

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

2. 再结晶动力学

再结晶动力学决定于形核率 \dot{N} 和长大速率 G 的大小。若以纵坐标表示已发生再结晶的

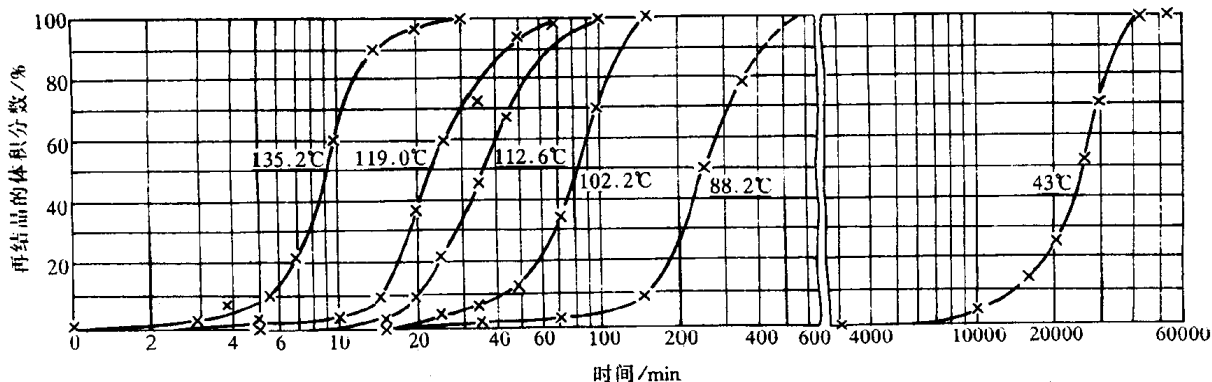


图 5.52 经 98% 冷轧的纯铜(质量分数 w_{Cu} 为 99.999%)在不同温度下的等温再结晶曲线

体积分数,横坐标表示时间,则由试验得到的恒温动力学曲线具有图 5.52 所示的典型“S”曲线特征。该图表明,再结晶过程有一孕育期,且再结晶开始时的速度很慢,随之逐渐加快,至再结晶的体积分数约为 50% 时速度达到最大,最后又逐渐变慢,这与回复动力学有明显的区别。

Johnson 和 Mehl 在假定均匀形核、晶核为球形, \dot{N} 和 G 不随时间而改变的情况下,推导出在恒温下经过 t 时间后,已经再结晶的体积分数 φ_R 可用下式表示:

$$\varphi_R = 1 - \exp\left(\frac{-\pi \dot{N} G^3 t^4}{3}\right) \quad (5.24)$$

这就是约翰逊-梅厄方程,它适用于符合上述假定条件的任何相变(一些固态相变倾向于在晶界形核生长,不符合均匀形核条件,此方程就不能直接应用)。用它对 Al 的计算结果与实验符合。

但是,由于恒温再结晶时的形核率 \dot{N} 是随时间的增加而呈指数关系衰减的,故通常采用阿弗拉密(Avrami)方程进行描述,即

$$\varphi_R = 1 - \exp(-Bt^K)$$

或
$$\lg \ln \frac{1}{1 - \varphi_R} = \lg B + K \lg t, \quad (5.25)$$

式中, B 和 K 均为常数,可通过实验确定:作 $\lg \ln \frac{1}{1 - \varphi_R} - \lg t$ 图,直线的斜率即为 K 值,直线的截距为 $\lg B$ 。

等温温度对再结晶速率 v 的影响可用阿累尼乌斯公式表示之,即 $v = Ae^{-Q/RT}$,而再结晶速率和产生某一体积分数 φ_R 所需的时间 t 成反比,即 $v \propto \frac{1}{t}$,故此,

$$\frac{1}{t} = A'e^{-Q/RT}, \quad (5.26)$$

式中, A' 为常数; Q 为再结晶的激活能; R 为气体常数, T 为绝对温度。对上式两边取对数, 则得

$$\ln \frac{1}{t} = \ln A' - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.27)$$

应用常用对数 ($2.3 \lg x = \ln x$) 可得 $\frac{1}{T} = \frac{2.3R}{Q} \lg A' + \frac{2.3R}{Q} \lg t$ 。作 $\lg t - \frac{1}{T}$ 图, 直线的斜率为

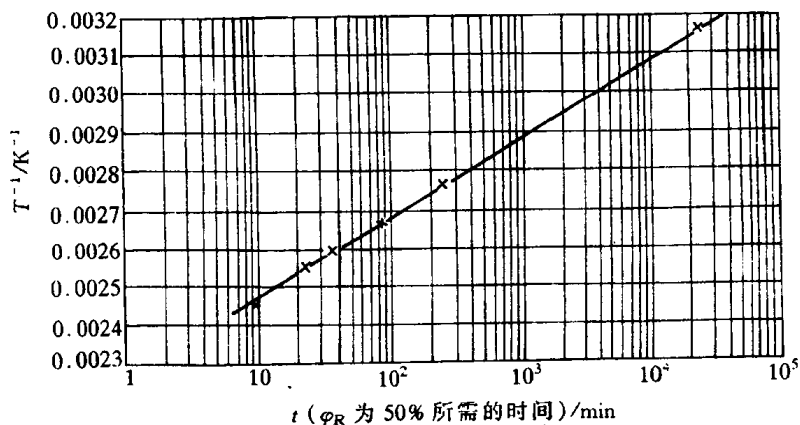


图 5.53 经 98% 冷轧的纯铜 (质量分数

w_{Cu} 为 99.999%) 在不同温度下等温再结晶时的 $\frac{1}{T} - \lg t$ 图

$2.3 R/Q$ 。作图时常以 φ_R 为 50% 时作为比较标准 (见图 5.53)。照此方法求出的再结晶激活能是一定值, 它与回复动力学中求出的激活能因回复程度而改变是有区别的。

和等温回复的情况相似, 在两个不同的恒定温度产生同样程度的再结晶时, 可得

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (5.28)$$

这样, 若已知某晶体的再结晶激活能及此晶体在某恒定温度完成再结晶所需的等温退火时间, 就可计算出它在另一温度等温退火时完成再结晶所需的时间。例如 H70 黄铜的再结晶激活能为 251 kJ/gmol , 它在 400°C 的恒温下完成再结晶需要 1h, 若在 390°C 的恒温下完成再结晶就需 1.97h。

3. 再结晶温度及其影响因素

由于再结晶可以在一定温度范围内进行, 为了便于讨论和比较不同材料再结晶的难易, 以及各种因素的影响, 需对再结晶温度进行定义。

冷变形金属开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度, 它可用金相法或硬度法测定, 即以显微镜中出现第一颗新晶粒时的温度或以硬度下降 50% 所对应的温度, 定为再结晶温度。工业生产中则通常以经过大变形量 ($\sim 70\%$ 以上) 的冷变形金属, 经 1h 退火能

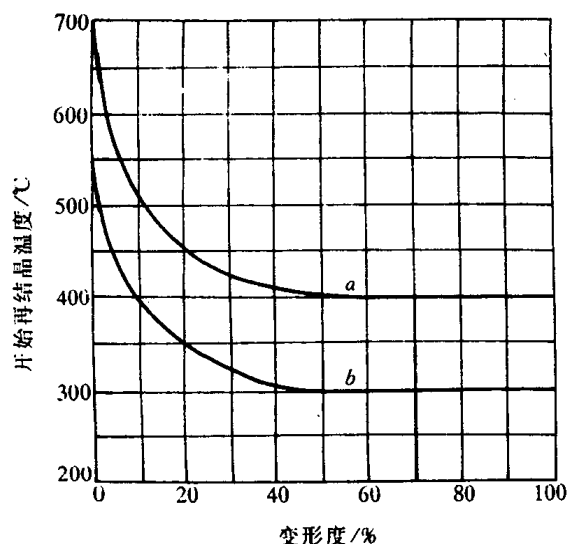


图 5.54 铁和铝的开始再结晶温度与预先冷变形程度的关系

a—电解铁 b—铝 (质量分数 w_{Al} 为 99%)

完成再结晶($\varphi_R \geq 95\%$)所对应的温度定为再结晶温度。

再结晶温度并不是一个物理常数,它不仅随材料而改变,同一材料其冷变形程度、原始晶粒度等因素也影响着再结晶温度。

a. 变形程度的影响 随着冷变形程度的增加,储能也增多,再结晶的驱动力就越大,因此再结晶温度越低(见图 5.54),同时等温退火时的再结晶速度也越快。但当变形量增大到一定程度后,再结晶温度就基本上稳定不变了。对工业纯金属,经强烈冷变形后的最低再结晶温度 T_R/K 约等于其熔点 T_m/K 的 0.35~0.4。表 5.8 列出了一些金属的再结晶温度。

表 5.8 一些金属的再结晶温度(T_R)(工业纯,经强烈冷变形,在 1h 退火后完全再结晶)

金 属	再结晶温度 /℃	熔点/℃	(T_R/K)/(T_m/K)	金 属	再结晶温度 /℃	熔点/℃	(T_R/K)/(T_m/K)
Sn	<15	232	—	Cu	200	1083	0.35
Pb	<15	327	—	Fe	450	1538	0.40
Zn	15	419	0.43	Ni	600	1455	0.51
Al	150	660	0.45	Mo	900	2625	0.41
Mg	150	650	0.46	W	1200	3410	0.40
Ag	200	960	0.39				

注意,在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量(临界变形度)。低于此变形度,不发生再结晶。

b. 原始晶粒尺寸 在其他条件相同的情况下,金属的原始晶粒越细小,则变形的抗力越大,冷变形后储存的能量较高,再结晶温度则较低。此外,晶界往往是再结晶形核的有利地区,故细晶粒金属的再结晶形核率 \dot{N} 和长大速率 G 均增加,所形成的新晶粒更细小,再结晶温度也被降低。

c. 微量溶质原子 微量溶质原子的存在对金属的再结晶有很大的影响。表 5.9 列出了一些微量溶质原子对冷变形纯铜的再结晶温度的影响。微量溶质原子存在显著提高再结晶温度的原因可能是溶质原子与位错及晶界间存在着交互作用,使溶质原子倾向于在位错及晶界处偏聚,对位错的滑移与攀移和晶界的迁移起着阻碍作用,从而不利于再结晶的形核和核的长大,阻碍再结晶过程。

表 5.9 微量溶质元素对光谱纯铜(质量分数 w_{Cu} 为 99.999%)50%再结晶的温度的影响

材 料	50%再结晶的 温度/℃	材 料	50%再结晶的 温度/℃
光谱纯铜	140	光谱纯铜中加入 w_{Sn} 为 0.01%	315
光谱纯铜中加入 w_{Ag} 为 0.01%	205	光谱纯铜中加入 w_{Sb} 为 0.01%	320
光谱纯铜中加入 w_{Cd} 为 0.01%	305	光谱纯铜中加入 w_{Te} 为 0.01%	370

d. 第二相粒子 第二相粒子的存在既可能促进基体金属的再结晶,也可能阻碍再结晶,这主要取决于基体上分散相粒子的大小及其分布。当第二相粒子尺寸较大,间距较宽(一般大于 $1\mu m$)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 Fe_3C 表面上产生;当第二相粒子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 NbC, V_4C_3, AlN 等尺寸很小的化合物($<100nm$),它们会抑制形核。

e. 再结晶退火工艺参数 加热速度、加热温度与保温时间等退火工艺参数,对变形金属

的再结晶有着不同程度的影响。

若加热速度过于缓慢时,变形金属在加热过程中有足够的时间进行回复,使点阵畸变度降低,储能减小,从而使再结晶的驱动力减小,再结晶温度上升。但是,极快速度的加热也会因在各温度下停留时间过短而来不及形核与长大,而致使再结晶温度升高。

当变形程度和退火保温时间一定时,退火温度愈高,再结晶速度愈快,产生一定体积分数的再结晶所需要的时间也愈短,再结晶后的晶粒愈粗大。

至于在一定范围内延长保温时间会降低再结晶温度,见图 5.55 所示。

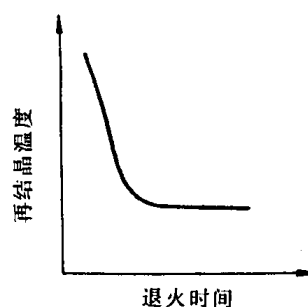


图 5.55 退火时间与再结晶温度的关系

4. 再结晶后的晶粒大小

再结晶完成以后,位错密度较小的新的无畸变晶粒取代了位错密度很高的冷变形晶粒。由于晶粒大小对材料性能将产生重要影响,因此,调整再结晶退火参数,控制再结晶的晶粒尺寸,在生产中具有一定的实际意义。

运用约翰逊-梅厄方程,可以证明再结晶后晶粒尺寸 d 与 \dot{N} 和长大速率 \dot{G} 之间存在着下列关系:

$$d = \text{常数} \cdot \left(\frac{\dot{G}}{\dot{N}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.29)$$

由此可见,凡是影响 \dot{N} , \dot{G} 的因素,均影响再结晶的晶粒大小。

a. 变形度的影响 冷变形程度对再结晶后晶粒大小的影响如图 5.56 所示。当变形程度很小时,晶粒尺寸即为原始晶粒的尺寸,这是因为变形量过小,造成的储存能不足以驱动再结晶,所以晶粒大小没有变化。当变形程度增大到一定数值后,此时的畸变能已足以引起再结晶,但由于变形程度不大, \dot{N}/\dot{G} 比值很小,因此得到特别粗大的晶粒。通常,把对应于再结晶

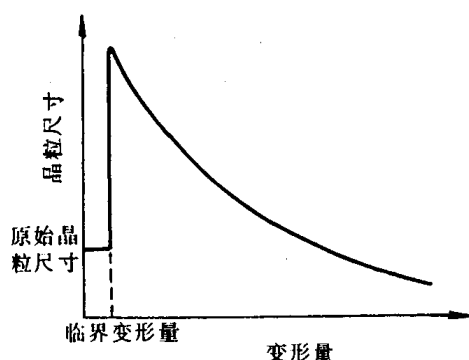


图 5.56 变形量与再结晶晶粒尺寸的关系

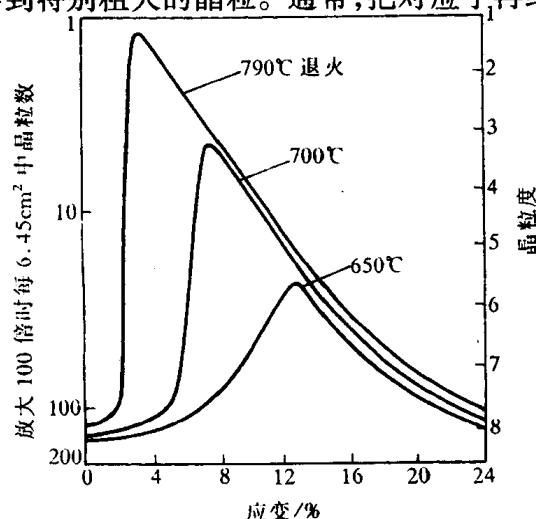


图 5.57 低碳钢(质量分数 w_C 为 0.06%),应变度及退火温度对再结晶后晶粒大小的影响

后得到特别粗大晶粒的变形程度称为“临界变形度”，一般金属的临界变形度约为 2%~10%。在生产实践中，要求细晶粒的金属材料应当避开这个变形量，以免恶化工件性能。

当变形量大于临界变形量之后，驱动形核与长大的储存能不断增大，而且形核率 \dot{N} 增大较快，使 \dot{N}/\dot{G} 变大，因此，再结晶后晶粒细化，且变形度愈大，晶粒愈细化。

b. 退火温度的影响 退火温度对刚完成再结晶时晶粒尺寸的影响比较弱，这是因为它对 \dot{N}/\dot{G} 比值影响微弱。但提高退火温度可使再结晶的速度显著加快，临界变形度数值变小（见图 5.57）。若再结晶过程已完成，随后还有一个晶粒长大阶段很明显，温度越高晶粒越粗。

如果将变形程度、退火温度及再结晶后晶粒大小的关系表示在一个立体图上，就构成了所谓“再结晶全图”，它对于控制冷变形后退火的金属材料的晶粒大小有很好的参考价值。

此外，原始晶粒大小、杂质含量，以及形变温度等均对再结晶后的晶粒大小有影响，在此不一一叙述。

5.3.4 晶粒长大

再结晶结束后，材料通常得到细小等轴晶粒，若继续提高加热温度或延长加热时间，将引起晶粒进一步长大。

对晶粒长大而言，晶界移动的驱动力通常来自总的界面能的降低。晶粒长大按其特点可分为两类：正常晶粒长大与异常晶粒长大（二次再结晶），前者表现为大多数晶粒几乎同时逐渐均匀长大；而后者则为少数晶粒突发性的不均匀长大。

1. 晶粒的正常长大及其影响因素

再结晶完成后，晶粒长大是一自发过程。从整个系统而言，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。

正常晶粒长大时，晶界的平均移动速度 \bar{v} 由下式决定

$$\bar{v} = \bar{m} \cdot \bar{p} = \bar{m} \cdot \frac{2\gamma_b}{\bar{R}} \approx \frac{d\bar{D}}{dt}, \quad (5.30)$$

式中， \bar{m} 为晶界的平均迁移率； \bar{p} 为晶界的平均驱动力； \bar{R} 为晶界的平均曲率半径； γ_b 为单位面积的晶界能； $\frac{d\bar{D}}{dt}$ 为晶粒平均直径的增大速度。对于大致上均匀的晶粒组织而言， $\bar{R} \approx \bar{D}/2$ ，而 \bar{m} 和 γ_b 对各种金属在一定温度下均可看作常数。因此上式可写成：

$$K \cdot \frac{1}{\bar{D}} = \frac{d\bar{D}}{dt}. \quad (5.31)$$

分离变量并积分，可得

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K't,$$

式中 \bar{D}_0 为恒定温度情况下的起始平均晶粒直径； \bar{D}_t 为 t 时间时的平均晶粒直径； K' 为常数。

若 $\bar{D}_t \gg \bar{D}_0$ ，则上式中 \bar{D}_0^2 项可略去不计，则近似有

$$\bar{D}_t^2 = K't \text{ 或 } \bar{D}_t = Ct^{1/2}, \quad (5.32)$$

式中， $C = \sqrt{K'}$ 。这表明在恒温下发生正常晶粒长大时，平均晶粒直径随保温时间的平方根而增大。这与一些实验所表明的高温下的晶粒长大结果是符合的，如图 5.58 所示。

但当金属中存在阻碍晶界迁移的因素（如杂质）时， t 的指数项常小于 1/2，所以一般可表示为 $\bar{D}_t = Ct^n$ 。

由于晶粒长大是通过大角度晶界的迁移来进行的,因而所有影响晶界迁移的因素均对晶粒长大有影响。

a. 温度 由图 5.58 可看出,温度越高,晶粒的长大速度也越快。这是因为晶界的平均迁移率 \bar{m} 与 $e^{-Q_m/RT}$ 成正比(Q_m 为晶界迁移的激活能或原子扩散通过晶界的激活能)。因此,

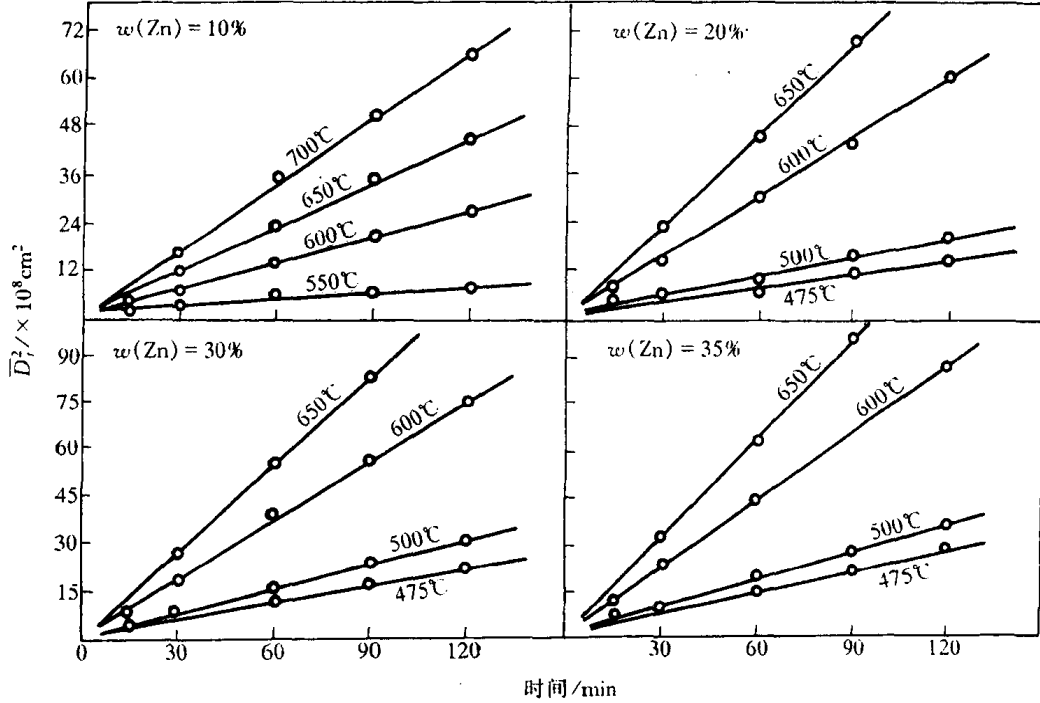


图 5.58 α 黄铜在恒温下的晶粒长大曲线

代入(5.30)式,恒温下的晶粒长大速度与温度的关系存在如下关系式:

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = K_1 \cdot \frac{1}{\bar{D}} e^{-Q_m/RT}, \quad (5.33)$$

式中, K_1 为常数。将上式积分,则

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K_2 e^{-Q_m/RT} \cdot t \quad (5.34)$$

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

若将实验所测得的数据绘于 $\lg\left(\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}\right) - \frac{1}{T}$ 坐标中应构成直线,直线的斜率 $-Q_m/2.3R$ 。

图 5.59 为 H90 的晶粒长大速度 $\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系,它呈线性关系,由此求得 H90 的晶界移动的激活能 Q_m 为 73.6 kJ/mol。

b. 分散相粒子 当合金中存在第二相粒子时,由于分散颗粒对晶界的阻碍作用,从而使晶粒长大速度降低。为讨论方便,假设第二相粒子为球形,其半径为 r ,单位面积的晶界能为 γ_b ,当第二相粒子与

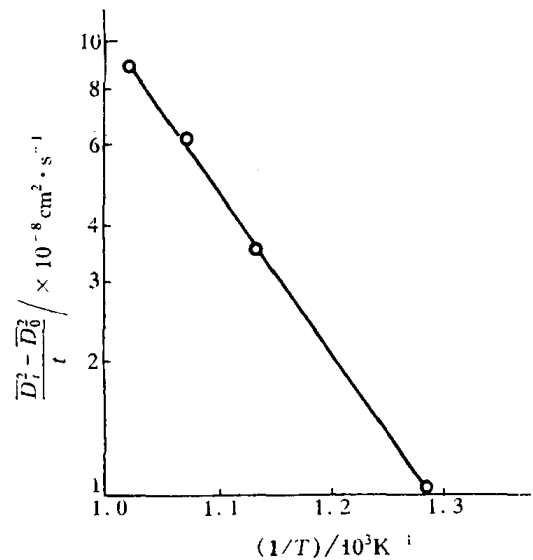


图 5.59 质量分数 $w(\text{Zn})$ 为 10% α 黄铜的晶粒长大速度 $\frac{\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2}{t}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

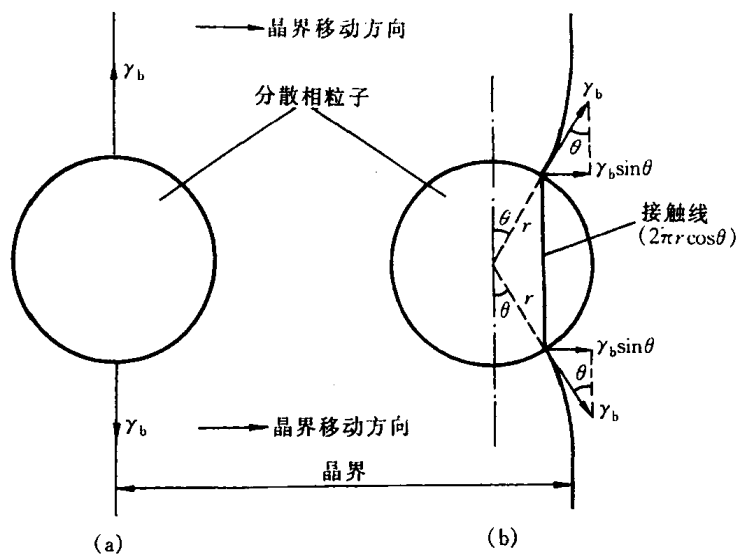


图 5.60 移动中的晶界与分散相粒子的交互作用示意图

晶界的相对位置如图 5.60(a)所示时,其晶界面积减小 πr^2 ,晶界能则减小 $\pi r^2 \gamma_b$,从而处于晶界能最小状态,同时此时粒子与晶界是处于力学上平衡的位置。当晶界右移至图 5.60(b)所示的位置时,不但因为晶界面积增大而增加了晶界能,此外在晶界表面张力的作用下,与粒子相接触处晶界还会发生弯曲,以使晶界与粒子表面相垂直。若以 θ 表示与粒子接触处晶界表面张力的作用方向与晶界平衡位置间的夹角,则晶界右移至此位置时,晶界沿其移动方向对粒子所施的拉力为

$$F = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_b \sin \theta = \pi r \gamma_b \sin 2\theta. \quad (5.35)$$

根据牛顿第二定律,此力也等于在晶界移动的相反方向粒子对晶界移动所施的后拉力或约束力,当 $\theta = 45^\circ$ 时此约束力为最大,即

$$F_{\max} = \pi r \gamma_b. \quad (5.36)$$

实际上,由于合金基体均匀分布着许多第二相颗粒,因此,晶界迁移能力及其所决定的晶粒长大速度,不仅与分散相粒子的尺寸有关,而且单位体积中第二相粒子的数量也具有重要影响。通常,在第二相颗粒所占体积分数一定的条件下,颗粒愈细,其数量愈多,则晶界迁移所受到的阻力也愈大,故晶粒长大速度随第二相颗粒的细化而减小。当晶界能所提供的晶界迁移驱动力正好与分散相粒子对晶界迁移所施加的阻力相等时,晶粒的正常长大即行停止。此时的晶粒平均直径称为极根的晶粒平均直径 \bar{D}_{\min} 。经分析与推导,可存在关系式:

$$\bar{D}_{\min} = \frac{4r}{3\varphi}, \quad (5.37)$$

式中, φ 为单位体积合金中分散相粒子所占的体积分数。可见,当 φ 一定时,粒子的尺寸愈小,极限平均晶粒尺寸也愈小。

c. 晶粒间的位向差 实验表明,相邻晶粒间的位向差对晶界的迁移有很大影响。当晶界两侧的晶粒位向较为接近或具有孪晶位向时,晶界迁移速度很小。但若晶粒间具有大角晶界的位向差时,则由于晶界能和扩散系数相应增大,因而其晶界的迁移速度也随之加快。

d. 杂质与微量合金元素 图 5.61 所示为微量 Sn 在高纯 Pb 中对 300°C 时晶界迁移速度

的影响。从中可见,当 Sn 在纯 Pb 中由小于 1×10^{-6} 增加到 60×10^{-6} 时,一般晶界的迁移速度降低约 4 个数量级。通常认为,由于微量杂质原子与晶界的交互作用及其在晶界区域的吸附,形成了一种阻碍晶界迁移的“气团”(如Cottrell气团对位错运动的钉扎),从而随着杂质含量的增加,显著降低了晶界的迁移速度。但是,如图中虚线所示,微量杂质原子对某些具有特殊位向差的晶界迁移速度影响较小,这可能与该类晶界结构中的点阵重合性较高,从而不利于杂质原子的吸附有关。

2. 异常晶粒长大(二次再结晶)

异常晶粒长大又称不连续晶粒长大或二次再结晶,是一种特殊的晶粒长大现象。

发生异常晶粒长大的基本条件是正常晶粒长大过程被分散相微粒、织构或表面的热蚀沟等所强烈阻碍。当晶粒细小的一次再结晶组织被继续加热时,上述阻碍正常晶粒长大的因素一旦开始消除时,少数特殊晶界将迅速迁移,这些晶粒一旦长到超过它周围的晶粒时,由于大晶粒的晶界总是凹向外侧的,因而晶界总是向外迁移而扩大,结果它就愈长愈大,直至互相接触为止,形成二次再结晶。因此,二次再结晶的驱动力是来自界面能的降低,而不是来自应变能。它不是靠重新产生新的晶核,而是以一次再结晶后的某些特殊晶粒作为基础而长大的。图 5.62 为纯的和含少量的 MnS 的 Fe-3Si 合金(变形度为 50%)于不同温度退火 1h 后晶粒尺寸的变化。二次再结晶的某些特征可从图中清楚看到。

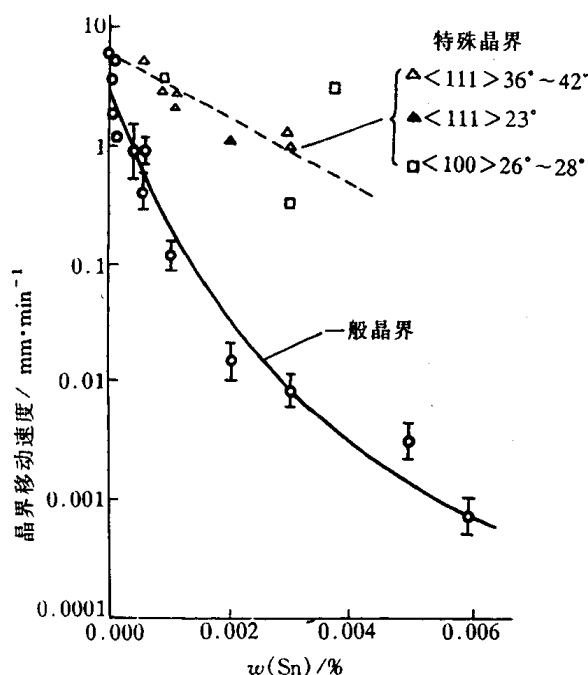


图 5.61 300℃时,微量锡对区域提纯的高纯铅的晶界移动速度的影响

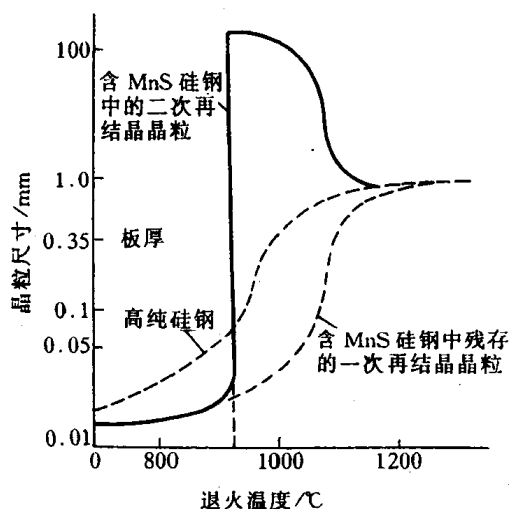


图 5.62 纯的和含 MnS 的 Fe-3Si 合金(冷轧到 0.35mm 厚, $\epsilon = 50\%$)在不同温度退火 1h 的晶粒尺寸

5.3.5 再结晶组织与退火孪晶

1. 再结晶组织

通常具有变形组织的金属经再结晶后的新晶粒若仍具有择优取向,称为再结晶组织。

再结晶组织与原变形组织之间可存在以下三种情况:(1)与原有的组织相一致;(2)原有组织消失而代之以新的组织;(3)原有组织消失不再形成新的组织。

关于再结晶组织的形成机制,有两种主要的理论:定向生长理论与定向形核理论。

定向生长理论认为:一次再结晶过程中形成了各种位向的晶核,但只有某些具有特殊位向的晶核才可能迅速向变形基体中长大,即形成了再结晶组织。当基体存在变形组织时,其中大多数晶粒取向是相近的,晶粒不易长大,而某些与变形组织呈特殊位向关系的再结晶晶核,其晶界则具有很高的迁移速度,故发生择优生长,并通过逐渐吞食其周围变形基体达到互相接触,形成与原变形组织取向不同的再结晶组织。

定向形核理论认为:当变形量较大的金属组织存在变形组织时,由于各亚晶的位向相近,而使再结晶形核具有择优取向,并经长大形成与原有组织相一致的再结晶组织。

许多研究工作表明,定向生长理论较为接近实际情况,有人还提出了定向形核加择优生长的综合理论更符合实际。表 5.10 列出了一些金属及合金的再结晶组织。

2. 退火孪晶

某些面心立方金属和合金如铜及铜合金,镍及镍合金和奥氏体不锈钢等冷变形后经再结晶退火后,其晶粒中会出现图 5.63 所示的退火孪晶。图中的 A, B, C 代表三种典型的退火孪晶形态: A 为晶界交角处的退火孪晶; B 为贯穿晶粒的完整退火孪晶; C 为一端终止于晶内的不完整退火孪晶。孪晶带两侧互相平行的孪晶界属于共格的孪晶界,由(111)组成;孪晶带在晶粒内终止处的孪晶界,以及共格孪晶界的台阶处均属于非共格的孪晶界。

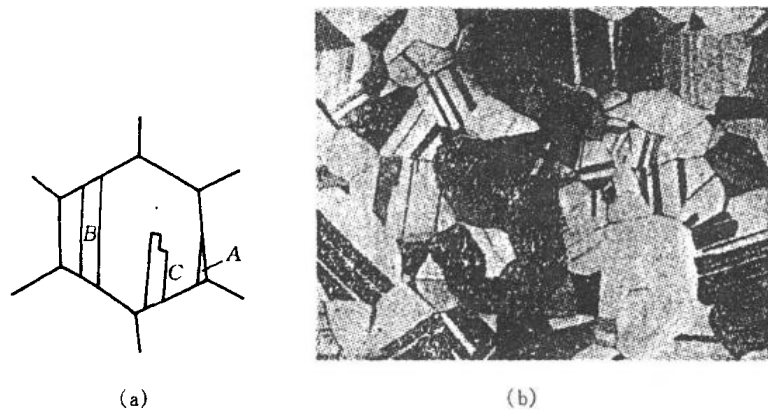


图 5.63 退火孪晶
(a) 示意图 (b) 纯铜的退火孪晶

表 5.10 一些金属及合金的再结晶组织

冷拔线材的再结晶组织	
面心立方金属	$\langle 111 \rangle + \langle \bar{1}00 \rangle$; 以及 $\langle 112 \rangle$
体心立方金属	$\langle 110 \rangle$
密排六方金属:	
Be	$\langle 11\bar{1}0 \rangle$
Ti, Zr	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
冷轧板材的再结晶组织	
面心立方金属:	
Al, Au, Cu, Cu-Ni, Ni, Fe-Cu-Ni, Ni-Fe, Th	$\{100\} \langle 001 \rangle$
Ag, Ag-30% Au, Ag-1% Zn, Cu-5%~39% Zn, Cu-1%~5% Sn, Cu-0.5% Be, Cu-0.5% Cd, Cu-0.05% P, Cu-10% Fe	$\{113\} \langle 211 \rangle$
体心立方金属:	
Mo	与变形组织相同
Fe, Fe-Si, V	$\{111\} \langle 211 \rangle$; 以及 $\{001\} + \{112\}$ 且 $\langle 110 \rangle$ 与轧制方向呈 15° 角
Fe-Si	经两阶段轧制及退火(高斯法)后 $\{110\} \langle 001 \rangle$; 以及经 高温($>1100^\circ\text{C}$)退火后 $\{110\} \langle 001 \rangle$, $\{100\} \langle 001 \rangle$
Ta	$\{111\} \langle 211 \rangle$
W, $<1800^\circ\text{C}$	与变形组织相同
W, $>1800^\circ\text{C}$	$\{001\}$ 且 $\langle 110 \rangle$ 与轧制方向呈 12° 角
密排六方金属	与变形组织相同

在面心立方晶体中形成退火孪晶需在 $\{111\}$ 面的堆垛次序中发生层错, 即由正常堆垛顺序 $ABCABC \cdots$ 改变为 $ABC\bar{B}ACBACBAC\bar{B}ABC \cdots$ 如图 5.64 所示, 其中 \bar{C} 和 \bar{B} 两面为共格孪晶界面, 其间的晶体则构成一退火孪晶带。

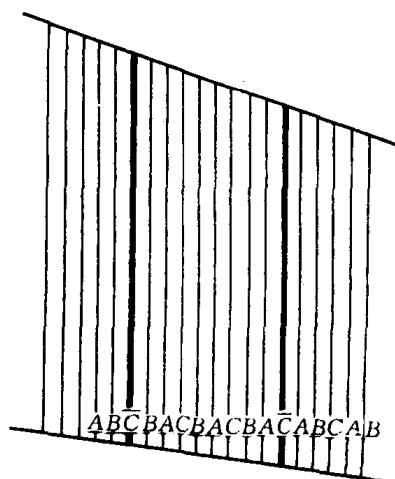


图 5.64 面心立方结构的金属形成退火孪晶时 $\{111\}$ 面的堆垛次序

关于退火孪晶的形成机制,一般认为退火孪晶是在晶粒生长过程中形成的。如图 5.65 所示,当晶粒通过晶界移动而生长时,原子层在晶界角处(111)面上的堆垛顺序偶然错堆,就会出现一共格的孪晶界并随之而在晶界角处形成退火孪晶,这种退火孪晶通过大角度晶界的移动而长大。在长大过程中,如果原子在(111)表面再次发生错堆而恢复原来的堆垛顺序,则又形成第二个共格孪晶界,构成了孪晶带。同样,形成退火孪晶必须满足能量条件,层错能低的晶体容易形成退火孪晶。

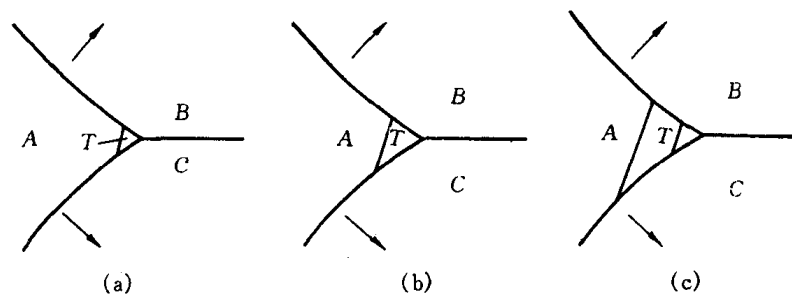


图 5.65 晶粒生长时晶界角处退火孪晶的形成及其长大

5.4 高聚物的塑性变形

高分子材料受力时,它也显示出弹性和塑性的变形行为,其总应变为

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_v \quad (5.38)$$

弹性变形 ϵ_e 由两种机制组成,即链内部键的拉伸和畸变,以及整个链段的可回复运动,而且在 5.1 节中指出高分子材料显示出独特的高弹性和粘弹性的特点。

聚合物的塑性变形 ϵ_v 是靠粘性流动而不是靠滑移产生的。当聚合物中的链彼此相对滑动时,就产生粘性流动。当外力去除时,这些链停留在新的位置上,聚合物就产生塑性变形。

聚合物产生塑性变形的难易程度与该材料的粘度有关。如图 5.66 所示,粘度 η 可表示为

$$\eta = \frac{\tau}{\Delta v / \Delta x} \quad (5.39)$$

式中, τ 为使链滑动的切应力;而 $\Delta v / \Delta x$ 则代表链的位移。如果粘度高,就要施加大的应力才能产生所要求的位移。因此,高粘度聚合物的粘性变形小。

应力-应变试验是一种常用的研究玻璃态高分子的力学试验。从应力-应变曲线上可以获得模量、屈服强度、断裂强度和断裂伸长率等一些评价材料性能的重要的特征参数。不同高分子具有不同的应力-应变曲线,典型的应力-应变曲线见图 5.67 所示。曲线 A 是脆性高分子的应力-应变特性,它在材料出现屈服之前发生断裂,是脆性断裂。在这种情况下,材料断裂前只发生很小的变形;曲线 B 是塑性材料的应力-应变行为,它在开始时是弹性变形,然后出现了一个转折点,即屈服点,最后进入塑性变形区域,材料呈现塑性行为。此时若除去应力,材料不再恢复原样,而留有永久变形;曲线 C 是弹性体的应力-应变曲线。

很多高分子材料在塑性变形时往往会出现均匀形变的不稳定性。在试样某个部位的应变

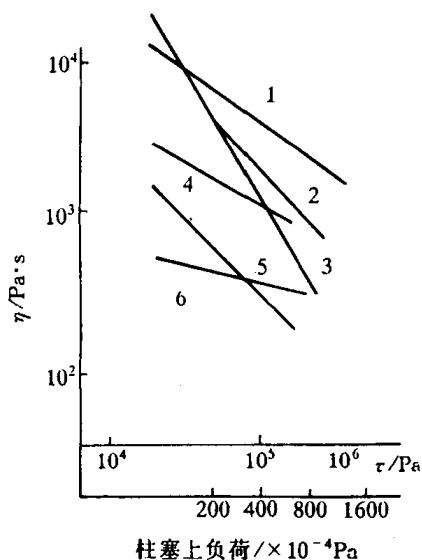


图 5.66 表观粘度与切应力的关系
1—聚碳酸酯(280℃) 2—聚乙烯(200℃)
3—聚甲醛(200℃) 4—聚甲基丙烯酸甲酯(200℃)
5—醋酸纤维(180℃) 6—尼龙(230℃)

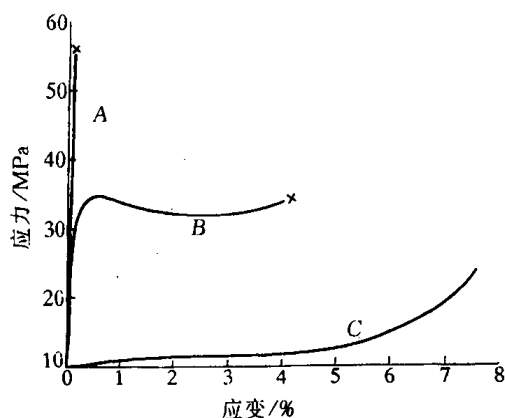


图 5.67 应力-应变行为
A—脆性高分子 B—塑性高分子 C—弹性体

比试样整体的应变增加得更加迅速,使本来均匀的形变变成了不均匀的形变,呈现出各种塑性不稳定性,最常见的和最重要的是拉伸试验中细颈的形成。图 5.68 是典型的结晶高分子在单向拉伸时的应力-应变曲线。整个曲线可分为 3 段,第一段应力随应变线性地增加,试样被均匀地拉长,伸长率可达百分之几到百分之十几。过了屈服点后,开始进入第二阶段,试样的截面突然变得不均匀,出现一个或几个细颈。在第二阶段,细颈与非细颈部分的截面积分别维持不变,而细颈部分不断扩展,非细颈部分逐渐缩短,直至整个试样完全变细为止。第三阶段是应力随应变的增加而增大直到断裂点。

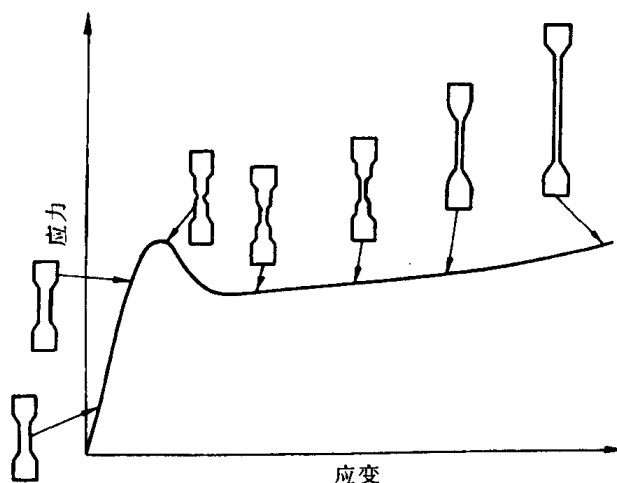


图 5.68 半结晶高分子拉伸过程
应力-应变曲线及试样外形变化示意图

当结晶高分子受拉发生形变时,晶体之间的非晶部分首先发生形变。所以在施加张力的条件下,观察片晶和片晶间的无定形区域的相互作用,能很好地解释塑性变形的机理。这个过

程分为几个步骤。示意图见图 5.69。

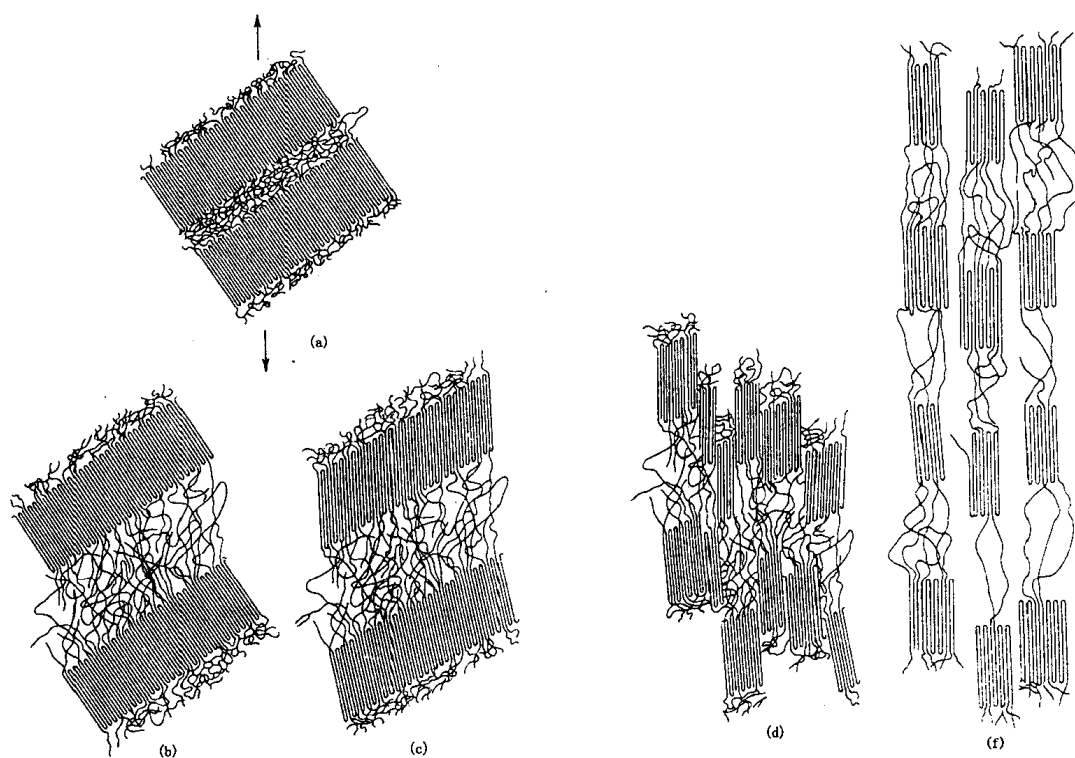


图 5.69 半结晶高分子的变形步骤

(a) 在变形之前两邻近折叠链片晶及片晶间无定型区

(b) 在变形的第一阶段无定型系带链的伸展 (c) 在第二阶段折叠链片晶的倾斜

(d) 在第三阶段晶体链段的分离 (e) 在最后变形阶段晶体和系带链沿着拉伸轴方向取向。

第 6 章 单组元相图及纯晶体的凝固

由一种元素或化合物构成的晶体称为单组元晶体或纯晶体,该体系称为单元系。对于纯晶体材料而言,随着温度和压力的变化,材料的组成相随之而变化。从一种相到另一种相的转变称为相变,由液相至固相的转变称为凝固,如果凝固后的固体是晶体,则又可称之为结晶。而由不同固相之间的转变称为固态相变,这些相变的规律可借助相图直观简明地表示出来。单元系相图表示了在热力学平衡条件下所存在的相与温度和压力之间的对应关系,理解这些关系有助于预测材料的性能。本章将从相平衡的热力学条件出发来理解相图中相平衡的变化规律。在这基础上,进一步讨论纯晶体的凝固热力学和动力学问题,以及内外因素对晶体生长形态的影响,鉴于单组元高分子(均聚物)的某些特殊性,本章专列一节“高分子的结晶特征”。

6.1 单元系相变的热力学及相平衡

6.1.1 相平衡条件和相律

组成一个体系的基本单元,例如单质(元素)和化合物,称为组元。体系中具有相同物理与化学性质的,且与其他部分以界面分开的均匀部分称为相。通常把具有 n 个组元都是独立的体系称为 n 元系,组元数为一的体系称为单元系。本节将首先讨论多元系的相平衡热力学条件,然后讨论单元系相图的特点和相平衡。

设有一个多元系,含组元 1 为 n_1 摩尔,组元 2 为 n_2 摩尔……各组元物质的量的变动会引起体系性质的变化。吉布斯(Gibbs)自由能 G 是温度 T 、压力 P ,以及各组元物质的量 n_1, n_2, \dots 的函数,即

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)。$$

进行微分后,整理可得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (6.1)$$

式中, S 和 V 分别为体系的总熵和总体积。右边最后一项 $\sum \mu_i dn_i$ 表示由组元物质的量改变而引起体系自由能的变化。式中 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ 是组元 i 的偏摩尔自由能,称为组元 i 的化学势,它代表体系内物质传输的驱动力。如果某组元在各相中的化学势相等,就没有物质的传输,体系处于平衡状态。多元系的相平衡条件可以推导如下:

设体系由组元 1, 2, ……组成, 包含有 α, β, \dots 相, 对每个相自由能的微分式可写成:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots$$

……

在等温等压条件下,上面各式可简化为:

$$\begin{aligned}dG^{\alpha} &= \mu_1^{\alpha}dn_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha}dn_2^{\alpha} + \cdots \\dG^{\beta} &= \mu_1^{\beta}dn_1^{\beta} + \mu_2^{\beta}dn_2^{\beta} + \cdots \\&\dots\dots\end{aligned}$$

如果体系中只有 α 和 β 两相,当极少量 (dn_2) 的组元 2 从 α 相转移到 β 相中,以 dG^{α} 和 dG^{β} 分别代表此时 α 和 β 相的自由能变化,则引起的总自由能变化为:

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta}.$$

由于 $-dn_2^{\alpha} = dn_2^{\beta}$,故

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_2^{\alpha}dn_2^{\alpha} + \mu_2^{\beta}dn_2^{\beta} = (\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha})dn_2^{\beta}.$$

因此,组元 2 从 α 相自发地转移到 β 相的条件为 $\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha} < 0$,即 $\mu_2^{\alpha} > \mu_2^{\beta}$,此时 $dG < 0$ 。而当 $\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$ 时, α 相和 β 相处于平衡,即 $dG = 0$ 。

同理,其他组元也属同样的情况。因此,多元系的相平衡条件可普遍地写成:

$$\begin{aligned}\mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = \cdots = \mu_1^P, \\ \mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} = \cdots = \mu_2^P, \\ &\dots\dots \\ \mu_C^{\alpha} &= \mu_C^{\beta} = \mu_C^{\gamma} = \cdots = \mu_C^P.\end{aligned}\tag{6.2}$$

即,处于平衡状态下的多相(P 个相)体系,每个组元(共有 C 个组元)在各相中的化学势都必须彼此相等。

从上述相平衡条件可知,处于平衡状态的多元系中可能存在的相数将有一定的限制。这种限制可用吉布斯相律表示之:

$$f = C - P + 2,\tag{6.3}$$

式中, f 为体系的自由度数,它是指不影响体系平衡状态的独立可变参数(如温度、压力、浓度等)的数目; C 为体系的组元数; P 为相数。相律的推导如下:

设有一个平衡的多相体系,相数为 P ,组元数为 C 。如果系统的状态不受电场、重力场等外力场的影响,那么对于每个相来说,独立可变因素只是温度、压力和其成分(所含各组元的浓度)。确定每个相的成分,需要确定 $(C-1)$ 个组元浓度,因为 C 个组元浓度之和为 100%。现有 P 个相,故有 $P(C-1)$ 个浓度变量。在平衡条件下各相处于同样的温度和压力 2 个变量,所以描述整个体系的状态有 $P(C-1) + 2$ 个变量。然而这些变量并不都是彼此独立的,由 (6.2) 式可有 $C(P-1)$ 个方程式。这些方程式表明各化学势彼此之间的关系,而化学势是浓度的函数,所以用来确定体系状态的那些变量中,有 $C(P-1)$ 个浓度变量不能独立变化,这样,整个系统的自由度数应为

$$f = [P(C-1) + 2] - C(P-1) = C - P + 2.$$

对于不含气相的凝聚体系,压力在通常范围的变化对平衡的影响极小,一般可认为是常量。因此相律可写成下列形式:

$$f = C - P + 1.\tag{6.4}$$

相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数及温度、压力之间的关系,对分析和研究相图有重要的指导作用。

6.1.2 单元系相图

单元系相图是通过几何图形描述由单一组元构成的体系在不同温度和压力条件下所可能

存在的相及多相的平衡。现以水为例说明单元系相图的表示和测定方法。

水可以以气态(水气)、液态(水)和固态(冰)的形式存在。绘制水的相图,首先在不同温度和压力条件下,测出水—汽、冰—汽和水—冰两相平衡时相应的温度和压力,然后,通常以温度为横坐标,压力为纵坐标作图,把每一个数据都在图上标出一个点,再将这些点连接起来,得到如图 6.1(a)所示的 H_2O 相图。根据相律

$$f = C - P + 2 = 3 - P。$$

由于 $f \geq 0$, 所以 $P \leq 3$, 故在温度和压力这两个外界条件变化下,单元系中最多只能有三相平衡。

图 6.1(a)中有 3 条曲线:水和蒸汽共存的平衡曲线 OC , 冰和水汽共存的平衡曲线 OB , 水与冰共存的平衡曲线 OA 。它们将相图分为 3 个区域:水汽区,水区和冰区。在每个区中只有一相存在,由相律可知,其自由度为 2,表示在该区内温度和压力的变化不会产生新相。在 OA , OB 和 OC 3 根曲线上,两相平衡(共存), $P = 2$, 故 $f = 1$ 。这表明为了维持两相平衡,温度和压力两个变量中只有一个可独立变化,另一个必须按曲线作相应改变。 OA , OB 和 OC 3 条曲线交于 O 点,它是汽、水、冰三相平衡点。根据相律,此时 $f = 0$, 因此要保此三相共存,温度和压力都不能变动。

如果外界压力保持恒定(例如一个标准大气压),那么单元系相图只要一个温度轴来表示,如水的情况见图 6.1(b)。根据相律,在汽、水、冰的各单相区内($f = 1$),温度可在一定范围内变动。在熔点和沸点处,两相共存, $f = 0$, 故温度不能变动,即相变为恒温过程。

在单元系中,除了可以出现气、液、固三相之间的转变外,某些物质还可能出现固态中的同素异构转变。例如,图 6.2(a)是纯铁相图,其中 δ -Fe 和 α -Fe 是体心立方结构,两者点阵常数略有不同,而 γ -Fe 是面心立方结构。图中三个相之间有两条晶型转变线把它们分开。对金属一般只考虑沸点以下的温度范围,同时外界压力通常为一个标准大气压,因此,纯金属相图可用温度轴来表示,见图 6.2(b)。 T_m (1538℃)是纯铁的熔点; A_4 点 (1394℃)是 δ -Fe 和 γ -Fe 的转变点; A_3 点 (912℃)是 γ -Fe 和 α -Fe 的转变点; A_2 点 (768℃)是磁性转变点。

除了某些纯金属,如铁等具有同素异构转变之外,在某些化合物中也有类似的转变,称为同分异构转变或多晶型转变。由于化合物结构较金属复杂,因此,更容易出现多晶型转变。例如,全同聚丙烯在不同的结晶温度下,可形成单斜(α 型),六方(β 型)和三方(γ 型)3种晶型。又如在硅酸盐材料中,用途最广,用量最大的 SiO_2 在不同温度和压力下可有 4 种晶体

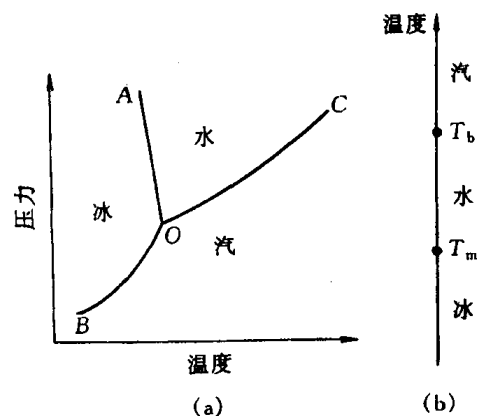


图 6.1 H_2O 的相图
(a) 温度与压力都能变动的情况
(b) 只有温度能变动的情况

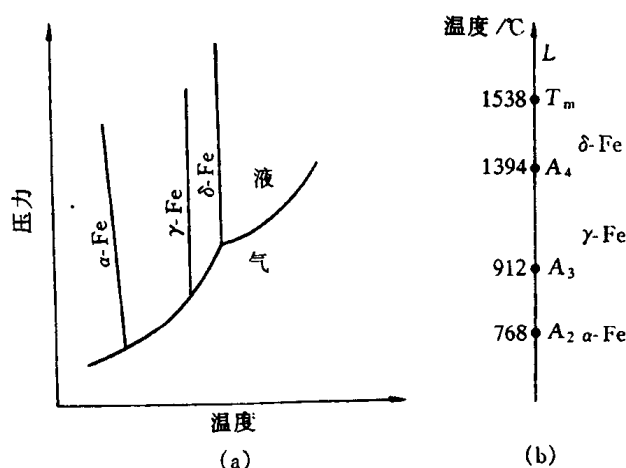


图 6.2 (a) 纯铁的相图(示意图)和
(b) 只有温度变动的情况

结构的出现,即 α -石英, β -石英, β_2 -鳞石英, β -方石英,如图 6.3 所示。

上述相图中的曲线所表示的两相平衡时的温度和压力的定量关系,可由克劳修斯(Clausius)-克拉珀龙(Clapeyron)方程决定,即

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V_m}, \quad (6.5)$$

式中, ΔH 为相变潜热; ΔV_m 为摩尔体积变化; T 是两相平衡温度。多数晶体由液相变为固相或高温固相变为低温固相时,放热和收缩,即 $\Delta H < 0$ 和 $\Delta V_m < 0$, 因此 $\frac{dp}{dT} > 0$, 故相界线的斜率为正。但也有少数晶体凝固时或高温相变为低温相时, $\Delta H < 0$, 而 $\Delta V_m > 0$,

得 $\frac{dp}{dT} < 0$, 则相界线的斜率为负,例如如图 6.1(a) 中水和冰的相界线(AO)和图 6.2(a)中 γ -Fe 和 α -Fe 的相界线斜率均为负。对于固态中的同素(分)异构转变,由于 ΔV_m 常很小,所以固相线通常几乎是垂直的,见图 6.2 和图 6.3。

上述讨论的是平衡相之间的转变图,但有些物质的相之间达到平衡有时需要很长时间,稳定相形成速度甚慢,因而会在稳定相形成前,先形成自由能较稳定相高的亚稳相,这称为奥斯特瓦尔德(Ostwald)阶段。例如如图 6.3 所示的 SiO_2 相图,在一个标准大气压时, α -石英 $\rightleftharpoons \beta$ -石英在 573°C 转变能较快进行,而且是可逆的,但图中示出的其他相变却是缓慢的,不可逆的,其原因是前者是位移型转变,后者是重建型转变。为实际应用方便,有时可扩充相图,使其同时

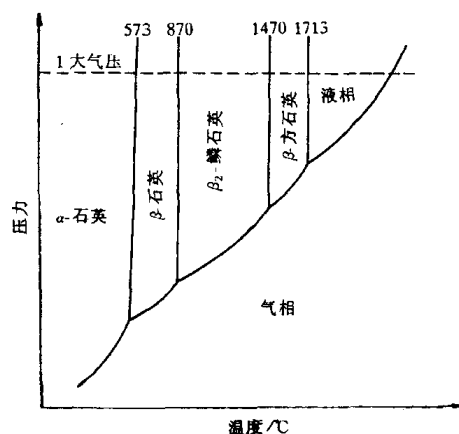


图 6.3 SiO_2 相平衡图

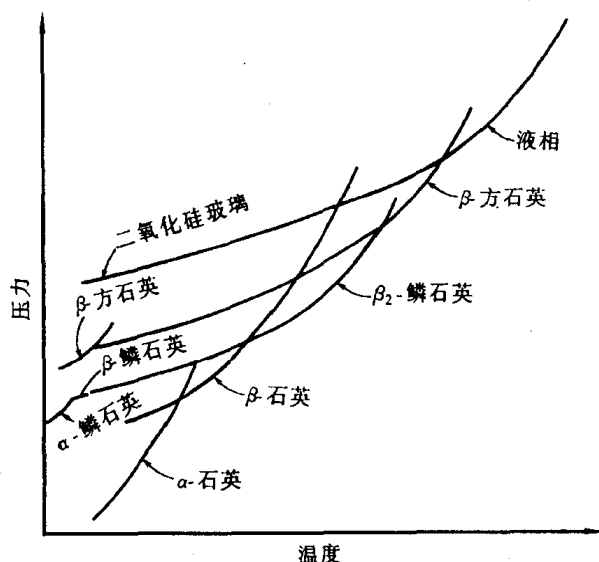
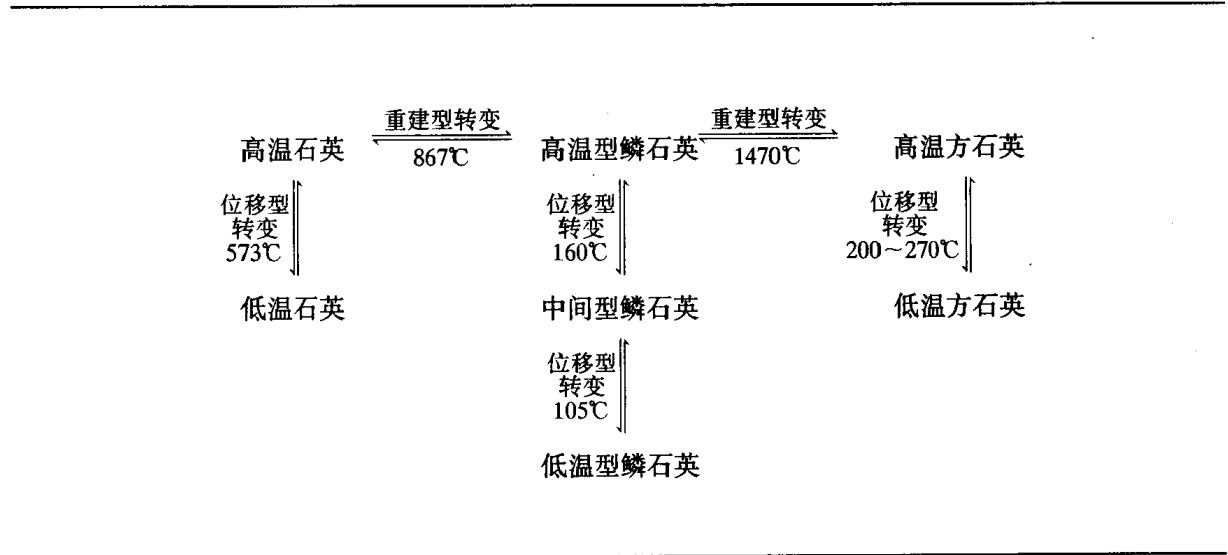


图 6.4 包含在 SiO_2 系统中出现亚稳相的相图

包含可能出现的亚稳型二氧化硅,如图 6.4 所示,这样就不是平衡相图了。表 6.1 列出了 SiO_2 中可能出现的多晶型转变。室温下的稳定晶型是低温型石英,它在 573°C 通过位移型转变成

高温型石英。在 867℃ 通过重建型转变缓慢地变成稳定的高温型磷石英;直至 1470℃ ,高温型磷石英又一次通过重建型转变成为高温方石英。从高温冷却下来时,方石英和磷石英会通过位移型转变形成亚稳相:高温型方石英在 200~270℃ 时转变为低温型方石英;高温型磷石英在 160℃ 时转变成中间型磷石英,后者到 105℃ 再转变成低温型磷石英。

表 6.1 二氧化硅的多晶型转变



6.2 纯晶体的凝固

6.2.1 液态结构

凝固是指物质由液态至固态的转变。因此,了解凝固过程首先应了解液态的结构。由 X 射线衍射对金属的径向分布密度函数的测定表明(见表 6.2);液体中原子间的平均距离比固体中略大;液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小,通常在 8~11 的范围内。上述两点均导致熔化时体积略为增加,但对非密排结构的晶体如 Sb,Bi,Ga,Ge 等,则液态时配全数反而增大,故熔化时体积略为收缩。除此以外,液态结构的最重要特征是原子排列为长程无序,短程有序,并且短程有序原子集团不是固定不变的,它是一种此消彼长,瞬息万变,尺寸不稳定的结构,这种现象称为结构起伏,这有别于晶体的长程有序的稳定结构。

表 6.2 由衍射分析得到的液体和固体结构数据的比较

金 属	液 体		固 体	
	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

6.2.2 晶体凝固的热力学条件

晶体的凝固通常在常压下进行,从相律可知,在纯晶体凝固过程中,液固两相处于共存,自由度等于零,故温度不变。按热力学第二定律,在等温等压下,过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。自由能 G 用下式表示:

$$G = H - TS,$$

式中, H 是焓; T 是绝对温度; S 是熵,可推导得

$$dG = Vdp - SdT。$$

在等压时, $dp = 0$,故上式简化为:

$$\frac{dG}{dT} = -S。 \quad (6.6)$$

由于熵 S 恒为正值,所以自由能是随温度增高而减小。

纯晶体的液、固两相的自由能随温度变化规律如图 6.5 所示。由于晶体熔化破坏了晶态原子排列的长程有序,使原子空间几何配置的混乱程度增加,因而增加了组态熵;同时,原子振动振幅增大,振动熵也略有增加,这就导致液态熵 S_L 大于固态熵 S_S ,即液相的自由能随温度变化曲线的斜率较大。这样,两条斜率不同的曲线必然相交于一点,该点表示液、固两相的自由能相等,故两相处于平衡而共存,此温度即为理论凝固温度,也就是晶体的熔点 T_m 。事实上,在此两相共存温度,既不能完全结晶,也不能完全熔化,要发生结晶则体系必须降至低于 T_m 温度,而发生熔化则必须高于 T_m 。

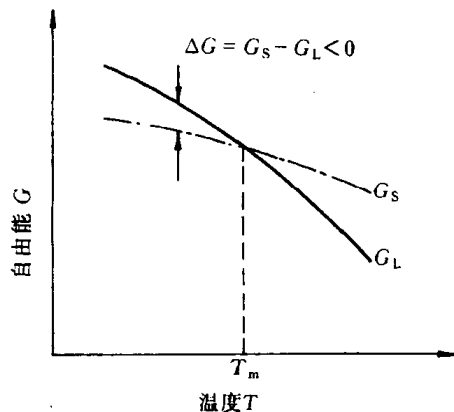


图 6.5 自由能随温度变化的示意图

在一定温度下,从一相转变为另一相的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S。$$

令液相到固相转变的单位体积自由能变化为 ΔG_V , 则

$$\Delta G_V = G_S - G_L,$$

式中 G_S, G_L 分别为固相和液相单位体积自由能,由 $G = H - TS$, 可得

$$\Delta G_V = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L)。 \quad (6.7)$$

由于恒压下

$$\Delta H_p = H_L - H_S = L_m, \quad (6.8)$$

$$\Delta S_m = S_L - S_S = \frac{L_m}{T_m}, \quad (6.9)$$

式中, L_m 是熔化热,表示固相转变为液相时,体系向环境吸热,定义为正值; ΔS_m 为固体的熔化熵,它主要反映固体转变成液体时组态熵的增加,可从熔化热与熔点的比值求得。

将(6.8)和(6.9)式代入(6.7)式整理后,为

$$\Delta G_V = \frac{-L_m \Delta T}{T_m}, \quad (6.10)$$

式中, $\Delta T = T_m - T$, 是熔点 T_m 与实际凝固温度 T 之差。由上式可知, 要使 $\Delta G_V < 0$, 必须使 $\Delta T > 0$, 即 $T < T_m$, 故 ΔT 称为过冷度。晶体凝固的热力学条件表明, 实际凝固温度应低于熔点 T_m , 即需要有过冷度。

6.2.3 形核

晶体的凝固是通过形核与长大两个过程进行的, 即固相核心的形成与晶核生长至液相耗尽为止。形核方式可以分为两类:

(1) 均匀形核: 新相晶核是在母相中均匀地生成的, 即晶核由液相中的一些原子团直接形成, 不受杂质粒子或外表面的影响;

(2) 非均匀(异质)形核: 新相优先在母相中存在的异质处形核, 即依附于液相中的杂质或外来表面形核。

在实际熔液中不可避免地存在杂质和外表面(例如容器表面), 因而其凝固方式主要是非均匀形核。但是, 非均匀形核的基本原理是建立在均匀形核的基础上的, 因而先讨论均匀形核。

1. 均匀形核

a. 晶核形成时的能量变化和临界晶核 晶体熔化后的液态结构从长程来说是无序的, 而在短程范围内却存在着不稳定的, 接近于有序的原子集团(尤其是温度接近熔点时)。由于液体中原子热运动较为强烈, 在其平衡位置停留时间甚短, 故这种局部有序排列的原子集团此消彼长, 即前述的结构起伏或称相起伏。当温度降到熔点以下, 在液相中时聚时散的短程有序原子集团, 就可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚, 其中的原子呈现晶态的规则排列, 而其外层原子与液体中不规则排列的原子相接触而构成界面。因此, 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晶态的排列状态, 使体系内的自由能降低 ($\Delta G_V < 0$), 这是相变的驱动力; 另一方面, 由于晶胚构成新的表面, 又会引起表面自由能的增加, 这构成相变的阻力。在液-固相变中, 晶胚形成时的体积应变能可在液相中完全释放掉, 故在凝固中不考虑这项阻力。但在固-固相变中, 体积应变能这一项是不可忽略的。假定晶胚为球形, 半径为 r , 当过冷液中出现一个晶胚时, 总的自由能变化 ΔG 应为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (6.11)$$

式中, σ 为比表面能, 可用表面张力表示。

在一定温度下, ΔG_V 和 σ 是确定值, 所以 ΔG 是 r 的函数。 ΔG 随 r 变化的曲线如图 6.6 所示。由图可知, ΔG 在半径为 r^* 时达到最大值。当晶胚的 $r < r^*$ 时, 则其长大将导致体系自由能的增加, 故这种尺寸晶胚不稳定, 难以长大, 最终熔化而消失。当 $r \geq r^*$ 时, 晶胚的长大使体系自由能降低, 这些晶胚就成为稳定的晶核。因此, 半径为 r^* 的晶核称为临界晶核, 而 r^* 称为临界半径。由此可见, 在过冷液体 ($T < T_m$) 中, 不是所有晶胚都能成为稳定的晶核, 只有达到临界半径的晶胚时才能实现。临界半径 r^* 可通过求极值得到。由 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 求得

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}. \quad (6.12)$$

将(6.10)式代入(6.12)式, 得

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (6.13)$$

由(6.10)式可知, ΔG_V 与过冷度相关。由于 σ 随温度的变化较小, 可视为定值, 所以由(6.13)式可知, 临界半径由过冷度 ΔT 决定, 过冷度越大, 临界半径 r^* 越小, 则形核的几率增大, 晶核的数目增多。当液相处于熔点 T_m 时, 即 $\Delta T = 0$, 由上式得 $r^* = \infty$, 故任何晶胚都不能成为晶核, 凝固不能发生。

将(6.12)式代入(6.11)式, 则得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (6.14)$$

再将(6.10)式代入上式, 得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2}, \quad (6.15)$$

式中, ΔG^* 为形成临界晶核所需的功, 简称形核功, 它与 $(\Delta T)^2$ 成反比, 过冷度越大, 所需的形核功越小。以临界晶核表面积

$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_V^2}$$

代入(6.14)式, 则得

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \sigma. \quad (6.16)$$

由此可见, 形成临界晶核时自由能仍是增高的 ($\Delta G^* > 0$), 其增值相当于其表面能的 $1/3$, 即液、固之间的体积自由能差值只能补偿形成临界晶核表面所需能量的 $2/3$, 而不足的 $1/3$ 则需依靠液相中存在的能量起伏来补充。能量起伏是指体系中每个微小体积所实际具有的能量会偏离体系平均能量水平而瞬时涨落的现象。

由以上的分析可以得出, 液相必须处于一定的过冷条件时方能结晶, 而液体中客观存在的结构起伏和能量起伏是促成均匀形核的必要因素。

b. 形核率 当温度低于 T_m 时, 单位体积液体内在单位时间所形成的晶核数(形核率)受两个因素的控制, 即形核功因子 $\left(\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\right)$ 和原子扩散的几率因子 $\left(\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)\right)$ 。因此形核率为

$$N = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (6.17)$$

式中, K 为比例常数; ΔG^* 为形核功; Q 为原子越过液、固相界面的扩散激活能; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。形核率与过冷度之间的关系

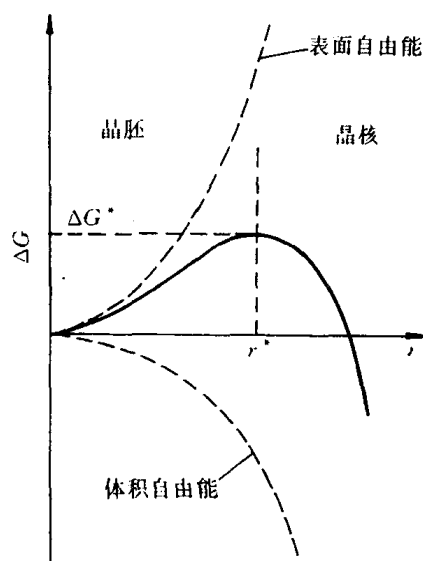


图 6.6 ΔG 随 r 的变化曲线示意图

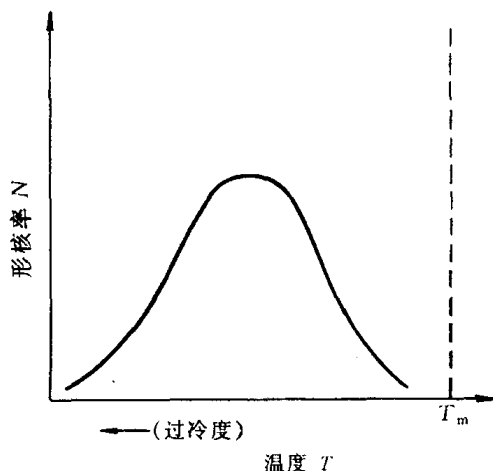


图 6.7 形核率与温度的关系

如图 6.7 所示。图中出现峰值,其原因是在过冷度较小时,形核率主要受形核率因子控制,随着过冷度增加,所需的临界形核半径减小,因此形核率迅速增加,并达到最高值;随后当过冷度继续增大时,尽管所需的临界晶核半径继续减小,但由于原子在较低温度下难于扩散,此时,形核率受扩散的几率因子所控制,即过峰值后,随温度的降低,形核率随之减小。

对于易流动液体来说,形核率随温度下降至某值 T^* 突然显著增大,此温度 T^* 可视为均匀形核的有效形核温度。随过冷度增加,形核率继续增大,未达图 6.7 中的峰值前,结晶已完毕。从多种易流动液体的结晶实验研究结果(见表 6.3)表明,对大多数液体观察到均匀形核在相对过冷度 $\Delta T^*/T_m$ 为 0.15 至 0.25 之间,其中 $\Delta T^* = T_m - T^*$,或者说有效形核过冷度 $\Delta T^* \approx 0.2T_m$ (T_m 用绝对温度表示),见图 6.8。

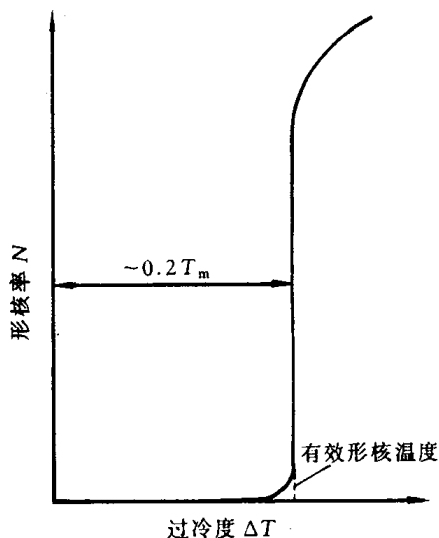


图 6.8 金属的形核率 N 与过冷度 ΔT 的关系

表 6.3 实验的成核温度

	T_m / K	T^* / K	$\Delta T^* / T_m$
汞	234.3	176.3	0.247
锡	505.7	400.7	0.208
铅	600.7	520.7	0.133
铝	931.7	801.7	0.140
锕	1231.7	1004.7	0.184
银	1233.7	1006.7	0.184
金	1336	1106	0.172
铜	1356	1120	0.174
铁	1803	1508	0.164
铂	2043	1673	0.181
三氟化硼	144.5	126.7	0.123
二氧化硫	197.6	164.6	0.167
CCl_4	250.2	200.2 ± 2	0.202
H_2O	273.2	273.7 ± 1	0.148
C_5H_5	278.4	208.2 ± 2	0.252
萘	353.1	258.7 ± 1	0.267
LiF	1121	889	0.21
NaF	1265	984	0.22
NaCl	1074	905	0.16
KCl	1045	874	0.16
KBr	1013	845	0.17
KI	958	799	0.15
RbCl	988	832	0.16
CsCl	918	766	0.17

注: T_m / K 为熔点; T^* / K 为液体可过冷的最低温度; $\Delta T^* / T_m$ 为折算温度单位的最大过冷度。注意 $\Delta T^* / T_m$ 接近常数。

对于高粘滞性的液体,均匀形核速率很小,以致常常不存在有效形核温度。

均匀形核所需的过冷度很大,下面以铜为例,进一步计算形核时临界晶核中的原子数。已知纯铜的凝固温度 $T_m = 1356\text{K}$, $\Delta T = 236\text{K}$ (见表 6.4), 熔化热 $L_m = 1628 \times 10^6 \text{J/m}^3$, 比表面能 $\sigma = 177 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$, 由(6.13)式可得

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} = \frac{2 \times 177 \times 10^{-3} \times 1356}{1628 \times 10^6 \times 236} = 1.249 \times 10^{-9} \text{m}.$$

铜的点阵常数 $a_0 = 3.615 \times 10^{-10} \text{m}$, 晶胞体积为

$$V_L = (a_0^3) = 4.724 \times 10^{-29} \text{m}^3,$$

而临界晶核的体积为

$$V_c = \frac{4}{3} \pi r^{*3} = 8.157 \times 10^{-27} \text{m}^3,$$

则临界晶核中的晶胞数目为

$$n = \frac{V_c}{V_L} \approx 173.$$

因为铜是面心立方结构,每个晶胞中有 4 个原子,因此,一个临界晶核的原子数目为 692 个原子。上述的计算由于各参数的实验测定的差异略有变化,总之,几百个原子自发地聚合在一起成核的几率很小,故均匀形核的难度较大。

表 6.4 液体金属的最大过冷度及其比表面能

金 属	最大过冷度 /K	比表面能 $\sigma/(\times 10^{-3} \text{J/m}^2)$	金 属	最大过冷度 /K	比表面能 $\sigma/(\times 10^{-3} \text{J/m}^2)$
Al	195	121	Au	230	132
Mn	308	206	Ga	76	56
Fe	295	204	gE	227	181
Co	330	234	Sn	118	59
Ni	319	255	Sb	135	101
Cu	236	177	Hg	77	28
Pd	332	209	Bi	90	54
Ag	227	126	Pb	80	33
Pt	370	240			

2. 非均匀形核

除非在特殊的试验室条件下,液态金属中不会出现均匀形核。如前所述,液态金属或易流动的化合物均匀形核所需的过冷度很大,约 $0.2T_m$ 。例如纯铁均匀形核时的过冷度达 295°C 。但通常情况下,金属凝固形核的过冷度一般不超过 20°C ,其原因在于非均匀形核,即由于外界因素,如杂质颗粒或铸型内壁等促进了结晶晶核的形成。依附于这些已存在的表面可使形核界面能降低,因而形核可在较小过冷度下发生。

设一晶核 α 在型壁平面 W 上形成,如图 6.9(a)所示,并且 α 是圆球(半径为 r)被 W 平面所截的球冠,故其顶视图为圆,令其半径为 R 。

若晶核形成时体系表面能的变化为 ΔG_S , 则

$$\Delta G_S = A_{\alpha L} \cdot \sigma_{\alpha L} + A_{\alpha W} \cdot \sigma_{\alpha W} - A_{\alpha W} \cdot \sigma_{LW}, \quad (6.18)$$

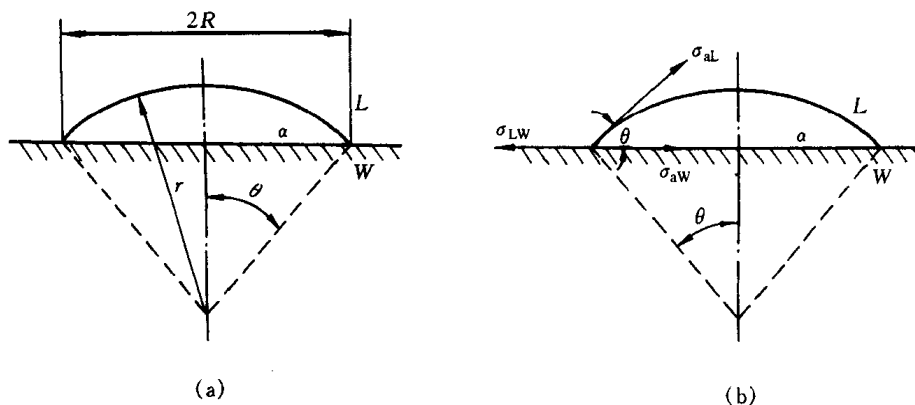


图 6.9 非均匀形核示意图

α 为晶核; L 为液相

式中, $A_{\alpha L}$, $A_{\alpha W}$ 分别为晶核 α 与液相 L 及型壁 W 之间的界面面积; $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\alpha W}$, σ_{LW} 分别为 α - L , α - W , L - W 界面的比表面能(用表面张力表示)。如图 6.9(b) 所示, 在三相交点处, 表面张力应达到平衡:

$$\sigma_{LW} = \sigma_{\alpha L} \cos \theta + \sigma_{\alpha W}, \quad (6.19)$$

式中, θ 为晶核 α 和型壁 W 的接触角。由于

$$A_{\alpha W} = \pi R^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta, \quad (6.20)$$

$$A_{\alpha L} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \quad (6.21)$$

所以把上面 3 式代入(6.18)式, 整理后可得

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= A_{\alpha L} \sigma_{\alpha L} - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta \sigma_{\alpha L} \\ &= (A_{\alpha L} - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta) \sigma_{\alpha L}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

球冠晶核 α 的体积为

$$V_\alpha = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right), \quad (6.23)$$

则 α 晶核由体积引起的自由能变化为

$$\Delta G_t = V_\alpha \Delta G_V = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \Delta G_V. \quad (6.24)$$

晶核形核时体系总的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G_t + \Delta G_S. \quad (6.25)$$

把(6.22)式和(6.24)式代入(6.25)式, 整理可得

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \\ &= \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) f(\theta). \end{aligned} \quad (6.26)$$

与均匀形核的(6.11)式比较, 可看出两者仅差与 θ 相关的系数项 $f(\theta)$, 由于对一定的体系, θ 为定值, 故从 $\frac{dG}{dr} = 0$ 可求出非均匀形核时的临界晶核半径 r^* :

$$r^* = - \frac{2 \sigma_{\alpha L}}{\Delta G_V}. \quad (6.27)$$

由此可见,非均匀形核时,临界球冠的曲率半径与均匀形核时临界球形晶核的半径公式相同。把(6.27)式代入(6.26)式,得非均匀形核的形核功为

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{het}}^* &= \Delta G_{\text{hom}}^* \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ &= \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta).\end{aligned}\quad (6.28)$$

从图 6.9(b)可以看出, θ 在 $0 \sim 180^\circ$ 之间变化。当 $\theta = 180^\circ$ 时, $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$ (均匀形核的形核功), 型壁(更一般地说是基底)对形核不起作用; 当 $\theta = 0$ 时, 则 $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$, 非均匀形核不需作形核功, 即为完全湿润的情况。在非极端的情况下, θ 为小于 180° 的某值, 故 $f(\theta)$ 必然小于 1, 则

$$\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*,$$

形成非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功, 故过冷度较均匀形核时小。

图 6.10 示意地表明非均匀形核与均匀形核之间的差异。由图可知, 最主要的差异在于其形核功小于均匀形核功, 因而非均匀形核在约为 $0.02 T_m$ 的过冷度时, 形核率已达到最大值。另外, 非均匀形核率由低向高的过渡较为平缓; 达到最大值后, 结晶并未结束, 形核率下降至凝固完毕。这是因为非均匀形核需要合适的“基底”, 随新相晶核的增多而减少, 在“基底”减少到一定程度时, 将使形核率降低。

在杂质和型壁上形核可减少单位体积的表面能, 因而使临界晶核的原子数较均匀形核少。仍以铜为例, 计算其非均匀形核时临界晶核中的原子数。球冠体积为

$$V_{\text{cap}} = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h),$$

式中, h 为球冠高度, 假定取为 $0.2 r$; 而 r 为球冠的曲率半径, 取铜的均匀形核临界半径 r^* 。用前述的方法

可得 $V_{\text{cap}} = 2.284 \times 10^{-28} \text{m}^3$, 而 $V_{\text{cap}}/V_L \approx 5$ 个晶胞, 最终每个临界晶核约有 20 个原子。由此可见, 非均匀形核中临界晶核所需的原子数远小于均匀形核时的原子数, 因此可在较小的过冷度下形核。

6.2.4 晶体长大

形核之后, 晶体长大, 其涉及到长大的形态, 长大方式和长大速率。形态常反映出凝固后晶体的性质, 而长大方式决定了长大速率, 也就是决定结晶动力学的重要因素。

1. 液-固界面的构造

晶体凝固后呈现不同的形状, 如水杨酸苯脂呈现一定晶形长大, 由于它的晶边呈小平面, 称为小平面对称形状, 如图 6.11 所示。硅、锗等晶体也属此类型。而环己烷长成树枝形状, 如图 6.12 所示, 大多金属晶体属此类型, 它不具有一定的晶形, 称非小平面对称形状。

经典理论认为, 晶体长大的形态与液、固两相的界面结构有关。晶体的长大是通过液体中单个

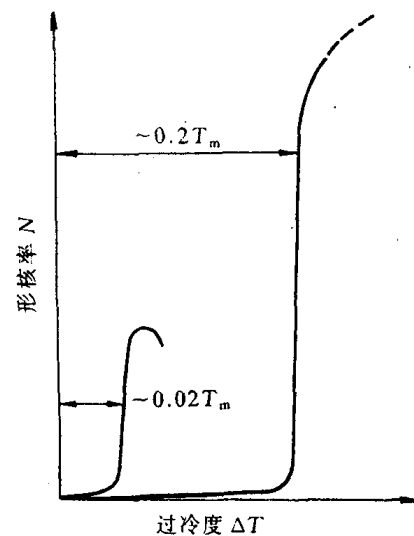


图 6.10 均匀形核率和非均匀形核率随过冷度变化的对比(示意图)

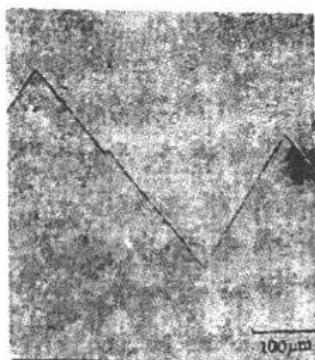


图 6.11 透明水杨酸苯脂
晶体的小面形态 ×60

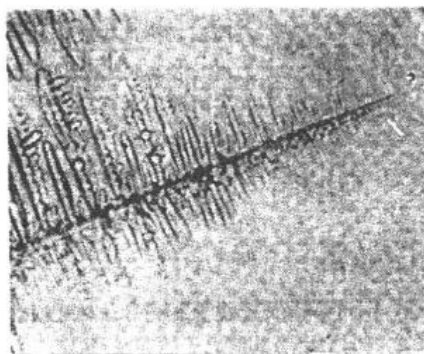


图 6.12 透明环己烷凝固成树枝形晶体 ×60
原子或若干个原子同时依附到晶体的表面上，

并按照晶面原子排列的要求与晶体表面原子结合起来。按原子尺度，把相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两类，如图 6.13 所示。

如图 6.13(a)所示，在光滑界面以上为液相，以下为固相，固相的表面为基本完整的原子密排面，液、固两相截然分开，所以从微观上看是光滑的，但宏观上它往往由不同位向的小平面所组成，故呈折线状，这类界面也称小平面界面。

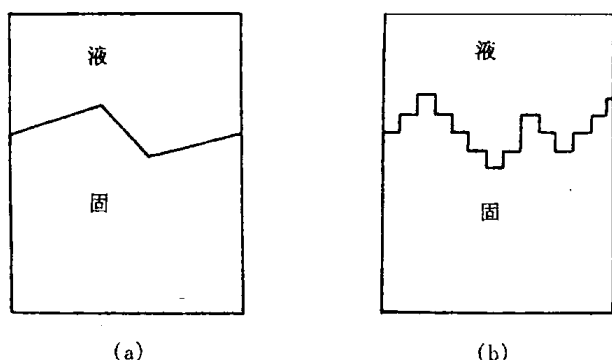


图 6.13 液 - 固界面示意图
(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

所谓粗糙界面，如图 6.13(b)所示，

可以认为在固、液两相之间的界面从微观来看是高低不平的，存在几个原子层厚度的过渡层，在过渡层中约有半数的位置为固相原子所占据。但由于过渡层很薄，因此从宏观来看，界面显得平直，不出现曲折的小平面。

杰克逊(K. A. Jackson)提出决定粗糙及光滑界面的定量模型。他假设液 - 固两相在界面处于局部平衡，故界面构造应是界面能最低的形式。如果有 N 个原子随机地沉积到具有 N_T 个原子位置的固 - 液界面时，则界面自由能的相对变化 ΔG_S 可由下式表示：

$$\frac{\Delta G_S}{N_T k T_m} = \alpha x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x), \quad (6.29)$$

