

普通高等教育“九五”国家级重点教材

B

普通高等教育机电类规划教材

# 材料科学基础

西安交通大学 石德珂 主编



机械工业出版社

普通高等教育机电类规划教材

# 材 料 科 学 基 础

主编 石德珂

参编 高守义 柴惠芬 朱瑞富

柴东朗 刘光葵

主审 陈南平



机 械 工 业 出 版 社

《材料科学基础》被列为国家重点教材,是材料工程类专业的技术基础课教材,其中阐述了材料的成分、组织结构与性能关系的基本原理,全书除导论外共十一章,内容包括:材料的结构概论、材料的晶体结构、高分子材料的结构、晶体缺陷、相结构与相图、材料的凝固、扩散、变形与断裂、材料的电子结构与物理性能、固态相变与热处理及材料概论。

本书为全国材料工程类(原金属材料热处理、铸造、锻压、焊接等)各专业的大学本科生通用教材,也可作为有关专业的科技人员参考用书。

## 材 料 科 学 基 础

西安交通大学 石德珂 主编

\*

责任编辑:常燕宾 版式设计:霍永明

封面设计:海之帆 责任校对:魏俊云

责任印制:何全君

\*

机械工业出版社出版(北京市百万庄大街22号)

邮政编码:100037

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本  $787 \times 1092^{1/16}$  · 印张 27 · 字数 661 千字

1999年5月第1版第1次印刷

印数 0001—3000 定价:34.00元

\*

ISBN 7-111-06861-0/TG · 1242(课)

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

## 前 言

本书为国家重点教材，是根据1996年12月全国高校材料工程类专业教学指导委员会会议精神编写的。会上决定《材料科学基础》为原“金属材料热处理”专业以及原“金属热加工（包括焊接、塑性成形铸造）”各专业共用的技术基础课教材，并提出学时数控制在100~120之间。

为适应专业调整与改革及培养跨世纪人才的需要，材料工程类的专业学生除了要熟悉金属材料外，还需了解陶瓷材料、高分子材料、复合材料、结构材料及功能材料。《材料科学基础》就是阐述各种材料的共性基础知识，从材料的组织结构出发，研究材料的结构与材料的制备方法、加工工艺以及材料性能之间的关系。全书总体上可分为两大部分，第一部分是讨论材料的结构及其与性能的关系，将在第1、2、3、4章及第9章讲述，另一部分则是讲述材料的制备方法与加工工艺对材料组织结构与性能影响的理论基础，将在第5、6、7、8章及第10章讲述。

原“金属材料及热处理”专业和原“金属热加工”各专业过去一直沿用两套教材（《金属学》、《金属学与热处理》），现为加强基础与拓宽专业面而共用一种在体系上与内容上大致相同的教材，但在现阶段，两类专业教学计划的课程设置仍有一定差别，考虑到原热加工各专业在后续课程中没有热处理与金属材料方面的知识，教材中要弥补这一点。因此在教学上，对原热加工类专业的学生，需讲授第10章的全部内容及第11章材料概论（I），而第3章及第9章如受教学时数限制可以不讲。对原金属材料热处理专业学生，则只讲授第10章相变原理及第11章材料概论（I）。考虑到本课程也是第一门专业基础课，在此之前学生并不具有工程材料方面的知识，材料概论（I）是综合运用前述各章的基础知识，从组织结构与性能的关系方面总结和对比各种材料，使对各类材料及基本特性有一概貌性的了解，为后续工程材料课程打下基础。这两类专业的共同教学时数约占总学时数的85%。

本书第1章（5）、第4章（8）由西安交通大学柴惠芬教授编写（为便于教师使用本书，括弧内列出参考教学时数，下同），第2章（8）、第3章（5）由山东工业大学朱瑞富教授编写，第5章（18）由西安交通大学柴东朗教授编写，第6章（8）由华中理工大学刘光葵副教授编写，第7章（5）、第10章（相变原理4，热处理8）由大连理工大学高守义教授编写，绪论（2）、第8章（18）、第9章（6）、第11章〔材料概论（I）（4）、材料概论（II）（12）〕由西安交通大学石德珂教授编写，全书由石德珂任主编。本书由清华大学陈南平教授任主审。

因为这是适应专业改革的新一轮教材，在体系与内容上有较大改变，其中必然有不少缺点与不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

1998年6月



# 目 录

前言		第二节 纯金属的晶体结构	37
导论	1	一、典型金属的晶体结构	37
一、材料科学的重要地位	1	二、多晶型性	41
二、各种材料概况	2	三、晶体结构中的原子半径	43
三、材料性能与内部结构的关系	6	第三节 离子晶体的结构	44
四、材料的制备与加工工艺对性能的影响	7	一、离子晶体的主要特点	44
五、什么是材料科学	8	二、离子半径、配位数和离子的堆积	44
参考文献	9	三、离子晶体的结构规则	46
第一章 材料结构的基本知识	10	四、典型离子晶体的结构	48
第一节 原子结构	10	第四节 共价晶体的结构	49
一、原子的电子排列	10	一、共价晶体的主要特点	49
二、元素周期表及性能的周期性变化	12	二、典型共价晶体的结构	50
第二节 原子结合键	14	小 结	50
一、一次键	14	习 题	51
二、二次键	16	参考文献	52
三、混合键	17	第三章 高分子材料的结构	53
四、结合键的本质及原子间距	18	第一节 高分子材料概述	53
五、结合键与性能	20	一、高分子材料的基本概念	53
第三节 原子排列方式	22	二、高分子材料的合成	55
一、晶体与非晶体	22	三、高分子材料的分类	56
二、原子排列的研究方法	23	第二节 高分子链的结构及构象	57
第四节 晶体材料的组织	25	一、高分子链的化学组成	57
一、组织的显示与观察	25	二、结构单元的键接方式和构型	58
二、单相组织	25	三、高分子链的几何形状	59
三、多相组织	26	四、高分子链的构象及柔顺性	60
第五节 材料的稳态结构与亚稳态结构	27	第三节 高分子的聚集态结构	62
小 结	29	一、晶态聚合物的结构	62
习 题	30	二、非晶态聚合物的结构	63
参考文献	30	三、聚合物的结晶度与玻璃化温度	64
第二章 材料中的晶体结构	31	第四节 高分子材料的性能与结构	67
第一节 晶体学基础	31	一、高分子材料的主要性能特点	67
一、空间点阵和晶胞	31	二、高分子材料的性能与结构的关系	67
二、晶系和布拉菲点阵	32	三、改变高分子材料性能的途径	69
三、晶向指数和晶面指数	32	小 结	71

习 题 .....	72	第四节 相图的热力学基础 .....	152
参考文献 .....	73	一、吉布斯自由能与成分的关系 .....	152
第四章 晶体缺陷 .....	74	二、克劳修斯-克莱普隆方程 .....	154
第一节 点缺陷 .....	74	三、相平衡条件 .....	155
一、点缺陷的类型 .....	74	四、吉布斯自由能曲线与相图 .....	157
二、点缺陷的产生 .....	75	第五节 三元系相图及其类型 .....	160
三、点缺陷与材料行为 .....	78	一、三元相图的表示方法 .....	160
第二节 位错的基本概念 .....	78	二、三元相图的建立 .....	162
一、位错与塑性变形 .....	78	三、三元匀晶相图 .....	163
二、晶体中的位错模型及位错 易动性 .....	79	四、具有两相共晶反应的三元系 相图 .....	168
三、柏氏矢量 .....	82	五、三元系中的相平衡分析 .....	172
四、位错的运动 .....	84	六、具有四相平衡反应的三元系 相图 .....	173
五、位错密度 .....	88	七、三元系相图实例分析 .....	182
六、位错的观察 .....	88	习 题 .....	184
第三节 位错的能量及交互作用 .....	90	参考文献 .....	186
一、位错的应变能 .....	90	第六章 材料的凝固 .....	187
二、位错的线张力 .....	92	第一节 晶体材料熔液凝固的基本 规律 .....	187
三、位错的应力场及与其他缺陷的 交互作用 .....	94	一、液态的结构 .....	187
四、位错的分解与合成 .....	96	二、凝固的热力学条件 .....	188
第四节 晶体中的界面 .....	100	三、过冷现象 .....	188
一、晶界的结构与晶界能 .....	100	四、结晶的一般过程 .....	189
二、表面及表面能 .....	102	第二节 晶核的形成 .....	189
三、表面吸附与晶界内吸附 .....	103	一、均匀形核 .....	190
四、润湿行为 .....	104	二、形核率 .....	191
五、界面能与显微组织的变化 .....	106	三、非均匀形核 .....	192
小 结 .....	107	第三节 晶核的成长 .....	193
习 题 .....	108	一、液-固界面的微观结构 .....	193
参考文献 .....	110	二、熔体中晶体的生长形态 .....	194
第五章 材料的相结构及相图 .....	111	三、晶体长大线速度 .....	196
第一节 材料的相结构 .....	111	第四节 固溶体的凝固 .....	196
一、固溶体 .....	111	一、固溶体的平衡凝固 .....	196
二、中间相 .....	116	二、稳态凝固 .....	197
第二节 二元相图及其类型 .....	119	三、成分过冷及其对晶体长大形状 的影响 .....	199
一、相图的基本知识 .....	120	第五节 共晶合金的凝固 .....	200
二、一元系相图 .....	122	一、共晶体的形成 .....	200
三、二元系相图 .....	123	二、共晶体的形态 .....	201
四、相图与性能的关系 .....	137	第六节 凝固组织及其控制 .....	203
第三节 复杂相图分析 .....	138	一、晶粒尺寸的控制 .....	203
一、分析方法 .....	138	二、铸锭组织及其控制 .....	204
二、复杂相图分析举例 .....	139		
三、铁-碳合金相图 .....	141		

三、铸锭的缺陷 .....	205	一、施密特定律 .....	240
四、焊缝金属的结晶组织 .....	207	二、单滑移、多滑移和交滑移 .....	242
第七节 凝固技术的应用 .....	207	第五节 多晶体的塑性变形 .....	245
一、单晶的制备 .....	207	一、晶界和晶体位向对塑性变形的 影响 .....	245
二、定向凝固 .....	208	二、晶粒大小对材料强度与塑性的 影响 .....	246
三、区域熔炼 .....	209	第六节 纯金属的变形强化 .....	246
第八节 材料非晶态 .....	209	一、位错的交割 .....	247
一、材料的非晶态 .....	209	二、位错的反应 .....	248
二、常用的非晶态材料 .....	210	三、位错的增殖 .....	248
小 结 .....	211	第七节 合金的变形与强化 .....	250
习 题 .....	212	一、单相合金的变形与强化 .....	250
参考文献 .....	213	二、低碳钢的屈服和应变时效 .....	251
第七章 材料中的原子扩散 .....	214	三、第二相对合金变形的影响 .....	251
第一节 扩散现象及扩散方程 .....	214	第八节 冷变形金属的组织与性能 .....	255
一、扩散现象 .....	214	一、冷变形金属的力学性能 .....	255
二、菲克第一定律 .....	214	二、冷变形金属的组织 .....	256
三、菲克第二定律 .....	215	三、形变组织 .....	257
四、扩散方程的应用 .....	216	四、残余应力 .....	258
五、柯肯达尔效应 .....	218	第九节 金属的断裂 .....	258
第二节 扩散的微观机制 .....	219	一、理论断裂强度 .....	258
一、扩散的微观机制概述 .....	219	二、实际断裂强度 .....	259
二、原子跃迁的距离 .....	221	第十节 冷变形金属的回复阶段 .....	260
三、扩散系数 .....	221	一、回复阶段性能与组织的变化 .....	260
四、扩散激活能 .....	222	二、回复动力学 .....	261
第三节 扩散驱动力 .....	225	三、回复机制 .....	262
第四节 反应扩散 .....	226	第十一节 冷变形金属的再结晶 .....	263
第五节 影响扩散的因素 .....	227	一、再结晶的形核 .....	263
一、温度的影响 .....	227	二、再结晶动力学 .....	264
二、原子键力和晶体结构的影响 .....	229	三、影响再结晶的因素 .....	265
三、固溶体类型与浓度的影响 .....	230	四、再结晶后的晶粒长大 .....	266
四、晶体缺陷的影响 .....	231	第十二节 金属的热变形、蠕变与超 塑性 .....	269
五、第三组元的影响 .....	232	一、金属热变形过程以及对组织与 性能的影响 .....	269
习 题 .....	233	二、金属的蠕变 .....	270
参考文献 .....	233	三、金属的超塑性 .....	271
第八章 材料的变形与断裂 .....	234	第十三节 陶瓷晶体的变形 .....	272
第一节 金属变形概述 .....	234	第十四节 高分子材料(聚合物)的 变形 .....	273
第二节 金属的弹性变形 .....	235	一、热塑性塑料的变形 .....	273
第三节 滑移与孪晶变形 .....	236	二、热固性塑料的变形 .....	275
一、滑移观察 .....	236		
二、滑移机制 .....	236		
三、滑移面和滑移方向 .....	238		
四、孪晶变形 .....	239		
第四节 单晶体的塑性变形 .....	240		

习 题 .....	276	一、生核速率 .....	307
参考文献 .....	276	二、新相长大速率 .....	308
第九章 固体材料的电子结构与		三、新相形成的体积速度和综合	
物理性能 .....	277	动力学曲线 .....	310
第一节 固体的能带理论 .....	277	第四节 过饱和固溶体的分解转变 .....	311
一、能带的形成 .....	277	一、过饱和固溶体的时效 .....	311
二、金属的能带结构与导电性 .....	277	二、调幅分解 .....	316
三、费密能 .....	279	第五节 钢的加热转变 .....	319
四、半导体与绝缘体 .....	281	一、奥氏体的形成 .....	319
第二节 半导体 .....	282	二、奥氏体晶粒的大小 .....	322
一、本征半导体 .....	282	三、加热缺陷 .....	324
二、掺杂半导体 .....	283	第六节 钢在冷却时的转变 .....	325
第三节 材料的磁性 .....	285	一、共析钢的过冷奥氏体转变 .....	325
一、原子的磁矩 .....	285	二、非共析钢过冷奥氏体分解	
二、抗磁体、顺磁体和铁磁体 .....	286	转变 .....	329
三、磁化曲线与磁畴结构 .....	288	三、贝氏体转变 .....	331
第四节 材料的光学性能 .....	291	第七节 钢的退火与正火处理 .....	334
一、光的吸收与透射 .....	291	一、钢的退火 .....	334
二、材料的发光性能 .....	292	二、钢的正火 .....	336
第五节 材料的热学性能 .....	294	第八节 钢的淬火 .....	336
一、摩尔热容 .....	294	一、钢的马氏体转变 .....	336
二、热膨胀 .....	295	二、淬火加热温度 .....	342
三、导热性能 .....	296	三、淬火冷却 .....	343
第六节 功能材料举例 .....	297	四、淬透性 .....	344
一、光导纤维 .....	297	五、淬火方法 .....	346
二、磁性材料 .....	298	第九节 钢的回火 .....	347
小 结 .....	299	一、淬火钢在回火过程中的转变 .....	347
习 题 .....	300	二、回火的组织与性能 .....	349
参考文献 .....	300	三、回火脆性 .....	351
第十章 固态相变及材料热处理 .....	301	四、钢的淬火回火热处理的应用 .....	352
第一节 固态相变的特点及分类 .....	301	第十节 钢的表面热处理 .....	353
一、固态相变的特点 .....	301	一、表面淬火 .....	353
二、固态相变的分类 .....	302	二、化学热处理 .....	354
第二节 相变热力学 .....	303	习 题 .....	359
一、形核的条件 .....	303	参考文献 .....	360
二、化学自由能（体积自由能）		第十一章 材料概论 .....	361
——相变驱动力 .....	304	材料概论 I .....	361
三、界面能 .....	305	第一节 金属材料 .....	361
四、应变能 .....	306	一、碳钢与微合金化钢 .....	361
五、晶体缺陷的作用（非均匀生核		二、合金钢 .....	364
的能量条件） .....	306	三、有色金属 .....	365
第三节 相变动力学 .....	307	四、铸铁 .....	367
		第二节 高分子材料 .....	369

一、高分子材料的强度与韧性 .....	369	二、普通碳素工具钢和低合金	
二、工程塑料与橡胶 .....	371	工具钢 .....	394
第三节 工程结构陶瓷材料 .....	372	三、高速钢 .....	394
第四节 复合材料 .....	375	四、高碳铬钢 .....	395
一、纤维增强作用 .....	375	五、热变形模具钢 .....	396
二、纤维增韧概念 .....	377	第五节 不锈钢与耐热钢 .....	396
三、复合材料类型及应用 .....	378	一、金属电化学腐蚀的基本概念 .....	396
材料概论 II .....	379	二、不锈钢的化学成分与腐蚀	
第一节 合金元素在钢中的作用 .....	379	抗力 .....	397
一、合金元素对钢性能的影响 .....	379	三、不锈钢的脆性 .....	398
二、合金元素对钢平衡组织的		四、不锈钢的种类 .....	400
影响 .....	381	五、耐热钢 .....	402
三、合金元素对钢不平衡组织的		第六节 铸铁 .....	403
影响 .....	382	一、概述 .....	403
第二节 低合金高强度钢 .....	383	二、铸铁的石墨化及其影响因素 .....	403
一、对低合金高强度钢的性能		三、灰铸铁 .....	405
要求 .....	383	四、可锻铸铁 .....	407
二、低合金高强度钢的成分与		五、球墨铸铁 .....	409
组织 .....	383	六、白口铸铁 .....	410
三、控制轧制的微合金化钢 .....	384	第七节 铝合金 .....	411
四、双相钢 .....	385	一、铝合金的强化 .....	411
第三节 合金结构钢 .....	385	二、形变铝合金 .....	413
一、超高强度钢 .....	386	三、铸造铝合金 .....	415
二、具有综合力学性能的结构钢 .....	386	第八节 钛合金 .....	416
三、具有高弹性极限和疲劳强度		一、钛的特性 .....	416
的结构钢 .....	389	二、钛合金的分类 .....	417
四、具有高接触疲劳强度和耐磨		三、钛合金的应用 .....	419
性能的结构钢 .....	389	第九节 铜合金 .....	420
五、表面具有高耐磨性和疲劳强		一、铜合金的一般特性 .....	420
度、心部有足够强度和韧性		二、主要的铜合金及性能 .....	420
的结构钢 .....	390	三、铜合金的选用 .....	422
第四节 合金工具钢 .....	393	习 题 .....	422
一、工具钢的分类、成分与组织 .....	393	参考文献 .....	424

# 导 论

## 一、材料科学的重要地位

人类使用材料的历史，从过去到现在共经历了七个时代，见表 0-1。从远古的石器时代到公元前的青铜器时代和铁器时代，金属的使用标志着社会生产力的发展，人类开始逐渐进入文明的社会。到 18 世纪钢时代的来临，引起世界范围的工业革命，因而产生了若干经济发达的强国。继钢时代之后，1950 年开始了硅时代，这是信息技术革命的时代，对当今世界产生了深远的影响。在钢时代和硅时代中，人们强烈地认识到材料科学对社会发展与进步的作用。无论是专门从事研究材料的科技人员，还是经济学家、财政金融的银行家、企业界的巨头，直到经济决策人的国家领导阶层，都密切注意材料研究的动向和发展趋势，以便及时把握住时机，作出正确判断与决策，以使

表 0-1 人类使用材料的  
七个时代的开始时间<sup>[1]</sup>

公元前 10 万年	石器时代
公元前 3000 年	青铜器时代
公元前 1000 年	铁器时代
公元 0	水泥时代
1800 年	钢时代
1950 年	硅时代
1990 年	新材料时代

在世界经济发展的竞争中占有一席之地。这里，让我们以英国技术政策的失误来说明这一问题。英国曾在钢时代到来之时，由于有一定预见性，因此在世界钢铁生产中占有一定的优势，也给英国的经济发展带来巨大的活力。但在二战后，日本认识到那时的世界仍是处于钢时代，必须要有自己的低成本和高质量的钢。1952 年日本才生产 700 万 t 钢，而英国却已生产 1700 万 t 钢，但到 1962 年，亦即 10 年之后，日本的钢产量猛增到 2755 万 t，英国的钢为 2082 万 t，再过 10 年，1972 年日本的钢铁产量已达 9690 万 t，而英国只有 2500 万 t，日本处于遥遥领先地位。日本这一技术政策推动了日本的汽车工业和其他一些主要用钢材的产品，使日本经济有了很大发展。在 1970 年以后，日本认识到当今世界已处于硅时代，因此，在保持钢的生产优势的同时，瞄准了硅材料，发展半导体工业，使得家用电器的生产在世界市场中占绝对优势。然而，英国却忽视了硅时代的到来，由于没有相应的技术政策和战略眼光，其结果是英国 2000 名研究硅材料的科学家流入美国硅谷，1988 年仅就信息技术产品而言，英国对日本的贸易赤字就达 2.2 亿英镑，这还不包括由硅片控制的自动聚焦的照相机之类的产品。英国人今天抱怨说：“英国没有硅工业了，英国从第一流的经济大国变为第二流的经济发达国家，而日本却从第二流的经济发达国家变为第一流的经济大国，英国的态度恰似一个仍停留在石器时代的国家，而没有进展到青铜器时代”。

现在多数发达国家已经认识到材料研究是至关重要的。1990 年美国总统布什的科学顾问 A 布鲁姆莱 (Allany Bromley) 明确地说：“材料科学在美国是最重要的学科”。1981 年日本的国际贸易和工业部选择了优先发展三个领域：新材料、新装置和生物技术。今天，生物技术研究地位有些下降，但新材料甚至更牢固地处于最优先的地位。在日本的为未来工业规划的基础技术中，有 11 个主要项目，其中 7 个项目是基于先进材料之上。1986 年《科学的美国人》杂志曾专期讨论有关材料的研究。文章指出：“先进材料对未来的宇航、电子设备、汽车以及其他工业的发展是必要的，材料科学的进展决定了经济关键部门增长速率的极限范围。”

正如表 0-1 所指出的,我们今天已处在新材料时代。这一时代的特征是:不像以前的各个材料时代,它是一个由多种材料决定社会和经济发展的时代;新材料以人造为特征,而不是在自然界中有现成的;新材料是根据我们对材料的物理和化学性能的了解,为了特定的需要设计和加工而成的。这些新材料使新技术得以产生和应用,而新技术又促进了新工业的出现和发展,从而使国家财富和就业的增加。

现在很多著名的材料科学专家都在预测未来材料科学的发展前景,但都不能清楚地描绘新材料时代的具体图像,更不能明确地说明新材料应用于生产时,将给社会生活和经济带来何等程度的变化。例如,目前电子工业是全球经济发展中最活跃的部门之一,在使用新材料方面居于首位。在大型集成电路中,生产上使用的单晶硅其直径已达到 150mm (6in),几乎无晶体缺陷(位错)和不含氧杂质,但随着集成度提高到几万 K,硅芯片因发热而会受到限制,这时 GaAs 半导体材料就可能成为超大型集成电路如高速计算机的关键材料了。再如,仅仅在 20 年前人们才认识到光学玻璃纤维可作为通信媒体,它不仅可代替铜线电缆,而且具有传输信息容量大、损耗小、清晰度高、成本低的一系列优点。就在这 20 年中,光纤通信已给国际通信交流带来了巨大的变化,美国已完成了大西洋海底光纤电缆的铺设,欧洲各国都在相继互相联网。光导纤维成为电信(Telecommunication)工业部门的关键材料。正如硅材料带动了半导体工业一样,是光导纤维推动了电信工业的发展。再比如,自 1986 年超导材料的研究有了重大突破,使超导温度由几十年的缓慢进展,突然跳跃式地升高到 95~100K,达到液氮温度以上。这样,超导的实际应用已指日可待了。现在世界各国都在致力于超导的生产应用。仅从电力运输上看,按美国的计算,如其国内用超导电缆可节约 750 亿 kW 的电能,至少每年可节省 50 亿美元;而日本曾于 1994 年计划用超导线圈制造高速列车,时速可达 500km,从东京到大阪只要 1h。可见,新材料的开发与应用,对人类社会的文明与经济的发展,有着不可估量的作用。

## 二、各种材料概况

工程材料按属性可分为三类:金属材料、陶瓷材料和高分子材料。也可由此三类相互组合而成复合材料。按使用性能分类,则可分为主要利用其力学性能的结构材料和主要利用其物理性能的功能材料。前者用量大,仅钢材全球每年就需求 8 亿多吨;后者用量虽小得多,但对社会文明的进步起了重大作用。

### 1. 金属材料

这是目前用量最大使用最广的材料。在金属材料中包括两大类型:钢铁材料和有色金属。有色金属主要包括铝合金、钛合金、铜合金、镍合金等。

在机械制造业(如农业机械、电工设备、化工和纺织机械等)中,钢铁材料占 90%左右,有色金属约占 5%。在汽车制造业中,有色金属与塑料的比例稍多些,例如,1985 年美国福特汽车公司的数据为:钢铁占 72%,铝合金占 5.3%,塑料占 8.5%,这几种材料近年来在汽车中的比例大致如图 0-1 所示。

钢铁材料在本世纪 30~50 年代,就世界范围来说,处于最鼎盛的时期。那时,钢铁是材料科学技术的中心,现在有些衰退。例如,美国在 1978 年钢的年产量为  $13.7 \times 10^3$  万 t,10 年后却降至  $70 \times 10^3$  万 t。究其原因,一方面可能是随着钢的强度和钢材质量的提高,导致一些经济发达国家钢材的需求量有所减少,另一方面也由于利润的驱使和对未来社会发展的预测,美国材料的研究重点转向了电子通信材料。而日本的钢铁生产则处于世界领先地位,这与日

本钢铁生产的工艺装备先进和在工艺研究上的大量投资，最后导致了能以低的成本生产出高质量的钢材有关。

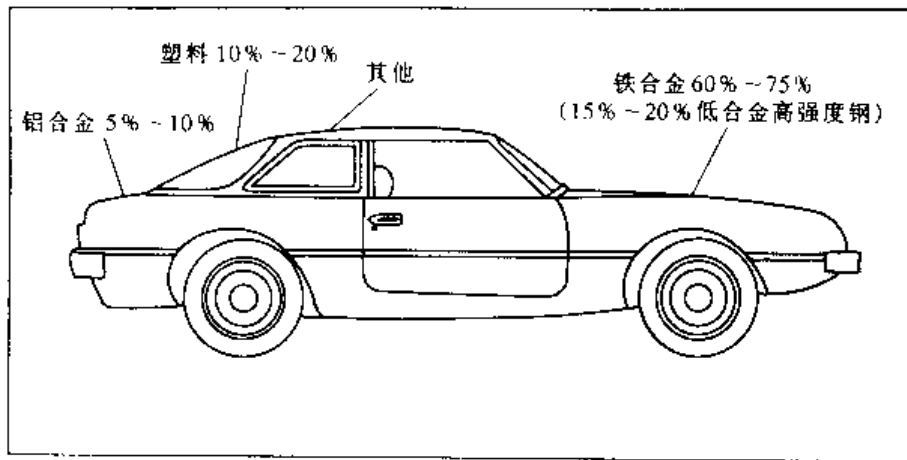


图 0-1 汽车中各种材料的大致比例

我国的钢铁工业仍在高速发展。据统计，1994 年我国钢产量 9261 万 t，其中合金钢 566 万 t，占钢生产的 6.1%，即使这样，我国特殊钢的消耗量仍不能满足要求，近几年每年要耗费 8~9 亿美元进口合金钢材，而其中不锈钢板的费用就约占 50%。特别是我国明确提出要加速发展汽车工业，到 2010 年，将与钢铁、石油、化工和建筑业一样形成国民经济的支柱产业。1994 年我国汽车产量为 138 万辆，计划到 2010 年产量将达到 600 万辆。仅就汽车工业的发展而言，钢材的需求量（约占全国钢材生产量的 20% 左右）也在不断上升。钢铁材料虽不属于高科技的先进材料，但因具有优良的力学性能、工艺性能和低的成本，使其在 21 世纪中仍将占有重要地位，其他种材料如高分子材料、陶瓷或复合材料可能会少量地代替金属材料，但钢铁材料的应用不可能大幅度衰减。正如材料科学家柯垂耳（Cottrell）在题为“我们还将继续使用金属及合金吗？”发言稿的最后结束语中说：“我们将继续使用金属及合金，特别是钢。我们的孩子和孙子也将会这样。”由于其他种材料的兴起，钢铁材料已经走过了它最辉煌的年代，但它决不是“夕阳工业”。

除钢铁外，其他的金属材料均称为有色金属。在有色金属中，铝及其合金用得最多，这主要是因为：①重量轻，只有钢的 1/3，虽然铝合金的力学性能远不如钢，但如果设计者把减轻重量放在性能要求的首位，最合适的就是铝合金。例如，现今的波音 767 亚音速飞机，所用材料的 81% 是由铝合金制成的，见图 0-2；②有好的导热性和导电性，在远距离输送的电缆中多用铝；③耐大气腐蚀。因此，在美国，25% 的铝用来制作容器和包装品，20% 的铝用作建筑结构，如门窗、框架、滑轨挡板等，还有 10% 的铝用作导电材料。钛合金的高温强度比铝合金好，也是金属材料中迄今发现的最好的耐蚀材料。但钛的价格比铝贵，据 1984 年统计数字表明，美国铝价格为 0.8 美元/磅，钛为 4 美元/磅，在美国钛合金主要用于航空、航天部门，在日本则主要用于化工设备和海洋开发方面。

## 2. 陶瓷材料

传统的陶瓷材料是由粘土、石英、长石等成分组成，主要作为建筑材料使用。而新型的结构陶瓷材料，其化学组成和制造工艺都大不相同，其成分主要是  $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$  等。这种新型工程陶瓷在性能上有许多优点，如：①重量轻；②压缩强度可以和金属相比甚至超过



金属；③熔点高，能耐高温；④耐磨性能好，硬度高；⑤化学稳定性高，有很好的耐蚀性；⑥是电与热的绝缘材料。但它也有两个严重的缺点，即容易脆断和不易加工成形。陶瓷若要大力发展，必须克服这两个缺点。

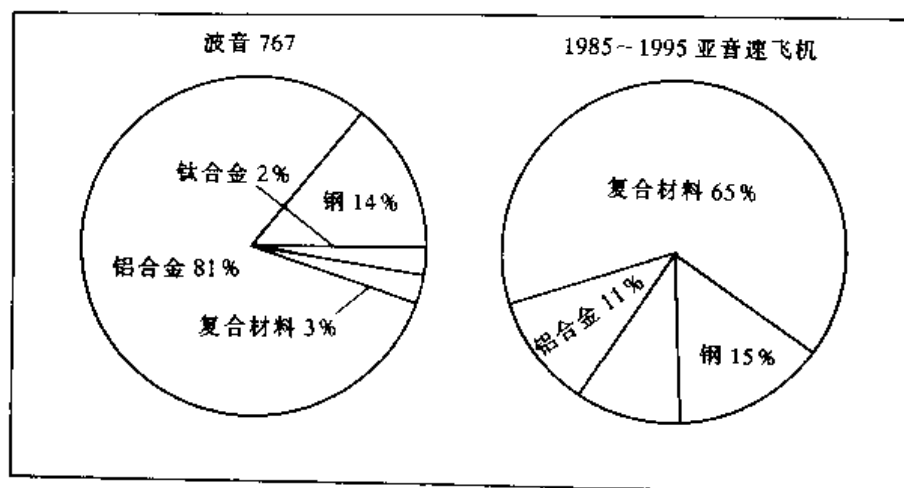


图 0-2 波音 767 飞机所用的各种材料比例

图 0-3 表示先进结构陶瓷在航天飞机上的应用。航天飞机在进入太空或返回大气层时，要经受剧烈的温度变化，在几分钟内温度由室温改变到  $1260^{\circ}\text{C}$ ，所以用陶瓷作为热绝缘材料，保护机体不受损伤，设计中用  $\text{SiO}_2$  纤维编织成 24,000 个陶瓷片，覆盖了机体表面的 70%。

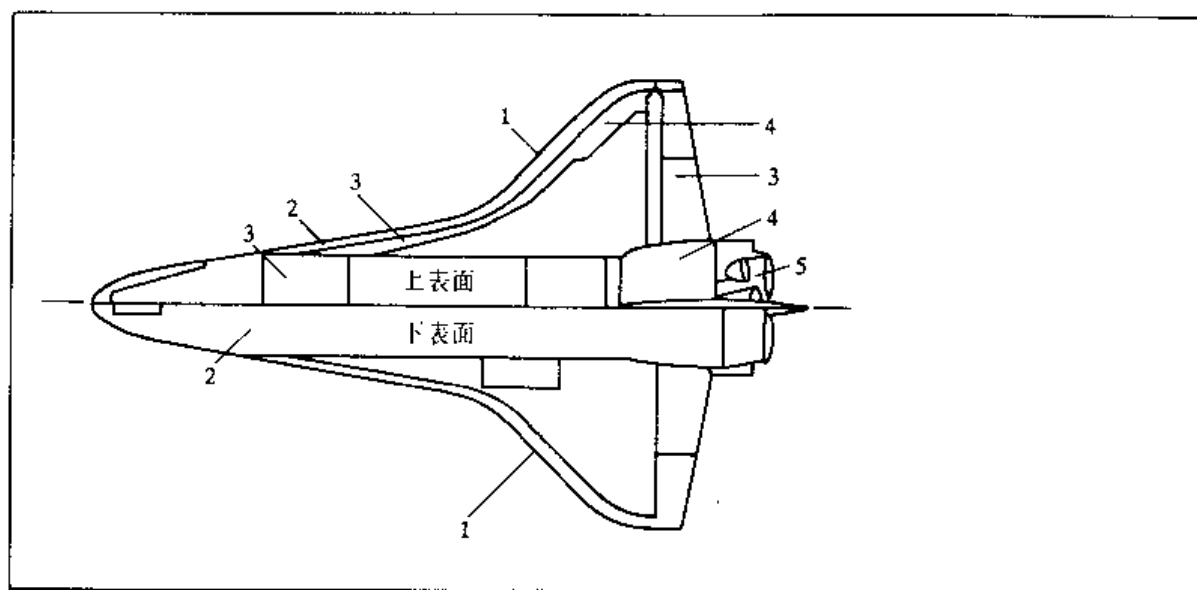


图 0-3 航天飞机上的先进结构陶瓷

1—增强的碳-碳(RCC) 2—高温再用的表面绝缘材料(HRSI) 3—Nomex 涂层(Nomex)

4—低温再用的表面绝缘材料 5—金属或玻璃

在商业市场上，陶瓷材料目前主要应用在电子元件和敏感元件上。日本在电子陶瓷的应用方面已处于绝对优势，而美国则企图在先进结构陶瓷方面居于领先地位，目前正在研制用高温结构陶瓷如  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  来代替镍基高温合金的燃气轮机的叶片。

### 3. 高分子材料

高分子材料又称聚合物，按用途可分为塑料、合成纤维和橡胶三大类型，而塑料中通常

又分为通用塑料和工程塑料。通用塑料主要制作薄膜、容器和包装用品，其在塑料生产中占70%，聚乙烯可看作它的代表，单就聚乙烯的产量就占整个塑料生产的35%。工程塑料主要是指力学性能较高的聚合物，抗拉强度应大于50MPa，拉伸杨氏模量应大于2500MPa，冲击韧度应大于 $5.88\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。聚酰胺（PA）俗称尼龙（其大部分用作合成纤维），和聚碳酸酯（PC）是这类材料的代表。由于聚合物有优良的电绝缘性能，聚碳酸酯常用作计算机、打字机的外壳、电子通信设备中的连结元件、接线板和控制按钮等。工程塑料中也有利用其特殊物理或化学性能的，如有机玻璃（PMMA）透光率很高，达92%（普通玻璃82%），紫外线透过率为73.5%（普通玻璃仅0.6%），故适于制作飞机或汽车中的窗玻璃和厂房中的采光天窗等；而聚四氟乙烯（PTFE）有极高的化学稳定性，能耐各种酸碱甚至王水的腐蚀，并在 $-196\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间有稳定的力学性能。故常用作化工管道和泵零件。据统计，1980年世界聚合物的总产量为5900万t，而1991年为11600万t，增加了一倍，可见其增长速度相当快，有人曾分析，在这10年中，塑料将在汽车用材的比例中会显著增加，例如从1980年每辆车用90kg塑料，到1990年将增加到每辆车136kg，但这种预测并未实现。

#### 4. 复合材料

金属聚合物、陶瓷自身都各有其优点和缺点，如把两种材料结合在一起，发挥各自的长处，又可在一定程度上克服了它们固有的弱点，这就产生了复合材料。现在的复合材料可分为三大类型：塑料基的复合材料、金属基和陶瓷基的复合材料。商业上用得最多的是塑料基复合材料，而陶瓷基复合材料还处在开发阶段。

因为玻璃纤维有高的弹性模量和强度，并且成本低，而塑料容易加工成型，所以，早在40年代末就产生了用玻璃纤维增强树脂的材料，俗称玻璃钢，这是第一代复合材料。在日本有42%的玻璃钢用于建筑，25%用于造船，日本有一半以上的渔船用玻璃钢；1981年美国通用汽车公司用玻璃钢纤维增强环氧基体的材料制作后桥的叶片弹簧，只用了一片重量为3.6kg的复合材料代替了10片总量为18.6kg的钢板弹簧。到70年代碳纤维增强塑料的第二代复合材料开始应用，这类材料在战斗机和直升飞机上使用量较多，此外在体育娱乐方面，如高尔夫球棒、网球拍、划船桨等也多用此类材料制造。

金属基复合材料目前也应用在航天部门中，如使用了碳纤维增强铝基体的复合材料。美国的航天飞机整个机身桁架支柱均用B-Al复合材料管材，与原设计的铝合金桁架支柱相比，减轻重量44%。值得注意的是，在民用汽车工业上，80年代初，日本丰田汽车公司用SiC短纤维和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒增强的铝基材料制造发动机的活塞，大大提高了寿命并降低了成本。

总的来说，复合材料虽然可实现材料性能的最佳结合或者具有显著的各向异性，但成本很高。现在除了碳纤维增强塑料的复合材料应用较多外，其他使用得较少，但作为先进的结构材料来说，这是个重点开发的领域。

#### 5. 电子材料、光电子材料和超导材料

(1) 电子材料 是指在电子学和微电子学中使用的材料。主要包括半导体材料、介电功能材料和磁性材料等。

现在，以硅材料为中心的半导体集成电路已进入超大规模集成的时代。随着集成度的增加，对单晶硅的要求愈来愈高，如256K的超大规模集成电路的宽度只有 $1\sim 2\mu\text{m}$ ，任何一个微小缺陷都会造成废品。当前，硅单晶向着大直径、高纯度、高均匀度和高完整度方向发展。现科学家也正在致力于半导体砷化镓的实用研究。砷化镓可能成为继硅之后的第二种最重要

的半导体材料,用它来做集成电路电耗小,电子迁移速度高,工作温度宽,用这样的晶体管可以制造出速度更快、功能更强的计算机。

在介电功能材料中,制造各类传感器的敏感材料和构成大型集成电路多层封装结构的电子陶瓷薄膜是重要的研究方向。

磁性材料主要用于信息的储存、音频和视频信号的记录、微波通信以及在各种电动机中的永久磁铁。在这些应用中用量最大的是磁记录,如计算机中的磁盘磁带。Nb-Fe-B 合金作为第三代永磁材料,价格便宜,体积小,重量轻,磁能积  $(BH)_{\max}$  可达  $400\text{kJ/m}^3$ ,在电机、打印机中都很有市场。

(2) 光电子材料 有人估计,今天光电子技术给世界带来的影响不亚于 30 多年前将晶体管用于计算机的影响。现在的光纤通信就是用半导体激光器作光源、将电信号变为光信号,传输介质是超高纯、低损耗的光学玻璃纤维,再由接收元件恢复为电信号,使受话机发出声音。光纤不仅可远离传输信息,而且用于医疗、遥感、遥测技术。而磁盘存储信息也将逐渐演变为光盘存储,目前各种光盘存储材料在不断涌现。

(3) 超导材料 大多数科学家相信,在 10 年或更长一些时间内,高温超导的研究和应用开发会有巨大进展,其中,大电流应用和电子学应用将有实质性的突破,这必将对国民经济和国防建设等带来巨大的效益。仅就用超导材料输电来说,我国目前约有 15% 的电能损耗在输电线路路上,每年要损失 900 多亿度,这无疑是极为可观的数字。

这里要指出的是,我国对高温超导材料的研究,从一开始就居于世界前列。以前所研究的超导材料几乎都是金属合金,如 Nb-Sn 合金,临界超导温度为  $23.2\text{K}$ 。1986 年 1 月,瑞士苏黎世 IBM 实验室用钡、镧、铜、氧化物获得了  $30\text{K}$  的超导转变温度,在世界上就被认为是超导材料的革命,而 1987 年 2 月我国科学院赵忠贤研究组用钇、钡、铜、氧化物获得了  $93\text{K}$  的临界超导温度。

### 三、材料性能与内部结构的关系

在上述三种基本类型材料中,金属有好的导电性,有高的塑性与韧性;陶瓷材料则有高的硬度但很脆,且大多是电的绝缘材料;而高分子材料的弹性模量、强度、塑性都很低,多数也是不导电的。这些材料的不同性能都是由其内部结构决定的。从材料的内部结构来看,可分为四个层次:原子结构、结合键、原子的排列方式(晶体和非晶体)以及显微组织。在讨论材料结构对性能的影响时应包含这四个方面,材料中存在结构缺陷的影响也属于此范围。

例如由于结合键的不同,性能也不同。金属键结合的材料,内部有大量自由运动的电子,导致了金属有好的导电性,在变形时也不会破坏键的结合,故有好的塑性。而共价键结合的材料,电子被束缚住不能自由运动,所以通常是不导电的,只有在温度较高并加入一些杂质元素时才能形成半导体。共价键结合力很强且有方向性,变形时要破坏局部的键结合,因此这类材料硬度高但很脆。以金属键结合的原子排列很紧密,形成的晶体结构也较简单,故金属的密度高;而以共价键结合的原子排列不够紧密,形成的晶体结构也较复杂,故共价晶体陶瓷的密度低。结合键对性能、对材料的原子排列方式都有重要影响,但结合键又是受原子结构影响的,只有容易失去电子的元素才能形成金属键,而在周期表中第 IV 族(C、Si、Ge)及第 III~V 族元素(如 Ga~As)最易共价结合成稳定的电子态。原子结构除了影响键结合方式外,对材料的电、磁、光、热等物理性能也有重要影响。例如,为什么导电性很好的 Cu、Ag、Au 金属不具有铁磁性,而只有少数过渡族元素 Fe、Co、Ni 和稀土元素钆(Gd)才具有铁磁

性？这也取决于材料的内层电子结构。

组织是指用金相观察方法观察材料内部时看到的涉及晶体或晶粒大小、方向、形状排列状况等组成关系的组成物。例如，图 0-4 为低碳钢的光学显微组织。可以看到两种组织，一种称为铁素体，一种称为珠光体。材料的热处理和热加工可以显著地改变组织，而材料的力学性能（如强度、塑性）对组织的变化尤为敏感。

#### 四、材料的制备与加工工艺对性能的影响

材料的性能取决于其内部结构，只有改变了材料的内部结构才能达到改变或控制材料性能的目的，而材料的制备和加工工艺常常对材料的性能起着决定性作用。

比如，现代化的钢铁生产，一个 300t 的大型氧气顶吹转炉在 30min 时间内，就完成了冶炼任务。通过计算机控制，能够精确地调整炉内钢液成分，再隔 40min，就可连续浇铸，连续轧制成一定尺寸的合格钢材。钢的冶炼、浇铸和轧制都是影响钢材质量的重要工艺过程。而钢厂生产的钢坯供应给机械厂后，要经过自由锻造或在模具中热压加工成形、切削加工和热处理后，生产出性能符合要求的零件。这其中热处理和表面处理是影响材料性能最重要的一环。

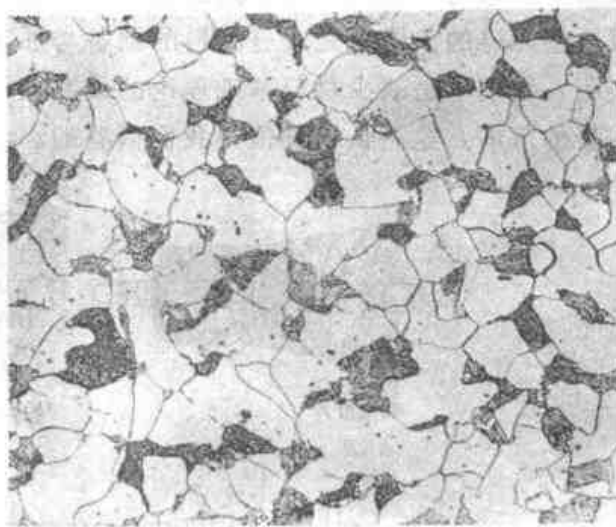


图 0-4 低碳钢的显微组织

单就金属材料由液态变为固态的凝固过程来说，就发展出许多改进性能的工艺，它们在生产中有重要应用。例如，图 0-5 为航空发动机的构造，空气先经过压缩机，增压后进入燃烧室，混合燃烧后的燃气推动气轮机的叶片，燃气轮机叶片的工作温度很高（温度愈高热效率愈高），现一般用镍基超合金（约  $w_{Ni}60\%$ ，W，Cr，Co 约各占 10%，余为 Al4%、Mo 等以上均指质量分数）。由于叶片形状复杂，通常用失蜡浇铸，如果用通常凝固的办法，生产出的叶片组织是由许多任意取向的小晶体组成，如果改用定向凝固技术，生成许多沿一定方向（该方向和外力平行）生长的柱状晶，这可使材料的高温强度提高很多，而最好的办法则是使合金凝固时，整个叶片只形成一个晶体即单晶，这可使叶片的工作温度达到 1100℃。当叶片的合金凝固组织由任意取向的小晶体改变至单晶时，工作温度可由 850℃ 提高到 1100℃，要知道镍合金的熔点只有 1450℃ 左右；再如，金属在一般的冷却速度凝固后均形成晶体，但如快速凝固后可形成非晶态，由于没有晶体缺陷，可以得到磁导率极高的软磁材料。当制作变压器铁心时，其铁耗（磁滞损耗和涡流损耗）只有硅钢片的 1/3。现美国已投入数万吨级的薄片和薄带的非晶软磁材料，据悉，1985 年美通用电器公司采用  $Fe_{82}B_{10}Si_8$  制造了 1000 台 25KVA 的变压器。

再如，钛合金的塑性较差，不易加工成形，特别是制造形状复杂的零件，如果钛合金经热处理后成极细的组织，可实现所谓“超塑性成形”，这时钛合金的行为像热加工玻璃一样（玻璃在热态可以制成管子、各种器皿），可以柔软得随意加工成某种形状。

研究各种材料的制备与加工工艺是材料工程类各专业的任务。研制与开发一种新材料，并不只是材料物理学家和材料化学家的事情，他们常常只是在实验室内获得了成功，从而论证

了开发这种材料的可行性,然而要用于生产投入市场,主要力量还需依赖材料工程师的努力。今天,先进的结构陶瓷材料所面临的状况正是这样, $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  等结构陶瓷材料已获得了充分的数据,证明是可以代替镍基高温合金的,但在脆性、加工成形和成本上还有一定障碍,而克服这些障碍的关键,是改进材料的制备与加工方法。美国对材料科学与工程这一领域的调查表明,他们不是缺少材料基础理论的研究人员,而是深感在研究材料的制备与工艺方面科技力量的薄弱,这一认识是值得我们借鉴的。

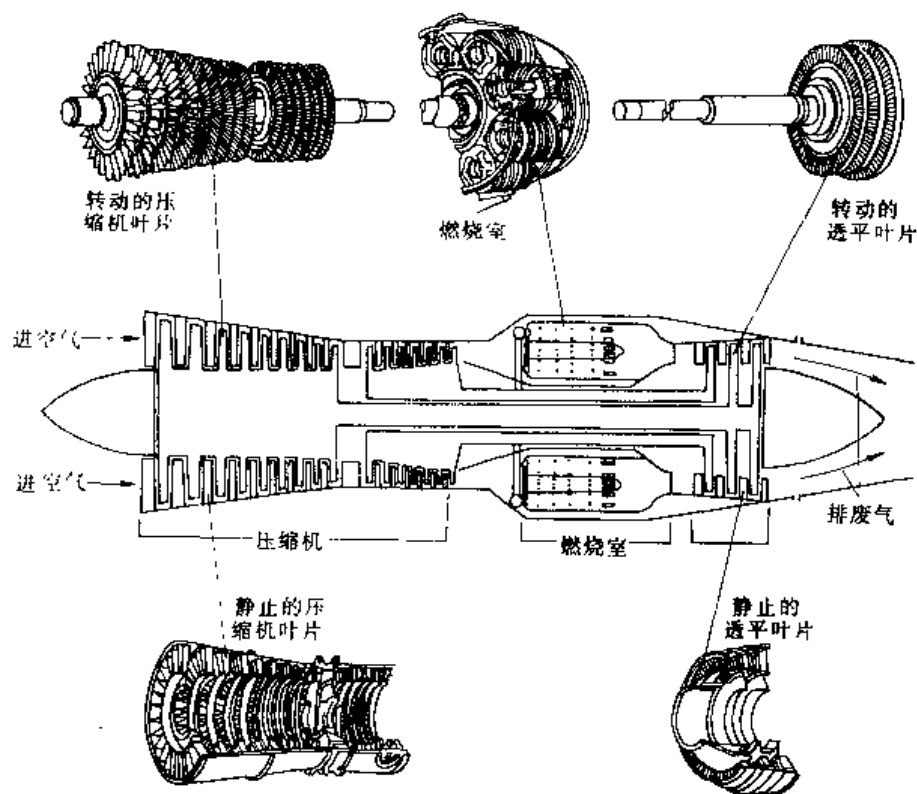


图 0-5 航空发动机的构造

## 五、什么是材料科学

到现在,我们还没有给“材料科学”下个明确的定义,只是先感性地给予一些有关方面的初步认识,让我们以“什么是材料科学”作为导论的结束话题。

材料科学是研究各种材料的结构、制备加工工艺与性能之间关系的科学。这一关系可用一四面体表示,如图 0-6 所示。四面体的各顶点为成分/组织结构、制备合成与加工工艺、材料的固有性能和使用或服役性能。

所谓成分/组织结构,表示材料结构所包含的四个层次:原子结构、结合键、原子

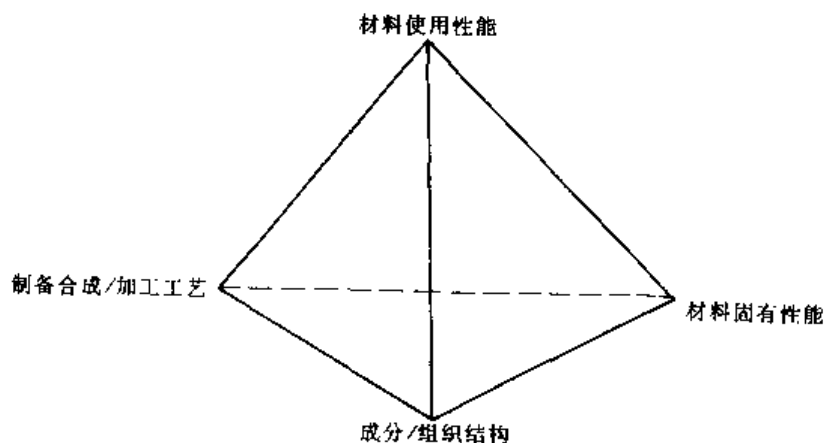


图 0-6 材料科学与工程四要素

排列方式（晶体与非晶体）和组织。

材料的制备合成与加工工艺，其方法和对性能的影响随材料种类的不同而不同。

材料的固有性能包括材料本身所具有的物理性能（电、磁、光、热等性能）、化学性能（如抗氧化和抗腐蚀、聚合物的降解等）和力学性能（如强度、塑性、韧性等）。

服役性能或使用性能是把材料的固有性能和产品设计、工程应用能力联系起来，度量材料使用性能的指标是寿命、速度、能量利用率、安全可靠程度和成本等综合因素，在利用物理性能时包括能量转换效率、灵敏度等。

材料科学用这四个要素来表达，说明它不仅着眼于基础理论的研究，也考虑了实际应用，因此提出了材料的使用性能。这一关系的表达最早用于金属材料，以后证明它也同样适用于其他材料。在各种材料中，金属使用得最早也最多，金属的基础理论也最成熟，关于研究金属的思路和方法甚至一些理论，也正在移植或渗透到其他学科中去。

## 参 考 文 献

- 1 Andrew Briggs. The Science of New Materials. Oxford: Blackwell, 1992
- 2 National Research Council. Committee on Materials Science and Engineering Materials Science and Engineering for the 1990s.  
Washington D C: National Academy Press, 1989
- 3 Smith WF. Principles of Materials Science and Engineering New York. McGraw-Hill Inc, 1986
- 4 李成功, 姚熹等著. 当代社会经济的先导 —— 新材料. 北京: 新华出版社, 1992
- 5 国家自然科学基金委员会. 金属材料科学. 北京: 科学出版社, 1995

# 第一章 材料结构的基本知识

不同的材料具有不同的性能，同一材料经不同加工工艺后也会有不同的性能，这些都归结于内部的结构不同。深入理解结构的形成以及结构与成分、加工工艺之间的关系是本门课程的重点，作为本门课程的开始，本章先对“结构”的基本知识作一初步介绍。结构的含义很丰富，大致可分为四个层次：原子结构、原子结合键、材料中原子的排列以及晶体材料的显微组织，这四个层次的结构从不同方面影响着材料的性能，现分别介绍如下。

## 第一节 原子结构

### 一、原子的电子排列

原子可以看成由原子核及分布在核周围的电子所组成。原子核内有中子和质子，核的体积很小，却集中了原子的绝大部分质量。电子绕着原子核在一定的轨道上旋转，它们的质量虽可忽略，但电子的分布却是原子结构中最重要的问题，它不仅决定了单个原子的行为，也对工程材料内部原子的结合以及材料的某些性能起着决定性的作用，本节介绍的原子结构主要就是指电子的排列方式。

量子力学的研究发现，电子的旋转轨道不是任意的，它的确切的途径也是测不准的，薛定谔方程成功地解决了电子在核外运动状态的变化规律，方程中引入了波函数的概念，以取代经典物理中圆形的固定轨道，解得的波函数（习惯上又称原子轨道）描述了电子在核外空间各处位置出现的几率，相当于给出了电子运动的“轨道”。这一轨道是由四个量子数所确定的，它们分别为主量子数、次量子数、磁量子数以及自旋量子数。四个量子数中最重要的是主量子数  $n$  ( $=1, 2, 3, 4, \dots$ )，它是确定电子离核远近和能级高低的主要参数。在紧邻原子核的第一壳层上，电子的主量子数  $n=1$ ，而  $n=2, 3, 4$  分别代表电子处于第二、三、四壳层。随  $n$  的增加，电子的能量依次增加。在同一壳层上的电子，又可依据次量子数  $l$  分成若干个能量水平不同的亚壳层， $l=0, 1, 2, 3, \dots$ ，这些亚壳层习惯上以  $s, p, d, f$  表示。量子轨道并不一定总是球形的，次量子数反映了轨道的形状， $s, p, d, f$  各轨道在原子核周围的角度分布不同，故又称角量子数或轨道量子数（全名为轨道角动量量子数）次量子数也影响着轨道的能级， $n$  相同而  $l$  不同的轨道，它们的能级也不同，能量水平按  $s, p, d, f$  顺序依次升高。各壳层上亚壳层的数目随主量子数而异，如表 1-1 所示，第 1 壳层只有一个亚壳层  $s$ ，第二壳层上有两个亚壳层  $s, p$ ；而第三壳层则有  $s, p, d$  三个亚壳层；第四层壳上可以有  $s, p, d, f$  四个亚壳层。磁量子数以  $m$  表示， $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ，它基本上确定了轨道的空间取向， $s, p, d, f$  各轨道依次有 1、3、5、7 种空间取向。在没有外磁场的情况下，处于同一亚壳层，而空间取向不同的电子具有相同的能量，但是在外加磁场下，这些不同空间取

① 字母  $s, p, d$  和  $f$  是根据四个亚壳层的光谱线特征而得的： $sharp$ （敏锐的）、 $principal$ （主要的）、 $diffuse$ （漫散的）、 $fundamental$ （基本的）。

向轨道的能量会略有差别。第四个量子数——自旋量子数（全名为自旋角动量量子数） $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ，表示在每个状态下可以存在自旋方向相反的两个电子，这两个电子也只是在磁场下才具有略有不同的能量，于是，在 s、p、d、f 的各个亚壳层中可以容纳的最大电子数分别为 2、6、10、14。表 1-1 给出了由四个量子数所确定的各壳层及亚壳层中的电子状态。由表可见：各壳层能够容纳的电子总数分别为 2、8、18、32，也就是相当于  $2n^2$ 。

原子核外电子的分布与四个量子数有关，且服从下述两个基本原理：

(1) 泡利不相容原理 一个原子中不可能存在有四个量子数完全相同的两个电子。

(2) 最低能量原理 电子总是优先占据能量低的轨道，使系统处于最低的能量状态。

依据上述原理，电子从低的能量水平至高的能量水平，依次排列在不同的量子状态下。决定电子能量水平的主要因素是主量子数和次量子数，各个主壳层及亚壳层的能量水平在图 1-1 中示意画出，由图可见，电子能量随主量子数  $n$  的增加而升高，同一壳层内各亚壳层的能量是按 s、p、d、f 次序依次升高的。值得注意的是相邻壳层的能量范围有重叠现象，例如：4s 的能量水平反而低于 3d；5s 的能量也低于 4d、4f，这样，电子填充时，有可能出现内层尚未填满就先进入外壳层的情况。

**例题** 试根据电子从低能到高能，依次排列在不同量子态的原理，写出原子序数为 11 的钠 (Na) 原子以及原子序数为 20 的钙 (Ca) 原子中的电子排列方式。

**解：**钠原子的原子序数为 11，有 11 个电子，电子首先进入能量最低的第一壳层，它只有 s 态一个亚壳层，可容纳 2 个电子，这电子状态记作  $1s^2$ ，然后逐渐填入能量稍高的 2s、2p，分别容纳 2 个和 6 个电子，记作  $2s^2$ 、 $2p^6$ ，第 11 个电子便进入第三壳层的 s 态，所以钠原子的电子排列记作： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

钙原子有 20 个电子，当电子填入第三壳层 s 态和 p 态后仍有 2 个剩余电子，根据图 1-1，4s 态能量低于 3d 态，所以这两个剩余电子不是填入 3d，而是进入新的外壳层上的 4s 态，所以钙原子的电子排列可记作： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 。

根据量子力学，各个壳层的 s 态和 p 态中电子的充满程度对该壳层的能量水平起着重要

表 1-1 各电子壳层及亚壳层的电子状态

主量子数 壳层序号	次量子数 亚壳层状态	磁量子数规定 的状态数目	考虑自旋量子数后 的状态数目	壳层 总电子数
1	1s	1	2	2( $=2 \times 1^2$ )
2	2s	1	2	8( $=2 \times 2^2$ )
	2p	3	6	
3	3s	1	2	18( $=2 \times 3^2$ )
	3p	3	6	
	3d	5	10	
4	4s	1	2	32( $=2 \times 4^2$ )
	4p	3	6	
	4d	5	10	
	4f	7	14	

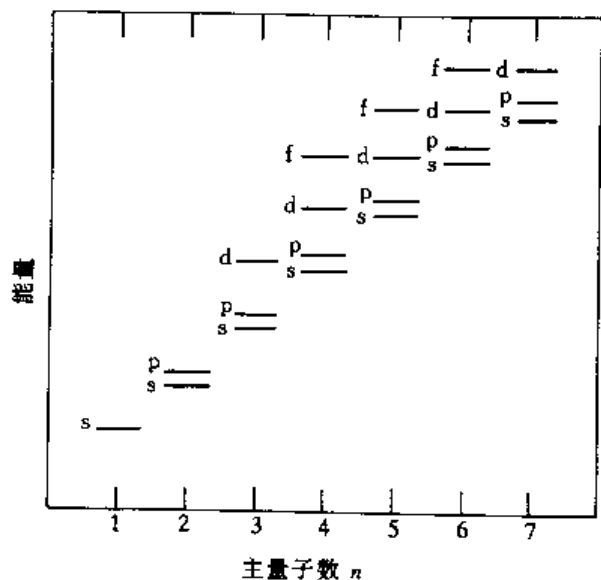


图 1-1 电子能量水平随主量子数和次量子数的变化情况



的作用,一旦壳层的s态和p态被填满,该壳层的能量便落入十分低的值,使电子处于极为稳定的状态,如原子序数为2的氦,其2个电子将第一壳层的s态充满;原子序数为10的氖,其电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6$ ,外壳层的s态、p态均被充满;还有原子序数为18的氩,电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ,最外壳层的s态、p态也被充满,这些元素的电子极为稳定,化学性质表现为惰性,故称惰性元素。另一方面,如果最外壳层上的s态、p态电子没有充满,这些电子的能量较高,与原子核结合较弱,很活泼,这些电子称为价电子。原子的价电子极为重要,它们直接参与原子间的结合,对材料的物理性能和化学性能产生重要影响。

## 二、元素周期表及性能的周期性变化

早在1869年,俄国化学家门捷列夫已发现了元素性质是按原子相对质量的增加而呈周期性的变化,这一重要规律称为原子周期律。在了解了原子结构以后,才认识到这一周期性质的内部原因正是由于原子核外电子的排列是随原子序数的增加呈现了周期性的变化。把所有元素按相对原子质量及电子分布方式排列成的表称元素周期表(图1-2),周期表从根本上揭示了自然界物质的内在联系,反映了物质世界的统一性和规律性。表中水平各排称为周期,共七个周期,周期的开始对应着电子进入新的壳层(或新的主量子数),而周期的结束对应着该主量子数的s态和p态已充满。第一周期的主量子数 $n=1$ ,只有1个亚壳层s态,能容纳2个自旋方向相反的一对电子,故该周期只有两个元素,原子序数分别为1、2,即氢和氦,它们的电子状态可分别记作 $1s^1$ 、 $1s^2$ 。第二周期(主量子数 $n=2$ )有2个亚壳层s、p,其中s态能容纳一对电子,p态能容纳三对自旋方向相反的电子,全部充满后共有八个电子,分别对应于第二周期的八个元素,它们的原子序数 $Z$ 为3至10。对于 $n=3$ 的第三周期,它有三个亚壳层,其中3s、3p共容纳8个电子,按计算3d态可再容纳 $5 \times 2 = 10$ 个电子,然而由于4s的轨道能量低于3d,因此当3s、3p态充满后,接着的电子不是进入3d,而是填入新的主壳层( $n=4$ ),因而建立了第四周期,这样第三周期仍是八个元素。第四周期中,电子先进入4s态,接着填入内壳层3d,当3d的10个位置被占据后,再填入外壳层的4p态的六个位置。下一个电子就应进入第五壳层,从图1-1可知第五周期的电子排列方式同第四周期:按 $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ 的顺序排列,所以第四、五周期均为18个元素,成为长周期。到此为止,4f态的电子尚未填入,因为4f态的能量比5s、5p和6s各状态的高。第六周期开始,情况更复杂了,电子要填充二个内壳层4f和5d,在填满6s态后,电子先依次填入远离外壳层的4f态14个位置,在此过程,外面两个壳层上的电子分布没有变化,而确定化学性能的正是外壳层的电子分布,因此这些元素具有几乎相同的化学性能,成为一组化学元素而进入周期表的一格,它们的原子序数 $Z=57 \sim 71$ ,通常称为镧系稀土族元素。其后的元素再填充5d、6p直至7s,故第六周期包括了原子序数为55~86的32个元素。第七周期的情况相似,存在着类似于镧系元素的锕系,它们对应于电子填充5f态的各个元素。

周期表上竖的各列称为族,同一族元素具有相同的外壳层电子数,周期表两侧的各族IA、IIA、IIIA...VIA分别对应于外壳层价电子为1、2、3...7的情况,所以同一族元素具有非常相似的化学性能,例如IA族的Li、Na、K等都具有一个价电子,很容易失去价电子成为1价的正离子,因此化学性质非常活泼,都能与VIA族元素氟、氯形成相似的氟化物和氯化物。最右边的0族元素,它们的外壳层s、p态均已充满,电子能量很低,十分稳定,不易形成离子,不能参与化学反应,是不活泼元素,在常温下原子不会形成凝聚态,故以气体形式存在,称为惰性气体。



周期表中部的ⅢB~ⅧB对应着内壳层电子逐渐填充的过程,把这些内壳层未填满的元素称为过渡元素,由于外壳层电子状态没有改变,都只有1~2个价电子,这些元素都有典型的金属性。与ⅧB族相邻的ⅠB、ⅡB族元素,外壳层价电子数分别为1和2,这点与ⅠA、ⅡA族相似,但ⅠA、ⅡA族的内壳层电子尚未填满,而ⅠB、ⅡB族内壳层已填满,因此表现在化学性能上ⅠB、ⅡB族元素不如ⅠA、ⅡA族活泼,如ⅠA族的钾(K)的电子排列为 $\cdots 3p^6 4s^1$ ,而同周期的ⅠB族Cu,其电子排列为 $\cdots 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ,两者相比,钾的化学性能更活泼,更容易失去电子,电负性更正。

从上面周期表的构成以及各族元素的共性所作的分析中不难得出:各个元素所表现的行为或性质一定会呈现同样的周期性变化,因为原子结构从根本上决定了原子间的结合键,从而影响元素的性质。实验数据已证实了这一点,不论是决定化学性质的电负性,还是元素的物理性质(熔点、线膨胀系数)及元素晶体的原子半径都符合周期性变化规律。表1-2给出了电负性数据的周期变化,电负性是用来衡量原子吸引电子能力的参数。电负性越强,吸引电子能力越强,数值越大,在同一周期内,自左至右电负性逐渐增大,在同一族内自上至下电负性数据逐渐减小。这一规律将有助于理解材料的原子结合及晶体结构类型的变化。

表 1-2 元素的电负性(鲍林)

元素电负性	H 2.10																
元素电负性	Li	Be											B	C	N	O	F
	0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
元素电负性	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
	0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.38	3.16
元素电负性	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96
元素电负性	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	0.82	0.95	1.22	1.33		2.16			2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05		2.66
元素电负性	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
	0.79	0.89	1.10			2.36			2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02		

## 第二节 原子结合键

通常把材料的液态和固态称为凝聚态。在凝聚态下,原子间距离十分接近,便产生了原子间的作用力,使原子结合在一起,或者说形成了键。材料的许多性能在很大程度上取决于原子结合键。根据结合力的强弱可把结合键分成两大类:

一次键——结合力较强,包括离子键、共价键和金属键。

二次键——结合力较弱,包括范德瓦耳斯键和氢键。

### 一、一次键

#### 1. 离子键

金属元素特别是ⅠA、ⅡA族金属在满壳层外面有少数价电子,它们很容易逸出;另一方面ⅦA、ⅥA族的非金属原子的外壳层只缺少1~2个电子便成为稳定的电子结构。当两类原子结合时,金属原子的外层电子很可能转移至非金属原子外壳层上,使两者都得到稳定的电子

结构,从而降低了体系的能量,此时金属原子和非金属原子分别形成正离子与负离子,正、负离子间相互吸引,使原子结合在一起,这就是离子键。

氯化钠是典型的离子键结合,钠原子将其 3s 态电子转移至氯原子的 3d 态上,这样两者都达到稳定的电子结构,正的钠离子与负的氯离子相互吸引,稳定地结合在一起(图 1-3)。MgO 是重要的工程陶瓷,也是以离子键结合的,金属镁原子有两个价电子转移至氧原子上。此外如  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{MoF}_2$  等也是离子键结合为主的。

## 2. 共价键

价电子数为 4 或 5 个的 IVA、VA 族元素,离子化比较困难,例如 IVA 族的碳有四个价电子,借失去这些电子而达到稳态结构所需的能量很高,因此不易实现离子结合。在这种情况下,相邻原子间可以共同组成一个新的电子轨道,由两个原子中各有一个电子共用,利用共享电子对来达到稳定的电子结构。金刚石是共价键结合的典型,图 1-4 表示了它的结合情况,碳的四个价电子分别与其周围的四个碳原子组成四个公用电子时,达到八个电子的稳定结构。此时各个电子对之间静电排斥,因而它们在空间以最大的角度互相分开,互成  $109.5^\circ$ ,于是形成一个正四面体(图 1-4a),碳原子分别处于四面体中心及四个顶角位置,正是依靠共价键将许多碳原子形成坚固的网络状大分子。共价结合时由于电子对之间的强烈排斥力,使共价键具有明显的方向性,这是其它键所不具备的,由于方向性,不允许改变原子间的相对位置,所以材料不具塑性且比较坚硬,像金刚石就是世界上最坚硬的物质之一。

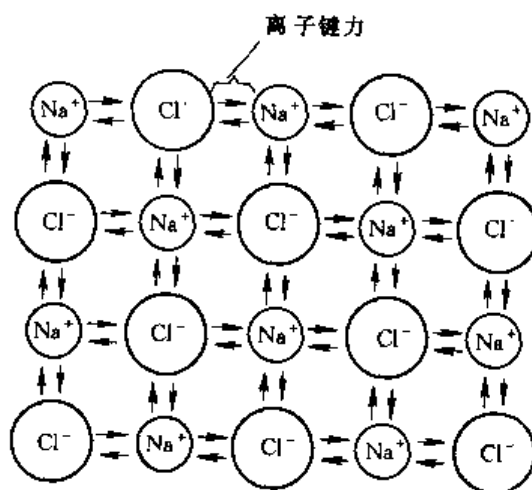


图 1-3 NaCl 的离子结合键示意图

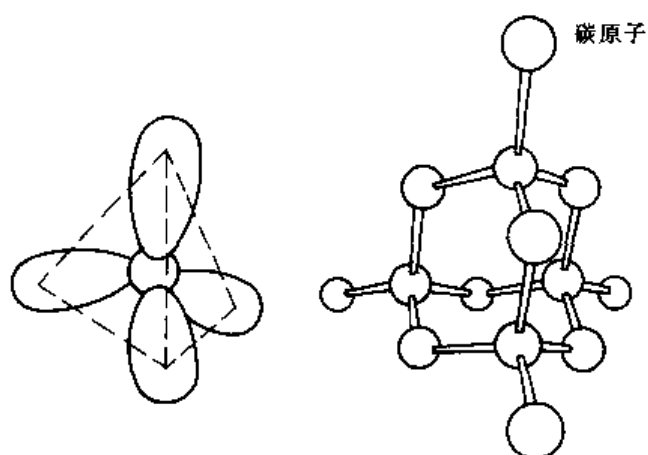


图 1-4 金刚石的共价结合及其方向性

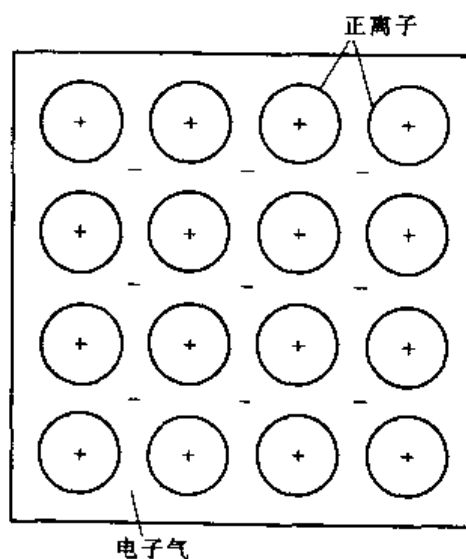


图 1-5 金属键结合示意图

此外, VA、VIA 族元素也常易形成共价结合,对 VA 族元素,外壳层已有五个价电子,只要形成三个电子对就达到稳定的电子结构。同理, VIA 族元素只要有二个公用电子对即可

满足。这样可以得出，共价结合时所需的公用电子对数目应等于原子获得满壳层所需的电子数，如原子的价电子数为  $N$ ，那么应建立  $(8-N)$  个公用电子对才达到共价结合。当然，当  $N$  大于 4 时，即公用电子对数低于 4 时，不可能形成像金刚石那样的空间网络状大分子，对于  $VI A$  族，两个公用电子对把元素结合成链状大分子，而  $V A$  族的三个公用电子对把元素结合成层状大分子，这些链状、层状大分子再依靠下面将要讨论的二次键结合起来，成为大块的固体材料。

### 3. 金属键

金属原子很容易失去其外壳层价电子而具有稳定的电子壳层，形成带正电荷的阳离子，当许多金属原子结合时，这些阳离子常在空间整齐地排列，而远离核的电子则在各正离子之间自由游荡，形成电子的“海洋”或“电子气”，金属正是依靠正离子和自由电子之间的相互吸引而结合起来的（图 1-5）。不难理解，金属键没有方向性，正离子之间改变相对位置并不会破坏电子与正离子间的结合力，因而金属具有良好的塑性。同样，金属正离子被另一种金属的正离子取代时也不会破坏结合键，这种金属之间的溶解（称固溶）能力也是金属的重要特性。此外，金属导电性、导热性以及金属晶体中原子的密集排列等都直接起因于金属键结合。

## 二、二次键

一次键的三种结合方式都是依靠外壳层电子转移或共享以形成稳定的电子壳层，从而使原子间相互结合起来。在另一些情况下，原子或分子本身已具有稳定的电子结构，如惰性气体，又如  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$  或  $H_2O$  等分子，分子内部靠共价键结合使单个分子的电子结构十分稳定，分子内部具有很强的内聚力。然而，众多的气体分子仍然可凝聚成液体或固体，显然它们的结合键本质不同于一次键，不是依靠电子的转移或共享，而是借原子之间的偶极吸引力结合而成，这就是二次键。

### 1. 范德瓦耳斯键

原子中的电子分布于原子核周围，并处于不断地运动状态，所以从统计的角度，电子的分布具有球形对称性，并不具有偶极矩（图 1-6a）。然而，实际上由于各种原因原子的负电荷中心与正电荷（原子核）中心并不一定重叠，这种分布产生一个偶极矩（图 1-6b），此外，一些极性分子的正负电性位置不一致，也有类似的偶极矩。当原子或分子互相靠近时，一个原子的偶极矩将会影响另一个原子内电子的分布，电子密度在靠近第一个原子的正电荷处更高些，这样使两个原子相互静电吸引，体系就处于较低的能量状态。众多原子（或分子）的结合情况如图 1-6c 所示。

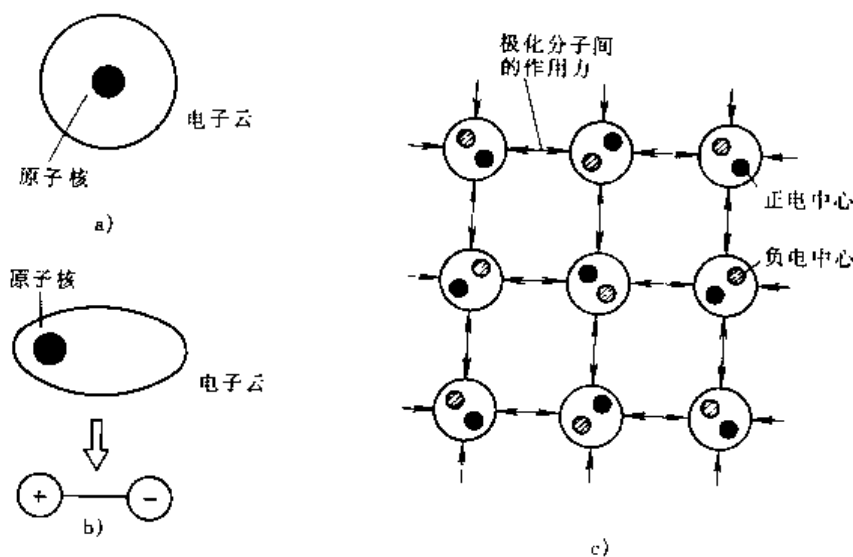


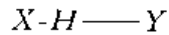
图 1-6 范德瓦耳斯键力示意图

a) 理论上的电子云分布    b) 原子偶极矩的产生  
c) 原子（或分子）间的范德瓦耳斯键结合

显然,这种不带电荷粒子之间的偶极吸引力使范德瓦耳斯的键力远低于上述三种化学键。然而它仍是材料结合键的重要组成部分,依靠它大部分气体才能聚合为液态甚至固态,当然它们的稳定性极差,例如:若将液氮倒在地面上,室温下的热扰动就足以破坏这一键力,使之转化为气体。另外,工程材料中的塑料、石蜡等也是依靠它将大分子链结合为固体。

## 2. 氢键

氢键的本质与范德瓦耳斯键一样,也是靠原子(或分子、原子团)的偶极吸引力结合起来的,只是氢键中氢原子起了关键作用。氢原子很特殊,只有一个电子,当氢原子与一个电负性很强的原子(或原子团) $X$ 结合成分子时,氢原子的一个电子转移至该原子壳层上,分子的氢离子侧实质上是一个裸露的质子,对另一个电负性较大的原子 $Y$ 表现出较强的吸引力,这样,氢原子便在两个电负性很强的原子(或原子团)之间形成一个桥梁,把两者结合起来,成为氢键。所以氢键可以表达为:



氢与 $X$ 原子(或原子团)为离子键结合,与 $Y$ 之间为氢键结合,通过氢键将 $X$ 、 $Y$ 结合起来, $X$ 与 $Y$ 可以相同或不同。

水或冰是典型的氢键结合,它们的分子 $H_2O$ 具有稳定的电子结构,但由于氢原子单个电子的特点使 $H_2O$ 分子具有明显的极性,因此氢与另一个水分子中的氧原子相互吸引,这一氢原子在相邻水分子的氧原子之间起了桥键的作用(图1-7)。

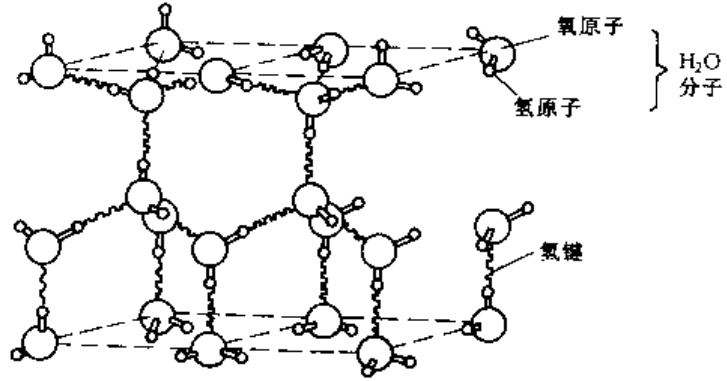


图1-7 冰中水分子的排列及氢键的作用

氢键的结合力较范德瓦耳斯键为强。在带有一 $COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 原子团的高分子聚合物中常出现氢键,依靠它将长链分子结合起来。氢键在一些生物分子如DNA中也起重要的作用。

## 三、混合键

初看起来,上述各种键的形成条件完全不同,故对于某一具体材料而言,似乎只能满足其中的一种,只具有单一的结合键,如金属应为金属键,ⅣA族元素应为共价键,电负性不同的元素应结合成离子键……。然而,实际材料中单一结合键的情况并不是很多,前面讲的只是一些典型的例子,大部分材料的内部原子结合键往往是各种键的混合。

例如:金钢石(ⅣA族C)具有单一的共价键,那么同族元素Si、Ge、Sn、Pb也有四个价电子,是否也可形成与金钢石完全相同的共价结合呢?由于周期表中同族元素的电负性自上至下逐渐下降,即失去电子的倾向逐渐增大,因此这些元素在形成共价结合的同时,电子有一定的几率脱离原子成为自由电子,意味着存在一定比例的金属键,因此ⅣA族的Si、Ge、Sn元素的结合是共价键与金属键的混合,金属键的比例按此顺序递增,到Pb时,由于电负性已很低,就成为完全的金属键结合。此外,金属主要是金属键,但也会出现一些非金属键,如:过渡族元素(特别是高熔点过渡族金属W、Mo等)的原子结合中也会出现少量的共价结合,这正是过渡金属具有高熔点的内在原因。又如金属与金属形成的金属间化合物(如CuGe),尽

管组成元素都是金属，但是两者的电负性不一样，有一定的离子化倾向，于是构成金属键和离子键的混合键，两者的比例视组成元素的电负性差异而定，因此它们不具有金属特有的塑性，往往很脆。

陶瓷化合物中出现离子键与共价键混合的情况更是常见，通常金属正离子与非金属离子所组成的化合物并不是纯粹的离子化合物，它们的性质不能仅用离子键予以理解。化合物中离子键的比例取决于组成元素的电负性差，电负性相差越大则离子键比例越高，鲍林推荐以下公式来确定化合物 AB 中离子结合的相对值：

$$\text{离子结合}(\%) = [1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2}] \times 100\% \quad (1-1)$$

式中， $X_A$ 、 $X_B$  分别为化合物组成元素 A、B 的电负性数值。

**例题** 计算化合物 (1) MgO；(2) GaAs 中离子结合的比例

**解：**(1) MgO 据表 1-2 得电负性数据  $X_{\text{Mg}}=1.31$ ； $X_{\text{O}}=3.44$ ，代入式 (1-1) 得：

$$\begin{aligned} \text{离子结合比例} &= [1 - e^{-\frac{1}{4}(1.31-3.44)^2}] \times 100\% \\ &= [1 - e^{-0.25 \times 4.54}] \times 100\% \\ &= [1 - 0.32] \times 100\% \\ &= 68\% \end{aligned}$$

(2) GaAs 据表 1-2 得  $X_{\text{Ga}}=1.81$ ； $X_{\text{As}}=2.18$ ，代入式 (1-1) 得

$$\begin{aligned} \text{离子结合比例} &= [1 - e^{-\frac{1}{4}(1.81-2.18)^2}] \times 100\% \\ &= [1 - e^{-0.25 \times 0.137}] \times 100\% \\ &= [1 - 0.96] \times 100\% \\ &= 4\% \end{aligned}$$

由解可知：MgO 是以离子键结合为主的化合物，而 GaAs 则基本以共价键结合。

表 1-3 给出了某些陶瓷化合物中混合键的相对比例。

另一种类型混合键表现为两种类型的键独立地存在，例如：一些气体分子以共价键结合，而分子凝聚则依靠范德瓦力。聚合物和许多有机材料的长链分子内部是共价结合，链与链之间则为范德瓦力或氢键结合。又如石墨碳的片层上为共价结合，而片层间则为范德瓦力二次键结合。

表 1-3 某些陶瓷化合物的混合键特征

化合物	结合原子对	电负性差	离子键比例 (%)	共价键比例 (%)
MgO	Mg-O	2.13	68	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-O	1.83	57	43
SiO <sub>2</sub>	Si-O	1.54	43	55
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si-N	1.14	28	72
SiC	Si-C	0.65	10	90

正由于大多数工程材料的结合键是混合的，混合的方式、比例又可随材料的组成而变，因此材料的性能可在很广的范围内变化，从而满足工程实际各种不同的需要。

#### 四、结合键的本质及原子间距

固体中原子是依靠结合键力结合起来的，这一结合力是怎样产生的呢？下面以最简单的双原子模型来说明。

不论是何种类型的结合键，固体原子间总存在两种力，一是吸引力，来源于异类电荷间的静电吸引；二是同种电荷之间的排斥力。根据库伦定律，吸引力和排斥力均随原子间距的增大而减小。但两者减小的情况不同，根据计算，排斥力更具有短程力的性质，即当距离很远时，排斥力很小，只有当原子间接近至电子轨道互相重叠时，排斥力才明显增大，并超过

了吸引力(图 1-8a)。在某距离下吸引力与排斥力相等,两原子便稳定在此相对位置上,这一距离  $r_0$  相当于原子的平衡距离,或称原子间距。当原子距离被外力拉开时,相互吸引力则力图使它们缩回到平衡距离  $r_0$ ;反之,当原子受到压缩时,排斥力又起作用,使之回到平衡距离  $r_0$ 。

虽然原子间的结合起源于原子间的静电作用力,但是在量子力学、热力学中总是从能量的观点来处理问题,因此下面也从能量的角度描述结合键的本质。根据物理学,力( $F$ )和能量( $E$ )之间的转换关系:

$$F = -\frac{dE}{dx}$$

$$E = -\int_a^b F dx$$

所以两原子相互作用能量随距离的变化如图 1-8b 所示。在作用力等于零的平衡距离下能量应该达到最低值,表明在该距离下体系处于稳定状态。能量曲线可解释如下:当两个原子无限远时,原子间不发生作用,作用能可视为零。当距离在吸引力作用下靠近时,体系的位能逐渐下降,到达平衡距离时,位能最低,当原子距离进一步接近,就必须克服反向排斥力,使作用能重新升高。通常把平衡距离下的作用能定义为原子的结合能  $E_0$ 。

结合能的大小相当于把两个原子完全分开所需作的功,结合能越大,则原子结合愈稳定。结合能数据是利用测定固体的蒸发热而得到的,又称结合键能。表 1-4 给出了不同结合键的结合键能的数据。由表可见:结合方式不同,键能也不同。离子键、共价键的键能最大;金属键结合次之,其中又以过渡族金属最大;范德瓦耳斯键的结合能量最低只有  $-10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,氢键的结合能稍高些,约几十  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1-4 不同材料的键能和熔点

键型	物质	键能	熔点	键型	物质	键能	熔点
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$			$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$
离子	NaCl	640 <sup>①</sup>	801	金属	Fe	406	1538
	MgO	1000 <sup>①</sup>	2800		W	849	3410
共价	Si	450	1410	范德瓦耳斯	Ar	7.7	-189
	C(金刚石)	713	>3550		Cl <sub>2</sub>	3.1	-101
金属	Hg	68	-39	氢键	NH <sub>3</sub>	35	-78
	Al	324	660		H <sub>2</sub> O	51	0

① 这些固体不是直接分解成其组成的单原子气体,所以数据并不是准确的蒸发热。

**例题** 计算  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子对的结合能  $E_0$ , 假设离子半径分别为:  $r_{\text{Na}^+} = 0.095\text{nm}$ ;  $r_{\text{Cl}^-} = 0.181\text{nm}$ 。

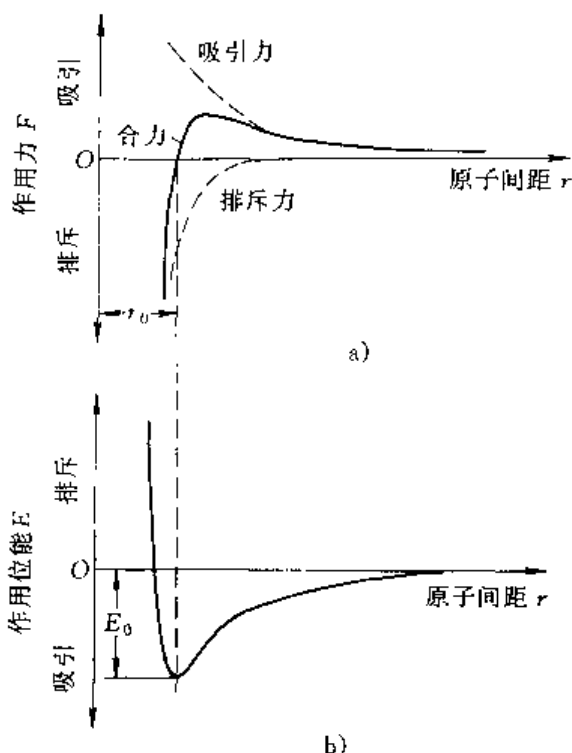


图 1-8 原子间吸引力、排斥力、合力 (a) 及原子间作用位能 (b) 与原子间距的关系



解:

### 1) 计算公式

根据库仑定律, 离子结合时正、负离子间的吸引力应为

$$F_{\text{吸引}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a^2} \quad (1-2)$$

式中,  $z_1, z_2$  为正、负离子形成时, 原子的电子得失数,  $e$  为电荷量,  $e=1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ ,  $a$  为离子对的间距, 对于  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ,  $a=(0.095+0.181)\text{nm}=0.276\text{nm}=2.76 \times 10^{-10}\text{m}$ ;  $\epsilon_0$  为电荷所在介质的介电常数,  $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$ 。

排斥力为短程力, 它的表达式为

$$F_{\text{排斥}} = -\frac{nb}{a^{n+1}} \quad (1-3)$$

式中,  $a$  为离子间距;  $b$  与  $n$  为常数,  $n$  通常取  $7 \sim 9$ , 对  $\text{NaCl}$ ,  $n$  取为 9。

故合力为:

$$F_{\text{合}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a^2} - \frac{nb}{a^{n+1}} \quad (1-4)$$

$$\text{因为 } E = -\int_0^{\infty} F dx$$

$$\text{所以 } E_{\text{合}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a} + \frac{b}{a^n} \quad (1-5)$$

2) 在式 (1-3) 中,  $b$  为未知量, 先解得  $b$  值,  $\because$  在平衡间距时  $F_{\text{吸引}} = F_{\text{排斥}}$

$$\begin{aligned} F_{\text{吸引}} &= -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a^2} = \frac{(+1)(-1)(1.60 \times 10^{-19} \text{C})^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2))(2.76 \times 10^{-10} \text{m})^2} \\ &= 3.02 \times 10^{-9} \text{N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } |F_{\text{排斥}}| &= \left| \frac{nb}{a^{n+1}} \right| = \frac{9b}{(2.76 \times 10^{-10})^{10}} \text{N} = 3.02 \times 10^{-9} \text{N} \\ b &= 8.59 \times 10^{-106} \text{N} \cdot \text{m}^{10} \end{aligned}$$

3) 计算  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  离子对的结合能  $E_0$ , 在平衡间距时  $E_{\text{合}} = E_0$

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a} + \frac{b}{a^n} = \left[ \frac{(+1)(-1)(1.60 \times 10^{-19} \text{C})^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2)(2.76 \times 10^{-10} \text{m})} \right] \\ &\quad + \frac{8.59 \times 10^{-106} \text{N} \cdot \text{m}^{10}}{(2.76 \times 10^{-10} \text{m})^9} = (-8.34 \times 10^{-19} + 0.92 \times 10^{-19}) \text{N} \cdot \text{m} \\ &= -7.42 \times 10^{-19} \text{N} \cdot \text{m} = -7.42 \times 10^{-19} \text{J} \end{aligned}$$

若转换为每摩尔  $\text{NaCl}$  晶体的结合键能, 可得

$$\begin{aligned} E_0 &= -7.42 \times 10^{-19} \text{J} \times 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \\ &= -4.468 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -446.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所得数据与表 1-4 的实验测定值比较接近。

## 五、结合键与性能

材料结合键的类型及键能大小对某些性能有重要的影响, 主要为:

○ 本题所用公式在固体物理教程中有详细介绍。

## 1. 物理性能

熔点的高低代表了材料稳定性的程度。物质加热时，当热振动能足以破坏相邻原子间的稳定结合时，便会发生熔化，所以熔点与键能值有较好的对应关系。由表 1-4 可见：共价键、离子键化合物的熔点较高，其中纯共价键的金刚石具有最高的熔点，金属的熔点相对较低，这是陶瓷材料比金属具有更高热稳定性的根本原因。金属中过渡族金属有较高的熔点，特别是难熔金属 W、Mo、Ta 等熔点更高，这可能起因于内壳层电子未充满，使结合键中有一定比例的共价键混合。具有二次键结合的材料，它们的熔点一定偏低，如聚合物等。

材料的密度与结合键类型有关。大多数金属有高的密度，如铂、钨、金的密度达到工程材料中的最高值，其他如铅、银、铜、镍、铁等的密度也相当高，金属的高密度有两个原因：第一，金属元素有较高的相对原子质量，第二，也是更重要的，金属键的结合方式没有方向性，所以金属原子总是趋于密集排列，就像盒子中的小球经反复摇晃后的排列情况一样，金属常得到简单的原子密排结构。相反，对于离子键或共价键结合的情况，原子排列不可能很致密，共价结合时，相邻原子的个数要受到共价键数目的限制，离子结合则要满足正、负离子间电荷平衡的要求，它们的相邻原子数都不如金属多，所以陶瓷材料的密度较低。聚合物由于其二次键结合，分子链堆垛不紧密，加上组成原子的质量较小（C、H、O），在工程材料中具有最低的密度数据。

此外，金属键使金属材料具有良好的导电性和导热性，而由非金属键结合的陶瓷、聚合物则在固态下不导电，它们可以作为绝缘体或绝热体在工程上应用。

## 2. 力学性能

弹性模量是材料应力-应变曲线上弹性变形段的斜率，在拉伸变形中通常称它为杨氏模量，以  $E$  表示之，其意义为：

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

即  $E$  相当于发生单位弹性变形所需的应力，换句话说，在给定应力下，弹性模量大的材料只发生很小的弹性应变，而弹性模量小的材料则弹性应变大。从微观的角度看，晶体在外力作用下，发生弹性变形对应着原子间距的变化，拉伸时从平衡距离拉开，压缩时则缩短，离开平衡距离后原子间将产生吸引力或排斥力，一旦外力卸除，原子在吸引力或排斥力作用下回到平衡距离  $r_0$ ，晶体恢复原状。这种性质与弹簧很相似，故可把原子结合比喻成很多小弹簧的连结（图 1-9）。结合键能是影响弹性模量的主要因素，结合键能越大，则“弹簧”越

“硬”，原子之间距离的移动所需的外力就越大，即弹性模量越大。结合键能与弹性模量两者间有很好的对应关系。金刚石具有最高的弹性模量值， $E=1000\text{GPa}$ ，其他一些工程陶瓷如碳化物、氧化物、氮化物等结合键能也较高，它们的弹性模量为  $250\sim 600\text{GPa}$ 。由金属键结合的金属材料，弹性模量略低一些，常用金属材料的弹性模量约为  $70\sim 350\text{GPa}$ 。而聚合物由于二次键的作用，弹性模量仅为  $0.7\sim 3.5\text{GPa}$ 。

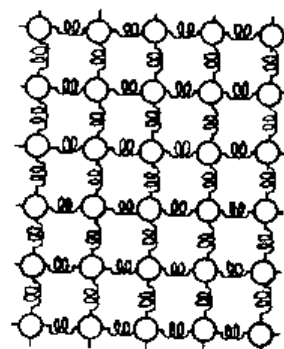


图 1-9 原子间结合力性质的模拟

工程材料的强度与结合键能也有一定的联系，一般来说，结合键能高的，强度也高一些，然而强度在很大程度上还取决于材料的其他结构因素，如材料的组织，因此强度将在更宽的幅度内变化，它

与键能之间的对应关系不如弹性模量明显。材料的塑性与结合键类型有关，金属键赋予材料良好的塑性，而离子键、共价键结合，使塑性变形困难，所以陶瓷材料的塑性很差。

### 第三节 原子排列方式

#### 一、晶体与非晶体

固体材料根据原子（或原子团、分子）的排列可分成两大类：晶体与非晶体（图 1-10）。

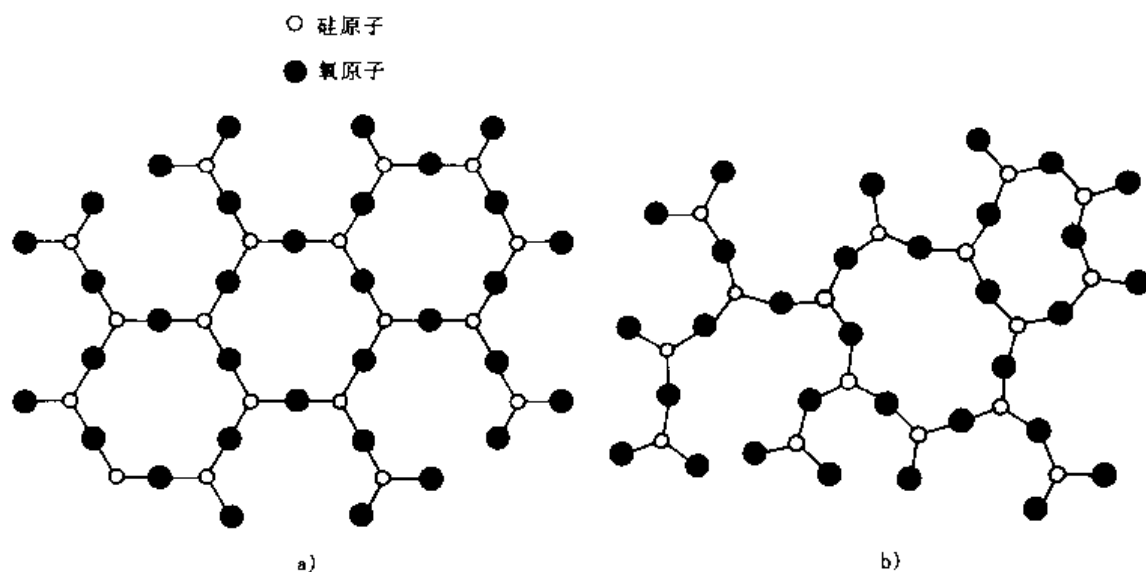


图 1-10 二氧化硅结构示意图

a) 晶态 b) 非晶态

晶体中原子排列是有序的，即原子按某种特定方式在三维空间内周期性地规则重复排列。而非晶体内部原子的排列是无序的，更严格地说，是不存在长程的周期排列（即在微观尺度上可能存在有序的原子团）。晶体与非晶体原子排列方式的差异造成两者性能上的不同特点：晶体由于其空间不同方向上原子排列的特征（原子间距及周围环境）不同，因而沿着不同方向所测得的性能数据亦不同（如导电性、热导率、弹性模量、强度及表面化学性质等），这种性质称为晶体的各向异性。而非晶体在各方向上的原子排列可视为相同，因此沿任何方向测得的性能是一致的，故表现为各向同性。

从液态转变为晶体和非晶体时，两者表现的行为是不同的，对于晶体，如图 1-11 所示，从液态冷却凝固（成固态加热熔化）时具有确定的熔点，并发生体积的突变。而从液态到非晶态固体是一个渐变过程，既无确定的熔点，又无体积的突变。这一现象说明非晶态转变只不过是液态的简单冷却过程，随着

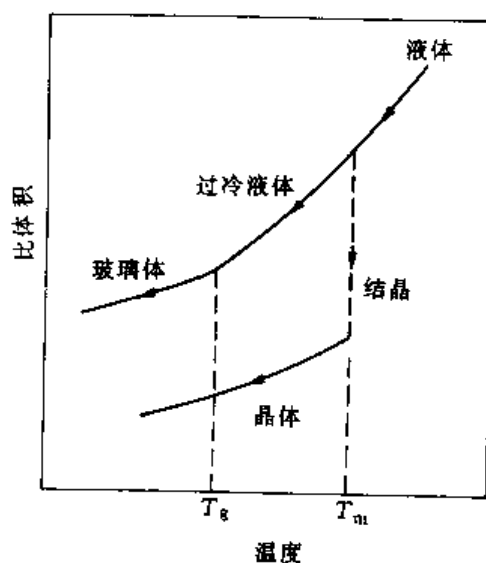


图 1-11 从液态转变为晶体及非晶体的比体积变化

温度的下降，液态的粘度越来越高，当其流动性完全消失时则呈固相，所以没有确定的熔点及体积突变，其原子排列只是保留了液相的特点，无长程的有序排列，故非晶态实质上只是一种过冷的液体，只是其物理性质不同于通常的液体而已。而液体向晶体的转变就不同了，它不是简单的冷却过程，而还具有结构转变（称为结晶），这一原子重排过程是通过在液体中不断形成有序排列的小晶核（形核）以及晶核的逐渐生长（生长）二个过程实现的（图 1-12）。只有在熔点以下晶体才稳定，结晶方能实现，同时从无序到有序排列必然伴随着体积的收缩。此外，结晶时内部常形成很多核心，如图 1-12a 的方形网格所示，它们的结晶取向各不相同，各自生长直到相互接触为止（图 1-12b、c）。相邻小晶体的原子排列方式虽相同，但排列的取向不同，因此在邻接区域原子处于过渡位置，或者说存在着原子的错配情况，这个区域称为晶界，这些小晶体称为晶粒。实际晶体材料都是由很多晶粒组成，称它们为多晶体，在显微镜下观察到的多晶体形貌如图 1-12d 所示。

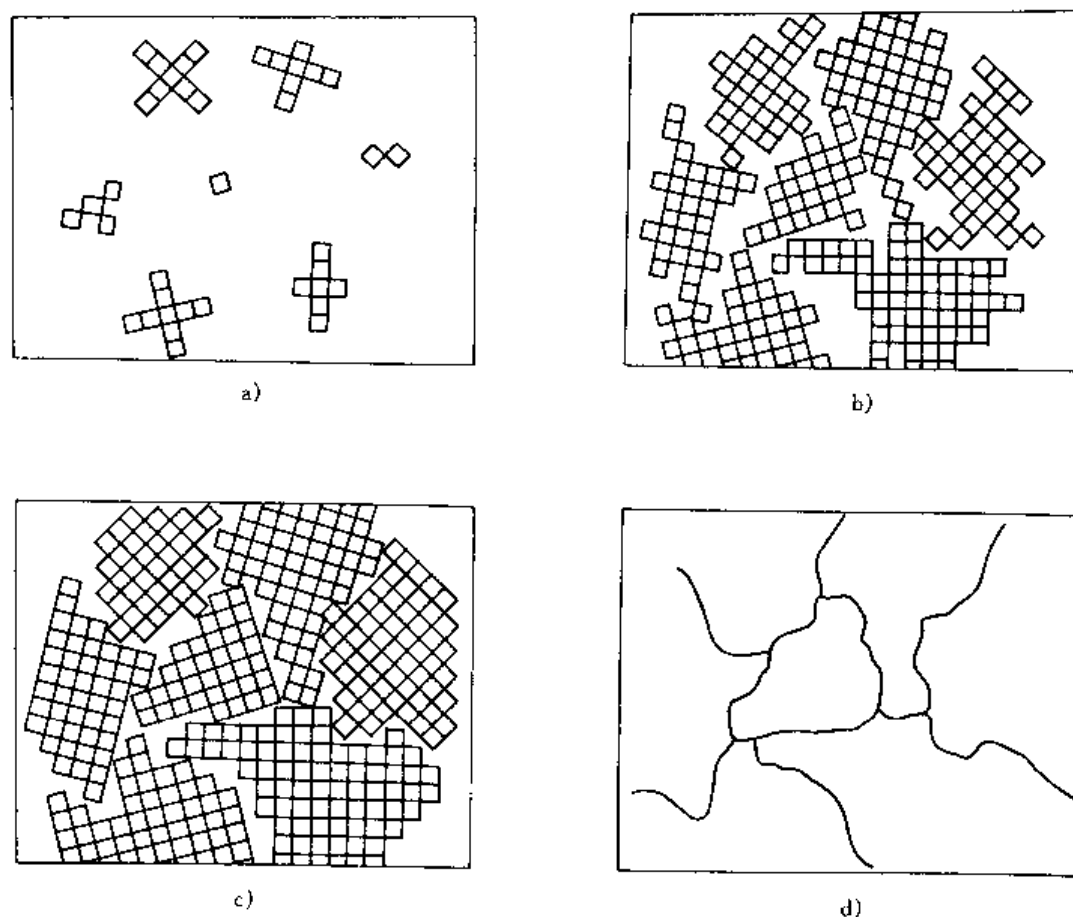


图 1-12 结晶过程示意图及相应的多晶体组织

通常，金属与合金、大部分陶瓷（如氧化物、碳化物、氮化物等）以及少数高分子材料等是晶体材料。而多数高分子材料及玻璃等原子或分子结构较为复杂材料则为非晶体，其中玻璃为复杂氧化物，是典型的非晶体，因此常把玻璃态作为非晶态的代名词。不少陶瓷和聚合物材料常是晶体与非晶体的混合物，两者的比例取决于材料的组成及成型工艺。

## 二、原子排列的研究方法

原子的尺寸极小，用通常的光学显微镜和电子显微镜很难直观地看到材料内部的原子及

其排列方式。材料研究中采用 X 射线或电子束来进行研究,其原理就是光学中的干涉和衍射。已知在物理学中利用这些现象可以测定光栅的间隔,只要知道光的波长就能根据衍射条纹间距计算出光栅上刻痕的间隔。晶体中原子在三维空间有规律的排列,相当一个天然的三维光栅,而 X 射线(或电子束)的波长大约为  $0.1 \sim 0.4\text{nm}$ ,与原子间距相当,所以原子对 X 射线也会发生衍射,在某些确定方向上,因位相相同而加强,而在其他方向上则互相削弱而抵消,从而得到衍射花样。

三维光栅的衍射是个很复杂的问题,布拉格对三维晶体的衍射作了简化处理,他把晶体分解成一系列在空间有不同方位的原子面,晶体的衍射就是一系列二维原子面的衍射,并指出只要满足某些规定的条件,衍射就等效于从不同原子面的对称反射,这一条件可以根据图 1-13 简单推得。当波长为  $\lambda$  的 X 射线以入射角  $\theta$  照射到一组间隔为  $d$  的原子面  $AA'$ 、 $BB'$ ...,则在对称的反射角  $\theta$  位置上, X 射线在各个相继原子面的光程差应等于  $(S\theta + QT)$ ,当光程差等于波长的整数倍  $n\lambda$  时,这些射线就可彼此增强,这一条件的数学描述是:

$$S\theta + QT = 2PQ\sin\theta = n\lambda$$

$$\text{即:} \quad 2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-6)$$

这就是著名的布拉格定律。晶体中很多不同方位的原子面,只要满足这一条件均可发生衍射,根据得到的衍射分布图,便可分析晶体中原子排列的特征(排列方式、原子面间距等)。

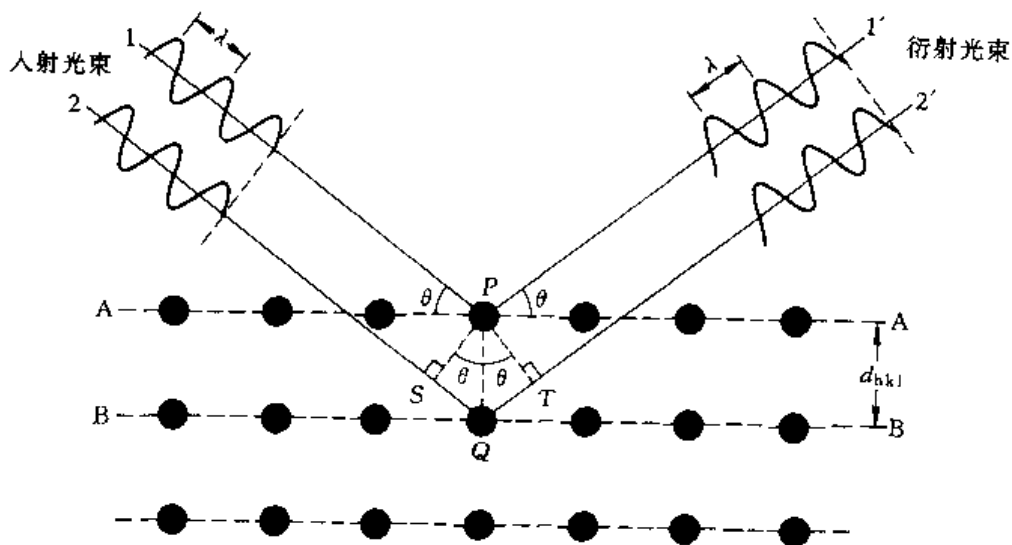


图 1-13 X 射线在原子面  $AA'$  和  $BB'$  上的衍射

图 1-14a 是常用的 X 射线衍射分析仪的示意图,波长为  $\lambda$  的 X 射线从  $T$  处以  $\theta$  角入射至试样  $S$  处,如某原子面正好满足布拉格方程,便在  $C$  处得到加强的衍射束,于是记录仪记录了这一衍射位置及衍射束强度。测试时分析仪可以连续改变试样与入射束的相对角度  $\theta$ ,使更多的原子面有机会满足布拉格条件而得到衍射束。图 1-14b 是  $\text{SiO}_2$  晶体在不同角度  $\theta$  下的衍射强度分布图,在某些角度获得锐利的衍射峰,分别对应于某些原子面的衍射,这是晶体衍射的基本特征,根据它可以分析晶体的原子排列。非晶体的衍射分布则完全不同,  $\text{SiO}_2$  玻璃就不存在锐利的衍射峰,表明原子排列无长程有序的特征。

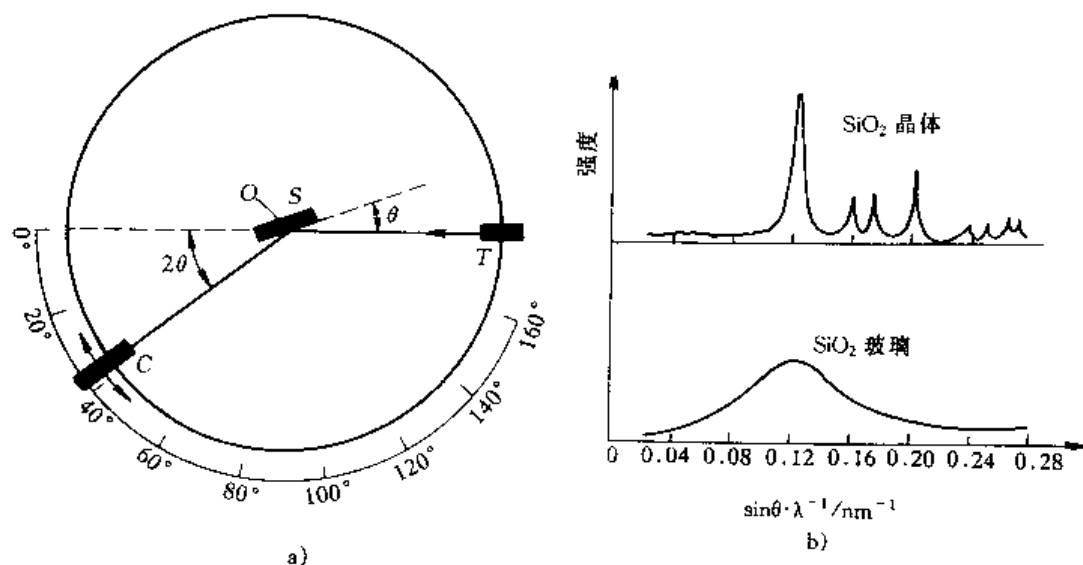


图 1-14 X 射线衍射分析示意及衍射分布图

a) X 射线衍射分析示意图 b)  $\text{SiO}_2$  晶体及非晶体的衍射分布图

## 第四节 晶体材料的组织

实际晶体材料大都是多晶体，由很多晶粒所组成。所谓材料的组织就是指各种晶粒的组合特征，即各种晶粒的相对量、尺寸大小、形状及分布等特征。晶体的组织比原子结合键及原子排列方式更易随成分及加工工艺而变化，是一个影响材料性能的极为敏感而重要的结构因素。

### 一、组织的显示与观察

粗大的组织用肉眼即能观察到，称这类组织为宏观组织，而更多的情况下则要用金相显微镜或电子显微镜才能观察内部的组织，故组织又常称为显微组织或金相组织。观察组织前首先必须对要观察的部位进行反复的磨光和抛光，以获得平整而光滑的表面，然后经化学浸蚀。化学浸蚀的目的是将晶界显示出来，由于晶界处原子往往处于错配位置，它们的能量较晶内原子的高，因此在化学浸蚀下比晶内容易受蚀，形成沟槽（图 1-15），进入沟槽区的光线以很大的角度反射，因而不能进入显微镜，于是沟槽在显微镜下成为黑色的晶界轮廓（图 1-16）。把多晶体内所有的晶界显示出来后就相当于勾画出一幅组织图像，便可研究材料的组织。

### 二、单相组织

具有单一相的组织为单相组织，即所有晶粒的化学组成相同，晶体结构也相同。无疑，纯组元如纯 Fe、纯 Al、或纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等的组织一定是单相的。此外，有些合金中合金元素可以完全溶解于基

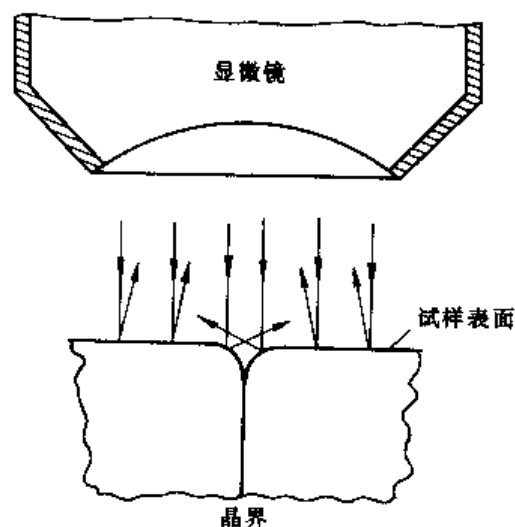


图 1-15 利用显微镜观察材料的组织

体中,形成均匀的合金相,也可形成单相固溶体组织,这种情况很像酒精水溶液或盐水溶液,溶液中各处的成分与结构相同,是单一的相,在固体状态时称为固溶体。

描述单相组织特征的主要有晶粒尺寸及形状。晶粒尺寸对材料性能有重要影响,细化晶粒可以明显提高材料的强度,同时还改善材料的塑性和韧性,因此人们常采用各种措施来细化晶粒。在单相组织中,晶粒的形状取决于各个核心的生长条件,如果每个核心在各个方向上的生长条件接近,最终得到的晶粒在空间三维方向上尺度相当,这一晶粒形状称为等轴晶,在任何方向上切取的磨面,所观察到的组织相近如图 1-16a 所示。相反,如果在特

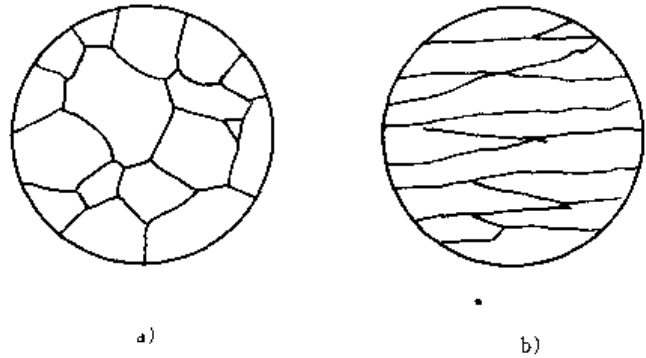


图 1-16 单相组织的两种晶粒形状

a) 等轴晶 b) 柱状晶

定的条件下,空间某一个方向的生长条件明显优于其他二维方向,则最终得到拉长的晶粒形状,称为柱状晶(或杆状晶),在沿着柱状方向切取磨面时,所得的组织如图 1-16b 所示,例如凝固时在容器的底部进行强烈冷却,大的热流形成明显的温度梯度,于是得到垂直于底部的柱状晶,这一技术称为定向凝固。等轴晶使材料的各方向上性能接近,而柱状晶则在各方向上表现出性能的差异,有些情况下沿着“柱”的方向上性能很优越,因此定向凝固技术在工业中已得到应用。此外,晶粒的形状也会随压力加工工艺而变化,例如金属板材在冷轧过程中,等轴晶可能被压扁而成饼状,金属丝材在冷拔过程中,等轴晶被拉成杆状或条状,这些饼状或杆状晶粒在重新加热时,又可能再次转变为等轴状,同时伴随着尺寸的变化。

### 三、多相组织

单相多晶体材料的强度往往很低,因此工程中更多应用的是两相以上的晶体材料,各个相具有不同的成分和晶体结构。由于是多相组织,组织中各个相的组合特征及形貌要比单相组织复杂得多,本书后续各章将介绍各种条件下组织的形成过程及组织的细节,这里仅以两相合金中一些基本的组织形态为例,说明多相合金组织的含义以及组织与性能之间的关系。

图 1-17a 是两相合金的一种典型组织,两个相(或两种组织单元)的晶粒尺度相当,两种晶粒各自成为等轴状,两者均匀地交替分布,此时合金的力学性能取决于两个相或两种组织组成物的相对量及各自的性能,以强度为例,材料的强度  $\sigma$  应等于:

$$\sigma = \sigma_1 \varphi_1 + \sigma_2 \varphi_2 \quad (1-7)$$

其中  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  为两个相的强度值,  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  为两个相的体积分数。

更多的情况下,组织中两个相的晶粒尺度相差甚远,其中尺寸较细的相以球状、点状、片状或针状等形态弥散地分布于另一相晶粒的基体内(图 1-17b)。如果弥散相的硬度明显高于基体相,则将显著地提高材料的强度,与此同时,塑性与韧性必将下降。增加弥散相的相对量,或者在相对量不变的情况下细化弥散相尺寸(即增加弥散相的个数),都会大幅度地提高材料的强度。材料工作者常采取各种措施(如合金化、热处理等),沿着这一思路改变组织,从而提高材料的强度水平,这种强化方法称为弥散强化。

第二相在基体相的晶界上分布又是一种常见的组织特征(图 1-17c),如果第二相非连续地分布于晶界,它对性能的影响并不大,一旦第二相连续分布于晶界形成网状,将对材料性

能产生明显的不利影响。当第二相很脆时，那么不管基体相的塑性有多好，材料将完全表现为脆性；如果第二相的熔点低于材料的热变形温度，则热变形时将由于晶界熔化，使晶粒失去联系，导致“热脆性”。

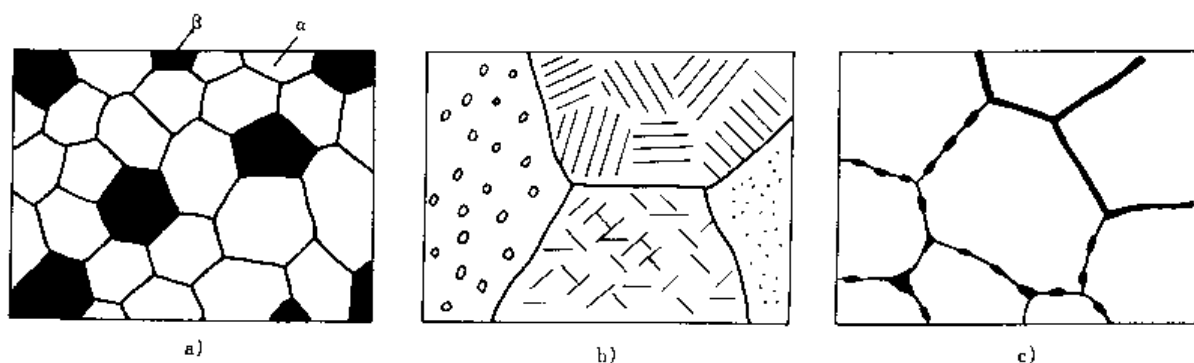


图 1-17 两相组织的一些基本组织形态

从上述组织特征的分析中可以归纳出：所谓组织就是指材料中两个相（或多相）的体积分数为多少，各个相的尺寸、相的形状及分布特征如何。多相组织的实际组织形貌可能比上述情况更复杂，但分析时还是离不开上述基本点。

## 第五节 材料的稳态结构与亚稳态结构

同一种材料在不同条件下可以得到不同的结构，其中能量最低的结构称为稳态结构，或平衡态结构，而能量相对较高的结构则称为亚稳态结构。从热力学的角度来看，能量最低的结构最稳定，因此获得稳态结构最有利。然而，实际上体系存在的结构并不一定是稳态的，很多情况下得到的却是能量较高的亚稳态，这是由结构转变的动力学条件所决定的，因此材料最终得到什么结构必须综合考虑结构形成的热力学条件及动力学条件。

所谓热力学条件是指结构形成时必须沿着能量降低的方向进行，或者说，结构转变必须存在一个推动力，只有这样，过程才能自发进行。例如水从高处自然地往低处流，其位能的降低就是过程的推动力。材料制备及加工过程大多属等温等容或等温等压过程，故伴随于其中的结构转变的推动力可以用自由能描述。对于等温等容反应，通常用亥姆霍兹自由能  $A$  表示推动力，而对等温等压过程则用吉布斯自由能  $G$  表示推动力，热力学第二定律对自发过程的叙述为：只有那些使体系自由能  $A$ （或自由能  $G$ ）减小的过程才能自发进行，用数学式可表示为：

$$\text{等温等容} \quad \Delta A_{T,V} < 0 \quad \text{自发过程} \quad (1-8)$$

$$\text{等温等压} \quad \Delta G_{T,P} < 0 \quad \text{自发过程} \quad (1-9)$$

两种自由能的表达式分别为：

$$\text{（亥姆霍兹）自由能：} \quad A = U - TS$$

$$\text{（吉布斯）自由能：} \quad G = H - TS$$

式中， $U$  为内能、 $H$  为焓、 $S$  为熵、 $T$  为热力学温度。

自发转变的倾向取决于自由能的差值， $\Delta A$  及  $\Delta G$  的绝对值越大，则自发转变的倾向越明显。

然而，热力学条件只预言了过程的可能性，至于过程是否真正实现，热力学并不能回答，因为它并不考虑过程的速度，如果某一过程，从热力学判断推动力很大，但过程的速度却无



限缓慢, 那么此过程也就失去了现实意义, 因此反应是否最终发生还依赖于动力学条件, 即反应速度。任何反应都存在着阻力, 阻力最小的过程总是进行得最快、最容易实现, 所以动力学条件的实质是考虑阻力。

实验表明, 材料制备及加工过程中的冶金反应或结构转变, 它们的反应速度大多可用化学反应动力学的阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程表示, 即在反应速度  $v$  与热力学温度  $T$  之间满足:

$$v = A \exp \frac{-Q}{RT} \quad (1-10)$$

式中,  $R$  为气体常数,  $Q$  为过程的激活能, 它的意义如图 1-18 所示, 要实现从始态到终态的自发转变, 原子首先必须达到激活态, 始态能量与激活态的差值称为激活能, 原子一旦越过激活能垒, 就必然能达到能量较低的终态, 所以可以把激活能看成过程的阻力, 激活能低, 阻力小, 过程易于实现。激活能和温度两项参数都出现在方程式的指数项内, 表明过程速度随温度升高或激活能减小呈指数关系上升 (图 1-19); 而方程中的常数项  $A$  对过程速度的影响相对较小。因此从材料的角度看, 激活能对过程的速度起了决定性的作用。

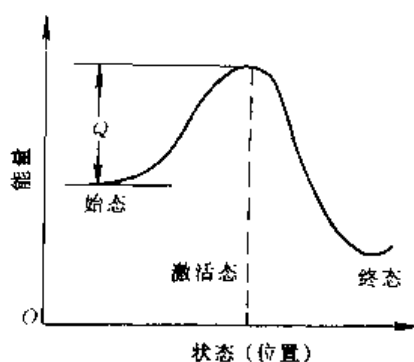


图 1-18 激活能的物理意义

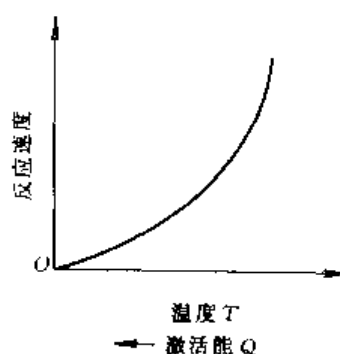


图 1-19 过程速度随激活能减小呈指数关系上升

由上所述, 热力学条件分析了过程的推动力, 而动力学则考虑了阻力的大小, 材料最终得到什么结构取决于何者起支配作用。如果获得稳态结构的转变过程阻力并不大, 那么热力学的推动力就起支配作用, 材料最终得到稳态结构。相反, 如图 1-20 的情况, 稳态转变的阻力 (激活能  $Q_1$ ) 很大, 稳态结构便难以实现, 体系将寻求另一种阻力 (激活能  $Q_2$ ) 较小的转变过程, 尽管其热力学推动力不如稳态转变有利, 但由于阻力小, 动力学起了支配作用, 最终得到亚稳态结构。从原则上讲, 亚稳态结构有可能向稳态结构转变, 以达到能量的最低状态, 但这一转变必须在原子有足够活动能力的前提下才能实现, 而在常温下这一转变往往难以进行, 因此亚稳态结构仍可以保持相对稳定, 甚至长期存在。

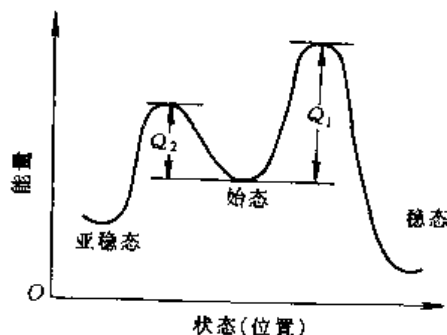


图 1-20 稳态与亚稳态转变的热力学和动力学条件

现举例说明热力学条件和动力学条件对结构的影响, 液体向固体转变可以形成晶体或非晶体, 无序排列的非晶态能量较高, 而晶体的能量较低, 但形成晶体的过程中, 首先要生成

有序排列的小晶核，形核需要克服一定的激活能，因此材料最终是否形成晶体取决于激活能的大小。对于原子排列比较简单的金属，原子重排形成晶核的激活能很小，因此热力学条件起支配作用，得到稳态的晶体。而那些分子结构复杂的玻璃等，原子重排过程较难，形核的激活能高，得不到稳态结构，只能以液体的简单冷却方式得到非晶态亚稳结构。

此外，体系最终得到的结构还取决转变过程的外界条件，如温度、压力、冷却速度等，当然这些因素还是通过改变热力学条件和动力学条件来影响内部结构的。例如当过程的冷却速度十分缓慢时，则在降温的每一瞬间都有足够时间允许原子克服激活能而达到能量最低的稳态结构。在这种情况下， $\text{SiO}_2$  有可能得到稳定的晶态而不是非晶态。反之，如冷却速度不够慢，原子在每一瞬间没有足够的机会克服稳态转变的激活能，则只能实现激活能较小的亚稳态转变，得到亚稳态结构。这种情况在材料加工工艺中是常见的，例如热处理淬火工艺，是将金属材料加热保温后急速冷却的工艺，此时得到的相结构与组织形态完全不同于慢冷状态，因而性能也明显变化，这种工艺在生产中得到广泛应用。又如金属液体在极高的冷却速度下 ( $>10^4 \text{K/s}$ ) 有可能得到非晶玻璃态而不是晶体，因此称为金属玻璃，其特殊的结构使材料获得特殊的性能，在工程上有很好的应用前景。当然这些结构毕竟是亚稳态的，只要条件合适，亚稳态结构会发生分解，逐步向稳态结构过渡，例如：金属玻璃在使用时有可能局部晶化，钢的淬火结构在加热时会发生分解。这些转变使材料的结构及性能变化范围更加扩大，为开发新材料、拓宽材料的应用范围提供了依据，同时在使用中也应注意这些转变带来的不利影响。

## 小 结

本章从四个层次介绍了材料的结构。

**原子结构：**原子核周围的电子按照四个量子数的规定从低能到高能依次排列在不同的量子状态下，同一原子中电子的四个量子数不可能完全相等。根据这一排列次序建立了元素周期表，各个周期中元素的性质呈现相同的周期变化规律，元素在周期表上的位置不仅决定了单个原子的行为，也决定了材料中原子的结合方式以及材料的某些化学性能和物理性能。

**原子结合键：**根据结合力的强弱可以把结合键分为强键（离子键、共价键、金属键）和弱键（范德瓦耳斯键、氢键）两大类，每种结合键有各自的形成条件。具体材料的结合键类型取决于其组成元素的类型及相对量，可能以单一的结合键结合，而更多的情况可能为混合键结合。原子间结合力起源于静电作用力，在作用力为零的平衡距离  $r_0$  处体系达到最低能量，称该能量为结合能（或键能），结合键类型及键能大小对材料熔点、密度、弹性模量、塑性等性能有重要影响。

**原子排列方式：**根据原子排列是否有序分为晶体与非晶体。晶体是通过在液体中形核和生长的过程而形成的，而非晶体的本质是过冷的液体。简单的原子（或分子）结构倾向于形成晶体，而复杂的则形成非晶体。通常利用 X 射线衍射技术来研究原子的排列方式。

**晶体材料的组织：**指材料由几个相（或组织单元）组成，各个相的相对量、尺寸、形状及分布。组织对材料的强度、塑性等有重要影响。组织比原子结合键及排列方式更易随加工工艺而变化，是非常敏感而重要的结构因素。

根据能量高低可分为稳态结构与亚稳态结构。材料得到的结构是稳态或亚稳态，取决于转变过程的推动力和阻力（即热力学条件和动力学条件），阻力小时得到稳态结构，阻力很大

时则得到亚稳态结构。亚稳态结构可能长期保持相对稳定,但在合适条件下有可能逐步向稳态结构过渡。

## 习 题

1. 原子中的电子按照什么规律排列?什么是泡利不相容原理?
2. 下述电子排列方式中,哪一个是惰性元素、卤族元素、碱族、碱土族元素及过渡金属?
  - (1)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^1 \ 4s^2$
  - (2)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4 \ 3s^2 \ 3p^6$
  - (3)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^3$
  - (4)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2$
  - (5)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4 \ 3s^2 \ 3p^4 \ 3d^2 \ 4s^2$
  - (6)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^2$
3. 稀土元素电子排列的特点是什么?为什么它们处于周期表的同一空格内?
4. 简述一次键与二次键的差异。
5. 描述氢键的本质,什么情况下容易形成氢键。
6. 为什么金属键结合的固体材料的密度比离子键或共价键固体为高?
7. 应用式(1-2)~(1-5)计算  $Mg^{2+}O^{2-}$  离子对的结合键能,以及每摩尔  $MgO$  晶体的结合键能。假设离子半径为  $r_{Mg^{2+}} = 0.065nm$ ;  $r_{O^{2-}} = 0.140nm$ ;  $n=7$ 。
8. 计算下列晶体的离子键与共价键的相对比例
  - (1) NaF
  - (2) CaO
9. 什么是单相组织?什么是两相组织?以它们为例说明显微组织的含义以及显微组织对性能的影响。
10. 说明结构转变的热力学条件与动力学条件的意义,说明稳态结构与亚稳态结构之间的关系。
11. 归纳并比较原子结构、原子结合键、原子排列方式以及晶体的显微组织等四个结构层次对材料性能的影响。

## 参 考 文 献

- 1 Anderson J C, Leaver K D, Rawlings R D, Alexander J M. Materials Science. 4th ed. London: Chapman and Hall, 1990
- 2 Callister W D. Materials Science and Engineering. An Introduction, 2nd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1990
- 3 Smith W F. Principles of Materials Science and Engineering. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1986
- 4 Vernon J. Introduction to Engineering Materials. 3rd ed. Macmillan Education Ltd. 1992
- 5 Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials. Vol. 1, Oxford Pergamon, 1980
- 6 Cottrell A. An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London: Edward Arnold Ltd, 1975
- 7 印永嘉等编. 物理化学简明教程. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1992

## 第二章 材料中的晶体结构

上章已提到固体材料按其原子（离子或分子）的聚集状态，可分为晶体和非晶体两大类。多数材料在固态下通常都以晶体形式存在，依结合键类型不同，晶体可分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体，不同晶体材料的结构不同。晶体中原子（离子或分子）在三维空间的具体排列方式称为晶体结构。材料的性质通常都与其晶体结构有关，因此研究和控制材料的晶体结构，对制造、使用和发展材料均具有重要的意义。本章将首先介绍晶体学的基础知识，然后讨论纯金属晶体、离子晶体和共价晶体的结构。

### 第一节 晶体学基础

#### 一、空间点阵和晶胞

在实际晶体中，由于组成晶体的物质质点及其排列的方式不同，可能存在的晶体结构有无限多种。由于晶体结构的种类繁多，不便于对其规律进行全面地系统性研究，故人为地将晶体结构抽象为空间点阵。所谓空间点阵是指由几何点在三维空间作周期性的规则排列所形成的三维阵列。构成空间点阵的每一个点称为阵点或结点。为了表达空间点阵的几何规律，常人为地将阵点用一系列相互平行的直线连接起来形成空间格架，称之为晶格，如图 2-1 所示。构成晶格的最基本单元称为晶胞，图 2-1b 的右上方用粗黑线所标出的小平行六面体就是这种晶格的晶胞。可见，晶胞在三维空间重复堆砌就构成了空间点阵。

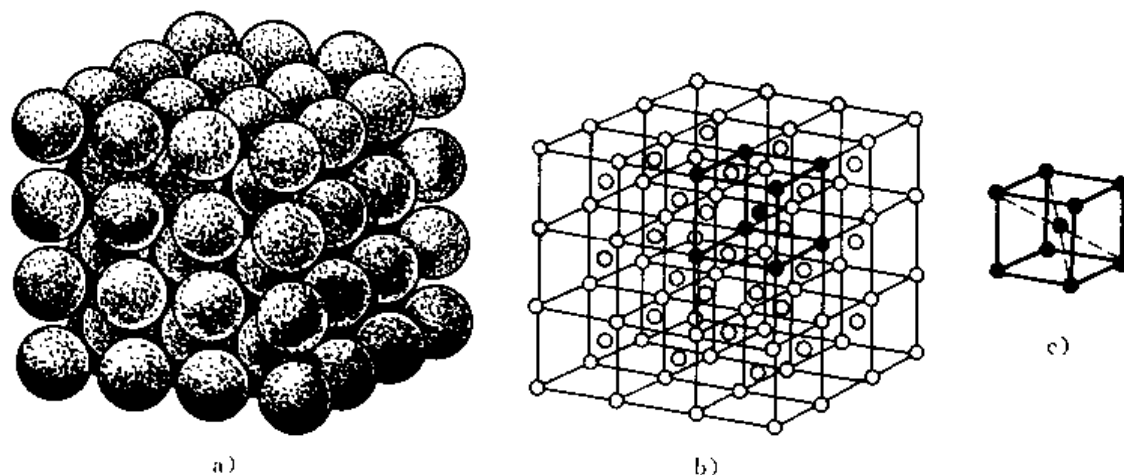


图 2-1 晶体 a)、晶格 b) 和晶胞 c)

应该指出，在同一空间点阵中可以选取多种不同形状和大小的平行六面体作为晶胞，如图 2-2 所示。为统一起见，规定在选取晶胞时应满足下列条件：①要能充分反映整个空间点阵的对称性；②在满足①的基础上，晶胞要具有尽可能多的直角；③在满足①、②的基础上，所选取的晶胞体积要最小。根据这些原则，所选出的晶胞可分为简单晶胞（亦称初级晶胞）和复合晶胞（亦称非初级晶胞）。简单晶胞即只在平行六面体的八个角顶上有阵点，而每个角顶上的阵点又分属于八个简单晶胞，故每个简单晶胞中只含有一个阵点。复合晶胞除在平行六

面体的八个角顶上有阵点外，在其体心、面心或底心等位置上也有阵点，因此每个复合晶胞中含有一个以上的阵点。

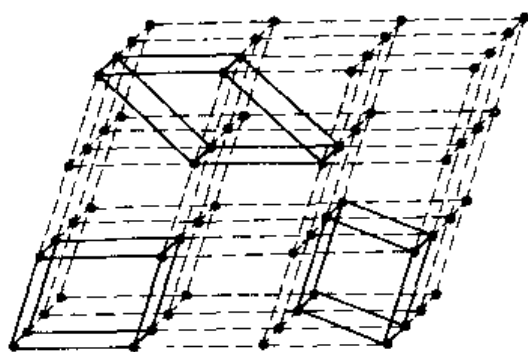


图 2-2 在同一点阵中选取不同的晶胞

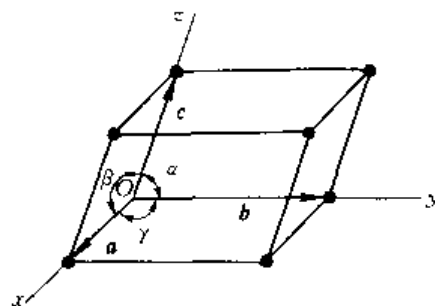


图 2-3 晶胞、晶轴和点阵矢量

为描述晶胞的形状和大小，在建立坐标系时通常以晶胞角上的某一阵点为原点，以该晶胞上过原点的三个棱边为坐标轴  $x, y, z$ （称为晶轴），则晶胞的形状和大小即可由这三个棱边的长度  $a, b, c$ （称为点阵常数）及其夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  这六个参数完全表达出来，见图 2-3。显然，只要任选一个阵点为原点，将  $a, b, c$  三个点阵矢量（称为基矢）作平移，就可得到整个点阵。点阵中任一阵点的位置均可用下列矢量表示：

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2-1)$$

式中， $\mathbf{r}_{uvw}$  为由原点到某阵点的矢量； $u, v, w$  分别为沿三个点阵矢量方向平移的基矢数，亦即阵点在  $x, y, z$  轴上的坐标值。

## 二、晶系和布拉菲点阵

在晶体学中，常根据晶胞外形即棱边长度之间的关系和晶轴之间的夹角情况对晶体进行分类。如分类时只考虑  $a, b, c$  是否相等， $\alpha, \beta, \gamma$  是否相等及它们是否呈直角等因素，而不涉及晶胞中原子的具体排列情况，这样可将所有晶体分成七种类型，或称七个晶系，见表 2-1。1848 年布拉菲 (A. Bravais) 根据“每个阵点的周围环境相同”的要求，用数学分析法证明晶体中的空间点阵只有 14 种，并称之为布拉菲点阵。其晶胞如图 2-4 所示，表 2-1 则把它们归属于七个晶系。

## 三、晶向指数和晶面指数

在材料科学中，讨论有关晶体的生长、变形和固态相变等问题时，常要涉及到晶体中的某些方向（晶向）和某些平面（晶面）。空间点阵中各阵点列的方向代表晶体中原子列的方向，称为晶向。通过空间点阵中的任意一组阵点的平面代表晶体中的原子平面，称为晶面。为

表 2-1 14 种布拉菲点阵与七个晶系

布拉菲点阵	晶系	棱边长度与夹角关系	与图 2-4 中对应的标号
简单立方	立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1
体心立方			2
面心立方			3
简单四方	四方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4
体心四方			5
简单菱方	菱方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	6
简单六方	六方	$a=b, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	7
简单正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	8
底心正交			9
体心正交			10
面心正交			11
简单单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$	12
底心单斜			13
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	14

方便起见,人们通常用一种符号即晶向指数和晶面指数来分别表示不同的晶向和晶面。国际上通用的是密勒 (Miller) 指数。

### 1. 晶向指数

晶向指数是表示晶体中点阵方向的指数,由晶向上阵点的坐标值决定。其确定步骤如下:

(1) 建立坐标系 如图 2-5 所示,以晶胞中待定晶向上的某一阵点  $O$  为原点,以过原点的晶轴为坐标轴,以晶胞的点阵常数  $a, b, c$  分别为  $x, y, z$  坐标轴的长度单位,建立坐标系。

(2) 确定坐标值 在待定晶向  $OP$  上确定距原点最近的一个阵点  $P$  的三个坐标值。

(3) 化整并加方括号 将三个坐标值化为最小整数  $u, v, w$ , 并加方括号,即得待定晶向  $OP$  的晶向指数  $[uvw]$ 。如果  $u, v, w$  中某一数为负值,则将负号标注在该数的上方。

对于晶向指数需作如下说明:①一个晶向指数代表着相互平行、方向一致的所有晶向;②若晶体中两晶向相互平行但方向相反,则晶向指数中的数字相同,而符号相反。如  $[11\bar{2}]$  和  $[\bar{1}\bar{1}2]$  等;③晶体中

原子排列情况相同但空间位向不同的一组晶向称为晶向族,用  $\langle UVW \rangle$  表示。例如立方晶系中的  $[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]$  八个晶向是立方体中四个体对角线的方向,它们的原子排列情况完全相同,属于同一晶向族,故用  $\langle 111 \rangle$  表示。如果不是立方晶系,改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等同的。如正交晶系中,  $[100], [010], [001]$  这三个晶向就不是等同晶向,因为在这三个晶向上的原子间距分别为  $a, b, c$ , 其上的原子排列情况不同,性质亦不同,所以不能属于同一晶向族。

### 2. 晶面指数

晶面指数是表示晶体中点阵平面的指数,由晶面与三个坐标轴的截距值所决定。其确定

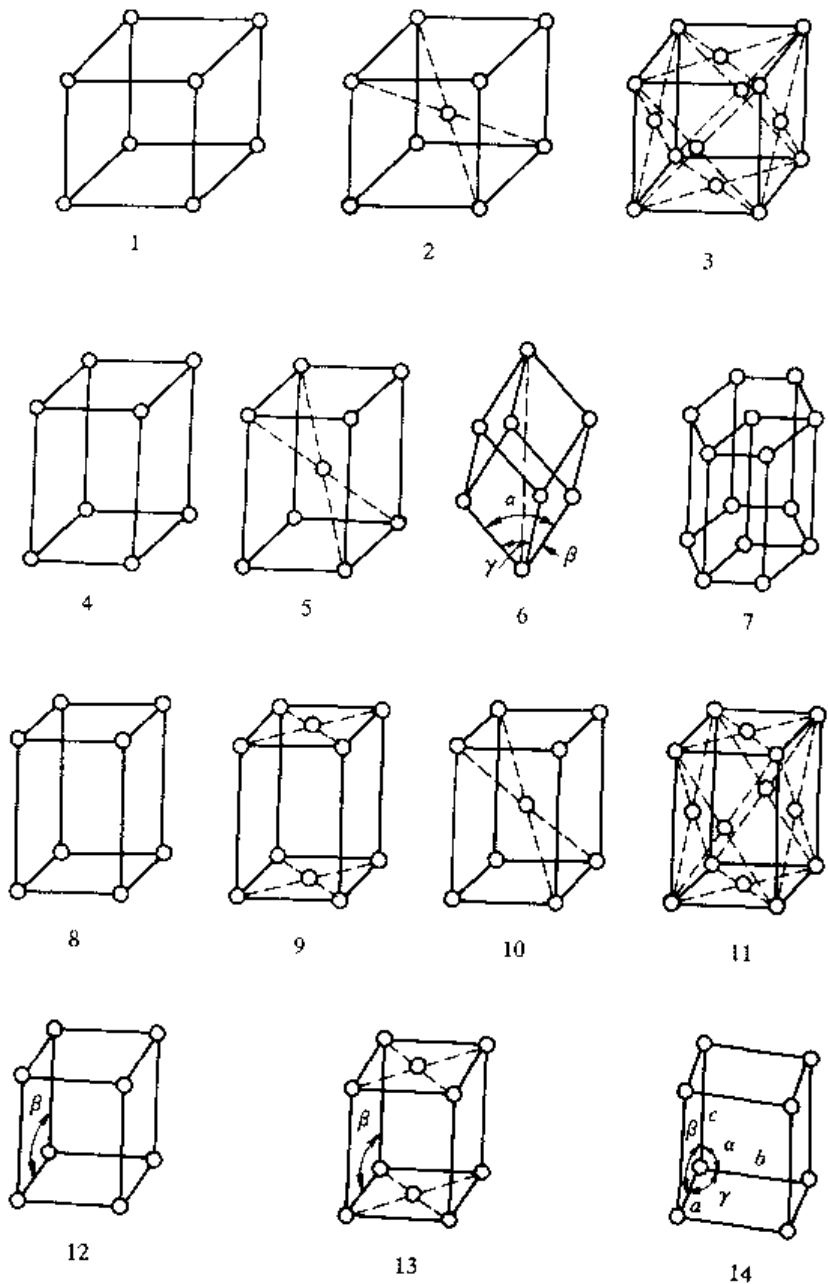


图 2-4 14 种布拉菲点阵的晶胞

步骤如下：

(1) 建坐标 如图 2-6 所示，以晶胞的某一阵点  $O$  为原点，以过原点的晶轴为坐标轴，以点阵常数  $a, b, c$  为三个坐标轴的长度单位，建立坐标系。但应注意，坐标原点的选取应便于确定截距，且不能选在待定晶面上。

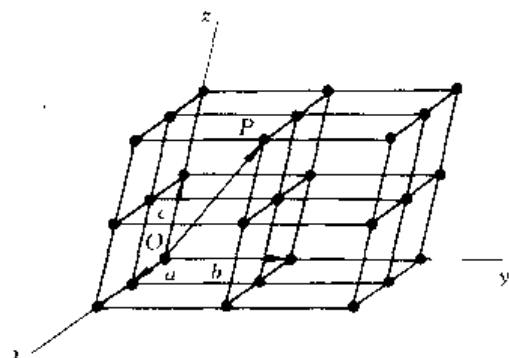


图 2-5 晶向指数的确定

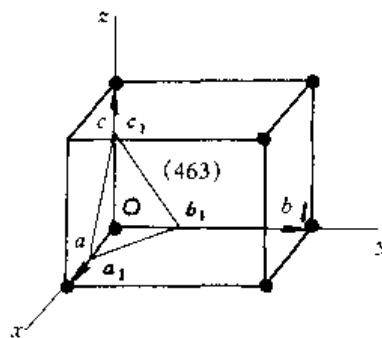


图 2-6 晶面指数的确定

$$Oa_1 = \frac{1}{2}a \quad Ob_1 = \frac{1}{2}b \quad Oc_1 = \frac{1}{2}c$$

(2) 求截距 求出待定晶面在三个坐标轴上的截距。如果该晶面与某坐标轴平行，则其截距为  $\infty$ 。

(3) 取倒数 取三个截距值的倒数。

(4) 化整并加圆括号 将上述三个截距的倒数化为最小整数  $h, k, l$ ，并加圆括号，即得待定晶面的晶面指数  $(hkl)$ 。如果晶面在坐标轴上的截距为负值，则将负号标注在相应指数的上方。

对于晶面指数需作如下说明：①晶面指数  $(hkl)$  不是指一个晶面，而是代表着一组相互平行的晶面；②平行晶面的晶面指数相同，或数字相同而正负号相反，如  $(hkl)$  与  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ；③晶体中具有等同条件（即这些晶面上的原子排列情况和晶面间距完全相同）而只是空间位向不同的各组晶面称为晶面族，用  $\{hkl\}$  表示。晶面族  $\{hkl\}$  中所有晶面的性质是等同的，并且可以用  $h, k, l$  三个数字的排列组合方法求得。例如立方晶系中：

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1)$$

对于正交晶系，由于晶面  $(100), (010), (001)$  上原子排列情况不同，晶面间距不等，故不属于同一晶面族。④在立方晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直，例如  $[100] \perp (100)$ ， $[111] \perp (111)$  等，但此关系不适用于其他晶系。

### 3. 六方晶系的晶向指数和晶面指数

为了更清楚地表明六方晶系的对称性，对六方晶系的晶向和晶面通常采用密勒-布拉菲 (Miller-Bravais) 指数表示。如图 2-7 所示，该种表示方法是采用  $a_1, a_2, a_3$  和  $c$  四个坐标轴， $a_1, a_2$  和  $a_3$  位于同一底面上，并互成  $120^\circ$ ， $c$  轴与底面垂直。晶面指数的标定方法与三轴坐标系相同，但需用  $(hkil)$  四个数来表示。如密排六方晶胞的上基面在四个轴上的截距为： $a_1 = \infty, a_2 = \infty, a_3 = \infty, c = 1$ 。分别取倒数后即可求得该面的晶面指数为  $(0001)$ 。用同样的方法可以求出其他各晶面的晶面指数 (图 2-7a)。

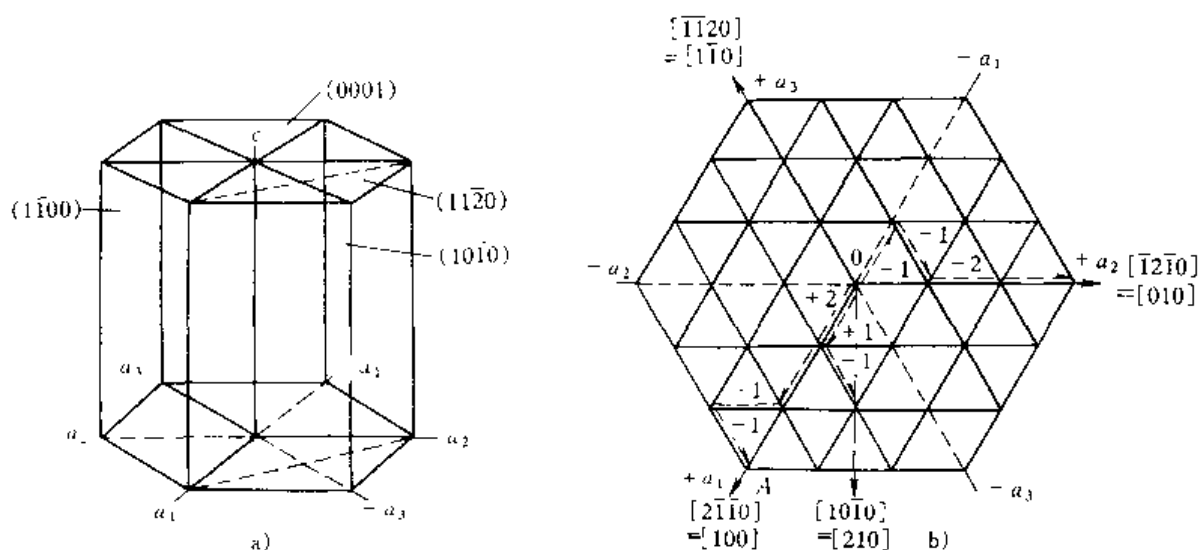


图 2-7 六方晶系的晶面指数 (a) 和晶向指数 (b)

应该指出, 位于同一平面上的  $h, k, i$  三个坐标数中必定有一个是不独立的, 可以证明它们之间存在下列关系:

$$i = -(h + k) \quad (2-2)$$

同样, 在四轴坐标系中晶向指数的确定方法也和三轴坐标系相同, 但需要用  $[uv tw]$  四个数来表示。并且  $u, v, t$  中也只能有两个是独立的, 它们之间存在下列关系:

$$t = -(u + v) \quad (2-3)$$

根据上述关系, 晶向指数的标定步骤如下: 从原点出发, 沿着平行于四个晶轴的方向依次移动, 使之最后达到待定晶向上的某一结点。移动时必须选择适当的路线, 使沿  $a_3$  轴移动的距离等于沿  $a_1, a_2$  两轴移动的距离之和的负值, 将各方向移动距离化为最小整数值, 加上方括号, 即为此晶向的晶向指数。如图 2-7b 中  $OA$  晶向的晶向指数为  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 。这种方法的优点是由晶向指数画晶向时特别方便, 且等同晶向可以从晶向指数上反映出来。但用此法标定晶向指数比较麻烦, 通常是先用三轴坐标系标出待定晶向的晶向指数  $[UVW]$ , 然后再按式 (2-4) 换算成四轴坐标系的晶向指数  $[uv tw]$ 。

$$u = (2U - V)/3, v = (2V - U)/3, t = -(U + V)/3, w = W \quad (2-4)$$

#### 4. 晶面间距

晶面间距是指相邻两个平行晶面之间的距离。晶面间距越大, 晶面上原子的排列就越密集, 晶面间距最大的晶面通常是原子最密排的晶面。晶面族  $\{hkl\}$  指数不同, 其晶面间距亦不相同, 通常是低指数的晶面其间距较大。晶面间距  $d_{hkl}$  与晶面指数  $(hkl)$  和点阵常数  $(a, b, c)$  之间有如下关系:

正交晶系	$d_{hkl} = 1/[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]^{1/2}$	(2-5)
四方晶系	$d_{hkl} = 1/[(h^2 + k^2)/a^2 + (l/c)^2]^{1/2}$	
立方晶系	$d_{hkl} = a/[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$	
六方晶系	$d_{hkl} = 1/[(4/3)(h^2 + hk + k^2)/a^2 + (l/c)^2]^{1/2}$	

#### 5. 晶带

相交和平行于某一晶向直线的所有晶面的组合称为晶带。此直线叫做晶带轴。同一晶带



中的晶面叫做共带面。晶带用晶带轴的晶向指数表示。同一晶带的晶面，其晶面指数和晶面间距可能完全不同，但它们都与晶带轴平行，亦即共带面法线均垂直于晶带轴。可以证明晶带轴  $[uvw]$  与该晶带中任一晶面  $(hkl)$  之间均满足下列关系：

$$hu + kv + lw = 0 \quad (2-6)$$

凡满足式 (2-6) 的晶面都属于以  $[uvw]$  为晶带轴的晶带，此称为晶带定律。据此可得如下推论：

(1) 已知两不平行晶面  $(h_1k_1l_1)$  和  $(h_2k_2l_2)$  则由其决定的晶带轴  $[uvw]$  由下式求得：

$$u = k_1l_2 - k_2l_1, v = l_1h_2 - l_2h_1, w = h_1k_2 - h_2k_1 \quad (2-7)$$

(2) 已知两不平行晶向  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$  则由其决定的晶面指数  $(hkl)$  由下式求得：

$$h = v_1w_2 - v_2w_1, k = w_1u_2 - w_2u_1, l = u_1v_2 - u_2v_1 \quad (2-8)$$

**例题** 在一个面心立方晶胞中画出  $[012]$  和  $[\bar{1}23]$  晶向。

**解：**为了在一个晶胞中表示出不同指数的晶向，首先应将晶向指数中的三个数值分别除以三个数中绝对值最大的一个数的正值，如  $[012]$  的各个指数除以 2 得 0, 1/2, 1； $[\bar{1}23]$  的各个指数除以 3 得 1/3, -2/3, 1，此即晶向上的某点在各坐标轴上的坐标值。然后根据各坐标值的正负情况建立坐标系， $[012]$  的坐标值均为正值，故其坐标原点应选在  $O_1$  点； $[\bar{1}23]$  在  $x$  和  $z$  轴上的坐标值为正值，而在  $y$  轴上的坐标值为负值，故其坐标原点应选在  $O_2$  点，这样可在不改变坐标轴方向的情况下，使所画出的晶向位于同一个晶胞之内。最后根据坐标值分别确定出由两个晶向指数所决定的坐标点  $P_1$  和  $P_2$ ，并分别连接  $O_1$  和  $P_1$ ， $O_2$  和  $P_2$ ，即得由两晶向指数所表示的晶向  $O_1P_1$  和  $O_2P_2$ ，如图 2-8 所示。

**例题** 在一个面心立方晶胞中画出  $(012)$  和  $(\bar{1}23)$  晶面。

**解：**为了在一个晶胞中表示出不同指数的晶面，首先应将晶面指数中的三个数值分别取倒数，如  $(012)$  的各个指数分别取倒数后得  $\infty, 1, 1/2$ ； $(\bar{1}23)$  的各个指数分别取倒数后得 1, -1/2, 1/3，此即晶面在三个坐标轴上的截距。然后根据各截距的正负情况建立坐标系， $(012)$  的坐标原点应选在  $O_3$  点， $(\bar{1}23)$  的坐标原点应选在  $O_4$  点，这样可在不改变坐标轴方向的情况下，使所画出的晶面位于同一个晶胞之内。最后根据截距分别确定出由两个晶面指数所决定的晶面在各个坐标轴上的坐标点  $x_3, y_3, z_3$  和  $x_4, y_4, z_4$ ，并分别连接  $x_3, y_3, z_3$  和  $x_4, y_4, z_4$ ，即得由两晶面指数所表示的晶面，如图 2-9 所示。

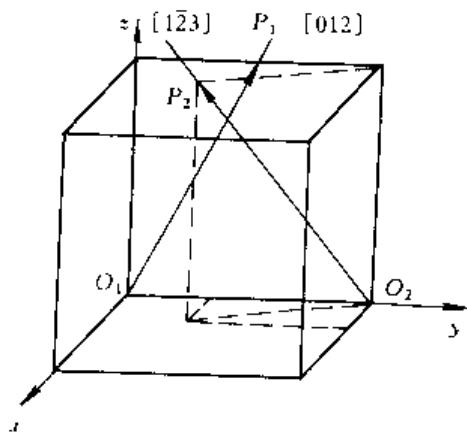


图 2-8  $[012]$  和  $[\bar{1}23]$  晶向的确定

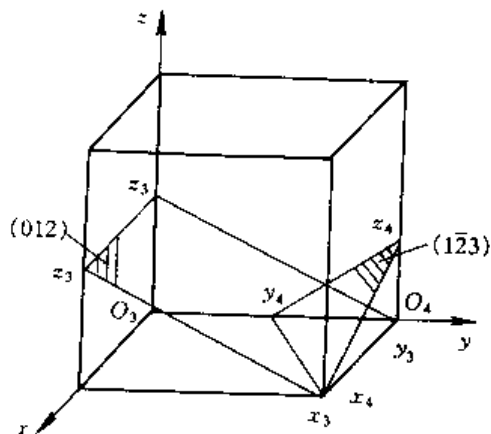


图 2-9  $(012)$  和  $(\bar{1}23)$  晶面的确定

## 第二节 纯金属的晶体结构

### 一、典型金属的晶体结构

金属晶体中的结合键是金属键，由于金属键没有方向性和饱和性，使大多数金属晶体都具有排列紧密、对称性高的简单晶体结构。最常见的典型金属通常具有面心立方（A1 或 fcc）、体心立方（A2 或 bcc）和密排六方（A3 或 hcp）三种晶体结构。如把金属原子看成刚性球，则这三种晶体结构的晶胞分别如图 2-10、图 2-11、图 2-12 所示。

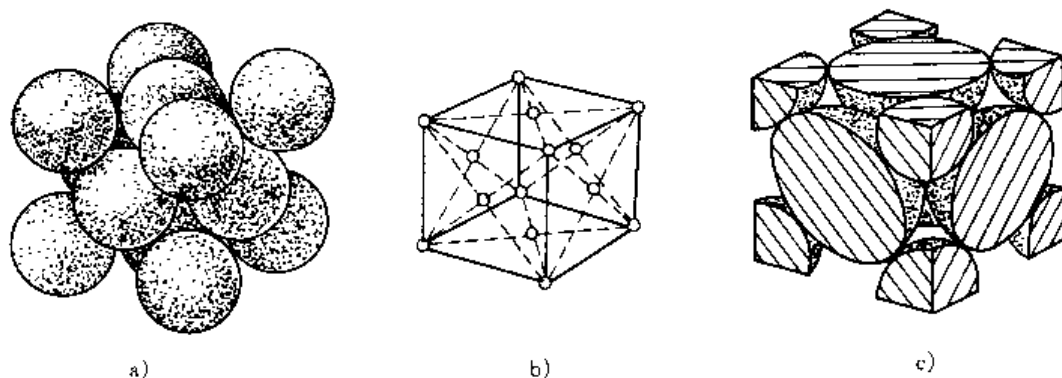


图 2-10 面心立方结构

a) 刚球模型 b) 晶胞模型 c) 晶胞中的原子数 (示意图)

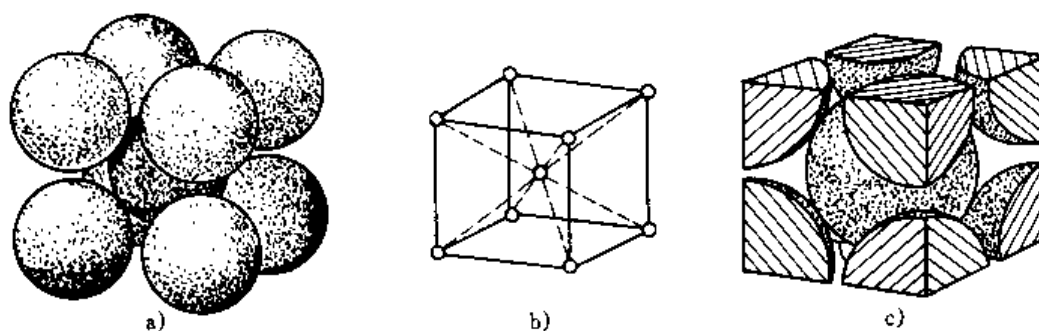


图 2-11 体心立方结构

a) 刚球模型 b) 晶胞模型 c) 晶胞中的原子数 (示意图)

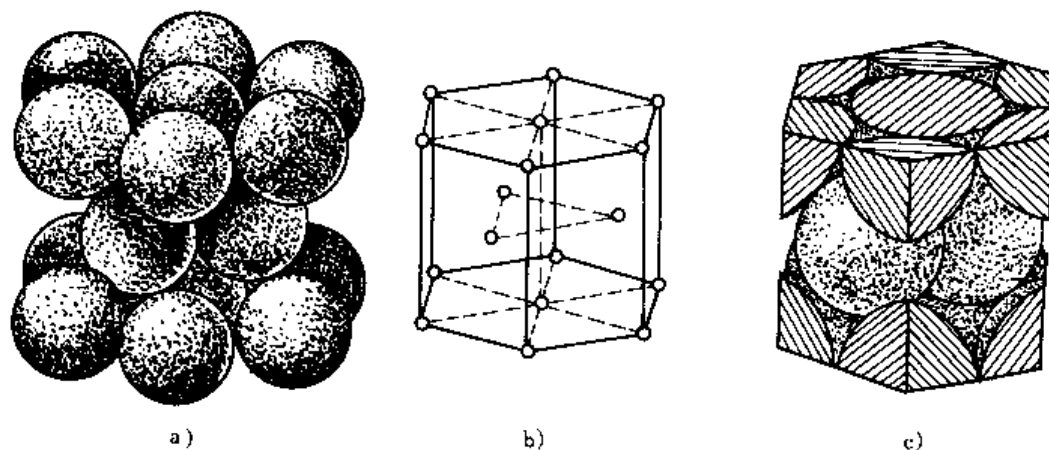


图 2-12 密排六方结构

a) 刚球模型 b) 晶胞模型 c) 晶胞中的原子数 (示意图)

## 1. 原子的堆垛方式

由图 2-10a、图 2-11a、图 2-12a 可见，三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方向，如表 2-2 所示。各种原子密排面在空间沿其法线方向一层层平行堆垛即可分别构成上述三种晶体结构。由图 2-13 和图 2-14 可以看出，面心立方结构中  $\{111\}$  晶面和密排六方结构中  $\{0002\}$  晶面上的原子排列情况完全相同。若将第一层密排面上原子排列的位置用字母 A 表示，则在 A 面上每三个相邻原子之间就有一个空隙，并有  $\triangle$  型和  $\nabla$  型两种，分别用字母 B 和 C 表示。A 层以上的原子可以有两种堆垛方式：可能处于  $\triangle$  型空隙的位置，也可能处于  $\nabla$  型空隙的位置。假设第二层原子（B 层）处于  $\triangle$  型空隙的位置，若第三层原子（C 层）排在第一层原子的  $\nabla$  型空隙的位置处，则密排面的堆垛顺序为 ABCABC...（图 2-13a），这种堆垛方式即为面心立方结构。当沿面心立方晶胞的体对角线  $[1\bar{1}1]$  方向观察时，就可清楚地看到  $(1\bar{1}1)$  晶面的这种堆垛方式（图 2-13b）。若第三层原子又排在 A 的位置，则密排面的堆垛顺序为 ABAB...（图 2-14a），这种堆垛方式即为密排六方结构。当沿密排六方晶胞的  $[001]$  方向观察时，也就可清楚地看到  $(0001)$  晶面的这种堆垛方式（图 2-14b）。这两种结构的堆垛方式虽不同，但都是最紧密的排列，都具有相同的配位数和致密度（表 2-2）。

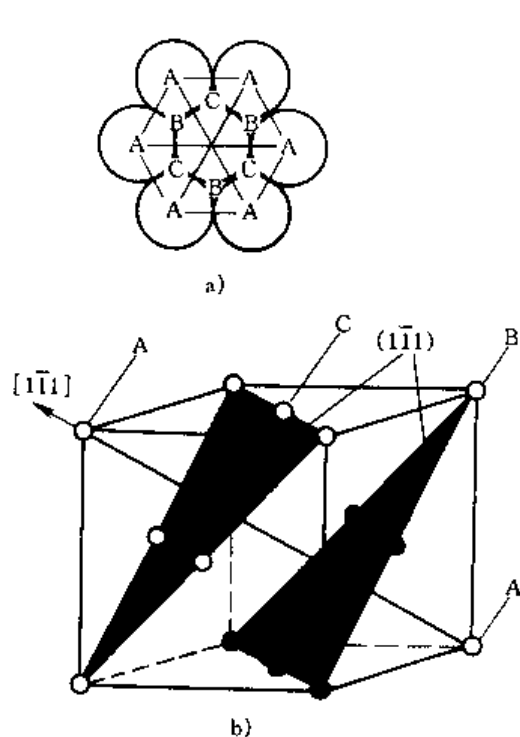


图 2-13 面心立方结构中原子的堆垛方式

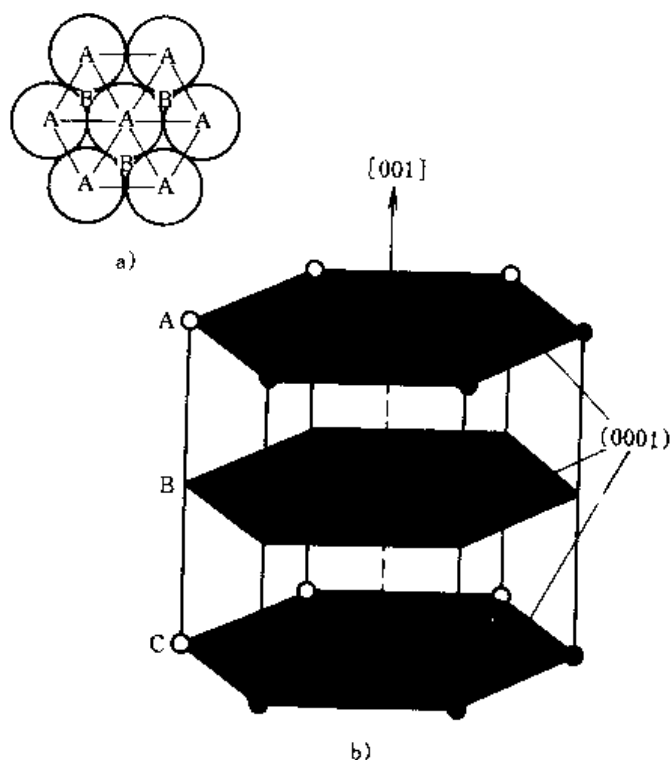
a)  $(1\bar{1}1)$  晶面的堆垛 b) 面心立方晶胞

图 2-14 密排六方结构中原子的堆垛方式

a)  $(0001)$  晶面的堆垛 b) 密排六方晶胞

表 2-2 三种典型金属晶体结构的特征

晶体类型	原子密排面	原子密排方向	晶胞中的原子数	配位数 CN	致密度 K
A1(fcc)	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$	4	12	0.74
A2(bcc)	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$	2	8, $(8+6)$	0.68
A3(hcp)	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6	12	0.74

## 2. 点阵常数

晶胞的棱边长度  $a, b, c$  称为点阵常数。如把原子看作半径为  $r$  的刚性球, 则由几何学知识即可求出  $a, b, c$  与  $r$  之间的关系:

$$\begin{aligned} \text{体心立方结构 } (a=b=c) \quad & a=4(\sqrt{3}/3)r \\ \text{面心立方结构 } (a=b=c) \quad & a=2(\sqrt{2})r \\ \text{密排六方结构 } (a=b \neq c) \quad & a=2r \end{aligned} \quad (2-9)$$

点阵常数的单位是 nm,  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。

具有三种典型晶体结构的常见金属及其点阵常数如表 2-3 所示。对于密排六方结构, 按原子为等径刚球模型可计算出其轴比为  $c/a=1.633$ , 但实际金属的轴比常偏离此值(表 2-3), 这说明视金属原子为等径刚球只是一种近似假设。实际上原子半径随原子周围近邻的原子数和结合键的变化而变化。

表 2-3 一些重要金属的点阵常数<sup>①</sup>

金属	点阵类型	点阵常数/nm	金属	点阵类型	点阵常数/nm
Al	A1	0.40496	W	A2	0.31650
γ-Fe	A1	0.36168(916°C)	Be	A3	$a$ 0.22856 $c/a$ 1.5677
Ni	A1	0.35236			$c$ 0.35832
Cu	A1	0.36147	Mg	A3	$a$ 0.32094 $c/a$ 1.6235
Rh	A1	0.38044			$c$ 0.52105
Pt	A1	0.39239	Zn	A3	$a$ 0.26649 $c/a$ 1.8563
Ag	A1	0.40857			$c$ 0.49468
Au	A1	0.40788	Cd	A3	$a$ 0.29788 $c/a$ 1.8858
V	A2	0.30782			$c$ 0.56167
Cr	A2	0.28846	α-Ti	A3	$a$ 0.29444 $c/a$ 1.5873
α-Fe	A2	0.28664			$c$ 0.46737
Nb	A2	0.33007	α-Co	A3	$a$ 0.2502 $c/a$ 1.623
Mo	A2	0.31468			$c$ 0.4061

(1) 除注明温度外, 均为室温数据。

## 3. 晶胞中的原子数

由图 2-10c、图 2-11c、图 2-12c 可以看出, 位于晶胞顶角处的原子为几个晶胞所共有, 而位于晶胞面上的原子为两个相邻晶胞所共有, 只有在晶胞体内的原子才为一个晶胞所独有。每个晶胞所含有的原子数 ( $N$ ) 可用式 (2-10) 计算:

$$N = N_i + N_f/2 + N_v/m \quad (2-10)$$

式中,  $N_i$ ,  $N_f$ ,  $N_v$  分别表示位于晶胞内部、面心和角顶上的原子数;  $m$  为晶胞类型参数, 立方晶系的  $m=8$ , 六方晶系的  $m=6$ 。用式 (2-10) 算得的三种晶胞中的原子数如表 2-2 所示。

## 4. 配位数和致密度

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关。为了定量地表示原子排列的紧密程度, 通常采用配位数和致密度这两个参数。

(1) 配位数 晶体结构中任一原子周围最近邻且等距离的原子数 ( $CN$ )。

(2) 致密度 晶体结构中原子体积占总体积的百分数 ( $K$ )。如以一个晶胞来计算, 则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值, 即

$$K = nv/V \quad (2-11)$$

式中,  $n$  是一个晶胞中的原子数;  $v$  是一个原子的体积,  $v = (4/3)\pi r^3$ ;  $V$  是晶胞的体积。

三种典型晶体结构的配位数和致密度如表 2-2 所示。

应当指出, 在密排六方结构中只有当  $c/a = 1.633$  时, 配位数才为 12。如果  $c/a \neq 1.633$ , 则有 6 个最近邻原子 (同一层的原子) 和 6 个次近邻原子 (上、下层的各 3 个原子), 其配位数应计为  $6+6$ 。

### 5. 晶体结构中的间隙

从晶体中原子排列的刚球模型和对致密度的分析可以看出, 金属晶体中存在许多间隙, 如图 2-15、图 2-16、图 2-17 所示。

其中位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为八面体间隙; 位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为四面体间隙。设金属原子的半径为  $r_A$ , 间隙中所能容纳的最大圆球半径为  $r_B$  (间隙半径), 根据图 2-18 所示的刚球模型的几何关系, 可以求出三种典型晶体结构中四面体间隙和八面体间隙的  $r_B/r_A$  值, 其计算结果如表 2-4 所示。

由图 2-15、图 2-16、图 2-17 和表 2-4 可见, 面心立方结构中的八面体间隙及四面体间隙与密排六方结构中的同类型间隙的形状相似, 都是正八面体和正四面体, 在原子半径相同的条件下, 两种结构的同类型间隙的大小也相等, 且八面体间隙大于四面体间隙。而体心立方结构中的八面体间隙却比四面体间隙小, 且二者的形状都是不对称的, 其棱边长度不完全相等。

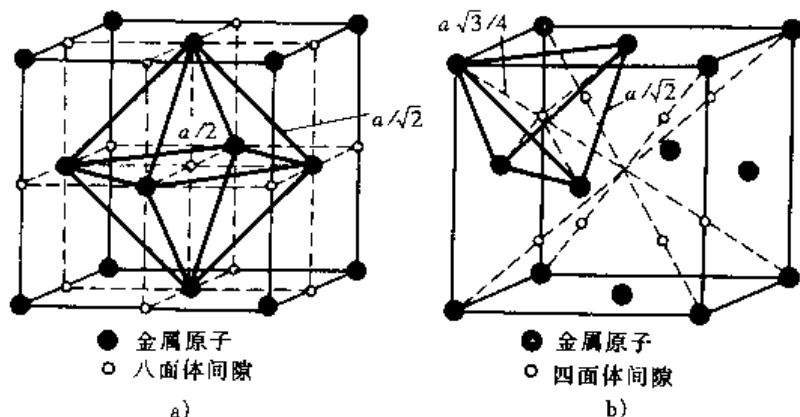


图 2-15 面心立方结构中的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

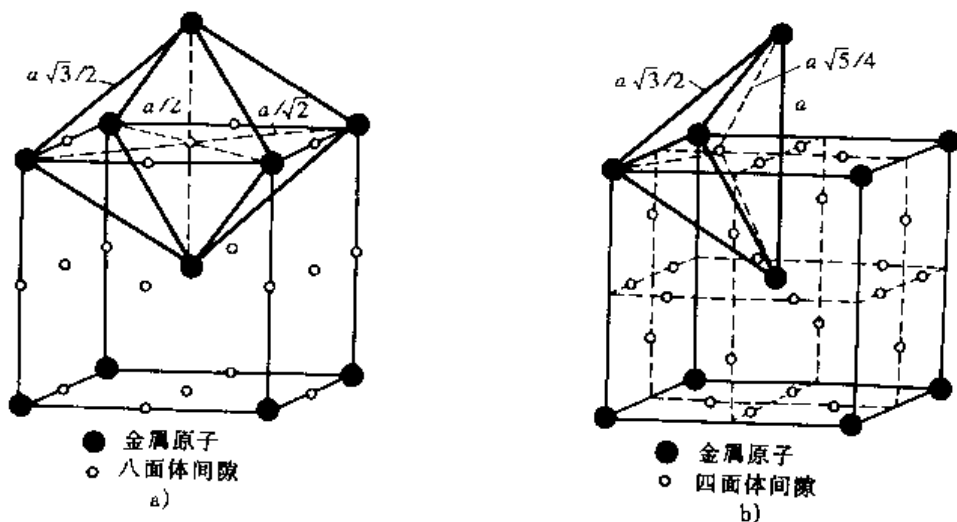


图 2-16 体心立方结构中的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

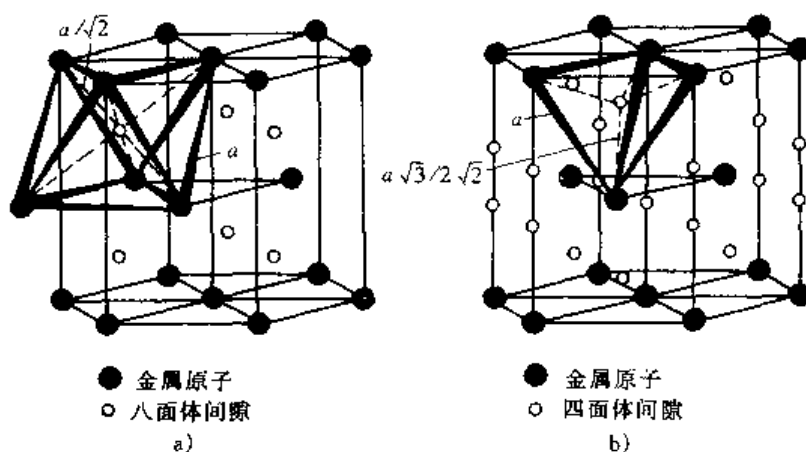


图 2-17 密排六方结构中的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

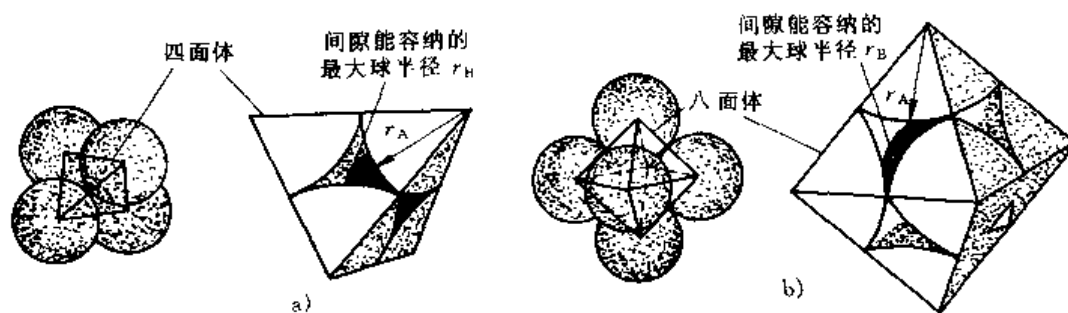


图 2-18 面心立方结构中间隙的刚球模型

a) 四面体间隙  $\frac{r_A}{r_B} = 0.225$  b) 八面体间隙  $\frac{r_A}{r_B} = 0.414$ 

表 2-4 三种典型晶体结构中的间隙

晶体类型	间隙类型	一个晶胞内的间隙数	原子半径 $r_A$	间隙半径 $r_B$	$r_B/r_A$
A1(fcc)	正四面体	8	$a\sqrt{2}/4$	$(\sqrt{3} - \sqrt{2})a/4$	0.225
	正八面体	4		$(2 - \sqrt{2})a/4$	0.414
A2(bcc)	四面体	12	$a\sqrt{3}/4$	$(\sqrt{5} - \sqrt{3})a/4$	0.291
	扁八面体	6		$(2 - \sqrt{3})a/4$	0.155
A3(hcp)	四面体	12	$a/2$	$(\sqrt{6} - 2)a/4$	0.225
	正八面体	6		$(\sqrt{2} - 1)a/2$	0.414

## 二、多晶型性

在周期表中,大约有 40 多种元素具有两种或两种类型以上的晶体结构。当外界条件(主要指温度和压力)改变时,元素的晶体结构可以发生转变,把金属的这种性质称为多晶型性。这种转变称为多晶型转变或同素异构转变。例如铁在 912°C 以下为体心立方结构,称为  $\alpha$ -Fe;在 912~1394°C 之间为面心立方结构,称为  $\gamma$ -Fe;当温度超过 1394°C 时,又变为体心立方结构,称为  $\delta$ -Fe;在高压下(150kPa)铁还可以具有密排六方结构,称为  $\epsilon$ -Fe。锡在温度低于 18°C 时为金刚石结构的  $\alpha$  锡,也称为“灰锡”;而在温度高于 18°C 时为正方结构的  $\beta$  锡,也称为“白

锡”。碳具有六方结构和金刚石结构两种晶型。当晶体结构改变时,金属的性能(如体积、强度、塑性、磁性、导电性等)往往要发生突变,图 2-19 为纯铁加热时的膨胀曲线。钢铁材料之所以能通过热处理来改变性能,原因之一就是因其具有多晶型转变。

**例题** 铁在  $912^{\circ}\text{C}$  时由  $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方)变为  $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方),已知碳存在于铁的间隙中,试解释为什么碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的溶解度(最高可达  $w_{\text{C}}2.11\%$ )比在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度(最高只有  $w_{\text{C}}0.0218\%$ )大? 已知  $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$  和碳的原子半径分别为  $0.129\text{nm}$ ,  $0.125\text{nm}$  和  $0.077\text{nm}$ 。

**解:** 由于  $\alpha\text{-Fe}$  的致密度为  $0.68$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  的致密度为  $0.74$ , 即  $\alpha\text{-Fe}$  中的总空隙量比  $\gamma\text{-Fe}$

大。初看上去,似乎  $\alpha\text{-Fe}$  中可以溶解更多的碳,但如仔细计算  $\gamma\text{-Fe}$  和  $\alpha\text{-Fe}$  中的间隙尺寸,可知  $\gamma\text{-Fe}$  中每个间隙的尺寸比  $\alpha\text{-Fe}$  要大得多。

实验证明,碳原子无论是溶入  $\alpha\text{-Fe}$  还是  $\gamma\text{-Fe}$ ,所处的间隙位置都是八面体间隙。现计算这两种间隙的大小。

对  $\gamma\text{-Fe}$ , 如图 2-20 所示,以  $(100)$  晶面上碳原子所处的间隙位置  $(0, 1/2, 0)$  为例(只要是碳原子位于八面体间隙,取任一晶面计算都是等效的),计算其八面体间隙的间隙半径  $r$ :

$$\begin{aligned} \because 2R + 2r &= a \\ (2R)^2 &= (a/2)^2 + (a/2)^2 \\ &= a^2/2 \\ a &= 2\sqrt{2}R \\ 2R + 2r &= 2\sqrt{2}R \\ \therefore r &= (\sqrt{2} - 1)R = 0.414R \\ &= 0.414 \times 0.129\text{nm} \\ &= 0.053\text{nm} \end{aligned}$$

对  $\alpha\text{-Fe}$ , 以  $(110)$  晶面上碳原子所处的间隙位置  $(0, 1/2, 1/2)$  为例,计算其八面体间隙的间隙半径  $r$ :

$$\because r = a/2 - R$$

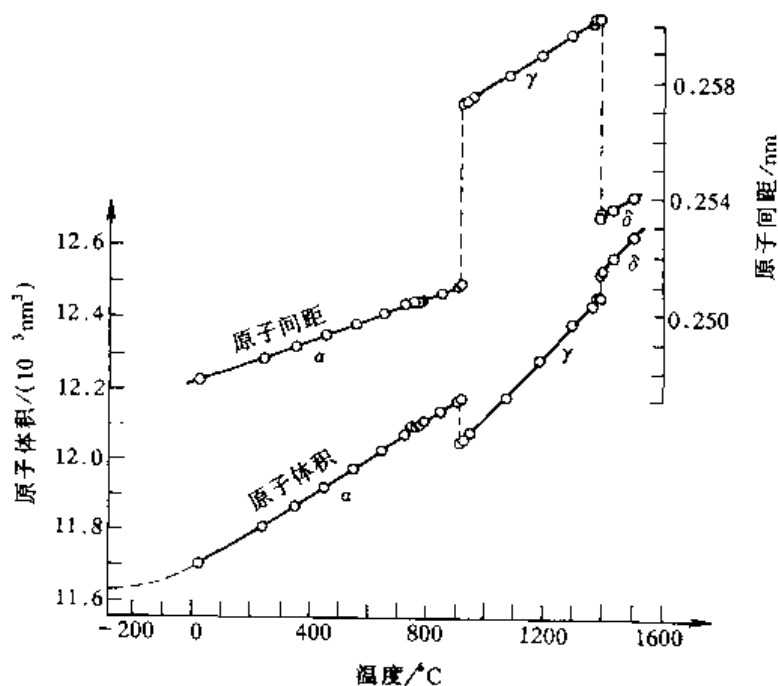


图 2-19 纯铁加热时的膨胀曲线

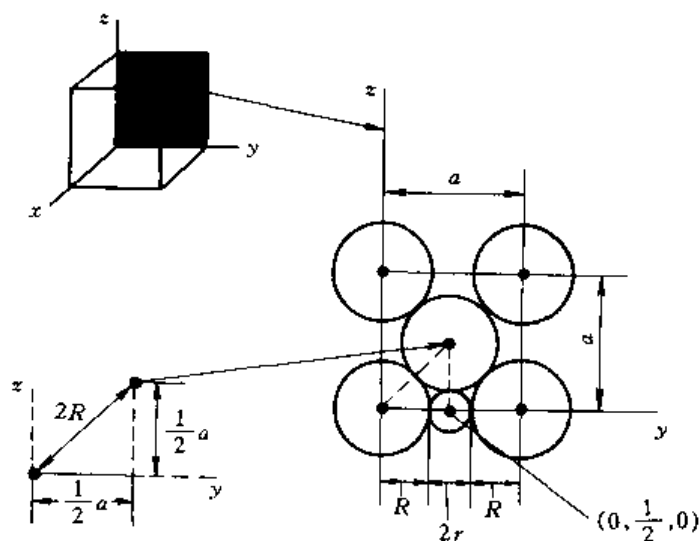


图 2-20  $\gamma\text{-Fe}$  中  $(100)$  晶面上碳原子所处的间隙位置  $(0, 1/2, 0)$

$$a = 4R / \sqrt{3}$$

$$\therefore r = (4R / \sqrt{3}) / 2 - R = 0.155R = 0.155 \times 0.125\text{nm} = 0.019\text{nm}$$

碳的原子半径是  $\gamma\text{-Fe}$  间隙半径的 1.45 倍, 是  $\alpha\text{-Fe}$  间隙半径的 4 倍。由此可见, 虽然  $\alpha\text{-Fe}$  总的间隙量较  $\gamma\text{-Fe}$  多, 且间隙位置数也多 (见表 2-4), 但每个间隙的尺寸都很小, 碳原子进入该间隙较困难。因而碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的溶解度比在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度大。

### 三、晶体结构中的原子半径

当大量原子通过键合组成紧密排列的晶体时, 利用原子等径刚球密堆模型, 以相切两刚球的中心距 (原子间距) 之半作为原子半径, 并根据 X 射线测定的点阵常数求得。但原子半径并非固定不变, 除与温度、压力等外界条件有关外, 还受结合键、配位数以及外层电子结构等因素的影响。

#### 1. 温度与压力的影响

一般情况下给出的原子半径数值都是在常温常压下的数据。当温度改变时, 由于原子热振动及晶体点阵缺陷平衡浓度的变化, 都会使原子间距产生改变, 因而影响到原子半径的大小。例如, 室温下银的原子半径为  $0.144429\text{nm}$ , 当温度升高  $1^\circ\text{C}$  时则变为  $0.144432\text{nm}$ 。此外, 晶体中的原子并非刚性接触, 由于原子之间存在一定的可压缩性, 故当压力改变时也会引起原子半径的变化。

#### 2. 结合键的影响

晶体中原子的平衡间距与结合键的类型及其键合的强弱有关。离子键与共价键是较强的结合键, 故原子间距相应较小; 而范德瓦尔斯键键能最小, 因此原子间距最大。同一金属晶体当分别以金属键或离子键结合时, 其原子半径与离子半径存在很大差异。例如,  $\text{Fe}$  的原子半径为  $0.124\text{nm}$ , 而  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径分别为  $0.083\text{nm}$  和  $0.067\text{nm}$ 。碱金属与过渡族金属相比, 由于结合较弱, 因此其原子半径比离子半径大得更多。

#### 3. 配位数的影响

晶体中原子排列的密集程度与原子半径密切相关。为了便于对比原子的大小, 格尔德施密特 (Goldschmidt) 根据原子半径随晶体中原子配位数的降低而减小的经验规律, 把配位数为 12 的密排晶体的原子半径作为 1, 对不同配位数时原子半径的相对值分别确定为表 2-5 所示的结果。

表 2-5 原子半径与配位数的关系

配 位 数	12	10	8	6	4	2	1
原 子 半 径	1.00	0.986	0.97	0.96	0.88	0.81	0.72
原子半径减少百分数		1.4%	3%	4%	12%	19%	28%

当金属自高配位数结构向低配位数结构发生同素异构转变时, 随

着致密度的减小和晶体体积的膨胀, 原子半径将同时产生收缩, 以求减少转变时的体积变化。例如由面心立方结构的  $\gamma\text{-Fe}$  转变为体心立方结构的  $\alpha\text{-Fe}$ , 致密度从 0.74 降至 0.68, 如果原子半径不变应产生 9% 的体积膨胀, 但实际测出的体积膨胀只有 0.8%。

**例题** 计算  $\gamma\text{-Fe}$  转变为  $\alpha\text{-Fe}$  时的体积变化。

**解:** (1) 假定转变前后铁的原子半径不变 计算时按每个原子在晶胞中占据的体积为比较标准, 已知  $\gamma\text{-Fe}$  晶胞中有 4 个原子,  $\alpha\text{-Fe}$  晶胞中有 2 个原子。

对  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $a = 4R_1 / \sqrt{2}$ ; 对  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $a = 4R_2 / \sqrt{3}$ 。

故有  $V_{\gamma\text{-Fe}} = a^3 / 4 = (4R_1 / \sqrt{2})^3 / 4 = 5.66R_1^3$



$$V_{\alpha\text{-Fe}} = a^3/2 = (4R_2/\sqrt{3})^3/2 = 6.16R_2^3$$

由于转变前后铁的原子半径不变, 所以  $R_1=R_2=R$ , 转变时的体积变化为

$$\Delta V/V_{\gamma\text{-Fe}} = (V_{\alpha\text{-Fe}} - V_{\gamma\text{-Fe}})/V_{\gamma\text{-Fe}} = (6.16R^3 - 5.66R^3)/5.66R^3 = 8.8\%$$

(2) 考虑铁原子半径在转变时要发生改变 对具有多晶型转变的金属来说, 原子半径随配位数的降低而减小, 当  $\gamma\text{-Fe}$  转变为  $\alpha\text{-Fe}$  时, 配位数由 12 变为 8, 这时原子半径  $R_2=0.97R_1$  (参见表 2-5)。因此, 转变时的体积变化为

$$\Delta V/V_{\gamma\text{-Fe}} = [6.16 \times (0.97R_1)^3 - 5.66R_1^3]/5.66R_1^3 = 0.7\%$$

这与实际测定的值很接近。说明金属发生多晶型转变时, 原子总是力图保持它所占据的体积不变, 以维持其最低的能量状态。

#### 4. 原子核外层电子结构的影响

根据原子核外层电子分布的变化规律, 各元素的原子半径随原子序数的递增而呈现周期性变化的特点, 如图 2-21 所示。在每一周期的开始阶段, 随着原子序数的增加, 原子核外层电子数目增加 (电子壳层数目不变), 电子壳层逐渐被电子填满, 此时原子半径逐渐减小, 达到最小值之后, 原子半径又随原子序数的增大而增大。自第二周期至第五周期, 每个周期内原子半径的最大值和最小值随周期数的增大而提高。在第六周期镧系元素的原子半径基本不变。而稀土族以后的元素, 自铪至金的原子半径几乎和上一周期相应元素的原子半径相等, 这种现象称为镧族收缩。

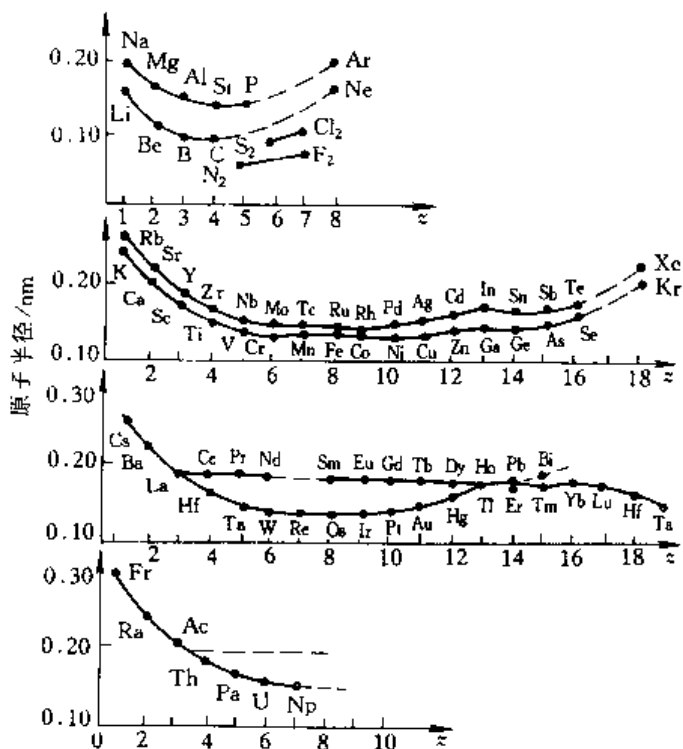


图 2-21 元素的原子半径与原子序数的关系

### 第三节 离子晶体的结构

#### 一、离子晶体的主要特点

陶瓷材料中的晶相大多属于离子晶体。离子晶体是由正负离子通过离子键, 按一定方式堆积起来而形成的。由于离子键的结合力很大, 所以离子晶体的硬度高、强度大、熔点和沸点较高、热膨胀系数较小, 但脆性大; 由于离子键中很难产生可以自由运动的电子, 所以离子晶体都是良好的绝缘体; 在离子键结合中, 由于离子的外层电子比较牢固地束缚在离子的外圈, 可见光的能量一般不足以使其外层电子激发, 因而不吸收可见光, 所以典型的离子晶体往往是无色透明的。离子晶体的这些特性在很大程度上取决于离子的性质及其排列方式。

#### 二、离子半径、配位数和离子的堆积

##### 1. 离子半径

离子半径是指从原子核中心到其最外层电子的平衡距离。它反映了核对核外电子的吸引和核外电子之间排斥的平均效果，是决定离子晶体结构类型的一个重要的几何因素。一般所了解的离子半径的意义是指离子在晶体中的接触半径，即以晶体中相邻的正负离子中心之间的距离作为正负离子半径之和。

我们知道，正、负离子的电子组态与惰性气体原子的组态相同，在不考虑相互间的极化作用时，它们的外层电子形成闭合的壳层，电子云的分布是球面对称的。因此可以把离子看作是带电的圆球。于是，在离子晶体中，正负离子间的平衡距离  $R_0$  等于球状正离子的半径  $R^+$  与球状负离子的半径  $R^-$  之和。即

$$R_0 = R^+ + R^- \quad (2-12)$$

利用X射线结构分析求得  $R_0$  后，再把  $R_0$  分成  $R^+$  和  $R^-$ 。但是由于正负离子半径不等，如何从正负离子的平衡距离之间找到正负离子半径的分界线，不同的划分方法会得到有差异的结果。实际求取离子半径常用两种方法：一种是从球形离子间堆积的几何关系来推算，用这种方法所得的结果称为格尔德施密特 (Goldschmidt) 离子半径；另一种是考虑到核对外层电子的吸引等因素来计算离子半径的鲍林 (Pauling) 方法，用这种方法所得的结果叫做离子的晶体半径。这两套离子半径的数值虽相当接近，但鲍林方法已为大家普遍接受。

鲍林认为离子的大小主要由外层电子的分布决定，对相同电子层的离子来说，其离子半径与有效核电荷成反比。因此离子半径为

$$R_1 = Cn / (Z - \sigma) \quad (2-13)$$

式中， $R_1$  是单价离子半径； $Cn$  是由外层电子的主量子数  $n$  决定的常数； $Z$  是原子序数； $\sigma$  是屏蔽常数，与离子的电子构型有关； $(Z - \sigma)$  表示有效电荷。

如果所考虑的离子不是单价而是多价的，则可由单价离子半径  $R_1$  用下式换算成多价离子的晶体半径  $R_w$ ，即

$$R_w = R_1 (W)^{-2(n-1)} \quad (2-14)$$



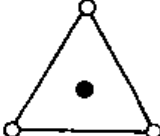

式中， $W$  是离子的价数， $n$  是波恩指数。

必须指出，离子半径的大小并非绝对的，同一离子随着价态和配位数的变化而变化。

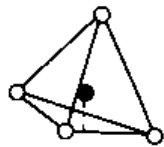

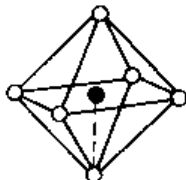

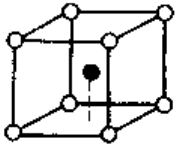

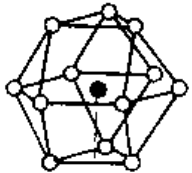

## 2. 配位数

在离子晶体中，与某一考察离子邻接的异号离子的数目称为该考察离子的配位数。如在 NaCl 晶体中， $\text{Na}^+$  与 6 个  $\text{Cl}^-$  邻接，故  $\text{Na}^+$  的配位数为 6；同样  $\text{Cl}^-$  与 6 个  $\text{Na}^+$  邻接，所以  $\text{Cl}^-$  的配位数也是 6。正负离子的配位数主要取决于正、负离子的半径比  $R^+/R^-$ ，根据不同的  $R^+/R^-$ ，正离子选取不同的配位数。另外，只有当正、负离子相互接触时，离子晶体的结构才稳定。因此配位数一定时， $R^+/R^-$  有一个下限值，见表 2-6。

表 2-6 离子半径比  $R^+/R^-$ 、配位数与负离子配位多面体的形状

$R^+/R^-$	正离子配位数	负离子配位多面体的形状		
$0 \rightarrow 0.155$	2	哑铃状		
$0.155 \rightarrow 0.255$	3	三角形		

(续)

$R^+/R^-$	正离子配位数	负离子配位多面体的形状		
0.255→0.414	4	四面体		
0.414→0.732	6	八面体		
0.732→1.00	8	立方体		
1.00	12	最密堆积		

从已知的离子半径和表 2-6 所示的结果, 可以推测配位数及离子晶体的结构类型。例如 NaCl:  $R^+/R^- = 0.95/1.81 = 0.53$ , 故配位数为 6, 属 NaCl 型。再如 CsCl:  $R^+/R^- = 1.69/1.81 = 0.94$ , 故配位数为 8, 属 CsCl 型。

### 3. 离子的堆积

在离子晶体中, 正负离子是怎样堆积成离子晶格的呢? 由于正离子半径一般较小, 负离子半径较大, 所以离子晶体通常看成是由负离子堆积成骨架, 正离子则按其自身的大小, 居于相应的负离子空隙—负离子配位多面体中。负离子好像等径圆球一样, 其堆积方式主要有立方最密堆积(立方面心堆积)、六方最密堆积、立方体心密堆积和四面体堆积等。例如 CsCl 结构可以看作是 Cl<sup>-</sup> 构成立方体心密堆积, 而 Cs<sup>+</sup> 则居留在立方体空隙中。

负离子作不同堆积时, 可以构成形状不同、数量不等的空隙。例如, 负离子作六方最密堆积时, 可以构成如同图 2-18 所示的八面体和四面体空隙。设负离子数为  $n$  个, 则可构成  $n$  个八面体空隙和  $2n$  个四面体空隙。 $n$  个负离子作立方体心密堆积时, 只能构成  $n$  个立方体空隙。

所谓负离子配位多面体是指: 在离子晶体结构中, 与某一个正离子成配位关系而邻接的各个负离子中心线所构成的多面体。各种形状的负离子配位多面体如表 2-6 所示。

### 三、离子晶体的结构规则

鲍林 (L. Pauling) 在大量实验的基础上, 应用离子键理论, 并主要依据离子半径, 即从几何角度, 总结出了离子晶体的结构规则。它虽是一个经验性的规则, 但在描述、理解离子晶体的结构, 特别是复杂离子晶体的结构时, 提供了许多方便。

#### 1. 负离子配位多面体规则——鲍林第一规则

鲍林第一规则指出：“在离子晶体中，正离子的周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比”。

对于简单的离子晶体，其结构通常都用离子在晶胞中的位置和配位数情况来描述和想象。对于复杂的离子晶体就难于采用这种方法。在描述和理解离子晶体的结构时，运用第一规则，可将其结构视为由负离子配位多面体按一定方式连接而成，正离子则处于负离子多面体的中央。例如 NaCl 的结构，可以看作是  $\text{Cl}^-$  的立方最密堆积，即视为由 Cl 的配位多面体——氯八面体连接成的， $\text{Na}^+$  占据全部氯八面体中央。有时把钠氯八面体记作  $[\text{NaCl}_6]$ （简称配位多面体），这样 NaCl 的晶格就是由钠氯八面体  $[\text{NaCl}_6]$  按一定方式连接成的。由此看来，配位多面体才是离子晶体的真正结构单元。

## 2. 电价规则——鲍林第二规则

配位多面体是怎样连接成离子晶格的呢？电价规则以及下面的鲍林第三规则对此给出了解答。

设  $Z^+$  为正离子的电荷， $n$  是其配位数，则正离子的静电键强度定义为

$$S = Z^+ / n \quad (2-15)$$

在一个稳定的离子晶体中，每个负离子的电价  $Z^-$  等于或接近等于与之邻接的各正离子静电键强度  $S$  的总和，如下式所示：

$$Z^- = \sum S_i = \sum (Z^+ / n)_i \quad (2-16)$$

式中， $S_i$  为第  $i$  种正离子的静电键强度。上式就是鲍林第二规则，也称电价规则。

由电价规则可知，在一个离子晶体中，一个负离子必定同时被一定数量的负离子配位多面体所共有。例如 MgO 属 NaCl 晶型的离子晶体， $\text{Mg}^{2+}$  的配位数为 6，故其  $S=1/3$ ，每个  $\text{O}^{2-}$  为 6 个氧八面体所共有，即每个  $\text{O}^{2-}$  是 6 个镁氧八面体  $[\text{MgO}_6]$  的公共顶点，所以  $\sum S_i = 6 \times (1/3) = 2$ ，等于  $\text{O}^{2-}$  的电价。MgO 的晶体结构如图 2-22 所示。

电价规则适用于一切离子晶体，在许多情况下也适用于兼具离子性和共价性的晶体结构。利用电价规则可以帮助我们推测负离子多面体之间的连接方式，有助于对复杂离子晶体的结构进行分析。

## 3. 关于负离子多面体共用点、棱与面的规则——鲍林第三规则

在分析离子晶体中负离子多面体相互间的连接方式时，电价规则只能指出共用同一个顶点的多面体数，面没有指出两个多面体间所共用的顶点数，即并未指出两个多面体究竟共用 1 个顶点还是 2 个顶点（即 1 个棱），或 2 个以上的顶点（即 1 个面）。

鲍林第三规则指出：“在一配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对于电价高、配位数低的正离子来说，这个效应尤为显著”。

这个规则的物理基础在于：2 个多面体中央正离子间的库仑斥力会随它们间的共用顶点数的增加而激增。例如 2 个四面体中心间的距离，在共用一个顶点时设为 1，则共用棱和共用面时，分别等于 0.58 和 0.33；在八面体的情况下，分别为 1，0.71 和 0.58。这种距离的显著缩短，必然导致正离子间库仑斥力的激增，使结构的稳定性大大降低。

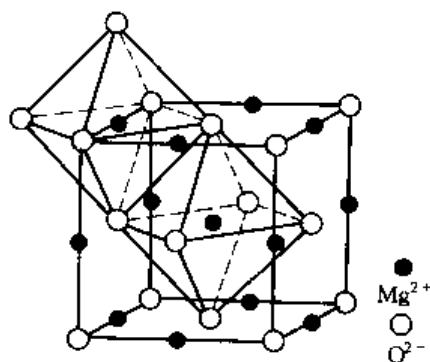


图 2-22 MgO 晶格中的配位多面体——镁氧八面体  $[\text{MgO}_6]$  的连接方式

#### 四、典型离子晶体的结构

多数盐类、碱类（金属氢氧化物）及金属氧化物都形成离子晶体。离子晶体的结构是多种多样的，但对二元离子晶体，按不等径刚球密堆积理论，可把它们归纳为六种基本结构类型：NaCl 型、CsCl 型、立方 ZnS 型、六方 ZnS 型、CaF<sub>2</sub> 型和金红石（TiO<sub>2</sub>）型，有的则是这些典型结构的变形。典型二元离子晶体的结构如图 2-23 所示。

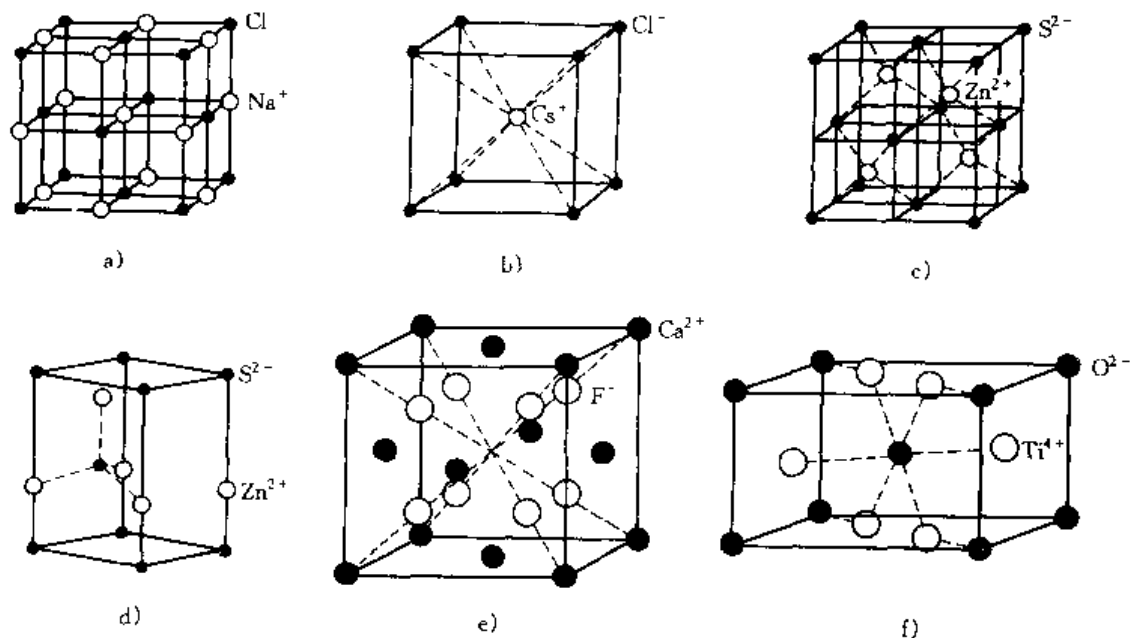


图 2-23 典型二元离子晶体的结构

a) NaCl 型 b) CsCl 型 c) 立方 ZnS 型 d) 六方 ZnS 型 e) CaF<sub>2</sub> 型 f) 金红石 TiO<sub>2</sub> 型

##### 1. NaCl 晶型

以 NaCl 的点阵结构为代表，如图 2-23a 所示。可视为由负离子（Cl<sup>-</sup>）构成面心立方点阵，而正离子（Na<sup>+</sup>）占据其全部八面体间隙。它属于立方晶系，面心立方点阵。正负离子的配位数均为 6。在陶瓷中，如 MgO，CaO，FeO 和 NiO 等均属此种晶型。

##### 2. CsCl 晶型

以 CsCl 的点阵结构为代表，如图 2-23b 所示。可视为由负离子（Cl<sup>-</sup>）构成简单立方点阵，而正离子（Cs<sup>+</sup>）占据其立方体间隙。它属于立方晶系，简单立方点阵。正负离子的配位数均为 8。另外，CsBr，CsI 等亦属此种晶型。

##### 3. 闪锌矿（立方 ZnS）晶型

以立方 ZnS 的点阵结构为代表，如图 2-23c 所示。可视为由负离子（S<sup>2-</sup>）构成面心立方点阵，而正离子（Zn<sup>2+</sup>）则交叉分布在其四面体间隙中。它属于立方晶系，面心立方点阵。正负离子的配位数均为 4。Ⅲ～V 族半导体化合物，如 GaAs，AlP 等均属此种结构。

##### 4. 纤锌矿（六方 ZnS）晶型

以六方 ZnS 的点阵结构为代表，图 2-23d 中只画出了六方晶胞的三分之一。该类结构实际上是由负离子（S<sup>2-</sup>）和正离子（Zn<sup>2+</sup>）各自形成的密排六方点阵穿插而成，其中一个点阵相对于另一个点阵沿 C 轴位移了三分之一的点阵矢量。它属于六方晶系，简单六方点阵。正负离子的配位数均为 4。另外，ZnO，SiC 等亦属此种晶型。

##### 5. 萤石（CaF<sub>2</sub>）晶型

以  $\text{CaF}_2$  的点阵结构为代表,如图 2-23e 所示。可视作由正离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 构成面心立方点阵,而 8 个负离子 ( $\text{F}^-$ ) 则位于该晶胞的 8 个四面体间隙的中心位置。它属于立方晶系、面心立方点阵。正负离子的配位数为 8 : 4。在陶瓷中如  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  等,合金中如  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{CuMgSb}$  等均属此种结构。

#### 6. 金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 晶型

以  $\text{TiO}_2$  的点阵结构为代表,如图 2-23f 所示。可视作由负离子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 构成稍有变形的密排立方点阵,而正离子 ( $\text{Ti}^{4+}$ ) 则位于八面体间隙的一半中。它属于四方晶系,体心四方点阵。正负离子的配位数为 6 : 3。此外,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  等也属此种结构。

**例题**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构如图 2-24 所示。已知  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的离子半径分别为 0.057nm 和 0.132nm,试对图中所示的结构给予解释。

**解:** 因为  $R_{\text{Al}^{3+}}/R_{\text{O}^{2-}} = 0.057/0.132 = 0.43$ , 由表 2-6 可知,铝离子的配位数为 6,铝离子处于八面体间隙中。

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构中,氧离子占据密排六方晶体各阵点的位置,铝离子则位于密排六方结构的八面体间隙中。需记住密排六方和面心立方晶体一样,平均每--阵点可拥有 1 个八面体间隙和 2 个四面体间隙,故密排六方结构总共含有 6 个八面体间隙(见表 2-4)。为了保持电中和,只能有两个  $\text{Al}^{3+}$  对三个  $\text{O}^{2-}$ 。因而八面体间隙只有 2/3 被铝离子占据。其中每一铝离子被 6 个氧离子所包围。

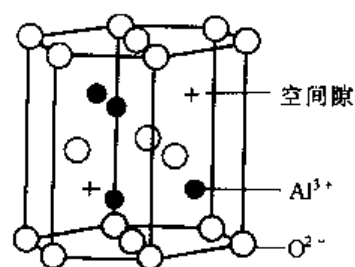


图 2-24  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构

$\text{Al}_2\text{O}_3$  又叫刚玉,是作刀具、砂轮、磨料的原料,和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相类似的结构还有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等。

## 第四节 共价晶体的结构

### 一、共价晶体的主要特点

共价晶体是由同种非金属元素的原子或异种元素的原子以共价键结合而成的无限大分子。由于共价晶体中的粒子为中性原子,所以也叫做原子晶体。

处在周期表中间位置的一些具有 3, 4, 5 个价电子的元素,距表中惰性元素的距离相当,获得和丢失电子的能力相近,原子既可以获得电子变为负离子,也可以丢失电子变为正离子。当这些元素的原子之间或与周期表中位置相近的元素原子形成分子或晶体时,以共用价电子形成稳定的电子满壳层的结合方式。被共用的价电子同时属于两个相邻的原子,使它们的最外层均为电子满壳层。一般两个相邻原子只能共用一对电子,故一个原子的共价键数,即与它共价结合的原子数最多只能等于  $8-N$ ,  $N$  表示这个原子最外层的电子数。所以共价键具有明显的饱和性。另外,在共价晶体中,原子以一定的角度相邻接,各键之间有确定的方位,因此共价键有着强烈的方向性。由于共价键的饱和性和方向性特点,使共价键晶体中原子的配位数要比离子型晶体和金属型晶体的小。

共价键的结合力通常要比离子键强,所以共价晶体具有强度高、硬度高、脆性大、熔点高、沸点高和挥发性低等特性,结构也比较稳定。由于相邻原子所共用的电子不能自由运动,故共价晶体的导电能力较差。

## 二、典型共价晶体的结构

典型的共价晶体有金刚石（单质型）、ZnS（AB 型）和  $\text{SiO}_2$ （ $\text{AB}_2$  型）三种。

### 1. 金刚石晶型

金刚石是最典型的共价晶体，其结构如图 2-25 所示。金刚石是由碳原子组成的，每个碳原子贡献出四个价电子与周围的四个碳原子共有，形成四个共价键，构成正四面体结构：一个碳原子在中心，与它共价的四个碳原子在四个顶角上，故其配位数为 4。金刚石属立方晶系，面心立方点阵，每一阵点上有两个原子，也可以看作是由两个面心立方点阵沿着体对角线方向相对位移了体对角线长度的  $1/4$  后构成的。其点阵参数  $a=0.3599\text{nm}$ ，致密度为 0.34。与碳同一族的硅、锗、锡（灰锡）也是具有金刚石结构的共价晶体。

### 2. ZnS 晶型

AB 型共价晶体的结构主要是立方 ZnS 型和六方 ZnS 型两种，配位数都是 4:4，它们的结构可参考图 2-23。事实上，立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体中的化学键其主要成分不是离子键，而是具有极性的共价键，所以立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体本身都属于共价晶体。其他如 AgI、铜的卤化物、金刚砂（SiC）等也都是具有 ZnS 型结构的共价晶体。

### 3. $\text{SiO}_2$ 晶型

白硅石（ $\text{SiO}_2$ ）是典型的  $\text{AB}_2$  型共价键晶体。如图 2-26 所示，在晶体中白硅石中的 Si 原子与金刚石中碳原子的排布方式相同，只是在每两个相邻的 Si 原子中间有一个氧原子。硅的配位数为 4，氧的配位数为 2。

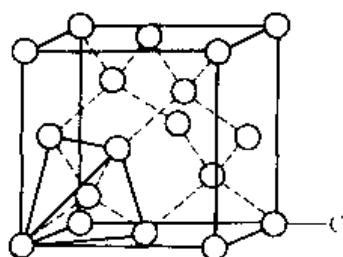


图 2-25 金刚石的结构

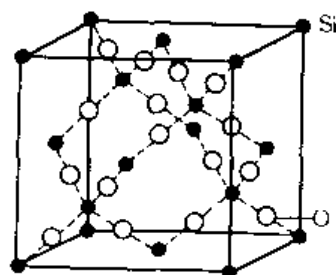


图 2-26 白硅石（ $\text{SiO}_2$ ）的结构

## 小 结

晶体材料分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体，这些晶体中的原子靠不同的化学键结合在一起。

为了便于学习和研究材料的晶体结构，首先将其抽象为空间点阵，并由此可将晶体分为七个晶系和十四种布拉菲点阵；然后将晶体中不同的晶面和晶向用密勒指数加以标注。

金属晶体的结合键是金属键。大多数金属晶体具有面心立方、体心立方和密排六方结构，这些结构中的原子排列都是比较紧密的，其中面心立方和密排六方结构的配位数和致密度最高。这三种晶体的晶胞中分别含有 4、2、6 个原子；4、6、6 个八面体间隙和 8、12、12 个四面体间隙。利用刚球模型可以计算出间隙半径，并求得点阵常数与原子半径的关系。但金属晶体中的原子半径并非固定不变，而是受温度、压力、结合键、配位数及核外电子结构等多种因素的影响。

离子晶体的结合键是离子键。离子晶体具有硬度高、强度大、熔点和沸点较高、热膨胀系数较小、脆性大、绝缘和透明等特性，这些特性主要取决于离子的性质及其排列方式。决定离子晶体中正负离子排列方式的关键因素是正、负离子半径和正、负离子数比。较简单的离子晶体的结构可视为由离子半径较大的负离子构成基本点阵，而离子半径较小的正离子则占据其某些间隙位置。正负离子的配位数主要取决于正、负离子的半径比  $R^+/R^-$ 。离子晶体的结构形成规则是：负离子按鲍林第一规则形成负离子配位多面体；负离子配位多面体再按鲍林第二规则连接成离子晶格；关于负离子配位多面体相互连接时共用点、棱和面的邻接规律，则遵循鲍林第三规则。对二元离子晶体，按不等径刚球密堆积理论，可将其分为 NaCl 型、CsCl 型、立方 ZnS 型、六方 ZnS 型、CaF<sub>2</sub> 型和金红石 (TiO<sub>2</sub>) 型等六种典型的结构类型，有的则是这些典型结构的变形。

共价晶体的结合键是共价键。共价晶体具有强度高、硬度高、脆性大、熔点高、沸点高、挥发性低、导电能力较差和结构稳定等特性，这些特性也与其晶体结构密切相关。典型共价晶体的结构有金刚石型（单质型）、ZnS 型（AB 型）和 SiO<sub>2</sub> 型（AB<sub>2</sub> 型）三种。这些结构的配位数都比金属晶体和离子晶体低。

## 习 题

1. 回答下列问题：

(1) 在立方晶系的晶胞内画出具有下列密勒指数的晶面和晶向：

(001) 与 [210], (111) 与  $[\bar{1}1\bar{2}]$ , ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) 与  $[\bar{1}11]$ , ( $\bar{1}32$ ) 与 [123], ( $\bar{3}22$ ) 与  $[236]$ 。

(2) 在立方晶系的一个晶胞中画出 (111) 和 ( $\bar{1}12$ ) 晶面，并写出两晶面交线的晶向指数。

(3) 在立方晶系的一个晶胞中画出同时位于 (101), (011) 和 ( $\bar{1}12$ ) 晶面上的  $[\bar{1}1\bar{1}]$  晶向。

2. 有一正交点阵的  $a=b$ ,  $c=a/2$ 。某晶面在三个晶轴上的截距分别为 6 个、2 个和 4 个原子间距，求该晶面的密勒指数。

3. 立方晶系的 {111}, {110}, {123} 晶面族各包括多少晶面？写出它们的密勒指数。

4. 写出六方晶系的  $\{10\bar{1}2\}$  晶面族中所有晶面的密勒指数，在六方晶胞中画出  $[11\bar{2}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}01]$  晶向和 (1012) 晶面，并确定  $\{10\bar{1}2\}$  晶面与六方晶胞交线的晶向指数。

5. 根据刚球模型回答下列问题：

(1) 以点阵常数为单位，计算体心立方、面心立方和密排六方晶体中的原子半径及四面体和八面体的间隙半径。

(2) 计算体心立方、面心立方和密排六方晶胞中的原子数、致密度和配位数。

6. 用密勒指数表示出体心立方、面心立方和密排六方结构中的原子密排面和原子密排方向，并分别计算这些晶面和晶向上的原子密度。

7. 求下列晶面的晶面间距，并指出晶面间距最大的晶面：

(1) 已知室温下  $\alpha$ -Fe 的点阵常数为 0.286nm，分别求出 (100), (110), (123) 的晶面间距。

(2) 已知 916℃ 时  $\gamma$ -Fe 的点阵常数为 0.365nm，分别求出 (100), (111), (112) 的晶面间距。

(3) 已知室温下 Mg 的点阵常数为  $a=0.321\text{nm}$ ,  $c=0.521\text{nm}$ ，分别求出  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}2)$  的晶面间距。

8. 回答下列问题：

(1) 通过计算判断 ( $\bar{1}10$ ), ( $\bar{1}32$ ), (311) 晶面是否属于同一晶带？

(2) 求 (211) 和 ( $\bar{1}10$ ) 晶面的晶带轴，并列五个属于该晶带的晶面的密勒指数。

9. 回答下列问题：



(1) 试求出立方晶系中  $[321]$  与  $[401]$  晶向之间的夹角。

(2) 试求出立方晶系中  $(210)$  与  $(320)$  晶面之间的夹角。

(3) 试求出立方晶系中  $(111)$  晶面与  $[11\bar{2}]$  晶向之间的夹角。

10. 已知离子晶体 NaF 中  $\text{Na}^+$  与  $\text{F}^-$  离子的原子序数分别为 11 和 9, 其屏蔽常数  $\sigma$  均为 4.52, 外层电子主量子数  $n$  均为 2, 实验测得 NaF 的离子间距离为 23.1nm, 试求  $\text{Na}^+$  与  $\text{F}^-$  的离子半径。

11. 化合物 CsBr 具有 CsCl 的结构。两种异类离子的中心相距 0.37nm。问①) CsBr 的密度为多大? ②) 这种结构中的 Br<sup>-</sup> 离子半径为多大? (已知  $r_{\text{Cs}^+} = 0.167\text{nm}$ )。

12. 已知  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的半径分别为 0.097nm 和 0.181nm, 请计算 NaCl 中钠离子中心到: ①最近邻离子中心间的距离; ②最近邻正离子中心间的距离; ③第二个最近的  $\text{Cl}^-$  离子中心间的距离; ④第三个最近的  $\text{Cl}^-$  离子中心间的距离; ⑤它最近的等同位置间的距离。

13. 根据 NaCl 的晶体结构及  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的原子量, 计算氯化钠的密度。

14. 计算离子晶体中配位数为 3 的最小离子半径比  $R^+/R^-$ 。

15. 根据 NaF 的离子半径数据说明其晶体的结构型式和正离子的配位数。

16. 示意画出金刚石型结构的晶胞, 说明其中包含有几个原子, 并写出各个原子的坐标。

17. 简述离子晶体的结构规则。

18. 解释下列名词概念:

空间点阵 晶向指数 点阵常数 原子半径 配位数 晶胞 晶格 晶体结构 晶面指数 晶面间距  
离子半径 致密度 晶系 晶带

## 参 考 文 献

- 1 侯增寿, 卢光熙. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 2 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 3 胡庚祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 4 包永千. 金属学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 5 徐祖耀. 材料科学导论. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- 6 石德珂, 沈莲. 材料科学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1995
- 7 钱苗根. 材料科学及其新技术. 北京: 机械工业出版社, 1986
- 8 李超. 金属学原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989
- 9 《金属学》编写组. 金属学. 上海: 上海人民出版社, 1977
- 10 何福成. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1979
- 11 王荣顺. 物质结构. 长春: 东北师范大学出版社, 1987
- 12 夏少武. 简明结构化学教程. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 13 徐光亮. 物质结构 (上、下册). 北京: 高等教育出版社, 1987
- 14 张克从. 近代晶体学基础 (上、下册). 中国科学技术出版社, 1987
- 15 温树林. 材料结构科学 (上、下册). 中国科学技术出版社, 1988
- 16 Barret, C. S., Massalski, T. B. Structure of Metals 3rd Revised ed. Oxford: ergamon, 1980
- 17 Shackelford, J. F. Introduction to Materials Science and Engineering. New York: Macmillan Publishing Company, 2nd ed, 1988

## 第三章 高分子材料的结构

高分子材料是以有机高分子化合物为主要组分（适当加入添加剂）的材料。它包括人工合成的（如塑料、合成橡胶及合成纤维等）和天然的（如淀粉、羊毛、纤维素、天然橡胶等）两大类。这里仅讨论人工合成的各种有机材料，主要是塑料和合成橡胶。

高分子材料不仅具有重量轻、耐腐蚀和电绝缘等许多优良性能，而且具有可塑性好、易加工成型、原料丰富、价格低廉等特点，可以制成各种颜色和不同形状的产品。但也有不耐高温和容易老化等缺点。近 50 年来，高分子材料发展迅速，其应用已遍及人们的衣、食、住、行、用，以及信息、能源、国防和航空航天等各个领域，世界年产量已达亿吨量级。高分子材料之所以具有各种良好的性能和广泛的应用，是与其独特的内部结构分不开的。因此，本章将在介绍高分子材料有关基本概念的基础上，重点讨论高分子材料的链结构、聚集态结构，以及结构与性能的关系等内容。

