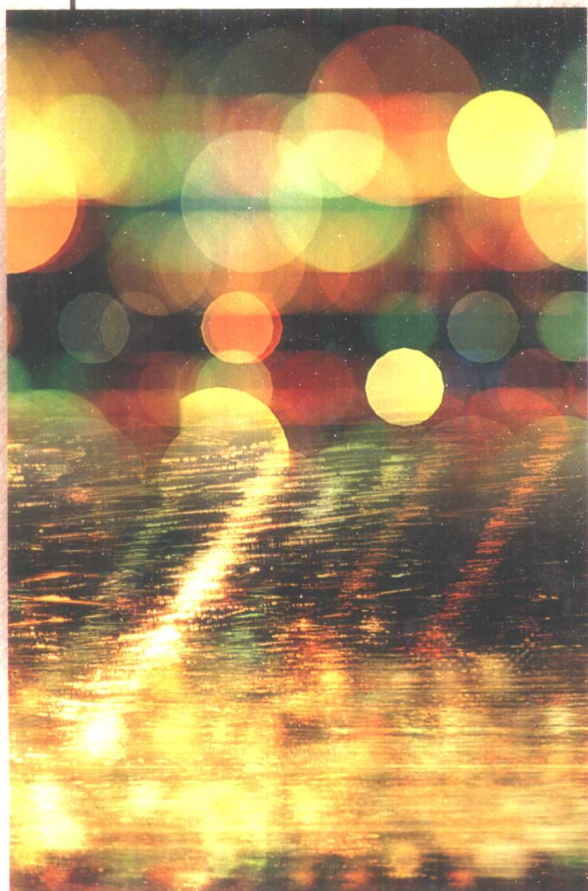
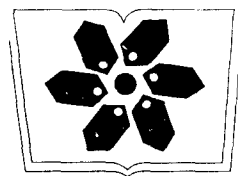


界面电子结构与 界面性能

刘志林 著
李志林
刘伟东



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

界面电子结构与界面性能

刘志林 李志林 刘伟东 著

科学出版社

2002

内 容 简 介

本书阐述了合金中异相界面电子结构的计算方法,定义了表征合金相及相界面性质的电子结构参数——相结构因子和界面结合因子,讨论了相结构因子、界面结合因子与力学性能及相变增韧、弥散强化、加工硬化、表面改性、析出强化、相变与再结晶的关系,最后阐述了利用相结构因子、界面结合因子进行合金设计的方法。

本书可供从事合金研究及设计的科技人员及材料、物理等相关专业的研究生和高校教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

界面电子结构与界面性能/刘志林,李志林,刘伟东著.-北京:科学出版社,2002

ISBN 7-03-009817-X

I. 界… II. ①刘… ②李… ③刘… III. ①合金-界面-相结构:电子结构 ②合金-界面能 IV. TG113.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 067896 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年1月第一版 开本:720×1000 B5

2002年1月第一次印刷 印张:16

印数:1—2 500

字数:332 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序 言

材料科学的研究进入电子结构的层次已有近百年的历史。早在 1905 年, Lorentz 就将金属设想成金属离子和自由电子的集合体, 并应用经典统计方法论述了金属的导电性和导热性; 1921 年, Laue 提出了晶体中原子在空间排列的周期性和对称性; 随后 Bragg 提出了衍射定律, 使科学家的研究由组织结构的层次深入到原子排布的结构层次, 并给出了如晶胞参数、原子占位、长程有序、原子偏聚、原子空穴与原子间隙等大量信息, 为在电子结构层次研究金属和合金奠定了重要的基础。

1928 年, Sommerfeld 为了解决 Lorentz 理论在研究电子对比热贡献上所面临的困难, 采用波函数来描述金属中自由电子的状态, 提出电子的分布应遵从 Pauli 原理, 并使总能量最小, 建立了电子的量子统计理论。

1929 年, Bloch 考虑了金属中电子与规则排列的离子间势场的相互作用, 为能带理论的建立奠定了基础。

先于 Pauling 之前, Heitler 和 London 于 1927 年应用量子力学原理及 Schrödinger 方程对氢分子电子结构进行了研究, 随后 Pauling 应用状态杂化、共振、电负性和单键半距等概念对分子和晶体的构型进行了大量的研究, 为价键理论的建立做出了巨大的贡献。1937 年, Slater 曾经预言: 今后物理金属学的发展将取决于合金电子理论的进步。