式中， k 是玻尔兹曼常数； T_m 是熔点； x 是界面上被固相原子占据位置的分数；而 $\alpha = \frac{\xi L_m}{k T_m}$ ，其中 L_m 为熔化热， $\xi = \eta / \nu$ ， η 是界面原子的平均配位数； ν 是晶体配位数。 ξ 恒小于 1。

将(6.29)式按 $\frac{\Delta G_S}{N_T k T_m}$ 与 x 的关系作图，并改变 α 值，得到一系列曲线，如图 6.14 所示，由此得到如下的结论：

(1) 对于 $\alpha \leq 2$ 的曲线，在 $x = 0.5$ 处界面能具有极小值，即界面的平衡结构应是约有一半的原子被固相原子占据而另一半位置空着，这时界面为微观粗糙界面。

(2) 对于 $\alpha > 2$ 时, 曲线有两个最小值, 分别位于 x 接近 0 处和接近 1 处, 说明界面的平衡结构应是只有少数几个原子位置被占据, 或者极大部分原子位置都被固相原子占据, 即界面基本上为完整的平面, 这时界面呈光滑界面。

金属和某些低熔化熵的有机化合物, $\alpha \leq 2$ 时, 其液-固界面为粗糙界面; 多数无机化合物, 以及亚金属铋、锑、镓、砷和半导体锗、硅等, 当 $\alpha \geq 2$ 时, 其液-固界面为光滑界面。但以上的预测不适用于高分子, 由于它们具有长链分子结构的特点, 其固相结构不同于上述的原子模型。

根据杰克逊模型进行的预测, 已被一些透明物质的实验观察所证实, 但并不完善, 它没有考虑界面推移的动力学因素, 故不能解释在非平衡温度凝固时过冷度对晶体形

状的影响。例如磷在接近熔点凝固 (1°C 范围内), 生长速率甚低时, 液-固界面为小平面界面, 但过冷度增大, 生长速率快时, 则为粗糙界面。尽管如此, 此理论对认识凝固过程中影响界面形状的因素仍有重要意义。

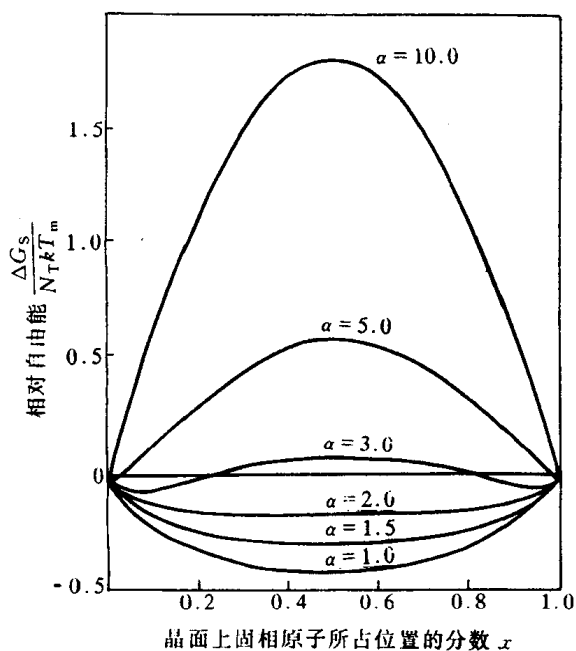


图 6.14 当 α 取不同值时 $\frac{\Delta G_s}{N_T k T_m}$ 与 x 的关系曲线图

2. 晶体长大方式和生长速率

晶体的长大方式与上述的界面构造有关, 可有连续长大、二维形核、螺旋位错长大等方式。

a. 连续长大 对于粗糙界面, 由于界面上约有一半的原子位置空着, 故液相的原子可以进入这些位置与晶体结合起来, 晶体便连续地向液相中生长, 故这种生长方式为垂直生长。一般情况, 当动态过冷度 ΔT_K (液-固界面向液相移动时所需的过冷度, 称为动态过冷度) 增大时, 平均生长速率 v_g 初始呈线性增大, 如图 6.15(a) 所示。对于大多数金属来说, 由于动态过冷度很小, 因此其平均生长速率与过冷度成正比, 即

$$v_g = u_1 \Delta T_K, \quad (6.30)$$

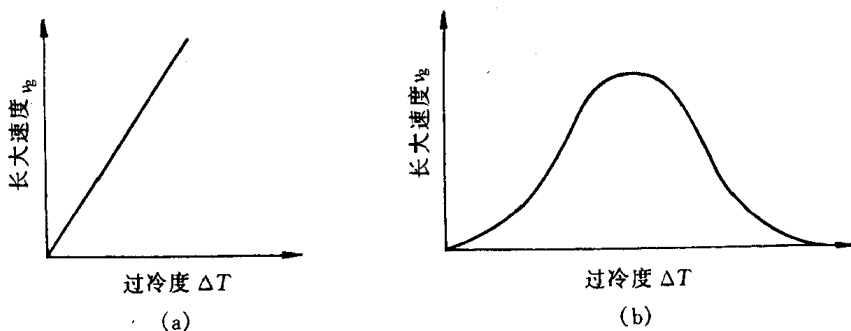
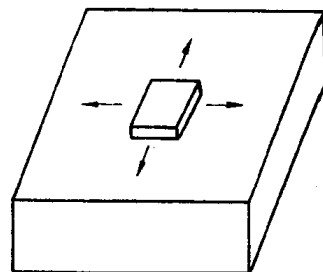


图 6.15 连续长大速率和过冷度的关系

式中, u_1 为比例常数, 视材料而定, 单位是 $\text{m/s} \cdot \text{K}$ 。有人估计 u_1 约为 $10^{-2} \text{m/s} \cdot \text{K}$; 故在较小的过冷度下, 即可获得较大的生长速率。但对于无机化合物如氧化物, 以及有机化合物等粘性材料, 随过冷度增大到一定程度后, 生长速率达到极大值后随后下降, 如图 6.15(b) 所示。凝固时生长速率还受释放潜热的传导速率所控制, 由于粗糙界面的物质一般只有较小的结晶潜热, 所以生长速率较高。

b. 二维形核 二维晶核是指一定大小的单分子或单原子的平面薄层。若界面为光滑界面, 二维晶核在相界面上形成后, 液相原子沿着二维晶核侧边所形成的台阶不断地附着上去, 使此薄层很快扩展而铺满整个表面 (见图 6.16), 这时生长中断, 需在此界面上再形成二维晶核, 又很快地长满一层, 如此反复进行。因此晶核生长随时间是不连续的, 平均生长速率由下式决定:

$$v_g = u_2 \exp\left(\frac{-b}{\Delta T_K}\right), \quad (6.31) \quad \text{图 6.16 二维晶核机制示意图}$$



式中, u_2 和 b 均为常数。当 ΔT_K 很小时, v_g 非常小, 这是因为二维晶核核心功较大。二维晶核亦需达到一定临界尺寸后才能进一步扩展。故这种生长方式实际上甚少见到。

c. 藉螺型位错生长 若光滑界面上存在螺型位错时, 垂直于位错线的表面呈现螺旋形的台阶, 且不会消失。因为原子很容易填充台阶, 而当一个面的台阶被原子进入后, 又出现螺旋形的台阶。在最接近位错处, 只需要加入少量原子就完成一周, 而离位错较远处需较多的原子加入。这样就使晶体表面呈现由螺旋形台阶形成的蜷线。藉螺型位错生长的模型示于图 6.17 中。这种方式的平均生长速率为

$$v_g = u_3 \Delta T_K^2, \quad (6.32)$$

式中 u_3 为比例常数。由于界面上所提供的缺陷有限, 也即是添加原子的位置有限, 故生长速率小, 即 $u_3 \ll u_1$ 。在一些非金属晶体上观察到藉螺型位错回旋生长的蜷线, 表明了螺型位错生长机制是可行的。为此可利用一个位错形成单一螺旋台阶, 生长出晶须, 这种晶须除了中心

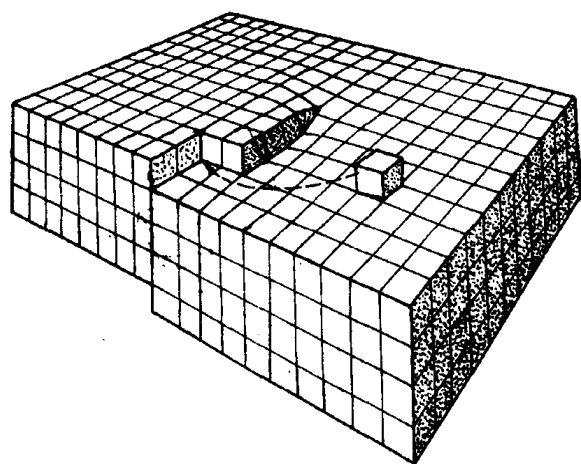


图 6.17 螺型位错台阶机制示意图

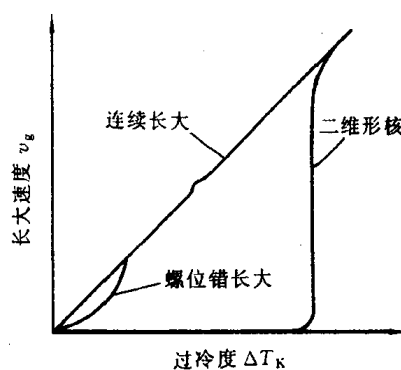


图 6.18 连续长大、螺型位错长大及二维形核时长大速率和过冷度之间的关系比较示意图

核心部分外是完整的晶体,故具有许多特殊优越的机械性能,例如,很高的屈服强度。已经从多种材料中生长出晶须,包括氧化物、硫化物、碱金属、卤化物及许多金属。

图 6.18 显示出上述三种机制 v_g 与 ΔT_K 之间的关系。

6.2.5 结晶动力学及凝固组织

1. 结晶动力学

由新相的形核率 N 及长大速率 v_g 可以计算在一定温度下随时间改变的转变量,导得结晶动力学方程。假定结晶为均匀形核,晶核并以等速长大,直到邻近晶粒相遇为止。因此,在晶粒相遇前,晶核的半径为

$$R = v_g(t - \tau), \quad (6.33)$$

式中, v_g 为长大速率,其定义为 $\frac{dR}{dt}$; τ 为晶核形成的孕育时间。如设晶核为球形,则每个晶核的转变体积为

$$V = \frac{4}{3}\pi v_g^3(t - \tau)^3. \quad (6.34)$$

晶核数目可通过形核率的定义得到。形核率定义为

$$N = \frac{\text{形成的晶核数} / \text{单位时间}}{\text{未转变体积}}. \quad (6.35)$$

在时间 dt 内形成的晶核数是 $NV_u dt$, 其中 V_u 是未转变体积。鉴于 V_u 是时间的函数难于确定,故考虑以体系总体积 V 替代 V_u 的情况,则 $NV_u dt$ 表示在体系的未转变与已转变体积中都计算了形成的晶核数。由于晶核不能在已转变的体积中形成,故将这些晶核称为虚拟晶核 (phantom nucleus), 如图 6.19 所示。所以,定义一个假想的晶核数 n_s 作为真实晶核数 n_r 与虚拟晶核数 n_p 之和,即

$$n_s = n_r + n_p. \quad (6.36)$$

在 t 时间内,假想晶核的体积为

$$V_s = \int_0^t \frac{4}{3}\pi v_g^3(t - \tau)^3 \cdot NV_u dt.$$

用体积分数表示,令 $\varphi_s = \frac{V_s}{V}$, 则

$$\varphi_s = \int_0^t \frac{4}{3}\pi v_g^3(t - \tau)^3 N dt. \quad (6.37)$$

由于在任一时间,每个真实晶核与虚拟晶核的体积相同,所以

$$\frac{dn_r}{dn_s} = \frac{dv_r}{dv_s} = \frac{d\varphi_r}{d\varphi_s}. \quad (6.38)$$

令在时间 dt 内单位体积中形成的晶核数为 dP , 于是 $dn_r = V_u dP$ 和 $dn_s = V dP$ 。如果是均匀形核, dP 不会随形核地点不同而有变化,此时可得

$$\frac{dn_r}{dn_s} = \frac{V_u}{V} = \frac{V - V_r}{V} = 1 - \varphi_r. \quad (6.39)$$

合并(6.38)式和(6.39)式,

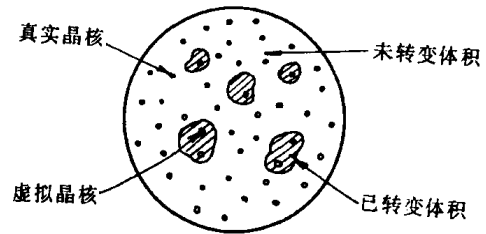


图 6.19 正在转变的体积中的真实晶核和虚拟晶核

$$\frac{d\varphi_r}{d\varphi_s} = 1 - \varphi_r \quad (6.40)$$

该微分方程解为

$$\varphi_r = 1 - \exp(-\varphi_s) \quad (6.41)$$

假定 G 与 N 均与时间无关, 即为常数, 而孕育时间 τ 很小, 以至可忽略, 则对方程(6.37)积分, 可得

$$\varphi_s = \frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4 \quad (6.42)$$

将(6.42)式代入(6.41)式, 则有

$$\varphi_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4\right) \quad (6.43)$$

上式称为约翰逊-梅尔(Johnson-Mehl)动力学方程, 并可应用于在四个条件(均匀形核, N 和 v_g 为常数, 以及小的 τ 值)下的任何形核与长大的转变, 例如再结晶。对于不同 v_g 和 N ,

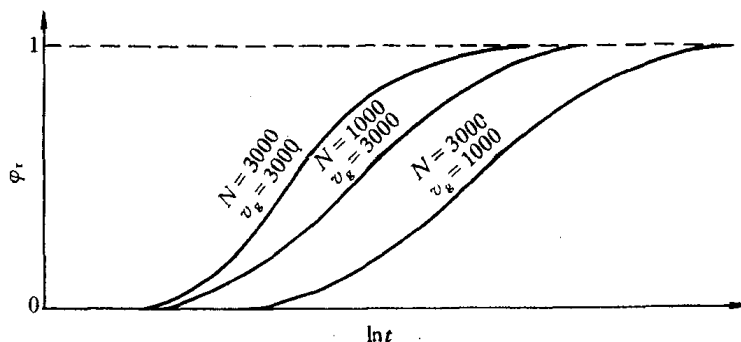


图 6.20 不同 v_g 和 N 值时, 约翰逊-梅尔方程(方程(6.43))的图像

(6.43)式的图像示于图 6.20 中, 这些具有“S”形曲线是形核与长大型转变所特有的。这些曲线表明, 长大速率 v_g 对已转变体积分数 φ_r 的影响远大于形核率对 φ_r 的影响。

当 N 与时间相关时, 阿弗拉密(Avrami)考虑形核率与时间呈指数关系变化后, 得到

$$\varphi_r = 1 - \exp(-kt^n) \quad (6.44)$$

上式称为阿弗拉密方程。式中 n 称为阿弗拉密指数, 与相变机制相关, 一般在 1~4 范围内取值, 式中 k 为常数。阿弗拉密方程是描述结晶和固态相变中转变动力学的唯象方程。

2. 纯晶体凝固时的生长形态

纯晶体凝固时的生长形态不仅与液-固界面的微观结构有关, 而且取决于界面前沿液相中的温度分布情况, 温度分布可有两种情况: 正的温度梯度和负的温度梯度, 分别如图 6.21(a), (b) 所示。

a. 在正的温度梯度下的情况 正的温度梯度指的是随着离开液-固界面的距离 z 的增大, 液相温度 T 随之升高的情况, 即 $\frac{dT}{dz} > 0$ 。在这种条件下, 结晶潜热只能通过固相而散出, 相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体的生长以接近平面状向前推移, 这是由于温度梯度是正的, 当界面上偶尔有凸起部分而伸入温度较高的液体中时, 它的生长速度就会减缓甚至停止, 周围部分的过冷度较凸起部分大反而会赶上来, 使凸起部分消失, 这种过程使液-固

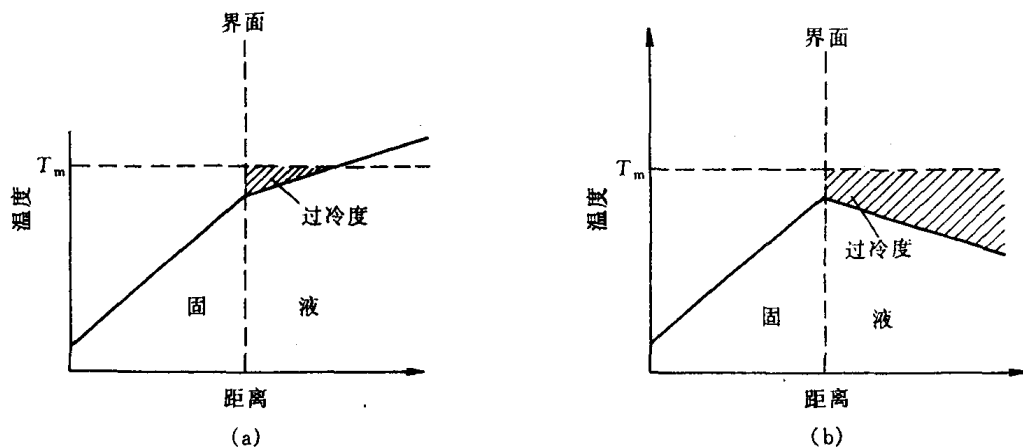


图 6.21 两种温度分布方式

(a) 正梯度 (b) 负梯度

界面保持稳定的平面形态。但界面的形态按界面的性质仍有不同。

(1) 若是光滑界面结构的晶体,其生长形态呈台阶状,组成台阶的平面(前述的小平面)是晶体的一定晶面,如图 6.22(a)所示。液-固界面自左向右推移,虽与等温面平行,但小平面对溶液等温面呈一定的角度。

(2) 若是粗糙界面结构的晶体,其生长形态呈平面状,界面与液相等温而平行,如图 6.22(b)所示。

b. 在负的温度梯度下的情况 负的温度梯度是指液相温度随离液-固界面的距离增大而降低,即 $dT/dz < 0$ 。当相界面处的温度由于结晶潜热的释放而升高,使液相处于过冷条件时,则可能产生负的温度梯度。此时,相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。相界面的推移不只由固相的传热速度所控制,在这种情况下,如果部分的相界面生长

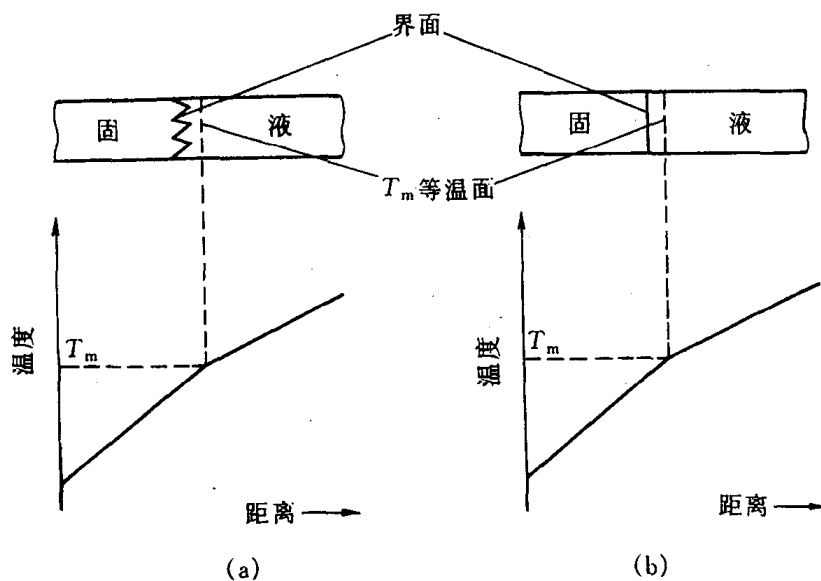


图 6.22 在正的温度梯度下观察到的两种界面形态

(a) 台阶状(光滑界面结构的晶体) (b) 平面状(粗糙界面结构的晶体)

凸出到前面的液相中,则能处于温度更低(即过冷度更大)的液相中,使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。在这种情况下液-固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝(沿一定晶向轴),同时在这些晶枝上又可能长出二次晶枝,在二次晶枝再长出三次晶枝,如图 6.23 所示。晶体的这种生长方式称为树枝生长或树枝状结晶。树枝状生长时,伸展的晶枝轴具有一定的晶体取向,这与其晶体结构类型有关,例如:

面心立方 $\langle 100 \rangle$

体心立方 $\langle 100 \rangle$

密排六方 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

树枝状生长在具有粗糙界面的物质(如金属)中表现最为显著,而对于具有光滑界面的物质来说,在负的温度梯度下虽也出现树枝状生长的倾向,但往往不甚明显;而某些 α 值大的物质则变化不多,仍保持其小平面特征。

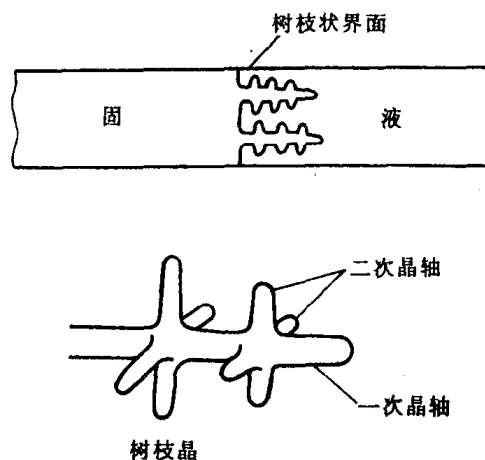


图 6.23 树枝状晶体生长示意图

3. 凝固后的晶粒大小控制

材料的晶粒大小(或单位体积中的晶粒数)对材料的性能有重要的影响。例如金属材料,其强度、硬度、塑性和韧性都随着晶粒细化而提高,因此,控制材料的晶粒大小具有重要的实际意义。应用凝固理论可有效地控制结晶后的晶粒尺寸,达到使用要求。这里以细化金属铸件的晶粒为目的,可采用以下几个途径:

a. 增加过冷度 由约翰逊-梅尔方程可导出在 t 时间内形成的晶核数 $P(t)$ 与形核率 N 及长大速率 v_g 之间的关系:

$$P(t) = k \left(\frac{N}{v_g} \right)^{3/4}, \quad (6.45)$$

式中, k 为常数,与晶核形状有关; $P(t)$ 与晶粒尺寸 d 成反比。由上式可知,形核率 N 越大,晶粒越细;晶体长大速度 v_g 越大,则晶粒越粗。同一材料的 N 和 v_g 却取决于过冷度,因 $N \propto \exp\left(-\frac{1}{\Delta T^2}\right)$, 而连续长大时 $v_g \propto \Delta T$; 以螺型位错长大时, $v_g \propto (\Delta T)^2$, 由此可见,增加过冷度, N 迅速增大,且比 v_g 更快,因此在一般凝固条件下,增加过冷度使凝固后的晶粒细化。

b. 形核剂的作用 由于实际的凝固都为非均匀形核,为了提高形核率,可在熔液凝固之前加入能作为非均匀形核基底的人工形核剂(也称孕育剂或变质剂)。液相中现成基底对非均匀形核的促进作用取决于接触角 θ 。 θ 角越小,形核剂对非均匀形核的作用越大。由(6.19)式 $\cos\theta = \frac{\sigma_{LW} - \sigma_{aW}}{\sigma_{aL}}$ 可知,为了使 θ 角减小,应使 σ_{aW} 尽可能降低,故要求现成基底与形核晶体具有相近的结合键类型,而且与晶核相接的彼此晶面具有相似的原子配置和小的点阵错配度 δ , 而 $\delta = \frac{|a - a_1|}{a}$, 其中 a 为晶核的相接晶面上的原子间距; a_1 为基底相接面上的原子间距。表 6.5 列出了一些物质对纯铝(面心立方结构)结晶时形核的作用,可以看出这些化合物的实际形核效果与上述理论推断符合得较好。但是,也有一些研究结果表明,晶核和基底之间的点

阵错配并不像上述所强调的那样重要,例如,对纯金的凝固来说,WC,ZrC,TiC,TiN 等对形核作用较氧化钨、氧化锆、氧化钛大得多,但它们的错配度相近;又如锡在金属基底上的形核率高于非金属基底,而与错配度无关,因此在生产中主要通过试验来确定有效的形核剂。

表 6.5 加入不同物质对纯铝不均匀形核的影响

化合物	晶体结构	密排面之间的 δ 值	形核效果	化合物	晶体结构	密排面之间的 δ 值	形核效果
VC	立 方	0.014	强	NbC	立 方	0.086	强
TiC	立 方	0.060	强	W ₂ C	六 方	0.035	强
TiB ₂	六 方	0.048	强	Cr ₃ C ₂	复 杂	—	弱或无
AlB ₂	六 方	0.038	强	Mn ₃ C	复 杂	—	弱或无
ZrC	立 方	0.145	强	Fe ₃ C	复 杂	—	弱或无

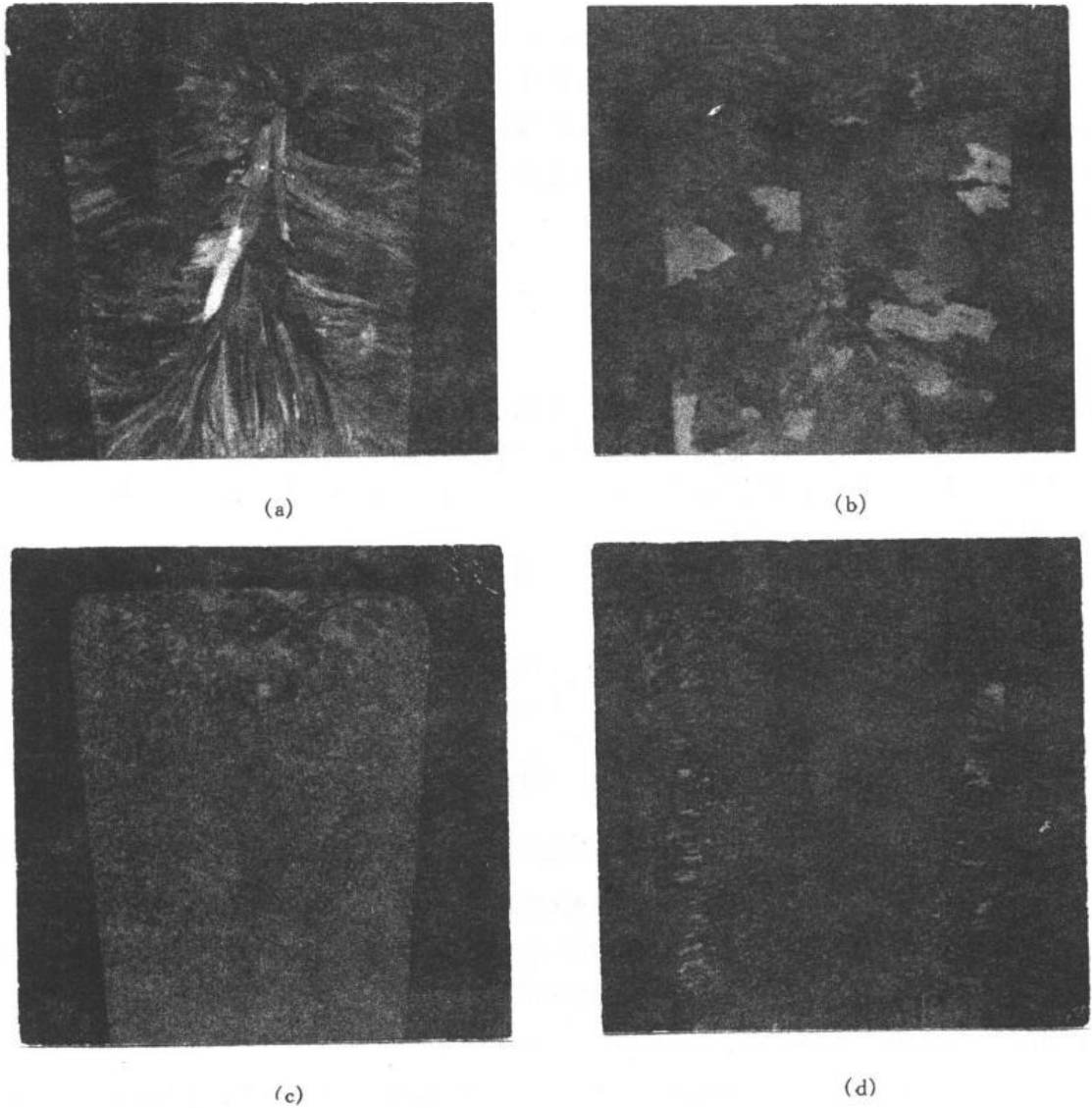


图 6.24 工业纯铝在不同凝固条件下的宏观组织
(浸蚀剂: $V(\text{HNO}_3):V(\text{HCl}):V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O})=15:45:15:25$)

(a) 金属模,700℃浇注,随模冷却 (b) 砂模,700℃浇注,随模冷却
(c) 金属模,加 Al_2O_3 形核剂,700℃浇注,随模冷却 (d) 金属模,700℃浇注时进行搅拌,随模冷却

c. 振动促进形核 实践证明,对金属熔液凝固时施加振动或搅拌作用可得到细小的晶粒。振动方式可采用机械振动,电磁振动或超声波振动等,都具有细化效果。目前的看法认为,其主要作用是振动使枝晶破碎,这些碎片又可作为结晶核心,使形核增殖。但当过冷液态金属在晶核出现之前,在正常的情况下并不凝固,可是当它受到剧烈的振动时,就会开始结晶,这是与上述形核增殖的不同机制,现在对该动力学形核的机制还不清楚。

图 6.24 是工业纯铝在不同凝固条件下获得的肉眼所见宏观组织。图 6.24(a)是 700℃ 浇注在未加热的金属模中,并随模冷却,获得柱状晶和心部等轴晶。与上述冷却条件相比,改为砂模,其冷却速度比金属模慢,图 6.24(b)显示出粗大的等轴晶。若加形核剂,仍用金属模,图 6.24(c)显示出晶粒明显的细化。若在浇注时,对金属熔液进行搅拌,同样可使晶粒细化,如图 6.24(d)所示。

6.2.6 高分子的结晶特征

高分子中的晶体像金属、陶瓷及低分子有机物一样,在三维方向上具有长程有序排列,因此,高分子的结晶行为在许多方面与它们具有相似性。但由于高分子是长链结构,要使高分子链的空间结构均以高度的规整性排入晶格,这比低分子要困难得多,这使得高分子结晶呈现出不完全性和不完善性、熔融升温和结晶速度慢的特点。本节将简要描述高分子在结晶方面与低分子的异同性。

1. 相似性

(1) 晶粒尺寸受过冷度影响。结晶高分子从熔点(T_m)以上冷却到熔点和玻璃化转变温度(T_g)之间的任何一个温度下都能结晶。结晶需要过冷度,并随着过冷度的增加,形核率增加。高分子从熔体(液)冷却结晶时,通常形成球晶。球晶是由多层片晶经分叉,以捆束状形式逐渐形成的,在光学显微镜下观察时,球晶以球形对称的方式生长。在生产上,通过控制冷速

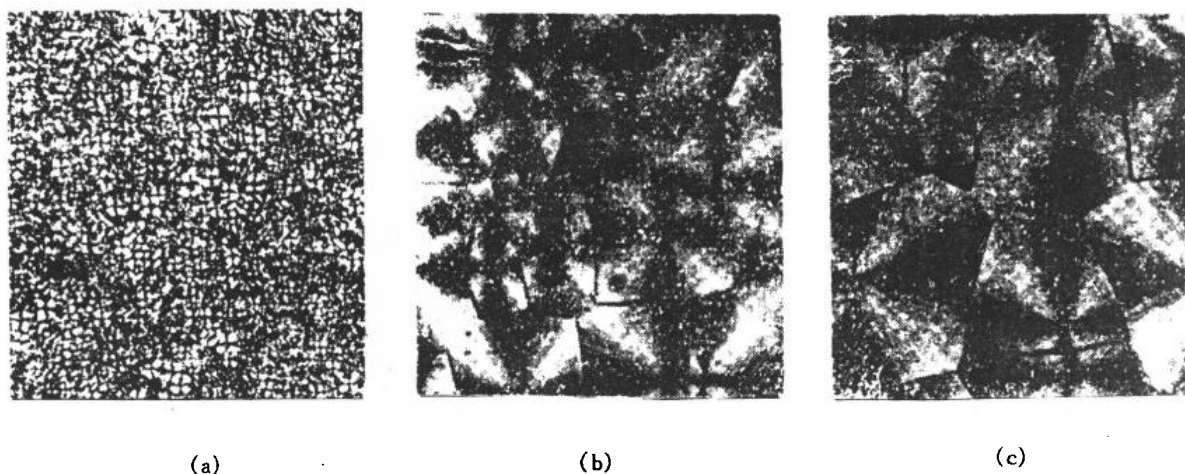


图 6.25 全同立构聚丁烯-1 熔体在不同冷却速率下结晶得到的不同尺寸的球晶

降温速率:(a) 迅速淬火至室温 (b) 10℃/min (c) 1℃/min

来控制制品中的球晶尺寸,冷速越快,过冷度越大,球晶越小,密度越大。图 6.25 是一组全同

立构聚丁烯-1 熔体在不同冷却速度下获得的球晶的偏光显微镜照片。过冷度小时形成的大球晶,其晶片较厚,晶片内部缺陷较少,但晶片之间的“连结链”少,杂质或低分子的浓度较高;相反,过冷度大时形成的小球晶,其晶片较薄,晶内缺陷较多,但晶片之间和球晶之间的“连结链”较多。“连结链”增多可提高结晶高分子的力学强度。

(2) 高分子的结晶过程包括形核与长大两个过程。形核又分为均匀(均相)形核和非均匀(异相)形核两类。均匀形核是由熔体中的高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核;而非均匀形核则以外来的杂质,未完全熔化的残余结晶高分子,分散的小颗粒或容器的型壁为中心,吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。

(3) 非均匀形核所需的过冷度较均匀形核小。因此,形核剂能有效地提高形核率,加快高分子的结晶速度。形核剂已被广泛应用于工业生产中改善高分子的性能。表 6.6 列出了某些形核剂对尼龙 6 结晶速度和球晶大小的影响。由表可见,当各种成核剂的量达到 1% 时,不仅结晶速度提高 2~3 倍,而且球晶大小与结晶温度(即过冷度)无关,这一点在生产上具有重要意义。控制冷速来控制球晶大小,由于方法简便有效而在生产上常被使用。但对于厚壁制

表 6.6 成核剂对尼龙 6 结晶速率和球晶大小的影响

成核剂	成核剂含量 /%	在 200℃ 结晶的速度 $t_{1/2}/\text{min}$	球晶大小/ μm	
			在 150℃ 结晶	在 5℃ 结晶
—	—	20	50~60	15~20
尼龙 66	0.2 1	10	10~15 4~5	5~10 4~5
聚对苯二甲酸 乙二酯	0.2 1	6.5	10~15 4~5	5~10 4~5
磷酸铅	0.05 0.1	5.5	10~15 4~5	8~10 4~5

件来说,由于高分子是不良导体,从而使制件从表层到内部产生较大的温度梯度,各部分的冷速不一致,导致制件内外球晶大小不均而影响产品质量。如果采用形核剂,则制件各部分温度的不均匀对结晶过程的影响不大,从而获得球晶尺寸较均匀的制品。图 6.26 是在混有几根碳纤维的高分子熔体的结晶过程中拍摄的照片。由照片可清楚地看到,沿着碳纤维的球晶远比其他部位密集得多,这直接证实了形核剂的作用。

(4) 高分子的等温结晶转变量也可用阿弗拉密方程来描述。高分子熔体冷却结晶时,体积不断收缩,通常可用膨胀仪测定高分子结晶过程中的体积收缩量。如果用 V_0 , V_t 和 V_∞ 分别表示高分子在起始时刻、 t 时刻和结晶终止时刻未结晶的质量体积,那么阿弗拉密方程为

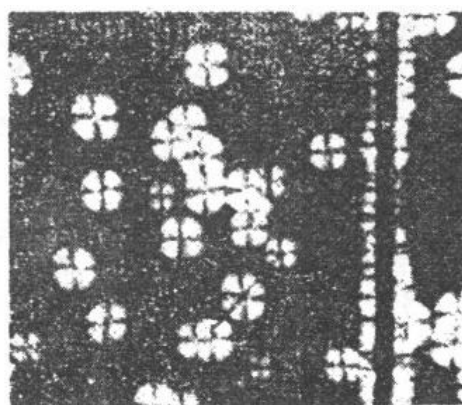


图 6.26 碳纤维在分子熔体结晶中的形核作用

$$\varphi_u = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n}, \quad (6.46)$$

式中, φ_u 为未结晶的体积分数; k 为结晶速率常数; n 为阿弗拉密指数, 它是与形核的机制及晶体生长方式有关的结晶参数(见表 6.7)。

表 6.7 成核机理和晶体生长方式不同时的 Avrami 指数

生长方式 \ 成核方式	均相成核	异相成核
三维生长(块(球)状晶体)	$n = 3 + 1 = 4$	$n = 3 + 0 = 3$
二维生长(片状晶体)	$n = 2 + 1 = 3$	$n = 2 + 0 = 2$
一维生长(针状晶状)	$n = 1 + 1 = 2$	$n = 1 + 0 = 1$

将(6.46)式取对数, 得到

$$\lg(-\ln\varphi_u) = \lg k + n \lg t。$$

将 $\lg(-\ln\varphi_u)$ 对 $\lg t$ 作图可以得到如图 6.27 所示的直线。由直线的斜率和它在纵坐标上的截距可分别求得 n 和 k 值。

当(6.46)式中的 $\varphi_u = \frac{1}{2}$ 时, 可得

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}, \quad (6.47)$$

式中, $t_{1/2}$ 为半结晶期, 表示结晶过程进行到一半 ($\varphi_u = \frac{1}{2}$) 时所需的时间。(6.47)式显示出结晶速率常数的意义和采用 $\frac{1}{t_{1/2}}$ 来衡量结晶速度的依据。

阿弗拉密方程曾被用于许多高分子的结晶过程, 取得了不同程度的成功, 但也出现了不少偏离方程的现象, 例如 n 不等于整数或结晶后期的实验数据偏离直线等, 这说明高分子的结晶过程实际上比阿弗拉密的模型复杂得多。图 6.27 示出了尼龙 1010 不同等温结晶的 $\lg(-\ln\varphi_u)$ 对 $\lg t$ 的图。

2. 差异性

高分子结晶具有不完全性。最易结晶的聚乙烯, 其最高结晶度为 95%, 而一般高分子大多只有 50% 左右。高分子结晶的不完全性及其结晶能力的大小起因于大分子链结构特征。影响高分子结晶能力的结构因素有:

(1) 链的对称性。高分子链的结构对称性越高, 越容易结晶。例如, 聚乙烯和聚四氟乙烯的分子, 主链上全部是碳原子, 碳原子上都是氢原子或氟原子, 对称性高, 故最容易结晶, 它们的结晶能力强到在任何苛刻条件下(如在液氮中骤冷)都能结晶。但将聚乙烯氯化后, 由于分子链的对称性受到破坏, 结晶能力大大下降, 甚至完全丧失。

(2) 链的规整性。对于主链型完全是无规的, 不具有对称中心的高分子, 一般都失去结晶能力。例如, 自由基聚合的聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯等就是完全不能结晶的非晶高分子。若用定向聚合的方法, 使主链上的不对称中心具有规则的构型, 如全同或间同立构高分子, 这种高分子将获得不同程度的结晶能力。

(3) 共聚效应。两种或两种以上不同单体分子形成的高分子称为共聚物。无规共聚通常

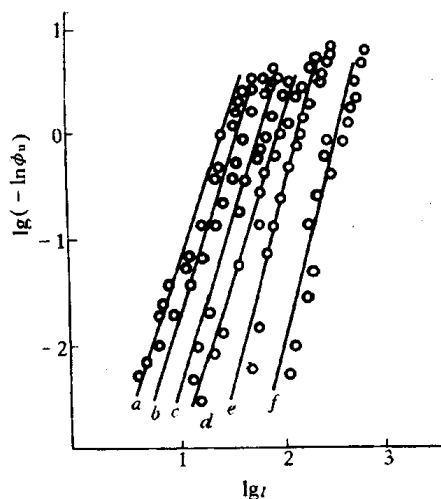


图 6.27 尼龙 1010 等温结晶的 $\lg(-\ln\phi_u)$ 对 $\lg t$ 作图

a—189.5℃ b—190.3℃ c—191.5℃ d—193.4℃ e—195.5℃ f—197.8℃

会破坏链的对称性和规整性,从而使结晶能力降低甚至丧失殆尽。但是,如果两种共聚单元的均聚物(均聚物由一种单体生成的高分子)有相同类型的结晶结构,那么共聚物也能结晶。嵌段共聚物的各嵌段基本上保持着相对的独立性,能结晶的嵌段将形成自己的晶区,如聚酯-聚丁二烯-聚酯嵌段共聚物,聚酯段仍可较好地结晶。

(4) 链的柔顺性。链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必须的,因此,使链柔顺性降低的结构因素,均会影响高分子的结晶能力。例如,聚乙烯的主链柔顺性很好,如果含苯环后使聚对苯二甲酸乙二醇酯链的柔顺性降低,结晶能力显著减弱。又如,支化破坏链的对称性和规整性,交联大大限制了链的活动性,这些都使高分子的结晶能力降低。

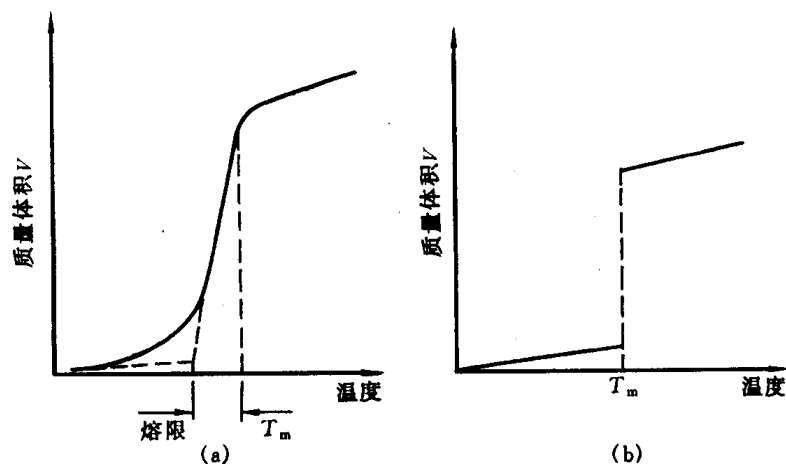


图 6.28 结晶高聚物熔融过程质量体积(V)-温度(T)曲线(a)与低分子(b)的比较

结晶高分子与低分子另一个差异是熔融过程中通常出现升温现象(边熔融边升温)。图 6.28(a),(b)分别示出了结晶高分子和低分子熔融过程质量体积-温度曲线。由图可知,结晶高分子的熔融过程与低分子没有本质上的差异,热力学函数(如质量体积、比热容等)发生突变,只是程度上有差异,这一过程不像低分子那样发生在 0.2℃ 的狭窄的温度范围,而存在

一个较宽的熔融温度范围,这个温度范围称为熔限。在这个温度范围内,发生熔融升温的现象,这不像低分子那样几乎在液、固两相热力学平衡的恒温下结晶。这种熔融升温现象的产生是高分子结晶速度慢所致,而通常的降温速度难以使高分子中的链段充分扩散来结晶出较完善的晶体。而这些晶体在通常的升温速度下,比较不完善晶体(晶片厚度薄,而且缺陷多)将在较低的温度下熔融,而比较完善的晶体需要在较高的温度下才能熔融,因而在通常的升温速度下,便出现较宽的熔融温度。若在缓慢的升温条件下,如每升温 1°C ,恒温保持 24h,直到体积不再改变后测定质量体积(对于金属测量,升温速度可高达每分钟 $0.5\sim 0.15^{\circ}\text{C}$),所得结果表明,结晶高分子的熔融过程十分接近跃变过程(如图 6.29 所示),熔融过程可发生在 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ 的较窄温度范围内,而且在熔融过程的终点处,曲线出现明显的转折,可以此转折点来确定高分子的熔点。在缓冷条件下使熔限变窄的原因可解释为:不完善晶体在较低的温度下被破坏后,有足够的时间通过再结晶形成更完善和更稳定的晶体,这样所有较完善的晶体在较高的温度下和较窄的温度范围内被熔融。由热力学方法可导出熔点和晶片厚度之间的关系:

$$T_{m,l} = T_{m,\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H} \right), \quad (6.48)$$

式中, l 为晶片厚度; $T_{m,l}$ 和 $T_{m,\infty}$ 分别表示晶片厚度为 l 和 ∞ 时的熔点; ΔH 为单位体积结晶高分子的熔融热, σ_e 为比表面能。显然, l 越小,则 $T_{m,l}$ 越低。当 $l \rightarrow \infty$ 时,熔点达到极限值 $T_{m,\infty}$;即平衡熔点。由此可见,熔限($T_{m,\infty} - T_{m,l}$)范围的变化程度与晶片厚度有关。表 6.8 列出了聚乙烯具有不同晶片厚度时的熔点值,一般认为聚乙烯的 $T_{m,\infty}$ 为 145°C 。

表 6.8 聚乙烯晶片厚度与熔点数据

l/nm	28.2	29.2	30.9	32.3	33.9	34.5	35.1	36.5	39.8	44.3	48.3
$T_m/^{\circ}\text{C}$	131.5	131.9	132.2	132.7	134.1	133.7	134.4	134.3	135.5	136.5	136.7

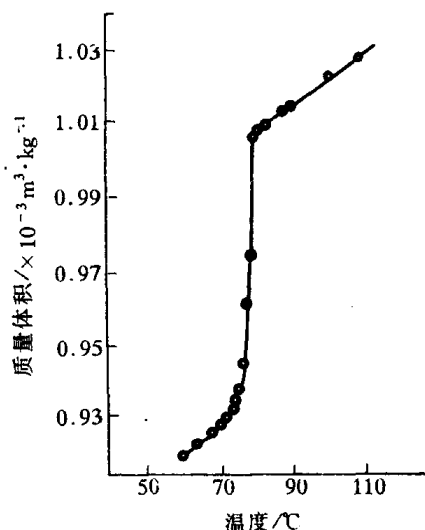


图 6.29 聚己二酸癸二酯的质量体积 - 温度曲线

第7章 二元系相图及其合金的凝固

在实际工业中,广泛使用的不是前述的单组元材料,而是由二组元及以上组元组成的多元系材料。多组元的加入,使材料的凝固过程和凝固产物趋于复杂,这为材料性能的多变性及其选择提供了契机。在多元系中,二元系是最基本的,也是目前研究最充分的体系。二元系相图是研究二元体系在热力学平衡条件下,相与温度、成分之间关系的有力工具,它已在金属、陶瓷,以及高分子材料中得到广泛的应用。由于金属合金熔液粘度小,易流动,常可直接凝固成所需的零部件,或者把合金熔液浇注成锭子,然后开坯,再通过热加工或冷加工等工序制成产品。而陶瓷熔液粘度高,流动性差,所以陶瓷产品较少是由熔液直接凝固而成的,通常由粉末烧结制得。高分子合金可通过物理(机械)或化学共混制得,由熔融(液)状态直接成型或挤压成型。

本章将简单描述二元相图的表示和测定方法,复习相图热力学的基本要点,着重对不同类型的相图特点及其相应的组织进行分析,也涉及合金铸件的组织与缺陷,最后对高分子合金进行简述。

7.1 相图的表示和测定方法

二元系比单元系多一个组元;它有成分的变化,若同时考虑成分、温度和压力,则二元相图必为三维立体相图。鉴于三坐标立体图的复杂性和研究中体系处于一个大气压的状态下,因此,二元相图仅考虑体系在成分和温度两个变量下的热力学平衡状态。二元相图的横坐标表示成分,纵坐标表示温度。如果体系由A,B两组元组成,横坐标一端为组元A,而另一端表示组元B,那么体系中任意两组元不同配比的成分均可在横坐标上找到相应的点。

二元相图中的成分按现在国家标准有两种表示方法:质量分数(w)和摩尔分数(x)。若A,B组元为单质,两者换算如下:

$$\left. \begin{aligned} w_A &= \frac{A_{rA}x_A}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \\ w_B &= \frac{A_{rB}x_B}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{w_A/A_{rA}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}}, \\ x_B &= \frac{w_B/A_{rB}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}}, \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

式中, w_A, w_B 分别为A,B组元的质量分数; A_{rA}, A_{rB} 分别为组元A,B的相对原子质量; x_A, x_B 分别为组元A,B的摩尔分数,并且 $w_A + w_B = 1$ (或100%), $x_A + x_B = 1$ (或100%)。

若二元相图中的组元A和B为化合物,则以组元A(或B)化合物的相对分子质量 M_{rA} (或 M_{rB})取代(7.2)式中组元A(或B)的相对原子质量 A_{rA} (或 A_{rB}),以组元A(或B)化合物

的分子质量分数来表示(7.2)式中对应组元的原子质量分数,即可得到化合物的摩尔分数表达式。这种摩尔分数表达方式在陶瓷二元相图和高分子二元相图中较普遍使用。

本教材中二元相图的成分,若未给出具体的说明,均以质量分数示之。

二元相图是根据各种成分材料的临界点绘制的,临界点表示物质结构状态发生本质变化的相变点。测定材料临界点有动态法和静态法两种方法,如前者有热分析、膨胀法、电阻法等;后者有金相法、X射线结构分析等。相图的精确测定必须由多种方法配合使用。下面介绍用热分析测量临界点来绘制二元相图的过程。

现以 Cu-Ni 二元合金为例。先配制一系列含 Ni 量不同的 Cu-Ni 合金,测出它们从液态到室温的冷却曲线,得到各临界点。图 7.1(a)给出纯铜 $w(\text{Ni})$ 为 30%, 50%, 70% 的 Cu-Ni 合金及纯 Ni 的冷却曲线。由图可见,纯组元 Cu 和 Ni 的冷却曲线相似,都有一个水平平台,表示其凝固在恒温下进行,凝固温度分别为 1083℃ 和 1452℃。其他 3 条二元合金曲线不出现水平平台,

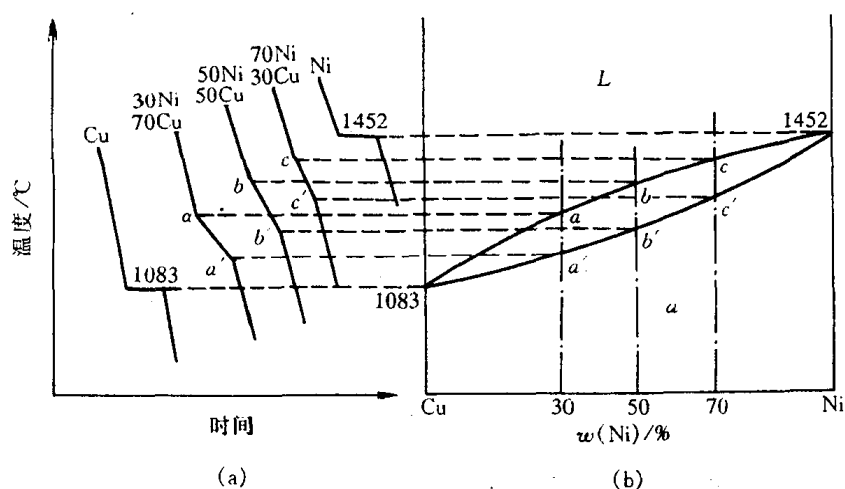


图 7.1 用热分析建立 Cu-Ni 相图

(a) 冷却曲线 (b) 相图

而为二次转折,温度较高的转折点(临界点)表示凝固的开始温度,而温度较低的转折点对应凝固的终结温度。这说明 3 个合金的凝固与纯金属不同,是在一定温度范围内进行的。将这些与临界点对应的温度和成分分别标在二元相图的纵坐标和横坐标上,每个临界点在二元相图中对应一个点,再将凝固的开始温度点和终结温度点分别连接起来,就得到图 7.1(b)所示的 Cu-Ni 二元相图。由凝固开始温度连接起来的相界线称为液相线,由凝固终结温度连接起来的相界线称为固相线。为了精确测定相变的临界点,用热分析法测定时必须非常缓慢冷却,以达到热力学的平衡条件,一般控制在每分钟 0.5~0.15℃ 之内。

相图中由相界线划分出来的区域称为相区,表明在此范围内存在的平衡相类型和数目。在二元相图中有单相区和两相区。根据相律可知,在单相区内,

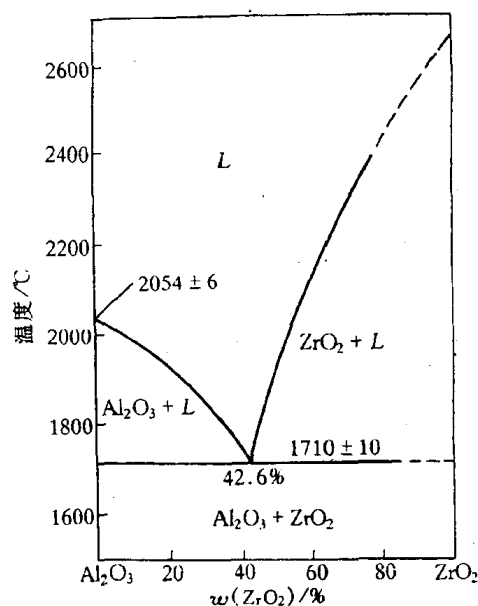


图 7.2 Al_2O_3 - ZrO_2 系相图

$f=2-1+1=2$,说明合金在此相区范围内,可独立改变温度和成分而保持原状态。若在两相区内, $f=1$,这说明温度和成分中只有一个独立变量,即在此相区内任意改变温度,则成分随之而变,不能独立变化;反之亦然。若在合金中有三相共存,则 $f=0$,说明此时三个平衡相的成分和温度都固定不变,属恒温转变,故在相图上表示为水平线,称为三相水平线,如陶瓷材料中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 二元相图中的水平线(见图 7.2),它表示了 $w(\text{ZrO}_2)=42.6\%$ 的液相在 1710°C 同时结晶出 Al_2O_3 固相和 ZrO_2 固相,三相在此温度共存。由相律可知,二元系最多只能三相共存。

7.2 相图热力学的基本要点

相图通常是通过大量的实验测定后绘制出来的,但由于各种原因可能使相图中的某些相区难以测定或者使相图的测定存在误差。为此,我们需要应用相图热力学知识来计算相图,计算机的问世使这方面的工作得到长足的发展,但相图的热力学计算不是本节的学习目的。本节的主要目的是应用相图的热力学的基本原理来分析相图。在材料热力学课程中已详细地学习了相图热力学的基本知识,本节将对此进行扼要小结,以作本章相关内容的提示。

7.2.1 固溶体的自由能-成分曲线

利用固溶体的准化学模型可以计算固溶体的自由能。固溶体准化学模型只考虑最近邻原子间的键能,因此对混合焓 ΔH_m 作近似处理。若假定固溶体的溶剂原子和溶质原子半径相同,两者的晶体结构也相同,而且无限互溶,由此可得组元混合前后的体积不变,即混合后的体积变化 $\Delta V_m=0$ 。除此外,准化学模型只考虑两种组元不同排列方式产生的混合熵,而不考虑温度引起的振动熵。由此可得固溶体的自由能为

$$G = \underbrace{x_A\mu_A^\circ + x_B\mu_B^\circ}_{G^\circ} + \underbrace{\Omega x_A x_B}_{\Delta H_m} + \underbrace{RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{-T\Delta S_m}, \quad (7.3)$$

式中, x_A 和 x_B 分别表示 A, B 组元的摩尔分数; μ_A° 和 μ_B° 分别表示 A, B 组元在 $T(\text{K})$ 温度时的摩尔自由能; R 是气体常数;而 Ω 为相互作用参数,其表达式为

$$\Omega = N_A z \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right), \quad (7.4)$$

式中, N_A 为阿伏加德罗常数, z 为配位数, e_{AA} , e_{BB} 和 e_{AB} 分别为 A-A, B-B, A-B 对组元的结合能。

由(7.3)式可知,固溶体的自由能 G 是 G° , ΔH_m 和 $-T\Delta S_m$ 三项的综合结果,是成分(摩尔分数 x)的函数,因此可按三种不同的 Ω 情况,分别作出任意给定温度下的固溶体自由能-成分曲线,如图 7.3 所示。

图 7.3(a)是 $\Omega < 0$ 的情况。在整个成分范围内,曲线为 U 形,只有一个最小值,其曲率 $\frac{d^2 G}{dx^2}$ 均为正值。

图 7.3(b)是 $\Omega = 0$ 的情况,曲线也是 U 形。

图 7.3(c)是 $\Omega > 0$ 情况。自由能-成分曲线有两个最小值,即 E 和 F。在拐点 $\left(\frac{d^2 G}{dx^2} = 0 \right)_q$ 和 r 之间的成分内,曲率 $\frac{d^2 G}{dx^2} < 0$,故曲线为 \cap 形;在 E 和 F 之间成分范围内的体

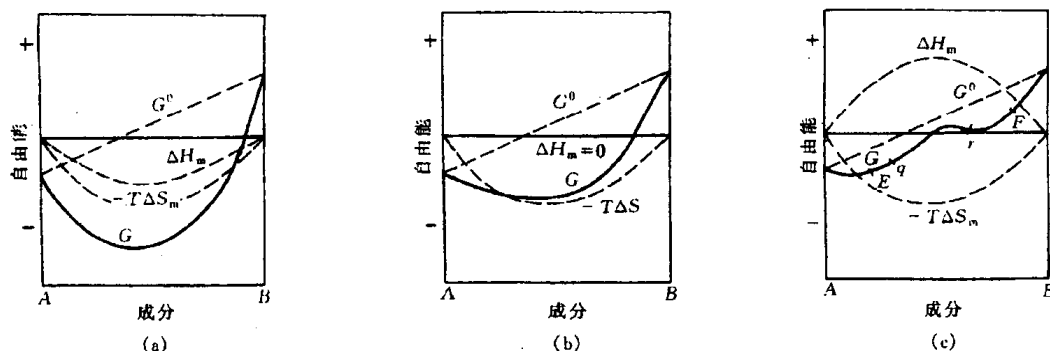


图 7.3 固溶体的自由能-成分曲线示意图

(a) $\Omega < 0$ (b) $\Omega = 0$ (c) $\Omega > 0$

系,都分解成两个成分不同的固溶体,即固溶体有一定的溶混间隙。关于这一点将在 7.3.4 节中给予分析。

相互作用参数的不同,导致自由能-成分曲线的差异,其物理意义为:

当 $\Omega < 0$, 由(7.4)式可知,即 $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量低于 A-A 和 B-B 对的平均能量,所以固溶体的 A, B 组元互相吸引,形成短程有序分布,在极端情况下会形成长程有序,此时 $\Delta H_m < 0$ 。

当 $\Omega = 0$, 即 $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量等于 A-A 和 B-B 对的平均能量,组元的配置是随机的,这种固溶体称为理想固溶体,此时 $\Delta H_m = 0$ 。

当 $\Omega > 0$, 即 $e_{AB} > (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量高于 A-A 和 B-B 对的平均能量,意味着 A-B 对结合不稳定, A, B 组元倾向于分别聚集起来,形成偏聚状态,此时 $\Delta H_m > 0$ 。

7.2.2 多相平衡的公切线原理

在任意一相的吉布斯自由能-成分曲线上每一点的切线,其两端分别与纵坐标相截,与 A 组元的截距表示 A 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_A ; 而与 B 组元的截距表示 B 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_B 。在二元系中,当两相(例如为固相 α 和固相 β)平衡时,热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$, $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$, 即两组元分别在两相中的化学势相等,因此,两相平衡时的成分由两相自由能-成分曲线的公切线所确定,如图 7.4 所示。由图可知,

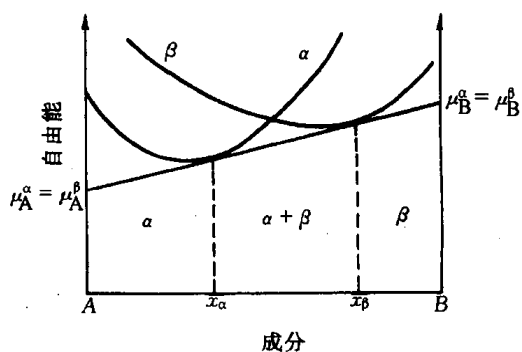


图 7.4 两相平衡的自由能曲线

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_\alpha}{dx} &= \frac{\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha}{AB} = \mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha, \\ \frac{dG_\beta}{dx} &= \frac{\mu_B^\beta - \mu_A^\beta}{AB} = \mu_B^\beta - \mu_A^\beta, \end{aligned} \right\} \quad (7.5)$$

式中, $\overline{AB} = 1$, 根据上述相平衡条件, 可得两者切线斜率相等。对于二元系在特定温度下可出现三相平衡, 例如出现 α, β 和 γ 三相平衡, 其热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$, $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$, 根据上述分析可知, 三相的切线斜率相等, 即为它们的公切线, 其切点所示的成分分别表示 α, β, γ

三相平衡时的成分,切线与 A, B 组元轴相交的截距就是 A, B 组元在该条件下的化学势,如图 7.5 所示。

7.2.3 混合物的自由能和杠杆法则

设由 A, B 两组元所形成的 α 和 β 两相, 它们物质的量和摩尔吉布斯自由能分别为 n_1 摩尔, n_2 摩尔和 G_{m1} , G_{m2} 。又设 α 和 β 两相中含 B 组元的摩尔分数分别为 x_1 和 x_2 , 则混合物中 B 组元的摩尔分数为

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2},$$

而混合物的摩尔吉布斯自由能为

$$G_m = \frac{n_1 G_{m1} + n_2 G_{m2}}{n_1 + n_2},$$

由上两式可得

$$\frac{G_m - G_{m1}}{x - x_1} = \frac{G_{m2} - G_m}{x_2 - x} \quad (7.6)$$

上式表明,混合物的摩尔吉布斯自由能 G_m 应和两组成相 α 和 β 的摩尔吉布斯自由能 G_{m1} 和 G_{m2} 在同一直线上,并且 x 位于 x_1 和 x_2 之间。该直线即为 α 相和 β 相平衡时的共切线,如图 7.6 所示。

当二元系的成分 $x \leq x_1$ 时, α 固溶体的摩尔吉布斯自由能低于 β 固溶体,故 α 相为稳定相,即体系处于单相 α 状态;当 $x \geq x_2$ 时, β 相的摩尔吉布斯自由能低于 α 相,则体系处于单相 β 状态;当 $x_1 < x < x_2$ 时,共切线上表示混合物的摩尔吉布斯自由能低于 α 相或 β 相的摩尔吉布斯自由能,故 α 和 β 两相混合(共存)时体系能量最低。两平衡相共存时,多相的成分是切点所对应的成分 x_1 和 x_2 ,即固定不变。此时,可导出:

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_1}{n_1 + n_2} &= \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}, \\ \frac{n_2}{n_1 + n_2} &= \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \end{aligned} \right\} \quad (7.7)$$

(7.7)式称为杠杆法则,在 α 和 β 两相共存时,可用杠杆法则求出两相的相对量, α 相的相对量为 $\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}$, β 相的相对量为 $\frac{x - x_1}{x_2 - x_1}$, 两相的相对量随体系的成分 x 而变。

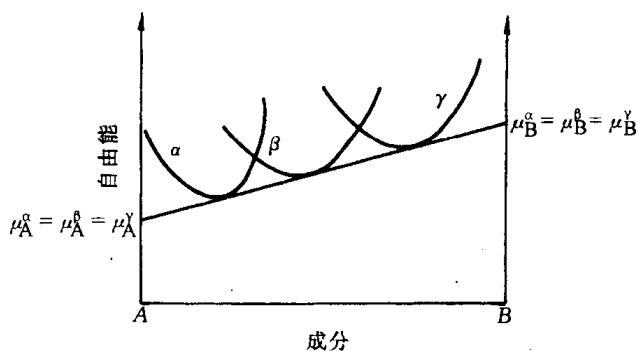


图 7.5 二元系中三相平衡时的自由能-成分曲线

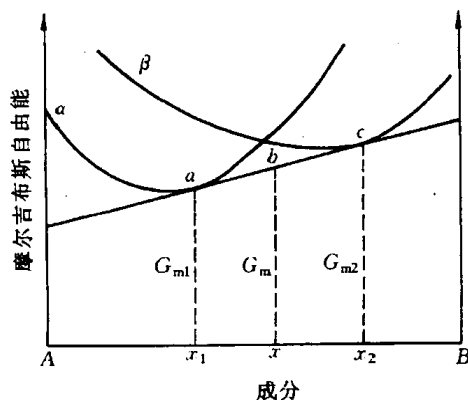


图 7.6 混合物的自由能

7.2.4 从自由能-成分曲线推测相图

根据公切线原理可求出体系在某一温度下平衡相的成分。因此,根据二元系的不同温度下的自由能-成分曲线可画出二元系相图。图 7.7 表示由 T_1, T_2, T_3, T_4 及 T_5 温度下液相

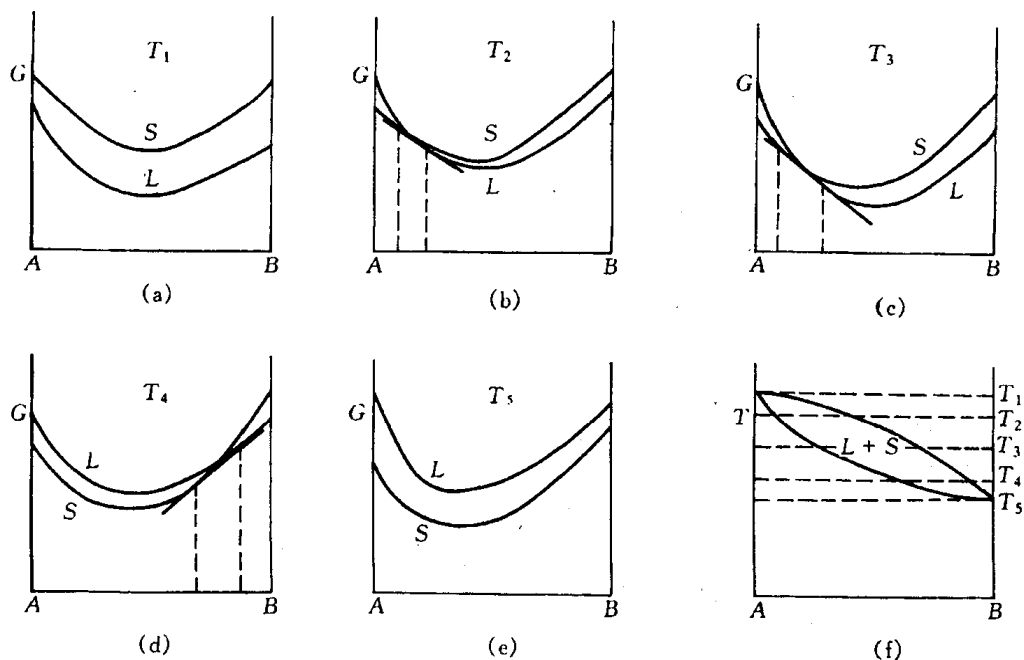


图 7.7 由一系列自由能曲线求得两组元互相完全溶解的相图

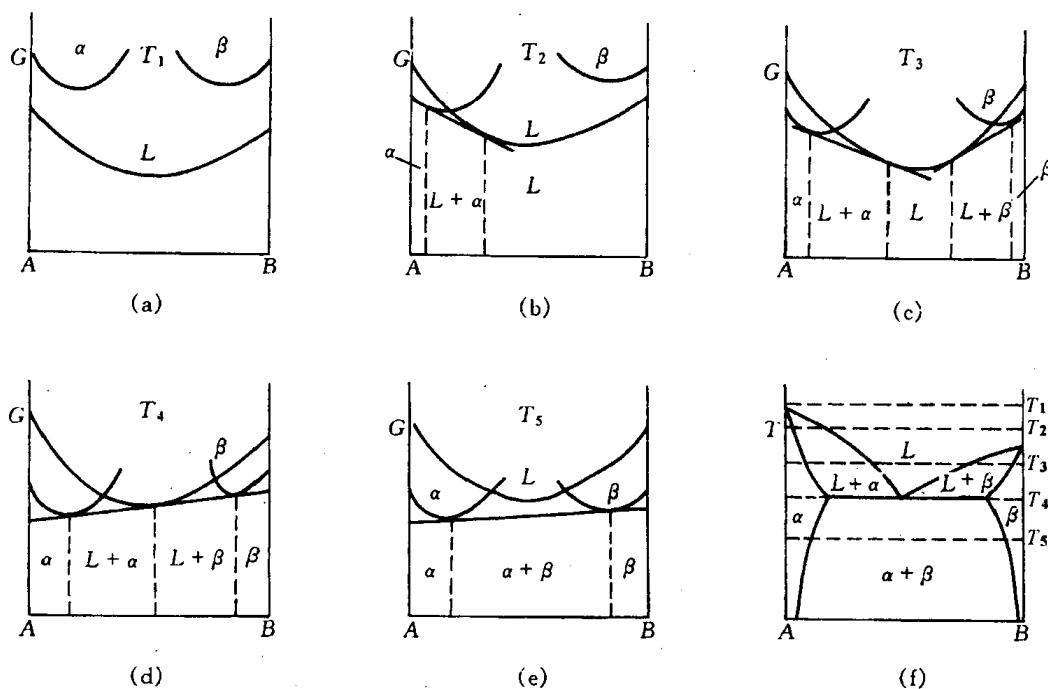


图 7.8 由一系列自由能曲线求得两组元组成共晶系的相图

(L)和固相(S)的自由能—成分曲线求得 A, B 两组元完全互溶的相图。图 7.8 表示了由 5 个不同温度下 L, α 和 β 相的自由能—成分曲线求得 A, B 两组元形成共晶系的相图。图 7.9、图 7.10 和图 7.11 分别示出包晶相图、溶混间隙相图和形成化合物相图与自由能—成分曲线的关系。

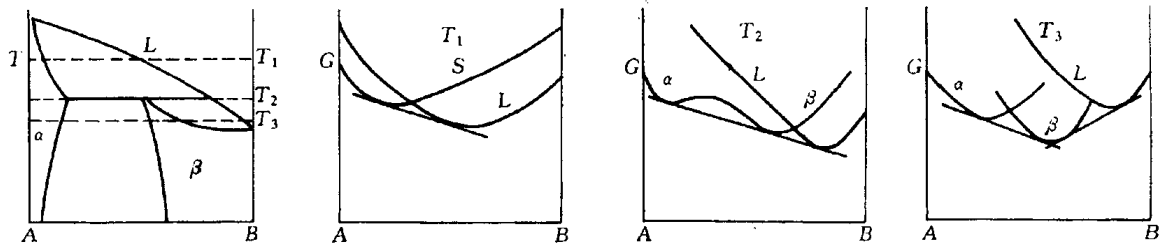


图 7.9 包晶相图与自由能的关系

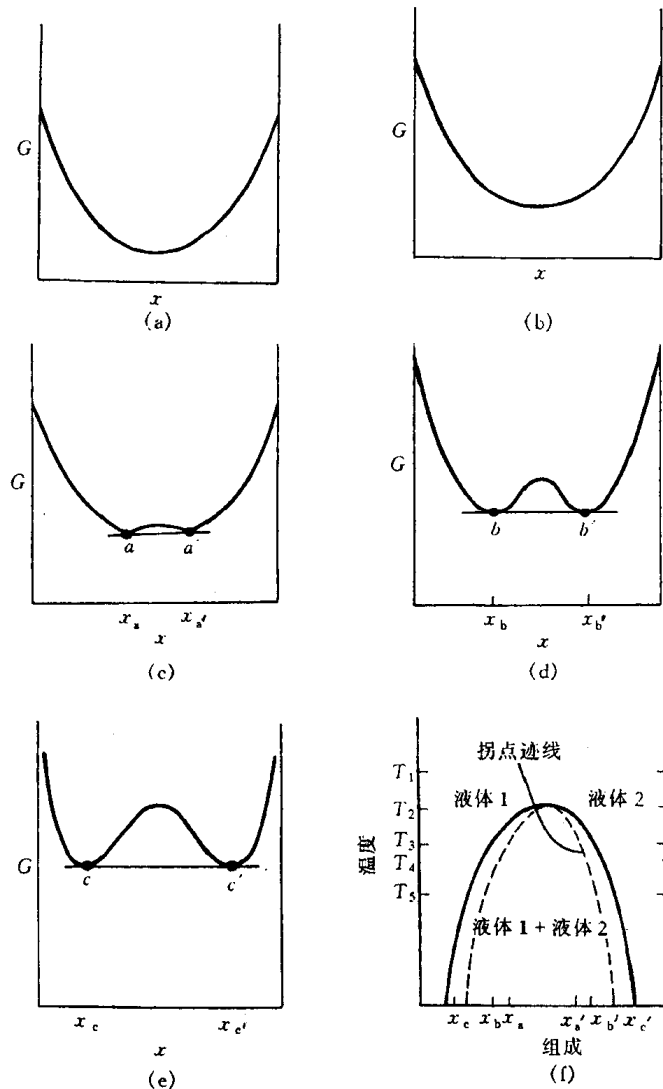


图 7.10 两种液相不相混溶性

(a)~(e)表示吉布斯自由能系列曲线。这些曲线与(f)所示的相图相对应
(a) $T = T_1$ (b) $T = T_2$ (c) $T = T_3$ (d) $T = T_4$ (e) $T = T_5$

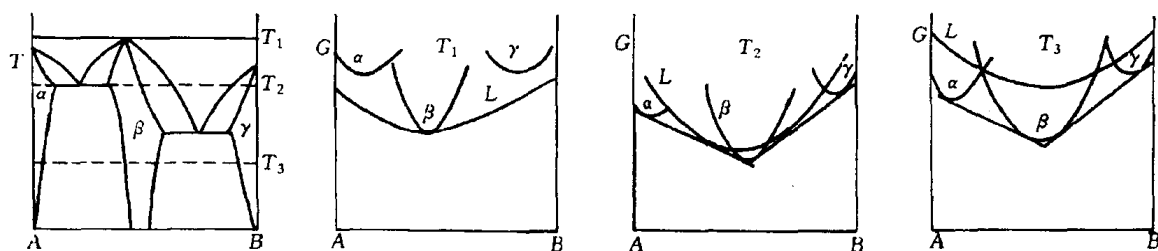


图 7.11 形成化合物的相图与自由能的关系

7.2.5 二元相图的几何规律

根据热力学的基本原理,可导出相图应遵循的一些几何规律,由此能帮助我们理解相图的构成,并判断所测定的相图可能出现的错误。

(1) 相图中所有的线条都代表发生相转变的温度和平衡相的成分,所以相界线是相平衡的体现,平衡相成分必须沿着相界线随温度而变化。

(2) 两个单相区之间必定有一个由该两相组成的两相区把它们分开,而不能以一条线接界。两个两相区必须以单相区或三相水平线隔开。也就是说,在二元相图中,相邻相区的相数差为 1(点接触情况除外),这个规则称为相区接触法则。

(3) 二元相图中的三相平衡必为一条水平线,表示恒温反应。在这条水平线上存在 3 个表示平衡相的成分点,其中两点应在水平线的两端,另一点在端点之间。水平线的上下方分别与 3 个两相区相接。

(4) 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交,则分界线的延长线应进入另一两相区内,而不会进入单相区内。

7.3 二元相图分析

本节以匀晶,共晶和包晶 3 种基本相图为主要研究对象,深入讨论二元系的凝固过程及得到的组织,使我们对二元系在平衡凝固和非平衡凝固下的成分与组织的关系有较系统的认识。除此以外,对二元相图中的溶混间隙和相应的调幅分解进行了分析。最后,对其他二元系相图进行介绍,并对二元相图的分析方法进行小结。

7.3.1 匀晶相图和固溶体凝固

1. 匀晶相图

由液相结晶出单相固溶体的过程称为匀晶转变,绝大多数的二元相图都包括匀晶转变部分。有些二元合金,如 Cu-Ni, Au-Ag, Au-Pt 等只发生匀晶转变;有些二元陶瓷如 NiO-CoO, CoO-MgO, NiO-MgO 等也只发生匀晶转变。在两个金属组元之间形成合金时,要能无限互溶必须服从以下条件:两者的晶体结构相同,原子尺寸相近,尺寸差小于 15%。另外,两者有相

同的原子价和相似的电负性。这一适用于合金固溶体的规则,也基本适用于以离子晶体化合物为组元的固溶体形成,只是上述规则中以离子半径替代原子半径。例如, NiO 和 MgO 之间能无限互溶,正是因为两者的晶体结构都是 NaCl 型的, Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子半径分别为 0.069nm 和 0.066nm ,十分接近,两者的原子价又相同。而 CaO 和 MgO 之间不能无限互溶,虽然两者晶体结构和原子价均相同,但 Ca^{2+} 的离子半径太大,为 0.099nm 。 Cu-Ni 和 NiO-MgO 二元匀晶相图分别示于图 7.12 和图 7.13 中。

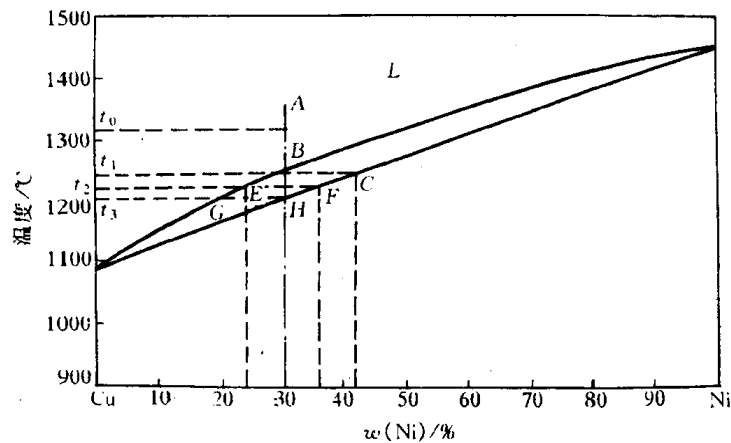


图 7.12 Cu-Ni相图

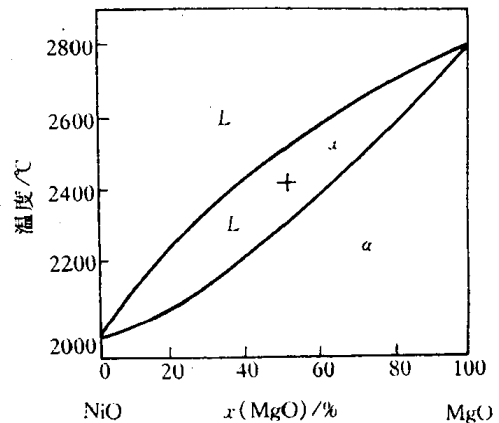


图 7.13 NiO-MgO相图

匀晶相图还可有其他形式,如 Au-Cu , Fe-Co 等在相图上具有极小点,而在 Pb-Tl 等相图上具有极大点,两种类型相图分别如图 7.14(a) 和 (b) 所示。对应于极大点和极小点的合金,由于液、固两相的成分相同,此时用来确定体系状态的变量数应少掉一个,于是自由度 $f = c - p + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$,即恒温转变。

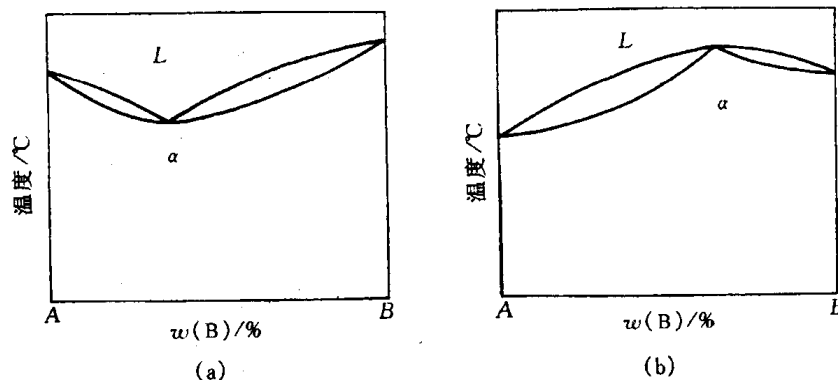


图 7.14 具有极小点与极大点的相图

(a) 具有极小点 (b) 具有极大点

2. 固溶体的平衡凝固

平衡凝固是指凝固过程中的每个阶段都能达到平衡,即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散,以达到平衡相的成分,现以 $w(\text{Ni})$ 为 30% 的 Cu-Ni 合金(见图 7.12)为例来描述平衡凝固过程。

液态合金自高温 A 点冷却,当冷却到与液相线相交的 B 点($t_1 = 1245^\circ\text{C}$)后开始结晶,固相的成分可由连结线(tie line) BC 与固相线的交点 C 标出,此时含 Ni 量约为 41%,由此表明,

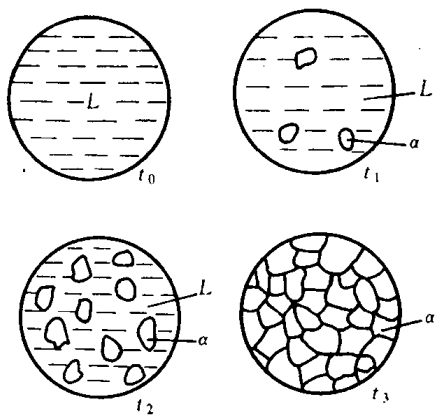


图 7.15 Cu-Ni 固溶体平衡凝固时组织变化示意图

滴液体(成分为 G)形成平衡。当温度略低于 t_3 温度时,这最后一滴液体也结晶成固溶体。合金凝固完毕后,得到的是单相均匀固溶体。该合金整个凝固过程中的组织变化示于图 7.15 中。

固溶体的凝固过程与纯金属一样,也包括形核与长大两个阶段,但由于合金中存在第二组元,使其凝固过程较纯金属复杂。例如合金结晶出的固相成分与液态合金不同,所以形核时除需要能量起伏外还需要一定的成分起伏。另外,固溶体的凝固在一个温度区间内进行,这时液、固两相的成分随温度下降不断地发生变化,因此,这种凝固过程必然依赖于两组元原子的扩散。需要着重指出的是,在每一温度下,平衡凝固实质包括三个过程:①液相内的扩散过程。②固相的继续长大。③固相内的扩散过程。现以上述合金从 t_1 至 t_2 温度的平衡凝固为例,由图 7.16 具体描述之。图中 L 和 S 分别表示液相和固相,而 w_L 和 w_S 分别表示在相界面上液、固两相的成分,这瞬时建立起来的平衡成分是由 t_2 温度时液、固相线对应成分所决定的。 z 表示与初始凝固端的距离。液相中结晶出固相后,固相周围的液相的含 Ni 就会降低至 w_L ,而远离这部分固相的液相仍保持原来成分。液相中由于存在浓度梯度就会引起组元的扩散,在扩散的同时,固相继续长大,这两个过程一直进行到所有液相的成分 $w(\text{Ni}) = 24\%$ 为止;同理,在固相中也存在浓度梯度,在上述过程中也要引起扩散,只是在固相内原子扩散速率较液相内

成分为 B 的液相和成分为 C 的固相在此温度形成两相平衡。为了在液相内形成结晶核心,需要做表面功,同时在合金系中形成晶核的成分与原合金的成分不同,存在一定的自由能差,所以需要有一定的过冷度。因此,合金需略低于 t_1 温度时才产生固相的形核和长大过程,此时结晶出来的固溶体成分接近于 C 。随温度继续降低,固相成分沿固相线变化,液相成分沿液相线变化。当冷却到 t_2 温度 (1220°C) 时,由连结线 EF (水平线) 与液、固相线相交点可知,液相成分为 E , 含 Ni 量约为 24% , 而固相成分为 F , 含 Ni 量约为 36% 。由杠杆法则可算出,此时液、固两相的相对量各为 50% 。当冷却到 t_3 温度 (1210°C) 时,此时固溶体的成分即为原合金成分 ($w(\text{Ni})$ 为 30%), 它和最后一

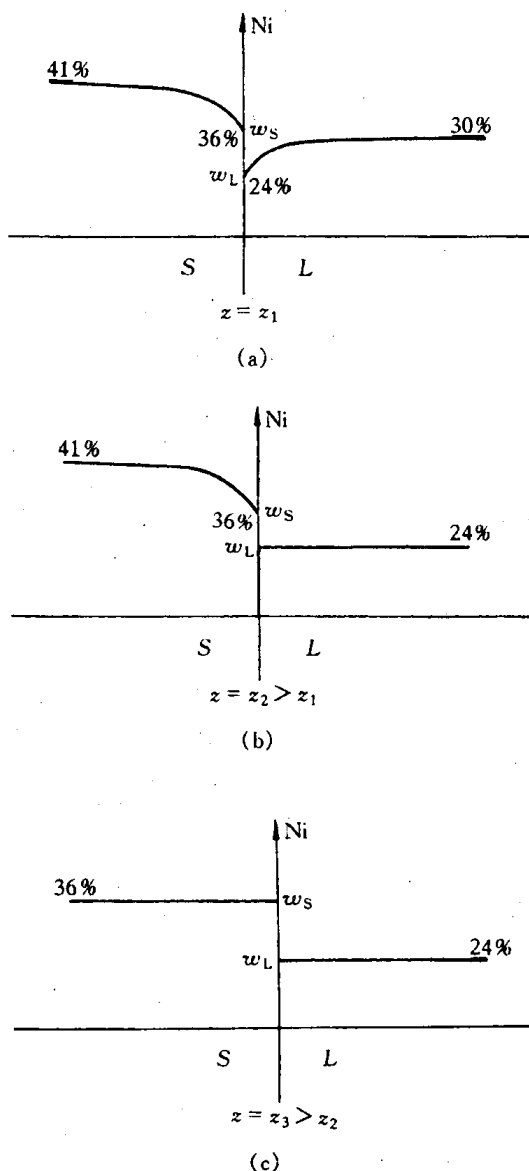


图 7.16 平衡凝固的三个过程

慢得多,要使固相成分均为 w_S ,需要较长的时间。

在凝固时,每一个晶核形成一颗晶粒,由于在每一温度下扩散进行充分,晶粒内的成分是均匀一致的。因此,平衡凝固得到的固溶体显微组织和纯金属相同,除了晶界外,晶粒之间和晶粒内部的成分却是相同的。

3. 固溶体的非平衡凝固

固溶体的凝固依赖于组元的扩散,要达到平衡凝固,必须有足够的时间使扩散进行充分。但在工业生产中,合金溶液浇铸后的冷却速度较快,在每一温度下不能保持足够的扩散时间,使凝固过程偏离平衡条件,称为非平衡凝固。

在非平衡凝固中,液、固两相的成分将偏离平衡相图中的液相线和固相线。由于固相内组元扩散较液相内组元扩散慢得多,故偏离固相线的程度就大得多,它成为非平衡凝固过程中的主要矛盾。图 7.17(a)是非平衡凝固时液、固两相成分变化的示意图。合金 I 在 t_1 温度时首先结晶出成分为 α_1 的固相,因其含铜量远低于合金的原始成分,故与之相邻的液相含铜量势必升高至 L_1 。随后冷却到 t_2 温度,固相的平衡成分应为 α_2 ,液相成分则改变至 L_2 。但由于冷却较快,液相和固相,尤其是固相中的扩散不充分,其内部成分仍低于 α_2 ,甚至保留为 α_1 ,从而出现成分不均匀现象。此时,整个结晶固体的平均成分 α'_2 应在 α_1 和 α_2 之间,而整个液体的平均成分 L'_2 应在 L_1 和 L_2 之间。再继续冷却到 t_3 温度,结晶后的固体平衡成分应变为 α_3 ,液相成分变为 L_3 ,同样因扩散不充分而达不到平衡凝固成分,固相的实际成分为 α_1, α_2 和 α_3 的平均值 α'_3 ;液相的实际成分则是 L_1, L_2 和 L_3 的平均值 L'_3 。合金冷却到 t_4 温度才凝固结束。此时固相的平均成分从 α'_3 变到 α'_4 ,即原合金的成分。若把每一温度下的固相和液相的平均成分点连接起来,则分别得到图 7.17(a)中的虚线 $\alpha_1\alpha'_2\alpha'_3\alpha'_4$ 和 $L_1L'_2L'_3L'_4$,分别称为固相平均成分线和液相平均成分线。液、固两相的成分及组织变化如图 7.17(b)所示。

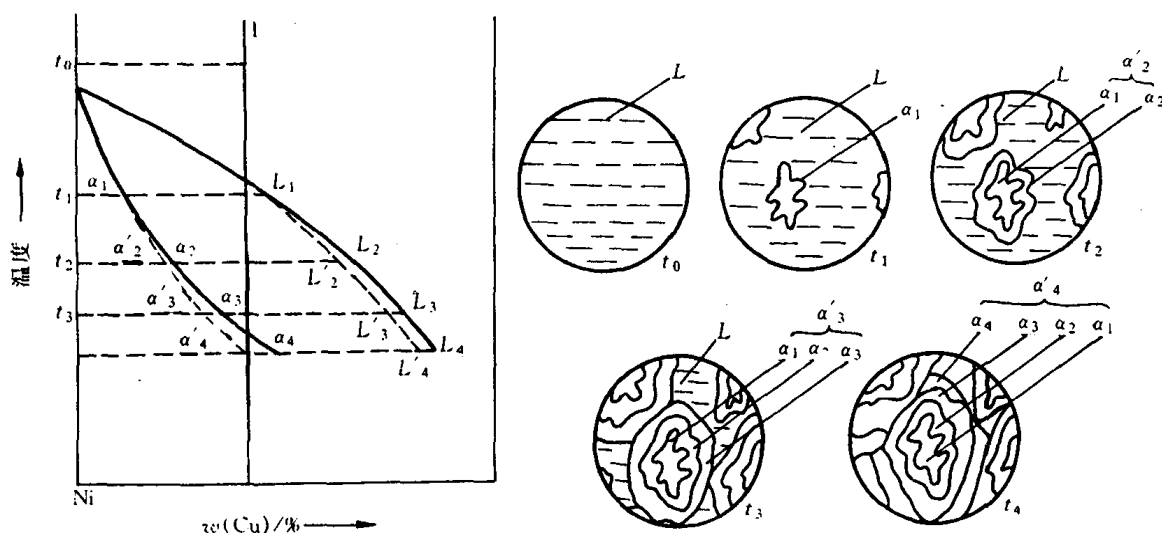


图 7.17 固溶体在非平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

从上述对非平衡凝固过程的分析得到如下几点结论:

(1) 固相平均成分线和液相平均成分线与固相线和液相线不同,它们和冷却速度有关,冷却速度越快,它们偏离固、液相线越严重;反之,冷却速度越慢,它们越接近固、液相线,表明冷

却速度越接近平衡冷却条件。

(2) 先结晶部分总是富高熔点组元(Ni),后结晶的部分是富低熔点组元(Cu)。

(3) 非平衡凝固总是导致凝固终结温度低于平衡凝固时的终结温度。

固溶体通常以树枝状生长方式结晶,非平衡凝固导致先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分不同,故称为枝晶偏析。由于一个树枝晶是由一个核心结晶而成的,故枝晶偏析属于晶内偏析。图 7.18 是 Cu-Ni 合金的铸态组织,树枝晶形貌的显示是由于枝干和枝间的成分差异引起浸蚀后颜色的深浅不同。如用电子探针测定,可以得出枝干是富镍的(不易浸蚀而呈白色);分枝之间是富铜的(易受浸蚀而呈黑色)。固溶体在非平衡凝固条件下产生上述的枝晶偏析是一种普遍现象。

枝晶偏析是非平衡凝固的产物,在热力学上是不稳定的,通过“均匀化退火”或称“扩散退火”,即在固相线以下较高的温度(要确保不能出现液相,否则会使合金“过烧”)经过长时间的保温使原子扩散充分,使之转变为平衡组织。图 7.19 是经扩散退火后的 Cu-Ni 合金的显微组织,树枝状形态已消失,由电子探针微区分析的结果也证实了枝晶偏析已消除。

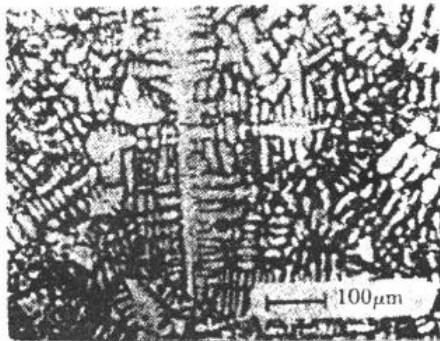


图 7.18 Cu-Ni 合金的铸态组织(树枝晶)

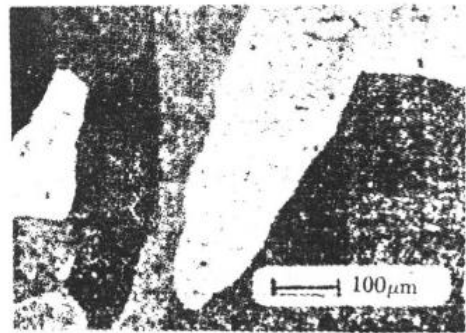


图 7.19 经扩散退火后的 Cu-Ni 合金的显微组织

7.3.2 共晶相图及其合金凝固

1. 共晶相图

组成共晶相图的两组元,在液态可无限互溶,而固态只能部分互溶,甚至完全不溶。两组元的混合使合金的熔点比各组元低,因此,液相线从两端纯组元向中间凹下,两条液相线的交点所对应的温度称为共晶温度。在该温度下,液相通过共晶凝固同时结晶出两个固相,这样两相的混合物称为共晶组织或共晶体。

图 7.20 所示的 Pb-Sn 相图是一个典型的二元共晶相图。具有该类相图的合金还有 Al-Si, Pb-Sb, Pb-Sn, Ag-Cu 等。共晶合金在铸造工业中是非常重要的,其原因在于它有一些特殊的性质:①比纯组元熔点低,简化了熔化和铸造的操作;②共晶合金比纯金属有更好的流动性,其在凝固之中防止了阻碍液体流动的枝晶形成,从而改善铸造性能;③恒温转变(无凝固温度范围)减少了铸造缺陷,例如偏聚和缩孔;④共晶凝固可获得多种形态的显微组织,尤其是规则排列的层状或杆状共晶组织可能成为优异性能的原位复合材料(in-situ composite)。

在图 7.20 中, Pb 的熔点(t_A)是 327.5°C , Sn 的熔点(t_B)是 231.9°C 。两条液相线交于 E 点,该共晶温度为 183°C 。图中 α 是 Sn 溶于以 Pb 为基的固溶体, β 是 Pb 溶于以 Sn 为基的固

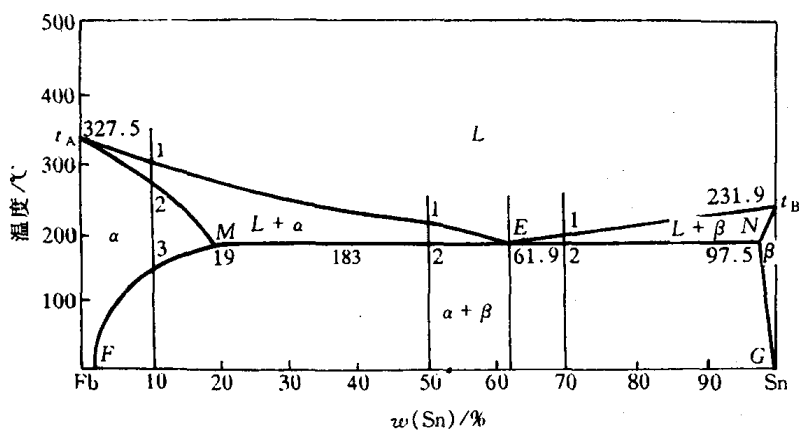
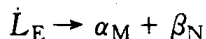


图 7.20 Pb-Sn 相图

溶体。液相线 t_AE 和 t_BE 分别表示 α 相和 β 相结晶的开始温度,而 t_AM 和 t_BN 分别表示 α 相和 β 相结晶的终结温度。 MEN 水平线表示 L, α, β 三相共存的温度和各相的成分,该水平线称为共晶线。共晶线显示出成分为 E 的液相 L_E 在该温度将同时结晶出成分为 M 的固相 α_M 和成分为 N 的固相 β_N , ($\alpha_M + \beta_N$), 两相混合组织称为共晶组织,该共晶反应可写成:



根据相律,在二元系中,三相共存时,自由度为零,共晶转变是恒温转变,故是一条水平线。图中 MF 和 NG 线分别为 α 固溶体和 β 固溶体的饱和溶解度曲线,它们分别表示 α 和 β 固溶体的溶解度随温度降低而减少的变化。

在图 7.20 中,相平衡线把相图划分为 3 个单相区: L, α, β ; 3 个两相区: $L + \alpha, L + \beta, \alpha + \beta$; 而 L 相区在共晶线上部的中间, α 相区和 β 相区分别位于共晶线的两端。

2. 共晶合金的平衡凝固及其组织

现以 Pb-Sn 合金为例,分别讨论各种典型成分合金的平衡凝固及其显微组织。

a. $w(\text{Sn}) < 19\%$ 的合金 由图 7.20 可见,当 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 的合金由液相缓冷至 t_1 (图中标为 1) 温度时,从液相中开始结晶出 α 固溶体。随着温度的降低,初生 α 固溶体的量随之增多,液相量减少,液相和固相的成分分别沿 t_AE 液相线和 t_AM 固相线变化。当冷却到 t_2 温度时,合金凝固结束,全部转变为单相 α 固溶体。这一结晶过程与匀晶相图中的平衡转变相同。在 t_2 至 t_3 温度之间, α 固溶体不发生任何变化。当温度冷却到 t_3 以下时, Sn 在 α 固溶体中呈过饱和状态,因此,多余的 Sn 以 β 固溶体的形式从 α 固溶体中析出,称为次生 β 固溶体,用 β_{II} 表示,以区别于从液相中直接结晶出的初生 β 固溶体。次生 β 固溶体通常优先沿初生 α 相的晶界或晶内的缺陷处析出。随着温度的继续降低, β_{II} 不断增多,而 α 和 β_{II} 相的平衡成分将分别沿 MF 和 NG 溶解度曲线变化。正如前已指出,两相区内的相对量,例如 $L + \alpha$ 两相区中 L 和 α 的相对量, $\alpha + \beta$ 两相区中的 α 和 β 的相对量,均可由杠杆法则确定。

图 7.21 为 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 合金平衡凝固过程示意图。所有成分位于 M 和 F 点之间的合金,平衡凝固过程却与上述合金相似,凝固至室温后的平衡组织均为 $\alpha + \beta_{II}$, 只是两相的相对量不同而已。而成分位于 N 和 G 点之间的合金,平衡凝固过程与上述合金基本相似,但凝固后的平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

b. 共晶合金 $w(\text{Sn}) = 61.9\%$ 的合金为共晶合金(见图 7.20)。该合金从液态缓冷至

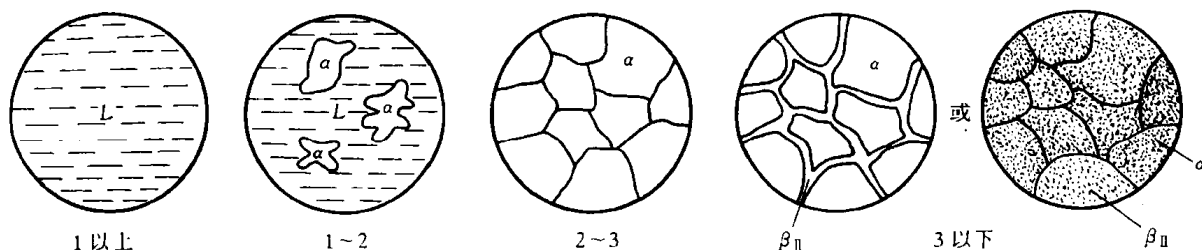


图 7.21 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 合金

平衡凝固示意图

183°C 时, 液相 L_E 同时结晶出 α 和 β 两种固溶体, 这一过程在恒温下进行, 直至凝固结束。此时结晶出的共晶体中的 α 和 β 相的相对量可用杠杆法则计算, 在共晶线下方两相区 ($\alpha + \beta$) 中画连结线, 其长度可近似认为是 MN , 则有

$$\alpha_M\% = \frac{EN}{MN} \times 100\% = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100\% = 45.4\%,$$

$$\beta_N\% = \frac{ME}{MN} \times 100\% = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} \times 100\% = 54.6\%。$$

继续冷却时, 共晶体中 α 相和 β 相将各自沿 MF 和 NG 溶解度曲线变化而改变其固溶度, 从 α 和 β 中分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。由于共晶体中析出的次生相常与共晶体中同类相结合在一起, 所以在显微镜下难以分别出来。图 7.22 显示出该共晶合金呈片层交替分布的室温组织 (经 φ (HNO_3) 为 4% 硝酸酒精浸蚀), 黑色为 α 相, 白色为 β 相。该合金的平衡凝固过程示于图 7.23 中。

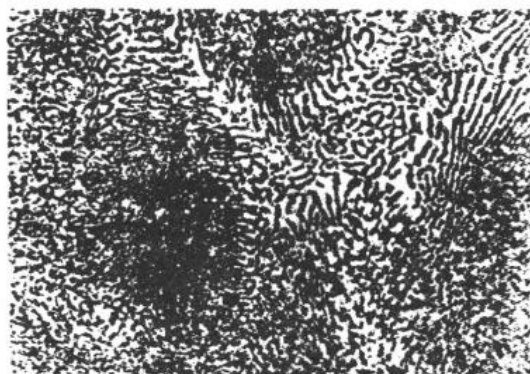


图 7.22 Pb-Sn 共晶组织 250×

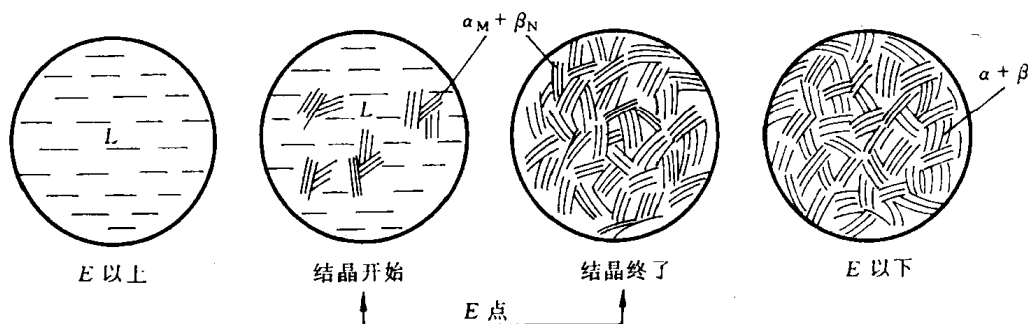


图 7.23 Pb-Sn 共晶合金平衡凝固过程示意图

c. 亚共晶合金 在图 7.20 中, 成分位于 M, E 两点之间的合金称为亚共晶合金, 因为它的成分低于共晶成分而只有部分液相可结晶成共晶体。现以 $w(\text{Sn}) = 50\%$ 的 Pb-Sn 合金为例, 分析其平衡凝固过程 (见图 7.24)。

该合金缓冷至 t_1 和 t_2 温度之间时, 初生 α 相以匀晶转变方式不断地从液相中析出, 随着温度的下降, α 相的成分沿 $t_A M$ 固相线变化, 而液相的成分沿 $t_A E$ 液相线变化。当温度降至

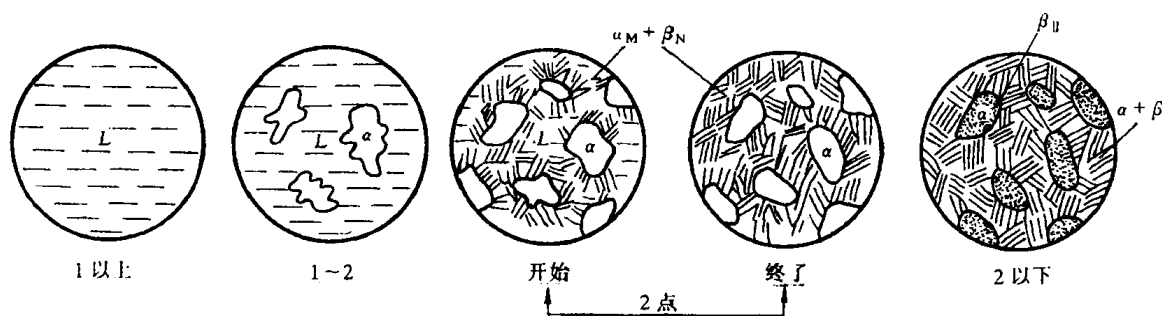


图 7.24 亚共晶合金的平衡凝固示意图

t_2 温度时,剩余的液相成分到达 E 点,此时发生共晶转变,形成共晶体。共晶转变结束后,此时合金的平衡组织为初生 α 固溶体和共晶体($\alpha + \beta$)组成,可简写成 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。初生相 α (或称先共晶体 α)和共晶体($\alpha + \beta$)具有不同的显微形态而成为不同的组织。两种组织相对含量,也称组织组成体相对量,也可用杠杆法则计算,即在共晶线上方两相区($L + \alpha$)中画连结线,其长度可近似认为 ME ,则用质量分数表示两种组织的相对含量为

$$(\alpha + \beta)\% = w(\alpha + \beta) = w(L) = \frac{50 - 19}{61.9 - 19} \approx 72\%,$$

$$\alpha\% = w(\alpha) = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} \approx 28\%,$$

上述的计算表明, $w(\text{Sn}) = 50\%$ 的 Pb-Sn 合金在共晶反应结束后,初生相 α 占 28%,共晶体($\alpha + \beta$)占 72%。上述两种组织是由 α 相和 β 相组成的,故称两者为组成相。在共晶反应结束后,组成相 α 和 β 的相对量分别为:

$$\alpha\% = w(\alpha) = \frac{97.5 - 50}{97.5 - 19} \approx 60.5\%,$$

$$\beta\% = w(\beta) = \frac{50 - 19}{97.5 - 19} \approx 39.5\%。$$

注意上式计算中的 α 组成相包括初生期 α 和共晶体中的 α 相。由上述计算可知,不同成分的亚共晶合金,经共晶转变后的组织均为 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。但随成分的不同,具有两种组织的相对量不同,越接近共晶成分 E 的亚共晶合金,共晶体越多,反之,成分越接近 α 相成分 M 点,则初生 α 相越多。上述分析强调了运用杠杆法则计算组织组成体相对量和组成相的相对量的方法,关键在于连结线所应画的位置。组织不仅反映相的结构差异,而且反映相的形态不同。

在 t_2 温度以下,合金继续冷却时,由于固溶体溶解度随之减小, β_{II} 将从初生相 α 和共晶体中的 α 相内析出,而 α_{II} 从共晶体中的 β 相中析出,直至室温,此时室温组织应为: $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$,但由于 α_{II} 和 β_{II} 析出量不多,除了在初生 α 固溶体可能看到 β_{II} 外,共晶组织的特征保持不变,故室温组织通常可写为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$,甚至可写为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)$ 。

图 7.25 是 Pb-Sn 亚共晶合金经 $\varphi(\text{HNO}_3)$ 为 4% 硝酸酒精浸蚀后显示的室温组织,暗黑色树枝状晶为初生 α 固溶体,其中的白点为 β_{II} ,而黑白相间者为 $(\alpha + \beta)$ 共晶体。

d. 过共晶合金 成分位于 E, N 两点之间的合金称为过共晶合金。其平衡凝固过程及平衡组织与亚共晶合金相似,只是初生相为 β 固溶体而不是 α 固溶体。室温时的组织为 $\beta_{初} +$

($\alpha + \beta$), 见图 7.26。

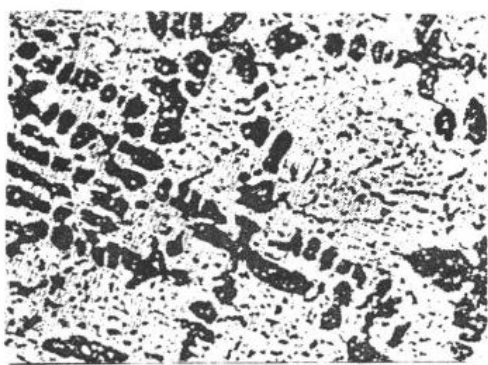


图 7.25 Pb-Sn 亚共晶组织 200×

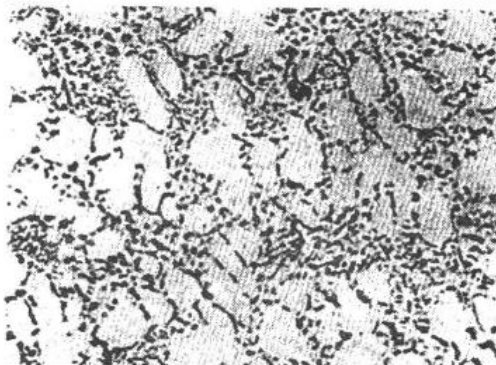


图 7.26 过共晶 Pb-Sn 合金的显微组织 β
初晶呈一个一个椭圆分布在合金组织中,
黑色物为(Pb-Sn 共晶) 200×

根据对上述不同成分合金的组织分析表明, 尽管不同成分的合金具有不同的显微组织, 但在室温下, $F-G$ 范围内的合金组织均由 α 和 β 两个基本相构成。所以, 两相合金的显微组织实际上是通过组成相的不同形态, 以及其数量、大小和分布等形式体现出来的, 由此得到不同性能的合金。

3. 共晶合金的非平衡凝固

a. 伪共晶 在平衡凝固条件下, 只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而在非平衡凝固条件下, 某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织, 这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶。

对于具有共晶转变的合金, 当合金熔液过冷到两条液相线的延长线所包围的影线区(见图 7.27)时, 就可得到共晶组织, 而在影线区外, 则是共晶体加树枝晶的显微组织, 影线区称为伪共晶区或配对区。随着过冷度的增加, 伪共晶区也扩大。

伪共晶区在相图中的配置对于不同合金可能有很大的差别。若当合金中两组元熔点相近时, 伪共晶区一般呈图 7.27 中的对称分布; 若合金中两组元熔点相差很大时, 伪共晶区将偏向高熔点组元一侧, 如图

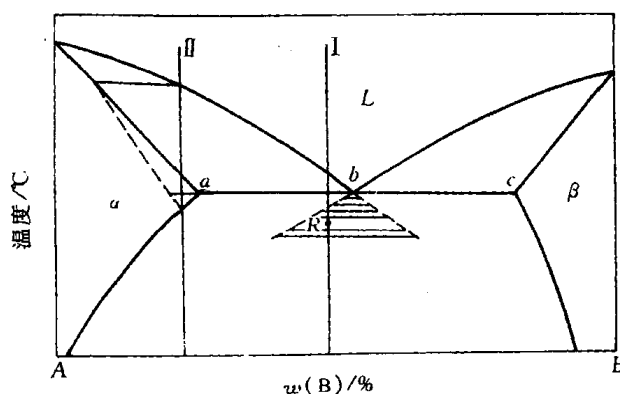


图 7.27 共晶系合金的不平衡凝固

7.28 所示的 Al-Si 合金的伪共晶区那样。一般认为其原因是, 由于共晶中两组成相的成分与液态合金不同, 它们的形核和生长都需要两组元的扩散, 而以低熔点为基的组成相与液态合金成分差别较小, 则通过扩散而能达到该组成相的成分就较容易, 其结晶速度较大。所以, 在共晶点偏于低熔点相时, 为了满足两组成相形成对扩散的要求, 伪共晶区的位置必须偏向高熔点相一侧。

知道伪共晶区在相图中的位置和大小, 对于正确解释合金非平衡组织的形成是极其重要的。伪共晶区在相图中的配置通常是通过实验测定的。但定性知道伪共晶区在相图分布的规

律,就可能解释用平衡相图方法无法解释的异常现象。例如在 Al-Si 合金中,共晶成分的 Al-Si 合金在快冷条件下得到的组织不是共晶组织,而是亚共晶组织;而过共晶成分的合金则可能得到共晶组织或亚共晶组织,这种异常现象通过图 7.28 所示的伪共晶区的配置就不难解释了。

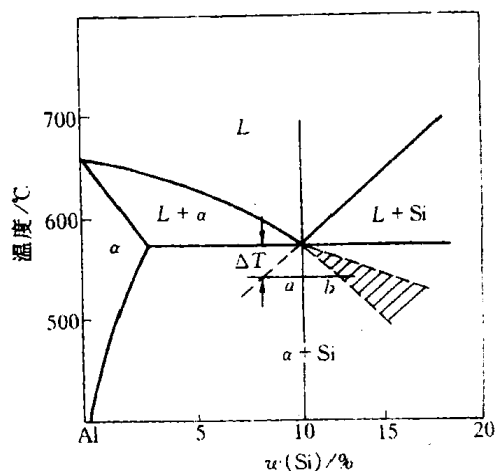


图 7.28 Al-Si 合金的伪共晶区

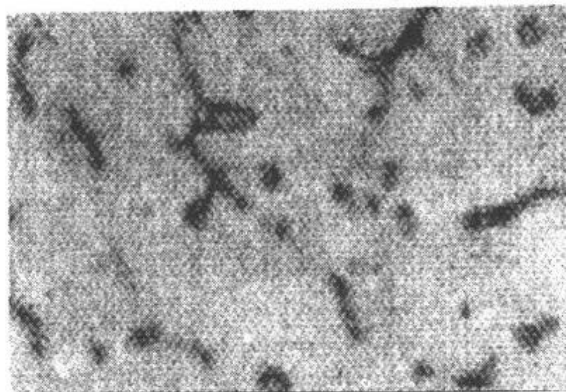


图 7.29 $w(\text{Cu})$ 为 4% 的 Al-Cu 合金的
离异共晶组织 300×

b. 非平衡共晶组织 某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体,在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体,如图 7.27 中 a 点以左或 c 点以右的合金。图中合金 II 在非平衡凝固条件下,固溶体呈枝晶偏析,其平均浓度将偏离相图中固相线所示的成分。图 7.27 中虚线表示快冷时的固相平均成分线。该合金冷却到固相线时还未结晶完毕,仍剩下少量液体。继续冷却到共晶温度时,剩余液相的成分达到共晶成分而发生共晶转变,由此产生的非平衡共晶组织分布在 α 相晶界和枝晶间,这些均是最后凝固处。非平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能,应该消除之。这种非平衡共晶组织在热力学上是不稳定的,我们可在稍低于共晶温度下进行扩散退火来消除非平衡共晶组织和固溶体的枝晶偏析,得到均匀单相 α 固溶体组织。由于非平衡共晶体数量较少,通常共晶体中的 α 相依附于初生 α 相生长,将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处,从而使共晶体两组成相相间的组织特征消失,这种两相分离的共晶体称为离异共晶。例如, $w(\text{Cu}) = 4\%$ 的 Al-Cu 合金,在铸造状态下,非平衡共晶体中的 α 固溶有可能依附在初生相 α 上生长,剩下共晶体中的另一相 CuAl_2 分布在晶界或枝晶间而得到离异共晶,如图 7.29 所示。

应当指出,离异共晶可通过非平衡凝固得到,也可能在平衡凝固条件下获得。例如,靠近固溶度极限的亚共晶或过共晶合金,如图 7.27 中 a 点右边附近或 c 点左边附近的合金,它们的特点是初生相很多,共晶量很少,因而可能出现离异共晶。

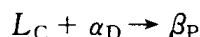
7.3.3 包晶相图及其合金凝固

1. 包晶相图

组成包晶相图的两组元,在液态可无限互溶,而固态只能部分互溶。在二元相图中,包晶转变就是已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。具有包晶转变的二元合金

有Fe-C, Cu-Zn, Ag-Sn, Ag-Pt等。

图 7.30 所示的 Pt-Ag 相图是具有包晶转变的相图中的典型代表。图中 ACB 是液相线, AD, PB 是固相线, DE 是 Ag 在 Pt 为基的 α 固溶体的溶解度曲线, PF 是 Pt 在 Ag 为基的 β 固溶体的溶解度曲线。水平线 DPC 是包晶转变线, 成分在 DC 范围内的合金在该温度都将发生包晶转变:



包晶反应是恒温转变, 图中 P 点称为包晶点。

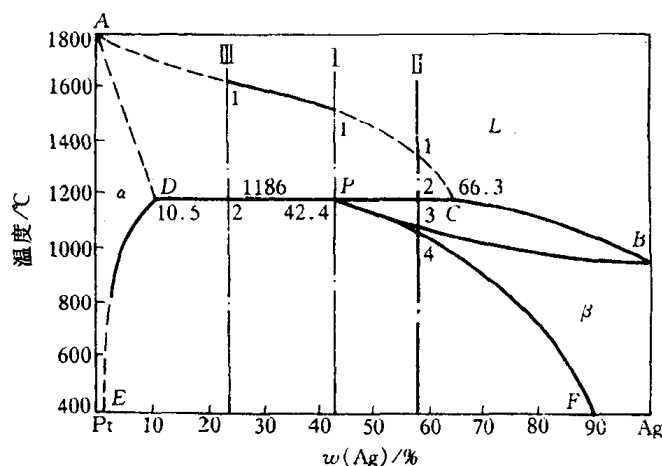


图 7.30 Pt-Ag 合金相图

2. 包晶合金的凝固及其平衡组织

a. $w(\text{Ag})$ 为 42.4% 的 Pt-Ag 合金(合金 I) 由图 7.30 可知, 合金自高温液态冷至 t_1 温度时与液相线相交, 开始结晶出初生相 α 。在继续冷却的过程中, α 固相量逐渐增多, 液相量不断减少, α 相和液相的成分分别沿固相线 AD 和液相线 AC 变化。当温度降至包晶反应温度 1186°C 时, 合金中初生相 α 的成分达到 D 点, 液相成分达到 C 点。在开始进行包晶反应时的两相的相对量可由杠杆法则求出:

$$w(L) = \frac{DP}{DC} \times 100\% = \frac{42.5 - 10.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 57.3\%,$$

$$w(\alpha) = \frac{PC}{DC} \times 100\% = \frac{66.3 - 42.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 42.7\%,$$

式中, $w(L)$ 和 $w(\alpha)$ 分别表示液相和固相在包晶反应时的质量分数。包晶转变结束后, 液相和 α 相反应正好全部转变为 β 固溶体。

随着温度继续下降, 由于 Pt 在 β 相中的溶解度随温度降低而沿 PF 线减小, 因此将不断从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$, 凝固过程如图 7.31 所示。

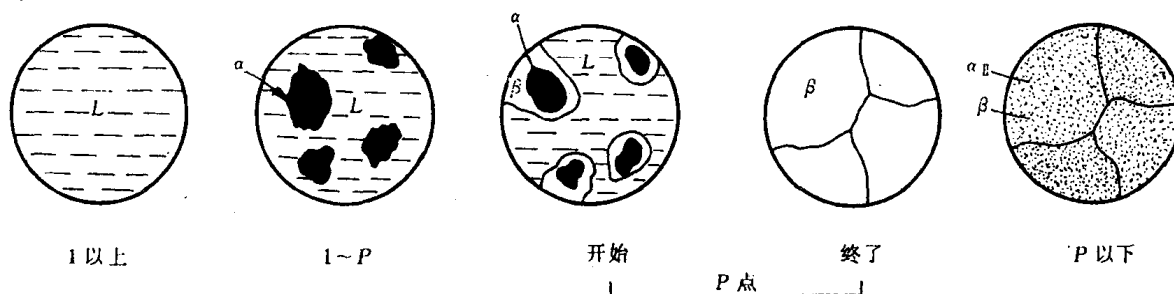


图 7.31 合金 I 的平衡凝固示意图

在大多数情况下, 由包晶反应所形成的 β 相倾向于依附初生相 α 的表面形核, 以降低形核功, 并消耗液相和 α 相而生长。当 α 相被新生的 β 相包围以后, α 相就不能直接与液相 L 接触。由图 7.30 可知, 液相中的 Ag 含量较 β 相高, 而 β 相的 Ag 含量又比 α 相高, 因此, 液相中 Ag 原子不断通过 β 相而向 α 相扩散, 而 α 相的 Pt 原子以反方向通过 β 相向液相中扩散, 这一过程示于图 7.32 中。这样, β 相同时向液相和 α 相方向生长, 直至把液相和 α 相全部吞食为

止。由于 β 相是在包围初生相 α ，并使之与液相隔开
的形式下生长的，故称之为包晶反应。

也有少数情况，比如 α - β 间表面能很大，或过冷
度较大， β 相可能不依赖于初生相 α 形核，而是在液
相 L 中直接形核，并在生长过程中 L, α, β 三者始终
互相接触，以至通过 L 和 α 的直接反应来生成 β 相。
显然，这种方式的包晶反应速度比上述方式的包晶
反应速度快得多。

b. $42.4\% < w(\text{Ag}) < 66.3\%$ 的 Pt-Ag(合金 II)

合金 II 缓冷至包晶转变前的结晶过程与上述包晶
成分合金相同，由于合金 II 中的液相的相对量大于
包晶转变所需的相对量，所以包晶转变后，剩余的液相在继续冷却过程中，将按匀晶转变方式
继续结晶出 β 相，其成分沿 CB 液相线变化，而 β 相的成分沿 PB 线变化，直至 t_3 温度全部凝
固结束， β 相成分为原合金成分。在 t_3 至 t_4 温度之间，单相 β 无任何变化。在 t_4 温度以下，
随着温度下降，将从 β 相中不断地析出 α_{II} 。因此，该合金的室温平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。图 7.33
显示出该合金 II 的平衡凝固过程。

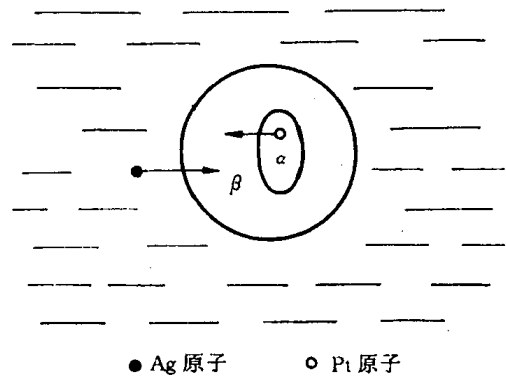


图 7.32 包晶反应时原子迁移示意图

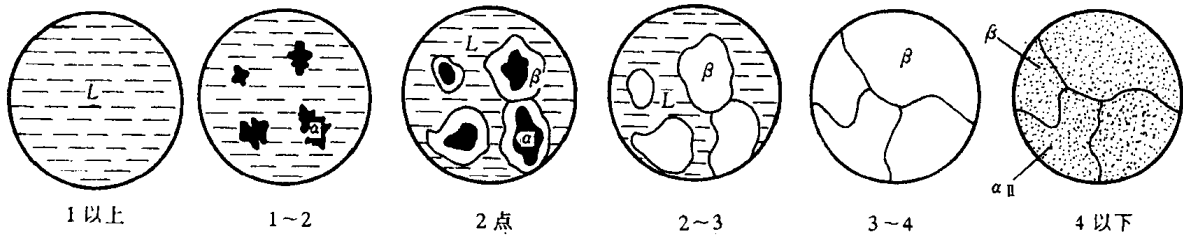


图 7.33 合金 II 的平衡凝固示意图

c. $10.5\% < w(\text{Ag}) < 42.4\%$ 的 Pt-Ag 合金(合金 III) 合金 III 在包晶反应前的结晶情况
与上述情况相似。包晶转变前合金中 α 相的相对量大于包晶反应所需的量，所以包晶反应
后，除了新形成的 β 相外，还有剩余的 α 相存在。包晶温度以下， β 相中将析出 α_{II} ，而 α 相中
析出 β_{II} ，因此该合金的室温平衡组织为 $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ ，图 7.34 是合金 III 的平衡凝固示意图。

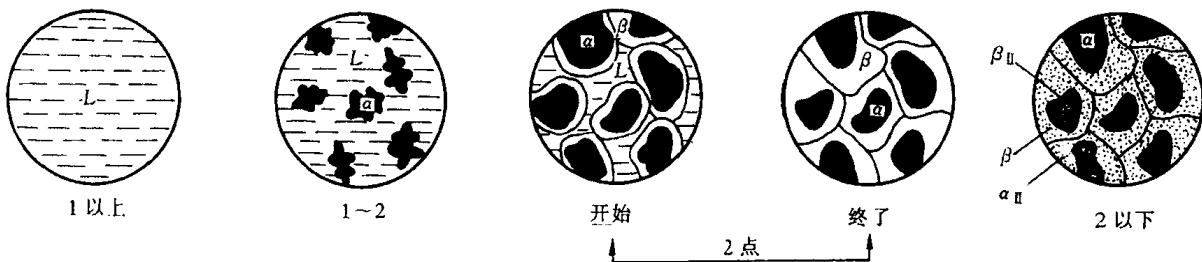


图 7.34 合金 III 的平衡凝固示意图

3. 包晶合金的非平衡凝固

如前所述，包晶转变的产物 β 相包围着初生相 α ，使液相与 α 相隔开，阻止了液相和 α 相
中原子之间直接地相互扩散，而必须通过 β 相，这就导致了包晶转变的速度往往是极缓慢的，

显然,影响包晶转变能否进行完全的主要矛盾是所形成新相 β 内的扩散速率。

实际生产中的冷速较快,包晶反应所依赖的固体中的原子扩散往往不能充分进行,导致包晶反应的不完全性,即在低于包晶温度下,将同时存在未参与转变的液相和 α 相,其中液相在继续冷却过程可能直接结晶出 β 相或参与其他反应,而 α 相仍保留在 β 相的心部,形成包晶反应的非平衡组织。例如, $w(\text{Cu})$ 为35%的Sn-Cu合金冷却到415℃时发生 $L + \epsilon \rightarrow \eta$ 的包晶转变,如图7.35(a)所示,剩余的液相 L 冷至227℃又发生共晶转变,所以最终的平衡组织为 $\eta + (\eta + \text{Sn})$ 。而实际的非平衡组织(见图7.35(b))却保留相当数量的初生相 ϵ (灰色),包围它的是 η 相(白色),而外面则是黑色的共晶组织。

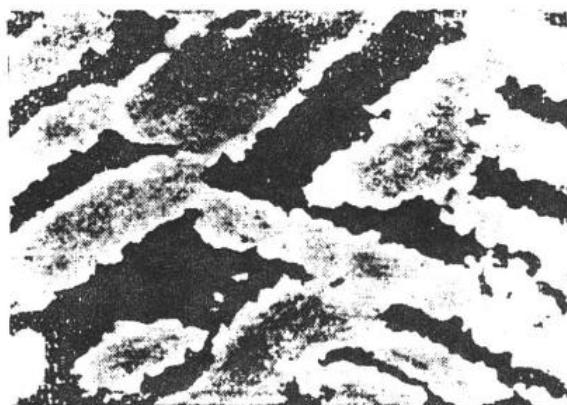
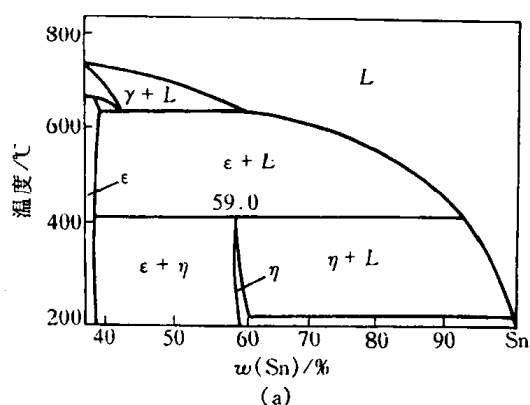


图 7.35 Cu-Sn 合金部分相图(a)及其不平衡组织(b)

另外,某些原来不发生包晶反应的合金,如图7.36中的合金I,在快冷条件下,由于初生相 α 凝固时存在枝晶偏析而使剩余的 L 和 α 相发生包晶反应,出现某些平衡状态下不应出现的相。

应该指出,上述包晶反应不完全性主要与新相 β 包围 α 相的生长方式有关。因此,当某些合金(如Al-Mn)的包晶相单独在液相中形核和长大时,其包晶转变可迅速完成。包晶反应的不完全性,特别容易在那些包晶转变温度较低或原子扩散速率小的合金中出现。

与非平衡共晶组织一样,包晶转变产生的非平衡组织也可通过扩散退火消除。

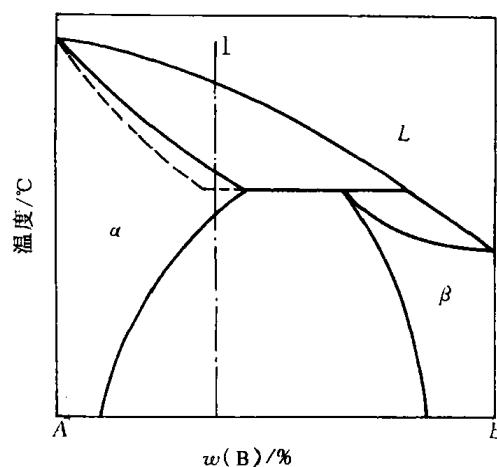


图 7.36 因快冷而可能发生的包晶反应示意图

7.3.4 溶混间隙相图与调幅分解

在不少的二元合金相图中有溶混间隙(miscibility gap),如Cu-Pb, Cu-Ni, Au-Ni, Cu-Mn 和二元陶瓷合金中的NiO-CoO, SiO₂-Al₂O₃等。图7.10(f)中的溶混间隙显示了两种液相不相混溶性。溶混间隙也可出现在某一单相固溶区内,表示该单相固溶体在溶混间隙内将分解为成分不同而结构相同的二相。总之,溶混间隙转变可写成 $L \rightarrow L_1 + L_2$,或 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$,后者在转变成二相中,其转变方式可有两种:一种是通常的形核长大方法,需要克服形核能垒;另一种是

通过没有形核阶段的不稳定分解,称为调幅分解(spinodal decomposition)。

在相图热力学一节中,已说明了组元相互作用参数 Ω 的物理意义,其中当 $\Omega > 0$,表示 A, B 组元倾向于分别聚集,形成偏聚状态。在 $\Omega > 0$ 时的自由能-成分曲线中有两个极小值和两个拐点。在两个拐点之间的成分范围内, $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$ 。根据不同温度下自由能-成分曲线中两个极小值对应的成分可画出溶混间隙曲线(如图 7.10(f)中的实线),而由拐点对应的成分可确定拐点迹线(在相图中一般不画出来)。

从自由能-成分曲线可知,在两个极小值之间为热力学不稳定区,该区域的任一成分的固溶体相都会分解成为两个成分对应于两个极小值的相,但是在拐点迹线内和在拐点迹线外的溶混间隙区,分解方式是不同的,前者是自发地分离成为两种成分不同的液相,而后者则需克服新相形成的能垒,先形核然后长大。

对于在溶混间隙中拐点迹线内发生调幅分解的原因,可从经调幅分解前后自由能变化 ΔG 来解释。设母相的成分为 x ,分解的两个相成分为 $x + \Delta x$ 及 $x - \Delta x$,则

$$\Delta G = G_{\alpha_1 + \alpha_2} - G_{\alpha_0}$$

对上式用二阶泰勒级数展开,可得

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{2} [G(x + \Delta x) + G(x - \Delta x)] - G(x) \\ &\approx \frac{1}{2} \left[G(x) + \frac{dG}{dx} \Delta x + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{(\Delta x)^2}{2} + G(x) + \frac{dG}{dx} (-\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{(-\Delta x)^2}{2} \right] - G(x) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2} (\Delta x)^2. \end{aligned}$$

由于上式中 $(\Delta x)^2$ 恒为正,所以当 $\frac{d^2G}{dx^2} > 0$,即 ΔG 为正值。任意小的成分起伏 (Δx) ,都使体系自由能增高,这表明在拐点迹线以外的溶混间隙区内的母相要分离成成分不同的两相,必须克服新相形成的能垒。但在拐点迹线以内的溶混间隙区,由于 $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$,即 $\Delta G < 0$,由此表明,在此范围内,任意小的成分起伏 Δx 都能使体系自由能下降,从而使母相不稳定,进行无热力学能垒的调幅分解,由上坡扩散使成分起伏增大,从而直接导致新相的形成,即发生调幅分解。

7.3.5 其他类型的二元相图

1. 具有化合物的二元相图

在某些二元系中,可形成一个或几个化合物,由于它们位于相图中间,故又称中间相。根据化合物的稳定性可分为稳定化合物和不稳定化合物。所谓稳定化合物是指有确定的熔点,可融化成与固态相同成分液体的那类化合物;而不稳定化合物不能融化成与固态相同成分的液体,当加热到一定温度时会发生分解,转变为两个相。现举例说明两种类型化合物在相图中的特征。

a. 形成稳定化合物的相图 没有溶解度的化合物在相图中是一条垂线,可把它看作为一个独立组元而把相图分为两个独立部分。图 7.37 是 Mg-Si 相图,在 $w(\text{Si})$ 为 36.6% 时形成稳定化合物 Mg_2Si 。它具有确定的熔点(1087℃),熔化后的 Si 含量不变。所以可把稳定化合

物 Mg_2Si 看作一个独立组元,把 Mg-Si 相图分成 $\text{Mg-Mg}_2\text{Si}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$ 两个独立二元相图进行分析。如果所形成的化合物对组元有一定的溶解度,即形成以化合物为基的固溶体,则化合物在相图中有一定的成分范围,如图 7.38 所示的 Cd-Sb 相图。图中稳定化合物 β 相有一定的成分范围,若以该化合物熔点(456°C)对应的成分向横坐标作垂线(如图中虚线),该垂线可把相图分成两个独立的相图。形成稳定化合物的二元系很多,如其他合金系 Cu-Mg , Fe-P , Mn-Si , Ag-Sr 等,陶瓷系有 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 等。

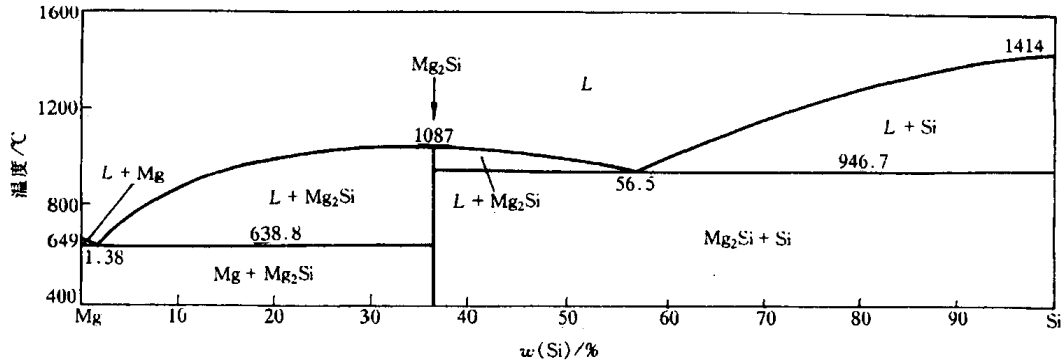


图 7.37 Mg-Si 相图

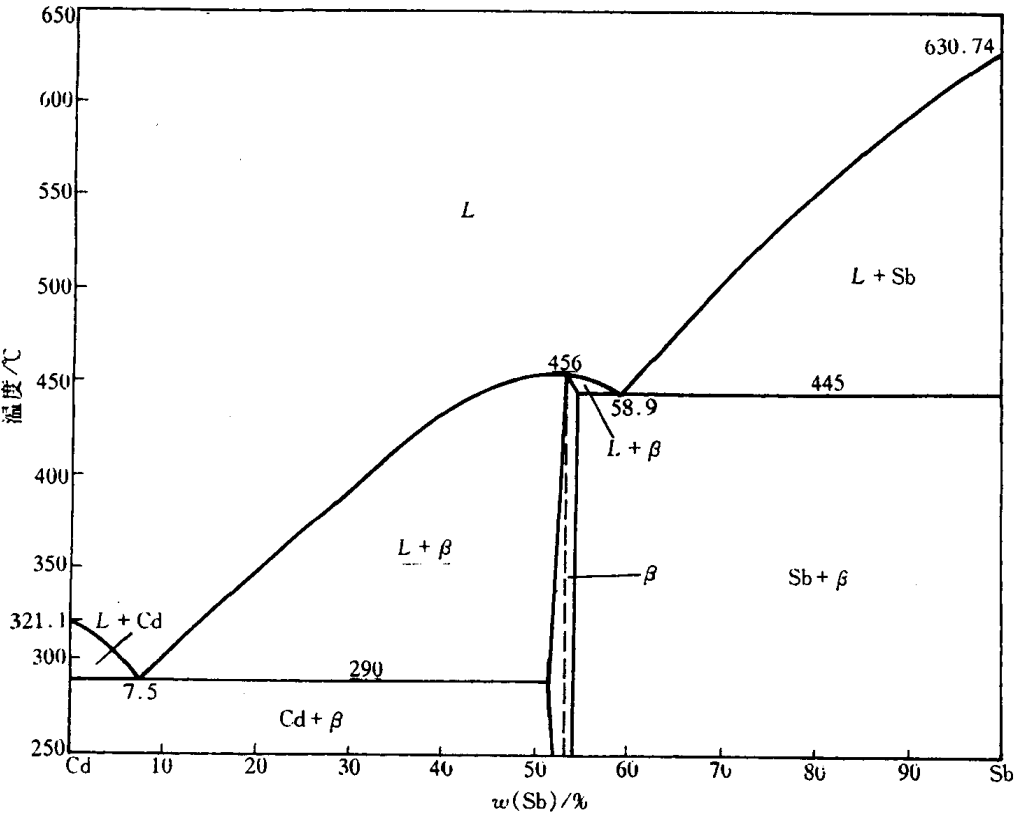


图 7.38 Cd-Sb 相图

b. 形成不稳定化合物的相图 图 7.39 是具有形成不稳定化合物(KNa_2)的 K-Na 合金相图,当 $w(\text{Na}) = 54.4\%$ 的 K-Na 合金所形成的不稳定化合物被加热到 6.9°C ,便会分解为成分与之不同的液相和 Na 晶体,实际上它是由包晶转变 $L + \text{Na} \rightarrow \text{KNa}_2$ 得到的。同样,不稳定化合物也可能有一定的溶解度,则在相图上为一个相区。值得注意的是,不稳定化合物无论是处

于一条垂线上或存在于具有一定溶解度的相区中,均不能作为组元而将整个相图划分为两部分。具有不稳定化合物的其他二元合金相图有 Al - Mn, Be - Ce, Mn - P 等,二元陶瓷相图有 SiO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO , BaO - TiO_2 等。

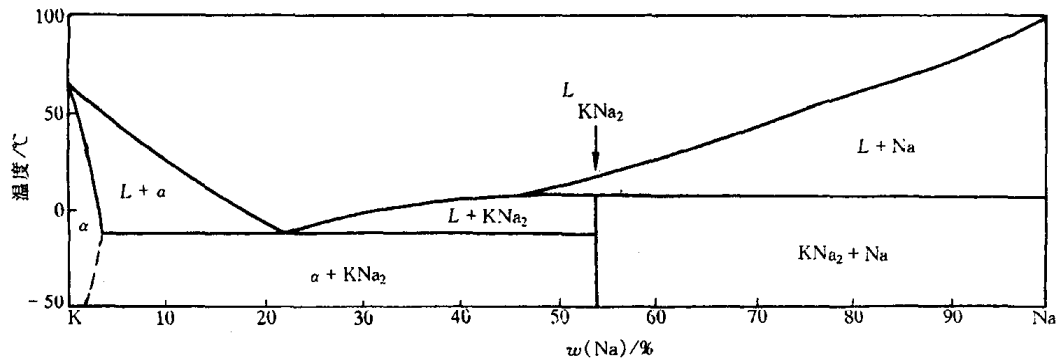


图 7.39 K-Na相图

2. 具有偏晶转变的相图

偏晶转变是由一个液相 L_1 分解为一个固相和另一成分的液相 L_2 的恒温转变。图 7.40 是 Cu-Pb 二元相图,在 955°C 发生偏晶转变:

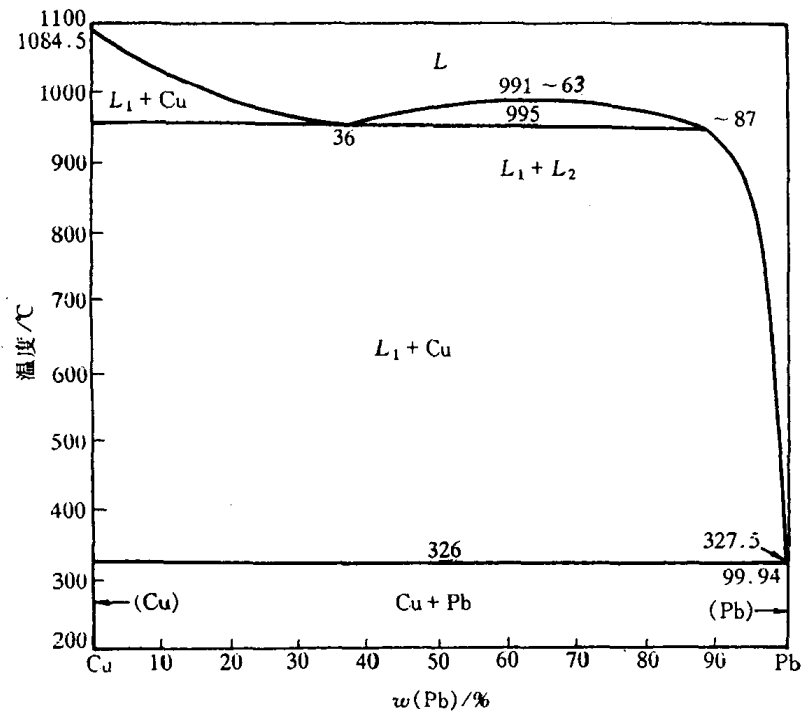
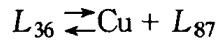


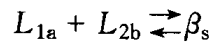
图 7.40 Cu-Pb相图

图中的 955°C 等温线称为偏晶线, $w(\text{Pb}) = 36\%$ 的成分点称为偏晶点。326°C 等温线为共晶线, 由于共晶点 $w(\text{Pb})$ 为 99.94%, 很接近纯 Pb 组元, 在该比例相图中无法标出。具有偏晶转变的二元系有 Cu-S, Mn-Pb, Cu-O 等。

3. 具有合晶转变的相图

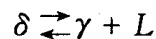
具有这类转变的合金很少,如Na-Zn,K-Zn等。

合金转变是由两个成分不同的液相 L_1 和 L_2 相互作用形成一个固相,其示意图如 7.41 所示,在 asb 温度发生合晶转变:



4. 具有熔晶转变的相图

图 7.42 是具有熔晶转变的 Fe-B 二元相图。含微量硼的 Fe-B 合金在 1381℃ 时进行了由一个固相恒温分解为一个液相和另一个固相,即



这种转变称为熔晶转变。具有熔晶转变的合金也很少,Fe-S,Cu-Sb 等合金系具有熔晶转变。

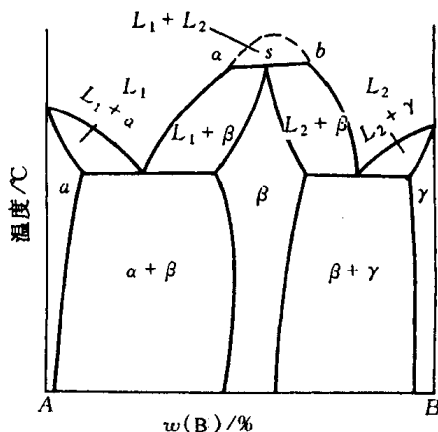


图 7.41 具有合晶转变的相图

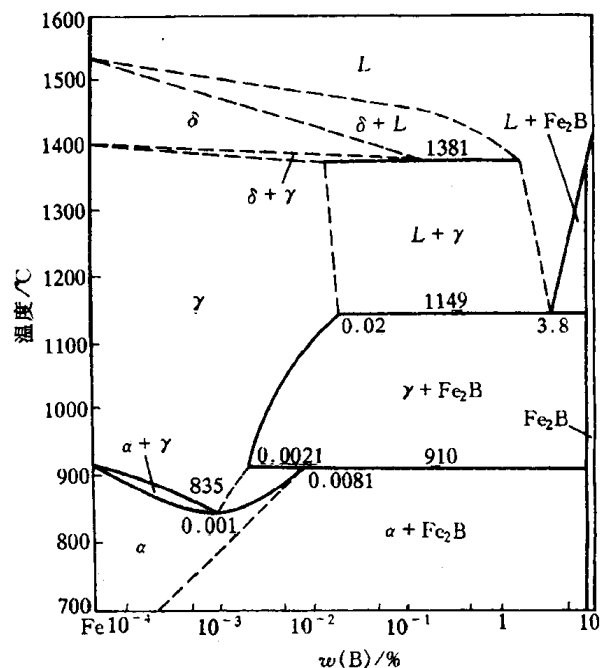


图 7.42 Fe-B 相图

5. 具有固态转变的二元相图

a. 具有固溶体多晶型转变的相图 当体系中组元具有同素(分)异构转变时,则形成的固溶体常常有多晶型转变,或称多形性转变。

图 7.43 为 Fe-Ti 二元相图。Fe 和 Ti 在固态均发生同素异构转变,故相图在近钛一边有 β 相(体心立方)→ α 相(密排六方)的固溶体多晶型转变;而在近铁的一边有 α (或 δ)→ γ → α 的固溶体多晶型转变。

b. 具有共析转变的相图 共析转变的形式类似共晶转变,共析转变是一个固相在恒温下转变为另外两个固相。如图 7.44 所示的 Cu-Sn 相图,相图中 γ 为 Cu_3Sn , δ 为 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, ϵ 为 Cu_3Sn , ζ 为 $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$, η 和 η' 为 Cu_6Sn_5 ,它们都溶有一定的组元。该相图存在 4 个共析恒温转变:

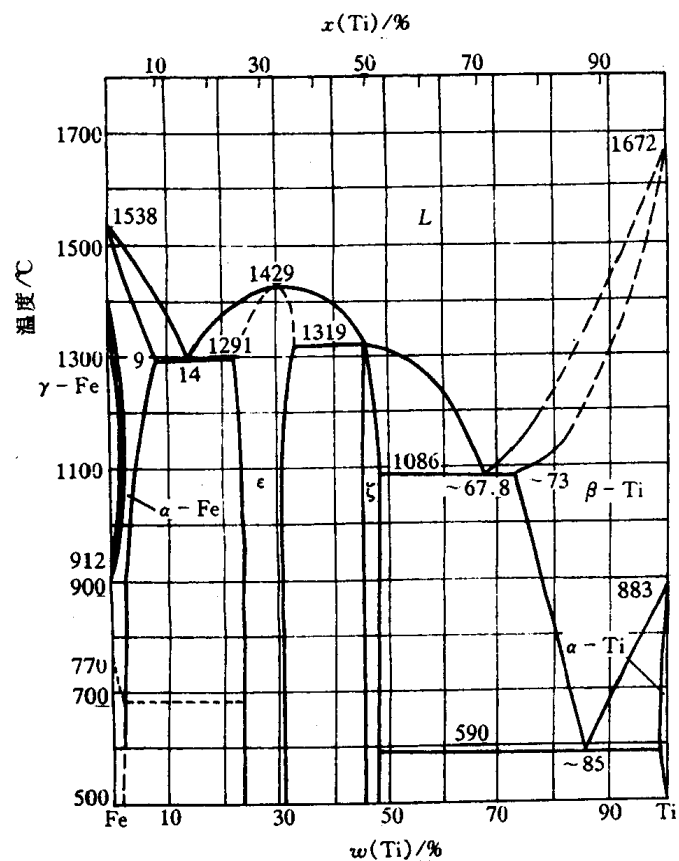


图 7.43 Fe-Ti 合金相图

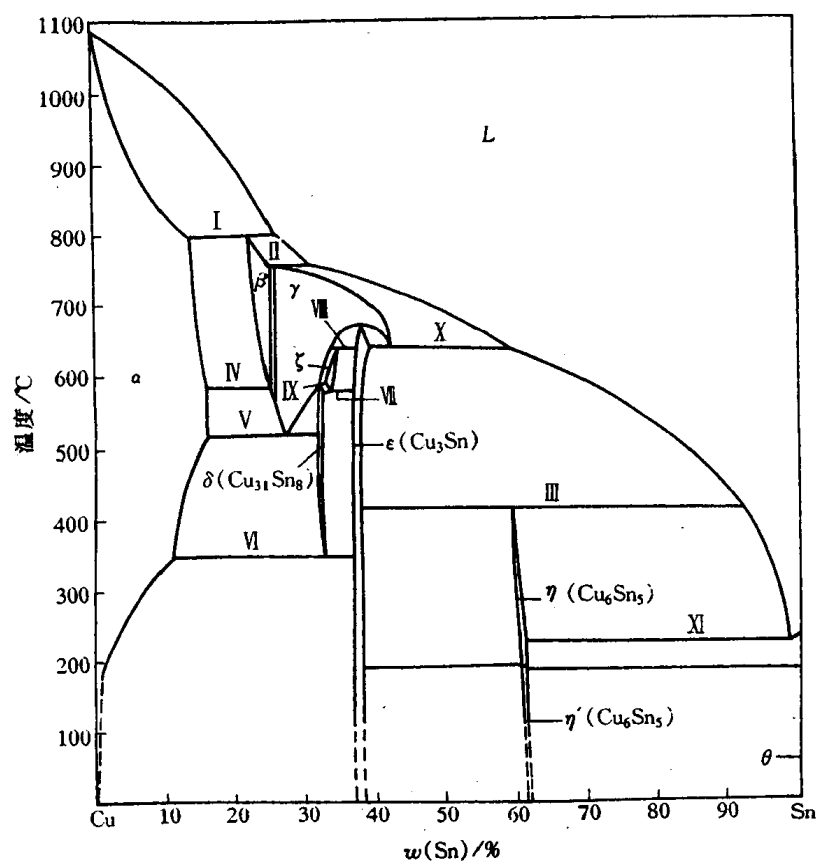
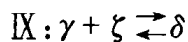
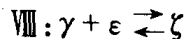


图 7.44 Cu-Sn 相图



c. 具有包析转变的相图 包析转变相似于包晶转变, 但为一个固相与另一个固相反应形成第三个固相的恒温转变。如图 7.44 的 Cu-Sn 合金相图中, 有两个包析转变:



d. 具有脱溶过程的相图 固溶体常因温度降低而溶解度减小, 析出第二相。如图 7.44 的 Cu-Sn 相图中, α 固溶体在 350℃ 时具有最大的溶解度: $w(\text{Sn})$ 为 11.0%, 随着温度降低, 溶解度不断减小, 至室温 α 固溶体几乎不固溶 Sn, 因此, 在 350℃ 以下 α 固溶体在降温过程中要不断地析出 ϵ 相 (Cu_3Sn), 这个过程称为脱溶过程。

e. 具有有序-无序转变的相图 有些合金在一定成分和一定温度范围内会发生有序-无序转变。一级相变的无序固溶体转变为有序固溶体时, 相图上两个单相区之间应有两相区隔开, 如图 7.45 所示的 Cu-Au 相图, $w(\text{Au})$ 为 51% 的 Cu-Au 合金, 在 390℃ 以上为无序固溶体, 而在 390℃ 以下形成有序固溶体 α' (AuCu_3), 除此以外, α''_1 (AuCu I)、 α''_2 (AuCu II) 和 α''' (Au_3Cu) 也是有序固溶体。二级相变的无序固溶体转变为有序固溶体, 则两个固溶体之间没有两相区间隔, 而用一条虚线或细直线表示, 如图 7.44 的 Cu-Sn 相图中, $\eta \rightarrow \eta'$ 的无序-有序转变仅用一条细直线隔开, 但也有人认为, 该转变属一级相变, 两者之间应有两相区隔开。所谓一级相变, 就是新、旧两相的化学位相等, 但化学位的一次偏导数不等的相变; 而二级相变定义为相变时两相化学位相等, 一次偏导数也相等, 但二次偏导数不等。可证明, 在二元系中, 如果是二级相变, 则两个单相区之间只被一条单线所隔开, 即在任一平衡温度和浓度下, 两平衡相的成分相同。

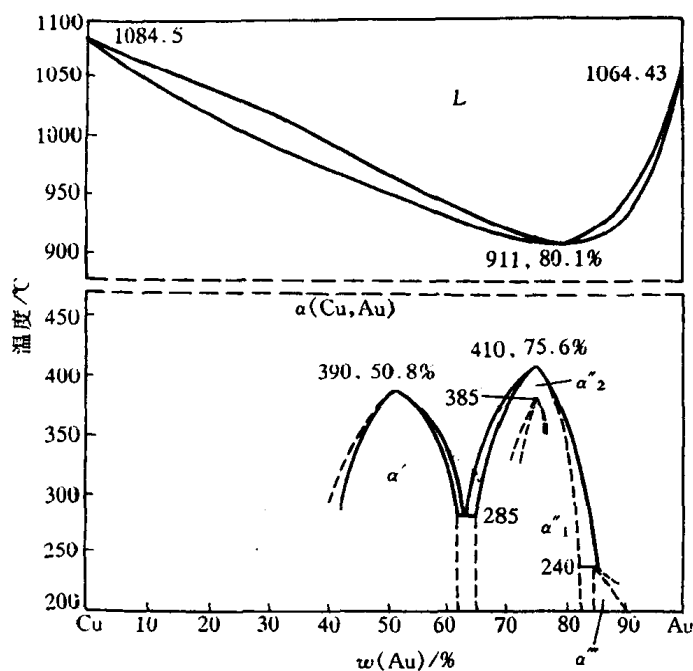


图 7.45 Cu-Au 相图

f. 具有固溶体形成中间相转变的相图 某些合金所形成的中间相并不是像前述的由两组元的作用直接得到,而是由固溶体转变为中间相。图 7.46 是 Fe-Cr 二元相图。当 $w(\text{Cr})$ 为 46% 的 α 固溶体将在 821℃ 发生 $\alpha \rightarrow \sigma$ 的转变, σ 相是以金属间化合物 FeCr 为基的固溶体。

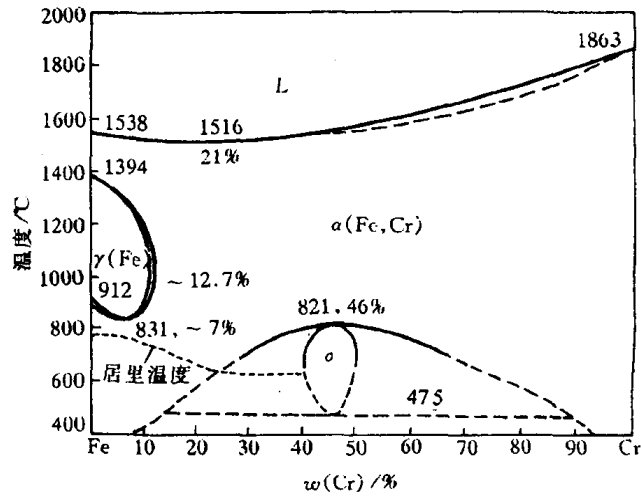


图 7.46 Fe-Cr 相图

g. 具有磁性转变的相图 磁性转变属于二级相变,固溶体或纯组元在高温时为顺磁性,在 T_c 温度以下呈铁磁性, T_c 温度称为居里温度,在相图上一般以虚线表示,如图 7.46 所示。

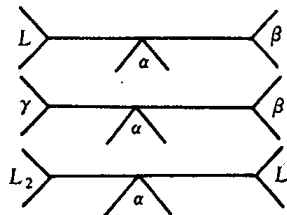
7.3.6 复杂二元相图的分析方法

复杂二元相图都是由前述的基本相图组合而成的,只要掌握各类相图的特点和转变规律,就能化繁为简。一般的分析方法如下:

- (1) 先看相图中是否存在稳定化合物,如有,则以这些化合物为界,把相图分成几个区域进行分析。
- (2) 根据相区接触法则,区别各相区。
- (3) 找出三相共存水平线,分析这些恒温转变的类型。表 7.1 列出了二元系各类三相恒温转变的图型,可借此有助于分析。

表 7.1 二元系各类恒温转变图型

恒温转变类型		反应型	图型特征
共晶式	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	

恒温转变类型		反应型	图型特征
包晶式	包晶转变 包析转变 合晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	

(4) 应用相图分析具体合金随温度改变而发生的相转变和组织变化规律。在单相区,该相的成分与原合金相同;在两相区,不同温度下两相成分分别沿其相界线而变。根据研究的温度画出连结线,其两端分别与两条相界相交,由此根据杠杆法则可求出两相的相对量。三相共存时,三个相的成分是固定的,可用杠杆法则求出恒温转变前、后组成相的相对量。

(5) 在应用相图分析实际情况时,切记相图只给出体系在平衡条件下存在的相和相对量,并不能表示出相的形状、大小和分布;相图只表示平衡状态的情况,而实际生产条件下合金和陶瓷很少能达到平衡状态,因此要特别重视它们在非平衡条件下可能出现的相和组织。尤其是陶瓷,其熔体的粘度较合金大,组元的扩散比合金慢,因此,许多陶瓷凝固后极易形成非晶体或亚稳相。

(6) 相图的建立由于某种原因而可能存在误差和错误,则可用相律来判断。实际研究的合金,其原材料的纯度与相图中 7 的条件不同,这也会影响分析结果的准确性。

7.3.7 根据相图推测合金的性能

合金的性能很大程度上取决于组元的特性及其所形成的合金相的性质和相对量,借助于相图所反映出的这些特性和参量来判定合金的使用性能(如力学和物理性能等)和工艺性能(如铸造性能,压力加工性能,热处理性能等),对于实际生产有一定的借鉴作用。

1. 根据相图判断合金的使用性能

图 7.47 表示出几类基本型二元合金相图与合金力学性能和物理性能之间的关系。由图可见,形成两相机械混合物的合金,其性能是两组成相性能的平均值,即性能与成分呈线性关系。固溶体的性能随合金成分呈曲线变化。当形成稳定化合物(中间相)时,其性能在曲线上出现奇点。另外,在形成机械混合物的合金中,各相的分散度对组织敏感的性能有较大的影响。例如共晶成分及接近共晶成分的合金,通常组成相细小分散,则其强度、硬度可提高,如图中虚线所示。

2. 根据相图判别合金的工艺性能

图 7.48 表示了相图与合金铸造性能的关系。由于共晶合金的熔点低,并且是恒温转变,熔体的流动性好,凝固后容易形成集中缩孔,合金致密,因此,铸造合金宜选择接近共晶成分的合金。固溶体合金的流动性差,不如共晶合金和纯金属,而且液相线与固相线间隔越大,即结晶温度范围越大,树枝晶易粗大,对合金流动性妨碍严重,由此导致分散缩孔多,合金不致密,而且偏析严重,同时先后结晶区域容易形成成分的偏析。

压力加工好的合金通常是单相固溶体,因为固溶体的强度低,塑性好,变形均匀;而两相混

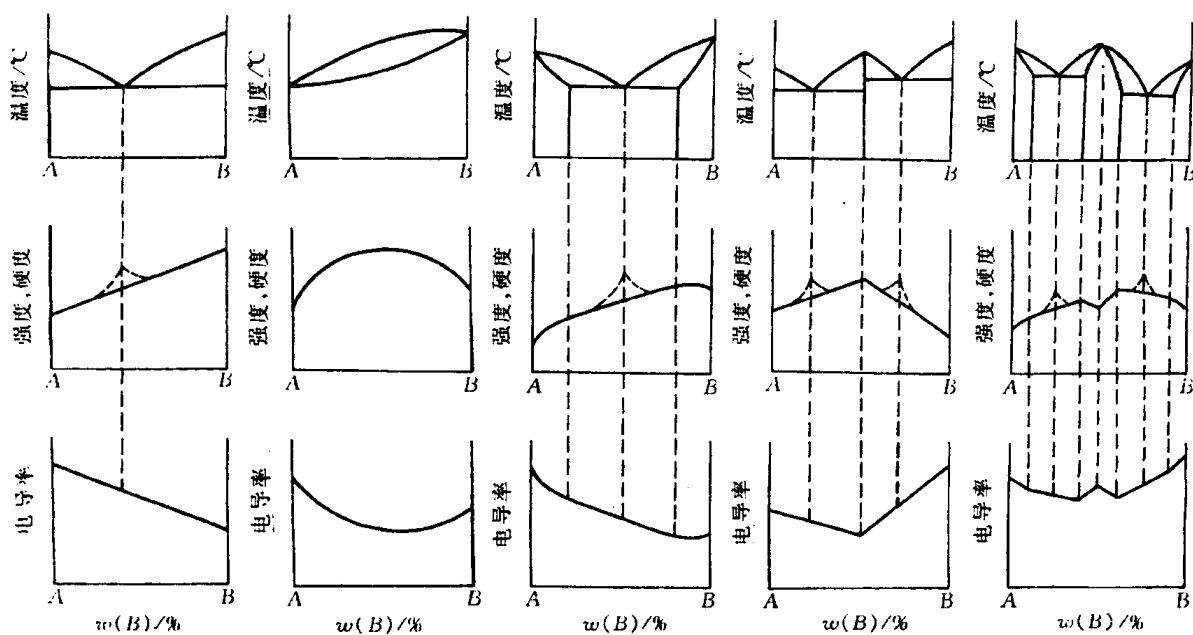


图 7.47 相图与合金硬度、强度及电导率之间的关系

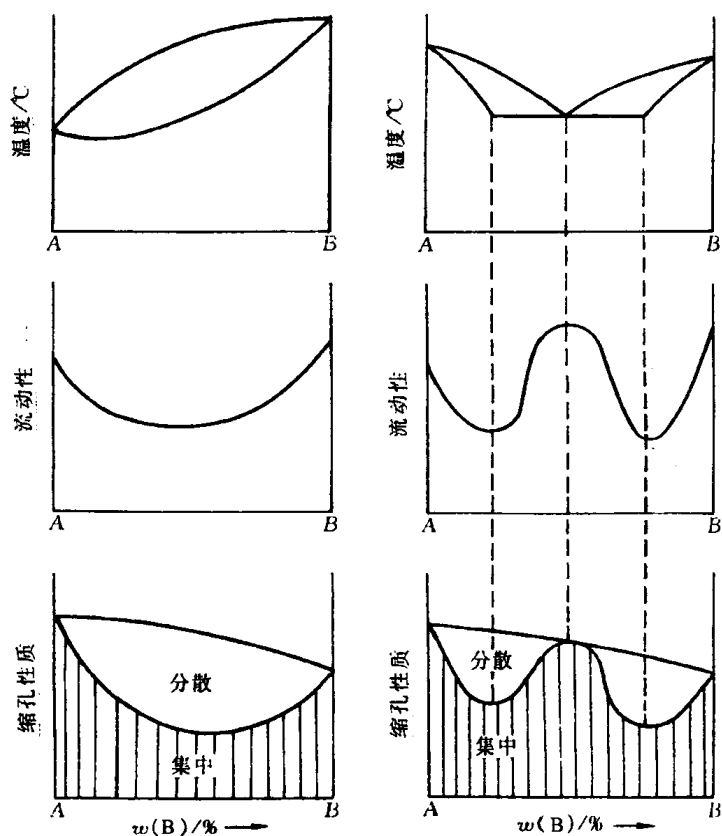


图 7.48 合金的流动性、缩孔性质与相图之间的关系

合物,由于它们的强度不同,变形不均匀,变形大时,两相的界面也易开裂,尤其是存在的脆性中间相对压力加工更为不利,因此,需要压力加工的合金通常是取单相固溶体或接近单相固溶体只含少量第二相的合金。

借助相图能判断合金热处理的可能性。相图中没有固态相变的合金不能进行热处理,但能进行消除枝晶偏析的扩散退火;具有同素异构转变的合金可以通过再结晶退火和正火热处理细化晶粒;具有溶解度变化的合金可通过时效处理方法来强化合金;某些具有共析转变的合金,如Fe-C合金中的各种碳钢,先经加热形成固溶体 γ 相,然后快冷(淬火),则共析转变将被抑制而发生性质不同的非平衡转变,由此获得性能不同的组织。

7.3.8 二元相图实例分析

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系和 Fe-C 系分别是陶瓷和合金中最重要的两个二元系,故以它们的相图作为实例进行分析。

1. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系的组织与性能

图 7.49 是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元相图,它对陶瓷和耐火材料的研究是十分重要的。从 1909 年公布第一张 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相图起,已发表了十几张有关的不同相图,争论的焦点是中间相莫来石(Mullite)是稳定化合物还是非稳定化合物,莫来石的成分是否固定,后一问题得到了统一,即莫来石的成分是不固定的,它的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 72%~78% 之间波动,相当于分子式 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 与 $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 之间,因而在相图中有一个固溶范围。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相图中有三个化合物,均属复杂结构。组元 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (又称刚玉)属菱方点阵;组元 SiO_2 随多晶型的变化具有多种点阵类型(见表 7.2);中间相莫来石为单斜点阵。

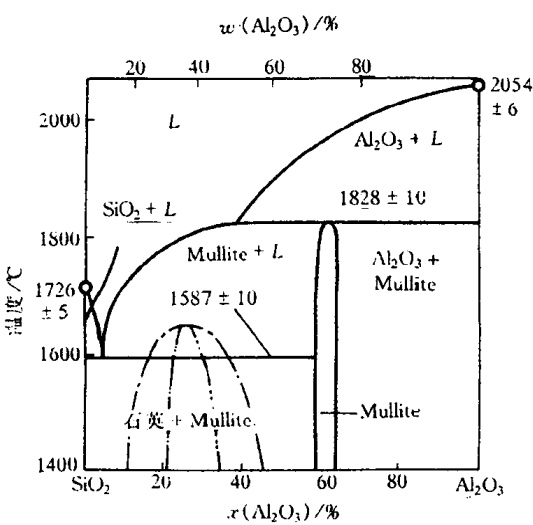


图 7.49 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相图

表 7.2 SiO_2 的同分异构形态

稳定形态	点阵类型	温度范围/°C
α 石英	六方点阵	室温~573
β 石英	六方点阵	573~870
β_2 鳞石英	菱方点阵	870~1470
β 方石英	正方点阵	1470~1713
硅酸玻璃	无晶形	1713 以上

在相图中有两个三相恒温转变,一个是在 1587°C 发生的共晶转变: $L \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{莫来石}$;另一个在 1828°C 发生的包晶转变: $L + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{莫来石}$ 。在相图富 SiO_2 一侧出现亚稳的溶混间隙,在该区内两相将通过调幅分解的方式自动分离,或通过形核长大的方式进行分离。在含有 SiO_2 的体系中,大多会出现这种亚稳态的两相分离。

a. $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 10\%$ 的陶瓷(亚共晶) $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 小于 10% 的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的陶瓷熔液冷至液相线温度,开始以匀晶方式结晶出 SiO_2 (方石英),随着温度的降低, SiO_2 含量增多,而液相中的 Al_2O_3 含量不断增多。当温度降至 1587°C 时,液相的成分达到共晶成分—— $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 10%,发生共晶反应,生成由 SiO_2 和莫来石机械混合的共晶体。共晶反应结束后的组织为

初生相方石英和共晶体。随着温度继续下降,初生相 SiO_2 和共晶体中的 SiO_2 均将发生同分异构转变,在 1470°C 通过重建型转变成为高温鳞石英,然后在 867°C 再通过重建型转变成为高温石英,最终在 573°C 通过位移型转变成为低温石英。由于结构转变通过重建型方式是极其缓慢的,因此在共晶反应后的冷却过程中,高温方石英在 $200\sim 270^\circ\text{C}$ 通过位移型转变成为低温方石英;也可能高温方石英先通过重建型转变成为高温鳞石英(在某些相图已标出),随后在 160°C 通过位移型转变成为中间型鳞石英,最终在 105°C 通过位移型转变成为低温鳞石英。 SiO_2 在室温是低温方石英、低温鳞石英还是低温石英,这取决于冷却速度和是否外加溶剂促进重建型转变。在共晶反应结束后的冷却过程中,由于 SiO_2 和莫来石几乎不相互溶,两者没有脱溶现象。

b. $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$ 的陶瓷(共晶) 共晶成分 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$ 的熔液在 1587°C 时发生共晶反应,生成共晶体: $\text{SiO}_2 + \text{莫来石}$,共晶体中两组成相的相对量可由杠杆法则计算得到:

$$\text{SiO}_2\% = \frac{72-10}{72-0} \times 100\% = 86\%,$$

$$\text{莫来石}\% = \frac{10-0}{72-0} \times 100\% = 14\%。$$

共晶转变结束后, SiO_2 将视不同的冷却速度从高温方石英转变成三种低温石英的一种。

c. $10\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 55\%$ 的陶瓷(过共晶) 该成分内的陶瓷熔液冷却至液相线温度,开始按匀晶方式结晶出莫来石。随着温度下降,莫来石含量增多,液体中的 Al_2O_3 含量减少,其成分沿液相线变化。当温度降至 1587°C 时,液相成分达到共晶成分,发生共晶转变。共晶反应结束后的组织为莫来石和共晶体。在此成分范围内,初生相莫来石的最大相对量为

$$\text{莫来石}\%(\text{最大}) = \frac{55-10}{72-10} \times 100\% = 72.5\%。$$

同样,从共晶反应后,共晶体中的 SiO_2 要发生同分异构转变。

d. $55\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 72\%$ 的陶瓷 该成分内的陶瓷熔液冷却至液相线温度,先按匀晶方式结晶出 Al_2O_3 ,随着温度的降低, Al_2O_3 含量增多,液相量减少。当温度降至 1828°C 时,则发生包晶反应: $L + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{莫来石}$ 。包晶反应结束后,初生相 Al_2O_3 耗尽,但尚有液相剩余。液相继续按匀晶方式结晶出莫来石,它们和包晶反应生成的莫来石结合在一起。随之液相的成分按液相线变化,最终在 1587°C 当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 10% 时,则发生共晶转变,生成共晶体。共晶反应的组织为莫来石和共晶体。

e. $72\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 78\%$ 的陶瓷 该成分内的陶瓷熔液冷至液相线温度将结晶出 Al_2O_3 ,随温度继续冷至 1828°C 时发生包晶反应。如果取包晶相成分 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 75% 陶瓷,则包晶反应所需的液相和 Al_2O_3 的相对量为:

$$\text{液相}\% = \frac{100-75}{100-55} \times 100\% = 55.6\%,$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = 100\% - 55.6\% = 44.4\%。$$

包晶反应结束后,进入莫来石单相区,冷至室温仍为单相莫来石。

f. $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 78\%$ 的陶瓷 该成分内的陶瓷熔液冷至液相线将结晶出 Al_2O_3 ,随温度降至 1828°C 时发生包晶反应。包晶反应结束后,液相耗尽,但尚有部分的初生相 Al_2O_3 ,故此时的组织为初生相 Al_2O_3 和包晶产物莫来石。随温度降至室温,由于莫来石和 Al_2O_3 均无溶解度变化,故室温组织仍为上述包晶反应后的组织。

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元系中,不同的 Al_2O_3 含量对应常用的几种耐火材料制品。硅砖的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.2% ~ 1.0%,粘土砖为 35% ~ 50%,高铝砖为 60% ~ 90%。

硅砖主要用途作为平炉的炉顶砖,常用的炉内温度为 1625 ~ 1650℃。由相图可知,在这个温度范围,实际上砖的一部分处于液态,这是不利于硅砖的寿命。由于这个原因,现可通过用特殊的原料选择或处理方法制成氧化铝量较低的高硅砖,来提高硅砖的使用温度和寿命。

耐火粘土砖在 1587℃ 以下时,由平衡相莫来石和二氧化硅组成。两相的相对量随耐火粘土砖中 Al_2O_3 的含量而变化,砖的性能也相应的变化。温度超过 1600℃ 将出现大量液相,故粘土砖不适用于高于此温度时使用。

当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于 10% 时的耐火材料,将随 Al_2O_3 含量增大而使其耐高温性能提高。耐火砖完全由莫来石或者莫来石和氧化铝组成,则其耐火性质能够得到显著的改善。用纯氧化铝可获得最高的耐火温度。烧结 Al_2O_3 用作实验室器皿,熔铸 Al_2O_3 用作玻璃池窑耐火材料。

2. 铁碳合金的组织及其性能

a. $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图 碳钢和铸铁是最为广泛使用的金属材料,铁碳相图是研究钢铁材料的组织和性能及其热加工和热处理工艺的重要工具。

碳在钢铁中可以有四种形式存在:碳原子溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 形成的固溶体称为铁素体(体心立方结构);或溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 形成的固溶体称为奥氏体(面心立方结构);或与铁原子形成复杂结构的化合物 Fe_3C (正交点阵)称为渗碳体;碳也可能以游离态石墨(六方结构)稳定相存在。在通常情况下,铁碳合金是按 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 系进行转变的,其中 Fe_3C 是亚稳相,在一定条件下可以分解为铁和石墨,即 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ (石墨)。因此,铁碳相图可有两种形式: $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图和 Fe-C 相图,为了便于应用,通常将两者画在一起,称为铁碳双重相图,如图 7.50 所示。

在 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图中,存在 3 个三相恒温转变,即在 1495℃ 发生的包晶转变: $L_B + \delta_H \rightarrow \gamma_I$ 转变产物是奥氏体;在 1148℃ 发生的共晶转变: $L_c \rightarrow \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$,转变产物是奥氏体和渗碳体的机械混合物,称为莱氏体;在 727℃ 发生共析转变: $\gamma_s \rightarrow \alpha_p + \text{Fe}_3\text{C}$,转变产物是铁素体与渗碳体的机械混合物,称为珠光体。共析转变温度常标为 A_1 温度。

此外,在 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图中还有 3 条重要的固态转变线:

(1) GS 线——奥氏体中开始析出铁素体(降温时)或铁素体全部溶入奥氏体(升温时)的转变线,常称此温度为 A_3 温度。

(2) ES 线——碳在奥氏体中的溶解度曲线。此温度常称 A_{cm} 温度。低于此温度,奥氏体中将析出渗碳体,称为二次渗碳体,用 Fe_3C_{II} 表示,以区别于从液体中经 CD 线结晶出的一次渗碳体 Fe_3C_I 。

(3) PQ 线——碳在铁素体中的溶解度曲线。在 727℃ 时,碳在铁素体中的最大 $w(\text{C})$ 为 0.0218%,因此,铁素体从 727℃ 冷却时也会析出极少量的渗碳体,以三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$ 称之,以区别上述两种情况产生的渗碳体。

图中 770℃ 的水平线表示铁素体的磁性转变温度,常称为 A_2 温度。230℃ 的水平线表示渗碳体的磁性转变。

b. 典型铁碳合金的平衡组织 铁碳合金通常可按含碳量及其室温平衡组织分为三大类:工业纯铁、碳钢和铸铁。碳钢和铸铁是按有无共晶转变来区分的,无共晶转变,即无莱氏体的合金称为碳钢。在碳钢中,又分为亚共析钢、共析钢及过共析钢。

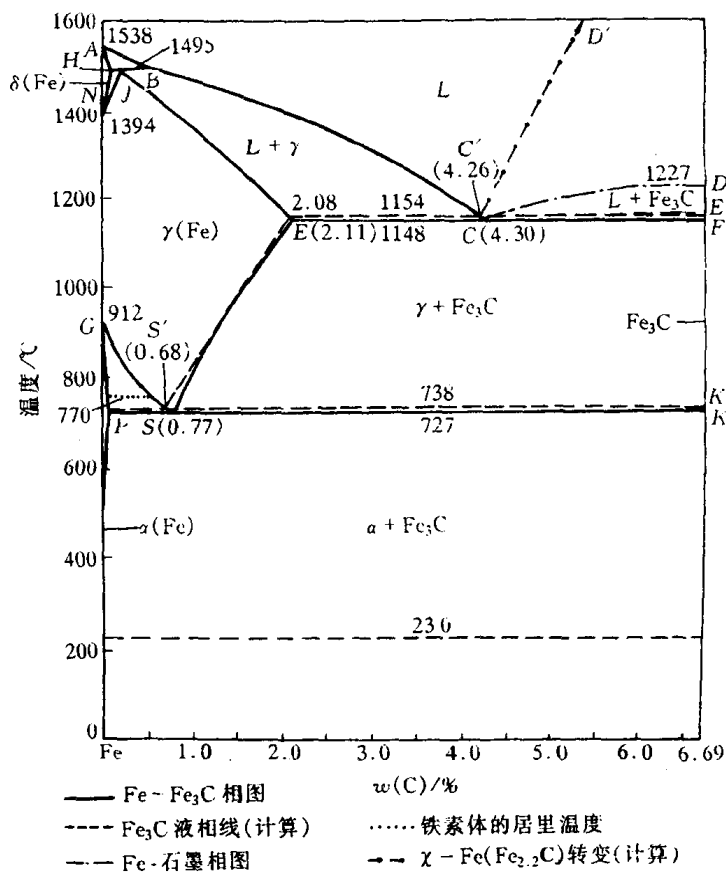


图 7.50 Fe-Fe₃C 相图

根据 Fe-Fe₃C 相图中获得的不同组织特征,将铁碳合金按含碳量划分为 7 种类型,如图 7.51 所示。

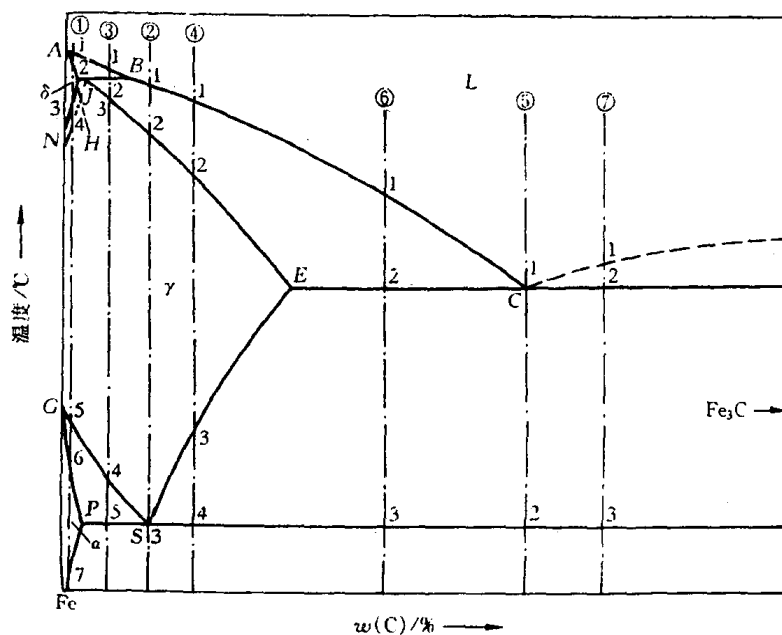


图 7.51 典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

- ① 工业纯铁, $w(C) < 0.0218\%$, ② 共析钢, $w(C) = 0.77\%$,
 ③ 亚共析钢, $0.0218\% < w(C) < 0.77\%$, ④ 过共析钢, $0.77\% < w(C) < 2.11\%$,
 ⑤ 共晶白口铸铁, $w(C) = 4.30\%$, ⑥ 亚共晶白口铸铁, $2.11\% < w(C) < 4.30\%$,
 ⑦ 过共晶白口铸铁, $4.30\% < w(C) = 6.69\%$ 。

现对每种类型选择一个合金来分析其平衡凝固时的转变过程和室温组织。

(1) $w(C) = 0.01\%$ 的合金(工业纯铁)。此合金在相图的位置见图 7.51①。合金熔液冷至 1~2 点之间由匀晶转变 $L \rightarrow \delta$ 结晶出 δ 固溶体。继续在 3~4 点冷却发生多晶型转变 $\delta \rightarrow \gamma$, 奥氏相不断在 δ 相的晶界上形核并长大, 直至 4 点结束, 合金全部为单相奥氏体, 并保持到 5 点温度以上。冷至 5~6 点间又发生多晶型转变 $\gamma \rightarrow \alpha$, 变为铁素体。其同样在奥氏体晶界上优先形核并长大, 并保持到 7 点温度以上。当温度降至 7 点以下, 将从铁素体中析出三次渗碳体 Fe_3C_{III} 。工业纯铁的室温组织如图 7.52 所示。

(2) $w(C) = 0.77\%$ 的合金(共析钢)。此合金在相图的位置见图 7.51②。合金熔液在 1~2 点按匀晶转变结晶出奥氏体。在 2 点凝固结束后全部转变成单相奥氏体, 并使这一状态保持到 3 点温度以上。当温度冷至 3 点温度($727^\circ C$), 发生共析转变 $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha_{0.0218} + Fe_3C$, 转变结束后奥氏体全部转变为珠光体, 它是铁素体与渗碳体的层片交替重叠的混合物。珠光体中的渗碳体称为共析渗碳体。当温度继续降低时, 从铁素体中析出的少量 Fe_3C_{III} 与共析渗碳体长在一起无法辨认, 其室温组织如图 7.53 所示。