### 第一节 高分子材料概述

#### 一、高分子材料的基本概念

##### 1. 高分子化合物

高分子化合物是指由一种或多种简单低分子化合物聚合而成的相对分子质量很大的化合物，所以又称聚合物或高聚物。低分子化合物的相对分子质量通常在  $10 \sim 10^3$  范围内，分子中只含有几个到几十个原子；高分子化合物的相对分子质量一般在  $10^4$  以上，甚至达到几十万或几百万以上，它是由成千上万个原子以共价键相连接的大分子化合物。通常把相对分子质量小于 5,000 的称为低分子化合物；而大于 5,000 的则称为高分子化合物。

应该指出，高分子化合物与低分子化合物之间并没有严格的界限。评价一种物质是不是高分子化合物，应该根据其特性来判定。一般地说，高分子化合物具有较好的强度、塑性和弹性等力学性能，而低分子化合物则没有这些性能。所以，只有当相对分子质量达到了使其力学性能具有实际意义的化合物时，才可认为是工业用高分子化合物或高分子材料。

##### 2. 单体

高分子化合物的相对分子质量虽然很高，但其化学组成一般并不复杂，它的每个分子都是由一种或几种较简单的低分子一个个连接起来组成的。例如，聚乙烯（PE）是由许多个乙烯分子组成的；聚氯乙烯（PVC）是由许多个氯乙烯分子组成的。一个乙烯分子或一个氯乙烯分子就是组成 PE 或 PVC 的单体。因此，单体也就是合成聚合物的起始原料。它是化合物独立存在的基本单元，是单个分子存在的稳定状态。烯烃类聚合物的单体是靠碳双键结合而成的，如聚乙烯的单体  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，聚氯乙烯的单体  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  等。

##### 3. 链节

高分子化合物的相对分子质量很大，主要呈长链形，因此常称为大分子链或分子链。大分子链极长，长度可达几百纳米（nm）以上，而截面一般不到一个纳米，是由许许多多结构

相同的基本单元重复连接构成的。组成大分子链的这种特定的结构单元叫做链节。例如，聚乙烯大分子链的结构式为



可以简写为  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ 。它是由许多  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  结构单元重复连接构成的。这个结构单元就是聚乙烯的链节。链节的结构和成分代表了高分子化合物的结构和成分。

#### 4. 聚合度

高分子化合物的大分子链是由大量链节连成的。大分子链中链节的重复次数叫聚合度。所以，一个大分子链的相对分子质量  $M$ ，等于它的链节的相对分子质量  $m$  和聚合度  $n$  的乘积，即  $M=n \times m$ 。聚合度反映了大分子链的长短和相对分子质量的大小。

#### 5. 官能度

官能度是指在一个单体上能和别的单体发生键合的位置数目。如聚乙烯是线性链状结构，每个新分子连接于其链节之上时，可以有两个位置。这样，我们就说聚乙烯是双官能的。具有双官能的单体，只能形成链状结构，从而产生了热塑性的塑料；而有的单体是三官能的，在互相连接时可形成三维网状结构，从而产生了热固性塑料。通常，三官能的单体较双官能有更高的强度。单体也可能是单官能的，这就是说，该分子只有一个活性键，当与其他单体相连时，它可作为链聚合的终止剂，像  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ ，形成的  $\text{OH}$  基团就是单官能的。由此可见，是单体分子的官能度决定了高分子的结构。

#### 6. 多分散性

高分子化合物是由大量大分子链组成的，各个大分子链的链节数不相同，长短不一样，相对分子质量不相等。高分子化合物中各个分子的相对分子质量不相等的现象叫做相对分子质量的多分散性。多分散性在低分子化合物中是不存在的，它是高分子化合物的一大特点。高分子化合物的多分散性决定了它的物理和力学性能的大分散度。

#### 7. 平均相对分子质量

由于多分散性，高分子化合物的相对分子质量通常用平均相对分子质量表示。根据统计方法的不同，在实际应用上，又有多种不同的平均相对分子质量表示方法，常用的有数均相对分子质量和重均相对分子质量<sup>①</sup>。其计算公式如下：

$$\text{数均相对分子质量 } \bar{M}_n = \sum N_i M_i = \sum w_i / \sum [w_i / M_i] = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (3-1)$$

$$\text{重均相对分子质量 } \bar{M}_w = \sum w_i M_i = \sum w_i M_i / \sum w_i = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad (3-2)$$

式中， $i=1 \sim \infty$ ； $N_i$  和  $w_i$  分别代表相对分子质量为  $M_i$  的分子在聚合物中所占的分子分数和质量分数； $N_i$  和  $w_i$  分别表示相对分子质量为  $M_i$  的分子数和重量。

**例题** 设有一聚合物样品，其中相对分子质量为  $10^4$  的分子有 10mol，相对分子质量为  $10^5$  的分子有 5mol，请分别计算其数均相对分子质量和重均相对分子质量。

**解：**利用式(3-1)和式(3-2)求得的各种平均相对分子质量如下：

$$\bar{M}_n = (10 \times 10^4 + 5 \times 10^5) / (10 + 5) = 4 \times 10^4$$

$$\bar{M}_w = [10 \times (10^4)^2 + 5 \times (10^5)^2] / (10 \times 10^4 + 5 \times 10^5) = 8.5 \times 10^4$$

由此可见，聚合物中含有的低相对分子质量部分对  $\bar{M}_n$  的影响较大，而  $\bar{M}_w$  则主要决定于高相对分子质量部分。一般情况下，用  $\bar{M}_w$  来表征聚合物比  $\bar{M}_n$  更恰当，因为其性能更多地依

① “重均相对分子质量”的“重”实际指的是质量，此处暂保留。

赖于较大的分子。

## 二、高分子材料的合成

高分子化合物的合成是指把低分子化合物(单体)聚合起来形成高分子化合物的过程。其所进行的反应称为聚合反应。合成高分子化合物的方法很多,但从最基本的化学反应分类,可分为加聚反应和缩聚反应两类。

### 1. 加聚反应

加聚反应是指由一种或多种单体相互加成而连接成聚合物的反应。其生成物叫加聚物。现以乙烯形成聚乙烯的反应为例来对其进行说明。作为单个的乙烯分子,它的结构如图 3-1a 所示,其中碳原子以不饱和的双键共价结合,另外还与两个氢原子构成了稳定的 8 个电子壳层。如果加入一种引发剂,使乙烯中碳的双键结合破坏成单键结合,则在碳原子的两端就都形成了自由基,由于价电子不满足,便容易实现聚合,这样的结构(图 3-1b)即为链节。而对应图 3-1a 的结构则为单体。单体是稳定的:链节是不稳定的,它趋于和其他链节结合,并最后形成聚乙烯的结构,如图 3-1c 所示。

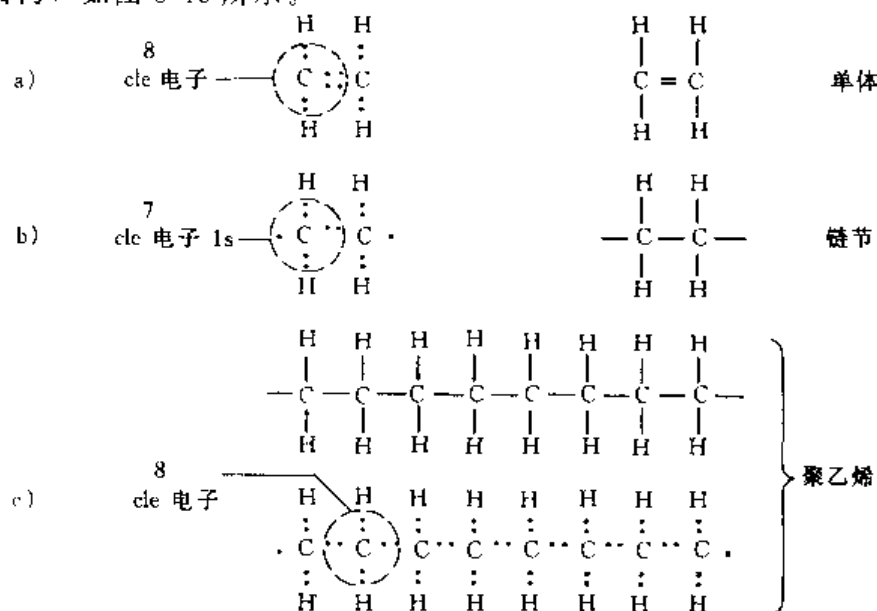


图 3-1 高分子聚乙烯的形成

按照最简单的类比,聚合物的生长与火车车厢的连接相似。但是生长的过程是复杂的,因为单体放在一起并不能自动发生加聚反应。反应必须首先引发,接着增长,最后终止。乙烯的结构在一定的条件下,如压力、温度或添加引发剂,可使聚合反应发生。比如添加引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,过氧化氢可分解成 2 个 OH 基因,即  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ ,并使碳双键破坏,其中一个 OH 基团就附着在乙烯链节上,便开始了聚合反应,如图 3-2 所示。反应一旦引发开始,一个个乙烯链节便连接在引发后的乙烯碳键的自由基端,好像连锁反应,会自发地进行下去。反应能自发进行的推动力是反应前后的能量变化,因为破坏双键虽然需要  $718.96\text{kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$ ,但形成单键后再和其他链节结合要放出  $735.68\text{kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$ ,这相当于 C—C 结合能的两倍,反应放出的能量大于破坏双键需要的能量,所以聚合过程可以不断进行。但反应不会无限制地继续下去,当单体的供应耗竭时,或链的活性端遇到 OH 基团时,或两个生长链相遇并连接时,反应就终止了。这样,我们就可以通过控制加入引发剂的数量来控制链的长度。

### 2. 缩聚反应

缩聚反应是指由一种或多种单体相互混合而连接成聚合物,同时析出(缩去)某种低分

子物质（如水、氨、醇、卤化氢等）的反应。其生成物叫缩聚物。这是一种多级聚合反应，它包括许多相互独立的个别反应。加聚反应是连锁反应，有链增长的过程，而缩聚反应则不然。缩聚的含义是两个单体之间通过逐步反应，不断缩聚掉一部分产物，如水或其他低分子物质（氨、卤化氢等）。打个比方，参加缩聚反应的单体好比一根根短线，把许多短线（单体）打结（缩聚），剪去打结处多余的线头（反应时不断放出的低分子化合物），就成为一根长的线了。例如，涤纶（过去叫的确良）是由两种单体对苯二甲酸酯和乙二醇缩聚而成，其缩聚反应可用图 3-3 予以说明。对苯二甲酸酯一端的  $\text{CH}_3$  基团和乙二醇一端的  $\text{OH}$  基团，在缩聚时变成了甲醇副产物，并形成了聚脂纤维分子（即涤纶），许多个这样的分子都是按照同样的反应形成，最后互相联结成聚脂纤维（聚对苯二甲酸乙二酯，简称 PET）。

### 三、高分子材料的分类

高分子材料品种繁多，性质各异，可以根据各种原则进行分类。如从材料的内在结构和性能特点上考虑，则宜将高分子材料按以下方法进行分类。

#### 1. 按聚合反应的类型分类

聚合物的形成有加聚反应和缩聚反应两种方式。与此相应，可将高分子材料分为加聚聚合物和缩聚聚合物两类。前者如聚烯烃等，后者如酚醛、环氧等。

#### 2. 按高分子的几何结构分类

主要分为线型聚合物和体型聚合物两类。线型聚合物的高分子为线型或支链型结构，它可以是加聚反应产生的，也可以是缩聚反应产生的；体型聚合物的高分子为网状或体型结构，通常这种结构是由缩聚反应产生的，有少数材料可由加聚反应形成。

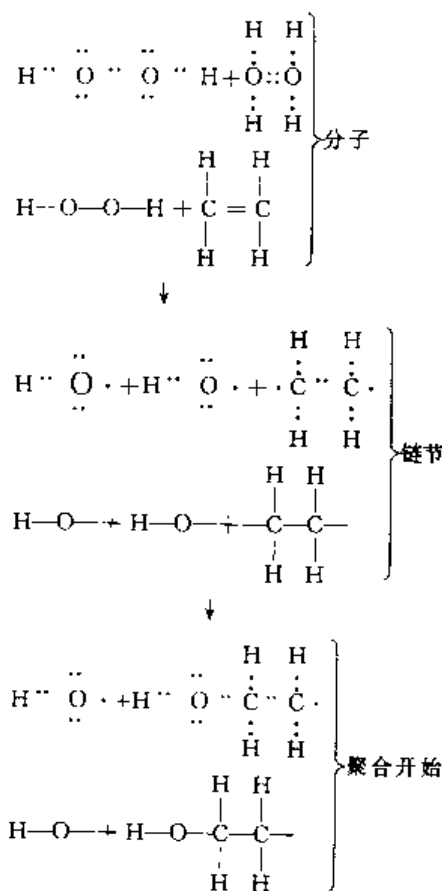


图 3-2 乙烯在引发剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用下开始聚合反应

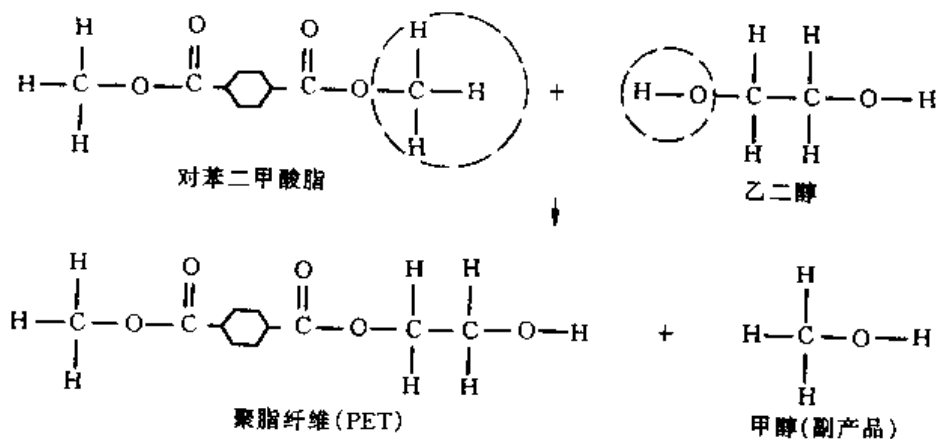


图 3-3 聚脂纤维的缩聚反应（分别从对苯二甲酸酯和乙二醇中去除了  $\text{CH}_3$  和  $\text{OH}$ ，形成了副产品甲醇）

### 3. 按聚合物的热行为分类

可分成热塑性聚合物和热固性聚合物两类。热塑性聚合物具有线型（或支链）分子结构，如热塑性塑料，受热时软化，可塑制成一定的形状，冷却后变硬，再加热时仍可软化或再成型；热固性聚合物具有体型（或网状）分子结构，如热固性塑料，在初受热时也变软，这时可塑制成一定形状，但加热到一定时间或加入固化剂后，就硬化定型，重复加热时不再软化；可以想象，橡胶的行为则是处于热塑性塑料和热固性塑料的中间状态。

## 第二节 高分子链的结构及构象

高分子材料的结构主要包括两个微观层次：一是高分子链的结构，二是高分子的聚集态结构。高分子链的结构是指组成高分子结构单元的化学组成、键接方式、空间构型，高分子链的几何形状及构象等。

### 一、高分子链的化学组成

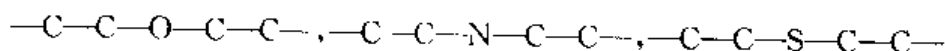
人们通过长期的实践和研究，建立了高分子是链状结构的概念，即高分子是由单体通过加聚或缩聚反应连接而成的链状分子，高分子链中的重复结构单元为链节。根据链节中主链化学组成的不同，高分子链主要有以下几种类型。

#### 1. 碳链高分子

高分子主链是由相同的碳原子以共价键联结而成： $\text{—C—C—C—C—C—}$ 或 $\text{—C—C=C—C—}$ 。前者主链中无双键，为饱和碳链；后者主链中有双键，为不饱和碳链。它们的侧基可以是各种各样的，如氢原子、有机基团或其他取代基。属于此类聚合物的有聚烯烃、聚二烯烃等，这是最广大的聚合物类之一。

#### 2. 杂链高分子

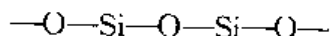
高分子主链是由两种或两种以上的原子构成的，即除碳原子外，还含有氧、氮、硫、磷、氯、氟等原子。例如：



杂原子的存在能大大地改变聚合物的性能。例如，氧原子能增强分子链的柔性，因而提高聚合物的弹性；磷和氯原子能提高耐火、耐热性；氟原子能提高化学稳定性，等等。这类分子链的侧基通常比较简单。属于此类聚合物的有聚酯、聚酰胺、聚醚、聚砜及环氧树脂等。

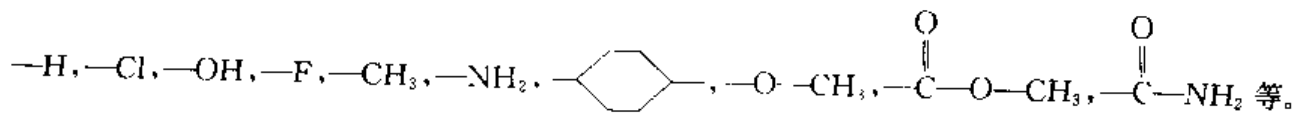
#### 3. 元素有机高分子

高分子主链一般由无机元素硅、钛、铝、硼等原子和有机元素氧原子等组成。例如：



它的侧基一般为有机基团。有机基团使聚合物具有较高的强度和弹性；无机原子则能提高耐热性。有机硅树脂和有机硅橡胶等均属于此类。

总的来说，聚合物长链大分子是由主链和侧基构成的。主链可以全部由碳原子组成，也可以不完全是或完全没有碳原子；与主链相连的侧基一般是有机取代基，如：



**例题** 有一普通聚合物，其链节为  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 。相对分子质量为 60,000。问（1）其链节的

质量为多大？(2) 其聚合度为多大？

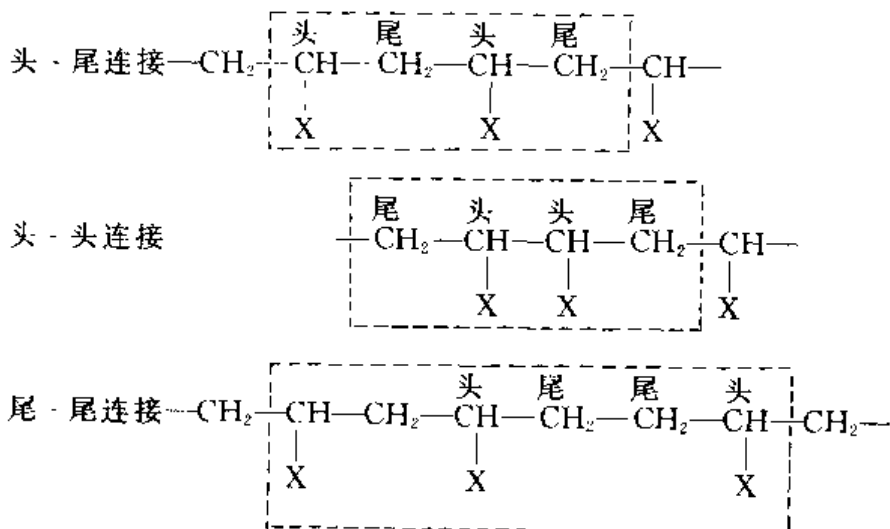
解：(1) 链节  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$  的质量  $m = (12 \times 2 + 1 \times 2 + 35.45 \times 2) \text{g/mol} = 97 \text{g/mol}$

(2) 聚合度  $n = M/m = 60,000/97 = 620$

## 二、结构单元的链接方式和构型

### 1. 链接方式

结构单元在分子链中的连接方式和顺序有许多变化。如乙烯型单体聚合时，单体的加成就有下述几种不同形式：



其中，头-尾连接的结构最规整，强度较高。

由两种或两种以上单体共聚时，其连接的方式更为多样，即使以二元共聚物来说就有：无规共聚、交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚等方式，如图 3-4 所示。其中，工业生产中普遍存在的是无规共聚结构。

上述各种连接方式的发生受许多因素（如引发剂、溶剂、温度、杂质、单体的本质等）的影响。但总的来看，主要受能量和空间阻碍两个因素所控制，即聚合时力求使能量体系最稳定和所受的空间阻碍最小。

### 2. 空间构型

高分子中结构单元由化学键所构成的空间排布称为分子链的构型。即使分子链组成相同，但由于取代基所处的位置不同，也可有不同的立体异构。如乙烯类高分子链可以有以下三种立体异构：

(1) 全同立构 取代基 X 全部处于主链的同侧。

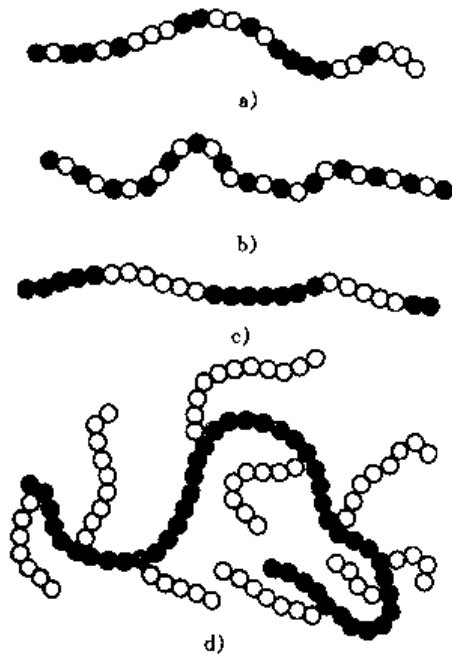
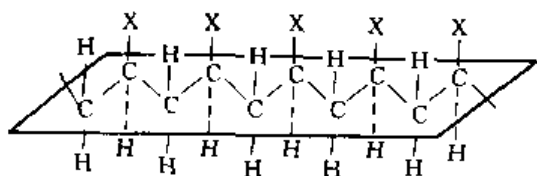
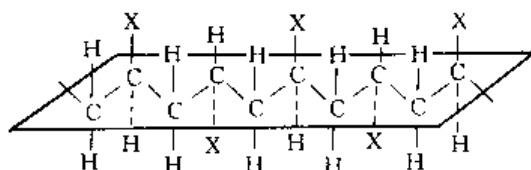
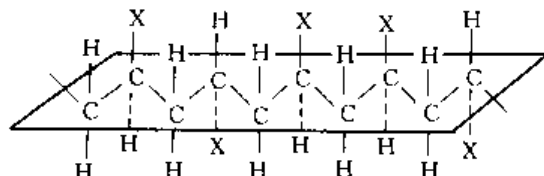


图 3-4 二元共聚物单体的连接方式  
a) 无规共聚 b) 交替共聚 c) 嵌段共聚  
d) 接枝共聚 (黑球代表一种重复单元，白球代表另一种重复单元)

(2) 间同立构 取代基 X 相间地分布在主链的两侧。



(3) 无规立构 取代基 X 在主链两侧作无规则地分布。



其中，全同立构和间同立构属有规（等规）立构。高分子链的空间立构不同其特性亦不同，全同立构和间同立构的聚合物容易结晶，是很好的纤维材料和定向聚合材料；无规立构的聚合物很难结晶，缺乏实用价值。

### 三、高分子链的几何形状

由于聚合反应的复杂性，在合成聚合物的过程中，可以发生各种各样的反应形式，所以高分子链也会呈现出各种不同的形态，既有线型、支化、交联和体型（三维网状）等一般形态，也有星形、梳形、梯形等特殊形态，如图 3-5 所示。

线型高分子的结构是整个分子链呈细长线条状，可有直线形、螺旋形、折迭形等不同形态，但通常卷曲成无规线团（图 3-5a）。线型高分子是由二官能度的单体反应而得，如氯乙烯、乙二醇等均为二官能度的单体。

线型高分子链的支化是一常见现象。支化型高分子的结构是在大分子主链上接有一些或长或短的支链，当支链呈无规分布时，整个分子呈枝状（图 3-5b）；当支链呈有规分布时，整个分子可呈梳形（图 3-5c）、星形（图 3-5d）等形态。若有官能度大于 2 的单体参与反应，则得支化高分子产物。如苯酚（三官能度）与甲醛（二官能度）起缩聚反应，其低聚物就是线型或支化的产物。具有线型和支化型结构的高分子材料有热塑性工程塑料、未硫化的橡胶及合成纤维等。这些材料的最大优点是可以反复加工使用，而且具有较好的弹性。

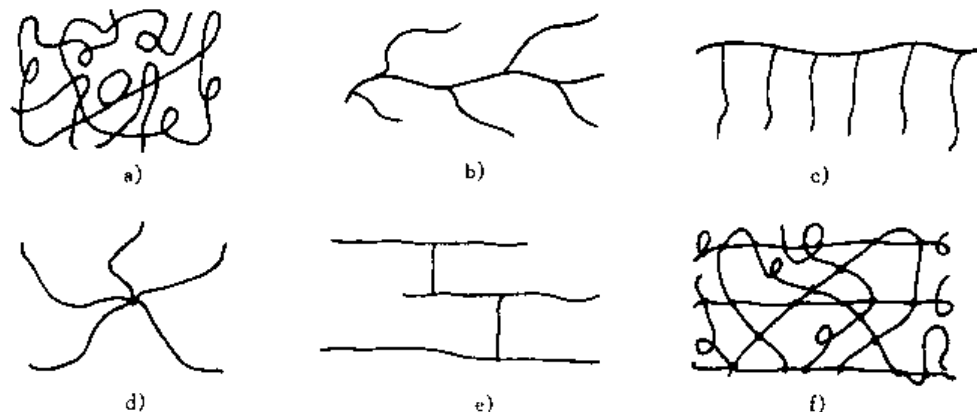


图 3-5 高分子链的结构形态

a) 线型 b) 支化 c) 梳形 d) 星形 e) 交联 f) 体型



体型（网状）高分子的结构是高分子链之间通过化学键相互联结而形成的交联结构，在空间呈三维网状。体型（网状）高分子的性质受交联程度的影响，如线型的天然生橡胶用硫形成少量交联后（图 3-5e）变成富有弹性的橡胶；交联程度增大时，则变成坚硬的硬橡皮；当发生完全交联时（图 3-5f），则变成硬脆的热固性塑料。

#### 四、高分子链的构象及柔顺性

##### 1. 高分子链的构象

如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等，大多数聚合物的主链完全由 C—C 单键组成，每个单键都有一定的键长和键角，并且能在保持键长和键角不变的情况下任意旋转。每一个单键围绕其相邻单键按一定角度进行的旋转运动称为单键的内旋转。图 3-6 为 C—C 单键的内旋转示意图。例如， $C_2-C_3$  单键能在保持键角  $109^\circ28'$  不变的情况下，绕  $C_1-C_2$  键自由旋转，此时  $C_3$  原子可出现在以  $C_2$  为顶点，以  $C_2-C_3$  为边长，以外锥角为  $109^\circ28'$  的圆锥体的底边的任一位置上。同样， $C_4$  原子能处于以  $C_3$  为顶点，绕  $C_2-C_3$  轴旋转的圆锥体的底边上。依此类推，对于拥有众多单键的高分子链，各单键均可做与上述情况相同的内旋转运动。

原子围绕单键内旋的结果，导致原子排布方式的不断变换。高分子链都很细长，含有成千上万的键，而且每根单键都可内旋，旋转的频率又很高（例如，乙烷分子在  $27^\circ\text{C}$  时键的内旋转频率达  $10^{11}\sim10^{12}/\text{s}$ ）。这样，必然会造成高分子形态的瞬息万变，从而使分子链会出现许许多多不同的空间形象。这种由于单键内旋转引起的原子在空间据不同位置所构成的分子链的各种形象称为高分子链的构象。

##### 2. 高分子链的柔顺性

高分子链的空间形象变化频繁，构象很多。可以扩张伸长，可以卷曲收缩，但主要呈无规线团状，如同一条长长卷曲的高速切削的钢切屑，对外力有很大的适应性，能呈现不同程度的卷曲状态，表现出范围很大的伸缩能力。高分子这种能由构象变化获得不同卷曲程度的特性称为高分子链的柔顺性。它是聚合物许多基本性能不同于低分子物质，也不同于其他固体材料的根本原因。

高分子链的卷曲程度一般采用其两端点间的直线距离-末端距  $h$  来衡量（图 3-7）。末端距越短，则高分子链卷曲越厉害。显然，末端距应是一种统计平均值，并常用均方末端距  $h^2$  来表示。

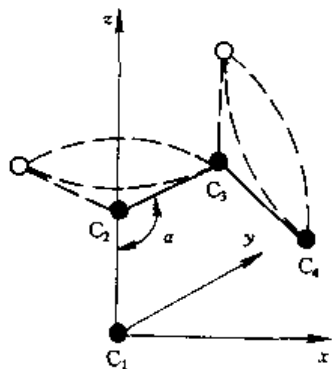


图 3-6 单键内旋示意图

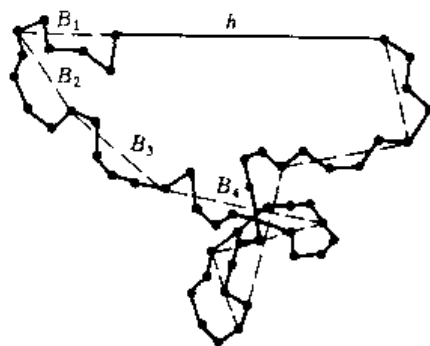


图 3-7 柔性高分子链的末端距和链段示意图

高分子链的柔顺性与键中单键内旋的难易程度有关。单键为纯 C—C 键时，内旋完全自由，高分子链的柔顺性最好，这是理想的情况。但实际上 C—C 键上总带有其它的原子或基团，

在相邻链节中,这类非直接键合的原子或基团之间存在有一定的近程相互作用,使内旋受到阻碍,所以实际的内旋都是受阻内旋。受阻程度越大,可能有的构象数越少,则分子链的柔顺性就越低。另外,因为单键的旋转会彼此牵制,一个键的转动往往要牵连到邻近键的运动,所以高分子链的运动不会以单键或链节,也不会以整个分子,而是以一些相联系的链节组成的链段为运动单元,依靠链段的协同移动实现高分子构象的变化。所以链段是大分子链中能够独立运动的最小单元。链段常常包括几个、十几个、甚至几十个链节,其长度也是一个统计平均值,一般可通过实验来测定。链段的热运动使高分子产生强烈的卷曲倾向(见图 3-7),因此链段的长度可表明高分子链的柔顺性,它所包含的链节数越少,则柔顺性越好。通常将容易内旋转的链称为柔性链,而不易内旋转的链则称为刚性链。

### 3. 影响高分子链柔顺性的主要因素

内旋或链段决定于高分子链的结构和其所处的条件(温度、压力、介质等),也与高分子间的作用力有关。影响柔顺性的结构因素主要有以下两个方面。

(1) 主链结构 主链全由单键组成时,分子链的柔顺性最好。在常见的三大类主链结构中,如按内旋的难易程度比较柔顺性的大小,则以 Si—O 键最好, C—O 键次之, C—C 键最差。因此,合成橡胶中多含有 Si—O 键。

主链中含有芳杂环时,由于它不能旋转,所以柔顺性很低,而刚性较好,能耐高温。如聚碳酸酯等,因主链上带有苯环,耐热性较好,是很好的工程塑料。

主链中含有孤立双键时,虽然键本身不能内旋,但因两碳原子各减少了一个侧基或氢原子,使非键合基团或原子间距增大,而单键内旋的阻力减小,所以柔顺性增大。例如,聚氯丁二烯



是典型的橡胶,而后者为坚硬的塑料。

(2) 侧基性质 侧基的极性及其强弱对分子链的柔顺性有重要影响。极性的侧基使分子间的作用力增大,内旋受阻,柔顺性降低。例如聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈中的侧基分别为  $\text{—CH}_3$ ,  $\text{—Cl}$  和  $\text{—CN}$ , 其极性依次递增,因而它们的分子链柔顺性依次递减。

侧基体积对柔顺性也有影响。侧基体积越大,内旋转受阻程度越大,则链的柔顺性越低。如聚苯乙烯中的苯基极性虽小,但因其体积较大,所以柔顺性比聚乙烯小得多。

侧基分布的对称性对柔顺性的影响显著。侧基对称分布能使主链间距离增大,有利于内旋,

所以柔顺性增大。如聚异丁烯  $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ | & | \\ \text{—C—C—} \\ | & | \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$  是侧基对称取代,而聚丙烯  $\left[ \begin{array}{ccc} & \text{H} & \text{H} \\ & | & | \\ \text{—C—} & \text{C—} & \text{C—} \\ & | & | \\ & \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$  为侧基非对称取代,前者柔顺性即较好。

此外,侧基沿分子链分布的距离、分子间的化学键等结构因素,都对高分子的柔顺性有影响。

**例题** 为使丁二烯( $\text{C}_4\text{H}_6$ )橡胶每一结构单元有一硫原子而完全交联,问在 100g 最后的橡胶制品中需要多少克硫?

**解:** 对于 1 个硫原子(32),需要 1 个丁二烯链节。

$$4 \times 12 + 6 \times 1 = 54$$

$$\text{硫的分数} = 32 / (32 + 54) = 0.37 = 37\%$$

即每 100g 橡胶制品需要 37g 硫。

### 第三节 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构又称超分子结构,它是指聚合物本体中分子链的排列和堆积结构。由于高分子材料是由许许多多的高分子链聚集而成的,即使具有相同链结构的同一聚合物,在不同加工成型和后处理条件下,也会产生不同的聚集状态,从而使制品具有截然不同的性能。因此,聚集态结构对材料性能的影响更为直接和重要。按照高分子几何排列的特点,固体聚合物的结构分为晶态和非晶态(无定型)两种。

#### 一、晶态聚合物的结构

关于晶态聚合物的结构模型很多,这里仅介绍两种主要的模型。

##### 1. 缨状胶束结构模型

用小角 X 射线衍射环的宽度,可计算出高分子材料内晶粒的尺寸一般为  $10 \sim 60 \text{ nm}$ ,而高分子链的长度通常都为  $\mu\text{m}$  数量级,两者相差  $2 \sim 3$  个数量级。实验还证明,高分子材料内的结晶化程度是不完全的,晶相和非晶相并存于同一固体材料内。据此产生了最早的“缨状胶束结构”模型。该模型认为,在聚合物中,凡是高分子链平行整齐排列的区域为晶区,弯弯曲曲且运动比较自由的区域为非晶区,一根高分子链可以贯穿几个晶区和非晶区。未经拉伸的高分子材料,胶束取向是任意的;拉伸后,胶束朝着拉伸方向取向,如图 3-8 所示。

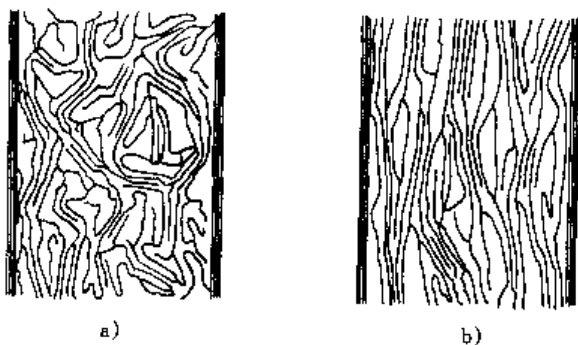


图 3-8 缨状胶束结构模型

a) 未受外力拉伸 b) 受外力拉伸

多年来该模型曾被广泛接受。但随着人们认识的发展,发现缨状胶束结构模型仍然与许多实

验事实不符,例如现今已能由稀薄溶液制备出结晶程度相当完整的单晶,单晶以外的非晶部分可以用溶液萃取分离;另外如球晶的非晶部分也可以用溶剂清洗掉。这表明聚合物中的晶区和非晶区可独立存在。对这些实验事实,难以用缨状胶束结构模型来解释,所以目前已逐渐被其他模型所代替。

##### 2. 折迭链结构模型

制备出聚乙烯单晶后,测得单晶的厚度约为  $10 \text{ nm}$ 。电子衍射又证明,聚乙烯的高分子链垂直于片晶面。于是,凯勒(Keller)认为长达数  $\mu\text{m}$  的高分子链垂直排列在厚度  $10 \text{ nm}$  左右的片晶中,只能采取折迭链的形式。这种折迭链是简短紧凑的,图 3-9 是凯勒于本世纪 50 年代提出的“近邻规则折迭链结构”模型的示意图。图中  $l$  称为折迭周期,聚乙烯的  $l$  约等于  $10 \text{ nm}$ 。一个片晶中有许多高分子链,每一条高分子链都全部处在晶相中,并连续地折迭起来。链折迭弯曲处可能因应力大而损害晶格,所以折迭的长度(即片晶的厚度)不会太短;而长的高分子链为了减少表面能又力求折迭起来。减少表面能与分子折迭时的斥力相互竞争,有自动调节折迭链长度的倾向。所以相等长度的规则折迭最为有利,是比较稳定的结构。

自折迭链的单晶发现之后,大量的研究工作证明晶区的折迭链结构是高分子材料的基本

规律。现今，在常压下从不同浓度的溶液或熔体结晶时，得出的不是多层堆迭的折迭链片晶，就是由折迭链片晶构成的球晶。但关于分子链的折迭方式至今尚有争议，有待进一步研究。

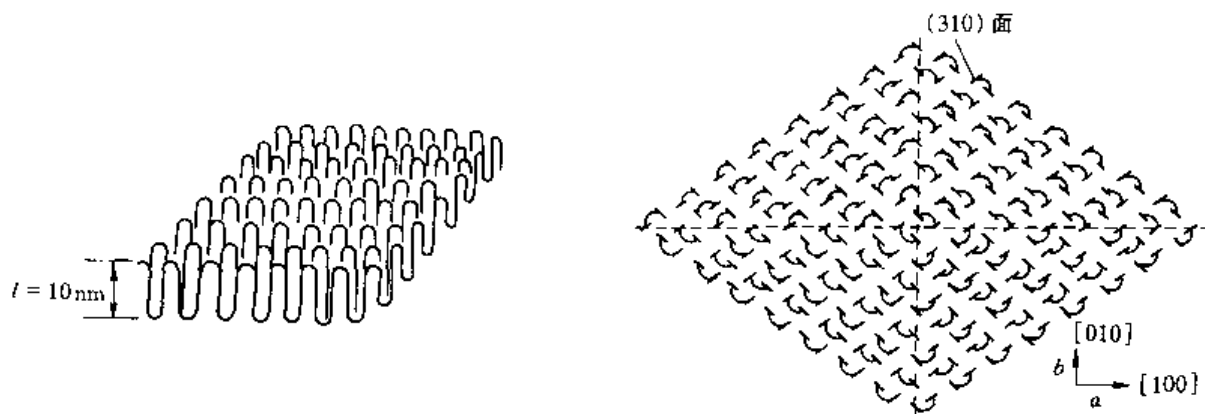


图 3-9 折迭链结构模型

随聚合物性质、结晶条件和处理方法的不同，晶区的有序结构单元或晶体的形态是不一样的，可以生成片状晶体（片晶）、球状晶体（球晶）、线状晶体（串晶）、树枝状晶体（枝晶）等，与金属的晶体形态相似。

## 二、非晶态聚合物的结构

非晶态结构普遍存在于聚合物的结构之中。有些聚合物就完全是非晶态，如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲脂等均被认为具有非晶态结构；即使在结晶高聚物中也还包含有非晶区。越来越多的实验表明，非晶区结构对聚合物性能的影响是不可低估的，因此对非晶态结构的研究具有重要的理论和实际意义。但遗憾的是对于非晶态高分子材料内部结构的研究更不充分，目前大多还处在臆测的阶段。为了形象地描述非晶态结构，在实验的基础上人们曾提出过一些结构模型，归纳起来主要有以下两类。

### 1. 无序结构模型

弗洛里 (Flory) 等人早在 1949 年就曾提出无规线团模型。该模型认为，在非晶态聚合物本体中，分子链的构象与在溶液中的完全一样，呈无规线团状，如同一团乱麻，且线团与线团之间也是无规缠结的。根据这个观点，可以把非晶态聚合物形象地看成是由无规则分子链相互穿插交缠在一起而形成的一块毛毯，如图 3-10a 所示。

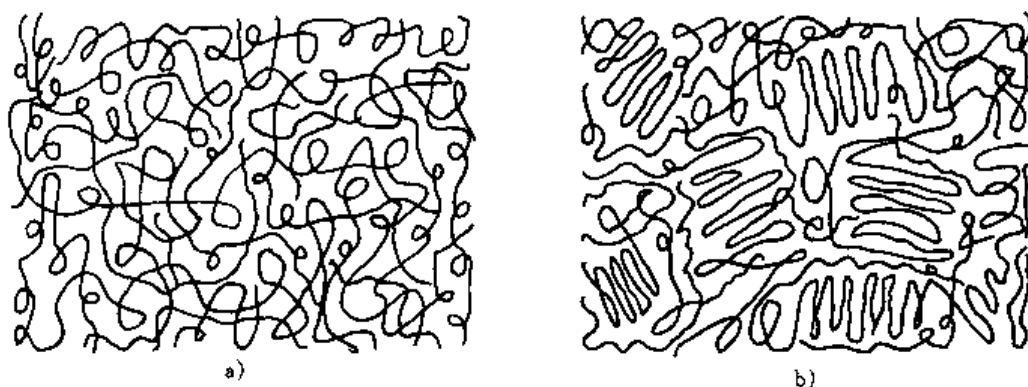


图 3-10 高分子材料的几种非晶态结构模型

a) 无规线团模型 b) 折迭链段状胶粒模型

根据这个模型,非晶态聚合物在结构上应是均相的,性能上应是各向同性的,看来这与实际情况是符合的。支持非晶态聚合物的分子形态呈完全无序的实验事实很多,尤其是近年来中子小角散射实验表明,非晶高分子的形态是无规线团。当然该模型也存在一些问题,如对由无规线团状的非晶态如何在极短的时间内变为排列规整、三维有序的晶态的转变过程,很难用该模型予以说明。

## 2. 局部有序结构模型

叶叔酋(Yeh)于1972年提出了折迭链缨状胶粒模型,图3-10b为其示意图。该模型认为,非晶态聚合物中存在一定程度的有序,并主要包括两部分:一是由高分子链折迭而成的粒子相,二是粒子与粒子之间的粒间相。在粒子相中,分子链互相平行排列的部分形成了有序区,尺寸约为2~4nm,当然这种排列的规整性比晶态结构要差得多;另外在有序区周围有1~2nm宽的粒界区,它由折迭链的弯曲部分、链端、缠结点和连结链所组成。在粒间相中,分子链是完全无规的,并由高分子的无规线团、低分子化合物、高分子链的末端和“连接链”等构成,宽度约为1~5nm。该模型还认为一根分子链可以穿过几个粒子相和粒间相。

对于非晶态高分子材料的内部结构一直存在两派之争。争论的焦点是非晶态结构是完全无序还是局部有序,争论主要在弗洛里的无规线团模型和叶叔酋的折迭链缨状胶粒模型之间进行。因此,关于非晶态结构的研究,仍是当前高分子物理研究的一个重要课题。

鉴于各种模型都有优点,又都存在不足之处,于是霍斯曼(Hosemann)将上述各种模型加以综合,提出了一种折中的结构模型,称为半晶态聚合物的Hosemann模型,如图3-11所示。该模型包括了聚合物中可能存在的各种结构形态。Hosemann模型虽是一种假想模式,但它与高度有序的折迭链片晶模型是现代高分子材料结晶学说中最有代表性的两个模型,它们对晶体性质的研究起了相当重要的作用。

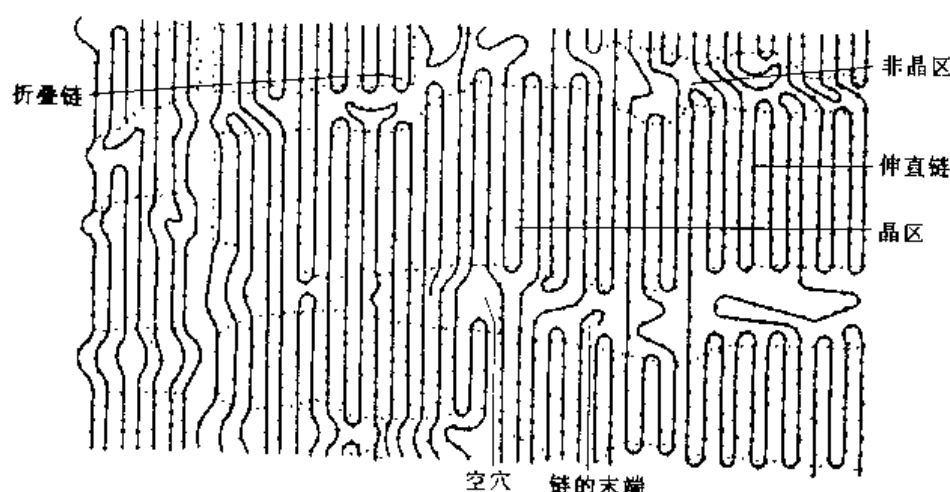


图 3-11 聚合物的 Hosemann 模型

## 三、聚合物的结晶度与玻璃化温度

### 1. 结晶度

线型、支化型和交联少的网状高分子聚合物固化时可以结晶,但由于分子链运动较困难,不可能进行完全的结晶。即使典型的结晶聚合物,如聚乙烯、聚四氟乙烯及聚偏二氯乙烯等,一般也都只有50%~80%的结晶度,而有相当一部分保留着非晶态过冷液体的结构。所以晶

态聚合物实际上为两相结构。根据两相结构模型理论, 为了对结晶聚合物中的晶相和非晶相进行定量描述, 人们提出了结晶度的概念, 以其作为对结晶部分含量的度量。所谓结晶度就是结晶的程度, 并用结晶部分的重量或体积占整体重量或体积的百分数表示。

$$\text{重量结晶度} \quad f_w^c = [W_c / (W_c + W_a)] \times 100\% \quad (3-3)$$

$$\text{体积结晶度} \quad f_v^c = [V_c / (V_c + V_a)] \times 100\% \quad (3-4)$$

式中,  $W$  表示重量;  $V$  表示体积; 下标  $c$  表示结晶;  $a$  表示非晶。

由于聚合物中的晶区和非晶区没有确切的界限, 因此结晶度的概念虽然得到广泛的应用, 但其意义并不十分明确, 且随测定方法的不同而异, 因此结晶度只有相对意义。尽管如此, 这一概念仍是不可少的, 它在理论和实用上都有重要价值。

测定结晶度的方法很多, 有  $X$  射线衍射法、密度法、红外光谱法、核磁共振法和量热法等。其中最常用、最简单易行的是密度梯度法, 它是根据聚合物的结晶度不同密度亦不同的原理, 依照两相结构模型并假定比体积有加和性, 即结晶聚合物试样的比体积  $V$  等于晶区的比体积  $V_c$  和非晶区的比体积  $V_a$  的线性加和。

$$V = f_v^c V_c + (1 - f_v^c) V_a \quad (3-5)$$

$$\text{则} \quad f_v^c (V_a - V) / (V_a - V_c) = (1/\rho_c - 1/\rho) / (1/\rho_c - 1/\rho_a) \quad (3-6)$$

若从密度的线性加和假定出发, 则有

$$\rho = f_v^c \rho_c + (1 - f_v^c) \rho_a \quad (3-7)$$

$$f_v^c = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \quad (3-8)$$

式中,  $V$  和  $\rho$  分别是被测聚合物试样的比体积和密度, 可由密度梯度法测量;  $V_a$  和  $\rho_a$  分别是该聚合物完全不结晶时的比体积和密度;  $V_c$  和  $\rho_c$  则是完全结晶时的比体积和密度。

## 2. 分子结构对结晶能力的影响

各类聚合物都呈现不同程度的结晶倾向, 这与它们的成分和分子结构密切相关。网络结构的聚合物和弹性体都是非晶态, 因为基本上无规的三维共价键合阻止了远程有序所需要的分子重排。线型聚合物的结晶能力则受分子结构等因素的影响, 其规律如下。

(1) 结构简单、规整度高、对称性好的高分子容易结晶 例如, 聚乙烯的高分子链具有较简单的、对称的  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  结构单元; 聚四氟乙烯及聚偏二氯乙烯的高分子链的部分氢原子, 虽分别被氟和氯原子所取代, 但结构仍是对称的, 所以它们都容易形成晶体。然而晶体聚乙烯被氯化而生成氯化聚乙烯时, 由于高分子链结构的对称性被打乱, 以及  $\text{CHCl}$  基团的体积比  $\text{CH}_2$  大, 使其结晶能力降低, 所以氯化聚乙烯具有非晶态结构。与此相反, 非晶态聚醋酸乙烯水解后得到的聚乙烯醇是晶态的, 因为  $\text{CHOH}$  基团与  $\text{CH}_2$  基团的大小相近。

(2) 等规聚合物结晶能力强 一般来说, 高分子主链上的侧基较小时容易结晶, 具有较大侧基的聚合物不易结晶。例如, 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等通常都是非晶态聚合物, 因为它们的高分子链上有较大的侧基。但是, 近年来通过定向聚合的方法合成了聚丙烯等聚合物, 它们虽有较大的侧基, 但只要这些侧基在空间的排布是规整的, 如具有全同立构或间同立构时, 也能形成晶态聚合物。

(3) 缩聚物都能结晶 一般缩聚物 (如聚酰胺或聚酯等) 的高分子主链上不存在不对称碳原子, 因此主链结构总是比较规整的; 另外, 高分子主链上往往具有极性基团, 使分子间有较大的作用力, 甚至产生氢键。这些都有利于结晶和晶体的稳定。所以聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯等, 都是很好的晶态聚合物。

(4) 高分子链的支化不利于结晶 高分子链的支化会破坏分子的规整排列,降低聚合物的结晶度。如线型结构的低压聚乙烯的结晶度可达 95%,而支链结构的高压聚乙烯的结晶度只有 60%~70%。所以分子链支化严重的聚合物比非支化的聚合物更倾向于非晶态。

上述高分子结构因素只表明聚合物的结晶能力,而聚合物实际获得的结晶度还取决于具体的结晶条件。影响结晶的因素主要是结晶温度(或过冷度)、冷却速度、杂质和应力状态等,它们的影响规律也大体和对金属的影响相似。

### 3. 玻璃化温度 $T_g$

当一块玻璃冷却到熔点温度以下时,在某一温度范围内它仍是塑性的,但冷却到某个温度时,发生玻璃硬化,该温度称之为玻璃化温度( $T_g$ )。无定形热塑性材料在冷却过程中可遇到同样的现象,如图 3-12 所示。图中比体积(每克的体积)是随温度而变的。温度比平衡熔点( $T_m$ )高得多时(范围 A),聚合物是相当粘的液体。温度降低(范围 B),液体变得更粘。如果聚合物本质上是非晶态的(即无规立构或无规共聚物),那么不会结晶(沿 ABC),并且液体结构会保留下来,而成为柔韧的、橡胶态的过冷液体(范围 C)。对于其他长链聚合物,当急速冷却时,也会发生这类行为。而高度倾向于结晶的聚合物(如线型聚乙烯)则随途径 ABG 变化,并且结晶时伴随着非常急剧的体积缩小,这是因为分子在远程有序的微晶中的堆积要比液体中更为紧密。晶态聚合物的柔软程度不如非晶态聚合物。由于在整块聚合物中决不会是完全的远程有序,所以即使在 G 区域也还存在一些非晶态材料。在完全非晶态聚合物与高度晶态聚合物之间的中间情况(例如途径 ABE),结晶的材料较少,体积的减小也没有那样急剧。

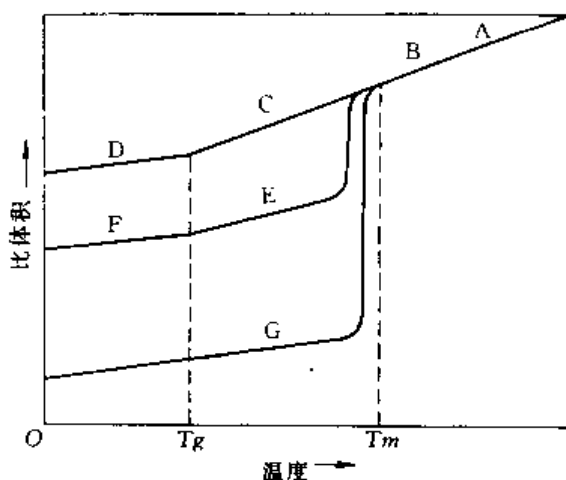


图 3-12 有结晶倾向的聚合物由熔点冷却时比体积与温度的关系

- A—液态 B—液态(有某些弹性反应)  
C—过冷液体(橡胶态) D—玻璃态  
E—微晶在过冷液体的基体中  
F—微晶在玻璃基体中  
G—完全晶态

若冷却到玻璃化温度  $T_g$ ,非晶态部分的粘度会增加到这样的程度,以致使它们变成玻璃状,并且很脆。完全是非晶态的聚合物全部变成玻璃态(区域 D),而部分晶态的聚合物则是玻璃基体中包含着微晶(区域 F)。冷却的结果可以通过加热而反转,因为在状态变化时,分子的基本结构并没有随之发生本质的变化。实验发现, $T_g$ 与 $T_m$ 有一定的关系,一般聚合物材料的 $T_g/T_m=0.5\sim0.75$ 。对结构对称的聚合物(如聚乙烯), $T_g/T_m=0.5$ ;对结构不对称的聚合物(如 PET), $T_g/T_m=0.75$ 。

**例题** 设有明显结晶度的聚乙烯,其密度为  $0.90\text{mg}/\text{m}^3$ 。工业级的低密度聚乙烯(LDPE)的密度为  $0.92\text{mg}/\text{m}^3$ ,而高密度聚乙烯(HDPE)的密度为  $0.96\text{mg}/\text{m}^3$ 。试估计每种情况下结晶度的体积分数(已知聚乙烯完全结晶时的密度为  $1.01\text{mg}/\text{m}^3$ )。

**解:** 如将聚乙烯有明显结晶度时的密度近似看成完全不结晶时的密度,则有

$$f_{\text{LDPE}} = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) = (0.92 - 0.90) / (1.01 - 0.90) = 0.18$$

$$f_{\text{HDPE}} = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) = (0.96 - 0.90) / (1.01 - 0.90) = 0.55$$

## 第四节 高分子材料的性能与结构

### 一、高分子材料的主要性能特点

高分子材料的结合键与金属、陶瓷相比，有其自身的特点。高分子链上是共价结合，而高分子链之间则为范德瓦尔斯键或氢键，后者的结合键强度要比金属键或共价键低两个数量级。这种结合键上的特点造成了高分子材料在性能上有许多明显不同于陶瓷或金属之处。

首先，高分子材料的弹性模量和强度都较低，即使是工程塑料也不能用于受力较大的结构零件。而且高分子材料的力学性能对温度与时间的变化十分敏感，在室温下就有明显的蠕变和应力松弛现象（见第8章）。

其次，高分子材料从液态凝固后多数呈非晶态，只有少数结构简单、对称性高的分子结构可以得到晶体，但也不能达到100%的结晶。这是因为高分子长链结构很难在较大的范围内实现完全有序的规则排列。因此，高分子材料中便有一个表征其材料特性的所谓玻璃化温度 $T_g$ ，在 $0.75T_g$ 以下材料呈完全脆性的；在 $0.75T_g \sim 1T_g$ 之间材料是刚硬的，只能发生弹性变形；而当加热至 $T_g$ 以上温度时，先后发生皮革状、橡胶状的粘弹性变形；温度再增高则发生粘性流动，材料可在此温度范围内（ $1.3T_g \sim 1.5T_g$ ）加工成型。

另外，高分子材料的主要弱点是容易老化，即在长期使用或存放过程中，由于受各种因素的作用，其性能随时间的延长而不断恶化，逐渐丧失使用价值的过程。其主要表现是：对于橡胶是变脆、龟裂、变软和发粘；对于塑料是退色、失去光泽和开裂。老化的原因主要是分子链的结构发生了降解或交联。降解是高分子发生断链或裂解的过程。结果大分子链破断为许多小分子链，使相对分子质量降低，甚至分解成单体。因而使强度、弹性、熔点、粘度等降低。交联是分子链之间生成化学键，形成网状结构，从而使性能变硬、变脆。影响老化的内在因素主要是化学结构、分子链结构和聚集态结构中的各种弱点。外在因素有热、光、辐射、应力等物理因素；氧和臭氧、水、酸、碱等化学因素；微生物、昆虫等生物因素。

但是，高分子材料也有许多金属或陶瓷材料所不具备的优点：如原料丰富，成本低廉，它们大多可以从石油、天然气或煤中提取；密度很小，多数在 $0.95 \sim 1.4\text{g/cm}^3$ ，这对减轻质量、节约能源有重要意义；化学稳定性好，一般对酸、碱和有机溶剂均有良好的抗腐蚀性能；有良好的电绝缘性能，这对电器、电机和电子工业是很重要的；有优良的耐磨、减摩和自润滑性能，并能吸振和减小噪声，这对一些机械中的轴承和齿轮是十分有利的，常用它们来代替金属；另外，还有优良的光学性能，如有机玻璃和无机玻璃比较，对普通光的透过率达92%（普通玻璃为82%），对紫外线的透过率达73.5%（普通玻璃为0.6%）。因此，高分子材料近年来发展迅速。据统计，其产量大约每年以10%的速率递增。

### 二、高分子材料的性能与结构的关系

通常将高分子材料分为热塑性塑料、热固性塑料和橡胶三种类型，如表3-1所示。如前所述，这三类材料的分子链结构是不同的：热塑性塑料是线型链状结构；橡胶是在线型链状结构中形成了少量的交联；热固性塑料则为体型结构。可以说，这三种材料的不同特性实质上是由于分子链交联的程度、交联的强弱不同所造成的。现在我们来看看这三种材料的基本特性与其结构的关系。



表 3-1 基本的高分子材料

类别	聚合物(英文缩写)	成 分	用 途
热塑性塑料	聚乙烯 (PE)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ 部分晶体化	管子,膜,瓶子,杯子,包装,电气绝缘
	聚丙烯 (PP)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 部分晶体化	和 PE 用途相同,更耐日晒,更轻,刚度更好
	聚四氟乙烯 (PTFE)	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{F} \end{array} \right]_n$ 部分晶体化	泰氟隆(塑料王),摩擦系数极低,用作轴承、密封垫、不粘底的炒锅
	聚苯乙烯 (PS)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ 无定形	廉价,用丁二烯初化后制造耐冲击的聚苯乙烯,用 $\text{CO}_2$ 发泡后制造包装材料
	聚氯乙烯 (PVC)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$ 无定形	如窗架等建筑用材,唱片,塑化后制造人造革、衣服、袜子
	有机玻璃 (PMMA)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$ 无定形	透明板和模子,飞机窗玻璃、汽车挡风玻璃
热固性塑料	尼龙 66	$(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}-)_n$ 拉拔后部分结晶化	纺织品,绳子,轴承
	环 氧	$\left[ \begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & \text{OH} & \\ & &   & & &   & \\ -\text{O}- & \text{C}_6\text{H}_4- & \text{C}- & \text{C}_6\text{H}_4- & \text{O}- & \text{CH}_2- & \text{CH}-\text{CH}_2 \\ & &   & & & &   \\ & & \text{CH}_2 & & & & \end{array} \right]_n$ 无定形	粘结剂,玻璃纤维复合材料基体
	聚 酯	$\left[ \begin{array}{ccccc} \text{O} & & \text{O} & & \text{CH}_2\text{OH} \\    & &    & &   \\ -\text{C}- & (\text{CH}_2)_m & -\text{C}- & \text{O}- & \text{C}- \\ & & & &   \\ & & & & \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$ 无定形	与环氧用途相似,比环氧便宜,可制作薄型制品
弹性体	苯酚-甲醛	$\left[ \begin{array}{cc} \text{OH} \\   \\ -\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ 无定形	电木,性较脆
	聚异戊二烯	$\left[ \begin{array}{ccccc} \text{H} & & & \text{H} & \\   & & &   & \\ -\text{C}- & \text{C}= & -\text{C}- & \text{C}- & \\   &   & &   & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{CH}_3 & \end{array} \right]_n$ 无定形	天然橡胶
	聚丁二烯 (丁苯橡胶)	$\left[ \begin{array}{ccccc} \text{H} & & & \text{H} & \\   & & &   & \\ -\text{C}- & \text{C}= & -\text{C}- & \text{C}- & \\   &   & &   & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \end{array} \right]_n$ 无定形	合成橡胶 汽车轮胎
	聚氯丁烯 (氯丁橡胶)	$\left[ \begin{array}{ccccc} \text{H} & & & \text{H} & \\   & & &   & \\ -\text{C}- & \text{C}= & -\text{C}- & \text{C}- & \\   &   & &   & \\ \text{H} & \text{H} & & \text{Cl} & \end{array} \right]_n$ 无定形	用于制造耐油的橡胶密封圈

对热塑性塑料,当加热到  $T_g$  以上温度时,分子链间的二次键(范德瓦耳斯键和氢键)遭到破坏,当受力时,许多呈卷曲状的高分子链段可以互相滑动,链段上每个 C—C 单键在保持键角 ( $109^\circ 28'$ ) 不变的情况下可以自由旋转。试想一个高分子链上有许多单键,每个单键都能内旋转,这样高分子链在空间的形态就可以变化无穷,产生不同的构象。且温度越高,分子的热运动越剧烈,分子链的构象越多,柔顺性就越大。因此,在  $T_g$  温度以上,随着温度的增高可以先后发生皮革状和橡胶状的粘弹性变形。受力时分子链由卷曲状可以变为伸直状,当去除外力后又可弹性恢复,重新变成卷曲形态。橡胶要求有很大的弹性变形量(达 50%),而且去除外力时要能立即恢复。一般具有线型链状结构的热塑性塑料,虽然在  $T_g$  温度以上也可以表现出一定程度的橡胶弹性,但总伴随有粘性流动,当力的作用时间稍长,就有永久变形产生,所以不能作为橡胶使用。

对橡胶,在结构上的要求是:①要有很大的相对分子质量,分子链段很长,因而有最大的柔性,其玻璃化温度应比室温低得多。天然橡胶有最大的相对分子质量,其  $T_g$  为  $-73^\circ\text{C}$ ; 聚氯乙烯的  $T_g$  为  $+87^\circ\text{C}$ ; 聚苯乙烯的  $T_g$  为  $+100^\circ\text{C}$ 。因此,后两种聚合物在室温下就变得硬脆而失去弹性了;②在使用条件下不结晶或结晶度很小。聚乙烯虽然  $T_g$  温度也很低,但很容易结晶,高密度聚乙烯的结晶度可达 80%,形成晶体后弹性模量高,弹性变形小,而且卸载后不易弹性恢复;③对纯线型结构的柔性链,受力时分子链间要能相对滑动。变形小时可以弹性恢复;变形大时分子链间如果没有一个较大的弹性恢复力存在,只会造成永久变形。所以即使象天然橡胶这样理想的线型链,也必须进行硫化处理,产生少量的交联,大约在碳的主链上几百个碳原子中应有一个碳原子和硫原子共价结合,碳-硫的共价结合犹如一根根小弹簧,从而保证了橡胶在经受很大的变形量时也能弹性恢复。但如加硫量过多,产生的交联作用太强,橡胶也会变得硬脆而失去弹性。当你观察如袖珍梳子这类硬橡胶制品时,你就会想象到加入较多硫对橡胶性能的影响。

这样,我们也就很容易理解热固性塑料的基本特性了。热固性塑料是将本是低相对分子质量的粘稠液体和固化剂混合,在一定温度和压力下发生聚合反应,在成型时产生强烈的交联,形成三维网状结构,由于整个聚合物实际上就是一个由化学键固结起来的不规则网状大分子,所以非常稳定,从而使其具有较好的耐热性、刚性和化学稳定性。但弹性低、脆性大,因而不能进行塑性加工,成型加工只能在网状结构形成以前进行。另外,由于网状结构一旦形成后便不能再改变,所以材料不能象热塑性塑料那样可循环使用。

### 三、改变高分子材料性能的途径

从上面的讨论可以看出,只有热塑性塑料能最大程度地改变材料的结构与性能。现在我们来分析改变热塑性塑料性能(主要限于力学性能)的主要途径。

#### 1. 改变结晶度

如前所述,分子链结构简单、对称性好、侧基的原子或原子团小的高分子有利于结晶。因此,聚乙烯、聚四氟乙烯容易结晶;而聚氯乙烯、聚苯乙烯等,由于侧基体积大、对称性差,故不易结晶。另一方面,如聚酰胺(尼龙)虽然结构并不简单,也没有明显的对称性,但分子间由于有氢键作用力,因而也有利于结晶。一般来说,随着结晶度的增加,高分子材料的强度、弹性模量、密度和尺寸稳定性都有所提高,而塑性、吸湿性则降低。低密度聚乙烯由于线型链上有分支结构,其结晶度只能达  $\approx 50\%$ ; 高密度聚乙烯的结晶度约为 80%。两者的屈服强度相差近 1 倍。对尼龙-66,其屈服强度和结晶度的关系如图 3-13 所示。

## 2. 改变侧基的性质

侧基的性质不同对性能会产生不同的影响。观察由聚乙烯变为聚丙烯, 进而演变为聚苯乙烯时, 侧链上的氢原子逐步被  $\text{CH}_3$  和  $\text{C}_6\text{H}_5$  原子团所取代。当原子团尺寸增大, 尤其是产生苯环结构时, 使得单键旋转困难, 在空间不易改变构象, 所以由柔性链变为刚性链, 材料的强度、弹性模量都有很大的提高, 而塑性也相应地大幅度降低。例如, 高密度聚乙烯的弹性模量为  $9384 \sim 23,460 \text{ MPa}$ , 伸长率为  $100\% \sim 600\%$ ; 而聚苯乙烯的弹性模量则为  $62,560 \sim 78,200 \text{ MPa}$ , 伸长率只有  $1.5\% \sim 2\%$ 。

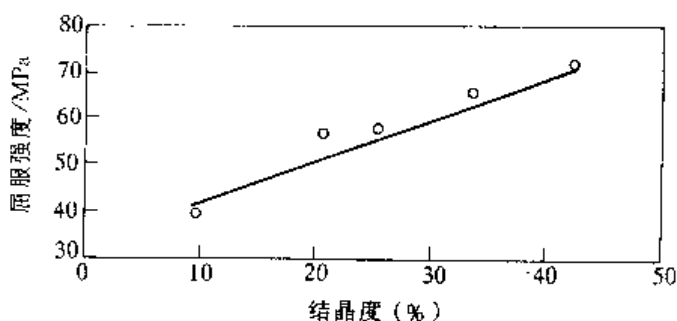


图 3-13 尼龙-66 的屈服强度与结晶度的关系

聚氯乙烯又是另一种情况。当聚乙烯的侧基氢原子被氯原子取代形成聚氯乙烯时, 碳-氯共价键呈现极性, 电子云移向氯原子, 使氯原子部分带负电荷, 碳原子部分带正电荷, 从而产生了较大的偶极矩, 也会使柔性链变成刚性链, 抗拉强度由  $17.25 \sim 34.5 \text{ MPa}$  (聚乙烯) 提高到  $41.4 \sim 75.9 \text{ MPa}$ , 而玻璃化温度  $T_g$  却由  $-75^\circ\text{C}$  升高到了  $+87^\circ\text{C}$  (表 3-2)。

表 3-2 侧基的极性与链的柔顺性

聚合物	侧基	偶极矩	链的柔性	$T_g/^\circ\text{C}$	聚合物	侧基	偶极矩	链的柔性	$T_g/^\circ\text{C}$
聚乙烯		0	柔性链	-75	聚氯乙烯	Cl	$2.05 \times 10^{-18}$	刚性链	87
聚丙烯	$\text{CH}_3$	$6.10 \times 10^{-18}$	柔性链	-20	聚丙烯腈	CN	$4.00 \times 10^{-18}$	刚性链	104
聚丙烯酸甲酯	$\text{COOCH}_3$	$1.76 \times 10^{-18}$	较柔顺	15					

## 3. 改变主链的结构

聚烯烃类的高分子其主链上全部是  $\text{C}-\text{C}$  键, 如果象聚甲醛那样在主链结构中引入  $\text{C}-\text{O}$  键, 氧原子会增强分子链间的永久偶极键合, 使其刚性增大, 同聚乙烯相比较, 抗拉强度由  $17.25 \sim 34.5 \text{ MPa}$  提高到  $62.1 \sim 69 \text{ MPa}$ ; 或者象聚酰胺 (尼龙) 那样在主链结构中引入  $\text{C}-\text{N}$  键, 酰胺基团是一个极性基团, 这个基团上的氢能与另一个链段上的羰基 ( $=\text{CO}$ ) 结合形成较强的氢键, 因此尼龙较易结晶, 也有比较高的强度 ( $62.1 \sim 82.8 \text{ MPa}$ )。

## 4. 共聚

共聚是由两种或两种以上的单体参加聚合而形成聚合物的反应。它是高分子材料的一个主要“合金化”方式, 也是改善高分子材料性能的一个更加重要的手段。与前面介绍的几种途径相比, 其突出特点是它能充分发挥各种单体的优势, 做到互相取长补短。共聚所形成的结构与合金相似, 可以形成单相结构, 也可以形成两相结构。

最著名的共聚物是 ABS, 它是由丙烯腈 (A)、丁二烯 (B) 和苯乙烯 (S) 三者共聚合成的三元“合金”。苯乙烯和丙烯腈形成的线型结构共聚物叫 SAN 塑料, 作为材料的基体; 苯乙烯和丁二烯形成的线型结构共聚物叫 BS 橡胶, 呈颗粒状分布于 SAN 基体之中, 如图 3-14 所示。ABS 是在聚苯乙烯改性的基础上发展起来的。聚苯乙烯的缺点是脆性大和耐热性差, 当形成 ABS 共聚物之后, 聚苯乙烯的良好性能 (坚硬、透明、良好的电性能和加工成型性能) 得

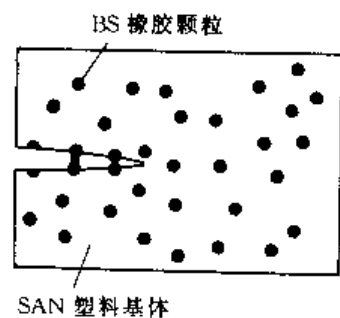


图 3-14 ABS 共聚物的结构

到保持；丙烯腈可提高塑料的硬度、耐热性和耐蚀性；丁二烯可提高弹性和韧性。由图 3-14 可以看出，当基体中出现裂纹时，裂纹的扩展会受到周围 BS 颗粒的阻止，裂尖的畸变能被高弹性的 BS 颗粒吸收，使应力得以松弛。所以，ABS 将三者的优点集于一体，使其具有“硬、韧、刚”的混合特性。可用于制造齿轮、轴承、管道、接头、电器、计算机和电话机外壳、仪表表盘、冰箱衬里和小轿车的车身等。ABS 是一种原料易得、价格便宜、综合性能良好的工程塑料。

类似这种共聚的还有丁（二烯）苯（乙烯）橡胶等。

### 5. 拉拔强化

和金属材料冷拉可以造成强烈的加工硬化相似，一些高分子材料在  $T_g$  温度附近冷拉，也可以使其强度和弹性模量大幅度提高。图 3-15 是尼龙冷拉时的应力-应变曲线。由熔融纺丝制成的尼龙，在通过挤压模极细的喷嘴时，被很快冷却形成非晶状态后进行拉拔。开始拉拔时只是缠结的分子链沿拉拔方向逐渐伸直；当拉拔比（以  $l/l_0$  计量）继续增加时，分子链便沿受力方向定向排列了，这和金属的变形织构相似。可以想象，分子链的主干上是强的共价键，定向排列的分子链数目越多，表现出的共价键力就越强，因而沿受力方向排列时的分子链强度和弹性模量就越高，当然这时也会表现出强烈的各向异性。在尼龙的拉拔比为 4 时，其强度比拉拔前可增加 8 倍之多。

高分子材料有两种结合键类型的分子链，如果用复合材料的理论（见第 11 章），拉拔后的弹性模量可以进行如下估算：

$$\epsilon = f\sigma/E_1 + (1-f)\sigma/E_2 = \sigma[f/E_1 + (1-f)/E_2] \quad (3-9)$$

即在给定应力  $\sigma$  作用下产生的应变由两部分承担：一部分是由共价键（弹性模量为  $E_1$ ）作用的体积分数  $f$ ；另一部分是由范德瓦耳斯键和氢键（弹性模量为  $E_2$ ）作用的体积分数  $(1-f)$ 。因此，整个材料的弹性模量为

$$E = \sigma/\epsilon = [f/E_1 + (1-f)/E_2]^{-1} \quad (3-10)$$

当材料中全为共价键结合时， $E_1 = 10^3 \text{ GPa}$ ；当全为范德瓦耳斯键和氢键结合时， $E_2 = 1 \text{ GPa}$ 。将  $E_1$  和  $E_2$  代入式 (3-10) 得：

$$E = [f/10^3 + (1-f)/1]^{-1} (\text{GPa}) \quad (3-11)$$

当进行强烈拉拔时，尼龙的  $f$  可达 98%，此时由式 (3-11) 计算得到的弹性模量为 100 GPa，这一数值竟和铝的差不多。由于这种强化完全是由分子链的定向排列造成的，所以又叫做取向强化。

除尼龙外，聚氯乙烯、有机玻璃等都常用拉拔强化的方法来改善其性能。

## 小 结

高分子材料的主要组分是有机高分子化合物。而高分子化合物则是由一种或多种单体，通过聚合反应形成的相对分子质量很大的化合物。由于高分子化合物的相对分子质量存在多分

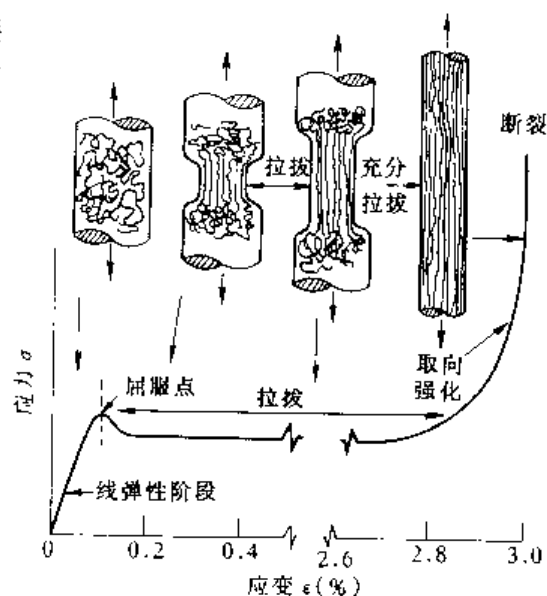


图 3-15 尼龙拉拔时的应力-应变曲线

散性，故通常用以数量或质量为基础的平均相对分子质量来表示。由小的单体分子合成高分子化合物的主要聚合反应有两种：加聚和缩聚。加聚反应包括引发、生长和终止三个阶段，反应的一端和引发剂的自由基结合，而在另一端的单体分子以链节的形式一个个地加合而形成长链，这是一种连锁反应，反应时不形成副产品。缩聚反应不需引发剂，链的两端都是活性的，先形成许多小的链段，然后再由小链段组合成长链，这是一种多级聚合反应，反应时有副产品形成。

高分子材料的结构主要包括两个微观层次：一是高分子链的结构，二是高分子的聚集态结构。高分子链是由大量结构相同的链节重复连接构成的，链的长短用聚合度或相对分子质量表示。根据链节中化学组成的不同，可有碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子。链节在分子链中的连接方式和顺序是变化的，一种单体加成时可有头-尾连接、头-头连接和尾-尾连接等不同的顺序；两种或两种以上的单体共聚时，可有无规共聚、交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚等不同的方式。根据分子链中侧基所处位置的不同，分子链可有全同立构、间同立构和无规立构等不同的空间构型。高分子链有线型、支化、交联和体型等多种不同的形态。由于单键的内旋转而使高分子的形态瞬息万变，链的构象变化频繁，从而导致了高分子链的柔顺性；影响柔顺性的结构因素主要是主链结构和侧基性质。

固态聚合物的结构有晶态和非晶态两种。描述晶态结构的模型主要有缨状胶束结构模型和折迭链结构模型；描述非晶态结构的模型主要有无序结构模型和局部有序结构模型。实际的结晶聚合物都是由晶相和非晶相组成的两相结构，可用聚合物的 Hosemann 模型加以描述。聚合物中的结晶含量主要受分子结构和结晶条件的影响，并用结晶度来度量。

高分子材料主要分为热塑性塑料、热固性塑料和橡胶三大类。各自的特性主要决定于其内部结构。热塑性塑料由于具有线型结构，因而具有较好的弹性和塑性、易于加工成型和可反复使用等特性；橡胶由于在线型分子链间形成了少量交联，因而具有高的弹性；热固性塑料由于在成型时线型分子链间产生严重交联而形成了三维网状结构，因而具有较高的硬度和弹性模量，但弹性低、脆性大，材料不能进行塑性加工和反复使用。在三类高分子材料中，只有热塑性塑料能最大程度地改变其结构和性能，主要途径是改变结晶度、侧基的性质和主链的结构，以及共聚和拉拔等。

## 习 题

1. 何谓单体、聚合物和链节？它们相互之间有什么关系？请写出以下高分子链节的结构式：①聚乙烯；②聚氯乙烯；③聚丙烯；④聚苯乙烯；⑤聚四氟乙烯。
2. 加聚反应和缩聚反应有何不同？
3. 说明官能度与聚合物结构形态的关系。要由线型聚合物得到网状聚合物，单体必须具有什么特征？
4. 聚合物的分子结构对主链的柔顺性有什么影响？
5. 在热塑性塑料中结晶度如何影响密度和强度，请解释之。
6. 为什么聚乙烯容易结晶，而聚氯乙烯则难以结晶？为什么在热塑性塑料中完全结晶不大可能？
7. 说明交联的作用，它如何改变聚合物的结构和性能？
8. 热固性塑料和热塑性塑料的碎片能重复使用吗？为什么？
9. 根据结构和特性对线型聚合物、网状聚合物和弹性体加以区分。
10. 提高高分子材料强度的途径有哪些？
11. 高弹性有哪些特征？在什么条件下聚合物能充分表现出高弹性？

12. 什么是 ABS 塑料？它有什么用途？它的冲击性能为何能得到改善？
13. 每克聚氯乙烯有  $10^{26}$  个分子。问：①平均分子大小为多少？②聚合度为多少？
14. 三元共聚物 ABS，其三组分的质量分数相等。问每种组分的链节分数各为多少？
15. 已知聚氯乙烯的平均相对分子质量是 27,500，问其平均聚合度是多少？
16. 设有一聚合物样品，由 10mol 相对分子质量为  $10^4$ 、40mol 相对分子质量为  $2 \times 10^5$  和 50mol 相对分子质量为  $10^5$  的三种大分子组成。试求其数均相对分子质量和重均相对分子质量。
17. 为使 10% 的链节交联，100g 的氯丁二烯中应加多少硫？（假定所有的硫都被利用了）。
18. 如制品中含 18.5% 的硫（质量分数），问有多少分数的丁二烯（ $C_4H_6$ ）发生交联？（假定所有的硫都用于交联，且每一结构单元中只有一个硫）。
19. 解释下表中每个编号的聚合物为什么具有所示的结晶度？

编号	聚合物	结晶度 (%)	编号	聚合物	结晶度 (%)
1	线型聚乙烯	90	3	线型聚乙烯和全同立构聚丙烯的不规则共聚物	0
	支化聚乙烯	10			
2	全同立构聚丙烯	90			
	无规聚丙烯	0			

## 参 考 文 献

- 1 郑明新，工程材料（第二版），北京：清华大学出版社，1991
- 2 石德珂，沈莲，材料科学基础，西安：西安交通大学出版社，1995
- 3 吴云书，材料科学与工程基础，北京：机械工业出版社，1990
- 4 张云兰，刘建华，非金属工程材料，北京：轻工业出版社，1987
- 5 徐祖耀，材料科学导论，上海：上海科学技术出版社，1986
- 6 曾汉民，高技术新材料要览，北京：中国科学技术出版社，1993
- 7 师昌绪，材料大辞典，北京：化学工业出版社，1994
- 8 李见，新型材料导论，北京：冶金工业出版社，1987
- 9 夏炎，高分子科学简明教程，北京：中国科学技术出版社，1987
- 10 李良训，高分子物理学，烯烃加工出版社，1990
- 11 Ashby, M. F. Jones D. R. H. Engineering Materials. vol2. Oxford: Pergamon, 1986
- 12 Smith, W. F. Principles of Material science and Engineering. McGraw-Hill book company, 1986

## 第四章 晶体缺陷

在第二章中介绍晶体结构时，为了说明晶体的周期性和方向性，把晶体处理成完全理想状态，实际上晶体中存在着偏离理想的结构，晶体缺陷就是指实际晶体中与理想的点阵结构发生偏差的区域，这些区域的存在并不影响晶体结构的基本特性，仅是晶体中少数原子的排列特征发生了改变。相对于晶体结构的周期性和方向性而言，晶体缺陷显得十分活跃，它的状态容易受外界条件影响（如温度、载荷、辐照等）而变化，它们的数量及分布对材料的行起着十分重要的作用。

根据缺陷在空间的几何图像，将晶体缺陷分为三大类

(1) 点缺陷 它在三维空间各方向上尺寸都很小，亦称为零维缺陷，如空位、间隙原子和异类原子等。

(2) 线缺陷 亦称一维缺陷，在两个方向上尺寸很小，主要是位错。

(3) 面缺陷 在空间一个方向上尺寸很小，另外两个方向上尺寸较大的缺陷，如晶界、相界、表面等。

### 第一节 点缺陷

#### 一、点缺陷的类型

晶体中点缺陷的基本类型如图 4-1 所示。如果晶体中某结点上的原子空缺了，则称为空位（图 4-1a），它是晶体中最重要的点缺陷，脱位原子一般进入其他空位或者逐渐迁移至晶界或表面，这样的空位通常称为肖脱基（Schottky）空位或肖脱基缺陷。偶而，晶体中的原子有可能挤入结点的间隙，则形成另一种类型的点缺陷：间隙原子（图 4-1b），同时原来的结点位置也空缺了，产生一个空位，通常把这一对点缺陷（空位和间隙原子）称为弗兰克耳（Frenkel）缺陷。可以想象要在晶格间隙中挤入一个同样大小的本身原子是很困难的，可以在一般晶体中产生弗兰克耳缺陷的数量要比肖脱基缺陷少得多。

外来原子也可视作物体的点缺陷，因为它的原子尺寸或化学电负性与基体原子不一样，所以，它的引入必然导致周围晶格的畸变。如外来原子的尺寸很小，则可能挤入晶格间隙（图 4-1c），原子尺寸若与基体原子相当，则会置换晶格的某些结点（图 4-1d、e）。

上述任何一种点缺陷的存在，都破坏了原有的原子间作用力平衡，因此点缺陷周围的原子必然会离开原有的平衡位置，作相应的微量位移，这就是晶格畸变或应变，它们对应着晶体内能的升高。

化合物离子晶体也会产生相应的点缺陷，但情况更复杂些，缺陷的存在不应破坏正负电荷的平衡。图 4-2 给出了离子晶体中的弗兰克耳缺陷及肖脱基缺陷，必须在晶体中同时移去一个正离子和负离子才能形成肖脱基缺陷，而弗兰克耳缺陷则是晶体中尺寸较小的离子挤入相邻的同号离子的位置（即两个离子同时占据一个结点位置），于是形成了间隙离子和空位对。上面曾提及在普通金属中形成自间隙原子即弗兰克耳缺陷是很困难的，但是在离子晶体中情

况就不同了。对于正负离子尺寸差异较大、结构配位数较低的离子晶体，小离子移入相邻间隙的难度并不大，所以弗兰克耳缺陷是一种常见的点缺陷；相反，那些结构配位数高，即排列比较密集的晶体，如 NaCl，肖脱基缺陷则比较重要，而弗兰克耳缺陷却较难形成。离子晶体中的点缺陷对晶体的导电性起了重要作用。

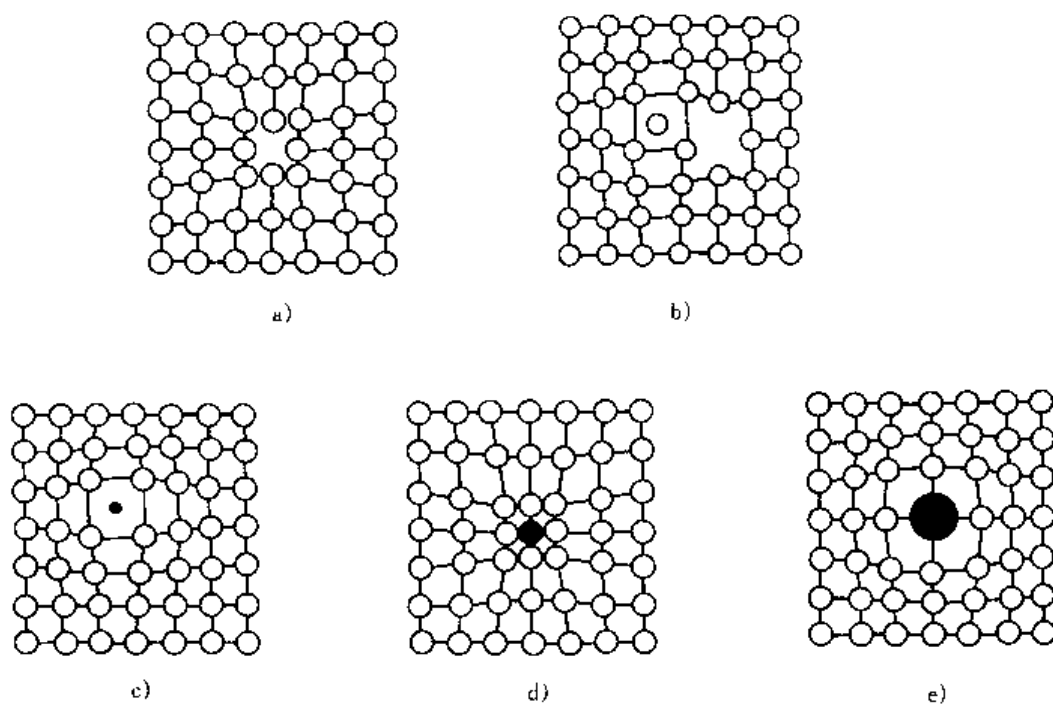


图 4-1 点缺陷的类型

## 二、点缺陷的产生

### 1. 平衡点缺陷及其浓度

空位和间隙原子是由原子的热运动产生的，已知晶体中的原子并非静止，而是以其平衡位置为中心不停地振动，其平均动能取决于温度 ( $\approx \frac{3}{2}kT$ )。但这只是众多原子跳动能量的平均值，从微观的角度分析各个原子的动能并不相等，即使对每个原子而言，其振动能量也是瞬息万变，在任何瞬间总有一些原子的能量高到足以克服周围原子的束缚（达到激活态），从而离开原来的平衡位置而跳入相邻的空位形成肖脱基缺陷，或者挤入晶格间隙形成弗兰克耳缺陷。

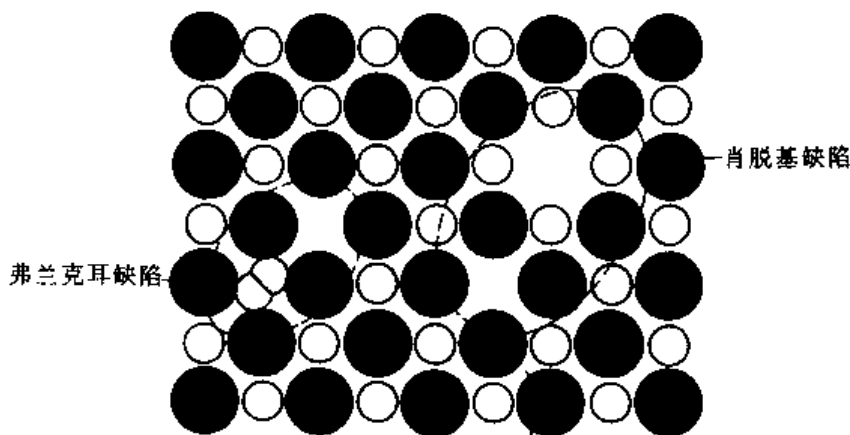


图 4-2 化合物离子晶体中两种常见的点缺陷

晶体中存在点缺陷是使体系的自由能升高，还是降低需视具体情况，表面看来，空位的存在产生了点阵畸变使晶体的内能升高，从而应导致体系自由能升高，然而这一看法是片面的，因为讨论自由能高低时还应考虑体系的熵变。这里可以把缺陷的形成过程处理成等温等容过程，体系中点缺陷形成



后对亥姆霍兹自由能的变化 ( $\Delta A$ ) 可以写成:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

形成缺陷带来晶格应变, 故内能  $U$  增加,  $\Delta U$  为正值, 设一个缺陷带来的内能增加值为  $u$ , 它的意义也相当于形成一个缺陷所需要的能量, 即缺陷形成能。所以内能项增量  $\Delta U$  应为:

$$\Delta U = nu$$

其中  $n$  为缺陷的数量。同时点缺陷的存在又使体系的混乱程度增大, 即引起熵值增加, 使自由能降低, 且少量点缺陷的存在使体系的排列方式大大增加, 即显著地增加熵值。熵值增加 (简称熵增) 随缺陷数量的变化是非线性的, 如图 4-3 所示, 少量点缺陷的存在使熵增快速增加, 继续增加点缺陷使熵增变化逐渐变缓。 $\Delta U$  和  $\Delta S$  这两项相反作用的结果使自由能变化  $\Delta A$  的走向如图 4-3 的中间曲线所示, 先随晶体中缺陷数目  $n$  的增多, 自由能逐渐降低, 然后又逐渐增高, 这样体系中在一定温度下存在着一个平衡的点缺陷浓度, 在该浓度下, 体系的自由能最低。也就是说, 由热振动产生的点缺陷属于热力学平衡缺陷, 晶体中存在这些缺陷时自由能是降低的; 相反, 如果没有这些缺陷, 自由能反而升高。

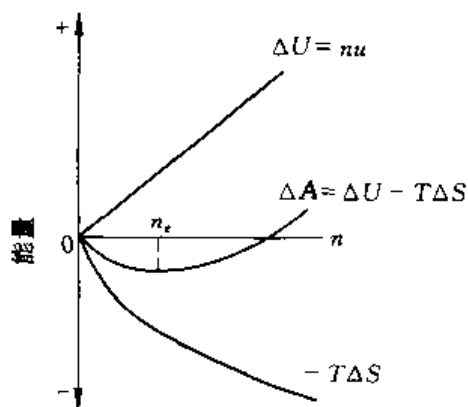


图 4-3 自由能随点缺陷数量的变化

根据图 4-3, 不难求得晶体中平衡点缺陷的浓度, 通过计算点缺陷数目对内能项及熵项的影响, 便可求得图 4-3 中  $\Delta A$  曲线的极小值位置, 即平衡点缺陷数目  $n_e$ 。其结果可表示为

$$\frac{n_e}{N} = C_e = A \exp \frac{-u}{kT} \quad (4-1)$$

式中,  $C_e$  为某一种类型点缺陷的平衡浓度;  $N$  为晶体的原子总数;  $A$  是材料常数, 其值常取作 1;  $T$  为体系所处的热力学温度;  $k$  为玻尔兹曼常数, 约为  $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  或  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $u$  为该类型缺陷的形成能。

式 (4-1) 与式 (1-10) 的表达形式很接近, 即影响点缺陷的浓度与化学反应速率的因素是一样的, 说明两种过程的本质是相同的, 都是由原子热运动引起的热激活过程。对于化学反应过程而言, 只有当原子 (或分子) 的能量比平均能量高出的能量足以克服反应激活能的那部分原子才能参与反应; 对于点缺陷形成而言, 只有比平均能量高出缺陷形成能的那部分原子才可能形成点缺陷。所以点缺陷的平衡浓度与化学反应速率一样, 随温度升高呈指数关系增加, 例如纯 Cu 在接近熔点的  $1000^\circ\text{C}$  时, 空位浓度为  $10^{-4}$ , 而在常温下 ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) 空位浓度却只有  $10^{-19}$ 。此外, 点缺陷的形成能也以指数关系影响点缺陷的平衡浓度, 由于间隙原子的形成能要比空位高几倍, 因此间隙原子的平衡浓度比空位低很多, 仍以铜为例, 在熔点附近, 间隙原子的浓度仅为  $10^{-14}$ , 与空位浓度 ( $10^{-4}$ ) 相比, 两者的浓度比达  $10^{10}$ , 因此在一般情况下, 晶体中自间隙原子点缺陷可忽略不计。

**例题** Cu 晶体的空位形成能  $u_v$  为  $0.9 \text{ eV/atom}$ , 或  $1.44 \times 10^{-19} \text{ J/atom}$ , 材料常数  $A$  取作 1, 玻尔兹曼常数  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , 计算:

1) 在 500°C 下, 每立方米 Cu 中的空位数目

2) 500°C 下的平衡空位浓度

解: 首先确定  $1\text{m}^3$  体积内 Cu 原子的总数(已知 Cu 的摩尔质量  $M_{\text{Cu}}=63.54\text{g/mol}$ , 500°C 下 Cu 的密度  $\rho_{\text{Cu}}=8.96\times 10^6(\text{g}/\text{m}^3)$ )

$$\begin{aligned} N &= \frac{N_A \cdot \rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \\ &= \frac{6.023 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6}{63.54} \\ &= 8.49 \times 10^{28} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

1) 将  $N$  代入式 (4-1), 计算空位数目  $n_v$

$$\begin{aligned} n_v &= N \exp \frac{-u_v}{kT} \\ &= 8.49 \times 10^{28} \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} / \text{m}^3 \\ &= 8.49 \times 10^{28} \times e^{-13.5} / \text{m}^3 \\ &= 8.49 \times 10^{28} \times 1.37 \times 10^{-6} / \text{m}^3 \\ &= 1.2 \times 10^{24} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

2) 计算空位浓度

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{n_v}{N} \\ &= \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} \\ &= e^{-13.5} \\ &= 1.4 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

即在 500°C 时, 每  $10^6$  个原子中才有 1.4 个空位

## 2. 过饱和点缺陷的产生

有时晶体中点缺陷的数目会明显超过平衡值, 这些点缺陷称为过饱和点缺陷, 产生过饱和点缺陷的原因有高温淬火、辐照、冷加工等。

已知, 高温下的空位浓度很高, 如果从高温缓慢冷却下来, 多余的空位将在冷却过程中通过运动消失在晶体的自由表面或晶界处, 从而达到相应的平衡空位浓度。相反如从高温迅速淬火, 则可以将空位有效地保留至室温, 这些空位称为淬火空位。

在反应堆中裂变反应产生的中子及其他粒子具有极高的能量, 这些高能粒子穿过晶体时与点阵中很多原子发生碰撞, 使原子离位, 由于离位原子能量高, 能挤入晶格间隙, 从而形成间隙原子和空位对(即弗兰克耳缺陷), 当然, 一部分空位和间隙原子可能通过热振动而彼此互毁, 但最终仍会留下很多弗兰克耳缺陷。通常晶体中弗兰克耳缺陷的平衡浓度极低, 可忽略不计, 但是经辐照后, 它却成为重要的点缺陷类型, 在严重辐照区其浓度可达  $10^3 \sim 10^4$ 。反应堆中应用的材料都是在强辐照条件下工作的, 由辐照引起的钢板脆化就是因过量的间隙原子所造成, 因此反应堆用材料应特别注意这些过饱和缺陷的影响。

金属经冷加工塑性变形时也会产生大量过饱和空位, 关于它的产生原因将在第八章中讨论。

### 三、点缺陷与材料行为

晶体中的点缺陷处于不断的运动状态，当空位周围原子的热振动动能超过激活能时，就可能脱离原来结点位置而跳跃到空位，正是靠这一机制，空位发生不断的迁移，同时伴随原子的反向迁移（图 4-4）。间隙原子也是在晶格的间隙中不断运动。空位和间隙原子的运动是晶体内部原子扩散的内部原因，原子（或分子）的扩散就是依靠点缺陷的运动而实现的。在常温下由点缺陷的运动而引起的扩散效应可以忽略不计，但是在高温下，原子热振动动能显著升高，因此发生迁移的几率也明显提高，再加上高温下空位浓度的增多，因此高温下原子的扩散速度是十分可观的。材料加工工艺中不少过程都是以扩散作为基础的，例如改变表面成分的化学热处理、成分均匀化处理，退火与正火、时效硬化处理、表面氧化及烧结等过程无一不与原子的扩散相联系，如果晶体中没有点缺陷，这些工艺根本无法进行。提高这些工艺的处理温度往往可以大幅度提高过程的速率，也正是基于点缺陷浓度及点缺陷迁移速率随温度上升呈指数上升的规律。

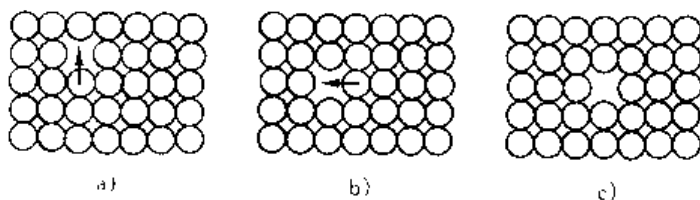


图 1-1 点缺陷（空位）的运动

点缺陷还可以造成金属物理性能与力学性能的变化。最明显的是引起电阻的增加，晶体中存在点缺陷时破坏了原子排列的规律性，使电子在传导时的散射增加，从而增加了电阻。此外，空位的存在还使晶体的密度下降，体积膨胀。材料研究中，正是利用电阻或密度的变化来测量晶体中的空位浓度或研究空位在不同条件下的变化的规律。在常温下，平衡浓度的点缺陷对材料力学性能的影响并不大，但是在高温下空位的浓度很高，空位在材料变形时的作用就不能忽略了，空位的存在及其运动是晶体高温下发生蠕变的重要原因之一。此外晶体在室温下也可能有大量非平衡空位，如从高温快速冷却时保留的空位，或者经辐照处理后的空位，这些过量空位往往沿一些晶面聚集，形成空位片（图 4-5），或者它们与其他晶体缺陷发生交互作用，因而使材料强度有所提高，但同时也引起显著的脆性。

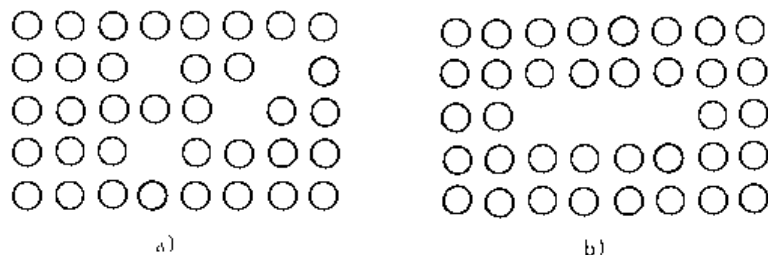


图 4-5 空位聚集为空位片

## 第二节 位错的基本概念

位错是晶体的线性缺陷，它不像空位和间隙原子那样容易被人接受和理解，人们是从研究晶体的塑性变形中才认识到晶体中存在着位错，位错对晶体的强度与断裂等力学性能起着决定性的作用。同时，位错对晶体的扩散与相变等过程也有一定的影响。

### 一、位错与塑性变形

塑性变形是晶体在外力作用下进行的永久变形。为了研究塑性变形时内部发生的变化，人们采用单晶体进行研究。将单晶体在试验机上拉伸，当发生塑性变形后，发现表面形成很多台阶，这意味着晶体的一部分沿着与轴线有一定夹角的方向，相对于另一部分产生相对滑动

(图 4-6), 各部分晶体相对滑动的结果使晶体的尺寸沿着受力方向拉长, 直径变细, 这样的过程称为滑移。显然它是在切应力作用下进行的, 滑移是塑性变形的最基本方式。那么滑移的微观过程又是怎样进行的呢?

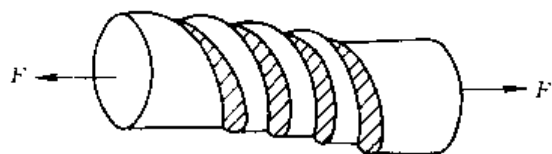


图 4-6 单晶体塑性变形时外形的变化

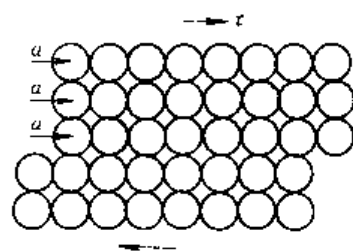


图 4-7 理想晶体的滑移模型

根据当时人们对晶体中原子排列的理解, 晶体中的原子都是规则地排列于结点上, 按照这一理想晶体模型, 晶体滑移时必须如图 4-7 所示, 滑移面上各个原子在切应力作用下, 同时克服相邻滑移面上原子的作用力前进一个原子间距, 完成这一过程所需的切应力就相当于晶体的理论剪切屈服强度  $\tau_m$ 。在第一章曾讨论过晶体的原子间作用力, 指出这一作用力性质颇像弹簧的弹力, 原子的结合键能与弹性模量有很好的对应关系, 因此理论剪切屈服强度应与晶体的切变模量  $G$  的大小有一定的关系, 根据推算两者之间大致为:

$$\tau_m = \frac{G}{30}$$

已知, 切变模量的数值很大, 故工程上采用 GPa 作为它的单位, 而实际材料的屈服强度明显低于  $\frac{G}{30}$ , 与理想晶体的屈服强度相差 2~4 个数量级。例如, Fe 的切变模量  $G$  约为  $1 \times 10^{12}$  GPa, 这样, 理论屈服强度  $\tau_m$  应为 3000 MPa, 但是单晶体的实际屈服强度仅为 1~10 MPa。实际强度与理论强度间的巨大差异, 使人们对理想晶体模型及图 4-7 的滑移方式产生怀疑, 认识到晶体中原子排列绝非完全规则, 滑移也不是两个原子面之间集体的相对移动, 晶体内部一定存在着很多缺陷, 即薄弱环节, 使塑性变形过程在很低的应力下就开始进行, 这种内部缺陷就是位错。位错的概念及模型很早就已提出, 但由于未得到实验证实, 不能为人们接受, 直到 50 年代中期透射电子显微镜技术的发展证实了晶体中位错的存在, 大家才对它确信无疑, 由于位错概念的确立, 使人们对塑性变形及材料强化方面的认识提到新的高度。

## 二、晶体中的位错模型及位错易动性

晶体中位错的基本类型为刃型位错和螺型位错, 实际位错往往是两种类型的复合, 称为混合位错。现以简单立方晶体为例介绍这些位错的模型, 并解释理论强度与实际强度的差异。

### 1. 刃型位错

图 4-8 为晶体中最简单的位错原子模型, 在这个晶体的上半部中有一多余的半原子面, 它终止于晶体中部, 好像插入的刀刃, 图中的  $EF$  就是该原子面的边缘。显然,  $EF$  处的原子状态与晶体的其他区域不同, 其排列的对称性遭到破坏, 因此这里的原子处

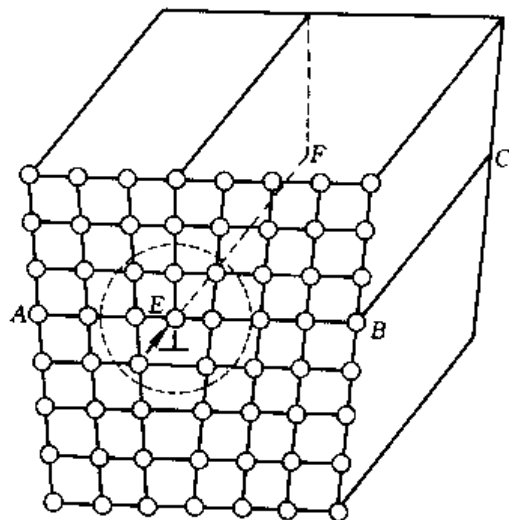


图 4-8 刃型位错原子模型

于更高的能量状态，这列原子及其周围区域（若干个原子距离）就是晶体中的位错，由于位错在空间的一维方向上尺寸很长，故属于线性缺陷，这种类型的位错称为刃型位错。习惯上把半原子面在滑移面上方的称正刃型位错，以记号“ $\perp$ ”表示；相反半原子面在下方的称负刃型位错，以“ $\dashv$ ”表示之。当然这种规定都是相对的。

晶体中的刃位错是怎样引入的呢？有可能是在晶体形成过程（凝固或冷却）中，由于各种因素使原子错排，多了半个原子面，或者由于高温的大量空位在快速冷却时保留下来，并聚合成为空位片而少了半个原子面。然而引入位错更可能是由局部滑移引起的，晶体在冷却或者经受其他加工工艺时难免会受到各种外应力和内应力的作用（如两相间膨胀系数的差异或温度的不均匀都会产生内应力），

高温时原子间作用力又较弱，完全有可能在局部区域内使理想晶体在某一晶面上发生滑移，于是就把一个半原子面挤入晶格中间，从而形成一个刃型位错（图 4-9）。从这一个角度来看，可以把位错定义为晶体中已滑移区和未滑移区的边界。既然如此，晶体中的位错作为滑移区的边界，就不可能突然中断于晶体内部，它们或者

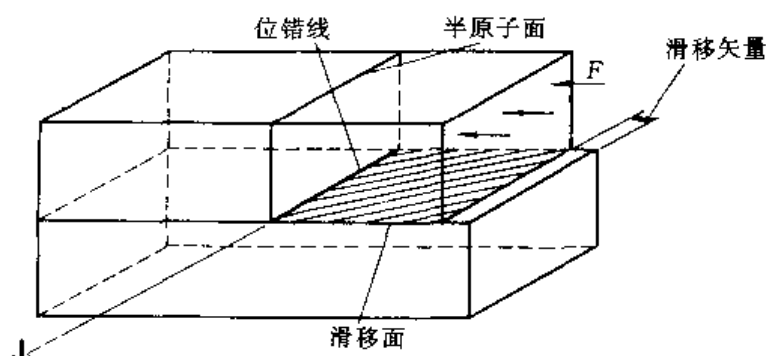


图 4-9 刃型位错的形成

在表面露头（图 4-9），或者终止于晶界和相界，或者与其他位错线相交，或者自行在晶体内部形成一个封闭环（图 4-20），这是位错的一个重要特征。

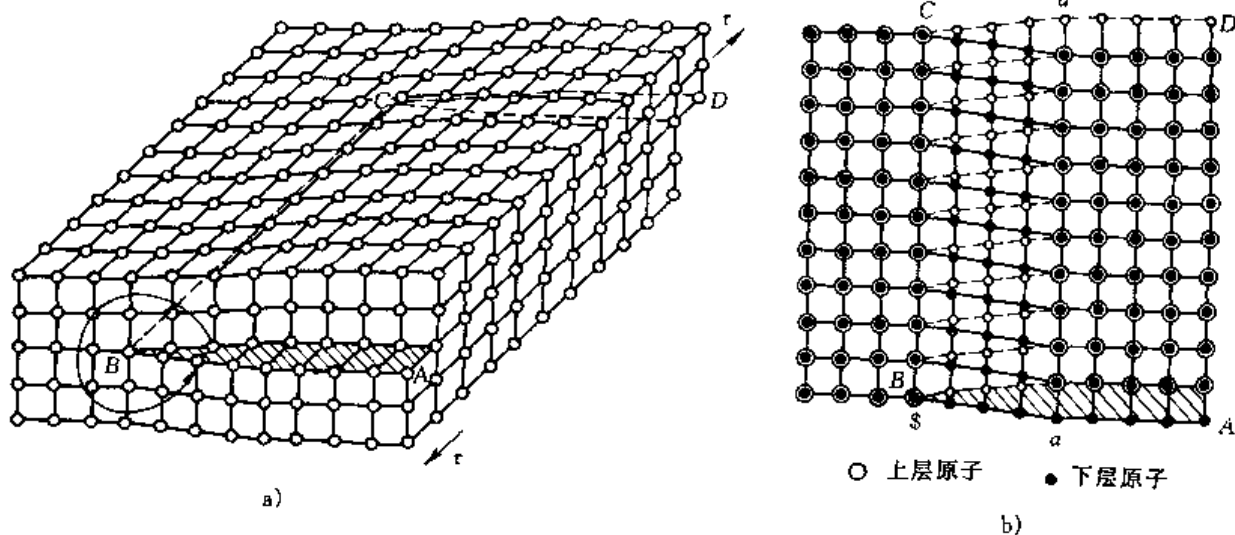


图 4-10 螺型位错

a) 晶体的局部滑移 b) 螺型位错的原子组态

## 2. 螺型位错

在刃型位错中，晶体发生局部滑移的方向是与位错线垂直的，如果局部滑移是沿着与位错线平行的方向移动一个原子间距（图 4-10a），那么在滑移区与未滑移区的边界（BC）上形成位错，其结构与刃位错不同，原子平面在位错线附近已扭曲为螺旋面，在原子面上绕着 B 转一周就推进一个原子间距，所以在位错线周围原子呈螺旋状分布（图 4-10b），故称为螺型位

错。根据螺旋面前进的方向与螺旋面旋转方向的关系可分为左、右螺型位错，符合右手定则（即右手姆指代表螺旋面前进方向，其他四指代表螺旋面旋转方向）的称右旋螺型位错；符合左手定则的为左旋螺型位错。如图 4-10 中的螺位错就是右旋螺型位错，相反，如果图中切应力产生的局部滑移发生在晶体的左侧，则形成左旋螺型位错。实际分析时没有必要去区分左旋或右旋（包括正刃或负刃），它们都是相对的，重要的是分清刃型位错和螺型位错（简称刃位错、螺位错）。

### 3. 混合型位错

实际的位错常常是混合型的，介于刃型和螺型之间，如图 4-11a 所示，晶体在切应力作用下所发生的局部滑移只限于 ABC 区域内，此时滑移区与非滑移区的交界线 AC（即位错）的结构如图 4-11b 所示，靠近 A 点处，位错线与滑移方向平行，为螺位错，而在 C 点处，位错线与滑移方向垂直，其结构为刃型位错，在中间部分，位错线既不平行也不垂直于滑移方向，每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量，混合位错的原子组态如图 4-11b 所示。

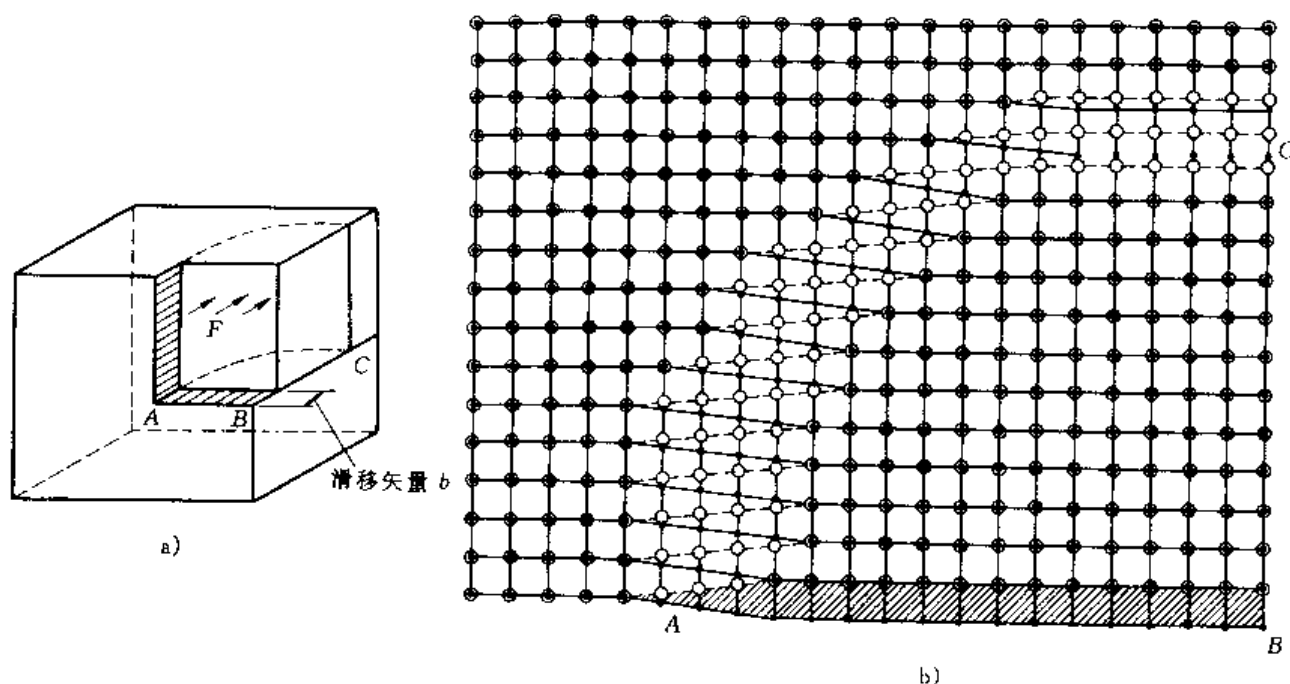


图 4-11 混合位错

a) 晶体的局部滑移 b) 混合位错的原子组态

### 4. 位错的易动性

根据位错模型不难看出，晶体中有了位错，滑移就十分容易进行。由于位错处原子能量高，它们不太稳定，因此在切应力作用下原子很容易位移，把位错推进一个原子距离。下面以刃位错为例，说明晶体中单根位错的易动性。

图 4-12 给出一个刃位错，位错区周围原子为 1、2、3、4、5，位错中心处于 2 处，3-4、1-5 原子对各在其两侧，当外加一切应力  $\tau$  时（图 4-12b），滑移面上、下方原子沿切应力方向发生相对位移，位错中心处原子 2 由于能量高，位移量更大些，使原子 2 与 4 的距离逐渐接近，而原子 3 与 4 则距离拉大，当应力增大时（图 4-12c），2 与 4 的距离进一步接近，以至结合成为原子对，这样位错中心就被推向相邻的原子位置 3，即位错线沿作用力方向前进一个原子间距，在这过程中原子实际的位移距离远小于原子距离，与理想晶体的滑移模型不同。位

错线就是按照这一方式逐渐前进，最终便离开了晶体，此时左侧表面形成了一个原子间距大小的台阶（图 4-12d），同时在位错移动过的区域内，晶体的上部相对于下部也位移了一个原子间距。当很多位错移出晶体时，会在晶体表面产生如图 4-6 所示的宏观可见的台阶，使晶体发生塑性应变。显然按位错滑移的方式发生塑变要比两个相邻原子面整体相对移动容易得多，因此晶体的实际强度比理论强度低得多。

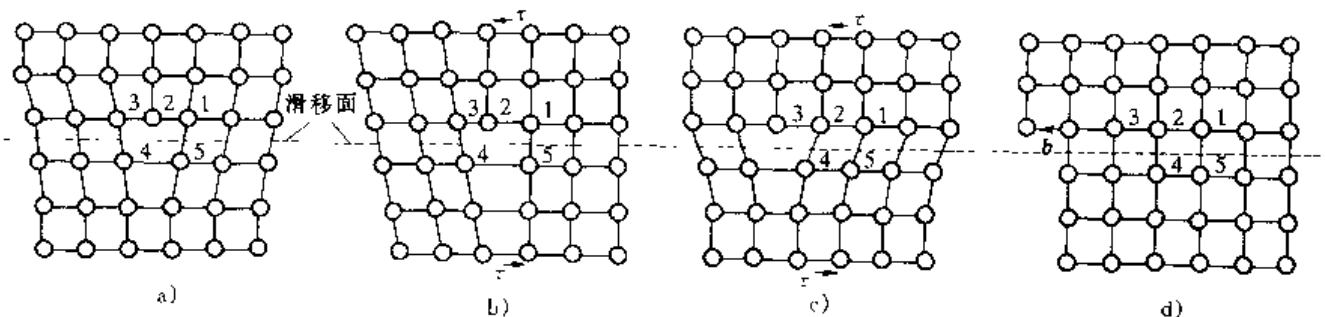


图 4-12 刃位错的滑移过程

螺位错的情况与刃位错一样具有易动性，这里不再细述。

晶体中位错滑移及其易动性可用地毯的挪动作一比喻。可以想象，在地面上拖动整块地毯要费很大的力，但如先把地毯的一端抬起，形成一个皱折（图 4-13），那么推动皱折前进是轻松的，当皱折移动至地毯的另一端时，地毯就在地面上前进了一个皱折的长度。可以把皱折比喻成位错，而皱折的移动好比位错的运动，拖动地毯和挪动地毯所需的力不同，就如晶体的理论强度和实际强度，两者有很大的差异。

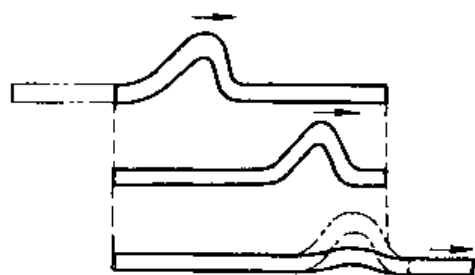


图 4-13 地毯的挪动过程  
(位错滑移的比喻)

### 三、柏氏矢量

上面介绍了位错的原子模型，又从原子模型出发，讨论了位错的易动性，为了便于进一步分析位错的特征，同时又避免繁琐的原子模型，有必要建立一个简单的物理参量来描述它。位错是线性的点阵畸变，因此这个物理参量应该把位错区原子的畸变特征表示出来，包括畸变发生在什么晶向以及畸变有多大，所以这个物理量应该是一个矢量，这就是柏氏（Burgers）矢量。

#### 1. 确定方法

首先在位错线周围作一个一定大小的回路，称柏氏回路，显然这回路包含了位错发生的畸变。然后将这同样大小的回路置于理想晶体之中，回路当然不可能封闭，需要一个额外的矢量连接回路才能封闭，这个矢量就是该位错线的柏氏矢量，显然它反映了位错的畸变特征。

以刃位错为例，如图 4-14a 所示，在刃位错周围的  $M$  点出发，沿着点阵结点经过  $N$ 、 $O$ 、 $P$ 、 $Q$  形成封闭回路  $MNOPQ$ ，然后在理想晶体中按同样次序作同样大小的回路（图 4-14b），它的终点和起点没有重合，需再作矢量  $QM$  才使回路闭合，这样

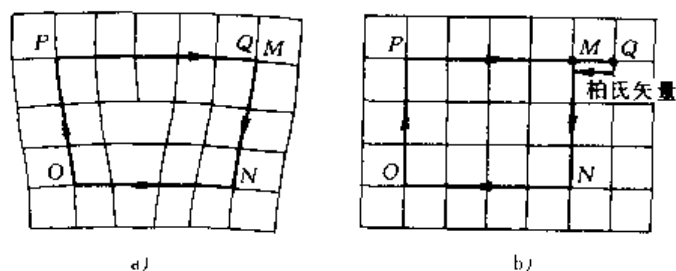


图 4-14 刃位错柏氏矢量的确定

a) 含位错晶体的柏氏回路 b) 理想晶体的柏氏回路

$QM$  便是该位错的柏氏矢量  $b$ ，所以刃位错的柏氏矢量是与位错线垂直，并与滑移面平行。

螺位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定（图 4-15），由图可见，螺位错的柏氏矢量是与位错线平行的。

## 2. 柏氏矢量的意义

从本质上看，理想晶体和实际晶体柏氏回路的差异反映了位错线形成的原子畸变，这一点可从位错的原子模型中给以进一步的证明。从刃位错的模型看（图 4-8），在与位错线垂直的晶面上可以观察到明显的原子畸变，滑移面上方挤入一排原子面，而下方则相对少了一排原子面，相反从侧视图看畸变并不明显，因此刃位错的畸变发生在垂直于位错线方向上，并且与滑移面平行，其畸变量正好为一个原子间距。螺位错则不同，在垂直于位错线的晶面上观察，畸变并不明显，而从侧视图来看，原子呈螺旋状分布，发生了明显的畸变，所以螺位错的错位平行于位错线，其错位量也是一个原子间距。由此可以归纳出柏氏矢量描述了位错线上原子的畸变特征，畸变发生在什么方向，有多大，在下一节中将证明：位错的畸变能和柏氏矢量的模的平方成正比。

从另一个角度看，位错是滑移区与未滑移区的边界，位错的畸变是由滑移面上局部滑移引起的，所以滑移区上滑移的方向和滑移量应与位错线上原子畸变特征是一致的，这样，柏氏矢量的另一个重要意义是指出了位错滑移后，晶体上、下部产生相对位移的方向和大小，即滑移矢量。对于刃位错，滑移区的滑移方向正好垂直于位错线，滑移量为一个原子间距，而螺位错的滑移方向则平行于位错线，滑移量也是一个原子间距，它们正好和柏氏向量  $b$  完全一致。柏氏矢量的这一性质为讨论塑性变形提供了方便，对于任意位错，不管其形状如何，只要知道它的柏氏向量  $b$ ，就得知晶体滑移的方向和大小，而不必从原子尺度考虑其运动细节。

根据位错的柏氏矢量与晶体滑移之间的关系，可以推断：任何一根位错线，不论其形状如何变化，位错线上各点的  $b$  都相同，或者说一条位错线只有一个  $b$ 。理解这一点并不困难，因为滑移区一侧内只有一个确定的滑移方向和滑移量，如果滑移区内出现了两个滑移方向，那么其间必然又产生一条分界线，形成另一条位错线。基于这一点，可以方便地判断出任意位错上各段位错线的性质，如图 4-16 所示，根据位错线与柏氏矢量之间的关系，凡与  $b$  平行的为螺位错，与  $b$  垂直的则为刃位错，两者以任意角度  $\varphi$  相交的则为混合位错，其中刃位错分量为  $b_r = b \sin \varphi$ ，而螺位错分量为  $b_s = b \cos \varphi$ 。

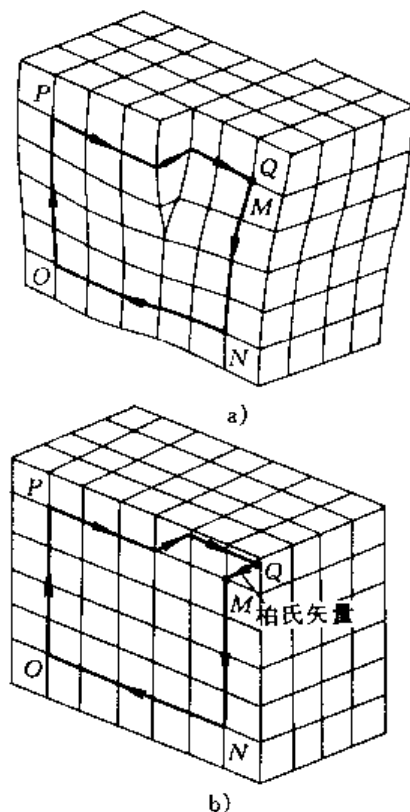


图 4-15 螺型位错柏氏矢量的确定

a) 实际晶体的柏氏回路

b) 理想晶体的柏氏回路

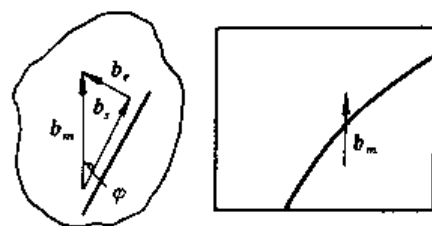


图 4-16 混合位错的柏氏矢量



### 3. 柏氏矢量的表示方法

柏氏矢量的表示方法与晶向指数相似,只不过晶向指数没有“大小”的概念,而柏氏矢量必须在晶向指数的基础上把矢量的模也表示出来,因此要同时标出该矢量在各个晶轴上的分量。例如图 4-17 中的  $O'b$ ,其晶向指数为  $[110]$ ,柏氏矢量  $b_1 = 1a + 1b + 0c$ ,对于立方晶体  $a=b=c$ ,故可简单写为:  $b = a[110]$ 。图中的矢量  $O'a$ ,其晶向指数也是  $[110]$ ,但柏氏矢量就不同了  $b_2 = \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b - 0c$ ,可写为  $b = \frac{a}{2}[110]$ 。所以柏氏矢量的一般表达式应为:

$$\frac{a}{n} [uvw]$$

其模则为

$$|b| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \quad (4-2)$$

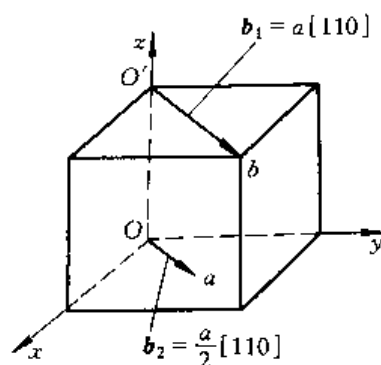


图 4-17 柏氏矢量的表示

### 四、位错的运动

位错在晶体中运动有两种方式:滑移和攀移,其中滑移最为重要。现分别介绍如下:

#### 1. 位错的滑移

位错的滑移是在切应力作用下进行的,只有当滑移面上的切应力分量达到一定值后,位错才能滑移。图 4-18a、b 分别描述了刃、螺两类位错滑移时切应力方向、位错运动方向以及位错通过后引起的晶体滑移方向之间的关系,对比刃、螺位错的滑移特征,它们的不同之处在于:①开动位错运动的切应力方向不同,使刃位错运动的切应力方向必须与位错线垂直;而使螺位错运动的切应力方向却是与螺位错平行的;②位错运动方向与晶体滑移方向两者之间的关系不同,不论是刃位错或螺位错,它们的运动方向总是与位错线垂直的,然而位错通过后,晶体所产生的滑移方向就不同了,对于刃位错,晶体的滑移方向与位错运动方向是一致的,但是螺位错所引起的晶体滑移方向却与位错运动方向垂直。然而,上述两点差别可以用位错的柏氏矢量予以统一。第一,不论是刃或螺位错,使位错滑移的切应力方向和柏氏矢量  $b$  都是一致的;第二,两种位错滑移后,滑移面两侧晶体的相对位移也是与柏氏矢量  $b$  一致的,即位错引起的滑移效果(即滑移矢量)可以用柏氏矢量描述。由此看来,柏氏矢量是说明位错滑移的最重要的参量,至于刃、螺位错的滑移过程则由于原子模型的不同而有所差异,但是这些相对于位错的柏氏矢量而言,则是次要的。

**例题** 图 4-19 中阴影面为晶体的滑移面,该晶体的  $ABCD$  表面有一个圆形标记,它与滑移面相交,在标记左侧有根位错线,试问当刃、螺位错线从晶体左侧滑移至右侧时,表面的标记发生什么变化?并指出使刃、螺位错滑移的切应力方向。

**解:** 根据位错滑移的原理,位错扫过的区域内晶体的上、下方相对于滑移面发生的位移与柏氏矢量一致,对于刃位错,其柏氏矢量垂直于位错线,因此圆形标记相对滑移面错开了一个原子间距(即  $b$  的模),其外形变化如图 4-19b 所示,使刃位错滑移的切应力方向应是图中所示的虚线切应力。对于螺位错,柏氏矢量平行于位错线,所以圆形标记沿着位错线方向错开一个原子间距,从正视图上不能反映其变化,图 4-19c 以标记附近的立体图说明了它的变化,使螺位错滑移的切应力方向如图中的实线所示。

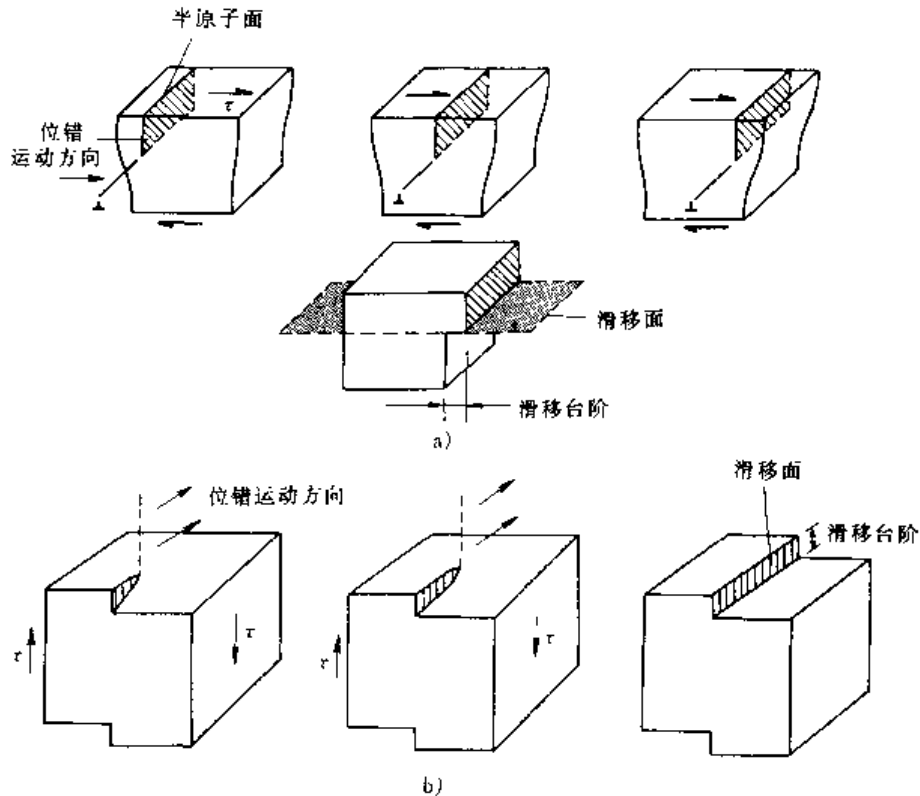


图 4-18 位错运动方向、切应力方向及晶体滑移方向间的关系

a) 刃位错 b) 螺位错

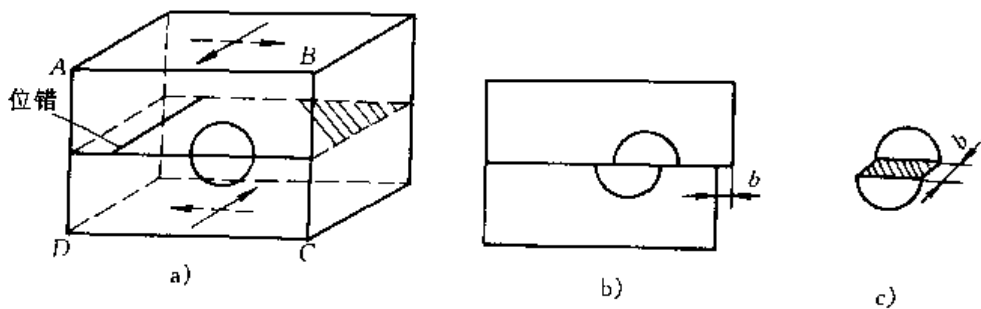


图 4-19 刃、螺位错滑移后圆形标记的变化

a) 表面的圆形标记 b) 刃位错扫过的变化 c) 螺位错扫过的变化

现在来分析位错环的滑移特征,如图 4-20 所示,位错在滑移面上自行封闭形成位错环,位错环的柏氏矢量正好处于滑移面上,所以可理解为滑移面上圆形区域内沿着柏氏矢量方向局部滑移,位错环就是滑移区与未滑移区的边界。根据位错线与柏氏矢量的相对夹角可以判断各段位错线的性质,在图 4-20b 的 A、B 两处,位错线与柏氏矢量垂直,故为刃位错,且两处的刃位错符号正好相反(局部滑移时若 A 处在滑移面上方多了半个原子面,那么 B 处必定少了半个原子面)。位错环上 C、D 两处位错线与柏氏矢量平行,所以为螺位错,且 C、D 两处位错的旋向必相反。位错线的其余部位则为混合位错。如果沿着柏氏矢量  $b$  的方向对晶体施加切应力  $\tau$ ,位错环开始运动,由于正、负刃位错在同一切应力作用下滑移方向正好相反,左旋与右旋螺位错在切应力作用下的运动方向也正好相反,符号相反的混合位错情况也是如此,所以整个位错环的运动方向是沿法线方向向外扩展(如图中箭头所示)。当位错环逐渐扩大而离开晶体时,晶体上、下部相对滑动了一个台阶,其方向和大小与柏氏向量相同(图 4-20c),由此可见,尽管各段位错线运动方向不同,但最终它们造成的晶体滑移还是由柏氏矢量  $b$  所决

定。当然，位错环也可能反向运动而逐步缩小直至位错环消失，究竟向什么方向运动取决于切应力  $\tau$  的方向。

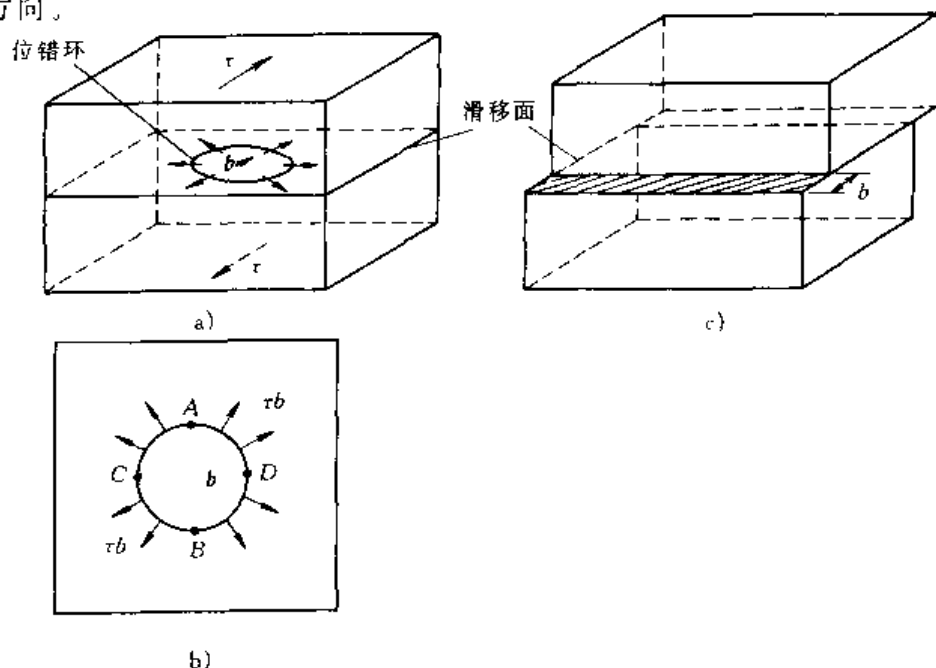


图 4-20 位错环的滑移

a) 晶体中的位错环 b) 位错环顶视图 c) 位错环在切应力作用下滑移而引起的晶体外形变化

现在讨论位错的滑移面。已知，位错在某个面上滑移就会使该面上、下部晶体产生一个柏氏矢量  $b$  的位移，所以位错线与  $b$  组成的原子面就是位错的滑移面。对于刃型位错，位错线与  $b$  垂直，所以刃位错的滑移面是唯一的，位错只能在这个确定的面上滑移。而螺位错的情况就不同了，由于位错线与柏氏矢量  $b$  平行，任何通过位错线的晶面都满足滑移面的条件，所以螺位错可以有多个滑移面，不像刃位错那样只能在确定的原子面上滑移，至于滑移究竟发生在哪个面，则取决于各个面上的切应力大小及滑移阻力的强弱。

最后，将各类位错的滑移特征归纳于表 4-1 中。

表 4-1 位错的滑移特征

类 型	柏氏向量	位错线运动方向	晶体滑移方向	切应力方向	滑移面个数
刃	$\perp$ 于位错线	$\perp$ 于位错线本身	与 $b$ 一致	与 $b$ 一致	唯一
螺	$\parallel$ 于位错线	$\perp$ 于位错线本身	与 $b$ 一致	与 $b$ 一致	多个
混合	与位错线成一定角度	$\perp$ 于位错线本身	与 $b$ 一致	与 $b$ 一致	

**例题** 图 4-21a 的晶面上有一位错环，其柏氏矢量  $b$  垂直于滑移面，试问该位错环在切应力作用下的运动特征。

**解：**由于柏氏矢量与位错环相互垂直，该位错环全部由刃位错组成，相当于该晶面上在位错环的位置处抽去了一层晶面（图 4-21b），其形成原因可能为空位在该面上聚集形成了空位片（图 4-5）。根据位错的滑移特性，滑移面应该是位错线与柏氏矢量组成的平面，在本例中即为通过位错环的圆柱面，然而，根据晶体的滑移几何学

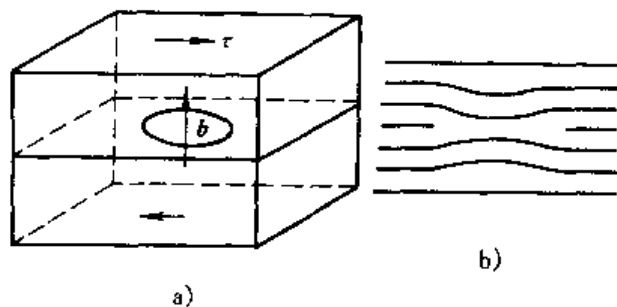


图 4-21 与柏氏矢量  $b$  垂直的位错环的运动

(将在第八章中介绍)该圆柱面不是位错的滑移面,因此该位错环不能发生滑移运动,故称为固定位错。它只能在某些条件下以另一种方式——攀移,在位错环所在的平面上缓慢的运动,其本质为半原子面的逐步扩大或缩小。

## 2. 位错的攀移

只有刃位错才能发生攀移运动,螺位错是不会攀移的。攀移的本质是刃位错的半原子面向上或向下移动,于是位错线也就跟着向上或向下运动,因此攀移时位错线的运动方向正好与柏氏矢量垂直。通常把半原子面向上移动称为正攀移,半原子面向下运动称为负攀移。攀移的机制与滑移也不同,滑移时不涉及原子的扩散,而攀移正是通过原子的扩散而实现的。正攀移时原子必须从半原子面下端离开,也就是空位反向扩散至位错的半原子面边缘(图4-22b、c),反之当原子扩散至位错附近,并加入到半原子面上(即位错周围的空位扩散离开半原子面)即发生负攀移。这样,攀移时位错线并不是同步向上或向下运动,而是原子逐个的加入(如图4-22b、c所示),所以攀移时位错线上带有很多台阶(常称为割阶)。此外,由于空位的数量及其运动速率对温度十分敏感,因此位错攀移是一个热激活过程,通常只有在高温下攀移才对位错的运动产生重要影响,而常温下它的贡献并不大。最后要说明的是外加应力对位错攀移也有促进作用,显然切应力是无效的,只有正应力才会协助位错实现攀移,在半原子面两侧施加压应力时,有利于原子离开半原子面,使位错发生正攀移;相反,拉应力使原子间距增大,有利于原子扩散至半原子面下方,使位错发生负攀移。

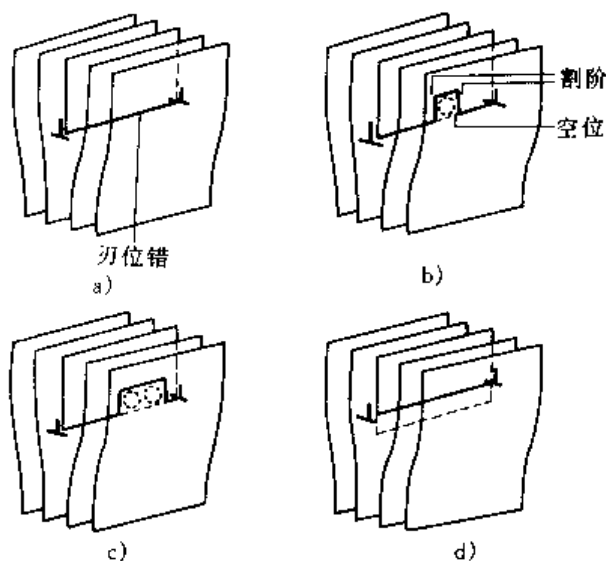


图 4-22 位错的正攀移过程

## 3. 作用在位错上的力

已知使位错滑移所需的力为切应力,其中刃位错的切应力方向垂直于位错线,螺位错的切应力方向又平行于位错线,而使位错攀移的力又为正应力,不同的应力类型及方向给讨论问题带来麻烦。在以后讨论位错源运动或晶体屈服与强化时,希望能把这些应力简单地处理成沿着位错运动的方向有一个力  $F$  推着位错线前进,如果能找到这个力  $F$  和使位错滑移的切应力  $\tau$  之间的关系,就可以简便地将作用在位错上的力在图中表示出来。现推导于下:

在图4-23a所示的晶体滑移面上,取一段微元位错,长度为  $dl$ ,若在切应力  $\tau$  作用下前进了  $ds$  距离,即在  $dsdl$  的面积内晶体的上半部相对于下半部发生了滑移,滑移量为  $|b|$ ,这样切应力所作的功应为:

$$dw = \tau(dsdl)b$$

另一方面,可以想象位错在滑移面上有一作用力  $F$  (图4-23b),其方向与位错垂直,

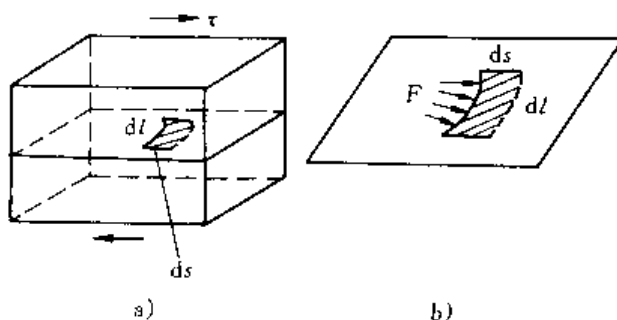


图 4-23 作用在位错上的力

在该力作用下位错前进  $\tau ds$  距离, 因此作用力  $F$  所作的功  $dw'$  应为:

$$dw' = Fds$$

根据虚功原理

$$dw = dw'$$

$$\therefore Fds = \tau(dsdl) \cdot b$$

$$\therefore F_d = \frac{F}{dl} = \tau b$$

式中  $F_d$  为作用于单位长度位错线上的力, 其大小正好为  $\tau b$ , 方向垂直于位错线, 即指向位错运动的方向。在以后讨论位错运动时用这个力代替切应力更为简便而直观, 例如位错环在切应力作用下扩张时可表示为各段位错受到了如图 4-20 所示的法向力。

对于攀移, 也可作出同样的推导, 使攀移进行的正应力  $\sigma$  与作用于单位长度位错线上的力  $F_d$  之间满足:

$$F_d = \sigma b$$

这一表达式与滑移的情况十分相似, 作用力的方向也是指向位错攀移的方向, 与位错线垂直。

## 五、位错密度

晶体中位错的数量用位错密度  $\rho$  表示, 它的意义是单位体积晶体中所包含的位错线总长度, 即

$$\rho = \frac{S}{V}$$

式中  $V$  是晶体的体积,  $S$  为该晶体中位错线的总长度。 $\rho$  的单位为  $m/m^3$ 。也可化简为  $1/m^2$ , 此时位错密度可理解为穿越单位截面积的位错线的数目, 即

$$\rho = \frac{n}{A}$$

式中,  $A$  为截面积;  $n$  为穿过面积  $A$  的位错线数目。

晶体中的位错是在凝固、冷却及其他各道工艺中自然引入的, 因此用常规方法生产的金属都含有相当数量的位错。对于超纯金属, 并经细心制备和充分退火后, 内部的位错密度较低, 约  $10^9 \sim 10^{10} m/m^3$ , 即  $10^3 \sim 10^4 m/cm^3$ , 那么在  $1cm^3$  小方块体积的金属中位错线的总长度相当于  $1 \sim 10$  公里, 由于这些位错的存在, 使实际晶体的强度远比理想晶体为低。金属经过冷变形或者引入第二相, 会使位错密度大大升高, 可达  $10^{14} \sim 10^{16} m/m^3$  以上, 此时晶体的强度反而大幅度升高, 这是由于位错数量增加至一定程度后, 位错线之间互相缠结, 以致使位错线难以移动 (这些内容将在第八章中详细讨论)。如果能制备出一个不含位错或位错极少的晶体, 它的强度一定极高, 现代技术已能制造出这样的晶体, 但它的尺寸极细, 直径仅为若干微米, 人们称它为晶须, 其内部位错密度仅为  $10 m/cm^3$ , 它的强度虽高但不能直接用于制造零件, 只能作为复合材料的强化纤维。因此借减少位错密度来提高晶体的强度在工程上没有实际意义, 目前主要还是依靠增加位错密度来提高材料的强度。

陶瓷晶体中也有位错, 但是由于其结合键为共价键或离子键, 键力很强, 发生局部滑移很困难, 因此陶瓷晶体的位错密度远低于金属晶体, 要使陶瓷发生塑性变形需要很高的应力。

## 六、位错的观察

目前已有多种实验技术用于观察晶体中的位错, 常用的有以下两种:

### 1. 浸蚀技术

一是利用浸蚀技术显示晶体表面的位错，由于位错附近的点阵畸变，原子处于较高的能量状态，再加上杂质原子在位错处的聚集，这里的腐蚀速率比基体更快一些，因此在适当的浸蚀条件下，会在位错的表面露头处，产生较深的腐蚀坑，借助金相显微镜可以观察晶体中位错的多少及其分布。位错的蚀坑与一般夹杂物的蚀坑或者由于试样磨制不当产生的麻点有不同的形态，夹杂物的蚀坑或麻点呈不规则形态，而位错的蚀坑具有规则的外形，如三角形、正方形等规则的几何外形（图 4-24），且常呈有规律的分布，如很多位错在同一滑移面排列起来或者以其他形式分布。利用蚀坑观察位错有一定的局限性，它只能观察在表面露头的位错，而晶体内部位错却无法显示；此外浸蚀法只适合于位错密度很低的晶体，如果位错密度较高，蚀坑互相重叠，就难以把它们彼此分开，所以此法一般只用于高纯度金属或者化合物晶体的位错观察。

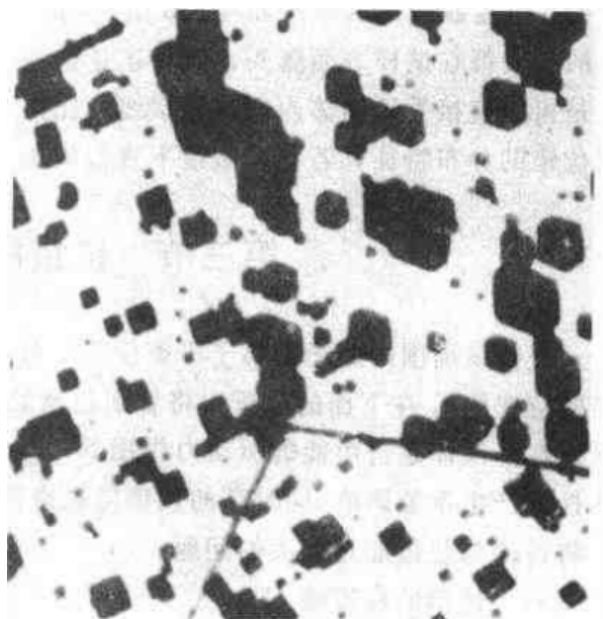


图 4-24 位错的蚀坑 (1000X)

## 2. 透射电镜

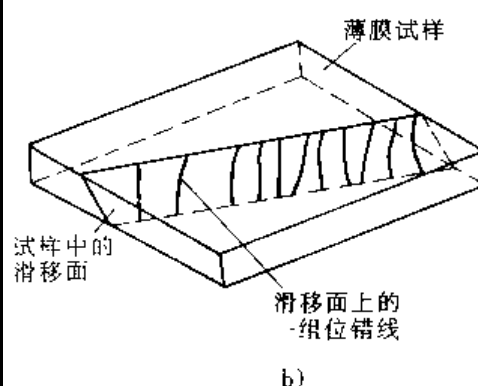
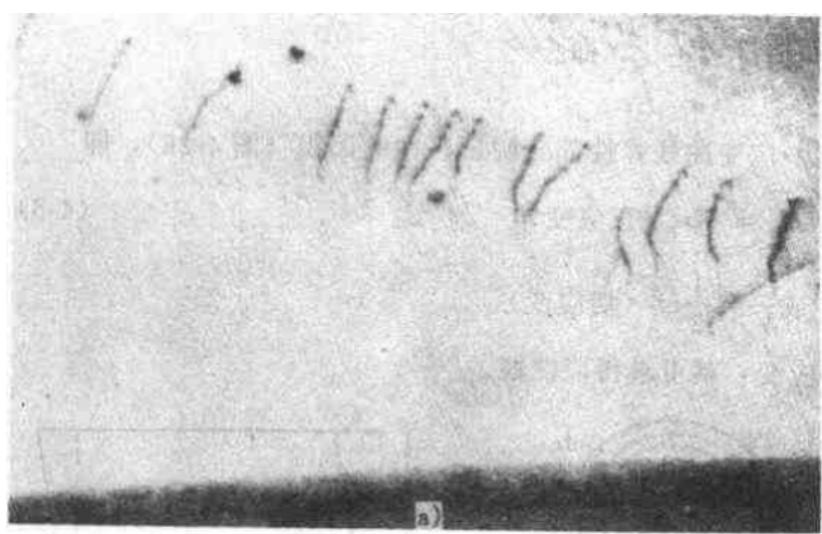


图 4-25 用电子显微镜观察位错

a) 电镜下观察的位错组态图 30, 000X b) 该组位错在一维试样中的分布

目前更广泛应用透射电子显微镜技术直接观察晶体中的位错。首先要将被观察的试样制成金属薄膜，其厚度约为 100~500nm，使高速电子束可以直接穿透试样，或者说试样必须薄到对于电子束是透明的。电子显微镜观察组织的原理主要是利用晶体中原子对电子束的衍射效应。当电子束垂直穿过晶体试样时，一部分电子束仍沿着入射束方向直接透过试样，另一部分则被原子衍射成为衍射束，它与入射束方向偏离成一定的角度，透射束和衍射束的强度之和基本与入射束相当，观察时可利用光阑将衍射束挡住，使它不能参与成像，所以像的亮度主要取决于透射束的强度。当晶体中有位错等缺陷存在时，电子束通过位错畸变区可产生

较大的衍射，使这部分透射束的强度弱于基体区域的透射束，这样位错线成像时表现为黑色的线条。图 4-25a 是透射电子显微镜得到的位错组织图，图中每一条黑线即为一条位错，这些位错在三维试样内的分布如 4-25b 所示，试样内有一个滑移面与入射束成一定角度，该滑移面上的位错都在试样表面露头，照片正是这些位错的投影图。用透射电子显微镜观察位错的优点是可以直接看到晶体内部的位错线，比蚀坑法直观，即使在位错密度较高时，仍能清晰看到位错的分布特征，若在显微镜下直接施加应力，还可看到位错的运动及交互作用。

### 第三节 位错的能量及交互作用

位错线周围的原子偏离了平衡位置，处于较高的能量状态，高出的能量称位错能（或位错的应变能），在下面的分析中将看到位错的能量是很高的，这就决定了位错在晶体中十分活跃，在降低体系自由能的驱动力作用下，将与其他位错、点缺陷等发生交互作用，从而对晶体性能产生重要影响。同时高的位错能量也决定了晶体中位错的分布形态及其他重要特征，本节将讨论与位错能量有关的问题。

#### 一、位错的应变能

位错周围原子偏离平衡位置的位移量很小，由此而引起的晶格应变属弹性应变，因此可用弹性力学的基本公式估算位错的应变能，但必须对晶体作如下的简化：第一、忽略晶体的点阵模型，把晶体视为均匀连续介质，内部没有间隙，晶体中应力、应变等参量的变化是连续的，不呈任何周期性；第二，把晶体看成各向同性，弹性模量不随方向面变化。

根据虎克定律，弹性体内应力与应变成正比，即

$$\sigma = E\epsilon$$

因此单位体积储存的弹性能等于应力-应变曲线弹性部分阴影区内的面积（图 4-26），即

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{2} \sigma \epsilon \quad (\text{正应变}), \quad (4-3)$$

$$\text{或 } \frac{U}{V} = \frac{1}{2} \tau \gamma \quad (\text{切应变})$$

所以，只要得知位错周围的应力、应变，就可求得应变能。

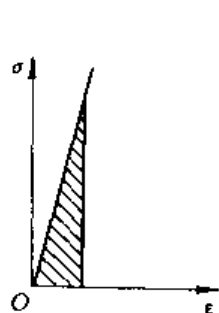


图 4-26 单位体积弹性体  
储存的弹性能

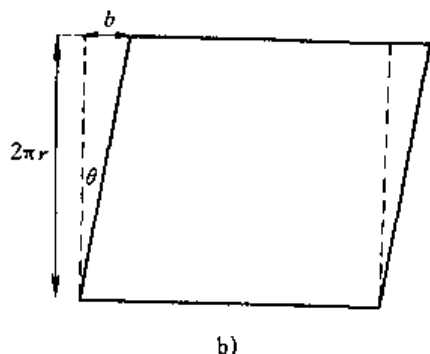
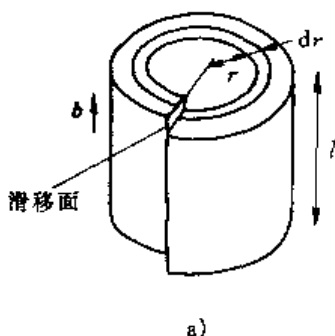


图 4-27 圆柱体内螺位错的形成  
a) 和微圆环的应变 b)

下面以螺位错为例，估算其应变能。在图 4-27 中在一个各向同性、连续介质的圆柱体内，模拟螺位错的形成。材料沿图示的滑移面上发生相对位移，位移的方向及距离与螺位错的柏氏矢量（如图 4-27 所示）一致，然后把切开的面胶合起来，这样螺位错便在圆柱体中心形成

了。螺位错周围的材料都发生一定的应变，在位错的心部 ( $r < r_0$ ) 应变已超出弹性变形范围，这部分能量不能用弹性理论计算，所以在模型中应把中心部分挖空（注意：在图 4-27 中尚未挖空），实际上这部分能量在位错应变能中所占的比例较小，约为 1/10，完全可以将其忽略掉。现在在图 4-27 的圆柱体中取一个微元圆环，它离位错中心的距离为  $r$ ，厚度为  $dr$ ，在位错形成的前、后，该圆环的展开图如 4-27b 所示，显然位错使该圆环发生了应变，此应变为简单的剪切型，应变在整个周长上均匀分布，在沿着  $2\pi r$  的周向长度上，总的剪切变形量为  $b$ ，所以各点的切应变  $\gamma$  为：

$$\gamma = \frac{b}{2\pi r} \quad (4-4)$$

即螺位错周围的应变只与半径  $r$  有关，与  $r$  成反比。根据虎克定律，螺位错周围的切应力应为：

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (4-5)$$

其中  $G$  为材料的切变模量。这样，依据式 (4-3) 微元圆环的应变能应为

$$du = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi r} \frac{b}{2\pi r} 2\pi r dr L$$

其中  $L$  为圆环的长度。对  $du$  从圆柱体半径为  $r_0$  处至圆柱体外径  $r_1$  处进行积分，就得到单位长度螺位错的应变能  $U_s$ ：

$$\begin{aligned} U_s &= \frac{1}{L} \int_{r_0}^{r_1} du \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r} \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \end{aligned} \quad (4-6)$$

对于刃位错，其周围的应变情况比较复杂，应变能的估算比螺位错麻烦，不过，其结果与螺位错大致相同，单位长度刃位错的应变能  $U_E$  为：

$$U_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (4-7)$$

式中  $\nu$  为泊桑比，约为 0.33，与式 (4-6) 相比可知，刃位错的应变能比螺位错的高，大约高 50% 左右。

在位错应变能的表达式 (4-6)、(4-7) 中， $G$ 、 $b$ 、 $\nu$  均为材料常数，那么式中的  $r_0$ 、 $r_1$  如何取呢？正如前述， $r_0$  为位错心部半径，可取作二倍的原子间距，而积分上限  $r_1$  的意义可看作位错在晶体中的影响范围，当  $r$  值很大时，位错的作用已很小，故可设  $r_1 \approx 1000 \sim 10000 r_0$ （注意： $r_1$  与  $r_0$  均在对数项内，作为近似计算， $r_1$  与  $r_0$  的大小对结果影响并不大），这样对应变能可作如下估算：

$$\begin{aligned} \frac{r_1}{r_0} &= 1000 \sim 10000 \\ \ln \frac{r_1}{r_0} &\approx 6.9 \sim 9.2 \\ \frac{1}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} &\approx 0.55 \sim 0.73 \\ \frac{1}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} &\approx 0.81 \sim 1.09 \end{aligned}$$



于是单位长度位错线的应变能可简化写作：

$$U = \alpha G b^2 \quad (4-8)$$

其中  $\alpha$  的值可取为 0.5~1.0, 对螺位错  $\alpha$  取下限 0.5, 刃位错则取上限 1.0。由式可知：位错的能量与切变模量成正比, 与柏氏矢量的模的平方成正比, 所以柏氏矢量的模是影响位错能量最重要的因素。

**例题** (1) 试计算铜晶体单位长度位错线的应变能。

(2) 试计算单位体积的严重变形铜晶体内储存的位错应变能。

**解：**已知铜晶体的切变模量  $G = 4 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ , 位错的柏氏矢量值等于原子间距,  $b = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 取  $\alpha$  值为中限  $\alpha = 0.75$ 。

(1) 单位长度位错线的应变能  $U'$  为

$$\begin{aligned} U' &= \alpha G b^2 \\ &= 0.75 \times 4 \times 10^{10} \times (2.5 \times 10^{-10})^2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 0.75 \times 4 \times 6.25 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 18.75 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 对于严重变形的金属, 晶体中位错密度可达到  $10^{11} \text{ m/cm}^3$ , 所以单位体积 ( $\text{cm}^3$ ) 内位错应变能为

$$\begin{aligned} U &= 18.75 \times 10^{-10} \times 10^{11} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 187.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

或者说单位质量 (g) 的铜晶体单位位错的应变能为：

$$\begin{aligned} U &= (187.5 / 8.9) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= 21.07 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

由例题计算所得数据可知, 位错的应变能是相当可观的, 如果与铜的比热容相比较 ( $C_{\text{Cu}} = 0.385 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ), 位错能足以使晶体提高温度几十度至数百度, 应注意的是, 位错能并不是以热量的形式耗散在晶体中, 而是储存在位错内。高的位错能量决定了它在晶体中的重要地位, 在降低位错能的驱动力作用下位错会发生反应, 或与其他缺陷发生交互作用, 在晶体的塑性变形与强度等问题中扮演了主要角色。

在第一节中曾提及点缺陷为热力学平衡缺陷, 在每一温度下有一个平衡的点缺陷浓度, 这是由于点缺陷引起的熵增降低了体系的自由能, 这一作用超过了点缺陷引入的应变能。对于位错而言, 它的应变能远大于空位的形成能, 就位错线上单个原子的应变能来说, 其值大约比空位的形成能大一个数量级, 而位错作为线性缺陷, 它所引起的熵增却远比空位为小, 不可能抵消应变能的增加, 所以位错的存在肯定使体系的自由能增加, 是不平衡的缺陷。

## 二、位错的线张力

在物理化学中, 已知表面具有表面能  $\gamma$ , 在降低表面能的驱动力作用下, 表面膜会自动收缩, 如图 4-28 中金属框内的肥皂膜会将活动边 AB 收回, 相当于沿皂膜表面而在垂直于活动边长度的方向上作用了一个力, 这个力称为表面张力  $\sigma$ 。物理化学已证明表面张力  $\sigma$  在数值上等于表面能  $\gamma$ , 两者在量纲上也完全相同, 只是表现形式不同, 表面能的单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{Nm} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 此即表面张力的简化后的单位, 所以它们是同一事物从不同角度提出的物理量, 在处理热力

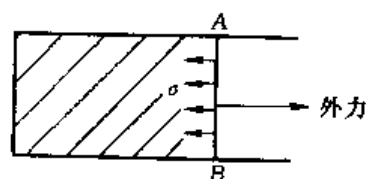


图 4-28 表面张力示意图

学问题时用表面能，在分析界面之间的平衡或移动时采用表面张力更为直观。

位错具有应变能  $U$ ，使它与橡皮筋一样有自动缩短或保持直线状的趋势，好像沿着位错线两端作用了一个线张力  $T$ 。线张力  $T$  和位错能  $U$  的关系就像表面张力和表面能一样，两者在数值上相等，均为  $\alpha Gb^2$ ，只是两者量纲的表现形式不同而已，应变能为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而线张力为  $\text{N}$  ( $=\text{J} \cdot \text{m}^{-1} = \text{Nm} \cdot \text{m}^{-1}$ )。

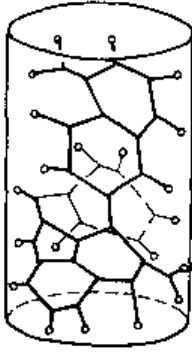


图 4-29 位错在空间呈网络状分布

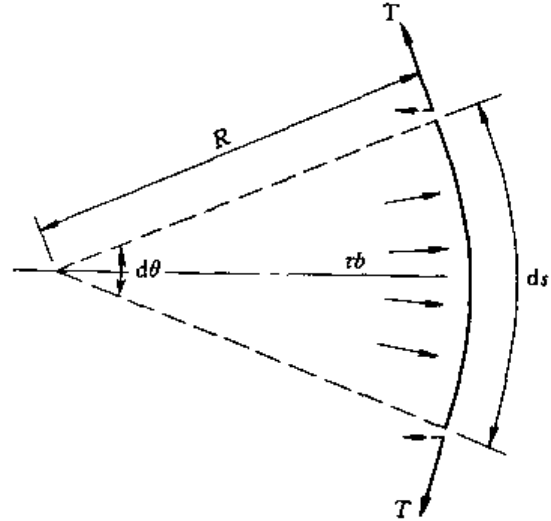


图 4-30 位错曲率半径与线张力

根据线张力性质，晶体中的位错具有一定的形态。在平衡状态，即位错不受任何外载或内力作用时，单根位错趋于直线状以保持最短的长度。当三根位错连结于一点时，在结点处位错的线张力互相平衡，它们的合力为零。晶体中的位错密度很低时，它们在空间常呈网络状分布（图 4-29），每三根位错交于一点，互相连结在一起。如果晶体中位错线呈弯曲弧形，那么位错一定受到了外载（或内力）的作用，而两端往往被固定住（如图 4-30 中位错被两个结点钉住了）。位错弯曲所受到的作用力与自身线张力之间必须达到平衡。以图 4-30 为例，有一段曲率半径为  $R$  的弧形位错，位错长为  $ds$ ，对应的张角为  $d\theta$ ，这段位错在自身线张力  $T$  作用下有自动伸直的趋势；另一方面有外切应力  $\tau$  存在，则单位长度位错线所受的力为  $\tau b$ ，它力图使位错线变弯。平衡时位错上的作用力应与线张力在水平方向上的分力相等，即：

$$\tau b ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$$

因为  $ds = R d\theta$ ， $d\theta$  较小时， $\sin \frac{d\theta}{2} = \frac{d\theta}{2}$ ，所以

$$\tau b = \frac{T}{R} \approx \frac{\alpha G b^2}{R}$$

取  $\alpha = \frac{1}{2}$ ，则

$$\tau b = \frac{G b^2}{2R}$$

$$\therefore \tau = \frac{G b}{2R} \quad (4-9)$$

由式可知，保持位错线弯曲所需的切应力与曲率半径成反比，曲率半径越小，所需的切应力越大，这一关系式对于位错运动及增殖有重要的意义。

### 三、位错的应力场及与其他缺陷的交互作用

位错周围的点阵应变引起高的应变能，使其处于高能的不平衡状态。从另一角度看，点阵应变产生了相应的应力场，使该力场下的其他缺陷产生运动，或者说位错与其它缺陷发生了交互作用，作用的结果降低了体系的应变和应变能。“能量”和“力”两者之间有一定的联系，它们均来源于晶格应变，能量最低状态时作用力则为零。通常在描述体系稳定程度或变化趋势时采用能量的概念说明，而在讨论体系的变化途径则用“力”的概念。这里在讨论位错与其他缺陷的交互作用之前先介绍位错的应力场。

#### 1. 位错的应力场

已知，螺位错周围的晶格应变是简单的纯剪切，而且应变具有径向对称性，其大小仅与离位错中心的距离  $r$  成反比，所以切应变与切应力可简单地表达为：

$$\gamma = \frac{b}{2\pi r}; \quad \tau = \frac{Gb}{2\pi r}$$

原则上说当  $r \rightarrow \infty$  时，切应力才趋于零，实际上应力场有一定的作用范围，在  $r$  达到某值时切应力已很低，所以螺位错的切应力场可如图 4-31a 所示，用位错周围一定尺寸的圆柱体表示之。

刃位错的应力场要复杂得多，由于插入一层半原子面，使滑移面上方的原子间距低于平衡间距，产生晶格的压缩应变，而滑移面下方则发生拉伸应变。压缩和拉伸正应变是刃位错周围的主要应变。此外，从压缩应变和拉伸应变的逐渐过渡中必然附加一个切应变，最大切应变发生在位错的滑移面上，该面上正应变为零，故为纯剪切。所以刃位错周围既有正应力，又有切应力，但正应力是主要的，它对刃位错的交互作用起了决定性作用。刃位错的正应力场分布如图 4-31b 所示，其压缩应力与拉伸应力可分别用滑移面上、下方的两个圆柱体表示之，压缩应力和拉伸应力的大小随离开位错中心距离的增大而减小。

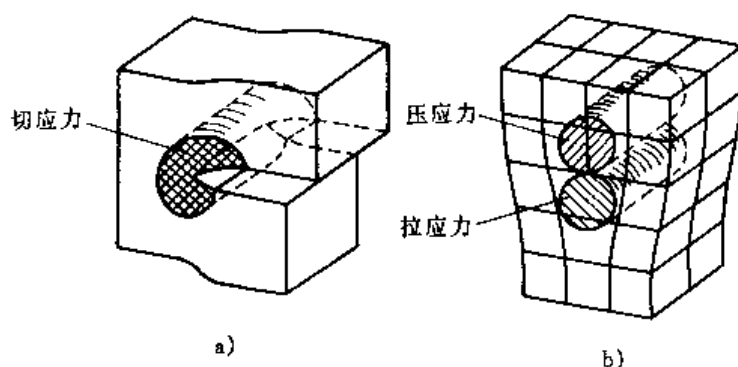


图 4-31 位错的应力场

a) 螺位错 b) 刃位错

力，又有切应力，但正应力是主要的，它对刃位错的交互作用起了决定性作用。刃位错的正应力场分布如图 4-31b 所示，其压缩应力与拉伸应力可分别用滑移面上、下方的两个圆柱体表示之，压缩应力和拉伸应力的大小随离开位错中心距离的增大而减小。

#### 2. 位错与点缺陷的交互作用

当晶体内同时含有位错和点缺陷（特别是溶质原子）时两者之间会发生交互作用。这种交互作用在刃位错中显得尤其重要，这是由刃位错的应力场特点所决定的。基体中的溶质原子，不论是置换或间隙型的，都会引起晶格应变，间隙原子以及尺寸大于溶剂原子的溶质原子使周围基体晶格原子受到压缩应力，而尺寸小于溶剂原子的溶质又使基体晶格受到拉伸（图 4-32a、b）。所有这些溶质都会在刃位错周围找到合适的位置，显然当大的置换原子和间隙原子处于位错滑移而下方（即晶格受拉区），小的置换原子处于滑移面上方的压缩应力区时（如图 4-32c、d 所示），不仅使原来溶质原子造成的应力场消失了，同时又使位错的应变及应变能明显降低，从而体系处于较低的能量状态，因此位错与溶质原子交互作用的热力学条件是完全具备的。至于基体中溶质原子最终是否移向位错周围，还要视动力学条件，即溶质原子的扩散能力，晶体中间隙原子的扩散速率要比置换型溶质大得多，所以间隙小原子与刃位

错的交互作用十分强烈,如钢中固溶的C、N小原子常分布于刃位错周围,使位错周围的C、N浓度明显高于平均值,甚至可以高到在位错周围形成碳化物、氮化物小质点。当溶质原子分布于位错周围时使位错的应变能下降,这样位错的稳定性增加了,位错由十分易动变得不太容易移动,于是使晶体的塑性变形抗力(即屈服强度)提高。通常把溶质原子与位错交互作用后,在位错周围偏聚的现象称为气团,是由柯垂耳(A. Cottrell)首先提出,故又称为柯氏气团。气团的形成对位错有钉扎作用,是固溶强化的原因之一。

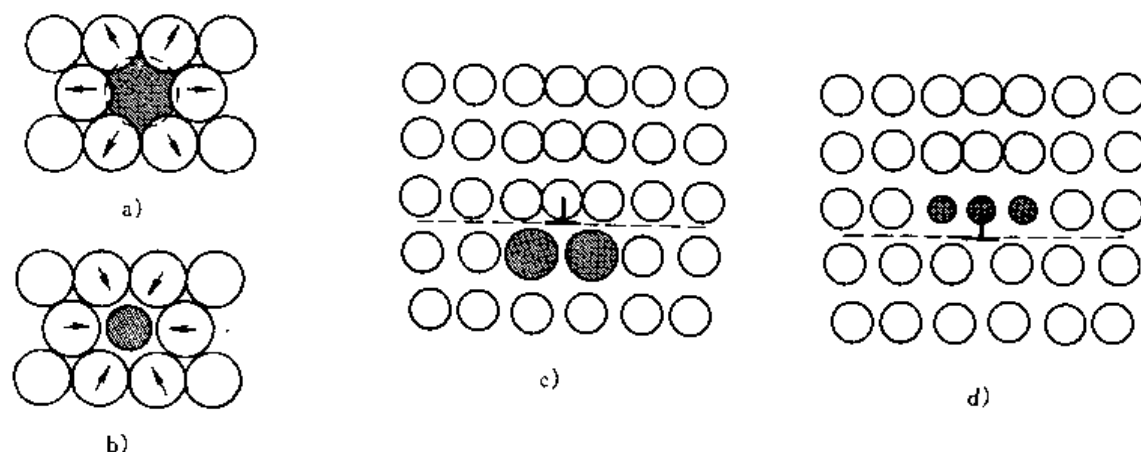


图 4-32 溶质原子与位错的交互作用

空位与位错也会发生交互作用,其结果是使位错发生攀移,这一交互作用在高温下显得十分重要,因为空位浓度是随温度升高呈指数关系上升的。

### 3. 位错与其它位错的交互作用

位错的应力场对其他位错也产生一个作用力,使位错发生运动,以降低体系的自由能。

螺位错的应力场比较简单,是纯剪切应力,切应力的方向与位错的柏氏矢量一致,切应力的作用范围可用位错周围的圆柱体表示(图 4-31a),它具有径向对称性,即位错周围的任何方向都受到相同的切应力,其大小为  $\frac{Gb}{2\pi r}$ ,仅与半径  $r$  成反比。若有柏氏矢量为  $b_1$ 、 $b_2$  两根同号的平行的螺位错(图 4-33a),它们的间距为  $r$ ,那么第一根螺位错的切应力场  $\tau_1$  将对第二根位错产生作用,单位长度位错线的作用力大小为:  $F_d = \tau_1 b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}$ ,其方向垂直于位错线,且使位错间距离  $r$  逐渐增大。同样,第二根位错也对第一根位错产生同样大小的作用力。所以两根同号螺位错互相排斥,这种排斥作用随距离增加而逐渐减小。两根异号螺位错之间的作用情况相似,只是作用力的方向相反(图 4-33b),因此它们相互吸引、直至异号位错互毁,此时位错的应变能也就完全消失了。

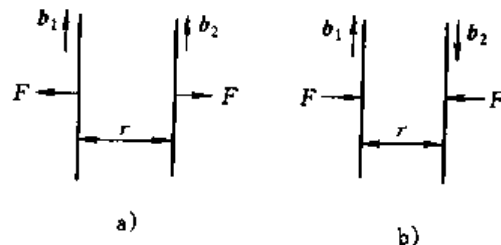


图 4-33 平行螺位错间的交互作用力

同一滑移面上两根平行刃位错间的互相作用也与螺位错一样,同号位错互相排斥,异号位错互相吸引。可以想象若滑移面上有两根平行的同号刃位错,当它们互相接近时,滑移面上方的压应力区(以及滑移面下方的拉应力区)互相重叠而加强,这将引起位错应变能的增加,于是一根位错便在另一根位错的切应力场作用下滑移而彼此分离,以保持较低的能量状态。相反两根异号位错互相接近时,位错的拉应力区与压缩应力区互相重叠而抵消,于是相互吸引而互毁。

此外, 根据刃位错的应力场可以得出: 一系列同号位错如果能如图 4-34 那样, 在垂直于滑移面的方向排列起来, 那么上方位错的拉应力场将于下方位错的压应力场互相重叠而部分抵消, 这样就大大地降低体系的总应变能, 所以这是刃位错的稳定排列方式, 这种位错组态又称位错墙。位错墙只有在特定的条件下才能得到, 一般是轻度变形并经合适温度退火后才出现位错墙, 当处于该温度时, 位错活动能力增强, 在异号位错互毁后, 过量的同号位错通过攀移和滑移实现了这一低能排列方式。

上面只是讨论了最简单的位错交互作用情况, 实际晶体中位错往往是混合型的, 它们的排列也不可能完全平行, 所以位错间的交互作用十分复杂, 这些作用力的细节对本课程并不重要。从上述简单情况的讨论中可以定性的得出: 众多位错之间既有吸引又有排斥, 在某些位错段上互相吸引, 而另一些位错段间又互相排斥, 交互作用的结果都使体系处于较低的能量状态, 或者说位错将处于低能的排列状态。

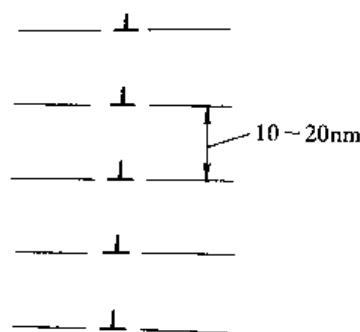


图 4-34 刃位错的稳定排列方式

#### 四、位错的分解与合成

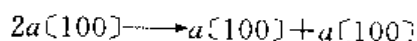
位错具有很高的能量, 因此它是不稳定的, 除了上述交互作用外, 还常发生自发反应, 由一根位错分解成两根以上的位错, 或者两根以上的位错合并为一根位错, 这些统称为位错反应, 位错反应的结果是降低体系的自由能。

##### 1. 位错反应的条件

所有自发的位错反应必须满足两个条件:

- (1) 几何条件  $\sum \mathbf{b}_{\text{前}} = \sum \mathbf{b}_{\text{后}}$ , 即反应前后位错在三维方向的分矢量之和必须相等。
- (2) 能量条件  $\sum b_{\text{前}}^2 > \sum b_{\text{后}}^2$ , 即位错反应后应变能必须降低, 这是反应进行的驱动力。

如图 4-35 所示的柏氏矢量  $\mathbf{b}_1$  为两倍点阵常数的大位错会自发分解为柏氏矢量为点阵常数  $a$  的两个小位错, 分解反应式可写为:



这一反应不仅能满足几何条件, 而且在能量上也是有利的, 大位错柏氏矢量的模为  $2a$ , 位错能量正比于  $4a^2$ , 而两个小位错的能量之和仅为  $2a^2$ , 从原子模型也可看出:

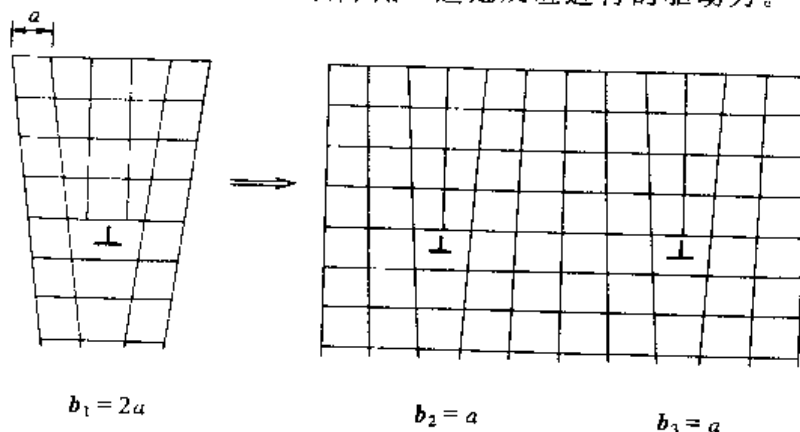
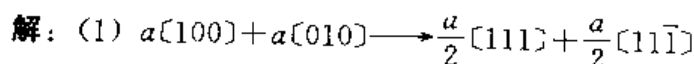
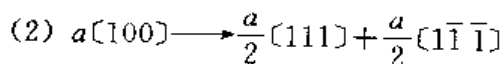
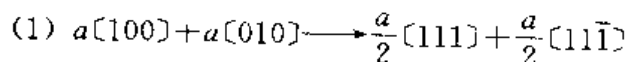


图 4-35 大位错分解为小位错的情况

出: 插入两个半原子面的大位错, 周围的点阵应变十分严重, 分解后应变程度明显降低。

**例题** 下列位错反应能否进行:



几何条件: 反应前  $a[100] + a[010] = a[110]$

$$\text{反应后 } \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = \frac{a}{2}[220] = a[110]$$

$$\begin{aligned} \text{能量条件: 反应前 } \Sigma b^2 &= (a\sqrt{1^2+0+0})^2 + (a\sqrt{0+1^2+0})^2 \\ &= 2a^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{反应后 } \Sigma b^2 &= \left( \frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 + \left( \frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 \\ &= 2 \times \frac{3}{4}a^2 = \frac{3}{2}a^2 \end{aligned}$$

此反应既满足几何条件又满足能量条件, 故反应式成立。

$$(2) a[100] \longrightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

$$\text{几何条件: 反应后 } \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = \frac{a}{2}[200] = a[100] \text{ 与反应前一致。}$$

$$\text{能量条件: 反应前 } \Sigma b^2 = a^2$$

$$\begin{aligned} \text{反应后 } \Sigma b^2 &= \left( \frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 + \left( \frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 \\ &= 2 \times \frac{3}{4}a^2 = \frac{3}{2}a^2 > a^2 \end{aligned}$$

此反应虽满足几何条件, 但不满足能量条件, 故位错分解反应不能成立。

## 2. 实际晶体中位错的柏氏矢量

前面介绍位错的基本概念时都是以简单立方为对象进行讨论的, 而且都是以晶体的点阵常数作为位错的柏氏向量, 这是简单立方晶体中距离最近的两个原子之间的连接矢量或点阵矢量。在实际晶体中也是一样, 位错的柏氏矢量都是与连接点阵中最近邻两个原子的点阵矢量相等。这一规律是由体系尽可能趋于最低能量的原理所决定的, 由于位错能量正比于  $b^2$ , 柏氏矢量越小的位错越稳定, 那些柏氏矢量较大的位错往往通过位错反应分解成柏氏矢量小的位错。通常把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为全位错或单位位错。

对面心立方点阵, 最短的点阵矢量为原点到面心位置, 可用  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$  表示, 其长度为  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ , 这是面心立方的全位错的柏氏矢量。次短的点阵矢量为  $a\langle 100 \rangle$ , 长度为  $a$ , 它的能量较高, 出现的机率很低。

体心立方点阵中最短的点阵矢量是  $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ , 是体心立方晶体全位错的柏氏矢量。密排六方晶体最密排的晶向是  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , 该矢量上包含了三个原子间距, 故全位错的柏氏矢量值为  $\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。

除了全位错以外, 晶体中还可能形成一些柏氏矢量小于点阵矢量的位错, 即柏氏矢量不是从一个原子到另一个原子位置, 而是从原子位置到结点之间的某一位置, 这类位错称为分位错或不全位错<sup>①</sup>。例如面心立方晶体中的  $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 、 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$  以及体心立方晶体中的

① 有些教材中将不全位错定义为柏氏矢量不等于点阵矢量整数倍的位错, 而分位错则定义为柏氏矢量小于点阵矢量的位错, 这两个名词的含义相近, 本书不去严格区分, 可以通用。

$\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 、 $\frac{a}{8}\langle 110 \rangle$ 、密排六方晶体中的 $\frac{c}{2}\langle 0001 \rangle$ 均属不全位错。这些位错在晶体塑性变形中也有一定的重要意义。

### 3. 面心立方晶体中全位错的分解及扩展位错

面心立方晶体中位错的滑移面为 $\{111\}$ ，滑移面上 $\vec{b} = \frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 的全位错会分解成两个 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 的分位错，以 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 为例，位错的分解反应为：

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$$

这一反应满足了上述位错反应的几何条件和能量条件：

$$(1) \text{ 几何条件 } \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] = \frac{a}{6}[\bar{3}30] = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$$

$$(2) \text{ 能量条件 } \begin{aligned} \text{反应前 } \Sigma b^2 &= \left| \frac{a}{2} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0} \right|^2 = \frac{a^2}{2} \\ \text{反应后 } \Sigma b^2 &= 2 \left| \frac{a}{6} \sqrt{1^2 + 2^2 + 1^2} \right|^2 = \frac{a^2}{3} < \frac{a^2}{2} \end{aligned}$$

故反应能够进行。 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 分位错在面心立方晶体的塑变中起了重要作用，通常称它为肖克莱(Schockley)分位错。

上述反应中各位错柏氏矢量之间的关系如图 4-36 所示，它们都处于同一个滑移面 $(111)$

上，图中 $B_1$ 、 $B_2$ 为全位错的柏氏矢量，记作 $\frac{a}{2}$

$[\bar{1}10]$ ，而分位错 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 及 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 的柏氏矢量则分别为图中的 $B_1$ 、 $C$ 、 $CB_2$ ，它们不在密排方向上，且长度也小于原子间距， $B_1C$ 和 $CB_2$ 的矢量和正好等于 $B_1B_2$ 。 $B_1C$ 处于 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 晶向上，根据柏氏矢量的表示方法， $[\bar{1}2\bar{1}]$ 矢量在 $y$ 轴上的投影长度为 $2a$ ，在 $x$ 、 $z$ 上的投影长度为 $-1a$ ，所以矢量长度应该等于图中 $mn$ 线的两倍，这样 $B_1C$ 应为 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ ，同样 $CB_2$ 应等于 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 。

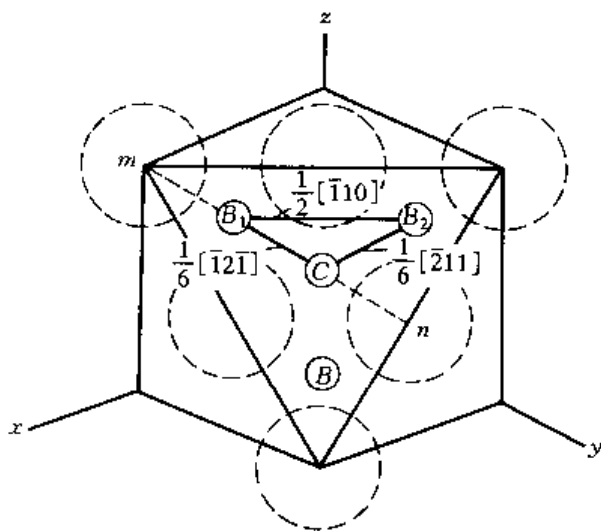


图 4-36 位错反应 $\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$   
中各个柏氏矢量之间的关系

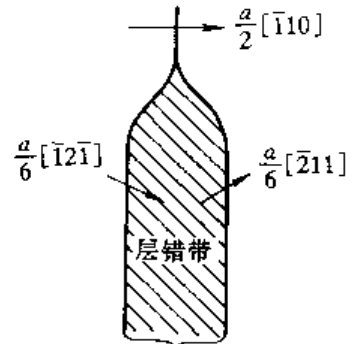
分解后两个分位错的柏氏向量 $B_1C$ 、 $CB_2$

的夹角为 $120^\circ$ ，故它们之间必有一个净的同符

号分量，这样分位错之间会相互排斥而彼此离开，但这一排斥与简单立方晶体中 $b=2a$ 的大位错分解为两个 $b=a$ 的小位错的情况不同，在简单立方晶体中两个位错之间只有排斥力，且它们分开后，位错之间的点阵排列仍处于正常情况（图 4-35），但面心立方晶体中分解后的两个分位错始终保持联系，成为不可分割的位错对（图 4-37），位错之间的原子正常排列破坏了，形成一层层错，正是由于层错使两个分位错保持一定的联系。

位错之间的层错是怎样形成的呢，这要归结于分位错的柏氏矢量为非点阵矢量，分位错

非点阵矢量的滑移产生了层错。第二章中已讨论过面心立方晶体的原子排列可以看成由(111)面按ABCABCAB...方式堆垛而成。设图4-36中所示的(111)面上的原子位置(虚线圆球)为A层位置,那么B层及C层的原子应分别处于三个A层原子之间的低谷位置,它们在(111)面上的投影位置正好是图4-36中B、C点所处的位置。现在用图4-38说明分位错产生层错的原因。如果是全位错滑移(图4-38a的 $aa'$ 线),由于其柏氏矢量值为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ ,位错滑移过的区域内滑移面(假设为A位置)上方的原子从B位置仍然进入B位置,点阵排列没有变化,不存在层错现象。如果全位错分解为分位错,情况就不同了,如图4-38b中一条位错线已分解成两条,其中 $\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 分位错的滑移矢量是从B位置到C位置,于是使滑



(111) 面上的扩展位错

图 4-37 分位错及其中间的层错带

移区内原子在滑移面上、下的正常排列次序遭到破坏,成为ABCACABC。这种原子正常堆垛次序遭到破坏现象称为堆垛层错<sup>①</sup>。原子在滑移面的错排直到第二根分位错 $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$ 再度滑移,原子从C位置又回到B位置,才重新恢复为正常序列。两条分位错滑移的合成效果与全位错完全一致,最终使晶体沿 $[\bar{1}10]$ 晶向滑移一个原子间距。

现在可以将面心立方晶体中全位错的分解完整地表达为:

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \text{S.F.}$$

式中S.F.为堆垛层错(Stacking Fault),通常称这对不全位错及中间夹的层错为扩展位错。由于层错也是一种缺陷,是面缺陷,它偏离了理想排列,故这里的能量比正常点阵处高了一些,高出的能量为层错能,记作 $\gamma$ 。层错能的作用类似表面张力,在层错能作用下层错区有收缩的趋势,而分位错间的排斥力又使两位错尽量分开,当这两种相反的力达到平衡时得到扩展位错的平衡宽度 $d$ ,即:

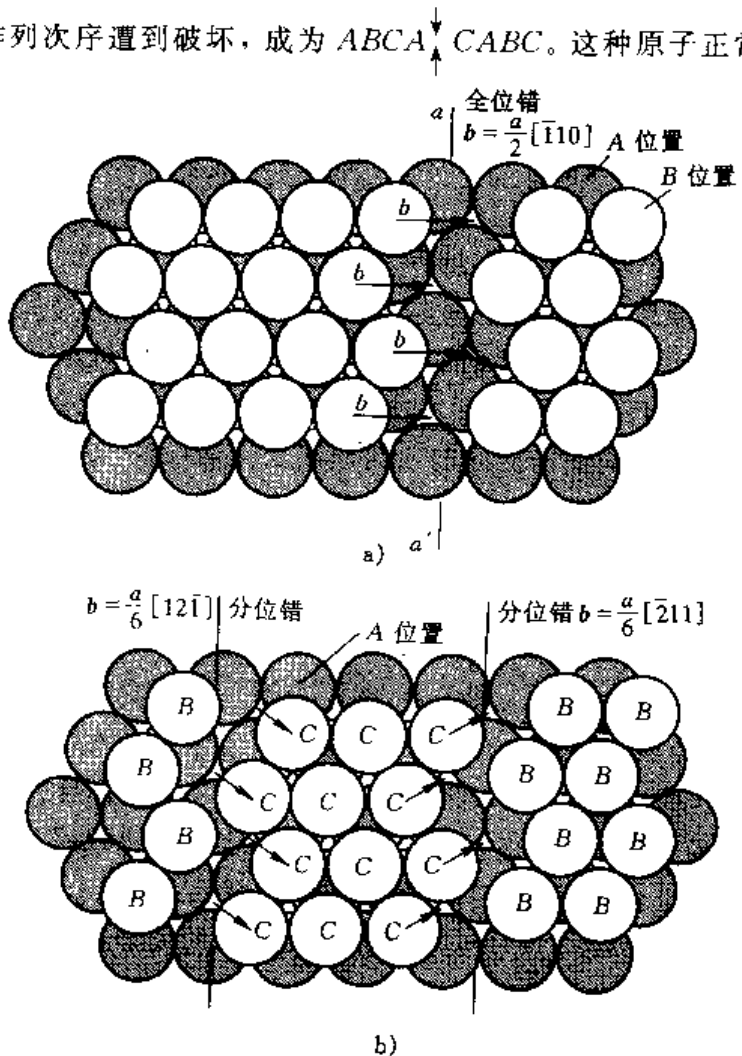


图 4-38 面心立方晶体全位错与分位错的滑移

a)  $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$  全位错的滑移b)  $b = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  及  $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$  分位错的滑移及其间的层错

① 堆垛层错是面缺陷,在其他情况下也可能形成,如由空位聚集形成的空位片(图4-21),相当于在正常排列次序中抽去一层原子,使这里产生了堆垛层错。层错区与正常点阵的边界一定是位错,而且是分位错。



$$\gamma = \frac{G(b_1 b_2)}{2\pi d}$$

$$d = \frac{G(b_1 b_2)}{2\pi\gamma} \quad (4-10)$$

式中  $b_1 b_2$  为两个分位错的柏氏矢量。可见扩展位错的宽度  $d$  与层错能成反比,  $\gamma$  越大,  $d$  越小, 金属的层错能的大小及扩展位错宽度对塑性变形过程及材料的强化起了重要作用。

## 第四节 晶体中的界面

晶体材料中存在着很多界面。例如: 同一种相的晶粒与晶粒的边界(称为晶界)、不同相之间的边界(称为相界)以及晶体的外表面等。在这些界面上晶体的排列存在着不连续性, 因此界面也是晶体缺陷, 属面缺陷。与空位及位错一样, 界面对晶体的性能起了重要作用, 例如: 细化晶粒, 增加晶界面积可以改善材料的力学性能, 既提高强度又增加韧性; 又如晶界及相界等区域为扩散及相变过程提供有利的位置; 此外, 界面对材料的制备、加工工艺及显微组织形貌都有直接的影响。本节将简要地介绍界面的结构, 并讨论界面能及其对材料行为的影响, 通常把晶体的界面分成晶界、相界及表面三大类, 其中有关相界的概念将在第十章中介绍。

### 一、晶界的结构与晶界能

实际晶体材料都是多晶体, 由许多晶粒组成, 晶界就是空间取向(或位向)不同的相邻晶粒之间的界面。根据晶界两侧晶粒位向差( $\theta$ 角)的不同, 可把晶界分为小角度晶界( $\theta < 10^\circ$ )和大角度晶界( $\theta > 10^\circ$ )。一般多晶体各晶粒之间的晶界属于大角度晶界。实验发现: 在每一个晶粒内原子排列的取向也不是完全一致, 晶粒内又可分为位向差只有几分到几度的若干小晶块, 这些小晶块可称为亚晶粒, 相邻亚晶粒之间的界面称为亚晶界, 亚晶界属于小角度晶界。

#### 1. 小角度晶界的结构

当晶界两侧的晶粒位向差很小时, 晶界基本上由位错组成。最简单的情况是对称倾斜晶界, 即晶界两侧的晶粒相对于晶界对称地倾斜了一个小的角度, 如图 4-39 所示, 晶界上大部分原子仍基本处于正常的结点位置, 只是相隔一定距离后, 正常的结点位置不再能同时满足相邻晶粒的要求, 于是产生一个刃位错, 所以对称倾斜晶界是由一系列柏氏矢量为  $b$  的相互平行的刃位错排列而成, 其结构与图 4-34 中的位错墙完全一致。实际上这种小角度晶界正是材料经轻度变形并在合适温度退火时, 位错在交互作用力驱动下, 相互作用及重新排列面形成的低能结构, 由于位错墙使两侧晶体产生小的位向差, 晶界中位错排列越密, 则位向差越大, 图 4-39 中位错间距  $D$  与位向差之间的关系可简单地求得:

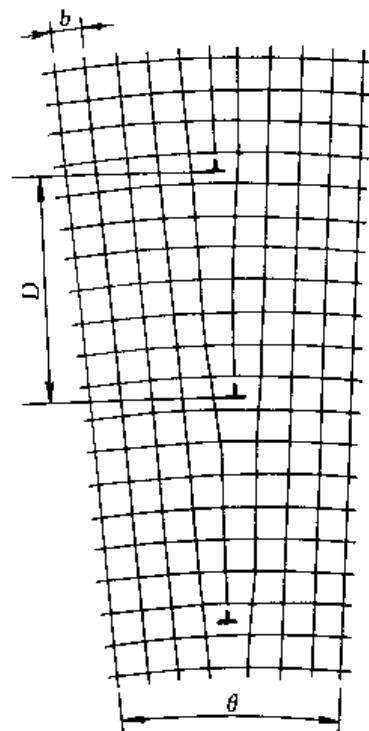


图 4-39 对称倾斜小角度晶界的结构

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

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

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (4-11)$$

若  $\theta = 1^\circ$ , 柏氏矢量值  $b = 0.25\text{nm}$ , 则位错间距为  $14.3\text{nm}$ , 即每隔  $50 \sim 60$  个原子间距, 便有一个刃位错。对称倾斜晶界的结构以及位错间距与位向差之间的关系式已被电子显微镜或金相蚀坑技术所证实, 图 4-40 为晶体中形成小角度晶界的位错蚀坑。

实际存在的小角度晶界比上述的刃型位错墙复杂, 可能是由两组以上柏氏矢量的位错组成, 也可能出现由螺位错组成的位错墙, 此时晶界两侧的位向相对于晶界不是简单的对称倾斜, 而是任意的取向差异。关于这些复杂位错墙的结构细节对我们并不重要, 需要掌握的是: 所有的小角度晶界均由位错组成, 晶界上的位错密度随位向差增大而增加。

## 2. 大角度晶界

当晶粒间的位向差增大到一定程度后, 位错已难以协调相邻晶粒之间的位向差, 所以位错模型不能适应大角度晶界。关于大角度晶界的结构, 人们正在应用场离子显微镜进行研究, 并取得一定进展, 它的结构要比小角度晶界复杂得多, 作为工科类《材料科学基础》教材, 本书不去介绍结构的细节。这里可把大角度晶界作如下的简化: 晶界相当于两晶粒之间的过渡层, 是仅有  $2 \sim 3$  个原子厚度的薄层, 这里虽然也存在一些排列比较规则的位置, 但总体来说, 原子排列相对无序, 也比较稀疏些。图 4-41 是大角度晶界结构的示意图。

## 3. 晶界能

不论是小角度晶界或大角度晶界, 这里的原子或多或少地偏离了平衡位置, 所以相对于晶体内部, 晶界处于较高的能量状态, 高出的那部能量称为晶界能, 或称晶界自由能, 记作  $\gamma_G$ , 其单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ , 有时晶界能以界面张力的形式表示, 其单位采用  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $= \text{Jm}^{-2}$ ), 记作  $\sigma$ 。

小角度晶界是由位错组成的, 因此晶界能来自于位错的能量, 它应该等于单位长度位错应变能  $U'$  式 (4-8) 乘以位错

线的总长度, 在  $1\text{m} \times 1\text{m}$  的晶界上位错线总长度为  $\frac{1}{D} = \frac{\theta}{b}$ 。图 4-41 大角度晶界结构示意图

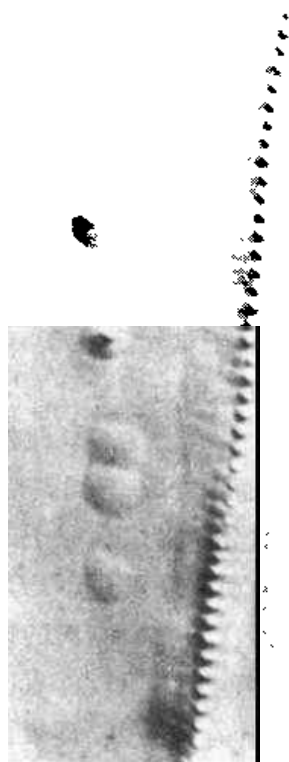


图 4-40 晶体中的小角度晶界与位错蚀坑 1500X

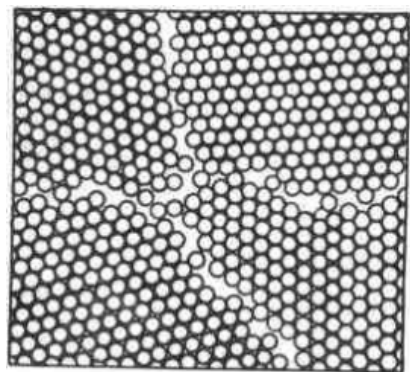


图 4-41 大角度晶界结构示意图

所以晶界能应为  $U \frac{\theta}{b}$ ，依据式 (4-7) 可推得小角度晶界能  $\gamma_G$  与  $\theta$  之间的关系式

$$\gamma_G = \gamma_0 \theta (B - \ln \theta)$$

式中  $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$  为材料常数，其中  $G$  为切变模量， $b$  为柏氏矢量， $\nu$  为泊桑比。式中  $B$  为积分常数，取决于位错中心的错排能。由式可见，晶界能  $\gamma$  随位向差的增大而提高；此外还与材料的切变模量成正比，因为位错的应变能随切变模量  $G$  的增大而增高。

对于大角度晶界，由于其结构是一个相对无序的薄区，它们的界面能不随位向差而明显变化，可以把它近似看成为材料常数。大角度晶界能的数值随材料而异，它与衡量材料原子结合键强弱的弹性模量  $E$  有很好的对应关系。一些材料的晶界能及弹性模量的数据为：

	Au	Cu	Fe	Ni	Sn
大角度晶界能/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	0.36	0.60	0.78	0.69	0.16
弹性模量/GPa	77	115	196	193	40

图 4-42 给出了 Cu 在不同位向差下的晶界能实验数据，其变化规律与上述说明的完全相符。

## 二、表面及表面能

材料表面的原子和内部原子所处的环境不同，内部的任一原子处于其他原子的包围中，周围原子对它的作用力对称分布，因此它处于均匀的力场中，总合力为零，即处于能量最低的状态，而表面原子却不同，它与气相（或液相）接触，气相分子对表面原子的作用力可忽略不计，因此表面原子处于不均匀的力场之中，所以其能量大大升高，高出的能量称为表面自由能（或表面能），记作  $\gamma_s$ ，有时也可表示为单位表面长度上的作用力，即表面张力记作  $\sigma_s$ 。显然表面能的数值要明显高于晶界能，根据实验，测定其数值大约为晶界能的三倍，即

$$\gamma_s = 3\gamma_G$$

与晶界能一样，材料的表面能与衡量原子结合力或者结合键能的弹性模量  $E$  有直接的联系，与原子间距  $b$  也有关，它们之间的关系可表示为：

$$\gamma_s \approx 0.05Eb$$

从表面能的数据来看，表面的作用似乎比晶界重要得多，然而对于日常广泛应用的大块材料来说，它们的比表面（单位体积晶体的表面积）很小，因此表面对晶体性能的影响不如晶界重要。但是对于多孔物质或粉末材料，它们的比表面很大，此时表面能就成为不可忽略的重要因素，甚至是关键因素。例如一块边长为  $1\text{cm}$  ( $10^{-2}\text{m}$ ) 的立方体，其表面积为  $6 \times 10^{-4}\text{m}^2$ ；如将其分割为边长等于  $10^{-5}\text{m}$  的立方体（这一颗粒尺寸与常用金属粉末的直径在数量级上相近），分割后立方体数目为  $10^9$ ，其总体积虽然保持不变，表面积却增加至  $6 \times 10^{-1}\text{m}^2$ ，比原有的大了 1000 倍，当分割为超细粉末 ( $10^{-9}\text{m}$ ) 时，表面积可增加 1000 万倍，所以粉末的表面能数值相当可观，成为不少过程的驱动力，例如粉末在高温下可烧结为整体，其驱动力就来自十分高的表面能。

从原子结合的角度看，晶体表面结构的主要特点是存在着不饱和键力及范德瓦耳斯力。不

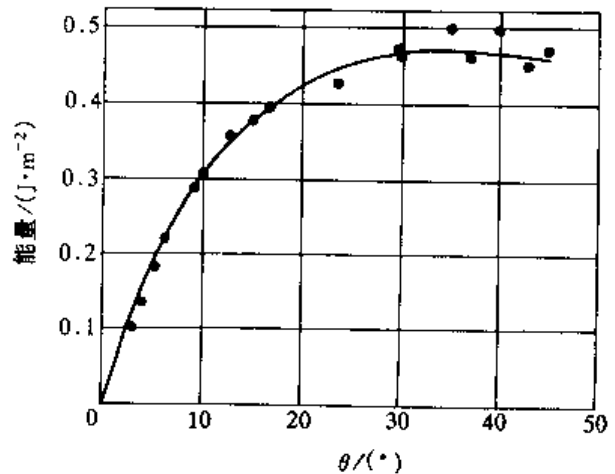


图 4-42 Cu 晶体的晶界能与位向差的关系

难理解，不论是金属晶体、或者离子晶体、共价晶体，由于表面原子的近邻原子数减少，其相应的结合键数也减少，或者说，结合键尚未饱和，因此表面原子有强烈的倾向与环境中的原子或分子相互作用，发生电子交换，使结合键趋于饱和。晶体表面的范德瓦耳斯力可以作如下理解：晶体表层原子在不均匀力场作用下会偏离其平衡位置而移向晶体内部，但是正、负离子（或正、负电荷）偏离的程度不同，结果在晶体表面或多或少地产生了双电层。以 NaCl 晶体为例， $\text{Na}^+$  的尺寸较小，在不均匀力场作用下它容易被拉向内部，向内靠近了  $0.015\text{nm}$ （图 4-43），而  $\text{Cl}^-$  由于其最外层电子与带正电荷的原子核之间的引力较弱，故容易被极化而变形，所产生的偶极正电荷受  $\text{Na}^+$  的排斥而被推向外面，于是最表层的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  不在同一水平线上，它们的中心位置相差  $0.020\text{nm}$ ，即表面有  $0.020\text{nm}$  的双电层，或者说表面形成了偶极矩，这使得晶体表面可以通过范德瓦耳斯力吸附其他物质。

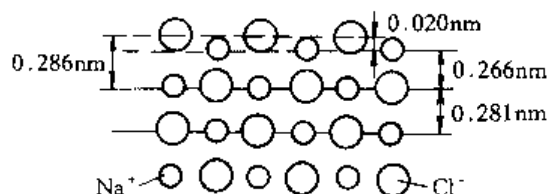


图 4-43 NaCl 表面原子的切面图

晶体中不同晶面的表面能数值不同，这是由于表面能的本质是表面原子的不饱和键，而不同的晶面上原子密度不同，密排面的原子密度最大，则该面上任一原子与相邻晶面原子的作用键数最少，故以密排面作为表面时不饱和键数最少，表面能量低。晶体总是力图处于最低的自由能状态，所以一定体积的晶体的平衡几何外形应满足表面能总和为最小的原理，即  $\sum \gamma_i S_i$  为最小，其中  $\gamma_i$  为各面的表面能， $S_i$  为各面的面积。所以自然界的有些矿物或人工结晶的盐类等常具有规则的几何外形，它们的表面常由最密排面及次密排面组成，这是一种低能的几何形态。然而大多数晶体并不具有规则的几何外形，这里还应考虑其他因素的影响，如晶体生长时的动力学因素，在第六章中将会分析到大多数金属晶体以树枝状的形式生长的现象正是由动力学因素决定的。

晶体的宏观表面可以加工得十分光滑，但从原子的尺度来看仍是十分粗糙而凹凸不平的。有趣的是场离子显微镜研究显示，不管表面是否平行于密排面，宏观表面基本上由一系列平行的原子密排面及相应的台阶组成的（图 4-44），台阶的密度取决于表面与密排面的夹角，这一现象证实了晶体总是力图处于最低的表面能状态。图中还示出了在各个密排面上原子排列也不规则，有很多空位和吸附原子，在这些位置及台阶的边缘处是表面上最活跃的位置，表面的任何变化如吸附、催化等都是从这里开始的。

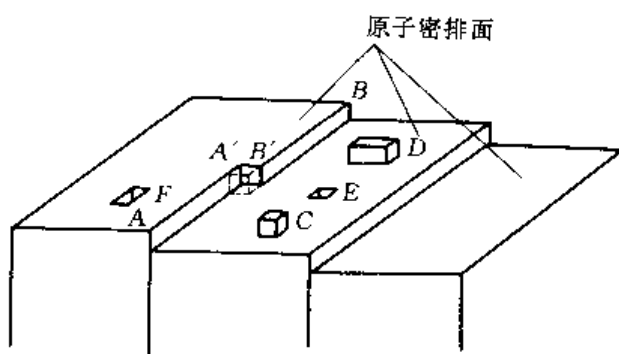


图 4-44 晶体表面的台阶及凹凸不平

### 三、表面吸附与晶界内吸附

大多数情况下，吸附是指外来原子或气体分子在界面上富集的现象，气体分子或原子在表面吸附可以在不同程度上抵消表面原子的不平衡力场，使作用力的分布趋于对称，于是就降低了表面能，使体系处于较低的能量状态，体系更为稳定，所以吸附是自发过程。降低的能量以热的形式释放，故吸附过程是放热反应，放出的热量称为吸附热。既然是放热反应，吸附进行的程度随温度升高而降低，这可以理解为当温度升高时，原子或分子的热运动加剧，因而可能脱离固体表面而回到气相去，这一过程称为解吸或脱附，是吸附的逆过程，解吸随温

度的升高而加快，解吸是吸热过程，解吸后表面能再度升高。

固体表面的吸附按其作用力的性质可分为两大类：物理吸附和化学吸附。物理吸附是由范德华耳斯力作用而相互吸引的，范德耳斯力存在于任何两个分子之间，所以任何固体对任何气体或其他原子都有这类吸附作用，即吸附无选择性，只是吸附的程度随气体或其他原子的性质不同而有所差异，物理吸附的吸附热较小。化学吸附则来源于剩余的不饱和键力，吸附时表面与被吸附分子间发生了电子交换，电子或多或少地被两者所共有，其实质上是形成了化合物，即发生了强键结合。显然并非任何分子（或原子）间都可以发生化学吸附，吸附有选择性，必须两者间能形成强键。化学吸附的吸附热与化学反应热接近，明显大于物理吸附热。对同一固体表面常常既有物理吸附，又有化学吸附，例如金属粉末既可通过物理吸附的方式吸附水蒸气，又以化学吸附的方式结合氧原子，在不同条件下某种吸附可能起主导作用。

应用场离子显微镜或低能电子衍射分析技术可以直接观察到表面吸附的特征，例如对未曾吸附的“清洁”的镍表面可以看到图 4-44 的密排面裸露的结构，然而金属镍极易受到沾污，当新鲜表面在空气中放置后，镍的密排原子面结构立即消失，取而代之的是氧原子与镍形成的化合物薄层，仅 1~2 个原子层厚度。当表面被沾污后，表面能数据可下降一个数量级，从而改变表面特性，因此在测定表面能数据时一定要注意表面的清洁程度。

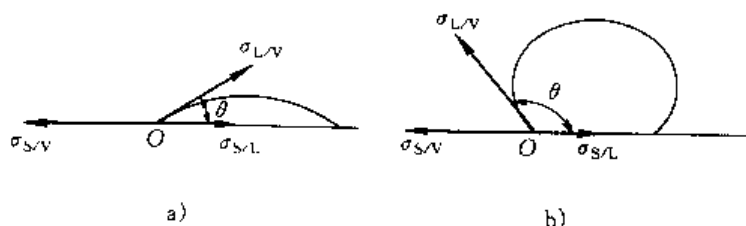
吸附现象在工业中有很多应用，首先是净化和分离技术的重要机理之一，例如：废水处理、空气及饮用水的净化、溶剂回收、产品的提级与分离、制糖中的脱色等都可以依赖吸附进行处理，因此广泛用于三废治理、轻工、食品及石油化工工业中，常用的吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝等。此外，化应反应中常用金属粉末如镍粉作触媒剂，主要也是利用其良好的吸附性能，催化的本质是反应物分子被吸附后，使反应物发生分子变形，削弱了原有的化学键，于是处于活化状态，从而加速化学反应，所以吸附剂或触媒剂必须颗粒很细，有很大的表面积，才能达到催化目的。在有些情况下，吸附是不利的，例如有些粉末在储存时要吸附水蒸气和其他气体，因此烧结前应对粉末进行除气处理，把粉末加热至 100~300℃，使反应向着解吸的方向进行，这增加了工艺程序。

对金属材料的研究中发现少量杂质或合金元素在晶体内部的分布也是不均匀的，它们常偏聚于晶界，为区别于表面吸附，称这种现象为晶界内吸附。内吸附是异类原子与晶界交互作用的结果，由于外来原子的尺寸不可能与基体原子完全一样，在晶粒内部分布总要产生晶格应变，相反，晶界处原子排列相对无序，故不论是大原子或小原子都可在晶界找到比晶内更为合适的位置，使体系总的应变能下降。因此在合适的条件下（如一定的温度，足够的时间），异类原子会逐渐扩散至晶界，与基体原子的尺寸差距越大的原子，与晶界的交互作用则越强。实验发现：有些杂质原子的总含量并不高，但是在晶界层的含量却异常的高，这一偏聚状态对晶体的某些性能产生重要影响。例如钢中加入微量的硼（ $w_B \approx 0.003\%$ ），这些硼原子主要分布于晶界，使晶界能明显下降，这抑制或减缓了第二相从晶界的形核和生长，从而改善了钢的淬火能力。又如某些条件下，少量杂质元素 P、Sb、Sn 会引起钢的脆性沿晶断裂，究其原因就是这是杂质元素在晶界富集，降低了晶界强度所致。

#### 四、润湿行为

润湿是生活和生产中经常碰到的现象，防雨布在水中不湿，而普通布一浸就湿；水银在玻璃板上呈球形，水滴却能在玻璃板上铺展，这些都是润湿与不润湿的粗浅的概念。描述润

湿能力比较直观的方法是观察液体与固体表面之间的接触角  $\theta$  (或称润湿角), 图 4-45 给出了液滴在固体表面润湿与不润湿的情况, 接触角  $\theta$  为图中三相接触点  $O$  上液固 ( $\sigma_{S/L}$ ) 和液气 ( $\sigma_{L/V}$ ) 界面张力之间的夹角。由图可知  $\theta < 90^\circ$  时, 液滴对固体的粘着性很好, 即润湿性 (或浸润性) 较好, 润湿能力随  $\theta$  角的减小而增加, 当  $\theta$  趋



于零时, 液体几乎可以完全铺展在固体表面, 称为液体对固体完全润湿。图 4-45 液滴在固体表面润湿 (a) 与不润湿 (b) 的情况反之, 当  $\theta$  角大于  $90^\circ$  时, 则称为不润湿, 液相对固体的粘着性较差, 当  $\theta = 180^\circ$  时, 液滴呈完整的球状, 与表面为点接触, 称其为完全不润湿。而  $\theta$  角的大小则取决于固体表面张力  $\sigma_{S/V}$ 、液体表面张力  $\sigma_{L/V}$  以及固液之间的表面张力  $\sigma_{S/L}$  的相对大小, 如图 4-45 所示, 接触点  $O$  受到这三个力的作用, 当达到平衡状态时合力为零, 即:

$$\sigma_{S/V} = \sigma_{S/L} + \sigma_{L/V} \cos \theta$$

润湿时  $\theta < 90^\circ$ , 则  $0 \leq \cos \theta \leq 1$ , 故润湿时界面张力之间的关系可重写为:

$$\sigma_{S/V} \geq \sigma_{S/L} + \sigma_{L/V}$$

由式可见, 固体与液体接触后体系的表面能 ( $\sigma_{S/L} + \sigma_{L/V}$ ) 低于接触前的表面能  $\sigma_{S/V}$ , 所以从热力学上讲润湿是体系自由能降低的过程。润湿性从本质上取决于界面能之间的平衡, 固体表面张力  $\sigma_{S/V}$  越大、液体表面张力  $\sigma_{L/V}$  及液固表面张力  $\sigma_{S/L}$  越小则润湿性越好。润湿行为不仅存在于固液界面, 在液-液界面及固-固界面上也同样重要, 上述润湿行为的分析对这些界面同样有效。

异相间的润湿行为对晶体的显微组织有重要的影响, 对两相合金而言, 如在  $\alpha$  相中存在有少量第二相  $\beta$  时,  $\beta$  相常倾向于分布在主相  $\alpha$  的晶界上, 特别是三个晶粒的交会点上, 以降低体系总的界面能, 至于  $\beta$  相在晶界上的形态则取决于晶界能  $\gamma_{\alpha/\alpha}$  和相界能  $\gamma_{\alpha/\beta}$  之间的平衡, 图 4-46 是第二相  $\beta$  分布于  $\alpha$  相交会点的情况, 交会点的接触角为  $\theta$ , 高温时,  $\theta$  角会自动调整来满足晶界能和相界能的平衡, 即

$$\gamma_{\alpha/\alpha} = 2\gamma_{\alpha/\beta} \cos \frac{\theta}{2}$$

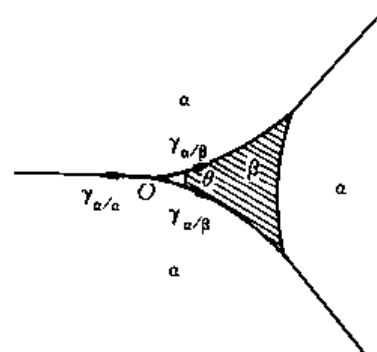


图 4-46 第二相处于三晶粒交会点时晶界能与相界能的平衡

$\theta$  取决于晶界能和相界能的比值, 通常相界能的数值要比晶界能的低, 当  $2\gamma_{\alpha/\beta} = \gamma_{\alpha/\alpha}$  时,  $\theta$  角为零, 此时第二相将在晶界上形成连续的薄膜, 当  $2\gamma_{\alpha/\beta} > \gamma_{\alpha/\alpha}$  时, 则  $\theta$  不为零。具有不同接触角的第二相在晶界上的形状如图 4-47 所示。第二相的形态有重要的实际意义, 当第二相的熔点很低, 接触角又为零时, 那么把材料加热至第二相熔点以上时, 晶界第二相熔化, 晶粒间联系完全破坏, 就引起热脆。例如铜中的微量杂质 Bi 和 Pb, 它们都是低熔点元素, 且都不溶于铜中, 然而 Bi 与 Cu 间的界面能很低, 因此  $\theta$  角趋于零, 在晶界形成 Bi 的薄膜, 从而引起铜的热脆性; 而等量的 Pb 加入于铜中, 由于界面能稍高, 它们在 Cu 的晶界上, 甚至在晶内呈球状分布, 因此含微量铅的铜仍能保持良好的韧性, 工业上有时把 Pb 作为合金元素以改善铜的切削性能。

润湿行为在材料制备及加工工艺中也十分重要。例如炼钢时要求钢水和炉渣不润湿, 否

则彼此不易分离,扒渣时容易造成钢液损失,钢中夹杂物含量也较高,因而造渣剂必须与钢液间有大的界面张力。另外,若钢液能润湿炉衬则炉体会严重受蚀,因此碱性炼钢炉常用镁砂( $\text{MgO}$ )作炉衬,钢液与镁砂的接触角 $\theta=118^\circ\sim 136^\circ$ ,这就可以避免润湿而带来的不利影响。又如浇注时熔融金属和模子之间的润湿程度必须适当,过于润湿,金属液体容易渗入砂型缝隙内而形成不光滑表面,而润湿性过差,铁液则不能与模型吻合,使铸件的棱角处呈圆形,为了

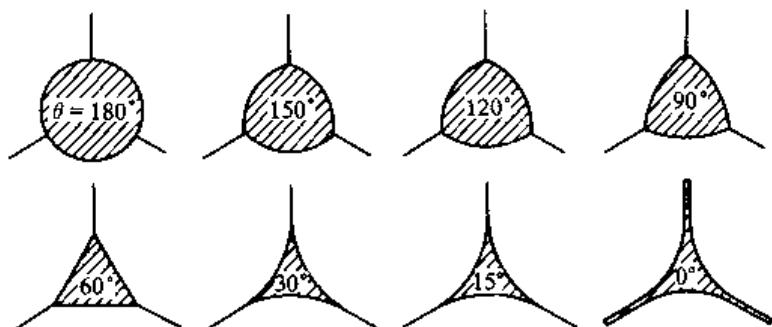


图 4-47 不同接触角下第二相在晶界上的形状

了调节润湿程度,可在钢中加入适当的 Si,以改变表面张力。还有钎焊时使用的焊接剂必须很好地铺展在被焊材料的表面,例如在用 Sn-Pb 焊条焊接铜丝时,必须同时配合使用溶剂(如  $\text{ZnCl}_2$  酸性水溶液),溶剂的作用是去除铜丝表面的氧化膜,使新鲜的铜裸露于表面,从而提高了铜的表面张力,使 Sn-Pb 合金对 Cu 的润湿性改善,提高了焊接质量。陶瓷烧结方法中有一种工艺叫液相烧结,其本质就是烧结过程形成少量液相,它们与粉末间有很好的润湿性,能完全铺展在粉末周围,把粉末很快地粘合在一起,这种工艺生产的陶瓷气孔率低,且烧结速度快。最后,铸件细化晶粒的措施是加入外来核心,显然作为外来核心的成核剂必须与基体金属间具有低的接触角,在第六章将深入分析这一问题。

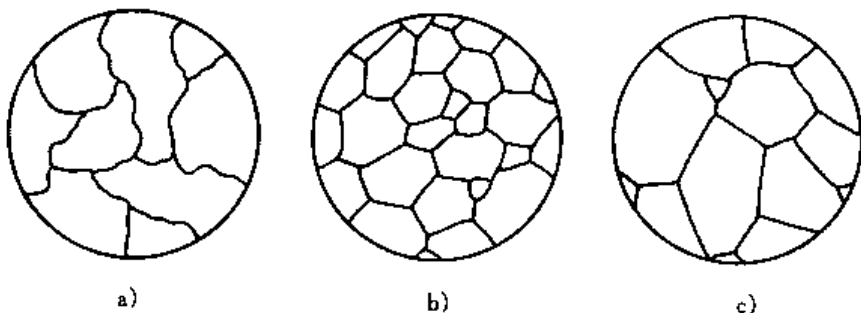


图 4-48 铸态金属晶粒 (a) 退火态晶粒形状 (b、c)

## 五、界面能与显微组织的变化

晶体材料的界面能会促使显微组织发生变化,变化的结果是降低了界面能。最明显的是晶粒形状及晶粒大小的变化。铸态金属晶体的晶粒形状常常很不规则,其晶界是相邻两晶体各自生长相遇形成的,由于晶体各处的生长条件不同,因此晶界线常是不规则的(如图 4-48a 所示)。经过适当退火后,其晶粒形状发生明显的变化,如图 4-48b 所示晶界相对地拉直了,使晶界面积减小;且在大多数情况下三晶粒交会点处三条切线的夹角基本相等,即 $\theta_1=\theta_2=\theta_3\approx 120^\circ$ (图 4-49),这一特征是由晶界能的性质决定的,当晶粒处于平衡时,某一交会点处的各晶界的界面能与界面夹角之间应存在下述平衡关系:

$$\frac{\gamma_A}{\sin\theta_1} = \frac{\gamma_B}{\sin\theta_2} = \frac{\gamma_C}{\sin\theta_3}$$

多晶体的晶界均属大角度晶界,它们的晶界能不随位向面变,近似为常数,因此 $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$ 也应相近( $\approx 120^\circ$ )。然而,这样的晶粒尺寸并不一定是最终的平衡状态,因为虽然维持了结点处的 $120^\circ$ ,边界仍可能呈弯曲状。图 4-50 给出了不同边界数的晶粒其顶角均满足 $120^\circ$ 时的晶粒形状,由图可见:尺寸较小的晶粒一定

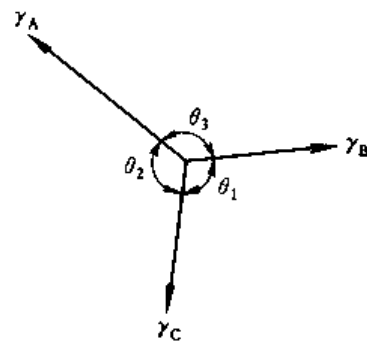


图 4-49 三晶粒交会点上界面能的平衡关系

具有较少的边界数，边界向外弯曲；而尺寸较大的晶粒边数大于6，晶界向内弯曲，只有六条边的晶粒晶界才是直线。在降低体系界面能的驱动作用下，弯曲的晶界有拉直的趋势，然而晶界平直后常常改变了交会点的界面平衡角，接着交会点夹角又会自动调整来重新建立平衡，这又引起晶界弯曲。在此变化过程中，边数小于6的二维晶粒要逐渐收缩甚至消失，而那些大于六边形的晶粒则趋于长大，这就是晶粒长大过程（图4-48b、c）。

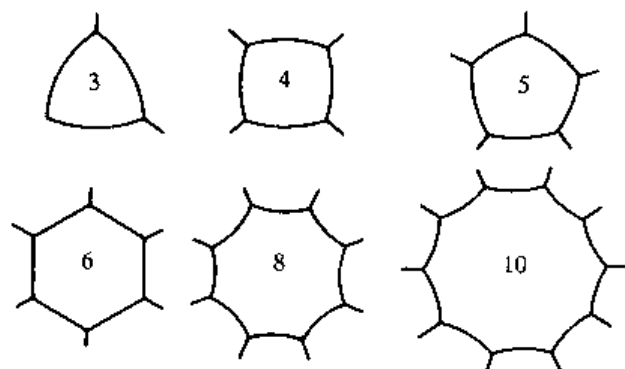


图 4-50 晶界边数与晶粒形状（二维晶粒）

图1. 数字为晶粒的晶界边数

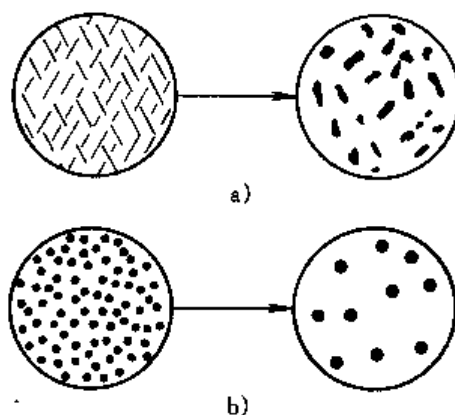


图 4-51 表面能驱动下的组织变化

a) 片状第二相球化

b) 点状第二相聚集粗化

工程中为提高材料的强度，常通过热处理等措施将第二相处理成细片状或弥散的点状，这就增加了相界面，在界面能的驱动下第二相的形状及尺寸会发生变化，片状的第二相会逐渐球化（图4-51a），而点状的第二相会聚集粗化（图4-51b）。这些变化的速度取决于体系所处的温度，即动力学条件，温度越高变化速度越快，然而即使在较低温度下，这些过程也不会完全停止，往往以难以察觉的速度缓慢地进行，这将同时带来强度的下降。

## 小 结

实际晶体中存在各种晶体缺陷，根据几何特征可分为点缺陷、线缺陷及面缺陷。

晶体中点缺陷的类型有空位、间隙原子及异类原子，通常晶体中的空位及间隙原子是由热运动产生的，因此它们在热力学上是稳定的，其平衡浓度随温度升高呈指数关系上升。晶体经冷变形、高温淬火或辐照等可以产生大量非平衡的点缺陷。晶体中点缺陷的运动是原子扩散的内部原因。

位错是晶体的线缺陷，位错的存在解释了晶体理论强度和实际强度的差异。根据位错的建立模型可以把位错看成晶体中已滑移区与未滑移区的边界。位错的基本类型有刃型位错和螺型位错。位错的柏氏矢量很好地描述了位错的畸变特征及滑移效果，是一个十分重要的物理量。位错的主要运动方式是滑移，滑移所施加的切应力方向及滑移台阶的方向及大小可由位错的柏氏矢量确定。刃位错可在正应力作用下发生攀移。

位错具有高的应变能，单位长度位错线的应变能与柏氏矢量的模的平方成正比，在降低体系能量的驱动力作用下，位错有力图缩短及拉直的趋势，这就是位错的线张力。位错的应变同时就形成了应力场，刃位错与螺位错的应力场不同。在位错应力场作用下，溶质原子与刃位错能发生强烈的交互作用，形成柯氏气团；位错能与其他位错交互作用，使位错相互吸



引或排斥, 体系中位错尽可能趋于低能排列。位错会发生分解或合成反应, 位错反应必须满足能量条件和几何条件。为减少体系能量, 晶体中可能出现的全位错其柏氏矢量为最短的点阵矢量, 全位错分解后分位错的柏氏矢量必定小于最短的点阵矢量。分位错非点阵矢量的滑移破坏了原子的正常排列次序, 在晶体内产生了堆垛层错, 层错使两个分位错成为不可分割的位错对, 称其扩展位错。

晶体中的面缺陷有晶界、相界、表面等。根据晶界两侧的位向差可把晶界分为小角度晶界及大角度晶界。小角度晶界由位错组成, 界面上的位错密度随位向差增大而增加, 晶界能也随之升高。大角度晶界可视为过渡结构, 晶界能与两侧的位向差关系不大, 可作为材料常数。表面结构的主要特点是存在着不饱和键力及范德瓦耳斯力。晶体不同晶面的表面能数值不同, 密排面的表面能最低, 故晶体力图以密排面作为晶体的外表面。晶体的表面能大小约为大角度晶界能的三倍。晶体表面对外来原子能发生物理吸附和化学吸附, 吸附的驱动力是降低表面能, 表面吸附在工业中有重要的意义。晶界对杂质或合金元素也有吸附效应, 称晶界内吸附, 对晶体的某些性能有重要影响。异相界面间的润湿行为对晶体的显微组织, 对材料制备及加工工艺有实际意义。润湿的本质是异相接触后体系的表面能下降。界面能会使材料的显微组织不断变化, 如晶粒长大、第二相聚集以及片状第二相的球化等。

## 习 题

1. 纯 Cu 的空位形成能为  $1.5\text{aJ/atom}^{-1}$ , ( $1\text{aJ}=10^{-18}\text{J}$ ), 将纯铁加热至  $850^\circ\text{C}$  后激冷至室温 ( $20^\circ\text{C}$ ), 若高温下的空位全部保留, 试求过饱和空位浓度与室温平衡空位浓度的比值。
2. 已知银在  $800^\circ\text{C}$  下的平衡空位数为  $3.6\times 10^{23}/\text{m}^3$ , 该温度下银的密度  $\rho_{\text{Ag}}=9.58\text{g/cm}^3$ , 银的摩尔质量为  $M_{\text{Ag}}=107.9\text{g/mol}$ , 计算银的空位形成能。
3. 空位对材料行为的主要影响是什么?
4. 某晶体中有一条柏氏矢量为  $a[001]$  的位错线, 位错线的一端露头于晶体表面, 另一端与两条位错线相连接, 其中一条的柏氏矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$ , 求另一条位错线的柏氏矢量。
5. 在图 4-52 所示的晶体中,  $ABCD$  滑移面上有一个位错环, 其柏氏矢量  $b$  平行于  $AC$ 。
  - (1) 指出位错环各部分的位错类型。
  - (2) 在图中表示出使位错环向外运动所需施加的切应力方向。
  - (3) 该位错环运动出晶体后, 晶体外形如何变化?

