

该元素浓度对 x 的二次导数间的关系, 它只反映了一般规律。通过对它求解, 可以求出扩散元素浓度与 x, t 的关系式 $C = f(x, t)$ 。第二方程的解有好几种, 处理不同的具体问题, 可采用相应的解, 其中主要有:

高斯解

$$c = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (6-9a)$$

误差函数解

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) \quad (\text{无限长棒})$$

$$C = C_1 - (C_1 - C_2) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) \quad (\text{半无限长棒}) \quad (6-9b)$$

正弦解

$$C = \frac{1}{2} A \sin \frac{2\pi x}{l} \exp(-4\pi^2 D t / l^2) + B \quad (6-9c)$$

下面简要说明这三种解的应用。

(一) 高斯解

高斯解适用于下述条件下的扩散问题:

- (1) 扩散过程中扩散元素质量保持不变, 其值为 M 。
- (2) 扩散开始时扩散元素集中在表面, 好象一层薄膜。初始条件为

$$t = 0$$

$$c = 0$$

边界条件为:

$$x = \infty, \quad c = 0$$

$$\int_0^\infty A dx = M$$

制作半导体元件时, 常先在硅表面沉积一薄层硼, 然后加热使之扩散。利用高斯解即可求得给定温度下扩散一定时间后硼的分布。例如, 测得 1100°C 硼在硅中的扩散系数 D 为 $4 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, 硼薄膜质量 $M = 9.43 \times 10^{19}$ 原子, 由高斯解可求得扩散 $7 \times 10^7 \text{s}$ 后, 表面 ($x = 0$) 硼浓度为

$$C = \frac{9.43 \times 10^{19}}{\sqrt{\pi \times 4 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^7}} = 1 \times 10^{19} \text{ 原子}/\text{m}^3$$

(二) 误差函数解

这种解适用于无限长棒或半无限长棒的扩散问题。图 6-1 所示的扩散偶即可作为无限长棒进行处理。其边界条件为:

$$x = +\infty \quad C = C_2$$

$$x = -\infty \quad C = C_1$$

半无限长棒的边界条件为:

$$x = \infty \quad C = C_2$$

$$x = 0 \quad C = C_1$$

式 (6-9b) 中 $\operatorname{erf} \beta \left(\beta = \frac{x}{2\sqrt{D t}} \right)$ 称为误差函数。与给定 β 值相对应的误差函数值可由表

6-1 查得。

钢件渗碳即可作为半无限长棒进行处理。在这一问题中, C_2 为钢的原始碳含量, C_1 为渗碳表面的碳含量。例如, 已知 930°C 碳在 γ 铁中的扩散系数 D 为 $1.61 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, 在这一温度下对含碳 0.1% 的碳钢渗碳, 设渗碳开始时表面碳浓度即达 $C_1 = 1\%$, 而且保持不变, 可求得渗碳 4 小时后, 在 $x = 0.2 \text{mm}$ 处,

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1.61 \times 10^{-12} \times 14400}} = 0.657$$

查表 $\text{erf } 0.657 = 0.647$

$$C = 1 - (1 - 0.1) \times 0.647 = 0.418$$

在 $x = 0.4 \text{mm}$ 处, $\beta = 1.314$, $\text{erf } 1.314 = 0.937$

$$C = 1 - 0.9 \times 0.937 = 0.157$$

依此类推, 可求得距表面各不同距离处的碳含量。

在渗碳问题中, 常规定给定碳浓度值作为渗碳层的界限。令此给定值为 C_0 , 则

$$\frac{C_1 - C_0}{C_1 - C_2} = \text{erf} \frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} \quad (6-10)$$

式(6-10)中左侧为已知量, 由表 6-1 可反查求得 $x_0/2\sqrt{Dt}$ 的数值。设此值为 η , 则渗碳层厚度

$$x = 2\eta\sqrt{Dt} \quad (6-11)$$

这一结果表明, 渗层厚度与渗碳时间及扩散系数 D 的平方根成正比。

(三) 正弦解

它适用于铸造合金中晶内偏析的均匀化退火问题。式(6-9c)中的 l 相当于晶粒平均直径。 $A \exp(-4\pi^2 Dt/l^2)$ 称为振幅, 它等于晶粒中心与晶界附近溶质的浓度差的一半。 A 相

表 6-1 $\text{erf}(\beta)$ 误差函数表

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0119	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4386	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7751	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8651	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9130	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9705	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
β	1.7		1.9		2.2		2.7			
$\text{erf}(\beta)$	0.9838		0.9928		0.9981		0.9999			

当于原始振幅(图 6-3)。B 为平均浓度 $C_{\text{平均}}$ 。由正弦解可求得在给定温度退火一定时间后振幅的衰减值,也可求得使振幅衰减至一定程度所需的时间。例如,若规定退火后浓度波动为原来的 1%,即

$$\exp(-4\pi^2 D t / l^2) = 0.01$$

于是求得 $t = 0.467 \frac{l^2}{D}$ 。

计算结果表明,晶粒越细小,偏析元素的扩散系数越大,均匀化进展越迅速。

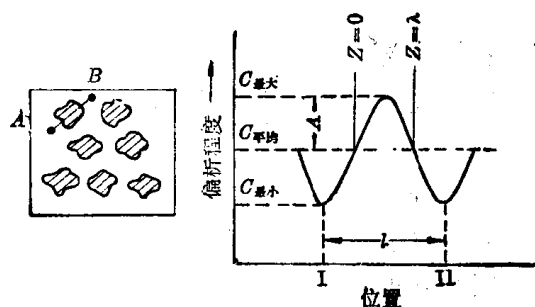


图 6-3 晶内偏析按正弦波处理

第二节 扩散的原子理论

一、原子跳动与扩散

图 6-4 画出固溶体中两个相邻的平行晶面。图中这两个晶面面积均取为 1, 并与纸面垂直。设晶面 I、II 分别含有 n_1 、 n_2 个溶质原子, 原子的跳动频率为 Γ , 而且由晶面 I 跳到晶面 II 及由晶面 II 跳到晶面 I 的几率 P 相同。在时间间隔 δt 内由晶面 I 跳到晶面 II 及由晶面 II 跳到晶面 I 的溶质原子数分别为

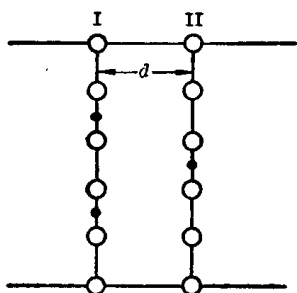


图 6-4 相邻晶面间的原子跳动

$$N_{I \rightarrow II} = n_1 P \Gamma \delta t$$

$$N_{II \rightarrow I} = n_2 P \Gamma \delta t \quad (6-12)$$

设 $n_1 > n_2$, 则晶面 II 净增加的溶质原子数为

$$(n_1 - n_2) P \Gamma \delta t = J \delta t$$

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma \quad (6-13)$$

设 I、II 两晶面之间的距离为 d , 则晶面 I 与晶面 II 上溶质原子的体积浓度应分别为

$$C_1 = n_1 / d \quad (6-14)$$

$$C_2 = n_2 / d \quad (6-15)$$

从溶质原子沿 x 方向的浓度分布来看, 晶面 II 上的浓度又可表示为

$$C_2 = C_1 + \frac{dC}{dx} d \quad (6-16)$$

将式(6-14)、(6-15)、(6-16)合并整理后可得

$$n_2 - n_1 = \frac{dC}{dx} d^2$$

$$\therefore J = (n_1 - n_2) P \Gamma = -d^2 P \Gamma \frac{dC}{dx} \quad (6-17)$$

将式(6-17)与扩散第一方程比较可知

$$D = d^2 P \Gamma \quad (6-18)$$

式 6-18 表明, 扩散元素在给定晶体中不同晶向上的扩散系数不同。同时由于 Γ 与温度有关, D 必然是温度 T 的函数。

二、扩散机制

曾经提出过多种扩散机制来解释扩散现象。目前已被普遍接受的是间隙扩散机制及空位扩散机制。

(一) 间隙扩散

固溶体中的间隙型溶质原子(例如 C、N、O、H 等)可由一个间隙位置跳到另一个间隙位置。图 6-5 表示面心立方结构中的八面体间隙位置及 (100) 晶面上的原子排列。图中 1 表示间隙型原子的原始位置, 2 表示跳动后的位置。显然, 间隙原子由 1 跳动到 2, 必须把溶质原子 3、4 及其它相邻的原子推开。因而这一跳动必然伴随有点阵的瞬时畸变。假设原子由位置 1 到 2 的自由焓变化如图 6-6 所示。 $G_2 - G_1$ 就是跳动所必须克服的能垒。只有那些自由焓超过 G_2 的原子才能由一个间隙位置跳动到另一个间隙位置。

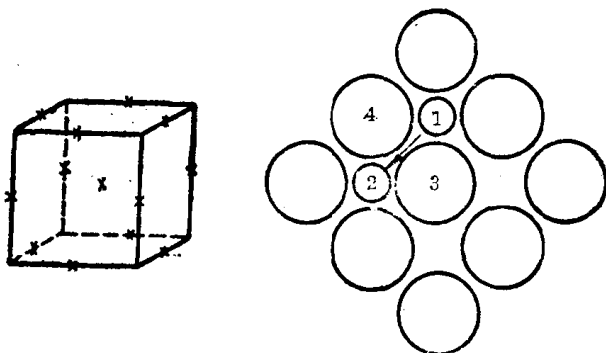


图 6-5 面心立方结构的八面体间隙中的溶质原子跳动示意图, 图面为 (100) 晶面

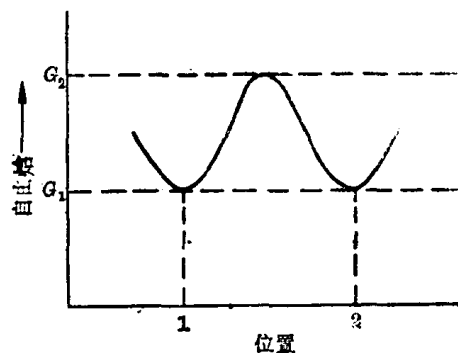


图 6-6 原子的自由焓与其位置的关系

根据麦克斯韦-玻兹曼定律, 温度 T 时在 N 个间隙溶质原子中自由焓大于 G_2 的原子数为

$$n(G \geq G_2) = N \exp(-G_2/kT)$$

式中 K 为玻兹曼常数。同样, 自由焓大于 G_1 的原子数为

$$n(G \geq G_1) = N \exp(-G_1/kT)$$

所以 $n(G \geq G_2)/n(G \geq G_1) = \exp[-(G_2 - G_1)/kT] = \exp(-\Delta G/kT)$

G_1 为原子处于间隙位置时的自由焓, 可近似地认为是最低的自由焓, 故 $n(G \geq G_1) \approx N$ 。因而,

$$\frac{n(G \geq G_2)}{N} = \exp(-\Delta G/kT) \quad (6-19)$$

$\exp(-\Delta G/kT)$ 就是在温度 T 能够克服能垒跳动到新位置去的原子分数。

假设 z 表示一个间隙溶质原子的最近邻间隙数目, 即间隙配位数, 并假定邻近的间隙都是空的(间隙固溶体浓度通常较低, 这样的假定是允许的)。 ν 表示原子振动的频率, 则单位时间内跳动到近邻间隙中去的原子数目应为 $\Gamma = \nu z \exp(-\Delta G/kT)$ 。所以

$$D = d^2 P \nu z \exp(-\Delta G/kT) \quad (6-20)$$

又 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$ (凝聚态体系 $\Delta H \approx \Delta E$)

已知固态时 ΔS 随温度的变化不大, 故式(6-20)可写为

$$D = d^2 P v z \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta E/kT) = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (6-21)$$

式中的 D_0 称为扩散常数。 ΔE 称为扩散激活能。

(二) 空位扩散

在纯金属或置换固溶体中，各组元的原子半径都比间隙半径大得多，很难进行间隙扩散。这时主要是通过原子迁移到邻近的空位，即原子与空位交换位置来实现扩散，这种扩散机制称为空位机制。图 6-7 表示面心立方晶体中原子移向空位的情形。原子跳入近邻的空位，相当于空位迁移到跳动原子原来的位置。

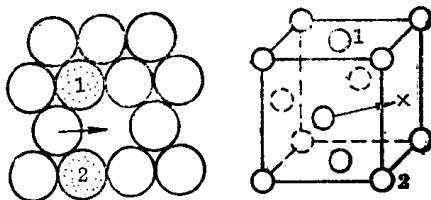


图 6-7 空位扩散机制示意图图面为(111)晶面

实现空位扩散应具备两项条件：(1) 扩散原子近旁存在空位。(2) 邻近空位的原子具有可以越过能垒的自由焓。

设固溶体的配位数为 z_0 ，则邻近空位的原子在固溶体中所占的原子分数应为 $z_0 n_v / n$ ，空位浓度为

$$\frac{n_v}{n} = \exp[(-\Delta E_v/T + \Delta S_v)/k] \quad (6-22)$$

$$\Gamma = z_0 v \exp[(-\Delta E_v/T + \Delta S_v)/k] \exp[(-\Delta E/T + \Delta S)] \quad (6-23)$$

$$\begin{aligned} D &= d_0 z_0 P v \exp[(\Delta S_v + \Delta S)/k] \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \\ &= D_0 \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \end{aligned} \quad (6-24)$$

与式(6-21)比较，指数中多出一项空位形成能。 ΔE_v 与 ΔE 的总和也被称为扩散激活能。实验测定结果表明，置换型溶质的扩散激活能比间隙型溶质大得多(表 6-2)。

表 6-2 某些扩散系统的 D_0 与 Q (近似值)

扩散组元	基体金属	$D_0(10^{-5}\text{m}^2/\text{s})$	$Q(10^3\text{J/mol})$
碳	γ 铁	2.0	140
碳	α 铁	0.20	84
铁	α 铁	19	239
铁	γ 铁	1.8	270
镍	γ 铁	4.4	283
锰	γ 铁	5.7	277
铜	铝	0.84	136
锌	铜	2.1	171
银	银(体积扩散)	1.2	190
银	银(晶界扩散)	1.4	96

(三) 其它扩散机制

曾经提出过的扩散机制还有直接换位机制(图 6-8)和环形换位机制(图 6-9)。这两者均属原子协同跳动的机制。

直接换位时，两个原子一起跳动会引起很大的局部点阵畸变，需要克服很高的能垒，故很难实现。从能量的观点来看，环形换位机制所需的激活能比直接换位要小得多，但是在密排结构中这种机制的激活能仍较高。在次密排结构如体心立方结构里，实现环形换位机制还是可能的。

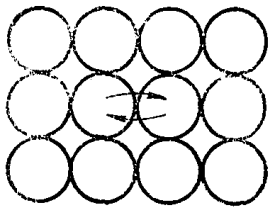


图 6-8 直接换位机制

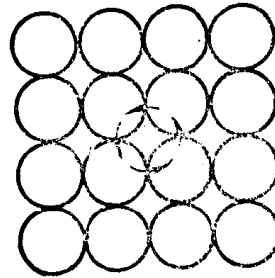


图 6-9 环形换位机制

(四) 自扩散与互扩散

毫无疑问，宏观不均匀固溶体内原子扩散将导致其中各部位浓度发生变化。这种扩散过程称为互扩散。宏观均匀固溶体中的原子也会发生迁移。如果迁移的结果是各部位浓度都不发生变化，则这种迁移过程称为自扩散。纯金属中原子的迁移属于自扩散。

(五) 扩散问题的阿累尼乌斯公式

上述分析表明，扩散属于热激活过程，式(6-21)及(6-24)在形式上都与阿累尼乌斯公式一致。图6-10是对若干纯金属的自扩散系数实验测定的结果。图中纵轴为对数坐标，自扩散系数 D 的单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， T_m 及 T 分别为试验金属的熔点及实验温度。可以看出，对于所有试验金属， $\lg D$ 与 T_m/T 都呈直线关系，这种关系可用下列阿累尼乌斯公式表述：

$$D = D_0 \exp(-Q'/kT) \quad (6-25a)$$

$$\text{或} \quad D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (6-25b)$$

式中 Q' 为单个原子的扩散激活能，单位为 eV ， Q 为每摩尔原子的激活能，单位为 J/mol 。 D_0 的单位与 D 一致。

不难导出 $Q = ASRT_m$ 。其中 A 为 $\lg N$ 与 $\ln N$ 的比值， S 为图 6-10 中直线的斜率， R 为气体常数。由此可知，只要测出与图 6-10 类似的直线，即可求出相应扩散条件下扩散元素的扩散激活能。

仔细观察图 6-10，可以发现图中各直线基本平行，即 S 对不同试验金属大致具有同一数值。由于 A 和 R 都是恒量，可以近似认为纯金属自扩散激活能与其熔点成正比。金属熔点反映了原子结合的强弱，因而上述结论是不难理解的。

几种扩散系统的 D_0 和 Q 列于表 6-2。

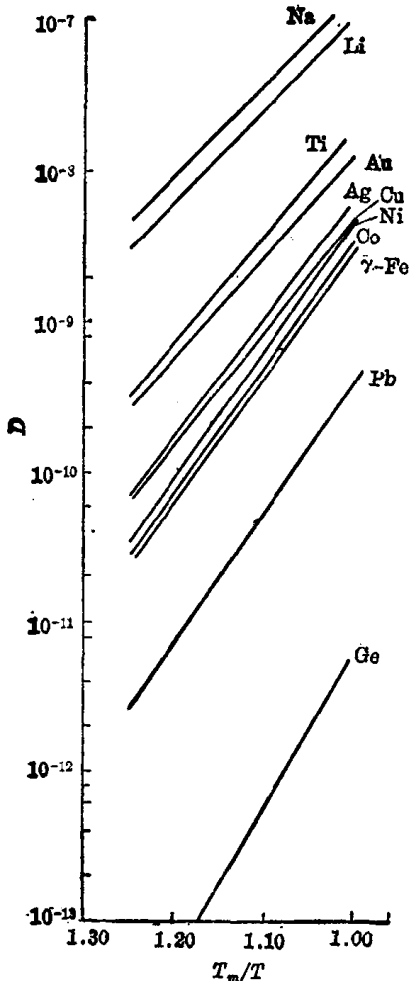


图 6-10 若干金属的 $\lg D - \frac{T_m}{T}$ 曲线

第三节 达肯方程与扩散的热力学分析

一、柯肯达尔效应与达肯方程

图 6-11 表示由纯组元 A 和纯组元 B 组成的扩散偶。在对接面上用高熔点铂丝作标记，以标志其位置。然后将扩散偶加热到较高温度，使 A 和 B 原子分别向左、右扩散。若 A 原子扩散速度比 B 快，当扩散进行一段时间后，就会观察到由于原子从标记的右方向左方迁移量较大，使左方膨胀而右方收缩，看起来好象对接面标记向右方发生了漂移。这种现象，称为柯肯达尔 (Kirkendall) 效应。这一效应已在许多金属如金-镍、铜-镍、铜-锌、铁-镍、银-锌、镍-钴等组成的扩散偶中发现。



图 6-11 柯肯达尔效应

标记漂移的发生，可视为扩散过程中金属发生了相对于标记的运动。达肯 (Darken) 联系这一现象进行了下述分析。

令 $v_B =$ 金属整体移动的速度 = 标记移动的速度 = v_m

$v_D =$ 单纯由扩散引起的原子移动速度 = 原子相对于标记移动的速度

对于由组元 A 和组元 B 组成的合金，A 原子相对于观察者的总通量为 $C_A[v_m + (v_D)_A]$ 。

其中 $C_A(v_D)_A$ 是扩散通量，又可表示为 $-D_A \frac{dC_A}{dx}$ 。由此可以写出在 T 平面上

$$(J_A)_T = C_A v_m - D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (6-26)$$

同理

$$(J_B)_T = C_B v_m - D_B \frac{dC_B}{dx} \quad (6-27)$$

假定扩散偶各处的摩尔密度 (原子数/cm³) 保持恒定，则要求 $(J_A)_T = -(J_B)_T$ 。设以 X_A 表示 A 的原子分数，体积浓度应等于摩尔密度 (常数) 乘以原子分数。故

$$C_A/C_B = X_A/X_B \quad (6-28)$$

又

$$X_A + X_B = 1 \quad (6-29)$$

由式 (6-26) 及式 (6-27) 得

$$v_m = (D_A - D_B) \frac{dX_B}{dx} \quad (6-30)$$

将式 (6-30) 代回式 (6-26) 及式 (6-27)，得到

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_T &= -(D_A X_B + D_B X_A) \frac{dC_A}{dx} = -\bar{D} \frac{dC_A}{dx} \\ (J_B)_T &= -(D_A X_B + D_B X_A) \frac{dC_B}{dx} = -\bar{D} \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (6-31)$$

式中 $\bar{D} = D_A X_B + D_B X_A$ 称为互扩散系数， D_A 、 D_B 分别叫做组元 A 及 B 的本征扩散系数。从

实用意义上看,扩散第二方程解中的 D , 对于置换型溶质扩散来说, 实际上就是 \bar{D} 。

通过测定标记的迁移速度和 \bar{D} , 便可计算出本征扩散系数 D_A 和 D_B 。

二、扩散过程的热力学分析

菲克定律把浓度梯度的消失作为达到平衡的条件, 这与我们常见的现象是吻合的。然而在某些情况下却可以观察到原子由浓度低处向浓度高处扩散, 即所谓“上坡扩散”。这种现象只能用热力学进行解释。

根据热力学, 平衡条件应该是给定组元在各相中的化学位相等和同一相中各点的化学位相等。化学位 μ 属于位能, 可以写出

$$Fdx = -d\mu$$

$$F = -\frac{d\mu}{dx}$$

式中的 F 便是由于存在化学位梯度而具备的推动原子扩散的化学力, 它指向化学位下降的方向。这就是说, 原子扩散的推动力归根结底是化学位梯度。

直观地看, 在这一推动力的作用下, 原子应该加速度前进。但是考虑到点阵阻力的影响, 原子最终是恒速运动的。可以把这种阻力比拟为落体所受的空气阻力, 它随落体速度的增大而增大, 最后使落体以恒速下降。这个终极的速度与落体的重量、即位能梯度成正比。对于扩散问题, 可写为

$$v_i = -B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

式中 v_i 表示 i 组元原子在化学位梯度推动下的定向迁移速度, 比例系数 B_i 称为迁移率。

由于扩散通量 $J_i = C_i v_i$

$$\text{于是} \quad J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (6-32)$$

该式实际上已假定合金中其它组元原子的运动对原子 i 没有作用。根据热力学, $d\mu_i = RT d\ln a_i$, 其中 a_i 为 i 原子的活度, 代入式(6-32)可得

$$J_i = -C_i B_i \cdot kT \frac{d\ln a_i}{dx} \quad (6-33)$$

与扩散第一方程对照

$$-C_i B_i kT \frac{d\ln a_i}{dx} = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

经整理简化即可得出扩散系数 D_i 与迁移率 B_i 间的关系为

$$D_i = B_i kT \frac{d\ln a_i}{d\ln C_i} \quad (6-34)$$

活度 $a_i = \gamma_i x_i$ 。 γ 为活度系数, x_i 为合金中 i 原子的原子百分数。假定合金的摩尔密度为常数, 可以写出

$$D_i = B_i kT \left[1 + \frac{d\ln \gamma_i}{d\ln x_i} \right] \quad (6-35)$$

式中 $\left[1 + \frac{d\ln \gamma_i}{d\ln x_i} \right]$ 称为热力学因子。对于理想溶体和稀溶体, $\gamma_i = \text{常数}$, 因而 $D_i = B_i kT$ 。

式(6-35)表明, 原子的迁移率越高, 其扩散系数越大。

热力学因子的重要意义在“上坡扩散”现象中得到明显的反映,上坡扩散时 $\left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln a_i}\right]$ 为负值,此时 D 具有负值,溶质原子自浓度低处向高处扩散。

三元合金中发生的一些扩散现象,也只有应用热力学分析才能解释清楚。将 Fe-0.4% C 合金棒与 Fe-0.4% C-4% Si 合金棒焊接在一起,在 1050°C 进行扩散退火后,在焊接面(图 6-12 中以 0 位置表示)两侧的碳浓度变化情况如图 6-12 所示。显然,碳在退火过程中进行了扩散。单纯从两个棒的碳浓度看,这本来是不可能的。产生上述结果的原因是硅提高了碳的化学位,因而碳从含硅的棒向无硅的棒扩散,以求消除碳的化学位梯度。这一扩散过程事实上也属于上坡扩散。

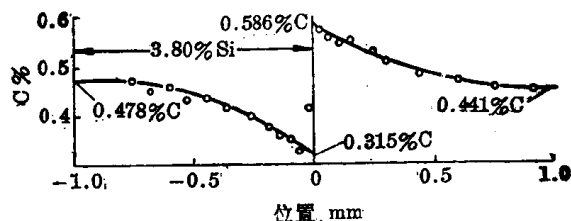


图 6-12 无硅钢-含硅钢扩散偶中碳浓度分布曲线

式(6-32)表明,二元扩散偶中不应存在两相区。因为根据热力学,在二元相图的两相区内,恒温下达到平衡后给定组元在两相中的化学位 μ_i 相等,扩散偶中如果存在两相区,则该区内各个相内的化学位梯度为零,扩散也就不能进行了。二元扩散偶扩散时,只能形成不同的单相层,两层的界面处发生浓度突变。

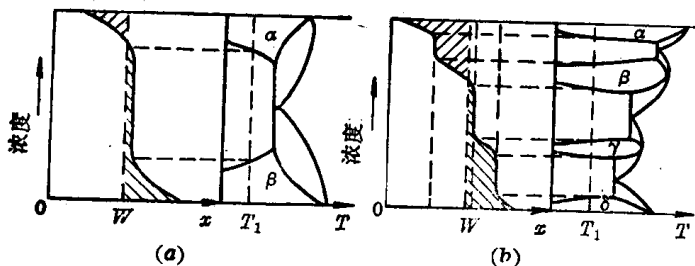


图 6-13 扩散层浓度分布与相图的关系

图 6-13 示意地表示用两个纯元素 A、B 焊接起来的扩散偶在 T_1 保温扩散后,扩散层的浓度分布和相图间的关系。图中 W 处虚线即为扩散偶的焊接面, x 为垂直于此焊接面的距离。

第四节 反应扩散

从图 6-13(b)可以看出,对金属 A 进行化学热处理,使 B 原子与其表面接触,并通过扩散向其内部渗入时,随着过程的延续,渗入元素在被渗金属中的含量增加到一定数值后,会形成某些中间相。这一过程首先在被渗金属的表层发生,使表层的结构发生突变。这种伴随有相变过程的扩散称为反应扩散或相变扩散。

反应扩散速度,即反应扩散层增厚的速度受化学反应(相变过程)速度和原子扩散速度等两个因素的影响。如果它由原子扩散过程控制,并假定扩散层中浓度分布曲线为直线,反应扩散所形成的中间相厚度为 ξ ,则

$$J = -\frac{dM}{A \cdot dt} = -D \frac{C_s - C'_s}{\xi}$$

式中 dM 为 dt 时间内渗入元素进入表层(中间相)的质量, A 为表面面积, C_s 及 C'_s 分别为渗入元素在表层表面及底部的体积浓度。

令 C_0 为渗入元素在亚表层与表层交接处的体积浓度,于是

$$dM = A(C'_s - C_0)d\xi$$

$$\begin{aligned}\frac{(C'_t - C_0)d\xi}{dt} &= -D \frac{C_t - C'_t}{\xi} \\ \frac{d\xi}{dt} &= -D \frac{C_t - C'_t}{(C'_t - C_0)\xi} = -\frac{a}{\xi} \\ a &= D \frac{C_t - C'_t}{C'_t - C_0} \\ \xi^2 &= bt \quad (b = -2a)\end{aligned}\quad (6-36)$$

上述分析表明,在这种条件下反应扩散层厚度与时间呈抛物线关系,与发生在固溶体中的纯扩散过程(如钢渗碳)相似。

当反应扩散过程由反应速度控制时,令 K 为平衡常数,则

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{K}{vC_t} \quad (6-37)$$

$$\xi = nt \quad \left(n = \frac{K}{vC_t}\right) \quad (6-38)$$

即 ξ 与时间成线性关系。式中 v 为比例常数。

在实际反应扩散过程中,开始阶段反应层较薄,原子扩散不是主要矛盾,过程受反应速度控制;随着反应层的加厚,原子扩散上升为主要矛盾,原子扩散的速度将成为控制因素。

从图 6-13(b)中还可以看出,反应扩散层可以有若干个。对于二元系(单一扩散元素往纯金属内扩散),在扩散过程中各层都只能由单相构成。三元系中(第三元素向二元合金中扩散或二种不同元素同时向纯金属中扩散)可以存在由两相混合构成的渗层。四元系(基体金属及渗入元素总共含有四种组元)中则可以存在由三个相混合构成的渗层。

第五节 影响扩散的因素

一、温度的影响

由阿累尼乌斯公式可以清晰地看出,温度对扩散系数具有十分强烈的影响,温度越高,扩散系数越大。

实验证明,不同合金在熔点(沿固相线)时溶质在固溶体中的扩散系数大致相同,在凝固温度(沿液相线)的液态扩散系数也大致相同(图 6-14)。从图中还可以看出间隙扩散与置换扩散的重大差别,以及室温时与接近熔点时扩散系数的重大差别。

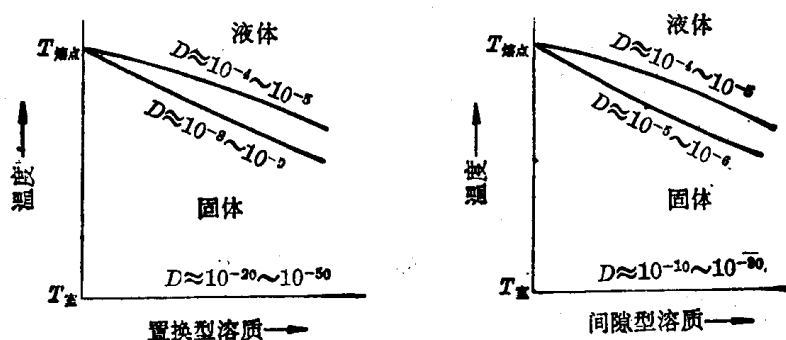


图 6-14 温度接近液相线、固相线和室温时扩散系数的变化范围

二、晶体结构的影响

晶体结构对扩散有一定影响。一些具有多型性的金属，在晶体结构改变时，扩散系数亦随之发生变化。例如，912°C 时 γ 铁和 α 铁的自扩散系数就相差很多倍。又如间隙原子氮在 527°C 时，在 α 铁中的扩散系数比在 γ 铁中(计算值)大 4 倍以上。总的说来，在致密度较小的结构中原子的扩散激活能较小。

晶体的各向异性也影响扩散的进行。尤其是一些对称性较低的晶体结构，扩散速度的各向异性相当显著。

在固溶体中,间隙溶质原子的扩散比置换型溶质原子的扩散快得多。例如氮在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散激活能 Q 为 $1.32 \times 10^5 \text{ J/mol}$,而铝的 Q 值为 $1.71 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 。可见固溶体的类型对扩散也有很大影响。

应该指出,不同类型的固溶体或不同的晶体结构对扩散的影响,常和其它因素混淆。例如,碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度比在 $\alpha\text{-Fe}$ 几乎大100倍,这使碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中可具有很大的浓度梯度,从而加速扩散。此外,不同晶体结构存在于各自不同的温度范围,不能把温度的影响误认为结构的影响。

在讨论晶体结构对扩散的影响时，必须注意空位和位错对扩散所起的作用。对于置换型原子的扩散，这些缺陷的促进作用是肯定的。对于间隙型原子的扩散，空位和位错的作用尚无定论。近年来的一些研究工作认为，它们可能作为陷阱吸引间隙扩散原子，使它们的扩散激活能增大，从而使扩散减慢。

三、第三元素的影响

当合金中存在第三元素时，它们会对扩散元素的化学位产生影响，从而影响其扩散速度。有的可以加速，有的则会减慢，情况比较复杂。

四、界面扩散

取一块由两个晶粒组成的纯金属A晶体,使晶界与晶粒的某一表面垂直。在这个表面上覆盖一层浓度为 C_0 的放射性同位素,在一定温度保温,同位素通过扩散进入晶界及晶粒内

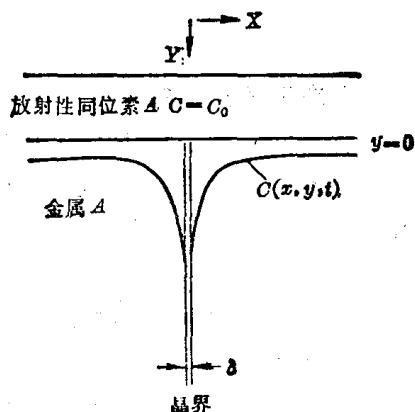


图 6-15 同位素在双晶体中扩散时的等浓度轮廓线

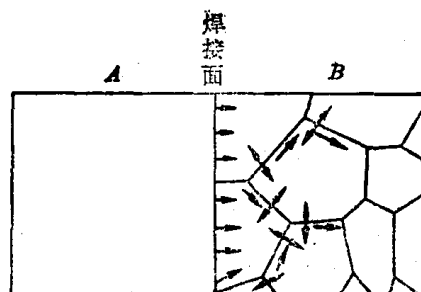


图 6-16 晶界扩散及短路扩散示意图

部。经过一定时间后，同位素的等浓度轮廓线将如图 6-15 所示。这一实验现象表明：(1) 沿晶界的扩散系数远高于晶粒内部。(2) 富集于晶界的扩散原子会向晶粒内部扩散，形成短路扩散，如图 6-16 所示。

另外一些实验结果也证实了上述结论，例如多晶体锌在 90°C 时 $D_G/D_L \sim 10^6$ (D_G 为晶界扩散的自扩散系数， D_L 为晶粒内部的自扩散系数)。晶界扩散激活能 $Q_G = 5.9 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，而晶内的扩散激活能则为 $9.6 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

晶界扩散系数和晶界两侧晶粒的位向差有关。图 6-17 表明，相邻晶粒位向差大约为 45° 时晶界扩散系数具有最大值。

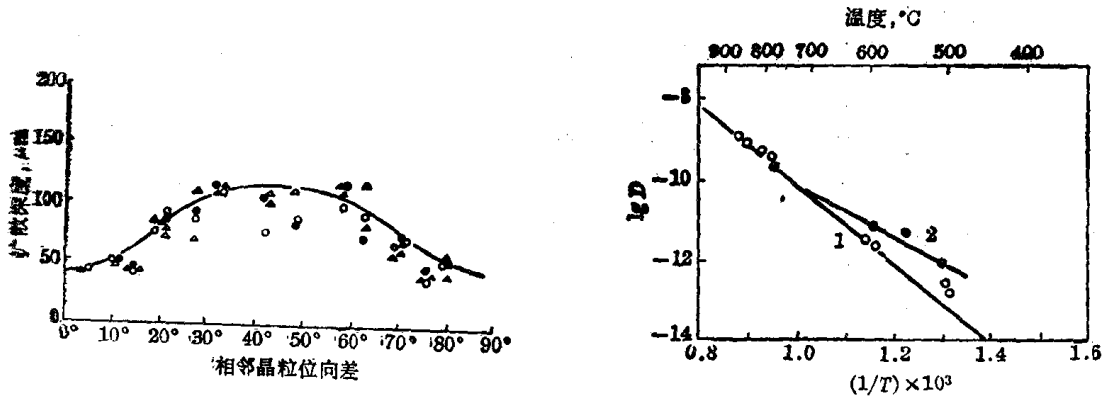


图 6-17 相邻晶粒位向差对晶界扩散的影响

图 6-18 单晶体银与多晶体银自扩散系数的比较
1—单晶体；2—多晶体

图 6-18 表明了单晶体银与多晶体银的自扩散系数与温度的关系。可以看出，高温下两者相差不大，说明此时晶界扩散与晶内扩散在速度上相差较小，因而晶界扩散的作用不明显。在温度低于 $0.75T_m$ 时 (T_m 为熔点)，扩散系数便出现差别，温度越低晶界扩散作用越显著。但当温度降至 $0.3 \sim 0.4T_m$ 时，晶界扩散和晶内扩散都已十分缓慢，整个合金中的扩散已很难观测。对多晶体和单晶体的 $\ln D - \frac{1}{T}$ 直线的斜率进行比较，发现多晶体的斜率约为单晶体的 $1/2$ 。

上述关于晶界扩散的理论，主要是针对纯金属或置换固溶体。对于间隙扩散，由于间隙原子易于扩散，晶界扩散与晶内扩散的差别并不十分显著。

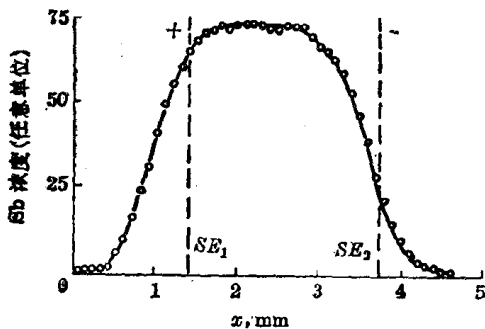


图 6-19 电场作用下 Sb 的扩散 (SE 为焊缝、中间为含 Sb 0.8% 的铜合金，两侧为纯铜)

五、电场作用下的扩散

在含有间隙溶质原子的合金中，可以观察到电场作用的明显效果。使 10^4 A/cm^2 的大电流等温通过处于两纯铜棒之间的 Cu—Sb 合金层，再用电子探针分析锑在铜中的浓度分布，就得到图 6-19 所示的浓度分布曲线。可以清楚看出两侧锑浓度的差异。

在理论处理中可以把电场的作用看作类似于化学位那样的能推动原子进行扩散的因素。

六、热场作用下的扩散

和电场作用类似,金属中如果存在很大的温度梯度,也会影响原子的扩散。温度梯度的存在会使电子流动加剧,所以热场对扩散的影响又是和电场的影响相联系的。

应该指出,目前对影响扩散的因素了解得还很不够,还不能定量地阐述各种因素的具体影响。如果能够在这方面有所进展,必将有助于生产中一些实际扩散过程的控制。

本章小结

扩散第一定律和第二定律是有关扩散问题的基本定律。第一方程适用于稳态扩散问题。第二方程适用于非稳态扩散问题。

扩散的推动力是化学位梯度。

扩散是微观无规运动的宏观表现。间隙固溶体中溶质的扩散机制是间隙原子跳动,置换固溶体中的扩散机制主要是空位扩散。置换固溶体中溶质溶剂均进行扩散,各有其本征扩散系数。实验测得的扩散系数是互扩散系数。

影响扩散的最重要因素是温度,阿累尼乌斯公式反映了这种影响。晶体结构、浓度以及各种外加的场都会影响扩散速度。

通常遇到的扩散现象是下坡扩散,特殊情况下可以发生上坡扩散。

不同扩散问题,具有不同的边界条件和初始条件,第二方程的解将有所不同。

反应扩散速度可能受反应速度控制,也可能受扩散速度控制。

本章重要名词

扩散第一方程	扩散第二方程	扩散系数
高斯解	正弦解	误差函数解
浓度梯度	化学位梯度	迁移率
上坡扩散	柯肯达尔效应	达肯方程
原子跳动几率	跳动频率	间隙扩散
置换扩散	阿累尼乌斯公式	互扩散系数
反应扩散	本征扩散系数	

习 题

1. 纯铁在 950°C 渗碳 10 小时,所用渗碳气氛足以维持表面碳浓度为 1.1%, 分别求距表面 0.5、1.0、1.2、1.5、2.0 毫米处的碳浓度,然后作出渗层内碳的浓度分布曲线。(已知 950°C 时,碳在 γ 铁中的扩散系数 $D = 5.8 \times 10^{-2} \text{mm}^2/\text{h}$)

2. 20 钢在 930°C 渗碳,若渗层深度定为从表面起测量到碳含量为 0.4% 处为止,求渗层深度与时间的关系。(设气氛的渗碳能力很强,可使表面碳浓度达到奥氏体中碳的饱和值 $C_0 = 1.4\%$, 碳的扩散系数 $D = 3.6 \times 10^{-2} \text{mm}^2/\text{h}$)

3. 试说明钢渗碳为什么在奥氏体状态下进行而不在铁素体状态下进行。

4. 铸态铜锌合金存在晶内偏析, 最大成分差达 5%Zn。含锌最高处与最低处相距 0.1 mm, 试求 850°C 均匀化退火使最大成分差降至 1%Zn 所需时间。已知锌在铜中扩散时 $D_0 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 171 \text{ kJ/mol}$ 。

5. 公式 $D = d^2 P / \Gamma$ 的物理意义是什么? 试比较在间隙型扩散和置换型扩散中 D 表达式的区别。

6. 870°C 渗碳与 927°C 渗碳相比较, 优点是热处理产品晶粒细小, 且淬火后变形较小。

(1) 讨论上述两种温度下, 碳在 γ 铁中的扩散系数。已知 $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 140 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 870°C 渗碳需用多少时间才能获得 927°C 渗碳 10 小时的渗层厚度? (不同温度下碳在 γ 铁中溶解度的差别可忽略不计)

(3) 若渗层厚度测至碳含量为 3% 处, 试问 870°C 渗碳 10 小时后所达到的渗层厚度为 927°C 渗碳同样时间所得厚度的百分之几?

参 考 文 献

- [1] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Clarendon Press, 1967.
- [2] Haasen, P., *Physical Metallurgy*. Transl. by Mordike, J., Cambridge Univ. Press., 1978.
- [3] Verhoeven, J. D., 物理冶金学基础, 卢光熙等译, 上海科学技术出版社, 1980.
- [4] 胡庚祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.

第七章 合金凝固及铸件组织

凡属金属铸件,都有一定几何尺寸。金属液体浇入铸型后,其温度不可能时时处处保持均一。通常是靠近铸型内表面的液体以较快的速度冷却,并先行冷至熔点以下而凝固,然后由表及里逐层凝固。一般合金凝固时固相成分常与母液不同。随着凝固层的加厚,剩余液相及由它们凝固出的固相成分将不断改变,致使凝固后的铸件不同部位成分不同,形成宏观及显微偏析,甚至可使不同部位具有不同的组织。冷却条件的差异还使得铸件不同部位的组织具有不同的形貌。此外,铸件中还难免缩孔、气孔等缺陷。凡此种种,说明合金铸件组织是比较复杂的。本章着重讨论合金铸件的凝固过程和组织特征,并扼要介绍铸件的一些主要缺陷。

第一节 合金在铸型中凝固时溶质的重新分布

一、合金凝固过程中固液两相的平衡成分

除少数成分特殊的合金(例如共晶合金)外,一般合金在平衡凝固时都要经过匀晶转变过程。图7-1是常见二元合金相图的局部。这里已无对它进行详细分析的必要,只须强调两点:1) 不同成分的液体,凝固温度不同。2) 由母液凝固的固相成分与之不同,此时溶质(剂)原子将在固液两相之间迁移。在图7-1(a)的情况下,固相溶质含量低于母液,多余的溶质被排入剩余的液相。

图7-1表明,不同温度下液固两相平衡成分的差值不同。如果近似地把液相线和固相线画成图7-1(b)、(c)所示的直线,则尽管上述差值在不同温度下仍旧不同,但两相平衡成分的比值却保持为恒量,即

$$C_S/C_L = k_0 \quad (7-1)$$

式中 C_S 和 C_L 分别代表固相和液相中溶质的浓度。 k_0 叫做平衡分配系数。图7-1(b)中 $k_0 < 1$, 图7-1(c)中 $k_0 > 1$ 。

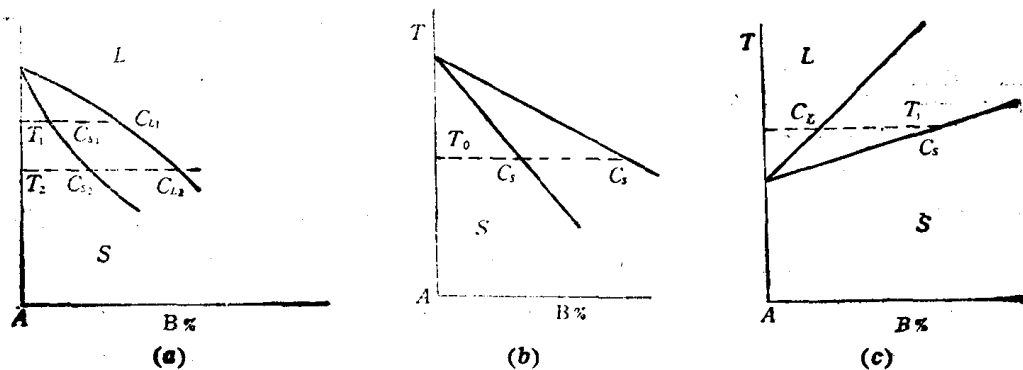


图 7-1 匀晶转变的平衡分布系数

a) 相图的匀晶转变部分; b) $C_S/C_L = k_0 < 1$; c) $C_S/C_L = k_0 > 1$

二、液固界面的局部平衡

图 7-2 示意地表明了最简单的铸件——铸锭的凝固过程。与锭模内壁接触的液体直接将热量传递给锭模，因而以相当快的速度冷却并迅速凝固。接下来是与之毗邻的液体凝固，液固界面大体上如图 7-2 所示那样逐步向中心推移，直至铸锭完全凝固。

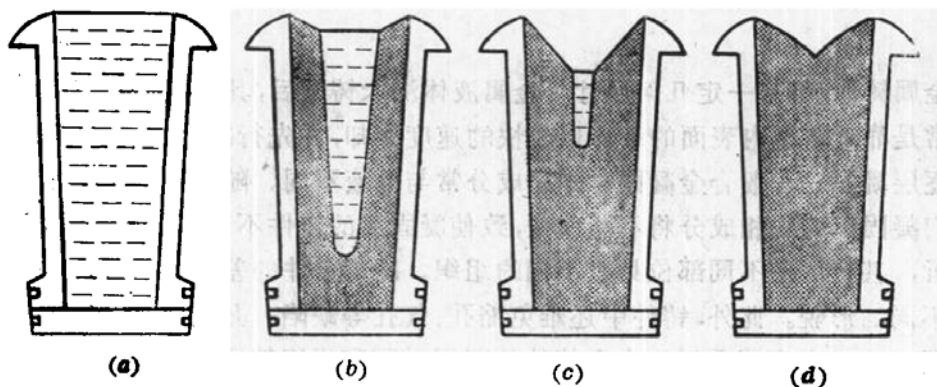


图 7-2 铸锭凝固过程示意图

最先凝固的液体成分与合金相同，用 C_0 表示。如果不考虑过冷问题，凝固后的固相成分应为 $C_s = k_0 C_0^*$ 。在 $k_0 < 1$ 的情况下，多余的溶质将排入液固界面前沿的液体，使这里的溶质浓度超过 C_0 。接下来，这部分液体又会凝固为固相，使液固界面向前推移，同时又有溶质原子排入液相……。这样继续下去，凝固终了后铸锭不同部位的成分必定不同。就整个铸锭而言，显然是不平衡凝固，但是，液固界面却可被认为一直保持局部平衡。如果用 $(C_L)_i$ 表示界面前沿的液相溶质浓度，由它凝固出来的固相溶质浓度应为 $(C_s)_i = k_0 (C_L)_i$ 。

在 $k_0 > 1$ 的情况下，液固界面前沿的液相溶质浓度将不断减小。可以认为这是溶剂被排入的结果。下面将只讨论 $k_0 < 1$ 时的有关问题。

溶质原子被排入界面前沿，使界面前沿的液相成分与其它部位出现差异。通过对流和扩散，这种差异将有所减小，使剩余液相成分趋于一致。凝固条件不同，剩余液相均匀程度不同。如果对流剧烈，而且原子扩散迅速，液固界面推移速度又比较缓慢，剩余液相成分可能完全均匀，这种情况称为完全混合。与此相反，如果界面是在液相中既未发生对流又未进行扩散的条件下向前推移，大体积剩余液相与界面前沿的少量液相在成分上将始终存在巨大差异，这种情况称为完全不混合。这是两种极端情况。实际铸件多在介乎二者之间的条件下凝固，这种情况称为部分混合。

应该指出，已凝固的固相中也可能发生扩散。由于实际铸件凝固时间短，固相中原子扩散缓慢，这种扩散过程在这里不予考虑。

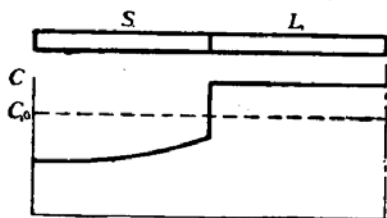


图 7-3 液相完全混合时，铸锭凝固过程中的溶质分布 ($k_0 < 1$)

三、液相完全混合时的溶质分布

设图 7-2 所示的锭型具有方形横截面，设想在锭型中部沿横截面取一个薄层，然后再从这个薄层上切取一个窄条来进行讨论。假定液固界面为平面，平衡分配系数 $k_0 < 1$ ，在液相完全混合的情况下凝固时，已凝固的

* 这是一种近似处理。按照杠杆定律，若过冷度为零，实际不应出现固相。为了便于分析，这里近似地按不过冷而又有固相出现作为讨论问题的基础。

固相和剩余液相中溶质沿窄条水平方向的分布将如图 7-3 所示。

图中 C_0 、 $(C_L)_i$ 、 $(C_S)_i$ 的含义如前所述。 $(C_S)_i = k_0(C_L)_i$ 。设凝固过程中某一时刻固相所占体积分数为 g ，经历一段时间后固相体积分数增量为 dg ，在此期间整个剩余液相溶质浓度增量为 dC_L ，从质量平衡出发，可写出下式

$$C_L(1-g) = (C_L + dC_L)(1-g-dg) + (C_S)_i dg \quad (7-2)$$

式中 C_L 、 C_S 均为体积浓度，即单位体积内的溶质质量。

将式(7-2)展开，略去 $dC_L \cdot dg$ 并加以整理

$$\frac{dC_L}{(C_L)_i - (C_S)_i} = \frac{dg}{1-g} \quad (7-3)$$

将式(7-1)代入式(7-3)可得

$$\frac{d(C_S)_i}{(C_S)_i} = \frac{(1-k_0)dg}{1-g} \quad (7-4)$$

两侧积分

$$\begin{aligned} \int_{k_0 C_0}^{(C_S)_i} \frac{d(C_S)_i}{(C_S)_i} &= (1-k_0) \int_0^g \frac{dg}{1-g} \\ \ln[(C_S)_i / k_0 C_0] &= (k_0 - 1) \ln(1-g) \\ (C_S)_i &= k_0 C_0 (1-g)^{k_0-1} \end{aligned} \quad (7-5)$$

近似假设液相固相密度相同而且在凝固过程中保持不变，令锭模内表面至型腔中心距离为 L ，固相体积分数为 g 时液固界面距模壁距离为 x ，则 $g = x/L$ 。由此得出

$$C_S = k_0 C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} \quad (7-6)$$

$$C_L = C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} \quad (7-7)$$

对于给定合金， k_0 及 C_0 均为定值。 $k_0 < 1$ 时上两式中的指数项为负值，随着 x 的增大， C_S 不断上升，说明越靠近铸锭中心，凝固后固相溶质浓度越高。图 7-4 是液相完全混合条件下，根据式(7-6)绘出的凝固后的铸锭溶质分布示意图。

从式(7-6)还可以看出，无论 k_0 小于 1 还是大于 1，其绝对值越大，即相图上液相线与固相线斜率相差越大，铸锭成分越不均匀。

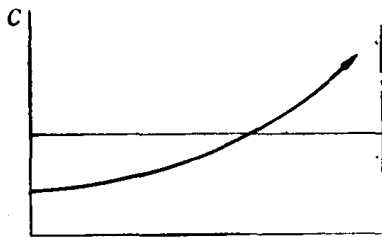


图 7-4 液相完全混合的铸锭溶质分布示意图

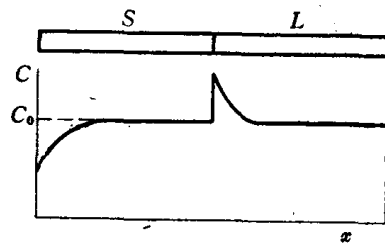


图 7-5 液相完全不混合时铸锭凝固过程中的溶质分布示意图

四、液相完全不混合时的溶质分布

$k_0 < 1$ 的合金在液体完全不混合的条件下凝固形成铸锭后，溶质分布将如图 7-6 所示。

铸锭在上述条件下凝固时，开始形成的固相成分为 $k_0 C_0$ 。随着固液界面的推移，溶质

不断被排入界面前沿的液相中。由于液相完全不混合，这里的液相溶质浓度迅速上升。在

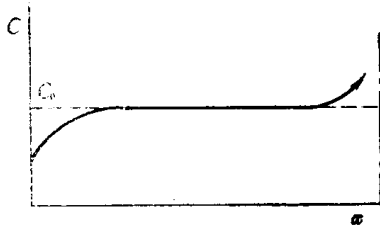


图 7-6 液相完全不混合的铸锭溶质分布示意图($k_0 < 1$)

界面局部平衡的前提下，固相溶质浓度同步地随之上升。大体积液相成分则保持为 C_0 ，如图 7-5 所示。当固相成分逐步由 $k_0 C_0$ 提高到 C_0 时，大体积液相成分仍保持为 C_0 ，但这时 $(C_L)_i = C_0/k_0$ ，由于液相完全不混合，界面前沿液相溶质浓度将从此保持这个数值，固相成分则保持为 C_0 。界面推移至锭型中心附近时，最后剩余的一小部分液相则凝固为溶质浓度高于 C_0 的固相。

图 7-6 与图 7-4 相比较，可以看出液相完全不混合的铸锭反倒比液相完全混合的铸锭成分均匀。

五、液相部分混合时的溶质分布

液相部分混合时的溶质分布介于上述两种情况之间。

液体对流是使液相均匀化的主要过程。根据流体力学，流体在管道中流动时，紧靠管壁的薄层流速为零，这里不能发生对流。固液界面好似管壁，其前沿的液体薄层不会发生对流，只能通过扩散进行混合。这个薄层叫做边界层。

液体中原子扩散速度并不十分高，凝固初期，边界层成分与大体积液相成分相差不大，因而这里的浓度梯度较小。在这种情况下，凝固时排出的溶质只能部分地进入大体积液相，而且所占分数不大。这就使得液固界面液相溶质浓度迅速提高。这一阶段称为初始瞬态阶段。

可以近似认为对流使边界层外的大体积液相成分基本均匀，同时边界层厚度始终不变。由于界面液相溶质迅速提高而大体积液相成分变化相对较小，边界层浓度梯度将不断增大，从而使通过扩散进入大体积液相的溶质所占分数加大，于是反过来会使边界层浓度梯度减小，从而使界面液相溶质浓度增高的速度逐渐减慢。这样发展下去，终将出现一个界面液相与大体积液相溶质浓度同步上升，二者的比值 $(C_L)_i/(C_L)_B$ 近似保持不变的新阶段。此时初始瞬态阶段宣告结束(图 7-7(b))。 $(C_L)_i/(C_L)_B$ 保持不变的阶段将一直延续到凝固终了。