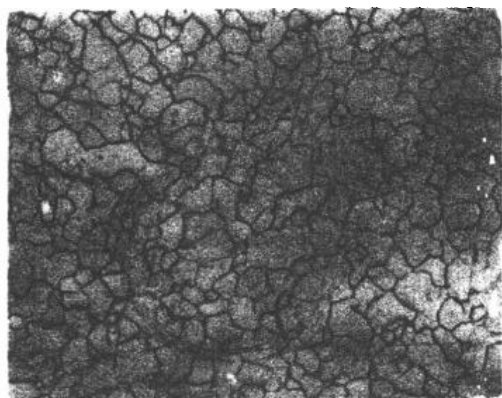


图 7.52 工业纯铁的显微组织 300×

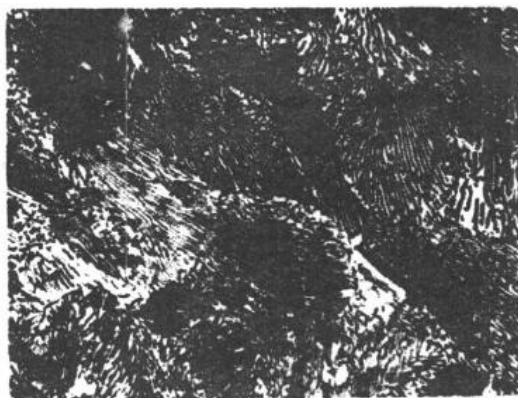


图 7.53 光学显微镜下观察的
珠光体组织 600×

室温下珠光体中铁素体与渗碳体的相对量可用杠杆法则求得:

$$\alpha\% = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0008} \times 100\% = 88\%,$$

$$Fe_3C\% = 100\% - 88\% = 12\%,$$

上式中的 $w(C) = 0.0008\%$ 为铁素体在室温时的碳溶解度极限。图 7.53 所示的珠光体中, 白色片状是铁素体, 黑色薄片是渗碳体, 这种黑白衬度是由于金相浸蚀剂对铁素体, 渗碳体, 以及两者相界面浸蚀的速度不同所致, 渗碳体不易浸蚀而凸出, 其两侧的相界面在光学显微镜下无法分辨而合为一条黑线, Fe_3C 因细薄而被黑线所掩盖。用比光学显微镜分辨率高得多的透射电镜观察珠光体组织, 组成相 α 和 Fe_3C 并没有黑白之分, 渗碳体的形态和层片宽度更清晰, 如图 7.54 所示。

在共析转变开始, 珠光体的组成相中任意一相, 铁素体或渗碳体优先在奥氏体晶界上形核

并以薄片形态长大,通常情况下,渗碳体作为领先相在奥氏体晶界上形核并长大,导致其周围奥氏体中贫碳,这有利于铁素体晶核在渗碳体两侧形成,这样就形成了由铁素体和渗碳体组成的珠光体晶核。由于铁素体对碳的溶解度有限,它的形成使原溶在奥氏体中的碳绝大部分排挤到附近未转变的奥氏体中和晶界上,当这些地方的碳的质量分数到达一定程度(6.69%)时,又出现第二层渗碳体,这样的过程继续地交替进行,便形成珠光体领域,或称珠光体群。在生长着的珠光体领域和未转变的奥氏体之间的界面上,也可以与原珠光体领域不同位向形核生长出珠光体领域,或者在晶界上长出新的珠光体领域,直至各个珠光体领域彼此相碰,奥氏体完全消失为止。同一珠光体领域中的层片方向一致,铁素体和渗碳体具有一定的晶体学位向关系:

$$(A) \begin{bmatrix} (001)_{Fe_3C} \parallel (2\bar{1}\bar{1})_{\alpha} \\ [100]_{Fe_3C} \parallel [01\bar{1}]_{\alpha} \\ [010]_{Fe_3C} \parallel [111]_{\alpha} \end{bmatrix} \quad (B) \begin{bmatrix} (001)_{Fe_3C} \parallel (5\bar{2}\bar{1})_{\alpha} \\ [100]_{Fe_3C} \text{与} [13\bar{1}]_{\alpha} \text{差} 2.6^{\circ} \\ [010]_{Fe_3C} \text{与} [113]_{\alpha} \text{差} 2.6^{\circ} \end{bmatrix}$$

另外,珠光体的层片间距随冷却速度增大而减小,珠光体层片越细,其强度越高,韧性和塑性也好。

如果层片状珠光体经适当退火处理,共析渗碳体可呈球状分布在铁素体的基体上,称为球状(或粒状)珠光体,如图 7.55 所示。球状珠光体的强度比层片状珠光体低,但塑性、韧性比其好。

(3) $w(C)=0.40\%$ 的合金(亚共析钢)。此合金在图 7.51③的位置上。合金在1~2点间按匀晶转变结晶出 δ 固溶体。冷至 2 点(1495℃),发生包晶反应: $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$ 。由于合金的碳含量大于包晶点的成分(0.17%),所以包晶转变结束后,还有剩余液相。从 2~3 点间,液相继续凝固成奥氏体,温度降至 3 点,合金全部由 $w(C)$ 为 0.40% 的奥氏体组成,继续冷却,单相奥氏体不变,直至冷至 4 点时,开始析出铁素体。随着温度下降,铁素体不断增多,其含碳量沿 GP 线变化,而剩余奥氏体的碳含量则沿 GS 线变化。当温度达到 5 点(727℃)时,

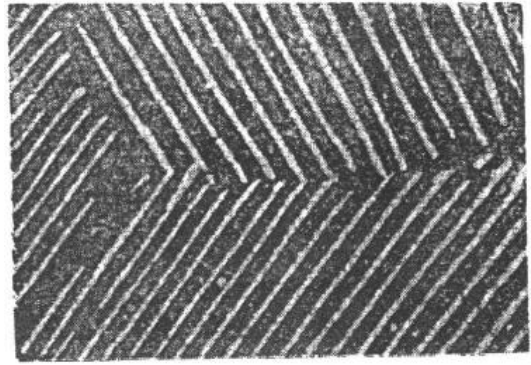


图 7.54 在透射电流下观察的珠光体组织(塑料一级复型) 8000×

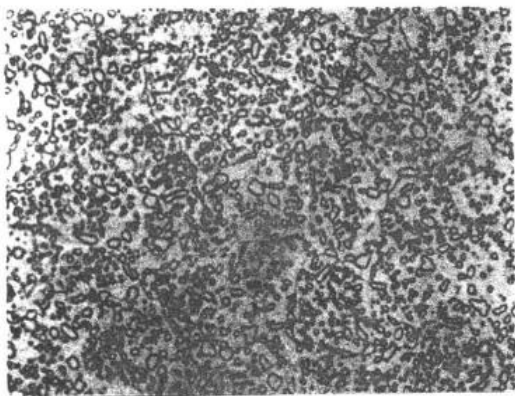


图 7.55 球状珠光体 400×

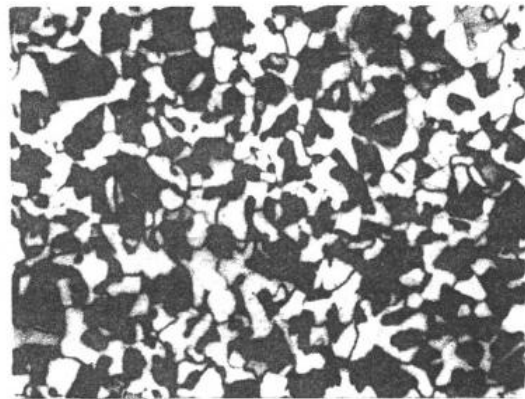


图 7.56 亚共析钢的室温组织 200×

剩余奥氏体的 $w(\text{C})$ 达到 0.77%, 发生共析转变形成珠光体。在 5 点以下, 先共析铁素体中将析出三次渗碳体, 但其数量很少, 一般可忽略。该合金的室温组织由先共析铁素体和珠光体组成, 如图 7.56 所示。

(4) $w(\text{C}) = 1.2\%$ 的合金(过共析钢)。此合金在相图中的位置是图 7.51④。合金在 1~2 点按匀晶过程结晶出单相奥氏体。冷至 3 点开始从奥氏体中析出二次渗碳体, 直至 4 点为止。奥氏体的成分沿 ES 线变化; 因 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 沿奥氏体晶界析出, 故呈网状分布。当冷至 4 点温度(727℃)时, 奥氏体的 $w(\text{C})$ 降为 0.77%, 因而发生恒温下的共析转变, 最后得到的组织为网状的二次渗碳体和珠光体, 如图 7.57 所示。

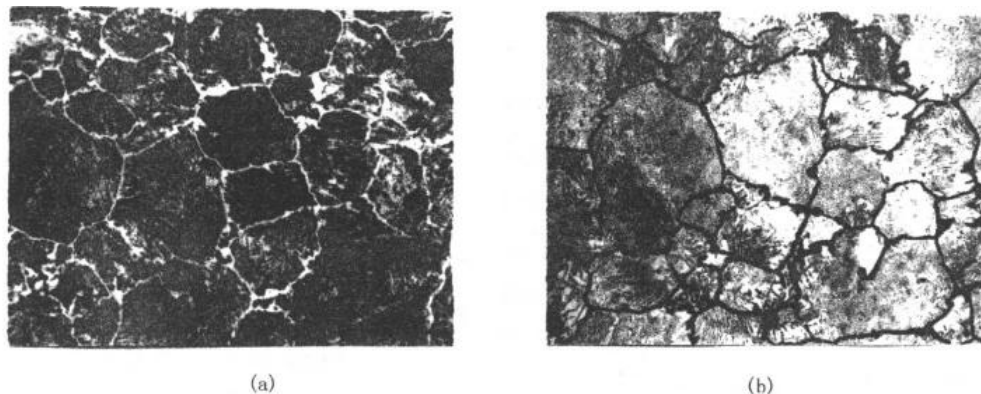


图 7.57 含碳 1.2% 的过共析钢缓冷后的组织 500×

(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) $w(\text{C}) = 4.3\%$ 的合金(共晶白口铸铁)。此合金在相图中的位置见图 7.51⑤。合金熔液冷至 1 点(1148℃)时, 发生共晶转变: $L_{4.30} \rightarrow \gamma_{2.11} + \text{Fe}_3\text{C}$, 此共晶体称为莱氏体(L_d)。继续冷却至 1~2 点间, 共晶体中的奥氏体不断析出二次渗碳体, 它通常依附在共晶渗碳体上而不能分辨, 二次渗碳体的相对量由杠杆法则计算可达 22.6%。当温度降至 2 点(727℃)时, 共晶奥氏体的碳含量降至共析点成分 0.77%, 此时在恒温下发生共析转变, 形成珠光体。忽略 2 点以下冷却时析出的 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$, 最后得到的组织是室温莱氏体, 称为变态莱氏体用 L'_d 表示, 它保持原莱氏体的形态, 只是共晶奥氏体已转变为珠光体, 如图 7.58 所示。



图 7.58 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) 250×

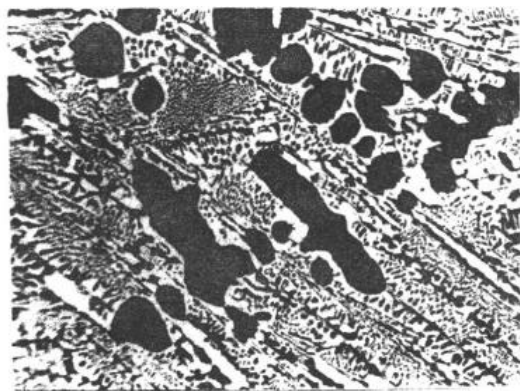


图 7.59 亚共晶白口铸铁在室温下的组织
(黑色的树枝状组成体是珠光体, 其余为莱氏体) 80×

(6) $w(C)=3.0\%$ 的合金(亚共晶白口铸铁)。此合金在相图中的位置见图 7.51⑥。合金熔液在 1~2 点结晶出奥氏体,此时液相成分按 BC 线变化,而奥氏体成分沿 JE 线变化。当温度到达 2 点(1148°C)时,初生奥氏体 $w(C)$ 为 2.11% ,液相 $w(C)$ 为 4.3% ,此时发生共晶转变,生成莱氏体。在 2 点以下,初生相奥氏体(或称先共晶奥氏体)和共晶奥氏体中都会析出二次渗碳体,奥氏体成分随之沿 ES 线变化。当温度冷至 3 点(727°C)时,所有奥氏体都发生共析转变成为珠光体。图 7.59 是该合金的室温组织。图中树枝状的大块黑色组成体是由先共晶奥氏体转变成的珠光体,其余部分为变态莱氏体。由先共晶奥氏体中析出的二次渗碳体依附在共晶渗碳体上而难以分辨。



图 7.60 过共晶白口铸铁冷却到室温后的组织
(白色条片是一次渗碳体,
其余为莱氏体) $250\times$

(7) $w(C)=5.0\%$ 的合金(过共晶白口铸铁)。此合金在相图中的位置见图 7.51⑦。合金熔液冷至 1~2 点之间结晶出渗碳体,先共晶相为一次渗碳体,它不是以树枝状方式生长,而是以条状形态生长,其余的转变同共晶白口铸铁的转变过程相同。过共晶白口铸铁的室温组织为一次渗碳体和变态莱氏体,如图 7.60 所示。

根据以上对各种铁碳合金转变过程的分析,可将铁碳合金相图中的相区按组织加以标注,如图 7.61 所示。

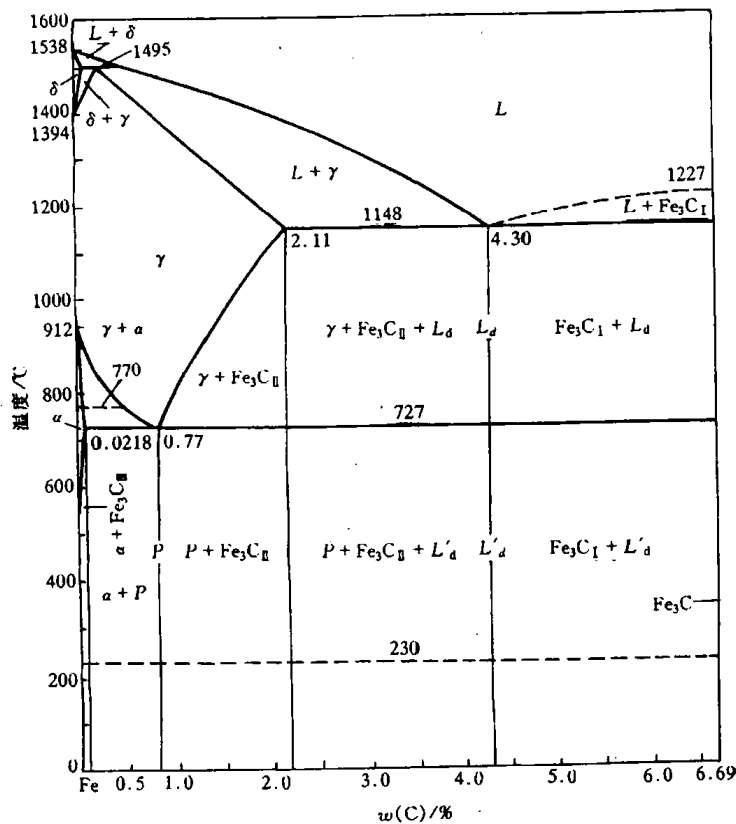
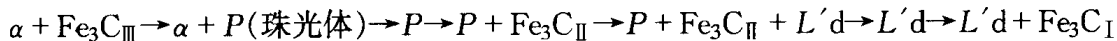


图 7.61 按组织分区的铁碳合金相图

c. 碳量对铁碳合金的组织 and 性能的影响 随着含碳量的增加,铁碳合金的组织发生以下的变化:



碳含量对钢的力学性能的影响,主要是通过改变显微组织及其组织中各组成相的相对量来实现的。铁碳合金的室温平衡组织均由铁素体和渗碳体两相组成。由于铁素体是软韧相,而渗碳体是硬脆相。珠光体由铁素体和渗碳体组成。珠光体的强度比铁素体高,比渗碳体低,而珠光体的塑性和韧性比铁素体低,而比渗碳体高,而且珠光体的强度随珠光体的层片间距减小而提高。

在钢中渗碳体是一个强化相。如果合金的基体是铁素体,则随碳含量的增加,渗碳体越多,合金的强度越高。但若渗碳体这种脆性相分布在晶界上,特别是形成连续的网状分布时,则合金的塑性和韧性显著下降。例如,当 $w(\text{C}) > 1\%$ 以后,因二次渗碳体的数量增多而呈连续的网状分布,则使钢具有很大的脆性,塑性很低,抗拉强度也随之降低。反之,当渗碳体成为基体时,如白口铁中,则合金硬而脆。

7.4 二元合金的凝固理论

液态合金的凝固过程除了遵循金属结晶的一般规律外,由于二元合金中第二组元的加入,溶质原子要在液、固两相中发生重新分布,这对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生重要影响,而且会引起宏观偏析和微观偏析。本节主要讨论二元合金在匀晶转变和共晶转变中的凝固理论,在这基础上,简述合金铸锭(件)的组织与缺陷。

7.4.1 固溶体的凝固理论

1. 正常凝固

合金凝固时,要发生溶质的重新分布,重新分布的程度可用平衡分配系数 k_0 表示。 k_0 定义为平衡凝固时固相的质量分数 w_S 和液相质量分数 w_L 之比,即

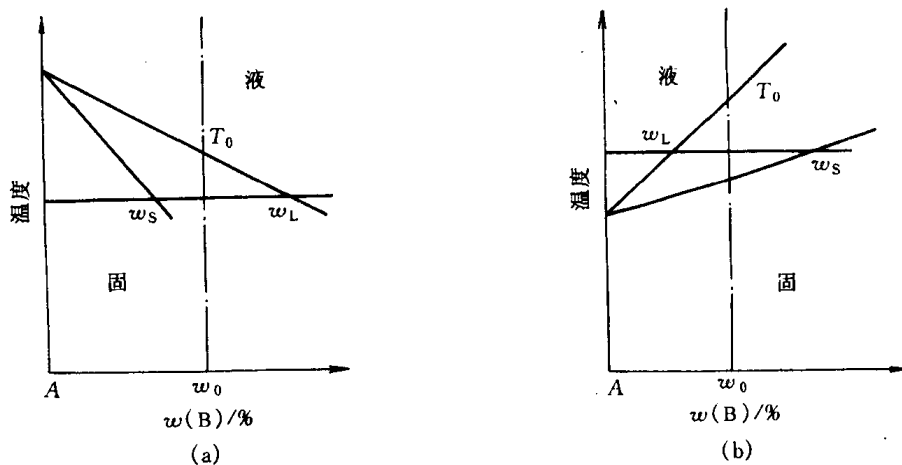


图 7.62 两种 k_0 情况

(a) $k_0 < 1$ (b) $k_0 > 1$

$$k_0 = \frac{w_S}{w_L} \quad (7.8)$$

图 7.62 是合金匀晶转变时的两种情况。图 7.62(a) 是 $k_0 < 1$ 的情况, 也就是随溶质增加, 合金凝固的开始温度和终结温度降低; 反之, 随溶质的增加, 合金凝固的开始温度和终结温度升高, 此时 $k_0 > 1$ 。 k_0 越接近 1, 表示该合金凝固时重新分布的溶质成分与原合金成分越接近, 即重新分布的程度越小。当固、液相线假定为直线时, 由几何方法不难证明 k_0 为常数。

将成分为 w_0 的单相固溶体合金的熔液置于圆棒形锭子内由左向右进行定向凝固, 如图 7.63(a) 所示, 在平衡凝固条件下, 则在任何时间已凝固的固相成分是均匀的, 其对应应该温度下的固相线成分。凝固终结时的固相成分就变成 w_0 的原合金成分, 如图 7.63(b) 所示。

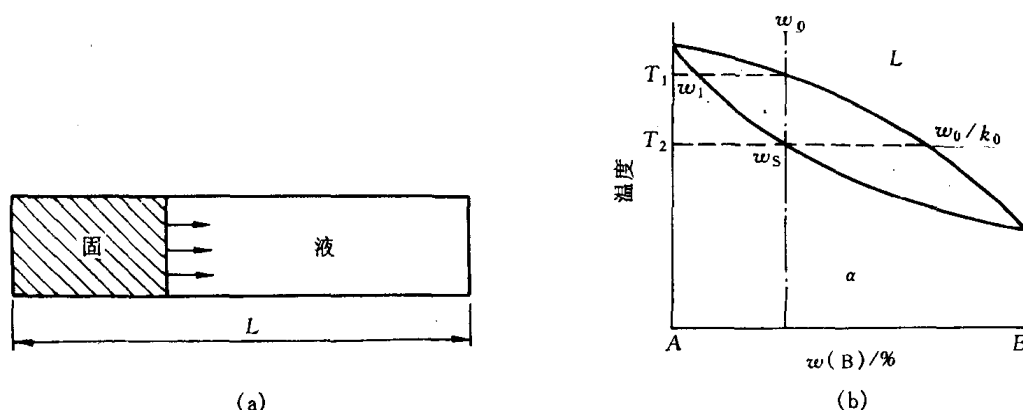


图 7.63 长度为 L 的圆棒形锭子(a)
和平衡冷却示意图(b)

但在非平衡凝固时, 已凝固的固相成分随着凝固的先后而变化, 即随凝固距离 x 而变化。现以五个假设条件来推导固溶体非平衡凝固时质量浓度 ρ_S 随凝固距离变化的解析式:

- ① 液相成分任何时都是均匀的;
- ② 液-固界面是平直的;
- ③ 液-固界面处维持着这种局部的平衡, 即在界面处满足 k_0 为常数;
- ④ 忽略固相内的扩散;
- ⑤ 固相和液相密度相同。

设圆棒的截面积为 A , 长度为 L 。若取体积元 $A dx$ 发生凝固, 如图 7.64(a) 中所示的阴影区, 体积元的质量为 dM , 其凝固前后的质量变化(见图 7.64(b), (c)):

$$dM(\text{凝固前}) = \rho_L \cdot A \cdot dx,$$

$$dM(\text{凝固后}) = \rho_S \cdot A \cdot dx + d\rho_L \cdot A \cdot (L - x - dx),$$

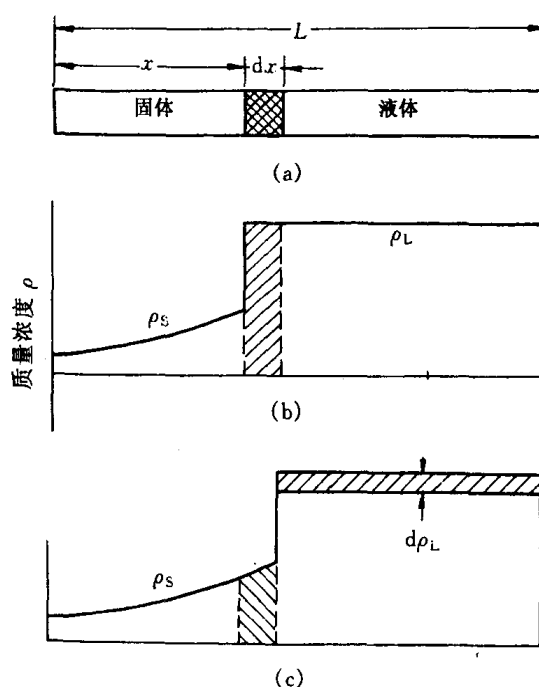


图 7.64 体积元 dx 的凝固(a), 凝固前的溶质分布(b)及凝固后的溶质分布(c)

式中, ρ_L, ρ_S 分别为液相和固相的质量浓度。由质量守恒可得

$$\rho_L \cdot A \cdot dx = \rho_S \cdot A \cdot dx + d\rho_L \cdot A \cdot (L - x - dx)。$$

忽略高阶小量 $d\rho_L dx$, 整理后得:

$$d\rho_L = \frac{(\rho_L - \rho_S)dx}{L - x}。$$

两边同除以固相(或液相)的体积质量 ρ , 因假设固相和液相密度相同, 故 $\frac{\rho_S}{\rho_L} = \frac{w_S}{w_L} = k_0$, 并积分有:

$$\int_{\rho_0}^{\rho_L} \frac{d\rho_L}{\rho_L} = \int_0^x \frac{1 - k_0}{L - x} dx。$$

因为最初结晶的液相质量浓度为 ρ_0 (即原合金的质量浓度), 故上式积分下限值为 ρ_0 , 积分得

$$\rho_L = \rho_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}。 \quad (7.9)$$

上式表示了液相浓度随凝固距离的变化规律。由于 $\rho_L = \frac{\rho_S}{k_0}$, 所以

$$\rho_S = \rho_0 k_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}。 \quad (7.10)$$

(7.10)式称为正常凝固方程, 它表示了固相质量浓度随凝固距离的变化规律。

固溶体经正常凝固后整个锭子的质量浓度分布如图 7.65 所示 ($k_0 < 1$), 这符合一般铸锭中浓度的分布, 因此称为正常凝固。这种溶质浓度由锭表面向中心逐渐增加的不均匀分布称为正偏析, 它是宏观偏析的一种, 这种偏析通过扩散退火也难以消除。

2. 区域熔炼

前述的正常凝固是把质量浓度为 ρ_0 的固溶体合金整体熔化后进行定向凝固, 如果该合金通过由左向右的局部熔化, 那么经过这种区域熔炼的固溶体合金, 其溶质浓度随距离的变化又是如何? 下面将推导经一次区域熔炼后, 溶质质量浓度随凝固距离变化的数学表达式。区域熔炼推导的假设条件与正常凝固方程一样。同样设原材料质量浓度为 ρ_0 , 均匀分布于整个圆棒中。令横截面积 $A = 1$, 所以单位截面积的体积元的体积为 dx , 凝固体积的质量浓度

$\rho_S = k_0 \rho_L$, 式中 ρ_L 为液体的质量浓度, 其所含的溶质质量为 $\rho_S dx$ 或 $k_0 \rho_L dx$, 而

$$\rho_L = \frac{\text{液体中的溶质质量}}{\text{液体体积}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{l}。$$

当熔区前进 dx 后, 液体(熔区)中溶质质量的增量 dm 为(见图 7.66)

$$\begin{aligned} dm &= m(x + dx) - m(x) \\ &= (\rho_x l - \rho_S dx + \rho_0 dx) - \rho_x l \end{aligned}$$

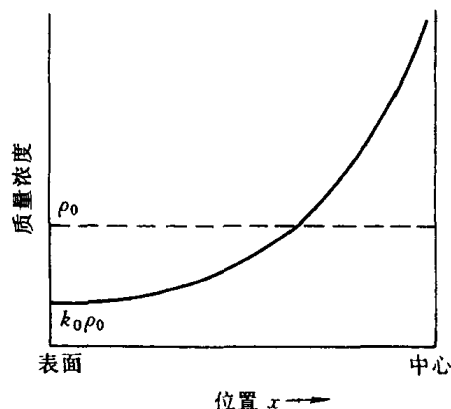


图 7.65 正常凝固后溶质浓度在铸锭内的分布

$$= \rho_0 dx - \rho_s dx = \left(\rho_0 - \frac{k_0 m}{l} \right) dx。$$

移项后积分,

$$\int \frac{dm}{\rho_0 - \frac{k_0 m}{l}} = \int dx ,$$

$$\left(-\frac{l}{k_0} \right) \ln \left(\rho_0 - \frac{k_0 m}{l} \right) = x + A ,$$

上式中 A 为待定常数。在 $x=0$ 处, 熔区中溶质质量 $m = \rho_0 l$, 所以

$$A = -\frac{l}{k_0} \ln \rho_0 (1 - k_0)。$$

把 A 代入原式中, 整理可得

$$\rho_s = \rho_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 x}{l}} \right]。 \quad (7.11)$$

上式为区域熔炼方程, 表示了经一次区域熔炼后随凝固距离变化的固溶体质量浓度。该式不能用于大于一次 ($n > 1$) 的区域熔炼后的溶质分布, 因为经一次区域熔炼后, 圆棒的成分不再是均匀的。该式也不能用于最后一个熔区的原因是最后熔区再前进 dx , 熔料的长度小于熔区长度 l , 则不能获得 dm 的表达式。

多次区域熔炼 ($n > 1$) 的定量方程已由不同作者导出, 图 7.67 是多次区域熔炼后溶质分布的示意图。由图可知, 当 $k_0 < 1$ 时, 凝固前端部分的溶质浓度不断降低, 后端部分不断地富集, 这使固溶体经区域熔炼后的前端部分因溶质减少而得到提纯, 因此区域熔炼又称区域提纯。图 7.68 表示劳特 (Lord) 推导的结果, 由图可知, 当 $k_0 = 0.1$ 时, 经 8 次提纯后, 在 8 个熔区长度内的溶质比提纯前约降低了 $10^4 \sim 10^6$ 。目前很多纯材料由区域提纯来获得, 如将锗经区域提纯, 可得到一千万个锗原子中只含小于 1 个杂质原子, 作为半导体整流器的元件。由此可见, 区域提纯是应用固溶体凝固理论的一个突出成就。区域提纯装置示意图如图 7.69 所示, 区域融化通过固定的感应加热器来加热移动的圆棒来实现。多次区域提纯方法很简单, 只要在图 7.69 示意的装置中, 相隔一定距离平行地安上多个感应加热器, 将需提

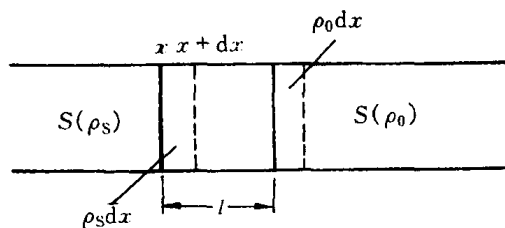


图 7.66 前进 dx 后熔区中溶质的变化

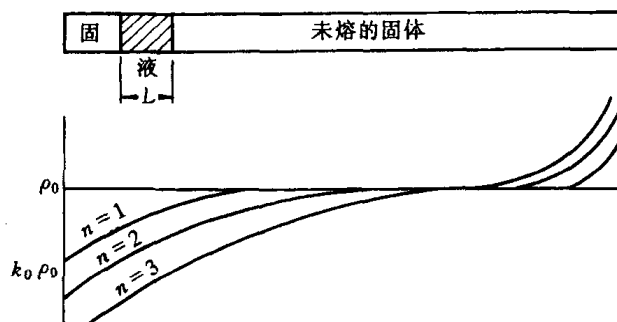


图 7.67 多次通过 ($n > 1$) 提纯示意图

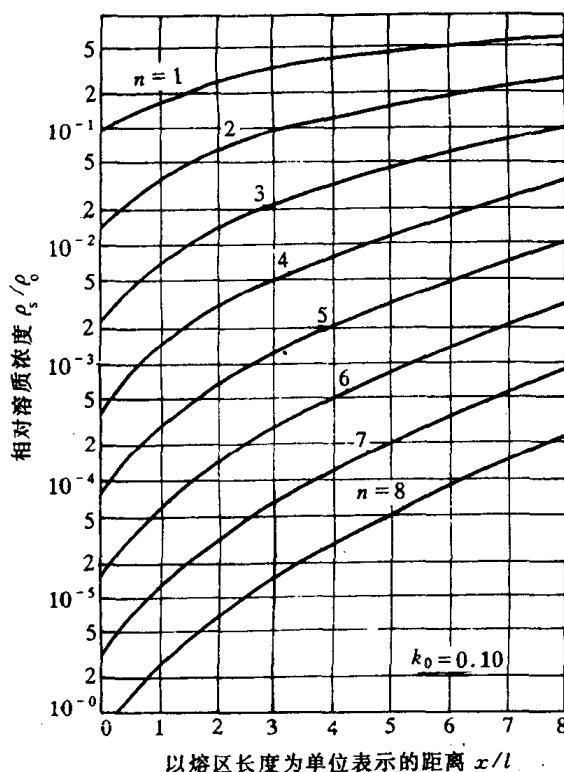


图 7.68 多次通过对 $k = 0.1$ 用 Lord 法计算的结果

区域提纯装置示意图如图 7.69 所示, 区域融化通过固定的感应加热器来加热移动的圆棒来实现。多次区域提纯方法很简单, 只要在图 7.69 示意的装置中, 相隔一定距离平行地安上多个感应加热器, 将需提

纯的圆棒定向地慢慢水平移动即可。

从原理上说,正常凝固也能起到提纯的作用,由于正常凝固是把整个合金熔化,就会破坏前次提纯的效果,因此用正常凝固方法提纯固溶体远不如用区域熔炼方法。

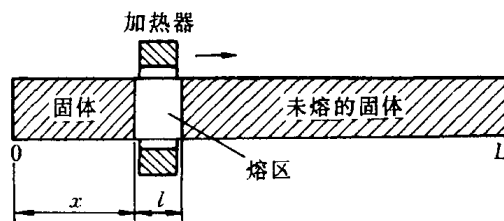


图 7.69 区域提纯示意图

3. 表征液体混合程度的有效分配系数 k_e

在推导正常凝固方程和区域提纯方程时,都采用了液体浓度是均匀的这一假设。通常是合理的,因为液体可通过扩散和对流两种途径,尤其是对流更易使溶质在液体中获得均匀分布,然而实际中这个假设是个非常严峻的约束。

合金凝固时,液态合金因具有低粘度和高密度而存在自然对流,其倾向使液体浓度均匀化;然而正是液体流动时的一个基本特性却部分地妨碍对流的作用。正如我们所知,当液体以低速流过一根水管时,液体中的每一点都平行于管壁流动,这称为层流。流速在管中心最大,并按抛物线规律向管壁降低,直至管壁处的液体流速为零为止。因此在管壁处总是存在着一个很薄的层流液体的边界层。这样的边界层在固-液界面处的液体中也同样存在,它阻碍液体浓度的均匀化。凝固时固-液界面上的溶质将从固体中连续不断地排入液体。为了得到均匀的液体浓度,这些溶质必须快速地在整个液体中传输。在界面处的边界层中,由于层流平行于界面,故在界面的法线方向上不可能出现对流传输,溶质只能通过缓慢的扩散方式穿过边界层后才能传输到对流液体中去。结果在边界层区域中获得了溶质的聚集,如图 7.70(a)中虚线所示,在边界层以外,由于通过对流可使液体浓度快速均匀化,其浓度为 $(\rho_L)_B$ 。由于在界面上达到局部平衡,故 $(\rho_S)_i = k_0(\rho_L)_i$ (式中采用质量浓度,并假设固相和液相的密度相同)。由此可见,溶质的聚集使 $(\rho_L)_i$ 迅速上升,必使 $(\rho_S)_i$ 迅速上升,因此固体浓度的上升要比不存在溶质聚集时为快(见图 7.70(a))。随着溶质的不断聚集,边界层的浓度梯度也随之增大,于是通过扩散方式穿越边界层的传输速度增大,直至由界面处固体中排入边界层中的溶质量与从边界层扩散到对流液体中的溶质量相等时,聚集停止上升,于是 $(\rho_L)_i / (\rho_L)_B$ 为常数。发生聚集的区域称为初始瞬态,或初始过渡区,如图 7.70(b)所示。

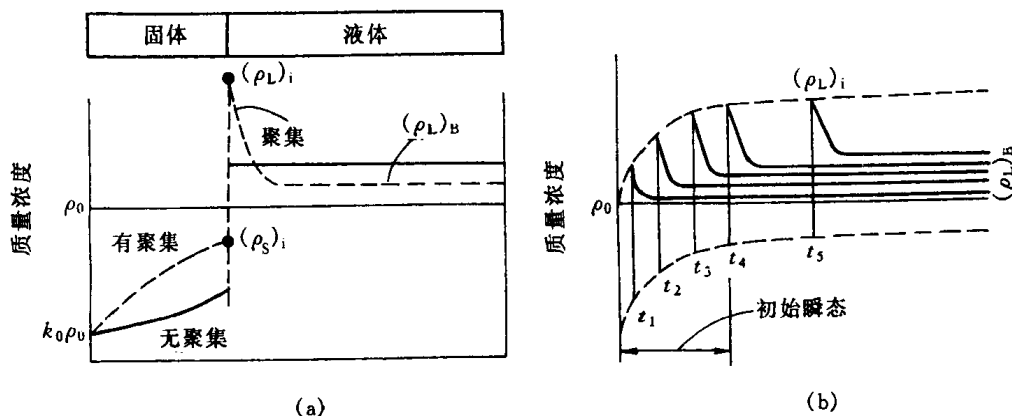


图 7.70 液体中溶质的聚集对凝固圆棒的成分的影响(a) 及在初始瞬态内溶质聚集的建立(b)

为了表征液体中的混合程度,需定义有效分配系数 k_e :

$$k_e = \frac{(\rho_S)_i}{(\rho_L)_B} \quad (7.12)$$

在初始过渡区建立后,有效分配系数为常数。由于 k_e 十分重要,现推导它和可测定参数之间的关系。

取固-液界面为参考点。液体流向界面上的观察者,因而在液体中的任意点上,由液体流动造成的溶质通量为 $-R\rho_L$,其中 ρ_L 为局部的液体质量浓度,而 R 为液体流向观察者的速度(若以液体任意一点为参考点,则 R 表示了界面速度),负号表示流动的方向与扩散方(z)相反。扩散和对流的方向如图 7.71 所示,与之相反方向的扩散和对流不存在。由扩散和对流造成的总通量为

$$J = -R\rho_L - D \frac{d\rho_L}{dz}。$$

对上式的 z 偏导数,并由推导菲克第二定律时的前续方程:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z}, \text{ 可得}$$

$$D \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial z^2} + R \frac{\partial \rho_L}{\partial z} = \frac{\partial \rho_L}{\partial t}。$$

初始过渡区建立后,边界层中的溶质量将相对地保持不变,可假设 $\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = 0$,这一假设由实验证实不会引起很大偏差。因此,描述边界层中的溶质浓度 ρ_L 的二阶偏微分方程变为二阶常微分方程,因而 $\rho_L(z, t)$ 变为 $\rho_L(z)$,并有

$$\frac{d^2 \rho_L}{dz^2} + \frac{R}{D} \frac{d\rho_L}{dz} = 0。 \quad (7.13)$$

其通解为

$$\rho_L = P_1 + P_2 e^{-Rz/D}, \quad (7.14)$$

式中,待定系数 P_1 和 P_2 可由边界条件求出。

在 dt 时间内,液-固界面流动了 dz (或 Rdt) 距离,此时,界面一侧固体中溶质总量为 $(\rho_S)_i ARdt$,式中 A 为试棒横截面面积;而界面前沿液体(边界层)中溶质总量为 $(\rho_L)_i ARdt$,两者之差,即多余的溶质量通过扩散排入到边界层外的液体中去,其总量为 $-AD \frac{d\rho_L}{dz} dt$,这里忽略进入固体中的扩散,则得

$$(\rho_L)_i ARdt - (\rho_S)_i ARdt = -AD \frac{d\rho_L}{dz} dt, \quad (7.15)$$

整理后,得

$$\frac{d\rho_L}{dz} = \frac{R}{D} [(\rho_S)_i - (\rho_L)_i] = \frac{R}{D} (k_0 - 1)(\rho_L)_i。 \quad (7.16)$$

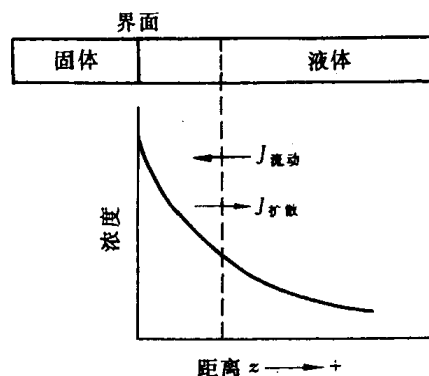


图 7.71 边界层两侧的扩散和对流方向

图 7.72 示意画出在初始过渡层建立后,液、固的体内及界面处的溶质分布情况,由图可知,当 $z=0$ 时, $\rho_L = (\rho_L)_i$, 由(7.14)式可得

$$(\rho_L)_i = P_1 + P_2. \quad (7.17)$$

对(7.14)式求导,并由 $z=0$ 时可得

$$\frac{d\rho_L}{dz} = -n_2 \frac{R}{D}. \quad (7.18)$$

将(7.18)和(7.17)式代入(7.16)式,整理可得

$$P_1 = \frac{k_0}{1-k_0} P_2. \quad (7.19)$$

当 $z=\delta$ (边界层厚度,见图 7.72)时, $\rho_L = (\rho_L)_B$, 将其和(7.19)式代入(7.14)通解式:

$$\begin{aligned} (\rho_L)_B &= P_1 + P_2 e^{-R\delta/D} \\ &= P_2 \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \end{aligned} \quad (7.20)$$

所以

$$P_2 = (\rho_L)_B \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. . \quad (7.21)$$

将其代入(7.19)式,则得

$$P_1 = (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. . \quad (7.22)$$

将待定系数 P_1 和 P_2 代入通解式(7.14),整理可得

$$\rho_L = (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-Rz/D} \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. . \quad (7.23)$$

当 $z=0$ 时, $\rho_L = (\rho_L)_i$, 上式变为

$$\begin{aligned} (\rho_L)_i &= (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} + 1 \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. \\ &= (\rho_L)_B / [k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}]. \end{aligned} \quad (7.24)$$

由于固-液界面建立起局部的平衡,所以 $\frac{(\rho_S)_i}{(\rho_L)_i} = k_0$, 而由有效分配系数的定义 $k_e = (\rho_S)_i / (\rho_L)_B$, 将它们代入(7.24)式,最终得到有效分配系数 k_e 的数学表达式

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}}. \quad (7.25)$$

这是由伯顿(Burton)、普里姆(Prim)和斯利克特(Slichter)导出的著名方程。它说明了有效分配系数 k_e 是平衡分配系数 k_0 和无量纲 $R\delta/D$ 参数的函数。当 k_0 取某定值时,方程(7.25)式的曲线由图 7.73 所示。当 $R\delta/D$ 增大时, k_e 由最小值 k_0 增大至 1。下面分别讨论液体混合的三种情况:

(1) 当凝固速度极快时, $R \rightarrow \infty$, 即 $e^{-R\delta/D} \rightarrow 0$, 则 $k_e = 1$, 由此表明 $(\rho_S)_i = (\rho_L)_B = \rho_0$, 如图

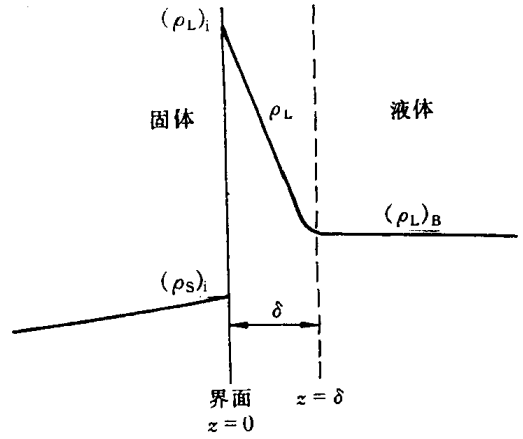


图 7.72 初始过渡层建立后,液体和固体内及其界面处的溶质分布

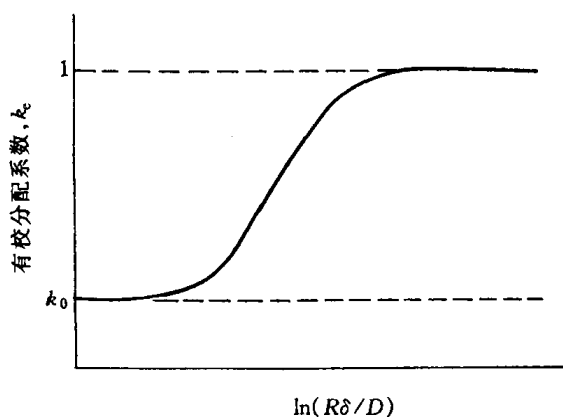


图 7.73 有效分配系数随 $\ln(R\delta/D)$ 的变化

7.74(a)所示。它表示了液体完全不混合状态,其原因是边界层外的液体对流被抑制,仅靠扩散无法使溶质得到混合(均匀分布)。此时边界层厚度为最大,通常约为 $0.01 \sim 0.02\text{m}$ 。

(2) 当凝固速度极其缓慢,即 $R \rightarrow 0$ 时,则 $e^{-R\delta/D} \rightarrow 1$, 即 $k_e = k_0$, $(\rho_L)_i = (\rho_L)_B$ (见图 7.74(b)), 属于完全混合状态,液体中的充分对流使边界层不存在,从而导致溶质完全混合。

(3) 当凝固速度处于上述两者之间,即 $k_0 < k_e < 1$ 时,在初始过渡区形成后, k_e 为常数,属于不充分混合状态 (见图 7.74(c)), 它表示边界层外的液体在凝固中有时间进行部分的对流(不充分对流)使溶质得到一定程度的混合,此时的边界层厚度较完全不混合状态薄,通常 δ 为 0.001m 左右。

考虑到液体的混合情况,因此前述的正常凝固方程和区域熔炼方程中的 k_0

将由 k_e 取代。不过要强调的是,这些方程仍然限于平直界面的假设。图 7.75 显示出 $k_e = k_0$ 和 $k_e = 2k_0$ 时正常凝固方程所得到的溶质分布曲线。由此可见,当希望获得最大程度的提纯时,则应当使 k_e 尽可能接近 k_0 , 也就是应当要求 $R\delta/D$ 尽可能地小。因此,要求一个小的界面运动速度 R 和高程度的混合以尽量减小界面层的厚度 δ 。如果希望得到成分均匀分布的试棒,则要求 $k_e = 1$, 也就是要求高的界面速度和无混合以获得最大的 δ 。这样,在初始过渡区建立后,即可获得成分的均匀分布(圆棒两端对应初始过渡区宽度的溶质浓度除外)。

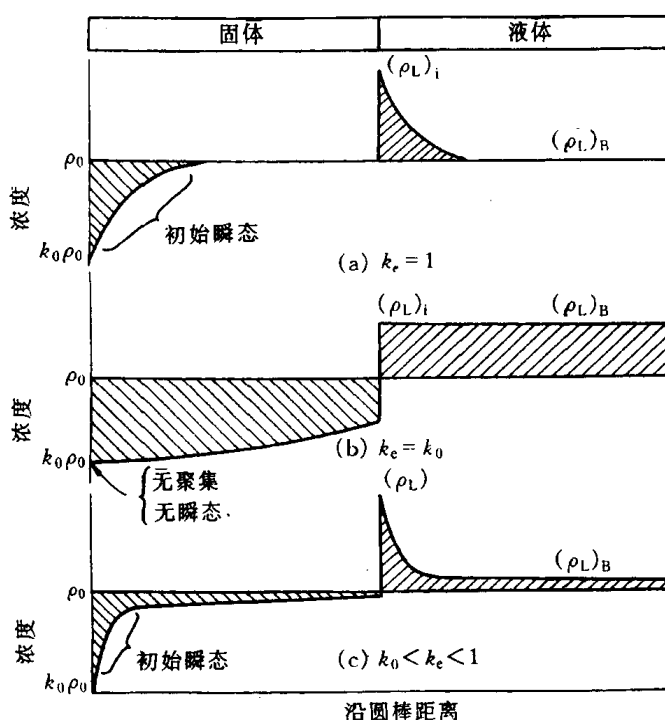


图 7.74 有效分配系数 k_e 值不同时, 溶质的分布情况

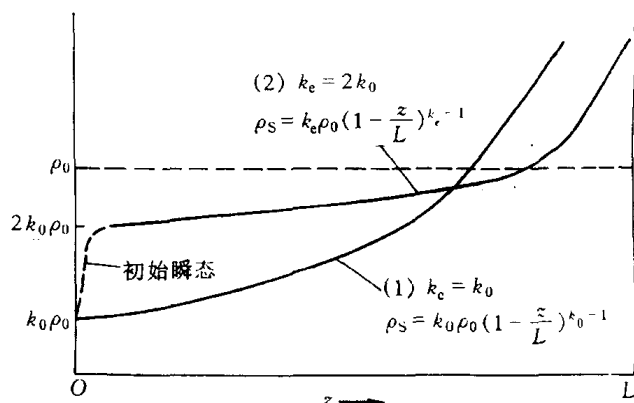


图 7.75 $k_e = k_0$ 和 $k_e = 2k_0$ 时的溶质分布曲线

4. 合金凝固中的成分过冷

a. 成分过冷的概念 纯金属在凝固时,其理论凝固温度(T_m)不变,当液态金属中的实际温度低于 T_m 时,就引起过冷,这种过冷称为热过冷。在合金的凝固过程中,由于液相中溶质分布发生变化而改变了凝固温度,这可由相图中的液相线来确定,因此,将界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷,称为成分过冷。成分过冷能否产生及程度取决于液-固界面前沿液体中的溶质浓度分布和实际温度分布这两个因素。

图 7.76 示意出 $k_0 < 1$ 时合金产生成分过冷的情况。图 7.76(a)为 $k_0 < 1$ 二元相图一角及

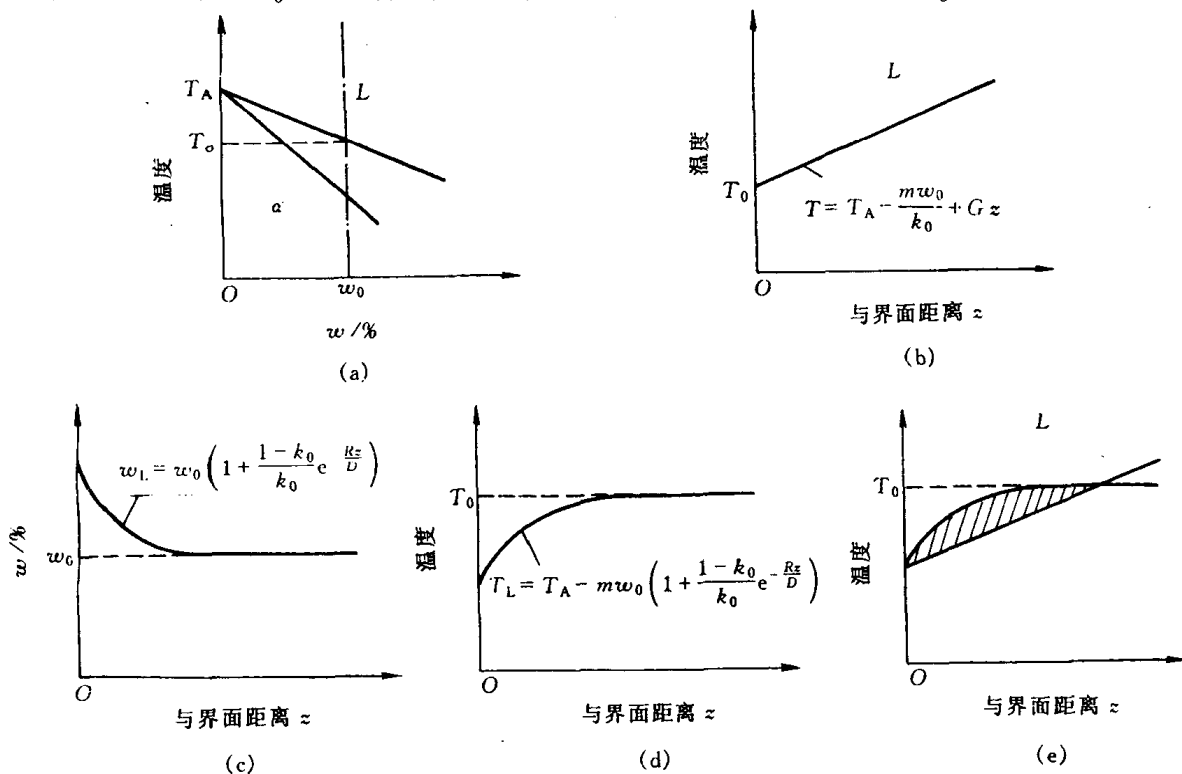


图 7.76 $k_0 < 1$ 合金的成分过冷示意图

所选的合金成分为 w_0 。图 7.76(b) 为液 - 固界面 ($z=0$) 前沿液体的实际温度分布。图 7.76(c) 为液体中完全不混合 ($k_e=1$) 时液 - 固界面前沿溶质浓度的分布情况, 其数学表达式可将边界条件: $z=0, \rho_L = \frac{\rho_0}{k_0}$; $z=\infty, \rho_L = \rho_0$, 代入(7.14)式获得通解方程中待定系数 P_1 和 P_2 , 由此得到

$$\rho_L = \rho_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)。$$

两边同除以合金体积质量 ρ , 可得

$$w_L = w_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)。$$
 (7.26)

曲线上每一点溶质的质量分数 w_L 可直接在相图上找到所对应的凝固温度 T_L , 这种凝固温度变化曲线如图 7.76(d) 所示。然后, 把图 7.76(b) 的实际温度分布线叠加到图 7.76(d) 上, 就得到图 7.76(e) 中影线所示的成分过冷区。

b. 产生成分过冷的临界条件 假设 k_0 为常数, 则液相线为直线, 其斜率用 m 表示。由图 7.76(a) 可得:

$$T_L = T_A - mw_L, \quad (7.27)$$

式中 T_L 是成分为 w_L 的开始凝固温度, T_A 是纯 A 组元的熔点。把(7.26)式代入(7.27)式, 则得

$$T_L = T_A - mw_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)。$$
 (7.28)

这就是图 7.76(d) 中曲线的数学表达式。

现在确定图 7.76(b) 中实际温度的数学表达式。设界面温度为 T_i , 液体中自液 - 固界面开始的温度梯度为 G , 则在距离界面为 z 处的液体实际温度 T 则为

$$T = T_i + Gz。 \quad (7.29)$$

在初始过渡区建立后的稳态凝固条件下, 界面温度 T_i 就是 $z=0$ 时的 T_L 温度; 在液体完全不混合的情况下, 液 - 固界面处固相的质量分数为 w_0 , 液相的质量分数为 $\frac{w_0}{k_0}$, 所以界面温度 T_i 就是液相浓度为 $\frac{w_0}{k_0}$ 时所对应的温度, 于是

$$T_i = (T_L)_{z=0} = T_A - \frac{mw_0}{k_0}, \quad (7.30)$$

因此

$$T = T_A - \frac{mw_0}{k_0} + Gz。 \quad (7.31)$$

显然, 只有在 $T < T_L$, 即实际温度低于液体的平衡凝固温度时, 才会产生成分过冷。

成分过冷产生的临界条件(见图 7.76(e))为

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = G。 \quad (7.32)$$

对(7.28)式求导, 可得 $z=0$ 处的表达式:

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = mw_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{R}{D}。 \quad (7.33)$$

由(7.32)和(7.33)式得成分产生的临界条件:

$$G = \frac{Rm\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (7.34)$$

这就是由蒂勒(Tiller)、杰克逊(Jackson)、拉特(Rutter)和恰尔玛斯(Chalmers)在 1953 年首先导出的著名方程。大量实验证实,它可以很好地预报凝固时平直界面的稳定性。显然,产生成分过冷的条件是 $G < \left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0}$, 于是有

$$\frac{G}{R} < \frac{m\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}, \quad (7.35)$$

反之,则不产生成分过冷。

(7.35)式的右边是反映合金性质的参数,而左边则是受外界条件控制的参数。从(7.35)式的右边参数看,随着溶质成分的增加,成分过冷倾向越大,所以溶质浓度越低,成分越接近纯金属的合金不易产生成分过冷;当合金成分一定时,凝固温度范围越宽,这对应的 k_0 越小 ($k_0 < 1$ 时),液相线斜率 m 越大,越易产生成分过冷。另外,扩散系数 D 越小,边界层中溶质越易聚集,这有利于成分过冷。而从外界条件看,实际温度梯度越小,对一定的合金和凝固速度,图 7.76(e)中的影线面积越大,成分过冷倾向增大。若凝固速度增大,则液体的混合程度减小,边界层的溶质聚集增大,这也有利于成分过冷。

上面推导是假定液体完全不混合的情况,即 $k_e = 1$,若是 $k_0 < k_e < 1$ 的液体部分混合情况,应进行修正,但上述的基本结论不变;若 $k_e = k_0$,在液体完全混合的情况,液-固界面前沿没有溶质的聚集,故不会出现成分过冷。

c. 成分过冷对晶体生长形态的影响 前述的正常凝固和区域熔炼均要求液-固界面为平直界面,为此,要求很慢的凝固速度和很低的溶质浓度,一般要求溶质质量分数小于 1%。而在实际的合金铸锭或铸件的凝固速度 R 较大,一般大于 $2.5 \times 10^{-5} \text{m/s}$,但铸锭或铸件的温度梯度 G 不大,一般小于 $300 \sim 500^\circ\text{C/m}$ 。根据不出现成分过冷的临界条件(7.34)式计算,若金属在液相线温度下的扩散系数取 $D \approx 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$,液相线斜率 $|m| > 1^\circ\text{C}/\omega$, $R \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{m/s}$,则对于 $k_0 = 0.1$,溶质质量分数 ω 为 1% 的合金,则 $G \approx 185000^\circ\text{C/m}$,溶质质量分数 ω 降低为 0.01%,则 $G \approx 1850^\circ\text{C/m}$,若 $k_0 = 0.4$,对上述两种溶质含量的合金,不出现成分过冷的条件分别为 $G \approx 37500^\circ\text{C/m}$ 和 375°C/m ,这些数据远大于实际凝固中的温度梯度,表明实际合金在通常的凝固中不可避免要出现成分过冷。当在液-固界面前沿有较小的成分过冷区时,平面生长就被破坏。界面某些地方的凸起,它们进入过冷区后,由于过冷度稍有增加,促进了它们进一步凸向液体,但因成分过冷区较小,凸起部分不可能有较大伸展,使界面形成胞状组织。图 7.77 是胞状生长示意图;如果界面前沿的成分过冷区甚大,则凸出部分就能继续伸向过冷液相中生长,同时在侧面产生分枝,形成二次轴,在二次轴上再长出三次轴等,这样就形成树枝状组织。图 7.78 和图 7.79 分别是典型的胞状组织和树枝状组织。在两种组织形态之间还存在过渡形态,即介于平面状与胞状之间的平面胞状晶,以及介于胞状与树枝晶之间的胞状树枝晶。对合金质量分数为 ω_0 时,液相内的温度梯度和凝固速度是影响成分过冷的主要因素,有人通过实验,归纳得出它们对固溶体晶体生长形态的影响,如图 7.80 所示。



图 7.77 胞状生长示意图

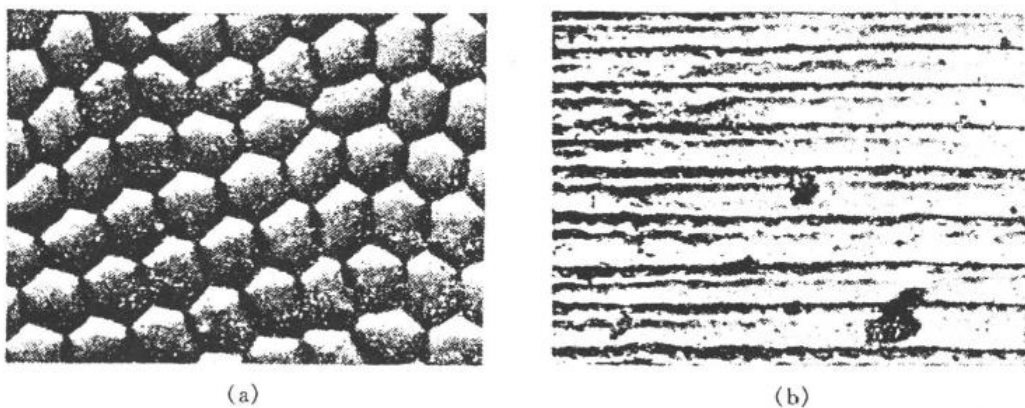


图 7.78 规则的胞状组织(未抛光,未浸蚀) 150×
(a) 横向 (b) 纵向



图 7.79 合金铸件的扫描电子显微镜照片(基体被选择性腐蚀掉而显示出 Co 树枝晶) 150×

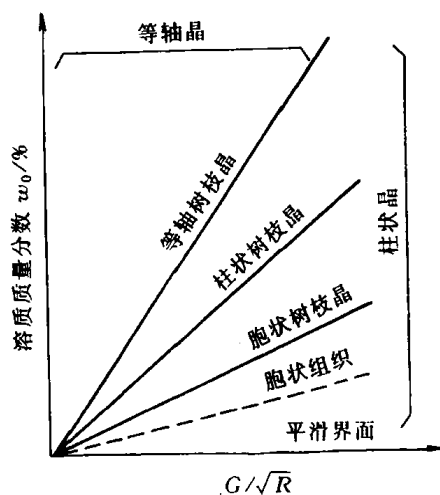


图 7.80 G/\sqrt{R} 和 w_0 对固溶体晶体生长形态的影响

通过上述分析可知,由于成分过冷,可使合金在正的温度梯度下凝固得到树枝状组织,而在纯金属凝固中,要得到树枝状组织必须在特殊获得的负温度梯度下,因此,成分过冷是合金凝固有别于纯金属凝固的主要特征。

7.4.2 共晶凝固理论

对于二元合金,共晶组织是由液相同时结晶出两个固相得到的。共晶组织形态众多,本节将简述对共晶组织的分类方法,着重讨论层片状共晶组织的形成机理及其生长动力学。

1. 共晶组织分类及其形成机制

100 多年来,人们发现了多种多样绚丽多彩的共晶组织,经大致归类,分为层片状、棒状(纤维状)、球状、针状和螺旋状等,如图 7.81 所示。某些组织的立体模型如图 7.82 所示,这有助于对不同二维截面的共晶金相组织形态的理解。

以往有关共晶的分类,主要是按两组成相分布的形态或由具有相同位向的共晶领域(同一

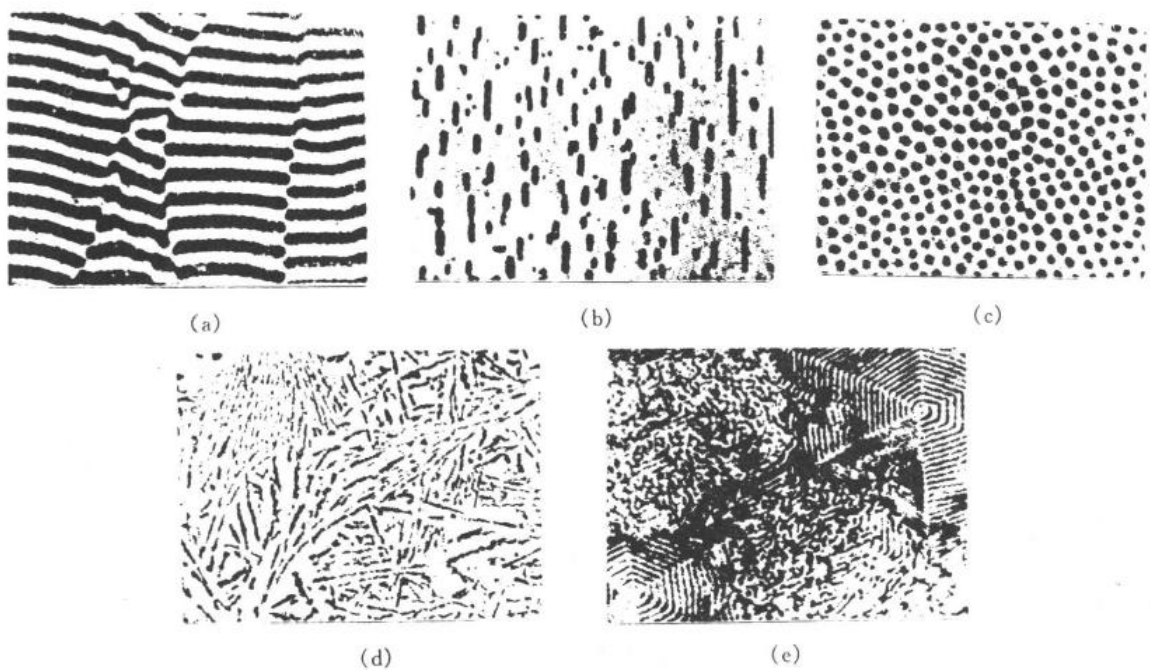


图 7.81 典型的共晶组织形态

(a) 层片状 (b) 棒状(条状或纤维状) (c) 球状(短棒状) (d) 针状 (e) 螺旋状

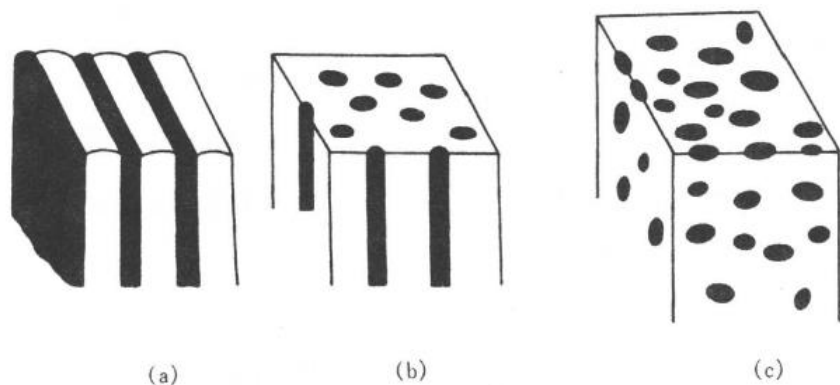


图 7.82 某些共晶组织的立体模型

(a) 层片状共晶 (b) 棒状共晶 (c) 球状共晶

个共晶晶核生长的区域)的形态为依据。但是,这种划分无法反映出各类共晶合金组织形成的本质。后来有人提出按共晶两相凝固生长时液-固界面的性质,即按反映微观结构的参数 α 值大小来分类(见第 6 章),可将共晶组织划分为 3 类:

(1) 金属-金属型(粗糙-粗糙界面)。由金属-金属组成的共晶,如 Pb-Cd, Cd-Zn, Zn-Sn, Pb-Sn 等,以及许多由金属-金属间化合物组成的合金,如 $\text{Al-Ag}_2\text{Al}$, Cd-SnCd 等均属于此类。

(2) 金属-非金属型(粗糙-光滑界面)。在金属-非金属型中,两组成相为金属-非金属或金属-亚金属,其中非金属或金属性较差的一相在凝固时,其液-固界面为光滑界面,如 Al-Ge, Pb-Sb, Al-Si, Fe-C(石墨)等合金共晶属于此类。

(3) 非金属-非金属(光滑-光滑界面)。此类共晶组织形态研究甚少,而且不属于合金研究的范围,故不加以讨论。

a. 金属-金属型共晶 这类共晶大多是层片状或棒状共晶。形成层片状还是棒状共晶,

虽然在某些条件下会受到生长速率、结晶前沿的温度梯度等参数的影响,但主要受界面能所控制,取决于下面两个因素:

(1) 共晶中两组成相的相对量(体积百分数)。如果层片之间或棒之间的中心距离 λ 相同,并且两相中的一相(设为 β 相)体积小于 27.6% 时,有利于形成棒状共晶;反之有利于形成层片状共晶。具体数学推导如下:

推导模型见图 7.83。设棒的半径和片的厚度均为 r , 长度为 l , 根据 α 相棒状排成六方阵列, 可计算出棒状共晶的六边形体积为

$$V_{\alpha+\beta} = 6 \times \frac{1}{2} \lambda \times \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda \times l = \frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l ,$$

其中

$$V_{\alpha} = 3\pi r^2 l .$$

β - α 相界面积为

$$A = 3 \times 2\pi r \times l = 6\pi r l .$$

设层片状共晶与棒状共晶的体积相同, 注意棒状共晶六方阵列的对角线宽为 2λ , 故层片状共晶也必须在相应的间距 2λ 中计算与棒状共晶相同的体积, 由此可解出层片状共晶的宽

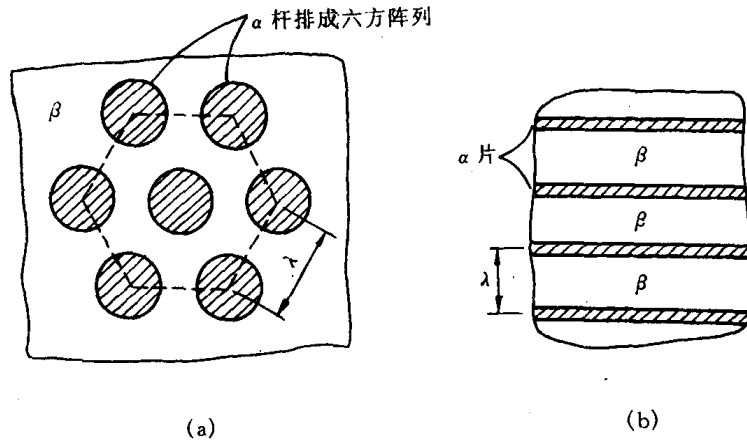


图 7.83 棒状共晶和层片状共晶形成条件的推导模型

(a) 棒状共晶 (b) 片状共晶

度 x (即图 7.83(b) 中水平方向的宽度):

$$\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l = 2\lambda x l ,$$

$$x = \frac{3}{4} \sqrt{3} \lambda .$$

由图 7.83(b) 可知, 在 2λ 间距中有四个 β - α 界面, 由此得到层片状共晶 β - α 相界面积为

$$4xl = 4 \times \left(\frac{3}{4} \sqrt{3} \lambda \right) l = 3\sqrt{3} \lambda l .$$

若棒状共晶组织中 β - α 相界面积小于层片状共晶, 即

$$6\pi r l < 3\sqrt{3} \lambda l ,$$

得

$$r < \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \lambda .$$

由于 γ 也表示层片状共晶中 α 相的间距;反之,说明当 $\gamma > \frac{\sqrt{3}}{2\pi}\lambda$ 时,层片状共晶中 $\beta-\alpha$ 相界面面积小于棒状共晶。根据上述不等式可得体积分数为

$$\varphi = \frac{3\pi r^2 l}{\frac{3\sqrt{3}}{2}\lambda^2 l} < \frac{3\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\lambda\right)^2 l}{\frac{3\sqrt{3}}{2}\lambda^2 l} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} = 27.6\%。$$

上式表明,当 α 相(或 β 相)体积分数小于 27.6% 时,棒状共晶组织中单位体积的 $\beta-\alpha$ 相界面面积(或相界面的界面能)小于层片状共晶组织,有利于形成棒状共晶;反之,可证当 α 相(或 β 相)体积分数大于 27.6% 时,有利于形成层片状共晶组织。这一理论计算得到许多实验的证实。

(2) 共晶中两组成相配合时的单位面积界面能。当共晶的两组成相以一定取向关系互相配合,例如在 $\text{Al}-\text{CuAl}_2$ 共晶中 $(111)_{\text{Al}} \parallel (211)_{\text{CuAl}_2}$, $[101]_{\text{Al}} \parallel [120]_{\text{CuAl}_2}$, 这种取向关系,使层片相界面上的单位面积界面能降低。要维持这种有利取向,两相只能以层片状分布。

因此,当共晶中的一相体积分数在 27.6% 以下时,就要视降低界面面积还是降低单位面积界面能更有利于降低体系的能量而定。若为前者,倾向于得到棒状共晶;若为后者,将形成层片状共晶。

现以层片状共晶为例说明共晶组织形成的机制。

金属-金属型共晶,其两组成相与液相之间的液-固界面都是粗糙界面,各相的前沿液体温度均在共晶温度以下的 0.02°C 范围内,它们的液-固界面上的温度基本上是相等的,因而界面为平直状。

共晶合金结晶时,并非是两相同时出现,而是某一相在熔液中领先形核和生长,称为领先相。现设领先相为 α ,首先 α 相在 ΔT_E 过冷度下从液体中形核并长大,其 B 组元质量分数为 w_α^s ,见图 7.84。由于 w_α^s 小于液相的成分(共晶成分 w_e),多余的溶质将从结晶相 α 中排出,其结晶前沿的液体中的 B 组元溶质便富集,其成分为 w_α^l ,该成分大于 β 相形成所需的成分 w_β^l ,于是促使 β 相在 α 相上形核长大,结晶的 β 相成分为 w_β^s ,其前沿液体中的成分为 w_β^l ,该

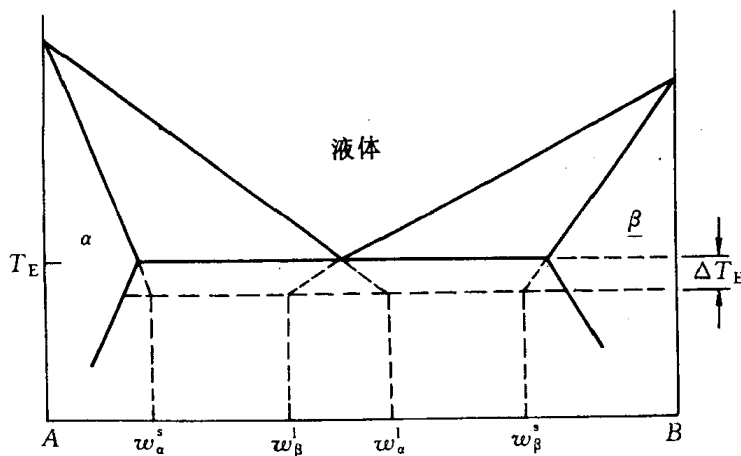


图 7.84 将相界外推到界面的过冷温度
(赫尔特格林外推法)

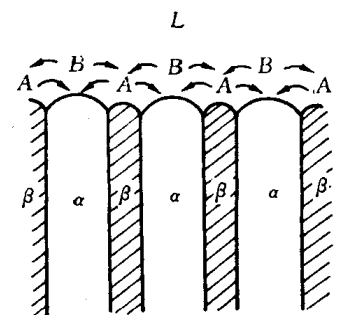


图 7.85 层片状共晶凝固时的横向扩散示意图

成分对应的 A 组元大于 α 相形成所需的成分,即 w_a^I 所对应的 A 组元成分,所以 β 相的形成使其前沿液体中富集 A 组元,这就有利 α 相依附 β 相形核生长。这样的反复过程,通过交替形核生长最终形成 α 和 β 相间排列的组织形态。在 α 和 β 两相并肩向液体中生长时,由于 α 相界面前沿的液相成分为 w_a^I , β 相界面前沿的液相成分为 w_β^I , 两相间的横向成分差为 $w_a^I - w_\beta^I$ 。而远离 α 相界面的纵向液相成分为共晶成分 w_e , 则 α 相界面前的液体中的纵向成分差为 $w_a^I - w_e$, 故共晶两相界面前沿的横向成分差比纵向成分差约大一倍,而且 α 相和 β 相横向扩散距离短,故共晶中 α 和 β 相的交替生长主要是通过横向组元的扩散来实现的,如图 7.85 所示。上述分析方法通常称为赫尔特格林(Hultgren)外推法,是一种常用的分析方法。

层片状共晶中两相的交替生长并不需要反复形核,很可能是由图 7.86 所示的“搭桥”方式来形成层片状共晶的,以至逐渐长成每个层片近似平行的共晶领域。由 X 射线衍射和选区电子衍射分析,证实在一个共晶领域中,每相的层片是属于同一个晶体生长得到的,而且,在层片状共晶中,两相之间常有一定的晶体学取向关系。

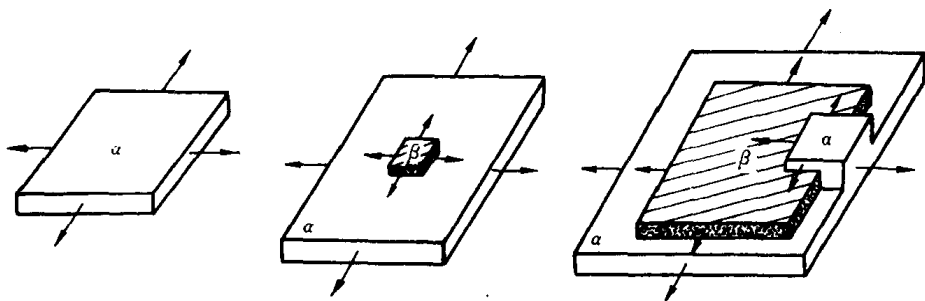


图 7.86 层片状共晶形核的搭桥机制

层片状共晶组织的粗细,一般以层片间距 λ 表示。结晶前沿液体的过冷度越大,则凝固速度 R 越大,而 R 与 λ 之间的关系为

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{R}}, \quad (7.36)$$

式中 k 为常数,因不同合金而异。由此可见,过冷度越大,凝固速度越大,层片间距越小,共晶组织越细。

共晶的层片间距显著影响合金的性能。共晶组织越细,则合金强度越高,其可用霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式来表示。设 σ 为屈服强度, σ^* 为与材料有关的常数,则有

$$\sigma = \sigma^* + m\lambda^{-\frac{1}{2}}, \quad (7.37)$$

式中 m 为常数。上述讨论结果大致也适用于棒状共晶。

b. 金属-非金属型共晶 这类共晶组织通常形态复杂,如针片状、骨骼状等,但经扫描电镜观察,显示出每个共晶领内的针或片并非完全孤立,它们也是互相连成整体的。对于金属-非金属型共晶与金属-金属型共晶形态不同的原因解释,存在着不同的观点。有人认为,可能是光滑与粗糙两种界面的动态过冷度不同引起的。金属型粗糙界面前沿液相的动态过冷度约为 0.02°C , 而非金属型光滑界面前沿液相的动态过冷度约 $1\sim 2^\circ\text{C}$ 。当液体中出现过冷,只需较小动态过冷度的金属相将领先形核并任意生长,从而迫使滞后生长的非金属相也相应地发生枝化或迫使其停止生长,从而得到不规则形态的显微组织。但上述的动态过冷度理论不能解释某些金属-非金属型共晶的形成方式。例如, Al-Si 共晶凝固时,长在界面前沿的

领先相正好与动态过冷理论预测的相反,不是金属 $\alpha(\text{Al})$ 相,而是非金属 $\beta(\text{Si})$ 相。实验测定表明,Al-Si 系共晶界面的过冷度,主要来源于成分过冷,而不是动态过冷,其成长方式是由两相的质量分数差异和成分过冷所决定的。Al-Si 共晶成分 $w(\text{Si})$ 为 11.7%,Al 和 Si 所形成的固溶体 α 和 β 的固溶度均约为 1%,所以共晶体 α 和 β 相的质量分数之比约为 9:1,导致共晶凝固时 α 相的液-固界面宽, β 相的液-固界面窄。当 α 相长大时,其界面处排出 Si 原子向 β 相的界面前沿扩散时,因 β 相的界面窄,其界面处 Si 浓度迅速增加,成分过冷倾向大,有利于 β 相的快速生长。 β 相因其生长的各向异性而形成取向不同的针状或枝晶。在 β 相长大时,其界面处排出的 Al 原子在向邻近的 α 相界面前沿扩散时,因 α 相的界面宽,近邻 β 相的 α 相处长大速度大于远离 β 相的 α 相处,这就使 α 相的液-固界面呈现凹陷状。图 7.87(a), (b) 分别为 Al-Si 共晶生长形态的示意图及其二次电子形貌像。

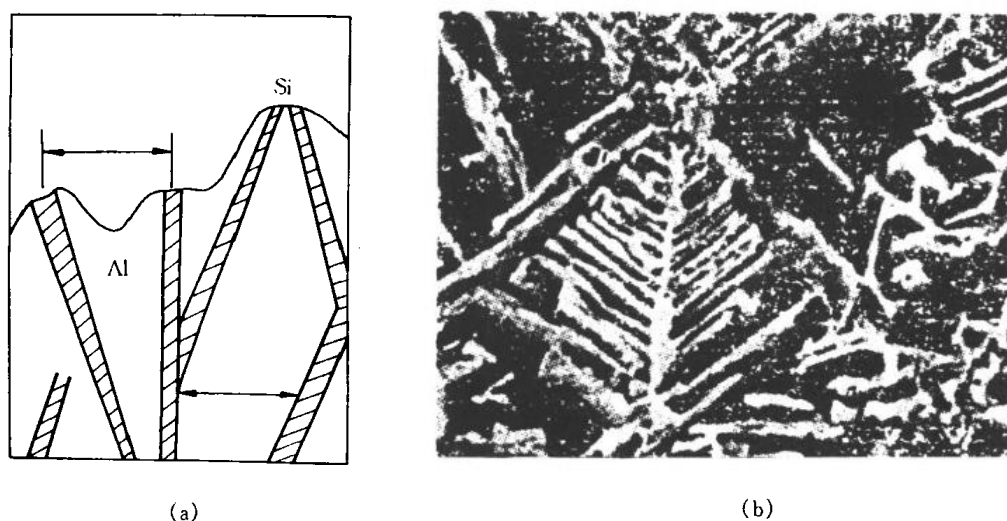


图 7.87 Al-Si 共晶长大示意图(a)及定向凝固 Al-Si 共晶深浸后的二次电子像(b) 浸蚀剂:2% 盐水水溶液, 500×

在金属-非金属型共晶中适当加入第三组元,共晶组织可能发生很大变化。例如在 Al-Si 合金中加入少量的钠盐,可使 $\beta(\text{Si})$ 相细化,分枝增多;又如往铸铁加入少量镁和稀土元素,使片状石墨球化,这种方法称为“变质处理”。变质处理方法是一种经济、实用改善共晶合金组织与性能的方法,故受到人们的重视。

2. 层片生长的动力学

由前述层片状共晶形成机制可知,液相首先由某一相形核,称为领先相。假如是以 A 组元为基固溶体 α 为领先相,它的形成将排出多余的 B 组元,当 α 相前沿液体中 B 组元的富集促进了以 B 组元为基的固溶体 β 的形成。一旦 β 形核长大, β 相将排出多余的 A 组元,这又促进 α 相依附 β 相形核生长,如此重复的过程导致了两相相间的共晶组织形态。在共晶生长中,由于动态过冷度很小和强烈的横向扩散,使液-固界面前沿不能建立起有效的成分过冷,因此界面是平直状。进一步了解界面移动的速度,这就是层片生长动力学所需解决的问题。

当共晶合金凝固时,释放出来的单位体积自由能为

$$\Delta G_B = \Delta S_f \cdot \Delta T_E, \quad (7.38)$$

式中 ΔS_f 是单位体积共晶液体的凝固熵；而 ΔT_E 为在共晶凝固时，液-固界面前沿注液体的过冷度。

考虑图 7.88 所示的界面区域，层片间距为 s_0 ，层片垂直于纸面的深度为 1 个单位长度。当图 7.88 所示的界面推进 dz 后，在体积 $(s_0 \cdot 1 \cdot dz)$ 中可得能量守恒，即释放出的自由能 $\Delta G_B \cdot s_0 \cdot 1 \cdot dz$ 用来产生两个 α - β 界面所需的自由能 $2\gamma_{\alpha\beta} \cdot 1 \cdot dz$ 和驱动扩散需要的自由能 $\Delta G_d \cdot s_0 \cdot 1 \cdot dz$ ，由此可得

$$\Delta G_B = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{s_0} + \Delta G_d \quad (7.39)$$

若假定所有释放出来的自由能都用来产生 α - β 界面，上式中 ΔG_d 为零，而层片间距将达到极小，即 $s_0 = s_{\min}$ ，因此此时界面面积最大。由此得到

$$s_{\min} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_B} \quad (7.40)$$

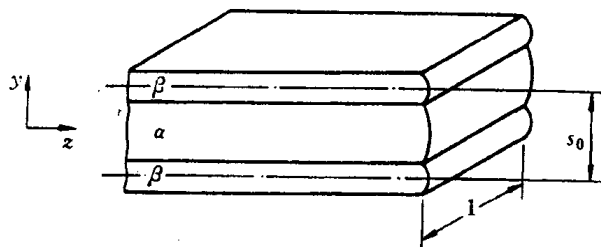


图 7.88 片层状共晶体长大模型

这一方程给出了共晶层片的最小可能间距。将方程(7.38)和(7.40)代入(7.39)式，可得

$$\Delta G_d = \Delta S_f \cdot \Delta T_E \left[1 - \frac{s_{\min}}{s_0} \right] \quad (7.41)$$

由前述的能量守恒可知，总过冷度 ΔT_E 决定了共晶反应所能获得的自由能，可将其分成两部分，一部分 ΔT_s 用于提供生成 α - β 界面能，另一部分 ΔT_d 用于提供驱动扩散所需的自由能，即

$$\Delta G_B = \Delta G_d + \Delta G_s,$$

$$\Delta S_f \Delta T_E = \Delta S_f \cdot \Delta T_d + \Delta S_f \Delta T_s \quad (7.42)$$

这一结果可用几何方法在相图上表示出来，如图 7.89 所示。用于扩散的成分差 Δw 示于图

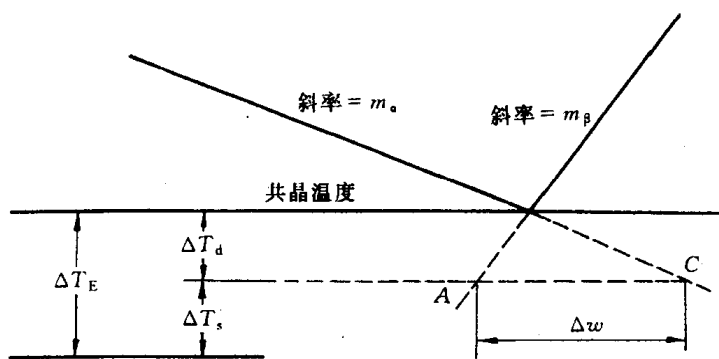


图 7.89 总过冷度 ΔT_E 与相图间的关系

中，并可由液相线的斜率 m_α 和 m_β 计算出来：

$$\Delta w = \Delta T_d \left[\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta} \right] \quad (7.43)$$

下面要建立扩散浓度差与界面移动速度之间的关系。

由 α 片排出的 B 原子通量为

$$J(\text{排出}) = R(\rho_\alpha^L - \rho_\alpha^S) \approx R(\rho_e - \rho_\alpha), \quad (7.44)$$

上式中 ρ_α^l 和 ρ_α^s 分别是在 ΔT_E 过冷度下 α 相液、固相线外推对应的质量浓度(见图 7.84); 而 ρ_e 和 ρ_α 分别是 $\Delta T_E=0$ 时液相(共晶成分)和 α 固相对应的质量浓度; R 是界面移动速度。为了计算这一被排出的溶质的侧向扩散, 需要确定液体中溶质的三维分布。为了简化计算, 视 α 与 β 片的侧向扩散主要发生在图 7.88 的 Y 方向上, 由此作出的一级近似可得

$$J(\text{扩散}) = \frac{D\Delta\rho}{s_0/2}, \quad (7.45)$$

式中, $\Delta\rho$ 为 α 与 β 相前沿液体中的平均浓度差; $s_0/2$ 为扩散距离。在稳态下, 从一个 α 片排出的 B 原子通量应等于将这些原子传输到 β 片中去的侧向扩散通量, 即 $J(\text{排出})=J(\text{扩散})$, 可得

$$R(\rho_E - \rho_\alpha) = D \frac{\Delta\rho}{s_0/2},$$

两边同除以合金的体积质量 ρ , 整理可得

$$R = \frac{2D\Delta w}{s_0(w_E - w_\alpha)}. \quad (7.46)$$

将(7.41)式用过冷度表示, 由 $\Delta T_d = \frac{\Delta G_d}{\Delta S_f}$, 可得

$$\Delta T_d = \Delta T_E \left(1 - \frac{s_{\min}}{s_0}\right). \quad (7.47)$$

将(7.47)式代入(7.43)式后, 再代入(7.46)式得

$$R = \left(\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta}\right) \frac{2D\Delta T_E}{(w_E - w_\alpha)s_0} \left[1 - \frac{s_{\min}}{s_0}\right]. \quad (7.48)$$

将上式改写为下列形式:

$$\Delta T_E = A \times R \frac{s_0}{1 - s_{\min}/s_0}, \quad (7.49)$$

式中, 常数 $A = \frac{1}{\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta}} \frac{(w_E - w_\alpha)}{2D}$,

层片间距 s_0 的取值应使界面处的过冷度为最小, 根据这一最佳化原理, 对(7.49)求极值得最佳值

$$s_{\text{opt}} = 2S_{\min}. \quad (7.50)$$

将 $s_{\min} = s_{\text{opt}}/2$, $s_0 = s_{\text{opt}}$ 以及 $\Delta S_f \Delta T_E = \Delta G_B = 2\gamma_{\alpha\beta}/s_{\min} = 4\gamma_{\alpha\beta}/s_{\text{opt}}$ 代入方程(7.48)式, 最终得到界面移动速度方程:

$$R = \left(\frac{1}{|m_\alpha|} + \frac{1}{m_\beta}\right) \frac{4\gamma_{\alpha\beta}D}{\Delta S_f(w_E - w_\alpha)} \cdot \frac{1}{s_{\text{opt}}^2}. \quad (7.51)$$

由上述方程可改写为下列简式方程:

$$s_{\text{opt}} = \frac{(a)}{\sqrt{R}}, \quad (7.52)$$

式中 a 为常数。这一结果表明, 观察到的间距 s_{opt} 将随 R 单调减少。

大量的共晶凝固实验研究表明, 其结果和方程(7.52)符合得很好, Pb-Sn 的实验结果示于图 7.90 中。实验表明, 要获得规则的共晶组织, 层片间距 s 有一定的范围。一般在 $s \approx 10\mu\text{m}$ 以上, 片层变得非常弯曲, 并开始出现断条; 在 $s \approx 0.5\mu\text{m}$ 以下, 通常由于断条而难于保持为规