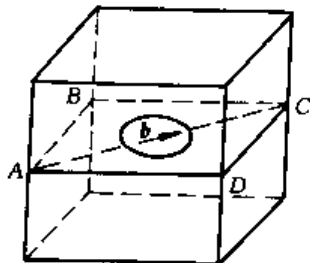


图 4-52

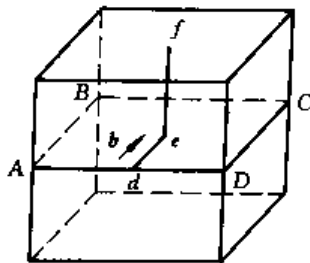


图 4-53

6. 在图 4-53 所示的晶体中有一位错线  $fed$ ,  $de$  段正好处于位错的滑移面上,  $ef$  段处于非滑移面上, 位错的柏氏矢量  $b$  与  $AB$  平行而垂直于  $BC$ 。
  - (1) 欲使  $de$  段位错线在  $ABCD$  滑移面上运动 ( $ef$  段因处于非滑移面是固定不动的), 应对晶体施加怎样的应力?

(2) 在上述应力作用下  $de$  段位错线如何运动, 晶体外形如何变化?

7. 在图 4-54 所示的面心立方晶体的  $(111)$  滑移面上有两条弯折的位错线  $OS$  和  $O'S'$  其中  $O'S'$  位错的台阶垂直于  $(111)$ , 它们的柏氏矢量如图中箭头所示。

(1) 判断位错线上各位错线的类型。

(2) 有一切应力施加于滑移面, 且与柏氏矢量平行时, 两条位错线的滑移特征有何差异?

8. 在两个相互垂直的滑移面上各有一条刃型位错线, 位错线的柏氏矢量如图 4-55a、b 所示。设其中一条位错线  $AB$  在切应力作用下发生如图所示的运动, 试问交截后两条位错线的形状有何变化? 各位错线的位错类型是什么?

(1) 交截前两条刃位错的柏氏矢量相互垂直的情况 (图 a)

(2) 交截前两条刃位错的柏氏矢量相互平行的情况 (图 b)

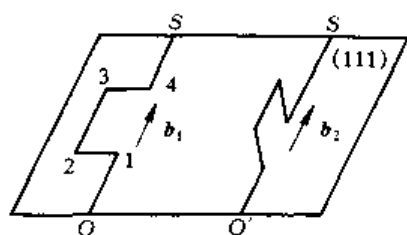


图 4-54

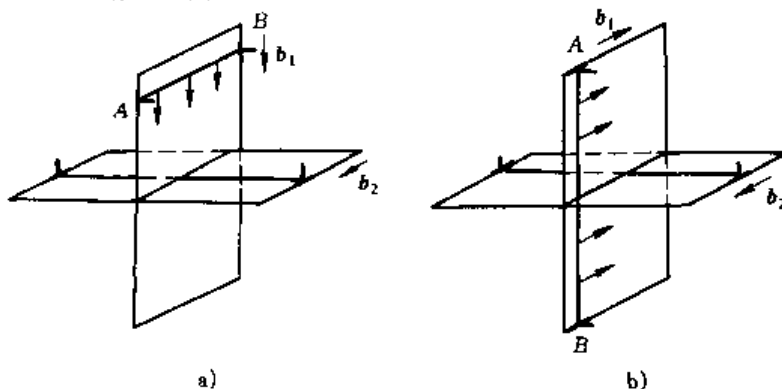


图 4-55

9. 在晶体的同一滑移面上有两个直径分别为  $r_1$  和  $r_2$  的位错环, 其中  $r_1 > r_2$ , 它们的柏氏矢量相同, 试问在切应力作用下何者更容易运动? 为什么?

10. 判断下列位错反应能否进行:

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}] + \frac{a}{6} [\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3} [11\bar{1}]$$

$$a [100] \rightarrow \frac{a}{2} [101] + \frac{a}{2} [10\bar{1}]$$

$$\frac{a}{3} [112] + \frac{a}{6} [11\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{2} [111]$$

$$a [100] \rightarrow \frac{a}{2} [111] + \frac{a}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$$

11. 若面心立方晶体中  $b = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$  的全位错以及  $b = \frac{a}{6} [12\bar{1}]$  的不全位错, 此两位错相遇发生位错反应, 试问:

(1) 此反应能否进行? 为什么?

(2) 写出合成位错的柏氏矢量, 并说明合成位错的性质。

12. 在面心立方晶体的  $(11\bar{1})$  面上有  $b = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$  的位错, 试问该位错的刃型分量及螺型分量应处于什么方向上, 在晶胞中画出它们的方向, 并写出它们的晶向指数。

13. 已知 Cu 的点阵常数为  $0.255\text{nm}$ , 密度为  $8.9\text{g/cm}^3$ , 摩尔质量为  $63.54\text{g/mol}$ 。如果 Cu 在交变载荷作用下产生的空位浓度为  $5 \times 10^{-4}$ , 并假定这些空位都在  $\{111\}$  面上聚集成直径为  $20\text{nm}$  的空位片, (相当于抽出一排原子而形成位错环)

(1) 计算  $1\text{cm}^3$  晶体中位错环的数目

(2) 指出位错环的位错类型

(3) 位错环在  $\{111\}$  面上如何运动?

14. 为什么点缺陷在热力学上是稳定的, 而位错则是不平衡的晶体缺陷?

15. 柏氏矢量为  $\frac{a}{2}[110]$  的全位错可以在面心立方晶体的哪些  $\{111\}$  面上存在? 试写出该全位错在这些面上分解为两个  $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$  分位错的反应式。

16. 根据单位长度位错应变能公式(4-7)以及位错密度与位向差的关系式(4-10), 推导出小角度晶界能  $\gamma_c$  与  $\theta$  之间的关系式:

$$\gamma_c = \gamma_0 \theta (B - \ln \theta)$$

式中  $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ ,  $B$  为与位错中心错排能有关的积分常数 提示: 在式(4-7)中未考虑位错中心 ( $r < r_0$ ) 的错排能, 推导时可另加上一常数项。

17. 金属在真空高温加热时, 抛光表面上晶界处由于能量较高, 原子蒸发速度较快因而产生沟槽, 这一沟槽常称为热蚀沟, 假定自由表面的表面能为晶界能的三倍, 且晶界与表面垂直, 试在图上画出各项界面能之间的平衡情况, 并计算热蚀沟底部的二面角。

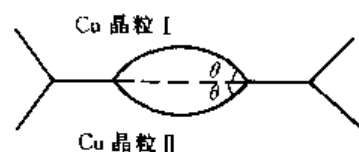


图 4-56

18. 在如图 4-56 所示的 Cu 晶界上有一双球冠形第二相  $\beta$ , 已知 Cu 的大角度晶界能为  $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,

(1) 分别计算当  $\theta = 1^\circ$ ,  $\theta = 40^\circ$ ,  $\theta = 60^\circ$  时 Cu 与第二相之间的相界面能。

(2) 讨论晶界上第二相形态与相界面能及晶界能之间的关系。

19. 表面为什么具有吸附效应? 物理吸附及化学吸附各起源于什么? 试举出生活中的例子说明吸附现象的实际意义

20. 从热力学角度解释润湿现象的本质。

## 参 考 文 献

- 1 胡蔚祥, 钱苗根, 金属学, 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 侯增寿, 卢光熙, 金属学原理, 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 3 Verhoeven, J. D. Fundamentals of Physical Metallurgy. John Wiley and Sons, Inc. 1975
- 4 Reed-Hill R. E. Physical Metallurgy Principles 2nd ed. New York: DNostrand Co. 1973
- 5 Cottrell A. An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London, Edward Arnold Ltd. 1975
- 6 程兰征, 陈鸿贤, 韩宝华编, 简明界面化学, 大连: 大连工学院出版社, 1988

## 第五章 材料的相结构及相图

组成材料最基本的、独立的物质称为组元，或简称元。组元可以是纯元素，如金属元素 Cu、Ni、Al、Ti、Fe 等，以及非金属元素 C、N、B、O 等；也可以是化合物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{TiO}_2$  等。

材料可由单一组元组成，如纯金属、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体等，也可以由多种组元组成，如 Al-Cu-Mg 金属材料、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系陶瓷材料。

多组元组成的金属材料称为合金。所谓合金，是指由两种或两种以上的金属、或金属与非金属经熔炼或用其他方法制成的具有金属特性的物质。例如，应用最为广泛的铁和碳组成的合金、铜和锌组成的铜合金等。由于合金的强度高以及其他的性能特点，所以在工业上得到广泛地应用。由两个组元组成的合金，称为二元合金。三个组元组成的合金称为三元合金，依此类推。

研究多组元材料的性能，首先要了解各组元间在不同的物理化学条件下的相互作用，以及由于这种作用而引起的系统状态的变化及相的转变。系统状态的变化及相的转变与材料中各组元的性质、质量分数、温度及压力等有关。描写在平衡条件下，系统状态或相的转变与成分、温度及压力间关系的图解，便是相图。

掌握相图的分析方法和使用方法，可以分析和了解材料在不同条件下的相转变及相的平衡存在状态，预测材料的性能和研制新的材料。相图还可以作为制定材料的制备工艺（如陶瓷的烧结，以及金属材料的熔炼、锻造、焊接及热处理工艺）的重要依据。

本章内容重点讨论合金的相结构及合金相图。对陶瓷材料相图也作一简单介绍。

### 第一节 材料的相结构

相是合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。材料的性能与各组成相的性质、形态、数量直接相关。

不同的相具有不同的晶体结构，虽然相的种类极为繁多，但根据相的结构特点可以归纳为两大类：固溶体与中间相。

#### 一、固溶体

以合金中某一组元作为溶剂，其他组元为溶质，所形成的与溶剂有相同晶体结构、晶格常数稍有变化的固相称为固溶体。几乎所有的金属都能在固态或多或少地溶解其他元素成为固溶体。固溶体可在一定成分范围内存在，性能随成分变化而连续变化。

根据固溶体的不同特点，可以分为不同类型，如：按溶质原子在溶剂晶格中所占位置，可分为置换固溶体和间隙固溶体。所谓置换固溶体是指溶质原子占据溶剂晶格某些结点位置所形成固溶体（如图 5-1a）；而间隙固溶体则是指溶质原子进入溶剂晶格的间隙中所形成的固溶体，溶质原子不占据晶格的正常位置，如图 5-1b。

按固溶度的大小，固溶体又可分为有限固溶体和无限固溶体。有限固溶是指在一定条件

下, 溶质原子在溶剂中的溶解度有一极限的固溶体; 无限固溶体是溶质与溶剂可以任何比例相互溶解, 即溶解度可达 100%, 对于这种固溶体, 很难区分溶质与溶剂, 通常以摩尔分数  $x$  大于 50% 的组元称为溶剂,  $x$  小于 50% 的组元称为溶质。

另外, 还可以按溶质原子与溶剂原子的相对分布情况将其分类。例如, 如果溶质原子统计式地或概率地分布在溶剂的晶格中, 它占据溶剂晶格的结点位置, 或是占据着溶剂晶格的间隙中, 没有秩序性或规律性, 这种固溶体称为无序固溶体; 当固溶体中溶质原子按一适当比例并依一定顺序和一定方向围绕在溶剂原子周围, 形成有规律的排列, 这种固溶体便称为有序固溶体。有序固溶体可以是间隙式的, 也可以是置换式的。

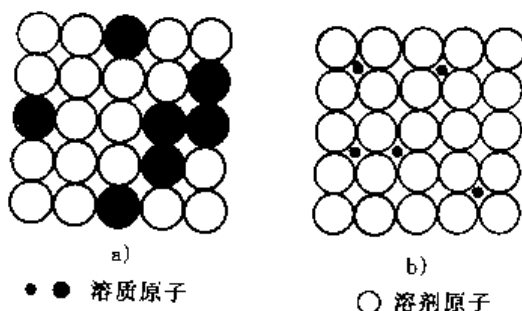


图 5-1 固溶体的两种类型  
a) 置换固溶体    b) 间隙固溶体

固溶体还有其他的分类方法, 一般是根据不同的研究内容需要而选取的。

### 1. 置换固溶体

置换固溶体中溶质与溶剂可以有限固溶也可以无限互溶, 其溶解度与以下几个因素有关:

(1) 尺寸因素 由于溶质原子与溶剂原子的尺寸不可能完全相同, 当溶质原子溶入溶剂晶格后会引起晶格的点阵畸变。若溶质原子大于溶剂原子, 可引起溶质原子周围点阵膨胀; 如果溶质原子尺寸小于溶剂原子时, 则引起溶剂的点阵收缩。这种点阵畸变会使晶体能量升高, 这种升高的能量称为晶格畸变能。畸变能越高, 晶格便越不稳定。单位体积畸变能的大小与溶质原子溶入的数量以及溶质原子的相对尺寸差别有关。这种差别可用溶剂原子半径  $r_A$  及溶质原子半径  $r_B$  之差与溶剂原子半径的比值来描述, 即  $\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A}$ 。 $\Delta r$  越大, 一个溶质原子引起的点阵畸变能也就越大, 溶质原子能溶入溶剂中的数量便越少, 固溶体的溶解度就愈小; 相反, 当  $\Delta r$  较小时, 可获得较大固溶度的固溶体, 如果其他条件有利甚至还可以形成无限固溶体。

有人按弹性力学方法计算, 溶质原子溶入晶格后所引起的晶格弹性畸变能, 即把溶质视为一半径为  $r_B$  的刚性小球, 塞入一半径为  $r_A$  的弹性介质中, 得如下结果:

$$\epsilon' \text{ (弹性畸变能)} = 8\pi G r_B^3 \left( \frac{r_A - r_B}{r_A} \right)^2$$

可见  $\epsilon'$  与溶剂的切变模量  $G$  有关, 对应一定的  $\Delta r$ ,  $G$  值愈大, 弹性畸变能也愈大。难熔金属的  $G$  值都比较大, 在  $\Delta r$  相同的情况下, 与  $G$  较小的易熔合金相比, 难熔金属的固溶度小于易熔合金。

(2) 晶体结构因素 组元间晶体结构相同时, 固溶度一般都较大, 而且有可能形成无限固溶体。若组元间晶体结构不同, 便只能形成有限固溶体。

(3) 电负性差因素 两元素间电负性差越小, 则越易形成固溶体, 而且所形成的固溶体的溶解度也就越大; 随两元素间电负性差增大, 固溶度减小, 当溶质与溶剂的电负性差很大时, 往往形成比较稳定的金属化合物。

(4) 电子浓度因素 电子浓度的定义是合金中各组成元素的价电子数总和与原子总数的比值, 记作  $e/a$ 。例如, 合金中含有摩尔分数为  $x$ 、原子价为  $V_B$  的溶质原子, 溶剂的原子价

为  $V_A$ ，则合金的电子浓度为

$$e/a = V_A(1-x) - V_Bx \quad (5-1)$$

有些合金中，固溶度的主要影响因素是电子浓度。研究以贵金属 Cu、Au、Ag 为基的固溶体时发现，在尺寸因素有利的情况下，溶质元素的原子价越高，则其在 Cu、Au、Ag 中的溶解度越小。例如， $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $As^{5+}$ 、在 Cu 中的最大固溶度（摩尔分数）分别为 38%、20%、12%、7%。利用式 (5-1) 可以算出以上各元素在 Cu 中达最大固溶度时所对应的电子浓度，其数值近似等于 1.4，这一数值被视为极限电子浓度。超过极限电子浓度，固溶体就不稳定，便会形成新相。极限电子浓度与溶剂的晶体结构有关：对一价面心立方金属，极限电子浓度为 1.36；体心立方结构的一价金属，其极限电子浓度为 1.48。

需要说明的是，这里讲的原子价是用来表示形成合金时，每一原子平均贡献出的公有电子数（或参加结合键的电子数），此数值与该元素在化学反应时表现出的价数不尽一致。例如铜在化学反应里有时为一价，有时表现为两价，但在计算合金的电子浓度时，铜暂作为一价元素。另外，过渡族元素原子价的确定是个有争议的问题，由于过渡族元素 d 层电子不满，它既可贡献电子，又可能是吸收电子的阱，故可近似地认为它们吸收与贡献的电子数相同，计算电子浓度时，将其原子价取为零，元素的原子价见表 5-1。

表 5-1 元素的原子价

元素名称	原子价	元素名称	原子价	元素名称	原子价
Cu, Au, Ag	+1	Sn, Si, Ge, Pb	+4	Ru, Rh, Pd	0
Be, Mg, Zn, Cd, Hg	+2	As, Sb, Bi, P	+5	Os, Ir, Pt	0
Al, In, Ga	+3	Fe, Co, Ni	0	Ce, La, Pr, Nd	0

综上所述，尺寸因素、电负性差、电子浓度及晶体结构是影响固溶体溶解度的四个主要因素，当此四个因素均有利时，有可能形成无限固溶体。这四个因素并非相互独立，其统一理论是金属及合金的电子理论。

## 2. 间隙固溶体

只有原子半径接近于溶剂晶格某些间隙半径的溶质原子，才有可能进入溶剂晶格的间隙中而形成间隙固溶体。这些溶质原子通常都是一些原子半径小于 0.1nm 的非金属元素，如氢 (0.046nm)、氧 (0.061nm)、氮 (0.071nm)、碳 (0.077nm)，硼 (0.097nm)。而溶剂元素则都是过渡族元素。尽管溶质原子的半径很小，但仍较溶剂的晶格间隙大，当它们溶入溶剂晶格的间隙时，都会使溶剂晶格产生畸变，点阵常数增大，畸变能升高。间隙固溶体只能是有限固溶体，它们的溶解度都很小。

无论是置换固溶体还是间隙固溶体，均能引起固溶体的硬度、强度升高、溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，溶质原子的浓度越高，其强化效果就越大。这种由于溶质原子的固溶而引起的强化效应，称为固溶强化。

## 3. 陶瓷材料中的固溶方式

陶瓷材料的原料大部分来自天然矿物，如硅酸盐类矿物（长石、橄榄石等）、碳酸盐矿物（方解石、菱镁石、菱铁石等）及其他。这些物质一般不具备金属特性，属无机非金属化合物。

与金属为基的固溶体一样，这些无机非金属化合物也可以置换或间隙固溶的方式溶入一







在临界温度以下, 有序结构可以在一定成分范围内存在, 但只有在特殊成分才能达到完全有序, 如 Cu-Au 系中  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (摩尔比 3:1)、 $\text{CuAu}$  (摩尔比 1:1), Cu-Zn 系中  $\text{CuZn}$  (摩尔比 1:1) 等。

有序化使晶格周期场的破坏减少, 通常使电阻降低。例如在 Cu-Au 合金中, 当成分与  $\text{Cu}_3\text{Au}$  及  $\text{CuAu}$  的摩尔分数相同时, 电阻率和纯组元接近 (见图 5-5)。可见在临界成分晶体场的周期性可以恢复到和纯金属接近 (但  $\text{CuAl}_3$  例外)。有序化对有些磁性合金有突出影响, 例如  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  在无序状态是顺磁的, 而在有序状态变为铁磁的, 饱和磁矩比纯镍还大 (见图 5-6)。固溶体有序化后, 使许多性能发生突变, 如强度、硬度上升, 塑性明显下降。从某些方面来看, 它更接近于中间相。

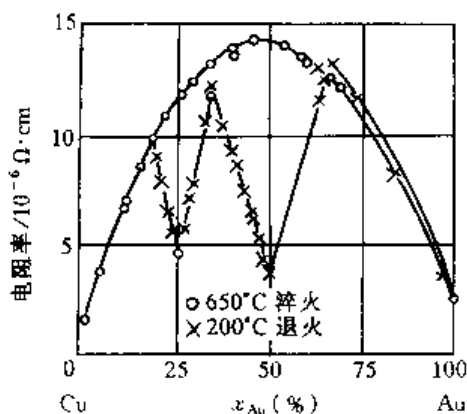


图 5-5 铜金合金电阻率与成分的关系

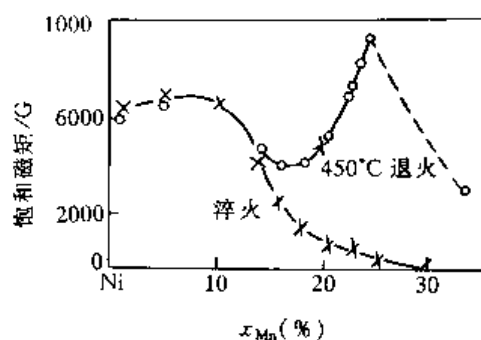


图 5-6 Ni-Mn 合金的饱和磁矩

## 二、中间相

前面讨论影响固溶体溶解度因素时已经谈到, 两组元间的相对尺寸差、电子浓度及电负性差都有一容限, 当溶质原子的加入量超过此容限时便会形成一种新相, 这种新相称为中间相, 中间相的晶体结构不同于此相中的任一组元。

不同元素之间所形成的中间相往往在晶体结构、结合键等方面都不相同。由于中间相具有一定的金属性, 所以亦称为金属间化合物。

中间相一般具有较高的熔点及硬度, 可使合金的强度、硬度、耐磨性及耐热性提高, 有些中间相还具有某些特殊的物理、化学性能, 其中不少正在开发应用中。如性能远远优于硅半导体材料的 GaAs; 具有形状记忆效应的 NiTi、CuZn; 新一代能源的储氢材料  $\text{LaNi}_5$  等。

按中间相形成时起主要作用的因素, 可把中间相分为三类: 正常价化合物、电子化合物、尺寸因素化合物。

### 1. 正常价化合物

正常价化合物是两组元间电负性差起主要作用而形成的化合物, 通常是由金属元素与周期表中第 IV、V、VI 族元素组成。这类化合物符合化合的原子价规律, 可用化学式表示, 故称正常价化合物。如,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Pb}$ 、 $\text{MgS}$ 、 $\text{MnS}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$  等。其中  $\text{Mg}_2\text{Si}$  是铝合金中常见的增强相,  $\text{SiC}$  是颗粒增强铝基复合材料中常用的增强粒子, 而  $\text{MnS}$  则是钢铁材料中有害的夹杂物。

正常价化合物的键型与元素间的电负性差的大小有关, 电负性差较大的具有离子键或共价键特征 (如具有离子键特征的  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、具有共价键特征的  $\text{SiC}$ ); 电负性差较小的一般具有

金属键特征（如  $\text{Mg}_3\text{Pb}$ ）。此类化合物通常有较高的硬度（例  $\text{SiC}$  硬度为 9.15HM），但脆性较大。

## 2. 电子化合物

这类化合物大多是以第Ⅰ族或过渡族金属元素与第Ⅱ至第Ⅴ族金属元素形成的中间相，虽然它们也可以用分子式表示，但大多不符合正常化学价规律，而是按电子浓度规律来进行化合的，只要电子浓度达到某一范围，就会形成具有一定结构的相，所以它们的形成是以电子浓度起主导作用的。电子浓度不同，所形成的化合物的晶格类型也就不同。例如，电子浓度为  $\frac{21}{14}$  时，大多具有体心立方结构，简称  $\beta$  相（也有少数出现复杂立方结构和密排六方结构）；电子浓度为  $\frac{21}{13}$  时为复杂立方结构，或称  $\gamma$  黄铜结构；电子浓度为  $\frac{21}{12}$  时，为密排六方结构，或称  $\epsilon$  黄铜结构。表 5-2 列出了一些铜合金中常见的电子化合物。

表 5-2 铜合金中常见的电子化合物

合金系	电 子 浓 度		
	$\frac{3}{2} \left( \frac{21}{14} \right) \beta$ 相	$\frac{21}{13} \gamma$ 相	$\frac{7}{4} \left( \frac{21}{12} \right) \epsilon$ 相
	晶 体 结 构		
	体心立方	复杂立方	密排六方
Cu-Zn	CuZn	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	$\text{CuZn}_3$
Cu-Sn	$\text{Cu}_5\text{Sn}$	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
Cu-Al	$\text{Cu}_3\text{Al}$	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$\text{Cu}_5\text{Al}_3$
Cu-Si	$\text{Cu}_5\text{Si}$	$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	$\text{Cu}_3\text{Si}$

电子化合物的晶体结构虽然主要受电子浓度影响，但它与尺寸因素及组元的电负性差也有一定关系。如电子浓度为  $\frac{21}{14}$  的电子化合物，当组元原子尺寸差较小时，倾向于形成密排六方结构，当尺寸差较大时，倾向于形成体心立方结构；若电负性差较大，则倾向于形成复杂立方及密排六方结构。

虽然电子化合物可以用化学式表示，但其成分可在一定范围内变化，因此可以把它看作是以化合物为基的固溶体，这类化合物的结合键为金属键，它们具有明显的金属特性。电子化合物的熔点及硬度较高，脆性较大。

## 3. 尺寸因素化合物

这类中间相的形成主要受组元的相对尺寸所控制，其他因素降为第二位或只起辅助作用。

由前面讨论可知，无论溶质原子是以间隙方式还是以置换方式进入晶格，总会对溶剂晶格造成一定程度的畸变，溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，造成的晶格畸变就越大，畸变能也就越高。当畸变能增高至一定容限时，原来的结构便不稳定，会重新组合而形成新的结构形式，即形成新相。这种由尺寸因素作为主要控制条件而形成的中间相，通常称为尺寸因素化合物。它可分为两类：间隙化合物和拉弗斯（Laves）相。

（1）间隙化合物 间隙化合物通常是由过渡族金属原子与半径小于 0.1nm 的非金属元素如 C、N、B、H、O 等所组成。

间隙化合物中的金属原子可以典型的金属结构形式构成晶格，如体心立方结构、面心立方结构、密排六方结构、简单立方结构等，非金属原子处于这些结构的间隙中。金属原子也可以构成较为复杂的晶格结构。

以典型的金属晶体结构构成晶格的间隙化合物（亦称间隙相），可近似用化学式  $\text{M}_x\text{X}$ 、 $\text{M}_2\text{X}$ 、 $\text{MX}$ 、 $\text{MX}_2$  表示，M 为金属原子，X 为非金属原子。它们虽然可以用上述化学式表示，但其成分可在一定范围内变化（见表 5-3），故可看作是以化合物为基的固溶体，这类化合物

不但可以溶解其他组元,而且还可以相互溶解,结构相同的两种化合物之间甚至可以形成无限互溶,如  $\text{ZrC-TiC}$ 、 $\text{TiC-VC}$ 、 $\text{ZrC-NbC}$  等之间。这种化合物的键型不完全是金属键,而大多数是不同程度的金属键与共价键的混合或杂交,可见此类化合物形成时,电负性因素也起了一定作用。常见间隙化合物见表 5-4。

表 5-3 简单结构的间隙化合物成分范围

相的名称	$\text{Fe}_3\text{N}(\gamma)$	$\text{Fe}_2\text{N}(\epsilon)$	$\text{Mn}_3\text{N}$
$x$ (非金属)	19~21	17~33	20~21.5
相的名称	$\text{Mn}_2\text{N}$	$\text{Mo}_2\text{C}$	$\text{NbC}$
$x$ (非金属)	25~34	30~39	44~48
相的名称	$\text{PdH}$	$\text{TaC}$	$\text{TiC}$
$x$ (非金属)	39~45	45~50	23~50
相的名称	$\text{TiN}$	$\text{Ti}_2\text{H}$	$\text{TiH-TiH}_2$
$x$ (非金属)	30~50	0~33	47~62
相的名称	$\text{VC}$	$\text{ZrC}$	$\text{UC}_2$
$x$ (非金属)	43~50	33~50	26~65

表 5-4 钢中常见的间隙化合物

化学式	钢中的间隙化合物	结构类型
$\text{M}_4\text{X}$	$\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Mn}_4\text{N}$	面心立方
$\text{M}_2\text{X}$	$\text{Ti}_2\text{H}$ 、 $\text{Zr}_2\text{H}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{V}_2\text{N}$ 、 $\text{Mn}_2\text{C}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$	密排六方
$\text{MX}$	$\text{TaC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{VN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{ZrH}$ 、 $\text{TiH}$	面心立方
	$\text{TaH}$ 、 $\text{NbH}$	体心立方
	$\text{WC}$ 、 $\text{MoN}$	简单立方
$\text{MX}_2$	$\text{TiH}_2$ 、 $\text{ThH}_2$ 、 $\text{ZnH}_2$	面心立方

这类结构较为简单的间隙化合物具有极高的熔点和硬度(见表 5-5),它们是合金工具钢和硬质合金的重要组成相,而且有些化合物(如  $\text{NbN}$ 、 $\text{ZrB}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{MoN}$  等)在温度略高于 0K 时呈现超导电性。

表 5-5 钢中常见碳化物的硬度及熔点

类型	$\text{NbC}$	$\text{W}_2\text{C}$	$\text{WC}$	$\text{Mo}_2\text{C}$	$\text{TaC}$	$\text{TiC}$	$\text{ZrC}$	$\text{VC}$	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	$\text{Fe}_3\text{C}$
熔点/°C	3770±125	3130	2867	2960±50	4150±140	3410	3805	3023	1577	1227
硬度 HV	2050		1730	1480	1550	2850	2840	2010	1650	~800

需要指出的是,这种以金属原子构成典型金属晶格的间隙化合物中,非金属原子虽然也是以间隙的方式进入晶格的,但它们与间隙固溶体有着根本的区别,这种化合物中的金属组元大多与自身原来的结构类型不同,而间隙固溶体中的金属组元仍保持着自身的晶格结构。

对于结构较为复杂的间隙化合物,常见的结构形式有  $\text{M}_3\text{C}$  型(正交晶系)、 $\text{M}_7\text{C}_3$ (简单六方)、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ (复杂立方)。这类化合物的熔点及硬度一般较前者要低一些,它们也是钢中一种常见的强化相。另外,这种化合物中的金属原子常可以被其他金属原子所置换,如  $\text{Fe}_3\text{C}$  中的铁原子可以被  $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$  等置换,形成合金渗碳体,如  $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{C}$  等,称为合金渗碳体,又如  $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 $(\text{Cr},\text{Fe},\text{Mo},\text{W})_{23}\text{C}_6$  等称为合金碳化物。

(2) 拉弗斯相 当组元间原子尺寸之差处于间隙化合物与电子化合物之间时,会形成拉弗斯相。拉弗斯相是借大小原子排列的配合而实现的密排结构,其通式为  $\text{AB}_2$ ,其中 A 代表大原子, B 代表小原子, A、B 均为金属原子。 $\frac{r_A}{r_B}$  的理论比值为 1.225,而实际上的比值与上述数值有较大差别: $\frac{r_A}{r_B} \approx 1.05 \sim 1.068$  之间。构成拉弗斯相的组元并不受周期表上的位置所限

制，可以是一般金属，也可以是过渡族金属。

这类中间相有三种类型，即  $\text{MgCu}_2$  型、 $\text{MgZn}_2$  型、 $\text{MgNi}_2$  型。

$\text{MgCu}_2$  型结构：属立方晶系，绝大多数拉弗斯相属于这一类型， $\text{MgCu}_2$  为此种类型的代表（复杂立方结构），在此结构中 A 原子（Mg）的位置与金刚石结构相同，Cu 原子处于四面体顶点上（见图 5-7）。

$\text{MgZn}_2$  型结构：属立方晶系，如  $\text{WFe}_2$ 、 $\text{MoFe}_2$ 、 $\text{FeBe}_2$ 、 $\text{MgZn}_2$  等。其中  $\text{MgZn}_2$  为此种类型的代表，其结构为密排六方。

$\text{MgNi}_2$  型结构：也属六方结构，如  $\text{MoBe}_2$ 、 $\text{NbCo}_2$ 、 $\text{Mg-Ni}_2$ ， $\text{MgNi}_2$  为代表。

以上三种结构类型的共同之处是较小的 B 原子（如 Cu、Zn、Ni）围绕 A 原子（如 Mg）组成小四面体，而较大的 A 原子处于这些小四面体的间隙中。这三种结构的不同之处在于这些小四面体的堆垛方式，在  $\text{MgCu}_2$  结构中，Cu 原子的小四面体顶点互相连接（见图 5-8a）； $\text{MgZn}_2$  结构中，Zn 原子所组成的小四面体是顶与顶、底与底交替地连接（见图 5-8b）；而  $\text{MgNi}_2$  结构中，Ni 原子的四面体连接方式为以上两种方式的混合（见图 5-8c）。

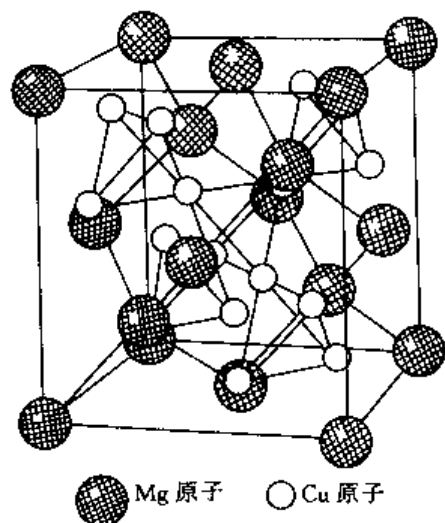


图 5-7  $\text{MgCu}_2$  结构

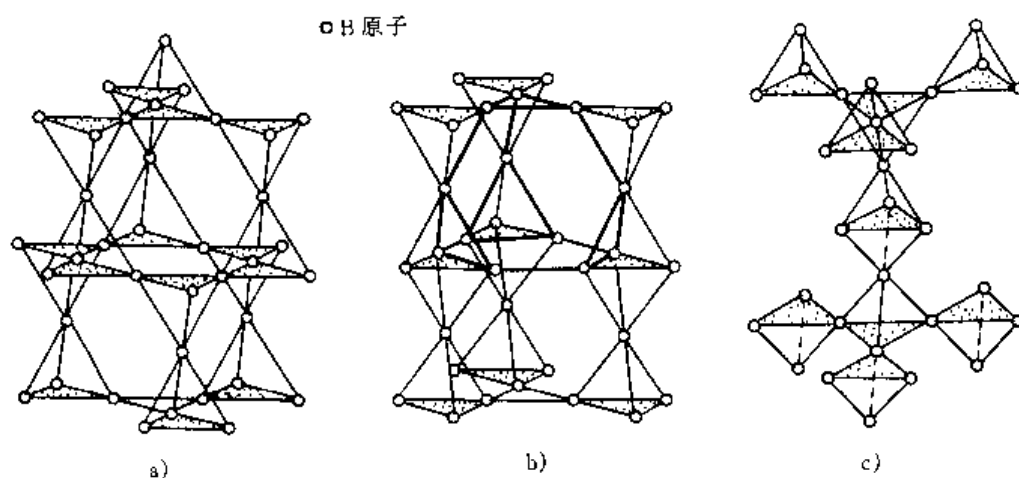


图 5-8 拉弗斯相中 B 原子分布和四面体堆垛方式  
a)  $\text{MgCu}_2$  b)  $\text{MgZn}_2$  c)  $\text{MgNi}_2$

拉弗斯相的形成主要取决于几何因素，但电子浓度也起一定作用，例如，在镁合金中，电子浓度低时出现  $\text{MgCu}_2$  结构，电子浓度较高时出现  $\text{MgZn}_2$  结构，所以也有人将拉弗斯相归于电子化合物。

## 第二节 二元相图及其类型

相图是描述系统的状态、温度、压力及成分之间关系的一种图解。利用相图可以知道不同成分的材料在不同温度下存在哪些相、各相的相对量、成分及温度变化时所可能发生的变化。

相律是描述材料在不同条件下相平衡状态所遵循的法规，是理解、分析相图十分重要的理论依据。

需要指出：相律和相图只在热力学平衡条件下成立。相律和相图不能反映各平衡相的结构、分布状态及具体形貌。

### 一、相图的基本知识

相图的形式和种类很多，如温度-浓度图 ( $T-x$ )、温度-压力-浓度 ( $T-p-x$ ) 图、温度-压力 ( $T-p$ ) 图，以及立体模型图解（如三元相图）和它们的某种切面图、投影图等。根据研究内容的需要，可选择方便的图解，以形象地阐明关系。

对于单组元（一元）系统，通常采用  $T-p$  图，两元系统，采用  $T-p-x$  图。为了方便起见，常固定一个变量，如采用常压状态。

三元系统一般需要考虑五个变量：组元 A、B、C 和温度 ( $T$ ) 及压力 ( $p$ )，其中四个变量是独立的。在三元相图中，通常固定一个变量（如压力），三个组元组成浓度平面（浓度三角形），温度为纵坐标，构成三棱柱模型。

#### 1. 相律

相律是描述系统的组元数、相数和自由度间关系的法则。相律有多种，其中最基本的是吉布斯 (Gibbs) 相律，其通式如下：

$$f = C - P + 2 \quad (5-2)$$

式中， $C$  为系统的组元数， $P$  为平衡共存的相的数目， $f$  为自由度。自由度是在平衡相数不变的前提下，给定系统中可以独立变化的、决定体系状态的（内部、外部）因素的数目。自由度  $f$  不能为负值。

利用相律可以判断在一定条件下系统最多可能平衡共存的相数目。从式 (5-2) 可以看出，当组元数  $C$  给定时，自由度  $f$  越小，平衡共存的相数便越多。由于  $f$  不能为负值，其最小值为零。取其最小值  $f=0$ ，从式 (5-2) 可以得出：

$$P = C + 2 \quad (5-3)$$

若压力给定，应去掉一个自由度，式 (5-3) 可写为

$$P = C + 1 \quad (5-4)$$

式 (5-4) 表明：在压力给定的情况下，系统中可能出现的最多平衡相数比组元数多 1。例如：

一元系  $C=1, P=2$ ，即最多可以两相平衡共存。如纯金属结晶时，其温度固定不变，同时共存的平衡相为液相和固相。

二元系  $C=2, P=3$ ，最多可以三相平衡共存；

三元系  $C=3, P=4$ ，最多可以四相平衡共存；

依此类推， $n$  元系，最多可以  $n+1$  相平衡共存。

应当注意，相律具有如下限制性：

①相律只适用于热力学平衡状态。平衡状态下各相的温度应相等（热量平衡）；各相的压力应相等（机械平衡）；每一组元在各相中的化学位必须相同（化学平衡）；②相律只能表示体系中组元和相的数目，不能指明组元或相的类型和含量；③相律不能预告反应动力学（速度）；④自由度的值不得小于零。

#### 2. 二元相图的成分表示方法与相图的建立

(1) 成分的表示方法 材料的成分是指材料各组元在材料中所占的数量。

此数量可以用质量分数 ( $w_B$ ) 或摩尔分数 ( $x_B$ ) 表示。如果没有特别说明, 通常是指质量分数。

两者间可按下式进行换算 (以二元系为例):

下式中  $w_A$ 、 $w_B$  及  $x_A$ 、 $x_B$  分别为组元 A、B 的质量分数和摩尔分数, A、B 组元的相对原子 (或分子) 质量分别为  $M_A$ 、 $M_B$ :

$$\begin{aligned} w_A &= \frac{M_A x_A}{M_A x_A + M_B x_B} \times 100\% \\ w_B &= \frac{M_B x_B}{M_A x_A + M_B x_B} \times 100\% \\ x_A &= \frac{w_A / M_A}{w_A / M_A + w_B / M_B} \times 100\% \\ x_B &= \frac{w_B / M_B}{w_A / M_A + w_B / M_B} \times 100\% \end{aligned} \quad (5-5)$$

(2) 相图的建立 相图的建立可以用实验方法, 也可以用计算方法, 目前所用的相图基本上都是通过实验测定的。具体的实验方法有: 热分析法、金相分析法、硬度测定法、X 射线结构分析法、膨胀法及磁性法等。所有这些方法都是以相变发生时其物理参量发生突变 (如比体积、磁性、比热容、硬度、结构等) 为依据的。通过实验测出突变点, 依此确定相变发生的温度。这些方法中, 热分析法最为常用和直观, 下面简单说明热分析法的基本操作过程。

合金凝固时要释放出结晶潜热, 从而使冷却曲线在相变发生时发生变化, 利用冷却曲线的变化特点来确定相变点。以二元 Cu-Ni 合金系为例, 其步骤如下:

① 配制不同成分的 Cu-Ni 合金, 如  $w_{Ni}$  分别为: 0% (纯铜)、20%、40%、60%、80%、100% (纯镍); ② 将这些合金熔化、均匀后, 以极缓慢的冷却速度 (一般为 0.5~1.5°C/min) 降温, 分别测出它们的冷却曲线; ③ 根据冷却曲线上的转折点确定出合金状态发生变化时的温度, 如结晶开始温度和结晶终了温度; ④ 将所测得的数据填入以温度为纵坐标、以成分为横坐标的平面中, 并连接意义相同的点, 绘出相应曲线, 相图制作即告完成。

图 5-9 为 Cu-Ni 合金系相图及对应的冷却曲线。若要更精确地绘制相图, 则需配制更多的合金。有时常采用几种不同方法相配合, 以获更高精度。

由图 5-9 可见, 曲线  $abcd$  为液相线, 曲线  $a'b'c'd'$  为固相线。液相线以上为液相区, 固相线以下为固相区, 两条曲线之间为液相、固相共存区。

在两相共存区, 各相的相对量可用杠杆定律计算。

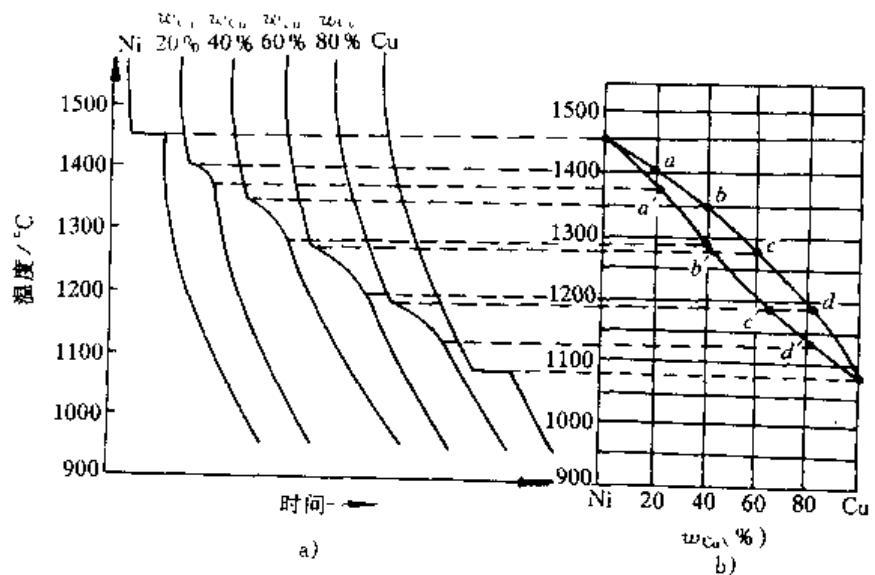


图 5-9 相图建立的方法原理

(3) 杠杆定律 根据相律, 二元系统两相平衡共存时自由度  $f=1$ , 若温度取定, 自由度  $f=0$ , 说明在此温度下, 两个平衡相的成分也随之而定。

过合金在  $t$  温度的表象点  $O'$  作水平线, 水平线与液相线、固相线分别交于  $a$ 、 $b$  两点 (见图 5-10), 点  $a$ 、 $b$  在成分轴上的投影点  $w_{Ni}^L$  及  $w_{Ni}^S$  即为此温度下液相 (L) 及固相 ( $\alpha$ ) 的成分 (Ni 在液相、固相中的质量分数)。

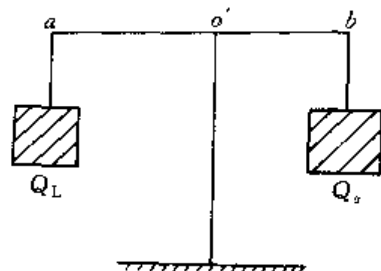
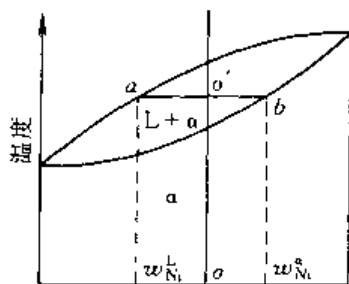


图 5-10 杠杆定律证明及力学比喻

设合金的总质量为  $Q_0$ ,  $t$  温度时液相的质量为  $Q_L$ , 固相  $\alpha$  的质量为  $Q_S$ 。液、固两相的质量和应等于合金的总质量  $Q_0$ , 即

$$Q_0 = Q_L + Q_S \quad (5-6)$$

液相中镍的质量应为  $Q_L \cdot w_{Ni}^L$ , 固相中镍的质量为  $Q_S \cdot w_{Ni}^S$ , 合金中镍的质量为  $Q_0 \cdot w_{Ni}^0$ 。由此可得:

$$\begin{aligned} Q_0 \cdot w_{Ni}^0 &= Q_L \cdot w_{Ni}^L + Q_S \cdot w_{Ni}^S \\ &= (Q_0 - Q_S) \cdot w_{Ni}^L + Q_S \cdot w_{Ni}^S \end{aligned}$$

整理得:

$$\frac{Q_S}{Q_0} = \frac{w_{Ni}^0 - w_{Ni}^L}{w_{Ni}^S - w_{Ni}^L} \times 100\%; \quad \frac{Q_L}{Q_0} = \frac{w_{Ni}^S - w_{Ni}^0}{w_{Ni}^S - w_{Ni}^L} \times 100\% \quad (5-7)$$

又

$$Q_S \cdot (w_{Ni}^S - w_{Ni}^0) = Q_L \cdot (w_{Ni}^0 - w_{Ni}^L)$$

可以看出, 式 (5-7) 表示的两相相对量的关系很像力学中的杠杆原理, 故得此名。

应当注意, 杠杆定律只能用于处于平衡状态的两相区, 对相的类型不作限制。

## 二、一元系相图

按式 (5-2), 一元系统的相律可写为:  $f=3-P$

从式中可以看出, 单相状态时  $f=2$ , 即温度、压力均可独立变动。两相状态时  $f=1$ , 说明温度或压力只有一个可以独立变化。三相共存状态  $f=0$ , 温度、压力均固定而不能变动。可见, 对于一元系统, 在压力不为常量的情况下, 最多可有三相平衡共存。显然, 这种情况只能出现在某一固定的温度和压力条件下。

图 5-11 为某单组元物质的  $T-p$  图。图中共有四个单相区, 即气相、液相、晶相 (I)、晶相 (II)。在单相区内温度和压力均可独立变化而不影响体系状态。

图中曲线  $as_1$ 、 $s_1s_2$ 、 $s_2b$ 、 $s_2E$  及  $s_1D$  为两相平衡共存线。在曲线上温度和压力只有一个可以独立变动, 另一个由曲线决定。曲线  $as_1$ 、 $s_1s_2$  为气相-固相共存线, 在此线上升华与凝结动态平衡, 此线亦称升华线。曲线  $s_2b$  为气相-液相共存线, 在此线上液相蒸发与气相液化动态平衡, 称为蒸汽压曲线。曲线  $s_2E$  为液相-晶相 (I) 共存线, 称为熔化曲线。曲线  $s_1D$  为固相的多晶型转变线, 在此线上晶相 (I)  $\rightleftharpoons$  晶相 (II)。

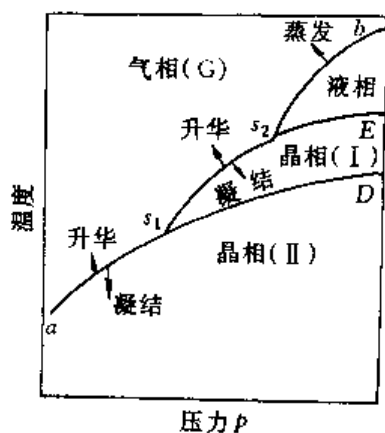


图 5-11 单组元物质的  $T-p$  图

曲线  $as_1$  与  $s_1s_2$  的交点  $s_1$  为三相共存点, 即气相、晶相 (I)、晶相 (II) 平衡共存;  $s_2$  点为气相、液相、晶相三相共存。  $s_1$ 、 $s_2$  点亦称三相点, 在此点上  $P=3$ , 因而  $f=0$ 。在这种情

况下, 温度、压力都是固定的, 只要温度或压力稍有偏离, 便会导致一个或两个相消失。

图 5-12 为纯 Fe 的  $T-p$  图。与图 5-11 相似, 图中  $aa'$  为熔化线,  $bb'$  及  $cc'$  为纯 Fe 的多晶型性 (同素异构) 转变线。在  $bb'$  线上  $\gamma\text{-Fe (FCC)} \rightleftharpoons \delta\text{-Fe (BCC)}$ ;  $cc'$  线上  $\alpha\text{-Fe (BCC)} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe (FCC)}$ 。这种多晶型性转变, 除对晶体性能产生影响外, 有的还会有较大的比体积突变。图 5-13 为具有  $\text{AB}_2\text{O}_4$  结构的硅酸盐的多晶型性转变示意图。从硅铈石结构转化为尖晶石结构时, 体积缩小  $12\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 转化为橄榄石结构时, 体积收缩约为  $3.5\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

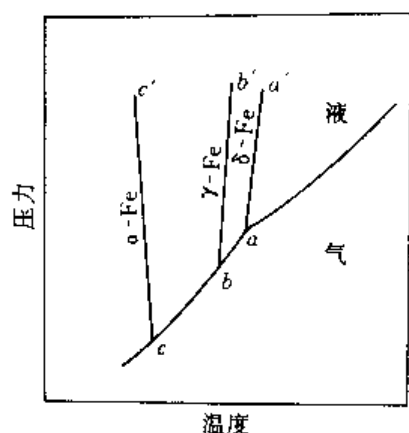


图 5-12 纯铁的相图示意图

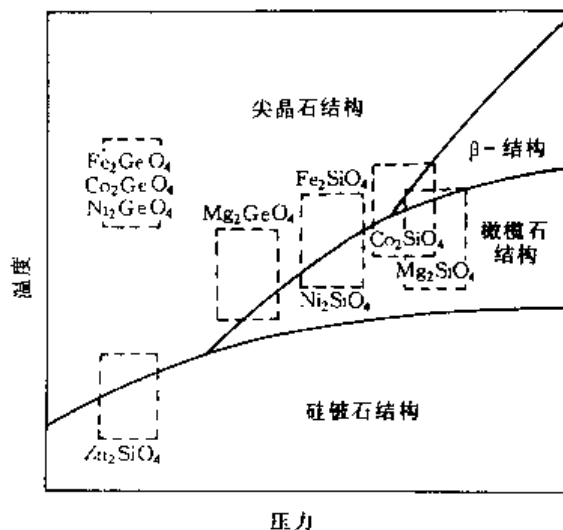


图 5-13 硅酸盐多晶型性转变示意图

陶瓷的许多重要系统都具有多晶型性转变, 这种转变与温度和压力均有关。多晶型性转变引起的比体积突变, 会使晶体产生强烈的收缩或膨胀而在结构中造成很大的应力, 致使陶瓷材料在加热或冷却过程中发生开裂。

### 三、二元系相图

此部分内容重点讨论二元系合金的匀晶相图、共晶相图、包晶相图以及具有重要应用价值的 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图。对于其他类型的相图只作简单介绍。

#### 1. 匀晶相图及固溶体的结晶

(1) 匀晶相图 从液相中直接结晶出固溶体的反应称为匀晶反应。只发生匀晶反应的相图称为匀晶相图。匀晶相图中两组元在液态、固态都无限互溶。具有这类相图的二元合金系有 Cu-Ni、Ag-Au、Ag-Pt、Fe-Ni、Cu-Au、Cr-Mo 等。有些硅酸盐材料如镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) - 铁橄榄石 ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) 等也具有此类特征。

匀晶相图具有如图 5-14 所示几种类型:

(2) 固溶体的平衡结晶过程 平衡结晶过程是指在极缓慢冷却过程中, 每个阶段都能达到平衡的结晶过程。下面以 Cu-Ni 相图进行分析。

取合金成分为  $O$  (如图 5-15 所示),  $O$  点成分合金自液态缓慢冷却, 当温度降至  $t_1$  时, 直线  $OO'$  与液相线交于  $a_1$ , 表示结晶开始。从图中可以看出, 在此温度结晶出的固相成分应为  $c_{a_1}$ 。运用杠杆定律可以求得, 此时固相质量分数为零, 说明实际固相并未形成。随温度下降至  $t_2$ , 已有一定质量的固相结晶出。此温度下液相、固相的平衡成分分别为  $c_{L_2}$  与  $c_{a_2}$ , 用杠杆定律可算出两相相对量为

$$\frac{w_s}{w_L} = \frac{O - c_{L_2}}{c_{a_2} - O} \times 100\%$$



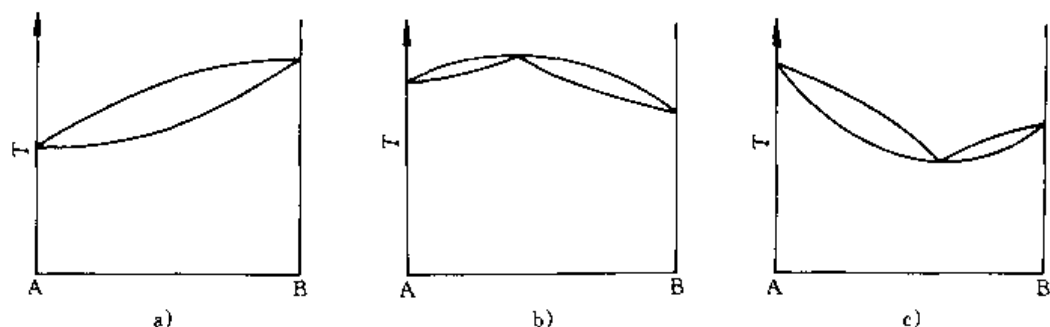
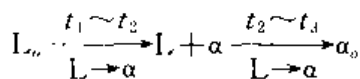


图 5-14 匀晶相图的三种类型

a) 组元在液、固态均无限互溶 b) 相图中具有极大点 c) 相图中具有极小点

温度降至  $t_3$  时,  $OO'$  线与固相线交于  $b_3$  点, 结晶过程完成。此时已结晶出的固相成分与合金成分完全相同, 说明液相通过此过程已完全转变为成分均匀的单相固溶体  $\alpha$ 。

此结晶过程也可用如下方式表述:



从以上结晶过程可以看出, 固溶体与纯金属结晶的不同之处是:

1) 固溶体结晶是在一个温度范围内完成的, 而纯金属结晶是在恒温下完成的 ( $f=0$ )。

2) 合金结晶过程中, 结晶出的固相与共存液相的成分不同, 这种结晶称为选分结晶。选分结晶过程中, 为了满足不同温度下两相平衡共存的要求, 不同温度下, 液相成分沿液相线变化, 同时固相成分沿固相线变化。成分的变化、调整是靠 Cu、Ni 原子的扩散来完成的。而纯金属在结晶过程中, 固相与液相的成分始终是相同的。

(3) 匀晶系的不平衡结晶 由上述平衡结晶过程的分析可知, 结晶过程中的每一阶段, 液相与固相都必须满足所处温度下的平衡成分, 而这一条件的实现, 是靠液相与固相中原子的充分扩散来完成的, 这一过程进行的极为缓慢, 需要足够长的时间。然而, 在实际生产中, 液态合金浇入模腔后, 冷却速度比较大, 达某一温度时, 扩散过程尚未来得及充分进行, 温度已继续下降, 所以不可能按照相图所指示的温度和成分的平衡变化规律进行。此过程称为不平衡凝固过程。

下面以图 5-16 说明不平衡结晶过程: 一般而言, 原子在液态中的扩散速度远大于在固态中的扩散速度, 因此可以假定在不平衡凝固过程中, 原子在液相中能充分扩散, 并使液相成分完全均匀, 而原子在固相中来不及扩散。

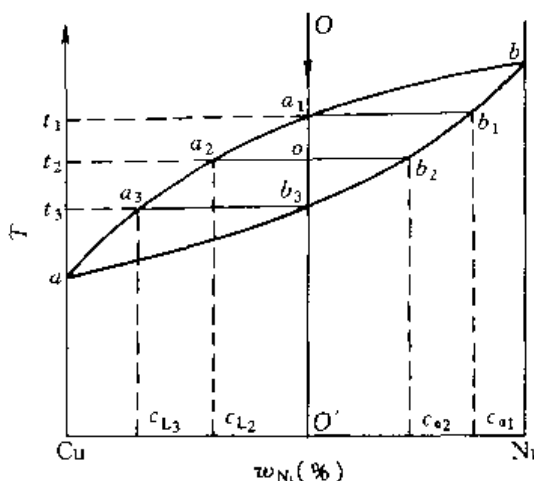


图 5-15 平衡结晶过程分析

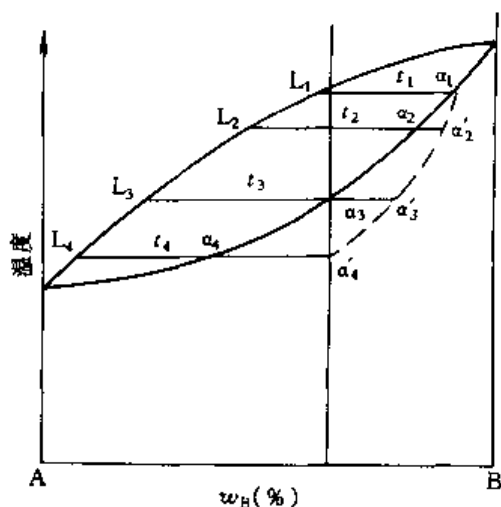


图 5-16 匀晶系合金的不平衡结晶

液态合金在较快的冷却速度下，要过冷到较低温度才开始结晶。设过冷液体开始结晶的温度为  $t_1$ ，此温度下结晶出的固相成分应为  $\alpha_1$ 。温度下降至  $t_2$ ，此时液相中应结晶出成分为  $\alpha_2$  的固相，显然如果是平衡结晶过程，通过原子的充分扩散，可使固相内、外的成分达到均匀并调整到在此温度下的平衡成分  $\alpha_2$ 。由于是不平衡凝固，冷却速度较快，合金在此温度下的停留时间短，这一过程不能充分进行，使得固相外缘结晶出与  $t_2$  温度相对应的固相  $\alpha_2$  而内部仍为  $\alpha_1$ ，这时固相的平均成分为  $\alpha_2'$ 。当温度降至  $t_3$  时，固相外缘又将结晶出成分为  $\alpha_3$  的固相，整个固相的平均成分为  $\alpha_3'$ 。按照相图，在  $t_3$  温度时应已完成结晶，但此时已结晶出的固相平均成分并未与合金成分相同，说明应当还有一部分液相残留，只有当温度降至  $t_4$ ，即固相平均成分与合金成分相同时结晶才告完成。若把每一温度下固相的平均成分点连接起来，就会得到如图 5-16 中的  $\alpha_1\alpha_2'\alpha_3'\alpha_4'$  曲线，此曲线称为不平衡凝固时固相的平均成分线，可见非平衡凝固时固相的平均成分线与平衡结晶的固相线出现了偏离，冷速越快，这种偏离程度就越大。这种不平衡结晶，使固溶体先结晶部分与后结晶部分的成分出现了差异，图 5-17 为不平衡结晶过程的示意图。不平衡结晶的固溶体内部富含高熔点组元，而后结晶的外部则富含低熔点组元，这种在晶粒内部出现的成分不均匀现象，称为晶内偏析。如果固溶体是以树枝状结晶并长大的，则枝干与枝间便会出现成分差别，称为枝晶偏析。图 5-18 为 Cu-Ni 合金的铸态组织，经浸蚀后枝干与枝晶颜色存在明显不同，说明它们的化学成分存在差异，先结晶出的枝干富含 Ni，不易受浸蚀故呈白亮色，枝间后结晶而含 Cu 较多，易受浸蚀故颜色较深。晶内偏析对合金性能有很大影响，严重的晶内偏析会使合金强度降低，特别是使塑韧性下降，晶内偏析也使合金的抗蚀性降低。另外，存在严重枝晶偏析的材料，高温加热时，在温度还未达到固相线时，便会出现枝晶熔化。

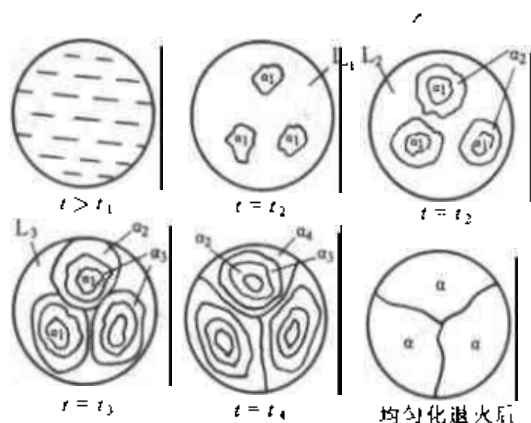


图 5-17 不平衡结晶引起的晶内偏析

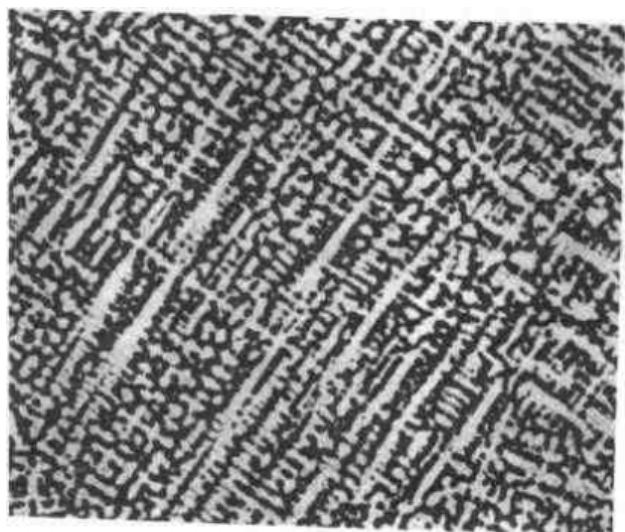


图 5-18 Cu-Ni 合金铸态 50×

为了降低晶内偏析程度和消除晶内偏析，生产上一般是将铸件加热到低于固相线  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，进行长时间保温，使偏析元素充分扩散以达到均匀化目的。此种热处理工艺称为扩散退火或均匀化退火。图 5-19 为经均匀化退火后的 Cu-Ni 合金组织的金相照片，可见枝晶偏析已经消除。

(4) 具有匀晶相图的陶瓷系统 图 5-20 为镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) - 铁橄榄石 ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) 的二元相图。与前述以纯金属为组元的匀晶相图不同的是，此相图的两组元均为化合物，即

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  与  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , 这两个组元在液相和固相均可无限互溶, 结晶出的固相是以化合物为基的固溶体, 这种固溶体是以化合物中正离子的等价代换而形成的:  $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

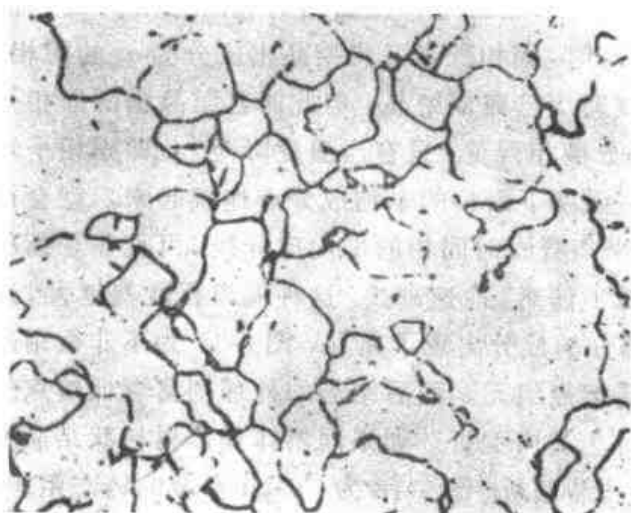
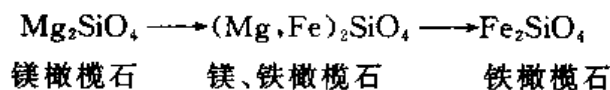


图 5-19 Cu-Ni 合金退火态 100×

属于此种类型的矿物系统还有:

菱镁矿  $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ —菱铁矿  $\text{Fe}[\text{CO}_3]$

钾长石  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ —钠长石  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

后一种只发生在高温下。实现这一完全等价代换 (无限固溶) 的条件之一是, 两组元的晶格类型必须相同。

## 2. 共晶相图及其结晶

两组元在液态无限互溶, 固态有限互溶、或完全不互溶, 且冷却过程中发生共晶反应的相图, 称为共晶相图 (见图 5-21), 具有共晶相图的合金系有 Pb-Sn、Pb-Sb、Al-Si、Ag-Au、Pb-Bi 等。一些硅酸盐也具有共晶相图。

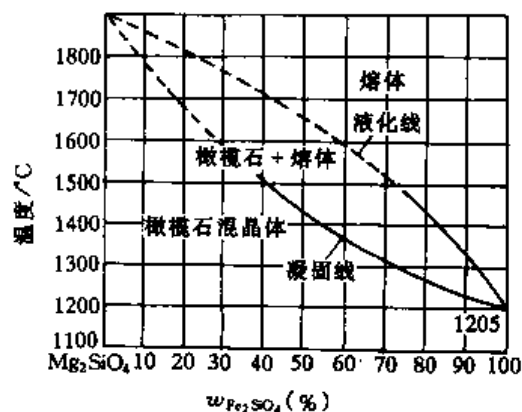


图 5-20  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  相图

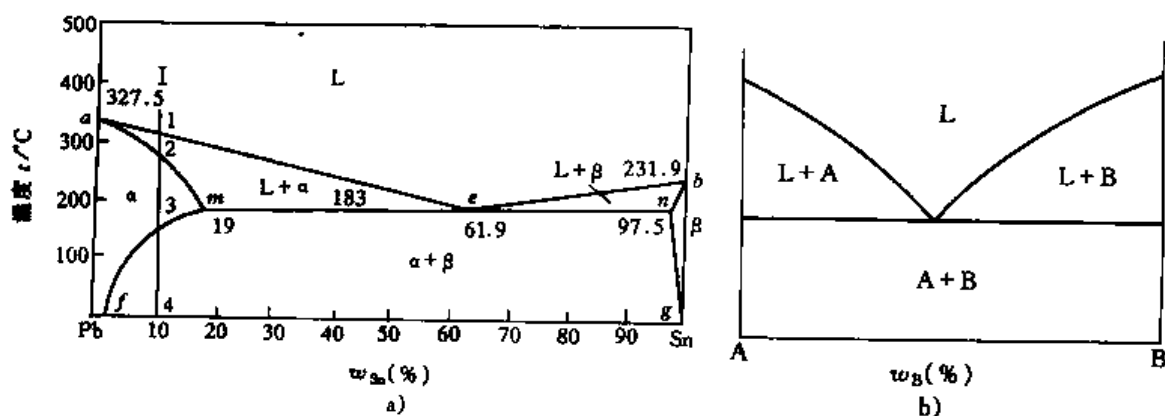


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

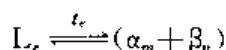
下面以 Pb-Sn 合金系的二元共晶相图为例, 对共晶相图及其合金的结晶过程进行分析。

(1) 相图分析 图 5-21a 为 Pb-Sn 二元共晶相图, 图中 ae、be 为液相线, am 及 bn 为固

相线,  $mf$  为 Sn 在 Pb 中的固溶度曲线, 同样  $ng$  为 Pb 在 Sn 中的固溶度曲线。

图中有三个单相区: 液相区  $L$ , 固相  $\alpha$  相区及固相  $\beta$  相区。从图中可知,  $\alpha$  相为 Sn 在 Pb 中的固溶体,  $\beta$  相是 Pb 在 Sn 中的固溶体。两个相区之间为两相区:  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$  及  $\alpha+\beta$ 。三个两相区的接触线  $men$  为共晶反应线, 此线表示  $L+\alpha+\beta$  三相共存区。

(2) 共晶转变 在三相共存水平线  $men$  上, 两条液相线交汇于  $e$  点。从图中可以看出,  $e$  点以上是液相区,  $e$  点下方是  $\alpha+\beta$  两相共存区。这说明, 相当于  $e$  点成分的液相, 当冷至三相共存线  $men$  时会同时结晶出成分为  $m$  的  $\alpha$  相与成分为  $n$  的  $\beta$  相。这种转变的反应式可写为:



由相律可知, 对于二元系统, 三相平衡共存时系统自由度  $f=0$ , 这种反应必然在恒温下进行, 而且在反应进行过程中三个相的成分也固定不变。

这种由某一成分的液相在恒温下同时结晶出两个成分不同的固相的反应, 称为共晶反应, 发生共晶反应的温度 ( $t_e$ ) 称为共晶温度, 共晶反应的产物称为共晶组织。

(3) 共晶系合金的平衡结晶及组织 仍以 Pb-Sn 合金系为例:

1)  $w_{\text{Sn}} \leq 19\%$  的合金 取  $w_{\text{Sn}}=10\%$  的合金 1。当合金溶液缓冷至液相线 (图中 1 点) 时发生匀晶反应, 开始从液相中析出固相  $\alpha$  相, 随温度下降  $\alpha$  相不断增多, 而液相不断减少。在结晶过程中, 固相成分沿固相线  $am$  变化, 液相沿液相线  $ae$  变化。冷至 2 点时, 结晶完毕。继续冷却, 温度在 2~3 点范围内, 无任何变化发生。当温度降至 3 点以下, 呈过饱和状态的  $\alpha$  相, 将不断析出富 Sn 的  $\beta$  相, 随温度下降,  $\alpha$  相的固溶度逐渐减小, 此析出过程不断进行, 这种析出过程称为脱溶过程或二次析出反应, 析出相称为二次相或次生相, 用  $\beta_1$  表示。二次相可在晶界上析出, 也可在晶内缺陷处析出。

图 5-22 为该合金缓冷时平衡转变过程示意图:

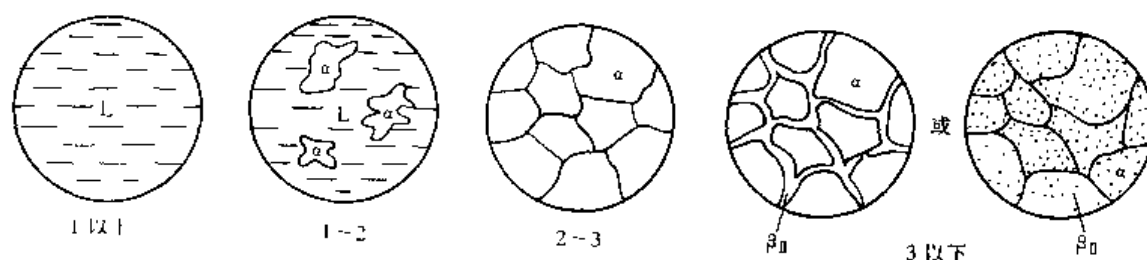
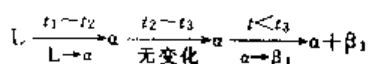


图 5-22  $w_{\text{Sn}}=10\%$  的 Sn-Pb 合金平衡结晶过程



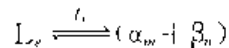
利用杠杆定律可以算出析出的  $\beta_1$  相的质量分数。如取室温时  $\alpha$  相及  $\beta$  相的固溶度分别为图 5-21a 中  $f$  点及  $g$  点, 取合金成分  $w_{\text{Sn}}=10\%$ 。

$$w_{\beta_1} = \frac{10-f}{g-f} \times 100\%$$

同样, 富 Sn 的  $\beta$  相在冷却过程中, 当超出其固溶度时, 也会析出低 Sn 的  $\alpha_1$  相。

由于这种脱溶过程是在固态下发生, 原子的扩散能力较小, 故析出的二次相一般都较为细小。

2) 共晶合金 成分为  $E$  点的合金, 称为共晶合金 (图 5-21a)。该合金缓冷至  $t_e$  温度时, 发生共晶反应:



这一过程一直在恒温进行, 最终得  $\alpha$  与  $\beta$  两相的机械混合物。 $t_e$  温度时两相的质量分数可由杠杆定律算出:

$$w_{\alpha_m} = \frac{n-e}{n-m} \times 100\% = \frac{97.5-61.9}{97.5-19} \times 100\% \approx 45.4\%$$

$$w_{\beta_n} = \frac{e-m}{n-m} \times 100\% = \frac{61.9-19}{97.5-19} \times 100\% \approx 54.6\%$$

温度继续降低时, 共晶组织中的  $\alpha$  相及  $\beta$  相将分别析出二次相  $\beta_1$ 、 $\alpha_1$ , 由于此种二次相常依附于同类相上形核、长大, 在显微镜下难以区分, 故一般不予考虑。

图 5-23 是 Pb-Sn 共晶合金的显微组织, 图中黑色层片为富 Pb 的  $\alpha$  相, 白色基体为富 Sn 的  $\beta$  相,  $\alpha$  相与  $\beta$  相呈片层状相间分布, 称为片层状共晶。

除上述片层状共晶外, 共晶组织的形态还有其他类型。共晶组织的形态受多种因素影响, 如两相的相对量、两相之间界面的界面能、相界面构造、冷却速度等。见第六章。

3) 亚共晶合金 在图 5-21 中成分位于共晶点  $e$  以左、 $m$  点以右的合金叫做亚共晶合金。下面以  $c$  点的合金为例分析其结晶过程

从图 5-24 中可以看出, 液态合金冷却时首先发生匀晶反应, 从液相中不断析出  $\alpha$  相。达共晶温度  $t_e$  时,  $\alpha$  相的成分为  $m$  点, 液相成分达  $e$  点, 此时为  $L_e + \alpha$  两相共存, 两相的相对量为

$$w_{\alpha} = \frac{e-f}{e-m} \times 100\% = \frac{61.9-30}{61.9-19} \times 100\% \approx 74\%$$

$$w_L = \frac{c-m}{e-m} \times 100\% = \frac{30-19}{61.9-19} \times 100\% \approx 26\%$$

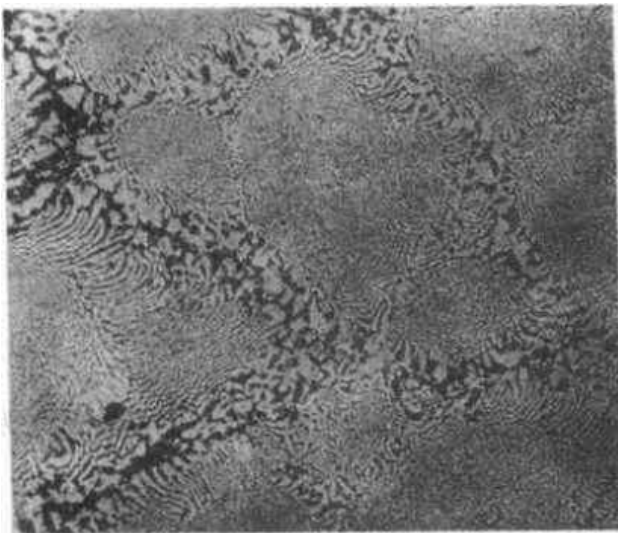


图 5-23 Pb-Sn 共晶组织  
( $\alpha + \beta$  片状共晶) 400 $\times$

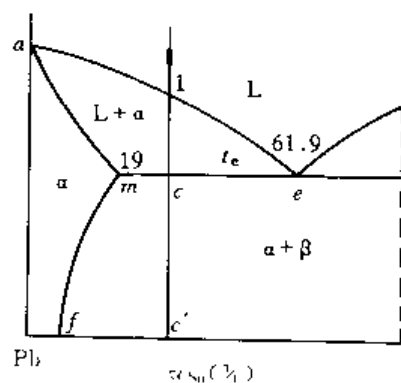


图 5-24 亚共晶合金的结晶

这时剩余的液相  $L_e$  在共晶温度  $t_e$  发生共晶反应, 转变为  $(\alpha + \beta)$  的共晶组织。共晶反应刚完成时 ( $t_e$  温度), 合金的组织为  $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。通常将共晶反应前结晶出的固相称为先共晶相或初生相。温度继续下降, 初生相  $\alpha$  将不断析出二次相  $\beta_1$  (共晶组织中二次相的析出忽略)。至室温时, 合金的组织为  $\alpha + \beta_1 + (\alpha + \beta)$ 。

图 5-25 为 Pb-Sn 亚共晶合金的室温下组织。图中黑色斑状（三维形态为粗大树枝状）组织为初生晶  $\alpha$ ，其间的白色颗粒状组织为二次相  $\beta_1$ ，其余黑白相间部分为共晶组织  $(\alpha+\beta)$ 。初生晶  $\alpha$ 、二次相  $\beta_1$  以及共晶组织都有其明显的形貌特征，很容易将它们区分开。所以，一般将显微组织中能清晰分辨的独立组成部分，称为组织组成物。组织组成物可以是单相（如  $\alpha$  相、 $\beta_1$  相），也可多相（如共晶组织  $\alpha+\beta$ ）所组成。

组织组成物的相对量也可以用杠杆定律求出：

如室温时  $w_{\text{Sn}}\% = 50\%$  的 Pb-Sn 亚共晶合金组织组成物的相对量

$$w_{(\alpha+\beta)} = \frac{c-m}{e-m} \times 100\% \\ = \frac{50-19}{61.9-19} \times 100\% \approx 72.2\%$$

$$w_{\alpha} = \frac{e-c}{e-m} \cdot \frac{g-m}{g-f} = \frac{61.9-50}{61.9-19} \times \frac{100-19}{100-2} \approx 23\%$$

$$w_{\beta_1} = \frac{e-c}{e-m} \cdot \frac{m-f}{g-f} = \frac{61.9-50}{61.9-19} \times \frac{19-2}{100-2} \approx 4.8\%$$

或

$$w_{\beta_1} = 1 - w_{(\alpha+\beta)} - w_{\alpha} = 4.8\%$$

上述计算中，取  $f$  点成分为  $w_{\text{Sn}}2\%$ ， $g$  点为  $w_{\text{Sn}}100\%$ 。

合金的组成相  $\alpha$  和  $\beta$  相的相对量

$$w_{\alpha} = \frac{g-c}{g-f} \times 100\% = \frac{100-50}{100-2} \times 100\% \approx 51\%$$

$$w_{\beta} = \frac{c-f}{g-f} \times 100\% = \frac{50-2}{100-2} \times 100\% \approx 49\%$$

亚共晶合金的凝固过程可以描述为

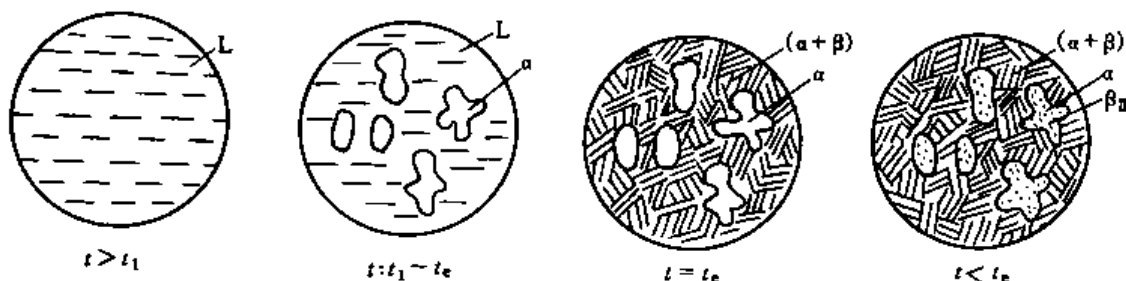
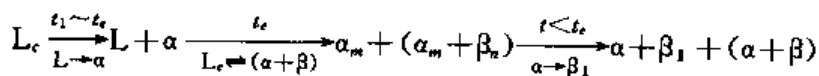
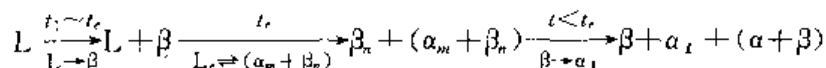


图 5-26 亚共晶合金结晶过程示意图

4) 过共晶合金 成分在  $e$  点以右（图 5-21）， $n$  点以左范围内的合金，称为过共晶合金。过共晶合金的凝固过程与亚共晶合金类似。所不同的是，过共晶合金的初生相为  $\beta$  相（ $L \rightarrow \beta$ ），二次相由初生相  $\beta$  析出（ $\beta \rightarrow \alpha_1$ ），室温组织为  $\beta + \alpha_1 + (\alpha + \beta)$ 。结晶过程如下：



为了方便地分析、研究合金组织，常把合金平衡凝固的组织直接填写在合金相图上，如图 5-27 所示。此种填写方法称为相图的组织组成物填写法。这种填写方法可以直观地了解任一成分的合金在不同温度下的组织状态，以及冷却过程中组织的转变情况。

#### (4) 不平衡结晶及其组织

1) 伪共晶。平衡结晶条件下，只有共晶成分的合金才能获得完全的共晶组织，任何偏离这一成分的合金，平衡结晶时都不能获得百分之百的共晶组织。但在不平衡结晶条件下，成分在共晶点附近的合金也可能全部转变成共晶组织，这种非共晶成分的共晶组织，称为伪共晶组织。

在不平衡结晶条件下，由于冷却速度较快，将产生过冷。由图 5-28 可知，当共晶点附近成分的液相合金过冷到两条液相线的延长线所包围的阴影区时，合金溶液将处于两条液相线的延长线  $ea'$  及  $eb'$  之下，这说明过冷液相对于  $\alpha$  相与  $\beta$  相的析出均处于过冷状态（过饱和）。这样，过冷的合金液相就同时具备了结晶出  $\alpha$  相及  $\beta$  相的热力学条件， $\alpha$  相和  $\beta$  相就会在过冷液相中同时析出并长大，形成具有共晶组织特征（但不是共晶成分）的伪共晶组织，所以图 5-33 中阴影区叫做伪共晶区。实际上，伪共晶的形成不但要考虑热力学条件，同时还应考虑动力学条件，即  $\alpha$  相和  $\beta$  相的凝固速度问题。如果共晶组织中的某一组成相的成分与液相的成分相差较大，这一个相要通过原子扩散来达到其形成时所需的浓度就较为困难，因而长大速度就较慢。这样，热力学、动力学条件均有利的那一个相就会优先地单独形成而成为先共晶相，这种情况下，便不会得到全部共晶组织。如果共晶组织中两组成相生成的热力学、动力学条件相差不大，即形成和长大速度基本相同，伪共晶区的形状就如图 5-28 所示的关于共晶点对称的三角形区域；如果两组成相的热、动力学条件相差的较大，伪共晶区的形状就会发生变化。一般有如下规律：

两组元有相近熔点时，出现对称型伪共晶区；两组元熔点相差较大时，共晶点通常偏向低熔点组元一方，而伪共晶区则偏向高熔点组元一方。见图 5-29 伪共晶区的四种情况。

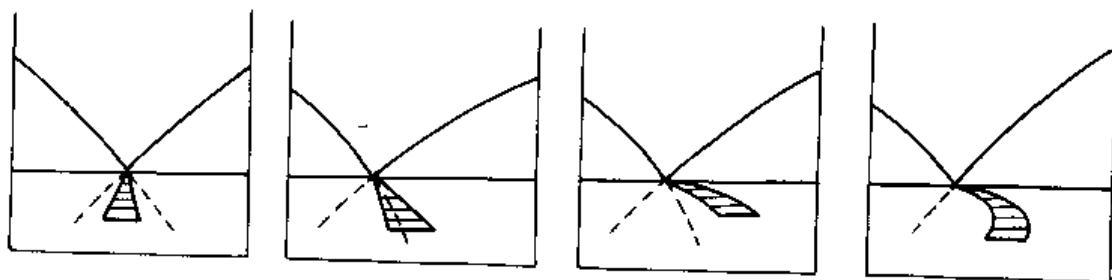


图 5-29 伪共晶区的不同形状（阴影部分）

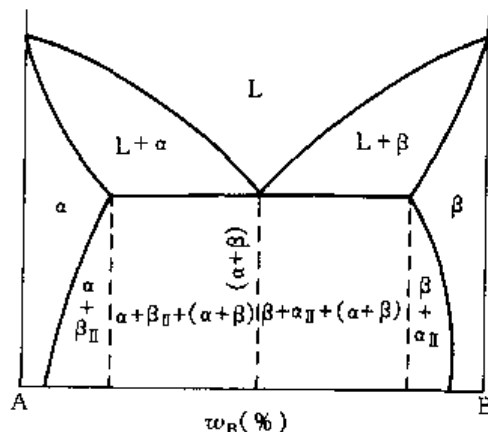


图 5-27 相图的组织组成物

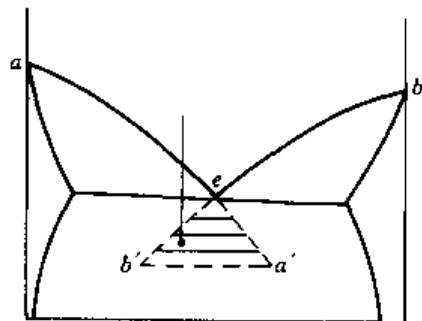


图 5-28 伪共晶区

伪共晶区的概念,对分析合金中出现的不平衡组织有一定的帮助。例如 Al-Si 合金系中,在不平衡凝固条件下,共晶成分的合金得不到全部共晶组织,总会出现一些初生晶  $\alpha$  相。其原因就是因伪共晶区的偏移所致(见图 5-30)。

从图 5-30 可以看出,当合金快冷至  $a$  点时,过冷合金液相处于伪共晶区域之外,故只能先析出先共晶相  $\alpha$  使溶液富集 Si 原子,当剩余溶液的浓度达到  $b$  点时,才能发生共晶转变。对于 Al-Si 合金系,在不平衡结晶条件下,若要得到全部共晶组织,合金成分应选择在共晶点以右适当位置,在一定的冷却条件下,方可得到全部共晶组织(伪共晶组织)。

2) 不平衡共晶。在固溶体最大固溶度点(图 5-21 中  $m$  点及  $n$  点)内侧附近的合金如图 5-31 所示的  $m$  点以左附近成分的合金,不平衡凝固时,由于固相线下移,使其冷却到共晶温度时仍有少量液相,这部分液相将发生共晶转变,而形成不平衡共晶。

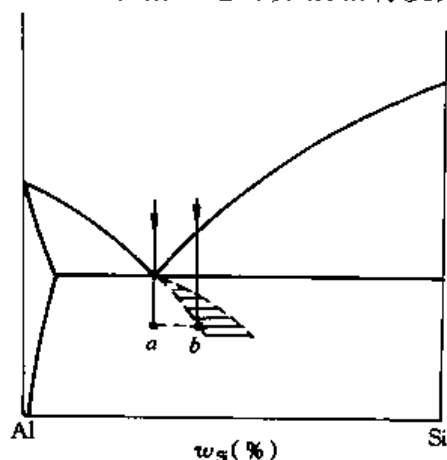


图 5-30 Al-Si 合金系的伪共晶区

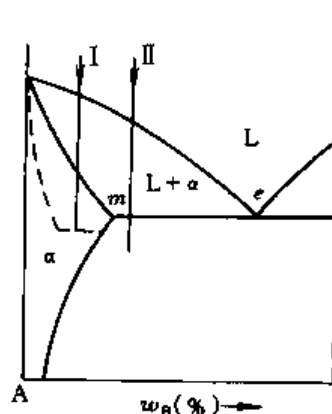


图 5-31 不平衡共晶

3) 离异共晶。当合金中先共晶相的数量很多而共晶量很少时,有时共晶组织中与先共晶相相同的那一个相,就会依附在先共晶相上成核、长大,另一相则剩余下来。共晶组织数量较少时,孤立出来的组成相常位于先共晶相的晶界,结晶形成了以先共晶为基体,另一组成相连续地或断续地包围先共晶相晶粒的组织(见图 5-32)。这种两相分离的组织称为离异共晶。

不平衡共晶一般数量较少,常以离异共晶形式出现,图 5-33 为  $w_{Sb}=3.54\%$  的 Pb-Sb 合金铸态时的离异共晶组织,共晶体中  $\alpha$  相依附于初生晶  $\alpha$  相析出,形成离异的网状  $\beta$ (白色)。

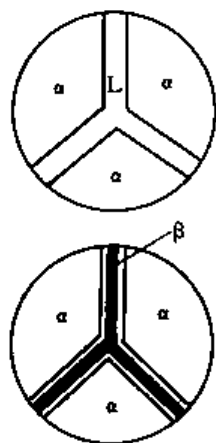


图 5-32 离异共晶形成示意图

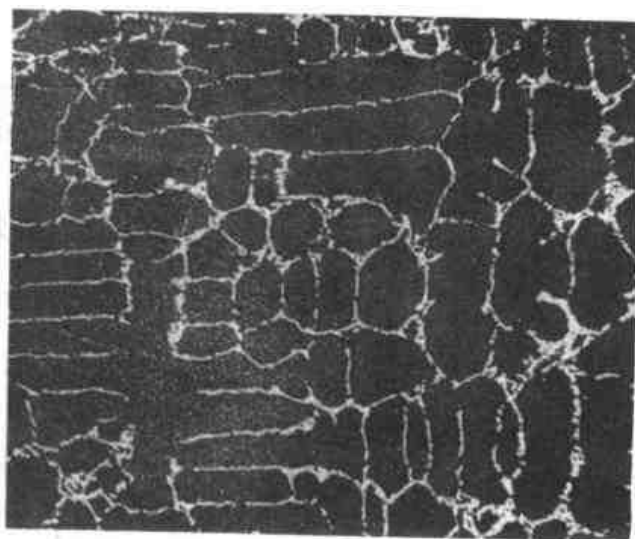


图 5-33 Pb-Sn 合金共晶离异组织(铸造)( $\alpha + \beta + \beta_1$ )400 $\times$



离异共晶可能会给合金的性能带来不良影响, 对于不平衡共晶组织, 可在稍低于共晶温度下进行扩散退火, 通过原子的扩散, 可使之成为均匀的单相固溶体。

### 3. 包晶相图及其结晶

两组元在液态无限互溶, 固态下有限互溶 (或不互溶), 并发生包晶反应的二元系相图, 称为包晶相图。具有包晶反应的二元合金系有 Pt-Ag、Sn-Sb、Cu-Sn、Cu-Zn 及某些二元陶瓷系相图, 如  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  等。下面以两组元在固态下有限互溶包晶相图为例进行分析。

(1) 相图说明 图 5-34 为三种类型的包晶相图的示意图, 以图 5-34a 为例进行分析。

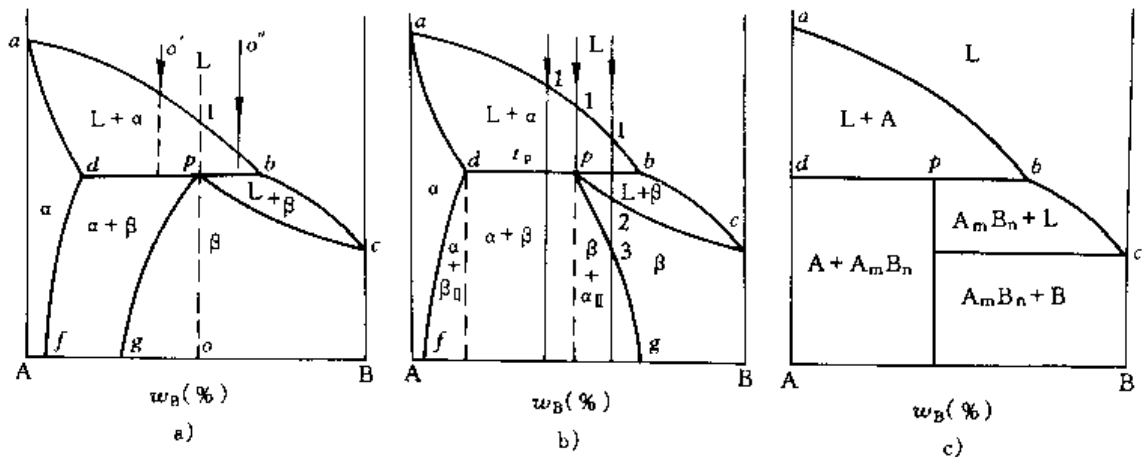


图 5-34 三种类型包晶相图示意图

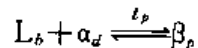
a)  $\beta$  相固溶度随温度下降而增大 b)  $\beta$  相的固溶度随温度下降而减少

c) A、B 两组元固态下互不相溶的包晶相图

图中,  $abc$  为液相线,  $adpc$  为固相线,  $df$  及  $pg$  分别  $\alpha$  相及  $\beta$  相的固溶度曲线。

图中的单相区有液相  $L$  及固相  $\alpha$  及  $\beta$ ; 两相区为  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 。三个两相区的接触线  $dph$  为三相 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $L$ ) 共存线, 称为包晶反应线, 线上  $p$  点为包晶点。

(2) 包晶反应 取  $p$  点成分合金, 自液态缓慢冷却。从图 5-34a 中可以看出, 自 1 点开始液相发生匀晶反应过程, 随温度下降不断析出固相  $\alpha$ , 降至  $p$  点时液相成分为  $b$  点, 固相成分为  $d$  点。从图中可知, 温度稍有下降, 合金便处于单相  $\beta$  相区, 这说明, 在  $t_p$  温度时有如下反应发生:



这种在一定温度下, 由一固定成分的液相与一个固定成分的固相作用, 生成另一个成分固定的固相的反应, 称为包晶反应。

完全包晶反应时, 反应相  $L$  及  $\alpha$  的相对量可由杠杆定律求得:

$$w_L = \frac{p-d}{b-d} \times 100\%; \quad w_\alpha = \frac{b-p}{b-d} \times 100\%$$

若合金成分偏离包晶点  $p$ , 如  $o'$  及  $o''$  成分 (见图 5-34a), 包晶反应完成后将会有  $\alpha$  相或液相剩余下来。用杠杆定律也可求得  $\alpha$  相或  $L$  相的剩余量。如  $o'$  点成分合金, 包晶反应前为  $L+\alpha$ , 包晶反应完成后 ( $t_p$  温度) 为  $\alpha+\beta$ , 包晶反应过程中多余的那部分  $\alpha$  相为

$$w_{\alpha'} = \frac{p-o'}{p-d} \times 100\%$$

同样可以求出  $o''$  成分合金包晶反应结束后所剩余的液相。

### (3) 包晶系合金的结晶过程

1) 包晶点成分合金的结晶过程。前面讨论相律时曾经提到：系统处于平衡状态时，每一组元在各平衡相中的化学位必须相等，而且平衡状态下共存相间的相对量与时间无关。也就是说，在三相平衡的  $t_p$  温度，原子的扩散驱动力等于零，如果在此温度存在三个相 (L、 $\alpha$ 、 $\beta$ )，这三个平衡相之间的相对质量不会随着时间的延长而增减。那么，包晶反应过程将如何进行？新相生成时原子的扩散驱动力又来自何方？下面我们就此问题作一简单分析：

取合金成分为  $p$  点 (如图 5-34 所示)，合金冷至  $t_p$  温度时，存在两个平衡相，即  $d$  成分的  $\alpha$  相和  $b$  成分的液相。此时虽具备  $\beta$  相的存在条件，但  $\beta$  相并未生成。

设温度稍许下降至  $t_p$  以下的  $t_p'$  (见图 5-35)，在此温度下液相及  $\alpha$  相的平衡浓度应分别对应于液相线  $ab$  及固相线  $ad$  的延长线上  $b'$  及  $d'$  点。从图 5-35 可见， $b'$  点及  $d'$  点分别处于 L +  $\beta$  与  $\alpha$  +  $\beta$  两相区，说明在此温度下液相及  $\alpha$  相均处于对  $\beta$  相的过饱和状态，液相与  $\alpha$  相以析出  $\beta$  相来降低过饱和度， $\beta$  相便在液相及  $\alpha$  相界面处形成。

为了保持界面处浓度平衡的热力学条件，已生成的  $\beta$  相在 L- $\beta$  的界面处其浓度应为  $C_{L\beta}$ ，而在  $\alpha$ - $\beta$  界面处为  $C_{\alpha\beta}$ ，如图 5-36 所示。在这种情况下， $\beta$  相内就形成了一浓度梯度。由于浓度梯度的存在， $\beta$  相内的溶质原子 B 就会在此驱动力作用下从高浓度向低浓度扩散，以减小浓度差，结果导致 L- $\beta$  界面处的  $\beta$  相浓度  $C_{L\beta}$  降低，而  $\alpha$ - $\beta$  界面处  $\beta$  相浓度升高 (见图 5-36 中虚线)，从而破坏了界面处的热力学平衡。为了重新建立平衡， $\beta$  相将向富含 B 组元的液相推移以升高界面浓度到  $C_{L\beta}$ ，并同时溶解  $\alpha$  相以降低  $\alpha$ - $\beta$  界面处的浓度达到  $C_{\alpha\beta}$ 。界面平衡浓度恢复后，浓度梯度又重新产生。重复上述过程， $\beta$  相便不断向两个方向长大，直到最后完全消耗掉液相及  $\alpha$  相，成为单一均匀的固溶体。可见  $\beta$  相的形成与长大过程是热、动力学条件不断被破坏与重新建立的过程。 $\beta$  相生成时 L- $\beta$ 、 $\alpha$ - $\beta$  界面浓度分布见图 5-36。

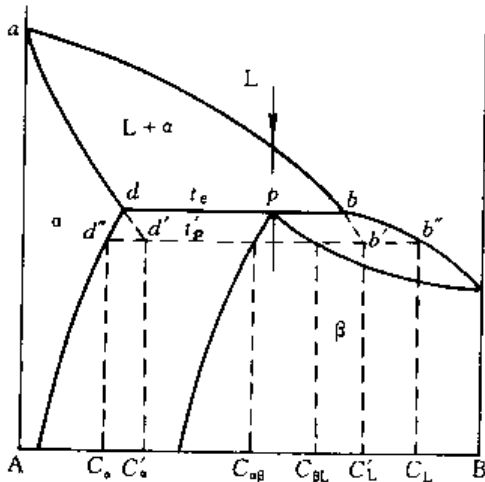


图 5-35  $t_p'$  温度时的相平衡

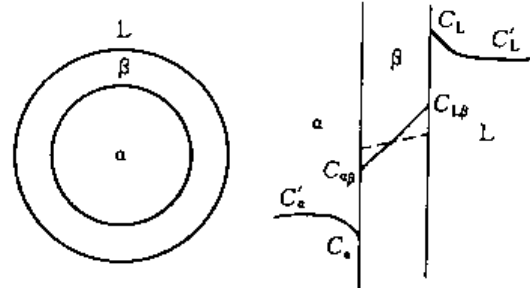


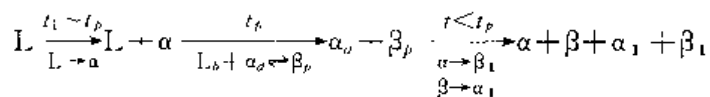
图 5-36  $\beta$  相生成时 L- $\beta$  及  $\alpha$ - $\beta$  界面处的浓度分布

在极为缓慢的冷却条件下， $t_p$  (三相平衡共存温度) 与  $t_p'$  一般相差甚小，故可近似认为包晶反应是在  $t_p$  温度进行。

包晶反应完成后，若继续降温，如果  $\beta$  相的固溶度曲线有如图 5-34b 中的形式， $\beta$  相将随温度下降而不断析出  $\alpha_1$ ，最终室温组织为  $\beta + \alpha_1$ 。

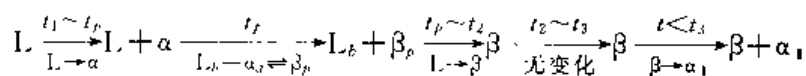
2) 成分在  $d \sim p$  之间的合金凝固过程 (以图 5-34b 为例) 成分位于图 5-34 中  $d$  点与  $p$  点之间的合金，缓慢冷至 1 点时将发生匀晶反应。随温度下降  $\alpha$  相不断增多。达  $t_p$  温度时，液

相 L 及固相  $\alpha$  相的成分分别达到  $b$  点及  $d$  点, 发生包晶反应  $L_b + \alpha_d \rightarrow \beta_p$ 。由于此成分范围内的合金, 在包晶反应开始时  $\alpha$  相的质量分数大于完全包晶反应所需的  $\alpha$  相的质量分数  $\left(\frac{p-d}{b-d} \times 100\%\right)$ , 所以包晶反应完成后有一部分  $\alpha$  相将剩余下来, 此时组织为  $\alpha + \beta$ 。由于  $\alpha$  相和  $\beta$  相的固溶度均随温度下降而减少, 随温度的下降  $\alpha$  相及  $\beta$  相将分别析出二次相  $\beta_1$ 、 $\alpha_1$ 。室温时的组织为  $\alpha + \beta + \alpha_1 + \beta_1$ 。整个凝固过程可表述如下:



### 3) $p \sim b$ 间成分范围的合金的结晶过程 (图 5-34b)

此成分范围内的合金的结晶过程如下:



以上三种合金的结晶过程示意如图 5-37 所示。

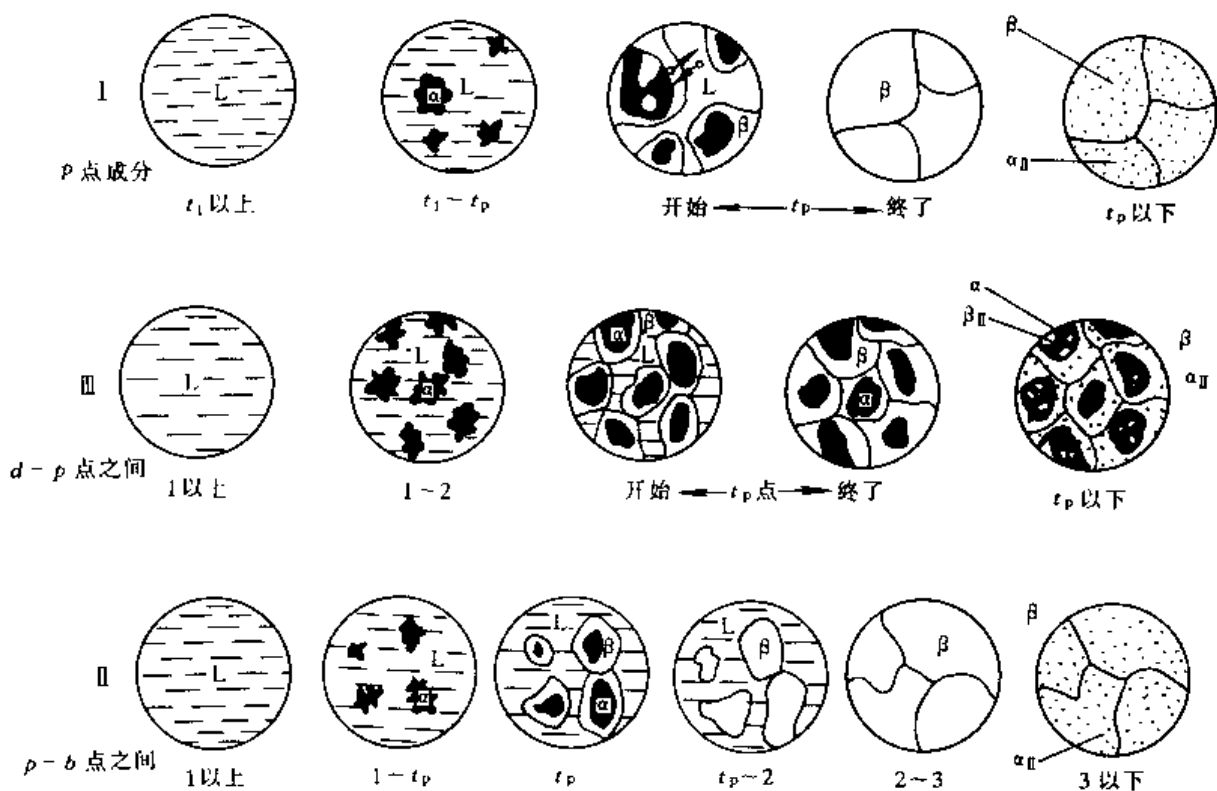


图 5-37 图 5-34b) 中所示三合金在冷却过程中组织变化的示意说明

(4) 包晶系合金的非平衡凝固。如前所述, 包晶转变时, 新生的  $\beta$  相若要长大, 就必须通过  $\beta$  相内部原子的扩散来进行。由于原子在固相中的扩散比液相中慢得多, 所以包晶反应是一个十分缓慢的过程。在实际生产中, 由于冷却速度较快, 这就使得上述扩散过程不能充分进行, 使本应完全消失的  $\alpha$  相部分地被保留下来, 剩余的液相则在低于包晶转变温度下, 发生匀晶反应直接析出  $\beta$  相, 使得所形成的  $\beta$  相成分极为不均匀。这种由于包晶反应不能充分进行而产生的成分不均匀现象称为包晶偏析。

如图 5-38 所示,  $d$  点以左附近的合金, 在平衡冷却条件下不发生包晶, 但在不平衡冷却条件下, 由于固溶体平均成分线下移, 使合金冷却到包晶转变温度时仍有少量残余液相存在, 这时就有可能发生包晶反应, 以至形成一些不应出现的  $\beta$  相。这种不平衡包晶组织, 可以通过扩散退火来消除。

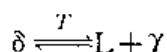
#### 4. 其他类型的二元系相图

(1) 具有其他恒温转变的相图 前面已经介绍了两种重要的二元系的恒温转变: 共晶转变与包晶转变。

从相律可知, 在恒压下, 对于二元系而言, 最多只能三相平衡共存, 其恒温转变显然也只可能有两种类型: 分解型 ( $Q \rightleftharpoons U+V$ ) 及合成型 ( $U+Q \rightleftharpoons V$ )。共晶转变与包晶转变分属于这两种类型。

除了共晶转变与包晶转变外, 属于这两种恒温转变类型的还有如下几种:

1) 熔晶反应 (图 5-39a)。一个固相在某一恒温下, 分解成一个固相与一个液相的反应称为熔晶反应。



2) 合晶反应 (图 5-39b)。由两个不同成分的液相  $L_1$ 、 $L_2$  在某一恒温下相互作用, 生成一个一定成分的固相的反应, 称为合晶反应。

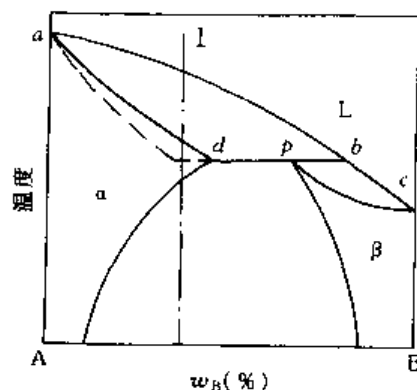


图 5-38 快冷而可能发生的包晶反应示意图

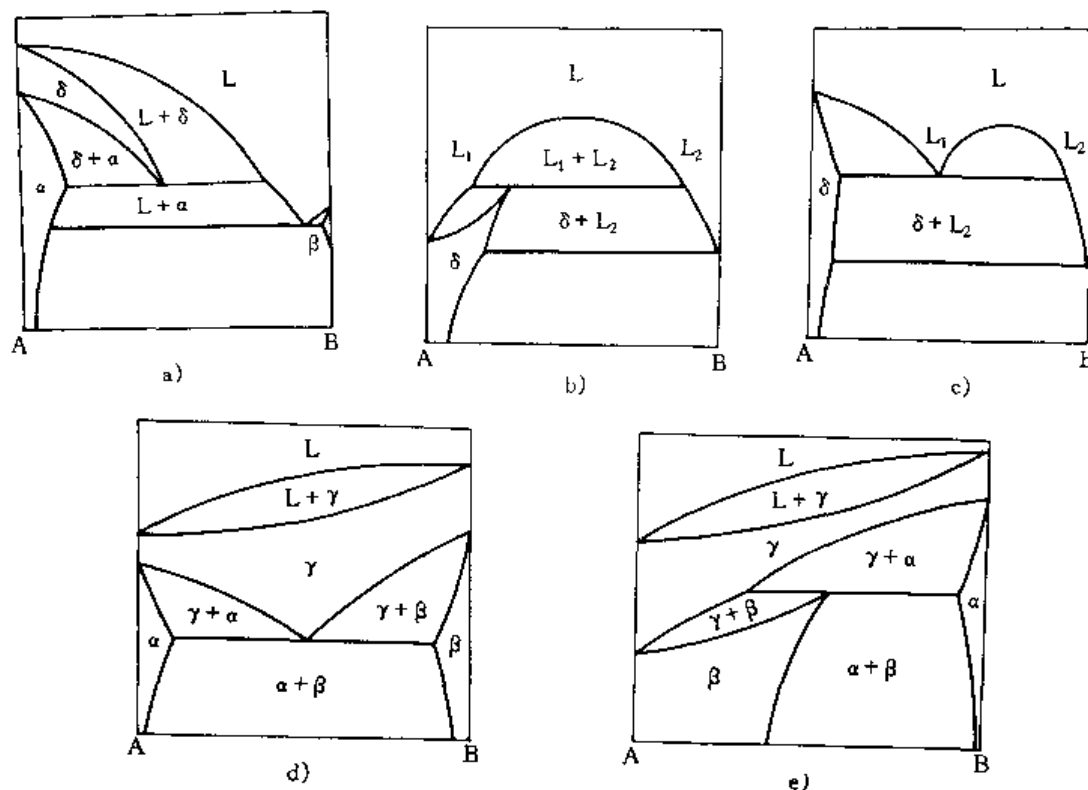
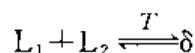
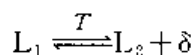


图 5-39 具有偏晶、熔晶、合晶、共析、包析反应相图

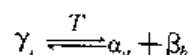
a) 具有熔晶反应的相图 b) 具有合晶反应的相图 c) 具有偏晶反应的相图  
d) 具有共析反应的相图 e) 具有包析反应的相图



3) 偏晶反应 (图 5-39c)。在某一恒温下, 由一定成分的液相  $L_1$  分解出另一成分的液相  $L_2$ , 并同时结晶出一定成分的固相的反应。



4) 共析反应 (见图 5-39d)。一定成分的固相, 在某一恒温下同时分解成两个成分与结构均不相同的固相的反应。



5) 包析反应 (图 5-39e)。两个不同成分的固相, 在某一恒温下相互作用生成另一固相的反应。

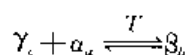


表 5-6 是对以上各种反应类型的总结

## (2) 两组元形成中间相的相图

1) 形成稳定中间相的相图 (一致熔融)。所谓稳定中间相是指在熔点以下不发生分解的中间相。此类中间相有化合物, 也有以化合物为基的固溶体。

具有稳定化合物的相图很多, 尤其是在陶瓷系相图中更为常见。如图 5-40 所示。

表 5-6 二元系各类恒温转变、  
反应类型和相图特征

恒温转变类型	反应式	相图特征
分解型	共晶转变 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	$\alpha \searrow \swarrow \beta$
	共析转变 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	$\alpha \searrow \swarrow \beta$
	偏晶转变 $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \delta$	$L_1 \searrow \swarrow L_2 + \delta$
	熔晶转变 $\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	$\delta \searrow \swarrow L + \gamma$
合成型	包晶转变 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$	$L \searrow \swarrow \alpha \rightarrow \beta$
	包析转变 $\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$	$\gamma \searrow \swarrow \alpha \rightarrow \beta$
	合晶转变 $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \delta$	$L_1 \searrow \swarrow L_2 \rightarrow \delta$

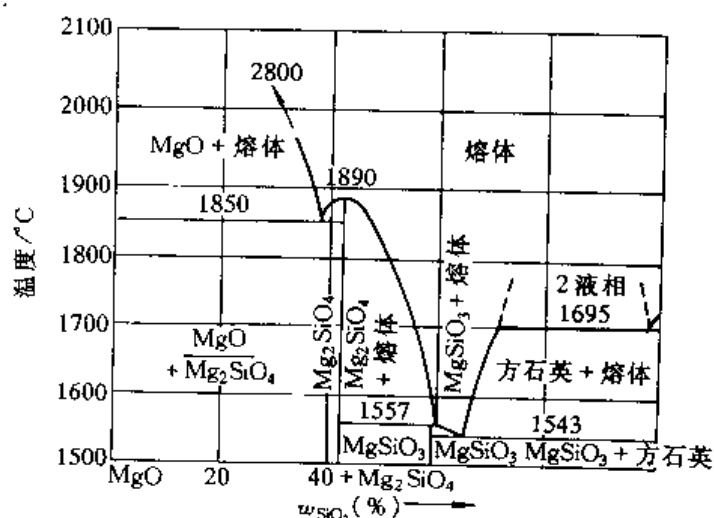


图 5-40 MgO-SiO<sub>2</sub> 相图

在 MgO-SiO<sub>2</sub> 相图中, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (镁橄榄石) 为稳定化合物, 此化合物熔点很高, 而且熔化前不发生分解, 故常用来做为耐火材料。Mg-Si 相图中 (见图 5-41) Mg<sub>2</sub>Si 也是稳定化合物, 是镁合金中的主要强化相。

形成稳定中间相的相图中, 常把稳定中间相作为一个组元将相图分成几个部分。

2) 形成不稳定中间相的相图 (分解熔融)。所谓不稳定中间相, 是指加热至一定温度即发生分解的中间相。不稳定中间相可以是化合物, 也可以是以化合物为基的固溶体。

图 5-40 中 MgSiO<sub>3</sub> (偏硅酸镁) 为不稳定化合物, MgSiO<sub>3</sub> 是滑石陶瓷的主要组成部分。

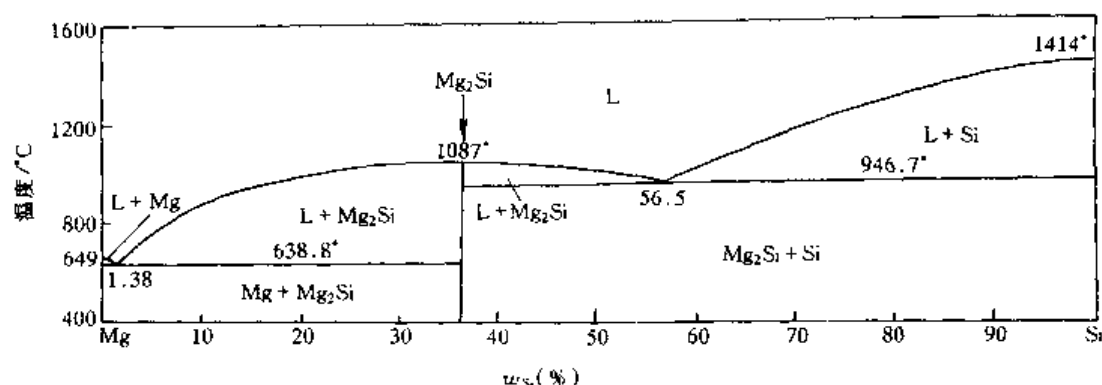


图 5-11 Mg-Si 相图

#### 四、相图与性能的关系

前面内容已经述及，在常压下，相图是材料状态与成分、温度之间关系的图解，所以相图反映了不同成分材料的结晶特点；另外由相图还可以看出一定温度下材料的成分与其组成相之间的关系，而组成相的本质及其相对含量又与材料的性能密切相关。因此，相图与材料成分、材料性能之间存在着一定的联系。对于金属材料，相图与合金的工艺性能，如合金的铸造性能、压力加工性能、热处理特点、焊接性能以及切削加工性能均有一定联系和规律。了解这些规律后，便可以利用相图对材料的性能作出大致判断，为材料的选用及工艺制定提供参考。

##### 1. 根据相图判断材料的力学性能和物理性能

图 5-42 示意地表示了不同类型相图中合金成分与材料力学性能和物理性能的关系。

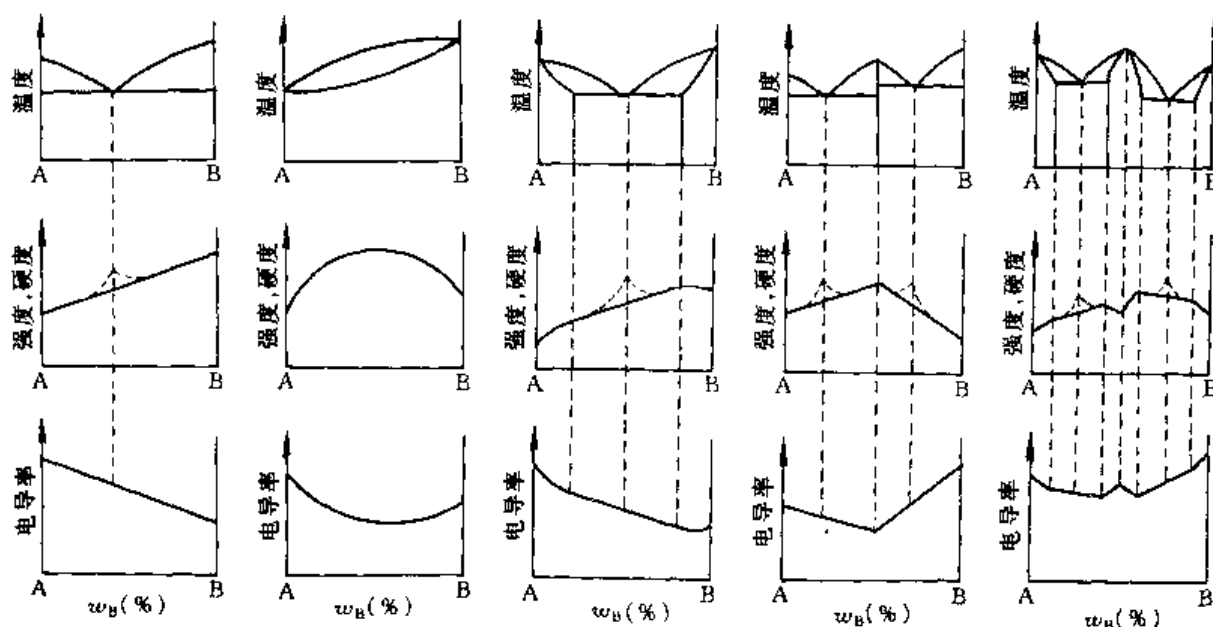


图 5-42 不同类型相图中合金成分与性能的关系

对于匀晶系，固溶体的强度和硬度均随溶质组元含量的增加而提高，若 A、B 组元的强度大致相同，则固溶体强度最高处应在溶质含量  $w_B$  等于 50% 附近；如若某一组元的强度明显高于另一组元，其强度的最大值稍偏向高强度组元一侧。固溶体塑性的变化规律与强度相反，随溶质含量的增加而降低；固溶体的电导率随溶质组元量的增加而下降，而电阻随溶质量的增

加而增加,其规律如图 5-42 所示。因此工业上常采用  $w_{Ni}$  为 50% 的 Cu-Ni 合金制造加热元件及可变电阻器的材料。

对于共晶系和包晶系,若形成两相混合物,且混合物中两相的大小及分布都比较均匀时,材料的性能是两组成相的平均值,即性能与成分呈直线关系。当共晶组织十分细密,且在不平衡结晶出现伪共晶时,其强度和硬度在共晶成分附近偏离直线关系而出现峰值。如图 5-42 中虚线所示。

## 2. 根据相图判断合金的工艺性能

合金的铸造性能主要表现为合金液体的流动性、缩孔、热裂倾向及成分偏析等。这些性能主要取决于相图上液相线与固相线之间的水平距离及垂直距离,即结晶的温度间隔与液、固相间的成分间隔。

温度间隔与成分间隔越大的合金其流动性越差,分散缩孔也越多,凝固后的枝晶偏析也越严重。另外,当结晶间隔很大时,将使合金在较长时间内处于半固、半液状态,在已结晶的固相不均匀收缩应力作用下,有可能引起铸件出现内部裂纹发生热裂现象。

对于共晶系来说,共晶成分合金的熔点低,且凝固在恒温下进行,故流动性最好,分散缩孔少,热裂倾向也小。所以,铸造合金一般选用接近共晶成分的合金。见图 5-43。

合金的压力加工性能与其塑性有关,因为单相固溶体塑性好,变形均匀,因此压力加工合金通常是相图上单相固溶体成分范围内的单相合金或含有少量第二相的合金。单相固溶体的硬度一般较低,故不利于切削加工。

另外,在相图上无固态相变或固溶度变化的合金不能进行热处理。

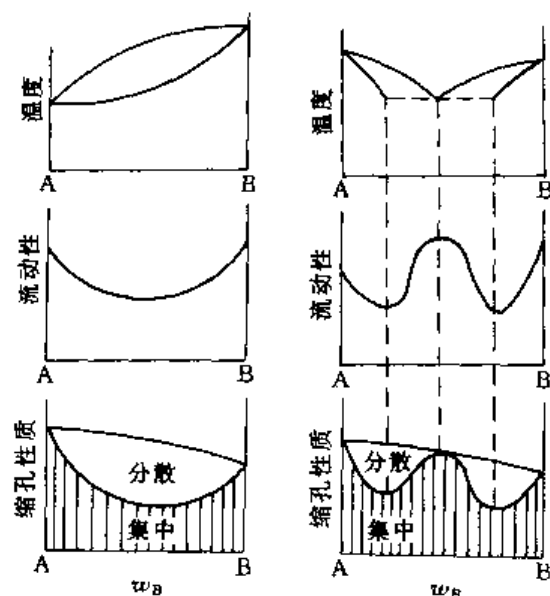


图 5-43 相图与合金铸造性能之间的关系

## 第三节 复杂相图分析

### 一、分析方法

许多复杂相图往往包含有较多的基本反应,看起来显得较为复杂。分析这些相图时,常采用如下方法:

1) 相图中若有稳定中间相,可依此把相图分为几个部分,根据需要选取某一部分进行分析。

2) 许多相图往往只标注单相区,为了便于分析相图,应根据相区接触法则填写各空白相区,也可用组织组成物填写相图。所谓相区接触法则,是指相图中相邻相区的相数目差值与接触几何特征间的关系。有如下规律(常压下):

$$n = C - \Delta P \quad (5-8)$$

式中,  $C$  为组元数,  $\Delta P$  为相邻相区的相数目的差值,  $n$  为相邻相区接触的维数,如  $n=0$  时为

零维接触（点接触）； $n=1$  时为—维接触（线接触）； $n=2$  时为二维接触（面接触）

例如，二元系（ $C=2$ ）：相邻相区相数差 1（ $\Delta P=1$ ）时，为线接触，如单相区与两相区，两相区与三相平衡区。相邻相区相数差 2（ $\Delta P=2$ ）时，为点接触（ $n=0$ ），如共晶点、包晶点等。

三元系（ $C=3$ ）： $\Delta P=1$  时， $n=2$ （面接触）； $\Delta P=2$  时， $n=1$ （线接触）； $\Delta P=3$  时， $n=0$ （点接触）。

3) 利用典型成分分析合金的结晶过程及组织转变，并利用杠杆定律分析各相相对量随温度的变化情况。

## 二、复杂相图分析举例

### 1. Cu-Sn 合金系相图（图 5-44）

Cu-Sn 合金是工业上常用的铜合金（锡青铜）。从图中可以看出，图中只有非稳定中间相。图中共有五个单相区，其中的  $\gamma$  为  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 、 $\delta$  为  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 、 $\epsilon$  为  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 、 $\zeta$  为  $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ 、 $\eta$  和  $\eta'$  为  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ， $\eta'$  为有序相。以上各相都有一定的固溶度。图中有 11 条水平线，对应的恒温反应如下：

I 包晶反应： $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$

II 包晶反应： $L + \beta \rightleftharpoons \gamma$

III 包晶反应： $L + \epsilon \rightleftharpoons \eta$

IV 共析反应： $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$

V 共析反应： $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$

VI 共析反应： $\delta \rightleftharpoons \alpha + \epsilon$

VII 共析反应： $\zeta \rightleftharpoons \delta + \epsilon$

VIII 包析反应： $\gamma + \epsilon \rightleftharpoons \zeta$

IX 包析反应： $\gamma + \zeta \rightleftharpoons \delta$

X 熔晶反应： $\gamma \rightleftharpoons \epsilon + L$

XI 共晶反应： $L \rightleftharpoons \eta + \theta$

另外，图中还有一条水平线，即有序-无序转变线，在有序-无序转变温（ $186^\circ \sim 189^\circ\text{C}$ ）发生  $\eta \rightleftharpoons \eta'$  转变。

成分为 O 的合金结晶过程如下（如图 5-44）

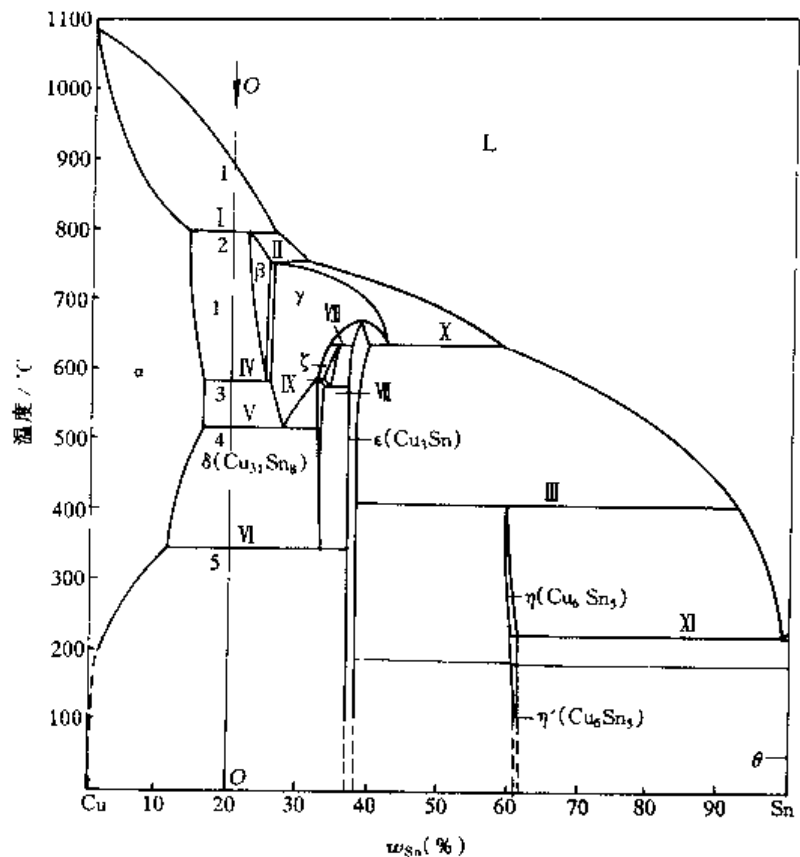
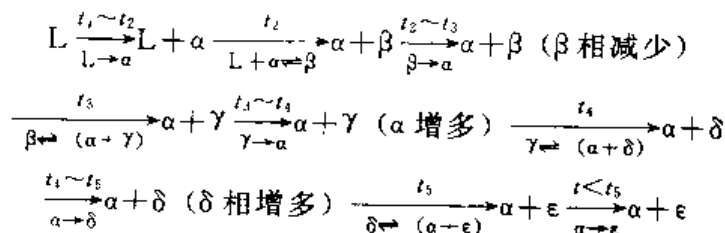


图 5-44 Cu-Sn 相图



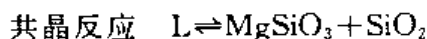
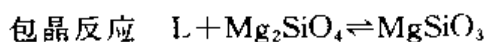
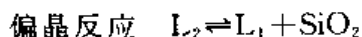
### 2. $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{SiO}_2$ 系相图

碱土金属硅酸盐中，特别是硅酸镁，早已进入陶瓷的生产中，图 5-45 是  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  系



相图。

图中有两个液相  $L_1$ 、 $L_2$ ，三个固相  $Mg_2SiO_4$ 、 $MgSiO_3$ 、 $SiO_2$ 。有三个恒温反应：



### 3. $ZrO_2$ - $SiO_2$ 系相图

如图 5-46，图中有四个单相： $L$ 、 $\alpha$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $SiO_2$ ，其中  $\alpha$  相为以  $ZrO_2$  为基的固溶体，由  $Si^{4+}$  与  $Zr^{4+}$  等价置换而形成； $ZrSiO_4$ （锆莫石）是不稳定化合物。此系统有两个恒温反应：

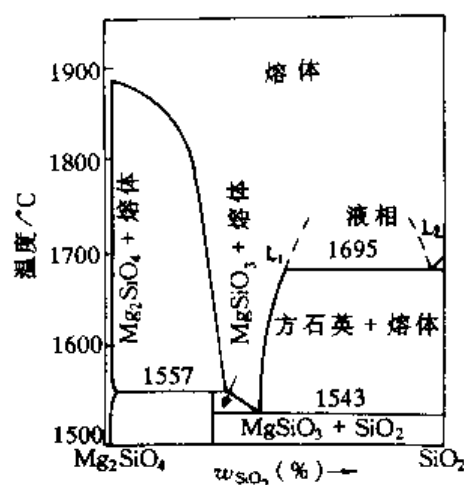
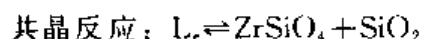
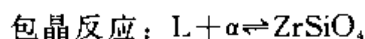


图 5-45  $Mg_2SiO_4$ - $SiO_2$  系相图

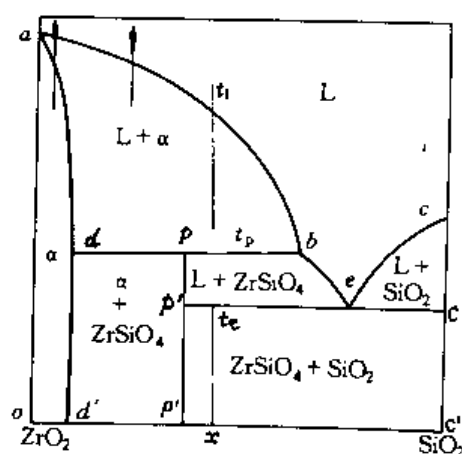


图 5-46  $ZrO_2$ - $SiO_2$  系统

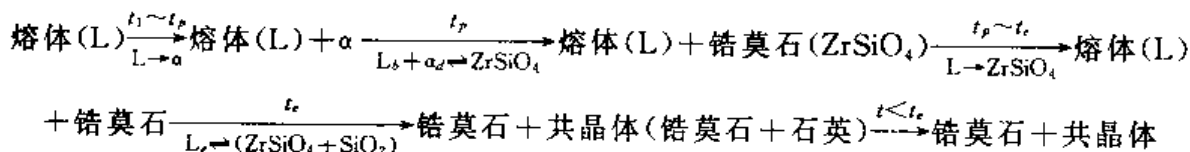
从图 5-46 中可以看出：

(1) 成分在  $o \sim d'$  范围内 只发生匀晶反应 ( $L \rightarrow \alpha$ )， $Si^{4+}$  等价置换  $Zr^{4+}$ ，形成以  $ZrO_2$  为基的固溶体。

(2) 成分在  $d \sim p$  范围内 高温从熔体中析出  $\alpha$ ，冷至  $t_p$  温度时为  $L_p + \alpha_d$ 。在温度  $t_p$  发生包晶反应  $L_p + \alpha_d \rightleftharpoons ZrSiO_4$ ，反应完成后有剩余  $\alpha$  相， $t_p$  温度以下的组成为  $\alpha + ZrSiO_4$ 。

(3) 成分在  $p \sim b$  范围内 高温从熔体中析出  $\alpha$ ，在  $t_p$  发生包晶反应  $L_p + \alpha_d \rightleftharpoons ZrSiO_4$ ，包晶反应完成后有残余熔体剩余，此时组织为  $(L + ZrSiO_4)$ 。在  $t_p \sim t_e$  温度范围内，熔体中不断析出  $ZrSiO_4$ （锆莫石）。至  $t_e$  温度时，熔体成分达  $e$  点，发生共晶反应  $L_e \rightleftharpoons (ZrSiO_4 + SiO_2)$ ，共晶反应完成后组织为：锆莫石 ( $ZrSiO_4$ ) + 共晶体 (锆莫石 + 石英)。

其过程如下：



若取成分为  $x$  ( $p < x < b$ )，则在  $t < t_e$  时的组织组成物相对量：

$$w_{\text{共晶}} = \frac{x - p'}{e - p'} \times 100\% ; w_{ZrSiO_4} = \frac{e - x}{e - p'} \times 100\%$$

相的相对量:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{x-p'}{c'-p'} \times 100\% ; w_{\text{ZrSiO}_4} = \frac{c'-x}{c'-p'} \times 100\%$$

### 三、铁-碳合金相图

钢铁材料是目前乃至今后很长一段时间内, 人类社会中最重要金属材料。工业上把铁-碳二元系中碳的质量分数小于 2.11% 的合金称为钢; 而把大于 2.11% 的铁-碳合金称为铸铁。工业用钢和铸铁除铁、碳元素外还含有其他组元。为了研究上的方便, 可以有条件地把它看成二元合金, 在此基础上再考虑所含元素的影响。

铁-碳合金相图是研究铁-碳合金的重要工具, 从第一张铁-碳平衡相图发表距今已有百余年, 在此期间, 世界各国的金属学工作者采用各种方法对这一相图进行愈来愈精确的测定和校核, 以致在不同的书刊中, 由于出版或引用年代的不同, 使这一相图中的某些参数会互有差异。

铁-碳合金中的碳有两种存在形式: 在通常情况下是形成化合物  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 但在特殊情况下也可形成石墨相。当碳以  $\text{Fe}_3\text{C}$  的形式存在时, 可以把  $\text{Fe}_3\text{C}$  看作一个组元, 此时的铁-碳相图称为  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  系相图; 当碳以石墨形式存在时, 铁-碳相图称为铁-石墨相图。由于石墨相的吉布斯自由能较  $\text{Fe}_3\text{C}$  相低, 所以前者称为介稳系相图; 后者为稳定系相图。

铁-碳系的介稳与稳定平衡相图往往被叠绘在同一坐标中, 图 5-47 就是将两个相图叠在一起的所谓铁-碳“双重”相图。图中实线表示按介稳态转变的  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图; 虚线表示按稳态转变的稳定系铁-石墨相图。此部分内容只讨论  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图。

#### 1. 铁-碳合金的组元与基本相

(1) 纯铁 铁属过渡族元素。在 101.325kPa 下于 1538°C 熔化, 2740°C 气化。

固态铁, 在不同温度范围具有不同的晶体结构 (多型性): 1394~1538°C 为体心立方结构, 称为  $\delta\text{-Fe}$ ; 912~1394°C 为面心立方结构, 称为  $\gamma\text{-Fe}$ ; 912°C 以下为体心立方结构, 称为  $\alpha\text{-Fe}$ , 它是铁磁性的。

铁是组成各种各样钢铁材料的基本元素, 所以有时把所有钢铁材料称为铁基合金,

一般所谓的纯铁, 多少总含有微量的碳和其他杂质元素。纯铁的力学性能因其纯度及晶粒大小的不同而差别很大, 其大致范围如下

屈服强度 ( $\sigma_{0.2}$ ): 100~170MPa

抗拉强度 ( $\sigma_b$ ): 180~270MPa

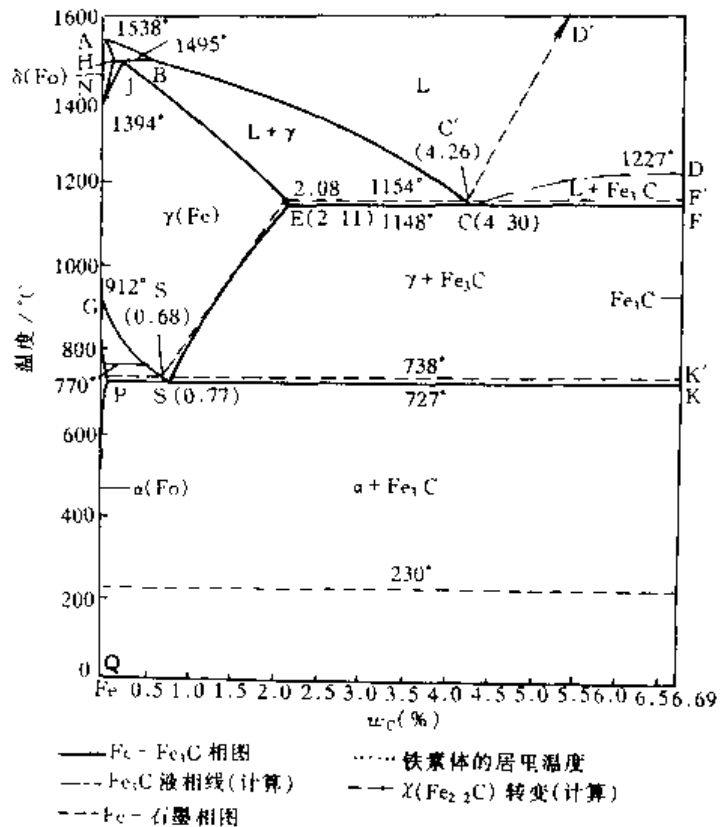


图 5-47 铁-碳相图

伸长率 ( $\delta$ ): 30%~50%

断面收缩率 ( $\psi$ ): 70%~80%

冲击韧度 ( $\alpha_K$ ): 160~200J/cm<sup>2</sup>

硬度 HBS: 50~80

纯铁的塑性韧性好, 但强度硬度低, 很少用作结构材料。由于纯铁具有高的磁导率, 故可用于要求软磁性的场合。

(2)  $\text{Fe}_3\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{C}$  称为渗碳体, 是铁与碳形成的间隙化合物, 其  $w_c$  为 6.69%, 是 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  系中的组元, 又是铁碳合金中的重要基本相。

渗碳体属正交晶系, 晶体结构十分复杂 (如图 5-48a)。渗碳体的硬度很高 (约 800HBW), 可以刻划玻璃, 但塑性很差 ( $\delta \approx 0, \psi \approx 0, \alpha_K \approx 0$ )。但它被塑性良好的基体所包围时, 在三向压缩应力下, 仍可表现出一定的塑性。渗碳体在低温时略有铁磁性, 此铁磁性在 230°C 以上消失。根据理论计算结果, 渗碳体的熔点为 1227°C。

由于渗碳体是介稳定化合物, 当条件适当时, 它将按下式分解:  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$  这样分解出来的单质状态的碳称为石墨碳。石墨的晶体结构见图 5-48b。

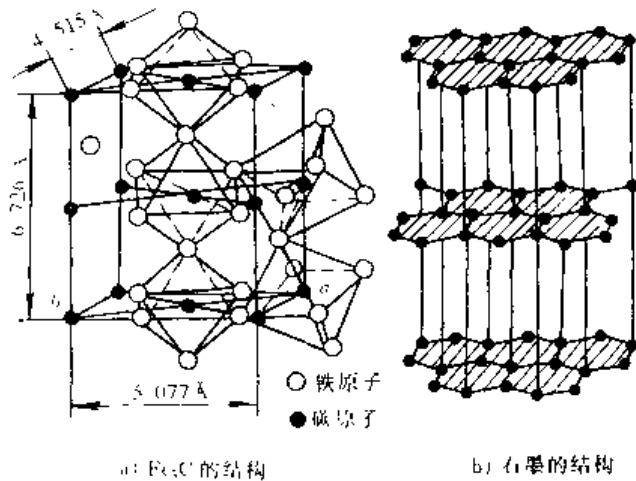


图 5-48  $\text{Fe}_3\text{C}$  及石墨的结构

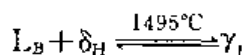
(3) 铁碳合金相 铁与碳组成的重要合金相有铁素体、奥氏体、渗碳体及石墨相。碳溶于  $\alpha$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 中而形成的间隙固溶体称为铁素体, 具有体心立方结构, 分别用  $\alpha$  (或 F) 及  $\delta$  表示; 碳溶于  $\gamma$ -Fe 中而形成的间隙固溶体称为奥氏体, 具有面心立方结构, 以  $\gamma$  (或 A) 表示。

## 2. Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$ 相图介绍

图 5-47 为 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  相图, 相图中各特性点的温度、成分及意义示于表 5-7 中。各特性点的符号是国际通用的, 不能随意更换。

图中 ABCD 为液相线, AHJECF 为固相线。整个相图中有三个恒温转变。

(1) 包晶转变 在 HJB 水平线 (1495°C) 发生包晶反应:



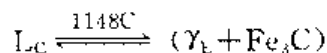
即在 1495°C 的恒温下  $w_c$  为 0.53% 的液相与  $w_c$  为 0.09% 的  $\delta$  铁素体发生反应, 生成  $w_c$  为 0.17% 的奥氏体。完全包晶反应时, 由杠杆定律可算得:

表 5-7 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  相图中各主要点的温度、含碳量及意义

点的符号	温度/°C	含碳量 $w_c$	说 明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53%	包晶反应时液态合金的浓度
C	1148	4.30%	共晶点, $L_C \rightleftharpoons \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$
D	1227	6.69%	渗碳体熔点 (计算值)
E	1148	2.11%	碳在 $\gamma$ -Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69%	渗碳体
G	912	0	$\alpha$ -Fe $\rightleftharpoons$ $\gamma$ -Fe 同素异构转变点 ( $A_3$ )
H	1495	0.09%	碳在 $\delta$ -Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17%	包晶点, $L_B + \delta_H \rightleftharpoons \gamma_J$
K	727	6.69%	渗碳体
N	1394	0	$\gamma$ -Fe $\rightleftharpoons$ $\delta$ -Fe 同素异构转变点 ( $A_4$ )
P	727	0.0218%	碳在 $\alpha$ -Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77%	共析点, $\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$
Q	室温	0.0008%	碳在 $\alpha$ -Fe 中的溶解度

$$\frac{w_{L_F}}{w_{\delta_H}} = \frac{0.17 - 0.09}{0.53 - 0.17} \times 100\%$$

(2) 共晶反应 ECF 线 (1148°C) 是共晶反应线。含碳量在 E~F ( $w_C$  为 2.11%~6.69%) 之间的铁碳合金均要发生共晶转变:

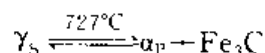


转变产物是奥氏体和渗碳体的机械混合物, 称为莱氏体, 用  $L_d$  表示。 $L_d$  中奥氏体及渗碳体的相对量比值为

$$\frac{w_{\gamma_E}}{w_{\text{Fe}_3\text{C}}} = \frac{6.69 - 4.3}{4.3 - 2.11} \times 100\%$$

莱氏体中的渗碳体称为共晶渗碳体。

(3) 共析反应 在 PSK (727°C) 发生共析转变:



共析转变产物称为珠光体, 用符号 P 表示。PSK 线称为共析反应线, 常用符号  $A_1$  表示。从图中可以看出, 凡是  $w_C$  大于 0.0218% 的铁-碳合金都将发生共析转变。

经共析转变形成的珠光体是片层状的, 组织中的渗碳体称为共析渗碳体。渗碳体与铁素体含量的比值:

$$\frac{w_{\text{Fe}_3\text{C}}}{w_\alpha} = \frac{0.77 - 0.0218}{6.69 - 0.77} \times 100\% \doteq \frac{1}{8}$$

此外, Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图上还有几条重要的固态转变线

(4) GS 线 GS 线又称  $A_3$  线, 它是在冷却过程中, 由奥氏体析出铁素体的开始线, 或加热时铁素体全部溶入奥氏体的终了线。

(5) ES 线 ES 线是碳在奥氏体中的固溶度曲线。此温度线常称  $A_{cm}$  线。当温度低于此线时, 奥氏体中将析出  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 称为二次渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}_2$ , 以区别从液相中经 CD 线析出的一次渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}_1$ 。

(6) PQ 线 PQ 线是碳在铁素体中的固溶度曲线。碳在铁素体中的最大固溶度, 在 727°C 时  $w_C$  为 0.0218%, 600°C 时降为 0.008%, 300°C 时约为 0.001%, 因此铁素体从 727°C 冷却下来时, 也将析出渗碳体, 称为三次渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}_3$ 。

图中 MO 线 (770°C) 表示铁素体的磁性转变温度, 230°C 水平线表示渗碳体的磁性转变温度。

### 3. 铁-碳合金的平衡结晶过程及组织

为了讨论方便, 先将铁-碳合金进行分类。通常按有无共晶反应将其分为碳钢和铸铁两大类, 即  $w_C$  大于 2.11% 为铸铁;  $w_C$  小于 2.11% 的为碳钢 ( $w_C$  小于 0.0218% 的为工业纯铁)。按 Fe-Fe<sub>3</sub>C 系结晶的铸铁, 因其断口呈白亮色, 称为白口铸铁。

在工程上, 按组织特征又将其细分为七种类型, 所划分出的各类铁-碳合金的名称、含碳量范围以及室温平衡组织见表 5-8。

现从每一类中选择一个合金来分析其平衡转变过程和室温组织。

表 5-8 铁-碳合金的分类

总 类	分类名称	$w_c$ (%)	室 温 平 衡 组 织
铁	工业纯铁 <sup>①</sup>	$<0.0218$	铁素体；或者铁素体+三次渗碳体
钢	亚共析钢	$0.0218 \sim 0.77$	先共析铁素体+珠光体
	共析钢	$0.77$	珠光体
	过共析钢	$0.77 \sim 2.11$	先共析二次渗碳体+珠光体
铸铁	亚共晶铸铁	$2.11 \sim 4.30$	珠光体+二次渗碳体+莱氏体
	共晶铸铁	$4.30$	莱氏体
	过共晶铸铁	$4.30 \sim 6.69$	一次渗碳体+莱氏体

① 有时把工业纯铁也归于钢类。

(1) 含碳  $w_c=0.01\%$  的合金（工业纯铁） 此成分的合金在相图上的位置示于图 5-49 中 ①。结晶过程如下：

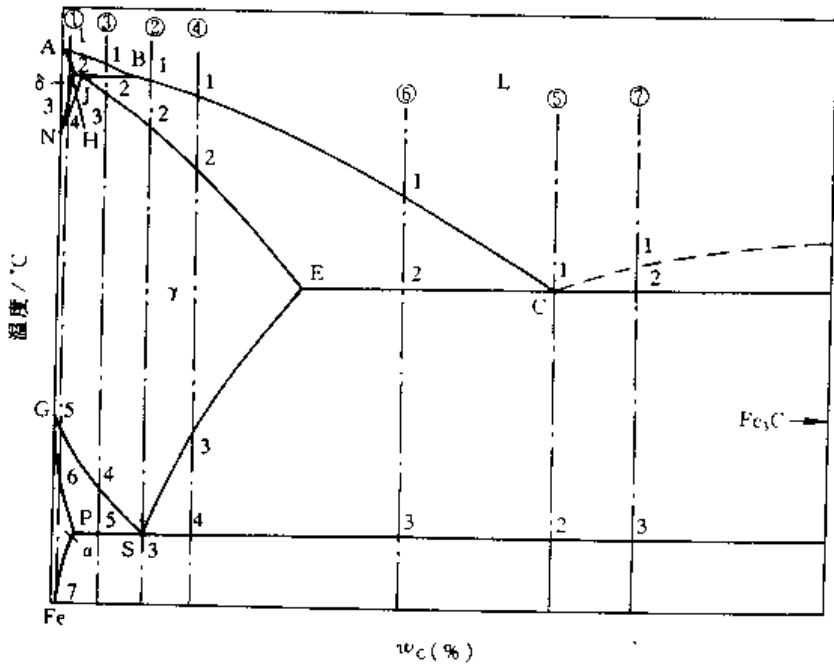
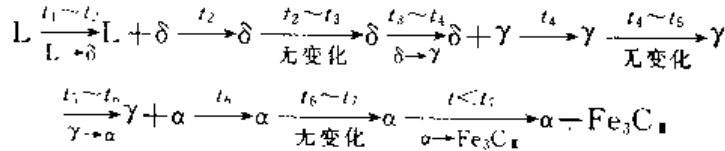


图 5-49 典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

从以上结晶过程可以看出，合金由液相完全转变为  $\delta$  相后，随温度下降固溶体发生了两次同素异构转变，即冷至  $t_3$  温度时，开始发生  $\delta \rightarrow \gamma$  的同素异构转变，这一转变过程中奥氏体 ( $\gamma$ ) 通常在  $\delta$  相的晶界上形核，然后长大 (见图 5-50)。这一过程在  $t_4$  温度结束。冷到  $t_5 \sim t_6$  温度间又发生同素异构转变  $\gamma \rightarrow \alpha$ ，至  $t_6$  时全部转变为铁素体  $\alpha$ 。冷至  $t_7$  时，铁素体已呈饱和状态。温度低于  $t_7$ ，将从铁素体中析出  $Fe_3C$ 。在缓慢冷却条件下，这种渗碳体以断续网状沿铁素体晶界析出 (见图 5-51)。

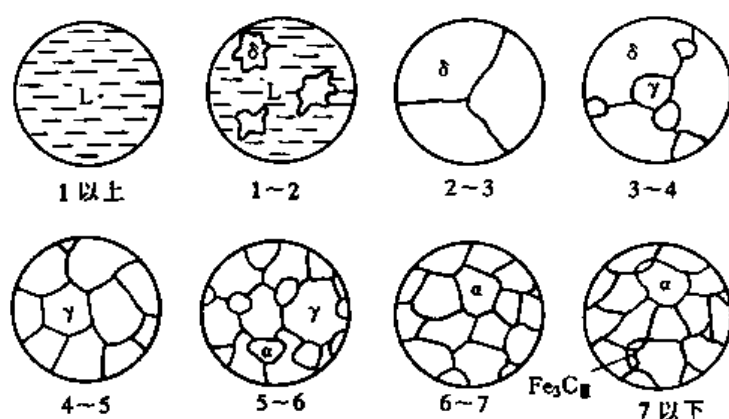


图 5-50  $w_C=0.01\%$  的工业纯铁  
结晶过程示意图

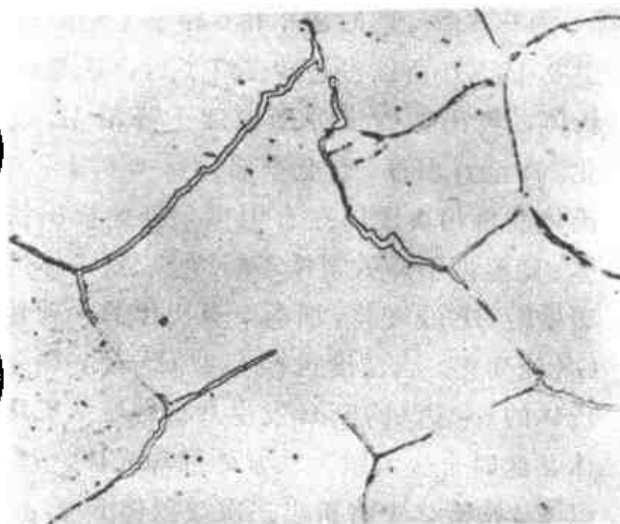


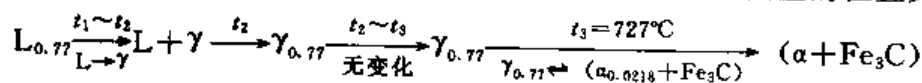
图 5-51 铁素体晶粒及沿晶界析出的  
网状三次渗碳体 500X

此成分的合金在室温时析出的  $Fe_3C$  量可由杠杆定律求得：

$$w_{Fe_3C} = \frac{0.01-0}{6.69-0} \times 100\% \approx 0.15\%$$

以上计算中将铁素体在室温时的碳含量以零计。

(2)  $w_C=0.77\%$  的合金（共析钢） 此合金在相图上的位置见图 5-57 中②。其结晶过程：



即合金经匀晶转变全部成为奥氏体后，于  $727^\circ C$  的恒温下发生共析转变，转变产物为珠光体 P，呈片层状两相的机械混合物（见图 5-52）。珠光体中层片状的  $Fe_3C$ ，经适当的退火处理后，可呈球粒状分布在铁素体基体上，称为球状（或粒状）珠光体，见图 5-53。

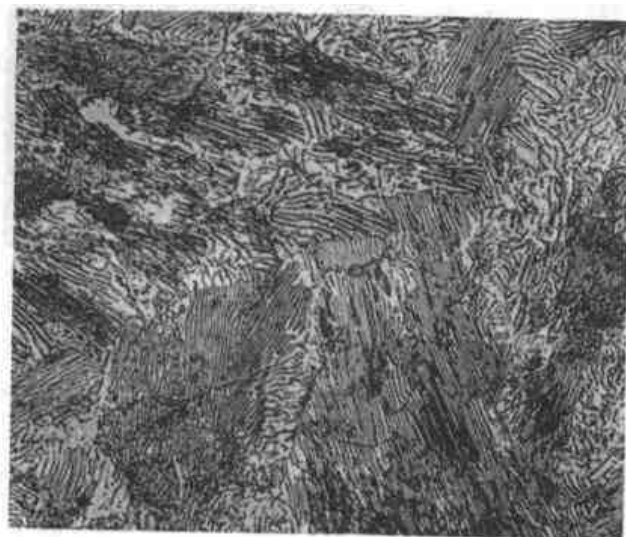


图 5-52 共析钢片状珠光体 500X

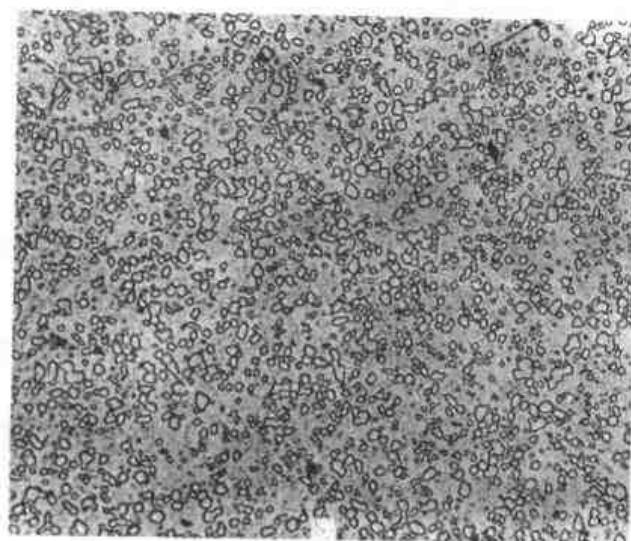


图 5-53 共析钢球化退火 1500X

球状珠光体（渗碳体颗粒分布在铁素体基体上）

(3)  $w_C=0.40\%$  的合金（亚共析钢） 合金在相图的位置见图 5-49 中③。合金在  $t_1 \sim t_2$  之间按匀晶转变析出  $\delta$  固溶体。冷至  $t_2$  时 ( $1495^\circ C$ )， $\delta$  固溶体的含碳量为  $w_C=0.09\%$ ，液相的

$w_C$  为 0.53%。此时液相和  $\delta$  相发生包晶转变  $L_{0.53} + \delta_{0.09} \Rightarrow \gamma_{0.17}$ 。由于合金的  $w_C (=0.40\%)$  大于 0.17%，所以包晶转变终了后，还有剩余的液相存在。从  $t_2 \sim t_3$  之间，液相不断结晶出奥氏体，奥氏体的成分随温度下降沿 JE 线变化。冷至  $t_3$  温度，合金全部为  $w_C = 0.4\%$  的奥氏体。单相奥氏体在  $t_4$  温度，开始析出铁素体。随温度下降铁素体不断增多，铁素体的含碳量沿 GP 线变化，而剩余奥氏体的含碳量沿 GS 线变化。当温度达  $t_5$  ( $727^\circ\text{C}$ ) 时，剩余奥氏体的  $w_C$  达 0.77%，发生共析转变成珠光体，此时合金组织为铁素体加珠光体。 $727^\circ\text{C}$  以下，铁素体中将析出三次渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}_3$ ，但数量很少，一般可以忽略。该合金室温时的组织为铁素体与珠光体。见图 5-54、5-55。

亚共析钢的  $w_C$  范围为 0.0218%~0.77%，所以缓冷到室温后的组织均由铁素体与珠光体组成。钢的含碳量越高，室温时珠光体的含量也越多（图 5-56）。



图 5-54  $w_C = 0.4\%$  碳钢的室温组织（铁素体和珠光体）

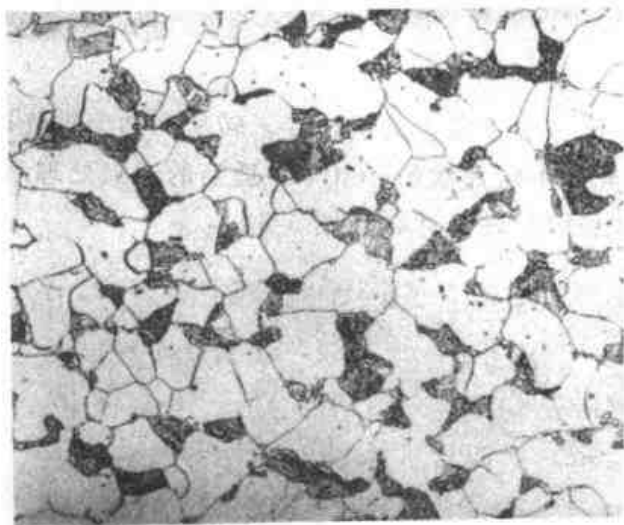


图 5-55  $w_C = 0.2\%$  的碳钢的室温组织 500×  
(铁素体+片状珠光体)

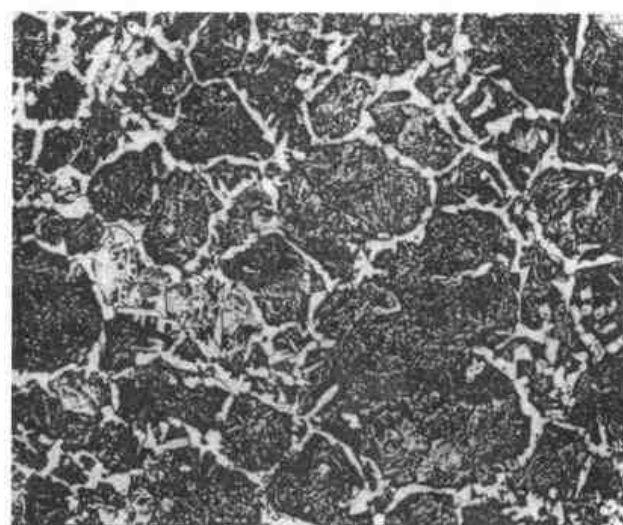


图 5-56  $w_C = 0.6\%$  的碳钢的室温组织 500×  
(铁素体呈网、块状分布(白色)+片状珠光体)

若设亚共析钢的含碳量为  $c$ ，利用杠杆定律可推出珠光体质量分数  $w_P$  的近似表达式：

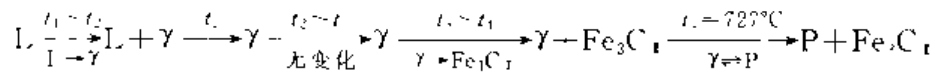
$$w_P = \frac{c - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100\% \approx \frac{c}{0.8} \quad (\text{近似取 P 的碳含量为 } w_C \approx 0.8\%)$$

利用上式可方便的估算出亚共析钢中珠光体的质量分数。若忽略珠光体与铁素体密度的差别，也可以根据组织中 P 所占的面积百分比，反推出亚共析钢的碳含量  $c$ 。

同样，合金中相的相对含量：

$$w_a = \frac{6.69 - c}{6.69 - 0.0218} \times 100\%; \quad w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{c - 0.0218}{6.69 - 0.0218} \times 100\%$$

(4)  $w_C$  为 1.2% 的合金 (过共析钢) 图 5-49 中④表示该合金在相图中的位置, 其结晶过程:



在过共析钢中, 由  $\gamma$  中析出的  $\text{Fe}_3\text{C}_1$  呈网状分布在奥氏体晶界上。727°C 发生共析转变后, 最后得到的室温组织为网状的二次渗碳体和珠光体 (见图 5-57)。二次渗碳体的量随含碳量增加而增加,  $w_C$  为 2.11% 时, 二次渗碳体的量达最大值:

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}_1} = \frac{2.11}{6.69} - \frac{0.77}{0.77} \times 100 = 22.6\%$$

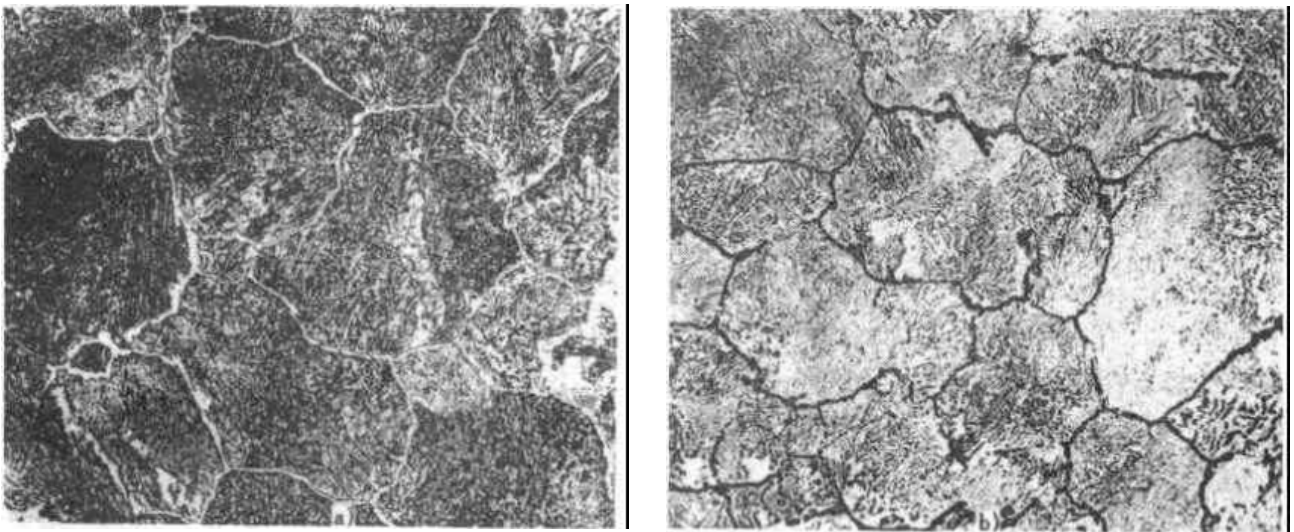
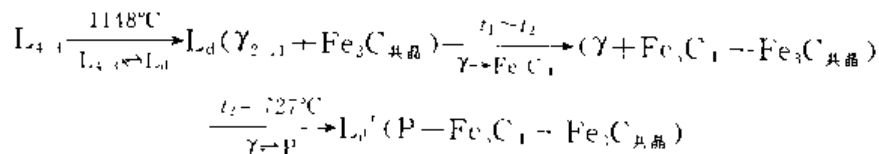


图 5-57  $w_C = 1.2\%$  的过共析钢缓冷后的组织 (500×)

a) 硝酸酒精浸蚀, 白色网状相为二次渗碳体, 暗黑色为珠光体

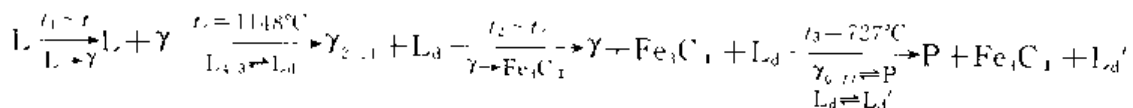
b) 苦味酸钠浸蚀, 黑色为二次渗碳体, 浅白色为珠光体

(5) 共晶白口铸铁 ( $w_C = 4.3\%$ ) 合金在相图中的位置见图 5-49 中⑤, 结晶过程如下:



共晶反应完成后, 随温度继续下降, 共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体, 它通常依附在共晶渗碳体上而无法分辨。727°C 时奥氏体转变为珠光体, 最后得到的组织由珠光体、二次渗碳体和共晶渗碳体组成, 此组织称为室温莱氏体, 用  $L_d'$  表示。室温莱氏体保留了高温莱氏体的形貌, 只是组成相奥氏体发生了转变。因此, 常将室温莱氏体亦称为低温莱氏体或变态莱氏体 (图 5-58)。

(6) 亚共晶白口铸铁 亚共晶白口铸铁的转变过程较为复杂, 以  $w_C$  为 3.0% 的合金 (如图 5-49 中⑥) 为例进行分析。结晶过程如下 (见图 5-59)





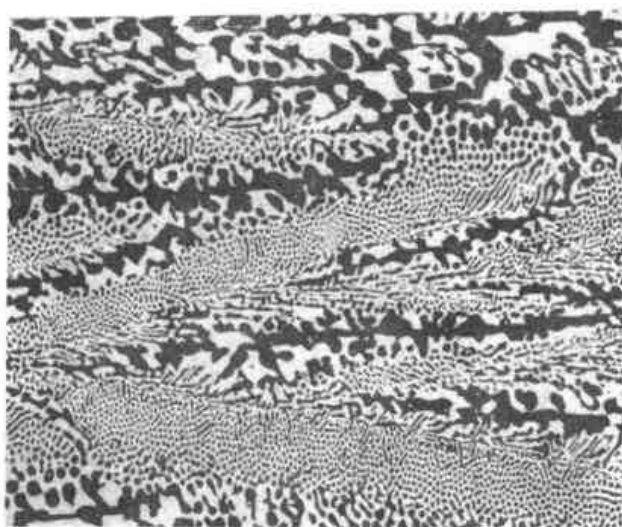


图 5-58 共晶白口铸铁的室温组织（白色基体是共晶渗碳体，黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体） 200×

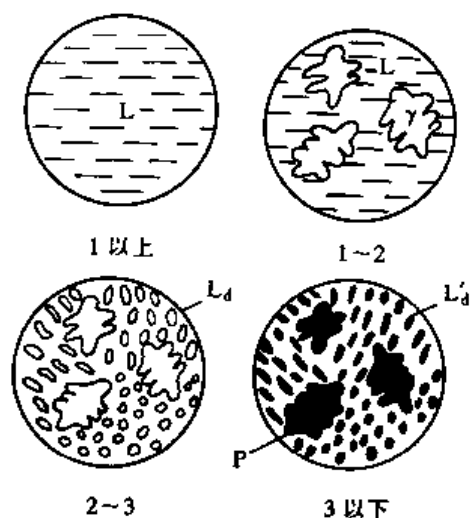


图 5-59  $w_C=3.0\%$  的白口铸铁结晶过程示意图

从上述结晶过程可以看出，亚共晶成分的铁-碳合金在结晶开始有一个先共晶奥氏体的析出过程，当温度降至  $1148^\circ\text{C}$  时合金分解成两部分，即  $w_C=2.11\%$  的奥氏体和  $w_C=4.3\%$  的液相。在随后冷却过程中： $w_C=4.3\%$  的液相在  $1148^\circ\text{C}$  发生共晶反应转变为莱氏体，然后在  $727^\circ\text{C}$  发生共析转变成为低温莱氏体  $L_d'$ ；而  $w_C$  为  $2.11\%$  的先共晶奥氏体，自  $1148^\circ\text{C}$  降温时，其成分沿 ES 线变化不断析出二次渗碳体，剩余奥氏体于  $727^\circ\text{C}$  发生共析转变成为珠光体，最后为  $P+Fe_3C_1$ 。合金的组织最终为  $P+Fe_3C_1+L_d'$ （图 5-60）。

根据杠杆定律计算该铸铁中组织组成物的质量分数：

$$w_{L_d'} = \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} \times 100\% = 40.6\%$$

$$w_P = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 46\%$$

$$w_{Fe_3C_1} = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 13.4\%$$

(7) 过共晶白口铸铁 以碳含量  $w_C=5.0\%$  的过共晶白口铁为例，其在相图中的位置如图 5-49 中⑥，结晶过程如下：

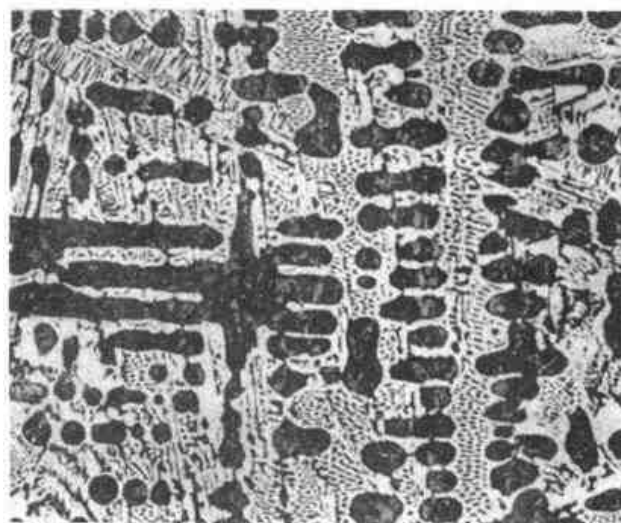
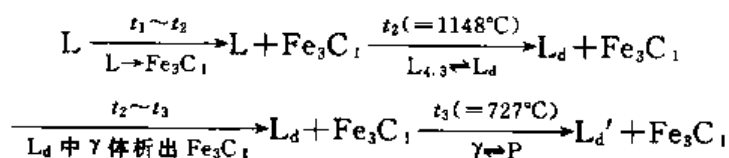


图 5-60 亚共晶白口铸铁在室温下的组织（黑色的树枝状组成体是珠光体，其余为莱氏体） 200×



响。亚共析钢随着含碳量增加,珠光体数量逐渐增多,因而强度、硬度上升,塑性与韧性下降;过共析钢除珠光体外,还出现了二次渗碳体,当 $w_c$ 不超过1%时,在晶界上析出的二次渗碳体一般还未形成连续网状,故对性能影响不大, $w_c$ 接近1%时强度达最高值。当 $w_c$ 超过1%以后,因二次渗碳体的数量逐渐增多而呈连续网状分布,则使钢的脆性大大增加,塑性很低, $\sigma_b$ 也随之降低。

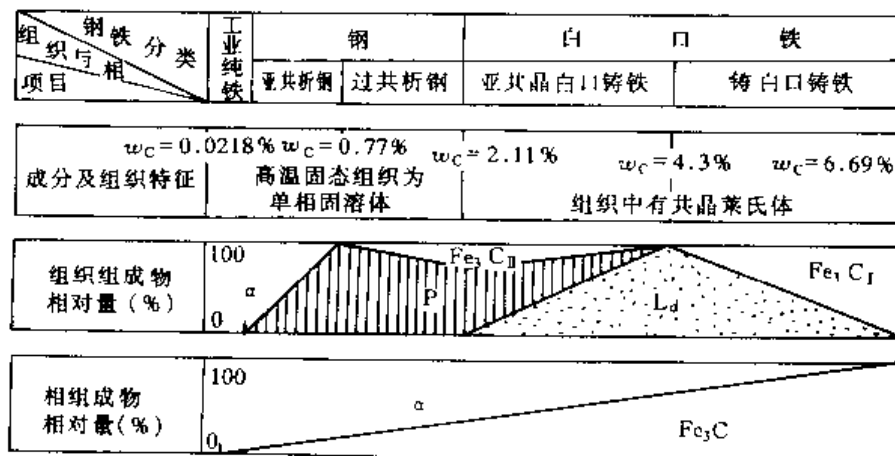


图 5-63 铁碳合金的成分与组织的关系

在白口铸铁中,由于含有大量渗碳体,故脆性很大,强度很低。含碳量对碳钢力学性能影响见图 5-64。

(3) 对可锻性的影响 钢的可锻性首先与含碳量有关。低碳钢的可锻性较好,随着含碳量的增加,可锻性逐渐变差。

奥氏体具有良好的塑性,易于塑性变形,具有良好的可锻性。因此钢材的始锻或始轧温度一般选在固相线以上  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  的单相奥氏体区内进行。终锻温度不能过低,以免钢材因温度过低而使塑性变差,导致在锻造变形过程中产生裂纹。

(4) 对流动性的影响 影响金属流动性的因素很多,其中最主要的是化学成分和浇注温度。

在化学成分中,碳对流动性影响最大。随着含碳量增加,钢的结晶温度间隔增大,流动性应该变差。但是,随含碳量的提高,液相线温度降低,因而,当浇注温度相同时,含碳量高的钢,因其液相线温度与钢液温度之差大,即过热度大,对钢液的流动性有利。所以,当浇注温度一定时,钢液的流动性随含碳量的提高而提高。

铸铁因其液相线温度比钢低,其流动性总是比钢好。共晶成分的铸铁因其结晶温度最低,同时又是在恒温下凝固,结晶的温度间隔为零,所以流动性最好。

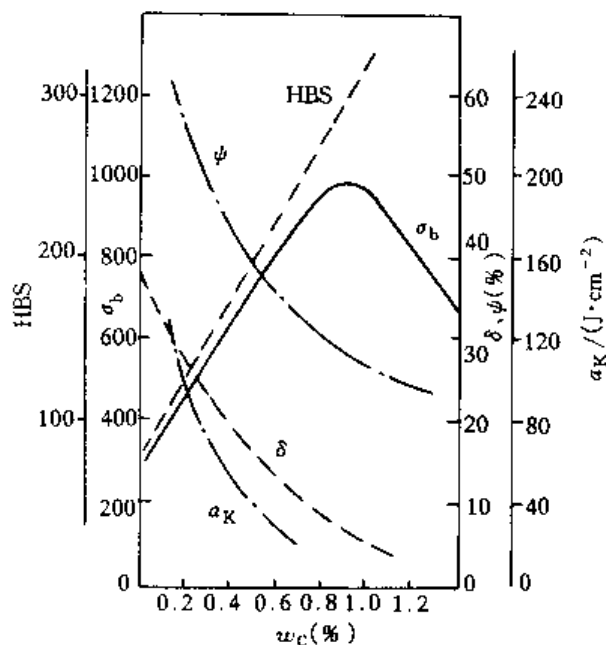


图 5-64 含碳量对平衡状态下  
碳钢力学性能的影响

### 5. 钢中的杂质元素及其对性能的影响

钢在冶炼过程中不可能除尽杂质, 所以实际使用的碳钢中除碳以外, 都含有  $w_{Si} \leq 0.4\%$ ,  $w_{Mn} \leq 0.8\%$ ,  $w_{S} \leq 0.07\%$ ,  $w_{P} \leq 0.09\%$  以及微量的气体元素氧、氮、氢。它们的存在会影响钢的质量和性能。

(1) 硅和锰的影响 硅和锰是炼钢过程中随脱氧剂而进入钢中, 或者由生铁残存下来。

硅在碳钢中的  $w_{Si} \leq 0.5\%$ 。硅增加钢液的流动性, 除形成非金属夹杂物外, 硅溶于铁素体可使钢的强度提高, 断面收缩率和冲击韧性下降不明显。但是, 当  $w_{Si}$  超过  $0.8\% \sim 1.0\%$  时, 则引起断面收缩率下降, 特别是冲击韧性显著降低。另外, 硅与氧的亲合力很强, 形成  $SiO_2$ , 在钢中以夹杂物形式存在, 影响钢的质量。

锰在碳钢中的含量一般为  $w_{Mn}$  小于  $0.8\%$ 。锰与硅一样, 可溶入铁素体引起固溶强化, 提高热轧碳钢的强度和硬度。对于镇静钢来说, 锰可以提高硅和铝的脱氧效果, 也可以同硫化合形成硫化锰, 从而在相当大程度上消除硫在钢中的有害作用。

(2) 硫的影响 一般说来, 硫是有害元素, 它主要来自生铁原料、炼钢时加入的矿石和燃料燃烧产物中的  $SO_2$ 。

硫只能溶于钢液, 而在固态铁中的溶解度极小。硫的最大危害是引起钢在热加工时开裂, 即产生所谓的热脆。造成热脆的原因是硫的严重偏析, 当结晶接近完成时, 钢中的硫几乎全部集中到枝晶之间的剩余钢液中, 并最后形成  $Fe+FeS$  共晶, 这种共晶一般呈离异形式存在, 即共晶中的  $FeS$  呈薄膜状剩留在晶界上。在热加工时 (加工温度一般为  $1150 \sim 1250^\circ C$ ), 由于  $Fe+FeS$  共晶熔化温度很低 ( $988^\circ C$ ) 而处于熔融状态, 从而导致加工时开裂。如果钢液中含氧量也比较高, 则形成熔点更低的  $Fe+FeS-FeO$  三相共晶 (熔点  $940^\circ C$ ), 这种共晶体对钢的危害更大。

在工业用钢中, 通过加入锰来避免形成  $FeS$ , 以防止热脆的发生。

硫的有益作用是可以提高钢的切削加工性能, 在易切削钢中,  $w_S$  为  $0.08\% \sim 0.2\%$ , 同时  $w_{Mn}$  为  $0.5\% \sim 1.2\%$ 。

(3) 磷的影响 一般而言, 磷是钢中的有害元素。它来源于矿石和生铁等炼钢原料。

磷在  $\alpha-Fe$  中的最大固溶度可达  $w_P = 2.55\%$  ( $1049^\circ C$ ), 故钢中的磷一般全部固溶于铁中。磷有较强的固溶强化作用, 它使钢的强度、硬度显著提高, 但剧烈降低钢的韧性, 特别是低温韧性, 称为冷脆。

在含碳量比较低的钢中, 磷的冷脆危害较小。在这种情况下可利用磷来提高钢的强度。例如有些国家的高磷钢,  $w_P$  为  $0.08\% \sim 0.12\%$ , 同时  $w_C$  小于  $0.08\%$ 。

另外, 磷在钢中有一些有益作用。如增加钢的抗大气腐蚀能力, 提高磁性, 改善钢材的切削性能, 减少热轧薄板的粘接等。

(4) 氧的影响 氧在钢中的溶解度很小, 几乎全部以氧化物的形式存在, 如  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$  等。含氧量对钢力学性能的影响, 实质上也就是氧化物夹杂对力学性能的影响, 影响程度与夹杂物的大小、数量、分布有关。钢中氧化物除使钢的塑性、韧性降低外, 也使钢的耐腐蚀性、耐磨性降低, 使冷冲压性能、锻造加工以及切削性能变坏。

(5) 氮的影响 钢中的氮是在冶炼时进入的。氮在  $\alpha-Fe$  中的溶解度在  $590^\circ C$  时达到最大, 约为  $0.1\%$  (体积分数), 在室温时则降为  $0.001\%$  以下, 当将含氮量较高的钢自高温较快地冷却, 铁素体中溶氮量达过饱和状态。如果将此钢材经冷变形后在室温放置或稍微加热, 氮

将逐渐以氮化物的形式沉淀析出,可使低碳钢的强度、硬度上升,但塑性、韧性下降,这种现象叫做机械时效或应变时效,对低碳钢的性能不利。

氮可以和低碳钢中的铌、钒、钛铝形成氮化物,有细化晶粒和沉淀强化的作用。

(6) 氢的影响 在冶炼过程中,钢液既可以由锈蚀含水的炉料带入氢,也可以从炉气中直接吸收氢。这些氢的一部分将残留在钢中。氢在铁中的溶解度很小(例如 900°C 在  $\alpha$ -Fe 中  $\varphi_{H_2}$  大约只有  $3 \times 10^{-4} \%$ )。它在钢中的含量一般很少,但对钢的危害却很大。表现在两个方面:一是溶入钢中使钢的塑性和韧性降低,引起所谓的氢脆;一是当氢从钢中析出(变成分子态的氢)时造成内部裂纹性质的缺陷,白点是这类缺陷中最突出的一种。

试验指出,氢对钢的屈服强度和抗拉强度没有明显影响。但是,随钢中氢含量的增加,钢的塑性(特别是断面收缩率)急剧降低。

## 第四节 相图的热力学基础

相图是描述系统中各相的平衡存在条件以及相与相之间平衡关系的一种简明的图解。系统的不同状态或各相都各有其稳定存在的成分、温度及压力范围,超过这个范围,就可能发生状态或相的转变,处于这个范围内,就呈稳定平衡,或相平衡。

系统中的相平衡与所有其他物理、化学中的平衡,如力平衡、热平衡、化学平衡一样,都遵从一般热力学规律。相图是以热力学为基础的。相图热力学理论对于指导相图的建立、正确理解分析和应用相图等方面具有十分重要的作用。

### 一、吉布斯自由能与成分的关系

当一个给定系统内发生任意无限小可逆变化时,系统内能变化可用如下通式描述:

$$du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dx_i \quad (5-9)$$

式中,  $\mu_i$  代表组元  $i$  的化学位,或称偏摩尔吉布斯自由能;  $x_i$  为组元  $i$  的摩尔分数。

由热力学基本理论可知,吉布斯自由能

$$G = H - TS = u + pV - TS \quad (5-10)$$

对式 (5-10) 取全微分

$$dG = du + pdv + Vdp - Tds - SdT \quad (5-11)$$

将式 (5-9) 代入式 (5-11) 得

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dx_i \quad (5-12)$$

此式即为组分可变体系的吉布斯自由能的微分式,是热力学的基本方程式。

当温度和压力恒定时,自由能主要受成分控制,成分对自由能的影响,当然也不外是通过成分对内能和熵的影响而起作用的。

下面以二元系为例,对此问题作一简单讨论。

当 A、B 两种金属组元混合而形成固溶体时,可引起自由能的变化。取热力学温度为  $T$ ,吉布斯自由能的改变值为:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5-13)$$

式中,  $\Delta G_m = G - G_0$ ,  $G_0$  为 A、B 金属组元混合前的吉布斯自由能总合,显然

$$G_0 = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B \quad (5-14)$$

式中,  $\mu_A^0$ 、 $\mu_B^0$  分别为 A、B 金属在  $T$  时的化学位;  $x_A$  及  $x_B$  分别为 A、B 金属组元的摩尔分数, 且  $x_A + x_B = 1$ 。

据 (5-13) 及 (5-14) 式得:

$$G = G_0 + \Delta G_m = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (5-15)$$

式中,  $\Delta S_m$  为混合熵, 即形成固溶体后系统熵的增量:

$$\Delta S_m = S_{AB} - S_A - S_B \quad (5-16)$$

式中,  $S_{AB}$  为固溶体的熵值,  $S_A$  及  $S_B$  分别为固溶前纯组元 A、B 的熵。由熵的统计热力学定义:  $S = k \ln W$ , 上式可写为

$$\Delta S_m = k (\ln W_{AB} + \ln W_A + \ln W_B) \quad (5-17)$$

式中,  $k$  为波尔兹曼常数;  $W_{AB}$  表示固溶体中  $N_A$  个 A 原子和  $N_B$  个 B 原子互相混合的任意排列方式的总数目。

$$W_{AB} = (N_A + N_B)! / (N_A! \cdot N_B!)$$

$$\ln W_{AB} = k \ln [(N_A + N_B)! / (N_A! \cdot N_B!)] \quad (5-18)$$

利用 Stirling 公式:  $\ln N! = N \ln N - N$  简化上式得

$$\begin{aligned} S_{AB} &= -(N_A + N_B) \cdot k \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \cdot \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \\ &= -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (5-19)$$

$R$  为气体常数,  $R = N \cdot k$ 。

由于  $W_A$  及  $W_B$  是同类原子的排列, 所以  $W_A = 1, \ln W_A = 0; W_B = 1, \ln W_B = 0$

将式 (5-19) 代入式 (5-15), 即得固溶体的吉布斯自由能表达式:

$$G = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Delta H_m \quad (5-20)$$

如果是理想溶体, 由于形成时没有热效应, 因而热焓的增量  $\Delta H_m = 0$ , 所以理想溶体的吉布斯自由能

$$G = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-21)$$

$\Delta H_m > 0$ , 为具有吸热效应的固溶体;  $\Delta H_m < 0$ , 为具有放热效应的固溶体。图 5-65 表示了三种情况固溶体的吉布斯自由能-成分曲线。对于  $\Delta H_m > 0$  的情况, 在某一温度范围内自由能-成分曲线出现两个极小值 (如图 5-65c), 说明此种固溶体有一定的溶解度间隙, 在两个极小值成分范围内的合金都要分解为两个成分不同的固溶体。

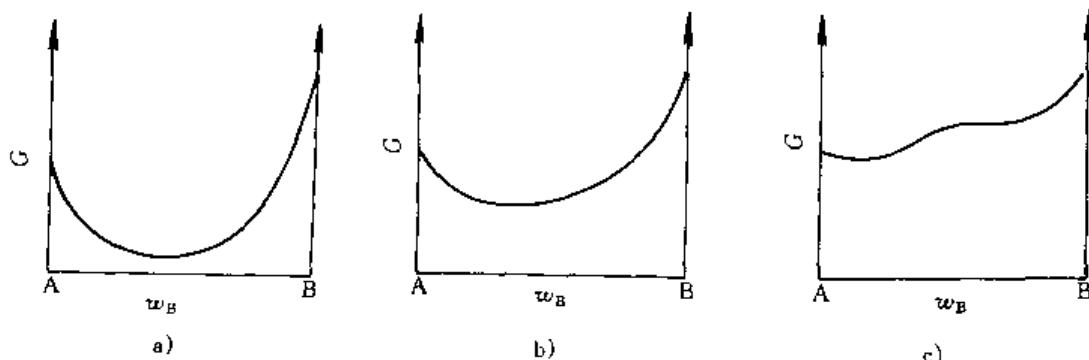


图 5-65 二元溶体的三种吉布斯自由能-成分曲线  
a)  $\Delta H_m < 0$  b)  $\Delta H_m = 0$  c)  $\Delta H_m > 0$

稀薄固溶体往往可以作为理想溶体来考虑。一般说来,在稀薄固溶体中,溶质的微量增加对内能的影响很小,但却可以使熵值显著增加。从式(5-19)中可以看出, $x_A$ (或 $x_B$ )等于0.5时混合熵最大,当 $x_A \rightarrow 0$ ( $x_B \rightarrow 1$ )或 $x_B \rightarrow 0$ ( $x_A \rightarrow 1$ )时,曲线的斜率很大(见图5-66),这意味着两组元间相互完全不溶解的情况是很难存在的,同时也说明了要想得到很纯物质是相当困难的。

## 二、克劳修斯-克莱普隆方程

设在一定温度和压力下,某物质处于两相平衡状态,若温度改变 $dT$ ,压力相应地改变 $dp$ 之后,两相仍呈平衡状态。根据等温定压下的平衡条件 $\Delta G=0$ ,考虑1mol物质吉布斯自由能变化,由于是平衡状态

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0, \text{ 即 } dG_2 = dG_1 \quad (5-22)$$

$$\text{按} \quad dG = -SdT + Vdp$$

应用式(5-22)得

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp \quad (5-23)$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5-24)$$

因为过程是在恒温恒压下进行

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (5-25)$$

代入(5-24)式得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5-26)$$

此式即为克劳修斯-克莱普隆方程,适应于任何物质的两相平衡体系。在一元系的 $p$ - $T$ 相图中, $\frac{dp}{dT}$ 表示每一条两相平衡曲线的斜率,其大小与 $\Delta H$ 及 $\Delta V$ 有关。 $\Delta H$ 可为蒸发热、熔化热或升华热, $\Delta V$ 为参加反应的相的摩尔体积差。

如果是从固相或液相过渡到气相,前者的体积与后者相比可以忽略,按气体方程式 $V=RT/p$ 代入式(5-26)得:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H}{RT^2}, \text{ 或 } \ln p = K - \frac{\Delta H}{RT}; \lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + C \quad (5-27)$$

式(5-27)即为蒸气压方程式,式中 $K$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 为积分常数。

液-固转变及晶体的多型性转变其体积变化 $\Delta V$ 远较固-气及液-气转变为小,所以前两种转变的两者平衡线的斜率要比后两者大得多,如图5-67中的 $BS_1$ 线和 $DS_2$ 线。

一般金属(除Bi、Sb外)凝固时, $\Delta V < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,按式(5-26), $\frac{dp}{dT} > 0$ ,可见增加压强可使金属的熔点升高。而

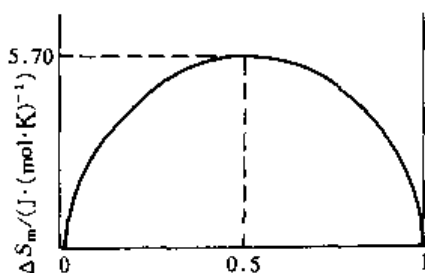


图 5-66 混合熵和浓度的关系

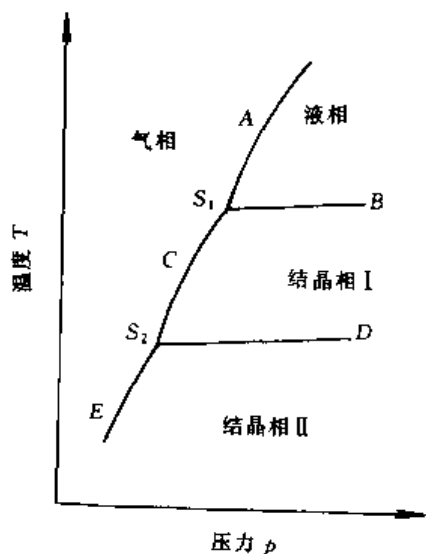


图 5-67 一元系统相图

冰例外, 冰熔化时  $\Delta V < 0$ , 而  $\Delta H > 0$ , 则  $\frac{dp}{dT} < 0$ , 在冰的  $p$ - $T$  图上反映为随压强增加而熔点下降, 滑冰时冰刀对冰而施加的较大压强, 可使冰在较低温度下熔化而起到润滑作用。

对于纯 Fe, 存在多型性 (同素异构) 转变, 如  $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  时,  $\Delta V < 0$ ; 而  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  时  $\Delta V > 0$ , 所以在 Fe 的  $T$ - $p$  图上 (图 5-12),  $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  的平衡线的斜率为正  $\left(\frac{dp}{dT} > 0\right)$ , 而  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  的平衡线斜率为负值  $\left(\frac{dp}{dT} < 0\right)$ 。

### 三、相平衡条件

#### 1. 化学位

化学位也称偏摩尔吉布斯自由能, 它是温度、压力、成分的函数。对于一个多组元多相系统, 组元  $i$  在相  $j$  中的化学位可用下式表示

$$\mu_i^{(j)} = \frac{\partial G_j}{\partial n_i} \quad (5-28)$$

式中,  $x_i$  为组元  $i$  的摩尔浓度;  $G_j$  为相  $j$  的吉布斯自由能。

化学位可视作某组元从某相中逸出的能力, 组元  $i$  在某相中化学位越高, 它向化学位较低的一相转移倾向越大, 当组元  $i$  在各相的化学位相等时, 即处于平衡状态。因此化学位可作为系统状态变化是否平衡或不可逆过程的一个判据。

对于二元系统, 若溶体的吉布斯自由能-成分曲线已知, 可采用切线法求取两个组元的化学位 (图 5-68), 如溶体的成分为  $x$ , 可过曲线上与此成分 ( $x$ ) 对应点作切线, 切线与纵轴的交点  $a$ 、 $b$  的吉布斯自由能值便是组元 A、B 在成分为  $x$  溶体中的化学位, 即

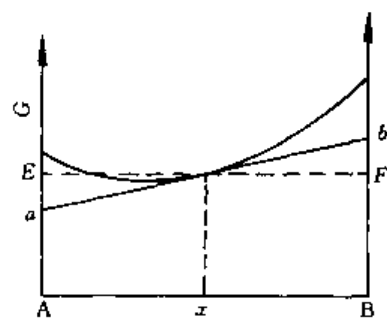


图 5-68 由切线求  $\mu_A$ 、 $\mu_B$

$$\begin{aligned} \mu_A &= G - x_B \frac{dG}{dx_B} = Aa \\ \mu_B &= G - x_A \frac{dG}{dx_A} = Bb \end{aligned} \quad (5-29)$$

#### 2. 相图中的相平衡

(1) 多相平衡条件 多组元系统中多相平衡的条件是, 任一组元在各相中的化学位相等;

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \cdots = \mu_i^{(k)} \quad (5-30)$$

式中, 上标为系统中相的编号。

这个结论容易理解, 如果组元在各相中的化学位不相等, 这个组元就会从化学位高的相中向化学位低的相发生迁移, 使系统的吉布斯自由能降低, 直到它在各相中的化学位相等为止。可见, 溶体中化学位梯度是物质迁移的驱动力。

#### (2) 一元系统的相平衡

1) 一元系统的两相平衡。根据相律  $f = C - P + 2$ , 一元系统两相平衡时, 自由度  $f = 1$ , 即温度和压力只能有一个可以独立变动, 所以一元系的两相平衡共存的关系, 在  $p$ - $T$  图上表现为一条曲线, 曲线的斜率  $\frac{dp}{dT}$  由克劳修斯-克萊普隆方程描述。

纯物质的两相平衡包括液(L)-固(S)平衡、固(S)-气(G)平衡、液(L)-气(G)平衡、固(S)-



固(S)平衡,如纯金属的铸造( $L \rightleftharpoons S$ )、气相沉积( $G \rightleftharpoons S$ )、液体的蒸发( $L \rightleftharpoons G$ )等。

2) 一元系统的三相平衡。一元系统三相平衡共存时,自由度  $f=0$ ,它只能存在于某一温度及压力下,只要温度或压力稍有偏离,就会迫使一个相甚至二个相消失,因此一元系统的三相平衡共存,在  $p$ - $T$  图上仅表现为一个点,即三相点,见图 5-69。

利用式(5-27)可以求出三相点的温度或方程中的其他参量。

**例题** 已知固态锌的蒸气压随温度变化可以用下式表示:

$$\lg p = -\frac{6850}{T} - 0.755 \lg T + 11.24$$

液态锌的蒸气压随温度变化为

$$\lg p = -\frac{6620}{T} - 1.255 \lg T + 12.34$$

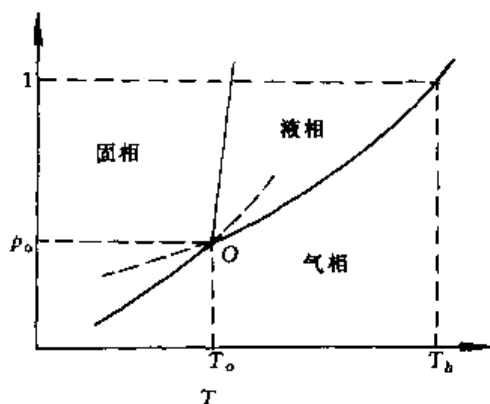


图 5-69 锌的相图

求液-固-气三相共存点的温度及压力。

**解:** 设压力为  $p_o$ 、温度为  $T_o$  时锌的液、固、气三相平衡共存,液-气及固-气两相平衡线交于一点  $O(p_o, T_o)$ 。

由于

$$\lg p_o = \lg p_o$$

(S-G)      (L-G)

$$\text{故} \quad -\frac{6850}{T_o} - 0.755 \lg T_o + 11.24 = -\frac{6620}{T_o} - 1.255 \lg T_o + 12.34$$

$$\text{即} \quad \frac{230}{T_o} + 1.1 = 0.5 \lg T_o$$

解得

$$T_o = 708\text{K}$$

将  $T_o = 708\text{K}$  代入液态、固态锌的蒸气压方程,即可算出三相点的气压值:

$$\lg p_o = -\frac{6850}{T_o} - 0.755 \lg T_o + 11.24 \approx -0.587$$

解得

$$p_o = \frac{0.2588}{760} \approx 3.4 \times 10^{-6} \text{MPa}$$

### (3) 二元系统的相平衡

1) 公切线法则。对于二元系统,若在等温恒压条件下处于两相( $\alpha$ 、 $\beta$ )平衡共存状态,根据化学位相等的要求,可对两个相的吉布斯自由能曲线作公切线(见图 5-70),公切线在两条曲线上切点所对应的坐标值,便是恒压下两个相在给定温度的平衡成分,即在两切点( $x_B^a$ 、 $x_B^b$ )之间成分范围内的二元合金,具有切点成分的相平衡共存时系统的吉布斯自由能最低,此即公切线法则。在切点处  $\mu_A^a = \mu_A^b$ ,  $\mu_B^a = \mu_B^b$ , 而且  $\frac{\partial G_a}{\partial x} = \frac{\partial G_b}{\partial x}$ 。

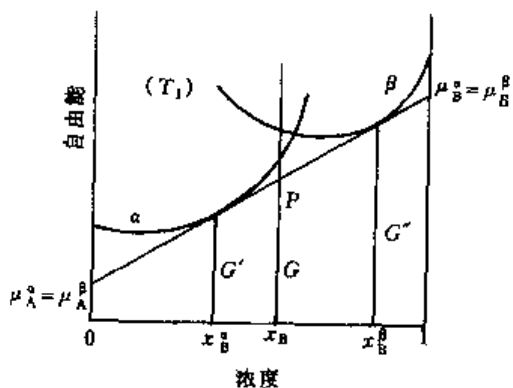


图 5-70 二元系的两相平衡

2) 二元系两相平衡。根据公切线法则,若体系处于两相平衡状态,两平衡相的吉布斯自由能曲线

的公切线上必有两个切点，在两切点成分范围内，系统处于两相平衡状态，组成两相混合物，此混合物的吉布斯自由能处于切线上，当成分在两切点间变动时，两平衡相的成分不变，只是其相对量作相应改变，并可由杠杆定律求得。

3) 二元系统的三相平衡。三相平衡共存的条件是公切线同时切于三个相的吉布斯自由能曲线。公切线上的三个切点分别对应三个平衡相的成分，如图 5-71。

如果系统存在有中间相，各相在某一温度下的吉布斯自由能曲线如图 5-72 所示。图 5-72a 所示的二元系除了固溶体  $\alpha$  相及  $\delta$  相外，还存在中间相  $\beta$ 、 $\gamma$ ，对这些吉布斯自由能成分曲线分别引公切线  $ab$ 、 $cd$ 、 $ef$ ，可把系统分为  $\alpha$ 、 $\alpha+\beta$ 、 $\beta$ 、 $\beta+\gamma$ 、 $\gamma$ 、 $\gamma+\delta$ 、 $\delta$  几个区域，表明此温度时，

随成分变化，其平衡相亦作相应的变化。如果中间相与接近于某一特定成分  $A_mB_n$  的化合物相似，此中间相的吉布斯自由能曲线具有很尖锐的极小值（图 5-72b）。

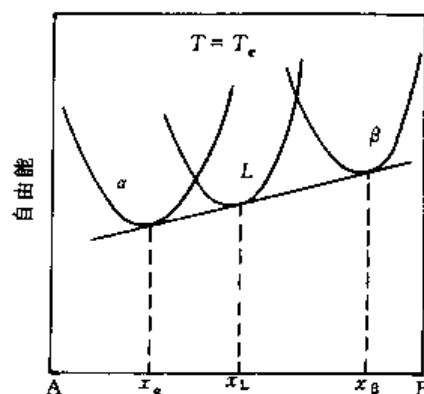


图 5-71 公切线法则的图示三相平衡

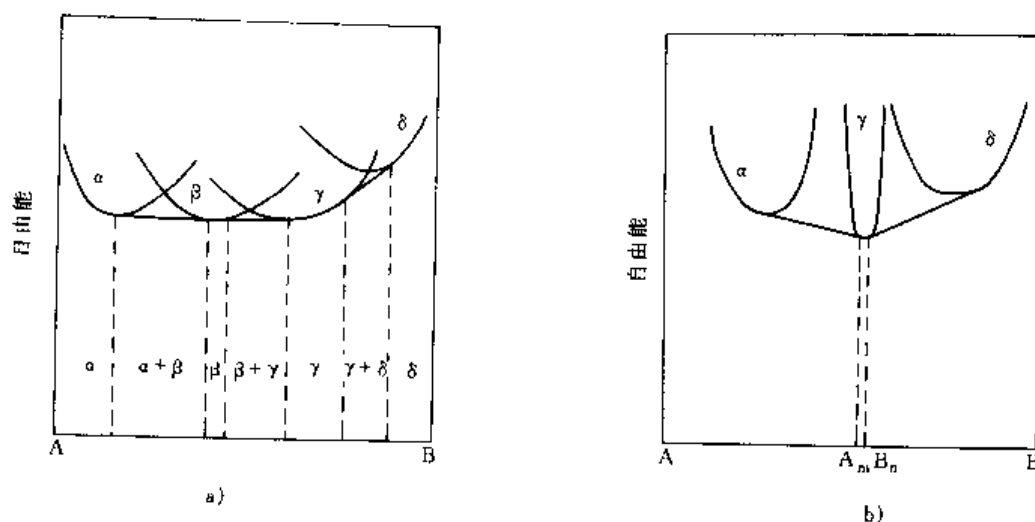


图 5-72 有中间相存在时的吉布斯自由能曲线

a) 中间相占有--定的浓度范围 b) 中间相具有固定不变的成分

#### 四、吉布斯自由能曲线与相图

图 5-73 示意地说明了吉布斯自由能曲线与匀晶相图的关系；图 5-74 及图 5-75 说明了吉布斯自由能曲线与共晶及包晶相图的关系。

图 5-76 是具有调幅分解的二元合金相图。所谓调幅分解是单相固溶体分解为两相混合物的一种特殊方式，其特殊之点是在这一分解过程中不需要新相的形核。

如图中所示，在  $T_c$  温度以上的任何温度单相固溶体的吉布斯自由能曲线都如图 5-73e 所示的简单 U 形。在  $T_c$  以下其吉布斯自由能曲线开始出现两个极小点，对此曲线作公切线，得到两个切点，如图 5-76c 中的  $a$ 、 $b$  点及图 5-76d 中的  $c$ 、 $d$  点。因此，在相图上形成了称为固溶度间隙的曲线  $cahbd$ ，固溶体在此曲线以下将分解为  $\alpha_1 + \alpha_2$  两相，见图 5-76e。图中的虚线  $ha'c'm$  及  $hb'd'n$  是不同温度下固溶体吉布斯自由能曲线的拐点  $\left(\frac{d^2G}{dx^2} = 0\right)$  的连线，称为调幅

曲线。在调幅曲线成分范围内，固溶体将自发的分离成两个结构相同而成分不同的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  两相，这种固溶体的分解不需成核阶段，可以说是一种自发的偏聚，即一部分为溶质原子的富集区，另一部分为原子的贫乏区。固溶体的这种分解方式即所谓的调幅分解。调幅分解区域是极小的，只有在电子显微镜下才能观察到。

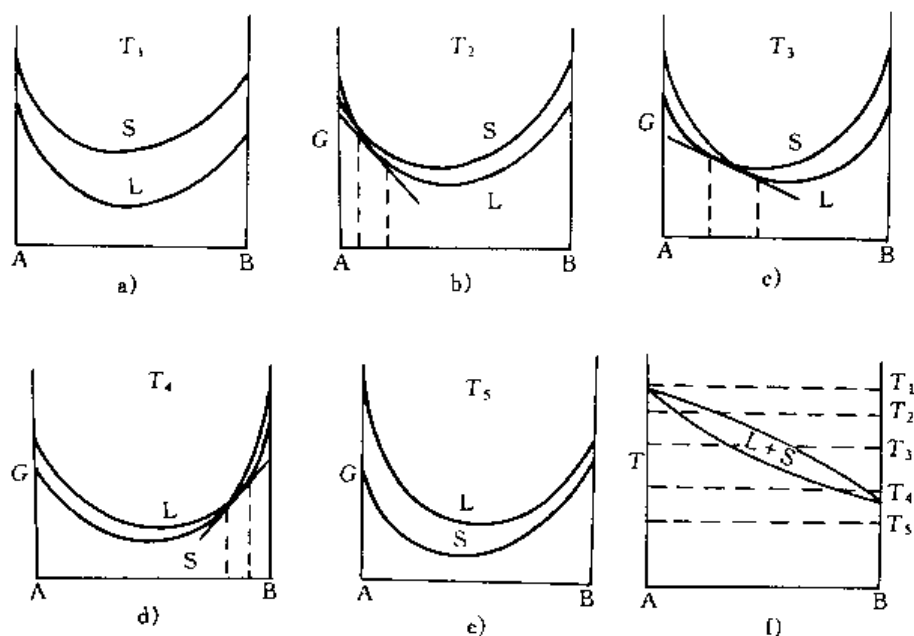


图 5-73 匀晶相图在五个不同温度下的吉布斯自由能曲线

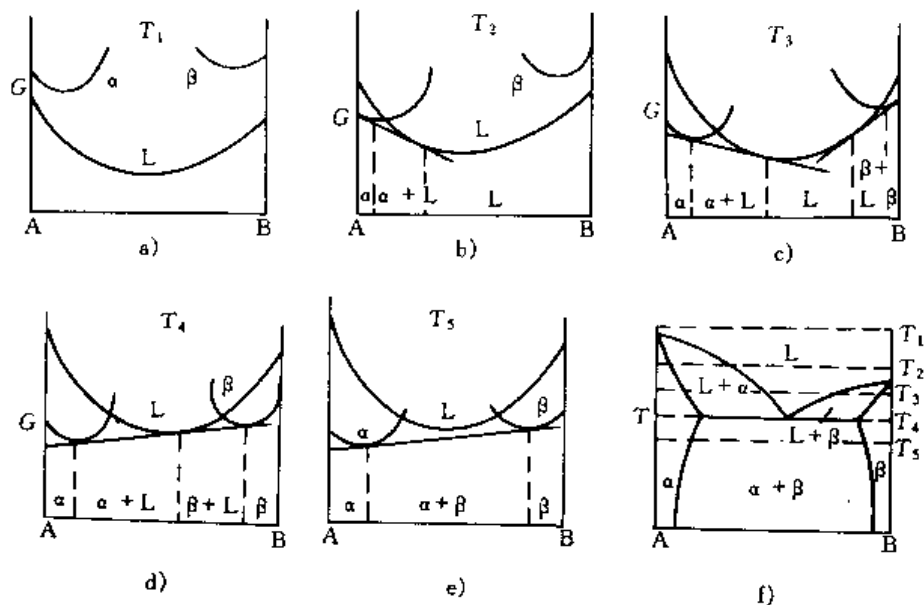


图 5-74 简单共晶相图的吉布斯自由能曲线图

若固溶体在固溶度间隙曲线  $cahbd$  及调幅曲线之间进行分解，分解过程则将按一般形核过程进行脱溶分解。可见固溶体在调幅线以内或以外分解时，其分解机理与分解产物的形态都具有不同的特点。

调幅分解发生在调幅线（拐点连线）以内的原因可以做如下解释。

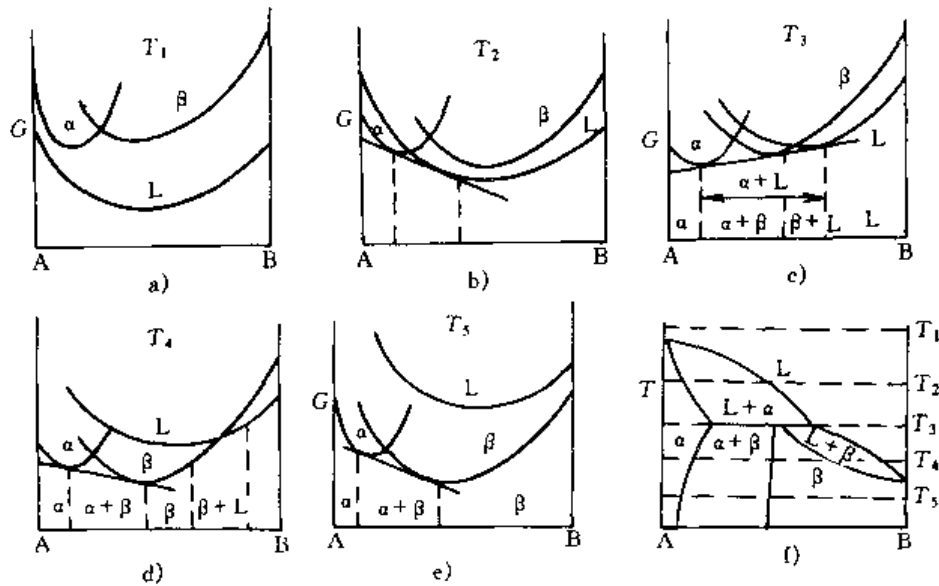


图 5-75 包晶相图的吉布斯自由能曲线图

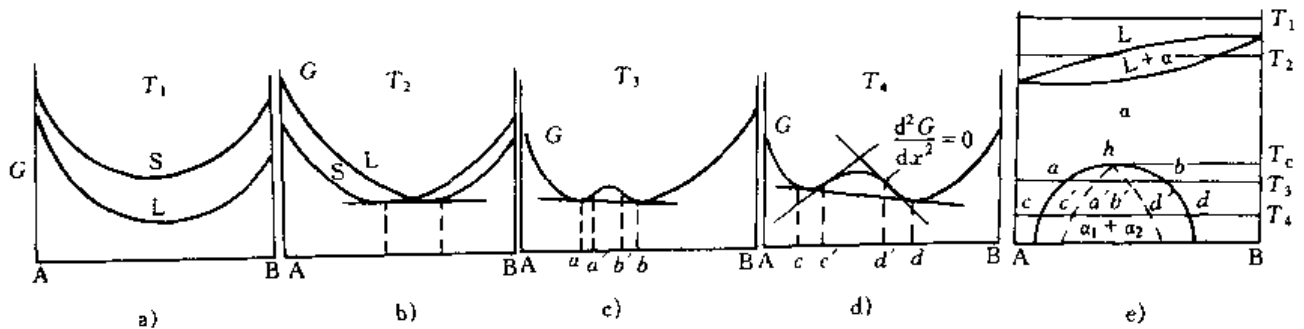


图 5-76 具有调幅分解的相图的吉布斯自由能曲线图

设固溶体  $\alpha$  的吉布斯自由能为  $G_\alpha$ ，成分为  $x$ ，在某温度下分解为成分为  $(x+\Delta x)$  的  $\alpha_1$  与成分为  $(x-\Delta x)$  的  $\alpha_2$  相，此时合金的总吉布斯自由能应为两相吉布斯自由能的平均值，故固溶体分解前后吉布斯自由能的变化为：

$$\Delta G = G_{\alpha_1, \alpha_2} - G_\alpha = \frac{1}{2} [G(x+\Delta x) + G(x-\Delta x)] - G_\alpha(x)$$

将上式按泰勒级数展开，取其前三项

$$\begin{aligned} \Delta G \approx \frac{1}{2} \left[ G(x) + \frac{dG}{dx}(\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2}(\Delta x)^2 + G(x) + \frac{dG}{dx}(-\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2}(-\Delta x)^2 \right] \\ - G_\alpha(x) = \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2} (\Delta x)^2 \end{aligned} \quad (5-31)$$

如在拐点以外切点以内区域（如图 5-76d）， $\frac{d^2G}{dx^2} > 0$ ，从式 (5-31) 可以看出  $\Delta G > 0$ ，说明任意小的成分起伏，都将使体系吉布斯自由能增高，此吉布斯自由能增量是固溶体分解为两相时所要克服的能垒，即形成稳定晶核的形核功，新相晶核一般在某些结构缺陷处（如位错、晶界等）形成。

但是，在调幅线以内， $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$ ， $\Delta G < 0$ ，即在此范围的合金，任意小的成分起伏都会使体系的吉布斯自由能下降，使母相不稳定，进行不具能垒的调幅分解，通过溶质的上坡扩散使浓度起伏区直接长大为新相。

## 第五节 三元系相图及其类型

含有三个组元的系统称为三元系统,或称三元系。如金属材料中的 Fe-C-Si、Fe-C-Cr、Al-Mg-Cu 三元系合金,以及  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、 $CaO \cdot Na_2O \cdot SiO_2$ 、三元系陶瓷。

三元系统与二元系统比较,组元数增加了一个。一般经验告诉我们,由于组元间的相互作用,不能简单地用二元系合金的性能来推断三元系合金的性能,因为组元间的作用往往不是加和性的;在二元系中加入第三组元后会改变原来组元间的溶解度,可能出现新的转变,产生新的组相。这些材料的组织、性能和相应的加工、处理工艺等通常都不等同于二元系合金。因此,要研究三元系材料的成分、组织和性能间关系,需要首先了解三元系相图。

对于二元系统,在恒压条件下只有两个独立参量:温度和成分,故二元相图是一个平面图形。对于三元系统,在恒压下有三个独立参量:温度和两个成分参数,所以三元相图是一个立体图形。构成三元相图主要应该是一系列空间曲面及依此所围成的空间区域,而不是二元相图中那些平面曲线。所以,与二元相图相比,三元相图的类型多而复杂,至今比较完整的相图只测出了十几种,更多的是三元相图中某些有用截面图和投影图。

本节主要介绍三元相图的一般概念,三元系的相反应类型;讨论三元相图的使用,着重于截面图和投影图以及常用的相反应类型的判断方法。

### 一、三元相图的表示方法

二元系统只有一个成分参数,因而只需一根直线坐标就可以表示二元系统的各种成分。三元系统有两个成分参数,故只能用浓度平面来表示三元系的成分。通常采用的有等边三角形、等腰三角形及直角坐标等表示。现分别讨论如下:

#### 1. 等边三角形法

取等边三角形 ABC,如图 5-77 所示。以其三个顶点表示三个纯组元;三个边各定为 100%,分别代表三个二元系 A-B、B-C 和 C-A 的成分;位于三角形内部的点代表三元系的成分。此三角形称为成分三角形或浓度三角形。

在等边三角形内任取一点  $x$ ,由  $x$  顺次引平行于各边的线段  $xa$ 、 $xb$  及  $xc$ ,则  $xa+xb+xc=AB=BC=CA$ 。因此,如果将各边定为 100%,那么,三个线段之和等于 100%,所以可以用线段  $xa$ 、 $xb$  及  $xc$  依次表示成分为  $x$  的材料(或相)中三个组元 A、B 和 C 的质量分数。另外,由图 5-77 可知,  $xa=Cc$ ,  $xb=Ba$ ,  $xc=Ab$ 。这样,也可以顺次从三角形三个边上的刻度直接读出三组元的百分数,但应特别注意三角形三个边上成分标注方向的一致性。例如,都采用逆时针方向(如图)或采用顺时针方向(此时由  $x$  点引出的三个线段的方向也要相应改变)。

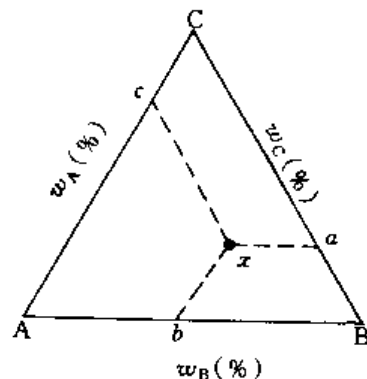


图 5-77 三元系浓度的标定

为了便于使用,在成分三角形内常画出平行于成分坐标的网格,如图 5-78a 所示,图中  $x$  点的成分为: A 组元的质量分数为 55%, B 组元为 20% 及 C 组元为 25%。

在上述成分三角形中有两类特殊意义的线:

(1) 平行于三角形某一边的直线 很容易证明,凡成分位于该线上的材料,它们所含的、

由这条边对应顶点所代表的组元量均相等，如图 5-78a 中  $ab$  线上的两种材料  $x_1$ 、 $x_2$  的 B 组元含量相等：

$$x_1b_1 = x_2b_2 = \cdots = x_nb_n$$

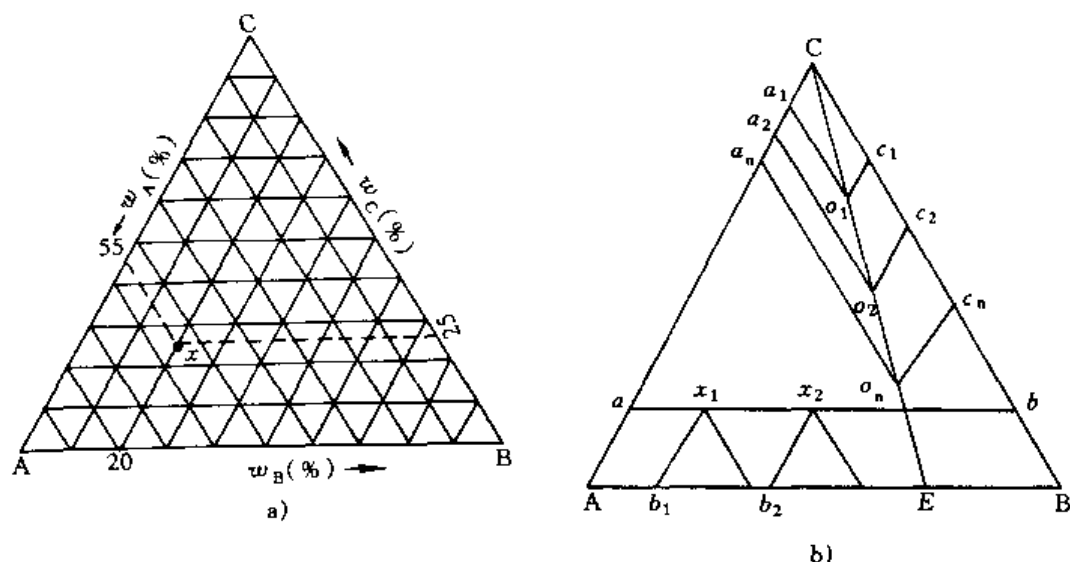


图 5-78 成分三角形中的两条特殊直线

a) 利用成分三角形网格标定合金  $x$  成分    b) 成分三角形中两条特殊直线

(2) 通过三角形顶点的任一直线 凡是成分位于该直线上的三元系材料, 它们所含的由另两个顶点所代表的两组元含量之比是一定值, 见图 5-78b 中  $CE$  线上的各种成分, 它们中的 A、B 两组元含量之比为一定数:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{O_1 C_1}{O_1 a_1} = \frac{O_2 C_2}{O_2 a_2} = \frac{O_n C_n}{O_n a_n}$$

这两类直线对分析相图和测定相图都有较重要的实际意义。

## 2. 等腰三角形法

上述等边三角形应用较广，其优点是成分标尺处处都是一致的。但当三元系中以两个组元（如 A、B）为主，而第三个组元（如 C）的浓度很低，这样，这些材料的成分必然落到浓度三角形 AB 边的一条狭长带上，应用起来诸多不便，为把这部分相图更清晰地表示出来，可将 AC 和 BC（C 点图上未标出，因在两边延长线上）、两条边按比例放大若干倍，成为一个等腰三角形，并取其中一部分（如图 5-79 所示的梯形）。在此等腰三角形上，成分的标示及组元质量分数的确定，可用与等边三角形相同的方法。