令界面液相与大体积液相溶质浓度的比值为 k_1 ，即

$$(C_L)_i/(C_L)_B = k_1$$

而

$$(C_S)_i/(C_L)_i = k_0$$

于是

$$(C_S)_i/(C_L)_B = k_1 k_0 = k_e$$

k_e 称为有效分配系数。

对边界层的扩散方程求解可导出

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}} \quad (7-8)$$

其中 R 为界面迁移速度， δ 为过渡层厚度， D 为溶质扩散系数。

用 C_L 代替 $(C_L)_B$ ， C_S 代替 $(C_S)_i$ ，可以写出与完全混合相似的表达式

$$C_L(1 - g) = (C_L + dC_L)(1 - g - dg) + C_S dg \quad (7-9)$$

将式(7-8)代入式(7-9)并加以适当的数学处理，同样可以得出

$$C_s = k_e C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_e - 1} \quad (7-10)$$

K_e 的大小决定于铸锭凝固速度,也就是界面迁移速度 R 。当 R 很小时, $\left(\frac{R\delta}{D}\right) \approx 0$, $\exp\left(\frac{-R\delta}{D}\right) \approx 1$, $k_e \approx k_0$, 液相接近完全混合。当 R 很大时, $\left(\frac{R\delta}{D}\right) \approx \infty$, $\exp\left(\frac{-R\delta}{D}\right) \approx 0$, $K_e \approx 1$ 。液相基本上完全不混合。由此可知,在液相部分混合的情况下,铸锭成分不均匀程度介于两种极端情况之间。

图7-8 示意地表明了液相部分混合凝固后的铸锭溶质分布。

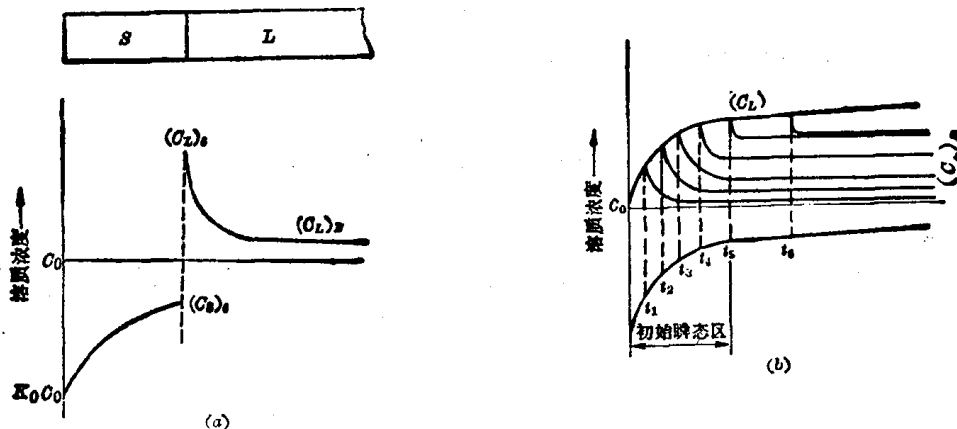


图 7-7 初始瞬态(b)与液相部分混合时铸锭凝固过程中的溶质分布(a)示意图

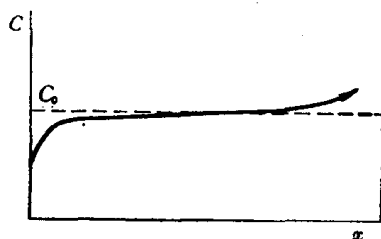


图 7-8 液相部分混合的铸锭溶质分布示意图

六、区域熔炼

利用合金铸锭凝固时溶质重新分布的规律,开发了一种区域熔炼的金属提纯技术。

图7-9画出一根含有杂质的成分均匀的金属棒,其中杂质(溶质)的体积浓度为 C_0 。若 $k_0 < 1$, 用感应加热的办法使金属棒由左向右逐步熔化,并随即逐步凝固,即可使杂质逐步

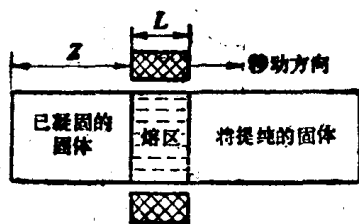


图 7-9 区域熔炼示意图

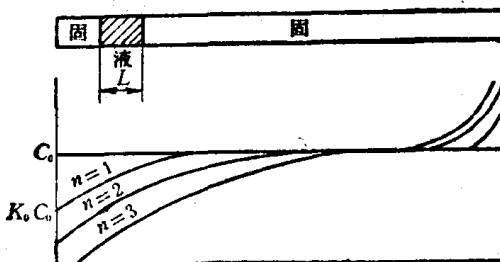


图 7-10 区域熔炼后的溶质分布

向右迁移,使左端纯度提高,杂质向右端集中。经过多次重复,棒左侧纯度即可达到预期结果,如图 7-10 所示。

设感应器宽度为 L , 假定能使液相完全混合。在质量平衡的条件下, 当感应器由左端向右移动某一距离 x , 随后又向右推移 dx 距离时, 下式成立

$$C_S dx + (C_L + dC_L)L = C_L L + C_0 dx \quad (7-11)$$

将上式加以整理, 并将式(7-1)代入

$$dx = L dC_L / (C_0 - K_0 C_L)$$

两侧积分并加以整理, 最后得出

$$C_S = C_0 [1 - (1 - K_0) \exp(-K_0 x / L)] \quad (7-12)$$

这就是第一次区域熔炼提纯的结果。

第二节 成分过冷

一、温度梯度

铸锭凝固过程中在垂直于模壁方向上的温度分布大致如图 7-11(a) 所示。图中曲线表明 $dT/dx > 0$, 即温度梯度为正值。已凝固的固相通过热传导传热, 这里的曲线较陡。剩余液相可通过对流传热, 这里的曲线较为平缓, 而且距液固界面越远越趋平缓。

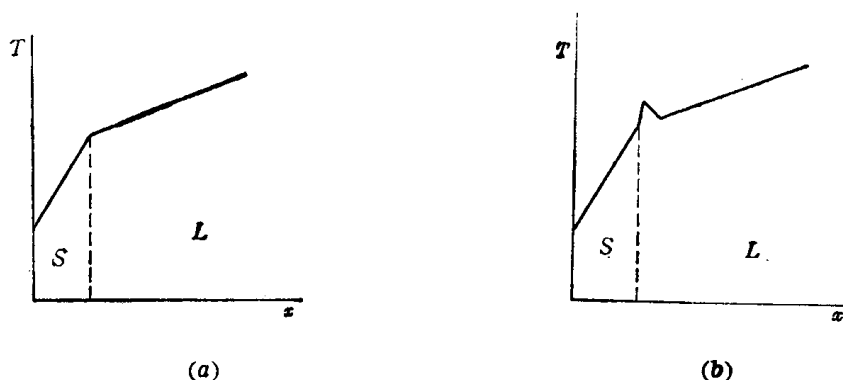


图 7-11 铸锭凝固过程中的温度分布

凝固潜热量高的金属凝固时, 液固界面温度陡升, 界面前沿可能局部出现负温度梯度, 但就整体而言温度梯度仍为正值, 如图 7-11(b) 所示。

二、成分过冷

前已指出, $k_0 < 1$ 的合金铸锭凝固时, 液固界面液相溶质浓度上升。与此同时, 这里的液相熔点将随之下降。在液相部分混合的情况下, 界面以外边界层中的液相溶质浓度随距离的增大而下降, 熔点则随之提高。图 7-12 中的曲线部分表明了边界层内外液相的熔点随距界面距离变化的情况。图中直线是温度分布线。可以清楚地看出, 尽管界面液相温度低于其他部位的液相, 但由于此处液相熔点低于界面附近的液相, 因而界面液相过冷度接近零值, 距界面稍远处的液相反而有较大的过冷度。由溶质再分布造成的这种特殊的过冷现象, 称为成分过冷。图中打影线的区间可称为成分过冷区。

图 7-12 的 T_m-x 曲线可由溶质分布曲线及相图作出。图 7-13 表明了具体作图方法。

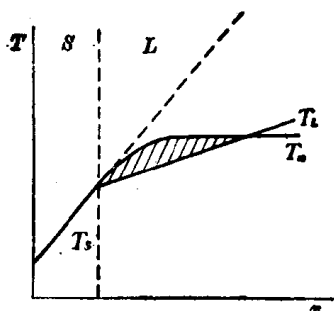


图 7-12 成分过冷示意图

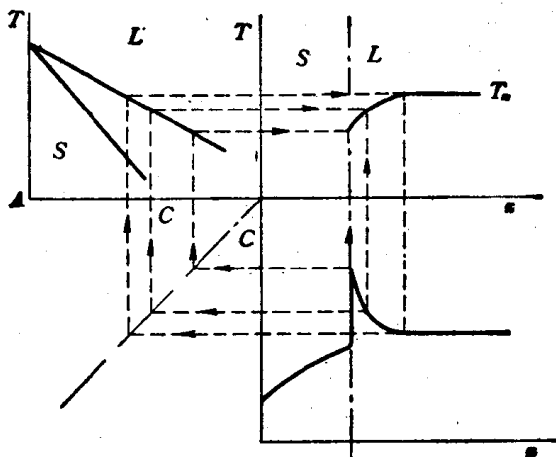


图 7-13 T_m-x 曲线的作图法示意图

用 dC_L/dx 表示边界层中的浓度梯度。设液固界面推移速度为 R ，在锭模上截取的窄条截面面积为 A ，在 dt 时间内液固界面扫过的体积应为 $ARdt$ 。这部分体积内原为液相，其中溶质质量应为 $AR(C_L)_i dt$ 。形成固相后溶质质量变为 $AR(C_L)_i dt$ 。抛开初始瞬态阶段，可以近似认为由此排出的溶质全部进入大体积液相。根据扩散第一方程，扩散通量 $J = -D \frac{dC_L}{dx}$ ， dt 时间内通过面积 A 的溶质质量为 $AD \frac{dC_L}{dx} dt$ 。

由此可以写出

$$AR[(C_L)_i - (C_S)_i]dt = AD \frac{dC_L}{dx} dt \quad (7-13)$$

化简并将式(7-1)代入：

$$\frac{dC_L}{dx} = R(k_0 - 1)(C_L)_i / D \quad (7-14)$$

图 7-12 中有一条与 T_m-x 曲线相切的虚线。当界面前沿的温度梯度与这条直线斜率相同时，将无成分过冷区。这个温度梯度称为临界温度梯度 G_c 。此时

$$G_c = (dT_m/dx)_i \quad (7-15)$$

假定液相线为直线，可以写出

$$T_m = T_A + mC_L \quad (7-16)$$

式中 T_A 为纯溶剂 A 的熔点， m 为液相线的斜率。将式(7-16)代入式(7-15)

$$G_c = m(dC_L/dx)_i \quad (7-17)$$

将式(7-14)代入(7-17)

$$G_c = \frac{-mR}{D}(1 - k_0)(C_L)_i = \frac{-mR}{D}\left(\frac{1 - k_0}{k_0}\right)(C_S)_i \quad (7-18)$$

实际铸造生产中界面前沿温度梯度一般小于 G_c ，合金铸件凝固时都有一定的成分过冷区。

在式(7-18)中，当 $k_0 < 1$ 时， m 为负值， $k_0 > 1$ 时 m 为正值，因而 G_c 应为正值。同时，液相线越陡(m 的绝对值越大)、凝固速度越快(R 增大)、扩散系数 D 越小，越容易出现成分过冷。 $k_0 < 1$ 时， k_0 越小 G_c 越大； $k_0 > 1$ 时， k_0 越大 G_c 越大。这就是说，液相线与固相线斜率相差越大，越容易出现成分过冷。

三、成分过冷对液固界面形貌的影响

金属在铸型中凝固时，液固界面的某些局部难免偶然向前突出。这些突出部分将进入成分过冷区而处于更加有利于凝固的环境，不但能继续迅速向前延伸，而且延伸部分还可以向侧面产生分枝，如此发展下去，液固界面将成为树枝状，如图 7-14 所示。

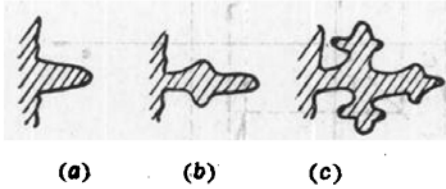
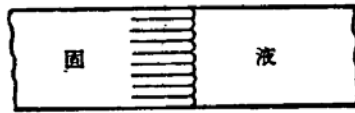


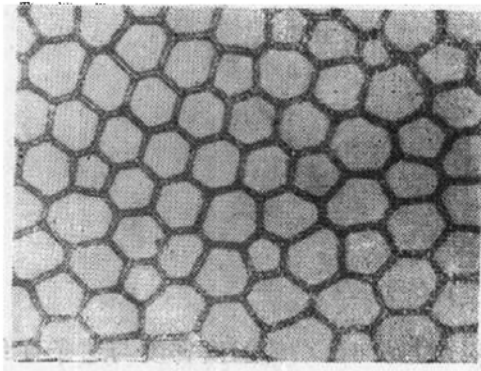
图 7-14 树枝状界面形成示意图

成分过冷区很小时，界面上的偶然突出部分不能较深地延伸，只能出现一些稍为凸出的小曲面。这种界面称为胞状界面。图 7-15(a) 为胞状界面示意图，每个端部为凸曲面的柱体称为一个胞，胞与胞间的界面称为胞壁。

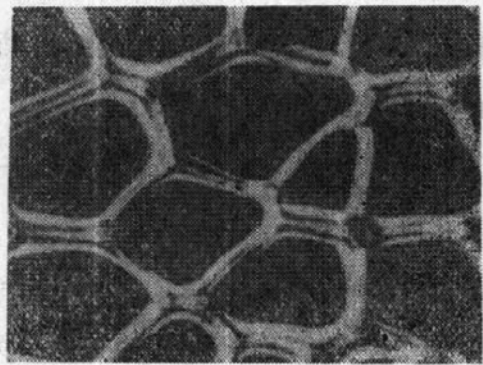
图 7-15(b)、(c) 是胞状柱晶的两种横截面。成分过冷区增大，胞端部形状将变得不规则，形成胞状枝晶。



(a)



(b)



(c)

图 7-15 胞状柱晶

四、界面形貌对溶质分布的影响

液固界面呈树枝状时，溶质不但沿主轴方向排出，而且会向树枝的侧面排出。结果使大体积液相溶质增值减小，宏观地看来，铸件成分变得比较均匀。与此同时，排入枝间的溶质则造成了微观的树枝状偏析。

界面呈胞状时，溶质将部分地排入凸出部分的侧面，使胞壁溶质浓度增大，造成胞状偏析。胞状偏析程度轻微，对铸件宏观成分分布影响较小。

五、共晶合金液固界面形貌

铸型中的二元共晶合金凝固时，所形成的共晶体平均成分与液相相同，液固界面前沿基本上不发生溶质的集聚。如果对共晶体中的两个相分别考虑，两相前沿液相中的溶质可能稍有富化或贫化，然而这种微小的成分变化不可能产生明显的成分过冷，因而共晶体与液相的界面大致是平面。

倘若二元共晶合金中含有溶于共晶体某一组成相中的第三组元，这个组元在液固界面前沿的富化(或贫化)，可能形成微小的过冷区，使界面呈胞状(图 7-16)。

六、亚共晶合金铸件成分分布

亚共晶合金在铸型中凝固时，将首先在靠近铸型内壁处发生匀晶转变，并向液相排入溶质。如果液固界面为平面，随着界面的推移，大体积液相溶质浓度将不断提高，最后全部达到或接近共晶成分，此后将只发生与共晶合金相同的凝固过程。

在液固界面呈树枝状的情况下，树枝状偏析会使枝晶间形成共晶组织，单一共晶区将减少或不再出现。

共晶系中有些本来只应以匀晶转变完成凝固过程的合金，当液固界面为平面或胞状时，也可能在铸件中出现单一共晶体区。当界面为树枝状时，则可能在枝晶间形成共晶组织。应该注意，这种共晶组织与第四章中所讨论的因晶内偏析而产生的非平衡共晶组织的形成条件不同。

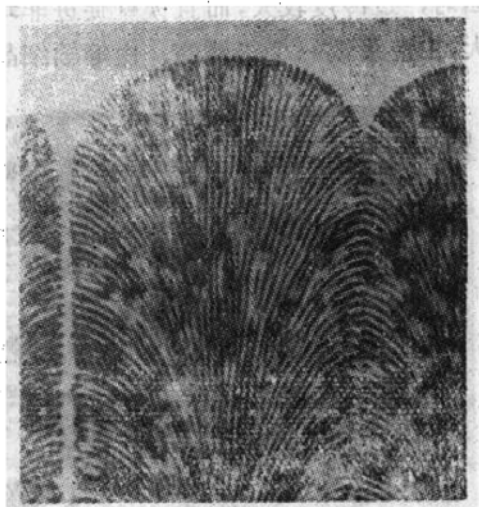


图 7-16 胞状共晶组织

第三节 金属铸锭的宏观组织

一、铸锭三区及其形成机制

图 7-17 是工业纯金属和单相合金铸锭横截面的典型宏观组织。从图中可以看到整个铸锭大致可分为三个区域：(1) 紧靠模壁内表面的细晶区；(2) 垂直模壁生长的柱状晶区；(3) 铸锭中部的等轴晶区。

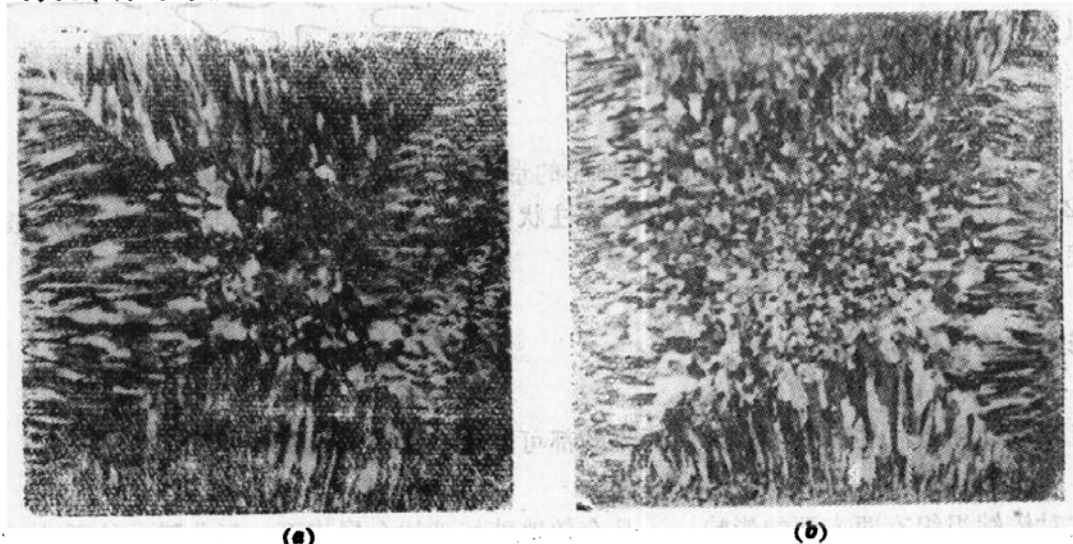


图 7-17 铸锭三区(横截面)

(a) 纯金属(工业纯); (b) 合金

(一) 表层细晶区(冷等轴晶区)

表层细晶区是与模壁接触的液体薄层在迅速冷却的条件下结晶而形成的。这层液体凝固时，过冷度较大，而且模壁促进非均匀形核，形核率很高。此时晶核可向各个不同方向长大，由此形成一个很薄的、由等轴细晶粒构成的壳层。不论工业纯的纯金属还是合金，铸锭细晶区中的晶核一般均呈树枝状长大。

(二) 柱晶区

细晶区形成之后，模壁温度升高，而且液体接触的已不是冷模壁，而是温度较高的细晶区壳层，液体的热量须通过高温固体壳层再经模壁向外散失，冷却速度显著下降。由于沿垂直模壁的方向散热最快，细晶区(或其前沿)中那些主轴与模壁垂直的树枝晶将优先沿模壁的法线方向逐步向内延伸，形成较为粗大的、大致与模壁垂直的柱状晶区。

金属纯度较高，或铸锭截面较小、锭模冷却能力较强、浇注温度较高时，柱状晶可一直发展到铸锭中心，形成所谓穿晶，如图 7-18 所示。

沿不同方向延伸的柱晶相遇处，彼此结合较弱，

图 7-18 穿晶组织

金属中的杂质又常在这里富集，故形成弱面。进行锻、轧加工时常从这里开裂。

(三) 中心等轴晶区

铸锭凝固的后期，随着固体层的加厚，向外散热的速度逐渐减慢，剩余液体温差越来越小，会出现各处温度均降至熔点以下的情况。另一方面，液体中会出现一些由于不同原因形成的悬浮细小枝晶，此时它们已具备了长大的条件，而且生长方向已不受限制，于是形成中心等轴晶区。

悬浮的细小等轴枝晶有两种来源：

(1) 柱状晶呈树枝状长大时，这些枝晶的主轴、二次轴、三次轴根部溶质含量均较高，熔点较低。温度的偶然波动可能使这些地方局部熔化，枝晶的分枝以细小等轴晶的形式脱落下来，进入液体(图 7-19)。

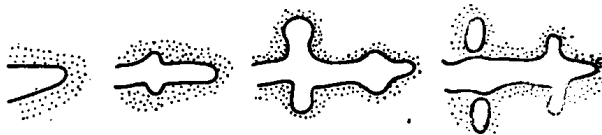


图 7-19 树枝晶局部重熔示意图

(2) 激冷层中的等轴枝晶及柱状晶区的柱状枝晶被流动的液体冲刷，局部脱落并被卷入铸锭中部。

二、影响铸锭组织的因素

(一) 机械搅动

机械振动和浇注过程中液体金属的流动都可以在铸锭中造成机械搅动。

1. 机械振动

它对铸锭组织有两方面的影响。一是有效地破坏液体金属表面的氧化膜，从而改善液体金属和模壁的接触，加剧液体与模壁之间的热传递。其次，机械振动可促使依附在模壁上的细晶脱落，并使柱晶局部折断，对细化铸锭中心的等轴晶粒有促进作用。

人们往往误认为机械振动可使全部液体受到搅动。实验证明，发生强烈运动的只有自

由表面下的一层液体。因而只有依附在自由表面以下很短一段模壁上形成的细晶和柱晶才能脱落和折断。施加振动的有效期也只是铸锭凝固初期。当固体层厚度较大时，振动无显著效果。

2. 金属液体的流动

图 7-20 是同一金属以不同浇注方法浇注后所得到的铸锭组织。可以看出，加强液面波动，促进细晶脱落的浇注方法，可使铸锭晶粒细化。

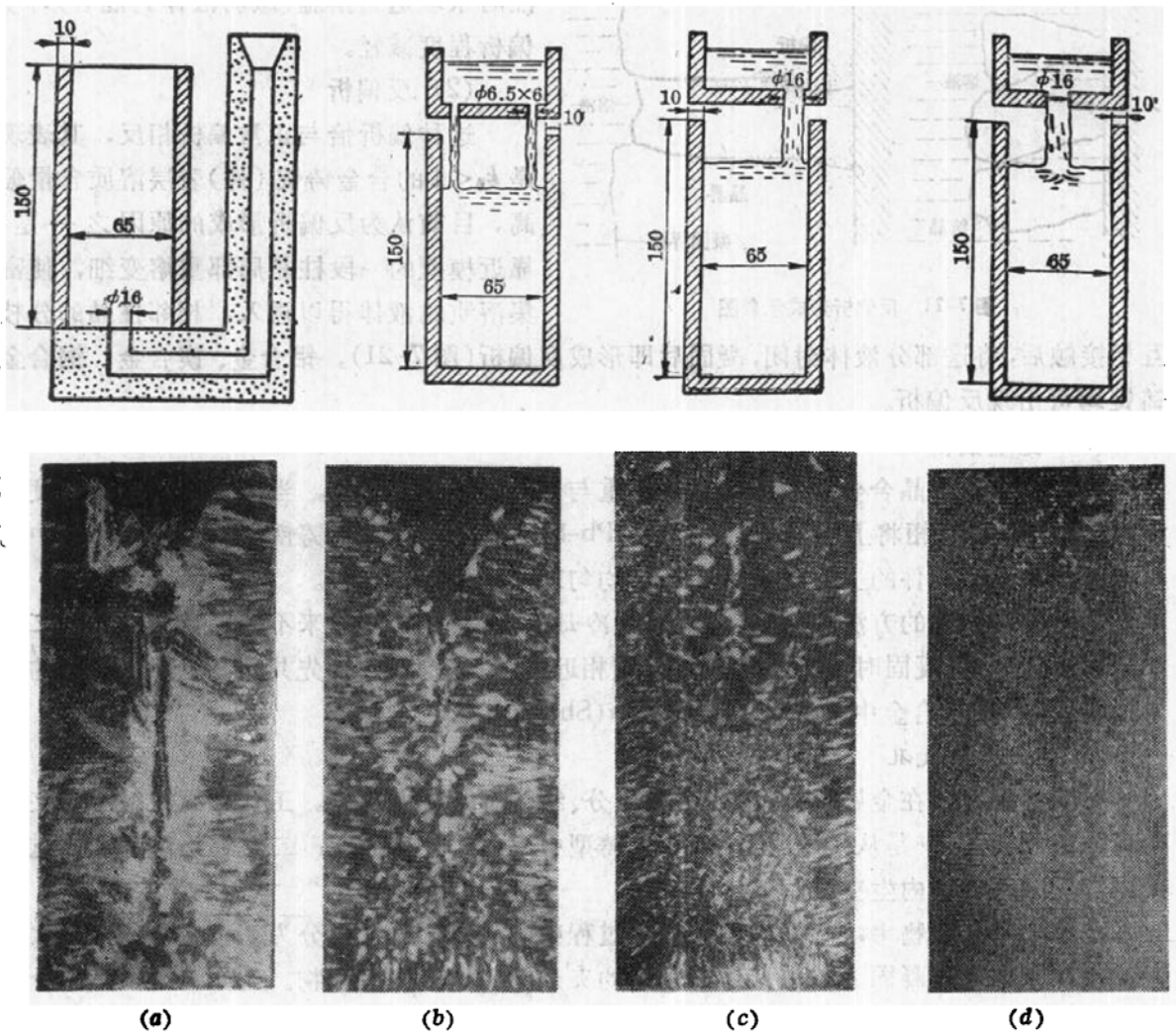


图 7-20 浇注方法对铸锭组织的影响

(二) 锭模的冷却能力

当锭模冷却能力较小时，激冷层过冷度较小，形核率较低，晶核间距较大，生长中的细晶易于被流动中的金属液体冲刷脱落，从而可使中心等轴晶区晶粒细化。反之，在冷却能力较强的锭模中凝固时，悬浮的细小枝晶较少，中心等轴晶区晶粒较粗。同时，由于散热较快，柱晶生长迅速，有可能形成穿晶。

(三) 孕育处理

加入孕育剂，不仅可以促进非均匀形核，而且可以加剧成分过冷，使柱状枝晶易于熔断，悬浮的细晶增多。这些都可使中心等轴晶区扩大并细化。

三、铸锭(件)中的宏观组织缺陷

(一) 宏观偏析

(1) 正常偏析

前面已经谈到,合金铸锭(件)凝固时,溶质(剂)由固体排入液体,铸锭(件)表层溶质(剂)含量低于中心部分。这种发生在整个铸锭(件)范围内的成分不均匀现象,叫做正常宏观偏析。正常宏观偏析很难完全避免。浇注时采取适当措施(减弱液体的混合)可使偏析程度减轻。

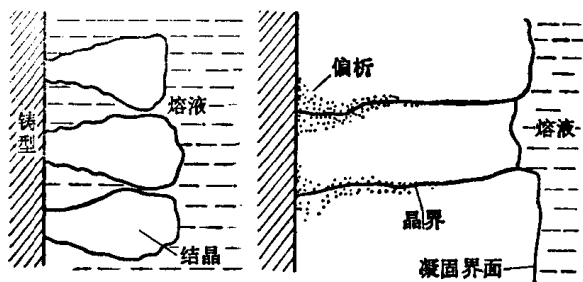


图 7-21 反偏析形成示意图

(2) 反偏析

这种偏析恰与正常偏析相反,其表现是 $k_0 < 1$ 的合金铸锭(件)表层溶质含量偏高。目前认为反偏析形成的原因之一是,靠近模壁的一段柱晶局部重熔变细,使富集溶质的液体得以透入,相邻柱晶的分枝

互相接触后,将这部分液体封闭,凝固后即形成反偏析(图 7-21)。铝合金、镁合金、铜合金铸锭均可出现反偏析。

(3) 比重偏析

如果亚(过)共晶合金中的先共晶相比重与合金液体相差较大,当铸锭(件)冷却速度不大时,这些先共晶相将上浮或下沉。例如,Pb-Sb 合金中的 Sb 及铸铁中的石墨在铸件中均将上浮而集中在铸件的上部。这种成分不均匀现象叫做比重偏析。

防止比重偏析的方法有两种,一是增大冷却速度,使先共晶相来不及上浮或下沉;二是加入第三种元素,凝固时先析出与液体比重相近的新相,构成阻挡先共晶相上浮或下沉的骨架。例如,Pb-Sb 合金中加入铜,可以防止 $\alpha(\text{Sb})$ 的上浮。

(二) 夹杂与气孔

夹杂是指混杂在金属中、与基体金属成分、结构都不同的颗粒。工业金属材料中的夹杂物可分为两大类,一是从炉壁、浇注系统或铸型中混入的外来夹杂;二是在冶炼或凝固过程中内部反应生成的内生夹杂。

在第二类夹杂物中,根据它们在凝固过程中的形成顺序又可分为初生夹杂物和二次夹杂物。在基体金属凝固之前从液体中析出的夹杂物叫做初生夹杂物。例如向铝及其合金中加入钛作为孕育剂时在液体中形成的 TiAl_3 颗粒;用铝脱氧的钢液中形成的 Al_2O_3 颗粒等都属于初生夹杂物。基体金属凝固过程中或凝固后形成的夹杂物叫做二次夹杂物。钢中的 FeS 、铸铁中的 Fe_3P 等都属于这种夹杂物。

气孔是指铸锭(件)中因有气体析出而形成的孔洞。它们的内壁一般比较光滑。按形成方式可将气孔分为析出型和反应型。析出型气孔是溶于液体中的气体在冷却过程中析出,而又未能逸出液体之外时形成的。反应型气孔是指金属液体冷却过程中发生某种反应所生成的气体保留在金属中所形成的孔洞。钢液中的氧化铁与碳反应生成的一氧化碳所造成的气孔,便是反应型气孔。

(三) 缩孔和疏松

大多数金属液体凝固时,体积都要缩小。如果没有足够的液体补缩,便会形成缩孔。

缩孔是一种重要的铸造缺陷，同时又是一种难于避免的缺陷。问题在于如何控制它的位置和分布。

缩孔分为集中缩孔和分散缩孔两种。集中缩孔又可以缩管、缩孔等不同形式出现。分散缩孔也叫做疏松，它又可分为一般疏松和中心疏松。图 7-22 显示了上述各种缩孔的特点。

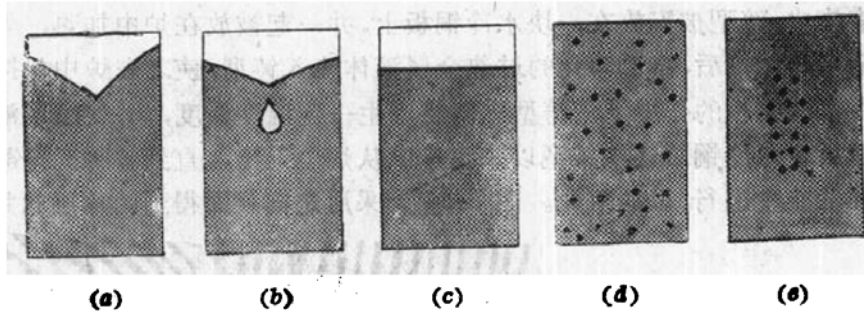


图 7-22 铸锭中的缩孔

(a) 缩管; (b) 缩孔; (c) 单向收缩; (d) 一般疏松; (e) 中心疏松

集中缩孔是由于补缩不良造成的，正确设计浇注系统或采用合适的补缩措施即可消除。疏松是难于消除的，其严重程度主要决定于金属的本质，但可通过铸造后的压力加工减轻或消除。

如果合金的液相线与固相线距离较小，液-固界面前沿溶质聚集较少，因而成分过冷区较窄。此时柱状枝晶伸入液体较浅，不易折断脱落，铸件始终以固体壳层不断增厚的方式凝固。如果合金的液相线与固相线距离较大，成分过冷区较宽，倾向于形成细长的柱状枝晶。这些枝晶很容易被折断成碎块，悬浮在成分过冷的液体中，形成等轴枝晶。

枝晶骨架相遇，使枝晶间的液体被封闭，就使补缩困难，凝固后会形成微缩孔，在铸件中产生疏松。上述两类合金形成的疏松不同，前者呈层状存在于柱晶之间，后者则遍及整个铸件，尤以中心区更为严重。

由此可以推知，纯金属及共晶合金不易产生严重的疏松。从相图看，合金凝固温度范围越宽，产生疏松的倾向越大。

疏松的严重程度还与液体、固体之间的比容差有关。就这一点而言，铝合金与钢相比，对疏松更为敏感。

缩孔的类型除了与合金成分有关外，凝固时的散热条件也有一定影响。当热量主要是从型腔中心向四周散失时，熔液将由外向内、自下而上地凝固。这时容易形成图 7-22(a) 所示的缩管。如果在铸型内部的熔液尚未完全凝固时液面就已凝固，则易形成图 7-22(b) 所示的缩孔。如能实现仅由锭模底部散热(如定向凝固)，则可实现单向收缩，如图 7-22(c) 所示。

金属与合金中的气体元素在绝大多数情况下是有害的。它们可在凝固后的铸锭(件)中形成非金属夹杂物(如氧化物、氮化物等)与气孔，有时还有其它更为严重的缺陷。改善这些缺陷的有效方法是真空冶炼，真空处理金属液体和真空浇注。

四、控制铸造金属组织的特殊措施

(一) 定向凝固

单相柱晶、片层状及杆状共晶的纵向和横向性能差别很大,在许多情况下,沿纵向具有较为优良的力学性能。如果能使铸件全部由沿单一方向延伸的柱晶、片层状或杆状共晶所组成,并使其延伸方向与铸件工作应力最大的方向一致,可使这些铸件具有良好的使用性能。为了达到这一目的,必须使液体的热量沿单一方向散失,并在此方向造成很陡的温度梯度,以消除悬浮细晶长大形成等轴晶区的可能性。具体措施很多,图7-23示意地表明其中之一。在这种措施中,铸型被安放在一块水冷铜板上,并一起被放在炉中加热,当它们的温度超过待浇注金属的熔点后,将已熔化的过热金属液体注入铸型,使之在炉中保持一段时间达到热稳定。在水冷铜板的作用下沿铸型纵向将产生一定温度梯度,并使金属液体开始在铜板上凝固。随后令水冷铜板连同铸型以一定速度从炉中退出,直到铸件完全凝固为止。全部操作均须在真空中进行,以防氧化。图7-24为采用定向凝固得到的片层状共晶组织。

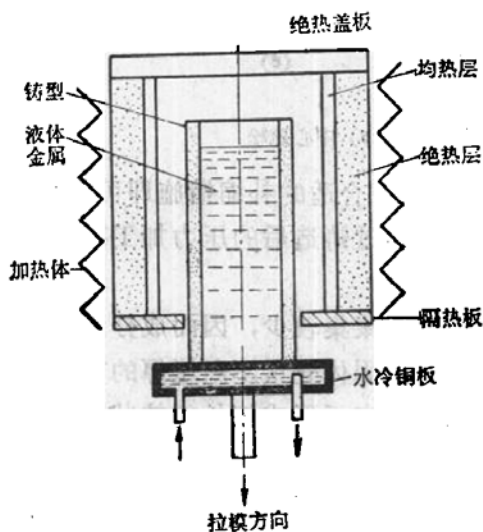


图 7-23 定向凝固装置

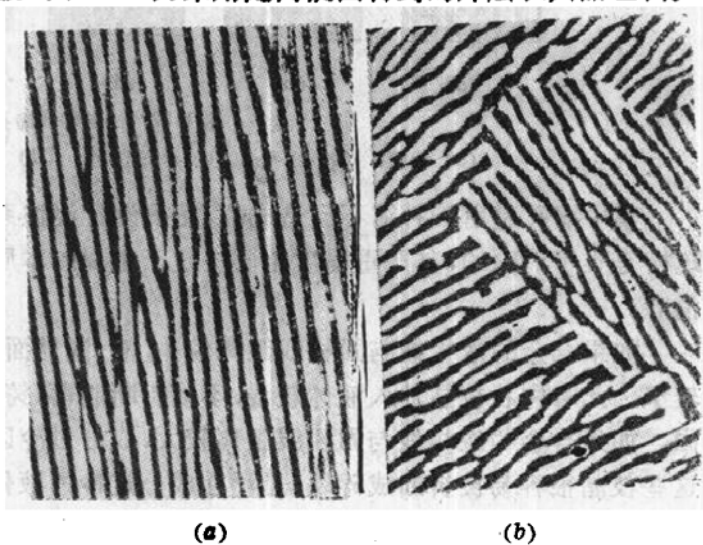


图 7-24 定向凝固片状共晶组织
(a) 纵向; (b) 横向

(二) 制取非晶态合金

当纯金属液体以 10^{10}K/s 以上、合金液体以 $10^5\sim 10^6\text{K/s}$ 以上的冷却速度冷到室温时,将不发生结晶,液体凝固后保持其原来的结构,这种状态叫做非晶态或玻璃态。与晶态金属相比,非晶态金属具有较高的强度和韧性,它的电阻率高,声波衰减率低;耐蚀性高,而且各种性能均表现为各向同性。铁基非晶态合金还极易磁化。由于它们性能优异,所以非晶态金属的制取和研究已经成为金属科学中一个新的领域。目前已经有了一些比较成熟的工艺,并已获得某些实际应用。

接近共晶成分的合金可以用较低的冷却速度获得非晶态结构,所以非晶态合金通常选取共晶成分。易于取得非晶态的二元铁基合金有 Fe-B、Fe-O 和 Fe-P 等。为了使这些合金具有较好的性能,可以加入第三或第四种元素。加入附加元素还可使合金在更低的冷却速度下得到非晶态。具体实例有 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{B}_{28}$ 等等。

液体金属以非晶态形式凝固时比容变化与结晶时有所不同,图7-25表明此种差异。图中 T_m 代表结晶温度, T_g 代表液体转变为非晶态的温度。可以看出,液体结晶时比容有突变,而转变为非晶态时,比容变化是连续的。 T_m-T_g 差值越大,越难获得非晶态结构。

在制取非晶态合金的许多方法中,最常用的是单辊轧制法。它是把液态金属连续喷射

到一个旋转轧辊的表面急冷。目前已能制成非晶态粉末、丝、带、片和薄壳。据报导,用非晶态铁磁性材料制作变压器铁芯及录放机磁头已取得成功。这类材料的大致成分为 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{80}$ (非金属) $_{20}$,其中的非金属有B、Si、C、P、Ge。用作铁芯的非晶态磁性材料具有磁损低、励磁功率低等优点。用作磁头的非晶态磁性材料则具有硬度高、磁导率高、磁致伸缩为零等优点。

表 7-1 列出了现有非晶态合金的类型。

(三) 制取微枝晶合金

树枝晶轴间的距离对铸态金属性能有很大影响。枝晶间距减小,可使微缩孔细化,偏析程度减弱,均匀化时间缩短,并可使夹杂物细化而且分布均匀,从而使铸件力学性能明显提高。

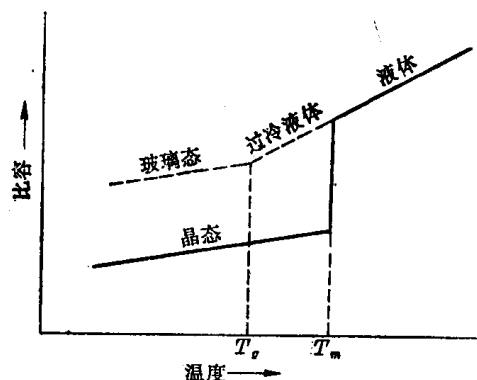


图 7-25 液态金属凝固时的比容变化

表 7-1 非晶态合金类型*

类 别	代 表 型 合 金 系	成分范围(at%)
T^2 或贵金属 + m	Au-Si, Pd-Si, Co-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-Ni-P-B, Mo-Ru-Si, Ni-B-C	13~25 m
$T^1 + T^2$ 或 Cu	Zr-Cu, Zr-Ni, Y-Cu, Ti-Ni, Nb-Ni, Ta-Ni, Ta-Ir	30~65Cu 或 T^1
A金属 + B金属	Mg-Zn, Ca-Mg, Mg-Cu	不定
$T^1 + A$ 金属	(Ti, Zr)-B	20~60 Be
铜族元素 + T^1	U-V U-Cr	20~40 T^1

* T^1, T^2 分别代表 Sc, Ti, V 族过渡族金属及 Fe, Co, Ni 族过渡族金属。 m 代表非金属。A 代表 Li, Mg 族。B 代表 Cu, Zn, Al 族。

制取微枝晶合金的基本措施也是激冷。通常用二次轴间距代表枝晶间距,试验结果表明,凝固速度越快,枝晶间距越小。如果用 λ_2 表示二次轴间距, G 表示液相中的温度梯度, R 表示液固界面迁移速度,对于不少金属 $\lambda_2 = B(GR)^{\frac{1}{3}}$ 。其中 B 为一恒量。

制使合金熔液雾化而得到的金属粉末,其树枝晶异常细小。用这种粉末压制而成的金属材料,具有良好的机械性能。有些合金材料,用激光或电子束快速加热,使其表面薄层快速熔化后,利用整块金属保持在较低温度的特点,使这一熔融的薄层迅速凝固,也可以获得微细的枝晶,甚至可以获得非晶态薄层。

本章小结

合金铸锭凝固过程中,固相与液相成分不同,随着凝固层的加厚,液相成分不断变化,后凝固的固相与先凝固的固相成分随之发生差异。

整个铸件属于不平衡凝固,固液界面则可按局部平衡处理。固相向界面液相排出溶质或溶剂,使界面液相成分与大体积剩余液相不同。大体积液相则力图通过对流及扩散使成分趋于均匀。凝固条件不同,均匀化程度不同,大体上可分为完全混合,完全不混合及部分

混合等三种情况。液相混合越均匀,铸锭凝固后表面与中心成分差异越大。一般铸件是在液相部分混合的情况下凝固。

在液相部分混合的情况下,固相向界面液相排出溶质或溶剂都会使那里的液相熔点显著降低,而其它区域的液相熔点较高,结果出现成分过冷现象。成分过冷是形成胞状界面和树枝状界面的决定性因素。

合金铸锭由细晶带、柱状晶带、等轴晶带构成。其中可能出现的宏观组织缺陷有偏析、疏松、缩管、气孔等。

利用合金凝固理论开发的技术有区域熔炼提纯、定向凝固、非晶态金属生产及微枝晶化等。

本章重要名词

平衡分配系数	温度梯度	界面平衡
完全混合	完全不混合	部分混合
瞬态过程	有效分配系数	成分过冷
胞状晶	树枝状晶	细晶带
柱状晶带	等轴晶带	区域偏析
比重偏析	疏松	缩孔
气孔	区域熔炼	定向凝固
非晶态	微枝晶	

习 题

1. 通过计算绘出下列棒状单相合金试样在完全混合的情况下定向凝固后的溶质分布曲线。 $k_0 = 0.1, 0.3, 2, 5$ 。
2. 有一 $A-B$ 二元共晶系, A 的熔点为 900°C , B 的熔点为 700°C , 共晶成分为 $60\% B$, 共晶温度为 500°C 。以 A 为溶剂的 α 固溶体最大溶解度为 $30\% B$, 以 B 为溶剂的 β 固溶体最大溶解度为 $15\% A$ 。
 - ① 若 α, β 的溶解度在温度下降时保持不变, 试画出 $A-B$ 二元相图(液相线、固相线可画成直线)。
 - ② 含 $B40\%$ 的合金在完全混合的情况下凝固时, k_0, k_s 各为若干?
 - ③ 上述合金在上述情况下凝固时, 共晶体占试棒的百分之几?
 - ④ 若合金含 B 为 5% , 在完全混和的情况下凝固时, 有无共晶体? 占试棒百分之几?
3. 在完全混合的条件下单相合金凝固时界面形貌如何? 为什么具有这样的形貌?
4. 试从成分过冷出发, 分析相图与合金流动性、收缩情况间的关系。
5. 试说明 k_0 与成分过冷程度及铸锭三区比例的关系。

参 考 文 献

- [1] Burton, J. A. et. al, *J. Chem, Phys.*, 29, (1953)
- [2] Pfann, W. G., *Sci. American*, 217, (1967).
- [3] Tiller, W. A. et. al, *Acta. Met.*, 1, (1957).
- [4] 费豪文, J.D., 物理冶金学基础, 卢光照等译, 上海科学技术出版社, 1980.

第八章 三元合金相图

第四章已经说明,由相图可以查知具体合金的相变温度,确定它在给定温度下的平衡相、各平衡相的成分与分数,还可以确定合金在常温下的平衡组织。这不仅具有理论上的意义,而且是设计合金成分、制定各种热加工工艺、研究合金相变过程、进行金相分析、预测合金性能的重要参考资料。

工业上实际使用的金属材料多半是多元合金。为了进行上述工作,应该使用多元相图。由于多元相图测定起来比较困难,在实际工作中通常是以合金中两种主要组元为基础,参考相应的二元合金相图,结合其它组元的影响来进行分析研究。这是一种简便实用的办法,但采用这种方法进行分析的结果在许多场合下会在量的方面,甚至质的方面产生偏差。例如,第三组元加入后产生的新相便不能在二元合金相图中反映出来。

三元合金相图是较易测定的多元相图。目前已有相当数量的三元合金相图可供参考。本章着重介绍三元合金相图的表达方式及使用方法,扼要指出三元合金平衡相变过程及平衡组织与二元合金的若干差别。通过本章学习,首先应学会使用三元合金相图。同时,还应该举一反三,认识多组元共同作用的非简单加和性,了解多元相图的表达及使用方法。

第一节 总 论

一、三元合金相图的主要特点

三元合金相图与二元合金相图之间有三项重要差别:

(1) 完整的三元合金相图是立体模型而不是平面图形。

二元合金的成分只包括一个变量,所以二元合金相图的主要部分是由一个成分坐标轴和一个温度坐标轴构成的平面中的一系列曲线。三元合金的成分包括两个变量,仅成分一项便需要两个坐标轴,加上一个温度坐标轴,所以三元合金相图的主要组成部分是由这三个坐标轴所限定的空间中的一系列曲面。整个三元合金相图是一个立体模型。

(2) 三元系中可以发生四相平衡转变。

由相律可以确定,二元系中的最大平衡相数为3,而三元系中的最大平衡相数为4。这就是说,三元系中可以在恒温下发生四相平衡转变。三元合金相图中的四相平衡区是一个水平面。

(3) 除单相区及两相平衡区外,三元合金相图中的三相平衡区也占有一定空间。

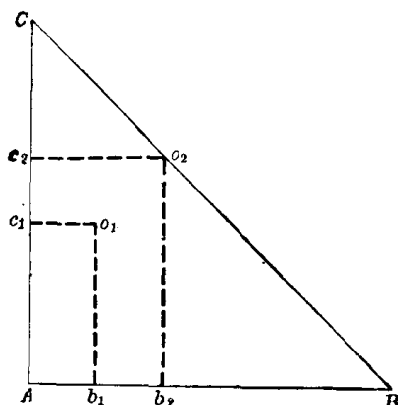
由相律可以得出,三元系三相平衡存在一个自由度,所以三相平衡转变是变温过程,反映在相图上,三相平衡区必将占有一定空间。

二、三元合金相图的成分表示方法——成分三角形

用一条直线上的点可以表示二元合金的成分。表示三元合金成分的点则应该位于两个

坐标轴所限定的三角形内，这个三角形叫做成分三角形。常用的成分三角形是等边三角形和直角三角形。

(一) 直角三角形



使两个成分坐标轴互相垂直，如图 8-1 所示，令合金中的三个组元为 A 、 B 、 C ，假如用横坐标轴表示 B 组元含量，纵坐标轴表示 C 组元含量，按照惯例，可以很容易地读出 O_1 点的 B 组元含量为 $Ab_1\%$ ， C 组元含量为 $Ac_1\%$ ， A 组元含量为 $(100 - Ab_1 - Ac_1)\%$ 。这样的点叫做成分点。

取直线 BC 上任一点 O_2 。 O_2 所表示的合金中 B 组元含量为 $Ab_2\%$ ， C 组元含量为 $Ac_2\%$ ， $Ab_2\% = b_2B\%$ ， B 、 C 二组元含量之和为 $(Ab_2 + b_2B)\% = 100\%$ 。由此可知，三元合金的成分点只能位于三角形 ABC 以内，对三角形外的点所读出的三个组元含量总和将超过 100% ，显然是没有意义的。

图 8-1 用直角三角形表示三元合金的成分

(二) 等边三角形

从原则上讲，两个成分坐标轴可以具有任意夹角，它们的分度也可以不同，成分三角形可以很不规则，如图 8-2 所示。在这种情况下，读成分点所表示的合金成分时，只要由成分点引两个坐标轴的平行线即可。例如，图中 O_1 点所代表的合金中 B 组元含量应为 $Ab_1\%$ ， C 组元含量应为 $Ac_1\%$ 。

如果两个成分坐标轴的夹角为 60° ，而且分度相同，成分三角形便成为等边三角形，如图 8-3 所示。

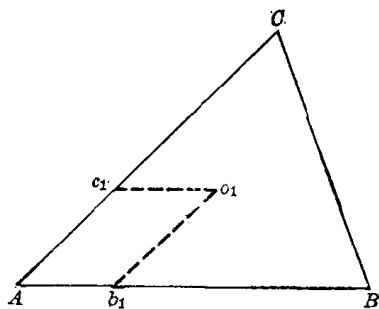


图 8-2 用任意三角形表示三元合金的成分

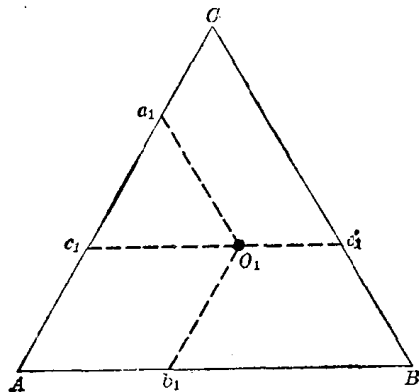


图 8-3 用等边三角形表示三元合金的成分

对于这样的成分三角形，仍可以 A 为原点，由 AB 轴读出 B 组元含量，由 AC 轴读出 C 组元含量。但是也可以以 B 点或 C 点为原点（可以设想将成分三角形顺时针旋转 120° 或 240° ）。例如，由图中 O_1 点可以读出 A 组元含量为 Ca_1 ， B 组元含量为 Ab_1 ， C 组元含量为 Bc'_1 。不难看出， $Bc'_1 = Ac_1$ ， $Ab_1 = c_1a_1$ ， $Ca_1 + Ab_1 + Bc'_1 = 100\%$ 。可见采用后一种读法和习惯读法的结果完全相同，初学者以采用习惯读法为宜。在某些文献中成分三角形三个边的分度采用了如图 8-4 所示的标法。在这种情况下，按习惯读法读 C 组元含量时应把 AC 轴上的分度数改为图中左侧的数值。

实际上，不仅对于等边三角形可以同时使用三个边作为成分坐标轴，对于任意成分三角

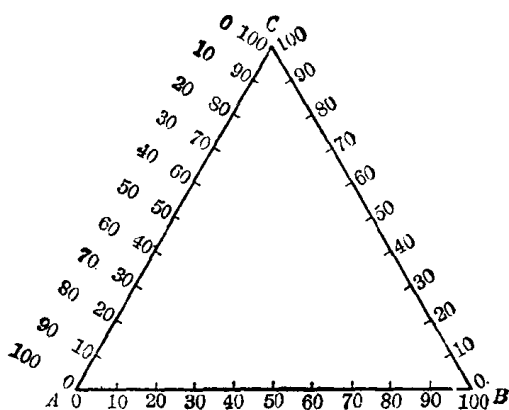


图 8-4 成分三角形坐标轴分度的一种标法

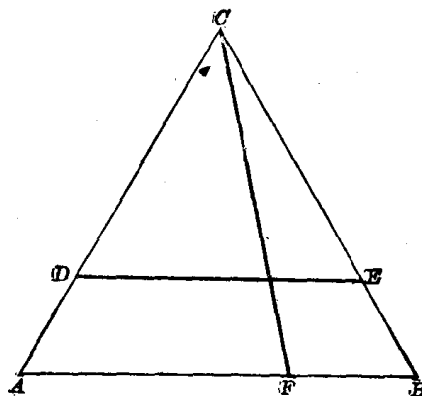


图 8-5 成分三角形中的特殊直线

形都可以采用这种作法。

三、成分三角形中的特殊点和线

为了更好地使用成分三角形,有必要进一步熟悉其中某些特殊点和线的性质。

(1) 三个顶点分别是三个纯组元的成分点。

(2) 三个边上的点都是二元系的成分点。

(3) 成分点位于与 AB 边平行的直线上的各合金中, C 组元含量相同。同理,成分点位于与 BC 边或 CA 边平行的直线上的合金, A 组元或 B 组元含量为定值。例如,很容易读出图 8-5 中 DE 线上各成分点所表示的 C 组元含量均为 $AD\% = BE\%$ 。

(4) 过 C 点作直线,则成分点位于此直线上的各合金中, B 组元含量与 A 组元含量之比为一定值。例如,图 8-5 中 CF 线上的成分点所表示的成分便具有下列关系

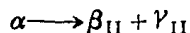
$$\frac{B\%}{A\%} = \frac{AF}{BF} = K$$

同理,过 A 点及 B 点所作的直线具有类似性质。

图 8-5 中的成分三角形是等边三角形,这只是为了便于说明。其实,上述几点对于任意成分三角形也都是适用的。

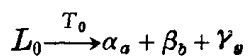
四、三元系中平衡转变的类型

除了在二元系中出现的两相平衡转变和三相平衡转变外,三元系还可以发生两种次生相同时析出的平衡沉淀。

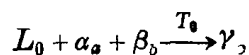


此外,三元系中可能发生下列四相平衡转变:

