂少量的钾、铝和硅等氧化物的钨丝, 在烧结过程中氧化物大部分挥发掉而剩余一系列空洞, 加工时它们沿加工方向伸长, 退火时分裂为成串平行于丝轴的小空洞, 阻止晶粒在垂直于轴的方向生长, 形成沿轴向伸长的相互闭锁晶粒。这样的组织会提高钨丝的蠕变强度。

12.6.2.6 再结晶时的脱溶

过饱和固溶体在形变和退火过程中, 脱溶和再结晶两个过程互相竞争且互相影响, 再结晶程度取决于二者瞬时的平衡。形变引入的点阵缺陷促进脱溶和再结晶形核, 脱溶析出第二相粒子反过来又影响再结晶形核和钉扎晶界从而延缓再结晶。显然, 它们之间的交互作用对温度非常敏感。

图 12-81 所示为综合了过饱和固溶体形变后再结晶和脱溶之间的关系。其中 T_1 是合金的固溶线温度, 在此温度以上不会发生脱溶。 AC 线是没有脱溶时各温度下的再结晶开始时间, BD 曲线是发生了脱溶的再结晶开始时间。可以看到因脱溶粒子的存在而延缓了再结晶。两条点线分别表示经形变和未经形变的脱溶恒温动力学曲线。因为形变可以加速脱溶, 所以经形变合金的恒温动力学曲线在时间上比较靠前。真实的再结晶行为按温度可以分为 3 种情况。Ⅰ: $T > T_1$ 时, 这时没有脱溶发生, 再结晶行为与固溶体的一样。Ⅱ: $T_1 > T > T_2$ 时, 在脱溶之前已发生再结晶, 再结晶行为和Ⅰ情况相同。Ⅲ: $T < T_2$ 时, 在再结晶前已发生脱溶, 粒子控制回复速率, 最终延缓再结晶。有时会在迁移的大角度晶界上发生不连续脱溶。

如果在回复时发生脱溶, 一般脱溶析出的第二相粒子多, 粒子尺寸小且间距小, 使再结晶不

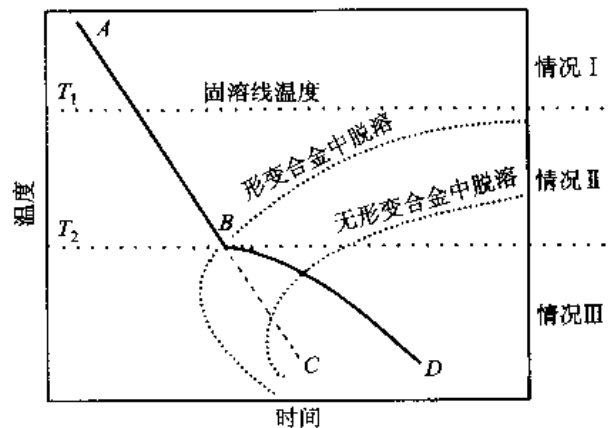


图 12-81 再结晶和脱溶的交互作用

易形核,并且因为析出的质点对晶界钉扎,结果可以完全抑制再结晶。在这种情况下,随着保温时间延长,脱溶质点聚集长大,形变基体的位错排列发生改变,逐渐减小位错密度和调整亚晶的取向差和尺寸,最后使基体恢复为形变前的结构状态。虽然严格来说这些过程并不是再结晶,但是由于最后使得形变基体恢复为原来的未形变状态,有学者称这过程为连续再结晶或原位再结晶。这种现象首先在 Al-Cu 合金中观察到。图 12-82 所示为连续再结晶过程的示意图。其中图 12-82(a)所示描述脱溶质点对位错钉扎,随着质点长大,位错重排和对消,使亚晶的尺寸和取向差增加;图 12-82(b)所示描述亚晶被脱溶质点钉扎;图 12-82(c)所示描述较小的质点溶解后,亚晶通过 γ 结点移动(左)或通过亚晶转动(右)长大。这些过程之所以称为原位再结晶是因为基体的形变结构是在原位逐渐消除的,另外,称之为连续再结晶是相对于正常的再结晶而言的。因为形变基体是在原位逐渐变化恢复为未形变时的状态,这些变化是连续的;而正常再结晶是靠大角度界面扫过使形变基体恢复为未形变状态的,这样,越过界面有从形变状态到未形变状态的不连续变化,为此有学者称正常再结晶为不连续再结晶。图 12-83(a)所示为铝-锰合金连续再结晶时的组织。图 12-83(b)表明,少数再结晶晶粒是在粒子析出前形成的,一旦析出物出现,正常再结晶就无法进行。

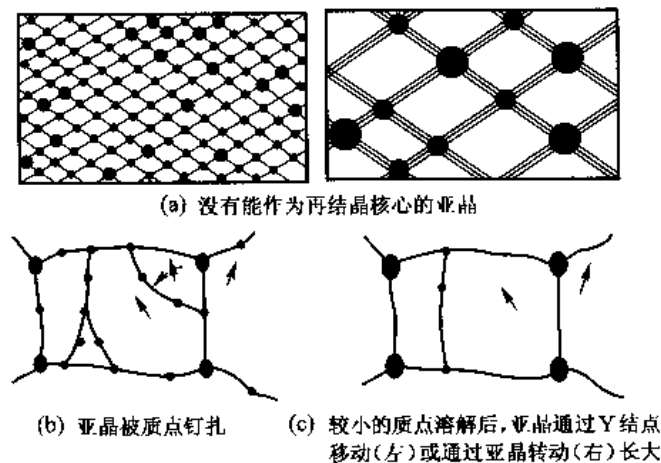


图 12-82 连续再结晶示意图

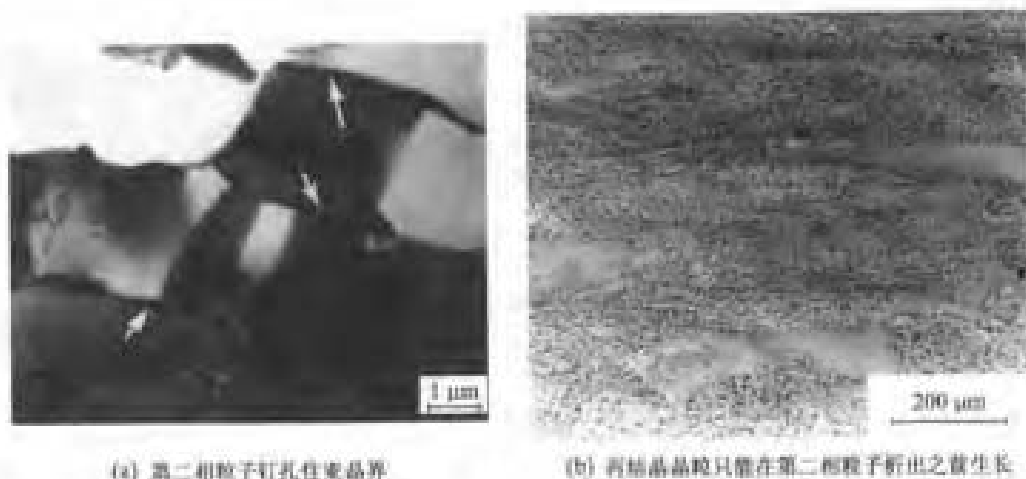


图 12-83 Al-Mn 合金 ($w_{\text{Mn}} = 1.3\%$) 固溶处理后冷轧 80%, 350 °C 退火后的组织

12.6.3 再结晶后晶粒的长大

再结晶完成以后,虽然形变储存能已完全释放,但材料仍未达到最稳定状态。因为组织中含有晶界,为了减少总的界面能,晶粒力求长大。晶粒长大的驱动力是总界面能的减少,这部分能量不大,例如晶粒直径由 $10\text{ }\mu\text{m}$ 增加 10 倍,即增加到约为 $100\text{ }\mu\text{m}$,释放的能量约为 1 J/mol ,大约相当于再结晶时释放能量的 $1/100$ 。晶粒长大可分为两类,即正常晶粒长大(或称连续晶粒长大)和异常晶粒长大(或称不连续晶粒长大),后者也称为二次再结晶。通常,相对于二次再结晶这一名词,把前面讨论的再结晶称为一次再结晶。

晶粒正常长大的特点是长大速率比较均匀,在长大过程中,晶粒的尺寸分布和形状分布几乎不变。作为一级近似看,晶粒长大前后的组织就像一张照片未经放大和经放大后的情况,如图 12-84(a)所示。晶粒的异常长大是组织中少数晶粒吞并基体中其他较小晶粒而长大,这时晶粒的尺寸分布出现两个峰,少数大晶粒最终把较小的晶粒全部吞没,然后在这个基础上重新开始正常晶粒长大,如图 12-84(b)所示。

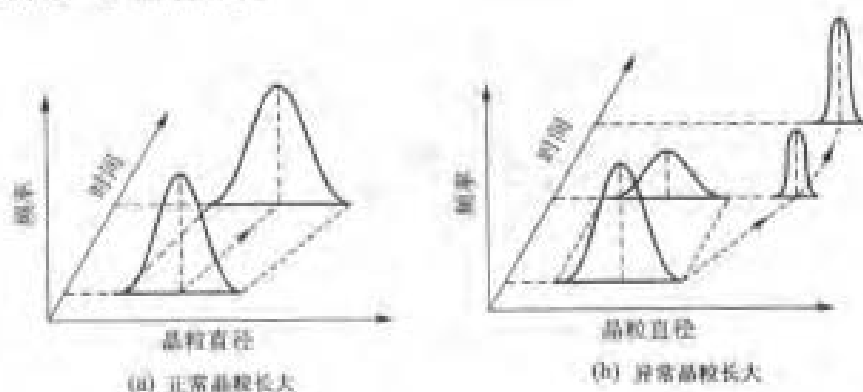


图 12-84 正常晶粒长大及异常晶粒长大的晶粒尺寸分布变化示意图

12.6.3.1 晶粒正常长大

在 7.4 节讨论过单相多晶体平衡形貌的拓扑关系,并且知道,对于二维晶粒结构,只有正六面体排列才能填满空间和满足界面张力平衡条件。如果是其他形式的排列,必导致晶粒长大。

现再用一个例子来说明。如图 12-85(a) 所示的二维多晶体中有一个五边形晶粒, 为了保持每个晶粒平均有 6 个边, 会出现一个七边形晶粒 [图 12-85(a) 中带“+”的晶粒]。平衡时, 在三棱结点上各边之间应维持 120° 。这样, 五边形和七边形接触的边必须弯曲。通过第 7 章 7.5 节的讨论知道, 凡是少于 6 个边的多边形晶粒, 其与正常晶粒接触边的曲率中心在自身晶粒的一侧。由于弯曲晶界两侧的压力差, 使晶界向曲率中心方向移动。在上述二维多晶体的情况中, 五边形晶粒收缩, 最终收缩形成四棱结点 [图 12-85(b)]。四棱结点是不稳定的, 它分解成两个三棱结点, 形成了四边形晶粒 [图 12-85(c)]。这个四边形晶粒有两条边和七边形晶粒接触, 按上述的方式, 四边形晶粒亦会收缩, 变成三角形晶粒 [图 12-85(d)]。最后三角形晶粒完全消失, 留下一个新的五边形晶粒以及和它相邻的七边形晶粒 [图 12-85(f)]。这些过程不断重复, 晶粒数目不断减少, 即晶粒长大了。由此可见, 正常晶粒长大是局部表面张力平衡拓扑学和几何学要求相互作用的结果。对于三维空间的多晶体, 晶粒既要填满空间又要在晶粒角隅上使晶界张力保持平衡, 晶界面和晶棱都需要适当弯曲, 弯曲的界面一定会移动。所以, 三维晶粒结构的晶粒长大是不可避免的。

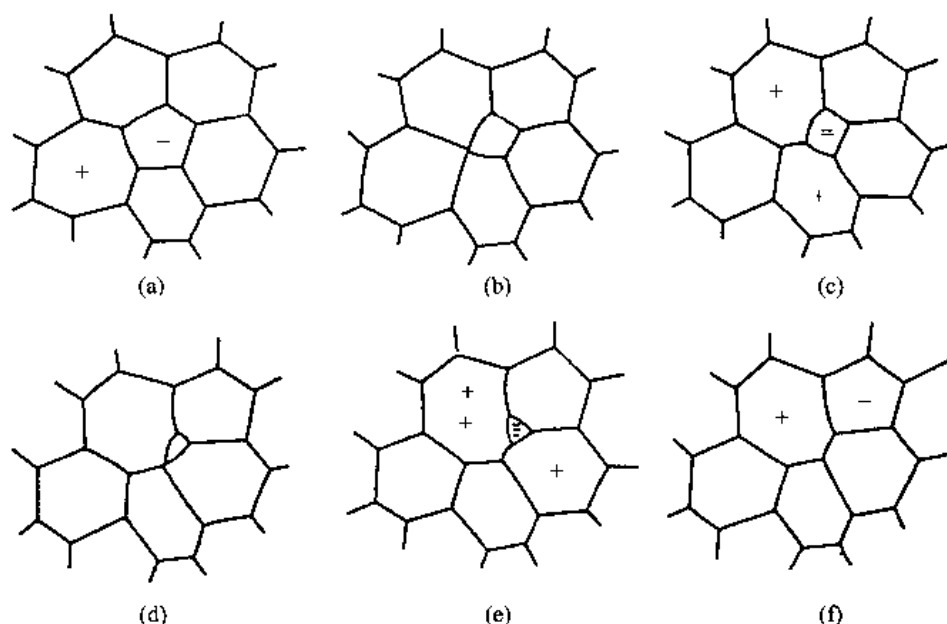


图 12-85 二维晶粒长大示意图

1. 正常晶粒长大动力学

晶界移动速率 v 和晶界移动驱动压力 p 有如下关系 [见式 (7-40)]:

$$v = Mp$$

因为正常晶粒长大的驱动压力 p 是由界面曲率引起的, 如果假设晶粒是球状, 则 $p = \gamma_b/D$, 其中 γ_b 是界面能, D 是晶粒直径。 p 是很小的, 所以, 可以直接用式 (7-40), 并把驱动压力带人, 得

$$v = \frac{b^2 D_b}{k_B T} P = \frac{b^2 D_b \gamma_b}{k_B T D} \quad (12-35)$$

式中, b 是原子间距, D_b 是晶界扩散系数。在恒温下, 式 (12-35) 可以简化写为

$$\frac{dD}{dt} = \frac{c_1}{D} \quad (12-36)$$

式中, $c_1 = \frac{2b^2 D_b \gamma_b}{k_B T}$

式(12-36)积分得

$$\bar{D}^2 - \bar{D}_0^2 = 2c_1 t = c_2 t \quad (12-37)$$

在极端情况, 即 $\bar{D}^2 \gg \bar{D}_0^2$ 时, 式(12-37)可写成

$$\bar{D}^2 = c_2 t \quad (12-38)$$

式(12-37)和式(12-38)可写成更一般的形式

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = c_2 t \quad (12-39)$$

$$\bar{D} = c_2 t^{1/n} \quad (12-40)$$

式中, 常数 n 称为晶粒长大常数, 在上面的理论分析中 $n=2$ 。

大多数材料晶粒长大测量的 n 值并不精确地等于 2。例如, 一些 Al、Fe、Pb 和 Sn 等区域提纯金属 (仅含百万分之几杂质), n 值在 2~4 范围, 平均为 2.4 ± 0.4 ; 对大多数陶瓷材料, n 值在 1~4 之间, 例如 ZnO、MgO、CdO 和 UO_2 等陶瓷材料, n 值约为 3。实测的 n 值与理论 n 值 (2) 的偏离可能由如下两方面原因引起: ①导出晶粒长大的理论式时假设晶界迁移率是常数, 即晶界移动速率与驱动压力成正比。但极微小的杂质原子对晶界就有很大的拖曳作用, 除非在非常低或非常高的晶界移动速率下, 否则晶界迁移率是随晶界移动速率变化的 (见图 7-45)。即使是非常纯的金属, 高温时晶界结构和晶界迁移率都会改变的。②有些经验分析表明, 晶粒长大驱动力随晶粒长大而减小, 这可能是因为固溶体中存在不易扩散的溶质原子丛集, 它像存在的第二相粒子一样对晶界起钉扎作用 (见下节)。

刚完成一次再结晶的晶粒尺寸分布宽度 (即晶粒尺寸的漫散程度) 由原来的形变量决定, 这种分布特征在以后晶粒正常长大时保持下去。原来的形变量越大, 再结晶晶粒尺寸均匀度越高, 即尺寸分布的宽度越窄。晶粒尺寸分布越不均匀, 必然有较多晶面面积小的晶粒, 这类晶粒更易于收缩, 因而加速晶粒长大。这样, 晶粒长大动力学直接与一次再结晶晶粒尺寸均匀度及原形变程度有关。

+++++

例题 12-13 一高纯金属在温度 T 退火, 开始时的平均晶粒直径 $d = 50 \mu\text{m}$, 保温 30 s 后 $d = 100 \mu\text{m}$ 。这种金属在温度 T 再保温 30 s 后晶粒尺寸为多大?

