

过第二相过渡到位错绕过第二相的机制变化。试求该合金在时效达到最高强度时的第二相平均间距。

已知峰值强度为 400MPa,  $G=26.1 \times 10^3 \text{MPa}$ , 点阵常数  $a=0.405 \text{nm}$ 。

解: 因为位错切过第二相时的强化因素比较复杂, 而位错绕过第二相时与第二相的本性无关, 只和第二相质点间距有关, 质点间距越小, 强度越高。但如质点间距太小, 致使位错不能绕过第二相。由图可知, 峰值强度大体上相当于位错可绕过第二相的最小质点间距。

位错在绕过第二相时, 位错线弯曲要克服线张力。作用在单位位错线上的力为  $\tau b$ , 设第二相平均间距为  $L$  (图 8-29), 当  $\tau b L$  达到和线张力  $2T$  平衡时, 位错线正巧弯成半圆形, 再继续增大切应力, 位错环就不稳定而趋于运动, 故临界状态为

$$\tau b L = 2T = 2 \times \frac{1}{2} G b^2$$

$$\tau = \frac{Gb}{L}$$

现  $\sigma_s = 400 \text{MPa}$ , 照最大切应力理论  $\tau_s = \frac{1}{2} \sigma_s = 200 \text{MPa}$

$$b = \frac{a}{2} [\bar{1}10] = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{1.414 \times 0.405}{2} \text{nm} = 0.286 \text{nm}$$

$$L = \frac{26.1 \times 10^3 \times 0.286}{200} \text{nm} = 37.3 \text{nm}$$

以上计算说明, 对时效强化的铝合金, 要获得最高强度, 析出第二相的质点间距在几十纳米左右, 当超过 100nm 时强度就明显降低了。

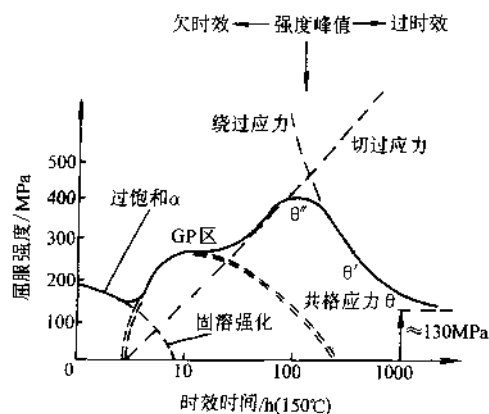


图 8-28 Al-Cu 合金强度随时效时间的变化

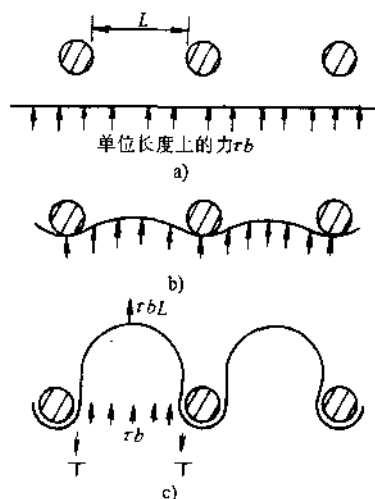


图 8-29 位错绕过第二相的阻力  
a) 趋近时 b) 开始弯曲 c) 临界状态

## 第八节 冷变形金属的组织与性能

### 一、冷变形金属的力学性能

研究金属冷变形的行为，首先是出于生产上各种冷加工成形工艺的需要，如金属经冷轧薄板、拉丝和深冲零件等冷变形后产生的各种变形强化已如前两节所述。需要认识到，金属的变形强化既有有利的一面，又有不利的一面。变形强化首先保证了各种冷加工成形工艺的顺利进行，没有材料的变形强化，这些工艺是不能实施的。但是，随着变形的增加，金属的屈服强度和抗拉强度在不断提高，特别是屈服强度升高得很快，导致屈强比增大，塑性降低。这些性能的变化决定了冷加工工艺，例如拉丝的拉拔次数，最终拉拔道次的拉拔力必须大于材料的屈服强度，又要小于材料的抗拉强度。这时材料的屈服强度和抗拉强度已经不是原始态的数值，而是经过几次拉拔后的强度值。当材料的屈服强度十分接近抗拉强度时，便容易拉断。图 8-30 表示铜丝冷变形时的力学性能变化。依据此图，即可决定铜丝拔制时总的冷变形量和中间的拉拔次数。当然这里指的是连续拉拔的情况。变形强化除了在冷成形工艺中是很重要的之外，它也是提高材料强度的重要手段，这在冷拉铜丝和钢丝中都有应用。高强度钢丝的强度水平可达到 3000MPa，是现今金属材料所能达到的最高值。但是，变形强化与其他强化方法相比，虽然能最有效地提高强度，但塑性和韧性也降低得最多。

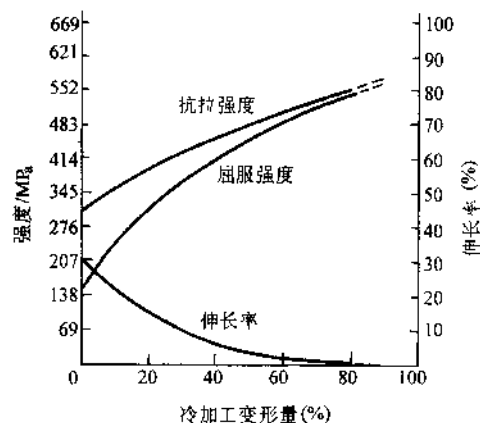


图 8-30 铜丝冷变形时的力学性能变化

### 二、冷变形金属的组织

退火态的纯金属或单相金属，原来晶粒为等轴状，经过拉拔和冷轧之后，晶粒沿着拉拔和轧制方向伸长。当变形量很大时，晶界可变得模糊不清。图 8-31 为工业用钢强烈冷变形后的显微组织。当金属中含有可变形的夹杂物或第二相如 MnS、MnO、FeO 等时，它们可随晶粒一起沿着受力方向伸展。还有一种类型的夹杂物如  $Al_2O_3$ 、硅酸盐，不能随晶粒一起变形，但因为晶粒伸长了，这些夹杂物也呈条带状分布。不管是哪种情况，我们都把它叫做纤维组织。材料顺着纤维方向的强度较高，而垂直纤维方向的强度较低，这就产生了性能上的各向异性。

在变形很强烈时,对层错能高的或较高的金属如铁铝和铜,由于大量的位错增殖和易于交滑移,可形成明显的位错胞状结构。在位错胞的内部,位错密度很低,大量的位错都缠结在位错胞壁。胞壁一般属于小角度晶界,但位错的运动一般难以穿过胞壁。因此,变形金属的流变应力与位错胞的尺寸之间有以下关系

$$\tau_f = \tau_0 + kd^{-1} \quad (8-12)$$

式中,  $\tau_f$  表示流变应力;  $d$  为位错胞的尺寸。对多数金属研究表明,流变应力与位错胞尺寸之间并不符合霍尔-佩奇关系,这也是位错胞和亚晶(变形金属低温退火后形成,见下一章)在性能上的区别之一。

### 三、形变织构

金属在形变时,晶体的滑移面会转动,使滑移层逐渐转向与拉力轴平行。由于各个晶粒的某个相同的滑移系(指数相同的晶面和晶向),在变形量较大时都逐渐转向趋于与拉力轴平行,也就是说,原来的各个晶粒是任意取向的,现在由于晶粒的转动使各个晶粒的取向趋于一致,这就形成了晶体的择优取向,我们把它称为形变织构。显然,变形量越大,择优取向程度越大,表现出织构越强。织构类型和织构的程度,可用X射线衍射方法测定。

表8-3给出了常见的金属形变织构。其中,方向指数表示该晶向平行于拉拔或轧制方向,

而面指数表示该晶面平行于轧制平面。可以看出,织构类型与金属的晶体结构和变形方式有关。拉丝时形成丝织构,对体心立方铁,主要表现为各晶粒的 $[110]$ 晶向平行于拉拔方向;轧制板材时则形成板织构,主要为 $(100)[011]$ (也可产生 $(111)[011]$ 织构)织构,即晶体的 $(100)$ 平行于轧制板面,而晶体

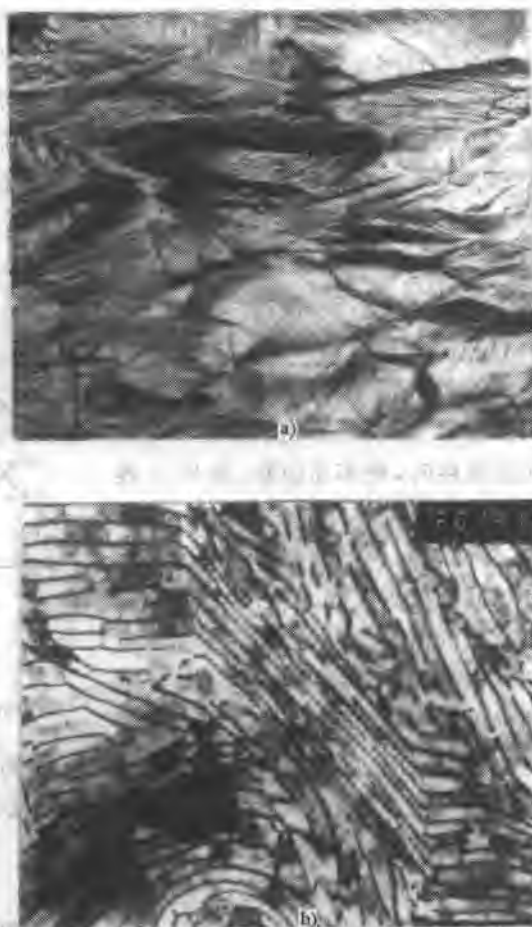


图8-31 工业用钢强烈冷变形后的显微组织

a) Mn13 200× b) 高碳钢 20000×

的  $[011]$  平行于轧制方向。对面心立方金属,板织构还与金属的层错能有关。层错能低的形成  $\alpha$ -黄铜型织构,层错能高的则形成纯铜型织构。我们可以通过加入一些合金元素降低金属的层错能,使之由纯铜型织构变为黄铜型织构。

表 8-3 金属的形变织构

晶体结构		板(轧制)织构	丝(拉拔)织构
面心立方	$\alpha$ 黄铜	$(110)[112]$	$[110]$ 为主
	纯铜	$(146)[21\bar{1}]$ 或 $(123)[1\bar{2}1]$	$[111]$ 为主
体心立方		$(100)[011]$	$[110]$
密排六方		$(0001)[10\bar{1}0]$	$[10\bar{1}0]$

注:面心立方晶体的形变织构,与层错能有关。

变形织构对材料的力学性能和物理性能有重要影响。显然,织构的形成会使材料具有强烈的各向异性。但是生产上有时希望产生一定方向的织构,以满足特定用途的需要。例如,对深冲的薄钢板,在力学性能上我们希望:①深冲时板材的变形主要沿宽度方向伸展,而在薄板的厚度方向要很少变形,否则,深冲时板材越变越薄,最后断裂;②薄板在板面上展宽时,在各个方向上的变形应该是均匀的。否则,在深冲一个杯状物品时,边缘有些部分就会凸起,形成“制耳”。为了满足第一个要求,生产上提出两个检验指标: $r$ 和 $\bar{r}$ 。它们分别定义为

$$r = \frac{\epsilon_w}{\epsilon_t} = \frac{\ln(W_i/W_f)}{\ln(T_i/T_f)} = \frac{\ln(W_i/W_f)}{\ln(L_f W_f / L_i W_i)}$$

式中, $\epsilon_w$ 、 $\epsilon_t$ 分别为宽度方向和厚度方向的真应变; $W_i$ 、 $W_f$ 分别为拉伸试样的起始宽度和最终宽度; $T_i$ 、 $T_f$ 分别为试样的起始厚度和最终厚度。由于试样厚度不易测量准确,根据试样拉伸时体积不变,将厚度换算, $L_i$ 和 $L_f$ 分别为试样的起始长度和最终长度。

$$r \text{ 值通常用平均值 } \bar{r} = \frac{1}{4} (r_0 + 2r_{45} + r_{90})$$

式中, $r_0$ 、 $r_{45}$ 和 $r_{90}$ 分别表示与轧制方向成 $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 以及垂直时的 $r$ 值。显然,我们希望 $r$ 和 $\bar{r}$ 越大越好。

为了满足第二个要求,生产上以 $\Delta r$ 来度量, $\Delta r$ 越小越好。 $\Delta r = \frac{r_0 - 2r_{45} + r_{90}}{2}$ 。

为了同时满足这两个要求,需形成特定的织构。如深冲的低碳钢板,要求控制冷变形量在 $60\% \sim 75\%$ ,加入少量的铝后,退火时可形成 $\{111\}[110]$ 织构。

生产上的硅钢片也希望获得一定方向的板织构,若获得 $\{110\}[100]$ 织构(又称高斯织构),则沿轧制方向的磁感应强度最大,铁损最小;若能获得 $\{100\}[100]$ 织构(立方织构),则在与轧制方向平行和垂直的两个方向上都具有很好的磁性,这是最理想情况。

#### 四、残余应力

金属冷变形时,由于各部分变形的程度不同,变形后在金属内部残存应力。这种残余应力可以在整个金属板材(线材或零件)的体积范围内平衡,也可以在显微体积范围内平衡。前者称为宏观应力,后者称为显微应力。残余应力可以是拉应力也可以是压应力。当残余应力为拉应力时会降低材料强度,例如薄板受弯曲载荷时,原来表面就受有较大的拉应力,如再叠加残余拉应力,表面应力就可能超过材料的屈服强度,这特别是在交变载荷下容易引起表面的疲劳破坏。反之,如通过喷丸、表面滚压使表面产生残余压应力,则可抵消工作载荷下部分的拉应力,这对提高表面疲劳强度是很有效的。例如汽车的钢板弹簧通过喷丸处理,使表面产生残余压应力,可显著提高钢板的疲劳强度。当变形金属产生残余拉应力时,要通过低温退火以消除内应力。如冷拉的高强度钢丝,最后还要经过低温退火以减少脆断倾向,同时还可稍提高屈服强度。再如深冲的黄铜子弹壳,若不经低温退火,残余的拉应力在一定的环境介质(氨气)下会引起应力腐蚀破坏。

冷变形金属除了产生上述的组织与性能变化之外,还会引起一些物理的和化学的性能变化。金属材料较重要的电导率和抗腐蚀性能,变形使电导率和抗腐蚀性能下降。但值得注意的是,冷变形程度对电导率的影响,远不如合金成分的影响那样显著。因此生产上冷拉铜丝,可大幅度提高屈服强度,而电导率的下降却很有限,这是有利的。

### 第九节 金属的断裂

#### 一、理论断裂强度

在讨论材料弹性模量的物理本质时,我们曾用了原子间结合力的模型。假如仍用此模型,可求出金属的理论断裂强度。

如图 8-32 所示,图纵轴上方为吸力,下方为斥力,原子在平衡位置即原子间距为  $a$  时,原子间结合力为零。现金属受拉伸,离开平衡位置,位移越大需克服的吸引力越大,引力与位移的关系如以正弦函数表示,可见当位移达到  $x_m$  时吸力最大;拉力超过此值时,引力减小,位移到正弦周期之半  $\frac{\lambda}{2}$  时,原子间结合力为零,即原子的键合已完全被破坏而互相分离了。理论断裂强度  $\sigma_c$  应克服  $x_m$  位置时的最大引力。

假定力与位移的关系为  $\sigma = \sigma_c \sin 2\pi x / \lambda$ , 则

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_c \sin 2\pi x / \lambda dx = \frac{\lambda \sigma_c}{\pi} = 2\gamma \quad (8-13)$$

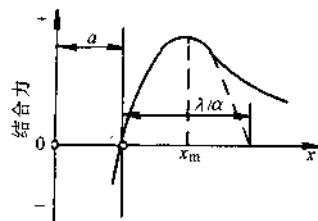


图 8-32 原子间结合力随距离变化示意图

正弦曲线下所包围的面积代表使金属分离所需的能量,当分离时形成两个新表面,表面能为 $\gamma$ 。

为求得理论断裂强度 $\sigma_c$ 必须消去 $\lambda$ 。

当位移很小时 $\sin x \approx x$ ,故 $\sigma \approx \sigma_c 2\pi x / \lambda$ ,此时应力和应变关系服从虎克定律 $\sigma = E\epsilon = Ex/a$ ,合并两式得

$$\sigma_c = \frac{\lambda E}{2\pi a} \quad (8-14)$$

将式(8-13)中 $\lambda$ 值代入式(8-14),可得出 $\sigma_c$ 为

$$\sigma_c = \left( \frac{E\gamma}{a} \right)^{1/2} \quad (8-15)$$

如以 $\gamma = 1.0 \text{ J/m}^2$ ,  $a = 3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 代入,可算出 $\sigma_c \approx \frac{1}{10} E$ 。

## 二、实际断裂强度

金属的实际断裂强度要比理论计算的断裂强度低得多,粗略言之,至少低一个数量级,即 $\sigma_f \approx \frac{1}{100} E$ 。

金属为什么实际断裂强度要比理论值低很多?这是因为材料内部存在有裂纹。那么,在金属内部为什么会存在有显微的乃至宏观可检测出的裂纹?这问题实际上人们到50年代才搞清。金属中的裂纹多半不是先天就存在,像玻璃结晶后,由于热应力会产生固有的裂纹,陶瓷粉末在压制烧结时也不可避免地会残存裂纹。而金属的结晶是很紧密的(缩孔部分除外)。金属中的裂纹多半是由变形的不均匀和变形受到阻碍(如晶界、第二相等),产生了很大的应力集中,当应力集中达到了理论断裂强度才开始萌生裂纹。此外,生产上尚有制造工艺的缺陷,特别是焊接工艺,在焊缝区域总认为已有微裂纹存在了。

现在我们可以定量地讨论裂纹对断裂强度的影响,格雷菲斯首先研究了含裂纹的玻璃的脆断强度。假定一很宽的薄板,板受单向拉伸,在载荷从零增加至 $P$ 后将薄板两端固定,这时外力就不做功了,两端固定的薄板受载可视为隔离系统。如将板内制造一椭圆形裂纹,裂纹长度为 $2c$ 。因与外界无能量交换,裂纹的形成只能来自系统内部储存的弹性能,如图8-33所示。

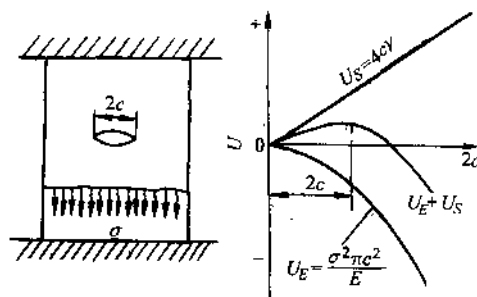


图 8-33 无限宽板中 Griffith 裂纹的能量平衡

在薄板内形成一椭圆形裂纹,系统总的能量变化 $\Delta U = U_E + U_s$ ,  $U_E$ 为弹性应

变能, 板内单位体积储存的弹性能为  $\frac{1}{2}\sigma\varepsilon = \frac{1}{2}\sigma^2/E$ 。若以单位厚度计, 根据弹性力学计算, 若形成裂纹尺寸为  $2c$ , 应释放的弹性能  $U_E = \frac{\sigma^2\pi c^2}{E}$ 。形成裂纹的表面能为  $\gamma$ , 裂纹有两个自由表面, 故  $U_S = 2\gamma \times 2c = 4\gamma c$ , 因此有

$$\Delta U = 4\gamma c - \frac{\sigma^2\pi c^2}{E}$$

作出表面能与弹性应变能随裂纹长度的变化曲线, 可知系统总能量的变化有一极值, 它对应于

$$\frac{d\Delta U}{dc} = \frac{dU_S}{dc} + \frac{dU_E}{dc} = 0$$

若  $\frac{dU_E}{dc} \geq \frac{dU_S}{dc}$ ,  $\frac{d\Delta U}{dc} < 0$ , 即当弹性应变能的释放速率等于或大于表面能的增长速率时, 系统的自由能就会降低, 裂纹就会生长或自行扩展; 而且随着裂纹长度的增加, 扩展速率会越来越快, 直到断裂。对应于此极值的裂纹尺寸称为临界裂纹尺寸  $a_c$ , 超过  $a_c$  裂纹便失稳扩展。

$$\frac{d\Delta U}{dc} = \frac{d}{dc}(4\gamma c) - \frac{d}{dc}\left(\frac{\sigma^2\pi c^2}{E}\right) = 0$$

即

$$4\gamma - \frac{2\sigma^2\pi c}{E} = 0$$

由此得出断裂应力与裂纹尺寸的关系

$$\sigma = \left(\frac{2\gamma E}{\pi c}\right)^{1/2} \quad (8-16)$$

这就是著名的 Griffith 公式。此式表明断裂应力和裂纹尺寸的平方根成反比。若一脆性材料在受载前就已存在裂纹, 将会大大降低断裂强度。若将此公式与理论断裂强度比较 [式 (8-15)], 因为  $\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \approx 1$ , 即  $\sigma \approx \left(\frac{E\gamma}{c}\right)^{1/2}$ , 可见形式与理论断裂强度完全相同, 只是以  $c$  取代了  $a$ 。若  $c = 10^4 a$ , 实际断裂强度就只有理论值的 1/100。

Griffith 公式只适用于完全脆性的固体。在这之后, 当人们研究金属的脆性断裂时, 又重新修正了此公式。在金属的裂纹尖端, 当应力超过材料的屈服强度时, 就会发生塑性变形, 使应力松弛掉一部分, 并产生塑性区, 裂纹在塑性区内扩展, 要耗费塑性变形功  $\gamma_p$ ,  $\gamma_p$  大约为  $10^3\gamma$ 。于是, 金属的断裂应力经 Orowan-Irwin 修正后, 变为

$$\sigma = \left(\frac{E(2\gamma + \gamma_p)}{\pi c}\right)^{1/2} \quad (8-17)$$

注意到式 (8-16)、式 (8-17) 中,  $(2\gamma E)^{1/2}$  和  $(E(2\gamma + \gamma_p))^{1/2}$  均为材料的固有性能, 材料的这一性能称为断裂韧性, 以  $G_{IC}$  表示。材料断裂韧性的另一种形式是  $K_{IC}$ , 它与  $G_{IC}$  有一定关系。我们可以  $G_{IC}$  来理解断裂韧性的物理概念。

## 第十节 冷变形金属的回复阶段

冷变形金属在加热时先后经历了回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。在再结晶阶段, 从组织上看是以产生无畸变的新晶核, 然后在变形金属基体内长大, 形成大角度晶界的新晶粒为标志的; 从性能上看是以力学性能 (如强度、硬度) 和物理性能 (如电阻、储存变形能的释放) 产生急剧变化为标志的。在再结晶过程未进行之前, 一个相当宽的温度范围都属于回复阶段。