在以后几十年的时间里, 科学家们利用能带理论和价键理论研究电子与电子、电子与离子实之间的相互作用, 探求电子的能量状态、空间分布及输运特征。能带理论以描述电子的能带结构为基础, 在揭示金属的性质, 特别是指导半导体材料的掺杂、提高半导体材料的性能方面起到了极其重要的作用。价键理论研究共价键、自由电子键、磁电子键和离子键, 在研究化合物的分子结构和纯金属的晶体结构, 特别是指导有机和无机非金属化合物材料的设计方面取得了很大的成功。与此同时, 科学家们也认识到材料的设计应该走出传统的“炒菜法”, 从理论上方便、快捷、准确、经济地研制和开发新材料。为此, 研究金属和合金的电子结构被视为合金成分理论设计必须经过的历程。

自 1934 年 Hume-Rothery 利用电子浓度来预报铜及贵金属中的合金相以后, 1951 年 Beck 等人根据 Slater 提出的几种过渡族金属及合金的平均原子磁矩与原子外层电子数的关系及 Pauling 将这种关系的部分区段拼接成的磁三角, 首次发现 σ 相的形成与 3d 电子空穴浓度有关, 并设想 σ 相的出现可用合金中固溶体的平

均电子空穴浓度 $\bar{N}_v$ 与组元的原子百分数关系来预测。后来这种方法又被 Boesch 和 Slaney 等人推广和细化,并终于在 1964 年根据电子空穴预报了脆化相 σ 的形成,并首创了 PHACOMP(Phase Computation)方法来设计镍基高温合金,被人们赞誉为合金设计的先驱。

1984 年,汤川夏夫和森永正彦以 DV-X α -Cluster 分子轨道算法为基础,又提出了一种新相分计算(New PHACOMP)法,采用平均 d 轨道能级 $\bar{M}_d$ 和平均结合次 $\bar{B}_0$ 两个参数来预测新相的出现,从理论上设计镍基高温合金。

我国的材料工作者也从第一原理出发,在计算特殊使用要求的合金设计方面取得较理想的结果。

尽管上述工作是有局限的,但这些工作都不失其开拓性。

纵观材料电子结构层次研究的理论进展,Slater 的预言实现得并不理想。合金的电子理论发展还显得十分滞后,这主要是因为合金是一个复杂体,原子的排布具有多变性和随机性,从理论上进行严格处理还存在许多困难。正如美国加利福尼亚州立大学 Maradudin 教授指出的那样,实际金属材料是一个复杂的多体系,企图从第一原理出发进行严格处理“是一种不可能的尝试”。

1978 年,余瑞璜在能带理论、价键理论、电子浓度理论的基础上,针对现代固体物理,尤其是金属电子理论中的一些矛盾,提出了“固体与分子经验电子理论”(EET)和计算电子结构的“键距差(BLD)法”。EET 通过对过渡族原子 s, p, d 价电子和等效 s, p 的 d 电子进行区分,把 Pauling 的化学键和 Hume-Rothery 的过渡族元素原子的金属价的矛盾统一起来,并阐明了 Hume-Rothery 电子浓度规则中过渡元素金属价为零价的物理实质。

对于点阵参数已知的晶体结构,EET 能给出晶体中键络上的电子分布和原子所处的状态,用来计算晶体的结合能、熔点、高压相变的转变压强、合金相图等,都与实际符合得很好。更重要的是余瑞璜及其助手张瑞林计算了 Fe-C 合金中 γ -Fe、 α -Fe、奥氏体、马氏体、渗碳体、 ϵ -Fe₃C 及一些化合物的电子结构,这在实际材料领域中得到应用,开创了材料设计的新途径。

1987~1990 年间,刘志林提出了点阵参数不确定的合金相——合金奥氏体、合金马氏体的电子结构计算模型,解决了 EET 不能计算点阵参数未知的晶体结构的困难。刘志林还系统地计算了不同含碳量的合金奥氏体、合金马氏体的电子结构,建立了合金相的电子结构与相变热力学、相变动力学、组织形态学及强韧性的关系,并利用合金相的电子结构参数设计了一种超高强度钢,其成分和美国的 300M 不谋而合。尽管如此,由于 EET 判别条件给出了多重解,所以 EET 及刘志林的工作还未被人们真正理解。

