

# 第五章(2) 回复和再结晶

## (Recovery and Recrystallization)

塑性变形外力所做的功

热 ( $\sim 90\%$ )

储存能 ( $\sim 10\%$ )

塑性变形  $\rightarrow$  系统的能量  $\uparrow$   $\xrightarrow{\text{自发趋势}}$  回复再结晶

热力学不稳定状态



低能量状态转变



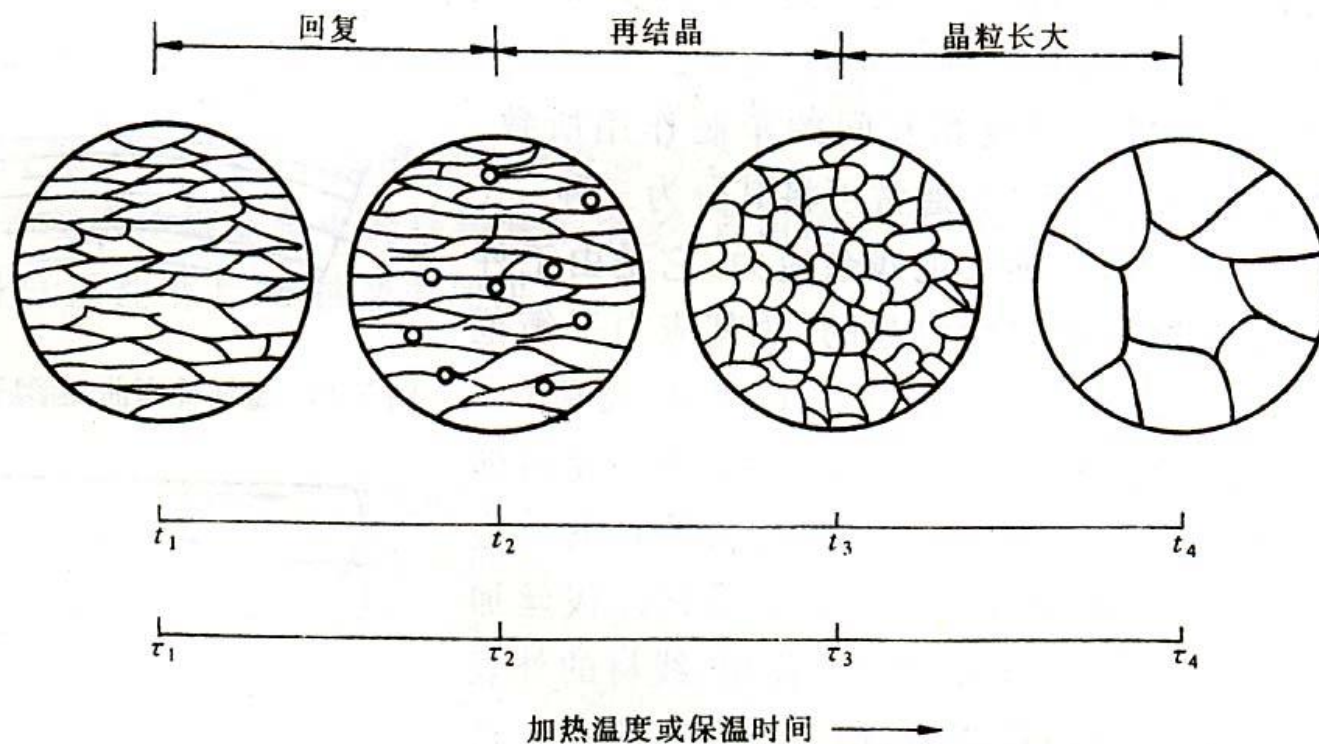
动力学条件控制

温度、加热速度、材料本身性质等

对改善和控制技术材料的组织与性能具有重要的意义。

# ※ 1、变形材料加热时的变化

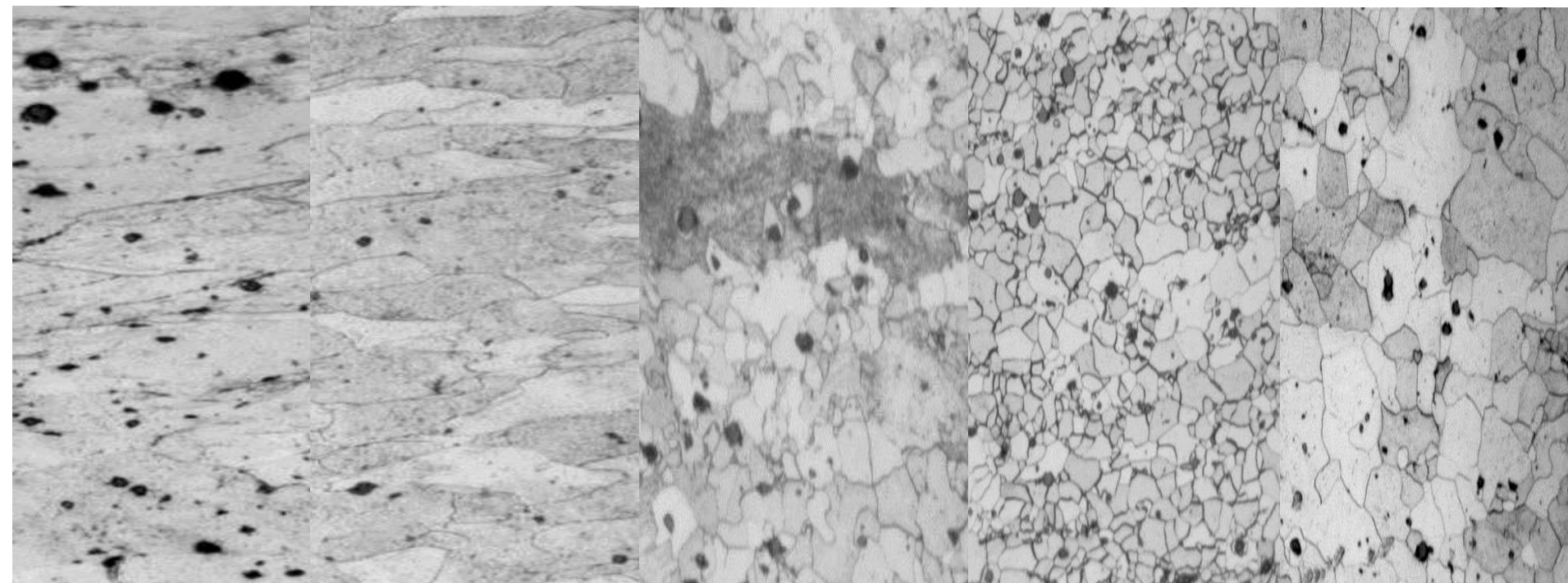
## 一、显微组织的变化



**回复** 在较低温度下变形材料的显微组织基本未变化，但产生多边化；

**再结晶** 新的无畸变等轴小晶粒代替变形组织；

**晶粒长大** 细小新晶粒通过互相吞并长大而形成稳定的尺寸。



冷变形后

450°C 退火

500°C 退火

600°C 退火

700°C 退火

冷变形纯铁（60%）退火时微观组织的变化

## 二、性能变化

- 强度与硬度
- 电阻
- 内应力
- 亚晶粒尺寸
- 密度
- 储能释放

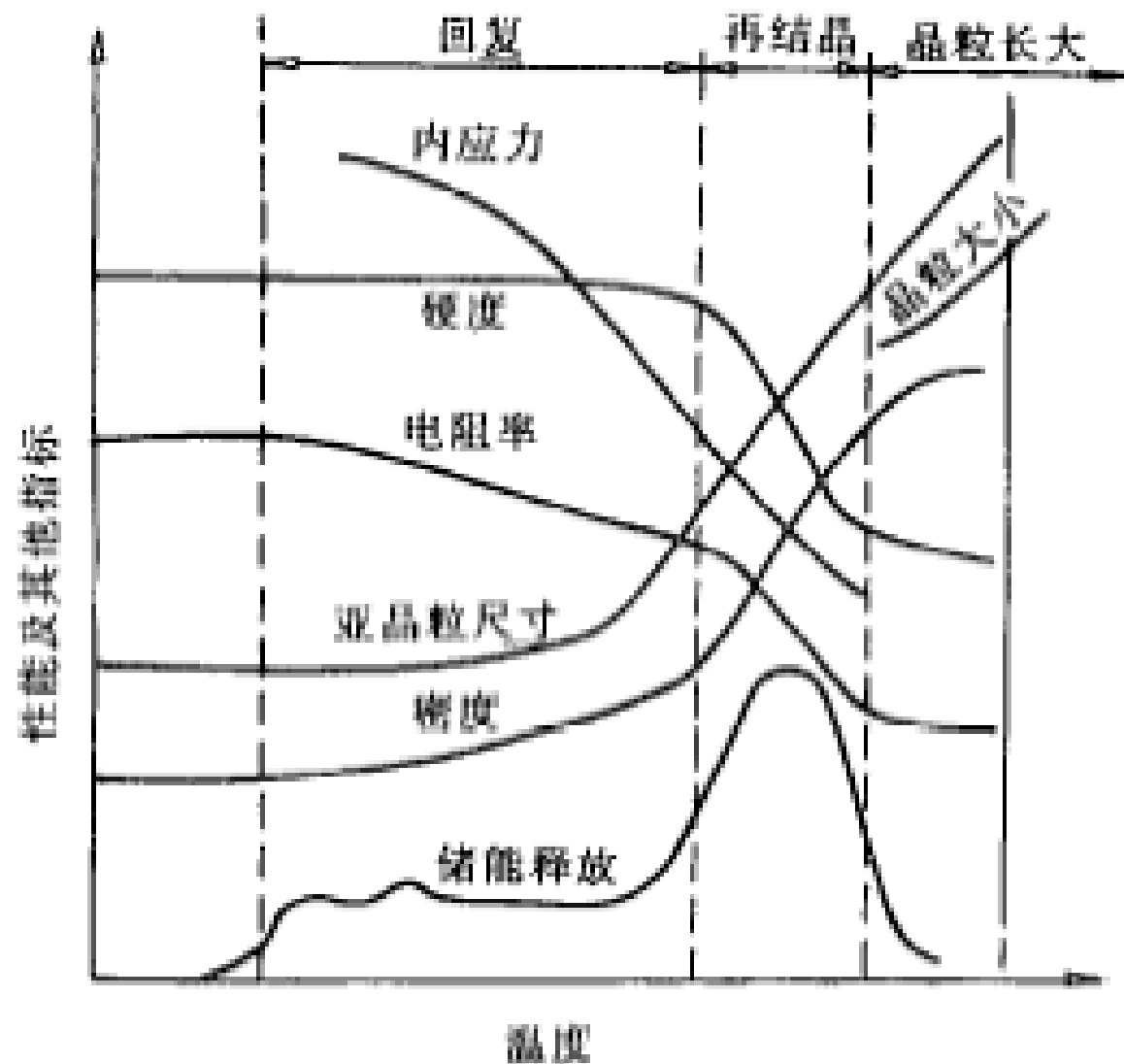


图 5.46 冷变形金属退火时某些性能的变化

## ※ 2. 回复 Recovery

### 一、回复阶段性能与组织的变化：

1、宏观内应力大部分去除，而微观应力仍存在。

2、电阻率下降明显：

Cu、Al、Ag 线材预先在90K下变形，发现在293K 下导电性能就可以逐渐恢复，相对原始变形态  $\rho \downarrow$  30%。

3、硬度和强度变化随材料不同而异：

Zn、Cd 在室温下就可以绝大部分去除冷变形所产生的加工硬化；

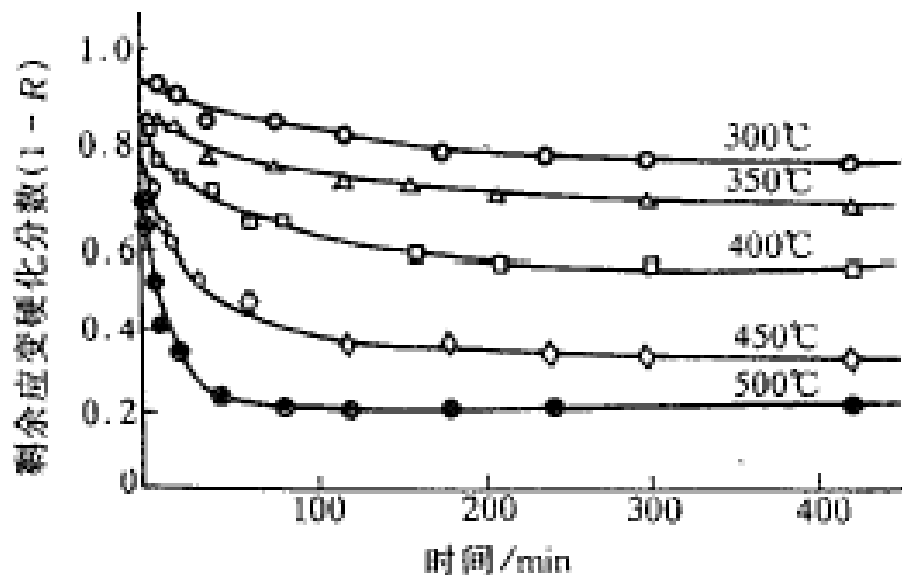
Cu、 $\alpha$  黄铜则加热至350°C，其硬度仍无明显变化；

Fe 在358°C以上就可看到部分加工硬化的去除。

4、在光镜下显微组织基本上未发生变化。但在高温回复时，在热激活能条件下，通过位错与攀移，会发生多边化亚结构。

## 二、回复动力学 (Recovery Kinetics)

变形材料加热时，其力学和物理性能回复程度随温度 $T$ 和时间 $t$ 变化。



同一变形程度的多晶铁在不同温度退火时，  
屈服强度的回复动力学曲线

弛豫过程



$$1 - R = 1 - \frac{\sigma_m - \sigma}{\sigma_m - \sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_m - \sigma_0}$$

$R$ 为回复部分分数

$1-R$ 为残余部分分数

$\sigma$ 为回复退火后的流变应力

$\sigma_0$ 为加工硬化完全消除的流变应力

$\sigma_m$ 为退火前即冷态的流变应力

- ① 没有孕育期
- ② 初期回复速率大
- ③ 每一温度回复有极限
- ④ 温度越高，回复越快，回复量越多
- ⑤ 预变形量越大，起始回复速率越快

## 回复动力学模型（I型）

$$\frac{dx}{dt} = -cx = -\left(c_0 e^{-\frac{Q}{RT}}\right) \cdot x$$

一级反应方程

$$c = c_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{Arrhenius 方程}$$

t: 恒温下加热时间

x: 加热t时间后性能增量的残留分数

C: 材料、温度相关的比例常数

$C_0$ : 比例常数

Q: 回复过程的激活能

T: 热力学温度

R: 气体常数

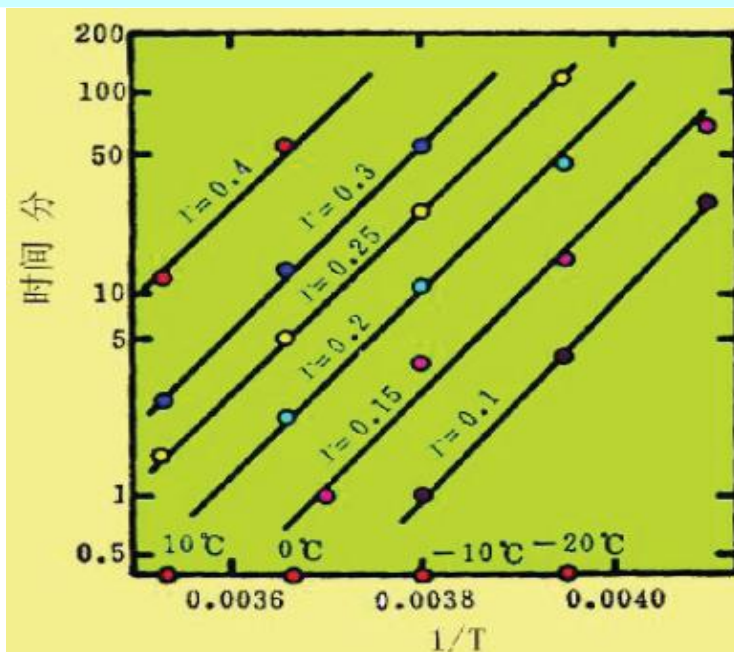
$x_0$ : 开始加热时性能增量的残留分数

$$\ln \frac{x_0}{x} = c_0 t e^{-\frac{Q}{RT}}$$

在不同温度T下，如以回复到相同程度作比较，  
上式左边为常数，两边取对数，可得：

$$\ln t = A + Q / RT$$

作  $\ln t - 1/T$  图，如为直线，则由直线斜率  
可求得回复过程的激活能。



零下50度切变的单晶锌应变硬化回复到  
不同的r值所需时间与温度的关系



## 回复动力学模型（II型）（冷变形铁）

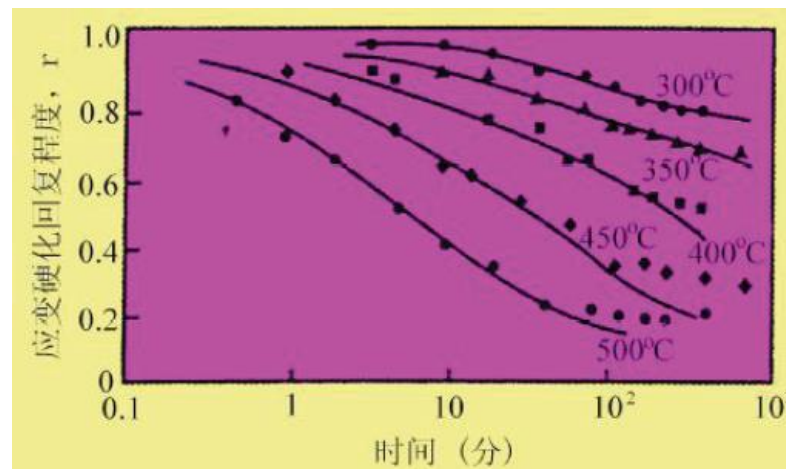
- 短时间回复时，激活能与空位迁移能相近；
- 长时间回复时，激活能与自扩散能相近。

$$\frac{dx}{dt} = -c_1 X^m$$

多级反应方程

$$X^{-(m-1)} - X_0^{-(m-1)} = (m-1)c_1 t$$

积分方程



基本过程	阶 段	温 度 范 围 /K	激活能/eV	过程的基本机制
回复： 点缺陷消失	I	30~40(0.03 $T_m$ )	0.1	间隙原子-空位对重新结合
	II	90~200[(0.1~0.15) $T$ ]	0.2~0.7	间隙原子迁移
	III	210~320[(0.16~0.20) $T_m$ ]	0.7	空位迁移到阱, 空位对迁移
回复： 多边形化	IV	350~400[(0.27~0.35) $T_m$ ]	1.2	空位迁移到位错, 位错重新分布 (形成小角度界面)和部分消失
一次再结晶	V	400~500[(0.35~0.40) $T_m$ ]	2.1	位错攀移和热激活移动而部分消失 以及形成大角度界面

\*金属的纯度变化可改变过程的温度范围



### 三、回复机制

在回复过程中，发生如下变化

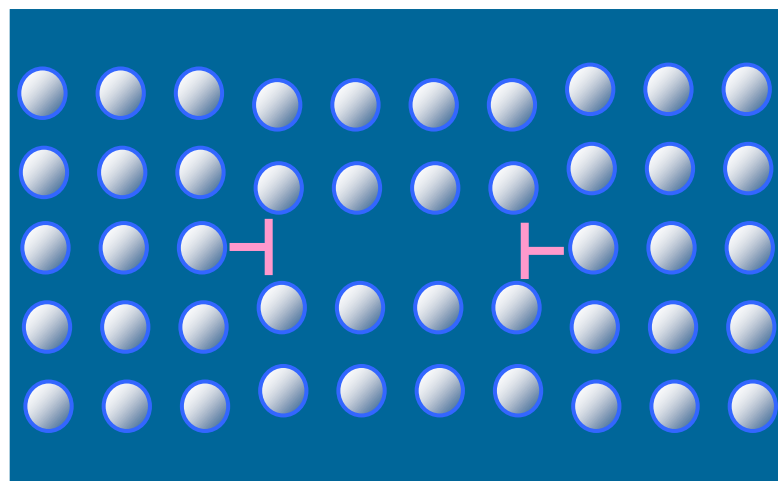
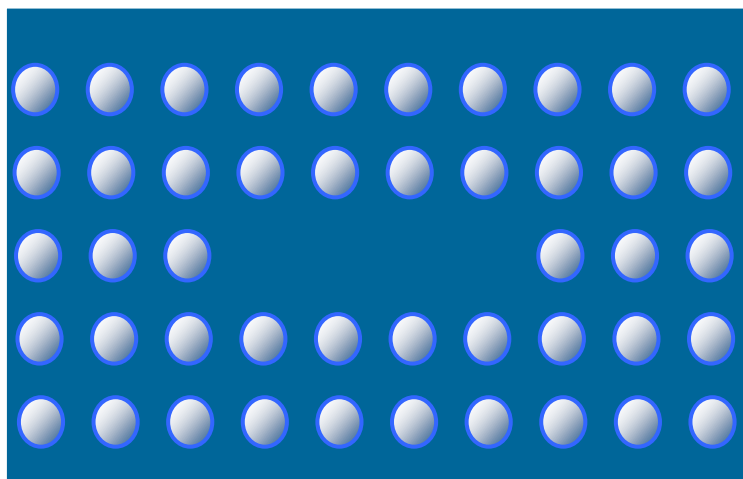
#### 1、低温回复 ( $0.1T_m$ )