解 对高纯金属, 退火时晶粒大小与退火时间可用式 (12-37) 计算, 并且 $n=2$ 。根据题意, 有

$$(100^2 - 50^2) \mu\text{m}^2 = c_2 \times 30 \text{ s}$$

解得

$$c_2 = 250 \mu\text{m}^2/\text{s}$$

再保温 30 s 后的晶粒尺寸 \bar{D} 为

$$\bar{D}^2 = \bar{D}_0^2 + c_2 t = (100^2 + 250 \times 30) \mu\text{m}^2 = 17500 \mu\text{m}^2$$

故 \bar{D} 等于 $132.3 \mu\text{m}$ 。

+++++

2. 第二相粒子对晶粒长大的影响

弥散第二相粒子对晶界移动有钉扎作用, 它对控制材料的晶粒尺寸有重要作用。下面看晶界穿过一个第二相粒子时发生的情况。晶界开始穿过粒子时, 晶界面积减小, 即减少了总的界面

能量,这时粒子是帮助晶界前进的。但当晶界到达粒子的最大截面处后,晶界继续移动又会重新增加晶界面积,即增加了总的界面能量,这时粒子对晶界移动产生拖曳力,即起钉扎作用。Zener 最早讨论第二相粒子对晶界移动阻碍作用的机制,故把这种钉扎作用称为 Zener 钉扎。

Zener 假设:①第二相颗粒的是尺寸相同的球;②颗粒是随机地均匀分布的;③以晶粒的半径来表达晶粒界的曲率半径 r 。晶界从粒子中心位置继续移动时,晶界的面积随晶界距颗粒中心距离 x 而改变,晶界面积增加相当于界面截过的粒子面积减小。截过粒子的面积为 $\pi(r^2 - x^2)$,如图 12-86 所示,所以,晶界面积随 x 的增加率为

$$\frac{\pi d(r^2 - x^2)}{dx} = 2\pi x \quad (12-41)$$

显然,在 $x=r$ 处增加率最大,等于 $2\pi r$ 。所以,晶界移动时单个第二相颗粒使晶界能的最大增加率为 $P_i = 2\pi r\gamma_b$ (γ_b 为界面能),它就是粒子对界面移动的钉扎力。还可以有多种不同的方法导出这个钉扎力,所得的结果都是相同的。若单位面积晶界上有 N_A 个第二相粒子,则第二相粒子对单位面积晶界移动的拖曳力 P_x 为

$$P_x = 2\pi r\gamma_b N_A \quad (12-42)$$

晶粒长大时,因晶界曲率而在晶界两侧产生的压力差等于 $2\gamma_b/R$,其中 R 是晶粒曲率半径。这样,存在第二相粒子时,当晶粒两侧的压力差与单位面积晶界移动阻力相等,即

$$\frac{2\gamma_b}{R} = 2\pi r\gamma_b N_A$$

时停止长大。所以最终晶粒平均半径 R^* 为

$$R^* = \frac{1}{\pi r N_A} \quad (12-43)$$

根据体视学原理可知,如果粒子均匀随机分布,则单位体积中粒子的数目 N_V 与单位面积随机截面截过粒子数目 N_A 有如下关系:

$$N_A = 2N_V r \quad (12-44)$$

设 f 为第二相的体积分数,因每一个颗粒体积为 $(4\pi r^3)/3$,那么 N_V 为

$$N_V = \frac{3f}{4\pi r^3} \quad (12-45)$$

把式(12-44)和式(12-45)代回式(12-43),得到晶粒停止长大时最终晶粒半径 R^* 为

$$R^* = 2r/(3f) \quad (12-46)$$

这种讨论是非常粗糙的,因为:①考虑颗粒在整个体积(包括晶界上)均匀分布,而实际上颗粒往往择优地分布于晶界上;②认为颗粒的形状及尺寸是相同的,而实际颗粒形状和尺寸不会是均匀的;③用晶粒尺寸(半径)来表达晶界曲率半径,而实验测量的晶粒尺寸往往不是晶粒半径,这混淆了测量晶粒尺寸与真实晶界曲率半径的差别。

事实上,晶粒长大一般在高温时比较重要。在高温时,还应当考虑第二相颗粒的稳定性。因为第二相颗粒在晶粒长大过程中可能粗化或溶解,使得粒子和晶粒长大的交互作用变得复杂,随退火温度的上升和(或)弥散颗粒量的减少而增加。在这种情况下,晶粒长大规律并不由瞬时晶

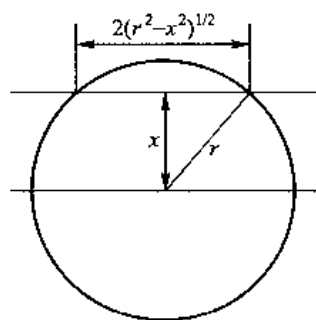


图 12-86 晶界在球形颗粒不同位置晶界面积的改变

粒尺寸所控制,而是由瞬时晶粒尺寸和最终极限尺寸之差的大小所控制。从降低晶界总能量的观点来看,一个晶粒的尺寸最低限度要比其邻近晶粒大 30% 才有可能吞并邻近晶粒而粗化。因而,使晶粒停止长大的第二相颗粒尺寸不仅与晶粒平均尺寸成正比,同时也和瞬时晶粒的不均匀度有关。在退火过程中只要第二相颗粒不随晶粒同时粗化,晶粒长大到一定程度就会停止,这种影响称为弥散相抑制。

例题 12-14 在 $w_{\text{Si}} = 3\%$ 的 Fe-Si 电工硅钢中含 MnS 粒子,测得 MnS 粒子的直径为 $4 \times 10^{-4} \text{ mm}$,以及在截面上 1 mm^2 内的粒子数为 2×10^5 个。该电工硅钢加热到奥氏体相区 (1200°C),估算 MnS 粒子对晶粒长大的影响及晶粒长大的极限尺寸。

解 单位体积内粒子数 N_v 与单位截面积上粒子数 N_A 的关系为 $N_v = N_A/d$,在截面上 1 mm^2 内的粒子数为 2×10^5 个,得 1 mm^3 内的粒子数 $N_v = 2 \times 10^5 / 4 \times 10^{-4} \text{ 个} = 5 \times 10^8 \text{ 个}$ 。粒子所占的体积分数

$$f = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 N_v = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{4 \times 10^{-4}}{2} \right)^3 \times 5 \times 10^8 = 0.0168$$

根据式 (12-46), MnS 粒子钉扎晶界,奥氏体长大的极限尺寸为

$$R^* = \frac{4r}{3f} = \frac{4 \times 2 \times 10^{-4}}{3 \times 0.0168} \text{ mm} = 1.59 \times 10^{-2} \text{ mm}$$

3. 织构和表面对晶粒长大的影响

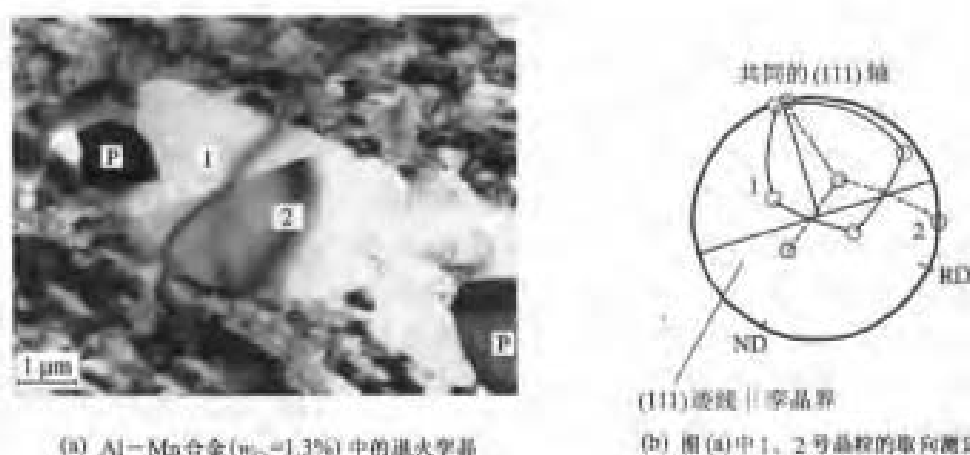
如果一次再结晶后形成很锋锐的织构,由于晶粒之间取向差不大 (小于 10°),这样的晶界晶界能比较低。由于晶粒长大的驱动力是界面能,所以存在锋锐的织构时,阻碍晶粒的长大,这种影响称为织构抑制。

对于薄板材,当很多晶粒长大到其尺寸横跨板材厚度时,长大的晶粒两面都暴露于表面,这些晶粒的长大变成了二维长大。二维长大时,一方面晶界是圆柱弯曲而不是三维长大时的球状弯曲,降低了长大驱动力;另一方面露在自由表面上的晶界由于晶界张力与表面张力平衡而形成表面蚀沟,这些蚀沟总是与晶界的瞬间位置相连,它随晶界移动而移动,结果对晶界产生钉扎作用。当在板面上测量的平均晶粒直径达到 2~3 倍板厚时,晶粒长大会完全停止,这种影响称为厚度抑制。

12.6.3.2 退火孪晶

在一些中等和低层错能面心立方金属 (例如铜族金属及其固溶体、铅以及奥氏体不锈钢等) 的退火组织中经常看到一些两边界面平直的孪晶片,如图 12-61(e)、(f) 所示。平直的界而是共格的孪晶界面,平行于 $\{111\}$ 面,孪晶的台阶以及孪晶终端是非共格的。图 12-87(a) 所示为铝锰合金中的退火孪晶。图 12-87(b) 所示 1、2 号晶粒取向测定证明其是退火孪晶 [(111) 极图],两晶粒重合的 (111) 点迹线与孪晶界平行。除了上述情况外,在很多金属间化合物和陶瓷材料中也发现退火孪晶。

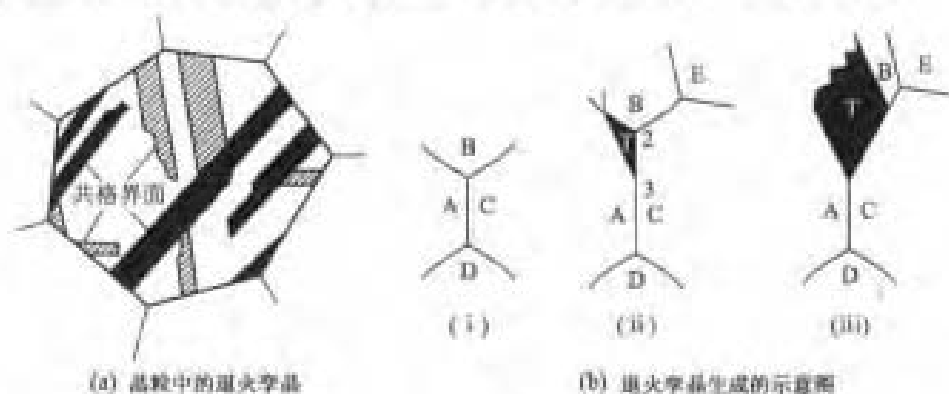
图 12-88(a) 所示为晶粒中退火孪晶的示意图。虽然在回复过程也会产生孪晶,但是大部分退火孪晶在一次再结晶过程中形成,它们随着晶粒长大而长大。在晶粒长大过程中亦有不少的孪晶形成。图 12-88(b) 所示为描述再结晶退火时孪晶产生的示意图。图中 A、B、C 三个晶粒交汇于一点, A 和 C 为再结晶晶粒, B 为形变晶粒, C-A、C-B 和 B-A 界面都是大角度界面,它们都向 B 晶粒推移。由于特定位向的偶然性,设 A 晶粒的某一种孪晶 T 的位向接近 C

(a) Al-Mn合金($w_{\text{Mn}}=1.3\%$)中的退火孪晶

(b) 图(a)中1、2号晶粒的取向测定

图 12-87 退火孪晶组织

晶粒的位向,那么 T-C 界面的界面能比 A-C 的界面能低很多。这样,如果在三叉点推移过程中由于偶然错排使三叉点处的 A 晶粒出现孪晶 T 时,总的界面能仍有可能降低,即 $\gamma_{A-C}L_{12} + \gamma_{T-C}L_{23} + \gamma_{T-A}L_{31} < \gamma_{A-C}L_{12} + \gamma_{A-B}L_{13}$, 那么这个孪晶就是稳定的。孪晶随着晶粒长大而长大,当原来结点推移遇到另一个结点时,孪晶长大就终止。这样的模型说明了退火孪晶片数和三晶粒相交结点数成正比。另外,还发现退火孪晶密度随形变位错密度的增加而增加。



(a) 晶粒中的退火孪晶

(b) 退火孪晶生成的示意图

图 12-88 退火孪晶

根据上面的讨论可知,孪晶界界面能 γ_T 和界面能 γ_0 的比值 γ_T/γ_0 很小时易于产生退火孪晶,小角度界面的界面能 γ_0 比较低,所以小角度界面的运动不会产生孪晶。对于一些 γ_T 较高的金属,例如铝一般其 $\gamma_T/\gamma_0 \approx 0.2$,这个比值较高,所以在铝中看不到退火孪晶。体心立方金属和合金的孪晶界面能较高,一般不易产生退火孪晶。但是,在一些体心立方合金中(例如铁-铝合金)也看到退火孪晶。

12.6.3.3 晶粒的非正常长大

有些材料在一次再结晶后继续延长退火时间,在一定条件下,晶粒的正常长大被少数几个晶粒突然快速长大而中断,快速长大的大晶粒不断吞并邻近原正常尺寸的晶粒,直至这些晶粒全部被吞并为止。由于这些少数长大晶粒的长大动力学以及显微组织与一次再结晶相似,所以有时称这种晶粒的不均匀长大过程为二次再结晶。图 12-89 所示为 $w_{\text{Si}} = 3\%$ Fe-Si 合金二次再结晶早期的晶粒组织。

二次再结晶必须超过一个十分确定的最低温度才发生。二次再结晶的大晶粒并不是由重新形核长大而获得的,它仅是原来一次再结晶的一些特殊晶粒经历一定孕育期后长大而成。这些特殊晶粒比一次再结晶晶粒平均尺寸大得多,并且它们的晶体学取向一定偏离一次再结晶组织。

发生二次再结晶的前提是必须有某些抑制因素,如弥散相抑制、织构抑制、厚度抑制及表面能控制等,这是因为只有一般晶粒很慢长大时,特殊大的晶粒才能有效地长大。在这样的前提下,要实现二次再结晶必须有某些晶粒能摆脱抑制长大的因素。图 12-90 所示为高纯铝的再结晶图,可以看到在大形变量和高温退火条件下出现二次再结晶。

对于弥散质点抑制晶粒正常长大的情况,当加热到更高温度时,由于质点的不均匀分布和不均匀溶解,在较少弥

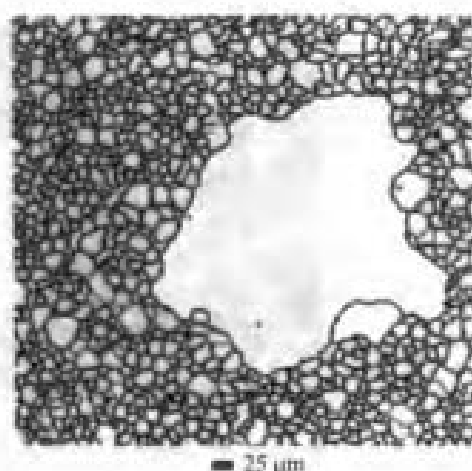


图 12-89 Fe-Si 合金二次再结晶早期的组织

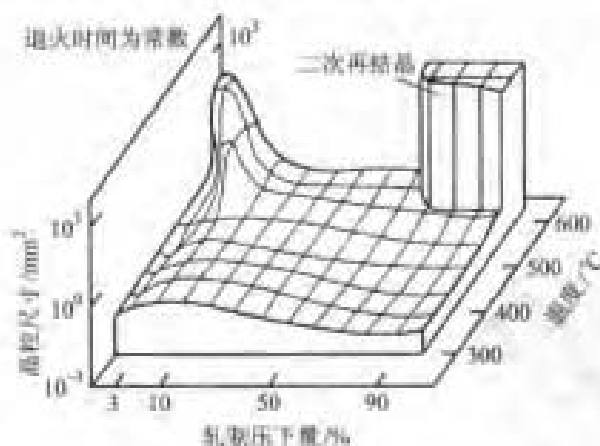


图 12-90 高纯铝的再结晶图

散质点以及质点尺寸较小的地方会有某几个晶粒的界面可以摆脱钉扎而迁动,结果发生二次再结晶。这样的二次再结晶过程一般不会产生二次织构。图 12-91 所示为形变 $w_{Al_2O_3} = 1\%$ 的 Al-Mn 合金中不同温度退火的晶粒直径随退火时间的增大情况。图 12-91 中水平虚线是铝板的厚度。第二相粒子的溶解温度是 625°C , 在 650°C 退火没有粒子的析出,晶粒均匀长大; 600°C 退火,粒子均匀钉扎,晶粒难以生长; 625°C 退火时,正好在第二相的溶解温度附近,少数区域粒子溶解,在这些区域晶粒得以充分生长(如图中的竖直点画线所示),而大部分区域仍受粒子钉扎,出现二次再结晶。