则组织。常见的规则共晶的层片间距约在1~3 μm 。

3. 共晶界面的稳定性

成分过冷理论对单相固溶体长大时,平直的液-固界面的稳定性给予很好的判据。当出现成分过冷时,这种平直界面稳定性就被打破,随着成分过冷的增加,界面形态可由胞状至树枝状的不同变化,这些都被实验证明。对于共晶合金,成分过冷理论对于两相长大时平直的液-固界面稳定性的分析,不如对单相固溶体那样理想,但成分过冷理论仍可解释某些情况下的共晶界面的稳定性。

a. 纯二元共晶 当一个纯二元共晶成分的熔液凝固时,由相图可知,若领先相 α 的结晶将排出多余 B 组元溶质,与之平衡的液相成分为共晶成分;而随后 β 相的结晶排出的 A 组元溶质,与之平衡的液相成分仍然是共晶成分,因此,不能在液-固相界前沿的液相中产生溶质的聚集,所以也不能产生成分过冷。若有过冷度 ΔT_E 存在,在两相的液-固界面前沿就有溶质的聚集和贫化,这样就会产生成分过冷。对于金属-金属型(粗糙-粗糙)共晶,由于 ΔT_E 很小($<0.02^\circ\text{C}$),不会产生明显的成分过冷,所以在正的温度梯度下,平直界面是稳定的,一般不会出现树枝晶。而对于金属-非金属(粗糙-光滑)型共晶,可能由于非金属生长的动态过冷度较大($1\sim 2^\circ\text{C}$),会造成较大的溶质聚集,在较小的温度梯度下,由此产生明显的成分过冷,可能形成树枝晶。

b. 含杂质的二元共晶 如果二元共晶含有杂质,则杂质元素在两个固相与液相之间将具有某一平均的分配系数 \bar{k} 。如果 $\bar{k} < 1$,杂质元素将在共晶体-液相界面的前沿聚集起来,并可造成成分过冷。如果杂质质量较少,由此产生的成分过冷不大,这使平直界面变为胞状,其生长方式与单相固溶体的长大方式相似,层片倾向于垂直于液-固界面生长,所以每个胞在横截面上可以容易地加以区别。如果杂质质量足够地多,就可能形成树枝晶,通常可发现树枝晶可由纯 α 相,纯 β 相或一杂质相组成。

c. 二元伪共晶 当合金成分 w_0 不是共晶成分 w_e 的二元合金时,能获得100%的共晶组织称为伪共晶组织(也可称复合共晶组织)。伪共晶组织的成分必定是组成伪共晶体的两相的平均成分 \bar{w} ,则 $\bar{w} = f_\alpha w_\alpha + (1 - f_\alpha) w_\beta$,式中 f_α 是伪共晶体中 α 相的相对量,而 w_α 与 w_β 为伪共晶体中 α 和 β 相的质量分数,并可由平衡相图中它们的成分来确定。对于具有共晶成分 w_e 的共晶体, f_α 值可由相图确定为 $(w_\beta - w_e)/(w_\beta - w_\alpha)$ 。然而,如能使共晶体中的 α 相层片加厚,即 α 相的相对量增大,伪共晶体的平均成分 \bar{w} 将低于 w_e 。因此,从原理上讲,伪共晶的成分可在 w_α 和 w_β 之间,并仅取决于伪共晶体中 α 和 β 的相对量。

那么非共晶成分合金是如何获得伪共晶组织的呢?假若伪共晶合金成分为 w_0 ,小于共晶成分 w_e ,平衡分配系数 $k_0 < 1$,为了使合金凝固后仍具有规则的共晶显微组织,必须满足两个条件:液-固界面前沿的液体成分接近共晶成分 w_e ;平直界面必须稳定,无枝晶出现。第一个条件可由界面上溶质的聚集来满足。当冷速很快,若液相完全不混合,在稳态凝固情况下,界面上液相的溶质快速聚集达到 w_e 成分,界面上固相的成分也随之增加到原合金成分 w_0 ,

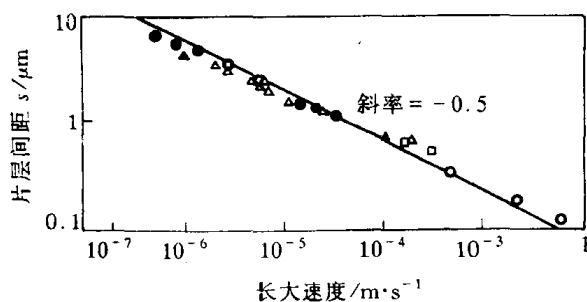


图 7.90 Pb-Sn 合金中片层间距与凝固速度间的关系

成分达到 w_e 的液相就可进行共晶反应,获得伪共晶组织。伪共晶组织形成时,平直界面稳定性的数据可根据(7.34)式得到:

$$G_{CR} = mR(w_e - w_0)/D_0$$

当不出现成分过冷,则平直界面是稳定的。一旦出现成分过冷时,实验表明,当 w_0 接近 w_e 时,上述数据符合得较好,但当 w_0 接近 w_e 时,则通常可在比由成分过冷数据确定的 G_{CR} 低得多的 G 值下仍保持平直界面。因此,对非共晶成分获得伪共晶组织的条件,尚无预知的方法。通常仍采用实验方法来确定伪共晶区。在测定伪共晶区时,温度梯度是很小的(可能低于 $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}/\text{cm}$)。因此,这种伪共晶区图指出了在很小的温度梯度和相当高的冷却速度下,可以获得伪共晶组织的成分范围。

7.4.3 合金铸锭(件)的组织与缺陷

工业上应用的零部件通常由两种途径获得:一种是由合金在一定几何形状与尺寸的铸模中直接凝固而成,这称为铸件;另一种是通过合金浇注成方或圆的铸锭,然后开坯,再通过热轧或热锻,最终可能通过机加工和热处理,甚至焊接来获得部件的几何尺寸和性能。显然,前者比后者节约能源,节约时间,节约人力,从而降低生产成本,但前者的适用范围有一定限制。对于铸件来说,铸态的组织 and 缺陷直接影响它的力学性能;对于铸锭来说,铸态组织和缺陷直接影响它的加工性能,也有可能影响到最终制品的力学性能。因此,合金铸件(或铸锭)的质量,不仅在铸造生产中,而且对几乎所有的合金制品都是重要的。

1. 铸锭(件)的宏观组织

金属和合金凝固后的晶粒较为粗大,通常是宏观可见的,如图 6.24 所示的工业纯铝铸锭的宏观组织。图 7.91 是铸锭的典型宏观组织示意图。它是由表层细晶区,柱状晶区和中心等轴晶区 3 个部分所组成,其形成机理如下:

a. 表层细晶区 当液态金属注入锭模中后,型壁温度低,与型壁接触的很薄一层熔液产生强烈过冷,而且型壁可作为非均匀形核的基底,因此,立刻形成大量的晶核,这些晶核迅速长大至互相接触,形成由细小的、方向杂乱的等轴晶粒组成的细晶区。

b. 柱状晶区 随着“细晶区”外壳形成,型壁被熔液加热而不断升温,使剩余液体的冷却变慢,并且由于结晶时释放潜热,故细晶区前沿液体的过冷度减小,形核变得困难,只有细晶区中现有的晶体向液体中生长。在这种情况下,只有一次轴(即生长速度最快的晶向)垂直于型壁(散热最快方向)的晶体才能得到优先生长,而其他取向的晶粒,由于受邻近晶粒的限制而不能发展,因此,这些与散热相反方向的晶体择优生长而形成柱状晶区。由于各柱状晶的生长方向是相同的,例如,立方晶系的各柱状晶的长轴方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向,这种晶体学位向一致的铸态组织称为“铸造织构”或“结晶织构”。

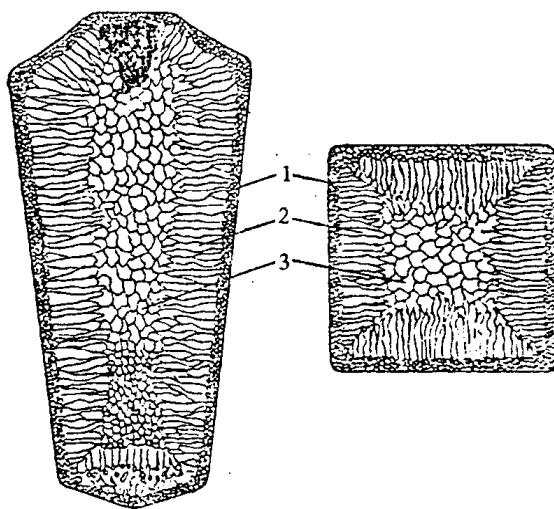


图 7.91 钢锭的 3 个晶区示意图
1—细晶区 2—柱状晶区 3—中心等轴晶区

纯金属凝固时,结晶前沿的液体具有正的温度梯度,无成分过冷区,故柱状晶前沿大致呈平面状生长。对于合金来说,当柱状晶前沿液相中有较大成分过冷区时,柱状晶便以树枝状方式生长,但是,柱状树枝晶的一次轴仍垂直于型壁,沿着散热最快的反方向。

c. 中心等轴晶区 柱状晶生长到一定程度,由于前沿液体远离型壁,散热困难,冷速变慢,而且溶液中的温差随之减小,这将阻止柱状晶的快速生长,当整个熔液温度降至熔点以下时,熔液中出现许多晶核并沿各个方向长大,就形成中心等轴晶区。关于中心等轴晶形成有许多不同观点,现概括如下:

(1) 成分过冷:随着柱状晶的生长,发生成分过冷,使成分过冷区从液-固界面前沿延伸至熔液中心,导致中心区晶核的大量形成并向各方向生长而成为等轴晶,这样就阻碍了柱状晶的发展,形成中心等轴晶区。

(2) 熔液对流:当液态金属或合金注入铸模时,靠近型壁处的液体温度急剧下降,在形成大量表层细晶的同时,造成锭内熔液的很大温差。由于外层较冷的液体密度大而下沉,中心较热的液体密度小而上升,于是造成激烈的对流,如图 7.92 所示。对流冲刷已结晶的部分,可能将某些细晶带入中心液体,作为“仔晶”而生长成为中心等轴晶。

(3) 枝晶局部重熔产生仔晶:合金铸锭的柱状晶呈树枝状生长时,枝晶的二次晶通常在根部较细,这些“细颈”处发生局部重熔(由于温度的波动)使二次轴成为碎片,漂移到液体中心,成为“仔晶”而长大成为中心等轴晶。

应强调的是,铸锭(件)的宏观组织与浇注条件有密切关系,随着浇注条件的变化可改变 3 个晶区的相对厚度和晶粒大小,甚至不出现 3 个晶区。通常快的冷却速度,高的浇注温度和定向散热有利于柱状晶的形成;如果金属纯度较高、铸锭(件)截面较小时,柱状晶快速成长有可能形成穿晶。相反,慢的冷却速度,低的浇注温度,加入有效形核剂或搅动等均有利于形成中心等轴晶,如图 6.24 所示,图中细晶区均被磨掉而未被显示。

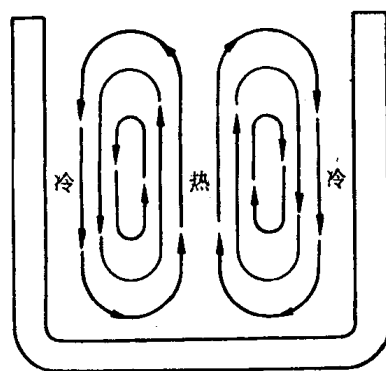


图 7.92 液体金属铸入铸模后的对流

柱状晶的优点是组织致密,另外柱状晶的“铸造织构”也可被利用。例如,立方金属的 $\langle 001 \rangle$ 方向与柱状晶长轴平行,这一特性被用来生产用作磁铁的铁合金。磁感应是各向异性的,沿 $\langle 001 \rangle$ 方向较高。这可用定向凝固方法使所有晶粒均沿 $\langle 001 \rangle$ 方向排列。“铸造织构”还可被用来提高合金的力学性能。柱状晶的缺点是相互平行的柱状晶接触面,尤其是相邻垂直的柱状晶区交界面较为脆弱,并常聚集易熔杂质和非金属夹杂物,所以铸锭热加工时极易沿这些弱面开裂,或铸件在使用时也易在这些地方断裂。等轴晶无择优取向,没有脆弱的分界面,同时取向不同的晶粒彼此咬合,裂纹不易扩展,故获得细小的等轴晶可提高铸件的性能。但等轴晶组织的致密度不如柱状晶。表层细晶区对铸件性能影响不大,由于很薄,通常被机加工去除掉。

2. 铸锭(件)的缺陷

a. 缩孔 熔液浇入铸模后,与型壁接触的液体先凝固,中心部分的液体则后凝固。由于多数金属在凝固时发生体积收缩(只有少数金属如锑、镓、铋等在凝固时体积会膨胀),使铸锭

(件)内形成收缩孔洞,或称缩孔。

缩孔可分为集中缩孔和分散缩孔两类,分散缩孔又称疏松。集中缩孔有多种不同形式,如缩管、缩穴,单向收缩等,而疏松也有一般疏松和中心疏松等,如图 7.93 所示。

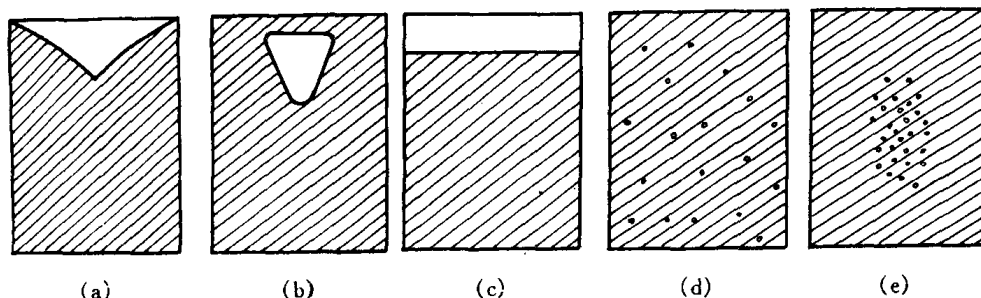


图 7.93 几种缩孔形式

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

集中缩孔一般控制在钢锭或铸件的冒口处,然后加以切除。如果不正确的补缩方法或冒口设计不当,缩孔较深而切除不净时,这种缩孔残余对随后的加工与使用会造成严重影响。疏松是枝晶组织凝固本性的必然结果:在树枝晶生长过程中,各枝晶间互相穿插有可能使其中的液体被封闭。当凝固收缩得不到液体补充时,便形成细小的分散缩孔,因此,即使有了正确的冒口设计,这也会存在。

铸件中的缩孔类型与金属凝固方式有密切关系。

共晶成分的合金和纯金属相同,在恒温下进行结晶。在控制适法的结晶速率和液相内的温度梯度时,其液-固界面前沿的液相中几乎不产生成分过冷,液-固界面呈平面推移,因此凝固自型壁开始后,主要以柱状晶循序向前延伸的方式进行,这种凝固方式称为“壳状凝固”,如图 7.94(a)所示。这种方式的凝固不但流动性好,而且熔液也易补缩,缩孔集中在冒口。因此,铸件内分散缩孔体积较小,成为较致密的铸件。

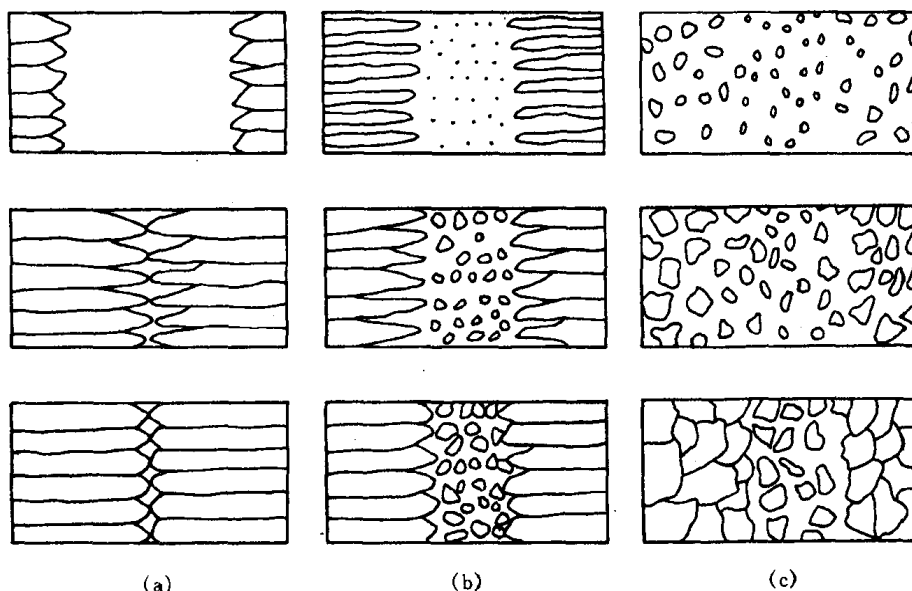


图 7.94 不同凝固方式示意图

(a) 壳状凝固 (b) 壳状-糊状混合凝固 (c) 糊状凝固

在固溶体合金中,当合金具有较宽的凝固温度范围,它的平衡分配系数(k_0)较小时,容易在液-固界面前沿的液相中产生成分过冷,使枝晶以树枝状方式生长,形成等轴晶,在完全固相区和完全液相区之间存在着宽的固相和液相并存的糊状区,因此,这种凝固方式称为“糊状凝固”,如图 7.94(c)所示。显然,这种凝固方式熔液流动性差,而且,糊状区中晶体是以树枝状方式生长,多次的蔓生树枝往往互相交错,使在枝晶最后凝固部分的收缩不易得到熔液的补充,形成分散的缩孔,使铸件的致密性较差,但不需要留有较大的冒口。

为了改善呈糊状凝固的补缩性,常采用细化铸件晶粒的方法,可减少发达树枝晶的形成,也就削弱了交叉的树枝晶网,有效地改善液体的流动性。另外,由于疏松往往分布在晶粒之间,细化晶粒使每个孔洞的体积减小,也有利于铸件的气密性。这个原理常在铝基和镁基合金中应用。实际合金的凝固方式常是壳状凝固和糊状凝固之间的中间状态,如图 7.94(b)所示。

合金凝固时,液体因溶入气体过饱和而析出,形成气泡,也会使铸件内形成孔隙,减小了铸件的致密度。因此为了减少铸件内的孔隙度,也应注意液体内的气体的含量。

b. 偏析 偏析是指化学成分的不均匀性。合金铸件在不同程度上均存在着偏析,这是由合金结晶过程的特点所决定的。前述的正常凝固,一个合金试棒从一端以平直界面进行定向凝固时,沿试棒的长度方向会产生显著的偏析,当合金的平衡分配系数 $k_0 < 1$ 时,先结晶部分含溶质少,后结晶部分含溶质多。但是,合金铸件的液-固界面前沿的液体中通常总存在成分过冷,界面大多为树枝状,这会改变偏析的形式。当树枝状的界面向液相延伸时,溶质将沿纵向和侧向析出,纵向的溶质输送会引起平行枝晶轴方向的宏观偏析,而横向的溶质输送会引起垂直于枝晶方向的显微偏析。宏观偏析经浸蚀后是由肉眼或低倍放大可见的偏析,而显微偏析是在显微镜下才能检视到的偏析。

(1) 宏观偏析。宏观偏析又称区域偏析。宏观偏析按其所呈现的不同现象又可分为正常偏析、反偏析和比重偏析 3 类。

① 正常偏析(正偏析)。当合金的分配系数 $k_0 < 1$ 时,先凝固的外层中溶质含量较后凝固的内层为低,因此合金铸件中心含溶质浓度较高的现象是凝固过程的正常现象,这种偏析就称为正常偏析。

正常偏析的程度与铸件大小、冷速快慢及结晶过程中液体的混合程度有关。一般大件中心部位正常偏析较大,这是最后结晶部分,因而溶质浓度高,有时甚至会出现不平衡的第二相,如碳化物等。有些高合金工具钢的铸锭,中心部位甚至可能出现由偏析所引起的不平衡莱氏体。

正常偏析一般难以完全避免,它的存在使铸件性能不良。随后的热加工和扩散退火处理也难以根本改善,故应在浇注时采取适当的控制措施。

② 反偏析。反偏析正好与正常偏析相反,即在 $k_0 < 1$ 的合金铸件中,溶质浓度在铸件中的分布是表层比中心高。

实践证明,只有当合金在凝固时体积呈收缩,并在铸件中心有孔隙时才能形成反偏析。而且,当铸件内有柱状晶或合金凝固的温度范围较大和在液体内溶有气体时,有利于反偏析的形成。根据实验,通常认为反偏析的形成原因是:原来铸件中心部位应该富集溶质元素,由于铸件凝固时发生收缩而在树枝晶之间产生空隙(此处为负压),加上温度的降低,液体内气体析出而形成压强,使铸件中心溶质浓度较高的液体沿着柱状晶之间的“渠道”被压向铸件表层,这样形成了反偏析。由于溶质浓度较高时,其熔点较低,因此,像 Cu-Sn 合金铸件,往往在表面出现“冒汗”现象,这就是反偏析的明显征兆。

扩大铸件内中心等轴晶带,阻止柱状晶的发展,使富集溶质的液体不易从中心排向表层;减少液体中的气体含量等都是些控制反偏析形成的途径。

③ 比重偏析。比重偏析通常产生在结晶的早期,由于初生相与溶液之间密度相差悬殊,轻者上浮,重者下沉,从而导致上下成分不均匀,称为比重偏析。例如, $w(\text{Sb}) = 15\%$ 的 Pb-Sb 合金在结晶过程中,先共晶 Sb 相密度小于液相,而共晶体 (Pb + Sb) 的密度大于液相,因此 Sb 晶体上浮,而 (Pb + Sb) 共晶体下沉,形成比重偏析。铸铁中的石墨漂浮也是一种比重偏析。

防止或减轻比重偏析的方法有:增大铸件的冷却速度,使初生相来不及上浮或下沉;或者加入第三种合金元素,形成熔点较高的,密度与液相接近的树枝晶化合物在结晶初期形成树枝骨架,以阻挡密度小的相上浮或密度大的相下沉,如 Cu-Pb 合金中加入 Ni 或 S(形成高熔点的 Cu-Ni 固溶体或 Cu_2S); Sb-Sn 合金中加入 Cu(形成 Cu_6Sn_5 或 Cu_3Sn) 能有效地防止比重偏析。

(2) 显微偏析。显微偏析可分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析 3 种。

① 胞状偏析。前已指出,当成分过冷度较小时,固溶体晶体呈胞状方式生成。如果合金的分配系数 $k_0 < 1$,则在胞壁处将富集溶质,若 $k_0 > 1$,则胞壁处的溶质将贫化,这称为“胞状偏析”由于胞体尺寸较小,即成分波动的范围较小,因此很容易通过均匀化退火消除“胞状偏析”。

② 枝晶偏析。如前所述,枝晶偏析是由非平衡凝固造成的,使先凝固的枝干和后凝固的枝干间的成分不均匀。合金通常以树枝状生长,一棵树枝晶就形成一颗晶粒,因此枝晶偏析在一个晶粒范围内,故也称为晶内偏析。影响枝晶偏析程度的主要因素有:凝固速度越大,晶内偏析越严重;偏析元素在固溶体中的扩散能力越小,则晶内偏析越大;凝固温度范围越宽,晶内偏析也越严重。

在低于固相线的高温下进行长时间的扩散退火,使铸态合金中的原子得以充分的扩散,就能减轻枝晶偏析。在实际问题中所关心的是需要花多少扩散时间才能使偏析减小到某种程度;通过哪些方法可缩短退火时间。下面通过对菲克第二定律的解可回答上述问题。

假定沿某一横越二次枝晶轴的直线方向上的溶质质量浓度变化按正弦波来处理(见图 7.95(a)),故在 x 轴上浓度分布为:

$$\rho(x) = \rho_0 + A_0 \sin \frac{\pi x}{\lambda}, \quad (7.53)$$

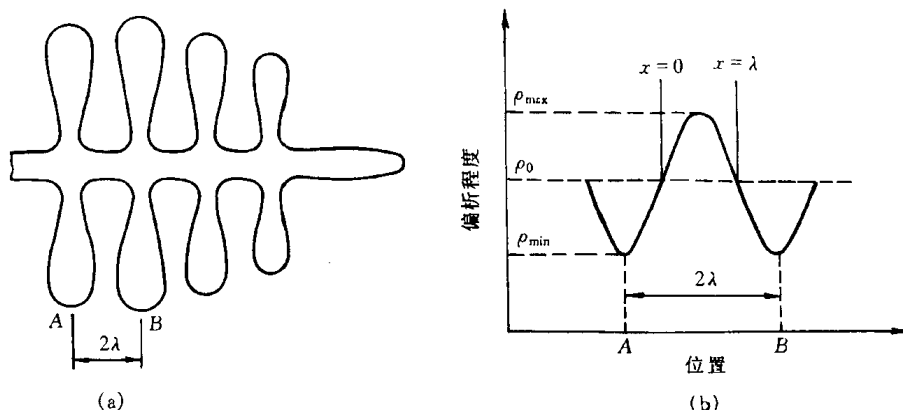


图 7.95 二次枝晶(a)及溶质变化(b)示意图

(a) 二次枝晶示意图 (b) 横跨枝晶从 A 到 B 的溶质变化(枝晶偏析按正弦波处理)

式中 ρ_0 为平均质量浓度; A_0 为铸态合金中偏析的起始振幅,即 $A_0 = \rho_{\max} - \rho_0$ (见图 7.95(b)); λ

是溶质质量浓度最大值 ρ_{\max} 与最小值 ρ_{\min} 之间的距离, 即枝晶二次轴之间的一半距离。

由于溶质原子从高浓度区流向低浓度区, 最终浓度趋近于平均质量浓度 ρ_0 , 故认为波长 λ 不变, 只是正弦波的振幅逐渐减小。由此可得边界条件(见图 7.95(b)):

$$\rho(x=0, t) = \rho_0, \quad (7.54)$$

$$\frac{d\rho}{dx}\left(x = \frac{\lambda}{2}, t\right) = 0. \quad (7.55)$$

(7.54)式简单地表明在 $x=0$ 的位置处, 浓度为 ρ_0 , 保持不变, 而(7.55)式说明正弦波波峰的位置在衰减时保持在 $x = \frac{\lambda}{2}$ 处。

菲克第二定律:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}.$$

用分离变量法解菲克第二定律, 令 $\rho(x, t) = X(x)T(t)$, 则可得两个常微分方程:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 X = 0,$$

$$\frac{dT}{dt} + D\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 T = 0.$$

其通解分别为

$$X(x) = A \cos \frac{\pi x}{\lambda} + B \sin \frac{\pi x}{\lambda},$$

$$T(t) = \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right).$$

而
$$\rho(x, t) = \left(A \cos \frac{\pi x}{\lambda} + B \sin \frac{\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right). \quad (7.56)$$

故式中 A, B 为待定常数。注意(7.56)式原点成分在 $x=0, t=0$ 时应为 ρ_0 , 故上式变为:

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \left(A \cos \frac{\pi x}{\lambda} + B \sin \frac{\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right). \quad (7.57)$$

由边界条件 $\frac{d\rho}{dx}\left(x = \frac{\lambda}{2}, t\right) = 0$, 解得 $A=0$, 所以

$$\rho(x, t) - \rho_0 = B \sin \frac{\pi x}{\lambda} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right).$$

当 $\rho(t=0, x)$ 时
$$\rho(x, t) - \rho_0 = B \sin \frac{\pi x}{\lambda}.$$

对比初始条件(7.53)式, 可解得 $B = A_0$, 所以最终解为:

$$\rho(x, t) - \rho_0 = A_0 \sin \frac{\pi x}{\lambda} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right). \quad (7.58)$$

由于在均匀化中只考虑浓度在 $x = \frac{\lambda}{2}$ 时的变化, 此时 $\sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) = 1$,

所以

$$\rho\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) - \rho_0 = A_0 \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right).$$

因为

$$A_0 = \rho_{\max} - \rho_0,$$

所以

$$\frac{\rho\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) - \rho_0}{\rho_{\max} - \rho_0} = \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right), \quad (7.59)$$

上式右边项称为衰减函数。若要求铸锭经均匀化扩散退火后,使成分偏析的振幅降低到 1%,即

$$\frac{\rho\left(\frac{\lambda}{2}, t\right) - \rho_0}{\rho_{\max} - \rho_0} = \frac{1}{100},$$

则得

$$t = 0.467 \frac{\lambda^2}{D}. \quad (7.60)$$

从(7.60)式可知,在给定温度下(即 D 为定值),枝晶间距越小,则所需的扩散时间越少,因此可通过快速凝固来抑制枝晶生长或通过热锻、热轧来打碎枝晶,这都有利减少扩散退火时间。若 λ 为定值时,采用固相线下尽可能高的扩散温度,使 D 值大大提高,而有效地减少扩散时间。从(7.59)式可知,要完全消除偏析是不可能的,因为此时要求 $t \rightarrow \infty$ 。

从第 4 章中得知,原子无规则行走的结果(见(4.50)式)为:

$$\sqrt{R_n^2} = 2.45 \sqrt{Dt}.$$

若枝晶间距为 2λ ,使原子的平均迁移距离为 λ ,则有

$$\lambda \approx 2.45 \sqrt{Dt}.$$

于是均匀化时间为

$$t \approx 0.167 \frac{\lambda^2}{D}. \quad (7.61)$$

比较(7.61)和(7.60)两式表明,两种方法求得的结果相近。

③晶界偏析。晶界偏析是由于溶质原子富集($k_0 < 1$)在最后凝固的晶界部分而造成的。当 $k_0 < 1$ 的合金在凝固时使液相富含溶质组元,又当相邻晶粒长大至相互接壤时,把富含溶质的液体集中在晶粒之间,凝固成为具有溶质偏析的晶界。

影响晶界偏析程度的因素大致有:溶质含量越高,偏析程度越大;非树枝晶长大使晶界偏析的程度增加,也就是说枝晶偏析可减弱晶界的偏析;结晶速度慢使溶质原子有足够时间的扩散而富集在液-固界面前沿的液相中,从而增加晶界偏析程度。

晶界偏析往往容易引起晶界断裂,因此,一般要求设法减低晶界偏析的程度。除控制溶质含量外,还可以加入适当的第三种元素来减小晶界偏析的程度。如在铁中加入碳来减弱氧和硫的晶界偏析;加入钼来减弱磷的晶界偏析;在铜中加入铁来减弱铈在晶界上的偏析。

7.5 高分子合金概述

高分子合金,又称多组元聚合物,指含有两种或多种高分子链的复合体系,包括嵌段共聚物、接枝共聚物,以及各种共混物等。正如由不同金属混合制得合金一样,其目的是通过高分子间的物理、化学组合可以获得更多样化的高分子材料,使它们具有更高的综合性能,因此,把这种高分子复合体系形象地称为“高分子合金”(polymer alloy)。当组元有两个时,就称为二元聚合物。本节将概述高分子合金相容性的数据及合金相图的测定方法,高分子合金的主要制

备方法,高分子合金的形态结构,以及二元系高分子合金性能与组元性能的一般关系,最后简介高分子合金的主要类型。

7.5.1 高分子合金的相容性

两种高分子共混在一起能否相容的数据与小分子相容性数据相同,即混合自由能小于零:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (7.62)$$

式中 ΔH 和 ΔS 分别为混合热和混合熵。对于高分子体系来说,如果异种分子间没有特殊的相互作用,那么 ΔH 值总是大于零的,即溶解时吸热。因此,混合热这一项始终不利于两者的混合。由此可见,混合前后的熵增程度将决定两种高分子是否能混合。事实上,对于两种高分子的混合,熵的增加远小于两种低分子混合的熵增加,其原因可由图 7.96 来直观的说明。图中小分子 A 和 B 都占据一个格子,高分子则可视为由若干个链节构成,每个链节占据一个格子。图 7.96(a)表示出小分子 A 和 B 混合的情况。由热力学公式 $S = k \ln \omega$ 可知,熵(S)是微观组态数(ω)的函数,微观组态数越大,熵值越大。在混合物中有 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子,由于在格子模型中任何一个 A 和 B 互换位置都是一种新排列,故它们可能采取的排列方式为 $\omega = (N_A + N_B)! / N_A! N_B!$ 。宏观体系中的 N_A, N_B 都是很大的数目,小分子溶液的分子排列方式很多,因此溶解导致熵的极大增加。图 7.96(b)是小分子 A 和高分子 B 相混合的情况。这时由于同一 B 链上的链节必须相互连结在一起, B 链节所处的位置就不能任意地和 A 对换。这样比之于纯 A 和纯 B (纯组元的 $\omega = 1, S = 0$) 的情况,熵仍然明显增加,但比之于相同体积的小分子 A 和 B 共混的情况, ΔS 就小得多。图 7.96(c)则是高分子共混的情况,这时由于同一 A 链上的各链节和同一 B 链上的各链节都必须各自连结,互换位置以构成新的排列方式就更少,故高分子混合后的熵增加是非常有限的,在大多数情况下,不足以克服 ΔH 的贡献,即 $T\Delta S < \Delta H$, 故高分子的混合不太可能达到分子量级的混合,总是形成多相体系。这就是多组元聚合物常常是不相容的热力学原因。

高分子的混合一般不能完全相容来得到均相(单相),故必出现相分离;相分离的机制与低

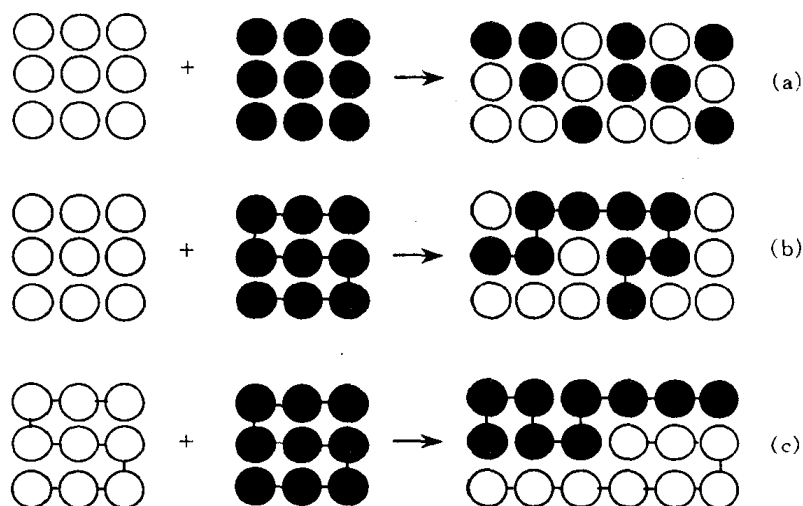


图 7.96 混合熵示意图

(a) 两种小分子混合 (b) 小分子和高分子混合 (c) 两种高分子混合

分子一样,也有两种:调幅分解和形核与长大机制。调幅分解是通过成分的上坡扩散达到最终的相分离;而形核与长大机制则是通过成分的下坡扩散最终形成两相。

7.5.2 高分子-高分子体系的相图及测定方法

和低分子一样,相图可直观地描述高分子合金的相容性。高分子合金相图中的相界曲线称为双节线(binodal),有两种情况,如图 7.97 所示。一种是曲线有最高点(T_C),当体系的温度 $T > T_C$ 时,无论共混物的组成如何,均不会分相,故 T_C 是临界温度。又由于这一温度是双节线的最高点,故称为最高临界互溶温度(简称 UCST)。当体系的温度 $T < T_C$ 时,成分在曲线内的 A/B 共混物都将分相。两相的相对量可由杠杆法则确定。另一种是曲线存在最低点 T_C ,曲线的上方为两相区,曲线下方为单相区,存在最低互溶温度(简称 LCST)。图 7.97 给出了兼有 UCST 和 LCST 的体系,即在温度较高或较低时体系均是分相的,只有当温度处于 $UCST < T < LCST$ 这个范围时,任何成分的共混物呈单相。

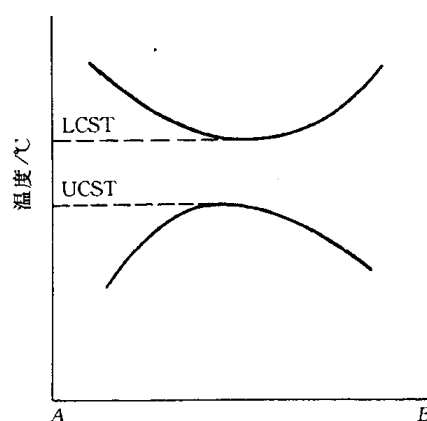


图 7.97 高分子合金相图

从原理上讲,一切对于体系的相结构敏感的方法都可以测定相界线,如热分析方法和动态力学法;或可对相结构、形态进行直接观察的手段,如扫描电子显微镜和透射电子显微镜。下面给出用散射光强 I 测定相界线的例子。对于一般的多相共混体系来说,分散相的尺寸常在几百纳米到几十微米的范围。这个尺寸的下限已与可见光的波长相当。因此,当光线通过这类材料时,就会发生强烈的光散射,出现混浊。当单相时,不会出现散射光强的突变。利用光散射的这一性质就可确定相界线。图 7.98(a)给出了一个典型的结果。散射光强随温度变化的曲线发生突变的温度常称为“浊点”。将不同组元的共混物的浊点对组元作图,便可得到如图 7.98(b)那样的相界。该方法测定的局限有三点:一是高分子组元的折光率应有较大的差异,而且还应注意折光率的温度系数,否则,若温度改变时两组元的折光率变得相等了,也会引

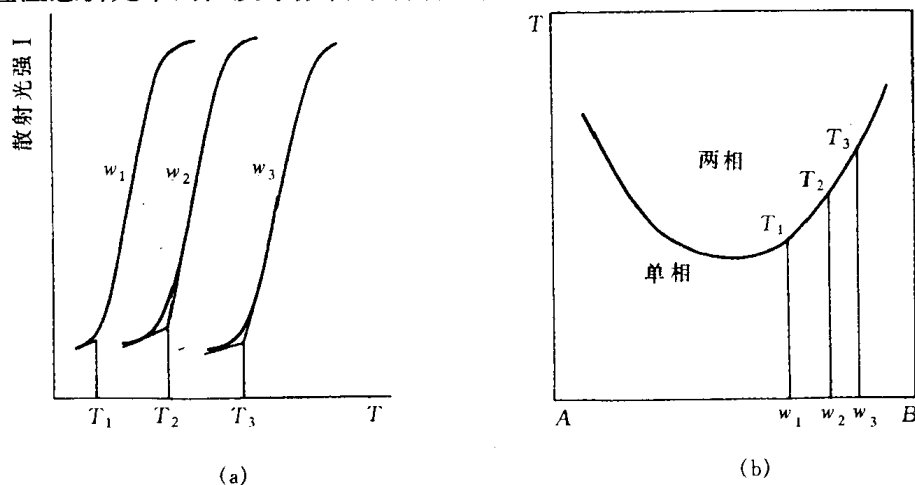


图 7.98 光散射法测定相界线

(a) 共混物散射光强 I 随温度的变化 (b) 共混物相界曲线,即浊点对组成的关系图

起散射光强的剧降,这有可能被误认为产生了相变;二是当分散相的尺寸远小于可见光波长,如嵌段共聚物的微相分离的尺寸仅几个至几十个纳米,该方法就失效;三是散射光强的突变还受到动力学因素的控制,例如冷却或升温速度,相区尺寸变化的速度等,故该方法测得的相界不能称为平衡相图中的溶解度限线。因此,相界线的确定通常采用多种方法的配合。

高分子合金相图至今极少,其可能有两个原因,一是许多不相容的体系,其 LCST 或 UCST 都不在容易进行实验的温度范围或高分子可能耐受的温度范围之内;另一原因是实验上的困难,利用上述光散射法确定相界应用较多,但它有许多致命的弱点,限制了它的应用范围。图 7.99 给出了用上述方法测定氯化聚乙烯(CPE)和不同分子量的有机玻璃(PMMA)共混物的相图。图中显示出,不同分子量的 PMMA/CPE 合金曲线存在最低互溶温度,表明这些合金在 T_c 温度(最低点)以上为两相区, T_c 温度以下为单相区;同时表明,随着 PMMA 分子量的增加, T_c 温度将降低。

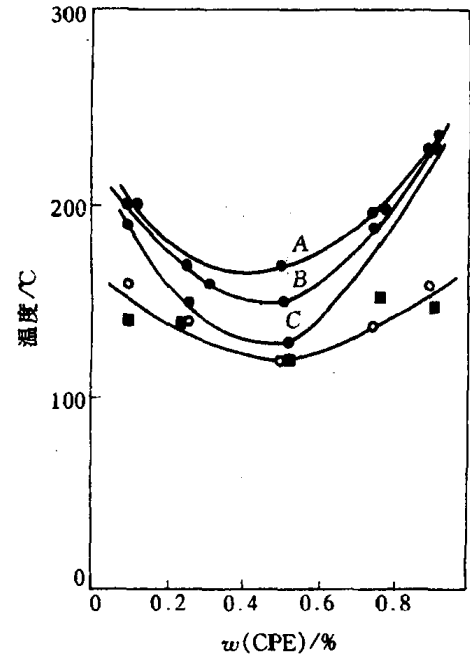


图 7.99 CPE 与不同分子量的 PMMA 共混物的实验相图
PMMA 的分子量($\times 10^{-3}$):
●—11.4 ○—140 ■—264

7.5.3 高分子合金的制备方法

高分子合金的制备方法可分为物理方法和化学方法两种类型。

1. 物理共混法

物理共混法又称为机械共混法,是将不同种类高分子在混合(或混炼)设备中实现共混的方法。共混过程一般包括混合作用和分散作用。在共混操作中,通过各种混合机械供给的能量(机械能、热能)的作用,主要是对流和剪切作用,扩散作用较为次要,使被混物料粒子不断减小并相互分散,最终达到均匀分散而成为混合物。在机械共混操作中,一般仅产生物理变化,只是在强烈的机械剪切作用下,可能使少量高分子降解,产生大分子自由基,继而形成接枝或嵌段共聚物,此时伴随一定的化学过程。

物理共混法包括干粉共混、熔融共混、溶液共混及乳液共混等方法,最常用的是熔融共混法。熔融共混法是将各高分子组元在粘流温度以上进行分散、混合,最终制成均匀分散的混

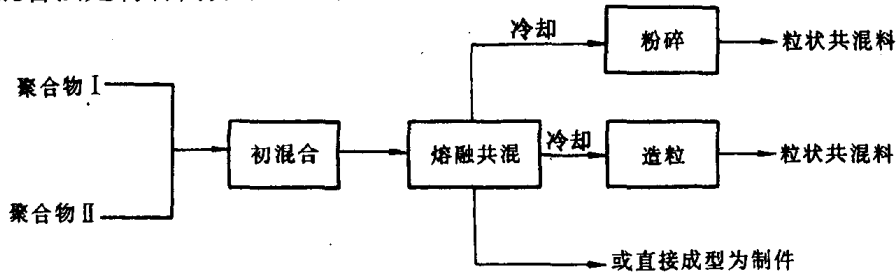


图 7.100 熔融共混过程示意图

合物,其工艺如图 7.100 所示。该方法的特点是共混效果好、适用面广,因而是最常用的共混方法。

2. 化学共混法

化学共混法主要有两种:共聚-共混法和互穿网络聚合法。

a. 共聚-共混法 共聚-共混法有接枝共聚-共混和嵌段共聚-共混之分。在制备高分子合金中,接枝共聚-共混法更为重要。

接枝共聚-共混法,其过程是将高分子 A 溶解于单体 B,再使 B 引发聚合,活性 B 大分子自由基可对 A 链产生链转移反应,使 A 链上产生自由基再引发 B 的聚合,这样就形成了支化 B 链。该方法的特点是在高分子 A 存在的情况下,单体 B“就地”聚合制得共混物,它与高分子 A 和高分子 B 直接共混得到的产物的主要区别是,前者有高分子 A 和 B 的接枝共聚物生成,它在聚合过程中对两相起了“乳化”稳定作用,也对最终产品增强两相的粘结力起了决定性作用。例如,抗冲聚苯乙烯(HIPS)就是在聚丁二烯(PB)存在下,苯乙烯单体“就地”聚合制得共混物,即聚苯乙烯(PS)和苯乙烯与丁二烯的接枝共聚物的共混物,正是由于接枝共聚物的存在,显著地提高了聚苯乙烯的抗冲性能。

b. 互穿聚合物网络 互穿聚合物网络(interpenetrating polymer networks, IPN)是制备高分子合金的重要新方法。

制备 IPN 最通常方法是,将交联高分子 A 用含有引发剂和交联剂的单体 B 溶胀(溶剂分子渗透进入高分子中,使高分子体积膨胀,称为溶胀),再行聚合,便得到 A 和 B 交互贯穿的网络,如图 7.101 所示。如果同时将高分子 A 和 B 的单体,各自的引发剂和交联剂全部混合,然后使之分别同时聚合,这样同步产生的 IPN 共混物又特称为 SIN。这里的聚合过程应是独立进行的。通常一为加聚反应;一为缩聚反应;IPN 技术已广泛用于制备减震材料、特种涂料、牙科材料、离子交换树脂、控制释放药物等。

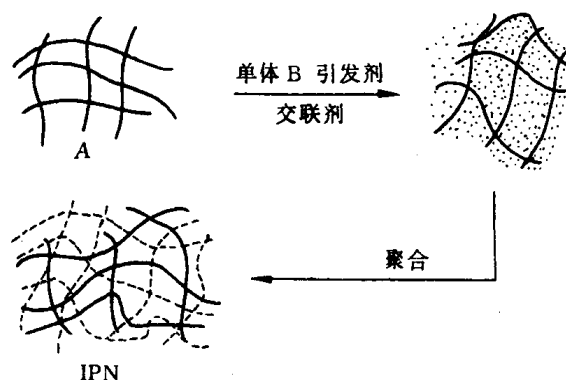


图 7.101 IPN 制备示意图

7.5.4 高分子合金的形态结构

高分子合金可能是单相(均相)也可能是复相(非均相)的。单相合金与无规共聚物相对应,而复相合金与一般聚合物共混物相对应。高分子合金的形态结构是指不同高分子所形成的相结构,其尺寸范围约为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$,其对合金性能有重要的影响。组元相同,形态结构不同的高分子合金可能会有显著的性能差异。

二元高分子合金按相的连续性可分为单相连续结构、两相连续结构两种类型。

1. 单相连续结构

单相连续结构是两相中有一相呈连续分布,此连续相称为基体,另一相分散于基体之中。根据分散相相畴(phase domain)的形态,又分为分散相不规则、规则 and 胞状等 3 种情况:①分散相由相畴形状不规则,大小不一的颗粒组成。机械共混法制得的产物一般具有这种形态。②分散相的相畴形态比较规则,一般为球形,也有柱状形等。颗粒内不包含或只含极少量连续相成分。如苯乙烯质量分数为 80% 的苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物就属于此类。某些高分子合金的相畴不仅形状规则,大小均匀,而且相畴在空间的排列可达到宏观量级的长程有序,例如苯乙烯质量分数为 30% 的苯乙烯-异戊二烯星形嵌段共聚物就具有长程有序结构。③分散相的相畴具有胞状结构,即分散相中包含由连续相组元构成的更小的颗粒,把分散相颗粒当作胞,胞壁由连续相组元构成,胞内又包含连相组元构成的更小的颗粒,所以取名为胞状结构。接枝共聚-共混法制得到的高分子合金大多具有这种结构。图 7.102 给出的是高抗冲聚苯乙烯的典型胞状结构电镜照片。在这种高分子合金中,连续相为聚苯乙烯,分散相为橡胶并包含许多分散在其内的聚苯乙烯相畴(微区)。

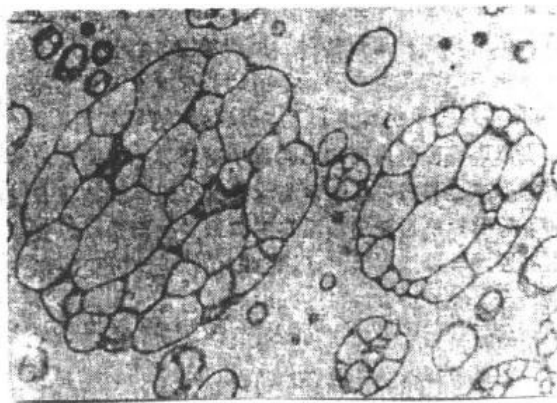


图 7.102 高抗冲聚苯乙烯的胞状结构

2. 两相连续结构

互穿网络的高分子合金具有典型的两相连续结构。合金中两种高分子的网络都是连续相,相互贯穿,使整个试样成为一个交织网络。如果合金中两种组元的相容性不好,则会发生一定程度的相分离。这时,两种高分子网络不是分子程度上,而是相畴程度上的互相贯穿,如图 7.103 所示。两组分的相容性越好,相畴越小。

综合对二元高分子合金复相形态结构的观察,可归纳为以下的规律。分散相的形状随其含量的增加从球状→棒状→层状,这种规律和金属的共晶合金相似。其结构模型如图 7.104 所示。图 7.105 给出了苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)的形态的电镜照片。图中黑色部分为聚丁二烯橡胶相,白色部分为聚苯乙烯塑料相。由图可见,当丁二烯含量较少时,橡胶相为分散相,其分散在塑料相基体中。橡胶相的形状随丁二烯含量的增加依次从球状→棒状→层状。当丁二烯的含量超过苯乙烯含量,橡胶相将转变为连续相,成为基体,而塑料相将转变成为分散相。随着苯乙烯含量的减少,塑料相发生由层片状→棒状→球状的转变。高分子合金中,一种组元由连续相向分散相的转

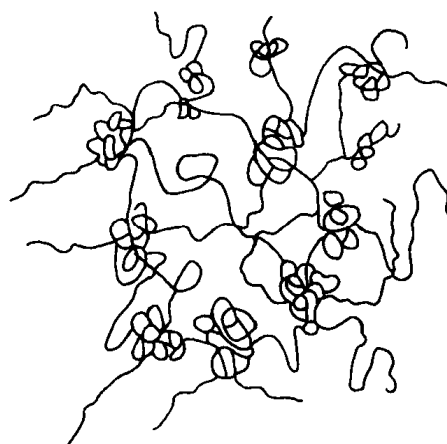


图 7.103 有一定相容性的互穿网络的两相连续结构示意图

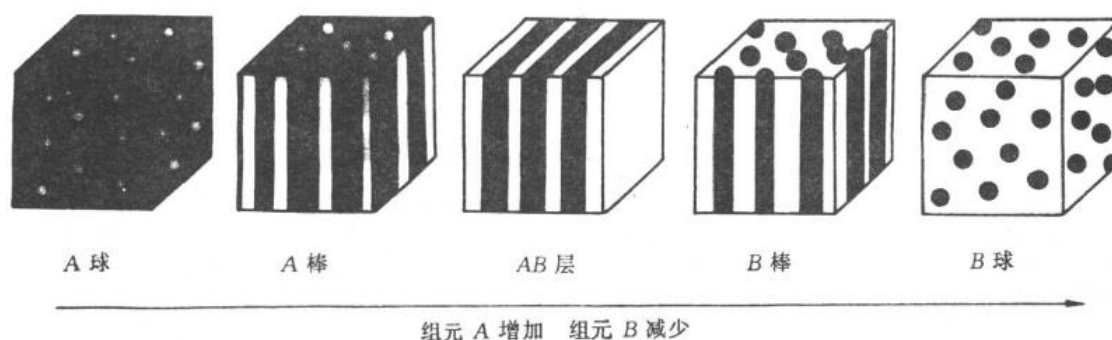


图 7.104 非均相高分子合金的形态结构模型

白色:组分 A 黑色:组分 B

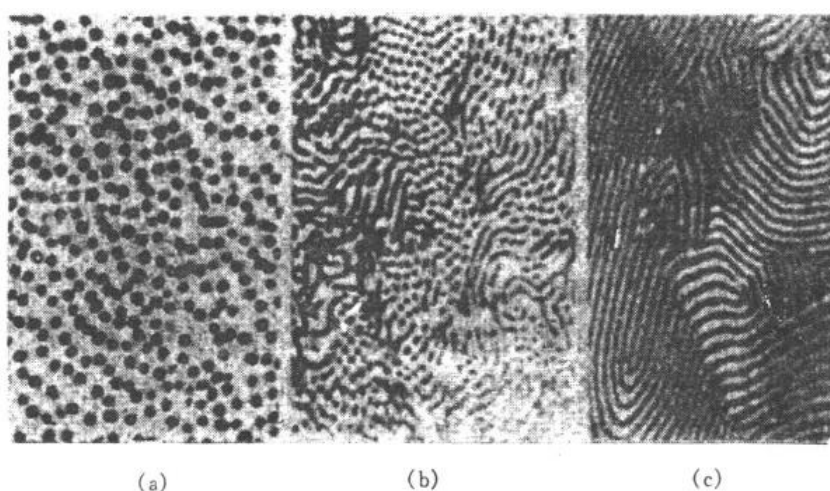


图 7.105 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的形态结构电镜照片

苯乙烯与丁二烯的质量浓度比为

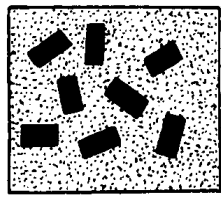
(a) 80:20 (b) 60:40 (c) 50:50

变或由分散相向连续相的转变称为相反转。

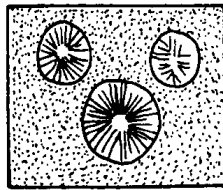
从广义上说,结晶高分子也是复相体系,一相是晶相,另一相是非晶相。当结晶程度较低时,晶相为分散相,非晶相为连续相;当结晶程度较高时(超过 40%),晶相为连续相,非晶相为分散相。当二元高分子合金中有一组元能结晶,或两个组元都能结晶时,合金的形态结构的基本情况如图 7.106 和图 7.107 所示。图 7.106 示意出晶态-非晶态共混物的形态结构。当非晶相为基体时,晶粒或球晶分散在非晶区中。而当结晶程度较大时,晶相为连续相(基体),非晶相分散在球晶中,或非晶聚集成较大的相畴分布在球晶中。图 7.107 示意出晶态-晶态高分子合金的形态结构。当两种高分子的结晶度均较低时,非晶为连续相,两种晶粒或晶粒和球晶分散在非晶区中。当两种高分子的结晶度很高时,可能生成两种不同的球晶,也可能共同生成混合型的球晶,其中分布着非晶相。

7.5.5 高分子合金性能与组元的一般关系

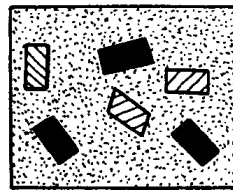
二元高分子合金性能与组元的关系可用“混合物法则”作近似估算,最常用的两个关系式如下:



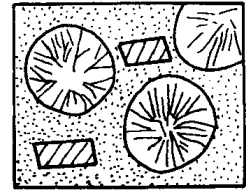
(a)



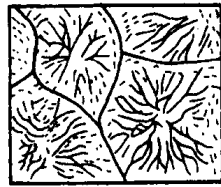
(b)



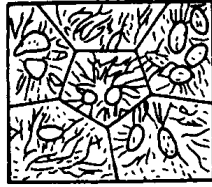
(c)



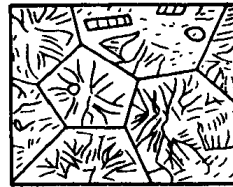
(d)



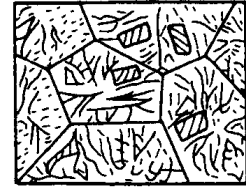
(a)



(b)



(c)



(d)

图 7.106 晶态-非晶态共混物形态结构示意图

(a) 晶粒分散在非晶区中 (b) 球晶分散在非晶区中
(c) 非晶态分散在球晶中 (d) 非晶态聚集成较大的相畴分布在球晶中

图 7.107 晶态-晶态聚合物共混物的形态结构示意图

(a) 两种晶粒分散在非晶区中 (b) 球晶和晶粒分散在非晶区 (c) 分别生成两种不同的球晶 (d) 共同生成混合型的球晶

$$p = p_1 w_1 + p_2 w_2, \quad (7.63)$$

$$\frac{1}{p} = \frac{\alpha_1}{p_1} + \frac{\alpha_2}{p_2}, \quad (7.64)$$

式中, p 为合金某一性能, 如密度、电性能、模量等; p_1 和 p_2 为组元 1 及 2 相应的性能; w_1 和 w_2 分别为组元 1 及 2 的质量分数。大多数情况下(7.63)式给出合金性能的上限值, 而(7.64)式给出下限值。对于单相高分子合金, 如无规共聚物等, 基本上符合(7.63)式。如果两组元的相互作用对合金性能产生影响, 则可引入相互作用因子 I , 于是对(7.63)式修正后的表达式为

$$p = p_1 \alpha_1 + p_2 \alpha_2 + I \alpha_1 \alpha_2. \quad (7.65)$$

相互作用因子可正可负, 例如对醋酸乙烯和氯乙烯的无规共聚物的玻璃化温度可近似为:

$$T_g = T_{g1} w_1 + T_{g2} w_2 - 28 w_1 w_2,$$

式中 w 为质量分数。

对于双相高分子合金, 分散相颗粒的大小和形状会对某些性能发生影响, 则合金性能与组元的关系如下:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\psi\varphi_2}, \quad (7.66)$$

式中 p 和 p_2 分别为合金及连续相的性能; φ_2 为分散相的体积分数; ψ 为与分散颗粒最大堆砌分数有关的常数; A 为分散相的形状因子, 如对均匀的球形颗粒 $A = 1.5$ 等。

对两相都是连续的高分子合金, 其性能与组元的关系可表达如下:

$$p^n = p_1^n \varphi_1 + p_2^n \varphi_2, \quad (7.67)$$

式中 φ_1 和 φ_2 分别为组元 1 和 2 的体积分数; n 为常数, 例如 IPN 混合物, 其弹性模量符合 $n = \frac{1}{3}$ 。

随着组元成分的变化, 高分子合金会出现相的反转, 在相转变区, 如弹性模量等性能较符合下式:

$$\lg p = \varphi_1 \lg p_1 + \varphi_2 \lg p_2. \quad (7.68)$$

上述各关系仅是基本的指导原则,实际体系要复杂得多,仍需根据实验结果归纳出某种关系式。

7.5.6 高分子合金主要类型

1. 以聚乙烯为基的高分子合金

聚乙烯(PE)是最重要的通用塑料之一,其优点是可塑性好,加工成型简便,缺点是软化温度低,强度不高,容易应力开裂,不容易染色等。采用共混法可有效地克服这些缺点。

以聚乙烯为主要成分的共混物有以下几种:不同密度聚乙烯之间的共混物;聚乙烯与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA);聚乙烯与丙烯酸酯类共混物;聚乙烯与氯化聚乙烯(CPE)共混物等。例如,不同密度聚乙烯之间的共混物,可使熔化区加宽,冷却时延缓结晶,这对聚乙烯泡沫塑料的制备很有价值。控制不同密度 PE 的比例,能得到多种性能的泡沫塑料。

2. 以聚丙烯为基的高分子合金

聚丙烯(PP)耐热性优于 PE,可在 120℃ 以下长期使用,刚性好,耐折叠性好,加工性能优良。主要缺点是成型收缩率较大,低温容易脆裂,耐磨性不足,耐光性差,不容易染色等。合金化是克服这些缺点的有效途径。这类高分子合金主要有:PP/PE 共混物,PP/EPR(乙丙共聚物),PP/BR(顺丁胶)共混物等。例如,聚丙烯与顺丁胶共混可明显提高聚丙烯的韧性。当 PP 与质量分数为 15% 的 BR 共混,抗冲强度可提高 6 倍以上,同时,脆化转折温度由 PP 的 30℃ 降至 8℃。PP/BR 的挤出膨胀比 PP,PP/PE,PP/EVA 等都小,所以制品的尺寸稳定性好。

3. 以聚氯乙烯为基的高分子合金

聚氯乙烯(PVC)是一种综合性能良好、用途极广的高分子。其主要缺点是热稳定性不好,100℃ 时即开始分解,因而加工性能欠佳,聚氯乙烯本身较硬脆,抗冲强度不足,耐老化性和耐寒性差。通常合金化改性的高分子合金主要有:PVC/EVA,PVC/CPE,PVC/PB(聚丁二烯),PVC/ABS 等。例如,PVC/ABS 合金具有抗冲强度高、热稳定性好、加工性能优良等特点。

4. 以聚苯乙烯为基的共混物

聚苯乙烯(PS)的特点是强度高,但缺点是脆,韧性差,容易应力开裂,不耐沸水。合金化后改性高分子合金主要有:抗冲聚乙烯(HIPS),ABS 树脂等。例如,聚苯乙烯与丁苯胶(SBR)制成的合金,其克服了聚苯乙烯的脆性,极大地提高了抗冲强度。

第 8 章 三元相图

工业上应用的金属材料多半是由两种以上的组元构成的多元合金,陶瓷材料也往往含有不止两种化合物。由于第三组组元或第四组元的加入,不仅引起组元之间溶解度的改变,而且会因新组成相的出现致使组织转变过程和相图变得更加复杂。因此,为了更好地了解 and 掌握各种材料的成分、组织和性能之间的关系。除了了解二元相图之外,还需掌握三元甚至多元相图的知识。而三元以上的相图却又过于复杂,测定和分析深感不便,故有时常将多元系作为伪三元系来处理,因此用得较多的是三元相图。

三元相图与二元相图比较。组元数增加了一个,即成分变量为两个,故表示成分的坐标轴应为两个,需要用一个平面来表示,再加上一个垂直该成分平面的温度坐标轴,这样三元相图就演变成一个在三维空间的立体图形。这里,分隔每一个相区的是一系列空间曲面,而不是平面曲线。

要实测一个完整的三元相图,工作量很繁重,加之应用立体图形并不方便。因此,在研究和分析材料时,往往只需要参考那些有实用价值的截面图和投影图,即三元相图的各种等温截面、变温截面及各相区在浓度三角形上的投影图等。立体的三元相图也就是由许多这样的截面和投影图组合而成的。

本章主要讨论三元相图的使用,着重于截面图和投影图的分析。

8.1 三元相图基础

三元相图与二元相图的差别,在于增加了一个成分变量。三元相图的基本特点为:

(1) 完整的三元相图是三维的立体模型。

(2) 三元系中可以发生四相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为 3,而三元系中的最大平衡相数为 4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。

(3) 除单相区及两相平衡区外,三元相图中三相平衡区也占有一定空间。根据相律得知,三元系三相平衡时存在一个自由度,所以三相平衡转变是变温过程,反映在相图上,三相平衡区必将占有一定空间,不再是二元相图中的水平线。

8.1.1 三元相图成分表示方法

二元系的成分可用一条直线上的点来表示;表示三元系成分的点则位于两个坐标轴所限定的三角形内,这个三角形叫做成分三角形或浓度三角形。常用的成分三角形是等边三角形,有时也用直角三角形或等腰三角形表示成分。

1. 等边成分三角形

图 8.1 为等边三角形表示法,三角形的三个顶点 A, B, C 分别表示 3 个组元,三角形的边 AB, BC, CA 分别表示 3 个二元系的成分坐标,则三角形内的任一点都代表三元系的某一成

分。例如,三角形 ABC 内 S 点所代表的成分可通过下述方法求出:

设等边三角形各边长为 100% , 依 AB, BC, CA 顺序分别代表 B, C, A 三组元的含量。由 S 点出发, 分别向 A, B, C 顶角对应边 BC, CA, AB 引平行线, 相交于三边的 a, b, c 点。根据等边三角形的性质, 可得

$$Sa + Sb + Sc = AB = BC = CA = 100\%,$$

其中, $Sc = Ca = w_A/\%$, $Sa = Ab = w_B/\%$, $Sb = Bc = w_C/\%$ 。于是, Ca, Ab, Bc 线段分别代表 S 相中三组元 A, B, C 的各自质量分数。反之, 如已知 3 个组元质量分数时, 也可求出 S 点在成分三角形中的位置。

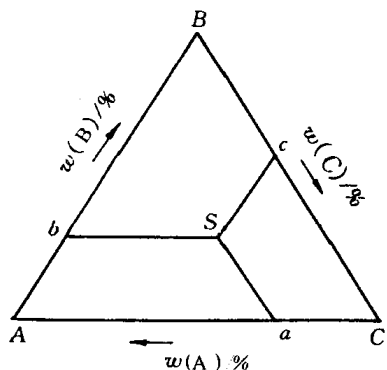


图 8.1 用等边三角形表示三元合金的成分

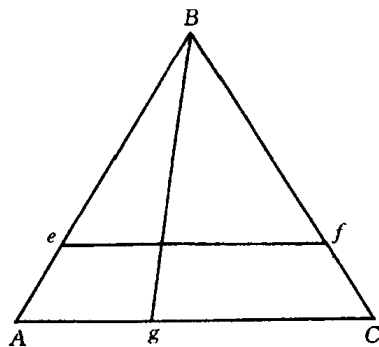


图 8.2 等边成分三角形中的特殊线

2. 等边成分三角形中的特殊线

在等边成分三角形中有下列具有特定意义的线:

(1) 凡成分点位于与等边三角形某一边相平行的直线上的各三元相, 它们所含与此线对应顶角代表的组元的质量分数相等。如图 8.2 所示, 平行于 AC 边的 ef 线上的所有三元相含 B 组元的质量分数都为 $Ae/\%$ 。

(2) 凡成分点位于通过三角形某一顶角的直线上的所有三元系, 所含此线两旁的另两顶点所代表的两组元的质量分数的比值相等。如图 8.2 中 Bg 线上的所有三元相含 A 和 C 两组元的质量分数的比值相等, 即 $w_A/w_C = Cg/Ag$ 。

3. 成分的其他表示方法

a. 等腰成分三角形 当三元系中某一组元含量较少, 而另两个组元含量较多时, 合金成分点将靠近等边三角形的某一边。为了使该部分相图清晰地表示出来, 可将成分三角形两腰放大, 成为等腰三角形。如图 8.3 所示, 由于成分点 o 靠近底边, 所以在实际应用中只取等腰梯形部分即可。 o 点合金成分的确定与前述等边三角形的求法相同, 即过 o 点分别作两腰的平行线, 交 AC 边于 a, c 两点, 则 $w_A = Ca = 30\%$, $w_C = Ac = 60\%$; 而过 o 点

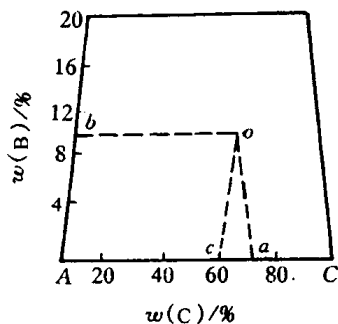


图 8.3 等腰成分三角形

作AC边的平行线,与腰相交于 b 点,则组元 B 的质量分数 $w_B = Ab = 10\%$ 。

b. 直角成分坐标 当三元系成分以某一组元为主、其他两个组元含量很少时,合金成分点将靠近等边三角形某一顶角。若采用直角坐标表示成分,则可使该部分相图清楚地表示出来。设直角坐标原点代表高含量的组元,则两个互相垂直的坐标轴即代表其他两个组元的成分。例如,图 8.4 中的 P 点成分为 $w(\text{Mn})$ 为 0.8%, $w(\text{Si})$ 为 0.6%, 余量为 Fe 的合金。

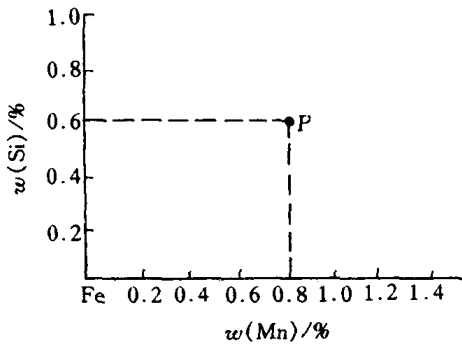


图 8.4 直角成分三角形

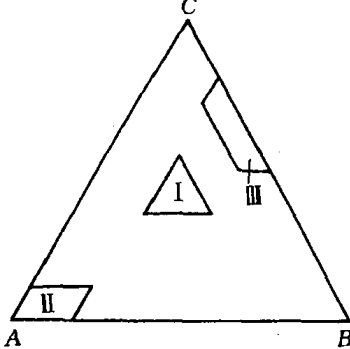


图 8.5 浓度三角形中的各种局部

c. 局部图形表示法 如果只需要研究三元系中一定成分范围内的材料,就可以在浓度三角形中取出有用的局部(见图 8.5)加以放大,这样会表现得更加清晰。在这个基础上得到的局部三元相图(见图 8.5 中的 I, II 或 III)与完整的三元相图相比,不论测定、描述或者分析,都要简单一些。

8.1.2 三元相图的空间模型

如前所述,包含成分和温度变量的三元合金相图是一个三维的立体图形。最常见的是以等边的浓度三角形表示三元系的成分,在浓度三角形的各个顶点分别作与浓度平面垂直的温度轴,构成一个外廓是正三棱柱体的三元合金相图。由于浓度三角形的每一条边代表一组相应的二元系,所以三棱柱体的三个侧面分别是三组二元相图。在三棱柱体内部,由一系列空间曲面分隔出若干相区。

图 8.6 是一种最简单的三元相图的空间模型。 A, B, C 3 种组元组成的浓度三角形和温度轴构成了三棱柱体的框架。 a, b, c 三点分别表明 A, B, C 3 个组元的熔点。由于这 3 个组元在液态和固态都彼此完全互溶,所以 3 个侧面都是简单的二元匀晶相图。在三棱柱体内,以 3 个二元素的液相线作为边缘构成的向上凸的空间曲面是三元系

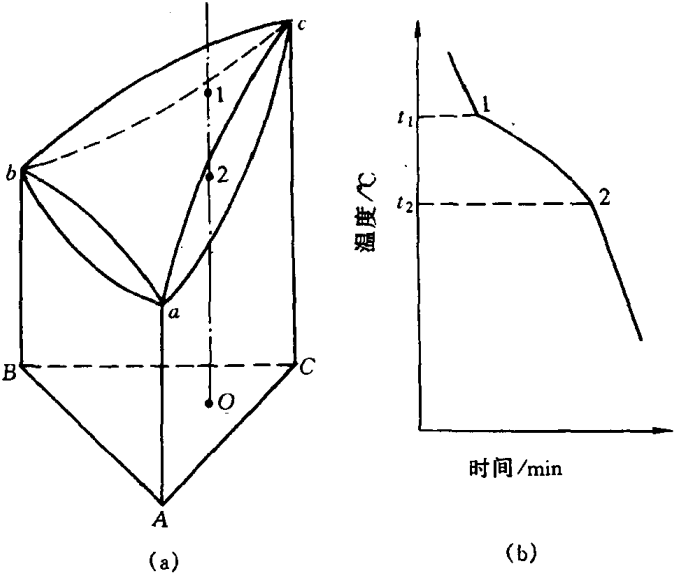


图 8.6 三元匀晶相图及合金的凝固
(a) 相图 (b) 冷却曲线

的液相面,它表明不同成分的合金开始凝固的温度;以3个二元系的固相线作为边缘构成的向下凹的空间曲面是三元系的固相面,它表明不同成分的合金凝固终了的温度。液相面以上的区域是液相区,固相面以下的区域是固相区,中间区域如图中 O 成分三元系在与液相面和固相面交点 1 和 2 所代表的温度区间内为液、固两相平衡区。

显然,即使是上述这样最简单的三元相图都是由一系列空间曲面所构成的,故很难在纸面上清楚而准确地描绘出液相面和固相面的曲率变化,更难确定各个合金的相变温度。在复杂的三元系相图中要做到这些更是不可能的。

因此,三元相图能够实用的办法是使之平面化。

8.1.3 三元相图的截面图和投影图

欲将三维立体图形分解成二维平面图形,必须设法“减少”一个变量。例如可将温度固定,只剩下两个成分变量,所得的平面图表示一定温度下三元系状态随成分变化的规律;也可将一个成分变量固定,剩下一个成分变量和一个温度变量,所得的平面图表示温度与该成分变量组成的变化规律。不论选用哪种方法,得到的图形都是三维空间相图的一个截面,故称为截面图。

1. 水平截面

三元相图中的温度轴和浓度三角形垂直,所以固定温度的截面图必定平行于浓度三角形,这样的截面图称为水平截面,也称为等温截面。

完整水平截面的外形应该与浓度三角形一致,截面图中的各条曲线是这个温度截面与空间模型中各个相界面相截面得到的相交线,即相界线。图 8.7 是三元匀晶相图在两相平衡温度区间的水平截面。图中 de 和 fg 分别为液相线和固相线,它们把这个水平截面划分为液相区 L 、固相区 α 和液固两相平衡区 $L + \alpha$ 。

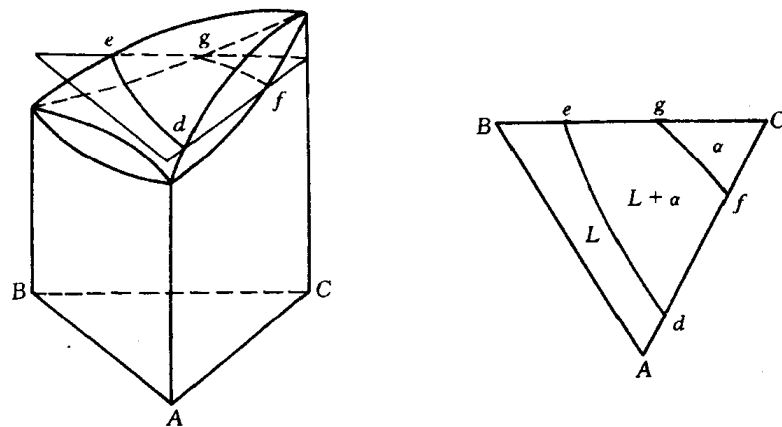


图 8.7 三元合金相图的水平截面图

2. 垂直截面

固定一个成分变量并保留温度变量的截面图,必定与浓度三角形垂直,所以称为垂直截面,或称为变温截面。常用的垂直截面有两种:一种是通过浓度三角形的顶角,使其他两组元

的含量比固定不变,如图 8.8(a)的 Ck 垂直截面;另一种是固定一个组元的成分,其他两组元的成分可相对变动,如图 8.8(a)的 ab 垂直截面。 ab 截面的成分轴的两端并不代表纯组元,而代表 B 组元为定值的两个二元系 $A+B$ 和 $C+B$ 。例如图 8.8(b)中原点 a 成分为 $w(B)$ 为 10%, $w(A)$ 为 90%, $w(C)$ 为 0%;而横坐标“50”处的成分为 $w(B)$ 为 10%, $w(A)$ 为 40% 和 $w(C)$ 为 50%。

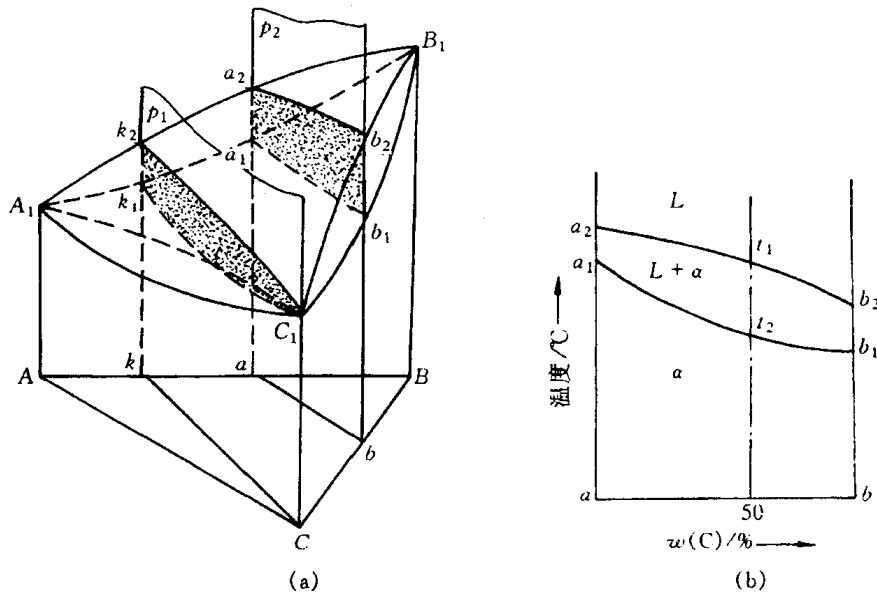


图 8.8 三元匀晶相图上的垂直截面

需指出的是:尽管三元相图的垂直截面与二元相图的形状很相似,但是它们之间存在着本质上的差别。二元相图的液相线与固相线可以用来表示合金在平衡凝固过程中液相与固相浓度随温度变化的规律,而三元相图的垂直截面就不能表示相浓度随温度而变化的关系,只能用于了解凝固过程中的相变温度,不能应用直线法则来确定两相的质量分数,也不能用杠杆定律计算两相的相对量。

3. 三元相图的投影图

把三元立体相图中所有相区的交线都垂直投影到浓度三角形中,就得到了三元相图的投影图。利用三元相图的投影图可分析合金在加热和冷却过程中的转变。

若把一系列不同温度的水平截面中的相界线投影到浓度三角形中,并在每一条投影上标明相应的温度,这样的投影图就叫等温线投影图。实际上,它是一系列等温截面的综合。等温线投影图中的等温线好像地图中的等高线一样,可以反映空间相图中各种相界面的高度随成分变化的趋势。如果相邻等温线的温度间隔一定,则投影图中等温线距离越密,表示相界面的坡度越陡;反之,等温线距离越疏,说明相界面的高度随成分变化的趋势越平缓。

为了使复杂三元相图的投影图更加简单、明了,也可以

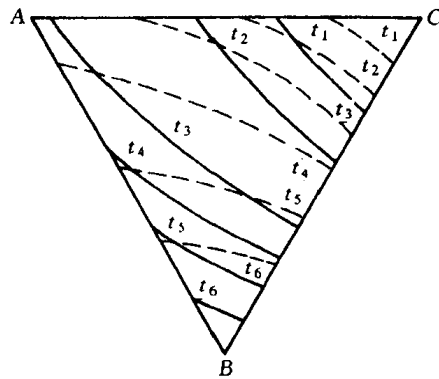


图 8.9 三元合金相图投影图示例

根据需要只把一部分相界面的等温线投影下来。经常用到的是液相面投影图或固相面投影图。图 8.9 为三元匀晶相图的等温线投影图,其中实线为液相面投影,而虚线为固相面投影。

8.1.4 三元相图中的杠杆定律及重心定律

在研究多元系时,往往要了解已知成分材料在不同温度的组成相成分及相对量,又如在研究加热或冷却转变时,由一个相分解为两个或三个平衡相,那么新相和旧相的成分间有何关系,两个或三个新相的相对量各为多少,等等,要解决上述问题,就要用杠杆定律或重心定律。

1. 直线法则

在一定温度下三组元材料两相平衡时,材料的成分点和其两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的一条直线上,该规律称为直线法则或三点共线原则,可证明如下。

如图 8.10 所示,设在一定温度下成分点为 o 的合金处于 $\alpha + \beta$ 两相平衡状态, α 相及 β 相的成分点分别为 a 及 b 。由图中可读出三元合金 o , α 相及 β 相中 B 组元含量分别为 Ao_1 , Aa_1 和 Ab_1 ; C 组元含量分别为 Ao_2 , Aa_2 和 Ab_2 。设此时 α 相的质量分数为 w_α ,则 β 相的质量分数应为 $1 - w_\alpha$ 。 α 相与 β 相中 B 组元质量之和及 C 组元质量之和应分别等于合金中 B, C 组元的质量。由此可以得到

$$Aa_1 \cdot w_\alpha + Ab_1 \cdot (1 - w_\alpha) = Ao_1,$$

$$Aa_2 \cdot w_\alpha + Ab_2 \cdot (1 - w_\alpha) = Ao_2.$$

移项整理得

$$w_\alpha(Aa_1 - Ab_1) = Ao_1 - Ab_1,$$

$$w_\alpha(Aa_2 - Ab_2) = Ao_2 - Ab_2.$$

上下两式相除,得

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

这就是解析几何中三点共线的关系式。由此证明 o, a, b 三点必在一条直线上。同样可证明,以等边三角形作成分三角形时,上述关系依然存在。

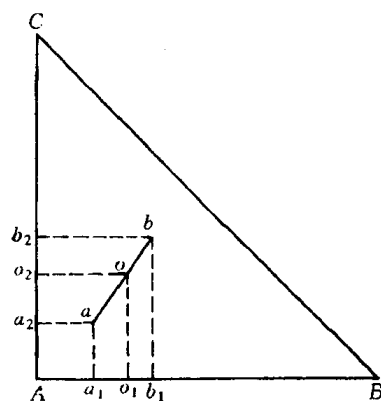


图 8.10 共线法则的导出

2. 杠杆定律

由前面推导中还可导出:

$$w_\alpha = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}.$$

这就是三元系中的杠杆定律。

由直线法则及杠杆定律可作出下列推论:当给定材料在一定温度下处于两相平衡状态时,若其中一相的成分给定,另一相的成分点必在两已知成分点连线的延长线上;若两个平衡相的成分点已知,材料的成分点必然位于此两个成分点的连线上。

3. 重心定律

当一个相完全分解成三个新相,或是一个相在分解成两个新相的过程时,研究它们之间的成分和相对量的关系,则须用重心定律。

根据相律,三元系处于三相平衡时,自由度为 1。在给定温度下这三个平衡相的成分应为确定值。合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内。图 8.11 中 O 为合金的成分点, P, Q, S 分别为三个平衡相 α, β, γ 的成分点。计算合金中各相相对含量时,可设想先把三相中的任意两相,例如 α 和 γ 相混合成一体,然后再把这个混合体和 β 相混合成合金 O 。根据直线法则, α - γ 混合体的成分点应在 PS 线上,同时又必定在 β 相和合金 O 的成分点连线 QO 的延长线上。由此可以确定, QO 延长线与 PS 线的交点 R 便是 $\alpha + \gamma$ 混合体的成分点。进一步由杠杆定律可以得出 β 相的质量分数应为

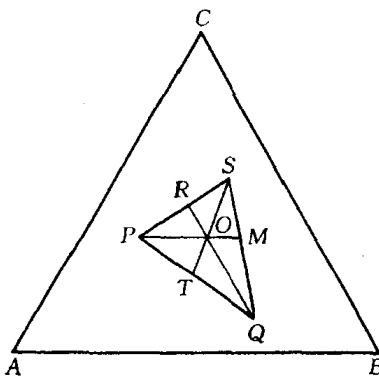


图 8.11 重心定律

$$w_{\beta} = \frac{OR}{QR}。$$

用同样的方法可求出 α 相和 γ 相的质量分数分别为

$$w_{\alpha} = \frac{OM}{PM}，$$

$$w_{\gamma} = \frac{OT}{ST}。$$

结果表明, O 点正好位于 ΔPQS 的质量重心,这就是三元系的重心定律。

除几何作图法外,也可直接利用代数方法计算三个平衡相的相对量。

8.2 固态互不溶解的三元共晶相图

1. 相图的空间模型

图 8.12 所示为三组元在液态完全互溶、固态互不溶解的三元共晶空间模型。它是由 A - B , B - C , C - A 三个简单的二元系共晶相图所组成。

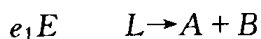
图中 a, b, c 分别是组元 A, B, C 的熔点。在共晶合金中,一个组元的熔点会由于其他组元的加入而降低,因此在三元相图中形成了三个向下汇聚的液相面。其中,

ae_1Ee_3a 是组元 A 的初始结晶面;

be_1Ee_2b 是组元 B 的初始结晶面;

ce_2Ee_3c 是组元 C 的初始结晶面。

3 个二元共晶系中的共晶转变点 e_1, e_2, e_3 在三元系中都伸展成为共晶转变线,这就是 3 个液相面两两相交所形成的 3 条熔化沟线 e_1E, e_2E 和 e_3E 。当液相成分沿这 3 条曲线变化时,分别发生共晶转变



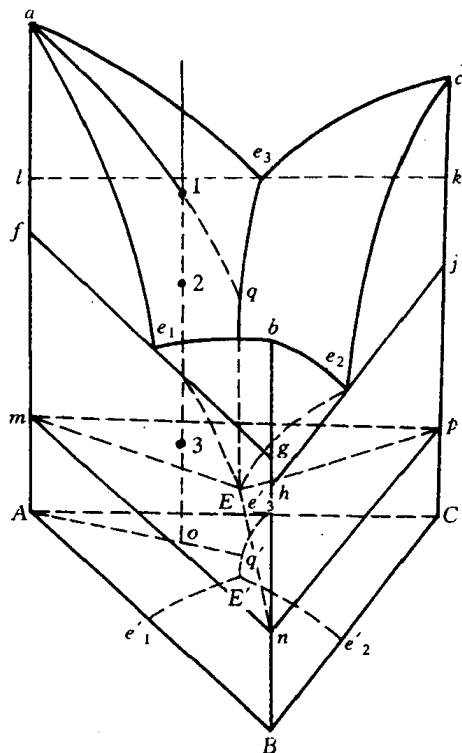
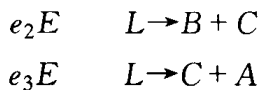


图 8.12 组元在固态完全不互溶的三元共晶相图

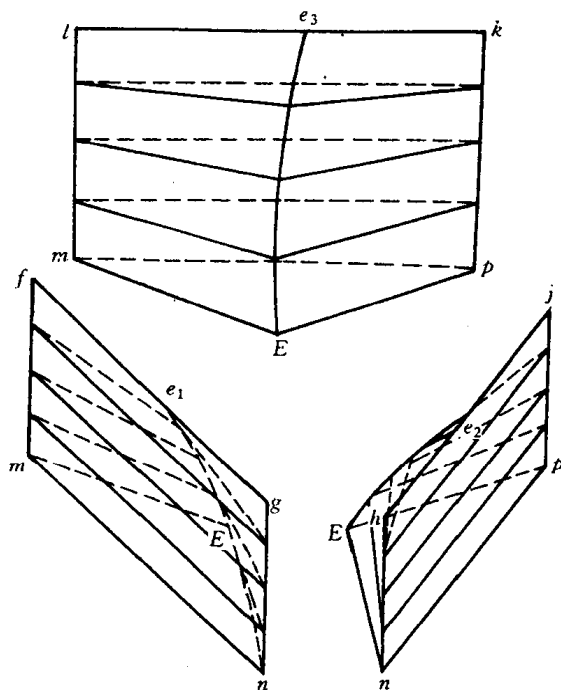
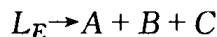


图 8.13 三相平衡区和两相共晶面

3 条共晶转变线相交于 E 点,这是该合金系中液体最终凝固的温度。成分为 E 的液相在该点温度发生共晶转变



故 E 点称为三元共晶点。 E 点与该温度下 3 个固相的成分点 m, n, p 组成的四相平衡平面称为四相平衡共晶平面。

四相平衡共晶平面由 3 个三相平衡的连接三角形合并而成,其中三角形 mEn 是发生 $L \rightarrow A + B$ 共晶转变的三相平衡区的底面,三角形 nEp 是发生 $L \rightarrow B + C$ 共晶转变的三相平衡区的底面,三角形 pEm 是发生 $L \rightarrow C + A$ 共晶转变的三相平衡区的底面。三相平衡区和共晶转变的初始面单独示于图 8.13 中。

低于 E 点温度,合金全部凝固成固相,形成 $A + B + C$ 三相平衡区。

2. 截面图

rs 和 At 垂直截面如图 8.14 所示。 rs 截面的成分轴与浓度三角形的 AC 边平行,图中 $r'e'$ 和 $e's'$ 是液相线,相当于截面与空间模型中液相面 Ae_1Ee_3A 和 Ce_2Ee_3C 的截线;曲线 r_1d' 是截面与过渡面 fe_1Emf 的截痕, $d'e'$, $e'i'$ 和 $i's_1$ 分别是截面与过渡面 le_3Eml , ke_3Epk 和 $je_2E pj$ 的交线;水平线 r_2s_2 是四相平衡共晶平面的投影。

利用这个垂直截面可以分析成分点在 rs 线上的所有合金的平衡凝固过程,并可确定其相

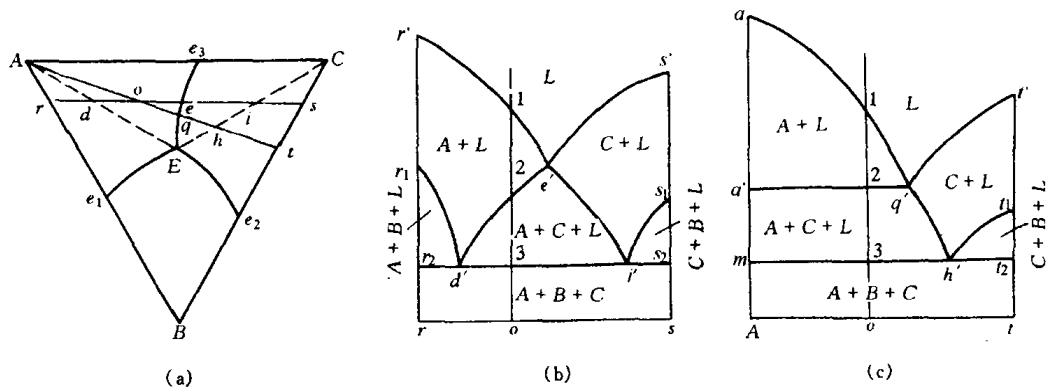


图 8.14 垂直截面图

(a) 浓度三角形 (b) rs 截面 (c) At 截面

变临界温度。以合金 o 为例。当其冷到 1 点开始凝固出初晶 A , 从 2 点开始进入 $L + A + C$ 三相平衡区, 发生 $L \rightarrow A + C$ 共晶转变, 形成两相共晶 ($A + C$), 3 点在共晶平面 mnp 上, 冷至此点发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A + B + C$, 形成三相共晶 ($A + B + C$)。继续冷却时, 合金不再发生其他变化。其室温组织是初晶 A + 两相共晶 ($A + C$) + 三相共晶 ($A + B + C$)。

At 垂直截面的成分轴过浓度三角形的顶点 A , 该截面与过渡面 le_3Eml 的截线是固相 A 与液相 L 两平衡相的连线, 在垂直截面图中就是水平线 $a'q'$ 。

图 8.15 是该三元共晶相图在不同温度的水平截面, 利用这些截面图可以了解到合金在不

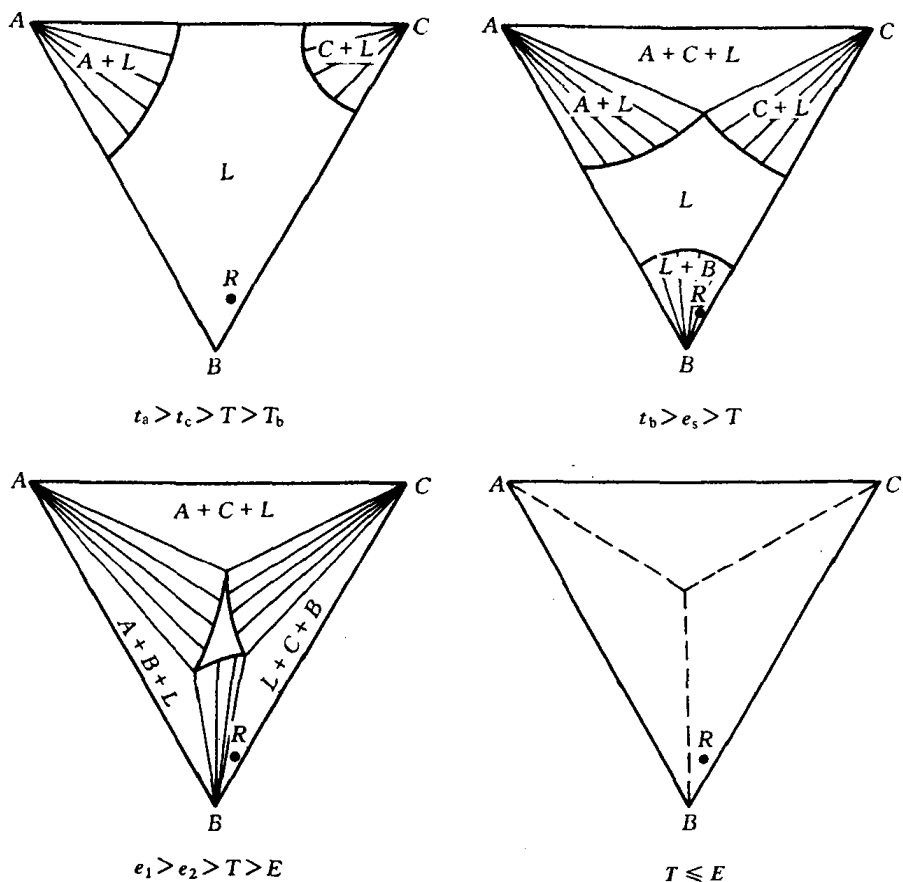


图 8.15 水平截面图

同温度所处的相平衡状态,以及分析各种成分的合金在平衡冷却时的凝固过程。

3. 投影图

图 8.16 所示的投影图中,粗线 e_1E , e_2E 和 e_3E 是 3 条共晶转变线的投影,它们的交点 E 是三元共晶点的投影。粗线把投影图划分成 3 个区域,这些区域是 3 个液相面的投影,其中标有 $t_1, t_2 \dots$ 字样的细线即液相面等温线。