冷变形金属在内部储存了较高的弹性畸变能, 有高的位错密度 (退火态金属位错密度约为  $10^8/\text{cm}^2$ , 强烈冷变形之后可达  $10^{12}/\text{cm}^2$ ), 且位错缠结成胞不规则分布, 另外, 也伴随有大量的空位。弹性畸变能的减小是回复和再结晶的驱动力, 而晶粒长大则是力图使晶界界面能减小的结果。

### 一、回复阶段性能与组织的变化

在回复阶段, 观察到以下几种现象:

1) 宏观内应力经过低温加热 (一般在  $200\sim 250^\circ\text{C}$ ) 后大部分去除, 而微观应力仍然残存。

2) 电阻率  $\Delta\rho/\rho$  降低。将 Cu、Ag、Al 线材预先在 90K 下变形, 发现在室温 (293K) 下导电性能就可逐渐恢复, 相对原始变形态来说, 电阻率可降低 30%, 而与此同时硬度和流变应力却觉察不出有什么变化。

3) 硬度和流变应力的变化随金属不同而异。像密排六方金属 Zn、Cd 在室温下就可绝大部分地去除冷变形产生的加工硬化; 而 Cu 与  $\alpha$ -黄铜则直到加热至  $350^\circ\text{C}$ , 其硬度没有明显的变化; Fe 在  $350^\circ\text{C}$  以上就可看到部分加工硬化的去除。

4) 显微组织至少在光学显微镜下看不出有任何变化, 在高温回复时, 在电镜下可看到晶粒内的胞状位错结构转变为亚晶。

### 二、回复动力学

在回复阶段, 对于那些能觉察到有部分加工硬化去除的金属, 就可研究温度与时间对硬化去除的影响。

以 Fe 为例, 在  $0^\circ\text{C}$  先经过 5% 预形变, 然后在不同温度下每隔一定时间测量其残留应变硬化, 结果如图 8-34 所示。

图中纵坐标以残留应变硬化分数  $1-R$  表示。R 为回复的部分。

$$1-R = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_m - \sigma_0} \quad (8-18)$$



式中,  $\sigma$  为回复退火后的流变应力;  $\sigma_0$  为完全退火后加工硬化能全部消除的流变应力;  $\sigma_m$  为退火前即冷变形态的流变应力。

从图中可看出, 回复的初始阶段去除硬化的程度较快, 时间增长后回复的程度就减弱了。而且, 预形变量越大, 起始的回复速率也越快。减小晶粒尺寸也使回复加快。以后我们会了解到回复的动力学曲线和再结晶动力学曲线是不同的。

由图 8-34 可知, 在每一恒定温度下, 回复的时间关系可表达为:

$$1-R=b-a\ln t \quad (8-19)$$

但  $1-R$  按照一般的反应速率公式, 可写成以下形式:

$$1-R=Ae^{-Q/RT} \quad (8-20)$$

式中,  $Q$  为激活能, 对不同的反应过程  $Q$  有其特定的涵义。在不同温度下, 如以回复到相同程度作比较, 即在固定的  $1-R$  情况下, 各回复时间自然不同。合并式 (8-19) 和式 (8-20), 得

$$\ln t = \text{常数} + \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

作  $\ln t - \frac{1}{T}$ , 如为直线, 则由直线斜率可求得回复过程的激活能。实验表明, 对冷变形铁在回复时没有一固定的激活能, 回复程度不同, 有不同的激活能值。例如  $R=0.1$ ,  $Q=100\text{kJ/mol}$ ;  $R=0.6$ ,  $Q=200\text{kJ/mol}$ , 后一数值接近于铁的自扩散激活能。这说明对于铁的回复, 不能用一种单一的控制速率过程来描述。这样求出的激活能也没有多少意义。实际上, 冷变形程度、回复程度、回复的温度、杂质原子 (比如区域精炼的和普通的纯铁) 及金属的种类等许多因素, 都影响着回复的物理过程。

### 三、回复机制

回复现象十分复杂, 影响因素很多, 有些物理过程又是叠加在一起的, 虽然对一些典型金属的回复有过不少研究, 但作为一些共性的规律却不多。

原则上讲, 在回复过程中金属内部发生以下变化:

#### 1. 低温时

回复主要与点缺陷的迁移有关。冷变形时产生大量的点缺陷——空位与间隙原子, 它们的形成主要是藉多滑移后位错的交割, 在螺型位错上带有刃型割阶运动产生的。点缺陷运动所需的热激活能较低, 因而可以在室温或  $0^\circ\text{C}$  以下就可以进行。较低温度时所测量的电阻率变化主要与点缺陷的运动有关。单个的点缺陷运

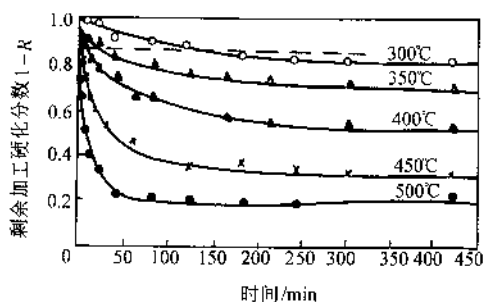


图 8-34 经拉伸变形的纯铁在不同温度下加热时, 屈服强度的回复动力学

动到界面处（小角度界面或大角度界面）会消失，单个的空位也可以结合成空位对。

## 2. 温度较高时

会发生位错运动和重新分布。滑移面上位错相遇时，异号位错会消失；如两个为刃型位错会形成空位或间隙原子，位错密度也略有降低。

## 3. 在高温回复 ( $\approx 0.3T_m$ ) 时

刃型位错可获得足够的能量产生攀移。攀移产生了两个重要的后果：第一，使滑移面上不规则的位错重新分布，刃型位错垂直排列成墙，这种分布可显著地降低位错的弹性畸变能，因此我们可看到对应于此温度范围，有较大的应变能释放；在晶粒内部被这种位错墙分割成许多小的完善的晶体，这些小晶体称为亚晶，亚晶之间为小角度界面，它并不是一个纯倾侧亚晶界。对此现象的观察与研究，最早是用 X 射线劳埃法来观察冷变形铝加热时的结构变化，以后是 Fe-Si 合金通过腐蚀坑的显示，判断回复前后位错分布的改变。为了解释这种现象，Cahn 称此过程为多边化，并提出图 8-35 的位错模型。到 60 年代电镜已直接观察到高温回复时形成亚晶。所以亚晶和多边化实质上是同一过程。而用 X 射线劳埃法研究的分辨率很低，例如单晶铝要在  $500^\circ\text{C}$  回复加热时才可清晰分辨出形成亚晶的分立的小斑点，而电镜观察在  $200^\circ\text{C}$  回复时就可发现亚晶。因此，在有些教科书中把多边化与亚晶作为并列的两个回复过程是值得商榷的。

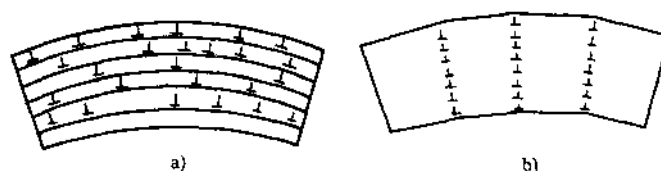


图 8-35 多边化前、后刃型位错的排列情况

a) 多边化前 b) 多边化后

电镜下观察到的亚晶和形变后产生的位错胞在形貌上是不同的。位错胞的边界由于位错的紊乱缠结，界面宽而模糊又不规整，晶内和边界的衬度差别也不很大，而亚晶界面很窄，平直而明锐，与晶内有大的反差，亚晶的几何形状也多半是规则的。从流变应力和亚晶尺寸的关系看，它和 Hall-Petch 关系式是一致的，即  $\sigma \propto d^{-1/2}$ ；而位错胞的关系式，多数试验结果为  $\sigma \propto d^{-1}$ 。从塑性和韧性看，当形成亚晶后，性能已有很大的改善。假如能获得这种组织结构，预期有较好的综合力学性能。位错胞和亚晶在书刊中统称为亚结构，它们都属于小角度晶界，且没有长程内应力。至于具体属于哪种，要根据条件辨别。

前面讲到，位错攀移产生了两个重要后果，除了形成亚晶外，位错的攀移总是与吸收或放出大量空位有关，而晶体内原子（置换式）的扩散是通过空位机制

进行的。原子自扩散（对纯金属）的激活能=空位形成能+空位迁移能。因此，位错的攀移和扩散过程，在温度较高时，两者是不可分割的，且互为因果关系。

#### 4. 位错反应形成亚晶

亚晶除了可通过位错攀移直接形成外，还可通过位错在重新分布后，相互作用发生位错反应而形成。例如冷变形铁在高温回复时，有两组  $\frac{1}{2} [111]$  位错，反应生成  $[100]$  位错，即

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

在电镜下构成六角形的位错网络，这是一种小角度的晶界。如图 8-36 所示。

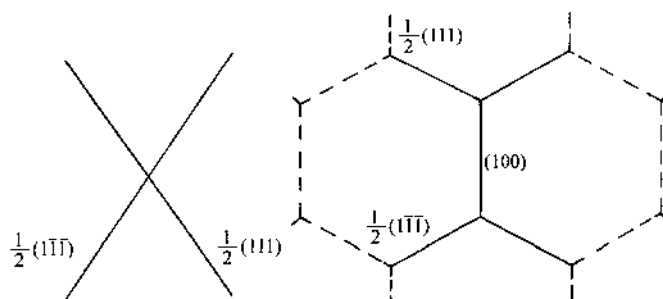


图 8-36 冷变形铁高温回复时通过位错反应形成亚晶

## 第十一节 冷变形金属的再结晶

当加热温度更高时发生再结晶。在这以前变形金属的力学性能和物理性能都是逐渐变化的，在光镜下显微组织没有明显的变化，但只要加热温度升高到某一确定值（或者说是一个很窄的温度范围）就可看到力学和物理性能急剧变化，加工硬化可以完全消除，性能可以恢复到未变形前的退火状态。显微组织也发生了明显的改变，由拉长的变形晶粒变为新的等轴晶粒。这就是再结晶现象。再结晶在实际生产中是很有意义的。当冷变形产生强烈的加工硬化，使生产工艺（如拉拔线材）不能继续进行时，中间必须进行再结晶退火；另外，它也是改变金属组织与性能的一种方法，特别是对那些在固态下没有相变的金属材料，在适当的场合下可以应用。

再结晶是一个先产生无畸变的晶核，然后再在变形的金属基体中长大的过程，其转变动力学也与固态中多数相变相似，但是再结晶转变没有晶体结构和化学成分的变化。所以，从本质上说再结晶不属于相变。

下面着重讨论再结晶过程、影响因素以及生产上如何控制。

### 一、再结晶的形核

既然再结晶的转变驱动力是晶体的弹性畸变能，可以预期晶核必然是产生在高畸变能区域，倘若晶核本身是无畸变的，且畸变能的降低足以弥补新晶核形成时所增加的界面能，这会使系统的能量降低，晶核就会进一步长大。人们早先按照这一思路，运用液固转变或固态转变的经典理论来处理再结晶形核问题，计算结果表明，晶核的临界尺寸要比实际观测到的大得多。这并不是说人们考虑问题的思路有什么错误，而是经典的形核理论都是作均匀形核处理的，再结晶核心实际上是“现成的”，它已既存于畸变能较大的区域，不需要原子逐个积累到超过某一临界尺寸。

实验观察到的再结晶核心首先产生在大角度界面上，如晶界、相界面、孪晶或滑移带界面上，它也可能产生在晶粒内某些特定的位向差较大的亚晶上，这种情况见照片图 8-37。对于再结晶核心产生在大角度的晶界上，照 Beck 提出的模型，也是变形的两个相邻晶粒内，其位错胞的尺寸相差悬殊(图 8-38)，晶核产生于位错胞尺寸大的晶粒一侧，长入到有小位错胞晶粒内，也就是伸向畸变能较高的区域以减小畸变能。

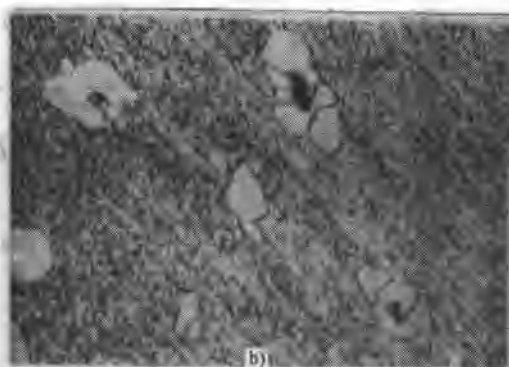
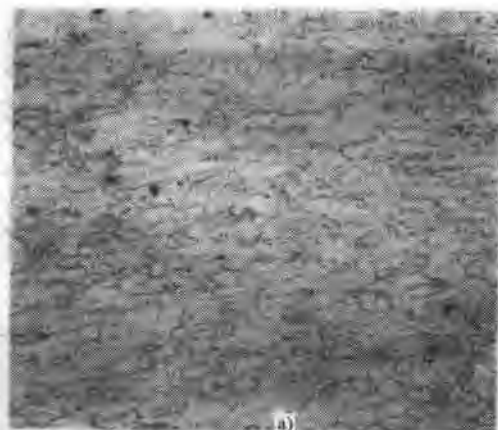


图 8-37 再结晶照片

a) 工业纯铁的再结晶 (再结晶核心优先产生于晶界) 100× b) 低碳钢的再结晶 (再结晶核心产生在 MnO 夹杂物上)

### 二、再结晶动力学

在一定变形量下，将变形金属在不同温度下退火，用金相法测定发生再结晶的体积分数随时间的变化(图 8-39)。图 8-39 表明再结晶的动力学与回复不同，在每一固定温度下，转变曲线形如 S，发生再结晶需要一段孕育期，退火温度越高

孕育期越短。开始再结晶时,转变速率很低,随着转变量的增加,转变速率逐渐加快,到转变量为 50% 时速率最快(实际上在转变的中间范围为一曲线);转变量再增加,速率又减慢。退火温度越高,转变曲线渐向左移,即转变加速。图 8-39 是在变形量固定时获得的再结晶动力学曲线。如在恒定温度下,变形量不同,也可得到一组相似的转变动力学曲线,如图 8-40 所示。

阿弗拉米提出,再结晶的动力学曲线可用以下方程表示:

$$x = 1 - \exp(-Bt^K) \quad (8-21)$$

式中,  $B$  和  $K$  为常数。当再结晶是三维的,  $K$  在 3~4 之间;当再结晶是二维的,如薄板,  $K$  在 2~3 之间;若再结晶是一维的,如线材,  $K$  在 1~2 之间。

对式 (8-21) 取双对数,则有

$$\lg \ln \frac{1}{1-x} = K \lg t + \lg B \quad (8-22)$$

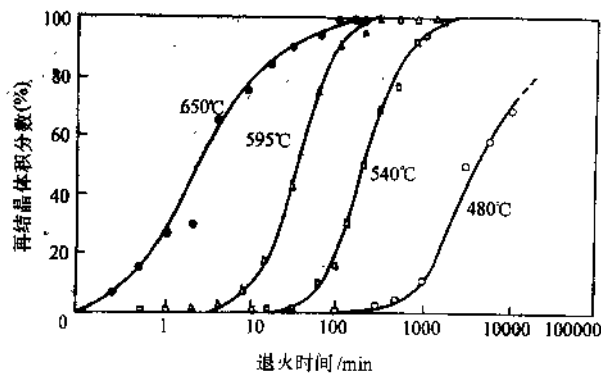


图 8-39 纯铁的再结晶

作  $\lg \ln \frac{1}{1-x} - \lg t$  图,直线的斜率即为  $K$  值。试验表明,在一定温度范围内  $K$  值几乎不随温度而变。

因为再结晶速率  $v$  和反应速度的阿累尼乌斯公式有相同的形式,即  $v = Ae^{-Q/RT}$ ,而再结晶速率和产生某一体积分数  $x$  所需的时间  $t$  成反比,即  $v \propto \frac{1}{t_x}$ ,所以有

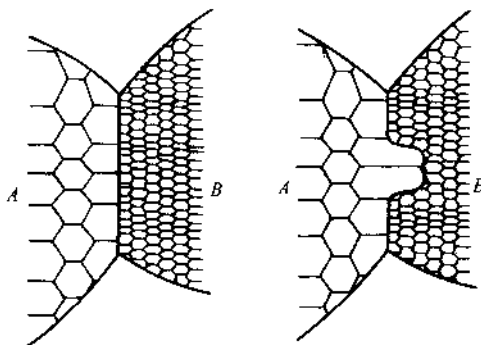


图 8-38 具有亚晶组织的晶间凸出形核示意图

$$\frac{1}{t} = (\text{常数}) e^{-Q/RT} \quad (8-23)$$

作  $\ln t - \frac{1}{T}$  图, 直线的斜率为  $Q/R$ , 求得的  $Q$  即为再结晶激活能。作图时常以转变量为 50% 时作为比较标准。照此方法求出的再结晶激活能是一常数, 它不像回复动力学中求出的激活能, 后者因为回复的温度不同, 回复的程度不同, 没有一个确定值 (除非像室温下就能绝大部分回复的金属 Zn, 测得的激活能相当于自扩散激活能)。这样测出的激活能, 可以反映出一些影响再结晶过程的因素, 例如  $w_{Cu} = 99.999\%$ 、在 40% 拉伸变形后测得  $Q = 129.8 \text{ kJ/mol}$ , 而在 10% 拉伸变形时测得的  $Q = 146.55 \text{ kJ/mol}$ ; 对于区域精炼的铝测得的  $Q$  值为  $62.8 \text{ kJ/mol}$ , 而其中如加入  $w_{Cu} = 0.007\%$  就可使激活能提高到  $125.6 \text{ kJ/mol}$ 。

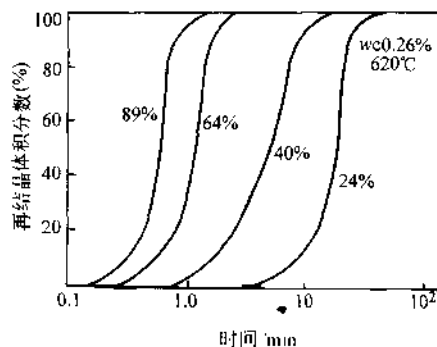


图 8-40 变形量对碳钢再结晶的影响

### 三、影响再结晶的因素

1) 在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量, 这通常为临界变形度。低于此变形度, 不能再结晶。

2) 变形度越小, 开始再结晶的温度就越高。这也意味着临界变形度随着退火温度的升高而减小。

3) 再结晶后的晶粒大小主要决定于变形程度。变形量越大, 再结晶后的晶粒越细。至于温度的影响, 如对刚完成再结晶而言, 温度的影响是很弱的, 因为温度升高时, 同时增加了形核率和生长速率, 这两者比值没有明显改变, 因而晶粒大小的变化也较小。温度只是加速了再结晶过程。假如再结晶过程已完成, 随后还有一个晶粒长大阶段, 很明显温度越高晶粒越粗。

这三个因素可综合地用图 8-41 说明。

4) 微量杂质元素就可明显地升高再结晶温度或推迟再结晶过程的进行, 这是许多金属如 Al、Cu、Pb、Fe 中都被证实的现象。问题是一些微量元素究竟怎样影响再结晶的? 是影响再结晶的形核, 还是阻止其长大? 或者是两种影响兼而有之。当区域提纯的技术已很完善时, 这种影响就不难查明。例如, 在区域精炼的铅中加入极微量的 Sn、Ag 和 Au, 发现在  $10^6$  原子中只要有 1 个 Au 或 Ag 原子, 界面迁移的速度就可降低两个数量级 (图 8-42), 而生长的激活能从  $20.9 \text{ kJ/mol}$  (纯 Pb) 增加到  $125.61 \text{ kJ/mol}$  (加入 Ag 或 Au 后)。

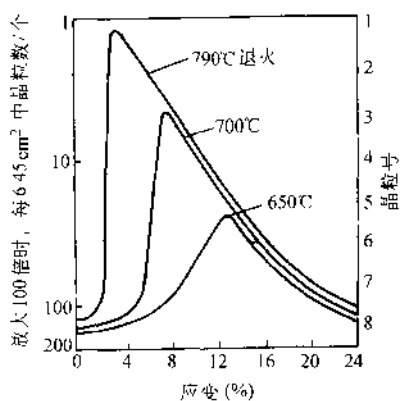


图 8-41 低碳钢 ( $w_C=0.06\%$ ), 应变及退火温度对再结晶后晶粒大小的影响

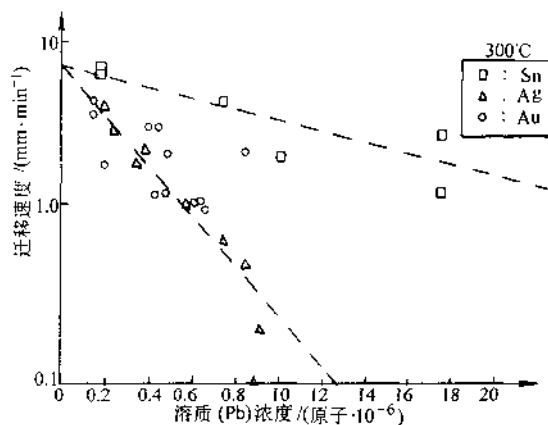


图 8-42 铅中溶质浓度对界面迁移速度的影响

5) 第二相的影响。定性地说, 有这种规律, 即当第二相尺寸较大 (一般  $>1\mu\text{m}$ ), 间距较宽时, 再结晶核心能在其表面产生。在钢中常可见到再结晶核心在夹杂物  $\text{MnO}$  或第二相粒状  $\text{Fe}_3\text{C}$  表面上产生。当第二相尺寸很小且又较密集时, 则会阻碍再结晶的进行, 在钢中常加入  $\text{Nb}$ 、 $\text{V}$  或  $\text{Al}$ , 形成  $\text{NbC}$ 、 $\text{V}_4\text{C}_3$ 、 $\text{AlN}$ , 这些化合物的尺寸很小, 一般都在  $100\text{nm}$  以下, 它们会抑制形核。

6) 原始晶粒越细, 或者退火时间增长, 都会降低再结晶温度。

由此可以看出, 变形金属的再结晶温度并不是恒定的, 而是受许多因素的影响。作为粗略的估计, 金属再结晶的温度与其熔点有以下关系:  $T_{\text{再}}=0.4T_{\text{熔}}$ , 这是以热力学温度计算的。表 8-4 给出各种金属的再结晶温度。