点缺陷变化—

(过饱和空位的消失)

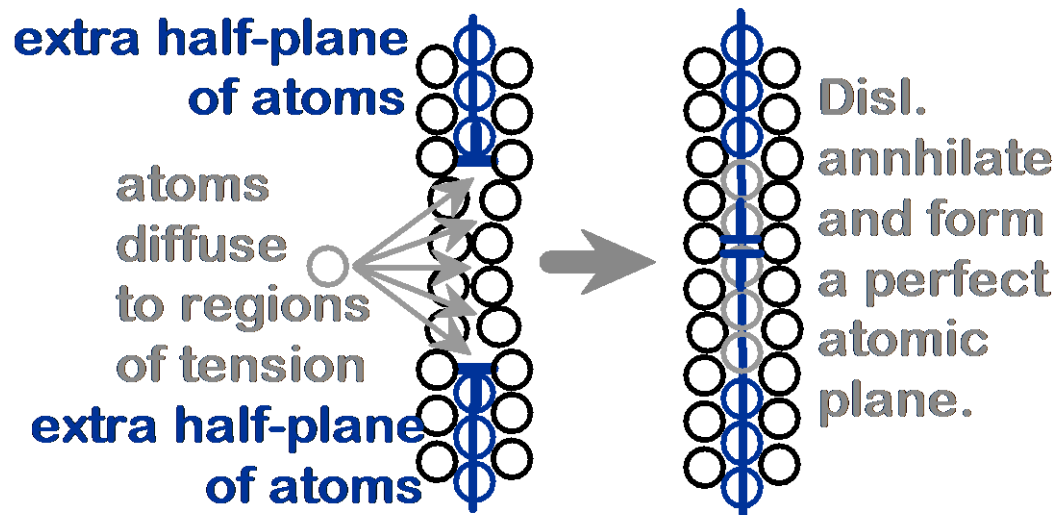
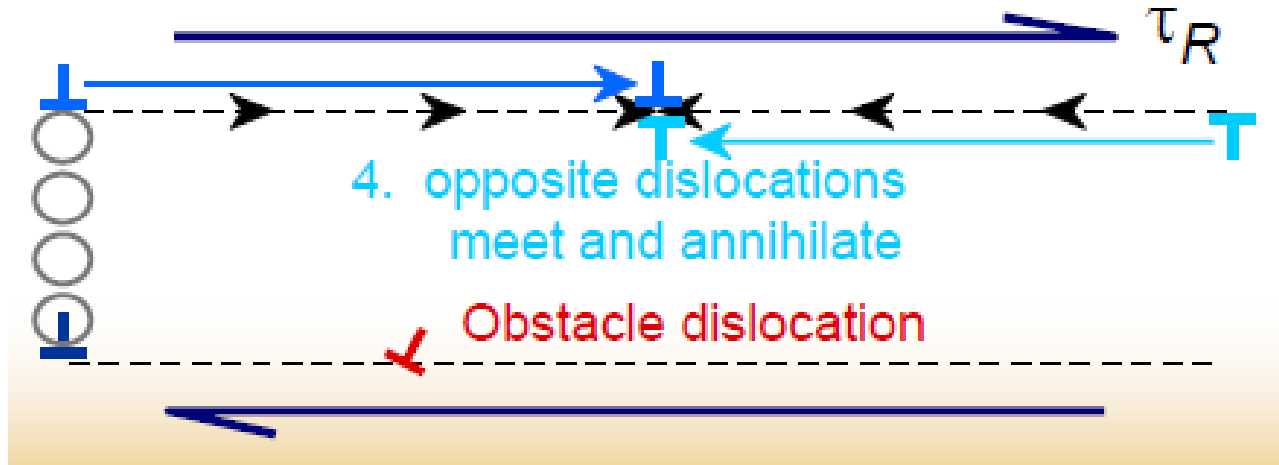
迁移至表面或晶界  
与间隙原子复合  
与位错交互作用  
聚集成空位片-崩塌

表现  $\rho \downarrow$



## 2、中温回复（小于 $0.3T_m$ ） 与位错滑移机制有关

位错滑移——位错重新组合以及异号位错互相抵消



### 3、高温回复（约 $0.3T_m$ ）与位错攀移机制有关

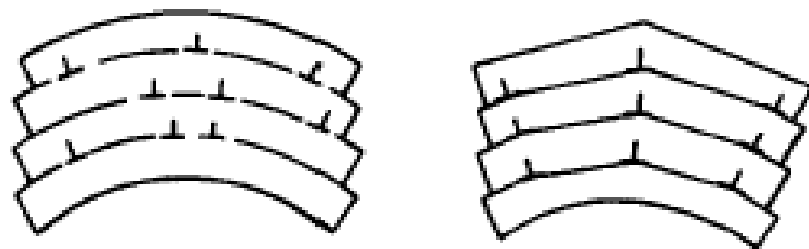
刃型位错可获得足够能量产生攀移

使滑移面上不规则位错重新分布，刃型位错垂直排列成墙，显著降低位错得畸变能，有较大的应变能释放。

沿垂直于滑移面方向排列并具有一定取向差的位错墙（小角度晶界），以及由此产生的亚晶，即多边化结构。

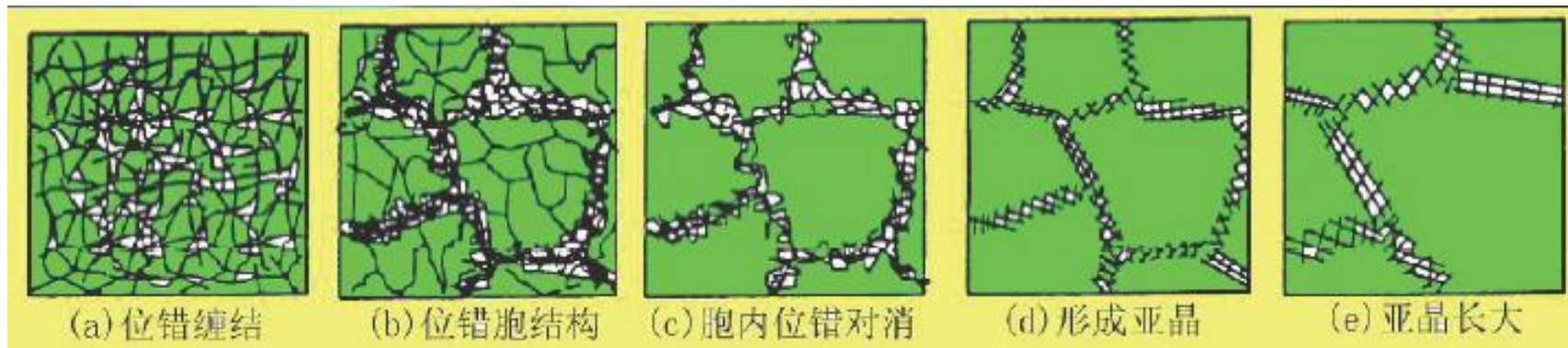
多边化产生的条件

- 1) 塑性变形使晶体点阵发生弯曲
- 2) 在滑移面上有过剩的同号刃型位错
- 3) 热激活下刃位错产生攀移运动



产生单滑移的**单晶体**中多边化过程最为典型。

多晶体中，由于多系滑移→位错缠结→形成胞状组织，多边化不明显、回复后亚晶结构。



- 多晶体的高温回复机制比单晶体更为复杂；
- 本质上包含位错的滑移与攀移，通过攀移使同一滑移面上的异号位错相互抵消，位错密度下降，位错重排成稳定的组态，构成亚晶界。

## 亚晶形成

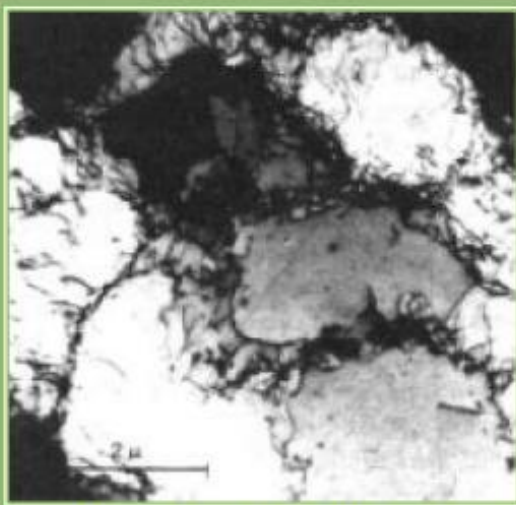
晶内位错胞，胞内位错密度低，胞间高位错密度的位错缠结构成的漫散胞壁。



胞内位错变少，胞壁位错重新排列和对消，使胞壁减薄变锋锐，形成位错网络。



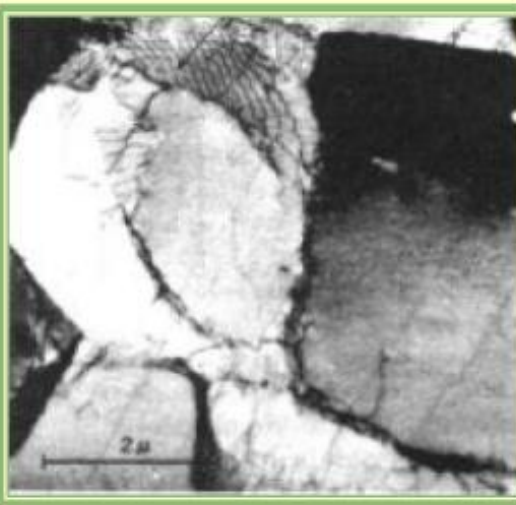
转化为亚晶（界）



冷变形后位错缠结



回复0.5h位错平直化



50h后形成位错网络



300h后形成稳定网络

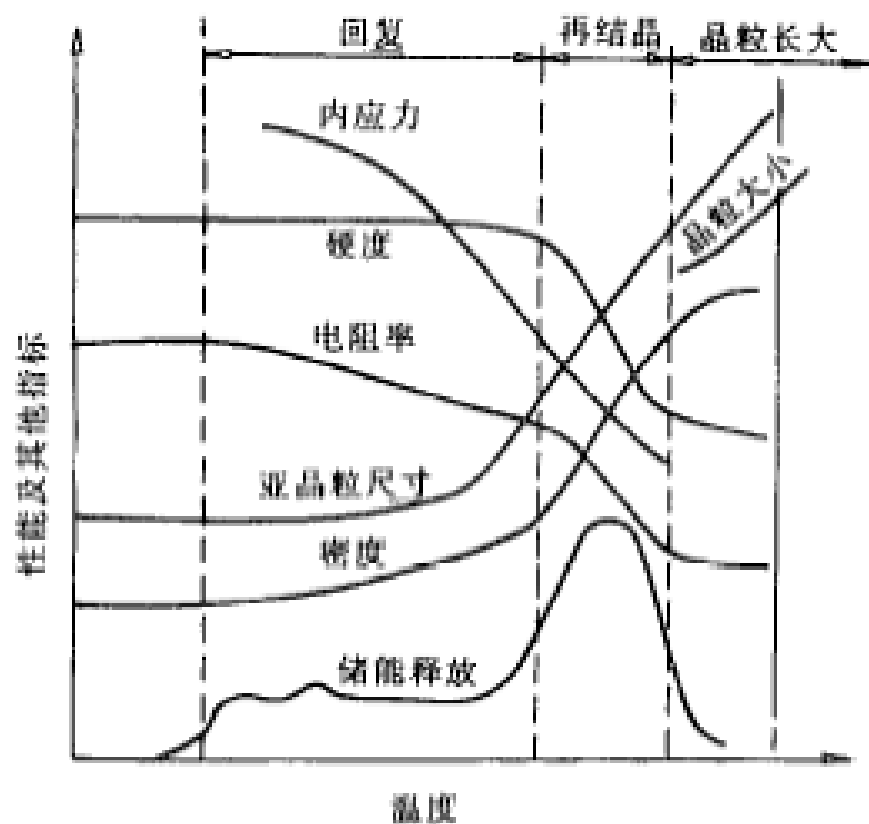


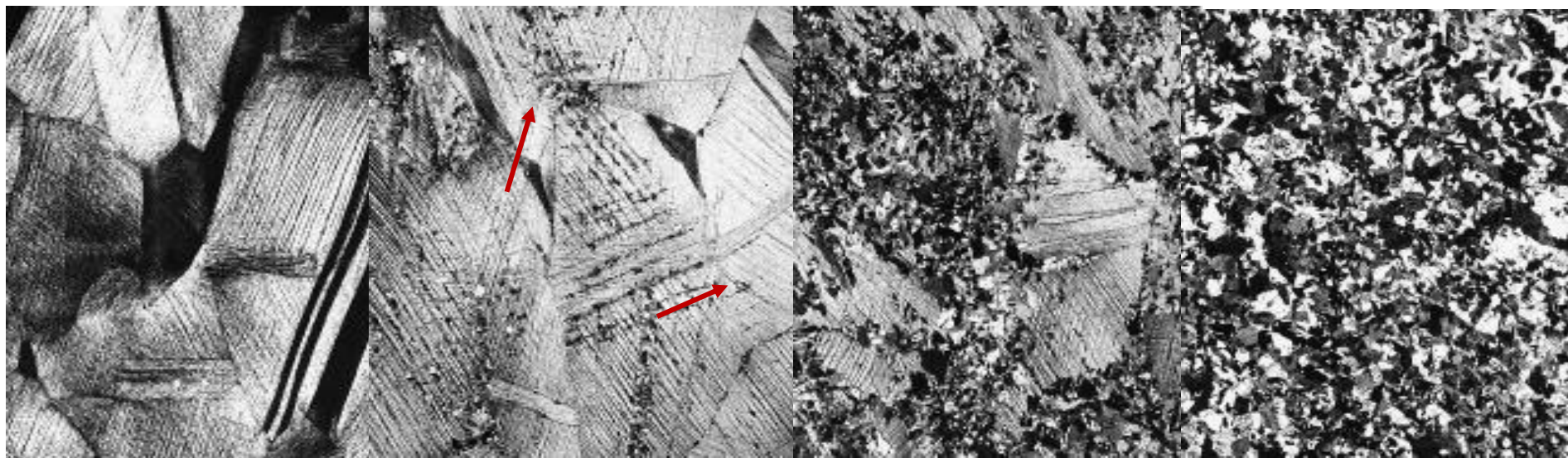
图 5.46 冷变形金属退火时某些性能的变化

- 回复过程中电阻率的明显下降主要是由于过量空位的减少和位错应变能的降低;
- 内应力的降低主要是由于晶体内弹性应变的基本消除;
- 硬度及强度下降不多则是由于位错密度下降不多, 亚晶还较细小之故。
- 回复退火: 保持加工硬化状态的条件下降低内应力, 以避免变形并改善腐蚀性。



### ※ 3. 再结晶 (Recrystallization)

随着退火温度升高，在变形组织的基体上就会产生新的无畸变再结晶晶核，并逐渐长大形成等轴晶粒，从而取代变形组织，该过程就成为再结晶过程。



33% 冷变形黄铜

新晶核 (3秒 580 °C)

(4秒 580 °C)

(8秒 580 °C)

再结晶，无晶体结构和化学成分的变化，不属于相变。

再结晶与相变的关系：

都有形核、长大过程，有孕育期，相似的动力学方程；

本质区别：驱动力不同。相变驱动力是新/母相间的化学自由能差，而再结晶驱动力是形变金属的机械储存能。

相变必有一个临界温度，该临界温度是**热力学**意义的温度。

再结晶临界温度只是一个**动力学**意义的温度。

# 一、再结晶的形核

- 再结晶的转变驱动力：晶体的弹性畸变能。
- 可预料晶核必然产生于高畸变能区域：大角度晶界、相界面等。

## 1、晶界弓出形核机制

变形量较小（ $<20\%$ ）多晶体，其再结晶核心往往以晶界弓出方式形成或称应变导致的晶界迁移，凸出形核方式形成。

变形度较小时，多晶粒间变形不均匀性而导致多晶粒内位错密度不同。为了降低系统的自由能，再结晶时，通过晶界迁移原来平直的晶界会向位错密度大的晶粒内凸出，在其前沿扫过的区域内通过吞食畸变亚晶的方式形成无畸变的再结晶晶核。

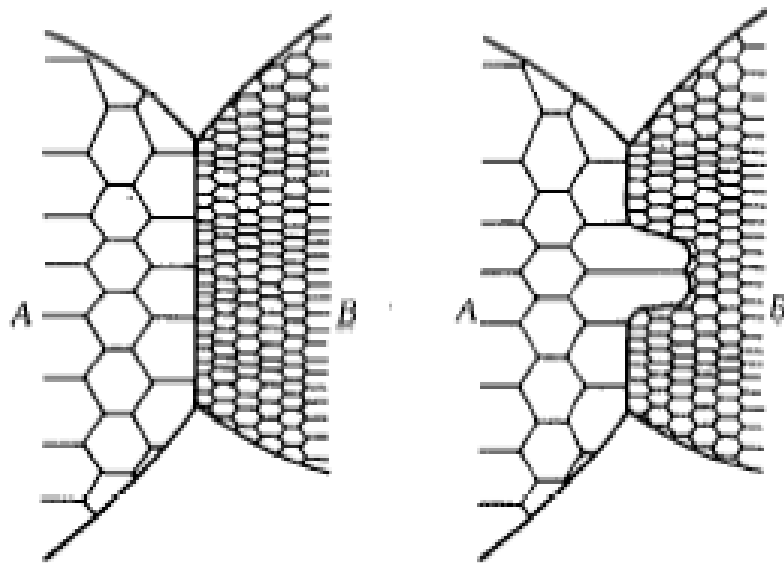


图 5.49 具有亚晶粒组织的晶粒间的凸出形核示意图

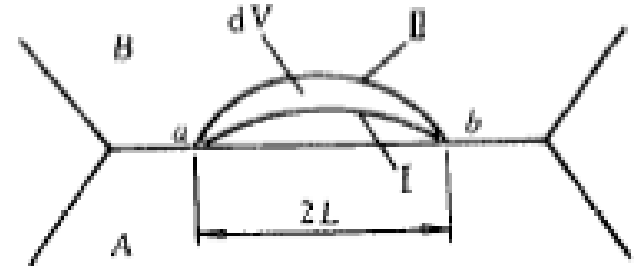
晶界弓出形核的能量变化：
$$\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$$

式中， $\Delta G$ 为形核时单位体积引起总自由能变化；

$E_s$ 为单位体积储存的应变能；

$\gamma$ 为界面表面能； $dA$ 为弓出的表面积；

$dV$ 为弓出的晶界由位置 I — II 时扫过的体积。



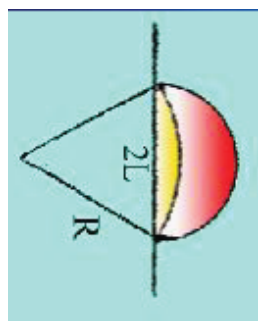
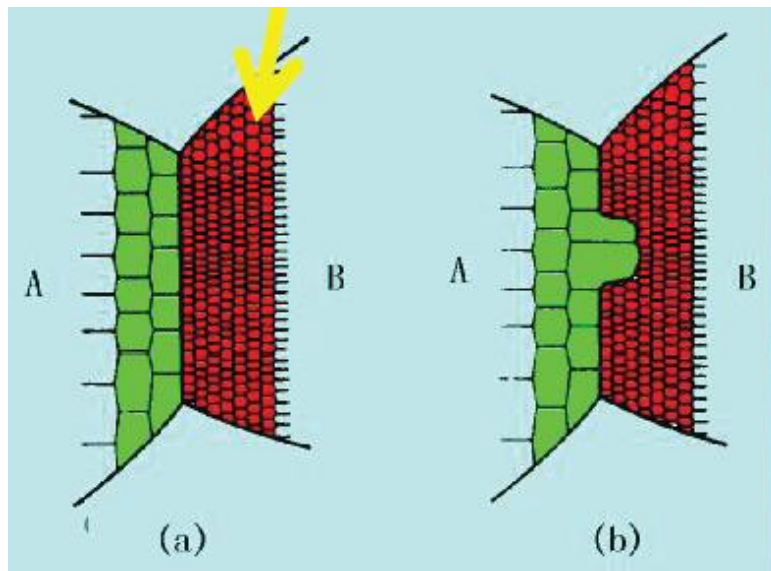
若晶界为一球面、其半径为  $r$ ，则  $\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r}$ ，则上式可改写为：

$$\Delta G = -E_s + \frac{2\gamma}{r}$$

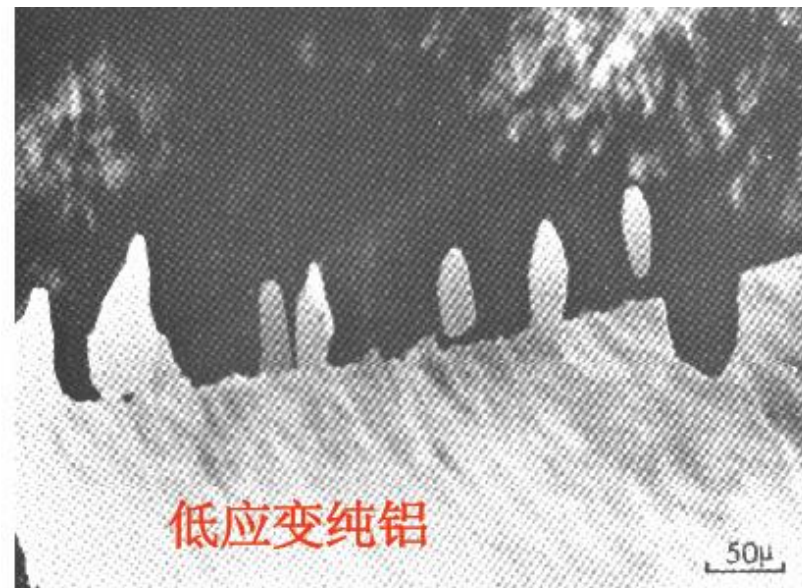
由于弓出形核的能量条件为  $\Delta G < 0$ ，即  $E_s \geq \frac{2\gamma}{r} \Rightarrow r \geq \frac{2\gamma}{E_s}$