1993 年,程开甲针对第一原理处理凝聚体电子结构的困难,提出了“改进的 TFD 理论”,认为结构材料的主要特征在于强度、韧性和热力学相变,它的基础是

大量的电子集团,即“多子”;功能材料则主要在于电子导电、半导体、光学和磁学性质,它的基础为少量的电子集团,即“少子”。电子的运动决定了材料的特性。因此,要解决材料科学中的许多问题,必须研究电子的运动状态和边界条件,不能用原子运动的经验规律来替代。通常的 TFD 的模型在涉及到与凝聚体边界有关的问题时失败,似乎是在处理原子条件中,特别是在固体中原子的边界条件处理上有一些错误。程开甲认为,固体中各原子相互接触的表面上,电子密度必须连续,这是波函数连续的量子力学条件,也是合金生成和制取的准则。

1995 年,刘志林提出了合金异相界面电子结构的计算模型和方法,计算发现钢中(111) γ //(110) α 界面上电子密度连续,这一结果恰恰证明了程开甲提出的电子运动边界条件的存在,从而也揭示了 EET 中原子状态的多重解正是改进的 TFD 理论中电子密度连续的量子力学条件。同时改进的 TFD 理论中电子密度连续的条件也恰能限制 EET 中的选择条件,这就展示了 EET 和改进的 TFD 理论更深刻的物理内涵。刘志林在复相合金异相界面电子密度要连续这一结合点上,实现了 EET 和改进的 TFD 理论的衔接。两个理论用不同的方法描述凝聚体中电子的运动状态的一致性,奠定了它们在材料研究中得到应用的基础。

1998 年,刘志林在完善合金相(包括合金渗碳体、合金碳化物)及其相界面电子结构计算的基础上,定义了表征合金相性质的相结构因子及表征界面性质的界面结合因子,建立了相结构因子、界面结合因子与凝固、热加工、C-曲线、组织形态、强化机制、力学性能等的关系,从而将合金成分的理论设计更逼近实际应用。

刘志林的工作能深入到复杂的合金相及其相界面,是因为他在电子结构的计算上采用了更加符合实际的模型。早期的工作以原子间相互作用势为基础来预测材料的主要物性,无论是最初采用的两体势,还是 20 世纪 80 年代中期发展的嵌入原子法(EAM)和 Finnis-Sinclair 势(两种经验多体势),以及后来经过改进的各种 EAM 势及其他相互作用势,都与复杂的工业合金实际模型存在着较大的偏离。因此,无论哪种计算方法及理论,都有其局限性。

本专著的工作是继专著《合金价电子结构与成分设计》之后的又一有重要进展性的工作。它的突出之处是把 EET 理论中的多重态与改进的 TFD 理论中的电子运动边界条件相连接,得出了相界面处的电子密度愈高、界面两侧的电子密度差愈小、使界面电子密度保持连续的原子状态组数愈多,界面愈稳定,且界面处的电子密度差与应力相匹配的概念。这一概念的建立将有利于促进合金电子理论的发展。无论是从量级上看,还是从本质上看,材料设计中主要应考虑微观的电子分布所造成的内应力,它不属于位错或缺陷所涉及的范围。位错的问题是要考虑的,它应是在微观设计的基础上,再考虑介观结构的影响,是一种介观的下一层次的辅助设计或者是结构的灵敏部分。在研究材料的力学性质时,要从微观电子运动的研究中获得最佳结构方案,然后再进一步研究塑性区的介观结构和强度。从专著中计算得到

的电子结构参数可以看到,相和相界面的原子状态及界面处的电子密度差将影响位错的运动。如果在很大的电子密度差即很高的应力下,使界面电子密度保持连续的原子状态组数仍很多,那将是更高强度级别下的强韧化。

这部专著是我国第一部介绍合金电子结构与力学性能关系的专著,是刘志林教授以极高的热情,多年锲而不舍、努力攀登、不断进取的硕果,我衷心祝贺这部专著的出版,相信这部专著将对合金界面科学的研究和发展起到积极的作用。