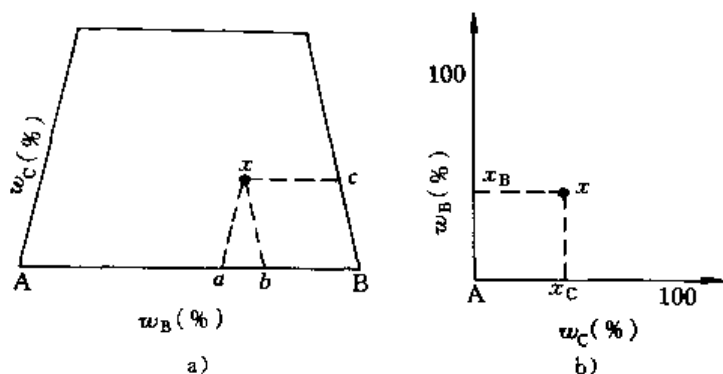


图 5-79 三元相图成分的其他表示方法

a) 等腰三角形法    b) 直角三角形法

79 的成分标示方式, 组元质量分数的确定方法也相应有所改变, 例如图中  $x$  点, 由  $x$  点作两腰平行线, 分别交底边于  $a$  和  $b$ , 组元 A、B 的成分  $x_A$ 、 $x_B$  分别以线段  $Ba$  和  $Ab$  来表示。而组元 C 的量为  $ba=100-Ba-Ab$ 。也可由  $x$  作底边的平行线交其一腰于  $c$ ,  $Bc$  为 C 组元的质

量分数,但需注意, $Bc$ 是经放大后的线段,虽其长度大于 $ba$ ,但两者表示的量是相等的,两线段长度之比 $Bc/ba=k$ , $k$ 可视为放大倍数。

### 3. 直角三角形法

当要研究的三元系统中是以一个组元为主(例如A组元),而其余两组元的浓度都相当低时,材料的成分点便靠近成分三角形的一个顶点,此时多采用直角三角形法,即直角坐标法,如图5-79b所示。

在直角三角形方法中,多以直角顶点代表主要组元A,而在其两邻边标出其余两组元的质量分数,成分的读法同一般直角坐标系。从100%中减去B、C组元的成分之和( $x_B+x_C$ ),即得A组元的质量分数。

## 二、三元相图的建立

三元相图的测定方法与二元相图相同,可用多种方法测定。

在垂直于浓度三角形的方向加一表示温度( $T$ )的坐标轴,便构成了三元相图的坐标框架,显然三元相图是一个三维图形。下而以金属材料为例简单讨论如下。

取三元系合金A-B-C, A、B、C为合金系的纯组元,浓度平面采用浓度三角形。在坐标框架中 $T=T_1$ 处取一平行于底面的平面,即等温截面(截面所处的温度为 $T_1$ )。配制足够多的不同成分的合金,全部加热至熔融液相,再缓慢冷至 $T_1$ 温度,并测定出各种成分的合金在 $T_1$ 温度时的状态,然后将测定结果绘入 $T_1$ 截面中,结果如图5-80a。

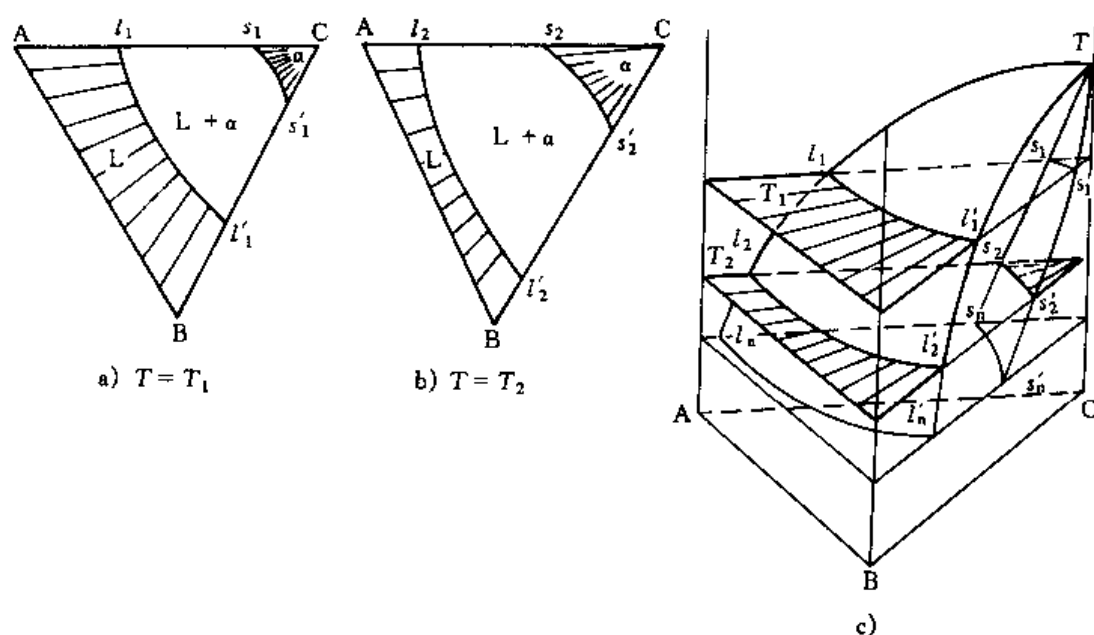


图 5-80 三元系相图的等温截面及相图建立的示意图

a)  $T=T_1$  b)  $T=T_2$  c) 相图建立

由图中可以看出,此三元合金系在 $T_1$ 温度下随成分不同出现三个相区:曲线 $s_1s'_1$ 右侧为固相 $\alpha$ 相区,曲线 $l_1l'_1$ 左侧为液相区,两曲线之间为 $L+\alpha$ 两相区。若另取一温度 $T_2$ 作等温截面,并利用相同方法,测定不同成分合金在此温度时的状态,得图5-80b,各相区的位置相对 $T_1$ 截面有所变化。

如若取足够多的等温截面 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ ... $T_n$ ,用同样方式绘制出各温度下三元系合金A-B-

C 的状态, 然后按温度高低顺序将这些等温截面叠加起来, 便得图 5-80c 所示三维图形。各等温截面图上相区的分界线  $l_1l_1'$ 、 $l_2l_2'$ ... $l_nl_n'$  及  $s_1s_1'$ 、 $s_2s_2'$ ... $s_ns_n'$  分别构成了图 5-80c 中的  $TL_nl_n'$  曲面及  $TS_ns_n'$  曲面, 这两个曲面称为一对共轭面。从图 5-80c 可以看出: 曲面  $TL_nl_n'$  以上为液相区, 曲面  $TS_ns_n'$  以下为固相  $\alpha$  区域, 两曲面所包围区域为两相  $L+\alpha$  区。

对照二元相图可知, 二元系相图上的曲线, 在多元相图上扩展为曲面; 二元相图中的相区 (二维), 在多元相图中成为一空间区域。

另外, 从相区接触规律式 (5-8) ( $n=C-\Delta P$ ) 可知, 对于三元系合金  $C=3$ , 当:

$\Delta P=1$  时,  $n=2$  即相邻相区为二维接触 (面接触), 即三元系中的单相区与两相区、两相区与三相区、三相区与四相区均为面接触。

$\Delta P=2$  时,  $n=1$  相邻相区为一维接触 (线接触), 即三元系中的单相区与三相区、两相区与四相区均为线接触。

$\Delta P=3$  时,  $n=0$  相邻相区为 0 维接触 (点接触), 三元系中以点相接触的相区只有单相区和四相区。

### 三、三元匀晶相图

#### 1. 相图分析

三元系统中, 若任意二组元在液态和固态都可以无限互溶, 那么它们组成的三元系也可以在液态无限互溶, 在固态形成三组元的无限固溶体。把三元系统中三个组元在液态和固态都无限互溶的三元相图叫做三元匀晶相图。具有匀晶转变的三元合金系有 Fe-Cr-V、Cu-Ag-Pb 等。

三元匀晶相图中有两个曲面, 即液相面和固相面。两个曲面相交于三个纯组元的熔点  $a'$ 、 $b'$  和  $c'$ , 这两个曲面把相图分为三个相区, 即液相面以上的液相区, 固相面以下的固相区, 以及两面之间的液相、固相平衡共存区。见图 5-81a、b 所示。三元匀晶相图的三个侧面, 即是 A-B、B-C、C-A 二元系的匀晶相图。

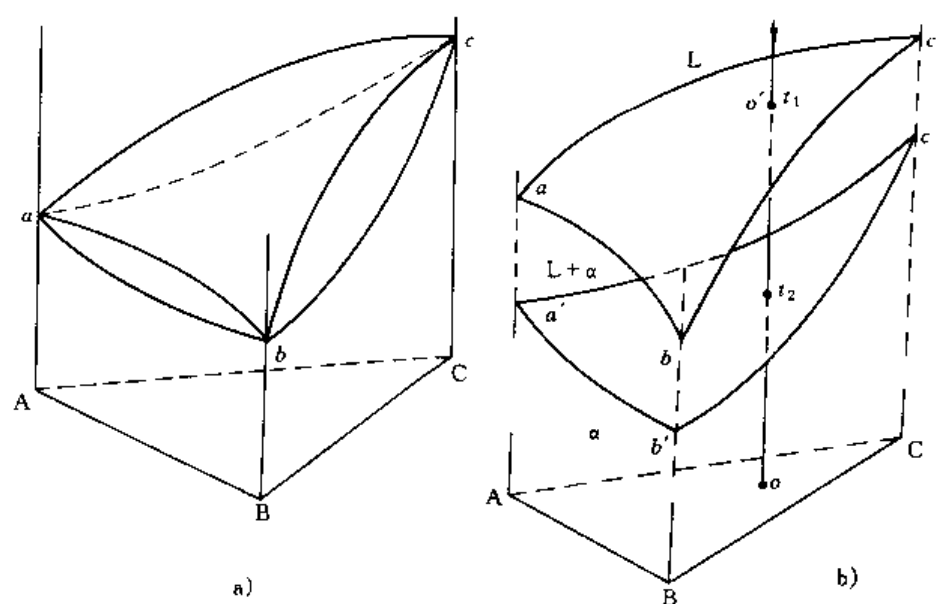


图 5-81 三元相图分析

a) 三元匀晶相图 b) 三元匀晶相图中的液相面及固相面



三元立体相图模型的优点是直观,但由于相图中曲面的形状在立体模型上很难精确表达,所以利用此模型难以在相图上准确地确定出相变时的温度及各相的成分点(如图 5-81b 中  $o'$  点)。因此,在实际中常常根据需要测出某一温度下合金系的状态随成分变化的图解,即等温截面图;或者沿浓度三角形上的特殊直线作平行于温度轴的截面,即变温截面。后面将分别讨论这两种在实际应用中较为重要的截面图。

## 2. 等温截面(水平截面)图

等温截面又称水平截面,它表示三元系统在某一温度下的状态。

假定我们已知三元 A-B-C 系统的立体模型图,在温度  $T$  作等温截面(如图 5-82a),该截面与液相面及固相面分别交于  $l_1l_2$  及  $s_1s_2$ ,将此等温截面投影于浓度三角形 ABC 上,得到图 5-82b。

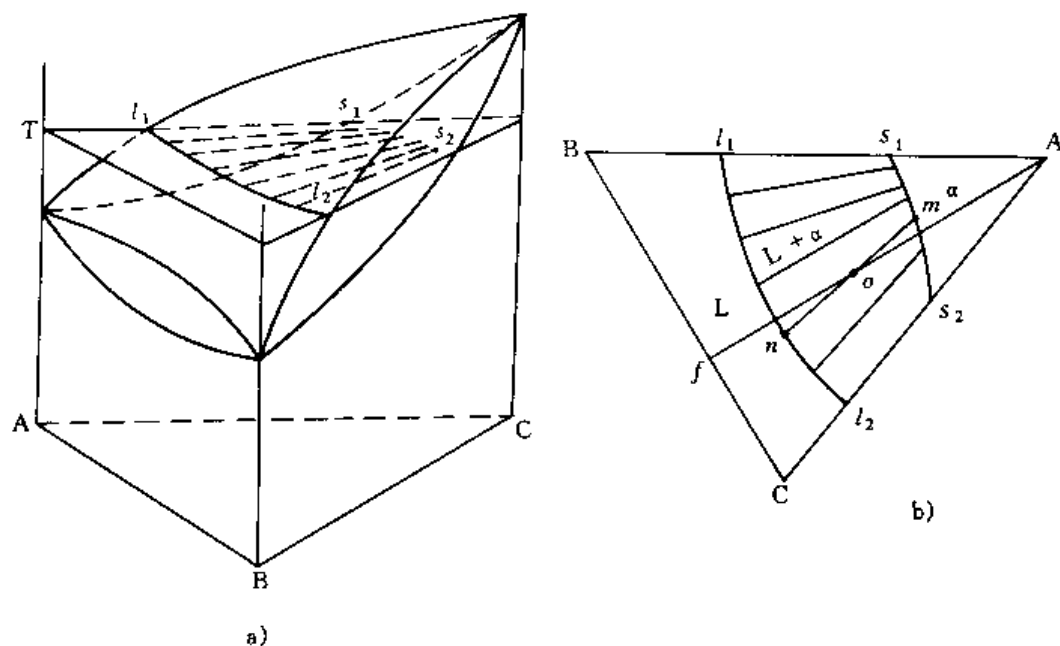


图 5-82 三元匀晶相图的等温截面

a) 在  $T$  温度作等温截面 b) 等温截面上的共轭连线

图中  $l_1l_2$  为等温截面与液相面的交线,  $s_1s_2$  为等温截面与固相面的交线,这两条曲线称为共轭曲线。共轭曲线把等温截面图分为三个相区,即固相  $\alpha$  区域、液相  $L$  区域及液固共存区域  $L+\alpha$ 。

根据相律可知,当温度选定后,三元系的两相共存状态系统的自由度为 1。也就是说,等温截面图中的两相共存区中的两个平衡相,其中只有一个相的成分可以独立变化,而另一个相的成分随之而改变,如果已知一个平衡相的成分,就可以确定出与之对应的另一平衡相的成分。

(1) 两平衡相成分的确定一直线法则 所谓直线法则是指三元系统两相平衡共存时,合金成分点与两平衡相的成分点必须位于一条直线上,如图 5-82b 中直线  $mn$ 。

直线法则反映了平衡相成分的对对应关系。例如,图 5-82b 中成分为  $o$  的合金,在  $T$  温度下处于液、固两相平衡共存状态,若通过实验测定出液相成分为液相线  $l_1l_2$  上的  $n$  点,可连接  $o$  点及  $n$  点,并作直线  $no$  的延长线,使之与固相线  $s_1s_2$  交于  $m$  点,交点  $m$  就是与  $n$  点对应的固相成分点。直线  $mn$  亦称共轭连线,或称连接线。

以下两点应当注意:

- 1) 在等温截面上, 通过给出的合金成分点, 只能有唯一的一条共轭连线。
- 2) 此共轭连线不可能位于从三角形顶点引出的直线上 (如图 5-82b 中所示的  $Af$  线)。

以上第一点说明, 当温度选定后, 给定成分的合金处于两相平衡共存时, 两平衡相的成分不能随意变动。另外, 从图 5-82b 中可以看出, 合金成分沿共轭连线变化时, 两平衡相的成分是不变化的。

第二点可根据选分结晶原理来理解, 即液、固两相平衡共存时, 与二元合金类似, 液相中低熔点组元与高熔点组元含量的比值, 应大于与之共存的固相中低、高熔点组元含量的比值:  $\frac{\text{低熔点组元}}{\text{高熔点组元}}(\text{液相}) > \frac{\text{低熔点组元}}{\text{高熔点组元}}(\text{固相})$ , 图 5-82b 中过  $o$  点的共轭连线应偏离  $Af$  线, 而转向低熔点组元  $C$  (假设  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三个组元, 其熔点高、低的排序为  $T_m^A > T_m^B > T_m^C$ )。

(2) 平衡相相对量的确定—杠杆定律 当合金成分给定, 同时又确定出其唯一的共轭连线, 两平衡相的质量百分数可用杠杆定律来计算。如图

5-83 中合金  $o$  中  $\alpha$  相与  $\beta$  相的质量分数分别为:

$$w_\beta = \frac{on}{mn} \times 100\%$$

$$w_\alpha = \frac{mo}{mn} \times 100\%$$

杠杆定律证明如下:

设合金质量为  $W_o$ , 在  $T$  温度下处于  $\alpha$  相与  $\beta$  相平衡共存。 $\alpha$  相的质量为  $W_\alpha$ ,  $\beta$  相的质量为  $W_\beta$ , 则:

$$W_o = W_\alpha + W_\beta; \quad w_\alpha = \frac{W_\alpha}{W_o}, \quad w_\beta = \frac{W_\beta}{W_o}$$

根据成分表示方法, 从图 5-83 中可以读出, 合金  $o$  及  $\alpha$  相、 $\beta$  相中  $A$  组元的含量分别用  $o_1C$ 、 $a_1C$  和  $b_1C$

表示。由于  $\alpha$  相及  $\beta$  相中  $A$  组元的质量之和应等于合金中  $A$  组元的质量, 即

$$W_\alpha \cdot a_1C + W_\beta \cdot b_1C = W_o \cdot o_1C$$

$$W_\alpha \cdot a_1C + W_\beta \cdot b_1C = (W_\alpha + W_\beta) \cdot o_1C$$

$$W_\alpha (a_1C - o_1C) = W_\beta (o_1C - b_1C)$$

可得

$$\frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{o_1C - b_1C}{a_1C - o_1C} = \frac{b_1o_1}{a_1a_1} \times 100\%$$

根据相似性可得:

$$\frac{b_1o_1}{o_1a_1} = \frac{om}{no}; \quad \frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{om}{no}$$

同理,  $\alpha$  相及  $\beta$  相中  $B$  组元的质量之和, 应等于合金  $o$  中  $B$  组元的质量, 也可以得出 (见图 5-83)

$$\frac{b_2o_2}{o_2a_2} = \frac{om}{no}; \quad \frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{om}{no}$$

以上推导结果表明, 对于三元系统在两相平衡共存状态, 可以用共轭连线 (如  $mn$  线段) 为参考, 利用杠杆定律确定其相对量; 也可以用合金与两平衡相中任一组元含量的差值, 根据杠杆定律来进行计算。第一种方法一般用于相图分析中, 如当合金成分或温度改变时两平

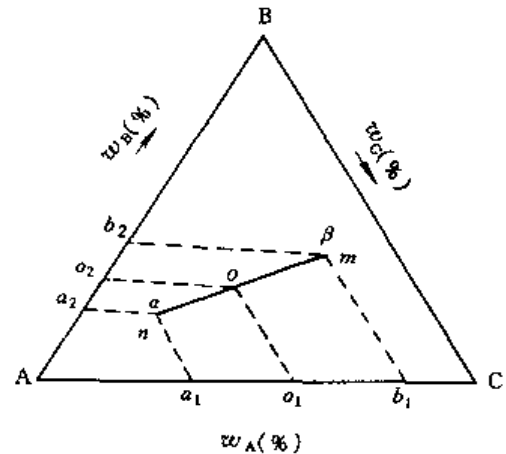


图 5-83 杠杆定律证明

衡相的相对量变化的判断；若要定量计算出各相的相对量，还须用第二种方法，即确定出合金及两平衡相中任一组元的含量，然后用杠杆定律计算之。

需要说明的是，实际应用的三元系统的等温（水平）截面图，并不是从立体相图中截取而得的，而是通过实验方法直接测定的。

### 3. 匀晶相图的平衡结晶过程分析

在以上内容的讨论中，我们建立了三元匀晶相图的立体模型，分析了在两相平衡共存状态平衡相成分的确定及相对量的计算。下面利用这些概念，进一步分析三元系匀晶合金的结晶过程。

在图 5-84a 中，取成分为  $o$  的合金自液态缓慢冷却，当熔液冷却至与液相面相交的温度  $t_1$  时，由液相中开始结晶出成分为  $s$  的固相  $\alpha$ ，液相成分为  $o'$ （仍为合金成分）。随温度缓慢下降，结晶出的固相  $\alpha$  不断增多， $\alpha$  相的成分沿固相面变化，面对应的液相成分则沿液相面变化。根据选分结晶原理，随结晶过程的进行，液相中低熔点组元逐渐增多，这样就使得液相成分随温度下降沿液相面逐渐向低熔点组元偏移（见图 5-84），图中 A、B、C 三组元中 C 组元熔点最低。若依图取四个温度  $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 、 $t_4$ ，随温度下降，液相在液相面上的成分变化迹线为  $o'l_1l_2l$ ，在每一温度下与之对应的固相  $\alpha$  的成分分别为  $s$ 、 $s_1$ 、 $s_2$ 、 $o''$ ，即固相面上的  $ss_1s_2o''$  曲线。 $t_4$  为结晶终了温度，达  $t_4$  温度时固相  $\alpha$  的成分已与合金成分  $o$  相等。

根据直线法则，在每一温度下过成分轴线  $oo'$  可作共轭连线  $o's$ 、 $l_1s_1$ 、 $l_2s_2$ 、 $lo''$ ，并把各共轭连线及液相成分变化曲线  $o'l_1l_2l$  与固相成分变化曲线  $ss_1s_2o''$  共同投影到浓度三角形中，便得到如图 5-84b 的图形，此图形似一只蝴蝶，所以称之为固溶体合金结晶过程中的蝴蝶形迹线。成分变化的蝴蝶形规律说明，三元系合金固溶体结晶过程中，反映两平衡相对应关系的共轭连线是非固定长度的水平线，随温度下降，它们一方面下移，另一方面绕成分轴转动。很显然，这些共轭连线不处在同一垂直截面上。

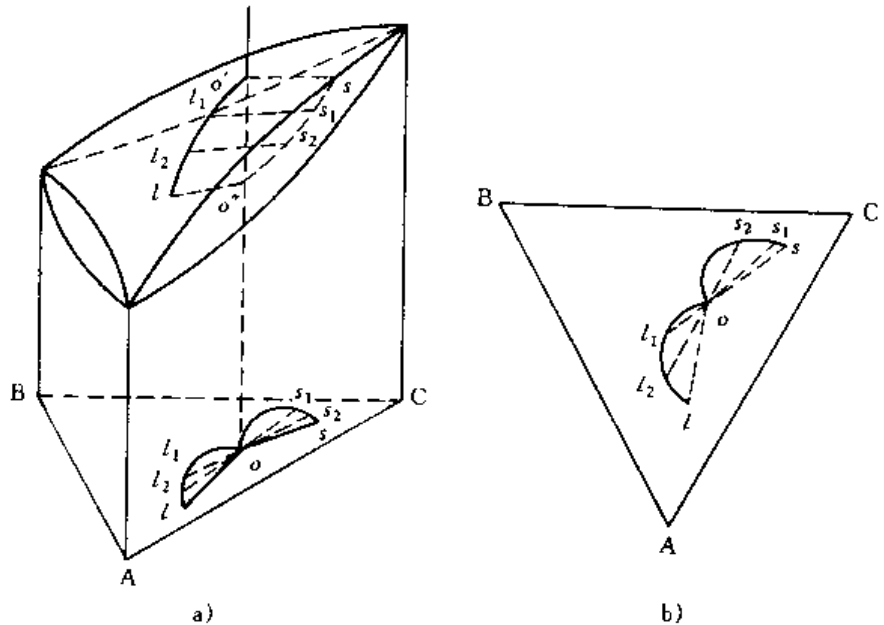


图 5-84 共轭线随温度变化的示意图及投影图

a) 结晶过程中液相、固相成分变化迹线 b) 蝴蝶形迹线

从以上分析可以看出，三元匀晶反应与二元匀晶反应基本相同，两者都是选分结晶。如果冷速缓慢，原子间的扩散能充分进行，便可得到成分均匀的固溶体。如果非平衡凝固，则与二元固溶体合金一样出现晶内偏析，如果固溶体以树枝状方式长大，便得到具有枝晶偏析的组织。

### 4. 变温截面图

变温截面又称垂直截面，它可以表示三元系统在此截面上的一系列合金在不同温度下的

状态。变温截面也是用实验方法测得。

变温截面在浓度三角形中的位置，一般取两种：一种是一个组元固定的三元合金，可沿平行于浓度三角形一边的直线进行截取；一种三元系中两个组元的含量之比为一定值的三元合金，可沿浓度三角形某一顶点引向底边的直线截取。这两种截取位置，实际上就是前面所谈及的浓度三角形上的两条特殊直线。

利用变温截面，可以方便地分析合金的结晶过程、确定转变温度。图 5-85 及图 5-86 是沿上述两条特殊直线截取的变温截面图，从图中可以看到三元系匀晶变温截面图与二元匀晶相图虽然有些相似，但两者之间有根本差别：三元系变温截面截取三维相图中液相面及固相面所得的两条曲线（即液相线与固相线如图 5-85 中  $ca$ 、 $cb$  曲线及 5-86 中  $aa'$ 、 $bb'$  曲线）并非固相及液相的成分变化迹线，它们之间不存在相平衡关系，因此不能根据这些线确定两平衡相的成分及相对量。

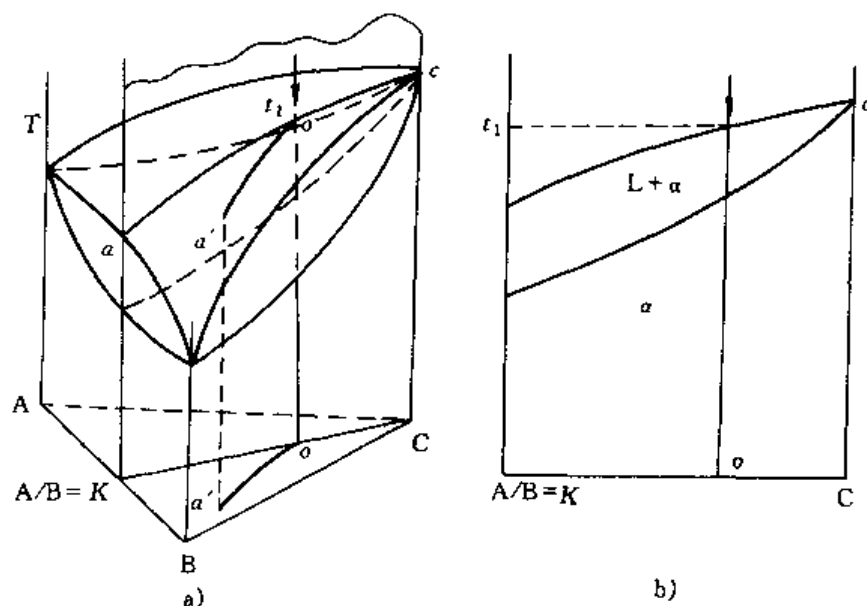


图 5-85 三元相图的变温截面

(图 a 中  $A/B=K$  直线)

a) 三元相图 b) 变温截面图

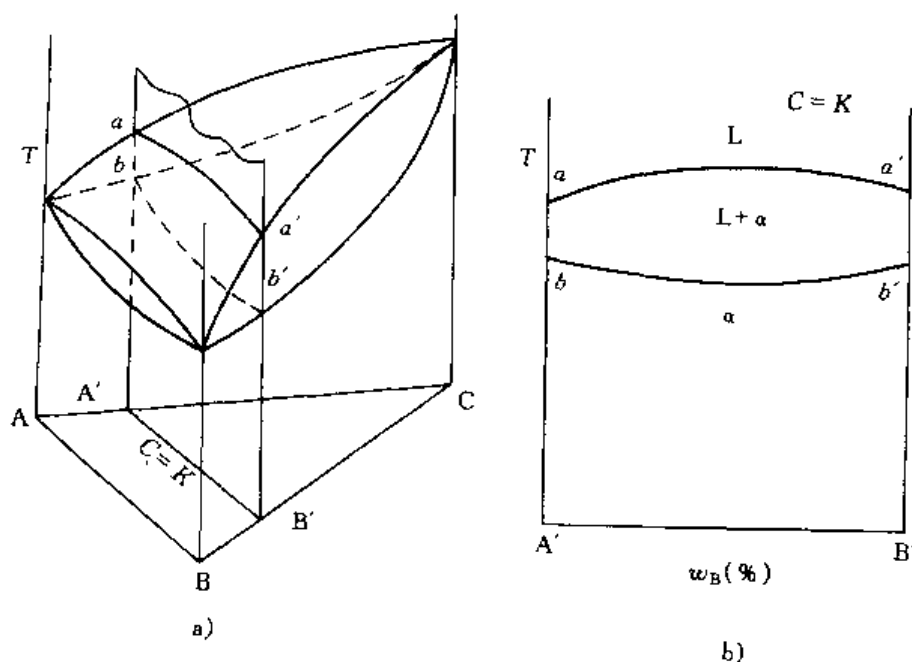


图 5-86 沿  $C=K$  的变温截面

在这里指出一种特殊情况：如果冷却时从液态中析出的固相其成分不随温度而变化，例如温度下降时，从液相中结晶出纯组元（纯金属或成分固定的化合物），那么沿浓度三角形上

从该组元引向底边的直线所截取的变温截面，该截面与液相面的交线便会与液相的成分变化迹线重合。图 5-87 表示了这种情况。

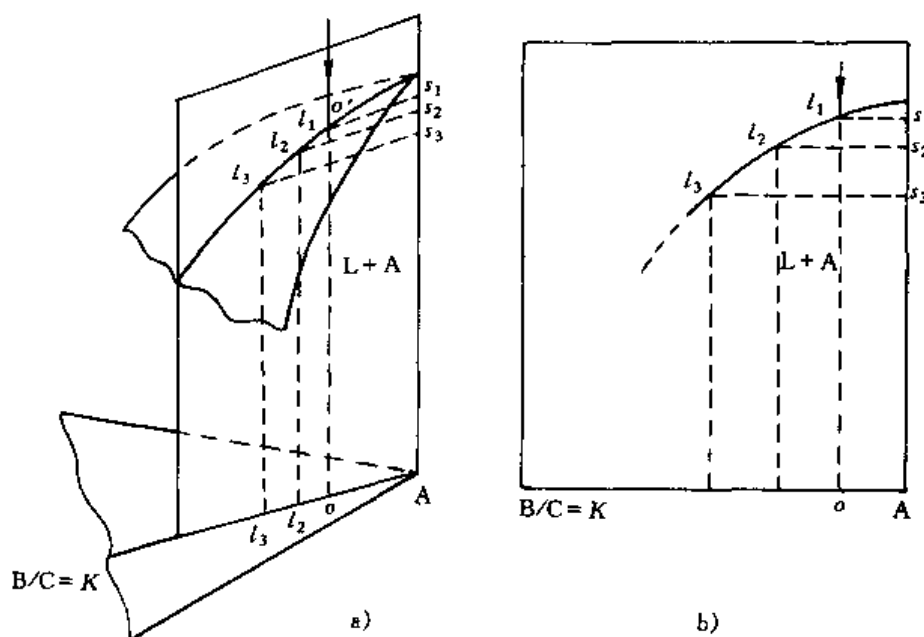


图 5-87 从液相中结晶出纯组元时相图的变温截面  
(液相成分变化迹线与  $l_1l_2l_3$  线重合)  
a) 沿  $B/C=K$  作垂直截面 b) 垂直截面

#### 四、具有两相共晶反应的三元系相图

为能进一步了解三元系相图的空间结构及相的平衡反应，这部分内容将利用具有两相共晶反应的相图，讨论相区的接触情况，并重点分析三相区及三相平衡反应。

##### 1. 相图分析

图 5-88 为具有两相共晶反应的三元相图，从图中看出，在 A-B-C 三元系中，三个组元两两组成二元系：A-B 为具有匀晶反应的二元系，B-C 及 C-A 是具有共晶反应的二元系（见图 5-88a）；三个二元系组成三维相图的三个侧面。

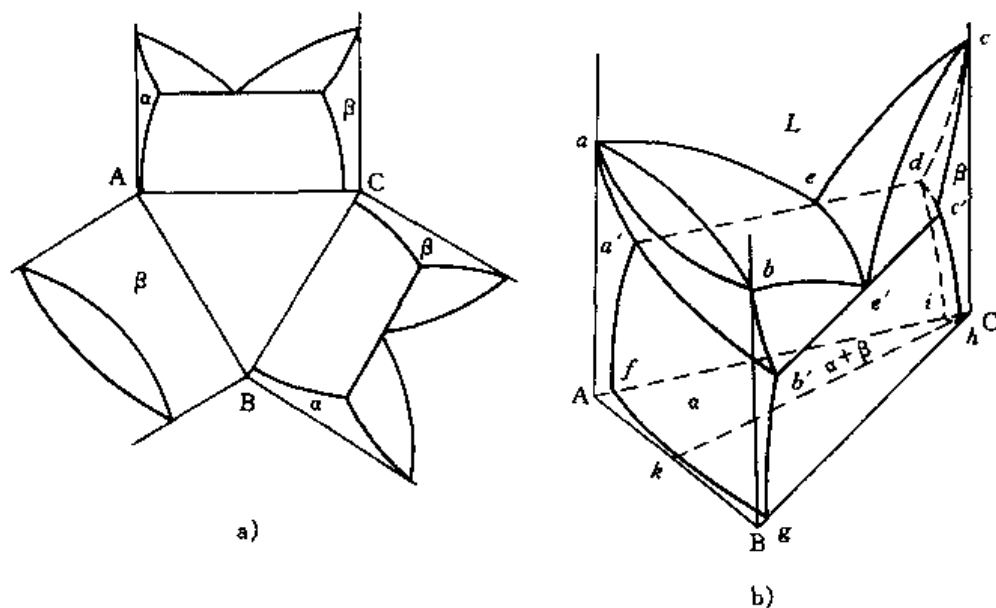


图 5-88 具有共晶型三相平衡的三元相图

(1) 相图中的面及相区 图 5-88b 中  $abe'e$  及  $ce'e$  为液相面,  $aa'b'b$  及  $cc'd$  为固相面, 固相面及液相面间为液、固两相区, 即  $aa'b'e'gab$  为  $L+\alpha$  两相区,  $ce'edc'e'$  为  $L+\beta$  两相区。二元系的固溶度曲线, 即  $\alpha$  相的  $b'g$  及  $a'f$ , 与  $\beta$  相的  $c'h$  及  $di$ , 分别两两发展为三维相图中的固溶度曲面:  $a'fgb'$  ( $\alpha$  相) 及  $c'hid$  ( $\beta$  相)。固溶度曲面与固相面以及相图侧面所围成的区域即为单相区, 如图中  $aABbb'gfda$  为  $\alpha$  单相区,  $cChc'diCc$  为  $\beta$  单相区。两固溶度曲面间为  $\alpha+\beta$  两相区 ( $a'b'e'difghi$  区域)。

图中  $ee'$  线为两液相面的交线, 称为液相线, 此图上为共晶线。

(2) 相区接触情况及三相区 从以上分析可知, 此相图共有三个单相区, 即液相区 (液相面以上)、固相  $\alpha$  相区及固相  $\beta$  相区; 有三个两相区即  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$  两相区。

从图 5-88b 及各相区的分离图 5-89 可以看出, 两相区与单相区是以面相连, 如  $L+\alpha$  两相区与单相  $\alpha$  区的接触面为固相面  $aa'b'b$ ,  $\alpha+\beta$  两相与  $\alpha$  及  $\beta$  相区的接触面是两个固溶度曲面 ( $a'b'gf$  面及  $dc'hi$  面)。

由相区的接触法则及式 (5-8) 可知, 三相区与两相区应为面接触, 与单相区以线相连。所以, 在此相图中三相区存在的区域只能是在  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$  两相区之下、 $\alpha+\beta$  两相之上的空间中,  $ee'$ 、 $a'b'$ 、 $dc'$  三条线分别为液相  $L$ 、 $\alpha$  相及  $\beta$  相与三相区相连的接触线。从图 5-89 可以看出, 此三相区共有三个侧面, 分别与三个两相区相接; 两条边缘线  $a'ed$  及  $b'e'c'$  分别为 C-A 及 B-C 二元系的共晶反应线。

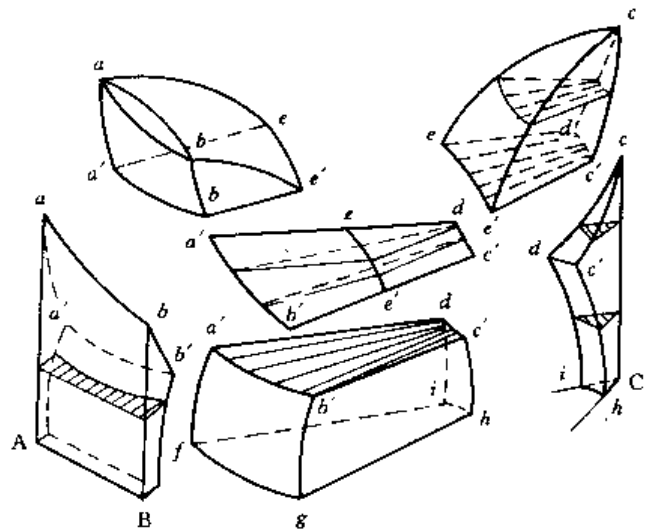


图 5-89 具有共晶型三相平衡  
反应相图的分离图

## 2. 三相平衡及三相平衡反应

以上简单分析了三相区与周围相区的接触情况及存在位置, 下面将进一步分析三相区的形状及三相区中的相反应。

由相律可知, 三元系中三相平衡时自由度  $f=4-3=1$ , 若温度给定 (等温面), 此时  $f=0$ , 也就是说, 恒温下的三相平衡, 三个共存相的成分任意一相都不可变动, 即在等温截面上是满足热力学平衡条件的三个成分点 (见图 5-90b)。

三相平衡时, 三个相也两两平衡, 按两相平衡时的直线法则, 两两平衡相间可做出三条共轭连线 (图 5-90b), 这三条共轭连线在等温截面上围成一直边三角形, 称为共轭三角形。很显然共轭三角形的三个顶点表示三个平衡相的成分点, 位于共轭三角形内的合金, 其成分在共轭三角形内变动时, 三个平衡相成分固定不变。

若假想有足够多的等温截面截取三相区, 每一等温截面上都截取一共轭三角形, 将这些共轭三角形依温度高低次序叠加起来, 便形成一空间三棱区域 (见图 5-90a), 此三棱区域的三条棱边 (如图 5-90a 中的  $a'b'$ 、 $ee'$ 、 $dc'$  线), 分别由不同温度下的共轭三角形的顶点连接而成, 共轭三角形的三条共轭连线分别发展成三棱区域的三个侧面。

三相区的三条棱边线, 分别表示了三相平衡共存时每一相的成分随温度的变化迹线, 故称成分变温线, 又因为三相共存时各相的成分和温度只有一个独立变量, 所以又称单变量线。

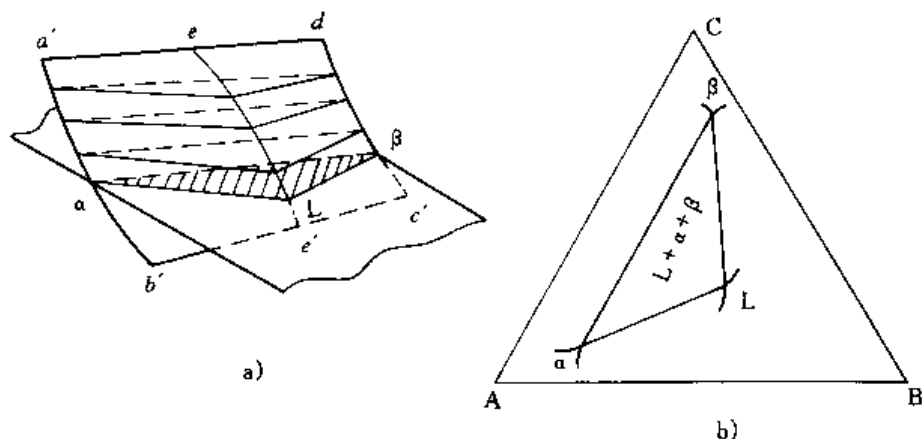


图 5-90 三元系中的三相区及共轭三角形

由此可见，三相区是以三条成分变温线为棱边，以共轭连线形成的空间曲面为界的空间区域，在此区域任取等温截面，所截得的必然是一共轭（直边）三角形。

(1) 重心法则 我们假设合金在某一温度下处于三相共存状态 ( $L+\alpha+\beta$ )，在此温度下三个平衡相的质量分数可由重心法则求出。所谓重心法则是说：处于三相平衡的合金，其成分点必位于共轭三角形的重心位置（如图 5-91 中  $o$  点），而且三个平衡相间有如下关系：

$$\frac{W_\alpha}{W_o} = \frac{oa'}{aa'} = w_\alpha; \quad \frac{W_\beta}{W_o} = \frac{ob'}{bb'} = w_\beta; \quad \frac{W_L}{W_o} = \frac{oc'}{cc'} = w_L$$

式中  $W_\alpha$ 、 $W_\beta$ 、 $W_L$  分别为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $L$  相的质量， $W_o$  为合金的质量， $w_\alpha$ 、 $w_\beta$ 、 $w_L$  分别为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $L$  相的质量分数。

重心法则可证明如下：（各相的成分点见图 5-91 中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  点）

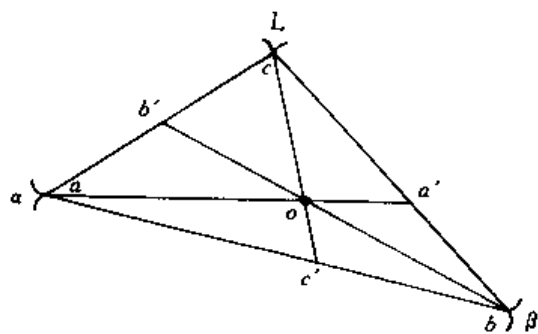


图 5-91 重心法则证明

设三个平衡相中， $\alpha$  相与  $\beta$  相两者的平均成分为图中  $c'$ ，根据直线法则， $c'$  点必位于  $\alpha$  相与  $\beta$  相的共轭连线  $ab$  上。从  $L$  相的成分点  $c$  向  $c'$  点作直线  $cc'$ ，合金成分点  $o$  也必然位于直线  $cc'$  上。于是，利用杠杆定律可得：

$$w_L = \frac{oc'}{cc'}; \quad w_{(\alpha+\beta)} = \frac{oc}{cc'}$$

同理可导出

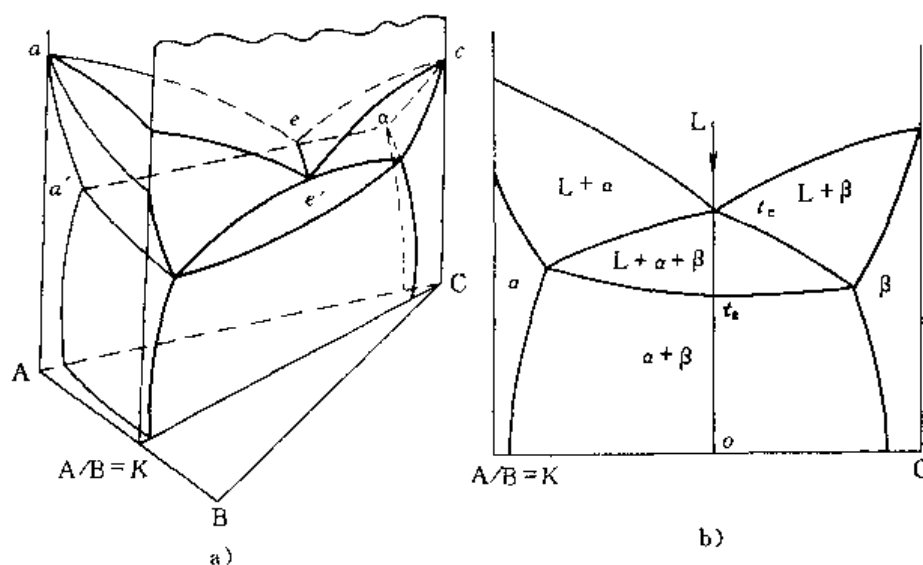
$$w_\alpha = \frac{oa'}{aa'}; \quad w_{(L+\beta)} = \frac{oa}{aa'}$$

$$w_\beta = \frac{ob'}{bb'}; \quad w_{(\alpha+L)} = \frac{ob}{bb'}$$

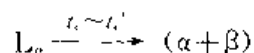
可见， $o$  点为共轭三角形的质量中心。

(2) 三相平衡反应 如果我们对图 5-88b 的相图模型沿浓度三角形的  $CK$  线作变温截面，可得图 5-92b。

在图 5-92b 上取  $o$  点成分合金，考查其凝固过程，图中可以看出，合金  $o$  在  $t_c$  温度以上处于单相液相，冷至  $t_c$  温度开始进入  $L+\alpha+\beta$  三相区，在  $t_c \sim t_c'$  温度范围内合金处于  $\alpha+\beta+L$  三相共存状态，温度降至  $t_c'$  合金由三相区开始进入  $\alpha+\beta$  两相区，温度小于  $t_c'$  合金为  $\alpha+\beta$  两相共存。

图 5-92 沿  $A/B=K$  的变温截面

从以上凝固过程很容易看出，液相进入三相区后发生了液相随温度下降不断结晶出两个固相 ( $\alpha+\beta$ ) 的转变，即



此反应与二元系共晶反应类似，所以称此为三元系的共晶型三相平衡反应。需要强调的是，三元系的两相共晶反应是在一个温度范围内完成的，而且在反应进行过程中，三个相的成分都在随温度的下降而发生改变，三个平衡相在不同温度下的成分及相对量，只能利用相应温度下等温截面上的共轭三角形求得。

与二元系中的三相平衡反应类似，三元系的三相平衡反应也具有两种类型：

类共晶反应  $L \rightarrow (\alpha + \beta)$  (分解型)

类包晶反应  $L + \alpha \rightarrow \beta$  (合成型)

从前述内容可知，三相区的三条成分变温线表示了三个平衡的成分随温度而改变的情况，从图 5-88b 中可以看出，它们分别从相图侧面的二元系中共晶线上的三个平衡相成分点引出，如图 5-88b 中 A-C 二元系的  $a'$ 、 $e$ 、 $d$  点或 B-C 二元系的  $b'$ 、 $e'$ 、 $c'$  点。当它们向内延伸时，由于三个平衡相的成分随温度不同而发生变化，使得这三条成分变温线在空间的相对高低出现差别，由于合金系的不同，会有如下两种情况：①中间的一条较两边的高（如图 5-88b 中的  $ee'$  线）；②中间的一条较两边的低。

若对以上两种三相区作变温截面，前者被截成顶点向上的曲边三角形（见图 5-92b 及图 5-93a）；而后者为顶点向下的曲边三角形（图 5-93b）。

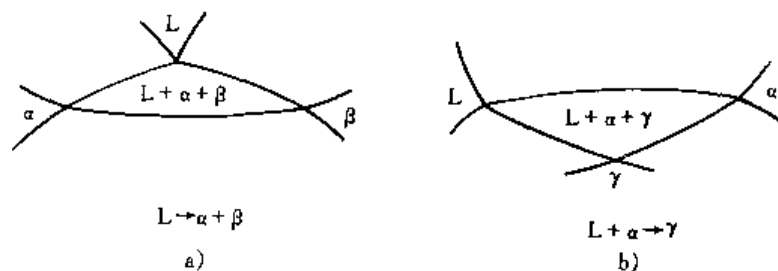


图 5-93 变温截面截取的不同形状的二相区

a) 共晶反应二相区 b) 包晶反应三相区

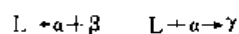


图 5-93a 截面形状的三相区，即为本例讨论的共晶型三相平衡反应类型。而对于图 5-93b，根据其与周围相区的衔接情况可以判断



出,在此三相区内将发生  $L + \alpha \rightarrow \gamma$  的反应,即包晶型三相平衡反应。

所以,在截取位置合适的情况下,我们可以根据三相区被变温截面所截取的形状来判断其反应类型。

另外,三相区的反应也可利用另一种方法判断:把三相区投影在浓度三角形中,从投影图 5-94 可以看出,具有共晶型三相平衡反应的三相区,不同温度下截取的共轭三角形在投影图上是以前顶点为主导(顶点在前),向降温方向移动(图 5-94a);具有包晶型三相平衡反应的三相区,在不同温度下的共轭三角形,

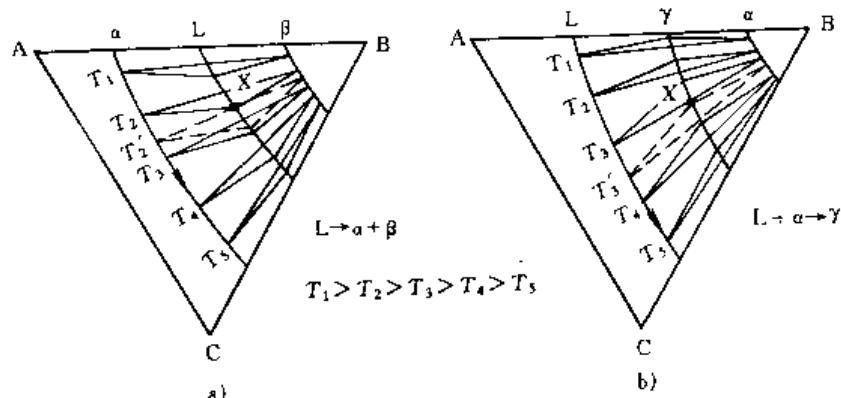


图 5-94 两种三相空间连同共轭三角形的投影

是以底边为主导向降温方向移动(图 5-94b)。所以,在实际相图的分析中,利用几个等温截面上共轭三角形相对位置的变化分析其走向特点,依此来判断三相平衡反应的类型,也是一种常用的方法。

## 五、三元系中的相平衡分析

### 1. 吉布斯自由能-成分曲面

三元系的自由能与二元系相比多了一个成分变量,所以在等温恒压条件下,其吉布斯自由能与成分间的关系应扩展为一个内凹的空间曲面  $G = G(c_1, c_2)$ 。如图 5-95。

### 2. 三元系中两相平衡与公切面

三元系两相平衡共存时,每一元素在各相中的化学位应相等,即

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}; \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}; \mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\beta}$$

两个平衡相( $\alpha$  及  $\beta$ )各有一个吉布斯自由能曲面(见图 5-96)。作两个自由能曲面的公切面,在  $\alpha$  相吉布斯自由能曲面及  $\beta$  相吉布斯自由能曲面的公切面上,可得两个切点。两切点的连线即为对应切点成分的  $\alpha$  相及  $\beta$  相的共轭连线。公切面在各吉布斯自由能曲面上所有切点的轨迹线即为两相区的边界线,其投影就是等温截面上两相区  $\alpha + \beta$  的共轭曲线,如图 5-96 中  $a'b'$  及  $c'd'$  曲线。

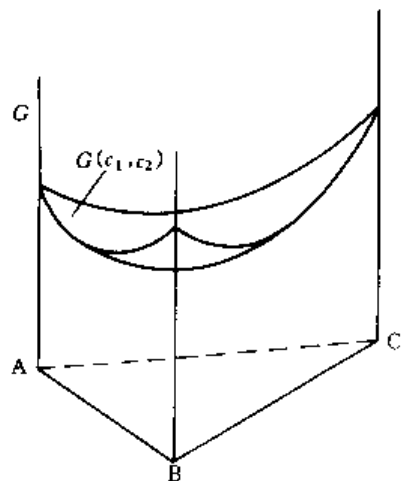


图 5-95 三元系中的吉布斯自由能曲面

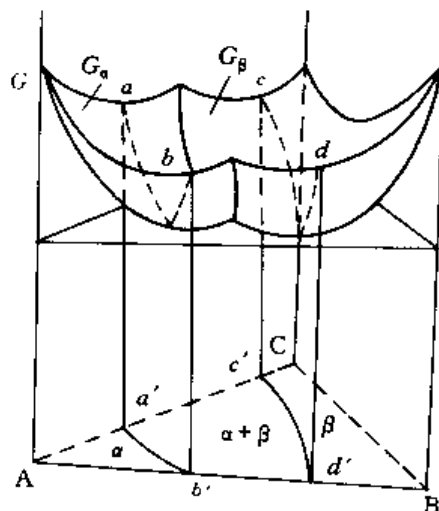


图 5-96 三元系中两相平衡时吉布斯自由能的公切面

### 3. 三元系三相平衡与共轭三角形

当三元系在恒温恒压下处于三相平衡状态时，每一元素在各相中的化学位为：

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma$$

三个平衡相有三个吉布斯自由能-成分曲面，很显然三个吉布斯自由能曲面只能有一个公切面，三个切点所对应的成分即为三个共存相的平衡浓度，三个切点所连接成的三角形为三相共存的共轭三角形，两两切点的连线组成共轭三角形的三条边。共轭三角形中所有成分的合金的吉布斯自由能应处于切平面上。如图 5-97 所示。

### 4. 三元系四相平衡与四相平衡平面

三元系四相平衡的条件是：

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \mu_A^\delta$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \mu_B^\delta$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \mu_C^\delta$$

四相平衡共存要求四个平衡相的吉布斯自由能曲面必须共切于一个空间平面，显然这种四点共面的情况只能发生在某一特殊条件下，即某一特定温度  $T$  成立，此温度即是四相平衡温度，根据四个切点的不同位置，可连结成后面内容将要讨论的三种不同类型的四相平衡反应。为了清晰起见，图 5-98 只画出了切平面及切平面与四个平衡相吉布斯自由能曲面的四个切点。图示四相平衡反应为包共晶型反应。

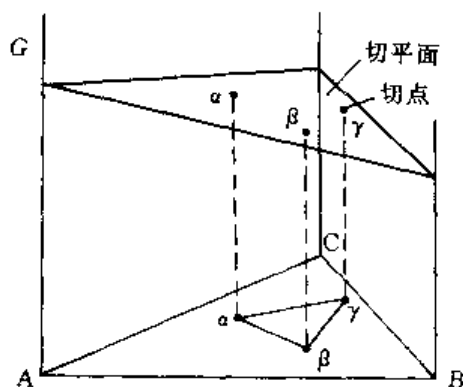


图 5-97 三元系中三相平衡吉布斯自由能曲面的公切面

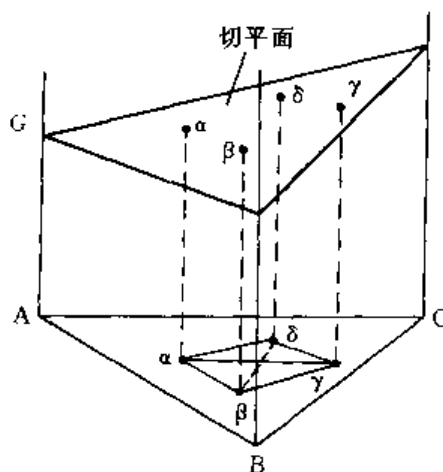


图 5-98 四相平衡的公切面

## 六、具有四相平衡反应的三元系相图

由相律可知，三元系最多只能有四相平衡共存。在压力恒定的情况下，四相平衡时系统的自由度  $f = 3 - 4 + 1 = 0$ ，即三元系的四相平衡共存只能在某一恒温下存在，且四个平衡相的成分在此温度下不可任意变动。这说明四相共存区的空间形态是由四个平衡成分点连接而成的  $\Delta T = 0$  的空间平面。它是一个具有特定形状的水平面，这种平面称为四相平衡平面。

### 1. 四相平衡及四相平衡反应

#### (1) 四相区与周围相区的接触

1) 四相区与三相区的接触。四相区与三相区的相数目差 1，根据相区的接触规律，两者

之间应该是以面相接。四相区在空间虽然是  $\Delta T=0$  的平面，但它仍有上、下两个表面，这两个表面就是与三相区的接触面。

四相平衡时，四个平衡相中任取三个相也是相互平衡的。假设参与平衡的四个相为  $R$ 、 $Q$ 、 $U$ 、 $V$ ，这四个相中可组成的三相平衡有四种，即  $R+Q+U$ 、 $R+Q+V$ 、 $Q+U+V$  及  $R+U+V$ ，每三个平衡相在四相平衡平面上都可连结成共轭三角形，这四个共轭三角形构成了四相平衡平面的上、下表面，这说明在四相平衡平面的上、下必然与四个三相区相接触，而且接触方式也只可能有如下三种：

① 共轭三角形  $U+V+R$ 、 $V+R+Q$ 、 $U+R+Q$  组成四相平面的上表面，共轭三角形  $U+V+Q$  成为四相平衡平面的下表面。表明四相平衡平面上方有与上述共轭三角形对应的三个三相区，下方有一个三相区，此四相平面称为第Ⅰ类四相平衡平面。见图 5-99a。

② 共轭三角形  $U+V+Q$ 、 $U+R+V$  组成四相平面的上表面， $Q+V+R$ 、 $Q+R+U$  组成下表面，即两个三相区在四相平面的上方，其余两个在下面，称为第Ⅱ类四相平衡平面。见图 5-99b。

③ 共轭三角形  $U+V+Q$  为四相平面的上表面，其他三个共轭三角形  $U+V+R$ 、 $U+R+Q$ 、 $V+R+Q$  组成四相平面的下表面，即在此四相平衡平面上方有一三相区，下方有三个三相区与之以面相连接。此四相平面称为第Ⅲ类四相平衡平面。见图 5-99c。

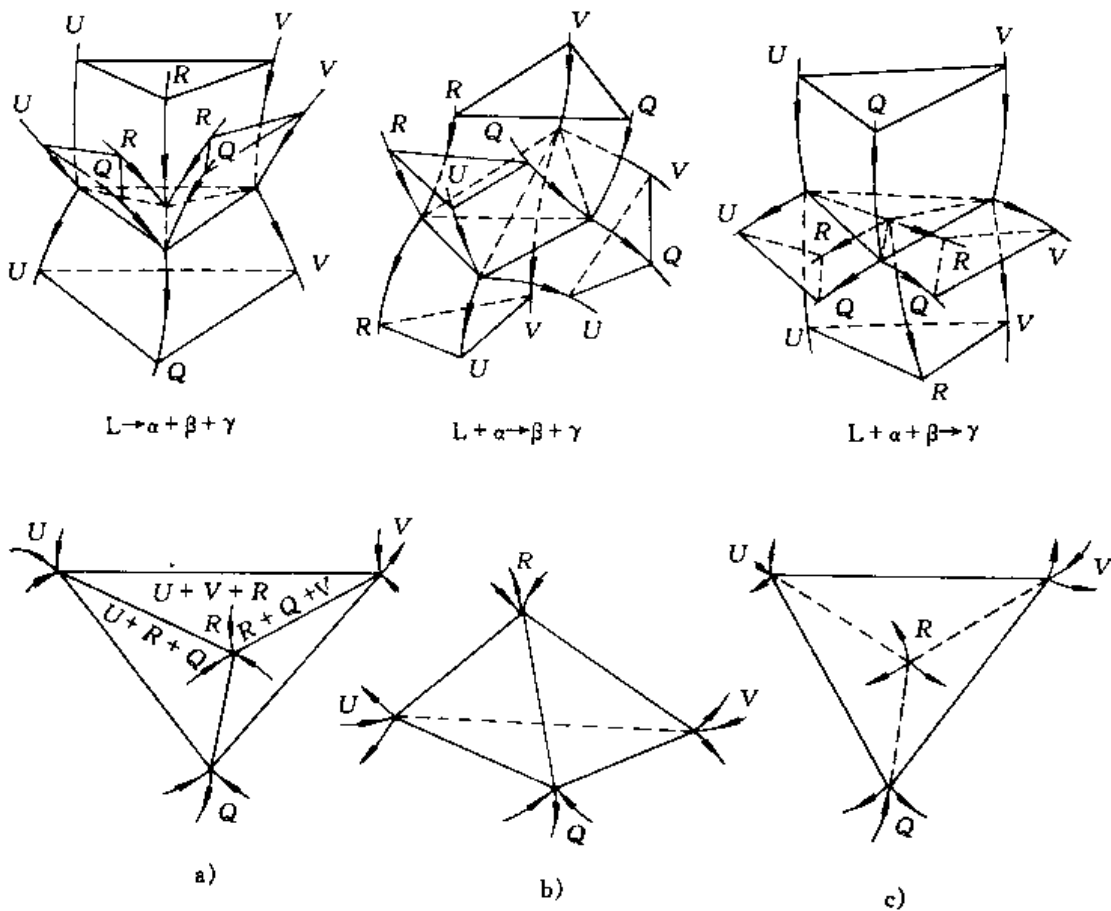


图 5-99 三种四相平衡区的空间结构及四相平面

a) 第Ⅰ类四相平衡反应 b) 第Ⅱ类四相平衡反应 c) 第Ⅲ类四相平衡反应

2) 四相区与两相区的接触。四相区与两相区的相数差 2，按接触规律应为线接触。四相平衡平面上的四个平衡相、两两相连可连接六根共轭连线。每条共轭连线表示对应的两相区

在四相平衡温度时与四相平面的接触线。所以四相平衡平面可与六个两相区相衔接。例如，与图 5-99a 所示的第 1 类四相平面以共轭线相连的两相区有： $U+V$ 、 $V+Q$ 、 $Q+U$ 、 $U+R$ 、 $R+V$ 、 $R+Q$  六个两相区。

3) 四相区与单相区的衔接。单相区与四相区的相数差 3，应为点接触。即四相平衡平面上的四个平衡相的成分点分别为与之以点接触的四个单相，如  $U$ 、 $V$ 、 $Q$ 、 $R$ 。

若对四相平衡平面适当位置作垂直和水平截面，可以看出四相平衡平面附近各相区的接触情况。如图 5-100。

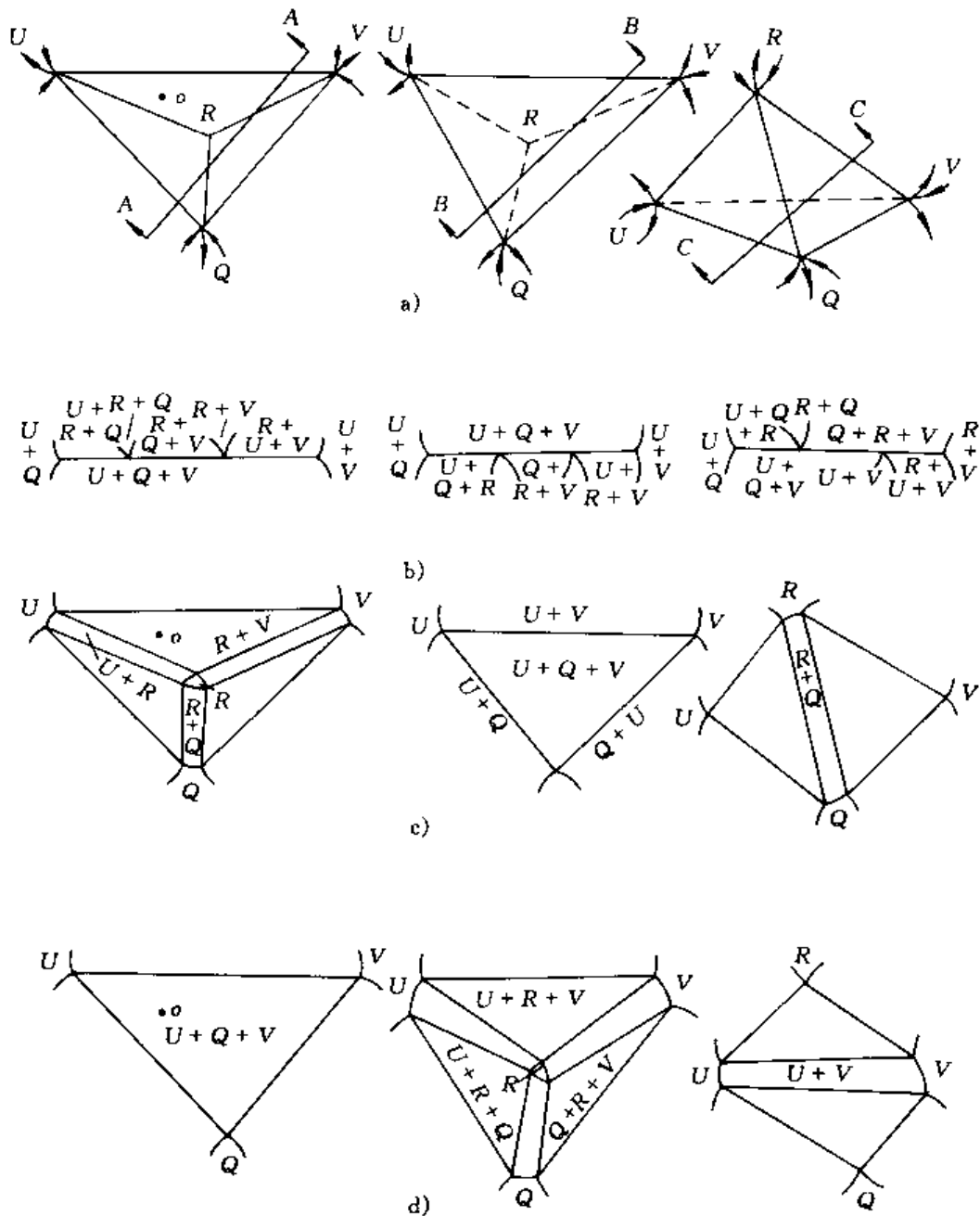
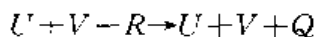


图 5-100 四相平衡平面的水平及垂直截面及相邻相区

- a) 三种四相平面上的截面位置 b) A-A 垂直截面；B-B 垂直截面；C-C 垂直截面  
c) 四相平衡面以上附近温度的水平截面 d) 四相平衡平面以下附近温度的水平截面

## (2) 四相平衡反应

1) 共晶型四相平衡反应 在第 1 类四相平衡平面上取  $o$  成分合金, 位置见图 5-101。由前面分析可知, 合金  $o$  在四相平面上表面处于  $U+V+R$  三相平衡状态, 在四相平面的下表面则处于  $U+V+Q$  三相平衡。这说明经过四相平衡平面时合金  $o$  的状态发生了如下变化:



用重心法则可算出反应前  $U$ 、 $V$ 、 $R$  的相对量

$$w_U = \frac{oa}{U'a} \times 100\%$$

$$w_V = \frac{ob}{V'b} \times 100\% \quad (\text{三角形 } UVR)$$

$$w_R = \frac{oc}{Rc} \times 100\%$$

反应后为  $U+V+Q$ , 此三相的相对量

$$w_U = \frac{oa'}{U'a'} \times 100\%$$

$$w_V = \frac{ob'}{V'b'} \times 100\% \quad (\text{三角形 } UVQ)$$

$$w_Q = \frac{od}{Qd} \times 100\%$$

从以上计算结果及图 5-101 可以看出, 反应后  $U$ 、 $V$  两相的相对量与反应前相比有所增多,  $R$  相通过反应消失, 而  $Q$  相则在反应过程中生成。很显然, 此结果说明在四平衡平面有  $R \xrightarrow{T} (Q+V+U)$  的反应发生。把这种由一个单相在某一温度下同时生成三个相的反应, 称为共晶型四相平衡反应 (或称三相共晶反应), 亦称第 1 类四相平衡反应。

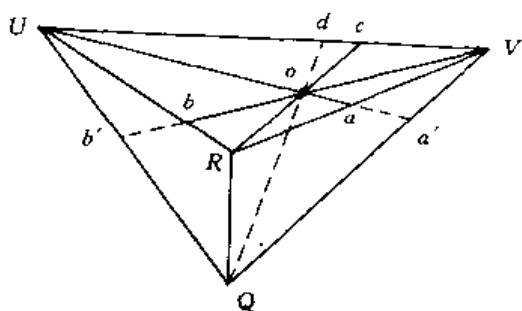


图 5-101 共晶型四相平衡反应证明

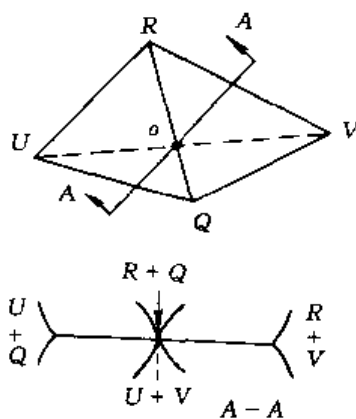
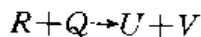


图 5-102 包共晶反应证明

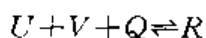
2) 包共晶型反应 若把合金  $o$  取在如图 5-102 所示位置, 可以看出,  $o$  成分合金在四相平面稍上温度处于  $R+Q$  两相区, 稍下温度则处于  $U+V$  两相区, 说明合金  $o$  经过四相平衡平面时发生了



的转变, 表明在四相平衡平面上存在  $R+Q \xrightarrow{T} U+V$  的四相平衡反应。此类反应称为包共晶型反应, 亦称第 2 类四相平衡反应。若在此四相平面上取其他成分的合金, 可得出同样的结

论,读者可自行证明。

3) 双包晶型反应 用与上述相同的证明方法,可得出在第Ⅲ类四相平衡平面上发生的反应为:



这种由三个不同成分的相在某一恒温下共同作用,生成一个新相的反应称为双包晶反应,亦称第Ⅲ类四相平衡反应。

## 2. 具有共晶型四相平衡反应的三元系相图

上面介绍了三元系统中两相、三相及四相共存的平衡反应及相区的接触规律。为了能进一步理解三元系相图的空间结构特点,掌握其规律,下面利用具有共晶型四相平衡反应的三元系模型相图作进一步分析讨论。

(1) 相图分析 三组元在液态完全互溶、固态部分互溶或完全不互溶,冷却过程中发生三相共晶转变的相图称为三相共晶相图。如图 5-103 所示。

1) 相图中的面、线。此相图中主要的面有三种,即液相面、固相面及固溶度曲面。最重要的线为成分变温线。

①液相面、固相面及固溶度曲面。这三种面都是由相图侧面上的二元系(如 A-B、B-C、C-A)上的液相线,固相线及固溶度曲线由于第三组元的加入,向内部扩展面成。如图中液相面  $ce_3Ee_2c$  是由 B-C 二元系的  $ce_2$  及 C-A 二元系的  $ce_3$  线向相图内部扩展而形成。其他两个液相面为  $ae_1Ee_3a$ 、 $be_2Ee_1b$ 。

固相面与液相面为共轭面,与上述液相面相对应的固相面有  $cipkc$ 、 $afmla$  及  $bgnhb$ 。

固溶度曲面是由二元系的固溶度曲线向内扩展而成。图 5-103 中的固溶度曲面有六个,分别是  $ff'm'mf$ 、 $ll'm'ml$ 、 $gg'n'ng$ 、 $hh'n'nh$ 、 $ii'p'pi$ 、 $kk'p'pk$ 。

②与上述曲面有关的曲线。从图 5-103 中可以看出,三个液相面在空间相交形成三条空间曲线  $e_1E$ 、 $e_2E$ 、 $e_3E$ ,这三条曲线称为三元系的液相线。处于这三条液相线上的液相,当温度下降至与液相线相交时将进入相应的三相区而发生共晶型三相平衡反应,如在  $e_1E$  线上的液相将发生  $L \rightarrow (\alpha + \beta)$  的共晶型三相平衡反应,故这三条液相线也称为共晶线。

相图棱角处的固溶度曲面两两相交,共形成三条交线,即  $mm'$ 、 $nn'$  及  $pp'$ 。这三条曲线即是固相三相区  $(\alpha + \beta + \gamma)$  的三条成分变温线。

## 2) 相图中的相区

①四相平衡区。前面已经讨论过,在三元系相图中,四相平衡区实际上是一恒温平面,即四相平衡平面。四相平衡平面可与四个单相区以点相接触;与四个三相区以共轭面相接触;以四相平面上的共轭连线与六个两相区相连。

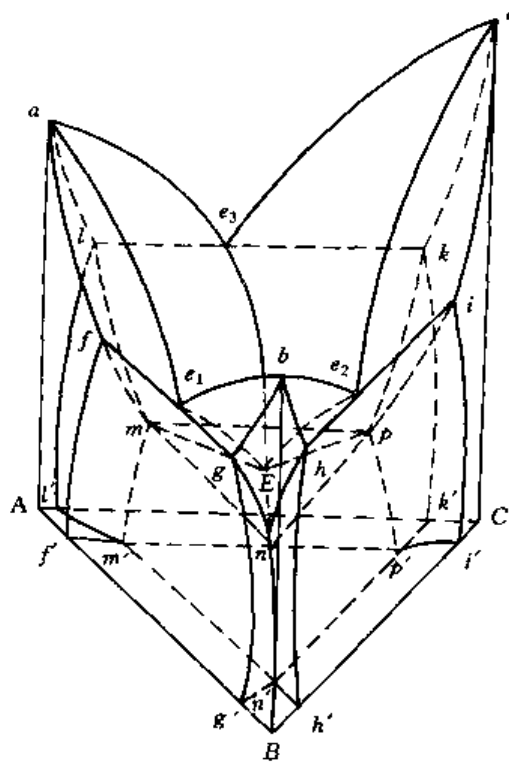


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

对于本例中的由  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  所组成的具有共晶型四相平衡反应的四相平衡平面，与之以点接触的单相区有  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  相；与四相平面的上表面接触的三相区为  $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\alpha+\gamma$  及  $L+\beta+\gamma$ ，下方为  $\alpha+\beta+\gamma$  三相区；四相平面上的六条共轭连线分别连接六个两相区： $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$ 、 $\alpha+\beta$ 、 $\alpha+\gamma$ 、 $\beta+\gamma$ 。处于四相平面内的合金在四相平衡温度将发生  $L \xrightleftharpoons{T_k} (\alpha+\beta+\gamma)$  的共晶型四相平衡反应。见图 5-104。

②单相区。此相图中共有四个单相区，除单相液相以外，其余三个固相  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  单相区，由固相面以及由固溶度曲面在靠近相图的三个棱边的地方所隔出的区域围成（如图 5-105a 所示）。单相区与相邻相区的接触情况见图 5-105b。

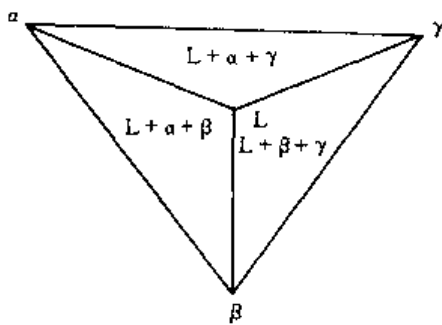


图 5-104 具有  $L \rightleftharpoons (\alpha+\beta+\gamma)$   
共晶反应的四相平面

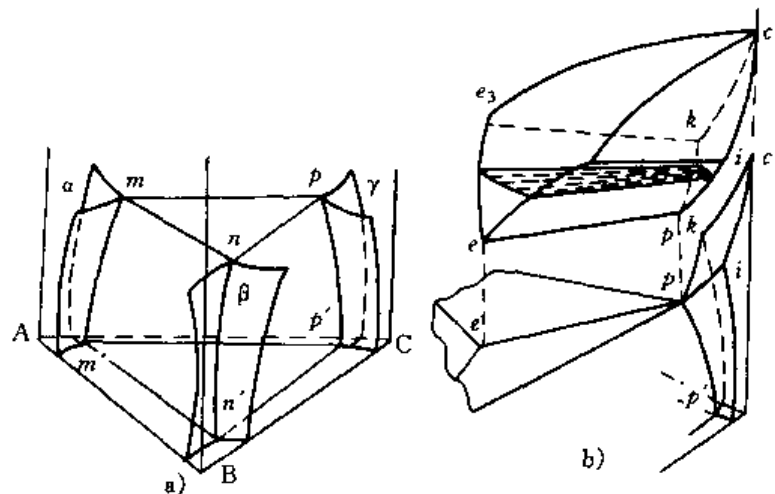


图 5-105 相区接触情况示意图

③两相区。两相区共有 6 个。液相面与固相面之间的空间是  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$  三个两相区；每一对共轭的溶解度曲面包围一个固相两相区，例如如图 5-103 中的  $ff'm'mf$  与  $gg'n'ng$  包围了  $\alpha+\beta$  两相区。另外还有其它固溶度曲面所包围的两相区， $\beta+\gamma$ 、 $\alpha+\gamma$  两相区。当合金随温度下降进入固相两相区时分别发生  $\alpha \rightarrow \beta_1$ 、 $\beta \rightarrow \alpha_1$ 、 $\gamma \rightarrow \beta_1$ 、 $\beta \rightarrow \gamma_1$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_1$ 、 $\alpha \rightarrow \gamma_1$  的脱溶过程。

④三相区。共有 6 个三相区。三相区的三条棱边线（成分变温线）分别从相图侧面二元共晶相图的共晶线上三个平衡相的成分点引入，终至于四相平衡平面，所以  $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\beta+\gamma$  及  $L+\gamma+\alpha$  三个三相区存在于液、固两相区与共晶型四相平衡平面之间。

四相平衡平面之下的  $\alpha+\beta+\gamma$  三相区，与单相区  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别以成分变温线  $mm'$ 、 $nn'$ 、 $pp'$  相接触。合金冷至此区域时，若单相固溶体的固溶度随温度下降而减小，则单相固溶体中将会同时析出两个二次相： $\alpha \rightarrow \beta_1 + \gamma_1$ ， $\beta \rightarrow \alpha_1 + \gamma_1$ ， $\gamma \rightarrow \alpha_1 + \beta_1$ 。

图 5-106 为立体相图的分解图，为清晰起见有些相区未在图中画出。图中相同符号为同一点。

(2) 投影图及结晶过程分析 投影图是将立体的三元系相图，分层次投影到浓度平面上的图形。用投影图可以方便地反映出各相区在浓度三角形上的位置，在实际问题的分析中经常用到。图 5-107 为共晶型四相平衡反应相图的投影图。

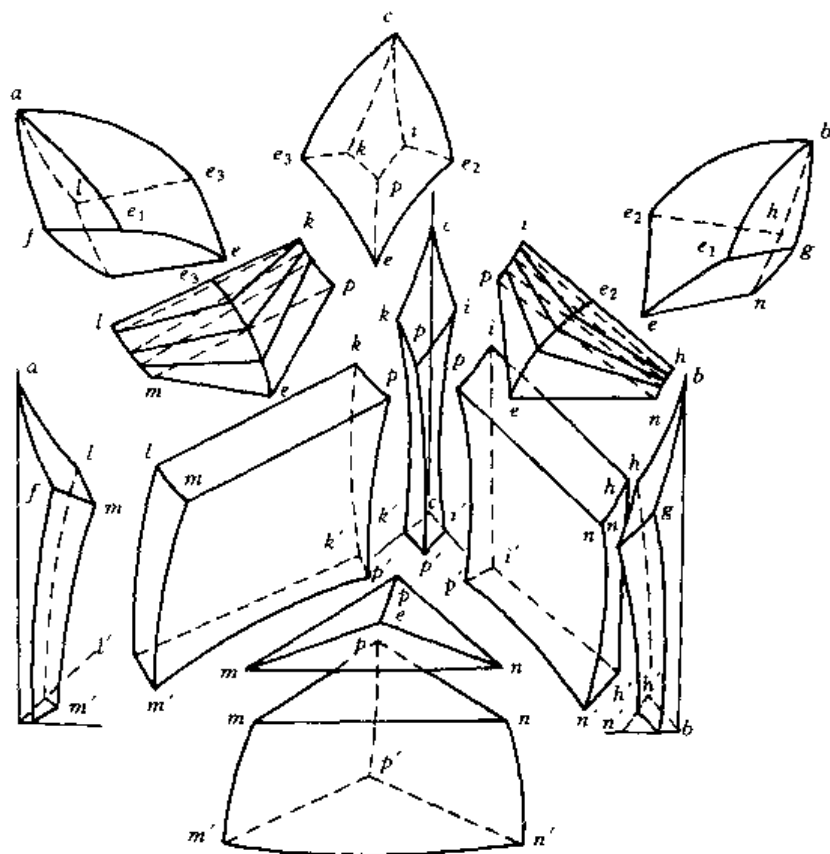


图 5-106 具有共晶型四相平衡反应相图的分离图

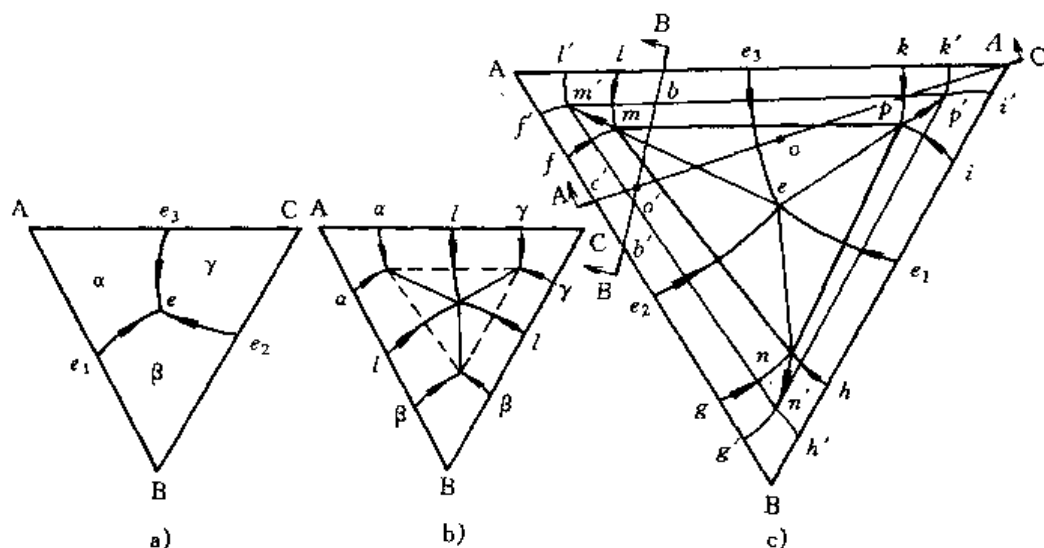


图 5-107 具有共晶型四相平衡反应相图的投影图

a) 液相区投影 b) 三相区投影 c) 完整投影图

投影图的最上层为液相面，液相面的三条交线（液相线） $e_1E$ 、 $e_2E$ 、 $e_3E$ 把液相面分别三个部分，这三个部分分别表示三个液、固两相区  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$  在浓度三角形上的最大成分范围见图 5-107a。固相面的投影区  $AfmIA$ 、 $BgnhB$ 、 $CipkC$  及三相区的投影见图 5-107b。三相区的投影区域  $fmEng$ 、 $hnEpi$ 、 $kpEml$  分别表示能够发生  $L \rightarrow (\alpha+\beta)$ 、 $L \rightarrow (\beta+\gamma)$ 、 $L \rightarrow (\gamma+\alpha)$  共晶型三相平衡反应的成分范围。

图 5-107c 为完整的投影图，图中  $mnp$  为四相平衡平面区域， $m'n'p'$  为  $(\alpha+\beta+\gamma)$  三相区



的室温截面。在图中，成分变温线均用箭头标出降温方向。

下面利用投影图并参考图 5-103 分析合金的凝固过程：

利用投影图分析合金的结晶过程，其方便之处就在于能够直接看出合金凝固过程中所经历的相区、发生的反应，而且各温度下合金组成相的成分变化及相对量也可以利用投影图进行确定。

从图 5-107c 所示  $o$  成分合金可以看出，该合金降温时先通过液相面进入  $L-\gamma$  两相区，然后穿过  $L+\alpha+\gamma$  三相区到达共晶型四相平面，在共晶型四相平面完成  $L \rightleftharpoons (\alpha+\beta+\gamma)$  后进入固相三相区  $(\alpha+\beta+\gamma)$ 。图 5-108b

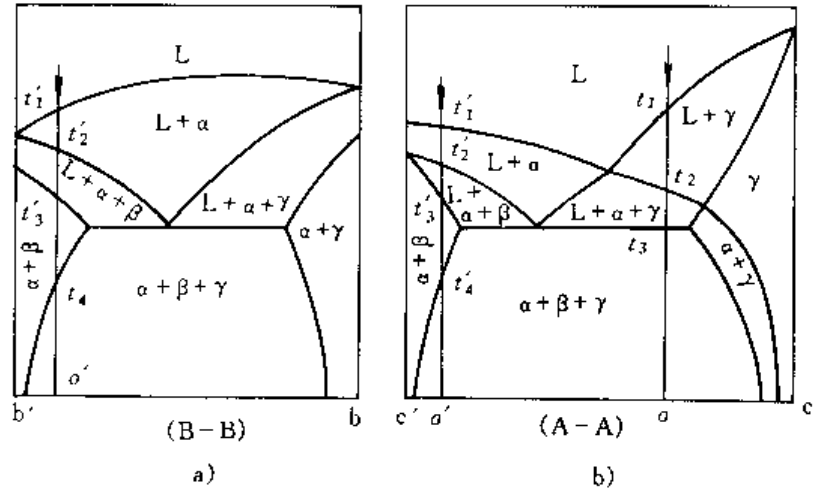
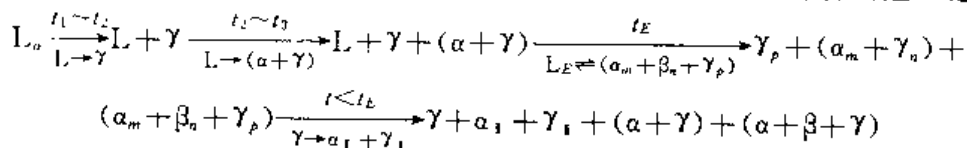
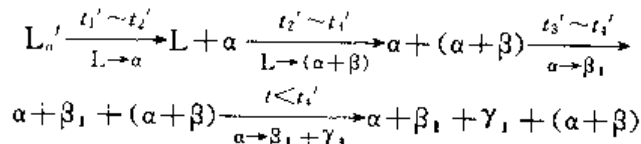


图 5-108 投影图上 A—A 及 B—B 变温截面

是通过合金成分点  $o$  所作的变温截面 (A—A)，位置见图 5-107c。结合此变温截面图上可以清楚的看出这一过程：



对于与  $o$  合金处于同一变温截面上的  $o'$  合金，从投影图及变温截面图可以看出，其凝固过程为：



由于  $o'$  成分合金未位于四相平衡平面之内，所以在凝固过程中不发生共晶反应。

如果通过  $o'$  点再作一变温截面 B—B (图 5-107c 及 108a)，可以看出，所得结论与前述相同。这实际上说明，某合金的凝固经历，不应因变温截面选取的不同而出现差异，而且在 (过合金成分点的) 任一变温截面上，合金组织转变所对应的温度也是完全相同的。参看图 5-108a 及 5-108b，这就使得我们可以根据实际需要或者分析问题方便，选取合适的方位以截取最为简单的变温截面图来分析合金的组织转变过程。

合金凝固过程中各平衡相成分的变化，只能在投影图上确定。下面仍以  $o$  点成分 (图 5-108b) 合金为例分析：

合金进入  $L+\gamma$  两相区后，随温度下降，两平衡相  $L$ 、 $\gamma$  的成分按蝴蝶形成分变化规律分别沿液相面和固相面变化，当液相成分达图 5-109 中  $e_3E$  线上  $e'$

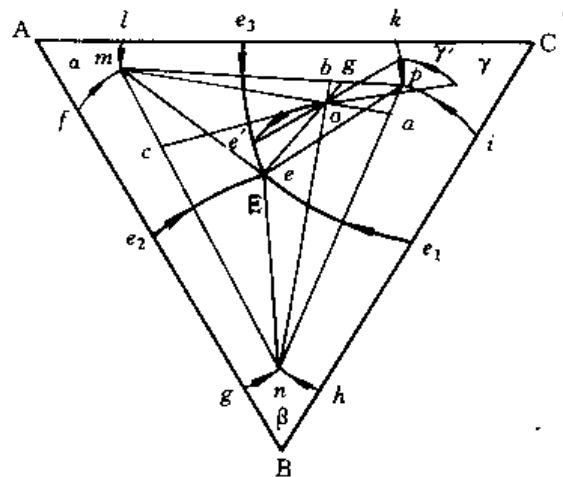


图 5-109  $o$  成分合金凝固时各组成相的成分变化

点时,  $\gamma$  相的成分相应达  $kp$  线上  $\gamma'$  点, 此时对应的温度为图 5-108b 上的  $t_2$ 。合金进入三相区 (图 5-108b 上  $t_2 \sim t_3$  温度间隔), 液相发生共晶反应:  $L \rightarrow (\alpha + \gamma)$ , 随温度下降, 共晶数量不断增多。在此温度范围内,  $L$  相、 $\alpha$  相及  $\gamma$  相的成分随温度降低分别沿成分变温线  $e_3E$ 、 $lm$ 、 $kp$  变化。至  $t_E$  温度 (图 5-108b 的  $t_3$ ),  $L$  相、 $\alpha$  相及  $\gamma$  相的成分分别达  $E$ 、 $m$ 、 $p$  点, 在此温度下,  $E$  点成分的液相发生  $L_E \xrightarrow{T_E} (\alpha_m + \beta_n + \gamma_p)$  的共晶型四相平衡转变, 反应完成后, 三相共晶组织的质量分数为  $w_{(\alpha+\gamma)} = \frac{oq}{Eq} \times 100\%$ 。此时  $\alpha$  相、 $\beta$  相及  $\gamma$  相的相对量也可由重心法则确定出:

$$w_\alpha = \frac{oa}{ma} \times 100\%; \quad w_\beta = \frac{ob}{nb} \times 100\%; \quad w_\gamma = \frac{oc}{pc} \times 100\%$$

当温度降至  $t_E$  以下,  $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  相的成分将随温度下降分别沿  $mm'$ 、 $nn'$  及  $pp'$  变化而发生脱溶反应。

以上分析的是平衡结晶过程。当降温速度不是十分缓慢 (非平衡凝固) 时, 会发生与二元系共晶反应类似的情况, 即共晶反应区扩大 (相当于二元系共晶线的延长), 使得原本在平衡结晶时不发生共晶反应的合金, 在非平衡凝固时出现共晶组织。如图 5-110 中虚线表示非平衡凝固时三相及四相区域的扩大。图中  $o_1$  及  $o_2$  合金在非平衡凝固条件下, 将出现两相或三相不平衡共晶组织。

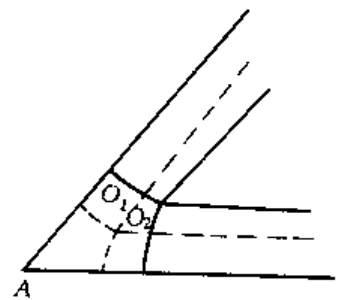


图 5-110 非平衡凝固时  
三相、四相区的扩大

### 3. 液相面投影图

在投影图中, 液相面的投影图应用十分广泛。为了应用方便在图上常用细实线画出等温线, 液相线常用粗实线画出并用箭头标明其降温方向。液相线可把投影图分成若干个区域, 在每个区域一般只标出通过该区域的液相面时结晶出的初生晶。

三种不同类型的四相平衡反应具有不同的液相线的走向规律, 如图 5-111 所示。

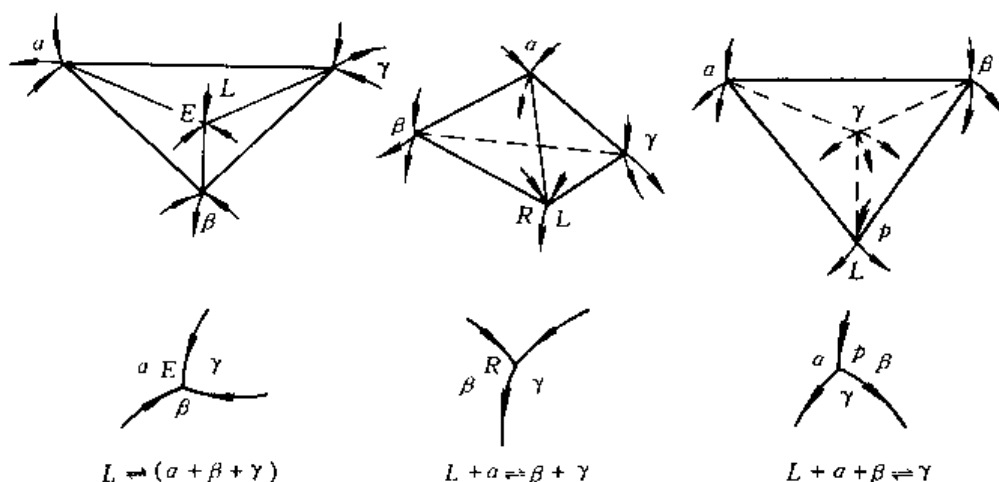


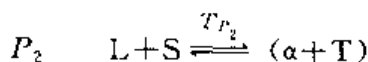
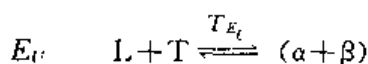
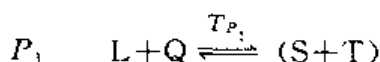
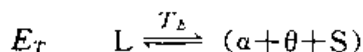
图 5-111 不同类型的四相平衡反应液相线的走向规律

利用液相线的不同走向规律, 也可方便地判断在三条液相线汇交处所对应的温度下发生的四相平衡反应。

图 5-112 为 Al-Cu-Mg 三元系富铝部分液相面的投影图。图中细实线为等温线。

从图中可以看出, 整个液相面由七个部分组成, 因此, 对应的初生相也有七个:  $\alpha$  相 (以铝为基的固溶体)、 $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ )、 $\beta$  ( $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ )、 $\gamma$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )、 $s$  ( $\text{CuMgAl}_2$ )、 $T$  [ $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Cu})_{49}$ ]、 $Q$  ( $\text{Cu}_3\text{Mg}_6\text{Al}_7$ )。

液相线的汇交点共有四个  $E_T$ 、 $P_1$ 、 $E_U$ 、 $P_2$ , 对应四个四相平衡转变, 根据图 5-111 所示规律, 可以判断出这些反应是:



### 七、三元系相图实例分析

#### 1. Fe-C-Cr 三元系变温截面图 (图 5-113) 分析

图 5-113 为  $w_{\text{Cr}} = 13\%$  的 Fe-C-Cr 三元系垂直截面图, 图中出现 6 个单相:  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  和 L 相, 分别代表铁素体、奥氏体和三种不同类型的合金碳化物, 即  $C_1$  为  $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ ,  $C_2$  为  $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ ,  $C_3$  为  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 。

从图中可以看出, 共有八个三相区:  $L + \alpha + \gamma$ ,  $L + \gamma + C_1$ ,  $\gamma + C_1 + C_2$ ,  $\gamma + C_1 + C_3$ ,  $\alpha + \gamma + C_1$ ,  $\alpha + \gamma + C_2$ ,  $\alpha + C_1 + C_2$ ,  $\alpha + C_1 + C_3$ 。这些三相区中只有相图左上角的  $L + \alpha + \gamma$  三相区可以用其截面形状判断为  $L + \alpha \rightarrow \gamma$  的两相包晶转变, 其余三相区均不能直接判断。但其中有些三相区, 如  $\gamma + C_2 + C_1$ ,  $\alpha + \gamma + C_1$ , 及  $\alpha + \gamma + C_2$  可以用反应的可能性对其转变类型进行分析, 如  $\gamma + C_2 + C_1$  三相区, 此三相区上邻为  $\gamma + C_1$  两相区, 下邻为  $\gamma + C_2$  两相区。由图 5-113 可以看出, 处于  $\gamma + C_1$  两相状态的合金, 缓冷经过三相区并冷至  $\gamma + C_2$  两相区时, 合金的组织由  $\gamma + C_1$  转变为  $\gamma + C_2$ , 说明合金经过三相区时  $C_1$  消失而  $C_2$  生成, 所以在  $\gamma + C_1 + C_2$  三相区中发生的反

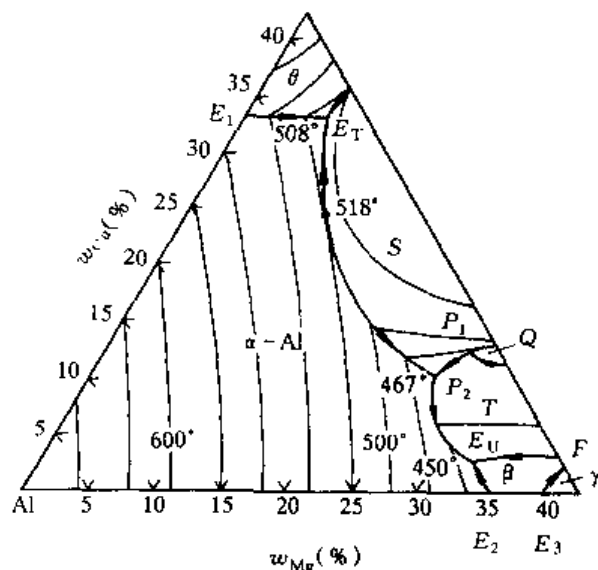


图 5-112 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图

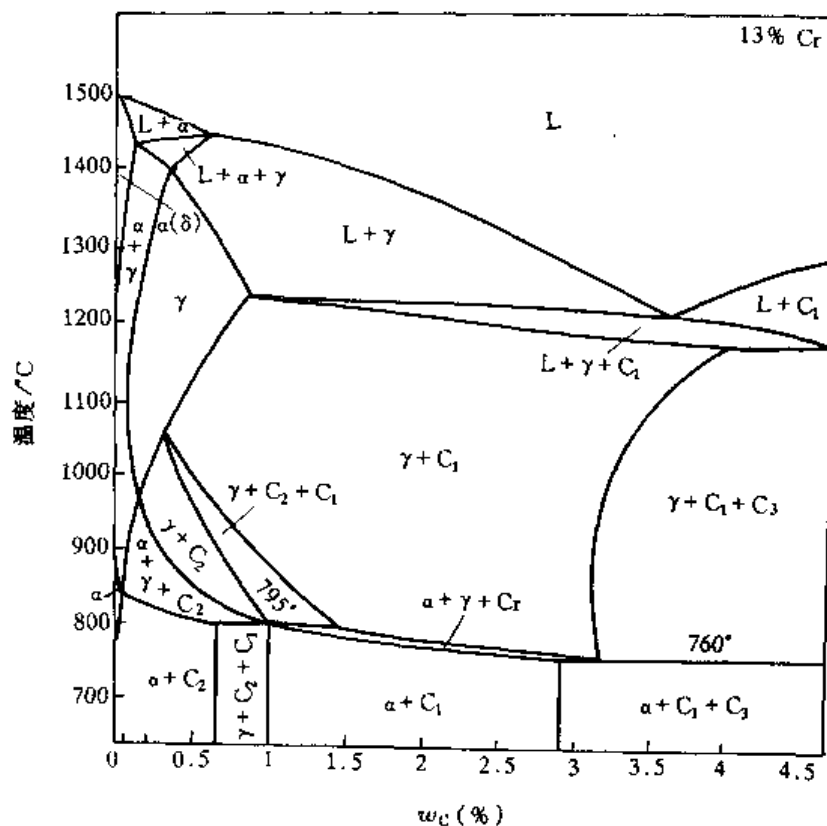


图 5-113  $w_{\text{Cr}}$  为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

应只有两种可能： $\gamma + C_1 \rightarrow C_2$  或  $C_1 \rightarrow \gamma + C_2$ 。比较  $C_1$ 、 $C_2$  及  $\gamma$  相中的碳含量， $C_1$  中碳的摩尔分数为  $\frac{3}{7+3} = 30\%$ ， $C_2$  为  $\frac{6}{23+6} = 20.7\%$ ， $\gamma$  相的碳含量应为三者中最低。由于反应相不可能分解成两个含碳量均低于它的生成相，故  $C_1 \rightarrow \gamma + C_2$  转变不成立，由此可以判断此三相区的正确反应应是  $\gamma + C_1 \rightarrow C_2$  的包析转变。利用相同方法可判断出， $\alpha + \gamma + C_1$  三相区的反应为  $\gamma \rightarrow \alpha + C_1$  型共析转变， $\alpha + \gamma + C_2$  三相区为  $\gamma \rightarrow \alpha + C_2$  型共析转变。

图中有三条水平线，表示有三个四相平衡反应，它们中只有  $795^\circ\text{C}$  的四相平衡反应可以根据相邻相区的接触情况判断出： $\gamma + C_2 \xrightleftharpoons{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$ 。

图中各转变见表 5-9。

表 5-9 Fe-Cr-C 三元系  $w_{\text{Cr}} 13\%$  垂直

截面图中各相区发生的转变

两相平衡区	三相平衡区	四相平衡水平线
$L \rightleftharpoons \alpha$	$L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$	$L + C_1 \xrightleftharpoons{1175^\circ\text{C}} \gamma + C_2$
$L \rightleftharpoons \gamma$	$L \rightleftharpoons \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightleftharpoons{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$
$L \rightleftharpoons C_1$	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + C_1$	$\gamma + C_1 \xrightleftharpoons{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$
$\alpha(\delta) \rightleftharpoons \gamma$	$\gamma + C_1 \rightleftharpoons C_2$	
$\gamma \rightleftharpoons C_1$	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + C_1$	
$\gamma \rightleftharpoons C_2$	$\gamma + C_1 \rightleftharpoons C_3$	
$\alpha \rightleftharpoons C_1$	$\alpha \rightleftharpoons C_1 + C_2$	
$\alpha \rightleftharpoons C_2$	$\alpha \rightleftharpoons C_1 + C_3$	

## 2. Fo-An-SiO<sub>2</sub> 三元系相图分析

图 5-114 是一个以稳定化合物 Fo（镁橄榄石）、An（钙长石）、SiO<sub>2</sub> 为组元的三元系相图。图中其他符号：Pr（MgSiO<sub>3</sub>）——原顽火辉石，Sp（MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）——尖晶石，Cr（SiO<sub>2</sub>）——方石英，Fo（Mg<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>）、An（CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>）。

从图可以看出，液相线的汇聚点有三个，D、R、E，从汇聚点处液相线的走向可以判断出有三个四相平衡反应： $L + \text{Sp} \xrightleftharpoons{T_D} \text{Fo} + \text{An}$ ； $L + \text{Fo} \xrightleftharpoons{T_R} \text{Pr} + \text{An}$ ； $L \xrightleftharpoons{T_E} \text{An} + \text{Pr} + \text{Cr}$ 。

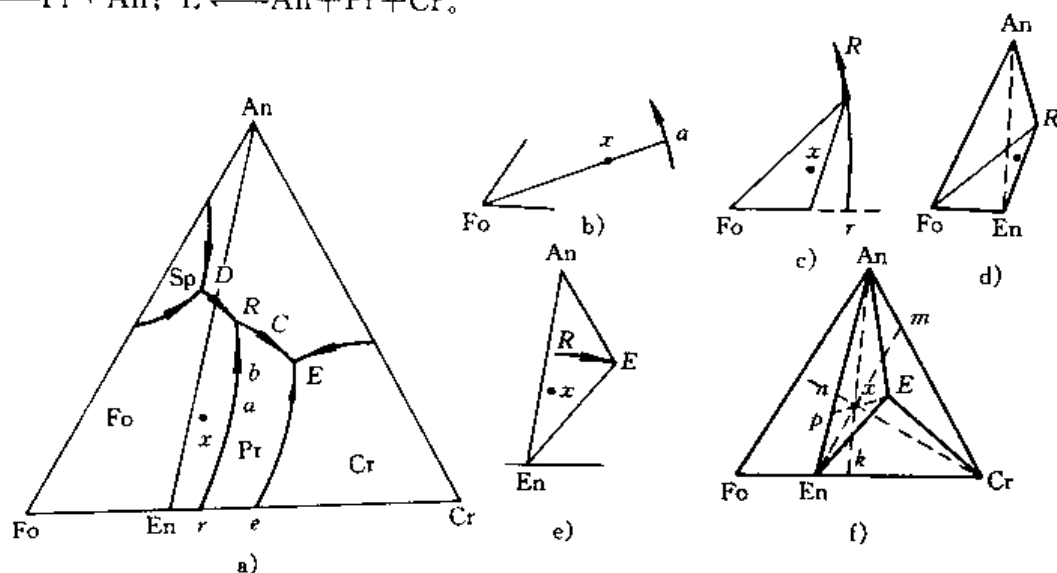


图 5-114 镁橄榄石-钙长石-石英的三元系相图及结晶过程分析

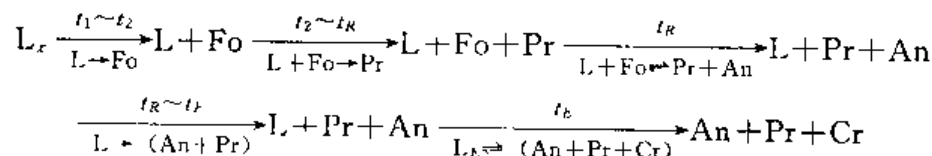
下面以成分  $x$  为例，分析结晶过程：

成分为  $x$  的原始液相在降温过程中达到液相面时，开始结晶出 Fo，系统呈现  $L \rightleftharpoons \text{Fo}$  两相平衡，Fo- $x$  为共轭连线（图 5-114b）。继续降温，液相成分沿共轭连线的延长线由  $x$  点趋向  $a$  点，刚刚到达  $a$  点时，共轭连线为 Fo- $a$ （见图 5-114b），按杠杆定律可算出此时液相的相对量为  $\frac{x - \text{Fo}}{a - \text{Fo}} \times 100\%$ 。自  $a$  点开始，系统进入三相区  $L + \text{Fo} + \text{Pr}$ ，Pr 开始生成，Pr 的成分点在

En ( $\text{MgSiO}_3$ )。随温度下降,液相沿液相线  $r-R$  变化 (见图 5-114c)。L+Fo+Pr 三相区的反应可用下述简单方法判断:在投影图中,若反应相的成分变温线 (此例中的液相线  $r-R$ ) 在共轭三角形之外时 (图 5-114c) 为包晶型转变,若处于共轭三角形之内 (见图 5-114e 中  $R-E$  线) 则为共晶型转变。由此可知,系统经过三相区 L+Fo+Pr 三相区时,其反应是  $L+\text{Fo} \rightarrow \text{Pr}$  (En) 的两相包晶反应。

继续降温液相成分沿  $r-R$  趋向  $R$ ,在  $R$  点出现四相平衡  $L_R+\text{Fo}+\text{Pr}+\text{An}$ ,连结此四相的成分点构成四相平衡平面 (图 5-114d),根据此四相平面的形状或  $R$  点三条液相线的走向,可以判断出四相平衡反应式为:  $L_R+\text{Fo} \xrightarrow{T_R} \text{Pr}+\text{An}$ ,反应完成后 Fo 消失,系统进入 L+Pr+An 三相区,用与上述相同方法可知,在此三相区中发生  $L \rightarrow \text{Pr}+\text{An}$  的两相共晶反应 (图 5-114e)。

剩余液相 L 沿曲线  $R-E$  趋于  $E$  点,液相成分达  $E$  点时,成分为  $E$  的液相便发生共晶型四相平衡反应:  $L_E \xrightarrow{T_E} (\text{An}+\text{En}+\text{Cr})$ ,共晶反应完成后,系统进入  $\text{An}+\text{En}+\text{Cr}$  三相区。至此整个结晶过程完成,过程重述如下:



三相共晶的相对量可由重心法则确定:  $\frac{x-P}{E-P} \times 100\%$  (见图 5-114e)。整个结晶过程完成后的三个组成相 An、Pr、Cr 的相对量可在三角形 An-En-Cr 中用重心法则求出:

$$w_{\text{Pr}} = \frac{x-m}{\text{En}-m} \times 100\%$$

$$w_{\text{Cr}} = \frac{x-n}{\text{Cr}-n} \times 100\%$$

$$w_{\text{An}} = \frac{x-k}{\text{An}-k} \times 100\%$$

## 习 题

1. 按不同特点分类,固溶体可分为哪几种类型?影响置换固溶体固溶度的因素有哪些?

2. 影响固溶体的无序、有序和偏聚的主要因素是什么?

3. (1) 间隙化合物与间隙固溶体有何根本区别?

(2) 下列中间相各属什么类型?指出其结构特点及主要控制因素:

$\text{MnS}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Cu}_{31}\text{Zn}_8$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$

4. 陶瓷材料中的固溶方式与金属相比有何不同?影响陶瓷材料中离子代换或固溶度的因素有哪些?

5. 铋 (熔点为  $271.5^\circ\text{C}$ ) 和锑 (熔点为  $630.7^\circ\text{C}$ ) 在液态和固态时均能彼此无限互溶,  $w_{\text{Bi}}=50\%$  的合金在  $520^\circ\text{C}$  时开始结晶出成分为  $w_{\text{Sb}}=87\%$  的固相。  $w_{\text{Bi}}=80\%$  的合金在  $400^\circ\text{C}$  时开始结晶出成分为  $w_{\text{Sb}}=64\%$  的固相。根据上述条件,

(1) 绘出 Bi-Sb 相图,并标出各线和各相区的名称。

(2) 从相图上确定含锑量为  $w_{\text{Sb}}=40\%$  合金的开始结晶和结晶终了温度,并求出它在  $400^\circ\text{C}$  时的平衡相成分及相对量。

6. 根据下列实验数据绘出概略的二元共晶相图:组元 A 的熔点为  $1000^\circ\text{C}$ ,组元 B 的熔点为  $700^\circ\text{C}$ ;

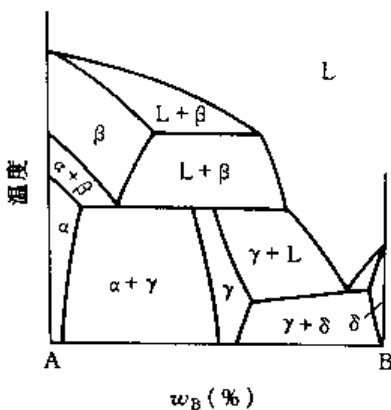
$w_B=25\%$  的合金在  $500^\circ\text{C}$  结晶完毕, 并由  $73.33\%$  的先共晶  $\alpha$  相和  $26.67\%$  的  $(\alpha+\beta)$  共晶体组成;  $w_B=50\%$  的合金在  $500^\circ\text{C}$  结晶完毕后, 则由  $40\%$  的先共晶  $\alpha$  相与  $60\%$  的  $(\alpha+\beta)$  的共晶体组成, 而此合金中的  $\alpha$  相总量为  $50\%$ 。

7. 根据下列条件绘制 A-B 二元相图。

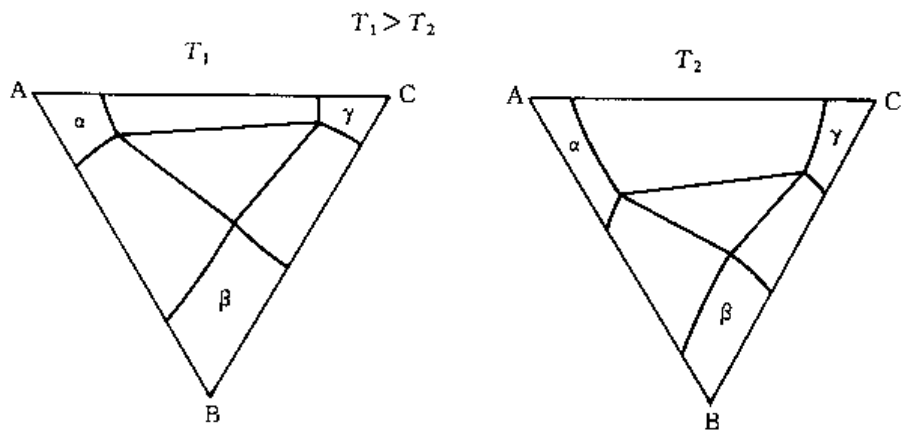
已知 A-B 二元相图中存在一个液相区 (L) 和七个固相区 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\mu$ 、 $\epsilon$ 、 $\xi$ ), 其中  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\mu$  是以纯组元为基的固溶体,  $\epsilon$  和  $\xi$  是以化合物为基的固溶体 (中间相),  $\epsilon$  相中含 B 量小于  $\xi$  相中的含 B 量。相图中存在下列温度, 且  $T_1 > T_2 > T_3 > \dots > T_{11}$ , 其中  $T_1$ 、 $T_4$  分别为纯组元 A 和 B 的熔点;  $T_2$ 、 $T_7$ 、 $T_{10}$  为同素异构转变温度;  $T_3$  为熔晶转变温度;  $T_4$  为包晶温度;  $T_5$  为共晶转变温度;  $T_8$  为共析转变温度;  $T_9$ 、 $T_{11}$  为包析转变温度。

8. (1) 应用相律时须考虑哪些限制条件?

(2) 试指出图中 (见后) 的错误之处, 并用相律说明理由, 且加以改正。



习题 8 图



习题 13 图

9. 分析  $w_C=0.2\%$  的铁-碳合金从液态平衡冷却至室温的转变过程, 用冷却曲线和组织示意图, 说明各阶段的组织, 并分别计算室温下的相组成物及组织组成物的相对量。

10. 计算  $w_C=3\%$  的铁-碳合金室温下莱氏体的相对量; 组织中珠光体的相对量; 组织中共析渗碳体的相对量。

11. 利用 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图说明铁-碳合金的成分、组织和性能之间的关系。

12. 试比较匀晶型三元相图的变温截面与二元匀晶相图的异同。

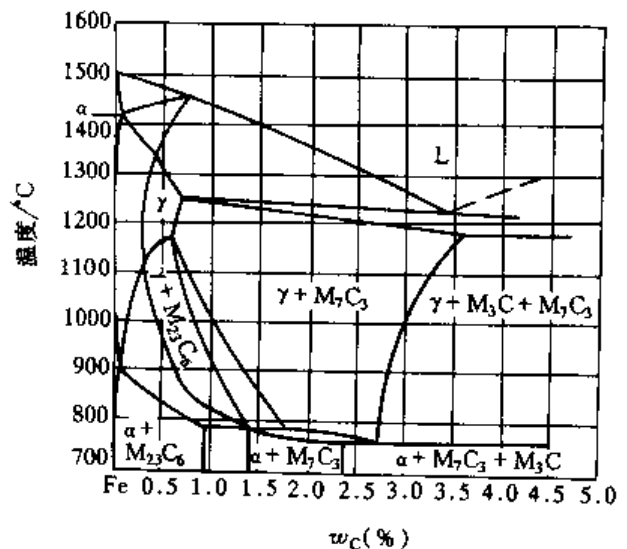
13. 图中 (见后) 为某三元合金系在  $T_1$ 、 $T_2$  温度下的等温截面。若  $T_1 > T_2$ , 此合金系中存在哪种三相平衡反应?

14. 利用所给出的 Fe-Cr-C 系  $w_C=17\%$  的变温截面。

(1) 填写图上空白相区。

(2) 从截面图上能判断哪一些三相区的三相反应? 用什么方法? 是什么反应?

(3) 分析  $w_C=1.2\%$  的合金平衡凝固过程。



习题 14 图

## 参 考 文 献

- 1 石德珂, 沈莲. 材料科学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1995
- 2 胡庚祥. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- 3 侯增寿, 卢光照. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 4 崔忠圻. 金属学热处理. 北京: 机械工业出版社, 1989
- 5 余宗森, 田中卓. 金属物理. 北京: 冶金出版社, 1982
- 6 罗谷风. 结晶学导论. 北京: 地质出版社, 1985
- 7 刘孟慧. 造岩矿物学. 山东: 石油大学出版社, 1991
- 8 穆克敏, 李树勋. 结晶岩岩石物理化学. 北京: 地质出版社, 1988
- 9 徐祖耀. 金属材料热力学. 北京: 科学出版社, 1981
- 10 萨尔满·H, 舒尔兹·H. 黄照柏译. 陶瓷学 (上册: 基本理论及重要性质). 北京: 轻工业出版社, 1989

## 第六章 材料的凝固

物质从液态到固态的转变过程称为凝固。绝大多数材料的生产或成形都经历熔化、浇注、冷却过程，凝固为固态得到铸件，再经过其他加工成材。凝固过程中由于外界条件的差异，所获得铸件的内部组织会有所不同，它们的物理、化学和力学性能也会因之而异，对随后的加工工艺或使用带来很大的影响。

了解材料的凝固过程，掌握其有关规律，对控制铸件质量，提高制品的性能等都是很重要的。

如果固态下，材料的结构为晶体，凝固过程是晶体从液态中的生成过程，也称为结晶过程。结晶过程是一相变过程，了解结晶过程也为了解相变过程及相变的普遍规律提供重要的基础。

### 第一节 晶体材料熔液凝固的基本规律

#### 一、液态的结构

通常认为，对于固态下为晶体的材料，液态时结构介于晶态与气态之间，它不像晶体中那样原子作规则的三维排列，但也不像气体原子那样任意地分布着。一些研究工作者用X射线衍射对液态金属的结构进行研究，将测得的结果与固态进行对比（表6-1），结果表明：①液体中原子之间的平均距离比固体中略大；②液体中原子的配位数比密排结构的固体的配位数减少，通常在8~11的范围内，故熔化时体积略为膨胀，但对非密排结构的晶体，如金属中Sb、Bi、Ga、Ge等，则液态时配位数反而增大，故熔化时体积略为收缩；③液态中原子排列混乱的程度增加。

表 6-1 用衍射法测得的金属液态和固态的结构数据的比较

金 属	液 态		固 态	
	原子间距/nm	配位数	原子间距/nm	配位数
Al	0.296	10~11	0.286	12
Zn	0.294	11	0.265, 0.294	6+6
Cd	0.306	8	0.297, 0.330	6+6
Au	0.286	11	0.288	12
Bi	0.322	7~8	0.309, 0.346	3+3

然而，关于液态结构的具体模型却难以确定，由于许多不同的几何排列方式都能得到同样的原子径向分布和相同的配位数，因此只能定性的认为：晶体材料的液态结构从长程来说是无序的，而在近程范围内却存在着接近于晶态的原子排列情况（尤其在接近于熔点的液相中）；而且由于原子热运动较为强烈，在某平衡位置停留的时间甚短，故这种局部的原子排列也是在不断地变动着，它们只能维持短暂的时间就很快消失，同时新的又不断地形成，出现了“此起彼伏”的局面，有人将这种结构不稳定的现象称为“结构起伏”或“相起伏”。不同的结构对应一定的能量状态，加上原子之间能量的不断传递，结构起伏伴随着局部能量也在



不断变化, 这种能量的变化也称为“能量起伏”。

## 二、凝固的热力学条件

材料的凝固大多是在常压和恒温条件下进行, 从液态到固态的转变中体积的变化较小 ( $\Delta V < 3 \sim 5\%$ ), 根据热力学第二定律, 过程的自动进行方向是体系吉布斯自由能降低的方向。吉布斯自由能  $G$  表示为:

$$G = H - TS \quad (6-1)$$

式中  $H$  是热焐,  $T$  是绝对温度,  $S$  是系统的熵。可导出:

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T \frac{dS}{dT} \quad (6-2)$$

在可逆过程中,  $dS = dQ/T$ , 恒温条件下,  $dH = dQ$ , 于是

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T \frac{d}{dT} \left( \frac{Q}{T} \right) = -S \quad (6-3)$$

又由于

$$\frac{d^2G}{dT^2} = -\frac{dS}{dT} = -\frac{C_p}{T} \quad (6-4)$$

由于  $S$ ,  $C_p$  和  $T$  都是恒为正值, 且液态下原子排列的混乱程度比固体大得多, 即液态时熵值比固体大。因此, 体系的吉布斯自由能-温度曲线定为凹向朝下的下降曲线, 如图 6-1 所示, 且液态下降率比固体大, 此二曲线必定有一交点, 交点对应的温度  $T_m$  也就是材料的熔点, 在此温度时, 液相的吉布斯自由能 ( $G_L$ ) 与固相的吉布斯自由能 ( $G_S$ ) 相等。

物质从液相转变成固相时吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G_V = \Delta H - T \Delta S = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \quad (6-5)$$

在恒压条件下, 定义结晶潜热  $L_m = -(H_S - H_L)_p$ , 在

$T = T_m$  时,  $S_S - S_L = -\frac{L_m}{T_m}$ , 因此凝固过程中实际吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G_V = -L_m - T \left( -\frac{L_m}{T_m} \right) = \frac{-L_m \Delta T}{T_m} \quad (6-6)$$

式中  $\Delta T$  是熔点  $T_m$  与实际转变温度之差, 由于  $(S_S - S_L) < 0$ , 故  $L_m > 0$ 。可见要  $\Delta G_V < 0$  必需使  $\Delta T = T_m - T > 0$ , 也就是  $T < T_m$ 。这就从热力学条件出发, 说明了凝固的必要条件是在理论熔点以下某一温度才能进行, 这时的  $\Delta G_V$  绝对值称为凝固过程的驱动力。

## 三、过冷现象

利用图 6-2 所示的热分析装置, 先将结晶材料 (如金属) 加热熔化, 然后缓慢冷却, 并将冷却过程中的温度和时间记录下来, 获得的温度-时间关系曲线如图 6-3 所示, 这一曲线叫做冷却曲线, 这种实验方法叫做热分析法。

由图 6-3 可见, 当液体金属冷至理论凝固温度  $T_m$  (熔点) 时, 并不立即开始凝固, 而是在冷到  $T_m$  以下的某一温度才开始结晶。液态材料在理论结晶温度以下仍保持液态的现象称为过冷。为描述过冷的程度, 通常将液体实际温度  $T$  与理论结晶温度  $T_m$  之差  $\Delta T (= T_m - T)$  称为过冷度。液态金属冷却到  $T_m$  之下的某一温度  $T_0$  时开始凝固, 过程开始后, 由于释放

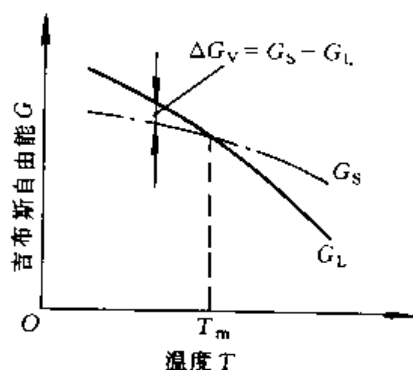


图 6-1 液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线

出结晶潜热而使温度回升到略低于  $T_m$  的温度下出现水平段, 这时因为结晶潜热的释放刚好补偿冷却过程中向外界散失的热量, 这样凝固过程就在一恒定温度下完成, 冷却曲线上出现“平台”, 凝固完成后由于没有结晶潜热抵消散失的热量, 温度又继续下降。由此可见, 凝固过程总是在或大或小的过冷度下进行, 过冷是凝固的必要条件。特别是结晶开始往往发生在较大的过冷度下, 即  $\Delta T = T_m - T_0$  为在该条件下可达到的最大过冷度。最大过冷度不是一个恒定数值, 而是受液体中杂质、冷却速度、铸模材料性质的影响, 通常金属纯度高, 最大过冷度大, 冷却速度越大, 达到的最大过冷度也越大。

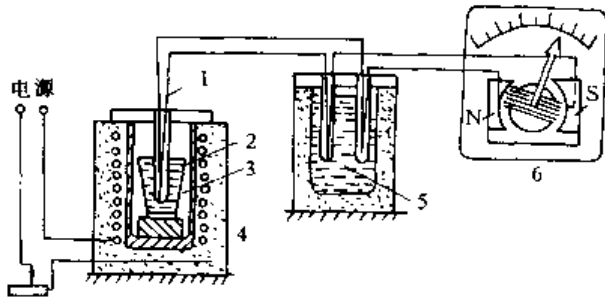


图 6-2 热分析实验装置示意图

1-热电偶 2-坩埚 3-金属 4-电炉  
5-冰水 6-温度计

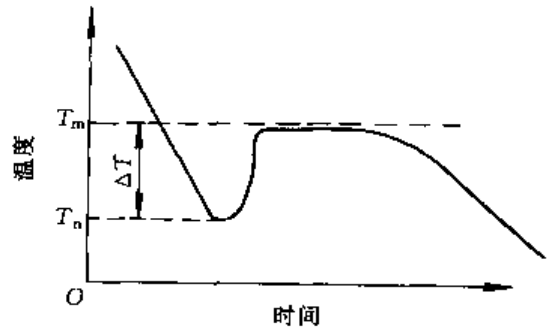


图 6-3 纯金属的冷却曲线

#### 四、结晶的一般过程

小体积液态材料的凝固过程可用图 6-4 示意说明。

当熔融的液态金属以正常冷却速度降温至熔点以下开始结晶时, 经过一定时间后就会形成一批小晶体, 这些小晶体叫做晶核。随后这些晶核按其原子规则排列的各自取向长大, 与此同时另一批新的晶核又开始生成和长大, 这一过程一直延续到液体全部耗尽为止。

单位时间、单位体积液体中形成的晶核数量称为形核率, 用  $N$  表示 ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ), 晶核生长中, 液/固界面在垂直

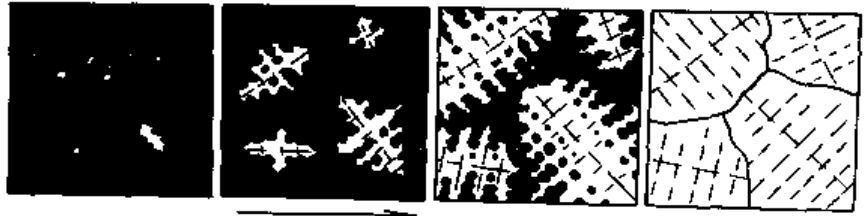


图 6-4 结晶过程示意图

界面方向上, 单位时间内迁移的距离称为长大速度, 用  $G$  表示 ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )。显然每个晶核长大至互相接触后, 形成外形不规则的小晶体叫做晶粒, 晶粒之间的分界面为晶粒的边界, 简称晶界。

由于各个晶核形成的位置和取向是随机且均匀分布, 因此最后各晶粒尺寸和取向也为随机均匀分布, 它将抵消了晶体的各向异性, 一般条件下所得到材料是“伪各向同性”。

## 第二节 晶核的形成

形核方式有两种, 一种是均匀形核, 即新相晶核在母相内自发地形成; 另一种是非均匀形核, 即新相晶核在母相与外来夹杂的相界面处优先形成。尽管工程实际中材料的凝固主要以非均匀形核方式进行, 但均匀形核的基本规律十分重要, 它不仅是研究晶体材料凝固问题

的理论基础,而且也是研究固态相变的基础。

### 一、均匀形核

当温度降到熔点以下时,在液态金属中存在结构起伏,即有瞬时存在的有序原子集团,它可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚,晶胚中的原子组成晶态的规则排列,而其外层原子却与液态金属中不规则排列的原子相接触而构成界面。当过冷液体中出现晶胚时,一方面由于在这个区域中原子由液态的聚集状态转变为固态的排列状态,体系内的吉布斯自由能降低;但另一方面,由于晶胚构成新的界面,又会引起表面吉布斯自由能的增加,因此体系总的吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta G_V V + \sigma A \quad (6-7)$$

式中  $\Delta G_V$  是液、固两相单位体积吉布斯自由能之差,为负值; $\sigma$  是晶胚单位面积表面能,为正值; $V$  和  $A$  分别是晶胚的体积和表面积。为减少表面积,设晶胚为球形,其半径为  $r$ ,则式(6-7)可写成:

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma \cdot 4 \pi r^2 \quad (6-8)$$

式(6-8)右端的第一项为与半径  $r$  的立方值成正比的负值,第二项为与半径  $r$  的平方值成正比的正值,在一定的温度下,设  $\Delta G_V$  和  $\sigma$  为确定的常数,得到  $\Delta G$  随  $r$  变化的曲线如图 6-5 所示。 $\Delta G$  在半径为  $r_k$  时达到最大值。可见在  $T < T_m$  时,也不是所有晶胚都稳定而能成为晶核,如果晶胚  $r < r_k$ ,则其生长将导致体系吉布斯自由能的增加,故这种晶胚不稳定,会重新熔化,即在起伏中消失。若  $r \geq r_k$ ,晶胚便能生长,体系的吉布斯自由能随  $r$  的增大而降低,此时晶胚就成为晶核。半径为  $r_k$  的晶核叫做临界晶核,而  $r_k$  称为晶核的临界半径。

使  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$  可以得出  $r_k$  值:

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (6-9)$$

将式(6-6)代入式(6-9)可得:

$$r_k = \frac{2\sigma T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (6-10)$$

将式(6-9)代入式(6-8)得:

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (6-11)$$

将式(6-10)代入式(6-8)得:

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2} \quad (6-12)$$

式中  $\Delta G_k$  称为临界晶核形成功,简称形核功,即形成临界晶核时要有  $\Delta G_k$  的增加。由此可见,临界晶核尺寸除与  $\sigma$  有关外,主要决定于过冷度  $\Delta T$ ,过冷度越大,临界晶核的尺寸变小,形核功也大大减少,这意味着形核的几率增大。当温度等于熔点,  $\Delta T = 0$ ,  $\Delta G_V = 0$ ,  $r_k = \infty$ ,这就是说任何晶胚都不能作为晶核,凝固不可能进行。

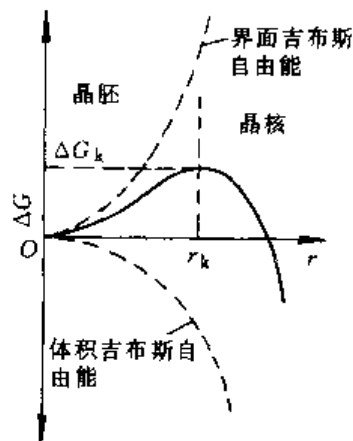


图 6-5 晶核半径与  $\Delta G$  的关系

由于临界晶核的表面积  $A_k = 4\pi(r_k)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_v^2}$ , 因而

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \sigma \quad (6-13)$$

即临界晶核形成时的吉布斯自由能增高量等于其表面能的  $1/3$ , 这意味着液—固相之间的吉布斯自由能差可以补偿临界晶核所需表面能的  $2/3$ , 而另外  $1/3$  则依靠液体中存在的能量起伏来补足。综上所述, 形核要在一定的过冷条件下才可能, 这时在液体中客观存在的结构起伏和能量起伏, 瞬间满足了晶核的尺寸和形核功时, 这个晶胚就不再消失, 而成为晶核且不断长大。

## 二、形核率

形核率的大小取决于液体中结构、能量起伏的大小和起伏变化的速率, 从统计物理分析知道, 体系中出现高于平均能量  $\Delta G_k$  所出现的几率为  $\exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)$ , 而出现结构起伏, 原子要从一个平衡位置到另一个平衡位置所需要的激活能为  $\Delta G_A$ , 可能越过的几率为  $\exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right)$ , 所以:

$$\dot{N} = K_v e^{-\frac{\Delta G_k}{RT}} e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \quad (6-14)$$

式中  $K_v$  为比例常数,  $\Delta G_k$  为形核功,  $\Delta G_A$  为激活能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。

由式 (6-12) 可知,  $\Delta G_k$  与  $(\Delta T)^2$  成反比, 故  $e^{-\frac{\Delta G_k}{RT}}$  项随  $\Delta T$  的增大而增大,  $\Delta G_A$  随温度变化很小, 故  $e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}}$  随过冷度的增大而减小, 两项综合示意表示出形核率与温度的关系如图 6-6a 所示, 由此可见, 形核率先随过冷度增大而增大, 有一极大值, 超过极大值后, 形核率又随过冷度进一步的增大而减小。

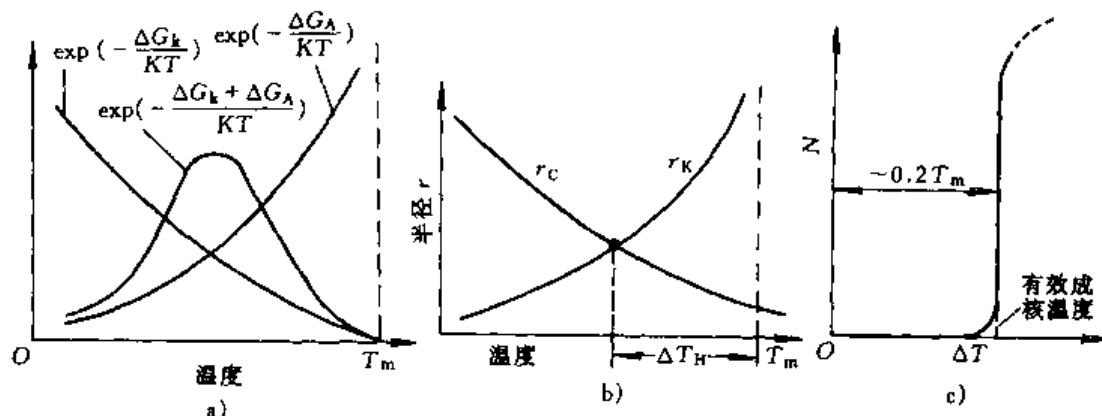


图 6-6 形核率与过冷度的关系

a) 影响因素 b) 临界过冷度 c) 形核率

值得指出的是晶胚的最大  $r_c$  尺寸也与过冷度有关, 它随过冷度的增大而增大, 形核中要求  $r_c \geq r_k$  才可能, 临界晶核半径、晶胚尺寸与过冷度的关系曲线示意地如图 6-6b 所示, 图中两曲线的交点即为均匀形核的临界过冷度  $\Delta T_H$ 。

当液体的温度下降时, 在开始一段过冷度范围内, 几乎不产生晶核, 液体处于亚稳状态, 只有  $\Delta T \geq \Delta T_n$  开始形核, 随过冷度提高, 形核率急剧增加, 如图 6-6c 所示。对纯金属而言, 晶体结构简单, 结晶倾向大, 形核率一般未达到极大值时就凝固完毕。按这种方式计算, 金属液态凝固开始的过冷度约为  $0.2T_m$ , 但实际工程中金属凝固的过冷度一般不超过  $20^\circ$ , 这是由于实际工程条件下都是非均匀形核。

### 三、非均匀形核

由于实际熔融液体中总是或多或少的含有某些夹杂的固体粒子, 因此实际结晶时常常依附在液体中的外来固体质点的表面 (包括铸锭的模壁) 形核。依附于母相中某种界面上的形核过程称为非均匀形核。

假定固相晶胚以球冠状形成于基底 B 的平面表面上, 如图 6-7 所示。这时体系的吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta G_v \cdot V + \Delta(\Sigma A\sigma) \quad (6-15)$$

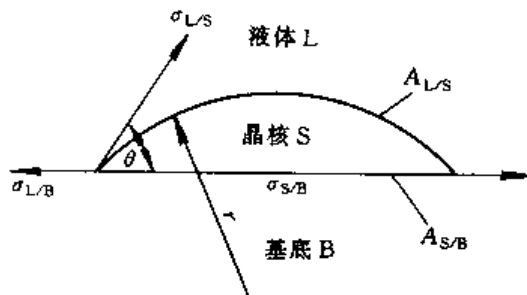


图 6-7 非均匀形核示意图

设固相晶核表面的曲率半径为  $r$ , 晶核与基底面的接触角为  $\theta$ , 根据立体几何可知球冠的体积为:

$$V = \pi r^3 \left[ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \right] \quad (6-16)$$

液体-晶核和晶核-基底间的界面面积  $A_{L/S}$  和  $A_{S/B}$  分别为:

$$A_{L/S} = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \quad (6-17)$$

$$A_{S/B} = \pi r^2 \sin^2\theta \quad (6-18)$$

如果  $\sigma_{L/S}$ ,  $\sigma_{S/B}$ ,  $\sigma_{L/B}$  分别为液体-晶核、晶核-基底、液体-基底间单位面积的表面能, 由液体、晶胚、基底三者之间表面张力平衡关系, 有:

$$\sigma_{L/B} = \sigma_{S/B} + \sigma_{L/S} \cos\theta \quad (6-19)$$

因此表面能的变化量为:

$$\Delta(\Sigma A\sigma) = \sigma_{L/S} A_{L/S} + (\sigma_{S/B} - \sigma_{L/B}) A_{S/B} = \pi r^2 \sigma_{L/S} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (6-20)$$

将式 (6-16) 和式 (6-20) 代入式 (6-15) 得:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\#} &= \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{L/S} \right) \left( \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ &= \Delta G_{\#} \cdot \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \end{aligned} \quad (6-21)$$

由  $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$  可求得:

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (6-22)$$

$$\Delta G_k = \Delta G_{\#} \cdot \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (6-23)$$

**例题** 如图 6-7 表示依附于基底生长的银的固态晶核, 其中  $\sigma_{L/B} = 4 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ,  $\sigma_{L/S} = 2.27 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ,  $\sigma_{S/B} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ 。(1) 计算接触角的大小; (2) 计算非均匀形核功与均匀形

核功的比值。

解：(1) 由式 (6-19) 得出：

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{L/B} + \sigma_{S/B}}{\sigma_{L/S}} = \frac{4 \times 10^{-5} - 1.9 \times 10^{-5}}{2.27 \times 10^{-5}} = 0.9251$$

$$\theta = 22.3^\circ$$

(2) 由式 (6-21) 得出：

$$\frac{\Delta G_{\text{非}}^*}{\Delta G_{\text{非}}^*} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} = \frac{2 - 3 \times 0.9251 + 0.9251^3}{4} = 0.0041$$

由以上分析，可以得出如下结论：

1) 球冠形的非均匀形核与球状的均匀形核有相同的临界半径。随着过冷度增加，临界半径和形核功都下降，有利形核，即形核率均随过冷度的增加而上升。

2)  $\theta$  在  $0 \sim \pi$  之间变化， $0 \leq \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \leq 1$ 。因此，当  $\sigma_{L/B} \geq \sigma_{L/S} + \sigma_{S/B}$  时， $\theta = 0$ ， $\cos\theta = 1$ ， $\Delta G_k' = 0$ ，说明固体基底本身可视为现成晶核，无需形核可直接长大；当  $\sigma_{S/B} \geq \sigma_{L/B} + \sigma_{L/S}$  时， $\theta = \pi$ ， $\cos\theta = -1$ ， $\Delta G_k' = \Delta G_k$ ，表明这种固体不起非均匀形核的基底作用；一般条件下， $0 < \theta < \pi$ ， $\Delta G_k' < \Delta G_k$ ，且  $\theta$  愈小，形核功也愈小，形核时所需的临界过冷度  $\Delta T_H$  也愈小，非均匀形核愈容易。

3) 晶核与基底之间的界面能越小，即  $\theta$  角越小，为了帮助形核，向液体中添加与晶核之间有小界面能的固体小颗粒质点，这种添加剂称为“活化剂”。它们大多是有一晶面与晶核的某一晶面有相近似的晶面结构，且用来作为界面，以降低界面能。例如，WC 为扁六方结构， $\{0001\}$  晶面的原子间距为  $0.2901\text{nm}$ ，Au 为面心立方， $\{111\}$  晶面原子间距为  $0.2884\text{nm}$ ，原子排列情况相同，WC 就能促进 Au 的非均匀形核。

4) 若基底界面不是平面，而是一曲面，从图 6-8 中表明当  $\theta$  角和临界半径相同时，晶核的体积为在基底凹面时最小，平面居中，而凸面较大，可见凹面对形核的促进作用效能更高，因此晶核往往在基底凹面处或在模壁的裂缝或小孔处先出现。此外，当液体过热程度很大时，可能熔化部分能作为基底的质点或改变了质点的表面状态，从而大大降低非均匀形核的效果。

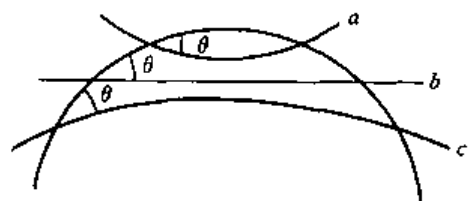


图 6-8 基底形状对形核的影响

总之，非均匀形核比均匀形核容易，大大的降低了凝固开始的临界过冷度，在同样过冷度的条件下，因形核功小而大大提高形核率。

### 第三节 晶核的成长

#### 一、液-固界面的微观结构

当同时存在固相和液相时，其界面上总是不断地进行着两相之间的原子移动过程，即固相原子移到液相中去的熔化过程和液相原子移到固相中去的凝固过程。所谓晶粒长大，就是液相原子移到固相的量比固相原子移到液相的量为多，只有当界面温度  $T_i$  低于  $T_m$ ，即有一定的过冷度  $\Delta T_k = T_m - T_i$ ，长大才能进行，把晶粒长大所必需的界面过冷度  $\Delta T_k$  称为动态过冷度。

液相原子以什么方式转移到晶体上去长大? 晶体成长时界面形状如何? 这些问题与液/固界面的原子级微观结构和界面前沿液体中温度分布有关。

液-固界面的微观结构有两种类型, 即“平滑型”(或晶面型)界面和“粗糙型”(或非晶面型)界面。所谓平滑型界面, 是指固相界面上的原子排列成平整的原子平面, 也就是晶体学的某一定晶面, 故又称为“晶面型界面”, 如图 6-9a 所示; 所谓粗糙型界面, 是指固相界面上的原子排列高高低低, 粗糙不平, 不显示晶体学的任何晶面特征, 故又称为“非晶面型界面”, 如图 6-9b 所示。

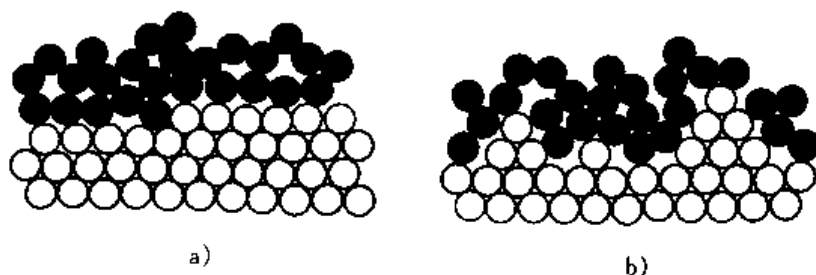


图 6-9 固/液界面的微观结构示意图

a) 平滑型界面 b) 粗糙型界面

## 二、熔体中晶体的生长形态

晶体生长方式和形态取决于原子加到固体表面的方式, 它与界面的性质和温度分布情况有关。

### 1. 粗糙界面

具有粗糙界面的物质, 其液/固界面上所有位置对于由液体向固相转移的原子都是等效的, 长大过程可以通过液相原子向界面上所有位置同时转移的方式进行, 使整个界面沿其法线方向向液相中移动, 即固-液界面平面推进, 这种长大方式称为垂直长大。研究表明, 这种长大方式要求的动态过冷度  $\Delta T_k$  仅为  $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ , 长大速度很快, 例如一般金属凝固时的长大速度约为  $10^{-2} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在正温度梯度下生长时, 如图 6-10a 所示, 结晶潜热必须通过固体散去, 界面的移动受热量通过固体散去的速率控制, 由于  $\Delta T_k$  很小, 固-液界面维持在温度等于  $T_m$  的等温面上。即使有偶然局部凸起, 也会因前端温度较高而放慢生长。在单向散热条件下, 等温面为一平面, 因此这时固-液界面微观是粗糙的, 但宏观是平整的。

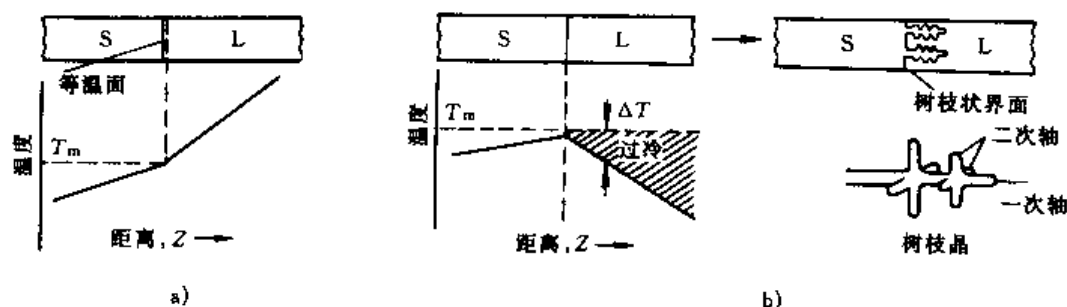


图 6-10 粗糙界面晶体生长与温度梯度

a) 正温度梯度下生长方式 b) 负温度梯度下生长方式

在负温度梯度下, 结晶放出的潜热可以同时通过固相和液相散出, 界面移动就不再受控于通过固体散热, 如在一定过冷度下, 液相内刚形成的晶核就处于这种状态。如果界面上有局部凸起, 它将遇到较低温液体, 将以更快的速度向液体中伸长, 形成一个凸起的主干, 在

主干上还可以用类似的方式生长出二次、三次晶枝,如图 6-10b 所示,这种生长形态称为枝晶生长。

既然在结晶开始之前液体通常发生几度甚至几十度的过冷,而生长要求的过冷度甚小,所以一旦形核后就可能以枝晶方式发展。值得提出的是在纯净材料中,枝晶之间最后互相接触而填满空间,最后看不出枝状形态。如果材料不纯,在主干和分枝之间有成分差别,或最后凝固空腔得不到液体补充时,树枝状的轮廓将会保留下来。图 6-11 为锡表面的枝晶浮雕。

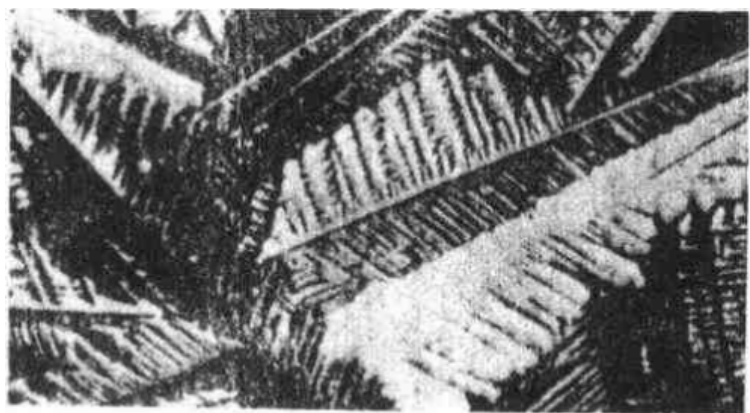


图 6-11 锡表面的枝晶浮雕

## 2. 平滑型界面

具有光滑界面物质,表面基本为完整平面,单个原子的附着会提高表面能量,又增加表面积,因此其长大方式首先是在有台阶的地方不断添加到台阶上,使晶核不断长大。而无台阶存在时,在平整界面上先形成二维晶核,随后原子在二维晶核侧面台阶处添加不断扩展直至覆盖整个界面,然后再形成二维晶核,如图 6-12 所示。当然形成二维晶核要一定的临界尺寸,需要形核功,所以这种方式生长速度较慢,凝固要求的动态过冷度比粗糙界面大得多,约为  $1\sim 2^\circ\text{C}$ 。

在正温度梯度下,长大的界面依然受传热控制,宏观界面应为  $T_m - \Delta T_k$  的等温面,当等温面与最低表面能晶面不平行时,界面分割成一系列小台阶,长大过程为原子添加到台阶处,台阶位置加高而达到界面推进(图 6-13)。

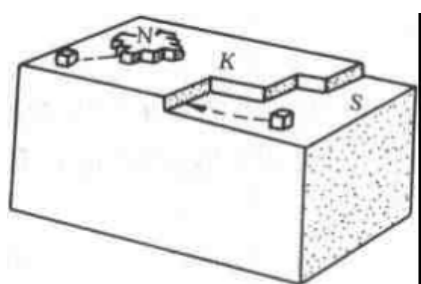


图 6-12 平滑界面晶核长大机制

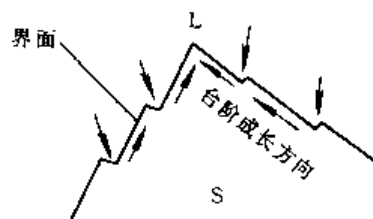


图 6-13 平滑界面的台阶方式生长

在负温度梯度下,各个方向都有利生长,界面的形状主要受控于晶体的表面能。在晶体生长未相接触时,晶体生长成具有各自特性的多面体,这一点在对称性差的晶体中表现的特别明显。

应当指出,实际晶体在固/液界面上存在着不规则的结构缺陷,也造成台阶有助生长,其中最典型的是螺旋型位错在界面的露头,它可以使界而出现永远填不平的台阶,如图 6-14 所示。这时的长大速度比二维晶核机制快得多。但由于这种台阶位置有限,故长大速度比粗糙界面慢,而要求的动态过冷度也大。

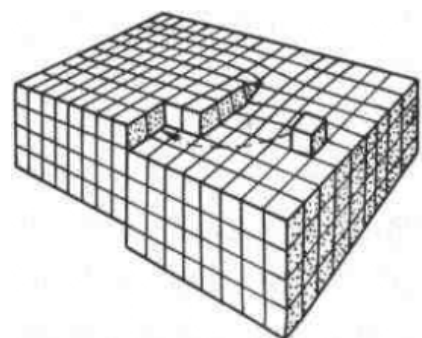


图 6-14 晶体的螺旋形台阶成长示意图



### 三、晶体长大线速度

设原子由液相转移到固相的激活能为  $Q$ , 从固相到液相要求的激活能则为  $Q + \Delta G$ ,  $\Delta G$  为固液相之间的吉布斯自由能差, 因此从液相转移到固相的原子数:

$$N_s \propto n \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (6-24)$$

$n$  为环绕晶核周边的原子数, 而从固相转移到液相的原子数:

$$N_{\Delta L} \propto n \cdot e^{-\frac{Q + \Delta G}{RT}} \quad (6-25)$$

因此长大速度正比于这两个过程之差, 则有:

$$G \propto N_s - N_{\Delta L} \propto e^{-\frac{Q}{RT}} - e^{-\frac{Q + \Delta G}{RT}}$$

$$G \propto e^{-\frac{Q}{RT}} \left( 1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right) \quad (6-26)$$

当  $T=0$  时,  $G=0$ ; 当  $T=T_m$  时, 即  $\Delta T=0$ ,  $\Delta G=0$ ,

因此  $G=0$ , 当温度在  $0 \sim T_m$  之间, 长大速度与过冷度的关系如图 6-15 所示, 它与形核率 and 过冷度的关系类似。

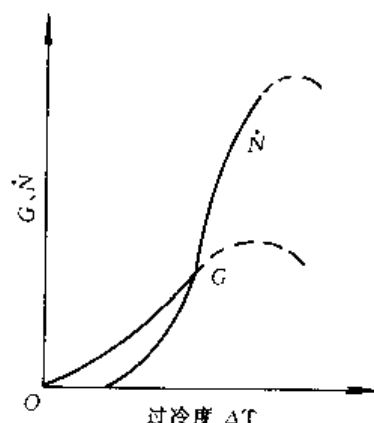


图 6-15 长大速度与过冷度的关系

## 第四节 固溶体的凝固

由两种或两种以上组元组成的材料, 熔体的结晶过程较单一组元构成的材料复杂得多, 它们与对应的相图有直接关系, 平衡时固相成分与液相成分不同, 在形核时不仅需要过冷、相起伏和能量起伏, 而且还需要成分起伏。所谓成分起伏是指材料内微区中因原子的热运动引起瞬间偏离熔液的平均成分, 出现时起时伏、此起彼伏状态的现象。并且在晶体长大过程中伴随原子扩散过程。下面以二元系为例讨论凝固过程及其规律。

### 一、固溶体的平衡凝固

固溶体凝固的特征为平衡的液相和固相之间有成分差别, 在凝固时要发生溶质的重新分布, 先介绍溶质的平衡分配系数: 在一定温度下, 固-液两平衡相中溶质浓度的比值  $k_0$  称为溶质的平衡分配系数。即:

$$k_0 = C_s / C_L \quad (6-27)$$

式中  $C_s$ ,  $C_L$  分别为固、液相的平衡浓度。如果假定液相线和固相线均为直线, 则  $k_0$  为常数。如果随溶质浓度增加, 液相线和固相线下降, 如图 6-16a 所示, 则  $k_0 < 1$ ; 反之如图 6-16b 所示, 则  $k_0 > 1$ 。以下以  $k_0 < 1$  的相图为例进行讨论。

为了便于研究, 假定水平圆棒自左端向右端逐渐凝固, 并假设固-液界面保持平面。冷却极为缓慢, 达到了平衡凝固状态, 即在凝固过程中, 在每个温度下, 液体和固体中的溶质

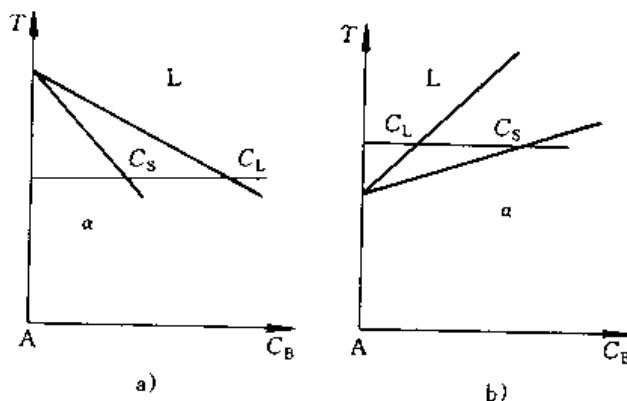


图 6-16  $k_0 < 1$  的相图(a)及  $k_0 > 1$  的相图(b)

原子都能充分混合均匀, 虽然先后凝固出来的固体成分不同, 但凝固完毕后, 固体中各处的成分均变为原合金成分  $C_0$ , 不存在溶质的偏析 (参看图 6-18a)。

## 二、稳态凝固

实际上要达到平衡凝固是极困难的, 特别是在固相中, 成分的均匀是靠原子扩散来完成, 所以溶质在大范围内是不可能达到均匀的, 在讨论实际凝固问题时, 把凝固过程中析出的固相成分看作不再变化, 仅讨论液相中溶质原子混合均匀程度的问题, 液相中溶质原子均匀有两种机制: 扩散和液体的流动 (自然对流或搅拌)。二者相比, 对流产生的作用比扩散大得多。但不管流速多大, 在与固相接触处总存在着一薄层无流动的边界层, 扩散

传输不能将凝固所排的溶质同时都输送到对流液体中去, 在边界层中产生了溶质的聚集, 如图 6-17 所示。在边界层以外的液体, 由于有对流混合而获得均匀的液体成分  $(C_L)_B$ 。由于固/液界面上总是达到或接近局部平衡, 故  $(C_S)_i = k_0(C_L)_B$ 。边界区的开始建立过程如图 6-17b 所示。溶质开始从凝固界面连续不断地排入边界层液体中, 从而使溶质在界面上富集愈来愈多, 边界层的浓度梯度也愈来愈大, 原子扩散也愈快, 当从固体界面输出溶质速度等于溶质从边界层扩散出去的速度时, 达到稳定状态。这种达到稳定状态后的凝固过程, 称为稳态凝固过程, 于是  $(C_S)_i / (C_L)_B$  比值变为常数。

在稳态凝固过程中, 常常采用“有效分配系数  $k_e$ ”, 它定义为:

$$k_e = \frac{\text{凝固时固-液界面处固相的浓度 } (C_S)_i}{\text{边界层以外的液体平均浓度 } (C_L)_B} \quad (6-28)$$

进入稳态凝固后,  $k_e$  为常数, 利用扩散方程可推导出:

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}} \quad (6-29)$$

式中  $R$  为凝固速度,  $\delta$  为边界层厚度,  $D$  为扩散系数。

通常把稳态凝固称为正常凝固, 现对凝固后的溶质分布分别讨论。

(1) 凝固速度非常缓慢  $R\delta/D \rightarrow 0$ ,  $k_e \rightarrow k_0$ , 即视液体中溶质完全混合均匀。这样液体中溶质的浓度  $C_L(x)$  随凝固进程  $x$  不断变化而改变, 这时凝固的固体成分为  $C_L(x) = C_S(x)/k_0$ , 最后溶质的分配关系将如图 6-18b 线所示, 可推出其分布方程为:

$$C_S(x) = k_0 C_0 \left\{ 1 - \frac{x}{L} \right\}^{k_0 - 1} \quad (6-30)$$

(2) 如果凝固速度很大  $e^{R\delta/D} \rightarrow \infty$ ,  $k_e \rightarrow 1$ , 则液体中溶质仅有通过扩散来混合。如果无对流和搅拌作用, 达到稳定凝固状态时, 固/液界面处液相成分保持  $C_0/k_0$ , 由于扩散进行较慢, 边界层以外的液体仍保持  $C_0$ 。

在边界层液体中溶质分布方程由扩散方程推出:

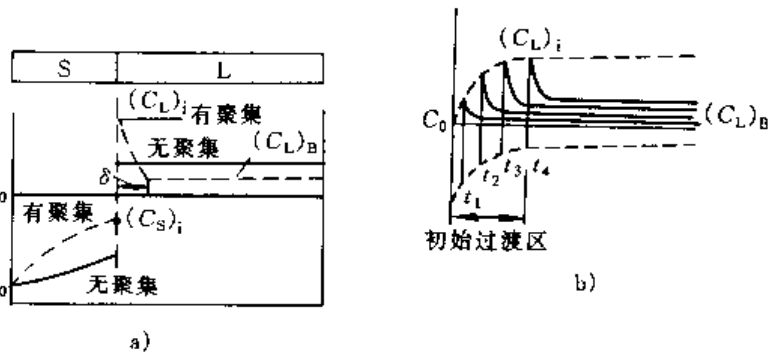


图 6-17 凝固过程中溶质的聚集现象

a) 成分分布 b) 边界区建立过程

$$C_L(x) = C_0 \left[ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (6-31)$$

式中  $C_L(x)$  为距固-液界面  $x$  处液体中溶质的浓度。

凝固后溶质分布为：在起始处固相有一从  $C_0 k_0$  到  $C_0$  的过渡区，中段均为  $C_0$ ，直至凝固临近终了时最后剩余少量液体，造成末端又出现一个溶质浓度升高的区域，结果如图 6-18c 曲线所示。当凝固速度快，溶质的扩散系数小时，两端溶质分布曲线就变得陡而短。

(3) 一般条件下，凝固速度介于上面二者之间 即  $k_e$  在  $k_0 \sim 1$  之间。这时依靠扩散和对流作用只能达到部分均匀，界面层厚度  $\delta$  随混合作用的加强而减小。凝固完毕后溶质分布曲线示于图 6-18d，可用类似于完全混合的方式推出浓度分布方程为：

$$C_S(x) = k_e C_0 \left( 1 - \frac{x}{L} \right)^{k_e - 1} \quad (6-32)$$

与式 (6-29) 相比，将其中平衡分配系数  $k_0$  改为有效分配系数  $k_e$ 。

**例题** 试证明在液体充分混合，固体成分基本不变时， $C_0$  成分的合金 ( $K_0 < 1$ ) 试棒单向凝固后

溶质的分布方程为： $C_S(x) = k_0 C_0 \left( 1 - \frac{x}{L} \right)^{k_0 - 1}$

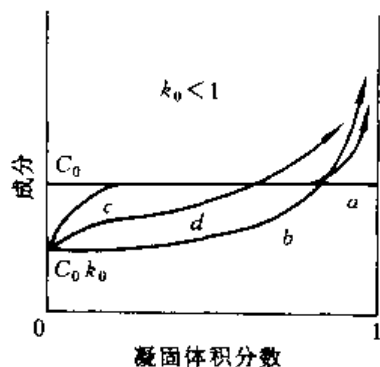


图 6-18 合金凝固后的溶质分布曲线

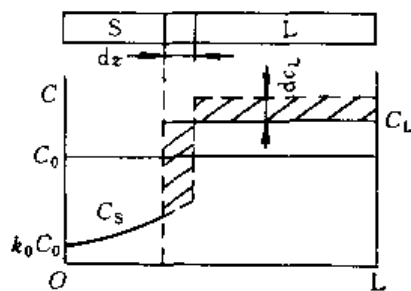


图 6-19 液体混合均匀凝固时溶质的分布

**证明：**如图 6-19 中，设固体中溶质分布为  $C_S(x)$ ，则这时液体的溶质浓度为  $C_L(x) = C_S(x)/k_0$ ，凝固  $dx$  后，排放溶质量为： $[C_L(x) - C_S(x)] \cdot A \cdot dx$ ，而液相中增加的溶质量为： $dC_L(x) \cdot A \cdot (L - x - dx)$ 。因为：

$$[C_L(x) - C_S(x)] \cdot A \cdot dx = dC_L(x) \cdot A \cdot (L - x - dx)$$

略去  $dC_L(x) \cdot dx \cdot A$  项，得：

$$\frac{dC_S(x)}{k_0} \cdot A \cdot (L - x) = \left[ \frac{C_S(x)}{k_0} - C_S(x) \right] \cdot A \cdot dx$$

$$dC_S(x) \cdot (L - x) = C_S(x) \cdot (1 - k_0) dx$$

$$\frac{dC_S(x)}{C_S(x)} = - \frac{(k_0 - 1) dx}{L - x}$$

$$\int_{k_0 C_0}^{C_S} \frac{dC_S(x)}{C_S(x)} = - (k_0 - 1) \int_0^x \frac{dx}{L - x}$$

$$\ln \frac{C_S(x)}{k_0 C_0} = (k_0 - 1) \ln \left( 1 - \frac{x}{L} \right)$$

故溶质的分配关系为:

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

### 三、成分过冷及其对晶体长大形状的影响

固溶体凝固时, 在正温度梯度下, 也可以有树枝状成长, 还有呈胞状成长, 这些形状的出现原因是由于固溶体凝固时, 溶质在固/液界面聚集, 从而产生成分过冷的缘故。

#### 1. 成分过冷的产生

以  $k_0 < 1$ , 成分为  $C_0$  的合金为例, 从左向右作定向凝固, 当左端温度降到  $T_0$  时, 开始析出  $k_0 C_0$  成分的固体, 随着温度降低, 界面处液相和固相的浓度分别沿液相线和固相线变化, 溶质仅靠扩散混合, 达到稳态凝固时, 固/液界面温度降至固相的  $T_i$  维持不变, 参看图 6-20b, 这时界面上固相成分为  $C_0$ , 液相成分为  $C_0/k_0$ , 而远离界面的液体成分仍为  $C_0$ , 界面前沿液体中溶质浓度变化区如图 6-20b 所示, 距界面  $x$  处溶质浓度可用式 6-31 表示。

从相图可知, 液相线是随溶质浓度增加而降低, 如果将界面前沿不同溶质浓度所对应的液相线的温度绘于  $T$ - $X$  坐标中, 则如图 6-20c 中  $T_L(x)$  线所示。若再将液体的实际温度也绘在该图中为  $G_2$  对应斜线, 可以看出, 在  $x=0$  处固液平衡温度与  $T_i$  相同, 基本无过冷度, 而在稍前方的液体, 虽然实际温度比固-液界面处高, 但却在  $T_L(x)$  线之下, 表明存在一定的过冷度。这种过冷度完全是由于界面前沿液相中的成分差别所引起的, 故称为成分过冷。

#### 2. 出现成分过冷的临界条件

对图 6-20 所示情况作出定量的数学估计, 假定相图的液相线为直线, 其斜率为  $m$  (相当于每 1% 溶质浓度所降低的温度), 则液相线可表示为:

$$T_L = T_m - mC_L \quad (6-33)$$

式中  $T_m$  为纯 A 的熔点, 将式 (6-22) 代入得:

$$T_L = T_m - mC_0 \left[ 1 - \frac{1-k_0}{k_0} \exp \left( -\frac{Rx}{D} \right) \right] \quad (6-34)$$

此即界面前沿各点浓度所对应的液相线温度方程。 $C_0$  成分的材料在稳态凝固时, 界面温度  $T_i$  为:

$$T_i = T_m - mC_0/k_0 \quad (6-35)$$

将式 (6-35) 代入式 (6-34) 得

$$T_L = T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left( 1 - \exp \frac{-Rx}{D} \right) \quad (6-36)$$

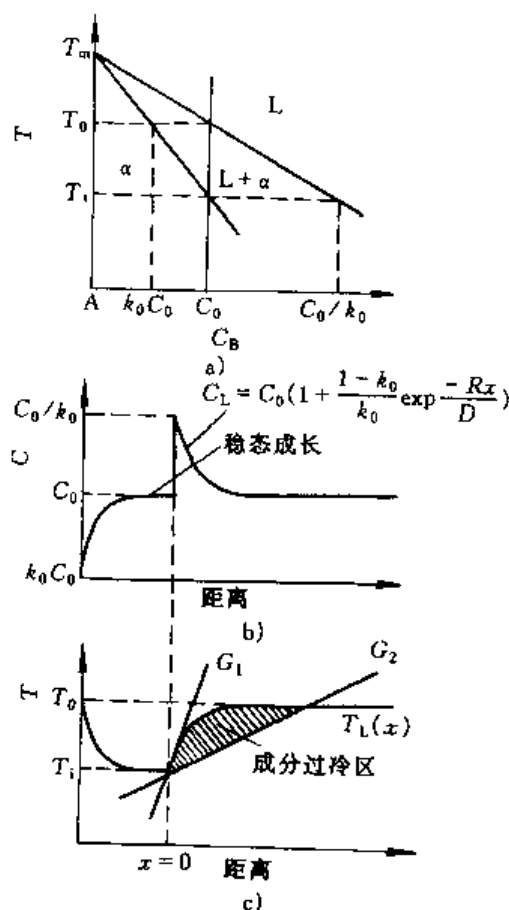


图 6-20 成分过冷的产生示意图

a) 相图 b) 成分分布 c) 成分过冷区

而界面前沿液体的实际温度分布可表示为:

$$T = T_1 + Gx \quad (6-37)$$

式中  $G$  为温度梯度, 它随冷却速度的不同而具有不同的斜率, 由图 6-20 表明  $G$  增大到  $G_1$  时, 成分过冷消失, 产生成分过冷的必要条件为  $T < T_L$ , 即:

$$T_1 + Gx < T_1 + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left( 1 - \exp \frac{-Rx}{D} \right) \quad (6-38)$$

对液体而言,  $D$  较大,  $Rx/D$  较小, 则  $\exp \left\{ \frac{-Rx}{D} \right\} \approx 1 - \frac{Rx}{D}$ , 所以有:

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0} \quad (6-39)$$

式 (6-39) 即为产生成分过冷的临界条件。从中可以看出, 液体的温度梯度小, 成长速度大, 组元的扩散能力弱, 液相线陡峭以及液相线和固相线之间的距离大, 这些因素都有利于产生成分过冷。

### 3. 成分过冷对晶体成长形状的影响

固溶体凝固时, 在正温度梯度下, 当不出现成分过冷时, 如单组元一样, 依然保持平面状发展, 但是由于固-溶体先凝固部分和后凝固部分的溶质不同, 产生宏观成分偏析。当成分过冷较小时, 固-液界面上偶然突出部分伸入到过冷区, 加速了其向前发展, 但超前距离不能超过成分过冷区, 一般为  $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}$ , 排出的溶质阻止了它的侧面生长, 这时形成的凸瘤总是保持在一定长度范围内, 其它部位也有凸瘤产生, 所有凸瘤一起发展形成所谓胞状界面, 如图 6-21 所示, 胞状晶是一个晶体发展生成, 在凸瘤间的成分和凸瘤中心成分有一定差别, 造成了微区的胞状偏析, 但材料的宏观偏析较小。当成分过冷区进一步增加时, 胞状组织变得不规则, 逐渐发展成胞状树枝晶和树枝晶, 主干和分支之间有枝晶偏析, 但宏观偏析也较小, 若成分过冷的程度很大时还可能在成分过冷区形核, 出现新的晶体。因为呈平直界面成长所需的温度梯度很大, 一般难于达到, 通常的金属材料的铸锭和铸件中的温度梯度小于  $3 \sim 5^\circ \text{C/cm}$ , 因此固溶体合金总是形成胞状树枝晶和树枝晶。

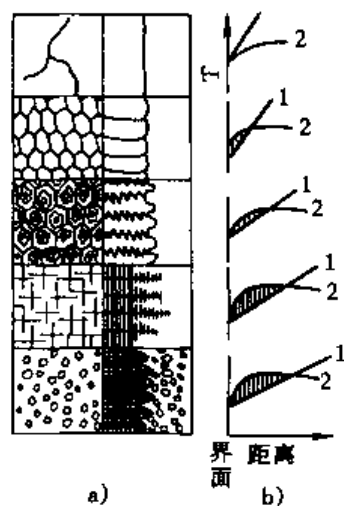


图 6-21 成分过冷大小对固液界面形状的影响

a) 生长形态 b) 温度分布

1—实际温度分布 2—开始凝固温度

## 第五节 共晶合金的凝固

### 一、共晶体的形成

共晶合金的凝固也是有形核和长大两个过程, 当液体冷却到共晶温度以下时, 过冷的液体含有了两个固相  $\alpha$  和  $\beta$  形核的必要条件, 在一般条件下, 总有一相先析出, 称为领先相。现设领先相为  $\alpha$ , 首先  $\alpha$  相从液相中形核并成长,  $\alpha$  成长时将排出 B 组元, 在  $\alpha$  相周围的液体 B 组元富集, 且已有的  $\alpha$  固相又可作为非均匀形核的基底,  $\beta$  相依附在  $\alpha$  相上形核并长大; 同理  $\beta$  外围的液体中则 A 组元富集,  $\alpha$  可依附在  $\beta$  上形核, 这样反复互相促进, 交替形核, 如图

6-22a 所示。应该指出, 一个共晶晶粒中的每一单片层并不是如此单独形核, 各层片间多半是通过搭桥连接起来, 因为在同样过冷度下, 生长比形核容易, 所以如图 6-22b 所示,  $\alpha$  相在  $\beta$  相外围迅速生成就形成搭桥分支, 也形成了两相的交替分布。

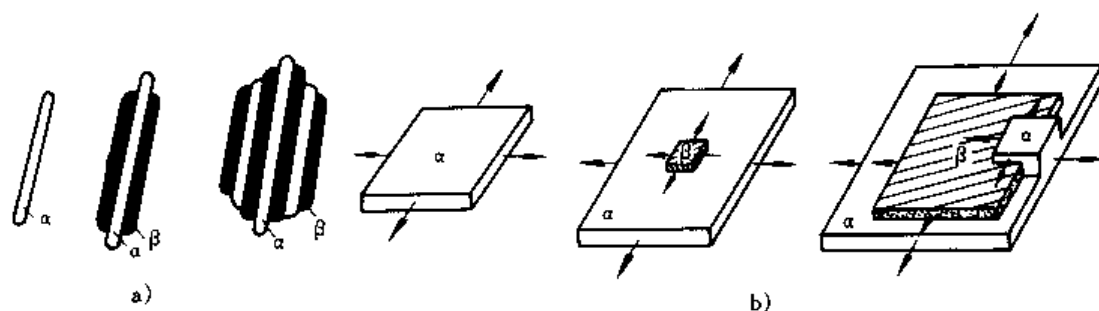


图 6-22 交替形核

a) 交替形核 b) 搭桥机制

两相在液体中是并肩生长的, 这是由于两相交替并列, 每一相生长排出的溶质原子正是另一相长大要求的,  $\alpha$  和  $\beta$  两相紧靠在一起, 横向原子扩散距离很短, 如图 6-23 所示。所以两相的生长是互相促进的并列成长, 其固/液界面为等温面, 成长方向与散热方向一致, 因此在同样条件下, 共晶凝固速度比单相固溶体快得多。两相共同结晶得到的两相混合组织称为共晶体。

共晶成长的原子扩散是靠两相不断成长来维持的, 因此每一相成长都受另一相的影响, 只有两相同时存在共同成长才称为共晶凝固。共晶凝固所构成的共晶领域称为共晶晶粒或共晶团, 凝固最后以各个共晶团互相接触为止。通过 X 光和电子衍射分析, 证实在一个共晶领域中, 每相层片是属于同一个晶体生长而得到的。在每一个共晶团内, 为了降低界面能, 两相之间一般都存在一定的晶体学位向关系。例如  $\text{Al}-\text{CuAl}_2$  共晶的位向关系为  $(111)_{\text{Al}} // (211)_{\text{CuAl}_2}$ ,  $[110]_{\text{Al}} // [120]_{\text{CuAl}_2}$ 。Pb-Sn 共晶在稳态成长时的位向关系为  $(0\bar{1}0)_{\text{Sn}} // (1\bar{1}\bar{1})_{\text{Pb}} //$  层片界面,  $[211]_{\text{Sn}} // [211]_{\text{Pb}} //$  成长方向。

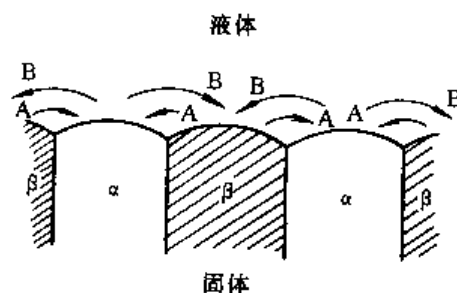


图 6-23 共晶体的长大

## 二、共晶体的形态

共晶体的形态基本特征为两相交替排列, 但两相的形态却是多种多样的, 如图 6-24 所示, 形成各种形态的原因主要是两相的性质和数量的比例不同所造成。

### 1. 粗糙-粗糙界面

形成共晶的两相与液相的界面均为粗糙界面, 如金属和金属型共晶。由于两相的性质相近, 且都是以单原子迁移来完成向液体中生长, 两相均匀并肩成长, 在一般情况下共晶体呈简单的层片状, 层片间每相厚度比为两相的数量比。当两相中一相的数量明显地比另一相少时, 含量少的这一相因过薄而收缩成棒状, 甚至纤维状 (图 6-24a)。层片间的距离取决于凝固时的过冷度, 随冷却速度加大, 即过冷度的增加, 层片间的距离变小。层片间距的减小增加了相界面, 可以有效地提高材料的强度, 满足  $\sigma_s = \sigma_0 + k\lambda^{-1/2}$ , 这里  $\lambda$  为片间距,  $\sigma_0$  和  $k$  为常数。

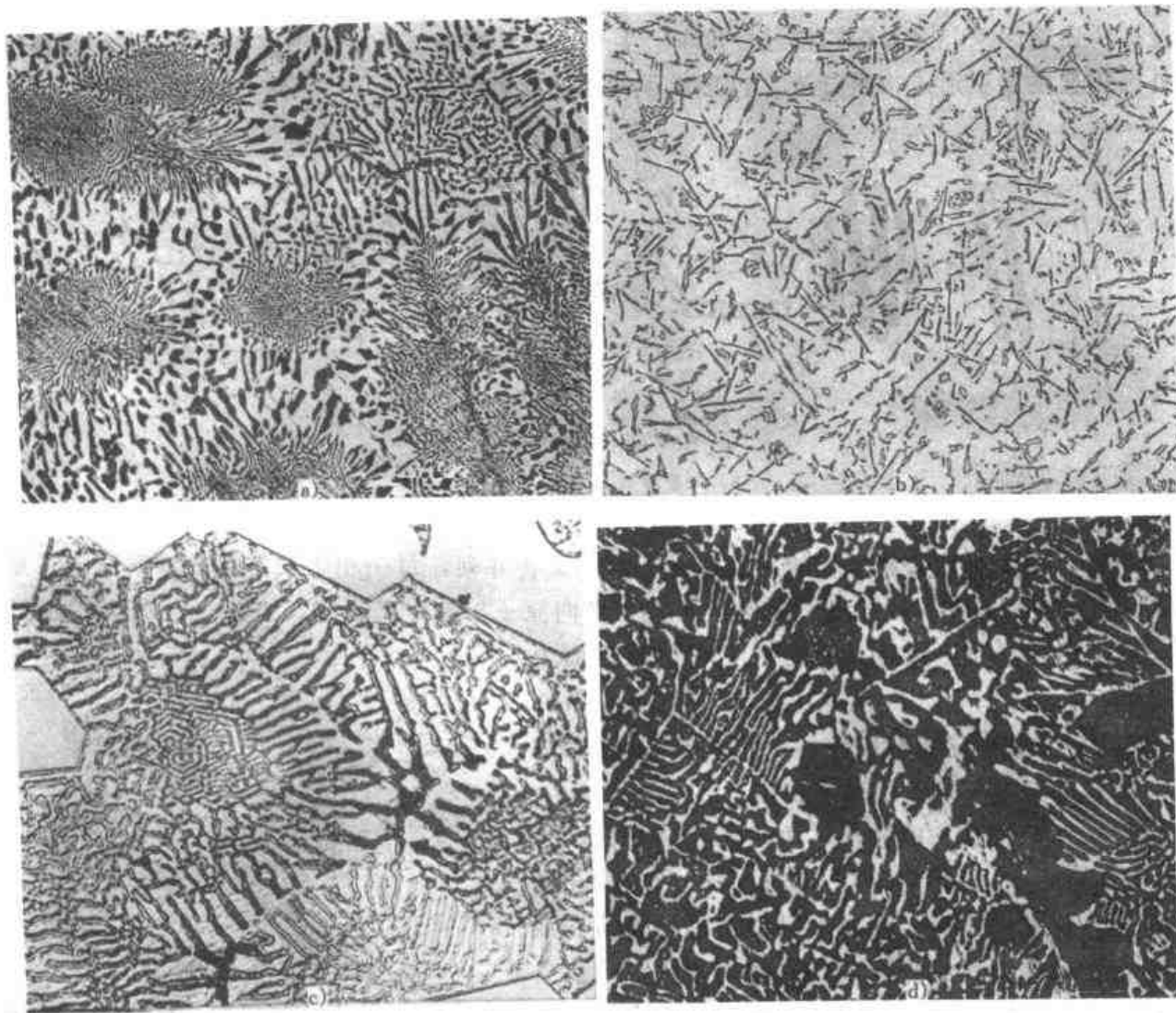


图 6-24 各种形态的共晶组织

a) Cu-Ag400× b) Al-Si100× c) Zn-Mg350× d) Pb-Bi150×

此外，对这类共晶合金采用定向凝固，适当地控制凝固条件 ( $G/R$ )，可以获得两相具有一定方向和间距的纤维共晶组织，制成复合材料，可以大大地提高材料的室温和高温强度，这已成为共晶合金应用的新领域，提高了共晶合金的重要性。

## 2. 粗糙-平滑界面共晶

这类共晶主要是指金属-非金属型共晶，它们具有不规则或复杂的组织形态 (图 6-24b~d)。导致共晶组织呈不规则形态的主要原因是两相的微观结构不同。

粗糙界面凝固要求的动态过冷度为  $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ ，而平滑型界面则要求  $1 \sim 2^\circ\text{C}$ ，因此金属相的生长超前于非金属相而任意长大，由于长大的各向异性，迫使滞后长大的非金属相只能在余下空间发生枝化或停止，有时甚至会中心形核再继续长大，从而得到球状 (短棒状)、针状 (片状)、花朵状 (树枝状) 共晶体，例如共晶灰铸铁中的石墨为片状。另一种影响来源于非金属相与液相成分相差大，生长时排出另一组元的溶质量很大，导致更大的成分过冷而加速了非金属相生长，而使动态过冷度占的分量很少，而非金属相的枝状发展又受其明显的各向异性的影响而出现复杂的组织形态，从而得到针状、骨骼状、螺旋状、蜘蛛网状等。Al-Si 共

晶体就是如此，Si 的优先生长为分支的针状共晶体。

### 3. 第二组元对共晶组织的影响

如果在共晶合金中含有第三组元，共晶凝固时两个组成相都要排出（或同时吸收）第三组元，则在固-液界面就会因第三组元的分布而出现成分过冷，使整个固-液界面为胞状，在纵断面可以得到呈扇形（图 6-25）的组织。

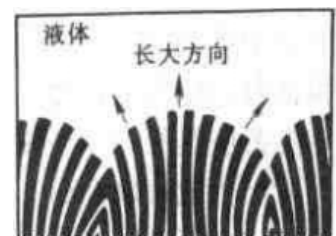


图 6-25 胞状共晶组织

在金属-非金属型共晶中加入少量的第三组元，也会改变共晶体的形态，在 Fe-C（石墨）共晶中加如少量镁或稀土元素，它能促进石墨的生长而使共晶中石墨从片状变成蠕虫状或者是球状，而改变材料的性能。向熔液添加第三组元来改变组织形态的处理方法称为“变质处理”，添加的第三组元称为变质剂。同样在 Al-Si 合金中加少量钠盐  $\left[ \frac{2}{3} \text{NaF} + \frac{1}{3} \text{NaCl} \right]$ ，Na 离子吸附在 Si 晶体表面阻碍其长大，为另一相的优先长大创造了条件，它将使其共晶成分由原来  $w_{\text{Si}} 11.7\%$  改变为  $w_{\text{Si}} 13\% \sim 14\%$ ，共晶温度由  $577^\circ\text{C}$  降至  $550 \sim 560^\circ\text{C}$ ，从而使远共晶成分甚至过共晶成分的 Al-Si 合金得到亚共晶组织，并且明显细化了 Si 晶体和共晶体。

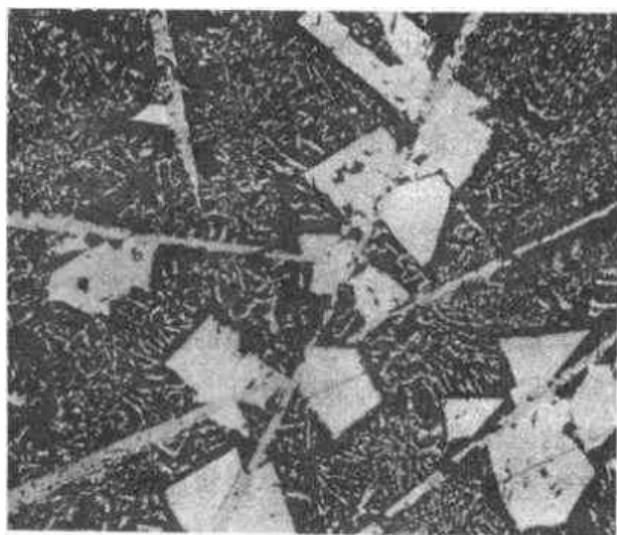


图 6-26 具有初生相的共晶体 100×

### 4. 共晶合金中的初生晶形态

当熔体的成分偏离共晶成分时，在达到共晶转变之前有初生相的析出，这一过程同固溶体的凝固过程的前一阶段，这些初生相的形态主要取决于初生晶的性质。若初生晶为金属的固溶体，凝固时固/液界面为粗糙型界面，一般呈树枝状；若初生晶为非金属性，凝固时固/液界面为平滑型界面，一般呈规则的特有多面体（截面组织呈多边形）。由于凝固时它们未完全接触，液体的成分和温度达到共晶点之下，初生晶的形态自然的保留下来，余下部分由共晶体填充，如图 6-26 所示。

## 第六节 凝固组织及其控制

### 一、晶粒尺寸的控制

金属凝固后，其晶粒大小对金属材料的性能有重要影响，如强度，塑性和韧性等都随着晶粒细化而提高。通常晶粒大小用单位体积中晶粒数目  $Z$  来表示，它决定于凝固过程中形核率  $N$  和长大速度  $G$ ，三者之间的关系为：

$$Z = 0.9 \left[ \frac{N}{G} \right]^{3/4}$$



可见晶粒大小随形核率的增大而减小，随着长大速度的增加而增大。控制铸件晶粒尺寸主要从控制这两个因素着手，主要的途径有：

### 1. 增加环境冷却能力

由凝固理论知道，随着过冷度的增加，凝固时形核率  $N$  和生长速度  $G$  都将增大，且  $N$  的增长率大于  $G$  的增长率，即增加过冷度会提高  $N/G$  的比值， $Z$  将增大，晶粒变细。增加过冷度靠提高凝固时的冷却速度来获得，可以通过改变铸造条件来实现，如降低熔液的浇注温度，提高铸型的吸热能力和导热性能等。但是应用增加冷却速度来细化晶粒往往只适用于小件和薄件，对大件就难以办到。值得指出的是过快的冷却可能导致逐渐出现裂纹，造成废品。

### 2. 化学变质法

要使形核率  $N$  增大，可在熔液凝固之前加入一些细小的形核剂，有时也称为孕育剂或变质剂，使之分散在熔液中作为不均匀形核所需的现成基底，这样能使晶核数大大提高，晶粒显著细化，这种方法又称为孕育处理或变质处理。例如纯铝和形变铝合金熔液浇注前加入 Ti、B 元素，会在熔液中生成  $TiB_2$  和  $TiAl_2$  化合物质点，二者的晶体结构和点阵常数与铝相近，可以有效的成为结晶的外来核心，从而细化铝和形变铝合金的晶粒。

### 3. 增强液体流动

实践证明，浇注时让熔液在铸模中运动，能得到细小的晶粒，实现方式可为机械振动、电磁搅拌、超声波振动等等，都具有细化效果。通常认为，液体运动细化作用主要是通过两个方面来实现的：由于能量的输入使液相的形核率提高；振动作用使生长的晶体破碎从而提供更多的结晶核心。

## 二、铸锭组织及其控制

对铸件来说，铸态组织直接影响到它的机械性能，对铸锭来说，铸态组织不但影响到它的加工性能，而且还影响到最终制品的力学性能。铸锭组织包括晶粒大小、形状、取向、元素和杂质分布以及铸锭中的缺陷等。

### 1. 铸锭的三个晶区

铸锭组织通常由表层细晶区、柱状晶区和中心等轴晶区三部分组成，如图 6-27 所示，其形成机理为：

(1) 表层细晶区 当高温的液体金属注入铸模时，温度较低的模壁的强烈吸热和散热作用，表层熔液获得很大的过冷度，加上模壁促进非均匀形核，因而形核率高，晶核迅速生成并长大到相互接触，形成细晶区，又称为激冷层。

(2) 柱状晶区 模壁温度升高，散热变慢，过冷度变小到不足以独立形核，凝固的继续进行靠细晶区中那些取向有利的晶粒向液体中生长。由于垂直模壁方向散热速度最快，这些晶体优先沿模壁法线方向向中心长大而形成柱状晶区。对于合金还因晶体前沿有较大的成分过冷区，主枝晶与

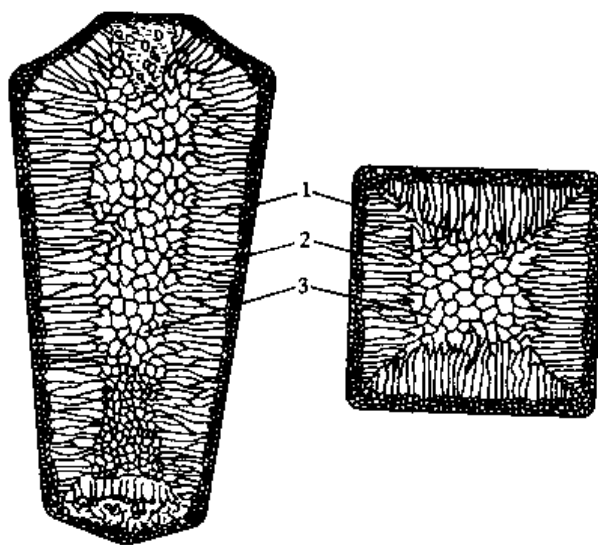


图 6-27 铸锭的三个晶区示意图

1 细晶区 2 柱状晶区 3—中心等轴晶区

热流方向平行，垂直模壁向液体中纵深伸长，其两侧产生的二次枝晶阻碍其它晶粒的长大，从而形成粗大的垂直于模壁密排的柱状树枝晶区。

(3) 中心等轴晶区 当柱状晶长大到一定程度，中心部分的液体散热减慢，温度趋于均匀，杂质的聚集减慢生长速度，表面晶粒的沉降、破碎或熔断枝晶随对流漂入可作为晶核，并沿各个方向长大，形成中心等轴晶区。由于核心数量有限，中心等轴晶区一般晶粒都比较粗大。

## 2. 各晶区尺寸的控制

在柱状晶区中，晶体内部的杂质较少，组织致密，但晶粒之间的界面比较平直，彼此结合不强，加上界面上还存在少量不溶杂质，则更脆弱，特别是互相垂直成长的两组柱状晶的交界面就更为脆弱，轧制时容易沿这些脆弱面裂开。对塑性好的金属及合金，如铜、铝及其合金，即使全部为柱状晶组织，也能顺利通过轧制而不致开裂，可加大柱状晶区；而对塑性较差的金属及合金，如钢铁和镍合金，则应避免形成柱状晶，否则，往往导致热轧开裂而产生废品。

影响柱状区大小的因素主要有：①随着浇注温度的提高，加大温度梯度，将造成柱状区的扩大；②铸模的散热能力较快时，温度梯度大，中心等轴区的晶粒细化，且其区域减小，快速散热将使柱状晶迅速生长，甚至形成无中心等轴区的穿晶组织；③通过电磁搅拌、机械振动、加压浇注以及离心浇注等方法，将大大增强液体的流动，促进液体温度均匀和枝状晶局部冲断，导致等轴晶区增宽与晶粒细化；④合金的化学成分也影响柱状区的大小，一般高纯度金属以及凝固温度范围较小的合金，形成柱状晶区的倾向性也较大；⑤控制散热的方向性，有利柱状区的发展和枝晶长度的增加，而均匀散热则有利等轴晶区的增宽；⑥加变质剂不仅扩大等轴晶区，而且使晶粒细化。

## 三、铸锭的缺陷

铸锭中的成分不均匀现象称为偏析，材料凝固时，由于各种原因，经常会产生偏析和一些人们不希望的组织，统称为缺陷。

### 1. 微观偏析

铸造材料中常见的微观偏析是在非平衡凝固时产生的晶内偏析，在金属材料中晶核一般呈树枝状生长，杂（溶）质量在枝内与枝间不同，所以晶内偏析也叫做枝晶偏析。通常认为冷凝速度加快，扩散进行不充分造成晶内偏析程度增大，这只是一方面，快速冷却时枝晶间距也减小，又将使得偏析程度减弱，故对冷凝速度的影响应作具体分析。

细小的枝晶间距可使第二相（或夹杂物）颗粒细小，分布均匀，使得金属的强度和塑性显著提高。但枝晶偏析的存在带来晶内化学成分的不均匀性，会引起铸件力学性能恶化以及抗腐蚀性降低，通常采取低于固相线温度的高温扩散退火来消除其有害影响。

当成分过冷区较小时，固溶体的柱晶按胞状生长，对分配系数不同的合金，胞壁处溶质出现富集或贫化，这种微观成分不均匀性称为胞状偏析。胞状偏析范围很小，很容易用均匀化退火的方法加以消除。

### 2. 宏观偏析

(1) 正常偏析 对分配系数  $k_0 < 1$  的合金，铸锭（件）凝固时溶质由固体排入液体，在液体发生混合的情况下，铸锭（件）表层溶质含量低于中心部分。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（如减弱液体的混合）可使偏析程度减轻。

(2) 反偏析 这种偏析恰好与正常偏析相反，其表现是  $k_0 < 1$  的合金铸锭（件）表层溶质含量偏高。故称为反偏析。目前认为其形成原因与内部溶质富集的液体倒流有关，当柱状树枝晶向液体纵深方向伸展时，两侧的枝晶可能有局部重熔，同时早期凝固部分发生收缩，造成柱状树枝晶之间的空隙和负压，使富集溶质的液体得以渗透回流形成反偏析。一般多见于凝固收缩较大的有色合金。

(3) 比重偏析 这是由合金凝固时形成的初晶相与液体之间相对密度的显著差别，缓慢冷却时先析出相在液体中出现上浮或下沉，从而导致铸件组织的组成相上下分布与成分不均匀，所引起的宏观偏析叫做比重偏析。主要存在于共晶系和偏晶系合金中，例如 Pb-Sn 合金中 Sn 和铸铁中的石墨，在合金凝固过程中均将上浮而集中在铸件的上部。

防止比重偏析的方法有两种，一是增大冷却速度，使先析出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-Sn 合金中加入铜，可以防止 Sn 的上浮。

### 3. 夹杂和气孔

夹杂是指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，一是从炉膛、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，例如铝及其合金中加入钛作为孕育剂在液体中形成的  $TiAl_3$  颗粒；用铝脱氧的钢液中形成  $Al_2O_3$  颗粒等都属于初生夹杂物。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  $Fe_3P$  等都属于这类夹杂物。

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产生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，就是反应型气孔。

### 4. 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。

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，让缩孔集中在冒口内，可以消除铸件内的集中缩孔。

如果合金的液相线和固相线距离较大，成分过冷区较宽，倾向于形成细长的柱状枝晶。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。由此可见，纯金属及共晶合金不易产生严重的疏松，而合金凝固温度范围越宽，产生疏松的倾向越大。疏松是难于消除的，其严重程度主要决定于金属材料的本质，但可通过铸造后的压力加工减轻或消除。

① 此处暂保留“比重”这一名词。

#### 四、焊缝金属的结晶组织

焊接通常是利用热量将焊条金属熔化成液滴，并与被焊金属（母材）已局部熔化的焊区熔合在一起，两者形成熔池，冷却后使这两件金属连接在一起的工艺方法。焊缝金属的凝固过程也是形核和长大的过程，与铸锭相比，在结晶条件和组织上具有自己的特殊性。

由于焊区熔池周围的母材也被加热到很高的温度，因此，焊缝组织中不会出现因激冷而形成的细晶区。焊接时，熔池一般都较小，而且被冷金属包围，一方面由于焊条金属与母材的化学成分几乎相同，熔化时几乎能完全浸润母材（浸润角 $\theta \approx 0$ ），故形核的能垒很小，母材可作为现成的表面提供非自发形核，这样，熔池中的液态金属通常直接从母材金属的晶粒上长大，即焊缝金属中的晶粒与母材晶粒是相连的；另一方面，熔池小，母材的体积很大具有良好的导热性，故冷却速度很大，达到每秒几十到几百度，由于凝固时的温度梯度很大，故成分过冷区很小，在柱状晶生长的前方不会有新的等轴晶产生。造成这一结果还有一个原因，就是熔池的温度比浇注铸锭时高得多（可达2000℃以上）外来杂质都被熔化，从而大大减少熔池内异质形核的晶核数目。因此，焊缝金属的晶粒一般都长成较大的柱状晶，生长方向垂直于熔池与母材之间的熔合线而向焊缝中心发展。只有当焊接速度较快时，在焊缝中心最后凝固的地方，才出现等轴晶。大多数焊缝金属具有比较粗大的穿晶组织，如图6-28所示。但是，与铸锭或铸件的组织相比，组织还是较细的，焊缝的致密性也较好。



图 6-28 焊缝的宏观组织 4×

由于散热速度大，结晶速度大，焊缝金属结晶时也将产生偏析，偏析的类型有枝晶偏析、中心线偏析及层状偏析。枝晶偏析的出现是由于金属柱状晶粒多以树枝状长大方式结晶。柱状晶粒长大时，晶粒前沿的液态金属含有较多的低熔点组元及杂质，随着柱状晶粒的长大，含有较多的低熔点组元及杂质的液体将逐渐移至熔池中心，使得中心线附近的化学成分与其他部分有较大差异，出现中心线偏析。将焊缝的横断面浸蚀后，还可以看到颜色深浅不同的分层，这也是化学成分不均匀而形成的，称为层状偏析，它是焊缝结晶过程中柱状晶长大速度周期性变化的结果。

### 第七节 凝固技术的应用

#### 一、单晶的制备

单晶体是电子和激光技术中必须使用的重要材料，在金属的研究中也常需要使用单晶体，单晶体制备已成为一种重要的专门技术。单晶体制备的基本原理是设法使液体结晶时只有一个晶核形成并长大。它可以是事先制备好的籽晶，也可以是在液体中形成的晶核。在单晶体制备中，必须严格防止形成多余的晶核。这就要求材料有很高的纯度，以免发生非均匀形核，还要保证凝固过程中液体不达到可以形核的过冷度。这里介绍制备单晶体的两种方法。

### 1. 垂直提拉法

这是制备大尺寸单晶体的主要方法。使用这种方法可制成重达十几公斤的单晶体。图 6-29a 是这种方法的原理图。工作时先将材料放入坩埚熔化,使温度略高于材料的熔点,并保持稳定均一。将籽晶夹持在籽晶杆上(如欲使单晶体按某一晶向生长,则籽晶的夹持方向应使籽晶中某一晶向与籽晶杆轴向平行),使籽晶杆下降到与液面接触,然后使坩埚温度缓慢下降,并向上提拉籽晶杆。籽晶杆上升的过程中应不断旋转。这样液体以籽晶为核心不断长大,形成单晶体。全部操作应在真空或惰性气体保护下进行。

### 2. 尖端形核法

其原理如图 6-29b 所示。这一方法的特点是熔化材料的容器具有尖底,材料熔后使容器从炉中缓慢退出,并使尖端首先冷却。尖端先冷,冷却缓慢这两个条件保证了只有一个晶核在尖端形成。这个晶核在容器出炉过程中不断长大,形成单晶体。

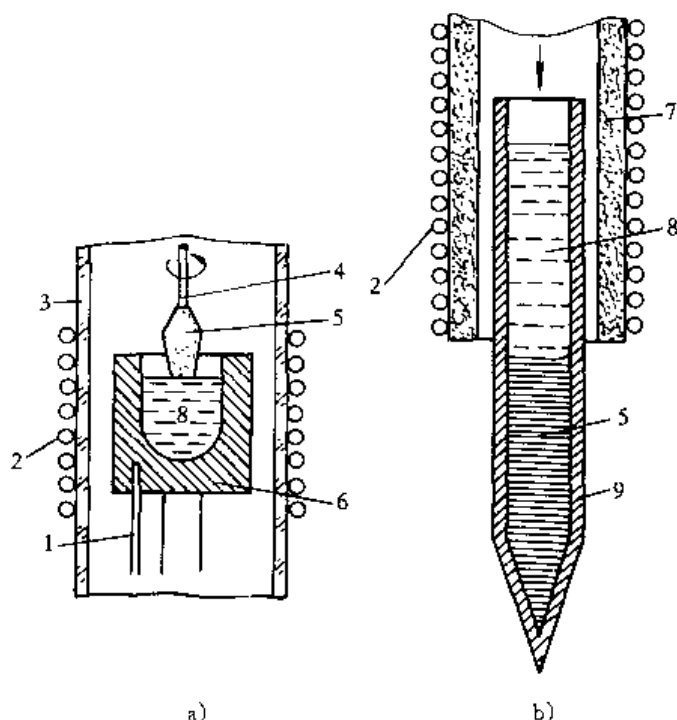


图 6-29 单晶制备原理图

a) 垂直提拉法 b) 尖端形核法

1—热电偶 2—感应线圈 3—石英管 4—籽晶 5—晶体  
6—石墨坩埚 7—绝缘层 8—熔体 9—楔子

## 二、定向凝固

单向柱状晶、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向单一方向延伸的柱状晶、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。目前已用这种定向凝固法生产出整个制件都是由同一方向的柱状晶所构成,具有良好使用性能的涡轮叶片。

具体措施很多,图 6-30 示意地表明其中之一种。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。整

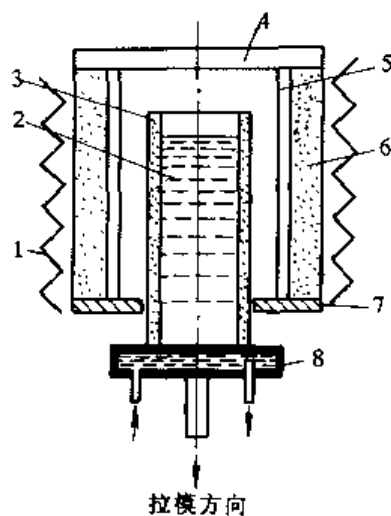


图 6-30 定向凝固装置

1—加热体 2—液态金属 3—铸型  
4—绝热盖板 5—均热层 6—绝热层  
7—隔热板 8—水冷铜板

个操作均需在真空中进行,以防止金属氧化。

### 三、区域熔炼

区域熔炼不是把材料的棒料全部熔化,而是将棒料从一端顺序地进行局部熔化,例如用感应圈使合金棒加热熔化一段并从左端逐步向右端移动,凝固过程也随之顺序地进行。当熔化区走完一遍之后,对于  $k_0 < 1$  的材料,溶质杂质富集到右端,如图 6-31 所示。

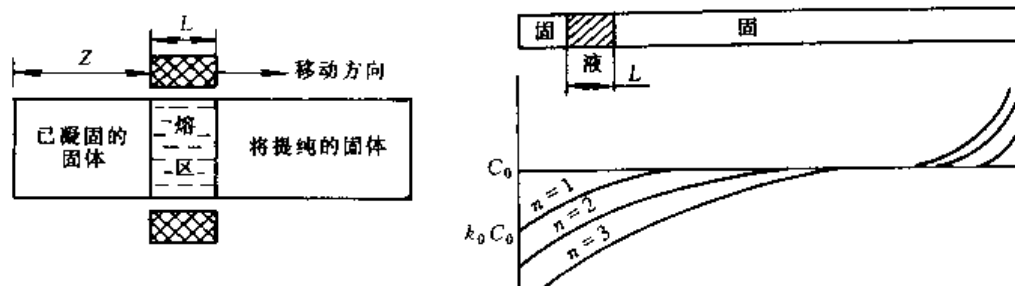


图 6-31 区域熔炼获得的成分变化

区域熔炼一次的效果虽然比正常凝固的效果为小,但是可以反复进行多次,最后可以获得很高纯度的材料。例如,对  $k_0 < 0.1$  的杂质,只需反复进行五次区域熔炼,即可将棒的前半部分中的杂质平均含量降低约 1000 倍,区域熔炼对去除  $k_0 < 0.5$  的杂质元素非常有效,已广泛应用于需要高纯度的半导体、金属、金属化合物及有机物等的提纯。

## 第八节 材料非晶态

### 一、材料的非晶态

在通常的冷却条件下,金属凝固后形成晶体,而另一些材料,最典型的如玻璃,冷却后则呈非晶态。在第一章里我们已知道,材料的结构最终取决于热力学和动力学两方面因素。在动力学条件比较容易实现时,材料将采取热力学上最稳定的也就是自由能最低的结构。形成晶体就是这种情形;在动力学条件不容易满足时,就只能采取动力学上比较有利的结构,形成非晶态,尽管它在热力学上是亚稳态。有很多材料常常可以是晶态也可以是非晶态。例如,金属在凝固时是很难过冷的,过冷度不会超过  $20^\circ\text{C}$ ,要想阻止金属结晶是很困难的。可是如果以极快的冷速(对纯金属冷速要达到约  $10^{10}\text{K/s}$ ,对一些合金冷速可降至  $10^6\text{K/s}$ )将液体金属冷却,则可形成非晶体金属也叫金属玻璃。另一方面像  $\text{SiO}_2$  可以结晶形成晶体,但很容易形成非晶态。纯  $\text{SiO}_2$  的熔点在  $1700^\circ\text{C}$  左右,但即使这样高的温度下,粘度还是相当高的,约  $10^6$  泊 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),多数金属在熔点附近其粘度只有  $10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$  左右,粘度竟相差  $10^{10}$  级别,可见熔融的  $\text{SiO}_2$  原子的扩散十分困难,扩散所需克服的激活能是很高的,所以很容易形成非晶态。

许多物质像氧化物  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  等都易于形成非晶态;硅酸盐,硼酸盐和磷酸盐也是如此;元素中像 S, Se, Te, 还有许多有机物都易形成非晶态。至于什么样的物质容易形成非晶态,它们在结构上应具备怎样的条件,似乎还不能作出一般性的结论,但对于能形成非晶态的氧化物应具备的条件,有人作过详尽的分析总结。指出这些氧化物应该是:①正离子的原子价不得小于 3,亦即正离子的周围必须有 3 个或 4 个氧离子与其共价结合;②正离子在氧离子所包围的多面体中,正离子尺寸愈小,愈易形成非晶态。当正离子尺

寸大于  $0.15\text{nm}$  时, 就不能形成非晶态; ③正离子的负电性在  $1.5\sim 2.1$  之间; ④在结构上是以共价键为主的, 比较空旷不紧密的网状结构。看来, 最后一个条件对其他非晶态物质也有普遍意义。也有人从动力学上粘性流动的激活能大小来划分晶态和非晶态, 认为每摩尔超过  $25RT_m$  ( $R$  为气体常数,  $T_m$  为绝对熔化温度) 的粘性流动的激活能, 一般是易形成非晶态的物质。例如:  $\text{SiO}_2$  约为  $30RT_m$ , 甘油约为  $25RT_m$ , 链状分子硫和硒的激活能远大于  $25RT_m$ , 而一般金属其粘性流动的激活能只  $3RT_m$ 。

材料的非晶态是一新的研究领域, 主要是因为材料呈非晶态后具有一些特殊的物理化学性能。例如, 将金属液快速冷凝成金属玻璃薄片, 是很好的软磁材料, 用它制作变压器铁芯, 其内部涡流损耗只有常用硅钢片的  $1/3$ 。在美国已投入商业生产, 材料的成分为  $\text{Fe}-w_{\text{Si}}10\%-w_{\text{B}}8\%$ 。在我国已试制成  $50\text{kVA}$  的变压器。晶体硅、锗是常用的半导体材料, 而非晶态的  $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$  以及非晶态的半导体化合物  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Te}_3$  则是用作太阳能的光电池材料。另外, 以  $\text{Se}$  为基底的非晶态材料, 是常用的光电静电复印材料。

## 二、常用的非晶态材料

通常将材料按材料的结构分为金属, 陶瓷和高分子三类。金属材料冷凝后皆为晶体, 在陶瓷中则有玻璃(硅酸盐类)属于工程上常用的非晶态材料, 而在高分子材料中热固性塑料和橡胶属于非晶态类, 热塑性塑料中有些为非晶态, 有些为部分晶态。

### 1. 玻璃的结构与冷凝

玻璃的主要成分为  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  的基本结构单元是“ $\text{SiO}_4$ ”四面体, 在每个四面体中硅原子间隙地处在四个氧原子的包围之中。对于四面体中的每个氧原子来说, 其外层电子比不是 8 个而是 7 个。氧离子要克服电子的不足, 有两种办法: ①从金属原子那里获得电子, 这种情况就是  $\text{SiO}_4$  和金属正离子的结合; ②每个氧原子再和第二个硅原子共用一个电子对, 于是形成多个四面体群。这种公用的氧原子通常形象地称为搭桥氧原子。对纯  $\text{SiO}_2$ , 由于没有其他金属原子, 每个氧原子都是搭桥原子。假如  $\text{SiO}_4$  四面体可以在空间无限延伸, 形成长程的网络结构, 其立体图像如图 6-32, 这是高温  $\text{SiO}_2$  呈晶体时的结构。而玻璃态的结构和晶体  $\text{SiO}_2$  很相似, 其差别只在于  $\text{SiO}_4$  四面体是短程规则排列的, 见图 6-33, 这是由其高粘度决定的, 由于原子的扩散困难, 不可能形成长程的规则排列。如果将玻璃加热, 测定其热膨胀, 可得到如图 6-34 所示的曲线, 曲线中有一特征温度  $T_g$  (玻璃化温度), 在  $T_g$  温度以下玻璃的膨胀是均匀的, 纯  $\text{SiO}_2$  玻璃的膨胀系数很小, 远低于结晶态的石英, 而在  $T_g$  温度以上则突然急剧膨胀。与这个宏观现象相对应的则是, 在  $T_g$  以下玻璃是刚硬的固体, 只发生弹性变形, 其粘度值达  $10^{15}$  泊, 而在  $T_g$  温度以上则类似过冷液体, 发生粘性流动。纯  $\text{SiO}_2$  的  $T_g$  温度很高, 约  $1200^\circ\text{C}$ , 因粘度很高很难加工成型。故常加入  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  形成苏打—石灰玻璃,  $T_g$  可降至  $550^\circ\text{C}$  左右。加入  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$  后产生了许多非搭桥的氧离子, 起到减少硅—氧链的交联作用, 因此玻璃的网络结构被断开了 (见图 6-34c), 这样可在高温使玻璃加工成各种形状。

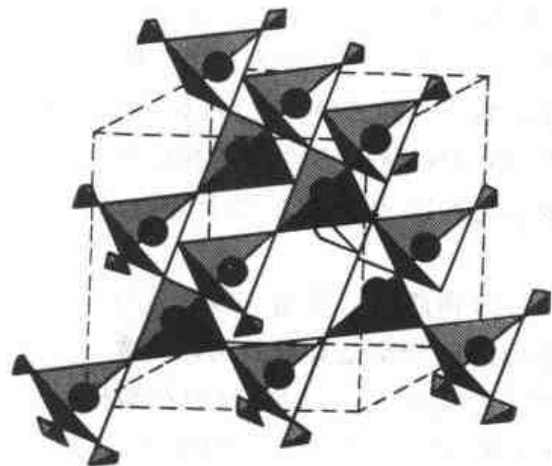


图 6-32 高温  $\text{SiO}_2$  (方石英) 的晶体结构  
(单胞 24 个原子  $8\text{Si}^{4+} + 16\text{O}^{2-}$ )

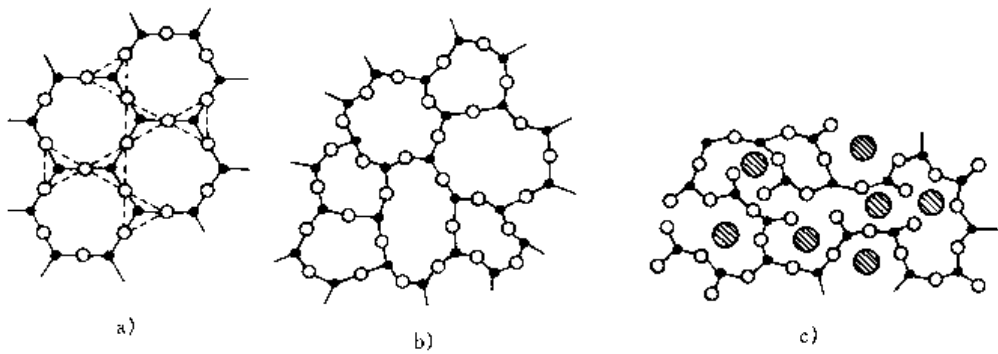


图 6-33 玻璃的二维网络结构

a) 高温  $\text{SiO}_2$  (方石英) 晶体规则的平面图形 b) 玻璃, 呈短程规则排列  
c) 加入钠离子后,  $\text{Si-O}$  链断开

## 2. 高分子材料

在第三章中我们已经知道, 对热固性塑料, 由于强烈交联, 使分子链形成三维网络结构, 故在冷凝时总是形成非晶态; 对于橡胶, 由于要求高弹性, 也不希望冷凝时呈结晶形态; 对于热塑性塑料则有非晶态和部分结晶态两种类型。像聚苯乙烯、有机玻璃、聚碳酸酯, 这些是常用的非晶态聚合物, 它们的  $T_g$  也较高。另一些线形聚合物像聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺都是容易部分结晶的。当结晶程度高时, 材料的密度、弹性模量、强度都有所提高, 而结晶度小时, 制品的柔软性、透明性和耐折性较好。所以, 生产上通过控制成型过程中熔体的冷凝速度, 来控制结晶速率和结晶程度满足不同制品的要求。

对于线形聚合物影响其结晶的主要因素是:

1) 链结构的对称性和柔顺性 对称性高的分子链容易结晶, 如聚乙烯、聚四氟乙烯。聚苯乙烯链的柔顺性较差, 就不易结晶。主链上苯环密度大的聚碳酸酯柔性更低, 不能结晶。

2) 结构的规整性 无规立构的聚丙烯、聚苯乙烯不能结晶, 但其全同立构和间同立构的异构体都能结晶。聚合物的结晶能力与其立体规整度有关。

3) 共聚 无规共聚通常既破坏链的对称性, 又破坏链的规整性, 故使结晶能力降低。如聚乙烯和聚丙烯都是容易结晶的, 但乙烯—丙烯共聚物, 在一定组成条件下不能结晶, 是良好的弹性体 (乙—丙橡胶)。

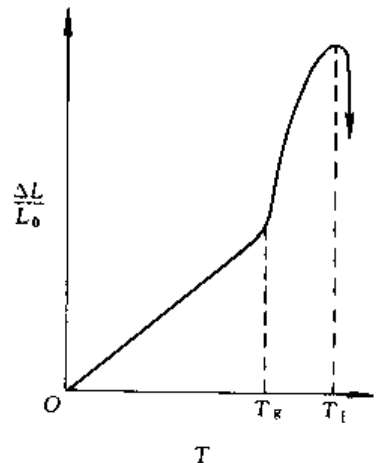


图 6-34 玻璃的热膨胀曲线

## 小 结

本章着重讨论熔体凝固的一般过程及其基本规律。包括:

1) 结晶的基本过程是形核和晶核的长大。讨论均匀形核和非均匀形核时能量变化、临界尺寸、形核功以及外界条件对形核率的影响。晶体结构和温度分布对晶体生长形态的影响, 以及控制晶粒尺寸的方法和原理。



2) 单相固溶体合金和共晶合金凝固过程中溶质原子的分布效应, 成分过冷、影响成分过冷的因素和成分过冷对结晶组织的影响, 以及凝固时溶质分布一般规律。

3) 利用凝固理论说明凝固的组织结构如铸锭三个晶区、缺陷、单晶和定向凝固等特殊组织的形成原因和控制方法。

4) 材料的结构和冷却方法对材料结晶程度的影响。

## 习 题

1. 液态金属凝固时, 为什么必须过冷?

2. 设均匀形核时其晶核为球形, 试证明临界形核功  $\Delta G_k^*$  与临界晶核体积  $V_c^*$  的关系为:

$$\Delta G_k^* = -\frac{1}{2} V_c^* \cdot \Delta G_v$$

3. 设非均匀形核时其晶核为球冠形, 试证明临界形核功  $\Delta G_k^*$  与临界晶核体积  $V_c^*$  也存在上述关系。

4. 当临界晶核为球形和小立方体形时, 试分别求出各临界晶核中的原子数  $n$  的表达式。

5. 试说明金属结晶时过冷度与动态过冷度的物理意义和实际意义。

6. 已测得某材料的熔化潜热  $L/T_0 = 8.37 \text{ J/mol}$ , 体积  $V = 8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 表面能  $\sigma = 5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ , 当过冷度为  $10^\circ\text{C}$  时, 试求其形核的临界半径。

7. 根据凝固是均匀形核理论, 推导出在固相中形成一个含  $n$  个原子的晶核时, 其吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G = n\Delta G_v + \eta n^{2/3} \sigma + nE$$

式中  $\Delta G_v$  为晶核中每个原子的体积吉布斯自由能变化,  $\sigma$  为比表面能,  $E$  为晶核中每个原子的应变能,  $\eta$  为形状系数。

(1) 分别求出晶核为圆球型和立方体时的形状系数  $\eta$ 。

(2) 假定  $\Delta G_v$ ,  $\sigma$ ,  $E$  均为恒值, 分别求出晶核为圆球型和立方体时的形核功  $\Delta G_k^*$ 。

8. 试说明金属结晶时为什么其液-固界面的微观结构是粗糙型? 指出该界面在结晶过程中的作用。

9. 试说明晶体生长后为什么其表面通常是密排晶面?

10. 试对比说明金属与非金属结晶动力学综合曲线的区别。

11. 若已知金属 Cu 可以作为液态金属 Cr 结晶时的非均匀形核基底, 试根据点阵匹配原则和两晶体点阵常数, 图示和指出  $(hkl)_{\text{Cu}} // (hkl)_{\text{Cr}}$ ,  $[uvw]_{\text{Cu}} // [uvw]_{\text{Cr}}$ 。

12. 试说明晶体成长形状与温度梯度的关系。

13. 试指出研究合金凝固的溶质分布与成分过冷时所做的一些假设条件, 说明其作用与意义。

14. 试说明在正温度梯度下为什么固溶体合金凝固时可以呈树枝方式成长, 而纯金属则得不到树枝状晶。

15. A-B 二元相图如图 6-35 所示, 今将含  $w_B 40\%$  的合金棒在固相中无扩散、液相中溶质完全混合、液-固界面平面推进的条件下进行不平衡凝固, 试回答下列问题: (忽略成分变化引起的体积变化)

(1) 求该合金的  $k_0$  值和这时  $k$  值。

(2) 凝固始端固相的成分。

(3) 利用上述凝固条件下的溶质分布方程, 确定共晶体占 L 长铸件的体积百分数, 示意画出合金棒中溶质 B 的浓度分布曲线和显微组织分布图。

(4) 如果完全平衡凝固时, 用杠杆定律确定共晶体的百分数, 对比分析两种计算结果。

(5) 若合金含 B 量为 5%, 回答 (3) (4) 结果。

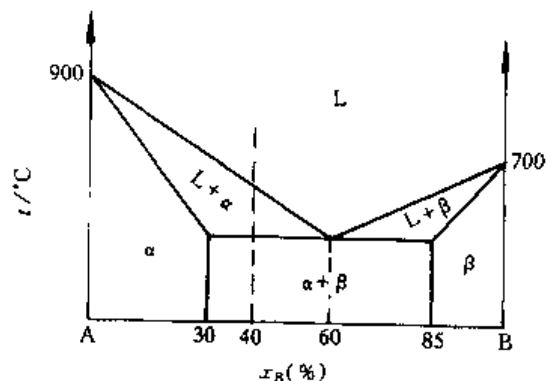


图 6-35

欲获得全部为等轴晶粒的铸件,可能有哪些方法?其基本原理如何?

16. 试证明  $C_0$  合金 ( $k_0 < 1$ ) 试棒经第一次区域熔炼后的溶质分布方程为:

$$C_S(x) = C_0 [1 - (1 - k_0) \exp(-k_0 x/L)]$$

17. 对相图中  $k > 1$  的一侧的金属能否应用区域提纯,为什么?

18. 结合 Cu-Zn 和 Cu-Sn 二元合金相图,分析 Cu- $w_{\text{Sn}}$ 30% 黄铜和 Cu- $w_{\text{Sn}}$ 10% 青铜单相合金凝固后的组织,试指出:

- (1) 哪种合金的疏松倾向较严重?
- (2) 哪种合金可能含有第二相?
- (3) 哪种合金的反偏析倾向大?