对于一次再结晶后存在锋锐织构抑制晶粒正常长大的情况,当偶然有少数晶粒的取向显著偏离织构的取向时,这些晶粒的界面能一定比其他晶粒的界面能高,即它更易迁动。当加热到更高温度时,这些晶粒就以比其他晶粒大得多的速率长大。这样的二次再结晶过程也不会产生锋锐的二次织构。如果在许多正常的一次晶粒中有少数晶粒处于特殊位向,它们的界面有很高的迁移率,在晶粒长大时,这些晶粒会快速长大,这样的二次再结晶过程会形成锋锐的二次织构。具有立方织构的铝、铜、镍合金和铁硅合金都是因为这种原因发生二次再结晶的例子。

对于板材晶粒正常长大受到厚度抑制的情况,因为晶粒都贯穿板厚,晶粒的表面能就起重要作用。不同晶面的表面能不同,那些在板面上表面能低的晶粒有利于长大,这就会使晶粒不均匀长大。这样的二次再结晶过程必然会伴随二次结构,结构的发展受表面能各向异性所控制。表面吸附杂质或退火时炉气气氛都会影响表面能,从而影响结构的发展。例如 $w_{Si} = 3\%$ 的 Fe-Si 硅钢片, $\{110\}$ 和 $\{001\}$ 面的表面能比较低。当正常晶粒长大为板厚抑制时,通过二次再结晶获得 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 高斯织构;若适当控制预先的压力加工过程以及高温退火炉气气氛,则二次再结晶可获得 $\{100\} \langle 001 \rangle$ 立方织构。图 12-92 所示为硅钢的二次再结晶组织。

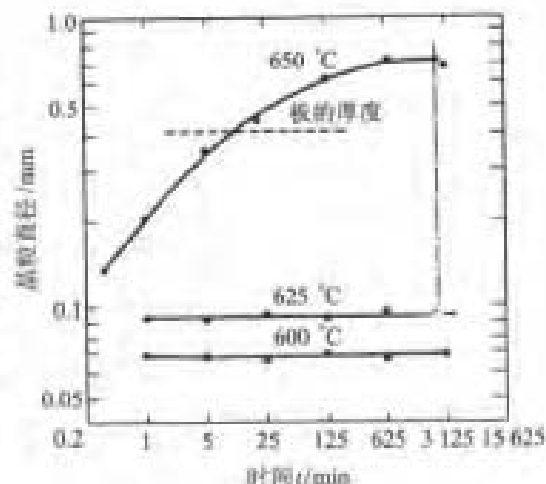


图 12-91 $w_{Mn} = 1\%$ 的 Al-Mn 合金中出现的二次再结晶

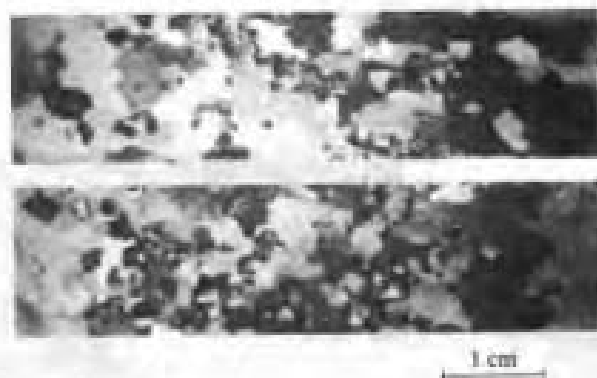


图 12-92 硅钢的二次再结晶组织

12.6.4 有序合金的再结晶

有序合金与纯金属再结晶行为的一个本质差异是在退火过程中可能出现有序化转变。有序合金形变机制比纯金属复杂,形变后在高于有序化临界温度 T_c 退火时将转变为无序的结构,而在低于临界温度再结晶时会伴随有序化。与形变的过饱和固溶体再结晶时会伴随脱溶转变相似,这也是一种复合型转变。图 12-93 所示为 $(Co_{10}Fe_{20})_3V$ 和 Cu_3Au 两种有序合金再结晶 50% 的时间 t_{50} 与退火温度的关系。从图 12-93 中看到,在 T_c 临界温度 t_{50} 出现突变,这是因为再结晶伴随有序转变时需要更长的时间。图 12-94 所示为无序的 Cu_3Au 轧制 86%, 在 380 °C 退火 96 h 后的组织。可见,再结晶晶粒内发生了有序转变而出现反相畴界。

12.6.5 热加工过程的回复和再结晶

材料再结晶温度以上的加工过程称为热加工。在加工过程中伴随发生的回复过程和再结晶过程称为动态回复和动态再结晶,即是说它们是在形变过程同时发生的回复和再结晶。热加工完毕(或中断热加工过程)去除外力后,加工时进行的回复和再结晶过程还会继续进行,但这时的回复过程和前面讨论的无外力作用下的回复过程一样,称之为静态回复。加工时正在进行的

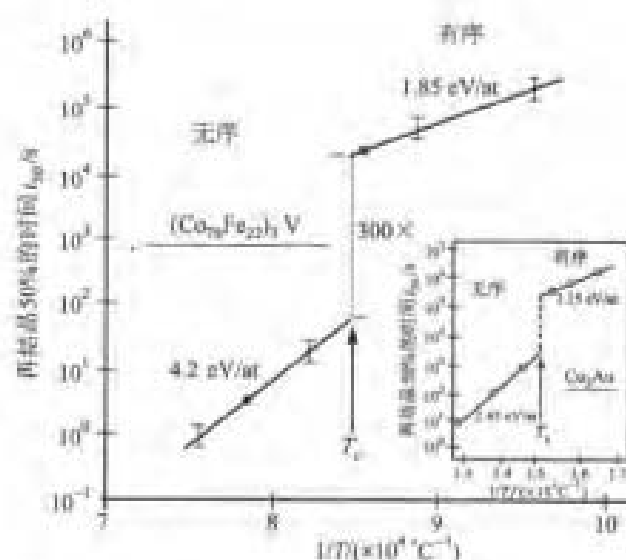


图 12-93 经 50% 轧制的两种有序合金
再结晶 50% 的时间与退火温度的关系
(图中曲线边的数字是再结晶的表观激活能)

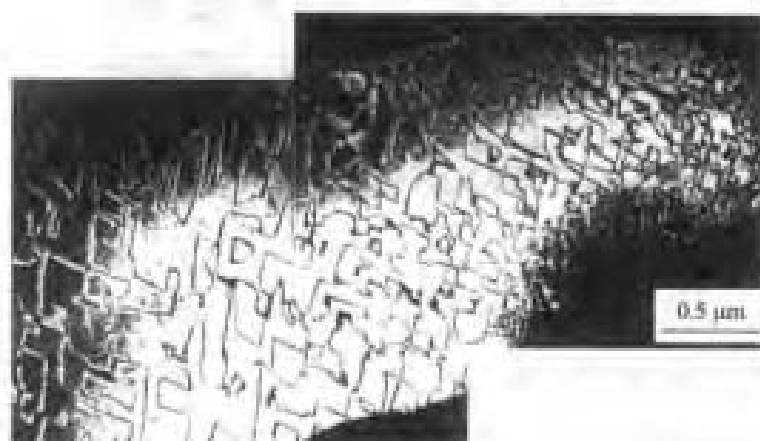


图 12-94 经 86% 轧制的无序 AuCu, 在 380 °C 退火 96 h 后
再结晶晶粒内出现的反相畴界

再结晶去除外力后可能发生两种情况:其一是在动态再结晶时已形成的再结晶核心以及正在推移的再结晶晶粒界面,不必再经过任何孕育期继续长大和推移,这一过程称亚动态再结晶;另一是经过一段孕育期后,在形变的基体上,重新形成再结晶核心并长大,这一过程和前面讨论的在无外力作用下的再结晶过程一样,称之为静态再结晶。虽然动态过程因形变硬化和软化机制同时开动而引起和静态过程不同的一些特点,但动态与静态过程具有很多相同的特征。下面介绍动态回复和动态再结晶的基本概念。

12.6.5.1 动态回复

在热加工过程中,一方面因形变使位错不断增殖和积累,另一方面,通过热激活使位错偶对消、胞壁锋锐规整化形成亚晶,同时亚晶合并等过程也在进行,这些过程因外加应力对小角度晶界移动和反号位错对消提供了附加的驱动力而以更快的速率进行,即在应变硬化的同时发生动

态回复。这两类相反的过程在热变形中相互消长的程度取决于被热加工金属材料的本性、形变速率和形变温度等因素。对于高层错能材料,位错的交滑移和攀移过程容易进行,因而热加工时容易发生动态回复,甚至回复过程可以完全和应变硬化平衡。这时,在应力-应变曲线上出现流变应力不随应变而变的稳态流变。在到达稳态阶段前,由于加工硬化速率大于回复速率,随着应变增加,位错密度增加,亚晶也在发展,晶粒伸长。在稳态流变阶段中,晶粒仍随流变方向伸长,但位错密度保持不变,回复所形成的亚晶保持等轴形状,并且其尺寸大体保持不变。图 12-95 所示综合描述了发生动态回复的应力-应变曲线以及显微组织的变化。另外,在稳态阶段中,虽然流变应力保持常数,但还没有达到显微组织的真正稳态,在亚晶界面张力以及位错密度的作用下,原来的晶界会发生局部迁动,使伸长晶粒的晶界变成锯齿状。

在同一个应变速率下,形变温度越高,动态回复进行得越快,因而在稳态流变阶段的位错密度越低,亚晶尺寸也比较大。在同一形变温度下,应变速率愈低,在相同的位错增殖积累条件下,有更多的时间进行动态回复,所以在稳态流变阶段的位错密度较低,亚晶尺寸较大。相反,当形变温度低或应变速率比较高时,稳态流变阶段的位错密度较高,亚晶尺寸较小。对于低层错能或中等层错能材料,回复过程不如高层错能材料容易,动态回复往往难以同步抵消形变时位错的增殖积累,当位错积累到一定程度后就会促发再结晶形核,即发生动态再结晶。

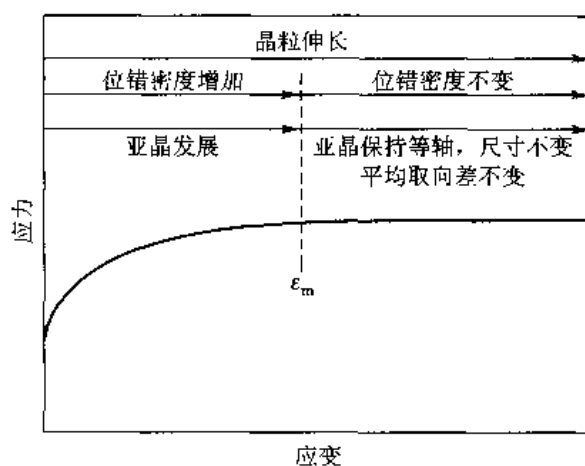


图 12-95 发生动态回复的应力-应变曲线
以及显微组织的变化(ε_m 是开始稳态流变的应变)

12.6.5.2 动态再结晶

具有低或中等层错能金属的回复过程比较慢,热加工过程中,动态回复未能同步抵消加工过程中位错的增殖积累,在某一临界形变条件下会发生动态再结晶。图 12-96 所示为 AZ31 镁合金的动态再结晶组织。在再结晶时,大量位错被再结晶核心的大角度界面推移而消除。当这样的软化过程占主导地位时,流变应力下降,应力-应变曲线出现峰值。由于在再结晶形核和长大的同时材料继续形变,再结晶形成的新晶粒也经受形变,即硬化因素又重新增加。当新晶粒内形变达到一定程度后,又可能开始第二轮再结晶。在这样复杂的硬化和软化叠加的情况下,应力-应变曲线有可能周期性地出现峰值。

材料发生动态再结晶时,应力-应变曲线可能出现单峰也可能出现多峰。当应变速率高或

者形变温度低时,应力-应变曲线出现 1 个宽而的单峰。当应变速率减小或者形变温度增加时,应力-应变曲线会从单峰过渡到多峰形状。图 12-97 所示为说明应变速率及形变温度对动态再结晶材料应力-应变曲线影响的例子。图 12-97(a)所示为含 $w_c=0.25\%$ 的碳钢在恒定温度下以不同应变速率扭转变形的真应力-应变曲线。从图 12-97(a)中可以看到只有应变速率小于 0.065 s^{-1} 时,应力-应变曲线才出现多峰形状。图 12-97(b)所示为含 $w_c=0.68\%$ 的以应变速率 $1.3 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 在不同温度下拉伸变形的应力-应变曲线。从图 12-97(b)中看出,在高于 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下形变时,应力-应变曲线才会出现多峰形状。出现单峰或多峰的简单解释是:在高应变速率或低的形变温度下,再结晶的速率慢,当第一轮再结晶未完成时就开始第二轮再结晶,所以,在应力-应变曲线出现第一个峰后,材料始终保持部分再结晶状态,应力-应变曲线就平滑化了;而在低应变速率或高形变温度下,往往在第一轮再结晶完成后才开始第二轮再结晶,这些过程重复,应力-应变曲线就出现多峰振荡的形状。下面进一步半定量地讨论这些现象。

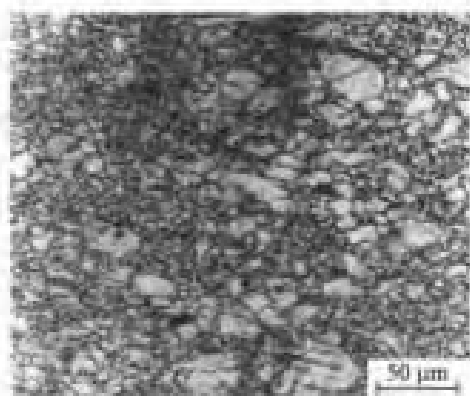


图 12-96 AZ31 镁合金 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 压缩 0.6 过程中出现的动态再结晶组织
(应变速率 0.01 s^{-1} , 热压后用水激冷以抑制静态再结晶)

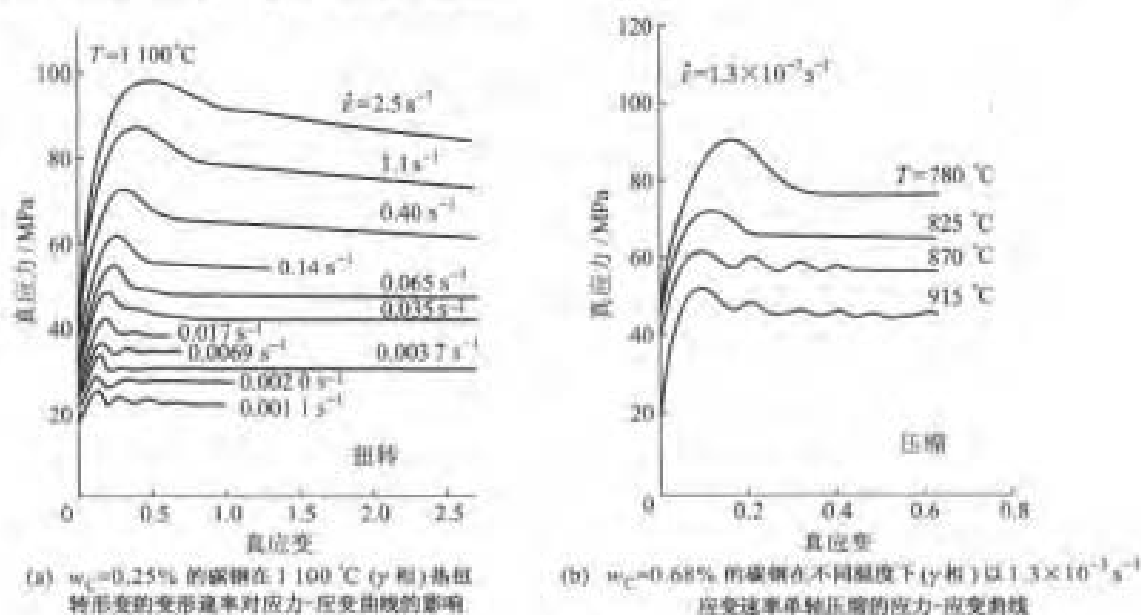


图 12-97 碳钢的动态应力-应变曲线

热加工时,材料中的位错必须积累到一定程度才能形成再结晶核心,即是要经历一定的孕育应变量 ε_0 , 才会开始再结晶。当开始再结晶后,应力-应变曲线就显示软化状态,即应力随应变增加而下降,相应出现第一个峰值。以 ε_0 表示出现第一个峰值时的应变值。实验时,观察到组织有少量再结晶(例如 2%)就确定为再结晶开始,由此确定 ε_0 值。但是少量再结晶还不足以立刻使整个试样软化,所以, ε_0 一般总是略小于 ε_s 的。为了讨论方便,经常近似地认为 $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_s$ 。