利用这个投影图分析合金的凝固过程,不仅可以确定相变临界温度,还能确定相的成分和相对含量。仍以合金 o 为例。在 t_3 温度(相应于空间模型和垂直截面图中的 1 点),合金冷到液相面 Ae_1Ee_3A ,开始凝固出初晶 A ,这时液相的成分等于合金成分,两相平衡相连接线的投影是 Ao 线。继续冷却时,不断凝固出晶体 A ,液相中 A 组元的含量不断减少, B, C 组元的含量不断增加。但液相中 B, C 组元的含量比不会发生变化,因此液相成分应沿 Ao 连线的延长线变化。在与空间模型和垂直截面图中 2 点对应的 t_5 温度,液相成分改变到 e_3E 线上的 q 点,开始发生 $L_q \rightarrow A + C$ 共晶转变。此后在温度继续下降时,不断凝固出两相共晶($A + C$),液相成分就沿 qE 线变化,直到 E 点(相当于空间模型和垂直截面图中 3 点所对应的温度)发生 $L \rightarrow A + B + C$ 四相平衡共晶转变。在略低于 E 点温度凝固完毕,不再发生其他转变。故合金在室温时的平衡组织是初晶 A + 两相共晶($A + C$) + 三相共晶($A + B + C$)。

合金组织组成物的相对含量可以利用杠杆法则进行计算。如合金 o 刚要发生两相共晶转变时,液相成分为 q ,初晶 A 和液相 L 的质量分数为:

$$w_A = \frac{oq}{Aq} \times 100\%,$$

$$w_L = \frac{Ao}{Aq} \times 100\%。$$

q 成分的液体刚开始发生两相共晶转变时,液体含量几乎占百分之百,而共晶体($A + C$)的含量近乎为零,所以这时($A + C$)共晶的成分点应是过 q 点所作的切线与 AC 边的交点 d 。继续冷却时,液相和两相共晶($A + C$)的成分都将不断变化,液相成分沿 qE 线改变,而每瞬间析出的($A + C$)共晶成分则可由 qE 线上相应的液相成分点作切线确定。例如,液相沿 e_3E 线到达 s 点时,新凝固出的两相共晶成分为 s 点的切线与 AC 边的交点 g 。在液相成分达到 E 点时,先后析出的两相共晶($A + C$)的平均成分应为 f (Eq 连线与 AC 边的交点)。因为剩余液相 E 与所有的两相共晶($A + C$)的混合体应与开始发生两相共晶转变时的液相成分 q 相等。因此合金 o 中两相共晶($A + C$)和三相共晶($A + B + C$)的质量分数应为

$$\frac{w_{(A+C)}}{w_0} = \frac{Eq}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%,$$

$$\frac{w_{(A+B+C)}}{w_0} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%。$$

用同样的方法可以分析该合金系所有合金的平衡冷却过程及室温组织。位于投影图中各

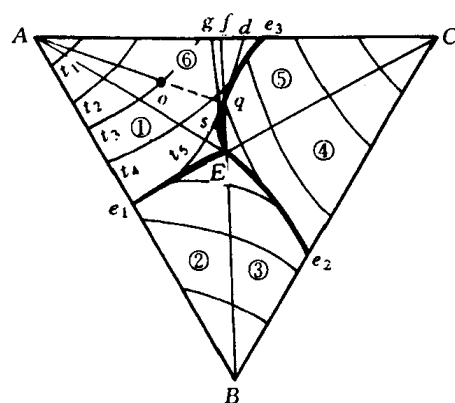


图 8.16 在固态完全不溶的三元共晶相图投影图

个区域的合金之室温组织列于表 8.1 中。

表 8.1 固态完全不溶、具有共晶转变的三元合金系中典型合金的室温组织

区 域	室 温 组 织
1	初晶 A + 二相共晶 $(A+B)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
2	初晶 B + 二相共晶 $(A+B)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
3	初晶 B + 二相共晶 $(B+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
4	初晶 C + 二相共晶 $(B+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
5	初晶 C + 二相共晶 $(A+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
6	初晶 A + 二相共晶 $(A+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
AE 线	初晶 A + 三相共晶 $(A+B+C)$
BE 线	初晶 B + 三相共晶 $(A+B+C)$
CE 线	初晶 C + 三相共晶 $(A+B+C)$
e_1E 线	二相共晶 $(A+B)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
e_2E 线	二相共晶 $(B+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
e_3E 线	二相共晶 $(A+C)$ + 三相共晶 $(A+B+C)$
E 点	三相共晶 $(A+B+C)$

4. 相区接触法则

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则,即相邻相区的相数差 1(点接触除外),不论在空间相图、水平截面或垂直截面中都是这样。因此,任何单相区总是和两相区相邻;两相区不是和单相区相邻,就是和三相区相邻;而四相区一定和三相区相邻,这可在图 8.12、图 8.14 和图 8.15 中清楚地看到。但应用相区接触法则时,对于立体图只能根据相区接触的面,而不能根据相区接触的线或点来判断;对于截面图只能根据相区接触的线,而不能根据相区接触的点来判断。另外,根据相区接触法,除截面截到四相平面上的相成分点(零变量点)外,截面图中每个相界线交点上必定有四条相界线相交,这也是判断截面是否正确的几何法则之一。

8.3 固态有限互溶的三元共晶相图

1. 相图分析

组元在固态有限互溶的三元共晶相图如图 8.17 所示。它与图 8.12 固态完全不溶解的三元共晶相图之间的区别仅在于增加了固态溶解度曲面,在靠近纯组元的地方出现了单相固溶体区: α 、 β 和 γ 相区。

图中每个液、固两相平衡区和单相固溶体区之间都存在一个和液相面共轭的固相面,即

固相面 $afmla$ 和液相面 ae_1Ee_3a 共轭;

固相面 $bgnhb$ 和液相面 be_1Ee_2b 共轭;

固相面 $cipkc$ 和液相面 ce_2Ee_3c 共轭。

与简单的三元共晶相图类似,3 个发生两相共晶转变的三相平衡区分别以 6 个过渡面为界与液、固两相区相邻,并且在 t_E 温度汇聚于三相共晶水平面 mnp ,即成分为 E 的液相在这

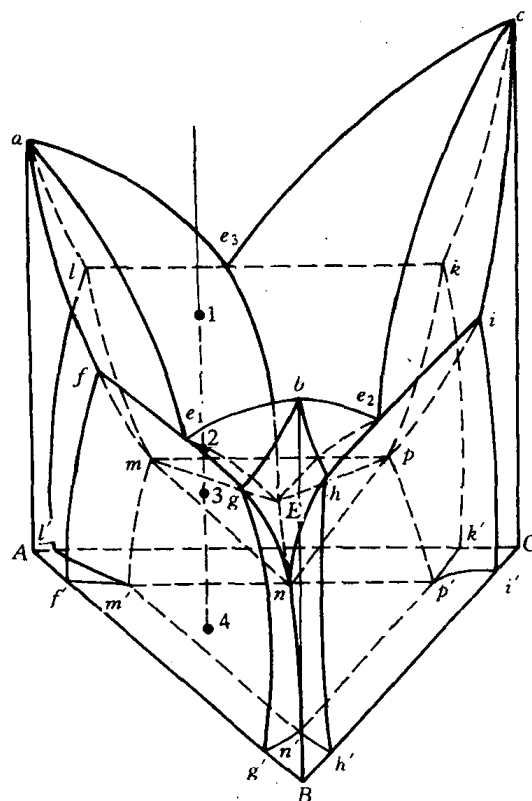


图 8.17 组元在固态有限溶解的共晶相图

里发生四相平衡的共晶转变。

$$\left. \begin{aligned} L_{e_1 \sim E} &\rightarrow \alpha_{f \sim m} + \beta_{g \sim n} \\ L_{e_2 \sim E} &\rightarrow \beta_{h \sim n} + \gamma_{i \sim p} \\ L_{e_3 \sim E} &\rightarrow \gamma_{k \sim p} + \alpha_{l \sim m} \end{aligned} \right\} L_E \rightarrow \alpha_m + \beta_n + \gamma_p$$

四相平衡平面 mnp 下面的不规则三棱柱体是 α, β, γ 三相平衡区, 室温时这三相的连接三角形为 $m'n'p'$ 。

每两个固溶体单相区之间的固态两相区, 分别由一对共轭的溶解度曲面包围, 它们是 $\alpha + \beta$ 两相区为 $fmm'f'f$ 和 $gnn'g'g$ 面; $\beta + \gamma$ 两相区为 $hnn'h'h$ 和 $ipp'i'i$ 面; $\gamma + \alpha$ 两相区为 $kpp'k'k$ 和 $lmm'l'l$ 面。

因此, 组元间在固态有限互溶的三元共晶相图中主要存在五种相界面: 3 个液相面, 6 个两相共晶转变起始面, 3 个单相固相面, 3 个两相共晶终止面 (即为两相固相面), 1 个四相平衡共晶平面和 3 对共轭的溶解度曲面。它们把相图划分成六种区域, 即液相区, 3 个单相固溶体区, 3 个液、固二相平衡区, 3 个固态两相平衡区, 3 个发生两相共晶转变的三相平衡区及 1 个固态三相平衡区。为便于理解, 图 8.18 单独描绘了三相平衡区和固态二相平衡区的形状。

2. 投影图

图 8.19 为三元共晶相图的投影图。从图中可清楚看到 3 条共晶转变线的投影 e_1E, e_2E 和 e_3E 把浓度三角形划分成 3 个区域 Ae_1Ee_3A, Be_1Ee_2B 和 Ce_2Ee_3C , 这是 3 个液相面的投影。当温度冷到这些液相面以下分别生成初晶 α, β 和 γ 相。液、固二相平衡区中与液相面共

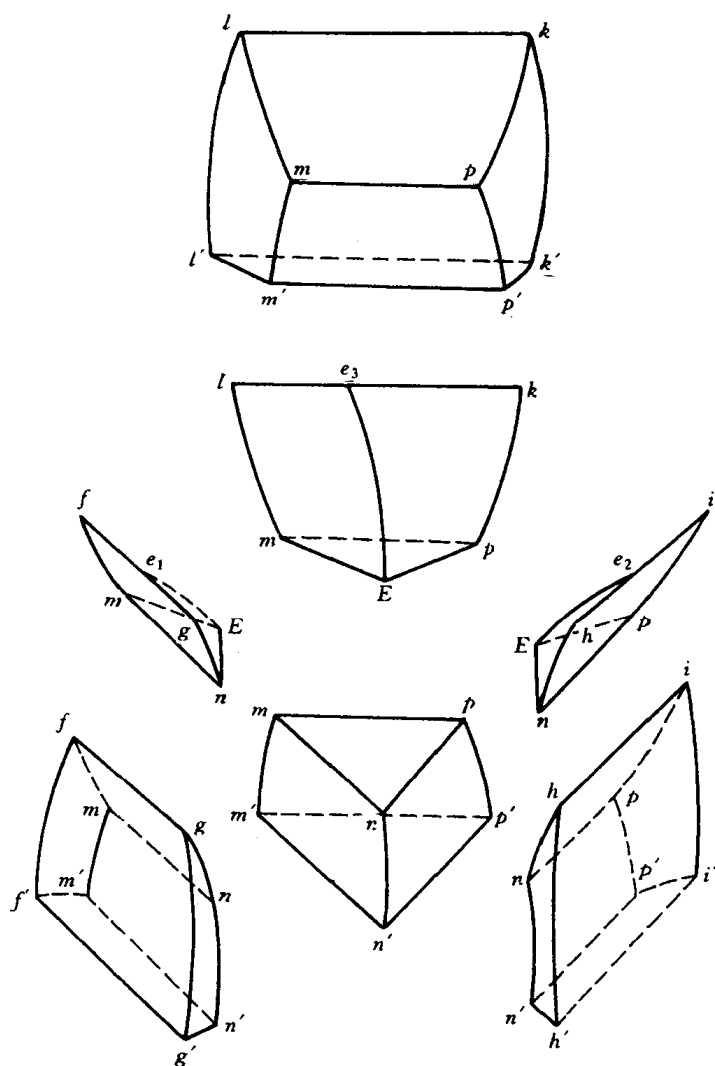


图 8.18 三元共晶相图的两相区和三相区

的三个固相面的投影分别是 $AfmlA$, $BgnhB$ 和 $CipkC$ 。固相面以外靠近纯组元 A, B, C 的不规则区域,即为 α, β 和 γ 的单相区。

3 个发生共晶转变的三相平衡区(呈空间三棱柱体)在投影图上可看到相当于棱边的三条单变量线的投影: $L + \alpha + \beta$ 三相平衡区中相应的单变量线为 $e_1E(L)$, $fm(\alpha)$ 和 $gn(\beta)$; $L + \beta + \gamma$ 三相平衡区中相应的单变量线为 $e_2E(L)$, $hn(\beta)$ 和 $ip(\gamma)$; $L + \gamma + \alpha$ 三相平衡区中相应的单变量线为 $e_3E(L)$, $kp(\gamma)$ 和 $lm(\alpha)$ 。这 3 个三相平衡区分别起始于二元系的共晶转变线 fg, hi 和 kl ,终止于四相平衡平面上的连接三角形 mEn, nEp 和 pEm 。

投影图中间的三角形 mnp 为四相平衡共晶平面。成分为 E 的熔体在 T_E 温度发生四相平衡共晶转变以后,形成 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡区。

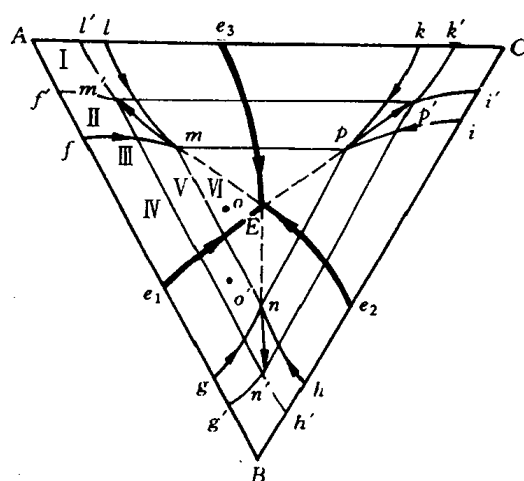


图 8.19 三元共晶相图的投影图

为了醒目起见,投影图中所有单变量线都以粗线画出,并用箭头表示其从高温到低温的走向。可以看出,每个零变量点都是3条单变量线的交点。其中3条液相单变量线都自高温面下聚于四相平衡共晶转变点 E 。投影图上3条液相单变量线箭头齐指四相平衡共晶点 E ,这是三元共晶型转变投影图的共同特征。

图 8.20 为该三元共晶系四相平衡前后的三相浓度三角形。从图中可看到在四相平衡三元共晶转变之前可具有 $L \rightarrow \alpha + \beta$, $L \rightarrow \beta + \gamma$, $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 3 个三相平衡转变,而四相平衡共晶转变后,则存在 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡。四相平衡时,根据相律,其自由度为零,即平衡温度和平衡相的成分都是固定的,故此四相平衡三元共晶转变面为水平三角形。反应相的成分点在 3 个生成相成分点连接的三角形内。

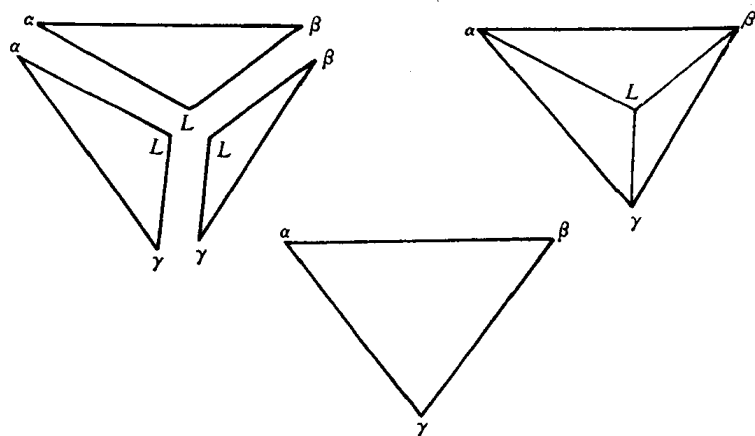


图 8.20 三元共晶系四相平衡前、后的三相浓度三角形

3. 截面图

图 8.21 为该三元系的不同温度下的水平截面。由图中可看到它们的共同特点是:

- (1) 三相区都呈三角形。这种三角形是共轭三角形,3 个顶点与 3 个单相区相连。这 3 个顶点就是该温度下三个平衡相的成分点。
- (2) 三相区以三角形的边与两相区连接,相界线就是相邻两相区边缘的共轭线。
- (3) 两相区一般以两条直线及两条曲线作为周界。直线边与三相区相邻,一对共轭的曲线把组成这个两相区的两个单相区分隔开。

图 8.22 为该相图的两种典型垂直截面,其中图(a)表示垂直截面在浓度三角形上相应位置,而图(b)为 VW 垂直截面。凡截到四相平衡共晶平面时,在垂直截面中都形成水平线和顶点朝上的曲边三角形,呈现出共晶型四相平衡区和三相平衡区的典型特性。 VW 截面中就可清楚地看到四相平衡共晶平面及与之相连的 4 个三相平衡区的全貌。

利用 VW 截面可分析合金 P 的凝固过程。合金 P 从 1 点起凝固出初晶 α ,至 2 点开始进入三相区,发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 转变,冷至 3 点凝固即告终止,3 点与 4 点之间处在 $\alpha + \beta$ 两相区,无相变发生,在 4 点以下温度由于溶解度变化而析出 γ 相进入三相区。室温组织 $\alpha + (\alpha + \beta) +$ 少量 γ 。显然,在只需确定相变临界温度时,用垂直截面图比投影图更为简便。

图 8.22(c)为过 E 点的 QR 截面,这里,四相平衡共晶转变这里可一目了然地观察到。

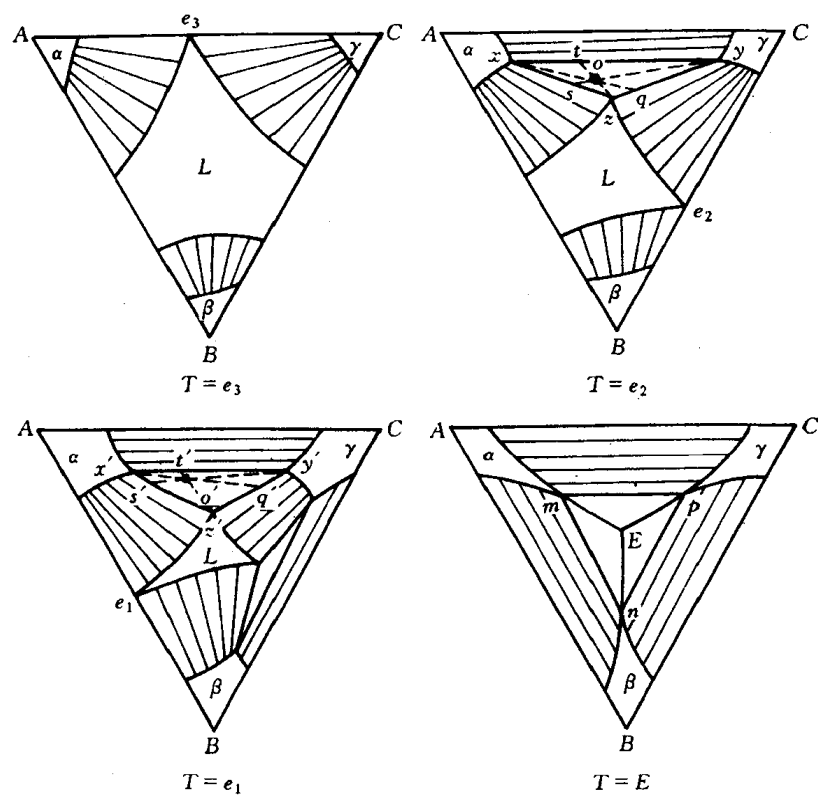
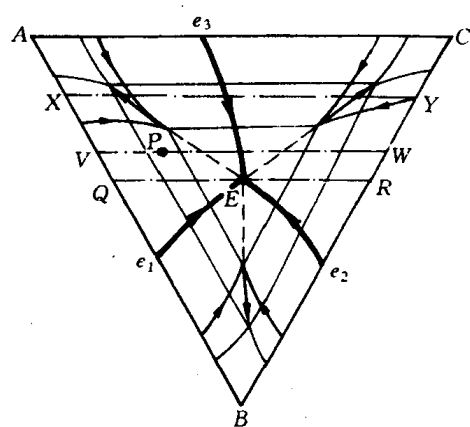
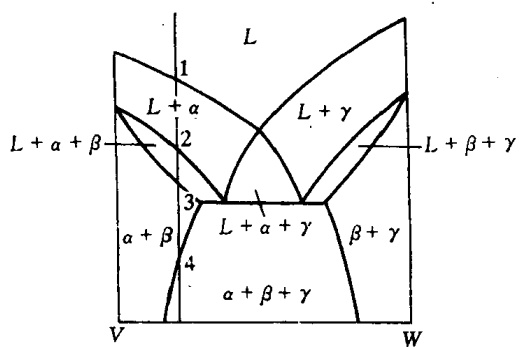


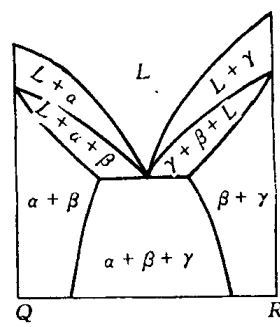
图 8.21 三元共晶相图的水平截面



(a) 投影图



(b) VW 截面



(c) QR 截面

图 8.22 三元共晶相图的垂直截面

(a) 投影图 (b) QR 截面 (c) VW 截面

8.4 两个共晶型二元系和一个匀晶型二元系构成的三元相图

图 8.23(a)为该三元相图的空间模型。从图中可以看出 A-B, B-C 均为组元间固态有限互溶的共晶型二元系, A-C 二元系为匀晶型。这里 α 是以 A 或 C 组元为溶剂的三元固溶体, β 是以 B 组元为溶剂的固溶体; $T_Aee_1T_C T_A$ 和 $T_Bee_1T_B$ 为 α, β 固溶体的液相面。曲线 ee_1 是上述两个液相面的交线, 当液相的表象点位于 ee_1 线上时, 应发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 三相平衡的共晶转变, 故 ee_1 为共晶曲沟走向。图(b)为各相区图: $AT_Aacc_1a_1T_CCA$ 为 α 三元固溶体单相区; $BT_Bb_1d_1dbT_BB$ 为 β 固溶体的单相区; $aa_1bb_1ee_1$ 三棱柱为 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡区; 其余则为两相区 $L + \alpha, L + \beta$ 和 $\alpha + \beta$ 。图(c)为该三元系的冷凝过程在浓度三角形上的投影图, 其中

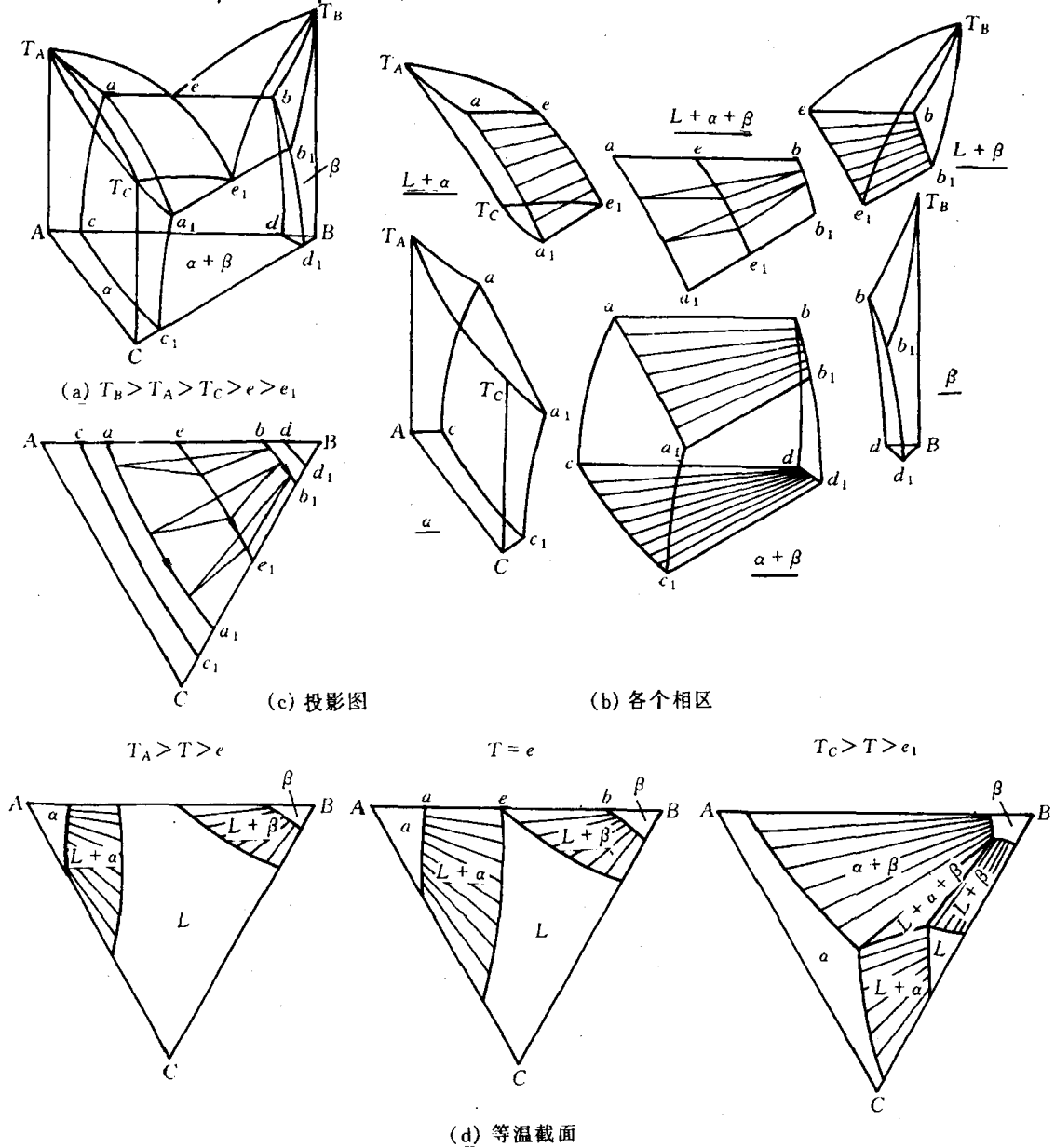


图 8.23 两个二元系呈有限溶解共晶系、一个二元系固态完全溶解所组成的三元系相图

bb_1 为 β 相在由共晶温度 T_e 变到 T_{e_1} 时溶解度变化轨迹; aa_1 为 α 相在 T_e 降至 T_{e_1} 时溶解度的变化轨迹; dd_1 为 β 相由 $A-B$ 二元系共晶温度冷凝到 $B-C$ 系共晶温度的溶解度曲线投影, cc_1 为 α 相由 AB 系的 e 冷凝至 $B-C$ 系的 e_1 的溶解度曲线投影。由投影图可看出 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 的浓度三角形移动规律。图(d)为三个不同温度下的水平截面。依据图 8.23 就不难对该三元系中不同成分合金的平衡结晶过程进行分析,并得出如下结论:

(1) 只有成分点位于投影图上 α, β 单变量线投影曲线之间的合金,才会在冷却过程中通过空间模型中的三相平衡棱柱,发生 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 两相共晶转变。

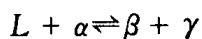
(2) 在上述合金中,成分点位于 α 单变量线投影曲线与液相单变量线投影曲线之间者,初生相为 α ,凝固终了时的组织为初晶 α + 共晶($\alpha + \beta$);成分点位于液相单变量线投影曲线与 β 单变量线投影曲线之间者,初生相为 β ,凝固终了时组织为初晶 β + 共晶($\alpha + \beta$)。成分点位于液相单变量线投影曲线上的合金无初生相,凝固后组织为共晶($\alpha + \beta$)。

(3) 成分点位于 α 相单变量线投影曲线与曲线 cc_1 (溶解度曲面与空间模型底面的交线)之间的合金,常温下的平衡组织为 $\alpha + \beta_{II}$ 。同理,成分点位于 β 单变量线投影曲线与曲线 dd_1 之间的合金,常温平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

(4) 成分点位于曲线 cc_1 与 AC 边之间的合金,常温平衡组织为 α ;成分点位于曲线 dd_1 与 B 点之间的合金,常温平衡组织为 β 。

8.5 包共晶型三元系相图

包共晶转变的反应式为



从反应相的数目看,这种转变具有包晶转变的性质;从生成相的数目看,这种转变又具有共晶转变的性质。正因如此,才把它叫做包共晶转变。

图 8.24(a)为具有共晶-包晶四相反应的三元系空间模型,其中 $A-B$ 系具有包晶转变, $A-C$ 系也具有包晶转变, $B-C$ 系具有共晶转变,且 $T_A > p_1 > p_2 > T_B > p > T_C > e$ (其中 p 表示四相平衡温度 T_p), 四边形 $abpc$ 为包共晶转变平面。

从图中可看到该三元系在包共晶平面 $abpc$ 上方的两个三相平衡棱柱分别属 $L + \alpha \rightarrow \beta$ 和 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶型;而四相平衡包共晶转变($L_{(p)} + \alpha_{(a)} \rightleftharpoons \beta_{(b)} + \gamma_{(c)}$)后,则存在一个三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 和一个三相平衡区 $\alpha + \beta + \gamma$ 。图 8.24(b)和(c)都可以进一步说明这点:四相平衡包共晶转变面呈四边形,反应相和生成相成分点的连接线是四边形的两条对角线。

图 8.25(a)为该三元系的冷凝过程的投影图,图(b)为 a_2-2 垂直截面和它的组织结构变化情况。

8.6 具有四相平衡包晶转变的三元系相图

四相平衡包晶转变的反应式为



这表明四相平衡包晶转变之前,应存在 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡,而且,除特定合金外,三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失,也不可能都有剩余。一般是只有一个反应相消失,其

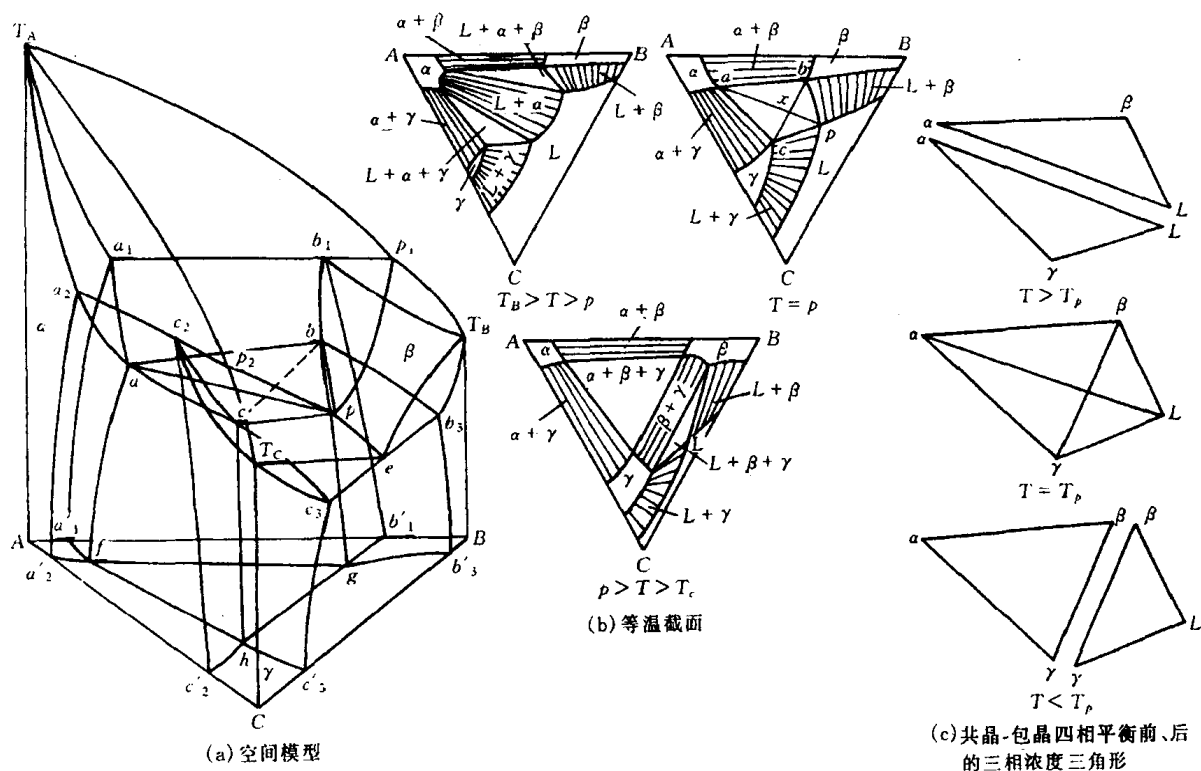


图 8.24 具有共晶-包晶四相反应的三元系

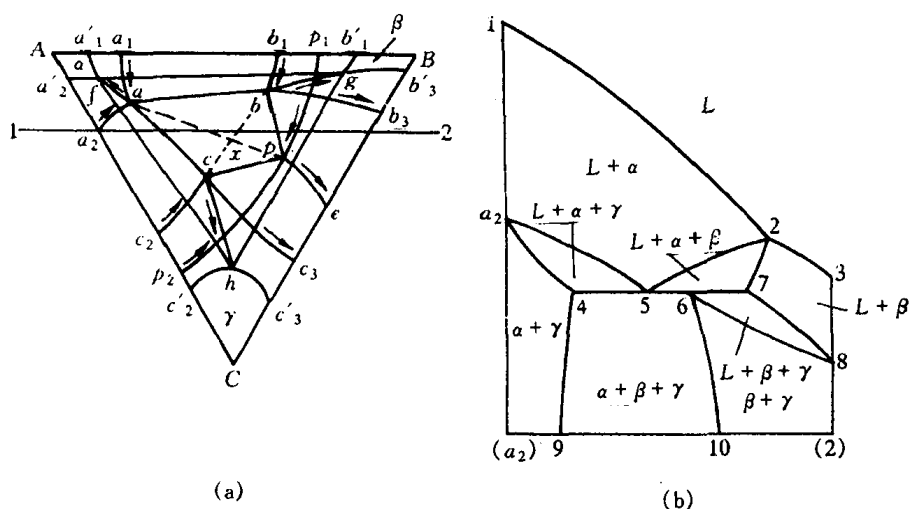
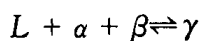


图 8.25 冷凝过程投影图(a)和 a_2-2 的垂直截面(b)

余两个反应相有剩余,与生成相 γ 形成新的三相平衡。

图 8.26(a)为具有三元包晶四相平衡的三元相图立体模型。这里 $A-B$ 系具共晶转变, $A-C$ 和 $B-C$ 系都具包晶转变,且 $T_A > T_B > e_1 > p > p_2 > p_3 > T_C$,其中 p 表示四相平衡温度 T_p ,在该温度下发生包晶转变:



空间模型中包晶型四相平衡区是一个三角平面 abp ,称四相平衡包晶转变平面。这个平面上方有一个三相平衡棱柱($L \rightarrow \alpha + \beta$ 共晶型)与之接合,下方有 3 个三相平衡棱柱: $(\alpha + \beta + \gamma)$

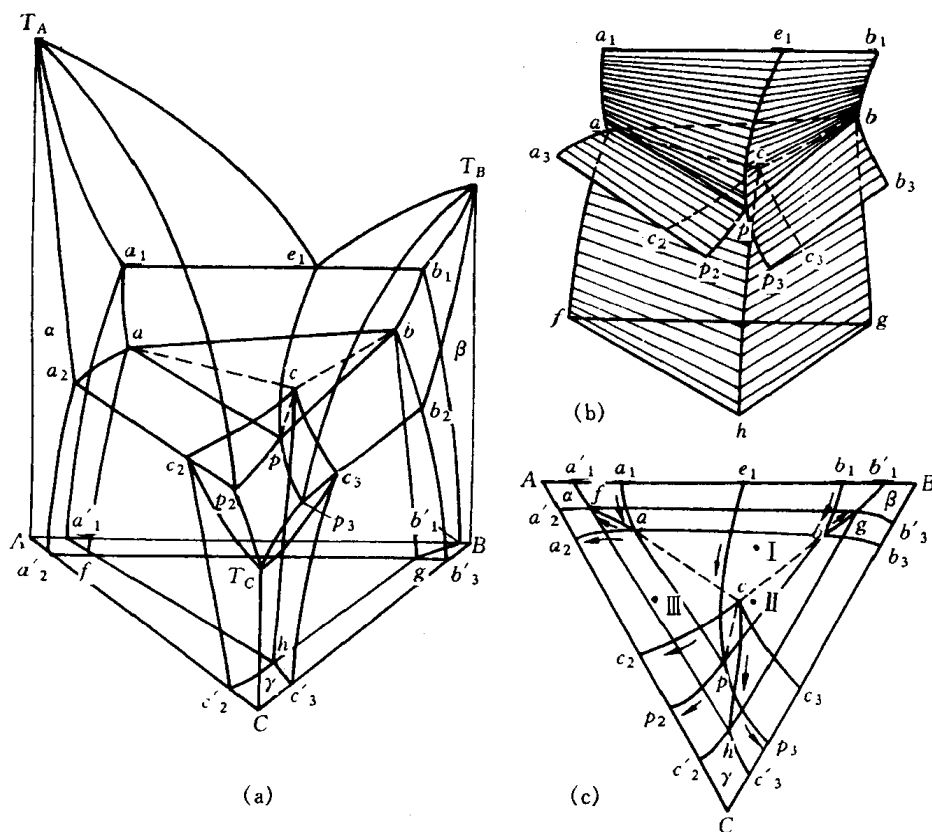


图 8.26 具有三元包晶四相平衡三元系相图的立体模型

三相区,一个包晶反应 $L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ 区和另一个包晶反应 $L + \beta \rightleftharpoons \gamma$ 区与之接合(见图 8.26(b))。图 8.26(c)为该三元系冷凝过程的投影图。图 8.27 为该三元包晶四相平衡前、后的三相浓度三角形,从这里还可看出三元包晶转变生成相 γ 的成分点在 3 个反应相成分点连接三角形内。

图 8.28 为该三元系等温截面。当 $e_1 > T > p$ 时从图(a)可看到只有一个三相平衡区;而 $T = p$ 时正是四相平衡包晶转变平面(见图(b));当 $p > T > p_2$ 时,从图(c)可看到则有 3 个三相平衡区。这进一步说明,四相平衡包晶转变平面上面有一个三相平衡棱柱,下面有 3 个三相平衡棱柱,因水平截面上的三相平衡区,正是相应温度下三相平衡棱柱的截面。

8.7 形成稳定化合物的三元系相图

在三元系中,如果其中一对组元或几对组元组成的二元系中形成一种或几种稳定的二元化合物,即在熔点以下既不发生分解、结构也不改变的化合物,或者三个组元之间形成稳定的三元化合物,分析相图时就可以把这些化合物看作独立组元。各种化合物彼此之间、化合物和纯组元之间都可以组成伪二元系,从而

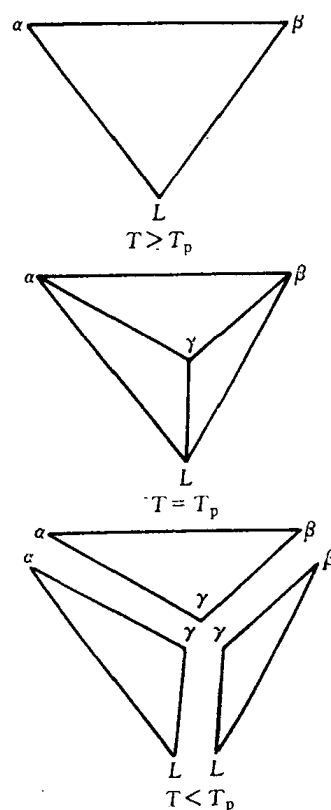


图 8.27 三元包晶四相平衡前后的三相浓度三角形

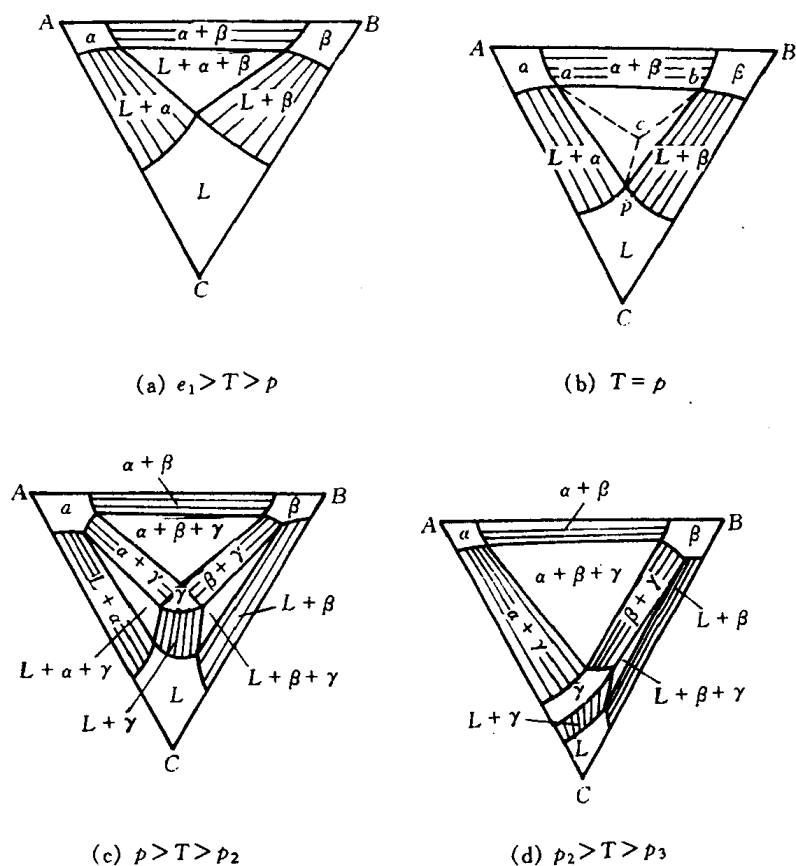


图 8.28 三元系的一系列等温截面

把相图分割成几个独立的区域,每个区域都成为比较简单的三元相图。

图 8.29 是一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图。图中 A-B 二元系形成稳定化合物 D, 且化合物 D 只和另一组元 C 之间形成一个伪二元系。D-C 伪二元系把相图分割成两个简单的三元共晶相图。在 A-D-C 系中, 发生四相平衡共晶转变 $L_{E_1} \rightarrow A + D + C$; 在 B-D-C 系中, 发生四相平衡共晶转变 $L_{E_2} \rightarrow B + D + C$ 。以 D-C 为成分轴所作的垂直截面是一种与二元共晶相图完全相似的图形, 如图 8.30 所示。注意: 该垂直截面的一端不是纯金属而是化合物, 因此称为伪二元相图。图 8.29 中平行浓度三角形 A-B 边所作的垂直截面 X-X 是由两个三元共晶系相图的垂直截面组成的。

因此, 研究该类三元相图及其组织转

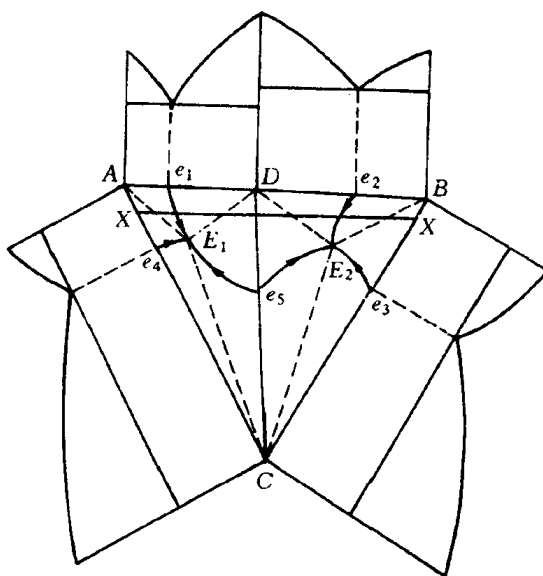
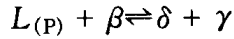


图 8.29 一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图

变过程,完全可参照 8.2 节。

如果三元系中 A-B 二组元形成稳定化合物 δ , 但 C- δ 之间不具有伪二元系的特征时, 如图 8.31 所示的三元系, 就不能将 A-B-C 划分为两个三元系来讨论合金和冷凝过程。这里 $T_{(P)} > T_{(E)}$, 并且在 $T_{(P)}$ 温度时具有共晶一包晶转变



在 $T_{(E)}$ 是具有三元共晶转变

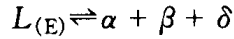


图 8.31(b) 为该三元系的投影图。

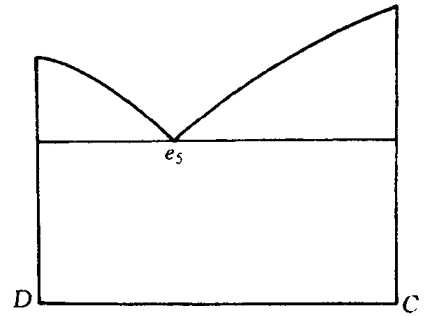


图 8.30 D-C 垂直截面图

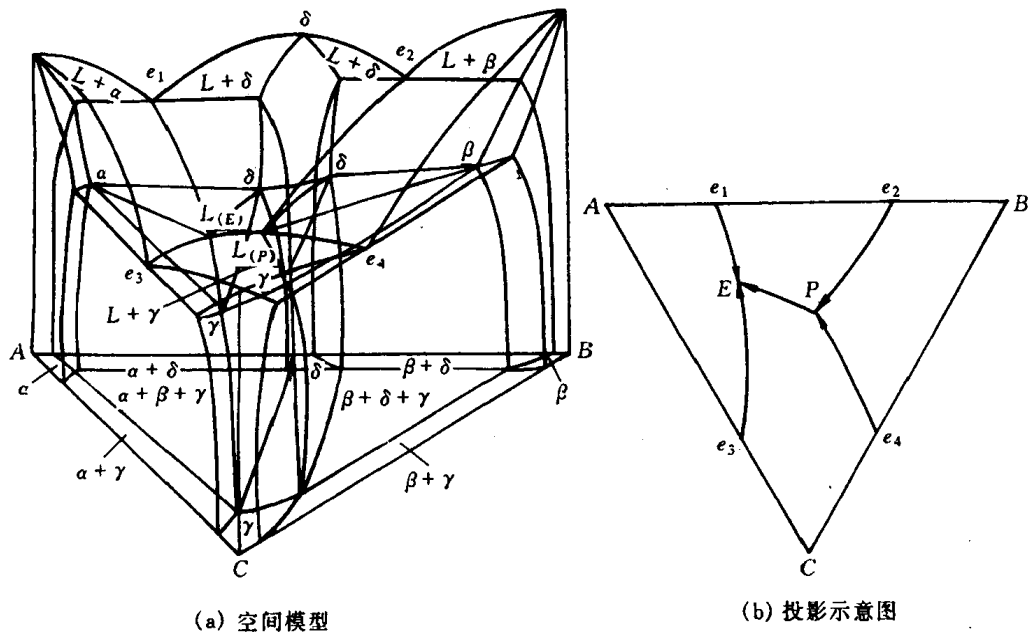


图 8.31 δ -C 系不具二元系特征的三元系相图

8.8 三元相图举例

1. Fe-C-Si 三元系垂直截面

图 8.32 是质量分数 $w(\text{Si})$ 为 2.4% 和 4.8% 的 Fe-C-Si 三元系的两个垂直截面图。它们在 Fe-C-Si 浓度三角形中都是平行于 Fe-C 边的。这些垂直截面是研究灰口铸铁组元含量与组织变化规律的重要依据。

这两个垂直截面中有四个单相区: 液相 L 、铁素体 α 、高温铁素体 δ 和奥氏体 γ , 还有 7 个两相区和 3 个三相区。从图中可看到它们和铁碳二元相图有些相似, 只是包晶转变 ($L + \delta \rightarrow \gamma$)、共晶转变 ($L \rightarrow \gamma + C$) 及共析转变 ($\gamma \rightarrow \alpha + C$) 等三相平衡区不是水平直线, 而是由几条界线所限定的相区。同时, 由于加入 Si, 包晶点、共晶点和共析点的位置都有所移动, 且随着 Si 含量的增加, 包晶转变温度降低, 共晶转变和共析转变温度升高, γ 相区逐渐缩小。

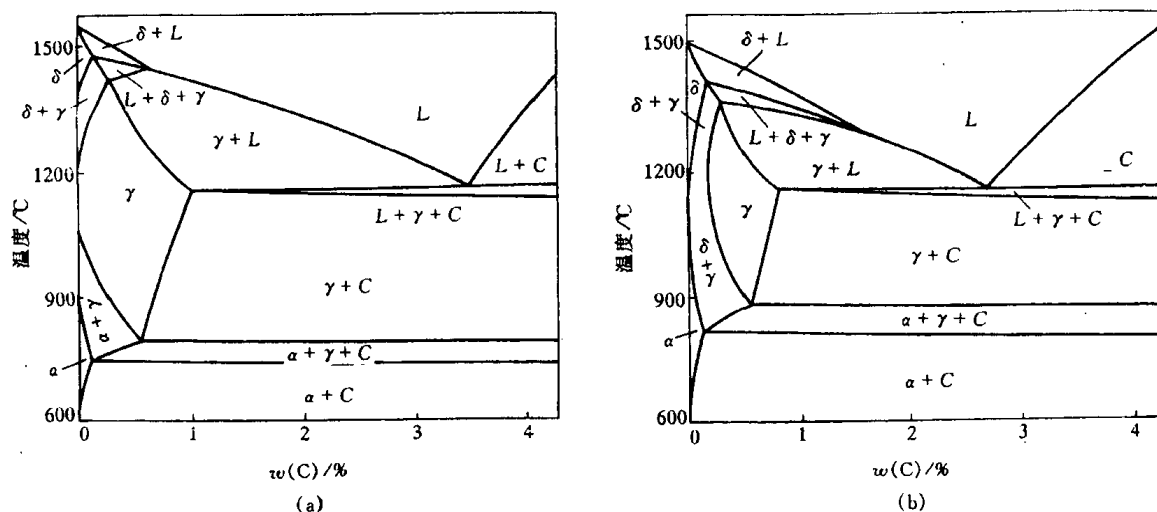


图 8.32 Fe-C-Si三元系垂直截面

2. Fe-Cr-C三元系相图

Fe-Cr-C系三元合金,如铬不锈钢 0Cr13, 1Cr13, 2Cr13 以及高碳高铬型模具钢 Cr12 等在工业上被广泛地应用。此外,其他常用钢种也有很多是以 Fe-Cr-C 为主的多元合金。图8.33是质量分数 w_{Cr} 为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面。它的形状比 Fe-C-Si 三元系的垂直截面稍为复杂,除了 4 个单相区、8 个两相区和 8 个三相区之外,还有 3 条四相平衡的水平线。

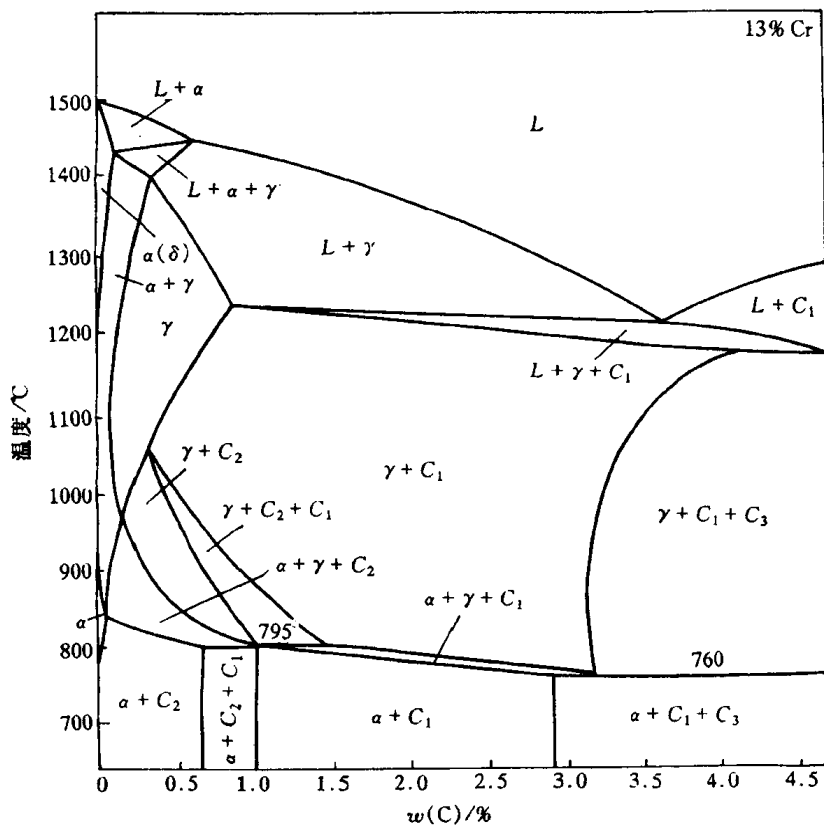


图 8.33 质量分数 w_{Cr} 为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

4 个单相区是液相 L 、铁素体 α 、高温铁素体 δ 和奥氏体 γ 。图中 C_1 和 C_2 是以 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 为基础、溶有 Fe 原子的碳化物, C_3 是以 Fe_3C 为基础溶有 Cr 原子的合金渗碳体。各个两相平衡区、三相平衡区及四相平衡区内所发生的转变列于表 8.2 中。

表 8.2 Fe-Cr-C 三元系质量分数 w_{Cr} 为 13% 垂直截面中各相区在合金冷却时发生的转变

两相平衡区	三相平衡区	四相平衡区
$L \rightarrow \alpha$	$L + \alpha \rightarrow \gamma$	$L + C_1 \xrightarrow{1175^\circ\text{C}} \gamma + C_3$
$L \rightarrow \gamma$	$L \rightarrow \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightarrow{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$
$L \rightarrow C_1$	$\gamma \rightarrow \alpha + C_1$	$\gamma + C_1 \xrightarrow{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$
$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_2$	
$\gamma \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \alpha + C_1$	
$\gamma \rightarrow C_1$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_3$	
$\gamma \rightarrow C_2$	$\alpha + C_1 + C_2$	
$\alpha \rightarrow C_2$		
$\alpha \rightarrow C_1$	$\alpha + C_1 + C_3$	

图 8.34 为 Fe-Cr-C 三元系在 1150°C 和 850°C 的水平截面, 在这两个截面中, Cr 和 C 的含量分别采用不同比例的直角坐标表示。从图中可看到均有 $\alpha, \gamma, C_1, C_2, C_3$ 等单相区, 但 1150°C 截面图中多了液相区, 表明有些合金在该温度下已经熔化。图中各三相区都是三角形, 顶点都与单相区衔接, 三相平衡区之间均隔以两相平衡区。

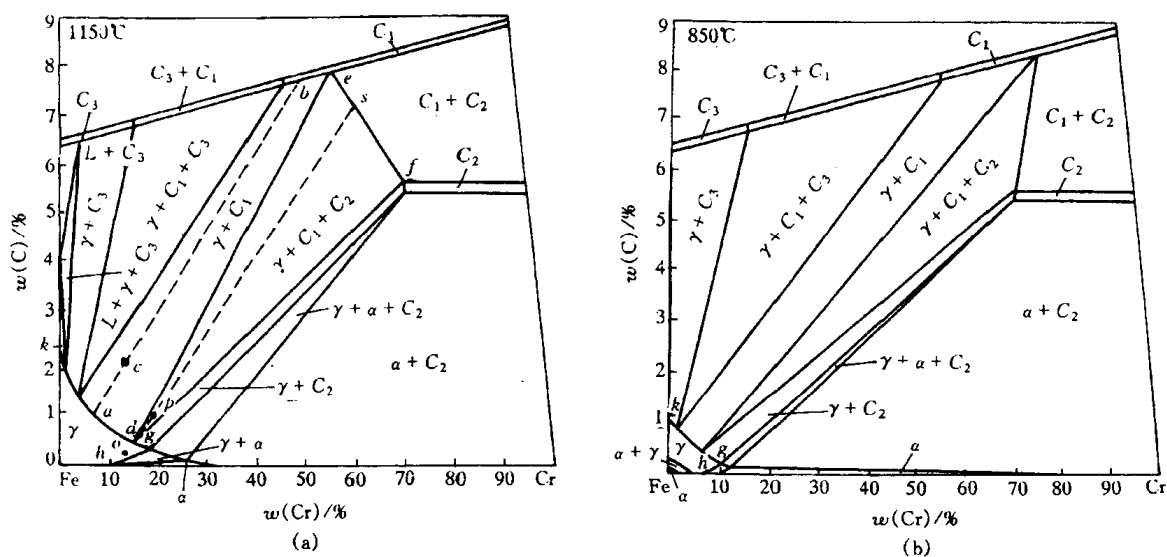


图 8.34 Fe-Cr-C 三元系的水平截面

3. Fe-C-N 三元系水平截面

图 8.35 为 Fe-C-N 三元系 565°C 和 600°C 的水平截面。对碳钢渗氮或碳氮共渗处理后渗层进行组织分析时, 常使用这些水平截面。图中 α 表示铁素体, γ 表示奥氏体, C 表示渗碳体, ϵ 表示 $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ 相, γ' 表示 $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ 相, χ 表示碳化物。图(a)中有一个大三角形, 其顶点都与单相区 α, γ' 和 C 相接, 三条边都与两相区相接。这是四相平衡共析转变平面: $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \gamma' +$

C。当钢中质量分数 $w(C)$ 为 0.45% 时(见图中的水平虚线),并且工件表面氮含量足够高,45 钢在略低于 565℃ 的温度下氮化,由表及里各分层相组成依次为: $\epsilon, \gamma' + \epsilon, C + \gamma', \alpha + C$; 在 600℃ 氮化时,45 钢氮化层各分层的相组成应为 $\epsilon, \epsilon + \gamma', \gamma + \epsilon, \gamma, \alpha + \gamma, \alpha + C$ 。

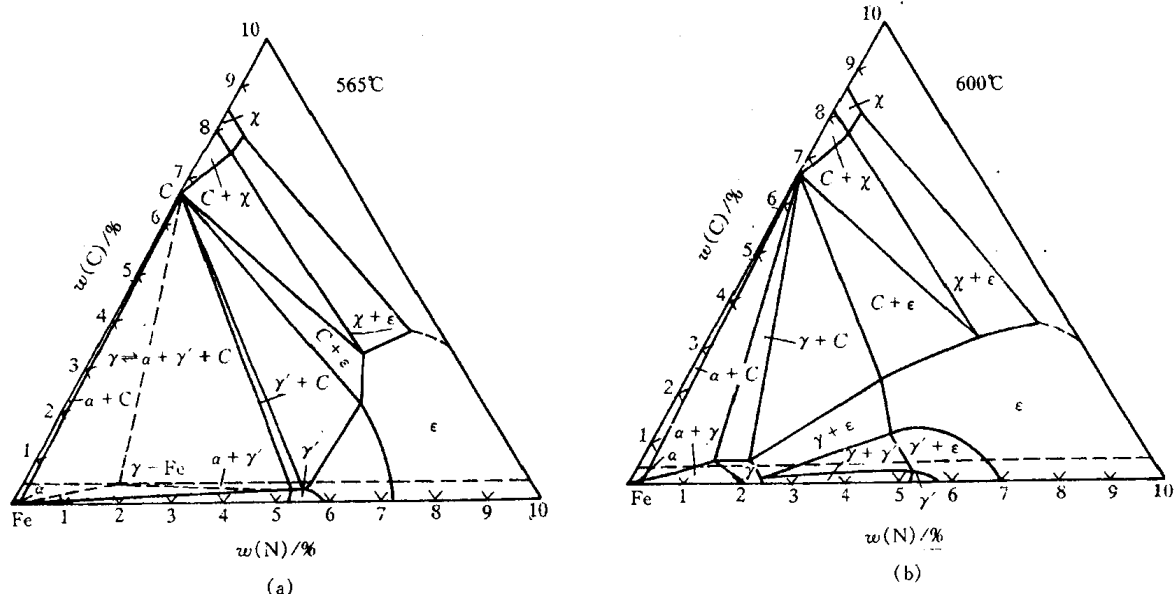


图 8.35 Fe-C-N 三元系水平截面

4. Al-Cu-Mg 三元系投影图

图 8.36 为 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图的富铝部分。图中细实线为等温($x^\circ\text{C}$)线。带箭头的粗实线是液相面交线投影,也是三相平衡转变的液相单变量线投影。其中一条单变量线上标有两个方向相反的箭头,并在曲线中部画有一个黑点(518℃)。说明空间模型中相应的液相面在此处有凸起。图中每液相面都标有代表初生相的字母,这些字母的含意为:

α -Al 以 Al 为溶剂的固溶体

θ CuAl_2

β Mg_2Al_3

γ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

S CuMgAl_2

T $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Cu})_{49}$

Q $\text{Cu}_3\text{Mg}_6\text{Al}_7$

根据四相平衡转变平面的特点,该三元系存在下列四相平衡转变:

$L \rightarrow \alpha + \theta + S$ (E_T)

$L + Q \rightarrow S + T$ (P_1)

$L \rightarrow \alpha + \beta + T$ (E_V)

$L + S \rightarrow \alpha + T$ (P_2)

图 8.37 为 Al-Cu-Mg 三元相图富 Al 部分固相面的投影图。它有以下几个内容。

a. 7 个四相平衡水平面 四边形 $P_{13}SUV$ 为包共晶四相平衡转变 $L + U \rightleftharpoons S + V$ 的投影面,其中 ΔSUV 为固相面;四边形 $P_{12}SV\theta$ 为包

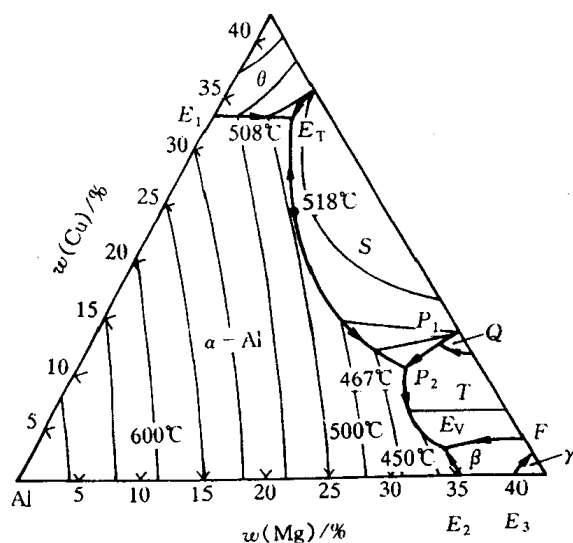


图 8.36 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图

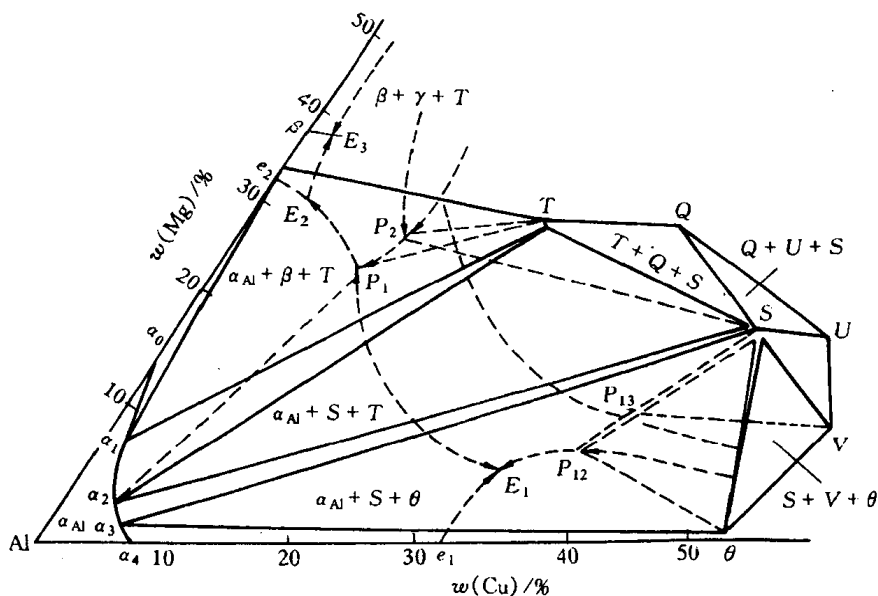


图 8.37 Al-Cu-Mg 三元相图富 Al 部分固相面投影图

共晶四相平衡转变 $L + V \rightleftharpoons S + \theta$ 的投影图,其中三角形 $S\theta V$ 为固相面;三角形 P_3US 为包晶四相平衡转变 $L + U + S \rightleftharpoons Q$,其中三角形 QUS 为固相面;四边形 P_2TQS 为包共晶四相平衡转变 $L + Q \rightleftharpoons S + T$,其中三角形 TQS 为固相面;三角形 $\alpha_3S\theta$ 为共晶四相平衡转变 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + S + \theta$ 的投影;四边形 $P_1TS\alpha_2$ 为包共晶四相平衡转变 $L + S \rightleftharpoons \alpha_{Al} + T$,其中三角形 α_2TS 为固相面;三角形 $\alpha_1T\beta$ 为共晶四相平衡转变 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + \beta + T$ 的投影。

b. 4 个三相平衡转变终了的面 共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + \theta$,温度自 548°C 降至 508°C 时,各相浓度分别沿着 $e_1E_1\alpha_4\alpha_3$ 变化,连接 $\alpha_3\alpha_4$ 与 θ 的曲面为其转变终了面,投影为 $\alpha_3\alpha_4\theta$;共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + S$,温度自液相单变线 E_1P_1 上的最高温度 518°C ,分别移向 508°C 及 467°C ,各相浓度分别沿着 P_1E_1 及 $\alpha_2\alpha_3$ 曲线上的最高点向两边变化,连接 $\alpha_2\alpha_3$ 与 S 的曲面为其转变终了面,投影为 $\alpha_2\alpha_3S$;共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + T$,温度自 467°C 降至 450°C 时,各相浓度分别沿着 P_1E_2 及 $\alpha_2\alpha_1$ 变化,连接 $\alpha_2\alpha_1$ 与 T 的曲面为转变终了面,投影为 $\alpha_1\alpha_2T$;共晶三相平衡 $L \rightleftharpoons \alpha_{Al} + \beta$,温度自 451°C 降至 450°C ,各相浓度分别沿着 e_2E_2 及 $\alpha_0\alpha_1$ 变化,连接 $\alpha_0\alpha_1$ 与 β 的曲面为其转变终了面,投影为 $\alpha_0\alpha_1\beta$ 。

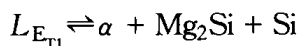
c. 1 个初生相凝固终了的面 初生相 α_{Al} 凝固终了面的投影为 $Al\alpha_0\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$ 。

5. Al-Mg-Si 系投影图

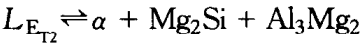
图 8.38 为 Al-Mg-Si 三元系富 Al 部分的投影图。Mg 和 Si 形成化合物 Mg_2Si , Al 和 Mg_2Si 形成伪二元系,在 595°C 时发生共晶反应,生成 $w(\text{Mg})$ 为 8.15%, $w(\text{Si})$ 为 4.75% 的共晶合金 E_0 :



其中 α 表示富 Al 固溶体。Al 和 Mg 形成化合物 Al_3Mg_2 , Al 和 Al_3Mg_2 (Al_8Mg_5) 形成共晶 $E(L \rightarrow \alpha + \text{Al}_3\text{Mg}_2)$, Al 和 Si 形成共晶 $E_1(L \rightarrow \alpha + \text{Si})$ 。在 Al-Si- Mg_2Si 中,在 558°C 时发生四相平衡反应:



在 $\text{Al-Mg}_2\text{Si-Al}_3\text{Mg}_2$ 中, 在 448°C 时发生四相反应:



对合金 2, 先产生三相共晶反应: $L \rightarrow \alpha + \text{Si}$, 形成 $(\alpha + \text{Si})$ 共晶, 然后发生四相共晶反应, 形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si})$ 共晶。对合金 1, 先凝固出 α 固溶体, 然后发生三相共晶反应: $L \rightarrow \alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$, 形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si})$ 共晶, 最后发生四相共晶反应, 形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_3\text{Mg}_2)$ 共晶。

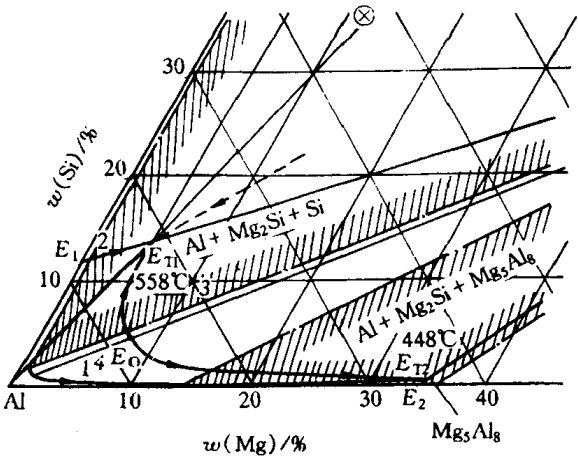


图 8.38 Al-Mg-Si 系的投影示意图

6. 陶瓷三元相图

图 8.39 为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的液相面投影图, 各点的四相平衡反应如表 8.3 所列。这里, 二元和三元化合物的名称为:

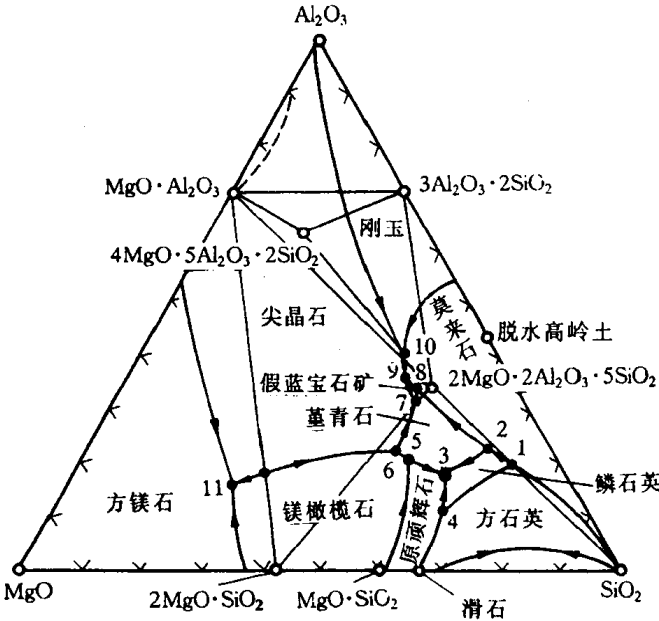


图 8.39 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系液相面投影图

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (斜顽辉石)	1830K 分解
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (镁橄榄石)	2173K 分解
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石)	2123K 分解
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (尖晶石)	2408K 分解
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (堇青石)	1813K 分解
$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (假蓝宝石)	1748K 分解

表 8.3 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系中平衡反应温度及液相组成

图上标志	相 间 平 衡	平衡温度 /K	组元(质量分数/%)		
			MgO	Al_2O_3	SiO_2
1	方石英 + 溶液 \rightleftharpoons 鳞石英 + 莫来石	1743 ± 5	5.5	18	76.5
2	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ + 溶液 \rightleftharpoons α 鳞石英 + 堇青石	1713 ± 5	9.5	22.5	68
3	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \alpha$ 鳞石英 + 堇青石 \rightleftharpoons 溶液	1708 ± 5	20.5	17.5	62
4	方石英 + 溶液 \rightleftharpoons 鳞石英 + 斜顽辉石	1743 ± 5	26.5	8.5	65
5	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{堇青石} \rightleftharpoons$ 溶液	1633 ± 5	25	21	54
6	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{溶液} \rightleftharpoons 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{堇青石}$	1643 ± 5	25.5	23	51.5
7	假蓝宝石 + 溶液 \rightleftharpoons 堇青石 + 尖晶石	1726 ± 5	17.5	33.5	49
8	莫来石 + 溶液 \rightleftharpoons 堇青石 + 假蓝宝石	1733 ± 5	16.5	34.5	49
9	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{莫来石} + \text{溶液} \rightleftharpoons$ 假蓝宝石	1755 ± 5	17	37	46
10	刚玉 + 溶液 \rightleftharpoons 莫来石 + 尖晶石	1851 ± 5	15	42	43
11	$\text{MgO} + \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ 溶液	1973 ± 5	51	20	29

图 8.40 ~ 图 8.43 为 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 三元系、 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系和 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系的相图,以供查阅参考。

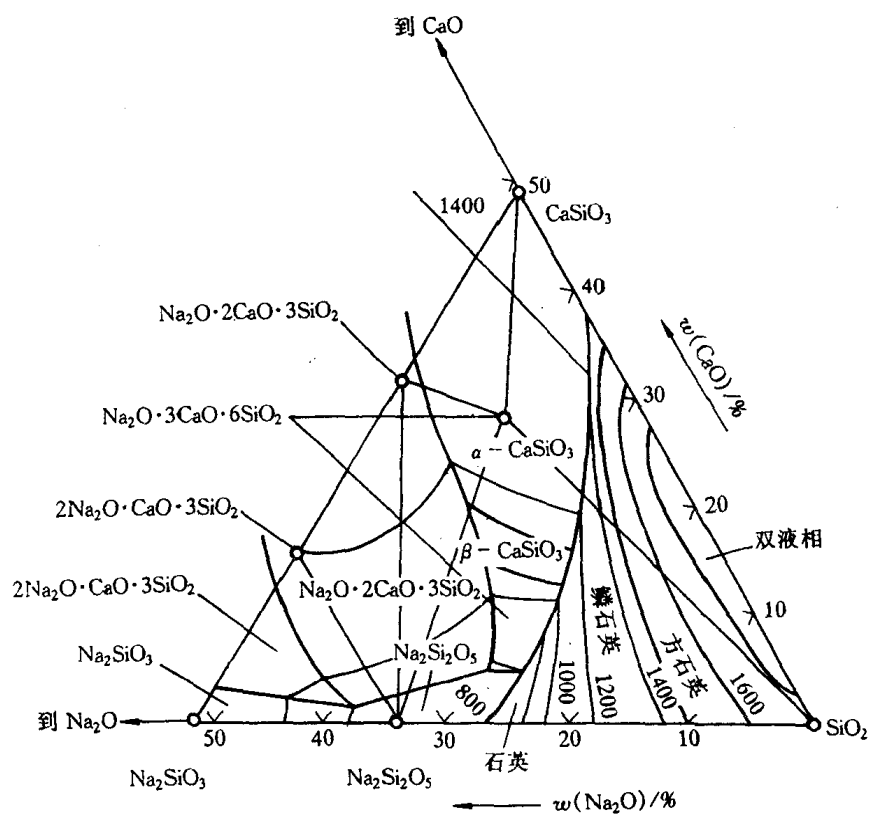


图 8.40 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系相图

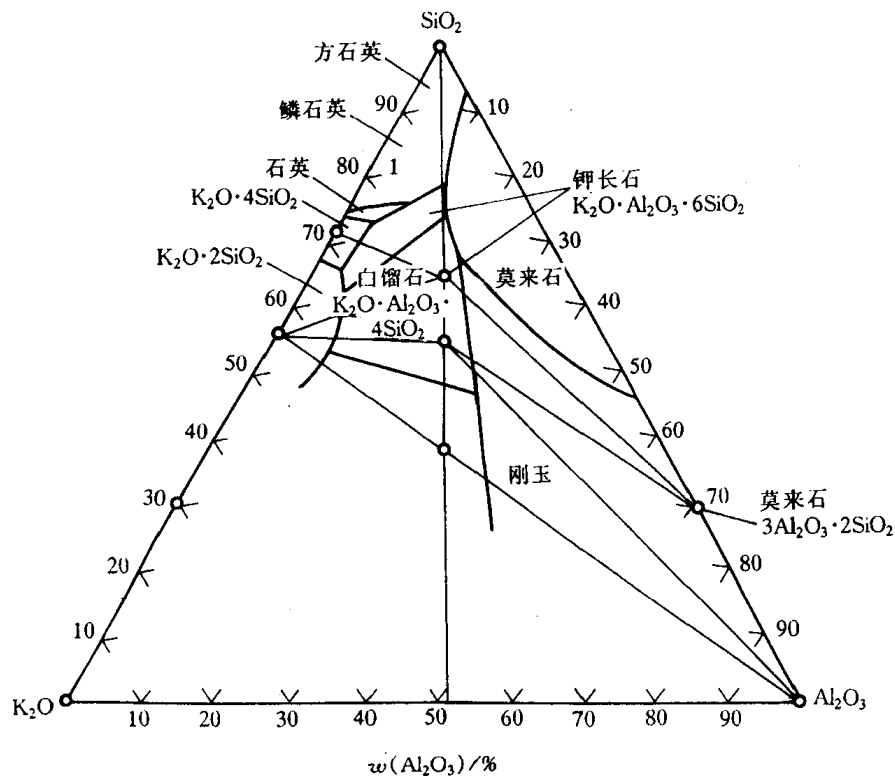


图 8.41 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图

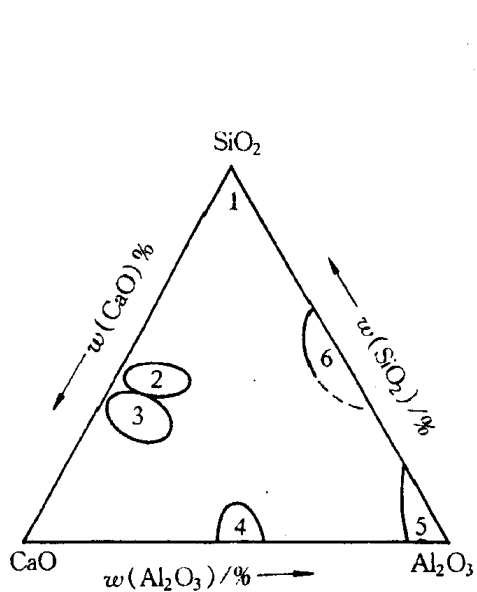


图 8.42 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图

1—石英玻璃 2—炉渣 3—水泥 4—低硅粘土
5—高铝耐火材料 6—耐火材料

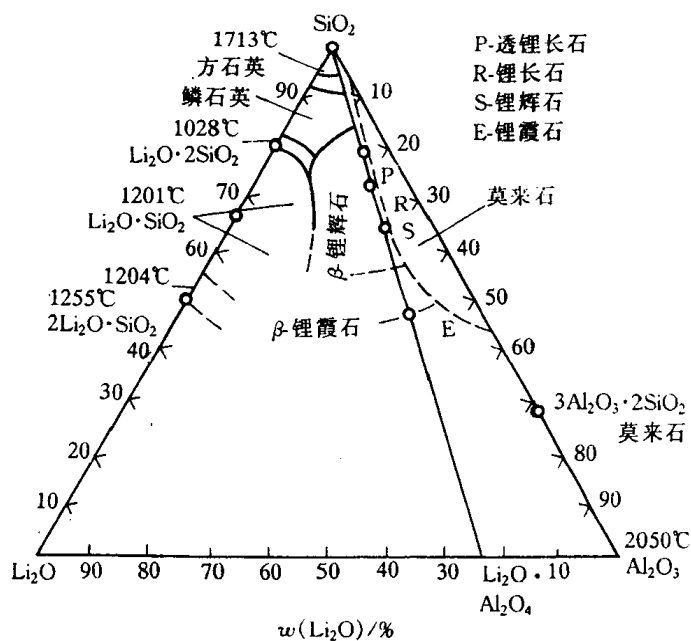


图 8.43 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图

8.9 三元相图小结

三元相图与二元相图相比,由于增加了一个成分变量,即成分变量是两个,从而使相图形状变得更加复杂。

根据相律,在不同状态下,三元系的平衡相数可以从单相至四相。三元系中的相平衡和相区特征归纳如下。

1. 单相状态

当三元系处于单相状态时,根据吉布斯相律可算得其自由度数为 $f = 4 - 1 = 3$,它包括一个温度变量和两个相成分的独立变量。在二元相图中,自由度为 3 的单相区占据了一定的温度和成分范围,在这个范围内温度和成分可以独立变化,彼此间不存在相互制约的关系。它的截面可以是各种形状的平面图形。

2. 两相平衡

三元系中两相平衡区的自由度为 2,说明除了温度之外,在共存两相的组成方面还有一个独立变量,即其中某一相的某一个组元的含量是独立可变的,而这一相中另两种组元的含量,以及第二相的成分都随之被确定,不能独立变化。在二元系中,一定温度下的两个平衡相之间存在着共轭关系。无论在垂直截面还是水平截面中,都由一对曲线作为它与两个单相区之间的界线。

两相区与三相区的界面是由不同温度下两个平衡相的共轭线组成,因此在水平截面中,两相区以直线与三相区隔开,这条直线就是该温度下的一条共轭线。

3. 三相平衡

三相平衡时系统的自由度为 1,即温度和各相成分只有一个是可以独立变化的。这时系统称单变量系,三相平衡的转变称为单变量系转变。

三元系中三相平衡的转变有:

(1) 共晶型转变 $I \rightleftharpoons II + III$, 包括

共晶转变 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$

共析转变 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$

偏晶转变 $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$

熔晶转变 $\gamma \rightleftharpoons L + \alpha$

(2) 包晶型转变 $I + II \rightleftharpoons III$, 包括

包晶转变 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$

包析转变 $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \beta$

合晶转变 $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$

在空间模型中,随着温度的变化三个平衡相的成分点形成三条空间曲线,称为单变量线。每两条单变量线中间是一个空间曲面,三条单变量线构成一个空间不规则三棱柱体,其棱边与单相区连接,其柱面与两相区接壤。这个三棱柱体可以开始或终止于二元系的三相平衡线,也可以开始或终止于四相平衡的水平面。如图 8.12 和图 8.17 中包含液相的三相区都起始于二

元系的三相平衡线而终止于四相平面。

任何三相空间的水平截面都是一个共轭三角形,顶点触及单相区,连接两个顶点的共轭线就是三相区和两相区的相区边界线。三角空间的垂直截面一般都是一个曲边三角形。

以合金冷却时发生的转变为例,无论发生何种三相平衡转变,三相空间中反应相单变量线的位置都比生成相单变量线的位置要高,因此其共轭三角形的移动都是以反应相的成分点为前导的,在垂直截面中则应该是反应相的相区在三相处的上方,生成相的相区在三相区的下方。具体来说,对共晶型转变($L \rightarrow \alpha + \beta$),因为反应相是一相,所以共轭三角形的移动以一个顶点领先,如图 8.44(a)所示。共晶转变时三相成分的变化轨迹为从液相成分作切线和 $\alpha\beta$ 边相交,三相区的垂直截面则是顶点朝上的曲边三角形(见图 8.14 和图 8.22);对于包晶型转变($L + \beta \rightarrow \alpha$),因为反应相是两相,生成相是一相,所以共轭三角形的移动是以一条边领先,如图 8.44(b)所示。包晶转变时的三相浓度的变化轨迹为从液相成分作切线只和 $\alpha\beta$ 线的延长线相交,而从 α 相成分作切线则和 $L\beta$ 边相交,三相区的垂直截面则是底边朝上的曲边三角形(见图 8.25(b))。

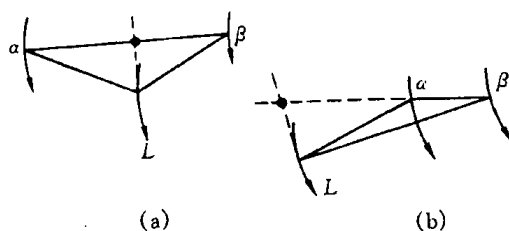


图 8.44 共晶三角形移动规律(a)
和包晶三角形移动规律(b)

4. 四相平衡

根据相律,三元系四相平衡的自由度为零,即平衡温度和平衡相的成分都是固定的。

三元系中四相平衡转变大致可分为三类:

(1) 共晶型转变 $I \rightleftharpoons II + III + IV$, 包括

共晶转变 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$

共析转变 $\delta \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$

(2) 包共晶型转变 $I + II \rightleftharpoons III + IV$, 包括

包共晶转变 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$

包共析转变 $\delta + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$

(3) 包晶型转变 $I + II + III \rightleftharpoons IV$, 包括

包晶转变 $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

包析转变 $\delta + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

四相平衡区在三元相图中是一个水平面,在垂直截面中是一条水平线。

四相平面以 4 个平衡相的成分点分别与 4 个单相区相连;以 2 个平衡相的共轭线与两相区为界,共与 6 个两相区相邻;同时又与 4 个三相区以相界面相隔。各种类型四相转变平面与周围相区的空间结构关系如图 8.45 所示。

各种类型四相平面的空间结构各不相同,这就是说在四相转变前后合金系中可能存在的三相平衡是不一样的,同时各种单变量线的空间走向也不相同。因此,只要根据四相转变前后的三相空间,或者根据单变量线的走向,就可以判断四相平衡转变的类型。表 8.4 中列出了各种四相平衡转变的特点(单变量线投影以液相面交线为例)。

最后还需说明的是本章讨论的是三元系相图,但实际上有不少材料的组元数目会超过 3 个,如果组元数增加到 4 个、5 个甚至更多个,就不可能用空间模型来直接表示它们的相组成

随温度和成分的变化规律。通常可把系统的某些组元的含量固定,使其成分只剩一个顶多两个自变量,利用实验或计算的方法,绘制出由温度轴和成分轴为坐标的二维或三维图形,其分析和使用方法,与前面讨论的二元和三元相图相似。我们称这样的相图为伪二元或伪三元相图。

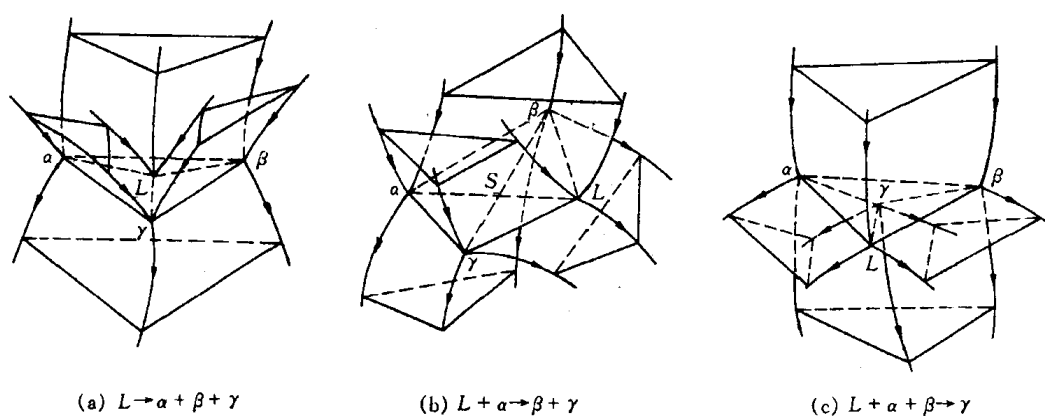


图 8.45 3 种四相平衡区的空间结构

表 8.4 三元系中的四相平衡转变

转变类型	$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$	$L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
转变前的三相平衡			
四相平衡			
转变后的三相平衡			
液相面交线的投影			

第9章 材料的亚稳态

材料的稳定状态是指其体系自由能最低时的平衡状态,通常相图中所显示的即是稳定的平衡状态。但由于种种因素,材料会以高于平衡态时自由能的状态存在,处于一种非平衡的亚稳态。同一化学成分的材料,其亚稳态时的性能不同于平衡态时的性能,而且亚稳态可因形成条件的不同而呈多种形式,它们所表现的性能迥异,在很多情况下,亚稳态材料的某些性能会优于其处于平衡态时的性能,甚至出现特殊的性能。因此,对材料亚稳态的研究不仅有理论上的意义,更具有重要的实用价值。

材料在平衡条件下只以一种状态存在,而非平衡的亚稳态则可出现多种形式,大致有以下几种类型:

(1) 细晶组织。当组织细小时,界面增多,自由能升高,故为亚稳状态。其中突出的例子是超细的纳米晶组织,其晶界体积可占材料总体积的 50% 以上;

(2) 高密度晶体缺陷的存在。晶体缺陷使原子偏离平衡位置,晶体结构排列的规则性下降,故体系自由能增高。另外,对于有序合金,当其有序度下降,甚至呈无序状态(化学无序)时,也使自由能升高;

(3) 形成过饱和固溶体。即溶质原子在固溶体中的浓度超过平衡浓度,甚至在平衡状态是互不溶解的组元发生了相互溶解;

(4) 发生非平衡转变,生成具有与原先不同结构的亚稳新相,例如钢及合金中的马氏体、贝氏体,以及合金中的准晶态相等;

(5) 由晶态转变为非晶态,由结构有序变为结构无序,自由能增高。

为什么非平衡的亚稳态能够存在? 这可从图 9.1 所表示的自由能变化来解释之。图中 a 点是自由能最高的不稳定状态; d 点是自由能最低的位置,此时体系处于稳定状态; b 点位于它们之间的另一低谷,如果要进入到自由能最低的 d 状态,需要越过能峰 c ,在没有进一步的驱动力的情况下,体系就可能处于 b 这种亚稳状态,故从热力学上说明了亚稳态是可以存在的。