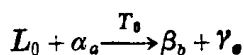
1. 四相平衡共晶转变



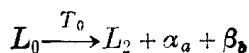
2. 四相平衡包晶转变



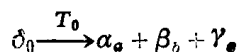
3. 包共晶转变



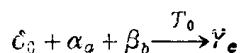
4. 四相平衡偏共晶转变



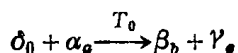
5. 四相平衡共析转变



6. 四相平衡包析转变



7. 包共析转变



五、共线法则及杠杆定律

(一) 共线法则

在一定温度下三元合金两相平衡时，合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的同一条直线上。这一规律叫做共线法则。下面我们用直角成分三角形对这一法则加以证明。

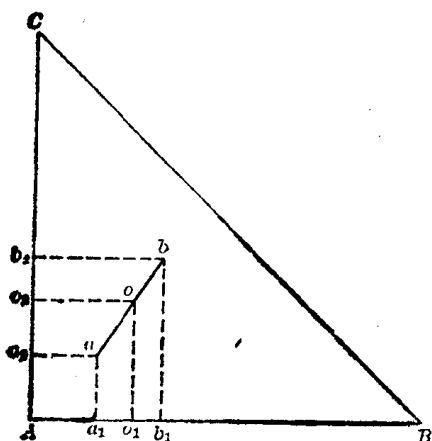


图 8-6 共线法则的导出

设在一定温度下成分点为 o 的合金处于 $\alpha + \beta$ 两相平衡状态。 α 相及 β 相的成分点分别为 a 及 b (图 8-6)。由图中可以读出合金、 α 相及 β 相中 B 组元含量分别为 Ao_1 、 Aa_1 、及 Ab_1 ； C 组元含量分别为 Ao_2 、 Aa_2 、 Ab_2 。设此时 α 相的重量分数为 x ，则 β 相的重量分数应为 $1-x$ 。 α 相与 β 相中 B 组元重量之和及 C 组元重量之和应分别等于合金中 B 、 C 组元的重量。由此可以写出下式

$$\begin{cases} Aa_1 \cdot x + Ab_1 \cdot (1-x) = Ao_1 \\ Aa_2 \cdot x + Ab_2 \cdot (1-x) = Ao_2 \end{cases}$$

移项整理得出

$$\begin{cases} x(Aa_1 - Ab_1) = Ao_1 - Ab_1 \\ x(Aa_2 - Ab_2) = Ao_2 - Ab_2 \end{cases}$$

上下两式相除

$$\frac{Aa_1 - Ab_1}{Aa_2 - Ab_2} = \frac{Ao_1 - Ab_1}{Ao_2 - Ab_2}$$

这就是解析几何中三点共线的关系式。由此证得 o 、 a 、 b 三点必在一条直线上。

以等边三角形作成分三角形时，上述关系依然存在，可以用类似步骤证明。

(二) 杠杆定律

由前式还可以导出

$$x = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}$$

这就是三元系中的杠杆定律。

由共线法则及杠杆定律可作出下列两条推论：

(1) 当给定合金在一定温度下处于两相平衡状态时，若其中一相的成分给定，另一相的成分点必在二已知成分点连线的延长线上。

(2) 若两个平衡相的成分点已知，合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

六、重心定律

根据相律，三元合金处于三相平衡状态时，自由度为 1。在给定温度下这三个平衡相的成分应为确定值。合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内。图 8-7 中， O 为合金的成分点， P 、 Q 、 S 分别为三个平衡相 α 、 β 、 γ 的成分点。设想把 α 和 γ 两个相混合成一个整体。根据共线法则的第二条推论，这个混合体的成分点应在 PS 线上。此时，可以把合金看成处于 β 相与混合体两“相”平衡状态。由共线法则的第一条推论，这个混合体的成分点又应在 QO 直线的延长线上。由此可以确定， QO 延长线与 PS 线的交点 R 便是 $\alpha + \gamma$ 混合体的成分点。进一步由杠杆定律可以得出 β 相的重量分数应为

$$W_\beta = \frac{OR}{QR}$$

用类似的方法可以求出 α 相和 γ 相的重量分数分别为

$$W_\alpha = \frac{OM}{PM}$$

$$W_\gamma = \frac{OT}{ST}$$

这就是三元系中的重心法则。

用几何作图法求三个平衡相的重量分数常会因作图不够准确而产生误差。利用代数法求解，可避免这种误差。采用这种方法时，已知条件为

- (1) 合金中 A 、 B 、 C 组元的含量 x_0 、 y_0 、 z_0 ，
- (2) α 相中 A 、 B 、 C 组元的含量 x_α 、 y_α 、 z_α ，
- (3) β 相中 A 、 B 、 C 组元的含量 x_β 、 y_β 、 z_β ，
- (4) γ 相中 A 、 B 、 C 组元的含量 x_γ 、 y_γ 、 z_γ 。

设 α 、 β 、 γ 三个平衡相的重量分数分别为 W_α 、 W_β 、 W_γ ，则下列方程组成立。

$$\begin{cases} W_\alpha x_\alpha + W_\beta x_\beta + W_\gamma x_\gamma = x_0 \\ W_\alpha y_\alpha + W_\beta y_\beta + W_\gamma y_\gamma = y_0 \\ W_\alpha z_\alpha + W_\beta z_\beta + W_\gamma z_\gamma = z_0 \end{cases}$$

解这个方程组即可求得

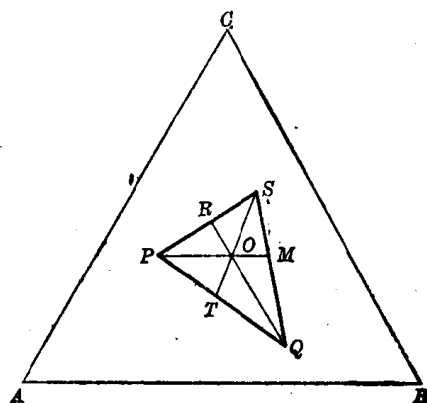


图 8-7 重心定律

$$W_{\alpha} = \frac{\begin{vmatrix} x_0 & x_{\beta} & x_{\gamma} \\ y_0 & y_{\beta} & y_{\gamma} \\ z_0 & z_{\beta} & z_{\gamma} \end{vmatrix}}{\Delta}$$

$$W_{\beta} = \frac{\begin{vmatrix} x_{\alpha} & x_0 & x_{\gamma} \\ y_{\alpha} & y_0 & y_{\gamma} \\ z_{\alpha} & z_0 & z_{\gamma} \end{vmatrix}}{\Delta}$$

$$W_{\gamma} = \frac{\begin{vmatrix} x_{\alpha} & x_{\beta} & x_0 \\ y_{\alpha} & y_{\beta} & y_0 \\ z_{\alpha} & z_{\beta} & z_0 \end{vmatrix}}{\Delta}$$

式中

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_{\alpha} & x_{\beta} & x_{\gamma} \\ y_{\alpha} & y_{\beta} & y_{\gamma} \\ z_{\alpha} & z_{\beta} & z_{\gamma} \end{vmatrix}$$

七、三元合金相图的平面化

前面已经谈到,完整的三元合金相图,应该是由若干空间曲面组成的立体模型。这样的立体模型既难于在纸面上表示,又不便于使用。使三元合金相图能够实用的办法是使之平面化。

三元合金相图之所以成为立体模型,是因为它反映的是三个参量之间的关系。如果能设法减少一个参量,使之只反映两个参量之间的关系,便可以成为平面图形了。这里所说的“减少”一个参量,并不是凭空排除这个量,而是使它保持恒定。例如,可以令一个组元含量为恒量,或者使两个组元含量之比为恒量,这样便可以减少一个成分参量。也可以令温度为恒量。采用前一种办法测制的三元合金相图很象二元合金相图,叫做变温截面或垂直截面。采用后一种办法得到的图形,是成分三角形内的若干曲线限定的各种相区,表明恒温下各种平衡状态的成分范围,叫做等温截面或水平截面。实际测定和提供使用的三元合金相图多数是这两类平面图。

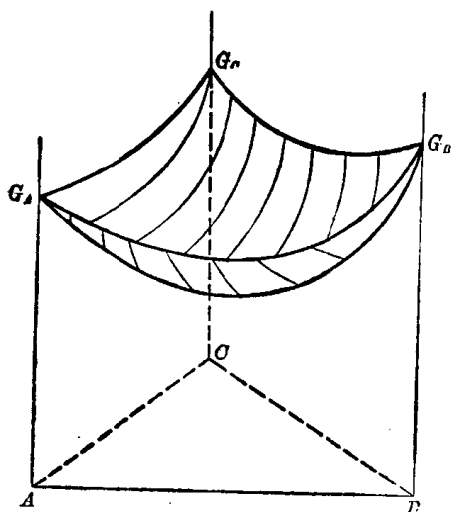


图 8-8 三元系中一个相的自由焓成分曲面

有时,还把同一合金系中若干在不同温度下测得的等温截面画在同一个成分三角形内,或者把这些等温截面上的某些具有相同意义的点连成曲线,构成平面图形。这样的平面图叫做投影图。

八、自由焓-成分曲面及公切面法则

二元合金中的溶体在给定温度下的自由焓与成分之间的关系表现为下凹曲线。与此相似,三元合金中的溶体在给定温度下的自由焓与成分间的关系表现为下凹曲面,如图 8-8 所示。

图 8-9(a) 表示两个平衡相 L 和 S 的自由焓-成分曲面。二元系中两相平衡时，两个平衡相的成分由公切线的切点确定。在三元系中，公切线需代之以公切面。图中平面 M 是一个公切面，两个平衡相的自由焓-成分曲面分别在 L 点及 S 点与公切面相切。由 L 、 S 可分别确定这两个平衡相的成分点 L' 、 S' 。

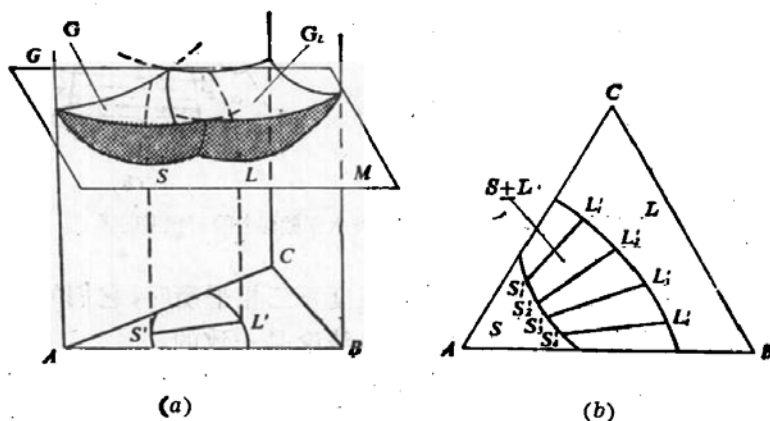


图 8-9 公切面法则的应用与共轭曲线及连接线

在二元系中，两条自由焓-成分曲线只有一条公切线。在三元系中，两个自由焓-成分曲面却有许多公切面。可以设想图 8-9 中的公切面沿着这两个曲面滚动，于是就可以得到一系列两两对应的切点 L_1-S_1 、 L_2-S_2 、…。投影到成分三角形上就确定了一系列两两对应的成分点 $L'_1-S'_1$ 、 $L'_2-S'_2$ 、…。如图 8-9(b) 所示。图中用直线将两两相对应的 L' - S' 点连接起来，表明两个平衡相成分的对对应关系。 L'_1 、 L'_2 、… 和 S'_1 、 S'_2 、… 连成的曲线叫做共轭曲线。

根据相律，三元系中两相平衡时自由度等于 2，温度给定时，还保留有一个自由度。这个可独立改变的参量，便是其中一个平衡相的成分。这就是说，只有一个平衡相的成分独立可变，另一个平衡相的成分必须随之变化。两个平衡相的成分存在着对应关系，连接对应成分点的直线叫做连接线。

应该进一步指出，这里所说的“一个相的成分可独立改变”，并不是说可随意改变。各平衡相中每个组元的含量都是表明系统状态的参量。对于三元系，每个相的成分都由两个组元的含量所确定，即每个相的成分包括两个独立参量。根据相律，恒温下两相平衡时，这些参量中只有一个可以独立变化，其余则只能随之变化。也就是说，一个平衡相中各组元含量之间也存在对应关系。图 8-9(b) 中的两条共轭曲线便分别反映了两个平衡相中各组元含量间的对应关系。

对于二元系，可以由不同温度下各相的自由焓-成分曲线求出相图。图 8-9(b) 实际是由给定温度下的自由焓-成分曲面求出的三元相图的一种等温截面。图中两条共轭曲线所限定的区间便是两相平衡区，可记为 $L+S$ 。在上述给定温度下成分点位于这一区间的合金均处于 $L+S$ 两相平衡状态。

图 8-10(a) 画出某一给定温度下 α 、 β 、 γ 三个平衡相的自由焓-成分曲面，同时画出它们的公切面，公切面与三个曲面的切点确定三相平衡时各相的成分点，即图中的 P 、 Q 、 S 点。

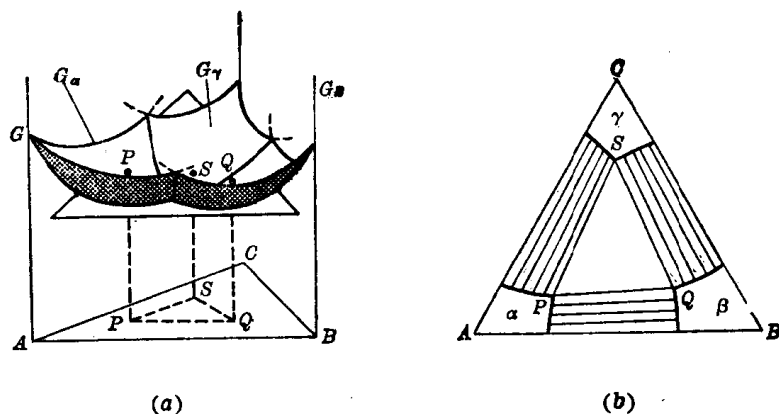


图 8-10 三相平衡时的公切面及水平截面上的三相平衡区

三个曲面只有唯一的公切面,所以在给定温度下三相平衡时,它们的成分都应是唯一确定值,即各自只有一个成分点。这与相律导出的结论是一致的。

$\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡包括着 $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$ 等三对两相平衡。等温截面上的三相平衡区通常都与三个两相平衡区邻接。对于这三对二相平衡区,都可利用在成对的自由焓曲面上滚动的公切面,得出一系列连接线。图 8-10(b) 中的 PQ 、 QS 、 SP 等三条直线分别是这三个二相平衡区最边缘的连接线,它们也就是等温截面上三相平衡区与二相平衡区的界线。由此可见,三元合金相图等温截面上的三相平衡区必定是由直线边构成的三角形。

第二节 匀晶相图

一、立体模型

沿用二元系中的习惯规定,我们把液相 \rightarrow 固溶体的转变过程叫做匀晶转变。当一个三元系不存在三相平衡及四相平衡时,它的相图便是匀晶相图。

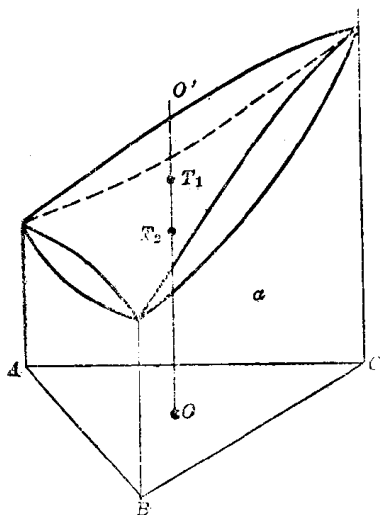


图 8-11 三元系匀晶相图模型

图 8-11 是一个简单匀晶相图的立体模型。这个相图中只有两个曲面。上面那一个是向上凸的曲面,叫做液相面。下面那个是向下凹的曲面,叫做固相面。两个曲面之间的空间是液、固二相平衡区,记为 $L + \alpha$ 。液相面以上的空间是液相区,记为 L 。固相面以下的空间是固相区,记为 α 。

三元相图立体模型的外部轮廓是一个三棱柱。这种三棱柱的三个侧面分别是相应的二元相图。图 8-11 所示的立体模型中,三个二元相图都是匀晶相图。这些二元相图中的液相线和固相线,分别是三元相图中液相面和固相面的边缘。可以这样说,在三元相图立体模型中,

三棱柱侧面的线向内延伸即成为面。对于初学者,记住这一特点可能是有益的。

作出这样的立体模型,便可以利用它确定合金的相变温度,相变过程及常温组织。例如,对于成分点为 O 的合金,通过 O 点作垂线 OO' ,由这条直线与液相面及固相面的交点即

可求得该合金开始凝固及凝固终了的温度 T_1 与 T_2 。但是,应该再一次强调指出,用纸面上画出的立体模型很难达到这一目的。即使象图 8-11 那样最简单的立体模型,也很难在纸面上确定 OO' 直线与各曲面的交点,何况多数三元相图要比图 8-11 复杂得多,所以实际测定和提供使用的三元相图都是前面谈到过的各种平面图形。

二、垂直截面

三元合金相图垂直截面的实验测定方法和二元合金相图相同。一般是在配制实验用的试样时,令一个组元含量为恒量。测出一系列垂直截面便可得出立体模型。然而为了认识上的方便,这里却似想是由立体模型截取截面图。

图 8-12(a) 表明垂直截面的切截。图中直线 ac 与成分三角形的 AC 边平行。通过 ac 直线所作的垂直平面分别与液相面及固相面相交,交线分别为 de 及 fg 。图 8-12(b) 便是这样切截出来的垂直截面。图中的 de 线叫做液相线, fg 叫做固相线。这个截面图是以 B 组元含量为恒量 ($B_1\%$) 截取的。它很象二元合金相图,但有两点差别: (1) 成分坐标轴的两端所代表的不是纯组元 A 、 C , 而是 $A-B$ 及 $C-B$ 二元合金。(2) 正是因为这个缘故,所以液相线和固相线不能象二元匀晶相图那样在两端相交。

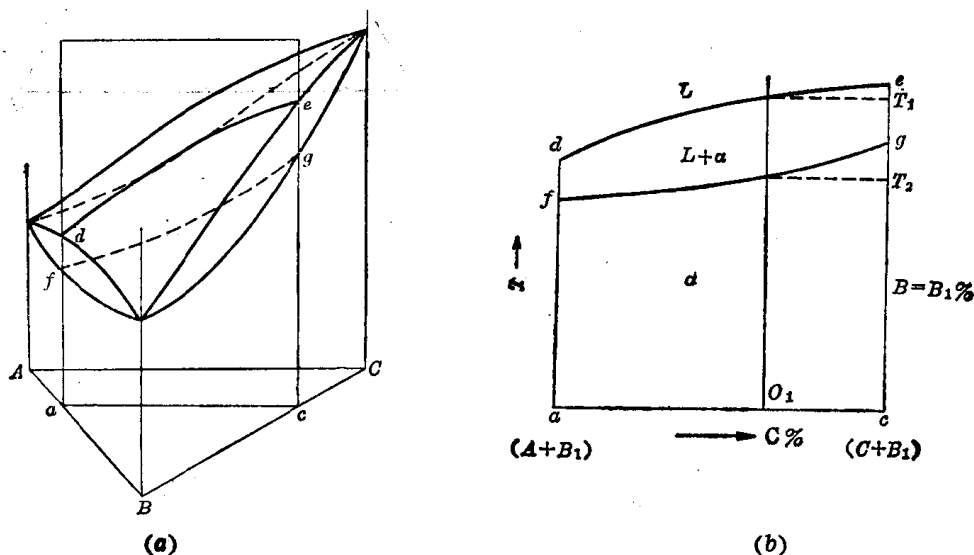


图 8-12 三元匀晶相图的垂直截面

使用这样的垂直截面图可以确切地确定给定合金的相变温度。例如,可以很容易地由图中读出成分为 O_1 的合金应该在 T_1 开始凝固,在 T_2 凝固终了。

使用垂直截面图时须注意以下两点:

(1) 首先必须弄清垂直截面的测制条件。只有对于符合这一条件的合金才能使用这个截面。例如,对于 B 组元含量不等于 $B_1\%$ 的 $A-B-C$ 三元合金,原则上讲是不能使用图 8-12(b) 的。

(2) 前面曾经谈到,三元系两相平衡时,必须首先找出两平衡相成分的对对应关系,才能确定它们的成分和相对量。垂直截面不能反映这个关系,所以在垂直截面上不能象在二元合金相图中那样应用杠杆定律。

为了确定给定温度下处于两相平衡状态的合金中各相的成分和重量分数,需要使用水

平截面即等温截面。

三、水平截面(等温截面)

图 8-13(a) 表明水平截面的切截。图中三角形 abc 为对应于温度 T_1 所作的水平面。这个水平面与液相面和固相面的交线分别为 de 和 fg 。图 8-13(b) 便是切截出来的水平截面。不难看出, 这个水平截面与图 8-9 中由自由焓-成分曲面导出的等温截面基本相同。不同的是切截出来的水平面上没有连接线。图中曲线 de 和 fg 即图 8-9 中的共轭曲线, 在这里分别叫做液相线和固相线, 由它们隔开的三个相区分别是 α 、 $\alpha + L$ 、 L 。

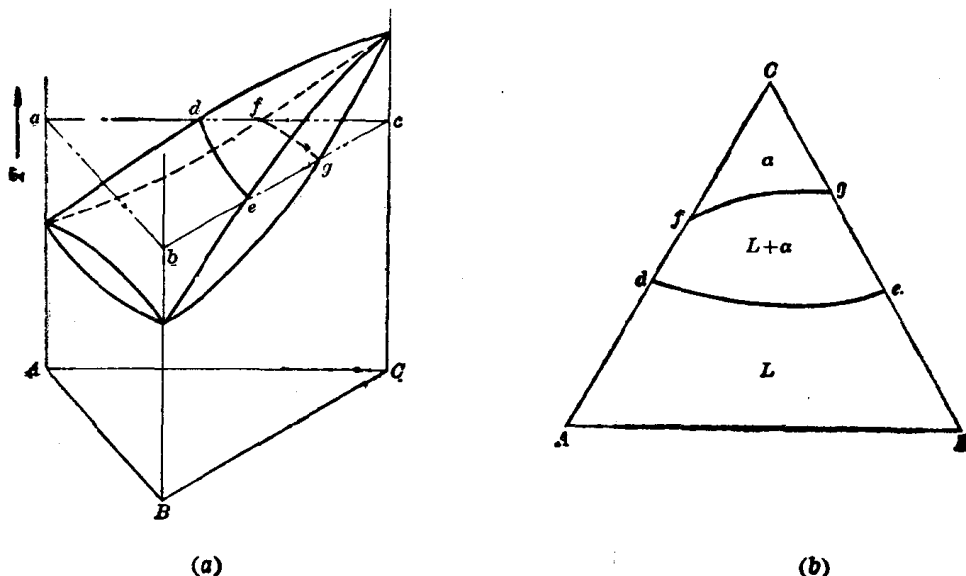


图 8-13 三元匀晶相图的水平截面

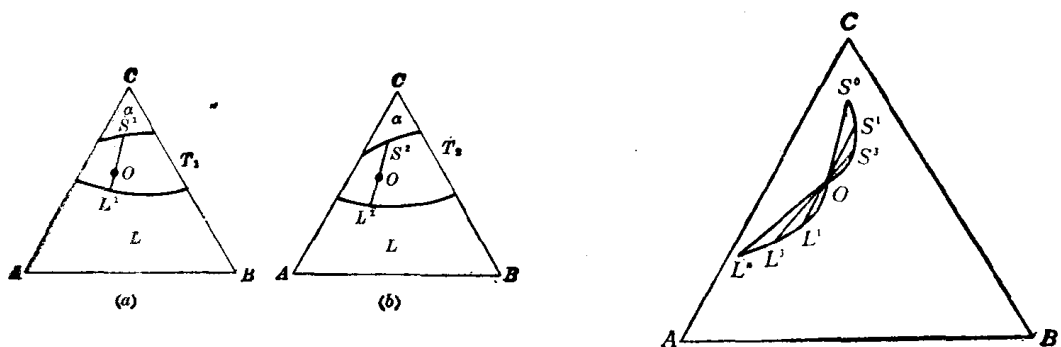


图 8-14 由水平截面确定平衡相的成分及分数

$$T_1 > T_2$$

(a) $T=T_1$; (b) $T=T_2$

图 8-15 匀晶转变过程中液相及固相成分的变化

水平截面实际也不是由立体模型截出, 而是由实验测定的。也只有通过实验才能画出水平截面上两相平衡区中的连接线。使用画有连接线的水平截面, 可以求得给定温度下处

于两相平衡状态的、成分给定的合金中各平衡相的成分和重量分数。使用不同温度下测定的若干水平截面，还可以进一步分析给定合金在两相平衡转变过程中各相成分和重量分数随温度的变化。

图 8-14 画出了两个不同温度的水平截面。图中 O 点是合金的成分点。图 8-14(a) 表明， O 点落在连接线 S^1L^1 上。共线法则指出，两相平衡时，合金及两平衡相的成分点必定在一条直线上。由此可以确定，该合金在温度 T_1 时液相和固相的成分点分别为 L^1 及 S^1 。进一步还可以用杠杆定律求得这两个平衡相的分数。同理，由图 8-14(b) 和 (c) 可以求出温度 T_2 时液相及固相的成分和分数。

把若干不同温度的水平截面中通过 O 点的连接线画在一起，就可以看出上述合金凝固过程中液、固两相成分与重量分数的连续变化。图 8-15 就是反映这一情况的示意图。图中直线 S^0O 、 S^1L^1 、 \dots 为不同温度下过 O 点的连接线。 S^0 、 S^1 、 \dots 、 S^n 及 L^1 、 \dots 、 L^n 分别表示固相及液相成分随温度变化的轨迹。 S^0 为开始凝固时固相 α 的成分点，此时液相成分点与合金的成分点重合。由杠杆定律可求得此时 α 的重量分数为零，液相重量分数为 1。可以看出，随着温度下降， α 的成分点逐渐接近 O 点，而其分数逐渐增多，最终 S^n 与 O 点重合，其分数达到 1，表明凝固终了。此时液相成分点为 L^n 。

四、连接线的方向

虽然连接线要由实验测定，但可以根据各组元熔点的差别大致判断它的方向。我们知道，匀晶二元系固液两相平衡时，固相中高熔点组元的含量较液相高。这一规律叫做选分结晶。选分结晶的规律在三元系中同样存在。用 T_A 、 T_B 、 T_C 分别表示 A 、 B 、 C 组元的熔点，若

$$T_C > T_B > T_A$$

由选分结晶规律可写出

$$x_C^\alpha > x_C^L, x_B^\alpha > x_B^L, x_A^\alpha < x_A^L$$

式中 x 代表含量，上角注 L 和 α 分别代表液相和固相，下角注 A 、 B 、 C 代表组元。例如 x_A^α 即代表固相中 A 组元的含量。后面两个不等式两侧相除，即可得出

$$\frac{x_B^\alpha}{x_A^\alpha} > \frac{x_B^L}{x_A^L}$$

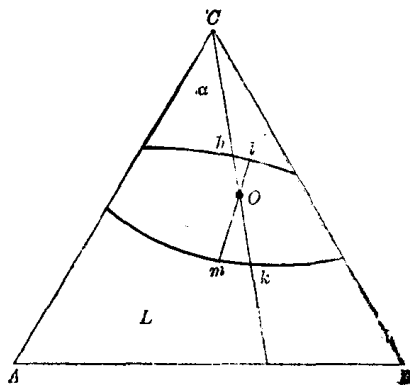


图 8-16 连接线的方向

图 8-16 中 $ChOk$ 是一条通过成分三角形顶点 C 的直线，在这条直线上 $x_B/x_A = \text{常数}$ 。通过 O 点的连接线不可能是这条线，否则 x_B^α/x_A^α 将等于 x_B^L/x_A^L 。只有象 lOm 那样与 $ChOk$ 直线偏离的连接线才能符合选分结晶规律。

一般文献中提供的水平截面很少在二相平衡区中画出实测的连接线。上述分析只能说明连接线应该偏离 O 点与 C 点的连线，无法计算偏离角度。判断处于二相平衡状态的给定合金在给定温度下平衡相的成分和重量分数时，如果取合金成分点与成分三角形顶点的连线（例如 $ChOk$ ）作为连接线，在相的成分方面可能产生较大的误差，而在重量分数方面产生的误差较小。

五、等温线投影图

垂直截面只能反映一个三元系中很有限的一部分合金的情况，水平截面则只能反映一个温度下的情况。如果把一系列水平截面上的有关曲线画在同一个成分三角形中，使用起来就比较方便了。

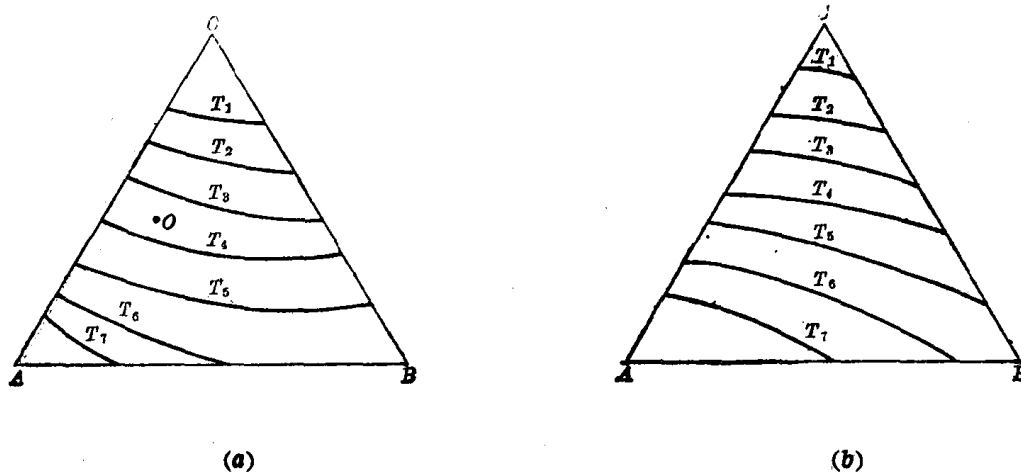


图 8-17 匀晶相图投影图
(a) 液相面投影图; (b) 固相面投影图

图 8-17(a)、(b) 是把三元匀晶相图不同温度的水平截面中的液相线和固相线分别画在成分三角形内所得到的图形。这些曲线好象地图上的等高线，反映了液相面和固相面的倾斜走向和陡度。这里的陡度指的是温度的高低，这些曲线叫做等温线。由于这两个图又是在空间曲面上的等温线在水平面上的投影，所以把它们叫做等温线投影图。

液相面等温线投影图应用比较广泛。利用它可以很方便地确定合金的熔点（开始凝固的温度）。例如，由图 8-17(a) 即可看出成分点为 O 的合金在高于 T_4 ，低于 T_3 的温度开始凝固。

六、析出次生相的两相平衡

图 8-18 也是一个三元匀晶相图，但图的下方多了一个半闭合曲面，说明在这个 A - B - C 三元系中存在固态相变。

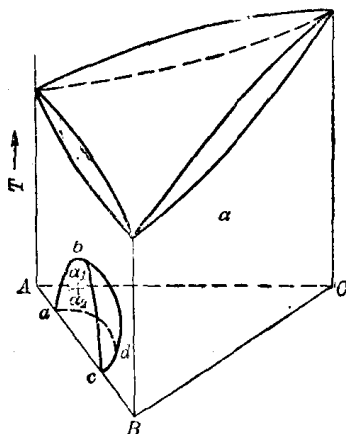


图 8-18 溶解度曲面

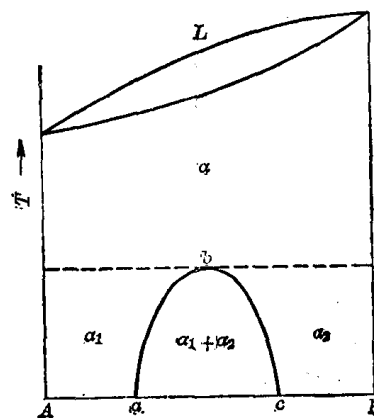


图 8-19 A - B 二元相图

从这个立体图形的侧面可以看到, A 、 B 二元系的相图应如图 8-19 所示。这个二元相图表明, A 、 B 两组元在固态高温下可以无限互溶, 在低温则只能有限互溶。可以把 $\alpha_1 + \alpha_2$ 二相平衡区的周界 abc 看成是由 ab 、 bc 两条曲线汇合而成。它们分别是以 A 组元为溶剂的固溶体 α_1 和以 B 组元为溶剂的固溶体 α_2 的溶解度曲线。

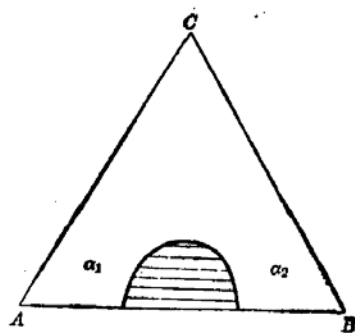


图 8-20 $\alpha_1\alpha_2$ 二相平衡区的连接线

二元合金相图中的溶解度曲线在三元合金相图中变成了溶解度曲面。图 8-18 中的半闭合曲面 $abcd$ 可以看作是由 abd 及 bcd 两个曲面汇合而成。这两个曲面分别是 α_1 和 α_2 的溶解度曲面。这里的 α_1 和 α_2 已不是 A 、 B 两组元互溶形成的二元固溶体, 而是含有第三组元 C 的三元固溶体。

第三组元的加入, 将使原二元固溶体中的溶质溶解度发生变化。在图 8-18 所示的情况下, C 组元的加入使 α_1 中 B 组元的溶解度及 α_2 中 A 组元的溶解度都加大, 当 C 组元加入量达到一定值后, α_1 与 α_2 相区连成一片。从图中可以看出, 此值随温度而异。

当给定合金降温进入溶解度曲面所包围的范围内时, 将析出次生相而处于两相平衡状态。两平衡相的成分同样有对应关系。图 8-20 为图 8-18 所示相图在低温下的一个水平截面。图中二相平衡区内的直线便是反映 α_1 、 α_2 二相成分对应关系的连接线。

第三节 共晶相图——三相平衡及四相平衡

一、立体模型

图 8-21 表示了三元共晶相图的一般形式。这个立体模型由下列各部分组成。

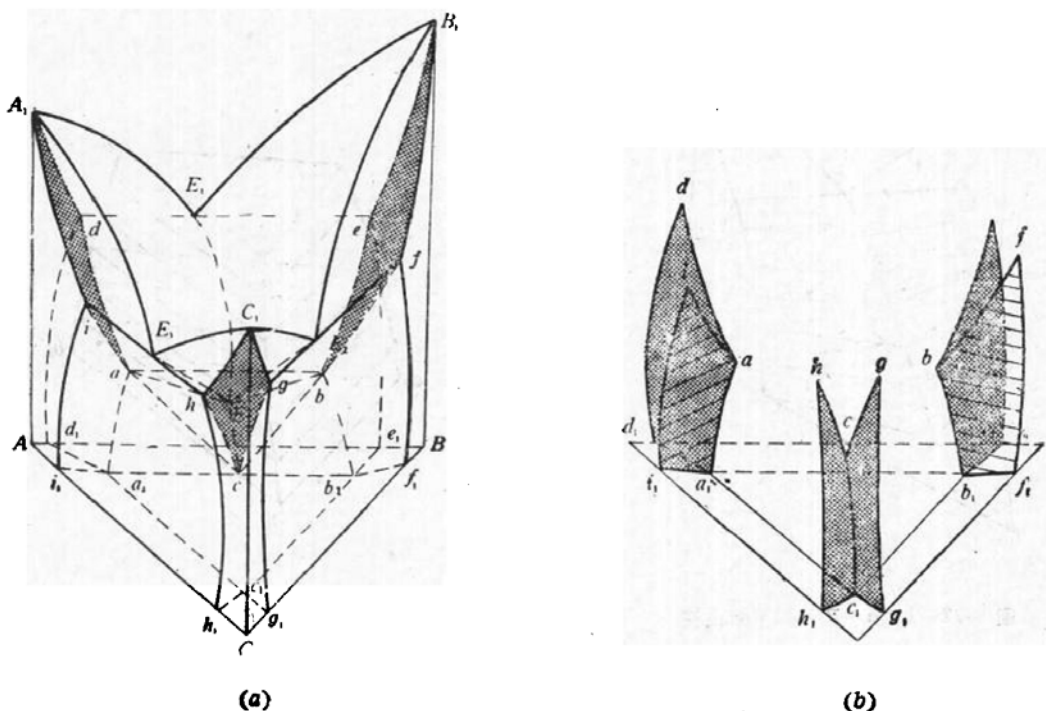


图 8-21 三元共晶相图立体模型

(一) 液相面

液相面为 $A_1E_1EE_3A_1$ 、 $B_1E_1EE_1B_1$ 和 $C_1E_3EE_2C_1$ ，它们分别是开始发生 $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \beta$ 、 $L \rightarrow \gamma$ 等二相平衡转变的曲面。 α 、 β 、 γ 分别表示以组元 A 、 B 、 C 为溶剂的固溶体。液相面以上的空间是液相区。

(二) 固相面

固相面 A_1daiA_1 、 B_1ebfB_1 和 C_1gchC_1 (图中加网点的曲面)，分别是在液相全部消失的条件下， $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \beta$ 、 $L \rightarrow \gamma$ 等两相平衡转变结束的曲面。液相面与固相面之间的三个空间分别是 $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $L + \gamma$ 两相平衡区。

(三) 三相平衡棱柱

图 8-21 所示立体模型的三个侧面表明， $A-B$ 、 $B-C$ 、 $C-A$ 等二元系都具有共晶相图。在这三个二元系中分别发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 等三相平衡共晶转变。加入第三组元后，这些共晶转变依旧发生，不过转变温度将有所改变，而且由恒温过程变为变温过程，在立体模型中形成三个三相平衡区。这些三相平衡区都是由三个曲面构成的曲面三棱柱，它们的底面都是三角形水平面。上端都封闭为水平线。构成 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱的曲面为 $debad$ 、 dE_1Ead 和 E_1EbeE_1 。 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 三相平衡棱柱的曲面为 $fgcbf$ 、 fE_2Ebf 和 E_2EcgE_2 。 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 三相平衡棱柱的曲面为 $hiach$ 、 hE_3Ech 和 E_3iaEE_3 。其中 $debad$ 、 $fgcbf$ 、 $hiach$ 都是三相共晶转变结束曲面，其余各曲面是三相共晶转变开始曲面。图 8-22 单独画出了 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱。图中三角形 abE 是这个三相平衡棱柱的底面。直线 de 是它的上端封口。中间画出的几个三角形是这个三相平衡棱柱在不同温度下的水平截面，也就是三元相图水平截面上的三相区。如前所述，三元合金在给定温度下三相平衡时，三个平衡相的成分分别由三相区三角形的三个顶点确定。由此可知，图 8-22 中的 E_1E 、 $d\alpha$ 、 eb 三条线应是反映 L 、 α 、 β 三相平衡相的成分随温度变化的空间曲线，叫做单变量线。

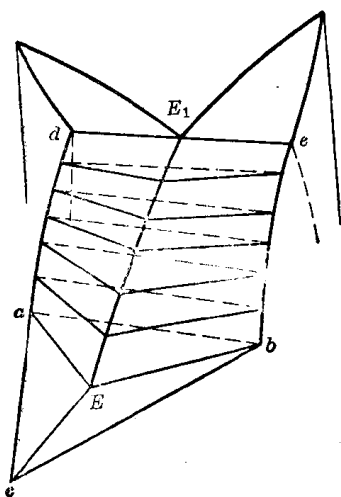


图 8-22 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱

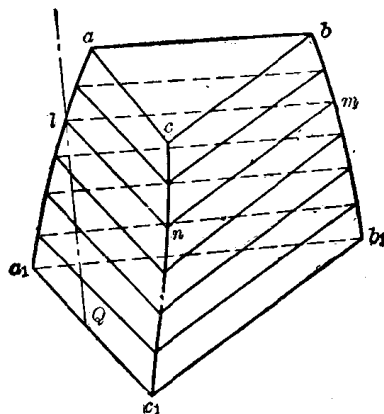


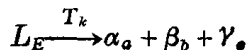
图 8-23 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡棱柱

在这个立体模型中，还有一个 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡棱柱。它的顶端和底面都是三角形。图 8-23 单独画出了这个三相平衡棱柱。图中 aa_1 、 bb_1 、 cc_1 分别是 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡时，

α 、 β 、 γ 的单变量线。在这个三相平衡区中发生 $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \gamma_{II} + \alpha_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_{II} + \beta_{II}$ 的过程。这种析出次生相的过程称为双析过程或 α 、 β 、 γ 互析过程。把这个三棱柱的三个曲面称为双析溶解度曲面。

(四) 四相平衡平面

图 8-21 中的三角形 abc 是这个立体模型中的四相平衡区。它是一个水平平面。在这个三角形水平面所限定的温度及成分范围内发生



四相平衡共晶转变。

(五) 溶解度曲面

图 8-21 所示立体模型的三个侧面表明, $A-B$ 、 $B-C$ 、 $C-A$ 等二元系中, 固溶体 α 、 β 、 γ 都具有有限的溶解度。第三组元的加入, 使溶解度曲线发展为溶解度曲面。图 8-21 (b) 中用阴影线表示的六个曲面 daa_1d_1d 和 iaa_1i_1i , ebb_1e_1e 和 fbb_1f_1f , gcc_1g_1g 和 hcc_1h_1h , 分别是 α 、 β 、 γ 固溶体的溶解度曲面。立体模型三个角各有一对溶解度曲面, 每对曲面包围的空间分别为 α 、 β 、 γ 单相区。三个侧面两端的溶解度曲面与 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡棱柱的相应曲面所共同包围的空间分别为 $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$ 二相平衡区。在这些相区中分别发生 $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \alpha_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \gamma_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \beta_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_{II}$ 和 $\alpha \rightarrow \gamma_{II}$ 等次生相析出过程。有人把这六个溶解度曲面称为单析出溶解度曲面。

二、垂直截面

(一) 图形分析

图 8-24 是上述三元相图中与 AB 边平行的一个垂直截面。根据相区接触法则, 图 8-24 中的水平直线应是四相平衡区。如果与立体模型结合起来看, 这条水平直线应该是垂直平面与水平三角形 abc 的交线。限定三相平衡区的曲线都是垂直平面与相应的三相平衡棱柱侧曲面的交线。

(二) 利用垂直截面分析典型合金的凝固过程

在三元合金相图的垂直截面上分析给定合金的凝固过程, 可以和在二元相图中一样通过画出与合金成分相对应的垂直线来进行。例如由图 8-24 中的 O 点作垂直线, 便可以确定成分点为 O 的合金由液态冷却时将发生下述平衡相变过程:

(1) $L \rightarrow \alpha$ 匀晶转变;

(2) $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 三相平衡共晶转变;

(3) $L_E \xrightarrow{T_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ 四相平衡共晶转变;

(4) $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 三相平衡互析过程(与二元合金在 $\alpha + \beta$ 二相平衡时的 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 互析相似)。

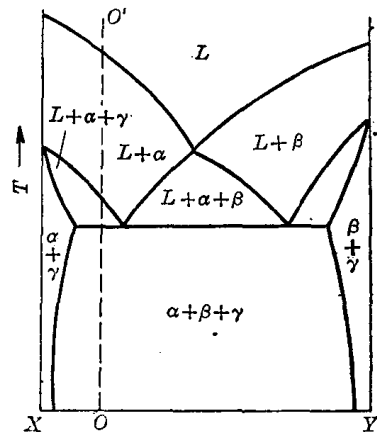


图 8-24 三元共晶相图的一种垂直截面

三、水平截面

图 8-25 表示本节所讨论的三元系在三个不同温度下的水平截面。其中, T_1 位于 $L \rightarrow \beta$

液相面以下, $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \gamma$ 液相面之上。 T_2 位于 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱之内, $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 三相平衡棱柱之外。 T_3 位于四相平衡平面以下。

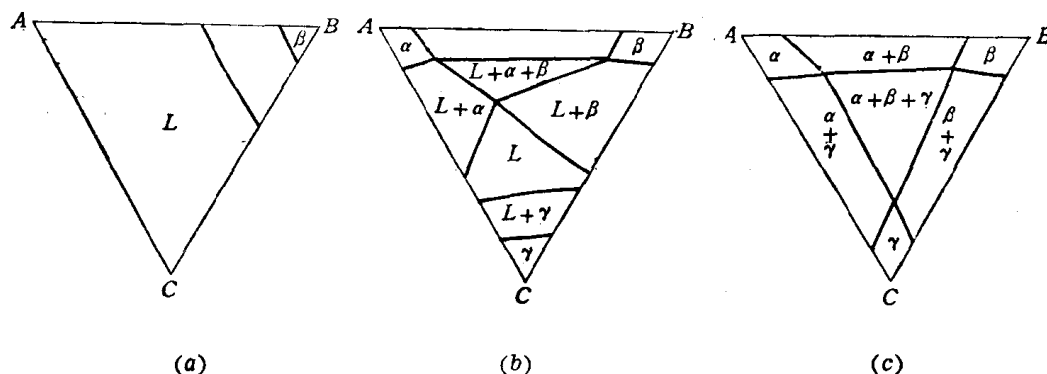


图 8-25 三元共晶相图水平截面示例

$$T_1 > T_2 > T_3$$

(a) $T=T_1$; (b) $T=T_2$; (c) $T=T_3$

这些水平截面表明, 水平截面上的三相平衡区都是直边三角形。三个直边之外都是两相平衡区。三个顶点与单相区相接, 分别确定了三个平衡相的成分。如果与立体模型联系起来, 则三个直边便是水平面与三相平衡棱柱侧面的交线, 三个顶点便是水平面与三相平衡棱柱棱边(单变量线)的交点。

四、投影图

对于本节所述的三元系, 可以测绘: (1) 液相面等温线投影图; (2) 液相面投影图; (3) 综合投影图; (4) 着重反映固溶体的成分范围随温度变化的投影图。图 8-26 示出了上述四种投影图。

(一) 液相面等温线投影图(图 8-26(a))

图中 E_1E 、 E_2E 、 E_3E 等粗实线分别是 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 三相平衡共晶转变液相单变量线的投影。在立体模型中, 这些单变量线同时又是各液相面的交线。细实线是不同温度下各液相面等温线的投影。联系水平截面进行分析, 它们实质上就是不同温度水平截面上的液相线。 E_1E 、 E_2E 、 E_3E 等则是不同温度水平截面上 $L + \alpha + \beta$ 、 $L + \beta + \gamma$ 、 $L + \gamma + \alpha$ 三相平衡区三角形与液相区接触的顶点连成的曲线。

由这个投影图可以看出各液相面所占的成分范围和它们由高温向低温变化的走向。这种投影图的主要用途是确定给定合金的初生相及熔点。还可以利用它来进行低熔点合金的成分设计。

不画等温线而只画液相面交线的投影图叫做液相面投影图(图 8-26(b))。

(二) 综合投影图(图 8-26(c))

1. 图形分析

这种投影图反映了立体模型的全貌。图中三角形 abc 是四相共晶平面投影。它反映了能够发生四相平衡共晶转变的合金的成分范围。 da 、 eb 是 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱中 α 、 β 的单变量线投影; fb 、 gc 是 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 三相平衡棱柱中 β 、 γ 的单变量线投影; hc 、 ia 是 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 三相平衡棱柱中 γ 、 α 的单变量线投影。小三角形 abE 、 bcE 、 caE 是上述三相平衡棱柱底

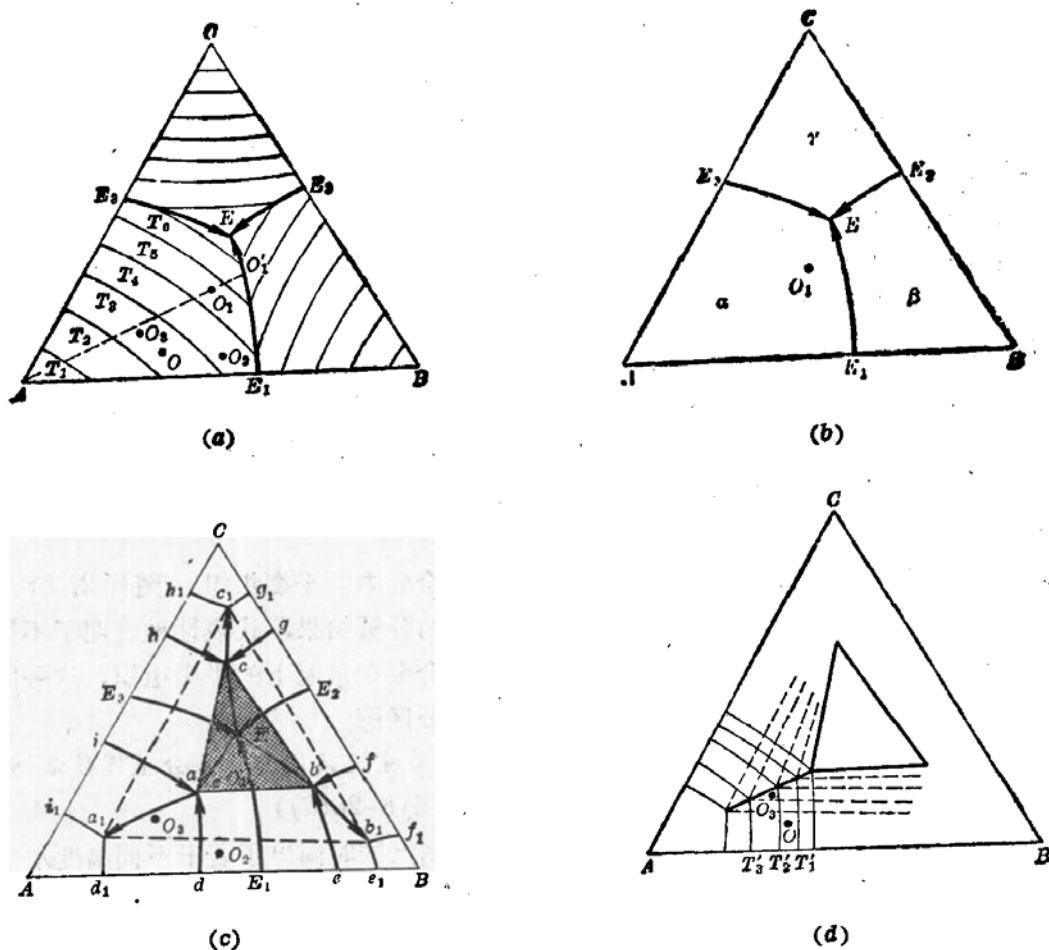


图 8-26 三元共晶相图的四种投影图

部平面的投影。 aa_1 、 bb_1 、 cc_1 是 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡棱柱中 α 、 β 、 γ 的单变量线投影。三角形 $a_1b_1c_1$ 是这个三相平衡棱柱的底部平面，它的顶部平面与四相平衡平面重合。 a_1d_1 、 b_1e_1 、 b_1f_1 、 c_1g_1 、 c_1h_1 、 a_1i_1 是 α 、 β 、 γ 等固溶体的溶解度曲面与成分三角形的交线的投影，它们限定了 α 、 β 、 γ 固溶体在常温下的成分范围。由这个投影图可以看出各三相平衡棱柱、固相面及溶解度曲面的投影。利用它可以全面地分析给定合金的平衡相变过程。

2. 典型合金平衡相变过程分析

(1) 合金 O_1

由图 8-26(c) 可以看出此合金的初生相为 α 。随着温度的下降，液相 L 和固相 α 的成分都不断变化(具体值应由不同温度的水平截面与 $L + \alpha$ 二相平衡区中的连接线确定)。由于初生相 α 中 A 组元含量较高，液相 L 成分点应沿背离成分三角形顶点 A 的方向移动。冷却至一定温度后，液相 L 的成分点将到达与 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 的液相单变量线 E_1E 上。液相成分已达到在这一温度下发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡共晶转变的数值，于是开始发生此种共晶转变。

从图 8-26(c) 中看出， O_1 位于 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱所占的成分范围内，这就肯定了该合金发生上述转变的必然性。

随着温度的下降，上述共晶转变继续进行。在这一过程中液相、 α 、 β 的成分应分别沿它们的单变量线 E_1E 、 da 、 eb 变化。

由于 O_1 位于 $L_E \xrightarrow{T_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ 四相平衡平面之内, 所以此合金应发生四相平衡共晶转变。这一转变在与四相平衡平面相对应的温度发生, 此时液相、 α 、 β 、 γ 的成分点应分别为 E 、 a 、 b 、 c 。继续冷却时将发生 α 、 β 、 γ 互析, 但这种转变不影响合金的组织形貌。

此合金的常温平衡组织应为初生相 α + 二元共晶 ($\alpha + \beta$) + 三元共晶 ($\alpha + \beta + \gamma$)。

(2) 合金 O_2

这个合金的成分点位于四相平衡平面 abc 之外, $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱投影之内, 所以它只发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡共晶转变, 不发生四相平衡共晶转变, 其常温平衡组织应为初生相 α + 二元共晶 ($\alpha + \beta$)。

(3) 合金 O_3

由于 O_3 不但在四相平衡平面之外, 而且不在三相平衡棱柱所占的成分范围内, 所以这个合金的结晶过程只有匀晶转变。匀晶转变结束后获得单一 α 固溶体。继续降温时则析出次生相 β 及 γ 。其常温平衡组织应为 $\alpha + \beta_{II} + \gamma_{II}$ 。

3. 组织分区图

通过上述分析可以推断出这个三元系常温所有合金中的平衡组织。图 8-27 给出了对部分合金的分析结果, 代表性地表明了不同成分范围内的合金在常温下的平衡组织。这种图可以叫做组织分区图。

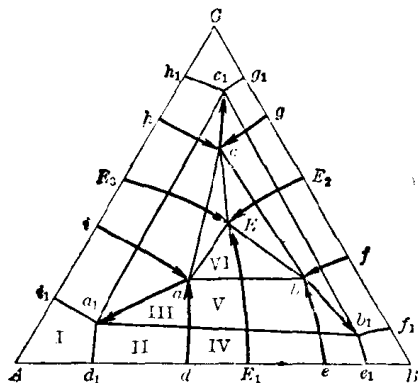


图 8-27 组织分区图

I— α ; II— $\alpha + \beta$; III— $\alpha + \beta + \gamma$;
IV— $\alpha + (\alpha + \beta)$; V— $\alpha + (\alpha + \beta) + \gamma_{II}$; VI— $\alpha + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$

(三) 着重反映固溶体成分范围随温度变化的投影图(图 8-26(d))