从再结晶开始到再结晶完成(例如再结晶完成 98%)需要经历一段时间,与此同时形变继续进行。在这段时间内所对应的应变增量 ε_x (即完成再结晶时对应的应变 ε_c 和 ε_s 的差值)称为长大应变,一般近似地认为 $\varepsilon_x \approx \varepsilon_c - \varepsilon_s$ 。热加工的应力-应变曲线出现单峰形状或是周期的多峰形状取决于 ε_c 和 ε_s 的相对大小。当 $\varepsilon_c > \varepsilon_s$ 时,对应于低应变速率或高加工温度下热加工的情况。应变达 ε_c 大小后,发生第一轮再结晶,相应应力-应变曲线出现第一个峰值。由于 $\varepsilon_c > \varepsilon_s$,所以在再结晶开始到终了期间,所有再结晶区域的重新加工硬化不可能积累达到孕育应变 ε_s 的应变值,因而不会在已经再结晶了的地方出现第二轮再结晶。在这种情况下,加工过程由两个相反的过程重叠:一是应变硬化,它包括在未再结晶区域及已进行第一轮再结晶区域应变硬化;另一是第一轮再结晶继续进行的软化过程。在早期,再结晶速率逐渐增加,软化过程起主导作用,整体的应力-应变曲线表现为软化状态。在再结晶后期,再结晶速率越来越慢,硬化过程越来越起主导作用,往往在还没有完成再结晶时整体的应力-应变曲线表现为硬化状态,即应力随应变的增加而增加。当早期再结晶区域的应变积累达 ε_c 的应变值时,第二轮再结晶开始,整体的应力-应变曲线又开始出现软化状态,便出现第二个峰值。如此继续下去,应力-应变曲线会周期性地出现峰值。当 $\varepsilon_c < \varepsilon_s$ 时,对应于高应变速率或低加工温度的情况。同样,在应变达 ε_c 大小后,发生第一轮再结晶,相应的应力-应变曲线出现峰值。由于 $\varepsilon_c < \varepsilon_s$,当第一轮再结晶进行一定分数后,最早再结晶处可能积累了 ε_s 大小的应变值,在那里就开始第二轮再结晶。整体的应力-应变曲线继续表现为软化状态。这些过程继续,使得在同一时刻可以发生不止一轮的再结晶,而每一轮再结晶都处在各自的不同阶段(再结晶的分数不同),最后会达到具有从 0 到 ε_c 不同大小应变各个区域的平衡分布。这时,总体的流变应力是各个不同区域不同流变应力的平均值,应力-应变曲线会出现稳态流变,应力-应变曲线只出现单一的峰值。

Luton 和 Sellars 用计算机模拟了热加工的应力-应变曲线,结果如图 12-98 所示。其中图 12-98(a)所示为 $\varepsilon_c > \varepsilon_s$ 的情况,应力-应变曲线规则、周期性地出现峰值。图 12-98(b)所示为 $\varepsilon_c < \varepsilon_s$ 的情况,应力-应变曲线只出现一个峰,最后曲线趋于一个稳定值。由于模拟时条件是简化了的,所以它和真实曲线有所差异。例如它的曲线出现周期峰是很规则的,并且可以无限地周期延续下去。事实上,实验表明,应力-应变曲线的峰值逐渐减小,经 2~8 个周期后峰会完全消失;又例如模拟曲线在峰值处的应变以及达到稳态的应变都比实测大两倍,而稳态流变应力则比实测低。这些差异是模拟曲线没有考虑动态回复的影响,认为 ε_s 是常数;也没有考虑再结晶核心往往在晶界形成的事实。后来 Sandstrom 和 Lagneborg 提出的模型把在动态再结晶同时发生的动态回复以及再结晶时晶粒尺寸变化考虑进去,近似认为流变应力只由亚晶内平均位错密度所决定,而再结晶界面推移的驱动力则由亚晶界内的位错密度决定。当亚晶界内的位错密度达到某一临界值后晶界迁动而成为再结晶核心。假设了移动界面前后的位错密度分布,可推算出单峰以及多峰的应力-应变曲线。根据界面迁动使位错密度分布越来越不均匀,使得多峰应力-应变曲线在大应变下峰逐渐消失。这个模型还可以半定量地估计应变速率对稳态时晶粒尺寸 D_s 的影响。

因为低应变速率和高形变温度的作用相似,同样,高应变速率和低形变温度的作用相似,所以通常用一个概括了变形温度 T 及应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 的参数 Z (Zener-Hollomon 参数)来描述热加工参数。 Z 定义为

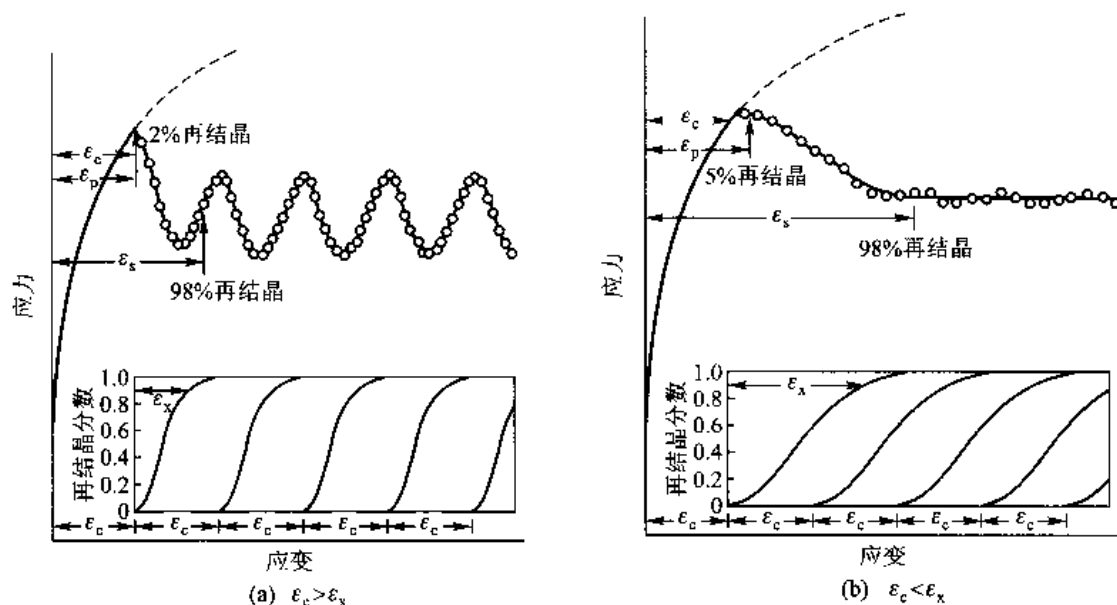


图 12-98 用计算机模拟动态再结晶的应力-应变曲线

$$Z = \epsilon \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) = F(\sigma_m) \quad (12-47)$$

式中, Q_0 为再结晶表观形变激活能(和应力几乎无关); R 为摩尔气体常数; σ_m 是应力-应变曲线第一个峰的流变应力值。因为 σ_m 随 ϵ 而变, 所以 Z 可以表示为 σ_m 的函数。不同的文献描述的 Z 和 σ_m 关系不同, 它们分别把 Z 表示为 σ_m^n 、 $\exp(\beta\sigma_m)$ 或 $[\sinh(\alpha\sigma_m)]^n$ 等函数, 其中 n 、 α 、 β 等为常数。总的来说, Z 的数值大对应 σ_m 也大。以 Z_c 表示应力-应变曲线从单峰过渡到多峰的临界 Z 值。实验表明, Z_c 和热加工材料的原始晶粒尺寸 D_0 有关, 也和稳态晶粒尺寸 D_s 有关。

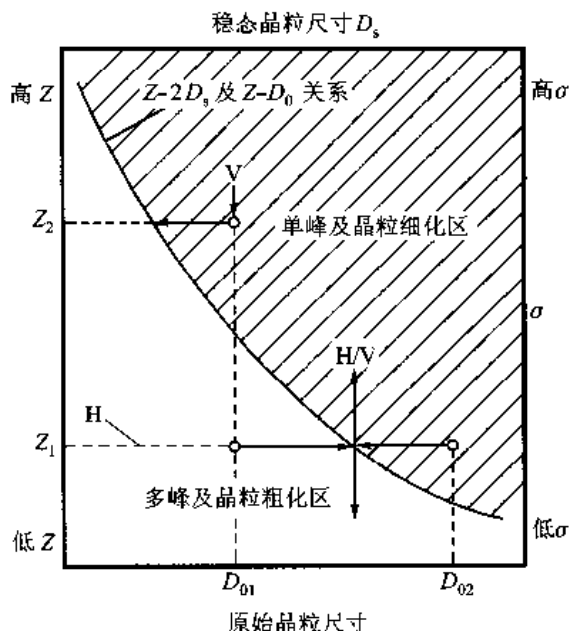


图 12-99 两种类型动态再结晶的显微组织机制示意图

从图 12-99 看出,当 $2D_s \leq D_0$ 时,应力-应变曲线是单峰的,并且动态再结晶时发生晶粒细化;当 $2D_s \geq D_0$ 时,应力-应变曲线是多峰的,并且动态再结晶时发生晶粒粗化。可以找出 $Z-2D_s$ 曲线作出区别两种类型动态再结晶显微组织机制的图形。图 12-99 所示为这类显微组织机制图形的示意图。图 12-99 中画出了 $Z-2D_s$ 曲线,如果 $Z-D_0$ 的状态点在曲线上侧(即阴影线区域),其应力-应变曲线是单峰的,并且动态再结晶发生晶粒细化;如果 $Z-D_0$ 的状态点在曲线下侧区域,其应力-应变曲线是多峰的,并且动态再结晶发生晶粒粗化。如果固定 Z 值,即固定应变速率 $\dot{\epsilon}$ 和形变温度的配合,原始晶粒尺寸 D_0 大于该 Z 值所对应稳态晶粒尺寸两倍($2D_s$)时,应力-应变曲线是单峰的,晶粒细化直至尺寸达到 D_s 为止;如果 D_0 小于该 Z 值所对应稳态晶粒尺寸两倍($2D_s$)时,应力-应变曲线是多峰的,晶粒粗化直至晶粒尺寸达到 D_s 为止。图 12-99 中各点所联系的水平线以箭头指向表明在某一固定 Z 值下动态再结晶时晶粒尺寸变化的方向。在生产实际中,选择适当的加工温度 T 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的配合,即选择适当的 Z 值以达到控制热加工后晶粒大小的目的。

+++++

例题 12-15 动态再结晶与静态再结晶的主要区别是什么?

解 主要差异在于再结晶时新晶粒受力的情况不同。动态再结晶的新晶粒一直受力的作用,新晶粒在未充分生长时受力的作用晶粒内位错又不断增多;晶粒取向主要是形变织构对应的取向。而静态再结晶新晶粒内缺陷很少,在形状上常是等轴晶,与长条状形变晶粒有大的差异,且取向通常与形变晶粒不同。

+++++

概括来说,动态再结晶的一般特征如下:

(1) 材料发生动态再结晶时其应力-应变曲线出现 1 个宽阔的峰或多个峰,这取决于 Z 值和原始晶粒尺寸 D_0 。

(2) 到达某一临界应变变量 ϵ_c 才会开始动态再结晶,这个临界值比峰值应变略低。峰值对应的应力 σ_m 与 Z 相关。

(3) ϵ_c 随应力 σ 或 Z 值的降低而降低。

(4) 动态再结晶的稳态晶粒尺寸 D_s 随着应力 σ 减小而增加。

(5) 虽然原始晶粒小使动态再结晶加速,但流变应力和稳态晶粒尺寸 D_s 几乎与原始晶粒尺寸无关。

(6) 虽然在非常低的应变速率和很大原始晶粒尺寸时动态再结晶也会在晶粒中形核,但通常都在原来的晶界上形核。

12.6.6 无机材料的再结晶

塑性变形是再结晶的先决条件,大多数无机材料因位错的迁移率太低而在室温下几乎不能变形,因此,陶瓷材料的静态再结晶不会发生。但在高温下陶瓷具有一定的韧性,热激活可以帮助位错的运动,形变时有位错增殖,从而可以发生动态再结晶。同样也观察到陶瓷中发生金属中出现的组织与性能间的关系。此外,陶瓷中还出现旋转式动态再结晶,即形变时形成小角度晶界(亚晶)。随着形变量加大,亚晶间的取向差逐渐加大,最后形成大角晶界,但是大角晶界没有明显移动。高温大应变下也出现金属中常见的动态再结晶,如图 12-100 所示。

近些年,金属间化合物(中间相)的再结晶行为也得到重视,进行了较多的研究,因篇幅限

制,这里不再讨论。

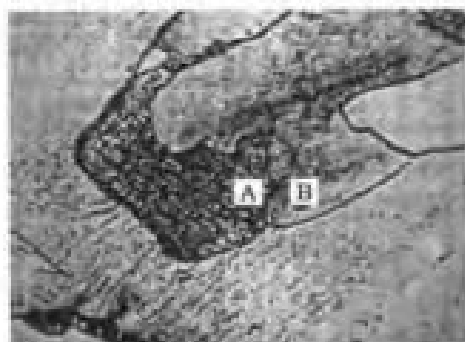


图 12-100 NaCl 在 480 °C 压缩变形时发生动态再结晶($\sigma = 3.4 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 71\%$ 。晶粒 B 长入晶粒 A, A 晶粒内已多边形化)

12.6.7 再结晶组织

具有形变组织的材料在再结晶退火时会再度获得组织,这称为再结晶组织或退火组织。再结晶组织可能和原来的形变组织一致,但更经常的情况是和原来的形变组织完全不同。退火组织在晶粒长大过程中还会继续发展。少量其他元素的加入也能改变再结晶组织。另外,虽然普遍注意到形变组织和再结晶组织间的关系,但是,形变前材料的取向对再结晶组织也起很大的作用。

再结晶组织是十分复杂的,这里不可能对金属再结晶组织进行全面描述,仅以一些典型金属为例进行说明。

12.6.7.1 典型金属和合金的再结晶组织

图 12-101 所示为典型立方结构金属再结晶后组织类型的不同表达方式。利用该图可以根

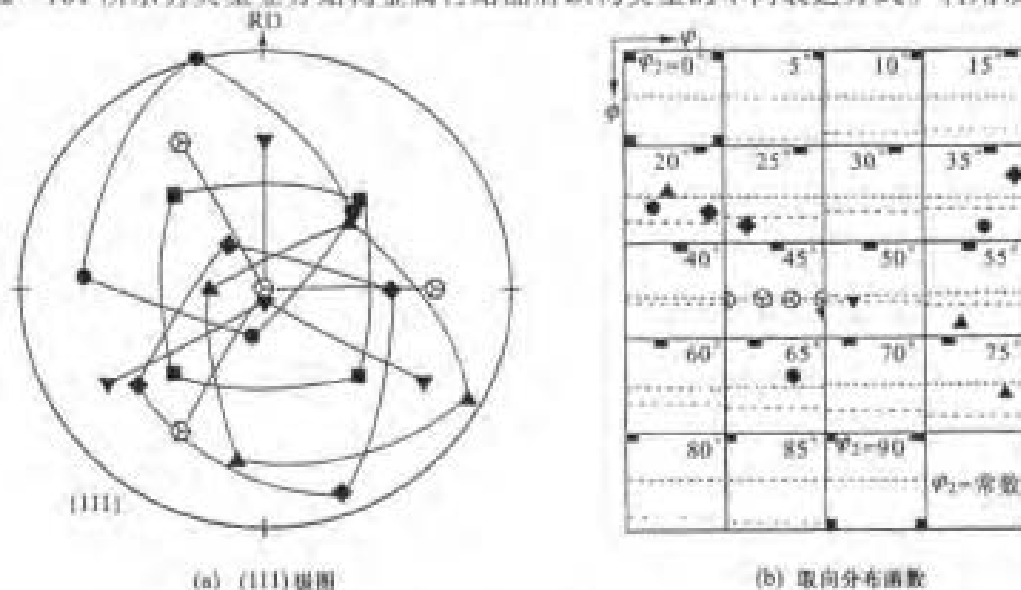










图 12-101 典型立方结构金属再结晶后的组织类型

方便地确定织构类型。

表 12-4 立方结构金属中的主要再结晶织构

织构类型	$\{hkl\} \langle uvw \rangle$	欧拉角 $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	符号
立方织构	$\{001\} \langle 100 \rangle$	$0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$	
R 取向的再结晶织构	$\{123\} \langle 63 \bar{4} \rangle$	$59^\circ, 37^\circ, 63^\circ$	
	$\{124\} \langle 21 \bar{1} \rangle$	$57^\circ, 29^\circ, 63^\circ$	
	$\{236\} \langle 38 \bar{5} \rangle$	$79^\circ, 31^\circ, 33^\circ$	
	$\{258\} \langle 1 \bar{2} 1 \rangle$	$47^\circ, 34^\circ, 22^\circ$	
	$\{554\} \langle 22 \bar{5} \rangle$	$90^\circ, 61^\circ, 45^\circ$	
其他织构	$\{111\} \langle 11 \bar{2} \rangle$	$90^\circ, 55^\circ, 45^\circ$	
	$\{111\} \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$	$0^\circ, 55^\circ, 45^\circ$	