## 参 考 文 献

- 1 曹明盛主编. 物理冶金基础. 北京: 冶金工业出版社, 1985
- 2 李超主编. 金属学原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989
- 3 石德珂, 沈莲编. 材料科学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1995
- 4 胡赓祥, 钱苗根主编. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 5 卢光熙, 侯增寿主编. 金属学教程. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- 6 王健安主编. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1980
- 7 刘国勋主编. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 8 Cottrell. A. An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London: Edward Arnold, 1975
- 9 Cottrell. A. H. The Mechanical properties of Matter. London: John Wiley & Son, Inc 1964

## 第七章 材料中的原子扩散

在一定的温度下，材料中的原子在晶格的平衡位置上进行热振动，有些能量较高的原子可能脱离周围原子的束缚，离开原来的位置跃迁到一个新的位置上去，即发生了原子迁移。这种原子迁移的微观过程，以及由于大量原子迁移而引起物质的宏观流动，称为扩散。扩散是固体中物质传输的唯一方式。扩散与材料在生产使用中的许多重要物理化学过程有着密切的关系，例如：凝固、偏析、均匀化退火、冷变形金属的再结晶、扩散型固态相变、化学热处理、烧结、氧化和蠕变等等。

本章将在原子热运动有关知识的基础上，讨论扩散的宏观规律和微观机制。

### 第一节 扩散现象及扩散方程

#### 一、扩散现象

如果在金的表面，紧密地贴上一层含有一定浓度放射性同位素的金箔，加热保温一段时间以后，放射性原子（又称示踪原子）将从表面进入金的晶格。若保温时间足够长，则会发现放射性金原子均匀地分布在金的整个晶体中。这就是在纯金属中发生的扩散现象。放射性原子与非放射性原子，除在放射性上有差别外，其他物理化学性能完全一样。放射性原子在整个晶体中的均匀分布，说明原来位于表层金原子经过长时间的加热，已经迁移到了晶体的内部，在宏观上发生了表层物质向内部传输。在纯金属中进行的扩散，即原子是在同类原子中迁移，称为自扩散。

在间隙固溶体中，若存在浓度梯度，溶质原子将在溶剂原子中扩散，使溶质原子的浓度均匀，这种扩散称为间隙原子扩散，如碳原子在奥氏体中的扩散。在置换型固溶体中存在浓度梯度时，则会发生溶质原子和溶剂原子的互扩散。因为这时溶剂原子的扩散是不能忽略的，而在间隙型固溶体中溶剂原子的扩散是可以忽略的。在没有浓度梯度变化的情况下，当然仍然有微观的原子迁移，但这种迁移在宏观上不呈现物质传输。

材料中的原子在晶体点阵平衡位置附近进行无规则的热振动，振动能量的平均值与温度成正比。由于存在能量起伏，某些原子的能量超过了周围原子对它束缚的势垒，就可能离开原来的位置，而跃迁到一个新的位置上去，即发生了原子的迁移。尽管在固体中原子所受到的束缚是很大的，但是温度升高，原子的平均能量增加，可能发生跃迁的几率  $p$  增大，可以进行跃迁的频率  $\Gamma = p\nu_0$  也增加（ $\nu_0$  为原子的振动频率， $\approx 10^{13}\text{s}^{-1}$ ）。在高温下，原子可能发生跃迁的几率  $p = 10^{-4} \sim 10^{-1}$ ，可能跃迁的频率  $\Gamma \approx 10^8\text{s}^{-1}$ ，即每秒一亿次。原子被束缚在其平衡位置上的势垒，称为迁移激活能。迁移激活能的大小不仅与原子间的结合力有关，还与原子迁移的微观机制有关。大量原子迁移的宏观效果就是扩散，因此原子的迁移激活能也就是原子的扩散激活能。

#### 二、菲克第一定律

在一定的温度下，固溶体中的溶质原子以一个相当高的频率进行跃迁，由于溶质原子向

各个方向的跃迁几率相同,所以在均匀固溶体中不出现溶质原子的统观流动,即宏观上观察不到扩散现象。如果固溶体存在着浓度梯度,如图 7-1 所示,  $\frac{dC}{dx} > 0$ , 在统观上就会出现溶质原子向  $-x$  方向的流动。这是因为,在  $x+dx$  处的溶质原子数大于在  $x$  处的,溶质原子向  $-x$  方向迁移的数量多于向  $x$  方向迁移的结果。这时就会有宏观上可观察到的溶质原子扩散现象,扩散方向与浓度梯度的方向相反。

菲克 (A. Fick) 在 1855 年指出,在稳态扩散 (即  $\frac{dC}{dt} = 0$ ) 的条件下,单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质的通量  $J$  (单位是  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  或原子数  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 与浓度梯度成正比。这就是菲克第一定律,其数学表达式称为扩散第一方程,即:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7-1)$$

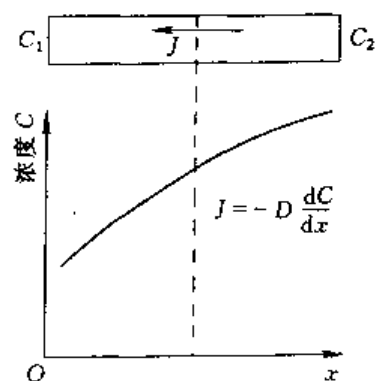


图 7-1 溶质原子的流动方向与浓度梯度的关系

式中的负号表示扩散方向与  $x$  方向相反;  $C$  是溶质原子的浓度  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  或原子数  $\cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $D$  是扩散系数  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 三、菲克第二定律

实际上,多数的扩散过程是非稳态扩散,在扩散过程中扩散物质的浓度是随时间变化的,即  $\frac{dC}{dt} \neq 0$ 。在菲克第一定律中,不包含有时间的变量,因此有必要引出非稳态扩散的定律——菲克第二定律。

图 7-2 示出在有浓度梯度存在的固溶体中一个微小单元,在截面 1 和 2 处的溶质浓度分别为  $C_1$  和  $C_1 + dC$ ,流入此单元的溶质原子量是  $J_1$ ,流出的量是  $J_2$ 。因此,在单位时间内,微小单元中溶质的增量为  $J_1 - J_2$ ,因而单元内溶质原子的浓度变化  $dC/dt$  则应为  $(J_1 - J_2)/dx$ , 即:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{J_1 - J_2}{dx}$$

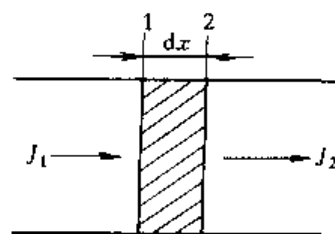


图 7-2 扩散通过微小单元的情况

根据菲克第一定律,  $J_1 = -D \left( \frac{dC}{dx} \right)_1$ ; 而  $J_2 = J_1 + \left( \frac{dJ}{dx} \right)_x dx = J_1 - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_x dx$ ; 将  $J_1$  和  $J_2$  代入上式, 并进行简单的整理, 可得:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7-2)$$

式 (7-2) 即为菲克第二定律的数学表达式, 又称为扩散第二方程。如果扩散系数  $D$  是常数, 又可以写成:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7-3)$$

若在空间的三个方向  $x$ 、 $y$ 、 $z$  均有浓度梯度, 并假定三个方向的扩散系数相等,  $D_x = D_y = D_z$ , 则可得三维的扩散第二方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) C = D \nabla^2 C \quad (7-4)$$

#### 四、扩散方程的应用

##### 1. 扩散系数不随浓度变化的恒稳态扩散

如图 (7-3) 所示, 容器的中间有一厚度为  $\Delta x$  的金属薄膜, 两侧气体的压力分别为  $p_1$  和  $p_2$ ,  $p_1 > p_2$ , 并保持不变。金属薄膜左侧表面的气体溶解度为  $C_1$ , 右侧表面为  $C_2$ 。气体在金属中的饱和溶解度与气体的压力有关, 对于双原子气体 (如  $O_2$ 、 $N_2$ )  $C = s \sqrt{p}$ ,  $s$  是一个比例常数, 等于单位压强下气体在金属中的溶解度。这样  $C_1 > C_2$ , 在金属薄膜中存在浓度梯度。如果扩散系数  $D$  是常数, 经过一段时间后, 扩散达到恒稳状态, 扩散气体的流量是一常数。根据菲克第一定律:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_2 - C_1}{\Delta x} = Ds \frac{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}{\Delta x}$$

$p_1$ 、 $p_2$  和  $J$  是可以精确测量的;  $s$  可以通过其他方法测定。这样根据上式即可测定气体的原子在金属中的扩散系数  $D$ 。

##### 2. 扩散系数与浓度无关的非稳态扩散

将组元相同而浓度分别为  $C_1$ 、 $C_2$  的固溶体长棒焊接在一起, 构成一个扩散偶, 如图 7-4 所示。焊接面与扩散方向垂直, 并定为坐标的原点,  $x=0$  的位置。将扩散偶加热到某一温度进行扩散后, 在焊接面附近的浓度发生显著的变化, 而远离焊接面的棒两端, 由于棒足够长仍保持原来的浓度不变。因为加热扩散过程中, 焊接面附近的浓度在不断的变化, 所以  $\frac{dC}{dt} \neq 0$ , 这是一个非恒稳态扩散问题, 可以应用扩散第二方程求解焊接面附近的浓度变化  $C = f(x, t)$ 。

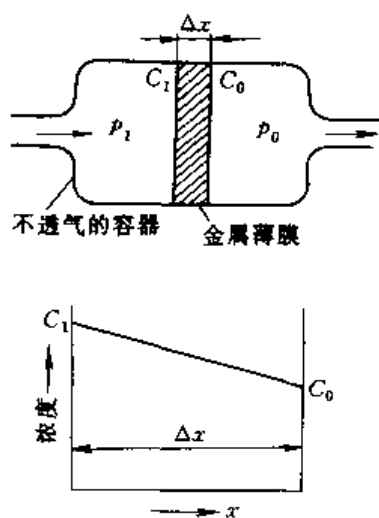


图 7-3 气体的恒稳态扩散

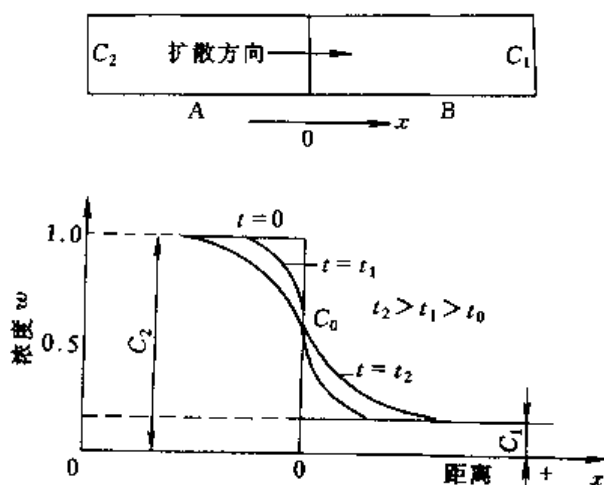


图 7-4 扩散偶中非恒稳态扩散

假定扩散系数  $D$  不随浓度的变化而改变。求解上述问题, 可以引出一个新的变量  $\beta = x / 2 \sqrt{Dt}$ , 利用高斯误差函数  $\phi$  求解扩散第二方程式 (7-3)。高斯误差函数  $\phi$  的表达式是:

$$\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

菲克扩散第二方程的解是：

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta$$

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-5)$$

式中,  $x$  是距焊接面的距离;  $t$  是扩散时间。高斯误差函数  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  的数值可以从表 7-1 查出。

表 7-1 高斯误差函数表  $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  与  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  的对应值

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0	0	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9899
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999
0.55	0.5633	1.3	0.9340		

在扩散偶的焊接面处  $x=0$ , 由表 7-1 的数据可知  $\operatorname{erf}(0)=0$ , 所以该处的浓度  $C_0$  与时间无关, 且:  $C_0 = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 。也就是说, 扩散偶界面处的浓度是扩散偶浓度的平均值, 在扩散过程中始终不变。扩散时间确定以后, 扩散偶各位置的浓度  $C(x, t)$  可以利用式 (7-5) 求出。从式 (7-5) 还可以看出, 扩散后的浓度分布曲线以  $C_0$  为对称中心, 如图 7-4 所示。利用界面处的浓度为  $C_0$ , 可以将式 (7-5) 改写成:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-6)$$

高斯误差函数解只适用于无限长棒或半无限长棒的扩散过程。实际上, 只要工件的尺寸远大于  $2\sqrt{Dt}$ , 即可看成是无限长的一维扩散。

应用高斯误差函数解时, 其边界条件要求在  $x=\infty$  处的浓度在扩散过程中始终保持不变, 其含义是扩散物质的量不受限制。如果在扩散过程中扩散物质的量  $M$  保持一定, 则可以应用扩散第二定律的高斯解:

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7-7)$$

式中,  $C$ 、 $D$ 、 $x$ 、 $t$  的意义与前面的相同。高斯解又称为薄膜解。扩散过程的条件不同, 扩散第二定律的解也不相同, 可以在有关的专著中查找到很多与各扩散过程相适应的解。

**例题** 有一 20 钢齿轮气体渗碳, 渗碳温度是 927℃, 炉内渗碳气氛控制使工件表面含碳量  $w_c$  为 0.9%, 试计算距表面 0.5mm 处含碳量达到  $w_c 0.4\%$  时所需要的时间。假定碳在 927℃ 时的扩散系数为  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

**解:** 渗碳过程中, 碳原子由表面向心部的扩散, 可以看作是半无限棒的一维扩散问题。解此问题可应用高斯误差函数解, 在式 (7-6) 中:

$C_0$  原为扩散偶的界面浓度, 在此问题中为齿轮的表面含碳量  $C_0$  为  $w_c 0.9\%$

$C_1$  为扩散偶元件 1 的浓度, 现为齿轮的名义含碳量  $C_1$  为  $w_c 0.2\%$

$C$  为距界面  $x$  处的浓度, 现为距表面  $x$  处的含碳量,  $x = 5.0 \times 10^{-4} \text{m}$ ,  $C$  为  $w_c 0.4\%$ 。

所以:

$$\frac{0.90 - 0.40}{0.90 - 0.20} = \text{erf}\left[\frac{5.0 \times 10^{-4} \text{m}}{2 \sqrt{(1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})(t)}}\right]$$

$$\text{erf}\left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}\left(\frac{69.88}{\sqrt{t}}\right) = 0.7134$$

查表 7-1, 并用内插法, 可以求出:

$$\text{erf}(0.755) = 0.7134$$

即

$$\frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.755$$

$$t = 8567 \text{s}$$

讨论: 如果设定距表面  $x$  处的含碳量, 即  $x$ 、 $C$  已知时, 则  $\text{erf}\left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}\right)$  是确定值, 自然  $\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$  也是一个确定的值, 所以,  $x \propto 2 \sqrt{Dt}$ ; 在温度恒定时,  $D$  为常数, 因而渗层深度与渗碳时间有抛物线关系 ( $x \propto \sqrt{t}$ )。如果被渗的材料是纯金属, 或扩散偶的一个元件是纯组元, 并设定浓度  $C = \frac{1}{2} C_0$  处为渗层深度  $x$ , 即式 (7-6) 中  $C_1 = 0$ ,  $C = \frac{1}{2} C_0$  时, 可以得出:  $x \approx \sqrt{Dt}$ 。因为, 由表 7-1 可以查得:  $\text{erf}(x/2 \sqrt{Dt}) = 0.5$  时,  $x/2 \sqrt{Dt} = 0.477 \approx 0.5$ 。

### 五、柯肯达尔效应

柯肯达尔 (Kirkendall) 等人在 1947 年研究黄铜 ( $\text{Cu}-w_{\text{Zn}}$  30% 合金)-铜扩散问题时发现, 经过高温长时间扩散后, 黄铜-铜之间的标记 (图 7-5 中的钼丝) 向黄铜方向发生了漂移, 在标记面的黄铜-侧出现了较多的空位甚至小空洞。柯肯达尔等人证明: 这是由于在黄铜-铜扩散过程中铜原子的扩散速率小于锌原子的扩散速率 (即  $D_{\text{Cu}} < D_{\text{Zn}}$ ) 造成的。在置换型固溶体

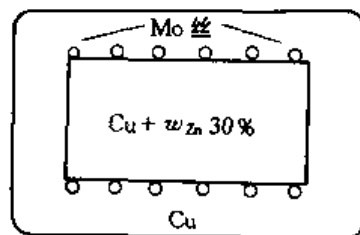


图 7-5 柯肯达尔的实验样品

中, 由于两组元的原子以不同的速率 ( $D_A \neq D_B$ ) 相对扩散而引起的标记面漂移现象称为柯肯达尔效应。除在黄铜-Cu 外, 在 Au-Cu、Au-Ag、Ni-Cu、Ni-Co、Ni-Mo、Ni-Ag、Ag-Cu、Fe-Cr、Ti-Mo 等等扩散偶中也存在柯肯达尔效应。

达肯 (Darken) 对柯肯达尔效应进行了深入的分析。在由 A、B 两组元构成的扩散偶中, 相对于标记面, A、B 原子的扩散通量  $J_B$  和  $J_A$ , 可以根据菲克第一定律求出:

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

由于标记面在扩散过程中是移动的, 对于固定的坐标系, 原子的扩散通量, 还应分别加上标记面移动 (移动速度为  $v$ ) 引起的附加通量  $vC_A$  和  $vC_B$  ( $C_A$ 、 $C_B$  分别为两组元在标记面处的浓度), 即:  $J_{A\pm} = J_A + vC_A$ ,  $J_{B\pm} = J_B + vC_B$ 。基于这种考虑, 达肯得到了以下的结果:

$$v = \frac{1}{C} (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{1}{C} (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{1}{C} \left( D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad (7-8)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{A\pm} &= -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + vC_A = - \left\{ \frac{C_B}{C} D_A + \frac{C_A}{C} D_B \right\} \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ J_{B\pm} &= -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + vC_B = - \left\{ \frac{C_B}{C} D_A + \frac{C_B}{C} D_B \right\} \frac{\partial C_B}{\partial x} = -\bar{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7-9)$$

式中,  $C = C_A + C_B$ ,  $\bar{D} = \left\{ \frac{C_B}{C} D_A + \frac{C_A}{C} D_B \right\}$  称为互扩散系数或化学扩散系数。 $D_A$ 、 $D_B$  分别是两组元 A、B 的扩散系数, 称为偏扩散系数或本征扩散系数。式 (7-8) 及 (7-9) 合称为达肯方程。通过测定标记面的迁移速度  $v$  和互扩散系数  $\bar{D}$ , 便可以根据方程 (7-8 和 7-9) 求出本征扩散系数。 $\bar{D}$  不代表一种原子的扩散速度, 只有在固溶体中溶质原子 A (或 B) 很少 ( $C_A \rightarrow 0$ ) 时,  $D_A = \bar{D}$  (或  $D_B = \bar{D}$ ); 当  $C_A = C_B = C/2$  时,  $\bar{D} = (D_A + D_B) / 2$ 。如果  $D_A = D_B$ , 则标记面的移动速度为 0。对于铜-黄铜扩散偶, 标记面上  $w_{Zn}$  保持在 22.5%, 达肯计算在该处  $D_{Cu} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_{Zn} = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_{Zn} = 2.3 D_{Cu}$ 。当  $w_{Zn} \rightarrow 0$  时,  $D_{Zn} \approx \bar{D} = 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 锌的质量分数由 0 增加到 22.5%,  $D_{Zn}$  增加了 17 倍。

柯肯达尔效应还导致在标记面熔点低的金属一侧, 有过多的空位, 紧靠标记面处有局部体积膨胀; 面在另一侧的空位远小于平衡浓度, 局部体积收缩。在微小的集成电路内, 为了提供一个外来的引线, 常将金线与铝焊接成一体。在电路长时间工作中, 发生了金与铝的互扩散, 在铝的一侧出现了大量的空位, 空位会合并而形成孔隙, 随着孔隙的长大, 接头处逐渐变弱直到破坏。由于接头发生此种变化时, 接头附近会变成紫色, 这种失效又称为紫块。

## 第二节 扩散的微观机制

### 一、扩散的微观机制概述

原子的扩散可以沿晶体的表面进行, 也可以沿晶体中的缺陷 (如晶界、位错) 进行, 或者在晶体内部通过晶体点阵进行。通过晶体点阵进行的扩散过程称为体扩散, 又称晶格扩散。体扩散机制有以下几种方式。



### 1. 空位机制

根据热力学可知, 晶体中存在着一一定平衡浓度的空位, 温度增高空位浓度成指数规律增加。空位扩散机制是扩散原子通过与空位交换位置进行迁移的, 如图 7-6a 所示。原子跳入紧邻的空位, 相当于空位迁移到扩散原子原来的位置上, 所以, 空位扩散机制中有空位扩散通量, 其大小与原子扩散通量相等, 方向相反。纯金属的自扩散就是通过空位机制进行的, 也可以说是空位在晶体中迁移的结果。在置换型固溶体中, 溶剂原子和溶质原子的迁移也是通过空位机制实现的。如果两种原子的化学性质及尺寸近于相同, 跳入它近邻空位的难易程度差别很小, 跳入的几率也就一样, 因此这两种原子的扩散速率也相同,  $D_A \approx D_B$ 。若两种原子的化学性质或尺寸相差较大, 那么其中一种原子跃迁到空位的几率就比另一种大得多, 两种原子的扩散速率也不相同,  $D_A > D_B$ 。如果固溶体中有浓度梯度存在, 就会有宏观的扩散效应  $J_A > J_B$ 。与此同时, 必有一个向组元 A 的净空位通量, 使组元 A 一侧有大于平衡浓度的空位存在, 出现了柯肯达尔效应。因此, 可以说柯肯达尔效应是在置换型固溶体中空位机制是扩散的主要机制的有力证明。

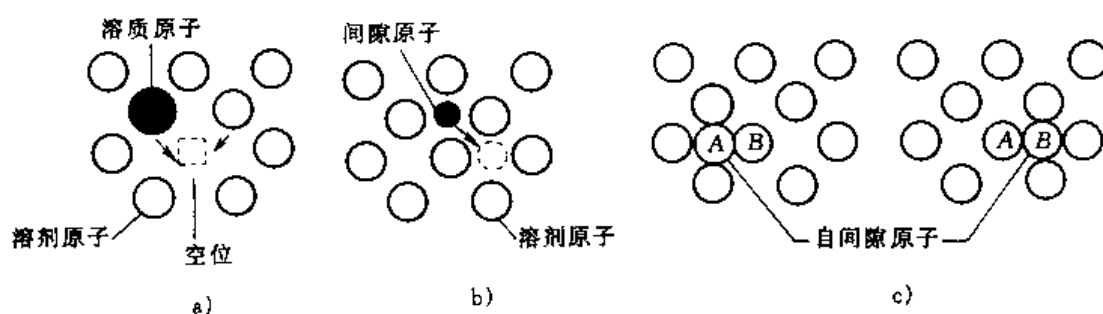


图 7-6 晶体点阵中扩散机制模型

a) 空位机制 b) 间隙机制 c) 自间隙机制

### 2. 间隙机制

间隙扩散如图 7-6b 所示, 位于点阵间隙的原子跃迁到近邻的间隙位置上去所引起的扩散。对于间隙型固溶体, 溶质原子无疑是通过间隙机制进行扩散的。如碳、氮、氧、氢、硼等原子在铁中的扩散。

对于自扩散和置换型固溶体中的原子扩散, 间隙机制首先需要原子脱离晶格的正常位置成为脱位原子 (间隙原子), 然后再跃迁到邻近的间隙位置上去。形成脱位原子需要较高的能量, 产生脱位原子的几率很小; 脱位原子尺寸比较大, 在晶格间隙中跃迁也相对比较困难。因此, 在自扩散和置换型固溶体中扩散, 实现间隙机制是困难的。还有一种所谓篡位式间隙机制, 处于间隙位置的脱位原子将邻近的结点上的原子挤到间隙位置上去, 自己占据结点位置。这种机制所需能量比较小, 相对较容易, 但形成脱位原子的几率仍然是很小的。

### 3. 自间隙 (self-interstitial) 机制

在碱金属晶体中有可能实现这种机制, 因为碱金属原子尺寸比离子尺寸大, 有较大的可压缩性。碱金属又为体心立方结构, 原子排列不紧密。如图 7-6c 所示, 先有过剩原子 A 处于间隙位置, A 原子有可能取代 B 原子的位置, B 原子又位于间隙位置, 实现原子的迁移。在离子晶体的扩散中也有这种扩散机制。

总之, 在置换型固溶体中, 主要是空位扩散机制在起作用, 在间隙固溶体中是间隙扩散

机制起主要作用。

## 二、原子跃迁的距离

原子在晶体中的迁移，一次跃迁只有一个原子间距；而迁移的方向却是无规则的，在几个可能方向的几率是一样的。跟踪一个原子经过多次跃迁后，确定它的迁移距离却是非常困难的。但是，应用随机行走的统计理论，可以求出大量原子在无规则跃迁（随机跃迁）次数非常大的情况下迁移的平均距离。如果每次跃迁的距离是  $r$ ，跃迁了  $n$  次后，根据随机行走统计理论，原子迁移的平均距离  $\bar{R}_n$ ：

$$\bar{R}_n = \sqrt{n} r \quad (7-10)$$

由上式可以看出，原子迁移的平均距离，也就是原子扩散的平均距离与跃迁次数的平方根成正比。在一定的温度下，原子跃迁的频率  $\Gamma$  是一定的，原子跃迁的次数与时间成正比 ( $n = \Gamma t$ )，所以原子扩散的距离与扩散时间的平方根成正比：

$$R = \sqrt{\Gamma t} r \quad (7-11)$$

## 三、扩散系数

图 7-7 示出晶体中两个相邻的晶面 1、2，面间距为  $a$ ，截面的大小为单位面积。假定在 1、2 面上的溶质原子数（面密度）分别为  $n_1$  和  $n_2$ 。每个原子的跃迁频率  $\Gamma$  是相同的，原子跃迁的方向是随机的，它们由晶面 1 到晶面 2 或者相反，跃迁的方向几率是相同的，均为  $P$ 。因此在  $dt$  时间内，溶质原子由晶面 1 跃迁到晶面 2 和由晶面 2 到晶面 1 的原子数分别为：

$$N_{1 \rightarrow 2} = n_1 P \Gamma dt$$

$$N_{2 \rightarrow 1} = n_2 P \Gamma dt$$

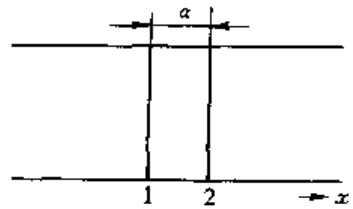


图 7-7 晶体中两个相邻的晶面

如果  $n_1 > n_2$ ，则有溶质原子由晶面 1 到晶面 2 的净流量  $J = N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1}$ ，所以，

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

因为晶面 1 和 2 的体积密度  $C_1$ 、 $C_2$  与  $n_1$ 、 $n_2$  之间有如下的关系： $n_1 = a C_1$ 、 $n_2 = a C_2$ ，并且  $C_2 = C_1 + \frac{dC}{dx} a$ ，所以  $(n_1 - n_2) = -\frac{dC}{dx} a^2$ 。因而，

$$J = -a^2 P \Gamma \frac{dC}{dx}$$

对比菲克第一定律的数学表达式 (7-1)，则可得：

$$D = a^2 P \Gamma \quad (7-12)$$

由上式可以看出，扩散系数与跃迁的频率  $\Gamma$ 、跃迁方向几率  $P$  和跃迁距离的平方  $a^2$  成正比。跃迁频率  $\Gamma$  与扩散物质本身性质、扩散机制和温度有密切关系。例如碳在奥氏体中的跃迁频率  $\Gamma$ ，925℃ 时是  $1.7 \times 10^9$  次  $\cdot$  s $^{-1}$ ，室温时是  $2.1 \times 10^{-8}$  次  $\cdot$  s $^{-1}$ ，两者相差约  $10^{18}$  倍。 $a$  和  $P$  则是与晶体结构有关的参数。立方结构的跃迁方向几率  $P = 1/6$ ，所以式 (7-12) 可以写成如下的形式：

$$D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma \quad (7-13)$$

对于简单立方结构， $a = a$  ( $a$  是晶格常数)，

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \alpha^2 \quad (7-14)$$

对于面心立方结构，原子每次跳动距离  $\alpha = \sqrt{2} a/2$ ，所以面心立方晶体的扩散系数为：

$$D = \frac{1}{12} \Gamma \alpha^2 \quad (7-15)$$

同样可以得到体心立方晶体的扩散系数为：

$$D = \frac{1}{8} \Gamma \alpha^2 \quad (7-16)$$

关于间隙原子的扩散系数，也可以用同样的方法处理。例如间隙原子在面心立方结构中的扩散，由于间隙原子是在面心立方结构的八面体间隙之间跃迁，而八面体间隙的距离  $r$  与晶格常数  $a$  的关系是  $r = \sqrt{2} a/2$ ，将此关系代入式 (7-15)，可得间隙原子在面心立方结构中的扩散系数：

$$D = \frac{1}{6} \Gamma r^2 \quad (7-17)$$

由上式，可求出： $r^2 = 6D/\Gamma$ ，代入式 (7-11) 可以得到：

$$\bar{R} = \sqrt{6Dt}$$

此结果推导的路径虽然与第一节不同，但都表明了扩散距离即原子迁移的平均距离与  $\sqrt{Dt}$  成正比。

#### 四、扩散激活能

原子的扩散激活能，就是原子在跃迁时所需克服周围原子对其束缚的势垒，即原子跃迁激活能。扩散激活能不仅与原子结合力有关，也与具体的扩散机制有关。

##### 1. 间隙扩散激活能

图 7-8a) 示出面心立方晶体中 (100) 面的原子排列，图中的 1、2 是八面体间隙位置。间隙原子处于位置 1 和 2 时，吉布斯自由能最低，如图 7-8b) 中的  $G_1$ 。当间隙原子从 1 跃迁到 2 时必然要把溶剂原子 3、4 推开，使点阵产生瞬时的畸变，这畸变能即是间隙原子跃迁时所需克服的势垒  $\Delta G = (G_2 - G_1)$ 。因此，只要间隙原子的吉布斯自由能大于  $G_2$  就有可能逃离原来的位置跃迁到邻近的间隙位置上去。

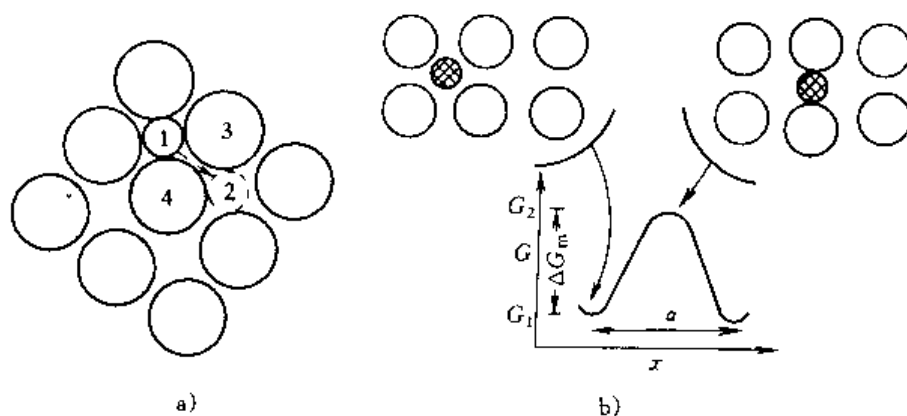


图 7-8 面心立方晶体的间隙扩散机制

a) (100)面原子排列 b) 间隙原子迁移过程的自由能变化

若固溶体中间隙原子总数为  $N$ ，根据麦克斯威尔-玻尔兹曼定律，在温度  $T$  时，吉布斯自由能大于  $G_2$  的原子数  $n_2$  为：

$$n_2 = N \exp\left(-\frac{G_2}{KT}\right)$$

同理，吉布斯自由能大于  $G_1$  的原子数  $n_1$  为：

$$n_1 = N \exp\left(-\frac{G_1}{KT}\right)$$

由于  $G_1$  是原子处于间隙位置时的吉布斯自由能，可以看成是间隙原子的最低能态，因此有  $n_1 \approx N$ 。于是，在  $T$  温度下具有足够能量可以跳离原来位置跃迁的原子分数  $\frac{n_2}{N} \approx \frac{n_2}{n_1}$ ，即：

$$\frac{n_2}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right) \quad (7-18)$$

这也是一个原子可能具有跃迁所需能量的几率  $\rho$ 。如果原子振动的频率为  $\nu_0$ ，具有跃迁能量的频率则为  $\nu_0 \rho = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right)$ 。假定间隙原子近邻的间隙位置数为  $Z$ ，一个近邻位置是空着的几率为  $P$ 。（对于浓度很小的稀薄间隙固溶体  $P_v = 1$ ），根据两个独立过程同时出现的几率是各自几率的乘积的原理，间隙原子的跃迁频率  $\Gamma$  应为：

$$\Gamma = Z P \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right)$$

将上式代入式（7-12）可得：

$$D = a^2 P Z P \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right)$$

根据热力学，有  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$ 。已知在固态下激活熵  $\Delta S$  随温度变化不大可以视为常数。因此，上式可以写成：

$$D = \left[ a^2 P Z P \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{K}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)$$

令：

$$D_0 = a^2 P Z P \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{K}\right) \quad (7-19)$$

则

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (7-20)$$

$D_0$  称为扩散常数， $\Delta E$  为原子跃迁到新位置上去所需要的内能，称为间隙扩散激活能。若以摩尔扩散激活能  $Q = R\Delta E$ ，代替  $\Delta E$  则式（7-20）可写成：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-21)$$

已知面心立方晶体的  $a = \sqrt{2}a/2$ ， $P = 1/6$ ， $Z = 12$ ，稀薄固溶体的  $P_v = 1$ ，代入式（7-19）可得面心立方间隙型固溶体的溶质原子扩散常数  $D_0$  为：

$$D_0 = a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{K}\right) \quad (7-22)$$

对于间隙型体心立方固溶体，也可以得到上述同样的结果。

## 2. 空位扩散激活能

因为在置换型固溶体中, 溶质原子的跃迁相当于空位向相反方向跃迁, 所以溶质原子的扩散流量等于空位的流量。已知在一定的温度下, 晶体中平衡空位浓度  $C_v$  为:

$$C_v = \frac{n_v}{N} = \exp \left[ -\frac{\Delta E_f}{KT} + \frac{\Delta S_f}{K} \right]$$

式中  $n_v$  是空位的数量,  $\Delta E_f$  是空位形成功,  $\Delta S_f$  是空位形成时的熵变。 $n_v/N$  也是点阵结点出现空位的几率。如果点阵结构的配位数是  $Z$ , 那么在每一个原子周围出现空位的几率则应是  $ZC_v$ 。

原子跃迁到近邻的空位上去也需要克服一定的势垒, 这个势垒也是空位移到相邻原子位置上去所需克服的势垒  $\Delta G_m$ 。一个原子具有越过势垒能量的几率是  $\exp \left[ -\frac{\Delta G_m}{KT} \right]$ , 由热力学可知,  $\Delta G_m = \Delta E_m + T\Delta S_m$ ,  $\Delta E_m$  是空位迁移激活能,  $\Delta S_m$  是空位迁移的熵变。因此, 一个原子具有越过势垒的几率可以写成:  $\exp \left[ -\frac{\Delta E_m}{KT} + \frac{\Delta S_m}{K} \right]$ 。根据几个独立过程同时出现的几率等于各自几率的乘积的法则, 原子振动频率为  $\nu_0$ , 则原子跃迁到空位的频率  $\Gamma$  为:

$$\Gamma = \nu_0 Z \exp \left[ -\frac{\Delta E_f + \Delta E_m}{KT} + \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{K} \right]$$

将上式代入式 (7-12) 可得:

$$D = \left[ \alpha^2 P \nu_0 Z \exp \left[ \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{K} \right] \right] \exp \left[ -\frac{\Delta E_f + \Delta E_m}{KT} \right] \quad (7-23)$$

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{\Delta E}{KT} \right] \quad (7-24)$$

式中,  $\Delta E = \Delta E_f + \Delta E_m$ ,  $\Delta E$  即为晶体的自扩散激活能, 也是空位扩散激活能。在置换型固溶体中, 溶质原子和溶剂原子的化学性质不同, 因此与空位交换位置所需的激活能  $\Delta E_m$  不同; 不同的溶质原子  $\Delta E_m$  也不相同; 因而它们的扩散激活能是不相同的。

若用摩尔激活能代替  $\Delta E$ , 可以得到与式 (7-21) 相同的结果。

对于面心立方晶体, 已知  $\alpha = \sqrt{2}a/2$ ,  $P = 1/6$ ,  $Z = 12$ , 所以面心立方晶体空位机制的扩散常数  $D_0$  为:

$$D_0 = \alpha^2 \nu_0 \exp \left[ \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{K} \right] \quad (7-25)$$

同理, 对于体心立方晶体也是一样的结果。

表 7-2 列出了若干扩散系统的扩散常数  $D_0$ , 和扩散激活能  $Q$  的数值。由表中的数据可以看出, 间隙扩散激活能远小于自扩散激活能和置换型固溶体中的扩散激活能。

表 7-2 几种扩散系统的  $D_0$  和  $Q$  的近似值

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

### 第三节 扩散驱动力

由菲克第一定律可以看出, 扩散的驱动力是浓度梯度。当  $(dc/dx) \neq 0$  时, 在浓度梯度的驱使下, 物质由浓度高处流向浓度低处; 当浓度梯度消失时系统达到平衡, 不再出现宏观的物质的传输 (扩散) 现象。例如, 为消除枝晶偏析, 进行高温退火使成分均匀化。但这种物质向浓度低处扩散的“下坡扩散”现象, 不是扩散的普遍规律。如过饱和固溶体中溶质原子的偏聚、脱溶, 以及奥氏体分解转变析出铁素体、或析出二次渗碳体、或共析转变成珠光体等的过程中, 溶质原子是由浓度低处向浓度高处迁移, 进行“上坡扩散”。为了概括所有的扩散现象, 必须用热力学理论进行分析。

由热力学可知, 系统中的任何过程都是沿着吉布斯自由能  $G$  降低的方向进行的。平衡条件, 系统中各组元在各处的化学位  $\mu$  相等, 即化学位梯度为 0。扩散过程也不例外。

若固溶体是由  $A$ 、 $B$  两组元构成, 根据热力学对各组元化学位 ( $\mu_A$ 、 $\mu_B$ ) 的定义,  $\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial C_A} \right)_{T,P}$ ,  $\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial C_B} \right)_{T,P}$ , 即是组元摩尔原子浓度的微小变化所引起的系统摩尔吉布斯自由能的变化率。化学位相当于重力场中的势能。在重力场中势能对高度的微分是重力, 在固溶体中也同样有化学位对位置的微分:  $F = -\frac{d\mu}{dx}$ , 也是一个作用力, 其中的负号表明作用力  $F$  的方向与化学位降低的方向一致。如果组元在固溶体中各点的化学位不相等, 原子则会感受到一个由化学位梯度造成的作用力  $F$ , 这个力将驱使原子向化学位降低的方向迁移。由此可见扩散作为物质传输的一种形式, 其决定性因素不是浓度梯度而是化学位梯度, 化学位梯度是扩散的驱动力。当浓度梯度与化学位梯度方向一致时, 进行下坡扩散; 当浓度梯度与化学位梯度的方向相反时, 扩散则是由浓度低的地方向浓度高的地方进行, 出现了上坡扩散。

在由  $A$ 、 $B$  两组元构成的固溶体中, 可以存在数量不同的三种键,  $A$ - $A$  键,  $B$ - $B$  键和  $A$ - $B$  键。一般情况下, 这三种键能是不相等的。系统的内能是这三种键能的总和, 每一种键的数量改变都会引起系统内能的变化。在下坡扩散时,  $A$ 、 $B$  两种原子分布趋向均匀, 系统的熵增加 ( $\Delta S > 0$ ), 使系统的吉布斯自由能下降  $T\Delta S$ 。另一方面, 系统中三种键的数量也在改变, 其总的效果可能是使系统的内能增加 ( $\Delta U > 0$ ), 或者内能减少 ( $\Delta U < 0$ )。如果是后一种情况, 下坡扩散必然引起整个系统吉布斯自由能下降, 是可行的。如果  $\Delta U > 0$ , 而  $\Delta U < T\Delta S$ , 总的效应仍然是使吉布斯自由能降低, 下坡扩散也是可行的。下坡扩散的结果是获得成分均匀的固溶体。如果  $\Delta U > 0$ , 并且  $\Delta U > T\Delta S$  时, 则难以进行下坡扩散。上坡扩散与下坡扩散不同, 组元向浓度高的方向迁移后, 虽然使系统的熵减少而引起吉布斯自由能升高, 但是由于三种键数量的改变, 使系统的内能下降 ( $\Delta U < 0$ ), 下降的数值大于熵引起的吉布斯自由能升高的数值, 总的结果是使系统的吉布斯自由能降低, 即  $(\Delta U + T\Delta S) < 0$ 。上坡扩散的结果是, 使固溶体分解成两个相, 其中一相富  $A$ , 另一相富  $B$ 。很明显, 之所以发生上坡扩散, 是由于系统中  $A$ - $A$  键和  $B$ - $B$  键的结合力远大于  $A$ - $B$  键结合力的结果。

在构成固溶体的组元原子具有不同尺寸时, 如果晶体内部有应力场存在, 存在着应力梯度, 尺寸较大的原子向拉应力区迁移, 而尺寸小的则向压应力区域扩散。这也是一种上坡扩散现象。溶质原子在刃型位错处偏聚形成柯垂尔气团以及在晶界的内吸附现象, 均是由于应

力梯度引起的上坡扩散所致。这种情况下的扩散速率与应力梯度及原子尺寸的相对差值成正比。

## 第四节 反应扩散

前面讨论的均属于在单相中的扩散，在扩散过程中没有新相形成。而在许多合金系中会有中间相存在，在扩散过程中也可能出现中间相，这种扩散包括两个过程，一是与前述相同的扩散过程；另一是在相界面处溶质原子达到一定浓度后，发生化学反应产生新相的过程，产生这种现象的扩散过程称为反应扩散或多相扩散。

图 7-9a 是 A-B 合金的状态图。由纯金属 A、B 组成的扩散偶，在温度  $T_1$  下经过一段时间扩散后，扩散区域的浓度分布及各层的相组织如图 7-9b 所示。扩散区域依次形成了  $\alpha$  层、 $\beta$  层和  $\gamma$  层的层状结构，没有两相共存区。组元 B 在相  $\alpha$  中的浓度分布由  $0 \rightarrow a$ ，在  $\beta$  相中是  $b \rightarrow c$ ，在  $\gamma$  相中是  $d \rightarrow 1$ ， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  恰好是相应的相在温度  $T_1$  时的极限溶解度。在两个单相区的相界面处浓度发生了突变，在  $\alpha/\beta$  相界浓度由  $a$  突变到  $b$ ，由图 7-9a 可知  $a$ 、 $b$  是  $\alpha+\beta$  两相区中  $\alpha$ 、 $\beta$  相的平衡成分。

在扩散过程中不出现两相区，是反应扩散的特点。其原因可由图 7-9c 所示的化学位变化曲线来说明。在相界面处虽然浓度不连续，但是处在两相平衡状态，两相的化学位相等， $\mu_a^a = \mu_b^b$ ，如图 7-9c 的  $p$  点。如果出现两相区，则在此区域里化学位梯度为 0，失去了扩散驱动力，扩散将在这里中断。这个结果显然与实际情况不符合，因此不可能出现两相区。也可以根据相律原理证明：在二元系的扩散层中，不可能出现两相共存区；在三元系的扩散层中，不可能出现三相共存区，但可以有二相共存区。

在扩散进行的过程中， $\alpha/\beta$  相界面也在不停的移动，可以证明相界面的移动距离  $\xi_{\alpha/\beta}$  也是与时间的平方根成正比：

$$\xi_{\alpha/\beta} = A_{\alpha/\beta} \sqrt{t} \quad (7-26)$$

式中  $A_{\alpha/\beta}$  是与  $\alpha$  和  $\beta$  相中的扩散系数  $\bar{D}_a$ 、 $\bar{D}_b$  及平衡浓度  $C_a$ 、 $C_b$  有关的系数。由于各相中的扩散系数不同，平衡浓度不同，因此在同一时间里各相界面移动的距离也不同。如果  $\beta$  相两侧界面在时间  $t$  时，移动的距离分别为  $\xi_{\alpha/\beta}$  和  $\xi_{\beta/\gamma}$ ，则  $\beta$  相的宽度  $w_\beta = \xi_{\beta/\gamma} - \xi_{\alpha/\beta}$ ，可以写成：

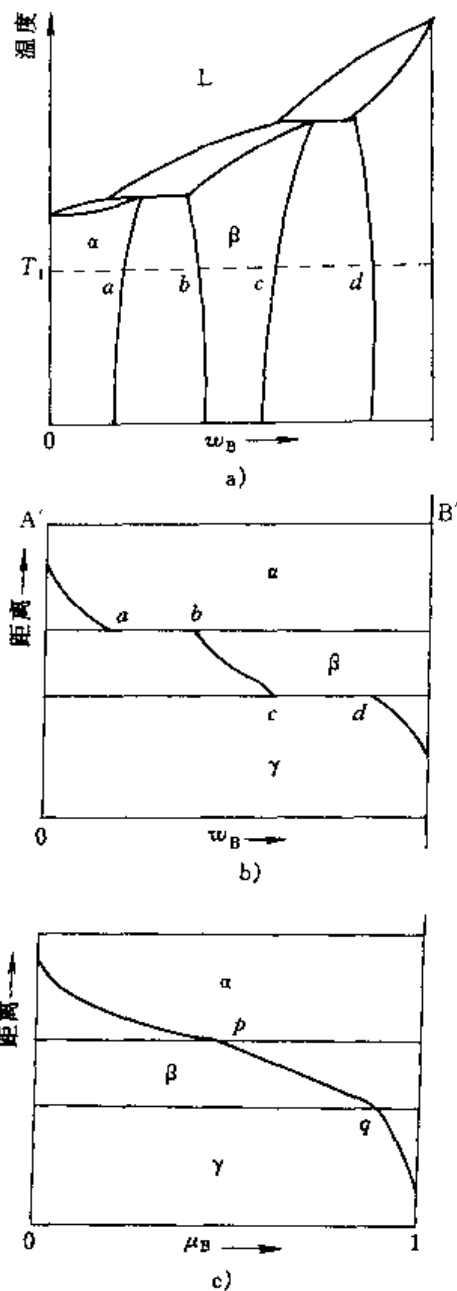


图 7-9 A-B 扩散偶的状态图及浓度与化学位的变化

a) A-B 合金状态图 b) 扩散层的结构与浓度变化曲线 c) 扩散层的化学位变化曲线

$$w_{\beta} = B_{\beta} \sqrt{t} \quad (7-27)$$

式中,  $B_{\beta} = (A_{\beta/\gamma} - A_{\alpha/\beta})$ , 称为反应扩散的速率常数。若  $B_{\beta} > 0$ , 说明  $\beta/\gamma$  相界移动的速率快于  $\alpha/\beta$  相界,  $\beta$  相的宽度  $w_{\beta}$  与时间的平方根成正比在增加; 若  $B_{\beta} = 0$  意味着两个界面的移动速率相同,  $w_{\beta} = 0$ , 说明在这种情况下不会出现  $\beta$  相; 若  $B_{\beta} < 0$ , 则意味着两个界面距离在缩小, 在这种情况下, 扩散过程中也不会出现  $\beta$  相。只有当  $B_{\beta} > 0$  时, 在扩散过程中才会出现  $\beta$  相, 并且与时间的平方根成正比加宽。

结合图 7-10a 所示的铁-氮相图, 可以分析纯铁经过 520°C 长时间渗氮处理时, 表层的相结构和氮浓度的变化。如图 7-10b、c 所示, 若工件表面的  $w_N$  超过 8%, 表层会出现  $\epsilon$  相,  $\epsilon$  相是以  $\text{Fe}_3\text{N}$  为基的固溶体, 其浓度由表面向里逐渐减低。大约减低到 6.3% 就会出现  $\gamma'$  相, 这是一种以  $\text{Fe}_4\text{N}$  为基的固溶体。再向里则是含氮的  $\alpha$  固溶体, 离表面较远的内层才是纯铁。在整个的渗氮层中没有两相区出现, 只有  $\epsilon$  和  $\gamma'$  两个单相区存在, 单相区之间以界面分开。

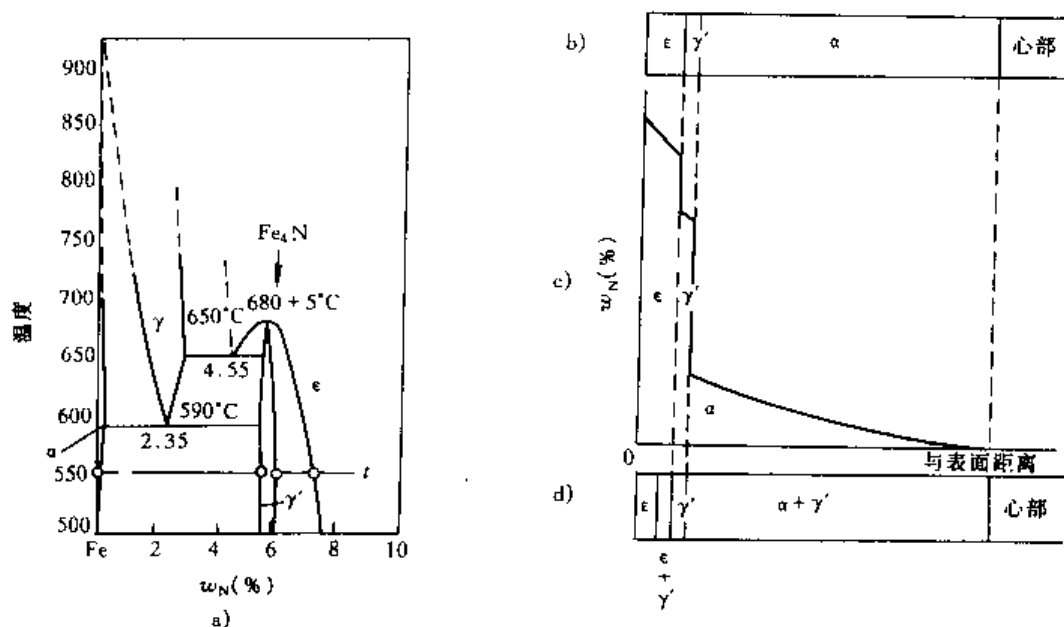


图 7-10 纯铁氮化层的结构

a) 铁-氮相图 b) 纯铁渗氮层的结构 c) 纯铁氮化层的浓度变化 d) 冷却到室温的氮化层结构

## 第五节 影响扩散的因素

### 一、温度的影响

所有实验的结果都表明, 在其他条件一定时, 扩散系数  $D$  与温度  $T$  的关系都服从式 (7-21) 所示的阿累尼乌斯定律。如图 7-11 所示, 在半对数坐标中  $\lg D$  与  $1/T$  成线性关系, 直线与纵坐标的截距为  $\lg D_0$ , 直线的斜率为  $-Q/2.3R$ 。显然扩散常数  $D_0$  和扩散激活能  $Q$  是可以实验求出的实验常数。

扩散系数对温度是非常敏感的, 在固相线附近对于置换型固溶体  $D = 10^{-8} \sim 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 间隙型固溶体  $D = 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; 而在室温时分别为  $10^{-20} \sim 10^{-50}$  及  $10^{-10} \sim 10^{-30}$  量级。因此, 实际上扩散过程, 特别是置换型固溶体的扩散过程, 只能在高温下进行, 在室温下是很难进行的。表 7-3 列出了一些常见元素不同温度下在铁中的扩散系数  $D$ 。



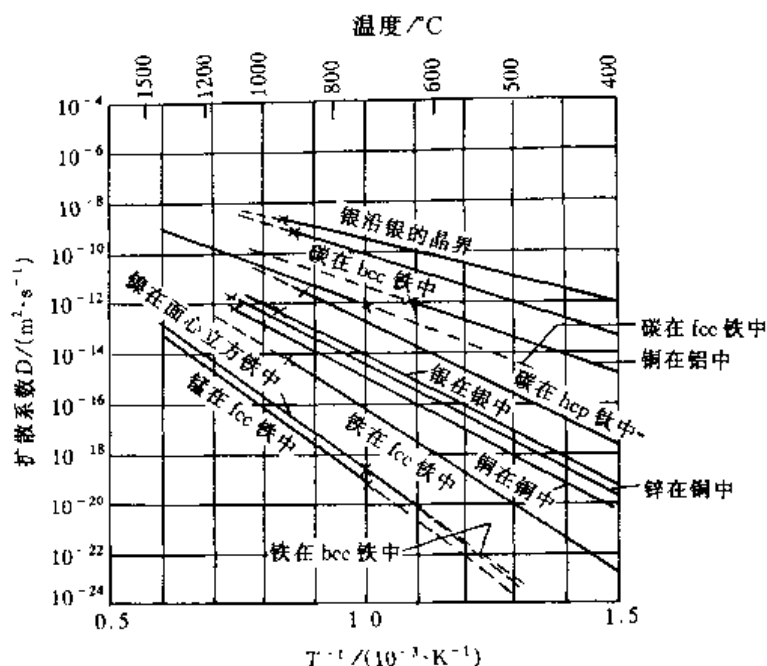


图 7-11 扩散系数与温度的关系

表 7-3 不同温度时各元素在铁中的扩散系数

扩散元素	扩散温度/℃	$10^5 D / (\text{cm}^2 (24\text{h})^{-1})$	扩散元素	扩散温度/℃	$10^5 D / (\text{cm}^2 (24\text{h})^{-1})$
C	925	1205	Cr	1150	5.9
	1000	3100		1200	15~70
	1100	8640		1300	190~460
Al	900	33	Mo	1200	20~130
	1150	170	W	1280	3.2
Si	960	65		1330	21
	1150	125	Mn	960	2.6
Ni	1200	0.8		1400	830

## 例题

已知：铝在硅中的扩散系数，1000℃时为  $2 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，1300℃时为  $1 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

试求：(1) 铝在硅中的扩散常数  $D_0$  和激活能  $Q$ ；(2) 温度在 1100℃时的扩散系数。

解：(1) 由阿累尼乌斯定律式 (7-21)， $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ ，对 1000℃和 1300℃分别可得：

$$\lg 2 \times 10^{-13} = \lg D_0 - \frac{Q}{2.3 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 1273 \text{ K}} \quad (1)$$

$$\lg 1 \times 10^{-10} = \lg D_0 - \frac{Q}{2.3 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 1573 \text{ K}} \quad (2)$$

即

$$\lg 2 \times 10^{-13} - \lg 1 \times 10^{-10} = -\frac{Q}{19.11} \times \left\{ \frac{1}{1273} - \frac{1}{1573} \right\} \frac{1}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$Q = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将  $Q$  值代入式(2), 求得:  $D_0 = 32 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) 将  $Q$  和  $D_0$  值代入式 (7-23), 可求出 1100 C 时的扩散系数  $D = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 二、原子键力和晶体结构的影响

### 1. 原子键力的影响

从扩散的微观机制可以看到, 原子迁移到新位置上去时, 必须挤开通路上的原子引起局部的点阵畸变, 也就是说要部分地破坏原子结合键才能通过。因此, 原子键力越强, 扩散激活能  $Q$  值越高。同时也可以预期, 反映原子结合能的宏观参量, 如熔点  $T_m$ 、熔化潜热  $L_m$ 、升华潜热  $L_s$ 、和膨胀系数  $\alpha$  等与扩散激活能  $Q$  成正比关系。譬如存在下面的经验关系:

$$Q = 32T_m \text{ 或 } Q = 40T_m$$

$$Q = 16.5L_m$$

$$Q = 0.7L_s$$

$$Q = 2.4/\alpha$$

表 7-4 列出了不同晶体结构的纯金属的自扩散常数  $D_0$  和激活能  $Q$  的数据。

表 7-4 纯金属的自扩散常数  $D_0$  和激活能  $Q$

类 型	金 属	$T_m/\text{K}$	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\frac{Q}{RT_m}$	$D_{T_m}/(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
bcc (碱金属)	Rb	312	0.23	39.4	15.20	5.78
	K	337	0.31	40.8	14.57	14.6
	Na	371	0.242	43.8	14.21	16.4
	Li	454	0.23	55.3	14.66	9.91
	平均	—	0.25 $\times \div 1.15$	—	14.66 $\pm 0.41$	10.8 $\times \div 1.60$
bcc (其他金属)	$\beta$ -Ti	577	0.40	94.6	19.72	0.108
	Eu	1095	1.00	143.5	15.77	14.2
	Er	1795	4.51	302.4	20.27	0.708
	$\beta$ -Ti	1933	1.09	251.2	15.64	17.6
	$\beta$ -Zr	2125	1.34	273.5	15.49	25.2
	Cr	2130	0.20	308.6	17.43	0.536
	V	2163	0.288	309.2	17.20	0.974
	Nb	2741	12.4	439.6	19.30	5.15
	Mo	2890	1.80	460.6	19.18	0.843
	Ta	3269	1.24	413.3	15.21	30.6
	W	3683	42.80	641.0	20.94	3.13
	平均	—	1.60 $\times \div 4.97$	—	17.83 $\pm 2.12$	2.85 $\times \div 6.45$
fcc	Pb	601	1.37	109.1	21.84	0.0446
	Al	933	1.70	142.0	18.31	1.89
	Ag	1234	0.40	184.6	18.00	0.608
	Au	1336	0.107	176.9	15.93	1.29
	Cu	1356	0.31	200.3	17.78	0.591
	Ni	1726	1.90	279.7	19.50	0.645
	$\beta$ -Co	1768	0.83	283.4	19.29	0.348
	$\gamma$ -Fe	1805	0.49	284.1	18.94	0.291
	Pd	1825	0.205	266.3	17.56	0.485

(续)

类 型	金 属	$T_m/K$	$D_0/(cm^2 \cdot s^{-1})$	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\frac{Q}{RT_m}$	$D_{Tm}/(\mu m \cdot s^{-1})$
fcc	Th	2023	1.20	319.7	19.02	6.61
	Pt	2046	0.22	278.1	16.37	0.170
	平均	—	0.546 $\times \div 2.63$	—	18.41 $\pm 1.51$	0.550 $\times \div 2.79$
hcp	Cd <sub>1</sub>	594	0.50	109.1	15.4	0.99
	Cd <sub>2</sub>		1.00	142.0	16.2	0.94
	Zn <sub>1c</sub>	692	1.30	184.6	15.9	1.6
	Zn <sub>1c</sub>		1.80	176.9	16.7	0.98
	Mg <sub>1</sub>	922	10.0	200.3	17.6	2.3
	Mg <sub>2</sub>		15.0	279.7	17.8	2.9

## 2. 晶体结构的影响

晶体结构反映了原子在空间的排列情况, 原子排列越紧密, 原子间的结合力越强, 扩散激活能越高, 而扩散系数越小。面心立方点阵比体心立方紧密, 铁在面心立方点阵中的自扩散系数  $D_{\gamma-Fe}$ , 与在体心立方点阵的  $D_{\alpha-Fe}$  相比, 两者在 910°C 相差了两个量级,  $D_{\gamma-Fe} \approx 300D_{\alpha-Fe}$ 。同样, 间隙原子碳在体心立方铁中的扩散速率也远大于在面心立方铁中, 在同一温度下前者约是后者的 100 倍左右。形成置换型固溶体的 Cr、Mo、W 等也是在铁素体中扩散速率较快。

从表 7-4 的数据可以看出, 在对称性高的立方系中, 没有发现扩散各向异性, 而在对称性较低的晶体中, 则有明显的扩散各向异性。例如, 具有菱方结构的铋, 平行与垂直于  $c$  轴的自扩散系数相差约 1000 倍。

## 三、固溶体类型与浓度的影响

### 1. 固溶体类型的影响

间隙扩散机制的扩散激活能小于置换型扩散。间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中溶质原子通过空位机制扩散时, 需要首先形成空位, 因而激活能高。H、C 和 N 在  $\alpha-Fe$  中形成间隙固溶体, 它们的扩散激活能分别为 8.2、85.4、76.2  $kJ \cdot mol^{-1}$ , 而置换型固溶体的扩散激活能大多在 180~340  $kJ \cdot mol^{-1}$  范围之内, 多数的  $Q \approx 250 kJ \cdot mol^{-1}$ 。在置换型固溶体中, 组元原子间尺寸差别越小, 电负性相差越大, 亲和力越强, 则扩散越困难。表 7-5 给出不同溶质原子在奥氏体中的扩散激活能数据。

表 7-5 溶质原子在奥氏体中的扩散激活能

溶质原子类型	置 换 型						间 隙 型		
溶质元素 在 $\gamma-Fe$ 中 $Q/(kJ \cdot mol^{-1})$	Al	Ni	Mn	Cr	Mo	W	N	C	H
	184	282.5	276	323	247	261.5	146	134	42

### 2. 扩散组元浓度的影响

图 7-12 示出, 碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系, 可以看出随着碳浓度的增加碳的扩散系数也增加。碳浓度的增加还使铁的自扩散系数增加。图 7-13 给出了 Fe-Ni、Pb-Cu、Cu-Au 合金的液相线和互扩散系数与浓度的关系曲线。图中的曲线表示, 若加入的组元使固溶体的熔点降低, 则使互扩散系数  $\bar{D}$  升高, 若使熔点升高, 则互扩散系数降低。

前面曾假定扩散系数不随浓度变化而改变, 这是有误差的, 只有在稀薄固溶体中, 或扩

散是在较小的浓度范围内进行时,才可以认为扩散系数是常数。

#### 四、晶体缺陷的影响

在此之前只讨论了体扩散的情况,在实际晶体中还存在着界面、位错等晶体缺陷,扩散也可以沿着这些晶体缺陷进行。

实验表明,原子沿晶界扩散比晶内扩散要快得多。如图 7-14 所示,一金属试样,其晶界与表面垂直,在表面上涂有浓度为  $C_0$  的示踪原子,经过一段时间高温扩散后,发现示踪原子的等浓度线如图中的曲线所示。这一实验表明,扩散元素沿着晶界快速扩散到金属的内部,扩散元素在晶界处的浓度高于晶内,扩散元素又进一步由晶界向晶内扩散。晶界在这里好像是一个快速扩散的短路通道,因此这种扩散又称为短路扩散。晶内扩散是体扩散,晶内扩散速率  $D_L$  小于晶界扩散速率  $D_B$  (即  $D_L < D_B$ ),是由于晶界处原子排列不规则,点阵畸变严重,空位密度和空位迁移率均比晶内为高所致。

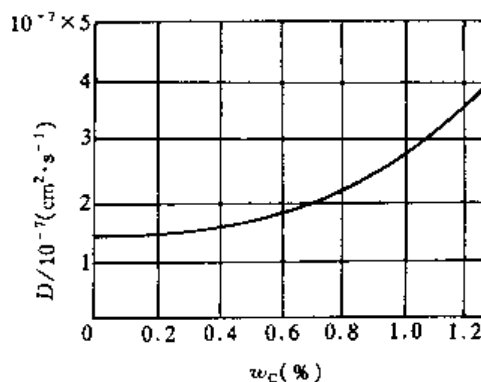


图 7-12 碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系

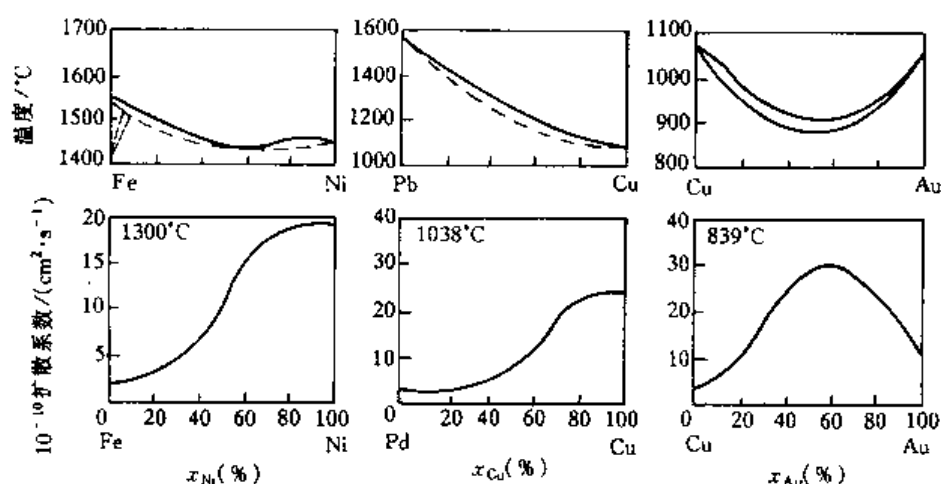


图 7-13 几种合金的相图与互扩散系数

图 7-15 示出了单晶银和多晶银的自扩散系数与温度的关系。在  $700^\circ\text{C}$  以下,多晶体的扩散系数比单晶体的大,并且温度越低差别越大。这种差别就是由于在多晶体中包含着晶界扩散而引起的。在较高的温度下 ( $T > 0.75 \sim 0.8T_m$ ,  $T_m$  是熔点),特别是在熔点附近,体扩散系数  $D_L$  本身较高,晶界在整个试样中所占体积分额很小,因此显不出晶界的快速扩散作用。从图中的两条直线斜率的差别可以看出,晶界扩散激活能约为体扩散激活能的一半左右。在较低的温度下,晶粒越细小,晶界所占体积分额大,总的扩散系数越大,这种扩散系数与晶粒尺寸有关的现象,称为结构敏感扩散。晶界扩散,对于在较低温度下的自扩散和互扩散有

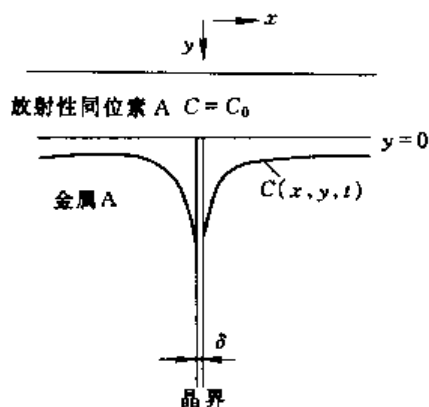


图 7-14 晶界扩散示意图

重要的影响。但是,对于间隙型固溶体来说,溶质原子的体扩散激活能就不高,扩散速率比较大,就表现不出扩散的结构敏感性。

沿晶体表面的扩散激活能,比晶界扩散激活能还小,扩散速率还要大,但除少数情况外,表面扩散并不重要。

位错是晶体中的线缺陷,在位错线周围的点阵发生畸变,特别是刃型位错线还存在着一条有一定空隙度的管道。扩散元素沿位错管道迁移,迁移激活能小,只有体扩散激活能的 $1/2$ ,扩散速率较高。但是,由于位错在整个晶体的横截面上只占极小的比例,所以在较高的温度下,位错对晶体总的扩散的贡献并不大,而在较低的温度时,沿位错的扩散将起到重要的作用。例如,在过饱和固溶体时效脱溶过程中,脱溶相优先在位错线上形核,而且溶质原子沿位错线扩散到脱溶相,使之迅速长大。

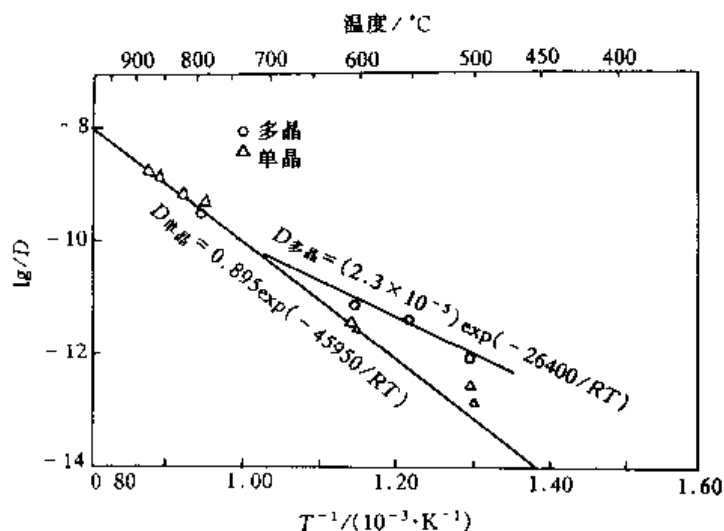


图 7-15 银单晶体和多晶体的自扩散系数

在固溶处理过程中的快速冷却,使固溶体中存在大量过饱和空位,对于置换型溶质原子的扩散也有很大的促进作用。

### 五、第三组元的影响

第三组元对二元合金中的组元扩散的影响是比较复杂的。在碳钢中加入强碳化物形成元素 W、Mo、V 等,会使碳原子在铁中的扩散速率明显变慢;加入能溶入碳化物的合金元素 Mn,则对碳原子扩散没有影响;而非碳化物形成元素 Co 等,加速碳的扩散。在铝镁合金中添加  $w_{Zn}=2.7\%$ ,使镁在铝中的扩散速率减小了一半。

除影响扩散速率外,第三组元的加入还可能改变扩散组元的化学位,从而影响了扩散方向。有一由 Fe- $w_C 0.44\%$  和 Fe- $w_C 0.48\%$ - $w_{Si} 4\%$  组成的扩散偶。在初始阶段,如图 7-16a 所示,扩散偶中组元碳没有明显的浓度梯度,然而经过 1050℃ 扩散 13 天以后,反而有了如图 7-16b 所示的浓度分布,界面的富硅一侧的碳浓度急剧减低,而另一侧碳浓度则急剧升高。这说明,发生了碳原子由富硅的一侧向另一侧的上坡扩散。这种现象的出现是由于硅提高了合金中碳的化学位,驱使碳由含硅的一侧向不含硅的一侧迁移,以求达到化学位的平衡。图 7-16c 示出经过一段时间扩散后碳化学位的变化。尽管硅的扩散速率比碳要小得多,在 1050℃ 也要发生扩散。图 7-17 给出 Fe-Si-C 三元相图的一角,图中

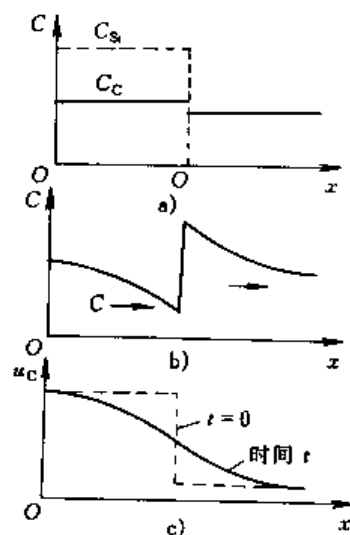


图 7-16 硅对碳在铁中化学位的影响

- a)  $t=0$  时 Si、C 的浓度分布  
b) 1050℃ 13 天扩散后 C 的浓度分布 c) C 的化学位变化

的 A、B 两点分别表示扩散偶分界面两侧等距点在扩散前的成分。随着扩散时间的延续，两点的成分将沿着实线中箭头所指的方向变化，最终都达到 C 点的成分。

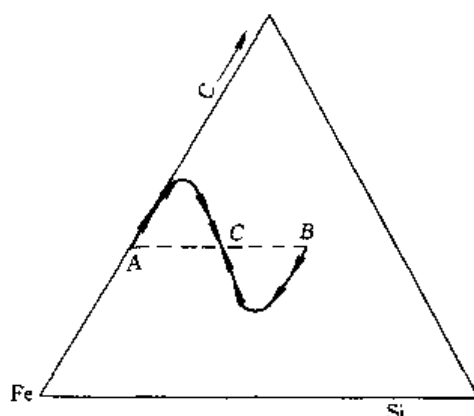


图 7-17 扩散偶界面两侧浓度的变化

## 习 题

1.  $w_C = 0.1\%$  的碳钢渗碳，假定在不同的温度下，渗碳气氛均使钢表面的碳浓度维持在  $1.1\%$ 。  
 (1) 利用表 7-2 的数据计算，890、930 和 1000℃ 时碳在奥氏体中的扩散系数；  
 (2) 若以  $w_C = 0.4\%$  处为渗碳层深度，试计算在 (1) 的三种温度下，渗碳深度分别达到 1mm 和 2mm 时所需的时间。
2. 碳在铁素体及奥氏体中的扩散系数为什么有很大的差别？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？
3. 大型碳钢铸件和合金钢铸件常需扩散退火使成分均匀化。在退火温度相同时，两种铸件均匀化所需的时间有何不同？为什么？
4. 试证明金属的自扩散激活能等于其空位形成能与空位迁移激活能之和。
5. 时效过程是过饱和固溶体在较低的温度下进行脱溶分解的过程，试问在时效之前进行冷变形对合金的时效过程有何影响？扩散退火前的冷变形对铸造合金的均匀化速度有何影响？为什么？
6. 试利用公式  $D = a^2 P \Gamma$  解释各因素对扩散的影响。
7. 说明下列概念的物理意义：  
 菲克第一、第二定律 扩散系数 扩散激活能 空位扩散机制 间隙扩散机制 柯肯达尔效应 短路扩散 扩散驱动力 上坡扩散 反应扩散

## 参 考 文 献

- 1 汪复兴，金属物理，北京：机械工业出版社，1981
- 2 侯增寿，卢光熙，上海：金属学原理，上海科学技术出版社，1990
- 3 胡庚祥，钱苗根，金属学，上海：上海科学技术出版社，1980
- 4 钱苗根，材料科学及其新技术，北京：机械工业出版社，1986
- 5 Porter D A Easterling K E Phase Transformations in Metal and Alloys. Chapman & Hall USA, 1996

## 第八章 材料的变形与断裂

各种材料的变形特性可以有很大的不同，一般地说，金属材料有良好的塑性变形能力，也具有较高的强度，因此被制备加工成各种形状的产品零件；陶瓷材料则很脆，很难加工成形，虽然陶瓷材料有高的耐高温强度、耐磨性能和抗腐蚀性能，但陶瓷材料的脆性是阻碍其应用的主要原因；而高分子材料在玻璃化温度  $T_g$  以下是脆性的，在  $T_g$  以上可以加工成形，但其强度很低。各种材料在力学性能上的差别主要取决于结合键和晶体或非晶体结构。本章主要讨论金属的变形特性，并在此基础上说明高分子和陶瓷材料的变形行为。

### 第一节 金属变形概述

可从两方面研究金属的变形与断裂。一是在生产制造的过程中，要将金属材料加工成一定形状的零件、构件或产品，需要研究各种冷热加工工艺如轧制、锻造、挤压、拉拔等工艺对材料的加工成形和变形后性能的影响。二是在制成零件或构件后，在实际的使用过程中，可能会出现材料的过量变形与断裂。尽管零件设计时不允许或只允许发生少量的塑性变形，但由于零件上不可避免地有应力集中，会在局部地区发生过量的塑性变形，影响正常工作，甚至最后导致破坏，或可能由于在制造中的缺陷如焊接缺陷或材料内部缺陷，在压力容器、船体、火箭这样一些重要产品中会引起突然的脆性破坏。零件或构件在使用过程中所出现的这类问题，就涉及到对金属材料强度的研究，而材料的强度就是指对变形与断裂的抗力。

为了了解金属材料的变形与断裂特性，工程上常用应力-应变曲线表示。图 8-1 表示退火纯铜拉伸时的应力-应变曲线。由图 8-1 可以看出一般的金属材料，除了像铸铁淬火高碳钢等少数脆性材料外，都有弹性变形、塑性变形和最后断裂三个阶段。图 8-1 中  $\sigma_s$  点以下是为弹性变形部分， $\sigma_s$  表示开始塑性变形的应力，称为屈服强度。工程上  $\sigma_s$  的确定，常以去除外力后发生 0.1% 或 0.2% 的残留变形时的应力为标准。超过  $\sigma_s$  点后，应力-应变的关系就不再是线性的了，随着变形程度的增加，变形的抗力也增加，要继续变形，必须增加外力，这种现象叫做加工硬化。曲线中的最高点，称为抗拉强度  $\sigma_b$ ，它是材料极限承载能力的标志。在应力未达到  $\sigma_b$  以前，试样只发生均匀伸长，当应力达到  $\sigma_b$  时，试样局部地方截面开始变细，通常称为颈缩，力学上也叫开始失稳。再继续拉伸，在出现颈缩处截面越来越细，最后不能承受外力，迅速断裂。应该指出，图 8-1 所画出的是条件应力-应变曲线。

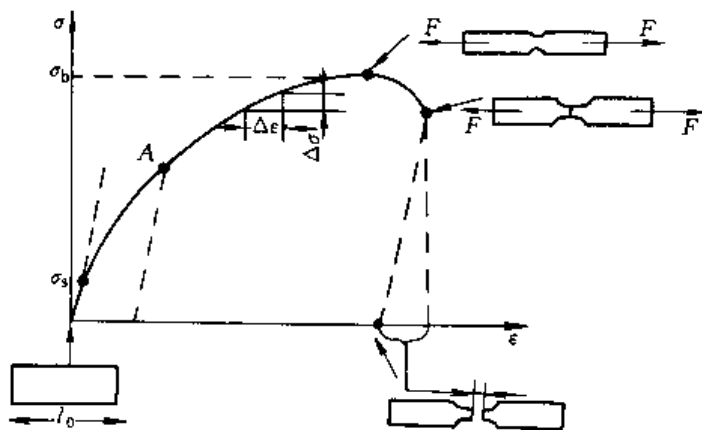


图 8-1 退火纯铜的拉伸曲线

计算应力时是以试样原截面尺寸为基准的，而计算应变时也是以原试样长度为基准的。显然，这样的计算并不能反映试样内的真实应力和真实应变，因为在拉伸过程中试样在不断伸长截面在逐渐变细。材料的真应力-真应变曲线是可求的（在材料的力学性能课程中会学习到），但在工程应用上不如条件应力-应变曲线方便。

## 第二节 金属的弹性变形

金属弹性变形的主要特点是：①变形是可逆的，去除外力后，变形消失；②服从虎克定律，应力和应变成线性关系。在正应力下  $\sigma = E\epsilon$ ，在切应力下  $\tau = G\gamma$ 。杨氏模量  $E$  和切变模量  $G$  有以下关系  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ ，如取泊桑比  $\nu = 0.33$ ，则  $G \approx \frac{3}{8}E$ 。

弹性模量  $E$ 、 $G$  是一重要物理的和力学的参量，应该了解它的物理本质和工程上意义。

弹性模量是原子间结合力的反映和度量。当晶体在外力作用下发生弹性变形时，内部的原子间距离就偏离了平衡位置。在没有外力作用时，晶体内部原子间的结合能和结合力，在固体物理中是可以计算的，其结合能和作用力随距离的变化关系，可示意地用图 8-2 表示。当原子处于平衡位置时，其原子间距为  $r_0$ ，位能  $u$  处于最低位置，相互作用力为零，这是最稳定状态。一旦受有外力，原子将离开平衡位置，原子间距增大时将产生吸力，原子间距减小时将产生斥力，在吸力或斥力的作用下，原子都力图恢复原来位置。很明显，发生弹性变形的难易程度取决于作用力-原子间距曲线的斜率  $S_0$ 。

$$S_0 = \frac{dF}{dr} = \frac{d^2u}{dr^2} \quad (8-1)$$

由于金属材料的弹性变形量很小 ( $< 0.1\%$ )，所以原子间距只在  $r_0$  附近变化，可把  $S_0$  看成常数，于是，弹性变形所需外力  $F$  为  $F = S_0(r - r_0)$ 。

由于单位面积内原子键数为  $\frac{1}{r_0^2}$ ，改写上式。

$$\frac{F_0}{r_0^2} = \frac{S_0}{r_0} \cdot \frac{r - r_0}{r_0}$$

即

$$\sigma = \frac{S_0}{r_0} \epsilon$$

$$E = \frac{S_0}{r_0} \quad (8-2)$$

这就是虎克定律和弹性模量的微观解释。由于弹性模量是原子间结合力强弱的反映，所以它是一个对组织不敏感的性能指标。加入少量合金元素和热处理对弹性模量的影响不大。举例来说，碳钢、铸铁和各种合金钢的弹性模量都差别不大， $E \approx 200\text{GPa}$ ，而它们的屈服强度和抗拉强度可以差别很大。

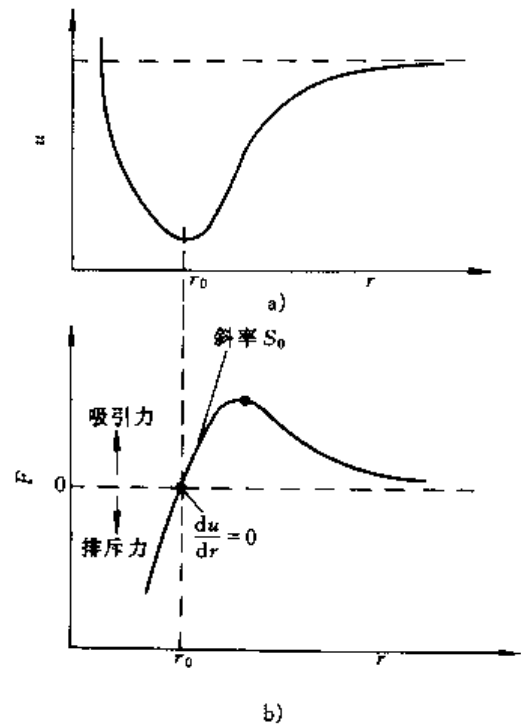


图 8-2 结合能、作用力与原子间距离的关系  
a) 结合能与间距 b) 作用力与间距



弹性模量在工程技术上表示材料的刚度。有些零件或工程构件主要是按照刚度的要求设计的,如刚度条件满足,强度一般情况下也是满足的,如飞机的主桁架主要是考虑刚度。在外力相同的情况下,材料刚度大的发生的弹性变形量就小。如铁的弹性模量是铝的三倍,因此铁的弹性变形只是铝的  $1/3$ 。

### 第三节 滑移与孪晶变形

金属在应力超过屈服强度时,就要发生塑性变形。滑移和孪晶是金属在常温下的两种主要塑性变形方式。

#### 一、滑移观察

将预先经过抛光的纯铝或纯铁试样,在适当的变形之后,不需腐蚀,在光学显微镜下就看到试样表面内有许多平行的或几组交叉的细线,这些细线称为滑移带。它是相对滑动的晶体层和试样表面的交线。如用电子显微镜(复型)更仔细观察,可以知道光镜下试样表面的一条黑线是由更多的一组平行线构成,因此我们通常把在光镜下看到的条纹叫滑移带,在电镜下看到的称为滑移线。由于晶体各部分的相对滑动,造成试样表面有许多台阶。试样内的滑移带不是均匀分布的,滑移线构成的滑移台阶约  $100\text{nm}$ ,已知滑移是晶体内位错运动的结果,当一个位错沿着一定的平面运动,移出晶体表面时所形成的台阶大小是一个柏氏矢量,如取  $b=0.25\text{nm}$ ,从滑移台阶的高度可粗略估计约有 400 个位错移出了晶体表面。

#### 二、滑移机制

我们知道,晶体中已滑移的部分和未滑移部分的分界是以位错作为表征的。但这种分界并不是有一个鲜明的界线,实际上是一过渡区域,这个过渡区域就叫位错的宽度,如图 8-3 所示。位错之所以有一定宽度,是两种能量平衡的结果。从界面能来看,位错宽度越窄界面能越小,但弹性畸变能很高。反之,位错宽度增加,将集中的弹性畸变能分摊到较宽区域内的各个原子面上,使每个原子列偏离其平衡位置较小,这样,单位体积内的弹性畸变能减小了。位错宽度是影响位错是否容易运动的重要参数。位错宽度越大,位错就越易运动。可以用示意图 8-4 来说明这一概念。

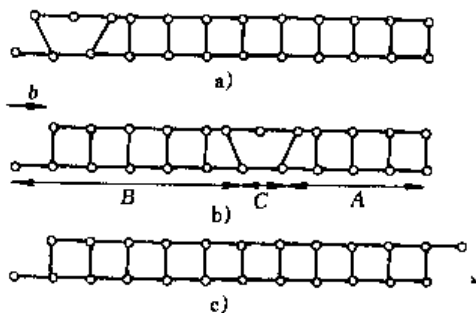


图 8-3 滑移时存在一位错宽度

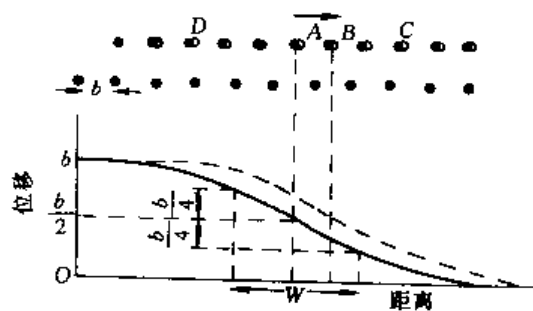


图 8-4 位错在点阵周期场中运动时受到阻力

图 8-4 中当位错中心由 A 移动到 B 位置时,假如 A 和 B 对于位错两侧的原子列是对称位置的话,位错并不受力。因为位错中心移动到 B 时,在位错前方的某一距离如 C 处,被推离开平衡位置(以空心圆圈表示),这一原子列对位错中心必有一作用力阻碍位错运动,但在位

错后方的等距离处也有一原子列对位错施加一反向力正好抵消了前者，所以只要位错处于对称位置（如图中位移为  $b$  或  $1/2b$  时），位错是不受力的。但假如位错中心  $A$  不是移动到  $B$  位置，而是移动了一很小的距离，此时位错两侧的原子列不再保持是等距离和对称的了，由于位错两侧原子列对位错的作用力不能抵消，于是位错运动时便产生了阻力。位错宽度大时，这种非对称性的影响较弱，因为每一原子列偏离其平衡位置较小，相应地对位错的作用力也较小，因此位错运动就变得容易些。从能量角度看，位错宽度大时位错运动所需克服的能量小，而位错宽度窄时需克服的能量大。见示意图 8-5。位错宽度在计算中是这样界定的：在位错中心  $A$  处，它离左右两端的平衡位置是  $1/2b$ ，在位错中心附近的各原子列相对它们原来所处的平衡位置都有些偏离，只是离位错中心越远偏离其自身的平衡位置越小，现规定减小为偏离自身平衡位置的位移为  $1/4b$  时，位错两侧的宽度范围以  $W$  表示，为位错宽度。见图 8-5。

在理想晶体中位错在点阵周期场中运动时所需克服的阻力叫派-纳力。经过复杂的但仍不精确的计算，派-纳力可以下式表达

$$\tau_{p-N} = \frac{2\pi G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi u \cdot b}{W}} \quad (8-3)$$

$$W = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)\sigma_u} \quad (8-4)^{(1)}$$

式中， $\sigma_u$  为理论抗剪切强度，或者是一完善晶体产生一位错环所需的应力。

对金属

$$\sigma_u = \frac{G \cdot b}{2\pi a} \quad (8-5)$$

将式 (8-4)、(8-5) 代入式 (8-3) 可得

$$\tau_{p-N} = \frac{2\pi G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi u}{b(1-\nu)}} \quad (8-6)$$

派-纳力的计算公式推导十分复杂而且也不精确，今天我们需要知道的只是它的一些定性结果：

1) 从本质上说， $\tau_{p-N}$  的大小，主要取决于位错宽度  $W$ ，位错宽度越小，派-纳力越大，材料就难以变形，相应地屈服强度越高。

2) 位错宽度（也就是派-纳力）主要决定于结合键的本性和晶体结构（通过式 (8-4)、(8-5) 反映出来）。对于方向性很强的共价键，其键角和键长度都很难改变，位错宽度很窄  $W \approx b$ ，故派-纳力很高，因而其宏观表现是屈服强度很高但很脆；而金属键因为没有方向性，位错有较大的宽度，对面心立方金属如 Cu，其  $W \approx 6b$ ，由式 (8-3) 可知，其派-纳力是很低的。派-纳力的计算公式第一次定量地指出了金属晶体中由于位错的存在，实际的屈服强度

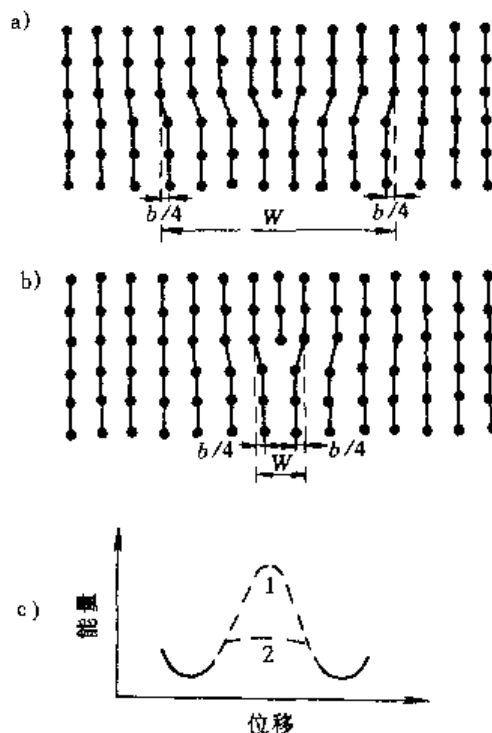


图 8-5 位错宽度  $W$  大时位错易运动的示意图

① 式 (8-4) 见 A. H. Cottrell: The Mechanical Properties of Matter, 1964, John Wiley & Sons, Inc.

( $\tau_{p-N} \approx 10^{-4}G$ ) 可远低于理论的屈服强度 ( $\approx \frac{1}{30}G$ )。

位错在不同的晶面和晶向上运动, 其位错宽度是不一样的, 式 (8-4)、(8-5) 指出, 只有当  $b$  最小  $a$  最大时, 位错宽度才最大, 派-纳力最小。位错只有沿着原子排列最紧密的面及原子密排方向上运动, 派-纳力才最小。这就解释了为什么实验观察到金属中的滑移面和滑移方向都是原子排列最紧密的面和方向。

3) 在金属中, 由实验测得的材料屈服强度和派-纳力的概念联系起来, 可知面心立方金属和沿基面 (0001) 滑移的密排六方金属, 其派-纳力最低; 对于不是沿基面滑移而是沿棱柱面 (10 $\bar{1}0$ ) 或棱锥面 (10 $\bar{1}1$ ) 滑移的密排六方金属, 由于  $b/a$  比值较大, 影响了位错宽度, 派-纳力增高了。对于体心立方金属, 派-纳力稍高于面心立方, 但更主要的是其派-纳力随温度降低而急剧增高, 这可能是体心立方金属多数具有低温脆性的原因。

### 三、滑移面和滑移方向

由于滑移面和滑移方向通常是原子排列最密集的平面和方向, 对不同的金属晶体结构, 其滑移面和滑移方向自然也不相同。

对面心立方金属, 原子排列最紧密的面是  $\{111\}$ , 原子最密集的方向为  $[110]$ , 因此其滑移面为  $\{111\}$ , 共有四个, 滑移方向为  $[110]$  共有三个, 若分别列出则为

$$\begin{array}{llll} [\bar{1}10](111) & [1\bar{1}0](1\bar{1}\bar{1}) & [110](1\bar{1}1) & [110](\bar{1}11) \\ [10\bar{1}](111) & [\bar{1}01](1\bar{1}1) & [10\bar{1}](1\bar{1}\bar{1}) & [101](\bar{1}11) \\ [011](111) & [011](1\bar{1}\bar{1}) & [011](1\bar{1}1) & [01\bar{1}](\bar{1}11) \end{array}$$

注 后面的面是与前面的面相平行的, 因而它们的滑移系相同, 例如  $[110](111)$  滑移系与  $[110](1\bar{1}\bar{1})$  相同。这些滑移面和滑移方向可清楚地表示在一锥形八面体中, 见图 8-6 滑移面和滑移方向的组合为  $4 \times 3 = 12$ , 即构成了 12 个滑移系。

对体心立方金属, 原子排列最密集的平面和方向是  $\{110\}$   $\langle 111 \rangle$ ,  $\{110\}$  有 6 个,  $\langle 111 \rangle$  有 2 个, 因此也有 12 个滑移系。但是, 这只是最容易发生滑移的平面和方向。体心立方金属的滑移变形受合金元素、晶体位向、温度和应变速率的影响较大, 因此也观察到它可在  $\{112\}$  和  $\{123\}$  上进行, 但滑移方向是恒定的, 还是  $[111]$ 。这样, 体心立方金属就可能有 48 个滑移系。

对密排六方金属, 当  $\frac{c}{a}$  较大 ( $\frac{c}{a} \geq 1.63$ ) 如 Cd, Zn, Mg 等滑移面为 (0001), 滑移方向为  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , 组合的结果只有三个滑移系。当  $c/a$  较小时, 在棱柱面原子排列的密度较基面上大, 因此滑移面就变为  $\{10\bar{1}0\}$ , 如 Ti。有趣的是, Be 的  $\frac{c}{a}$  很小, 但它有时滑移系为

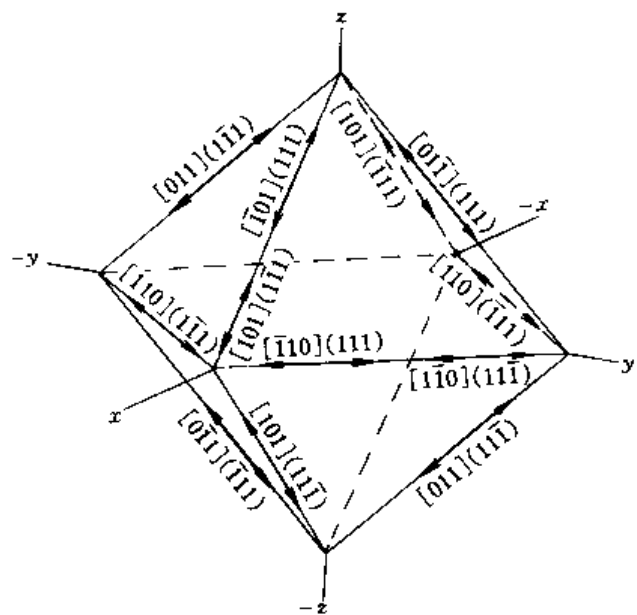


图 8-6 面心立方金属  $\{110\}$   $\langle 111 \rangle$  的 12 个滑移系

$(0001)[11\bar{2}0]$ , 有时滑移系为  $\{10\bar{1}0\}[11\bar{2}0]$ , 现查明这主要是杂质的影响, Be 中含有氧或氮会改变其滑移系, Ti 也有这种情况。

滑移系的多少是影响金属塑性好坏的重要因素。密排六方金属的滑移系少, 只有 3 个, 因此, 一般说来, 它们的塑性低。但是, 我们能否说体心立方金属的塑性比面心立方金属的塑性好呢? 不能。塑性的好坏除了与晶体结构所表现出的滑移系多少这一固有影响因素有关外, 还有杂质对变形的影响, 加工硬化的影响, 屈服强度和金属断裂抗力的高低。即使从滑移系来看, 体心立方金属也只是可能有潜在的 48 个滑移系, 在实际的变形条件下, 并不等于有这么多个滑移系都同时动作。三种晶体结构滑移系的比较见图 8-7。

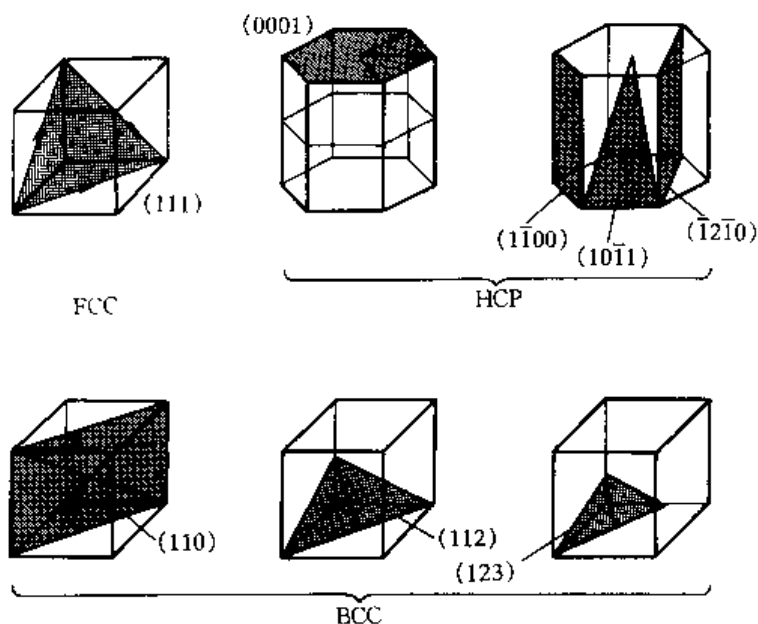


图 8-7 三种晶体结构滑移系的比较

#### 四、孪晶变形

孪晶变形也是一种常见的变形方式。什么是孪晶变形呢? 我们先来看示意图 8-8, 晶体在切应力作用下沿着一定的晶面 (称做孪晶面) 和晶向 (称做孪晶方向), 在一个区域内发生连续顺序的切变 (图 8-8 中的虚线部分), 变形的结果使这部分的晶体取向改变了 (晶体结构和对称性并未改变), 但是已变形的晶体部分和未变形的晶体部分保持着镜面对称关系, 这个对称镜面就叫做孪晶面。孪晶变形和滑移变形的重要区别就在于前者使晶体取向改变了, 而后的晶体取向未改变。孪晶变形时的晶体取向为什么会改变呢? 可以从面心立方晶体孪生切变过程看出。在孪生变形区域 (称为孪晶带) 中的各晶面, 其切变位移都不是原子间距的整数倍, 各晶面的原子位移量和到孪晶面的距离成正比。正是由于原子位移的这种特点, 才使得孪晶变形部分和未变形区域互以孪晶面为镜面对称 (见图 8-8 中所涂黑的区域), 而如果孪晶带这部分区域是以滑移变形的, 那么各个晶面的原子都移过等同的距离。由于孪晶变形的这种特点, 假如我们在一个预先经过抛光的试样上用针刻划一条直线, 当试样加载发生塑性变形时, 如果是孪晶变形, 可看到这一直线变成折线, 且表面有倾动, 在斜照明下可看到表面有浮突, 试样的轴线方向在孪晶变形区域改变了 (见图 8-9), 这样, 我们即使把表面的浮突磨去, 在经过腐蚀后, 仍能看到孪晶带, 它以两条线将孪晶和未变形的区域分开。但是滑移所造成的表面台阶在磨去后再腐蚀, 就不能察觉了。据此, 可以借助于光学显微镜的观

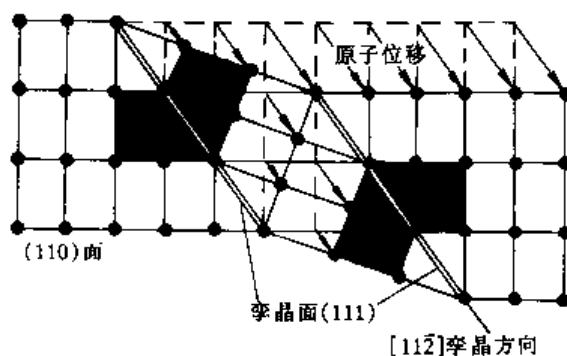


图 8-8 面心立方晶体的孪晶变形

察来判断变形形式是滑移还是孪晶。

孪晶变形对密排六方金属尤其重要,虽然理论计算孪生变形对整个变形量的总贡献不大,在总变形中还是滑移占主导地位,但因为密排六方金属滑移系少,尽管孪生的临界切应力通常大于滑移的临界切应力,例

如,对纯镉单晶测定表明,沿基面(0001)滑移的临界切应力为0.2~0.3MPa,而孪晶变形的临界切应力为1~7MPa,但如果基面的位向不利,和拉力轴的方向渐趋平行时,滑移变形就不能发生,这时就优先发生孪晶变形。在孪晶变形之

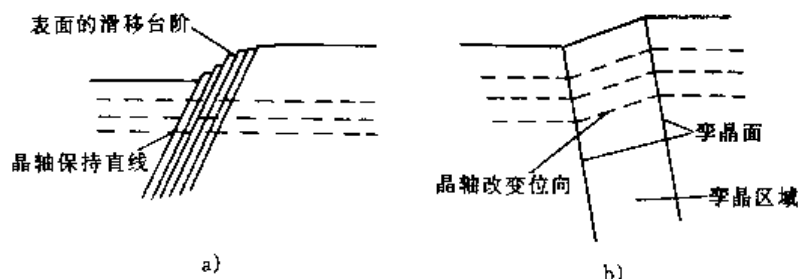


图 8-9 滑移与孪晶的识别

a) 滑移造成表面台阶 b) 孪晶形成表面浮突

后由于该部分的晶体取向改变了,又促使滑移得以继续进行。所以,孪晶变形的主要作用还是在于,当滑移变形困难时,它能改变晶体位向帮助滑移。

对于体心立方金属,虽然它们的滑移系多,现发现有Cr、W、Mo、Nb特别是 $\alpha$ -Fe都在一定的条件下发生孪晶变形。纯铁在低温(-196℃)或者在室温下冲击变形或爆炸成型时都可发生孪晶变形。有实验证明,孪晶变形容易导致解理断裂裂纹的萌生。

面心立方金属一般认为是不发生孪晶变形的,但实验发现如纯铜可在4K下有孪晶变形。其他的如Ag、Ni都有类似的现象。在工程中更值得注意的是那些低层错能的面心立方金属材料如高锰钢、不锈钢、 $\alpha$ -黄铜,它们在室温下就能在较大的体积内发生孪晶变形,它可能是这类材料产生强烈的加工硬化原因之一。对铜基合金的研究表明,产生孪晶变形的应力和层错能的高低有一定的关系,层错能越低,孪晶应力也越低。这就是说,对于面心立方固溶体合金来说,只要加入能降低层错能的溶质元素,就比纯(溶剂)金属更容易出现孪晶。

## 第四节 单晶体的塑性变形

### 一、施密特定律

金属晶体中可能存在的滑移系是很多的,如面心立方金属就有12个滑移系,但面心立方金属在变形时,是否这12个滑移系都能同时动作呢?显然不是。一个单晶体受拉伸,当拉力轴沿一定晶向,只有当外力在某个滑移面的滑移方向上的分切应力达到某一临界值时,这一滑移系才能开始变形。当有许多滑移系时,就要看外力在那个滑移系上的分切应力最大,分切应力最大的滑移系一般首先开始动作。

图8-10表示一单晶体的滑移面法线方向和外力的夹角为 $\phi$ ,滑移方向和拉力轴的夹角为 $\lambda$ 。注意到滑移方向,拉力轴和滑移面的法线,这三者在一般情况下不在一平面内,即 $\phi + \lambda \neq 90^\circ$ ,由图可知,外力在滑移方向上的分切应力

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

当

$$\tau = \tau_c \quad \sigma = \sigma_s$$

于是

$$\tau_c = \sigma_s \cos \phi \cos \lambda \quad (8-7)$$

公式 (8-7) 称为施密特定律。即当在滑移面的滑移方向上, 分切应力达到某一临界值  $\tau_c$  时, 晶体就开始屈服,  $\sigma = \sigma_s$ 。施密特认为  $\tau_c$  是一常数, 对某种金属是一定值, 但材料的屈服强度  $\sigma_s$  则随拉力轴相对于晶体的取向, 即  $\phi$  角和  $\lambda$  角而定, 所以  $\cos \phi \cos \lambda$  称为取向因子或施密特因子。 $\cos \phi \cos \lambda$  值大者称为软取向, 此时材料的屈服强度较低。反之,  $\cos \phi \cos \lambda$  值小者称为硬取向, 相应的材料屈服强度也较高。取向因子最大值在  $\phi + \lambda = 90^\circ$  的情况下, 这时  $\cos \phi \cos \lambda = \frac{1}{2}$ 。由公式 (8-7) 也可知道, 当滑移面垂直于拉力轴或平行于拉力轴时, 在滑移面上的分切应力为零, 因此不能滑移。

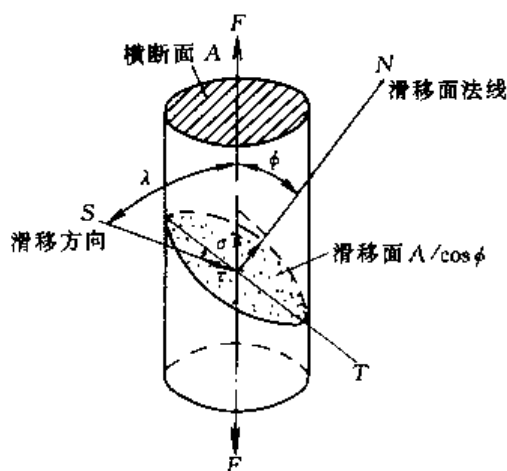


图 8-10 在单晶体某滑移系上的分切应力

**例题** 如在面心立方晶胞  $[001]$  上施加一 69MPa 的应力, 试求滑移系  $(111) [\bar{1}01]$  上的分切应力。

**解:** 此题主要是确定该滑移系对拉力轴的相对取向, 先画出图 8-11。显然, 滑移方向和拉力轴的夹角  $\lambda = 45^\circ$ ,  $\cos \lambda = 0.707$ 。滑移面的法线和拉力轴夹角为  $\phi$ ,  $\cos \phi = \frac{a_0}{\sqrt{3}a_0}$   $\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{3}}$   $\phi = 54.76^\circ$

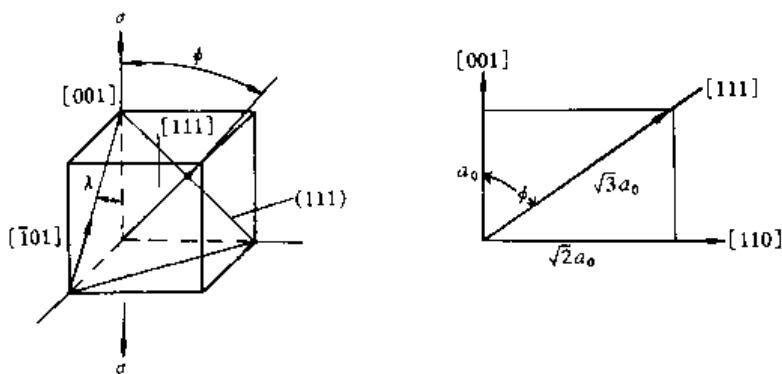


图 8-11 滑移系  $(111) [\bar{1}01]$  上的分切应力

由施密特定律

$$\begin{aligned} \tau &= \sigma \cos \phi \cos \lambda \\ &= 69 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 0.707 \text{MPa} = 28.1 \text{MPa} \end{aligned}$$

此题的另一解法是按矢量运算, 求两矢量的夹角。

对立方晶系, 两晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  和  $(h_2 k_2 l_2)$  的夹角为

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

滑移面法线  $[111]$  和  $[001]$  的夹角为

$$\cos\phi = \frac{1 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 1}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \sqrt{0^2 + 0^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577$$

同样得出以上结果。

施密特定律首先在六方晶系如 Zn, Mg 中得到证实。图 8-12 为纯度 99.999% (质量分数) 的单晶锌在拉伸时的屈服强度随晶体位向变化的实验结果。随后实验也证明施密特定律也同样适用于面心立方金属 (严格地说, 拉力轴的位置不应在能使晶体发生许多滑移系统同时动作的情况下)。但是, 对体心立方金属, 现已证明, 它们是不服从施密特定律的。具体表现为晶体滑移的临界切应力并不是常数, 由于拉力轴的取向不同,  $\tau_c$  也在改变; 另外, 也发现了在施密特因子为最大的晶体取向上, 作拉伸与压缩, 两者的临界切应力是不同的。

表 8-1 列举了一些金属晶体发生滑移的临界切应力。 $\tau_c$  的测定, 是在已知单晶的取向和拉力轴方向的情况下, 通过测出单晶的屈服强度, 根据施密特公式计算得来。这是一宏观的实验结果。那么, 这一数值从微观的滑移机制上看, 该如何理解呢? 在理想的情况下, 临界切应力  $\tau_c$  和派-纳力应该有对应的关系, 因为派-纳力就是位错运动开始塑性变形所需要克服的阻力。但是, 实测的临界切应力要比计算得来的派-纳力要高三个数量级左右。造成这么大的差别主要是因为派-纳力的计算只考虑位错在理想的晶体点阵周期场中运动, 而实际晶体中尚需考虑杂质原子和位错的交互作用, 位错间的交互作用等; 另一方面, 计算位错运动阻力的派-纳模型本身也不完善。但是, 尽管存在着这些差别, 早在 30 年代就实验测得的临界切应力, 到 40 年代才由上面所提出的滑移位错机制得到解释, 到 50 年代滑移的位错机制才由电镜观察得到直接的实验证明。

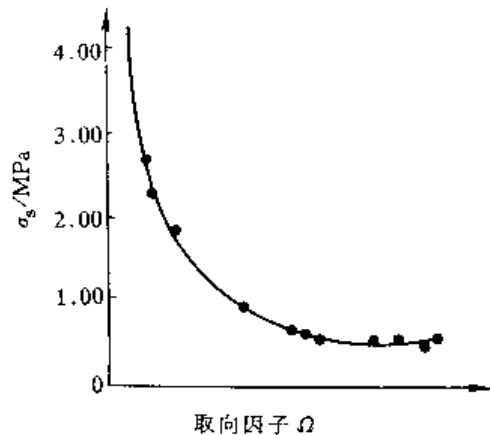


图 8-12 Zn 单晶拉伸时,  $\sigma_s$  与  $\Omega$  的关系

表 8-1 一些金属晶体发生滑移的临界分切应力

金 属	温度 / °C	$\alpha$ (°)	滑移方向	滑移面	$\tau_c$ /MPa
Al	室温	99.9	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$	0.79
Cu		99.8			0.98
Ni					5.68
Fe	室温	99.96	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	27.44
Nb		—			33.8
Ti	室温	99.99	$\langle 11 \bar{2}0 \rangle$	$\{10 \bar{1}0\}$	13.7
Mg		99.98		$\{0001\}$	0.76
Mg					0.64
Mg				$\{10 \bar{1}1\}$	3.92

## 二、单滑移、多滑移和交滑移

施密特定律的意义, 不仅在于阐明了晶体开始塑性变形时, 切应力需达到某一临界值, 而且也容易说明滑移变形可有单滑移、多滑移和交滑移几种情况。

照片 (图 8-13) 说明多晶铝在发生单滑移、多滑移和交滑移的图像。

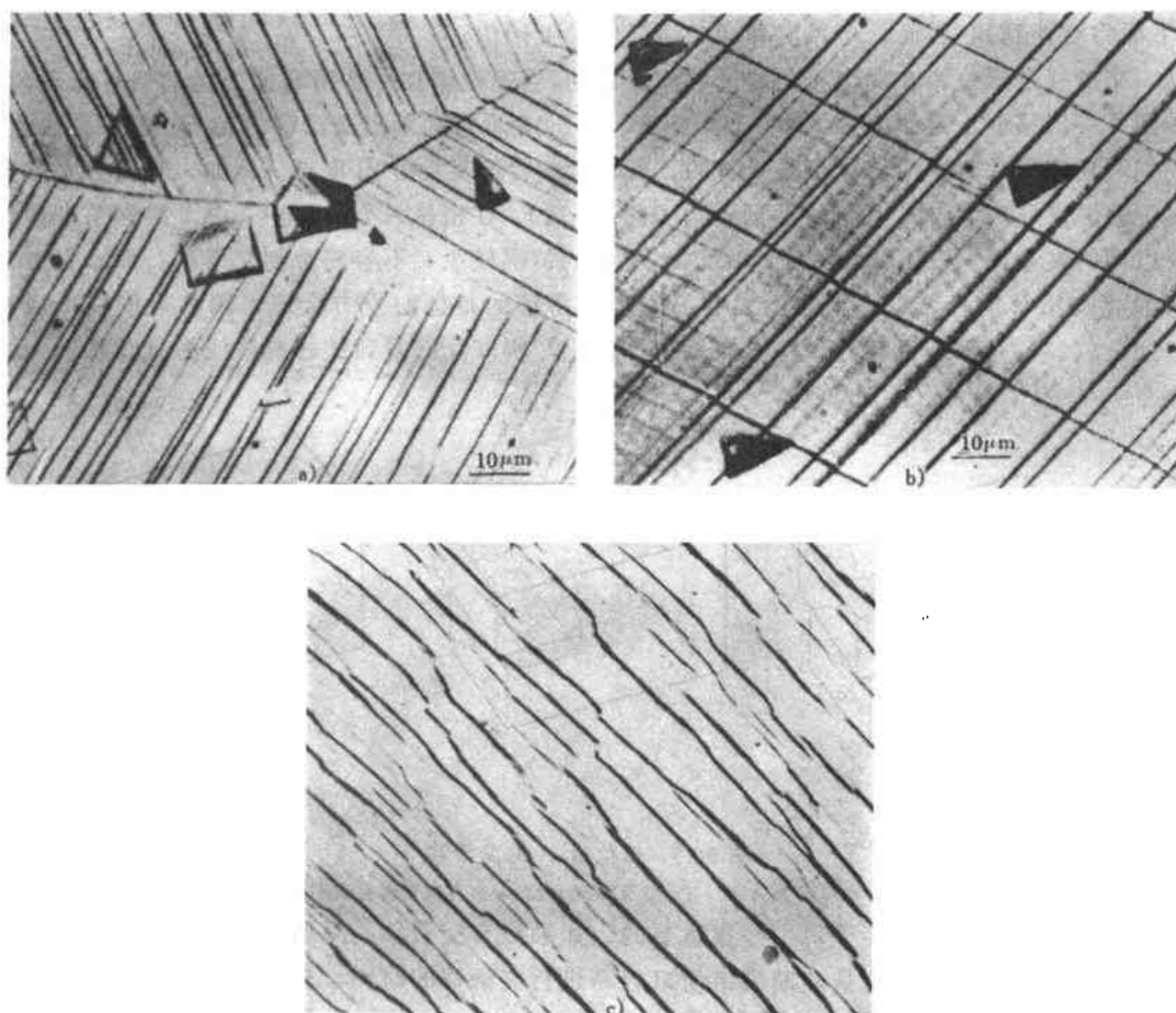
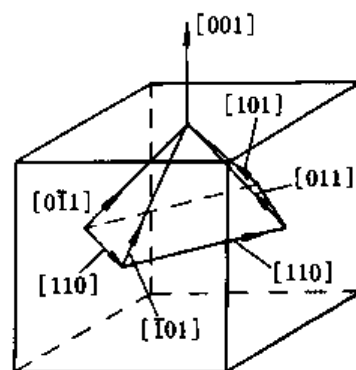


图 8-13 铝晶体的滑移

a) 单滑移 100× b) 多滑移 100× c) 交滑移 200×

当只有一个滑移系统上的分切应力最大并达到了临界切应力，这时只发生单滑移。在一个晶粒内只有一组平行的滑移线（带）。它是在变形量很小的情况下发生，位错在滑移过程中不会与其它位错交互作用，因此加工硬化也很弱。

当拉力轴在晶体的特定取向上，可能会使几个滑移系上的分切应力相等，在同时达到了临界切应力时，就会发生多滑移。例如，面心立方金属滑移面为  $\{111\}$  滑移方向为  $\langle 110 \rangle$ ，4 个  $\{111\}$  构成一八面体，当拉力轴为  $[001]$  时，由几何图形（图 8-14）可以看出：①对所有  $\{111\}$  平面， $\phi$  角是相同的，为  $54.7^\circ$ ；② $\lambda$  角对  $[\bar{1}01]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[0\bar{1}1]$  也是相同的，为  $45^\circ$ ；③锥体底面上的两个  $\langle 110 \rangle$  方向和  $[001]$  垂直。因此，锥体上有  $4 \times 2 = 8$  个滑移系具有相同的施密特因子，当达到了临界切应力时可同时动作。但是，由于这些滑移系是由不同位向的滑移面和滑移方向构成，所以当—个滑移系启动后，

图 8-14 面心立方金属，拉力轴为  $[001]$  造成的多滑移



另一滑移系的滑动就必须穿越前者，两个滑移系上的位错会有交互作用，产生交割和反应（下面将要谈到），因而，多系滑移会产生强的加工硬化。

交滑移是螺位错在两个相交的滑移面上运动，当螺位错在一个滑移面上运动遇有障碍，会转到另一滑移面上继续滑移，滑移方向不变。图 8-15 示意地画出交滑移的特点。正因为如此，我们看到交滑移时，滑移线不是平直的，有转折和台阶见照片图 8-13。例如，对面心立方金属，螺位错可从  $[\bar{1}01]$  (111) 运动到  $[\bar{1}01]$  (1 $\bar{1}$ 1)。在密排六方晶体中，由于滑移系少遇到可以同时基面 (0001) 和柱面 (10 $\bar{1}$ 0) 滑移的情况较少，不容易看到交滑移。面心立方金属发生交滑移的机会就更多些。而最容易发生交滑移的是体心立方金属，因其可能在 {110} {112} {123} 晶面上滑移，滑移方向总是  $[111]$ ，所以我们看到铁的滑移线为波纹状。

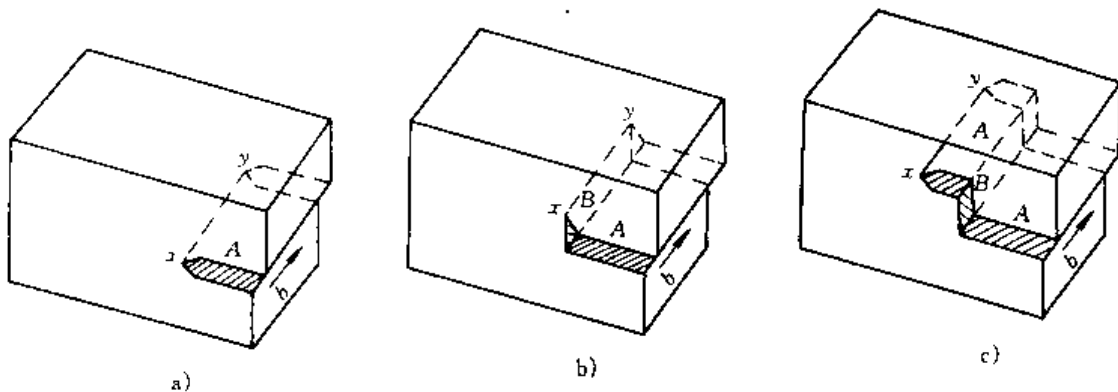


图 8-15 螺位错  $xy$  的交滑移

a) 滑移面为 A 面 b) 交滑移到 B 面 c) 再次交滑移到 A 面

交滑移在晶体的塑性变形中是很重要的。如果没有交滑移，只增加外力，晶体是很难继续变形下去的，最后只会造成断裂。所以容易进行交滑移的材料，塑性才是好的。因为只有纯螺位错才能进行交滑移。在晶体缺陷一章

中，我们曾讲到一个全位错可以分解为两个不全位错，中间夹以层错。带有层错的不全位错要进行交滑移，必须首先束集成不扩展态的螺位错线段，螺位错的滑移面不是固定的，这样才能交滑移。扩展位错进行交滑移的示意图见图 8-16。由前可知，扩展位错的

宽度  $d = G(b_1 \cdot b_2) / 2\pi\gamma$ ，金属的层错能愈低，位错的扩展宽度就愈大，交滑移束集时

要作的功也愈大。因此，凡是层错能低材料，交滑移困难，材料的脆性倾向较大。如铁的层错能很高，滑移线呈波纹状，在加入  $w_{Si} = 3\%$  的硅铁中，由于硅使铁的层错能大为降低，阻碍了交滑移，滑移线呈平直状，材料也易脆断。但是，我们也看到另一种低层错能材料，如奥氏体不锈钢，高锰钢和  $\alpha$ -黄铜，虽然交滑移困难了，但拉伸断裂前仍有很大的塑性。这是因为这类材料当滑移变形受到抑制时，它们以另一种变形方式孪晶继续变形，孪晶变形又促使了滑移的产生，由于这两种变形机制同时发生或交替动作，材料仍有很好的塑性。

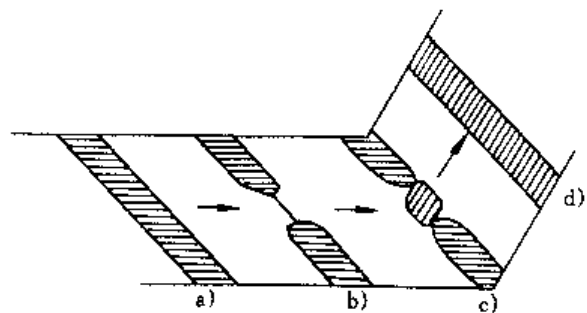


图 8-16 扩展位错进行交滑移示意图

## 第五节 多晶体的塑性变形

### 一、晶界和晶体位向对塑性变形的影响

多晶体由于各个晶粒位向的不同，在外力作用下，照施密特定律，应该是施密特因子最大，并且分切应力首先达到临界切应力的那些晶体开始滑移。当滑移扩展到邻近晶粒时，我们常会看到滑移线终止于晶界附近，一般情况下滑移线是不穿越晶界的。这说明晶界本身和晶体位向的差别会共同阻碍滑移。不过有人用双晶体试样测得拉伸时的屈服强度和两晶粒的取向差成正比。当取向差为零时，其屈服强度便接近于单晶体的数值，滑移线也可以穿越晶界。这似乎表明了晶体位向的影响大于晶界本身，但实际上要把这两者的影响完全清楚地截然分开是不容易的，因为晶体的位向差也影响晶界的结构，单用晶粒位向差别也很难解释晶粒大小对屈服强度的影响。

多晶体的变形概括起来有两个特点：第一是变形的传递，第二是变形的协调。如上所述，当多晶体中少数取向有利的晶粒开始滑移时，变形是如何传递到相邻的晶粒，并且陆续传播下去，直到在宏观上能测出一个塑性变形量？简单地说，当一个晶粒位错在某一滑移系上动作后，在位错遇到晶界时，便塞积起来，位错的塞积产生了大的应力集中，当应力集中能使相邻晶粒的位错源开动，原来取向不利的晶粒也能开始变形，相邻晶粒变形也使位错塞积产生的应力集中得以松弛。这就是滑移的传播过程，这点我们在讨论晶粒大小对材料屈服强度的影响时再详细说明。

在变形由一个晶粒传递到另一个晶粒时，还要同时考虑变形协调作用。不难理解，假如多晶体在变形时各个晶粒的自身变形都像单晶体一样，彼此独立变形互相不受约束，那么在晶界附近变形将是不连续的，会出现空隙或裂缝，为了适应变形协调，不仅要求邻近晶粒的晶界附近区域有几个滑移系动作，就是已变形的晶粒自身，除了变形的主滑移系统外，在晶界附近也要有几个滑移系统同时动作。实验也观察到在晶界附近的滑移系是较多的。为了满足变形协调，理论计算本应有 6 个独立的滑移系，以保证 6 个独立的应变分量使晶粒的形状自由变化，在体积不变的情况下， $\Delta V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0$ ，这样至少应有 5 个独立的滑移系。对面心和体心立方金属，是容易满足这个变形协调条件的，但对密排六方金属，由于滑移系一般只看作三个，为了实现变形协调，有两种方式：一种是在晶界附近区域，除了有基面滑移 (0001) 外，尚可能有柱面滑移  $\{10\bar{1}0\}$  或棱锥面滑移  $\{10\bar{1}1\}$ 。另一种则是产生孪晶变形，孪晶和滑移结合起来，连续地进行变形，由此可以看出孪晶在密排六方金属变形中的重要作用。

仿照单晶体的施密特定律，对多晶体的屈服强度可写为

$$\sigma = \frac{\tau_c}{\bar{N}} \quad (8.8)$$

式中， $\bar{N}$  为多晶体的平均施密特因子。理论处理得出，对面心立方金属  $\bar{N} = \frac{1}{3}$ ，对体心立方金属  $\bar{N} \approx 1/2$ ，对密排六方金属  $\bar{N} \approx \frac{1}{6}$ 。

体心立方金属由于滑移系多且容易交滑移，平均施密特因子最大，即认为在其多晶体中每一个晶粒都含有一个取向最有利的滑移系，这样，晶体的位向实际上对屈服强度的影响不

大。而对密排六方金属，滑移系少，显示出晶粒的位向影响较大，多晶体和单晶体的屈服强度差别就可能大些。

## 二、晶粒大小对材料强度与塑性的影响

对纯金属，单相金属或者低碳钢都发现屈服强度和晶粒大小有以下关系

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (8-9)$$

式中， $\sigma_{ys}$ 表示材料屈服强度（对低碳钢，表示下屈服点）， $d$ 为晶粒的平均直径。作 $\sigma_{ys}-d^{-1/2}$ 图可知 $\sigma_0$ 为截距， $k_y$ 为直线的斜率。这是个经验公式，但又表达了一个普遍规律。该公式常称为霍尔-佩奇（Hall-petch）关系。

值得注意的是这一关系所覆盖的晶粒尺寸范围，对纯铁和低碳钢，晶粒尺寸从0.35到400 $\mu\text{m}$ ，这相当于ASTM晶粒度等级从0级到19.5级，而工业用钢的晶粒尺寸范围为ASTM5~12，12级以上的晶粒度就算超细晶粒了。

实验已经证明晶粒越细，材料的强度越高。怎样解释上述规律呢？通常用晶界位错塞积模型。假如某晶粒中心有一位错源，在外加切应力作用下，位错沿着某个滑移面运动，运动时需克服点阵摩擦力 $\tau_0$ ，使位错运动的有效切应力为 $\tau-\tau_0$ ，位错运动距离为 $L$ （设为晶粒直径之半），当位错运动至晶界受阻，便塞积起来，位错塞积使头部产生了应力集中。假如是同样材料纯铁，一个是粗晶粒，另一个是细晶粒，在同样的外加切应力作用下，在晶界附近塞积的位错数为粗晶粒多细晶粒少。可以这样理解，位错塞积后便对晶粒中心的位错源有一反作用力或称背应力，这个反作用力随位错塞积的数目而增大，当增大到某一数值时，可使位错源停止动作。假如粗细两种晶粒，在同样的外加切应力下，在晶界附近塞积了相同数目的位错，这种情况下那种晶粒的反作用力大呢？细晶粒的反作用力大，因为离位错源近。这样，当细晶粒中心的位错源已被迫停止开动的时候，粗晶粒中心的位错源还在不断放出位错。因此，在同样切应力下，粗晶粒在晶界塞积的位错数多。经复杂的数学计算，位错塞积数 $n = \frac{L(\tau-\tau_0)}{A}$ 式中 $A$ 为常数，对螺位错 $A=Gb/\pi$ ，对刃位错 $A=\frac{Gb}{\pi(1-\nu)}$ 。由于粗晶粒晶界塞积的位错数多，产生的应力集中就更大，由前面所讲的变形传递过程，更加容易使相邻晶粒的位错源开动，因而粗晶粒的屈服强度较低，即在较低的外力下就开始塑性变形。

既然粗晶粒能在较低的外力下就开始塑性变形，为什么粗晶粒在断裂前的应变量（即塑性）也较低呢？这是因为粗晶粒位错塞积数目多，产生的应力集中大，它虽然有容易使相邻晶粒位错源开动的一面，但假如相邻晶粒的取向特别不利于变形，或者其位错源受碳氮原子的钉扎，形成气团（这点我们下面将要谈到），位错源就不易开动。只有位错源开动相邻晶粒变形，位错塞积的应力集中才能被松弛掉。假如应力集中不能被松弛，则在邻近晶粒某一特定方向产生很大的拉应力，形成裂纹。这说明粗晶粒容易萌生裂纹，断裂时显示的塑性也较低。

## 第六节 纯金属的变形强化

纯金属经变形后，其流变应力随变形程度的增加而增加，这在金属拉伸时的应力-应变曲线中即可看出，要继续变形只有不断增加外力，这种现象叫加工硬化或变形强化。变形强化也是材料提高强度的一个重要手段。本节将讨论纯金属变形时，产生强化的几种原因。

## 一、位错的交割

在发生多系滑移之后，在两个相交滑移面上运动的位错必然会互相交截，原来一直线位错经交截后就会出现弯折部分，如此弯折部分仍在滑移面上，这叫扭折，扭折对位错运动的影响不大（见习题）。如弯折部分不在滑移面上，这一线段就叫割阶。两位错的交割，可以是一对刃位错、或一对螺位错，也可能是刃型和螺型位错的交割。

现先假定是一对互相垂直的刃位错互相交割。当刃位错  $b_{AB}$  在滑移面上运动，（图 8-17a），和另一滑移面上的刃位错  $b_{CD}$  交割时，必使滑移面两侧的晶体产生一相对位移，相对位移的大小就是  $b_{AB}$  的大小。因此，当  $AB$  刃位错穿过位错线  $CD$  时，就使位错线  $CD$  变成  $CEFD$ ，折线  $EF$  因不在位错线  $CD$  运动的滑移面上，故称为割阶。割阶的大小和方向决定于  $b_{AB}$ ，但是线段  $EF$  因仍属于  $CEFD$  位错线，其柏氏矢量还是  $b_{CD}$ ，所以  $EF$  为刃型割阶。从图 8-15b 中看出，位错线  $AB$  和  $CD$  交割之后，只在  $CD$  位错线上留下了割阶，位错线  $AB$  仍为直线并没有割阶。这是因为位错线  $AB$  和柏氏矢量  $b_{CD}$  平行的缘故。在位错线  $CD$  上形成了割阶之后，本来线段  $CE$  和  $FD$  都是容易在其自身存在的滑移面上运动，但是刃型割阶  $EF$  运动的平面由  $EF$  和  $b_{CD}$  决定，常常不是最易滑移的平面，这样，带割阶的刃位错运动就困难些。

对位错运动阻力更大的是螺位错上产生割阶。图 8-17c 表示了两个螺位错相互交割时的情况。交割前仍可参照图 8-17a，只需将柏氏矢量改成和位错线平行。交割后在  $AB$  和  $CD$  螺位错上都留下了刃型割阶。比较图 8-17b 和 c，一刃型位错  $CD$  线有刃型割阶和同样符号的螺型位错上带有刃型割阶，这两种刃型割阶的运动特性是不同的，前者所形成的割阶，其运动是滑移，而螺位错上的刃型割阶，当螺位错线段在滑移面上运动时，割阶只能作攀移运动，或者在其后方留下一串空位，或者留下一串间隙原子，这要视滑动方向而定。当螺位错上刃型割阶高度只有 1~2 个原子间距时，螺位错还可以带动割阶一起运动，当割阶高度较大时就可对螺位错运动以很大的阻力。

从上面讨论的两种位错交割情况，可以得出一般性结论：①任意两种类型位错相互交割时，只要是形成割阶，必为刃型割阶，割阶的大小与方向取决于穿过位错的柏氏矢量；②螺位错上的割阶比刃位错上的割阶运动阻力大，尽管螺位错没有固定的滑移面，似乎螺位错更容易运动，特别是交滑移，但

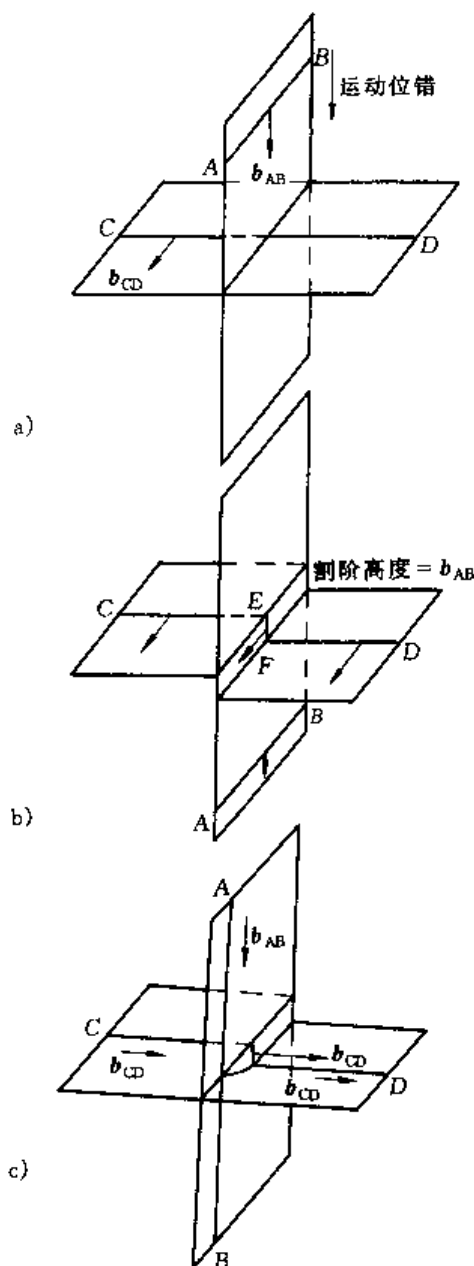


图 8-17 位错交割

a)、b) 两刃位错交割 c) 两螺位错交割

螺位错上一旦形成割阶, 尤其是割阶较大, 运动就困难了。电镜观察已证明, 刃型位错更易移出晶体表面, 可能与此特性有关。

## 二、位错的反应

两个滑移面上的位错相遇, 在一定条件下可发生位错反应, 形成一个不可动的位错。

例如, 在面心立方金属的  $(1\bar{1}1)$  面上, 有一全位错  $\frac{1}{2}[10\bar{1}]$ , 它可分解成两个不全位错, 中间夹以层错:

$$\frac{1}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[21\bar{1}] + \frac{1}{6}[1\bar{1}\bar{2}]$$

同样, 在  $(\bar{1}11)$  面上, 有全位错  $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$  也可发生分解:

$$\frac{1}{2}[0\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{6}[1\bar{1}2] + \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}1]$$

当这两组不全位错在两滑移面的交线上相遇时, 发生以下位错反应:

$$\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{1}{6}[21\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[1\bar{1}0]$$

即两个滑移面上各有一个肖克莱位错相互作用, 结合成一新位错。

现在来讨论这个新位错的特性, 新位错的位错线即为两个滑移面的交线, 交线  $AB$  方向为  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , 但位错的柏氏矢量为  $\frac{1}{6}[1\bar{1}0]$ , 由于柏氏矢量和位错线的点乘积为零, 可知生成的为刃位错。

该刃位错的滑移面由其柏氏矢量和位错线方向的叉乘积决定。叉乘积的结果代表了滑移面的法线方向。因此该位错的滑移面为  $(001)$ , 由于面心立方金属的滑移面是  $\{111\}$ , 故此位错是不可动的, 通常称之为梯杆位错。它好像一个压杆, 压在两个滑移面  $(1\bar{1}1)$  和  $(\bar{1}11)$  上, 使得另两个肖克莱位错也难于运动, 见图 8-18b, 这种位错结合, 称为洛麦尔-柯垂尔锁。由于面角位错锁的存在, 使得两个滑移面上随后运动的位错受到阻塞, 这是引起加工硬化的一个可能原因, 它特别对低层错能的面心立方金属的变形强化影响较大。

## 三、位错的增殖

金属变形后产生大量位错, 也是引起强化的一个原因。金属在退

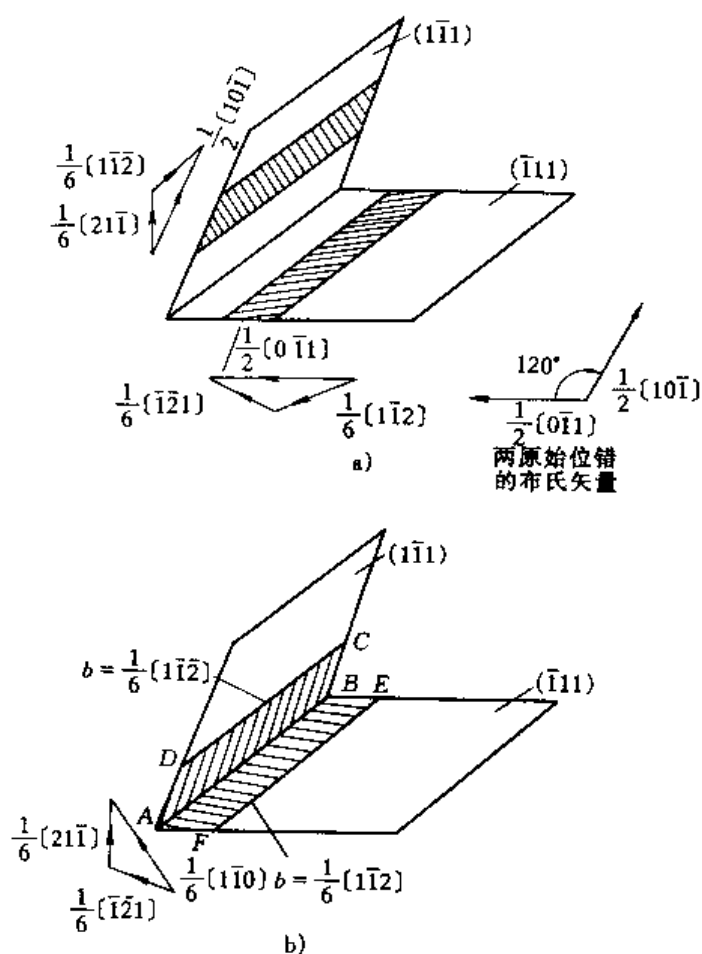


图 8-18 位错反应, 形成 L-C 锁

火态位错密度只有 $10^8/\text{cm}^2$ ,但强烈变形之后位错密度可达 $10^{12}/\text{cm}^2$ 。理论和实验都得出流变应力和位错密度有以下关系:

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb \sqrt{\rho} \quad (8-10)$$

式中,  $\rho$  为位错密度。

那么, 为什么金属在变形之后会引起位错大量增殖呢? 现在提出增殖的方式很多, 我们重点介绍两种。

### 1. F R 源 (弗兰克 瑞德源)

退火态金属的位错以网络状存在于晶体中, 假如在外加应力  $\tau$  时, 位错线  $CD$  在滑移面上运动, 在  $CD$  线的两个端点上连有其他位错  $AC$  和  $BD$ ,  $C$  点和  $D$  点是位错线的结点, 因而位错线的两个端点是被固定的。作用于位错线  $CD$  单位长度上的力为  $\tau b$ ,  $\tau b$  使位错线弯曲要克服位错的线张力  $T$ , 位错线弯曲时, 取一微单元弧段, 可写出以下力的平衡关系:  $\tau b ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$ , 即  $\tau b R d\theta = 2T \frac{d\theta}{2}$  令  $T = \frac{1}{2}Gb^2$ , 可得:

$$\tau = \frac{Gb}{2R}$$

可见外加切应力的和位错线的曲率半径成反比,  $R$  越小, 所需的切应力  $\tau$  越大。当位错线弯曲成半圆时,  $R$  有最小值, 为位错线段  $CD$  长度之半, 这时切应力最大, 如位错线再继续向前扩展, 切应力又减小了。故有临界切应力  $\tau = \frac{Gb}{L}$ ,  $L$  为位错线  $CD$  的长度。当切应力一旦超过临界切应力, 位错线就不稳定了图 8-19

为 F R 源动作过程。在切应力作用下, 由于位错线上每点的线速度相同, 在位错线两个端点附近, 因要保持相同的线速度, 只有增加角速度, 使位错线卷曲如图 8-19d, 位错环再继续扩展时, 两端点的位错线段会相遇, 它们是柏氏向量相反的两个螺位错或刃位错 (视原位错  $CD$  的柏氏向量而定), 在相互抵消后, 位错环就不受固定端点的约束自由运动了。位错线  $CD$  在切应力作用下, 可以不断重复上述过程, 就可能源源不断地放出位错环。这种位错线段就叫 F-R 源, 这种增殖机制已为实验所证实。图 8-20 是硅晶体用缀饰法显示的 F-R 源。另外, 照 F-R 模型, 放出位错环的临界切应力  $\tau = \frac{Gb}{L}$ , 实验观察退火态金属的位错网络长度平均为  $10^{-4}\text{cm}$  左右, 如取  $L \approx 10^{-4}\text{cm}$ ,  $b \approx 10^{-8}\text{cm}$ , 求出的临界切应力  $\tau = 10^{-4}G$ , 这个数值接近于实际晶体的屈服强度。因此, 如用 F-R 模型, 即

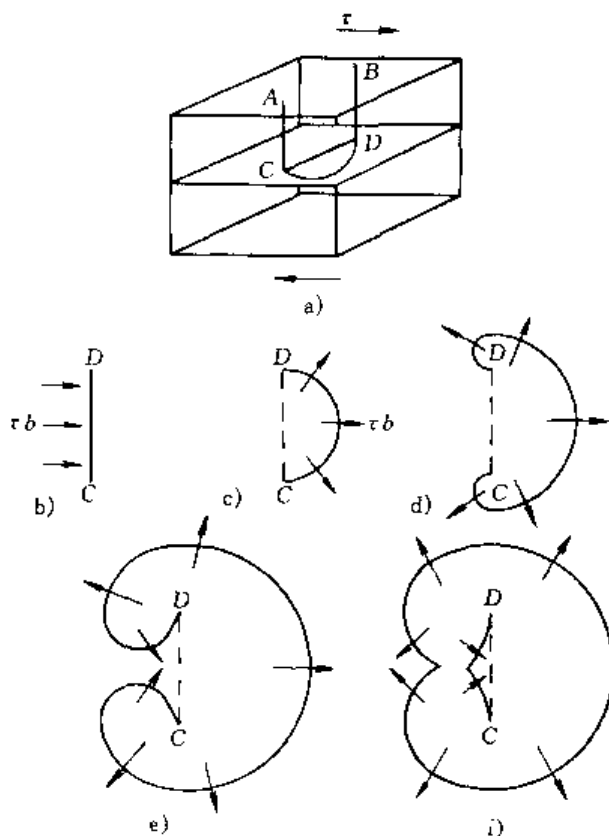


图 8-19 F-R 源的动作

可把晶体的屈服强度理解为开动 F-R 源的临界切应力。这里, 还有一点应说明, F-R 开动后并不是永远不断地放出位错, 当位错环遇有障碍, 如晶界, L-C 锁等, 位错塞积后的应力集中就可对位错源有一反作用力, 使位错源停止动作。

## 2. 双交滑移机制

对高层错能的面心立方和体心立方金属如 Fe、Al 等, 变形时的位错增殖主要是靠双交滑移。图 8-21 表示铁可通过螺位错的双交滑移产生一系列的位错环。假定在 (110) 滑移面上有一位错环, 环段 S 表示螺位错, 环段 E 表示刃位错。由于高层错能螺位错易交滑移, 如螺位错 CD 线段遇到某种障碍可交滑移到 (101) 面上, 滑过一段距离后又交滑移重新回到原来的 (110) 平面, 在新的 (110) 面上又扩展为位错环。在 (101) 面上的两段位错线都为刃位错, 它们只能在 (101) 平面上滑动, 这样, 在两个平行的 (110) 面上可形成两个 F-R 源, 两个 F-R 源通过两段刃型割阶相连。这个过程也可以在许多平行的 (110) 面上重复。这个模型很容易解释滑移带的形成。

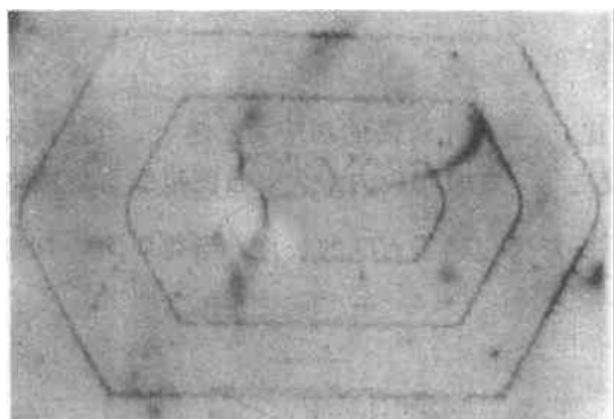


图 8-20 硅晶体的 F-R 源

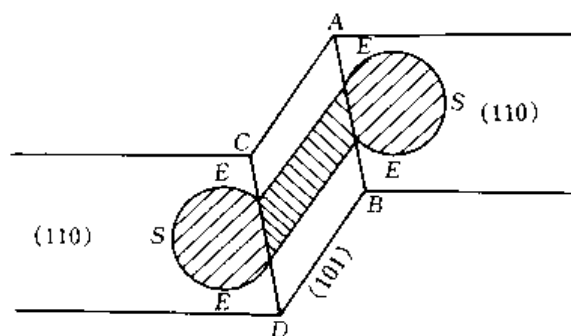


图 8-21 体心立方铁的双交滑移

## 第七节 合金的变形与强化

### 一、单相合金的变形与强化

合金在形成单相固溶体后, 变形时的临界切应力都高于纯金属, 这叫做固溶强化。但固溶强化对具体合金来说, 表现出的规律可能不一样。如对无限互溶的 Cu-Ni 合金、Ag-Au 合金, 其强化随溶质的浓度成抛物线关系, 在约  $x_B = 50\%$  左右强化有极大值。对多数合金因溶解度有限, 强化和溶质浓度成线性关系。固溶强化有各种理论。有些理论只限于解释特定的合金。对于置换式的溶质原子, 一般普遍被接受的, 首先, 是考虑溶质原子和溶剂原子尺寸的差别, 这和考虑影响溶解度的因素是统一的。两者原子的尺寸差别越大, 溶解度越小, 而强化效果越大。这主要是因为原子尺寸差别 (或称错配) 所引起的晶格畸变, 会产生一内应力场, 位错在这内应力场中运动, 会受到阻力。例如铁中加入不同合金元素所引起的强化效果和原子错配度的关系如图 8-22 所示。横坐标中的错配度  $\epsilon_s = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc}$ ,  $a_0$  表示纯溶剂的点阵常数。粗略观之, 强化效果和原子错配度是有关系的。但对少数钢中常用的合金元素, 如 P、Si、Ni、Mn 都远远偏离直线。这说明强化效果是不能简单地只用原子尺寸差来解释的。P 和 Si 可

能主要是阻碍了螺位错的交滑移。这是有实验根据的, Si-Fe 合金的层错能低, 滑移线也是平直的而不是呈波纹状。关于合金元素对  $\alpha$ -Fe 的强化尚须深入研究。固溶强化除了考虑原子尺寸差别外, 对一些合金还考虑弹性模量的差别。如溶质原子和溶剂原子即使在尺寸上没有差别但弹性模量不同, 由位错的应力场公式中可知, 位错在溶剂原子附近和在溶质原子附近的应力是不同的, 当溶质原子的切变模量较大, 对位错有斥力; 反之切变模量较小时则有吸力。不管哪种情况, 对位错的运动都要额外作功。弗莱歇尔对铜基合金的强化, 综合考虑了原子尺寸和弹性模量差别的影响, 对 11 种铜基合金的强化给出较满意的解释。

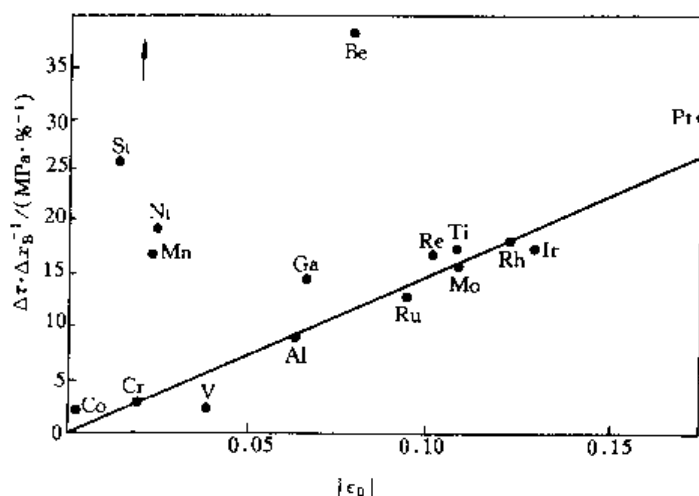


图 8-22 铁的固溶强化和错配度的关系

对于间隙式的溶质原子, 当其固溶于体心立方如  $\alpha$ -Fe 中, 会造成不对称畸变, 形成体心正方, 其正方度  $c/a$  随含碳量增加而增加。因为螺位错的应力场只有切应力, 当溶质原子 (如置换式溶质原子) 引起的晶格畸变是对称的, 则和螺位错无交互作用, 强化效果就弱。而碳原子当被强制地 (急剧冷却) 固溶于  $\alpha$ -Fe 中, 形成所谓马氏体时, 会造成显著的晶格不对称畸变, 这时碳原子不仅和刃位错, 也和螺位错有强烈的交互作用, 因而产生了很强的固溶强化效果, 这就是热处理中的淬火工艺。

**例题** 图 8-23 表示几种合金元素对铜的屈服强度的影响。铜合金的屈服强度随合金含量的变化都简化成线性关系试对此规律给予定性解释。

**解:** 可以找出这几种合金元素和铜的原子半径的差别, 其差别如表 8-2 所示。可以看出, 锌和镍的原子半径与铜差别不大, 故强化效果不大。而锡和铜原子半径差值的百分比竟达 18.1%, Cu-Sn 合金称为锡青铜, Cu-Zn 合金称为黄铜, Cu-Ni 合金称为白铜, 故锡青铜的强度比黄铜白铜高。从表中数据似乎可以得出, 原子尺寸小的元素 Be、Si 的强化效果比尺寸大的元素 Sn、Al 更大。由图 8-23 中所给出的规律说明固溶强化时, 原子尺寸的影响是很重要的。

## 二、低碳钢的屈服和应变时效

图 8-24 为低碳钢拉伸时的应力-应变曲线, 低碳钢在上屈服点开始塑性变形, 当应力达到上屈服点之后开始应力降落, 在下屈服点发生连续变形而应力并不升高, 即出现水平平台, 通常称为屈服平台。在屈服平台范围, 试样的变形先自夹头两

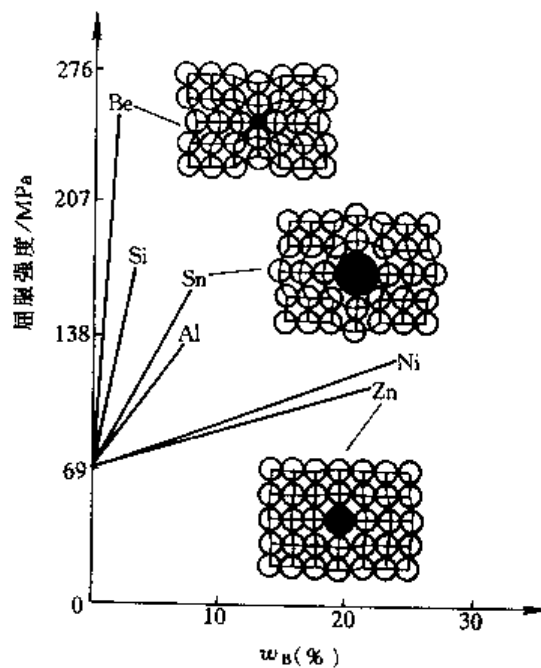


图 8-23 合金元素对铜屈服强度的影响



端开始向中间延伸，在表面变形完成之后再扩展至心部。在预先磨光抛光的拉伸试样上，可清楚地看到与外力成一定角度的变形条纹，这称为吕德斯带。屈服平台就是吕德斯带的延伸和扩展过程。屈服平台之后产生明显的加工硬化。屈服平台的长短和钢的含碳量有关，随着含碳量增加，平台渐短乃至消失。

表 8-2

金属	原子半径/nm	$\frac{r-r_{Cu}}{r_{Cu}}$
Cu	0.1278	
Zn	0.1332	+4.2%
Al	0.1432	+12.0%
Sn	0.1509	+18.1%
Ni	0.1243	-2.7%
Si	0.1176	-8.0%
Be	0.1140	-10.8%

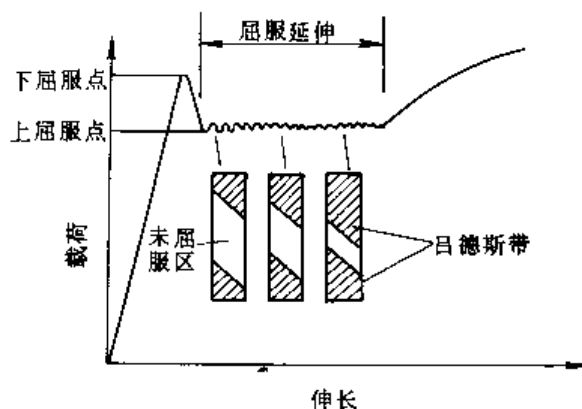


图 8-24 低碳钢的屈服现象

低碳钢有上下屈服点和屈服平台，这种变形的不连续现象，除了在少数工业合金如  $w_{Zn}$  为 30% 的黄铜中可以见到外，多数的工程合金其应力-应变曲线都是连续的。低碳钢的变形有此特点的原因是由于碳原子（或氮原子）和位错的交互作用形成柯氏气团以及位错增殖这两个因素共同作用的结果。

先来讨论柯氏气团的形成。由刃位错的应力场可知，在滑移面以上，位错中心区域为压应力，而滑移面以下的区域为拉应力。若有间隙式的溶质原子 C、N 或比溶剂尺寸大的置换式溶质原子在位错附近，会与位错交互作用，作用的结果是这类原子（如 C、N）会偏聚于刃位错的下方，由于可以抵消部分或全部（当碳原子在位错线的下方达到饱和）的张应力，因此可使位错的弹性应变能降低。当位错处于能量较低的状态时，位错更加稳定不易运动。所谓柯氏气团，就是指碳原子偏聚于刃位错的下方，碳原子有“钉扎”位错，使位错不易运动的作用。位错要运动，只有从气团中挣脱出来，摆脱碳原子的钉扎。柯垂尔首先用溶质原子和位错的弹性交互作用，形成气团（因面叫柯氏气团）来解释低碳钢的屈服。柯氏认为位错要从气团中挣脱出来，需要较大的力，这就形成了上屈服点。而一旦挣脱之后位错的运动就比较容易，因此有应力降落，出现下屈服点和水平台。

柯垂尔这一理论最初被人们广为接受。但 60 年代后吉尔曼和约翰逊发现共价键结合的晶体硅、锗和离子晶体 LiF，以及无位错的铜晶须中都有不连续屈服现象。70 年代，在高纯度的无碳纯铁中发现当应变速率为  $2.5 \times 10^{-4}/s$  时，在室温以及室温以上并不产生不连续屈服，而低于室温则有之，这说明碳原子并不是产生铁不连续屈服的必要条件。因此吉尔曼和约翰逊提出了位错增殖理论。他们认为晶体开始变形之后，即引起大量的位错增殖，比如通过双交滑移模型的增殖方式，当位错大量增殖后，在维持一定的应变速率时，流变应力就要降低，这就会造成屈服降落。

在低碳钢的屈服理论中，这两种理论并不互相排斥而是互相补充，才能对此现象解释得

更全面。例如单纯的位错增殖理论,其前提要求原晶体材料中的可动位错密度很低。而低碳钢中的原始位错密度为  $10^8/\text{cm}^2$ ,但可动位错密度只有  $10^3/\text{cm}^2$ ,低碳钢中可动位错密度所以如此低,正是因为碳原子强烈钉扎位错,形成了气团之故。

柯氏气团还能很好地解释低碳钢的应变时效。低碳钢经过少量的预变形可以不出现明显的屈服点,如图 8-25 2 线,这是卸载后立即加载的情况。但如变形后在室温下放置一较长的时间或在低温经过短时加热,再进行拉伸试验,则屈服点又复出现,且屈服应力提高(见图 8-25 3 线),这种现象叫做低碳钢的应变时效。低碳钢在变形时效后,经电镜观察,并不一定有碳(氮)化合物自铁素体中析出,这一过程很可能与碳(氮)原子重新扩散到位错周围形成气团有关。

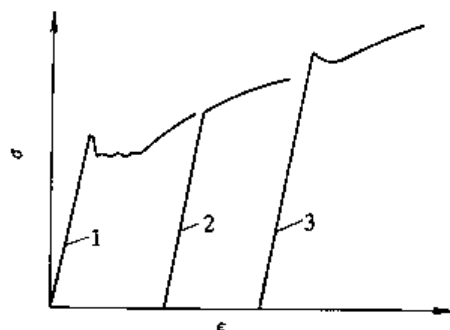


图 8-25 低碳钢的拉伸试验

1—预塑性变形 2—卸载后立即再行加载;  
3— 卸载后放置一段时期或在 200°C 加热后再加载

低碳钢的屈服和应变时效现象在实际生产中有重要影响。例如深冲低碳钢薄板时,由于低碳钢出现不连续屈服,致使表面粗糙不平或皱折,为改善表面质量,常将钢板在深冲前进行一道光整冷轧工序(压下量为 0.5%~2%),这就等于预变形消除了不连续屈服。再如锅炉钢板在卷板成形后焊接或使用,相当于经历一个人工或自然时效过程。低碳钢板的应变时效,常使钢的韧性降低,为此,生产中常在钢中加入  $w_{\text{Al}}0.05\%$ ,使其与氮(碳)原子结合,减小钢的应变时效倾向。

**例题** 试求退火低碳钢中形成饱和柯氏气团的碳浓度

**解:** (1) 退火低碳钢中的位错密度为  $10^8/\text{cm}^2$ ,亦即在  $1\text{cm}^3$  的体积中有  $10^8\text{cm}$  长的位错线。

(2)  $\alpha\text{-Fe}$  的点阵常数  $a=2.86\text{\AA}$ ,每一晶胞中有 2 个铁原子,故  $1\text{cm}^3$  体积内的铁原子数  $n_0$  为

$$n_0 = \frac{2 \times 1\text{cm}^3}{(2.86 \times 10^{-8}\text{cm})^3} = 8.55 \times 10^{22}$$

(3)  $1\text{cm}$  长的位错线上铁原子数为

$$n_1 = \frac{1\text{cm}}{2.86 \times 10^{-8}\text{cm}} = 4.03 \times 10^7$$

因位错线总长为  $10^8\text{cm}$ ,故位错线上总的铁原子数  $n_2$  为

$$n_2 = 10^8 n_1 = 4.03 \times 10^7 \times 10^8 = 4.03 \times 10^{15}$$

(4) 碳原子要偏聚于刃位错的下方,以形成柯氏气团来降低刃位错的弹性畸变能。所谓饱和的柯氏气团,就是在位错线下方不远的范围内,每根位错线上的铁原子都有一相应的碳原子偏聚于其下方,实际上可简单看成有一根溶质碳原子线存在。这样,偏聚于位错线下方的碳原子总数应为

$$n_c = n_2 = 4.03 \times 10^{15}$$

故形成饱和柯氏气团的碳浓度为  $\frac{n_c}{n_{\text{Fe}}} = \frac{n_2}{n_0}$ ,即

$$x_c = \frac{4.03 \times 10^{15}}{8.55 \times 10^{22}} = 4.7 \times 10^{-4}\%$$

可见,虽然碳在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度很小,但已足以形成饱和柯氏气团。

(5) 形成饱和柯氏气团后, 碳原子和位错的结合能 (也称碳原子和位错的弹性交互作用能) 很大, 约为  $0.5\text{eV}$ , 室温下一个铁原子的平均热能  $RT=0.025\text{eV}$ , 即为平均热能的 20 倍。这说明位错要依靠热激活过程摆脱碳原子的钉扎是不可能的, 只有加很大外力使位错从气团中挣脱出来。这便是柯垂尔提出低碳钢有上屈服点的由来。

### 三、第二相对合金变形的影响

工业用合金所含的第二相, 对位错的运动来说, 可有两种情况: 一种是第二相可以变形, 位错通过第二相时可以切过它们; 一种是第二相不能变形, 位错只能绕过它们向前运动。这种情形见图 8-26、图 8-27 位错能否切过第二相, 由第二相的本性和尺寸而定。许多铝基合金 (如 Al-Cu、Al-Zn、Al-Li 等) 和镍基合金 (如 Ni-Cr-Al、Ni-Ti 等) 中的第二相, 当其尺寸较小并与基体保持共格时, 能被位错切过, 切过时因增加表面能, 通过共格应变场等等因素使合金强化。当第二相尺寸增大 (在时效或回火温度较高时) 与基体失去共格后, 位错常不能切过, 而只能绕过了。对钢中的碳化物氮化物, 弥散强化合金中的氧化物, 一般是不能变形的, 位错只能绕过它们。当位错绕过它们时所需克服的阻力是可以简单计算的, 其阻力和第二相的本性无关, 而只决定于第二相的间距  $L$ , 即

$$\tau = \frac{Gb}{L} \quad (8-11)$$

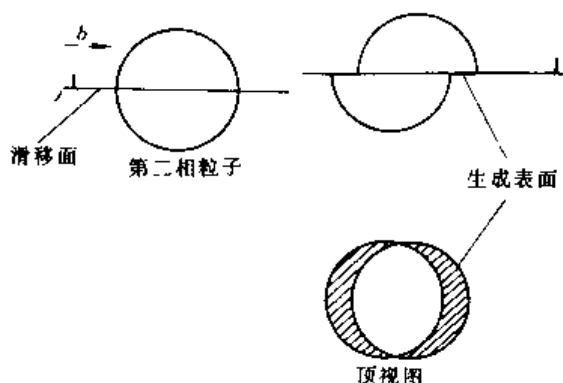


图 8-26 位错切过粒子示意图

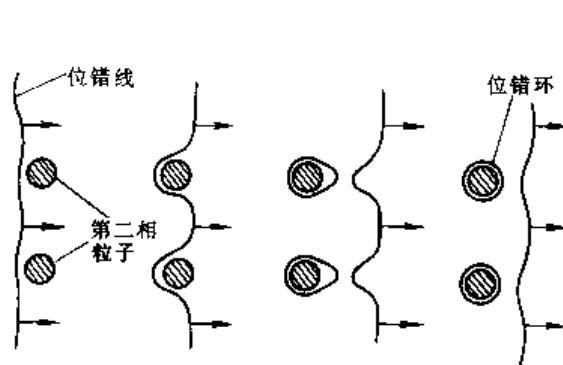


图 8-27 位错绕过第二相粒子的示意图

可仿照使 F-R 源动作的临界切应力公式, 导出此结果。

**例题** 图 8-28 表示 Al-Cu ( $w_{Cu}4\%$ ) 合金在淬火并经  $150^\circ\text{C}$  时效时屈服强度随时间的变化。可见, 当从过饱和固溶体中析出  $\theta'$  相可使屈服强度最高, 在峰值强度的左方和右方分别称为欠时效和过时效状态。峰值强度大体上对应着位错可切过第二相过渡到位错绕过第二相的机制变化。试求该合金在时效达到最高强度时的第二相平均间距。

已知峰值强度为  $400\text{MPa}$ ,  $G=26.1\times 10^3\text{MPa}$  点阵常数  $a=0.405\text{nm}$

**解:** 因为位错切过第二相时的强化因素比较复杂, 而位错绕过第二相时与第二相的本性无关, 只和第二相质点间距有关, 质点间距愈小, 强度愈高。但如质点间距太小, 致使位错不能绕过第二相。由图可知, 峰值强度大体上相当于位错可绕过第二相的最小质点间距。

位错在绕过第二相时, 位错线弯曲要克服线张力。作用在单位位错线上的力为  $\tau b$ , 设第二相平均间距为  $L$ , 如图 8-29, 当  $\tau bL$  达到和线张力  $2T$  平衡时, 位错线正巧弯成半圆形、再继续增大切应力, 位错环就不稳定而趋于运动, 故临界状态为

$$\tau bL = 2T = 2 \cdot \frac{1}{2}Gb^2$$

$$\tau = \frac{Gb}{L}$$

现  $\sigma_s = 400\text{MPa}$ ，照最大切应力理论  $\tau_s = \frac{1}{2}\sigma_s = 200\text{MPa}$

$$b = \frac{a}{2} [110] = \frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{1.414 \times 0.405}{2} \text{nm} = 0.286\text{nm}$$

$$L = \frac{26.1 \times 10^3 \times 0.286}{200} \text{nm} = 37.3\text{nm}$$

以上计算说明，对时效强化的铝合金，要获得最高强度，析出第二相的质点间距在几十纳米左右，当超过 100nm 强度就明显降低了。

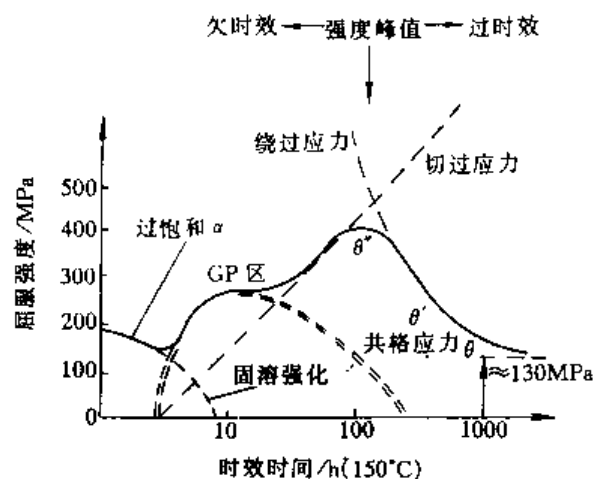


图 8-28 Al-Cu 合金强度随时效时间的变化

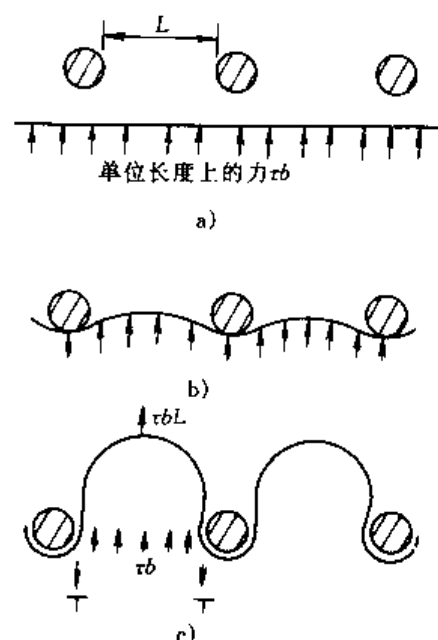


图 8-29 位错绕过第二相的阻力  
a) 趋近时 b) 开始弯曲 c) 临界状态

## 第八节 冷变形金属的组织与性能

### 一、冷变形金属的力学性能

研究金属冷变形的行为，首先是出于生产上各种冷加工成型工艺的需要，如冷轧薄板，拉丝和深冲零件等等金属经冷变形后产生的各种变形强化已如前两节所述。需要认识到，金属的变形强化既有有利的一面，又有不利的一面。变形强化首先保证了各种冷加工成型工艺的顺利进行，没有材料的变形强化，这些工艺是不能实施的。但是，随着变形的增加，金属的屈服强度和抗拉强度在不断提高，特别是屈服强度升高得很快，导致屈服和抗拉强度的比值增大，塑性降低。这些性能的变化决定了冷加工工艺，例如拉丝的拉拔次数，最终拉拔道次的拉拔力必须大于材料的屈服强度，又要小于材料的抗拉强度。这时材料的屈服强度和抗拉

强度已经不是原始态的数值，而是经过几次拉拔后的强度值，当材料的屈服强度十分接近抗拉强度时，便容易拉断。图 8-30 表示铜丝冷变形时的力学性能变化。依据此图，即可决定铜丝拔制时总的冷变形量和中间的拉拔次数。当然这里指的是连续拉拔的情况。变形强化除了在冷成型工艺中是很重要的之外，它也是提高材料强度的重要手段，这在冷拉铜丝和钢丝中都有应用。高强度钢丝的强度水平可达到 3000MPa，是现今金属材料所能达到的最高值。但是，变形强化和其他强化方法相比，虽然能最有效地提高强度，但塑性和韧性也降低得最多。

## 二、冷变形金属的组织

退火态的纯金属或单相金属，原来晶粒为等轴状，经过拉拔和冷轧之后，晶粒沿着拉拔和轧制方向伸长。当变形量很大时，晶界可变得模糊不清。图 8-31 为工业用钢强烈冷变形后的显微组织。当金属中含有可变形的夹杂物或第二相，如 MnS、MnO、FeO 等，它们可随晶粒一起沿着受力方向伸展。还有一种类型的夹杂物如  $Al_2O_3$ ，硅酸盐不能随晶粒一起变形，但因为晶粒伸长了，这些夹杂物也呈条带状分布。不管是哪种情况，我们都把它叫做纤维组织。材料顺着纤维方向的强度较高，而垂直纤维方向的强度较低，这就产生了性能上的各向异性。

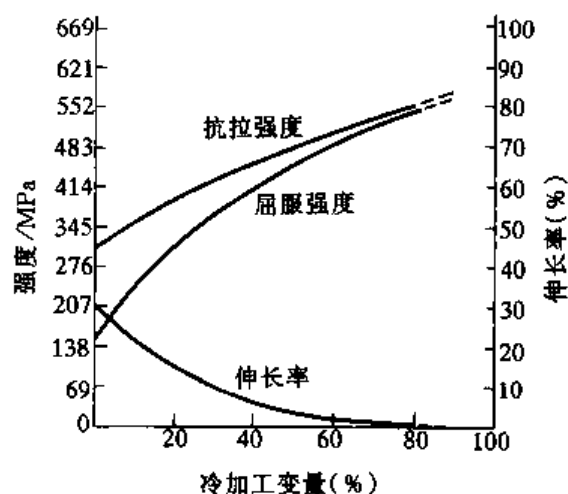


图 8-30 铜丝冷变形时的力学性能变化

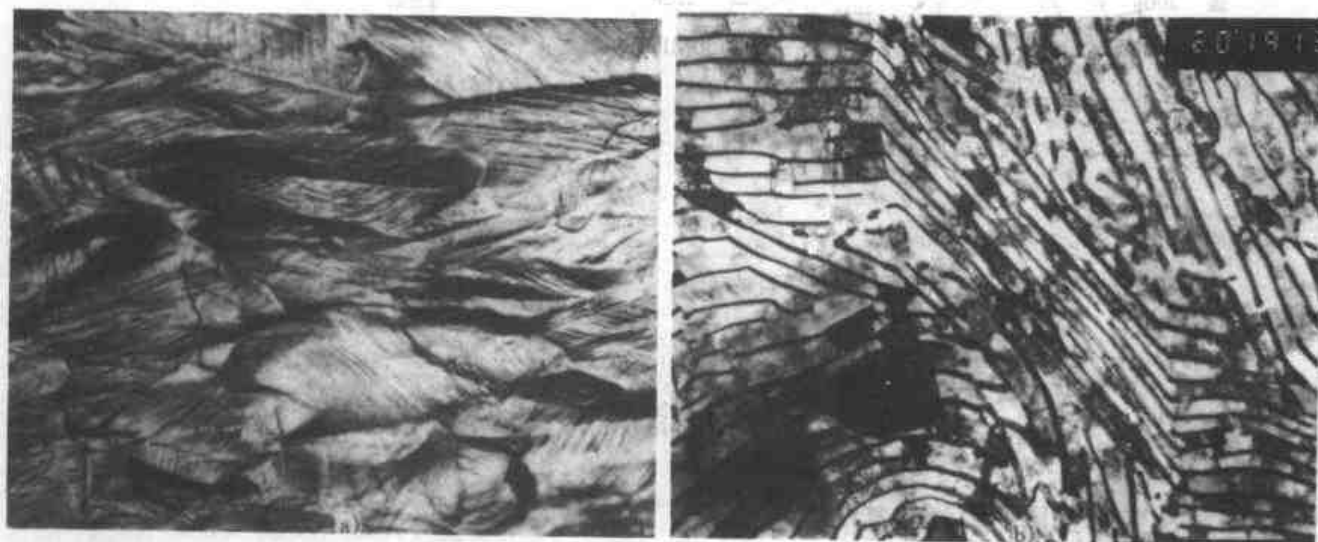


图 8-31 工业用钢强烈冷变形后的显微组织

a) Mn13 200× b) 高碳钢 20000×

在变形很强烈时，对层错能高的或较高的金属如铁铝和铜，由于大量的位错增殖和易于交滑移，可形成明显的位错胞状结构。在位错胞的内部，位错密度很低，大量的位错都缠结在位错胞壁。胞壁一般属于小角度晶界，但位错的运动一般难以穿过胞壁。因此，变形金属的流变应力和位错胞的尺寸之间有以下关系

$$\tau_f = \tau_0 + kd^{-1} \quad (8-12)$$

式中,  $\tau_f$  表示流变应力,  $d$  为位错胞的尺寸。对多数金属研究表明, 流变应力和位错胞尺寸之间并不符合霍尔-佩奇关系, 这也是位错胞和亚晶(变形金属低温退火后形成, 见下一章。)在性能上的区别之一。

### 三、形变组织

金属在形变时, 晶体的滑移面会转动, 使滑移层逐渐转向与拉力轴平行。由于各个晶粒的某个相同的滑移系(指数相同的晶面和晶向), 在变形量较大时, 都逐渐转向趋于与拉力轴平行, 也就是说, 原来的各个晶粒是任意取向的, 现在由于晶粒的转动, 使各个晶粒的取向趋于一致, 这就形成了晶体的择优取向, 我们把它称为形变组织。显然, 变形量越大, 择优取向程度越大, 表现出组织越强。组织类型和组织的程度, 可用 X 射线衍射方法测定。

表 8-3 给出了常见的金属形变组织。

表 8-3 金属的形变组织

晶体结构		板(轧制)组织	丝(拉拔)组织
面心立方	$\alpha$ -黄铜	$\langle 110 \rangle [112]$	$[110]$ 为主
	纯铜	$\langle 146 \rangle [21 \bar{1}]$ 或 $\langle 123 \rangle [1 \bar{2} 1]$	$[111]$ 为主
体心立方		$\langle 100 \rangle [011]$	$[110]$
密排六方		$\langle 0001 \rangle [10 \bar{1}0]$	$[10 \bar{1}0]$

注: 面心立方晶体的形变组织, 与层错能有关。

其中, 方向指数表示该晶向平行于拉拔或轧制方向, 而面指数表示该晶面平行于轧制平面。可以看出, 组织类型与金属的晶体结构和变形方式有关。拉丝时形成丝组织, 对体心立方铁, 主要表现为各晶粒的  $[110]$  晶向平行于拉拔方向; 轧制板材时则形成板组织, 主要为  $\langle 100 \rangle [011]$  (也可产生  $\langle 111 \rangle [011]$  组织) 组织, 即晶体的  $\langle 100 \rangle$  平行于轧制板面, 而晶体的  $[011]$  平行于轧制方向。对面心立方金属, 板组织还与金属的层错能有关。层错能低的形成  $\alpha$ -黄铜型组织, 层错能高的则形成纯铜型组织。我们可以通过加入一些合金元素降低金属的层错能, 使之由纯铜型组织变为黄铜型组织。

变形组织对材料的力学性能和物理性能有重要影响。显然, 组织的形成会使材料具有强烈的各向异性。但是生产上有时希望产生一定方向的组织, 以满足特定用途的需要。例如, 对深冲的薄钢板, 在力学性能上我们希望: ①深冲时板材的变形主要沿宽度方向伸展, 而在薄板的厚度方向要很少变形, 否则, 深冲时板材越变越薄, 最后断裂; ②薄板在板面上展宽时, 在各个方向上的变形应该是均匀的。否则, 在深冲一个杯状物品时, 边缘有些部分就会凸起, 形成“制耳”。为了满足第一个要求, 生产上提出两个检验指标:  $r$  和  $\bar{r}$ 。它们分别定义为

$$r = \frac{\epsilon_w}{\epsilon_t} = \frac{\ln(W_i/W_f)}{\ln(T_i/T_f)} = \frac{\ln(W_i/W_f)}{\ln(L_f W_f / L_i W_i)}$$

式中,  $\epsilon_w$ ,  $\epsilon_t$  分别为宽度方向和厚度方向的真应变;  $W_i$ ,  $W_f$  分别为拉伸试样的起始宽度和最终宽度;  $T_i$  和  $T_f$  分别为试样的起始厚度和最终厚度。由于试样厚度不易测量准确, 根据试样拉伸时体积不变, 将厚度换算,  $L_i$  和  $L_f$  分别为试样的起始长度和最终长度。

$$r \text{ 值通常用平均值 } \bar{r} = \frac{1}{4} (r_0 + 2r_{45} + r_{90})$$

式中  $r_0$ ,  $r_{45}$  和  $r_{90}$  分别为沿轧制方向, 和轧制方向成  $45^\circ$  以及垂直于轧制方向。显然, 我们希望  $r$  和  $\bar{r}$  越大越好。

为了满足第二个要求, 生产上以  $\Delta r$  来度量,  $\Delta r$  越小越好。  $\Delta r = \frac{r_0 - 2r_{45} + r_{90}}{2}$ 。为了同时满足这两个要求, 需形成特定的组织。如深冲的低碳钢板, 要求控制冷变形量在  $60\% \sim 75\%$ , 加入少量的铝后, 退火时可形成  $\langle 111 \rangle [110]$  组织。

生产上的硅钢片也希望获得一定方向的板织构，若获得  $\{110\} [100]$  织构（又称高斯织构）则沿轧制方向的磁感应强度最大，铁损最小；若能获得  $\{100\} [100]$  织构（立方织构），则在与轧制方向平行和垂直的两个方向上，都具有很好的磁性，这是最理想情况。

#### 四、残余应力

金属冷变形时，由于各部分变形的程度不同，变形后在金属内部残存应力。这种残余应力可以在整个金属板材（线材或零件）的体积范围内平衡，也可以在显微体积范围内平衡。前者称为宏观应力，后者称为显微应力。残余应力可以是拉应力也可以是压应力。当残余应力为拉应力时会降低材料强度，例如薄板受弯曲载荷时，原来表面就受有较大的拉应力，如再叠加残余拉应力，表面应力就可能超过材料的屈服强度，这特别是在交变载荷下容易引起表面的疲劳破坏。反之，如通过喷丸，表面滚压使表面产生残余压应力，则可抵消工作载荷下部分的拉应力，这对提高表面疲劳强度是很有效的。例如汽车的钢板弹簧通过喷丸处理，使表面产生残余压应力，可显著提高钢板的疲劳强度。当变形金属产生残余拉应力时，要通过低温退火以消除内应力。如冷拉的高强度钢丝，最后还要经过低温退火以减少脆断倾向，同时还可稍提高屈服强度。再如深冲的黄铜子弹壳，如不经过低温退火，残余的拉应力在一定的环境介质（氨气）下会引起应力腐蚀破坏。

冷变形金属除了产生上述的组织与性能变化之外，还会引起一些物理的和化学的性能变化。生产上较重要的是电导率和抗腐蚀性能，变形使电导率和抗腐蚀性能下降。但值得注意的是，冷变形程度对电导率的影响，远不如合金成分的影响那样显著。因此生产上冷拉铜丝，可大幅度提高屈服强度，而电导率的下降却很有限，这是有利的。

### 第九节 金属的断裂

#### 一、理论断裂强度

在讨论材料弹性模量的物理本质时，我们曾用了原子间结合力的模型。假如仍用此模型，可求出金属的理论断裂强度。

如图 8-32 所示，图纵轴上方为吸力，下方为斥力，原子在平衡位置即原子间距为  $a$  时，原子间作用力为零。现金属受拉伸，离开平衡位置，位移越大需克服的吸引力越大，引力和位移的关系如以正弦函数表示，可见当位移达到  $x_m$  时吸力最大，拉力超过此值时，引力减小，位移到正弦周期之半  $\frac{\lambda}{2}$  时，原子间作用力为零，即原子的键合已完全破坏互相分离了。理论断裂强度  $\sigma_c$  应克服  $x_m$  位置时的最大引力。

假定力和位移的关系为  $\sigma = \sigma_c \sin 2\pi x / \lambda$

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_c \sin 2\pi x / \lambda dx = \frac{\lambda \sigma_c}{\pi} = 2\gamma \quad (8-13)$$

正弦曲线下所包围的面积代表使金属分离所需的能量，当分离时形成两个新表面，表面能为  $\gamma$ 。

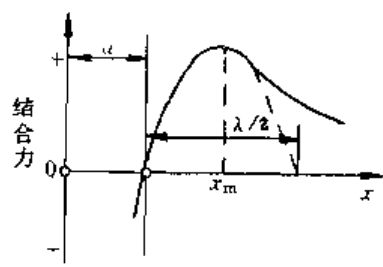


图 8-32 原子间结合力随距离变化示意图

为求得理论断裂强度  $\sigma_c$  必须消去  $\lambda$ 。

当位移很小时  $\sin x \approx x$ , 故  $\sigma \approx \sigma_c 2\pi x / \lambda$ , 此时应力和应变关系服从虎克定律  $\sigma = E\epsilon = Ex/a$ , 简并两式得

$$\sigma_c = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{E}{a} \quad (8-14)$$

将公式 (8-13) 之  $\lambda$  值代入式 (8-14), 可得出  $\sigma_c$  为

$$\sigma_c = \left( \frac{E\gamma}{a} \right)^{1/2} \quad (8-15)$$

如以  $\gamma = 1.0 \text{ J/m}^2$ ,  $a = 3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$  代入可算出  $\sigma_c \approx \frac{1}{10} E$ 。

## 二、实际断裂强度

金属的实际断裂强度要比理论计算的断裂强度低得多, 粗略言之, 至少低一个数量级, 即  $\sigma_f \approx \frac{1}{100} E$ 。

金属为什么实际断裂强度很低, 这是因为材料内部存在有裂纹。问题是在金属内部为什么会存在有显微的乃至宏观可检测出的裂纹? 这问题实际上人们到 50 年代才搞清。金属中的裂纹多半不是先天就存在, 像玻璃结晶后, 由于热应力会产生固有的裂纹, 陶瓷粉末在压制烧结时也不可避免地会残存裂纹。而金属的结晶是很紧密的 (缩孔部分除外)。金属中的裂纹多半是由变形的不均匀和变形受到阻碍 (如晶界、第二相等), 产生了很大的应力集中, 当应力集中达到了理论断裂强度才开始萌生裂纹。此外, 生产上尚有制造工艺的缺陷, 特别是焊接工艺, 在焊缝区域总认为已有微裂纹存在了。

现在我们可以定量地讨论裂纹对断裂强度的影响, 格雷菲斯首先研究了含裂纹的玻璃的脆断强度。假定一很宽的薄板, 板受单向拉伸, 在载荷从零增加至  $P$  后, 将薄板两端固定, 这时外力就不做功了, 两端固定的薄板受载可视为隔离系统。如将板内制造一椭圆形裂纹, 裂纹长度为  $2c$ 。因与外界无能量交换, 裂纹的形成只能来自系统内部储存的弹性能, 见图 8-33。

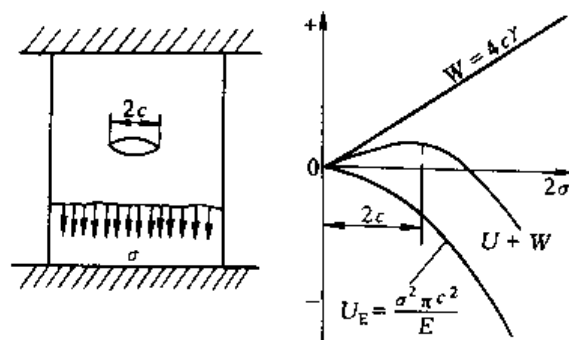


图 8-33 无限宽板中 Griffith 裂纹的能量平衡

在薄板内形成一椭圆形裂纹, 系统总的能量变化  $\Delta U = U_E + U_S$ ,  $U_E$  为弹性应变能, 板内单位

体积储存的弹性能为  $\frac{1}{2} \sigma \epsilon = \frac{1}{2} \sigma^2 / E$ 。若以单位厚度计, 根据弹性力学计算, 若形成裂纹尺寸为  $2c$ , 应释放的弹性能  $U_E = \frac{-\sigma^2 \pi c^2}{E}$ 。形成裂纹的表面能为  $\gamma$ , 裂纹有两个自由表面, 故  $U_S = 2\gamma \cdot 2c = 4\gamma c$ , 因此有

$$\Delta U = 4\gamma c - \frac{\sigma^2 \pi c^2}{E}$$

作出表面能与弹性应变能随裂纹长度的变化曲线, 可知系统总能量的变化有一极值, 它对应于

$$\frac{d\Delta U}{dc} = \frac{dU_S}{dc} - \frac{dU_E}{dc} = 0$$



若  $\frac{dU_E}{dc} \geq \frac{dU_s}{dc}$ ,  $\frac{d\Delta U}{dc} < 0$ , 即当弹性应变能的释放速率等于或大于表面能的增长速率时, 系统的自由能就会降低, 裂纹就会生长或自行扩展; 而且随着裂纹长度的增加, 扩展速率会越来越快, 直到断裂。对应于此极值的裂纹尺寸称为临界裂纹尺寸  $a_c$ , 超过  $a_c$  裂纹便失稳扩展。

$$\frac{d\Delta U}{dc} = \frac{d}{dc}(4\gamma c) - \frac{d}{dc}\left(\frac{\sigma^2 \pi c^2}{E}\right) = 0$$

即

$$4\gamma - \frac{2\sigma^2 \pi c}{E} = 0$$

由此得出断裂应力和裂纹尺寸的关系

$$\sigma = \left( \frac{2\gamma E}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (8-16)$$

这就是著名的 Griffith 公式。此式表明断裂应力和裂纹尺寸的平方根成反比。若一脆性材料在受载前就已存在裂纹, 将会大大降低断裂强度。若将此公式与理论断裂强度比较 [式 (8-15)], 因为  $\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \approx 1$ , 即  $\sigma \approx \left(\frac{E\gamma}{c}\right)^{1/2}$  可见形式与理论断裂强度完全相同, 只是以  $c$  取代了  $a$ 。若  $c = 10^4 a$ , 实际断裂强度就只有理论值的 1/100。

Griffith 公式只适用于完全脆性的固体。在这之后, 当人们研究金属的脆性断裂时, 又重新修正了此公式。在金属的裂纹尖端, 当应力超过材料的屈服强度时, 就会发生塑性变形, 使应力松弛掉一部分, 并产生塑性区, 裂纹在塑性区内扩展, 要耗费塑性变形功  $\gamma_p$ ,  $\gamma_p$  大约为  $10^3 \gamma$ 。于是, 金属的断裂应力经 Orowan-Irwin 修正后, 变为

$$\sigma = \left( \frac{E(2\gamma + \gamma_p)}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (8-17)$$

注意到式 (8-16)、(8-17) 中,  $(2\gamma E)^{1/2}$  和  $(E(2\gamma + \gamma_p))^{1/2}$  均为材料的固有性能, 材料的这一性能称为断裂韧性, 以  $G_{Ic}$  表示。材料断裂韧性的另一种形式是  $K_{Ic}$ , 它和  $G_{Ic}$  有一定关系。我们可以  $G_{Ic}$  来理解断裂韧性的物理概念。

## 第十节 冷变形金属的回复阶段

冷变形金属在加热时先后经历了回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。在再结晶阶段, 从组织上看是以产生无畸变的新晶核, 然后在变形金属基体内长大, 形成大角度晶界的新晶粒为标志的; 从性能上看是以力学性能 (如强度、硬度) 和物理性能 (如电阻、储存变形能的释放) 产生急剧变化为标志的。在再结晶过程未进行之前, 一个相当宽的温度范围都属于回复阶段。

冷变形金属在内部储存了较高的弹性畸变能, 有高的位错密度 (退火态金属位错密度约为  $10^8/\text{cm}^2$ , 强烈冷变形之后可达  $10^{12}/\text{cm}^2$ ), 且位错缠结成胞不规则分布, 另外, 也伴随有大量的空位。弹性畸变能的减小是回复和再结晶的驱动力, 而晶粒长大则是力图使晶界界面能减小的结果。

### 一、回复阶段性能与组织的变化

在回复阶段, 观察到以下几种现象:

1) 宏观内应力经过低温加热 (一般在  $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ) 后大部分去除。而微观应力仍然残存。

2) 电阻率  $\Delta\rho/\rho$  降低。将 Cu、Ag、Al 线材预先在 90K 下变形, 发现在室温 (293K) 下导电性能就可逐渐恢复, 相对原始变形态来说, 电阻率可降低 30%, 而与此同时硬度和流变应力却觉察不出有什么变化。

3) 硬度和流变应力的变化随金属而异。像密排六方金属 Zn、Cd 在室温下就可绝大部分地去除冷变形产生的加工硬化; 而 Cu 与  $\alpha$ -黄铜则直到加热至 350℃, 其硬度没有明显的变化; Fe 在 350℃ 以上就可看到部分加工硬化的去除。

4) 显微组织至少在光学显微镜下看不出有任何变化, 在高温回复时, 在电镜下可看到晶粒内的胞状位错结构转变为亚晶。

## 二、回复动力学

在回复阶段, 对于那些能觉察到有部分加工硬化去除的金属, 就可研究温度与时间对硬化去除的影响。

以 Fe 为例, 在 0℃ 先经过 5% 预形变, 然后在不同温度下每隔一定时间, 测量其残留硬变硬化, 结果如图 8-32 所示。

图中纵坐标以残留应变硬化  $1-R$  表示。 $R$  为回复的部分。

$$1-R = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_m - \sigma_0} \quad (8-18)$$

式中,  $\sigma$  为回复退火后的流变应力,  $\sigma_0$  为完全退火后加工硬化能全部消除的流变应力,  $\sigma_m$  为退火前即冷变形态的流变应力。

从图中可看出, 回复的初始阶段去除硬化的程度较快, 时间增长后回复的程度就减弱了。而且, 预形变量越大, 起始的回复速率也越快。减小晶粒尺寸也使回复加快。以后我们会了解到回复的动力学曲线和再结晶动力学曲线是不同的。

由图 8-34 可知, 在每一恒定温度下, 回复的时间关系可表达为

$$1-R = b - a \ln t \quad (8-19)$$

但  $1-R$  按照一般的反应速率公式, 可写成以下形式

$$1-R = Ae^{-Q/RT} \quad (8-20)$$

式中,  $Q$  为激活能, 对不同的反应过程,  $Q$  有其特定的涵义。在不同温度下, 如以回复到相同程度作比较, 即在固定的  $1-R$  情况下, 各回复时间自然不同。合并式 (8-19) 和式 (8-20)

得

$$\ln t = \text{常数} + \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

作  $\ln t - \frac{1}{T}$ , 如为直线, 则由直线斜率可求得回复过程的激活能。实验表明, 对冷变形铁在回复时没有一固定的激活能, 回复程度不同, 有不同的激活能值。例如  $R=0.1$ ,  $Q=100\text{kJ/mol}$ ,  $R=0.6$ ,  $Q=200\text{kJ/mol}$ , 后一数值接近于铁和自扩散激活能。这说明对于铁的回复, 不能用一种单一的控制速率过程来描述。这样求出的激活能也没有多少意义。实际上, 冷变形程度,

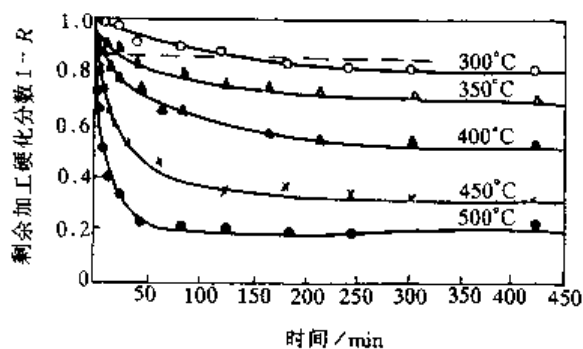


图 8-34 经拉伸变形的纯铁在不同温度下加热时, 屈服强度的回复动力学

回复程度, 回复的温度, 杂质原子 (比如区域精炼的和普通的纯铁), 金属的种类等许多因素都影响着回复的物理过程。

### 三、回复机制

回复现象十分复杂, 影响因素很多, 有些物理过程又是叠加在一起的, 虽然对一些典型金属的回复有过不少研究, 但作为一些共性的规律却不多。

原则上讲, 在回复过程中金属内部发生以下变化:

#### 1. 低温时

回复主要与点缺陷的迁移有关。冷变形时产生大量的点缺陷-空位与间隙原子, 它们的形成主要是藉多滑移后位错的交割, 在螺位错上带有刃型割阶运动产生的。点缺陷运动所需的热激活能较低, 因而可以在室温或  $0^{\circ}\text{C}$  以下就可以进行。较低温度时所测量的电阻率变化主要与点缺陷的运动有关。单个的点缺陷运动到界面处 (小角度界面或大角度界面) 会消失, 单个的空位也可以结合成空位对。

#### 2. 温度较高时

会发生位错运动和重新分布。滑移面上位错相遇时, 异号位错会消毁, 如两个为刃位错会形成空位或间隙原子, 位错密度也略有降低。

#### 3. 在高温回复 ( $\sim 0.3T_M$ ) 时

刃位错可获得足够的能量产生攀移。攀移产生了两个重要的后果: 第一, 使滑移面上不规则的位错重新分布, 刃位错垂直排列成墙, 这种分布可显著地降低位错的弹性畸变能, 因此我们可看到对应于此温度范围, 有较大的应变能释放。在晶粒内部被这种位错墙分割成许多小的完善的晶体, 这些小晶体称为亚晶, 亚晶之间为小角度界面, 它并不是一个纯倾侧亚晶界。对此现象的观察与研究, 最早是用 X 射线劳埃法如观察冷变形铝加热时的结构变化, 以后是 Fe-Si 合金通过腐蚀坑的显示, 判断回复前后位错分布的改变。为了解释这种现象, Cahn 称此过程为多边化, 并提出图

8-35 的位错模型。到 60 年代电镜已直接观察到高温回复时形成亚晶。所以亚晶和多边化实质上是同一过程。而用 X 射线劳埃法研究的分辨率很低, 例如单晶铝要在  $500^{\circ}\text{C}$  回复加热时才可清晰分辨出形

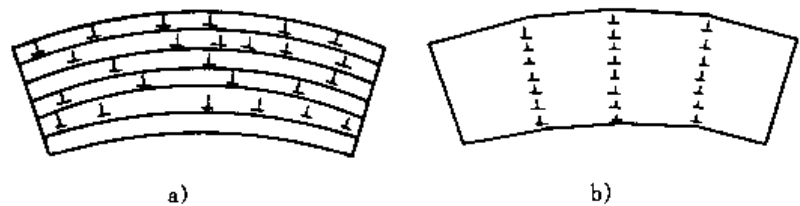


图 8-35 多边化前、后刃型位错的排列情况

a) 多边化前 b) 多边化后

成亚晶的分立的小斑点, 而电镜观察在  $200^{\circ}\text{C}$  回复时就可发现亚晶。因此, 在有些教科书中把多边化与亚晶作为并列的两个回复过程是值得商榷的。

电镜下观察到的亚晶和形变后产生的位错胞在形貌上是不同的。位错胞的边界由于位错的紊乱缠结, 界面宽而模糊又不规整, 晶内和边界的衬度差别也不很大, 而亚晶界界面很窄, 平直而明锐, 与晶内有大的反差, 亚晶的几何形状也多半是规则的。从流变应力和亚晶尺寸的关系看, 它和 Hall-Petch 关系式是一致的, 即  $\sigma \propto d^{-1/2}$ , 而位错胞的关系式, 多数试验结果为  $\sigma \propto d^{-1}$ 。从塑性和韧性看, 当形成亚晶后, 性能已有很大的改善。假如能获得这种组织结构, 预期有较好的综合力学性能。位错胞和亚晶书刊中统称为亚结构, 它们都属于小角度晶界, 且没有长程内应力。至于具体属于那种, 要根据条件辨别。

前面讲到, 位错攀移产生了两个重要后果, 除了形成亚晶外, 位错的攀移总是与吸收或放出大量空位有关, 而晶体内原子 (置换式) 的扩散是通过空位机制进行的。原子自扩散 (对纯金属) 的激活能 = 空位形成能 + 空位迁移能。因此, 位错的攀移和扩散过程, 在温度较高时, 两者是不可分割的, 且互为因果关系。

#### 4. 位错反应形成亚晶

亚晶除了可通过位错攀移直接形成外, 还可通过位错在重新分布后, 相互作用发生位错反应而形成。例如冷变形铁在高温回复时, 有两组  $\frac{1}{2}$   $[111]$  位错, 反应生成  $[100]$  位错

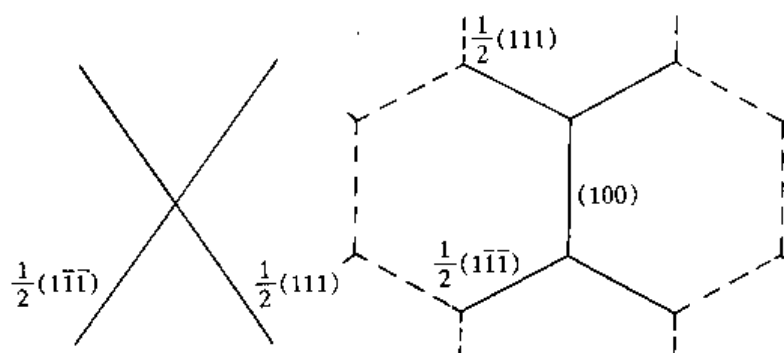
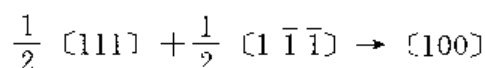


图 8-36 冷变形铁高温回复时通过位错反应形成亚晶



在电镜下构成六角形的位错网络, 这是一种小角度的晶界。见示意图 8-36。

## 第十一节 冷变形金属的再结晶

当加热温度更高时发生再结晶。在这以前变形金属的力学性能和物理性能都是逐渐变化的, 光镜下显微组织没有明显的变化, 但只要加热温度升高到某一确定值 (或者说是一个很窄的温度范围) 就可看到力学的和物理性能急剧变化, 加工硬化可以完全消除, 性能可以恢复到未变形前的退火状态。显微组织也发生了明显的改变, 由拉长的变形晶粒变为新的等轴晶粒。这就是再结晶现象。再结晶在实际生产中是很有意义的。当冷变形产生强烈的加工硬化, 使生产工艺 (如拉拔线材) 不能继续进行时, 中间必须进行再结晶退火; 另外, 它也是改变金属组织与性能的一种方法, 特别是对那些在固态下没有相变的金属材料, 在适当的场合下可以应用。

再结晶是一个先产生无畸变的晶核, 然后再在变形的金属基体中长大的过程, 其转变动力学也和固态中多数相变相似, 但是再结晶转变没有晶体结构和化学成分的变化。所以, 从本质上说再结晶不属于相变。

下面着重讨论再结晶过程, 影响因素以及生产上如何控制。

### 一、再结晶的形核

既然再结晶的转变驱动力是晶体的弹性畸变能, 可以预期晶核必然是产生在高畸变能区域, 倘若晶核本身是无畸变的, 且畸变能的降低足以弥补新晶核形成时所增加的界面能, 这会使系统的能量降低, 晶核就会进一步长大。人们早先按照这一思路, 运用液固转变或固态转变的经典理论来处理再结晶形核问题, 计算结果表明, 晶核的临界尺寸要比实际观测到的大得多。这并不是说明人们考虑问题的思路有什么错误, 而是经典的形核理论都是作均匀形核处理的, 再结晶核心实际上是“现成的”, 它已既存于畸变能较大的区域, 不需要原子逐个积累到超过某一临界尺寸。

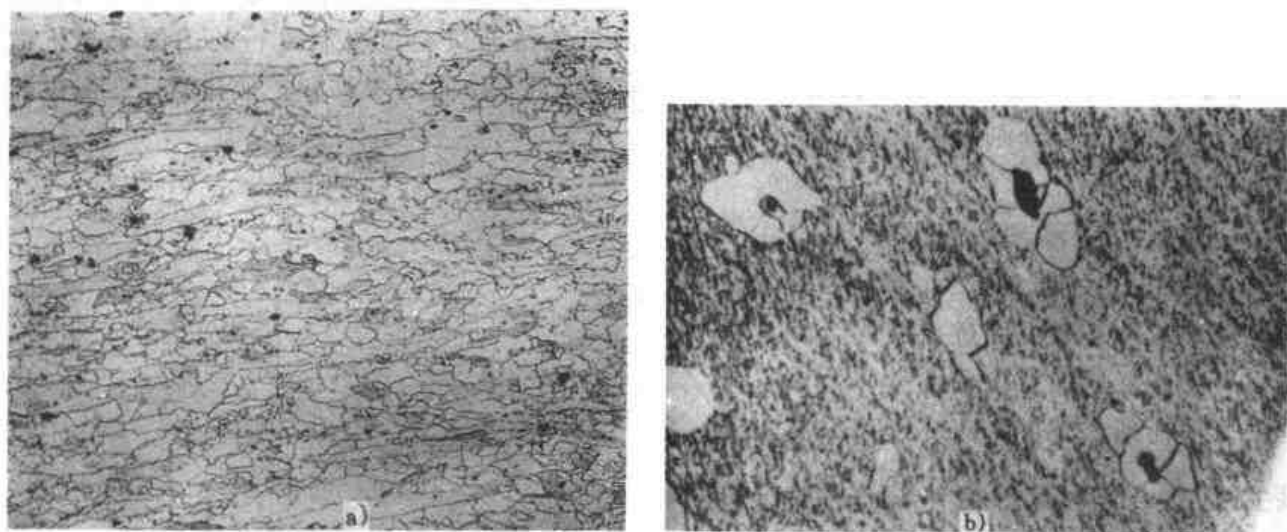


图 8-37 再结晶照片

a) 工业纯铁的再结晶 (再结晶核心优先产生于晶界) 100× b) 低碳钢的再结晶 (再结晶核心产生在 MnO 夹杂物上)

实验观察到的再结晶核心首先产生在大角度界面上如晶界, 相界面, 孪晶或滑移带界面上, 它也可能产生在晶粒内某些特定的位向差较大的亚晶上, 这种情况见照片图 8-37。对于再结晶核心产生在大角度的晶界上, 照 Beck 提出的模型, 也是变形的两个相邻晶粒内, 其位错胞的尺寸相差悬殊 (图 8-38), 晶核产生于位错胞尺寸大的晶粒一侧, 长入到有小位错胞晶粒内, 也就是伸向畸变能较高的区域以减小畸变能。

## 二、再结晶动力学

在一定变形量下, 将变形金属在不同温度下退火, 用金相法测定发生再结晶的体积分数随时间的变化, 得出图 8-39。图 8-39 表明再结晶的动力学与回复不同, 在每一固定

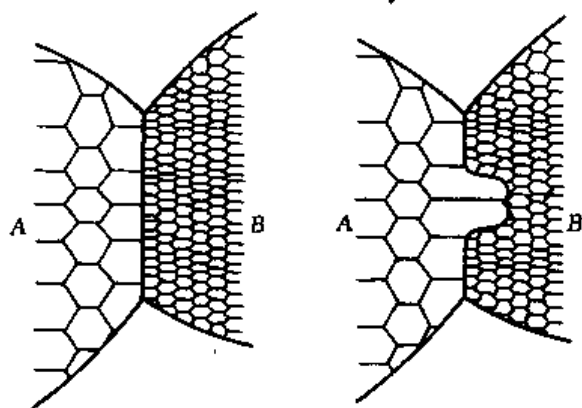


图 8-38 具有亚晶组织的晶间凸出形核示意图

温度下, 转变曲线形如 S, 发生再结晶需要一段孕育期, 退火温度越高孕育期越短, 开始再结晶时, 转变速率很低, 随着转变量的增加, 转变速率逐渐加快, 到转变量为 50% 时速率最快 (实际上在转变的中间范围为一曲线), 转变量再增加, 速率又减慢。退火温度越高, 转变曲线渐向左移, 即转变加速。图 8-39 是在变形量固定时获得的再结晶动力学曲线。如在恒定温度下, 变形量不同, 也可得到一组相似的转变动力学曲线如图 8-40 变形量增加使再结晶加速。

阿弗拉米提出, 再结晶的动力学曲线可用以下方程表示

$$x = 1 - \exp(-Bt^K) \quad (8-21)$$

式中  $B$  和  $K$  为常数。当再结晶是三维的,  $K$  在 3~4 之间; 当再结晶是二维的, 如薄板,  $K$  在 2~3 之间; 而如果再结晶是一维的, 如线材,  $K$  在 1~2 之间。

对公式 (8-21) 取双对数, 则有

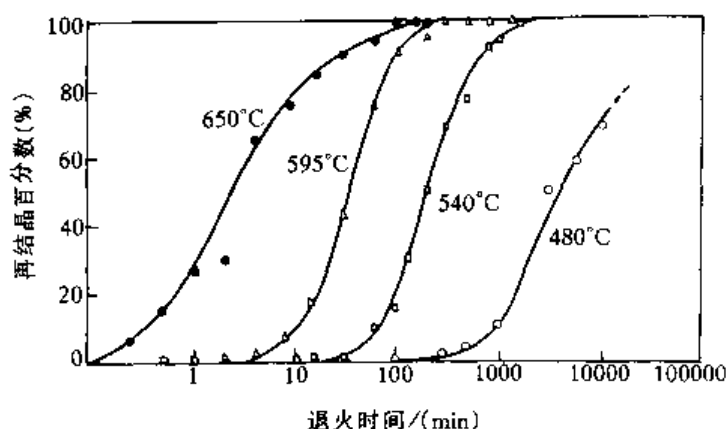


图 8-39 纯铁的再结晶

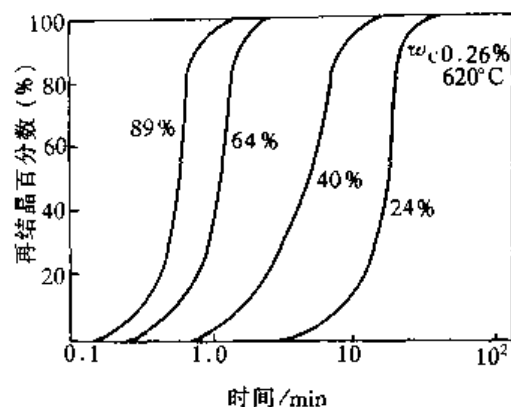


图 8-40 变形量对碳钢再结晶的影响

$$\lg \ln \frac{1}{1-x} = K \lg t + \lg B \quad (8-22)$$

作  $\lg \ln \frac{1}{1-x} - \lg t$  图, 直线的斜率即为  $K$  值, 试验表明在一定温度范围内,  $K$  值几乎不随温度而变。

因为再结晶速率  $v$  和反应速度的阿累尼乌斯公式有相同的形式, 即  $v = Ae^{-Q/RT}$ , 而再结晶速率和产生某一体积分数  $x$  所需的时间  $t$  成反比, 即  $v \propto \frac{1}{t}$ , 所以有

$$\frac{1}{t} = (\text{常数}) e^{-Q/RT} \quad (8-23)$$

作  $\ln t - \frac{1}{T}$  图, 直线的斜率为  $Q/R$ , 求得的  $Q$  即为再结晶激活能。作图时常以转变量为 50% 时作比较标准。照此方法求出的再结晶激活能是一常数, 它不像回复动力学中求出的激活能, 后者因为回复的温度不同, 回复的程度不同, 没有一个确定值 (除非像室温下就能绝大部分回复的金属 Zn, 测得的激活能相当于自扩散激活能。)。这样测出的激活能, 可以反映出一些影响再结晶过程的因素, 例如  $w_{Cu} = 99.999\%$ 、在 40% 拉伸变形后测得  $Q = 129.8 \text{ kJ/mol}$ , 而在 10% 拉伸变形时测得的  $Q = 146.55 \text{ kJ/mol}$ ; 对于区域精炼的铝测得的  $Q$  值为  $62.8 \text{ kJ/mol}$ , 而其中如加入  $x_{Cu} = 0.007\%$  就可使激活能提高到  $125.6 \text{ kJ/mol}$ 。

### 三、影响再结晶的因素

1) 在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量, 这通常为临界变形度。低于此变形度, 不能再结晶。

2) 变形度越小, 开始再结晶的温度就越高。这也意味着临界变形度随着退火温度的升高而减小。

3) 再结晶后的晶粒大小主要决定于变形程度。变形量越大, 再结晶后的晶粒越细。至于温度的影响, 如对刚完成再结晶而言, 温度的影响是很弱的, 因为温度升高时, 同时增加了形核率和生长速率, 这两者比值没有明显改变, 因而晶粒大小的变化也较小。温度只是加速了再结晶过程。假如再结晶过程已完成, 随后还有一个晶粒长大阶段, 很明显温度越高晶粒越粗。

这三个因素可综合地用图 8-41 说明。

4) 微量杂质元素就可明显地升高再结晶温度或推迟再结晶过程的进行, 这是在许多金属中像 Al、Cu、Pb、Fe 都被证实的现象。问题是一些微量元素究竟怎样影响再结晶的? 是影响再结晶的形核, 还是阻止其长大? 或者是两种影响兼而有之。当区域提纯的技术已很完善时, 这种影响就不难查明。例如, 在区域精炼的铅中加入极微量的 Sn、Ag 和 Au, 发现在  $10^6$  原子中只要有 1 个 Au 或 Ag 原子, 界面迁移的速度就可降低两个数量级 (图 8-42), 而生长的激活能从 20.9kJ/mol (纯 Pb) 增加到 125.61kJ/mol (加入 Ag 或 Au 后)。

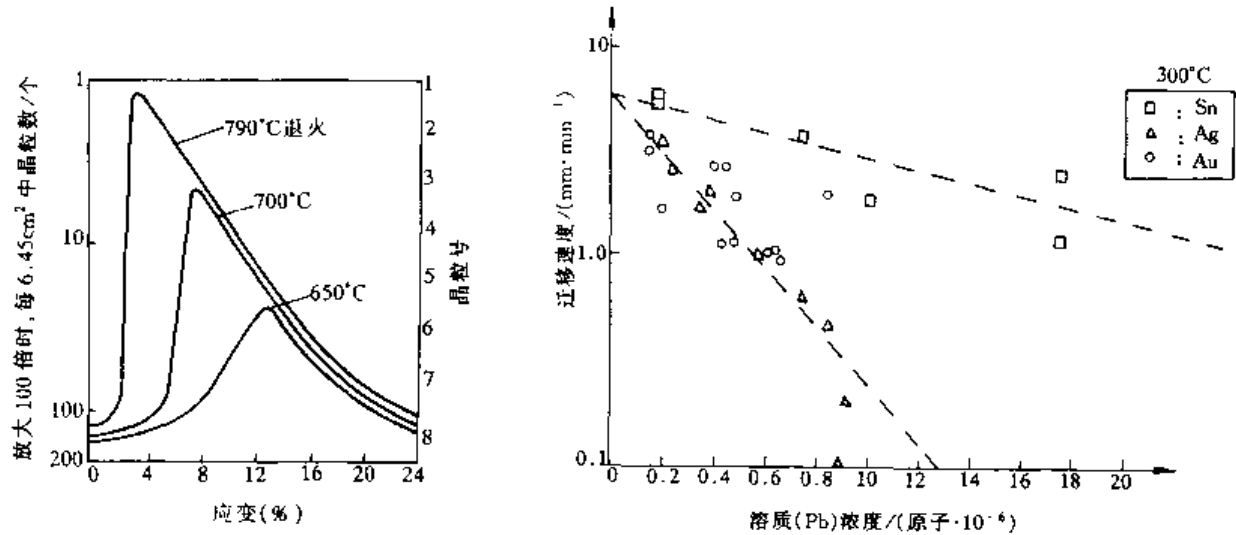


图 8-41 低碳钢 ( $w_C=0.06\%$ ), 应变及退火温度对再结晶后晶粒大小的影响

图 8-42 铅中溶质浓度对界面迁移速度的影响

5) 第二相的影响。定性地说, 有这种规律, 即当第二相尺寸较大 (一般  $>1\mu\text{m}$ ), 间距较宽时, 再结晶核心能在其表面产生。在钢中常可见到再结晶核心在夹杂物 MnO 或第二相粒状  $\text{Fe}_3\text{C}$  表面上产生。当第二相尺寸很小且又较密集时, 则会阻碍再结晶的进行, 在钢中常加入 Nb、V 或 Al, 形成  $\text{NbC}$ 、 $\text{V}_4\text{C}_3$ 、 $\text{AlN}$ , 这些化合物的尺寸很小, 一般都在 100nm 以下, 它们会抑制形核。

6) 原始晶粒越细, 或者退火时间增长, 都会降低再结晶温度。

由此可以看出, 变形金属的再结晶温度并不是恒定的, 而是受许多因素的影响。作为粗略的估计, 金属再结晶的温度与其熔点有以下关系:  $T_{\text{再}}=0.4T_{\text{熔}}$ , 这是以热力学温度计算的。表 8-4 给出各种金属的再结晶温度。

表 8-4 各种金属的再结晶温度

金属	熔点/°C	再结晶温度/°C	金属	熔点/°C	再结晶温度/°C	金属	熔点/°C	再结晶温度/°C	金属	熔点/°C	再结晶温度/°C
Sn	232	<室温	Al	660	150	Cu	1085	200	Mo	2610	900
Cb	321	<室温	Mg	650	200	Fe	1538	450	Ta	2996	1000
Pb	327	<室温	Ag	962	200	Pt	1759	450	W	3410	1200
Zn	420	<室温	Au	1064	200	Ni	1453	600			

四、再结晶后的晶粒长大

再结晶完成后晶粒长大有两种类型: 一种是随温度的升高或时间的增长而均匀地连续长大, 称之为正常长大; 另一种是不连续不均匀地长大, 称为反常长大, 也称为二次再结晶。

### 1. 晶粒的正常长大

再结晶完成后, 晶粒长大是一自发过程, 因为金属总是力图使其界面自由能量小。这是就整个系统而言, 晶粒长大的驱动力是降低其总界面能。若就个别晶粒长大的微观过程来说, 晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因。实际上晶粒长大时, 晶界总是向着曲率中心的方向移动。如图 8-43 所示。因为界面弯曲后, 必然会有一表面张力  $2\sigma/\gamma$  指向曲率中心, 力图使界面向曲率中心移动 (参看第四章第五节)。注意再结晶后晶粒的长大是界面向曲率中心移动, 而再结晶核心的长大界面是背向曲率中心移动 (如图 8-38), 因为后者长大的驱动力是减小畸变能。

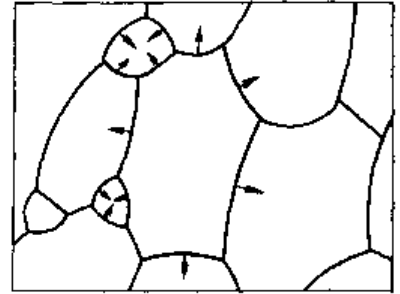


图 8-43 晶粒长大时晶界移动方向

减小表面能是晶粒长大的热力学条件, 满足这个条件只说明晶粒有长大的可能, 长大与否还需满足动力学条件, 这就是晶界的活动性。温度是影响晶界活动性的最主要因素。晶界的活动性  $B$  与晶界的扩散系数  $D$  有以下关系:  $B = D_b/RT$ , 而  $D_b = D_0 e^{-Q_b/RT}$ , 所以晶界移动速度因温度升高而急剧增大。生产上为了阻止金属在高温下晶粒的长大, 常加入一些合金元素, 形成颗粒很小的第二相钉扎住晶界, 阻碍晶界的移动。

**例题** 若第二相颗粒半径为  $r$ , 第二相体积分数为  $\varphi$ , 试证明与最大晶粒尺寸  $D$  应有以下关系:

$$D = \frac{4r}{3\varphi}$$

**解:** 第二相颗粒阻碍晶界迁移的作用如图 8-44 所示。设第二相颗粒为球状, 半径为  $r$ , 单位面积的晶界能为  $\gamma_b$ , 在晶界位置时降低晶界能为  $\pi r^2 \gamma_b$ , 如晶界向右迁移至图 8-44b 所示的位置, 可求得晶界沿迁移方向对颗粒的作用力为

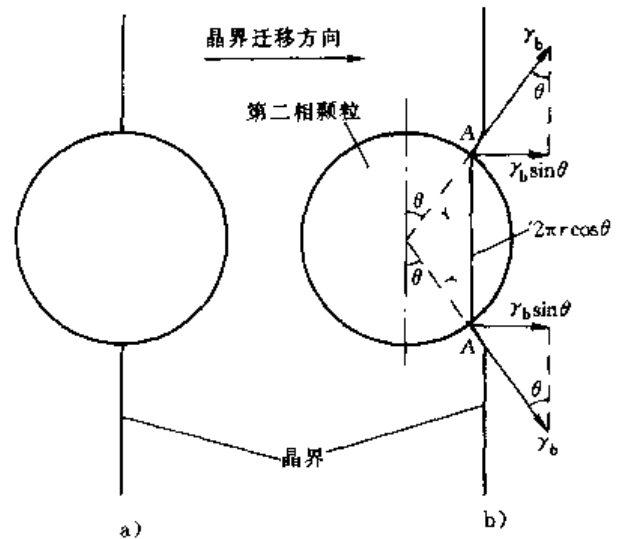


图 8-44 迁移中的晶界与第二相颗粒间的交互作用

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

式中,  $2\pi r \cos \theta$  为  $AA'$  处圆周长度。当然, 第二相颗粒对晶界迁移的阻力也等于  $F$ , 并于  $\theta = 45^\circ$  时达到最大, 即

$$F_{\max} = \pi r \gamma_b$$

以上是就一个第二相颗粒而言, 但在单位界面积上是有多个第二相颗粒存在的, 我们通常只已知第二相体积分数  $\varphi$ , 即只已知单位体积内含的第二相颗粒数  $N_v$ ,  $\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3 N_v$ 。

作图 8-45, 可知在  $[1 \times 1 \times 2r]$  体积内的颗粒必和单位界面面积  $[1 \times 1]$  相截, 故有  $N_v [1 \times 1 \times 2r] = N_s [1 \times 1]$  即

$$N_s = \frac{3\varphi}{2\pi r^2}$$

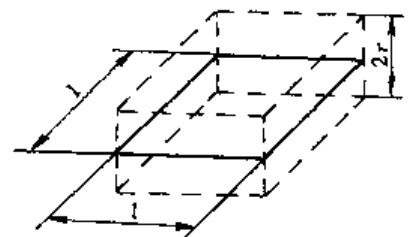


图 8-45 单位界面面积内包含的第二相颗粒数



所以单位面积晶界受到第二相颗粒的阻力为

$$F = N_s \pi r \gamma_b = \frac{3\varphi}{2\pi r^2} \pi r \gamma_b = \frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r}$$

由此可知, 当第二相颗粒越小, 体积分数越大时, 阻止晶粒长大的作用越强。因为晶粒长大的驱动力为  $2\gamma_b/D$

当  $\frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r} = \frac{2\gamma_b}{D}$  时, 晶粒即停止长大, 故有

$$D = \frac{4r}{3\varphi}$$

生产上加铝脱氧的镇静钢, 加 Nb、V、Ti 等可阻止奥氏体晶粒长大, 都是基于这个原理。

## 2. 二次再结晶

一般情况下, 再结晶完成后, 晶粒长大随温度的增加是连续变化的。但在一定条件下, 对某些金属会出现当温度升高到某一数值时, 晶粒会突然反常地长大, 温度再升高, 晶粒又趋于减小, 这种现象叫做二次再结晶。但是二次再结晶并不是靠重新产生新的晶核, 实际上只是在一次再结晶晶粒长大的过程中, 某些局部区域的晶粒产生了优先长大。

硅钢片 ( $w_s=3\%$ ) 冷轧变形程度为 50%, 轧制成 0.35mm 厚的薄板, 当在不同温度退火一小时, 其二次再结晶晶粒长大的情况如图 8-46 所示。图中实线表示原硅钢片含有少量 MnS, 再结晶完成后晶粒先是均匀长大, 而在 920℃ 左右, 发生晶粒突然长大, 个别晶粒可为晶粒平均尺寸的 50 倍。见照片 (图 8-47)。温度再升高晶粒又变细。图 8-46 曲线 1 表示在发生二次再结晶周围, 只有一次再结晶的晶粒随温度增加均匀长大的情形。曲线 2 表示不含 MnS 夹杂的高纯度的硅钢片, 其晶粒长大和温度的关系, 它没有明显的二次再结晶。

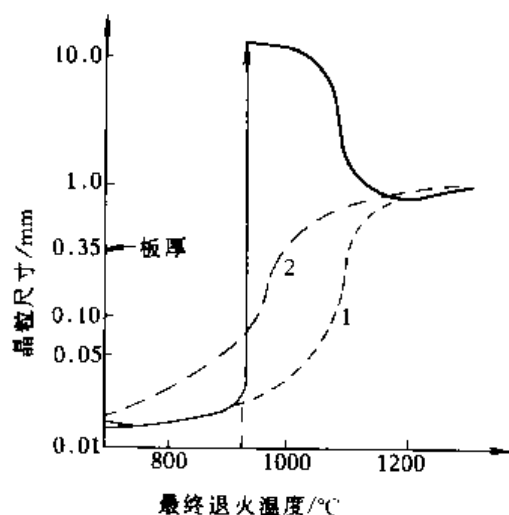


图 8-46 硅钢片退火 1h 后晶粒尺寸的变化

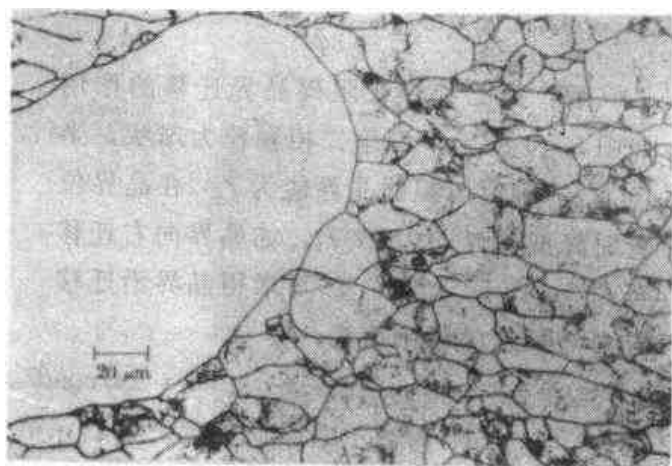


图 8-47 硅铁二次再结晶的反常晶粒

二次再结晶是怎样产生的呢? 主要是再结晶后晶粒长大过程中, 只有少数晶粒能优先长大, 而大多数晶粒不易长大。之所以出现这种现象是由于①冷变形造成了变形织构, 再结晶退火至一定温度时 (对硅钢片至少在 900℃ 以上) 又形成了再结晶织构, 当形成织构后, 各个晶粒的取向趋于一致, 晶粒间的位向差很小时, 晶界是不易移动的, 因为界面能是随位向差的增大而增大, 直至形成大角度晶界, 界面能才趋于一定值。因此, 形成强烈织构后晶粒是不易长大的; ②当加入少量杂质形成第二相 (如硅铁中的 MnS) 能强烈钉扎住晶界, 阻碍晶界的移动, 晶粒也不会长大。这两种因素结合薄板的生产条件, 又附加了不易长大的因素。

而当加热到高温,某些局部地区的 MnS 夹杂溶介,该处的晶粒便优先长大,吞并了周围的晶粒,这就形成了晶粒的反常长大。

二次再结晶对材料的力学性能肯定有不良的影响,但对硅钢片退火有意要形成二次再结晶,产生强的再结晶织构 (110) [001] (即高斯织构) 和大晶粒,很适宜制作变压器铁芯等软磁材料,这在上一章中已提到,实际上生产中并没有直接应用冷变形织构,而是应用的再结晶织构。

## 第十二节 金属的热变形、蠕变与超塑性

### 一、金属热变形过程以及对组织与性能的影响

金属在再结晶温度以上的加工变形叫热变形。金属的热变形可看成是两个过程的组合,即一方面它像冷加工那样发生晶粒的伸长与加工硬化,另一方面而又发生了回复和再结晶过程,又新形成了等轴晶粒与消除了加工硬化。这种回复和再结晶过程可以与变形同时产生,这时称为动态回复和再结晶。当变形温度很高,变形量大以及变形速度较低时都容易实现动态再结晶。回复和再结晶过程也可以在变形停歇之后或者冷却中产生,这时就叫做静态回复和再结晶。动态和静态再结晶就其物理过程和产生的组织结构来说,两者并没有什么本质上的不同或大的差别,其次,在实际生产过程中,这两种再结晶相互交错以致很难区分。所以我们只以是否完成了再结晶作为最后判别。

高温时热变形后的再结晶实际上是很快的,图 8-48 表示 51B60 钢 ( $w_C 0.6\%$ ,  $w_{Si} 0.8\%$ , 微量 B) 在 1200℃ 奥氏体化后在 920℃ 轧制,变形量 60%,于不同温度下停歇不同时间,随之淬火后,观察其再结晶进行情况,如在 900℃ 下停歇只需 1min 就可完成再结晶,虽然随着温度的降低,开始发生和完成再结晶的时间稍长些,但即使终轧温度降到临界温度  $A_{r3}$  以下如 800℃,再结晶完成的时间也只需 10min。一般终轧温度选在单相奥氏体区,温度要尽可能低些,以防止热轧后再结晶晶粒的长大。图 8-49 为  $w_C = 0.2\%$  低碳钢热轧前后组织变化的示意图。其临界点  $A_{r3}$  为 830℃,在 850℃ 终轧可获得细小的奥氏体等轴晶,这就保证了随后冷却时,其转变产物铁素体和珠光体也是细小的。

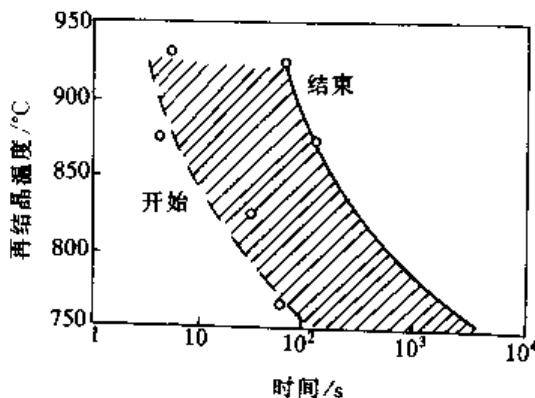


图 8-48 51B60 钢 1200℃ 奥氏体化后,在 920℃ 轧制变形后的再结晶温度-时间曲线

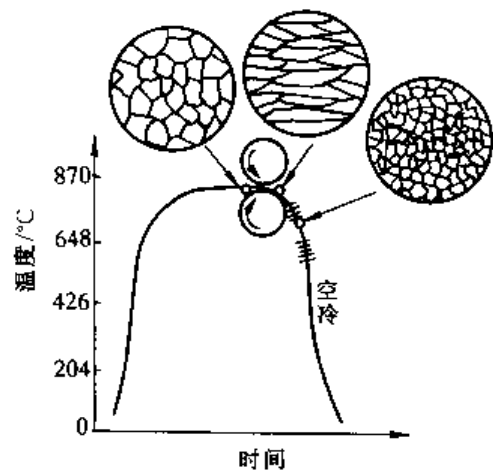


图 8-49 热轧时晶粒尺寸变化示意图

由于热变形时再结晶能很快完成, 所以热变形后没有加工硬化, 同时金属在高温时屈服强度低, 塑性好, 这就保证了各种热加工工艺能连续地顺利完成, 热变形后材料的性能是均匀的和各向同性的(当不含第二相或夹杂物时)。这是和冷变形相比的优点。生产上可以把大钢锭通过初轧机热轧成板坯, 大方坯和小方坯。轧制的板坯再进一步轧成中厚板和薄板。轧制成的矩形大方坯再接着轧成型钢和钢轨; 对于小方坯则轧成棒材圆钢, 无缝管等。

热变形除了使金属能生产出各种需要的板材、型材、管材和棒材等外, 从金属学角度看也改善了金属内部的组织与性能。由于热轧: ①使铸态下原始的粗大柱状晶和等轴晶破坏, 重新再结晶形成细小的等轴晶粒; ②减小了显微(枝晶)偏析; ③使铸锭内原有的内部气孔(未被氧化)和疏松, 能够焊合和更加紧密; ④控制好终轧温度和变形量, 可使金属获得细晶粒组织; ⑤在热变形时, 金属内的第二相或夹杂物有的可沿轧制方向来伸长, 虽然金属基体内的晶粒是发生了再结晶, 形成的等轴晶在性能上是各向同性的, 但是伸长的夹杂物或第二相却不能再结晶了。因此热变形金属当含有夹杂物或第二相时, 在力学性能上会有各向异性。顺着轧制方向取样可有较好的力学性能, 特别是塑性与韧性; 而在垂直于轧制方向取样, 可能力学性能较差。对板材力学性能上的检测, 都要同时在纵向与横向上取样, 考查两者在性能上的差别。各向异性是否严重, 取决于夹杂物的本性、数量及分布情况。

## 二、金属的蠕变

金属在室温下或者温度在低于  $0.3T_m$  时的变形, 主要是通过滑移和孪晶两种方式进行的, 而在温度高于  $0.3T_m$  会发生位错的攀移, 从而产生蠕变现象。所谓蠕变, 是指材料在高温下的变形不仅与应力有关, 而且和应力作用的时间有关。在恒定的温度与应力下, 金属发生蠕变的典型情况如图 8-50 所示。整个的蠕变过程可分为三个阶段。由蠕变速率  $\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)$  逐渐减慢的第一阶段到恒速蠕变的第二阶段, 在蠕变过程后期, 蠕变速率加快直至断裂, 是为蠕变第三阶段。随着温度与应力的增高, 蠕变第二阶段渐短, 金属的蠕变很快由第一阶段过渡到第三阶段, 使高温下服役的零件寿命大大减少。

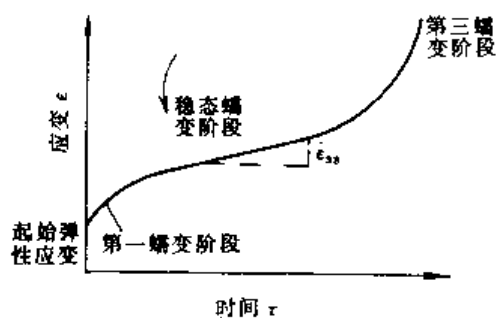


图 8-50 典型的蠕变曲线

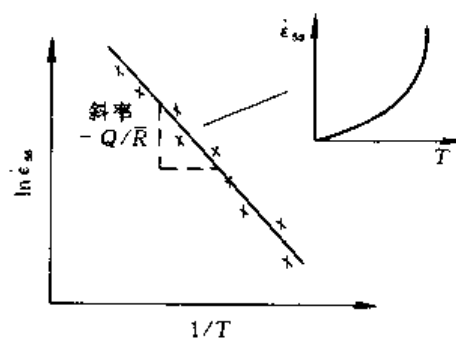


图 8-51 蠕变速率和温度的关系

因为在蠕变第二阶段蠕变速率最低且蠕变量易于推算, 故高温下工作的零件其设计寿命多规定在这一阶段。这一阶段的蠕变速率  $\dot{\epsilon}_{ss}$  和温度有着指数关系, 当作  $\ln \dot{\epsilon} - \frac{1}{T}$  图时, 可得出一直线, 其斜率为  $-Q/R$ , 见图 8-51。Q 为蠕变过程的激活能。分析许多金属蠕变第二阶段的激活能数据, 都证明这一数值与自扩散的激活能十分接近, 详见表 8-5。这说明控制蠕变速率的过程是由扩散过程所控制。蠕变现象可看作在应力作用下金属原子流的扩散。由于金属原

子的扩散机制是空位扩散，自扩散的激活能  $Q_D$  可看成是空位形成能  $Q_F$  和空位运动能  $Q_M$  两者之和，即  $Q_D = Q_F + Q_M$ 。在体心立方金属中，由于原子排列不够紧密，空位容易运动， $Q_M$  较小，所以体心立方和面心立方金属相比，蠕变激活能较低，蠕变速率较大，这都是已被实践证明了的正确结论。

表 8-5 蠕变激活能  $\Delta H_c$  和自扩散激活能  $Q_D$

	$\Delta H_c / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Q_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Al	140	138
Cu	196	194
$\alpha$ -Fe	305	291
$\gamma$ Fe	299	288
Mg	117	134
Zn	88	90

在蠕变第二阶段，一般认为是由位错滑移产生的加工硬化和由位错攀移产生的高温回复，这两个过程的速率相等，于是便形成了恒定的蠕变速率过程。位错攀移可以消除加工硬化，这是很明显的，比如，当位错滑动遇到障碍而阻塞时，位错可藉热激活产生攀移而避开障碍，它与螺位错的交滑移可以消除加工硬化有些类似，但前者只能在温度较高时 ( $T > 0.3T_m$ ) 才能发生。由位错攀移引起蠕变的机制叫做位错蠕变。由

实验测定的蠕变激活能和电镜直接观察到的亚晶形成都验证了这一观点。

### 三、金属的超塑性

现已发现许多合金在一定条件下如：①晶粒的尺寸很细，约在  $10\mu\text{m}$  以下，最好在  $5\mu\text{m}$  以下；②变形的温度在  $0.5 \sim 0.65T_m$ ；③变形的速率在  $10^{-2} \sim 10^{-1}/\text{s}$  范围，金属可实现超塑性变形，伸长率可达 1000% 左右。当金属具有超塑性时，就可使形状复杂不易加工的零件，在一次或很少的几次模腔中可精密成型。

金属之所以能显示超塑性，是因为流变应力和应变速率  $\dot{\epsilon}$  有以下关系，在一定温度下

$$\sigma = k\dot{\epsilon}^m \quad (8-24)$$

式中， $m$  称为应变速率敏感系数。在室温下，对一般的金属材料， $m$  值很小在  $0.01 \sim 0.04$  范围，如温度较高，晶粒又很细时， $m$  值就可较高，要使金属有超塑性  $m$  值至少在  $0.3$  以上，一般约在  $0.5$  左右。 $m$  值较大时，表示应力对应变速率敏感。当试样发生颈缩，颈缩处的应变速率较均匀变形的截面处要高约两个数量级。所以一旦在某处发生颈缩，由于应变速率的升高，那里的流变应力就急剧升高。这也是加工硬化的一种方式，即抑制了颈缩的发展，变形就传播到试样的其它部位。这样，试样就一直均匀变形下去直至断裂，没有颈缩。

$m$  值可由以下方法求得，作  $\lg\sigma - \lg\dot{\epsilon}$  图

$$m = \left( \frac{d\lg\sigma}{d\lg\dot{\epsilon}} \right)_{\sigma} \approx \frac{\Delta\lg\sigma}{\Delta\lg\dot{\epsilon}} = \frac{\lg\sigma_2 - \lg\sigma_1}{\lg\dot{\epsilon}_2 - \lg\dot{\epsilon}_1} = \frac{\lg\sigma_2/\sigma_1}{\lg\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1}$$

关于超塑性变形的本质，现在多数的观点是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，细晶粒和高温是实现这一变形的必要条件。对超塑性变形金属的组织观察证明：①虽然断裂时的延伸率很大，但晶粒并没有拉长，还是细小的等轴晶，不过由于在高温和应变速率很低的情况下，晶粒稍有长大；②晶粒内既无位错胞也无亚晶，位错密度也无明显变化；③在预先表面抛光的试样上作一划痕，超塑性变形后，看到晶界附近有位移并有晶粒转动的现象。当只发生晶粒间界的相对滑动，而晶粒转动只是协调晶内变形时，这种晶界的变形就表现为粘滞性流动，在晶粒很细时，晶界的粘性流动可产生很大的变形，这时超塑性的变形和玻璃的加工变形很相似。

很多金属材料在一定条件下都可显示超塑性，但在生产上有应用价值的并不多。例如高碳钢也能显示超塑性，但没有多少经济效益，甚至得不偿失。只有那些材料本身就很难热变

形,零件的形状很复杂,且有重要用途,才可预期超塑性获得应用。例如钛合金 Ti-6Al-4V,于 850℃ 在两相区  $\alpha+\beta$  超塑性成型,制造飞机的一些组件,如蜂窝板结构,可大幅度降低部件的造价与重量。现又在 Ti-6Al-4V 的基础上添加 Fe (Co, Ni) 等稳定  $\beta$  相元素,可使变形温度降低,且能提高室温下的强度与塑性。

下面推荐几个重要的超塑性合金成分与性能,见表 8-6。

表 8-6 几种超塑性合金的性能

合 金	变形温度	应变速率	$m$	相对伸长
Ti-6Al-4V	840~870℃	$10^{-4} \sim 10^{-1}/s$	0.75	750%~1170%
Zn-23Al	250℃	$10^{-3}/s$	0.70	1500%~2000%
Al-6Cu-0.5Zr	450℃		0.30	1000%
Ni-39Cr-10Fe-1Al-1.7Ti	1000℃		0.50	960%

### 第十三节 陶瓷晶体的变形

无论是共价晶体陶瓷 (SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、金刚石) 还是离子晶体型 (MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 陶瓷都是难以变形的,这首先是由它们结合键的本性决定的。对于共价键,由于键的方向性和饱和性,只有少数几个原子的电子参与键合,像金刚石只有 4 个碳原子以一定的方向键合,其键长和键角都不能改变,当位错运动穿过晶体时,必须破坏这种强的局部键。因此,位错在共价晶体中运动有很高的点阵阻力,亦即派-纳力。金属晶体则不同,大量的自由电子与金属离子的结合,使位错运动时不会破坏金属键。依照公式 (8-3),派-纳力和位错宽度成指数关系,位错宽度愈大,派-纳力愈小,共价键结合的晶体,位错宽度只  $1-2b$ ,而金属键结合的晶体,位错宽度为  $5-10b$  左右。所以结合键的本性决定了金属固有特性是软的,而共价晶体的固有特性是硬的。对于离子晶体,离子键本身虽然没有方向性与饱和性,但位错的运动却使得变形有方向性,当位错沿水平方向运动时,将受到同类离子的巨大斥力,而沿 45° 方向运动时变形就容易些。离子晶体的派-纳力介于共价晶体和金属晶体之间。离子键结合的单晶体还是有一定塑性的,实验中也常用 NaCl 型的晶体观察位错的运动。

陶瓷晶体的变形除与结合键的本性有关外,还与晶体的滑移系少、位错的柏氏矢量大有关,特别是在多晶体变形时要求有较多的独立滑移系,更难以实现。例如,NaCl 型晶体 (MgO, CaO, NiO 等),虽属面心立方点阵,滑移只能在  $\{110\}$  的  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向,这种晶体的滑移系只有 6 个,而一般的而心立方金属滑移系为  $\{111\} \langle 110 \rangle$ ,有 12 个。从图 8-52 中可看出滑移矢量  $b = \frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2}}{2}(2R+2r)$ ,如以具体 NiO 中 Ni 和 O 离子半径代入,  $b=0.3\text{nm}$ ,而金属镍的柏氏矢量  $b=0.25\text{nm}$ ,可知最短的滑移矢量,滑移的阻力也最小。在多晶体变形中对滑移系有更高

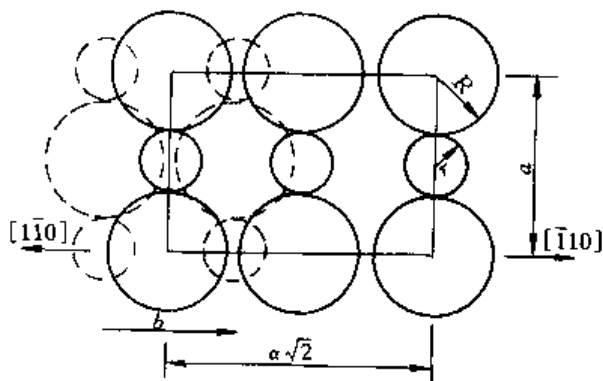


图 8-52 NaCl 型晶体的滑移矢量

的要求,它要求变形时每个晶粒都能自由改变其形状,以调整相邻晶粒之间的变形而不会在晶粒间形成空隙或裂缝,为了满足变形协调,必须要有5个独立的滑移系。而NaCl晶体就单晶而言,它有6个滑移系,而在多晶中它只有两个独立的滑移系,所以,像MgO在单晶中可表现一定的塑性,而在多晶体中几乎所有的离子晶体都是脆性的。

陶瓷晶体的屈服强度一般在 $E/30$ ,而金属只有 $E/10^3$ 。但是,陶瓷晶体的理论屈服强度虽然很高,实际的抗拉强度或断裂强度却很低。图8-53表示烧结紧密的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多晶体在拉伸和压缩时的应力-应变曲线。可知拉伸时在280MPa应力下就脆性断裂,其抗拉强度等于断裂强度,压缩时断裂强度高一些。这就产生了两个问题:①为什么陶瓷的实际抗拉强度远低于理论的屈服强度?②为什么金属的抗拉强度和抗压强度,一般情况下是相等的,而陶瓷的压缩强度总是高于抗拉强度,而且约高一个数量级,这是由于陶瓷粉末烧结时难以避免的显微空隙,冷却或热循环时热应力产生的显微裂纹,腐蚀所造成的表面裂纹,使得陶瓷晶体和金属不同,它像玻璃一样先天就具有微裂纹,这微裂纹的长度至少和陶瓷晶粒是同一量级。在裂纹尖端,犹如很尖锐的缺口会产生严重的应力集中,如照弹性力学估算,当裂纹长度为 $c$ ,裂纹尖端的曲率半径为 $\rho$ ,在名义应力 $\sigma$ 的作用下,裂尖的最大应力

$$\sigma_{\max} = 2\sigma \left( \frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (8-25)$$

如取裂尖的曲率半径等于或稍大于点阵常数,设 $\rho = 0.5\text{nm}$ ,而裂纹长度 $c = 50\mu\text{m} = 5 \times 10^4\text{nm}$ 可知裂尖的最大应力已可达到理论断裂强度或理论屈服强度

(因为陶瓷晶体如上所述,可动位错很少,位错运动又很困难,所以一达到屈服强度就断裂了)。依照上公式,设裂纹尖端的最大应力等于理论屈服强度,即可反过来求出断裂时的名义应力,它和实验得出抗拉强度是很接近的。

至于陶瓷的压缩强度一般约为抗拉强度的15倍。这是因为在拉伸时当裂纹一达到临界尺寸就失稳扩展立即断裂,而压缩时裂纹或者闭合或者呈稳态地缓慢扩展,并转向平行于压缩轴。在拉伸时,陶瓷的抗拉强度是由晶体中的最大裂纹尺寸决定的,而压缩时则是由裂纹的平均尺寸决定的。

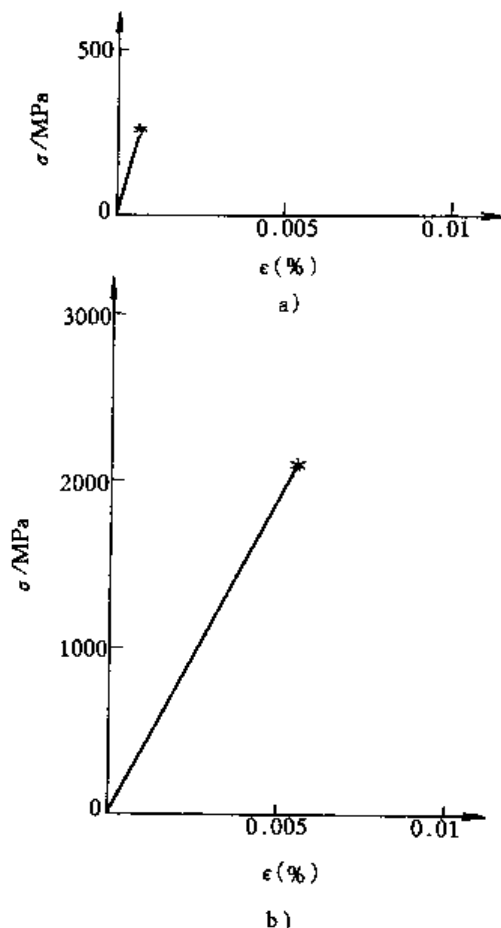


图 8-53  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的应力-应变曲线

a) 拉伸断裂应力 280MPa

b) 压缩断裂应力 2100MPa

## 第十四节 高分子材料（聚合物）的变形

### 一、热塑性塑料的变形

对玻璃,在 $T_g$ 以下只发生弹性变形,在 $T_g$ 以上就产生粘滞性流动。对于热塑性塑料,假

如是简单结构, 且为 100% 的无定形态, 其变形情况和玻璃相似。另一种极端情况, 假如得到结晶程度近于 100% 的塑料, 那么其变形特性和金属相似。对一般的商业用塑料, 由于结晶度和交联程度的不同, 其变形特性随温度的变化, 一般可用图 8-54 表示。在  $T_g$  以下塑料是刚硬的, 但只要温度略超过  $T_g$ , 由于分子键的破坏, 塑料分子的变形呈粘弹性, 即由弹性变形分量和粘性流动两部分组成。当外力去除时, 塑料可逐渐缓慢地恢复到原来形状, 在这段温度范围内其弹性模量也是受温度和时间两个因素的共同影响。在塑料变形中粘弹性变形也叫皮革状。聚乙烯在室温下的变形就呈皮革状。当温度再高些, 塑料的变形就呈橡胶态, 可发生很大的变形, 而在外力去除后, 可立即弹性回复原状。需要注意的是, 塑料的粘弹性和橡胶态都是弹性变形, 其变形量可以很大, 和应力也无线性关系, 这是和金属弹性变形不同的地方。而粘弹性和橡胶态主要的差别只是弹性回复快慢不同。当温度再继续升高, 接近熔点, 塑料就像液体一样粘性流动了。

热塑性塑料冷变形时在性能与机制上都有些与金属不同的特点。所谓冷变形, 对无定形塑料大约在低于其  $T_g$  以下 50℃ 左右, 而对结晶态的塑料即指在熔点以下。塑料开始冷变形时, 当变形量很小, 也为弹性变形, 变形量更大就开始屈服。但塑料的屈服点难以测定, 一般以应力-应变曲线上的最大点作为屈服强度 (图 8-55)。而对应此屈服强度的应变值一般在 5%~10%, 比金属屈服点的变形量大得多。过了屈服点之后, 材料开始在局部地区 (如应力集中处) 出现颈缩, 好像塑性好的金属材料一样, 但金属材料一出现颈缩 (对应于抗拉强度) 离断裂已为期不远了。而塑料出现颈缩后, 再继续变形, 其变形不是集中在原颈缩处, 使得该处愈拉愈细, 而是颈缩区扩大, 不断沿着试样长度方向延伸, 直到整个试样的截面尺寸都均匀减小。在这一段变形过程中应力几乎不变, 而变形量因材料、温度和变形速率而异, 最大可达 200%~300%。当颈缩消失即整个试样都均匀变细之后, 再继续变形, 应力急剧升高, 最后断裂。

在开始出现颈缩后, 继续变形时颈缩沿着整个试样扩大, 这说明原颈缩处出现加工硬化, 最初人们以为是变形时消耗的能量, 使周围地区局部加热, 但以后的实验证明, 即使在很低的应变速率试验条件下, 热量能充分地散出, 也会出现这种现象。塑料变形为什么会有加工硬化? 金属的加工硬化, 电镜已经证明, 这是位错的增殖, 和位错的交互作用使得位错难以运动的结果。X 射线证明, 塑料中的大分子无论是呈无定形态还是呈结晶态, 随着变形程度的增加, 都逐渐发生了沿外力方向的定向排列, 由于键的方向性 (主要是共价键), 在产生定向排列之后, 引起了应变硬化。对于容易结晶的玻璃化温度较低的塑料, 如聚乙烯、聚丙烯和尼龙在室温下拉伸, 就可在不同程度上出现颈缩的稳定发展。而对于不易结晶的玻璃化温度较高的塑料, 如聚苯乙烯、聚碳酸酯等, 在室温下呈玻璃态, 拉伸时的应力-应变曲线如图 8-53b 所示。开始变形时就不是均匀的而是局集的, 形成一种叫做银纹 (Crazing)。它初看上去好像微小的裂纹, 厚度约在 100nm 左右, 而横向长度约有几个微米。银纹在肉眼下就可看见,

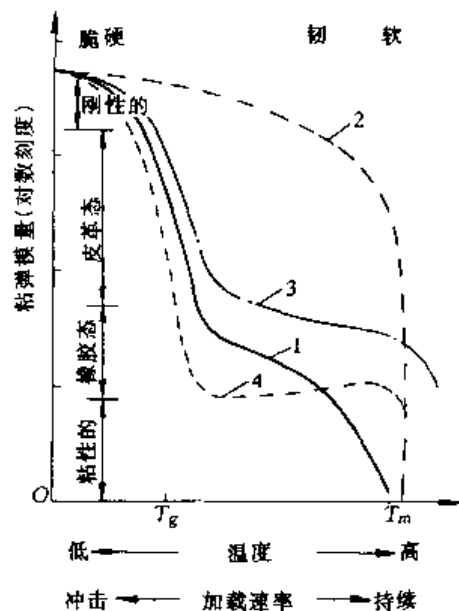


图 8-54 粘弹模量与结构的关系

1—无定形线型聚合物 2—晶态聚合物  
3—交联聚合物 4—弹性体 (橡胶)

因为该处有明显的体积膨胀,可发生光的反射与散射,它通常起源于试样表面并和拉伸轴垂直。实际上银纹只是一些空穴状的区域,它并不是裂纹而只是裂纹将要萌生的早期阶段,在随后的变形过程中,正是这些空穴区域逐渐演变为裂纹的。产生银纹的应力一般只有材料屈服强度的一半左右。银纹只在水静张力的情况下出现,在多向应力为压应力时不易形成银纹。

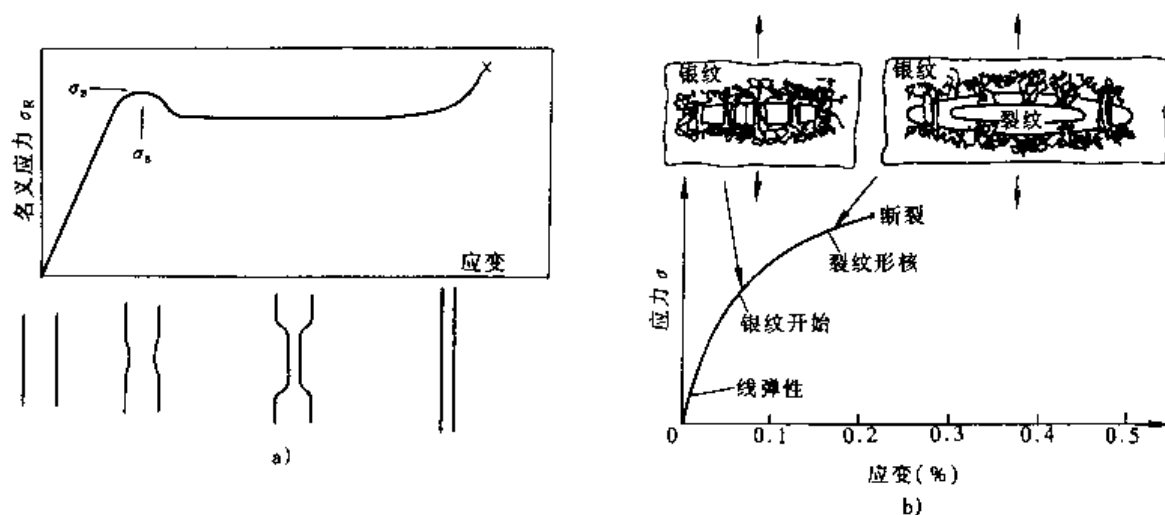


图 8-55 热塑性塑料的应力-应变行为

a) 易结晶,  $T_g$  低的塑料 b) 无定形,  $T_g$  高的塑料

## 二、热固性塑料的变形

热固性塑料因为是刚硬的三维网络结构,分子不易运动,所以在通常拉伸试验时,它们表现出像脆性金属一样的变形特性。但是,在压应力下它们仍能发生大量的塑性变形。图 8-54 为环氧树脂在室温下单向拉伸和压缩时的应力-应变曲线。环氧树脂的玻璃化温度  $T_g$  为  $100^\circ\text{C}$ ,这种交联作用很强的聚合物,

在室温下因呈刚硬的玻璃态,拉伸时好像典型的脆性材料,而压缩时则容易剪切屈服,并有大量的变形。值得注意的是,在屈服之后有“应变软化”现象。应变软化具体表现为在屈服之后真应力下降,这并不是因为产生了颈缩,在压应力作用下是不发生颈缩的。因此,这是材料本身固有的软化特性。现发现环氧树脂剪切屈服的过程是均匀的,试样经受均匀变形而没有任何局集化的迹象。这和其他玻璃态聚合物有些不同,某些塑料产生剪切带,变形主要集中在剪切带内。例如聚苯乙烯在平面应变压缩下,用有偏光装置的显微镜可清楚地看到,剪切带随着变形量的加大而增多,由于剪切带的形成产生应变软化,这是一般情况,容易理解。因为一旦在此小局域开始剪切屈服,由于较周围未变形的区域有较低的流变应力,变形可在此剪切带内一直继续下去,当然也有新的剪切带不断产生。而环氧的应变软化则有许多理论去解释它,因其变形是均匀的,在这里就不再深入讨论了。

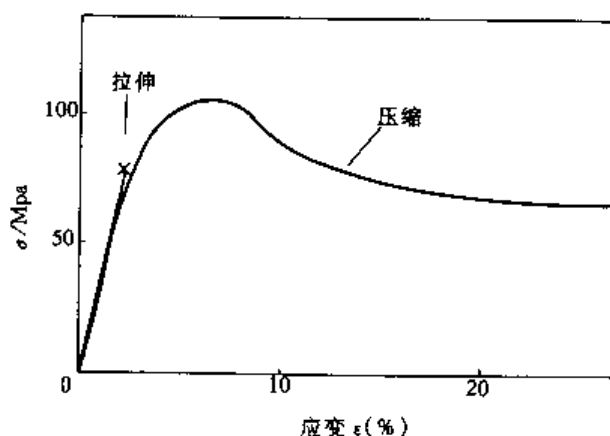


图 8-56 环氧树脂在室温下拉伸和压缩时的应力-应变曲线

集化的迹象。这和其他玻璃态聚合物有些不同,某些塑料产生剪切带,变形主要集中在剪切带内。例如聚苯乙烯在平面应变压缩下,用有偏光装置的显微镜可清楚地看到,剪切带随着变形量的加大而增多,由于剪切带的形成产生应变软化,这是一般情况,容易理解。因为一旦在此小局域开始剪切屈服,由于较周围未变形的区域有较低的流变应力,变形可在此剪切带内一直继续下去,当然也有新的剪切带不断产生。而环氧的应变软化则有许多理论去解释它,因其变形是均匀的,在这里就不再深入讨论了。



## 习 题

1. 合金元素和热处理对金属材料的弹性模量影响不大, 却对材料的强度影响很大, 试讨论这一差别的原因。
2. 孪晶和滑移的变形机制有什么不同?
3. 比较面心立方金属 Al 的 (111) 和 (110) 面密度和晶面间距, 试问滑移究竟发生在哪一个面上?
4. 在理想单晶体中, 面心立方金属的临界切应力约在 0.35~0.70MPa 范围, 而体心立方金属其临界切应力在 35~70MPa, 即约比前者高两个数量级, 这意味着一般情况下体心立方金属的强度较高。试解释这一现象。
5. 钛和锌同为密排六方金属, 但锌的临界切应力  $\tau_c$  很低,  $\tau_c$  在  $18 \sim 77 \times 10^{-2}$  MPa 之间, 而钛  $\tau_c$  很高在 14MPa 左右, 生产应用中也证明钛不仅强度高塑性也好, 试分析其原因 ( $Zn c/a=1.856$ ,  $Ti c/a=1.587$ )
6. 面心立方金属中, 若 (111) 面上运动的柏氏向量为  $b = \frac{a}{2} [110]$  的螺位错受阻时, 能否通过交滑移转到以下各晶面:  
(1)  $(1\bar{1}1)$  (2)  $(11\bar{1})$  (3)  $(\bar{1}11)$  试给予解释。
7. 密排六方金属 Mg 能否交滑移  $\left\{ \frac{c}{a} = 1.624 \right\}$ ? 若能, 可产生几种交滑移?
8. 对铁单晶, 当拉力轴沿  $[110]$  方向, 问施加应力为 50MPa 时, 在 (101) 面上的  $[11\bar{1}]$  方向分切应力是多少? 如  $\tau_c = 31.1$  MPa, 需加多大的拉应力?
9. 将 10mm×60mm 的钢板冷轧成 1mm×60mm 规格, 并要求  $\sigma_s = 415$  MPa, 伸长率  $\delta = 5\%$ , 试利用图 8-27, 拟订一冷轧工艺规程。
10. 表 8-7 给出退火温度对冷变形的铜-锌合金 ( $w_{Zn} = 12.5\%$ ) 的性能变化, 试确定黄铜的回复、再结晶和晶粒长大的开始温度。

表 8-7

退火温度 /°C	晶粒大小 /mm	抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	电导率/ $10^6(\Omega \cdot m)^{-1}$	退火温度 /°C	晶粒大小 /mm	抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	电导率/ $10^6(\Omega \cdot m)^{-1}$
25	0.100	550	5	16	350	0.008	380	30	21
100	0.100	550	5	16	400	0.012	330	40	21
150	0.100	550	5	17	500	0.018	275	48	21
200	0.100	550	5	19	600	0.025	270	48	22
250	0.100	550	5	20	700	0.050	260	47	22
300	0.005	515	9	20					

11. 已知  $w_{Zn} = 30\%$  的黄铜在 400°C 恒温下, 完成再结晶需要 1h, 而在 390°C 完成再结晶需要 2h, 试计算  
①再结晶的激活能是多少? ②在 420°C 恒温下完成再结晶要多少时间?