晶核的临界尺寸估算：若弓出部分两端距离为  $2L$ ，则  $r = L / \sin \alpha$ ；

$$\text{当 } \alpha = \pi/2 \text{ 时, } L = r_{\min}, \quad L_c = \frac{2\gamma}{E_s}$$



$$L_C = \frac{2\gamma}{E_S}$$



以拉伸20%的铝为例，

$$E_S = 1.66 \times 10^6 \text{ J/m}^3,$$

$$\gamma = 0.4 \text{ J/m}^2$$

$$\text{计算得出 } L_C = 5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{Baily的实验给出 } L_C \approx 10^{-6} \text{ m}$$

- 再结晶的形核将在现成晶界上两点距离为 $2L_C$ ，而弓出距离大于 $L_C$ 的凸起处进行；
- 使弓出距离达到 $L_C$ 所需的时间即为再结晶的孕育期。

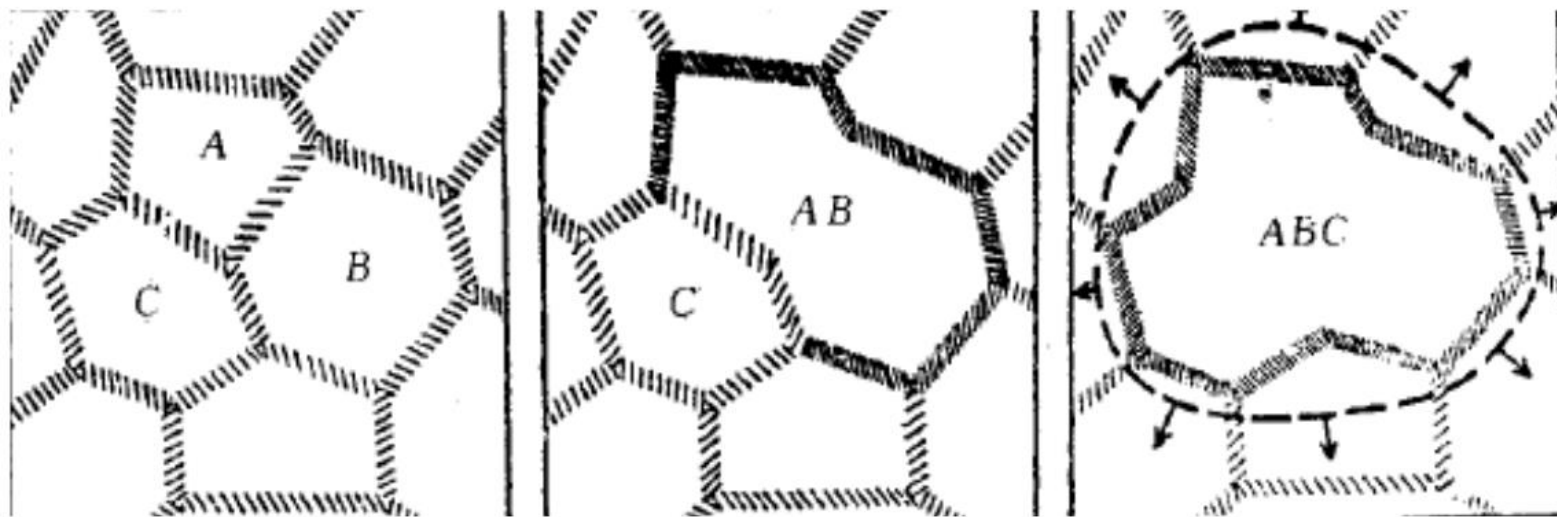


## 2、亚晶形核

当变形度较大 ( $>20\%$ ) 时, 形成位错缠结组成的胞状结构  $\rightarrow$  多边形化  $\rightarrow$  亚晶, 借助亚晶作为再结晶的核心, 其形核机制为:

### 1) 亚晶合并机制

通过两亚晶之间亚晶界的消失, 使两相邻亚晶合并而生长; 常出现在高层错能金属中.



## 2) 亚晶的迁移机制

通过亚晶界的移动，吞并相邻的形变基体和亚晶而生长；常出现在低层错能金属中。

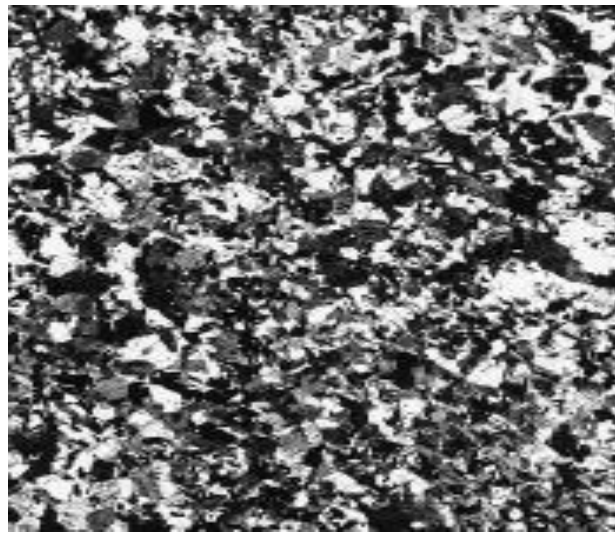
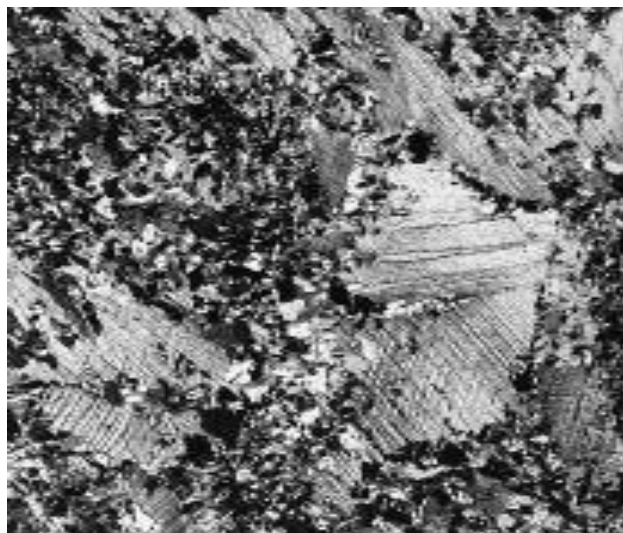
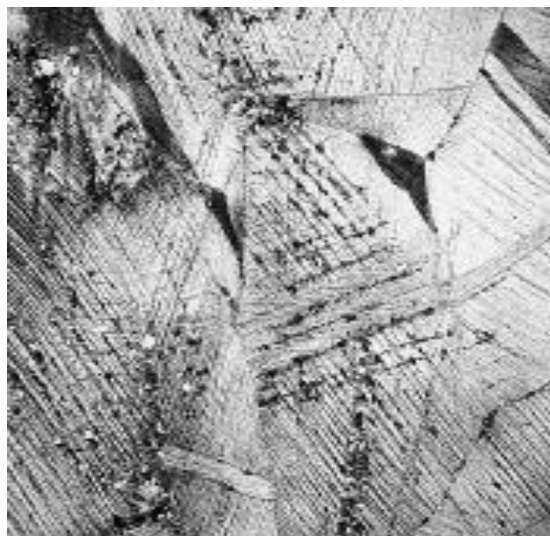
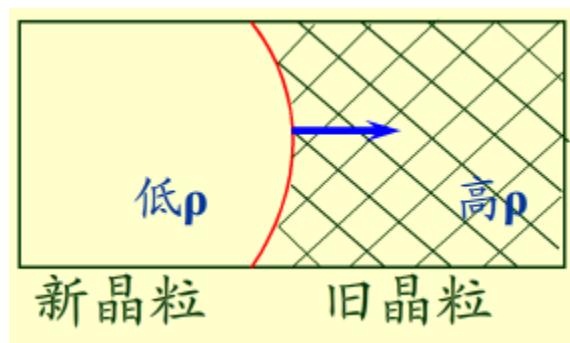
亚晶界位错密度高，其两侧亚晶的位向差较大，在加热过程中容易迁移生成大角晶界，于是就做为再结晶核心而长大





### 3、长大

再结晶晶核形成之后，它就借界面的移动而向周围畸变区域长大界面迁移的推动力是无畸变的晶粒本身与周围畸变的母体（即旧晶粒）间的**应变能差**，晶界总是背离其曲率中心，向着畸变区域推进，直到全部形成无畸变的等轴晶粒为止，再结晶即告完成。



## 二、再结晶动力学 ( Recrystallization Kinetics)

实验：不同 $T$ ，以纵坐标表示再结晶的体积分数 $\phi_R$   
以横坐标表示再结晶的时间 $t$  } 恒温动力学曲线

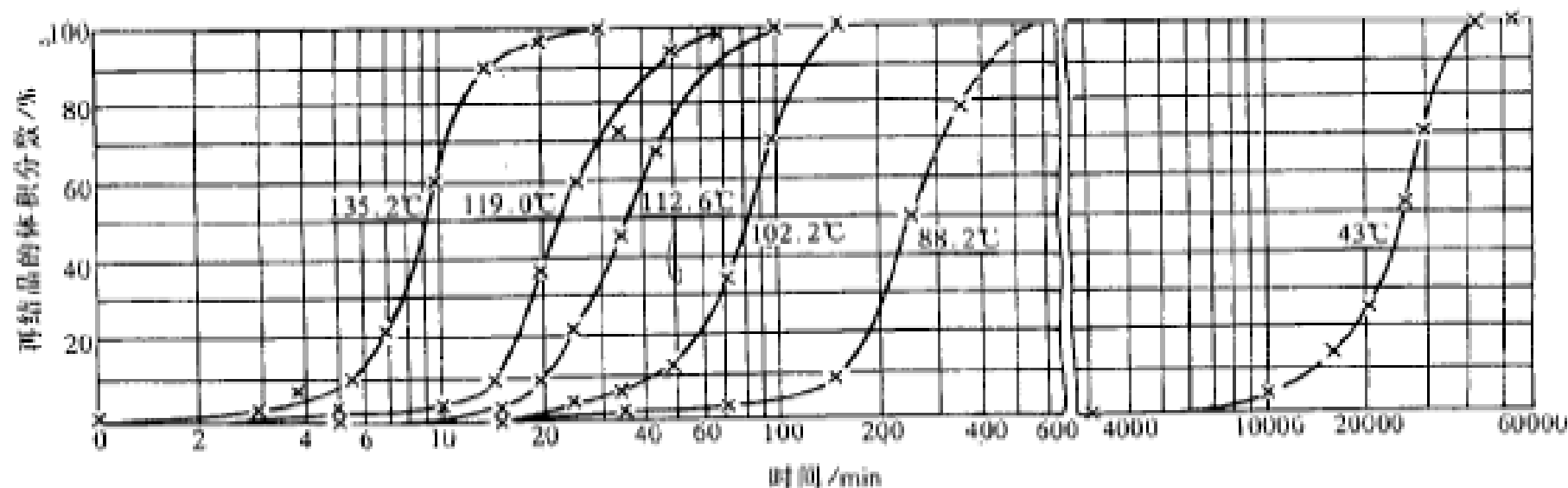


图 5.52 经 98% 冷轧的纯铜 (质量分数  $w_{Cu}$  为 99.999%) 在不同温度下的等温再结晶曲线

- 1) 不同 $T$ ，不同变形度，曲线不同，但有“S”特征；
- 2) 发生再结晶，需要一段孕育期，温度越高，孕育时间越短；
- 3) 开始再结晶时，转变速率很低；随着转变量 $\uparrow$ ， $V\uparrow$ ，至50%时，转变速率最大。

再结晶过程是通过无畸变新晶粒的形核和长大而进行的，故再结晶的动力学决定于形核率 $N$ 和长大速度 $v_g$ 。

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{Q_N}{RT}\right) \quad v_g = v_{g0} \exp\left(-\frac{Q_G}{RT}\right)$$

Johnson & Mehl : 假定

- (1) 均匀形核
- (2) 晶核为球形
- (3) 形核率 $N$ 和长大速度 $v_g$  不随时间改变

推导出恒温下经过 $t$ 时间后，再结晶体积分数 $\phi_R$ 为：

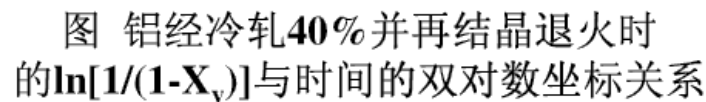
$$\phi_R = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4\right)$$

即所谓J—M 方程

采用Avrami方程来描述再结晶过程比较合适，即：

$$\ln \frac{1}{1 - \varphi_R} = Bt^K \xrightarrow{\text{取双对数}} \lg \ln \frac{1}{1 - \varphi_R} = \lg B + K \lg t$$

- 此分析结果与试验结果完全吻合，且发现在一定温度范围内， $K$ 不随 $T$ 而变。
- 不同 $T$ 下，各直线基本平行， $B$ 则随 $T$ 不同而变。

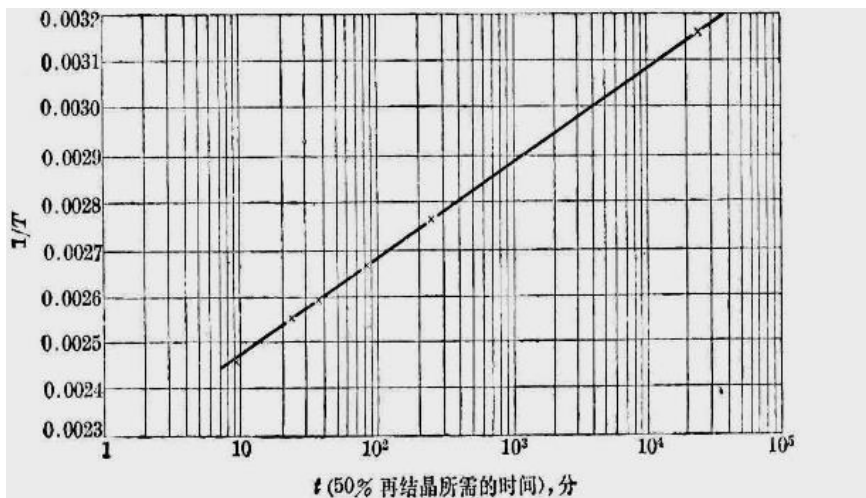


- 再结晶是一热激活过程， $N$ 和 $v_g$ 均符合Arrhenius方程，因此等温温度 $T$ 对再结晶速率 $V$ 的影响可表示为： $V = Ae^{-Q/RT}$
- 再结晶速率 $V$ 和产生某一体积分数 $\varphi_R$ 所需要的时间 $t$ 成反比， $V \propto \frac{1}{t}$

$$\frac{1}{t} = A'e^{-Q/RT} \xrightarrow{\text{取对数}} \ln \frac{1}{t} = \ln A' - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$2.3 \log X = \ln X$$

$$\frac{1}{T} = \frac{2.3R}{Q} \lg A' + \frac{2.3}{Q} \lg t$$



4 经 98% 冷轧的纯铜(99.999%Cu)在不同温度下等温再结晶时的  $\frac{1}{T}$ - $\lg t$  图,  
 $t$  为产生 50% 再结晶所需的时间

作  $1/T - \lg t$  图,  
 即可求得 $Q$  (再结晶的激活能)

纯铜再结晶激活能: 93.7KJ/mol

$$\frac{1}{t} = A' e^{-Q/RT}$$

□ 在两个不同的恒定温度 $T_1$ 、 $T_2$  产生同样程度的再结晶时可得：

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$$

可知，若已知某温度的再结晶激活能及此晶体在某温度完成再结晶所需的等温退火时间，就可计算出它在另一温度退火时完成再结晶所需的时间。

例：H70黄铜的再结晶激活能为251KJ/mol，它在400度的恒温下完成再结晶需要1h，若在390度的恒温下完成再结晶就需要1.97h。



### 三、再结晶温度

冷变形材料开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度( $T_R$ )。

□  $T_R$ 并不是一个物理常数，它随变形程度、纯度、晶粒度及退火时间等而变；

□  $T_R \uparrow$ ， $V_R \uparrow$ ，达到一定再结晶体积分数所需时间必愈短；

它可以用不同的方法来测定。

1) 金相法：从显微镜中观察到第一个新晶粒或者晶界因凸起形核而出现锯齿状边缘的退火温度为 $T_R$ 。

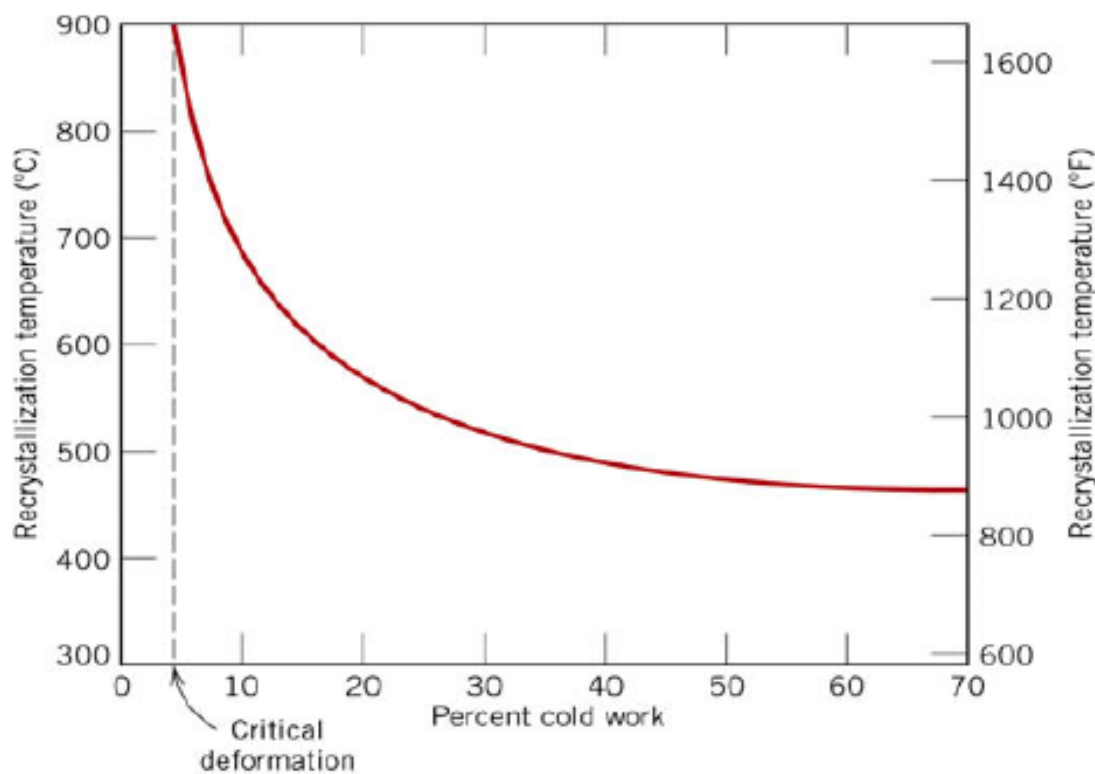
2) 硬度法：以硬度—退火温度曲线上硬度开始显著降低的温度定为 $T_R$ ，有时也将该曲线上软化50%的退火温度定为 $T_R$ 。