1. 面心立方金属的再结晶织构

再结晶织构和形变织构有密切关系。面心立方金属和合金的形变织构已在第 9 章讨论过, 这里不再重复。变形量很大的冷轧铜及中等和高层错能的金属和合金退火后的再结晶织构含有很强的 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 立方织构组分含量。如果层错能比较低, 因为产生退火孪晶, 故还会含上述织构的镜面对称取向组分 $\{236\} \langle 38 \bar{5} \rangle$ 。含 P 的铜合金, 随着 P 的加入, 立方织构组分很快消失, 然后高斯织构组分含量增长; 含 Ge 的铜合金也有少量的高斯织构组分。除了合金元素能使再结晶的立方织构组分含量降低外, 原始粗晶粒、低退火温度等也会降低再结晶织构中立方织构组分的含量。铝在冷轧后退火会生成较锋锐的再结晶织构。经低形变量轧制的铝板在 450°C 退火时, 主要发生回复和原位再结晶, 冷轧织构仍保留。经中等轧制形变量 (冷轧 70%、90%) 的铝板在退火时出现黄铜型 $\{110\} \langle 11 \bar{2} \rangle$ 和立方型 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 织构, 但仍有部分形变织构保留下来。经高轧制变形量的铝板退火时, 主要出现 R 织构 $\{124\} \langle 21 \bar{1} \rangle$ 和立方织构 $\{100\} \langle 100 \rangle$ 。这两种织构组分含量的多少与铝板的纯度有关。高纯铝的立方织构较强, R 织构较弱。

图 12-102 所示为 Zn 含量对 Cu-Zn 合金形变织构和再结晶织构的影响。因为 Zn 是降低层错能的, 所以改变形变机制和形变织构 (铜型变为黄铜型) 而最终影响再结晶织构。图 12-102 中的织构类型可对照图 12-101 及表 12-4 中列出的相关资料。

2. 体心立方金属的再结晶织构

低碳钢板是工业上大量使用的材料, 所以, 对 Fe-C 合金的再结晶织构有比较多的关注。工业纯铁冷轧织构主要由 α 取向线上的织构和 γ 取向线上的织构组成 (见 9.7.3.1 节)。再结晶退火后, α 取向线 (晶粒的 $\langle 110 \rangle$ 平行于轧向) 的织构会消失, γ 取向线 (晶粒的 $\{111\}$ 平行于轧面) 织构则随退火时间逐渐增强。低碳钢也有这种变化。图 12-103 所示为冷轧减缩量为 85%

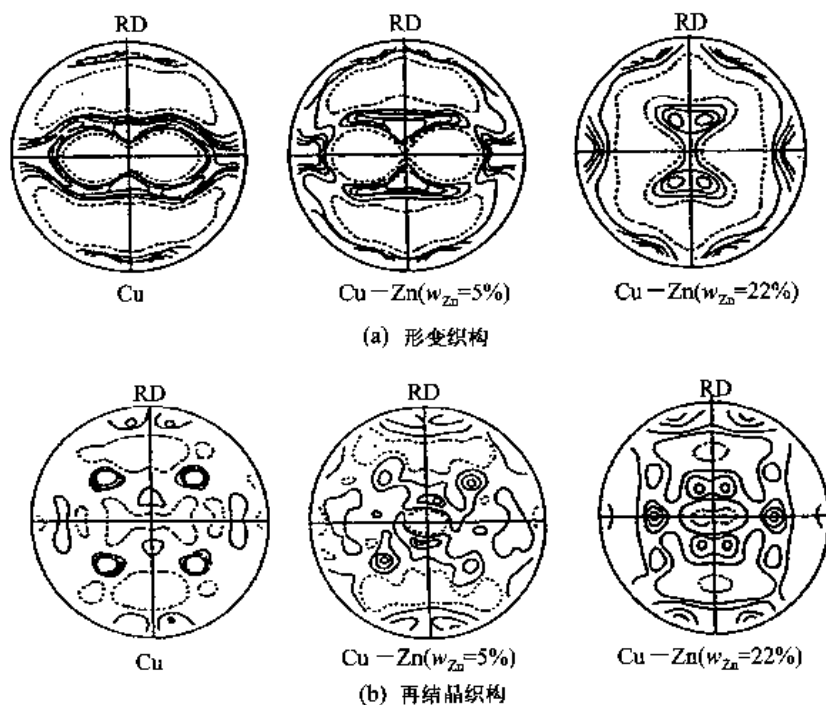


图 12-102 Zn 含量对 Cu-Zn 合金形变组织和再结晶组织的影响, (111) 极图

的钢在 700 °C 退火再结晶后的组织变化对比。从图 12-103 中可以看出 α 取向线的组织会消失, γ 取向线组织则为再结晶组织。

12.6.7.2 晶粒长大时组织的发展

晶粒长大时的组织变化有两种情况: ①由不同的组织组分取代原来的组织组分; ②保留原来的组织, 并使组织更锋锐、更强。第一种情况通常在二次再结晶时发生。例如冷轧钢板, 原来的立方组织被以 $\langle 111 \rangle$ 旋转 $30^\circ \sim 40^\circ$ 的新取向取代; 又例如银和 Cu-Zn (黄铜, $w_{Zn} = 30\%$), 原来的低层错类型 $|236| \langle 385 \rangle$ 组织被 $|110| \langle 112 \rangle$ 组织所取代; 再例如 Al-Mg 合金 ($w_{Mg} = 3\%$), 原来的立方组织被靠近 $|013| \langle 231 \rangle$ 的组织所取代。第二种情况通常在一般商业合金中发生, 因为商业合金含有足够多的弥散第二相以抑制晶粒的长大, 使它不易发生晶粒的非正常长大。例如 Fe-Si (bcc 结构) 合金, 因为含 MnS 粒子, 使高斯组织 $|110| \langle 001 \rangle$ 随晶粒长大而加强, 其原因是 MnS 粒子溶解时不均匀分布所致。图 12-104 所示为 Fe-Si (bcc) 合金高斯组织 $|110| \langle 001 \rangle$ 随晶粒长大而加强的例子。

12.6.7.3 再结晶组织理论

再结晶组织的本质取决于新晶粒的取向以及这些晶粒形核和长大速率的相对关系。长期以来对于再结晶组织的形成机制存在着争论, 现在有取向形核理论和取向生长理论两类不同观点。众所周知, 再结晶核心在形变基体中已经存在, 除非发生形变孪晶可以改变取向外, 不可能有其他取向存在。事实上, 再结晶组织一般都与形变组织不同, 所以不论什么理论, 首要的问题是解释新的取向是如何产生的。下面分别介绍这两种观点。

1. 取向形核理论

在形变组织基体上形成特定晶体学取向的核心, 这些核心长大而成的晶粒必然会具有相对于基体位向的某种特定取向。因为基体是择优取向的, 所以这些晶核长大后的晶粒也必然具有

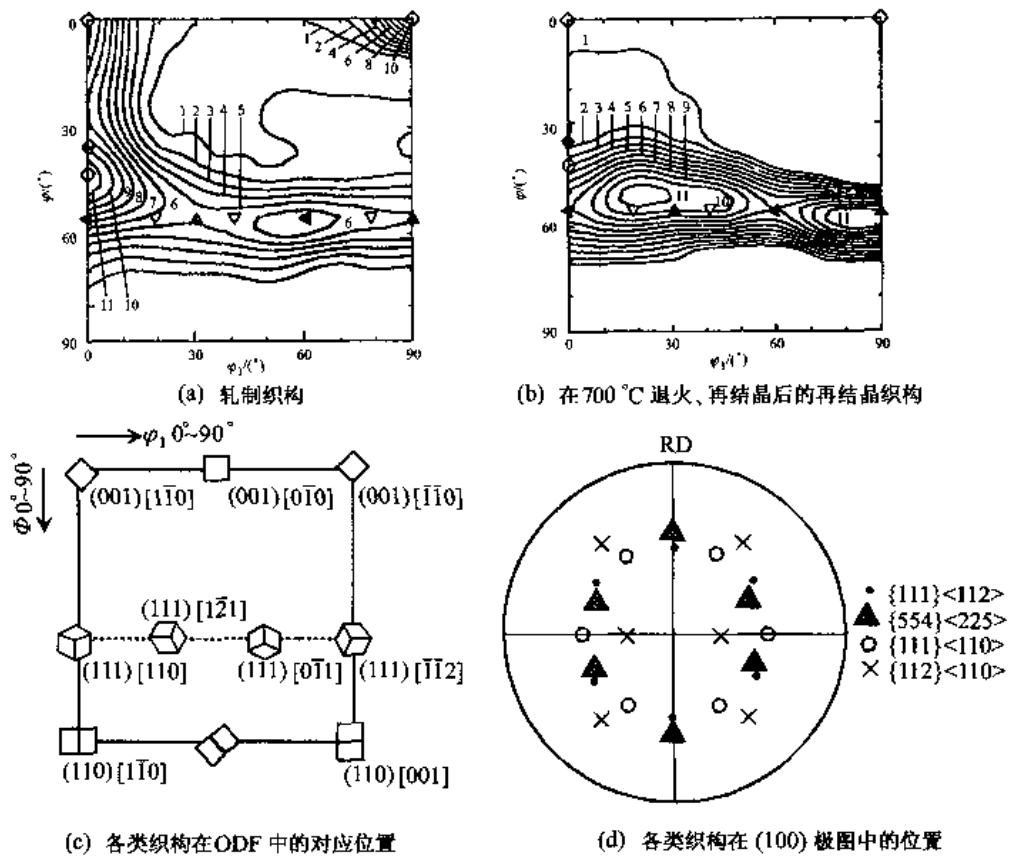
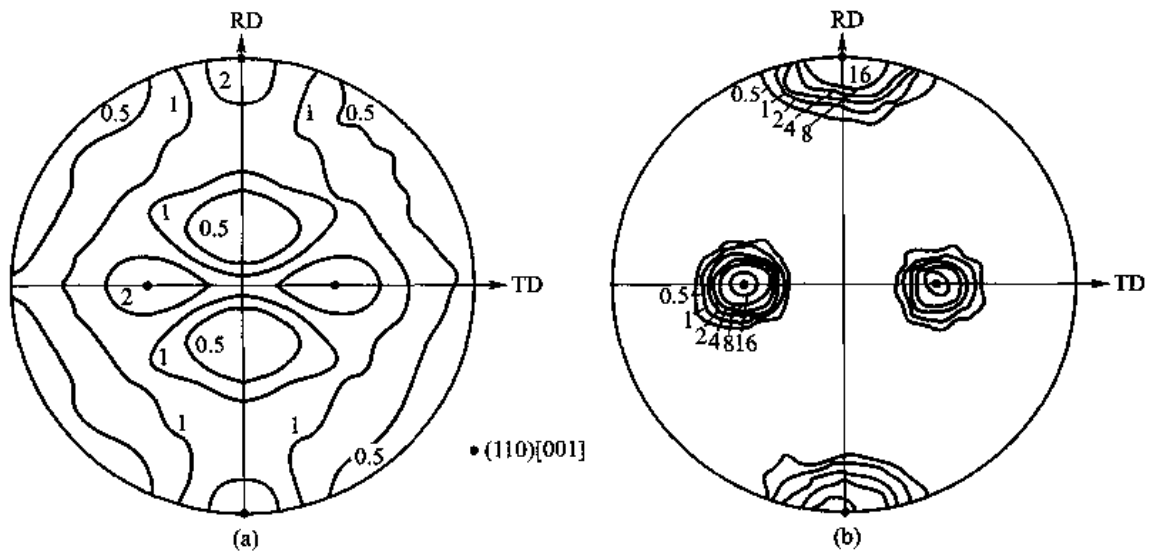


图 12-103 冷轧减缩量为 85% 的钢在 700 °C 退火再结晶后的结构变化对比

图 12-104 Fe-Si 合金 (bcc 结构) 二次再结晶时形成的强高斯织构 $\{110\} \langle 001 \rangle$, $\{100\}$ 极图

择优取向。例如,经热轧的面心立方晶体,一般具有立方 $\{001\} \langle 100 \rangle$ 织构,冷轧形变过程会逐渐转向 S 取向 $\{123\} \langle \bar{6}34 \rangle$ (见 9.7.3.1 节),在转动过程中形成具有取向梯度的过渡带,在过渡带中有一些立方取向晶体残留在转动的轨迹各处。因这些立方取向晶体附近的取向梯度比较大,在再结晶退火时它们就成为再结晶核心,结果最后形成很强的再结晶立方织构。有一些金属

和合金的再结晶组织与冷轧前的初始组织有密切关系,往往再结晶组织就是冷轧前的初始组织,这种现象和取向形核有关。由于再结晶过程比较复杂,影响再结晶的因素很多,因此在很多情况下再结晶时不一定完全是取向形核,即使是取向形核为主导的过程,也不可能完全排除其他取向核心的形成。

2. 取向长大理论

该理论认为再结晶核心不必是有特殊取向的,但只有那些相对于形变基体有特殊取向关系的核心才具有较大的长大速率,其他取向核心因其界面迁移速率太慢,在竞争生长中被淘汰。结果,再结晶后具有与形变基体取向有关的组织。这些具有高迁移率特殊晶界的晶粒取向关系如表 7-2 中所列。例如,对于面心立方金属,有利于生长的取向关系是再结晶晶体相对于形变基体绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动约 40° ;对于体心立方金属,则是绕 $\langle 110 \rangle$ 轴转动约 27° ;对于密排六方金属,是绕 $\langle 0001 \rangle$ 轴转动约 30° 。支持取向长大理论的例子如:工业纯铝再结晶的 R 组织与形变的 S 组织相对于形变组织恰好有近似绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动约 40° 的关系,再结晶时 R 组织增长与 S 组织的减少同步进行。另外,在 R 组织基本形成后,又出现 $|001| \langle 310 \rangle$ 组织组分,这种取向与退火前的钢型 C 组织恰好也有绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动约 40° 的关系。又例如,IF 钢再结晶出现的 $|554| \langle 225 \rangle$ 组织,它和退火前 α 取向线的 $|112| \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 组织有绕 $\langle 110 \rangle$ 轴转动 27° 的关系。

取向形核理论和取向生长理论各有自身的实验依据,也有各自不能解释的实验现象,即有各自的局限性。一般认为,对于中等程度形变的单晶,取向长大毫无疑问是主要的控制机制。但对于多晶体,形变组织必然是比较漫散的,并且显微结构也比较复杂,再结晶组织主要由取向形核所决定,取向长大只在已经取向形核所确定的取向条件下起作用。

对于退火后保留的形变组织,一般认为决定性过程是取向形核。例如,应变诱发形核,原位(连续)再结晶等都是不改变原来晶体学取向的;又例如,通过适当的退火工艺获得大量和原来基体位向相同的核心,但抑制其长大,这样也可获得保留组织。

退火后究竟获得怎样的组织取决于一系列因素,这些因素诸如金属材料本身的性质、材料所含的杂质、原形变组织的类型以及退火温度等。若材料存在组织,必然使性能产生各向异性。适当控制再结晶组织,对于获得某些材料的特殊性能具有重要意义。例如,普通冲压用钢板如果存在组织,冲压后冲压件会出现薄厚不均,并且在冲压件边缘会出现一些凸出部分(称为制耳,见图 12-105),这是不希望的,在这种情况下要求尽量减小组织。对于超深冲钢板(无间隙原子钢,IF 钢),为了满足超深冲性能的要求,希望沿板面任何方向与板面法线的塑性应变比尽可能大,这样要求较强的 $|111|$ 面平行于板面的组织。又例如,电工用硅钢($w_{Si}=3.5\%$ 的 Fe-Si 合金)板的组织是二次再结晶组织,一般希望有高斯组织($|110| \langle 001 \rangle$ 组织,这种硅钢称为取向硅钢)和立方组织($|100| \langle 001 \rangle$ 组织,这种硅钢称双取向硅钢),这种钢板有很好的软磁(即高磁感)性能。控制生成和减弱再结晶组织都具有实际意义,具体方法因材料和所需组织类型而异。



图 12-105 再结晶后 1050($w_{Si}=0.4\%$, $w_{Al}=0.25\%$)铝冲压时出现的制耳

12.7 烧结过程

12.7.1 固态烧结

烧结是一个古老的材料制备技术。现代的烧结技术是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料等多晶材料制备过程的重要手段。烧结过程可概括为把由粉体经成型而得到的具有一定外形的坯体(通常含 25% ~ 60% 的气孔)在低于熔点的温度下转变为具有一定显微结构致密烧结体的物理过程(如图 12-106 所示)。烧结过程的工艺条件直接影响烧结体的显微组织,如晶体、玻璃体和气孔等相组分的尺寸及其分布等,从而也直接影响烧结材料的物理和化学性能。因此,了解粉末坯体烧结过程的现象和机理,了解烧结动力学及其影响烧结的因素对控制和改进材料的性能有着十分重要的实际意义。