## 参 考 文 献

- 1 胡庚祥, 钱苗根主编. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 Verhoeven J D. Fundamentals of physical Metallurgy. New York: John Wiley & sons Inc, 1975
- 3 Cottrell Alan. An Introduction to Metallurgy. 2nd Ed, London: Edward Arnold Ltd, 1975
- 4 Cottrell A H. The Mechanical properties of Matter. New York: John Wiley & sons Inc, 1964
- 5 Honeycombe R. W. K. The plastic Deformation of Metals 2nd Ed. London: Edward Arnold, 1984
- 6 石德珂. 位错与材料强度. 西安: 西安交大出版社, 1988
- 7 Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials vol2. London: Oxford Pergamon, 1986
- 8 Young R J. Introduction to polymers. London: Chapman and Hall Ltd, 1981

## 第九章 固体材料的电子结构与物理性能

### 第一节 固体的能带理论

#### 一、能带的形成

对单个原子，电子是处在不同的分立能级上。例如，一个原子有一个 2s 能级，3 个 2p 能级，5 个 3d 能级。每个能级上可容许有两个自旋方向相反的电子。但当大量原子组成晶体后，各个原子的能级会因电子云的重叠产生分裂现象。理论计算表明：在由  $N$  个原子组成的晶体中，每个原子的一个能级将分裂成  $N$  个，每个能级上的电子数不变。这样，对  $N$  个原子组成晶体之后，2s 态上就有  $2N$  个电子，2p 态上有  $6N$  个电子，等等。能级分裂后，其最高和最低能级之间的能量差只有几十个 eV，组成晶体的原子数对它影响不大。但是实际晶体，即使小到体积只  $1\text{mm}^3$ ，所包含的原子数也有  $N=10^{19}$  左右，当分裂成的  $10^{19}$  个能级只分布在几十个 eV 的范围内时，每一能级的间隔是如此之小，以至我们只能把电子的能量或能级看成是连续变化的，这就形成了能带。因此，对固体而言，主要讨论的就是能带而不是能级，相应地就是 1s 能带 2s 能带，2p 能带等。在这些能带之间，存在着一些无电子能级的能量区域，称为禁带。能级变成能带的示意图见图 9-1。

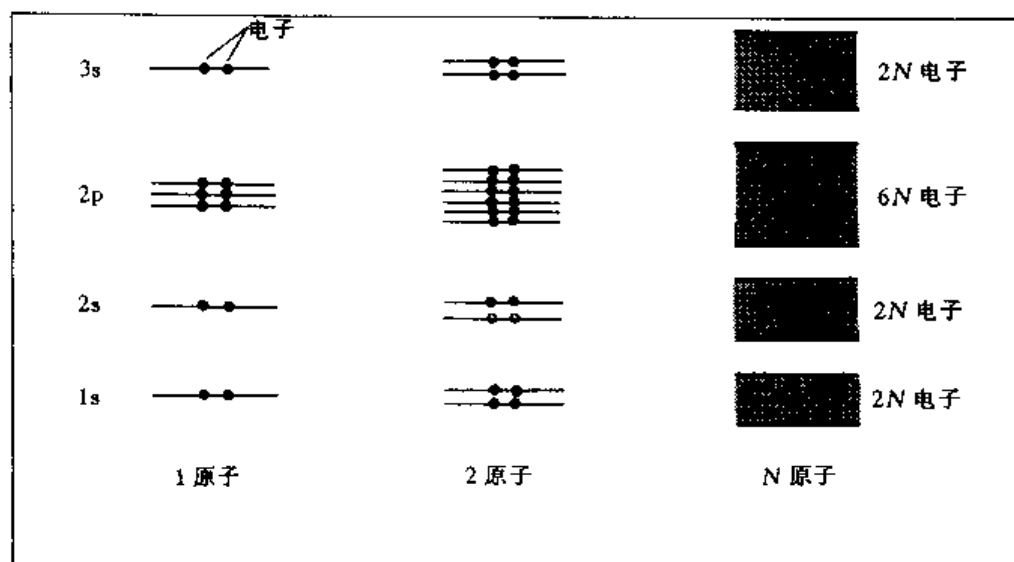


图 9-1 能带的形成

#### 二、金属的能带结构与导电性

对于碱金属，位于周期表 I A 族，其外层都有一个价电子。例如，锂中为 2s 电子，钠中为 3s 电子，钾中为 4s 电子，铷和铯则分别为 5s 和 6s 电子。这些作为单个碱金属原子的 s 能级，在形成固体时将分裂成很宽的能带，而且电子是半充满的。图 9-2a 表示 Na 的能带结构。图中阴影区为电子完全填满能级的部分。在 3s 能带上只有一半能级是被电子占据的，这一部

分能带称价带（也称满带）。而  $3s$  能带的上半部所有能级是空着的，没有电子，这一部分能带叫做导带。在外加电场下，电子可由价带跃迁到导带，这就形成了电流，也是导电性的由来。因此，只有那些电子未填满能带的材料才有导电性。

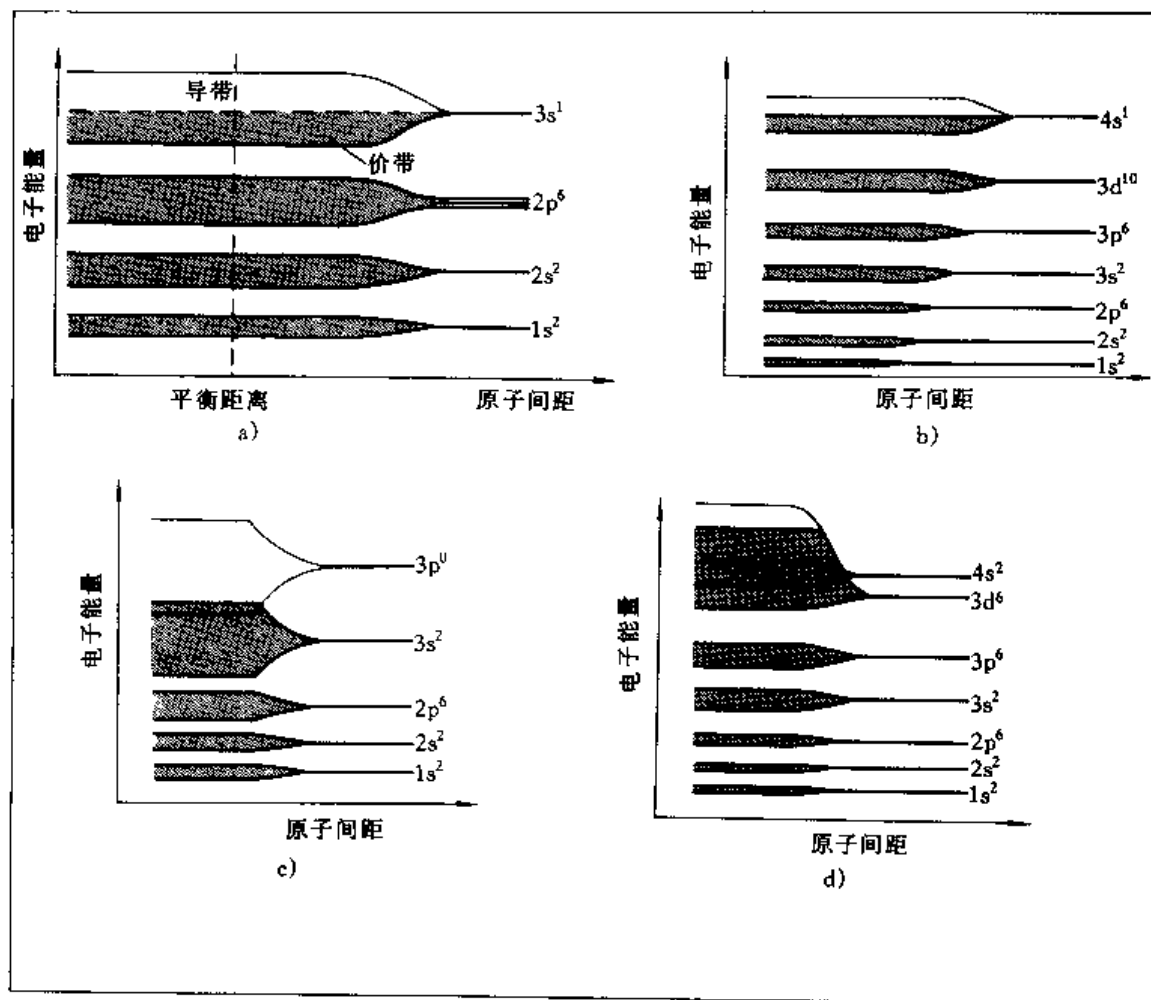


图 9-2 各种金属的能带结构

a) 碱金属 Na b) 贵金属 Cu c) 碱土金属 Mg d) 过渡金属 Fe

贵金属 Cu、Ag、Au 位于周期表 IB 族，它们和碱金属一样，原子的最外层只有 1 个价电子。铜原子的价电子为  $4s$  电子；银原子的价电子为  $5s$  电子；金原子的价电子则为  $6s$  电子。但它们与碱金属不同，内部有填满了  $d$  壳层，而碱金属  $d$  壳层是完全空着的（参看表 9-1），填满  $d$  壳层的电子和原子核有强的交互作用，使  $s$  壳层的电子与核的作用大大减弱，因而贵金属中的价带电子更容易在外加电场下进入导带，故有极好的导电性。

碱土金属从其电子结构来看，似乎能带已被电子填满，如 Mg 的电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  理应是绝缘体，但大量原子结合成固体时，除了造成能级分裂形成能带外，还会产生能带重叠。例如 Mg 的  $3p$  能带和  $3s$  能带重叠，见图 9-2c， $3s$  能带上的电子就可跃迁到  $3p$  能带上，因而也有较好的导电性，固能带的重叠实际可容纳的电子数已为  $8N$ 。

过渡族金属的特点是都具有未填满的  $d$  电子层。它可分为三组，分别对应着  $3d$ 、 $4d$ 、和  $5d$  电子层未填满的情况。表 9-1 只给出第一组过渡族元素的电子结构。以 Fe 为例，在  $4s^2$  填满后，再填充  $3d$ ， $d$  层本可填充 10 个电子，但只有 6 个可用。在铁原子形成晶体时，其  $4s$  能

带和 3d 能带重叠见图 9-2d。由于价电子和内层电子有强的交互作用，因此铁的导电性就稍差些。

表 9-1 几组金属的电子结构与在 25℃ 时的电导率

金属	电子结构	电导率/( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	金属	电子结构	电导率/( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
<b>碱金属</b>			<b>过渡金属</b>		
Li	$1s^2 2s^2$	$1.07 \times 10^5$	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$0.77 \times 10^5$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$2.13 \times 10^5$	Ti	..... $3d^2 4s^2$	$0.24 \times 10^5$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$1.64 \times 10^5$	V	..... $3d^3 4s^2$	$0.40 \times 10^5$
Rb	..... $4s^2 4p^6 5s^1$	$0.86 \times 10^5$	Cr	..... $3d^5 4s^1$	$0.77 \times 10^5$
Cs	..... $5s^2 5p^6 6s^1$	$0.30 \times 10^5$	Mn	..... $3d^5 4s^2$	$0.11 \times 10^5$
<b>碱土金属</b>			Fe	..... $3d^6 4s^2$	$1.00 \times 10^5$
Be	$1s^2 2s^2$	$2.50 \times 10^5$	Co	..... $3d^7 4s^2$	$1.90 \times 10^5$
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$2.25 \times 10^5$	Ni	..... $3d^8 4s^2$	$1.46 \times 10^5$
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2$	$3.16 \times 10^5$	<b>IB 族</b>		
Sr	..... $1s^2 4p^6 5s^2$	$0.43 \times 10^5$	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$5.98 \times 10^5$
<b>IIA 族</b>			Ag	..... $4p^6 4d^{10} 5s^1$	$6.80 \times 10^5$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$0.03 \times 10^5$	Au	..... $5p^6 5d^{10} 6s^1$	$4.26 \times 10^5$
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$3.77 \times 10^5$			
Ga	..... $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	$0.66 \times 10^5$			
In	..... $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$1.25 \times 10^5$			
Tl	..... $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$	$0.56 \times 10^5$			

### 三、费密能

气体分子的能量是服从麦克斯威-玻尔兹曼分布规律的，但对固体中的电子来说，电子的状态和能量都是量子化的，以经典力学为基础的玻尔兹曼分布规律就不再适用了。由于固体中的电子服从泡利不相容原理，电子的能量分布要用费密-狄拉克 (Fermi-Dirac) 量子统计来描述。

按照费密-狄拉克统计，能量在  $E$  到  $E+dE$  之间的电子数为

$$N(E)dE = S(E)f(E)dE \quad (9-1)$$

式中， $S(E)$  为状态密度， $S(E)dE$  代表在  $E$  到  $E+dE$  能量范围内量子状态数目，它由四个量子数即主量子数  $n$ ，轨道量子数  $l$ ，磁量子数  $m_l$  和自旋量子数  $m_s$  决定。泡利不相容原理规定：一个原子中不可能有两个电子具有相同的一组量子数，即每个电子应有不同的量子态。

$$S(E) = 4\pi V_c \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (9-2)$$

式中， $V_c$  为晶体体积， $m$  为电子质量， $h$  为普朗克常数。

公式 (9-1) 中的  $f(E)$  称为费密分布函数。它代表在一定温度下电子占有能量为  $E$  的状态的几率。由量子统计可导出

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (9-3)$$

其中  $E_f$  称为费密能量, 相应的能级称为费密能级。  $E_f$  在固体物理特别是在半导体中是一个十分重要的参量, 其数值由能带中电子浓度和温度决定。

为了说明费密能  $E_f$  的意义, 我们先看看费密分布函数的特性。

由公式 (9-3) 可知, 当  $T=0$  时, 如  $E < E_f$ ,  $f(E)=1$ ; 如  $E > E_f$ ,  $f(E)=0$ 。  $T=0$  时,  $f(E)$  随  $E$  变化的图形如图 9-3 所示。这就是说, 在绝对零度时, 凡能量小于费密能的所有能态, 全部为电子占据。电子按泡利原理由最低能量开始逐一填满了  $E_f$  以下的各能级。  $E_f$  是代表了为电子所占有的能级的最高能量水平, 超过  $E_f$  的各能态全部空着, 没有电子占据。

如  $T \neq 0$  由式 (9-3) 可知: 如  $E=E_f$  则  $f=1/2$ ; 如  $E < E_f$  则  $1 > f > 1/2$ ; 如  $E > E_f$  则  $0 < f < 1/2$ 。这表明温度较高时, 由于电子的热运动, 它可从价带中跃迁到导带中去, 成为导带电子, 而在价带中留下了空穴。让我们定量计算一下不同温度下的费密分布, 例如室温 300K, 在  $E_f$  上下改变  $\pm 0.05\text{eV}$ ,  $\pm 0.10\text{eV}$  的情况。

$$300\text{K } KT = (8.63 \times 10^{-5})(300) = 0.025\text{eV}$$

$$f(E_f) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_f - E_f}{0.025}} = \frac{1}{1 + \exp(0)} = 0.50$$

$$f(E_f + 0.05) = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{0.05}{0.025} \right)} = \frac{1}{1 + \exp(2)} = 0.12$$

$$f(E_f + 0.10) = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{0.10}{0.025} \right)} = \frac{1}{1 + \exp(4)} = 0.02$$

由于费密分布在  $E_f$  两侧是对称的, 可知  $f(E_f - 0.05) = 0.88$ ,  $f(E_f - 0.10) = 0.98$ 。以上计算说明, 虽然温度影响费密分布, 由于  $E_f$  很大,  $KT$  很小,  $f(E)$  变化剧烈的部分, 通常只在离  $E_f$  左右为  $0.1\text{eV}$  的区间, 由  $f(E)=1 (E < E_f)$  很快过渡到  $f(E)=0 (E > E_f)$  图 9-4 画出了 0K、300K、1000K 的费密分布。

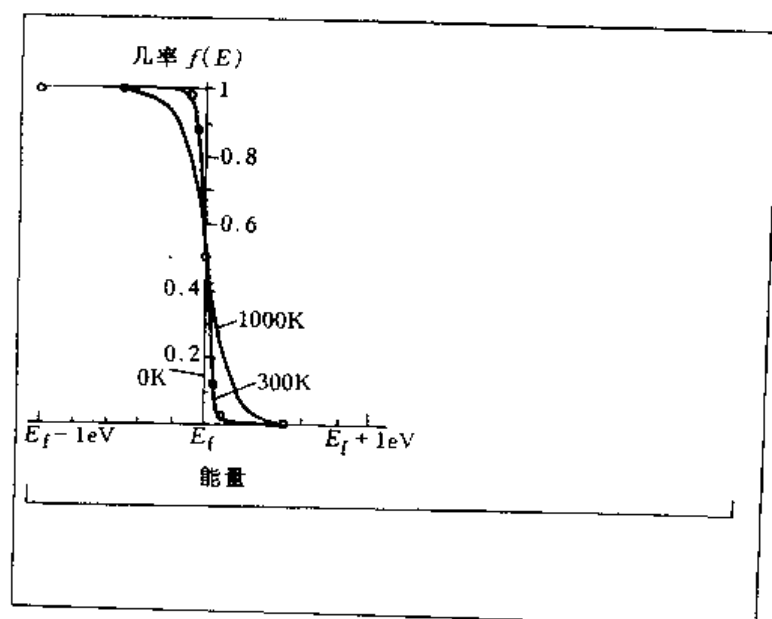
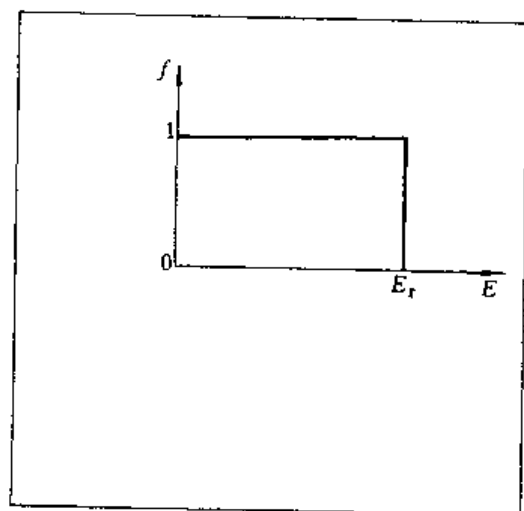


图 9-3 绝对零度时的费密分布函数

图 9-4 在 0K、300K 和 1000K 电子的费密分布

因此可以这样理解费密能的意义：

1)  $E_f$  以下的能级基本上是被电子填满的,  $E_f$  以上的能级基本上空的。虽然只要  $T \neq 0$ , 相当于  $E_f$  能量水平的能级, 被电子占据的几率只  $1/2$ , 但由上面费密分布特性可知, 对于一个未被电子填满的能级来说, 可推测它必定就在  $E_f$  附近。

2) 由于热运动, 电子可具有大于  $E_f$  的能量, 而跃迁到导带中, 但只集中在导带的底部。同样理由, 价带中的空穴也多集中在价带的顶部。电子和空穴都有导电的本领, 我们称之为载流子。

3) 对于一般金属,  $E_f$  处于价带和导带的分界处。对于半导体,  $E_f$  位于禁带中央。对于半导体, 已知了  $E_f$  即可求出载流子浓度, 因而可计算电导率。这点将在下一节中详细讨论。

#### 四、半导体与绝缘体

在周期表ⅣA C、Si、Ge、Sn 为半导体元素。从电子结构看, 例如 C 为  $1s^2 2s^2 2p^2$ 。初看起来, 由于 p 带电子远未填满, 这些元素似乎有良好的导电性, 但因为它们是共价键结合, 2s 带和 2p 带杂交, 形成了两个  $sp^3$  杂化带, 每个杂化带可含  $4N$  个电子, 而两个杂化带之间有较强的能隙  $E_g$ 。C、Si 等是 4 价元素, 可用的电子数就是  $4N$ , 当完全填满一个杂化带  $sp^3$  之后, 中间隔开一个较大的能隙  $E_g$ , 上面才是另一个杂化带。见图 9-5。对上面的杂化带已没有电子可填充。由于电场和温度的影响, 电子能否由价带跃迁到空的导带中, 主要取决于能隙的大小。C、Si、Ge、Sn 的能隙分别为 5.4eV、1.1eV、0.67eV 和 0.08eV, 这就决定了金刚石为绝缘体, Si 和 Ge 为半导体, 而 Sn 则为导电性弱的导体。

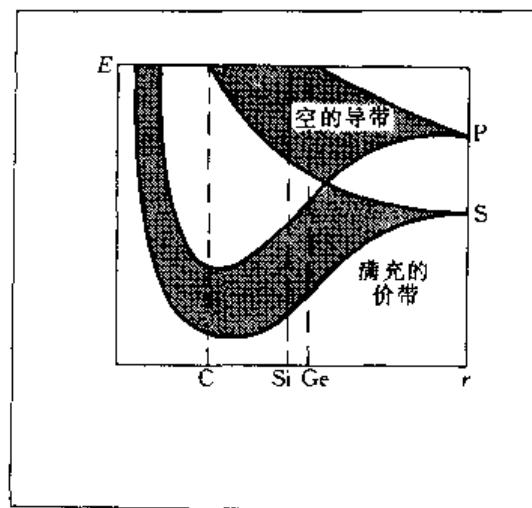


图 9-5 金刚石 (C)、硅 (Si) 和锗 (Ge) 的能带结构

**例题** 估计电子在室温 (27°C) 下进入导带的几率 (1) 金刚石 (2) 硅 (3) 锗 (4) 锡

**解:** 对上述材料费密能  $E_f$  位于价带和导带的中央 (在下一节中有证明) 电子必须获得能量  $E_f + \frac{1}{2}E_g$  才能进入导带。

$$(1) \text{ 金刚石 } E = E_f + \frac{1}{2}(5.4\text{eV}) = E_f + 2.7\text{eV}$$

$$f(E_f + 2.7) = \frac{1}{1 + \exp \frac{(E_f + 2.7 - E_f)}{0.025}} = \frac{1}{1 + \exp(108)} = 1.2 \times 10^{-47}$$

同样步骤可求得

$$(2) \text{ 硅 } f(E) = 2.5 \times 10^{-10}$$

$$(3) \text{ 锗 } f(E) = 1.5 \times 10^{-6}$$

$$(4) \text{ 锡 } f(E) = 0.17$$

由此可知, 金刚石中进入导带的电子数几为零, 锡有 17% 的电子可进入导带, 因此金刚石为绝缘体, 锡可算作导体而硅, 锗即为半导体了。

## 第二节 半 导 体

### 一、本征半导体

本征半导体通常是高纯度的不掺有杂质的半导体，它表示半导体本身固有的特性。对于本征半导体，导带的电子完全来自于价带，价带因此失去了等数量的电子而形成空穴。所以，本征半导体中导带的电子浓度和价带中的空穴浓度是相等的。

从导电能力看，电子和空穴对产生电流有同样的功效，所以半导体的电导率应该是两者共同作用的结果：

$$\sigma = n_e q \mu_e + n_h q \mu_h$$

式中， $n_e$  是导带的电子数， $n_h$  是价带中的空穴数， $\mu_e$  和  $\mu_h$  分别为电子和空穴的迁移率，其数值见表 9-2。因  $n_e = n_h = n$ ，故

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \quad (9-4)$$

根据费密分布，要求电子浓度，先要求出  $E_i$ 。

当  $T$  不为零时，导带中的电子浓度应由式 (9-1) 给出

$$n_e = \frac{1}{V_c} \int S(E) f(E) dE$$

导带中最低的能量是  $E_c$ ，所以计算导带中电子的能级密度时， $E$  应该以  $(E - E_c)$  来代替， $n$  的积分下限也应是  $E_c$ ，所以

$$n_e = \frac{1}{V_c} \int_{E_c}^{\infty} S(E - E_c) f(E_c) dE$$

代入公式 (9-2) 和式 (9-3)

$$S(E - E_c) = 4\pi V \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2}$$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_i)/KT} + 1}$$

积分后可以得到

$$n_e = 2 \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_i - E_c)/KT} \quad (9-5)$$

在价带空穴浓度  $n_h$  的计算中，式 (9-3) 中的  $f(E)$  应以  $1 - f(E)$  来代替，另外对空穴来讲，价带顶能量  $E_v$  是最高能量，状态密度中的  $E$  需用  $E_v - E$  来代替，积分限则应该从  $E_v$  到  $-\infty$ ，即

$$n_h = \frac{1}{V_c} \int_{-\infty}^{E_v} S(E_v - E) [1 - f(E)] dE$$

计算的结果为

$$n_h = 2 \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_i - E_v)/KT} \quad (9-6)$$

在本征半导体中， $n_e = n_h$ ，比较式 (9-5) 和 (9-6) 可知

表 9-2 半导体材料的能隙与电子运动性

金属	能隙/eV	电子运动速率 [cm <sup>2</sup> · (V · s) <sup>-1</sup> ]	空运动速率 [cm <sup>2</sup> · (V · s) <sup>-1</sup> ]
C(金刚石)	5.4	1800	1400
Si	1.107	1900	500
Ge	0.67	3800	1820
Sn	0.08	2500	2400

$$E_c - E_i = E_i - E_v$$

即

$$E_i = \frac{1}{2}(E_c + E_v) = \frac{1}{2}E_g + E_v$$

$E_g$  即为禁带宽度或能隙  $E_g = E_c - E_v$ 。因此,对本征半导体,费密能位于禁带中央。而电导率  $\sigma$  就可写成

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} q(\mu_e + \mu_h) e^{-E_g/2KT} \quad (9-7)$$

式 (9-7) 中无论  $T^{3/2}$  项或  $(\mu_e + \mu_h)$  随温度的变化都没有指数项大,所以本征半导体的电导率基本上随温度的升高成指数增长。通常,在实用上简化成以下形式

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2KT} \quad (9-8)$$

作  $\ln \sigma \cdot \frac{1}{T}$  图,  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2K} \frac{1}{T}$ , 由此可求出禁带宽度 (见图 9-6)。

**例题** 有某种半导体,实验测出其在 20°C 下的电导率为  $250 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , 100°C 时为  $1100 \Omega^{-1} m^{-1}$ , 问能隙  $E_g$  有多大?

解:  $\ln \sigma_{T_1} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2K} \frac{1}{T_1}$

$$\ln \sigma_{T_2} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2K} \frac{1}{T_2}$$

$$\ln \sigma_{T_1} - \ln \sigma_{T_2} = \ln \frac{\sigma_{T_1}}{\sigma_{T_2}} = \frac{-E_g}{2K} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_g = \frac{(2K) \ln(\sigma_{T_2}/\sigma_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(2 \times 86.2 \times 10^{-6} \text{ eV/K}) \ln(1100/250)}{1/293 \text{ K}^{-1} - \frac{1}{373} \text{ K}^{-1}} = 0.349 \text{ eV}$$

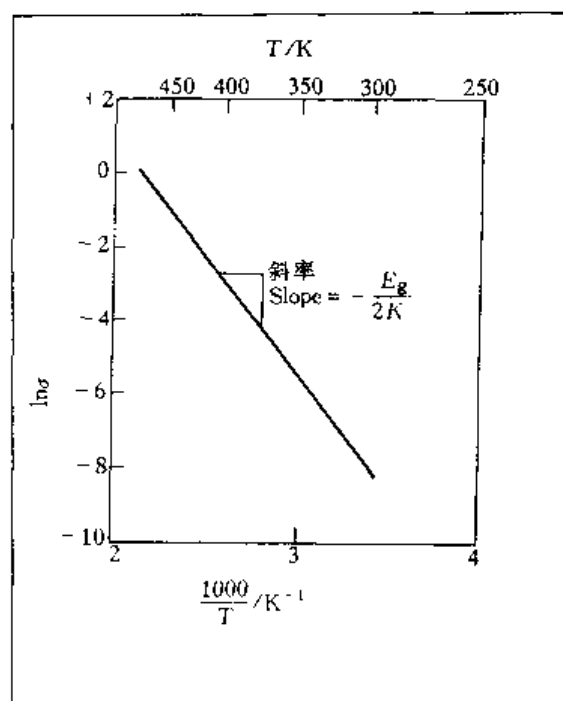


图 9-6 能隙的测量

## 二、掺杂半导体

本征半导体的电导率不容易控制,温度稍许改变电导率就可差别很大。在本征半导体中有意加入少量的杂质元素,它们或者是周期表中的 V A 的元素,或者是 III A 的元素,它们能大大地改变能带中的电子浓度或空穴。与本征半导体不同的是,导带的电子或价带的空穴,可以独立改变,也就是电子浓度和空穴浓度可以是不等的。与此过程的同时,随着掺杂的杂质元素和数量的不同,费密能级也不在禁带中央,或者向上方移动(如 n 型),或者向下方移动(如 p 型),实际使用的半导体都是掺杂半导体。

### 1. n 型半导体

在纯半导体中加入少量杂质元素,这些杂质元素属于周期表 V A 族如 P、As、Sb 等。当 V A 族元素掺到硅(或锗)单晶中取代了原先的一个硅(或锗)原子之后,因其有五个价电子,除可与相邻的四个硅(或锗)原子形成共价键外,并多出一个电子。这个额外电子与原子结合不那么紧密,只需要较小的能量  $E_d$  就可进入导带(如图 9-7a),这时控制半导体电导率的就不再是能隙  $E_g$  的大小而是  $E_d$  了。因为 V A 族元素能向半导体导带提供电子,故叫施主杂质。显然,当施主杂质的电子进入导带时,在价带中并没有相应的空穴产生。



在计算 n 型半导体的载流子浓度时,除了主要考虑施主杂质电子外,也要考虑本征半导体固有的电子和空穴的浓度,即

$$n_{\Sigma} = n_s(\text{施主}) + n_e(\text{本征}) + n_h(\text{本征})$$

$$\text{或 } n_{\Sigma} = n_{0d} \exp\left(\frac{-E_d}{KT}\right) + 2n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right)$$

式中,第一项为施主杂质的电子浓度,第二项为无杂质纯半导体的电子和空穴浓度。 $n_{0d}$  和  $n_0$  均大致为常数。低温时,纯半导体中电子的热激活跃迁几率很小,这时电子总数  $n_{\Sigma} = n_{0d} \exp(-E_d/KT)$ 。当温度增加,有越来越多的施主杂质原子能克服  $E_d$  进入导带,最后直到所有杂质电子全部进入导带。当达到这一温度后,我们称为施主耗尽。此时的电导率实际上是一常数。因为一方面没有更多的杂质电子可用,另一方面温度还太低,不足以产生明显数量的本征电子及空穴。所以,  $\sigma = n_d q \mu_e$ , 式中  $n_d$  为杂质电子的最大数目,它决定于加入半导体中杂质原子的多少。通常选择在施主耗尽即显示平台温度的范围工作。见图 9-8。一般说来,具有高能隙  $E_g$  的半导体,也有最宽的平台温度范围。在更高温度时,纯半导体中的电子和空穴对导电起作用了,它们的数量取决于指数项  $\exp(-E_g/2KT)$ , 电导率也随之增加,因此温度超过平台范围之后的电导率为

$$\sigma = q n_d \mu_e + q(\mu_e + \mu_h) n_0 \exp(-E_g/2KT)$$

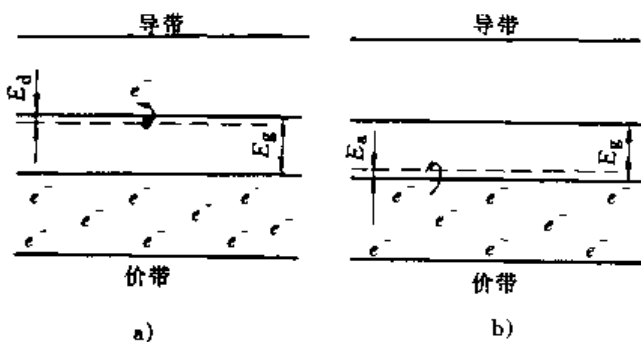


图 9-7

a) n 型半导体 b) p 型半导体

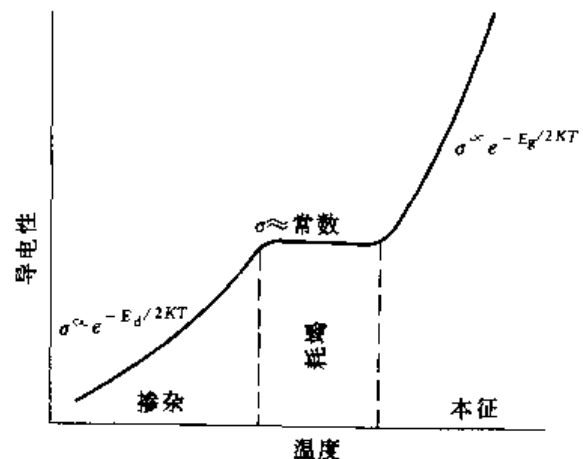


图 9-8 n 型半导体电导率随温度的变化

## 2. p 型半导体

在半导体中加入少量 IIIA 族元素如 B、Al、Ga、In 时,由于它们只有三个价电子,要代替硅或锗形成四个共价键就必须从其他共价键上夺取一个电子,而在一些被夺取了电子的地方就留下了空穴。夺取一个电子并产生空穴所需克服的能垒只稍高于价带,以  $E_a$  表示(见图 9-7b),这种类型的半导体叫 p 型半导体。这就是说,利用杂质元素在导带上产生大量电子的叫 n 型半导体,而利用杂质元素在价带上产生大量空穴的叫 p 型半导体。和前面讨论 n 型半导体一样,它的电导率和温度的关系,仍有图 9-8 所示的规律。

需要说明的是, p 型或 n 型半导体的导电能力虽然大大增强,但并不能直接用来制造半导体器件。通常是在一块晶片上,采取一定的工艺措施,在两边掺入不同的杂质,分别形成 p 型和 n 型半导体,它们的交界面上就构成了 pN 结,只有 pN 结才有单向导电的特性。

## 3. 半导体化合物

除了硅或锗单晶制成半导体外,还有许多化合物也同样可作为半导体。这些化合物可分

成两类，一类是按化学比的，一类是不按化学比的化合物。

按化学比的化合物，通常是金属间化合物，其晶体结构和能带结构都和硅与锗相似。例如周期表中ⅢA和ⅤA元素的结合就是典型的例子，三价的镓和五价的砷形成GaAs，每个原子平均为四价。镓的 $4s^24p^1$ 和砷的 $4s^24p^3$ 能带相互作用杂化成两个能带，每一能带能容纳 $4N$ 个电子，价带与导带之间较大的能隙 $E_g=1.35\text{eV}$ ，Ga、As可掺杂成或为p型或为n型半导体。因其能隙较大，可产生宽的平台温度范围和大的载流子迁移率，所以有较高的电导率。

非化学比的半导体化合物是按离子键结合的化合物，它们或者含有阴离子产生p型半导体，或者含有阳离子产生n型半导体。许多氧化物和硫化物均有此特性。例如有过多的Zn原子加进ZnO、Zn原子以 $\text{Zn}^{2+}$ 态进入ZnO结合中，放出两个电子从而提供了载流子，这些电子只需很小的能量 $E_d$ 就可进入导带，见图9-9。

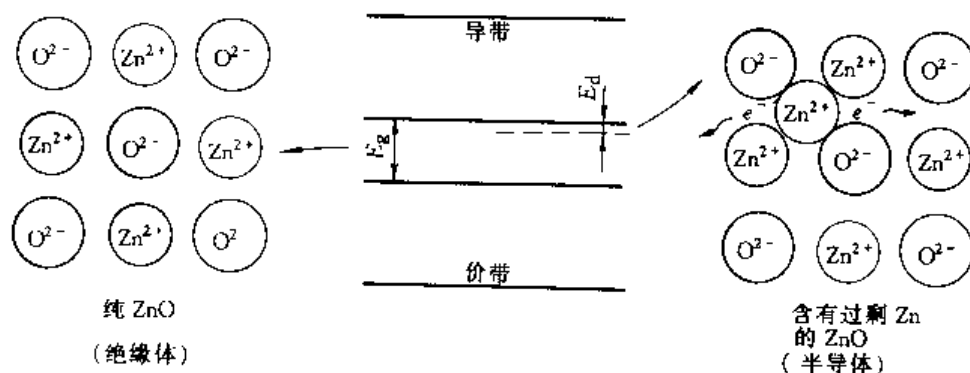


图 9-9 非化学比化合物形成的 n 型半导体

### 第三节 材料的磁性

#### 一、原子的磁矩

原子的磁矩主要由电子绕核运动的轨道磁矩和电子自旋产生的自旋磁矩两部分构成。事实上许多基本粒子都有自旋的特性，所以原子核也有自旋磁矩，只是它与电子的自旋磁矩相比是一很小的数值，因此在讨论物质的磁性时不予考虑。

当一个电子沿着圆形轨道以角速率 $\omega$ 运动时，它每秒钟通过某定点的次数为 $\omega/2\pi$ ，电子的运动形成一电流回路，相当于电流 $I=e\omega/2\pi$ ，与此同时产生一磁场（见图9-10），磁场与电流的大小成正比，磁场的形状与小永久磁铁的形状很相像，电子的轨道磁矩 $\mu_e$ 的方向与电子回路的平面垂直并指向下方（见图9-10，这是按照规定 $\mu$ 的方向与旋转中的正电荷有右手螺旋定则的关系）， $\mu_e$ 的大小为

$$\mu_e = IA$$

式中， $A$ 为电子回路的面积，故有

$$\mu_e = IA = e \frac{\omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = e \frac{v}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} e(v \cdot r) = \frac{e}{2m_e} (m_e v \cdot r) = \frac{e}{2m_e} L$$

如用向量表示

$$\mu_e = -\frac{e}{2m_e} L_e \quad (9-9)$$

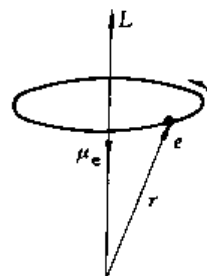


图 9-10 电子的轨道磁矩

这表明电子的轨道磁矩  $\mu_e$  和角动量  $L$  成正比, 但两者方向相反 (参看图 9-10), 其比例常数称为回磁比,  $r = -\frac{e}{2m_e}$ , 是电子荷质比的两倍。上述关系是在将电子运动照经典力学图像处理得到的, 量子力学证明这种关系也同样正确。在量子力学中电子绕核转动的轨道是量子化的, 其角动量要用轨道量子数  $l$  来描述<sup>①</sup> (图 9-11), 角动量的大小

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad l=0, 1, 2, \dots, n-1。$$

故  $\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m_l} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$  (9-10)

式中, 之  $\mu_B$  称为玻尔磁子, 是计量磁矩的最小单位。因为  $\mu_B = \frac{he}{4\pi m_l}$ , 将普朗克常数  $h$ , 电荷  $e$ , 质量  $m_l$  代入, 可知  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ 。

除了轨道磁矩以外, 还有电子的自旋磁矩  $\mu_s$

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} L_s \quad (9-11)$$

式中,  $L_s$  为自旋角动量, 它和轨道角动量  $L_e$  形式相似

$$L_s = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (9-12)$$

$s$  是自旋量子数, 它和轨道量子数  $l$  不同,  $s$  只有一个值,  $s = \frac{1}{2}$ , 因此被认为是电子的“固有”性质, 它不随外界条件而变。自旋磁矩和自旋角动量的方向也是相反的。但是  $\mu_s$  和  $L_s$  的比值是  $e/m_e$  和式 (9-9) 中的比例常数相差一因子 2。

原子磁矩是电子的轨道磁矩和自旋磁矩合成的结果。当原子中某一电子层被电子填满时, 该层的电子轨道磁矩互相抵消, 电子的自旋磁矩也相互抵消, 即该层的电子磁矩对原子磁矩没有贡献。若原子中所有电子层全被电子填满, 如惰性元素, 净磁矩为零。我们称该元素原子不存在固有磁矩。能显示固有磁矩的, 显然只是那些电子壳层未被填满的元素, 大多数元素均是如此。但这里有两种情况, 其一是内电子层全部填满, 只有外层价电子, 价电子虽有净磁矩, 但对多原子聚合体来说, 各原子的净磁矩是互相抵消的, 也不显示固有磁矩。第二种情形则是内电子层未填满的, 如过渡族元素、稀土元素, 这些元素有固有磁矩, 其大小以玻尔磁子为单位来度量。物质的磁性取决于原子磁矩的取向, 在无外磁场作用时, 各原子磁矩的取向是紊乱的, 故物质不呈现宏观磁性。在外磁场作用下, 有些物质的原子磁矩呈规则取向, 因而表现出宏观磁性。

## 二、抗磁体、顺磁体和铁磁体

如图 9-12, 将一线圈在真空中通以电流产生磁场, 得到的磁感应强度  $B = \mu_0 H$ ,  $\mu_0$  称为真空中的磁导率。如放置某种材料于磁场中, 因材料内部原子的固有磁矩和磁场的交互作用, 使磁感应强度  $B = \mu H$ ,  $\mu$  称为材料的磁导率。若材料内部的磁矩削弱了外磁场, 则  $\mu < \mu_0$ , 这

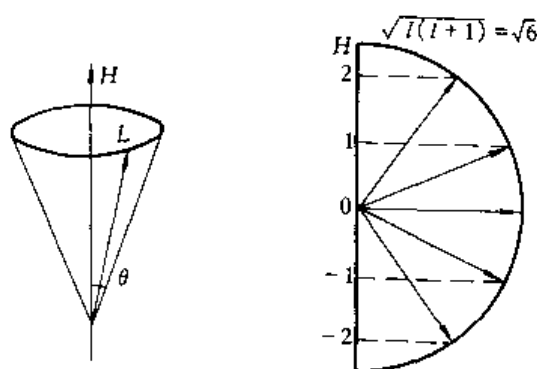


图 9-11 角动量的空间量子化

① 角动量的空间取向还需要磁量子数  $m_l$  来描述,  $L$  在  $z$  轴 (外磁场方向) 的分量  $L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$ ,  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

种物质称为抗磁体,像导电性能很好的Cu、Ag、Au等材料,其 $\mu=0.99995\mu_0$ ;若材料内部的磁矩稍稍增强了外磁场,即 $\mu>\mu_0$ ,这种物质称为顺磁物质,如氧及一些高温下的溶液,其 $\mu=(1+1.01)\mu_0$ ;另一些物质如Fe、Co、Ni或者是铁氧体,其 $\mu\gg\mu_0$ ,例如Fe,  $\mu=10^6\mu_0$ ,此类物质分别称为铁磁体和铁氧体。由于材料的磁偶极子和磁场的交互作用,可出现四种情况,如图9-13所示。

有时为了真正表征材料固有的磁性能,将 $B=\mu H$ 改写为 $B=\mu_0 H+\mu_0 M\approx\mu_0 M$ ,以及 $M=\chi H$ ,式中 $M$ 称为材料的磁化强度, $\chi$ 称为磁化率。在表示材料的磁性能时,常用 $B-H$ 曲线或 $M-H$ 曲线。在以上公式中, $B$ 的单位用高斯或特斯拉 $1\text{T}=10^4\text{Gs}$ , $H$ 的单位用奥斯特或安/米, $1\text{A}\cdot\text{m}^{-1}=4\pi\times 10^{-4}\text{Oe}$ ,导磁率 $\mu$ 的单位用亨/米( $\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$ )。

对抗磁体,其磁化率 $\chi$ 为负值。如果某一元素,原子中的电子壳层全部填满,则它的各电子轨道磁矩和自旋磁矩都恰好互相抵消,对外不显示净磁矩。例如,惰性原子、一价的碱金属离子和二价的碱土金属离子等都具有此特性。当它们受外加磁场作用时,电子在轨道上将产生附加的感应电流,结果使整个原子获得和外磁场相反的磁矩,这就是抗磁性的来源。

对顺磁体,其磁化率 $\chi$ 为正值。它在原子结构上的特点是具有未填满电子的电子壳层,因而每个原子的电子磁矩总矢量和不为零,原子具有净磁矩或永久磁矩。当物体不受外磁场作用时,由于热运动,各原子的永久磁矩的取向是混乱的,其宏观磁矩等于零,故不显示磁性。当有磁场作用时,各原子的磁矩趋于磁场方向排列的几率就要大些,磁矩在磁场方向分量的平均值就不会等于零,在顺着磁场方向上有宏观磁矩产生。

那么,为什么同样是未被电子填满的壳层结构,多数金属元素表现为顺磁,只有少数的过渡族元素如Fe、Co、Ni和稀土族元素钆Gd能显示强的铁磁性呢?让我们来看看第一组过渡族元素从Sc到Ni(对应于原子序数从21到28)的电子结构,由于4s电子层的能级较3d电子层低,故从钾钙(对应原子序数19、20)开始,电子先填充4s,其次才填充3d。在3d电子层中有5个能级,每个能级按泡利不相容原理,只可容纳两个自旋方向相反的电子。对3d层电子填充的规则是,首先同向占满次能级,然后视电子的多少依次填充反向自旋电子,这

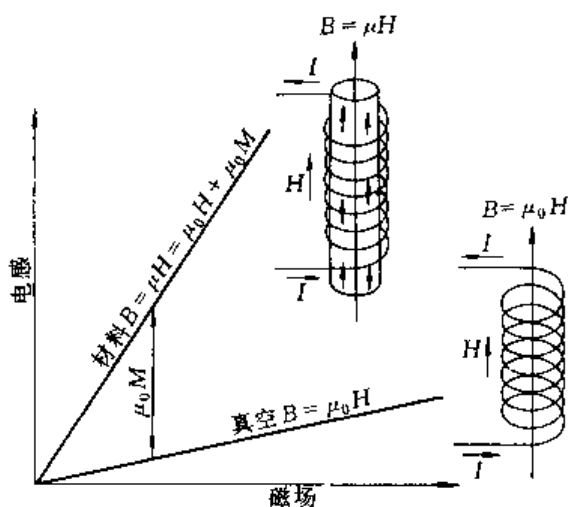


图 9-12 物质的磁感应

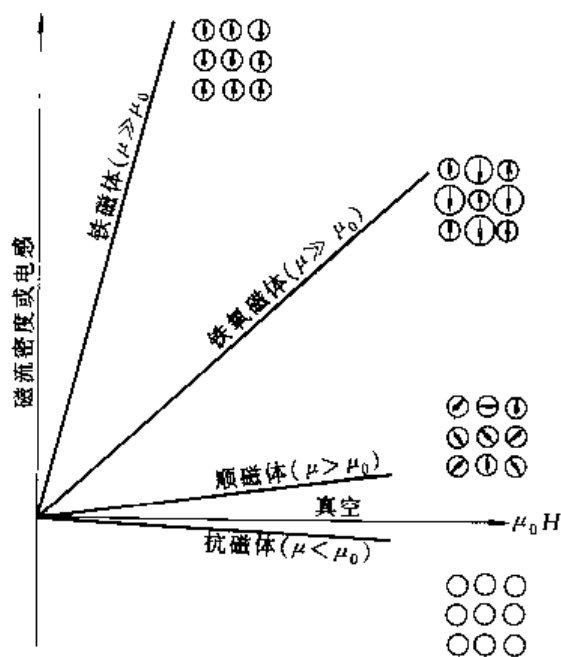


图 9-13 各种物质的磁化

个叫做洪德规则。第一组过渡族元素 3d 层的电子结构, 参见图 11-14。由于过渡族元素 3d 层电子未填满, 都可显示永久的自旋磁矩, 其大小可以玻尔磁子数度量, 我们看到 Mn 和 Cr 有较大的玻尔磁子数,  $5\mu_B$ , 但它们只是较强的顺磁物质, 而 Fe、Co、Ni 虽有较小玻尔磁子数, 却具有强的铁磁性。这说明铁磁性物

质除应满足内电子层未填满这一必要条件外, 还应具备其他条件。理论计算表明, 在大量原子集合体中, 当邻近原子相互靠近到一定距离时, 它们的内 d 层电子之间能够产生一种静电的交互作用, 即相互交换电子的位置, 其交换能由量子力学给出

$$E_e = -2A\mu_1\mu_2\cos\varphi \quad (9-13)$$

式中,  $E_e$  为交换能,  $A$  为交换积分, 它是点阵常数和 d 电子层半径  $r$  的函数, 即  $A = f\left(\frac{a}{r}\right)$ ,  $\varphi$  为两个电子自旋磁矩矢量  $\mu_1$  和  $\mu_2$  的夹角。

量子力学计算得出了交换积分  $A$  和  $a/r$  的关系, 见图 9-15。由公式 (9-13) 可看出, 要使交换能最小,  $A$  必须为正值, 且  $\varphi=0$  由图 9-15 可知, 只有 Fe、Co、Ni 和 Gd 才满足这个条件, 因而具有铁磁性。而 Cr、Mn 因交换积分为负, 只能显示较强的顺磁性。稀土元素 Gd 因  $a/r$  过大,  $A$  很小, 居里点很低 (289K), 以致在通常的室温下就可能不显示铁磁性。大多数稀土元素  $a/r > 7$ , 电子的交互作用很弱,  $A$  只能是一个很小的正值, 也不具有铁磁性。

对于铁氧体, 在外磁场作用下也有强磁性。在一些陶瓷离子晶体中, 不同的离子有不同的磁矩。当外磁场作用于铁氧体时, A 离子的磁偶极照外磁场方向平行排列, B 离子的磁偶极则照外磁场方向反向排列, 因两者的磁偶极强度不等, 故对外仍有净磁矩, 所以可有较高的磁化强度。

### 三、磁化曲线与磁畴结构

铁磁性物质在外加磁场作用下, 随着磁场强度  $H$  增加, 其磁感应强度  $B$  或磁化强度  $M$  最初缓慢增加, 以后增加很快最后趋于饱和, 当去除外磁场时, 材料的磁化强度不再沿原路线减弱, 在磁场完全去除时, 表现有剩磁, 这个剩磁只有外加反向磁场, 场强达到某一数值时, 才能消除, 这一数值称为矫顽力。当磁场变化时, 材料因磁感应或磁化得到的磁滞回线如图 9-16。

如何解释铁磁性质这一磁化行为? 为什么会达到磁饱和? 又为什么会有剩磁海森堡 (Heisenberg) 和魏斯 (Weiss) 提出以下理论:

原子序数	元素	3d 层电子结构	磁矩 ( $\mu_B$ )
21	Sc		1
22	Ti		2
23	V		3
24	Cr		5
25	Mn		5
26	Fe		4
27	Co		3
28	Ni		2
29	Cu		0

↑ = 电子自旋方向

图 9-14 过渡金属 3d 壳层的电子结构

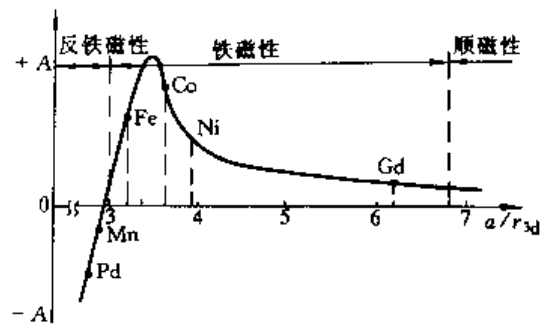


图 9-15 交换积分  $A$  与  $a/r_{3d}$  的关系  
 $a$ —原子间距  $r$ —未填满的电子层半径

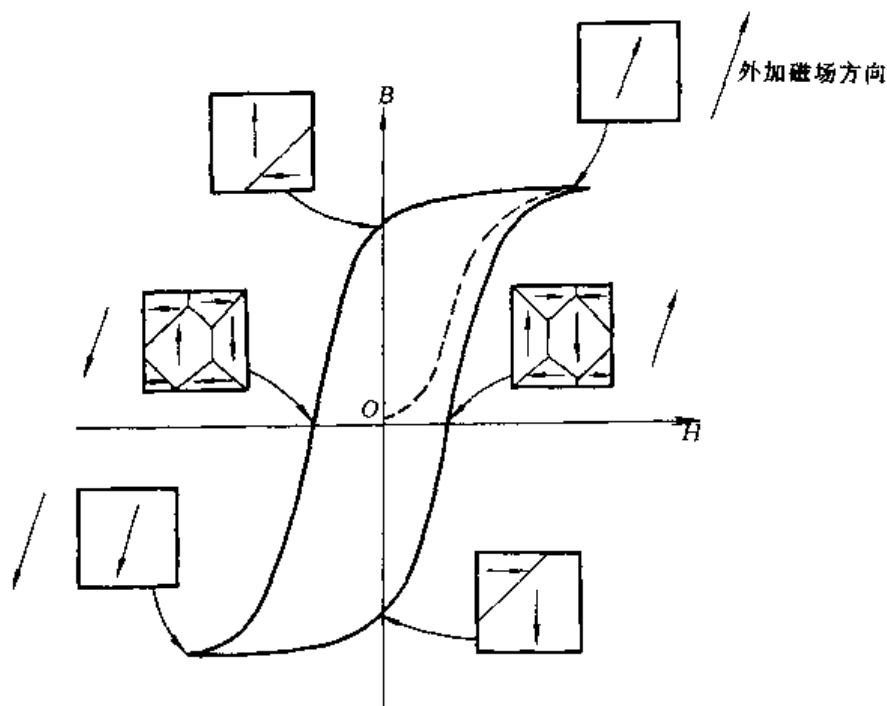


图 9-16 铁磁物质磁滞回线各部分磁畴结构的变化

1) 铁磁性材料是由许多小磁畴组成的, 磁畴尺寸大小不等, 但平均说来, 小于晶粒尺寸。每一磁畴约含有  $10^9 \sim 10^{15}$  原子。

2) 在每一磁畴内电子的自旋磁矩方向相同, 通常都是沿着易磁化方向, 从而使单个磁畴具有很高的磁饱和强度, 犹如一个很强的小磁铁。由于晶体中易磁化方向有多个, 如铁的易磁化方向为  $[100]$  有 6 个, 镍的易磁化方向为  $[111]$  共有 8 个, 所以即使是单晶体, 在宏观上也不呈现磁性。只有当外磁场作用时, 各个磁畴的磁化方向渐趋于与外磁场一致, 这才显示出很强的磁性。这里很自然产生了一个令人困惑的问题: 为什么在一个磁畴里, 所有电子的自旋磁矩方向都相同, 磁畴壁又是如何产生的? 其实, 这正是我们前面谈到的, 当相邻原子未抵消的自旋磁矩同向排列时 ( $\varphi=0$ ), 其交换能最低。那么, 又为什么不是单个晶粒形成一个大磁畴呢? 假如只形成单一的大磁畴, 所有的磁偶极子均同向排列, 就如同一条形磁铁。在条形磁铁内部也产生一个磁场, 与晶体的磁化强度方向相反, 它削弱了外磁场对晶体的磁化作用, 这种作用叫退磁场。退磁场和铁磁体的交互作用能称为退磁能, 单一的大磁畴退磁能很大。若磁畴分为几个  $180^\circ$  的反向磁畴, 就可使退磁能减小。(图 9-17) 从退磁能角度看, 单晶体中分的磁畴越多越好, 但磁畴增多, 使交换能和磁畴壁的能量均增加, 这中间必须取一个系统能量最低的状态。

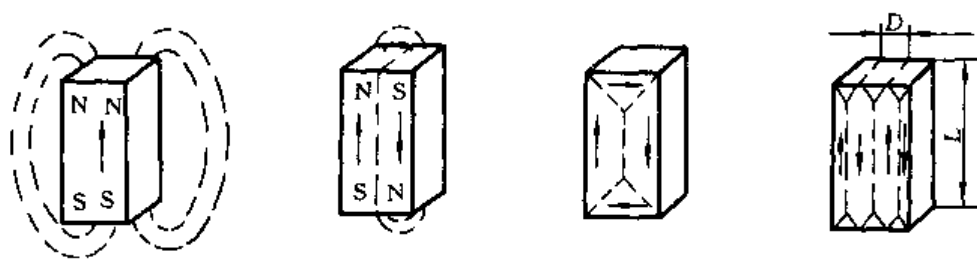


图 9-17 单晶体的磁畴结构示意图

实验已证实铁磁体内确实存在磁畴，图 9-18 为 Fe-Si 合金在 (100) 面的磁畴，其磁畴壁宽度约 300 个原子间距。

3) 磁化曲线可用磁畴移动来解释。外加磁场时，磁畴的运动，按磁化曲线可分为三个区域：磁场强度较低时，磁畴壁的运动是可逆的，去磁时，磁化强度沿着原路线减小；磁场强度再增加，磁畴壁的运动就是不可逆的了。这种不可逆的运动方式决定了去磁时必会有剩磁存在，也就是晶体内部存在着一定数量的磁畴，其磁矩仍沿着外磁场方向。当磁场强度再继续增加，由于有的磁畴长大的有的磁畴缩小，大磁畴的磁矩向量会逐渐转向于外磁场方向，最后使磁化趋于饱和（见图 9-16、9-19）。

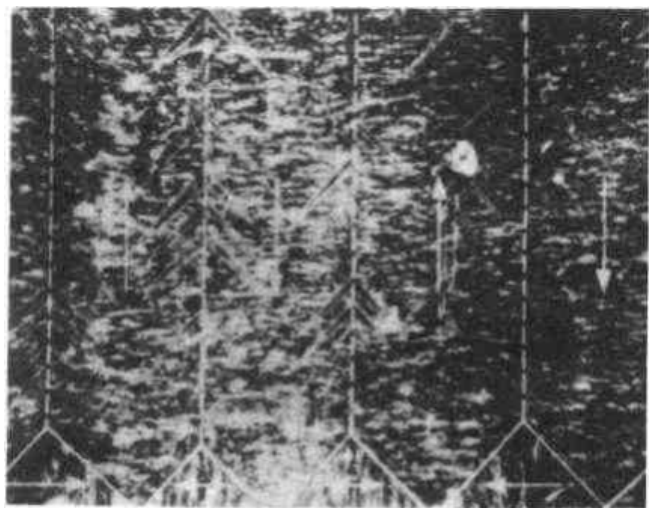


图 9-18 硅铁的磁畴结构

产生磁畴壁运动的不可逆的原因是晶体内部存在着杂质原子、位错和晶界这些晶体缺陷，它们阻碍磁畴壁的运动。如材料含有第二相，第二相的界面也同样阻碍磁畴壁的运动。如果磁畴壁难运动，必然会带来较大的剩磁和大的矫顽力，这就是硬磁材料。一般地说，硬磁材料内部有高的位错密度和较多的第二相，且第二相颗粒尺寸小相界面大。反之，磁畴壁易于运动的是软磁材料，这种类型的材料，大多是单相的且位错密度较低。

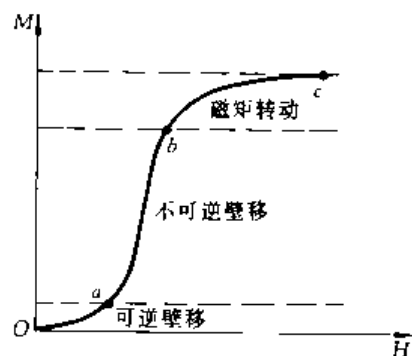


图 9-19 M-H 技术磁化曲线

铁磁物质的磁导率、磁化强度随着温度的升高逐渐减小，这是由于原子热运动的增加使磁畴的磁矩渐趋于紊乱排列。温度对磁滞回线的影响如图 9-20a 所示。高温使磁化强度、剩磁矫顽力都趋于减小。当温度升高至某一温度，铁磁性消失。铁磁物质变为顺磁物质，这一温度称为居里点，见图 9-20b。几种铁磁纯金属的居里点分别为：Fe770℃，Co1131℃，Ni358℃，Gd16℃。

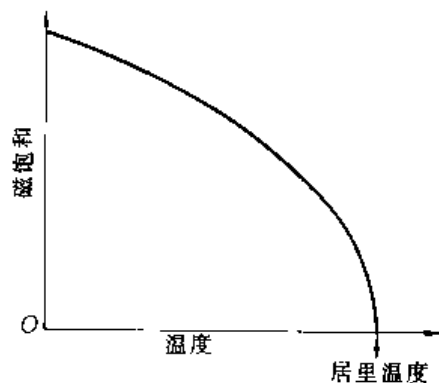
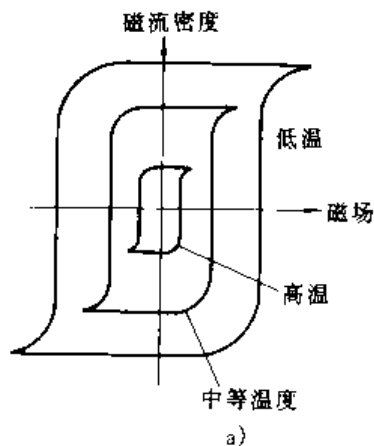


图 9-20 温度对磁性的影响  
a) 磁滞回线 b) 磁饱和强度

## 第四节 材料的光学性能

在物理学中我们已经知道，光具有波动和微粒的两重性，在解释光与电之间的能量转换时，多用光的微粒性概念。当用这种概念时，光的能量就不是均匀连续地分布在它传播的空间，而是集中在一个个光子上，光子的能量为：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (9-14)$$

式中， $h$  为普朗克常数， $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； $\nu$  为光的频率； $c$  为光速， $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $\lambda$  为波长。由式 (9-14) 可知，光子的能量与其波长的长短成反比。当电子吸收光子时，每次总是吸收一个光子，而不能只吸收光子的一部分。光子是最早发现的构成物质的基本粒子之一。

### 一、光的吸收与透射

光束照射到某种材料上时，将产生光的反射与折射，光的吸收与透射，如图 9-21。现在先讨论各种类型材料的光吸收行为。

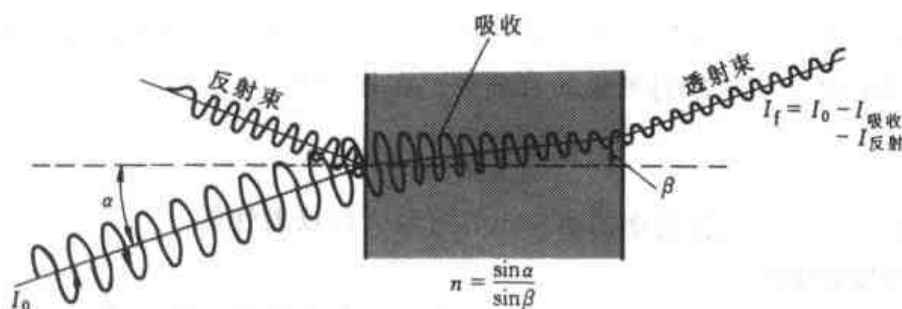


图 9-21 光的吸收与透射

在金属中，因为价带与导带是重叠的，它们之间没有能隙，因此，不管入射光子的能量  $h\nu$  多小，电子都可以吸收它而跃迁到一个新的能态上去。所以金属能吸收各种波长的光，因而不透明的，如图 9-22a；对多数绝缘体材料，在价带与导带间有大的能隙，如图 9-22b，电子不能获得足够的能量逸出价带，因此也就不发生吸收。如果光子不和材料中的缺陷有交互作用，绝缘材料就是透明的，像玻璃、高纯度的结晶陶瓷和无定形聚合物都是这种情况；而对半导体材料来说，因为能隙小于绝缘体，如为本征半导体，当入射的光子能量大于能隙，价带中的电子就被激发到导带中去，这称为本征吸收。对于硅和锗，能隙分别为 1.1eV 和 0.7eV，可从公式  $\lambda = \frac{hc}{E_g}$  中求出能通过的最短波长，因而得知，锗和硅对较短的波长（如可见光）是不透过的，产生吸收；而对于波长较长的红外线则是透过的。如果是掺杂半导体，只要光子的能量大于施主和受主能级，如图 9-22c 中的  $E_d$  和  $E_a$ ，就会产生吸收。

这样，当根据能隙标准来判断时，绝缘体和多数半导体，其对长波长的光子是能透过的，因而是透明的。然而杂质和缺陷可以减少光子的透过，一些杂质会产生施主和受主的能级，另一些缺陷像气孔和晶界可使光子被散射，使材料变得不透明，结晶的聚合物就比无定形聚合物更易吸收光子。

在我们解释金属的光吸收行为时，自然会想到，如果用可见光照射金属时，光子被全部吸收的话，金属会呈一片黑色。事实上，当电子一旦被激发到导带中，它们又立刻回落到能



量较低的稳定态,并发射出与入射光子相同波长的光子束,因而,金属就具有反光性能了。其实,即使对那些透明的材料,入射光子束也会发生一些反射。

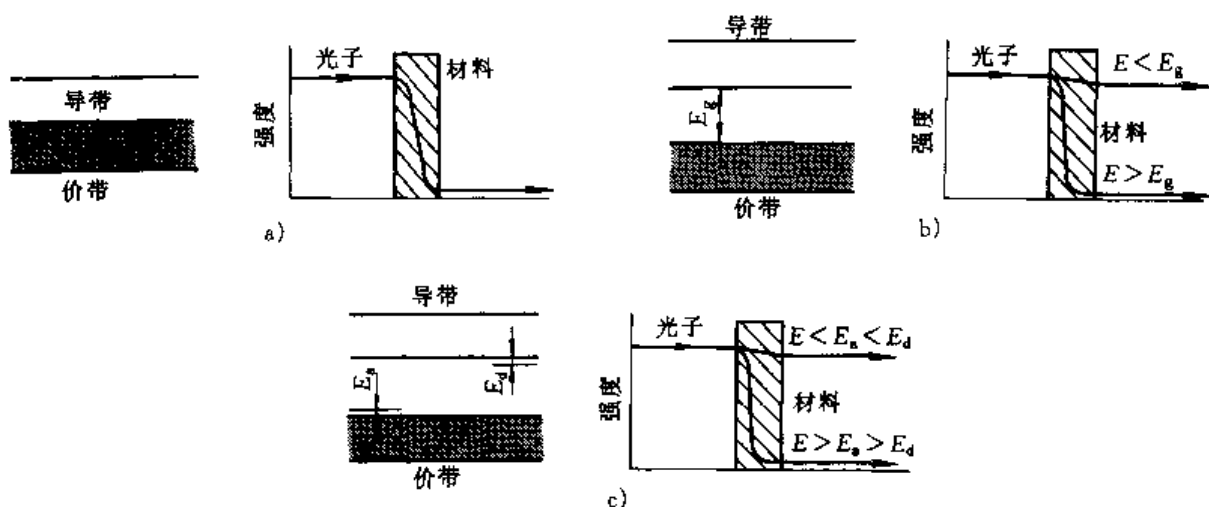


图 9-22 各种类型材料的光吸收行为

a) 金属 —— 吸收, 不透明 b) 绝缘体 —— 不吸收, 透明 c) 半导体 —— 取决于入射光波长和能级  $E_g$ ,  $E_d$  大小  
通常用反射率  $R$  表示被反射光束的百分数。在真空中

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \times 100$$

式中  $n$  为折射率, 具有较高折射率的材料也具有较大的反射性能。

## 二、材料的发光性能

材料吸收外界能量后, 其中部分能量以频率在可见光范围向外发射, 这称为发光。固体在平衡态(稳态)下不会发光, 只有外界以各种形式的能量使固体中的电子(或空穴)处于激发态后才可能有发光现象。对于金属, 因为价带与导带的重叠没有能隙, 光吸收后发射光子的能量很小, 其对应的波长长于可见光谱范围, 因此没有发光现象, 而对一些陶瓷和半导体材料, 就可能产生发光。如图 9-23 所示, 当价带与导带间有能隙为  $E_g$ , 有外界激发源使价带中的电子跃迁到导带, 但电子在导带中是不稳定的, 它们在那里停留的时间很短, 只  $10^{-8}$ s 左右, 就又自发地返回低能级的价带中, 并相应地放出光子其波长为  $\lambda = \frac{hc}{E_g}$ , 当外界激发源去除, 发光现象随即很快消失, 这称为荧光。也有另一类材料, 因含有杂质和缺陷, 如 ZnS 中含有少量的铜银金, 或 ZnO 含极微过量的锌, 这些微量杂质在能隙中引入了施主能级, 如图 9-23c, 被激发到导带中的电子在返回价带之前, 先落入了施主能级并被俘获住停留一段较长的时间, 电子在逃脱这个陷阱之后才返回价带中的低能级, 这时也相应地放出光子, 其波长  $\lambda = \frac{hc}{E_g - E_d}$ , 由于这种发光能持续一段较长的时间, 便称为磷光, 磷光与荧光的大致分界是激发源去除后, 发光时间短于  $10^{-8}$ s 称为荧光, 时间更长些则为磷光。在彩色电视中使用了三种磷光材料, 我们人为设计出不同的能隙, 使它们分别产生红绿蓝三种磷光。

**例题** ZnS 的能隙为 3.54eV, 要激发 ZnS 的电子需要光子的波长是多少? 如在 ZnS 中加入杂质, 使之在导带下的 1.38eV 处产生一能量陷阱, 试问发光时的波长是多少?

(1) 激发电子进入导带的最大波长为

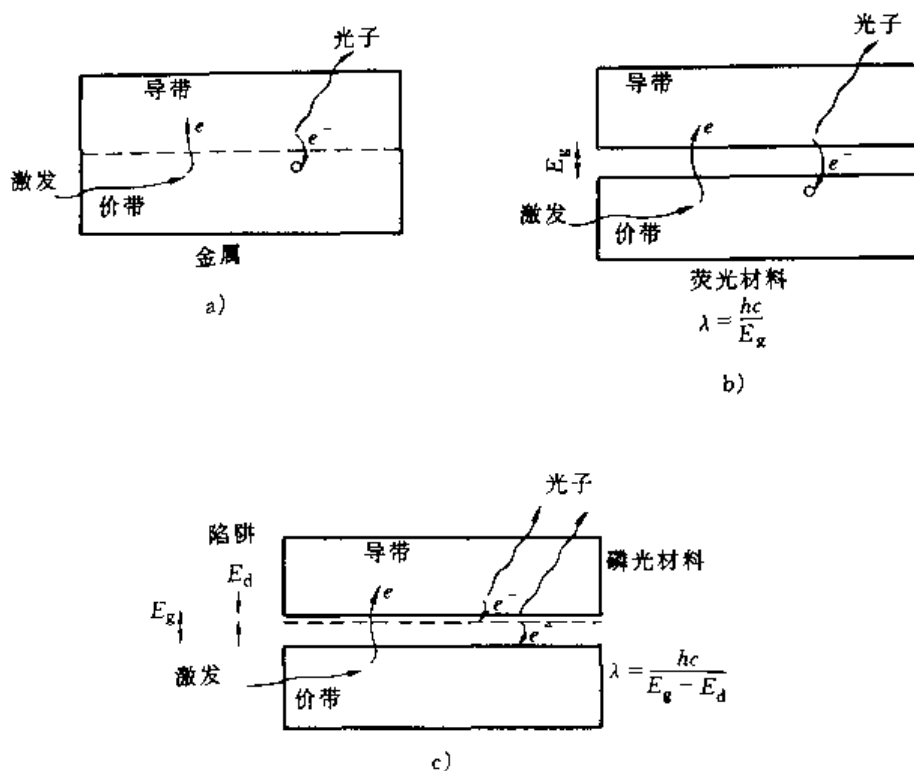


图 9-23 材料的发光性能

a) 金属, 不发光 b) 荧光材料 c) 磷光材料

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54)(1.6 \times 10^{-19})} \text{m} = 3.506 \times 10^{-7} \text{m} = 3506 \text{\AA}$$

这个波长相当于紫外线。

(2) 在电子返回价带之前首先落入了陷阱。其发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(1.38)(1.6 \times 10^{-19})} \text{\AA} = 8895 \text{\AA}$$

此相当于红外线谱, 不可见。

(3) 当电子逃脱陷阱再返回价带, 发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54 - 1.38)(1.6 \times 10^{-19})} \text{\AA} = 5747 \text{\AA}$$

此为可见光呈黄色。

激光可以说是材料发光性能的重要应用。这里, 我们从材料的电子结构谈谈激光的产生。材料在外界光子的作用下, 电子从低能级  $E_1$  跃迁到  $E_2$ , 这是光的吸收过程; 而原处于高能态的电子在外界光子的作用下又返回低能级, 如图 9-24, A 电子从  $E_2$  返回  $E_1$ , 并放出一个光子  $h\nu = E_2 - E_1$ , 这称为受激辐射 (如果没有外界光子的作用, 电子也可自发地从高能级跃迁到低能级并产生辐射, 这称为自发辐射)。并不是任

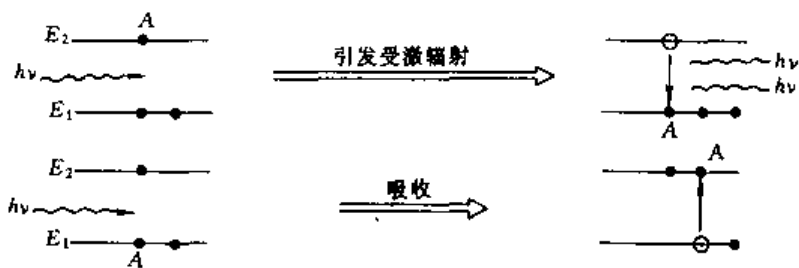


图 9-24 入射光子引发受激辐射或被吸收

何频率的外界光都可以在原子上引起受激辐射,显然,只有能量为  $h\nu = E_2 - E_1$  的光了才能引起受激辐射。受激辐射的特点是,如果一个能量为  $h\nu$  的光子引发了受激辐射,受激辐射产生的光子也是  $h\nu$ ,这样,与原来的一个光子一起,就有了两个能量都是  $h\nu$  的光子,让这两个光子继续去引发,就可得到更多的相同能量的光子。与普通光源不同,受激辐射光由入射光引发而产生,位相偏振等都与入射光相同,因此能有较好的相干性。然而,激光虽是由于受激辐射而产生,但在外界光子引发受激辐射的同时,也发生吸收过程,且在通常情况下,外界光子被吸收的可能性更大,引发受激辐射的可能性却很小,因为处于低能态的原子数总是很多的,要维持连续不断的受激辐射,只有让高能级的原子数大于低能级的原子数,才可使受激辐射的机率大于吸收几率,这是产生激光的必要条件,这个条件也叫粒子数反转。

要实现粒子数反转并不容易,激光技术是 60 年代后才开始应用的,因为通过外来光的照射,固然可将低能态的原子激发到高能态上去,但它们在 高能态上的时间只能维持  $10^{-8}\text{s}$  左右,然后就自发跃迁又立即回到低能态来。以后人们发现有些元素如氩氖氙以及稀有元素钕 (Nd), 铬锰等,它们有特殊的亚稳态能级,也就是原子可在这种高能级上驻留较长的时间而不发生自发跃迁,这才为实现粒子反转提供了可能。例如 60 年初应用的红宝石激光器,是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上掺杂有少量的铬,铬中的重要能级见示意图 9-25,其中有亚稳态能级  $E_2$ ,在最初平衡态

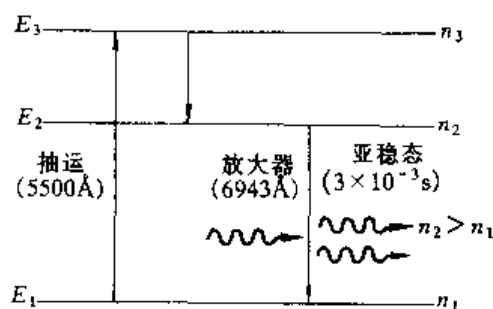


图 9-25 红宝石激光器中 Cr 的能级

时各能级的粒子数  $n_1 > n_2 > n_3$ , 当用波长为  $5500\text{\AA}$  的黄绿光照射原子时, 铬原子吸收这一波长的光子, 从能级 1 跃迁到能级 3, 但随后立即自发跃迁到能级 2, 并能在这一能级上维持较长时间 ( $3 \times 10^{-3}\text{s}$ ), 这样, 便可不断地把低能级上 ( $E_1$ ) 的粒子“搬运”到能级 2 上来, 最后达到了  $n_2 > n_1$ 。这样虽产生了激光, 但还是短寿命的、微弱的, 要达到实用目的, 还要经过光谱振荡器, 使光子不断增殖, 最后产生很强的位相相同的单色光。激光有很多应用, 光导纤维 (见第六节) 就是其中一例。

## 第五节 材料的热学性能

材料的热学性能包括热容、热膨胀和热导等性能。

### 一、摩尔热容

摩尔热容是  $1\text{mol}$  的材料温度升高  $1^\circ\text{C}$  或  $1\text{K}$  所需的热量。摩尔热容常以摩尔定压热容  $c_p$  或摩尔定容热容  $c_v$  表示, 实验指出, 任何材料在较高温度时  $c_v$  都趋于一个恒定值,  $c_v = 3R = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。只不过金属通常在室温以上其  $c_v$  就很快接近于  $3R$ , 而陶瓷要在  $1000^\circ\text{C}$  左右才趋于这一数值, 见图 9-26。只有在低温时材料的热容才很快地降低。将材料的热容除以其摩尔质量, 即为材料的比热容。如将摩尔热容看作一常数,  $c_v = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , Al 的摩尔质量为  $0.02698\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则计算的比热容为  $927\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 而实验测定值为  $913\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 两者十分接近, 一般金属都可这样估计。

摩尔热容是个十分稳定的物理性能, 由图 9-26 可以看出, 不论是导体金属还是绝缘体陶瓷, 在高温时它们的摩尔热容没有区别。材料的结构像位错密度、空位和晶粒大小都对它影

响很小。

材料的热容或比热容理论比较复杂,这里我们只用经典理论作简单解释。当晶体中原子作热振动时,任一原子在偏离其平衡位置时都受到一回复力的作用,回复力的大小和其位移成正比,  $F = -Kx$ , 因此可看作简谐运动。当一个原子作简谐运动,也会使相邻原子偏离其平衡位置,这种振动像弹性波一样在晶体内传播。对每个原子,如忽略自由电子对比热容的贡献,其振动能量只是正离子的热振动造成,我们把它看作一个谐振子,晶体中如有  $N$  个原子则点阵能量就是  $N$  个谐振子能量的总和。简谐振子可作三维振动,每个振动自由度的能量为  $KT$  (位能  $\frac{1}{2}KT$  + 动能  $\frac{1}{2}KT$ ), 所以,总的能量为

$$E = (3N)(KT) = 3NKT$$

照定义,每摩尔定容热容  $c_v$

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT} = 3 \frac{N}{n} K = 3N_A \cdot K = 3R$$

式中,  $n$  是摩尔数,  $N_A$  是阿伏加德罗常数,  $R$  是气体常数。这一关系通常称为杜隆-珀替定律。它预示任何固体的摩尔定容热容都是一常数,而与物质的种类及温度无关,这与高温下的实验结果是一致的。但是,经典理论不能解释所测得的比热下降现象,以后德拜用量子理论作出更完善的解释,这在固体物理课程中有详细阐述。

## 二、热膨胀

热膨胀是事物的客观规律,怎样解释这一现象呢? 让我们以双原子模型作定性的讨论。

设两个原子中的一个固定在原点,另一个原子的平衡位置为  $r_0$ , 如图 9-27 所示,离开平衡位置的位移以  $x$  表示,即位移后的位置为  $r = r_0 + x$ , 现在把两个原子相互作用的势能  $u(r) = u(r_0 + x)$  对  $r_0$  展开,得

$$u(r) = u(r_0) \left\{ \frac{du}{dr} \right\}_{r_0} + \frac{1}{2!} \left\{ \frac{d^2u}{dr^2} \right\}_{r_0} x^2 + \frac{1}{3!} \left\{ \frac{d^3u}{dr^3} \right\}_{r_0} x^3 + \dots$$

其中第一项  $u(r_0)$  为常数,第二项为零,故上式可写为

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \alpha x^2 - \frac{1}{3} \beta x^3 + \dots$$

其中

$$\alpha = \left\{ \frac{d^2u}{dr^2} \right\}_{r_0} \quad \beta = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{d^3u}{dr^3} \right\}_{r_0}$$

如略去上式中的  $x^3$  项及更高次项,则相互作用势能为

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \alpha x^2$$

这时势能曲线是抛物线型的,如图 9-27 中的虚线所示。在这种情况下,原子围绕平衡位置作对称的简谐振动,即原子振动的平均位置仍在原来的平衡位置  $r_0$  处,因此时的势能曲线是对

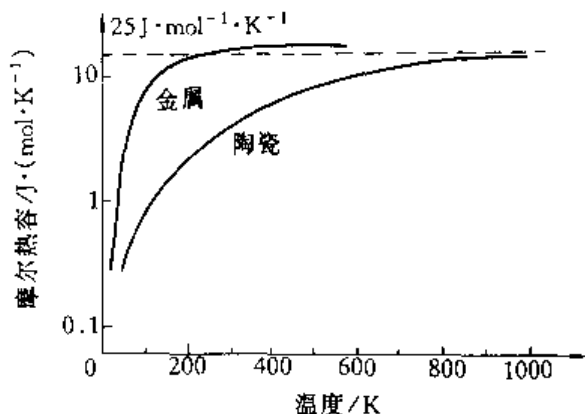


图 9-26 金属与陶瓷的摩尔热容和温度的关系

称的, 温度升高只能使振幅加大, 但在  $r_0$  两边的振幅恒相等, 即平均的平衡位置总在  $r_0$  处, 这样, 就不会产生热膨胀, 要解释热膨胀, 就不能略去  $x^3$  项, 即  $u(r)$  应写为

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2}\alpha x^2 - \frac{1}{3}\beta x^3$$

这时的势能曲线如图 9-27 中的实线所示, 是非对称的。可以看出原子振动时的平均位置就不再是平衡位置, 是随着温度的上升振动的增强而向右移动了, 即增大了两原子间的距离, 因而显示出热膨胀。这说明热膨胀现象是由于原子的非简谐振动 (因而是非线性振动) 产生的。注意, 在解释比热容的产生时, 是把原子的热运动看作简谐振动来处理的。

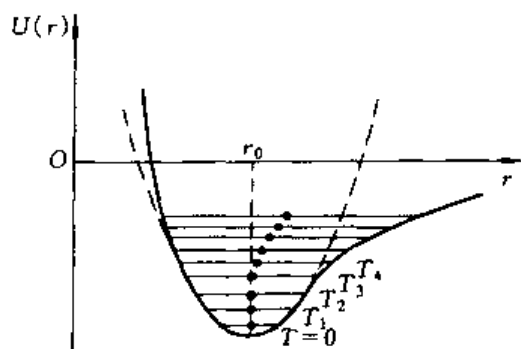


图 9-27 原子间相互作用的势能曲线

由图 9-27 可以定性地看出, 如原子间的结合能大, 则势能曲线的能谷越低或势阱越深, 热膨胀就越困难, 给定温度下的热膨胀系数就越小。材料的熔点是结合能大小的标志, 因此, 熔点越高的金属, 其线膨胀系数  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$ ) 就越小, 见图 9-28。在图中还标出了 Sn 和 Si 的膨胀系数, 它们远落在曲线的下方, 这是因为 Si 和 Sn 都是由很强的共价键结合而成的。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 陶瓷膨胀系数也是很低的, 相反像结合键力弱的聚合物如聚乙烯等其膨胀系数就很大。

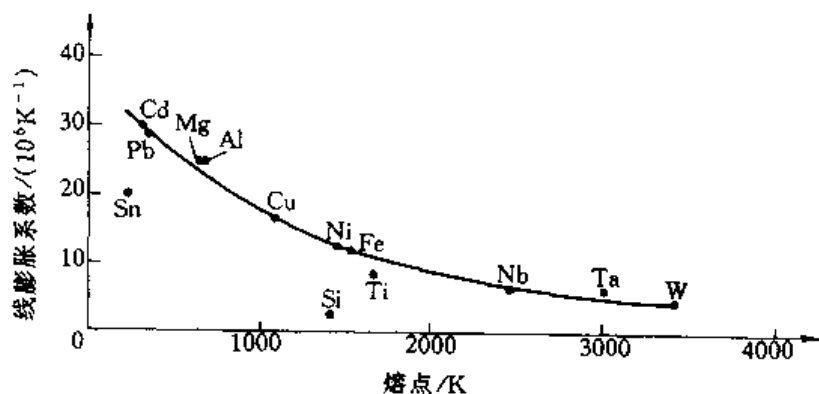


图 9-28 金属的线膨胀系数和其熔点的关系

### 三、导热性能

热导率  $K$  是材料传热速率的度量,  $K$  用下式表达

$$\frac{Q}{A} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$\lambda$  是在温度梯度  $\Delta T/\Delta x$  下每秒钟通过截面积  $A$  传递热量  $Q$  的比例常数, 上式与扩散第一定律相似, 因此  $\lambda$  的意义和扩散系数  $D$  类似。

金属中热的传导主要靠自由电子, 因此导热性和导电性有一定的关系

$$\frac{K}{\sigma T} = L = 2.3 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (9-15)$$

式中,  $\sigma$  为电导率,  $L$  为劳伦兹常数。金属中的点阵缺陷如空位位错、显微组织以及加工工艺也影响其导热性能, 例如冷加工、固溶强化以及多相组织都会降低材料的导热性能。

在陶瓷和其他绝缘材料中, 因为禁带的能隙太大, 电子不能被激发到导带, 因此不能靠电子导热, 这时主要靠声子来导热。声子是晶格热振动时的量子化描述, 在晶格的原子热振动时, 其热能的吸收或传递都是靠一个个声子进行的, 声子的能量为  $hf$ ,  $f$  为振动频率, 因

此许多陶瓷在高温时的导热性能有所改善。

与前两种材料相比，半导体的导热既依靠声子也依靠电子，低温时声子是热能的主要载体，而在高温时由于半导体的能隙相对地要小些，电子容易获得足够的能量被激发到导带起传热作用，因此半导体在高温时其热导率显著增加。

## 第六节 功能材料举例

### 一、光导纤维

光纤通信装置的结构可大致用图 9-29 表示。

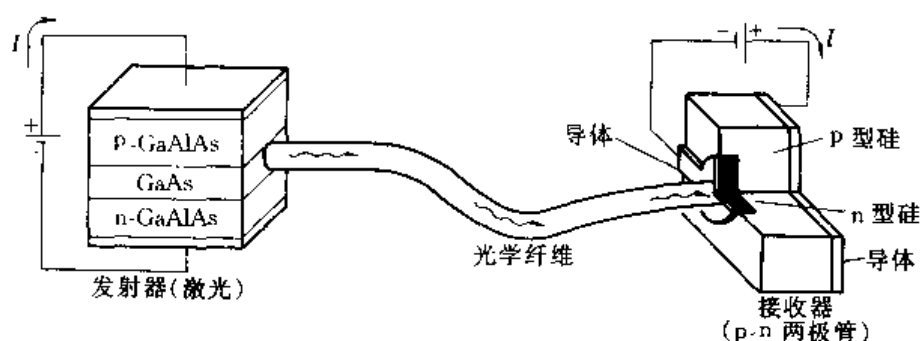


图 9-29 光纤通信装置示意图

为了传递与处理信息，所用的光应该是相干的和单色的，因此，激光是产生光子的理想方法。所以，先要有个半导体激光器产生光信号。选用Ⅲ V族元素构成半导体化合物如GaAs, GaAlAs和InGaAsP等，它们的能隙恰使发射的光子处于可见光谱范围。如图9-29所示的半导体装置在加一电压后，就可使价带的电子激发到导带并在价带中留下空穴，当电子又返回价带并和空穴再结合时，就产生了一个能量与波长等同于GaAs能隙的光子，这个光子又可使导带中的电子产生受激辐射，于是产生了波长与第一个光子同相的光子，这个过程不断继续下去便造成放大的相干单色光束。在激光器的两端，一端是全反射的镜面，一端可容许少量的激光束透过，以便作为采集的光信号。

在激光源与接收器之间用光学玻璃纤维传输光信号，为使光纤能在长距离内有效地传输，要求玻璃必须非常透明，而且光不能有任何漏损。

为了防止光的漏损，光纤由两层折射率不同的玻璃纤维组成，由物理学中我们知道，要使光束在光纤芯部造成全反射，芯部材料的折射率必须较高，才不会使光折射进入外层光纤，见图9-30a，但是，假如在两种玻璃的界面上折射率有突变时，光束在纤维中的行进也有较多的剧烈转折，光束的传输路程要比光纤的实际长度大得多，这会使信号减弱也会产生失真，改进的办法是使界面上的折射率变化变得平

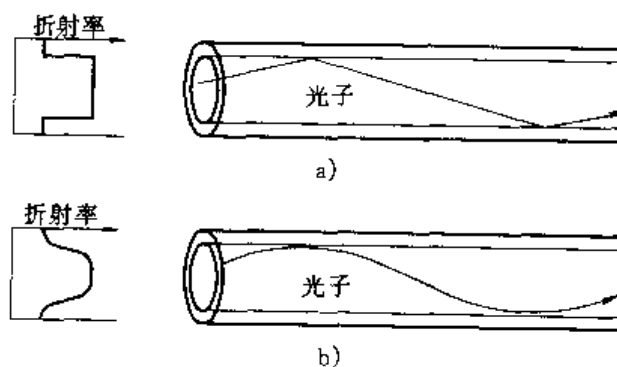


图 9-30 两层折射率不同的玻璃纤维

a) 界面上折射率有突变 b) 折射率平缓变化

缓些, 因而光束行进时也是逐渐地改变方向, 减少了转折, 也就减少了实际的行进路程, 见图 9-30b, 在芯部纤维的表面上, 掺以  $B_2O_3$  或  $GeO_2$  就可逐渐降低内表层的折射率。

光导纤维的光子束到达 P-N 结二极管时即变成电信号并被放大, 这就是通信接收。目前光纤通信的无中继 (无中继指信息传输过程中不需放大) 距离一般为 30~70 公里, 在长距离光纤通信中, 要采用光纤放大器, 或采用掺稀土杂质的石英光纤制作的光纤激光器, 兼有放大作用, 可以解决损耗问题。

## 二、磁性材料

各种材料的磁性能要求, 定性地可以磁滞回线表示, 如图 9-31 所示。

对变压器之类的软磁材料, 要求有高的磁导率和高磁饱和强度, 而磁滞损耗 (正比于磁滞回线面积) 和涡流损耗要小。一般的硅钢片成分是  $Fe-w_{Si}3\%$ , 与纯铁相比, Si 增加了磁化强度也大大减小了涡流损耗, 特别是硅钢片经过冷轧与再结晶退火后, 形成了板织构 (100) [001], 也就是钢片内的晶体 (100) [001] 和轧制方向平行, 在铁中最易磁化的方向是 [001], 因此当晶体按照这一特定的取向排列后, 其相对磁导率  $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$  与晶体是任意取向相比, 提高了约 30 倍。

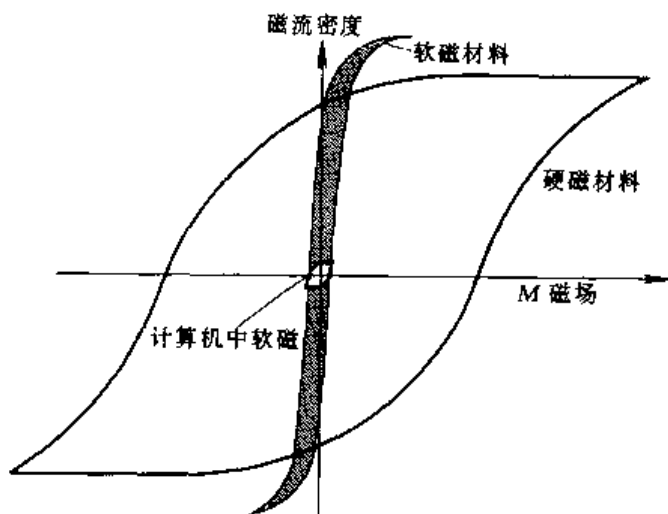


图 9-31 各种磁性材料的磁滞回线

但近年来这种类型的软磁材料最为突出的进展, 就是制作金属玻璃薄片,

叠加起来形成一个大铁芯。在第六章中我们已经知道, 金属液体快速冷凝后可形成非晶态, 因此称为金属玻璃, 材料的内部没有晶界没有位错, 因为消除了晶体缺陷, 磁畴只需在很小的外磁场下就可运动。用金属玻璃薄片制作的变压器铁芯, 其损耗只有硅钢片的 1/3。在美国已投入商业化生产 (使用的材料为 Fe-10Si-8B), 国内已试制有 50kVA 的变压器。

另一种类型的软磁材料是计算机中的磁盘和磁带。它们要求快速存储信息, 因而磁饱和强度要低, 又要能快速去除信息, 因而也要求低的剩磁和矫顽力。所以整个的磁滞回线呈小方形, 见图 9-31。可用  $Fe-w_{Ni}81.5\%$  合金或一些含铁的氧化物 (称铁氧体) 来制作。磁带是在塑料带上蒸发或溅射这类磁性材料的粉末。

与软磁材料不同, 硬磁材料要有高的剩磁、矫顽力和高的退磁能, 它和磁滞回线的面积有关, 通常以第二象限的磁能积  $(BH)_{max}$  来度量 (见图 9-32)。为了改善永久磁体的性能, 应将材料处理成极细的晶粒, 以至一个晶粒内只有一个磁畴, 磁畴壁 (又称布洛赫壁) 没有了, 磁畴间的界面就是晶界。磁畴只能通过转动改变其位向, 但这比磁畴生长需

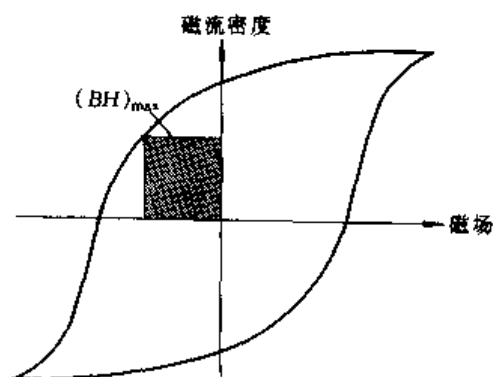


图 9-32 硬磁材料要求大的磁能积

要更大的能量。60年代开始研制出第一代稀土永磁材料  $\text{SmCo}_5$ ，和以往的永磁材料相比，具有最高的永磁性能，且用粉末冶金的生产方法简单。70年代又生产出  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 。1983年美通用电器公司生产出 Nb-Fe-B 合金，主要由  $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相、富 Nb 相和富 B 相组成。其中  $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  是磁性能的主要来源，其体积分数通常为 85%~90%，其磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  达  $400\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ，由于原材料丰富，价格低廉，不含稀缺的钴，所以这种被视为第三代的稀土永磁材料，得到了迅速发展。 $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  有高的永磁性能和其正方结构有关，像  $\alpha\text{-Fe}$  是立方结构，其磁矩方向容易改变，而正方结构的磁矩容易被固定在一个最有利的方向。

## 小 结

热力学温度为零度时，费密能对应着一个最高能量水平，在此能量以下的所有能级都被电子填满，而在此以上的所有能级都没有电子占据。当  $T \approx 0$  时，费密能对应着只有一半电子填充的能级。在费密能以下的各个能级，电子基本上是填满的，而在费密能以上的各个能级基本上是空的。温度虽影响电子跃迁，但电子由基本填满能级过渡到基本上空的能级状态，只是在一很小的能量范围内变化着，温度并不改变费密能的位置。

导体绝缘体和半导体决定于价带与导带间的能隙大小。金属是导体，因为其价带与导带之间没有能隙，费密能的位置就在价带与导带的分界线上。金刚石是绝缘体，其价带与导带间的能隙很大  $E_g = 5.4\text{eV}$ ，其费密能的位置在禁带的中央。一般  $E_g > 2\text{eV}$  就为绝缘体， $E_g < 2\text{eV}$  的则为半导体。

本征半导体中导带的电子完全来自价带，故其电子浓度等于空穴浓度。其电导率随温度成指数关系升高，而金属的电导率随温度的升高而下降。掺杂半导体的优点是电导率更易控制，对温度的变化不敏感，一般使其在平台温度范围工作。由于掺有杂质元素，其电子浓度或空穴浓度（视掺杂元素而定）可以独立改变。对掺杂半导体，其电导率不受能隙控制，而是受施主能值  $E_d$  或受主能值  $E_a$  控制。

当材料内的电子壳层完全被电子填满时，各电子的轨道磁矩和自旋磁矩都互相抵消，这类物质就不可能有磁性，在外磁场作用下为抗磁体。多数物质虽然内部电子壳层被填满，但外壳层具有未配对的电子，其轨道磁矩和自旋磁矩没有抵消，在外磁场下表现为顺磁体。只有少数物质才具有铁磁性（Fe、Co、Ni 和 Gd），它必须同时具备两个条件：①内电子层未填满（3d 或 4f）；②内层电子交换位置时的交换能为负值。

铁磁体内部由许多小磁畴构成。每一磁畴内电子的自旋磁矩方向皆相同，以适应交换能最低的状态。在外磁场作用下磁畴壁移动，使磁矩方向逐渐接近外磁场方向，最后磁畴完全转向外磁场方向，以至达到饱和。磁畴壁难以运动的材料是硬磁材料，磁畴壁易运动的材料为软磁材料。位错与第二相的界面是阻碍磁畴壁运动的主要因素。

材料的价带与导带间的能隙大小决定了对光的吸收与透过特性。绝缘体能隙  $E_g$  很大，光子的能量不足以激发电子进入导带，对光线不吸收因而是透明的。由此可知，金属是不透明的，半导体则决定于施主或受主的能级和入射光的波长。产生激光的必要条件是受激辐射的几率大于吸收几率，这只有在一定物质中具有特殊的亚稳态能级时才可实现。

摩尔定容热容是十分稳定的物理性能，几乎和材料的结构无关，而热膨胀则决定于结合键的强弱和键能的大小。金属的导热依靠自由电子，陶瓷和其它绝缘材料的导热依靠声子，在



半导体中这两者对导热均有贡献。

## 习 题

1. 已知锗室温下的电导率  $\sigma = 2\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 锗的点阵常数  $5.6575 \times 10^{-10} \text{m}$ , 利用表 9-2 给的数据, 又电荷  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ , 试求:

(1) 锗在  $20^\circ\text{C}$  时的载流子数。

(2) 锗价带中的电子被激发到导带的百分数。

2. 要使硅在平台区获得电导率为  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 需要多少载流子? 需要多少 Sb 原子加入到 Si 中?

3. 在用 P 掺杂硅的 n 型半导体中, 费密能向上移动  $0.1 \text{eV}$ , 问电子于室温被热激活到导带的几率是多少?

4. 仿照图 9-14, 对第二组过渡族元素 Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd 原子序数从 39 到 46, 给出其 4d 层电子结构, 并写出对应的玻尔磁子数。

5. 计算纯铁的饱和磁化值  $M_s$  和饱和磁感应值  $B_s$ ,  $M_s$  单位以  $\text{A/m}$  计,  $B_s$  单位以 T (特斯拉) 计。a-Fe 点阵常数  $a = 0.287 \text{nm}$ 。

6. 通过计算说明: 金刚石对可见光是透明的, 而半导体硅对可见光是不透明的。

7. 计算铁的比热容。并将计算值与实测值 ( $440 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) 作比较。

8. 一铝铸件在  $660^\circ\text{C}$  凝固, 在此温度下铸件原长为  $250 \text{mm}$ , 试问冷至室温时铸件长为多少? 要保持铸件尺寸不变, 该铸模应如何设计 (铝的线膨胀系数为  $25 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )?

## 参 考 文 献

- 1 Anderson J C, leaver K D, Rawling R D, Alexander J M. Materials science. Chapman and Hall Ltd. 4th Ed, 1990
- 2 Askeland D R. The science and Engineering of Materials. wadsworth Inc, 2nd Ed, 1990
- 3 Van Vlack L H Elements of Materials science and Engineering. Addison-wesley Publishing Company. 5th Ed, 1985
- 4 Shackelford J F. Introduction to Materials science for Engineers. Macmillan publishing company. 2nd. Ed, 1988

## 第十章 固态相变及材料热处理

固态物质内部发生的组织结构变化称为固态相变。固态相变包括材料中相成分的变化、结构的变化和有序度的变化。固态相变是材料热处理的基础。热处理是利用材料在加热和冷却过程中发生的相变，改变内部的组织与结构，改善材料的性能，充分发挥材料的潜力。如过饱和固溶体分解使合金时效强化，钢淬火时的马氏体相变使钢强化等等。固态相变理论的发展，不仅推动了热处理的发展，还有力地推动了新材料的开发，如记忆合金、增韧陶瓷等等新型材料的出现，均与固态相变理论的发展有关。

### 第一节 固态相变的特点及分类

#### 一、固态相变的特点

固态相变与凝固时的液-固相变一样，服从总的相变规律，即以新相和母相的自由能差作为相变的驱动力。大多数固态相变也包含生核和长大两个过程，并遵循凝固过程的一般规律。但固态相变的新相和母相均是固体，因此固态相变又具有不同于凝固的一系列特点。

##### 1. 相界面

固态相变时，新相与母相的相界面是两种晶体的界面。按其结构特点可分为共格界面、半共格（部分共格）界面和非共格界面三种，如图 10-1 所示。界面能与界面结构有关。界面结构取决于界面两侧新旧相之间的晶体学匹配状况，对固态相变的生核和长大过程以及相变后的组织形态都有很大的影响。

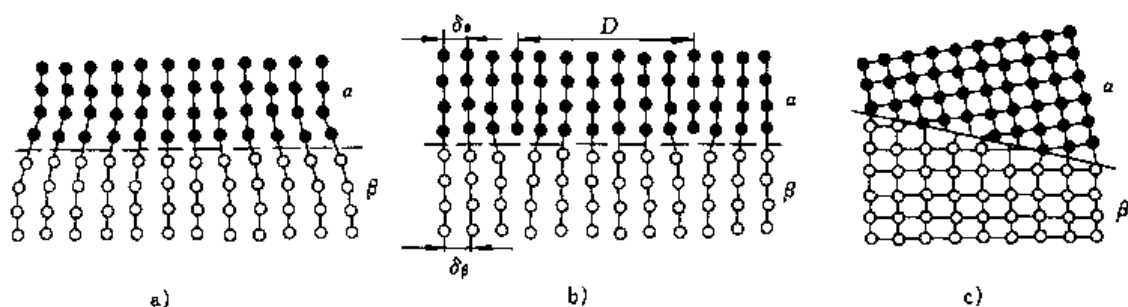


图 10-1 三种相界示意图

a) 共格界面 b) 半共格界面 c) 非共格界面

##### 2. 应变能

固态相变时，由于新相与母相的比体积不同，使新相形成时发生的体积变化受母相的约束而引起弹性畸变，产生应变能。另外，对于共格界面，当两侧晶格的错配度较大时，也会引起弹性应变能。

应变能和界面能均是相变的阻力，因此固态相变形核时需要较大的相变驱动力。

### 3. 位向关系

为了减少界面能, 新相与母相之间往往存在一定的晶体学关系。它们常以原子密度大而彼此匹配较好的低指数晶面互相平行。例如面心立方的奥氏体转变为体心立方的铁素体时, 新、旧相之间形成了  $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ 、 $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$  的晶体学关系。很明显, 当界面结构为非共格时, 新、旧相之间无确定的晶体学关系。

### 4. 惯析面

固态相变时, 新相往往在母相的一定晶面开始形成, 这个晶面称为惯析面。例如从亚共析钢的粗大奥氏体中析出铁素体时, 除沿奥氏体晶界析出外, 还沿奥氏体的  $\{111\}$  面析出, 呈魏氏组织, 此  $\{111\}$  面即为铁素体的惯析面。

### 5. 晶体缺陷的影响

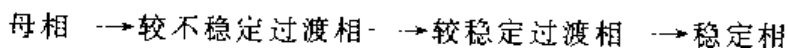
晶体缺陷对固态相变有促进作用, 新相晶核常常优先在母相的晶体缺陷(晶界、位错、空位)处形成。晶体缺陷对晶核的长大和组元的扩散等过程也都有很大的影响。

### 6. 原子扩散

在很多情况下, 新相与母相的成分不同, 相变时必须通过组元的扩散才能进行。此时扩散成为相变的控制因素。由于固体中原子扩散的速率比液体小好几个数量级, 固态相变的转变速率很慢, 可以有很大的过冷度。当过冷度达到一定程度时, 转变温度可能已经很低了, 原来在高温下发生的相变可能完全被抑制, 或在低温下通过无扩散转变形成亚稳定的过渡相, 如碳钢的奥氏体经水淬急冷时, 不发生珠光体转变, 而在室温得到亚稳定的马氏体。

### 7. 过渡相(中间亚稳相)的形成——相变阶段规则

在有些情况下, 固态相变不能直接形成自由能最低的稳定相, 而是经过一系列的中间阶段, 先形成一系列自由能较低的过渡相(又称中间亚稳相), 然后在条件允许时才形成自由能最低的稳定相。相变过程可以写成:



固态相变根据具体条件分阶段进行的规律, 称为相变阶段规则。例如, 铝合金的时效过程中发生的转变, 既是根据时效条件分阶段进行的。

## 二、固态相变的分类

### 1. 一级相变与二级相变

虽然相变种类很多, 但都是依热力学条件作为相变的依据, 因此可以根据相变的热力学函数变化进行分类。分为一级相变和二级相变。

一级相变是, 在发生相变时平衡两相的化学位  $\mu_1$  和  $\mu_2$  相等, 而化学位对温度及压力的一阶偏微分不等的相变。即:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_2 \\ \left\{ \left[ \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right]_P \neq \left[ \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right]_P \right\} \\ \left\{ \left[ \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right]_T \neq \left[ \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right]_T \right\} \end{aligned} \right\} \quad (10-1)$$

由热力学可知,  $\left[ \frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_P = -S$ ,  $\left[ \frac{\partial \mu}{\partial P} \right]_T = V$ 。因此在发生一级相变时, 将有熵  $S$  和体积  $V$  的变化, 即一级相变伴随着潜热的释放和体积的改变发生。固态下的同素异构转变等都属于一级相变。

二级相变是，在发生相变时两相的化学位相等，两相化学位的一阶偏微分也相等，但二阶偏微分不相等的相变。所以，二级相变时熵不变、比体积不变，没有相变潜热和体积变化发生。由于化学位对温度及压力的二阶偏微分分别是比热容  $c_p$  以及压缩系数  $\kappa$  和膨胀系数  $\alpha$ ，所以，在二级相变时有比热容、压缩系数和膨胀系数的变化。磁性转变和有序无序转变等是属于二级相变。

## 2. 扩散相变和非扩散相变

根据相变过程中原子运动的情况，可将固态相变分成扩散相变和非扩散相变两大类。

扩散相变是在相变的过程中有原子的扩散运动，相变的前后可以有成分改变的相变。如过饱和固溶体的分解转变和钢的共析转变等均属于扩散相变。在相变过程中没有原子扩散运动，相变前后没有成分变化，相结构的改变是依靠共格切变方式转变的相变属于非扩散相变。例如马氏体相变既是非扩散相变。介乎上述两者之间的，还有一些中间过渡形式的相变，具有扩散和非扩散转变的综合特性，原子只作短程扩散，如中温贝氏体转变。

## 第二节 相变热力学

绝大多数的固态相变是通过新相的生核和长大进行的，固态相变遵循热力学的规律，发生相变总是趋向使系统的吉布斯自由能  $G$  降低。

### 一、形核的条件

由母相中生成新相的晶核时，引起以下三方面的能量变化。

(1) 化学自由能 生核时原子由高自由能的母相转移到自由能较低的新相上去，使系统的吉布斯自由能降低。吉布斯自由能降低的数量与已转变的体积成正比，所以这部分能量称为体积自由能。因为合金中吉布斯自由能的变化与合金的成分有关，又称为化学自由能。单位体积的化学自由能用  $\Delta g_v$  表示，如果生成新相的体积为  $V$ ，则总的化学自由能变化为  $V\Delta g_v$ 。

(2) 界面能 新相晶核形成的同时，在新相与母相之间就产生了相界面。由于相界面处原子排列不同于晶内，引起能量的升高，这部分能量称为界面能。常以  $\sigma$  表示单位面积界面吉布斯自由能。若生成新相晶核的界面面积为  $S$ ，则总的界面能是  $S\sigma$ 。界面能使系统的吉布斯自由能升高。

(3) 应变能 由于新相与母相比体积不同，以及共格相界面两侧晶格常数的差别，在生成新相时会引起弹性变形，从而产生弹性应变能。若单位体积的应变能以  $\epsilon$  表示，则总的应变能为  $V\epsilon$ 。应变能也使系统的自由能升高。

因此，固态相变时，系统自由能总的变化  $\Delta G$  可以用下式表示：

$$\Delta G = -V\Delta g_v + S\sigma + V\epsilon \quad (10-2)$$

由上式可以看出，化学自由能使系统的吉布斯自由能降低，是相变的驱动力，而界面能和应变能是相变的阻力。相变进行的条件是系统的吉布斯自由能下降，即  $\Delta G < 0$ 。这只有在一定的过冷条件下，在母相中形成大于某一临界尺寸的晶核时才能实现。假定生成新相的晶核是半径为  $r$  的球形，根据  $\frac{d\Delta G}{dr} \leq 0$ ，可以导出临界晶核的半径  $r^*$  为：

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_1 - \epsilon} \quad (10-3)$$

形成临界晶核所需的形成功（又称形核功） $\Delta G^*$ 为：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma}{3(\Delta g_v - \epsilon)^2} \quad (10-4)$$

由式(10-3)、(10-4)可以看出：当化学自由能增大时临界晶核的尺寸减小，形成功减低新相生核容易；当界面能和应变能增大时，临界晶核尺寸增大，形成功增高，使新相生成困难。

## 二、化学自由能（体积自由能）——相变驱动力

相变驱动力是新、旧两相自由能差 $\Delta g_v$ ，凝聚态各相的自由能变化取决于温度的变化和相成分的变化，因此相变驱动力也随相变温度和相成分的改变而改变。

### 1. 相变驱动力与温度的关系

图10-2示出母相 $\alpha$ 和新相 $\beta$ 的吉布斯自由能随温度变化的曲线。由图可以看出：在临界点 $T_0$ 时两相的吉布斯自由能相等，相变驱动力 $\Delta g_v = 0$ ；随着温度的降低，过冷度 $\Delta T$ 的增加，相变驱动力 $\Delta g_v$ 增大， $\Delta g_v$ 与 $\Delta T$ 之间几乎成正比关系。同样，当温度高于临界点时， $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的驱动力，随着过热度的增加而增加，也近似成正比关系。

由式(10-3)可以看出，在界面能 $\sigma$ 和应变能 $\epsilon$ 相同的情况下，临界晶核的大小 $r^*$ 与形核功 $\Delta g_v$ 成反比，因而 $r^*$ 也与过冷度 $\Delta T$ 成反比。根据式(10-4)同样可以看出，形核功 $\Delta G^*$ 与过冷度的平方 $\Delta T^2$ 成反比。

### 2. 相变时成分变化与相变驱动力的关系

由于合金中，固溶体和混合物的吉布斯自由能随成分的改变而改变，因此，相变驱动力也随相变产物成分的变化而变化。图10-3表示在相变温度 $T$ 时，如何确定相变驱动力的图解法。图中的两条曲线是表示在温度 $T$ 时，单相 $\alpha$ 和单相 $\beta$ 固溶体的吉布斯自由能成分曲线。设有一成分为 $x_0$ 的 $\alpha$ 单相合金，假定相变后形成成分为 $x_2$ 、晶型与 $\alpha$ 相同的偏聚物 $\alpha_2$ 。由图可知，母相 $\alpha$ 的摩尔原子吉布斯自由能为 $G_0$ ，成分为 $x_2$ 的偏聚物摩尔原子吉布斯自由能为 $G_2$ ；形成偏聚物后母相 $\alpha_1$ 的成分为 $x_1$ 、摩尔吉布斯自由能为 $G_1$ 。用 $n_2$ 、 $n_1$ 分别表示偏聚物 $\alpha_2$ 和偏聚后母相 $\alpha_1$ 的摩尔原子数，则相变前后系统总的吉布斯自由能改变 $\Delta G$ （不计表面能和应变能），可由下式写出：

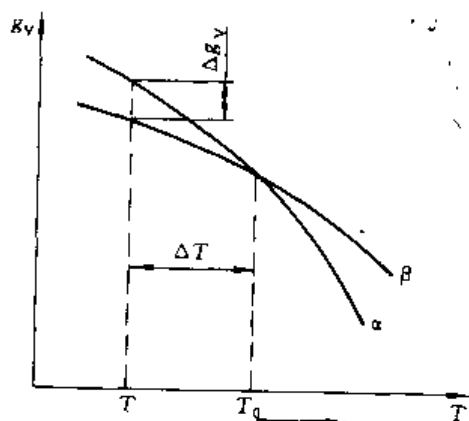


图10-2 吉布斯自由能随温度变化曲线

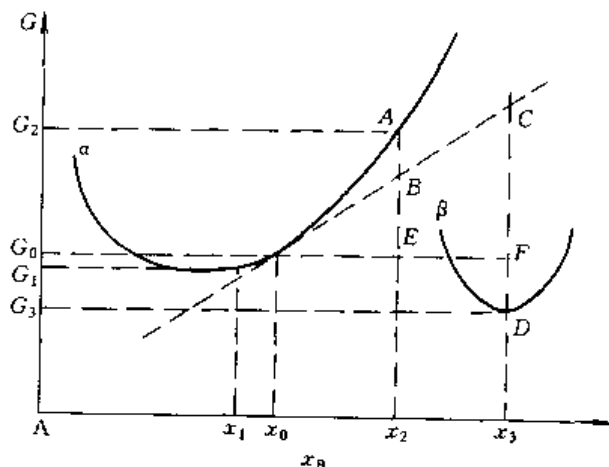


图10-3 确定起始析出相变驱动力的图解法

$$\Delta G = G_{\text{母}} - G_{\text{子}} = (n_1 G_1 + n_2 G_2) - (n_1 + n_2) G_0 \quad (10-5)$$

由杠杆定律可知:  $\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}$ , 代入式(10-5)并进行整理可得:

$$\Delta G = n_2 \left[ G_2 - G_0 - (x_2 - x_0) \left( \frac{G_0 - G_1}{x_0 - x_1} \right) \right] \quad (10-6)$$

在相变起始时, 形成偏聚物的量很少,  $x_1 = x_0 + \Delta x$ , 所以式(10-6)可以改写成如下的形式:

$$\Delta G_R = \frac{\Delta G}{n_2} = G_2 - G_0 - (x_2 - x_0) \left( \frac{dG}{dx} \right)_{x_0} \quad (10-7)$$

$\Delta G_R$  为每一摩尔原子吉布斯自由能表示的化学自由能差。由图可以看出  $\Delta G_R$  相当于图中的  $EA - EB = BA$ , 是正值, 即起始的偏聚引起系统的吉布斯自由能升高, 说明不能提供相变驱动力, 这种转变是不可能进行的。如果起始转变是母相析出成分为  $x_3$  的  $\beta$  相时, 可以利用同样的方法求出系统的吉布斯自由能变化  $\Delta G_R = G_3 - G_0 - (x_3 - x_0) \left( \frac{dG}{dx} \right)_{x_0}$ , 即相当于图中的  $FD - FC = CD$  是负值。这说明母相起始析出  $\beta$  相时, 系统吉布斯自由能降低, 可以提供相变驱动力。

图 10-4 是碳钢在两相区温度时的奥氏体  $\gamma$  相与铁素体  $\alpha$  相吉布斯自由能成分曲线。若奥氏体的成分为  $c_0$  形成的铁素体成分为  $c_s$ 。根据上述方法可求出相变驱动力为  $BA$ ; 若奥氏体的成分为  $c'_0$  ( $c'_0 < c_0$ ), 则相变驱动力是  $BA'$ 。显然  $BA' > BA$ 。由此可见, 在同一温度下, 奥氏体的含碳量越低, 析出铁素体的驱动力越大。

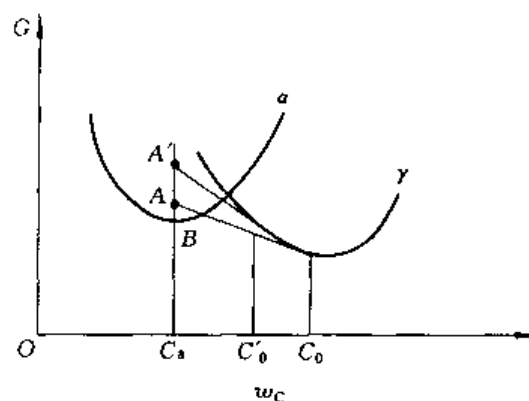


图 10-4 由奥氏体析出铁素体相变驱动力的图解法

### 三、界面能

界面能的大小主要与形成的相界面的结构有关。共格界面的结构如图 10-1a 所示, 新旧两相晶格在界面处互相吻合, 界面上的原子为两相所共有。因此, 相界面上的原子排列基本上是规则的, 因而界面能最低。图 10-1b 是表示半共格界面的结构, 在界面上有两相晶格吻合较好的区域, 还有吻合差的区域。在吻合差的区域有位错存在。相界面上位错的间距  $D$ , 与错配度  $\delta$  有关,  $D = \frac{a_\beta}{\delta}$ , 而  $\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}$ , 式中的  $a_\alpha$ 、 $a_\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的晶格常数,  $a_\alpha > a_\beta$ 。半共格界面能与位错密度有关, 位错密度高, 则界面能高。很显然, 半共格界面能高于共格界面能。非共格界面两侧的晶格类型和晶格常数相差较大, 界面处原子排列不规则, 类似大角晶界, 因此非共格界面的界面能最高。从两相晶格的错配度来看, 当  $\delta < 0.05$  时才能形成共格界面, 若  $0.05 < \delta < 0.25$  时形成半共格界面, 在  $\delta > 0.25$  时形成非共格界面。

由于界面有吸附溶质原子的作用, 使相界的化学成分变化也会引起界面能的变化, 但是, 在形成一定化学成分新相的条件下, 界面能的大小只与相界结构有关。

由式 (10-4) 可以看出, 界面能越高形成新相的形成功越大。当相变的过冷度很大时, 相变驱动力大, 生成新相的临界尺寸小 [式 (10-3)], 使单位体积的新相有较大份额的界面。在

这种情况下界面能对生核起着主要的阻碍作用,因而多形成可以产生界面能较低的共格或半共格界面的亚稳相,以降低形成功使生核容易。相反,当过冷度较小时,晶核临界尺寸较大,单位体积新相的界面份额小,界面能不是形核的主要阻力,这时则易于非共格形核。

#### 四、应变能

相变时产生的应变能包含共格应变能和比体积应变能两部分。

##### 1. 共格界面能

共格应变能是,由于形成共格界面时引起的弹性应变所产生的应变能。新旧两相的点阵总是存在着差别,或者点阵类型不同,或者晶格参数不同,因此两相的界面完全共格时,为抵消两相晶格的错排必将发生弹性应变,因而产生弹性应变能。弹性应变值与错配度 $\delta$ 相等,所以错配度大,共格应变能亦大。由于在半共格界面上有位错的存在,使弹性应变得到一定的松弛,因此半共格界面的共格应变能较小。对于非共格界面,无共格应变,共格应变能为0。

##### 2. 比体积应变能

比体积应变能是由于新旧两相比容不同引起的应变能。新旧两相比体积不同,在新相形成时必然要发生体积的变化,这个变化受到母相的约束,因而引起新相和母相弹性应变,产生应变能。新旧相比体积差越大、新相和母相的弹性模量越大,则比体积应变能越大。

比体积应变能的大小,除与新旧相比体积差和弹性模量有关外,还与新相的几何形状有关。若以新相长度的一半 $c$ ,与新相的截面半径 $a$ 之比 $c/a$ 为形状参数,在其他条件相同时,比体积应变能 $E$ 与 $c/a$ 的关系曲线如图10-5所示。新相呈球状或粒状时, $c/a \approx 1$ ,比体积应变能最大;若呈片状(或称碟状、盘状), $c/a \ll 1$ 时应变能最小;新相形成针状,应变能居中。因此,在过冷度较小的情况下相变,

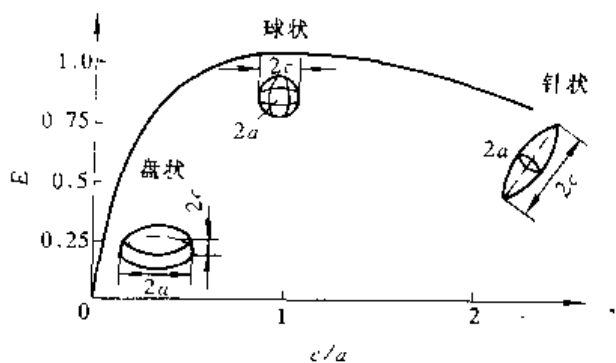


图 10-5 比体积应变能与新相形状的关系

临界晶核尺寸较大,单位体积新相的界面小,界面能对相变阻力不起的支配作用,可以形成非共格界面,若此时两相比体积差较大,则新相形成薄片状以降低应变能;如果比体积差较小,应变能作用不大,则新相可以形成粒状以降低界面能。

#### 五、晶体缺陷的作用 (非均匀生核的能量条件)

新相往往容易在母相的晶体缺陷处不均匀生核。因为在缺陷处不均匀生核,可以使缺陷消失或破坏而降低系统的能量。这部分能量 $\Delta G_B$ ,相当于增加了相变驱动力,来克服新相形成功。在晶体缺陷处不均匀生核时,体系的自由能变化应写成:

$$\Delta G_{(不均匀生核)} = -V\Delta g_V + S\sigma + V\varepsilon - \Delta G_B \quad (10-8)$$

##### 1. 晶界形核

母相的晶界,特别是大角晶界具有较高的能量。在晶界处生核可以释放生核处晶界的晶界能,使形成功降低,生核容易。另外,晶界处的结构较“松”,形核时产生的弹性应变易被松弛;晶界处易于原子扩散和晶界处的溶质原子偏析等,均有利于扩散相变的形核。晶界生核的新相,往往与母相的一个晶粒形成平直的共格或半共格界面以降低界面能,如图10-6所

示。此相界面两侧的新相与母相间，有一定的晶体学关系。由于大角晶界两侧的晶格取向相差很大，新相与母相另一晶粒之间不可能也形成共格界面，只能是界面能较大的非共格界面，为降低总的界面能，新相在这一侧形成球顶形，在钢中沿奥氏体晶界析出的铁素体晶核即为此种情况。

### 2. 位错线上生核

新相在母相的位错线上生核，使生核处的位错线消失，这段位错线的能量被释放出来作为相变的驱动力，促进生核。若新相形核后位错不消失，则会位于界面上构成半共格界面的位错部分，降低相界面所需的能量，也会促进形核。溶质原子易于偏聚在刃型位错上形成柯垂尔气团，在扩展位错的层错区偏聚形成铃木气团，给新相形核提供了成分起伏的有利条件。面心立方的层错部位是紧密六方结构，反之亦然，若新相与母相的层错有相同的点阵结构，层错处即可作新相的形核位置。如Fe-Ni合金淬火时，密排六方 $\epsilon$ 马氏体的形成即于此有关。另外，原子在位错线上扩散激活能较小，易于扩散，这一点也对扩散型相变有利。

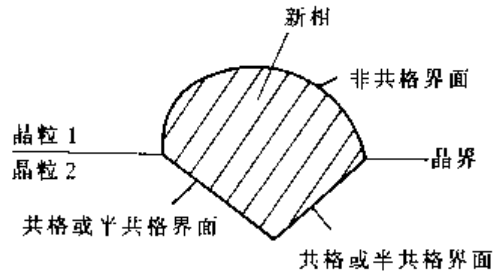


图 10-6 晶界生核

### 3. 空位的作用

由于过饱和空位原子促进扩散；空位和空位群具有能量。在空位（群）处生核，空位消失，相当于增加了相变驱动力；以及空位群可以凝结成位错等原因，空位的存在特别是大量的过饱和空位存在，有利于新相生核。在过饱和固溶体时效析出时，空位促进形核的作用尤为显著。

## 第三节 相变动力学

相变动力学是讨论相变的速率问题，是描述相变量与时间的关系。相变速率是由生核速率和长大速度决定的。相变动力学在扩散型相变和非扩散型相变中有很大的差别，在这一节只讨论扩散型相变动力学有关的问题，关于非扩散型相变动力学将在后面讨论。

### 一、生核速率

生核速率又称形核率。运用类似求液相凝固时均匀形核的办法，可以求出固态相变时均匀形核的形核率  $I$ ：

$$I = k \exp(-\Delta G^*/KT) \cdot \exp(-Q/KT) \quad (10-9)$$

式中， $k$  是系数， $\Delta G^*$  是形核功， $Q$  是扩散激活能， $K$  是玻尔兹曼常数， $T$  为相变温度（热力学温度）。在冷却相变时，温度  $T$  随过冷度  $\Delta T$  的增加而下降，但由上节知道  $\Delta G^*$  与  $\Delta T^2$  成反比。因此，当过冷度  $\Delta T$  趋近于 0 时， $\exp(-\Delta G^*/KT)$  很小；当降低温度  $T$  增大  $\Delta T$  时， $\exp(-\Delta G^*/KT)$  急剧增大。然而，在固相状态下扩散激活能  $Q$  值变化很小， $\exp(-Q/KT)$ ，随  $\Delta T$  的增加温度  $T$  降低而下降。所以，形核率与过冷度的关系将是一条具有极大值的曲线，如图 10-7a 所示。

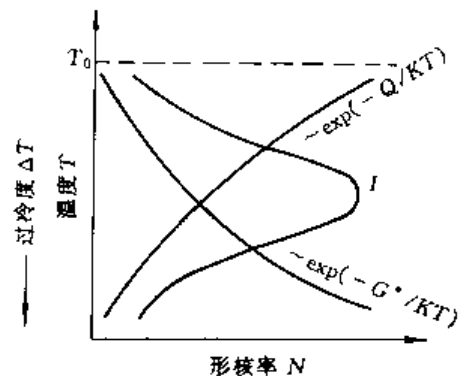


图 10-7 过冷度对形核速率的影响



在加热转变时,形核率也可以用式(10-9)表示,只是随过热度  $\Delta T$  的增加温度  $T$  升高,形核功  $\Delta G^*$  减小,因而  $\exp(-\Delta G^*/KT)$  和  $\exp(-Q/KT)$  增大,因此温度升高使形核率迅速增加。

## 二、新相长大速率

在相变时,当形成大于临界尺寸的新相晶核后,新相将自发长大。新相长大的过程就是新相界面移动的过程,界面移动的速度既是新相的长大速度。在扩散型相变中,新相长大有两种情况。一是新相形成时没有成分的改变,只有结构或有序度的变化,如纯金属的同素异构转变和有序——无序转变等,只要紧邻相界的母相原子作近程扩散越过相界,新相即长大。这种长大方式称为“界面控制长大”。另一种情况是,新旧两相的成分不同,如过饱和固溶体的分解等,需要溶质原子进行长程扩散迁移到新相,才能使新相长大。这种长大方式称为“扩散控制长大”。在新旧两相成分不同时,若两相结构不同,且为共格或半共格界面的情况下,界面在法线方向推进速度很慢,新相长大多为台阶式长大机制,而不是长程扩散控制长大。

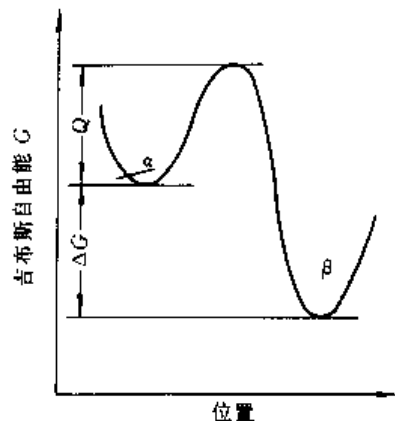


图 10-8 原子在  $\alpha$  相和  $\beta$  相中的自由能

由母相  $\alpha$  中形成新相  $\beta$ , 图 10-8 示出了原子在两相中的自由能和越过相界的自由能。两相的自由能差为  $\Delta G$ , 原子从  $\alpha$  相跨过相界扩散到  $\beta$  相的激活能为  $Q$ 。若原子的振动频率为  $\nu_0$ , 则  $\alpha$  相中紧邻相界的原子跨入  $\beta$  相, 和  $\beta$  相的原子跨入  $\alpha$  相的激活几率  $\nu_{\alpha \rightarrow \beta}$  和  $\nu_{\beta \rightarrow \alpha}$  分别为:

$$\begin{aligned}\nu_{\alpha \rightarrow \beta} &= \nu_0 \exp(-Q/KT) \\ \nu_{\beta \rightarrow \alpha} &= \nu_0 \exp[-(Q + \Delta G)/KT]\end{aligned}\quad (10-10)$$

原子由  $\alpha$  相到  $\beta$  相的净迁移率应为:  $\nu = \nu_{\alpha \rightarrow \beta} - \nu_{\beta \rightarrow \alpha}$ 。若  $\beta$  相生长一层原子, 其厚度为  $\delta$ , 则界面前进  $\delta$ 。如果  $\alpha$  相中最紧邻相界的原子全部迁入  $\beta$  相, 则  $\beta$  相在单位时间的界面迁移距离, 即迁移速率——新相长大速率  $u$  应如下表示:

$$u = \lambda \nu = \lambda \nu_0 \exp(-Q/KT) [1 - \exp(-\Delta G/KT)] \quad (10-11)$$

式中,  $\lambda$  为原子每次跃迁距离。

因为相界处的扩散系数  $D = \lambda^2 \nu \exp(-Q/KT)$ , 所以式(10-11)还可以改写成:

$$u = \frac{D}{\lambda} [1 - \exp(\Delta G/KT)] \quad (10-12)$$

式(10-11)和式(10-12)即为界面控制新相长大速率的表达式。

当过冷度  $\Delta T$  很小时, 相变驱动力  $\Delta G$  也很小,  $\exp(-\Delta G/KT) \approx 1 - \Delta G/KT$ , 因此式(10-12)又可写成  $u = \frac{D \Delta G}{\lambda KT}$ 。因为  $\Delta T$  与  $\Delta G$  成正比, 所以新相长大速率随过冷度的增加而增大。当  $\Delta T$  很大时, 由于  $\Delta G$  甚大,  $\exp(-\Delta G/KT)$  可以忽略, 式(10-12)可以改写成  $u = D/\lambda$ 。因为过冷度大, 相变温度低扩散系数  $D$  下降, 所以新相长大速率变小。综上所述, 新相长大速率  $u$  受相变驱动力  $\Delta G$  和扩散系数  $D$  两个因素控制, 而这两个因素又都是温度的函数, 因此, 长大速率与过冷度的关系, 可用图 10-9 中的曲线表示。图 10-9 中的曲线只适用于冷却相变。对于加热转变, 随着过热度的增加, 转变温度升高,  $\Delta G$  与  $D$  均增大, 因此新相长大速率随温度

的升高是单调的增大。

图 10-8 中的  $Q$  值, 对于非共格界面等于晶界原子自扩散激活能  $Q_b$ , 对于半共格和共格界面等于体扩散激活能  $Q_v$ , 由于  $Q_v$  比  $Q_b$  大得多 (晶界处扩散是短路扩散), 根据式 (10-12) 可知, 若相变时, 新旧相之间既有非共格界面又有半共格界面, 在新相长大时, 非共格界面的移动速度远大于半共格界面的移动速度, 如图 10-10 所示。

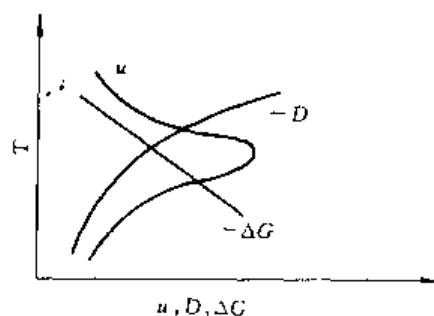


图 10-9 新相长大速率与过冷度的关系

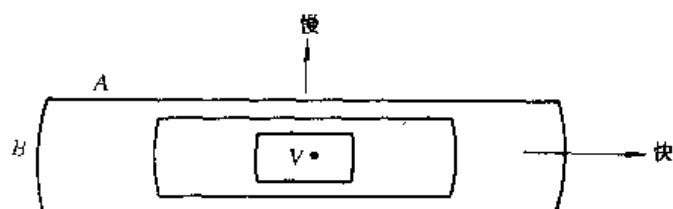


图 10-10 非共格界面与半共格界面的移动速度  
A—低迁移性的半共格界面 B—高迁移性的非共格界面

## 2. 扩散控制长大

相变时新相与母相成分不同有两种情况: 一是新相的溶质浓度高于母相; 二是新相溶质浓度比母相低。无论哪种情况, 新相长大速度均取决于溶质原子的扩散。如图 10-11 所示, 母相  $\alpha$  的成分为  $C$ , 在温度  $T$  析出

溶质浓度高于母相的新相  $\beta$ 。根据相图 (图 10-11a), 在相界处,  $\beta$  相的浓度为  $C_\beta$ ,  $\alpha$  相的浓度为  $C_\alpha$ , 而远离相界处的母相成分仍为  $C$ , 因此在母相内形成了浓度差  $C - C_\alpha$ 。如图 10-11b 所示, 此浓度差引起  $\alpha$  相内溶质原子的扩散。扩散使相界处的  $C_\alpha$  升高, 破坏了相界处的浓度平衡, 为了恢复相间

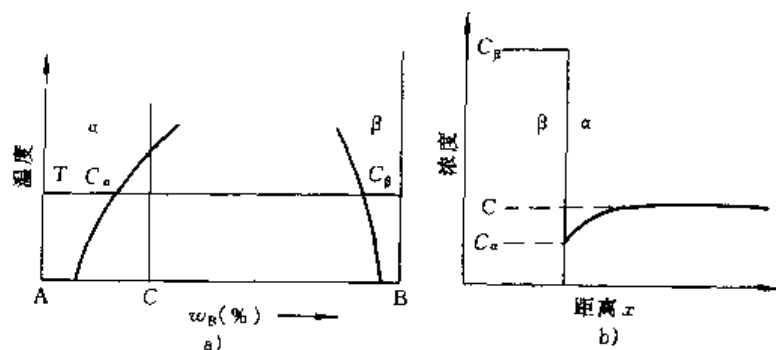


图 10-11 新相长大过程中的溶质浓度分布

的平衡, 发生了溶质原子越过相界由  $\alpha$  相迁入  $\beta$  相的相间扩散, 与此同时使  $\beta$  相长大。新相长大所需的溶质原子是远离相界的母相处提供的。由此可见, 新相的长大速率受溶质原子的扩散速度所控制。根据扩散第一定律在  $dt$  的时间内, 在母相通过单位面积的溶质原子的扩散通量为  $D \frac{\partial C}{\partial x} dt$ ,  $D$  为溶质原子在母相中的扩散系数。若相界同时移动了  $dx$  距离 (新相增大了  $1 \times dx$  体积),  $\beta$  相中溶质原子的增量为  $(C_\beta - C_\alpha) dx$ , 由于溶质原子来自远离相界的母相, 所以:

$$D \frac{dC}{dx} dt = (C_\beta - C_\alpha) dx \quad (10-13)$$

因而,  $\beta$  相即新相长大速率为:

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{(C_\beta - C_\alpha)} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10-14)$$

这说明,扩散控制的新相长大速率,与扩散系数及相界附近母相的浓度梯度成正比,与相界两侧的两相之成分浓度差成反比。

### 三、新相形成的体积速度和综合动力学曲线

新相形成体积速率是指,在一定的过冷度下已发生相变的百分数与时间的关系。在形核率  $I$  和长大速率  $u$  不随时间变化的情况下,新相的转变量  $V$  与时间  $t$  的关系,可以用约翰逊-迈尔 (Johnson Mehl) 方程计算:

$$V = 1 - \exp(-KIu^3t^4/4) \quad (10-15)$$

式中,  $K$  是形状系数,若新相形状是球形  $K = \frac{4}{3}\pi$ 。

在非均匀生核的情况时,形核率  $I$  是随时间变化的。母相的晶界处是新相的生核位置,随转变量的增加晶界面积在减小,因此形核率也随之减小。此时转变量与时间的关系遵循艾夫拉米 (Avrami) 经验方程:

$$V = 1 - \exp(-bt^n) \quad (10-16)$$

式中  $b, n$  为系数。 $b$  取决于相变温度、原始相的成分和晶粒大小等因素,  $n$  决定于相变类型和形核位置。

根据不同过冷度下的形核率  $I$  和长大速率  $u$ , 可以应用式 (10-15) 或式 (10-16) 得出各过冷度时的时间-转变量曲线,即相变动力学曲线,如图 10-12a) 所示。这些曲线均呈 S 形状,所有生核长大过程的相变均有此特性。将不同温度的 S 曲线整理在时间-温度图上,可以得到如图 10-12b) 所示的综合动力学曲线,即等温转变 (动力学) 曲线。等温转变曲线表示了,转变量与转变温度和转变时间的关系,又称 TTT 曲线,是由两条形状呈字母 C 形的曲线构成,又称 C 曲线。左侧是开始转变线,右侧是转变完了线。一般认为产生了 0.5% 转变量为转变开始,已经发生了 99.5% 的转变既认为转变完了。在各过冷度下从开始等温到开始转变这一段时间称为孕育期。由 TTT 曲线可以看出,在转变温度较高时,由于扩散速度足够高,随温度下降过冷度增加,相变驱动力增加,转变速度越来越快,表现出转变开始时间 (孕育期) 与终了时间随温度下降而缩短。当转变温度较低时,相变已有相当大的驱动力,可是温度下降使扩散速率急速下降,又使孕育期变长转变速度变慢。

对于加热时的转变,随着转变温度的升高,相变驱动力和扩散速率均增加。因此加热转变的 TTT 曲线形状不是 C 形,而是如图 10-13 所示。

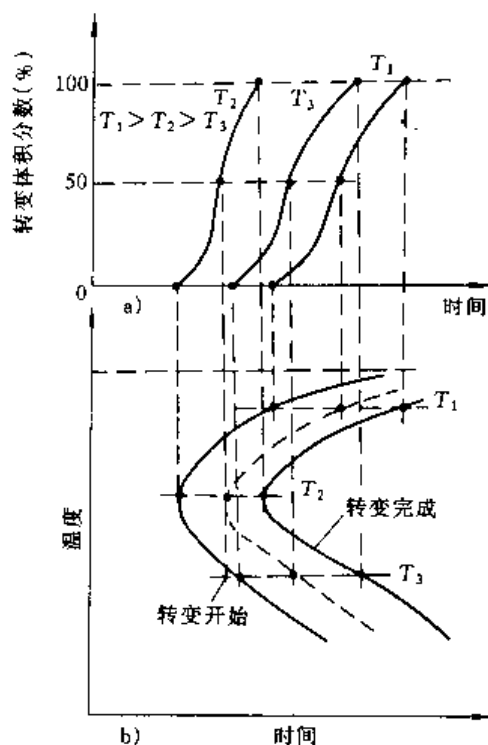


图 10-12

a) 相变动力学曲线 b) 等温转变曲线

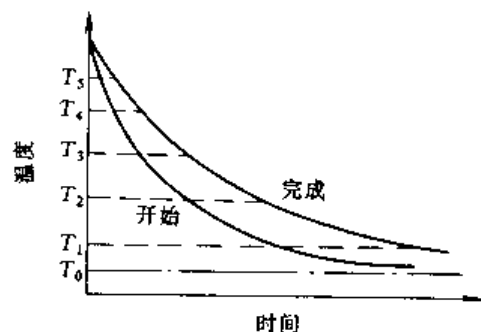


图 10-13 加热相变的 TTT 图

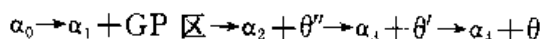
## 第四节 过饱和固溶体的分解转变

过饱和固溶体的分解转变是一种扩散型转变。如果合金的状态图如图 10-14 所示,有溶解度的变化,且固溶度随温度的下降而减小,均会发生这种转变。将成分为  $C_0$  的合金加热到  $\alpha$  单相区  $T_1$  温度,经保温获得均匀的  $\alpha$  固溶体以后,如果缓慢冷却到固溶度线以下的  $T_3$  温度,将有  $\beta$  相析出, $\alpha$  相的成分将变为  $C_1$ ,得到  $(\alpha+\beta)$  的双相组织。这是一种平衡转变,只能发生在低于固溶度线不远的温度。若合金加热获得均匀的  $\alpha$  相后,急速冷却到很低的温度(如室温),上述转变将受到抑制,而得到亚稳定的过饱和固溶体单相组织。这种处理又称为固溶处理。这种固溶体在室温或稍高温度下保持,也将发生新相析出的分解转变,这一现象被称作过饱和固溶体脱溶分解或时效。时效可以显著提高合金的硬度和强度,是一种强化材料的重要方法。20 世纪初发现的铝合金时效现象,使铝合金在飞机制造业和其他领域里得到了广泛的应用,强烈地推动了航空事业的发展。还有部分超高强度钢和耐热合金等,也是利用时效处理进行强化的。

### 一、过饱和固溶体的时效

固溶处理得到的过饱和固溶体组织,强度低塑性很好,塑性远优于退火状态,便于冷加工成形。但过饱和固溶体主要是为时效作好组织准备。时效过程中的组织结构变化是比较复杂的,只是近来由于材料分析手段的进步,才有了深入的了解。因为铝合金时效的研究最多,下面将以铝铜合金为例讨论过饱和固溶体的时效问题。

图 10-15 是铝-铜合金相图的一角,图中的虚线是表示各亚稳相的溶解度曲线。有一成分为  $\text{Al}-w_{\text{Cu}}4\%$  合金,在常温的平衡组织为  $(\alpha+\theta)$ ,将其加热到  $\sim 550^\circ\text{C}$  保温后淬火急冷,得到过饱和固溶体  $\alpha_0$ 。然后在较低的温度下时效,时效的过程中首先在  $\alpha_0$  中形成富 Cu 的偏聚区(又称 GP 区),随时间的延续,依次有亚稳相  $\theta''$  相和  $\theta'$  相脱溶析出,最终才有  $\theta$  相析出。与此相适应,基体的成分也依次改变。即时效的脱溶过程是按下列序列进行的:



其中的  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  和  $\alpha_4$  分别是与 GP 区、 $\theta''$  相、 $\theta'$  相和  $\theta$  相相平衡的  $\alpha$  相。

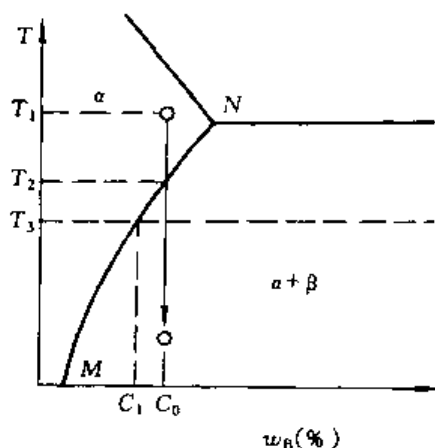


图 10-14 有过饱和固溶体分解转变的合金相图

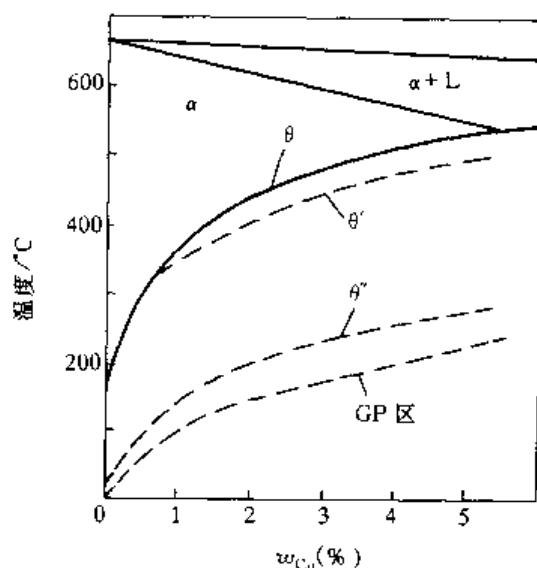


图 10-15 铝-铜相图

### 1. 时效过程的结构变化

(1) GP区 GP区是在室温和较低温度下, 时效初期形成的溶质原子 (Cu 原子) 富集区, 又称原子预脱溶偏聚区。GP区的晶体模型如图 10-16 所示。Cu 原子在基体的一定晶面  $\{100\}$  上偏聚形成 GP 区, 这是因为基体的  $\langle 100 \rangle$  方向上弹性模量最小。GP 区的成分约为  $w_{\text{Cu}} 90\%$ , 其结构与基体相同, 与基体保持共格关系, 没有明显的界面。GP 区的界面能小, 但是引起基体共格应变, 使基体在垂直于 GP 区的方向上, 发生晶格畸变 ( $d_1 \approx 0.9d_0$ ,  $d_1, d_2 \dots < d_0$ ), 产生应变能。基于此种结构特征, 一般认为 GP 区不是一种真正的脱溶相。铝铜合金的 GP 区的形状是碟形薄片, GP 区的形状取决于应变能的大小, 溶质原子与基体原子的尺寸相差较大, 引起的畸变大, 形成薄片状 GP 区产生的应变能最小; 如果合金的原子尺寸差别很小, 如 Al-Ag, Al-Zn 系合金, 形成 GP 区引起的畸变小, 此时为了降低界面能, GP 区呈球状 (参阅图 10-5)。

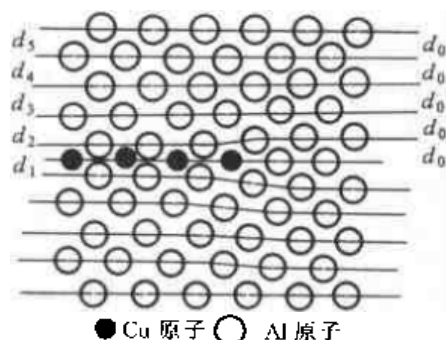


图 10-16 GP 区模型

GP 区的尺寸很小, 在光学显微镜下分辨不到, 图 10-17 所示的照片是在电镜下观察到的 GP 区形貌。GP 区的尺寸与合金的成分以及时效温度和持续的时间有关, 在室温下时效, 铝铜合金的 GP 区直径约为 5nm, 100°C 时约为 20nm, 而在 150°C 时效时约为 60nm; 厚度只有一个原子间距大小, 约为 0.4nm。从图 10-17 所示的照片还可以看出, GP 区的分布均匀, 密度很大, 约为  $10^{18}$  个/cm<sup>3</sup>。

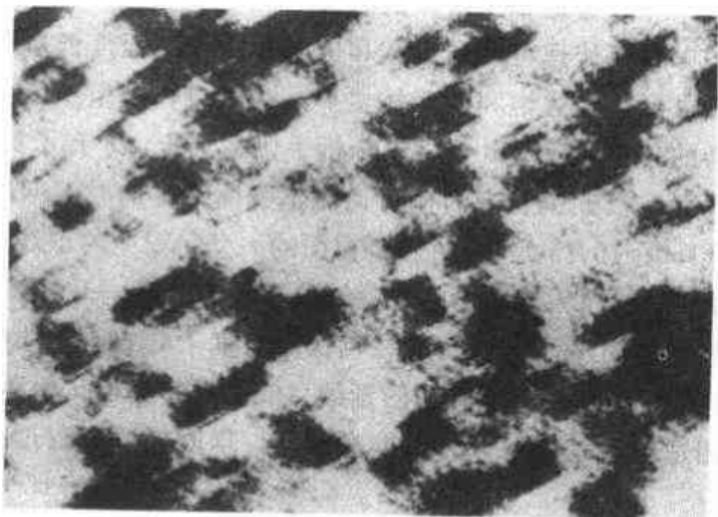


图 10-17 铝铜合金的 GP 区形貌 720000×

GP 区的形成可能有两种机制, 一种是调幅分解, 将在后面讨论, 再一种即是正常的生核长大机制。在均匀的固溶体中, 也总是存在着各种各样的成分起伏, 即存在着各种尺度的溶质原子偏聚现象, 浓度越高温度越低偏聚现象越严重。当偏聚区尺寸大到能克服形成功时, 就会成为“晶核”长大形成 GP 区。另一方面, 合金从高温淬火下来, 有大量的过饱和空位存在, 空位及空位群有较高的能量, 也是溶质原子富集的场所, 有利于 GP 区形核。空位在基体中分布均匀, 所

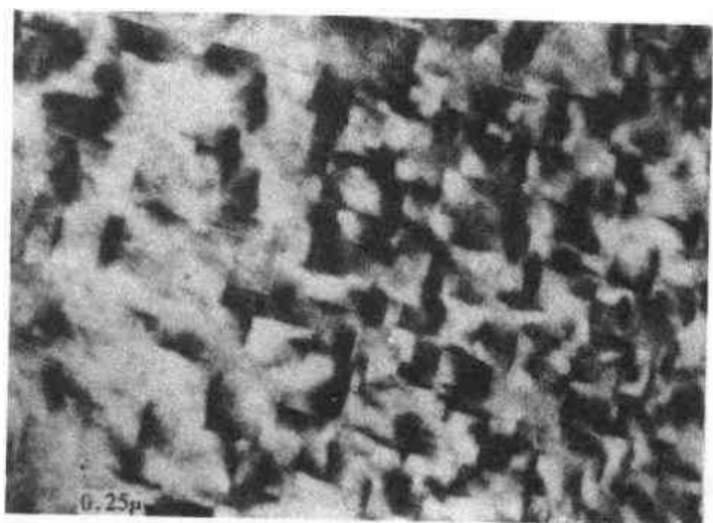


图 10-18 铝铜合金的  $\theta'$  相电镜下的形貌 63000×

以 GP 区的分布也相对均匀。

(2)  $\theta''$  相 随着时效的时间延续和温度升高 (如  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ )，GP 区将转变为  $\theta''$  相，或由基体中直接形成  $\theta''$  相。 $\theta''$  相是一种亚稳定的过渡相。 $\theta''$  相为正方晶型，点阵常数  $a=4.04$ ， $c=7.68$ ，其成分接近平衡相  $\text{CuAl}_2$ ， $\theta''$  相也是沿母相的  $\{100\}$  面上形成，与基体保持共格关系，并存在如下的晶体学关系： $\{100\}_{\theta''} // \{100\}_{\alpha}$ 。 $\theta''$  相的点阵常数与基体  $\alpha$  相比， $a$ 、 $b$  方向相同，在这两个方向上晶格完全匹配。在  $c$  方向上， $\theta''$  相点阵常数 (7.68) 比基体两个晶胞的长度 (8.08) 稍有收缩，因此  $\theta''$  相形成时也产生应变能。由于  $\theta''$  相的结构已不同于基体，因而与 GP 区比较，在  $\theta''$  相周围会产生更大的共格应变。 $\theta''$  相也是圆盘状，最大的尺寸直径约为  $140\sim 150\text{nm}$  厚度约为  $10\text{nm}$ 。图 10-18 示出在电镜下  $\theta''$  相的形貌。



图 10-19 铝铜合金的  $\theta''$  相电镜下的形貌  $18000\times$

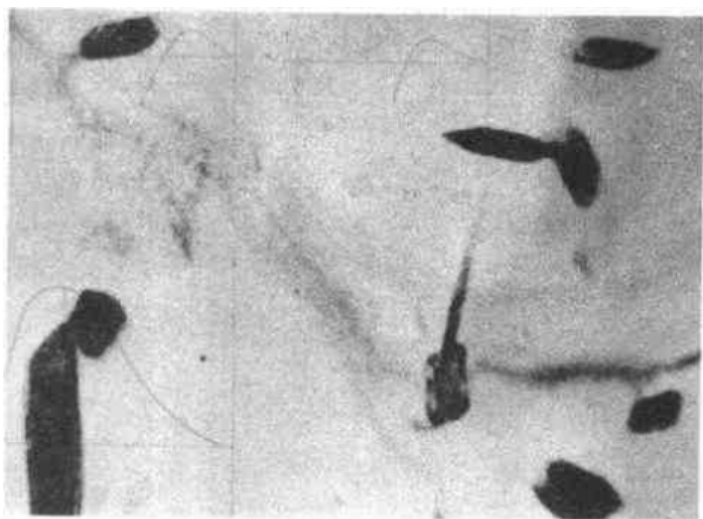


图 10-20 铝铜合金的  $\theta'$  相在电镜下的形貌  $8000\times$

(3)  $\theta'$  相 随着时效过程的进一步发展，将析出过渡相  $\theta'$  相。 $\theta'$  相是在  $\theta''$  相长大与周围基体失去共格关系而转变形成的。 $\theta'$  相也是正方点阵，晶格常数  $a=b=4.04$  与基体相同， $c=5.80$ 。其成分也和  $\text{CuAl}_2$  相当，与基体之间保持着半共格关系，也有和  $\theta''$  相同样的与母相之间的晶体学关系。 $\theta'$  相是一种可以在光学显微镜下观察到的脱溶相，也呈片状。图 10-19 是电镜下观察到的  $\theta'$  相形貌。

(4)  $\theta$  相 经过更高的温度或更长的时间时效，过饱和固溶体析出  $\theta$  相。 $\theta$  相 ( $\text{CuAl}_2$ ) 是平衡相，是正方点阵。因为晶格常数与基体相差较大， $\theta$  相不能与基体保持共格关系，而形成非共格界面，但与基体有一定的晶体学关系： $(100)_{\theta} // (001)_{\alpha}$ ， $[120]_{\theta} // [010]_{\alpha}$ 。 $\theta$  相呈块状，图 10-20 示出  $\theta$  相的电镜照片。

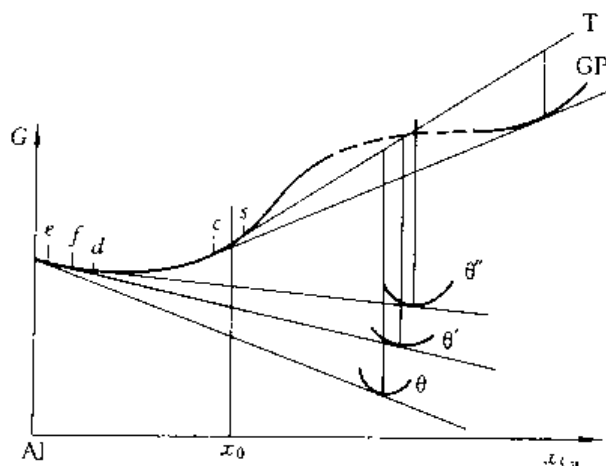


图 10-21 铝铜合金分解过程的自由能变化

2. 过饱和固溶体分解的热力学和动力学

(1) 脱溶的热力学分析 图 10-21 示出在较低的时效温度下, 铝铜合金成分与吉布斯自由能的关系曲线。在图中, 不仅给出了  $\alpha$  相的成分吉布斯自由能曲线, 还给出了平衡相  $\theta$  相和 GP 区及亚稳相  $\theta''$  相、 $\theta'$  相的成分吉布斯自由能曲线。根据图 10-3 给出的方法可知,  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{GP}$  区的相变驱动力最小, 而  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_4 + \theta$  的相变驱动力最大。可是那种相变容易进行, 应考虑相变驱动力和相变阻力的综合作用。亚稳定的产物 GP 区、 $\theta''$  相、和  $\theta'$  相与基体形成共格或半共格界面, 界面能小, 生核形成功小。图 12-22 示出时效各阶段转变的成功和临界晶核尺寸的相对大小, 虽然  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_4 + \theta$  的相变驱动力最大, 但形成功也大, 两者综合作用的结果, 使转变不易进行。在时效过程中, 转变是以以下序列进行的。首先析出 GP 区, 依次析出  $\theta''$  相、 $\theta'$  相, 最后析出  $\theta$  相。在时效过程中, 吉布斯自由能是逐步降低的。如果时效温度升高, 合金各相的吉布斯自由能成分曲线的位置将有所变化, 而使  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{GP}$  区的驱动力变为负值, 这时脱溶过程将没有 GP 区析出, 脱溶序列是首先析出  $\theta''$  相, 再依次析出  $\theta'$  相和  $\theta$  相。即同一成分的合金在不同温度下时效, 脱溶序列可能不同。

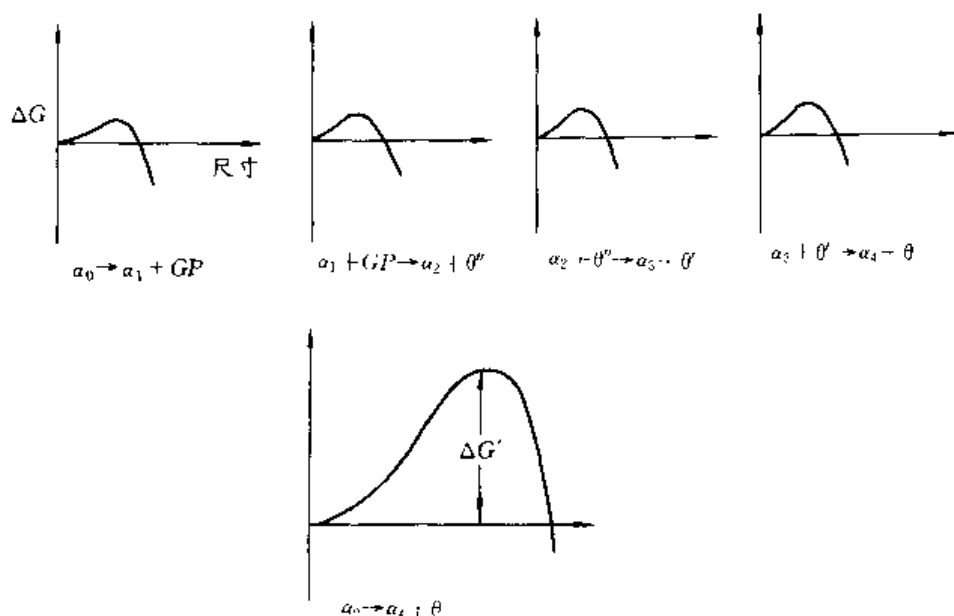


图 10-22 各脱溶分解阶段的相变驱动力和临界晶核尺寸大小示意图

(2) 脱溶的动力学分析 图 10-23 是铝铜合金过饱和固溶体等温脱溶分解动力学曲线 (C 曲线)。图中仅给出了脱溶开始曲线, 由图可以看出, 无论 GP 区, 或是过渡相或平衡相, 都要经过一定的孕育期后才能形成。GP 区所需的孕育期最短, 说明 GP 区的生核是非常快的。由图还可以看出:

1) 当时效温度  $T < T_3$  时, 很快即有 GP 区析出, 并有少量的  $\theta''$  相。随着时间的延长, GP 区溶解, 析出  $\theta''$  相及  $\theta'$  相。

2) 当  $T_1 < T < T_2$  时, GP 区完全溶解, 主要析出  $\theta''$  相, 也有少量  $\theta'$  相; 随着时间延长,  $\theta''$  相溶解,  $\theta'$  相析出。

3) 当  $T_2 < T < T_1$  时, GP 区、 $\theta''$  相完全溶解, 主要析出  $\theta'$  相, 有少量  $\theta$  相析出; 随着时间延长,  $\theta'$  相转变为  $\theta$  相。

4) 当  $T_1 < T < T_0$  时, 只有  $\theta$  相析出。

由此可以看出：时效温度高，脱溶过程的阶段少；固溶体过饱和度小，脱溶过程的阶段也少。

### 3. 脱溶相的粗化

包括 GP 区、亚稳相和平衡相等脱溶相的形核、长大，使脱溶相的量不断增加。当脱溶相的量十分接近用杠杆定律确定的体积分数时，脱溶相的长大却不会停止。而是在保持脱溶相总量大体不变的情况下，大质点进一步长大，小质点不断的溶解消失，这就是脱溶相粗化过程。

脱溶相粗化的过程中，相界面积不断地减小，会使系统的吉布斯自由能不断地降低。粗化的驱动力是不同质点间的吉布斯自由能差。图 10-24 示出了基体相和直径不同的同--析出相质点的吉布斯自由能成分曲线。

析出相质点尺寸小者单位体积的界面面积分额大，则其脱溶相的吉布斯平均自由能高于尺寸大的。根据公切线定律可知，脱溶相  $\beta$  在基体  $\alpha$  相中的溶解度（即  $\beta$  相与  $\alpha$  相的平衡浓度）和质点的尺寸有关。半径小者  $\alpha$  相浓度高，半径大者  $\alpha$  相浓度低， $C_2 > C_1$ 。因此，当基体  $\alpha$  相中存在尺寸不同的  $\beta$  相质点时，在  $\beta$  相周围的  $\alpha$  相浓度不同，并在  $\alpha$  基体中形成了浓度梯度，如图 10-25 所示。浓度梯度的存在使溶质原子由半径小的  $\beta$  相质点周围向半径大的  $\beta$  相质点附近扩散（如图中的箭头所示），破坏了相间的平衡，结果是使半径小的质点溶解，半径大的质点长大粗化。这种分析也适用于形状不规则的质点或粒子，在长期保温过程中，质点或粒子的曲率较大的区段溶解，曲率较小的区段长大，使析出相的形状逐渐趋于等轴状。

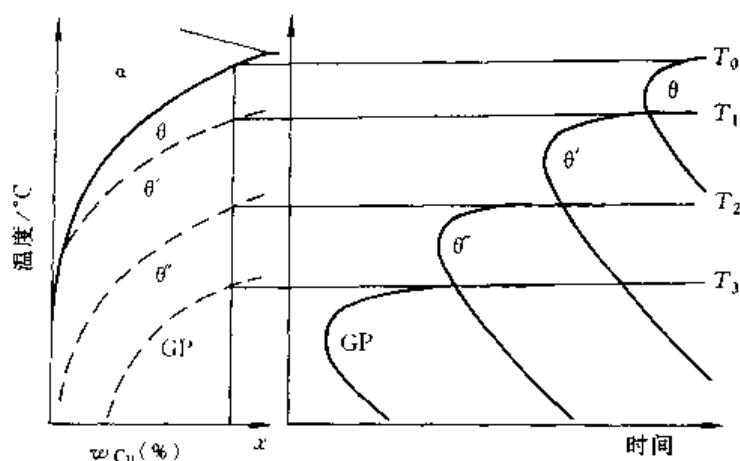


图 10-23 铝铜合金各析出相的析出动力学曲线

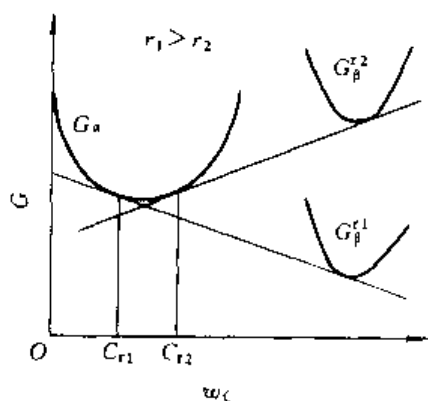


图 10-24 固溶体  $\alpha$  和不同尺寸析出相  $\beta$  的吉布斯自由能成分曲线 ( $r_1 > r_2$ )

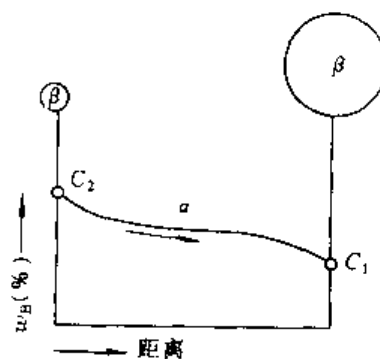


图 10-25 溶质原子在大粒和小粒析出相  $\beta$  周围的固溶体  $\alpha$  内建立的浓度梯度



#### 4. 析出硬化

图 10-26a 示出不同成分的铝铜合金在 130°C 时效和在 190°C 时效后 (图 10-26b) 合金的硬度和时效时间的关系曲线。由图可知, 时效使合金的硬度升高, 这种现象被称为析出硬化或时效硬化。在时效硬化达到某一极大值之后, 时效时间继续延长, 硬度值下降, 这种现象称为过时效。图中还给出了不同时效条件下的脱溶产物。在 130°C 时效时, 在含铜较高的合金时效曲线上, 出现了两个峰值, 第一个峰是由于 GP 区的析出造成的, 第二个峰是因  $\theta''$  相析出而形成的。同样温度时效, 含铜低的合金只出现一个峰, 是因  $\theta''$  相析出而造成的。在 190°C 时效时只有一个因  $\theta''$  相析出产生的峰。这种差别是由于不同成分的合金在不同温度时效时, 具有不同的脱溶序列的结果。由此可见, GP 区和  $\theta''$  相的硬化作用比较强。过时效是因为  $\theta'$  相析出并长大引起的。时效对合金强度的影响与对硬度的影响相同, 也可以称时效强化或析出强化。

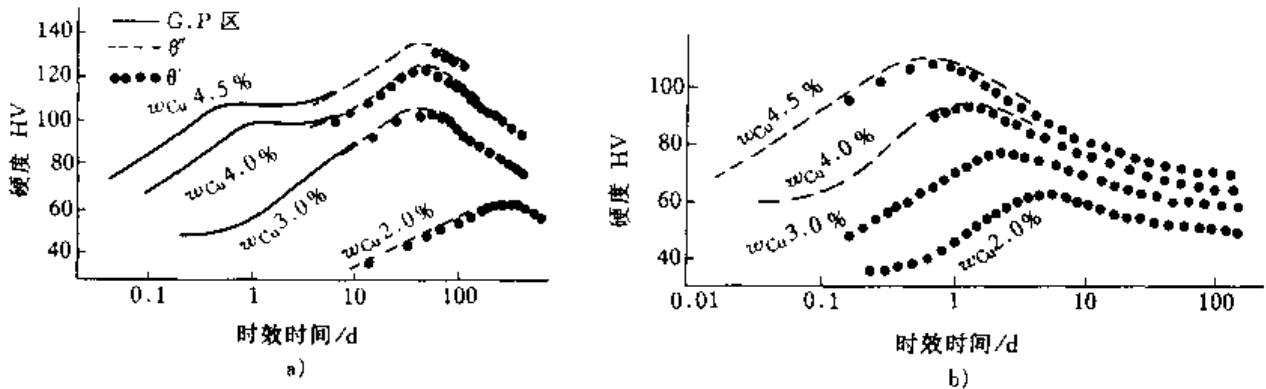


图 10-26 铝铜合金在时效时硬度与时效时间和脱溶相结构之间的关系

a) 130°C b) 190°C

#### 5. 回归现象

许多合金在时效强化后, 加热到稍高的温度 (低于平衡相或过渡相固溶线) 短时保温迅速冷却, 时效硬化效果会立即消失, 硬度又基本上恢复到刚固溶处理时的状态。这种现象称为回归。图 10-27 示出硬铝合金在自然时效后, 经 214°C 短时加热迅速冷却后的性能变化。由图可见, 回归后的合金又可重新发生自然时效。回归现象的实质是, 自然时效脱溶相是 GP 区和  $\theta''$  相, 加热到稍高于 200°C 时, 超过了 GP 区和  $\theta''$  相的固溶线, GP 区和  $\theta''$  相将溶入基体中去 (见图 10-23), 出现了性能的回归。若在 200~250°C 长时间保温, 就会发生与加热温度相应的过渡相和平衡相析出, 而不出现回归现象。利用回归现象, 来恢复合金的塑性, 以便于冷加工和修复整形。

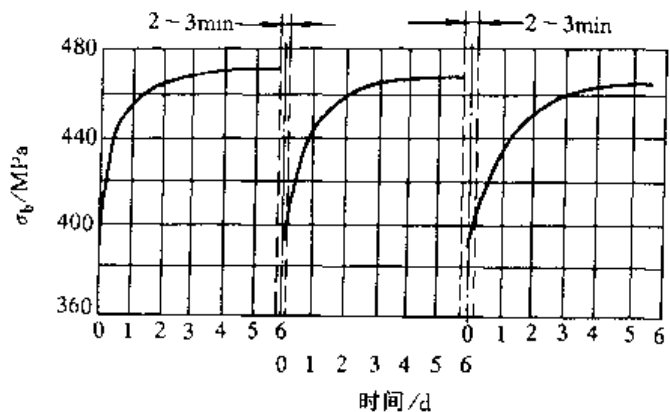


图 10-27 硬铝的回归现象 (回归处理温度为 214°C)

### 二、调幅分解

#### 1. 调幅分解

调幅分解 (spinodal decomposition) 是固溶体分解的一种特殊形式, 是通过扩散偏聚机制而不是生核长大方式, 由一种固溶体分解成结构与母相相同而成分不同的两种固溶体。分解产物只有贫溶质区和富溶质区, 二者之间没有清晰的相界面。调幅分解产物具有很好的强韧性以及某些理想的物理性能。

若 A-B 二元合金的相图如图 10-28a 所示, MKN 所包围的两相区称为溶解度间隔。成分为  $x_0$  的合金在高温 ( $T_1$ ) 时为  $\alpha$  固溶体, 当温度降到两相区固溶线 MKN 范围内时 (如  $T_2$  温度),  $\alpha$  相将分解为晶格与  $\alpha$  相相同而成分彼此不同的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  固溶体, 即  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 。图 10-28b 是将  $\alpha$  固溶体由  $T_1$  温度急冷到  $T_2$  温度时的成分自由能曲线, 在曲线上有两个拐点  $S_1$ 、 $S_2$ , 在曲线的拐点处  $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ 。各温度拐点的连线如图 10-28a 中的虚线 RKV 所示, 称为拐点线也称为调幅分解线。合金成分在  $x_{S_1} \sim x_{S_2}$  之间, 自由能成分曲线是上凸的,  $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$ 。成分在 A  $\sim x_{S_1}$  之间和  $x_{S_2} \sim B$  之间, 自由能成分曲线是下凹的,  $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$ 。

假设合金的成分  $x_0$  在  $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$  的范围内, 由单相区淬火到  $T_2$  温度, 得到过饱和固溶体。在  $T_2$  温度下, 成分为  $x_0$  的固溶体分解成平衡的两相混合物 ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ), 系统的吉布斯自由能下降。但是在转变的初期, 成分的微小波动  $x_0 \rightarrow (x_0 + \Delta x) + (x_0 - \Delta x)$  却会使系统的吉布斯自由能升高, 因此这种成分微小波动是不稳定的。由图 10-27 可以看出, 只有波动的成分超过  $x_c$  以上时, 系统的吉布斯自由能才是下降的, 有相变驱动力。这种合金分解时, 不仅需要局部地区的自由能波动超过形核功的势垒, 还需要达到一定的成分波动值, 才可能成为可以继续长大的晶核。所以这种成分的固溶体分解是以生核长大方式进行的。

若合金成分  $x_0$  在  $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$  的范围内。当合金由单相区急冷到  $T_2$  时, 由于这段的吉布斯自由能成分曲线是上凸的, 固溶体中只要存在着成分波动, 即使是微小的波动, 都会使系统的吉布斯自由能下降。也就是说, 只要有成分波动 (成分起伏特别是微小的成分起伏在固溶体中是大量地随机存在的), 固溶体的分解不需越过热力学势垒, 便可自发地进行下去, 直到完全分解成富 B 相  $\alpha_2$  和贫 B 相  $\alpha_1$  的混合物 ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ) 为止。这种不需要激活能, 一旦开始分解, 系统的自由能便下降, 分解自发地进行到底的固溶体分解即称为调幅分解或自发分解。调幅分解无须生核过程。合金的相图具有图 10-28a 所示的形式, 成分在  $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$  的范围内的合金, 满足调幅分解的热力学条件才会发生调幅分解。

发生调幅分解的另一个条件是, 合金中的溶质原子可以进行扩散。虽然固溶体分解使系统吉布斯自由能下降, 但必须通过溶质原子由贫溶质区不断地向富溶质区扩散聚集, 而溶剂

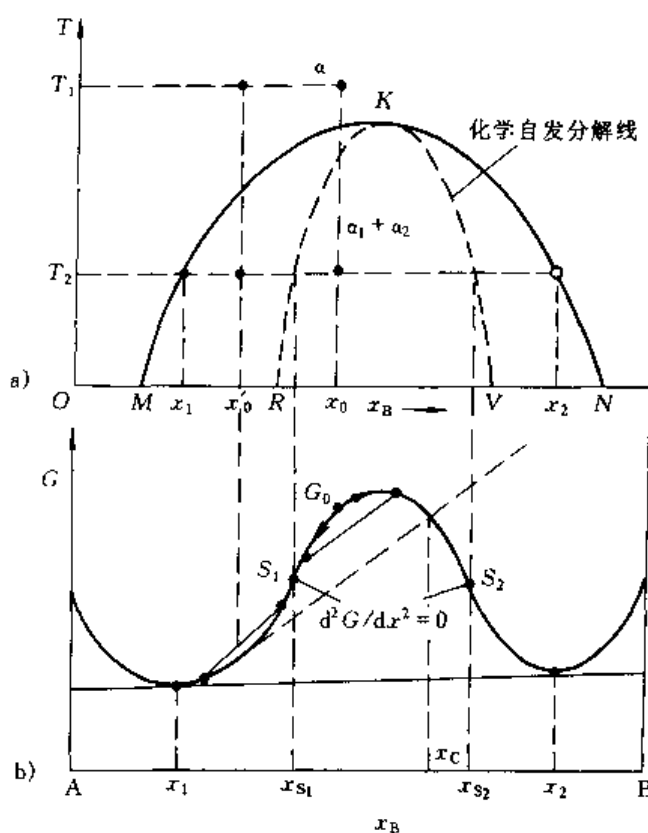


图 10-28 有调幅分解的合金相图及成分自由能曲线  
a) 二元合金相图 b) 温度  $T_2$  时的成分自由能曲线

原子向相反方向扩散聚集来实现。因此调幅分解是按扩散—偏聚机制进行的，是由扩散控制的相变。图 10-29 示出了生核长大机制和调幅分解机制的浓度变化和扩散路线示意图。由图 10-29b 可以看到在生核以后的长大过程中，原子进行下坡扩散；而在调幅分解的过程中，原子进行上坡扩散。

已经在许多的合金（如 Al 基、Ni 基、Cu 基和 Fe 基合金等）和玻璃系统中发现有调幅分解。

2. 调幅组织

调幅组织是调幅分解的产物，具有周期性的图案状，如图 10-30 所示。富溶质区与贫溶质区交替呈周期性分布。调幅组织的波长  $\lambda$ ，根据合金成分条件和调幅分解时过冷度的不同而不同，一般在 5~100nm 范围内。调幅分解时过冷度越大， $\lambda$  越小。

由于调幅组织的弥散度非常大，分布又很均匀，因此调幅组织具有较高的屈服强度。利用调幅组织的方向性容易受到应力场和磁场影响的特性，可以调整调幅组织的结构。例如，将阿尔尼科（Alnico alloy）硬磁合金放在磁场中进行调幅分解处理，可获得具有方向性的调幅组织，从而进一步提高了合金的硬磁性能。

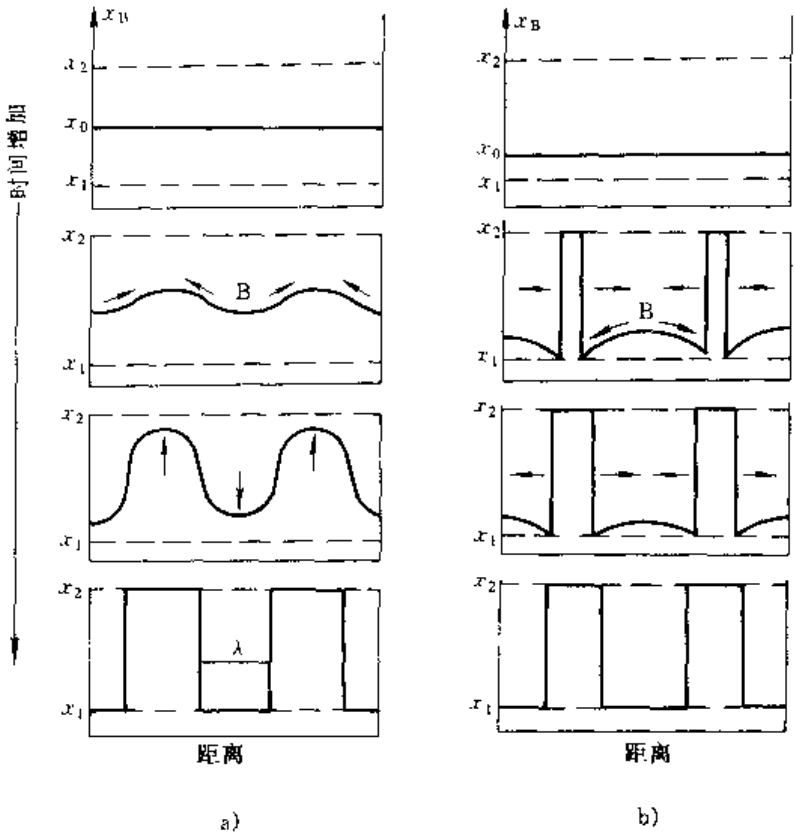


图 10-29 调幅分解和生核长大过程的浓度变化和扩散方向  
a) 调幅分解 b) 生核长大



图 10-30 Al- $x_{Zn}22.5\%-x_{Mn}0.1\%$  合金的调幅组织 314000×

## 第五节 钢的加热转变

到目前为止, 钢仍然是应用最多的工程材料。为了使钢获得所需要的组织性能, 充分发挥钢材的潜力, 必须经过热处理。而大多数热处理工艺都要首先将钢加热到临界点温度以上形成奥氏体, 然后再以一定的方式进行冷却。因此, 钢加热形成的奥氏体的特性, 对随后冷却所得到的组织和性能有很大的影响。如近来发展起来的超细晶粒化处理、亚温淬火等强韧化处理工艺, 也都是以改变加热规范为主要手段。

钢在热处理过程中, 加热及冷却时的转变是以铁碳合金相图为基础的。任何成分的碳素钢, 都可以加热到单相区得到奥氏体组织。在极其缓慢的加热和冷却过程中发生转变的临界点, 均可以根据铁碳合金相图的  $A_1$  线 (PSK 线)、 $A_3$  线 (GS 线) 和  $A_{cm}$  线 (ES 线) 来确定相应的临界点:  $A_1$  点、 $A_3$  点和  $A_{cm}$  点。但是在实际的加热和冷却过程中, 温度变化不会那么慢, 相变不是按相图中所示的温度进行, 而是在一定的过热或过冷的条件下进行的, 使加热和冷却时的临界点不是同一温度。通常用  $Ac_1$ 、 $Ac_3$  和  $Ac_{cm}$  表示加热时的临界点, 用  $Ar_1$ 、 $Ar_3$  和  $Ar_{cm}$  表示冷却时的临界点, 图 10-31 示出在加热和冷却速度为  $0.125^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 临界点变化的情况。加热 (冷却) 速度越大, 临界点相对上升 (下降) 的也越大。

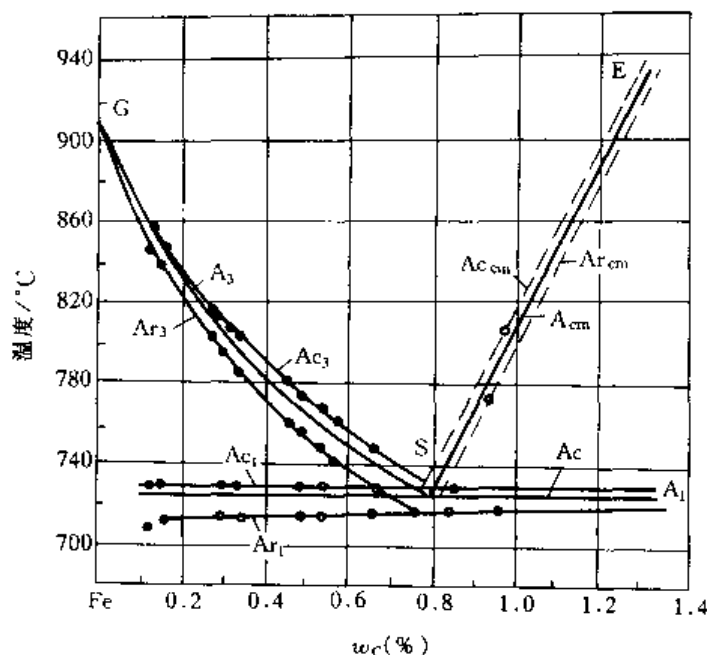


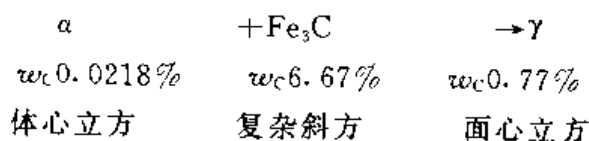
图 10-31 铁碳合金的加热和冷却时的临界点变化  
(加热和冷却速度为  $0.125^\circ\text{C}/\text{min}$ )

### 一、奥氏体的形成

钢加热到临界点以上的温度, 形成奥氏体的过程又称奥氏体化。奥氏体是碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的间隙型固溶体, 具有面心立方晶格, 在光镜下通常是多边形晶粒组织。在钢的各种组织中, 奥氏体的比体积最小, 线膨胀系数大, 热导率低。奥氏体的屈服强度很低, 塑性很好, 易于变形加工成形, 钢的锻造和轧制均在奥氏体状态下进行。

#### 1. 共析钢的奥氏体化

共析钢在室温的平衡组织是由铁素体  $\alpha$  和渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  组成的珠光体 P, 当加热到  $Ac_1$  以上的温度时, 将转变为奥氏体  $\gamma$ 。这种转变可用下式表示:



因此奥氏体的形成, 是由碳含量及晶体结构均不相同的两个相, 转变为另一种成分和结构全新的相。在转变过程中, 包括晶体结构的重组和碳原子的扩散重新分布。形成奥氏体是

以生核长大方式进行的，其形成过程如图 10-32 所示。珠光体加热到  $A_{c1}$  以上，经过一段孕育期后，奥氏体晶核优先在铁素体与渗碳体的相界处形核。这是因为相界处的原子排列不规则，吉布斯自由能高，容易出现形核所需要的能量起伏和结构起伏，也容易出现形核所需的浓度条件。奥氏体生核后，便同时形成了  $\gamma-\alpha$  界面和  $\gamma-\text{Fe}_3\text{C}$  界面，奥氏体的长大过程就是这两个界面分别向铁素体和渗碳体移动的过程。在已有的晶核长大的同时，还不断的有新的晶核生成并开始长大。

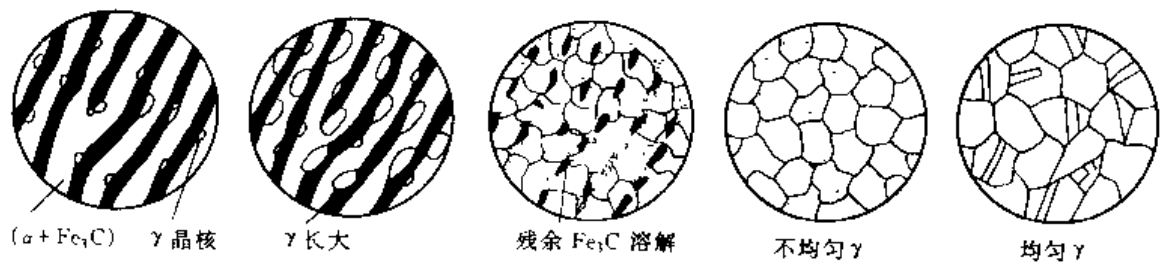


图 10-32 珠光体向奥氏体转变示意图

若奥氏体化的温度是  $T_1$ ，奥氏体两侧的相界是平直的，则相界面处各相的碳浓度可由铁碳合金相图确定。如图 10-33 所示，在  $\gamma/\alpha$  界面处的奥氏体成分  $C_{\gamma,\alpha}$  小于  $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$  界面处的奥氏体浓度  $C_{\gamma/\text{Fe}_3\text{C}}$ ，因此必然引起碳原子在奥氏体内，由  $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$  界面处向  $\gamma/\alpha$  界面处扩散。扩散的结果，使在  $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$  界面处的  $C_{\gamma/\text{Fe}_3\text{C}}$  减少成  $C'_{\gamma/\text{Fe}_3\text{C}}$ （如图中的虚线所示），破坏了奥氏体与渗碳体的相平衡，促使渗碳体溶解。扩散使  $\gamma/\alpha$  界面处的  $C_{\gamma,\alpha}$  升高到  $C'_{\gamma,\alpha}$ ，破坏了奥氏体与铁素体的相平衡，促使铁素体向奥氏体转变。如此反复，使奥氏体的两侧相界，同时向铁素体和渗碳体推移，奥氏体长大。

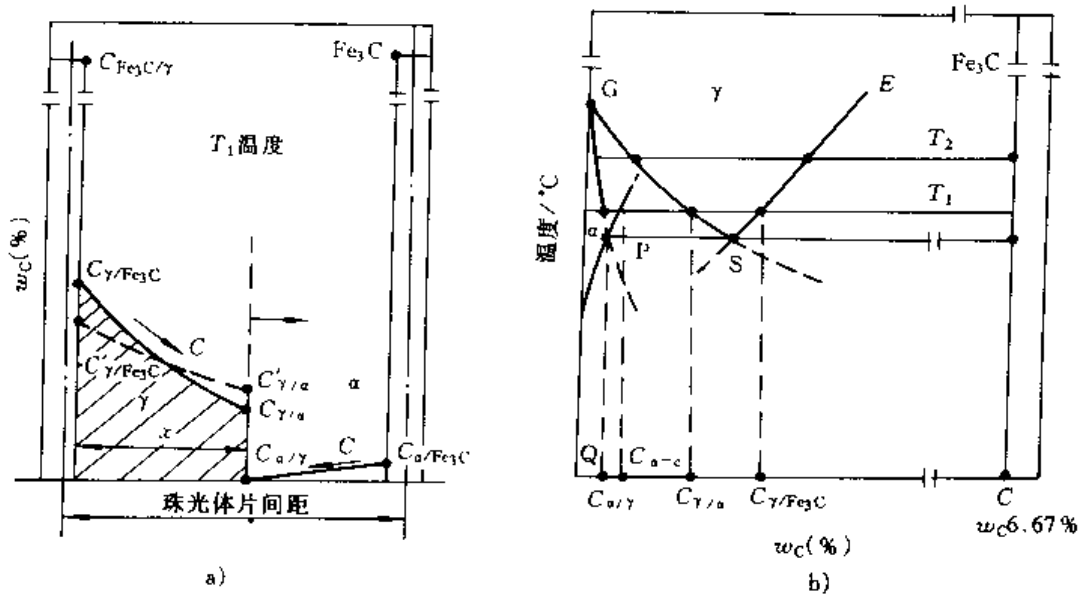


图 10-33 奥氏体晶粒长大示意图

a) 奥氏体长大示意图    b) 奥氏体在  $T_1$  温度形成时各相的碳浓度

实验表明，奥氏体晶核向铁素体方面的长大速度总是快于向渗碳体方面的长大，相变的温度越高，这种差别越大。因此，在奥氏体化的过程中总是铁素体先消失。当铁素体刚消失

时, 还有渗碳体的颗粒存在于奥氏体中, 这时奥氏体的平均碳浓度低于共析成分。奥氏体化的温度越高, 铁素体消失得越快, 残留的渗碳体越多, 奥氏体的平均碳浓度越低。随着时间的延长, 残留的渗碳体逐渐地全部溶入奥氏体, 奥氏体的成分逐渐达到了共析的成分。在渗碳体刚刚消失时, 奥氏体中碳浓度是不均匀的, 在原来是渗碳体的地方碳浓度高于共析成分, 在远离渗碳体的地方碳浓度较低。这种不均匀的奥氏体再经过一段时间扩散后, 才能得到碳浓度均匀的奥氏体。

## 2. 共析钢的奥氏体形成动力学

图 10-34 是共析钢的等温奥氏体化动力学曲线 (TTT 图), 以在珠光体中形成 0.5% 奥氏体为转变的开始, 以组织中已有 99.5% 的奥氏体为转变终了。图中还有两条点划线, 第一条点划线表示残余渗碳体溶解完毕; 第二条线表示奥氏体已经均匀化了。因为奥氏体形成是一种加热转变, 所以它的 TTT 图表现出加热转变的动力学特性。

图 10-35 是连续升温时的奥氏体转变动力学曲线 (CCT 图), 图中的各条线的意义与图 10-34 相同。由图可见, 在连续升温转变的条件下, 转变是在一个温度区间完成的, 转变的开始温度和终了温度与升温速度有关, 加热速度越快, 转变开始温度和转变终了温度越高, 转变所需的时间也越短。

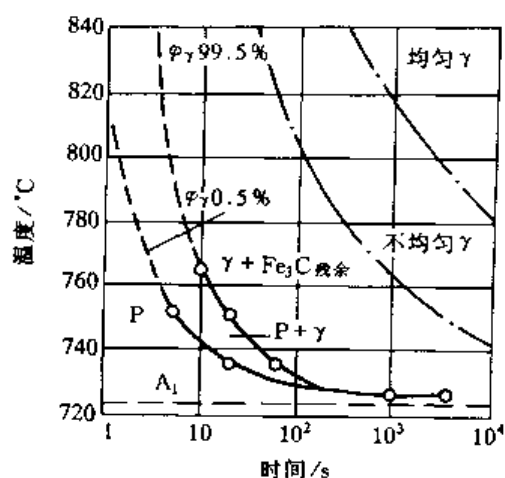


图 10-34 共析钢奥氏体等温形成动力学曲线

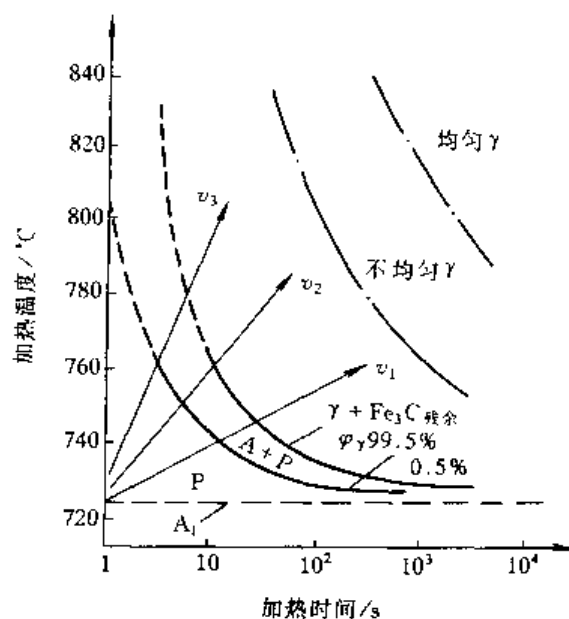


图 10-35 连续加热时的奥氏体形成动力学曲线

## 3. 非共析钢的奥氏体形成

由铁碳合金相图可知, 亚共析钢的组织是珠光体加铁素体, 过共析钢的组织是珠光体加二次渗碳体。因此, 非共析钢的奥氏体化要分两步走, 首先完成珠光体的奥氏体化, 第二步完成先共析相的奥氏体化。亚共析钢加热到  $Ac_1$  以上时, 珠光体转变为奥氏体; 在  $Ac_1 \sim Ac_3$  区间的升温过程中, 自由铁素体 (先共析铁素体) 逐渐转变为奥氏体; 温度超过  $Ac_3$  时, 获得单相的奥氏体组织。过共析钢的转变与此相似, 加热到  $Ac_{cm}$  以上时, 二次渗碳体才完全溶解到奥氏体中去, 得到单相奥氏体组织。

亚共析钢和过共析钢加热到上临界点 ( $Ac_3$  点或  $Ac_{cm}$  点) 以上, 得到单相奥氏体组织的奥

氏体化,称为完全奥氏体化。如果加热到上、下临界点( $A_{c1}$ 点)之间的两相区,得到两相组织,即奥氏体加未转变的先共析相组织,这种奥氏体化称为不完全奥氏体化。

亚共析钢的碳含量对奥氏体化的速度有很大影响。钢的含碳量多,组织中的渗碳体多,相界面积大,有利于奥氏体生核和长大;奥氏体中碳浓度高,碳原子的扩散速度快;因此奥氏体的形成速度也快。