表 8-4 各种金属的再结晶温度

金属	熔点/°C	再结晶温度/°C	金属	熔点/°C	再结晶温度/°C
Sn	232	<室温	Cu	1085	200
Pb	327	<室温	Fe	1538	450
Zn	420	<室温	Pt	1769	450
Al	660	150	Ni	1453	600
Mg	650	200	Mo	2610	900
Ag	962	200	Ta	2996	1000
Au	1064	200	W	3410	1200

#### 四、再结晶后的晶粒长大

再结晶完成后晶粒长大有两种类型: 一种是随温度的升高或时间的增长而均匀地连续长大, 称之为正常长大; 另一种是不连续不均匀地长大, 称为反常长大,

也称为二次再结晶。

### 1. 晶粒的正常长大

再结晶完成后，晶粒长大是一自发过程，因为金属总是力求使其界面自由能最小。这是就整个系统而言，晶粒长大的驱动力是降低其总界面能。若就个别晶粒长大的微观过程来说，晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因。实际上晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动，如图 8-43 所示。因为界面弯曲后，必然会有一表面张力  $2\sigma/\gamma$  指向曲率中心，力求使界面向曲率中心移动（参看第四章第四节）。注意再结晶后晶粒的长大是界面向曲率中心移动，而再结晶核心的长大界面是背向曲率中心移动（图 8-38），因为后者长大的驱动力是减小畸变能。

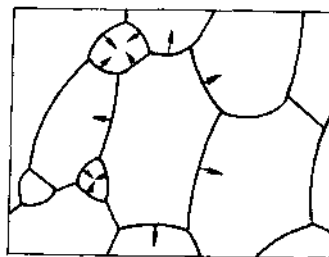


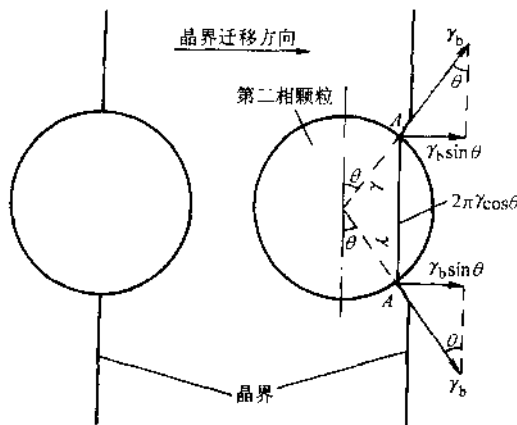
图 8-43 晶粒长大时  
晶界移动方向

减小表面能是晶粒长大的热力学条件，满足这个条件只说明晶粒有长大的可能，长大与否还需满足动力学条件，这就是晶界的活性。温度是影响晶界活性的最主要因素。晶界的活性  $B$  与晶界的扩散系数  $D_b$  有以下关系： $B = D_b/RT$ ，而  $D_b = D_0 e^{-Q_b/kT}$ ，所以晶界移动速度因温度升高而急剧增大。生产上为了阻止金属在高温下晶粒的长大，常加入一些合金元素，形成颗粒很小的第二相钉扎住晶界，阻碍晶界的移动。

**例题** 若第二相颗粒半径为  $r$ ，第二相体积分数为  $\varphi$ ，试证明与最大晶粒尺寸  $D$  应有以下关系：

$$D = \frac{4r}{3\varphi}$$

图 8-44 迁移中的晶界与第二相颗粒间的交互作用



**解：**第二相颗粒阻碍晶界迁移的作用如图 8-44 所示。设第二相颗粒为球状，半径为  $r$ ，单位面积的晶界能为  $\gamma_b$ ，在晶界位置时降低晶界能为  $\pi\gamma_b^2$ ，如晶界向右迁移至图 8-44b 所示的位置，可求得晶界沿迁移方向对颗粒的作用力为

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

式中， $2\pi r \cos\theta$  为  $AA'$  处圆周长度。当然，第二相颗粒对晶界迁移的阻力也等于  $F$ ，并于  $\theta = 45^\circ$  时达到最大，即



$$F_{\max} = \pi r \gamma_b$$

以上是就一个第二相颗粒而言,但在单位界面积上是有多个第二相颗粒存在的,我们通常只已知第二相体积分数  $\varphi$ , 即只已知单位

体积内含的第二相颗粒数  $N_v$ ,  $\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3 N_v$ 。

作图 8-45, 可知在  $[1 \times 1 \times 2r]$  体积内的颗粒必和单位界面积  $[1 \times 1]$  相截, 故有  $N_v [1 \times 1 \times 2r] = N_s [1 \times 1]$  即

$$N_s = \frac{3\varphi}{2\pi r^2}$$

所以单位面积晶界受到第二相颗粒的阻力为

$$F = N_s \pi r \gamma_b = \frac{3\varphi}{2\pi r^2} \pi r \gamma_b = \frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r}$$

由此可知, 当第二相颗粒越小, 体积分数越大时, 阻止晶粒长大的作用越强。因为晶粒长大的驱动力为  $2\gamma_b/D$

当  $\frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r} = \frac{2\gamma_b}{D}$  时, 晶粒即停止长大, 故有

$$D = \frac{4r}{3\varphi}$$

生产上加铝脱氧的镇静钢, 加 Nb、V、Ti 等可阻止奥氏体晶粒长大, 都是基于这个原理。

## 2. 二次再结晶

一般情况下, 再结晶完成后, 晶粒长大随温度的增加是连续变化的。但在一定条件下, 对某些金属会出现当温度升高到某一数值时, 晶粒会突然反常地长大, 温度再升高, 晶粒又趋于减小, 这种现象叫做二次再结晶。但是, 二次再结晶并不是靠重新产生新的晶核, 实际上只是在一次再结晶晶粒长大的过程中, 某些局部区域的晶粒产生了优先长大。

硅钢 ( $w_{Si} = 3\%$ ) 冷轧变形程度为 50%, 轧制成 0.35mm 厚的薄板, 当在不同温度退火一小时, 其二次再结晶晶粒

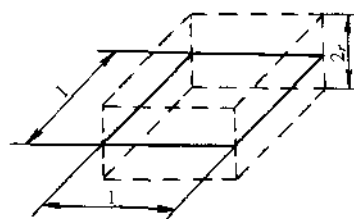


图 8-45 单位界面积内包含的第二相颗粒数

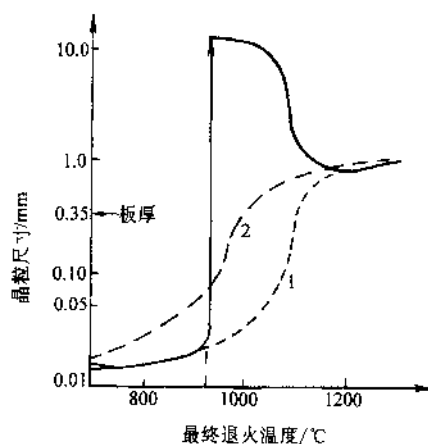


图 8-46 硅钢片退火 1h 后晶粒尺寸的变化

长大的情况如图 8-46 所示。图中实线表示原硅钢片含有少量 MnS，再结晶完成后晶粒先是均匀长大，而在 920°C 左右发生晶粒突然长大，个别晶粒可为晶粒平均尺寸的 50 倍。(图 8-47)。温度再升高晶粒又变细。图 8-46 曲线 1 表示在发生二次再结晶周围，只有一次再结晶的晶粒随温度增加均匀长大的情形。曲线 2 表示不含 MnS 夹杂的高纯度的硅钢片，其晶粒长大与温度的关系，它没有明显的二次再结晶。

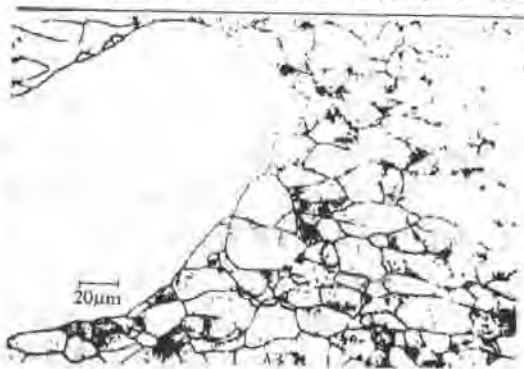


图 8-47 硅铁二次再结晶的反常晶粒

二次再结晶是怎样产生的呢？主要是在再结晶后晶粒长大过程中，只有少数晶粒能优先长大，而大多数晶粒不易长大。之所以出现这种现象是由于：①冷变形造成了变形组织，再结晶退火至一定温度时（对硅钢片至少在 900°C 以上）又形成了再结晶组织，当形成组织后，各个晶粒的取向趋于一致，晶粒间的位向差很小时，晶界是不易移动的，因为界面能是随位向差的增大而增大，直至形成大角度晶界，界面能才趋于一定值。因此，形成强烈组织后晶粒是不易长大的；②当加入少量杂质形成第二相（如硅铁中的 MnS）能强烈钉扎住晶界，阻碍晶界的移动，晶粒也不会长大。这两种因素结合薄板的生产条件，又附加了不易长大的因素。而当加热到高温，某些局部地区的 MnS 夹杂溶介，该处的晶粒便优先长大，吞并了周围的晶粒，这就形成了晶粒的反常长大。

二次再结晶对材料的力学性能肯定有不良的影响，但对硅钢片退火是有意要形成二次再结晶的，产生强的再结晶组织 (110) [001]（即高斯组织）和大晶粒，很适宜制作变压器铁心等软磁材料，这在上一章中已提到，实际上生产中并没有直接应用冷变形组织，而是应用的再结晶组织。

## 第十二节 金属的热变形、蠕变与超塑性

### 一、金属热变形过程以及对组织与性能的影响

金属在再结晶温度以上的加工变形叫做热变形。金属的热变形可看成是两个过程的组合：一方面它像冷加工那样发生晶粒的伸长与加工硬化；另一方面又发生了回复和再结晶过程，又新形成了等轴晶粒与消除了加工硬化。这种回复和再结晶过程可以与变形同时产生，这时称为动态回复和再结晶。当变形温度很高、变形量大以及变形速度较低时，都容易实现动态再结晶。回复和再结晶过程也可以在变形停歇之后或者冷却中产生，这时就叫做静态回复和再结晶。动态和静态再

结晶就其物理过程和产生的组织结构来说,两者并没有什么本质上的不同或大的差别,其次,在实际生产过程中,这两种再结晶相互交错以致很难区分。所以我们只以是否完成了再结晶作为最后判别。

高温时热变形后的再结晶实际上是很快的,图 8-48 表示 51B60 钢 ( $w_c 0.6\%$ ,  $w_{Mn} 0.8\%$ , 微量 B) 在  $1200^\circ\text{C}$  奥氏体化后在  $920^\circ\text{C}$  轧制,变形量  $60\%$ ,于不同温度下停歇不同时间,随之淬火后观察其再结晶进行情况,如在  $900^\circ\text{C}$  下停歇只需  $1\text{min}$  就可完成再结晶,虽然随着温度的降低,开始发生和完成再结晶的时间稍长些,但即使终轧温度降到临界温度  $A_{r3}$  以下如  $800^\circ\text{C}$ ,再结晶完成的时间也只需  $10\text{min}$ 。一般终轧温度选在单相奥氏体区,温度要尽可能低些,以防止热轧后再结晶晶粒的长大。图 8-49 为  $w_c = 0.2\%$  低碳钢热轧前后组织变化的示意图。其临界点  $A_{r3}$  为  $830^\circ\text{C}$ ,在  $850^\circ\text{C}$  终轧可获得细小的奥氏体等轴晶,这就保证了随后冷却时,其转变产物铁素体和珠光体也是细小的。

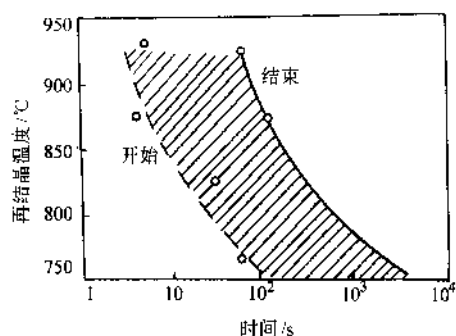


图 8-48 51B60 钢  $1200^\circ\text{C}$  奥氏体化后,在  $920^\circ\text{C}$  轧制变形后的再结晶温度-时间曲线

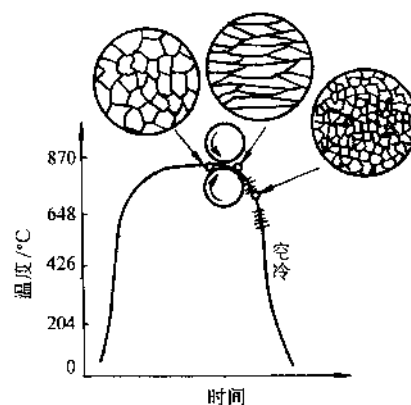


图 8-49 热轧时晶粒尺寸变化示意图

由于热变形时再结晶能很快完成,所以热变形后没有加工硬化,同时金属在高温时屈服强度低,塑性好,这就保证了各种热加工工艺能连续的顺利完成,热变形后材料的性能是均匀的和各向同性的(当不含第二相或夹杂物时)。这也是与冷变形相比的优点。生产上可以把大钢锭通过初轧机热轧成板坯、大方坯和小方坯。轧制的板坯再进一步轧成中厚板和薄板。轧制成的矩形大方坯再接着轧成型钢和钢轨;对于小方坯,则轧成棒材圆钢、无缝管等。

热变形除了使金属能生产出各种需要的板材、型材、管材和棒材等外,从金属学角度看也改善了金属内部的组织与性能。由于热轧:①使铸态下原始的粗大柱状晶和等轴晶破坏,重新再结晶形成细小的等轴晶粒;②减小了显微(枝晶)偏析;③使铸锭内原有的内部气孔(未被氧化)和疏松,能够焊合和更加紧密;④

控制好终轧温度和变形量,可使金属获得细晶粒组织;⑤在热变形时,金属内的第二相或夹杂物有的可沿轧制方向来伸长,虽然金属基体内的晶粒是发生了再结晶,形成的等轴晶在性能上是各向同性的,但是伸长的夹杂物或第二相却不能再结晶了,因此热变形金属当含有夹杂物或第二相时,在力学性能上会有各向异性。顺着轧制方向取样可有较好的力学性能,特别是塑性与韧性,而在垂直于轧制方向取样,可能力学性能较差。对板材力学性能上的检测,都要同时在纵向与横向上取样,考查两者在性能上的差别。各向异性是否严重,取决于夹杂物的本性、数量及分布情况。

## 二、金属的蠕变

金属在室温下或者温度在低于  $0.3T_m$  时的变形,主要是通过滑移和孪晶两种方式进行的,而在温度高于  $0.3T_m$  会发生位错的攀移,从而产生蠕变现象。所谓蠕变,是指材料在高温下的变形不仅与应力有关,而且与应力作用的时间有关。在恒定的温度与应力下,金属发生蠕变的典型情况如图 8-50 所示。整个的蠕变过程可分为三个阶段。由蠕变速率  $\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)$  逐渐减慢的第一阶段到稳态(恒速)蠕变的第二阶段;在蠕变过程后期,蠕变速率加快直至断裂是为蠕变第三阶段。随着温度与应力的增高,蠕变第二阶段渐短,金属的蠕变很快由第一阶段过渡到第三阶段,使高温下服役的零件寿命大大减少。

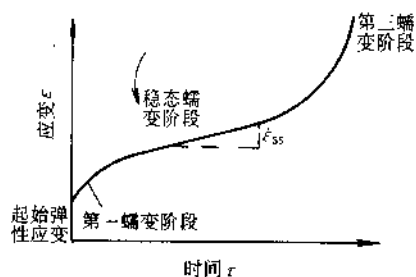


图 8-50 典型的蠕变曲线

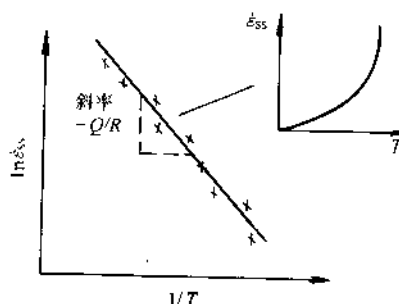


图 8-51 蠕变速率和温度的关系

因为在蠕变第二阶段蠕变速率最低且蠕变量易于推算,故高温下工作的零件其设计寿命多规定在这一阶段。这一阶段的蠕变速率  $\dot{\epsilon}_{ss}$  与温度有着指数关系,当作  $\ln \dot{\epsilon}_{ss} - \frac{1}{T}$  图时,可得出一直线,其斜率为  $-Q/\bar{R}$ , (图 8-51)。 $Q$  为蠕变过程的激活能。分析许多金属蠕变第二阶段的激活能数据,都证明这一数值与自扩散的激活能十分接近,详见表 8-5。这说明控制蠕变速率的过程是由扩散过程所控制。蠕变现象可看作在应力作用下金属原子流的扩散。由于金属原子的扩散机制是空位扩散,自扩散的激活能  $Q_D$  可看成是空位形成能  $Q_F$  与空位运动能  $Q_M$  两者之和,即  $Q_D = Q_F + Q_M$ 。在体心立方金属中,由于原子排列不够紧密,空位容易运动,  $Q_M$  较

小,所以体心立方和面心立方金属相比,蠕变激活能较低,蠕变速率较大,这都是已被实践证明了的正确结论。

在蠕变第二阶段,一般认为是由位错滑移产生的加工硬化和由位错攀移产生的高温回复,这两个过程的速率相等,于是便形成了恒定的蠕变速率过程。位错攀移可以消除加工硬化,这是很明显的,比如,当位错滑动遇到障碍而阻塞时,位错可藉热激活产生攀移而避开障碍,它与螺型位错的交滑移可以消除加工硬化有些类似,但前者只能在温度较高时( $T > 0.3T_m$ )才能发生。

由位错攀移引起蠕变的机制叫做位错蠕变。由实验测定的蠕变激活能和电镜直接观察到的亚晶形成都验证了这一观点。

### 三、金属的超塑性

现已发现许多合金在一定条件下如:①晶粒的尺寸很细,约在 $10\mu\text{m}$ 以下,最好在 $5\mu\text{m}$ 以下;②变形的温度在 $0.5 \sim 0.65T_m$ ;③变形的速率在 $10^{-2} \sim 10^{-4}/\text{s}$ 范围,金属可实现超塑性变形,伸长率可达1000%左右。当金属具有超塑性时,就可使形状复杂不易加工的零件,在一次或很少的几次模腔中可精密成形。

金属之所以能显示超塑性,是因为流变应力和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 有以下关系,在一定温度下

$$\sigma = k\dot{\epsilon}^m \quad (8-24)$$

式中, $m$ 称为应变速率敏感系数。在室温下,对一般的金属材料 $m$ 值很小,在 $0.01 \sim 0.04$ 范围;如温度较高,晶粒又很细时, $m$ 值就可较高。要使金属有超塑性, $m$ 值至少在 $0.3$ 以上,一般约在 $0.5$ 左右。 $m$ 值较大时,表示应力对应变速率敏感。当试样发生颈缩,颈缩处的应变速率较均匀变形的截面处要高约两个数量级。所以一旦在某处发生颈缩,由于应变速率的升高,那里的流变应力就急剧升高。这也是加工硬化的一种方式,即抑制了颈缩的发展,变形就传播到试样的其他部位。这样,试样就一直均匀变形下去直至断裂,没有颈缩。

$m$ 值可由以下方法求得,作 $\lg\sigma - \lg\dot{\epsilon}$ 图,则

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

关于超塑性变形的本质,现在多数的观点是认为由晶界的滑动与晶粒的转动所致。它没有晶粒的伸长变形,细晶粒和高温是实现这一变形的必要条件。对超塑性变形金属的组织观察证明:①虽然断裂时的延伸率很大,但晶粒并没有拉长,

表 8-5 蠕变激活能  $\Delta H_c$  和自扩散激活能  $Q_D$

	$\Delta H_c / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Q_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Al	140	138
Cu	196	194
$\alpha\text{-Fe}$	305	291
$\gamma\text{-Fe}$	299	288
Mg	117	134
Zn	88	90

还是细小的等轴晶,不过由于在高温和应变速率很低的情况下,晶粒稍有长大;②晶粒内既无位错胞也无亚晶,位错密度也无明显变化;③在预先表面抛光的试样上作一划痕,超塑性变形后,看到晶界附近有位移并有晶粒转动的现象。当只发生晶粒间界的相对滑动,而晶粒转动只是协调晶内变形时,这种晶界的变形就表现为粘滞性流动,在晶粒很细时,晶界的粘性流动可产生很大的变形,这时超塑性的变形和玻璃的加工变形很相似。

很多金属材料在一定条件下都可显示超塑性,但在生产上有应用价值的并不多。例如高碳钢也能显示超塑性,但没有多少经济效益,甚至得不偿失。只有那些材料本身就很难热变形,零件的形状很复杂,且有重要用途,才可预期超塑性能获得应用。例如钛合金 Ti-6Al-4V,于 850°C 在两相区  $\alpha+\beta$  超塑性成形,制造飞机的一些组件,如蜂窝板结构,可大幅度降低部件的造价与重量。现又在 Ti-6Al-4V 的基础上添加 Fe (Co, Ni) 等稳定  $\beta$  相元素,可使变形温度降低,且能提高室温下的强度与塑性。

下面推荐几个重要的超塑性合金成分与性能,见表 8-6。

表 8-6 几种超塑性合金的性能

合 金	变形温度	应变速率	$m$	相对伸长
Ti-6Al-4V	840~870°C	$10^{-4} \sim 10^{-1}/s$	0.75	750%~1170%
Zn-23Al	250°C		0.70	1500%~2000%
Al-6Cu-0.5Zr	450°C	$10^{-3}/s$	0.30	1000%
Ni-39Cr-10Fe-1Al-1.7Ti	1000°C		0.50	960%

### 第十三节 陶瓷晶体的变形

无论是共价晶体陶瓷 ( $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、金刚石) 还是离子晶体型 ( $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 陶瓷,都是难以变形的,这首先是由它们结合键的本性决定的。对于共价键,由于键的方向性和饱和性,只有少数几个原子的电子参与键合,像金刚石只有 4 个碳原子以一定的方向键合,其键长和键角都不能改变,当位错运动穿过晶体时,必须破坏这种强的局部键。因此,位错在共价晶体中运动有很高的点阵阻力,亦即派-纳力。金属晶体则不同,大量的自由电子与金属离子的结合,使位错运动时不会破坏金属键。依照公式 (8-3),派-纳力和位错宽度成指数关系,位错宽度越大,派-纳力越小,共价键结合的晶体,位错宽度只  $1 \sim 2b$ ,而金属键结合的晶体,位错宽度为  $5 \sim 10b$  左右。所以结合键的本性决定了金属固有特性是软的,而共价晶体的固有特性是硬的。对于离子晶体,离子键本身虽然没有方向性与饱和性,但位错的运动却使得变形有方向性,当位错沿水平方向运动时,将受到同