这张图上同时画出了若干不同温度水平截面的富 A 角, 其中包括不同温度下 α 固溶体的成分范围, $\alpha + \beta$ 和 $\alpha + \gamma$ 两相平衡区及 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡区的局部。由这个投影图可以清楚地看出 α 固溶体的成分范围随温度的变化, 还可以看出给定合金在温度变化时析出的次生相。例如, O 点在温度 T'_1 时位于 α 单相区, 温度降至 T'_2 时, 位于 $\alpha + \beta$ 二相平衡区, 说明成分点为 O 的合金在这一降温过程中应析出次生相 β 。同样, O_3 点在温度 T'_2 位于 α 单相区, 但温度降至 T'_3 时则位于 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡区。由此可以确定, 成分点为 O_3 的合金在这一降温过程中将同时析出次生相 β 及 γ 。

由此可以确定, 成分点为 O_3 的合金在这一降温过程中将同时析出次生相 β 及 γ 。

第四节 三元合金相图中的四相平衡平面

一、立体模型中的四相平衡平面

根据相区接触法则, 四相平衡平面上下均应与三相平衡棱柱衔接。一个四相平衡应与四种三相平衡相联系。例如, $\alpha + \beta + \gamma + \delta$ 四相平衡中必然与 $\alpha + \beta + \gamma$ 、 $\beta + \gamma + \delta$ 、 $\gamma + \delta + \alpha$ 、 $\delta + \alpha + \beta$ 四种三相平衡相联系。因此, 与一个四相平衡平面衔接的三相平衡棱柱总数应为 4。

第一节中曾经简要地谈到三元系中可能发生的各种不同的四相平衡转变。不同的四相

平衡转变,四相平衡平面的形状可能不同,它与三相平衡棱柱衔接的方式也将有所不同。

(一) 四相平衡共晶(析)转变平面

前节所举相图中的四相平衡平面便属于此类平面。从图 8-21 可以看出,这种四相平衡平面上面与三个三相平衡棱柱衔接,下面与一个三相平衡棱柱衔接。这种衔接方式表明四相平衡共晶转变前后的反应如下式所示:

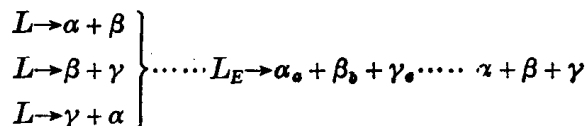


图 8-28(a)示意地画出了这种衔接方式。

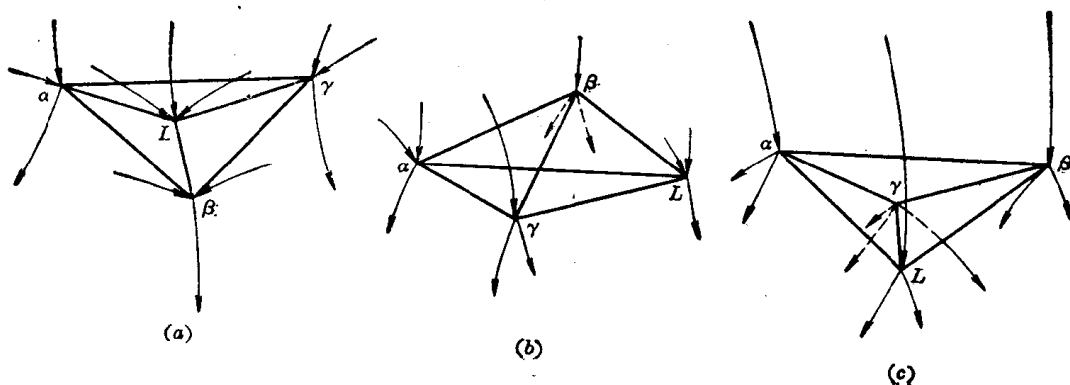
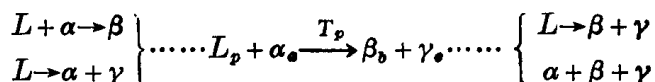


图 8-28 四相平衡平面与三相平衡棱柱衔接的方式

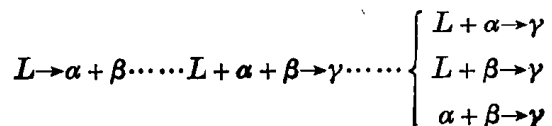
(二) 四相平衡包共晶(析)转变平面

这种四相平衡平面为四边形,上面与 $L + \alpha + \beta$ 及 $L + \alpha + \gamma$ 等两个三相平衡棱柱衔接,下面与 $L + \beta + \gamma$ 及 $\alpha + \beta + \gamma$ 等两个三相平衡棱柱衔接。如图 8-28(b)所示。包共晶转变前后的反应一般如下式所示:



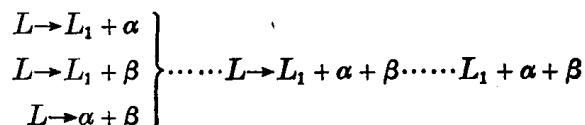
(三) 四相平衡包晶(析)转变平面

这种四相平衡平面也是三角形,它的上面与 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡棱柱衔接,下面与 $L + \alpha + \gamma$ 、 $L + \beta + \gamma$ 及 $\alpha + \beta + \gamma$ 等三个三相平衡棱柱衔接,如图 8-28(c)所示。四相包晶(析)转变前后的反应式为:



(四) 四相平衡偏共晶转变平面

四相平衡偏共晶转变前后的反应式为:



与四相平衡共晶转变平面相似,这种四相平衡平面也是上面与三个三相平衡棱柱衔接,

下面与一个三相平衡棱柱衔接。

实际使用的三元相图并非立体模型，我们讨论这些问题只是为了更好地认识和使用各种平面图。

二、投影图上的四相平衡平面

图 8-29 示意地画出了投影图上的三类四相平衡平面。其中(a)为四相平衡共晶(析)或偏共晶转变平面；(b)为包共晶(析)转变平面；(c)为四相平衡包晶(析)转变平面。

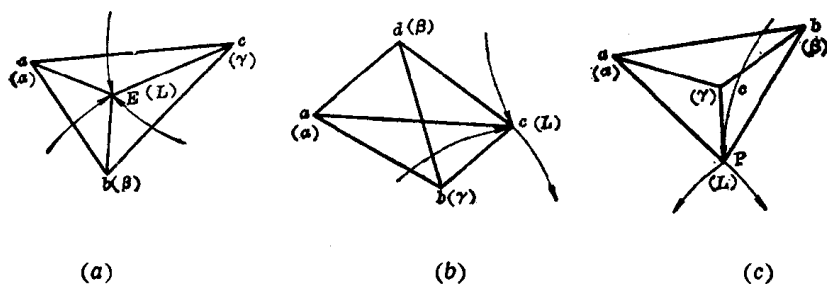


图 8-29 投影图上的四相平衡平面与三相平衡棱柱

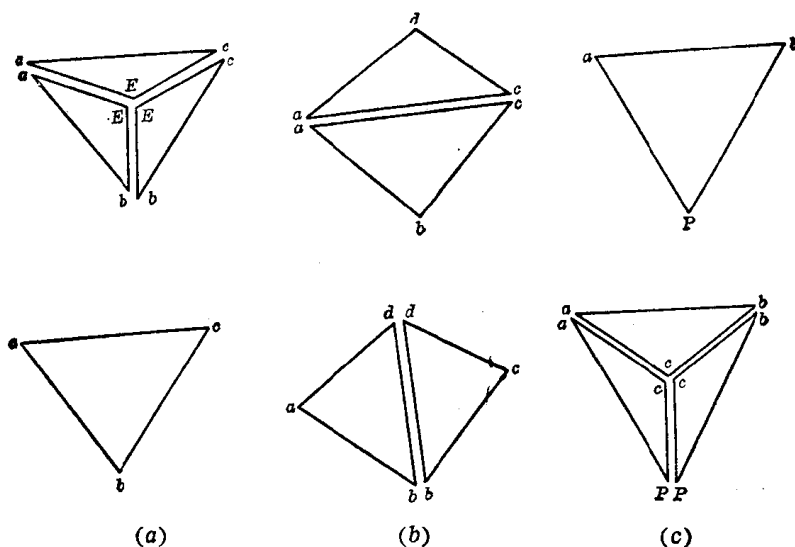


图 8-30 与四相平衡衔接的三相平衡棱柱的端面

(a) 共晶型；(b) 包共晶型；(c) 包晶型

投影图上的四相平衡平面如实地反映了立体模型中这些平面的形状和大小。图中与三角形或四边形的四相平衡平面连接的曲线都是三相平衡棱柱的单变量线的投影。每个四相平衡平面应有十二条单变量线与之相接，它们分别属于四个三相平衡棱柱。为了简单起见，图 8-29 中只画出了液相单变量线。箭头指向四相平衡平面的单变量线，其所在的三相平衡棱柱在此平面之上，反之则位于此平面之下。图 8-30 画出了各类四相平衡平面上下各三相平衡棱柱的底面或顶部三角形。为了清晰起见，图中把它们隔开了一个距离。

与二元系中的包晶转变相似，三元系中的包共晶转变及四相平衡包晶转变结束后，成分不同的合金将具有不同的相组成。例如，在图 8-29(b)中，成分点位于三角形 adb 内的合金在包共晶转变后处于 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡状态。成分点位于三角形 cdb 内的合金包共晶转

变后处于 $L+\beta+\gamma$ 三相平衡状态。这些合金在进一步冷却时应该继续凝固。

液相面投影图上虽然不画四相平衡平面，但是我们知道，当三条液相单变量线相交时，在交点所对应的温度下必然发生四相平衡转变。由这些液相单变量线上箭头的指向，可以判断四相平衡转变类型：

- (1) 三条液相单变量线箭头同时指向交点(图 8-31(a))，发生四相平衡共晶转变。
- (2) 两条液相单变量线箭头指向交点，另一条液相单变量线箭头背离交点(图 8-31(b))，发生包共晶转变。
- (3) 一条液相单变量线箭头指向交点，两条液相单变量线背离交点(图 8-31(c))，发生四相平衡包晶转变。

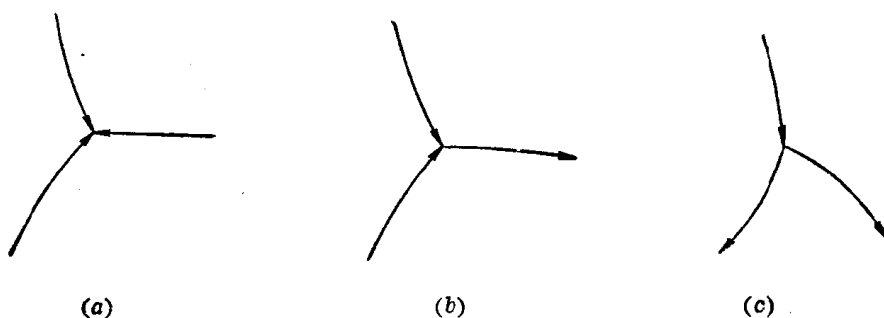


图 8-31 由液相面投影图判断四相平衡转变的类型

三、垂直截面上的四相平衡区

在垂直截面上，四相平衡区为一水平线段。应该指出，垂直截面上的水平线段不一定是四相平衡区，只有水平线段上下都有三相平衡区与之衔接时，才能断定这个水平线段是四相平衡区。

对同一三元系而言，所选取的成分坐标轴位置不同，垂直截面上与四相平衡区相衔接的三相平衡区数可能不同。当水平线段上下以界线与之衔接的三相平衡区总数达到 4 时(图 8-32)，便可以断定该四相平衡转变的类型——上三下一为共晶型(图 8-32(a))；上二下二为包共晶型(图 8-32(b))；上一下三为包晶型(图 8-32(c))。

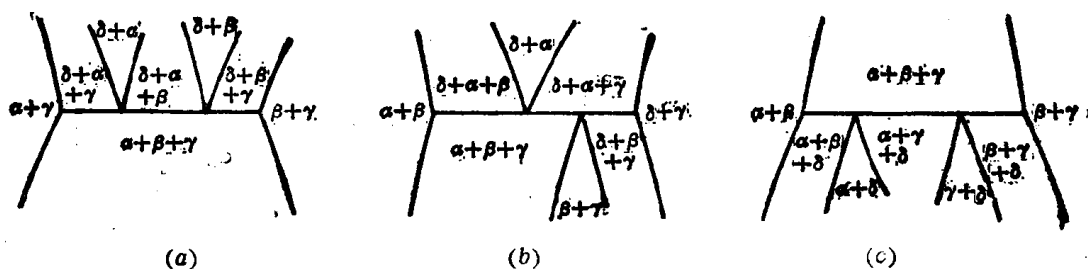


图 8-32 垂直截面中与四个三相平衡棱柱相接的四相平衡平面

第五节 形成稳定化合物的三元系

和二元系相似，三元系中组元之间形成稳定化合物时，可将相图加以分割，但情况比较复杂。这是因为：

(1) 一个三元合金中含有三个二元系。其中可能只有一个二元系形成二元化合物，也可能两个甚至三个二元系都形成自己的二元化合物。

(2) 三元系中不仅可能形成二元化合物，还可能形成三元化合物。

不同情况应有不同的分割方式。

一、只有一个二元系形成稳定化合物

图 8-33(a) 中, B_mC_n 是 $B-C$ 二元系中唯一的化合物。在这种情况下, 整个相图可以分割成 $A-B-B_mC_n$ 及 B_mC_n-C-A 两个三元合金相图。

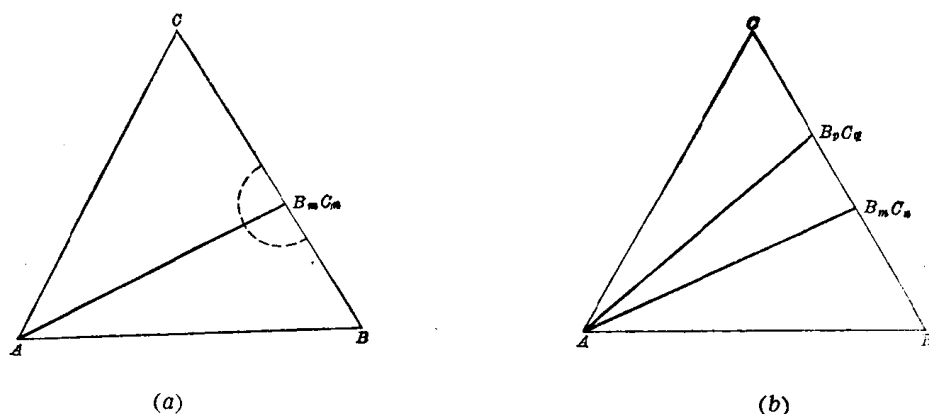


图 8-33 只有一个二元系形成稳定化合物时相图的分割

图 8-33(b) 为 $B-C$ 二元系形成两种化合物的情况。在这种情况下可以把整个相图分割成三部分。依此类推, 当只有一个二元系形成 n 种二元化合物时, 相图可分割为 $n+1$ 部分。

二元系中的化合物可以有一定成分范围, 这时可以看成化合物中溶入了形成化合物的组元。三元系中的二元化合物, 不但可以溶入形成此化合物的组元, 而且可以溶入第三组元。这种以化合物为溶剂的固溶体将在成分三角形中占据一定成分范围, 如图 8-33(a) 中的虚线所示。这并不影响相图的分割。

二、两(或三)个二元系形成稳定化合物

图 8-34 中 A_mB_n 、 B_pC_q 分别为 $A-B$ 、 $B-C$ 二元系中的二元化合物。这种三元系的相图可以有二种分割方式, 一种方式是分割为 $A-A_mB_n-C$ 、 $B-B_pC_q-A_mB_n$ 、 $C-A_mB_n-B_pC_q$ 等三部分; 另一种方式是分割为 $A-A_mB_n-B_pC_q$ 、 $B-B_pC_q-A_mB_n$ 、 $C-A-B_pC_q$ 等三部分。这里说的只是从图上看出的两种可能性, 实际上只能有一个是客观存在的, 否则 M 点对应的合金便会在一定温度范围内发生四相平衡, 这是不符合相律的。至于究竟哪一种分割方式是正确的, 则必须通过实验测定。对于图 8-34 所示的三元系, 可观察合金 M 的常温平衡组织。如果它的平衡组织与 $C-A_mB_n$ 二元合金相图相符, 则前一种分割方式是正确的, 否则便应该肯定后一种分割方式。

三、形成稳定的三元化合物

三元系中三组元可以形成三元化合物。图 8-35(a)、(b) 分别表示形成一种及两种三元

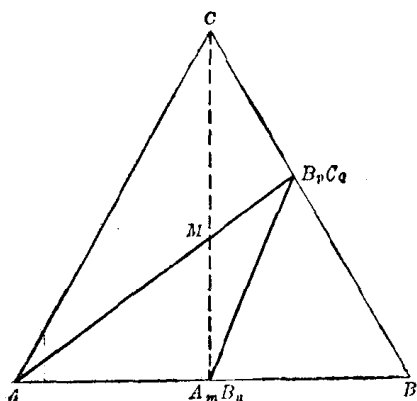
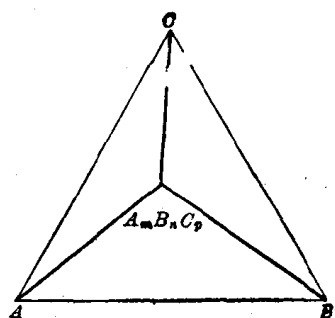
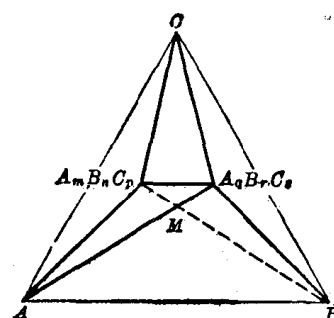


图 8-34 多个二元系形成稳定化合物时相图的分割



(a)



(b)

图 8-35 形成稳定的三元化合物时相图的分割

化合物的分割方式。图 8-35(b) 也可以有两种不同的分割方式，正确的分割方式同样应当通过实验确定。

四、分割部分的总数

仔细审查前面谈到的几种情况，可以看出，增加一个二元化合物，便可以多分割出一个新的三元系。增加一个三元化合物，便可以多分割出二个新的三元系。由此可以导出，当一个三元系中可形成 t 种三元化合物， b 种二元化合物时，可以分割出的三元系总数为

$$n = 2t + b + 1$$

式中的 1 为分割前的基数。

图 8-34 中 $t=0$, $b=2$, $n=0+2+1=3$ 。图 8-35(b) 中 $t=2$, $b=0$, $n=2 \times 2 + 0 + 1 = 5$,

第六节 实际三元相图举例

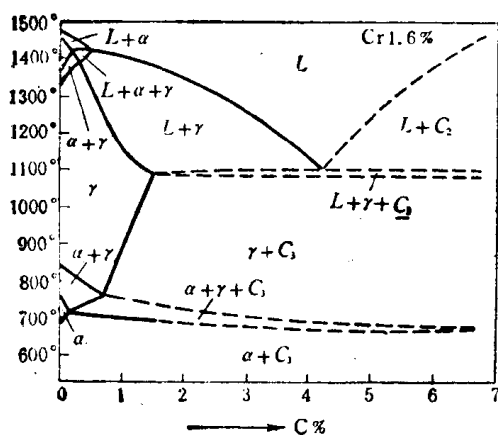
一、Fe-C-Cr 三元系垂直截面

图 8-36(a)、(b) 分别是铬含量为 1.6% 及 13% 的 Fe-C-Cr 三元系垂直截面图。图 8-36(a) 与 Fe-C 二元亚稳系相图十分相似。图 8-36(b) 比较复杂。图中三条水平线表明可能存在三种四相平衡转变。其中只有 795°C 的四相平衡转变的类型可以根据图中所示的相邻相区加以判断。

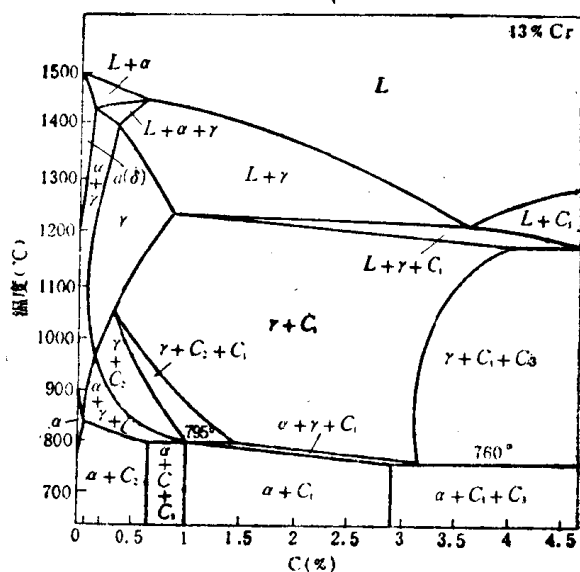
图 8-36(b) 中各二相平衡区、三相平衡区及四相平衡区内所发生的转变列于表 8-1。

由图 8-36(a)、(b) 可以发现：

- 1) 铬含量增多不仅使包晶点、共晶点及共析点移动量增大，而且会导致出现四相平衡区。
- 2) 铬含量较高时，合金中出现 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 等碳化物，并在加热和冷却时发生碳化物类型的变化。
- 3) 在高铬低碳钢中，共析转变不是 $\gamma \rightarrow \alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ ，而是 $\gamma \rightarrow \alpha + (\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 。
- 4) 在铬含量为 13% 的钢中，碳含量超出 0.8% 后平衡组织中便出现 $\gamma + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 莱氏体。



(a)



(b)

图 8-36 Fe-C-Cr 三元系垂直截面

$C_1-(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$; $C_2-(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$; $C_3-(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$

表 8-1 Fe-C-Cr 三元系 13%Cr 变温截面反映的多相平衡

二相平衡	三相平衡	四相平衡
$L \rightleftharpoons \alpha$ $L \rightleftharpoons \gamma$ $L \rightleftharpoons C_1$ $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ $\gamma \rightleftharpoons C_1$ $\gamma \rightleftharpoons C_2$ $\alpha \rightleftharpoons C_1$	$L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ $L \rightleftharpoons \gamma + C_1$ $\gamma \rightleftharpoons \alpha + C_1$ $\gamma + C_1 \rightleftharpoons C_2$	$L + C_1 \xrightleftharpoons{1175^\circ\text{C}} \gamma + C_2$ $\gamma + C_2 \xrightleftharpoons{735^\circ\text{C}} \alpha + C_1$ $\gamma + C_1 \xrightleftharpoons{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$

二、Fe-C-Cr 三元系水平截面

(一) 图形分析

图 8-37(a)、(b) 分别是 1150°C 与 850°C 测定的 Fe-C-Cr 三元系水平截面。它们的成分坐标轴都采用直角坐标系。两个图中都有 α 、 γ 、 C_1 、 C_2 、 C_3 等单相区，但 1150°C 截面图中多了个液相区，表明有些合金在这一温度处于液态。图中曲线清楚地表明，各三相区都是三角形，顶点都与单相区衔接，三相平衡区之间均隔以二相平衡区。这些都符合三元系水平截面图的一般规律。

(二) 应用

1. 二相平衡区中的定量分析 已知 Cr12 模具钢退火温度为 850~870°C。若钢中碳含量为 2%，铬含量为 12%，由图 8-37(b) 可以查知，加热至 850°C 时其平衡组织应为奥氏体 + $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 。为了估定奥氏体与碳化物的相对数量，须近似地作出连接线。

先确定合金成分点 O，再用近似画法作出连接线 $ao\bar{b}$ 。由此可以求出 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 的重量百分数为

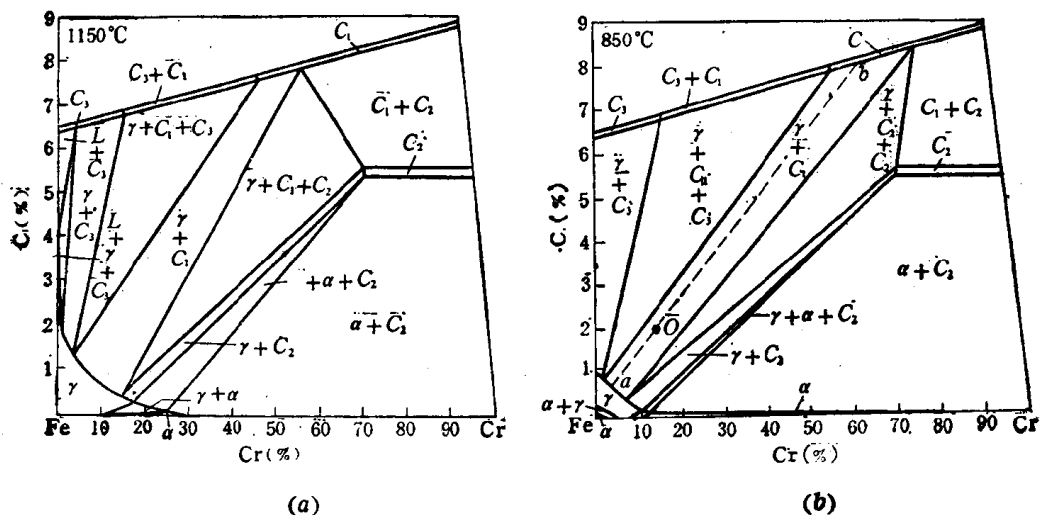


图 8-37 Fe-C-Cr 三元系水平截面

$$\frac{W_{O_1}}{W_{\text{合金}}} = \frac{O_a}{ab} \approx \frac{11}{60} = 18.3\%$$

采用同样步骤可以估定，此钢加热至 1150°C 时碳化物约占 14.4%，比 850°C 时减少了 3.9%。

2. 重心法则的应用 在图 8-37(b) 中，有一个 $\gamma + C_1 + C_3$ 三相平衡区。这个三相平衡区内所发生的转变并不能从该图作出判定。将图 8-37(a)、(b) 进行对比，不难发现，Fe-C-Cr 三元系在温度下降时 γ 单相区向下移动， C_1 单相区向右上角移动。利用重心法则即可判定，成分点位于 $\gamma + C_1 + C_3$ 三相平衡区内的合金，当温度降低时 γ 、 C_1 数量减少， C_3 数量增多。由此可以设想，在这个三相平衡区中可能发生 $\gamma + C_1 \rightarrow C_3$ 包析转变。

三、Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图

(一) 图形分析

图 8-38 是 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图 的富铝部分。图中细实线为等温线。带箭头的粗实线是液相面交线投影，也是三相平衡转变的液相单变量线投影。其中一条单变量线上标有两个方向相反的箭头，并在曲线中部画有一个墨点，说明空间模型中相应的液相面在此处有凸起。图中每个液相面都标有代表初生相的字母，这些字母的含义是：

α -Al	以 Al 为溶剂的固溶体	β	Mg_2Al_3
θ	$CuAl_2$	S	$CuMgAl_2$
γ	$Mg_{17}Al_{12}$	Q	$Cu_3Mg_5Al_7$
T	$Mg_{32}(Al, Cu)_{49}$		

(二) 应用

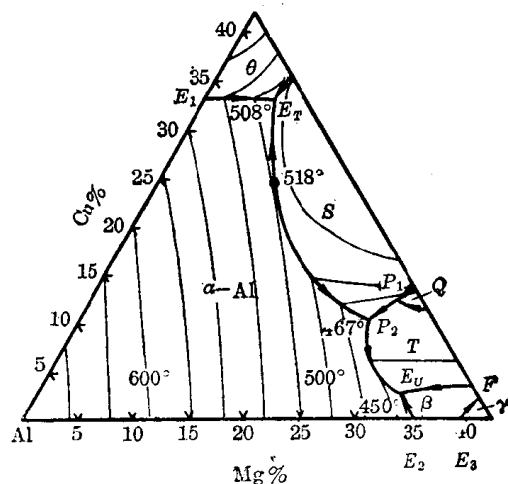


图 8-38 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影

1. 确定合金的熔点和初生相

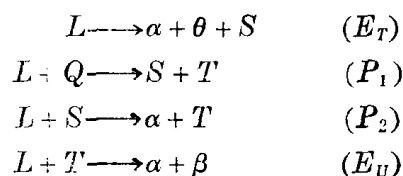
例如,由图 8-38 可以查知,含 Cu 4.5%、Mg 1.5% 的 LY12 熔点约为 645°C, 初生相为 α 。

2. 结合有关二元相图了解 Al-Mg-Cu 三元系中的三相平衡转变

图 8-38 中曲线 E_1E_T 、 E_2E_U 、 E_3F 分别与 Al-Cu 轴及 Al-Mg 轴相连。由 Al-Cu、Al-Mg 二元相图可知,这三条曲线分别是 $L \rightarrow \alpha + \theta$ 、 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 等三相平衡转变的液相单变量线投影。

3. 了解四相平衡转变的类型

图 8-38 中 E_T 、 P_1 、 P_2 、 E_U 都是三条液相单变量线的交点。如前所述,它们都是四相平衡转变时液相的成分点。根据前面总结出来的规律,这些四相平衡转变应该是:



四、Fe-C-P 三元系的投影图

(一) 相图分析

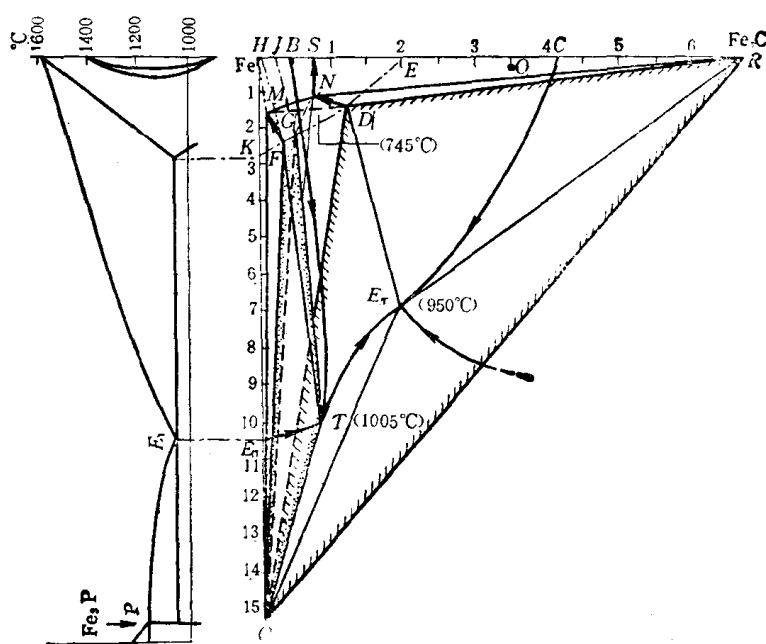


图 8-39 Fe-C-P 三元系投影图

图 8-39 是 Fe-C-P 三元系富铁角投影图。这个图采用直角坐标,各坐标轴标距不同。图中五条带箭头的粗实线画出了四块液相面,在这些液相面以下分别凝固出初生相 α (铁素体)、 γ (奥氏体)、 Fe_3C 和 Fe_3P 。在图中标温度 1005°C (T 点)、950°C (E_T 点) 和 745°C (G 点) 各有一个四相平衡平面,在这些四相平面上分别发生 $L + \alpha \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 包共析转变、 $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}$ 四相共晶转变及 $\alpha + \gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ 包共析转变。与这三个四相平衡平面衔接的分别是 ① $L + \alpha + \gamma$ 、 $L + \alpha + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$; ② $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 、

$L + \gamma + \text{Fe}_3\text{O}$ 、 $L + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{O}$ ；③ $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\gamma + \text{Fe}_3\text{O} + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{O}$ 、 $\alpha + \text{Fe}_3\text{O} + \text{Fe}_3\text{P}$ 等三组三相平衡棱柱。表 8-2 表明了上述三相区中所发生的平衡转变以及它们与四相平衡转变的衔接关系。

表 8-2 Fe-C-P 富铁部分的三相平衡转变及四相平衡转变*

与包共晶转变相联系的三相平衡	与四相共晶转变相联系的三相平衡	与包共析转变相联系的三相平衡
$\left\{ \begin{array}{l} L + \alpha \rightarrow \gamma \\ (BT) (HF) (JG) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{P} \\ (E_1T) (KF) (Q) \end{array} \right\}$ $L + \alpha \xrightarrow{1'05^\circ\text{C}} \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ $(T) (F) (G) (Q)$ $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P} \\ (TE_T) (GD) (Q) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{P} + \gamma \\ (FM) (Q) (GN) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C} \\ (CE_T) (ED) (R) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P} \\ (E_2E_T) (R) (Q) \end{array} \right\}$ $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ $(TE_T) (GP) (Q)$ $L \xrightarrow{950^\circ\text{C}} \gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(E_T) (D) (R) (Q)$ $\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(DN) (R) (Q)$	$\alpha + \text{Fe}_3\text{P} + \gamma \leftarrow$ $(FM) (Q) (GN)$ $\rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(DN) (R) (Q)$ $\alpha + \gamma \xrightarrow{745^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(M) (N) (R) (Q)$ $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ $(NS) (MV) (R)$ $\alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(MW) (R) (Q)$

* 括号中的字母表示三相平衡时的单变量线及四相平衡时各相的成分点， E_2 、 V 、 W 等均未在图中标出。

(二) 典型合金相变过程分析

Fe-C-P 三元相图主要用于铸铁的组织分析，现以含 C 3.5%、P 0.1% 的铸铁为例，分析合金在冷却时的转变。合金成分点为图 8-39 的 O 点，合金从液态冷却到与液相面 CE_TTB 相交的温度，开始凝固出初晶 γ 相。进一步冷却到三相平衡棱柱曲面 EDE_TC 时，发生共晶转变 $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{O}$ 。在随后的冷却过程中，这个转变继续进行，液相成分沿 CE_T 单变量线变化，而其量则不断减少； γ 相的成分沿 ED 单变量线变化。这种共晶转变的产物即莱氏体。

在平衡条件下，只有成分点位于共晶平面 DRQ 以内的合金才能发生四相平衡转变，而该铸铁的成分点 O 位于平面 DRQ 之外，表明该合金在冷却到 950°C 以前已凝固终了，不发生四相平衡共晶转变。然而在实际生产中，上述铸铁却往往存在少量四相共晶转变的产物 $\gamma + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{O}$ 。这种三元共晶体称为三元磷共晶。显然，这是不平衡凝固及铸铁中 Si、Mn 等元素对凝固过程有所影响的结果。

对二元合金所讨论的不平衡凝固现象，如枝晶偏析、包晶转变不完全、伪共晶、伪共析等，在三元合金中也同样存在。对于合金 O，由于在凝固出初晶奥氏体时磷产生严重的枝晶偏析，使三相平衡共晶转变开始温度变低，同时使晚凝固的液相中含磷量显著增加，最后达到四相平衡共晶成分，发生了四相平衡共晶转变，形成三元磷共晶。

先共晶奥氏体以及莱氏体和三元磷共晶中的奥氏体在随后的冷却过程中都要发生转变，除了因溶解度下降而析出二次相外，都要进一步转变成珠光体。即莱氏体在室温由珠光体 + 渗碳体所组成，三元磷共晶由 $\text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{O} + \text{珠光体}$ 所组成。从相的角度看，则三元磷

共晶是由 Fe_3C 、 Fe_3P 和铁素体组成。

本章小结

完整的三元合金相图应该是一个三维立体模型。实际测定和供使用的三元合金相图是平面化了的相图,即垂直截面、等温截面、投影图等。

三元合金两相平衡时两平衡相的成分存在共轭关系。水平截面上两相平衡区有两条与单相区相衔接的分界线。这两条曲线反映了它们的共轭关系,叫做共轭曲线。给定温度下处于两相平衡状态的具体合金中各平衡相的成分应由通过其成分点的连接线确定。它们的分数,可由杠杆定律确定。

水平截面上的三相平衡区应是直边三角形,三角形的三个顶点确定各相的成分。有了相应的水平截面,便可以利用重心法则确定给定温度下处于三相平衡状态的三元合金中各相的重量分数。

三元系中有发生四相平衡转变的三元合金相图。垂直截面上的三相平衡区是一个相区,而四相平衡区是一个水平线段。

投影图实质上是一系列水平截面的综合。不同投影图的区别仅在于着重表达的内容不同或综合处理方式不同。由四相平衡平面的形状及投影图上液相单变量线的相交特点均可推断四相平衡转变的类型。利用综合投影图可以分析合金相变全过程,从而预测其平衡组织。

本章重要名词

成分三角形	共线法则	杠杆定律
重心定律(法则)	连接线	溶解度曲面
共轭曲线	水平截面	三相平衡棱柱
垂直截面	综合投影图	投影图
四相平衡共晶转变	溶解度面投影图	包共晶转变
四相平衡包晶转变	三相平衡棱柱	
单变量线		

习 题

1. (1) 在图 8-38 中标出含 5% Cu、5% Mg 的合金及含 20% Cu、20% Mg 合金的成分点。
(2) 指出上述合金的初生相及开始凝固温度。
2. 利用图 8-36 画出下列合金由液态缓慢冷却时的热分析曲线示意图: 1) Cr1.0%、C0.3%; 2) Cr1.0%、C3.0%; 3) Cr13%、C0.4%; 4) Cr13%、C2%。
3. 利用图 8-37 读出 850°C 时含 Cr15%、C3.5% 的合金的相组成及各相的成分,用作图法及代数法求各相的重量分数。
4. 利用图 8-39 分析高磷铸铁(3.5%C, 2%P)的平衡凝固过程。写出常温平衡组织中的相组成物及

组织组成物。

5. 结合三元合金二相平衡时两平衡相成分的对对应关系说明自由度的含义。

6. 结合图 8-37 列举 Cr 加入 Fe-C 合金所起的作用, 进一步说明使用 Fe-C 相图分析 Fe-C-Cr 合金平衡相变过程的局限性及三元相图的重要性。

7. 根据相律计算四元合金两相平衡时的自由度并指出其中包括哪些独立变量。

8. 试问四元合金相图如何表示? 实用的四元合金相图应该是什么样的图形?

参 考 文 献

- 【1】 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- 【2】 刘国勋, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1979.
- 【3】 侯增寿等, 实用三元合金相图, 上海科学技术出版社, 1983.
- 【4】 渡边久藤等, 集刊合金状态图解说, 日刊工业新闻社, 昭和 41 年.

第九章 金属的塑性变形

各种金属制品在工作时(例如齿轮和轴在传动时)和加工过程中(例如钢板在经受冲压时),都要受到外力的作用。在外力的作用下,金属会产生弹性变形,塑性变形,甚至发生断裂。

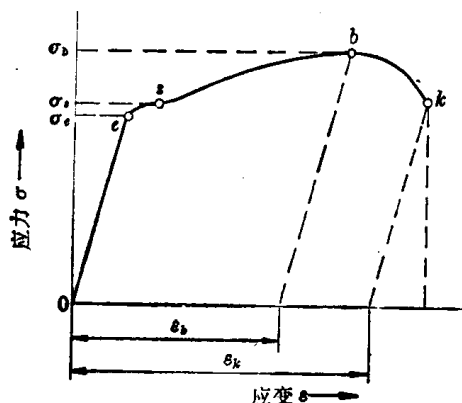


图 9-1 软钢在拉伸时的应力-应变曲线

图 9-1 是大家熟悉的拉伸试验曲线。当外加应力小于 σ_s 时,金属的变形较小,外力去除以后金属可以很快地恢复到原来的形状和尺寸,这种变形称为弹性变形。当外力超过 σ_s 而低于 σ_b 时,金属的变形显著加大,而且当外力去除后不能恢复到原来的形状和尺寸,即产生了不可恢复的永久变形,这种变形称为塑性变形。随着塑性变形量的增大,金属对塑性变形的抗力也不断增大,这叫做加工硬化或冷作强化现象。当外力超过 σ_b 时,金属将很快断裂。

由于很难找到弹性阶段和塑性阶段的准确分界,所以在工程上通常是把残余应变量为 0.005% (在有特殊要求时,也可定为 0.001% 或 0.003%) 时的应力值定为金属的弹性极限,即 σ_e 。通常认为当外力小于 σ_e 时金属只产生弹性变形。工程上更为常用的是 σ_s 或 $\sigma_{0.2}$ 。 σ_s 表示金属开始产生屈服现象的应力,称为屈服点或屈服极限。 $\sigma_{0.2}$ 表示金属的残余应变量为 0.2% 时的应力,称为条件屈服极限。 σ_s 和 $\sigma_{0.2}$ 都代表金属开始产生明显塑性变形时的应力。拉伸曲线最高点所代表的应力被定义为金属的抗拉强度或强度极限,以 σ_b 表示。

除了强度指标外,在拉伸实验中还能得到金属的塑性指标,即延伸率 δ 和断面收缩率 ψ 。

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (9-1)$$

$$\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \times 100\% \quad (9-2)$$

式中 l_0 及 F_0 为拉伸试样计算部分的原始长度和原始面积, l_k 及 F_k 为拉伸试样计算部分在拉断之后的长度及面积。

上述两类指标中,用得最多的是金属的强度指标 σ_s 、 σ_b 及 σ_e ,它们是金属制品各种强度设计的基本依据。金属的塑性指标 δ 和 ψ 是金属压力加工过程的主要参考数据,并且是衡量金属制品安全可靠性的指标。值得注意的是,无论是金属的强度指标还是塑性指标,都是和金属的塑性变形紧密地联系在一起的,前者表示的是金属对塑性变形的阻力,而后者表示的是金属的形变能力。这一事实表明了研究金属塑性变形的重要性和意义。

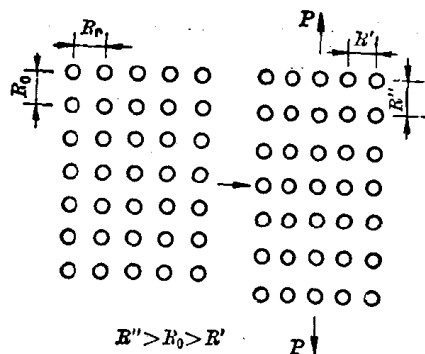
第一节 金属的弹性变形

弹性变形是塑性变形的先行阶段，而且在塑性变形过程中还伴生着一定的弹性变形。

一、弹性变形的实质

双原子相互作用的模型指出，原子间既有引力，也有斥力。当原子间距为 R_0 时，二力相等，合力为零，两原子处于力学平衡状态，它们的位能也最低。同理，在晶体中，相邻原子间也应当有一个平衡距离。

对金属晶体施加外力，相邻原子间的这种平衡关系即被破坏。当外力为拉力时，金属晶体将沿外力方向被拉长（图 9-2），相邻原子间沿外力方向的距离加大。这时，相邻原子间作用力的合力是吸引力，其作用方向恰与外力相反，而数值相等，从而使相邻原子间在新的条件下达到新的平衡。



外力去除后，只剩下引力的作用，相邻原子间的距离将迅速复原，金属晶体在外力作用下的变形便完全消失。这样的变形就是弹性变形。

二、弹性变形的主要特点及弹性模量

弹性变形的主要特点是：

(1) 它是可逆的，去掉外力，变形就消失。

(2) 应力和应变之间有直线关系，即：

在正应力下

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (9-3)$$

在切应力下

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (9-4)$$

式中 σ 为正应力， ϵ 为正应变， E 为正变弹性模量； τ 为切应力， γ 为切应变， G 为切变弹性模量。

正变弹性模量与切变弹性模量之间的关系是

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (9-5)$$

ν 称为泊松比。各种金属的 ν 多在 0.3~0.35 之间。

(3) 弹性变形的数值很小。

弹性模量代表着使原子离开平衡位置的难易程度，是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。在其它条件相同时，金属的弹性模量愈高，制成的零件或构件刚度便愈高，即在受到外力作用时保持其固有形状、尺寸的能力愈强。金属的弹性模量取决于金属的本性，而与晶粒大小及组织形貌关系不大，少量合金元素及加工状态对金属的弹性模量影响很小。但是，在单晶体中，不同晶向上的弹性模量差别甚大，沿原子排列最密的晶向弹性模量最高，

沿原子排列最疏的晶向弹性模量最低。例如， α -Fe 晶体沿 $[111]$ 晶向的正变弹性模量为 272700 MN/m^2 ，沿 $[100]$ 晶向为 125000 MN/m^2 。对于多晶体，由于各个晶粒取向不同，沿任一方向测得的弹性模量皆为各种晶向的平均值，因而呈现弹性的各向同性。对于 α -Fe 多晶体，其正变弹性模量为 211400 MN/m^2 。

表 9-1 中列出了部分常用金属的弹性模量。可以看出，在各种常用金属中铁的弹性模量较高，仅次于少数高熔点金属和稀缺金属，这是铁基合金在工业中获得广泛应用的原因之一。

表 9-1 一些金属材料的弹性模量(室温)

金属类别	正变弹性模量 $E(\text{MN/m}^2)$			切变弹性模量 $G(\text{MN/m}^2)$		
	单 晶 体		多 晶 体	单 晶 体		多 晶 体
	最 大 值	最 小 值		最 大 值	最 小 值	
铝	76100	63700	70300	28400	24500	26100
铜	191100	66700	129800	75400	30600	48300
金	116700	42900	78000	42000	18800	27000
银	115100	43000	82700	43700	19300	30300
铅	38600	13400	18000	14400	4900	6180
铁	272700	125000	211400	115800	59900	81600
钨	384600	384600	411000	151400	151400	160600
镁	50600	42900	44700	18200	16700	17300
锌	123500	34900	100700	48700	27300	39400
钛	—	—	115700	—	—	43800
铍	—	—	260000	—	—	—
镍	—	—	199500	—	—	76000

第二节 单晶体金属的塑性变形

图 9-1 表明，金属中的应力超过弹性极限时，就要产生塑性变形。在常温和低温下金属的塑性变形主要是通过滑移的方式进行的，此外还有孪生、扭折等方式。



图 9-3 抛光金属(纯铜)试样中的滑移带 450 \times

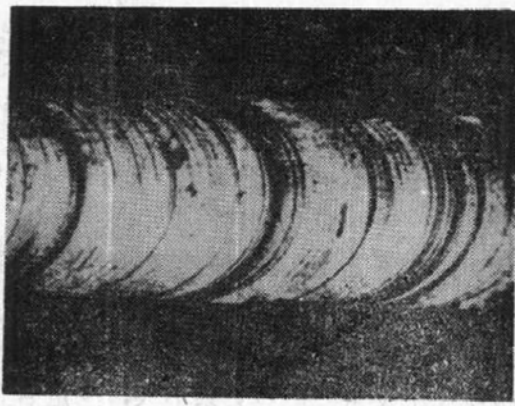


图 9-4 金属单晶体拉伸后的实物照片

一、滑移

(一) 滑移线与滑移带

如果使经过抛光的工业纯铜多晶体试样产生适当的塑性变形，然后移至金相显微镜下观察，即可见到如图 9-3 所示的图像。图中那些相互平行和交叉的细线，通常称为滑移线。如果使某个经过良好抛光的单晶体金属棒经受适当的拉伸，使之产生相当程度的塑性变形，即可见到如图 9-4 所示的情况。在金属棒表面出现的一条条细线通常也称为滑移线。

电子显微镜问世后，人们发现在宏观或普通放大倍率下见到的滑移线并不是一条线，而是由一系列相互平行的更细的线所组成。因此，在金属学中便把在宏观及普通金相观察中看到的滑移线称为滑移带，而把组成滑移带的那些更细的线称为滑移线。滑移线及滑移带的形成示意如图 9-5。

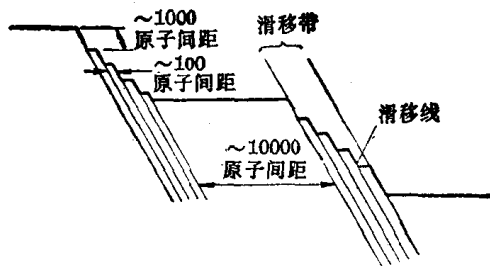


图 9-5 滑移带形成示意图

滑移线及滑移带的出现是滑移过程的必然结果与具体表现。它说明在塑性变形中，金属内部产生了分层的相对移动。当金属内部的滑移层移动到金属表面时便会在试样的抛光面上造成一系列高低不平的台阶，这便是人们所

表 9-2 一些金属晶体的滑移面及滑移方向

晶体结构	金属举例	滑移面	滑移方向
面心立方	Cu, Ag, Au, Ni, Al	{111}	$\langle 110 \rangle$
	Al (在高温)	{100}	$\langle 110 \rangle$
体心立方	α -Fe	{110} {112} {123}	$\langle 111 \rangle$
	W, Mo, Na (于 $0.08 \sim 0.24T_m$)	{112}	$\langle 111 \rangle$
	Mo, Na (于 $0.26 \sim 0.50T_m$)	{110}	$\langle 111 \rangle$
	Na, K (于 $0.8T_m$)	{123}	$\langle 111 \rangle$
	Nb	{110}	$\langle 111 \rangle$
	Cd, Be, Te	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
密排六方	Zn	{0001} {1122}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$
	Be, Re, Zr	{1010} {0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Mg	{1122} {1011} {1010}	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Ti, Zr, Hf	{1011}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
		{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$

注： T_m —熔点，用绝对温度表示。

看到的滑移线及滑移带。

(二) 滑移系

在塑性变形试样中出现的滑移线与滑移带的排列并不是任意的，它们彼此之间或者相互平行或者互成一定角度，表明金属中的滑移只能沿一定的晶面和一定的晶向进行，这些晶面和晶向称为金属的滑移面和滑移方向。

滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列最密的晶面和晶向。每一个滑移面和此面上的一个滑移方向合起来叫做一个滑移系。每一个滑移系表示金属晶体进行滑移时可能采取的一个空间取向。在其它条件相同时，金属晶体中的滑移系愈多，滑移过程可能采取的空间取向便愈多，这种金属的塑性便愈好。几种常见金属晶体的滑移面及滑移方向如表 9-2 所示。可以看出，铝、铜等面心立方金属的滑移面为 $\{111\}$ ，计有四组；滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ ，每组滑移面上有三个滑移方向，因而面心立方金属晶体中共有 12 个滑移系。

体心立方金属的滑移面不太稳定，通常在低温时为 $\{112\}$ ，在中温时为 $\{110\}$ ，在高温时为 $\{123\}$ 。这可能是由于体心立方晶体的密堆程度不如面心立方及密排六方晶体高，又缺乏密排程度足够高的密排面的缘故。不过，体心立方晶体的滑移方向很稳定，总是 $\langle 111 \rangle$ 。体心立方晶体中的滑移系如图 9-6 所示。在 $\alpha\text{-Fe}$ 中，滑移可在 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、 $\{123\}$ 等晶面上进行，使滑移系的数目达到 48 个。

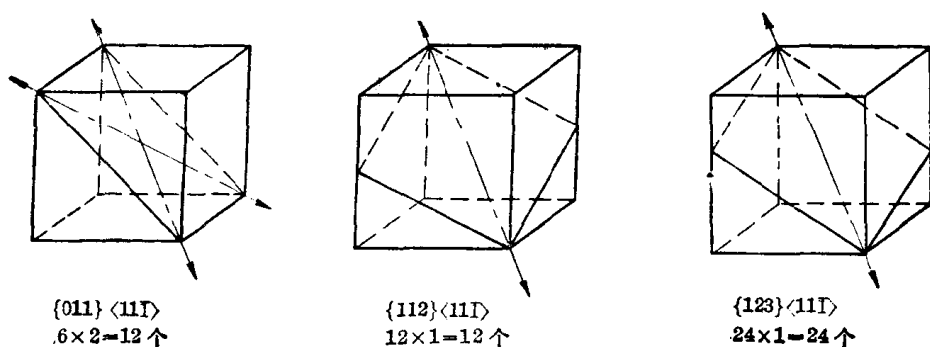


图 9-6 体心立方金属中的滑移系

在密排六方金属中，滑移方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，比较稳定。滑移面与轴比有关，当 c/a 接近或大于 1.633 时，最密排面为 (0001) ，滑移系即为 $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，共有三个。当 c/a 小于 1.633 时， (0001) 晶面间距缩小，不再是最密排面，滑移面将变为柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 或斜面 $\{10\bar{1}1\}$ ，滑移方向仍为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，滑移系分别为三个和六个。由于滑移系数目较少，密排六方金属的塑性通常都不太好。

(三) 滑移的临界分切应力

对于金属晶体受到的外力，不论方向、大小与作用方式如何，均可将其分解为垂直某滑移面的正应力与沿此晶面的切应力。只有在滑移面上沿滑移方向的分切应力达到某一临界值时，滑移过程才能开始。

设有一圆柱形的金属单晶体受到拉力的作用（图 9-7）。若已知其滑移面为 A ，滑移方向为 ss' ，则在滑移面上沿着滑移方向的分切应力为：

$$\tau = \frac{P}{F} \cos \lambda \cdot \cos \varphi \quad (9-6)$$

式中 P 为外加作用力, F 为晶体横截面积, λ 为滑移方向与外力轴线的夹角, φ 为滑移面的法线与外力轴线的夹角。当式(9-6)中的 τ 达到临界值 τ_0 时, 滑移开始。这时在宏观上金属开始屈服, P/F 应当等于 σ_s , 将其代入式(9-6), 即得

$$\tau_0 = \sigma_s \cos \lambda \cdot \cos \varphi \quad (9-7)$$

式中 τ_0 称为金属晶体的临界分切应力, 其数值取决于金属的本性、金属的纯度、试验温度与加载速度, 而与加载的方向、方式及数值无关。 $\cos \lambda \cos \varphi$ 称为取向因子或施密特 (Schmid) 因子。取向因子大的叫做软取向; 取向因子小的叫硬取向。

不难看出, 单晶体金属做成的试棒在拉伸试验时, 屈服极限将随外力的取向而变。当 λ 或 φ 为 90° 时, 无论 τ_0 的数值如何, 金属的 σ_s 皆为无穷大, 即在外力作用下金属不会产生任何塑性变形。当 φ 和 λ 都等于或接近 45° 时, 金属的 σ_s 最低, 即在外力作用下最易产生塑性变形并可表现出最低的屈服极限 (图 9-8)。