#### 4. 合金元素与原始组织对奥氏体化的影响

(1) 合金元素的影响 钢中加入合金元素不改变奥氏体形成的基本过程,但显著影响奥氏体的形成速率。 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $Ti$ 等碳化物形成元素,能显著地减少碳在奥氏体中的扩散速度,因而减慢奥氏体化的形成速率;非碳化物形成元素 $Ni$ 、 $Co$ 等,则加快碳的扩散,使奥氏体化的速率变快; $Si$ 、 $Al$ 、 $Mn$ 等对碳原子的扩散影响不大,对奥氏体化速率也影响不大。合金元素在钢中分布是不均匀的,非碳化物形成元素主要存在于铁素体中,而碳化物形成元素则集中在碳化物内。为了获得成分均匀的奥氏体,不仅需要碳扩散均匀,还需要合金元素扩散均匀分布。而合金元素在奥氏体中形成置换型固溶体,扩散系数比碳要小得多,所以合金奥氏体的均匀化要缓慢得多。另外,合金元素改变了珠光体的片间距和碳化物的稳定性,也会给奥氏体化带来影响。

(2) 原始组织的影响 奥氏体化前的原始组织对奥氏体化的速度有明显的影响,原始组织中碳化物越弥散,铁素体与碳化物的界面越大,碳原子的扩散距离越小,越有利于奥氏体的生核和长大,加快奥氏体化的速率。正火状态的组织是细片状珠光体,退火状态的组织是粗片状珠光体,所以正火组织奥氏体化比退火组织奥氏体化快。而原始组织若是球化退火的粒状珠光体,铁素体与渗碳体的界面最小,奥氏体化最慢。

## 二、奥氏体晶粒的大小

### 1. 奥氏体晶粒的长大及奥氏体晶粒度

(1) 奥氏体晶粒的长大 在钢加热奥氏体化以后,若继续保温或升温,奥氏体晶粒将会长大。实际上,在奥氏体均匀化阶段,奥氏体晶粒已经开始长大。奥氏体晶粒的长大机制与再结晶晶粒长大机制相似,小晶粒被吞并,大晶粒长大以及晶界平直化。加热温度越高奥氏体晶粒长大速度越快,保温时间越长晶粒长得越大。

(2) 奥氏体的晶粒度 奥氏体晶粒的大小用晶粒度 $N$ 表示,晶粒度通常分8级评定,1级最粗,8级最细,若比8级还细,则为超细晶粒。晶粒度级别 $N$ ,与其金相试样放大100倍下每平方英寸<sup>①</sup>内晶粒数目 $n$ 的关系是 $n=2^{N-1}$ 。通常是将放大100倍的金相图片与标准晶粒度评级图(图10-36)进行对照评级。

刚刚完成奥氏体化的晶粒大小称为“起始晶粒度”,晶粒非常细小、均匀。“实际晶粒度”是,在具体的加热温度、保温时间的条件下获得的晶粒大小。不同的钢种,在同样的加热条件下,由于奥氏体长大倾向不同,所得到的晶粒大小(实际晶粒度)是不同的。在冶炼时用铝脱氧的钢中,有极细的氮化铝和氧化铝存在,在正常的加热温度下(低于 $950\sim 1050^{\circ}C$ ),这些化合物对奥氏体晶界有钉扎作用,阻碍奥氏体晶粒长大。这种钢称为本质细晶粒钢。用硅、锰进行脱氧的钢,加热时奥氏体晶粒容易长大,称为本质粗晶粒钢。图10-37示出这两种钢的奥氏体晶粒度与加热温度之间的关系。由图可以看出,本质细晶粒钢在 $930\sim 950^{\circ}C$ 加

① 英寸为非法定计量单位,此处暂用。

热时,晶粒长大非常慢,而本质粗晶粒钢在  $930^{\circ}\text{C}$  加热时,晶粒已是相当粗大了。可是当加热超过某一温度(如  $1000\sim 1050^{\circ}\text{C}$ )时,本质细晶粒钢中,阻碍晶粒长大的化合物发生了聚集长大或溶入奥氏体,失去了钉扎作用,奥氏体晶粒突然急剧长大粗化。晶粒开始剧烈长大的温度称为晶粒粗化温度。通常用本质晶粒度衡量钢的奥氏体晶粒长大倾向,本质晶粒度是,钢在  $930\pm 10^{\circ}\text{C}$  加热,保温  $3\sim 8\text{h}$ ,冷却后测定的奥氏体晶粒度。

## 2. 影响奥氏体晶粒度的因素

(1) 加热温度和时间的影响 加热温度越高,保温时间越长,奥氏体晶粒度越粗大。奥氏体的实际晶粒度的大小,取决于具体的加热温度和保温时间,但主要取决于加热温度。在某一加热温度下,随保温时间的延续晶粒不断地长大,可是在长大到一定的尺寸后,晶粒长大就极为缓慢了。

(2) 加热速度的影响 在最高加热温度相同时,加热速度越快,奥氏体晶粒越细小。

这是因为,加热速度快,转变温度高,奥氏体的形核率增加,大于长大速度的增加,使奥氏体的起始晶粒度细小;另外快速加热,保温时间短,晶粒来不及长大,最终获得的奥氏体实际晶粒度也细小。因此,快速加热是细化晶粒的手段之一。

(3) 合金元素的影响 合金元素对奥氏体晶粒长大的影响有以下几种情况。钢中加入适量的 Ti、Zr、Al、V、Nb、Ta 等元素,形成稳定性高,不易聚集长大的碳、氮化合物,强烈地阻碍奥氏体晶粒长大,使奥氏体粗化温度显著升高。Cr、W、Mo 等元素在钢中形成难熔的碳化物,阻碍奥氏体晶粒长大。Mn、P 以及过量的 Al 在钢中溶入奥氏体,削弱铁原子的结合力,加速铁原子的自扩散,促进奥氏体长大。Si、Ni、Cu 等元素对于奥氏体晶粒的长大,没有明显的影响。

## 3. 奥氏体晶粒度对性能的影响

钢的奥氏体晶粒的大小,对其随后的热处理工艺性能,及热处理后得到的组织和性能都有重大的影响。粗大的奥氏体在淬火过程中容易使工

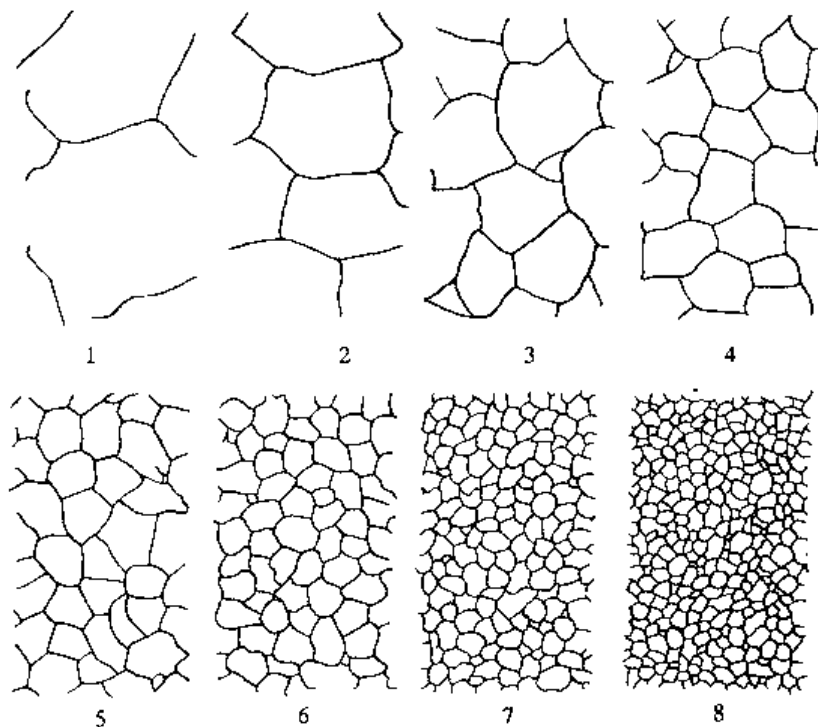


图 10-36 标准晶粒度等级图

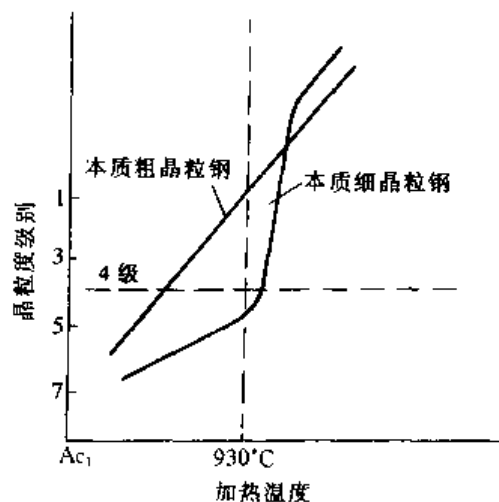


图 10-37 加热温度对奥氏体晶粒大小的影响



件开裂。粗大奥氏体热处理后的组织也粗大，与细晶粒组织相比，强度低塑性差，特别是冲击韧性显著下降。所以，奥氏体晶粒度是评价热处理加热质量的重要指标之一，总是希望在加热时获得细小的奥氏体晶粒。

### 三、加热缺陷

由于加热设备的原因，或者加热工艺不合理或者操作不当等原因，使钢在加热过程中产生加热缺陷。常见的加热缺陷有氧化、脱碳、过热、过烧和欠热等。加热缺陷会使钢的性能下降，甚至使钢不能使用，应设法防止。在实际生产中，对这些缺陷的检查评级已有相应的标准进行控制。

#### 1. 氧化

加热介质中存在的  $O_2$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$  等都会使钢氧化。钢的氧化分两种：一种是表面氧化，在钢的表面形成氧化膜；另一种是内氧化，在一定深度的表面层中发生晶界氧化。表面氧化影响工件的尺寸，内氧化影响工件表面层的性能。

钢在  $560^\circ\text{C}$  以下加热时，表面氧化膜由内层是  $Fe_3O_4$  表层是  $Fe_2O_3$  的两层氧化物组成。这种氧化膜结构致密，与基体结合牢固，包围在钢的表面阻止氧的继续渗入，氧化速度很慢。因此这时可以不考虑防氧化问题。钢在  $560^\circ\text{C}$  以上加热时，表面氧化膜由  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  和  $FeO$  三层氧化物组成，它们的厚度之比约为  $1:10:100$ ，所以主要是由  $FeO$  构成。 $FeO$  是一种缺陷固溶体，结构松散与基体结合不牢，容易剥落。这种氧化膜不起防护作用，氧很容易扩散穿过氧化膜继续向里氧化，所以氧化膜中一旦出现  $FeO$ ，氧化速度就会迅速加快。温度越高氧化越剧烈。

钢的内氧化是在  $800^\circ\text{C}$  以上较长时间加热时发生的，介质中的氧除了进行表面氧化，还沿奥氏体晶界向里扩散使奥氏体晶界氧化。钢中  $Cr$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $Al$  等合金元素与氧的亲合力远大于  $Fe$ ，优先被氧化，使晶界附近的合金元素减少，晶界性能变坏。

#### 2. 脱碳

钢在含有  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2$  等的脱碳性气氛中加热时，钢表层中的固溶碳将于这些介质发生化学反应，生成气体逸出钢外，使表层碳浓度降低，即产生脱碳。表层脱碳后，内层的碳便向表层扩散，使脱碳层逐渐加深。加热温度越高，脱碳的速度越快；加热时间越长脱碳层越深。

钢的脱碳和渗碳是一对可逆反应，反应向哪一方向进行，取决于介质的碳势与钢中碳浓度的相对高低。气氛中  $CO$ 、 $CH_4$  含量多碳势就高，相反  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2$  等浓度高碳势就低。气氛的碳势低于钢的碳浓度，钢就发生脱碳；若相反则发生渗碳；若两者达到平衡，既不渗碳也不脱碳。

#### 3. 过热

热处理生产中要严格控制奥氏体晶粒度，由于热处理操作不当或其他原因，加热时使晶粒度超过规定大小的，称作过热。过热在淬火组织中，表现为马氏体组织粗大；在正火组织中，容易形成魏氏组织；均使钢的性能变坏，特别是使韧性严重下降。过热的工件必须重新返修。

#### 4. 过烧

由于加热温度过高，已经接近固相线，使奥氏体晶界发生了局部融化，或使奥氏体晶界严重氧化，这种现象称为过烧。产生了过烧的工件无法挽回，只能报废。

## 第六节 钢在冷却时的转变

### 一、共析钢的过冷奥氏体转变

由铁碳相图可知，共析钢从奥氏体状态冷却到临界点  $A_1$  点以下时将要发生珠光体转变。实际上，迅速冷却到  $A_1$  点以下温度时，转变并不是立即开始的，在  $A_1$  点以下未转变的奥氏体称为过冷奥氏体。

#### 1. 过冷奥氏体转变曲线

(1) 过冷奥氏体等温转变曲线 图 10-38 是通过实验测定的共析钢过冷奥氏体等温转变动力学曲线，又称过冷奥氏体等温转变等温图（又称 TTT 图或 C 曲线）。图中左边的曲线是转变开始线，右边的曲线是转变完了线。它的上部向  $A_1$  线无限趋近，它的下部与  $M_s$  线相交。 $M_s$  点是奥氏体开始向马氏体转变的温度。由图可以看出，过冷奥氏体开始转变需要经过一段孕育期，在  $550 \sim 500^\circ\text{C}$  等温时孕育期最短，转变最快，称为 C 曲线的“鼻子”。在鼻温以上的高温阶段，随过冷度的增加，转变的孕育期缩短，转变加快；在鼻温以下的中温阶段，随过冷度的增加，转变的孕育期变长，转变变慢。这是因为共析转变是扩散型相变，转变速率是由相变驱动力和扩散系数  $D$  两个因素综合决定的（参看第三节）。

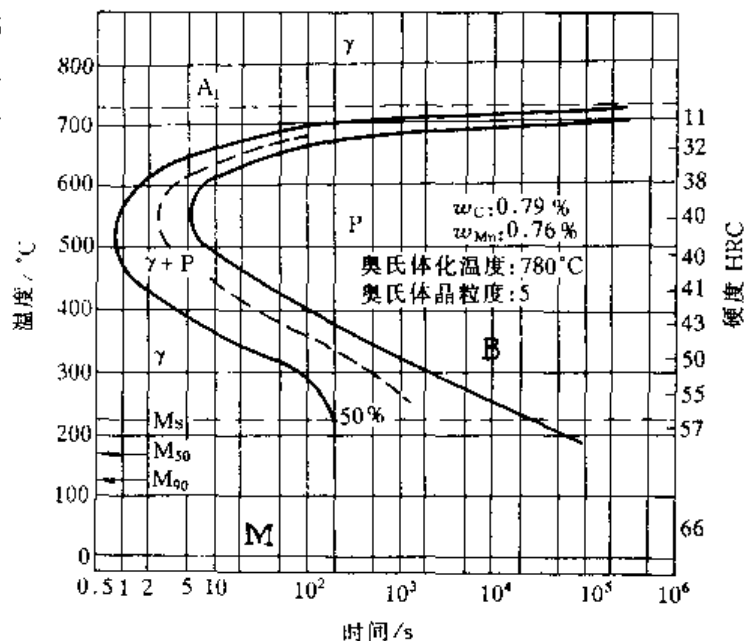


图 10-38 共析钢过冷奥氏体等温转变动力学曲线

过冷奥氏体在不同的温度区间会发生三种不同的转变。在  $A_1 \sim 500^\circ\text{C}$  区间发生珠光体转变，转变的产物是珠光体 (P)，其硬度值较低，在 11~40HRC 之间； $550^\circ\text{C} \sim M_s$  点区间发生贝氏体转变，产物是贝氏体 (B)，硬度值较高在 40~55HRC 之间；在  $M_s$  点以下将发生马氏体转变，得到马氏体 (M)，马氏体的硬度很高，可达到 60HRC 以上。碳素钢的贝氏体转变温度区间与珠光体、马氏体转变的温度区间没有严格的界限，相互之间有重叠。

一般认为过冷奥氏体有了 1% 的转变即为转变的开始，转变已完成 99% 即为转变完了。在转变开始线和转变完了线之间，还可以划出转变量为 10%、50%、90% 等等几条大体平行的曲线（图中以虚线表示）。转变开始线、终止线与  $A_1$  线、 $M_s$  线之间将等温转变图划分成几个区域，各个区域表示组织状态及转变量与温度和时间之间的关系。从等温转变图右侧的纵坐标，还可以看出各温度下转变产物的硬度值。例如，过冷奥氏体在  $600^\circ\text{C}$  进行等温转变，若等温时间只有 1s，钢仍然处在过冷奥氏体状态；如果等温了 3s，这时已有 50% 的奥氏体转变成珠光体，组织状态是奥氏体加珠光体各占 50%；若在  $600^\circ\text{C}$  等温 7s 以上，过冷奥氏体早已全

部转变成珠光体, 珠光体的硬度值是 38HRC。如果在 600°C 等温 3s 后立即淬火, 将得到 50% 马氏体加珠光体的组织。

(2) 过冷奥氏体连续冷却转变曲线 在绝大多数情况下奥氏体转变是在连续冷却的条件下进行的。如铸造、锻轧、焊接之后, 一般都是采用在空气中冷却, 或在坑中堆放冷却等连续冷却方式。从奥氏体状态经炉内冷却退火, 或空气中冷却正火, 或水中急冷淬火等热处理工艺也都是连续冷却过程。因此, 研究过冷奥氏体连续冷却转变图 (CCT 图), 有更大的实际意义。实验测定的不同冷却条件下共析碳钢的 CCT 图如图 10-39 所示。由图可以看出, 不同冷却速度下, 过冷奥氏体开始转变的时间和温度不同, 冷却速度越快, 开始转变所需的时间越短, 转变温度越低。图中还划出该钢的 C 曲线。与 C 曲线相比较, CCT 图中同样性质的曲线 (转变开始线, 转变终了线) 均位于 C 曲线的下方。在连续冷却条件下, 共析碳钢不发生贝氏体转变。若冷却速度小于  $33.4^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (图中的曲线 3) 时, 奥氏体将全部转变成珠光体。若冷却速度在 3、2 曲线之间, 则奥氏体冷却到 500°C 时, 已有相当一部分奥氏体转变为珠光体, 而尚未转变的奥氏体将停止转变, 直到冷却到  $M_s$  点以下发生马氏体转变。若冷却速度大于  $140^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (图中曲线 2), 过冷奥氏体将不会发生分解转变, 将一直冷却到  $M_s$  点以下发生马氏体转变。连续冷却过程中, 奥氏体不发生分解转变的最低速度, 称为临界冷却速度。

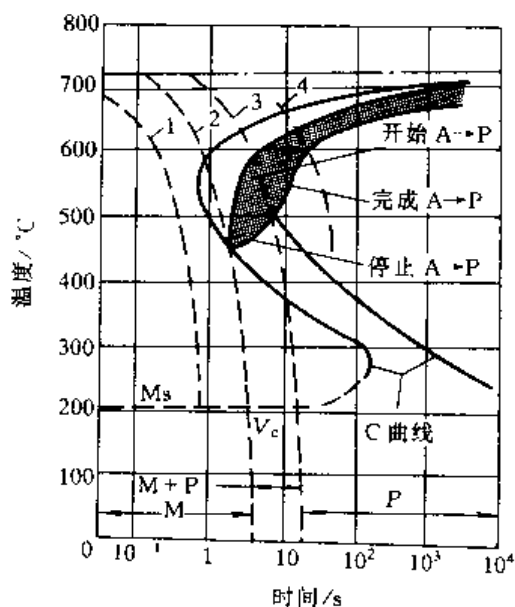


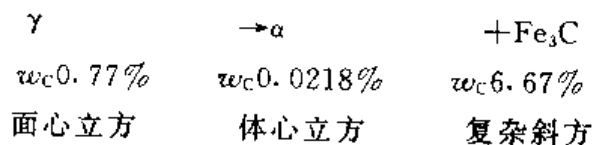
图 10-39 共析钢的过冷奥氏体连续冷却转变动力学曲线

1—560°C/s 2—140°C/s 3—33.3°C/s  
4—5.6°C/s

奥氏体的晶粒度与奥氏体化温度和时间对过冷奥氏体的稳定性和转变速率以及临界冷却速度有很大的影响。奥氏体晶粒细小, 单位体积内晶界面积增大, 促进珠光体形成, 加快奥氏体转变, 使 C 曲线相对左移, 即临界冷却速度大。奥氏体化温度高或保温时间长, 促进渗碳体溶解和奥氏体均匀化, 同时也会使奥氏体晶粒粗大, 因而推迟了珠光体的形成, 使过冷奥氏体转变的速率变慢, 使 C 曲线相对右移, 即临界冷却速度变慢。另外, 奥氏体成分的微量变化, 对 C 曲线的位置也有影响, 因此, 在利用手册中钢的 C 曲线资料时, 应注意钢的成分、奥氏体化温度和晶粒度等条件。

## 2. 珠光体的形成及其组织

(1) 珠光体转变及其两种组织形态 由铁碳相图可知, 在  $A_1$  点以下, 共析成分的奥氏体将转变为铁素体加渗碳体两相混合物:



在一个固溶体中同时析出两个 (或两个以上) 固相的转变称为共析转变。铁素体和渗碳体不仅与母相奥氏体的成分相差很远, 晶体结构也完全不同。因此, 共析转变时必须进行碳的重新分布和晶格的重构。共析转变是扩散型相变, 是通过生核长大过程来完成的。钢的共析转变产物是由铁素体 ( $\alpha$ ) 和渗碳体 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 两相组成的混合物, 称为珠光体。所以, 这种

转变又称为珠光体转变。根据渗碳体的形貌，珠光体的组织形态有片状与粒状两种，如图 10-40 所示。

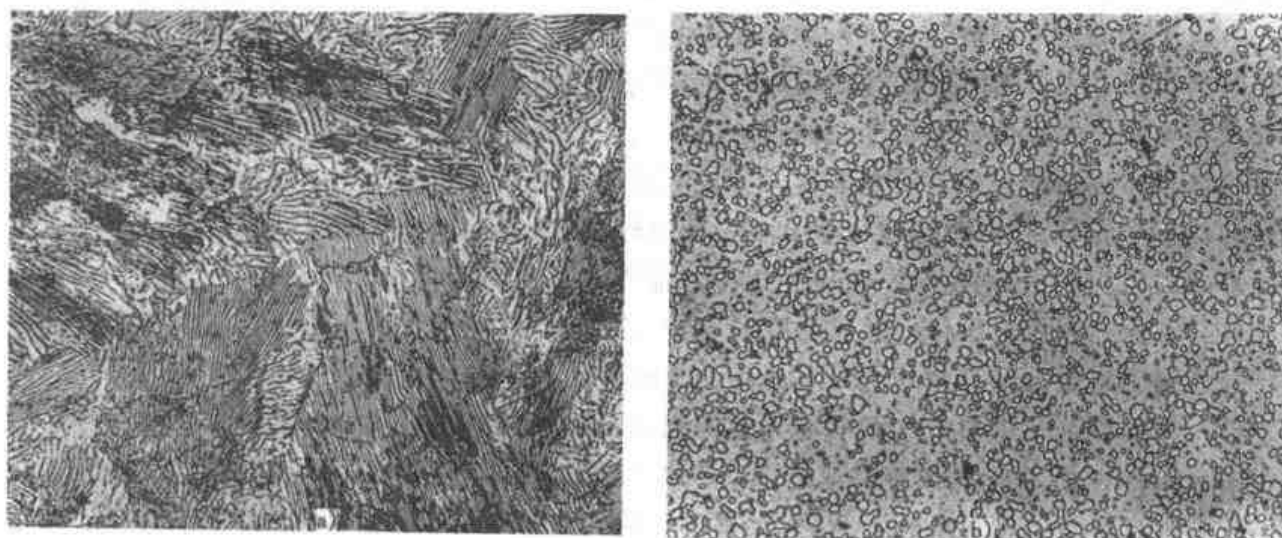


图 10-40 珠光体的两种形貌  
a) 片状珠光体 600× b) 粒状珠光体 500×

(2) 片状珠光体的形成 片状珠光体的形成过程如图 10-41 所示。均匀化的奥氏体共析转变时，假定珠光体中渗碳体相领先形核。渗碳体优先在晶界形核，或在晶体缺陷较密集的地方形核。因为这些区域有利于出现生成渗碳体晶核所需要的能量、成分和结构的起伏。为减少相变时的应变能，渗碳体晶核呈片状，如图 10-41a 所示。由于渗碳体比奥氏体含碳量高很多，新生渗碳体周围的奥氏体必然贫碳，促进含碳极少的铁素体在渗碳体的两侧形成，如图 10-41b 所示，构成珠光体的“晶核”。铁素体片和渗碳体片向奥氏体纵向长大的同时，铁素体片也向横向长大，并向侧面的奥氏体排出多余的碳原子，增加了侧面奥氏体的碳浓度，这又促进了另一片渗碳体的形成。如此反复进行下去，珠光体不断地向横向长大，同时形成了许多铁素体和渗碳体相间的片层组织，如图 10-41c 所示。在这一珠光体长大的同时，在奥氏体的其他晶界处或在珠光体与奥氏体的界面处，又有新的珠光体“晶核”并长大，直到各珠光体“晶粒”相遇，奥氏体全部转变成珠光体为止，如图 10-41c)、d)、e)、f) 所示。

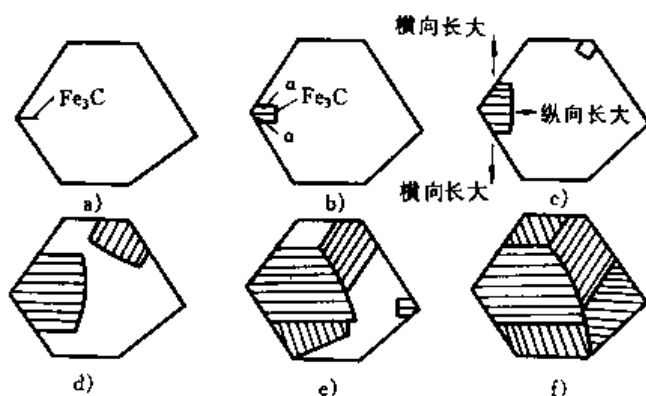


图 10-41 珠光体分片形成过程示意图

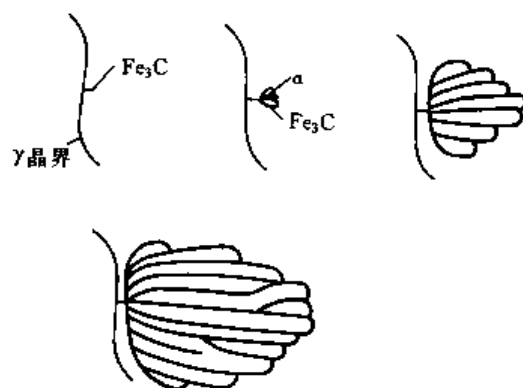


图 10-42 渗碳体分枝形成示意图

片状珠光体形成的另一方式是渗碳体分枝形成,如图10-42所示。在晶界形成渗碳体晶核,并向晶内长大,长大过程中渗碳体不断地分叉,平行长大。渗碳体分枝长大的同时,使相邻的奥氏体贫碳,促使铁素体形成并随渗碳体长大,结果形成片层相间结构的珠光体。

由一个珠光体“晶核”长大,类似晶粒的组织称作珠光体团。原始奥氏体晶粒粗大,珠光体团的直径也大。转变时的过冷度大,则珠光体团的直径变小。珠光体的片间距与奥氏体晶粒大小关系不大,主要与转变时的过冷度有关。过冷度越大,片间距越小。在工业上依据观察到珠光体片层的条件,将珠光体又分成三种。在光学显微镜放大400倍以上就能看清片层状的,称珠光体;它大约是在 $A_1 \sim 650^\circ\text{C}$ 区间形成的,片间距约大于 $0.4\mu\text{m}$ ,在 $650 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间形成的组织,只有在放大1000倍以上才能看清;片间距较小(约 $0.4 \sim 0.2\mu\text{m}$ )的细片珠光体,工业上称作索氏体。形成温度在 $600 \sim 500^\circ\text{C}$ ,片间距更小小于 $0.2\mu\text{m}$ ,只有在高倍电子显微镜下才能分辨其组织,这种极细珠光体在工业上称作托氏体。

(3) 粒状珠光体的形成 粒状珠光体的组织是渗碳体呈颗粒状分布在铁素体基体中,如图10-40b所示。粒状珠光体的形成过程与片状珠光体不同,它是通过渗碳体的球化过程形成的。将片状珠光体加热到略高于 $A_1$ 以上温度,得到奥氏体加未完全溶解的渗碳体组织。未溶渗碳体已不是完整的片状,凸凹不平,有些地方已经断开,在继续保温过程中未溶渗碳体将发生球化。因为第二相颗粒的溶解度与其曲率有关,在曲率半径小的渗碳体尖角近旁奥氏体的含碳量较高,而与渗碳体曲率半径大的部位(如平面处)相接触的奥氏体含碳量较低,因此奥氏体中的碳原子将从渗碳体的尖角处向平面处扩散。扩散的结果,破坏了界面的平衡,为恢复平衡,渗碳体的尖角处溶解使曲率半径变大,平面处渗碳体长大使曲率半径减小,渗碳体逐渐变成颗粒状,得到奥氏体加颗粒状渗碳体组织。将这种组织缓慢冷却到 $A_1$ 以下时,奥氏体发生珠光体转变。转变时渗碳体在已有的粒状渗碳体上长大,最后得到渗碳体呈粒状分布的珠光体。如果奥氏体化时得到的是碳分布极不均匀的奥氏体,在冷却时,不仅在晶界,更在晶内大量的高碳区形成渗碳体晶核,并向周围长大,这时也易形成粒状珠光体。

(4) 珠光体的性能 珠光体组织的基体是铁素体,其硬度与屈服强度很低,塑性很好,靠硬而脆的渗碳体分散在其中来强化。因此珠光体的力学性能主要取决于渗碳体的分散度(即珠光体的片间距)和渗碳体的形状。珠光体的力学性能与其形成温度有关,转变温度低,珠光体的片间距小,硬度高,强度高,塑性好。这是因为,片间距小说明渗碳体与铁素体的界面积大,严重阻碍铁素体基体中位错的运动,使硬度和强度升高;同时由于渗碳体片很薄可以适当的同铁素体一起变形而不脆裂,使珠光体表现出较好的塑性。而粗片珠光体中的渗碳体片厚,刚性强,在铁素体基体发生变形时,它很难与基体协调,易于脆断形成微观裂纹,使钢的塑性、韧性下降。

由于粒状渗碳体对基体的割裂作用小,在硬度相同的条件下粒状珠光体的屈服强度和塑性均比片状珠光体好,如图10-43所

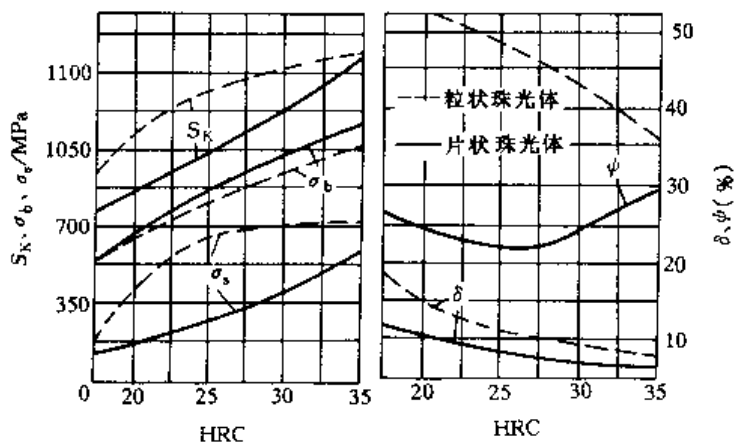


图10-43 在相同硬度下片状珠光体与粒状珠光体力学性能的比较

示。还应当指出,与片状珠光体相比,粒状珠光体的切削加工性能、冷变形性能以及淬火工艺性能都好。因此,高碳钢要求的原始组织必须是粒状珠光体。

## 二、非共析钢过冷奥氏体分解转变

### 1. 非共析钢过冷奥氏体分解转变图

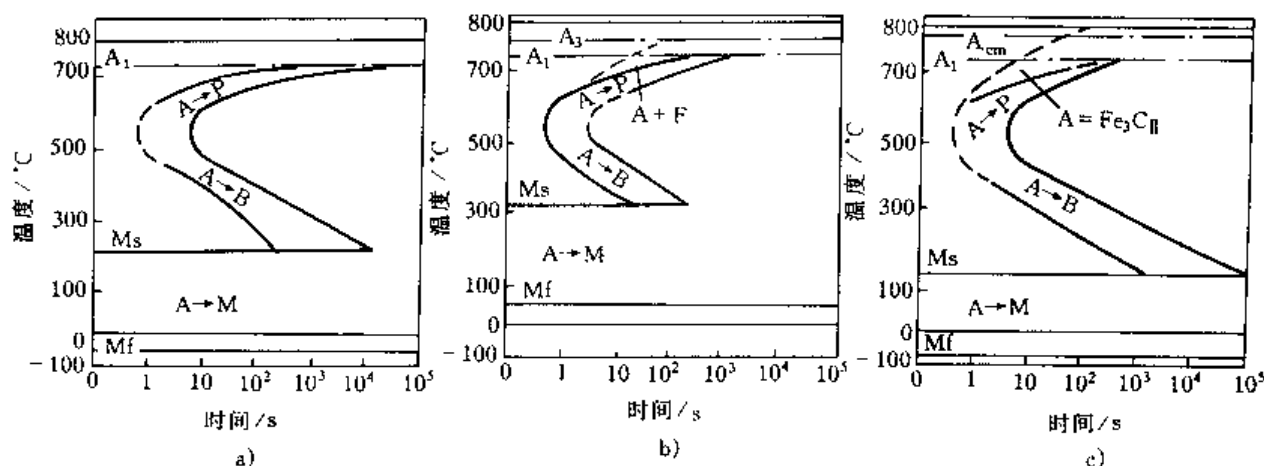


图 10-44 三种钢的过冷奥氏体等温转变曲线的比较

a) 共析钢 b) 亚共析钢 c) 过共析钢

由铁碳相图可知,非共析钢加热奥氏体均匀化后,在冷却的过程中,温度降到  $A_3$  (或  $A_{cm}$ ) 点以下时,将发生先共析转变,即亚共析钢首先析出铁素体,而过共析钢则先析出渗碳体。因此,与共析钢的 TTT 图相比,在亚共析钢的过冷奥氏体转变图中,将出现一条  $\gamma \rightarrow \alpha$  开始转变曲线,在过共析钢转变图中将出现一条  $\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$  开始转变曲线,如图 10-44 所示。即出现了一个“先共析转变”区。由图可以看出,先共析转变温度扩展到  $A_1$  以下;在  $A_1$  以上温度长时间等温,先共析相的转变量,可以根据相图用杠杆定律求出。若在  $A_1$  点以下温度等温,先共析相的转变量将少于上述方法求出的量。这是因为,还等到先共析相析出完成,就已经开始了共析转变。温度越低先共析相的转变量越少。从图 10-44 还可以看出,与非共析钢 C 曲线相比,共析钢的 C 曲线的“鼻子”靠右,说明非共析钢过冷奥氏体稳定。而碳浓度越偏离共析成分, C 曲线的鼻子越靠右,奥氏体越稳定,发生分解转变越慢,临界冷却速度也越小。

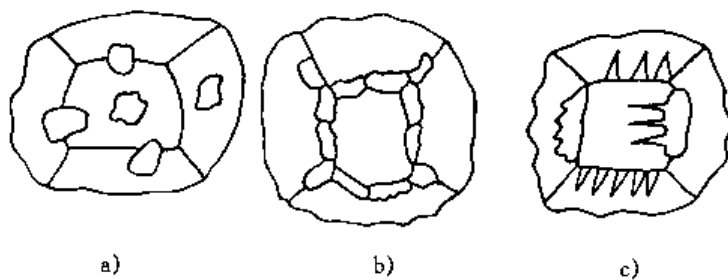


图 10-45 先共析铁素体形貌示意图

a) 块状铁素体 b) 仿晶界形貌铁素体 c) 魏氏组织铁素体

### 2. 非共析钢奥氏体分解产物的组织

非共析钢奥氏体分解产物的组织形态与先共析相的形态有密切的关系。先共析铁素体的金相组织形态大体有三类,如图 10-45 所示:

(1) 块状铁素体(M) 其形貌特征趋于等轴,且短而粗。主要在奥氏体晶界,也可以在晶内,如图 10-45a 所示。

(2) 仿晶界形貌(GBA) 铁素体这实际上是沿奥氏体晶界析出的网状铁素体, 见图 10-45b。

(3) 魏氏组织(W) 铁素体 如图 10-45c 所示, 这是一种有尖锐端部的片状(或锯齿状)铁素体。它可以从奥氏体晶界直接生成向晶内长大, 也可以在网状铁素体基础上形成向晶内长大, 也可能在晶内直接形成。实验证明, 魏氏组织铁素体与母相奥氏体有下述位向关系:  $(110)_\alpha // (111)_\gamma, [111]_\alpha // [110]_\gamma$ 。魏氏组织铁素体形成时的惯析面是奥氏体的  $(111)_\gamma$  面。

先共析渗碳体则只有两种形态: 网状渗碳体和魏氏组织渗碳体。与网状铁素体相比, 网状渗碳体的厚度要薄得多。魏氏组织渗碳体多为针状, 与母相奥氏体之间也有一定的位向关系。

一般非共析钢奥氏体分解产物的组织大致可分为如下几种:

(1) 块状铁素体加珠光体组织(M+P) 如图 10-46 所示。当亚共析钢奥氏体晶粒较细, 冷却速度较慢, 等温转变温度较高时, 大多获得这种组织。

(2) 网状组织加珠光体组织(GBA+P) 位于共析成分附近的非共析钢, 若加热完全奥氏体均匀化后, 缓慢冷却时将会得到这种组织。图 10-47 是过共析钢得到的网状渗碳体加珠光体组织, 亚共析钢得到的网状铁素体加珠光体组织, 如图 10-48 所示。

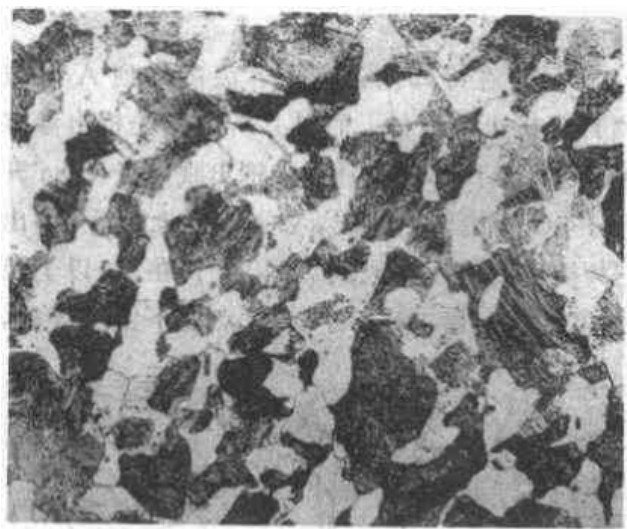


图 10-46 亚共析钢的块状铁素体  
加珠光体组织 500×

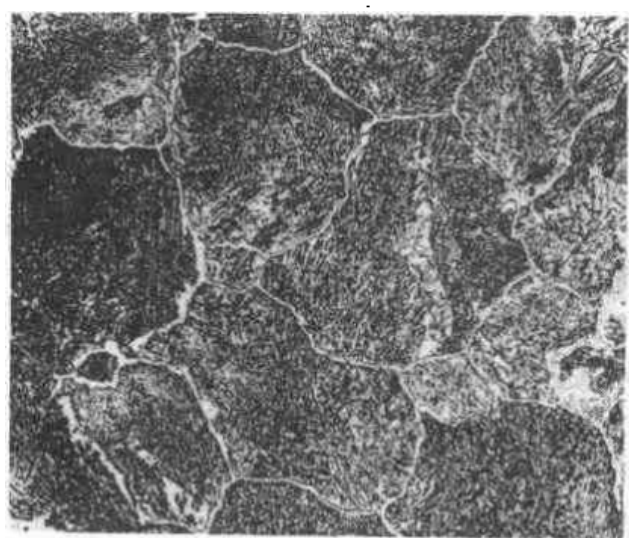


图 10-47 过共析钢的网状渗碳体  
加珠光体组织 500×

网状组织会使钢的性能变坏, 网状铁素体使钢的疲劳性能降低, 网状渗碳体使钢变脆, 并使后来的热处理工艺性能变坏。因此, 在高碳钢中不允许有这种组织存在, 若出现网状渗碳体, 一定要通过热处理等办法消除。

(3) 魏氏组织加珠光体(W+P) 含碳量  $w_c < 0.6\%$  的亚共析钢和过共析钢都有可能得到这种组织。魏氏组织的形成有一个上限温度  $W_c$ , 在连续冷却时魏氏组织只在一定的冷却条件下才能形成。在粗大晶粒的奥氏体中容易形成魏氏组织, 图 10-50 示出两种奥氏体晶粒的魏氏组织形成温度与碳含量的关系。在实际生产中, 铸造、热轧、锻造后的砂冷或空冷, 焊缝或焊缝的热影响区空冷, 只要奥氏体晶粒粗大, 都会形成魏氏组织。



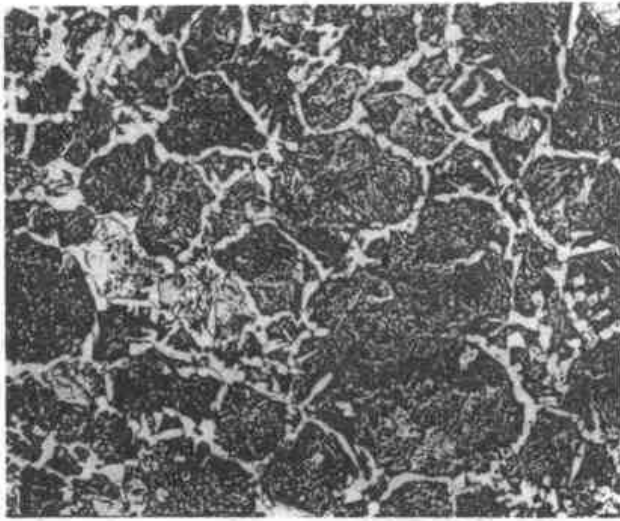


图 10-48 亚共析钢的网状铁素体  
加珠光体组织 500×

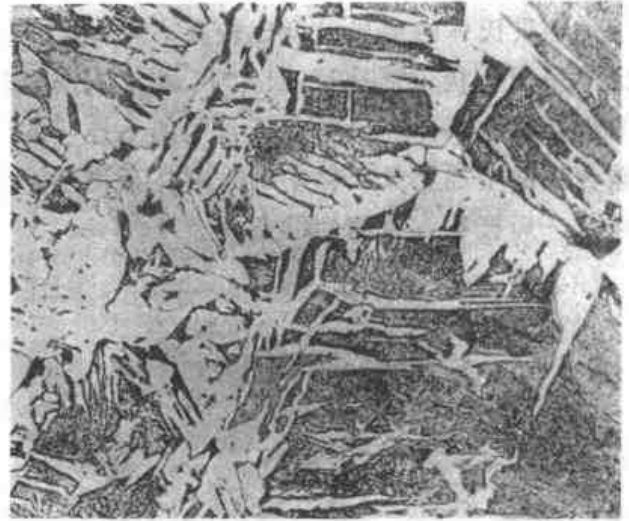


图 10-49 亚共析钢的魏氏组织 400×

魏氏组织使钢的塑性和韧性显著降低，使钢脆化。

### 3. 伪共析组织

从图 10-44 中可以看出，在  $A_1$  以下，随着过冷奥氏体转变温度的降低，非共析钢先共析相的析出数量减少。当奥氏体快速过冷到铁碳相图的 GS 和 ES 的延长线以下的温度时，将不再有先共析相析出，奥氏体将全部转变成珠光体型组织。因为这种组织的成分不是共析成分，所以称为伪共析体，或伪共析组织。成分靠近共析成分的非共析钢，在较快的连续冷却的条件下，都可以得到这种组织。因此，高碳钢常用奥氏体化后空冷或其他较快的冷却方法消除网状渗碳体组织。

### 三、贝氏体转变

钢中的贝氏体转变是钢经奥氏体化后，过冷到珠光体转变和马氏体转变之间的中温温度发生的转变，又称中温转变。在贝氏体转变的温度区间，铁和合金元素的原子已经很难扩散，只有碳原子可以扩散，因此，贝氏体转变的动力学特征和转变产物的组织形态，兼有扩散型相变和非扩散型相变的特征。

#### 1. 贝氏体的组织形态

贝氏体是由过饱和铁素体和渗碳体两相组成的混合物，钢中贝氏体的形态比较复杂，最

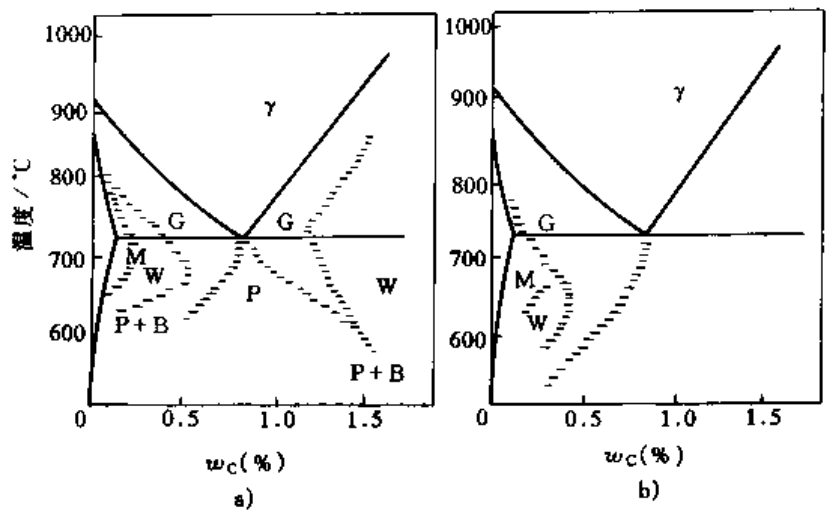


图 10-50 碳素钢先共析相形貌与等温温度及碳含量的关系

a) 奥氏体的晶粒度为 0~1 号 b) 奥氏体的晶粒度为 7~8 号



常见的基本形态是上贝氏体和下贝氏体。

上贝氏体的形成温度比较高,对于共析钢约在  $550\sim 350^{\circ}\text{C}$  之间,在光镜下可以看到上贝氏体呈羽毛状,如图 10-51a) 所示。利用电镜可以看到(图 10-51b),上贝氏体是由大致平行的板条状铁素体和分布在板条间的不连续的渗碳体组成的。铁素体中有较多的位错。随钢中碳含量的增加上贝氏体中的铁素体条增多、变薄,渗碳体的数量增多、形态与由粒状变为链珠状、短杆状、直到断续条状。

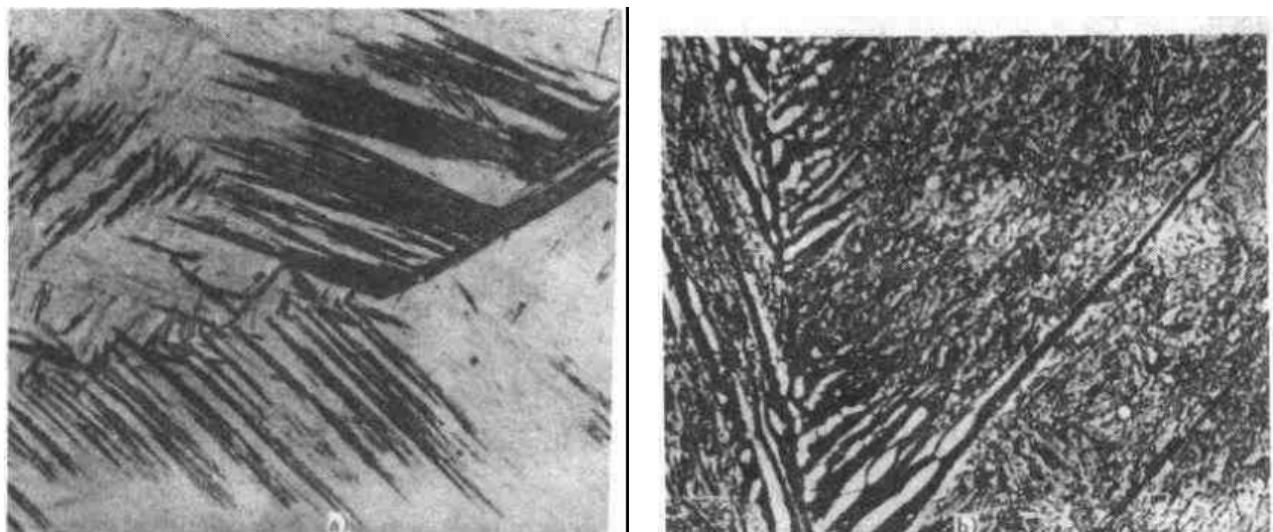


图 10-51 上贝氏体组织

a) 上贝氏体加马氏体组织  $500\times$  b) 上贝氏体  $5000\times$

下贝氏体的形成温度是在中温区的下部,对于共析钢约为  $350\sim 240^{\circ}\text{C}$  之间。在光镜下下贝氏体呈黑针状,图 10-52a) 所示。在电镜下(图 10-52b)可以看到,下贝氏体的铁素体片中分布有细片状碳化物,碳化物的取向与铁素体片的长轴约成  $55\sim 60^{\circ}$  角。铁素体中有较高密度的位错。碳化物可以是渗碳体或是  $\epsilon$  相碳化物 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ),或是两者均有。

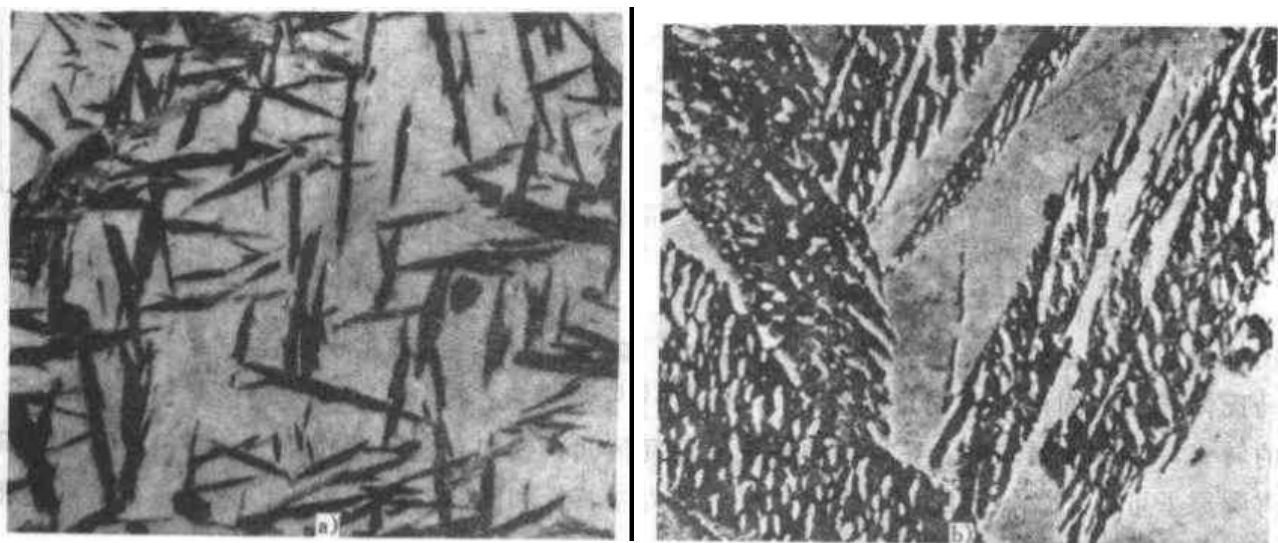


图 10-52 下贝氏体组织  $\times 850$

a) 下贝氏体加马氏体  $500\times$  b) 下贝氏体  $10000\times$

根据奥氏体的成分和转变温度的不同,还可以见到粒状贝氏体、无碳化物贝氏体、柱状贝氏体及反常贝氏体等形貌的贝氏体组织。

## 2. 贝氏体的形成

贝氏体转变和其他大多数相变一样,是通过形核长大过程进行的。由于铁和合金元素不能扩散,有一种观点认为,首先通过奥氏体切变实现点阵改组形成铁素体,并以台阶机制长大。依靠碳在铁素体和奥氏体中的扩散形成碳化物。

上贝氏体形成时,铁素体晶核易在奥氏体晶界上含碳量较少的地方形成。此晶核与奥氏体保持共格或非共格联系,惯析面是 $(111)_\gamma$ 面。在长大的过程中,碳在铁素体和奥氏体中都能扩散,由于碳在奥氏体中有较大的溶解度,而铁素体的溶碳能力很小,因此碳原子扩散富集到奥氏体中。当铁素体片之间的奥氏体中碳浓度达到足够高时,渗碳体就脱溶析出,不连续地分布于铁素体之间。

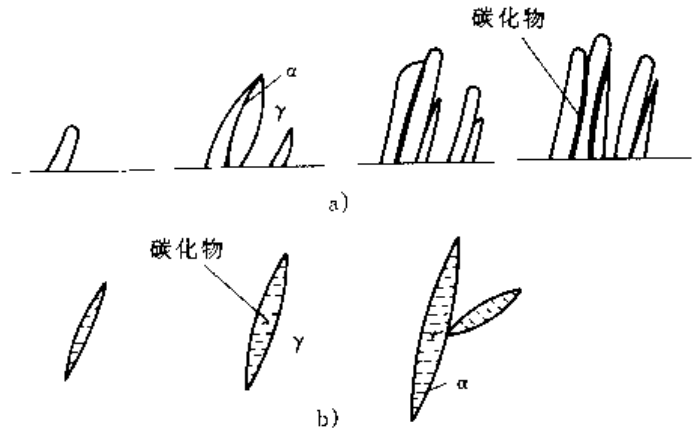


图 10-53 贝氏体形成过程示意图

a) 上贝氏体 b) 下贝氏体

这种过程反复进行,就形成了羽毛状的上贝氏体。图 10-53a) 示出了上贝氏体形成过程示意图。

由于铁素体的形成是以共格方式进行的,转变时在抛光的试样表面上出现浮凸。铁素体与母相奥氏体之间具有一定的位向关系: $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ 、 $\langle 211 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_\alpha$ 。上贝氏体的形成温度较低,铁素体中的碳原子难以充分地向奥氏体扩散,因此上贝氏体中的铁素体中仍含有较多的碳,是轻度过饱和的铁素体。

下贝氏体的形成过程与上贝氏体的形成过程相似,其示意图如图 10-53b) 所示。铁素体在奥氏体晶界或已长大的铁素体晶界形核,下贝氏体的惯析面是 $(225)_\gamma$ ,一种观点认为下贝氏体按切变方式长大成片状或透镜状。由于转变温度更低,碳原子已难以扩散到奥氏体中,只能在铁素体中的某些亚晶界或晶面上析出密排六方结构的 $\epsilon$ -相碳化物( $\text{Fe}_3\text{C}$ )。随着时间的延长 $\epsilon$ 碳化物可以转变成渗碳体。下贝氏体中的铁素体含有较多的碳原子,是有一定浓度的过饱和铁素体。

## 3. 贝氏体转变动力学

贝氏体转变有上限温度  $B_s$  高于  $B_s$  点奥氏体不能转变成贝氏体。贝氏体转变的 TTT 曲线也呈 C 字形。在碳钢中贝氏体转变的 C 曲线和珠光体转变的 C 曲线互相重叠,如图 10-54a) 所示。而合金钢的这两种曲线则常常是部分重叠或完全分离,如图 10-54b)、c) 所示,在奥氏体等温转变图上出现两个“鼻子”。对于某些  $M_s$  点较高的钢种,贝氏体等温转变图的低温部分可能在  $M_s$  点以下。碳钢的贝氏体转变是可以 100% 进行到底,在许多合金钢中贝氏体转变是不能进行完全的,常有残余奥氏体存在,这些残余奥氏体在等温之后冷却到室温的过程中有可能转变成马氏体。

贝氏体转变也可以在连续冷却过程中进行,由图 10-54b)、c) 可以看出,合金钢在连续冷却过程中容易形成贝氏体。

## 4. 贝氏体的力学性能

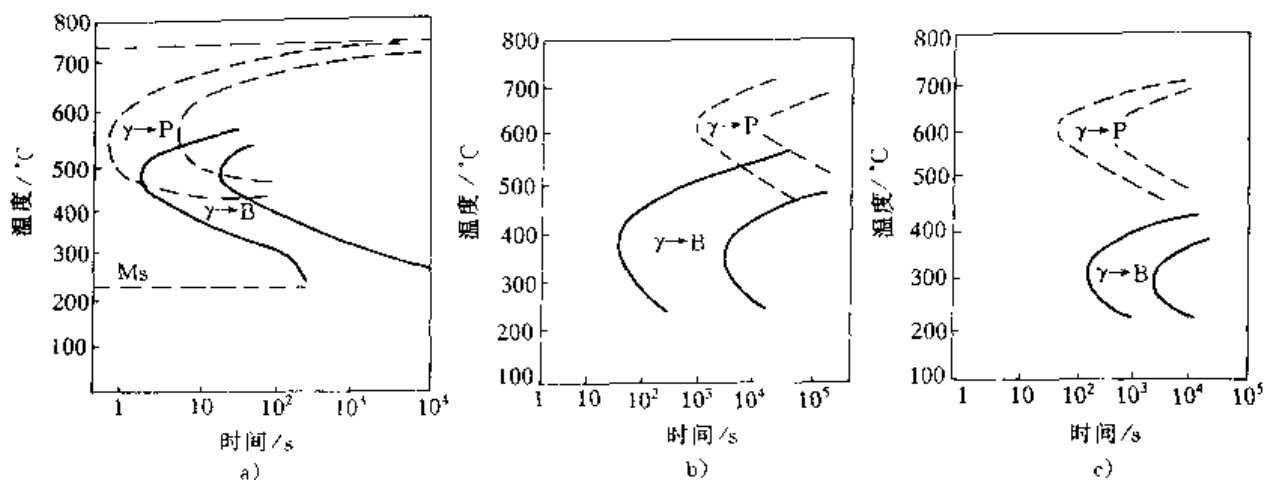


图 10-54 钢的珠光体与贝氏体的转变动力学曲线

a) 碳素共析钢 b) 10CrNiMo 钢 c) 37Cr3 钢

贝氏体中的铁素体晶粒细小，位错密度高，有一定的过饱和度，所以强度和硬度较高。贝氏体中的渗碳体是强化相，渗碳体的数量越多，贝氏体的强度和硬度越高，而塑性、韧性越差。在渗碳体等强化相数量一定的条件下，其强化效果以及对塑性和韧性的损坏效果，与强化相的大小和形状以及分布有密切的关系。上贝氏体中的铁素体板条较宽，比珠光体的片间距还大，不仅塑性变形抗力低，而且易于裂纹传播，因此上贝氏体的抗拉强度和断裂强度较低，韧性较差。下贝氏体中的铁素体片比较细薄，片内有较高密度的位错，而且碳化物弥散分布在铁素体片中，片间距小，因此，下贝氏体具有较高的强度和较好的韧性，特别是其韧脆转变温度较低。

### 5. 等温淬火

由于下贝氏体的综合力学性能较好，为了获得下贝氏体的热处理——等温淬火工艺得到了较广泛的应用。等温淬火工艺是，将工件加热奥氏体化以后，急冷到下贝氏体的转变温度进行等温，根据该钢的贝氏体转变曲线确定的保温时间进行等温后，再冷却到室温的工艺操作过程。另外，等温淬火还有淬火应力较小，等温淬火后不需要再进行回火处理等优点。

## 第七节 钢的退火与正火处理

### 一、钢的退火

钢的退火是将工件加热到工艺要求的温度，经过适当的保温以后，再缓慢冷却下来的热处理工艺过程。加热温度在  $A_{c3}$  点以上的称为完全退火；加热温度在  $A_{c1}$  与  $A_{cm}$  点之间的称为不完全退火或球化退火；加热温度在  $A_1$  点以下称为低温退火；还有扩散退火等退火工艺。

退火的加热速度一般不受限制，但对于高合金钢和大截面工件，升温不可过快，否则，由于导热性差，引起很大的热应力，使工件产生变形甚至开裂。一般将升温速度控制在  $100 \sim 180^\circ\text{C}/\text{h}$  比较适宜。加热时间是根据工件的有效厚度，并考虑装炉量、装炉方式和加热方法确定的，可以查阅热处理手册加以制定。退火的冷却方式是根据退火工艺的具体要求进行。

### 1. 完全退火

完全退火只应用于亚共析钢，完全退火的普通退火工艺过程如图 10-55 中曲线 1 所示，加热温度为  $A_{c3} + (20 \sim 30^\circ\text{C})$ ，合金钢可以略微高于此温度，保温足够时间后，随后缓冷（炉内冷却、或按要求的冷却速度冷却）到  $550 \sim 500^\circ\text{C}$  以下，再空冷。在加热和冷却的过程中，钢的内部组织全部进行了重结晶，即发生了加热时的奥氏体化和冷却时的奥氏体分解转变。所以完全退火又称重结晶退火。在重结晶过程中经历了两次形核长大，因此细化了晶粒。完全退火使钢获得了接近平衡状态的细晶粒组织，同时消除了焊接、铸钢、热锻轧钢中的粗大组织和魏氏组织，以及因终锻、终轧的温度过低造成的带状组织。完全退火还提高韧性，消除因冷速较快造成的内应力，降低含碳较高的亚共析钢硬度，以利于切削加工，并为后续淬火工艺作好组织准备。普通退火依靠控制冷却速度来控制转变温度，很难恰到好处，很难控制退火的组织和硬度。另外，工件内外冷却速度差别较大，发生转变的温度不同，因而心部冷却慢，转变温度高，组织偏粗，硬度偏低，内外组织不均匀。

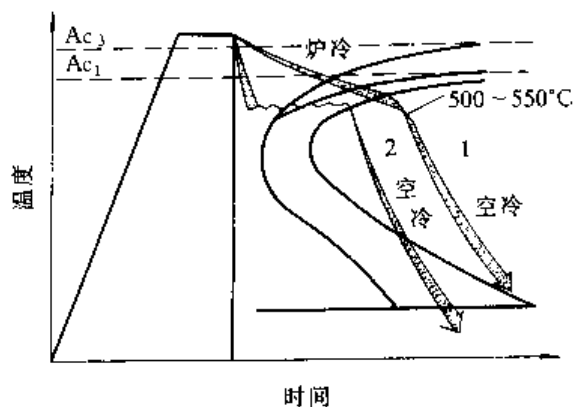


图 10-55 完全退火工艺

1—普通退火 2—等温退火

图 10-55 中曲线 2 是等温退火工艺，采用等温退火工艺可以准确的控制过冷度，保证工件内外在同一温度下进行转变，组织均匀，并可大大缩短工艺周期。

### 2. 不完全退火

不完全退火的加热温度在  $A_1$  与  $A_{cm}$  之间，即  $A_{c1} + (20 \sim 50)^\circ\text{C}$ 。主要用于共析钢和过共析钢，得到的组织是粒状珠光体，所以又称球化退火。球化退火的目的是降低硬度，便于切削加工，并为淬火作好准备。

碳 12 钢的球化退火工艺如图 10-56 所示。普通球化退火工艺要求缓慢冷却，对于碳钢冷速为  $50 \sim 100^\circ\text{C}/\text{s}$ ，对于合金钢冷速要更慢，为  $10 \sim 50^\circ\text{C}/\text{s}$ 。等温球化退火工艺的等温温度和时间，要根据硬度要求利用 C 曲线确定。

高碳钢球化退火前的组织不应有网状碳化物；因为网状碳化物，特别是粗片的碳化物，在球化退火的过程中是不能消除的。网状碳化物应在球化退火前消除。工具钢和轴承钢等高碳钢在淬火前均要求粒状珠光体组织，对于网状和球化组织的状态均有严格的质量要求。

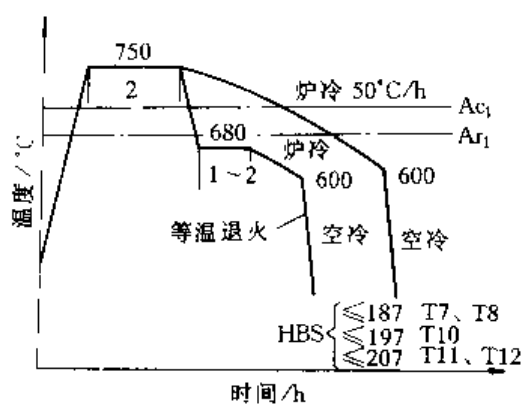


图 10-56 T7~T12 工具钢的球化退火工艺曲线

$\leq 187\text{HBS}$  T7, T8  $\leq 197\text{HBS}$  T10

$\leq 207\text{HBS}$  T11, T12

### 3. 扩散退火

扩散退火主要应用于合金钢铸件和铸

锭,目的是消除铸造时形成的晶内偏析,使成分均匀化,所以扩散退火又称为均匀化退火。扩散退火的实质,是使合金元素原子充分扩散,使晶内合金成分均匀。所以扩散退火的工艺特点是,加热温度高,保温时间长。加热温度一般在  $A_{c3}$  以上  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ ,对于高合金钢铸件特别是铸锭甚至高到  $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。加热温度高,扩散速度快,但是要低于固相线  $100^{\circ}\text{C}$ ,以防止过烧。保温时间一般在  $10\sim 15\text{h}$  左右,时间过长,工件烧损严重,能源消耗大,成本增高。

钢经扩散退火后,晶粒会严重长大粗化,因此需要再进行一次重结晶退火来细化晶粒。

#### 4. 低温退火(去应力退火)

低温退火工艺的加热温度在  $A_1$  点以下,一般在  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$  之间,加热保温后,应缓冷到  $200^{\circ}\text{C}$  左右,再出炉空冷。低温退火是为了消除铸件、锻件、焊接件、冷冲压件和机械加工件的残余应力,提高尺寸的稳定性。

## 二、钢的正火

将钢加热到上临界点 ( $A_3$ 、 $A_{cm}$ ) 以上,进行完全奥氏体化,然后在空气中冷却(有时吹风或喷雾冷却)的热处理过程称为正火,或称“常化”。正火与退火相比,冷却速度比较快,接近共析成分的碳钢(含碳量为  $w_c 0.6\%\sim 1.4\%$ )正火后得到珠光体或索氏体的伪共析组织;中碳钢正火后的组织是少量铁素体加伪共析组织;对于低碳钢,正火后的组织中珠光体量多片细(与退火相比较)。正火可以细化组织,消除热加工的过热缺陷,使组织正常化。同时正火提高钢的硬度和强度,表 10-1 列出了碳钢退火和正火的硬度与含碳量之间的关系。

表 10-1 碳钢退火和正火状态的硬度与含碳量之间的关系

$w_c (\%)$	$\leq 0.05$	$0.1\sim 0.25$	$0.4\sim 0.6$	$0.7\sim 1.3$
布氏硬度 HBS				
退火状态	125	160	185	220
正火状态	140	190	230	270

对于低碳钢,正火的加热温度是  $A_{c1} + (100\sim 150)^{\circ}\text{C}$ ,目的是细化组织,提高强度,提高硬度,便于切削加工。因为碳钢退火的硬度太低,切削加工时易“粘刀”,粗糙度高,效率低。

对于中碳钢,正火的加热温度是  $A_{c3} + (50\sim 100)^{\circ}\text{C}$ ,目的是代替调质处理,为高频淬火作好组织准备。调质处理需经淬火,易造成工件变形,且成本高。

对于高碳钢,正火的加热温度是  $A_{cm} + (30\sim 50)^{\circ}\text{C}$ ,目的是消除网状渗碳体,为球化退火作好组织准备。

正火用于铸铁件,可以增加基体的珠光体含量,提高强度和耐磨性。

## 第八节 钢 的 淬 火

钢的淬火是,将钢加热到临界点以上,保温一定时间进行奥氏体化,然后在水或油中快速冷却,使奥氏体冷却到  $M_s$  点以下发生马氏体转变的热处理工艺。钢的淬火组织主要是马氏体,虽然马氏体不是热处理所要得到的最终组织,但马氏体再经适当的回火,可以使钢获得需要的组织和使用性能,最终达到热处理的目的。

### 一、钢的马氏体转变

#### 1. 马氏体转变的主要特点

(1) 马氏体转变是无扩散型相变 马氏体具有与母相不同的晶体结构,但有同样的化学

成分, 转变时只发生了铁的晶格重构, 而在重构的过程中, 原子的移动不超过一个原子间距。马氏体转变是在比较低的温度范围内进行的, 转变速度极快, 在转变的过程中大量的原子有规律的协同位移来实现晶格的重构, 原子间的近邻关系不发生变化。也就是说, 在马氏体转变过程中原子不作无规则的迁移, 没有扩散发生, 是以非扩散机制进行的, 因此, 马氏体转变是无扩散型相变。

(2) 表面浮凸和切变共格 实验表明, 表面抛光的试样经马氏体转变后, 抛光的表面出现了浮凸现象, 如图 10-57a) 所示。马氏体形成时, 与它相交的试样表面发生倾动, 一边凹陷一边凸起, 凸起的一边牵动奥氏体突出表面。图 10-57b) 示出相变前磨面上的划痕  $STS'$  在转变之后变成连续的折线  $S''T'TS'$ 。这说明马氏体形成时, 是以母相切变的方式实现的: 同时相界面 ( $ABML$  和  $DCNO$ ) 上的原子是奥氏体与马氏体两相所共有的, 而且整个相界面是互相牵制的。这种界面称为切变共格界面, 在切变共格界面两侧新旧两相的原子位置有对应关系, 新相长大时, 原子只作有规则的迁动而不改变界面的共格状态。

(3) 惯析面及位向关系 马氏体是在母相的一定晶面上形成的, 这一晶面即称为惯析面。钢中含碳量  $w_c < 0.6\%$  时惯析面为  $(111)_\gamma$ , 含碳量在  $w_c 0.6 \sim 1.4\%$  之间时为  $(225)_\gamma$ , 含碳量  $w_c$  高于  $1.4\%$  时为  $(259)_\gamma$ 。实验表明, 尽管马氏体转变时有宏观切变发生并引起形状变化, 但惯析面在相变过程中并不发生宏观 ( $10^{-2}\text{mm}$  范围) 可测的应变, 也不发生转动。

由于马氏体是在惯析面上形成, 新、旧相界面为共格界面, 相变是以原子切变方式规则的进行位移来完成的, 不改变界面的共格状态, 因此, 马氏体与母相始终保持着一定的向关系。钢的含碳量  $w_c < 1.4\%$  时, 马氏体  $M$  与母相奥氏体  $\gamma$  之间保持 K-S 关系:  $\{111\}_\gamma // \{110\}_M$  和  $\langle 101 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_M$ 。根据 K-S 关系, 马氏体在奥氏体中可以有 24 种取向, 如图 10-58 所示, 每个  $\{111\}_\gamma$  面可能有 6 个不同的取向, 而在面心立方结构中有 4 种  $\{111\}_\gamma$  面, 所以共有 24 种可能的关系 (又称 24 种变体)。在 Fe- $w_N 30\%$  合金中马氏体与奥氏体位向之间有西山关系:  $\{111\}_\gamma // \{110\}_M$  和  $\langle 211 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_M$ 。按照西山关系, 在每个  $\{111\}_\gamma$  面上只有 3 个不同的取向, 所以总共只有 12 种可能的马氏体取向。

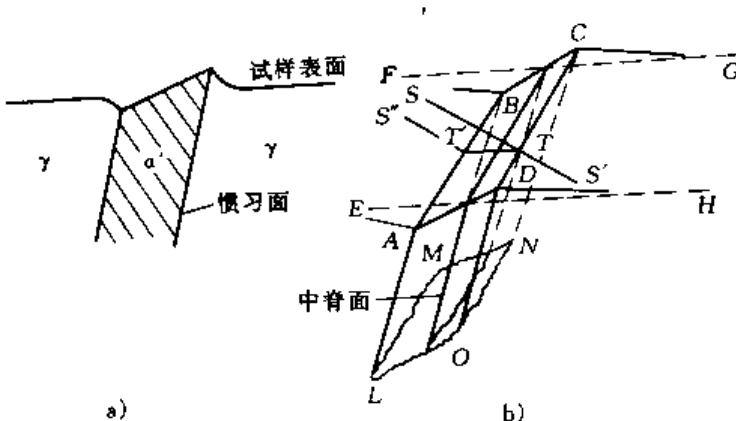


图 10-57 马氏体转变的表面浮凸和切变共格示意图

a) 表面浮凸 b) 共格切变

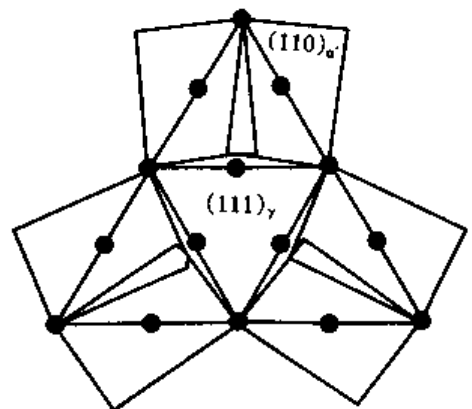


图 10-58 钢中马氏体形成时在  $(111)_\gamma$  面上可能有的 12 种取向

(4) 马氏体转变是在一个温度范围内完成的 在大多数情况下, 马氏体转变开始后, 冷却中断转变立刻停止, 必须在不断地降温的条件下, 转变才能继续进行。虽然有时也出现马

氏体等温转变的情况，但等温转变不能使马氏体转变进行到底，仍须要继续降低温度转变才能完成。所以，马氏体转变总是需要在一个温度范围内完成。

(5) 马氏体转变的可逆性 在一些铁合金和不少的有色合金中，母相在冷却时转变成马氏体，重新加热时，已形成的马氏体又可以通过逆向转变而变成母相，这就是马氏体转变的可逆性。逆转变开始的温度用  $A_s$  表示，终了温度用  $A_f$  表示。通常  $A_s > M_s$ 。在铁碳合金中，由于马氏体在加热时极易分解成铁素体加碳化物，因此难以观察到逆转变。形状记忆合金的发明就是利用了马氏体相变可逆性的结果。

马氏体转变的所有特点中，最主要的是相变的无扩散性和相变是以共格切变方式进行的两点。

## 2. 钢中马氏体的晶体结构

钢中的马氏体是碳在  $\alpha$ -Fe 中的过饱和固溶体，具有体心正方晶格。碳原子在奥氏体的面心立方点阵中是  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个方向随机分布的，奥氏体转变成马氏体时，碳原子虽然也同时被“冻结”在体心立方点阵中，可是由于体心立方点阵中的八面体间隙较小，过饱和的碳原子是有序地占据某一个方向（例如  $c$  方向）的八面体间隙，使马氏体成正方结构，即  $c > a = b$ 。含碳量越高，正方度  $c/a$  越大。

在平衡状态下，碳在  $\alpha$ -Fe 中的饱和溶解度极小（0.006%）。马氏体中含碳量远高于饱和溶解度，过饱和的碳原子位于体心点阵中的扁八面体间隙，使铁的点阵产生了严重的畸变。马氏体的碳浓度越高，晶格畸变越大，对马氏体的性能影响也越大。

## 3. 钢中马氏体的组织形态

钢中马氏体的组织形态主要有两种类型，一种是板条状马氏体，一种是片状马氏体。板条状马氏体主要出现在低碳钢淬火的组织中，所以又称低碳马氏体；片状马氏体主要出现在高碳钢淬火组织中，又称高碳马氏体。



图 10-59 低碳钢淬火板条马氏体组织 400 $\times$

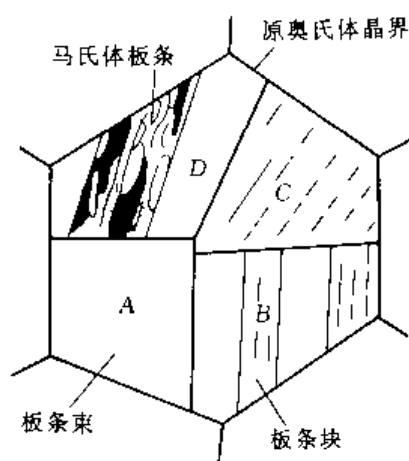


图 10-60 板条马氏体金相组织构成示意图

(1) 板条状马氏体 低碳钢中的典型板条状马氏体组织形态，如图 10-59 所示。其显微组织是由许多成群的平行马氏体板条组成的，一个板条的尺寸大约为  $0.5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 。如图 10-60 的示意图所示，一个原奥氏体晶粒中可以有几个板条束（一般为 3~5 个图中的 A

区),在板条束中有时又可以分成几个平行的板条块(如图中的B区域),在板条块内分布着稠密的平行的马氏体板条。板条具有平直的界面,界面取向接近于其惯析面 $\{111\}_\gamma$ ,同一惯析面的变体平行排列构成一个板条束。稠密的板条之间是一层连续的高度变形的极薄的奥氏体薄膜( $\sim 20\text{nm}$ )。透射电镜观察表明,每个板条马氏体内部有高密度的位错,如图10-61所示。因此,板条马氏体又称为位错马氏体。

(2) 片状马氏体 高碳钢经过热加热获得粗大奥氏体后,淬火得到的片状马氏体组织如图10-62所示,其形貌呈针片状或竹叶状,故又称针状马氏体或竹叶状马氏体。其立体形态是双凸透镜片状,所以又称透镜马氏体。在一个原奥氏体晶粒中,首先形成一片贯穿整个晶粒的马氏体片,以后形成的马氏体片尺寸受到了限制,越是后形成的马氏体片越小,如图10-63的示意图所示。马氏体片之间互不平行。高碳钢正常加热淬火时,在光学显微镜下分辨不清马氏体的针片状,这种组织称为隐晶马氏体。粗片状马氏体中常能见到有明显的中脊,通过透射电镜观察,可以看到孪晶亚结构(如图10-64所示),所以又称片状马氏体为孪晶马氏体。

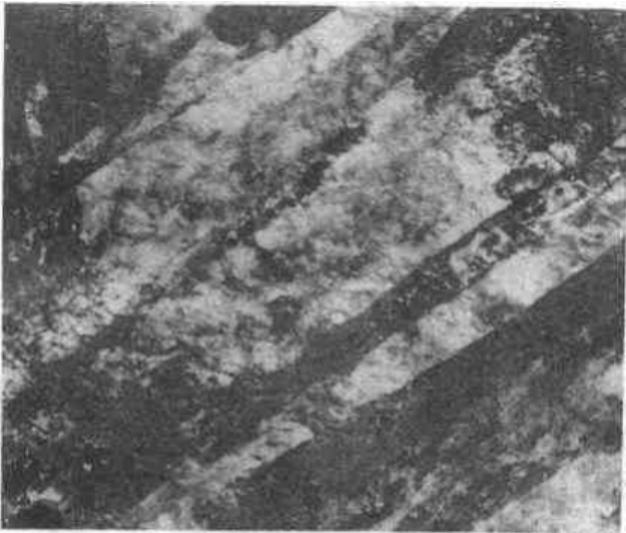


图 10-61 板条马氏体的电镜组织 80000×

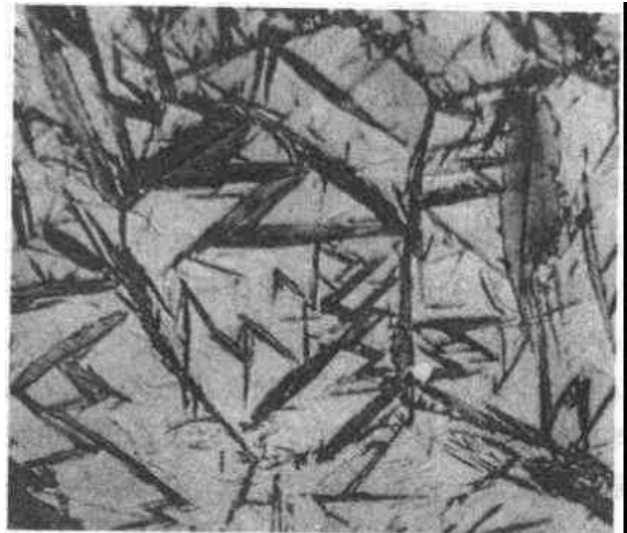


图 10-62 高碳钢过热淬火的片状马氏体组织 800×

高碳钢淬火时,容易在马氏体组织中形成显微裂纹。这是由于马氏体的比体积大于奥氏体,并且含碳量越高差别越大;马氏体片形成的速度又很大;所以,在马氏体形成时,马氏体片互相撞击或冲击奥氏体晶界而引起相当大的应力造成显微裂纹。粗大马氏体易促成显微裂纹形成,显微裂纹的存在使钢的工件性能变脆,在其他外加应力作用下显微裂纹会发展成宏观裂纹甚至使工件开裂,因此,要严格控制高碳钢淬火加热温度,不允许得到粗大奥氏体组织。

马氏体组织除板条状马氏体和片状马氏体两种主要形态外,还有蝶状马氏体和薄板状马氏体等。

影响马氏体形态的主要因素是钢的成分,特别是含碳量。实验表明,当奥氏体的含碳量 $w_c$ 小于0.2%时几

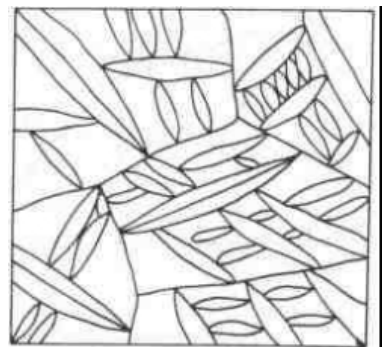


图 10-63 片状马氏体金相组织示意图



乎全部形成板条马氏体, 含碳量  $w_c$  大于 1% 时形成片状马氏体, 含碳量  $w_c$  在 0.2~0.4% 时淬火组织是以板条马氏体为主的两种马氏体混合组织, 含碳量继续增加混合组织中的片状马氏体量增多。马氏体的形成温度与其形态有密切的关系, 低碳钢的  $M_s$  点高, 马氏体形成温度高, 这时奥氏体的滑移阻力小, 形成马氏体的切变是通过滑移方式进行的, 因而形成位错型马氏体 (板条马氏体)。高碳钢的  $M_s$  点低, 马氏体形成时奥氏体的滑移阻力已增高, 孪生临界切应力相对较小, 这时马氏体转变将通过孪生切变形成孪晶马氏体 (片状马氏体)。钢中加入合金元素, 将通过改变奥氏体的成分改变马氏体的形成温度和奥氏体的滑移临界切应力, 而对马氏体的形态带来影响。

#### 4. 马氏体相变热力学

马氏体相变热力学也遵循相变的一般规律, 只有当马氏体与母相的自由能差为负值时, 才会发生转变。如图 10-65 所示, 只有在温度降到  $T_0$  以下, 才有可能转变成马氏体, 过冷度越大转变驱动力也越大。虽然马氏体与母相共格, 界面能很小, 但是由于共格应变能较大, 特别是马氏体与母相比体积相差较大, 相变时引起较大的比体积应变能, 产生很大的相变阻力, 所以马氏体转变须要相当大的过冷度。图 10-66 示出碳钢的平衡温度  $A_3$ , 马氏体和奥氏体自由能相等的温度  $T_0$ , 以及马氏体开始转变温度  $M_s$  与含碳量之间的关系。由于  $M_s$  的温度很低原子已难于进行扩散, 扩散型相变被抑制, 而这时在热力学方面又满足了马氏体转变的条件, 所以非扩散型的马氏体转变开始进行。



图 10-64 在透射电镜下片状马氏体的孪晶亚结构

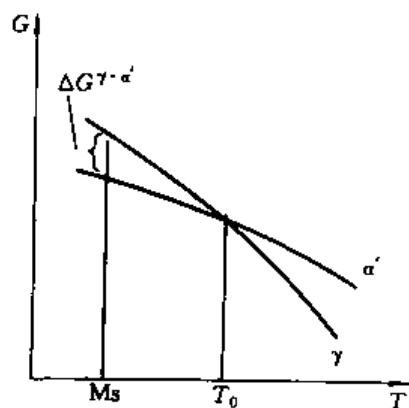


图 10-65 奥氏体和马氏体的自由能与温度关系

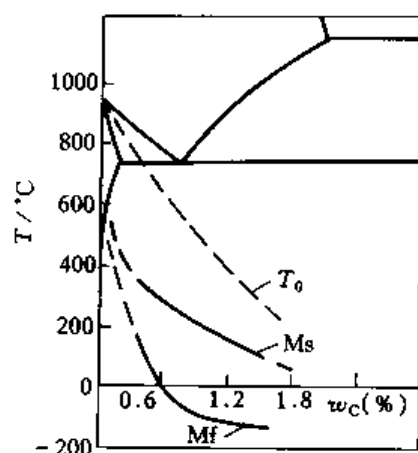


图 10-66 碳钢的  $A_3$ 、 $T_0$ 、 $M_s$  和  $M_f$  与含碳量的关系

奥氏体过冷到  $M_s$  温度以下开始形成马氏体。马氏体转变也是通过生核长大过程实现的。马氏体是在奥氏体中某些有利于形核的位置上优先形核。可以作为马氏体晶核的胚芽不是在  $M_s$  以下温度靠热激活形成的,而是早已存在于母相奥氏体中的某些晶体缺陷处,它们的结构虽然不是马氏体结构,但类似于马氏体结构。这些胚芽在一定的条件下可以作为马氏体的晶核长大。长大的条件是在  $M_s$  以下,当作为相变驱动力的体积自由能差大于长大所消耗的表面能和应变能时,胚芽就可以作为马氏体晶核长大,成为一片马氏体。

### 5. 马氏体转变动力学

一般的工业用碳素钢和合金钢淬火时,冷至  $M_s$  点以下一定的温度时只能形成一定数量的马氏体,在此温度等温停留并不增加马氏体量,只有继续降低温度才能增加马氏体量。依照这种动力学特点形成的马氏体称为变温马氏体。变温马氏体的转变量与温度的关系如图 10-67 所示。

由于马氏体胚芽在母相奥氏体中已经存在,所以马氏体形核无须孕育期。马氏体是切变形成的,即马氏体长大是靠由特殊位错结构(或结构位错)组成的半共格界面的移动实现的。这种界面的移动无须原子扩散,是通过位错的运动使大量的原子以切变的方式协同移位来完成的。因此,马氏体的长大速度极快,约为音速的  $1/3$ 。长大停止的原因,是由于驱动力已被界面能和应变能耗尽,或者因为共格界面已被破坏。所以等温停留时

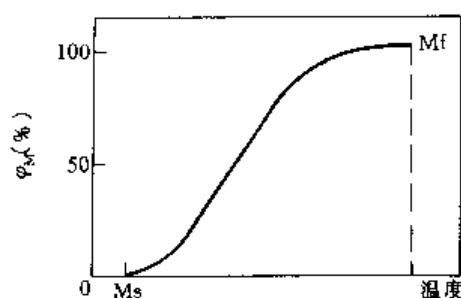


图 10-67 马氏体转变量与温度的关系

马氏体量并不继续增加。另外,马氏体比体积大,马氏体形成时体积膨胀,因而使其周围的奥氏体产生严重的变形,位错密度增加强度升高,马氏体继续生成的阻力加大,只有继续降温增加过冷度增大相变驱动力,马氏体转变才能继续进行。这就是马氏体转变是在一个温度范围内进行的原因。马氏体量越多,剩余的奥氏体受的压力越大,马氏体转变只能在越来越低的温度下进行。但是即使冷到马氏体转变终止温度  $M_f$  以下,仍有一定量的奥氏体不能发生转变。

在某些钢中,马氏体转变是在等温过程中完成的,其转变动力学曲线与扩散型相变一样呈字母 C 型。具有这种动力学特征的马氏体称为等温马氏体。在等温过程中马氏体量的增加,不是已有的马氏体长大形成的,而是由于已形成的马氏体诱发新胚芽形成晶核并长大,或诱发已有的胚芽成为晶核并长大而形成的。

未转变成马氏体的奥氏体称为残余奥氏体  $\gamma'$ 。由图 10-66 可以看出,碳钢的  $M_s$  点和  $M_f$  点与奥氏体含碳量之间的关系。高碳钢以及中碳合金钢的  $M_f$  点低于室温。一般的淬火都是冷却到室温,对于  $M_f$  点低于室温的钢,淬火到室温,钢中将有相当数量的残余奥氏体存在。必须继续降温,进行冷处理才能减少残余奥氏体量。

### 6. 马氏体的力学性能

(1) 马氏体的硬度和强度 如图 10-68 所示,马氏体的硬度和强度主要取决于马氏体的含碳量。含碳量达到  $w_c 0.6\%$  时,淬火钢的硬度值已接近最大值。钢的含碳量更高时,淬火后的硬度与淬火加热温度有关。图中曲线 1 表示高于  $A_{c3}$  或  $A_{cm}$  加热淬火冷却到室温的情况,加热时奥氏体的成分与钢的含碳量相同,其  $M_f$  点很低淬火组织中有相当多的残余奥氏体,尽管组织中的粗片马氏体硬度很高,但总体的硬度并不高。曲线 2 是表示正常加热淬火的情况,在

正常加热(加热温度在  $Ac_1 \sim Ac_{cm}$  之间)奥氏体化时,组织为粒状渗碳体加共析成分的奥氏体,淬火后的组织是粒状渗碳体加马氏体和少量残余奥氏体。过共析钢的含碳量增加,只增加淬火组织中的渗碳体量,因此硬度没有变化。

引起马氏体高硬度高强度的原因是多方面因素综合作用的结果,其中主要包括相变强化、碳原子固溶强化、时效强化和晶粒细化强化等。

相变强化是马氏体切变形成时,在马氏体内产生了大量的晶体缺陷,如板条马氏体中高密度的位错、片状马氏体中高密度的孪晶等,使马氏体强化。实验证明,铁素体的屈服强度为  $\sim 110\text{MPa}$ ,而无碳马氏体的屈服强度为  $284\text{MPa}$ ,相当于铁素体高度形变强化后的屈服强度。碳原子溶入奥氏体中强化作用不大,是因为奥氏体的八面体的体积较大形状对称(是正八面体),间隙碳原子溶入只产生对称膨胀,并不造成晶格的严重畸变。而马氏体中的八面体是扁八面体其空隙体积小,间隙碳原子溶入后使晶格产生严重的畸变,畸变的应力场与位错形成强烈的交互作用而使强度,

硬度升高。由于马氏体中存在着大量的晶体缺陷,即使在很低的温度也会发生碳原子的扩散偏聚,使位错钉扎。因此马氏体在室温下,只需几分钟就可因碳原子扩散而产生时效强化作用。马氏体板条或马氏体片的尺寸比原奥氏体晶粒要小得多,晶粒细化强化作用也很大,马氏体板条或马氏体片的尺寸越小强度越高。因此,应当严格控制加热时奥氏体晶粒的大小,特别是对高碳钢、奥氏体晶粒细小马氏体组织也细,不仅提高强度,对提高韧性也十分有利。

(2) 马氏体的韧性 马氏体的塑性和韧性与马氏体的亚结构有密切的关系,同样强度的板条马氏体的塑性和韧性比片状马氏体要好得多。片状马氏体的亚结构主要是孪晶,孪晶使马氏体中的滑移系显著地减少(仅有体心立方金属的  $1/4$ ),使滑移困难,强度升高而塑性和韧性严重下降。另外,片状马氏体的含碳量高,在其形成时膨胀量大,引起的内应力大,同时易产生显微裂纹,这也降低了塑性增大了脆性。板条马氏体的亚结构是高密度位错;其含碳量低,由于其形成温度较高可以自回火,晶格的正方度( $c/a$ )很小甚至没有,滑移系与铁素体相同;同时其内应力也小,没有显微裂纹,因此板条马氏体有相当好的塑性和韧性。片状马氏体的性能特点是硬而脆,板条马氏体是强而韧。例如,共析钢淬火得到片状马氏体,硬度可达  $60\text{HRC}$ ,而冲击韧度只有  $1\text{J}/\text{cm}^2$  左右;  $w_c 0.10\% \sim 0.25\%$  的碳素钢和合金钢淬火得到板条马氏体,硬度为  $35 \sim 50\text{HRC}$ ,屈服强度为  $800 \sim 1200\text{MPa}$ ,伸长率为  $9\% \sim 17\%$ ,冲击韧度为  $60 \sim 180\text{J}/\text{cm}^2$ 。

## 二、淬火加热温度

淬火加热温度的确定应以获得晶粒细小成分均匀的奥氏体为原则,以便得到细小的马氏体组织。

亚共析钢的淬火加热温度约为  $Ac_3 + (30 \sim 50)^\circ\text{C}$ ,亚共析合金钢可以是  $Ac_3 + (30 \sim 70)^\circ\text{C}$ 。加热温度过高,易使奥氏体晶粒粗大,也浪费能源。加热温度偏低,可能会有一些铁素体未转变

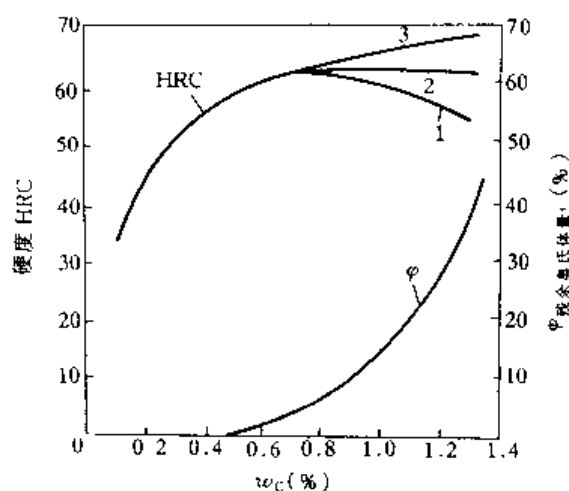


图 10-68 淬火钢的硬度与含碳量的关系

1—高于  $Ac_3$  淬火 2—高于  $Ac_1$  淬火 3—马氏体硬度

成奥氏体, 淬火冷却时铁素体不发生变化, 保留在淬火组织中, 使钢的硬度不足。有些亚共析合金钢, 加热到两相区 ( $Ac_1 \sim Ac_3$  之间的温度) 进行“亚温淬火”, 再经适当的回火配合, 也取得了良好的强韧化效果。某些高合金钢经过超高温加热, 使一些第二相尽量溶入奥氏体中, 淬火回火后断裂韧性有显著的提高。

对于过共析钢, 淬火前的组织应是粒状珠光体, 淬火加热温度为  $A_1 + (30 \sim 50)^\circ\text{C}$ 。从这一温度淬火, 可以得到细小的隐晶马氏体加粒状碳化物组织。这种组织硬度高, 并由于有粒状碳化物存在耐磨性好, 韧性也能满足要求。如果加热温度过高, 例如在  $A_{cm}$  以上, 碳化物会全部溶入奥氏体中, 奥氏体晶粒粗大含碳量高,  $M_s$  和  $M_f$  点下降, 淬火组织中有粗大的马氏体片和相当多的残余奥氏体, 这种组织使钢的脆性增加。由于淬火组织中没有硬的碳化物颗粒, 钢的耐磨性不高。

### 三、淬火冷却

冷却过程是淬火的关键工序, 关系到淬火质量的好坏, 能否获得满意的淬火组织, 同时也是最容易出现问题的工序, 淬火操作不当会使工件产生严重的变形甚至开裂。

#### 1. 理想的淬火冷却速度

淬火时, 工件的冷却速度必须大于临界冷却速度才能获得马氏体组织。冷却速度慢, 冷却曲线与钢的 CCT 曲线相交, 工件在冷却途中发生分解转变, 得到的组织由分解转变的产物与马氏体组成 (马氏体量的多少视冷却速度决定)。冷却速度太快, 工件内外的冷却速度差别太大, 造成内外的温差大, 而使工件内外不能同时收缩产生较大的热应力; 工件的内层降到  $M_s$  点以下开始马氏体转变时, 表层早已完全转变成马氏体, 表层的马氏体将严重阻碍内层马氏体转变引起的体积膨胀, 因而产生了较大的组织应力。这些应力会使工件因淬火而产生变形甚至开裂。因此对淬火冷却的要求是, 既要保证获得马氏体组织, 又要在淬火过程中不发生过大的变形, 更不能有开裂发生。理想的冷却速度如图 10-69 所示。在 C 曲线“鼻尖”以上温度 ( $\sim > 650^\circ\text{C}$ ) 应稍微慢冷, 以减小热应力; 在“鼻尖”温度附近 (约  $650 \sim 400^\circ\text{C}$ ) 必须快冷, 以免发生分解转变产生非马氏体组织; “鼻尖”温度以下也应慢冷, 特别是在马氏体转变温度区间冷却不能太快, 以免工件因淬火的组织应力过大而产生变形和开裂。

#### 2. 冷却介质

淬火常用的冷却介质有水、各种水溶液、各种油和熔化的盐、碱及金属等。这些淬火介质, 可以根据介质的沸点低于或高于工件的淬火温度分成两大类。

第一类淬火介质主要包括水质淬火剂和油质淬火剂, 它们使工件的冷却曲线特点是, 先慢后快又变慢。形成这种特点的原因是: 赤热的工件刚淬入介质中时, 立即使周围的介质强烈气化, 在其表面产生大量的过热蒸汽, 形成一层绝热的蒸汽膜而使工件的冷却速度大大降低; 随着工件表面温度降低给热渐慢, 汽化速度逐渐小于蒸汽的逸出和冷凝速度, 蒸汽膜变薄直到破裂, 蒸汽膜阶段结束, 进入沸腾阶段, 在这一阶段冷却介质直接与工件接触, 剧烈沸腾, 大量散热, 工件冷却最快; 工件表面温度降低至介质的沸点以下, 冷却转入对流散热阶段, 主要靠介质的对流来冷却工件,

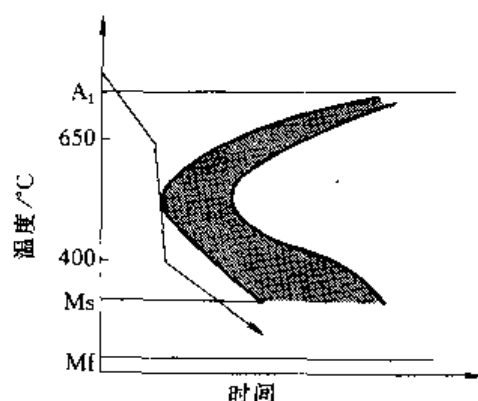


图 10-69 理想淬火冷却速度曲线示意图

冷却速度又变慢了。因此，蒸汽膜破裂的温度对介质的冷却特性有很大的影响，称此温度为特性温度，特性温度越高，快速冷却的温度区越高，工件冷却得越快。

水，因其冷却能力大、无污染、无危险又价廉，是碳素钢淬火最常用的淬火介质。但水的特性温度并不理想，在需要快速冷却的  $650\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，水的冷速小大约只有  $200^{\circ}\text{C/s}$ ，而在需要慢冷的  $400^{\circ}\text{C}$  以下区间冷速大增，在  $300^{\circ}\text{C}$  增到最大  $\sim 800^{\circ}\text{C/s}$ 。水温越高，冷却能力越差，特性温度越低。水温最好不要超过  $30^{\circ}\text{C}$ ，加强水的搅拌和循环，或喷射，可以提高“鼻尖”温度区间的冷速。水中加入适量的盐、碱可以增加冷却能力，提高特性温度。在水中加入水溶性的有机添加剂，可以减缓冷却速度，冷却能力介于水、油之间，在生产中应用越来越多。

油是合金钢淬火常用的冷却介质，油的冷速不大，冷却特性好，无腐蚀。植物油是比较理想的淬火介质，但容易老化，价格贵，目前几乎全部被矿物油所代替。矿物油的牌号是按其黏度编制的。油的黏度越大，闪点越高，使用温度也可以越高，可是流动性变差，气泡逸出速度和对流散热速度都小。提高油温可使黏度减小，增加油的冷却能力，但油的使用温度必须低于其闪点  $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，以防着火。因此，淬火油的选用，应考虑其黏度、闪点和冷却特性。

第二类淬火介质包括盐浴、碱浴和金属浴等，它们的沸点都高于工件的淬火温度，赤热的工件淬入其中，介质不会气化沸腾，只有工件表面与流动的介质接触，以辐射、热传导和对流方式进行热交换，使工件散热冷却。因此，工件在高温时，由于温差大，冷却快，温度逐渐降低冷速逐渐减小，在低温阶段冷速较慢。此类淬火介质的使用温度可以通过改变浴的组成进行调整，主要用于分级淬火和等温淬火，以及其他特殊需要的淬火场合。其主要缺点是成本高，不小心进去水滴可引起浴液飞溅造成烫伤。有的浴液对工件有腐蚀，工件淬火后要及时清洗。现已开发出多种浴液能使工件在淬火后，表面产生一层致密的氧化膜，起到防锈的作用。

#### 四、淬透性

淬透性是钢的一种热处理工艺性能，表征钢在淬火时所能得到的淬硬层深度。在钢的工件淬火时，由于截面不同半径处的冷却速度不同，最终所得到的组织也会不同。表层冷却快可以获得马氏体组织，越向内层冷速越慢，可能得到部分非马氏体组织，并且马氏体组织越来越少，心部可能完全没有马氏体。因此，截面不同深处的硬度也不相同。一般将有 50% 分解产物加 50% 马氏体组织（又称半马氏体组织）处的深度定义为淬硬层深度，从表面到半马氏体处又称为

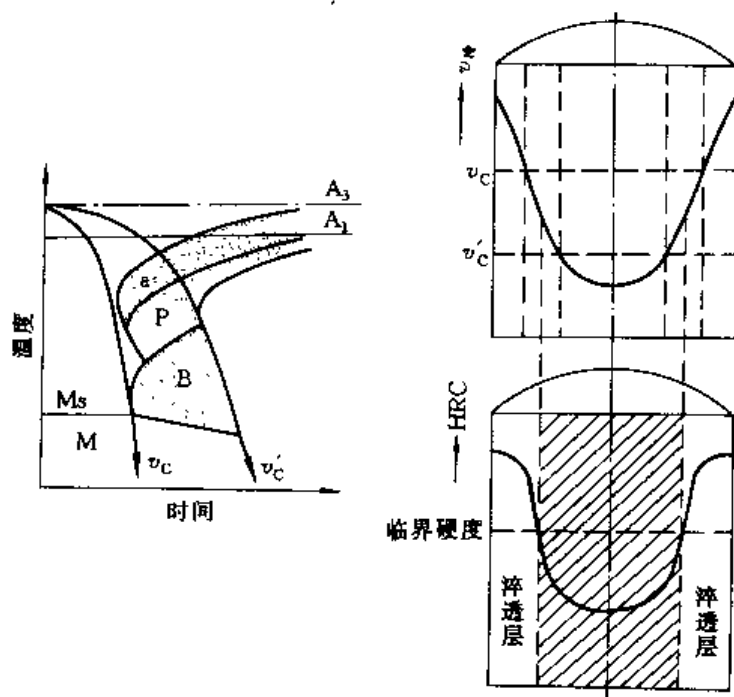


图 10-70 淬透性与临界冷却速度的关系

淬透层。同样形状和尺寸的工件，在同样条件下淬火，由于所用的钢种不同，淬硬层的深度不同，淬硬层深的钢淬透性好。

淬透性的好坏取决于钢的过冷奥氏体的稳定性，过冷奥氏体稳定性越大，分解转变的孕育期越长，C 曲线越向右移，临界冷却速度越小，越容易得到马氏体，钢的淬透性越好。图 10-70 示出钢在淬火时，断面不同深度的冷速，和淬火后的硬度。心部冷速小于下临界冷却速度  $v_c$ ，没有被淬火，完全是分解转变的产物，硬度低。冷速大于  $v_c$ ，则会得到部分马氏体，越向外冷速越大，得到的马氏体越多，硬度增高，当冷速大于  $v_c$  时，得到完全马氏体，硬度最高。由于在何处开始得到完全马氏体不好确定，一般定义从表面到半马氏体层的距离为淬透层。

本质上，淬透性是奥氏体所具有的一种特性，取决于奥氏体的化学成分、晶粒度和均匀性。奥氏体含碳量越接近共析成分，奥氏体越稳定，淬透性越好；除 Co 以外，溶入奥氏体的合金元素，都增大奥氏体的稳定性，使淬透性提高。钢的奥氏体晶粒度大，晶界少，奥氏体分解时的形核处少，使分解转变速度变慢，临界冷却速度减小，淬透性增大。如果奥氏体成分不均匀，或组织中有第二相质点，使奥氏体容易分解，临界冷速增大，淬透性变差。

实际工件的淬硬层深度，除与钢的淬透性有关外，还与淬火介质的冷却能力、工件的体积、体积与表面积比  $V/S$ （工件形状指数）和工件表面状态有关。很明显，在其他条件相同时，淬火剂冷却能力越强，工件的淬硬层越深；工件的体积越大蓄热越多，散热冷却越慢淬硬层越浅。

钢的淬透性在生产中有很重要的意义。在拉压或剪切载荷下服役的工件，希望其整个截面上性能均匀一致，由于所用钢种的淬透性差，淬硬层浅，只有表面很浅一层强度高，其他部位性能低，不能充分发挥材料的潜力。所以对于截面较大的重要工件，应选用淬透性好的钢种，使工件在淬火时能够淬透，使截面获得均匀的组织 and 性能。对于形状比较复杂，或者变形要求严格的工件，如果选用淬透性好的钢，可以在较缓和的淬火剂中淬火，减少淬火应力和变形。淬透性很好的合金钢，甚至可以在空气中冷却得到马氏体组织。

在生产上常用“临界淬火直径”表示钢的淬透性。所谓临界淬火直径，是指在某种淬火介质中淬火后，圆棒状工件中心可获得半马氏体组织的最大直径。末端淬火法是最常用的测定钢的淬透性方法，并有国家标准 GB225—63。末端淬火法是，将钢按规定的尺寸制成标准试样，按规定的奥氏体化条件加热后，试样放在末端淬火试验设备上由下端喷水冷却淬火，如图 10-71 所示。试样的水冷端冷速最快，越向上冷速连续变慢，因此，沿试样的长度方向形成各种冷速下的组织和性能。从距水冷端 1.5mm 处开始逐点测量硬度，绘出硬度与距水冷端距离的关系曲线，如图 10-72 所示，这曲线称为端淬曲线。对于某一钢种而言，成分允许在一定范围内波动，端淬曲线也呈一个带状，如图 10-73 所示。距水冷端 1.5mm 处的硬度最高，可以代表钢的淬硬性，即这种钢淬火可得到的最高硬度。曲线拐点处的硬度值与半马氏体的硬度大致相同，该处的冷速与获得半马氏体的冷速相当，因此该点与水冷端的距离反映了钢的淬透性好坏。在 GB225—63 里即用  $J \frac{HRC}{d}$  来表示钢的淬透性， $d$  是拐点距水冷端的距离 (mm)，HRC 是该处的硬度值。

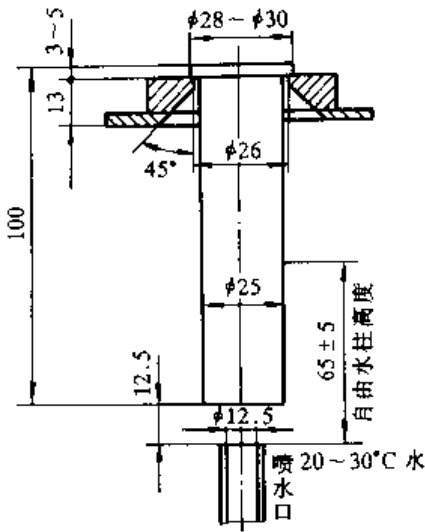


图 10-71 末端淬火试验示意图

### 五、淬火方法

对淬火冷却的要求是：达到要求的淬火硬度，达到要求的淬火深度，不出现淬火组织缺陷，不开裂，产生的变形应在允许范围以内。为满足上述要求，除应正确的选择淬火介质外，还必须采取正确的冷却方式，进行正确的淬火操作。还应经济和简单易行。常用的淬火方式有以下几种。

#### 1. 单液淬火

工件在奥氏体化以后，放入一种冷却介质中一直冷却到室温，如图 10-74 中的曲线 1。冷却介质可以是水、油、空气（静止的或流动的）或者是喷雾冷却等。通常，碳素钢因其淬透性差，需要快冷，多用水淬；合金钢因其水淬容易开裂，具有较高的淬透性，常用油淬。单液淬火的优点是操作简单、经济，容易实现机械化和自动化；缺点是淬火应力大，易导致变形和开裂，因此多用于形状简单零件的淬火。

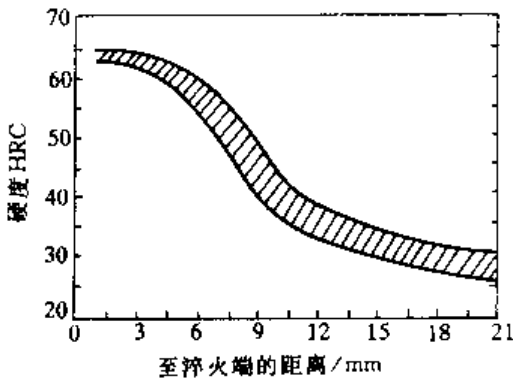


图 10-73 42CrMo 钢的端淬曲线

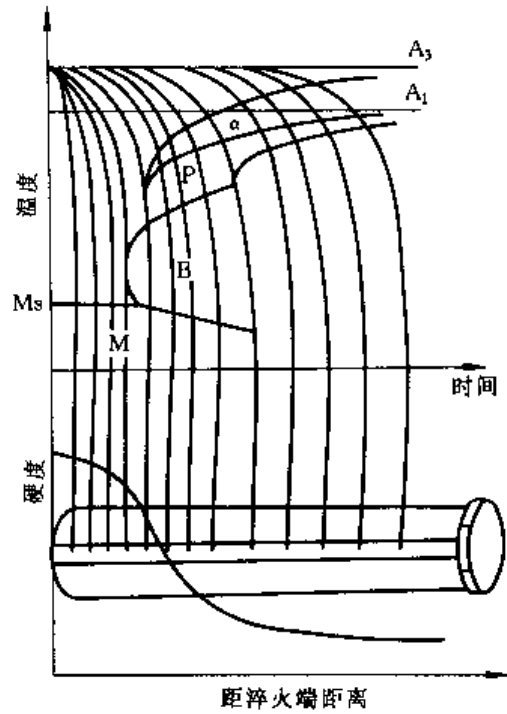


图 10-72 端淬曲线与 CCT 曲线的关系

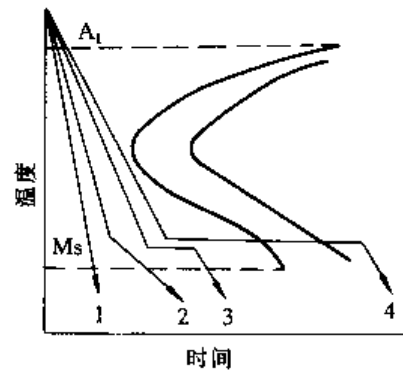


图 10-74 各种淬火方法冷却曲线示意图

## 2. 双液淬火

如图 10-74 中的曲线 2 所示, 工件加热奥氏体化后, 首先放入水中冷却到  $M_s$  温度附近, 再快速转移到油中较快地冷却到室温。这种先水后油的淬火方式, 可以有效的降低淬火组织应力, 减小淬火变形和开裂的倾向, 多用于高碳的工具钢。其缺点是工件在水中的停留时间难于掌握, 取出太早, 工件进入油中冷却慢易发生分解转变得非马氏体组织, 使工件的硬度达不到要求; 工件取出太晚, 在水中发生了马氏体转变, 产生很大的组织应力, 使工件变形甚至开裂。

## 3. 分级淬火

将奥氏体化的工件先置于温度约为  $M_s$  点的盐浴或碱浴中冷却, 待工件内外温度一致后, 再取出在油中或空气中冷却, 如图中的曲线 3 所示。分级淬火可以使工件淬火应力降至很小, 淬火变形小, 适用于形状复杂截面不均匀的工件淬火。但因为盐浴、碱浴的冷却能力较小, 停留时间又不能太长, 此法多用于尺寸较小、变形要求严格的精密零件等。

## 4. 等温淬火

等温淬火是将奥氏体化的工件放在盐浴或碱浴中, 长时间等温最终获得下贝氏体的热处理工艺操作, 如图中的曲线 4 所示。

# 第九节 钢的回火

钢经淬火得到的组织主要由马氏体和少量的残余奥氏体等亚稳定组织组成, 在过共析钢中还存在一些未溶碳化物; 淬火过程还使钢存在着较大的淬火应力。因此, 淬火状态的钢是不稳定的; 过饱和碳的马氏体要发生脱溶分解; 残余奥氏体是高温相处于过冷状态, 也要发生转变; 淬火应力要逐渐松弛。这些变化会引起钢的性能和尺寸的变化, 所以钢不能在淬火状态下使用, 必须再经过回火才能使用。钢的回火是将淬火钢加热至  $A_1$  以下的某一温度, 保温, 然后冷却到室温的一种热处理工艺。回火可以减少或消除应力, 可以根据加热温度调整回火后所得到的组织和性能, 稳定尺寸, 使工件达到服役状态的要求。

## 一、淬火钢在回火过程中的转变

### 1. 马氏体分解及碳化物析出和长大

淬火马氏体是碳在  $\alpha\text{-Fe}$  中的过饱和固溶体, 一旦加热就会析出过饱和的碳, 发生分解转变, 马氏体的正方度  $c/a$  下降逐渐趋于 1。当回火温度足够高时, 马氏体最终会转变成铁素体加碳化物的平衡组织, 并会发生碳化物的长大和球化。

(1) 碳原子偏聚 过饱和的碳原子始终存在着从晶格中脱溶形成碳化物的趋势。在室温至  $100^\circ\text{C}$  的温度范围内回火, 碳原子不可能进行较长距离的扩散, 只能做短距离扩散迁移, 形成碳的偏聚区。碳原子可以向晶体缺陷处偏聚, 例如偏聚在位错线上形成柯垂尔气团; 碳原子也可以在板条马氏体的  $\{100\}_M$  面、片状马氏体的孪晶面  $\{112\}_M$  面上偏聚形成富碳原子团。

实际上, 在许多  $M_s$  点高的钢中, 马氏体形成温度高于  $100^\circ\text{C}$ , 所以在马氏体刚一形成就已经发生了碳原子的迁移偏聚过程, 这一过程称为自回火。

(2) 形成过渡碳化物 在  $100^\circ\text{C}$  以上温度回火, 马氏体开始分解, 析出亚稳定的过渡碳化物相。加热至  $100\sim 250^\circ\text{C}$  时形成  $\epsilon$  碳化物,  $\epsilon$  碳化物呈条状薄片, 或似针状, 长度约为  $100\text{nm}$ , 在光学显微镜下无法分辨, 而在电镜下可以清楚的观察到。 $\epsilon$  碳化物的成分约为



$\text{Fe}_3\text{C}$ , 具有密排六方结构, 惯析面为  $\{001\}_{\text{M}}$ 。 $\epsilon$  碳化物形成的开始阶段与马氏体保持共格, 与马氏体的位向关系是:  $(0001)_{\epsilon} // (011)_{\text{M}}$ ,  $[10\bar{1}1]_{\epsilon} // [101]_{\text{M}}$ 。回火温度升高,  $\epsilon$  碳化物粗化, 共格相界转变为半共格相界。

回火温度升高到  $250^{\circ}\text{C}$  以上, 在高碳马氏体 ( $w_{\text{C}} > 0.4\%$ ) 中,  $\epsilon$  碳化物会逐渐溶解消失, 同时沿着马氏体  $\{112\}_{\text{M}}$  面形成  $\chi$  碳化物 (又称 Hagg 碳化物)。 $\chi$  碳化物的成分大约是  $\text{Fe}_5\text{C}$ , 具有单斜结构, 也是亚稳定过渡相。 $\chi$  碳化物不是由  $\epsilon$  碳化物直接转化而来的, 因为它们的惯析面不同。

与亚稳定过渡碳化物析出的同时, 马氏体的碳浓度逐渐减少, 正方度逐步降低。

(3) 渗碳体的形成 淬火钢在  $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$  回火时, 即会有渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  形成。渗碳体与过渡碳化物相比, 有较低的吉布斯自由能。渗碳体可以通过过渡碳化物点阵转化成渗碳体点阵而形成; 也可以是从马氏体中直接析出形成。渗碳体最初的形状是细小的薄片状, 与马氏体保持一定的位向关系:  $(001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (211)_{\text{M}}$ ,  $[100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [011]_{\text{M}}$  和  $[010]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [111]_{\text{M}}$ 。

在片状马氏体中形成渗碳体时, 马氏体中的孪晶亚结构也同时消失。

(4) 渗碳体的球化与长大 回火温度继续升高, 在碳素钢中不再发生碳化物的转变, 只有碳化物的形态、分布和尺寸发生变化。回火温度在  $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$  时, 片状渗碳体聚集成球状, 并长大粗化; 回火温度到  $600^{\circ}\text{C}$  以上时, 球状渗碳体迅速粗化。渗碳体的球化和粗化, 都是通过曲率半径小的, 相对不稳定的渗碳体溶解到铁素体中, 较稳定的曲率半径大的渗碳体长大来完成的。

对于碳素钢, 回火温度升到约  $300^{\circ}\text{C}$  时, 马氏体中过饱和的碳已基本以碳化物形式析出, 正方度已减小到 1,  $\alpha$ -Fe 固溶体的浓度也已接近平衡状态, 马氏体转变已基本结束。温度高于  $300^{\circ}\text{C}$  时, 仅有过渡碳化物的转变和渗碳体的析出、球化和长大。在浓度  $w_{\text{C}}$  小于  $0.4\%$  的马氏体回火过程中, 没有  $\chi$  碳化物形成, 而浓度  $w_{\text{C}}$  小于  $0.2\%$  的马氏体回火时, 也不析出  $\epsilon$  碳化物, 而是直接形成渗碳体。马氏体分解转变的分阶段完成的过程, 与过饱和固溶体时效脱溶分解的规律是一样的。

## 2. 残余奥氏体的分解

含碳量  $w_{\text{C}}$  大于  $0.4\%$  的碳素钢淬火后, 组织中总含有一定量的残余奥氏体。在回火温度为  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$  时, 残余奥氏体便会发生分解, 转变为下贝氏体 (过饱和碳的铁素体加  $\epsilon$  碳化物)。随着回火温度的升高, 下贝氏体中的过饱和铁素体的碳浓度逐渐降低,  $\epsilon$  碳化物逐步转变为渗碳体, 最后形成铁素体加渗碳体组织。

## 3. 铁素体基体的回复与再结晶

回火温度升高, 随着马氏体的分解, 基体由存在着大量晶体缺陷的过饱和碳的马氏体, 转变为仍含有大量位错等晶体缺陷的铁素体。当温度升高到铁素体回复温度以上时, 铁素体将发生回复, 位错密度减少, 位错亚结构也发生了变化。回火温度继续升高, 铁素体将逐步发生再结晶和晶粒长大。与冷变形加工硬化的铁素体相比, 淬火钢基体的回复再结晶的温度较高。

钢淬火后在  $400^{\circ}\text{C}$  以下回火, 基体仍保持原马氏体的形态。高于  $400^{\circ}\text{C}$  时, 开始发生基体的回复过程, 位错密度逐渐减小, 位错亚结构重新改组, 逐渐形成小角晶界。在回复过程的同时, 淬火应力在消失。回复后的铁素体基体的微观组织仍保持原马氏体板条状和片状特征。温度升高至  $600^{\circ}\text{C}$  以上,  $\alpha$  固溶体基体开始再结晶, 形成位错密度低的铁素体等轴晶, 板条状片状特征消失。与此同时, 铁素体晶粒开始长大, 但这时渗碳体颗粒阻碍铁素体迅速长大。温

度在  $700^{\circ}\text{C}$  以上（当然低于 A 点）时，铁素体晶粒将急剧长大粗化。

## 二、回火的组织与性能

### 1. 回火组织

淬火钢在不同的回火温度下，处于不同的回火转变阶段，将会得到如下几种回火组织。

(1) 回火马氏体 回火马氏体是  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$  低温回火时得到的组织。在马氏体中已有大量的细小  $\epsilon$  碳化物，残余奥氏体发生了部分分解。光学显微镜下，淬火组织的形貌没有变化，只有在电镜下可以清晰的观察到，马氏体基体中分布着大量的  $\epsilon$  碳化物，如图 10-75 所示。

(2) 回火托氏体 淬火马氏体经  $350\sim 500^{\circ}\text{C}$  中温回火后得到的组织称为回火托氏体。如图 10-76 所示，回火托氏体组织是铁素体基体中弥散分布着极细小的片状或粒状渗碳体。在光镜下，铁素体仍基本保持原马氏体的形貌特征，分辨不出渗碳体的颗粒。



图 10-75 回火马氏体组织 500X

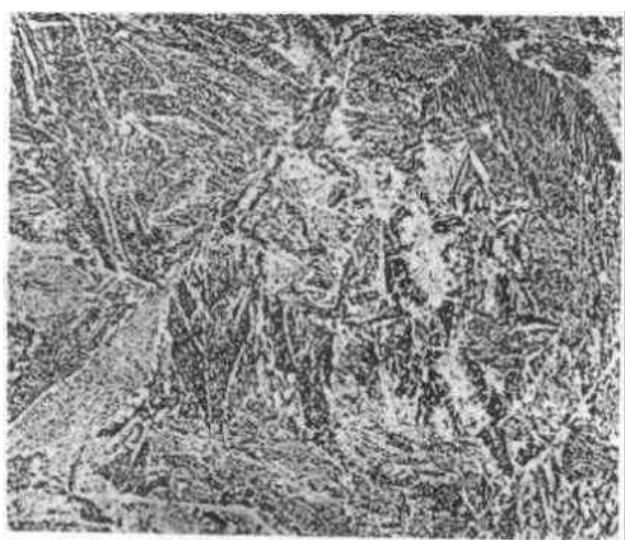


图 10-76 回火托氏体组织 2000X

(3) 回火索氏体 回火索氏体是淬火马氏体经  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$  高温回火后得到的组织。它是由铁素体加球粒状渗碳体组成的，在高倍的光镜下可以清晰的观察到渗碳体颗粒，原马氏体的形貌已基本消失，如图 10-77 所示。

(4) 回火珠光体 回火珠光体又称回火球化组织，是淬火马氏体经  $650^{\circ}\text{C}$  以上长时间回火后得到的组织。如图 10-78 所示，渗碳体已完全球化，尺寸也已相当大了。

### 2. 碳素钢回火后的力学性能

图 10-79 示出不同含碳量的碳素钢回火后硬度与回火温度之间的关系，硬度变化的总趋势是，随着回火温度的升高而逐渐的降低。在  $200^{\circ}\text{C}$  以下回火，硬度变化不大，这是因为碳原子的偏聚和  $\epsilon$  碳化物的析出所引起的硬化抵消了马氏体畸变减小所产生的软化。含碳量  $w_{\text{C}}$  大于 0.8% 的高碳钢，在  $100^{\circ}\text{C}$  左右回火硬度还稍许有所升高 ( $1\sim 2\text{HRC}$ )，这是由于碳原子的偏聚和  $\epsilon$  碳化物的析出所引起的硬化效果超过了软化的效果所致。高碳钢在  $200\sim 300^{\circ}\text{C}$  回火出现一个硬度“平台”，则是因为淬火组织中的残余奥氏体分解使硬度上升，和马氏体大量转变使硬度下降两个因素综合作用的结果。高于  $300^{\circ}\text{C}$  回火，马氏体已经完全分解，亚稳定的过渡碳化物转变成渗碳体，渗碳体长大，以及铁素体基体回复、再结晶等过程均使钢软化，因此硬度直线下降。

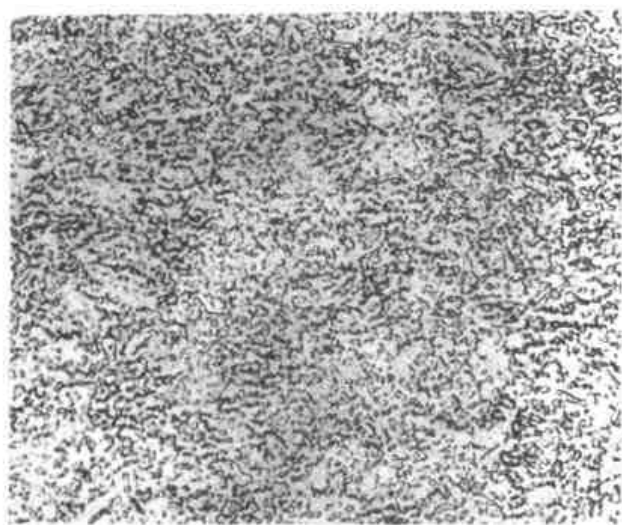


图 10-77 回火索氏体组织 1000×

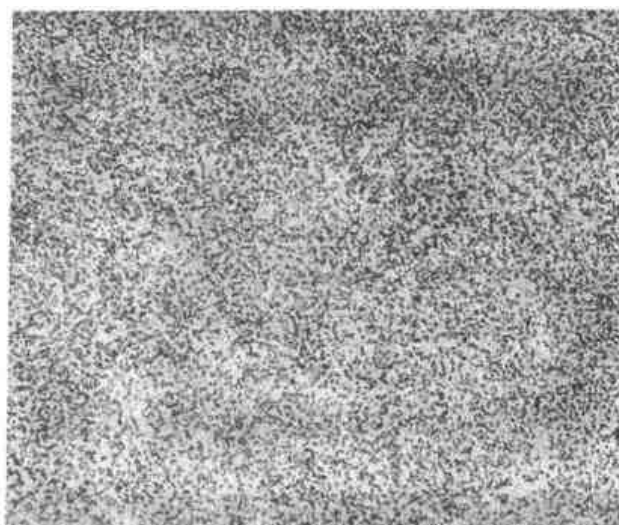


图 10-78 回火珠光体组织 500×

随回火温度的升高，碳钢的硬度下降，强度 ( $\sigma_b$ 、 $\sigma_s$ ) 也降低，而塑性升高。40 钢的各项力学性能与回火温度的关系如图 10-80 所示。在有关的手册中，可以查到现有各种钢种回火后的性能与回火温度之间的关系曲线或图表，根据工件的服役要求利用这些数据就可以确定回火温度。

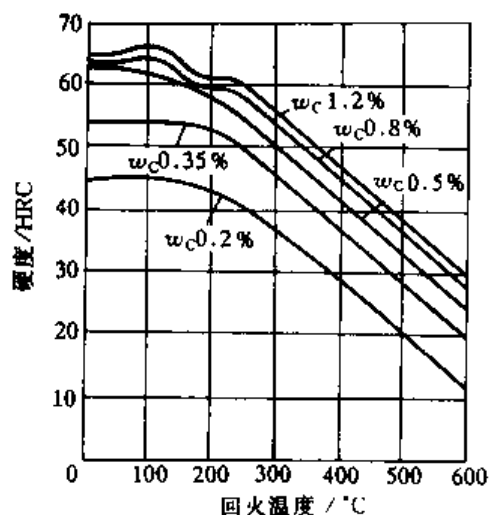


图 10-79 碳素钢回火硬度与回火温度的关系

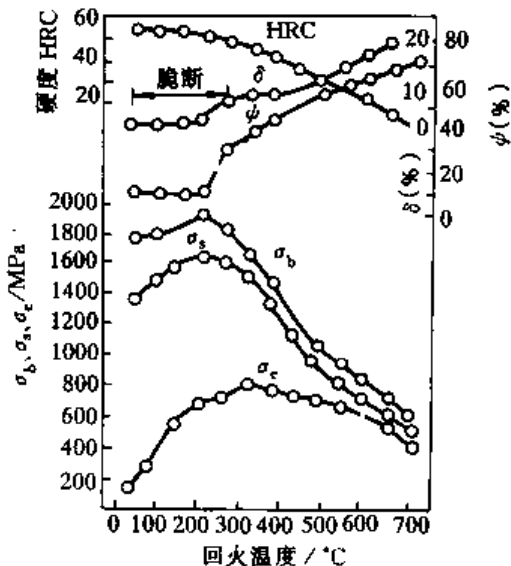


图 10-80 40 钢的力学性能与回火温度的关系

高碳钢淬火状态，虽然硬度高，但由于内应力大，组织中存在显微裂纹，塑性和韧性低，表现出大的脆性，不能直接使用。经低温回火后，内应力降低，显微裂纹得到弥合，使钢在保持高硬度的条件下，具有一定的塑性和韧性（虽然仍然很低），可以作为工具加以使用。低碳马氏体的塑性和韧性较好，经低温回火后，内应力降低，表现出良好的强韧性。

在硬度相同的情况下，淬火回火组织的塑性和韧性优于正火组织。例如共析碳钢，过冷奥氏体在  $650\sim 600^\circ\text{C}$  直接分解的产物为索氏体（细珠光体），淬火后经  $600\sim 650^\circ\text{C}$  回火得到

回火索氏体，虽然两种组织都是铁素体加渗碳体的混合物，渗碳体的弥散度也相似，但是回火索氏体的综合性能优于索氏体可参阅图 10-43。这是因为，强度主要取决于强化相（钢中的渗碳体）的数量、尺寸（弥散度）和分布的均匀程度，在这一点上两种索氏体是一样的；而强化相对基体塑性的损害程度，不仅与强化相的数量、尺寸和分布有关，还与强化相的形状有着密切的关系。渗碳体在两种索氏体中形状相差很大，在受力变形过程中，片状渗碳体对基体连续性的损害作用比粒状的大；另外，片状渗碳体易于断裂形成微裂纹，而粒状渗碳体则不易产生微裂纹，如果有网状渗碳体（例如过共析钢的完全退火组织），铁素体基体的塑性完全表现不出来，钢呈现脆性。正由于钢经淬火回火后，获得的组织中强化相是粒状均匀分布的，才具有好的综合力学性能。重要的钢制工件需经正确的淬火回火处理后使用。

### 三、回火脆性

淬火钢回火时，随着回火温度的升高，硬度和强度下降而塑性升高。然而，许多钢的冲击韧度却不是随着回火温度的升高而单调的升高，如图 10-81 所示。在 250~400℃ 区间回火出现的冲击韧度下降现象，称为第一类回火脆性；在 450~600℃ 区间回火出现的冲击韧度下降现象称为第二类回火脆性。

#### 1. 第一类回火脆性

发生第一类回火脆性的主要原因是，细小的薄片状过渡碳化物和渗碳体在马氏体的板条界、或是在马氏体片的界面上析出造成的。硬而脆的碳化物薄膜割裂了基体的连续性，使钢的韧性下降。另外，在此温度区间发生的残余奥氏体的分解，也加重了这种回火脆性。

因此，应避免在 250~400℃ 区间回火。如果工件（例如弹簧）的服役条件要求高的弹性极限，

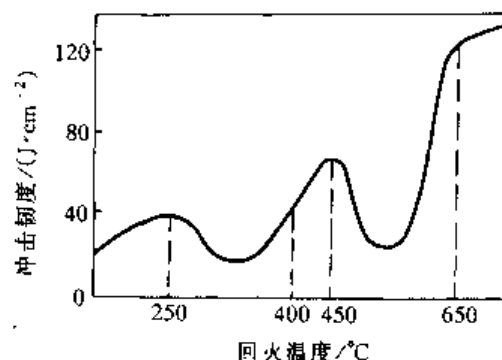


图 10-81 回火温度对钢的冲击韧性的影响

必须采用此温度区间的回火工艺，则应选用含适量 Si 的钢种，因为 Si 可以使  $\epsilon$  碳化物向  $\chi$  碳化物转变推迟到较高的温度，从而推迟  $\chi$  碳化物沿马氏体界面析出。或者采用等温淬火工艺。

#### 2. 第二类回火脆性

第二类回火脆性主要发生在含 Ni、Cr、Mn 的钢中。高温回火脆性的特点是，淬火的钢在 450~600℃ 回火后慢冷，就出现冲击韧度下降的现象，重新在此温度回火然后快冷，冲击韧度又会提高。如果再次在此温度回火并慢冷，脆性又再此出现。由此可见第二类回火脆性具有可逆性，所以又称可逆回火脆性。而第一类回火脆性又称作不可逆回火脆性。

发生第二类回火脆性的主要原因是，在 450~600℃ 加热后慢冷的过程中，发生了微量杂质元素 P、As、Sb、Sn 等向原奥氏体晶界偏聚，因而引起晶界弱化造成的。钢中含有 Ni、Cr、Mn 等合金元素时，加速这种偏聚过程，更容易出现第二类回火脆性。钢中加入  $w_{Mo}0.5\%$  或者  $w_{W}1\%$ ，强烈阻碍有害元素的偏聚，可以基本上消除这种回火脆性。重新在此温度加热，这些元素又会从晶界处扩散开，在快冷时来不及在晶界处偏聚，就不呈现脆性。此外，采用在  $A_1 \sim A_3$  温度区间加热淬火工艺（亚温淬火），奥氏体化后组织中残留有少量的铁素体，P、As、Sb、Sn 等杂质均优先溶入铁素体中，而不进入奥氏体，淬火后马氏体中也几乎不含有这些杂质，因此可以基本避免第二类回火脆性的危害。

#### 四、钢的淬火回火热处理的应用

除某些情况外,钢在淬火后都要进行回火。回火处理最后决定钢在使用状态下的组织和性能。钢在淬火后,根据回火温度,其性能可以在很宽的范围内改变,由图 10-76 中可以看出,像刀具要求的高硬度,或是结构件所要求强而韧的综合性能,都可以通过淬火回火来达到。回火不足(回火温度偏低或时间不够)硬度偏高,还可以补充回火;由于回火温度过高或者时间过长,造成回火过度使回火硬度过低,则必须重新淬火。

##### 1. 常用的四种回火工艺

(1) 低温回火 回火温度是  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ ,得到的组织是回火马氏体。低温回火的主要目的是降低钢中的淬火残余应力和脆性,其性能特点是有高的硬度( $58\sim 64\text{HRC}$ )和耐磨性,疲劳强度高。各种高碳钢工具、冷作模具、滚动轴承和渗碳的结构件都采用淬火低温回火工艺。对于尺寸稳定性要求很高的精密零件(如高精滚动轴承),需经低温长时间回火或多次低温回火,稳定组织和充分消除残余应力。

(2) 中温回火 回火温度是  $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ ,一般得到回火托氏体。其性能特点是具有一定的韧性,同时又有较高的弹性极限和屈服强度。主要应用于各种弹簧零件和锻模,也可以用来处理要求有高强度、硬度和一定韧性的工件,如刀杆、轴套等。

(3) 高温回火 回火温度是  $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ ,回火后的组织是回火索氏体。主要目的是使钢获得强度、硬度和塑性、韧性有良好配合的综合力学性能。淬火加高温回火处理,通常称为调质处理,或简称调质。调质广泛应用于各种重要的结构零件,如各种轴、齿轮、连杆和其他重要的连接件等等。对于有高温回火脆性倾向的钢,高温回火时应在水或油中快冷。

(4) 高温软化回火 回火温度是  $A_1-(20\sim 40)^{\circ}\text{C}$ ,得到的组织是回火珠光体,主要应用于马氏体钢的软化和高碳合金钢淬火返修品的返修预备处理。马氏体钢都是高淬透性钢,奥氏体化以后空冷都能淬上火得到马氏体,硬度高,不便于机械加工,只有通过高温软化回火才能使硬度降下来。回火珠光体的热处理工艺性也很好。

##### 2. 回火时间

在各个温度回火时,最初半小时内组织和性能的变化比较快,随后逐渐变慢,回火 2h 后变化就很慢了。因此,在实际生产中回火时间一般不超过 2h。

回火过程中的组织变化速率,是由碳原子的扩散速率控制的,在合金马氏体中还包括合金元素的扩散。所以,同一的回火效果,既可以通过低温长时间回火得到,也可以通过高温短时间回火获得。为了综合考虑回火温度和时间的作用,可以给出一个回火特性函数:

$$P = T(C + \lg t) \quad (10-17)$$

式中,  $P$  是回火参数,根据回火硬度或强度,在《钢铁材料标准手册》中“主回火曲线”上查到。如图 10-82 是 5CrNiMo 钢的主回火曲线,要求回火硬度是 48HRC,对应的  $P$  值为 1600。式中  $T$  为回火温度(K), $t$  是回火时间(h), $C$  是常数,对于 5CrNiMo,  $C=20$ ,对于碳素钢,可按  $C=21.2\sim 5.625 (w_c\%)$  计算。

在生产实际中,确定回火时间还要考据工件的尺寸

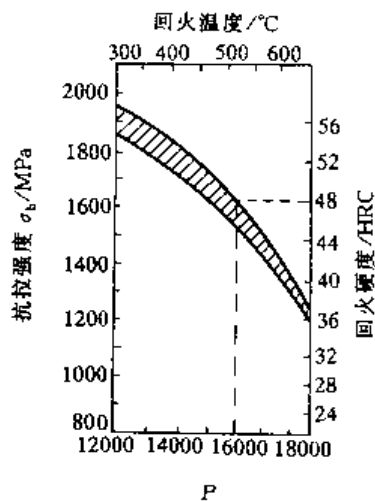


图 10-82 5CrNiMo 钢的主回火曲线

和所采用的加热设备。

对于大截面的合金钢工件，淬火油冷时不要冷到底，冷到  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$  时，取出擦净，及时置于回火炉中“带温”回火，以免开裂，减少变形。

## 第十节 钢的表面热处理

工件在服役时，经常要求表面与心部有不同的性能。例如，发动机的曲轴，轴颈与连杆接触要求高硬度耐磨，心部要求有良好的综合力学性能。解决这种问题的办法是采用表面热处理，使心部和表面具有不同的成分、组织和性能。表面热处理主要包括表面淬火和表面化学热处理等。

### 一、表面淬火

表面淬火是利用快速加热的方法，只将工件的表层奥氏体化，然后淬火。表面淬火不改变化学成分，只改变表层组织，心部组织并不发生变化。使钢的心部还是原来的组织，保持一定的韧性和强度，而表面获得马氏体组织，得到强化和硬化。应用于表面淬火的快速加热的方法很多，这里只介绍几种常用的方法。

#### 1. 感应加热表面淬火

感应加热是利用钢的工件在交变电磁场中产生电磁感应的原理，电磁场的功率越大工件感生的涡流越大，交变频率越高涡流越集中在表层，使表层快速加热。图 10-83 是感应加热表面淬火的示意图。高频电源通过铜管制成的感应器形成交变电磁场，工件放在感应圈内，使工件表面产生涡流加热，工件转动使其表面加热均匀，随后移动到淬火喷水套内喷水（或其他冷却介质）淬火。感应加热的透热深度  $\delta$  (mm) 与电磁场的频率  $f$  有关；

$$\delta \approx \frac{500}{\sqrt{f}} \quad (10-18)$$

由上式可知，频率越高透热深度越浅，工件的淬硬层也越浅。通常，为获得  $< 2\text{mm}$  的淬硬层，应选用高频 ( $20\sim 500\text{kHz}$ )；要求淬硬层为  $2\sim 6\text{mm}$  时可选用中频 ( $0.5\sim 10\text{kHz}$ )；工业频率是  $50\text{Hz}$ ，可以用来获得  $8\text{mm}$  以上的淬硬层。

感应器的形状和结构对淬火质量有很大的影响，对不同形状、尺寸以及不同要求的工件，应选用或设计不同的感应器。

由于感应加热表面淬火应用面广，又便于机械化和自动化，在工业中已广泛应用。

#### 2. 火焰加热表面淬火

火焰加热表面淬火是，利用氧-乙炔（或其他燃料气）的高温火焰快速加热工件表层，使之淬火硬化的方法，又称火焰淬火。一般适用于中碳钢表面淬火，可以得到  $0.8\sim 6\text{mm}$  深的淬火硬化层。火焰淬火的优点是，设备简单，使用方便，成本低廉，

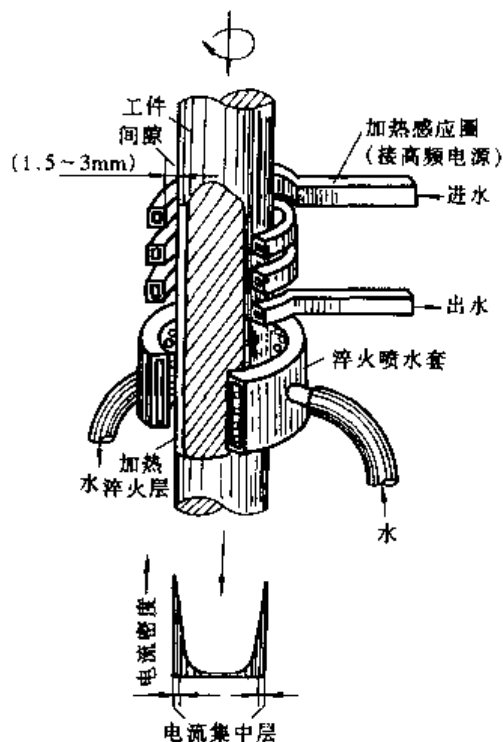


图 10-83 感应加热表面淬火示意图

不受工件大小以及淬火部位的限制,可以灵活移动使用。由于火焰淬火的加热温度不易控制,容易产生过热和淬火质量不均匀等现象,因此要求操作者应具有较高的技术水平。

### 3. 表面淬火后钢的组织与性能

表面加热淬火时,通常不一直冷到底,利用心部的余热使工件进行自回火,或者表面淬火后进行一次低温回火。

(1) 表面淬火后的组织 由于表面淬火时的加热特点,工件截面温度分布不均匀,淬火后的组织分布,由表面至内层可分为三个区间。下面是亚共析钢(45钢)表面淬火后的组织状况。

第一个区间,加热温度超过  $A_{c3}$ ,淬火后得到马氏体。与普通的加热方法相比,快速加热时钢中相变的特点是,相变的温度高,完成相变的时间短,可以获得细小的奥氏体晶粒,因此淬火得到的马氏体组织也比普通淬火的马氏体细。在这一区间内,温度也是由表面向里逐渐降低,所以奥氏体晶粒越向里越细,马氏体组织也是一样。而奥氏体的均匀化程度则越向里越差,甚至可能有未溶的铁素体,淬火后也可能有少量的铁素体。这一区间是完全淬火的硬化层。

第二区间,加热温度在  $A_{c1} \sim A_{c3}$  之间,高温时是奥氏体加铁素体,淬火组织是马氏体加铁素体。由于高温时靠近铁素体的奥氏体相对贫碳,在过冷的条件下稳定性差,容易分解成托氏体组织,因此在淬火后,铁素体周围往往出现托氏体。在接近第三区间的地方可能完全由铁素体和托氏体组成。这一区间是不完全淬火的过渡层。

第三区间的加热温度低于  $A_{c1}$ ,未发生奥氏体化,淬火后仍基本保持原始组织状态(回火索氏体,或铁素体加索氏体,或珠光体加铁素体)。心部是未淬火层。

(2) 表面淬火后的力学性能特点 表面淬火零件组织分布的特点,决定了零件的表层和心部的性能不同,例如硬度由表层向心部逐渐降低。总的优点是,心部具有较好的塑性、韧性和一定的强度,表层具有高的硬度和强度。由于表面淬火的马氏体组织细小,表层存在残余压应力,表面的硬度值比普通淬火的高出  $2 \sim 3\text{HRC}$ ,耐磨性好。表层强度高又存在残余压应力,显著地提高了工件的疲劳强度,特别是弯曲疲劳强度和扭转疲劳强度。

## 二、化学热处理

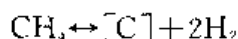
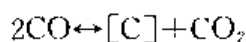
化学热处理是通过改变工件表层的化学组成和组织结构,来获得对其心部和表层不同性能要求的热处理方法。将工件置于含有欲渗元素的活性介质中,加热到预定的温度并保温一定的时间,使该元素渗入要求的深度,以改变表层的成分和组织。可以根据服役状态对工件表面层的性能要求,例如,高强度、高硬度、耐磨,或者耐氧化、耐腐蚀等,选择渗入的元素。化学热处理的种类很多,通常以渗入元素的名称来命名,如渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗铝、渗钒等等。化学热处理同时改变表面层的成分和组织,因而能更有效地提高表面层的性能,甚至可以获得许多新的性能。因此,在许多情况下,可以用低廉的碳素钢或低合金钢通过适当的化学热处理,以代替昂贵的材料使用。化学热处理是目前热处理技术中发展最快的。新兴的材料表面改性技术,也可以说是在化学热处理的基础上,发展起来的一门新的技术学科领域。

### 1. 化学热处理的基本过程

化学热处理的基本过程包括:介质分解出活性原子、活性原子被工件吸收和原子向内层扩散三个过程。



(1) 分解 只有初生态的活性原子才能被金属吸收, 因此, 化学热处理的首要条件是, 从活性介质 (渗剂) 中产生渗入元素的活性原子。例如, 渗碳时由  $\text{CO}$  或  $\text{CH}_4$  分解出活性碳原子  $[\text{C}]$ , 其反应如下:



这些反应都要在一定的温度和压力条件下才能进行, 反应的速度和程度也都与温度和压力有关。显然, 活性原子浓度太小是不可取的, 但是浓度过大也是有害的。因为活性原子的存活时间很短, 浓度过大工件来不及吸收, 则会彼此结合而失去活性, 或被排出炉外, 或沉积在工件表面阻碍继续吸收活性原子。

(2) 吸收 吸收是金属表面吸附活性原子, 并进一步溶解入金属基体或与基体中的组元形成化合物的过程。无论物理吸附还是化学吸附, 吸附是使自由能降低的自发过程。但为使活性原子被金属吸收, 渗入元素必须在金属基体中有可溶性, 否则吸附过程将会很快停止。吸收的强弱主要取决于渗入元素的性质, 以及工件的化学成分、组织结构和表面状态。表面上存在的污垢、锈斑、炭黑或其他有害杂质都会严重阻碍吸收过程的进行。

(3) 扩散 扩散是渗入原子从表面向深处迁移的过程。温度越高浓度梯度越大, 扩散速度越快, 渗层增长也越快。渗入元素原子在基体中扩散时, 一般是先形成固溶体, 然后才形成化合物。扩散方式有在单相扩散层中扩散 (固溶体中扩散) 和在多相扩散层中扩散 (相变反应扩散) 两种。固溶体扩散的特点是: 在扩散过程中无新相形成; 渗入元素的最大浓度, 也即工件表面的最大浓度, 不会超过扩散温度下的固溶体极限浓度; 在扩散层内, 渗入元素的浓度由表向里平滑下降, 浓度曲线可用扩散第二方程的高斯误差函数解求出。相变反应扩散的特点是: 当渗入元素的浓度达到饱和浓度后, 有新相形成, 扩散层由多相组成; 因此扩散层中的浓度梯度是不连续的, 呈跳跃式变化; 若基体是单组元, 则扩散层中不会出现两相区, 若基体是两组元组成, 则不会出现三相区 (参阅第七章第四节)。

## 2. 钢的渗碳

渗碳是钢的化学热处理中应用最广泛的一种工艺, 许多重要的零件都要求进行渗碳处理。渗碳零件的服役条件都比较苛刻, 心部要求强而韧, 特别是要求耐冲击, 整体要求高的抗疲劳强度, 表面层要求高硬度耐磨损, 不被压陷。所以, 渗碳用钢选用  $w_{\text{C}}$  为  $0.1\% \sim 0.25\%$  的低碳钢 (包括低碳合金钢), 渗碳层要具有一定的碳浓度 ( $w_{\text{C}} 0.8\% \sim 1.1\%$ ) 和深度 (视具体的情况而定), 以及合适的组织 (隐晶马氏体加少量粒状碳化物)。由于渗碳后, 钢的碳浓度由表面向心部逐渐降低, 淬火低温回火后的硬度变化也是如此。因此, 一般将渗碳层的深度定义为淬火低温回火后硬度是  $500\text{HV}$  处距表面的距离。

根据渗碳介质状态的不同, 渗碳可以分为固体渗碳、膏剂渗碳、液体渗碳和气体渗碳, 近来, 真空渗碳和离子渗碳的应用也越来越广。下面只介绍当前采用最多的气体渗碳。

(1) 气体渗碳工艺 气体渗碳是在一个有进气排气管道的密闭罐中进行的, 由进气管道引入渗碳剂, 排气管道排出罐内的乏气。渗碳温度通常为  $(930 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。渗碳时间根据渗层深度确定。例如在  $930^\circ\text{C}$  渗碳时, 若要获得  $2\text{mm}$  的渗层, 需要保温  $12\text{h}$  左右。当渗碳温度相同时, 渗碳层的深度  $\delta$  与渗碳时间  $t$  的平方根成正比,  $\delta \propto \sqrt{t}$ 。

常用的气体渗碳剂有两类, 一类如甲烷、乙烷、丙烷和天然气等低碳烷烯类气体, 直接送入渗碳罐内; 另一类是液态的碳氢化合物, 如煤油、甲醇、甲苯、丙酮等等, 滴入罐内。这



些渗碳剂在高温的罐内发生裂解反应,生成由 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{C}]$ 等组成的渗碳气氛,气氛中各种气体的含量保持平衡,活性炭原子 $[\text{C}]$ 的浓度应与钢的表面碳浓度相平衡。如果钢表面的碳浓度低,气氛向钢供应活性碳原子,如果钢表面的碳浓度过高,钢中的碳原子将逸出钢的表面。因此,可以用与气氛相平衡的钢表面碳浓度表示气氛的供碳能力,称为碳势。加入渗碳剂的供应量,增加碳势。由于气氛中各气体含量保持平衡,因而只要测出气氛中 $\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CO}_2$ 或微量 $\text{O}_2$ 的含量就可以知道气氛的碳势高低,并对其控制。为了加快渗碳速度,在渗碳的前半阶段加大供气量,碳势高,钢的表面层碳浓度高,加快碳钢中的扩散速度。在后半阶段,碳势要保持在工艺所要求的水平,使渗碳层的含碳量达到预期的要求。

(2) 渗碳后的热处理 渗碳后必须进行淬火和低温回火才能达到预期的目的。

1) 直接淬火 渗碳后直接淬火的工艺曲线如图 10-84 线 1) 所示。一般是将工件自渗碳温度预冷至  $840^\circ\text{C}$  左右,然后进油(或水)淬火。预冷的作用是降低淬火热应力,减少变形;同时在高碳的渗层中有少量的碳化物析出,降低奥氏体的含碳量,提高  $M_s$  点,使淬火下来的残余奥氏体量减少,提高淬火硬度。淬火后还需低温回火,以消除淬火应力,降低脆性。直接淬火只适用于由本质细晶粒钢制成的要求一般的零件。

2) 一次淬火 对于要求较高的,或者由本质细晶粒钢制成的零件,可以采用渗碳后一次淬火加低温回火处理,工艺曲线如图 10-84 线 2) 所示。工件渗碳后空冷或缓冷,然后重新加热淬火,最后低温回火。重新淬火加热温度的选择,应兼顾表层和心部,使表层不致过热,而心部又得到充分强化,可选在略高于钢的  $A_{c_3}$  的温度(约  $840\sim 860^\circ\text{C}$ )。如果要强调表层的组织和性能,则应加热至  $A_{c_1}\sim A_{c_3}$  之间进行不完全淬火。

3) 二次淬火 对于性能要求很高的零件,或是由本质粗晶粒钢制成的零件,渗碳后应采用二次淬火法,其工艺曲线如图 10-84 线 3) 所示。第一次淬火加热温度在主部的  $A_{c_3}$  以上(约  $850\sim 900^\circ\text{C}$ ),目的是细化心部的组织,改善心部的性能,同时可以消除表层的网状碳化物。对心部的性能要求不太高时,可以用正火代替第一次淬火。第二次淬火加热至  $A_{c_1}+30\sim 50^\circ\text{C}$ ,进行不完全淬火,目的是细化表层组织,使表层获得细小的隐晶马氏体加均匀而细小的粒状碳化物组织,并减少残余奥氏体量。二次淬火后再进行低温回火。二次淬火的工艺较繁,成本高,容易产生淬火变形和表面氧化、脱碳,应尽量少采用。

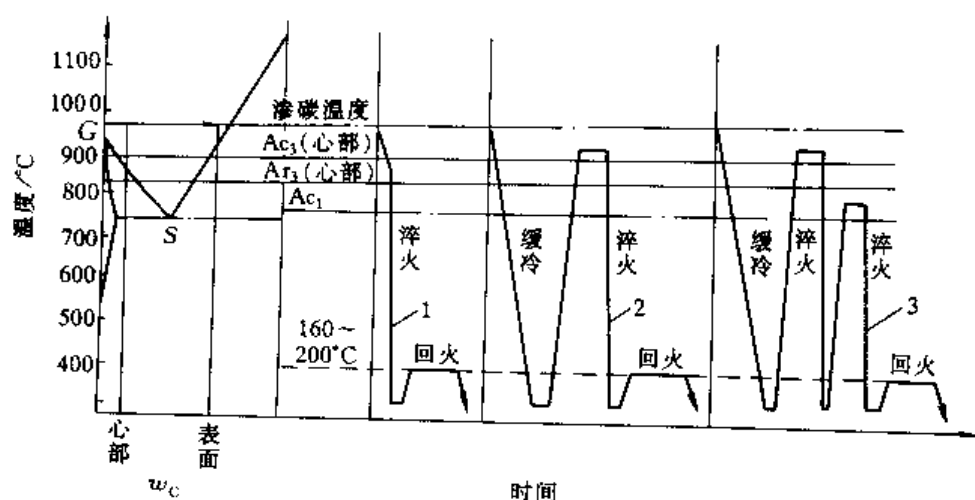


图 10-84 渗碳后常用的热处理工艺  
1—直接淬火 2—一次淬火 3—二次淬火

(3) 渗碳零件的最终组织与性能 经渗碳、淬火和低温回火后, 工件的表层  $w_c 0.8\% \sim 1.0\%$ , 组织是回火马氏体加均匀分布的细小粒状碳化物, 硬度约为  $58 \sim 62\text{HRC}$ 。心部的组织和性能则随钢种而异。因为低碳碳素钢的奥氏体稳定性差, 淬透性低, 心部组织是铁素体加珠光体或是铁素体加索氏体, 硬度低, 约为  $185 \sim 204\text{HBS}$ 。对于低碳合金钢, 视其淬透性和工件尺寸, 可以获得低碳回火马氏体加铁素体组织, 或是托氏体 (或索氏体) 加铁素体组织, 硬度较高, 具有较高的强度、塑性和韧性。例如淬透性高的  $20\text{CrMnTi}$  钢, 渗碳、淬火、低温回火后, 其心部是低碳马氏体, 硬度可达  $35 \sim 45\text{HRC}$ , 综合力学性能也较好。

(4) 渗碳零件的工艺路线 由于渗碳淬火以后, 零件的表面硬度高, 一般的机械加工很难进行, 只能进行磨削等精加工, 所以一般渗碳零件的制造工艺路线是:

锻造→正火→机械加工→渗碳→淬火、低温回火→精加工

有些零件某些部位不允许渗碳时, 应在渗碳之前将不渗碳部位镀铜或涂上其他防渗物质, 以防止渗碳, 或者事先留有足够的加工余量, 在渗碳之后淬火之前进行机械加工去除。

### 3. 钢的渗氮

渗氮是向钢的工件表面渗氮, 提高表层氮浓度的化学热处理过程。目的是提高表面硬度和耐磨性, 提高疲劳强度和耐蚀性。

(1) 气体渗氮工艺简介 目前应用的渗氮方法主要是气体渗氮和离子渗氮。气体渗氮是在结构与渗碳罐相似的渗氮罐中进行的。向罐中通入  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  在  $400^\circ\text{C}$  以上既能很好的分解, 提供活性氮原子  $[\text{N}]$  进行渗氮。渗氮温度通常在  $500 \sim 580^\circ\text{C}$ ; 单纯以抗蚀为目的的渗氮温度可在  $590^\circ\text{C}$  以上, 最高可达  $720^\circ\text{C}$ 。气体渗氮所需的时间很长, 若要有  $0.5\text{mm}$  的渗氮层需要几十个小时, 甚至近  $100$  小时。离子渗氮可以缩短渗氮的时间, 工艺比较成熟, 应用越来越广。抗蚀渗氮时间要短得多。

(2) 渗氮层的组织 图 7-11 示出  $\text{Fe-N}$  的状态图, 以及在常用的渗氮工艺条件下, 渗氮层的浓度分布曲线。图 7-11b) 是渗氮温度下纯铁渗氮层的组织, 图 7-11d) 是缓冷到室温的渗氮层组织。缓冷时,  $\epsilon$  相中会有  $\gamma'$  相析出, 但最表层冷却较快, 不析出  $\gamma'$  相;  $\alpha$  相中也会有  $\gamma'$  相析出。实验表明, 碳钢的渗氮层组织与纯铁的相同, 只是  $\alpha$  相是碳和氮在  $\alpha\text{-Fe}$  中的固溶体,  $\epsilon$  相为含碳的氮化物相,  $\gamma'$  仍为  $\text{Fe}_4\text{N}$  相。合金钢渗氮后, 其渗氮组织基本上也与碳钢相同, 由于在渗氮时, 氮与合金元素也发生相互作用, 生成合金氮化物, 因此, 渗氮层中有非常细小、弥散分布的合金氮化物如  $\text{AlN}$ 、 $\text{MoN}$ 、 $\text{Mo}_2\text{N}$ 、 $\text{WN}$ 、 $\text{W}_2\text{N}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$  等存在。 $38\text{CrMoAl}$  是典型的渗氮用钢, 经  $520^\circ\text{C}$ 、 $30\text{h}$  渗氮之后缓冷的渗氮层组织由外向内, 依次为:  $\epsilon$  相  $\rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma'$  (在光学显微镜下很难看清)  $\rightarrow \alpha + \gamma'$ ,  $\text{Al}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Cr}$  的氮化物极细小弥散分布在这些相中, 心部为原始组织回火索氏体。

(3) 钢渗氮后的性能特点及应用 钢渗氮后的性能特点, 主要有以下几点:

1) 表面具有很高的硬度。钢渗氮后, 最表层是白亮的  $\epsilon$  相, 有相当高的硬度 ( $1000 \sim 1200\text{HV}$ ), 耐蚀性很好, 但很脆, 容易剥落。工件在服役时要与其他零件接触, 接触应力很大需要耐磨的情况下, 希望白层越薄越好, 最好不出现白层。由于有非常细小弥散的合金氮化物存在, 即使没有白层, 无须淬火便具有很高的表面硬度, 可达  $850\text{HV}$  以上, 耐磨性好。氮化层有高的红硬性 (在  $550^\circ\text{C}$  以上温度工作时, 硬度不下降), 因为合金氮化物的热稳定性好, 在  $600 \sim 650^\circ\text{C}$  时, 还没有发生聚集长大, 所以仍能保持高的硬度。

2) 显著提高零件的疲劳强度。渗氮层的强度高, 更因为形成氮化物时体积增大, 使表面

产生了较大的残余压应力，所以显著提高零件的疲劳强度。

3) 具有高的抗蚀性。渗氮层的耐蚀性好，特别是表面形成一层致密的白亮层时，可使工件具有很好的对自来水、湿空气、过热蒸汽以及碱溶液的抗蚀能力。

由于钢经渗氮后在性能上有上述特点，以及在工艺上处理温度低，处理后又是缓冷，变形小等原因，渗氮处理后不再需要进行机械加工，只要精磨和抛光即可。因此，渗氮处理得到了较为广泛的应用。例如，各种高速传动的齿轮、高精密机床的主轴、高速柴油机曲轴等在交变载荷下工作，要求高疲劳强度又要求耐磨损的零件，以及要求尺寸精密、热处理变形小、耐热、耐蚀、抗磨损的零件等，都需要进行渗氮处理。

用作渗氮处理的钢一般都是中碳结构钢。钢中含有 Al、Cr、Mo 等合金元素时，渗氮处理的效果最好，如 38CrMoAl 钢就是最常用的渗氮钢。40Cr、42CrMo、12Cr2Ni4A、18CrNiW 钢等也可用渗氮处理来提高疲劳强度；不锈钢、耐热钢等也可以通过渗氮来进一步提高其性能。各种模具通过渗氮可以提高使用寿命。

(4) 渗氮零件的工艺路线 渗氮处理的温度低、渗氮层比较薄（一般  $\leq 0.5 \sim 0.6\text{mm}$ ）比较脆和处理后不再进行一般的机械加工的特点，决定了零件在渗氮前需进行调质处理，使心部得到回火索氏体组织，具有高的强度和韧性。

渗氮零件的工艺路线一般如下：

锻造→正火（或退火）→粗加工→调质→精加工→去应力回火→粗磨→渗氮→精磨（或研磨抛光）

对于重要的零件，渗氮后要进行渗氮层的组织、硬度和脆性的检验，以及心部力学性能的检测，达到规定的要求。

#### 4. 碳氮共渗

碳氮共渗是同时向钢的表层渗入碳、氮原子的化学热处理过程。碳氮共渗可以在几个温度段进行，有高温碳氮共渗（ $900 \sim 950^\circ\text{C}$ ）、中温碳氮共渗（ $800 \sim 870^\circ\text{C}$ ）和低温碳氮共渗（ $500 \sim 600^\circ\text{C}$ ）。中温和低温碳氮共渗应用比较广泛。共渗温度不同，共渗层中的碳、氮浓度不同，如图 10-85 所示。由图可以看出，高温碳氮共渗是以渗碳为主，低温碳氮共渗则是以渗氮为主，低温碳氮共渗俗称为软氮化。

目前多用气体法进行碳氮共渗，共渗剂是渗碳剂加氨气。或者用其他可以提供碳、氮活性原子的方法，例如向罐内滴入甲酰胺或三乙醇胺，或是随时加入尿素等等。

碳氮共渗的特点：

(1) 共渗的速度快 由于碳和氮在固溶体中共存在时，大大的提高了它们在固溶体中的扩散速度，所以，碳氮共渗的速度显著大于单独渗碳或渗氮的速度。例如，在  $870^\circ\text{C}$  碳氮共渗的速度，相当于在  $930^\circ\text{C}$  单独渗碳的速度。

(2) 碳的渗入促进了氮化物的形成 在  $570^\circ\text{C}$  以下温度进行碳氮共渗时，在钢的表面能比较快的形成由碳氮化物构成的白亮层。

(3) 碳氮共渗降低了渗层的相变点 碳氮溶入奥氏体中，使奥氏体在相当宽的温度范围

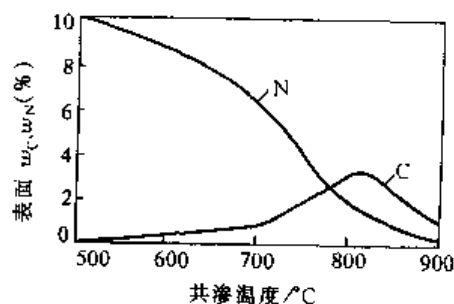


图 10-85 共渗温度对表层碳、氮浓度的影响

内稳定, Fe-C-N 系的  $A_1$  点为  $565^{\circ}\text{C}$ 。因此, 在  $565^{\circ}\text{C}$  以上温度进行碳氮共渗, 可以得到奥氏体, 淬火后就会得到马氏体。

(4) 渗层的硬度高 含碳氮的马氏体比只含碳的马氏体的硬度高出几个 HRC 值, 可达 65HRC 以上。

(5) 碳氮共渗提高了渗层的淬透性 氮是强烈稳定奥氏体的元素, 奥氏体中含氮越高越稳定, 过冷奥氏体转变的 C 曲线越向右移, 淬透性越高。一般碳素钢渗碳后淬火要水冷, 碳氮共渗后可以直接油冷淬火即可淬硬。

由于碳氮共渗的上述特点, 中温碳氮共渗的应用越来越广。在  $850^{\circ}\text{C}$  左右碳氮共渗 4~5h 即可获得 0.7mm 的渗层。共渗后直接淬火低温回火。经这种处理的零件, 与渗碳的零件相比, 不仅硬度高耐磨性好, 而且兼有一定的耐蚀能力。中温碳氮共渗零件有较高的疲劳强度。另外, 加热温度低, 变形小, 生产周期短, 成本底等优点, 都使中温碳氮共渗有可能逐渐部分取代渗碳处理。

低温碳氮共渗不受钢种的限制, 适用于碳素钢、合金钢、铸铁及粉末冶金件。仅 2~3h 即可得到  $10\sim 20\mu\text{m}$  厚的无脆性氮化层, 提高零件的耐磨、抗咬合、抗擦伤和耐疲劳等性能。低温碳氮共渗(软氮化)的主要问题是渗层太薄。

## 习 题

1. 固态相变有哪些特点?
2. 试讨论固态相变时, 过冷度及相成分变化对相变驱动力的影响。
3. 试讨论应变能和表面能对固态相变的热力学、动力学以及新相形状的影响。
4. 试讨论各种晶体缺陷对固态相变的影响。
5. 若形成新相时体积自由能变化为  $1\times 10^8\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ , 比表面能为  $1\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 应变能可以忽略不计, 试计算表面能为体积自由能的 1% 时圆球状新相的半径。
6. 试分析过冷度和过热度对扩散型相变动力学的影响。
7. 为什么铝铜合金在时效时不直接析出稳定的  $\theta$  相? 时效温度不同, 时效过程中出现的过渡相有何差别?
8. 试说明在时效过程中, 第二相体积已基本达到平衡状态后, 仍将发生粗化及等轴化的原因。
9. 调幅分解与脱溶分解有哪些异同点? 调幅分解所得到的组织与性能有哪些特点?
10. 以共析钢为例说明奥氏体的形成过程, 以及快速加热对奥氏体形成过程的影响。
11. 何谓奥氏体的本质晶粒度、起始晶粒度和实际晶粒度? 为什么要控制奥氏体的晶粒度?
12. 何谓过冷奥氏体转变的 TTT 图和 CCT 图? 两者有何区别?
13. 工业上所谓的珠光体、球状珠光体、索氏体和屈氏体组织的形成条件有何区别? 它们的显微组织和力学性能有何特点?
14. 冷却条件对非共析钢转变产物的组织形态有何影响?
15. 与珠光体相比较, 贝氏体的形成条件和形成过程有何特点? 上贝氏体与下贝氏体的组织结构和力学性能有何特点?
16. 完全退火的目的是什么? 为什么完全退火只适用于亚共析钢? 试制订 40Cr 钢 ( $A_{c3}$  约为  $790^{\circ}\text{C}$ ) 铸件的退火工艺曲线。
17. 碳素工具钢 T12 正火后的硬度在 250HBS 以上, 不利于机械加工, 为什么有时还要进行正火处理? 为了便于进行机械加工并为淬火做好准备在正火后还需要进行何种热处理? 获得何种组织?
18. 马氏体相变有哪些主要特征? 简述钢中板条马氏体及片状马氏体的形成条件、形貌特征和亚结构, 并

说明它们的性能特点。

19. 何谓淬透性? 其在生产中有何实际意义? 主要有哪些因素影响钢的淬透性?

20. 钢经淬火处理后, 为何必须进行回火处理? 简述淬火的碳钢在回火过程中组织结构和力学性能的变化规律。

21. 工业上最常用的表面淬火方法有哪些? 正火后的 45 钢经表面淬火后, 其组织与性能有何特点?

22. 那些零件需要进行渗碳处理? 渗碳用钢有什么特点? 为什么零件经渗碳处理后还需进行淬火加回火处理?

23. 渗氮用钢在成分上有何特点? 钢经渗氮处理后在性能上有何特点?

24. 有一 42CrMo 钢制的重型齿轮, 其制造过程如下:

锻造 → 调质 → 机械加工 → 中频淬火 → 低温回火 → 磨削加工

试指出各步热处理的目的及齿轮最终获得的组织与性能。

25. 滚动轴承的内、外圈与滚动体均由 GCr15 钢制造, 它们的制造工艺基本相同:

锻造 → 退火 → 机械加工 → 淬火 → 低温回火 → 磨削加工

(1) 试指出各步热处理的目的及处理后得到的组织与性能;

(2) 对于尺寸较大的零件在退火前还须进行正火处理, 试分析其原因;

(3) 对于尺寸稳定性要求很高的精密轴承, 还须在粗磨后反复进行低温回火和精密磨削才能保证质量, 这是为什么?

26. 简要说明下列概念:

相变阶段规则 一级相变与二级相变 扩散相变 非扩散相变 相变驱动力与相变阻力 共格应变能与比体积应变能 界面控制长大 扩散控制长大 固溶处理 GP 区 析出硬化 回归现象  $Ac_1$ 、 $Ac_3$ 、 $Ar_1$  和  $Ar_3$  点 晶粒度 脱碳 过热 过烧 内氧化 临界冷却速度 魏氏组织 伪共析组织 扩散退火 隐晶马氏体 残余奥氏体  $M_s$  与  $M_f$  点 淬火应力 单液淬火 分级淬火 等温淬火 回火脆性 回火马氏体 回火托氏体 回火索氏体 低温回火 中温回火 高温回火 碳势 碳氮共渗 调质处理

## 参 考 文 献

- 1 胡庚祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 赵连城. 金属热处理原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987
- 3 田荣璋. 金属热处理. 北京: 冶金工业出版社, 1985
- 4 王健安. 金属学及热处理. 北京: 机械工业出版社, 1980
- 5 戚正风. 金属热处理原理. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 6 费豪文 J D. 物理冶金学基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 7 Porter D A, Easterling K E. Phase Transformations in Metal and Alloys. Chapman & Hall USA, 1996

# 第十一章 材料概论

## 材料概论 I

### 第一节 金属材料

#### 一、碳钢与微合金化钢

普通碳素钢在钢铁生产中占有很大的比例。在美国,据报道碳钢约占钢的产量 85%。而在我国要占 90%以上。碳钢的成本低廉,可以进行铸造、压力加工、切削,而且可以通过热处理使其力学性能在很宽的范围内变化。虽然碳钢的抗大气腐蚀能力较差,但它可以进行表面处理得到保护。没有一种其他工程材料能够像普通碳素钢这样在如此低廉的价格下提供如此良好的综合性能。从本质上讲,世界上各高度工业化国家确实仍然生活在“铁器时代”,并且在可以预见的将来仍然如此。

所以,实际上普通碳钢是头等重要的工程材料。普通碳钢的用途是多种多样的。普通碳钢的主要品种有薄板、带钢、棒材、线材管材型钢、锻件、中厚板和铸件。

碳钢按质量和用途分为普通碳素结构钢,优质碳素结构钢和碳素工具钢三大类。对普通碳素钢,主要要求保证力学性能,如表 11-1。牌号用 Q+数字表示, Q 为屈服强度的拼音字首, Q 后面的数字即代表屈服强度值。若牌号后面标注字母 A、B、C、D,则表示钢材质量等级不同,含 S、P 量依次降低,而钢材质量是依次提高的。如在牌号后标注字母为“F”则为沸腾钢,标注“b”为半镇静钢,不标“F”或“b”者为镇静钢。普通碳素结构钢一般不经热处理,在供应状态下直接使用。

对优质碳素结构钢,要求同时保证化学成分和力学性能。其牌号是采用两位数字表示钢中平均  $w_c \times 10000$  的。例如 45 钢中平均  $w_c$  为 0.45%; 08 钢则表示钢中平均  $w_c$  为 0.08%, 见表 11-2。优质碳素结构钢主要用于制造机器零件,多数是要经过热处理以提高力学性能。根据碳含量的不同,有不同用途。08、08F、10、10F 钢,塑性韧性好,具有优良的冷成形性能和焊接性能,常冷轧成薄板,用于制作汽车车身,仪表外壳等; 15、20、25 钢用于制作尺寸较小、负荷较轻、表面要求耐磨、心部强度要求不高的渗碳零件如活塞销等; 30、35、40、45、50 钢多数经过淬火+高温回火处理,具有良好的综合力学性能,即得到强度与塑性、韧性的最佳配合,汽车拖拉机中很多零件用中碳钢制造,如曲轴、连杆、传动轴等,另外,如机床主轴小齿轮等; 55、65 钢,则用于制造各种弹簧等,通常淬火+中温回火或经冷变形,获得较高的弹性极限或屈服强度。

碳素工具钢的牌号用 T+数字表示,其中 T 为碳字的汉语拼音字首,数字表示钢中的平均  $w_c \times 1000$ , 例如 T8、T10 分别表示钢中平均  $w_c$  0.80% 和 1.0% 的碳素工具钢,若为优质碳素工具钢,则在钢号最后附以“A”字,例如 T12A 等。碳素工具钢一般经淬火+低温回火

处理, 硬度 HRC 不小于 60~62, 用于尺寸较小要求耐磨的刀具、模具和量具等。常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途列于表 11-3 中。

表 11-1 普通碳素结构钢的机械性能 (GB700—88)

牌 号	等 级	拉 伸 试 验													冲击试验		
		屈服点 $\sigma_s$ /MPa						抗拉强度	伸长率 $\delta_5$						温度 ℃	V 型 冲击吸 收功 (纵向) J	
		钢材厚度 (直径) /mm							钢材厚度 (直径) /mm								
		$\leq 16$	$>16$ ~40	$>40$ ~60	$>60$ ~100	$>100$ ~150	$>150$		$\frac{\sigma_b}{\text{MPa}}$	$\leq 16$	$>16$ ~40	$>40$ ~60	$>60$ ~100	$>100$ ~150			$>150$
		不 小 于							不 小 于								不 小 于
Q195	—	(195)	(185)	—	—	—	—	315~390	33%	32%	—	—	—	—	—	—	
Q215	A	215	205	195	185	175	165	335~410	31%	30%	29%	28%	27%	26%	—	—	
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	27	
Q235	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B	235	225	215	205	195	185	375~460	26%	25%	24%	23%	22%	21%	20	27	
	C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0		
	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-20		
Q255	A	255	245	235	225	215	205	410~510	24%	23%	22%	21%	20%	19%	—	—	
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	27	
Q275	—	275	265	255	245	235	225	490~610	20%	19%	18%	17%	16%	15%	—	—	

表 11-2 优质碳素结构钢的力学性能 (GB699—88)

牌 号	试样毛 坯尺寸 mm	推荐热处理 / C			力 学 性 能					钢材交货状态硬度 HBS	
		正火	淬火	回火	$\sigma_b$ MPa	$\sigma_s$ MPa	$\delta_5$ %	$\psi$ (%)	$A_K$ J	不大于	
					不 小 于					未热处理	退火钢
08F	25	930			295	175	35	60		131	
10F	25	930			315	185	33	55		137	
08	25	930			325	195	33	60		131	
10	25	930			335	205	31	55		137	
15	25	920			375	225	27	55		143	
20	25	910			410	245	25	55		156	
25	25	900	870	600	450	275	23	50	71	170	
30	25	880	860	600	490	295	21	50	63	179	
35	25	870	850	600	530	315	20	45	55	197	
40	25	860	840	600	570	335	19	45	47	217	187
45	25	850	840	600	600	355	16	40	39	229	197
50	25	830	830	600	630	375	14	40	31	241	207
55	25	820	820	600	645	380	13	35		255	217
60	25	810			675	400	12	35		255	229
65	25	810			695	410	10	30		255	229

表 11-3 常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途 (GB1298—86)

钢号	化学成分 $w_B$ (%)					热 处 理				应用举例	
						淬 火		回 火			
	C	Mn	Si	S	P	温度 ℃	冷却 介质	硬度 HRC (不小于)	温度 ℃		硬度 HRC (不小于)
T7	0.65~0.74	≤0.40	≤0.35	≤0.030	≤0.035	800~820	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载荷、要求较高韧性的工具,如凿子、打铁用模、各种锤子、木工工具、石钻(软岩石用)等
T7A	0.65~0.74			≤0.020	≤0.030	800~820	水	62	180~200	60~62	
T8	0.75~0.84			≤0.030	≤0.035	780~800	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载荷、要求足够韧性和较高硬度的各种工具,如简单模子、冲头、剪切金属用剪刀、木工工具、煤矿用凿等
T8A	0.75~0.84			≤0.020	≤0.030	780~800	水	62	180~200	60~62	
T10	0.95~1.04			≤0.030	≤0.035	760~780	水,油	62	180~200	60~62	制造不受突然震动、在刃口上要求有少许韧性的工具,如刨刀、冲模、丝锥、板牙、手锯锯条、卡尺等
T10A	0.95~1.04			≤0.020	≤0.030	760~780	水,油	62	180~200	60~62	
T12	1.15~1.24			≤0.030	≤0.035	760~780	水,油	62	180~200	60~62	制造不受振动、要求极高硬度的工具,如钻头、丝锥、铰刀、刮刀等
T12A	1.15~1.24			≤0.020	≤0.030	760~780	水,油	62	180~200	60~62	

微合金化钢是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就。在普通碳钢中只要加入极少量(一般小于0.1%质量分数)的强碳化物形成元素如Nb、Ti、V,或者加入少量的Al,形成AlN,再配合以控制轧制工艺,就可用低成本生产出屈服强度为350~550MPa,并具有良好的韧性的低碳钢( $w_C$ 0.05%~0.1%)。微合金化钢可使原来低碳钢的屈服强度有成倍的提高。其强化的原因主要来自三个方面:①晶粒的细化。通过控制轧制的微合金化钢,可使铁素体晶粒尺寸细化到5~10 $\mu\text{m}$ ,即相当于ASTM晶粒度10~12级。按照霍尔-佩奇公式 $\sigma_s = \sigma_0 + k_d d^{-1/2}$ ,如低碳钢为极粗晶粒, $d=0.25\text{mm}$ , $d^{-1/2}=2^{-1/2}\text{mm}$ , $\sigma_s \approx 100\text{MPa}$ ;如 $d=0.0025\text{mm}$ , $d^{-1/2}=20^{-1/2}\text{mm}$ , $\sigma_s$ 就可提高到500MPa左右;②亚晶强化。除了晶粒细化是强化的主要来源外,在晶粒内还产生许多细小的亚晶,也对钢的强度有重要贡献;③碳化物或氮化物自奥氏体或铁素体内产生的沉淀强化。图11-1表示晶粒尺寸对C-Mn-Nb钢屈服强度的影响,并可看出碳化物的沉淀强化,即NbC对强度的贡献约100MPa。由于晶粒很细,相当于这种强度级别的韧性也是很好的。

经控制轧制的微合金化钢为什么能产生极细的晶粒和亚晶呢?当加入少量的Nb(Ti,或V),在热轧前将钢锭均

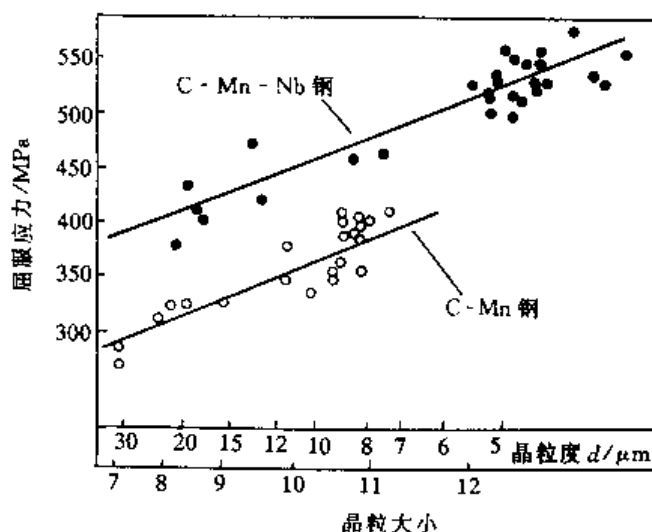


图 11-1 晶粒尺寸对 C-Mn-Nb 钢屈服强度的影响



热时, NbC 是完全溶解于奥氏体内的, 热轧时随着温度的降低, 它们从奥氏体中析出。在热轧的最初阶段, 奥氏体一面变形一面迅速再结晶, 变形中析出的碳、氮化物阻止再结晶的奥氏体晶粒的长大。继而, 将钢坯停轧一段时间, 待温度降至奥氏体已不能进行再结晶时, 再使其继续变形。原则上讲, 普通碳钢也可以这样做, 但奥氏体不能再结晶的温度已很低, 这时变形相当困难。而 NbC (TiC 或 Vc) 有强烈的阻碍再结晶作用, 致使在比较高的温度 (900℃ 以上) 奥氏体就不能再结晶了。这时早先已再结晶的奥氏体晶粒遂变成薄饼状, 这大大增加了奥氏体的界面面积, 与此同时, 扁平的奥氏体晶粒内还产生了许多变形带。当控制终轧的温度被限制在  $\gamma + \alpha$  两相区时, 铁素体晶核既可在扁平的奥氏体晶界上产生, 也可在奥氏体晶粒内部的变形带上产生。如果终轧后再以较快速度冷却, 便可得到非常细小的铁素体晶粒。

## 二、合金钢

### 1. 合金元素对钢性能的影响

在结构钢与工具钢中, 合金元素的主要作用首先是增加钢的淬透性。碳钢在水中淬火时, 直径为 20mm 的试棒中心只能得到 50% 马氏体。当不能淬成马氏体而形成其他非马氏体产物时 (如贝氏体、铁素体+珠光体), 即使回火到相同硬度, 钢的屈服强度, 塑性和韧性都显著降低。因此, 凡重要的结构零件都选用合金钢。对形状复杂的零件和工具, 为了减少淬火变形与开裂, 需要在缓和的冷却介质中进行, 如油, 硝酸盐等, 也需选用合金钢。粗略地说, 在含碳量相同并保证完全淬透的情况下, 各种合金钢的常规力学性能 ( $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$ 、 $\delta$ 、 $\psi$ 、 $A_K$ ) 均大致相同。这表示决定钢性能的第一位因素是组织, 其次才是合金成分, 合金成分首先是通过改变组织起作用的。至于合金元素的自身作用, 相对地说其影响是第二位的。图 11-2 表示几种典型的合金钢与普通碳钢力学性能的比较。在淬火与 200℃ 回火的条件下, 合金钢的强度普遍较普通碳钢高一些; 而在相同抗拉强度下, 含 Mo 的钢的韧性则显著地高于普通碳钢, 这主要是因为含 Mo 的钢在回火时, 在马氏体板条界面上不容易形成连续的碳化物薄膜, 碳化物膜的存在是对钢的韧性不利的。

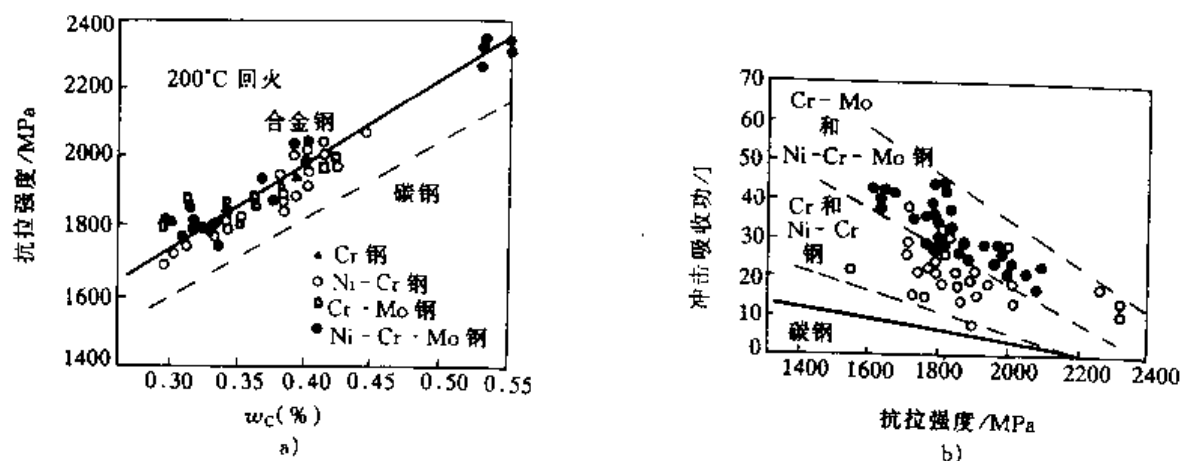


图 11-2 合金钢与碳钢力学性能比较 (淬火+200℃回火)

a) 抗拉强度 b) 冲击韧性

合金元素对钢性能的第二个影响, 表现在有高的回火抗力, 即在较高的回火温度下仍能保持高的硬度与强度, 这对工具钢与超高强度结构钢是重要的。作为切削刀具, 要求硬度  $> 60\text{HRC}$ , 可是碳素工具钢在回火温度 180℃ 以上时, 硬度便急剧降低, 而含大量 W 或 Mo

的高速钢，能在 600℃ 回火温度仍能保持硬度在 60HRC 以上，因此高速切削的刀具便要采用高速钢。再如超高强度钢 300M 就是在 40CrNiMo 的基础上添加  $w_{Si}$  为 1.6%，Si 阻碍了马氏体回火第二阶段残余奥氏体的分解以及  $\epsilon$  碳化物向渗碳体的转变，因而能于较高的回火温度下保持高强度并具有更好的韧性。

在高合金钢中常利用碳化物或金属间化合物的沉淀强化来提高钢的强度或硬度。例如钢中常加入一定量的 Mo 或 V，于高温回火时析出极细的  $Mo_2C$  或 VC，产生沉淀强化作用。碳化物析出时硬度不但不降低反有升高，这称之为二次硬化现象，如图 11-3 所示。这在高强度结构钢与模具钢中都有应用。另外，像具有很高强度 ( $\sigma_s$  可达 2000MPa) 又具有良好的加工成形和焊接性能的马氏体时效钢，它的含碳量很低不能靠碳化物强化，只能依靠金属间化合物产生强化，该钢含有大量的 Ni、Mo、Ti 等元素，在回火过程中析出极细的金属间化合物  $Ni_3Mo$ 、 $Ni_3Ti$  等，它们的尺寸与一般合金钢中析出的碳化物相比，要小一个数量级，这是该钢具有高韧性的一个重要原因。在时效前钢的屈服强度只 700~800MPa，而时效（在 400~500℃ 范围回火）后的屈服强度竟可提高 2 倍多。合金元素产生的沉淀强化作用是合金元素对钢性能影响的第三个重要方面。

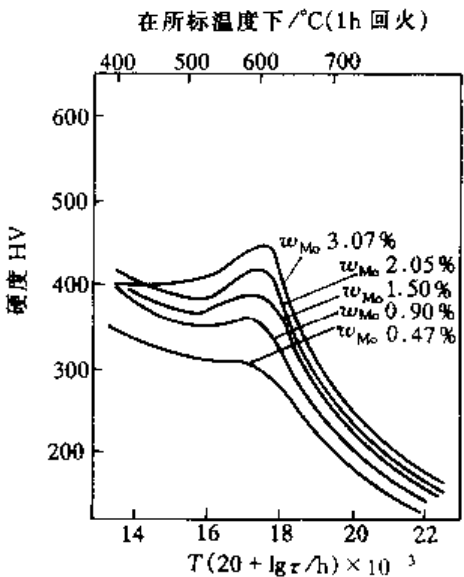


图 11-3 Mo 在  $w_c0.1\%$  钢淬火回火中的沉淀强化作用

最后，合金元素改变了碳钢的平衡组织，使在室温下能获得单一的铁素体组织、奥氏体组织或者是铁素体-奥氏体组织，这赋予了碳钢所不能具有的特殊性能，如良好的低温性能、耐热性能、抗腐蚀性能和耐磨性能等。这里要补充说明的，材料的抗腐蚀性能并不主要决定于组织，而主要取决于合金成分。要使钢能抵抗水气和氧化性介质中腐蚀，钢中必须加入  $w_{Cr}$  13%。不锈钢中有各种组织类型，主要是基于对工艺性能如冷变形性能、焊接性能和强度的要求而设计的。

三、有色金属

习惯上将钢铁材料称为黑色金属，钢铁以外的金属及合金都称为有色金属，同时把密度低于  $4.5Mg \cdot m^{-3}$  的金属称为轻金属。现在，轻金属铝和钛及其合金在工业上占有越来越重要的地位。我们只要将它们的力学性能和钢作一比较，便很容易看出这点。从表 11-4 中可知，尽管钢有很高的弹性模量和屈服强度，但铝和钛合金的比刚度和比强度并不亚于钢甚至超过它。

表 11-4 结构轻合金的力学性能

合金	$\rho/(mg \cdot m^{-3})$	$E/GPa$	$\sigma_s/MPa$	$E/\rho$	$E^{1/2}/\rho$	$E^{1/3}/\rho$	$\sigma_s/\rho$	蠕变温度/℃
铝合金	2.7	71	25~600	26	3.1	1.5	9~220	150~250
镁合金	1.7	45	70~270	25	4.0	2.1	41~160	150~250
钛合金	4.5	120	170~1280	27	2.4	1.1	38~280	400~600
钢	7.9	210	220~1600	27	1.8	0.75	28~200	400~600

注： $E/\rho$ 、 $E^{1/2}/\rho$ 、 $E^{1/3}/\rho$  分别表示拉棒、梁和板的抗弯比刚度。

下面我们就铝合金及钛合金作一简要介绍。

### 1. 铝合金

由于铝合金有高的比强度和比刚度,耐大气腐蚀,良好的工艺性能和高的导电导热性能,铝合金主要应用在①建筑结构工业,如框架、面板、顶蓬等;②容器和包装工业;③电气工业;④运输及航空工业。铝合金按生产工艺划分,可分为变形、铸造和烧结铝合金,如按热处理能否使之强化来划分,则可分为非热处理和热处理的合金。非热处理的合金以 Al-Mg 合金为代表,热处理合金以 Al-Cu 合金为代表。

从 Al-Mg 合金状态图来看(见图 11-4),Mg 在 Al 中可以有很大的溶解度,最高可达  $w_{Mg} 17.4\%$ ,室温下有  $w_{Mg} 1.4\%$ 。本来可以利用溶解度的变化得到过饱和固溶体,然后产生沉淀强化,但是 Al-Mg 合金不能像 Al-Cu 合金那样产生强的沉淀强化作用。对 Al-Mg 合金只能应用固溶强化和加工硬化两种方法。商业上的 Al-Mg 合金含 Mg 量最高可达  $w_{Mg} 5.5\%$ ,当加热到 450℃ 以上形成单相

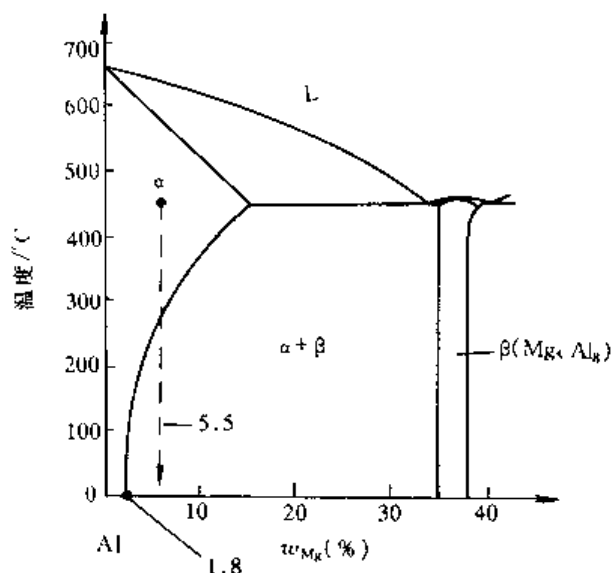


图 11-4 Al-Mg 合金(富铝端)相图

α 固溶体,再缓慢冷却时于 275℃ 以下应该析出 β 相 ( $Mg_3Al_8$ ),但因温度低,Mg 和 Al 原子的扩散速度慢,只要稍快的冷速就可抑制 β 相的析出,在室温下就可得到单相的过饱和 α 固溶体。其固溶强化的程度与 α 过饱和度有关,也与溶质和基体原子的错配位度有关。理论上预测固溶强化对屈服强度的贡献为

$$\sigma_s \propto \epsilon_s^{1/2} c^{1/2} \quad (11-1)$$

式中,  $\epsilon_s$  为溶质与溶剂原子尺寸的错配度,  $c$  为溶质原子的含量。对 Al-Mg 合金,当 Mg 含量为  $w_{Mg} 1.5\%$ ,退火条件下合金的屈服强度为 55MPa (没有过饱和);当 Mg 含量  $w_{Mg} 5.5\%$  时,因过饱和产生的固溶强化,其屈服强度为 160MPa。在 Al-Mg 合金中还常附加冷变形引起的加工硬化,其对屈服强度的贡献为

$$\sigma_s \propto \epsilon^n \quad (11-2)$$

式中,  $\epsilon$  为变形量,对铝合金  $n$  在  $1/6 \sim 1/3$  之间。对含  $w_{Mg} 5.5\%$  的 Al-Mg 合金可因冷变形再使屈服强度提高一倍。

多数的高强度铝合金都是通过热处理产生沉淀强化的。它们的热处理都是先经过高温固溶处理,然后快速淬火得到过饱和单相固溶体,继而进行自然时效(室温)或人工时效(150℃ ~ 180℃ 左右)。在时效过程中形成 GP 区或介稳定的中间过渡相,它们的尺寸很小并与基体保持共格关系,位错通过它们时只能切过或者是刚刚可以绕过,这时可获得最高强度。随着时效时间的增长或温度的升高,第二相粗化质点间距增加(图 11-5),强度迅速降低。从静强度看,最佳的强化效果在质点间距小于 100nm 时。Al-Cu 合金淬火时效时,析出相的演变过程及质点间距的变化如图 11-5 所示。当析出相  $\theta'$  的质点间距达  $1\mu m$  时,照奥罗万公式计算位错绕过

时所需克服的阻力  $\tau = \frac{Gb}{L}$  已很小, 所以过度时效的铝合金强度已降低很多。

## 2. 钛合金

钛合金自 1952 年开始应用于航空发动机的压缩机叶片及轮盘。到 1958 年波音 707 投入使用时只含 80kg 的钛合金, 但 10 年之后, 当使用波音 747 时, 钛合金的用量已达 3850kg 了。钛合金的生产正以每年 7% 的增长率递增, 它主要应用于航空和化工两大部门。要了解钛合金的基本特性, 以下几个方面是值得注意的:

### (1) 纯钛在室温下为密排六方结构

如第八章所述, HCP 结构滑移系少通常是较脆的, 但纯钛在室温下可进行冷轧, 其厚度减缩率可超过 90% 而不出现明显裂纹。钛塑性较好与两个因素有关, 一是其轴比小  $c/a = 1.587$ , 因此钛的主要滑移面不是 (0001), 因基面的面间距不是最大的, 这样, 滑移阻力就不是最小的。

钛的主要滑移面是  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面和  $\{10\bar{1}1\}$  棱锥面, (0001) 基面也参与变形, 因此, 它与 Zn、Mg、Ca 相比有效的滑移系统增多了。另一个因素是钛中孪晶变形也占了相当大的比例, 它要比 Zn、Mg、Ca 中的孪晶对变形的贡献大得多。

(2) 与体心立方金属相比, 纯钛没有冷脆现象。倘若钛及其合金精细地去除杂质 (主要是氧), 在极低温度下仍具有较好的塑性。可用作液氢燃料 ( $-253^\circ\text{C}$ ) 的容器, 它在宇航工业中已成为标准型的压力容器材料, 因为它的比强度几乎是铝合金和不锈钢的两倍。

(3) 有较高的高温强度。钛合金的工作温度已可达  $550^\circ\text{C}$ , 而铝合金只能使用在  $200^\circ\text{C}$  以下。

(4) 钛很易与氧生成稳定的氧化薄膜。在很多的介质中比铝合金、不锈钢和铜合金有更高的腐蚀抗力。

(5) 纯钛有同素异构转变。在  $883^\circ\text{C}$  以上为体心立方, 称  $\beta$  结构, 在  $883^\circ\text{C}$  以下为密排六方, 称  $\alpha$  结构, 在钛中加入合金元素, 有的起稳定  $\alpha$  相作用, 有的起稳定  $\beta$  相作用。最常用的钛合金 Ti-6Al-4V 是  $\alpha + \beta$  两相结构, 淬火后有马氏体转变 (称  $\alpha'$  马氏体)。但淬火后的强化远不如钢中马氏体。许多合金都可有马氏体转变, 唯独钢中马氏体获得了最大的强化效果。(请思考为什么铁-碳合金马氏体可获得很显著的强化效果。)

## 四、铸铁

铸铁的使用量仅次于钢, 在发达的资本主义国家, 铸铁与钢的比例约为 0.3~0.4:1。我国的机械制造业中, 铸铁与钢的比值为 0.46:1。在有些行业铸铁的使用量超过钢, 如机床厂铸铁用量占 80%, 柴油机厂铸铁的用量占 60%~70%。在国外早在 30 年代就使用了孕育铸铁曲轴, 50 年代初进而应用了球墨铸铁, 70 年代初用球铁代替中碳钢制造连杆, 80 年代初用奥氏体-贝氏体球墨铸铁代替了传统的合金渗碳钢生产汽车后桥齿轮。国内也有些厂家的变速箱齿轮用铸铁制造。

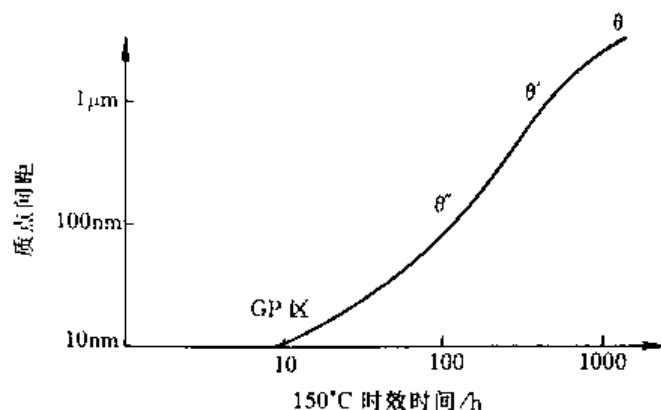


图 11-5 Al-Cu 合金淬火时效的质点间距  
随时效时间的变化

铸铁可简单看成 Fe-Si-C 三元合金。铸铁的结晶过程可以按 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图进行, 也可按 Fe-C 相图进行, 或者是高温时照 Fe-C 相图, 低温时照 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图。当完全按照 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图进行结晶时就得到白口铸铁。当石墨以独立的相组成物存在时则为灰铸铁或球墨铸铁。铸铁中的碳可以渗碳体的形式也可以石墨的形式存在, 这取决于热力学和动力学两方面的因素。从热力学上看石墨是更稳定的相, 从动力学上看形成渗碳体更容易。我们可以通过调整化学成分和冷却速度来得到具有不同组织的铸铁。

从力学性能看, 铸铁的硬度和抗压强度取决于基体组织, 和钢差不多, 而铸铁的抗拉强度和塑性韧性则主要取决于石墨的形状数量及分布。当铸铁中的石墨呈粗片状时, 在片的尖端造成严重的应力集中, 使铸铁的抗拉强度很低, 塑性  $\delta$  只有 0.5%。所以, 铸铁的发展始终着眼于首先改变石墨的形状数量及分布, 以提高其力学性能。

为了改善普通灰铸铁的强度与塑性, 最初是从减少铸铁的碳含量并加入少量的硅铁粉做变质剂(孕育剂), 使获得细小的片状石墨以及基体为珠光体组织。平均来说, 可使灰铸铁的抗拉强度由 150MPa 提高到 300MPa, 且能在较宽的铸件截面尺寸内获得均匀一致的组织与性能。经过孕育或变质处理的铸铁叫孕育铸铁。

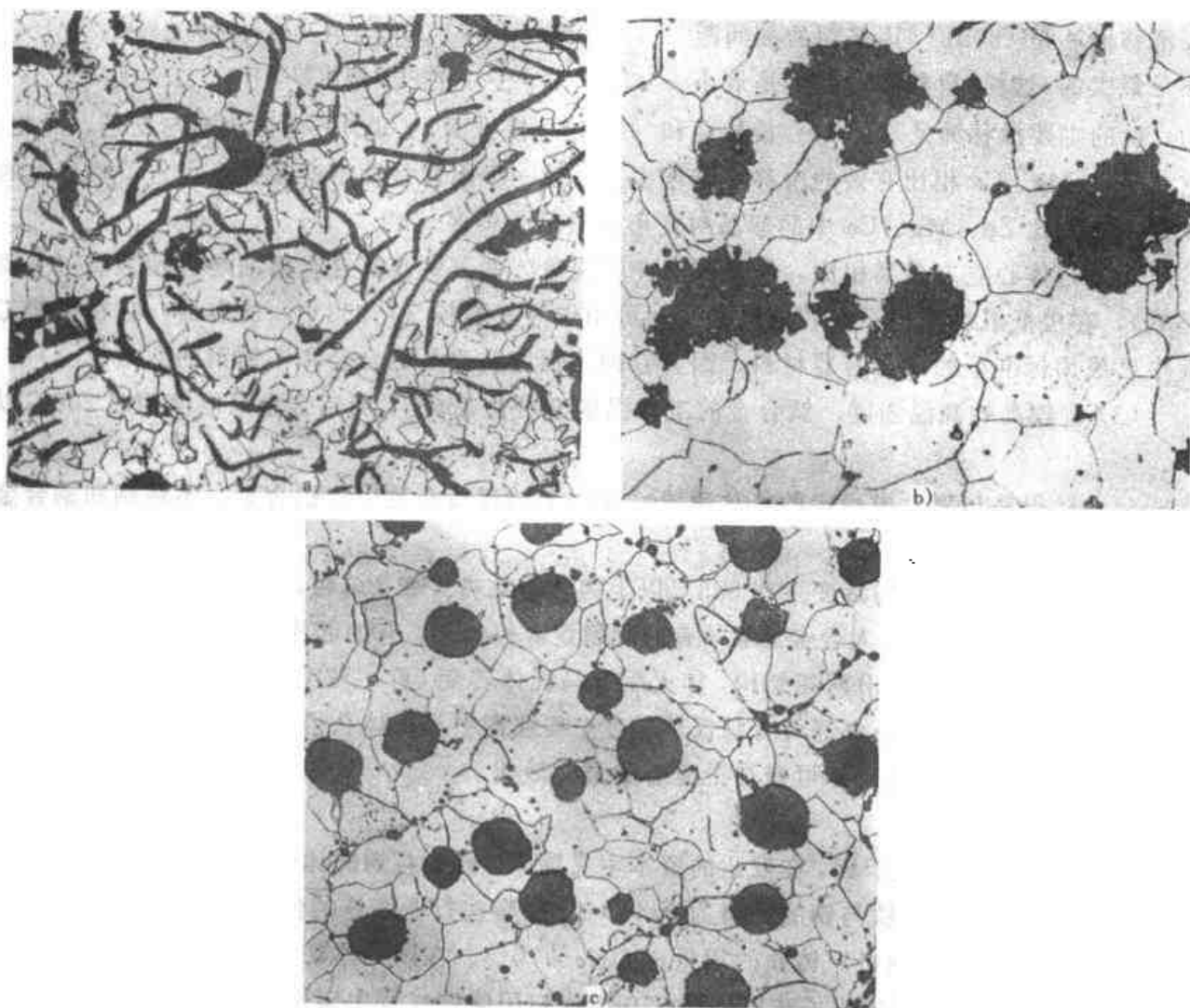


图 11-6 铸铁组织

a) 普通灰铸铁 b) 可锻铸铁 c) 球墨铸铁

孕育铸铁虽然提高了强度，但塑性韧性仍然很低，而且在汽车、农业机械上常遇到一些截面薄形状复杂，在工作中又要承受冲击振动的零件，这些零件只适宜用铸造法生产，如用铸钢，其铸造性能差价格又贵，于是人们用调整成分和控制冷速的办法，第一步先得到白口铸铁，然后进行石墨化退火处理，使渗碳体分解形成团絮状石墨，使塑性有很大的提高，这种铸铁称为可锻铸铁。这是习惯上的叫法，并非这种铸铁真正可以锻造。

可锻铸铁对原材料的成分要求严格，需要较多的废钢、生产周期长，要制作尺寸大的铸铁件也有困难。所以，在铸铁生产技术上最大的飞跃是用一般生产灰铸铁的方法，使在铸态下就直接获得球状石墨，工艺既简单又可得到最佳的力学性能。在大致普通的灰铸铁成分范围，但要求低的硫磷含量，在铁液中加入一定的球化剂（促使石墨形成球状）和墨化剂（促使形成石墨晶核），便可得到球墨铸铁。在石墨形成球状之后，我们还可以用热处理改变基体，使性能进一步改善，现今生产的球铁水平，已可使抗拉强度达到 900MPa，伸长率为 2% 左右。铸铁组织见图 11-6。

## 第二节 高分子材料

### 一、高分子材料的强度与韧性

第一章里我们曾谈到材料的结构包含着四个层次：原子结构、结合键、原子的排列形式和组织。高分子材料的结构最能充分体现材料结构的涵义。高分子材料的结构首先是指分子链的结构，这包括主干链上的原子键合如 C-C 键、C-O 键、Si-O 键以及苯环结构等和侧基上不同的原子团如 H、Cl、CH<sub>3</sub> 等；在主干链上是共价结合外，线型大分子链之间是范德瓦耳键，还可能有氢键，以及不同程度的交联，造成了热塑性、热固性和橡胶不同类型的材料。其次，是指分子链的构象，它表示分子链段的柔顺程度，在宏观上表现为材料是否容易变形以及变形强化的能力。再者，高分子材料可以是无定形的如热固性塑料和橡胶，也可以是部分结晶型的，如聚乙烯、聚酰胺（尼龙）等，高分子材料可以通过不同单体的聚合形成单相或两相“合金”，这叫做共聚或者共混<sup>①</sup>，不同的共聚或共混就形成了所谓不同的组织。

和金属与陶瓷相比，高分子材料的强度和弹性模量很低。可是，从其结合键的特性来看，似乎不大容易理解其断裂机制。因为在主干链上是强的共价键，虽然链状分子之间是弱的范德瓦耳键及氢键，在外力作用下，二次键容易破坏，因而产生分子链之间的滑动，也可能改变了链的构象，造成了材料的屈服与变形，但是，要使主干链上的键合破坏，应是需要很大力的。比如使一个碳-碳键断裂所需的力为  $3 \sim 4 \cdot 10^{-11} \text{N}$ ，单位面积 ( $1 \text{cm}^2$ ) 上可能有的分子链数目为  $\sim 5 \times 10^{11}$ ，粗略估计聚合物的理论强度为 15~20GPa。可是，聚乙烯的实际强度一般只有 0.03GPa，而理论强度估计为 19GPa，也就是实说，其实际强度要比理论强度低两个数量级。现在，人们发现，要使聚合物达到最高强度，大分子链应该平行伸展并紧密排列起来。事实上，已经从许多聚合物中制备出高强度高模量的纤维，它们具有这种结构特征。比如尼龙丝的拉拔，可通过定向排列造成显著的强化（见第三章第四节）。欲使聚合物强度进一步提高，使其接近理论强度，生产上已树立了两个典型情况。一种是刚性的，不溶、不熔的石墨纤维，它可以达到很高的取向程度和分子有序，具有很高的弹性模量，在航空航天部门中用

① 在分子物理或化学中，把不同单体聚合形成单相的“合金”叫共聚，把形成两相的“合金”叫共混。

作复合材料（见第四节）。另一种则是柔性的低熔点和可溶的聚乙烯。聚乙烯分子的截面小，是达到高强度的一个理想分子。但聚乙烯结晶时容易形成折叠链形态，即使将聚合物分子排列得完全单轴取向，充分拉伸后，在微晶表面仍有显著的链折叠，这将大大降低纤维强度。尽管如此，像聚乙烯、尼龙、涤纶等柔性高分子是有可能整齐排列起来的，例如，聚乙烯的凝胶纺丝技术取得了重大突破。凝胶纺丝选用起高相对分子质量（相对分子质量在百万以上）的聚合物，在稀溶液中纺丝，尽量降低分子链的缠结，然后将纺制的凝胶纤维拉伸至近理论强度，强度已达到  $2\sim 6\text{GPa}$ ，比普通聚乙烯的强度提高约 200 倍。但是这类高强度纤维的耐热性并不高，蠕变抗力还是很低的。

塑料的耐热性能差，通用的热塑性塑料其连续的使用温度在  $100^\circ\text{C}$  以下，工程塑料的使用温度多数在  $100\sim 150^\circ\text{C}$  之间。要想显著地提高塑料的耐热性能，还必须从根本改变分子链的结构入手。例如，人们首先把芳香环直接引入到主链上，合成了聚苯使分子链的刚性大大提高，常用的代表是聚砜（ $150^\circ\text{C}$ ），聚醚砜（ $180^\circ\text{C}$ ）。继而，人们又合成带芳杂环的聚合物，使分子链的刚性进一步提高，聚酰亚胺（PI）是最突出的一个例子。它不溶于溶剂，耐热性和抗氧化性都很好，连续工作温度可达  $260^\circ\text{C}$ 。与此相平行的，人们将主干链上的 C-C 键（键能为  $3.5\times 10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）改为 Si-O 键（键能为  $4.5\times 10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ），不仅键能高而且柔性大、弹性好，这就产生了有机硅的聚合物，其使用温度范围在  $-80^\circ\sim 250^\circ\text{C}$  之间。与此相类似的是采用含氟的有机物，F-C 键的键能也高，且氟原子体积小，使大分子链间排列紧密，分子间的作用力增强。

很多聚合物的韧性都是低的。在热塑性塑料中，随着强度的依次提高，如聚乙烯到聚丙烯、聚氯乙烯，聚苯乙烯，其韧性也相应地越来越低。在热固性塑料中，由于强烈地交联形成网络结构，虽然强度弹性模量较高，但是塑性韧性降低得更剧烈。因此使塑料增韧是使聚合物高性能化的一个重要方面。改进聚合物韧性的一个最成功的方法就是橡胶增韧。即将少量橡胶（ $5\%\sim 20\%$ ）分散在硬质的塑料基体中，使材料得到高的断裂伸长率和冲击韧性。在第三章第四节中我们已经知道了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）的优异性能。其实，橡胶增韧的方法在塑料改性中带有相当的普遍意义。用橡胶使聚苯乙烯，聚丙烯和聚氯乙烯以及热固性的环氧树脂等，都可获得有效地增韧。事实上，早在 ABS 出现之前已有橡胶增韧的称为高冲击性能的聚苯乙烯（简称 HIPS）。实现橡胶增韧要求橡胶的玻璃化温度尽可能地低，橡胶冷到玻璃化温度以下就急剧变脆了。图 11-7 表示 HIPS 和 PS 缺口冲击韧度的对比。可以看出，这种增韧只能保持到不是太低的温度，另外要求橡胶以细微的粒子分布在塑料的基体中，形成两相结构。关于橡胶增韧的机理，有的认为是使橡胶张开撕裂需要消耗大量的能量，也有认为是橡胶粒子阻碍了银纹的增长，使银纹不易扩展为裂纹。在 HIPS 中橡胶粒子直径在  $2\sim 10\mu\text{m}$  之间，粒子尺寸过小，不能增加韧性。按照橡胶增韧的思路，近年来人们又提出用耐热的热塑性工程塑料如聚醚砜和聚醚亚胺等使环氧树脂增韧，

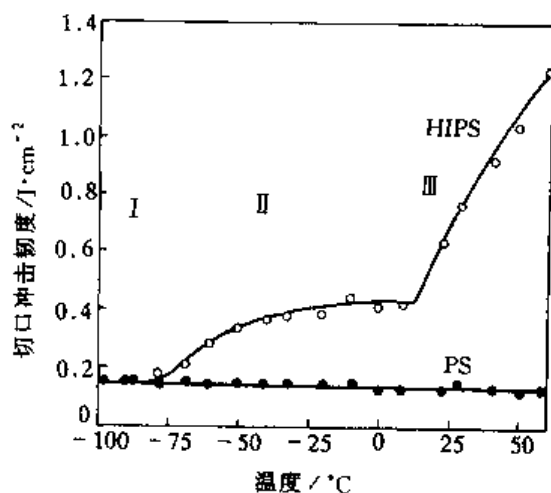


图 11-7 HIPS 的冲击韧度与温度的关系

这些增韧剂加到环氧树脂中, 同样能形成颗粒第二相, 并且不影响环氧树脂的模量与耐热性。

## 二、工程塑料与橡胶

### 1. 工程塑料

据统计, 日本 1990 年生产了 1265 万 t 塑料, 其中热固性塑料为 205 万 t, 热塑性塑料为 1060 万 t。在热塑性塑料的生产中, 当然通用塑料占很大比重, 聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯并称为四大通用塑料, 它和我们的日常生活用品有着密切的关系。但是, 塑料真正能在工程上用作结构零件的数量并不多, 一般把工作应力大于 50MPa, 连续工作温度能超过 100℃ 以上的塑料称为工程塑料。

通常把聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚和热塑性聚酯称为五大工程塑料。尼龙在产量及品种上均居工程塑料之首, 尼龙的高强度和耐磨性是其力学性能的主要特点。但易吸收水分因此降低强度并影响尺寸稳定性, 尼龙的这一特性在热塑性塑料中, 大概是唯一的例外, 新品种的尼龙已克服了这一缺点。聚碳酸酯是工程塑料中韧性最好的, 而且可见光的透过率达 90%, 连续使用温度可达 135~145℃, 它正取代玻璃和有机玻璃作飞机挡风夹层和天窗盖, 美波音 747 客机每架飞机的用量就近 2t。聚甲醛的弹性模量最高, 并有高的硬度, 低的摩擦系数和良好的耐疲劳性能, 是塑料中力学性能最接近金属的品种之一, 适用于制造精密小齿轮和轴承轴套。聚苯醚的硬度比前三种工程塑料都高, 它的热膨胀系数在塑料中是最小的, 接近于金属。而且蠕变量很小, 是耐热的工程塑料。

在原先传统的工程塑料基础上, 又发展出许多聚合物合金, 这都是经过共聚或共混后改性产生的。如 ABS 现用量很大, 它在美国汽车工业应用占首位并用于管材, 而在日本则主要用于家用电器, 如电风扇、洗衣机、纺织机械等。1976 年美国杜邦公司研制出新型的叫做超韧尼龙, 其冲击韧性超过了工程塑料中韧性最好的聚碳酸酯, 并保持了尼龙的耐化学性、耐磨性和尺寸稳定性。

在新型的工程塑料中, 还有一些满足特殊物理化学性能要求的, 它是金属和陶瓷材料无法取代的。如 B-2 隐形轰炸机要逃避雷达的跟踪, 就采用了聚酰亚胺和其他高性能的合成树脂为基材, 芳香族聚酰胺纤维及碳纤维增强的复合材料以及高分子涂料等, 这些材料对雷达波和红外线吸收, 从而使雷达无法探测。再如宇宙飞船在返回大气层时表面温度可达 5000℃, 必须采用足够厚度的多层隔热高分子材料, 高温使外层起火燃烧, 但燃烧只能一层层地慢慢进行, 由于材料的隔热性能良好, 最后只要剩余的未燃部分保留一定厚度, 宇宙飞船就可安全着陆。

### 2. 橡胶

要实现橡胶弹性, 在分子链结构上通常要具备以下条件: ①分子链是一些内旋转比较容易的、柔性大的分子; ②分子间的作用力较弱; ③要不易结晶或结晶度很小; ④要求适当的交联; ⑤要有高相对分子质量, 显示宽的高弹性温度范围  $T_g \sim T_i$ 。  $T_g$  为玻璃化温度  $T_i$  为出现粘流温度。第一第二个条件是保证高分子容易变形; 第三、四个条件是要保证只发生弹性变形不出现永久变形; 第五个条件则是保证橡胶有足够宽的使用温度范围。

橡胶容易在日光曝晒, 特别是在紫外线的照射下失去弹性。这主要是大分子链在辐射线作用下破坏了碳键的共价结合, 使长的大分子链断成一些短的小分子链, 这种作用叫降解。因此, 在橡胶生产中除了加约  $w_4\%$  产生交联外, 还加入大量的炭黑(约为生胶重量的 1/3), 炭



黑作为光屏蔽剂,使光降解只发生在轮胎表面,而内部仍能保持很好的弹性。另外,炭黑也使轮胎的强度与耐磨性提高了。橡胶还要考虑空气中的氧化作用,特别是在辐射线下产生臭氧,使氧更具有活性。氧和硫一样都能使碳双键破坏产生交联,氧使交联过度,橡胶就渐渐失去弹性。因此,橡胶中还需加入抗氧化剂。

橡胶有通用橡胶和特种橡胶两大类。通用橡胶中有丁苯橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等。丁苯橡胶是丁二烯与聚苯乙烯的合成物,它的耐老化和耐磨性能均优于天然橡胶,异戊橡胶与天然橡胶的化学结构与物理性能相似,也称合成天然橡胶。特种橡胶有耐热、耐蚀、耐低温等特殊性能,如氟、硅橡胶等。

### 第三节 工程结构陶瓷材料

工程中应用的陶瓷材料种类很多范围很广,像玻璃水泥、混凝土、磨料、瓷器砖石、高温耐火材料以及电介质的绝缘材料、非金属的磁性材料等。近十几年来,特别是一些陶瓷材料用来制作柴油发动机及燃气轮机上的一些结构零件和刀具,代替了金属材料,更是令人瞩目。这些材料就其化学组成来说,是金属(或类金属)和非金属之间形成的化合物,这些化合物之间的结合是离子键或共价键。例如, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主要是离子键结合的化合物, $\text{SiC}$ 是共价键结合的化合物。这些化合物有些呈结晶态如 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等,有的则呈非晶态如玻璃,但是玻璃中也可加入适当的形核催化剂以及一定的热处理,使之变为主要由晶体组成的微晶玻璃或玻璃陶瓷。

由于陶瓷材料的原子结合是离子键或共价键,即使是晶体陶瓷,它也和金属晶体有很大的不同。首先是晶体结构较复杂,原子排列不紧密,配位数较低,其次是硬度高难以变形(对于玻璃,当加热到 $T_g$ 以上的一定温度,由于粘度急剧降低,可以加工成各种形状。)。另外,由于不像金属有大量的自由电子,它们一般是不导电的绝缘体,是透明的,化学稳定性很高。但是,正因为陶瓷是金属(或类金属)和非金属之间的化合物,化合物的结构与性能多变,所以有半导体陶瓷,不透明的陶瓷等。

晶体陶瓷按结构可分为离子晶体型和共价晶体型两大类。从实际应用的工程陶瓷来看,对离子晶体型的主要要熟悉 $\text{NaCl}$ 型( $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ )、 $\text{CaF}_2$ 型( $\text{ZrO}_2$ )和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 这三种类型的结构,而对共价结合的晶体,要熟悉金刚石, $\text{SiC}$ 和高温 $\text{SiO}_2$ 的结构。这些晶体结构的基本特点,我们在第二章里已学习过了。

现在我们来讨论晶体陶瓷的结构与其力学性能的关系。

晶体陶瓷是最硬的固体材料,像刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、碳化硅( $\text{SiC}$ )甚至金刚石( $\text{C}$ )都被用作磨料,它们可作切削工具,砂轮等,几乎可加工一切物品甚至玻璃,尽管玻璃自身也是很硬的。为了比较,表11-5列出纯金属、合金和陶瓷的硬度。硬度一律经过归一化处理,以 $H/E$ 表示。硬度和材料的屈服强度大致有以下关系 $H \approx 3\sigma_s$ 。在第一栏中列出的纯金属,其硬度和屈服强度都是很低的,平均水平 $H/E$ 为 $1 \times 10^{-3}$ ;在第二栏中,纯金属经过合金化与热处理后,其硬度与强度有相当大的提高, $H/E$ 的平均水平提高了一个数量级,即 $1 \times 10^{-2}$ ;但第三栏中给出的即使是未合金化的陶瓷,其硬度也远比金属合金高得多。从根本上说,这是由结合键的本性决定的。在共价键和离子键结合的晶体中,位错运动要克服很大的点阵摩擦阻力,也就是有很高的派-纳力,因为电子只是局部地而且是有方向地集中在很小区域,位

错通过时要破坏共价键，而共价键的结合强度是很高的。但金属键中大量自由电子所产生的键合并非是局部性的，位错的运动对电子-金属离子的结合影响不大，所以位错在金属中运动的派-纳力都很小（当然，位错在非密积排列的平面上运动，派-纳力要大些，这对金属和各种晶体陶瓷都是相似的，但结合键本身产生的对派-纳力的影响始终是第一位的），这就导致了金属的固有特性是软的，而晶体陶瓷的固有特性是硬的。晶体陶瓷的屈服强度约  $E/30$ ，而金属（纯金属）的屈服强度只有  $E/10^3$  左右。就是说，晶体陶瓷的屈服强度大约为 5GPa，这一数值很高且因为陶瓷的抗拉强度（断裂强度）很低，所以一般只能用金刚石压入表面，测量其硬度来估计。

表 11-5 纯金属、合金和陶瓷的归一化硬度

纯金属	$H/E$	合金	$H/E$	陶瓷	$H/E$
铜	$1.2 \times 10^{-3}$	黄铜	$9 \times 10^{-3}$	金刚石	$1.5 \times 10^{-1}$
铝	$1.5 \times 10^{-3}$	Al-Mg 合金	$1.5 \times 10^{-2}$	氧化铝	$4 \times 10^{-2}$
镍	$9 \times 10^{-4}$	不锈钢	$6 \times 10^{-3}$	氧化锆	$6 \times 10^{-2}$
铁	$9 \times 10^{-4}$	低合金钢	$1.5 \times 10^{-2}$	碳化硅	$6 \times 10^{-2}$
平均	$1 \times 10^{-3}$	平均	$1 \times 10^{-2}$	平均	$8 \times 10^{-2}$

金属材料一般情况下（如不考虑腐蚀缺口等因素）其屈服强度都低于断裂强度，而陶瓷材料却相反，其断裂强度远低于其屈服强度。这是因为陶瓷材料内部总含有裂纹，并且对裂纹很敏感，一个很小的裂纹尺寸就可使其断裂强度降低很多，就很易脆断。衡量材料脆断倾向的性能是断裂韧性  $K_{Ic}$ （见第八章）。断裂韧性是含有一定裂纹尺寸时材料断裂强度的度量，也是在给定应力下材料抵抗裂纹扩展而不断裂的能力。与塑性较好的金属相比，陶瓷的断裂韧性大约只有金属的  $1/15$ 。陶瓷材料制作时内部已含有裂纹，生产陶瓷的方法主要是将粉末压制烧结成一定形状，在烧结过程中总会残留一定数量的气孔，见图 11-8。冷却或热循环时引起的热应力也能产生小裂纹，甚至在制备后的陶瓷也可在潮湿大气或水中因腐蚀作用或在磨损中产生表面裂纹。