程开甲

前 言

作者继第一部专著《合金价电子结构与成分设计》问世之后,在合金异相界面电子结构与力学性能的关系方面又进行了长达 10 年的研究,得到的结果是令人兴奋的。首先,作者计算发现,在奥氏体(A)、马氏体(M)界面($A_{(111)}/M_{(110)}$)上,电子密度是连续的,为此程开甲院士专门从第一原理给出了严格的证明。这种连续性恰与程开甲院士在改进的 TFD 理论中给出的电子运动条件相符。对其他异相界面进行计算,也有电子密度连续的结果。众所周知,在余瑞璜院士提出的“固体与分子经验电子理论”(EET)中,求解的原子状态组数是多重解。这种不惟一性曾使人们对 EET 产生疑惑。今天,作者的研究证明,EET 中的多重解正是电子密度连续的量子力学条件,从而在“电子密度要连续”这一结合点上实现了 EET 和改进的 TFD 理论的衔接。

其次,作者的研究发现,异相界面上的电子密度 ρ 愈大,界面结合愈强;界面处电子密度差 $\Delta\rho$ 愈小,界面应力愈小;界面处使电子密度保持连续的原子状态组数 σ 愈多,界面愈稳定;如果在很大的电子密度差($\Delta\rho>10\%$)即很大应力下,界面上使电子密度保持连续的原子状态组数 σ' 仍很多,那就是更高强度水平下的强韧化。无疑, $\rho, \Delta\rho, \sigma, \sigma'$ 表征了界面的性质。因此,作者研究了合金中的相变增韧、弥散强化、析出强化、表面改性、加工硬化和相变再结晶等与 $\rho, \Delta\rho, \sigma, \sigma'$ 四个参数的关系,把合金的强韧化机制和力学性能追溯到相及相界面的电子结构。据此,可以从合金相及相界面的电子结构预测合金的力学性能,并进行合金成分的理论设计。

异相界面电子结构的计算是在合金相电子结构计算的基础上进行的。合金相的电子结构与相的晶体结构密切相关。在电子结构层次的理论计算中,对于点阵参数已知的晶体结构,EET 能给出晶体中原子所构成的空间和平面键络上的电子分布,并由此去确定晶体中原子所处的状态。但对于点阵参数未知的晶体结构,EET 还无能为力。合金中的合金相,随着加入的合金元素种类和数量不同,点阵参数将不再是个定值,这是一类点阵参数不确定的合金相。若采用 EET 求解合金相的电子结构,必须解决点阵参数不确定的合金相点阵参数值问题。作者在研究中发现,点阵参数的变化实质上是原子单键半距在变化。原子单键半距的变化将引起原子状态的改变及状态参数的变化。因此,合金元素加入引起的点阵参数的改变可由合金元素加入引起相结构中原子状态的变化来反映。原子状态改变时将引起状态参数的变化,从而影响合金相的性质,这正是合金元素在钢中的作用。因此,计算合金相的电子结构时,可以代入点阵参数已知的铁-碳相(如奥氏体、马氏体、 Fe_3C 、 ϵ -

Fe_3C 、 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 等)的点阵参数,把合金元素加入引起的点阵参数改变用合金相中原子状态的变化来反映。为此,本书的第三章详细地给出了点阵参数不确定合金相电子结构计算模型及方法。

为了方便读者的计算,本书的附录中给出了 EET 理论的元素杂化双态。

本书的问世应感谢程开甲院士的悉心指导,感谢中国科学院科学出版基金的资助,感谢国家自然科学基金委员会、辽宁省科技厅及辽宁省教育厅对作者科学研究的立项资助和李志林、刘伟东两位助手的合作与支持。

同时也以此书纪念我的老师余瑞璜院士诞辰 95 周年!

刘志林

目 录

序 言

前 言

第一章 概述	1
1.1 界面科学研究的主要内容和方法	1
1.2 余氏理论在界面电子结构研究中的应用	2
1.3 程氏理论在界面电子结构研究中的应用	4
1.4 界面电子结构计算方法的新进展	5
1.5 界面电子结构及性能	6
第二章 余氏理论与程氏理论	7
2.1 余氏理论的基本概念	7
2.2 余氏理论的基本假设	9
2.2.1 关于分子和固体中原子状态的假定	9
2.2.2 关于不连续状态杂化的假定	10
2.2.3 关于键距的假定	12
2.2.4 关于等效价电子的假定	13
2.3 键距差(BLD)法	14
2.3.1 BLD 法的基本思想	14
2.3.2 BLD 法	16
2.3.3 BLD 计算举例——白锡的价电子结构的计算	17
2.4 程氏理论的基本思想	20
2.4.1 凝聚态材料研究的途径	20
2.4.2 材料的分类和多子、少子	20
2.4.3 结构材料的特性,多子问题	21
2.4.4 功能材料的特性,少子问题	22
2.5 改进的 TFD 模型理论	23
2.5.1 改进的 TFD 模型概述	23
2.5.2 改进的 TFD 模型在应用中的要点	24
2.6 程氏对余氏理论的评价	27
2.7 余氏理论和程氏理论的关系	28
2.7.1 研究电子结构的新理论模型方法	28
2.7.2 关于合金电子结构的计算方法	28