类离子的巨大斥力,而沿  $45^\circ$  方向运动时变形就容易些。离子晶体的派-纳力介于共价晶体与金属晶体之间。离子键结合的单晶体还是有一定塑性的,实验中也常用 NaCl 型的晶体观察位错的运动。

陶瓷晶体的变形除与结合键的本性有关外,还与晶体的滑移系少、位错的柏氏矢量大有关,特别是在多晶体变形时要求有较多的独立滑移系,更难以实现。例如,NaCl 型晶体 (MgO, CaO、NiO 等) 虽属面心立方点阵,滑移

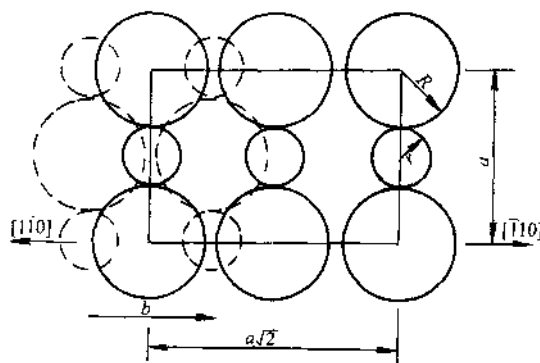


图 8-52 NaCl 型晶体的滑移矢量

只能在  $\{110\}$  的  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向,这种晶体的滑移系只有 6 个,而一般的面心立方金属滑移系为  $\{111\} \langle 110 \rangle$ ,有 12 个。从图

8-52 中可看出滑移矢量  $b = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} (2R + 2r)$ , 如以具体 NiO 中 Ni 和 O 离子半径代入,  $b = 0.3\text{nm}$ , 而金属镍的柏氏矢量  $b = 0.25\text{nm}$ , 可知最短的滑移矢量, 滑移的阻力也最小。在多晶体变形中对滑移系有更高的要求, 它要求变形时每个晶粒都能自由改变其形状, 以调整相邻晶粒之间的变形而不会在晶粒间形成空隙或裂缝, 为了满足变形协调, 必须要有 5 个独立的滑移系。而 NaCl 晶体就单晶而言, 它有 6 个滑移系, 而在多晶中它只有两个独立的滑移系, 所以, 像 MgO 在单晶中可表现一定的塑性, 而在多晶体中几乎所有的离子晶体都是脆性的。

陶瓷晶体的屈服强度一般在  $E/30$ , 而金属只有  $E/10^3$ 。但是, 陶瓷晶体的理论屈服强度虽然很高, 实际的抗拉强度或断裂强度却很低。图 8-53 表示烧结紧密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多晶体在拉伸和压缩时的应力-应变曲线。可知拉伸时在 280MPa 应力下就脆性断裂, 其抗拉强度等于断裂强度, 压缩时断裂强度

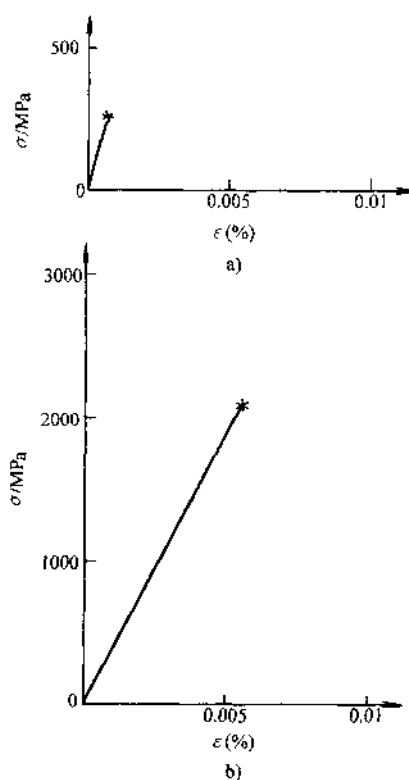


图 8-53  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的应力-应变曲线

a) 拉伸断裂应力 280MPa

b) 压缩断裂应力 2100MPa

高一些。这就产生了两个问题：①为什么陶瓷的实际抗拉强度远低于理论的屈服强度？②为什么金属的抗拉强度和抗压强度在一般情况下是相等的，而陶瓷的压缩强度总是高于抗拉强度，而且约高一个数量级？这是由于陶瓷粉末烧结时难以避免的显微空隙，冷却或热循环时热应力产生的显微裂纹，腐蚀所造成的表面裂纹，使得陶瓷晶体与金属不同，它像玻璃一样先天就具有微裂纹，这微裂纹的长度至少和陶瓷晶粒是同一量级。在裂纹尖端，犹如很尖锐的缺口会产生严重的应力集中，如照弹性力学估算，当裂纹长度为  $c$ ，裂纹尖端的曲率半径为  $\rho$ ，在名义应力  $\sigma$  的作用下，裂尖的最大应力

$$\sigma_{\max} = 2\sigma \left( \frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (8-25)$$

如取裂尖的曲率半径等于或稍大于点阵常数，设  $\rho = 0.5 \text{ nm}$ ，而裂纹长度  $c = 50 \mu\text{m} = 5 \times 10^4 \text{ nm}$ ，可知裂尖的最大应力已可达到理论断裂强度或理论屈服强度（因为陶瓷晶体如上所述，可动位错很少，位错运动又很困难，所以一达到屈服强度就断裂了）。依照上公式，设裂纹尖端的最大应力等于理论屈服强度，即可反过来求出断裂时的名义应力，它与实验得出抗拉强度是很接近的。

至于陶瓷的压缩强度一般约为抗拉强度的 15 倍。这是因为在拉伸时当裂纹一达到临界尺寸就失稳扩展立即断裂，而压缩时裂纹呈闭合或者呈稳态地缓慢扩展，并转向平行于压缩轴。在拉伸时，陶瓷的抗拉强度是由晶体中的最大裂纹尺寸决定的；压缩时，则是由裂纹的平均尺寸决定的。

## 第十四节 高分子材料（聚合物）的变形

### 一、热塑性塑料的变形

对玻璃，在  $T_g$  以下只发生弹性变形，在  $T_g$  以上就产生粘滞性流动。对于热塑性塑料，假如是简单结构，且为 100% 的无定形态，其变形情况与玻璃相似。另一种极端情况，假如得到结晶程度近于 100% 的塑料，那么其变形特性与金属相似。对一般的商业用塑料，由于结晶度和交联程度的不同，其变形特性随温度的变化，一般可用图 8-54 表示。在  $T_g$  以下塑料是刚硬的，但只要温度略超过  $T_g$ ，由于分子键的破坏，塑料分子的变形呈粘弹性，即由弹性变形分量和粘性流动两部分组成。当外力去除时，塑料可逐渐缓慢地恢复到原来形状，在这段温度范围内其弹性模量也是受温度和时间两个因素的共同影响。在塑料变形中粘弹性变形也叫皮革状。聚乙烯在室温下的变形就呈皮革状。当温度再高些，塑料的变形就呈橡胶态，可发生很大的变形，而外力去除后，可立即弹性回复原状。需注意的是，塑料的粘弹性和橡胶态都是弹性变形，其变形量可以很大，和应力也无线性关系，这是和金属弹性变形不同的地方。而粘弹性和橡胶态主要的差别只是弹性



回复快慢不同。当温度再继续升高，接近熔点，塑料就像液体一样粘性流动了。

热塑性塑料冷变形时在性能与机制上都有些与金属不同的特点。所谓冷变形，对无定形塑料大约指在  $T_g$  以下  $50^\circ\text{C}$ ，而对结晶态的塑料即指在熔点以下。塑料开始冷变形时，当变形量很小，也为弹性变形，变形量较大就开始屈服。但塑料的屈服点难以测定，一般以应力-应变曲线上的最大点作为屈服点（图 8-55）。而对应此屈服点的应变一般在  $5\% \sim 10\%$ ，比金属屈服点的变形量大得多。过了屈服点之后，材料开始在局部地区（如应力集中处）出现颈缩，好像塑性好的金属材料一样，但金属材料一出现颈缩（对应于抗拉强度）离断裂已为期不远了。而塑料出现颈缩后，再继续变形，其变形不是集中在原颈缩处使得该处越拉越细，而是颈缩区扩大，不断沿着试样长度方向延伸，直到整个试样的截面尺寸都均匀减小。在这一段变形过程中应力几乎不变，而变形量因材料、温度和变形速率而异，最大可达  $200\% \sim 300\%$ 。当颈缩消失即整个试样都均匀变细之后，再继续变形，应力急剧升高，最后断裂。

在开始出现颈缩后，继续变形时颈缩沿着整个试样扩大，这说明原颈缩处出现加工硬化，最初人们以为是变形时消耗的能量，使周围地区局部加热，但以后的实验证明，即使在很低的应变速率试验条件下，热量能充分地散出，也会出现这种现象。塑料变形为什么会有加工硬化？金属的加工硬化，电镜已经证明，这是位错的增殖和交互作用使得位错难以运动的结果。X 射线证明，塑料中的大分子无论是呈无定形态还是呈结晶态，随着变形程度的增加，都逐渐发生了沿外力方向的定向排列，由于键的方向性（主要是共价键），在产生定向排列之后引起了应变硬化。对于容易结晶的玻璃化温度较低的塑料，如聚乙烯、聚丙烯和尼龙在室温下拉伸，就可在不同程度上出现颈缩的稳定发展。而对于不易结晶的玻璃化温度较高的塑料，如聚苯乙烯、聚碳酸酯等，在室温下呈玻璃态，拉伸时的应力-应变曲线如图 8-55b 所示。开始变形时就不是均匀的而是局集的，形成一种叫做银纹（Crazing）。它初看上去好像微小的裂纹，厚度约在  $100\text{nm}$  左右，而横向长度约有几个微米。银纹在肉眼下就可看见，因为该处有明显的体积膨胀，可发生光的反射与散射，它通常起源于试样表面并和拉伸轴垂直。实际上银纹只是一些空穴状

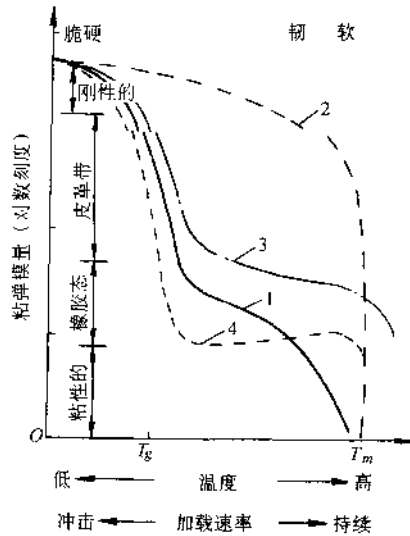


图 8-54 粘弹模量与结构的关系

1—无定形线型聚合物 2—晶态聚合物  
3—交联聚合物 4—弹性体（橡胶）

的区域，它并不是裂纹而只是裂纹将要萌生的早期阶段，在随后的变形过程中，正是这些空穴区域逐渐演变为裂纹的。产生银纹的应力一般只有材料屈服强度的一半左右。银纹只在水静张力的情况下出现，在多向应力为压应力时不易形成银纹。

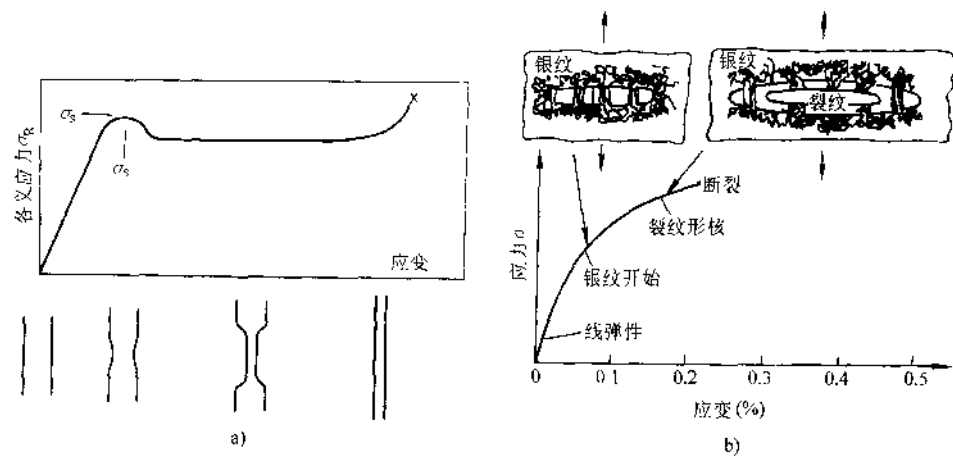


图 8-55 热塑性塑料的应力-应变行为  
a) 易结晶,  $T_g$  低的塑料 b) 无定形,  $T_g$  高的塑料

## 二、热固性塑料的变形

热固性塑料因为是刚硬的三维网络结构，分子不易运动，所以在通常拉伸试验时表现出像脆性金属一样的变形特性。但是，在压应力下它们仍能发生大量的塑性变形。图 8-56 为环氧树脂在室温下单向拉伸和压缩时的应力-应变曲线。环氧树脂的玻璃化温度  $T_g$  为  $100^{\circ}\text{C}$ ，这种交联作用很强的聚合物，在室温下因呈刚硬的玻璃态，拉伸时好像典型的脆性材料，而压缩时则容易剪切屈服，并有大量的变形。值得注意的是，在屈服之后有“应变软化”现象。应变软化具体表现为在屈服之后真应力下降，这并不是因为产生了颈缩，在压应力作用下是不发生颈缩的。

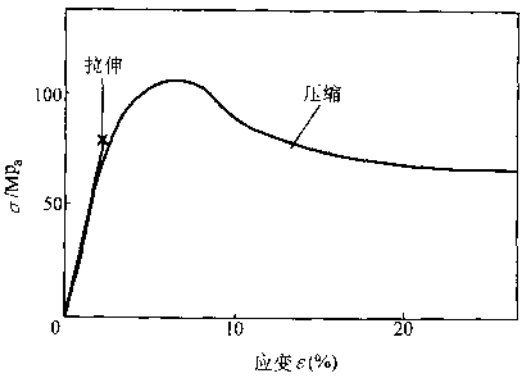


图 8-56 环氧树脂在室温下拉伸和压缩时的应力-应变曲线

因此,这是材料本身固有的软化特性。现发现环氧树脂剪切屈服的过程是均匀的,试样经受均匀变形而没有任何局集化的迹象。这与其他玻璃态聚合物有些不同,某些塑料产生剪切带,变形主要集中在剪切带内。例如聚苯乙烯在平面应变压缩下,用有偏光装置的显微镜可清楚地看到,剪切带随着变形量的加大而增多,由于剪切带的形成产生应变软化,这是一般情况,容易理解。因为一旦在此小局域开始剪切屈服,由于较周围未变形的区域有较低的流变应力,变形可在此剪切带内一直继续下去,当然也有新的剪切带不断产生。而环氧的应变软化则有许多理论去解释它,因其变形是均匀的,在这里就不再深入讨论了。

## 习 题

1. 合金元素和热处理对金属材料的弹性模量影响不大,却对材料的强度影响很大,试讨论这一差别的原因。

2. 孪晶和滑移的变形机制有什么不同?

3. 比较面心立方金属 Al 的 (111) 和 (110) 面密度和晶面间距,试问滑移究竟发生在哪一个面上?

4. 在理想单晶体中,面心立方金属的临界切应力约在 0.35~0.70MPa 范围,而体心立方金属其临界切应力在 35~70MPa,即约比前者高两个数量级,这意味着一般情况下体心立方金属的强度较高。试解释这一现象。

5. 钛和锌同为密排六方金属,但锌的临界分切应力  $\tau_c$  很低,  $\tau_c$  在  $18 \sim 77 \times 10^{-2}$  MPa 之间,而钛  $\tau_c$  很高在 14MPa 左右,生产应用中也证明钛不仅强度高塑性也好,试分析其原因 ( $Zn c/a=1.856$ ,  $Ti c/a=1.587$ )

6. 面心立方金属中,若 (111) 面上运动的柏氏向量为  $b = \frac{a}{2} [110]$  的螺型位错受阻时,试给予解释能否通过交滑移转到以下各晶面:

(1)  $(1\bar{1}1)$  (2)  $(11\bar{1})$  (3)  $(\bar{1}11)$ 。

7. 密排六方金属 Mg 能否交滑移 ( $\frac{c}{a}=1.624$ )? 若能,可产生几种交滑移?

8. 对铁单晶,当拉力轴沿  $[110]$  方向,问施加应力为 50MPa 时,在 (101) 面上的  $[11\bar{1}]$  方向分切应力是多少? 如  $\tau_c=31.1$  MPa,需加多大的拉应力?

9. 将 10mm×60mm 的钢板冷轧成 1mm×60mm 规格,并要求  $\sigma_s=415$  MPa,伸长率  $\delta=5\%$ ,试利用图 8-27 来拟订一冷轧工艺规程。

10. 表 8-7 给出退火温度对冷变形的铜-锌合金 ( $w_{Zn}=12.5\%$ ) 的性能变化,试确定黄铜的回复、再结晶和晶粒长大的开始温度。

表 8-7

退火温度 /°C	晶粒大小 /mm	抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	电导率/ $10^5(\Omega \cdot m)^{-1}$
25	0.100	550	5	16
100	0.100	550	5	16

(续)

退火温度 /°C	晶粒大小 /mm	抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	电导率/ $10^6(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
150	0.100	550	5	17
200	0.100	530	5	19
250	0.100	550	5	20
300	0.005	515	9	20
350	0.008	380	30	21
400	0.012	330	40	21
500	0.018	275	48	21
600	0.025	270	48	22
700	0.050	260	47	22

11. 已知  $w_{Zn}=30\%$  的黄铜, 在  $400^\circ\text{C}$  恒温下完成再结晶需要 1h, 而在  $390^\circ\text{C}$  完成再结晶需要 2h, 试计算①再结晶的激活能是多少? ②在  $420^\circ\text{C}$  恒温下完成再结晶要多少时间?

### 参 考 文 献

- 1 胡赓祥, 钱苗根主编. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 Verhoeven J D. Fundamentals of physical Metallurgy. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975
- 3 Cottrell Alan. An Introduction to Metallurgy. 2nd Ed, London: Edward Arnold Ltd, 1975
- 4 Cottrell A H. The Mechanical properties of Matter. New York: John Wiley & Sons Inc, 1964
- 5 Honeycombe R. W. K. The plastic Deformation of Metals 2nd Ed. London: Edward Arnold, 1984
- 6 石德珂. 位错与材料强度. 西安: 西安交大出版社, 1988
- 7 Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials vol2. London: Oxford Pergamon, 1986
- 8 Young R J. Introduction to polymers. London: Chapman and Hall Ltd, 1981

## 第九章 固体材料的电子结构与物理性能

### 第一节 固体的能带理论

#### 一、能带的形成

对单个原子，电子是处在不同的分立能级上。例如，一个原子有一个  $2s$  能级，3 个  $2p$  能级，5 个  $3d$  能级。每个能级上可容许有两个自旋方向相反的电子。但当大量原子组成晶体后，各个原子的能级会因电子云的重叠产生分裂现象。理论计算表明：在由  $N$  个原子组成的晶体中，每个原子的一个能级将分裂成  $N$  个，每个能级上的电子数不变。这样，对  $N$  个原子组成晶体之后， $2s$  态上就有  $2N$  个电子， $2p$  态上有  $6N$  个电子等。能级分裂后，其最高与最低能级之间的能量差只有几十个  $\text{eV}$ ，组成晶体的原子数对它影响不大。但是实际晶体，即使小到体积只  $1\text{mm}^3$ ，所包含的原子数也有  $N=10^{19}$  左右，当分裂成的  $10^{19}$  个能级只分布在几十个  $\text{eV}$  的范围内时，每一能级的间隔是如此之小，以至我们只能把电子的能量或能级看成是连续变化的，这就形成了能带。因此，对固体而言，主要讨论的就是能带而不是能级，相应地就是  $1s$  能带、 $2s$  能带、 $2p$  能带等。在这些能带之间，存在着一些无电子能级的能量区域，称为禁带。能级变成能带的示意图如图 9-1 所示。

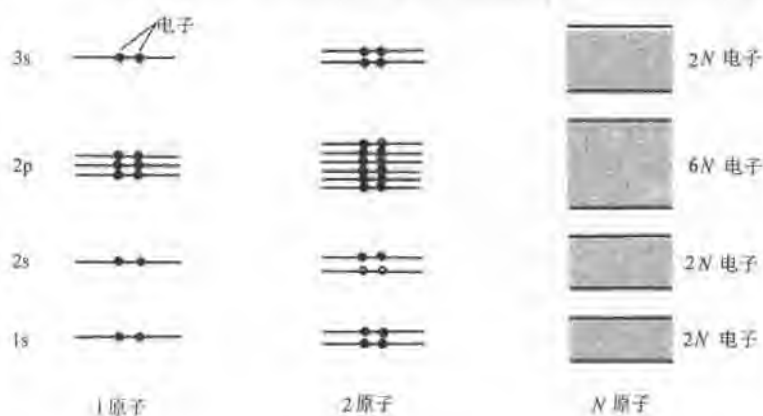


图 9-1 能带的形成

## 二、金属的能带结构与导电性

对于碱金属，位于周期表ⅠA族，其外层都有一个价电子。例如，锂中为 $2s$ 电子，钠中为 $3s$ 电子，钾中为 $4s$ 电子，铷和铯则分别为 $5s$ 和 $6s$ 电子。这些作为单个碱金属原子的 $s$ 能级，在形成固体时将分裂成很宽的能带，而且电子是半充满的。图9-2a表示Na的能带结构。图中阴影区为电子完全填满能级的部分。在 $3s$ 能带上只有一半能级是被电子占据的，这一部分能带称价带（也称满带）。而 $3s$ 能带的上半部所有能级是空着的，没有电子，这一部分能带叫做导带。在外加电场下，电子可由价带跃迁到导带，这就形成了电流，也是导电性的由来。因此，只有那些电子未填满能带的材料才有导电性。