## 四、影响再结晶的主要因素

凡是影响形核率 $N$ 和长大速度 $v_g$ 的因素均将反映再结晶动力学曲线变化

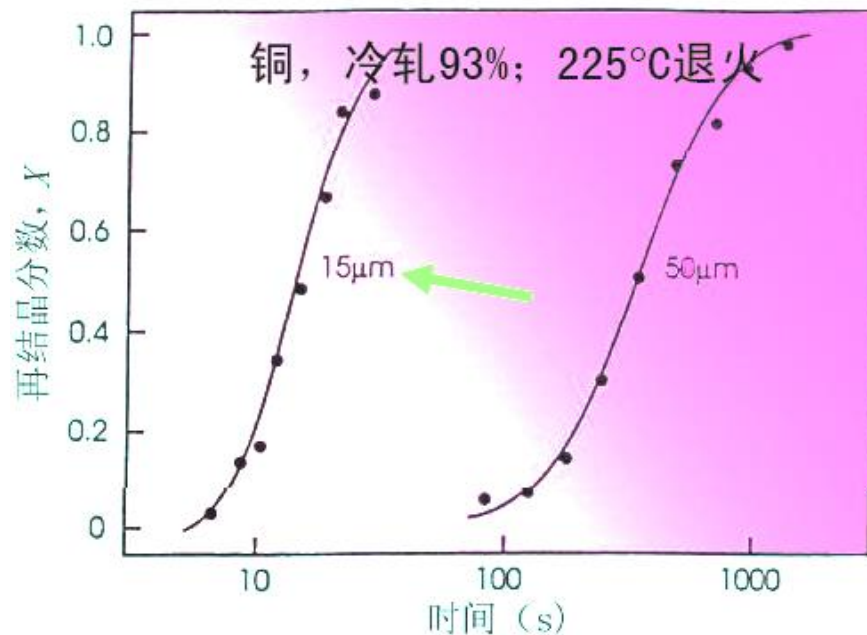
1、在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量，这就是**临界变形度**（Critical deformation degree）。低于此变形度，不能再结晶。

2、 $\psi\%$   $\uparrow$ ， $T_R$   $\downarrow$ ；一定值后， $T_R$  趋于常数。

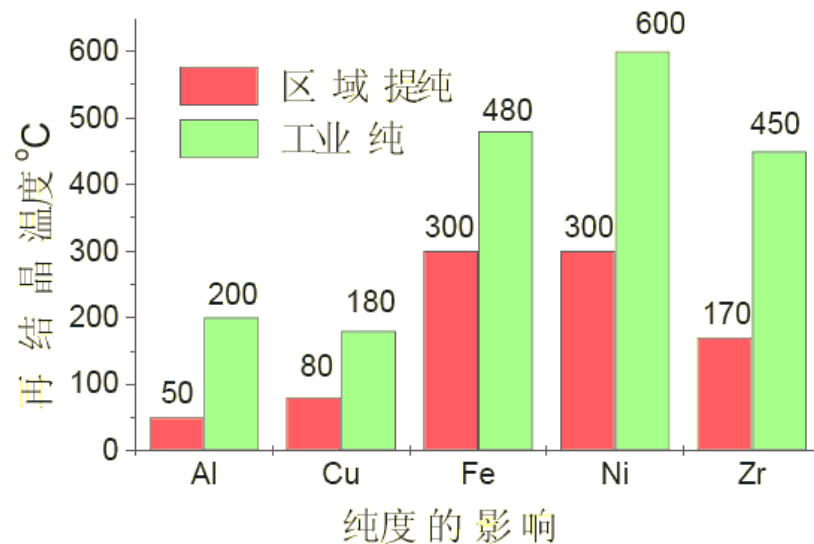


### 3、原始晶粒尺寸

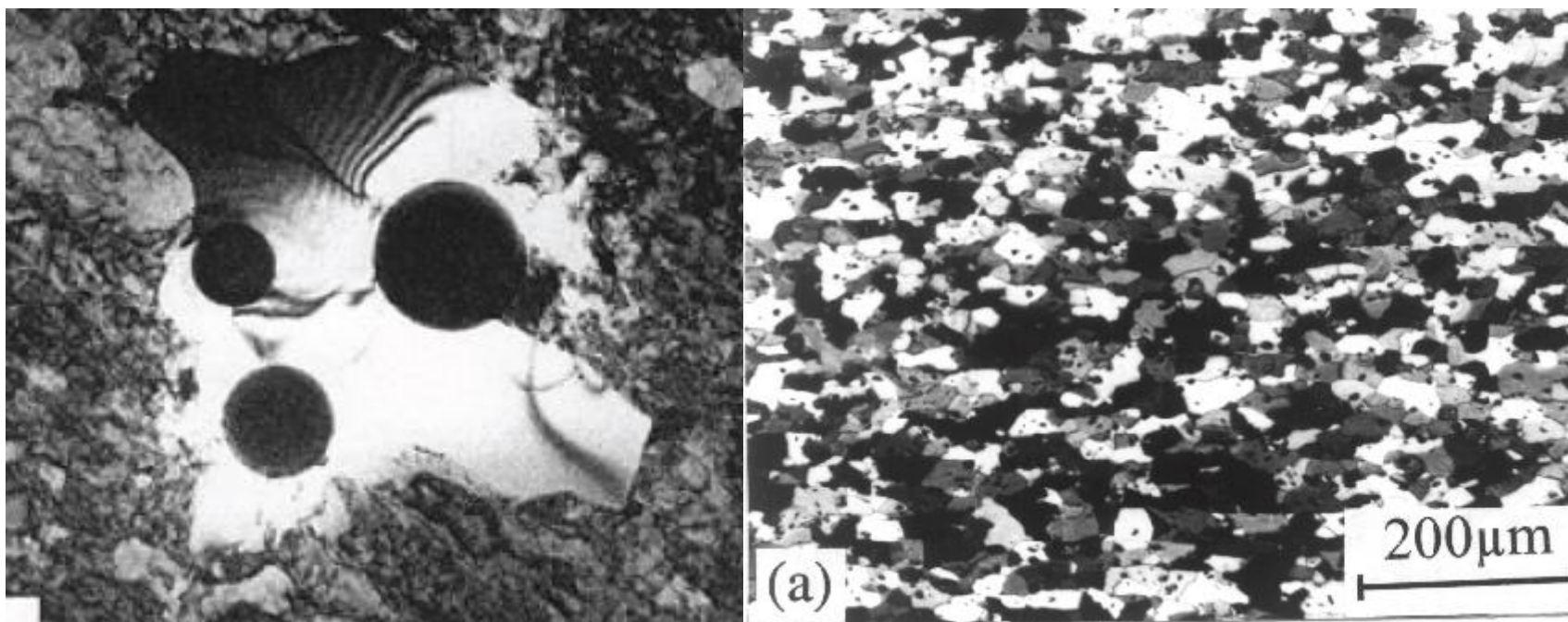
- 晶粒越小，则变形的抗力却大，冷变形后存储的能量越高；
- 晶界是再结晶形核的有利地区；



### 4、微量杂质元素可明显地升高 $T_R$ 或推迟再结晶过程的进行。



5、第二相的影响：当第二相尺寸较大( $>1\text{mm}$ ) 且间距较宽时，再结晶核心能  
在其表面产生；当第二相尺寸很小又较密集时，则会阻碍再结晶的进行。

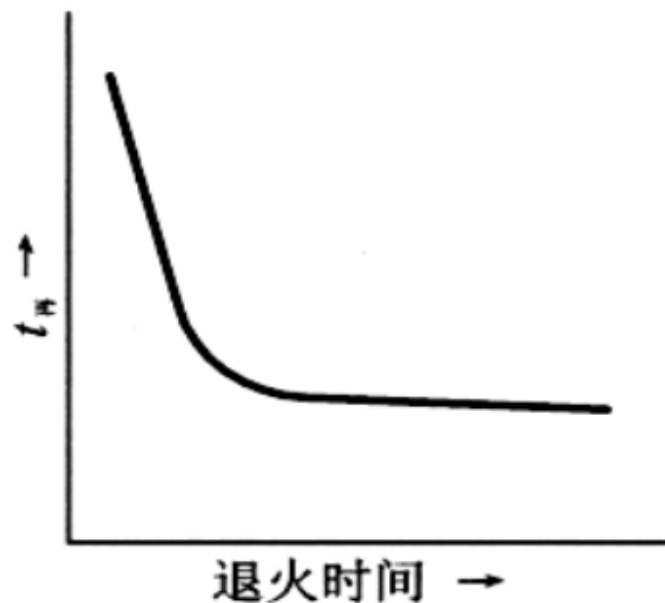


## 6、再结晶退火工艺参数

- 加热速度：若加热速度过于缓慢时，回复使得点阵畸变降低，从而使再结晶的驱动力减小；若加热速度过快，来不及形核和长大，致使再结晶温度升高；

- 退火时间

$T_R \uparrow$  ,  $V_R \uparrow$  , 达到一定再结晶体积分数所需时间必愈短。

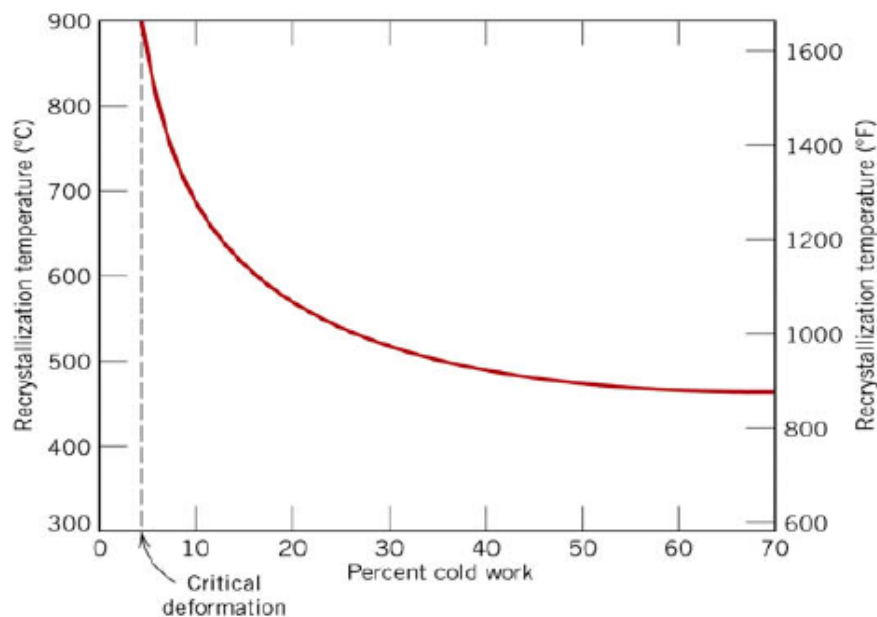


工业上，通常以经过大变形量(>70%)的冷变形金属，经一小时退火能完全再结晶或再结晶体积分数>95%的最低退火温度定为 $T_R$ 。

根据J&M方程式，令 $\varphi_R = 0.95$ ，则可求出完成95%再结晶所需时间为

$$\tau_{0.95} = \left( \frac{2.86}{N_{V_g}^3} \right)^{1/4}$$

由于形核率 $N$ 和长大速度 $v_g$ 随 $T \uparrow$ 而 $\uparrow$ ，即为温度的函数，故可根据各 $T$ 下的 $N$ 和 $v_g$ 值建立 $T$ 与 $t_{0.95}$ 关系，于是，一小时内能完成再结晶的温度 $T_R$ 即可确定。



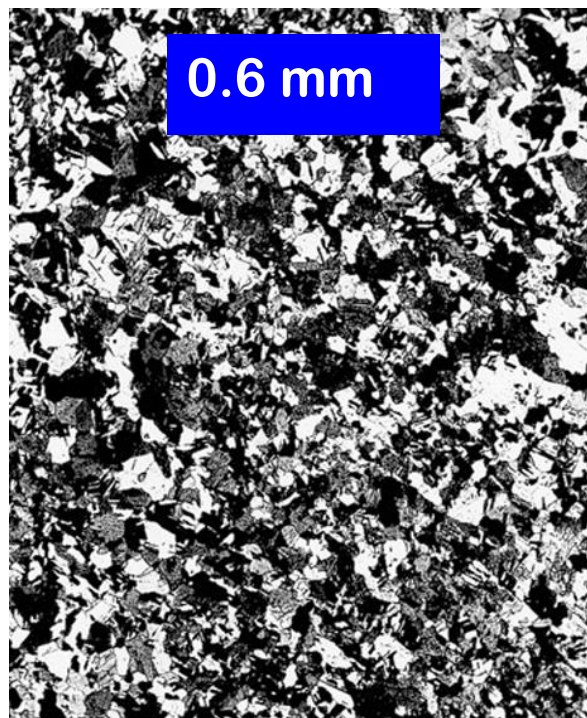
对工业纯金属经大变形后，若完成再结晶的为0.5-1小时则

$$T_R \approx (0.35-0.4) T_m$$

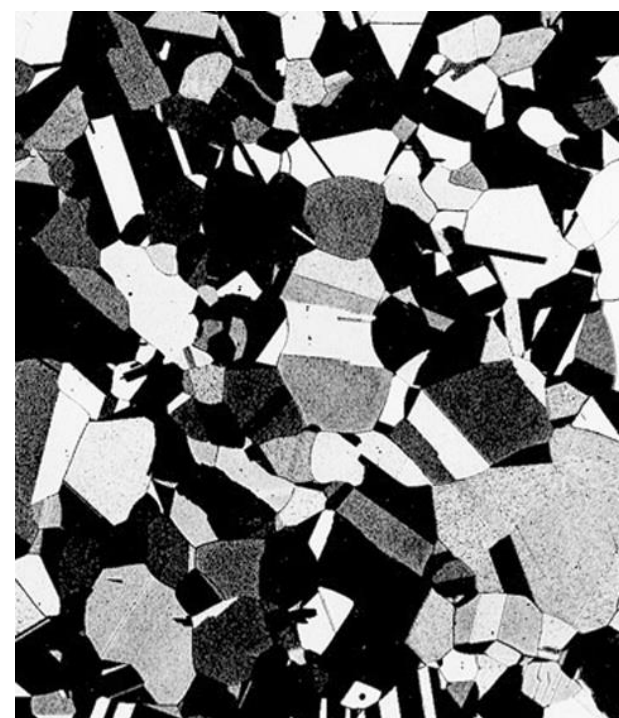




After 4 s, 580 °C



After 8 s, 580 °C



After 15 min, 580 °C

33%冷变形黄铜580 °C退火时微观组织的变化

## 五、再结晶晶粒长大

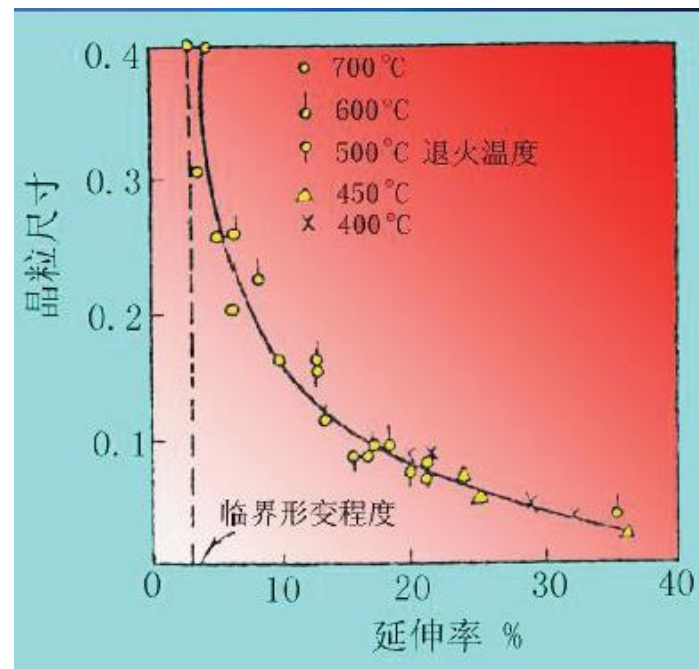
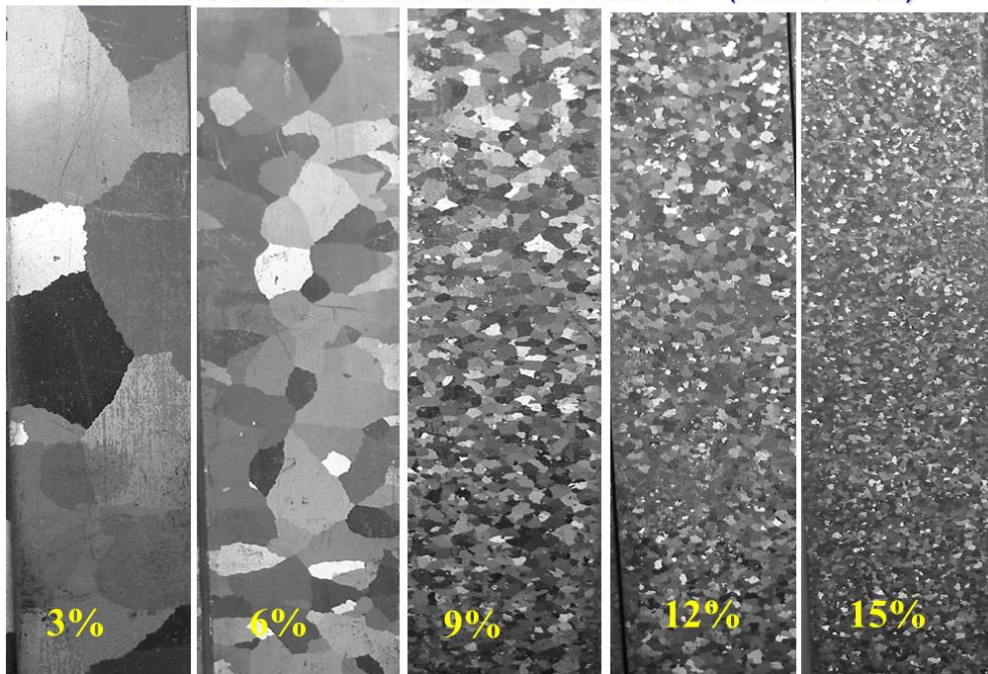
经再结晶后形成的晶粒，通常呈等轴状，再结晶后晶粒的平均直径 $d$ 与

形核率 $N$ 和长大速度 $v_g$ 存在以下关系：
$$d = k \left( \frac{v_g}{N} \right)^{1/4} \quad k \text{ 为常数}$$

故  $\frac{v_g}{N}$  愈小，则再结晶后晶粒愈细小。

(1) 变形度： $\psi\%$   $\uparrow$  晶粒  $\downarrow$

冷加工变形度对再结晶后晶粒大小的影响 (纯铝片拉伸)





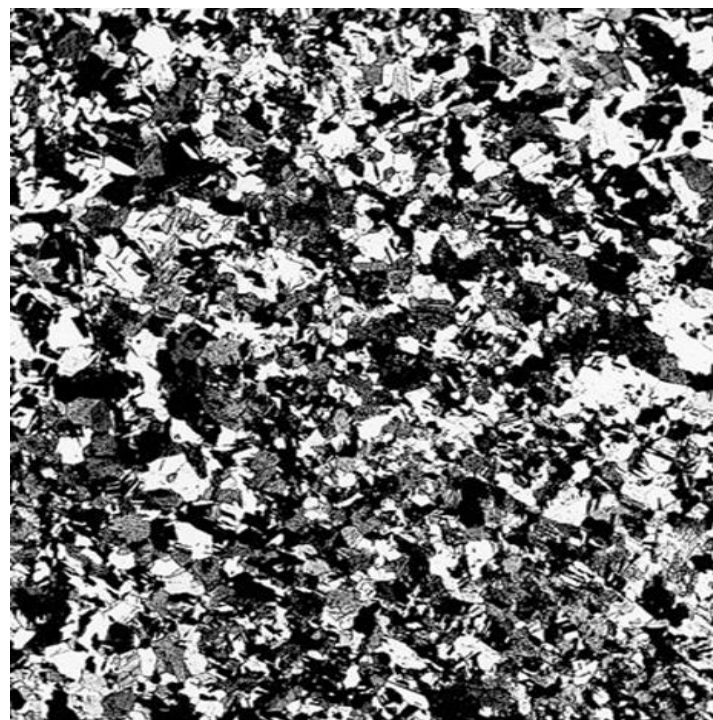
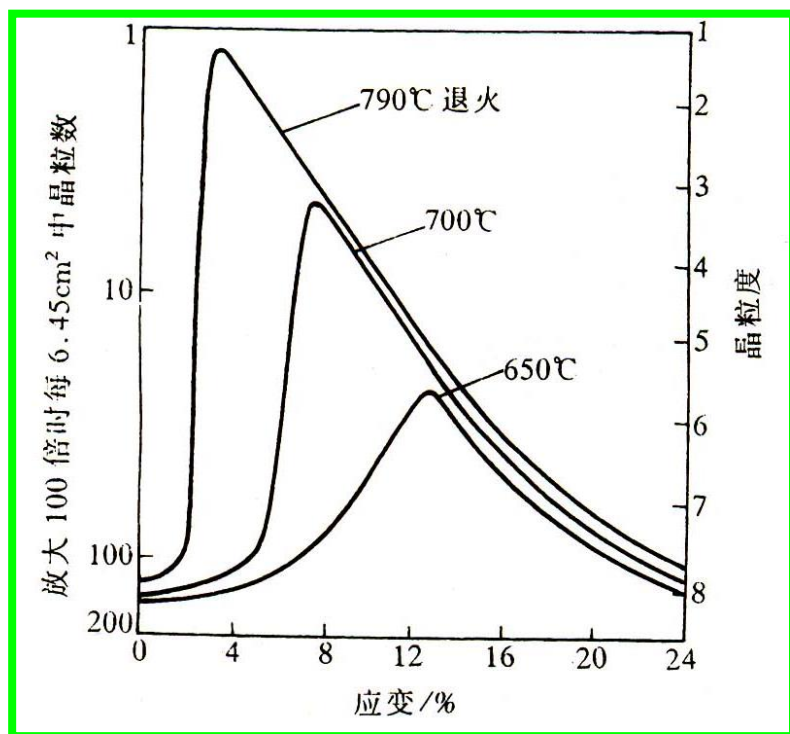
(2) 退火温度:  $T \uparrow$  晶粒  $\uparrow$  临界变形度  $\downarrow$