2.7.3 对原子状态的新理解	29
第三章 合金相空间的电子结构及其计算	30
3.1 γ -Fe 相空间的电子结构	30
3.1.1 γ -Fe 晶胞的键络	30
3.1.2 键络上的电子分布	30
3.1.3 原子状态的确定	32
3.1.4 γ -Fe 原子状态的描述	32
3.2 Fe-C 奥氏体相空间的电子结构	34
3.2.1 计算模型	34
3.2.2 含碳晶胞价电子结构计算	36
3.2.3 Fe-C 奥氏体价电子结构的描述	38
3.3 一元合金奥氏体相空间的电子结构	39
3.3.1 计算模型	40
3.3.2 Fe-C- M^* 晶胞价电子结构计算	41
3.3.3 举例	43
3.4 二元合金奥氏体相空间的电子结构	45
3.4.1 计算模型	45
3.4.2 Fe-C- M^*-M^* 晶胞价电子结构计算	45
3.4.3 举例	48
3.4.4 二元合金奥氏体价电子结构的描述	50
3.5 多元合金奥氏体相空间的电子结构	51
3.6 α -Fe 相空间的价电子结构	52
3.6.1 α -Fe 的晶体结构资料	52
3.6.2 Fe 的甲种双态杂化表	53
3.6.3 实验键距和等同键数	53
3.6.4 键距方程	54
3.6.5 r_d 方程	54
3.6.6 n_A 方程、 n_σ 值	54
3.6.7 理论键距	55
3.6.8 键距差 ΔD_{ns} 计算	55
3.7 Fe-C 马氏体相空间的电子结构	55
3.7.1 马氏体的晶体结构及计算模型	56
3.7.2 含碳结构单元价电子结构的计算	57
3.8 一元合金马氏体相空间的价电子结构	58
3.8.1 Fe-C 晶胞价电子结构的计算	59

3.8.2	Fe-C- M^x 晶胞价电子结构的计算	62
3.9	二元合金马氏体的价电子结构	65
3.9.1	Fe-C- M^x - M^y 晶胞的结构模型	66
3.9.2	Fe-C- M^x - M^y 晶胞价电子结构的计算	66
3.10	多元合金马氏体的价电子结构	69
3.11	渗碳体相空间的价电子结构	70
3.11.1	θ -Fe ₃ C 的晶体结构资料	70
3.11.2	θ -Fe ₃ C 价电子结构的计算	71
3.12	合金渗碳体相空间的价电子结构	74
3.13	ϵ -Fe ₃ C 渗碳体的价电子结构	77
3.13.1	ϵ -Fe ₃ C 的晶体结构	77
3.13.2	ϵ -Fe ₃ C 价电子结构的计算	78
3.13.3	原子状态的确定	80
3.14	合金 ϵ -Fe ₃ C 的价电子结构	81
3.15	特殊碳(氮)化物的价电子结构	85
第四章	异相界面电子结构的计算	88
4.1	铁-碳奥氏体/马氏体界面的电子结构	88
4.1.1	奥氏体(111)晶面	88
4.1.2	马氏体(110)晶面	90
4.1.3	界面电子密度差 $\Delta\rho$	92
4.1.4	使界面电子密度保持连续的原子状态组数 σ	92
4.2	合金奥氏体/合金马氏体界面的电子结构	93
4.2.1	γ -Fe-C- M^x 结构单元(111)面上的电子结构	93
4.2.2	α -Fe-C- M^x 结构单元(110)面上的电子结构	94
4.2.3	使界面电子密度保持连续的原子状态组数 σ 的计算	95
4.2.4	最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$	95
4.2.5	计算举例	95
4.2.6	γ -Fe-C- M^x / α -Fe-C- M^y 界面的电子结构	98
4.3	γ -Fe/Fe-C 奥氏体界面的电子结构	98
4.3.1	γ -Fe 相(111)面的电子结构	98
4.3.2	γ -Fe _{(111)}/γ-Fe-C₍₁₁₁₎界面的电子结构}	99
4.3.3	计算举例	100
4.4	γ -Fe/ γ -Fe-C- M^x 奥氏体界面的电子结构	100
4.5	γ -Fe-C/ γ -Fe-C- M^x 奥氏体界面的电子结构	101
4.6	γ -Fe/ γ -Fe- M^x 界面的电子结构	102