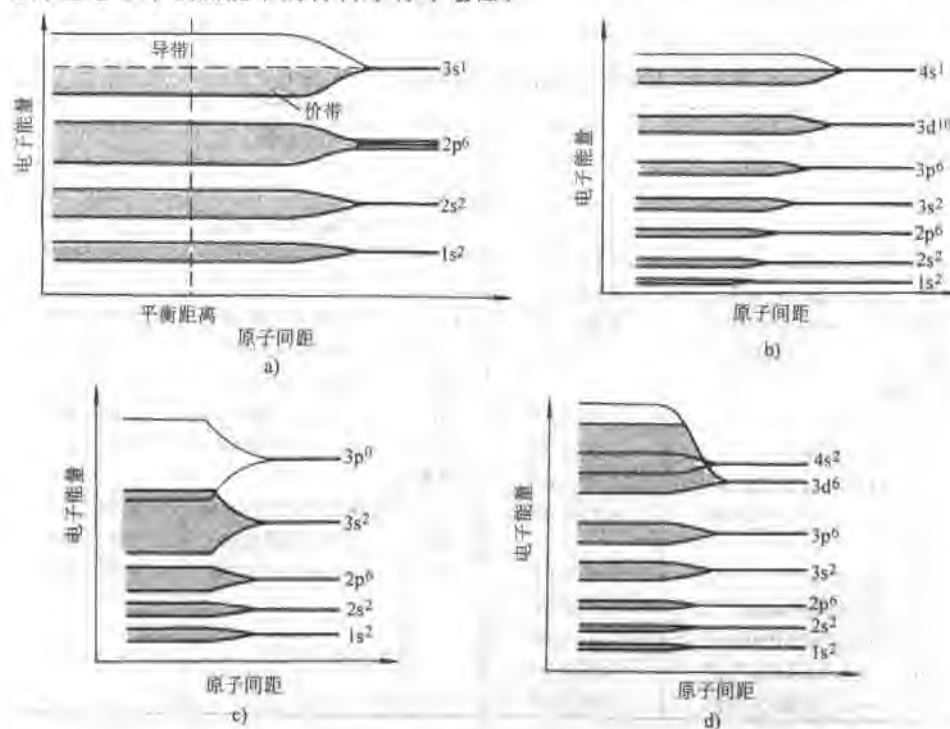


图 9-2 各种金属的能带结构

a) 碱金属 Na b) 贵金属 Cu c) 碱土金属 Mg d) 过渡金属 Fe

贵金属 Cu、Ag、Au 位于周期表ⅠB族，它们和碱金属一样，原子的最外层只有1个价电子。铜原子的价电子为 $4s$ 电子；银原子的价电子为 $5s$ 电子；金原子的价电子则为 $6s$ 电子。但它们与碱金属不同，内部有填满了 $d$ 壳层，而碱金属 $d$ 壳层是完全空着的（参看表9-1），填满 $d$ 壳层的电子和原子核有强的交互作用，使 $s$ 壳层的电子与核的作用大大减弱，因而贵金属中的价带电子更容易在外加电场下进入导带，故有极好的导电性。

碱土金属从其电子结构来看, 似乎能带已被电子填满, 如 Mg 的电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  理应是绝缘体, 但大量原子结合成固体时, 除了造成能级分裂形成能带外, 还会产生能带重叠。例如 Mg 的 3p 能带与 3s 能带重叠 (图 9-2c), 3s 能带上的电子就可跃迁到 3p 能带上, 因而也有较好的导电性, 所以能带的重叠实际可容纳的电子数已为  $8N$ 。

过渡族金属的特点是都具有未填满的 d 电子层。它可分为三组, 分别对应着 3d、4d 和 5d 电子层未填满的情况。表 9-1 只给出第一组过渡族元素的电子结构。以 Fe 为例, 在  $4s^2$  填满后, 再填充 3d, d 层本可填充 10 个电子, 但只有 6 个可用。在铁原子形成晶体时, 其 4s 能带和 3d 能带重叠 (图 9-2d)。由于价电子和内层电子有强的交互作用, 因此铁的导电性就稍差些。

表 9-1 几组金属的电子结构与在  $25^\circ\text{C}$  时的电导率

金属	电子结构	电导率 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	金属	电子结构	电导率 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
碱金属			过渡金属		
Li	$1s^2 2s^2$	$1.07 \times 10^5$	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$0.77 \times 10^5$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$2.13 \times 10^5$	Ti	..... $3d^2 4s^2$	$0.24 \times 10^5$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$1.64 \times 10^5$	V	..... $3d^3 4s^2$	$0.40 \times 10^5$
Rb	..... $4s^2 4p^6 5s^1$	$0.86 \times 10^5$	Cr	..... $3d^5 4s^1$	$0.77 \times 10^5$
Cs	..... $5s^2 5p^6 6s^1$	$0.50 \times 10^5$	Mn	..... $3d^5 4s^2$	$0.11 \times 10^5$
碱土金属			Fe	..... $3d^6 4s^2$	$1.00 \times 10^5$
Be	$1s^2 2s^2$	$2.50 \times 10^3$	Co	..... $3d^7 4s^2$	$1.90 \times 10^5$
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$2.25 \times 10^5$	Ni	..... $3d^8 4s^2$	$1.46 \times 10^5$
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$3.16 \times 10^5$	I B 族		
Sr	..... $4s^2 4p^6 5s^2$	$0.43 \times 10^5$	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$5.98 \times 10^5$
II A 族			Ag	..... $4p^6 4d^{10} 5s^1$	$6.80 \times 10^5$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$0.03 \times 10^5$	Au	..... $5p^6 5d^{10} 6s^1$	$4.26 \times 10^5$
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$3.77 \times 10^5$			
Ga	..... $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	$0.66 \times 10^5$			
In	..... $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$1.25 \times 10^5$			
Tl	..... $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$	$0.56 \times 10^5$			

### 三、费密能

气体分子的能量是服从麦克斯威-玻尔兹曼分布规律的, 但对固体中的电子来说, 电子的状态和能量都是量子化的, 以经典力学为基础的玻尔兹曼分布规律就不再适用了。由于固体中的电子服从泡利不相容原理, 电子的能量分布要用费密-狄拉克 (Fermi-Dirac) 量子统计来描述。

按照费密-狄拉克统计, 能量在  $E$  到  $E+dE$  之间的电子数为

$$N(E)dE = S(E)f(E)dE \quad (9-1)$$

式中,  $S(E)$  为状态密度;  $S(E)dE$  代表在  $E$  到  $E+dE$  能量范围内量子状态数目,

它由四个量子数即主量子数  $n$ , 轨道量子数  $l$ , 磁量子数  $m_l$  和自旋量子数  $m_s$  决定。泡利不相容原理规定: 一个原子中不可能有两个电子具有相同的一组量子数, 即每个电子应有不同的量子态。

$$S(E) = 4\pi V_c \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (9-2)$$

式中,  $V_c$  为晶体体积;  $m$  为电子质量;  $h$  为普朗克常数。

公式 (9-1) 中的  $f(E)$  称为费密分布函数。它代表在一定温度下电子占有能量为  $E$  的状态的几率。由量子统计可导出

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (9-3)$$

其中  $E_f$  称为费密能量, 相应的能级称为费密能级。 $E_f$  在固体物理特别是在半导体中是一个十分重要的参量, 其数值由能带中电子浓度和温度决定。

为了说明费密能  $E_f$  的意义, 我们先看看费密分布函数的特性。

由公式 (9-3) 可知, 当  $T=0$  时, 如  $E < E_f$ ,  $f(E)=1$ ; 如  $E > E_f$ ,  $f(E)=0$ 。  $T=0$  时,  $f(E)$  随  $E$  变化的图形如图 9-3 所示。这就是说, 在绝对零度时, 凡能量小于费密能的所有能态, 全部为电子占据。电子按泡利原理由最低能量开始逐一填满了  $E_f$  以下的各能级。 $E_f$  是代表了为电子所占有的能级的最高能量水平, 超过  $E_f$  的各能态全部空着, 没有电子占据。

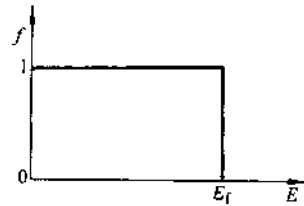


图 9-3 绝对零度时的费密分布函数

如  $T \neq 0$ , 由式 (9-3) 可知: 如  $E = E_f$ , 则  $f = 1/2$ ; 如  $E < E_f$ , 则  $1 > f > 1/2$ ; 如  $E > E_f$ , 则  $0 < f < 1/2$ 。这表明温度较高时, 由于电子的热运动, 它可从价带中跃迁到导带中去, 成为导带电子, 而在价带中留下了空穴。让我们定

量计算一下不同温度下的费密分布, 例如室温 300K, 在  $E_f$  上下改变  $\pm 0.05\text{eV}$ 、 $\pm 0.10\text{eV}$  的情况。

$$300\text{K}, kT = (8.63 \times 10^{-5}) \times (300) = 0.025\text{eV}$$

$$f(E_f) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_f - E_f}{0.025}} = \frac{1}{1 + \exp(0)} = 0.50$$

$$f(E_f + 0.05) = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{0.05}{0.025} \right)} = \frac{1}{1 + \exp(2)} = 0.12$$

$$f(E_f + 0.10) = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{0.10}{0.025} \right)} = \frac{1}{1 + \exp(4)} = 0.02$$



由于费密分布在  $E_f$  两侧是对称的, 可知  $f(E_f - 0.05) = 0.88$ ,  $f(E_f - 0.10) = 0.98$ 。以上计算说明, 虽然温度影响费密分布, 由于  $E_f$  很大,  $kT$  很小,  $f(E)$  变化剧烈的部分, 通常只在离  $E_f$  左右为  $0.1\text{eV}$  的区间, 由  $f(E) = 1 (E < E_f)$  很快过渡到  $f(E) = 0 (E > E_f)$ 。图 9-4 画出了  $0\text{K}$ 、 $300\text{K}$ 、 $1000\text{K}$  的费密分布。

因此可以这样理解费密能的意义:

1)  $E_f$  以下的能级基本上是被电子填满的,  $E_f$  以上的能级基本上是空的。虽然只要  $T \neq 0$ , 相当于  $E_f$  能量水平的能级, 被电子占据的几率只  $1/2$ , 但由上面费密分布特性可知, 对于一个未被电子填满的能级来说, 可推测它必定就在  $E_f$  附近。

2) 由于热运动, 电子可具有大于  $E_f$  的能量而跃迁到导带中, 但只集中在导带的底部。同样理由, 价带中的空穴也多集中在价带的顶部。电子和空穴都有导电的本领, 人们称之为载流子。

3) 对于一般金属,  $E_f$  处于价带与导带的分界处。对于半导体,  $E_f$  位于禁带中央。对于半导体, 已知了  $E_f$  即可求出载流子浓度, 因而可计算电导率。这点将在下一节中详细讨论。

#### 四、半导体与绝缘体

在周期表 IV A 中 C、Si、Ge、Sn 为半导体元素。从电子结构看, 例如 C 为  $1s^2 2s^2 2p^2$ 。初看起来, 由于 p 带电子远未填满, 这些元素似乎有良好的导电性, 但因为它们是共价键结合, 2s 带与 2p 带杂交, 形成了两个  $sp^3$  杂化带, 每个杂化带可含  $4N$  个电子, 而两个杂化带之间有较强的能隙  $E_g$ 。C、Si 等是 4 价元素, 可用的电子数就是  $4N$ , 当完全填满一个杂化带  $sp^3$  之后, 中间隔开一个较大的能隙  $E_g$ , 上面才是另一个杂化带。见图 9-5。对上面的杂化带已没有电子可填充。由于电场和温度的影响, 电子能否由价带跃迁到空的导带中, 主要取决于能隙的大小。C、Si、Ge、Sn 的能隙分别为  $5.4\text{eV}$ 、 $1.1\text{eV}$ 、 $0.67\text{eV}$  和  $0.08\text{eV}$ , 这就决定了金刚石为绝缘体, Si 和 Ge 为半导体, 而 Sn 则为导电性弱的导体。

**例题** 估计电子在室温 ( $27^\circ\text{C}$ ) 下进入导带的几率: (1) 金刚石; (2) 硅; (3) 锗;

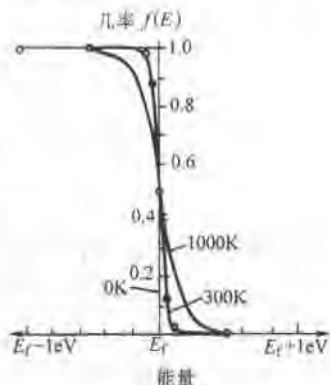


图 9-4 在  $0\text{K}$ 、 $300\text{K}$  和  $1000\text{K}$  电子的费密分布

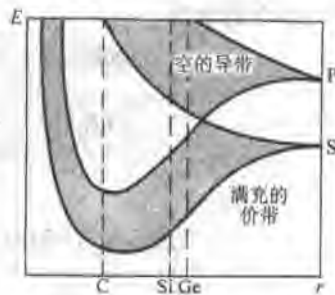


图 9-5 金刚石(C)、硅(Si)和锗(Ge)的能带结构

(4) 锡。

解：对上述材料费密能  $E_f$  位于价带与导带的中央（在下一节中有证明），电子必须获得能量  $E_f + \frac{1}{2}E_g$  才能进入导带。

$$(1) \text{ 金刚石 } E = E_f + \frac{1}{2}(5.4\text{eV}) = E_f + 2.7\text{eV}$$

$$f(E_f + 2.7) = \frac{1}{1 + \exp \frac{(E_f + 2.7 - E_f)}{0.025}} = \frac{1}{1 + \exp(108)} = 1.2 \times 10^{-47}$$

同样步骤可求得

$$(2) \text{ 硅 } f(E) = 2.5 \times 10^{-19}$$

$$(3) \text{ 锗 } f(E) = 1.5 \times 10^{-6}$$

$$(4) \text{ 锡 } f(E) = 0.17$$

由此可知，金刚石中进入导带的电子数几乎为零，锡有 17% 的电子可进入导带，因此金刚石为绝缘体，锡可算作导体，而硅、锗即为半导体了。

## 第二节 半 导 体

### 一、本征半导体

本征半导体通常是高纯度的不掺有杂质的半导体，它表示半导体本身固有的特性。对于本征半导体，导带的电子完全来自于价带，价带因此失去了等数量的电子而形成空穴。所以，本征半导体中导带的电子浓度和价带中的空穴浓度是相等的。

从导电能力看，电子和空穴对产生电流有同样的功效，所以半导体的电导率应该是两者共同作用的结果：

$$\sigma = n_e q \mu_e + n_h q \mu_h$$

式中， $n_e$  是导带的电子数； $n_h$  是价带中的空穴数； $\mu_e$  和  $\mu_h$  分别为电子和空穴的运动速率，其数值见表 9-2。因  $n_e = n_h = n$ ，故

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \quad (9-4)$$

表 9-2 半导体材料的能隙与电子运动性

金属	能隙/eV	电子运动速率	空穴运动速率
		$[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$	$[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$
C(金刚石)	5.4	1800	1400
Si	1.107	1900	500
Ge	0.67	3800	1820
Sn	0.08	2500	2400

根据费密分布, 要求电子浓度, 先要求出  $E_i$ 。

当  $T$  不为零时, 导带中的电子浓度应由式 (9-1) 给出

$$n_c = \frac{1}{V_c} \int S(E) f(E) dE$$

导带中最低的能量是  $E_c$ , 所以计算导带中电子的能级密度时,  $E$  应该以  $(E - E_c)$  来代替,  $n$  的积分下限也应是  $E_c$ , 所以

$$n_c = \frac{1}{V_c} \int_{E_c}^{\infty} S(E - E_c) f(E) dE$$

代入式 (9-2) 和式 (9-3), 则

$$S(E - E_c) = 4\pi V_c \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2}$$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_i)/kT} + 1}$$

积分后可以得到

$$n_c = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_c - E_i)/kT} \quad (9-5)$$

在价带空穴浓度  $n_h$  的计算中, 式 (9-3) 中的  $f(E)$  应以  $1 - f(E)$  来代替; 另外对空穴来讲, 价带顶能量  $E_v$  是最高能量, 状态密度中的  $E$  需用  $E_v - E$  来代替, 积分限则应该从  $E_v$  到  $-\infty$ , 即

$$n_h = \frac{1}{V_c} \int_{-\infty}^{E_v} S(E_v - E) [1 - f(E)] dE$$

计算的结果为

$$n_h = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_i - E_v)/kT} \quad (9-6)$$

在本征半导体中,  $n_c = n_h$ , 比较式 (9-5) 和式 (9-6) 可知

$$E_c - E_i = E_i - E_v$$

即

$$E_i = \frac{1}{2} (E_c + E_v) = \frac{1}{2} E_g + E_v$$

$E_g$  即为禁带宽度或能隙  $E_g = E_c - E_v$ 。因此, 对本征半导体, 费密能位于禁带中央。而电导率  $\sigma$  就可写成

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} q (\mu_e + \mu_h) e^{-E_g/2kT} \quad (9-7)$$

式 (9-7) 中无论  $T^{3/2}$  项或  $(\mu_e + \mu_h)$  随温度的变化都没有指数项大, 所以本征半导体的电导率基本上随温度的升高成指数增长。通常, 在实用上简化成以下形式

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (9-8)$$

作  $\ln \sigma - \frac{1}{T}$  图,  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}$ , 由此可求出禁带宽度 (图 9-6)。

**例题** 有某种半导体,实验测出其在  $20^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $250\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  时为  $1100\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ , 问能隙  $E_g$  有多大?

**解:**

$$\ln\sigma_{T_1} = \ln\sigma_0 - \frac{E_g}{2kT_1}$$

$$\ln\sigma_{T_2} = \ln\sigma_0 - \frac{E_g}{2kT_2}$$

$$\ln\sigma_{T_1} - \ln\sigma_{T_2} = \ln\frac{\sigma_{T_1}}{\sigma_{T_2}} = -\frac{E_g}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_g = \frac{(2k)\ln(\sigma_{T_2}/\sigma_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(2 \times 86.2 \times 10^{-6} \text{ eV/K}) \ln(1100/250)}{1/293\text{K}^{-1} - 1/373\text{K}^{-1}} = 0.349 \text{ eV}$$

## 二、掺杂半导体

本征半导体的电导率不容易控制, 温度稍许改变电导率就可差别很大。在本征半导体中有意加入少量的杂质元素, 它们或者是周期表中 V A 族的元素, 或者是 III A 族的元素, 它们能大大地改变能带中的电子浓度或空穴。与本征半导体不同的是, 导带的电子或价带的空穴, 可以独立改变, 也就是电子浓度和空穴浓度可以是不等的。与此过程的同时, 随着掺杂的杂质元素和数量的不同, 费密能级也不在禁带中央, 或者向上方移动 (如 n 型), 或者向下方移动 (如 p 型), 实际使用的半导体都是掺杂半导体。

### 1. n 型半导体

在纯半导体中加入少量杂质元素, 这些杂质元素属于周期表 V A 族如 P、As、Sb 等。当 V A 族元素掺到硅 (或锗) 单晶中取代了原先的一个硅 (或锗) 原子之后, 因其有五个价电子, 除可与相邻的四个硅 (或锗) 原子形成共价键外, 并多出一个电子。这个额外电子与原子结合不那么紧密, 只需要较小的能量  $E_d$  就可进入导带 (图 9-7a), 这时控制半导体电导率的就不再是能隙  $E_g$  的大小而是  $E_d$  了。因为 V A

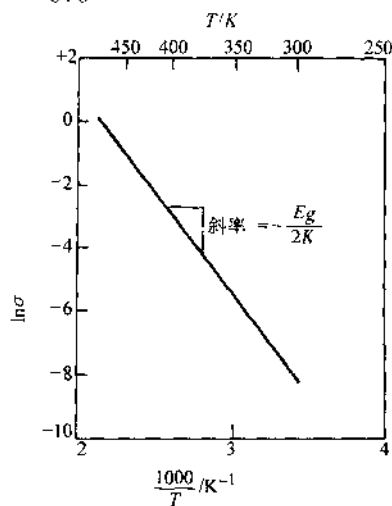


图 9-6 能隙的测量

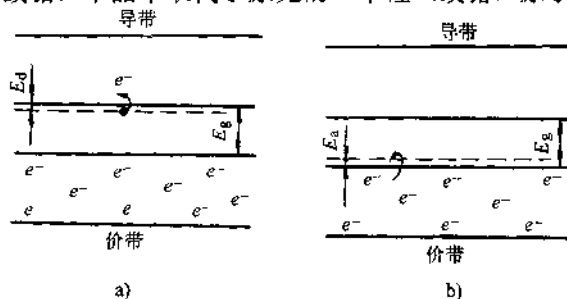


图 9-7 能级图  
a) n 型半导体 b) p 型半导体

族元素能向半导体导带提供电子，故叫施主杂质。显然，当施主杂质的电子进入导带时，在价带中并没有相应的空穴产生。

在计算 n 型半导体的载流子浓度时，除了主要考虑施主杂质电子外，也要考虑本征半导体固有的电子和空穴的浓度，即

$$n_{\Sigma} = n_s(\text{施主}) + n_e(\text{本征}) + n_h(\text{本征})$$

$$\text{或 } n_{\Sigma} = n_{sd} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) + 2n_i \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

式中，第一项为施主杂质的电子浓度；第二项为无杂质纯半导体的电子和空穴浓度； $n_{sd}$  和  $n_i$  均大致为常数。低温时，纯半导体中电子的热激活跃迁几率很小，这时电子总数  $n_{\Sigma} = n_{sd} \exp(-E_d/kT)$ 。当温度增加，有越来越多的施主杂质原子能克服  $E_d$  进入导带，最后直到所有杂质电子全部进入导带。当达到这一温度后，我们称为施主耗尽。此时的电导率实际上是一常数。因为一方面没有更多的杂质电子可用，另一方面温度还太低，不足以产生明显数量的本征电子及空穴，所以， $\sigma = n_d q \mu_e$ 。式中， $n_d$  为杂质电子的最大数目，它决定于加入半导体中杂质原子的多少。通常选择在施主耗尽即显示平台温度的范围工作。见图 9-8。一般说来，具有高能隙  $E_g$  的半导体，也有最宽的平台温度范围。在更高温度时，纯半导体中的电子和空穴对导电起作用了，它们的数量取决于指数项  $\exp(-E_g/2kT)$ ，电导率也随之增加，因此温度超过平台范围之后的电导率为

$$\sigma = q n_d \mu_e + q(\mu_e + \mu_h) n_i \exp(-E_g/2kT)$$

## 2. p 型半导体

在半导体中加入少量 III A 族元素如 B、Al、Ga、In 时，由于它们只有三个价电子，要代替硅或锗形成四个共价键就必须从其他共价键上夺取一个电子，而在一些被夺取了电子的地方就留下了空穴。夺取一个电子并产生空穴所需克服的能垒只稍高于价带，以  $E_a$  表示（图 9-7b），这种类型的半导体叫 p 型半导体。这就是说，利用杂质元素在导带上产生大量电子的叫 n 型半导体，而利用杂质元素在价带上产生大量空穴的叫 p 型半导体。和前面讨论 n 型半导体一样，它的电导率与温度的关系，仍有图 9-8 所示的规律。