(3) 化学成分和杂质: 凡延缓再结晶及阻碍晶粒长大的合金元素、杂质, 有利于得到细晶

(4) 原始晶粒度: 原始晶粒度  $\downarrow \rightarrow$  晶界总面积  $\uparrow \rightarrow$  形核率  $\uparrow \rightarrow$  晶粒  $\downarrow$

(5) 加热速度:

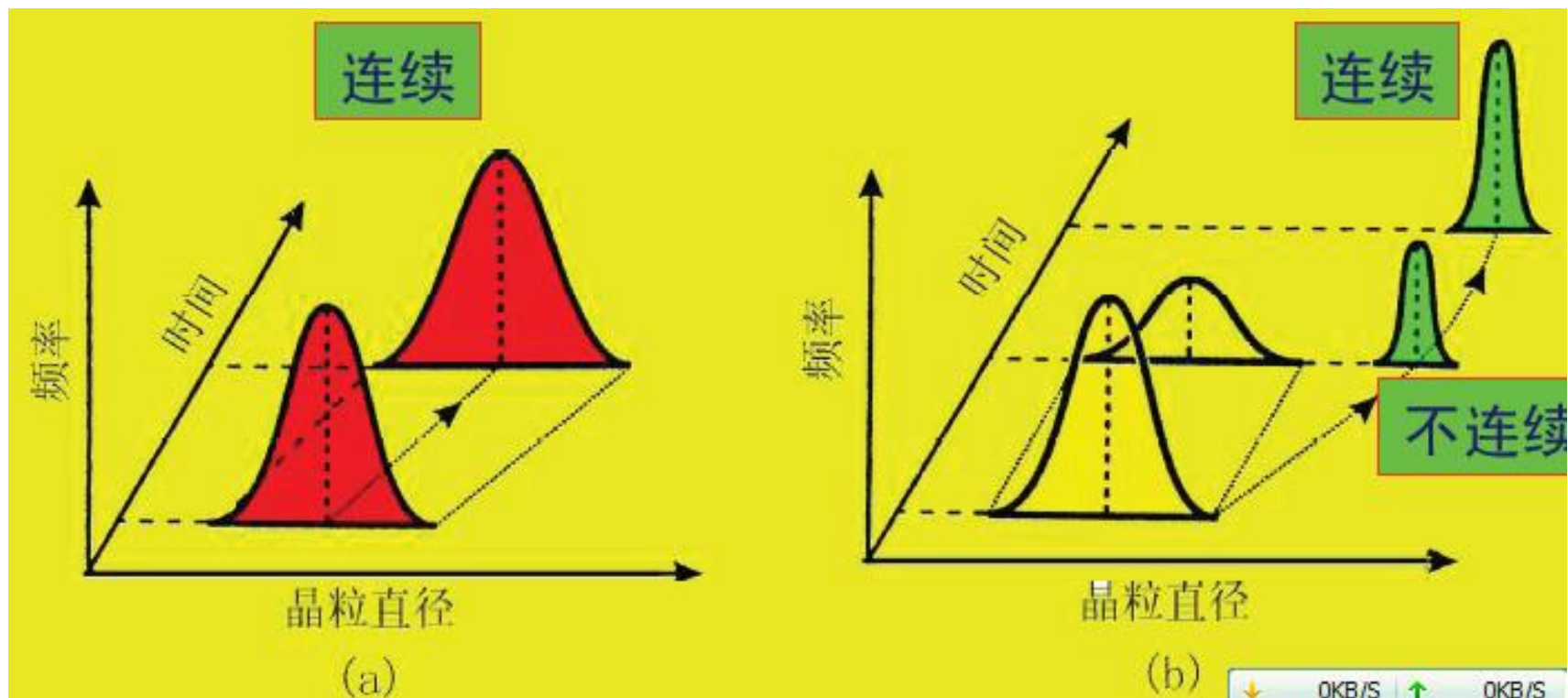
$V_{\text{加}} \uparrow$  可获得细小再结晶晶粒



(d)

## ※ 4、再结晶后晶粒的长大 Grain growth after Recrystallization

- ❑ 冷变形材料在完成再结晶后继续加热时会发生晶粒长大。
- ❑ 晶粒长大的驱动力：界面能的减少。
- ❑ 再结晶后晶粒长大：正常长大和异常长大（二次再结晶）。



# 一、晶粒的正常长大 Normal Grain Growth

## 1、晶界移动的驱动力

再结晶完成后，晶粒长大是一自发过程，因为它总是力图使界面自由能变小，所以晶粒长大的驱动力是来自晶界移动后体系总的自由能的降低。

就个别晶粒长大的微观过程而言，晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因，实际上，晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动。

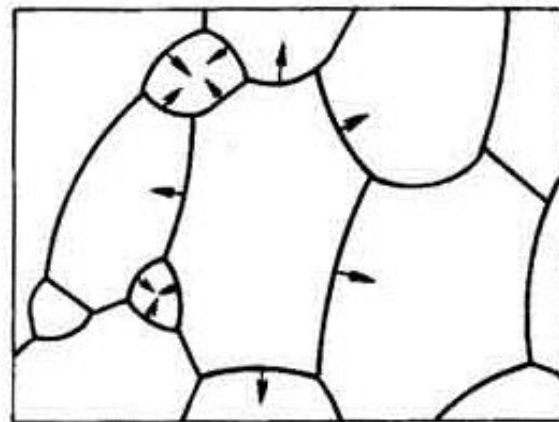
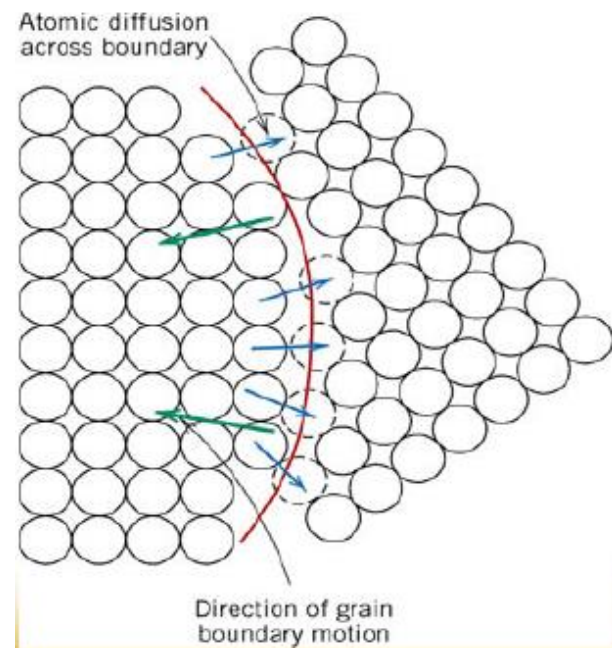
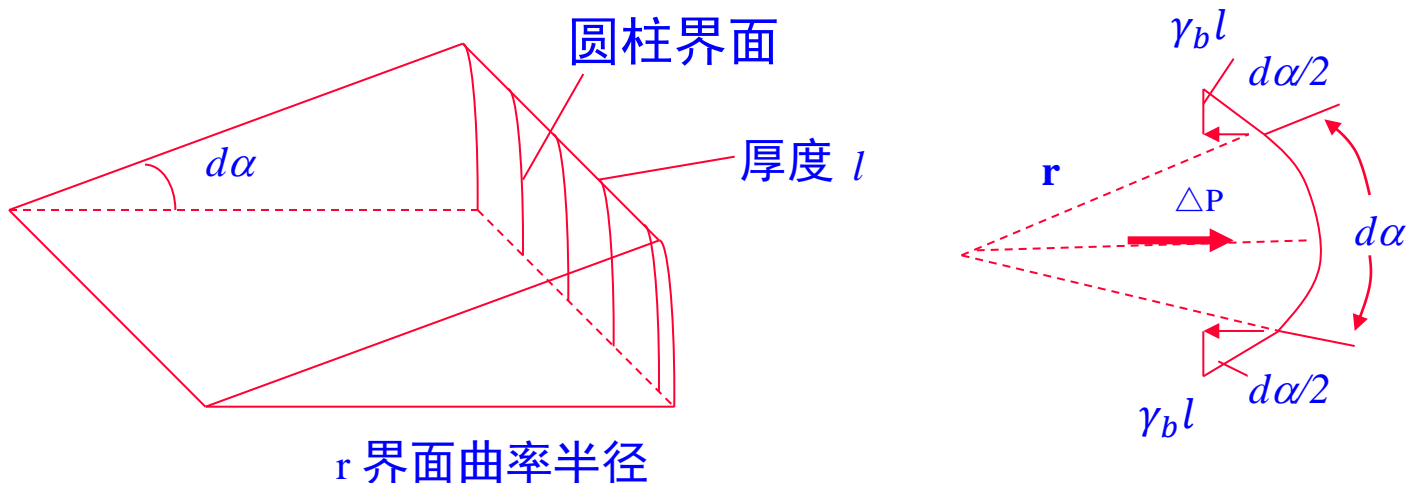


图 8-43 晶粒长大时晶界移动方向



## 模型：晶面曲率为什么成为晶界面移动的动力？



平衡时  $2\gamma_b l \sin\left(\frac{d\alpha}{2}\right) = \Delta P l r d\alpha$

$\gamma_b$ : 界面张力

$\Delta P$ : 界面两侧压力差，凹侧所存在的压应力 > 凸侧压力



当 $d\alpha$ 很小时， $\sin(\frac{d\alpha}{2}) \approx \frac{d\alpha}{2}$

$$\Delta P = \frac{\gamma_b}{r}$$

对非圆柱面：任一段曲率界面，可通过其法线的两个相互垂直平面上的两个主曲率半径 $r_1$ 和 $r_2$ 来表示，可改写为

$$\Delta P = \gamma_b \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

若界面为球面时，则 $r_1=r_2=r$  则

$$\Delta P = \frac{2\gamma_b}{r}$$

当 $\gamma_b$ 一定时， $r \downarrow$  则 $\Delta P \uparrow$

所以晶粒长大过程就是 “大吃小” 和凹面变平的过程。

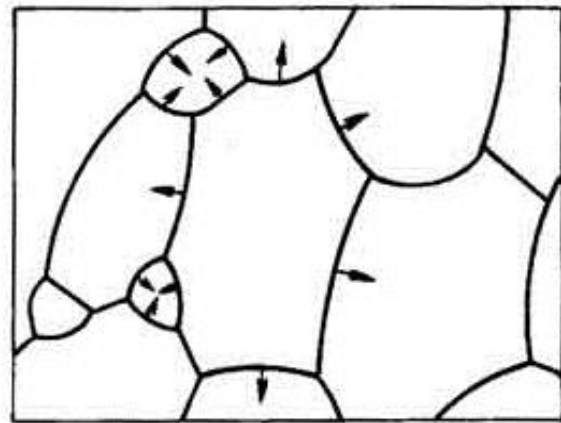


图 8-43 晶粒长大时晶界移动方向

## 2、晶粒的稳定形状

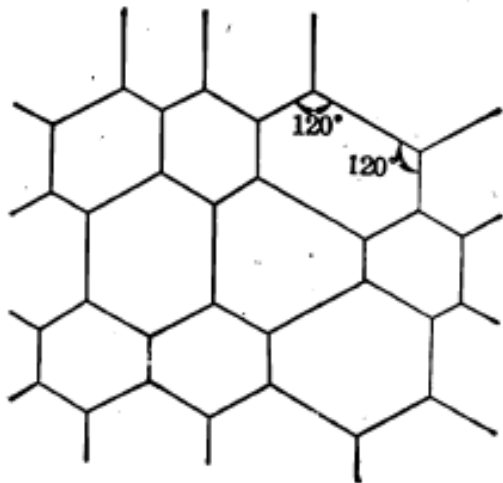
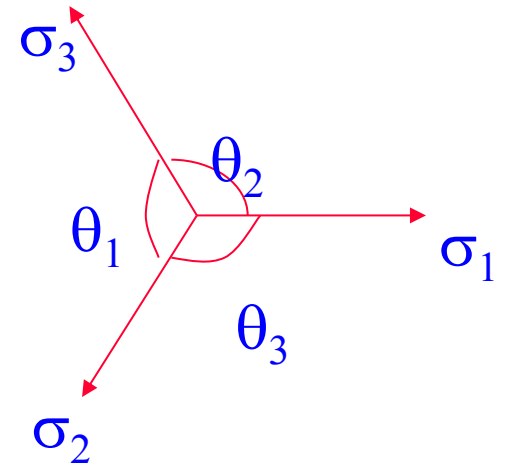
为了降低界面能  $\rightarrow$  晶粒长大  $\rightarrow$  晶粒不断平直化  $\rightarrow$  趋向稳定形状

三晶粒交合处各晶界的表面张力与晶界角存在下述平衡关系：

$$\frac{\gamma_1}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \theta_3}$$

由于再结晶后的晶界属于大角度晶界，其界面张力与两侧晶粒位向无关： $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$

因此  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 120^\circ$



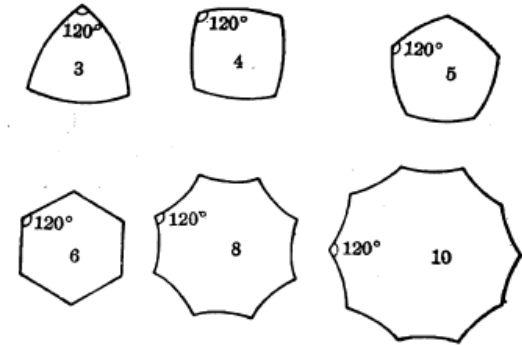
二维晶粒稳定形状的平衡条件：

- (1) 晶界为平直线；
- (2) 晶界夹角为  $120^\circ$  的六边形。

□ 若二维晶粒不是六边形，为了使晶粒的各顶角形成 $120^\circ$ 的夹角：

(1) 边数小于6的晶粒，其晶界向外弯曲的

(2) 边数大于6的晶粒，其晶界向内弯曲的



□ 由于高温下弯曲的晶界在晶界能的驱动下会移动其曲率中心趋于平直

(1) 边数 $<6$ ，即尺寸较小晶粒，必然逐渐缩小而最终消失

(2) 边数 $>6$ ，即尺寸较大晶粒，必然存在长大倾向

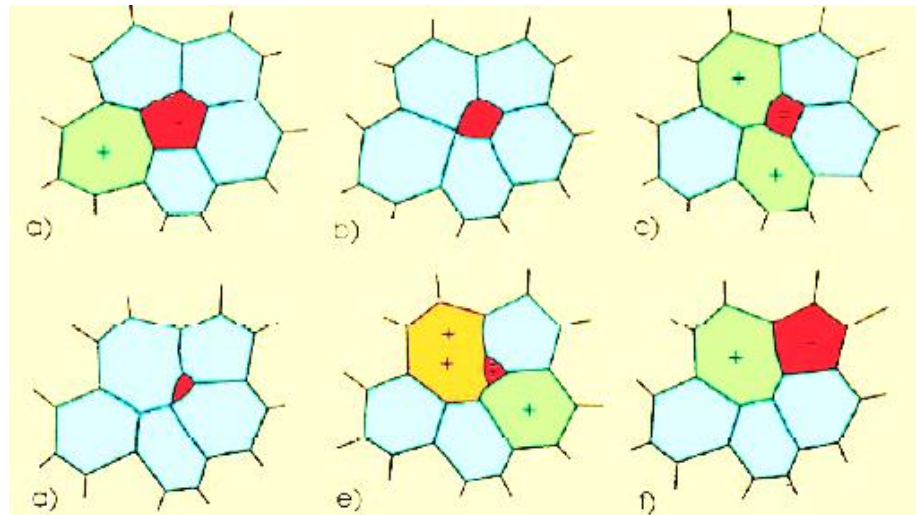
界面张力不平衡



界面弯曲



5边晶粒消失



□ 三维情况下，多晶体晶粒在平衡状态下最稳定形状是十四面体。

归纳晶界迁移的规律性有如下几点：

1) 为降低表面能，弯曲的晶界总是趋向于平直化，即晶界向曲率中心移动以减小表面积；

2) 当三个晶粒的晶界夹角不等于 $120^\circ$  时，晶界总是向角度较锐的晶粒方向移动，力图使其夹角趋向于 $120^\circ$  ；

3) 在二维坐标中，

晶界边数 $<6$ 的晶粒（晶界向外凹出）

必然逐步缩小，甚至消失

晶界边数 $>6$ 的晶粒（晶界向内凹进）必然逐步长大

晶界边数 $=6$  晶界平直，且夹角 $=120^\circ$  ，

处于平衡状态不再移动

4) 晶界迁移速度将随晶界曲率半径增大而减小，且随时间而改变

### 3、晶粒长大速度（动力学：晶粒尺寸与时间）

当晶界移动的驱动力单纯来自晶界能时，晶界的移动速度 $\bar{v}$ 与晶界移动驱动力 $\Delta P$ 成正比。因此，正常晶粒长大时，晶界的平均移动速度 $\bar{v}$ 为

$$\bar{V} = \bar{m} \Delta \bar{P} = \bar{m} \cdot \frac{2\gamma_b}{\bar{r}} \approx \frac{d\bar{D}}{dt}$$

式中， $\bar{m}$  为晶界平均迁移率； $\Delta\bar{P}$  为晶界平均驱动力；

$\bar{r}$  晶界平均曲率半径； $d\bar{D}$ 晶粒平均直径的增大速度。

对于大致均匀晶粒而言， $2\bar{r} = \bar{D}$ ， $\bar{m}$ 和 $\gamma_b$ 在一定温度下可看作常数，因此：

$$K \cdot \frac{1}{\bar{D}} = \frac{d\bar{D}}{dt} \Rightarrow \bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K't$$

若  $\bar{D}_t^2 \gg \bar{D}_0^2$ ，则有  $\bar{D}_t = Ct^{1/2}$ 。

□这表明恒温下发生正常晶粒长大时，平均晶粒直径随保温时间的平方根而增大；

□更常见的情况下， $\bar{D}_t = Ct^n$ ， $n < 1/2$  因存在晶界移动和阻碍晶粒长大诸因素。

## 4、影响晶粒长大的因素

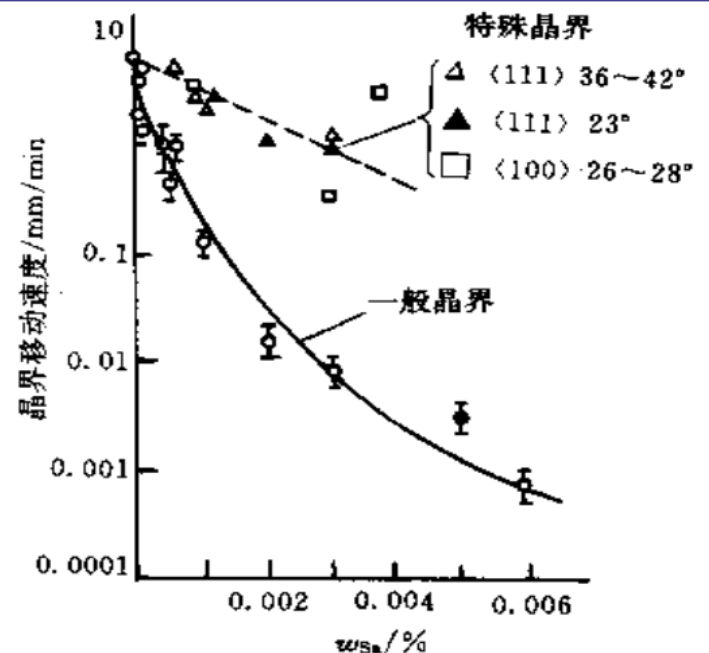
(1) 温度：由于晶界迁移与原子的热激活有关，其中晶界的平均迁移速率 $\bar{m}$ 与  $e^{-Q_m/RT}$  成正比。（ $Q_m$ 为晶界迁移的激活能）

$$\bar{V} = \bar{m} \cdot \frac{2\gamma_b}{\bar{r}} \approx \frac{d\bar{D}}{dt} \Rightarrow \frac{d\bar{D}}{dt} = K_1 \cdot \frac{1}{\bar{D}} e^{-Q_m/RT}$$

$$\Rightarrow \bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K_2 e^{-Q_m/RT} \cdot t \Rightarrow \lg\left(\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}\right) = \lg K_2 - Q_m/2.3RT$$

### (2) 可溶解的杂质或合金元素

溶解原子都能阻碍晶界移动，特别是晶界偏聚现象显著的元素，其作用更大。一般认为被吸附在晶界上的溶质原子会降低晶界的界面能，能拖住晶界使之不易移动。





### (3) 不溶解的第二相

弥散的第二相质点对于阻碍晶界移动起着重要的作用。

- 晶界开始穿越粒子时，界面面积与能量减小，粒子是帮助晶界前进的；
- 当运动的晶界迁移到第二相质点（设为球形）最大截面处时，系统晶界能最低；
- 晶界继续移动时，第二相质点对晶界的移动产生一阻力，拖住晶界使之不向前移动，如果此时处于平衡状态，则阻力 $F$ 的大小必须等于总张力在垂直移动方向的分力。