4.6.1	γ -Fe- M^x 相的电子结构	102
4.6.2	γ -Fe- M^x 晶胞(111)面的电子结构	105
4.6.3	γ -Fe/ γ -Fe- M^x 界面的电子结构	106
4.6.4	计算举例	106
4.7	α -Fe/ α -Fe-C 马氏体界面电子结构	107
4.7.1	α -Fe 相(110)面的电子结构	107
4.7.2	α -Fe/ α -Fe-C 界面上的电子结构	107
4.7.3	计算举例	108
4.8	α -Fe/ α -Fe-C- M^x 界面的电子结构	109
4.9	α -Fe-C/ α -Fe-C- M^x 界面的电子结构	109
4.10	α -Fe/ α -Fe- M^x 界面的电子结构	112
4.10.1	α -Fe- M^x 相空间的电子结构	112
4.10.2	α -Fe- M^x (110)面的电子结构	113
4.10.3	α -Fe/ α -Fe- M^x 界面上的电子结构	114
4.10.4	计算举例	114
4.11	特殊碳(氮)化物/奥氏体界面的电子结构	115
4.11.1	MC(N)/ γ -Fe-C(N)界面的电子结构	115
4.11.2	MC(N)/ γ -Fe-C(N)- M^x 界面电子结构	116
4.12	MC(N)/ γ -Fe 和 MC(N)/ γ -Fe- M^x 界面的电子结构	119
4.12.1	MC(N)/ γ -Fe 界面的电子结构	119
4.12.2	MC(N)/ γ -Fe- M^x 界面的价电子结构	123
4.13	特殊碳(氮)化物/马氏体界面的电子结构	125
4.13.1	MC(N)/ α -Fe-C(N)界面的电子结构	125
4.13.2	MC(N)/ α -Fe-C(N)- M^x 界面的电子结构	128
4.14	MC(N)/ α -Fe 和 MC(N)/ α -Fe- M^x 界面的电子结构	130
4.14.1	MC(N)/ α -Fe 界面的电子结构	130
4.14.2	MC(N)/ α -Fe- M^x 界面的电子结构	132
4.15	θ -Fe ₃ C/ α -Fe 界面的电子结构	132
4.15.1	θ -Fe ₃ C(001)面的电子结构	132
4.15.2	α -Fe(112)面的电子结构	136
4.15.3	θ -Fe ₃ C/ α -Fe 界面的电子结构	136
4.16	θ -(Fe, M) ₃ C/ α -Fe 界面的电子结构	138
4.17	α -Fe/ ϵ -Fe ₃ C 和 α -Fe/ ϵ -(Fe, M) ₃ C 界面的电子结构	138
4.17.1	α -Fe/ ϵ -Fe ₃ C 界面的电子结构	138
4.17.2	α -Fe/ ϵ -(Fe, M) ₃ C 界面的电子结构	143