需要说明的是，p 型或 n 型半导体的导电能力虽然大大增强，但并不能直接用

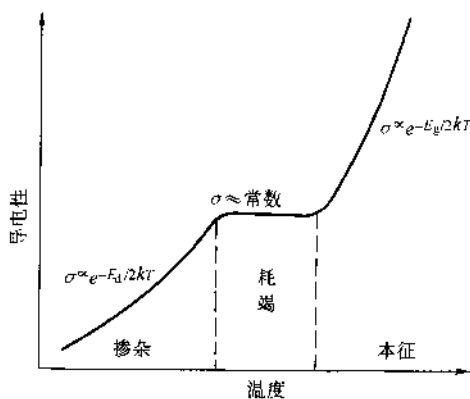


图 9-8 n 型半导体电导率随温度的变化

来制造半导体器件。通常是在一块晶片上,采取一定的工艺措施在两边掺入不同的杂质,分别形成 p 型和 n 型半导体,它们的交界面上就构成了 pN 结,只有 pN 结才有单向导电的特性。

### 3. 半导体化合物

除了硅或锗单晶制成半导体外,还有许多化合物也同样可作为半导体。这些化合物可分成两类:一类是按化学比的化合物;一类是不按化学比的化合物。

按化学比的化合物,通常是金属间化合物,其晶体结构和能带结构都和硅与锗相似。例如周期表中 III A 族和 V A 族元素的结合就是典型的例子,三价的镓和五价的砷形成 GaAs,每个原子平均为四价。镓的  $4s^2 4p^1$  和砷的  $4s^2 4p^3$  能带相互作用杂化成两个能带,每一能带能容纳  $4N$  个电子,价带与导带之间有较强的能隙  $E_g = 1.35\text{eV}$ ,Ga、As 可掺杂成为 p 型或为 n 型半导体。因其能隙较大,可产生宽的平台温度范围和大的载流子迁移率,所以有较高的电导率。

非化学比的半导体化合物是按离子键结合的化合物,它们或者含有阴离子产生 p 型半导体,或者含有阳离子产生 n 型半导体。许多氧化物和硫化物均有此特性。例如有过多的 Zn 原子加进 ZnO,Zn 原子以  $\text{Zn}^{2+}$  态进入 ZnO 结合中,放出两个电子,从而提供了载流子,这些电子只需很小的能量  $E_d$  就可进入导带,如图 9-9 所示。

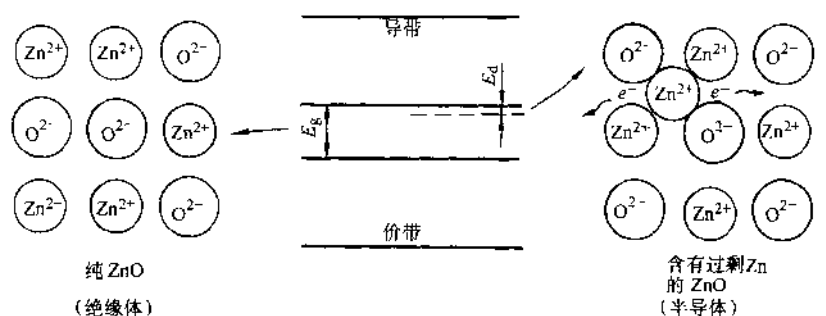


图 9-9 非化学比化合物形成的 n 型半导体

## 第三节 材料的磁性

### 一、原子的磁矩

原子的磁矩主要由电子绕核运动的轨道磁矩与电子自旋产生的自旋磁矩两部分构成。事实上许多基本粒子都有自旋的特性,所以原子核也有自旋磁矩,只是它与电子的自旋磁矩相比是一很小的数值,因此在讨论物质的磁性时不予考虑。

当一个电子沿着圆形轨道以角速率  $\omega$  运动时,它每秒钟通过某定点的次数为  $\omega/2\pi$ ,电子的运动形成一电流回路,相当于电流  $I = e\omega/2\pi$ ,与此同时产生一磁场

(图 9-10), 磁场与电流的大小成正比, 磁场的形状与小永久磁铁的形状很相似, 电子的轨道磁矩  $\mu_e$  的方向与电子回路的平面垂直并指向下方 (见图 9-10, 这是按照规定  $\mu$  的方向与旋转中的正电荷有右手螺旋定则的关系),  $\mu_e$  的大小为

$$\mu_e = IA$$

式中,  $A$  为电子回路的面积, 故有

$$\mu_e = IA = e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2} e(vr) = \frac{e}{2m_e} (m_e vr) = \frac{e}{2m_e} L$$

如用向量表示

$$\mu_e = -\frac{e}{2m_e} L_e \quad (9-9)$$

这表明电子的轨道磁矩  $\mu_e$  与角动量  $L$  呈正比, 但两者方向相反 (图 9-10)。上述关系是在将电子运动照经典力学图像处理得到的, 量子力学证明这种关系也同样正确。在量子力学中电子绕核转动的轨道是量子化的, 其角动量要用轨道量子数  $l$  来描述 (图 9-11), 角动量的大小

$$L_e = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad l=0, 1, 2, \dots, n-1$$

故

$$\mu_e = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m_e} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (9-10)$$

式中,  $\mu_B$  称为玻尔磁子, 是计量磁矩的最小单位。因为  $\mu_B = \frac{he}{4\pi m_e}$ , 将普朗克常数  $h$ 、电荷  $e$ 、质量  $m_e$  代入, 可知  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ 。

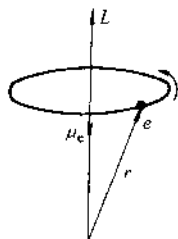


图 9-10 电子的轨道磁矩

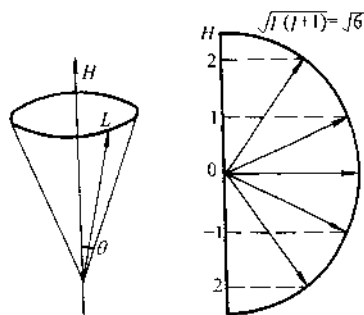


图 9-11 角动量的空间量子化

除了轨道磁矩以外, 还有电子的自旋磁矩  $\mu_s$

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} L_s \quad (9-11)$$

式中,  $L_s$  为自旋角动量, 它和轨道角动量  $L_e$  形式相似

$$L_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (9-12)$$

(1) 角动量的空间取向还需要磁量子数  $m_l$  来描述,  $L$  在  $z$  轴 (外磁场方向) 的分量  $L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$ ,  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

式中  $m_s$  是自旋量子数, 它和轨道量子数  $l$  不同,  $m_s$  只有一个值,  $m_s = \frac{1}{2}$ , 因此被认为是电子的“固有”性质, 它不随外界条件而变。自旋磁矩和自旋角动量的方向也是相反的。但是  $\mu_s$  和  $L_s$  的比值是  $e/m_s$ , 与式(9-9)中的比例常数相差一因子 2。

原子磁矩是电子的轨道磁矩与自旋磁矩合成的结果。当原子中某一电子层被电子填满时, 该层的电子轨道磁矩互相抵消, 电子的自旋磁矩也相互抵消, 即该层的电子磁矩对原子磁矩没有贡献。若原子中所有电子层全被电子填满, 如惰性元素, 净磁矩为零。我们称该元素原子不存在固有磁矩。能显示固有磁矩的, 显然只是那些电子壳层未被填满的元素, 大多数元素均是如此。但这里有两种情况, 其一内电子层全部填满, 只有外层价电子, 价电子虽有净磁矩, 但对多原子聚集体来说, 各原子的净磁矩是互相抵消的, 也不显示固有磁矩。第二种情形则是内电子层未填满的, 如过渡族元素、稀土元素, 这些元素有固有磁矩, 其大小以玻尔磁子为单位来度量。物质的磁性取决于原子磁矩的取向, 在无外磁场作用时, 各原子磁矩的取向是紊乱的, 故物质不呈现宏观磁性。在外磁场作用下, 有些物质的原子磁矩呈规则取向, 因而表现出宏观磁性。

## 二、抗磁体、顺磁体和铁磁体

如图 9-12, 将一线圈在真空中通以电流产生磁场, 得到的磁感应强度  $B = \mu_0 H$ ,  $\mu_0$  称为真空中的磁导率。如某种材料放置于磁场中, 因材料内部原子的固有磁矩和磁场的交互作用, 使磁感应强度  $B = \mu H$ ,  $\mu$  称为材料的磁导率。若材料内部的磁矩削弱了外磁场, 则  $\mu < \mu_0$ , 这种物质称为抗磁体, 像导电性能很好的 Cu、Ag、Au 等材料, 其  $\mu = 0.99995\mu_0$ ; 若材料内部的磁矩稍稍增强了外磁场, 即  $\mu > \mu_0$ , 这种物质称为顺磁体, 如氧及一些高温下的溶液, 其  $\mu = (1 \sim 1.01)\mu_0$ ; 另一些物质如 Fe、Co、Ni 或者是铁氧体, 其  $\mu \gg \mu_0$ , 例如 Fe,  $\mu = 10^6\mu_0$ , 此类物质分别称为铁磁体和铁氧体。由于材料的磁偶极子和磁场的交互作用, 可出现四种情况, 如图 9-13 所示。

有时为了真空表征材料固有的磁性能, 将  $B = \mu H$  改写为  $B = \mu_0 H + \mu_0 M$ , 以及  $M = xH$ , 式中  $M$  称为材料的磁化强度,  $x$  称为磁化率。在表示材料的磁性能时, 常用  $B-H$  曲线或  $M-H$  曲线。在以上公式中,  $B$  的单位用高斯或特斯拉,

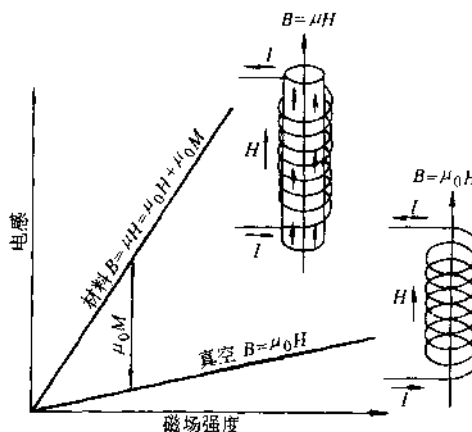


图 9-12 物质的磁感应



$1\text{T}=10^4\text{Gs}$ ,  $H$  的单位用奥斯特或安/米,  $1\text{A}\cdot\text{m}^{-1}=4\pi\times 10^{-3}\text{Oe}$ , 磁导率  $\mu$  的单位用亨/米 ( $\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$ )。

对抗磁体, 其磁化率  $\chi$  为负值。如果某一元素, 原子中的电子壳层全部填满, 则它的各电子轨道磁矩与自旋磁矩都恰好互相抵消, 对外不显示净磁矩。例如, 惰性原子、一价的碱金属离子和二价的碱土金属离子等都具有此特性。当它们受外加磁场作用时, 电子在轨道上将产生附加的感应电流, 结果使整个原子获得与外磁场相反的磁矩, 这就是抗磁性的来源。

对顺磁体, 其磁化率  $\chi$  为正值。它在原子结构上的特点是具有未填满电子的电子壳层, 因而每个原子的电子磁矩总矢量和不为零, 原子具有净磁矩或永久磁矩。当物

体不受外磁场作用时, 由于热运动, 各原子的永久磁矩的取向是混乱的, 其宏观磁矩等于零, 故不显示磁性。当有磁场作用时, 各原子的磁矩趋于磁场方向排列的几率就要大些, 磁矩在磁场方向分量的平均值就不会等于零, 在顺着磁场方向上有宏观磁矩产生。

那么, 为什么同样是未被电子填满的壳层结构, 多数金属元素表现为顺磁, 只有少数的过渡族元素如 Fe、Co、Ni 和稀土族元素钆 Gd 能显示强的铁磁性呢? 让我们来看看第一组过渡族元素从 Sc 到 Ni (对应于原子序数从 21 到 28) 的电子结构, 由于 4s 电子层的能级较 3d 电子层低, 故从钾、钙 (对应原子序数 19、20) 开始, 电子先填充 4s, 其次才填充 3d。在 3d 电子层中有 5 个能级, 每个能级按泡利不相容原理只可容纳两个自旋方向相反的电子。对 3d 层电子填充的规则是, 首先同向占满次能级, 然后视电子的多少依次填充反向自旋电子, 这叫做洪德规则。第一组过渡族元素 3d 层的电子结构 (图 9-14)。由于过渡族元素 3d 层电子未填满, 都可显示永久的自旋磁矩, 其大小可用玻尔磁子数来度量, 我们看到 Mn 和 Cr 有较大的玻尔磁子数  $5\mu_B$ , 但它们只是较强的顺磁物质, 而 Fe、Co、Ni 虽有较小玻尔磁子数, 却具有强的铁磁性。这说明铁磁性物质除应满足内电子层未填满这一必要条件外, 还应具备其他条件。理论计算表明, 在大量原子集合体中, 当邻近原子相互靠近到一定距离时, 它们的内 d 层电子之间能够产生一种静电的交互作

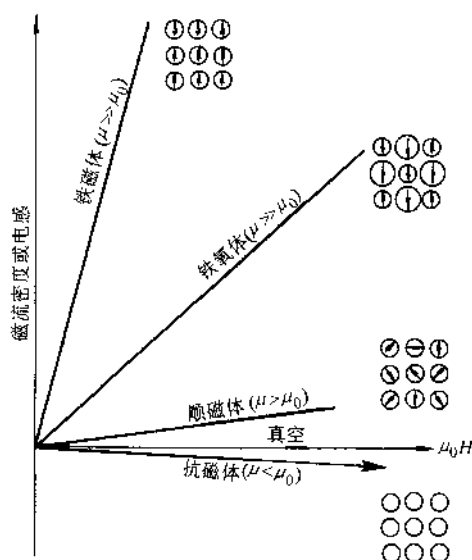


图 9-13 各种物质的磁化

用, 即相互交换电子的位置, 其交换能由量子力学给出

$$E_i = -2A\mu_1\mu_2\cos\varphi \quad (9-13)$$

式中,  $E_i$  为交换能;  $A$  为交换积分。  $A$  是点阵常数  $a$  和  $d$  电子层半径  $r$  的函数, 即

$A = f\left(\frac{a}{r}\right)$ ,  $\varphi$  为两个电子自旋磁矩矢量  $\mu_1$  和  $\mu_2$  的夹角。

量子力学计算得出了交	原子序数	元素	3d 层电子结构	磁矩 ( $\mu_B$ )
换积分 $A$ 和 $a/r$ 的关系 (图	21	Sc	$\uparrow \square \square \square \square$	1
9-15)。由式 (9-13) 可看出,	22	Ti	$\uparrow \uparrow \square \square \square$	2
要使交换能最小, $A$ 必须为	23	V	$\uparrow \uparrow \uparrow \square \square$	3
正值, 且 $\varphi=0$ 。由图 9-15 可	24	Cr	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	5
知, 只有 Fe、Co、Ni 和 Gd	25	Mn	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	5
才满足这个条件, 因而具有	26	Fe	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	4
铁磁性。而 Cr、Mn 因交换	27	Co	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3
积分为负, 只能显示较强的	28	Ni	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	2
顺磁性。稀土元素 Gd 因 $a/r$	29	Cu	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	0
过大, $A$ 很小, 居里点很低				
(289K), 以致在通常的室温				
下就可能不显示铁磁性。大				
多数稀土元素 $a/r > 7$ , 电子				

$\uparrow$  = 电子自旋方向

图 9-14 过渡金属 3d 壳层的电子结构

的交互作用很弱,  $A$  只能是一个很小的正值, 也不具有铁磁性。

对于铁氧体, 在外磁场作用下也有强磁性。在一些陶瓷离子晶体中, 不同的离子有不同的磁矩。当外磁场作用于铁氧体时,  $A$  离子的磁偶极照外磁场方向平行排列,  $B$  离子的磁偶极则照外磁场方向反向排列, 因两者的磁偶极强度不等, 故对外仍有净磁矩, 所以可有较高的磁化强度。

### 三、磁化曲线与磁畴结构

铁磁性物质在外加磁场作用下, 随着磁场强度  $H$  增加, 其磁感应强度  $B$  或磁化强度  $M$  最初缓慢增加, 以后增加很快最后趋于饱和,

当去除外磁场时, 材料的磁化强度不再沿原路线减弱, 在磁场完全去除时, 表面有剩磁, 这个剩磁只有外加反向磁场, 场强达到某一数值时才能消除, 这一数值称为矫顽力。当磁场变化时, 材料因磁感应或磁化得到的磁滞回线如图 9-16 所示。

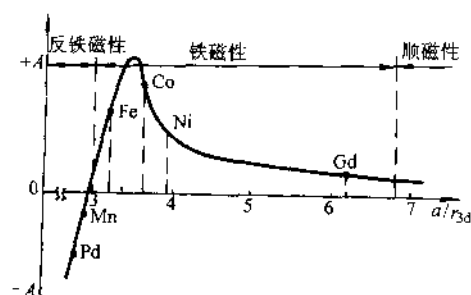


图 9-15 交换积分  $A$  与  $a/r_{3d}$  的关系

$a$  原子间距  $r$  未填满的电子层半径

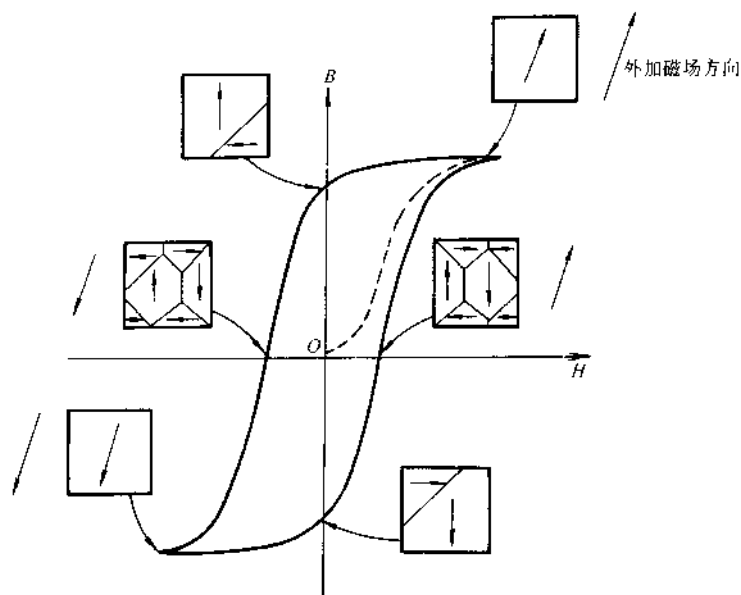


图 9-16 铁磁物质磁滞回线各部分磁畴结构的变化

如何解释铁磁性质这一磁化行为? 为什么会达到磁饱和? 又为什么会有剩磁? 海森堡 (Heisenberg) 和魏斯 (Weiss) 提出以下理论:

1) 铁磁性材料是由许多小磁畴组成的, 磁畴尺寸大小不等, 但平均说来, 小于晶粒尺寸。每一磁畴约含有  $10^9 \sim 10^{15}$  原子。

2) 在每一磁畴内电子的自旋磁矩方向相同, 通常都是沿着易磁化方向, 从而使单个磁畴具有很高的磁饱和强度, 犹如一个很强的小磁铁。由于晶体中易磁化方向有多个, 如铁的易磁化方向为  $[100]$  共有 6 个, 镍的易磁化方向为  $[111]$  共有 8 个, 所以即使是单晶体, 在宏观上也不呈现磁性。只有当外磁场作用时, 各个磁畴的磁化方向渐趋于与外磁场一致, 这才显示出很强的磁性。这里很自然产生了一个令人困惑的问题: 为什么在一个磁畴里所有电子的自旋磁矩方向都相同? 磁畴壁又是如何产生的? 其实, 这正是我们前面谈到的, 当相邻原子未抵消的自旋磁矩同向排列时 ( $\varphi=0$ ), 其交换能最低。那么, 又为什么不是单个晶粒形成一个大磁畴呢? 假如只形成单一的大磁畴, 所有的磁偶极子均同向排列, 就如同一条形磁铁。在条形磁铁内部也产生一个磁场, 与晶体的磁化强度方向相反, 它削弱了外磁场对晶体的磁化作用, 这种磁场叫退磁场。退磁场和铁磁体的交互作用能, 称为退磁能, 单一的大磁畴退磁能很大。若磁畴分为几个  $180^\circ$  的反向磁畴, 就可使退磁能减小 (图 9-17)。从退磁能角度看, 单晶体中分的磁畴越多越好, 但磁畴增多, 使交换能和磁畴壁的能量均增加, 这中间必须取一个系统能量最低的状态。

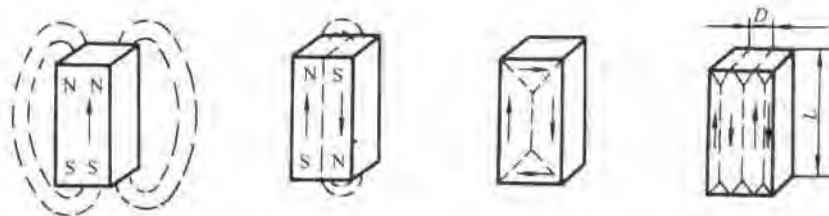


图 9-17 单晶体的磁畴结构示意图

实验已证实铁磁体内确实存在磁畴, 图 9-18 为 Fe-Si 合金在  $\langle 100 \rangle$  面的磁畴, 其磁畴壁宽度约 300 个原子间距。

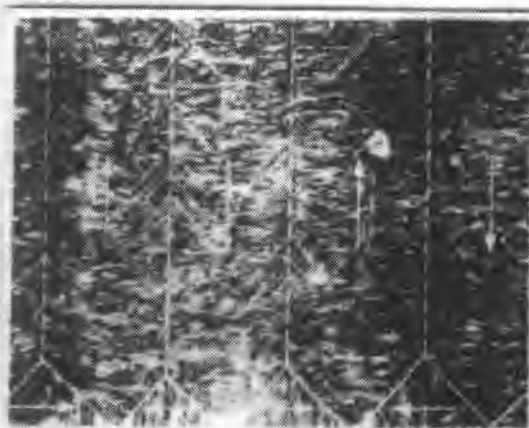
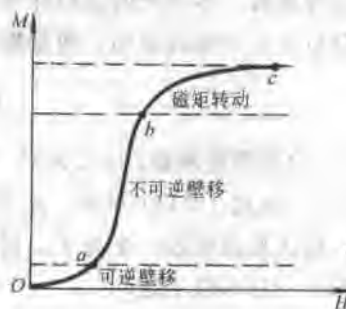


图 9-18 硅铁的磁畴结构

3) 磁化曲线可用磁畴移动来解释。外加磁场时, 磁畴的运动, 按磁化曲线可分为三个区域: 磁场强度较低时 (图 9-19Oa), 磁畴壁的运动是可逆的, 去磁时, 磁化强度沿着原路线减小; 磁场强度再增加 (图 9-19ab), 磁畴壁的运动就是不可逆的了。这种不可逆的运动方式决定了去磁时必会有剩磁存在, 也就是晶体内部存在着一定数量的磁畴, 其磁矩仍沿着外磁场方向。当磁场强度再继续增加 (图 9-19bc), 由于有的磁畴长大, 有的磁畴缩小, 大磁畴的磁矩向量会逐渐转向于外磁场方向, 最后使磁化趋于饱和。