一些金属单晶体的滑移临界分切应力如表 9-3 所示。

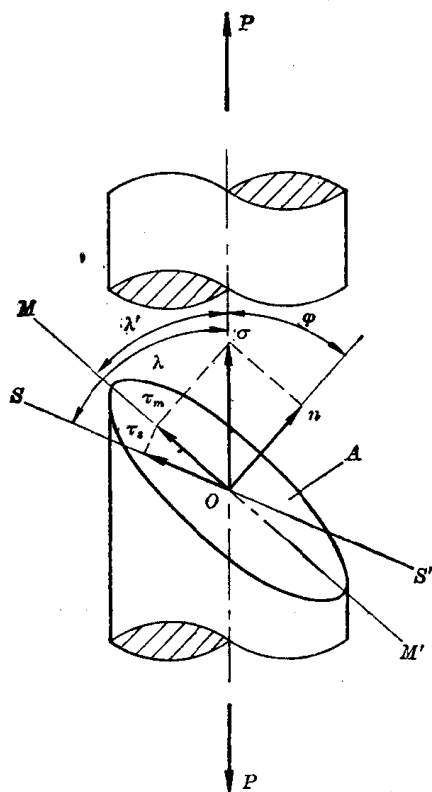


图 9-7 单晶体在滑移变形时的应力分解图

(四) 金属晶体在滑移时的转动

随着滑移的进行, 金属晶体要产生转动, 从而导致金属晶体的空间取向发生变化, 如图 9-9 所示。不难看出, 在拉伸时, 在夹头的作用下, 晶体轴线不能自由偏斜, 被迫发生转动。晶体转动的结果是使其滑移方向逐渐转到与应力轴相平行的方向; 而在压缩时, 晶体的转动是使其滑移面逐渐转到与压力垂直的方向。

现以拉伸为例分析金属晶体在滑移时使之产生转动的力。

自图 9-9(a) 的中部取出一部分金属加以放大构成图 9-10(a)。在滑移之前, 这部分金属的图形如图中的虚线所示。开始滑移后, 由于在金属内部产生了分层的相对移动, 这部分金属变成图中实线所示的模样。现分析 B 层金属在变形前后的受力情况。在开始滑移之前, 作用力在 B 层金属上的施力点为 O_1 和 O_2 , 两者同在拉力轴上, 因而使 B 层金属从上下两个方向所受到的力相互平衡。开始滑移之后, A 、 B 、 C 层金属之间沿着滑移面和滑移方向产生相对移动, O_1 和 O_2 分别移动至 O'_1 及 O'_2 。若将 B 层金属上下两面所受到的作用力沿滑移面法向、滑移方向及其垂线分解成 n_1 、 t'_1 、 t_0 及 n_2 、 t'_2 、 t_0 , 即可看出, 真正的滑移力是沿滑移方向的分切应力

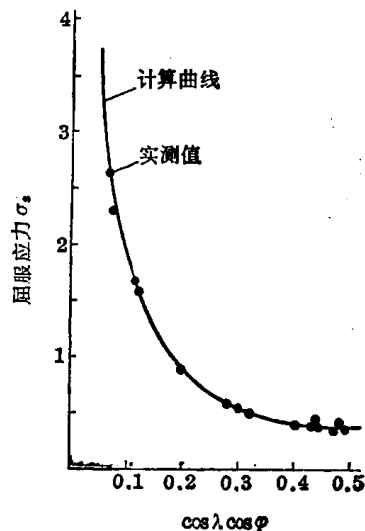


图 9-8 取向因子对单晶体锌的室温屈服极限的影响

表 9-3 一些金属晶体的滑移临界分切应力

金 属	晶 体 结 构	滑移临界切应力 (MN/m^2)	滑 移 系
Ag	面 心 立 方	0.37	$\{111\}\langle 110 \rangle$
Al		0.79	$\{111\}\langle 110 \rangle$
Cu		0.49	$\{111\}\langle 110 \rangle$
Ni		3.24~7.17	$\{111\}\langle 110 \rangle$
Mg	密 排 六 方	0.39~0.50	$\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Mg		40.7	$\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Be		1.38	$\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Be		52.4	$\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Co		0.64~0.69	$\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Ti		12.8	$\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Zr		0.64~0.69	$\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Fe	体 心 立 方	27.6	$\{110\}, \{112\}\langle 111 \rangle$
Mo		96.5	$\{110\}, \{112\}\langle 111 \rangle$
Nb		33.8	$\{110\} \quad \langle 111 \rangle$
Ta		41.4	$\{110\} \quad \langle 111 \rangle$

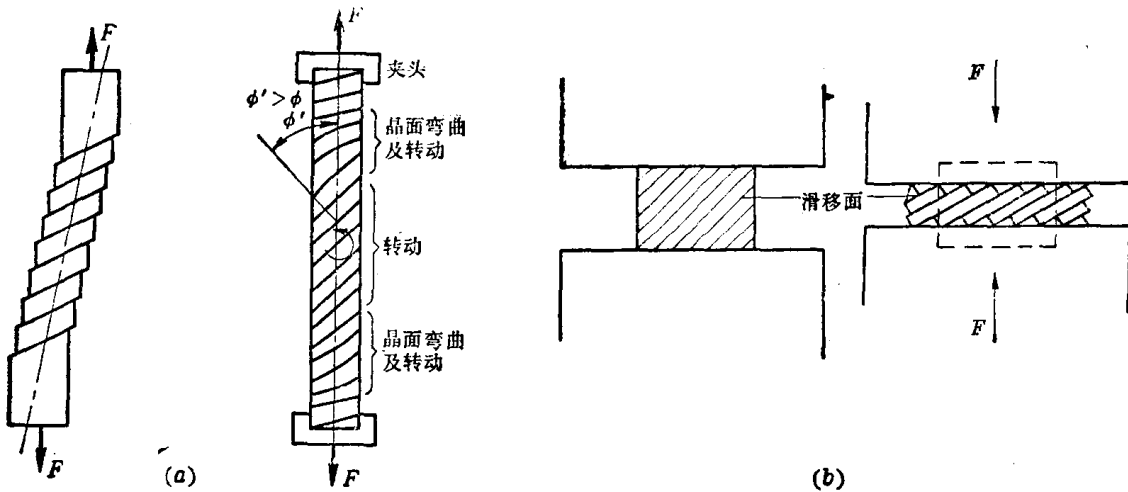


图 9-9 金属晶体在滑移时的转动
(a) 拉伸时; (b) 压缩时

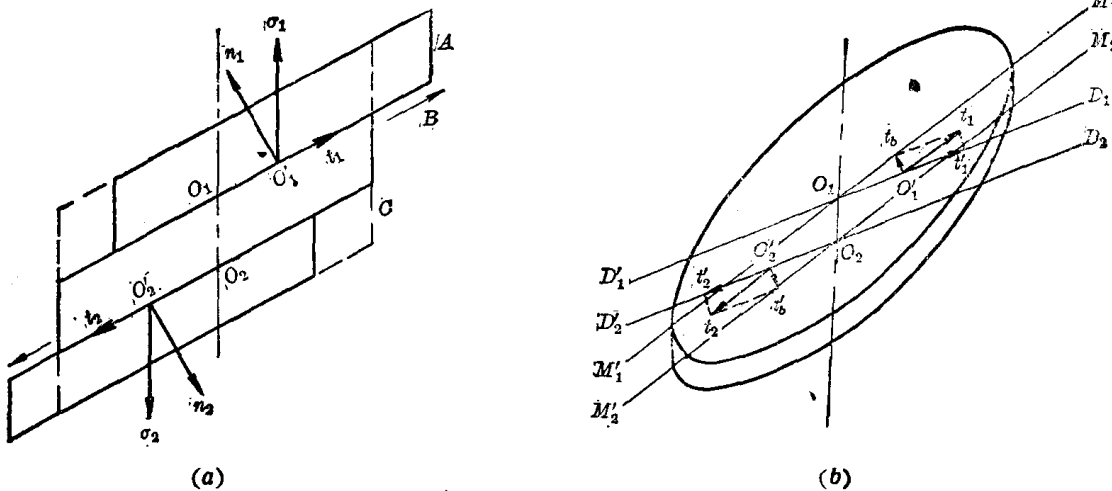


图 9-10 在拉伸时金属晶体发生转动的机制示意图

σ_1' 及 σ_2' , 而其它四个分力将组成两个力偶: 一个是 n_1-n_2 , 它使得 B 层金属向拉力轴方向转动; 另一个是 t_1-t_2 , 它使 B 层金属的滑移方向 D_1-D_1' 及 D_2-D_2' 向最大切应力方向 M_1-M_1' 及 M_2-M_2' 转动。显然, 同样的分析也适用于 A 层、 C 层及整个金属晶体, 因而使得金属晶体在滑移的同时伴生着晶体的转动, 并通过转动使金属晶体(或试样)的轴线与拉力轴在整个变形过程中始终保持重合。

(五) 复滑移

金属晶体在滑移中的转动, 使起始滑移时取向最有利的滑移系逐渐转到不太有利的取向, 而原来取向不太有利的滑移面则逐渐转向比较有利的取向, 从而使滑移过程沿着两个或多个滑移系交替进行或同时进行, 这种滑移过程称为复滑移。

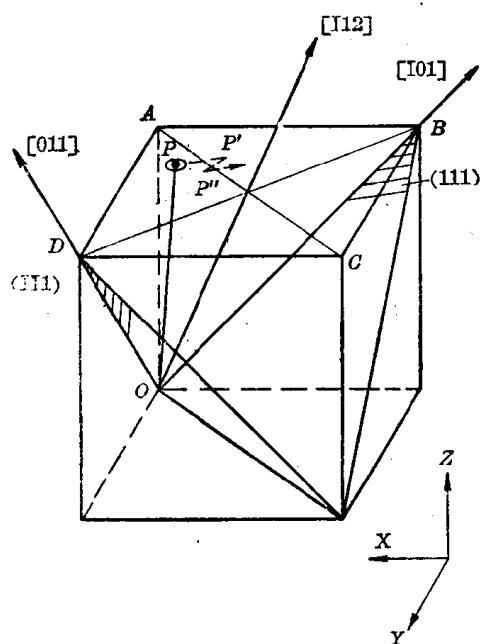


图 9-11 面心立方晶体在拉伸中的转动与复滑移 现以面心立方晶体的拉伸为例(图 9-11), 说明晶体在滑移中的转动与复滑移。开始时, 拉力轴的取向为 OP , 最先开动的滑移系为 $(111)[\bar{1}01]$, 因为它的取向因子最大。随着滑移过程的进行, 滑移方向 $[\bar{1}01]$ 应向拉力轴 OP 的方向转动。为了便于描述, 在图中表示为 P 点向 B 点移动, 即拉力轴 OP 向 $[\bar{1}01]$ 方向转动, OP 与 OB 间的夹角逐渐减小。当 P 点达到 AC 线时, $\angle DOP$ 与 $\angle POB$ 相等, 表明外力对 $(111)[\bar{1}01]$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 两个滑移系的取向因子完全相同, 相应发生两个滑移系同时滑移的过程。但由于第二滑移系开动时必然和第一滑移系所造成的滑移线与滑移带交割, 其滑移阻力要比第一滑移系继续滑移的阻力大些, 所以实际上第一滑移系将继续作用到 P 点穿过 AC 并达到 P' 时, 第二滑移系才开始动作(这种现象称为“超越”)。自 P' 点开始, 滑移过程改为沿着第二滑移系进行, 这时拉力轴将由 OP' 向 $[011]$ 转动, 在图 9-11 中表现为 P' 点向 D 点移动。显然, 沿着第二滑移系的滑移也有“超越”现象, 并且最终会使第一滑移系再度启动。这样, 两个滑移系交替动作, 直到拉力轴与晶体的 $[\bar{1}12]$ 晶向重合为止。这时拉力轴与两个滑移方向 $[\bar{1}01]$ 及 $[011]$ 位于同一平面 $(1\bar{1}1)$ 上, 并正好处在两个方向的中间, 因而转动作用完全抵消, 拉力轴的位置在随后的滑移中即不再改变。

(六) 交滑移

在晶体中, 两个或多个滑移面沿着某个共同的滑移方向同时或交替滑移, 称为交滑移。例如在面心立方晶体中, 滑移面为 $\{111\}$, 滑移方向为 $\langle 110 \rangle$, 而两个不同的 $\{111\}$ 面的交线就是 $\langle 110 \rangle$ 方向。两个不同指数的 $\{111\}$ 面同时沿着某个共同的 $[110]$ 方向滑移便属于交滑移。图 9-12 是这一过程的示意图。发生交滑移的抛光试样上将出现波纹状滑移带, 如图 9-13 所示。

对于某些体心立方金属, 如 $\alpha\text{-Fe}$, 可以有多种滑移面, 如 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、 $\{123\}$ 、但滑移方向都是 $\langle 111 \rangle$, 经常出现多个滑移面沿着某一个滑移方向滑移的情况。

交滑移是在沿着某个晶面滑移受阻时产生的。沿新滑移面进行滑移再次受阻时, 又会

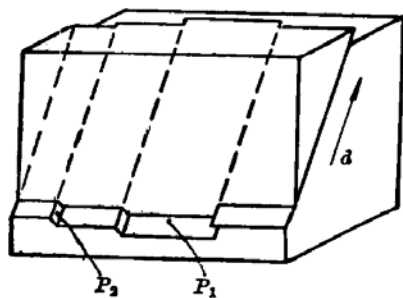


图 9-12 面心立方晶体中的交滑移
(P_1 及 P_2 面沿着 d 方向的滑移过程示意图)

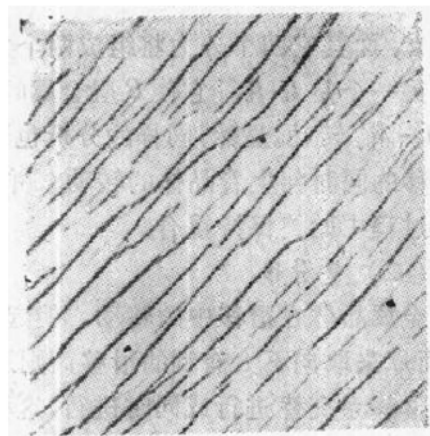


图 9-13 铝单晶体的交滑移
250x

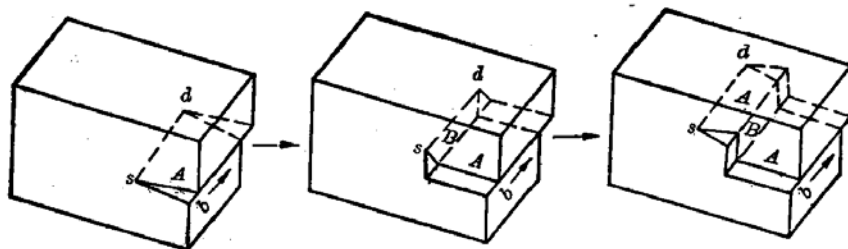


图 9-14 沿着 b 方向在 A 面和 B 面滑移的双交滑移过程示意图

重新更换滑移面，沿着与初始滑移面平行的平面滑移（图 9-14）。这种交滑移称为双交滑移。

二、孪生

在金属的塑性变形中，另一种较常见的形变方式为孪生。一些具有密排六方结构的金属，如镉、锌、镁、铍等，塑性变形常常部分地以孪生的方式进行；而铋、锑等金属的塑性变形几乎完全以孪生的方式进行。对于具有体心立方及面心立方结构的金属，当形变温度很低、形变速度极快、或由于其它原因使滑移过程难以进行时，也会通过孪生的方式进行塑性变形。

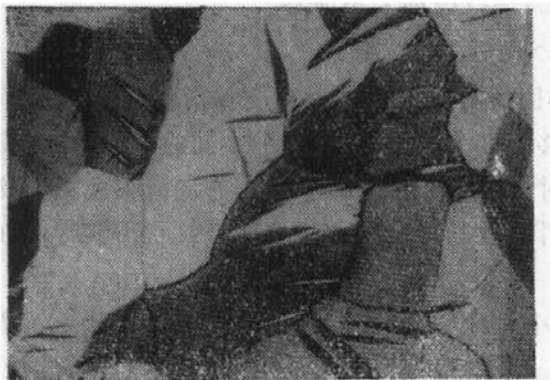


图 9-15 多晶体锌中的形变孪晶 200x

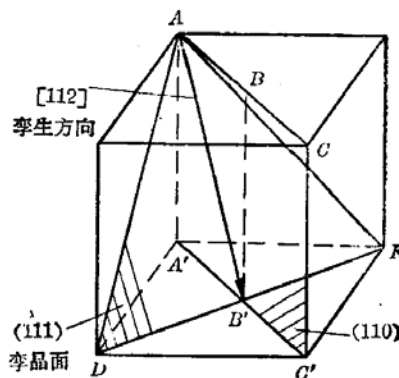


图 9-16 面心立方晶体中的孪生面及孪生方向

通常认为,孪生是一个发生在晶体内部的均匀切变过程,切变区的宽度较小,在金相显微镜下一般呈带状(有时为透镜状),称为孪晶带(图 9-15)。

现以面心立方结构金属为例,对孪生过程稍加分析。

面心立方晶体可以看成是由一系列(111)面按照 $ABCABCA\cdots$ 的规律堆垛而成。在切

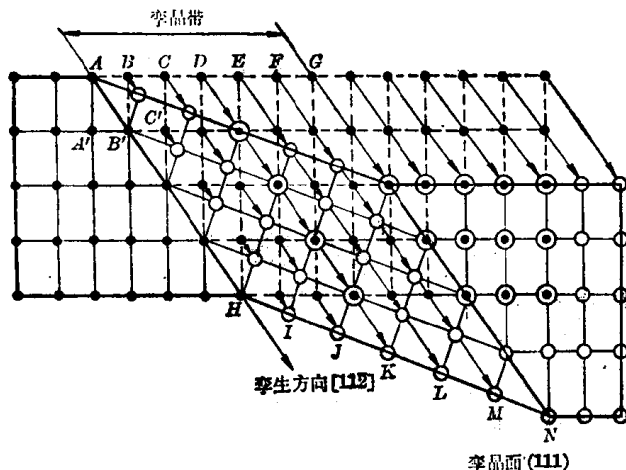


图 9-17 面心立方晶体孪生切变过程示意图

应力作用下,若晶体内局部地区的若干层(111)晶面沿着 $[11\bar{2}]$ 方向(即图 9-16 中的 AB' 方向)产生一个切动距离为 $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$ 的均匀切变,即可得到如图 9-17 所示的情况。图面相当于 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 面,(111)面垂直于纸面, AH 为(111)面与纸面的交线, AH 的方向为 $[11\bar{2}]$ 晶向。不难看出,均匀切变集中发生在图 9-17 的中部,由 AH 至 GN 的每个(111)面都相对于其邻面沿着 $[11\bar{2}]$ 方向切变移动了大小为 $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$

的距离。切变的结果是使均匀切变区

中的晶体仍保持为面心立方,但位向发生变更,与未切变区的晶体呈镜面对称。这一变形过程便是孪生。在孪生变形中,已发生均匀切变的那部分晶体称为孪晶(或孪晶带);均匀切变区与未切变区的分界面称为孪晶界。发生均匀切变的那个晶面称为孪生面,在图 8-21 中为(111)面;孪生面切动的方向则称为孪生方向,在图 8-21 中为 $[11\bar{2}]$ 晶向。

体心立方晶体的孪生面为 $\{112\}$ 、孪生方向为 $\langle 101 \rangle$ 。密排六方晶体的情况比较复杂。例如,Cd、Zn、Co 的孪生面为 $\{10\bar{1}2\}$ 、孪生方向为 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$,Mg 的孪生面和孪生方向可能是 $\{10\bar{1}2\}$ 及 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$,也可能是 $\{10\bar{1}1\}$ 和 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$;Zr 的孪生面和孪生方向可能是 $\{11\bar{2}1\}$ 及 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,也可能是 $\{11\bar{2}2\}$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$;Ti 有三种不同孪生过程,即 $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$ 、 $\{11\bar{2}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、 $\{11\bar{2}2\} \langle 12\bar{1}3 \rangle$ 。

大量事实表明,孪生萌发于局部应力高度集中的地方(在多晶体中通常为晶界处),其临界分切应力远高于滑移变形时的临界分切应力。例如在锌单晶中孪晶带形核时的局部应力必须超过 $\frac{1}{10} G$ (G 为切变弹性模量)。但是,孪晶带在成核后的长大却容易得多,在锌单晶中只需略微超过 $10^{-4} G$ 即可。因此,孪晶长大的速度极快,与冲击波的传播速度相当。孪晶带通常以猝发的方式形成并使应力-应变曲线上出现锯齿状波动(图 9-18),有时还伴随明显可闻的“咔嚓”声。

由于孪生变形时局部切变可以达到较大数量,因而在变形试样的抛光面上可以看到明显的表面浮凸。经再度抛

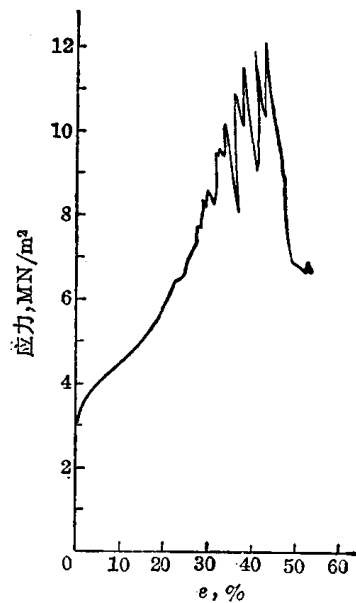


图 9-18 孪生变形时的应力-应变曲线

光后,表面浮凸虽然可以被去掉,但因已变形区与未变形区的晶体位向不同,在利用偏振光照明或经适当浸蚀之后,仍然可以看到孪晶。

三、其它塑性变形方式

由于种种原因,晶体中不同部位的受力情况和形变方式可能有很大差异,对于那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方,晶体将通过其它方式进行塑性变形。对密排六方金属进行压缩时,若外力恰与晶体的(0001)面平行,由于 $\cos \varphi = 0$,滑移面上的切应力为零,因而不能产生滑移。若此时孪生过程由于阻力太大也不能进行,当外力超过某一临界值时晶体将会局部弯曲,如图 9-19 所示,这种形变方式称为“扭折”,这种形变区称为扭折带。

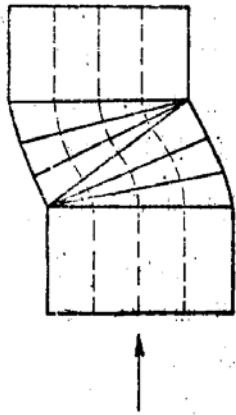


图 9-19 扭折带的形成示意图

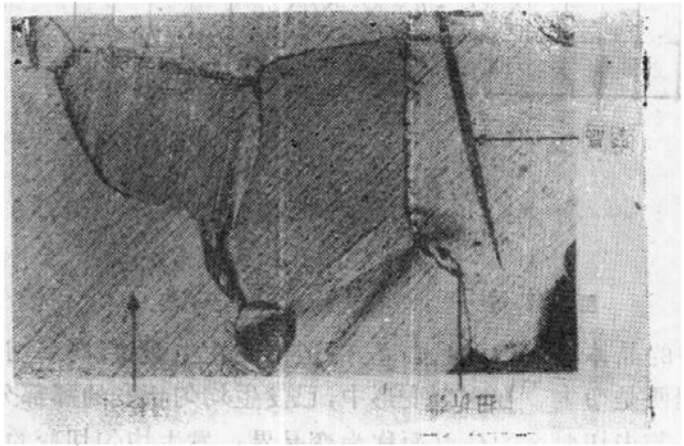


图 9-20 这种变形过程相伴而生的金相照片

在多晶体中,扭折带的出现有助于协调相邻晶粒之间及同一晶粒中不同部位之间的形变。因此,有时在形变试样的同一视野中既能看到滑移线,也能看到孪晶带与扭折带(图 10-20)。其次,扭折带的形成能引起晶体的再取向,促使晶体的形变能力得到发挥。

四、单晶体的应力-应变曲线

图 9-21 是三种具有典型晶体结构的金属单晶体处于软取向时的应力-应变曲线。可以

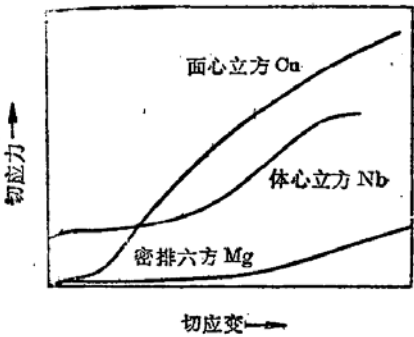


图 9-21 三种典型晶体结构的单晶体金属的应力-应变曲线

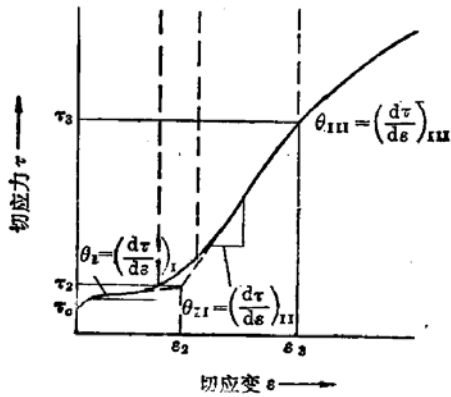


图 9-22 典型化了的立方结构单晶体金属的应力-应变曲线

看出, 面心立方及体心立方单晶体金属的应力-应变曲线比较相似, 其塑性变形部分均可分为三个阶段。典型化后如图 9-22 所示。密排六方单晶体金属的应力-应变曲线可分为两个阶段。

由图 9-22 可以看出, 当作用在滑移面上沿滑移方向的分切应力达到单晶体金属的临界分切应力 τ_c 时, 滑移开始, 进入变形过程的第一阶段。在这一阶段中, $\theta_I = \left(\frac{d\tau}{d\varepsilon}\right)_I$ 很小且为一常数。 $\frac{d\tau}{d\varepsilon}$ 被称为硬化系数, 它反映了塑性变形过程中屈服强度的增长速率。对于三种典型结构的高纯度单晶体金属, θ_I 大约均为 $10^{-4} G$ 。在第一阶段中, 通常只有一个滑移系进行滑移, 无强烈相互干扰现象, 硬化作用极小, 在金相显微镜下一般看不到滑移带, 通过电子显微镜则可以看到均匀分布的很长的滑移线 (长度可达 1 mm)。滑移线间的距离较大而滑移台阶的高度较小。这个阶段被称为易滑移阶段。第二阶段又称线性硬化阶段, 硬化系数 $\theta_{II} = \left(\frac{d\tau}{d\varepsilon}\right)_{II}$ 亦为一常数, 但比 θ_I 高得多, 几乎恒定为 $3 \times 10^{-3} G$ 左右。在第二阶段中, 第二滑移系开始动作, 它们与第一滑移系形成的滑移线相互交割, 形成对滑移过程极为不利的结构状态, 因而硬化系数陡增。这时在光学显微镜下采用暗场照明可以看到比较短、呈线状的滑移带。在电子显微镜下可以观察到比较短、分布不大均匀, 但很清晰的滑移线。第三阶段又称抛物线型硬化阶段, 硬化系数 $\theta_{III} = \left(\frac{d\tau}{d\varepsilon}\right)_{III}$ 随变形量的增大逐渐减小, 切应力与切应变之间符合抛物线关系: $\tau = K\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 。一般认为这是由于在第二阶段形成的滑移障碍逐渐被冲破和产生了交滑移的缘故。在第三阶段形成大量的滑移带, 带中包含着许多靠得很近的滑移线。在第三阶段中, 形变主要集中在滑移带内, 随着形变量的增加, 滑移带逐渐变宽或带中滑移线的密度逐渐加大, 滑移带的密度基本不变。在光学显微镜下可以清晰地看到短线状的滑移带, 带端呈现碎裂现象并通过交滑移与其它滑移带相联接。

第三节 晶体滑移的位错机制

弗兰克尔对理想晶体的屈服强度所作的近似计算表明, 实际晶体的屈服强度只有理论计算值的百分之一、甚至千分之一。随后的理论分析及实验研究证明, 出现这种情况的原因是晶体中存在着位错。现在已经做出了一些位错密度极低的胡须状晶体、即所谓晶须, 它们的屈服强度接近理论值。

位错的存在之所以使金属强度降低, 是因为位错可以在外力作用下在晶体中滑动, 晶体的滑移则可以通过位错的滑动实现, 而位错滑动比晶体在无位错的情况下进行滑移所需外加切应力小的多。

一、位错滑动与晶体滑移

图 9-23 表明, 在切应力 τ 作用下, 刃型位错中心附近的少数原子只要从“0”位置移动到“·”位置, 便可使位错向右移动一个原子间距。如此继续下去, 当位错到达晶体表面并消失后, 晶体上下两部分间便可相对滑移一个原子间距, 也就是滑动刃型位错的一个柏氏矢量。位错的这种逐步移动被称为滑动。

图 9-24 表明右手螺型位错的滑动与晶体滑移的关系。这个图的图面是晶体的滑移面,

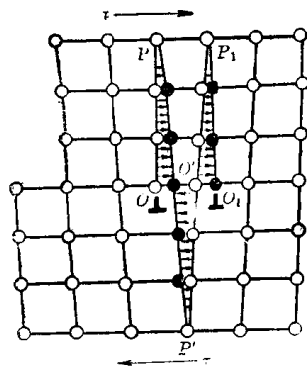


图 9-23 刃型位错的滑动与晶体滑移

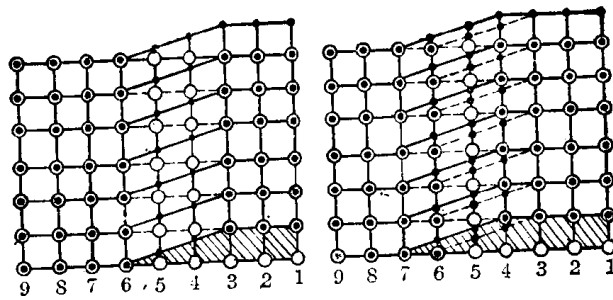


图 9-24 螺型位错的滑动与晶体滑移

“○”表示下层原子，“·”表示上层原子。右图中虚线表示原始原子组态，实线表示位错向左滑动一个原子间距后的原子组态。不难看出，完成这个过程也只需少数原子移动很小距离。当右手螺型位错向左移动至晶体表面并消失后，晶体将滑移一个柏氏矢量。这就是说，不管是刃型位错还是螺型位错，在切应力作用下都会进行滑动。从上述两图中可以看出，它们都是沿自身的法线方向滑动，滑动至晶体表面消失后，晶体的滑移量都等于它们的柏氏矢量。

混合位错可以分解为刃型和螺型等两部分。不难理解，弯曲位错同样将沿其各线段的法线方向滑动，并同样可使晶体产生与其柏氏矢量相等的滑移量。依此类推，位于晶体滑移面上的位错环在切应力作用下将沿其法线方向向外扩张。位错环滑动至晶体表面消失后，晶体同样滑移一个柏氏矢量。图 9-25 总结了位错滑动与晶体滑移的三种情况。

派耳斯和纳巴罗对简单正方晶体所作的近似分析指出，刃型位错滑动所需的切应力为

$$\tau = 2G \exp[-2\pi a/b(1-\nu)]$$

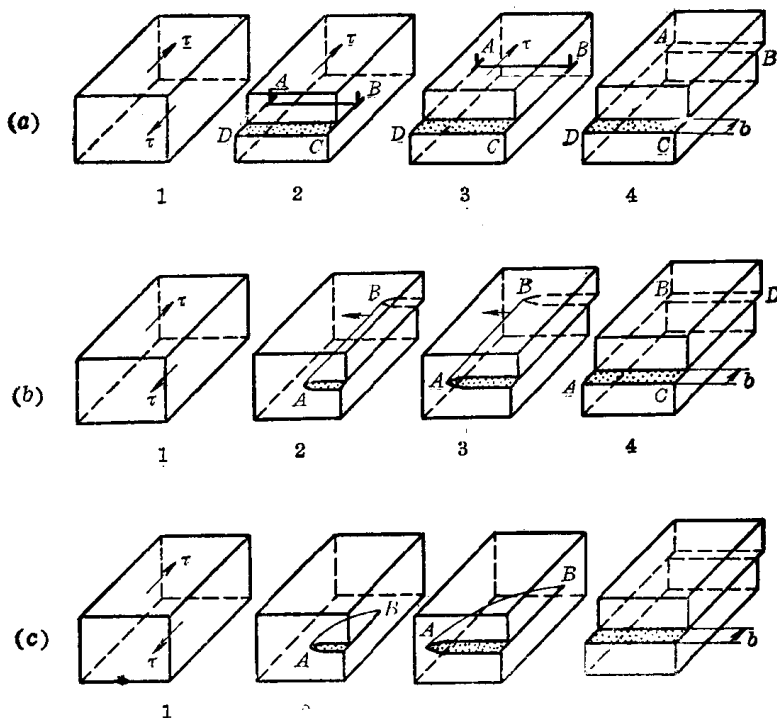


图 9-25 位错滑动导致晶体滑移的示意图

(a) 刃型位错的滑动；(b) 螺型位错的滑动；(c) 混合位错的滑动

式中 G 为切变弹性模量, ν 为泊松比, a 、 b 为点阵常数。弗兰克尔的理论屈服强度为 $\tau_m = Gb/2\pi a \cdot \exp[-2\pi a/b(1-\nu)] \approx e^{-10} \ll 1$, 可见 $\tau \ll \tau_m$ 。

应该指出, 位错的滑动面是位错线及其柏氏矢量所在的晶面。只有那些滑动面与晶体的滑移面一致的位错才能在晶体滑移时通过滑动作出贡献。刃型位错只有一个滑动面。螺型位错的滑动面则可以说有无穷多个, 它们构成以位错线为晶带轴的晶带。凡是柏氏矢量与晶体滑移方向平行的螺型位错, 都可以通过滑动促进晶体滑移。

上述分析表明, 晶体每滑移一个柏氏矢量, 便应有一个位错消失。如此看来, 金属塑性变形后位错密度理应减小。然而实验却令人信服地证明, 金属塑性变形后位错密度成千、成万倍增加。这就是说金属塑性变形过程中位错发生了增殖。目前被普遍接受的位错增殖机制是弗兰克和瑞德提出的机制。这里只介绍它们提出的 U 形平面源。

二、弗兰克-瑞德(Frank-Read)位错增殖机制——U 型平面源(F-R 源)

晶体中的位错常呈三维网状分布。设想某滑移面上存在着一段正刃型位错 AC , 如图 9-26(a) 所示, 由于位错 AB 和 CD 不在滑移面上, 因此, 在与位错的柏氏矢量平行的切应力 τ 作用下, 只有 AC 能够向前滑移, 但两端则被固定, 它在向前滑动时将发生弯曲(图 9-26(b))。当外力使位错线弯曲成半圆状(图 9-26(c))之后, A 、 C 端分别成为右、左螺型位错, 位错线将继续向前弯曲、扩展, 而其两端则分别绕结点 A 及 C 发生回转, 如图 9-26(d) 所示。由于位错在运动过程中柏氏矢量始终不变, 因此随着 AC 的弯曲和扩展, 位错线上各处的位错性质也必然随之改变。 m 、 n 两处同属纯螺型位错, 但位错性质恰好相反, 前者是左旋螺型位错, 后者(n 处)是右旋螺型位错。显然, 当它们向相反方向运动而相遇时, 彼此便会抵消。这就使原来的整根位错线断开成两部分, 外面部分为封闭的位错环, 里面部分为一段连接 A 和 C 的位错线, 如图 9-26(e) 所示。位错环在切应力的作用下继续向外扩展, 当其扫出晶体时, 晶体便产生一个 b 的相对滑移量。断开后的另一段位错线, 将逐渐复直并恢复到位错 AC 的原始状态。在外力作用下, 它又会重复上述过程。每重复一次就会产生一个位错环, 从而使位错大量增殖并使晶体产生可观的滑移量。这种位错增殖源称为弗兰克-瑞德 U 型平面源。

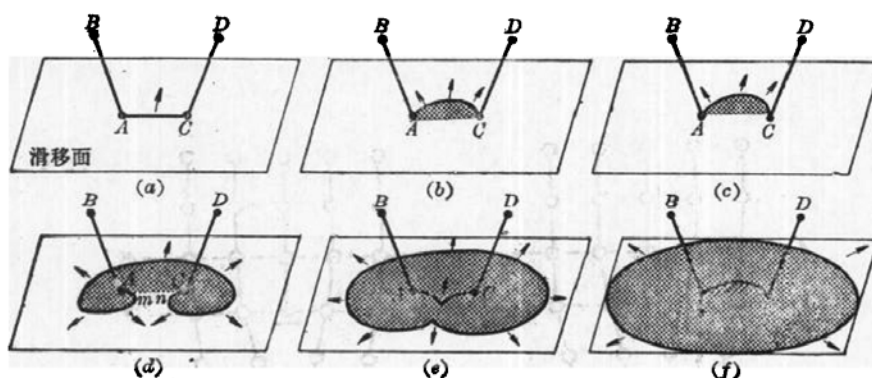


图 9-26 U 型位错平面源

三、交滑移的位错机制

前已述及, 滑动在某一滑移面上的螺型位错因某种原因受阻时, 可能由原滑移面转移至

另一滑移面上继续滑动。其结果是使晶体在滑移方向不变的情况下沿新的滑移面进行滑移，即发生交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动，则发生双交滑移。

图9-27是螺型位错滑动产生双交滑移示意图。图中(a)表示在(111)面上有一柏氏矢量 $b = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$ 的位错环，在外加切应力的作用下不断扩展，W和Y处分别为正、负纯刃型位错，而在X和Z处分别为右旋和左旋螺型位错。假定该位错环在扩展过程中遇到阻碍，使之在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上比在(111)面上更容易滑动，于是Z处的纯螺型位错便转移到 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上，同时弯曲扩展(图(b)、(c))。随后又转移到和原滑移面相平行的另一个(111)面上继续运动使晶体产生双交滑移，如图(d)所示。

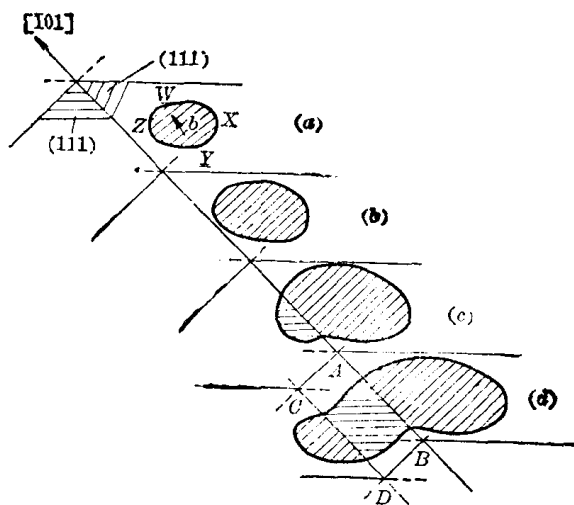


图 9-27 面心立方晶体双交滑移的位错机制示意图

刃型位错只有一个滑动面，不能使晶体产生交滑移。

四、刃型位错的攀移

刃型位错除滑动外还可以进行攀移运动。刃型位错攀移的实质就是多余半原子面通过空位(原子)扩散而扩大或缩小。在图 9-28 中，当半原子面下端的原子跳离，即空位迁移到

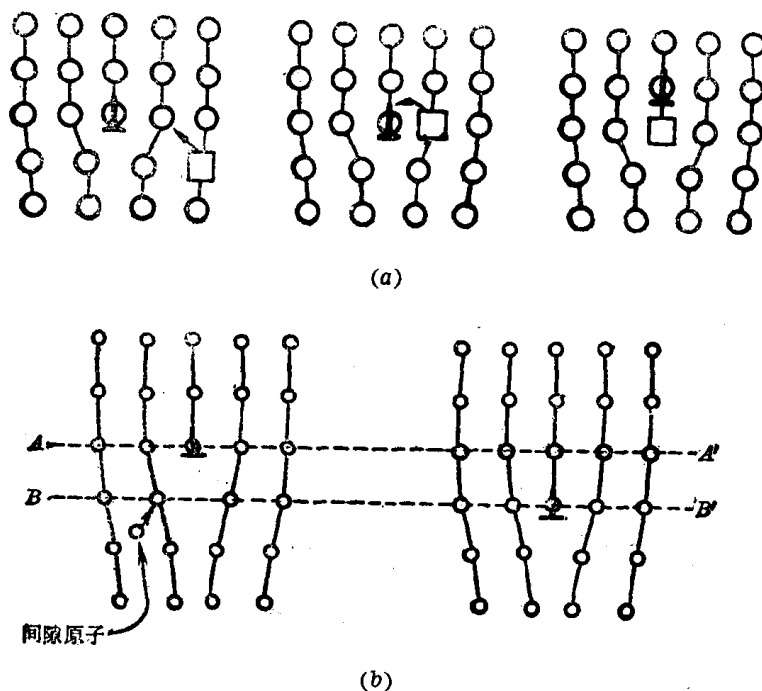


图 9-28 刃型位错的攀移

(a) 空位运动引起位错攀移; (b) 间隙原子运动引起位错攀移

半原子面下端时,半原子面将缩小,表现为位错向上移动。这种移动叫做正攀移。反之,若有原子迁移到半原子面下端,半原子面将扩大,表现为位错向下移动。这种移动叫做负攀移。整段位错同时攀移是少见的,通常是首先从位错线段的局部开始,逐步完成整段的攀移。

第四节 多晶体的塑性变形

实际使用的金属材料绝大多数是由许多晶粒构成的多晶体。相邻晶粒的位向不同,而且彼此由晶界隔开,这就使得多晶体的塑性变形比单晶体更为复杂。

一、多晶体塑性变形的主要特点

多晶体塑性变形的第一个特点是相邻晶粒的相互协调性。在多晶体中,由于各个晶粒位向不同,在一定外力作用下沿滑移面受力情况各不相同。处于软取向的晶粒滑移方向上的分切应力较早地达到临界分切应力,塑性变形开始得较早;处于硬取向的晶粒滑移方向上的分切应力较晚达到临界分切应力,塑性变形开始得较晚。前者的塑性变形过程必然会受到周围晶粒的约束和限制。这一方面使得软取向晶粒的形变阻力增大,另一方面要求每个晶粒的形变必须与周围的晶粒相互协调和配合。在多晶体中,为了使诸晶粒之间的形变能够得到很好的协调,每个晶粒至少需要有五个独立的滑移系。这是因为,对于任一形变过程都可用六个应变分量来表示,它们是 $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}$; 其中前三个是正应变,后三个是切应变。由于在塑性变形中晶体的体积不变,故可写出: $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 0$, 这样在三个正应变中便只有两个独立变量,加上三个切应变,一共是五个独立的应变分量。五个独立的应变分量要求相邻晶粒的五个滑移系同时起动的,只有具备这个条件,多晶体中各个晶粒的塑性变形才能得到很好的协调。面心立方及体心立方金属的滑移系比较多,能够满足这一要求,因而具有这类结构的多晶体金属的形变能力可以得到充分发挥。若无其它限制,它们可以有很高的塑性。密排六方金属的滑移系较少,晶粒之间的应变协调性很差。密排六方金属的高纯度单晶体处于软取向时可以达到 100~200% 的变形量,但密排六方金属多晶体的塑性却较差。

多晶体塑性变形的另一个特点是晶界对形变过程的阻碍作用。双晶粒试样的拉伸实验证明,它的屈服强度随两晶粒位向差的增大而上升。若将两晶粒位向差与屈服强度间的线性关系外推到零,屈服强度将与单晶体十分接近。这一方面说明了晶界对形变过程的阻碍作用与相邻晶粒间的位向差有关,另一方面预示晶界的结构与相邻晶粒间的位向差有着密切的关系。在多晶体中,滑移线与孪晶带大多终止于晶界。

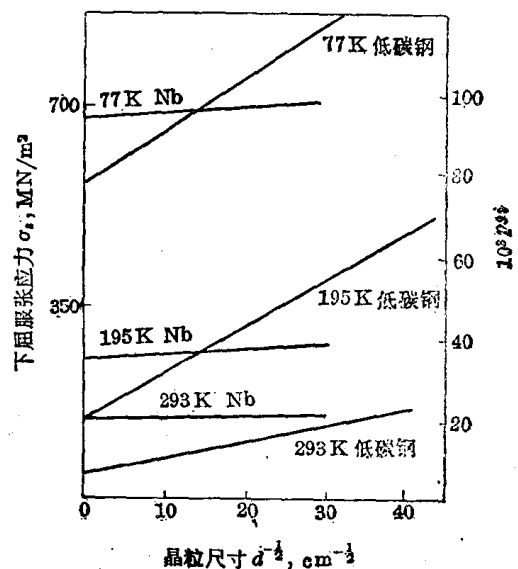


图 9-29 低碳钢和铌的下屈服点与晶粒直径间的关系

处,极少穿过。这表明在多晶体中相邻晶粒间的位向差较大和晶界对变形过程有着明显的阻碍作用。宏观测量中的屈服强度实际上是相当数量的晶粒已经发生了塑性变形时的应力,这个应力显然应当与金属中的晶界数量的多寡(取决于晶粒尺寸的大小)有关。实验证明,金属材料的屈服强度与其晶粒尺寸之间存在下述关系:

$$\sigma_s = \sigma_0 + K \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (9-9)$$

此式称为霍耳-佩奇 (Hall-Petch) 公式。式中 σ_0 为一常数,大体相当于单晶体金属的屈服强度; d 为多晶体中各晶粒的平均直径; K 为表征晶界对强度影响程度的常数,与晶界结构有关。图 9-29 是低碳钢及铌的下屈服点(其上屈服点与加载速率及仪器敏感度有关)与晶粒直径间的关系,完全符合霍耳-佩奇公式。

实验证明,亚晶粒的尺寸与多晶体金属屈服强度间的关系也符合霍耳-佩奇公式。此外,塑性材料的流变应力与晶粒大小之间,脆性材料的脆断应力与晶粒大小之间,以及金属的疲劳强度与其晶粒大小之间的关系也都符合式(9-9)。但是,在应用式(9-9)时不能把它外推到晶粒很小(例如 d 为数 nm)的情况。

二、多晶体的应力-应变曲线

由于多晶体的塑性变形要求相邻晶粒之间相互协调,而滑移系较少的密排六方金属多

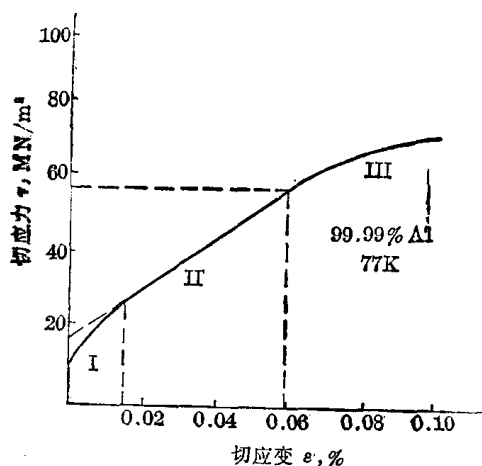


图 9-30 铝多晶体的应力-应变曲线

晶体的协调性不好,故其多晶体的应力-应变曲线与处于硬取向的单晶体相似。滑移系较多的面心立方及体心立方金属多晶体的应力-应变曲线则处于软取向及硬取向单晶体的应力-应变曲线之间。

在合适的条件下,滑移系较多的金属多晶体的应力-应变曲线也可分为三个阶段(图 9-30)。在第一阶段中,应力-应变曲线呈抛物线状,加工硬化系数逐渐减小,表明多晶体的形成过程由少数晶粒逐渐扩展到全部晶粒。第二、第三阶段与单晶体应力-应变曲线的相应阶段类似,亦呈线性硬化与抛物线型硬化两种特性。

第五节 合金的塑性变形

合金塑性变形的过程仍旧是滑移和孪生,只是由于合金的组织结构与纯金属有所不同,因而变形阻力的大小与纯金属有一定差异。

工业上应用的合金材料种类很多,它们的组织可以说是五花八门。然而从相组成的角度看,却可以把它们分成单相组织和复相组织这两大类。单相合金中的相一般都是固溶体。复相合金中的基体相也多属固溶体,至于其他组成相,则可能是中间相,也可能还是固溶体,个别情况下可能是单质纯组元。下面简要讨论固溶体和复相合金的塑性变形。

一、固溶体的塑性变形

前面曾经谈到,固溶体的结构类型与溶剂相同,只是溶质原子的溶入引起了点阵畸变,

并在溶质原子周围产生了一定的应力场。这种点阵畸变和应力场对滑动位错有一定的附加阻力(参见第十一章),从而使晶体滑移的阻力增大,亦即使临界切应力提高。其宏观表现是使固溶体的屈服强度高于纯溶剂。此外,固溶体的强度极限、硬度、加工硬化系数等也都比纯溶剂高。这种作用叫做固溶强化。

影响固溶强化效果的主要因素有溶质浓度、固溶体类型、溶质溶剂原子尺寸差和价电子数差值。

十分明显,溶质浓度越高,固溶强化作用越大。但溶质浓度与强化效果不存在线性关系。通常用 $d\tau/dc$ (τ 代表屈服强度、 c 代表溶质浓度) 表示强化效应。实验表明,强化效应随溶质浓度的增高而减小。图 9-31 是铜-镍合金(单相固溶体)的力学性能随其成分变化的曲线。

间隙溶质造成的点阵畸变通常比置换原子严重,所以间隙溶质的强化效应较高。对于置换固溶体,溶质和溶剂原子直径和价电子数相差越大,强化效应越高。

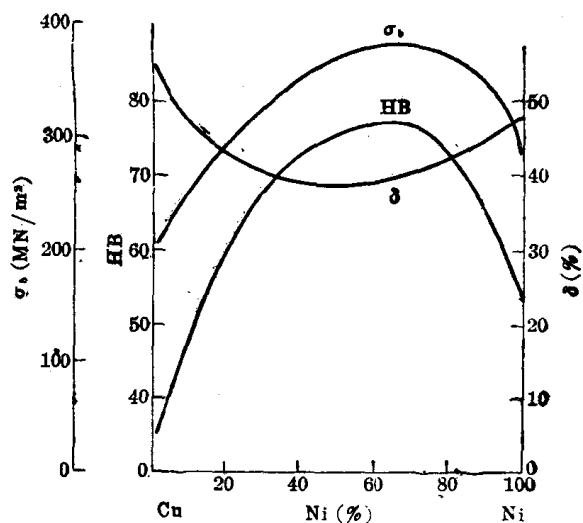


图 9-31 铜-镍合金的机械性能与成分的关系

二、复相合金的塑性变形

复相合金的塑性变形与基体相及第二相的性质,第二相的尺寸、形状、数量和分布都有密切关系。

按第二相的尺寸可将合金分为聚合型和分散分布型。前者是指第二相与基体相尺寸属于同一数量级的合金,后者是指第二相非常细小而且分散分布的合金。

如果聚合型合金中的两个相都具有较好的塑性,合金变形的阻力决定于两组成相的体积分数。目前流行着两个有关聚合型合金强度的理论。一个是等应变理论,另一个是等应力理论。前者假定塑性变形过程中两相应变相等。在这种情况下,合金产生一定应变的流变应力为 $\sigma_0 = f_1\sigma_1 + f_2\sigma_2$ 。其中 f_1 、 f_2 分别是两组成相的体积分数, σ_1 、 σ_2 分别是这两个相的流变应力。后一理论假定塑性变形过程中两相应力相同。在这种情况下,对合金施加一定应力时,其平均应变为 $\epsilon_0 = f_1\epsilon_1 + f_2\epsilon_2$ 。其中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别是两组成相的应变。两种理论都说明,聚合型合金中强度低和塑性高的第二相使合金易于塑性变形、合金强度降低而塑性提高。反之则使合金强度提高而塑性降低。这两种理论都只能用于两相均匀分布的合金。当第二相为硬脆相而且呈网状分布时,合金塑性和强度将同时下降。

分散分布型合金中的第二相一般都会使合金强度提高,塑性下降。第二相硬度越高、数量越多、颗粒越细,强化作用越大。

第六节 塑性变形对金属组织与性能的影响

塑性变形不但可以改变金属材料的外形和尺寸,而且能够使金属内部组织和各种性能发生变化,在变形的同时,伴随着变性。塑性变形是强化金属的主要手段之一。金属的组织

与性能在塑性变形中的变化主要有下述几个方面。

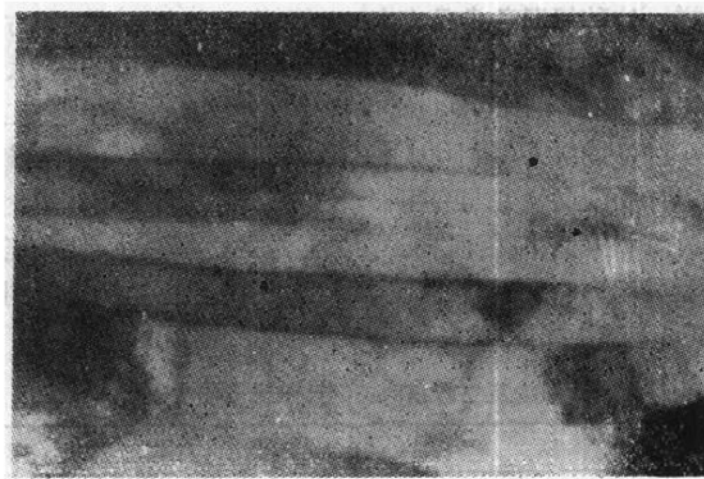
一、显微组织的变化

在塑性变形中,随着形变量的增加,可看到金属的晶粒沿着形变方向被拉长,由多面体变为扁平形或长条形(图9-32(a));当形变量较大时,金属晶粒逐渐被拉长成纤维状(图9-32(b))。用电子显微镜观察,在被拉长成为纤维状的晶粒内部可以看到许多位错胞,胞壁有大量位错(图9-32(c)),当形变量很大时,可以看到许多小晶块,称为形变亚晶或形变胞(图9-32(d))。

(a)

(b)

(c)



(4)

图 9-32 纯铜冷轧后的金相组织及薄膜衍射像

在塑性变形中,随着金属晶粒形状的改变和纤维化,晶界上各种夹杂物和第二相的形状及分布状态也将随之改变,塑性好的将被拉成长条形;塑性较差的在拉长时发生断裂成为沿金属纤维分布的索状物;脆性大的则被压,轧成更为细碎的颗粒。这些夹杂物将对形变金属的性能产生很大影响,并经常成为金属在发生破坏时的断裂源。在经过研磨抛光的金属表面上,借助于金相显微镜即可看到这些夹杂物的存在。

二、形变织构

在塑性变形中,随着形变程度的增加,各晶粒的滑移方向都要向主形变方向转动,逐渐使多晶体中原来位向互不相同的诸晶粒在空间位向上呈现一定程度的一致,形变金属中的这种组织状态称为形变织构。

形变织构的特征与形变金属的原始条件、形变方式、形变程度等因素有关。拔丝时形成的织构称为丝织构,其主要特点是诸晶粒的某一晶向大致均与拔丝方向平行。轧板时形成的织构称为板织构,这种织构的主要特点是诸晶粒的某一晶面与轧制面平行及某一晶向与轧制时的主形变方向平行。几种常见金属的丝织构与板织构如表 9-4 所示。