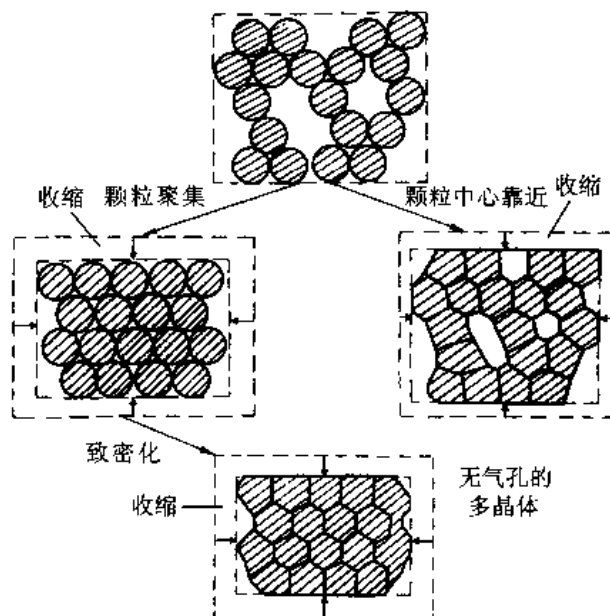


图 12-106 烧结现象示意图

1. 固态烧结的初期动力学

固体粉料组成的素坯开始烧结后,颗粒间的接触面逐渐扩展,颗粒中心间距不断减小,素坯发生明显收缩。把素坯收缩率在 0 ~ 5% 范围内的烧结进程称为初期阶段。在这一阶段,固态球形颗粒表面与其间颈部(图 12-107)区域内所存在的化学位梯度将导致物质向颈部发生迁移。例如,若颗粒表面与其颈部区域间有较高的蒸气压差,经由气相而进行的蒸发-凝聚传质过程则很容易发生;若材料体系的蒸气压较低,则物质迁移往往通过固相表面、晶格、晶界等扩散来进行。表 12-5 中结合图 12-107 给出了各种扩散途径的描述。在素坯的烧结初期,表中所列的传质过程均可能或多或少地发生。在这些传质过程中,传质速率最大的一种将视为初期烧结的主导传质机理。下面以库津斯基(G. C. Kuczynski)提出的双球几何模型为基础,对蒸发-凝聚传质机制的烧结初期动力学特点进行简单描述。

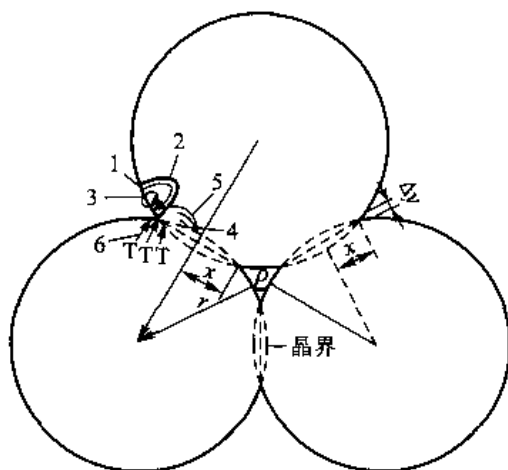


图 12-107 烧结初期物质迁移的可能途径

(图中数字表达的途径参阅表 12-5)

表 12-5 图 12-107 中所示的各种传质途径

图 12-107 中的示号	扩散途径	物质来源	物质抵达部位
1	表面扩散	表面	颈部
2	晶格扩散	表面	颈部
3	蒸发-凝聚	表面	颈部
4	晶界扩散	晶界	颈部
5	晶格扩散	晶界	颈部
6	晶格扩散	位错	颈部

颗粒表面具有正的曲率半径,而两颗粒相接触的颈部则有负的曲率半径,如图 12-108 所示。根据物理化学课程中学过的 Kelvin 方程并根据图 12-108 所示模型的几何参数,可得颗粒表面蒸气压 p_0 与颗粒间颈部处蒸气压 p_1 间的关系式为

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right) = \frac{\gamma M}{dRT} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \quad (12-48)$$

式中, γ 为表面能; M 为蒸气相的分子量; d 为材料的密度; ρ 与 x 分别为颈部的曲率半径和高度。引入由气体分子运

动论 Langmuir 公式推得的单位面积上分子的凝聚速率 $U_m = \alpha \Delta p [M/(2\pi RT)]^{1/2}$, 并考虑图 12-108 所示颗粒间颈部的表面积关系, 推得当凝聚速率等于颈部体积增长时 x/r 与颗粒尺寸、温度、时间以及蒸气压的关系为

$$\frac{x}{r} = \left[\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} p_0}{\sqrt{2}(RT)^{2/3} d^2} \right]^{1/3} \left(\frac{t}{r^2} \right)^{1/3} \quad (12-49)$$

该方程得到了 Kingery 等学者以具有较高蒸气压的氯化钠球进行烧结实验结果的证实。如图 12-109 所示, 颈部生长 x/r 随时间 t 的 $1/3$ 次方变化, 随烧结的进一步进行, 颈部的增长很快就趋于停止。此外, 蒸发-凝聚传质烧结机制的另一个特点是烧结过程伴随球形颗粒的椭圆化, 气

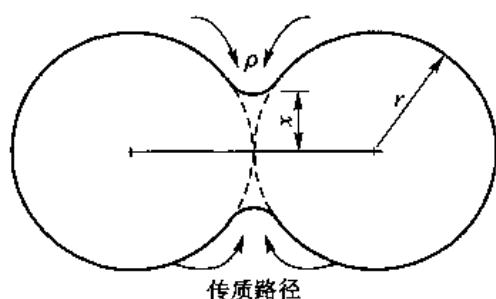


图 12-108 蒸发-凝聚传质机制

孔形状改变,而颗粒的中心距不变,因此不导致素坯的宏观收缩。

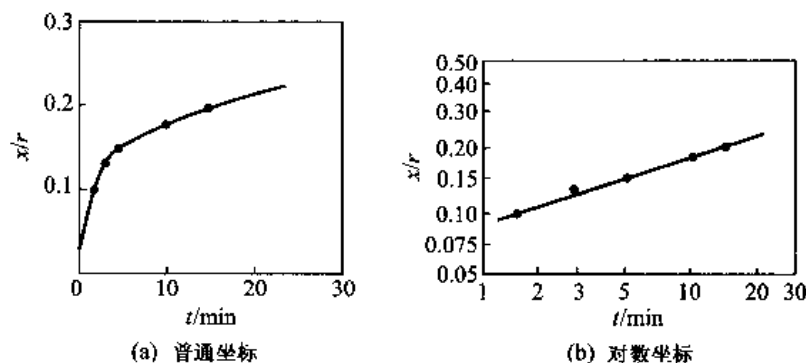


图 12-109 球形 NaCl 颗粒在 750 °C 下烧结颈部生长 x/r 和时间的关系

然而,在大多数固体材料中,由于高温材料蒸汽压低而使烧结所依赖的传质通过固体内质点的扩散过程来进行,这样一种烧结机制将使颗粒的中心距(即素坯尺寸)收缩。考虑如图 12-110 所示双球几何模型,其颈部面积和体积分别为

$$A = \pi^2 \frac{x^3}{2r}; V = \pi \frac{x^4}{4r} \quad (12-50)$$

由于颗粒颈部具有负的曲率半径,因而在达到热力学平衡时,颗粒颈部区域相对颗粒的其他部位应存在更高的空位浓度。与式(12-48)类似,作一级近似可以推得空位浓度差为 $\Delta C/C_0 = \gamma a^3/(k_B T \rho)$,传质时颈部体积增长速率可表示为

$$\frac{dV}{dt} = -D_v \frac{\Delta C A}{\rho} \quad (12-51)$$

此处 a^3 为扩散空位的原子体积; C_0 为颗粒表面处的空位浓度; D_v 为空位的扩散系数,它与自扩散系数 D^* 的关系为 $D^* = D_v C_0$ 。将上述各式予以整理可得:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\pi\gamma a^3 D^*}{k_B T} \right)^{1/5} \left(\frac{t}{r^3} \right)^{1/5} \quad (12-52)$$

随着初期烧结的进行,颗粒中心相互接近,素坯发生收缩使烧结体致密化。素坯的体收缩率与线收缩率由下式表示:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{5\pi\gamma a^3 D^*}{4k_B T} \right)^{2/5} \left(\frac{t^2}{r^6} \right)^{1/5} \quad (12-53)$$

正如图 12-107 及表 12-5 所示,固相材料烧结过程中还包括一些如表面扩散、晶界扩散等其他扩散烧结机制,用与上述相似的分析方法可得到以下相应烧结初期动力学方程:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{\gamma a^3 \delta D_s t}{k_B T r^4} \right)^{1/4} \quad (12-54)$$

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{\gamma a^3 W D_b t}{k_B T r^4} \right)^{1/6} \quad (12-55)$$

式中, δ 为原子间距; W 为晶界宽度; D_s 为表面扩散系数; D_b 为晶界扩散系数;其余各项意义如同

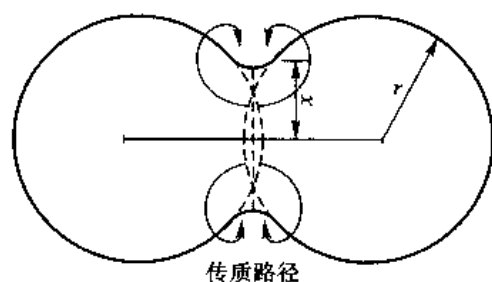


图 12-110 颗粒中心距收缩的双球模型

前述。式(12-54)中指数 n 的数值,不同的研究者提出的结果不同,Kuczynski 和 Rockland 认为 $n=7$ 。应该指出,在烧结的早期,表面扩散往往是重要和容易发生的,但与蒸发-凝聚类似,表面扩散机制不影响素坯的收缩率。

+++++

例题 12-16 某固体粉料的平均直径为 $6\text{ }\mu\text{m}$,在一定温度下烧结。经过 10 min 烧结后,其颈部生长率 x/r 为 0.1 。研究表明,该粉料的初期烧结为从晶界到颈部的晶格扩散传质过程。试求多长时间后,其颈部生长率 x/r 为 0.15 ? 如果把粉料的平均直径磨细为 $2\text{ }\mu\text{m}$,则经过 10 min 烧结后,其颈部生长率 x/r 为多大?

解 从晶界到颈部晶格扩散的初期烧结模型可表达为 $x/r \propto r^{-3/5} t^{1/5}$ 。当粉体的颈部生长率由 0.1 变为 0.15 时,所需时间可由下式求出:

$$\frac{(x/r)_1}{(x/r)_2} = \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^{1/5}$$

即

$$0.1/0.15 = (10\text{ min}/t_2)^{1/5}$$

得

$$t_2 = (0.15/0.1)^5 \times 10\text{ min} = 76\text{ min}$$

当粉体平均直径由 $6\text{ }\mu\text{m}$ 变为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 后,经 10 min 烧结,其颈部生长率 $(x/r)_3$ 可由下式求出:

$$\frac{(x/r)_1}{(x/r)_3} = (r/r')^{-3/5}$$

将 $r=3\text{ }\mu\text{m}$, $r'=1\text{ }\mu\text{m}$ 及 $x/r=0.1$ 代入,得

$$\frac{0.1}{(x/r)_3} = (3/1)^{3/5}$$

解出

$$(x/r)_3 = 0.19$$

+++++

2. 固态烧结中、后期动力学模型

在初期烧结阶段后,烧结过程使颗粒开始相互粘结,颈部扩大,气孔由不规则的形状逐渐变成由 3 个颗粒包围、相互连通的圆柱形管道。同时,晶界开始移动,出现晶粒平均尺寸增大的晶粒长大现象。一般认为,进一步烧结所依赖的传质以晶界和晶格扩散为主。此时,晶粒分布及空间堆积方式等均很复杂,这使描述该阶段烧结动力学变得十分困难。Coble 首先提出了一个简单的多面体模型,他认为此时的烧结由众多的十四面体堆积而成(如图 12-111 所示)。十四面体顶点是 4 个晶粒的交汇点,每个边是 3 个晶粒的交界线,这些边相当于圆柱形通道,成为进一步烧结的空位源。空位从圆柱空隙向晶界扩散,而原子作反向扩散使坯体致密化。根据这样一个理想的晶粒空间堆积体,Coble 近似地导出了多晶材料中烧结致密化或气孔率减小的动力学方程为

$$P = 10D_v \gamma a^3 \frac{(t_i - t)}{l^3 k_B T} \quad (12-56)$$

式中, D_v 为原子的晶格扩散系数; γ 为表面能; a^3 为空位体积; t_i 为气孔全部消除所需的时间; l 为十四面体的边长。

当多晶材料进入后期烧结时,气孔已由圆柱形孔道收缩成位于十四面体的 24 个顶点处的孤立气孔。根据相同的结构模型,Coble 导出了烧结体后期气孔率的关系式:

$$P = D_v \gamma a^3 \frac{6\pi(t_i - t)}{\sqrt{2}l^3 k_B T} \quad (12-57)$$

比较式(12-56)和式(12-57),可以看出,固态材料在烧结中、后期气孔收缩速率关系并无本质的差别,当温度和晶粒尺寸不变时,烧结体气孔率随时间线性地减小。Coble 的这一推导结果基

本得到了 Al_2O_3 烧结实验结果的验证。

3. 烧结过程中的晶粒长大与二次再结晶

晶粒长大与二次再结晶是伴随烧结中后期传质过程同时发生的现象。晶粒长大是无应变的多晶材料在热处理时,晶粒尺寸在改变其分布的情况下连续长大的过程;二次再结晶则是在烧结过程中少数大晶粒在消耗小晶粒的同时出现异常长大的过程。在固态材料烧结过程中,合理地控制晶粒长大十分重要,因为晶粒长大是否合理密切地关系到最终产品的致密化程度及其性能。

烧结过程晶粒均匀长大的驱动力是界面曲率造成的压力差,长大动力学遵循晶粒正常长大的公式(12-37),即晶粒直径 D 与时间 t 的关系如下:

$$D^2 - D_0^2 = ct$$

式中, D_0 是初始晶粒直径; c 是常数。晶粒长大后期,因为 $D \gg D_0$, 上式可近似写成

$$D = ct^{1/2} \quad (12-58)$$

一些氧化物材料晶粒生长的实验表明,式(12-58)的时间指数常在 $1/2 \sim 1/3$ 之间。这主要是晶界移动遇到了第二相夹杂物、杂质原子或气孔等阻碍,限制了晶粒的长大。图 12-112 所示描述了晶界移动时遇到夹杂物(或气孔)的 3 种情况。图 12-112(a) 所示为晶界遇到气孔,晶界移动速率 $v_b = 0$ 的情况。晶界越过气孔物时,晶界将减少与气孔横截面积大小相同的面积,即减少了相应的界面能量,从而使晶界继续推进的能力减小,甚至减弱直至界面变得平直,使晶粒生长逐渐停止。若当晶界推进力较大时,虽然晶界减少了能量,它仍可能越过气孔[如图 12-112(c) 所示]或带着气孔一起继续前进[如图 12-112(b) 所示]。应该指出,在烧结后期,严格控制温度,使晶界移动速率与气孔移动速率 v_p 相等,晶界带着气孔一起移动,是实现迅速排除气孔达到烧结体致密化的有效措施。过高的温度将使 $v_b \gg v_p$, 导致晶界越过气孔并使气孔包入晶粒的内部,这对烧结体的致密化产生十分不利的影响。

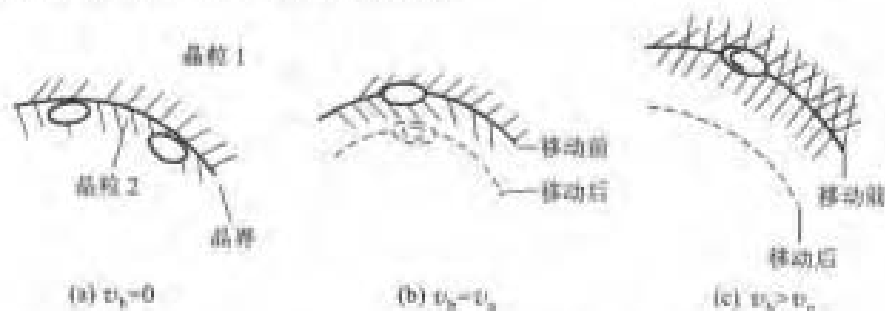


图 12-112 晶界移动碰到气孔的三种情况

在晶粒正常生长过程中,由于夹杂物对晶界移动的牵制可使晶粒长大难以超过某一极限尺寸 D_l 。正如式(12-46)所得出的晶粒长大极限尺寸一样, D_l 与夹杂物或气孔的平均直径 d 以及夹杂物或气孔的体积分数 f 间的关系为

$$D_l \propto \frac{d}{f} \quad (12-59)$$

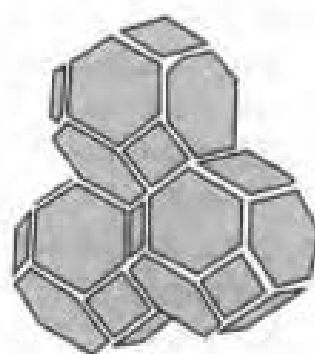


图 12-111 烧结中,后期晶粒的十四面体模型

在烧结初期,坯体内有许多小的气孔,故 f 值相当大,晶粒的初始尺寸 D_0 总是大于 D_1 ,所以晶粒无法长大。随着烧结的进行,小气孔不断沿晶界聚集或排除, d 不断增大,而 f 却不断变小,当 $D_1 > D_0$ 后晶粒便开始长大。进入烧结后期,气孔尺寸与体积分数都在进一步减小,并趋于恒定的比值使得烧结体中晶粒的长大逐渐受到抑制直至最后停止。