产生磁畴壁运动的不可逆的原因, 是因为晶体内部存在着杂质原子、位错和晶界这些晶体缺陷, 它们阻碍磁畴壁的运动。如材

图 9-19  $M-H$  技术磁化曲线

料含有第二相，第二相的界面也同样阻碍磁畴壁的运动。如果磁畴壁难运动，必然会带来较大的剩磁和大的矫顽力，这就是硬磁材料。一般地说，硬磁材料内部有高的位错密度和较多的第二相，且第二相颗粒尺寸小相界面大。反之，磁畴壁易于运动的是软磁材料，这种类型的材料，大多是单相的且位错密度较低。

铁磁物质的磁导率、磁化强度随着温度的升高逐渐减小，这是由于原子热运动的增加使磁畴的磁矩渐趋于紊乱排列。温度对磁滞回线的影响是高温使磁化强度、剩磁矫顽力都趋于减小（图 9-20a）。当温度升高至某一温度时，铁磁性消失，铁磁物质变为顺磁物质，这一温度称为居里点（图 9-20b）。几种铁磁纯金属的居里点分别为：Fe770°C，Co1131°C，Ni358°C，Gd16°C。

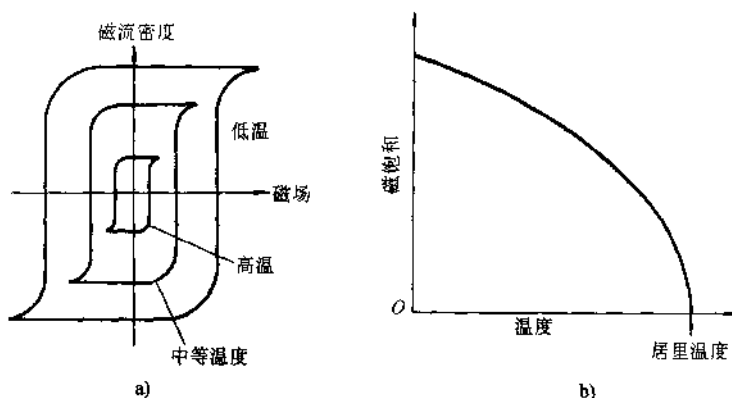


图 9-20 温度对磁性的影响  
a) 磁滞回线 b) 磁饱和强度

#### 第四节 材料的光学性能

在物理学中我们已经知道，光具有波动和微粒的两重性，在解释光与电之间的能量转换时，多用光的微粒性概念。当用这种概念时，光的能量就不是均匀连续地分布在它传播的空间，而是集中在一个个光子上，光子的能量为：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (9-14)$$

式中， $h$  为普朗克常数， $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； $\nu$  为光的频率； $c$  为光速， $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $\lambda$  为波长。由式 (9-14) 可知，光子的能量与其波长的长短成反比。当电子吸收光子时，每次总是吸收一个光子，而不能只吸收光子的一部分。光子是最早发现的构成物质的基本粒子之一。

##### 一、光的吸收与透射

光束照射到某种材料上时，将产生光的反射与折射、光的吸收与透射（图 9-

21)。现在先讨论各种类型材料的光吸收行为。

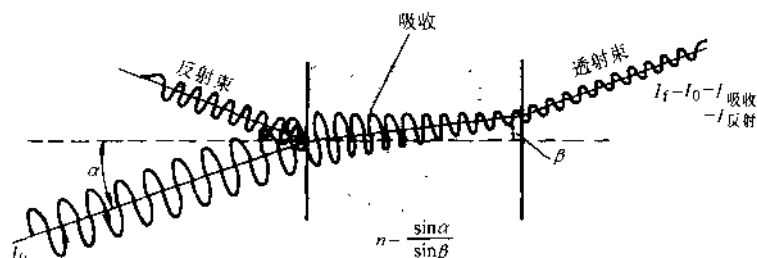


图 9-21 光的吸收与透射

在金属中，因为价带与导带是重叠的，它们之间没有能隙，因此，不管入射光子的能量  $h\nu$  多小，电子都可以吸收它而跃迁到一个新的能态上去。所以金属能吸收各种波长的光，因而不透明的（图 9-22a）；对多数绝缘体材料，在价带与导带间有大的能隙（图 9-22b），电子不能获得足够的能量逸出价带，因此也就不发生吸收。如果光子不与材料中的缺陷有交互作用，绝缘材料就是透明的，如玻璃、高纯度的结晶陶瓷和无定形聚合物都是这种情况；而对半导体材料来说，因为能隙小于绝缘体，如为本征半导体，当入射的光子能量大于能隙，价带中的电子就被激发到导带中去，这称为本征吸收。对于硅和锗，能隙分别为 1.1eV 和 0.7eV，可从公式  $\lambda = \frac{hc}{E_g}$  中求出能通过的最短波长，因而得知，锗和硅对较短的波长（如可见光）是不透过的，产生吸收；而对于波长较长的红外线则是透过的。如果是掺杂半导体，只要光子的能量大于施主和受主能级，如图 9-22c 中的  $E_d$  和  $E_a$ ，就会产生吸收。

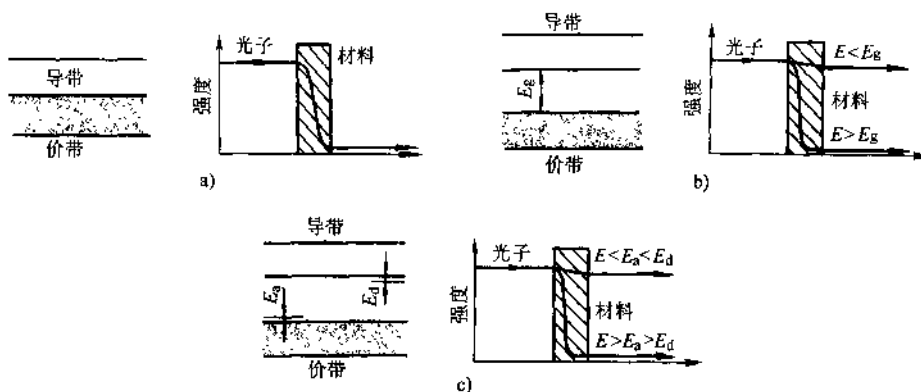


图 9-22 各种类型材料的光吸收行为

- a) 金属——吸收，不透明    b) 绝缘体——不吸收，透明  
c) 半导体——行为取决于入射光波长和能级  $E_a$ 、 $E_d$  大小

这样, 当根据能隙标准来判断时, 绝缘体和多数半导体, 其对长波长的光子是能透过的, 因而是透明的。然而杂质和缺陷可以减少光子的透过, 一些杂质会产生施主和受主的能级, 另一些缺陷像气孔和晶界可使光子被散射, 使材料变得不透明, 结晶的聚合物就比无定形聚合物更易吸收光子。

在我们解释金属的光吸收行为时, 自然会想到, 如果用可见光照射金属时, 光子被全部吸收的话, 金属会呈一片黑色。事实上, 当电子一旦被激发到导带中, 它们又立刻回落到能量较低的稳定态, 并发射出与入射光子相同波长的光子束, 因而, 金属就具有反光性能了。其实, 即使对那些透明的材料, 入射光子束也会发生一些反射。

通常用反射率  $R$  表示被反射光束的百分数。在真空中

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \times 100$$

式中  $n$  为折射率, 具有较高折射率的材料也具有较大的反射性能。

## 二、材料的发光性能

材料吸收外界能量后, 其中部分能量以频率在可见光范围向外发射, 这称为发光。固体在平衡态(稳态)下不会发光, 只有外界以各种形式的能量使固体中的电子(或空穴)处于激发态后才可能有发光现象。对于金属, 因为价带与导带的重叠没有能隙, 光吸收后发射光子的能量很小, 其对应的波长大于可见光谱范围, 因此没有发光现象, 而对一些陶瓷和半导体材料, 就可能产生发光。如图 9-23 所示, 当价带与导带间有能隙为  $E_g$ , 有外界激发源使价带中的电子跃迁到导带, 但电子在高能级的导带中是不稳定的, 它们在那里停留的时间很短, 只  $10^{-8}$ s 左右, 就又自发地返回低能级的价带中, 并相应地放出光子其波长为  $\lambda = \frac{hc}{E_g}$ , 当外界激发源去除, 发光现象随即很快消失, 这称为荧光。也有另一类材料, 因含有杂质和缺陷, 如 ZnS 中含有少量的铜、银、金, 或 ZnO 中含极微过量的锌。这些微量杂质在能隙中引入了施主能级, 如图 9-23c, 被激发到导带中的电子在返回价带之前, 先落入了施主能级并被俘获住停留一段较长的时间, 电子在逃脱这个陷阱之后才返回价带中的低能级, 这时也相应地放出光子, 其波长  $\lambda = \frac{hc}{E_g - E_d}$ , 由于这种发光能持续一段较长的时间, 便称为磷光。磷光与荧光的大致分界是激发源去除后, 发光时间短于  $10^{-8}$ s 称为荧光, 时间更长些则为磷光。在彩色电视中使用了三种磷光材料, 我们人为设计出不同的能隙, 使它们分别产生红绿蓝三种磷光。

**例题** ZnS 的能隙为 3.54eV, 要激发 ZnS 的电子需要光子的波长是多少? 如在 ZnS 中加入杂质, 使之在导带下的 1.38eV 处产生一能量陷阱, 试问发光时的波长是多少?

**解:** (1) 激发电子进入导带的最大波长为

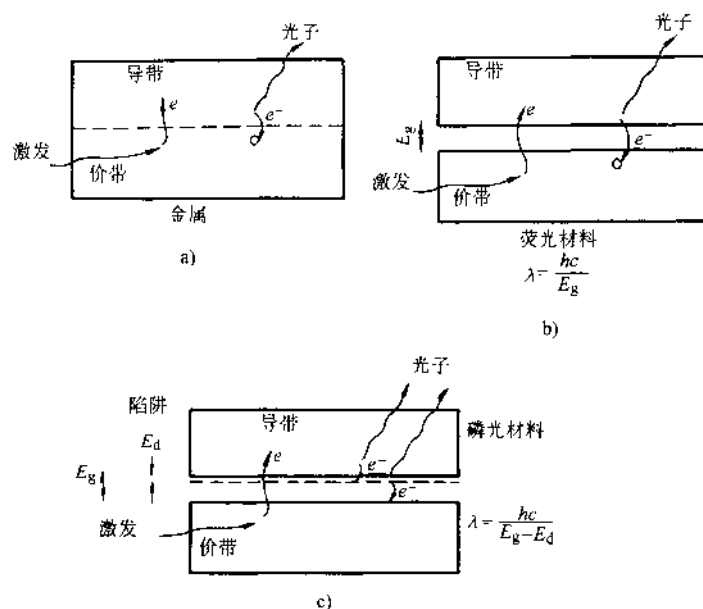


图 9-23 材料的发光性能

a) 金属, 不发光 b) 荧光材料 c) 磷光材料

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54)(1.6 \times 10^{-19})} \text{m} = 3.506 \times 10^{-7} \text{m} = 3506 \text{\AA}$$

这个波长相当于紫外线。

(2) 在电子返回价带之前首先落入了陷阱。其发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(1.38)(1.6 \times 10^{-19})} \text{\AA} = 8895 \text{\AA}$$

此相当于红外线谱, 不可见。

(3) 当电子逃脱陷阱再返回价带, 发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54 - 1.38)(1.6 \times 10^{-19})} \text{\AA} = 5747 \text{\AA}$$

此为可见光呈黄色。

激光可以说是材料发光性能的重要应用。这里, 我们从材料的电子结构谈谈激光的产生。材料在外界光子的作用下, 电子从低能级  $E_1$  跃迁到  $E_2$ , 这是光的吸收过程; 而原处于高能态的电子在外界光子的作用下又返回低能级, 如图 9-24 中 A 电子从  $E_2$  返回  $E_1$ , 并放出一个光子  $h\nu = E_2 - E_1$ , 这称为受激辐射 (如果没有外界光子的作用, 电子也可自发地从高能级跃迁到低能级并产生辐射, 这称为自发辐射)。并不是任何频率的外界光都可以在原子上引起受激辐射, 显然, 只有能



量为  $h\nu = E_2 - E_1$  的光子才能引起受激辐射。受激辐射的特点是，如果一个能量为  $h\nu$  的光子引发了受激辐射，受激辐射产生的光子也是  $h\nu$ ，这样，与原来的一个光子一起就有了两个能量都是  $h\nu$  的光子，让这两个光子继续去引发，就可得到更多的相同能量的光子。与普通光源不同，受激辐射光由入射光引发而产生，位相偏振等都与入射光相同，因此能有较好的相干性。然而，激光虽是由于受激辐射而产生，但在外界光子引发受激辐射的同时也发生吸收过程，且在通常情况下外界光子被吸收的可能性更大，引发受激辐射的可能性却很小，因为处于低能态的原子数总是很多的，要维持连续不断的受激辐射，只有让高能级的原子数大于低能级的原子数，才可使受激辐射的几率大于吸收几率，这是产生激光的必要条件，这个条件也叫粒子数反转。

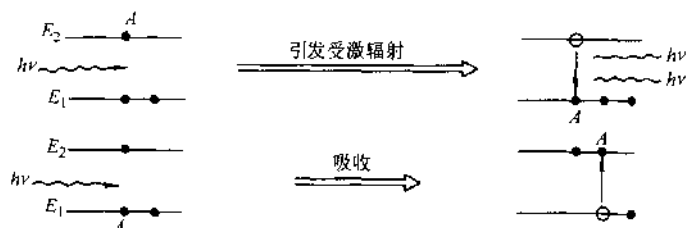


图 9-24 入射光子引发受激辐射或被吸收

要实现粒子数反转并不容易，激光技术是 20 世纪 60 年代后才开始应用的，因为通过外来光的照射，固然可将低能态的原子激发到高能态上去，但它们在高能态上的时间只能维持  $10^{-8}$  s 左右，然后就自发跃迁回到低能态来。以后人们发现有些元素如氦氟氩以及稀有元素钕 (Nd)、铬锰等，它们有特殊的亚稳态能级，也就是原子可在这种高能级上驻留较长的时间而不发生自发跃迁，这才为实现粒子反转提供了可能。例如 60 年初应用的红宝石激光器，是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上掺杂有少量的铬，铬中的重要能级见示意图 9-25，其中有亚稳态能级  $E_2$ ，在最初平衡态时各能级的粒子数  $n_1 > n_2 > n_3$ ，当用波长为  $5500 \text{ \AA}$  的黄绿光照射原子时，铬原子吸收这一波长的光子，从能级  $E_1$  跃迁到能级  $E_3$ ，但随后立即自发跃迁到能级  $E_2$ ，并能在这一能级上维持较长时间 ( $3 \times 10^{-3}$  s)，这样，便可不断地把低能级上 ( $E_1$ ) 的粒子“搬运”到能级  $E_2$  上来，最后达到了  $n_2 > n_1$ 。这样虽产生了激光，但还是短寿命的、微弱的，要达到实用目的，还要经过光谱振荡器使光子不断增殖，最后产生很强的位相相同的单色光。激光有很多应用，光导纤维（见第六节）就是其中一例。

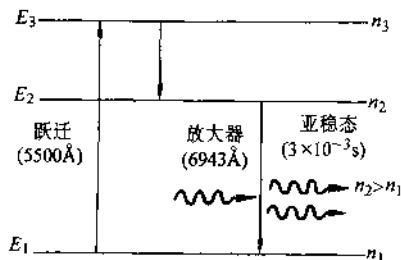


图 9-25 红宝石激光器中 Cr 的能级

## 第五节 材料的热学性能

材料的热学性能包括热容、热膨胀和热导等性能。

### 一、摩尔热容

摩尔热容是 1mol 的材料温度升高 1°C 或 1K 所需的热量。摩尔热容常以摩尔定压热容  $c_p$  或摩尔定容热容  $c_v$  表示, 实验指出, 任何材料在较高温度时  $c_v$  都趋于一个恒定值,  $c_v = 3R = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。只不过金属通常在室温以上其  $c_v$  就很快接近于  $3R$ , 而陶瓷要在 1000°C 左右才趋于这一数值 (图 9-26)。只有在低温时材料的热容才很快地降低。将材料的热容除以其摩尔质量, 即为材料的比热容。如将摩尔热容看作一常数,  $c_v = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , Al 的摩尔质量为  $0.02698\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则计算的比热容为  $927\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 而实验测定值为  $913\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 两者十分接近, 一般金属都可这样估计。

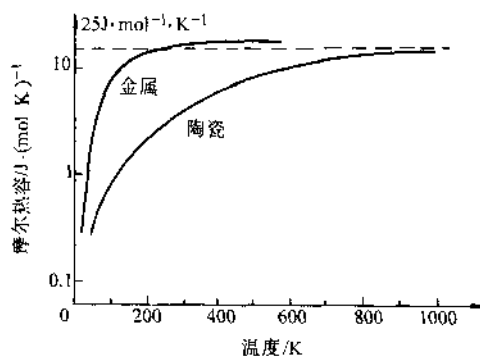


图 9-26 金属与陶瓷的摩尔热容和温度的关系

摩尔热容是个十分稳定的物理性能, 由图 9-26 可以看出, 不论是

导体金属还是绝缘体陶瓷, 在高温时它们的摩尔热容没有区别。材料的结构像位错密度、空位和晶粒大小都对它影响很小。

材料的热容或比热容理论比较复杂, 这里我们只用经典理论作简单解释。当晶体中原子作热振动时, 任一原子在偏离其平衡位置时都受到一回复力的作用, 回复力的大小与其位移成正比,  $F = -Kx$ , 因此可看作简谐运动。当一个原子作简谐运动, 也会使相邻原子偏离其平衡位置, 这种振动像弹性波一样在晶体内传播。对每个原子, 如忽略自由电子对比热容的贡献, 其振动能量只是正离子的热振动造成, 我们把它看作一个谐振子, 晶体中如有  $N$  个原子, 则点阵能量就是  $N$  个谐振子能量的总和。简谐振子可作三维振动, 每个振动自由度的能量为  $kT$  (位能  $\frac{1}{2}kT$  + 动能  $\frac{1}{2}kT$ ), 所以, 总的能量为

$$E = (3N)(kT) = 3NkT$$

照定义, 每摩尔定容热容  $c_v$  为

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT} = 3 \frac{N}{n} k = 3N_A k = 3R$$

式中,  $k$  是波尔兹曼常数;  $n$  是摩尔数;  $N_A$  是阿伏加德罗常数;  $R$  是气体常数。这一关系通常称为杜隆-珀替定律。它预示任何固体的摩尔定容热容都是一常数, 而与物质的种类及温度无关, 这与高温下的实验结果是一致的。但是, 经典理论不能解释所测得的比热容下降现象, 以后德拜用量子理论作出更完善的解释, 这在固体物理课程中有详细阐述。

## 二、热膨胀

热膨胀是事物的客观规律, 怎样解释这一现象呢? 让我们以双原子模型作定性的讨论。

设两个原子中的一个固定在原点, 另一个原子的平衡位置为  $r_0$ , 如图 9-27 所示, 离开平衡位置的位移以  $x$  表示, 即位移后的位置为  $r=r_0+x$ , 现在把两个原子相互作用的势能  $u(r)=u(r_0+x)$  对  $r_0$  展开, 得

$$u(r)=u(r_0)\left\{\frac{du}{dr}\right\}_{r_0}+\frac{1}{2!}\left\{\frac{d^2u}{dr^2}\right\}_{r_0}x^2+\frac{1}{3!}\left\{\frac{d^3u}{dr^3}\right\}_{r_0}x^3+\cdots$$

其中第一项  $u(r_0)$  为常数, 第二项为零, 故上式可写为

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2}\alpha x^2-\frac{1}{3}\beta x^3+\cdots$$

其中

$$\alpha=\left\{\frac{d^2u}{dr^2}\right\}_{r_0} \quad \beta=-\frac{1}{2}\left\{\frac{d^3u}{dr^3}\right\}_{r_0}$$

如略去上式中的  $x^3$  项及更高次项, 则相互作用势能为

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2}\alpha x^2$$

这时势能曲线是抛物线型的, 如图 9-27 中的虚线所示。在这种情况下, 原子围绕平衡位置作对称的简谐振动, 即原子振动的平均位置仍在原来的平衡位置  $r_0$  处, 因此时的势能曲线是对称的, 温度升高只能使振幅加大, 但在  $r_0$  两边的振幅恒相等, 即平均的平衡位置总在  $r_0$  处, 这样, 就不会产生热膨胀, 要解释热膨胀, 就不能略去  $x^3$  项, 即  $u(r)$  应写为

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2}\alpha x^2-\frac{1}{3}\beta x^3$$

这时的势能曲线如图 9-27 中的实线所示, 是非对称的。可以看出原子振动时的平均位置就不再是平衡位置, 是随着温度的上升振动的增强而向右移动了, 即增大了两原子间的距离, 因而显示出热膨胀。这说明热膨胀现象是由于原子的非简

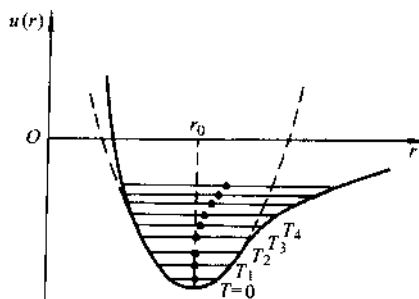


图 9-27 原子间相互作用的势能曲线

谐振动（因而是非线性振动）产生的。注意，在解释比热容的产生时，是把原子的热运动看作简谐振动来处理的。

由图 9-27 可以定性地看出，如原子间的结合能大，则势能曲线的能谷越低或势阱越深，热膨胀就越困难，给定温度下的热膨胀系数就越小。材料的熔点是结合能大小的标志，因此，熔点越高的金属，其线膨胀系数  $\alpha_l$   $\left(\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}\right)$  就越小（图 9-28）。在图中还标出了 Sn 和 Si 的膨胀系数，它们远落在曲线的下方，这是因为 Si 和 Sn 都是由很强的共价键结合而成的。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 陶瓷膨胀系数也是很低的；相反，像结合键力弱的聚合物如聚乙烯等其膨胀系数就很大。