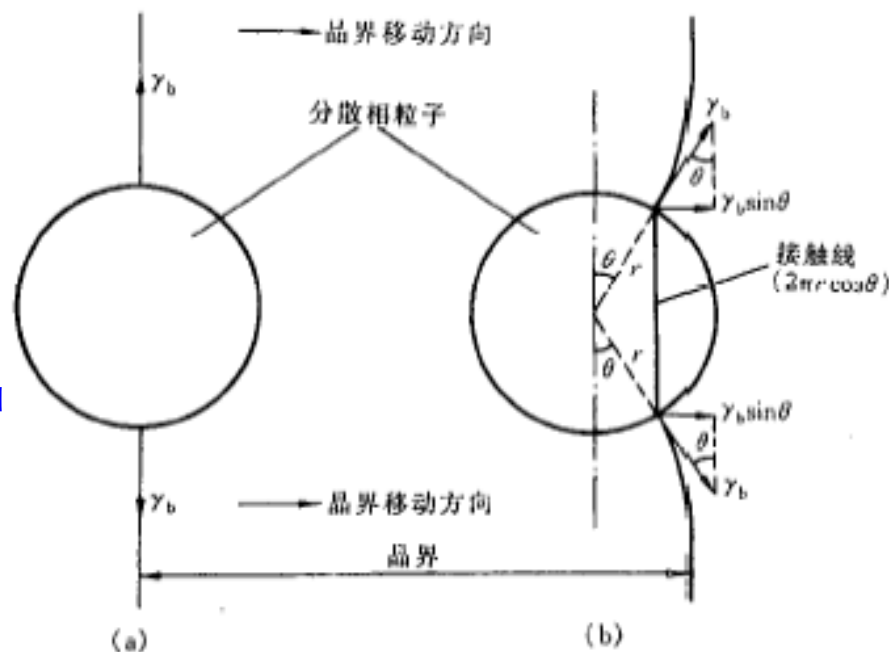


图 5.60 移动中的晶界与分散相粒子的交互作用示意图

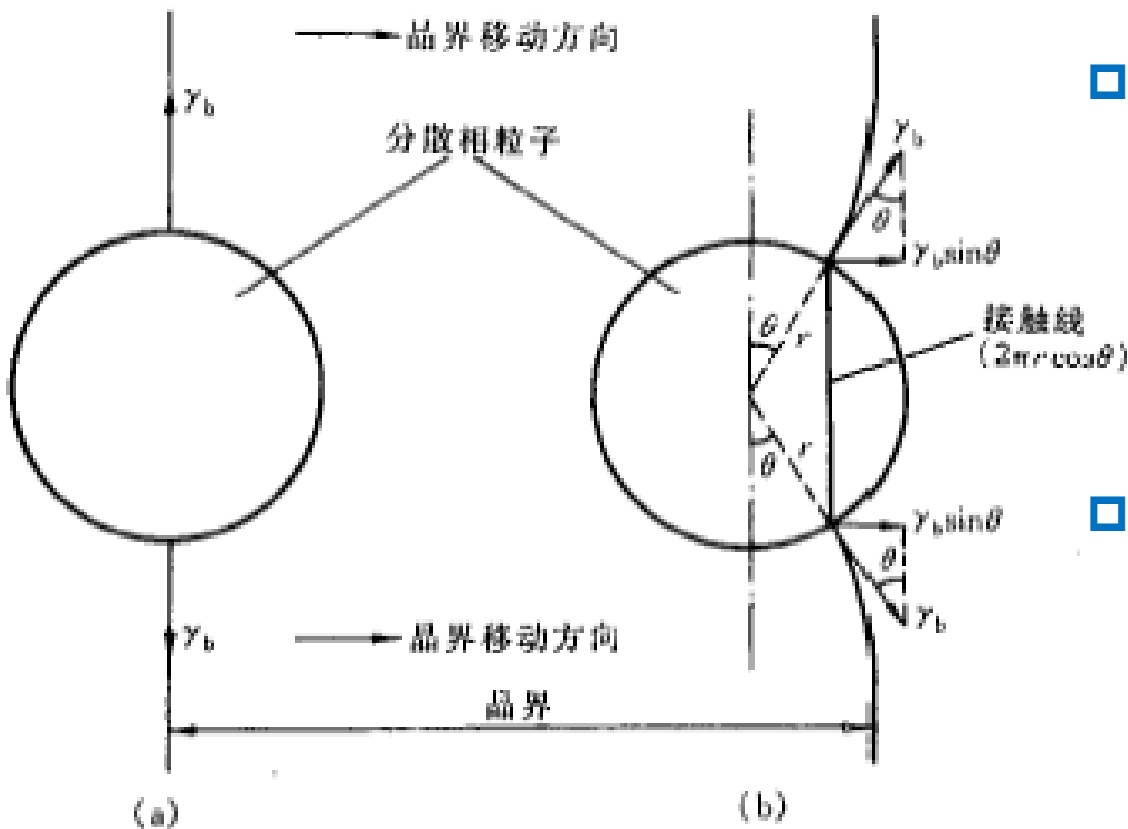
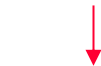


图 5.60 移动中的晶界与分散相粒子的交互作用示意图

- 当第二相粒子与晶界的相对位置如图 (a) 所示时，其晶界面积减少  $\pi r^2$ ，晶界能则减少  $\pi r^2 \gamma_b$ ，从而处于晶界能最小状态，且处于力学平衡的位置。
- 当晶界右移至图 (b) 位置时，晶界面积增加从而增大界面能，而且在晶界表面张力的作用下，与粒子接触处晶界发生弯曲，以使晶界与粒子表面相垂直。

图 (b) 位置时，晶界沿其移动方向对粒子施加的拉力为：

$$F = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_b \sin \theta = \pi \cdot r \cdot \gamma_b \sin 2\theta$$



接触周界



晶界能

根据牛顿第二定律，此力也等于在晶界移动的相反方向粒子对晶界移动所施加的后拉力或者约束力。

$$F = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_b \sin \theta = \pi \cdot r \cdot \gamma_b \sin 2\theta$$

当 $\theta = 45^\circ$ 时，此约束力为极大值： $F_{\max} = \pi r \gamma_b$

实际上晶界迁移能力及其所决定的晶粒长大速度，不仅与分散相粒子的尺寸有关，而且与第二相颗粒的弥散度密切相关。

- (1) 假定弥散相在晶体中呈均匀分布, 单位体积晶体中存在着N个粒子。
- (2) 当单位面积的晶界移动 $2r$ 距离时，切过体积为 $2r \times 1$ 。
- (3) 切过个第二相质点： $2rN$ 。
- (4) 单位面积晶界上各粒子对晶界移动所施加的总约束力：

$$F'_{\max} = F_{\max} \cdot 2rN = 2\pi r^2 N \gamma_b$$

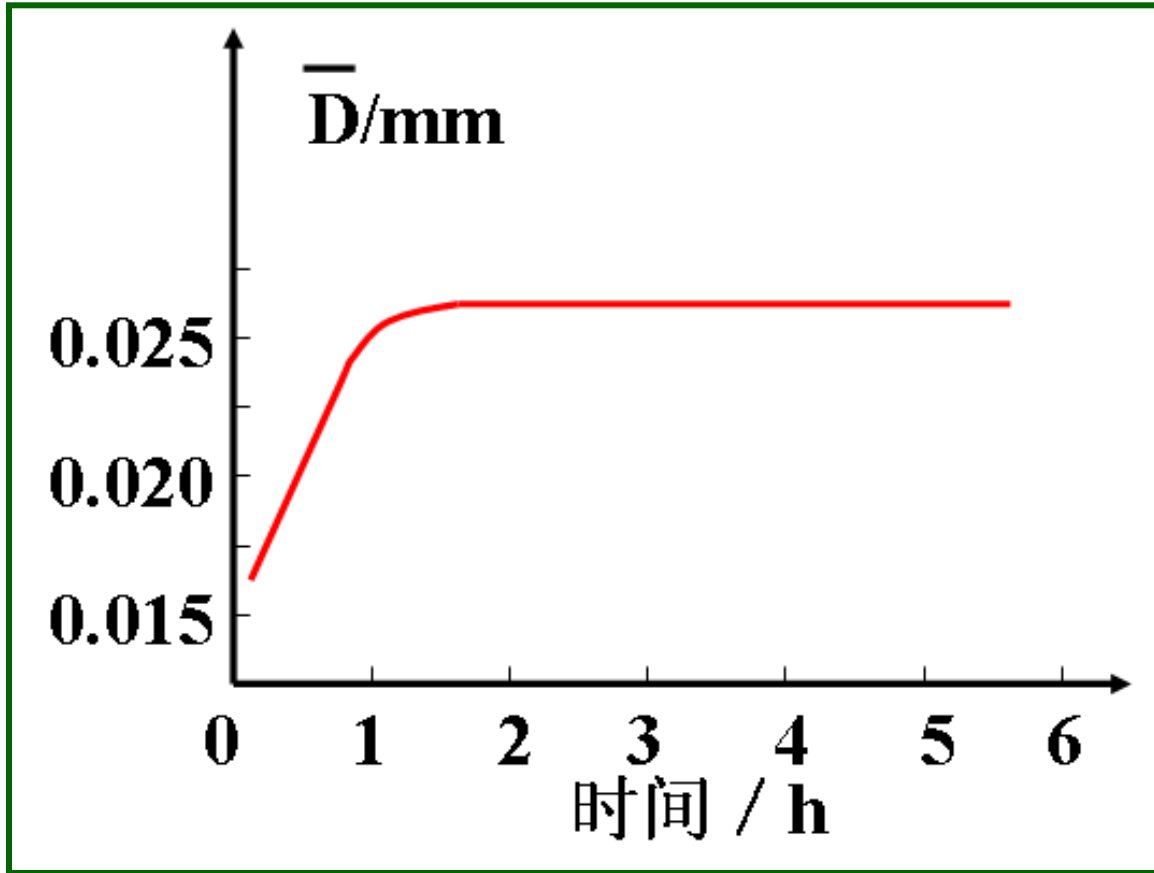
单位体积晶体中分散相粒子所占体积分数 $\phi$ 为：

$$\phi = \frac{4}{3} \pi r^3 N \Rightarrow N = \frac{3\phi}{4\pi r^3} \Rightarrow F'_{\max} = 2\pi r^2 N \gamma_b = \frac{3}{2} \cdot \frac{\phi \gamma_b}{r}$$

而晶界移动的驱动力  $\Delta P = \frac{2\gamma_b}{\bar{D}}$

当  $F'_{\max} = \Delta P$  时，正常晶粒长大就停止，此时晶粒平均直径成为极限的晶粒平均直径 ( $D_{\lim}$ )

$$\frac{2\gamma_b}{D_{\lim}^-} = \frac{3}{2} \frac{\phi \gamma_b}{r} \Rightarrow D_{\lim}^- = \frac{4r}{3\phi}$$



Fe-Si( $w_{\text{Si}}=0.03$ )合金在800°C加热时，由于合金中分布有细小的MnS颗粒(体积分数为0.01，直径约0.1 $\mu\text{m}$ )，晶粒长大时，晶界受其钉扎，长大到一定尺寸就停止了。

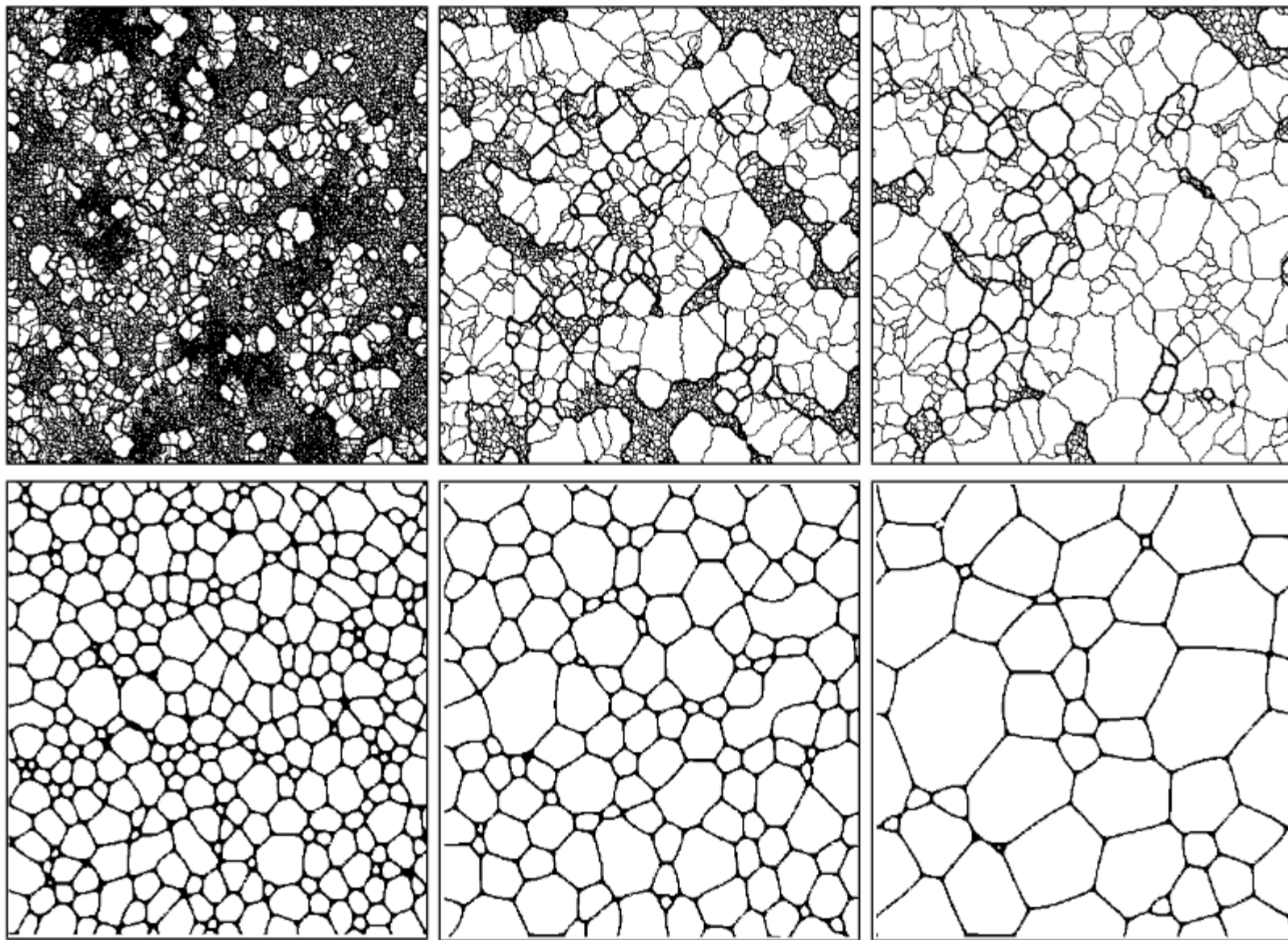
(4) **晶粒间的位向差** 晶界的界面能决定于相邻晶粒间的位相差。小角度晶界的界面能小于大角度晶界的，而驱使界面移动的力又与界面能及扩散系数成正比。因此，前者的迁移速度要小于后者。

(5) **热蚀沟** 薄板金属在高温下长时间加热，晶界与金属表面相交处会产生热蚀沟（为了达到表面张力与界面张力互相平衡，通过表面扩散而产生）。它对晶界的两维移动产生钉扎作用。



在铝箔及电工硅钢生产中此现象明显；  
控制表面气氛可达到控制取向及长大的作用。





## 二、晶粒的异常长大（二次再结晶） Secondary Recrystallization

- 晶粒的异常长大又称不连续晶粒长大或二次再结晶，是一种特殊的晶粒长大现象，通常发生于一次再结晶后经正常晶粒长大的基体中。
- 其特点为少数晶粒迅速长大，使晶粒之间的尺寸差别显著增大，直到这些迅速长大的晶粒完全接触为止。

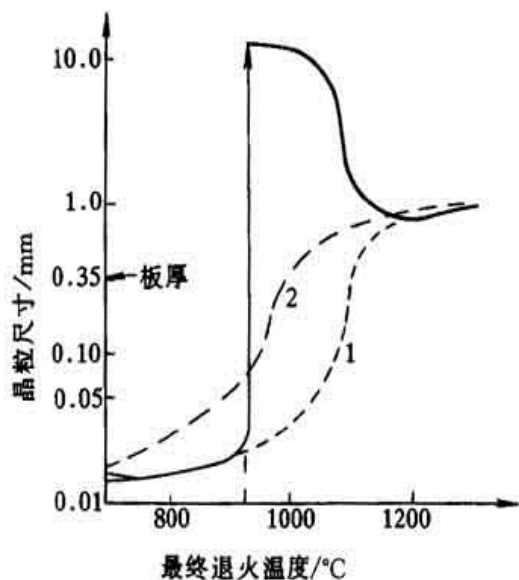


图 8-46 硅钢片退火 1h 后晶粒尺寸的变化

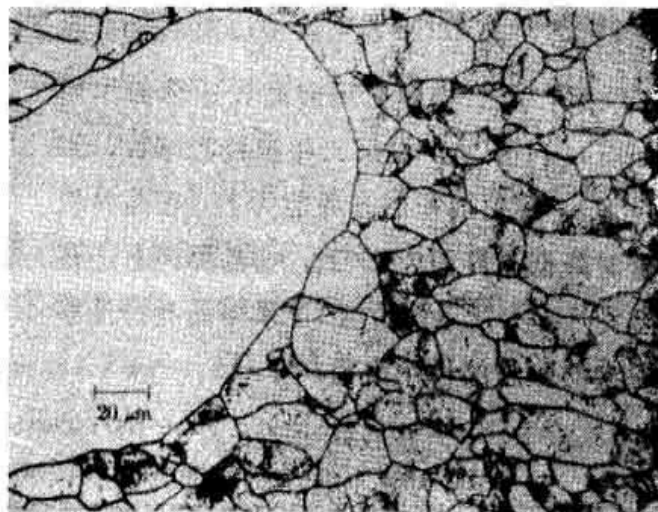


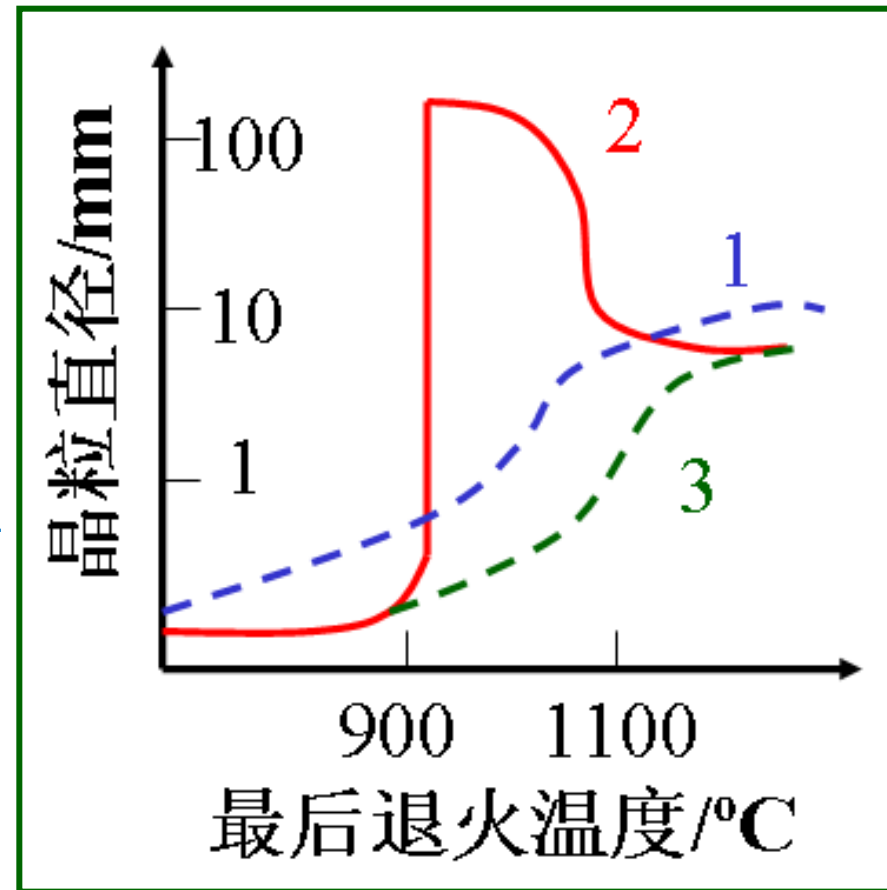
图 8-47 硅铁二次再结晶的反常晶粒

## (1) 细小而弥散的第二相粒子的钉扎

- 高纯材料只发生正常长大(1)；
- 含MnS颗粒的材料中有的晶粒迅速长大(2)，有的仍保持细小(3)。

二次再结晶晶粒是在约930°C时突然长大的，在此温度时MnS熔化，晶界迁移障碍消失，晶粒得以迅速长大。

温度高于930°C后，二次再结晶的数量增多，晶粒平均尺寸反而下降了。



纯的和含MnS的Fe-3Si合金的  
晶粒长大曲线。

(2) 一次再结晶后如果形成织构，则多数晶界为小角晶界，迁移率小，比较稳定，只有少数大角晶界有较高迁移率，相应的晶粒能迅速长大。

(3) 若金属为薄板，则加热时会出现热蚀沟，若大部分晶界被热蚀沟钉扎，仅有少数晶界可迁移，便容易发生二次再结晶。

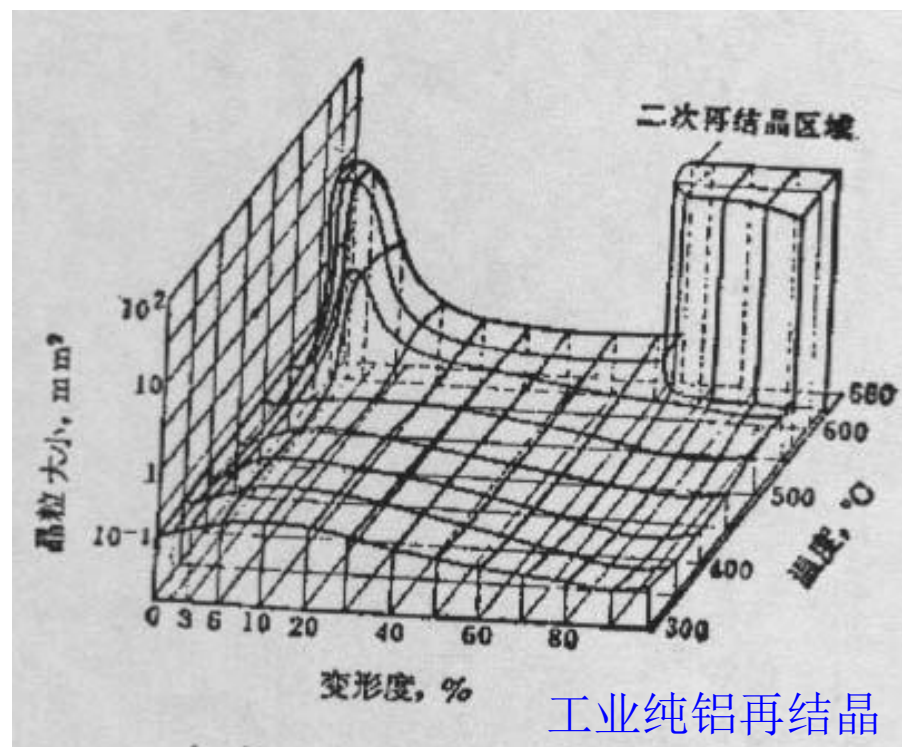
- 必须超过一最低温度进行退火时才会发生二次再结晶。通常最大的晶粒是在加热温度刚刚超过这一温度时得到的，当加热温度更高时，得到的二次再结晶晶粒的尺寸反而较小。
- 二次再结晶没有再形核过程，只是某些因素导致少数晶粒异常长大而已。二次再结晶不仅会降低材料强度和塑、韧性，还会增大再次冷加工工件的表面粗糙度。因此，一般情况下应避免发生二次再结晶。但作为电感材料的硅钢片，却需要利用二次再结晶获得粗大晶粒，加强其导磁性能。