与晶粒正常长大不同,如果在烧结的中、后期在均匀基体中存在少数多边界的大晶粒,这些大晶粒会异常长大(即发生二次再结晶)。异常长大的晶粒往往不仅有较多的边界,同时晶界的负曲率也较大[见图(7-54(a))],晶界移动的驱动力比较大,使晶界可以越过气孔或夹杂物快速向邻近小晶粒中心推进。异常的大晶粒如此不断吞并周围的小晶粒,直至长大到与邻近大晶粒接触为止。在绝大多数情况下,晶粒异常长大对烧结体的致密化不利,因为晶界的快速移动使大量气孔包裹在晶粒内部,同时大晶粒异常快速长大而引入的大量结构缺陷对多晶材料的物理、化学性能往往有害,因而需要采取适当措施防止这种过程发生。在某些特殊情况下,如要求材料内部晶粒分布具有择优取向(硬磁铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{14}$ 是一例),则常利用晶粒异常长大。从工艺控制角度考虑,造成晶粒异常长大的原因主要是原始粉料粒度不均匀,局部有液相等。因此,为了避免烧结过程出现晶粒异常长大,应制备尽可能均匀的粉料,均匀成型压力和严格控制烧结温度与时间。

此外,有选择地引入适当的添加剂以抑制晶界的快速移动是防止二次再结晶的最好办法。如少量 MgO 加入 Al_2O_3 , Y_2O_3 加入 ThO_2 或 ThO_2 加入 CaO 中等均可烧结出具有理论密度的制品。

12.7.2 液相烧结和热压烧结

坯体在整个烧结过程中不出现任何液相的烧结是固相烧结。然而,不少金属材料与无机非金属材料在烧结时常出现液相,这类烧结过程称为液相烧结。液相烧结有3个基本的过程:①在颗粒间的液相可以产生毛细管力,从而引起颗粒间的相互压力并使颗粒易于相对滑动,导致颗粒重排和改善颗粒的堆积结构;②毛细管力将引起固态颗粒的溶解和再沉淀,其结果是使颗粒在接触部位变得扁平,坯体发生收缩,溶解-沉淀过程是和固态颗粒的Ostwald生长密切相关的;③由于液相的存在,溶解-沉淀和流动传质将使烧结致密化速率比固相烧结大大提高。此外,液相烧结的具体速率与液相数量、液相性质(粘度、表面张力等)、液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等因素有着密切关系。因此,定量地研究液相烧结比纯固相烧结往往更复杂和困难。

热压烧结是在普通无压烧结基础之上发展起来的一种特殊烧结技术。它是在烧结的同时在坯体上施加一定的压力,以改善因烧结体内气孔中气压逐渐增大而抵消作为烧结驱动力的界面能的不利影响,使烧结得以继续进行从而达到制备高致密度材料的目的。

图12-113所示为 BeO 的热压烧结与普通烧结坯体密度随时间的变化。采用热压烧结技术可使制品达到理论密度的99%甚至100%。热压烧结尤其适应于如碳化物、硼化物、氮化物等共价键材料,由于它们在烧结温度下有高的分解压和低的原子迁移率,因此无压烧结难以使其致密化。例如 BN 粉粒在200 MPa的等静压下成型后,在2500℃无压烧结后相对密度为0.66,而采用25 MPa压力在1700℃热压烧结可得相对密度为0.97的 BN 材料。由此可见,热压烧结对提高材料的致密度和降低烧结温度均具有显著的效果。

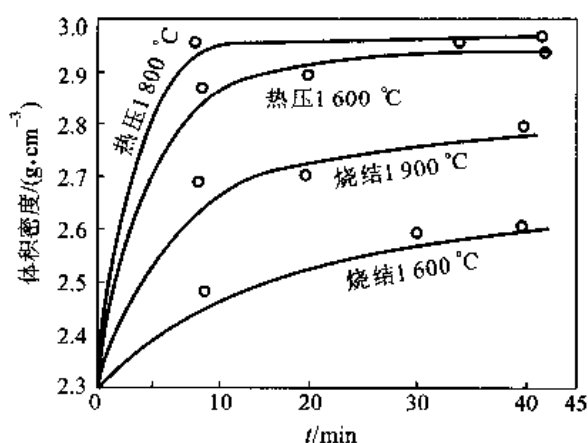


图 12-113 BeO 热压烧结与普通烧结致密化对比

总 结

在第 10 章讨论了转变热力学和动力学的基本规律,在第 11 章又讨论了从液态到固态的转变,这一章讨论固态中的转变。固态中的转变种类繁多而复杂,本章主要讨论了有代表性的一些转变。

脱溶分解最早在铝合金中得到深入的研究以及广泛的应用。脱溶分解一般都有一定的脱溶贯序,在足够的过饱和下,脱溶过程有完全的贯序:先析出一系列亚稳相然后再析出稳定相。过渡析出物有很强的强化效果,析出强化的过程称时效。合金强化效果的大小受材料过饱和度(即包括成分、时效温度)及时效时间的影响,时效时间过长过渡析出物消失,出现平衡相,甚至平衡相颗粒聚集长大,强化效果逐渐减弱,这称过时效。在特定条件下,脱溶相以不连续方式析出,即所谓两相式脱溶。不连续脱溶产物在形貌上与共析转变产物相似,但脱溶只产生一个不同于母相的相,另一个相的结构仍和母相相同,只是成分不同。不连续脱溶强化效果有限,是不希望发生的过程。

珠光体转变是一种共析转变,与共晶转变相似。因为相间的片层状两相共同生长,片层间距的大小对转变起着相反的影响,片层间距越薄,驱动能量消耗在界面能越多,不利于转变;但薄的片层间距使扩散距离短,有利于转变。因而,在一定过冷度下有一个最优化的片层间距,同时,片层间距随过冷度增加而减小。

块状转变是一种中温转变产物,这种转变优先在晶界形核,并且产物的成分与母相一样,所以,转变过程不需要长程扩散,只需要界面处原子近程扩散过程,所以转变速率很快。

调幅分解以其无需克服形核位垒、上坡扩散、形核时没有鲜明的相界面而区别于绝大多数讨论的一级相变。转变过程成分连续变化引起的梯度能和应变能等能量与经典形核过程时考虑的阻力界面能和应变能有相似之处。受这些能量的影响,使得成分振幅波长有一个临界的波长,只有大于该临界波长的振幅才可能发展成调幅分解,但实际具有最大振幅因子的波长才主导地发展为调幅分解。这种连续转变是一级相变还是二级相变常会引起迷惑。连续转变一词也使读者容易将其与其他如不连续脱溶/连续脱溶以及连续再结晶/不连续再结晶等混淆,应该注意区分它们。

马氏体转变的典型特征是无扩散、切变、惯习现象。它与扩散型转变有明显的不同。钢中的马氏体是亚稳相,它的形成需要大的过冷度以用于克服大的应变能。马氏体转变不是无扩散转变的等价词,而只是其中的一种;马氏体也不都是亚稳相,例如在一些有色合金中它可作为平衡稳定相出现。马氏体转变晶体学是这类转变最有特点的一个方面,也是各类转变中在相变晶体学方面介绍较多的一个转变。马氏体转变还将形变的滑移和孪生机制引入,它们构成相变机制必不可少的一部分。马氏体转变不仅在金属中存在,在无机非金属材料中也存在,陶瓷 ZrO_2 中的马氏体转变增韧就是一个例子,另外,马氏体转变在有机化合物中也存在。

从转变角度看,再结晶与大多数相变有共同之处,都是形核-长大过程,有孕育期及相同的动力学方程。另一方面,再结晶的前提是先要有形变,有一定形变储存能。因形变的特殊行为模式、不同类型或不同方式,才造成不同的特定再结晶形核地点。因此很难说将再结晶与形变作为一章讨论是否合适,还是应将其作为结构组织转变的一种。

回复和再结晶都是使有畸变的高能晶体恢复到低能状态的过程。这两个过程的区别在于:前者不涉及大角度晶界的迁移,靠过饱和点缺陷消散和线缺陷对消、重排列来降低能量;后者是靠大角度晶界推移消除高能基体来降低能量。所以,回复期间的组织变化主要是多边形化及亚晶长大,再结晶期间的组织变化是形核(严格说,核心已在回复过程中准备好了)和核的长大以及晶粒长大。

再结晶形核总在高应变能和高取向梯度的区域,如形变不均匀区、原始晶界、形变产生的新晶界和第二相粒子周围等。再结晶有两个主要形核机制,一是应变诱导晶界迁移 SIBM 机制,另一是亚晶聚合长大机制。再结晶长大遵守一般的晶界迁移速率式 $v = Mp$,只是此时驱动力 p 是形变储能。一般新晶粒是等轴状的,但在有特殊取向关系并出现高迁移率界面时,再结晶晶粒的形状可以为盘状。大的第二相粒子可通过提高形变储能,或直接作为再结晶形核地点而促进再结晶,小的弥散分布粒子因钉扎晶界而阻碍再结晶。若第二相粒子在退火时析出,则一定阻碍再结晶。再结晶组织产生的原因是形变的特殊模式(如有初始组织,特殊的晶粒碎化方式,留下特殊的形变不均匀区,原始晶粒尺寸较大等)以及新、旧晶粒之间高迁移率的大角晶界。立方组织、R 组织、高斯组织及其孪晶取向是常见的再结晶组织。再结晶完成后的晶粒长大有正常(均匀)长大和异常长大(也称二次再结晶)两种,后者主要是第二相粒子、表面气氛或厚度效应、组织的存在造成的。二次再结晶组织不论是强还是弱,一般与(一次)再结晶组织不同。

在加工过程同时产生的回复和再结晶称动态回复和动态再结晶,一般是在较高温度加工过程中出现。因为在回复和再结晶的同时发生加工硬化,所以发生的组织和性能变化取决于这两个相反过程的消长。对单相合金,动态再结晶形核地点主要是原始晶界,因为高温变形时在较小的应变下即可再结晶,这时在晶粒内部还未形成明显的形变不均匀区。动态再结晶晶粒尺寸主要是形变温度和应变速率的函数。高 Z 值下可细化晶粒,低 Z 值下可导致再结晶晶粒的粗化。形变温度一定时,晶粒尺寸随时间的变化不大。动态再结晶后一般保留了形变组织。动态再结晶进行的程度可由应力-应变曲线直接观察到。

烧结的微观过程很复杂,是多种过程的复合,有界面效应,其固、液、气三态共存,还会有应力的作用、扩散的快速通道以及形变、再结晶、正(异)常长大。

关键术语

脱溶贯序 (precipitation sequence)	晶粒长大 (grain growth)
回归 (recovery)	一次再结晶 (primary recrystallization)
无脱溶物区域 (precipitation free zone, PFZ)	二次再结晶 (secondary recrystallization)
时效硬化 (age hardening)	回复动力学 (recovery kinetics)
GP 区 (Guinier - Preston zone)	多边形化 (polygonization)
不连续脱溶 (胞状脱溶) (discontinuous precipitation)	再结晶温度 (recrystallization temperature)
块形转变 (massive transformation)	临界形变程度 (critical deformation degree)
TTT 曲线 (time - temperature - transformation curve)	再结晶图 (recrystallization diagram)
调幅分解 (spinodal decomposition)	应变诱发晶界迁动 (strain - induced boundary migration, SIBM)
有序 → 无序转变 (ordered - disordered transformation)	过渡带 (transition band)
反相畴 (antiphase domain)	粒子促发形核 (particle stimulated nucleation, PSN)
板条马氏体 (lath martensite)	连续再结晶 (continuous recrystallization)
片状马氏体 (plate martensite)	原位再结晶 (in - situ recrystallization)
贝茵形变 (Bain strain)	不连续再结晶 (discontinuous recrystallization)
唯象理论 (phenomenological theory)	正常晶粒长大 (normal grain growth)
点阵不变切变 (lattice invariant deformation)	异常晶粒长大 (abnormal grain growth)
珠光体 (pearlite)	Zener 钉扎 (Zener pinning)
贝氏体 (bainite)	动态回复 (dynamic recovery)
马氏体 (martensite)	动态再结晶 (dynamic recrystallization)
储存能 (stored energy)	再结晶织构 (recrystallization texture)
回复 (recovery)	取向形核理论 (oriented nucleation theory)
再结晶 (recrystallization)	取向生长理论 (oriented growth theory)
	烧结 (sintering)

练习题

12-1 $A-B$ 二元系固态完全互溶 (α 相), 并存在溶解度间隙, 间隙的 $T_c = 800\text{ K}$ 。在 550 K , B 的摩尔分数 $x_B = 0.4$ 时, 自由能 - 成分曲线 $d^2G/dx^2 = -95.32\text{ J}$, 测得在该成分下 $D_A^{AB} \approx 9 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$, $D_B^{AB} \approx 2 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。若调幅分解的 $\lambda_m = 100\text{ nm}$, 则以多大的冷却速率从高温 850 K 冷却下来才可以避免在 550 K 发生调幅分解?

12-2 根据马氏体转变的 Bain 机制, 奥氏体 (A) 转变为马氏体 (M) 时, 面心立方晶胞转变为体心立方晶胞, 并沿 c_M (指马氏体的 c 轴) 方向 $[001]$ 收缩 18% , 而沿 a_{1M} 和 a_{2M} 方向 (原奥氏体两个相互垂直的面对角线方向, $[1\bar{1}0]$ 和 $[110]$) 分别膨胀 12% , 如图 12-38 所示。已知 fcc 的 $a = 0.3548\text{ nm}$;

(1) 求钢中 $A \rightarrow M$ 时的相对体积变化。

(2) 由于体积变化而引起长度方向上的相对变化又为多少?

(3) 若钢的 $E = 200\text{ GPa}$, 则需要多大拉应力才能使钢产生 (1) 中所得的长度变化?

12-3 什么是平面不变应变? 什么是点阵不变应变? 它们在马氏体转变中起何作用?

12-4 块状转变与马氏体转变的主要差异是什么?

12-5 纯金属在不同温度加热后在水中淬火,它的电阻率比缓慢冷却时高 $\Delta\rho_0$, $\Delta\rho_0$ 正比于空位浓度:

(1) 如果忽略了淬火过程中消失在阱中的空位,根据图 12-114 所示的实验数据求出空位形成能。

(2) 该金属经 700 °C 加热淬火并在不同温度恒温退火后,测得电阻变化 $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ ($\Delta\rho_0$ 是淬火后电阻的增加量, $\Delta\rho$ 是退火后电阻和不经淬火电阻之差) 数据如下: $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = 2 \times 10^{-2}$ 时,在 165 °C 及 140 °C 退火分别需要保温的时间为 17.65 min 和 61.76 min; $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = 5 \times 10^{-2}$ 时,在 165 °C、140 °C 及 118 °C 退火分别需要保温的时间为 13.24 min、46.16 min 及 167.65 min,求出电阻回复的激活能。

(3) 这种金属的自扩散激活能有多大?

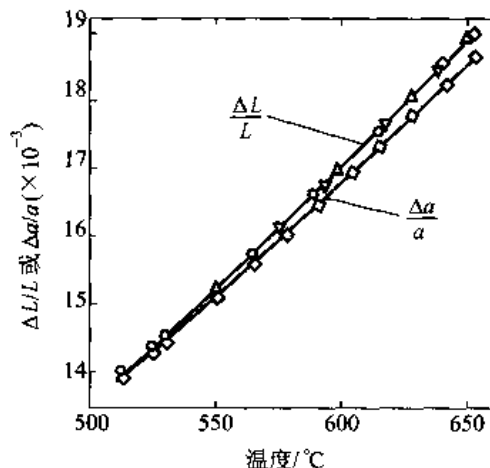


图 12-114

12-6 如图 12-115 所示,1 个单晶体经弯曲后,估计导致弯曲同号刃型位错的总柏氏矢量大小。求这些位错的位错密度(设单个位错的柏氏矢量为 b)。

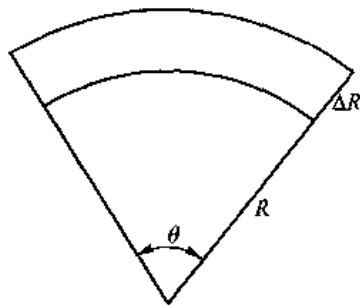


图 12-115

12-7 多边形化后形成的亚晶界包含 n 个刃型位错,亚晶间的取向差为 10^{-3} rad。设多边形化前位错间无交互作用,则多边形化后释放了多少能量(以百分数表示)[晶界能 $E_b = E_0\theta(A - \ln\theta)$, 设其中 A 等于 0.5]。如果两个这样的亚晶界合并形成 1 个新的亚晶界,则取向差加大多少? 合并前后释放能量多少?