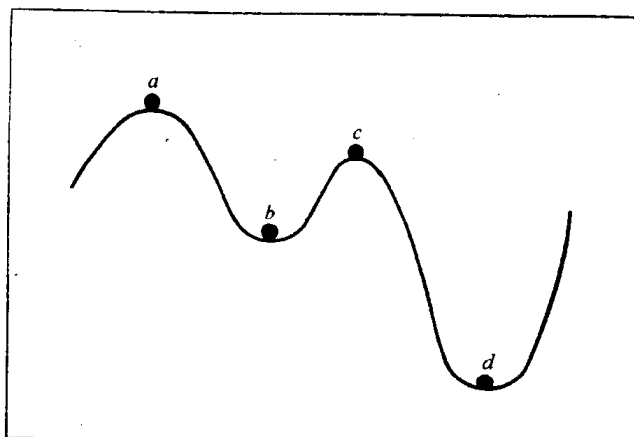


图 9.1 材料自由能随状态的变化示意图

9.1 纳米晶材料

霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式指出了多晶体材料的强度与其晶粒尺寸之间的关系,晶粒越细小则强度越高。但通常的材料制备方法至多只能获得细小到微米级的晶粒,霍尔-佩奇公式的验证也只是到此范围。如果晶粒更为微小时,材料的性能将如何变化? 由于当时尚不能

制得这种超细晶材料,是一个留待解决的问题。自 20 世纪 80 年代以来,随着材料制备新技术的发展,人们开始研制出晶粒尺寸为纳米(nm)级的材料,并发现这类材料不仅强度更高(但不符合霍尔-佩奇公式),其结构和各种性能都具有特殊性,引起了极大的兴趣和关注。纳米晶材料(或称纳米结构材料)已成为国际上发展新材料领域中的一个重要内容,并在材料科学和凝聚态物理学科中引出了新的研究方向——纳米材料学。

9.1.1 纳米晶材料的结构

纳米晶材料(纳米结构材料)的概念最早是由 H. Gleiter 提出的,这类固体是由(至少在一个方向上)尺寸为几个纳米的结构单元(主要是晶体)所构成。图 9.2 表示纳米晶材料的二维硬球模型,不同取向的纳米尺度小晶粒由晶界联结在一起,由于晶粒极微小,晶界所占的比例就相应地增大。若晶粒尺寸为 5~10nm,按三维空间计算,晶界将占到 50% 体积,即有约 50% 原子位于排列不规则的晶界处,其原子密度及配位数远远偏离了完整晶体结构。因此纳米晶材料是一种非平衡态的结构,其中存在大量的晶体缺陷。此外,如果材料中存在杂质原子或溶质原子,则因这些原子的偏聚作用使晶界区域的化学成分也不同于晶内成分。由于结构上和化学上偏离正常多晶结构,所表现的各种性能也明显不同于通常的多晶体材料。

人们曾对双晶体的晶界应用高分辨电子显微分析、广角 X 射线或中子衍射分析,以及计算机结构模拟等多种方法,测得双晶体晶界的相对密度是晶体密度的 75%~90%,而纳米晶材料的晶界结构不同于双晶体晶界,当晶粒尺寸为几个纳米时,其晶界的边长会短于晶界层厚度,故晶界处原子排列显著地改变。图 9.3 所示为应用正电子湮没技术测定的平均正电子寿命与晶粒尺寸的关系,可见随着晶粒尺寸的减小,寿命增加。这表示晶界中自由体积增加。一些研究表明,纳米晶材料不仅由其化学成分和晶粒尺寸来表征,还与材料的化学键类型、杂质情况、制备方法等因素有关,即使是同一成分、同样尺寸晶粒的材料,其晶界区域的原子排列还会因上述因素而明显地变化,其性能也相应地改变,图 9.2 所示只是一个被简单化了的结构模型。

纳米材料也可由非晶物质组成,例如:半晶态高分子聚合物是由厚度为纳米级的晶态层和非晶态层相间地构成的(见图 9.4),故是二维层状纳米结构材料。又如纳米玻璃的组成相均为非晶态,它是由纳米尺度的玻璃珠和界面层所组成,如图 9.5 所示。由不同化学成分物相所

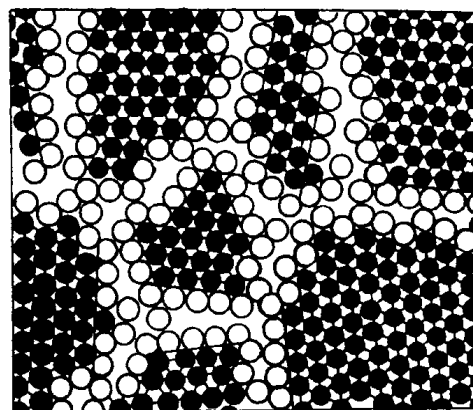


图 9.2 纳米晶材料的二维模型
黑球代表晶内原子;白球为界面处原子

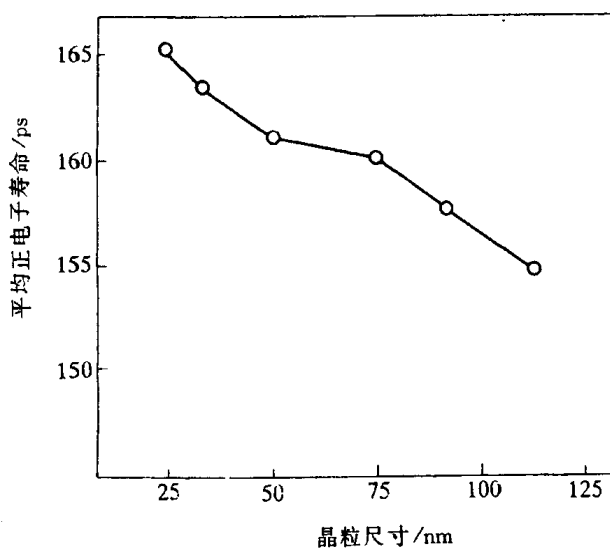


图 9.3 纳米晶 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 的晶粒大小与平均正电子寿命的关系

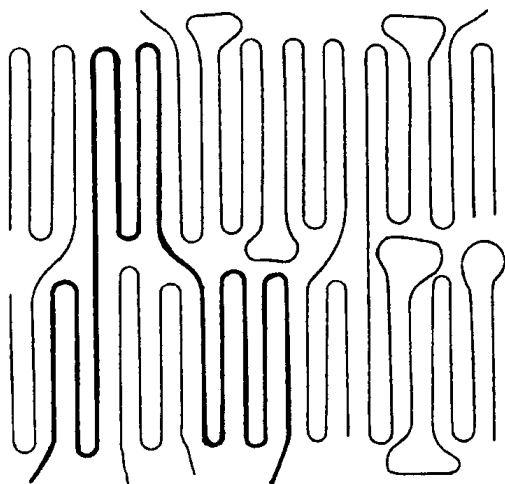


图 9.4 半晶态高分子聚合物结构示意图
粗黑线表示属于相邻晶体间的一个分子键

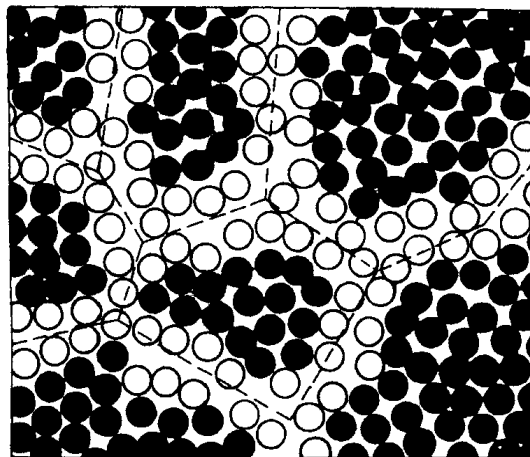


图 9.5 纳米玻璃的结构示意图
黑球为玻璃珠中的原子;白球为界面层原子

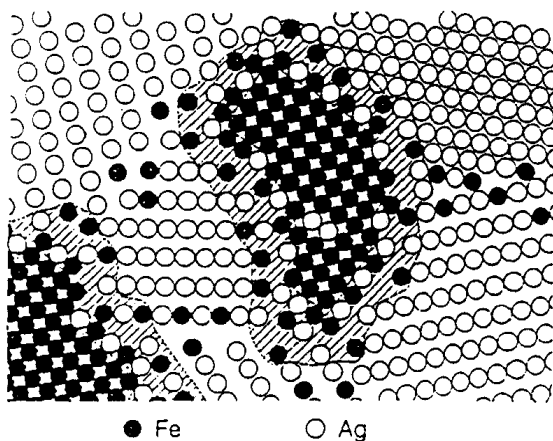


图 9.6 纳米晶 Ag-Fe 合金的构造示意图
黑球为 Fe 原子;白球为 Ag 原子

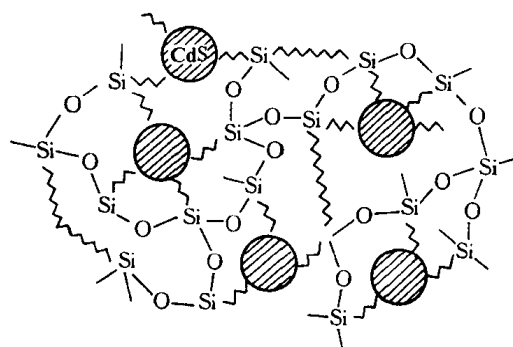


图 9.7 CdS 嵌在 SiO_2 非晶基体中的
纳米复合材料结构

组成的纳米晶材料,通常称为纳米复合材料。图 9.6 表示 Ag-Fe 纳米复合材料的构造,从 Ag-Fe 二元相图可知,Ag 和 Fe 在液态和固态均不互溶,但在 Ag-Fe 纳米结构中却出现一定的固溶度,形成 Fe 原子在 Ag 中的固溶体和 Ag 原子在 Fe 中的固溶体,溶质原子多数分布在界面地区及界面附近。除了所举的 Ag-Fe 系例子之外,其他互不固溶的体系构成的纳米复合材料中也出现类似的情况。这种亚稳态的纳米晶固溶体可在高能球磨等制备纳米晶的过程中形成,称为机械化学反应。另一类纳米复合材料是由化学成分不相同的超细晶和非晶组成的,其例子是纳米级的金属或半导体微粒(如 Ag, CdS 或 CdSe)嵌在非晶的介电质基体中(如 SiO_2),构成如图 9.7 的结构。第三类纳米复合材料是由掺杂的晶界所组成,如果掺杂原子甚少,不足以构成一原子层,则它们将占于界面区的低能位置上,如图 9.8(a)中的 Bi 原子在纳米晶 Cu 的晶界中,每三个 Cu 原子包围一个 Bi 原子。如果掺杂原子的浓度较高,它们组成掺杂层于界面区域,如图 9.8(b)为纳米尺寸的 W 微细晶粒被 Ga 原子层所隔开。显然,晶界掺杂层原子排列是不规则的,形成这类晶界的原因可能与应力诱导下溶质原子在晶界地区再分布有关,这样的再分

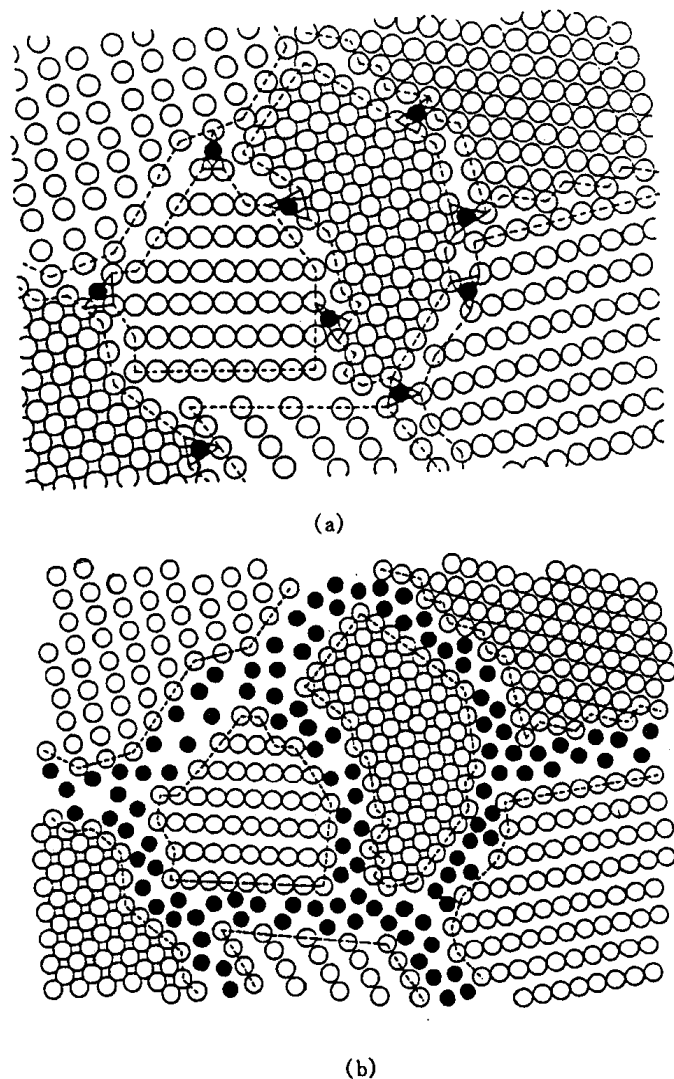


图 9.8 掺杂晶界的纳米复合材料结构示意图

(a) Bi(黑球)于纳米晶 Cu 中 (b) Ga(黑球)于纳米晶 W 中

布使晶界附近应力场储存能下降。掺杂晶界的形成可阻碍晶粒长大,有利于纳米晶的稳定性。

9.1.2 纳米晶材料的性能

纳米结构材料因其超细的晶体尺寸(与电子波长、平均自由程等为同一数量级)和高体积分数的晶界(高密度缺陷)而呈现特殊的物理、化学和力学性能。表 9.1 所列的一些纳米晶材料与通常多晶体或非晶态时的性能比较,明显地反映了其变化特点。

表 9.1 纳米晶金属与通常多晶或非晶态的性能

性能	单位	金属	多晶	非晶态	纳米晶
热膨胀系数	10^{-6}K^{-1}	Cu	16	18	31
比热容(295K)	$\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$	Pd	0.24	—	0.37
密度	g/cm^3	Fe	7.9	7.5	6

续表

性能	单位	金属	多晶	非晶态	纳米晶
弹性模量	GPa	Pd	123	—	88
剪切模量	GPa	Pd	43	—	32
断裂强度	MPa	Fe-1.8% C	700	—	8000
屈服强度	MPa	Cu	83	—	185
饱和磁化强度(4K)	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{Tm}^3/\text{kg}$	Fe	222	215	130
磁化率	$4\pi \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$	Sb	-1	-0.03	20
超导临界温度	K	Al	1.2	—	3.2
扩散激活能	eV	Ag 于 Cu 中	2.0	—	0.39
		Cu 自扩散	2.04	—	0.64
德拜温度	K	Fe	467	—	3

纳米晶材料的力学性能远高于其通常多晶状态,表 9.1 中所举的高碳铁(质量分数 $w(\text{C})=1.8\%$)就是一个突出的例子,其断裂强度由通常的 700MPa 提高到 8000MPa,增加达 1140%。但一些实验结果表明霍尔-佩奇公式的强度与晶粒尺寸关系并不延续到纳米晶材料,这是因为霍尔-佩奇公式是根据位错塞积的强化作用而导出的,当晶粒尺寸为纳米级时,晶粒中可存在的位错极少,甚至只有一个,故霍尔-佩奇公式就不适用了;此外,纳米晶材料的晶界区域在应力作用下会发生弛豫过程而使材料强度下降;再者,强度的提高不能超过晶体的理论强度,晶粒变细使强度提高应受此限制。图 9.9 是纳米晶铜(25nm)的应力-应变曲线与通常多晶 Cu(50 μm)应力-应变曲线的比较,其屈服强度(σ_s)从原先的 83MPa 提高到 185MPa。图 9.10 为弥散分布于 Ni-Al 基体中的 Ni_3Al 纳米微晶对这种纳米复合材料流变应力的影响。图 9.11 显示纳米晶硬质合金 WC-Co 的硬度提高情况,其耐磨性也提高了一个数量级。纳米晶材料不仅具有高的强度和硬度,其塑性韧性也大大改善,例如陶瓷材料通常不具

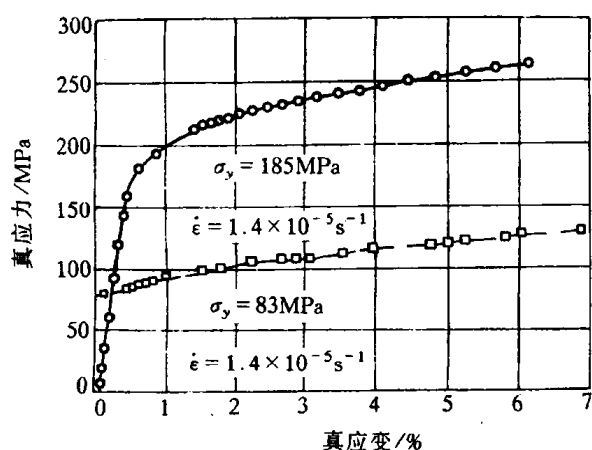


图 9.9 纳米晶铜(○)与通常多晶铜(□)的真应力-真应变曲线

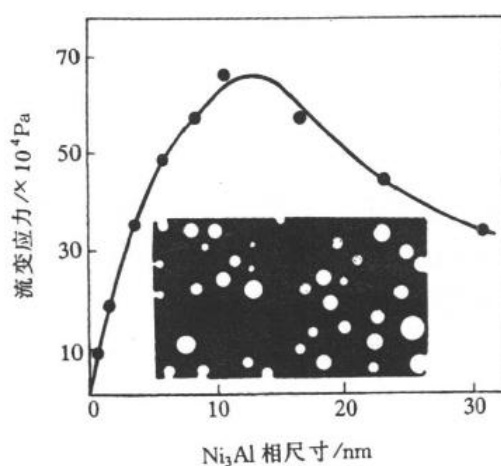


图 9.10 Ni_3Al 析出相尺寸对 Al 的原子数分数为 13% 的 Ni-Al 合金流变应力的影响

有塑性,但纳米 TiO_2 在室温下能塑性变形,在 180°C 时形变量可达 100%。

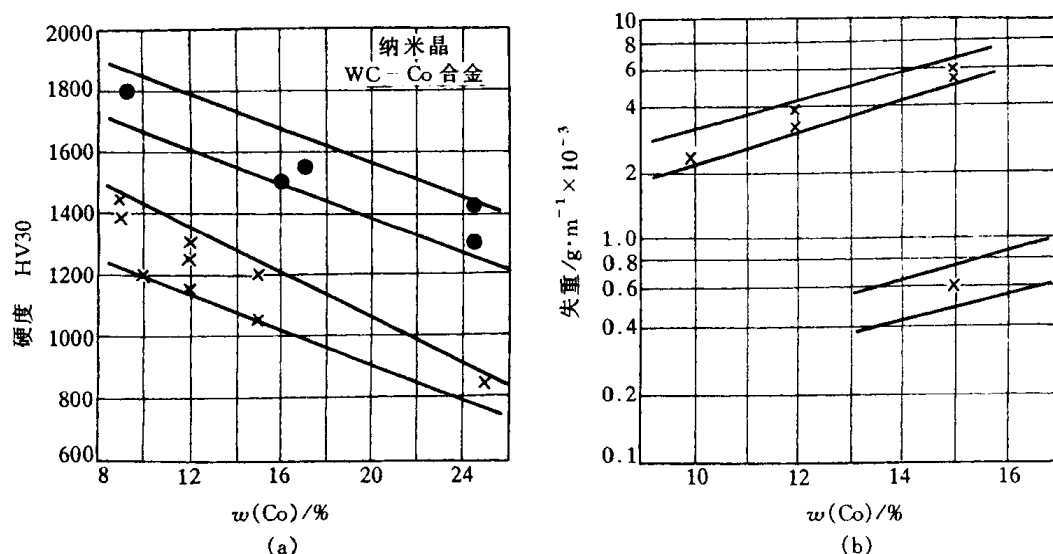


图 9.11 纳米晶与通常的 WC-Co 材料的

(a) 硬度和 (b) 耐磨性比较

×—通常, ●—纳米晶

纳米晶微粒之间能产生量子运输的隧道效应、电荷转移和界面原子耦合等作用,故纳米材料的物理性能也异常于通常材料。纳米晶导电金属的电阻高于多晶材料,因为晶界对电子有散射作用,当晶粒尺寸小于电子平均自由程时,晶界散射作用加强,电阻及电阻温度系数增加。但纳米半导体材料却具有高的电导率,如纳米硅薄膜的室温电导率高于多晶硅 3 个数量级,高于非晶硅达 5 个数量级。纳米晶材料的磁性也不同于通常多晶材料,纳米铁磁材料具有低的饱和磁化强度、高的磁化率和低的矫顽力,例如部分晶化的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 合金中形成 5~20nm 的 Fe-Si(B) 微晶分布于非晶基体上,具有高的起始磁导率 ($\sim 10^5 \text{H/m}$)、低的矫顽力 ($\sim 10^{-2} \text{A/cm}$)、高的磁感应强度 (达 1.7T),其磁性甚至超过最佳性能的坡莫合金,而后的价格却甚为昂贵。纳米材料的其他性能,如超导临界温度和临界电流的提高、特殊的光学性质、触媒催化作用等也是引人注目的。

9.1.3 纳米晶材料的形成

纳米晶材料可由多种途径形成,主要归纳于以下四方面。

(1) 以非晶态(金属玻璃或溶胶)为起始相,使之在晶化过程中形成大量的晶核而生长成为纳米晶材料。

(2) 对起始为通常粗晶的材料,通过强烈地塑性形变(如高能球磨、高速应变、爆炸成形等手段)或造成局域原子迁移(如高能粒子辐照、火花刻蚀等)使之产生高密度缺陷而致自由能升高,转变形成亚稳态纳米晶。

(3) 通过蒸发、溅射等沉积途径,如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、电化学方法等生成纳米微粒然后固化,或在基底材料上形成纳米晶薄膜材料。

(4) 沉淀反应方法,如溶胶-凝胶(sol-gel),热处理时效沉淀法等,析出纳米微粒。

9.2 准晶态

经典的固体理论将固体物质按其原子聚集状态分为晶态和非晶态两种类型。晶体学分析得出:晶体中原子呈有序排列,且具有平移对称性,晶体点阵中各个阵点的周围环境必然完全相同,故晶体结构只能有 1,2,3,4,6 次旋转对称轴,而 5 次及高于 6 次的对称轴不能满足平移对称的条件,均不可能存在于晶体中。近年来由于材料制备技术的发展,出现了不符合晶体的对称条件,但呈一定的周期性有序排列的类似于晶态的固体,1984 年 Shechtman 等首先报道了他们在快冷 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 合金中发现具有 5 次对称轴的结构。于是,一类新的原子聚集状态的固体出现了,这种状态被称为准晶态(quasicrystalline state),此固体称为准晶(qusicrystal)。准晶态的出现引起国际上高度重视,很快就在其他一些合金系中也发现了准晶,除了 5 次对称,还有 8,10,12 次对称轴,在准晶的结构分析和有关理论研究中都有了进展。

9.2.1 准晶的结构

准晶的结构既不同于晶体、也不同于非晶态。图 9.12 是应用高分辨电子显微分析获得的准晶态 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金的原子结构像,可见其原子分布不具有平移对称性,但仍有一定的规则,其 5 次对称性明显可见,且呈长程的取向性有序分布,故可认为是一种准周期性排列。

如何描绘准晶态结构? 由于它不能通过平移操作实现周期性,故不能如晶体那样取一个晶胞来代表其结构。目前较常用的是以拼砌花砖方式的模型来表征准晶结构,其典型例子见图 9.13,表示了 5 次对称的准周期结构。它是由两种单元(花砖)构成:一种是宽的棱方形,其

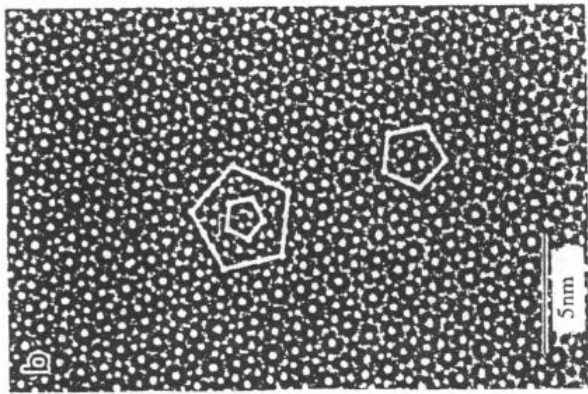


图 9.12 准晶态 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金的高分辨电子显微像

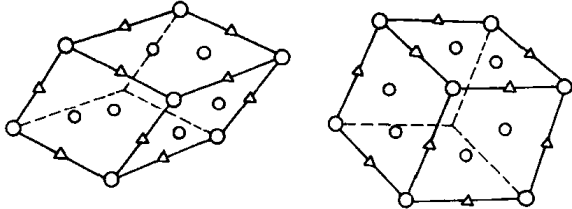
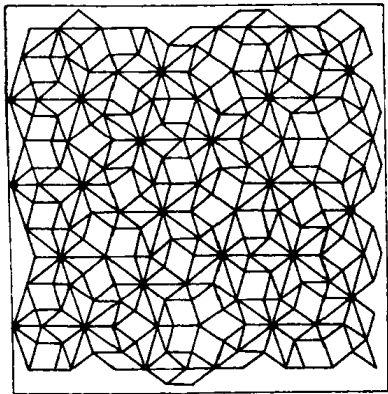
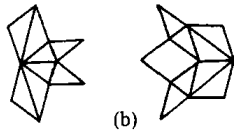


图 9.14 拼砌单元的三维模型



(a)



(b)

图 9.13 (a) 准晶结构的单元拼砌模型和(b)表示缩比单元与原单元的缩比关系

角度为 70° 和 108° ; 另一种是窄的棱方形(角度为 36° 及 144°), 它们的边长均为 a , 其面积之比为 $1.618:1$ (即为黄金分割), 把它们按一定规则使两种单元配合地拼砌成具有周期性和 5 次对称性。图中细线单元为缩比的单元, 缩比单元的边长与原先边长之比亦为 $1:1.618$ 。上述的拼砌模型是二维图形, 可据此作出三维的拼砌单元, 如图 9.14 所示, 可认为它们是构成准晶(二十面体对称的准晶相)的准点阵。

准晶结构有多种形式, 就目前所知可分成下列几种类型:

a. 一维准晶 这类准晶在一个方向是准周期性而其他两个方向是周期性的, 例如 Al-Cu 系 ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ 等), Al-Ni 系 ($\text{Al}_{80}\text{Ni}_{14}\text{Si}_6$), Al-Pd 系 ($\text{Al}_{75}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{15}$) 的准晶相, 它们具有 CsCl 型的基本结构而在 $[111]$ 方向呈准周期的结构。这类准晶相常发生于二十面体相或十面体相与结晶相之间发生相互转变的中间状态, 故属亚稳状态。但在 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ 的充分退火样品中也发现一维准晶相, 此时应属稳定态了, 它沿着 10 次对称轴呈六层地周期性、而垂直于此轴则呈八层周期。

b. 二维准晶 它们是由准周期有序的原子层周期地堆垛而构成的, 是将准晶态和晶态的结构特征结合在一起。按照它们的对称特点, 可为八边形、十边形或十二边形准晶。八边形准晶相的结构很接近 $\beta\text{-Mn}$ 型结构, 其准周期原子层沿着 8 次对称轴周期地(按恒定的点阵常数

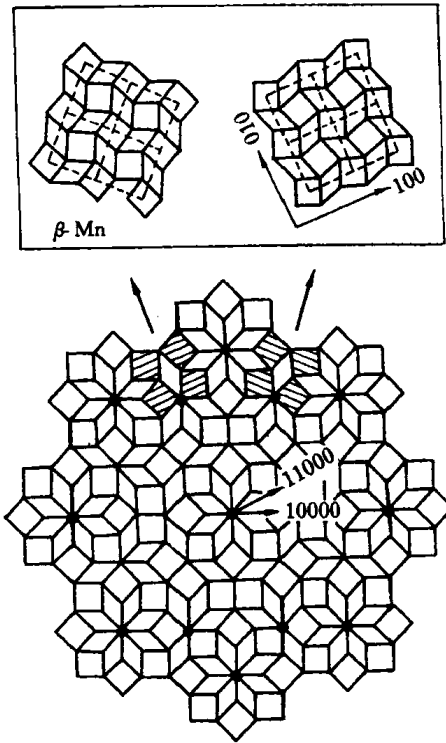


图 9.15 Cr-Ni-Si 八边形准晶结构的拼砌模型
斜线的砌块表示 $\beta\text{-Mn}$ 结构单元

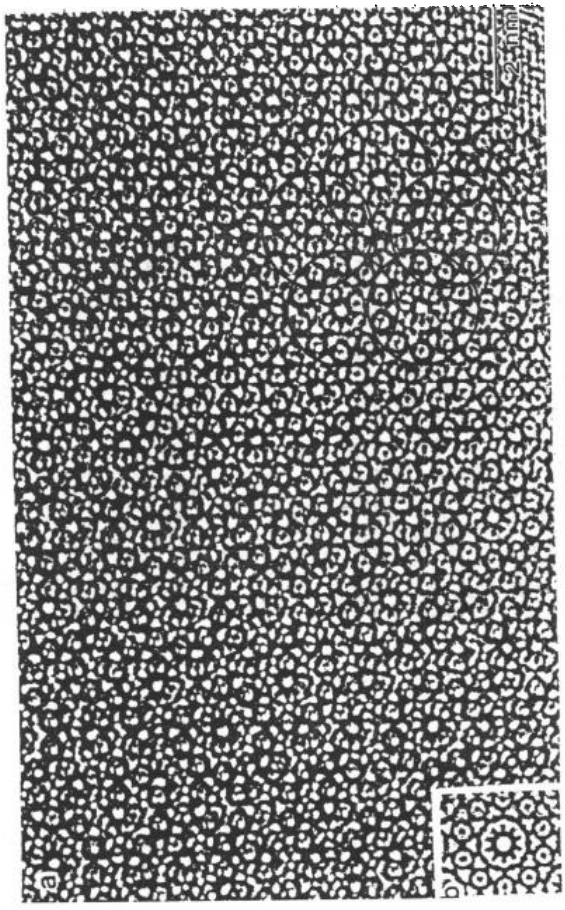


图 9.16 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ 十边形准晶的
高分辨电子显微像
右下角为计算机模拟图像

$a = 0.6315\text{nm}$) 堆垛上去。这类准晶的例子有 $\text{Ni}_{10}\text{SiV}_{15}$, $\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$, Mn_4Si , $\text{Al}_3\text{Mn}_{82}\text{Si}_{15}$, Fe-Mn-Si 等, 图 9.15 表示根据高分辨电子显微像作出的 Cr-Ni-Si 八边形准晶相的结构拼砌模型。十边形准晶已在很多合金中发现, 它们的结构是沿着 10 次轴周期地堆垛, 其平移周期可为 0.4nm (如 $\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$, $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Rh}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Fe}_5\text{Ni}_{24}$, Al_4Ni , $\text{Fe}_{32}\text{Nb}_{18}$ 等), 0.8nm (如 $\text{Al}_{10}\text{Co}_4$), 1.2nm (如 Al_4Mn , $\text{Al}_{79}\text{Fe}_{2.6}\text{Mn}_{19.4}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cr}_7\text{Cu}_{20}\text{Fe}_8$ 等), 1.6nm (Al_5Ir , Al_5Pd , Al_5Pt , Al_4Fe , $\text{Al}_{74}\text{Mg}_5\text{Pd}_{21}$, $\text{Al}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{10}$ 等) 等, 这些间距相应于二层、四层、六层、八层等堆垛为一周期。图 9.16 表示 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ 十边形准晶的高分辨电子显微像。十二角形准晶目前发现的还不多, 如 $\text{Cr}_{70.6}\text{Ni}_{29.4}$, Ni_2V_3 , $\text{Ni}_{10}\text{SiV}_{15}$, Ta_xTe , 其结构类似于 $\sigma\text{-CrFe}$ 型, 由六方-三角及三角-正方结构的原子层所堆垛构成。

c. 二十面体准晶 可分为 A 和 B 两类。A 类以含有 54 个原子的二十面体作为结构单元; B 类则以含有 137 个原子的多面体为结构单元; A 类二十面体多数是铝-过渡族元素化合物, 而 B 族极少含有过渡族元素。图 9.17 表示半个由 54 原子构成的二十面体构造。

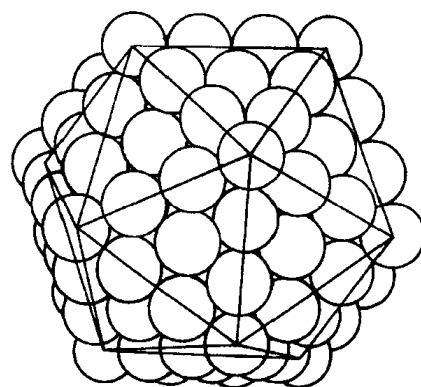


图 9.17 半个由 54 原子构成的二十面体准晶结构单元

9.2.2 准晶的形成

除了少数准晶 (如 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$, $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{15}$, $\text{Al}_{10}\text{Co}_4$ 等) 为稳态相之外, 大多数准晶相均属亚稳态产物, 它们主要通过快冷方法形成, 此外经离子注入混合或气相沉积等途径也能形成准晶。准晶的形成过程包括形核和生长两个过程, 故采用快冷法时其冷速要确当控制, 冷速过慢则不能抑制结晶过程而会形成结晶相; 冷速过大则准晶的形核生长也被抑制而形成非晶态。此外, 其形成条件还与合金成分、晶体结构类型等多种因素有关, 并非所有的合金都能形成准晶, 这方面的规律还有待进一步探索和掌握。

亚稳态的准晶在一定条件下会转变为结晶相, 即平衡相。加热 (退火) 促使准晶的转变, 故准晶转变是热激活过程, 其晶化激活能与原子扩散激活能相近。但稳态准晶相在加热时不发生结晶化转变, 例如 $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ 为二十面体准晶, 在 845°C 长期保温并不转变。

准晶也可能从非晶态转化形成, 例如 Al-Mn 合金经快速凝固形成非晶后, 在一定的加热条件下会转变成准晶, 表明准晶相对于非晶态是热力学较稳定的亚稳态。

9.2.3 准晶的性能

到目前为止, 人们尚难以制成大块的准晶态材料, 最大的也只是几个毫米直径, 故对准晶的研究多集中在其结构方面, 对性能的研究测试甚少报道。但从已获得的准晶都很脆的特点, 作为结构材料使用尚无前景。准晶的特殊结构对其物理性能有明显的影响, 这方面或许有可利用之处, 尚待进一步研究。

准晶的密度低于其晶态时的密度, 这是由于其原子排列的规则性不及晶态严密, 但其密度高于非晶态, 说明其准周期性排列仍是较密集的。准晶的比热容比晶态大, 例如准晶态 Al-Mn 合金的比热容较相同成分的晶态合金高约 13%。准晶合金的电阻率甚高而电阻温度系数则甚小, 其电阻随温度的变化规律也各不相同, 如 $\text{Al}_{90}\text{Mn}_{10}$ 准晶合金在 4K 时电阻率为

$70\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在 300K 时为 $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 故呈正的电阻温度系数; 而 $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ 在 4K 和 300K 时均为 $180\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 未有变化; $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 在 300K 时的电阻率虽高于 4K 时, 但在 40K 时却出现最低值, 其变化很特殊; $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ 则呈负的电阻温度系数, 在 4K 时为 $980\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在 300K 时降为 $880\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。这些现象说明电阻与温度的关系没有一定的规律可循, 因合金成分不同而不同。

总之, 对准晶合金的性能目前还甚少了解, 但对准晶这一新兴领域已引起人们的高度重视, 有关的研究工作正方兴未艾地开展中。

9.3 非晶态材料

本节所讨论的对象着重于常温下其平衡状态应为结晶态, 但由于某些因素的作用而使之呈非晶态的材料, 即是亚稳态的非晶态材料; 对于常温下以非晶态(玻璃态)为稳定状态的材料, 不属本节讨论范围。自从晶体 X 射线衍射现象被发现以来, 固态金属和合金都已确定为结晶体, 但是杜威兹(Duwez)等在 1959~1960 年间用他们独创的快速冷凝方法获得了 Au-Si 和 Au-Ge 系非晶态合金(称为金属玻璃), 引起科学界的轰动; 而陈和包克(Chen and Polk)在 1972 年制成了塑性的铁基非晶条带, 不仅有高的强度和韧性, 更显示了极佳的磁性, 这项发明为非晶合金的工程应用开辟了道路, 一类重要的新型工程材料从此诞生。这些年来, 国际上对非晶态合金的研究从理论到生产应用等各方面都取得了重要的进展, 本节的内容以非晶态合金为主。

9.3.1 非晶态的形成

非晶态可由气相、液相快冷形成, 也可在固态直接形成(如离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、电化学或化学沉积、固相反应等)。

液相在冷却过程中发生结晶或进入玻璃态(非晶态)时, 一些性质的变化如图 9.18 所示。随着温度的降低, 可分为 A, B, C 三个状态的温度范围: 在 A 范围, 液相是平衡相; 当温度降至 T_f 以下进入 B 范围时, 液相处于过冷状态而发生结晶, T_f 是平衡凝固温度; 如冷速很大使形核生长来不及进行而温度已冷至 T_g 以下的 C 范围时, 液相的粘度大大增加, 原子迁移难以进行, 处于“冻结”状态, 故结晶过程被抑制而进入玻璃态, T_g 是玻璃化温度, 它不是一个热力学确定的温度, 而是决定于动力学因素的, 因此 T_g 不是固定不变的, 冷速大时为 T_{g1} , 如冷速减低(仍在抑制结晶的冷速范围), 则 T_{g1} 就降低至 T_{g2} (见图)。玻璃态的自由能高于晶态, 故处于亚稳状态。从图 9.18 还可看到, 液相结晶时

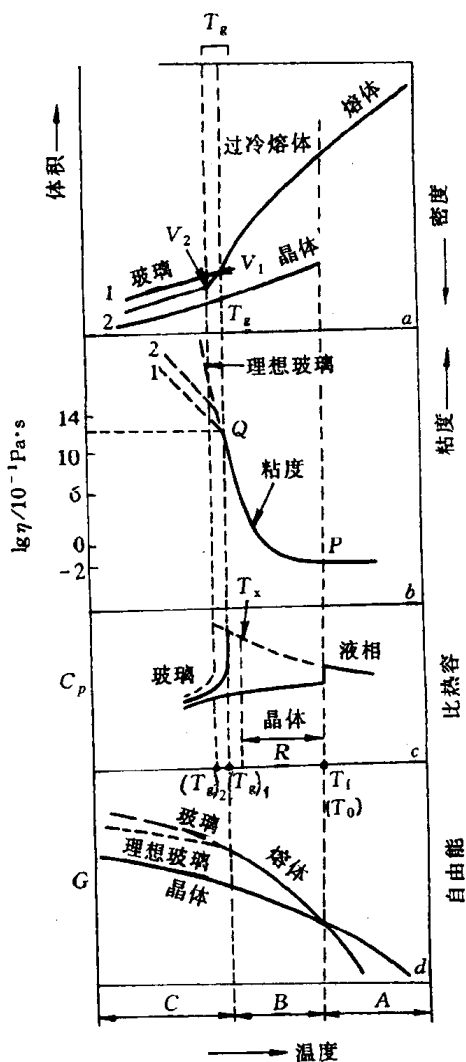


图 9.18 不同状态时材料性能的变化

体积(密度)突度,而玻璃化时不出现突变;但比定压热容 C_p 在玻璃化时却明显地大于结晶时 C_p 变化。按 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, 对液相和固相时的 C_p 分别在 T_f 及 T_g 温度区间积分,可知玻璃态在 T_g 的结晶潜热显著低于 T_f 时的熔化潜热,因此,形成非晶时液相高的比热容是与其冷却过程熵的下降(即大的熵变 ΔS_m)直接相关的($\Delta H_m = T_m \Delta S_m$)。

合金由液相转变为非晶态(金属玻璃)的能力,既决定于冷却速度也决定于合金成分。能够抑制结晶过程实现非晶化的最小冷速称为临界冷速(R_c),对纯金属如 Ag,Cu,Ni,Pb 的结晶形核条件的理论计算得出,最小冷却速度要达到 $10^{12} \sim 10^{13} \text{K/s}$ 时才能获得非晶,这在目前的熔体急冷方法尚难做到,故纯金属采用熔体急冷还不能形成非晶态;而某些合金熔液的临界冷速就较低,一般在 10^7K/s 以下,采用现有的急冷方法能获得非晶态。除了冷速之外,合金熔液形成非晶与否还与其成分有关,不同的合金系形成非晶能力不同,同一合金系中通常只是在某一成分范围内能够形成非晶(当然,这成分范围与采用的急冷方法和冷速有关),表 9.2 列举了实验测得的一些合金成分范围,这是在一定的实验条件下测得的,仅供参考。从图 9.19 所举的几个合金系相图为例可以发现,非晶的成分范围往往是在共晶成分附近,即凝固温度较低、液相粘度较高的情况;此外,此合金系通常存在着金属间化合物。

表 9.2 合金系中形成非晶的成分范围举例

合金系($A_{1-x}B_x$)	Fe-B	P-Si	Ni-B	Pt-Sb	Ti-Si
非晶范围(原子数分数 $x/\%$)	12~25	14~22	17~18.5 31~41	34~36.5	15~20
Nb-Ni	Cu-Zr	Ni-Zr	Fe-Zr	Ta-Ni	Al-La
40~70	25~60	10~12 33~80	9,72, 76	40~70	10,50~80
La-Ge	La-Au	Gd-Fe	Mg-Zn	Ca-Al	U-Co
17~22	18~26	32~50	25~32	12.5~47.5	24~40

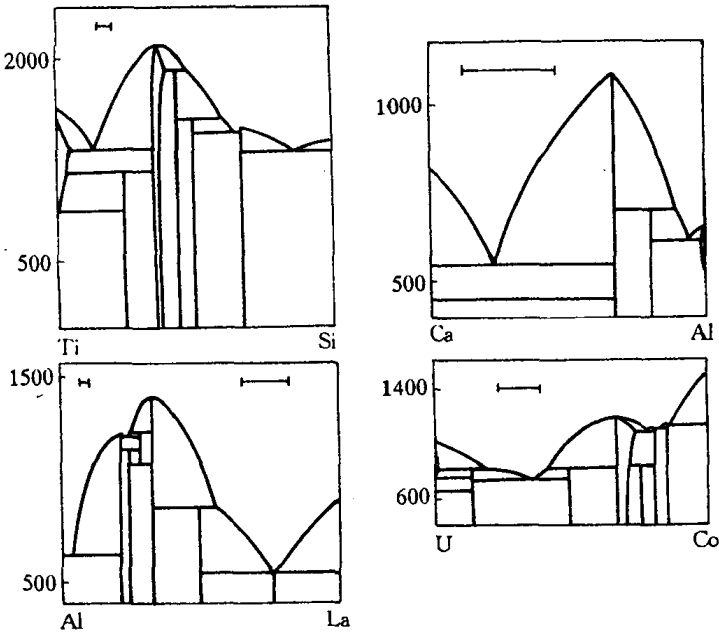


图 9.19 形成非晶态的合金系的平衡相图
上侧线段所标为形成非晶范围

合金成分与形成非晶能力的关系是一个十分复杂的问题,目前还未能得出较全面的规律,已了解的因素主要有:熔体的组成原子之间必须有较大的原子半径差异,至少 $\sim 15\%$;组元的原子体积之差的影响可用 $x_B^{\min}(V_B - V_A) \approx 0.1$ 表示之, x_B^{\min} 是形成非晶时B组元的最小原子数分数, V_A 或 V_B 是组元A或B的原子体积;临界冷速 R_C 与 T_g/T_f 比值有关(T_g 是玻璃化温度, T_f 是平衡凝固温度),此比值越高,则 R_C 越小,非晶态越容易形成,如图9.20所示;至于组元原子之间的键合、电子结构等性质的影响正如前面所指出的那样,可形成非晶的合金成分通常存在金属间化合物,这表明原子间键合较强并有特定指向的情况下,被急冷的熔体在动力学上有利于形成非晶相。

除了从熔体急冷可获得非晶态之外,晶体材料在高能辐照或机械驱动(如高能球磨、高速冲击等剧烈形变方式)等作用下也会发生非晶化转变,即从原先的有序结构转变为无序结构(对于化学有序的合金还包括转为化学无序状态),这类转变都归因于晶体中产生大量缺陷使其自由能升高,促使发生非晶化。现以高能球磨导致的非晶化为例来分析之。

对纯组元元素粉按比例混和后直接进行高能球磨形成的非晶合金是“机械合金化”(mechanical alloying, 简称为MA)的产物;而对晶态合金粉末经高球磨后转变为非晶态则属机械研磨(mechanical milling, 简称为MM)的产物。

机械合金化形成非晶态需满足热力学和动力学两方面的条件。热力学条件是两组元具有负的混合焓,这样就使非晶态合金的自由能低于两组元晶态混合物的自由能;动力学条件则因机械合金化过程是藉固相扩散来进行的,故要求该系统为不对称的扩散偶;组元原子在对方晶格中有较高的扩散速率,才能通过固溶进一步发生非晶化,图9.21中化合物 A_mB_n 的自由能虽低于同样成分的非晶合金,但由于动力学原因而被抑制;而且,球磨过程导致的缺陷也在热力学和动力学两方面为非晶化提供了条件。

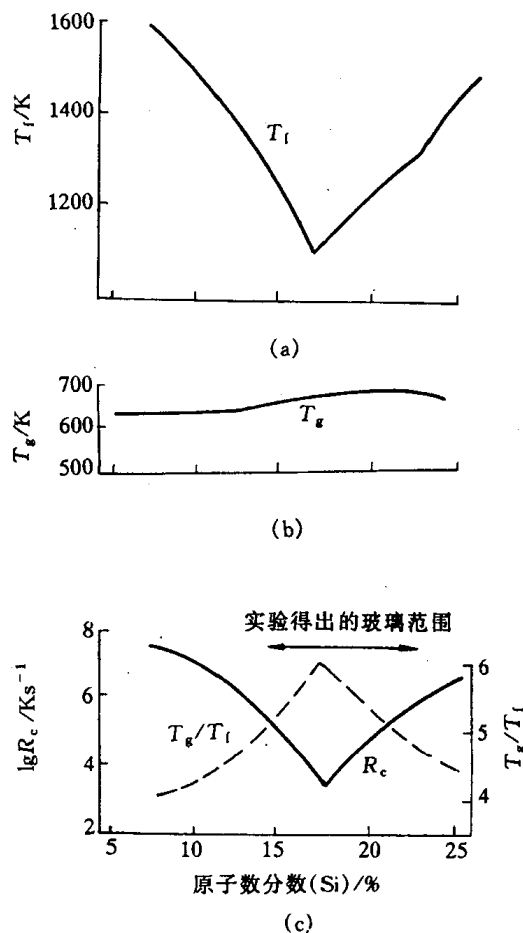


图9.20 Pd-Si固溶体的 R_c 与 T_g , T_f 之间的关系

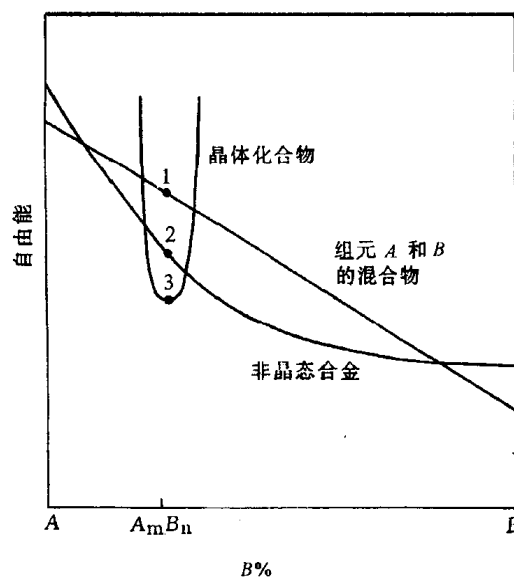


图9.21 具有负混合焓的A-B两元素在不同状态下的自由能随成分变化曲线示意图

但是,有些具有正混合焓的合金系也能通过机械合金化形成非晶态。其自由能与成分变化的曲线如图 9.22 所示,非晶态的自由能不仅高于 A, B 组元晶态混合自由能,也高于不同晶体结构的固溶体(α_1, α_2)的自由能,因此不存在向非晶态转变的化学驱动力。但对某些原子半径相差较大的合金系,机械合金化过程中由于动力学条件的限制而难以形成金属间化合物,经高能球磨的 A, B 两元素的晶粒不断细化至纳米级,除了晶粒内部形成大量缺陷之外, A, B 原子在对方晶粒边界地区通过扩散而形成复合纳米晶 $A(B)$ 或 $B(A)$ 过饱和固溶体,使其自由能增高而发生非晶转变,这过程随着球磨的进行而不断发展,导致了整体非晶化。

机械研磨与机械合金化不同,其起始状态是晶态合金而不是 A, B 组元,故不需化学驱动力来形成非晶合金,其非晶化的能量条件是: $G_C + \Delta G_D > G_A$, 式中 G_C 为晶态的自由能; G_D 是各种缺陷导致的自由能增量; G_A 则为非晶态的自由能。可见, G_C 是决定因素。 G_C 包含多方面对球磨合金的贡献,主要有:点缺陷、位错、层错等晶体缺陷导致的晶格畸变能;晶粒超细化使晶界体积猛增,界面能升高;有序合金被无序化产生的化学无序能、反位能和反向畴界能。根据计算,晶态化合物与非晶态时的自由能相差通常大于 5kJ/mol (有的高达 20kJ/mol),而位错等晶体缺陷虽因剧烈冷变形而增高,其自由能增加却只有 $1\sim 2\text{kJ/mol}$,有人计算了位错密度高达 10^{14}cm^{-1} 的冷轧 NiTi ,其储能为 2.2kJ/mol ,故 ΔG_D 主要来自晶界能和无序化导致的增量。图 9.23 为 CoZr 的晶界能与晶粒尺寸之间的关系,该合金在非晶态与晶态时的自由能差 ΔG^{a-c} 约为 6kJ/mol 左右,故当晶粒尺寸减小到 $5\sim 8\text{nm}$ 时,由于晶界能所提供的自由能增加已足以驱使 CoZr 发生非晶转变。对有序合金来说,机械研磨导致的无序化是促使非晶化的主要因素,其中反位缺陷(anti-site defect)所引起的无序能可达到相当大的数值。所谓反位缺陷是指 A_xB_{1-x} 有序合金中 A 原子占据了 B 原子的亚点阵位置,而 B 原子则占有 A 原子的亚点阵位置,出现了反位现象。反位无序能可从实验结果估算或理论计算求得,例如 CoZr 反位能约为 $6.8\sim 13.5\text{kJ/mol}$ (按形成焓的 $21\%\sim 37\%$ 估算),可见其对非晶化有较大的作用。

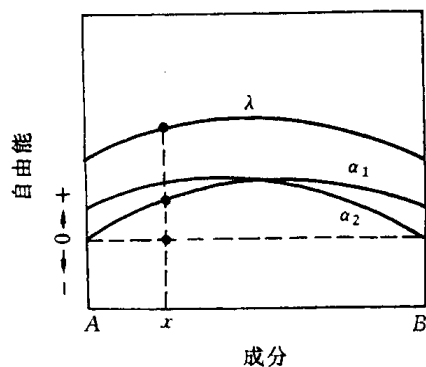


图 9.22 具有正混合焓的 $A-B$ 两元素的成分-自由能变化曲线

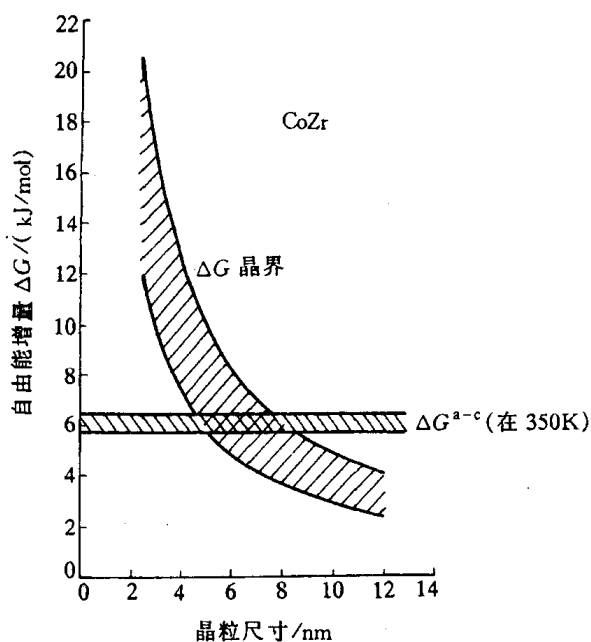


图 9.23 CoZr 合金的晶界能 ΔG^g 与晶粒尺寸的关系

9.3.2 非晶态的结构

非晶结构不同于晶体结构,它既不能取一个晶胞为代表,且其周围环境也是变化的,故测定和描述非晶结构均属难题,只能统计性地表达之。常用的非晶结构分析方法是用 X 射线或中子散射得出的散射强度谱求出其“径向分布函数”, $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$, $G(r)$ 是以任一原子为中心在距离 r 处找到其他原子的几率, $\rho(r)$ 是距离为 r 处单位体积中的原子数目, ρ_0 为整体材料中原子平均密度。但径向分布函数不能区别不同类型的原子,故对合金应分别求得每类原子对的“部分原子对分布函数”,其定义与上述相同,但针对特定的原子对而言,例如二元合金中存在着三类原子对: A-A, B-B 和 A-B, 故需根据 A, B 两种原子的不同散射能力至少进行三次散射实验分别求出部分原子对分布函数。图 9.24 是 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 非晶态合金的散射谱线及三类部分原子对分布函数,即 Ni-Ni 对、Ni-B 对和 B-B 对。径向分布函数的第一个峰表示最近邻原子的间距,而峰所包含的面积给出平均配位数。从图所示的间距可知非晶态中间距与凝聚态的间距相近,其配位数在 11.5~14.5 范围,这些结果表示非晶态合金(金属玻璃)也是密集堆积型固体,与晶体相近。从所得出的部分原子对分布函数可知:在非晶态合金中异类原子的分布也不是完全无序的,如 B-B 最近邻原子对就不存在,故实际上非晶合金仍具有一定

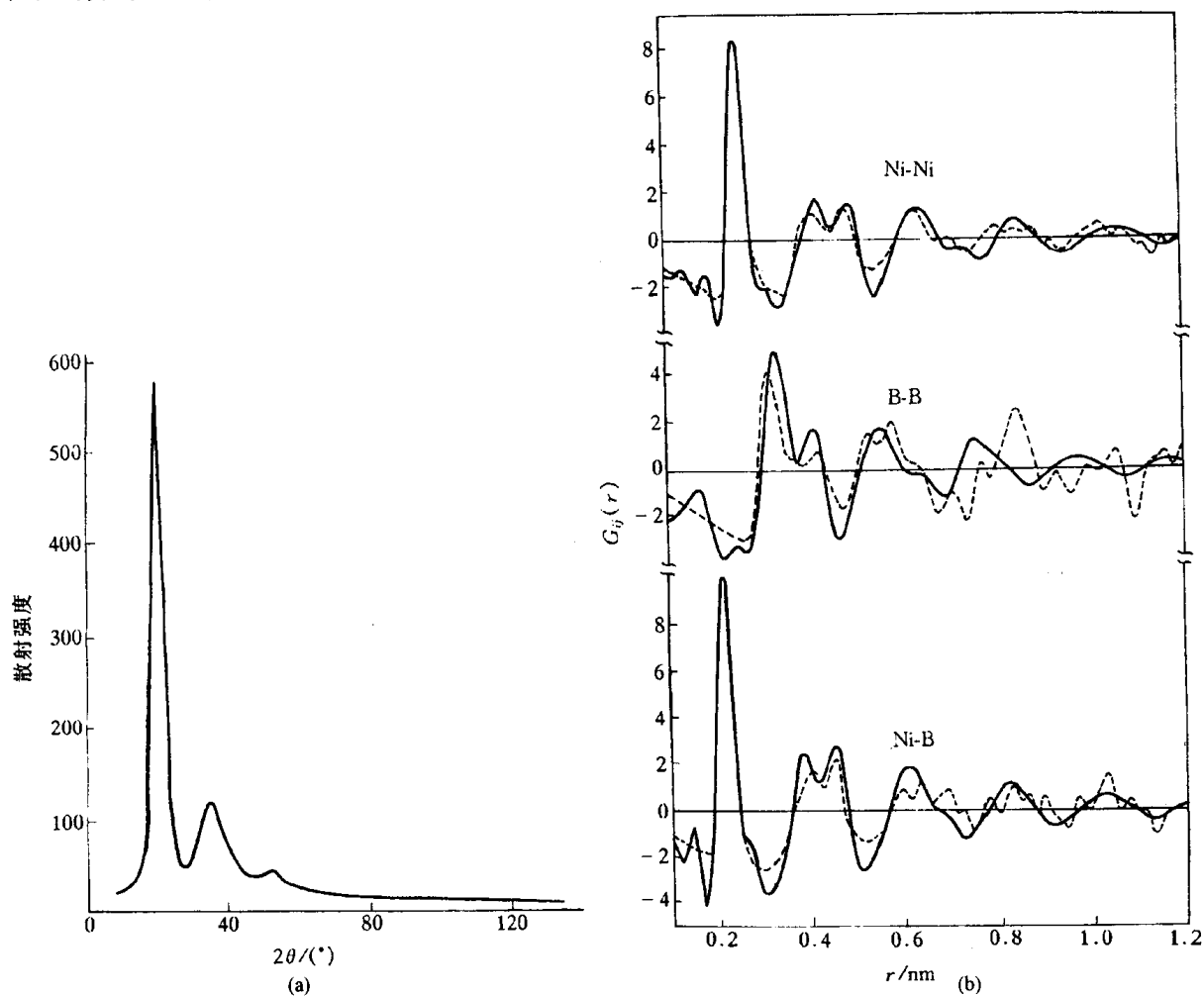


图 9.24 (a)非晶态 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 的 X 射线散射谱及(b)三类“部分原子对分布函数”
(实线为实验结果;虚线为理论计算)

程度的化学序。表 9.3 列出了一些金属 - 类金属型非晶合金的有序参数,可清楚地显示出上述特点。有些人进一步应用计算机模拟来构成非晶态结构模型,并与实验结果相比较以确定其可信度,提出了诸如随机密堆模型、局域配位模型等等,但这些模型都有其局限性,仅适用于某些类型化合物的非晶态,说明非晶结构是甚为复杂多样的,目前对其了解还不深入,有待进一步研究来掌握之。

表 9.3 金属 - 类金属型非晶合金的原子间参数

合金	原子对	\bar{r}/nm	CN
$\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$	P-Co	0.232	8.9 ± 0.6
	Co-Co	0.254	10.0 ± 0.4
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	B-Fe	0.214	8.6
	Fe-Fe	0.257	12.4
Ni_{81}B_9	B-Ni	0.211	8.9
	Ni-Ni	0.252	10.5
$\text{Fe}_{75}\text{P}_{25}$	P-Fe	0.238	8.1
	Fe-Fe	0.261	10.7
$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$	Si-Pd	0.240	9.0 ± 0.9
	Pd-Pd	0.276	11.0 ± 0.7

注: \bar{r} :平均原子间距;CN:配位数

9.3.3 非晶合金的性能

非晶合金的结构不同于晶态合金,在性能上也表现出与晶态有很大的差异。

1. 力学性能

非晶合金的力学性能主要表现为高强度和高断裂韧性。表 9.4 列出一些非晶态合金的屈服强度、弹性模量等性能,并与其他超高强度材料作对比,可见它们已达到或接近这些超高强度材料的水平,但弹性模量较低。非晶合金的强度与组元类型有关,金属 - 类金属型的强度高(如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶),而金属 - 金属型则低一些(如 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶)。非晶合金的塑性较低,在拉伸时小于 1%,但在压缩、弯曲时有较好塑性,压缩塑性可达 40%,非晶合金薄带弯达 180° 也不断裂。非晶合金塑性变形方式与应力大小有关,当拉伸应力接近断裂强度时,其形变极不均匀,沿着最大分切应力以极快速度形成很薄层(10~20nm 厚度)的切变带;在低应力情况下,不形成切变带而是以均匀蠕变方式变形,其蠕变速率很低,测得的总应变量通常小于 1%。当温度升至接近 T_g 时,非合金有可能热加工变形,例如 Fe_{40}

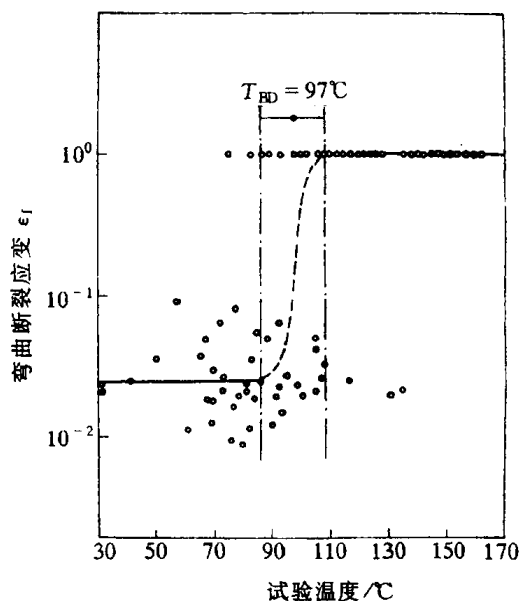


图 9.25 $\text{Fe}_{79.3}\text{Be}_{14.6}\text{Si}_{4.0}\text{C}_{0.3}$ 非晶条带经 350°C , 2h 加热后的弯曲应变量与试验温度的关系

$\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金可热压使应变达 1 的数量级,此时合金呈粘滞性均匀流变。有些非晶合金在远低于晶化温度加热后会出现脆化现象,使原先可在室温弯曲变形的条带变为脆断,这是由于其韧-脆转变温度被提高到室温以上,例如 $\text{Fe}_{79.3}\text{Be}_{16.4}\text{Si}_{4.0}\text{C}_{0.3}$ 非晶合金在 350°C 加热 2h 后,其韧-脆转变温度升到 97°C ,故在室温呈脆性,如图 9.25 所示。

表 9.4 一些非晶合金及超高强度材料的拉伸性能

材 料	屈服强度 /GPa	密度 /(g/cm ³)	弹性模量 /GPa	比强度 /GPa
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶	3.6	7.4	170	0.5
$\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$ 非晶	2.3	4.1	105	0.55
$\text{Ti}_{60}\text{B}_{35}\text{Si}_5$ 非晶	2.5	3.9	110	0.65
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶	1.8	7.3	85	0.25
碳纤维	3.2	1.9	490	1.7
SiC 微晶丝	3.5	2.6	200	1.4
高分子 Kevlar 纤维	2.8	1.5	135	1.9
高碳钢丝	4.1	7.9	210	0.55

2. 物理性能

非晶态合金因其结构呈长程无序,故在物理性能上与晶态合金不同,显示出异常情况。非晶合金一般具有高的电阻率和小的电阻温度系数,有些非晶合金如 Nb-Si, Mo-Si-B, Ti-Ni-Si 等,在低于其临界转变温度可具有超导电性。目前非晶合金最令人注目的是其优良的磁学性能,包括软磁性能和硬磁性能。一些非晶合金很易于磁化,磁矫顽力甚低,且涡流损失少,是极佳的软磁材料,其中代表性的是 Fe-B-Si 合金。此外,使非晶合金部分晶化后可获得 $10 \sim 20\text{nm}$ 尺度的极细晶粒,因而细化磁畴,产生更好的高频软磁性能。有些非晶合金具有很好的硬磁性能,其磁化强度、剩磁、矫顽力、磁能积都很高,例如 Nd-Fe-B 非晶合金经部分晶化处理后($14 \sim 50\text{nm}$ 尺寸晶粒)达到目前永磁合金的最高磁能积值,是重要的永磁材料。

3. 化学性能

许多非晶态合金具有极佳的抗腐蚀性,这是由于其结构的均匀性,不存在晶界、位错、沉淀相,以及在凝固结晶过程产生的成分偏析等能导致局部电化学腐蚀的因素。图 9.26 是 304 不锈钢(多晶)与非晶态 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金在 30°C 的 HCl 溶液中腐蚀速度的比较。可见,304 不锈钢的腐蚀速度明显高于非晶态合金,且随 HCl 浓度的提高而进一步增大,而非晶合金即使在强酸中也是抗蚀的。

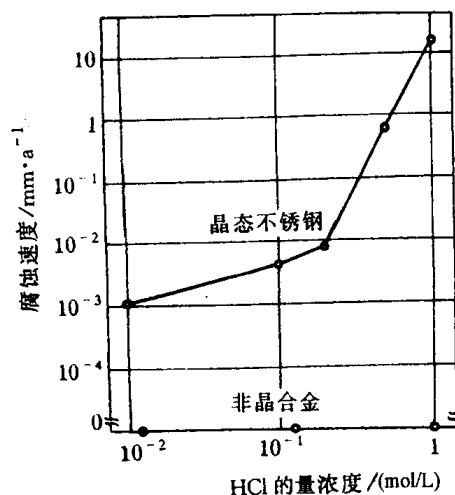


图 9.26 多晶 304 不锈钢和 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶态合金在 30°C HCl 溶液中的腐蚀速度

9.3.4 高分子的玻璃化转变

在早期的研究文献中常把高分子玻璃化转变看作二级相变, T_g 常被称为二级转变点。这是因为二级相变可定义为在转变温度时两相的化学位的一阶偏导数

相等而二阶偏导数不相等,故转变时热容(C_p)、膨胀系数(α)和压缩系数(k)发生不连续变化。在 高分子玻璃化转变时,其 C_p , α 和 k 恰好都发生不连续变化,故被认作二级相变。事实上,实验观察到玻璃化转变温度强烈地依赖于加热冷却速度和测量的方法,是一个松弛过程而不是热力学平衡条件下的二级相变(后者的转变温度仅取决于热力学平衡条件),故玻璃化转变不是热力学相变,而是非平衡条件下的状态转变。

非晶态(无定形)高分子可以按其力学性质区分为玻璃态、高弹态和粘流态三种状态。从图 9.27 可见,高弹态的高分子材料随着温度的降低会发生由高弹态向玻璃态的转变,这个转变称为玻璃化转变。它的转变温度称为玻璃化温度 T_g 。如果高弹态材料温度升高,高分子将发生由高弹态向粘流态的转变,其转变温度称为粘流温度 T_f 。

当玻璃态高分子在 T_g 温度发生转变时,其模量降落达 3 个数量级,使材料从坚硬的固体突然变成柔软的弹性体(见图 9.28),完全改变了材料的使用性能。高分子的其他很多物理性质,如体积(比体积)、热力学性质(比热容、焓)和电磁性质(介电常数和介电损耗、核磁共振吸收谱线宽度等)均有明显的变化。

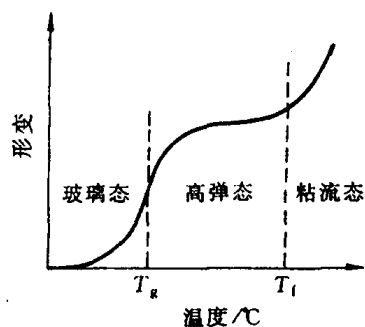


图 9.27 无定形聚合物的温度形变曲线示意图

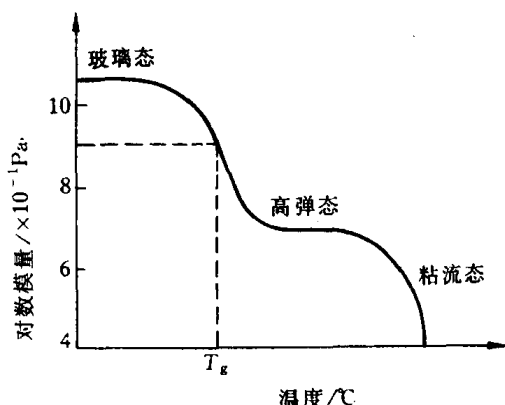


图 9.28 非晶高分子的模量-温度曲线

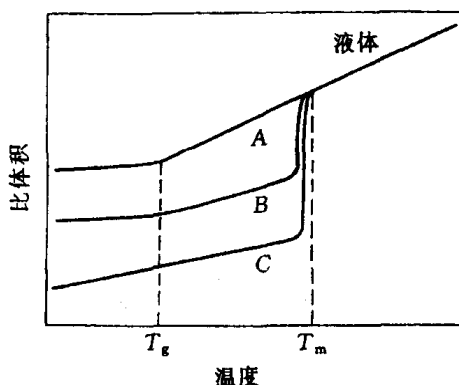


图 9.29 比体积-温度曲线
曲线 A - 完全无定形的高分子;
曲线 B - 半结晶高分子; 曲线 C - 结晶高分子。

作为塑料使用的高分子,当温度升高到玻璃化转变温度以上时,便失去了塑料的性能,变成了橡胶。平时我们所说的塑料和橡胶是按它们的 T_g 是在室温以上还是在室温以下而言的。 T_g 在室温以下的是橡胶, T_g 在室温以上的是塑料。因此从工艺的角度来看, T_g 是非晶态热塑性塑料使用的上限温度,是橡胶使用的下限温度。 T_g 是高分子的特征温度之一,可以作为表征高分子的指标。

图 9.29 是非晶态(A)、部分结晶(B)和晶态高分子(C)材料的比体积与温度之间的关系曲线。习惯上把它们直线的交点作为 T_g 。从图 9.29 可见,由曲线 A 可获得 T_g ;由线 B 既得到 T_g 又得到了 T_m ;而从曲线 C 仅能得到 T_m ,故晶态高分子使用的上限温度是 T_m (熔融温度)。图 9.30 是聚乙酸乙烯酯的比体积-温度曲线,试验结果显示 T_g 具有速率依赖性,快速

冷却得到的 T_g 比缓慢冷却得到的 T_g 来得高。这表明玻璃化转变是一种松弛过程。为了说明这一点,有人做了聚乙酸乙烯酯的比体积-时间等温线,如图 9.31 所示。可见,当温度较低时,需要很长的时间才能达到平衡比体积 $v(\infty)$ 。一般来说,测定 T_g 时所采用的冷却速率所提供的观察时间很短,而冷却至 T_g 时,高分子达到平衡比体积所需的时间极长,可以认为是无限大。因此,在 T_g 测得的比体积是一非平衡值。

对于三维网状高分子,由于分子链间的交联,限制了整链运动。当交联密度较小时,两交联点之间的链长较长,在外力的作用下,它仍能通过单键内旋转改变其构象,所以这类高分子仍能出现明显的玻璃化转变,呈玻璃态和高弹态两种力学状态。随着交联密度的增加,两交联点之间的链长缩短,链段运动越来越困难,高弹形变也就越来越小,其玻璃化转变就不明显。例如酚醛树脂,当其固化剂六次甲基四胺的质量分数低于 2% 时,树脂的相对分子量仍较小,而且是支链形的,所以可能变为粘流态;当固化剂含量等于或大于 2% 时,形成了三维网状高分子,粘流态消失;随着固化剂含量增加到 11%,高弹态几乎消失。见图 9.32。

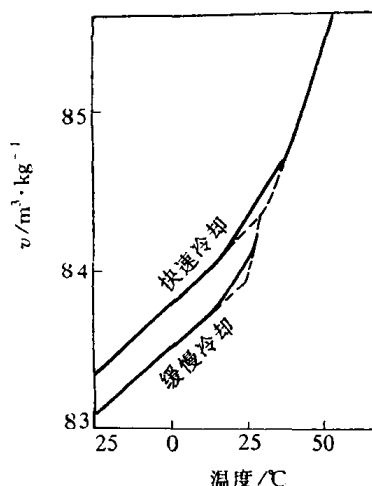


图 9.30 聚乙酸乙烯酯的比体积曲线

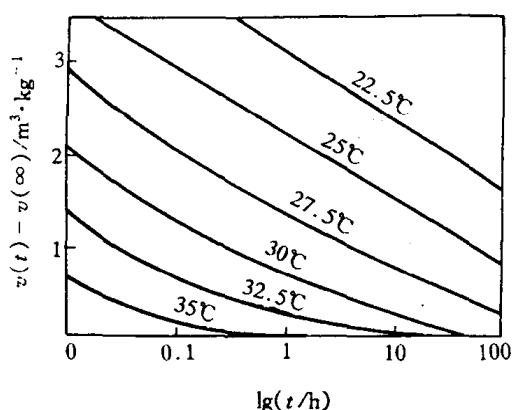


图 9.31 聚乙酸乙烯酯比体积时间曲线

(从远高于 T_g 迅速淬火至所标温度)

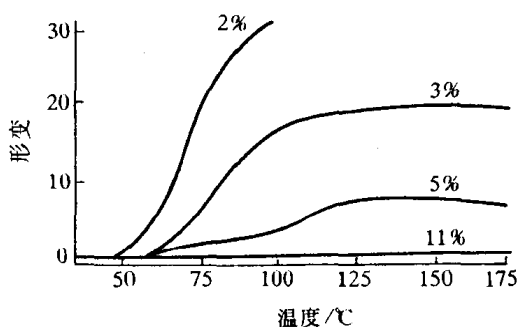


图 9.32 用六次甲基四胺固化的酚醛树脂的温度-形变曲线

(曲线上的数字表示固化剂的含量)

影响玻璃化转变温度的因素很多。因为玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度,而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的,所以凡是影响高分子链柔性的因素,都会对 T_g 产生影响。如引入刚性基团或极性基团、交联和结晶这种减弱高分子链柔性或增加分子间作用力的因素都使 T_g 升高;如加入增塑剂或溶剂、引进柔性基团等这种增加高分子链柔性的因素都使 T_g 降低。

其实上述的玻璃化温度只不过是测定玻璃化转变的一个指标,如果温度保持不变,而改变其他因素,我们也能观察到玻璃化转变现象,即玻璃化转变的多维性。例如,在等温条件下观察高分子的比体积随压力的变化,可得到玻璃化转变压力;在温度保持不变的条件下,而改变

电场频率,也能观察到高分子的玻璃化转变现象,即高分子的玻璃化转变频率;在一定的温度下,从比体积对分子量曲线上可以得到玻璃化转变分子量;此外,还有玻璃化转变增塑剂浓度、玻璃化转变共聚物组成等。虽然上述这些因素都能反映出玻璃化转变现象,但用改变温度来观察玻璃化转变现象最为方便,又具有实际意义。所以,玻璃化温度仍然是指示玻璃化转变的最重要的指标。

9.4 固态相变形成的亚稳相

从相图分析可知,许多材料系中存在着固态相变,如同素异构转变、共析转变、包析转变、固溶体的脱溶分解、合金有序化等。在通常情况下,固态相转变是扩散型的,即相变过程需通过原子的扩散来进行,但在特定的非平衡条件下,固态相变也可能是无扩散型的,在相变过程中原子不发生扩散,仅藉切变重排形成亚稳态新相。固态相变大多数为形核和生长方式,由于此过程是在固态中进行,原子扩散速率甚低,且因新、旧相的比体积不同,其形核和生长不仅有界面能,还需克服彼此间比体积差而产生的应变能,故固态相变往往不能达到平衡状态,而是通过非平衡转变形成亚稳相,且因形成时条件的不同,可能有不同的过渡相。这种非平衡的亚稳状态不仅使材料的组织结构变化,还对材料性能有很大的影响,甚至出现特殊的性能,恰当地予以利用,可以充分发挥材料的潜力,满足不同的使用要求。

固态相变形成的亚稳相类型有多种,这里仅介绍固溶体脱溶产物、马氏体和贝氏体。

9.4.1 固溶体脱溶分解产物

当固溶体因温度变化等而呈过饱和状态时,将自发地发生分解过程,其所含的过饱和溶质原子通过扩散而形成新相析出,此过程称为脱溶。新相的脱溶通常以形核和生长方式进行,由于固态中原子扩散速率低,尤其在温度较低时更为困难,故脱溶过程难以达到平衡,脱溶产物往往以亚稳态的过渡相存在。

1. 脱溶转变

相图中具有溶解度变化的体系,从单相区经过溶解度饱和线进入两相区时(如图 9.33 所示的例子),就要发生脱溶分解,在温度较高时可发生平衡脱溶,析出平衡的第二相;如温度较低,则可能先形成亚稳的过渡相;如快速冷却至室温或低温(称为淬火或称固溶处理),还可能保持原先的过饱和固溶体而不分解,但这种亚稳态很不稳定,在一定条件下会发生脱溶析出过程(称为沉淀或时效),生成亚稳的过渡相。

二元系在发生脱溶温度下的自由能-成分曲线如图 9.34 所示,新相脱溶使体系自由能下降,故脱溶分解是自发过程。脱溶时新相的形成一般是通过形核和长大方式的,形核需要克服能

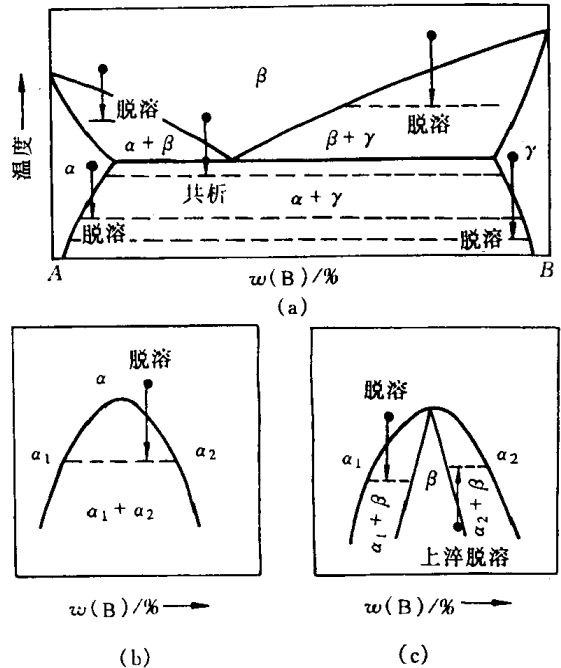


图 9.33 相图中脱溶转变举例

垒,藉能量起伏及浓度起伏进行。但在图 9.34(b)中成分为 s_1s_2 之间(即自由能曲线的二价导数 $\frac{d^2G}{dC^2}=0$ 的两个拐点之间)的合金,则不需形核而自发分解,发生后面将述的调幅分解过程。

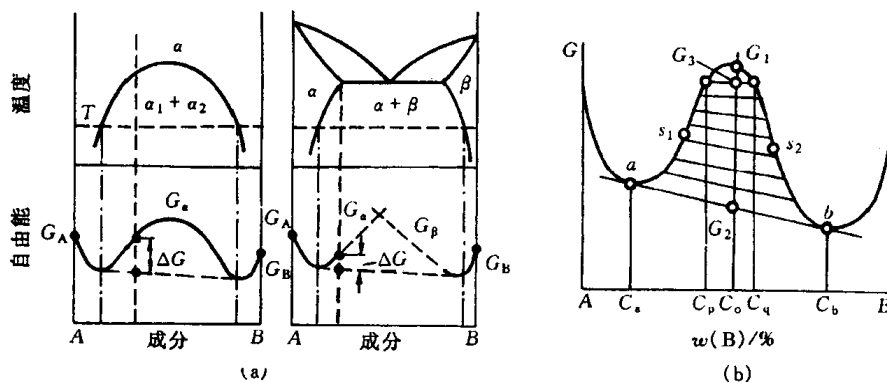


图 9.34 脱溶相图及自由能-成分曲线

a. 形核-长大方式脱溶 脱溶过程的动力学决定于新相的形核率和长大速率。设在 dt 时间内在体积 V 中形成晶核数目为

$$n = \dot{N} \cdot dt \cdot V,$$

其中, \dot{N} 为新相形核率, 为单位时间形核数目与未转变体积之比。对一个球形晶核, 其转变体积为

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3,$$

其中 R 为新相半径。设新相晶核在彼此接触前的长大线速率 G 为恒值, 在某一温度经 τ 时间后,

$$R = G(t - \tau)。$$

故转变体积为

$$V' = \int_0^t \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \dot{N} V dt,$$

则转变体积分数为

$$X = \frac{V'}{V} = \int_0^t \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \dot{N} dt。 \quad (9.1)$$

设 G 和 \dot{N} 均为常数, τ 甚小可忽略, 上式积分后, 得

$$X = \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4。 \quad (9.2)$$

但以上计算未考虑到已转变的体积, 故对已转变体积中的晶核数也计算在内, 与实际不符。设所有晶核的体积相同, 则实际晶核数 n_r 与按上式的晶核数 n 之比应为:

$$\frac{n_r}{n} = \frac{V_r}{V} = \frac{X_r}{X}。$$

微分后, 得

$$\frac{dn_r}{dn} = \frac{dx_r}{dx}。 \quad (9.3)$$

设在 dt 时间内单位体积中形成的晶核数为 dp , 则

$$\begin{aligned} dn_r &= V_n \cdot dp; \\ dn &= V \cdot dp, \end{aligned} \quad (9.4)$$

其中, V_n 为未转变的体积。

如 dp 与基体位置无关, 即为随机形核, 则

$$\frac{dn_r}{dn} = \frac{V_n}{V} = 1 - X_r,$$

即

$$\frac{dX_r}{dX} = 1 - X_r. \quad (9.5)$$

解得

$$X_r = 1 - \exp(-X),$$

即

$$X_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4\right). \quad (9.6)$$

此式称为 Johnson-Mehl 方程式, 适用于具有随机形核、形核率 \dot{N} 和长大线速率为恒值且 τ 很小的相变过程。如 \dot{N} 不是恒值, 则以下列的经验方程式来近似地表达:

$$X_r = 1 - \exp(-kt^n), \quad (9.7)$$

式中: k, n 为有关系数。此式称为 Avrami 方程式。

脱溶类型:

脱溶方式可分为连续脱溶(连续沉淀)和不连续脱溶(不连续沉淀)两类。连续脱溶又分为均匀脱溶和不均匀脱溶(或称局部脱溶)。

(1) 连续脱溶。连续脱溶时, 新相晶核在母相中各处同时发生、随机形成, 母相(基体)的浓度随之连续变化, 但母相晶粒外形及位向均不改变。脱溶相(沉淀相)均匀分布于基体时称为均匀脱溶; 如脱溶相优先析出于局部地区如晶界、孪晶界、滑移带等处, 则为不均匀脱溶。

当脱溶新相与基体(母相)的结构和点阵常数都很相近, 即错配度甚小时, 其形核和生长在界面处与基体保持共格关系, 新相与基体间界面上原子同属两相晶格共有, 形成连续过渡, 这种共格界面的界面能低。若错配度增大, 界面处的弹性应变能也增大, 这时界面将包含一些位错来调节错配以降低应变能, 形成半共格界面。如新相与基体在界面处的原子排列相差很大, 错配度甚大时, 则形成非共格界面, 界面能高。3 种界面示意图见图 9.35。

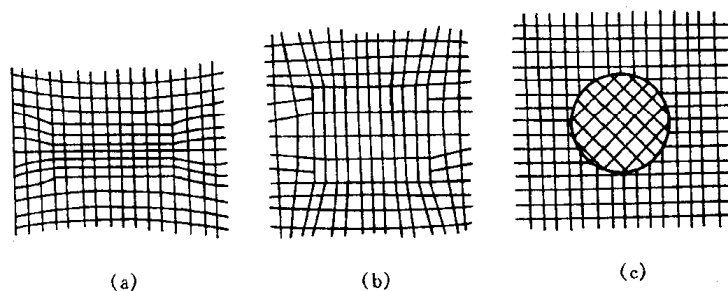


图 9.35 脱溶相与基体界面的关系示意图

(a) 与基体完全共格 (b) 部分共格 (c) 非共格

相界面为共格或半共格时, 两相之间存在确定的取向关系, 两相在界面处以彼此匹配较好的晶面相互平行排列, 以降低界面能; 而非共格界面时两相之间往往不存在取向关系。

脱溶相的形状与界面处的应变能等因素有关。对于共格或半共格界面的脱溶相, 其应变能主要决定于两相晶格之间的错配度, 错配度越大则应变能越大。当错配度甚小时, 共格脱溶相趋于形成球形粒子, 以求得最小界面面积, 即其界面能最小; 当错配度增大时, 则脱溶相以立方形状分布于基体, 使错配度最小的晶面相匹配, 减少应变能; 而错配度更大时则呈薄片状, 使

错配度最小的晶面占到最大的界面来减小应变能。这里举镍基高温合金中 γ' 沉淀相为例,镍基合金基体为 fcc 结构 γ 相,沉淀相 γ' 为 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 化合物,属 Ll_2 型立方有序结构, γ 基体与 γ' 析出相的点阵常数十分接近,相界面具有 $\{100\}_\gamma // \{100\}_{\gamma'}, \langle 001 \rangle_\gamma // \langle 001 \rangle_{\gamma'}$ 的共格关系。根据合金成分变化, γ 与 γ' 之间的晶格错配度有所变化,研究得出:当晶格错配度为 $0 \sim 0.2\%$ 时, γ' 以球形颗粒均匀析出于 γ 基体上(见图 9.36(a)),如错配度为 $0.5\% \sim 1.0\%$,则 γ' 呈立方形粒子均匀析出(见图 9.36(b)),并推论错配度大于 1.25% 时 γ' 将呈薄片状析出。

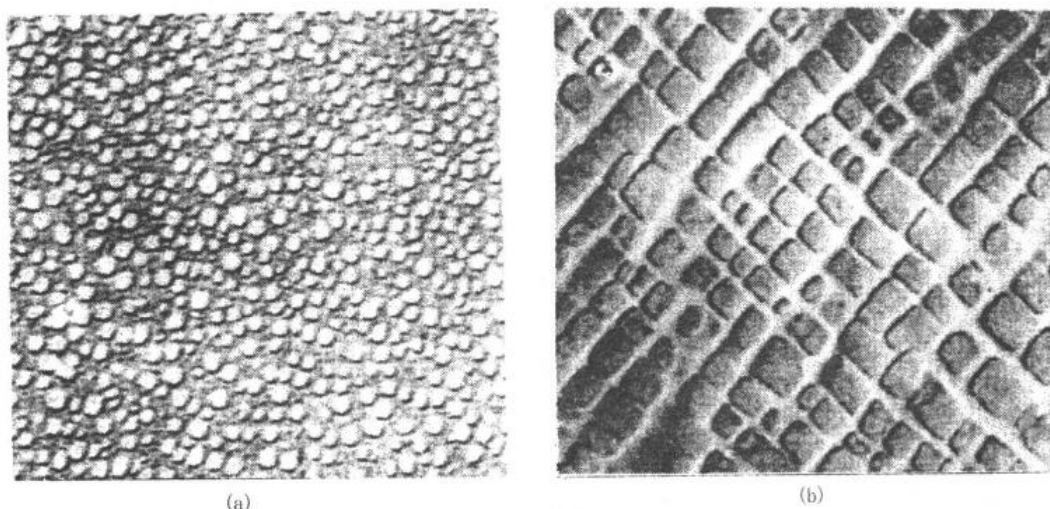


图 9.36 镍基高温合金中 γ' 相的形状

(a) 球形 γ' (b) 立方形 γ'

对于非共格界面的脱溶相,虽不存在共格应变,但因母相和脱溶相两者的比体积不同,脱溶相析出时将受到周围基体的约束而产生弹性应变。脱溶相粒子形状也与应变能有关,从图 9.37 所示可知,片状(圆盘状)脱溶相所导致的应变能最小,其次为针状,而球状粒子的应变能最大。但究竟呈何形状还要考虑表面能因素,片状析出相的表面积大,总表面能高;而球状表面积最小,总表面能低。故表面能大者倾向于球状,表面能小者倾向于片状。由此可见,实际的析出相形状是由应变能和表面能综合作用的结果。

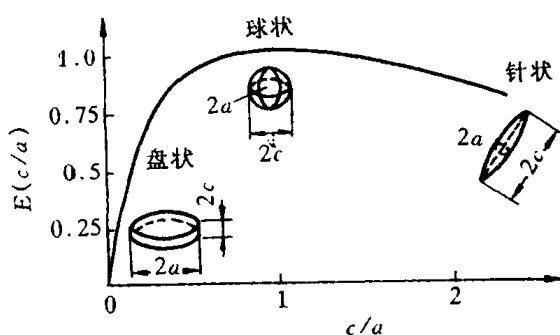


图 9.37 新相粒子的几何形状

对应应变能相对值的影响

a — 椭圆形球体的赤道半径 c — 两极之间的距离

连续脱溶也可呈不均匀分布,即呈局部脱溶。脱溶相优先析出在晶界、滑移带、位错线等晶体缺陷处,因为这些位置有利于新相形核,尤其在过冷度较小形核率较低的情况下,晶格缺陷为形核提供了有利条件。图 9.38 是 Ag 的原子数分数为 8% 的 Al-Ag 合金中 Ag_2Al 脱溶析出的分布情况,可见 Ag_2Al 先在基体晶界处优先析出,呈局部脱溶,其片粗大;然后发生均匀脱溶, Ag_2Al 相以细小片状按一定取向关系, $\{111\}_{\text{Al}} // \{0001\}_{\text{Ag}_2\text{Al}}, \langle 110 \rangle_{\text{Al}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Ag}_2\text{Al}}$, 均匀析出于基体上,形成魏氏组织特征。

新相脱溶以后,以一定大小颗粒与一定浓度的周围基体形成准态平衡,如果所处的温度

低,原子扩散困难,则这样的胶态平衡能保持不变;但所处温度较高或升温至较高温度时,扩散能够进行,则脱溶颗粒要发生聚集长大(粗化),以降低其总界面能。图 9.39 表示不同半径的 β 颗粒在基体 α 相中的饱和度,可见在一定温度下,基体对较大颗粒已达饱和,而对小颗粒则未达到饱和,故小颗粒会发生溶解而大颗粒则进一步长大,总的 β 相体积分数维持不变。颗粒长大过程是藉溶质原子的扩散而进行的,扩散的驱动力来自大小颗粒周围基体的浓度差。图 9.40 表示其自由能-成分关系图,因大颗粒的表面原子所占体积分数较小颗粒的低,其表面能较同样体积的小颗粒的总表面能低,故大颗粒的自由能低于小颗粒。由公切线法则得出,与小颗粒相平衡的 α 基体浓度高于与大颗粒保持平衡的 α 基体浓度,故大小颗粒造成了 α 基体中浓度梯度,浓度高者会向浓度低处扩散,使小颗粒溶解而大颗粒长大。