表 9-4 常见金属的丝织构与板织构

晶体结构	金属或合金	丝 织 构	板 织 构
体心立方	α -Fe, Mo, W 铁素体钢	$\langle 110 \rangle$	$\{100\}\langle 011 \rangle + \{112\}\langle 110 \rangle$ $+ \{111\}\langle 112 \rangle$
面心立方	Al, Cu, Au, Ni, Cu-Ni Cu + <50%Zn	$\langle 111 \rangle$ $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$	$\{110\}\langle 112 \rangle + \{112\}\langle 111 \rangle$ $\{110\}\langle 112 \rangle$
密排六方	Mg, Mg 合金 Zn	$\langle 2130 \rangle$ $\langle 0001 \rangle$ 与丝轴成 70°	$\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ $\{0001\}$ 与轧制面成 70°

实际上无论经过多么剧烈的塑性变形也不可能使所有晶粒都转到同一位向上去,最多只是各晶粒的位向都趋近同一位向。

一般当金属的形变量达到 10~20% 时,择优取向现象便达到可以察觉的程度。当形变量达到 80~90% 时,多晶体将呈现明显的各向异性,这时金属的各种性能将变得象经过剧

烈塑性变形的单晶体那样。这种情况通常是有害的，它使形变金属沿不同方向的形变阻力与形变能力大为不同，造成金属冲压件的裙状边缘(或称制耳)及厚度不均匀、性能不一致等缺陷。但是，在某些特定条件下，这种现象也可以带来好处。例如用于电气工业的硅钢片，若能适当控制生产过程，将可得到(110)[001] 织构(戈斯(Goss) 织构)。经过适当剪裁排列可使这种硅钢片的[001] 晶向恰好与变压器铁芯磁场的方向一致。这时由于 α -Fe 沿[001] 晶向的导磁率最高、矫顽力最小，因而在工作中造成的磁损最小，使变压器的效率大为提高。如能获得(100)[001] 织构(立方织构)，则硅钢片的磁化性能还可得到进一步的改善(见表 9-5)。具有这两种织构的硅钢片已在生产中得到广泛应用。

表 9-5 戈斯织构及立方织构硅钢片磁化性能的比较

磁 性	戈 斯 织 构		立 方 织 构	
	轧 向	横 向	轧 向	横 向
最大导磁率 μ_m	55000	8000	116000	65000
矫顽力 H_c (奥)	0.08	0.27	0.07	0.08
剩磁 B_r (高斯)	9500	1750	12200	11500
磁感(高斯) (当 $H=2$ 奥时)	16300	11000	16600	16000
铁损 P_{15} (60 周) (瓦/公斤)	1.32	3.53	1.23	1.43

三、塑性变形对金属力学性能的影响

在塑性变形中，随着金属内部组织的变化，金属的力学性能也将产生明显的改变。总的规律是：随着形变程度的增大，金属的强度、硬度上升，塑性、韧性下降(图 9-33)。这就是加工硬化或冷作强化。

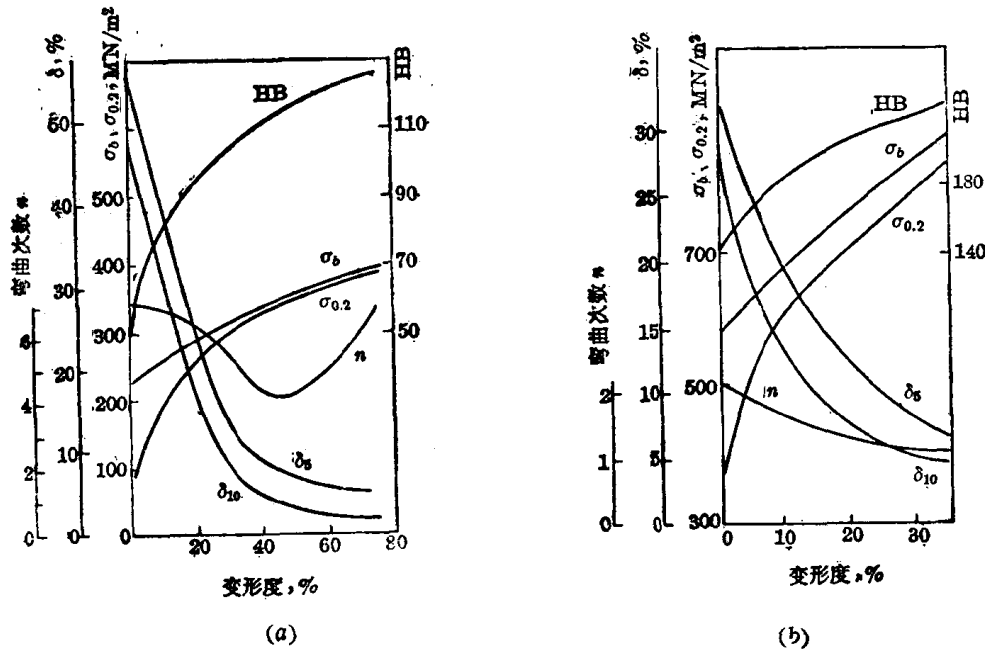


图 9-33 两种常见金属材料的力学性能-变形度曲线
(a) 工业纯铜; (b) 45 钢

在实用中，常以金属材料拉伸试验得到的真应变曲线中均匀塑性变形阶段的应变硬化指数 n 来衡量金属材料的加工硬化能力 (图 9-34)。

在均匀变形中，真应力 σ_T 与真应变 ε_T 分别为：

$$\left. \begin{aligned} \sigma_T &= \frac{P}{F} \\ \varepsilon_T &= \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \end{aligned} \right\} \quad (9-10)$$

式中 P 、 F 、 l 为拉伸中任一瞬间试样所受到的载荷、试样的瞬时横截面积与瞬时长度， l_0 为试样的原始长度。 l 可直接测出。 $F = F_0 \frac{l}{l_0}$ ， F_0 为试样的原始横截面积。在均匀塑变部分， σ_T 与 ε_T 的关系可以非常近似地写为

$$\sigma_T = K \varepsilon_T^n \quad (9-11)$$

式中 K 称为强度系数， n 即为加工硬化指数。试样发生缩颈后， σ_T - ε_T 近似成直线关系，直至断裂。表 9-6 列出了一些金属材料的屈服应力 σ_s 、强度系数 K 和加工硬化指数 n 的数值。

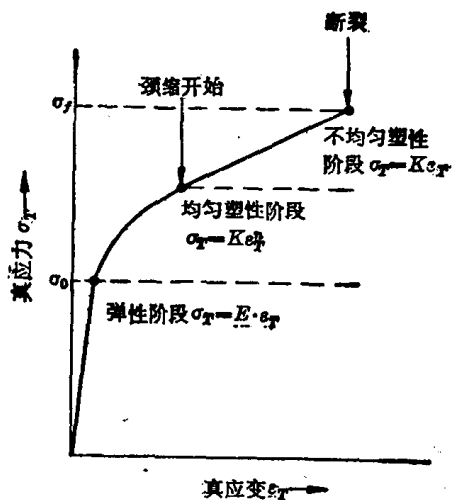


图 9-34 金属材料在拉伸时的真应力-真应变曲线

表 9-6 一些金属材料的 σ_s 、 K 及 n 的数值

金属材料	屈服应力 σ_s (N/m ²)	强度系数 K (N/m ²)	加工硬化指数 n
退火低碳钢	21×10^7	45×10^7	0.3
冷轧 35 CrMo 钢	65×10^7	110×10^7	0.14
0.6% C 钢 (淬火及回火后)	52×10^7	127×10^7	0.15
碳素工具钢	—	—	0.15~0.18
退火不锈钢 (18-8 型)	59×10^7	128×10^7	0.45
退火铜	6×10^7	32×10^7	0.54
退火黄铜 (Cu-30% Zn)	8×10^7	90×10^7	0.49
退火铝	4×10^7	18×10^7	0.20
退火镍	—	—	0.36

可以证明，在真应力-真应变曲线上，最大均匀应变 ε_T^* 在数值上和加工硬化指数 n 相等^①。这表明加工硬化指数 n 愈高，金属材料可能达到的均匀应变量 ε_T^* 愈大，材料对于不

① 由 $\frac{l}{l_0} = \frac{F_0}{F}$ 可得

$$d\varepsilon_T = d\left(\ln \frac{F_0}{F}\right) = -\frac{1}{F} dF$$

由 $\sigma_T = \frac{P}{F}$ 可得

$$dP = F \cdot d\sigma_T + \sigma_T dF$$

在发生缩颈时，载荷恰为最大值，故 $|dp|_{\varepsilon_T = \varepsilon_T^*} = 0$

故在 $\varepsilon_T = \varepsilon_T^*$ 时 $F d\sigma_T + \sigma_T dF = 0$

即得

$$\sigma_T \varepsilon_T^* = \left(\frac{-\frac{d\sigma_T}{\sigma_T}}{\frac{1}{F} dF} \right)_{\varepsilon_T^*} = \left(\frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} \right)_{\varepsilon_T^*}$$

由 $\frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} = kn \varepsilon_T^{n-1}$ ，可知在 $\varepsilon_T = \varepsilon_T^*$ 时， $\left(\frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} \right)_{\varepsilon_T^*} = kn (\varepsilon_T^*)^{n-1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_T^*}$

代入前式即得： $\sigma_T \varepsilon_T^* = kn (\varepsilon_T^*)^{n-1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_T^*}$ 或 $1 = n \cdot \frac{1}{\varepsilon_T^*}$ 所以 $n = \varepsilon_T^*$

均匀的局部变形即颈缩的抵抗能力愈强。 n 值较小时,由于均匀变形量很小,金属材料必然倾向于较早地开始局部变形并迅速导致断裂。这种情况对于冷拉、深冲等加工过程是很不利的。为了改善金属材料的冷变形工艺性能,希望它的 n 值愈高愈好。钢的加工硬化指数随碳含量的升高而稍有下降。但当合金元素很多以致使钢变为奥氏体钢时,其加工硬化指数将猛增至 0.4~0.6。

加工硬化是各种金属材料在塑性变形中必然出现的一种现象,它使金属在塑性变形中逐渐变硬并逐渐丧失继续变形的能力。为了消除加工硬化和使金属重新恢复变形能力,必须对其施以中间退火。这样做不但会增加金属制品的生产成本而且会延长产品的生产周期,是不利的。但另一方面,利用加工硬化现象可以显著提高金属制品的强度和硬度,从而为金属材料提供了一条十分有效的强化途径。

四、残余应力

实验与分析表明,在塑性变形中外力所作的功除大部分转化为热之外,由于金属内部的形变不均匀及点阵畸变,尚有一小部分以畸变能的形式储存在形变金属内部。这部分能量叫做储存能,其大小随金属的形变量、形变方式、形变温度及形变金属的性质而有所不同,可达形变功的百分之几到百分之十几。储存能的具体表现方式为:宏观残余应力、微观残余应力及点阵畸变。残余应力是一种内应力,它在金属中处于自相平衡状态。按照残余应力平衡范围的不同,通常可将其分为三种:

(1) 第一类内应力,又称宏观残余应力。其平衡范围为金属的整个体积,它是由金属材料(或零件)各个部分(如表面和心部)的宏观形变不均匀引起的。这类残余应力所对应的畸变能不大,仅占总储存能的 0.1% 左右。

(2) 第二类内应力,又称微观残余应力。其平衡范围为几个晶粒或几个晶块,它是由这些晶粒或晶块的形变不一致或不均匀引起的。

(3) 第三类内应力,又称点阵畸变。其作用范围是几十至几百 nm,它是由于金属在塑性变形中生成的大量晶体缺陷(空位、位错、间隙原子等)引起的。形变金属中储存能的绝大部分(80~90%)消耗于形成点阵畸变。这部分能量使形变金属结构处于热力学不稳定状态。

形变金属中的残余应力是有害的,它导致材料和工件的变形、开裂和产生应力腐蚀。但有时也是有利的。例如对于承受单向扭转载荷的零件(如某些汽车中的弹性元件-扭力轴),沿载荷方向的适量超载预扭可以使工件沿表层产生相当数量的与载荷方向相反的残余应力,从而在工作中抵消部分外加载荷。再如沿工件表层的残余压应力可使承受交变载荷的零件(如弹簧、齿轮等)的疲劳寿命大大增高。在生产上广为采用的表面滚压及喷丸处理便是根据这一原理进行的。

形变金属中残余应力的大小、方向,与金属的形变方式、形变量、形变温度、形变速度及金属的原始情况等因素有关,在实用中应通过实验来确定。对于已经产生的残余应力,可以通过适当形式的热处理加以消除。

工件表面与工件内部的残余应力是可以测量的,较常采用的有机械剥层法、X 射线衍射分析法和电阻应变片法等等。

五、塑性变形对金属的物理、化学性能的影响

塑性变形通常可使金属的电阻率增高,增加的幅度与形变量成正比,增加的速率因形变材料而异,差别很大。例如:冷拔形变量为82%的纯铜丝电阻率升高2%。经过同样形变的三七黄铜丝电阻率升高20%。冷拔形变99%的钨丝电阻率升高50%。塑性变形后,金属的电阻温度系数下降,导磁率下降,导热系数也有所降低,铁磁性材料的磁滞损耗及矫顽力增大。

由于塑性变形使得金属中的晶体缺陷增多,自由焓升高,因而导致金属中的扩散过程加速,金属的化学活性增大,腐蚀速度加快。

本章小结

在外力作用下金属的第一个反应是产生弹性变形。在拉伸时,由于相邻原子间距离的改变,导致相互间引力大于斥力,因之能够抵挡住外力的作用。当外加应力高于金属的弹性极限时,金属将产生塑性变形及伴随发生加工硬化。在塑性变形中,随着形变过程的发展,金属的形变抗力逐渐加大,为了使形变过程得以继续进行,必须不断加大外力,直至外加应力达到金属材料的极限形变抗力——强度极限时为止。这时,金属终于不能支持外力的作用而产生断裂。在断裂时,金属产生的最大塑性变形量是衡量金属变形能力的重要指标。

塑性变形的主要方式是滑移,其次是孪生。滑移是沿着滑移系进行的,滑移的动力是在滑移面上沿着滑移方向的分切应力,只有当这个分切应力超过金属晶体的临界分切应力时,滑移过程才能开始。通过适当形式的塑性变形,不但可以使金属材料获得预期的外形,而且可以显著提高金属的强度指标和改善金属的内部质量。

在滑移过程中,晶体不断旋转,旋转到一定程度后,新的滑移系开始起动,发生复滑移。另一种情况是滑移方向不变而滑移面改变,这种情况称为交滑移。

晶体中的位错在外力作用下可沿晶体的滑移面滑动。位错扫过之处,晶体分层相对滑移一个柏氏矢量。晶体滑移实质上是位错滑动的过程。位错滑动所需的外加应力远小于理想晶体滑移所需的外加应力。不论位错性质如何,位错滑动的方向总是它的法向。弯曲位错或位错环上各区段的性质不同,运动方向不同,但对晶体滑移的贡献相同。位错的滑动面是包含位错本身和它的柏氏矢量的平面。只有那些滑动面与晶体滑移面一致的位错才能对晶体滑移起作用。螺型位错有无限多个滑动面,它可以对晶体的交滑移作出贡献。

多晶体塑性变形时各晶粒必须协同动作。经过塑性变形后晶粒被拉长或压扁,甚至在光学显微镜下呈现纤维状。位错在塑性变形过程中大量增殖、位错密度可成千成万倍增加,同时将形成位错胞甚至亚晶。变形量大的多晶体将呈现织构,宏观的表现为各向异性。金属塑性变形后位错密度大幅度增高,显微组织和许多性能会发生变化。

本章重要名词

弹性模量

滑移系

临界分切应力

滑移带

施密特因子

滑移

滑移线

复滑移

交滑移	孪生	孪生面
孪晶	加工硬化	加工硬化指数
真应力-真应变曲线	形变亚晶	择优取向
形变织构	丝织构	板织构
孪生方向	内应力	宏观残余应力
微观残余应力	点阵畸变	位错的滑动
位错的点阵阻力	位错增殖	(F-R)U形平面源

习 题

- 试分析塑性变形行为对下列金属材料与金属零件的重要意义。
 - 冲压钢板;
 - 汽车板簧;
 - 铆钉;
 - 高压蒸汽管道法兰盘的紧固螺栓。
- 面心立方晶体的 $(\bar{1}11)$ 面含有几个最密排方向? $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面含有几个最密排方向? 共可组成几个滑移系? 这些滑移系能否有数个共同发生作用的情况? 若能, 是复滑移还是交滑移?
- 试证明拉伸试样颈缩处的真应变为 $\epsilon_T = 2 \ln \frac{d_0}{d}$, 其中 d_0 为试样的原始直径, d 为颈缩处的直径。
- 一个直径为 1 mm 的圆柱形面心立方金属单晶体试样, 拉伸轴的取向与晶体的 $[\bar{1}23]$ 方向一致。试确定其滑移系并计算:
 - 滑移面及滑移方向与拉伸轴的夹角;
 - 如屈服时的拉力为 0.5 N , 求沿滑移系的分切应力。
- 有一铝单晶体圆棒, 其轴线与晶体的 $[001]$ 晶向一致, 若沿棒的轴向施以拉应力, 在多大拉应力下晶体开始产生塑性变形?
- 在镁晶体中能否产生交滑移? 若能, 其滑移方向如何? 若 $\{10\bar{1}1\}$ 亦为镁的滑移面, 在镁晶体中共可产生几种交滑移? 其滑移方向各如何?
- 单滑移、复滑移及交滑移的滑移带形貌有何特征? 如何解释?
- 面心立方晶体拉伸时, 若拉伸轴为 $[\bar{1}\bar{1}0]$, 试写出等效滑移系, 计算这些滑移系与拉伸轴的夹角及施密特因子。
- 有一截面积为 1 mm^2 、长度为 10^2 mm 的圆柱状金属晶体承受拉力的作用
 - 如果在与圆柱体轴线成 45° 角的晶面上有一 $b = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的刃型位错在应力的作用下滑出晶体, 试问该晶体将产生多大的伸长量?
 - 假若该晶体中的位错密度为 10^{14} m^{-2} , 它们在应力的作用下全部运动并滑出晶体, 试计算由此而产生的总形变量(假定没有新的位错产生)和相应的正应变。

参 考 文 献

- [1] Tegart, W. J. M., Elements of Mechanical Metallurgy. Macmillan, New York, 1966.
- [2] Frenkel, J. Z., Physik, 37, (1926).
- [3] Nabarro F. R. N., Pro. Phys. Soc., 39(1947).
- [4] Frank, F. C. and Read, W. T., Phys. Rev., 19(1950).
- [5] 费豪文, J. D. 物理冶金学基础, 卢光照等译. 上海科学技术出版社, 1980.
- [6] 刘国勳, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1979.

第十章 回复、再结晶与金属热加工

冷变形后,金属中晶体缺陷密度增大、自由焓增高,组织和性能都发生了明显变化。这时金属是处于一种热力学不稳定状态,它的组织和结构具有恢复到稳定状态的倾向。通过加热和保温,可使这种倾向成为现实。本章讨论冷形变金属加热时组织、结构与性能的变化过程。这些变化过程包括回复、再结晶与晶粒长大。在这些过程中不发生点阵类型的变化,因而它们不属于固态相变。

第一节 冷变形金属在加热时的组织、性能变化

一、回复与再结晶

将经过大量冷形变的金属加热到大约 $\frac{1}{2} T_m$ (T_m 为金属熔点) 的温度,经过一定时间后,就会有晶体缺陷密度大为降低的新等轴晶粒在冷形变的基体内形核并长大,直到冷形变晶粒完全耗尽为止。这个过程就叫做再结晶。再结晶过程完成后,这些新晶粒将以较慢的速度合并而长大,这就是晶粒长大过程。

再结晶开始之前发生的过程叫做回复。冷形变金属在回复时,显微组织不发生变化,但

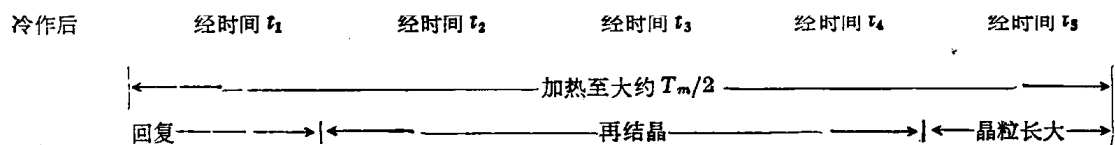


图 10-1 纯铁冷拔 90% 后在 550℃ 保温不同时间后的显微组织

晶体缺陷密度和它们的分布有所改变。

图 10-1 表明了冷形变金属回复、再结晶和晶粒长大过程中显微组织的变化。

二、回复与再结晶的驱动力

前一章曾经指出，外力使金属冷变形所做的功有一小部分(百分之几到十几)以储存能的形式保留在金属中。这部分能量主要是因位错密度增大而产生的应变能。由于位错密度增加引起的熵值变化较小，可以近似地把这部分储存能看作晶体中自由焓的增值。它就是回复与再结晶的驱动力。

回复与再结晶过程中，储存能以热量的形式释放出来，这部分热量可用灵敏度高的扫描

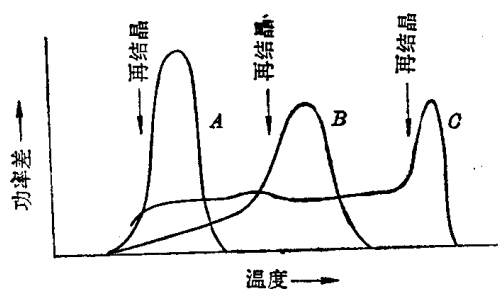


图 10-2 三种储存能释放曲线

示差热量计检出。它是用两个质量相同、分别经过冷变形与经过充分退火的试样，分别在两个相同的炉子中以恒速加热，然后测量使两个试样加热到同一温度所消耗的功率 P 。由于冷形变试样释放储存能，它所消耗的功率比退火试样小。记录不同温度下的功率差，作出 $T-\Delta P$ 曲线，即可看出储存能释放的情况。在不同金属材料中测得的曲线型式可能不同(图 10-2)，但功率差的峰值

都与再结晶温度相对应，最初的再结晶晶粒都在功率差开始陡升时出现。几条曲线的区别主要在于回复阶段释放储存能的多寡。一般讲，高纯金属具有 A 型曲线，合金则具有 B 型或 C 型曲线。

三、回复与再结晶时金属性能的变化

伴随着回复、再结晶和晶粒长大过程的进行，冷形变金属的性能也要发生相应的变化。图 10-3 给出冷拉伸变形 33% 的工业纯铜在以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到不同温度并冷却后测出的维氏硬度 (HV)、 -196°C 的电阻变化率 $\Delta R/R$ 和常温密度变化率 $\Delta D/D$ 。大约加热温度在 350°C 以下时，上述几种性能变化都不大，这相当于回复阶段。大约在 350°C 至 430°C ，这几种性能都发生急剧变化。此时金属中发生再结晶。图中绘出的功率差曲线恰好说明了这种情况。

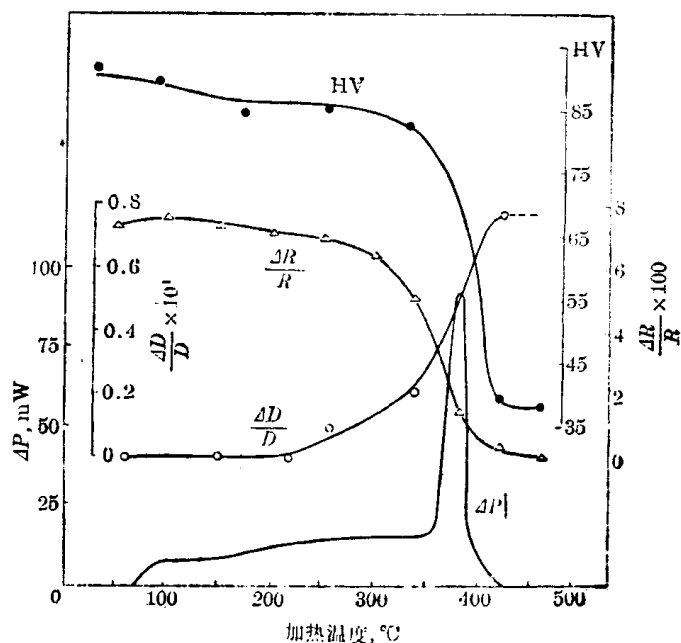


图 10-3 冷拉伸变形工业纯铜以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至不同温度后的硬度 HV，电阻变化率 $\Delta R/R$ 、密度变化率 $\Delta D/D$ 和功率差 ΔP

由于再结晶可使冷形变金属的性能恢复到冷形变前的水平，所以再结晶处理被广泛用于金属冷形变加工的中间工序。这是因为，需要进行大量冷塑性变形的工件冷形变到一定程度后塑性大幅度下降，强度大幅度上升，使继续加工时设备功率消耗增大，模具损耗增加，

而且易于使工件开裂。此时进行一次中间再结晶退火,工件的塑性可得到恢复,材料强度大幅度下降,即可顺利地继续进行冷形变加工。

当要求冷形变成形后的金属具有形变前的性能时,也采用再结晶退火处理。

第二节 回 复

一、回复过程中内应力的消除

在回复阶段,由于温度升高,金属的屈服强度下降,在内应力的作用下将发生局部塑性变形,从而使第一类内应力得以消除。加热温度越高,屈服强度下降越多,第一类内应力消除越充分。回复阶段第一类内应力大部分可被消除,但此时硬度基本不变,说明造成加工硬化的第三类内应力变化很少。第二类内应力在回复阶段的消除程度介于第一类和第三类内应力之间。

冷形变金属中的第一类内应力有时会使零件自发地开裂。第一次世界大战中许多黄铜弹壳发生了这种现象。这是由于为使弹壳成型而进行深冲压时形成了较大的第一类内应力,随后在战场上腐蚀性气体的作用下发生了应力腐蚀开裂。后来将弹壳在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 进行回复处理(去应力退火),使这个问题得到了解决。

二、回复阶段组织与结构的变化

(一) 多边化

将一个单晶体稍加弯曲,使其发生塑性变形(图10-4(a)),而后进行回复处理,这个单晶体内部便会形成若干亚晶粒(图10-4(b))。每个亚晶粒都保持着弯曲晶体的局部位向,结果使晶体的某些点阵矢量变成了一个多边形的一部分,因此叫做多边化。



图 10-4 弯曲后的单晶体(a)和多边化后(b)

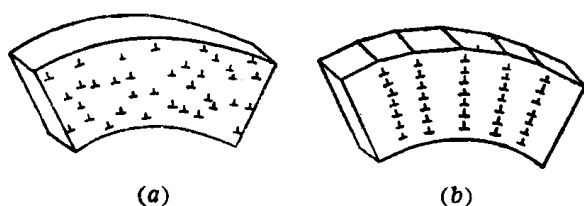


图 10-5 多边化前(a)后(b)的刃型位错分布

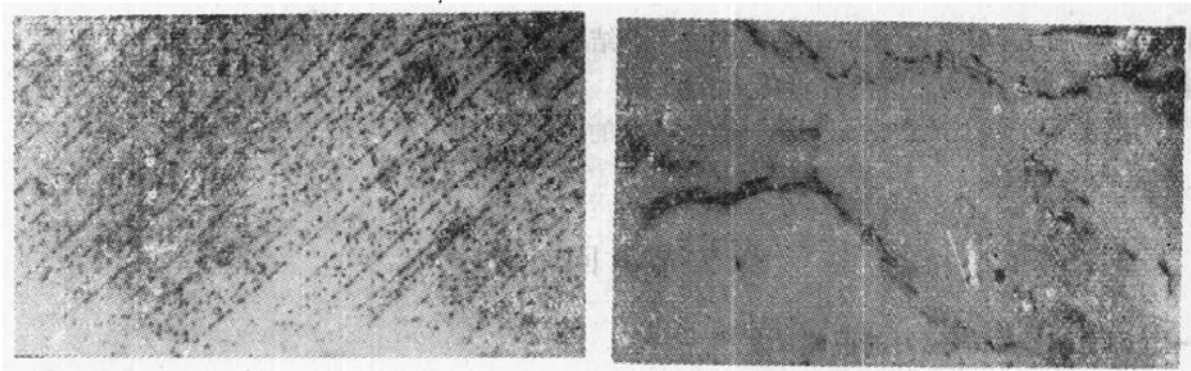
多边化的机制是弯曲晶体中的同号刃型位错通过滑动和攀移整齐排列起来,成为小角倾侧晶界(图10-5)。这些亚晶界可用腐蚀法加以显示。它们在光学显微镜下表现为排列成行的密集蚀坑(即位错露头,见图10-6(a)),在透射电

子显微镜下观察金属薄膜试样时,如果亚晶界和试样表面呈一定角度,其形貌将如图12-6(b)所示,可以从中看到一列列平行的位错线构成亚晶界。

位错攀移是一种原子扩散过程,低温下很难发生,因此多边化过程只能在较高温度下进行。实验证明,层错能高的金属易于发生多边化,而层错能低的金属不易发生多边化。

(二) 亚晶粒的聚集和长大

多晶体金属冷形变后,晶粒内可形成许多胞,胞内位错密度较低而胞壁存在大量互相缠绕的位错。回复阶段,通过位错的运动,胞壁上的位错密度有所减小,排列渐趋整齐,使胞壁逐渐成为亚晶界。这些亚晶界随后将进行迁移而使亚晶粒合并长大。



(a)

图 10-6

(b)

(a) 多边化后的单晶体组织, 黑点均为位错露头处的蚀坑 70×; (b) 纯镍多边化后的亚晶界 10000×

三、回复的动力学

尽管回复过程中晶体缺陷密度变化不大。但总会有所减少, 其中尤以冷形变过程中产生的过量空位的消失更为显著。晶体缺陷密度减小的速率 dC_d/dt 是缺陷密度 (C_d) 和缺陷迁移速率的函数, 而缺陷的迁移又是热激活过程, 因此, 这个问题可按化学动力学处理。即

$$dC_d/dt = -KC_d \exp(-Q/kT) \quad (10-1)$$

式中 K 为常数, Q 为缺陷迁移激活能, k 为波兹曼常数, T 为温度。

当温度给定时, $\exp(-Q/kT)$ 为一恒量。令 $K \exp(-Q/kT) = B$, 代入式 (10-1), 通过积分、整理, 可以得出

$$C_d = \exp(-Bt + C) \quad (10-2)$$

式中 C 为积分常数。

式 (10-1) 和 (10-2) 表明, 随着时间的延长, C_d 逐渐减小, 而且温度越高, 下降速率越高。

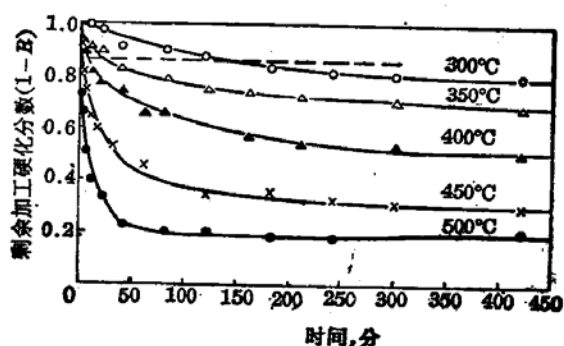


图 10-7 冷拉伸变形纯铁在不同温度下加热时屈服强度回复动力学曲线

可以认为冷形变造成的晶体缺陷增值与性能的增值成正比, 因而 C_d 与经过回复后剩余的性能增值成正比。图 10-7 是冷拉伸变形纯铁在不同温度加热发生回复时, 剩余屈服强度增值与原有屈服强度增值的比值 (称为剩余加工硬化分数, 用 $1-R$ 代表) 随保温时间变化的曲线。这些曲线表明了上述分析的正确性, 同时表明, 回复阶段不能使金属性能恢复到冷变形前的水平。

实验证明, Q 与空位扩散激活能十分接近。这进一步说明, 回复阶段晶体缺陷的减少主要是通过空位的迁移实现的。其中包括空位进入各种界面和晶体表面而消失以及空位迁移造成位错攀移、随后与异号位错相遇而湮灭。

第三节 再 结 晶

一、再结晶动力学

人们对再结晶动力学作过大量研究。由实验测得的恒温动力学曲线具有如图 10-8 所

示的“S”形特征。图中纵坐标表示已发生再结晶的体积分数，横坐标表示保温时间。这个图说明冷形变金属在恒温下再结晶时，开始再结晶速度很小，然后逐渐加快，再结晶体积分数约为0.5时速度达最大值，随后又逐渐减慢。温度越高，转变速度越快。将这些动力学曲线的资料绘成再结晶综合动力学图，可得到图10-9所示的结果。不难看出，再结晶动力学的特征与凝固动力学相似，说明再结晶同样是形核和核长大过程。

实验结果表明，再结晶形核率 I 并非常数，它随时间的延长而减小，因此约翰逊-梅尔方程在这里不能应用。当 I 随时间呈指数关系衰减时，多数研究者认为采用阿弗拉密(Avrami)方程比较适宜。

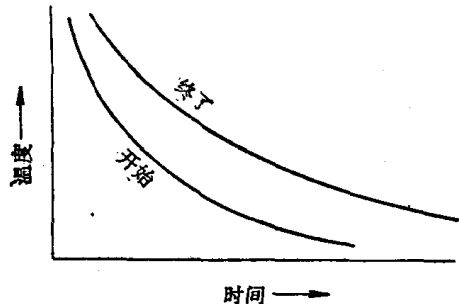


图10-9 再结晶综合动力学曲线示意图

并非确定值。习惯上取保温1小时完成再结晶的温度为金属的再结晶温度。在实际生产中，再结晶退火的温度要比再结晶温度高些。一些金属材料的再结晶温度示于表10-1。

表10-1 一些金属材料的再结晶温度

材 料	再 结 晶 温 度 (℃)	材 料	再 结 晶 温 度 (℃)
铜(99.999%)	120	镍-30%铜	600
无氧铜	210	电解铁	400
铜-5%锌	320	低碳钢	540
铜-5%铝	290	镁(99.99%)	65
铜-2%铍	370	镁合金	230
铝(99.999%)	85	锌	10
铝(99.0%)	240	锡	-3
铝合金	320	铅	-3
镍(99.99%)	370	钨(高纯)	1200~1300
镍(99.4%)	630	钨(含显微气泡)	1600~2300

二、再结晶形核

曾用处理凝固时形核的热力学分析方法处理过再结晶过程的形核问题，即以储存能为

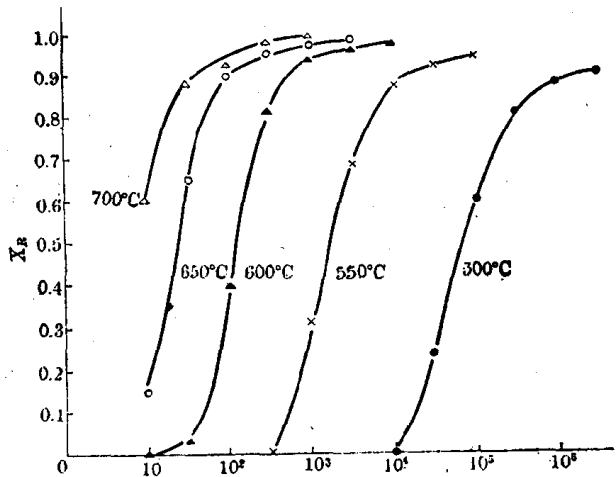


图10-8 Fe-0.08C-0.5Mn-0.19Nb合金冷轧80%后的再结晶动力学曲线

$$x_R = 1 - \exp[-Bt^K] \quad (10-3)$$

式中 x_R 为再结晶体积分数， B 为随温度的升高而增大的系数， K 为一常数，其值约在1~2之间，视材料与再结晶条件而异。

式(10-3)说明，若所取 x_R 为0.95，并以此作为再结晶完成的标志，则加热温度越高，完成再结晶所需保温时间越短；保温时间越长，完成再结晶所需的加热温度越低。由此可知，再结晶温度

驱动力,以晶核界面能为阻力,求临界晶核半径。但储存能很小,求得的临界晶核半径过大,与实验观察结果不符。于是作了两点补充设想:一是储存能集中在若干局部地区,二是晶核与基体间的界面是小角晶界。但后一假定至今未能通过实验证实。这种设想的贡献主要在于指出了任何再结晶形核模型都必须以冷形变金属中存在着高应变区为前提。

根据对经不同程度冷变形的各种金属再结晶过程的实验观察,提出了三种形核机制。

(1) 冷变形量大的高层错能金属,回复后形成的亚晶粒可通过亚晶界的消失而聚集(图 10-10(a)),亚晶界消失的原因不详。聚集后的亚晶粒间的位向差增大,最终可达到易于迁移的程度。这个晶界能够迁移的亚晶粒就是再结晶晶核。

(2) 冷形变量大的低层错能金属,冷形变形成的形变胞壁上位错密度较高,靠近胞壁处胞间的位向差也较大,这里在再结晶时很容易转变为大角晶界并向外迁移,成为晶核(图 10-10(b))。

(3) 冷形变量较小时,由于变形不均匀,相邻晶粒的位错密度可能大不相同。这时晶界中的一段会向位错密度高的晶粒突然弓出。被这段晶界扫过的地区,位错密度下降,这就是再结晶晶核(图 10-10(c))。这种形核机制叫做弓出机制。图 10-11 是纯铝冷轧 10% 并在 100°C 退火 30 分钟后的金属薄膜透射电子显微照片,图中显示了由低位错密度区向高位错密度区弓出的大角晶界。

参阅图 10-12, 设弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时扫过的体积为 dV , 单位体积自由焓变化为 ΔG , 晶界能为 γ , 弓出部分晶界面积为 A , 冷形变晶粒单位体积储存能为 E_s , 假定晶界扫过处储存能全部释放, 则弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时的自由焓变化为

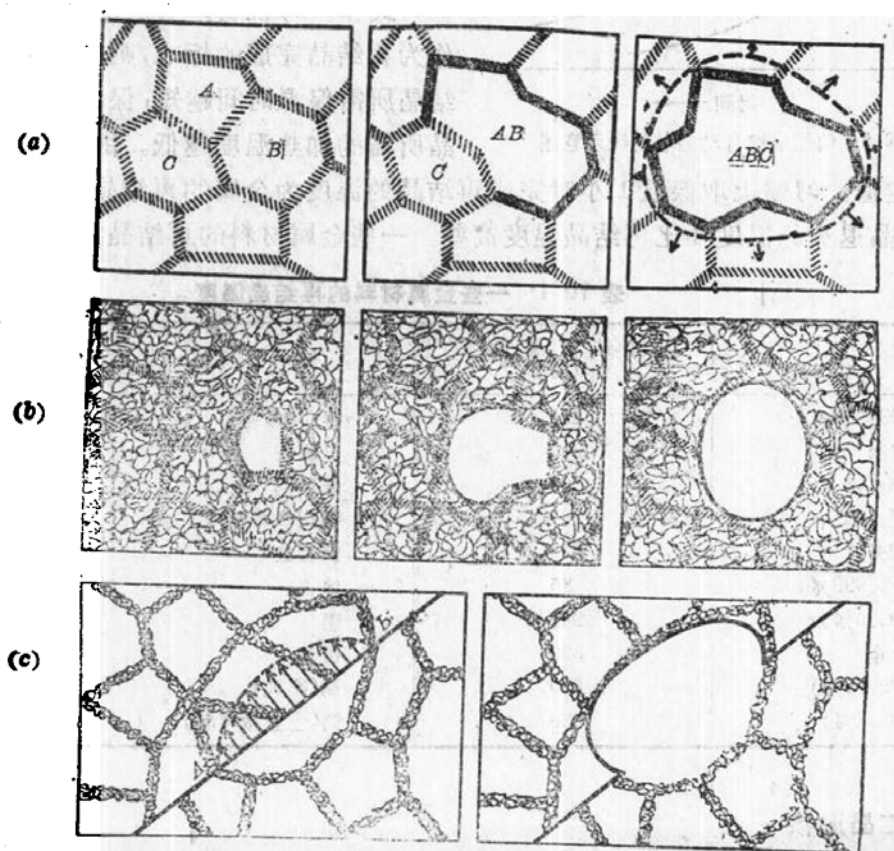


图 10-10 三种再结晶形核机制示意图

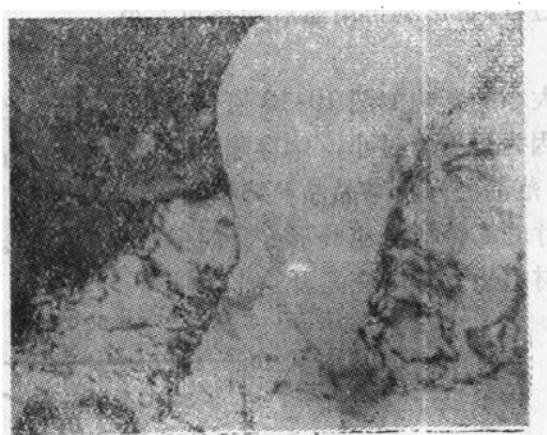


图 10-11 纯铝冷轧 10% 并在 100℃ 退火 30 分钟再结晶时的弓出晶核 10000×

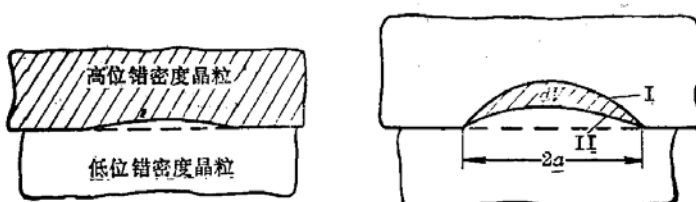


图 10-12 再结晶形核的弓出机制

$$\Delta G = -E_s + \gamma dA/dV \quad (10-4)$$

对一个任意曲面,可以定义两个主曲率半径 r_1 与 r_2 , 当这个曲面移动时,有

$$dA/dV = 1/r_1 + 1/r_2$$

若该曲面为球面,则 $r_1 = r_2 = r$, 此时

$$dA/dV = 2/r \quad (10-5)$$

因此,当弓出晶界具有球面状时,将式(10-5)代入式(10-4)可得

$$\Delta G = -E_s + 2\gamma/r \quad (10-6)$$

晶界若能移动, ΔG 必为负值,即必须有

$$E_s > 2\gamma/r$$

弓出晶界两端被钉扎,若两端距离为 $2a$, 晶界弓出时曲率半径要经历一个极小值,即 $r_{\min} = a$ 。可见这段晶界若能继续迁移而形成再结晶晶核,必须有

$$E_s > 2\gamma/a \quad (10-7)$$

根据这个模型,再结晶的形核将在现成亚晶界上两点间距离为 $2a$ 、弓出距离为 a 的凸起处进行。使弓出距离达到 a 所需时间即为再结晶的孕育期。

三、影响再结晶过程的主要因素和再结晶后的晶粒尺寸

和对凝固过程的分析一样,如果设想再结晶晶粒为球状,且为均匀形核,则再结晶后的晶粒大小用各晶粒中心的平均间距 d 表示时,有

$$d = C \left(\frac{u}{I} \right)^{1/4} \quad (10-8)$$

式中 C 为一常数, u 为长大速率。上式表明,形核率越大、长大速率越小,则再结晶后晶粒越细小。

下列因素影响再结晶过程,也影响再结晶后的晶粒大小。

1. 形变量

形变量对再结晶晶粒大小的影响如图 10-13 所示。可以看出,当形变量很小时,晶粒尺寸与原始晶粒相同。这是因为形变量过小,储存能不足以驱动再结晶。形变达到某一定量时(一般金属均在 2~10% 范围内),再结晶晶粒特别粗大,然后,再结晶晶粒尺寸便随形变量的增大而减小。晶粒尺寸的峰值所对应的形变量叫做临界变形量。在生产实际中,要求再结晶获得细晶粒的金属材料冷变形时应避开这个形变量。

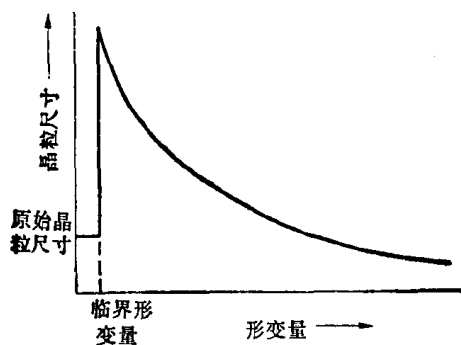


图 10-13 形变量对再结晶晶粒尺寸的影响

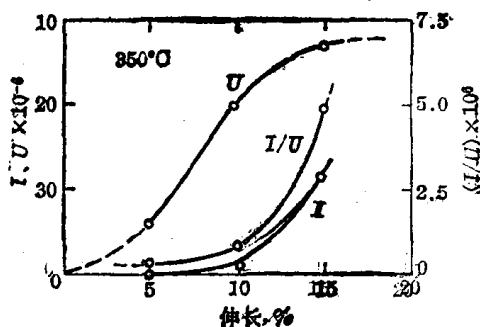


图 10-14 铝在 350℃ 再结晶时,形变量对形核率及长大速率的影响

临界形变量的存在可能是由于此时的储存能已能驱动再结晶,但由于形变量小,形成的晶核数目很少,因而得到粗大的晶粒。

形变量超过临界值后,驱动形核与长大的储存能随形变量的增大而不断增长,形核率长大速率都随之不断增长,但形核率增长较快,使 I/u 随之增大(图 10-14),从而使再结晶晶粒细化。

形变量对再结晶温度也有影响。形变量不太大时(大约在 30% 以下),再结晶温度随形变量的增大而下降。超过这个范围后,形变量对再结晶温度的影响逐渐减小。

2. 退火温度

由图 10-9 可以看出,提高退火温度可使再结晶速度显著加快。但退火温度对再结晶刚完成后的晶粒尺寸却影响不大。这是因为,再结晶形核和核长大都是热激活过程,形核率和核长大速率都随退火温度的提高而按阿累尼乌斯公式增长,而且形核与长大的激活能几乎相等,因此退火温度对 I/u 影响不大。

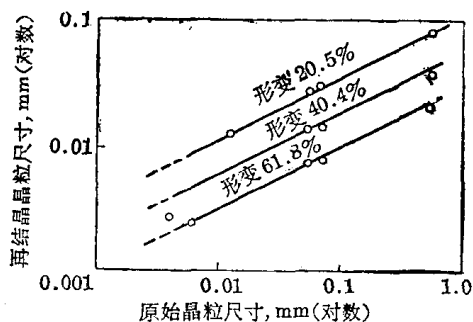


图 10-15 Cu-30Zn 合金以不同形变量冷形变后,原始晶粒尺寸对再结晶晶粒尺寸的影响

3. 原始晶粒尺寸

晶界附近的形变情况比较复杂,这些区域的储存能较高。细晶粒金属晶界面积大,冷变形后储存能高,因而再结晶温度较低,再结晶速度较快。同时,由于再结晶晶核多在储存能高的区域形成,所以原始晶粒越细小,再结晶晶粒也越细小。图 10-15 是由单相黄铜(Cu-30Zn)获得的实验结果,它明显地反映了上述情况。从图中还可以看出,即使形变量有所改变,这个关系仍然成立。

4. 可溶性合金元素

金属中的可溶性合金元素可通过固溶强化提高金属的强度。在形变量相同的条件下,可溶性合金元素的存在使冷形变金属中的储存能增多。从这一点看,它们应该使再结晶温度下降。但是,由于可溶性合金元素对降低界面迁移速度有很大作用,实际上它们会使再结晶温度提高,再结晶晶粒尺寸减小。

5. 第二相颗粒

第二相颗粒的存在使其附近基体形变加剧,从而会使形核率增大。图 10-16 是含氧 0.07% 的铁氧合金冷轧 60% 后在 540°C 保温两分钟后的显微组织。可以看到白色的再结晶晶粒在氧化铁颗粒(黑色)附近形成。在这种情况下,第二相颗粒的存在将加速再结晶过程。图 10-17 给出氧对经 60% 冷轧的铁在 540°C 的再结晶动力学的影响。可以看到,随着含氧量的增高,铁的再结晶速度提高。由于这种加速是来自形核率的生长,因而再结晶晶粒较细。

如果第二相颗粒很细($<0.3\mu\text{m}$),颗粒间距又小($<1\mu\text{m}$),第二相颗粒将抑制再结晶。这是因为长大中的亚晶粒成为再结晶晶核之前会遇到第二相颗粒的阻碍。有人将铜合金内氧化后再进行再结晶试验,发现在不含氧化物的中心部位很容易再结晶,含有氧化物细颗粒的表面地区则一直加热到接近铜的熔点而仍不发生再结晶。粉末冶金法制成的铜合金内氧化后进行的定量分析数据示于图 10-18。细颗粒第二相抑制形核的结果是使再结晶晶粒十分粗大。

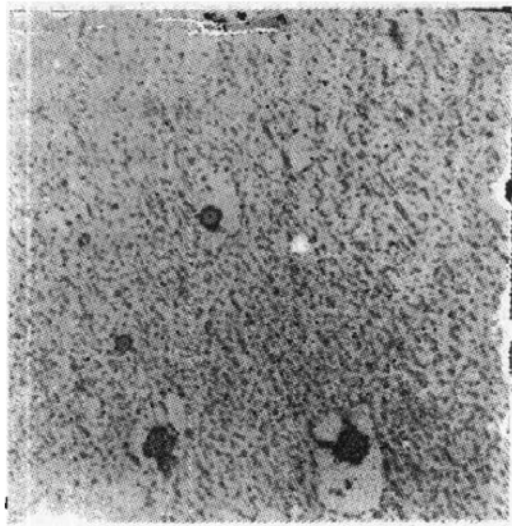


图 10-16 含氧 0.07% 的铁冷变形并部分再结晶后的组织 750×

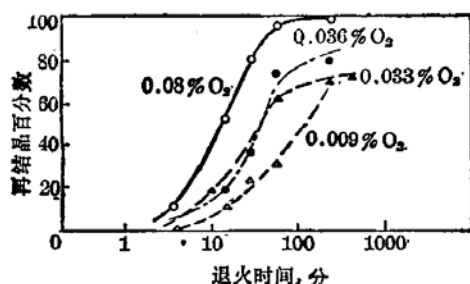


图 10-17 含氧量对铁在 540°C 再结晶动力学的影响(冷轧 60%)

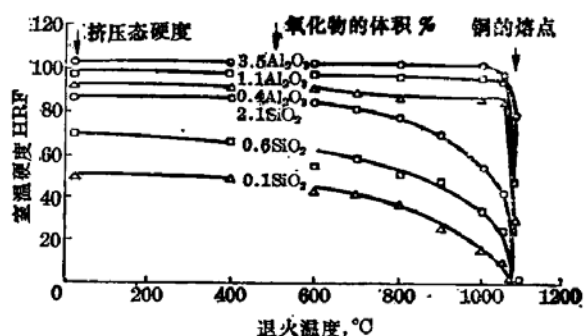


图 10-18 粉末冶金法制成的铜合金在 950°C 内氧化后挤压,再经 1 小时退火后的室温硬度

第四节 晶粒长大

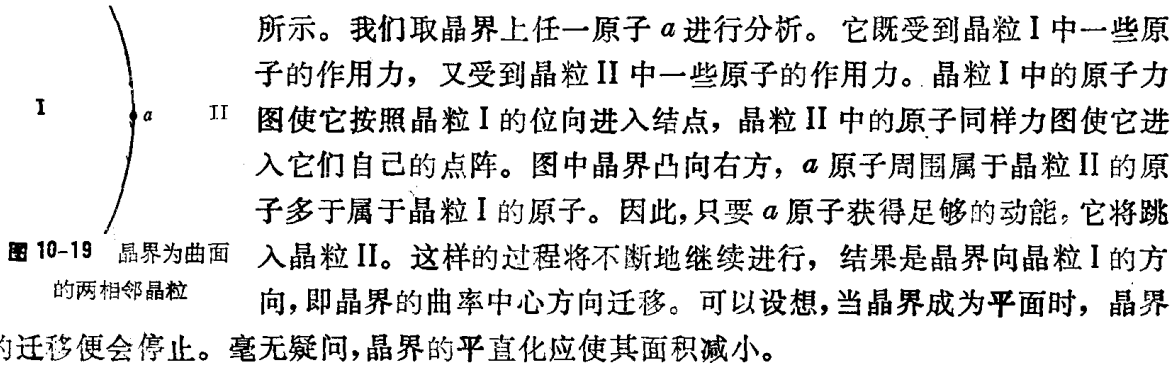
晶粒合并长大是金属加热时出现的普遍现象。冷形变金属在再结晶完成后,如果继续延长保温时间或提高温度,再结晶晶粒同样会长大。晶粒的长大是靠晶界的迁移完成的。晶界的迁移可定义为晶界在其法线方向上的位移,它是通过晶粒边缘上的原子逐步向毗邻晶

粒的跳动而实现的。晶粒大小对金属的性能有很大影响，控制再结晶晶粒长大在生产中是很重要的。

一、晶界的迁移

晶界属于热力学不平衡的晶体缺陷。晶粒长大可使晶界总面积减少，从而使总界面能下降、使晶体的自由焓减小。晶粒长大前后的自由焓差值就是发生这种过程的驱动力。

设两个化学成分、晶体结构和缺陷密度都相同的晶粒之间的晶界为一曲面如图 16-19



二、晶粒正常长大

正常长大是指晶粒比较均匀地长大。

晶粒长大过程可借高温金相显微镜直接观察，也可将长大至不同程度的金属试样淬冷，然后测量其平均晶粒尺寸。

对于恒温下的正常晶粒长大，许多实验观察得到的关系式为

$$D_t = Kt^n \quad (10-9)$$

式中 t 为保温时间， D_t 为保温 t 时间时的平均晶粒直径，指数 n 一般 < 1 ，它主要取决于金属中所含杂质。系数 K 可表示为

$$K = K_0 \exp(-Q_0/RT) \quad (10-10)$$

其中 K_0 为常数， Q_0 为晶界迁移激活能， R 为气体常数， T 为绝对温度。

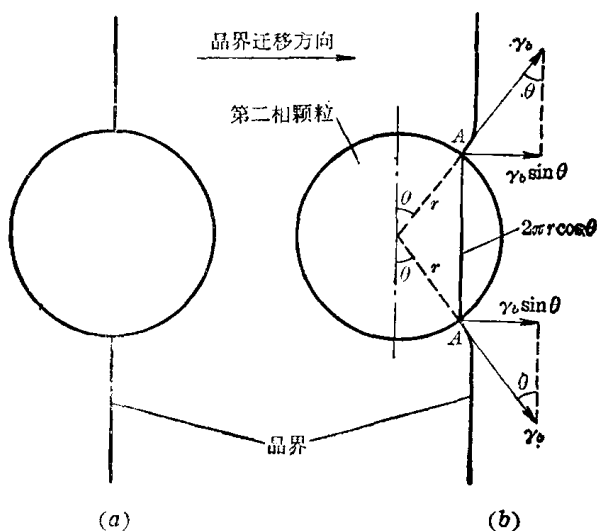


图 10-20 迁移中的晶界与第二相颗粒的交互作用

实际上，恒温下的正常晶粒长大，经过不长的时间后即行停止。这往往是因为晶界上存在着阻碍晶粒长大的因素。在这种情况下，晶粒尺寸便成为退火温度的函数。温度越高，晶粒越粗大。