## ※ 5. 再结晶退火后的组织

### 一、再结晶退火后的晶粒大小

- 预先变形程度：变形程度越高，晶粒越小。
- 退火温度：退火温度越高，晶粒越大。

- 若将变形量，退火温度和再结晶的晶粒大小三者综合于三维图上，即得静态再结晶图；
- 在临界变形量下和二次再结晶阶段出现两个粗大晶粒区；
- 对制定冷变形金属材料的退火工艺规范，控制其晶粒尺寸，有很好的参考价值。





## 二、再结晶组织

❑ 冷变形金属在再结晶过程中形成的组织称再结晶组织。再结晶组织与原变形组织之间的关系存在一下情况：

- 1) 晶粒取向保持与原有组织一致
- 2) 原有组织消失而代之以新的组织
- 3) 原有组织消失不再形成新的组织。

❑ 再结晶组织的形成机制

- 1) **定向形核理论** (Oriented Nucleation Theory)：当变形量较大并产生变形组织时，因各亚晶的位向相近，而使再结晶形核具有择优取向，从而形成再结晶组织（与原变形组织位向一致）。
- 2) **定向生长理论** (Oriented Growth Theory)：认为再结晶的晶粒取向大都是无规则的，只有某些具有特殊位向的晶核才可能迅速向变形基体中长大，从而形成再结晶组织。因晶界的移动速度取决晶界两侧晶粒间的位相差，当基体存在变形组织时，其中大多数晶粒取向是相近的，晶粒不易长大，而某些与变形组织呈特殊位向关系的再结晶晶核，其晶界则具有很高的迁移速度。故发生择优生长，并通过逐渐吞食其周围变形基体达到互相接触，形成与原变形组织取向不同的再结晶组织。

## ※ 6. 材料的热加工

- 通常把在再结晶温度以上的加工成为 “热加工”；在再结晶温度以下又不加热的加工称为 “冷加工”；“温加工”其加工温度低于再结晶温度，但高于室温。
- 再结晶温度是区分冷、热加工的分界线。为减小变形抗力和加工动力能耗，“热加工的加热温度大多控制在固相线以下100-200℃范围内。
- 前面已谈及，冷加工所引起的加工硬化可通过退火使之发生回复、再结晶等软化过程来加以消除。
- 热加工时由于温度很高，在变形的同时就会发生回复和再结晶，因此，硬化过程与软化过程是同时进行的。

# 一、动态回复和动态再结晶

## Dynamic recovery and dynamic recrystallization

### 1、动态回复

1) 动态回复时的应力应变曲线特征应力—应变曲线分为三个阶段：

I—微变形阶段：应力增大快，总变形量 $<1\%$   
II—均匀应变阶段：斜率逐渐下降，材料开始均匀塑性变形，并发生加工硬化，同时出现动态回复。  
III—稳态流变阶段：加工硬化与动态回复作用近于平衡，出现应力不随应变而增高的稳定状态，稳态流变的应力受 $t^{\circ}\text{C}$ 和  $\dot{\epsilon}$  影响很大

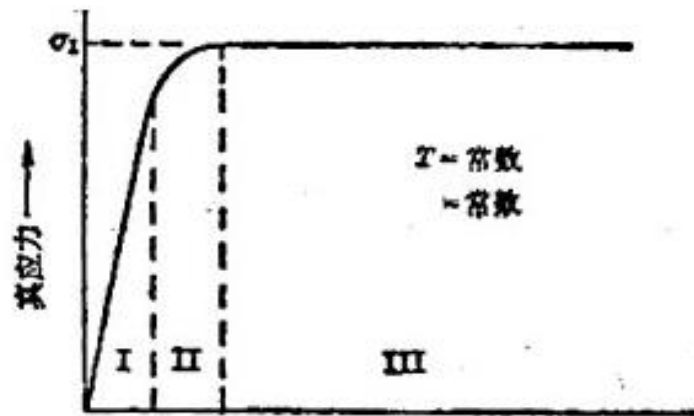


图 5.67 发生动态回复时真应力—真应变曲线的特征

$$t^{\circ}\text{C} = \text{const} \quad \dot{\epsilon}$$

$$\dot{\epsilon} = \text{const} \quad t$$

2) 动态回复机制：随着应变增加，位错通过增殖，其密度增加，开始形成位错缠结与胞状结构，但由于所处温度较高，通过以下途径：

- 刃型位错的攀移
- 螺形位错的交滑移
- 位错缠结的脱钉
- 新滑移面上异号位错相迁而发生抵消

$\dot{\epsilon}$

当位错的增殖速率和消失速率达到平衡时，因而不发生硬化，曲线转为水平的稳定流变阶段

(动态回复易发生在层错能较高的材料中：位错容易攀移和交滑移；容易从节点及位错网中解脱出来，异号位错抵消)

### 3) 动态回复时的组织结构

- 晶粒沿变形方向伸长呈纤维状，但晶体内却保持等轴亚晶无应变的结构，动态回复所形成的亚晶；
- 其完整程度，尺寸大小及相邻亚晶间的位相差，主要取决于变形温度和应变速率：

和应变速率：

$$d^{-1} = a + b \lg z$$

式中：d为亚晶平均直径；a、b为常数；z为用温度修正过的应变率

$$z = \dot{\varepsilon} \exp(Q / RT)$$

问题：温度升高，变形速度降低，d降低还是降低？

## 2、动态再结晶

(1) 动态再结晶时的应力—应变曲线特征也分三个阶段：

I —微应变加工硬化阶段，应力随应变增加而迅速  $\uparrow$

$\varepsilon < \varepsilon_C$   $\rightarrow$  开始发生动态再结晶的临界变形量

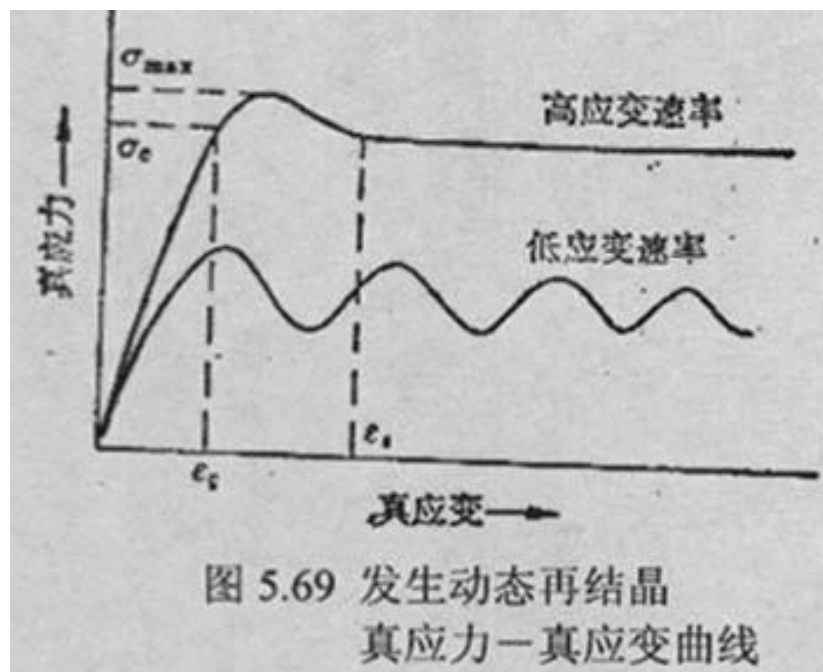
$\rightarrow$  对应的临界应力为  $\sigma_C$

II —动态再结晶开始阶段，但此时加工硬化仍占主导地位

$\varepsilon > \varepsilon_C$

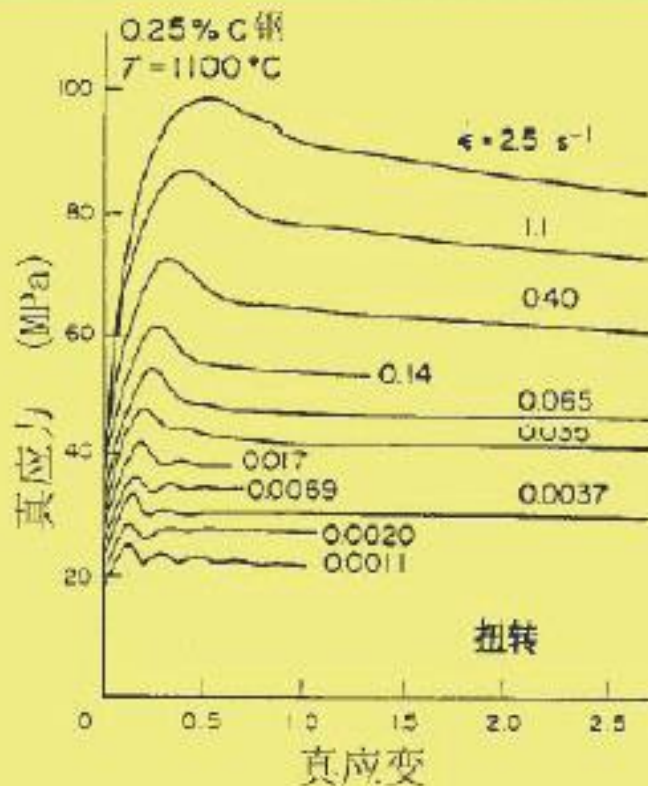
III —稳态流变阶段，加工硬化与动态再结晶软化达到动平衡

$\varepsilon > \varepsilon_S$  (发生均匀变形的应变量)



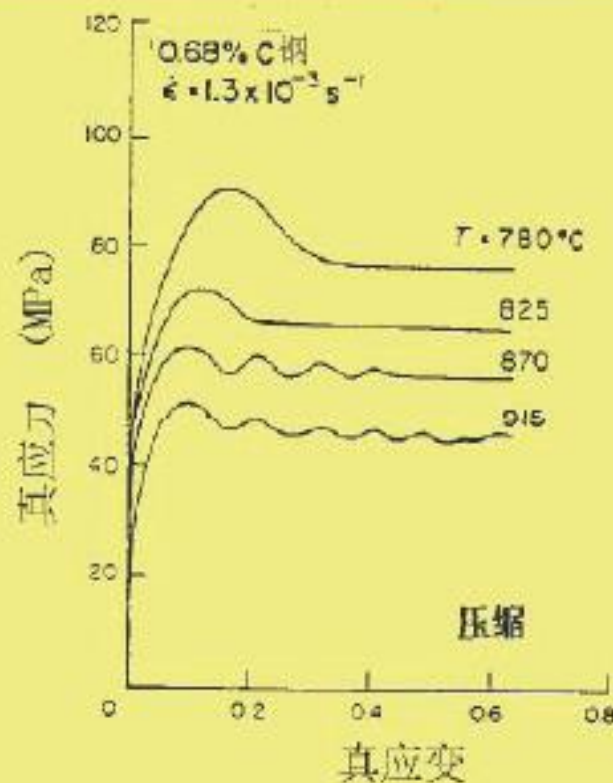


应变速率改变



(a)

## 碳钢应力应变曲线



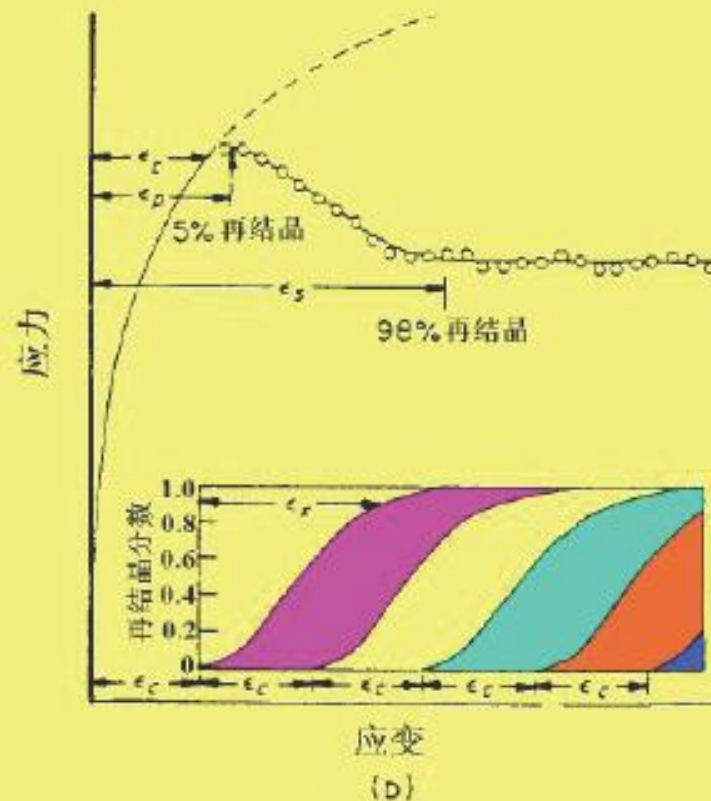
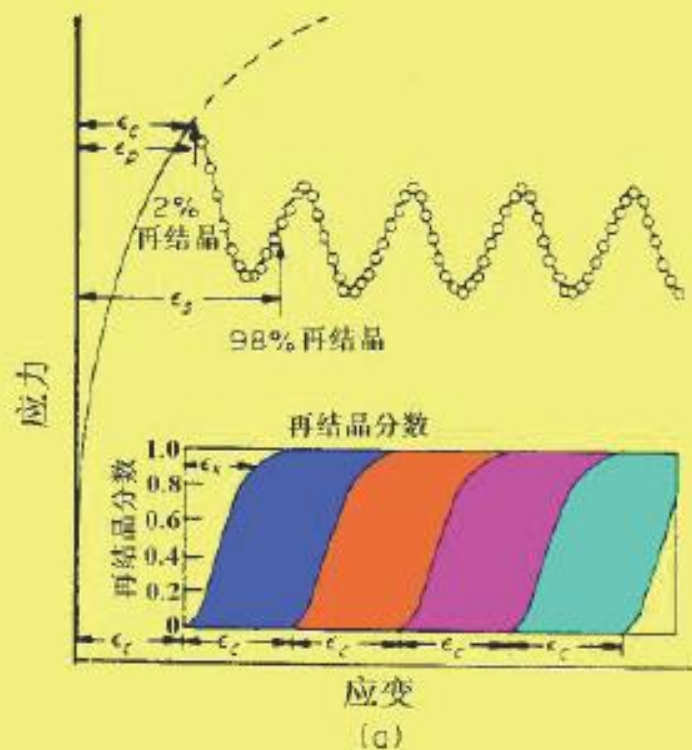
(b)

温度改变

- 温度恒定，应变速率增加，曲线向上、向右移动， $\sigma_{\max}$ 所对应的应变增加。
- 应变速率不变，温度增加，曲线向下、向左移动， $\sigma_{\max}$ 所对应的应变降低。
- 在低应变速率时，稳态流变曲线出现波动，主要与变形引起的加工硬化和动态再结晶所产生的软化交替作用以及周期性变化有关。

低 $\epsilon'$ ; 高 $T_{\text{def}}$ ;  
再结晶各周期分开。

高 $\epsilon'$ ; 低 $T_{\text{def}}$ ;  
再结晶各周期重叠。



## (2) 动态再结晶的机制

- 动态再结晶也是通过形核与长大完成的。（层错能？）

## (3) 动态再结晶的组织结构

- 在稳态变形期间，晶粒是等轴的，晶界呈锯齿状。晶粒内还会包含着被位错缠结所分割的亚晶粒。这与退火时静态再结晶所产生的位错密度很低的晶粒显然不同，故同样晶粒大小的动态再结晶组织的强度和硬度要比静态再结晶的高。
- 动态再结晶后的晶粒大小与流变应力成反比，另外，应变速率越低，变形温度越高，则动态再结晶后的晶粒越大。因此控制应变速率、 $t^{\circ}\text{C}$ 、每道次变形的应变量、间隔时间以及冷却速度等就可以调整热加工材料的晶粒和强度。
- 溶质原子常阻碍动态回复，而有利于动态再结晶的发生，在热加工时形成弥散分布的沉淀物，能稳定亚晶粒，阻碍晶界移动，减缓动态再结晶的进行，有利于获得细小的晶粒。

## 二、热加工对材料组织、性能的影响

---

### 1、热加工对室温力学性能的影响

热加工不会使金属材料发生加工硬化，但能

消除铸造缺陷，将气孔、疏松焊合

改善夹杂物，脆性相的形态，大小和分布

部分消除某些偏析

将粗大柱状晶、树枝状晶变为细小、均匀的等轴晶粒



致密性↑

机械性能↑

金属热加工时通过对动态回复和动态再结晶的控制获得亚晶细化，可作为提高金属强度的有效途径。

## 2、组织特征

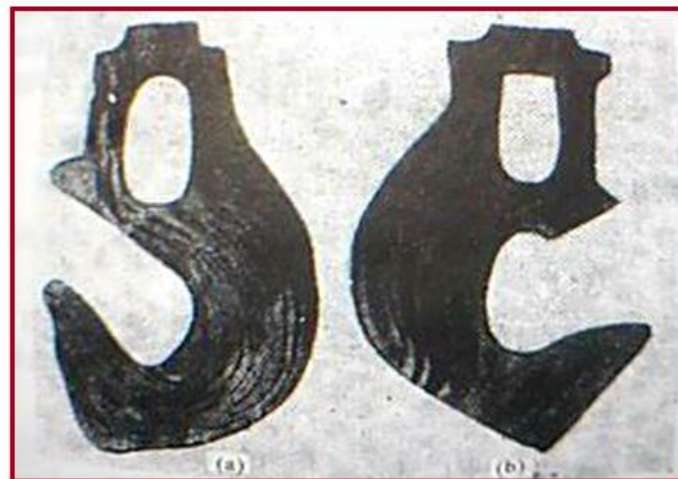
(1) 流线：热加工时钢中的偏析、夹杂、第二相、晶界沿变形方向延伸，所形成的热加工显微组织，经腐蚀后用肉眼就能看到叫做流线。