4.18	$\alpha\text{-Fe-C}/\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ 和 $\alpha\text{-Fe-C}/\epsilon\text{-(Fe,M)}_3\text{C}$ 界面的电子结构	144
第五章	相结构因子和界面结合因子	149
5.1	相结构因子 σ_N	149
5.2	相结构因子 n_A	149
5.3	相结构因子 F^D	151
5.4	相结构形成因子 S	153
5.4.1	S 的定义	154
5.4.2	S 的物理意义	155
5.5	相结构因子与热力学相变的关系	156
5.5.1	奥氏体的 n_A, F^D 决定 C-曲线的位置和形状	156
5.5.2	奥氏体的 n_A 决定过冷奥氏体分解的产物及形态	158
5.5.3	马氏体的 n_A, F^D 决定马氏体的回火过程及力学性能	159
5.5.4	结构形成因子 S 与凝固的关系	160
5.6	界面结合因子	163
第六章	界面的电子结构与性能	164
6.1	界面结合因子与相变增韧	164
6.1.1	陈化奥氏体的元素	164
6.1.2	A/M 界面上合金元素的行为	164
6.2	界面结合因子与加工硬化	167
6.3	界面结合因子与弥散强化	170
6.3.1	$\alpha\text{-Fe/MC}$ ($M=\text{V, Nb, Ti}$) 界面	170
6.3.2	MC ($M=\text{V, Nb, Ti}$)/ $\text{Fe-C}(-M)$ 界面	171
6.4	界面结合因子与析出强化	171
6.4.1	碳化物析出前后的界面及其界面结合因子	172
6.4.2	析出强化分析	173
6.4.3	$\theta\text{-Fe}_3\text{C}/\alpha\text{-Fe}$ 和 $\theta\text{-(Fe,M)}_3\text{C}/\alpha\text{-Fe}$ 界面	175
6.5	界面结合因子与表面强化	175
6.5.1	VC, NbC, TiC 的表面强化	175
6.5.2	V(Nb, Ti)N 的表面强化	178
6.6	界面结合因子与高温再结晶	180
6.6.1	溶质原子和再结晶的关系	180
6.6.2	第二相粒子析出与再结晶的关系	182
第七章	相结构因子和界面结合因子在合金设计中的应用	184
7.1	合金成分理论设计思想	184
7.1.1	相的电子结构和合金设计的关系	184

7.1.2	异相界面电子结构和合金设计的关系	184
7.1.3	合金设计指南	185
7.1.4	合金设计框图	187
7.2	高强高韧渗碳钢的设计	188
7.2.1	技术条件及使用条件	188
7.2.2	含 C 量的确定	188
7.2.3	电子结构参数	188
7.2.4	用相结构因子选择主加元素	194
7.2.5	用界面结合因子选择主加元素	195
7.2.6	合金成分的确定	197
7.3	建筑用防震钢的成分设计	198
7.3.1	高强度低屈强比建筑用钢的电子结构与成分设计	198
7.3.2	所设计建筑用钢的性能	200
7.4	耐磨材料的设计	201
7.4.1	电子结构参数设计	201
7.4.2	马氏体基体硬度的分析	206
7.4.3	马氏体基体韧性的分析	207
7.4.4	主加元素的确定	207
7.5	耐磨球墨铸铁的成分设计	207
7.5.1	成分设计过程	207
7.5.2	所设计的合金的性能和应用效果	210
7.6	人工金刚石生长的触媒机制及触媒剂设计	210
7.6.1	Mn_3C , Co_3C , Ni_3C 和金刚石的晶体结构	210
7.6.2	C—C 键的几何结构在石墨向金刚石转化中的触媒作用	211
7.6.3	金刚石与触媒剂的电子结构	213
7.6.4	C—C 键原子集团的电子结构因素对石墨向金刚石转变的影响	219
7.6.5	讨论	220
7.6.6	触媒剂设计的电子结构判据	221
附录一	改进的 TFD 理论中的电子边界条件应用于经验电子论(EET)上的 推理和证明	222
附录二	EET 理论中元素的杂化双态	223
附录三	部分元素的屏蔽作用系数 b 值	239
参考文献		240

第一章 概 述

1.1 界面科学研究的主要内容和方法

在 19 世纪后期,人们就发现钢中的粗晶粒能使钢变脆,界面的结构影响钢的性能。随着材料科学的发展,界面的研究愈来愈受重视。近 30 年来,由于集成电路、微波器件和敏感元件、微晶和超细粉末等的进展,界面问题的研究已取得引人瞩目的成就,促进了传统工艺的革新,推动了新材料、新工艺的发展,成为材料科学发展的一个前沿领域。研究的问题主要集中在以下几个方面:

- (1) 液-固/气-固界面。
- (2) 界面与纳米固体问题。
- (3) 异相界面问题。
- (4) 界面科学基础研究。
- (5) 界面分析技术。

这些问题不仅涉及到晶体的生长技术、人造金刚石合成、定向凝固、定向共晶、单晶生长等复杂的物理化学过程,也涉及到晶界结构和界面的晶体学理论以及金属、合金、结构陶瓷、复合材料等的断裂以及断裂时界面元素的物理化学行为。近年来,纳米晶(粒度为 5nm 的微粒就有 50% 的原子处于表面,表面存在大量悬键)界面原子的电子态以及引起的量子效应已为人们所关注。在异相界面的研究中,复合材料的异相界面也引起了人们极大的注意,改善增强体与基体的异相界面的工作成了复合材料中的热门课题。提出的稳态和非灾难性韧性等概念及强界面和弱界面结合模型、基体与增强体相匹配的强化机理等问题,在复相合金中也同样存在。因此,研究好异相界面问题,对合金的设计和发展也将起重要作用。界面基础科学的研究,包括固体界面的吸附、偏析和脱附、界面热力学和动力学、表面反应及催化过程等。其中的重要基础研究还包括固体界面的原子结构和原子的排列、晶格的匹配、电荷的分布、成键状态、势场变化、电荷在两种材料间的转移等。