12-8 经大形变量的冷加工铜块,储存能为 $2 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,大角度界面能的典型值为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。如果按照经典的均匀形核理论,形成再结晶临界晶核尺寸有多大? 若储存能主要由位错贡献,试建立位错密度和临界核心尺寸的关系。如果形成 1 个半径为 2 nm 的核心,要求形核处的位错密度为多大? 评论经典形核的可能性 ($G \approx 4 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $b \approx 0.25 \text{ nm}$)。

12-9 厚度为 40 mm 的铝板轧制成一侧为 20 mm,另一侧仍保持为 40 mm 的楔形板,经再结晶退火后,画出从 20 mm 的一侧到 40 mm 一侧的截面组织示意图,并说明之。

12-10 厚度为 5×10^{-4} m 的铁硅合金板,其中的晶粒已穿透合金板的厚度。一个表面为 $\{110\}$,在板面上截面为圆形的圆柱体晶粒,被表面为 $\{100\}$ 的基体所包围。若 $\{100\}$ 表面能比 $\{110\}$ 表面能高 $0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,大角度晶界能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,估计圆柱体晶粒能长大的最小半径。

12-11 高纯度铜经冷加工后,其屈服强度提高 4 倍,经不同温度再结晶退火,获得 50% 再结晶时间 t 和退火温度的关系如下:

温度/℃	50	80	110	140	170
时间 t/min	1.47×10^8	2.8×10^6	1.02×10^5	5.93×10^3	5.07×10^2

它们符合 $\ln t = A + B/T$ 关系,其中 A 和 B 为常数, T 是热力学温度。上述材料制成的电器元件分别在 100°C 及 140°C 下工作。若零件设计时要求强度为完全再结晶时的强度,并且使用的安全系数为 2,求元件的寿命(性能恢复大体正比于再结晶量)。

12-12 下面是在不同温度下保温晶粒长大实验所测得的数据,如果忽略了晶粒开始长大时的尺寸,晶粒界移动速率是否和驱动力成正比。试求出晶界迁移的激活能。

保温时间/h		0.25	0.5	1	2
平均晶粒 尺寸/ ($\times 10^{-3} \text{ cm}$)	475 °C	1.1	1.5	2.1	3.0
	500 °C	1.6	2.2	3.2	4.5
	600 °C	2.8	3.9	5.5	7.8
	650 °C	3.3	4.7	6.6	9.4

参考文献

- [1] Hsun Hu(胡郇). 物理冶金进展评论. 中国金属学会编译组,译. 北京:冶金工业出版社,1985.
- [2] R K Ray, J J Jonas, R E Hook. Cold rolling and annealing textures in low carbon and extra low carbon steels. International Materials Review, 1994, 39(4): 129—172.
- [3] J Hjelen, R Rsund, E Nes. On the origin of recrystallization textures in aluminium. Acta Metal. 1991, 39 (7): 1377—1404.
- [4] A Berger, P J Wilbrandt, F Ernst, U Klement, P Haasen. On the generation of new orientations during recrystallization: Recent results on the recrystallization of tensile - deformed fcc single crystals. Progress in Materials Science, 1988, 32: 1—95.
- [5] 余永宁. 金属学原理. 北京:冶金工业出版社,2000.
- [6] D A Port, K E Eastering. Phase Transformations in Metals and Alloys. London: Chapman & Hall, 1992.
- [7] G Gottstein. Physical Foundations of Materials Science, Berlin: Springer - Verlag, 2004.
- [8] 徐恒均. 材料科学基础. 北京:北京工业大学出版社,2001.
- [9] 冯端,师昌绪,刘治国,材料科学导论. 北京:化学工业出版社,2002.

永

附录 A 元素周期表

[illegible]

注：表中数字上标的“°”为温度单位℃的简写。

附录 B 元素的物理化学数据

原子序数	元素	符号	相对原子质量	固体密度 (g/cm^3)	晶体结构 (20°C)	熔点/ $^\circ\text{C}$	电负性
1	氢	H	1.008			-259.34(TP)	2.10
2	氦	He	4.003			-271.69	—
3	锂	Li	6.941	0.533	bcc	180.6	0.98
4	铍	Be	9.012	1.85	hcp	1289	1.57
5	硼	B	10.81	2.47		2092	2.04
6	碳	C	12.01	2.27	六方	3826(SP)	2.55
7	氮	N	14.01			-210.00(TP)	3.04
8	氧	O	16.00			-218.79(TP)	3.44
9	氟	F	19.00			-219.67(TP)	3.98
10	氖	Ne	20.18			-248.587	—
11	钠	Na	22.99	0.966	bcc	97.8	0.93
12	镁	Mg	24.31	1.74	hcp	650	1.31
13	铝	Al	26.98	2.70	fcc	660.452	1.61
14	硅	Si	28.09	2.33	金刚石	1414	1.90
15	磷	P	30.98	1.82(白)	正交	44.14(白)	2.19
16	硫	S	32.06	2.09	正交	115.22	2.58
17	氯	Cl	35.45			-100.97(TP)	3.16
18	氩	Ar	39.95			-189.532(TP)	—
19	钾	K	39.10	0.862	bcc	63.71	0.82
20	钙	Ca	40.08	1.53	fcc	842	1.00
21	钪	Sc	44.96	2.99	fcc	1541	1.36
22	钛	Ti	47.90	4.51	hcp	1670	1.54
23	钒	V	50.94	6.09	bcc	1910	1.63
24	铬	Cr	52.00	7.19	bcc	1863	1.66
25	锰	Mn	54.94	7.47	立方	1246	1.55
26	铁	Fe	55.85	7.87	bcc	1538	1.83

续表

原子序数	元素	符号	相对原子质量	固体密度 (g/cm^3)	晶体结构 (20°C)	熔点/ $^\circ\text{C}$	电负性
27	钴	Co	58.93	8.8	hcp	1 495	1.88
28	镍	Ni	58.71	8.91	fcc	1 455	1.91
29	铜	Cu	63.55	8.93	fcc	1 084.87	1.90
30	锌	Zn	65.38	7.13	hcp	419.58	1.65
31	镓	Ga	69.72	5.91	正交	29.774 1(TP)	1.81
32	锗	Ge	72.59	5.32	金刚石	938.3	2.01
33	砷	As	74.92	5.78	立方	603(SP)	2.18
34	硒	Se	78.96	4.81	菱形	221	2.55
35	溴	Br	79.90		六方	-7.25(TP)	2.96
36	氪	Kr	83.80			-157.385	—
37	铷	Rb	85.47	1.53	bcc	39.48	0.82
38	锶	Sr	87.62	2.58	fcc	769	0.95
39	钇	Y	88.91	4.48	hcp	1 522	1.22
40	锆	Zr	91.22	6.51	hcp	1 855	1.33
41	铌	Nb	92.91	8.58	bcc	2 469	1.6
42	钼	Mo	95.94	10.22	bcc	2 633	2.16
43	锝	Tc	98.91	11.50	hcp	2 204	1.9
44	钌	Ru	101.07	12.36	hcp	2 334	2.2
45	铑	Rh	102.91	12.42	fcc	1 963	2.28
46	钯	Pd	106.4	12.00	fcc	1 555	2.20
47	银	Ag	107.87	10.50	fcc	961.93	1.93
48	镉	Cd	112.4	8.65	hcp	321.108	1.69
49	铟	In	114.82	7.29	面心四方	156.634	1.78
50	锡	Sn	118.69	7.29	体心四方	231.968 1	1.96
51	锑	Sb	121.75	6.69	菱形	630.755	2.05
52	碲	Te	127.60	6.25	六方	449.57	2.1
53	碘	I	126.90	4.95	正交	113.6(TP)	2.66
54	氙	Xe	131.30			-111.758 2(TP)	2.6
55	铯	Cs	132.91	1.91 (-10°C)	bcc	28.39	0.79
56	钡	Ba	137.33	3.59	bcc	729	0.89

续表

原子序数	元素	符号	相对原子质量	固体密度 /(g/cm ³)	晶体结构 (20℃)	熔点/℃	电负性
57	镧	La	138.91	6.17	六方	918	1.10
58	铈	Ce	140.12	6.77	fcc	798	1.12
59	镨	Pr	140.91	6.78	六方	931	1.13
60	钕	Nd	144.24	7.00	六方	1 021	1.14
61	钐	Pm	(145)		六方	1 042	1.13
62	铈	Sm	150.4	7.54	菱形	1 074	1.17
63	铕	Eu	151.96	5.25	bcc	822	1.2
64	钆	Gd	157.25	7.87	hcp	1 313	1.20
65	铽	Tb	158.93	8.27	hcp	1 356	1.1
66	镝	Dy	162.50	8.53	hcp	1 412	1.22
67	钬	Ho	164.93	8.80	hcp	1 474	1.23
68	铒	Er	167.26	9.04	hcp	1 529	1.24
69	铥	Tm	168.93	9.33	hcp	1 545	1.25
70	镱	Yb	173.04	6.97	fcc	819	1.1
71	镱	Lu	174.97	9.84	hcp	1 663	1.27
72	铪	Hf	178.49	13.28	hcp	2 231	1.3
73	钽	Ta	180.95	16.67	bcc	3 020	1.5
74	钨	W	183.85	19.25	bcc	3 422	2.36
75	铼	Re	186.2	21.02	hcp	3 186	1.9
76	锇	Os	190.2	22.58	hcp	3 033	2.2
77	铱	Ir	192.22	22.55	fcc	2 447	2.20
78	铂	Pt	195.09	21.44	fcc	1 769.0	2.28
79	金	Au	196.97	19.28	fcc	1 064.43	2.54
80	汞	Hg	200.59			-38.836	2.00
81	铊	Tl	204.37	11.87	hcp	304	2.04
82	铅	Pb	207.2	11.34	fcc	327.502	2.33
83	铋	Bi	208.98	9.80	菱形	271.422	2.02
84	钋	Po	(约210)	9.2	单斜	254	2.0
85	砹	At	(210)			约302	2.2
86	氡	Rn	(222)			-71	—

续表

原子序数	元素	符号	相对原子质量	固体密度 (g/cm^3)	晶体结构 (20°C)	熔点/ $^\circ\text{C}$	电负性
87	钫	Fr	(223)		bcc	约 27	0.7
88	镭	Ra	226.03		体心四方	700	0.89
89	锕	Ac	(227)		fcc	1 051	1.1
90	钍	Th	232.04	11.72	fcc	1 755	1.3
91	镤	Pa	231.04		体心四方	1 572	1.5
92	铀	U	238.03	19.05	正交	1 135	1.38
93	镎	Np	237.05		正交	639	1.36
94	钚	Pu	(244)	19.81	单斜	640	1.28
95	镅	Am	(243)		六方	1 176	1.3
96	锔	Cm	(247)		六方	1 345	1.3
97	锫	Bk	(247)		六方	1 050	1.3
98	锿	Cf	(251)			900	1.3
99	镱	Es	(254)			860	1.3
100	镻	Fm	(257)			约 1 527	1.3
101	𬬻	Md	(258)			约 827	1.3
102	𬬼	No	(259)			约 827	1.3
103	𬬽	Lr	(260)			约 1 627	1.3

注：固体密度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下的数值；TP 为三相点温度，SP 为常压下的升华温度；

“晶体结构”一栏中，fcc、bcc、hcp 分别代表面方立方、体心立方和密排六方。

附录 C 元素的原子及离子半径与单化学键的离子特性百分数

1. 元素的原子及离子半径

原子序数	符号	原子半径/nm	离子	离子半径/nm
1	H	0.046	H ⁻	0.154
2	He	—	—	—
3	Li	0.152	Li ⁺	0.078
4	Be	0.114	Be ²⁺	0.054
5	B	0.097	B ³⁺	0.02
6	C	0.077	C ⁴⁺	<0.02
7	N	0.071	N ⁵⁺	0.01 ~ 0.02
8	O	0.060	O ²⁻	0.132
9	F	—	F ⁻	0.133
10	Ne	0.160	—	—
11	Na	0.186	Na ⁺	0.098
12	Mg	0.160	Mg ²⁺	0.078
13	Al	0.143	Al ³⁺	0.057
14	Si	0.117	Si ⁴⁻	0.198
			Si ⁴⁺	0.039
15	P	0.109	P ⁵⁺	0.03 ~ 0.04
16	S	0.106	S ²⁻	0.174
			S ⁶⁺	0.034
17	Cl	0.107	Cl ⁻	0.181
18	Ar	0.192	—	—
19	K	0.231	K ⁺	0.133
20	Ca	0.197	Ca ²⁺	0.106
21	Sc	0.160	Sc ²⁺	0.083
22	Ti	0.147	Ti ²⁺	0.076
			Ti ³⁺	0.069
			Ti ⁴⁺	0.064
23	V	0.132	V ³⁺	0.065
			V ⁴⁺	0.061
			V ⁵⁺	约 0.04
24	Cr	0.125	Cr ³⁺	0.064
			Cr ⁶⁺	0.03 ~ 0.04
25	Mn	0.112	Mn ²⁺	0.091
			Mn ³⁺	0.070

续表

原子序数	符号	原子半径/nm	离子	离子半径/nm
			Mn^{4+}	0.052
26	Fe	0.124	Fe^{2+}	0.087
			Fe^{3+}	0.067
27	Co	0.125	Co^{2+}	0.082
			Co^{3+}	0.065
28	Ni	0.125	Ni^{2+}	0.078
29	Cu	0.128	Cu^{+}	0.096
			Cu^{2+}	0.072
30	Zn	0.133	Zn^{2+}	0.083
31	Ga	0.135	Ga^{3+}	0.062
32	Ge	0.122	Ge^{4+}	0.044
33	As	0.125	As^{3+}	0.069
			As^{5+}	~0.04
34	Se	0.116	Se^{2-}	0.191
			Se^{6+}	0.03 ~ 0.04
35	Br	0.119	Br^{-}	0.196
36	Kr	0.197	—	—
37	Rb	0.251	Rb^{+}	0.149
38	Sr	0.215	Sr^{2+}	0.127
39	Y	0.181	Y^{3+}	0.106
40	Zr	0.158	Zr^{4+}	0.087
41	Nb	0.143	Nb^{4+}	0.074
			Nb^{5+}	0.069
42	Mo	0.136	Mo^{4+}	0.068
			Mo^{6+}	0.065
43	Tc	—	—	—
44	Ru	0.134	Ru^{4+}	0.065
45	Rh	0.134	Rh^{3+}	0.068
			Rh^{4+}	0.065
46	Pd	0.137	Pd^{2+}	0.050
47	Ag	0.144	Ag^{+}	0.113
48	Cd	0.150	Cd^{2+}	0.103
49	In	0.157	In^{3+}	0.092
50	Sn	0.158	Sn^{4-}	0.215
			Sn^{4+}	0.074

续表

原子序数	符号	原子半径/nm	离子	离子半径/nm
51	Sb	0.161	Sb^{3+}	0.090
52	Te	0.143	Te^{2-}	0.211
			Te^{4+}	0.089
53	I	0.136	I^-	0.220
			I^{3+}	0.094
54	Xe	0.218	—	—
55	Cs	0.265	Cs^+	0.165
56	Ba	0.217	Ba^{2+}	0.143
57	La	0.187	La^{3+}	0.122
58	Ce	0.182	Ce^{3+}	0.118
			Ce^{4+}	0.102
59	Pr	0.183	Pr^{3+}	0.116
			Pr^{4+}	0.100
60	Nd	0.182	Nd^{3+}	0.115
61	Pm	—	Pm^{3+}	0.106
62	Sm	0.181	Sm^{3+}	0.113
63	Eu	0.204	Eu^{3+}	0.113
64	Gd	0.180	Gd^{3+}	0.111
65	Tb	0.177	Tb^{3+}	0.109
			Tb^{4+}	0.089
66	Dy	0.177	Dy^{3+}	0.107
67	Ho	0.176	Ho^{3+}	0.105
68	Er	0.175	Er^{3+}	0.104
69	Tm	0.174	Tm^{3+}	0.104
70	Yb	0.193	Yb^{3+}	0.100
71	Lu	0.173	Lu^{3+}	0.099
72	Hf	0.159	Hf^{4+}	0.084
73	Ta	0.147	Ta^{5+}	0.068
74	W	0.137	W^{4+}	0.068
			W^{6+}	0.065
75	Re	0.138	Re^{4+}	0.072
76	Os	0.135	Os^{4+}	0.067
77	Ir	0.135	Ir^{4+}	0.066
78	Pt	0.138	Pt^{2+}	0.052
			Pt^{4+}	0.055

续表

原子序数	符号	原子半径/nm	离子	离子半径/nm
79	Au	0.144	Au ⁺	0.137
80	Hg	0.150	Hg ²⁺	0.112
81	Tl	0.171	Tl ⁺	0.149
			Tl ³⁺	0.106
82	Pb	0.175	Pb ²⁺	0.215
			Pb ⁴⁺	0.132
			Pb ⁴⁺	0.084
83	Bi	0.182	Bi ³⁺	0.120
84	Po	0.140	Po ⁶⁺	0.067
85	At	—	At ⁷⁺	0.062
86	Rn	—	—	—
87	Fr	—	Fr ⁺	0.180
88	Ra	—	Ra ⁺	0.152
89	Ac	—	Ac ³⁺	0.118
90	Th	0.180	Th ⁴⁺	0.110
91	Pa	—	—	—
92	U	0.138	U ⁴⁺	0.105

2. 单化学键的离子特性百分数

电负性差	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
离子特性百分数	0.5	1	2	4	6	9	12	15	19	22	26
电负性差	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
离子特性百分数	30	34	39	43	47	51	55	59	63	67	70
电负性差	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	
离子特性百分数	74	76	79	82	84	86	88	89	91	92	

附录 D 常用物理常数

阿伏加德罗常数 (Avogadro constant)	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
玻耳兹曼常数 (Boltzmann constant)	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
电子电荷量	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
电子静止质量	$m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
普朗克常量 (Planck constant)	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
摩尔气体常数 (gas constant)	$R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$
真空介电常数	$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
真空磁导率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s/(A} \cdot \text{m)}$
真空中光速	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
玻尔磁子 (Bohr magneton)	$1 \mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$
电子能量换算关系	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
原子能量单位 (里德伯能量单位)	$1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$