流线使金属材料产生各向异性，沿流线方向具有较高的力学性能：

- 流线与最大拉应力的方向一致；
- 流线与切应力的方向垂直。

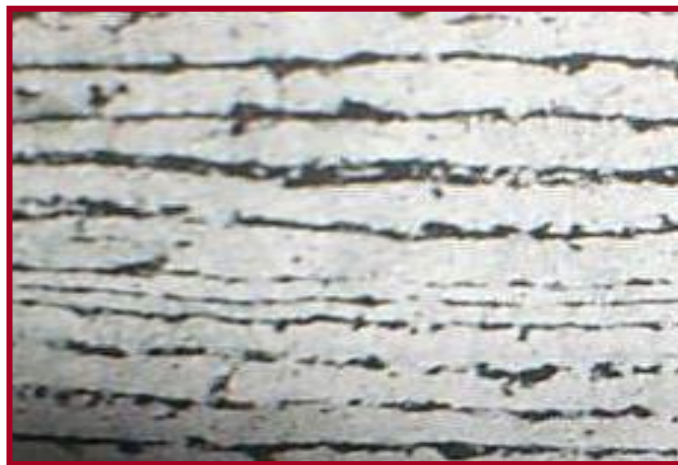
### (2) 带状组织

- 当材料为两相组织，压延时，两相都沿变形方向伸长，于是在纵剖面上成为两相相间的条状组织，如  $\text{Cr}_{12}$ 、 $\text{M}_7\text{C}_3$  呈条带状分布。
- 另一种是铸锭中存在偏析，压延时偏析区沿变形方向伸长成条带状分布，冷却时，由于偏析区的成分不同而转变为不同的组织。



正确

不正确







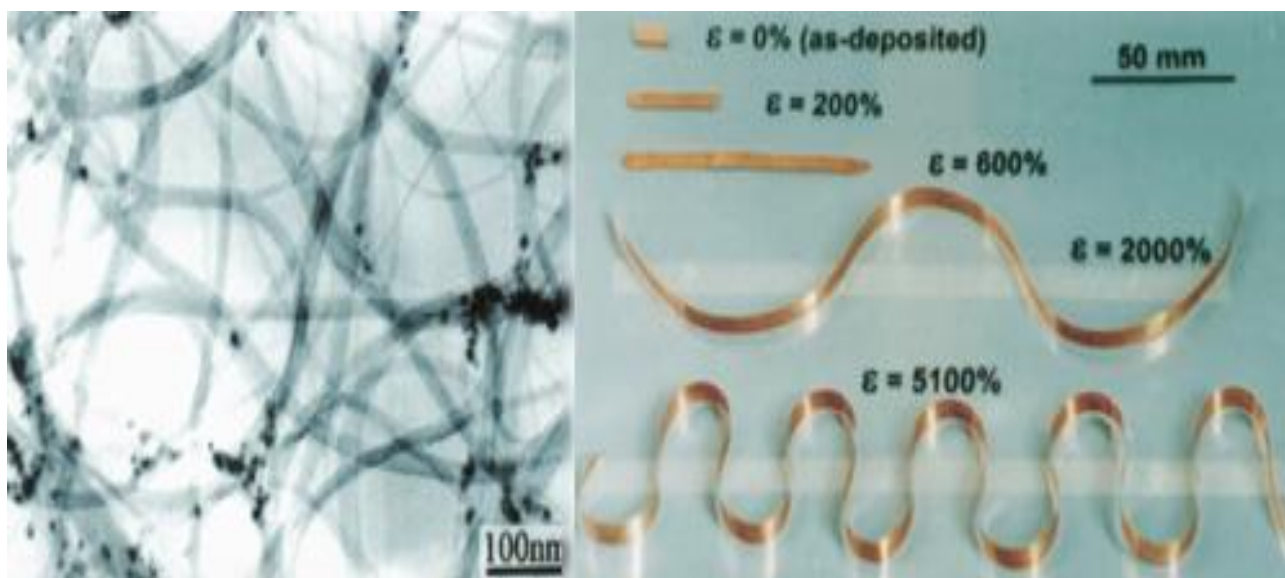
**After 2nd Deep Drawing**



### 三、超塑性 (Superplasticity)

材料在一定条件下进行热变形，可获得延伸率达(500-2000%)或更高的均匀塑性变形，则称该材料具有超塑性，实现超塑性的条件：

- (1) 具有细小等轴晶粒的两相组织，晶粒直径 $<10\mu\text{m}$ ，而且在超塑性形变过程中不显著长大；
- (2) 超塑性形变要求在一定温度范围内，一般为 $0.5-0.65T_m$ ；
- (3) 低应变速率，通常在 $0.01-0.0001\text{S}^{-1}$ 范围，以保证晶界扩散过程进行。



金属之所以能显示超塑性是因为：

$$\sigma_{(\varepsilon, T)} = K \dot{\varepsilon}^m \quad m \text{ 为应变速率敏感系数}$$

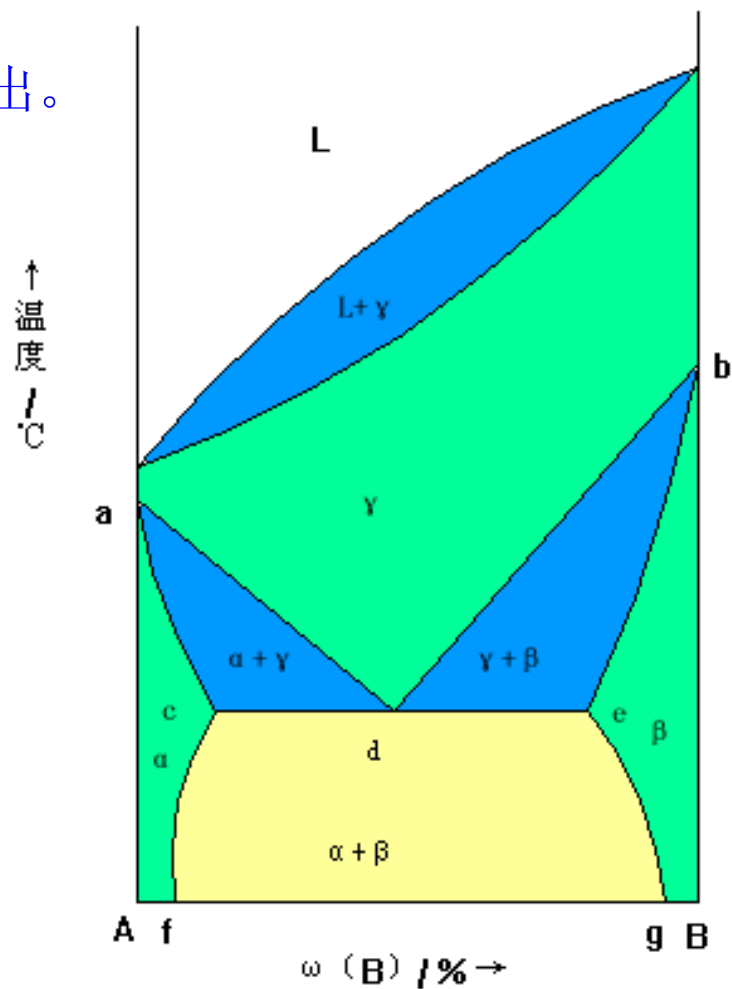
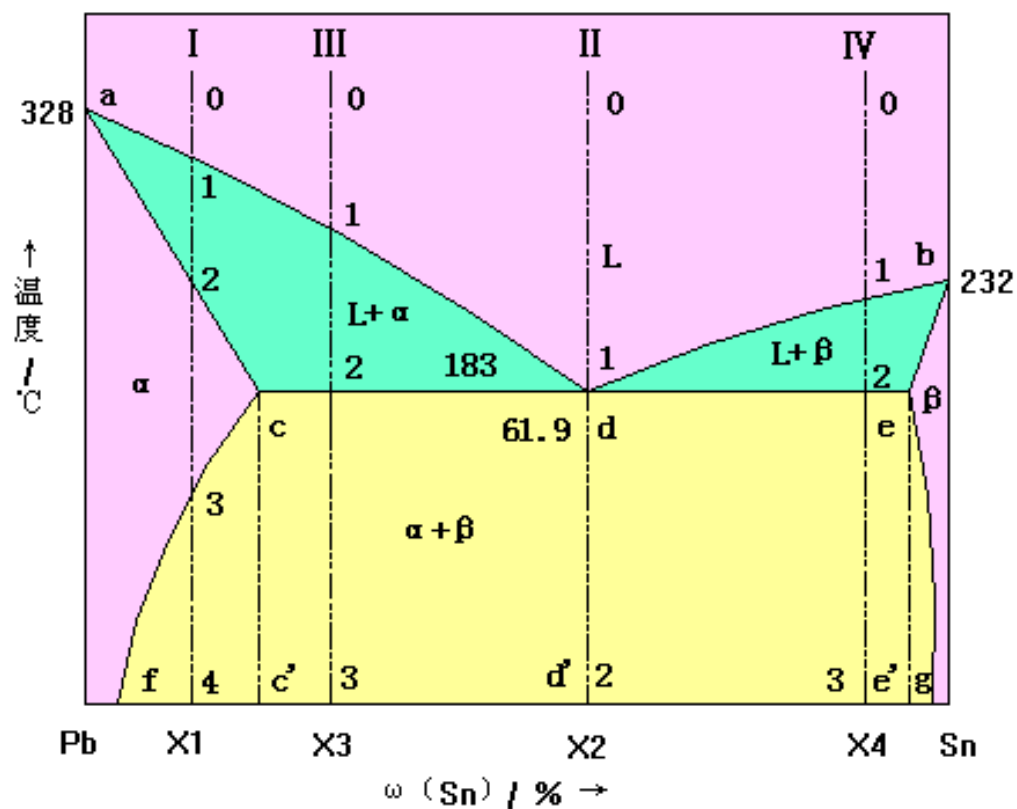
- 1)  $m$ 值反应了材料拉伸时抗缩颈的能力， $m$ 越大，伸长率越大；
- 2) 室温时，一般金属材料  $m=0.01-0.04$ ；
- 3) 温度升高，晶粒变细， $m$ 值可变大；
- 4) 金属具备超塑性， $m$ 至少大于0.3；

$m$ 可以从  $\lg \sigma - \lg \dot{\varepsilon}$  图中求得：

$$m = \left( \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, T} \approx \frac{\Delta \lg \sigma}{\Delta \lg \dot{\varepsilon}} = \frac{\lg \sigma_2 - \lg \sigma_1}{\lg \dot{\varepsilon}_2 - \lg \dot{\varepsilon}_1} = \frac{\lg \sigma_2 / \sigma_1}{\lg \dot{\varepsilon}_2 / \dot{\varepsilon}_1}$$

## 获得细晶粒的方法：

- a) 共晶合金：经热变形共晶组织发生再结晶获得
- b) 共析合金：经热变形或淬火后获得
- c) 析出型合金：经热变形或降温热变形时析出。



关于超塑性变形的本质，多数观点认为由晶界的滑动与晶粒的转动所致，它没有晶粒的伸长变形。

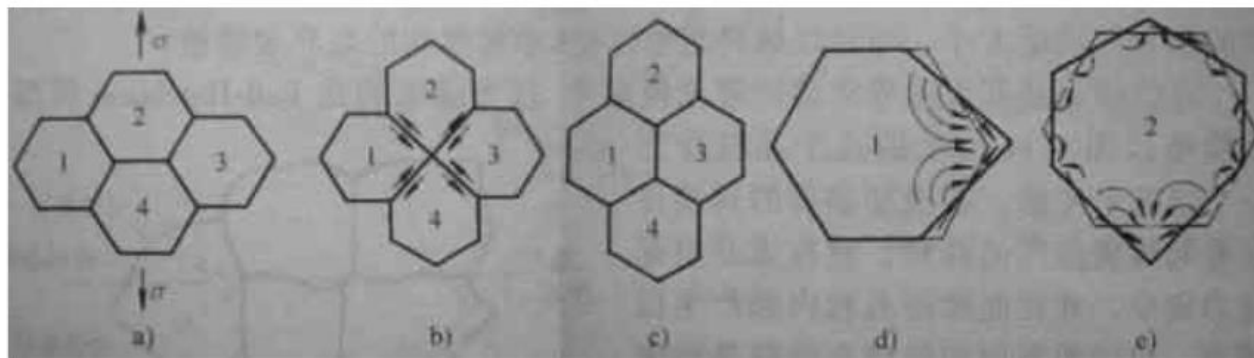


图 1-5 晶内-晶界扩散蠕变共同调节的晶界滑动模型 (Ashby-Verrall 模型)

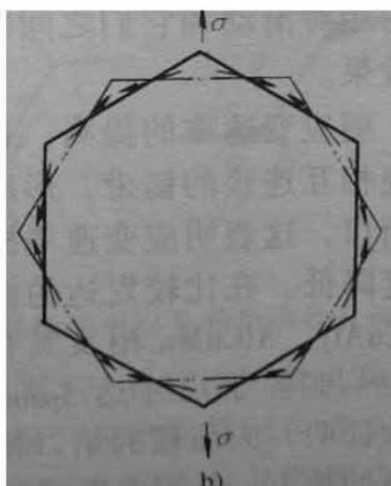
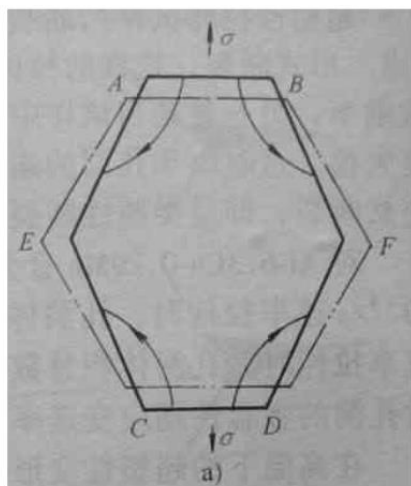
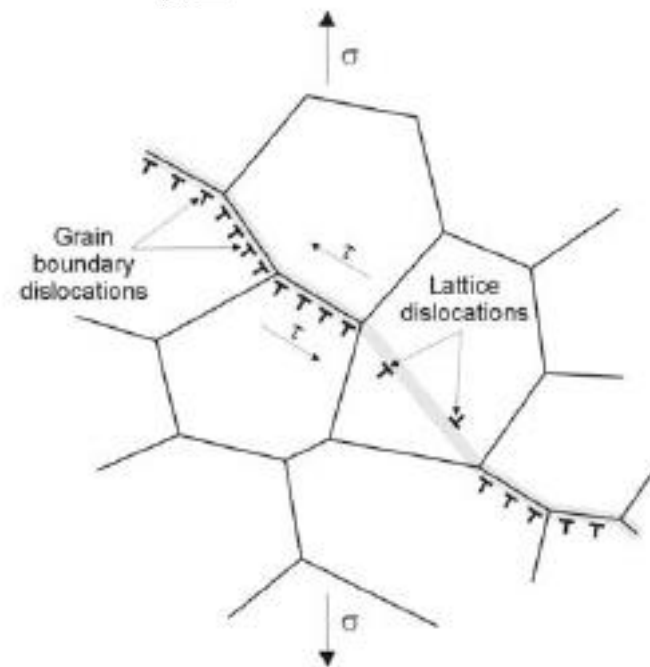


图 1-3 扩散蠕变模型 a) 晶内扩散 b) 晶界扩散



位错调节的晶界滑动机制

超塑形变的组织结构变化具有下列特征：

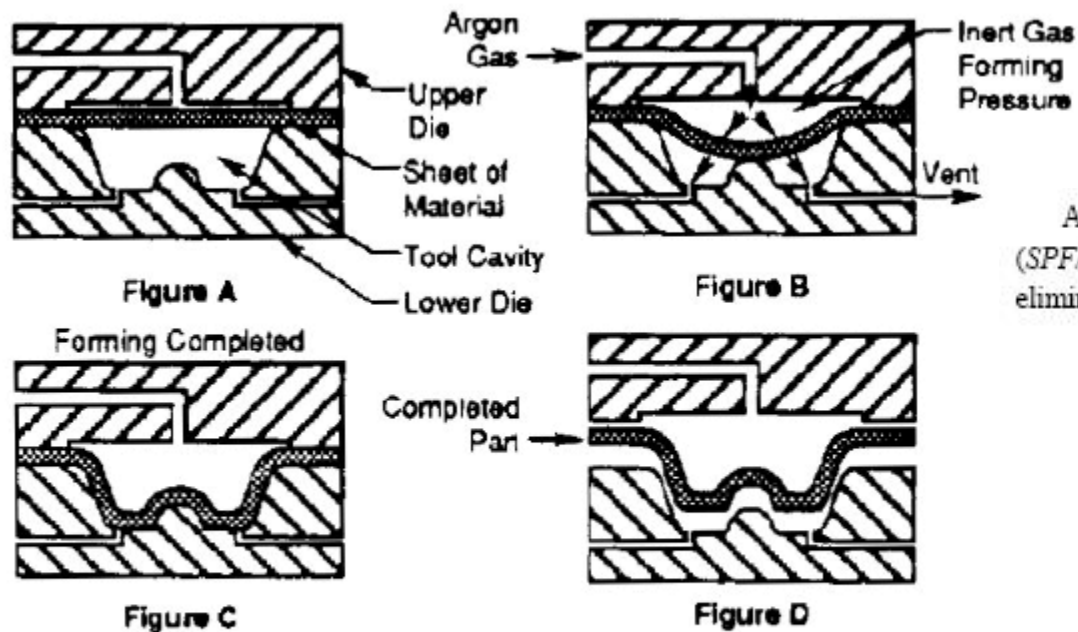
- (1) 超塑形变时，没有晶内滑移，也没有位错密度的增高。
- (2) 超塑形变是在高温下长时间进行的，因此晶粒会有所长大。
- (3) 尽管形变量很大，但晶粒形状始终保持等轴。
- (4) 原来两相呈带状分布的合金，超塑形变后可变为均匀分布。
- (5) 当用冷变形和再结晶方法制取超细晶合金，如果合金具有织构，在超塑形变后织构消失。

□ 超塑性的应用：

- (1) 超塑性合金在一定  $\dot{\varepsilon}$  、  $t^{\circ}\text{C}$  下，延展性非常大，可象玻璃一样进行吹制，而且形状复杂的零件可以一次成型。
- (2) 由于在形变时无弹性变形，成型后也就没有回弹，故尺寸精度较高，光洁度好。
- (3) 对于板材冲压，可以用一个阴模利用压力或真空一次成型。
- (4) 对于大块金属也可用闭模压制，一次成型，所需设备吨位大大减小。
- (5) 因  $\dot{\varepsilon}$  低，故对模具材料要求也不高。

□ 缺点：有时要求多次形变，多次热处理，才能实现超塑性。





Application of superplastic forming and diffusion bonding (SPF/DB) for producing aft fuselage of F-15E fighter allowed to eliminate 726 parts and about 10,000 fasteners [41].

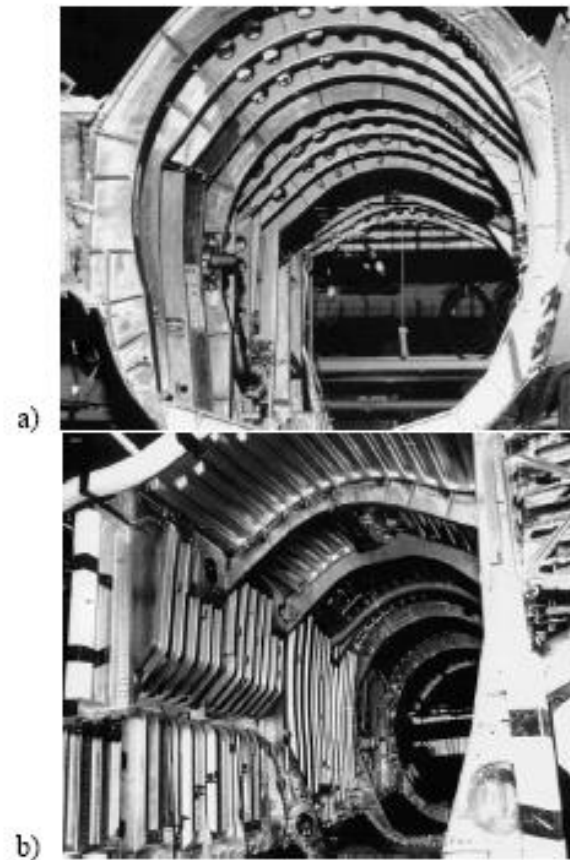


Fig. 10. F-15E aft fuselage: conventional assembly (a) and SPF/DB structure (b) [41]



Application of superplasticity in Boeing

# 课堂习题:

(1) 铝单晶在室温时的临界分切应力  $\tau_c = 7.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。若在室温下将铝单晶试样做拉伸试验时, 拉伸轴为  $[123]$  方向, 试计算引起该样品屈服所需施加的应力。拉伸轴为  $[215]$  方向时呢?

(2) 现有一  $\Phi 10.2 \text{ mm}$  黄铜丝须最终加工至  $7.6 \text{ mm}$  铜丝, 但为保证产品质量, 此加工后铜丝的抗拉强度应大于  $380 \text{ Mpa}$ 、延伸率应大于  $15\%$ , 如何制定合理的加工工艺?

(3) 已知单相黄铜  $400^\circ\text{C}$  恒温下完成再结晶需要 1 小时, 而  $350^\circ\text{C}$  恒温时, 则需要 3 小时, 试求该合金的再结晶激活能.

(4) Fe-3%Si 合金中含有 MnS 粒子时, 若其半径为  $0.05 \mu\text{m}$ , 体积分数为  $0.01$ , 在  $850^\circ\text{C}$  以下退火过程中, 当基体晶粒平均直径约为  $6 \mu\text{m}$  时, 其正常长大即停止, 试分析其原因. 如果在  $950^\circ\text{C}$  长时退火处理, 请预测材料的组织与性能.