图 9.38 $x(\text{Ag})=8\%$ 的 Al-Ag 合金中 Ag_2Al 脱溶相,在晶界处呈不均匀脱溶图

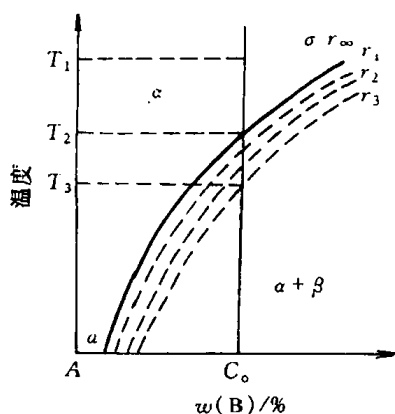


图 9.39 不同半径的 β 相在 α 基体中的饱和度曲线
 $r_\infty > r_1 > r_2 > r_3$

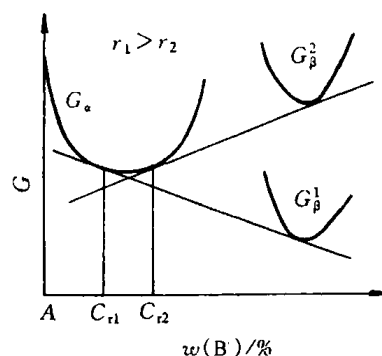


图 9.40 α 固溶体,粗粒 β (半径 r_1) 及细粒 β (半径 r_2) 的自由能-成分关系图

(2) 不连续脱溶。发生不连续脱溶时,从过饱和的基体中以胞状形式同时析出包含有 α 与 β 两相的产物,其中 α 相是成分有所改变的基体相、而 β 相则是脱溶新相,两者以层片状相间地分布,通常形核于晶界并向某侧晶粒生长,转变区形成的胞状领域与未转变基体有明晰的分界面,基体成分在界面处突变且晶体取向也往往有改变。图 9.41(a) 为不连续脱溶示意图,图 9.41(b) 则是在铁镍基合金中沿原晶界向相邻晶粒生长的 Fe_2Ta (拉维斯相) 胞状脱溶产物的透射电镜(TEM)显微组织。在同一合金中,可同时有连续脱溶和不连续脱溶存在,但两者的脱溶相往往不相同,例如上述铁镍基合金中连续脱溶相为 γ'' 相 $\text{Ni}_3(\text{Ta}_1\text{Ti})$, 呈细片状均匀分布于基体;而不连续脱溶相则为上述的 Fe_2Ta 相。在这种情况下,通常先发生连续脱溶,所沉淀析出的均匀弥散相是处于亚稳状态(亚稳相),进一步发生不连续脱溶时,胞状区的亚稳相随着稳定的不连续脱溶相的生长而重新溶入基体中,此时基体相因析出新相而贫化,故能重新

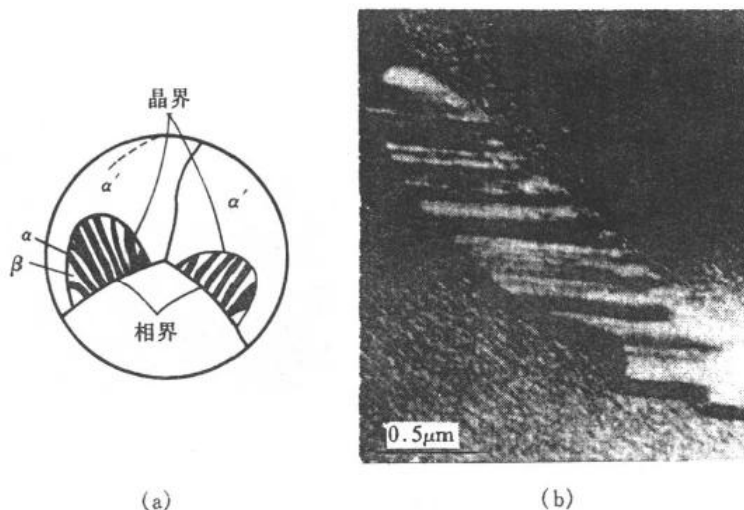


图 9.41 不连续脱溶示意图

(a) 不连续脱溶 (b) 铁镍合金中胞状脱溶产物的 TEM 像

固溶原先析出的亚稳相。发生不连续脱溶使体系自由能进一步下降,但其形成需克服一定的能垒,故往往先析出连续脱溶的亚稳相,在一定温度经过一段时间后再发生不连续脱溶。实验证实,试样中的应变促进不连续脱溶过程。关于不连续脱溶机制,有人认为它有些类似于再结晶时晶界迁移过程:脱溶相首先形核于基体的晶界,其生长是通过推动晶界向一侧晶粒弓出迁移而逐步发展的,故认为胞状脱溶分解领域前沿的界面是晶界突出所致,因此胞状脱溶可藉晶界作快速的短程扩散而生长,而不需连续脱溶时依靠溶质原子的长程扩散,故不连续脱溶形核后的生长速率是较快的。

b. 不形核方式分解(调幅分解) 调幅分解是自发的脱溶过程,它不需形核,而是通过溶质原子的上坡扩散形成结构相同而成分呈周期性波动的纳米尺度共格微畴,以连续变化的溶质富集区与贫化区彼此交替地均匀分布于整体中。图 9.42(a)表示调幅分解时其浓度变化特点(图 9.42(b)表示形核-长大时的浓度情况以作对比),在分解早期,微畴之间呈共格,不存在相界面,只有浓度梯度,随后逐步增加幅度,形成亚稳态的调幅结构,在条件充分时,最终可形成平衡成分的脱溶相。图 9.43 以 Cu-4Ti 合金为例,显示不同阶段的调幅组织的电子显微像。当合金固溶体从 900℃ 快冷(淬火)至室温后,即出现初期的调幅分解,图 9.43(a)藉其应变衬度效应显示出周期性波动,调幅波长 $\lambda \approx 6.5\text{nm}$;图 9.43(b)是经 500℃ 时效处理 200min 后, λ 增至约 40nm,显示“织纹状”组织特征;图 9.43(c)是在 500℃ 经 1000min 加热后,组织进一步粗化, $\lambda \approx 70\text{nm}$;如果长期在 500℃ 加热,经 8000min 后,脱溶粒子进一步长大,与基体只能维持半共格界面。

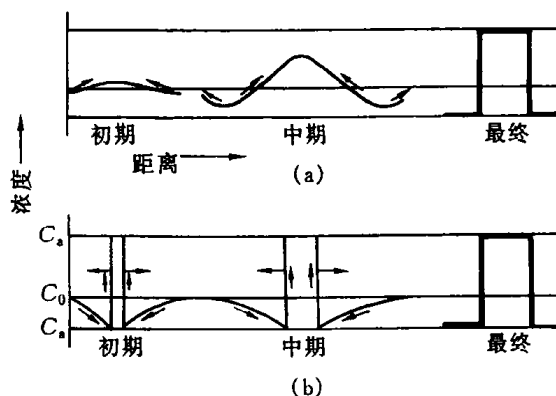


图 9.42 两种转变方式的成分变化情况示意图
(a) 调幅分解 (b) 形核生长

像。当合金固溶体从 900℃ 快冷(淬火)至室温后,即出现初期的调幅分解,图 9.43(a)藉其应变衬度效应显示出周期性波动,调幅波长 $\lambda \approx 6.5\text{nm}$;图 9.43(b)是经 500℃ 时效处理 200min 后, λ 增至约 40nm,显示“织纹状”组织特征;图 9.43(c)是在 500℃ 经 1000min 加热后,组织进一步粗化, $\lambda \approx 70\text{nm}$;如果长期在 500℃ 加热,经 8000min 后,脱溶粒子进一步长大,与基体只能维持半共格界面。

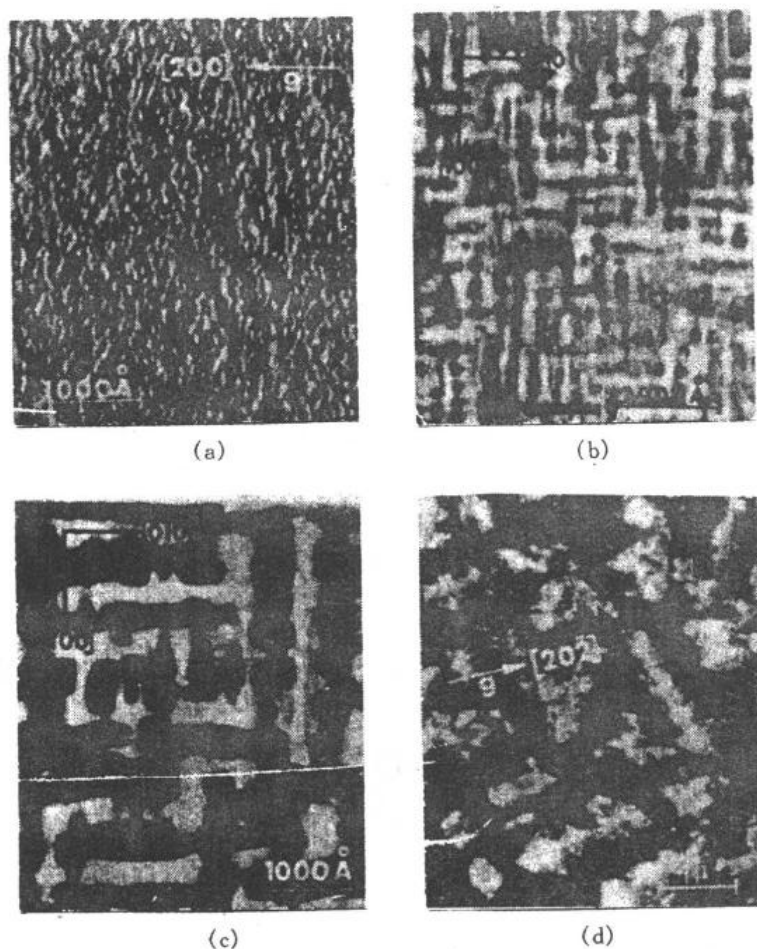


图 9.43 Cu-4Ti 合金中调幅分解的 TEM 像

(a) 900°C 淬火 (b) 500°C 时效 200min

(c) 500°C 时效 1000min (d) 500°C 时效 8000min

调幅分解的机制是溶质原子的上坡扩散,故可解扩散方程进行定量处理。在起始阶段,由于浓度起伏,在微小区域有少量成分偏离,若过饱和固溶体成分是在自由能-成分曲线的拐点之内,即 $\frac{d^2G}{dC^2} < 0$,则体系自由能下降,故分解能不断地进行。这时的成分偏离微畴与基体共格,故有共格畸变能:

$$\mu_1 - \mu_2 = 2\eta^2 Y \frac{dx}{dC}, \quad (9.8)$$

式中, $\eta = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dC}$, 表示与点阵常数变化有关的参数;

$Y = \frac{E}{1-\nu}$, 表示与弹性常数有关的参数。

此外,浓度梯度的存在,使化学位改变,导致了梯度能:

$$\mu'_1 - \mu'_2 = -2K \frac{\partial^2 C_2}{\partial X^2}, \quad (9.9)$$

式中, K 为与梯度能有关的参数。

显然,畸变能和梯度能都对扩散有影响, J. Cahn 和 J. Hilliard 首先把这两项因素考虑到扩散方程中,则时间-距离与成分之间变化关系的偏微分方程为

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -M \left[(G'' + 2\eta^2 Y) \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - 2K \frac{\partial^4 C_2}{\partial x^4} \right], \quad (9.10)$$

其中 C_2 ——溶质的量浓度；

M ——与彼此迁移率有关项；

$$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial C^2}。$$

可求得解：

$$C_2 - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x, \quad (9.11)$$

$$R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left[G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right], \quad (9.12)$$

其中, λ 为调幅波长。

由于畸变项和梯度项均为正值,故只有 G'' 为负值,且 $|G''| > 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2}$ 时, $R(\lambda)$ 为正值,偏聚畴才能长大。

由于许多晶体都是弹性各向异性,故 $E/(1-\nu)$ 与晶体中取向有关,则 $R(\lambda)$ 与取向有关,调幅分解的发展也与取向有关,所形成的调幅组织也反映出取向特征。

调幅分解不仅在一些合金系中发现,在陶瓷材料中也存在,例如在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系的玻璃中当经受很大的过冷时会由非晶态转变为调幅分解组织。

2. 脱溶过程的亚稳相

过饱和固溶体脱溶分解过程是复杂多样的,因成分、温度、应力状态及加工处理条件等因素而异,通常不直接析出平衡相,而是通过亚稳态的过渡相逐步演变过来,前述的调幅分解就是一个例子。对于形核-长大型脱溶,也往往是分成几个阶段发展的,这里以典型的 $\text{Al}-4.5\% \text{Cu}$ 合金为例来分析之。人们对固溶体脱溶(通常称作“时效析出”)的最早研究就是从这个合金开始的,经过长期的、多方面的分析研究,对它的认识也是最完善的。 $\text{Al}-\text{Cu}$ 合金相图如图9.44所示, $\text{Al}-4.5\% \text{Cu}$ 合金在室

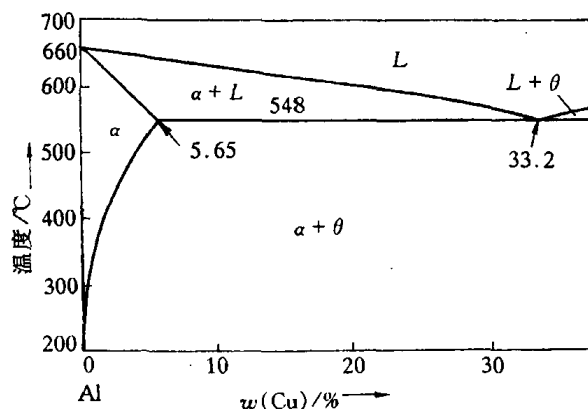


图 9.44 $\text{Al}-\text{Cu}$ 二元相图

温的平衡组成相应为 α 固溶体和 CuAl_2 金属间化合物(θ 相)。若将合金加热到 540°C ,使 θ 相溶入,呈单相 α 固溶体,从这温度快冷(淬水)到室温,可得到单相的过饱和 α 固溶体(称为固溶处理),此时脱溶不发生,为亚稳状态。如再加热到 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 保温(时效处理),则过饱和 α 将发生脱溶分解,并随保温时间增长而形成不同类型的过渡相。早期应用 X 射线衍射方法进行了大量的研究,得出此合金经固溶处理后时效时其沉淀相是按 $\text{G. P. 区} \rightarrow \theta''$ (或称 $\text{G. P. II}) \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ (即 CuAl_2) 的顺序逐步进行的(G. P. 系纪念最早对此作出贡献的 Guinier 和 Preston 两位学者而命名的),而透射电子显微学的发展,使人们对此过程的结构和组织变化有

了更直接的了解。图 9.45(a)是时效初期(540℃ 淬水后,在 130℃ 时效 16h)形成 G.P. 区的透射电镜像,G.P. 区呈圆片状,直径约 8nm,厚仅 0.3~0.6nm,是沿着基体 $\{100\}$ 面分布的铜原子富集区,它们在基体中的密度高达 $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 。由于观察时试样取向是以 $\{100\}$ 晶面平行于电子束方向,故平行于这组 $\{100\}$ 面的 G.P. 区就表现为图中所显示的暗或白色细条,而平行于另两组 $\{100\}$ 面的 G.P. 则是倾斜的,其有效厚度还不足以产生可以观察到的衬度。当时效时间延长至 24h,合金中形成过渡相 θ'' ,如图 9.45(b)所示。 θ'' 相为圆盘形,直径约 40nm,厚约 2nm,其成分接近于 CuAl_2 ,为四方结构, $a = b = 0.404\text{nm}$,与基体的晶胞一致,而 $c = 0.78\text{nm}$ (与析出物薄片相垂直的方向),较两个基体晶胞 $2c_\alpha = 0.808\text{nm}$ 略小一些,故 θ'' 虽与 α 基体保持共格,但产生一定的弹性畸变,图 9.45(d)表示 θ'' 与基体间的共格应变场情况,这种应变场是合金时效强化的重要因素。图 9.45(b)的透射电镜像是取自样品表面平行于(100)晶面(即电子束垂直于(100)面)的情况,故平行于(010)或(001)的 θ'' 可被观察到,呈暗色或白色细针状,而与表面平行的 θ'' 则不可见,但图像中出现暗色斑块(如标以 c 者)则是由于基体中弹性应变而引起的衍射衬度变化。图 9.45(c)是以 160℃ 经 5h 时效后的电子显微像,此时 θ'' 相的密度很高,共格应变场也增大并扩展成彼此相互衔接的一片,形成波涛状的背景,此时合金达到最高的硬度值。当时效温度更高或时效时间更长,合金中析出 θ' 相,此时 θ'' 逐渐减少而至消失, θ' 为沿 $\{100\}$ 面析出的较大圆片,它们与基体之间已不能保持共格,藉界面位错联系,故 θ' 周围的应变场减弱,合金的硬度开始下降,表明已经过时效了。 θ' 也是四方结构, a, b 点阵常数仍与 α 基体接近,但 $c \approx 0.58\text{nm}$ 。平衡相 θ 为 $a = b = 0.606\text{nm}, c = 0.487\text{nm}$,与 α 基

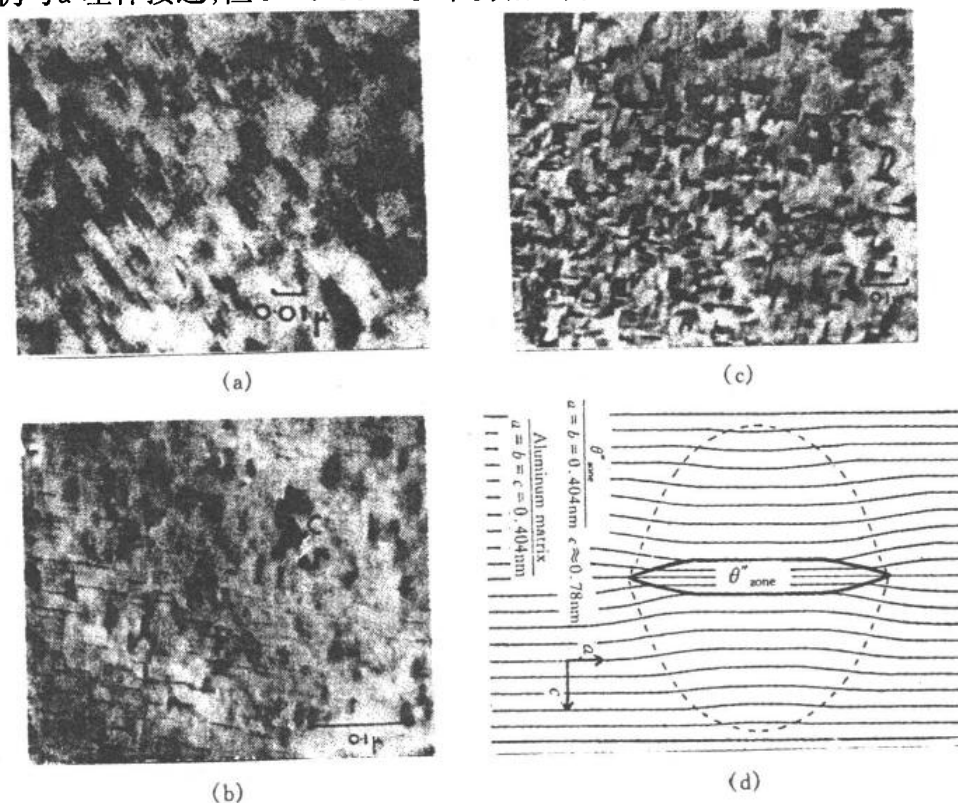


图 9.45 Al-质量分数 $w(\text{Cu})$ 为 4.5% 合金 540℃ 淬水后
 (a) 130℃ 时效 16h (b) 在 130℃ 时效 24h
 (c) 在 160℃ 时效 5h 后的显微组织 (d) θ'' 相与基体共格应变场示意图

体晶胞相差甚大,故与基体不共格,含有平衡相 θ 的 Al-Cu 合金已显著软化。

以上是 Al-Cu 合金中可能出现的脱溶相及其演变顺序,但如时效温度改变或合金成分变化,脱溶过程及形成的过渡相也会发生变化。表 9.5 列举了一些合金系的脱溶分解情况,可见不同合金中存在着差异。

表 9.5 一些合金的脱溶顺序

基体金属	合 金	脱 溶 沉 淀 的 顺 序	平 衡 沉 淀 相
铝	Al-Ag	G. P. 区(球形)→ γ' (片状)	→ γ' (Ag_2Al)
	Al-Cu	G. P. 区(圆盘)→ θ'' (圆盘)→ θ'	→ θ (CuAl_2)
	Al-Zn-Mg	G. P. 区(球)→ M' (片状)	→ MgZn_2
	Al-Mg-Si	G. P. 区(棒状)→ β'	→ β (Mg_2Si)
	Al-Mg-Cu	G. P. 区(棒或球)→ S'	→ S (Al_2CuMg)
铜	Cu-Be	G. P. 区(圆盘)→ γ'	→ γ (CuBe)
	Cu-Co	G. P. 区(球)	→ β
铁	Fe-C	ϵ -碳化物(圆盘)	→ Fe_3C
	Fe-N	α'' (圆盘)	→ Fe_4N
镍	Ni-Cr-Ti-Al	γ' (球或立方体)	→ γ' [$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$]

3. 脱溶分解对性能的影响

脱溶分解对材料的力学性能有很大的影响,其作用决定于脱溶相的形态、大小、数量和分布等因素。一般来说,均匀脱溶对性能有利,能起到明显的强化作用,称为“时效强化”或“沉淀强化”;而局部脱溶,尤其是沿着晶界析出(包括不连续脱溶导致的胞状析出),往往对性能有害,使材料塑性下降,呈现脆化,强度也因此下降。

均匀脱溶形成弥散分布的第二相微粒,其强化作用及机理已在第 5 章中讨论过,这里仍以 Al-Cu 合金为例来了解脱溶各阶段的性能变化。图 9.46 所示是含 Cu 量为 2.0%~4.5% 的 4 种 Al-Cu 合金经固溶处理后在 130℃ 时效不同时间后的硬度变化曲线。可见,含 Cu 量为 4.0% 或 4.5% 的合金在短时效后即形成 G. P. 区,硬度不断提高,而在 θ'' 相充分析出时达到最高硬度,继续在 130℃ 时效则因 θ' 相的大量形成使硬度下降。对于含 Cu 量较低的合金(质量分数 $w(\text{Cu})=3.0\%$),脱溶相数量减少,故硬度提高较缓慢,所能达到的峰值也较低。至于含 Cu 量降低到 2% 时,析出量少且很快就转为 θ' 相,时效硬化作用甚弱。以上情况进一步表明,在 Al-Cu 合金中, θ'' 相起主要强化作用,这不仅是因其高密度且细小弥散分布,更由于其共格弹性应变场增至最大、形成衔接地一片,对位错运动有很大的阻碍作用。

以上所举是 Al-Cu 合金的时效强化特性,对于其他的合金系,正如表 9.5 所列,各有不同的脱溶规律,故其时效强化的特点也不相同,应根据各个合金的特点来确定其时效处理工艺,以获得最佳的力学性能。通过脱溶分解而产生的时效强化是合金强化的主要途径之一,许多合金特别是铝基、镁基、镍基合金,以及不锈钢等基体不具有固态多型性转变的材料,都需通过合金设计利用时效强化来满足使用要求。

脱溶分解也导致材料物理性能的变化,这变化来自时效后基体中浓度的改变、脱溶相微粒的影响和合金中应变场的作用,等等。时效初期使电子散射几率增加,故合金电阻上升;但过时效

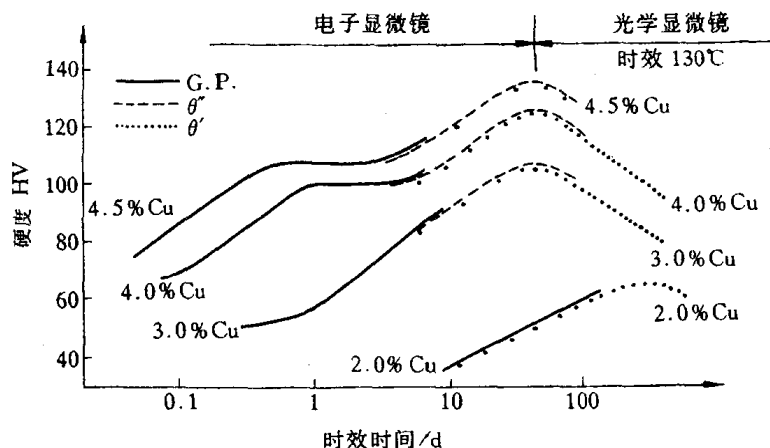


图 9.46 Al-Cu 合金的时效硬化曲线

则因基体中溶质原子贫化而使电阻下降。合金的磁性也因时效而变化,由于脱溶相阻碍磁畴壁移动,软磁材料的磁导率会因时效而下降。对硬磁材料来说,因矫顽力 H_c 、剩磁 B_r 也都是组织敏感的,它们与第二相的弥散度、分布情况和晶格畸变等因素有关,矫顽力的大小决定于畴壁反向运动的难易程度,故时效使 H_c 增大;脱溶相的弥散度越大,反迁移越困难,则 H_c 越大, B_r 也越大。

调幅分解也导致材料性能的变化,所形成的精细组织使硬度、强度增高。例如 Cu-Ti 合金经时效发生调幅分解后其强度已接近于铍青铜的高强度水平。调幅分解对合金磁性的影响也是明显的,例如,铝-镍-钴永磁合金所呈现的组织是调幅分解形成的,由于在发生分解时合金已有磁性,则磁能与弹性能将联合影响脱溶组织,通过在分解时施加外磁场使浓度波动沿着磁场方向发展而形成所需的磁性异向性(定向磁合金),使磁性能显著提高。

9.4.2 马氏体转变

马氏体转变是一类非扩散型的固态相变,其转变产物(马氏体)通常为亚稳相。马氏体名称是源自钢中加热至奥氏体(γ 固溶体)后快速淬火所形成的高硬度的针片状组织,为纪念冶金学家 Martens 而命名。马氏体转变的主要特点是无扩散过程,原子协同作小范围位移,以类似于孪生的切变方式形成亚稳态的新相(马氏体),新旧相化学成分不变并具有共格关系。目前已得知,不仅在钢中,在其他一些合金系,以及纯金属和陶瓷材料中都可有马氏体转变,故其含义已是广泛了。表 9.6 列举了一些有色金属及合金中的马氏体转变情况。

表 9.6 一些有色金属及合金中马氏体转变情况

材料及其成分	晶体结构的变化	惯析面
纯 Ti	bcc \rightarrow hcp	{8,8,11} 或 {8,9,12}
Ti-11%Mo	bcc \rightarrow hcp	{334} 与 {344}
Ti-5%Mn	bcc \rightarrow hcp	{334} 与 {344}
纯 Zr	bcc \rightarrow hcp	
Zr-2.5%Nb	bcc \rightarrow hcp	
Zr-0.75%Cr	bcc \rightarrow hcp	

材料及其成分	晶体结构的变化	惯析面
纯 Li	bcc→hcp(层错)	{144}
	bcc→fcc(应力诱发)	
纯 Na	bcc→hcp(层错)	
Cu-40%Zn	bcc→面心四方(层错)	~{155}
Cu-11%~13.1%Al	bcc→fcc(层错)	~{133}
Cu-12.9%~14.9%Al	bcc→正交	~{122}
Cu-Sn	bcc→fcc(层错)	
	bcc→正交	
Cu-Ca	bcc→fcc(层错)	
	bcc→正交	
Au-47.5%Cd	bcc→正交	{133}
Au-Mn[x(Mn)=50%]	bcc→正交	
纯 Co	fcc→hcp	{111}
In-18%~20%Tl	fcc→面心四方	{011}
Mn-0~25%Cu	fcc→面心四方	{011}
Au-Cu[x(Cu)=56%]	fcc→复杂正交(有序→无序)	
U-Cr[x(Cr)=0.40%]	复杂四方→复杂正交	
U-Cr[x(Cr)=1.4%]	复杂四方→复杂正交	(1 $\overline{44}$)与(1 $\overline{23}$)之间
纯 Hg	菱方→体心四方	(1 $\overline{44}$)与(1 $\overline{23}$)之间

注: bcc—体心立方; fcc—面心立方; hcp—密排六方。

1. 马氏体转变的晶体学

a. 组织及结构特征 马氏体的显微组织因合金成分不同而异,以钢中马氏体为例,随含碳量不同其形貌发生变化:低碳钢中马氏体呈板条状,成束地分布于原奥氏体晶粒内,同一束中马氏体条大致平行分布,而束与束之间则有不同位向(见图 9.47(a))。高碳马氏体呈片状,各片之间具有不同位向,且大小不一。大片是先形成者,小片则分布于大片之间,如图 9.47(b)所示。应用透射电镜分析,可得出上述马氏体的细节情况,低碳的条状马氏体是由宽度约

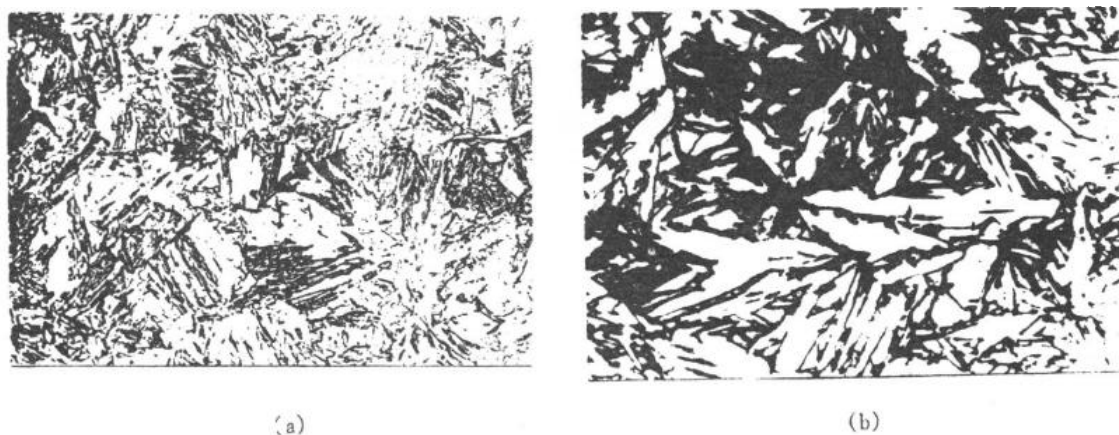


图 9.47 钢中马氏体形貌

(a) 质量分数 $w(\text{C})$ 为 0.15% 钢 (b) 质量分数 $w(\text{C})$ 为 1.30% 钢

为零点几微米的平行板条组成的,板条内存在着密度甚高的位错亚结构(位错胞),如图 9.48 (a)所示。平行的马氏体条之间是小角度晶界,而不同位向的马氏体束之间以大角度晶界分界。马氏体条的长轴方向是其 $\langle 111 \rangle_M$ 晶向,经测得其长轴平行于母相奥氏体的晶向 $\langle 110 \rangle_\gamma$,由此得出两者之间具有一定的位向关系: $\langle 111 \rangle_M // \langle 110 \rangle_\gamma$ 。片状马氏体内的亚结构为微孪晶,如图 9.48(b)所示,马氏体片中的平行条纹全部是孪晶,其厚度为几个到几十纳米,图 9.48 (c)是一个大片马氏体的高倍形貌,可以看到它被一条中脊线分成 M_1 及 M_2 两部分,在 M_1 中,平行于 1 和 2 两个方向的孪晶清晰可见,而在 M_2 区域中图像较模糊,这表明两个区域有小量的位向差,当 M_1 区清晰时 M_2 区的衬度就微弱不清了,经选区电子衍射分析得出,线 1 相当于马氏体的 $(112)_M$,而线 2 则是 $(\bar{1}\bar{1}2)_M$,由此可知孪晶面为 $\{112\}_M$,中脊面相当于奥氏体的 $(252)_\gamma$,这个面称为片状马氏体的惯析面。大量的分析工作确定,含碳量为 0.6% ~ 1.4% 的片状马氏体具有 $\{225\}_\gamma$ 惯析面,而含碳量高于 1.4% 的碳钢及 Fe-Ni 合金等其片状马氏体具有 $\{259\}_\gamma$ 惯析面,但它们的内部亚结构均为孪晶型。事实上,淬火钢中往往同时有条状的位

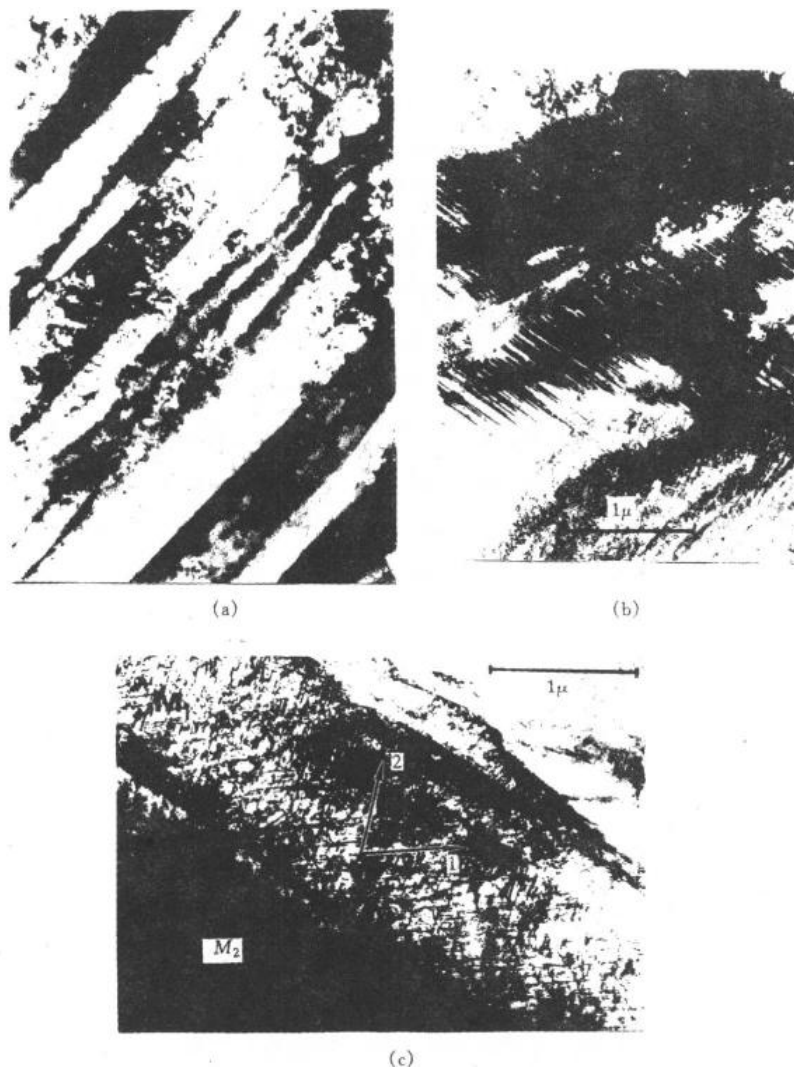


图 9.48 钢中马氏体的透射电镜像

(a) 质量分数 $w(C)$ 为 0.23% 钢 (b) 质量分数 $w(C)$ 为 1.28% 钢
(c) 质量分数 $w(C)$ 为 1.28% 钢,显示中脊面

错型马氏体和片状的孪晶马氏体,对碳钢来说,含碳量低于 0.6% 时其淬火组织以条状马氏体为主,但也会含有一些片状马氏体;含碳量在 0.6% ~ 1.0% 为两类马氏体混合组织,而含碳量大于 1.0% 则基本上是片状马氏体。此外,在某些高合金钢(如含 Mn > 15%, 含 Cr 11% ~ 19% - Ni 7% ~ 17% 等)中观察到一种薄片状的马氏体,称为 ϵ 马氏体。它们呈平行的狭长薄片,由于薄片很薄,故电镜观察时未能显示其亚结构,经测定其晶体结构为密排六方型。有的有色合金(如 In-Tl 合金, Mn-Cu 合金等)中还观察到带状马氏体,呈宽大的平行带分布,其亚结构亦为孪晶型。以上表明,不同合金中马氏体形貌是有变化的。

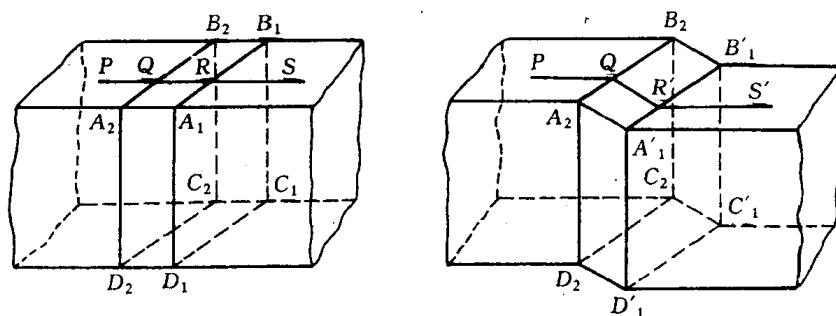


图 9.49 马氏体片形成时产生浮凸示意图

b. 马氏体转变的晶体学特点 在预先抛光表面观察马氏体转变,可发现原先平整的表面因一片马氏体的形成而产生浮凸(见图 9.49),如原先在抛光表面划直线 PS,则 PS 线沿倾动面改变方向(QR 段倾斜为 QR' 线段),但仍保持连续而不位移(中断)或扭曲。可见,平面 $A_1 A_2 B_2 B_1$ 在转变后仍保持原平面,未有扭曲,表明此为均匀的变形,而且,新相(马氏体)与母相(奥氏体)的界面平面(即惯析面,为基体和马氏体所共有的面), $A_1 B_1 C_1 D_1$ 及 $A_2 B_2 C_2 D_2$ 的形状和尺寸均未改变、也未发生转动,表明在马氏体转变时惯析面是一个不变平面(与孪生时 K_1 面一样)。具有不变惯析面和均匀变形的应变称为不变平面应变,发生这类应变时,形变区中任意点的位移是该点与不变平面之间距离的线性函数,这与孪生变形时的切变情况相似(见图 9.50(a)),但马氏体转变时的不变平面应变还包含有少量垂直于惯析面方向的正应变分量,如图 9.50(b)所示。

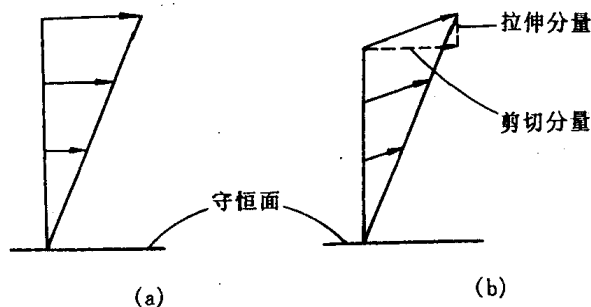


图 9.50 孪生和马氏体转变时的应变特点

(a) 孪生时的简单剪切应变 (b) 马氏体的不变平面应变

马氏体的晶体结构因合金成分而异,对于碳钢来说,由面心立方结构的奥氏体快速冷却形成体心四方结构的马氏体,奥氏体所含碳原子过饱和地溶于马氏体中,故马氏体晶胞的轴比 c/a 因含碳量变化而改变(见图 9.51)。早在 1924 年,贝恩(Bain)提出一个由面心立方晶胞转

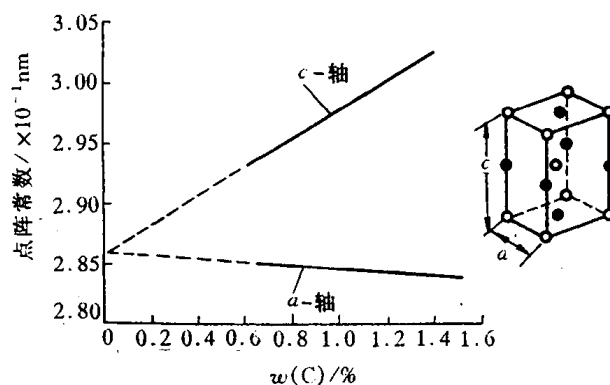


图 9.51 碳含量对马氏体点阵常数的影响

变成体心四方晶胞的模型,如图9.52所示。按此模型,当含碳量为0.8%时,体心四方晶胞沿C轴收缩~20%, a 和 b 轴膨胀~12%,就形成0.8%C马氏体晶胞,这样地膨胀和收缩称为贝恩畸变,它符合最小应变原则。从图9.52还可得出,马氏体转变时新、旧相之间有下列取向关系:

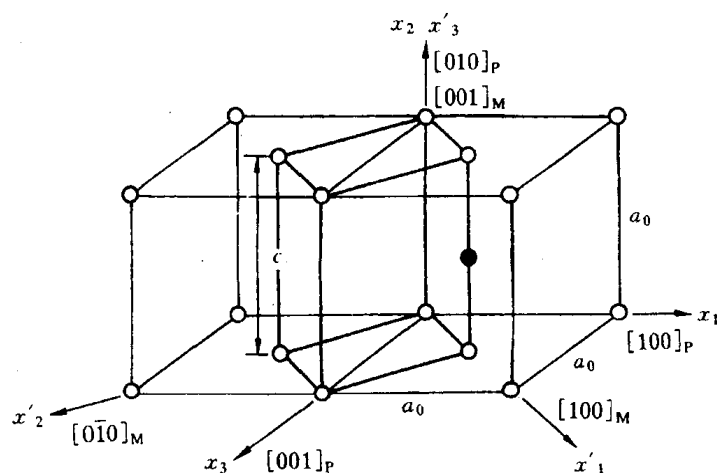


图 9.52 贝恩畸变示意图

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_M, \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_M$$

对于含碳低于1.4%的碳钢,上述取向关系已被实验证实,通常称为K-S关系。但对高于1.4%碳或含高镍的钢,则

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_M, \langle 211 \rangle_{\gamma} // \langle 011 \rangle_M$$

称为西山关系。贝恩模型只能简单地解释两者间的晶体学关系,但按此模型却没有不变平面,故不符合马氏体转变的特点。为此需要在贝恩畸变上加以另外的应变来构成平面不变应变,后人就此提出了马氏体转变晶体学的唯象理论,以贝恩畸变为主应变,再经旋转和引入点阵不变的切变,达到平面不变应变。这里的关键是切变不能改变贝恩畸变所构成的马氏体晶体结构,如果切变是均匀地发生,必然要破坏马氏体结构,因此切变只能通过滑移或孪生方式来实现,如图9.53(a)所示。这理论与所观察到马氏体组织是相符的,马氏体内部亚结构由平行晶面强烈滑移导致的高密度位错或孪生形成的大量微孪晶所组成(见图9.53(b))。

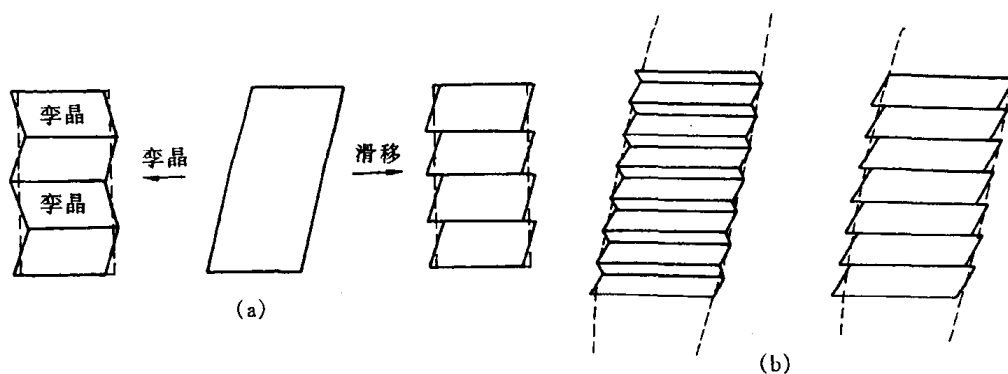


图 9.53 马氏体转变情况

(a) 通过滑移或孪生实现点阵守恒切变 (b) 形成的内部亚结构(孪晶或滑移带)

马氏体的结构和亚结构特点决定了其性能不同于同样成分的平衡组织。以碳钢为例,过饱和碳原子的固溶及位错型或孪晶型亚结构使其硬度显著提高,且随含碳量的增加而不断增高,如图 9.54 所示。但马氏体的塑性、韧性却有不同的变化规律,低碳马氏体(板条状组织)具有良好的塑性、韧性;但含碳量提高则塑性、韧性下降,高碳的孪晶马氏体很脆,而且高碳的片状马氏体形成时由于片 and 片之间的撞击而发生显微裂纹,使脆性进一步增加。根据其性能的不同,低、中碳马氏体钢可用作结构材料(中碳钢马氏体需进行“回火”处理——加热至适当温度使马氏体发生一定程度的分解,以提高韧性);高碳马氏体组织的钢则用于要求高硬度的工具、刀具等,但也要经过适当的低温回火处理以降低脆性。

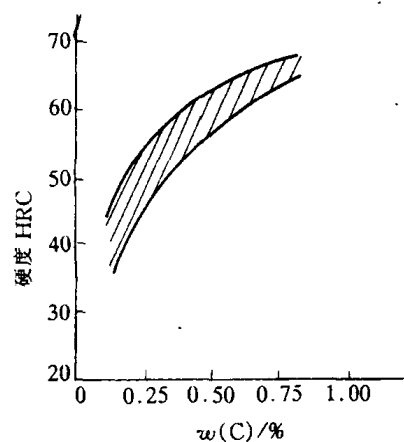


图 9.54 马氏体含碳量与硬度的关系

2. 马氏体转变动力学

a. 马氏体转变温度 当奥氏体过冷到一定温度时,开始发生马氏体转变,此时开始转变的温度用 M_s 表示。通常情况下,马氏体在瞬时即形成,马氏体转变量只与温度有关,而与时间无关,即随着温度下降马氏体不断增加,但停留在某温度保温时并不再继续转变,故转变要冷却到某一低温时才全部完成,此温度用 M_f 表示。马氏体转变温度主要决定于合金成分,以碳钢为例,含碳量对马氏体转变温度有很大影响,图 9.55 表示钢中含碳量对 M_s 点的影响,同时也显示即使少量合金元素 Mn, Si 也会影响马氏体转变温度。由于上述的马氏体转变在瞬间形成,不需热激活过程,故称为非热马氏体。

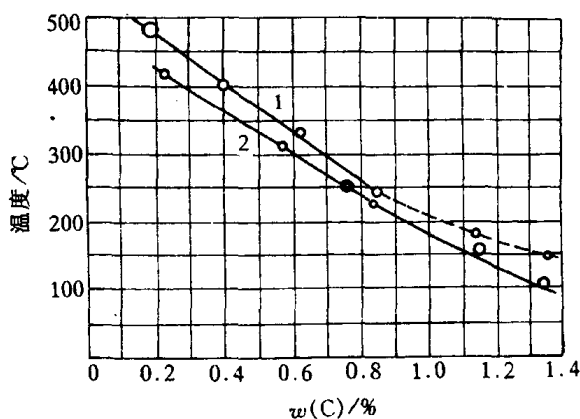


图 9.55 钢的化学成分对马氏体点的影响

1—Fe-C 合金 2—碳钢,含 Mn0.42% ~ 0.62%
Si0.02% ~ 0.25%

但是,也发现有些合金中马氏体能在恒温下继续转变,即是在等温时形成,称为等温马氏体。等温时马氏体量的增加是藉新马氏体片的不断形成,显然,新片的形成是热激活性质的。等温马氏体的转变速率较低,且与温度有关,随着等温温度降低先是加快,然后又减慢,形成C型转变曲线,如图9.56所示。发现有等温马氏体转变的合金有Fe-Ni-Mn合金、Fe-Ni-Cr合金、CuAu合金、CoPt合金、U-Cr合金等。

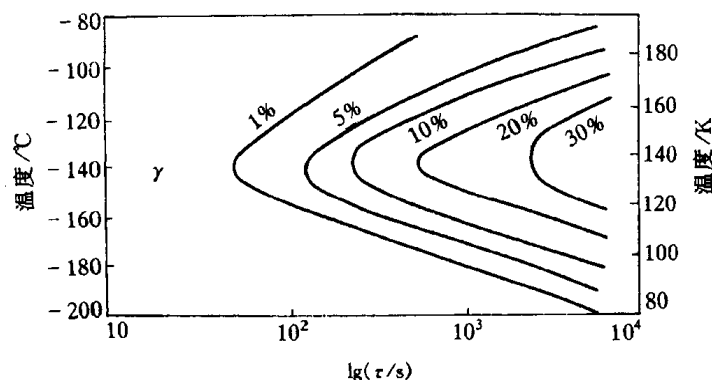


图 9.56 高镍钢($w(\text{C})$ 为 0.016%, $w(\text{Ni})$ 为 23.2%, $w(\text{Mn})$ 为 3.26%)中马氏体等温转变曲线

b. 马氏体形核 马氏体转变虽为非扩散性的,且其转变速度极快、在瞬间形成,但其过程仍然是由形核和长大所组成的,由于生长速度很大,故转变的体积增长率是由形核率所控制的。研究马氏体形核理论是一个困难问题,因为极高的转变速度使实验分析难以奏效。因此,马氏体形核理论目前尚不成熟,这里仅作简单介绍。

一种理论是基于经典的形核理论,以 Olson 和 Cohen 为代表。由于马氏体是高温母相快速冷却时形成的亚稳相,其形核功很大,不可能均匀形核,故提出一个以位错和层错的特殊组态的形核模型,其特点是考虑母相密排面上的层错通过存在的不全位错而实现位移(切变)、形成体心立方点阵的马氏体晶胚,这样就使马氏体形核的能垒降至最低,即马氏体不均匀形核能够进行。由于形核过程中层错面不发生转动,故母相和马氏体之间的晶体取向关系得以保证,符合实验测定结果。母相和马氏体间的相界面的连续性和共格关系也是由界面位错(包括共格位错和错配位错)使弹性畸变能降低而能维持。上述马氏体形核理论的缺点是不能说明惯析面 $\{225\}$, $\{259\}$ 的形成。另一形核理论是 Clapp 等提出的软模形核理论,其观点基于:基体晶体结构原子热振动(声子)中那些振幅大、频率低的声波振动所产生的动力学不稳定性会大大降低形核能垒,故有利于形核。这是一种软声子模式,简称“软模”。软模理论在解决马氏体形核的能量学上有新的见解,在一些有色合金系中发现弹性常数在 M_s 温度附近随温度下降反而下降的现象,即点阵软化现象,认为这种应变导致的弹性不稳定性触发了马氏体转变的起始形核。但在 Fe-C, Fe-Ni 等合金中却未发现弹性常数的反常变化,故软模理论有其局限性。

总之,上述形核理论都有一定的理论和实验依据,但都有不足之处,表明马氏体形核理论还有待进一步发展和完善。

3. 热弹性马氏体

a. 热弹性马氏体转变 早在 1949 年,库久莫夫(Kurdjmov)就发现在 CuAlNi 合金中马氏体

随加热和冷却会发生消、长现象,即马氏体有可逆性,可在加热时直接转为母相,冷却时又转回马氏体,称之为热弹性马氏体转变。但碳钢及一般低合金钢中马氏体在加热时却不会发生这样的逆转变,而是分解析出碳化物(回火),这是由于碳在 α -Fe 中扩散较快,加热易于析出之故,但一些有色合金及 Fe 基等合金中,确发现热弹性马氏体。热弹性马氏体转变行为如图 9.57 所示,母相冷至 M_s 温度开始发生马氏体转变,继续冷却时马氏体片会长大并有新的马氏体形核生长,到 M_f 温度转变完成;当加热时,在 A_s 温度开始马氏体逆转变、形成母相,随着温度上升,马氏体不断缩小直至最后消失,逆转变进程到 A_f 温度完成,全部变回母相。从图示还可看到,马氏体转变点与逆转变点不一致,存在温度滞后现象。热弹性马氏体转变具有以下三个特点:①相变驱动力小、热滞小、即 A_s - M_s 小;②马氏体与母相的相界面能作正、逆向迁动;③形状应变为弹性协作性质,弹性储能能提供逆相变的驱动力。一些有色合金如 Ni-Ti, In-Tl, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al 等的马氏体转变为热弹性转变,有些铁基合金如 Fe-30Mn-6Si, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Ni-C 等只能部分地满足上述特点,属于半热弹性转变;而通常的钢及 Fe-30Ni 等则为非热弹性转变。

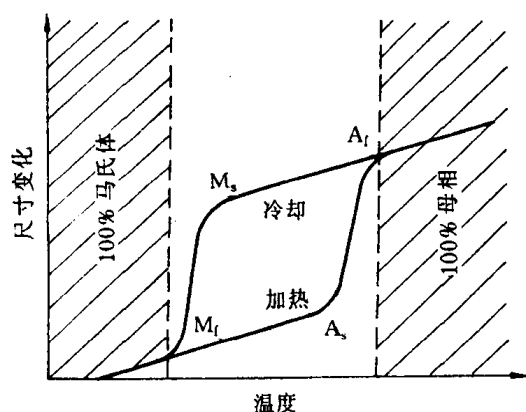


图 9.57 热弹性马氏体转变

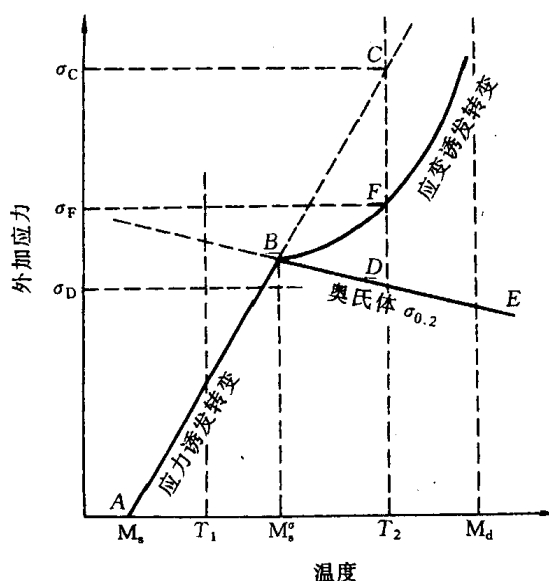


图 9.58 形成马氏体的临界应力与温度的关系示意图

除了温度下降或上升能导致马氏体转变或逆转变之外,力学作用(应力及应变)也能对这类合金产生同样的效应。在 M_s 温度以上(不超过 M_d 温度)施加应力(或有应变),也使合金发生马氏体转变而生成马氏体,称为应力诱发马氏体或应变诱发马氏体。应力和应变诱发马氏体转变的临界应力与温度的关系如图 9.58 所示。图中 AB 为应力诱发马氏体转变所需应力与温度的关系,在 M_s' 温度(B 点),诱发马氏体转变的临界应力与母相屈服强度相等,故高于 M_s' 时,马氏体转变所需应力已高于母相屈服强度,母相要发生塑性应变,故为应变诱发马氏体转变,如 BF 线所示;当温度到 M_d 点以上,马氏体转变已不能发生,称为形变马氏体点。有些应力诱发马氏体也属弹性马氏体,应力增加时马氏体增大;反之马氏体缩小,应力去除马氏体消失,这种马氏体称为应力弹性马氏体。

b. 形状记忆效应 人们在 20 世纪 50 年代初已发现 Au-Cd 合金, In-Tl 合金具有形状记忆效应:将合金冷至 M_f 温度以下使转变为马氏体,由于马氏体组织的自协同作用,物件并不会

产生宏观的变形(见图 9.59),但这时如果施加外力改变物件形状,然后加热至 A_f 温度以上使马氏体逆转变为母相时,由于晶体学条件的限制,逆转变只能按唯一的途径,合金工件的外形会恢复到原先的形状,其整个过程如图 9.60 所示。具有形状记忆效应的合金称为形状记忆合金,后来又发现诸如 Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Si 等具有热弹性马氏体转变的合金都有形状记忆效应,而且半热弹性转变的一些铁基合金等也可能产生形状记忆效应,从而引起重视,在理论上和应用上进行了大量研究。不仅对热弹性马氏体的热力学、晶体结构变化、马氏体亚结构、马氏体界面结构、记忆机制等有了较深入的了解,还对开发形状记忆功能(从合金设计及工艺方法两方面)及实际应用等取得很大进展。根据应用需要,形状记忆效应不能只是一次性发生(称为单程形状记忆效应),通过对合金进行一定的“训练”之后,可获得双程的形状记忆效应,物件在反复加热和冷却过程中能反复地发生形状恢复和改变,如图 9.60(b)所示。目前,形状记忆合金已在多方面开始应用,例如航天航空、机械、电子、生物医疗工程、化工等领域都已取得很好的使用效果。

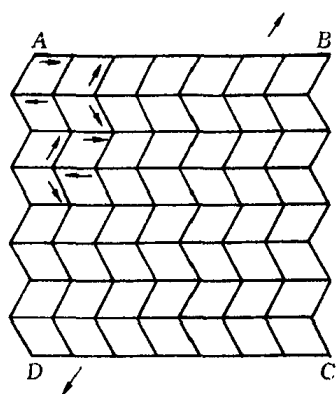


图 9.59 自协同马氏体单元
所组成的工件不产生
宏观变形

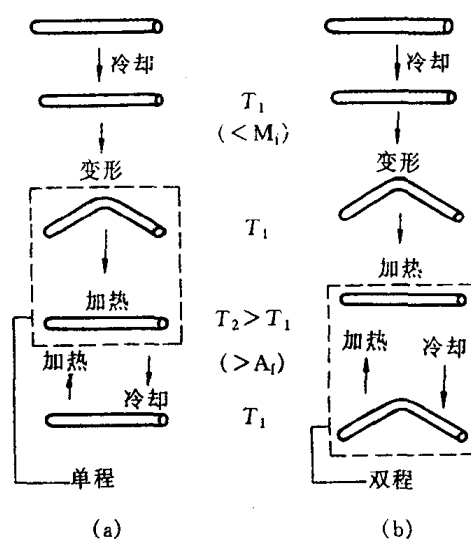


图 9.60 形状记忆效应
(a) 单程 (b) 双程

9.4.3 贝氏体转变

贝氏体组织原先是对钢中过冷奥氏体在中温范围转变成的亚稳产物而称的。贝恩(Bain)和戴文博(Davenport)在 1930 年测得钢中过冷奥氏体的等温转变动力学曲线并发现在中温保温会形成一种不同于珠光体或马氏体的组织,后人就命名其为贝氏体。贝氏体的光学组织形貌与其形成温度有关,在较高温度形成的呈羽毛状;温度低时则呈针状,于是把前者称为上贝氏体,后者称为下贝氏体。后来发现,除了钢中贝氏体组织之外,一些有色合金中也会发生贝氏体转变,形成类似的贝氏体组织。因此,研究贝氏体转变具有较普遍的意义。

1. 钢中贝氏体转变特征

a. 转变动力学曲线 将钢加热到奥氏体温度范围使之形成奥氏体,然后快速冷却到不同温度保持等温,测定过冷奥氏体在不同温度的转变开始点和转变结束点,以及转变产物类型,

就可作出其转变温度-转变时间-转变产物的等温转变曲线,简称 T-T-T 曲线,如图 9.61 所示。可见,在 A_1 以下较高温度范围发生珠光体转变,随着等温温度下降,珠光体转变速度加快,形成的珠光体越细密(称为索氏体、屈氏体);到达最快转变(曲线鼻端)后,转变速度又减慢,即是贝氏体转变范围;当温度更低达到 M_s 点,则开始发生马氏体转变,其转变随着温度下降而增加,为变温形成。碳钢的 T-T-T 曲线呈 C 字形,故也称 C-曲线,但有些合金钢由于合金元素的影响使贝氏体转变速度改变,形成如图 9.61(b)所示的等温转变曲线。

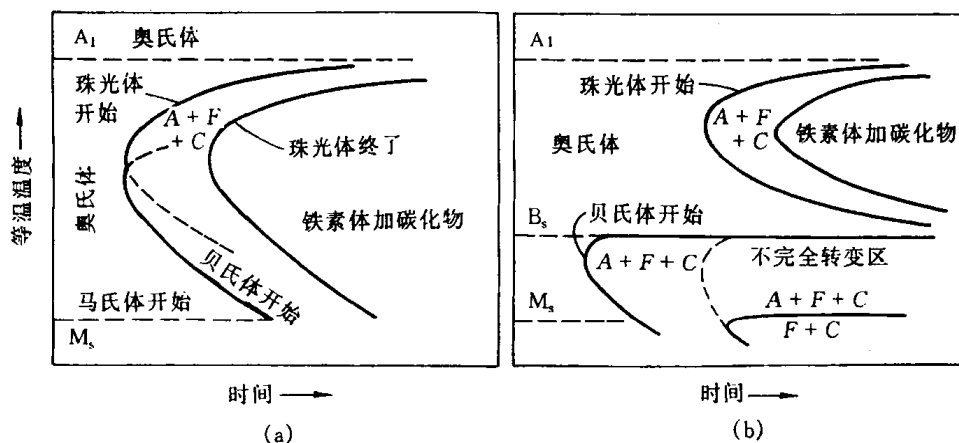


图 9.61 碳钢(a)和某些合金钢(b)的等温转变曲线

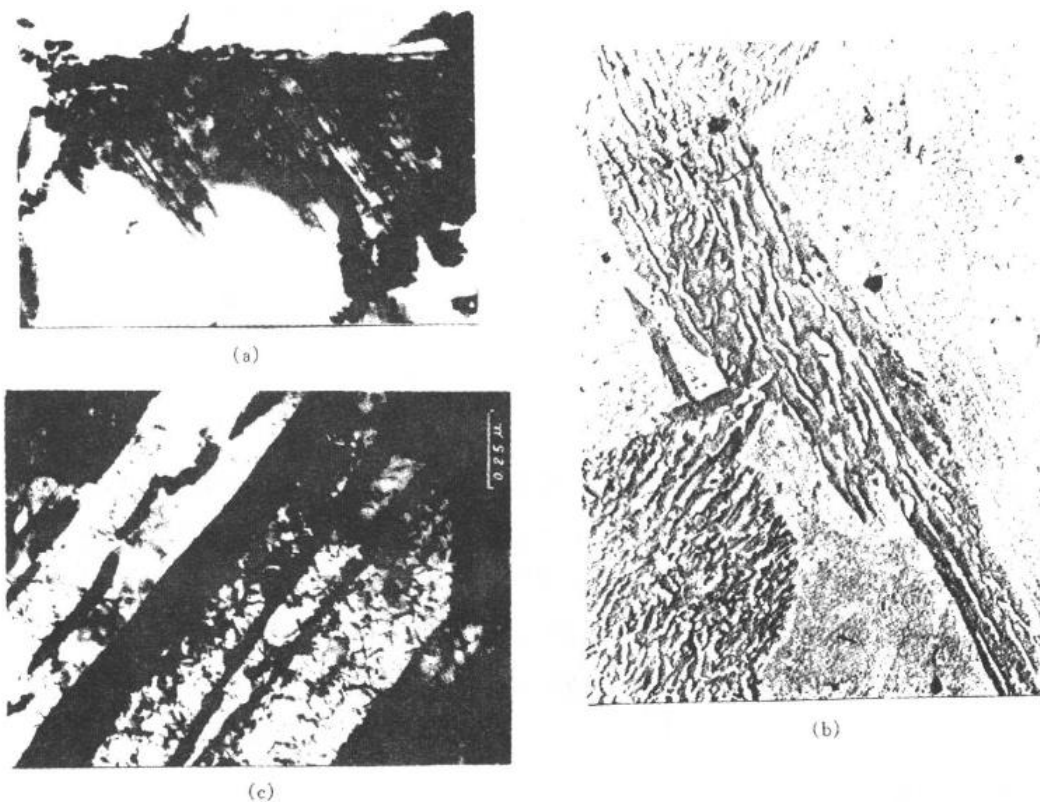


图 9.62 共析钢中上贝氏体组织

(a) 光学金相, 2500 倍 (b) 一级复型电镜观察, 15000 倍 (c) 薄膜样品透射电镜观察

b. 组织结构 贝氏体转变也使样品表面产生浮凸,在上贝氏体形成时可观察到群集的条状浮凸,而下贝氏体则是多向分布的针状浮凸。这是与金相观察所看到的上、下贝氏体组织形貌特征相一致的,图 9.62 为共析钢中上贝氏体组织,在光学显微镜下显示为从原先奥氏体晶界向晶内生长的羽毛状组织(见图 9.62(a)),但不能辨别其细节,在电镜高倍放大下,看到它是由条状铁素体及分布于其间的不连续的细杆状碳化物所组成的(见图 9.62(b)),透射电镜进一步显示上贝氏体是由平行的铁素体板条(含较高密度的位错)及分布于板条间或板条内的渗碳体所组成的,渗碳体的分布方向基本上是平行于铁素体条的生长主轴。用选区电子衍射测得铁素体与渗碳体之间的晶体学取向关系主要为: $(001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (211)_\alpha$, $[100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // (0\bar{1}1)_\alpha$, $[010]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$,但也有些渗碳体不按此取向关系。下贝氏体的金相组织见图 9.63(a),其特征是暗黑针叶状(白色背景是随后冷却转变的马氏体),在高倍下可见其中有大量白色细小析出物,对复型电镜观察可发现这些细小析出物是与铁素体片的长轴交成 $55^\circ \sim 60^\circ$ 交角排列着(见图 9.63(b));透射电镜证实了这一特点,并观察到下贝氏体的铁素体片中分布着很高密度的位错缠结着的位错亚结构。下贝氏体中碳化物经测定主要为六方点阵的 ϵ -碳化物,是一种亚稳相。当等温时间延长时, ϵ -碳化物就逐渐转变成稳定的渗碳体相。下贝氏体中碳化物

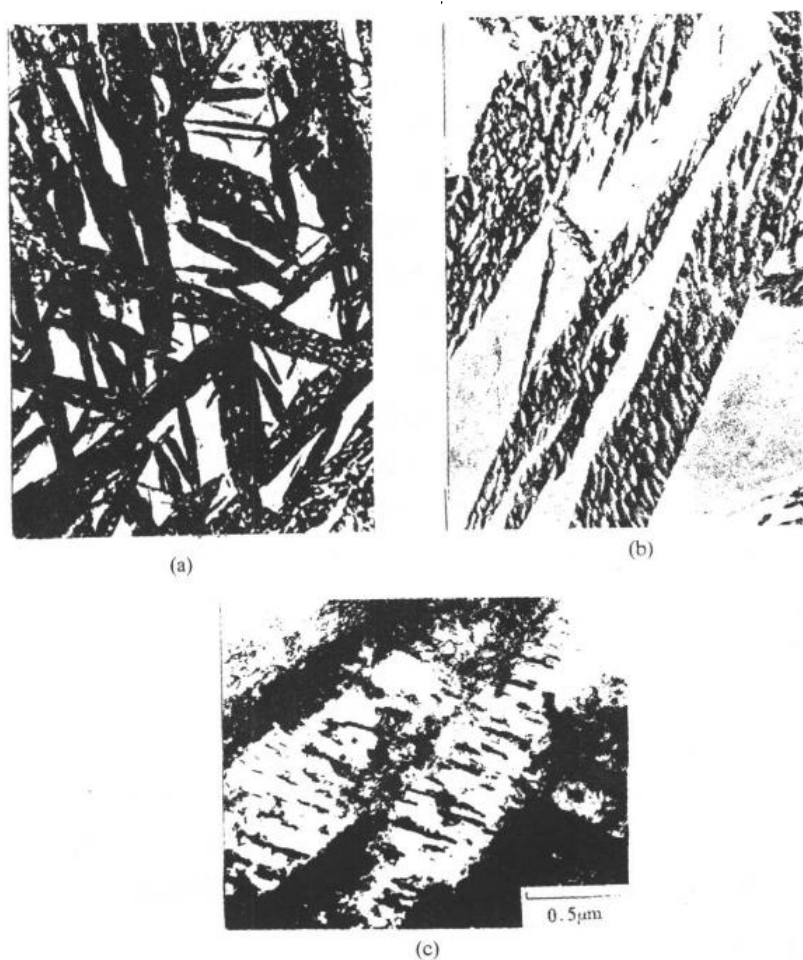


图 9.63 下贝氏体的组织特征

(a) Cr-Ni 钢中下贝氏体的金相组织,1500 倍 (b) 一级复型,电镜观察,10000 倍
(c) $w(\text{C})$ 为 0.6% 碳钢中下贝氏体,薄膜样品透射电镜观察

与铁素体之间的晶体学取向关系为： $(001)_{\text{碳化物}} // (211)_{\alpha}$, $[100]_{\text{碳化物}} // [\bar{0}\bar{1}1]_{\alpha}$, $[010]_{\text{碳化物}} // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ 。

除了上述的上、下贝氏体的典型组织之外,在某些合金钢中,在特定的冷却条件下还可形成其他形态的贝氏体,如粒状贝氏体等,这里不作介绍。

c. 贝氏体转变的基本特征 钢中贝氏体转变可有以下基本特征:

(1) 贝氏体转变发生于过冷奥氏体的中温转变区域,转变前有一段孕育期,孕育期长短与钢种及转变温度有关。贝氏体转变往往不能进行完全,转变温度越低则转变越不完全,未转变的奥氏体在随后冷却时形成马氏体或保留为残余奥氏体。

(2) 贝氏体转变是形核和长大方式,转变过程中可存在碳原子在奥氏体中的扩散(其扩散速率对贝氏体转变速率及生成的组织形态都有影响)、铁的自扩散及晶格切变。在不同转变温度起主导作用的因素不同,故形成不同类型的贝氏体。

(3) 钢中贝氏体是铁素体和碳化物组成的两相组织,随转变温度改变和化学成分不同,贝氏体的形貌有变化。贝氏体中铁素体与母相奥氏体之间有一定的取向关系;铁素体与碳化物之间一般也存在取向关系。

d. 贝氏体的性能特点 贝氏体组织的力学性能因组织形态不同而变化。图 9.64 表示中碳铬钢(质量分数 $w(\text{C})=0.4\%$, 质量分数 $w(\text{Cr})=1.0\%$)在不同温度等温转变成贝氏体后的力学性能变化情况,可见,随着等温温度下降,钢的强度 σ_s 和 σ_b 都逐步提高,这是由于铁素体组织更细,所含位错密度更高,且碳化物的形态、密度也在变化,由上贝氏体中呈条状分布于铁素体板条之间改变为细小弥散分布于铁素体内部,强化作用增大。从图 9.64 中还可看到,上贝氏体的断裂塑性也低于下贝氏体,因为塑性也主要与铁素体和碳化物有关,上贝氏体条间分布着细长条状的碳化物,这种组织不均匀性使形变不均匀、条间易于开裂造成过早断裂。由于韧性是强度和塑性的综合作用结果,故上贝氏体的韧性也较下贝氏体差。但上贝氏体的性能还与钢的含碳量有关,含碳量低的钢其上贝氏体组织可有较好的塑性和韧性,其综合力学性能是良好的,且加入合金元素后上贝氏体可在连续冷却中形成,不像下贝氏体必须通过等温处理,因此低碳低合金的贝氏体结构钢近些年来得到开发和应用,而下贝氏体组织主要用于要求高硬度、强度和韧性的工、模具制造中。总之,贝氏体的应用使钢材的成分设计、工艺制订及力学性能提高等都有了进一步的发展,提供了更宽广的优化途径。

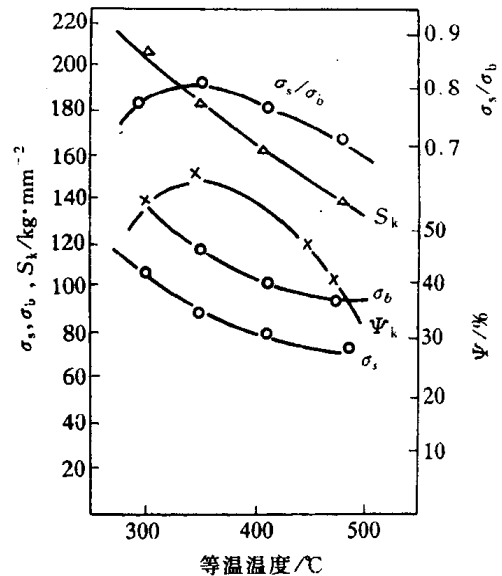


图 9.64 中碳结构钢(40Cr)等温淬火的力学性能

2. 贝氏体转变机制

贝氏体转变机制理论至今仍是一个有争议的问题。较早提出的是类似于马氏体转变的切变机制,即转变是通过铁晶格的切变和碳原子的扩散而实现的,这理论的主要依据是贝氏体转变时产生表面浮凸及贝氏体中铁素体与母相间的晶体学关系等都相似于马氏体转变特征。随

后有人从热力学分析及实验观察等方面否定贝氏体转变为切变机制,并提出了扩散型转变机制。这些年来,这两类机制的理论和实验依据都不断地有新的发展,争议和分歧仍在继续,尚未得到一致的结果,反映了贝氏体转变的复杂性,其本质还需要进一步深入揭示和认识。

a. 贝氏体转变的形核 持切变型转变的学者提出,贝氏体形核是切变方式的。他们认为:在贝氏体转变前有一段孕育期,过冷奥氏体内会发生成分预转变,形成贫碳区和富碳区,在贫碳区内,由于成分贫化而使 M_s 点升高,故可以按低碳马氏体切变方式形成铁素体晶核。为了证实这个观点,有人对 Cu-Zn-Al 合金快冷至 220℃ 等温 60min 后,测得在贫化区中 Zn 和 Al 的最大降低幅度分别达 12.7% 和 16.4%,最大贫化区面积达 1250nm²,故其 M_s 温度和贫化区面积均满足这种合金的马氏体形核的临界条件,并在电镜原位动态观察到贫化区出现晶核。还有人用计算机模拟方法探讨 Fe-C 合金中贝氏体的预相变过程及临界形核条件,由于孕育期内奥氏体中碳原子会向位错等晶体缺陷处偏聚,造成位错周围形成贫碳和富碳区,模拟计算得出,Fe- $w(C)$ 为 0.45% 的贫碳区可降为 $w(C)$ 为 0.3%, M_s 点可上升到 440℃,贫碳区厚度约 3.5nm,有效半径达 40nm 以上,如图 9.65 所示,因此切变形核是可能发生的。但主张扩散形核机制的学者则认为在等温过程中不可能出现贫碳区和富碳区分解,因为这种分解属调幅分解性质,应满足调幅分解的热力学条件,但通过铁碳合金贝氏体相变热力学活度计算,得出奥氏体在贝氏体转变温度区域的自由能活度二阶偏导大于零,故调幅分解形成贫碳区和富碳区在热力学上不能发生,贝氏体是按扩散机制形核的,是过冷奥氏体发生先共析分解而析出铁素体的。

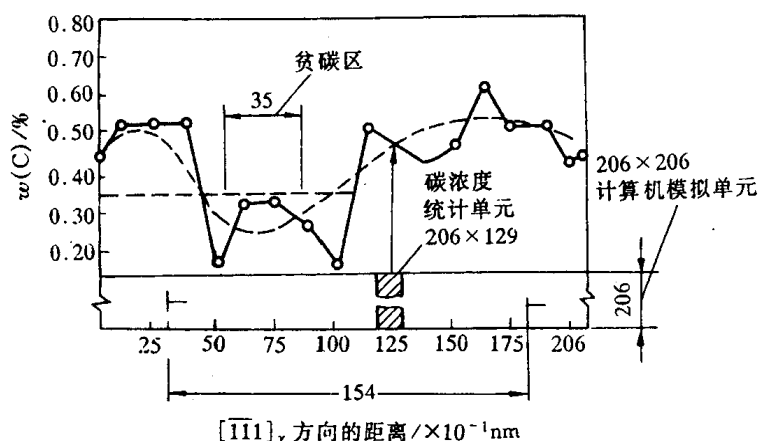


图 9.65 Fe- $w(C)$ 为 0.45% 合金的奥氏体中两列位错塞积群沿 $[111]_\gamma$ 方向于 400℃ 等温时碳浓度的分布

b. 贝氏体转变的生长机制 贝氏体呈亚结构,持切变机制观点者认为:该亚结构是切变生长的单元,但切变长大应是速度很快的,而贝氏体长大却缓慢,这是因为单元的生长会受到阻力,例如碳在新、旧相之间的再分配、新相与旧相体积变化的应变能等,故可观察到贝氏体中铁素体是由亚单元组成的,即当生长受阻而停止时,会激发新的晶核继续生长(如图 9.66 所示),每一个亚单元的长大尺寸很有限,故贝氏体的生长速率决定于亚单元的形成速率。在铁素体生长过程中,碳原子要发生再分配,对于上贝氏体,随着铁素体条的生长,碳原子向奥氏体中扩散,使条间未转变的奥氏体中碳份不断增高,故碳化物最终析于板条之间。在低温转变时,下贝氏体中碳原子扩散较困难,故碳化物析于过饱和的铁素体内。

扩散论者则根据先共析铁素体的台阶生长机制,提出:贝氏体生长的扩散型台阶生长机制,并在电镜观察中证实了贝氏体中铁素体宽面上的生长台阶的存在。贝氏体晶核形成之后,即与母相之间建立起相界面,故其生长过程就是相界面向母相迁移的过程。晶体之间的相界面可为共格、半共格和非共格型3种类型,共格界面是以无扩散切变方式迁移使新相生长,是非热过程;半共格界面含有错配位错,其迁移较难,迁移速率低;非共格界面的结构类似于大角度晶界,藉原子扩散而迁移,为热激活过程。贝氏体相界面属半共格类型,故其迁移需要很大的驱动力,但这类界面上可存在一种结构台阶,如图9.67所示。图中(a)为有台阶的 $(111)_\gamma // (110)_\alpha$ 界面上的原子匹配

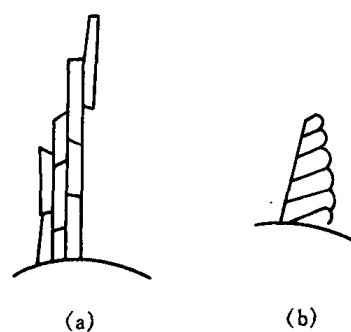


图 9.66 贝氏体铁素体成长模型
(a) 上贝氏体 (b) 下贝氏体

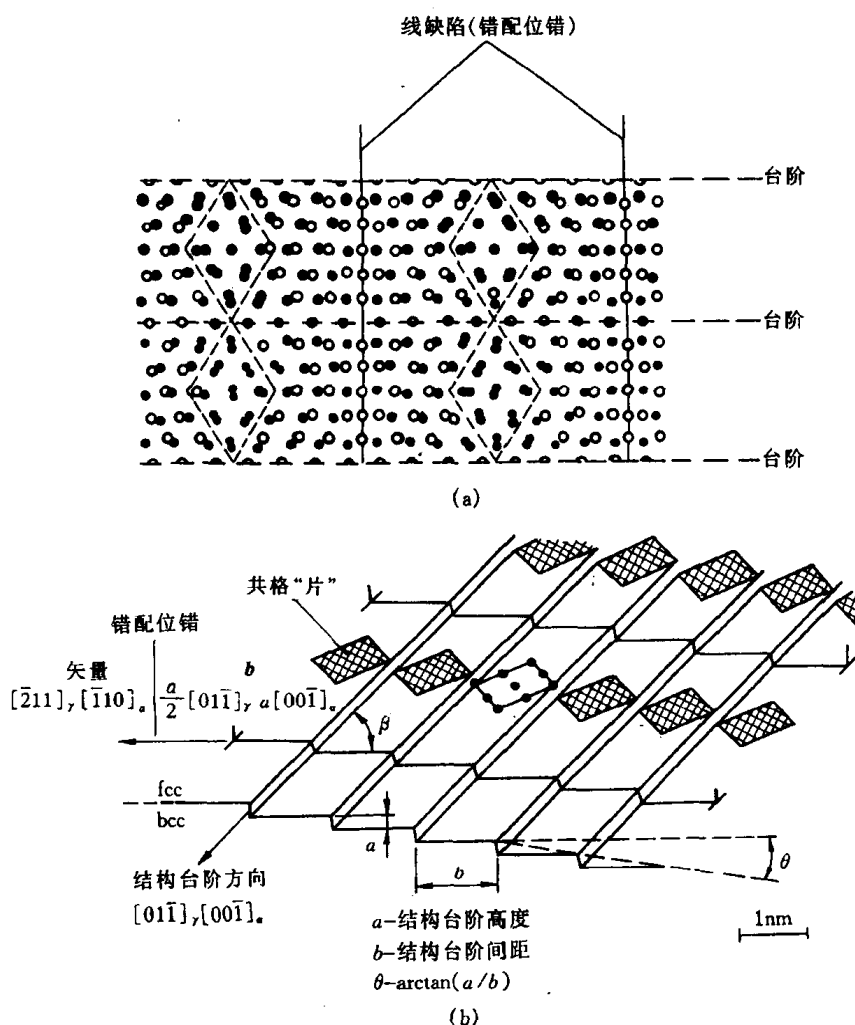


图 9.67 (a) 在有台阶的 $(111)_{fcc} // (110)_{bcc}$ 界面上的原子匹配情况及(b)在 (a)图上的界面立体示意图

情况;(b)则为其三维示意图,错配位错的 \mathbf{b} 为 $\frac{a_y}{2}[01\bar{1}]_y \sim a_\alpha[00\bar{1}]_\alpha$, 结构台阶方向为 $[01\bar{1}]_y // [00\bar{1}]_\alpha$ 。界面上存在的非共格台阶是可以迁移的,故半共格界面的正向迁移就可通过台阶的横向运动而实现,形成“台阶增厚”机制。当现存台阶移过之后,半共格的平直界面就升高一个台阶高度,通过界面刃型位错的攀移,形成新的台阶,使生长过程不断进行,如图 9.68 所示。电镜观察已证实贝氏体中铁素体宽面上生长台阶的存在,台阶高度可从几个纳米到微米尺度。最近的研究还发现在台阶的阶面上存在次级台阶或扭折,故可通过次级台阶的扩散迁移来实现台阶迁移,提出了台阶长大的新模型,如图 9.69 所示。

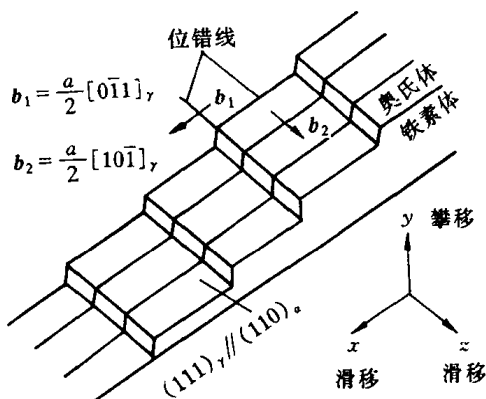


图 9.68 台阶生长模型

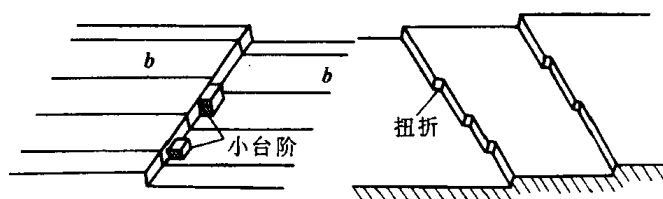


图 9.69 台阶生长的另一模型

有关贝氏体转变机制的争议主要是切变型转变与扩散型转变两种方式之争,自 20 世纪 60 年代末开始延续至今,两方面在理论上和实验上都不断取得发展,但仍然未能作出定论。近年来也有人提出一些新的中间过渡型的转变机制,也有待进一步验证和发展。看来,在贝氏体转变过程中碳原子扩散有着基本一致的认识,主要矛盾在于铁原子是否扩散,扩散论者大都引用上贝氏体转变的实验结果,而切变论者则更着重于下贝氏体转变特点,故上、下贝氏体转变是否有一个统一的机制也是一个值得考虑的问题。

参考文献

- 1 胡赓祥,钱苗根.金属学.上海:上海科学技术出版社,1980
- 2 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
- 3 曹明盛主编.物理冶金基础.北京:冶金工业出版社,1988
- 4 约翰 D,费豪文著.物理冶金学基础.卢光熙,赵子伟译.上海:上海科学技术出版社,1980
- 5 萨尔满 H,舒尔兹 H 著.陶瓷学.黄照柏译.北京:轻工业出版社,1989
- 6 金格里 W D,波文 H K,尤尔曼 D R 著.陶瓷材料概论.陈皇钧译.北京:晓园出版社,1995
- 7 田凤仁主编.无机材料结构基础.北京:冶金工业出版社,1993
- 8 小野木重治著.高分子材料科学.林福海译.北京:纺织工业出版社,1983
- 9 张留成主编.高分子材料导论.北京:化学工业出版社,1993
- 10 马德柱,徐种德,等.高聚物的结构与性能.北京:科学出版社,1995
- 11 江明著.高分子合金的物理化学.四川:四川教育出版社,1988
- 12 何曼君,陈维孝,董西侠编.高分子物理.上海:复旦大学出版社,1982
- 13 蓝立文主编.高分子物理.西安:西北工业大学出版社,1993
- 14 朱善农,等著.高分子链结构.北京:科学出版社,1996
- 15 徐祖耀,李鹏兴.材料科学导论.上海:上海科学技术出版社,1986
- 16 石德珂,沈莲编.材料科学基础.西安:西安交通大学出版社,1995
- 17 阿斯基兰德著.材料科学与工程.陈皇钧译.北京:晓园出版社,1995
- 18 谢希文,过梅丽.材料科学与工程导论.北京:北京航空航天大学出版社,1991
- 19 郑明新主编.工程材料(第二版).北京:清华大学出版社,1991
- 20 徐光宪,王祥云.物质结构(第二版).北京:高等教育出版社,1989
- 21 吕世骥,范印哲.固体物理教程.北京:北京大学出版社,1990
- 22 冯端,丘第荣著.金属物理学,第一卷(结构与缺陷).北京:科学出版社,1998
- 23 哈森 P 著.物理金属学.北京:科学出版社,1984
- 24 林栋梁.晶体缺陷.上海:上海交通大学出版社,1984
- 25 弗里埃德尔 J 著.位错(增订版).北京:科学出版社,1984
- 26 钱临照,等.晶体缺陷和金属强度(上册).北京:科学出版社,1962
- 27 肖纪美主编.合金相与相变.北京:冶金工业出版社,1987
- 28 李庆生.材料强度学.太原:山西科学教育出版社,1990
- 29 江伯鸿编著.材料热力学.上海:上海交通大学出版社,1999
- 30 侯增寿,陶岚琴.实用三元合金相图.上海:上海科学技术出版社,1986

- 31 胡德林. 三元合金相图及其应用. 西安:西北工业大学出版社, 1982
- 32 程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金. 北京:宇航出版社, 1990
- 33 刘有延, 傅秀军. 准晶体. 北京:科教出版社, 1999
- 34 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体. 北京:科学出版社, 1981
- 35 邓永瑞, 许详, 赵青. 固态相变. 北京:冶金出版社, 1996
- 36 徐祖耀, 刘世楷. 贝氏体相变与贝氏体. 北京:科学出版社, 1991
- 37 李承基. 贝氏体相变理论. 北京:机械工业出版社, 1995
- 38 William D, Callister J. Materials science and engineering: An introduction. 5th Ed. , USA, John Wiley & Sons, 1999
- 39 Smith W F. Foundations of materials science and engineering. New York, McGraw-Hill Book Co. , 1992
- 40 Cahn R W, Haasen P. Physical metallurgy. 4rd Ed. , Elsevier Science BV, 1996
- 41 Smallman R E. Modern physical metallurgy. 4th Ed. , London, Butterworths, 1985
- 42 Kittel C. Introduction to solid state physics. 5th Ed. , USA, John Wiley & Sons, 1976
- 43 Brady J E, Humiston G E. General chemistry principles and structure. 3rd Ed. , USA, John Wiley & Sons, 1982
- 44 Barrett C S, Massalski T B. Structure of metals. 3rd Ed. , Pergamon Press, 1980
- 45 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to ceramics. 2nd Ed. , USA, John Wiley & Sons, 1976
- 46 Wells A F. Structural inorganic chemistry. 5th Ed. , London, Oxford, 1984
- 47 Bassett D C. Principles of polymer morphology. Cambridge University Press, 1981
- 48 Bollmann W. Crystal defects and crystalline interfaces. New York, Springer Verlag, 1970
- 49 Cottrell A H. Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford University Press, 1953
- 50 Read W T. Dislocations in crystals. New York, McGraw-Hill, 1953
- 51 Bacon D J, Hull D. Introduction to dislocations. 3rd Ed. , Oxford, Pergamon, 1984
- 52 Hirth J P, Lothe J. Theory of dislocations. 2nd Ed. , New York, John Wiley, 1982
- 53 Dederichs P H, Schroeder K, Zeller R. Point defects in metals II. New York, Springer Verlag, 1980
- 54 Haasen P. Physical metallurgy. 2nd Ed. , London, Cambridge University Press, 1986
- 55 Shewmon P G. Diffusion in solids. USA, McGraw-Hill, 1963
- 56 Fred W Billmeyer. Textbook of polymer science. A Wiley-Interscience Publication, 1984
- 57 Hertzberg R W. Deformation and fracture mechanics of engineering materials. New York, John Wiley & Sons, 1976
- 58 Honeycombe R W K. The plastic deformation of metals. 2nd Ed. , London, Edward Arnold Ltd, 1984
- 59 Arsenault R J. Plastic deformation of materials. V.6, New York, Academic Press, 1975
- 60 Haessner F. Recrystallization of metallic materials. Stuttgart, Dr. Riederer Verlag GmbH, 1978
- 61 Rhines F N. Phase diagrams in metallurgy. New York, McGraw-Hill, 1956

- 62 Prince A. Alloy phase equilibria. Elsevier Publishing Co. , 1966
- 63 Gorden P. Principles of phase diagrams in materials science. New York, 1968
- 64 Gleiter H. Nanostructured materials. Acta Metallurgica Sinica, V. 33, p. 165, 1997
- 65 Meyers M A, Inal O T. Frontiers in materials technologies. Elsevier science, 1985
- 66 Bakker H, Zhou G F, Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. in Progress in Materials Science, V. 39, 1995
- 67 Singh J, Copley S M. Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials. TMS, 1995