金属中存在微量可溶性原子时，它们常偏聚在晶界上。这种现象叫做内吸附。发生内吸附的驱动力是偏聚原子使晶界能减小。当晶界迁移时，为了使金属的自由焓不致因偏聚原子脱离晶界而上升，晶界有带着它们一齐前进的倾向。然而这些原子却受它们的扩散速度的限制，结果是使晶界迁移速度减慢。

当合金中存在第二相颗粒时, 这些颗粒对晶界的迁移也有阻碍作用。设第二相颗粒为圆球状, 其半径为 r , 并设单位面积晶界能为 γ_b 。若第二相颗粒与晶界的相对位置如图 10-20(a) 所示, 晶界面积比不存在这个第二相颗粒时减小 πr^2 , 晶界能减小 $\pi r^2 \gamma_b$ 。如果晶界迁移至图 10-20(b) 所示的位置, 为了保证三叉结点 A 处表面张力的力学平衡, 晶界必须发生弯曲, 以便使晶界与颗粒表面垂直。通过力学分析, 可求得晶界沿其迁移方向对颗粒的作用力为

$$F = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_b \sin \theta = \pi r \gamma_b \sin 2\theta \quad (10-11)$$

式中 $2\pi r \cos \theta$ 为 AA 处的圆周长度。

作用力应与反作用力相等。第二相颗粒对晶界迁移所施加的阻力同样应为 F 。当 $\theta = 45^\circ$ 时 F 达到最大值, 即

$$F_{\max} = \pi r \gamma_b \quad (10-12)$$

取单位晶界面积两侧厚度皆为 r 的正方体, 如图 10-21 所示。所有中心位于这个 $1 \times 1 \times 2r$ 体积内半径为 r 的第二相颗粒, 都将与这部分晶界交截。设单位体积合金中有 N 个第二相颗粒, 则单位面积晶界将与 $1 \times 1 \times 2r \times N$ 个颗粒交截。这样, 单位面积晶界所受阻力约为

$$F'_{\max} = F_{\max} \cdot 2rN = 2\pi r^2 N \gamma_b \quad (10-13)$$

令单位体积金属中第二相颗粒体积分数为 f ,

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 N \quad (10-14)$$

改写式(10-13)

$$F'_{\max} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{3}{2r} \cdot N \cdot \gamma_b = \frac{3}{2} \frac{f \gamma_b}{r} \quad (10-15)$$

式(10-15)表明, 第二相颗粒体积分数越大, 颗粒越细小, 对晶界迁移所施加的阻力便越大。

当晶界迁移的驱动力等于第二相颗粒施加的阻力时, 晶界将停止迁移。此时晶粒直径达到极限值。生产中广泛应用这一原理限制金属晶粒的长大。钢中加入少量铝、钛、钒、铌, 使其在钢中形成氮化物、碳化物或碳氮化物的细小颗粒, 便可以有效地防止钢在高温加热时的晶粒长大。

金属薄板的板厚也会影响晶粒的长大。当晶粒的平均直径达到板厚的 2~3 倍时, 晶粒长大便会停止。这一方面是由于晶界由球面变成圆柱面, 使晶界迁移驱动力减小; 另一方面是由于高温下表面能与晶界能的相互作用, 通过表面扩散在与板面相交的晶界处形成的热蚀沟, 对处于板内的晶界具有钉扎作用。

三、异常晶粒长大(二次再结晶)

将再结晶完成后的金属继续加热至某一温度以上, 会有少数晶粒突然长大, 其直径可达若干厘米, 其周围的小晶粒则被它们逐步吞并, 最后使整个金属中的晶粒都变得十分粗大。这种现象就叫做异常晶粒长大或二次再结晶。图 10-22 给出 Fe-0.35% Ti 合金经形变并加热到 870°C 退火后的组织。这是二次再结晶初期(小晶粒尚未被全部吞并)得到的结果。从图中可以看出大小十分悬殊的铁素体晶粒。

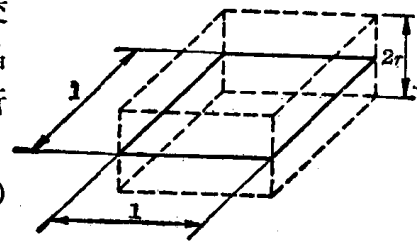


图 10-21 分析颗粒密度用的体积

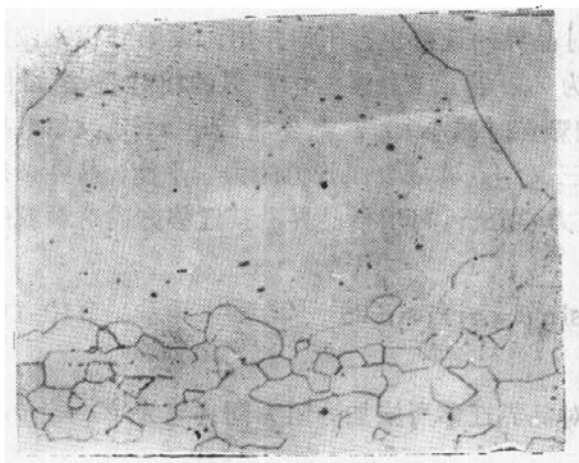


图 10-22 Fe-0.33%Ti 合金二次再结晶初期的组织 100×

发生二次再结晶时,大晶粒一旦形成,便迅速长大。大晶粒长大不足为奇,因为这样可使晶界总面积减小。剩下的问题是大晶粒是如何形成的。

目前一般认为,初次再结晶后,大多数晶粒具有明显的织构,晶粒间位向差很小,晶界不易迁移。但难免有些晶粒具有与它们大不相同的位向,其中更有少数具有特殊位向,其晶界很容易迁移,因而能够长大。

二次再结晶常在金属中存在分散细小的第二相颗粒、或薄板上存在热蚀沟等阻碍正常晶粒长大的因素时发生。这就是说,只有在正常晶粒长大十分缓慢时,才能发生二次再结晶。

第五节 再结晶组织

一、再结晶图

对于冷形变金属再结晶后的组织,人们最为关注的是晶粒大小。晶粒大小主要受形变量及退火温度的控制。将这三个参数之间的关系绘制成空间图形,可以使工程技术人员很方便地确定适宜的形变量和退火温度。这种图叫做再结晶图(图 10-23)。

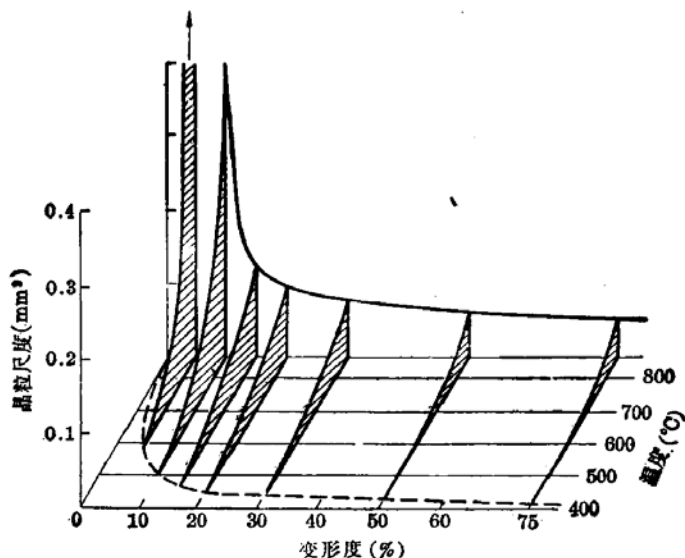


图 10-23 电解铁的再结晶图

二、退火孪晶

某些面心立方金属,如铜及铜合金、镍及镍合金、奥氏体钢等,在冷变形并再结晶退火后,在晶粒内会形成具有平直界面的片状孪晶(图 10-24)。这些孪晶的界面是{111}面。它

们是在再结晶退火后才会出现,因而叫做退火孪晶。晶粒内形成孪晶,其效果与细化晶粒相似。

在面心立方金属中形成退火孪晶,需要产生堆垛层错。一般认为这种层错是在晶界迁移过程中形成的。如图 10-25(a) 所示,当晶界向右迁移时,由于偶然的原因, (111) 面的堆垛顺序在 1 处发生错堆,例如由 $ABCABC\cdots$ 变为 $ABCBAOCBA\cdots$, 这时在 1 的前方就形成了一个孪晶 T , 1 就是共格孪晶界。这个孪晶生长时,如果 (111) 面再次发生错堆,就会在 1' 处形成第二个共格孪晶界,构成孪晶带 T 。图中 B 表示晶界, N 表示伴随孪晶形成的晶界。

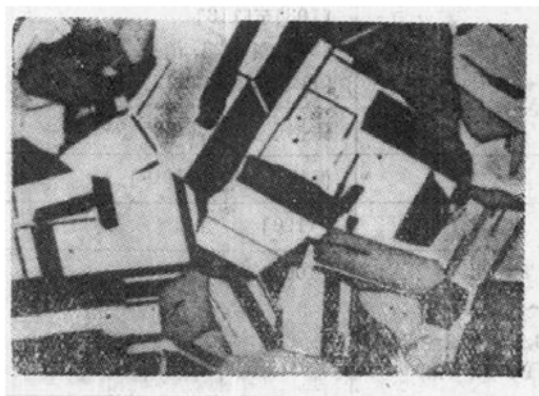
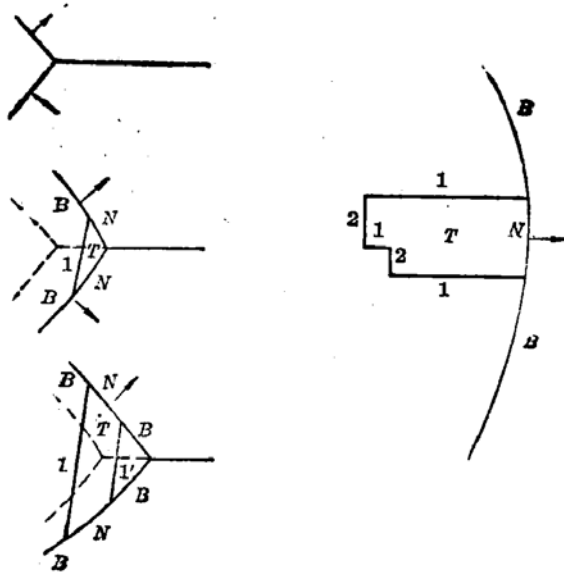


图 10-24 单相黄铜冷变形并再结晶退火后形成的孪晶 200 \times



(a) (b)
图 10-25 退火孪晶形成过程示意图

退火孪晶还可以按第二种方式形成,如图 10-25(b) 所示。图中孪晶的生长方向与共格孪晶界 1 平行,而在晶粒内同时有一段非共格孪晶界 2。

三、再结晶组织

金属经过大量冷变形后会形成形变组织。具有形变组织的金属再结晶后,仍将具有组织。这种组织叫做再结晶组织。再结晶组织可能与形变组织保持一致,也可能与形变组织位向不同。在某些情况下,再结晶也可以使组织消失。

对再结晶组织的形成提出了两种理论。

第一种是择优形核理论。这种理论认为再结晶晶核的位向与冷变形基体的位向具有一定的关系,只要存在形变组织,所有再结晶晶粒就会具有接近相同的位向,从而获得了再结晶组织。

第二种是择优长大理论。这种理论认为,再结晶晶核的位向是无规的。但是,当存在形变组织时,只有具有某些位向的晶核才能迅速长大,从而形成再结晶组织。

纯金属的晶界能取决于晶界两侧晶粒的位向差,晶界的迁移速度则与晶界能成正比。再结晶晶核若与形变基体的位向接近一致或呈孪晶关系,晶界迁移将十分缓慢。当二者的

位向差达到某一角度时,晶界将以很高的速度迁移。晶界迁移速度高的晶核将迅速长大,而晶界迁移速度低的晶核则会在再结晶过程中被淘汰。既然存在着形变组织,能够择优长大的再结晶晶粒必然具有某种择优取向。

现有的多数工作表明第二种理论比较接近实际情况。有人对这种理论提出了补充,认为由择优长大而形成的组织中,有时会含有一批择优形核长成的晶粒。

表 10-2 列出了一些金属与合金的再结晶组织。

表 10-2 一些金属与合金的再结晶组织

	点 阵 类 型	材 料 类 别	再 结 晶 组 织
丝 织 构	面心立方	大多数(低温再结晶)	保持形变组织 $[111] + [100]$
		Al(高温再结晶)	$[103]$ 至 $[113]$
		Cu(400℃再结晶)	$[100]$, $[112]$, 消失
		Cu(950℃再结晶)	$[112]$, $[111]$, $[112] + [111]$, 消失
	体心立方		保持形变组织 $[110]$
板 织 构	密排六方	Be	保持形变组织 $[10\bar{1}0]$
		Ti, Zr	$[11\bar{2}0]$
	面心立方	Cu, Au, Ni, Al, Th, Cu-Zn, Cu-Al(0~0.2%) Cu-Cd(0~0.1%), Cu-O(0~0.1%) Ni-Mn(0~1%), Fe-Ni-Mn	$(100)[001]$
		Ag, Ag-3% Au, Ag-1 Zn Cu-3% Zn, Cu-5Si(低温再结晶)	$(113)[2\bar{1}1], (225)[734]$
		同上(高温再结晶)	消失
	体心立方	Fe(大形变量, 540~840℃再结晶), V, Fe-Si Zr-Nb Mo Ta W(<1800℃再结晶) W(>1800℃再结晶)	$(111)[\bar{2}11]$, $(001)[\bar{1}10]$ 与轧向呈 15° 角, $(112)[\bar{1}10]$ 与轧向呈 15° 角 保持形变组织 $(111)(\bar{2}11)$ 保持形变组织 $(001)(\bar{1}10)$ 与轧向呈 15° 角
	密排六方	Zn, Mg, Be, Ti(低于500℃再结晶)	保持形变组织
		Ti(500℃再结晶)	$[10\bar{1}0]$ 与轧向呈 14° 角
		Ti(950℃再结晶)	$[10\bar{1}0]$ 与轧向呈 20° 角
		Zr(400~600℃再结晶)	$[11\bar{2}0]$

第六节 动态回复与动态再结晶

前面讨论的回复和再结晶是在金属冷变形后的加热过程中发生的,称为静态回复和静态再结晶。金属在较高的温度下变形时,回复和再结晶可能在变形过程中相继发生,这种回复和再结晶称为动态回复和动态再结晶。这是在通常的热加工时发生的过程。在发生回复和再结晶时,由变形造成的加工硬化与由动态回复、动态再结晶造成的软化同时发生。

一、动态回复

(一) 发生动态回复时的应力-应变曲线

发生动态回复时的真应力-真应变如图 10-26 所示。根据曲线的形状, 可将这样的拉伸过程分为三个阶段。第 I 阶段是微应变阶段。在这个阶段, 总应变不超过 1%。第 II 阶段表现为曲线的斜率逐渐下降, 材料开始均匀塑性变形, 即开始流变, 并发生加工硬化。最后曲线转为水平, 加工硬化率为零, 进入第 III 阶段。这个阶段称为稳态流变阶段。在达到第 III 阶段后, 即可实现持续形变。这一特性已用于钢材在 750°C 以下进行的温加工。

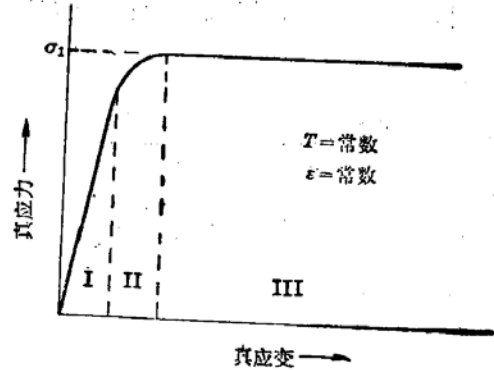


图 10-26 发生动态回复时真应力-真应变曲线特征

当应变速率 $\dot{\epsilon}$ 增大时, 曲线整体移向上方, 即稳态流变应力增大。温度也有很大影响, 温度升高时, 曲线下移, 稳态流变应力下降。

(二) 动态回复时组织结构的变化

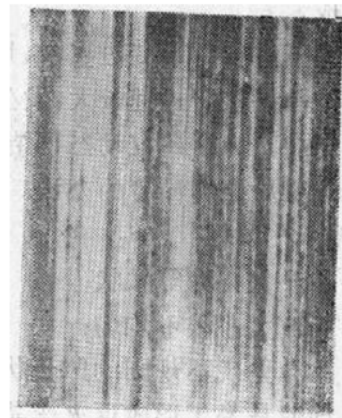
在第 I 阶段, 金属中的位错密度可由 $10^6 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ 增至 $10^7 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。位错密度在第 II 阶段继续增大, 到第 III 阶段可达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 。和冷变形时相同, 随着位错密度的增大, 金属中形成位错缠结和位错胞。

位错密度的增大导致了回复过程的发生, 位错消失的速率随应变的增大而不断增大, 最后终于达到位错增殖与消失达到平衡、不再发生加工硬化的稳态流变阶段。在这个阶段, 位错构成亚晶界, 形成亚晶粒。亚晶粒的完整程度、尺寸以及相邻亚晶粒的位向差取决于金属种类、应变速率和形变温度。此外, 虽然晶粒的形状随工件外形的改变而改变, 亚晶粒却始终保持为等轴状 (图 10-27), 即使形变量很大也是如此。这被解释为动态回复过程中亚晶界的迁移和多边化的结果。

对于给定金属材料, 动态回复亚晶粒的大小受形变温度和形变速率的影响。形变温度



(a)



(b)

图 10-27 工业纯铝在 525—300°C 轧制后的组织

(a) 亚晶粒 2000×; (b) 显微组织 13×

越高或形变速率越低,亚晶粒越粗大。

二、动态再结晶

(一) 发生动态再结晶时的真应力-真应变曲线

和静态下的情况相似,动态再结晶温度也比动态回复温度高。发生动态再结晶时,真应力-真应变曲线的特征如图 10-28 所示。

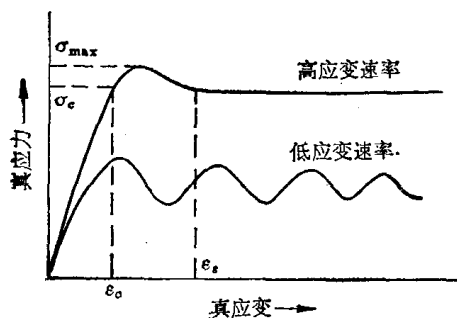


图 10-28 发生动态再结晶时真应力-真应变曲线的特征

图中 ϵ_0 是在应变速率高的条件下开始发生动态再结晶的临界应变,流变应力在真应变为 ϵ_0 时达到一临界值 σ_c 。此时再结晶刚刚开始,加工硬化仍占上风,故曲线继续上升,但斜率渐减。当流变应力达到极大值 σ_{\max} 后,再结晶加快,流变应力降到 σ_{\max} 与屈服极限之间,并保持恒值、形成稳态流变。此时形变硬化和再结晶软化达到动态平衡。

这条曲线也可分为三个阶段,即加工硬化阶段 ($0 < \epsilon < \epsilon_0$), 动态再结晶的初始阶段 ($\epsilon_0 \leq \epsilon < \epsilon_s$) 和

稳态流变阶段 ($\epsilon \geq \epsilon_s$)。

当应变速率低时,由于位错增殖速度小,在发生动态再结晶软化后,继续进行再结晶的驱动力减小,再结晶软化作用减弱,以致不能与新的加工硬化平衡,从而重新发生硬化,曲线重新上升。等到位错再度积累到一定程度,使再结晶又占上风时,曲线又行下降。这种反复变化的过程将不断进行下去,变化周期大致不变,但振幅逐渐衰减,如图 10-27 中的波形曲线所示。

(二) 动态再结晶时组织结构的变化

当应变速率较小时,动态再结晶可通过现成晶界的弓出而形核。这一方面是由于晶界局部被缠结位错构成的亚晶界钉扎,另一方面是由于弓出段两侧存在着较大的应变能差。

应变速率较高时,形变使缠结位错构成的亚晶粒全面形成,使晶界被钉扎点间的距离缩小,可弓出段长度太小,以致弓出形核难以实现。这时动态再结晶晶核是通过亚晶粒的聚集长大而形成。

在高温下进行的形变过程中,形变结束时,再结晶并未结束。如果仍在高温停留,未及长大的再结晶晶核将迅速长大,发生静态再结晶。这种静态再结晶不需孕育期,有人称之为准动态再结晶。为了研究动态再结晶后形成的组织,必须避免发生准动态再结晶。一般是采用高温形变后立即淬冷的办法。采用这种办法观察到的稳态流变阶段的显微组织具有以下特征(图 10-29)。

- (1) 晶粒保持为等轴状;
- (2) 晶粒大小很不均匀;
- (3) 晶粒呈现不规则的凹凸状;
- (4) 即使是易于形成退火孪晶的金属,动态再结晶后退火孪晶也很少见。

(三) 形变诱发析出与动态再结晶

发生塑性变形时,合金中的固溶体内可能析出第二相。这种过程叫做形变诱发析出。合金在高温下形变时,形变诱发析出现象尤为普遍。析出的第二相颗粒对动态再结晶有一

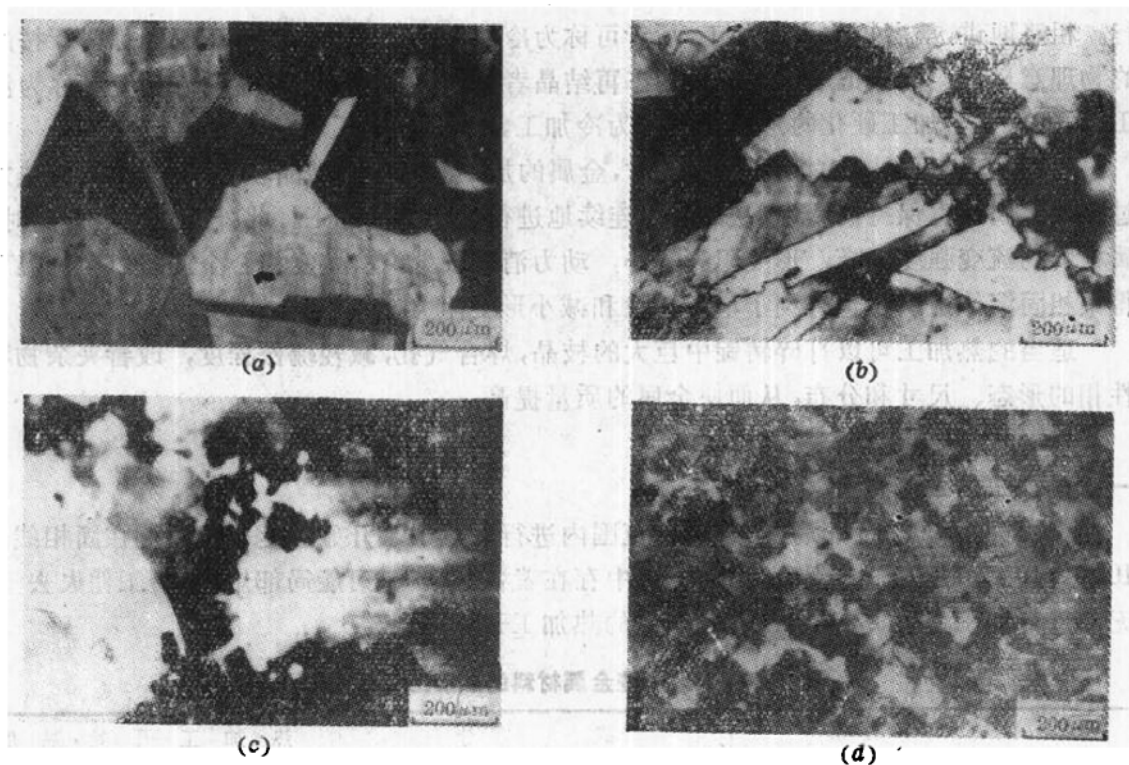


图 10-29 Fe-0.4C-25Ni 奥氏体钢动态再结晶晶粒的形成过程(形变温度 1200℃, 应变速率 0.17s⁻¹)
(a) $\varepsilon=0$; (b) $\varepsilon=0.11(\sigma < \sigma_{\max})$; (c) $\varepsilon=0.28(\sigma > \sigma_{\max})$ (d) $\varepsilon=0.50$ (稳态流变)

定阻碍作用。这种阻碍作用的强弱决定于第二相颗粒的数量与尺寸。应变速率很高时, 由于受到原子扩散速度的限制, 第二相来不及析出。应变速率低时, 第二相颗粒粗化, 对动态再结晶的阻碍作用不大。只有在以中等应变速率形变时, 应变诱发析出的第二相既有一定数量, 颗粒又比较细小, 它们对动态再结晶有较大的阻碍作用。

(四) 高温形变对室温力学性能的影响

当动态回复造成的亚晶粒被保留下来时, 金属室温下的强度可用下式表示

$$\sigma_s = \sigma_A + Nd^{-p} \quad (16-16)$$

式中 σ_A 为不存在亚晶粒的粗晶粒材料的屈服强度, N 为一常数, d 为亚晶粒的平均直径。对于铝、工业纯铁、Fe-3Si 合金、锆及锆-钒合金, 指数 p 大约为 1。这个公式在形式上与霍尔-佩奇公式相同, 只是指数 p 有所不同。

利用动态回复进行的亚结构强化已用于铝、铝-镁合金、低碳钢、奥氏体不锈钢及耐热合金等金属材料。

将正在进行动态再结晶的金属淬冷, 可使较多的位错在室温下保留下来。控制形变温度、形变速率、形变量和形变后在高温停留的时间, 可获得一定的晶粒尺寸和位错密度, 从而使金属具有适宜的强度和硬度。动态再结晶金属的室温强度一般低于动态回复金属而高于静态再结晶金属。

第七节 金属材料的热压力加工

压力加工是通过塑性变形使金属成形的工艺, 有时是在高温下进行, 有时是在常温下进

行。粗略地讲,前者可称为热加工,后者可称为冷加工。但这是一种不正确的称谓。按严格的物理意义讲,应该把形变时发生动态再结晶者称为热加工,把发生动态回复者称为温加工,而把只发生加工硬化的形变成形称为冷加工。

在发生动态再结晶的情况下形变时,金属的加工硬化与再结晶软化相平衡,因此热加工过程中金属一直保持高塑性,从而可以连续地进行大形变量加工。此外,在温度升高时,金属材料的流变强度下降,形变阻力较小,动力消耗较少。有些复相合金还可以在高温下获得单相固溶体组织,也有利于增大塑性和减小形变阻力。

适当的热加工可以打碎铸锭中巨大的枝晶,焊合气孔,减轻疏松程度,改善夹杂物和脆性相的形态、尺寸和分布,从而使金属的质量提高。

一、热加工的温度范围

金属材料的热加工须在一定温度范围内进行。热加工开始温度一般控制在固相线以下 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。超过这一温度,由于铸锭中存在着各种偏析,可能局部熔化,使工件失去塑性,无法进行加工。表 12-3 给出一些金属的热加工开始温度。

表 10-3 一些金属材料的热加工开始温度

材	成 分	热 加 工 开 始, 温 度
中低碳钢	$\leq 0.50\% \text{C}$	$1140\sim 1190^{\circ}\text{C}$
中碳钢	$0.50\sim 0.70\% \text{C}$	$1120\sim 1170^{\circ}\text{C}$
高碳钢	$0.70\sim 0.85\% \text{C}$	$1080\sim 1130^{\circ}\text{C}$
高碳钢	$0.85\sim 1.10\% \text{C}$	$1060\sim 1100^{\circ}\text{C}$
高碳钢	$1.10\sim 1.40\% \text{C}$	$1040\sim 1090^{\circ}\text{C}$
不锈钢	Fe-18Cr-9Ni	$1140\sim 1190^{\circ}\text{C}$
H80	Cu-20Zn	$820\sim 870^{\circ}\text{C}$
H68	Cu-32Zn	$750\sim 830^{\circ}\text{C}$
H59	Cu-41Zn	$730\sim 820^{\circ}\text{C}$
QSn4-3	Cu-4Sn-3Zn	750°C
QAl9-4	Cu-5Al-4Fe	$750\sim 850^{\circ}\text{C}$
QBe2	Cu-2Be	$760\sim 800^{\circ}\text{C}$
LF21	Al-1.5Mn	$400\sim 420^{\circ}\text{C}$
LF5	Al-5Mg	$420\sim 475^{\circ}\text{C}$
硬铝	Al-Cu-Mg	$420\sim 450^{\circ}\text{C}$
镁合金		$400\sim 420^{\circ}\text{C}$

热加工温度的下限,一般应高于再结晶温度。对于发生固态相变的金属,还需进行具体分析。以碳素钢为例,亚共析钢热加工终了温度应控制在稍高于 A_3 的温度(图 10-30)。加工终了温度过高,奥氏体晶粒将因静态再结晶和晶粒长大而变得粗大。如果加工终了温度低于 A_3 ,将有铁素体析出并沿形变方向延伸,形成带状组织,使钢的性能具有方向性。过共析钢的热加工终了温度应低于 A_{cm} 而高于 A_1 ,这是为了利用形变的机械作用使在这个温度区间析出的网状二次渗碳体被击碎,以改善钢的性能。

二、流线

在热加工过程中,因晶内偏析而形成的杂质富集区、夹杂物、第二相等都沿形变方向延

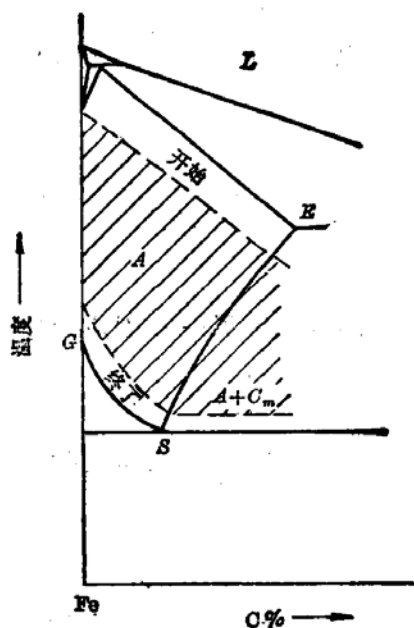


图 10-30 碳素钢的热加工温度范围

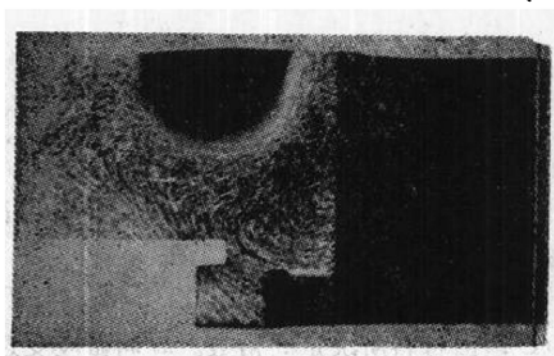


图 10-31 锻钢齿轮毛坯纵剖面上的流线 1x

伸,使金属材料在热加工后具有与木材相似的纤维组织。这种组织叫做流线。热加工金属的纵向剖面经适当腐蚀后,用肉眼即可看到流线,如图 10-31 所示。流线使金属材料性能具有方向性。当正应力方向与流线走向一致时,材料表现出较高的力学性能,其中以强度和韧性最为突出。正应力方向与流线走向垂直时将出现完全相反的情况。根据这一特点,为了充分发挥材料的潜力,在工艺设计中应尽量使流线与零件服役时的最大拉应力方向平行。

三、带状组织

带状组织是经过压延的金属材料中经常出现的组织。带状组织可在两种不同情况下形成。一种情况是前面所说的在两相区内进行热压力加工。另一种情况是铸锭中存在晶内偏析,尽管热压力加工时金属保持着单相组织,但溶(杂)质富化区与溶(杂)质贫化区同时随晶粒被压成交替的条带,冷却后成分不同的条带便转变为不同的组织。图 10-32 是亚共析钢中的带状组织,其中白色条带是铁素体,黑色条带是珠光体。这实际上并非碳在奥氏体中偏析的结果,因为碳是间隙型原子,它扩散很快,很容易在奥氏体中均匀化。出现这种情况是 P、Si 等杂质偏析的结果。P 和 Si 都使 A_1 提高,富集 P、Si 的奥氏体条带自高温冷却时将首先转变为铁素体。与此同时,这里的碳被排入邻近贫 P 和贫 Si 的条带,使这部分奥氏体碳含量提高,最后转变为珠光体。

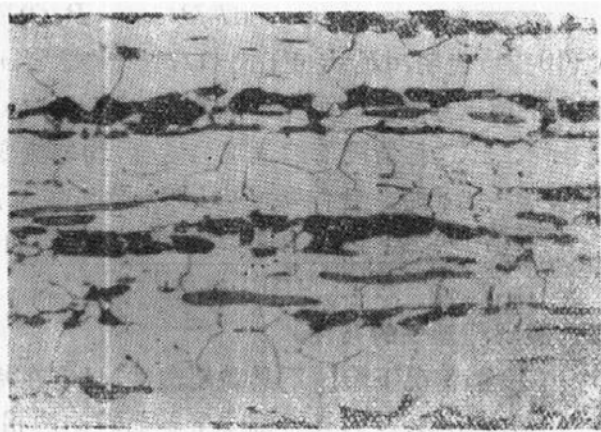


图 10-32 亚共析钢中的带状组织

亚共析钢带状组织的铁素体条带中常可观察到沿条带分布的硫化物长条。这是因为钢

锭凝固时硫化物分布在晶界附近(枝晶间)的 P、Si 富集区。

带状组织不但会使金属材料的力学性能产生方向性,使横向塑性和韧性显著降低,而且会使其切削加工性恶化。

第八节 超塑性加工

一、超塑性

拉伸曲线上均匀流变部分的真应力 σ_T 除决定于真应变 ε_T 和温度 T 外,对应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 也很敏感。即

$$\sigma_T(\varepsilon_T, T) = C\dot{\varepsilon}^m \quad (10-17)$$

式中 C 是由材料所决定的常数。 m 叫做应变速率敏感性常数。如果上式两边取对数并对 $\dot{\varepsilon}$ 求导,可得

$$m = \left(\frac{\partial \lg \sigma_T}{\partial \lg \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, T} \quad (10-18)$$

可见 m 的物理意义是在温度和应变一定时,随着应变速率的增加而引起的形变抗力增量的对数值。一般金属材料室温下的 m 值在 0.01 至 0.04 之间,当温度升高时, m 可增大到 0.1~0.2 或更大的数值。

由于 $\sigma_T = P/F$ (P 为载荷力, F 为截面积) 于是

$$P/F = C\dot{\varepsilon}^m$$

或

$$\dot{\varepsilon} = (P/CF)^{1/m} \quad (10-19)$$

真应变的微分增量 $d\varepsilon = -dF/F$

所以

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt &= -\frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dt} \\ (P/CF)^{1/m} &= -\frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dt} \end{aligned} \quad (10-20)$$

变换后可得

$$dF/dt = -(P/C)^{1/m} [1/F^{(1-m)/m}] \quad (10-21)$$

式(10-21)表明, dF/dt 正比于 $1/F^{(1-m)/m}$ 。当 m 很小时, $(1-m)/m$ 很大,此时随着 F 的减小 dF/dt 迅速增大。如果 m 较大(仍小于 1), $(1-m)/m$ 较小,此时随着 F 的减小 dF/dt 增长较慢。在这种情况下缩颈不易发生,均匀流变阶段较长,因而可以得到较大的延伸率。当 $m = 0.3 \sim 0.8$ 时。延伸率可达 500~2000%。这就是所谓超塑性。

在超塑状态下进行的压力加工称为超塑加工或超塑成形。这是一种特殊的热加工。

二、实现超塑性的条件

在一般情况下金属不具备超塑性,只有在特定条件下才能使金属具有超塑性。

(1) 材料必须为具有细小等轴晶粒的两相组织,晶粒直径应小于 $10\mu\text{m}$ (超细晶粒),而且在超塑成形过程中不会显著长大。

(2) 超塑形变要求一定的温度范围,一般为 $0.5 \sim 0.65T_m$ 。

(3) 应变速率较小,一般需在 $0.01 \sim 0.0001\text{s}^{-1}$ 的范围内。

目前已在多种合金中实现了超塑性,表 10-4 给出了一些实例。

表 10-4 一些超塑合金材料

材	料	超塑变形 温度(℃)	延 伸 率 δ	m
锌基	Zn-22Al	250	1500~2000	0.7
锡基	Sn-38Pb	20	700	0.6
铝基	Al-33Cu-7Mg	420~480	>600	0.72
	Al-25.2Cu-5.2Si	500	1310	0.43
	Al-11.7Si	450~550	480	0.28
	Al-6Cu-0.5Zn	420~450	~2000	0.5
	Al-6Mg-0.4Zr	400~520	890	0.6
铜基	Cu-9.8Al	700	700	0.7
	Cu-19.5Al-4Fe	800	800	0.5
	Cu-9Al-4Fe	800	—	0.49
钛基	Ti-6Al-4V	800~1000	1000	0.85
	Ti-5Al-2.5Sn	900~1100	450	0.72
镍基	Ni-39Cr-10Fe-2Ti	810~980	1000	0.5
镁基	Mg-6Zn-0.5Zr	270~310	1000	0.6
铁基	Fe-0.91C	716	133	0.42
	Fe-1.2C-1.6Cr	700	445	0.35
	Fe-0.18C-1.54Mn-0.11V	900	320	0.55
	Fe-0.16C-1.54Mn-1.98P-0.13V	900	367	0.55
	Fe-4Ni	900	820	0.58
	Fe-4Ni-3Mo-1.6Ti	960	615	0.67

三、超塑变形时的组织变化

大量实验结果表明,超塑变形时的组织结构变化具有下列特征:

- (1) 没有明显的晶内滑移,也没有位错密度的显著增高。
- (2) 晶粒有所长大,但长大速率很低。
- (3) 晶粒形状始终保持等轴。
- (4) 两相呈带状分布的合金,超塑变形后两相呈均匀分布。
- (5) 若合金具有织构,超塑变形后织构消失。

超塑变形机制可由图 10-33 说明。设有四个截面为六边形的晶粒,形变前其组态如图 10-33(a)所示。超塑变形主要是通过晶界滑动实现的,而在晶界滑动的同时,晶粒间又不能失去相互的联结。在这种情况下四个晶粒的形状和组态应如图 10-33(b)所示。晶粒形状的这种改变不是通过晶内滑移及晶界迁移,而是通过扩散完成的。这种扩散过程包括晶内扩散及晶界扩散,如图 10-33(c)所示。其中起主要作用的是晶界扩散。最后,四个晶粒还要发生弛豫,形成图 10-33(d)所示的组态。可以看出,超塑变形时,工件形状的宏观变化是通过晶界滑动及扩散,使晶粒的组态发生变化的结果。

四、超塑性加工

金属在超塑状态下,可以象玻璃那样吹制成形或压制成形,而且形状复杂的零件可以一

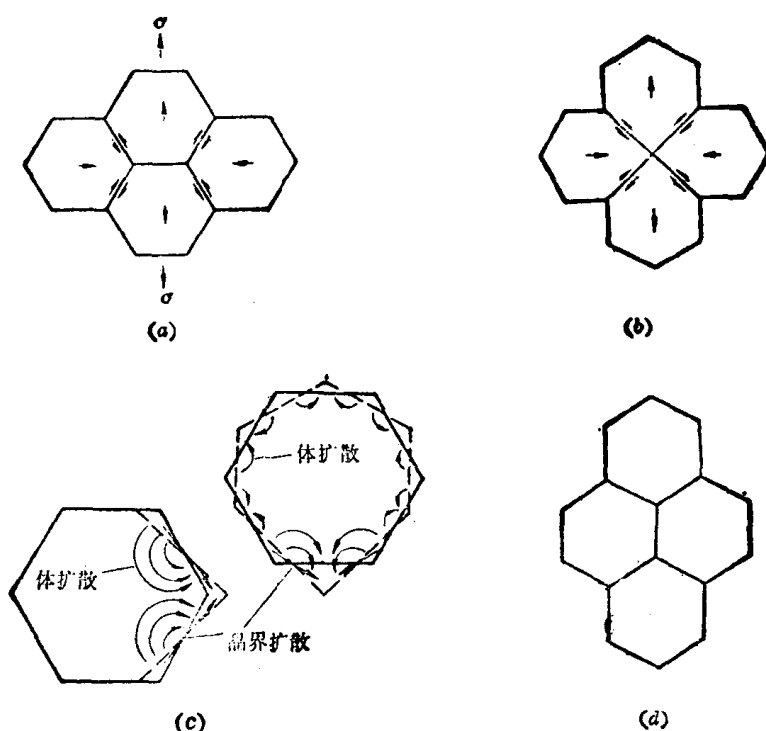


图 10-33 超塑形变时的晶界滑动与扩散

次成型。由于超塑形变时没有弹性应变,成型后不出现回弹,尺寸精度高,光洁度也较好。对板材冲压,可以用一个阴模在压力或真空作用下成型。对于大块金属可采用封闭模压制,一次成型。所需设备吨位较小,对模具材料的要求也可适当降低。

超塑性加工的局限性主要在于使金属达到超塑状态比较麻烦,常需特殊成分或需较复杂的热处理。另一方面是成型速度慢、生产效率较低,而且由于成型时间长、模具较易氧化。

本章小结

金属冷塑性形变后晶体缺陷密度增大,自由焓提高,处于热力学不平衡状态。它有一种恢复到形变前的状态的自发倾向,因而加热时它的组织和结构将发生变化,转变的驱动力便是冷形变时产生的储存能。加热温度较低或保温时间较短时,发生回复。此时点缺陷密度显著下降,位错密度也有所下降。形变胞成为边界明晰的亚晶粒,并发生多边化。在性能方面,硬度下降很少,电阻率有所降低。第一类内应力在回复阶段大部消除。如果加热温度较高、保留时间较长,就会发生再结晶。再结晶是形核和核长大过程。在这一过程中,新的、位错密度低的晶粒在冷形变基体上逐步形成。再结晶完成后,金属的组织结构和性能基本上恢复到冷形变前的状态。冷形变量大的金属再结晶后会出现再结晶组织,导致金属性能的各向异性。

再结晶完成后继续加热或保温,晶粒将正常长大。加热超过某一温度,晶粒会异常长大,发生二次再结晶。

高温下进行形变时,金属中将发生动态回复和动态再结晶。

本章重要名词

回复	再结晶	晶粒长大
二次再结晶	多边化	储存能
再结晶激活能	回复激活能	弓出形核
亚晶长大形核	退火孪晶	再结晶织构
临界形变量	动态回复	动态再结晶
稳态流变	准动态再结晶	温加工和热加工
流线	带状组织	超塑性
晶界滑动	应变速率敏感常数	

习 题

1. 用铅淬冷拔钢丝绕制的螺旋弹簧, 绕成后需经 300°C 退火 20 分钟, 否则弹簧工作时会产生永久变形。试说明原因。(铅淬是指将钢加热奥氏体化, 淬入 500°C 铅浴中获得细珠光体的热处理工艺)
2. 退火温度和退火时间, 哪个因素更有利于发生再结晶? 为什么?
3. 说明二者的本质区别:
 - (1) 初次再结晶和二次再结晶。
 - (2) 再结晶晶核的长大和再结晶晶粒的长大。
4. 形变孪晶和退火孪晶形成机制有何不同? 试说明它们的显微组织特征。
5. 屈服强度与晶粒直径之间服从霍尔-佩奇公式 $\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 。试由此导出 σ_s 与 I 、 u 之间的关系式。
6. 经冷变形的纯铁加热后在恒温下停留, 再结晶刚完成时晶粒平均直径为 0.016mm , 其 σ_s 为 250MPa 。继续保温 16.5min 后 σ_s 下降为 150MPa 。试问再保温多长时间可使 σ_s 降至 100MPa 。已知金属恒温下的晶粒长大服从关系式 $D_t^2 - D_0^2 = 2Kt$ 。对于纯铁, $K = 0.0001\text{mm}^2/\text{min}$ 。
7. 含 $30\%\text{Zn}$ 的单相黄铜冷轧后于 400°C 再结晶退火 1 小时即可完成再结晶。若将退火温度降至 390°C , 保温多长时间才能完成再结晶? 已知黄铜的再结晶激活能为 250kJ/mol 。
8. 纯锡的熔点为 232°C 。为什么纯锡在室温下不能加工硬化?(再结晶温度可按 $0.4T_m$ 计算)
9. 某厂对高锰钢零件进行固溶处理, 经 1100°C 加热后用冷拔钢丝绳吊挂, 由起重吊车送往淬火水槽, 行至中途, 钢丝绳突然断裂。这是一条新钢丝绳, 使用前经过检验, 并无疵病。试分析钢丝绳断裂的原因。
10. 冷拔铜丝作导线, 应进行何种热处理?
11. 一块厚金属板冷弯 180° 后进行再结晶退火, 试画出纵截面上的显微组织示意图。

参 考 文 献

- [1] Cahn, R. W., Recovery and Recrystallization in Physical Metallurgy, Cahn, R. W. ed. North Holland Pub. Co., 1970.
- [2] Verhoeven, J. D., 物理冶金学基础, 卢光照等译, 上海科学技术出版社, 1980.
- [3] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [4] Martin, J. W. and Doherty, R. D., Stability of Micro Structure in Metallic Systems, Cambridge Univ Press, 1976.

- [5] Barrett, C. and Massalski, **Structure of Metals 3rd. Rev. Edit. Pergamon, 1980.**
- [6] ASM, **Metal Handbook, 8th Edit., vol 8, 1973.**
- [7] MeQueen, H. J. and Jonas, J. J., **Recovery and Recrystallization During High Temperature Deformation.** in **Treaties on Materials Science and Technology. vol 6.** Arsenault, R. J. ed. Academic Press. 1975.
- [8] Alden, T. H., **Review Topics in Superplasticity.** in **Treaties on Material Science and Technology. vol. 6.** Arsenault R. J. ed. Academic Press., 1975.

第十一章 金属强化的位错机制

大部分金属是作为结构材料使用。对于结构材料,人们最为关注的是它的力学性能,特别是它的强度。

提高金属强度的方法很多,大体上可以区分为加工硬化、合金化强化和热处理强化等三个方面。尽管具体手段多种多样,但强化的实质都在于设法增大金属中位错滑动的阻力。为了较好地认识这个问题,首先必须了解位错的各种弹性行为,同时还应该了解实际晶体中的位错及其某些表现。本章首先扼要介绍位错的各种弹性行为,然后结合面心立方晶体介绍典型金属中的位错及位错反应,最后简要说明加工硬化、固溶强化及分散硬化的位错机制。

第一节 位错的弹性行为

一、位错的应力场

(一) 应力分量

物体中任意一点的应力状态均可用九个应力分量描述。图 11-1 分别用直角坐标和圆柱坐标说明这九个应力分量的表达方式,其中 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz} (\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz})$ 为正应力分量, $\tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{xz}, \tau_{zx}, \tau_{yz}, \tau_{zy} (\tau_{r\theta}, \tau_{\theta r}, \tau_{\theta z}, \tau_{z\theta}, \tau_{rz}, \tau_{rz})$ 为切应力分量。下角标中第一个符号表示应力作用面的外法线方向,第二个符号表示应力的指向。

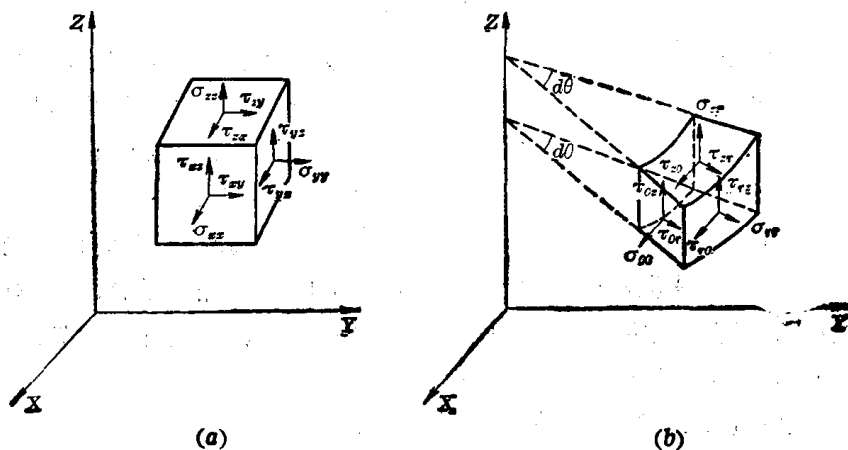


图 11-1 物体中一点(图中放大为六面体)的应力分量

(a) 直角坐标; (b) 圆柱坐标

在平衡条件下, $\tau_{xy} = \tau_{yx}, \tau_{yz} = \tau_{zy}, \tau_{xz} = \tau_{zx} (\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}, \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}, \tau_{rz} = \tau_{rz})$, 实际只用六个应力分量就可以充分表达一个点的应力状态。与这六个应力分量相应的应变分量是 $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz} (\epsilon_{rr}, \epsilon_{\theta\theta}, \epsilon_{zz})$ 和 $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx} (\gamma_{r\theta}, \gamma_{\theta z}, \gamma_{rz})$ 。

(二) 螺型位错的应力场

将用连续介质制做的半径为 R 的圆柱体沿纵向由表面切至中心, 然后使切缝两侧沿纵

向(z 轴)相对位移 b 距离, 随即粘合起来, 这样就“造”出了一个位于圆柱体中心轴线的螺型位错, 其柏氏矢量为 b 。

为了分析上的方便, 给圆柱体钻一个半径为 r_0 的中心孔, 如图 11-2 所示, 这就是螺型位错的连续介质模型。

图 11-2 中的厚壁筒只有 z 方向的相对位移, 因而只有两个切应变分量, 没有正应变分量。两个切应变分量用圆柱坐标表示为: $\gamma_{\theta z} = \gamma_{z\theta} = \frac{b}{2\pi r}$ 。相应的切应力分量则为

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = G r_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (11-1)$$

式中 G 为剪切弹性模量。

其余七个应力分量均为零。即

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = 0 \quad \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0$$

换算成以直角坐标表示的应力分量

$$\left. \begin{aligned} \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} &= \frac{-Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-2)$$

式(11-1)及(11-2)表明, 螺型位错的应力场有以下特点:

- 1) 没有正应力分量。
- 2) 切应力分量只与距位错中心的距离 r 有关。与位错中心距离相等的各点应力状态相同。距位错中心越远, 切应力分量越小。

当 r 趋于零时, $\tau_{\theta z}$ 趋于无穷大, 这显然与实际情况不符。这就是制造连续介质模型时挖掉中心部分的原因。通常把 r_0 取为 $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ 。

(三) 刃型位错的应力场

仍用连续介质制成厚壁筒, 同样纵向切开, 但切口两侧面沿径向 x 轴(或圆柱坐标中的 r 轴)相对位移 b 距离后加以粘合, 这样就可以造出一个柏氏矢量为 b 的正刃型位错(图 11-3)。图中 OO' 为位错线所在的位置, $MNOO'$ 为滑移面, $Z-Y$ 面相当于多余的半原子面。

应用弹性力学可以求出这个厚壁筒中的应力分布, 也就是刃型位错的应力场。其圆柱坐标表达式为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -A \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \gamma(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} &= A \frac{\cos \theta}{r} \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-3)$$

用直角坐标表达, 则

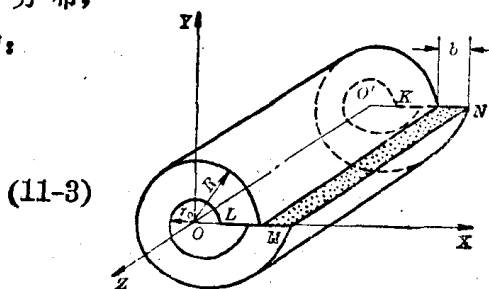


图 11-3 刃型位错连续介质模型

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -A \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \sigma_{yy} &= A \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \sigma_{zz} &= \gamma(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= A \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \end{aligned} \right\} \quad (11-4)$$

式中 $A = Gb/2\pi(1-\nu)$, ν 为泊松比。

刃型位错应力场具有以下特点:

- 1) 正应力分量与切应力分量同时存在。
- 2) 各应力分量均与 z 值无关, 表明与刃型位错线平行的直线上各点应力状态相同。
- 3) 应力场对称于 Y 轴。
- 4) $y = 0$ 时, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$, 说明在 $X-Z$ 面上没有正应力, 只有切应力。
- 5) $y > 0$ 时, $\sigma_{xx} < 0$, $y < 0$ 时, $\sigma_{xx} > 0$ 。说明 $X-Z$ 面上侧为压应力, 下侧为拉应力。
- 6) $x = \pm y$ 时, σ_{yy} 及 τ_{xy} 均为零。

图 11-4 示意地表明了正刃型位错周围应力分布情况。

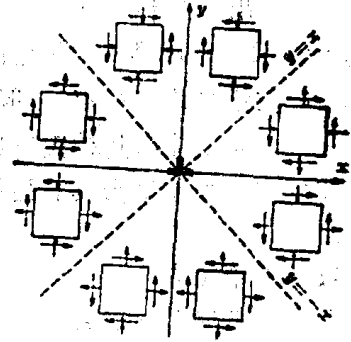


图 11-4 正刃型位错周围的应力分布

二、位错的应变能

位错周围弹性应力场的存在增加了晶体的能量, 这部分能量称为位错的应变能。在计算弹性应力场时略去了位错中心区域, 对于一个静态的位错, 根据应力场进行计算时, 其应变能应包括两部分: 位错中心区域的应变能 E_0 和由前述公式计算出来的位错应力场引起的弹性应变能 E_s , 即

$$E = E_s + E_0 \quad (11-5)$$

位错中心区域点阵畸变很大, 不能用线弹性理论计算 E_0 。据派-纳点阵模型估计, 这部分能量大约为总应变能的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{15}$ 左右, 故通常予以忽略, 而以 E_s 代表位错的应变能。位错的应变能可根据造成这个位错所作的功求得。

(一) 刃型位错的应变能

假定图 11-3 所示的刃型位错是一个单位长度的位错。由于在造成这个位错的过程中, 位移是从 0 逐渐增加到 b 的, 它是个随 r 变化的变量, 设其为 x , 同时 MN 面上各处所受的力也随 r 而变化。在位移过程中, 当位移为 x 时, 切应力 $\tau_{\theta r} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos \theta}{r}$, 并注意到 $\theta = 0$, 因此, 为克服切应力 $\tau_{\theta r}$ 所作的功

$$W = \int_{r_0}^R \int_0^b \tau_{\theta r} d\alpha dr = \int_{r_0}^R \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} d\alpha dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11-6)$$