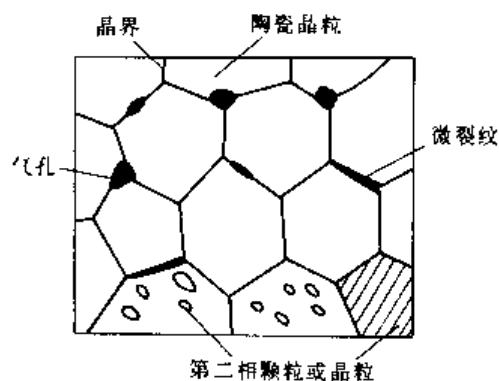


图 11-8 工程陶瓷组织示意图

设计中结构陶瓷的强度决定于其低的断裂韧性值和它含的裂纹尺寸，假如试件中最长的裂纹尺寸为  $2a_m$ ，则其抗拉强度  $\sigma_{Ts}$

$$\sigma_{Ts} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a_m}}$$

一些工程陶瓷的抗拉强度约为钢的一半，在 200MPa 左右， $K_{Ic}$  值一般为  $2\text{MPa} \sqrt{\text{m}}$ 。这样，工程陶瓷中所容许的最长裂纹长度为  $60\mu\text{m}$ ，这和原来粉末颗粒尺寸是同一数量级，而粉末烧结时残存的空隙大小也大致和一裂纹长度相当。所以，是陶瓷材料中的裂纹长度（确切地说，是存在的最大裂纹长度）决定了它的抗拉强度或断裂强度。像陶土、砖石这些材料的抗拉强度更低，只 20MPa 左右，这说明它们内部含有的最大裂纹尺寸约几个毫米；而水泥和混凝土的强度就更低，只 2MPa 左右，它们内部中的既存裂纹已达厘米级了。

陶瓷的低断裂韧性是其固有性能,断裂韧性的大小和裂纹尖端的塑性变形区域大小有关,塑性区愈大裂纹扩展所消耗的功愈大,断裂韧性就高。而塑性区的大小又取决于材料的屈服强度,如上所述,陶瓷材料的屈服强度是很高的,即使是在裂纹尖端附近也是很难塑性变形的,因此塑性区很小,裂纹扩展几乎不消耗塑性变形功这样,必然造成陶瓷低的断裂韧性。

提高了陶瓷的断裂韧性,也就提高了陶瓷的抗拉强度或断裂强度。为了提高陶瓷的断裂韧性,工程上有两种主要方法:相变增韧和纤维增韧。后一种方法我们在复合材料中再介绍。

工程中常采用使  $\text{ZrO}_2$  部分稳定的陶瓷材料使之相变增韧,加入的稳定剂可以是  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等。现在我们来讨论相变增韧的原理。 $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$  状态图如图 11-9 所示。纯  $\text{ZrO}_2$  在  $1000^\circ\text{C}$  左右可由正方结构变成单斜结构,有较大的体积膨胀,是一种类似钢铁材料中的马氏体相变,所不同的是,钢中马氏体是非平衡相,而单斜  $\text{ZrO}_2$  是平衡相。如加入足够数量(如 20% 摩尔分数)的  $\text{CaO}$ ,可使  $\text{ZrO}_2$  完全稳定化,得到单一的立方相,从高温到室温没有任何转变。这种完全稳定的  $\text{ZrO}_2$  没有实用价值。但如果  $\text{CaO}$  的数量控制严格,使其加热到高温处于立方相和正方相的两相区,而且利用立方相  $\text{ZrO}_2$  有溶解度变化,比如给定成分中的  $\text{CaO}$  为 12%~15% (摩尔分数)在加热到  $1600\sim 1700^\circ\text{C}$  时可能为单一立方相(所举的成分-温度范围不一定准确,只是为了理解增韧原理作出的设定),然后快速冷至如  $1400^\circ\text{C}$ ,在这一温度下保温时效,析出细小颗粒的正方相。按照状态图室温下,应该没有正方相,而是单斜相,但如果控制高温析出的正方相尺寸,其尺寸愈小发生单斜相马氏体的转变点就越低。将高温正方相保持到室温,是实现相变增韧的必要条件。这样,我们期望得到的组织如图 11-10 所示。在不受外力作用时,其组织为正方相  $\text{ZrO}_2$  颗粒分布在立方相  $\text{ZrO}_2$  的基体上。在外力作用下,裂纹尖端的应力

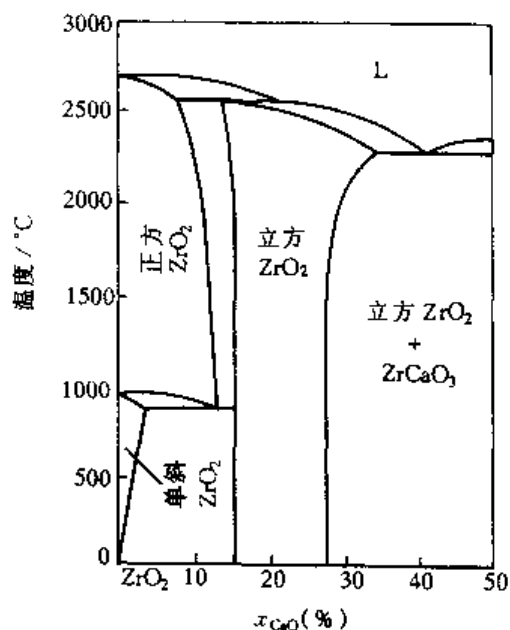


图 11-9  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$  相图

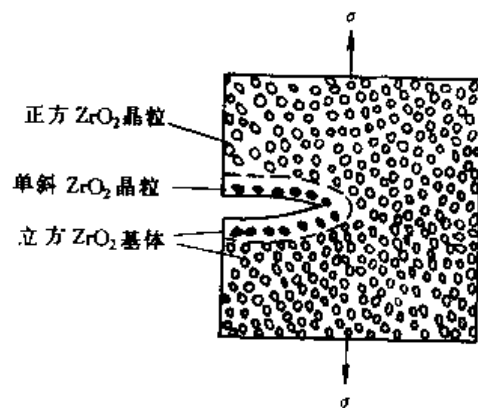


图 11-10 用  $\text{ZrO}_2$  相变增韧示意图

集和三向拉应力,会使裂纹尖端的正方相变为单斜相。这种转变叫做应力诱发马氏体。发生这种转变时,一方面由于裂纹尖端储存的弹性能转化为马氏体相变时所消耗的功,使裂纹尖端的应力集中松弛下来,从而使裂纹停止扩展或扩展缓慢,另一方面,正方相转变为单斜相时将发生体积膨胀,使周围的基体受到压缩,这也会促使裂纹闭合或缓慢扩展,这两方面的因素都会使陶瓷的断裂韧性增加。部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的韧性可达  $9\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ ,这个数值已很接近铸铁和淬火高碳钢了。

## 第四节 复合材料

在工程上复合材料常比高分子和陶瓷材料应用得更多更广，因为它把两种材料结合在一起，发挥了各自的长处，又在一定程度上克服了它们固有的弱点。例如，玻璃或碳纤维有高强度弹性模量和高强度，而塑料有好的塑性容易加工成型，把这两者结合起来，就产生了玻璃钢或碳纤维增强的复合材料，陶瓷材料（碳化物或氧化物）硬度高，耐磨性能好，可是不易加工成型，将它们用金属粘合（通过烧结）起来，即形成硬质合金，这是金属和陶瓷的复合。

按材料的形状，复合材料可分成三类：颗粒状、纤维状和层片状。例如混凝土可算作颗粒状的复合材料，它是水泥和砂石的混合物；胶合板即为层片状的复合材料。纤维复合材料又常把基体分为塑料基体、金属基体和陶瓷基体三种类型。颗粒状复合材料的性能是各向同性的；纤维状复合材料可以是各向同性的也可以是各向异性的，这取决于纤维的长短与分布；而层片状复合材料总是各向异性的。

本节重点介绍纤维状复合材料。

### 一、纤维增强作用

将强的刚硬的纤维和塑性较好的基体复合在一起，可使材料具有很好的力学性能，如高的强度、刚度、（特别是比强度比刚度）、疲劳抗力等。在纤维增强的复合材料中，纤维承受了绝大部分外载荷，而基体只是将外力传递给纤维，并保持一定的塑性和韧性。就纤维的长度而言，可以有连续的长纤维和不连续的短纤维两种，而不连续的短纤维又可能是定向排列的或者是任意排列的，这三种纤维排列的示意图见图 11-11，它们对力学性能的影响也是不一样的。这里我们只以连续长纤维为代表，讨论纤维增强的作用。

有两种简单情况。第一种是载荷平行于纤维。

如纤维与基体间结合得很牢固，纤维与基体的伸长量必相等，即  $\epsilon_f = \epsilon_m = \epsilon_c$ ，这是等应变情形。（ $\epsilon$  的下脚标  $f$  表示纤维， $m$  表示基体， $c$  表示整个复合材料，下面  $\sigma_f$ 、 $E_f$ 、 $\sigma_m$ 、 $E_m$  等均是类似。）而纤维与基体各自承受的应力为  $\sigma_f = E_f \epsilon_f = E_f \epsilon_c$ ， $\sigma_m = E_m \epsilon_m = E_m \epsilon_c$ ，因为  $E_f \gg E_m$ ，比如玻璃纤维的弹性模量是环氧或聚酯的 10 倍，可知纤维中的应力总是远大于基体中的应力。

复合材料受外力  $P$ ，分别由纤维和基体承担， $F_c = F_f + F_m$ ， $\sigma_c A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m$ ，或写为

$$\sigma_c = \sigma_f \frac{A_f}{A_c} + \sigma_m \frac{A_m}{A_c}$$

因为  $A_c = A_f + A_m$ ，均匀截面中面积比等于体积比

所以

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (11-3)$$

即

$$E_c \epsilon_c = E_f \epsilon_f V_f + E_m \epsilon_m V_m$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (11-4)$$

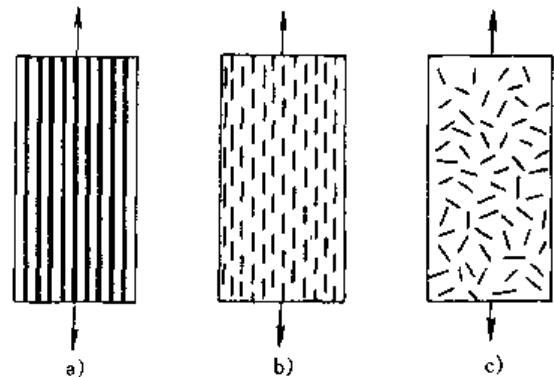


图 11-11 三种纤维增强的复合材料

a) 连续单向纤维 b) 定向排列的不连续纤维 c) 任意位向的不连续纤维

由公式 (11-3) (11-4) 可知, 当载荷平行于纤维时, 其强度与弹性模量是服从混合定则的。

由纤维承担载荷的分量

$$\frac{F_f}{F_c} = \frac{\sigma_f V_f}{\sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f)} = \frac{E_f V_f}{E_f V_f + E_m (1 - V_f)} \quad (11-5)$$

可知纤维所承担的载荷大小取决于两个因素:  $E_f/E_m$  和纤维体积分数  $V_f$ , 这种关系表示于图 11-12 中。对塑料基的复合材料, 通常  $E_f/E_m > 10$ , 这样, 即使纤维体积分数为 20%, 由纤维承担的载荷也达 70% 以上。虽然纤维承担的总载荷随其体积分数增加, 但圆柱形纤维理论上排列的体积分数只能到 90% 左右, 实际上只能达到 80%, 超过此极限, 基体就不再能浸润纤维。因此, 用混合定则估计复合材料的强度与弹性模量总是比实际测定值高, 要打 20% 的折扣, 才符合纤维在高体积分数的情况。

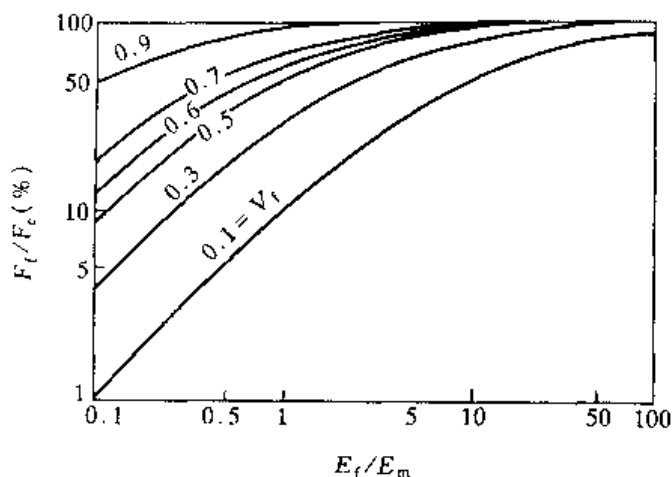


图 11-12 载荷平行于纤维时纤维承担的载荷  
取决于  $E_f/E_m$  和  $V_f$

还应看到, 只有纤维体积分数超过一临界值时, 才能实现纤维增强, 这时复合材料的抗拉强度大于基体的抗拉强度。因为  $\sigma_c^{TS} = \sigma_f^{TS} V_f + \sigma_m (1 - V_f)$ , 当纤维断裂时基体的应力为  $\sigma_m$ , 当  $\sigma_c^{TS} = \sigma_m^{TS}$  时,  $V_f = V_c$ , 由此, 临界体积分数为

$$V_c = \frac{\sigma_m^{TS} - \sigma_m}{\sigma_f^{TS} - \sigma_m}$$

复合材料的抗拉强度随纤维体积分数的变化, 如图 11-13 所示, 在环氧树脂基体中用玻璃纤维、碳纤维或硼纤维, 其临界体积分数为 2%~3%, 通常应用的纤维体积都远大于此数值。

当载荷垂直于纤维时, 在这种情况下, 应变不再相等, 复合材料的总应变等于纤维与基体各自产生的应变之和。而纤维与基体中的应力是相等的, 所以, 这是等应力情况。

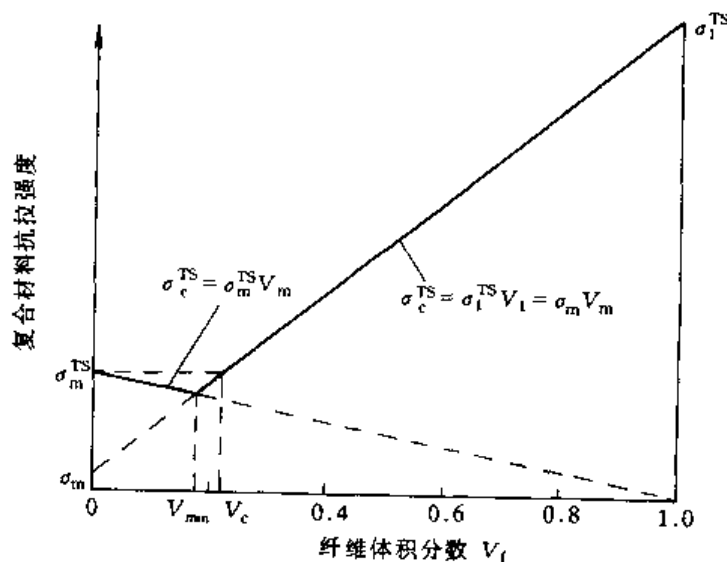


图 11-13 材料抗拉强度与纤维体积分数的关系

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f$$

$$\frac{\sigma_c}{E_c} = \frac{\sigma_m}{E_m} V_m + \frac{\sigma_f}{E_f} V_f \quad (11-6)$$

因为

$$\sigma_z = \sigma_m = \sigma_f$$

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (11-7)$$

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (11-8)$$

由公式(11-8)可知,当载荷垂直于纤维时,用高弹性模量的纤维并不能有效地起到增强作用,是基体的弹性模量起主要作用,除非纤维体积分数很高,才产生较大的强化效果。图 11-14 表示 E 类玻璃纤维增强环氧树脂,载荷平行于纤维(等应变)和载荷垂直于纤维(等应力),这两种情况的弹性模量和纤维体积分数的关系。

由上面讨论的两种情况,可得出结论:对单向排列的连续纤维,其力学性能明显地有各向异性,当载荷平行于纤维时力学性能最高,而载荷垂直于纤维时力学性能最低。无论是金属基体还是塑料基体的复合材料都有此特性。

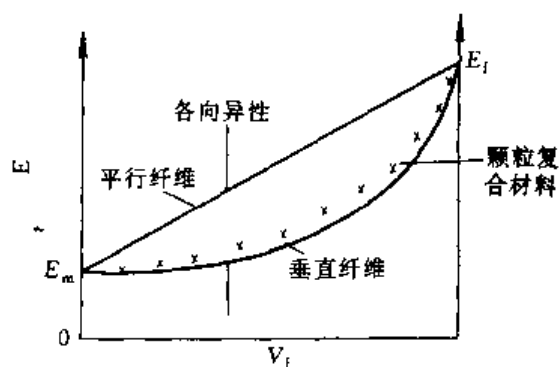


图 11-14 复合材料的弹性模量

## 二、纤维增韧概念

在树脂基或金属基复合材料中,纤维的弹性模量  $E_f$  远大于基体的弹性模量  $E_m$ , 即  $E_f/E_m$  很高, 而陶瓷基材料的  $E_f/E_m$  很低。例如, 树脂基的复合材料, 即使用弹性模量较低的玻璃纤维, 其  $E_f/E_m$  比值约为 30, 金属基的 B-Al (即用硼纤维增强 Al), 其  $E_f/E_m = 5 \sim 6$ , 而用 SiC 晶须增强  $Al_2O_3$  的陶瓷基复合材料 (SiC- $Al_2O_3$ ), 其  $E_f/E_m$  只有 2 左右, 这说明在陶瓷基复合材料中, 纤维增强的作用不是太显著了。其次, 在金属基或热塑性塑料基体的材料中, 基体的断裂应变总大于纤维。金属基材料的断裂应变  $\epsilon_f > 10\%$ , 而多数聚合物的断裂应变在  $3\% \sim 5\%$  之间, 对这两类复合材料, 通常看到纤维先发生断裂, 是纤维断裂控制着整个复合材料的断裂过程。但是, 对陶瓷基复合材料来说, 断裂却首先发生于基体, 虽然纤维本身的断裂应变也只有  $1\%$  左右。那么, 应用陶瓷基材料的主要优点在于纤维在陶瓷基材料中主要地不是起增强作用, 而是起增韧作用, 克服了单纯材料的固有脆性, 这是与树脂基和金属基材料的不同之处。

在前面介绍陶瓷材料中, 曾提到用  $ZrO_2$  部分稳定使之相变增韧的方法, 但提高陶瓷材料韧性的一个更为有效的方法, 就是纤维增韧陶瓷基的复合材料。见表 11-6。从表中可看出热压  $Si_3N_4$ -SiC 晶须和 SiC-SiC 纤维的韧性已进展到可与金属材料相比的阶段: 为什么纤维和基体两者本身都是脆性的, 变成复合材料之后会使材料的韧性有很大的改善呢? 这主要是因为裂纹在基体中扩展时, 假如纤维与基体的结合不是很强, 纤维和基体将在界面上脱开, 在裂纹达到界面时, 就改变了裂纹的传播方向, 扩展方向不是垂直于纤维, 而是沿着脱开的界面扩展, 这使裂纹传播的路程大大增加, 因而必须消耗更多的断裂功。见示意图 11-15。应该指出, 按照这种纤维增韧的机制, 必须要求纤维与基体界面的结合力不是太强。如果界面的结合很强, 裂纹将垂直纤维横贯整个截面, 这种情况下材料的韧性也不高。因此, 陶瓷基复合材料, 只要求有适中的界面强度, 而并不要求象树脂基或金属基材料那样具有高的界面结合强度, 这是控制陶瓷基材料韧性的关键。

表 11-6 纤维增强陶瓷材料

材 料	抗弯强度 MPa	断裂韧性 $K_{Ic}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	材 料	抗弯强度 MPa	断裂韧性 $K_{Ic}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	4~5	玻璃-陶瓷	200	2.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 晶须	800	8.7	玻璃-陶瓷-SiC 纤维	830	17.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC 纤维		10.5	反应烧结 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	260	2~3
SiC	300	1.0	反应烧结 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiC 晶须	900	20.0
SiC SiC 纤维	750	25.0	热压 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	470	3.7~4.5
ZrO <sub>2</sub>	200	5.0	热压 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC 晶须	800	56.0
ZrO <sub>2</sub> SiC 纤维	450	22.0			

这里要说明的是,前面是以陶瓷基复合材料为例子来说明纤维增韧的一种机制。对于以塑料或金属为基体的复合材料,也并不是只有纤维增强作用,而没有纤维增韧作用,例如,玻璃纤维或碳纤维增强的塑料能获得韧性为  $50\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ , 这比基体 ( $5\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 和纤维 ( $0.1\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 的韧性高得多。所以纤维增韧的作用也是普遍的,只是对塑料基复合材料,又是另一种增韧机制——纤维拔出机制,在本课程中不再讨论。

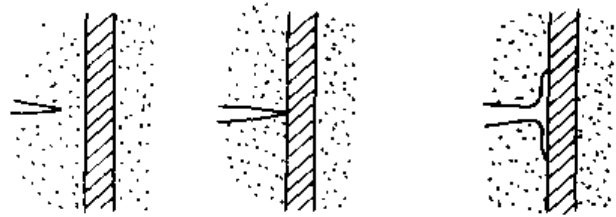


图 11-15 复合材料中裂纹停止扩展示意图

### 三、复合材料类型及应用

在纤维与基体的复合中,基体可为聚合物,金属和陶瓷三种类型。生产上以聚合物为基础的复合材料应用最广。所选用纤维主要是玻璃纤维和碳纤维。在聚合物基体中,早先主要采用热固性塑料,70年代以后逐渐发展了热塑性塑料。

玻璃纤维是开发最早应用最广的纤维增强材料,它的主要优点是成本低,抗拉强度高,高的化学稳定性和良好的绝缘性能。其缺点是和其它纤维相比(如碳纤维、硼纤维),弹性模量低,比密度较大,在制作纤维时表面容易磨损和产生裂纹,因而降低了抗拉强度和疲劳强度。比如,刚拉制的玻璃纤维,其平均抗拉强度可超过  $3.45\text{GPa}$ ,如表面摩擦损伤后强度就降低到  $1.5\sim 2\text{GPa}$ 。玻璃纤维的主要化学成分是  $\text{SiO}_2$ ,其他氧化物如  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要是改变  $\text{SiO}_2$  的网络结构及加工性能。与苏打-石灰玻璃不同,玻璃纤维中的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  含量是很低的,这样在水中的腐蚀抗力和电阻都可高些。在拉成玻璃丝后并将其集聚成束之前,要有一涂层工序,涂层的作用是防止玻璃丝之间的磨损擦伤,也使纤维与基体间的浸润性与结合更好。

碳纤维的主要优点是比密度小,高的弹性模量,低的膨胀系数及高的疲劳强度。至于它的抗拉强度并不比玻璃纤维高。它的缺点是成本高冲击抗力低和高的电导率。目前主要应用在航天技术上。

在聚合物为基的复合材料中,最先使用的是热固性塑料作为基体,并以环氧和聚酯用得最多。因为它们在固化前,原是相对分子质量和粘度均低的液体,在聚合反应前将纤维浸入液体中,能得到很好的浸润效果,而不需借助于高温高压,这给制造工艺带来很大的方便。热固性塑料的热稳定性和化学稳定性也较高。此外,其蠕变和应力松弛也低得多。到70年代,人们开始研制热塑性塑料基体的复合材料,其主要出发点还是改变热固性塑料的脆性。新近发展的热塑性塑料如聚砜有很大的断裂应变值,见图 11-16。聚砜的断裂韧性已接近高强度铝

合金。但是，热塑性塑料基体的复合材料，还是发展得较慢，由于它的高熔点和高粘性，连续纤维和基体的结合比较困难，这一基体类型还有待开发。

金属基复合材料的主要优点是工作温度可以较高，达到  $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，而聚合物基体工作温度一般在  $150\sim 200^{\circ}\text{C}$  以下，同时金属基的抗剪强度高，并且有导电、导热、耐磨损、不吸潮无气体、尺寸稳定、不老化等一系列优点，使金属基复合材料在航空航天领域里占有重要地位。图 11-17 表示硼纤维增强铝的复合材料与高强度铝合金相比，无论是室温强度还是高温强度前者都大得多。在铝基的复合材料中 B-Al 最为成熟。美国现在使用的航天飞机，整个机身桁架支柱均用硼/铝管材制造，与原设计的铝合金桁架支柱相比，减轻重量 44%。

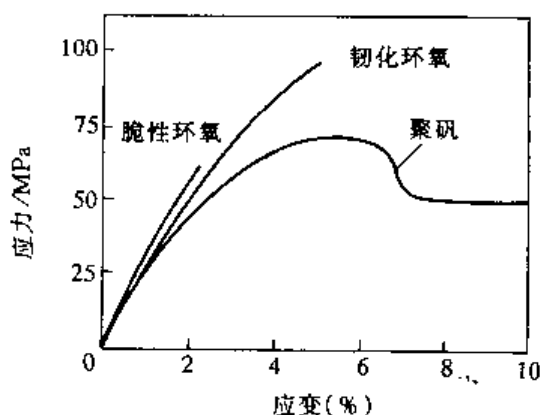


图 11-16 环氧与聚砜的塑性

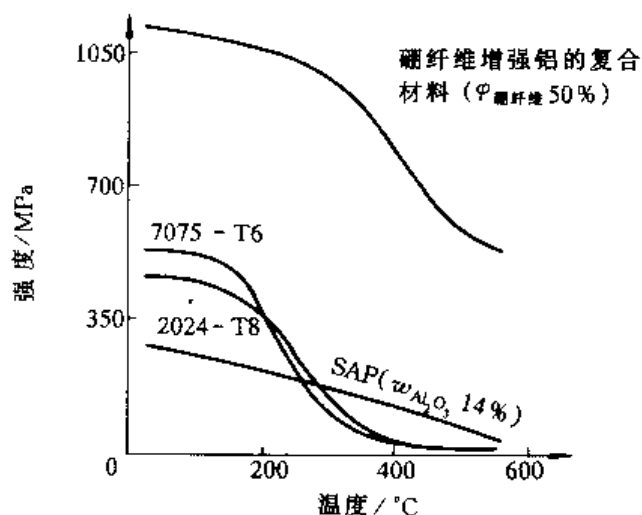


图 11-17 硼纤维增强铝合金的高温强度

值得注意的是近十多年，SiC 晶须和短纤维与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强的铝基复合材料已在民用工业中得到应用。它的主要优点是生产工艺简单，可以像生产一般的金属零件那样，运用各种常用的冷热加工工艺，这就是其生产成本可以大大降低的原因。但是这种类型的材料，其强度主要靠热处理的铝合金基体来保证。80 年代初，日本丰田汽车公司用 SiC 短纤维和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强的铝基材料，制造发动机活塞大大提高了寿命，当时年产达 35 万个，而价格竟比美国铝合金活塞低 15%。

## 材料概论 II

### 第一节 合金元素在钢中的作用

#### 一、合金元素对钢性能的影响

##### 1. 增加淬透性

在结构钢与工具钢中，合金元素的主要作用首先是增加钢的淬透性。碳钢在水中淬火，能完全淬透的直径只有 15mm，直径为 20mm 的试棒中心只能得到 50% 马氏体，试棒直径增大

○ 代表显微镜下观察的面积百分数，下同。



到 100mm 时,甚至在碳钢的表面也不能获得马氏体。当不能淬成马氏体而形成其他非马氏体产物时(如贝氏体、铁素体+珠光体),即使回火到相同硬度,钢的屈服强度和塑性、韧性都显著降低。因此,对结构零件当要求较高的力学性能时,必须选用合金钢。增加淬透性不仅意味着有较高的力学性能而且表示在同样能形成马氏体的情况下,可以用较缓和的冷却介质如油、硝酸盐等,这样可以减少变形和开裂,这对形状复杂的零件和工具是很必要的。

合金元素增加淬透性是使 C 曲线右移,因而降低了临界淬火速度的结果,下面还要详细讨论。在含碳量相同并保证完全淬透的情况下,各种合金钢的常规力学性能( $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$ 、 $\delta$ 、 $\psi$ 、 $A_K$ )均大致相同。这就是说,钢的性能主要由组织决定,而合金元素的自身作用,只有在特定的场合才有可能表现出来。如镍增加了低温韧性,在超高强度钢( $\sigma_s > 1400\text{MPa}$ )中, Cr-Ni-Mo 钢有最低的缺口敏感度等(见图 11-18)。

## 2. 提高回火抗力

回火抗力是指钢在较高的回火温度下仍能保持高的硬度或强度,这对工具钢和超高强度结构钢是重要的。作为切削刀具,要求硬度  $> 60\text{HRC}$ ,可是碳素工具钢在回火温度  $180^\circ\text{C}$  以上时,硬度便急剧降低。提高回火

抗力的原因首先是固溶于奥氏体中的合金元素阻止马氏体分解的结果, Si、Cr、Mo、W 都在不同程度上阻碍这一回火过程的进行。例如超高强度钢 300M 就是在 40CrNiMo 的基础上添加了  $w_{\text{Si}} 1.6\%$ , Si 阻碍了马氏体回火第二阶段,即残余奥氏体的分解和  $\epsilon$  碳化物的转变,因而能在较高的回火温度下保持高的强度和韧性。而高速钢因在马氏体中含有大量的 W 或 Mo,使回火马氏体组织一直维持到  $560\sim 580^\circ\text{C}$ ,因而能进行高速切削。提高回火抗力还可能通过回火过程中,从马氏体中析出极细的碳化物如  $\text{V}_4\text{C}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$  等使硬度或强度有所提高,在高合金工具钢或超高强度钢中,这种沉淀强化的作用是常见的。例如钨钢在  $500\sim 550^\circ\text{C}$  回火时,能产生显著的强化,见图 11-19。回火中再次出现的硬化效应叫做二次硬化,以区别淬火时的硬化或强化。

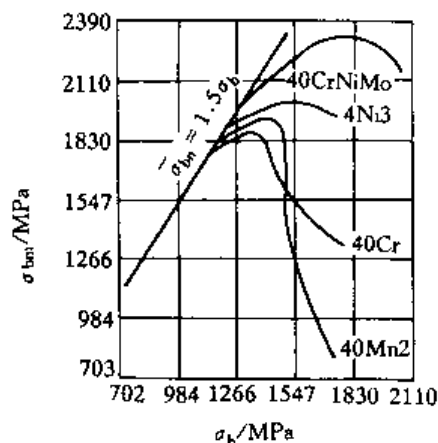


图 11-18 四种钢强度极限与缺口抗拉强度的比较

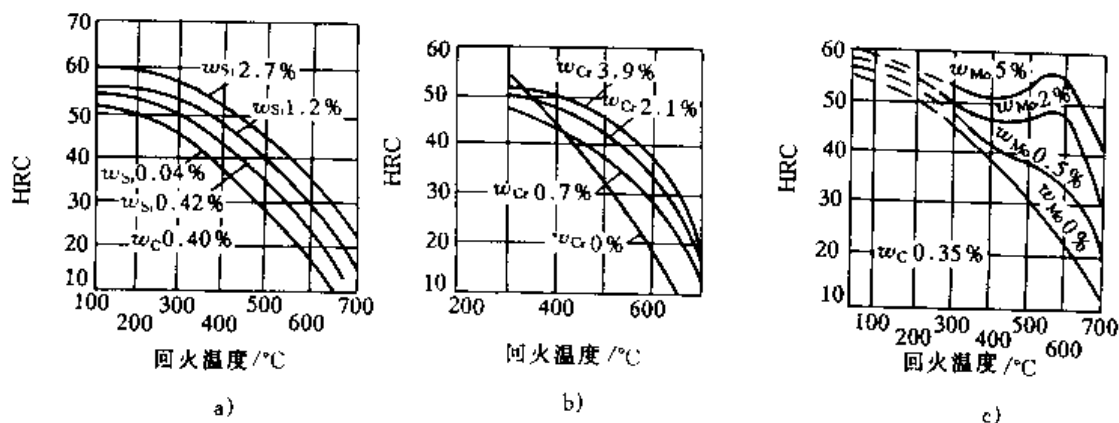


图 11-19 合金元素对回火的影响  
a) Si 的影响 b) Cr 的影响 c) Mo 的影响

### 3. 获得碳钢所不具有的特殊性能

合金元素改变了碳钢的平衡组织, 使在室温下能获得单一的铁素体组织, 奥氏体组织, 或者是铁素体+奥氏体的双相组织。因此, 合金钢可具有良好的耐腐蚀性能, 耐热性能, 低温性能以及耐磨性能, 这些特殊性能是碳钢无法实现的。

## 二、合金元素对钢平衡组织的影响

### 1. 合金元素在钢中的分布

合金元素在钢中存在的形式有几种情况:

镍、硅、钴只溶于铁素体, 不形成碳化物。

钒、钛、铌是强烈形成碳化物元素, 它们在钢中, 不论含碳量多少, 都是以碳化物形式存在。至于钼和钨, 如果钢中存在足够的碳, 且钢中不含钒、钛、铌, 或者钒钛元素已优先与钢中的碳结合尚有多余的碳量时, 钼和钨也可与钢中的碳形成碳化物。

锰和铬是既溶于铁素体又可形成碳化物的元素。锰是形成碳化物倾向最弱的元素, 锰形成碳化物的能力仅比铁稍强, 故通常以  $(\text{FeMn})_3\text{C}$  形式存在。铬形成碳化物的能力比锰强, 视钢中  $\text{Cr}/\text{C}$  比值的不同, 铬可形成  $(\text{FeCr})_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  几种形式的碳化物。

合金元素除了溶于基体或形成碳化物外, 尚可形成金属间化合物, 如  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  这是镍基高温合金的强化相,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ,  $\text{FeTi}$  是超高强度马氏体时效钢的主要强化相,  $\text{FeCr}$  化合物, 也称  $\sigma$  相, 是造成不锈钢脆性的原因之一。

最后, 还有些微量元素如 As、Sb、Sn 等偏聚于晶界, 造成了高温回火脆性。

### 2. 合金元素对 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图的影响

从影响相图上的相区和相变温度看, 可将合金元素分成两大类: 扩大  $\gamma$  区的元素和缩小  $\gamma$  区的元素。扩大  $\gamma$  区的元素主要有 C、N、Ni、Mn 等, 它们使  $A_4$  点升高  $A_3$  点降低, 相应地使  $A_1$  温度也降低。这些元素阻止了  $\gamma \rightarrow \alpha$  的转变, 如图 11-20a。它们也常称稳定奥氏体的元素, 当这些元素含量甚高时, 可在室温下保持奥氏体组织, 形成奥氏体钢, 如 18Cr-8Ni 的奥氏体不锈钢。而对缩小  $\gamma$  区的元素, 如 Si、Cr 及其他形成碳化物元素, 则使  $A_4$  点降低  $A_3$  点升高,  $A_1$  点也相应升高, 当添加这类元素的含量足够多时, 可使  $\gamma$  区封闭, 形成单一的铁素体组织, 如图 11-20b。因而可形成单一的铁素体钢, 所以这类元素也叫稳定铁素体的元素, 如 [Cr17] 即为铁素体不锈钢。

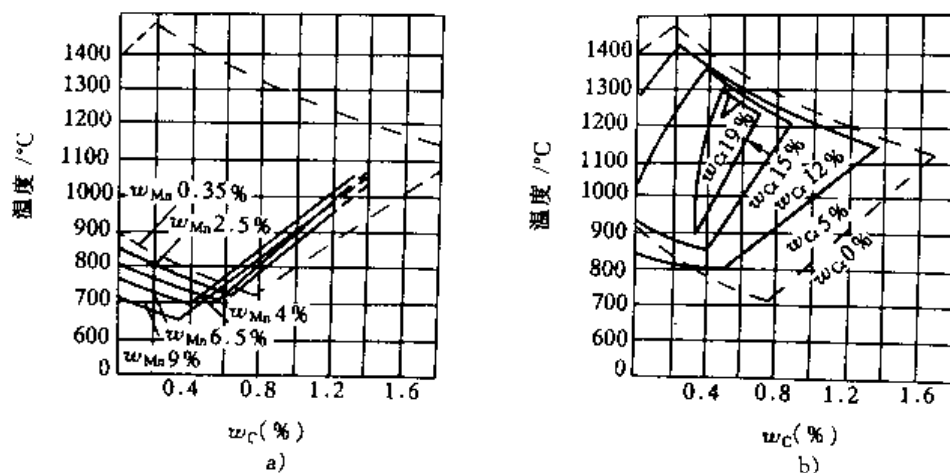


图 11-20 锰 (a) 和铬 (b) 添加剂对碳素钢奥氏体相区的影响

合金元素不仅改变了Fe-Fe<sub>3</sub>C相图中的相区和相变温度,也改变了相图中的主要成分点,所有的合金元素均使E点和S点向左移动。这就是说,在合金钢中共析成分不再是 $w_C 0.8\%$ 了,而钢与铁的分界线原先是以出现莱氏体为标志的E点成分( $w_C 2.1\%$ ),可能因合金元素的含量增加而大大降低。例如,对 $w_C 1.3\%$ 的不锈钢来说,由于铬使钢的共析成分点的左移,1Cr13、2Cr13属于亚共析钢,3Cr13属于共析钢,而4Cr13则属于过共析钢。在生产上,1Cr13、2Cr13用作结构零件如汽轮机叶片,而3Cr13、4Cr13则作为工具钢使用,铬钢的组织图见图11-21。在高速钢和高铬钢中都因为含有大量的合金元素而使E点左移,因而钢中含有一定量的莱氏体,这使钢的锻造困难。

### 三、合金元素对钢不平衡组织的影响

前已指出,合金元素在淬火回火钢中的主要作用是增加淬透性。除Co以外,几乎所有溶于奥氏体的合金元素都增加钢的淬透性,也就是使过冷奥氏体的转变曲线向右方移动。一般地说,不形成碳化物的元素如Ni, Si,或者是弱碳化物形成元素Mn,不改变C曲线的形状,只使C曲线右移;而形成碳化物元素则使C曲线具有两个不稳定区域。第一个不稳定区域是发生珠光体转变的温度范围,较低温度的不稳定区域,则是发生贝氏体转变的温度范围。这两种类型的转变甚至被一个稳定的奥氏体区隔开见图11-22。当过冷奥氏体具有两

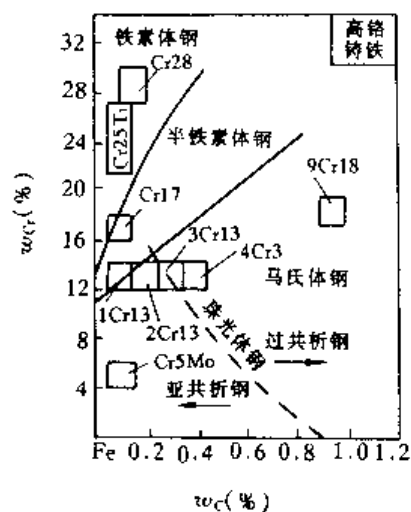


图 11-21 铁-铬-碳系合金的组织图

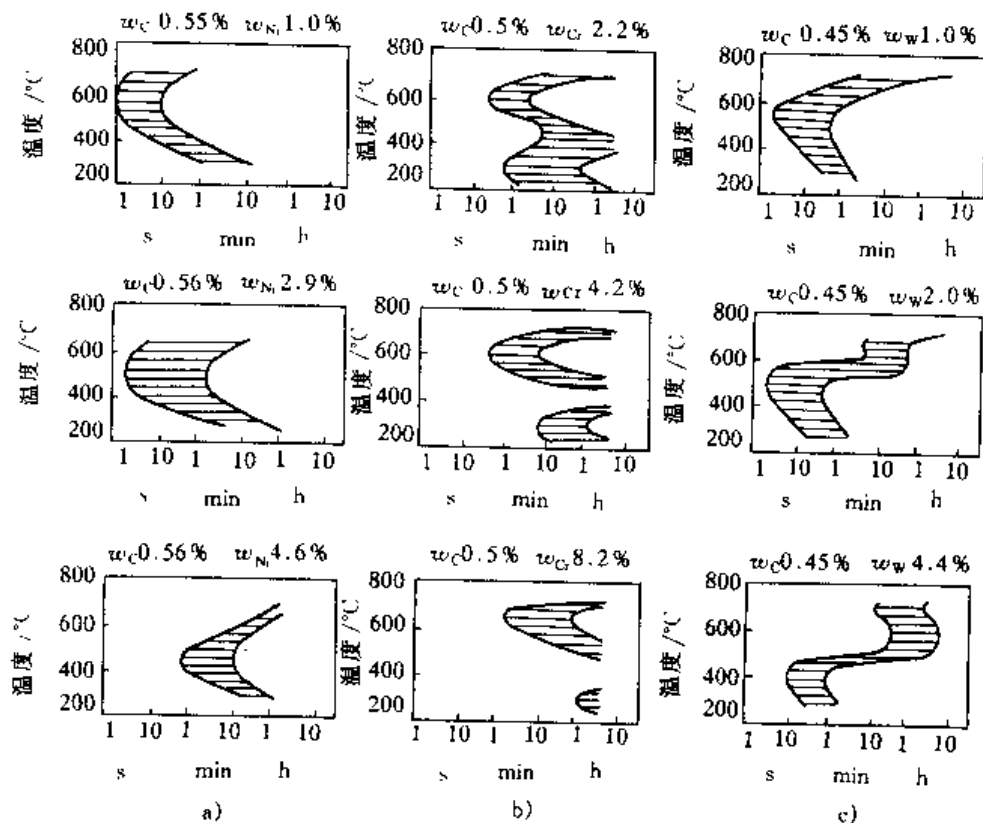


图 11-22 合金元素对C曲线的影响

a) Ni的影响 b) Cr的影响 c) W的影响

个不稳定转变区时,需注意合金元素对珠光体和贝氏体转变的影响是不同的,如Cr是强烈阻止贝氏体转变的合金元素,当含铬足够高时甚至可抑制贝氏体转变,使贝氏体不能形成,例如1Cr13不锈钢就是这种情形;而Mo(或W)则是阻止珠光体转变的最有效的合金元素,例如合金结构钢18Cr2Ni4W,其C曲线就没有珠光体转变的区域。

## 第二节 低合金高强度钢

低合金高强度钢, HSLA (High Strength, Low Alloy steel), 是指在普通低碳钢的基础上, 加入少量的合金元素, 使碳钢的屈服强度有大幅度提高(提高50%~100%)且并不影响钢的其他性能(如塑性、韧性、冷加工成型及焊接性能)的一类钢种。这种钢一般多以轧制或正火态供应, 用户一般不再进行热处理, 也不再进行机械加工就直接使用。它广泛使用在桥梁、船舶、车辆以及石油化工容器等方面。

### 一、对低合金高强度钢的性能要求

首先要求有高的屈服强度, 产品设计时的许用应力是以屈服强度为依据的。我国的低合金高强度钢也是按照屈服强度的级别来分类的。显然, 对于桥梁船舶, 车辆等使用对象, 提高钢材强度对减轻重量减少成本有重要作用。普通低碳钢的屈服强度为240MPa左右, 而现在使用的低合金高强度的屈服强度大多在350~500MPa范围, 还有更高的强度级别, 仅就此范围而言, 屈服强度就提高了50~100%。

在塑性方面, 要求厚度为3~20mm钢板的伸长率 $\delta_5$ 一般不小于21%。室温冲击韧度在纵向和横向分别不小于80和60J·cm<sup>-2</sup>, 在-40℃或经过时效处理后冲击韧度值下降应不超过50%, 即不低于30~40J·cm<sup>-2</sup>。

此外还要求这类钢具有良好的工艺性能和耐蚀性。工艺性能主要是冷加工成形性能如冷弯拉深等, 以及焊接性能。焊接性能好坏一般指焊缝及热影响区是否容易形成裂纹, 焊接接头是否出现脆性等。增加碳及合金元素含量, 提高了淬透性, 使热影响区容易形成马氏体, 增加了淬裂倾向, 为了估计合金元素对焊接时形成裂纹的倾向, 可大致采用以下公式:

$$\text{碳当量} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Ni + Cu}{15} + \frac{Cr + Mo + V}{5} \quad (11-9)$$

式中各元素以质量分数计。碳当量越低, 焊接性能越好。一般认为, 碳当量最好限制在0.35%以下。当碳当量大于0.40%~0.5%就容易形成裂纹, 焊接时母材需预热, 焊后需去应力退火。

由于这类钢的使用环境, 耐大气腐蚀是十分必要的, 否则有时就要用涂漆保护。

从对低合金高强度钢的性能要求来看, 要实现各方面性能的最佳配合并不容易。单纯只提高材料的屈服强度是容易的, 但强度的提高一般导致冷加工成形和焊接性能的变坏, 也降低了低温韧性, 怎样才能从成分组织和工艺上达到这一要求呢? 我们将在下面逐项讨论。

### 二、低合金高强度钢的成分与组织

低合金高强度的含碳量被限制在 $w_c$ 0.2%以下, 近来发展的一些新钢种 $w_c$ 在0.1%以下。增加碳含量只显著提高抗拉强度而对屈服强度增加得不多。例如, 当 $w_c$ 由0.1%增加到0.2%时, 屈服强度只稍微有些提高, 而抗拉强度却提高了60MPa, 与此同时钢的脆断倾向也增加了, 脆性转化温度竟升高了33℃。实验表明, 钢中每增加1%的珠光体量, 抗拉强度提高4MPa, 脆性转化温度升高2.2℃。此外, 钢的焊接性能与冷加工成形性能都变坏。因此,

低合金高强度钢必须是低碳的。为了提高强度又兼顾其他性能,在成分上选择的主加元素是锰。锰的强化效果表现在三个方面:①有显著的固溶强化作用;②细化铁素体晶粒。这是因为Mn能明显降低 $A_{r3}$ 临界点,使奥氏体向铁素体的转变温度降低;③增加珠光体数量,这主要是因为Mn使低碳钢的C曲线向右移的结果。Mn的强化作用因有晶粒细化相平衡,故能同时提高强度与韧性。Mn的这三方面强化效果见图11-23。(Si虽然也有强的固溶强化效果,但使钢的塑性韧性急剧下降,另外, Si使 $A_1$ 、 $A_3$ 点升高,只会得到粗的铁素体和珠光体组织。)但Mn的含量不能过高, $w_{Mn}$ 超过1.5%将会有贝氏体出现,且使焊接性能变坏。

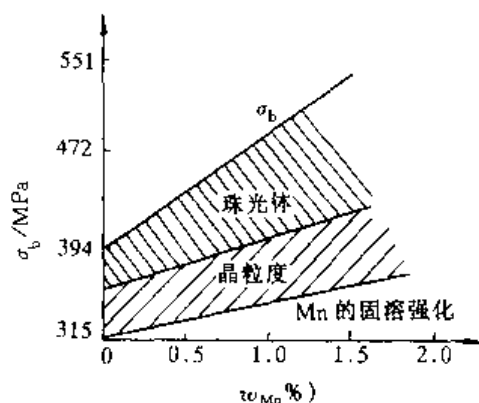


图 11-23 锰的强化作用

以碳-锰为基础的低合金高强度钢,以16Mn为代表,屈服强度为350MPa,这是发展出的最早也最成熟的钢种。以后在此基础上运用了碳化物或氮化物的沉淀强化,发展出16MnNb ( $\sigma_b=400$ MPa)、15MnVN ( $\sigma_s=450$ MPa)等系列。

在低合金高强度钢中也常加入稀土元素,以RE表示。我国稀土元素资源丰富,稀土添加剂的成分大约为 $w_{Ce}50\%$ 、 $w_{La}25\%$ 、 $w_{Nb}16\%$ 和9%的其他镧系元素。加入少量的稀土(RE),能显著地改变钢中夹杂物的形状。热轧钢板中MnS常被延伸成条带状,造成板材性能上的各向异性,板材横向的韧性可能会降低很多(这要视MnS含量及分布而定)。当 $w_{RE}/w_S$ 比值大于4(相当于 $w_{Ce}/w_S>2$ )时,能完全消除MnS,并形成了球状的稀土夹杂,板材上纵横向的性能差异也就消除了。因此,低合金高强度钢系列中有14MnVTiRE ( $\sigma_s=450$ MPa)等含稀土的钢种。为了增加钢的耐大气腐蚀性能,常在钢中加入少量的P或Cu,如Cu与P共同加入,效果更好。

屈服强度在500MPa以下的低合金高强度钢,其组织一般为铁素体+珠光体。屈服强度更高者有低碳贝氏体钢、铁素体-贝氏体、铁素体-马氏体的双相钢。

### 三、控制轧制的微合金化钢

控制轧制的微合金化钢是近十几年来发展出的新型低合金高强度钢之一。这类钢含有少量(很少超过 $w_0.1\%$ )的强碳化物或氮化物形成元素,如Nb、Ti或V,这些少量的强碳化物形成元素配合以控制轧制工艺,用低成本生产出了屈服强度为350~550MPa,并且具有良好韧性的低碳( $w_C 0.05\% \sim 0.1\%$ )钢。为什么控制轧制的微合金化钢,能在如此低的碳量范围,产生这么高的屈服强度并具有相当好的韧性呢?

当钢中加入少量的Nb、Ti或V后,它们形成碳化物(如NbC)或氮化物(如VN),在热轧前将钢锭均热时,碳化物或氮化物是完全溶解在奥氏体内的,在热轧过程中随着温度的降低,它们从奥氏体中析出。在热轧的最初阶段,奥氏体一面变形一面迅速再结晶,变形中析出的碳、氮化物阻止再结晶奥氏体晶粒的长大;继而,将钢坯停轧一段时间,待温度降至奥氏体已不能进行再结晶时,再继续变形(原则上讲,普通碳钢也可以这样做,但这个温度已很低,变形相当困难),由于Nb、Ti或V这类元素有强烈的阻碍再结晶作用,致使在比较高的温度(如900℃)奥氏体已不能进行再结晶了,这时早先已再结晶的奥氏体晶粒遂变成薄片状,这大大增加了奥氏体的界面面积,与此同时,扁平的奥氏体晶粒内还产生了许多变形

带。当控制终轧的温度被限制在  $\gamma + \alpha$  的两相区时, 铁素体晶核既可在扁平的奥氏体晶界上产生, 也可在奥氏体晶粒内部的变形带上产生, 如果终轧后再以较快速度冷却, 便可得到非常细小的铁素体晶粒。

综上所述, 控制终轧是先在高温奥氏体快速再结晶区粗轧几道, 待降温一定时间后进行终轧, 终轧阶段是在奥氏体不能再结晶和两相区内进行的。加入少量的 Nb、Ti 或 V 为控制终轧创造了条件。控制终轧的微合金化钢的强化来源, 主要是获得了非常细小的铁素体晶粒, 其次是铁素体晶粒内有许多小的亚晶和碳、氮化物所造成的沉淀强化。

控制终轧的优点是显而易见的, 但实现这一工艺还有一定困难, 首先是轧机是否有能力 (机架强度和轧辊刚度等问题) 进行低温轧制, 轧制后还需要快速冷却设施, 这对一些旧的轧钢厂较难采用; 其次, 不是连续轧制, 在初轧与终轧之间要停留一段时间, 使作业率降低生产成本增高, 所以, 控制终轧尚待逐步推广。

#### 四、双相钢

前已述及, 一般的低合金高强度钢如屈服强度小于 500MPa, 其组织大多为铁素体+珠光体, 但也有另一种组织类型, 这就是马氏体或下贝氏体呈孤立的小岛状 (体积分数大约为 15%~20%) 分布在细小等轴状的铁素体基体上, 通常叫做马氏体-铁素体或贝氏体-铁素体双相钢。

双相钢的典型成分为  $w_{\text{Mn}} 1.5\%$ ,  $w_{\text{Si}} 0.5\%$  并加入约  $w_{\text{V}} 0.05\%$ , 钢板经热轧和冷轧后, 然后再在  $\gamma + \alpha$  的两相区 (大约在 760℃ 附近) 连续退火, 在退火过程中形成一些富碳和富含合金元素 (如 Mn) 的奥氏体小岛, 周围都是铁素体, 冷却时被碳和合金所稳定的奥氏体转变为下贝氏体或马氏体。

获得双相钢的优点是屈服强度低, 可连续屈服, 有高的加工硬化速率和大的均匀变形量, 这对冷加工成形特别是拉深等工艺很有利。这种钢力学性能为  $\sigma_s = 370\text{MPa}$ 、 $\sigma_b = 665\text{MPa}$ , 均匀伸长量为 22%。屈服强度较低的原因是马氏体 (或下贝氏体) 小岛所产生的残余应力所致。在冷加工成形之后, 可以再进行一次低温回火去除残余应力, 回火温度在 300~400℃ 范围, 可使屈服强度有很大的提高, 图 11-24 表示双相钢在 800℃ 连续退火

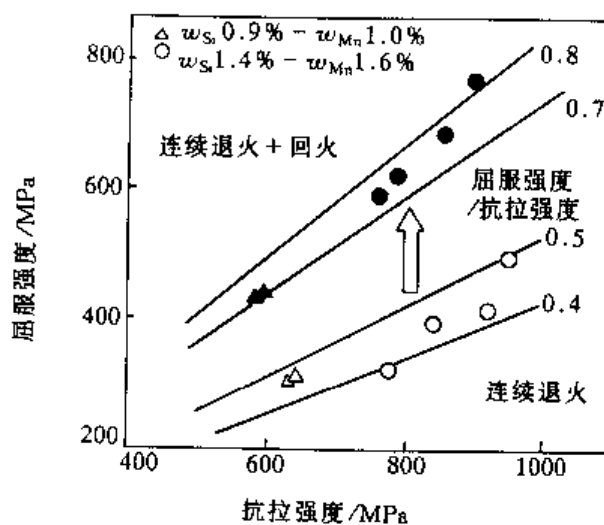


图 11-24 双相钢在回火前后  $\sigma_s/\sigma_b$  比值的变化

1~5min 后空冷, 然后经 400℃ 回火 5min, 屈服强度/抗拉强度的比值有很大的提高。

### 第三节 合金结构钢

由于结构零件的多种多样, 工作条件各有不同, 因而对力学性能的要求, 如强度、塑性、韧性以及疲劳强度耐磨性等方面, 都会各有侧重。初看起来, 合金结构钢的种类应该很多, 但实际上, 相对于工具钢, 结构钢的品种并不复杂, 常用的也就十几种。这主要是因为合金结

构钢的性能是通过调节含碳量和改变热处理工艺来达到。而钢中的合金元素,对各种结构钢来说,首先要保证的是满足淬透性要求,这是共性的一面,只是对于某些类型的结构钢以及相应的热处理,有时要考虑个别合金元素的作用。

按照对力学性能的不同要求,合金结构钢大体上有以下几种类型。

### 一、超高强度钢

这种类型的钢把对材料的强度要求放在首位,而材料的塑性与韧性则以不发生脆性破坏为前提。屈服强度大于 1400MPa 的称为超高强度钢。在工程上,为便于比较各种材料(钢、铝合金、钛合金)的强度,  $\sigma_s > E/150$  谓之高强度材料,  $\sigma_s < \frac{E}{300}$  者称为低强度材料,在两者

之间的则称为中等强度材料。超高强度钢主要用于航空部门,如飞机的起落架、火箭壳体等。这种类型的钢为中碳合金钢淬火低温回火处理。要达到这一强度级别,初看上去并不困难,因为多数中碳合金钢淬火低温回火后都能满足这一要求。但是钢的屈服强度在达到这一级别后,材料的断裂韧性是大大降低了(见图 11-25),材料脆断的倾向明显增加,而制成的结构件如发生突然的脆性破坏,其后果是严重的。所以它在冶炼,成分及热处理,加工及质量检验等方面都有严格的控制。在冶炼上要把硫、磷及氧等夹杂物去除到最小的程度,这些夹杂物都是降低韧性,萌生裂纹的主要因素;在成分上最典型的是自 50 年代已发展成熟的钢种 300M,它是在 40CrNiMo 的基础上添加了  $w_s 2\%$ , Si 的主要作用是回火时稳定了残余奥氏体和  $\epsilon$  碳化物,因为残余奥氏体分解时就会在边界层形成渗碳体薄膜,使材料脆化。由于 Si 推迟了残余奥氏体的转变,并可使回火温度稍提高些,这就提高了超高强度钢的塑性与韧性。国内也有采用 30CrMnSiNi2 钢等温淬火,得到下贝氏体和马氏体混合组织,以提高其韧性。

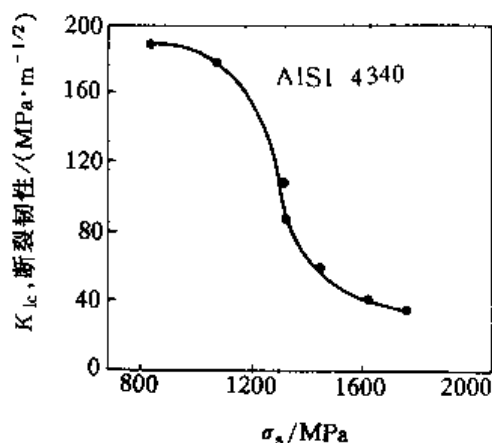


图 11-25 40CrNiMo 断裂韧性和强度的关系

### 二、具有综合力学性能的结构钢

这是要求钢的强度与塑性韧性有最佳配合。它在钢的成分上与热处理方面应如何达到这一要求呢?从钢种来说,只要选择中碳范围 ( $w_c 0.25\% \sim 0.45\%$ ) 并能保证足够的淬透性即可。选择低碳的合金钢可能强度不够,或者强度虽可满足,但需加入大量合金元素造成钢材成本较高,而选用高碳合金钢只会使材料的塑性、韧性有很大的损失。钢种类型大致确定后就是调整热处理工艺了。淬火回火时,材料的强度一般是随回火温度的升高而降低的,而塑性与韧性则大体上呈相反变化的趋势。要使钢的强度与塑性韧

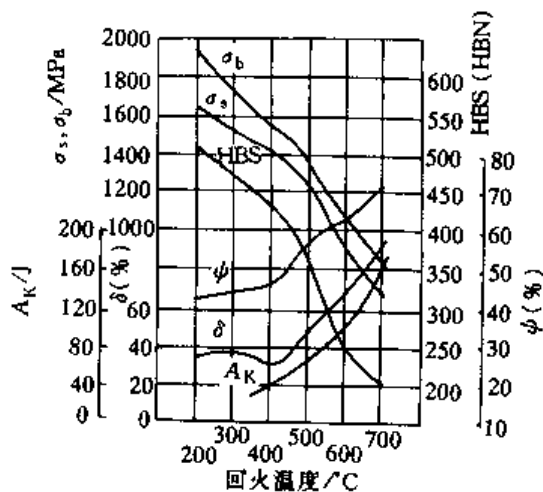


图 11-26 40Cr 钢在不同温度回火后的力学性能 (直径  $D=12\text{mm}$ , 油淬)

性有最佳配合似乎是淬火后中温回火会取得较好的效果,而实际上是淬火后高温回火才能获得良好的综合性能。因为在低温回火时材料的塑性韧性改善不多,在中温范围会出现回火脆性,韧性反有下降,只有在500℃以上,材料的塑性与韧性才有大幅度的增长,见图11-26。因此,一般把淬火高温回火工艺,称为调质,作为获得综合力学性能的热处理手段,通常运用调质处理的钢则称为调质钢。调质钢的主要钢种及性能见表11-7。这里要着重指出的是,表11-7中所列的钢种并非只适用于调质处理,它也可以淬火低温或中温回火、等温淬火,有的甚至可作渗氮处理,所以严格地说,把这些钢称为调质钢是不恰当的。

表 11-7 常用合金调质钢的成分、热处理、力学性能和用途 (GB3077—88)

钢 号	主要化学成分 $w(\%)$								热处理		力学性能						退火 状态 HBS	用 途
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	其他	淬火 温度 /℃	回火 温度 /℃	毛坯 尺寸 /mm	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_s$ /MPa	$\delta_5$ (%)	$\psi$ (%)	$a_K$ /J·cm <sup>-2</sup>		
45	0.42~0.50	0.50~0.80	0.17~0.37						840 水	600 空	25	600	355	16	40	39	≤197	主轴、曲轴、 齿轮、柱塞等
45Mn2	0.42~0.49	1.40~1.80	0.17~0.37						840 油	550 水、油	25	885	735	10	45	47	≤217	代替 $\phi < 50$ mm 的 40Cr 作 重要螺栓和轴 类件等
40MnB	0.37~0.44	1.10~1.40	0.17~0.37					B0.0005~0.0035	850 油	500 水、油	25	980	785	10	45	47	≤207	代替 $\phi < 50$ mm 的 40Cr 作 重要螺栓和轴 类件等
40MnVB	0.37~0.44	1.10~1.40	0.17~0.37				0.05~0.10	B0.0005~0.0035	850 油	520 水、油	25	980	785	10	45	47	≤207	可代替 40Cr 及部分代替 40CrNi 作重要 零件,也可代替 38CrSi 作重要 销钉
35SiMn	0.32~0.40	1.10~1.40	1.10~1.40						900 水	570 水、油	25	885	735	15	45	47	≤229	除低温 ( $< -20^\circ\text{C}$ ) 韧性稍 差外,可全面代 替 40Cr 和部分 代替 40CrNi
40Cr	0.37~0.44	0.50~0.80	0.17~0.37	0.80~1.10					850 油	520 水、油	25	980	785	9	45	47	≤217	作重要调质 件,如轴类、连 杆螺栓、进气阀 和重要齿轮等
38CrSi	0.35~0.43	0.30~0.60	1.00~1.30	1.30~1.60					900 油	600 水、油	25	980	835	12	50	55	≤255	作承受大载 荷的轴类件及 车辆上的重要 调质件
40CrMn	0.37~0.45	0.90~1.20	0.17~0.37						840 油	550 水、油	25	980	835	9	45	47	≤229	代 40CrNi

从表 11-7 中可知,这一系列合金钢的性能大致在以下范围:  $\sigma_s \geq 800\text{MPa}$   $\sigma_b \geq 1000\text{MPa}$   $\delta_5 \approx 10\%$   $\psi \approx 45\% \sim 50\%$ ,  $a_K \approx 50 \sim 60\text{J/cm}^2$  看上去这些钢在性能上似乎没有多大差别,但表中的数据是试样直径为 25mm 的试验结果,随着试样尺寸的增加,它们的差别就越来越大了。见图 11-27。这是由淬透性的差别所引起的,所以这类钢的选择归根结底是淬透性的选择。根据淬透性的大小可将这类钢分成低淬透性 40Cr (40MnB, 40MnVB, 45Mn2), 中等淬透性



35CrMo (40CrNi, 30CrMnSi) 和淬透性高 40CrNiMo (40CrMnMo) 的三个级别。

现举一例简要说明如何根据淬透性选择钢材。

**例题** 某发动机轴的直径为 45mm, 长为 192mm。在交变的弯曲及扭转应力下工作。为了具有较好的综合力学性能, 该轴经热处理后的硬度应不低于 36HRC。试问, 现用 40CrMnMo 能否满足要求?

**解:**

(1) 36HRC 是发动机轴淬火回火后的硬度。由图 11-28a 知要获得此硬度, 钢在淬火时的硬度应不低于 45HRC。而淬火钢的硬度取决于马氏体含量及马氏体中含碳量。合金元素对马氏体的硬度几乎没有影响。

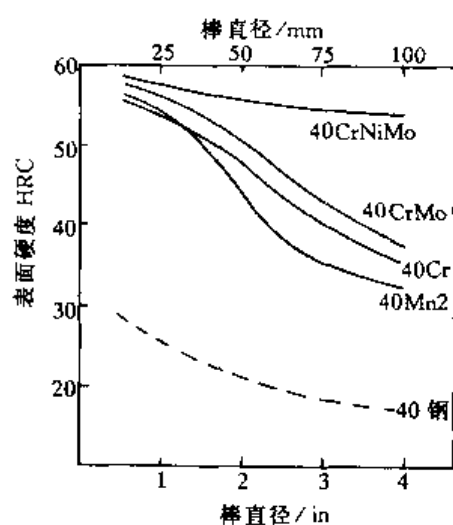


图 11-27 一些中碳合金钢淬透性的比较 (油淬)  
 $d_{in} = 25.4mm$

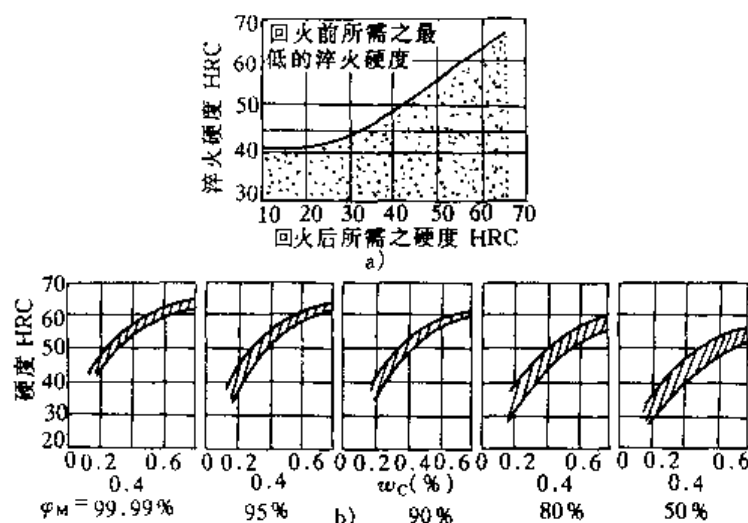


图 11-28 回火后所需硬度与淬火后硬度的关系 (a)  
马氏体含量与钢中含碳量的关系 (b)

(2) 钢的淬硬层深度一般是以达到 50% 马氏体为标准。但根据零件的工作条件, 淬硬层深度可规定为 100% 马氏体、80% 或 50% 马氏体。对于承受拉-拉或拉-压交变应力的零件如连杆、连杆螺栓等, 则要求心部也要得到 95% 以上的马氏体。而对于承受弯曲或扭转载荷的轴类零件, 因表面应力最大中心应力近于零, 所以没有必要全部淬透。淬硬层深度规定为 80% 马氏体还是 50% 马氏体, 视对零件安全可靠的要求程度而定。由图 11-28b 可知, 当钢的含碳量确定后要达到淬火后硬度 45HRC, 马氏体含量应为 80%。经验表明, 只要离表面  $1/4R$  处能保持此马氏体含量即可。

(3) 现在的任务就是要审查 40CrMnMo 油淬后能否保证轴的淬透性达到上述要求。利用端淬试样上的各点冷速和不同截面的圆柱试样 (油淬或水冷) 上各点冷速的对应关系 (见图 11-29), 可知, 直径 45mm 的轴在油中淬火时, 其

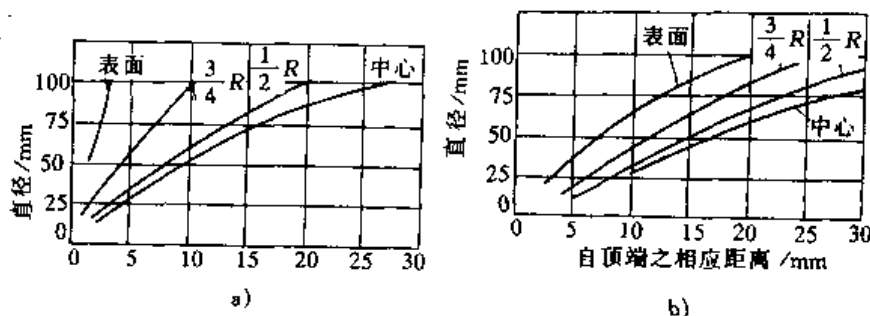


图 11-29 端淬试样与圆棒试样上各点的冷速关系图  
a) 水冷 b) 油冷

距中心  $3/4R$  处的冷速和顶端淬火试样距端部 11mm 处的冷速相同。

(4) 由 40CrMoMo 钢的端淬曲线 (图 11-30) 可知, 距顶端 11mm 处的硬度为 49HRC, 大于 45HRC, 故该钢能满足性能要求。

### 三、具有高弹性极限和疲劳强度的结构钢

有一类零件如弹簧, 不管弹簧的形状如何 (是螺旋弹簧还是板簧), 也不管弹簧的受力方式如何 (是拉压还是弯扭), 对弹簧的要求是, 既要传递动力或载荷并使材料不能产生永久变形, 又要能吸收较多的弹性变形功以起缓冲和消振的作用。因此, 弹簧材料要有高的弹性极限 (材料只能发生弹性变形的极限抗力) 和弹性比功 (以材料的应力-应变曲线上弹性极限下面所包围的面积表示, 即为  $\frac{1}{2} \frac{\sigma_e^2}{E}$ )。因为合金元素对钢铁的弹性模量影响很小, 另外, 钢的弹性极限测量不大方便, 工程上常以屈服强度度量, 这样, 对弹簧性能的最终要求就体现在希望获得尽可能高的屈服强度。但是大多数情况下, 弹簧承受的是交变应力, 因而要求具有高的疲劳强度。

疲劳强度常以弯曲疲劳极限  $\sigma_{-1}$  (应力比  $R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = -1$ ) 表示。有了材料的弯曲疲劳极限, 即可知道材料在受扭转或拉压时的疲劳强度。经验表明, 扭转疲劳极限为弯曲疲劳极限的 0.58 倍,  $\tau_{-1} = 0.58\sigma_{-1}$ , 拉压疲劳极限为弯曲疲劳极限的 0.85 倍,  $\sigma_{L-1} = 0.85\sigma_{-1}$ 。要得知材料的弯曲疲劳极限, 除了实验

测定外, 对各种钢的实验结果进行的大量统计表明,  $\sigma_{-1}$  和  $\sigma_b$  可建立一定关系, 如图 11-31, 对淬火回火钢在抗拉强度  $\sigma_b < 1400\text{MPa}$  时,  $\sigma_{-1} = 0.5\sigma_b$ 。因此我们可通过材料的静强度  $\sigma_b$  来近似地估计其疲劳强度。在图 11-31 中  $K_t$  为理论应力集中系数, 有缺口时, 疲劳极限降低。

由于弹簧要求高的屈服强度和疲劳强度, 制作弹簧用钢的成分一般选用  $w_c$  在 0.5%~0.7% 范围, 如 50CrV, 65Mn, 60Si2Mn 等, 其热处理为淬火+中温回火 (460~480℃ 左右)。弹簧的寿命对表面缺陷很敏感, 任何表面脱碳层, 氧化皮, 折叠、斑疤和裂纹都会显著降低弹簧的疲劳强度。为了提高弹簧的寿命, 在热处理后常附加喷丸处理, 使弹簧表面产生残余压应力, 残余压应力可抑制表面疲劳裂纹的萌生与扩展。60Si2Mn 制作的汽车板簧经喷丸处理后, 使用寿命可提高 5~6 倍。

### 四、具有高接触疲劳强度和耐磨性能的结构钢

滚动轴承的工作情况是典型的例子。滚动轴承一般由内外套圈、滚动体 (滚珠、滚柱、滚

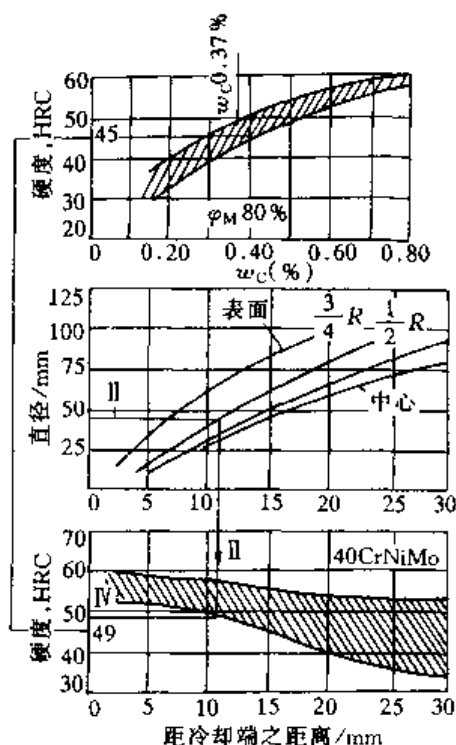


图 11-30 40CrMnMo 钢的端淬曲线

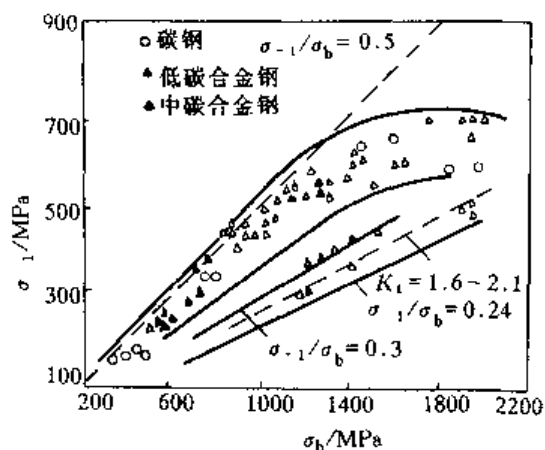


图 11-31 材料的疲劳极限和抗拉强度的关系

锥) 和保持器等部分组成。滚动轴承工作时, 内套和滚动体发生转动和滚动, 内套的任何一部分及每个滚珠会周期地进入负荷带, 见图 11-32, 所受负荷的大小由零升到最大值, 再由最大值降为零。因此, 滚动轴承的内外套圈及滚动体都是在交变的接触应力下工作的, 高的接触疲劳强度是影响滚动轴承寿命的最重要因素。理论上讲, 轴承内的滚动体与套圈之间为纯滚动无相对滑动, 如果润滑充分, 应该没有磨损。但实际上相对滑动还是存在的, 又不可避免地带有硬的磨粒、污物、杂质, 所以要求耐磨也是必须的。轴承的破坏情况是各式各样的, 如疲劳剥落、卡死、套圈断裂、磨损锈蚀等。当接触疲劳强度不足就会产生疲劳剥落, 即在接触表面上有小块金属剥落, 或表面产生麻点实际上是微坑, 剥落的小块金属也是造成磨损的重要来源。疲劳剥落严重时, 会使噪声增加, 磨损加剧, 产生振动与发热直至轴承损坏。

实验表明, 要获得最高的接触疲劳强度, 钢在保证淬透后马氏体内的含碳量在  $w_c 0.4\% \sim 0.5\%$  之间。(图 11-33) 但是为了使轴承具有好的耐磨性, 还必须使淬火钢中具有一定的碳化物 ( $5\% \sim 10\%$ ), 这些碳化物应细小且均匀分布, 否则在碳化物与基体的界面上容易产生疲劳裂纹。这样, 轴承钢就必须是高碳的, 一部分碳量保证马氏体内要有足够的溶碳比例, 另一部分要形成一定数量的碳化物。国内外的中小轴承普遍采用 GCr15 (美 52100),  $w_c$  平均值为  $1\%$  左右  $w_c$  大致为  $1.5\%$ 。铬量部分进入固溶体保证淬透性, 部分形成含铬的渗碳体, 它比渗碳体更稳定, 呈细小均匀分布。轴承钢的热处理是淬火+低温回火 ( $150 \sim 160^\circ\text{C}$ )  $61 \sim 65\text{HRC}$ , 在机械加工前要球化退火。这里还需指出, 世界各国的轴承钢采用了几乎相同的名义成分和标准的热处理, 但轴承的使用寿命可以相差很大, 这主要是轴承钢的夹杂物特别是氧化物对接触疲劳强度影响很大。研究表明, 当夹杂物的膨胀系数小于基体, 在冷却时, 由于基体收缩受到阻碍而在基体与夹杂的界面上产生拉应力, 容易造成疲劳裂纹, 如氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  就是这种情况; 反之, 对夹杂物的膨胀系数大于基体者, 因淬火冷却时收缩更大, 在夹杂与基体间形成显微孔隙, 它不会形成有害的拉应力, 而这些显微孔隙又是氢或其他气体的去处, 所以是有益无害的, 硫化物夹杂就是这种情况。轴承钢要特别严格控制夹杂物。

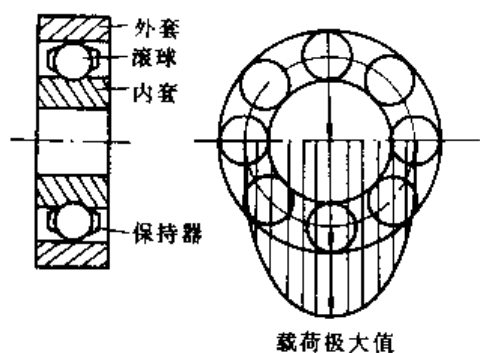


图 11-32 滚动轴承及其负荷分布情况

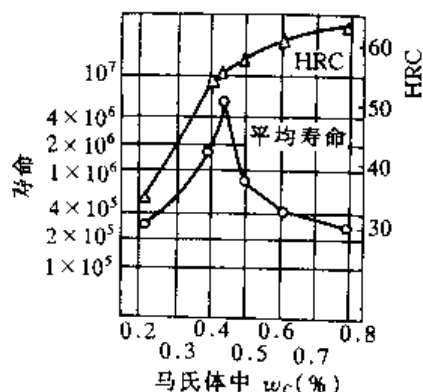


图 11-33 马氏体含碳量与接触疲劳寿命的关系

上面讲到的轴承钢是一般条件下的选择, 如果是工作温度较高 (GCr15 的工作温度限制在  $180^\circ\text{C}$  以下), 则要选用高速工具钢 (见工具钢一节。GCr15 也可作工具钢使用。)。如果是在腐蚀条件下工作, 则要选用 9Cr18 不锈钢 (见不锈钢一节)。如载荷很大又有冲击则要选用渗碳钢。

### 五、表面具有高耐磨性和疲劳强度、心部有足够强度和韧性的结构钢

像轧钢机和大型矿山机械轴承、汽车拖拉机变速箱齿轮等零件对性能的要求, 都是属于

表 11-8 常用合金渗碳钢的成分、热处理、力学性能和用途 (GB3077 88)

钢 号	主 要 化 学 成 分 $w(\%)$						热 处 理 / $^{\circ}\text{C}$			力 学 性 能					毛 坯 尺 寸 mm	用 途		
	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	其他	渗碳	第一次 淬火	第二次 淬火	回火	$\sigma_b$ MPa	$\sigma_s$ MPa	$\delta$ (%)			$\psi$ (%)	$\frac{a_K}{J \cdot cm^2}$
20Mn2	0.17~ 0.24	1.40~ 1.80	0.17~ 0.37						930	850 水、油	200		$\geq 785$	$\geq 590$	$\geq 10$	$\geq 40$	$\geq 47$	小 齿 轮、小 轴、 活 塞 销 等
20Cr	0.18~ 0.24	0.50~ 0.80	0.17~ 0.37	0.70~ 1.00					930	880 水、油	780~ 820 水、油	200	$\geq 835$	$\geq 540$	$\geq 10$	$\geq 40$	$\geq 47$	齿 轮、小 轴、活 塞 销 等
20MnV	0.17~ 0.24	1.30~ 1.60	0.17~ 0.37			0.07~ 0.12			930	880 水、油		200	$\geq 785$	$\geq 590$	$\geq 10$	$\geq 40$	$\geq 55$	同 上。也 用 作 锅 炉、高 压 容 器 管 道 等
20CrV	0.17~ 0.23	0.50~ 0.80	0.17~ 0.37	0.80~ 1.10		0.10~ 0.20			930	880 水、油	800 水、油	200	$\geq 835$	$\geq 590$	$\geq 12$	$\geq 45$	$\geq 55$	齿 轮、小 轴、顶 杆、活 塞 销、耐 热 垫 圈
20CrMn	0.17~ 0.23	0.90~ 1.20	0.17~ 0.37	0.90~ 1.20					930	850 油		200	$\geq 930$	$\geq 735$	$\geq 10$	$\geq 45$	$\geq 47$	齿 轮、轴、蜗 杆、 活 塞 销、摩 擦 轮
20CrMnTi	0.17~ 0.23	0.80~ 1.10	0.17~ 0.37	1.00~ 1.30			Ti 0.01~0.10		930	880 油	870 油	200	$\geq 1080$	$\geq 835$	10	45	$\geq 55$	汽 车、拖 拉 机 上 的 变 速 箱 齿 轮
20MnTiB	0.17~ 0.24	1.30~ 1.60	0.17~ 0.37				Ti 0.01~0.10 B 0.0005~0.0035		930	860 油		200	$\geq 1100$	$\geq 930$	$\geq 10$	$\geq 45$	$\geq 55$	代 20CrMnTi
20SiMnVB	0.17~ 0.24	1.30~ 1.60	0.50~ 0.80			0.07~ 0.12	B 0.0005~ 0.0035		930	900 油		200	$\geq 1175$	$\geq 980$	$\geq 10$	$\geq 45$	$\geq 55$	代 20CrMnTi
18Cr2Ni4WA	0.13~ 0.19	0.30~ 0.60	0.17~ 0.37	1.35~ 1.65	4.00~ 4.50		W 0.80~1.20		930	950 空	850 空	200	$\geq 1175$	$\geq 835$	10	45	$\geq 78$	大 型 渗 碳 齿 轮 和 轴 类

这类情况,通常选用低碳合金钢,渗碳后淬火低温回火,常用合金渗碳钢的成分,热处理等见表 11-8。这时零件的寿命取决于表层和心部性能的良好配合,如果心部强度不足,则可能在渗层和心部交界处产生疲劳裂纹,以致产生渗层的大块剥落,这称之为表层压碎。另外,从弯曲疲劳强度来看,渗碳淬火后产生表面残余压应力,对疲劳强度的贡献约为 40%~50%,当心部强度适中时 ( $\sigma_b < 1200\text{MPa}$ ),弯曲疲劳强度最大,心部强度过高则会降低表面残余压应力。心部要有足够的韧性是为了防止脆断,我国过去曾试用过 30CrMnTi 制作变速箱齿轮轴,淬火后的变形难以校直,校直时就容易脆断。

渗碳钢照淬透性大小可分为三个级别:低淬透性的,以 20Cr 为代表;中等淬透性的以 20CrMnTi 为代表;高淬透性的以 18Cr2Ni4W 为代表。心部强度也按照这三个等级依次递增。渗碳钢和调质钢的合金化方式基本相同,都首先是为了保证淬透性。至于个别元素的作用还要具体分析:例如,渗碳钢中的镍,镍对渗碳层的强度与塑性特别有益;渗碳钢中加 Ti 或 V,是为了防止高温渗碳时奥氏体晶粒的长大,这样可以降温直接淬火,简化了热处理工序与变形。各种级别渗碳钢的心部强度差别见图 11-34。

下面我们以 20CrMnTi 制作的汽车变速箱齿轮为例,来分析其热处理工艺。

**例题** 分析讨论 20CrMnTi 变速箱齿轮的热处理工艺

**解:** (1) 变速箱齿轮的表面硬度、心部硬度、渗碳层深的要求已在图 11-35 的右上角标出。照心部硬度要求,如选用 20Cr 是不能满足的。故选用中淬透性的 20CrMnTi。

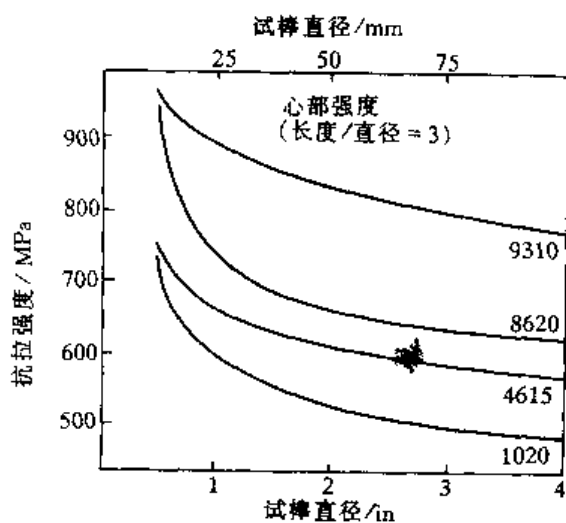


图 11-34 渗碳钢的心部强度 (油淬)

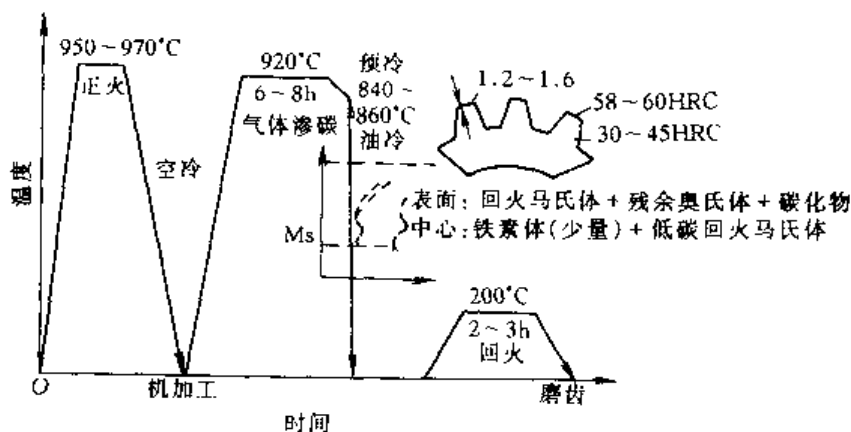


图 11-35 20CrMnTi 钢制汽车变速箱齿轮热处理工艺曲线

(2) 齿轮毛坯在锻造后,先作正火处理以加工成形,正火更利于切削加工,且节约能源,设备利用率高。

① 图 11-34 中的渗碳钢为美国钢号,9310 近似 12Cr2Ni4A,8620 近似 20CrMnMo,4615 近似 15Ni2Mo,1020 为 20 钢。

(3) 20CrMnTi 可以预冷直接淬火, 这是 20Cr 和 18Cr2Ni4W 无法实现的。20Cr 直接淬火渗层获得粗大的马氏体, 18Cr2Ni4W 直接淬火后获得很多的残余奥氏体, 还要经过高温回火以去除。20CrMnTi 预冷的目的是减少淬火时的残余奥氏体和淬火后的变形。在预冷中渗层要析出部分碳化物, 但预冷温度不能降至 830~840℃ 以下, 否则心部有铁素体析出。预冷淬火后, 表层为细针状马氏体+残余奥氏体+碳化物, 心部组织为低碳马氏体允许有少量铁素体。

(4) 淬火回火后通常经过喷丸处理, 提高表面的疲劳强度, 喷丸后进行磨削加工。

## 第四节 合金工具钢

### 一、工具钢的分类、成分与组织

工具钢通常可分成五大类: 冷作工模具钢、热作工模具钢、耐冲击工具钢、高速钢、和塑料模具钢。每种类型钢的大致成分都概括在图 11-36 中。

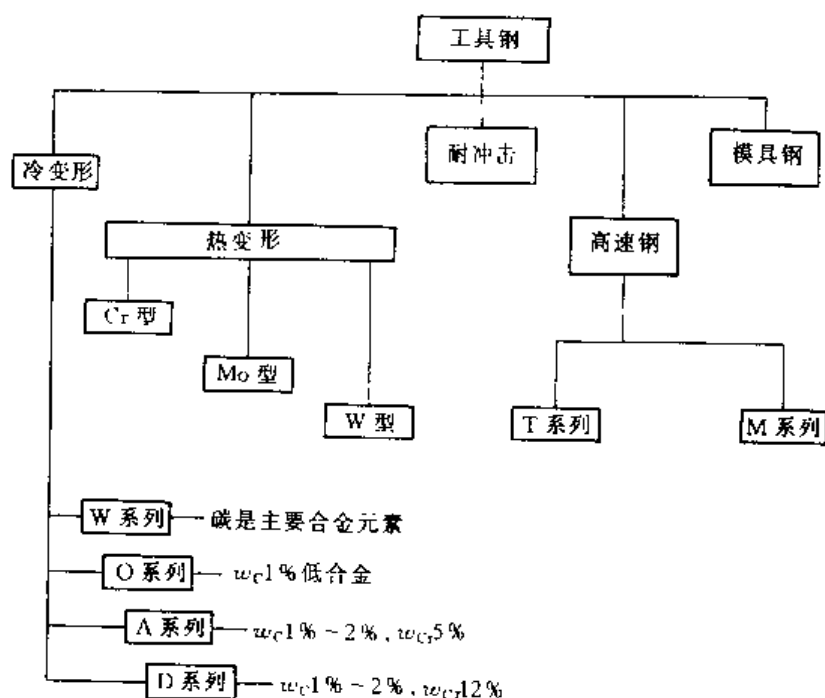


图 11-36 工具钢的分类及其主要化学成分

在这五类工具钢中, 塑料模具钢和耐冲击工具钢在成分上比较接近合金结构钢。塑料模具钢也可分成渗碳类型和调质类型。耐冲击工具钢碳量稍高,  $w_C 0.50\% \sim 0.55\%$ , 以 Mn-Si 复合增加淬透性, 对于韧性要求较高, 耐磨性相对地说, 不是主要考虑因素。

由于工具钢包括了多种多样的用途, 每种类型都在特定的工作条件下使用, 因此要对工具钢的成分与组织特点作总体概括是困难的。但对多数工具钢来说, 相对于结构钢而言, 它们的含碳量较高, 尤其是冷变形模具, 含碳量可高达  $w_C 1.5\% \sim 2.2\%$ , 它们对硬度与耐磨性能要求很高, 因此常含有大量碳化物形成元素, 如 W、Mo、Cr、V 等, 这些合金元素在钢中已不是形成渗碳体型碳化物,  $(FeMe)_3C$  的硬度较低, 约 950HV, 而是形成特殊的合金碳化物, 像  $M_7C_3$  (如  $Cr_7C_3$ ) 约 1600HV,  $M_6C$  (如  $(W, Mo)_6C$ ) 约 1200~1300HV, 而 MC (如

VC) 有更高的硬度, 为 2000HV。在一般的低合金工具钢中, 其淬火组织和结构钢基本相同, 只含有少量 (3%~5%) 未溶碳化物, 而在高速钢和高铬钢中, 其淬火态就保留有大量 (16% 左右) 未溶的碳化物, 以增加耐磨性能; 其组织的另一特点, 就是在高合金工具钢中, 淬火时有大量的残余奥氏体, 对高速钢和高铬钢可含有 20%~30% 残余奥氏体甚至更多, 使得它们需要多次回火才能消除。多数工具钢都要求有高的回火抗力, 以保持在较高的工作温度下仍能维持相当高的硬度, 普通碳素工具钢在回火温度超过 180℃ 时硬度就显著降低了。但高速切削刀具和强烈冷变形模具的工作表面温度都可以达到很高, 要求工具表面在热态下仍有很高的硬度, 这叫做热硬性或红硬性。如用高速钢制作的刀具其表面温度在 550℃ 仍能维持良好的高速切削能力, 加钴的高速钢和硬质合金刀可使热硬性保持到 600℃。

## 二、普通碳素工具钢和低合金工具钢

国家标准规定的普通碳素工具钢牌号从 T7~T13, 即含碳量平均  $w_c$  从 0.7% 变化到 1.3%, 碳素工具钢容易锻造及切削加工, 而且价格便宜, 生产量占全部工具钢的 60%。随着含碳量的升高, 钢的硬度与耐磨性增高, 而韧性逐渐下降, 因此 T7、T8 用于较高韧性的工具如凿子、木工工具等而 T10 和 T12 则用于锉刀、小钻头、手用丝锥等。碳钢的缺点是淬透性差, 需水冷, 图 11-36 中的冷作工具钢 W 系列就是指水淬钢, 大多数均为碳钢。即使水中冷却也只有直径在 15mm 左右能完全淬透、淬火时的变形与开裂倾向均很严重, 另外、回火抗力也很低。因此, 要求较高时均采用低合金工具钢。

无论是碳素工具钢还是低合金工具钢, 在淬火前都要经过球化退火预先热处理。珠光体若为片状, 在加热时转变为奥氏体的速度很快, 容易过热, 淬火加热温度不易控制, 另一方面切削性能也较差, 表面粗糙度高。常用的 T12A 淬火温度为 770~790℃ 水冷, 经 180℃ 回火后, 硬度 >60HRC。

图 11-36 中冷作工具钢 O 系列, 代表油淬的低合金工具钢。在我国目前最常用的钢号是 9SiCr 和 CrWMn, 9SiCr 是沿用前苏联的钢种, 而 CrWMn 接近于美国钢号 O1, 但铬和钨的含量较高。9SiCr 有较好的淬透性, 直径在 40mm 以下可在油中完全淬透, 因其淬透性较好, 常用分级淬火或等温淬火来减小工具的变形, 该钢的碳化物均匀。另一个优点是硅增加了回火抗力, 特别是阻碍了残余奥氏体的分解, 使该钢在 225~250℃ 回火时, 仍能保持 >60HRC。该钢的缺点是因含硅较高, 热处理时容易脱碳, 同时硅又是强化铁素体作用显著的元素, 致使退火态的硬度较高加工性能较差。9SiCr 常用作丝锥、板牙、甚至搓丝板等工具。CrWMn 是比 9SiCr 淬透性更高的钢种, 硬度与耐磨性也更高, 但它对形成碳化物网敏感, 也容易产生磨削裂纹。

## 三、高速钢

高速钢通常分为钨系 (T 系列) 和钼系 (M 系列) 两大类。前者以 W18Cr4V (T1 型) 为代表, 后者以 W6Mo5Cr4V2 (M2 型) 为代表。我国过去曾经广泛使用 T1 型, 现已较多采用 M2 型。目前, 美国有 80% 以上的高速钢采用 M2 型, 而在英国仍主要采用 T1 型的老钢种居多, 这主要是两国拥有的矿物资源不同所造成。

T1 型 (常简写为 18-4-1) 和 M2 型 (常简写为 6-5-4-2) 高速钢, 合金元素的作用与成分设计基本是相同的, 现对主要成分讨论如下:

T1 型 W18Cr4V,  $w_c$  定为 0.7%~0.8%。它要保证淬火时马氏体中  $w_c$  为 0.5% 才能具有足够的硬度, 而剩余的碳量形成合金碳化物增加耐磨性, 并保证淬火加热时奥氏体的晶粒

是很细小的,以期获得高的强度与塑性。含碳量过高增加了碳化物不均匀性,使锻造困难,淬火加热时残余奥氏体增多,增加了回火次数。此外,含碳量增加也使钢的熔点降低,相应地降低了淬火温度,影响刀具的热硬性。M2型 W6Mo5Cr4V2 之所以含碳量较 T1 型高,  $w_c$  为 0.85%, 主要是因为含钒量较高,需要更多碳量形成 VC。

T1 型和 M2 型中的钨和钼都是保证高速钢具有高的热硬性元素,它们的作用相似,只是因为钨的原子量是钼的一倍,所以可用  $w_{Mo}1\%$  代替  $w_W2\%$ ,于是有 M2 的产生。M2 与 T1 比较,其优点是碳化物不均匀性有很大改善,有很好的热塑性。其缺点是脱碳倾向较大,磨削性能较差。

各种类型的高速钢其  $w_{Cr}$  都保持在 4% 左右,淬火加热时这部分铬量全部溶入奥氏体中,奥氏体中含有  $w_{Cr}4\%$ ,使钢具有很高的淬透性,空冷就可得到马氏体。

钒是提高高速钢热硬性的辅助元素,热硬性如以 60HRC 为标准, T1 为 600℃, M2 则为 620℃,这主要是在回火过程中钒以很细的 VC 析出,导致在某一回火温度,硬度不但没有降低反有升高的现象,即所谓“二次硬化”。当然,回火时析出  $Mo_2C$ 、 $W_2C$  也会产生二次硬化,但在高速钢中 VC 的析出作用更大。钒还能显著提高钢的耐磨性。

高速钢的热处理是复杂的。首先是淬火加热温度很高,远高于临界点。例如 T1 型通常淬火温度为 1280℃, M2 型为 1230℃,这是因为钢中含有大量的合金碳化物形成元素,随着加热温度的升高,溶解最快的是铬,其次是钼和钨,较难溶解的是钒的碳化物。在正常淬火温度下, W18Cr4V 钢马氏体中  $w_W$  约为 7%~8% (即只有一半钨量溶解),  $w_{Cr}$  为 4%,  $w_V$  约 1%,  $w_C$  约为 0.5%。淬火后的组织为马氏体(约 65%) + 残余奥氏体(约 25%) + 碳化物(约 10%)。为了使大量残余奥氏体得以消除,并减小淬火马氏体的脆性,高速钢通常要经过三次回火,每次回火消除一部分残余奥氏体,使残余奥氏体在回火后的冷却过程中转变为马氏体。回火温度较高为 560℃。高速钢回火时的硬度变化如图 11-37。回火温度在 200~400℃ 时,硬度可下降至 60HRC 以下,但回火温度达 560℃ 时,硬度又达到最高值 65HRC。硬度升高的原因有两个:一是在此温度时高速钢从基体中析出极细小的 VC 或  $Mo_2C$  ( $W_2C$ ) 造成了二次硬化;另一方面是在回火后残余奥氏体变得不稳定,于冷却过程中转变成马氏体。高速钢虽然回火温度较高,但组织仍为回火马氏体 + 碳化物,这是因为高速钢有很高的回火抗力。

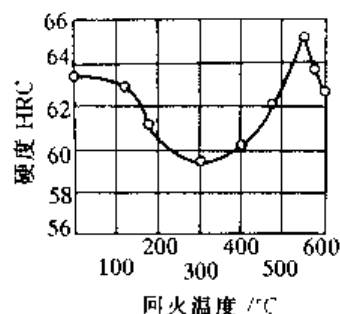


图 11-37 W18Cr4V 钢的硬度与回火温度的关系

#### 四、高碳铬钢

高碳铬钢有两大类型,一种是高碳高铬钢,以 Cr12MoV (D2 型) 为代表,一种是高碳中铬钢,以 Cr5MoV (A2 型) 为代表。

Cr12MoV 的  $w_C$  为 1.5%, 原来研制这种钢的意图是作为高速钢的代用品,但实践证明,它在高速切削时不能保持好的热硬性,且碳化物偏析大,制作刀具时强度与塑性低,容易崩齿与折断。然而,它有两个独特的优点,一是耐磨性能很高,这是由其成分上的高碳和高铬所决定的,铬在钢中形成了硬度高的  $Cr_7C_3$  (1600HV)。另一方面,淬火时的变形很小,这不仅是因为它淬透性很高(与高速钢一样,空冷即可得到马氏体),而且还因为它可以用比体积小



度地改变, 这样, 就可通过调整奥氏体量来控制模具的变形。表 11-9 给出几种典型工具钢淬火后的变形。

Cr12MoV 在热处理与组织方面与高速钢类似, 这里不再详细讨论其热处理工艺。这种钢主要用作拉丝模、冷挤模下料模等。如要求更高的耐磨性, 可进一步提高钢中含碳量与含钒量, 可在 D 系列钢中找到相应的钢种。

高碳中铬钢以 A2 型 Cr5Mo 为代表, 由于  $w_c$  (1.0%) 和铬量均较高碳高铬钢低, 其耐磨性较后者低些, 但韧性极好, 这种钢淬透性也很高, 在空气中冷却即可得到马氏体, 淬火时的变形只有油淬工具钢 O1 的 1/4。这种钢的特性可以说是 O1 型和 D2 型的中间类型, 它广泛用作下料模、成形模和拉伸模等。

表 11-9 几种合金工具钢淬火时的体积变化

钢 种	热处理	体积增加 (%)
O1 (~CrWMn)	780℃ 水淬	0.69
A2 (Cr5MoV)	945℃ 气冷	0.30
D2 (Cr12MoV)	1010℃ 气冷	0.11

### 五、热变形模具钢

热变形模具钢是指用作锤锻模以及热挤压和压铸模的钢种。这两种类型模具工作条件不同, 合金化的方式也有所不同。

锤锻模主要用作锻造曲轴连杆这些形状较复杂的零件。模锻时承受大的冲击力, 模具的型腔表面和炽热的金属接触, 表面可被加热到 350~400℃, 同时由于经常受到反复的加热与冷却, 模具承受热疲劳, 容易产生网状裂纹 (龟裂)。对这类模具要求整体淬透, 以获得表面与心部均匀一致的力学性能, 特别是高的韧性。所以, 锤锻模钢的合金化方式与中碳合金调质钢相类似, 最常用的是 5CrNiMo 和 5CrMnMo, Cr-Ni-Mo (Cr-Mn-Mo) 的配合可获得最佳的淬透性, Mo 还可消除第二类回火脆性。它与调质钢不同的地方, 是含碳量稍高 (平均  $w_c$  为 0.55%), 回火温度偏低 (500~540℃), 以保证模具的工作表面在 350~375℃ 能保持较高的硬度 45HRC, 屈服强度在 1000MPa 左右。这对模具要有较高的热变形抗力和热疲劳抗力是必要的。

5CrNiMo 的淬透性是很高的, 对尺寸为 400mm×300mm×300mm 的模块, 淬火后的心部硬度只比表面低 1~2HRC。至于 5CrMnMo, 其淬透性并不比 5CrNiMo 差, 只是因为不含镍导致韧性较低, 所以 5CrMnMo 只用作形状简单, 受力较小的小型锻模。

与锤锻模不同, 热挤压模和压铸模要求更高的热稳定性, 因其工作温度更高, 要求较高的高温强度、热疲劳抗力以及高的耐磨性。所以这类钢通常加入较多的碳化物形成元素如 Cr、W 等, 也加入一定量的 Si, 使  $\alpha \rightarrow \gamma$  相变温度升高, 以免模具在反复加热冷却时会发生相变。对于用作铝、镁合金的热挤压模和压铸模, 常用 4Cr5MoSiV1 (美 H13) 或 4Cr5MoSiV (美 H11), 这两种钢都含有较高的硅,  $w_{Si}$  约 1% 左右, 硅对提高钢的抗氧化能力也是有益的; 当挤压或压铸熔点更高的金属如黄铜等则使用热稳定性更高的钢种如 3Cr2W8V (近似美国的 H21)。对于这些钢种的详细热处理工艺, 学生如需要了解可查阅“工具钢”“金属材料学”等有关书籍。

## 第五节 不锈钢与耐热钢

### 一、金属电化学腐蚀的基本概念

金属表面和周围介质发生化学或电化学作用引起的损坏现象叫做腐蚀。腐蚀时有化学反

应的叫做化学腐蚀如高温氧化。腐蚀时有电流产生的叫做电化学腐蚀。因此，产生电化学腐蚀必须具备三个条件：要构成阳极和阴极；有电解质存在；阳极和阴极形成通路。金属不仅在酸碱盐这样的电解质中会遭受腐蚀，在大气土壤中也因水气能凝结在金属表面，形成能导电的液膜，而产生电化学腐蚀。

金属发生电化学腐蚀的情况与原电池过程十分相似。两种金属接触时，它们会在大气、水海水、土壤及其他的电解液中发生一种金属被腐蚀，而另一种金属则受到保护。如铁与铜接触，铁易受腐蚀；铁与锌接触，锌易受腐蚀；铝和铝铜合金接触，铝易受腐蚀，受腐蚀的总是电极电位较低金属。

那么，如果是一种金属是否就会免遭电化腐蚀呢？事实上即使是一种金属，由于材料内部成分的不均匀，组织的不均匀，或者冷加工造成的内应力，都会在局部地区构成微电池，同样会产生电化学腐蚀。例如，一般钢中含有铁素体和渗碳体两个相，渗碳体的电极电位较高，铁素体的电位较低，也能构成微电池。由此可知，金属若很纯，组织是单一均匀的，其电化学腐蚀抗力就较高。例如普通碳钢不耐蚀，如制成超低碳的纯铁，其腐蚀抗力可以和铬镍不锈钢相比。

## 二、不锈钢的化学成分与腐蚀抗力

### 1. 不锈钢的化学成分

在不锈钢中，铬是必不可少的合金元素。实验发现，在铁中加入铬的摩尔分数为12.5%，铁的电极电位从-0.56V突然上升到+0.2V，使阳极过程受阻，腐蚀抗力明显增加。这种现象，在固溶体合金中经常出现，即合金的电位并不因溶质浓度的增加而连续改变，只有当溶质的浓度增加到某一特定数值 $n/8$ （原子百分比， $n=1, 2, 3\cdots$ ）<sup>①</sup>时，合金的电位会突然发生跃变。在铁合金中，由于铁的电位提高，使阳极过程受到抑制，这在电化学腐蚀中叫做钝化。钝化是由于金属表面生成了一层氧化物薄膜，薄膜有效地阻碍了阳极过程，使金属在电解质中保持稳定。而铬是使铁钝化的最有效的元素。在不锈钢中的铬的最低含量，按质量分数应为11.7% $\left(12.5\% \times \frac{\text{铬相对原子质量}}{\text{铁相对原子质量}} = 12.5 \times \frac{52}{55.8} = 11.7\%\right)$ 。但由于碳是钢中必然存在的元素，它可以与铬形成 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 的碳化物，按摩尔比计算，碳与铬的比例为1:17，即钢中要有17倍于碳量的铬先被用来形成碳化铬，剩余的铬量再进入固溶体。因此，实际应用的不锈钢，其平均含铬量为 $w_{\text{Cr}}13\%$ 或更高。

镍是扩大 $\gamma$ 区元素，在不锈钢中的主要作用是形成奥氏体组织。在铁素体铬不锈钢中加入少量的镍，例如1Cr17Ni2，在加热时即可获得铁素体+奥氏体双相组织，热处理后可显著地改善其力学性能。如单独使用镍，低碳镍钢要获得纯奥氏体组织，其 $w_{\text{Ni}}$ 要达到24%，而为了使钢具有耐腐蚀性能， $w_{\text{Ni}}$ 要达到27%。所以，在不锈钢中没有单独使用镍的，它总是与铬共同使用的。在铬含量 $w_{\text{Cr}}$ 为18%时， $w_{\text{Ni}}$ 只要8%即可获得单一的奥氏体组织。奥氏体不锈钢的主要优点是有很好的冷加工成形性能和焊接性能，也有高的冷变形强化的能力。

在不锈钢中，碳的影响是双重的。一方面碳降低了不锈钢的腐蚀抗力，因而多数不锈钢的含碳量都限制在 $w_{\text{C}}0.1\% \sim 0.2\%$ 以下；另一方面，碳是产生强化相的主要成分，如要求较高的力学性能，必须添加足够的碳含量。因为碳也是扩大 $\gamma$ 区的元素，其强烈程度是镍的30倍。在铬不锈钢中因为碳量的影响，可获得马氏体型不锈钢。在铬镍不锈钢中也可产生铁

① 原来均以原子比计，为1/8, 2/8, 3/8...即摩尔分数为12.5%、25%、37.5%...

素体+马氏体型的双相钢。

铬、镍碳是不锈钢中的三个主要合金成分。有时,为了提高不锈钢在稀硫酸和稀盐酸中的抗蚀能力,常附加 Mo 和 Cu。氯离子常会穿透氧化薄膜,造成局部性的点蚀,钼有阻止点蚀的能力。

在铬镍不锈钢中加入少量的 Ti 或 Nb 是为了防止晶间腐蚀(下面将要讨论)。

## 2. 不锈钢的抗腐蚀性能

不锈钢并不是在任何介质中都是抗腐蚀的。

对大气、水蒸气、水和其他弱腐蚀介质中,所有的不锈钢都是耐腐蚀的。

对汽油、对食品,所有的不锈钢都是耐蚀的。

在氧化性酸中,如硝酸,由于有足够的氧,可使钢在短期内达到钝化状态。但如硝酸的浓度很高( $w_{\text{HNO}_3}$  大于 50%),或者是沸腾的硝酸,就必须将  $w_{\text{Cr}}$  提高到 17%,如制造硝酸的吸收塔,热交换器等。

在稀硫酸和盐酸中,不锈钢是不耐蚀的,为了增加耐蚀性能尚须加入铜铜等元素。

在强的有机酸中,一般的铬和铬镍不锈钢也是不耐蚀的。

在海水中不锈钢的钝化膜易被氯离子破坏,也易遭受腐蚀。

奥氏体不锈钢对应力腐蚀很敏感,即在拉应力和腐蚀介质的联合作用下易遭受破坏。铁素体+奥氏体的双相钢可减轻应力腐蚀倾向,铁素体不锈钢几乎不产生应力腐蚀。

## 三、不锈钢的脆性

无论是铁素体铬不锈钢还是奥氏体的铬镍不锈钢,都会产生以下脆性,要设法避免。

### 1. 由 $\sigma$ 相引起的脆性

由 Fe-Cr 相图可知,(见图 11-38)对含  $w_{\text{Cr}}$  15%~70% 的 Fe-Cr 合金,在 500~800°C 范围,当非常缓慢冷却或者在该温度下长期时效,都会析出金属间化合物  $\text{FeCr}$ ,也就是  $\sigma$  相。 $\sigma$  相具有正方结构,每一晶胞中有 30 个原子,是硬而脆的相。 $\sigma$  相形成后,可通过加热到 800°C 以上快速冷却得以消除。

冷加工可促使  $\sigma$  相的形成。稳定铁素体的元素像 Mo、Si、Ti 和 P 增加  $\sigma$  相的形成速率;增加铬的含量使  $\sigma$  相的形成速度和温度范围都增加。

### 2. 475°C 脆性

不锈钢在 400~520°C 范围长期加热,会引起所谓 475°C 脆性。铁铬合金的  $\alpha$  固溶体在 400~520°C 范围,可分解为富铁的  $\alpha$  相和富铬的  $\alpha'$  相。475°C 脆性实际上就是  $\alpha'$  相所产生的脆性。含铬在 14%~18% 范围, $\alpha'$  相是通过正常的形核与长大机制产生的,如含铬量更高,则通过调幅分解,即依靠两相的成分起伏自发长大,调幅分解的成分区在图 11-39 中的虚线范围,在虚线范围以外则以正常的形核与长大方式进行。 $\alpha$  相和  $\alpha'$  相的点阵常数差别只有 0.2%。

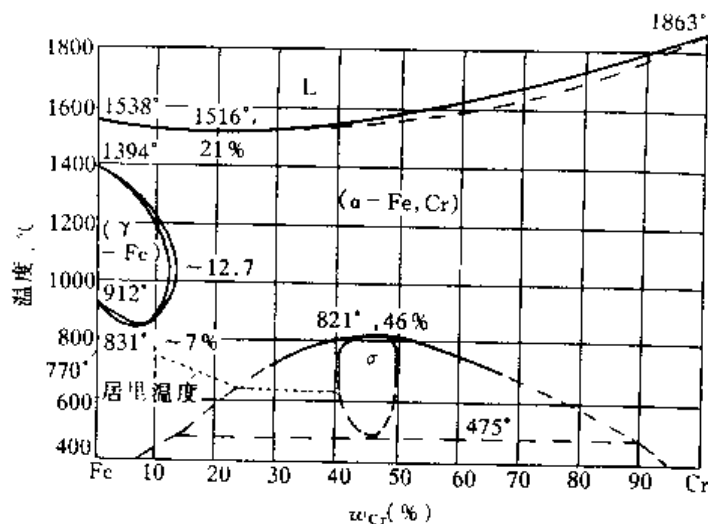


图 11-38 铁铬相图

由 $\alpha'$ 相析出引起“475℃脆性”是很严重的,例如 $w_{Cr}18\%$ 的不锈钢在482℃250h脆化后,用夏培试样进行试验,其冲击吸收功由135J降低到2.7J。 $\alpha'$ 相造成的脆性与回火脆不同,回火脆是杂质元素偏聚到晶界而引起的。而 $\alpha$ 相脆性即使在单晶中也会出现,而且断裂是穿晶的。

475℃脆性可以通过加热到550℃以上, $\alpha'$ 相重新溶解,然后较快冷却以消除。需要指出的是,一般的焊接工艺和热处理操作都不会导致 $\sigma$ 相的脆性和475℃脆性。

### 3. 由晶间腐蚀造成的脆性

不锈钢在高温加热和冷却时,在某一温度范围(这一范围视钢的成分而定),最易沿着奥氏体晶界析出 $Cr_{23}C_6$ (在含氮的不锈钢中也可以析出铬的氮化物),由于在此温度范围,碳与铬的扩散速度不同,碳间隙原子的扩散速度较大,能迅速地从晶粒内部移至表面,而铬的扩散速度慢得多,只有靠晶界附近区域的铬,因扩散距离短,才能与碳结合成 $Cr_{23}C_6$ ,致使晶界附近区域贫铬。当铬量低于铁钝化所必须的下限11.7%时,就会发生晶间腐蚀。贫铬区的宽度可从0.05~0.7 $\mu m$ 。晶间腐蚀严重时会造成沿晶断裂,材料的韧性很低。

对奥氏体不锈钢,为了避免晶间腐蚀,常对各种成分的钢做出最易出现晶间腐蚀的温度-时间曲线,如304( $w_{Cr}19\%w_{Ni}9\%w_C0.08\%$ )不锈钢,见图11-40,快速淬火通过870~600℃温度范围,就可防止晶间腐蚀。但这种方法有时并不是有效的,如奥氏体不锈钢在焊接时,于热影响区附近仍可能出现晶间腐蚀。对于铁素体铬不锈钢,即使是少量的碳和氮,对晶间腐蚀也是敏感的。由于碳氮原子在铁素体中比奥氏体的扩散速度快,在600~800℃析出 $Cr_{23}C_6$ 的速度很快,即使快速淬火也不能抑制碳氮化合物的析出。对铁素体不锈钢,主要要控制加热温度不要太高(不超过900℃),并采用700~800℃回火1h,使铬有足够的时间扩散到晶界附近,消除贫铬区域。

晶间腐蚀造成的脆性比 $\sigma$ 相和 $\alpha'$ 相的危害更大,因为高温各种热加工作业(铸造、焊接、和热处理)都会对晶间腐蚀产生影响。为了从根本上避免晶间腐蚀,必须从钢的成分上加以改进:①普遍采用低碳或超低碳不锈钢以减少 $Cr_{23}C_6$ 的析出。例如美国有304L将 $w_C$ 从0.08%降至0.03%,对于铁素体不锈钢,现采用真空和氩-氧脱碳等冶炼技术,已生产出 $w_C$

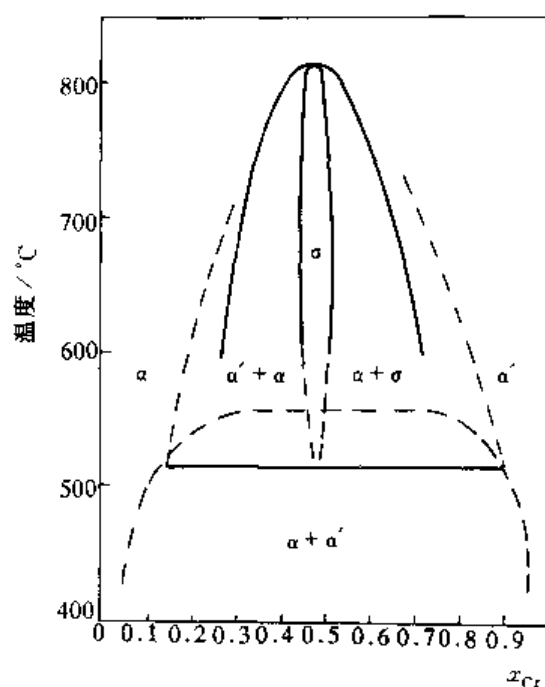


图 11-39 Fe-Cr 合金调幅分解的成分范围

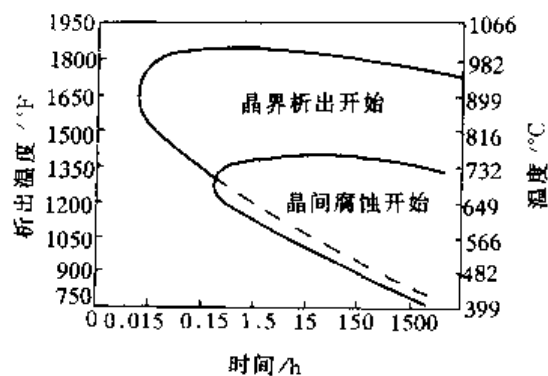


图 11-40 304 型奥氏体不锈钢钢中  $M_{23}C_6$  的析出与晶间腐蚀的关系

① 美国钢牌号。

为 0.002% 超低碳不锈钢；②加 Nb 或 Ti 以固定碳，因为 Nb 或 Ti 和 C 的亲合力比铬更强，它们优先与碳结合成 NbC、TiC，使铬没有机会形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ，因而可避免晶间腐蚀。

#### 四、不锈钢的种类

一般将不锈钢按其组织类型分为四种：①铁素体不锈钢；②马氏体不锈钢；③奥氏体不锈钢；④沉淀硬化不锈钢。就化学成分而言，前两种主要是铬不锈钢，后两种主要属铬镍不锈钢。现对这几种类型的不锈钢作简要介绍。

##### 1. 铁素体型不锈钢

铁素体不锈钢的主要钢种是 Cr17、Cr27，其  $w_{\text{C}}$  被限制在 0.12% 以下，通常不产生奥氏体-铁素体转变，因此被认为是不可热处理的。铁素体不锈钢从耐蚀性能来说，与奥氏体不锈钢大致相同，但成本较低，而且对应力腐蚀不敏感，这是此类钢种的优点，但它的塑性低，缺口敏感度高和可焊性差，因此不宜作受力的结构零件。这类钢主要用于生产硝酸的化工设备，另外，由于它对醋酸有一定的腐蚀抗力，在生产维尼纶的设备中制造承受醋酸蒸气和 60℃ 以下各种浓度醋酸的部件。

这种钢在退火状态下使用，组织为等轴状铁素体基体和弥散的碳化物  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  颗粒所组成。

##### 2. 马氏体型不锈钢

最常用的马氏体不锈钢，其  $w_{\text{Cr}}$  在 13% 左右，含碳量  $w_{\text{C}}$  在 0.1%~0.4%，因而有 1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13 几种牌号。因为铁素体不锈钢虽然抗腐蚀性能很好，但力学性能较低，所以必须降低含铬量维持一定含碳量，使之在高温能形成奥氏体，这样可通过马氏体转变，使钢有高的强度和韧性，或者具有高的硬度，这就发展出马氏体不锈钢，但是马氏体不锈钢因含铬量较低，其耐腐蚀性还是不如铁素体型的。

由于耐腐蚀性要求最低的铬含量应为  $w_{\text{Cr}}12\%$ ，马氏体不锈钢的碳分是受到制约的。在此铬含量下，所能加的最高碳量约为  $w_{\text{C}}0.15\%$ 。碳量再继续增加，将因析出碳化铬，使抗蚀性降低。对于 1Cr13、2Cr13，主要作为结构零件，最典型的是用作汽轮机的末级叶片或最后几级叶片，工作温度不高，但受冷凝水汽腐蚀，又要求足够的强度和韧性。1Cr13、2Cr13 两种钢的处理工艺是淬火+高温回火。高温回火除了获得一定的强度与韧性的配合外，也考虑到高温回火析出碳化铬时，铬有足够的扩散能力可消除贫铬区。对 3Cr13、4Cr13 一般作淬火+低温回火处理，保证有较高的硬度与耐磨性，常用作医疗刀具、压缩机活塞杆和阀片等，这里含碳量虽然提高了，但对抗腐蚀性能影响不大，主要因为低温回火时，铬的碳化物 ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 尚未析出，绝大部分的铬还保留在固溶体中。马氏体型不锈钢的含铬量当然不限于在 13% 附近，如对硬度、耐磨性要求更高，则要更进一步提高碳量，其含铬量也要相应提高到  $w_{\text{Cr}}18\%$  左右，如 9Cr18。

##### 3. 奥氏体不锈钢

在不锈钢生产中，奥氏体不锈钢的用量最多，在美国要占总产量的 65%~70%。奥氏体不锈钢除有良好的腐蚀性能外，还有很好的工艺性能如冷加工成形和焊接性能，另外，有高的低温韧性，无磁性和冷变形强化的能力，使这种类型的钢得到了广泛的应用。但成本较高和对应力腐蚀较敏感。

使用此类不锈钢时，有组织稳定的和介稳定的奥氏体两种，如 301 型 ( $w_{\text{Cr}}17\%$ 、 $w_{\text{Ni}}7\%$ 、 $w_{\text{C}}0.15\%$ ) 在室温或室温以下经受冷变形，可使部分奥氏体转变为马氏体，而 304 型 ( $w_{\text{Cr}}19\%$

$w_{\text{Ni}} 9\%$   $w_{\text{C}} 0.08\%$ ) 则为稳定的奥氏体钢, 国内生产的 1Cr18Ni9Ti 冷变形后也有少量马氏体产生。这两种类型的不锈钢应力-应变曲线如图 11-41 所示。301 型不锈钢在约 15% 的应变后, 有较大的加工硬化速率, 这是由于部分奥氏体转变为马氏体所致。从这两种钢在退火态下的力学性能也可明显看出来, 例如介稳定的 301 型, 其屈服强度为 276MPa, 而抗拉强度则为 759MPa; 稳定的 304 型其屈服强度为 289MPa, 抗拉强度仅为 579MPa。如经过冷变形两种钢的强度差别更大。

奥氏体不锈钢的热处理一般有三种形式: 固溶处理、除应力处理和稳定化处理。

将不锈钢加热到 1050~1100℃, 可得到均匀的奥氏体, 这时  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  全部溶解, 然后淬于水中, 得到过饱和固溶体, 这叫做固溶处理。慢冷会有铁素体和碳化物析出, 使抗蚀性和塑性降低。像 1Cr18Ni9Ti 虽然加入了 Ti 以防止晶间腐蚀, 但要完全对晶间腐蚀不敏感, 还必须经过稳定化处理。这是因为固溶处理时, 原先形成的 TiC (或 Nb) 已溶于奥氏体中, 而遇有低温加热时 (如焊接的热影响区 500~700℃), 由于钛的扩散能力低于铬, 结果析出的仍然是  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , 为此, 必须在固溶处理之后, 再加热到足以能析出 TiC 的温度, 把碳全部固定在 TiC 中, 这种处理叫做稳定化处理。稳定化处理的原则是高于  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的溶解温度而低于 TiC 的溶解温度, 通常在 850℃ 左右, 如图 11-42。若稳定化的温度高于  $T_2$  (TiC 的溶解线), 比如在  $T_2$ , 则在以后的  $T_1$  温度下 (例如焊接), 固溶体尚有多余的碳以  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  形式在晶界析出。

对经冷变形的或者经过焊接的奥氏体不锈钢, 要去除冷加工和焊接产生的残余内应力, 以免使用时易引起应力腐蚀。对于经冷变形的只需进行 300~350℃ 回火, 如要消除焊接应力, 则要高温 (通常 850℃ 左右) 去除应力, 这是为了避开晶间腐蚀敏感区。

#### 4. 沉淀硬化型的不锈钢

这种类型的钢主要优点是易于加工, 有高的强度和较好的塑性和优异的耐腐蚀性能。有两组最通用的沉淀硬化钢, 一组是在固溶处理 (退火态) 后基体基本上是奥氏体 (如 17-7PH, 成分基本上同 301 型, 外添加  $w_{\text{Al}} 1.2\%$ ), 在退火态下进行加工变形, 其变形能力和奥氏体不锈钢不相上下, 然后进行预先热处理, 使  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  部分析出, 于是奥氏体变得不稳定, 冷却后转变为马氏体, 最后进行沉淀硬化处理, 温度在 480~650℃ 范围, 析出  $\text{NiAl}$  和  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 。使钢显著强化。另一组则是在固溶处理后基体基本上是马氏体 (如 17-4PH, 主要添加了  $w_{\text{Cu}} 3.4\%$ ), 退火后在 450~510℃ 时效, 析出富铜的金属间化合物, 达到了最大的强化, 如图 11-43。

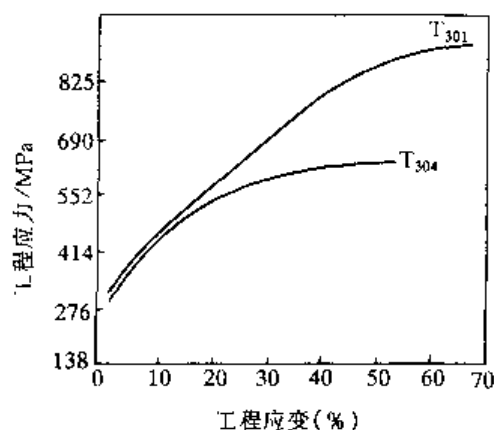


图 11-41 301 和 304 型不锈钢的工程应力-应变曲线

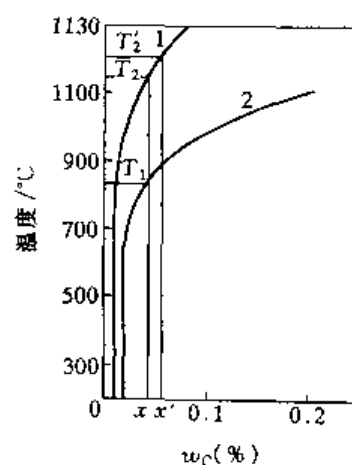


图 11-42 稳定化处理温度选择示意图

1—TiC 溶解度 2— $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  溶解度

## 五、耐热钢

钢的耐热性能有两种涵义，一种是指钢在高温下有很好的抗氧化能力，另一种则是指在温度与应力的共同作用下有高的蠕变抗力和断裂强度。因此，前者是材料的化学性能，后者则是材料的力学性能，通常称前者为抗氧化钢，称后者为热强钢。

耐热钢按组织类型可分成四种，铁素体型、珠光体型、马氏体型和奥氏体型。铁素体型为抗氧化钢，后三种则都属于热强钢。

一般认为，铁素体抗氧化钢是从铁素体不锈钢演变过来的，它们都是以高铬含量为基础。实际上，它们相同点只是均加入高铬得到铁素体组织，而从腐蚀机理看，不锈钢是指在某介质中产生电化学腐蚀，抗氧化钢则纯属高温下发生氧化反应。铬、硅、铝都能在高温下生成致密的保护性氧化膜，阻止氧离子向内扩散，因而都具有好的抗氧化能力，但硅、铝的加入量较多时，会使钢很脆，只得以铬为主加元素，辅助地添加硅、铝元素，造成了铁素体抗氧化钢系列。

珠光体型和马氏体型热强钢的工作温度被限制在  $580\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下，而在  $600\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  这一温度范围，则要使用奥氏体型热强钢。从第八章中我们已经知道，金属中发生蠕变的过程是和内部的原子扩散过程紧密相联的，扩散是通过空位的运动，而空位的运动又引起了位错的攀移，由于位错的攀移最终导致了蠕变。这样，我们便不难理解奥氏体因为具有更紧密排列的晶体结构，无论是间隙碳氮原子的扩散还是铁原子的自身扩散，都更困难些，这是奥氏体热强钢可应用于较高的工作温度的原因之一。另一方面，加入的合金元素，如果是固溶于基体，无论是铁素体、马氏体还是奥氏体，只要能显著地阻碍基体的再结晶，提高基体的再结晶温度的，都能提高其高温强度；如果形成碳化物，则要求碳化物细小稳定，不易聚合长大，更不能发生分解，例如碳钢在高温长期加热时，珠光体中的渗碳体会球化，进一步发生石墨化，这都会导致蠕变抗力和断裂强度的降低，甚至会带来可怕的后果。

珠光体型耐热钢合金元素含量少，膨胀系数小，导热性也好，并且有良好的冷热加工性能和焊接性能，热处理工艺简单，因此获得了广泛使用，特别是在蒸气轮机和锅炉中。对于这种类型的钢，碳量增加会降低蠕变强度，且使钢的焊接性能变坏，一般  $w_c$  不大于  $0.25\%$ 。由于钼能显著提高铁素体的再结晶温度，因而加入  $w_{Mo}0.5\%$ ，可有效地提高珠光体热强钢的蠕变抗力。但单纯加钼的珠光体钢，高温长期工作时有石墨化倾向，这是一种十分危险的组织变化。1943 年美国一个电站用 15Mo 作过热蒸气管道，在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  下工作了五年，突然发生了爆炸。经检查证明：断裂发生于焊缝热影响区，由于内应力和温度的联合作用，加速了石墨化，使石墨成链状分布于晶界上，引起了脆性破坏。为了防止石墨化，在钼钢中加少量的铬和钒，钒还能以  $V_4C_3$  析出造成沉淀强化，并促使钼全部进入固溶体以强化铁素体，这样又可使钢的蠕变抗力进一步提高。这便是锅炉过热蒸气管采用 15CrMo 和 12CrMoV 的由来。对 12.5 万 kW 汽轮机，蒸气参数 135At，工作温度  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，采用中间再热，其高中压段是整锻转子，材料用 27Cr2Mo1V；而低压部分用焊接转子，为了改善焊接性能，降低了含碳量，采用

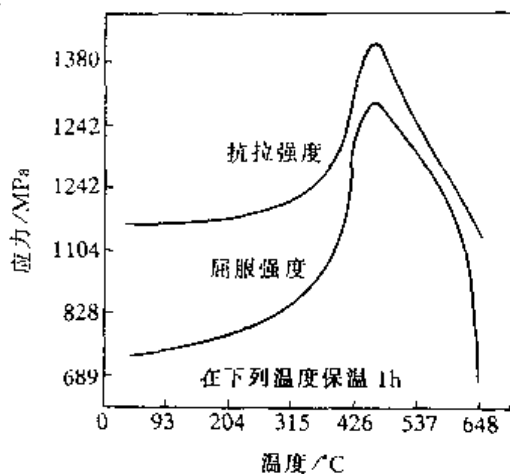


图 11-43 时效温度对 17-4PH 沉淀硬化不锈钢抗拉和屈服强度的影响

了 17Cr1MoV。这些例子说明珠光体热强钢的应用是十分广泛的。为抵抗应力松弛，高压紧固螺栓也大多采用与此相类似的钢种。

就蠕变抗力而言，马氏体型热强钢并不比珠光体型的高，这是由其组织不稳定性决定的。马氏体型热强钢常用的有两组。第一组是由 Cr13 型的不锈钢演变而来，实验证明，当  $w_{Cr}$  增加到 1.5%~2% 后，再增加铬量只会使钢的蠕变抗力降低，所以当 Cr13 不锈钢作为热强钢使用时，1Cr13 的工作温度限制在 450~470℃，2Cr13 为 400~450℃。因此必须加入一些钼钒等提高热强性的元素，将 Cr13 改型成 Cr11MoV 或 Cr12WMoV。例如 12.5 万 kW 汽轮机，其高压级叶片因工作温度为 550℃ 采用了 Cr11MoV，随着蒸气膨胀做功，温度也不断降低，在末级叶片上过热蒸气已变成冷凝水滴，末级叶片要经受水滴的腐蚀和冲刷磨损的联合作用，一般采用 2Cr13。另外一组马氏体热强钢，如内燃机的排气阀，阀底部承受高温及燃气的腐蚀（特别是  $PbO_2$ ），阀座又要耐磨，一般选用高碳抗氧化性好的 4Cr9Si2、4Cr10Si2Mo，对于功率大工作温度又高（超过 700℃）的零件，则要选用奥氏体型热强钢如 4Cr14Ni14W2Mo，用作航空、重型汽车、坦克等强力发动机的排气阀。美国客车和轻型卡车则普遍采用 21-4N 奥氏体热强钢。

## 第六节 铸 铁

### 一、概述

铸铁的使用量仅次于钢，在发达的资本主义国家，铸铁与钢的比约 0.2~0.3:1。我国的机械制造业中，铸铁与钢的比值为 0.46:1。在有些行业铸铁的使用量超过钢，如机床厂铸铁用量占 80%，柴油机厂铸铁的用量占 60%~70%。

铸铁的用量很大，首先是因为生产成本低廉，这包括原材料，熔炼设备，基本建设投资与运转费用都较低。其次，它有优良的铸造性能和切削加工性能，能铸造一些形状复杂的零件像汽缸体汽缸盖，变速箱等，用刀具切削铸铁时切屑易分离，阻力也小。在力学性能方面，硬度和抗压强度和钢差不多，有很优异的消振性能，这是钢所不及的。铸铁的抗拉强度、疲劳强度和塑性都不及钢，但缺口敏感度低并有好的耐磨性。因此，在国外，早在 30 年代就使用了孕育铸铁曲轴，50 年代初进而应用了球墨铸铁，70 年代初代替了中碳钢的连杆，80 年代初用奥氏体-贝氏体球墨铸铁代替了传统的渗碳钢生产汽车后桥齿轮，国内也有些厂家的变速箱齿轮用铸铁制造。

### 二、铸铁的石墨化及其影响因素

在第五章中已经知道，对  $w_C$  超过 2.1% 以上的铁碳合金、组织中有莱氏体的称为铸铁，在这种铸铁中，碳完全以  $Fe_3C$  形式存在，合金完全按照 Fe- $Fe_3C$  相图进行结晶，这种铸铁称为白口铸铁。实际上，在一定的条件下（比如调整化学成分和控制冷却速度），碳也可以石墨的形式结晶，甚至可以完全按照铁-碳相图结晶，这时即可得到以铁素体为基体的灰铸铁。为什么碳会有这两种形式存在？碳何时呈渗碳体形式存在何时又呈石墨相存在，它们受那些因素影响？这些问题就称为铸铁的石墨化问题。

从热力学条件看，Fe-C 系比 Fe- $Fe_3C$  系的能量低，因而也更稳定。石墨相的自由能要较  $Fe_3C$  低得多，石墨相在热力学上是比渗碳体更稳定的相。但是，任何一个相变过程的发生，不仅要满足热力学的条件，还要看转变时的动力学条件是否有利，前者决定了反应的可能性，后



者决定了反应速度的快慢。 $\text{Fe}_3\text{C}$  结构中Fe原子的排列和奥氏体有相似之处,因而较易形核,而石墨的晶体结构与奥氏体的结构相差较远,故石墨的形核与长大较困难些,因此,从理论上讲,生成渗碳体和石墨相都是可能的。具体条件下碳以何种形式存在,主要取决于冷却速度和化学成分这两方面的因素。

### 1. 冷却速度的影响

缓慢冷却,使铸铁有利于按 Fe-C 系相图(图 11-44 中的虚线)结晶,即沿  $\text{C'D'}$  线析出初生(一次)石墨,沿  $\text{E'C'F'}$  共晶反应线析出共晶石墨,沿  $\text{S'E'}$  线析出次生(二次)石墨,最后沿  $\text{P'S'K'}$  线析出共析石墨。如果按照上述过程

结晶完毕,铸铁的组织将由铁素体基体和石墨组成,即合金中碳全部以石墨的形式存在。如果冷速增大,合金的结晶就会部分或全部地按照 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  相图进行。通常根据石墨化程度的不同,将石墨化过程分为两个阶段:共晶转变中的石墨化称为第一阶段石墨化,共析转变中的石墨化称为第二阶段石墨化。一般说,第一阶段的石墨化温度较高,碳原子容易扩散,故第一阶段比较容易进行得完全,而第二阶段的石墨化温度较低,扩散困难些,石墨的共析转变常常不能完全。所以当冷速稍大时,第二阶段的石墨化只能部分进行,结果形成以铁素体+珠光体为基体与石墨的组织;如果冷速再大些,则第二阶段石墨化完全不能进行,即合金

只有在  $\text{PSK}$  (而不是  $\text{P'S'K'}$ ) 线按照 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  相图发生共析转变,结果形成以珠光体为基体与石墨的组织。由于第二阶段石墨化程度的不同,可以得到三种不同的基体组织:珠光体、珠光体-铁素体和铁素体,可见它与钢的基体组织没有什么不同,只是在这基体之上添加了片状石墨,这种组织类型的铸铁叫灰铸铁。当冷速更大时,如石墨化第一阶段也只能部分进行,则得到介于白口铁和灰铸铁之间的既有石墨又有莱氏体的组织,这称为麻口铁。

控制冷却速度的主要工艺因素是浇注温度、铸型材料和铸件壁厚。提高浇注温度延缓了铁液的冷却速度;在铸型材料方面,干砂型导热较慢,湿砂型较快,金属型更快。在形状复杂壁厚悬殊的零件中,可以在厚壁处加上“冷铁”,使厚壁处的冷速接近于薄壁处,铸件壁厚是影响组织与性能的重要因素,灰铸铁牌号的性能与壁厚的关系见表 11-10。

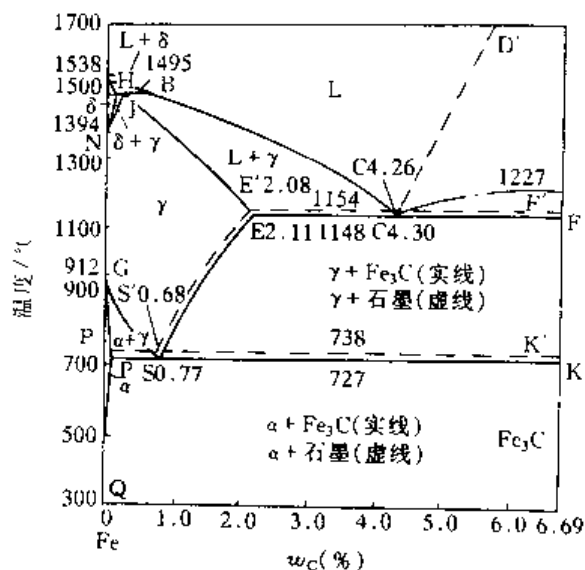


图 11-44 铁-碳合金双重相图

表 11-10 灰铸铁的牌号、性能与壁厚的关系 (GB9439—88)

牌 号	铸件壁厚 mm		最小抗拉强度 $\sigma_b$ MPa	硬度 HBS	显微组织		应 用 举 例
	大于	至			基 体	石 墨	
HT100	2.5	10	130	最大不超过 170	F+P (少)	粗片	
	10	20	100				
	20	30	90				
	30	50	80				

(续)

牌 号	铸件壁厚 mm		最小抗拉强度 $\sigma_b$ MPa	硬度 HBS	显微组织		应 用 举 例
	大 于	至			基 体	石 墨	
HT150	2.5	10	175	150~200	F+P	较粗片	端盖、汽轮泵体、轴承座、阀壳、管子及管路附件、手轮、一般机床底座、床身及其他复杂零件、滑座、工作台等
	10	20	145				
	20	30	130				
	30	50	120				
HT200	2.5	10	220	170~220	P	中等片状	汽缸、齿轮、底架、机体、飞轮、齿条、衬筒；一般机床床身及中等压力（8MPa 以下）液压筒、液压泵和阀的壳体等
	10	20	195				
	20	30	170				
	30	50	160				
HT250	4.0	10	270	190~240	细珠光体	较细片状	阀壳、液压缸、汽缸、联轴器、机体、齿轮、齿轮箱外壳、飞轮、衬筒、凸轮、轴承座等
	10	20	240				
	20	30	220				
	30	50	200				
HT300	10	20	290	210~260	索氏体 或 屈氏体	细小片状	齿轮、凸轮、车床卡盘、剪床、压力机的机身；导板、六角、自动车床及其他重负荷机床的床身；高压液压筒、液压泵和滑阀的壳体等
	20	30	250				
	30	50	230				
HT350	10	20	340	230~280			
	20	30	290				
	30	50	260				

## 2. 化学成分的影响

碳和硅对铸铁的石墨化有决定性作用。含碳愈多愈易形成石墨晶核，而硅有促进石墨成核的作用。图 11-45 综合表示了碳和硅的含量与铸件壁厚对铸铁组织的影响。在实际生产中，在铸件壁厚一定的情况下，常通过调配碳和硅的含量来得到预期的组织。

常见的杂质元素对石墨化也有不同的影响。磷对石墨化影响不大，磷在铸铁中主要形成磷共晶；硫是强烈阻碍石墨化的元素，每含  $w_s 0.01\%$ ，就可抵消  $w_{Si} 0.15\%$  的石墨化作用，所以一般要求含硫越低越好；铸铁中不含硫时，锰本身是阻碍石墨化的，锰使渗碳体更稳定，但当铸铁中含有硫时，锰就优先与硫形成  $MnS$ ，其凝固温度较高，

所以从这一点看，锰因除硫而有促进石墨化的作用，只有当铸铁中的含锰量超过了与硫结合形成  $MnS$  的必需量之后，锰才显示出阻碍石墨化的作用，但它较硫的影响弱得多。

一般地说，形成碳化物元素如 Cr、Mo、V 等都阻碍石墨化；而不形成碳化物的元素如 Ni、Cu 和 Sn 的影响却较复杂，它们对石墨化的第一阶段有微弱的促进作用，而对石墨化的第二阶段却有较强的阻碍作用。

## 三、灰铸铁

灰铸铁的生产工艺简单成本低廉，所以应用很广，如内燃机、压缩机的汽缸体、汽轮机的隔板和低压汽缸，切削机床的床身和工作台，都是由灰铸铁制作的。

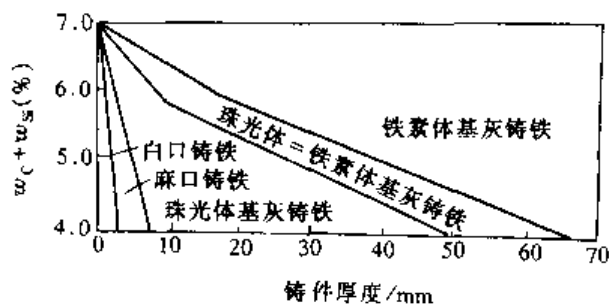


图 11-45 铸铁成分（碳、硅含量）和铸件壁厚对铸铁组织的影响

## 1. 普通灰铸铁的化学成分与组织

铸铁中含硅量较高,在讨论铸铁的成分和组织时,本应用 Fe-C-Si 三元合金相图来分析,但为了生产上应用方便,常以 Fe-C 相图为基础,将硅的影响折算成碳的影响,即引入了碳当量的公式来计算。

各种铸铁的碳硅含量范围大致如图 11-46 所示。可知灰铸铁中的碳硅成分范围很宽  $w_C$  可在 2.5%~4.0%,  $w_{Si}$  可在 1%~3% 范围变化。但是生产上调配灰铸铁的碳硅含量,都是以碳当量计算的。碳当量 =  $w_C + 1/3 w_{Si}$ 。如果碳当量等于 4.3%,即相当于共晶成分,如小于或大于 4.3%,则分别属于亚共晶或过共晶成分。一般的灰铸铁为了使铸造时流动性最好,都把成分调配到碳当量为 4.3% 左右,因为共晶成分的凝固范围最窄。至于其他成分,如要求强度较高欲获得较多的珠光体,可将 Mn 的含量提高到  $w_{Mn} 1\%$  左右;对于磷的含量,如要求强度较低,主要为获得薄而形状复杂的铸件,为了提高铁液的流动性,可将  $w_P$  提高到 0.65%,如要求高硬度和耐磨性,甚至可将  $w_P$  提高到 1% 左右,反之,如要求强度较高,则  $w_P$  应降至 0.3% 以下;而  $w_S$  应  $< 0.15\%$ 。

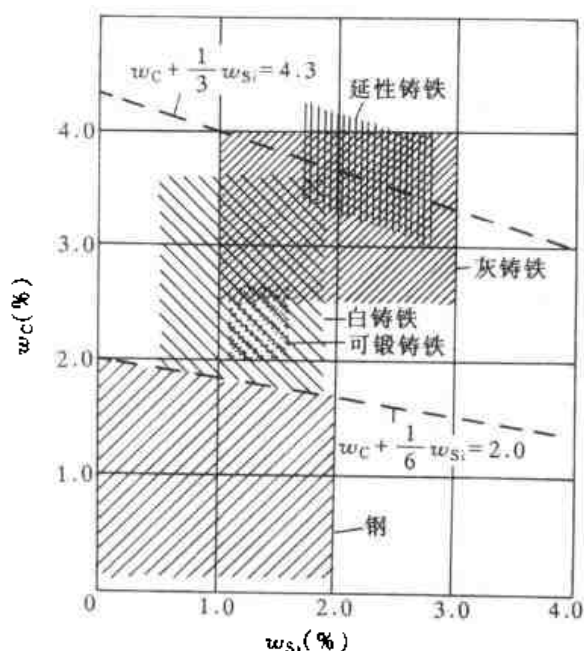


图 11-46 铁基合金中大致碳、硅含量范围

普通灰铸铁的组织可看成是钢的基体 + 粗片状石墨组成。钢的基体可以是铁素体,铁素体-珠光体和珠光体三种类型,视石墨化的程度而定。此外,灰铸铁中还可看到磷共晶的组织,磷除了小部分溶于  $\alpha$ -Fe 中之外,大部分形成  $Fe_3P$ , 并与  $\alpha$ -Fe 形成二元磷共晶或者是与  $Fe_3C$ 、 $\alpha$ -Fe 形成三元磷共晶。磷共晶具有极高硬度,可以增加铸铁的耐磨性,有些零件如汽缸套、活塞环对磷共晶的数量、形状及分布等都有一定要求。

需注意的是,在灰铸铁中石墨并不是一片一片互相孤立的,而是许多石墨片形成一簇,在每簇内的石墨片都是互相联接的,在簇与簇之间有明显的界限,这个界限就是一个共晶体的晶界。对于一个共晶晶体来说,通常不称为晶粒,一般称为共晶晶团。共晶晶团可以用特殊的腐蚀剂显现出来。见照片图 11-47。在一个个共晶晶团的边界上,是剩余液体最后凝固的地方,那里富集着磷,经腐蚀后高磷的晶团边界纹呈现白色。实验证明,共晶团愈小,抗拉强度愈高。

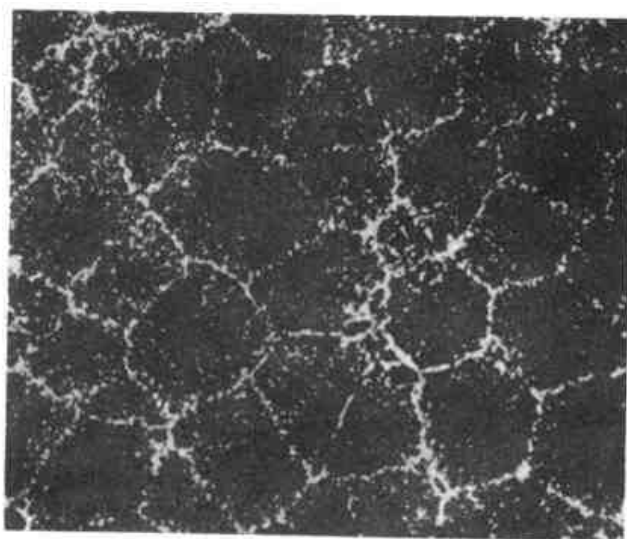


图 11-47 灰铸铁的共晶晶团 (边界呈白色网状)

## 2. 普通灰铸铁的性能

普通灰铸铁有良好的铸造性能和切削加工性。灰铸铁的抗拉强度、塑性、韧性和疲劳强度都比钢低得多，这一方面是因为石墨本身的强度和塑性几乎为零，石墨的存在等于减小了金属基体的有效面积，但更加主要的是石墨割断了金属基体的联系，石墨本身可以看成是一条条裂纹，在上面提到的共晶晶团组织已可清楚地认识这点。在裂纹尖端导致严重的应力集中，所以灰铸铁不宜作为承受静拉伸或冲击负荷的结构材料。

灰铸铁的硬度和抗压强度主要决定于基体。因为在压缩载荷下石墨产生的裂纹是闭合的。压缩载荷时铸铁的抗压强度和钢差不多。灰铸铁的抗压强度是抗拉强度的3~5倍。

与钢或其他铸铁比较，灰铸铁的消振能力特别突出，当机件受振动时，能使振幅很快减小，将吸收的变形功转化为热，见图11-48。许多机器的底座（如机床、柴油机、纺织机械等）要用灰铸铁制造，其消振能力强是一重要原因。

灰铸铁还有很好的耐磨性。在干摩擦的情况下，石墨本身就是润滑剂，能起减摩作用，在有润滑的摩擦条件下，石墨可储存润滑油，使工作表面长期保持润滑状态，特别是当有金属磨屑脱落不能及时排除时，金属磨屑可镶嵌在松软的石墨中，减小磨损。所以灰铸铁既减摩又耐磨。

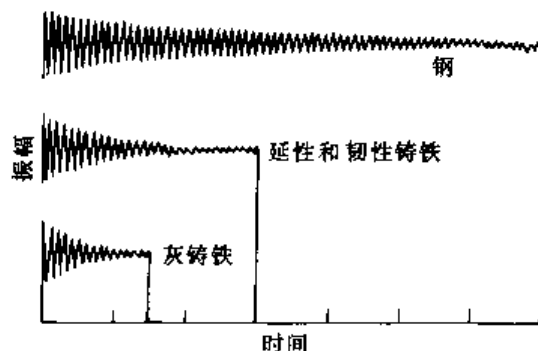


图 11-48 铁基金属使振动衰减的相对能力

### 3. 灰铸铁的变质处理

普通灰铸铁的强度低，抗拉强度低于300MPa（表11-10中抗拉强度大于300MPa的，都是经过变质处理的）。为了提高强度，在不改变石墨片的外形情况下，可从减小石墨片的数量并使之成为细小均匀分布方面着手，另一方面使基体得到全部是珠光体的组织。为了减少石墨片的数量，要求原铁液中的碳硅成分较低；为使石墨细小均匀分布，还必须在铁液中加入少量的孕育剂或变质剂（通常为硅铁或硅钙粉），这些变质剂可作为石墨的结晶核心。假如不加变质剂，只降低铁液中的碳硅成分，则冷凝后得到白口铸铁或麻口铁；假如不降低铁液中的碳硅成分，同时加入变质剂，则由于硅铁或硅钙促进石墨化的作用，使石墨更粗，强度更低。所以降低碳硅成分和变质处理，两者缺一不可。降低碳硅含量和加入变质剂使铁液在高温时按Fe-C系结晶，而在低温则按Fe-Fe<sub>3</sub>C系结晶，最后得到基体为珠光体的组织。降低碳硅成分和经过变质处理的灰铸铁叫做孕育铸铁，以区别普通灰铸铁。孕育铸铁的抗拉强度可达400MPa，且能在较宽的铸件截面尺寸内获得均匀一致的组织与性能，孕育铸铁的疲劳强度也较高。

## 四、可锻铸铁

孕育铸铁和普通灰铸铁相比，虽然强度提高了，但塑性韧性仍然很低。在汽车、农业机械上常遇到一些截面薄、形状复杂在工作中又受到一些冲击振动的零件，这些零件不宜锻造而宜于用铸造法生产。但铸钢的铸造性差，浇注截面薄的复杂零件不易获得合格产品，而且价格昂贵，灰铸铁的塑性韧性又太低。在这种情况下，就要采用可锻铸铁，即利用铸铁的优良铸造性能先铸成白口铸铁铸件，然后经过石墨化退火处理，形成团絮状石墨，使强度和塑性都有明显提高，但可锻铸铁并不是真正可以锻造。汽车、拖拉机的前后桥壳、减速器壳，转向节壳等薄壁零件都是由可锻铸铁制造的。

### 1. 可锻铸铁的成分

可锻铸铁其成分选择依据，一是要保证铁液有良好的铸造性能，并使铸态得到亚共晶白口铸铁组织，二是要使随后的石墨化退火时间短。三是要使退火后组织中的团絮状石墨量少且尺寸小，有利于提高强度和塑性。这就决定了可锻铸铁必须采用低碳、低硅成分， $w_C$ 大致在 2.0%~2.6%， $w_{Si}$ 在 1.1%~1.6%，如碳硅含量偏高铸造时不易得到纯白口铸件，一旦铸态有片状石墨形成，随后的退火中就很难获得团絮状石墨。而如果含硅量太低，退火时的石墨化过程也困难，因此可锻铸铁的化学成分应严格控制。

## 2. 可锻铸铁的退火与组织

可锻铸铁依其退火方法的不同，可以得到铁素体及珠光体两种基体。可锻铸铁把共晶莱氏体的分解称石墨化的第一阶段（高温退火），把奥氏体共析转变为铁素体+石墨称为石墨化的第二阶段（低温退火），在退火中，如果这两个阶段都进行得很完全，就得到铁素体+团絮状石墨组织，即铁素体可锻铸铁，断口呈灰黑色，故又叫黑心可锻铸铁，如果仅完成了石墨化的第一阶段，高温退火后便出炉冷却，就得到珠光体可锻铸铁。

现在多数采用铁素体可锻铸铁，其退火工艺大致如图 11-49。过去可锻铸铁的退火周期很长要 60~80h，现在已缩减到 30h 左右。主要的工艺措施有：①将硅量稍为提高，有助于产生大量石墨化晶核；②铸件在快冷中凝固，细化白口组织，使莱氏体分解时原子的扩散距离减小；③在提高硅含量的同时，一方面加入一些有白口倾向的 Te、Be 元素，防止白口铸铁中出现片状石墨，另一方面又加入微量的硼  $w_B < 0.01\%$  和 Al，以增加石墨化核心，这是缩短退火周期的最有效办法。

可锻铸铁的性能牌号及应用见表 11-11。牌号中 KT 为可锻铸铁二字的汉语拼音，KTH 表示黑心可锻铸铁，KTZ 表示珠光体可锻铸铁，它们后面的两组数字表示最低抗拉强度和伸长率。黑心可锻铸铁由于团絮状石墨圆整程度的不同， $\sigma_b$  最高可达 370MPa，而伸长率为 12%。如要求更高强度，塑性相应地可以较低的话，可选用珠光体可锻铸铁。

表 11-11 可锻铸铁牌号、性能及应用 (GB9440—88)

分类	牌 号	试样直径 $\frac{d}{mm}$	力 学 性 能				应 用 举 例
			$\sigma_b$ MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	$\delta$ ( $L_0=3d$ ) (%)	硬度 HBS	
			不 小 于				
黑 心 可 锻 铸 铁 和 珠 光 体 可 锻 铸 铁	KTH300-06	12 或 15	300	—	6	不大于 150	弯头、三通等管件
	KTH330-08		330	—	8		螺丝扳手、犁刀、犁柱、车轮壳等
	KTH350-10		350	200	10		汽车、拖拉机前后轮壳、减速器壳、转向节壳、制动器等
	KTH370-12		370	—	12	150~200 180~230 210~260 240~290	曲轴、凸轮轴、连杆、齿轮、活塞环、轴套、肥片、万向接头、棘轮、扳手、传动链条
	KTZ450-06		450	270	6		
	KTZ550-04		550	340	4		
	KTZ650-02		650	430	2		
	KTZ700-02		700	530	2		

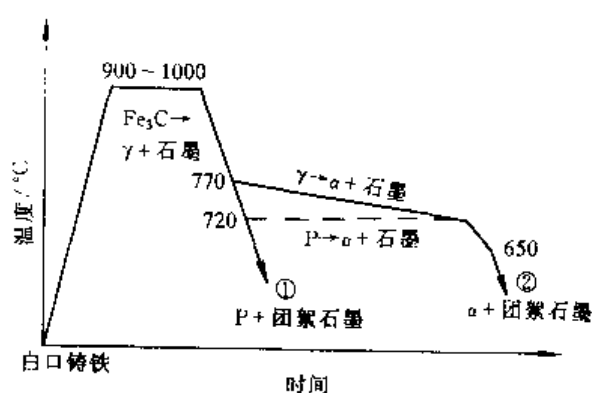


图 11-49 可锻铸铁的石墨化退火工艺

## 五、球墨铸铁

可锻铸铁虽然有较高的强度，并使塑性和韧性得到显著的改善，但对原材料的成分要求严格，需要较多的废钢，生产周期也长，同时制作尺寸大的铸件也有困难。假如用一般生产灰铸铁的方法，使在铸态下就直接获得球状石墨，工艺既简单又可预期得到最佳的力学性能，1947年人们终于实现了这个愿望，在铁液中加入一定的球化剂和墨化剂，便得到了在很多场合下可以代替钢的球墨铸铁。

### 1. 球铁的成分与制造工艺

相对于灰铸铁说来，球墨铸铁的含碳量和含硅量都是较高的，在图 11-46 中，其成分范围在灰铸铁的右上角，碳当量都在共晶成分左右。在配制高强度的灰铸铁（孕育铸铁）时常常要用较低的碳硅含量，但对球墨铸铁来说，当石墨成球状时，已不像片状割裂基体那样危害严重，减低碳当量并没有显著提高强度，倒反损害了铸造时的流动性，因此球铁的碳当量还应控制在共晶成分左右。在球铁中硅的含量要比可锻铸铁高一些，生产球墨铸铁时要加入稀土镁合金作球化剂，镁是强烈的稳定碳化物元素，阻碍第一阶段石墨化，所以要用较高的含硅量以免出现白口。实际生产中， $w_C$  多数控制在 3.6%~3.9%， $w_{Si}$  多控制在 2.2%~2.7% 较窄的范围。

生产球墨铸铁时，一个重要的问题是要求原材料要有低硫磷含量。在灰铸铁和可锻铸铁中，硫的有害作用是靠锰来消除的，而在球铁中因要加入镁铈等元素作球化剂，镁铈和硫的结合力要比锰大得多。所以作为球化剂的镁、铈，首先必须起脱硫作用，只有把铁液中的硫量降低到  $w_S 0.02\% \sim 0.03\%$  以下，在铁液中剩余的镁铈才起球化作用。这样，如铁液含硫过高，就需要加入大量的球化剂，大大提高生产成本，此外形成了  $MgS$  和  $CeS$  不易进入熔渣而残留在铁液内，凝固后成为铸件中的夹杂物，称为黑渣，影响铸件的力学性能。要炼制低硫的铁液，不仅要低硫的生铁，也要求有低硫的焦炭。

从石墨化的两个阶段以及对石墨球化的影响来说，磷的影响不大，但磷在共晶团边界上形成二元或三元磷共晶，还有少量磷可固溶在铁素体内，这都增加了球铁的脆性，因此  $w_P$  不能超过 0.1%，最好低于 0.06%。

生产球铁时必须在铁液中加入球化剂和墨化剂。最早使用的球化剂是纯镁或铈，但镁密度小沸点低，与铁和氧的作用强烈，以致铁液中镁的吸收率很低。故配制成稀土镁合金，但直接作球化剂时还不理想，现多数采用硅铁稀土镁合金。要注意控制球化剂的加入量，加入量过多易出现白口或麻口组织，加入量过少则球化率不高或球化不完整、球化剂加入时，只有在烧损和脱硫之后残留在铁液的镁量才真正起球化作用。经过球化处理后的铁液，白口倾向大，还必须加入一定量的硅铁合金作为墨化剂，增加石墨核心。加入球化剂和墨化剂后，铁水要尽快浇注，因为球化和孕育作用都随着时间的延长而衰退。

### 2. 球墨铸铁的性能

和灰铸铁比较，球墨铸铁的铸造性能较差，流动性和液体补缩能力较差，内部也易有较多的疏松。球墨铸铁必须有较高的铁液出炉温度（在 1400℃ 以上），和安置较大的浇、冒口以补缩。

球墨铸铁的强度和塑性有很大的提高。灰铸铁的抗拉强度最高只有 400MPa，而铸态球墨铸铁的抗拉强度最低水平为 600MPa，经热处理后可达 700~900MPa；而同样是铁素体基体，其塑性和可锻铸铁相比，也有很大提高（见表 11-12）

表 11-12 球墨铸铁的牌号、性能及应用 (GB1348-88)

牌 号	基体组织	力 学 性 能				应 用 举 例
		$\sigma_b$ MPa	$\sigma_0$ MPa	$\delta$ (%)	硬度 HBS	
		最 小 值				
QT100-18	铁素体	400	250	18	130~180	汽车、拖拉机底盘零件; 1600~6400MPa 阀门的阀体和阀盖
QT400-15	铁素体	400	250	15	130~180	
QT450-10	铁素体	450	310	10	160~210	
QT500-7	铁素体+珠光体	500	320	7	170~230	机油泵齿轮
QT600-3	珠光体+铁素体	600	370	3	190~270	柴油机、汽油机曲轴; 磨床、铣床、车床的主轴; 空压机、冷冻机缸体、缸套等
QT700-2	珠光体	700	420	2	225~305	
QT800-2	珠光体或回火组织	800	480	2	215~335	
QT900-2	贝氏体或回火马氏体	900	600	2	280~360	汽车、拖拉机传动齿轮

球墨铸铁有高的屈服强度和抗拉强度比值, 这个比值为 0.70~0.75, 而钢的比值只有 0.5 左右, 高的屈服强度正是设计人员所追求的性能指标。球墨铸铁的疲劳强度接近于钢, 但有低的缺口敏感度。

球墨铸铁有很好的耐磨性, 特别是经过热处理如等温淬火的或淬回火的, 比经过同样处理的钢的耐磨性更好。

### 3. 球墨铸铁的热处理

在灰铸铁中, 主要是片状石墨的大小数量及分布决定了铸铁的性能, 热处理只能改变基体不能改变石墨的特性, 所以灰铸铁铸件多数只作去应力退火等简单的热处理。球墨铸铁则不同, 它把石墨对强度与塑性的不利影响降低到最小程度, 这时热处理改变基体的作用就大为突出。球墨铸铁可以像钢一样进行各种热处理, 这就进一步扩大了球墨铸铁的应用范围。

球墨铸铁的铸件在铸态通常是铁素体-珠光体的混合基体, 如果球墨铸铁是制作曲轴的话, 则要求其有高的耐磨性, 必须进行高温正火处理, 使部分石墨球溶入奥氏体, 然后空冷, 保证基体中的珠光体大于 85%; 对一些薄壁铸件, 或者是球化剂加入量过多石墨化剂量过少, 都会使铸件生成白口或麻口组织, 这时就要进行高温石墨化退火, 使共晶渗碳体分解, 这一处理和可锻铸铁退火的石墨化第一阶段相似, 但因球墨铸铁中含硅量较高, 退火时间很短; 如果要得到单一的铁素体基体, 以提高塑性, 则进行低温 (720~750℃) 石墨化退火, 这和可锻铸铁的第二石墨化阶段是相似的。

球墨铸铁不仅可作正火退火处理, 也可作淬火回火处理, 特别是等温淬火获得下贝氏体, 如凸轮轴等温淬火后, 既有高的强度和较好的塑性又有很好的耐磨性; 国外曾用铜钼合金化的球墨铸铁等温淬火获得奥氏体-贝氏体组织, 用以代替传统的合金渗碳钢制作汽车后桥齿轮; 国内也有代替变速箱齿轮的 20CrMnTi 等钢种。

## 六、白口铸铁

白口铸铁的结晶过程及凝固组织已在第五章中讲述过, 这里不再赘述。白口铸铁主要作耐磨铸铁件使用。要说明的是, 白口铸铁和灰铸铁属于两种不同的耐磨性能。对于灰铸铁, 例如汽缸套和活塞环这一摩擦对, 要求摩擦系数小磨损量低, 彼此不损害对方偶件, 一般是在

润滑状态下工作。而白口铸铁多半是在干摩擦情况下，要破坏摩擦对偶而保全自身并具有较长的工作寿命，例如磨粉机（磨煤屑泥沙等）的磨盘和磨轮、球磨机的衬板和磨球等。

在这种情况下，对白口铸铁主要要求是高硬度。白口铸铁的硬度由其组织组成体决定。莱氏体中的渗碳体是硬度高的连续相，莱氏体中渗碳体在共晶温度时约占 48%，到共析温度时，析出的二次渗碳体并入在共晶渗碳体中，此时渗碳体约占 60%。所以莱氏体本身是高硬度的，因此，要求白口铸铁的含碳量要高些，但不要超过共晶成分，过共晶的初生渗碳体虽然硬度也高，但片状粗大使整个基体变得很脆。

共晶莱氏体中虽然渗碳体硬度高，但共晶奥氏体在一般情况下冷却后转变为珠光体，如欲进一步提高白口铸铁的耐磨性，则需加入合金元素如  $w_{Ni} 4.5\%$ 、 $w_{Cr} 1.5\%$ 。提高了淬透性，使得铸态下就可得到马氏体组织，这种铸铁叫做镍硬铸铁。除了获得马氏体可进一步提高耐磨性外，还可以通过改变碳化物类型，例如高铬铸铁，当  $w_{Cr}$  超过 10% 时，碳化物即由  $M_3C$  型改变为  $M_7C_3$  型，这使硬度由 900~1100HV 提高到 1300~1800HV，这不仅提高了耐磨性，而且碳化物的形态由连续网状改变为断续分布，塑性与韧性也相应提高了，从而把白口耐磨铸件的应用范围扩大到有冲击磨损的情况下。

## 第七节 铝 合 金

铝及铝合金是仅次于钢铁用量的金属材料。铝合金之所以获得广泛应用，主要是因为：①重量轻。虽然铝合金的强度不及钢，最高强度的铝合金也只能达到低合金高强度钢的水平，而铝合金的弹性模量只有钢的 1/3，但就比强度比刚度而言，铝合金就较钢有更大的优势（注意，比强度比刚度的表达，要依加载条件而定，如比刚度在拉伸时为  $E/\rho$ ，为弯杆时以  $E^{1/2}/\rho$  表示，为弯板时以  $E^{1/3}/\rho$  表示），因此飞机的主框架要选用铝合金；②有好的导热、导电性能，其导电性能为纯铜的 60%，由于重量轻，在远距离输送的电缆中常代替铜线；③有很好的抗大气腐蚀能力，并且无毒；④几乎可以铸造和加工成任何形状，并可提供各种表面粗糙度。据调查，在铝合金市场中，有 23% 用量消耗于建筑和结构业，22% 用于运输业，21% 用于容器和包装，而电气工业占 10%。在航空工业中，铝合金目前仍占绝对优势，例如波音-747 飞机，81% 的用材是铝合金。

### 一、铝合金的强化

在高强度铝合金中，时效（沉淀）强化占有特别重要的地位。从第八章中我们已经知道，当从过饱和固溶体中析出 GP1、GP2 ( $\theta'$  相，对 Al-Cu 合金而言)，析出相尺寸很小，且与基体共格，在变形时位错可切过 GP 区；当时效温度较高或时效时间过长，逐渐形成过渡相  $\theta'$ ，与基体部分共格，最后形成尺寸较大的稳定相  $CuAl_2$ ，并与基体失去共格关系。这时位错只能绕过它们，材料的强度与第二相的本性无关，而只与第二相的平均间距有关。

现在我们来讨论位错与第二相交互作用时的这两种强化机制对性能的不同影响。

当位错切过第二相时，通过控制第二相的数量和尺寸，可以达到很高的屈服强度，但继续变形时加工硬化速率却很低，与纯固溶体母相相差不多。这是因为一旦分布在一两个主滑移系上的第二相被位错切过时，位错就可以源源不断地沿着切过的通道运动，使材料继续变形，但这种变形都是集中在数量较少的分立的滑移带中。这样的变形特性带来了两个不利的后果：疲劳强度低和易遭受应力腐蚀。



图 11-50 表示铝合金和其他材料的疲劳极限（以  $5 \times 10^8$  周次为标准）与抗拉强度的比较。可知钢的疲劳极限与抗拉强度的比值一般为 0.5，而时效硬化的铝合金其比值只有 0.3 左右，且抗拉强度愈高，这个比值愈有降低的趋势。这就是说，铝合金的时效强化，当主要利用位错切过第二相时，虽能有效地提高静强度，却不能明显地提高疲劳强度。这就是因为位错切过第二相之后，易引起变形集中，变形集中的地方会造成软化和应力集中，疲劳裂纹就会在此处萌生。而且，第二相被位错切过之后，在循环的交变应力下会重新溶解，这更加速了疲劳裂纹的形成。这样，要延缓疲劳裂纹的萌生，就要使变形均匀地分布，为了阻止粗滑移带的形成，在铝合金中加入少量合金元素，它可以形成弥散的（尺寸稍大的亚微米质点， $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）金属化合物，减少变形局部集中，例如在 Al-Cu-Mg 合金中加入微量杂质元素如 Mn 等，可形成  $\text{MnAl}_6$ ，这就比纯的 Al-Cu-Mg 合金疲劳寿命高，图 11-51 证实了上述的结论。

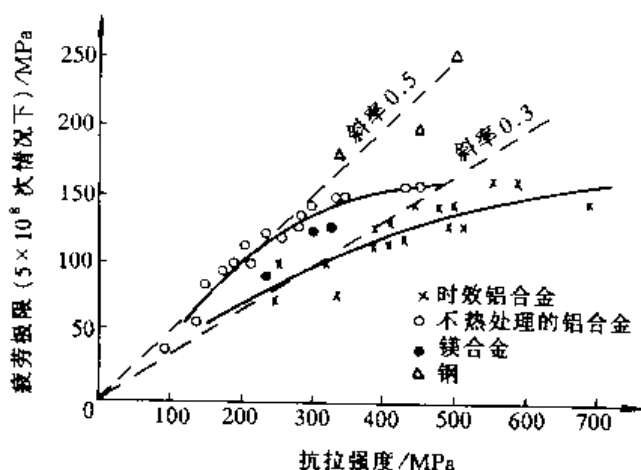


图 11-50 铝合金的疲劳强度

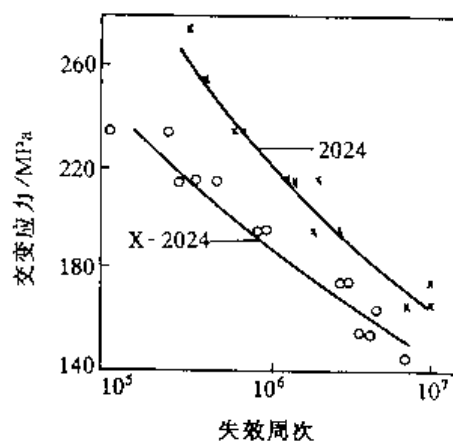


图 11-51 Al-Cu-Mg 合金的疲劳强度  
(2024 为商业牌号加入少量 Mn，  
X2024 为高纯度)

在高强度铝合金中应力腐蚀是经常出现的问题。应力腐蚀是在拉应力和一定的腐蚀环境共同作用才出现的特有现象。铝合金的应力腐蚀总是沿晶界发生，而且铝合金在再结晶状态对应力腐蚀最敏感。因此，锻造铝合金其成分、热加工和热处理通常都控制在使合金不发生再结晶的条件下。也正因为如此，变形铝合金的板材要注意纵向横向和厚度方向截取的不同性能，当应力垂直于板材，亦即应力垂直于晶粒延伸方向时，最易发生应力腐蚀。当第二相以 GP 区形式存在时，对应力腐蚀也最敏感，在这种情况下，变形趋于集中在分立的滑移带上，这些滑移带的变形扩展到晶界时，产生的应力集中会导致晶间裂纹。

与位错切过机制相比较，当第二相尺寸较大位错只能绕过时，材料的屈服强度降低，但加工硬化速率高，塑性变形是均匀分布在晶粒内，这对于疲劳强度和抗应力腐蚀都是有利的。

当比较欠时效和过时效（以时效硬化达到峰值时为比较标准）铝合金的韧性时，可知其韧性和强度之间并没有简单的反比关系，一般地说，还是欠时效状态有最佳的韧性。但是，当时效硬化达到峰值时，这时的韧性是最低的。在过时效状态，开始因屈服强度的降低使韧性稍有增加，但随后却因第二相过于粗化，抵消了屈服强度降低这一有利因素，因而最终结果韧性并没有多大改善。

还需注意的是,就腐蚀疲劳强度而言,所有的铝合金在腐蚀介质中疲劳强度的降低程度几乎相同,而与合金成分、组织无关。例如,在新鲜水中其疲劳强度(以 $10^8$ 周次为标准)为在空气中的60%,在NaCl溶液中只有空气中的30%左右。

## 二、形变铝合金

铝合金分为形变铝合金和铸造铝合金两大类。形变铝合金占的比例更大些,在美国约占85%,在日本约占73%。形变铝合金的制造工艺过程与钢材类似。形变铝合金又有可热处理强化的与不能强化的两种。

对于不能热处理强化的合金,主要是Al-Mg和Al-Mn合金。如果观察Al-Mg二元合金相图,可知镁在铝中的固溶度相当大(在451℃时达 $w_{Mg}14.9\%$ ),而且固溶度随温度的降低而显著变小,但是当 $w_{Mg}$ 低于7%时,并不显示明显的沉淀强化作用。高温缓冷时并不析出 $Mg_2Al_3$ ,室温下或低温加热也不析出GP区。Al-Mg合金的这种现象一般解释为GP区的溶解度曲线低于室温(当小于 $w_{Mg}6\%\sim 7\%$ ),因而若在室温或室温以上析出GP区,从热力学角度看是不稳定的、要趋于溶解。Al-Mg合金虽然不能热处理强化,但镁的固溶强化和加工硬化的效果还是显著的。例如Al-Mg合金在退火态由于含镁量的不同,抗拉强度可从124MPa提高到310MPa。这类合金总是以退火状态并经过冷变形产生一定程度的应变硬化,再作低温稳定化处理,然后交给用户。经过冷变形不作稳定化处理,在室温下长期存放,会沿滑移带沉淀出 $Mg_2Al_3$ ,即使是退火态长期暴露在高温下,都会使合金在腐蚀环境下,对晶间腐蚀和应力腐蚀变得敏感。Al-Mg合金的强度范围广,成形性和焊接性能好、耐腐蚀性能高,在国标中列为防锈铝合金。

对于可热处理强化的变形铝合金,最常用的有三种系列:①Al-Cu、Al-Cu-Mg系(美2×××系列);②Al-Mg-Si系(美6×××系列);③Al-Zn-Mg、Al-Zn-Mg-Cu系(美7×××系列)。其中Al-Mg-Si系和Al-Zn-Mg属中等强度和易焊接类型,而Al-Cu、Al-Cu-Mg、Al-Zn-Mg-Cu属高强度,主要用于飞机结构。对热处理强化的变形铝合金,其热处理工艺和转变过程基本类似,都是经过固溶处理,淬火后时效。其转变规律为先形成GP区,继而过渡相,最后是稳定相,例如:

Al-Cu系	GP1区→GP2区( $\theta'$ 相)→ $\theta'$ → $\theta$ ( $CuAl_2$ )
Al-Cu-Mg系	GP区→S'相( $Al_2CuMg$ )→S( $Al_2CuMg$ )
Al-Mg-Si系	GP区→ $\beta'$ 相( $Mg_2Si$ )→ $\beta$ ( $Mg_2Si$ )
Al-Zn-Mg	GP区→ $\eta'$ 相( $MgZn_2$ )→ $\eta$ ( $MgZn_2$ )

下面我们讨论这几种合金的特点及应用。

### 1. Al-Cu-Mg、Al-Cu合金

Al-Cu-Mg合金在国标中属硬铝合金。最早发现的合金成分为Al- $w_{Cu}3.5\%-w_{Mg}0.5\%-w_{Mn}0.5\%$ ,叫杜那铝合金,是在一战时德国人威尔(Wilm)企图用来代替黄铜制造子弹壳,以后很快被用于航空业。今天使用最多的合金成分为Al- $w_{Cu}4.5\%-w_{Mg}1.5\%-w_{Mn}0.5\%$ ,相当于美国2024牌号,Mg的主要作用是加速了时效过程,这类合金于室温下自然时效时已能达到很高强度,除常作自然时效状态应用外,也可作人工时效,这时一般在淬火后人工时效前进行冷变形,冷变形产生了大量位错,在随后人工时效(175℃时效)时,S'相趋于在位错处形核,使形成S相很细不易长大,这样就既缩短了时效时间又提高了强度。屈服强度可达490MPa,抗拉强度达520MPa。单纯的Al-Cu合金主要应用在要求高温强度场合,注意工作

温度要低于人工时效温度,以免在工作温度长时作用下,析出相长大使强度降低,含  $w_{Cu}6\%$  的铝合金时效温度为  $170\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  作用应力为  $185\text{MPa}$  经  $1000\text{h}$ ,其蠕变量只有  $0.04\%$ 。

## 2. Al-Mg-Si 合金

Al-Mg-Si 合金的特点是中等强度,有好的焊接性能和腐蚀抗力,对应力腐蚀不敏感。Al-Mg 合金多作板材供应,而 Al-Mg-Si 主要用作挤压件,有时热挤压后就可直接淬火,省去了固溶处理工序。Al-Mg-Si 合金的沉淀强化作用是由于  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的固溶度随温度降低的缘故。 $\text{Mg}_2\text{Si}$  在铝中的固溶度从共晶温度时的  $1.85\%$  降到室温时的  $0.1\%$  左右。在 Al- $\text{Mg}_2\text{Si}$  的二元相图上超过  $0.6\%$  (质量分数) 以上的  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,合金就有明显的沉淀强化作用。在 Al-Mg-Si 合金中最常用的是 Al- $w_{Mg}1\%-w_{Si}0.6\%$  合金(美国为 6061 牌号),相当于含  $w_{\text{Mg}_2\text{Si}}1.6\%$ 。这类合金一般在  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  固溶后淬火,  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  时效。需注意的是,对含有大于  $w_{\text{Mg}_2\text{Si}}1\%$  合金,如淬火后不立即人工时效,就会使强度降低。例如,在室温下放置  $24\text{h}$  就会使强度降低  $10\%$ 。一般认为,这是溶质原子或空位发生聚集,使析出物粗化所致。在美国的 6061 合金中加入了  $w_{Cu}0.25\%$ ,铜延缓了自然时效的速率,可使室温下放置时间的敏感性减小。

## 3. Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu 合金

Al-Zn-Mg 合金的特点是中等强度,容易焊接。和其他焊接的铝合金不同,其在室温下能产生很显著的时效硬化,而且它的强度对高温加热后的冷速不大敏感,固溶处理的温度范围又比较宽,这就使得在焊接过程中,由于自身的冷却会带来硬化,抗拉强度可达  $320\text{MPa}$ ,可以不需要再进一步热处理,而屈服强度可以是 Al-Mg 和 Al-Mg-Si 焊接件的两倍。由于 Al-Zn-Mg 合金这一特性,最早用它来制造军用的轻便桥梁,以后进一步应用到卡车车身、拖车部件等。

Al-Zn-Mg 合金几乎完全是通过 GP 区强化。为了改善合金对应力腐蚀的抗力,在锌镁成分分配比上,要求  $w_{Zn}+w_{Mg}<6\%$   $w_{Zn}/w_{Mg}\approx 2.7\sim 2.9$ ;要求缓慢淬火,采用空冷以减小内应力,而要实现这一点,在成分设计上倾向于加入  $w_{Zn}0.08\%\sim 0.25\%$  代替残留的 Mn 和 Cr,以达到阻止再结晶的目的。有时也采用两次时效处理,比如先在室温时效,然后再在稍高的温度  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  时效,这样可得到高密度的又较稳定的 GP 区,对强度与抗应力腐蚀都是有利的。

Al-Zn-Mg-Cu 合金系列是铝合金中强度级别最高的类型,多在飞机中使用。其实,这一系列合金早在 1917 年就在英国国家物理实验室被发现,当时研究的成分为 Al- $w_{Zn}20\%-w_{Cu}2.5\%-w_{Mg}0.5\%-w_{Mn}0.5\%$ ,抗拉强度达到  $580\text{MPa}$ ,而杜拉铝 Al- $w_{Cu}3.5\%-w_{Mg}0.5\%-w_{Mn}0.5\%$  的强度为  $420\text{MPa}$ 。可是直到 1943 年 7075 型 (Al- $w_{Zn}5.6\%-w_{Mg}2.5\%-w_{Cu}1.6\%-w_{Cr}0.3\%$ ) 合金才被研制成功,这里面主要碰到的困难就是应力腐蚀问题。7075 合金之所以能研制成功,就是加入少量的铬,大大改善了合金板材的抗应力腐蚀能力。铜提高了 GP 区的稳定性,使它能在更高的温度下存在,另外铜对固溶强化也有贡献。

7075 合金早先都是用在  $120\sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$  一次性时效处理,在这一温度下,由 GP 区产生的

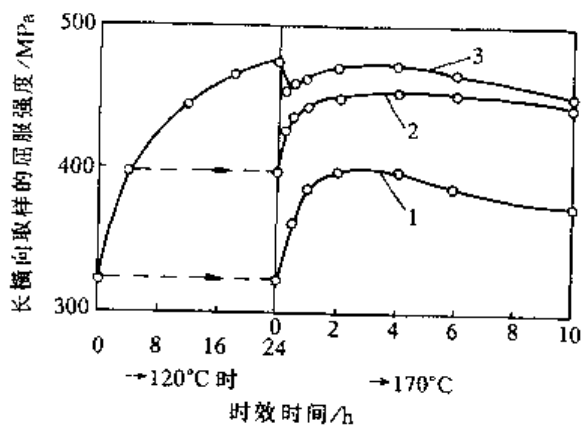


图 11-52 7075 合金 (Al-Zn-Mg-Cu) 两次时效处理

强化效果最好,而在 160~170℃ 温度时效抗拉强度明显下降(见图 11-52),但应力腐蚀抗力却大大增加。因此现采用两次时效处理的办法,先在 120℃ 时效一段时间析出 GP 区,随后再在 170℃ 时效,这时形成的  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) 是在既存的 GP 区上形核,故形核率很高, $\eta$  相也细小,但强度还是较 120℃ 时效低 15% 左右(见图 11-52 2、3 线)然而,在腐蚀环境下,在应力垂直于板材方向,经两次时效处理后,在 300MPa 应力下仍未开裂,而单一的时效在 50MPa 应力下试样就已开裂。

7××× 系列合金与 Al-Cu-Mg 合金相反,在淬火与时效之间不能用冷加工来改善强度,反而会使强度有所降低。Al-Cu-Mg 合金可通过冷变形产生大量位错,从而加速强化相 S' ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) 的析出,而 7××× 合金几乎仅依靠 GP 区来强化。

### 三、铸造铝合金

工业上使用得最多的铸造铝合金是以铝-硅为基的合金。这是因为铝硅合金在熔融状态下流动性好,凝固时的补缩能力强,抗热裂的性能也较好。硅不会使纯铝良好的耐蚀性能变坏,在某些情况下,还可提高在中等酸性环境中的耐蚀性。此外,硅能减小热膨胀系数,铝-硅合金还有好的焊接性能。但是,硅使合金的加工性能变坏。

纯 Al-Si 系可看成是一简单的共晶型合金,其相图见图 11-53。在共晶温度时, Si 在 Al 中的最大溶解度只有 1.6%,而从固溶体中再析出的硅,几乎不产生强化作用。因此,纯 Al-Si 合金一般被认为是不可热处理的。Al-Si 共晶合金组织是粗大针状的硅和几乎是纯铝的共晶体,其间偶尔有少量块状的硅初晶,见图 11-54a。这种共晶组织的力学性能很差,强度与塑性都很低。以后人们发现对 Al-Si 共晶合金进行变质处理,比如加入少量的钠盐 ( $\text{NaF}_{2/3} + \text{NaCl}_{1/3}$ ),则可得细小的共晶,并有一定量的树枝状初晶  $\alpha$ ,好像是亚共晶组织一样,见图 11-54b。经过变质处理的共晶合金,其力学性能有很显著的改善,见表 11-13 中的数据。变质处理之所以取得良好效果,最初的直观解释是钠盐使共晶凝固时有较大的过冷(最多可降低 12℃),并且使共晶成分点右移。以后,人们从钠盐阻碍共晶形核与成长分别给予解释。在共晶 Si 的形核方面,人们发现在有杂质 P 时, P 易形成  $\text{AlP}$ , Si 容易在  $\text{AlP}$  表面形核,而加入钠时,则形成  $\text{NaP}$ ,共晶中的硅要在更大的过冷度下才能形核。当加入过量的钠时,粗大的共晶硅又会出现,这是因为此时形成了另一种化合物  $\text{AlNaSi}$ ,该化合物又为共晶硅提供了有利的形核位置。这一现象更证实了上面论点的正确性。另一方面的解释则是认为钠吸附在硅表面,阻碍共晶硅的生长。共晶体中的硅和石墨共晶团一样,在一个共晶团内,这些针状硅是彼此相连的。

纯 Al-Si 合金是不能热处理的,但只要在合金中加入少量的镁,在铸造后就可通过人工时效而强化。最常用的就是  $\text{Al}-w_{\text{Si}}7\%-w_{\text{Mg}}0.35\%$  (美国牌号 356 合金)。如果向熔体中加入  $w_{\text{Na}}0.025\%$ ,则可使共晶组织细化。虽然变质处理对铸造后的力学性能改善不是很多(因为这是亚共晶合金,有大量初晶  $\alpha$ -Al 固溶体),但最主要的好处是改善了砂型和金属型铸件的补缩性能,经变质处理的合金表面极其光洁,枝晶间的显微缩孔少。至于铸造铝铜合金,现几乎完全被铝硅镁铸造合金代替,主要原因是,其铸造性能差,不耐腐蚀,且比密度大。

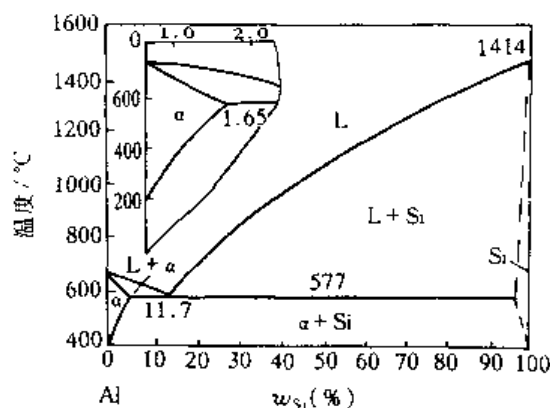


图 11-53 Al-Si 相图

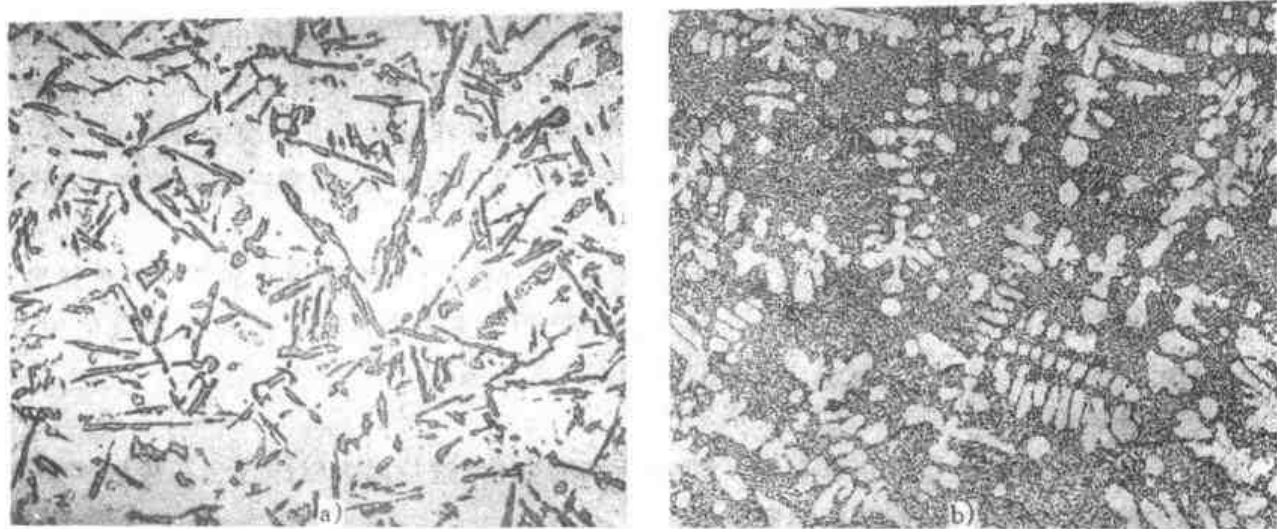


图 11-54 Al-Si 共晶合金组织

a) 未变质处理 150× b) 变质处理 250×

以 Al-Si 为基的高强度铸造合金进一步加入 Cu、Mg 等使之热处理强化。铜是提高强度的主要元素，同时它又改善了加工性能，但相应地使铸造性能、塑性和腐蚀抗力有所降低。在这种类型的合金中，最值得注意的有两个：一个

是  $\text{Al}-w_{\text{Si}}12\%-w_{\text{Cu}}1\%-w_{\text{Mg}}1\%-w_{\text{Ni}}2\%$  (美国 A332)，主要用作内燃机活塞，加入 Ni 后，即形成稳定的金属间化合物产生弥散强化，改善了高温性能。国内民用的内燃机活塞成分大体与此相似，但不加 Ni。活塞压铸成形后，520℃固溶处理，再淬于热水中，随后 200℃时效。另

表 11-13 共晶  $\text{Al}-w_{\text{Si}}13\%$  合金的力学性能

条 件	抗拉强度 MPa	伸长率(%)	硬度 HRB
一般砂模铸造	125	2	50
变质砂模铸造	195	13	58
一般激冷铸造	195	3.5	63
变质激冷铸造	220	8	72

一种类型则是过共晶 Al-Si 合金，成分为  $\text{Al}-w_{\text{Si}}17\%-w_{\text{Cu}}4\%-w_{\text{Mg}}0.55\%$  (美国 A390 牌号)，用砂模或金属型制作汽车发动机缸体，以代替铸铁减轻重量。在共晶基体中要有足够量硬的初晶硅，以保证高的耐磨性，但初晶硅要细小均匀分布，否则加工困难。为此，加入  $w_{\text{P}}0.01\%\sim 0.03\%$ ，与 Al 形成不溶的  $\text{AlP}$  质点，可作为初晶 Si 的形核剂。

## 第八节 钛 合 金

钛及其合金在工程上应用较晚，直到 1952 年才正式作为结构材料使用。这主要是因为钛和氧、氮、氢和碳这些元素有很强的亲和力和化学作用，致使钛及其合金的生产成本较高，但它在航空工业和化工工业中已得到了广泛应用。

### 一、钛的特性

(1) 纯钛在室温下的密排六方结构一般来说，密排六方金属像 Zn、Cd、Mg 等都是较脆的，不易塑性变形，但是纯钛可在室温下进行冷轧，其厚度减缩率可超过 90% 而不出现明显裂纹，这在密排六方结构的金属中是罕见的。它的塑性较好与两个因素有关，一是其  $c/a$  轴比小，小于 1.63 (钛的  $c/a=1.587$ )，这使得钛的滑移面主要不是 (0001) 基面，因基面的面间距并不是最大的，滑移阻力就不是最小的。钛的滑移主要是  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面和  $\{10\bar{1}1\}$  棱锥

面,当然基面(0001)也参与变形,因此它与Zn、Cd、Mg相比,有效的滑移系统增多了。二是钛中的孪晶变形也占了相当大的比例,钛中的孪晶作用要比在Zn、Cd、Mg中大得多。钛的孪晶面有 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{11\bar{2}1\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}$ ,见图11-55。

(2) 优良的低温性能 与上述特性相联系的是,倘若钛及其合金精细地去除杂质(主要是氧),可作优良的低温材料,它可以在液氮( $-196^{\circ}\text{C}$ )甚至液氢( $-253^{\circ}\text{C}$ )温度下都能保持相当好的塑性。这是一般的钢铁材料甚至铝合金所不及的,由于一特性可以用它作航天工业中的燃料贮箱。

(3) 钛的密度轻(密度为 $4.5\text{mg}/\text{m}^3$ ),有较高的比强度和比刚度、较高的高温强度 这使得在航空工业上钛合金的用量逐渐扩大并部分取代了铝合金。钛的熔点为 $1668^{\circ}\text{C}$ 比铁( $1536^{\circ}\text{C}$ )高,原来预期钛可有比铁更高的高温强度,但因为钛在高温时化学性质太活泼,所以耐热性能不如铁基和镍基合金。但钛合金的工作温度已达 $550^{\circ}\text{C}$ ,而铝合金只能在 $200^{\circ}\text{C}$ 以下使用。

(4) 钛很易与氧生成稳定的氧化薄膜 因而在很多的环境介质中显示出优良的腐蚀抗力。这点与铝相似,但它比铝合金的腐蚀抗力更高,特别是在海水及含氯化物的介质中。钛合金的抗点腐蚀能力很强,在腐蚀性不强的介质与低温下,钛合金不会发生应力腐蚀,表面裂纹的萌生很困难。在很多情况下,它比不锈钢和铜合金更耐腐蚀,因此,钛及其合金在化工工业中得到广泛应用。

(5) 纯钛有同素异构转变 在 $883^{\circ}\text{C}$ 以上为体心立方,称 $\beta$ 结构,在 $883^{\circ}\text{C}$ 以下为密排六方,称 $\alpha$ 结构。在钛中加入合金元素可以属稳定 $\alpha$ 相的,也可属稳定 $\beta$ 相的。按照合金元素对钛相图的影响(见图11-56),可将钛合金分成三类:

1) 稳定 $\alpha$ 相的,即扩大 $\alpha$ 相区使 $\alpha \rightarrow \beta$ 的温度升高,如图11-56a属于这种类型的主要有Al、O、N、C诸元素。

2) 稳定 $\beta$ 相但属于 $\beta$ 同晶型的,即合金元素在 $\beta$ 相中完全可以互溶, $\beta$ 相不分解成 $\alpha$ 和另外的相。加入合金元素后使 $\beta \rightarrow \alpha$ 的温度降低,因而扩大了 $\beta$ 相。属于这类的元素主要有Mo、V,如图11-56b。

3) 稳定 $\beta$ 相,但可发生 $\beta$ 共析转变的,如图11-56c,其中硅和铜能引起 $\beta$ 相快速共析转变,而Mn、Fe、Ni、Co只能使共析转变很缓慢地发生。

## 二、钛合金的分类

### 1. 工业纯钛及 $\alpha$ 钛合金

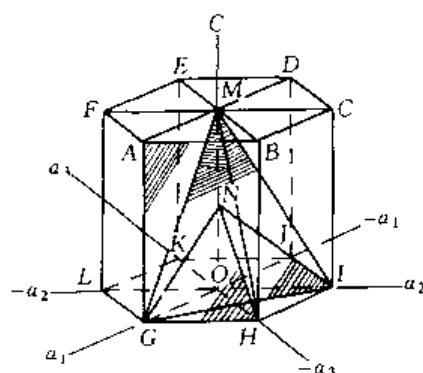


图 11-55 钛的有效滑移面、孪晶面

ABGH	棱柱面	$\{10\bar{1}0\}$
GHM	棱锥面	$\{10\bar{1}1\}$
GHN	棱锥面	$\{10\bar{1}2\}$
GIM	棱锥面	$\{11\bar{2}1\}$
GIN	棱锥面	$\{11\bar{2}2\}$

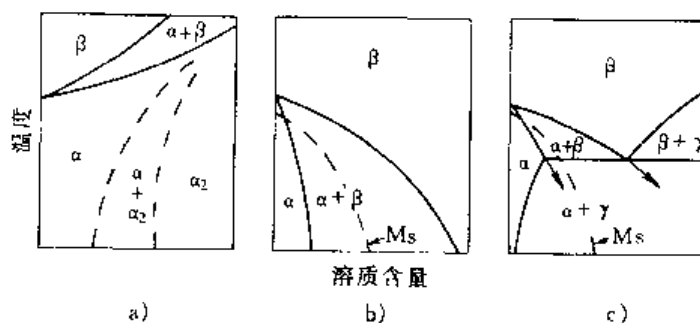


图 11-56 合金元素对钛相图的影响

a) 稳定 $\alpha$ 相 b) 稳定 $\beta$ 相、与 $\beta$ 同晶型  
c) 稳定 $\beta$ 相,有共析转变

工业纯钛可看作为一种  $\alpha$  钛合金, 其纯度在 99.0%~99.5% 范围, 其中可含较多的氧、氮、碳和铁杂质。在工业纯钛中氧的含量特别重要。工业纯钛的级别和强度主要决定于氧的含量。工业纯钛强度较低, 但耐蚀性能较好且比钛合金便宜, 当强度不作为主要指标要求时, 基本上都采用工业纯钛。采用工业纯钛主要利用其优良的抗蚀性能, 它对硝酸、氯化物溶液有很好的抗蚀性能、石油加工工业利用它作各种热交换器和各种精炼设备, 因为它对各种硫化物、氯化物和石油精炼中遇到的许多其他化学物质都具有抗蚀性。为了使工业纯钛在非氧化性酸中 (如硫酸、盐酸、磷酸) 及其他还原性的环境中也有很好的耐蚀性能, 常在钛中加入  $w_{Pd}$  0.2%, 贵金属 Pd 引起阳极钝化, 使腐蚀抗力可提高 1000 倍之多。最近又发展采用离子注入法, 将 Pt 注入表面产生 1  $\mu$ m 镀层的新技术, 既提高了腐蚀抗力又耐磨损。在美国工业纯钛的用量占钛合金生产量的 20%。

目前只有一种重要的全  $\alpha$  钛合金: Ti- $w_{Al}$ 5%- $w_{Sn}$ 2.5% 在工业中应用。之所以称为全  $\alpha$  合金, 是因为 Al 和 Sn 均能稳定  $\alpha$  相。铝是 Ti 中最重要的合金元素之一, 几乎所有的钛合金都含有 Al, 它既能通过固溶强化提高钛的强度, 又能降低其密度。Sn 也能起固溶强化作用。铝的含量被限制在  $w_{Al}$ 5%~6% 范围内, 超过此含量会形成有序的共格  $\alpha_2$  相 ( $Ti_3Al$ ) 而使 Ti-Al 合金脆化。这种合金的热加工温度必须低于  $\beta$  相转变线, 以免晶粒过分长大, 它的加工成形性能不大好, 最近有被 Ti-Cu 时效硬化合金代替的趋势。因为该合金在固溶处理后时效之前还是较软的, 容易加工。但是 Ti- $w_{Al}$ 5%- $w_{Sn}$ 2.5% 合金作为低温材料还是很有竞争力的, 美国专门生产一种标号为 ELI 即特低间隙元素的合金, 在低温下仍具有很好的塑性和韧性, 可用作贮液氢燃料的容器 (-253°C), 它在宇航工业中已成为标准型的压力容器材料, 因为它的比强度几乎是铝合金和不锈钢的两倍。

## 2. $\alpha+\beta$ 钛合金

这种类型最重要的合金成分是 Ti- $w_{Al}$ 6%- $w_V$ 4%。它在美国约占钛市场的 55%。该合金易于焊接、锻造和切削加工, 通过热处理可使抗拉强度最高可达 1173MPa, 并在 482°C 仍有很好的热稳定性。这种合金的缺点是, 由于含稳定  $\beta$  相的合金含量较少, 淬透性较低, 只能在 25.4mm 以下的截面厚度淬硬。钛合金和钢一样, 热处理时有自己的 C 曲线, 随着加入稳定  $\beta$  相合金元素数量的增多,  $\beta$  相越稳定, 其 C 曲线也愈向右移。

Ti- $w_{Al}$ 6%- $w_V$ 4% (国标为 TC4) 主要用作火箭发动机壳体、航空发动机的压缩机叶片、结构锻件和紧固件等。其热处理工艺可参看 Ti- $w_{Al}$ 6% 的伪二元相图。(图 11-57), 一般是把合金加热到 954°C (比  $\beta$  转变温度低 40°C, 但高于  $M_s$  温度) 固溶处理, 随后淬火时效, 可以达到最大的抗拉强度和足够的塑性。如加热温度过高, 至单相  $\beta$  区, 淬火后的  $\alpha$  相沿着原来的  $\beta$  相界面发生, 易造成晶间断裂, 降低合金的强度与塑性; 如果加热温度低于图 11-57 中的  $M_s$  点, 比如 843°C 淬火, 其含  $\beta$  相少, 且  $\beta$  相中含 V 量较多, 稳定了  $\beta$  相, 使得淬火后部分  $\beta$  相保留下来, 得到  $\alpha+\beta$  组织。

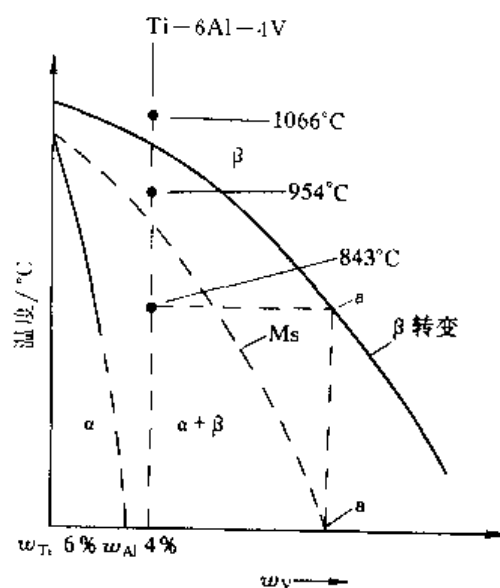


图 11-57 加钒的 Ti- $w_{Al}$ 6% 合金伪二元相图

Ti- $w_{Al}6\%$ - $w_V4\%$  于 954℃ 淬火后得到的组织是  $\alpha+\alpha'$  钛马氏体。 $\alpha'$  钛马氏体与钢中马氏体不一样,并不产生明显的强化。退火的 TC4 合金强度为 993MPa,淬火后强度为 1118MPa,即强度只增加了 12%。一般认为,这种强度的增加只是由于晶粒再次细化和钛马氏体中的位错密度增加之故。在水淬后再时效,将使强度增加到 1173MPa,只比淬火后增加了 6%。因此,退火态与淬火时效后相比,强度总共提高了 18%,相对其他合金来说,这种强化的效果是较小的。合金在 550~620℃ 时效后,在  $\alpha'$  马氏体中析出细小的  $\beta$  相。

### 3. $\beta$ 钛合金

加入大量的稳定  $\beta$  相元素如 V、Cr、Mo 等,通过固溶处理后淬火甚至空冷,在室温下就可得到全部为介稳定的  $\beta$  相组织。这种做法的好处是,室温下为体心立方的  $\beta$  相塑性好,易于冷加工成形,然后可通过时效达到很强的强化效果,其次可以显著增加淬透性,使大截面零件也能用钛合金。但由于化学偏析严重,加入的元素又多为重金属,失去了钛合金的原来优势,故这种类型合金目前还很少应用。

## 三、钛合金的应用

### 1. 在宇航工业中的应用

钛合金自 1952 年开始用作航空发动机的压缩机叶片及轮盘,当时约节省了材料 200kg。到 1958 年,波音 707 开始投入使用时,钛合金用量才 80kg;1963 年波音 727 使用时为 290kg;1969 年波音 747 使用时就为 3850kg;1971 年麦当劳-道格拉斯 DC10 型飞机已达到 5500kg,已大于结构总重量的 10%。说明这十几年间,钛合金用量剧增。在 F15 战斗机上钛合金的用量更大,为 7000kg,约占结构总重量的 34%,而铝合金使用量相对减少,占结构总重量 48%。在大型军用运输机中钛合金用作紧固件也占很大比例。

### 2. 在化工及一般工程上的应用

美国生产的钛合金主要用于航空工业,在化工及一般工程领域的用量只占 15% 左右。但在欧洲几个主要发达国家,这一领域的用量约占 40%,和美国相反,在日本钛合金 80% 以上用于该领域。钛合金在各种环境中具有突出的腐蚀抗力是得到广泛应用的主要原因。特别是在含氯化物的介质中,钛合金特别优越,适宜于制作含漂白剂、热碱、氯化铁等溶液的设备;另一主要应用是作蒸气冷凝和热交换器的管子与挡板。钛比铜合金有更高的腐蚀和冲蚀抗力,可以制成厚度为 0.5mm 的薄壁管使用,虽然钛本身的导热性不好,但薄壁管大大改进了热传递。

钛合金的一个潜在应用是制作大型蒸气轮机低压段的叶片。多年来这些叶片一直传统地采用 1Cr13 或 2Cr13,但钛合金更轻,更耐水汽的冲蚀,腐蚀疲劳强度远高于 Cr13 型。如图 11-58, Cr13 型在  $w_{NaCl}$  为 1% 的溶液中,疲劳极限只有 Ti-6Al-4V 的 1/8。

钛合金还可作生物材料,已成功地制作人工心脏修复装置。

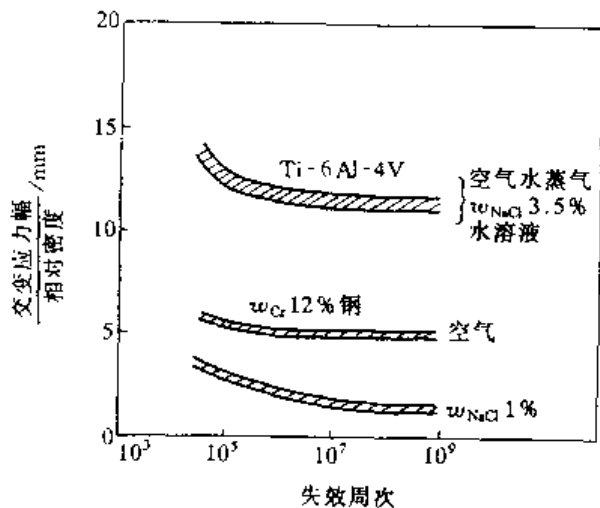


图 11-58 Ti-6Al-4V 合金的腐蚀疲劳强度



## 第九节 铜 合 金

### 一、铜合金的一般特性

1) 在铜及其合金的产品中,有 80% 是以纯铜被加工成各种形状供应的。

2) 在美国约有 50% 的铜及其合金是作为导电材料使用的。铜有极好的导电和导热性能,见表 11-14。这是工程材料中其他金属无法比拟的。

3) 在纯铜材料中将纯铜分为电解精铜,磷脱氧铜和无氧铜三种类型。电解精铜含铜不小于 99.9%,名义含氧量  $w_O$  为 0.01%,这是工业铜中最便宜的,以线材、棒材、板材或带材供应。加磷脱氧铜虽使  $w_O$  降低至 0.01%,但其导电性能只有电解精铜的 80%,它的好处是防止在热加工或退火时氧的吸附,也便于焊接。铜的导电性能对杂质和合金成分是十分敏感的。黄铜的导电性就要比紫铜差得多。冷加工变形虽然使塑性降低很多,但对导电性影响不大。

4) 从力学性能看,绝大多数铜合金的硬度都不高,一般小于 200HBS,只有个别的像铍青铜硬度可达 40HRC,抗拉强度达 1400MPa。低温对铜合金的塑性影响不大,没有低温脆性也是铜合金极可宝贵的性能,故在制冷设备中广泛采用铜合金。

5) 纯铜及铜合金大多在交货状态使用,很少进行热处理,如要热处理一般也是去应力退火或再结晶退火,对含氧的铜合金,不能在还原性介质中退火,以免与氧起反应造成脆性。个别的像铍青铜,要进行淬火时效处理,达到高强度。

6) 一般把铜合金分成黄铜、青铜和白铜三种类型。黄铜是指以 Zn 为主加元素,有时也添加少量其他元素的铜合金;白铜是指铜镍合金;青铜最早是指铜锡合金,现在青铜合金的范围已按照人们的习惯大为扩展,甚至包括不含锡的铜合金,如 Cu-Al 合金称为铝青铜, Cu-Zn-Si 合金称为硅青铜。

### 二、主要的铜合金及性能

#### 1. 黄铜

普通的工业黄铜有两种:  $w_{Zn}$  为 30% 的单相黄铜和  $w_{Zn}$  为 40% 的两相黄铜。由 Cu-Zn 相图(图 11-59a)可知, Zn 在 Cu 中最大的溶解度  $w_{Zn}$  为 39%,但在实际生产的条件下,因冷凝较快致使  $w_{Zn}$  超过 32%~35% 时就出现  $\beta$  相,  $\beta$  相为体心立方,低温时发生有序转变,形成  $\beta'$  相,这是一脆性相,冷加工困难。因此,从变形特性看,单相  $\alpha$  黄铜适宜于冷加工,两相 ( $\alpha+\beta$ ) 黄铜只能热加工。工业上之所以选择这两种锌含量,可以从黄铜的力学性能随锌含量的变化图(图 11-59b)中看出,铜中固溶了锌后既提高了强度又提高了塑性,在  $w_{Zn}$  为 30% 左右时,强度与塑性达到了最佳配合。当锌含量再继续增加时,因出现  $\beta$  相,虽然强度还在继续增加,但塑性已急剧降低,如  $w_{Zn} > 45\%$  时,已为单一的  $\beta$  相,强度与塑性都很低了。这两种黄铜对应的牌号为 H68 和 H62。H68 强度较高,塑性特别好,适宜于制造冷冲压或深拉制品,如枪弹壳和炮弹筒等,因此,也有弹壳黄铜之称。而 H62 强度高塑性适中,可作建筑用的黄铜冷

表 11-14 工业纯金属在 20℃ 时的相对电导率和热导率

金属	相对电导率 (铜=100)	相对热导率 (铜=100)	金属	相对电导率 (铜=100)	相对热导率 (铜=100)
银	106	108	钴	18	17
铜·金	100.72	100.76	铁	17	17
铝	62	56	钢	13~17	13~17
锰	39	41	铂	16	18
铀	29	29	锡	15	17
镍	25	15	铅	8	9
铜	23	24	铋	4.5	5

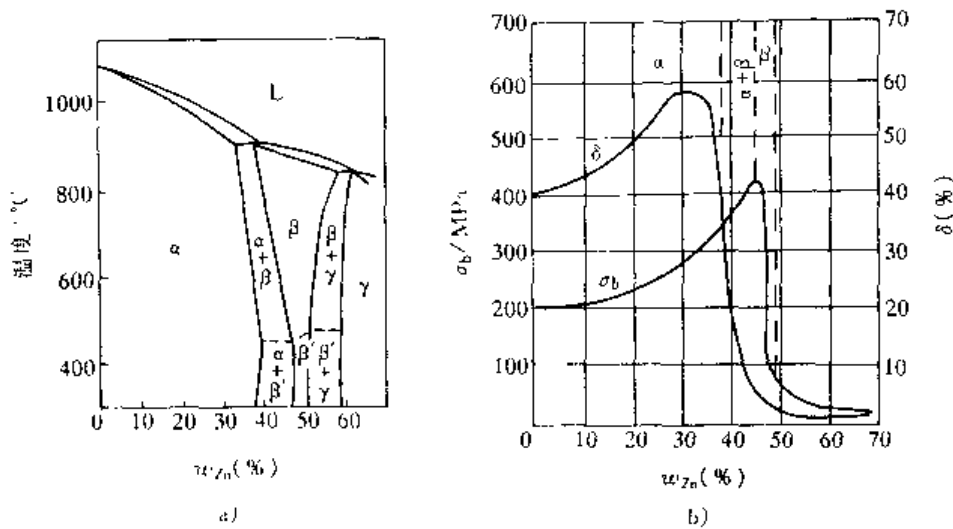


图 11-59 Cu-Zn 合金相图 (a) Cu-Zn 合金的力学性能 (b)

凝器，热交换器等。

在黄铜中加入少量的 pb，可以改善黄铜的切削加工性能；加入  $w_{sn}1\%$ ，可改善抗海水腐蚀的能力，最早在英国海军中使用，故以后常称海军黄铜；加入微量的砷，可避免含  $w_{zn}>15\%$  的黄铜有局部脱锌的作用，这种现象发生在温度较高的、中性水中或者是不流动的水中，在黄铜的表面附近会产生锌的贫化，留下多孔的残铜和腐蚀产物。含砷的海军黄铜常用于船用的冷凝器。

## 2. 青铜

Cu-Sn 合金相图见图 11-60a。 $w_{sn}$  为 5% 的青铜是单一的  $\alpha$  相，可以冷加工变形。但  $w_{sn}>7\%$  时，青铜凝固后的组织即为树枝状初晶  $\alpha$  及在树枝间隙的  $(\alpha+\delta)$  共析组织。这表明合金具有的组织已经偏离了完全平衡态的组织，就像相图中的固相线已向左移动。这是因为在实际生产条件下，铜锡合金的液固相线间距大，凝固范围宽，而锡又在铜中扩散困难。所以工业用的锡青铜，用于压力加工的  $w_{sn}$  不超过 6%~7%，而  $w_{sn}$  大于 7% 的铜合金就作为铸造青铜使用了。自  $\delta$  相出现后，强度虽然还继续升高，但塑性急剧降低，见图 11-60b。锡青铜的铸造性能并不理想，流动性差，偏析大和形成分散缩孔，但总的收缩率很小，是有色金属中铸造收缩率最小的合金。可用来生产形状复杂但对致密程度要求不太高的铸件。锡青铜在大气、海水和蒸气中的抗蚀性都比黄铜高，适宜于做耐磨及抗腐蚀零件，最突出的应用是做轴承材料。在锡青铜中均需要加入 P 以脱氧，因此锡青铜也叫磷青铜。为了提高硬度及耐磨性，P 的添加量最高可达  $w_{p1\%}$ ，这时形成了足够量的  $Cu_3P$ ，和  $\delta$  相一起作为硬质点，承受负荷，减小磨损。

铝青铜与黄铜、锡青铜比较，具有更高的强度、硬度以及抗大气、海水腐蚀性，但在过热蒸气中不稳定。另外，铝青铜还具有耐磨性好，在冲击下不产生火花的特点。主要用于制造耐磨、耐蚀零件。工业铝青铜的  $w_{Al}$  小于 5%，有良好的冷加工性能，热成形性中等，常用作冷凝器和热交换器；而  $w_{Al}$  大于 7% 时，则适于热加工和铸造。铸造铝青铜虽然结晶间隔小，流动性好，偏析也小，但体积收缩比锡青铜大，且易形成氧化铝夹杂，这也是具体铸造中要解决的问题。含  $w_{Al}10\%$  的铝青铜最常用如用于船舶中的螺纹零件、阀、泵等。

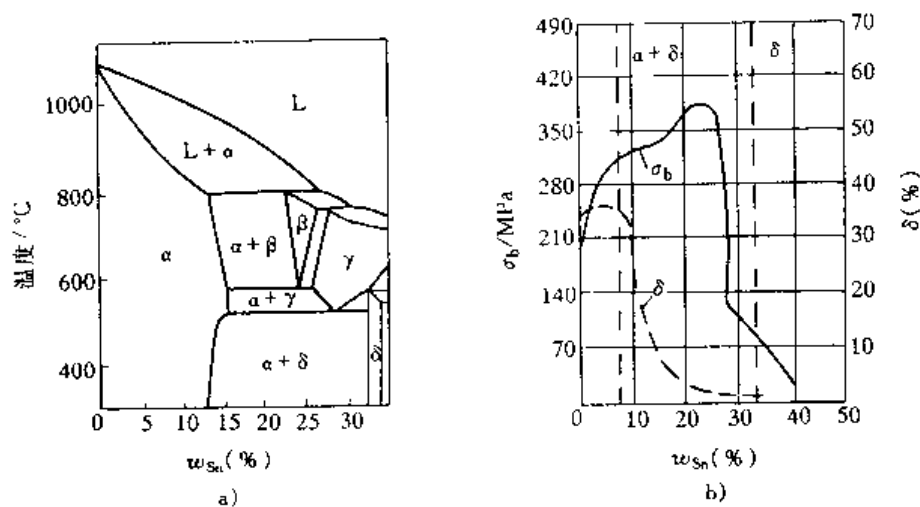


图 11-60 Cu-Sn 合金相图 (a) Cu-Sn 合金力学性能 (b)

### 三、铜合金的选用

除导电、装饰和建筑用的纯铜及铜合金外，铜合金主要在耐磨损和抗腐蚀条件下使用。

铜合金的磨损抗力是有条件的。实验表明，没有一种铜合金是对硬的磨粒有好的磨损抗力的。在一般的抗磨粒磨损条件下，传统的做法是提高材料的硬度，抗磨粒磨损的能力是与材料的硬度成正比的，但是最硬的铜合金，如铍青铜硬度可达 400HBS，其磨粒磨损抗力还不如退火的低碳钢 (180HBS)，因此，铜合金主要应用在金属对偶间的摩擦磨损，尤其是应用在载荷大的情况，如造纸厂、轧钢厂的零部件及火车中的轴承，以及海水中的船用发动机轴承。在考虑金属对偶间的摩擦磨损而选用铜合金时，有以下几个准则可供参考：①不要选用黄铜作配对材料；②在润滑较好的条件下，当与淬硬钢 (约 60HRC) 配对时，宜选用  $w_{Sn}$  约 10% 的锡青铜；③当与软钢配对且在润滑条件不好的情况下，宜选用高铅锡青铜 ( $w_{Cu}72\%$ 、 $w_{Pb}23\%$ 、 $w_{Sn}3\%$ 、 $w_{Zn}2\%$ )；④在没有外界润滑条件时，用粉末烧结的锡青铜与淬硬钢或软钢配对都是相宜的。多孔的轴承可以贮存润滑油。

纯铜是耐海水腐蚀的，对应力腐蚀也不敏感；铜对低浓度的非氧化性酸如 HCl、 $H_2SO_4$  都有很好的抗力，但不耐氧化性的酸如硝酸的腐蚀，这一特性恰与不锈钢相反；铜对碱性溶液也是耐蚀的，但氨水除外。而黄铜中当  $w_{Zn}$  超过 75% 时，随锌含量增加，黄铜的脱锌和应力腐蚀的倾向都增加，可是另一方面，随着强度的提高，特别是两相黄铜的耐水流或气体冲撞的能力提高，故常作热交换器使用。在化工厂中，最常见的铜合金失效方式是冲蚀和脱锌。为防止冲蚀常将水的流速限制在 2m/s 以下，或者选用白铜 (Cu-Ni 合金)，为防止脱锌，可选用含锌较低的红铜 ( $w_{Zn}15\%$ ) 或加砷的黄铜。在制作容器时最常用的是红铜，脱锌倾向低又易焊接，如需要较高强度可选用硅青铜。锡青铜的抗应力腐蚀能力和在海水中的腐蚀抗力都高于黄铜。

## 习 题

### 材料概论：

1. 为什么控制轧制的微合金化钢是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就？
2. 合金元素对钢性能的影响可归结为哪几方面？

3. 铝合金的强化有几种方式? 试就工业用的铝合金各举一例说明 (可参考材料概论 I 铝合金)。
4. 对沉淀强化铝合金, 位错可切过也可绕过第二相, 试讨论这两种机制对力学性能的影响 (参考材料概论 I 铝合金)。
5. 钛是密排六方金属, 为什么它的塑性较 Mg、Zn 好, 且可用作低温容器?
6. 试就石墨的形状、大小、分布及数量的变化, 讨论其对铸铁力学性能的影响。
7. 试述高分子材料结构的涵义。为什么高分子材料在一般情况下其强度和弹性模量都很低?
8. 如何提高高分子材料的抗拉强度? 如何提高其耐热性能 (蠕变抗力) 和韧性?
9. 为什么陶瓷材料一般的硬度都很高? 在表 11-5 中试比较  $Al_2O_3$ 、SiC 金刚石三者的  $H/E$ , 为什么金刚石  $H/E$  最高?
10. 为什么陶瓷材料的韧性很低, 如何实现相变增韧?
11. 复合材料中什么是纤维增强, 什么是纤维增韧?

#### 材料概论 II

1. 碳钢有哪些缺点, 在什么情况下要用合金钢?
2. 合金元素要如何配合才能显著增加钢的淬透性? 如要空冷得到贝氏体组织 C 曲线应该如何, 贝氏体钢有什么优点?
3. 从合金元素对铁-碳合金相图看, 哪些是扩大  $\gamma$  区元素? 哪些是缩小  $\gamma$  区元素? 哪些是形成碳化物元素? 哪些是非形成碳化物元素?
4. 低合金高强度钢在成分与组织上是怎样考虑的?
5. 什么是控制轧制的微合金化钢, 为什么说它是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就?
6. 对于结构零件, 当要求强度与塑性、韧性有最佳配合时, 在钢的成分与热处理方面应该如何达到这一要求?
7. 如何按照淬透性选择钢材?
8. 当零件表面要求有高的耐磨性和疲劳强度、心部又要具有足够的韧性和强度时, 在钢的成分与热处理方面应如何考虑?
9. 与结构钢相比, 工具钢在成分与热处理方面有何特点? 工具钢有哪几种?
10. 什么是红硬性 (热硬性), 如何度量? 为什么它是高速钢的一个重要性能? 是哪些元素主要赋予了高速钢的红硬性?
11. 钨系高速钢的优缺点是什么? 钼系高速钢的优缺点是什么? 高速钢怎样热处理?
12. 高碳高铬钢与高速钢相比有哪些特点?
13. 铸铁作为工程材料有哪些优点?
14. 影响铸铁石墨化主要有哪些因素? 从铁-碳合金双重相图分析如何得到各种组织的铸铁?
15. 可锻铸铁工程上的优点是什么, 缺点是什么?
16. 为什么球墨铸铁的  $w_C$  通常在 3.5%~3.8% 范围内? 为什么球墨铸铁中的硫磷含量要很低?
17. 试从组织对性能的影响讨论与比较普通灰铸铁、孕育铸铁可锻铸铁与球墨铸铁的力学性能。
18. 已知机床床身、机床导轨、发动机汽缸套、活塞环、凸轮轴均系采用铸铁制造, 试根据零件的工作条件及对性能的要求, 说明上述各种零件应选用何种铸铁?
19. 不锈钢中为什么必须加铬? 不锈钢的抗腐蚀性能与环境介质有何关系?
20. 铁素体不锈钢出现脆性的原因有哪些?
21. 不锈钢产生晶间腐蚀的原因是什么? 如何防止?
22. 比较铁素体与奥氏体不锈钢的优缺点, 马氏体不锈钢有何用途?
23. 为什么奥氏体钢既可作不锈钢, 又可作耐热钢和低温钢使用?
24. 铝合金强化有几种方式? 试对每种强化方式各举一工业常用的铝合金以说明。
25. 试从铝合金时效强化 (沉淀强化) 的不同机制——位错切过与绕过第二相, 讨论这两种机制对铝合

金力学性能的不同影响。

26. 为什么在固溶热处理和淬火后, 于时效前的冷变形会提高 Al-Cu-Mg 合金时效后的强度, 而对 Al-Zn-Mg-Cu 合金时效前的冷变形却不会提高强度, 有时甚至会使强度降低?

27. 铸造铝合金和变形铝合金在成分上的主要差别在那里? 以 Al-Si 为主的合金主要用途是什么?

28. 钛合金有哪些优点? 为什么它在航空和化工部门获得广泛应用?

29. 黄铜、锡青铜和铝青铜各有什么主要用途? 对抗磨损和耐腐蚀的铜合金该如何选用?

## 参 考 文 献

- 1 王笑天主编. 金属材料学. 北京: 机械工业出版社, 1987
- 2 史密斯 W·F. 工程合金的组织与性能. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 3 Ashby M F. Jones D R. H. Engineering Materials. Vol2. London: oxford Pergamon, 1986
- 4 Askeland D. R. The Science and Engineering of Materials 2nd Ed. Wadworth Inc, 1990
- 5 Smith W. F. Principles of Materials Science and Engineering McGraw-Hill Company, 1986
- 6 Polmear I. J. Light Alloys. London. Edward Arnold, 1981
- 7 Budinski K. G. Engineering Materials, 1th Ed A prentice-Hall Company, 1992
- 8 Chawla K K. Composite Materials. Spring-Verlag world publishing Cooperation, 1987