过去,获得界面信息的方法是利用各种入射粒子(电子、光子、离子等)或电磁场与界面上的原子、电子的相互作用,收集界面反射(或散射)的粒子数量和能量分布,从而分析界面原子、电子结构和化学组成等。其可行性和可靠性取决于所用的研究手段(如扫描隧道电子显微镜、低能电子衍射、反射高能电子衍射、X-光光电子谱仪、俄歇电子谱仪、二次离子质谱仪、场离子显微镜、原子探针等)的功能。而本书的界面原子、电子结构信息的采集将利用中国科学院余瑞璜院士提出的“固体与

分子经验电子理论”^[1, 2](Empirical Electron Theory in Solid and Molecules, 简称“余氏理论”或 EET)和程开甲院士提出的“改进的 TFD 理论”^[3, 4](Improved Thomas-Fermi-Dirac Theory, 简称“程氏理论”)直接计算获得。

复相合金中的异相界面,即合金中有位相关系的界面,例如钢中的奥氏体(111)和马氏体的(110)。相变过程中,新相总是沿着母相一定的晶面和晶向生长。因此,异相界面的研究不仅是热力学相变、强度与韧性等许多性能研究的基础,也是合金设计的基础。

从宏观上讲,两种不同材料接触、结合在一起时,其交界面就构成了界面。从微观上讲,晶体材料结晶时,各晶粒之间的交界构成了晶界面。更微观地讲,晶粒内部的不同相间又构成了相界面。由于界面与表面之间有许多方面的联系,所以原则上表面研究的许多方法可以直接或加以发展后用于研究界面。最近发展起来的分子束外延(MBE)就是真空淀积的一个复杂变种,可用于制备出在界面处突变的超精细结构,异质外延可以得到光滑、无裂隙的表面,它自身已发展为一个重要的技术科学分支。1988 年,又在 STM 的基础上发展了弹道电子发射显微镜(BEEM),成为研究次表面、界面电子的新技术,可以直接观察界面上电子的空间分布,研究金属-半导体界面处的 Schottky 势垒、半导体异质界面和其他界面。在理论研究方面,许多对表面的研究方法也可以用来研究界面,如常用的模拟表面的模型——大原胞方法、薄片模型和求解表面电子能态常用的计算方法。

在晶界结构的研究方面,25 年前提出的晶界结构的重合位置点阵及更一般化的 O 点阵模型可以定量地描述晶界的几何性质,但还不能正确地推断晶界的能量,因而无法对晶界的原子结构做出正确的描述。目前,一种采用对称分类和群论的界面晶体学理论正在形成。利用原子间的势函数,由最低能量去模拟晶界原子构造,并考虑弛豫因素的计算机模拟,已陆续有文章发表。

在异相界面问题的研究中,人们除关心复合材料中的异相界面外,也注意到了复相合金中的异相界面。过去人们认为合金中的异相界面组成难于控制,对其有所忽略。其实,这是研究许多界面问题的基础,因为这种界面的位相关系已经明确,可以从理论上计算界面原子的电子态和电子的传输。文献^[5, 6]已经给出了钢中奥氏体/马氏体相界面电子结构的计算,并用于讨论钢的性能。这种研究界面的方法也是本书要介绍的方法。

1.2 余氏理论在界面电子结构研究中的应用

余氏理论(EET)^[1, 2]是以确定晶体内各类原子的杂化状态为基础描述晶体价电子结构的经验电子理论。Hume-Rothery 建立合金电子浓度理论时,浓度理论把电子化合物中的过渡元素设为零价就给余瑞璜院士留下极深的印象。问题是后来 Pauling 却把这些元素的价态定为 5~6 价,这一矛盾使余瑞璜院士萌生了研究元