这就是单位长度刃型位错的应变能 E_s 。

(二) 螺型位错的应变能

螺型位错的 $\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$, 同样可以求得单位长度螺型位错的应变能为

$$E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11-7)$$

比较式(11-6)和式(11-7)可以看出,当 b 相同时,

$$E_s^* = \frac{1}{(1-\nu)} E_s^*$$

一般金属的泊松比 $\nu = 0.3 \sim 0.4$, 若取 $\nu = 1/3$, 则 $E_s^* \approx \frac{3}{2} E_s^*$ 。这就是说, 刃型位错的弹性应变能比螺型位错约大 50%。

(三) 混合位错的应变能

一个位错线与其柏氏矢量 b 成 ϕ 角的混合位错, 可以分解为一个柏氏矢量模为 $b \sin \phi$ 的刃型位错和一个柏氏矢量模为 $b \cos \phi$ 的螺型位错。分别算出这两个位错分量的应变能, 它们的和就是混合位错的应变能, 即

$$E_m^* = E_s^* + E_l^* = \frac{Gb^2 \sin^2 \phi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \phi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11-8)$$

式中 $k = \frac{(1-\nu)}{1-\nu \cos^2 \phi}$, 叫做混合位错的角度因素, $k \approx 1 \sim 0.75$ 。

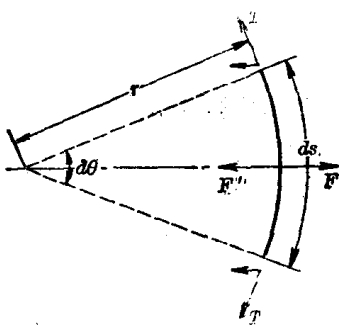
可以看出, 位错应变能的大小与 r_0 和 R 有关。 r_0 为位错中心区的半径, 可以近似地认为 $r_0 \approx b \approx 2.5 \times 10^{-8} \text{cm}$; R 是位错应力场最大作用范围的半径, 根据实际晶体中存在的亚结构构成位错网络的特点, 一般可取 $R = 10^{-4} \text{cm}$ 。

位错的应变能与其柏氏矢量模的平方成正比, 柏氏矢量模的大小就是判断位错稳定性的重要依据。为使位错具有最低的能量, 柏氏矢量的模应具有最小值。

三、位错的线张力

为了降低能量, 位错线有由曲变直、由长变短的自发倾向。这种倾向可用位错的线张力 T 来描述。由于存在这种自发收缩倾向, 要使直位错线增长 dl , 必须做 Tdl 的功, 其数值应等于因位错线的增长而增加的总应变能, 即 $E dl$, 亦即 $T dl = E dl$ 。由此可知, 直位错的线张力与单位长度位错线的应变能在数值上相等。

讨论 F-R U 形源时曾经指出, 两端钉扎的直位错在外力作用下将变弯。弯曲线段两侧相邻的位错线段对它施加的张力 T 应与使位错弯曲的外力平衡, 如图 11-5 所示。图中 F 为



外力, 弯曲线段长度为 ds , 曲率半径为 r , 中心角为 $d\theta$ 。在静平衡条件下

$$F = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$$

当 $d\theta$ 很小时, $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$, 于是

$$F = T d\theta$$

使单位长度位错线段弯曲所需的外力为

$$f = F/ds = T d\theta/ds = T/r = \alpha Gb^2/r \quad (11-9)$$

图 11-5 使位错弯曲所需的外力

式中 α 为由位错性质决定的常数。

四、作用在位错上的力

与柏氏矢量平行的切应力可使位错沿自身的法线方向滑动。若把位错看成一条实体性的线, 它的滑动可以被看作是法向“力”推动的结果。应用虚功原理, 切应力使晶体滑移所做的

功应与法向“力”推动位错滑动所做的功相等。图 11-6(a) 表明在分切应力 τ 作用下, 柏氏矢量为 b 的刃型位错滑动与晶体滑移的情况。设位错贯穿晶体长度为 l , 当滑动 ds 距离时, 法向力做功为 Fds 。若晶体滑移面总面积为 A , 位错滑动 ds 距离使滑移区同样增加 ds 距离, 产生的滑移量为 $\left(\frac{lds}{A}\right)b$, 分切应力所作的功应为 $(\tau A)\left(\frac{lds}{A}\right)b$ 。于是

$$Fds = \tau b l ds$$

$$F = \tau b l$$

单位长度位错所受的力则为

$$f = F/l = \tau b \quad (11-10)$$

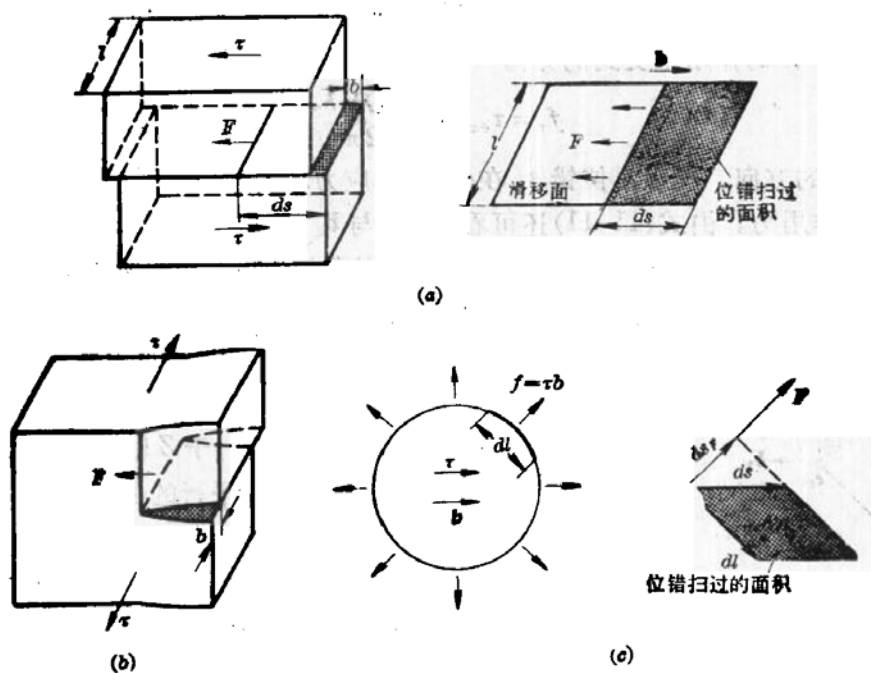


图 11-6 切应力作用下位错所受的力

图 11-6(b) 表明螺型位错滑动与晶体滑移的情况。用上述方法可以导出平行于柏氏矢量的分切应力施加于单位长度位错的法线方向的力同样为 $f = \tau b$ 。这个结果可以推广到任意形状的位错。图 11-6(c) 表明位错环在切应力作用下扩张时混合位错线段所受的力。

五、位错间的交互作用力

上述分析结果不仅适用于外加切应力, 而且适用于晶体中的内应力。任一位错在其相邻位错应力场作用下都会受到作用力。位错性质不同, 位错线相对取向不同, 位错间的相互作用力也将不同, 甚至一条位错线上的不同线段受力大小可能有所不同, 情况比较复杂。下面举两个最简单的例子说明位错间的交互作用力。

(一) 平行螺型位错间的交互作用力

图 11-7(a) 表示位于坐标原点和 (r, θ) 处有两个平行于 z 轴的螺型位错 s_1, s_2 , 其轴

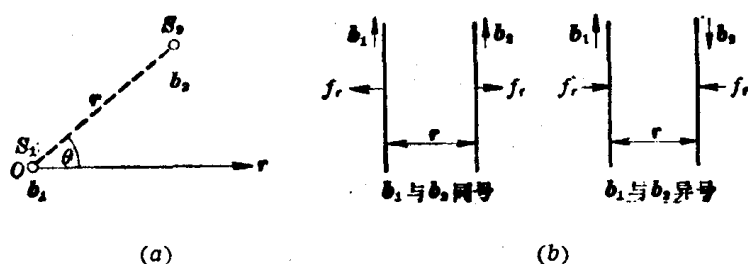


图 11-7 平行螺型位错的交互作用力

氏矢量分别为 b_1, b_2 。位错 s_1 在 (r, θ) 处的切应力为

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb_1}{2\pi r}$$

显然, 位错 s_2 在 $\tau_{\theta z}$ 的作用下受到的力为

$$f_r = \tau_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \quad (11-11)$$

其方向为矢径 r 的方向。同理, 位错 s_1 在位错 s_2 应力场的作用下, 也将受到一个大小相等, 方向相反的作用力。由式(11-11)还可看出, b_1 与 b_2 同向时, $f_r > 0$, 作用力为斥力; b_1 和 b_2 反向时, $f_r < 0$, 作用力为引力(图 11-7(b))。这就是说, 两平行螺型位错交互作用的特点是同号相斥, 异号相吸。交互作用力的绝对值则与两位错柏氏矢量模的乘积成正比, 而与两位错间的距离成反比。

(二) 平行刃型位错间的交互作用力

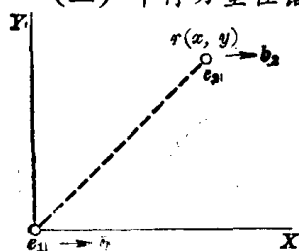


图 11-8 两平行刃型位错间的交互作用

如图 11-8 所示, 设有两个平行于 Z 轴, 相距为 $r(x, y)$ 的刃型位错 e_1, e_2 , 分别位于两个相互平行的晶面上, 其柏氏矢量 b_1 和 b_2 均与 x 轴同向。令位错 e_1 与坐标系的 Z 轴重合。由于位错 e_2 的滑动面平行于 $X-Z$ 面, 因此在 e_1 的各应力分量中, 只有切应力分量 τ_{yx} 和正应力分量 σ_{xx} 对位错 e_2 起作用, 前者驱使其沿 X 轴方向滑动, 后者驱使其沿 Y 轴方向攀移。这两个力分别为

$$f_x = \tau_{yx} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \quad (11-12)$$

$$f_y = -\sigma_{xx} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \quad (11-13)$$

由式(11-12)可以看出, 滑动力 f_x 随位错 e_2 所处位置而异。对于两个同号刃型位错, 当 $|x| > |y|$ 时, 若 $x > 0$, 则 $f_x > 0$; 若 $x < 0$, 则 $f_x < 0$, 表明当位错 e_2 位于图 11-9(a) 中的①、②区间时, 两位错相互排斥。在此两区间中, 当 $x \neq 0$, 而 $y = 0$ 时, $f_x > 0$, 表明在同一滑动面上, 同号位错总是相互排斥, 距离越小, 排斥力越大。

当 $|x| < |y|$ 时, 若 $x > 0$, 则 $f_x < 0$; 若 $x < 0$, 则 $f_x > 0$, 表明当位错 e_2 处于图 11-9(a) 中的③、④区间时, 两位错相互吸引。

当 $|x| = |y|$, 即位错 e_2 位于 $X-Y$ 直角坐标的分角线位置时, $f_x = 0$, 表明此时不存在使位错 e_2 滑动的作用力, 但当它稍许偏离此位置时, 所受到的力会使它偏离得更远, 这一位置是位错 e_2 的介稳定位置。

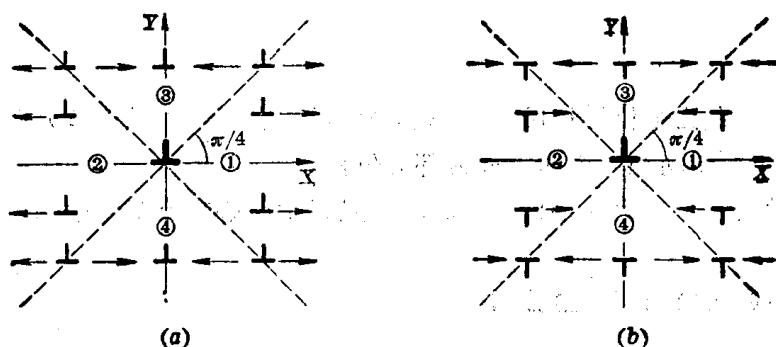


图 11-9 两刃型位错在X-轴方向上的交互作用
(a) 同号位错; (b) 异号位错

当 $x=0$, 即位错 e_2 处于Y轴上时, $f_x=0$, 表明此时同样不存在使位错 e_2 滑动的作用力, 而且, 一旦稍许偏离这个位置, 它所受到的力就会使之退回原处, 这一位置是位错 e_2 的稳定平衡位置。可见, 处于相互平行的滑动面上的同号刃型位错, 将力图沿着与其柏氏矢量垂直的方向排列起来。通常把这种呈垂直排列的位错组态叫做位错壁(或位错墙)。回复过程中多边化后的亚晶界就是由此形成的。

对于两个异号的刃型位错, 由于

$$f_x = -\tau_{yz}b = -\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \quad (11-14)$$

其交互作用力 f_x 的方向与上述同号位错相反, 而且位错 e_2 的稳定平衡位置和介稳定平衡位置也恰好相互对换, 如图 11-9(b) 所示。

第二节 面心立方晶体中的位错

一、全位错与不全位错

柏氏矢量与点阵矢量相等的位错称为全位错。全位错的柏氏矢量通常与最密排晶向平行。体心立方、面心立方、密排六方金属的全位错柏氏矢量一般分别是 $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$, $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 、

表 11-1 典型金属晶体中位错的柏氏矢量

晶体结构	位错类型	柏氏矢量
体心立方	全位错	$\frac{a}{2}\langle 111 \rangle, a\langle 100 \rangle$
	不全位错	$\frac{a}{3}\langle 111 \rangle, \frac{a}{6}\langle 111 \rangle$ $\frac{a}{8}\langle 110 \rangle, \frac{a}{3}\langle 112 \rangle$
面心立方	全位错	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$
	不全位错	$\frac{a}{6}\langle 112 \rangle, \frac{a}{3}\langle 111 \rangle, \frac{a}{3}\langle 100 \rangle$ $\frac{a}{6}\langle 110 \rangle, \frac{a}{6}\langle 103 \rangle, \frac{a}{3}\langle 110 \rangle$
密排六方	全位错	$\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle, \frac{a}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle, c\langle 0001 \rangle$
	不全位错	$\frac{c}{2}\langle 0001 \rangle, \frac{a}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle, \frac{a}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle$

$$\frac{a}{2} \langle 11\bar{2}0 \rangle.$$

金属晶体中也有一些比全位错柏氏矢量模小的位错，它们的柏氏矢量方向与最密排晶向常不一致，模则小于原子间距，因而被称为部分位错或不全位错。表 11-1 列出了三种典型金属晶体中全位错与不全位错的柏氏矢量。本节只讨论面心立方金属中的位错。

二、面心立方晶体中的全位错与不全位错

(一) 全位错

设想沿 (111) 晶面将一块面心立方晶体切一个破口，然后使破口上部右侧的部分晶体向右沿 (111) 面局部滑移，滑移矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ ，这样，就可以在已滑移区和未滑移区交界处形成一个柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的全位错。图 11-10 表明了完成上述动作后滑动面上下两层原子在这个位错附近的排列情况。从原子尺寸看，这条位错线是折线，宏观地看则是直线。

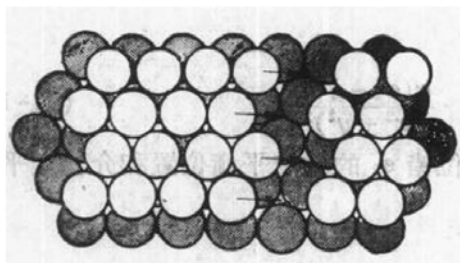


图 11-10 面心立方晶体全位错附近的原子组态
(图面为 (111) 面)

面心立方晶体 $\{111\}$ 面的堆垛层次是 $ABCABCA\cdots$ 。从图中可以看出，如果空圆代表的是上层原子，有网点的圆代表的是下层原子，在全位错两侧，上层原子同样占据“ Δ ”形谷。这说明，形成全位错时密排面堆垛层次未变。

(二) 不全位错

如果使上述开切口的晶体右侧部分向右下方滑动 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 或左侧部分向左下方滑动 $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ ，即可形成柏氏矢量为 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 或 $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ 的不全位错(参看图 11-11(a))。这两个不全位错附近 (111) 面上的原子组态示于图 11-11(b)。可以看出，滑动区上面那层原子已由“ Δ ”形谷移到“ ∇ ”形谷。如果网点圆代表的原子占据的是 A 位置，未滑动区，即画有箭头的空圆代

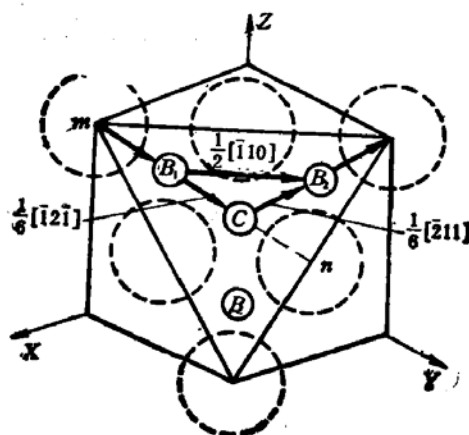
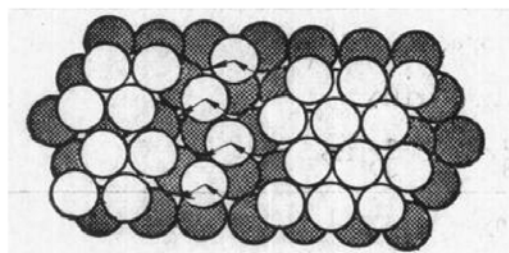


图 11-11 面心立方晶体中的肖克莱不全位错
(a) 不全位错两侧的堆垛层次；(b) 不全位错附近的原子组态
(图面为 (111) 面)

表的原子占据的是 B 位置, 滑动区中空圆代表的原子已改占 C 位置。与此同时, 空圆以上各层随之滑动, 它们占据的位置依次变为 A, B, C, A, \dots , 使滑动区晶体堆垛顺序成为 $ACABC$ \dots , 即形成了堆垛层错。

上述位错称为肖克莱不全位错。

在面心立方晶体中, 局部抽去或插入一层 $\{111\}$ 面, 可以造成另一种不全位错, 如图 11-12(a)、(b) 所示。这个不全位错是纯刃型位错环, 柏氏矢量为 $\frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ 。位错环包围的区间形成了堆垛层错。这种位错叫做弗兰克不全位错。面心立方金属中的空位在 $\{111\}$ 面上集聚成片, 即可形成图 11-12(a) 所示的不全位错。

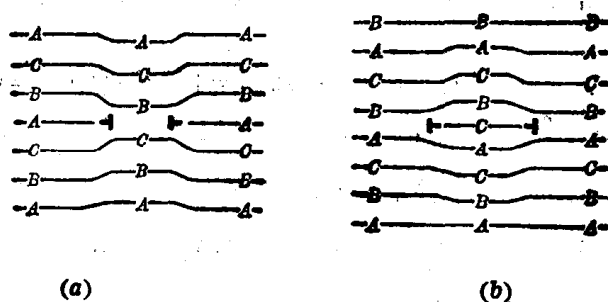


图 11-12 弗兰克不全位错环

肖克莱不全位错和弗兰克不全位错有一个共同特点: 它们都是堆垛层错的边缘。这也是晶体中各种不全位错的共同特点。肖克莱不全位错的滑动面是 $\{111\}$, 与面心立方晶体的滑移面一致, 因而可以滑动。弗兰克位错的滑动面不是晶体的滑移面, 它不能滑动, 只能攀移, 属于不动位错。

三、位错反应与扩展位错

(一) 位错反应

晶体中两条或更多位错线可以合并为一条位错线; 反之, 一条位错线也可以分解为两条或更多位错线。位错的合并或分解统称为位错反应。

位错反应必须满足两个条件:

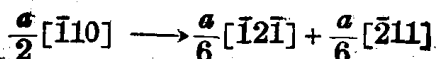
1) 几何条件 根据柏氏矢量守恒性, 反应前后诸位错的柏氏矢量之和相等, 即 $\sum b_{前} = \sum b_{后}$ 。

2) 能量条件 从热力学的角度看, 位错反应后应变能必须有所降低。位错的应变能大致正比于其柏氏矢量模的平方。可近似地将位错反应的能量判据取为

$$\sum b_{前}^2 > \sum b_{后}^2 \quad (11-15)$$

(二) 面心立方晶体中位错的分解与扩展位错

面心立方晶体中的 $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ 全位错可以分解为两个 $\frac{a}{6} \langle 112 \rangle$ 肖克莱不全位错。例如, (111) 面上的 $\frac{a}{2} [\bar{1}10]$ 全位错可以分解为 $\frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$ 及 $\frac{a}{6} [\bar{2}11]$ 不全位错。用反应式表述为



从以下三方面可以断定这个位错反应是正确的。

1) 几何条件 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] = \frac{a}{6}[\bar{3}30] = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$

2) 能量条件 $b_1 = \frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2} = a/\sqrt{2}$

$$b_2 = b_3 = \frac{a}{6}\sqrt{1^2+2^2+1^2} = a/\sqrt{6}$$

$$b_1^2 = \frac{a^2}{2} > b_2^2 + b_3^2 = \frac{a^2}{3}$$

8) 共面性：面心立方晶体中全位错与分解后形成的肖克莱不全位错位于同一滑动面上，它们的柏氏矢量应位于同一晶面。立方晶系中任一晶面的晶面指数均与其法向的晶向指数相同。矢量代数指出，互相垂直的矢量点积为零。据此由下式可以断定，上述三个位错的柏氏矢量共面：

$$[111] \cdot [\bar{1}10] = [111] \cdot [\bar{1}2\bar{1}] = [111] \cdot [\bar{2}11] = 0$$

图 11-13 表明上述反应前后沿滑动面上下两层原子的组态。不难看出，如果图 11-10 中形成全位错时的未滑移区的局部区段向右下方滑移 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ ，即可形成一个柏氏矢量为 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 的肖克莱不全位错（左侧）及一个柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10] - \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] = \frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 的肖克莱不全位错（右侧）。两个不全位错中间是堆垛层错区。这两个不全位错连同层错区总称为扩展层错。图 11-14 是扩展位错的示意图。

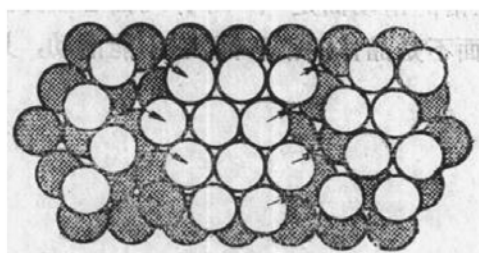


图 11-13 (111) 面上的 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 全位错分解为 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 及 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 不全位错的原子组态变化

(图面为 (111))

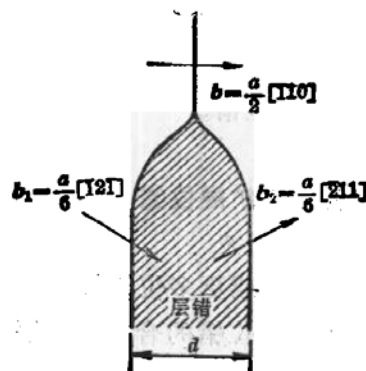


图 11-14 扩展位错示意图

扩展位错中两个不全位错相斥，单位长度斥力为 $f = G(b_2 \cdot b_3)/2\pi d$ 。层错则存在着表面张力，层错边缘单位长度的张力在数值上与层错能 γ 相等。表面张力与位错间的斥力平衡。由此可以求得图 11-14 中的扩展位错层错区宽度

$$d = G(b_1 b_2)/2\pi\gamma \quad (11-16)$$

应用透射电镜分析技术可以实际测定层错宽度。反过来可以求得给定金属的层错能 γ 。不同金属层错能不同，扩展位错宽度随之不同。铝的层错能很高，很难观察到铝中的扩展位错。镍的层错能相当低，可以观察到层错区较宽的扩展位错。

(三) 扩展位错的交滑移与束集

螺型位错虽然能够进行交滑移。但是当螺型全位错分解为扩展位错后，其中的层错区只能在原滑移面上随两个不全位错移动，不能转移到新的滑移面上。如果这样的扩展位错在滑动过程中受阻，只有重新合并为螺型全位错才能进行交滑移(图 11-15(a))。一般情况

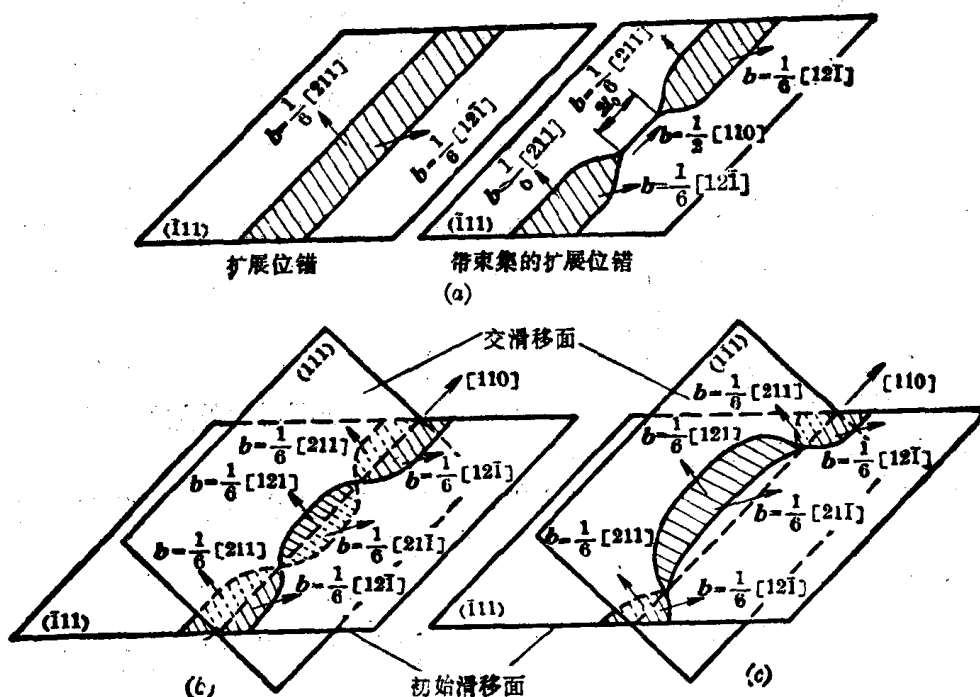


图 11-15 扩展位错的束集与交滑移

下是受阻的局部线段进行合并，这种局部合并称为束集。束集线段转移到新的滑移面上后又可以重新分解形成扩展位错，如图 11-15(b)(c) 所示。

第三节 金属强化的位错机制

一、加工硬化

学者们先后提出了几种加工硬化理论。这些理论都有实验根据，但也都有其局限性。目前普遍认为单独用任何一种理论解释加工硬化都不够恰当，加工硬化是各种机制的综合作用。下面简要介绍三种加工硬化理论。

(一) 位错塞积理论

1. 位错塞积

晶体塑性变形过程中，位错源陆续起动，它们分别增殖出大量位错环。这些位错环的领先位错一旦受阻，后面的位错都将停止滑动，形成塞积群，如图 11-16 所示。

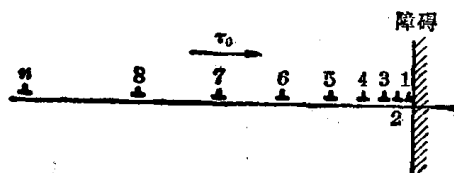


图 11-16 位错塞积示意图

塞积群中诸位错所受的作用力有：1) 由外加切应力 τ_0 产生的滑动力 $f_s = \tau_0 b$ 。2) 位错间的相互斥力。3) 障碍物作用于领先位错的阻力。当这三种力达到平衡时，塞积群中的位错停止滑动并按一定规律排列，越靠近障碍位错越密集，距障碍越远越稀疏。

用虚功原理可以近似求得障碍对领先位错的作用力:令这个力为 f_1 , 障碍作用于领先位错的切应力为 τ , 则 $f_1 = \tau b$ 。设领先位错向前移动 δ 距离, 克服障碍阻力所作的功为 $W_1 = \tau b \delta$ 。此时, 后继位错均应随之向前移动 δ 距离。若塞积位错总数为 n , 外加切应力对这些位错所作的功为 $W_2 = n \tau_0 b \delta$ 。 W_1 与 W_2 应相等, 于是近似求得

$$\tau = n \tau_0$$

晶界是形成位错塞积的障碍之一。上述分析结果表明, 当由位错源发出的领先位错在靠近晶界处受阻时, 这里会出现 $n \tau_0$ 这样大的切应力, 也就是说, 形成了很大的应力集中。这个应力可能推动相邻晶粒中的位错源起动, 使相邻晶粒与已滑移晶粒协同动作, 从而使受阻位错能随晶界的迁移继续滑动。出现这种情况的条件是要有足够大的外加切应力 τ_0 。晶粒越细, 塞积的位错环数越少, 促使相邻晶粒中的位错源起动所需的外加切应力越大, 这就是细晶粒多晶体金属强度较高的原因。

造成位错塞积的另一重要障碍是不动位错。除弗兰克不全位错外, 晶体塑性变形过程中形成的洛玛-科垂耳位错也是一种稳定的不动位错。

2. 洛玛-科垂耳位错(L-C 位错)

在面心立方金属中, 位于两个相互交叉的滑移面 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 上、柏氏矢量分别为 $\frac{a}{2} [10\bar{1}]$ 与 $\frac{a}{2} [011]$ 的位错(图 11-17(a)), 在运动过程中可能在两滑移面的交线 AB (平行于 $[\bar{1}\bar{1}0]$) 处相遇, 并发生如下位错反应(图 11-17(b)):

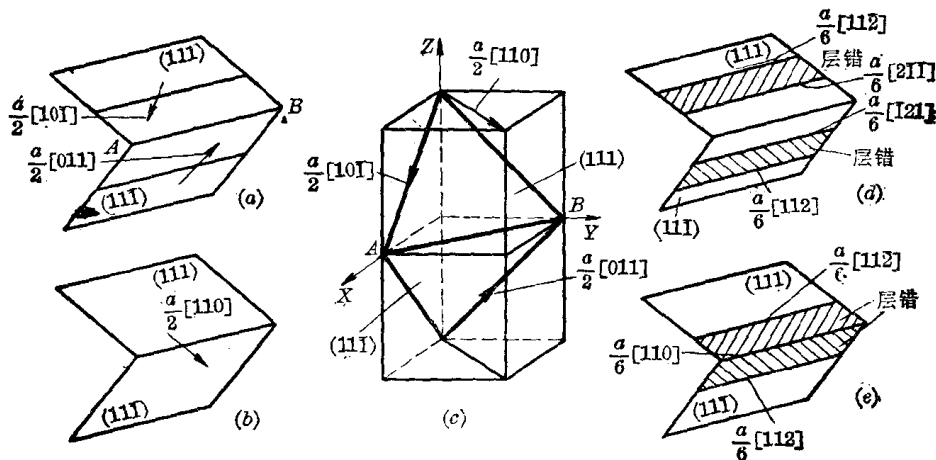


图 11-17 面角位错的形成

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}] + \frac{a}{2} [011] \longrightarrow \frac{a}{2} [110]$$

这一新位错为刃型位错 ($[110] \perp [\bar{1}\bar{1}0]$), 它的滑动面不是面心立方晶体的密排面而是 (001) 面(图 11-17(c)), 因而不能滑动, 是一种不动位错, 称为洛玛(Lomer)位错。

柯垂耳认为, 当层错能不高时, 原来的两个位错均可分解为扩展位错(图 11-17(d)), 即在 (111) 面上

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}] \longrightarrow \frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6} [11\bar{2}]$$

在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上

$$\frac{a}{2} [011] \longrightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}21] + \frac{a}{6} [112]$$

在切应力的作用下,如果两扩展位错向前运动,当它们在两个滑移面的交线 AB 处相遇时,两个领先的不全位错将发生下列位错反应:

$$\frac{a}{6}[2\bar{1}1] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \longrightarrow \frac{a}{6}[110]$$

形成的新位错 $\frac{a}{6}[110]$ 也是纯刃型位错,其滑动面为 (001) 。由于它在 (111) 和 $(11\bar{1})$ 面上分别通过层错与一个不全位错相连,而且两个层错不共面(图11-17(e)),所以,它既不能在原滑移面 (111) 和 $(11\bar{1})$ 上滑动,也不能在新滑动面 (001) 上滑动,成为更加稳定的不动位错。这种位错叫做面角位错,又称洛玛-科垂耳(L-O)位错。

3. 加工硬化的位错塞积机制

$\{111\}$ 面相交的可能组合有六种之多,在形变过程中有较多机会形成面角位错。位错源放出的位错列常为取向不同的面角位错所包围(图11-18)。位错塞积理论认为,被包围的位错列发生塞积,塞积群产生的巨大内应力会对其它位错源及滑动位错造成阻力。形变量越大,塞积群数量越多,从而使这种阻力增大,金属强度提高。

(二) 林位错弹性理论

晶体塑性变形过程中,只有那些滑动面与晶体滑移面一致的位错才能进行滑动,其余的位错则静止不动。它们好似林中的树。这些林立的未动位错与滑动位错间的弹性交互作用力构成滑动位错的阻力。随着形变量的增大和第二滑移系的起动,位错林密度不断增大。这种阻力随之增大。林位错理论认为,这就是加工硬化的主要原因。

(三) 位错割阶理论

前已述及,位错是晶体局部滑移区与未滑移区在滑移面上的边界。滑动位错扫过之处,晶体将沿滑移面滑移一个柏氏矢量。可以把直位错看成被扫晶体中的一条直线,当滑动的位错扫过未滑动的位错时,未滑动位错必然随被扫晶体移动,形成如图11-19所示的折线。折线上的台阶长度等于滑动位错柏氏矢量的模。运动是相对的,滑动位错扫过未动位错的同时,未动位错也就扫过了滑动位错,滑动位错也将形成曲折,其台阶长度则等于未动位错柏氏矢量的柏。图11-19是两个刃型位错互相交截的情况。图11-20综合列出了刃型-刃型、螺型-刃型及螺型-螺型

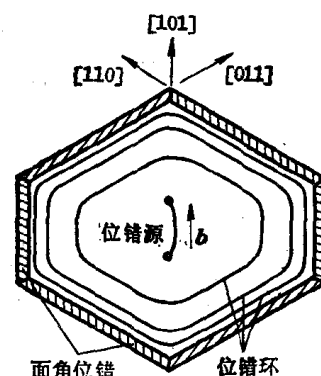


图 11-18 位错列被六个面角位错包围示意图

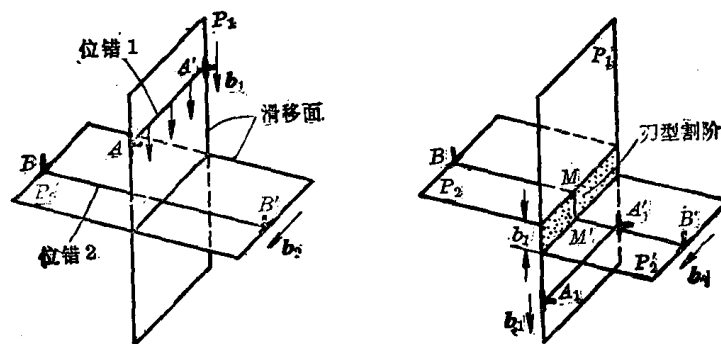


图 11-19 刃型-刃型位错交截示意图

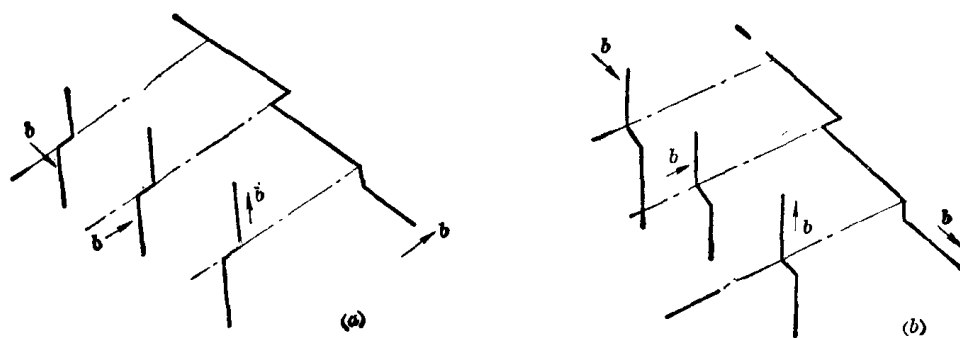


图 11-20 位错交截的几种情况

直位错交截前后的形状。

位错交截后形成的台阶如果位于其自身的滑动面上,这种台阶称为扭折,否则便称为割阶。扭折可以在滑动面上沿原位错线移动,不影响整个位错的滑动。割阶则情况比较复杂,有的可以随原位错一起滑动,有的不能随之滑动。例如,两个螺型位错交截后将各自产生刃型割阶。曾经认为这样的割阶不能随原位错在现行滑移面上滑动,因而可能拖曳滑动位错。考虑到螺型位错有许多滑动面,这些割阶可以被看作扭折。它们可以在相应的晶面上沿原位错滑动。因而有人认为它们不一定能有效地钉扎和拖曳原位错。

如果一个位错在同一点上先后被若干柏氏矢量相同的位错交截,最后形成的割阶长度将等于各交截位错柏氏矢量的模之和。这种割阶称为大割阶。

在层错能低的金属中,扩展位错被交截后形成的大割阶可能是束集线段,也可能形成扩展位错,即所谓扩展割阶。扩展割阶中常包含不动位错,它们既不能随原位错滑动,又不能沿原位错滑动。这样的割阶对原位错必然有钉扎或拖曳作用。另一方面,形成割阶,特别是扩展割阶时,晶体自由焓增大,其来源应是额外增大的外力所做的功。割阶理论把这些作用统看作位错滑动的摩擦阻力。形变量越大,割阶数目越多,位错滑动的这种摩擦阻力越大,因而金属强度随之提高。

二、固溶强化

固溶强化的根本原因在于溶质原子与位错存在交互作用。这种交互作用是多方面的,固溶强化的位错机制也不止一种。这里只介绍位错钉扎机制。

(一) 弹性交互作用及柯氏气团

溶质原子和位错周围都存在点阵畸变。当它们相互靠近时,总畸变可能减小,从而使总应变能降低。图 11-21 示意地以置换型溶质原子进入刃型位错中心区域为例,说明了上述情况。由此导致的应变能值的增量(负值)被称为溶质原子与位错的交互作用能。

近似地把置换型溶质原子和面心立方、密排六方晶体中间隙原子周围的点阵畸变看作球面对称,可以比较简便地由位错应力场对溶质原子周围介质所做的功求得交互作用能。

以置换型溶质与刃型位错的交互作用为例,假设晶体为连续介质,溶质原子为刚性圆球,溶剂原子半径为 r_0 ,溶质原子与溶剂原子半径差为 Δr ,溶质原子与位错间的距离为 r (图 11-22),溶质原子溶入后周围介质的位移与球面垂直,此时只有位错的正应力分量 σ_{xx} 、

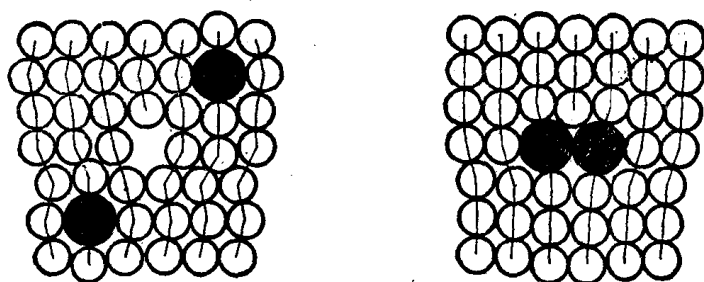


图 11-21 溶质原子与位错交互作用示意图

σ_{yy} 、 σ_{zz} 做功, 平均正应力为

$$\sigma_m = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (11-17)$$

平均正应力反抗介质位移所做的功为

$$\Delta W = \sigma_m \cdot 4\pi r_0 \cdot \Delta r = \sigma_m \cdot \Delta V \quad (11-18)$$

式中 ΔV 为溶质原子溶入引起的体积变化。由此求得交互作用能*为:

$$U = -W = -\frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \Delta V \quad (11-19)$$

将三个正应力分量用球面坐标换算可求得

$$U = A \frac{\sin \theta}{r} \quad (11-20)$$

其中 $A = \frac{Gb}{3\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \Delta V$

当 U 为负值时, 总应变能降低, 这时溶质原子与位错的相对位置比较稳定。负值越大, 稳定程度越大。式 11-20 表明, 为了使 U 为负值, 当 $\Delta V > 0$ 时, $\pi < \theta < 2\pi$; $\Delta V < 0$ 时, $0 < \theta < \pi$ 。这就是说, 原子半径大于溶剂的置换型溶质或间隙溶质应位于正刃型位错滑动面下侧; 原子半径小于溶剂的溶质原子应位于其滑动面上侧。它们都力求进入位错中心区。这与图 11-21 所示的情况是一致的。

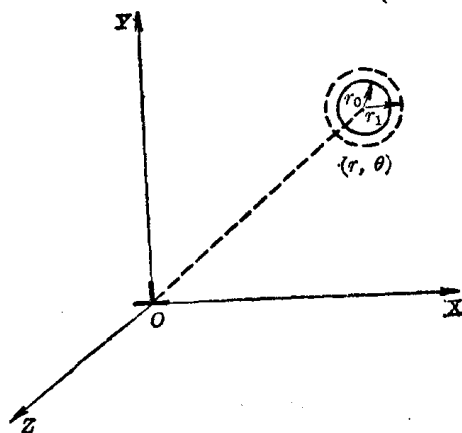


图 11-22 溶质原子与位错的相对位置

螺型位错应力场中没有正应力分量, 它与使周围介质畸变呈球面对称的溶质原子不应该有交互作用能。然而实际上溶质原子周围的点阵畸变并非完全球面对称, 体心立方晶体扁八面体间隙溶入溶质原子时更是如此。因而螺型位错与溶质原子同样有交互作用。

上述分析结果表明, 溶质原子倾向于集聚到位错周围, 形成比较稳定的分布。溶质原子聚集构成的原子团, 被称为柯氏 (Cottrell) 气团。位错脱离柯氏气团须额外做功, 因而柯氏气团可以钉扎位错使位错滑动受到阻遏, 金属由此得到强化。

低碳钢中的屈服现象和应变时效就是由铁素体中的间隙原子碳、氮形成的柯氏气团造

* 此时把溶质原子看作几何点。

成的。位错必须在较大应力作用下才能克服柯氏气团的钉扎而开始滑动。一旦位错脱钉,它便可以在较小的应力作用下滑动。这就使得拉伸曲线上出现了上屈服点和下屈服点。若卸载后立即重新加载,位错可继续在无柯氏气团钉扎的条件下滑动,不再出现屈服现象。若卸载后停留较长时间(或短时加热),碳、氮原子将重新在位错上集聚,形成柯氏气团。此时加载,又会出现屈服现象,即发生应变时效。

(二) 化学交互作用与铃木气团

有些溶质可以降低金属的层错能,这些溶质将在扩展位错的层错区集聚,形成所谓铃木气团。铃木气团的形成可以看作是溶质原子与位错产生交互作用的结果。

扩展位错滑动时,层错区将脱离铃木气团,使层错能增高。为了使扩展位错脱离铃木气团的钉扎,必须额外增大外加应力、表现为金属屈服强度提高。另一方面,滑动的扩展位错与其他位错交截或进行交滑移时须要束集。由于溶质使层错能降低,铃木气团将使层错区加宽,从而使束集变得困难,金属强度也会由此而得到提高。

化学交互作用远小于弹性交互作用,但这种作用对温度不敏感,因而在高温下显得比较重要。例如,将铅加入镍基高温合金能够提高高温强度,这可能是铃木气团阻碍交滑移的结果。

三、分散强化

通常使用的高强度合金大多具有复相组织。典型的情况是固溶体基体上分布着硬的中间相。当中间相为细小颗粒而且弥散分布时,将显著强化合金。在这些合金中,滑动位错穿越硬的第二相时,必将与它们发生交互作用。这种交互作用比较复杂,这里只简略介绍两种。

(一) 绕过颗粒

基体与中间相的界面上存在点阵畸变和应力场,从而成为位错滑动的障碍。滑动位错遇到这种阻碍将变得弯曲(图 11-23)。随着外加切应力的增大,位错弯曲程度加剧,并逐渐形成环状。由于两个颗粒间的位错线段符号相反,它们将互毁而形成包围小颗粒的位错环。原位错则从此越过第二相颗粒而继续向前滑动。每个越过第二相颗粒的滑动位错都要留下一个位错环,这些位错环对滑向第二相颗粒的位错有一定的斥力,使滑动位错所受阻力增大。而且颗粒周围积累的位错环越多,位错通过的阻力也越大。这一机制是由奥罗万(Orowan)于 1948 年首先提出的,故通常称为奥罗万机制,它已为实验所证实。图 11-24 为 Cu-30% Zn 合金中 Al_2O_3 细粒周围的位错环。

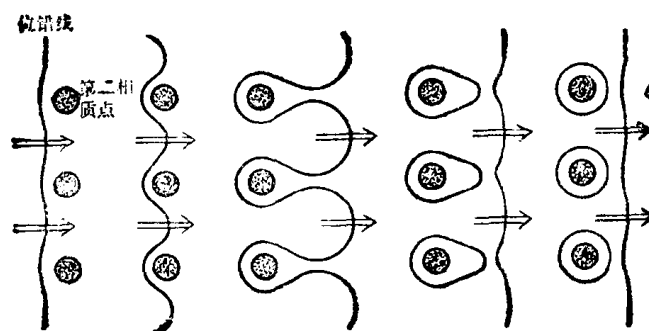


图 11-23 位错环绕过颗粒的奥罗万机制

由于位错具有线张力 T ，将其弯曲到曲率半径为 R 时所需要的切应力为 $T/(bR)$ （其中 b 为位错的柏氏矢量的模），因此强迫位错通过颗粒所需的附加切应力为

$$\tau = \frac{T}{bR_{\min}}$$

式中 R_{\min} 为位错通过颗粒弯成曲线时的最小平均曲率半径。显然，当位错弯曲成半径为颗粒间距 d 的一半的半圆时，其平均曲率半径达到最小，即 $R_{\min} = d/2$ 。故

$$\tau = \frac{2T}{bd} \quad (11-21)$$

若设中间相颗粒的半径为 r ，所占的体积分数为 f ，则单位面积的颗粒数 $= 2r \cdot f / \frac{4}{3}\pi r^3 = 3f/2\pi r^2$ ，设颗粒按简单立方阵式排列，则平均间距 d 为

$$d = \left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r \quad (11-22)$$

合并式(11-21)和式(11-22)，可得

$$\tau = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{Tf^{\frac{1}{2}}}{br} \quad (11-23)$$

给定合金中中间相颗粒所占的总体积分数 f 应为恒量。因此，由式(11-23)可知，颗粒半径 r 越小，即颗粒数目越多、间距越小时，位错运动所遇到的阻力就越大，即强化效应越大。

(二) 位错的切割作用

上述机制的前提是位错与小颗粒之间的斥力足够大，从而位错被阻止在靠近硬颗粒与位错的接触点处。如果位错与硬颗粒之间的斥力较小，则位错滑动时与硬颗粒相遇后并不停止在靠近接触点处，而是直接穿过，结果硬颗粒被切割为上下两部分，并使切割面产生一个柏氏矢量的相对位移，如图 11-25 所示。

位错切过小颗粒时，颗粒与基体间的界面面积增大，需要作功。由于第二相与基体结构不同，位错扫过小颗粒必然引起局部原子错排，这也会增加位错运动的阻力，从而使金属强化。

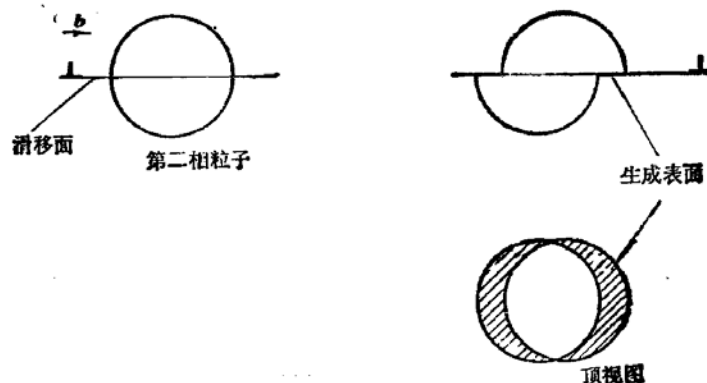


图 11-25 位错对分散相颗粒的切割

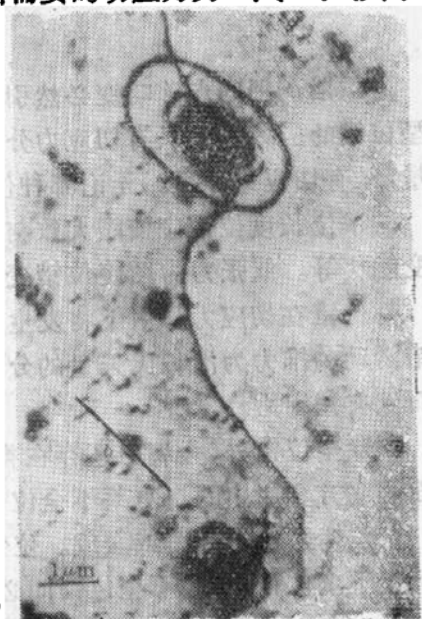


图 11-24 Cu-30%Zn合金中的位错环(透射电镜像)

本章小结

位错周围的点阵畸变必然引起内应力。位错周围的应力场需用六个应力分量描述。螺型位错的应力场中只有切应力分量,没有正应力分量。刃型位错的应力场则既有正应力分量,又有切应力分量。无论哪种位错,都是越靠近位错中心应力越大。

单位长度位错应变能大致与其柏氏矢量模的平方成正比。位错有线张力,其数值与应变能相等。线张力力图使位错变直。

位错在切应力作用下将发生滑动,刃型位错在正应力作用下将发生攀移。切应力对位错滑动的推力为沿柏氏矢量的分切应力与其柏氏矢量模的乘积。相邻位错间因各有应力场而互有作用力。

除全位错外,金属中还存在着各种不全位错。不管哪种不全位错,都是层错的边沿线。面心立方金属中的肖克莱不全位错可以滑动,弗兰克不全位错属于不动位错。

位错可进行分解或合成。位错反应必须满足能量条件和几何条件。一个全位错分解为两个不全位错时,两不全位错间必然夹着一个层错带,它们的总和称为扩展位错。面心立方晶体中两个分别在不同滑移面上滑动的扩展位错相遇发生反应可能形成 L-C 不动位错。它是使位错发生塞积的一种屏障。

位错交割会产生割阶。有的割阶可随原位错滑动,有的则不能随之滑动而对位错产生钉扎、拖曳作用。

金属强化的实质在于增加了位错滑动的阻力。位错塞积、林位错阻力和形成割阶时产生对位错滑动的阻力以及产生割阶消耗外力所做的功,都是加工硬化的可能机制。溶质原子沿位错聚集并钉扎位错是固溶强化机制之一。分散的强化相颗粒迫使位错弯曲绕过或当位错扫过强化相颗粒而额外做功都是分散强化的位错机制。

本章重要名词

位错的弹性行为	应力分量	位错的应力场
畸变能	线张力	法向推力
位错间的交互作用	溶质原子与位错的交互作用能	全位错
不全位错	肖克莱	不全位错
弗兰克不全位错	固定位错	扩展位错
束集	位错反应	洛玛-柯垂耳固定位错
位错塞积	割阶与扭折	林位错机制
钉扎	柯氏气团	铃木气团
屈服现象	应变时效	

习 题

1. 铝单晶体沿 $[010]$ 方向承受 $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的拉应力,求 (111) 面上柏氏矢量 $\mathbf{b} = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$ 的螺型位错上所受的法向力(已知: $a = 0.4 \text{ nm}$)。

2. 假定某面心立方晶体的主动滑移系为 $(11\bar{1})[\bar{1}10]$ 。
- (1) 试给出引起滑移的位错柏氏矢量, 并加以说明。
 - (2) 如果滑移是由纯刃型位错引起的, 试指出位错线的方向。
 - (3) 如果滑移是由纯螺型位错引起的, 试指出位错线的方向。
 - (4) 指出在上述(2)、(3)两种情况下, 滑移时位错线的运动方向。
 - (5) 假定在滑移系上作用切应力大小为 0.7 MN/m^2 的切应力, 试计算单位长度刃型位错线及单位长度螺型位错线受力的大小和方向(取点阵常数为 $a = 0.2 \text{ nm}$)。

3. 试分析在 (111) 面上运动的柏氏矢量为 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的螺型位错受阻时, 能否通过交滑移转移到 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 或 $(\bar{1}11)$ 面中的某个面上继续运动? 为什么?

4. 已知全位错 $\frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 能够同肖克莱不全位错 $\frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 相结合形成一个弗兰克不全位错, 试说明:

- (1) 新形成的弗兰克不全位错的柏氏矢量。
- (2) 这个位错为什么称为固定位错。
- (3) 试从能量关系判断此反应能否进行。

5. 试证明面心立方晶体中两个肖克莱不全位错之间的平衡距离 d 可近似地由下式给出:

$$d \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$$

其中 G 是切变模量, b 是柏氏矢量的模, γ 是堆垛层错能。

6. (1) 已知某面心立方晶体的堆垛层错能为 10^{-6} J/cm^2 , 切变模量为 $7 \times 10^7 \text{ N/m}^2$, 点阵常数为 0.3 nm , 泊松比为 $1/3$, 试确定 $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ 和 $\frac{a}{6}[2\bar{1}1]$ 两个不全位错之间的平衡距离。

(2) 如果使上述两不全位错的间距由它们的平衡间距减小到 0.1 nm , 问每单位长度的位错线需要多少能量?

7. 加工硬化的林位错理论认为加工硬化金属的屈服强度 $\sigma_s \approx 2\mu b\rho_L^{1/2}$ 。其中 ρ_L 为局部地区的林位错密度。试对此加以定性解释。

8. 试对体心立方晶体中溶质原子与螺型位错的交互作用进行全面分析。

参 考 文 献

- [1] Frank, F. C., Physika, 45(1949).
- [2] Heidenrich, R. D. and Shockley, W., Rep. Conf. on Strength of Solids, Phys. Soc., 1948.
- [3] Lomer, W. M., Phil. Mag., 42(1951).
- [4] Cottrell, A. H., Phil Mag., 43(1952).
- [5] Cottrell, A. H., Rep. Conf. on Strength of Solids Phys. Soc., 1948.
- [6] Suzak, H., Sci. Rep. Tohoku Univ., A, (1952).
- [7] Orowan, E., Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys., Inst. Met. London, 1948.
- [8] Smallman, R. E., 现代物理冶金学, 张人佶译, 冶金工业出版社, 1980.