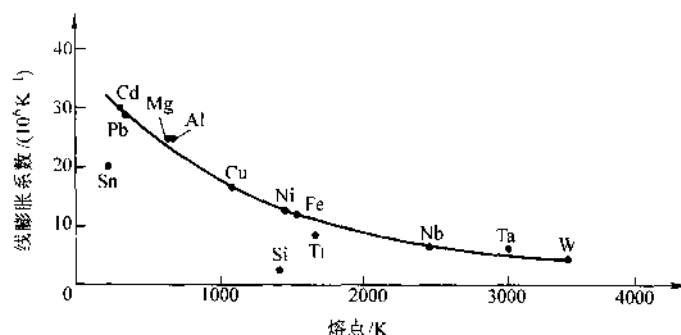


图 9-28 金属的线膨胀系数与其熔点的关系

### 三、导热性能

热导率  $\kappa$  是材料传热速率的度量， $\kappa$  用下式表达：

$$\kappa = \frac{Q}{A} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$\lambda$  是在温度梯度  $\Delta T/\Delta x$  下每秒钟通过截面积  $A$  传递热量  $Q$  的比例常数，上式与扩散第一定律相似，因此  $\lambda$  的意义和扩散系数  $D$  类似。

金属中热的传导主要靠自由电子，因此导热性和导电性有一定的关系

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L = 2.3 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (9-15)$$

式中， $\sigma$  为电导率； $L$  为洛伦兹常数。金属中的点阵缺陷如空位位错、显微组织以及加工工艺也影响其导热性能，例如冷加工、固溶强化以及多相组织都会降低材料的导热性能。

在陶瓷和其他绝缘材料中，因为禁带的能隙太大，电子不能被激发到导带，因此不能靠电子导热，这时主要靠声子来导热。声子是晶格热振动时的量子化描述，在晶格的原子热振动时，其热能的吸收或传递都是靠一个个声子进行的，声子的能量为  $hf$ ， $f$  为振动频率，因此许多陶瓷在高温时的导热性能有所改善。

与前两种材料相比，半导体的导热既依靠声子也依靠电子，低温时声子是热

能的主要载体，而在高温时由于半导体的能隙相对地要小些，电子容易获得足够的能量被激发到导带起传热作用，因此半导体在高温时其热导率显著增加。

## 第六节 功能材料举例

### 一、光导纤维

光纤通信装置的结构可大致如图 9-29 表示。

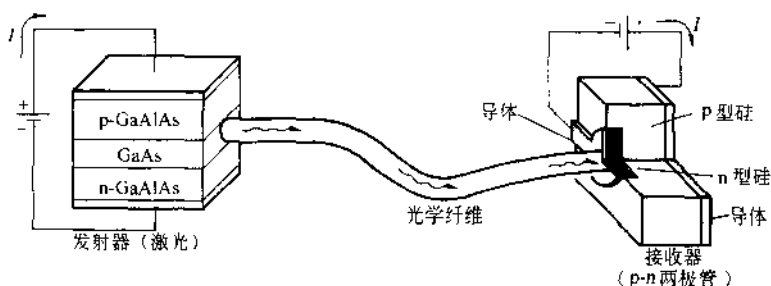


图 9-29 光纤通信装置示意图

为了传递与处理信息，所用的光应该是相干的和单色的，因此激光是产生光子的理想方法。所以，先要有个半导体激光器产生光信号。选用Ⅲ～ⅤA族元素构成半导体化合物如 GaAs、GaAlAs 和 InGaAsP 等，它们的能隙恰使发射的光子处于可见光谱范围。如图 9-29 所示的半导体装置，在加一电压后就可使价带的电子激发到导带，并在价带中留下空穴，当电子又返回价带并和空穴再结合时，就产生了一个能量与波长等同于 GaAs 能隙的光子，这个光子又可使导带中的电子产生受激辐射，于是产生了波长与第一个光子同相的光子，这个过程不断继续下去便造成放大的相干单色光束。在激光器的两端，一端是全反射的镜面，一端可容许少量的激光束透过，以便作为采集的光信号。

在激光源与接收器之间用光学玻璃纤维传输光信号，为使光纤能在长距离内有效地传输，要求玻璃必须非常透明，而且光不能有任何漏损。为了防止光的漏损，光纤由两层折射率不同的玻璃纤维组成。由物理学中我们知道，要使光束在光纤芯部造成全反射，芯部材料的折射率必须较高，才不会

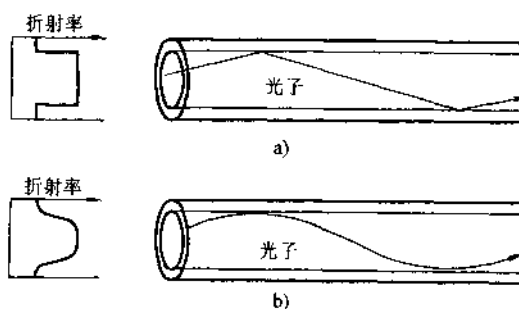


图 9-30 两层折射率不同的玻璃纤维

a) 界面上折射率有突变 b) 折射率平缓变化

使光折射进入外层光纤。但是,假如在两种玻璃的界面上折射率有突变时(图 9-30a),光束在纤维中的行进也有较多的剧烈转折,光束的传输路程要比光纤的实际长度大得多,这会使信号减弱也会产生失真。改进的办法是使界面上的折射率变化变得平缓些,因而光束行进时也是逐渐地改变方向,减少了转折,也就减少了实际的行进路程(图 9-30b)。在芯部纤维的表面上,掺以  $B_2O_3$  或  $GeO_2$  就可逐渐降低内表层的折射率。

光导纤维的光子束到达 p-n 结二极管时即变成电信号并被放大,这就是通信接收。目前光纤通信的无中继(无中继指信息传输过程中不需放大)距离一般为 30~70km,在长距离光纤通信中,要采用光纤放大器,或采用掺稀土杂质的石英光纤制作的光纤激光器,兼有放大作用,可以解决损耗问题。

## 二、磁性材料

各种材料的磁性能要求,定性地可用磁滞回线表示,如图 9-31 所示。

对变压器之类的软磁材料,要求有高的磁导率和高的磁饱和强度,而磁滞损耗(正比于磁滞回线面积)和涡流损耗要小。一般的硅钢片成分是 Fe-3%Si,与纯铁相比,Si 增加了磁化强度也大大减小了涡流损耗,特别是硅钢片经过冷轧与再结晶退火后,形成了板织构 (100) [001],也就是钢片内的晶体 (100) [001] 与轧制方向平行,在铁中最易磁化的方向是 [001],因此当晶体按照这一特定的取向排列后,其相对磁导率  $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$  与晶体是任意取向相比,提高了约 30 倍。

但近年来这种类型的软磁材料最为突出的进展,就是制作金属玻璃薄片,叠加起来形成一个大铁心。在第六章中我们已经知道,金属液体快速冷凝后可形成非晶态,因此称为金属玻璃,材料的内部没有晶界没有位错,因为消除了晶体缺陷,磁畴只需在很小的外磁场下就

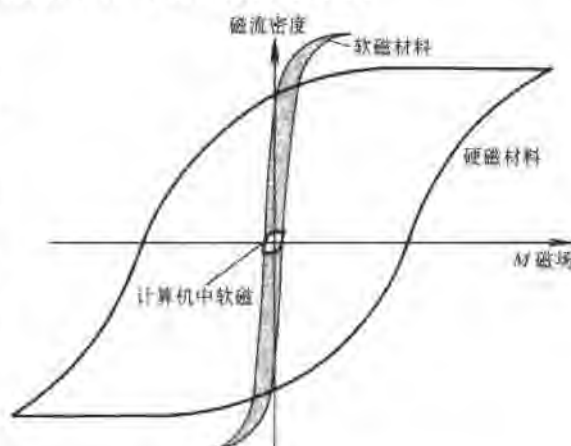


图 9-31 各种磁性材料的磁滞回线

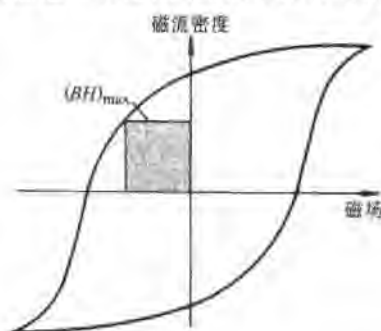


图 9-32 硬磁材料要求大的磁能积

可运动。用金属玻璃薄片制作的变压器铁心,其损耗只有硅钢片的  $1/3$ 。在美国已投入商业化生产(使用的材料为  $\text{Fe-10Si-8B}$ ),国内已试制有  $50\text{kVA}$  的变压器。

另一种类型的软磁材料是计算机中的磁盘和磁带。它们要求快速存储信息,因而磁饱和强度要低;又要求能快速去除信息,因而也要求低的剩磁和矫顽力。所以整个的磁滞回线呈小方形(图 9-31)。可用  $\text{Fe-w}_N, 81.5\%$  合金或一些含铁的氧化物(称铁氧体)来制作。磁带就是在塑料带上蒸发或溅射这类磁性材料的粉末制成。

与软磁材料不同,硬磁材料要有高的剩磁、矫顽力和高的退磁能,它和磁滞回线的面积有关,通常以第二象限的磁能积  $(BH)_{\max}$  来度量(图 9-32)。为了改善永久磁体的性能,应将材料处理成极细的晶粒,以至一个晶粒内只有一个磁畴,磁畴壁(又称布洛赫壁)没有了,磁畴间的界面就是晶界。磁畴只能通过转动改变其位向,但这比磁畴生长需要更大的能量。20 世纪 60 年代开始研制出第一代稀土永磁材料  $\text{SmCo}_5$ ,与以往的永磁材料相比具有最高的永磁性能,且用粉末冶金简单的生产方法。70 年代又生产出  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 。1983 年美通用电器公司生产出  $\text{Nb-Fe-B}$  合金,主要由  $\text{Nb}_2\text{-Fe}_{14}\text{-B}$  相、富 Nb 相和富 B 相组成。其中  $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  是磁性能的主要来源,其体积分数通常为  $85\%\sim 90\%$ ,其磁能积  $(BH)_{\max}$  达  $400\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ,由于原材料丰富,价格低廉,不含稀缺的钴,所以这种被视为第三代的稀土永磁材料,得到了迅速发展。 $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  有高的永磁性能是与其正方结构有关,像  $\alpha\text{-Fe}$  是立方结构,其磁矩方向容易改变,而正方结构的磁矩容易被固定在一个最有利的方向。

## 小 结

热力学温度为零度时,费密能对应着一个最高能量水平,在此能量以下的所有能级都被电子填满,而在此以上的所有能级都没有被电子占据。当  $T \rightarrow 0$  时,费密能对应着只有一半电子填充的能级。在费密能以下的各个能级,电子基本上是填满的,而在费密能以上的各个能级基本上是空的。温度虽影响电子跃迁,但电子由基本填满能级过渡到基本上空的能级状态,只是在一很小的能量范围内变化着,温度并不改变费密能的位置。

导体、绝缘体和半导体决定于价带与导带间的能隙大小。金属是导体,因为其价带与导带之间没有能隙,费密能的位置就在价带与导带的分界线上。金刚石是绝缘体,其价带与导带间的能隙很大  $E_g = 5.4\text{eV}$ ,其费密能的位置在禁带的中央。一般  $E_g > 2\text{eV}$  就为绝缘体,  $E_g < 2\text{eV}$  的则为半导体。

在本征半导体中导带的电子完全来自价带,故其电子浓度等于空穴浓度。其电导率随温度成指数关系升高,而金属的电导率随温度的升高而下降。掺杂半导

体的优点是电导率更易控制,对温度的变化不敏感,一般使其在平台温度范围工作。由于掺有杂质元素,其电子浓度或空穴浓度(视掺杂元素而定)可以独立改变。对掺杂半导体,其电导率不受能隙控制,而是被施主能值  $E_d$  或受主能值  $E_a$  控制。

当材料内的电子壳层完全被电子填满时,各电子的轨道磁矩与自旋磁矩都互相抵消,这类物质就不可能有磁性,在外磁场作用下为抗磁体。多数物质虽然内部电子壳层被填满,但外壳层具有未配对的电子,其轨道磁矩和自旋磁矩没有抵消,在外磁场下表现为顺磁体。只有少数物质才具有铁磁性(Fe、Co、Ni 和 Gd),它必须同时具备两个条件:①内电子层未填满(3d 或 4f);②内层电子交换位置时的交换能为负值。

铁磁体内部由许多小磁畴构成。每个磁畴内电子的自旋磁矩方向皆相同,以适应交换能最低的状态。在外磁场作用下磁畴壁移动,使磁矩方向逐渐接近外磁场方向,最后磁畴完全转向外磁场方向,以至达到饱和。磁畴壁难以运动的材料是硬磁材料,磁畴壁易运动的材料为软磁材料。位错与第二相的界面是阻碍磁畴壁运动的主要因素。

材料的价带与导带间的能隙大小决定了对光的吸收与透过特性。绝缘体能隙  $E_g$  很大,光子的能量不足以激发电子进入导带,对光线不吸收因而是透明的。由此可知,金属是不透明的,半导体则决定于施主或受主的能级和入射光的波长。产生激光的必要条件是受激辐射的几率大于吸收几率,这只有在一定物质中具有特殊的亚稳态能级时才可实现。

摩尔定容热容是十分稳定的物理性能,几乎与材料的结构无关,而热膨胀则决定于结合键的强弱和键能的大小。金属的导热依靠自由电子,陶瓷和其他绝缘材料的导热依靠声子,在半导体中这两者对导热均有贡献。

## 习 题

1. 已知锗室温下的电导率  $\sigma = 2\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 锗的点阵常数  $5.6575 \times 10^{-10} \text{m}$ , 利用表 9-2 给的数据, 又电荷  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ , 试求:

- (1) 锗在  $20^\circ\text{C}$  时的载流子数。
- (2) 锗价带中的电子被激发到导带的百分数。

2. 要使硅在平台区获得电导率为  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 需要多少载流子? 需要多少 Sb 原子加入到 Si 中?

3. 在用 P 掺杂硅的 n 型半导体中, 费密能向上移动  $0.1 \text{eV}$ , 问电子于室温被热激活到导带的几率是多少?

4. 仿照图 9-14, 对第二组过渡族元素 Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd, 原子序数从 39 到 46, 给出其 4d 层电子结构, 并写出对应的玻尔磁子数。

5. 计算纯铁的饱和磁化值  $M_s$  和饱和磁感应值  $B_s$ ,  $M_s$  单位以  $\text{A/m}$  计,  $B_s$  单位以 T (特斯



拉) 计。 $\alpha$ -Fe 点阵常数  $a=0.287\text{nm}$ 。

6. 通过计算说明: 金刚石对可见光是透明的, 而半导体硅对可见光是不透明的。

7. 计算铁的比热容。并将计算值与实测值 ( $440\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) 作比较。

8. --铝铸件在  $660^\circ\text{C}$  凝固, 在此温度下铸件原长为  $250\text{mm}$ , 试问冷至室温时铸件长为多少? 要保持铸件尺寸不变, 该铸模应如何设计 (铝的线膨胀系数为  $25 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )?

### 参 考 文 献

- 1 Anderson J C, leaver K D, Rawling R D, Alexander J M. Materials science. Chapman and Hall Ltd. 4th Ed, 1990
- 2 Askeland D R. The science and Engineering of Materials. wadsworth Inc, 2nd Ed. 1990
- 3 Van Vlack L H Elements of Materials science and Engineering. Addison-wesley Publishing Company. 5th Ed, 1985
- 4 Shackelford J F. Introduction to Materials science for Engineers. Macmillan publishing company. 2nd. Ed, 1988

## 第十章 材料概论

### 第一节 金属材料

#### 一、碳钢与微合金化钢

普通碳素钢在钢铁生产中占有很大的比例。在美国,据报道碳钢约占钢的产量 85%。而在我国要占 90%以上。碳钢的成本低廉,可以进行铸造、压力加工、切削,而且可以通过热处理使其力学性能在很宽的范围内变化。虽然碳钢的抗大气腐蚀能力较差,但它可以进行表面处理得到保护。没有一种其他工程材料能够像普通碳素钢这样在如此低廉的价格下提供如此良好的综合性能。从本质上讲,世界上各高度工业化国家确实仍然生活在“铁器时代”,并且在可以预见的将来仍然如此。

所以,实际上普通碳钢是头等重要的工程材料。普通碳钢的用途是多种多样的。普通碳钢的主要品种有薄板、带钢、棒材、线材、管材、型钢、锻件、中厚板和铸件。

碳钢按质量和用途分为普通碳素结构钢,优质碳素结构钢和碳素工具钢三大类。对普通碳素钢,主要要求保证力学性能,如表 10-1。牌号用 Q+数字表示, Q 为屈服强度的拼音字首, Q 后面的数字即代表屈服强度值。若牌号后面标注字母 A、B、C、D,则表示钢材质量等级不同,含 S、P 量依次降低,而钢材质量是依次提高的。如在牌号后标注字母为“F”则为沸腾钢,标注“b”为半镇静钢,不标“F”或“b”者为镇静钢。普通碳素结构钢一般不经过热处理,在供应状态下直接使用。

对优质碳素结构钢,要求同时保证化学成分和力学性能。其牌号是采用两位数字表示钢中平均  $w_c \times 10000$  的。例如 45 钢中平均  $w_c$  为 0.45%; 08 钢则表示钢中平均  $w_c$  为 0.08%, 见表 10-2。优质碳素结构钢主要用于制造机器零件,多数是要经过热处理以提高力学性能。根据碳含量的不同,有不同用途。08、08F、10、10F 钢,塑性韧性高,具有优良的冷成形性能和焊接性能,常冷轧成薄板,用于制作汽车车身,仪表外壳等; 15、20、25 钢用于制作尺寸较小、负荷较轻、表面要求耐磨、心部强度要求不高的渗碳零件如活塞销等; 30、35、40、45、50 钢多数经过淬火+高温回火处理,具有良好的综合力学性能,即得到强度与塑性、韧性的最佳配合,汽车拖拉机中很多零件用中碳钢制造,如曲轴、连杆、传动轴等,另

外,如机床主轴小齿轮等;55、65钢,则用于制造各种弹簧等,通常淬火+中温回火或经冷变形,获得较高的弹性极限或屈服强度。

碳素工具钢的牌号用T+数字表示,其中T为碳字的汉语拼音字首,数字表示钢中的平均 $w_c \times 1000$ ,例如T8、T10分别表示钢中平均 $w_c 0.80\%$ 和 $1.0\%$ 的碳素工具钢,若为优质碳素工具钢,则在钢号最后附以“A”字,例如T12A等。碳素工具钢一般经淬火+低温回火处理,硬度HRC不小于60~62,用于尺寸较小要求耐磨的刀具、模具和量具等。常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途列于表10-3中。

表 10-1 普通碳素结构钢的力学性能 (GB/T700—1988)

牌 号	等 级	拉 伸 试 验												冲击试验		
		屈服点 $\sigma_s$ /MPa						抗拉强度 $\sigma_b$ /MPa	伸长率 $\delta_5$ (%)						V 型冲 击吸 收功 /J (纵向)	
		钢材厚度 (直径) /mm							钢材厚度 (直径) /mm							
		$\leq 16$	$>16$ ~40	$>40$ ~60	$>60$ ~100	$>100$ ~150	$>150$		$\leq 16$	$>16$ ~40	$>40$ ~60	$>60$ ~100	$>100$ ~150	$>150$		温度 /°C
		不 小 于							不 小 于							
Q195	—	(195)	(185)	—	—	—	—	315~390	33	32	—	—	—	—	—	—
Q215	A	215	205	195	185	175	165	335~410	31	30	29	28	27	26	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	27
Q235	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	235	225	215	205	195	185	375~460	26	25	24	23	22	21	20	27
	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Q255	A	255	245	235	225	215	205	410~510	24	23	22	21	20	19	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	27
Q275	—	275	265	255	245	235	225	490~610	20	19	18	17	16	15	—	—

表 10-2 优质碳素结构钢的力学性能 (GB/T699—1988)

牌 号	试样毛坯尺寸 /mm	推荐热处理/°C			力 学 性 能					钢材交货状态硬度 HBS	
		正火	淬火	回火	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_s$ /MPa	$\delta_5$ (%)	$\psi$ (%)	$A_K$ /J	不 大 于	
					不 小 于					未热处理	退火钢
08F	25	930			295	175	35	60		131	
10F	25	930			315	185	33	55		137	
08	25	930			325	195	33	60		131	
10	25	930			335	205	31	55		137	
15	25	920			375	225	27	55		143	

(续)

牌号	试样毛坯尺寸/mm	推荐热处理/°C			力学性能					钢材交货状态硬度 HBS	
		退火	淬火	回火	$\sigma_b$	$\sigma_s$	$\delta_5$	$\psi$	$A_k$	不大于	
					/MPa	/MPa	(%)	(%)	/J		
					不小于					未热处理	退火钢
20	25	910			410	245	25	55		156	
25	25	900	870	600	450	275	23	50	71	170	
30	25	880	860	600	490	295	21	50	63	179	
35	25	870	850	600	530	315	20	45	35	197	
40	25	860	840	600	570	335	19	45	47	217	187
45	25	850	840	600	600	355	16	40	39	229	197
50	25	830	830	600	630	375	14	40	31	241	207
55	25	820	820	600	645	380	13	35		255	217
60	25	810			675	400	12	35		255	229
65	25	810			695	410	10	30		255	229

表 10-3 常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途 (GB/T1298-1986)

钢号	化学成分 $w_B$ (%)					热 处 理				应用举例	
						淬 火		回 火			
	C	Mn	Si	S	P	温度 /°C	冷却 介质	硬度 HRC (不 小于)	温度 /°C		硬度 HRC (不 小于)
T7	0.65~0.74			≤0.030	≤0.035	800~820	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载 荷、要求较高韧性的工 具,如凿子、锻造用模、各种锤 子、木工工具、石钻(软岩 石用)等
T7A	0.65~0.74			≤0.020	≤0.030	800~820	水	62	180~200	60~62	
T8	0.75~0.84			≤0.030	≤0.035	780~800	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载 荷、要求足够韧性和较高 硬度的各种工具,如简单 模子、冲头、剪切金属用剪 刀、木工工具、煤矿用凿 等
T8A	0.75~0.84	≤ 0.40	≤ 0.35	≤0.020	≤0.030	780~800	水	62	180~200	60~62	
T10	0.95~1.04			≤0.030	≤0.035	760~780	水、 油	62	180~200	60~62	制造不受突然振动、在 刃口上要求有少许韧性的 工具,如刨刀、冲模、丝锥、 板牙、手锯锯条、卡尺等
T10A	0.95~1.04			≤0.020	≤0.030	760~780	水、 油	62	180~200	60~62	
T12	1.15~1.24			≤0.030	≤0.035	760~780	水、 油	62	180~200	60~62	制造不受振动、要求极 高硬度的工具,如钻头、丝 锥、铰刀、刮刀等
T12A	1.15~1.24			≤0.020	≤0.030	760~780	水、 油	62	180~200	60~62	

微合金化钢是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就。在普通碳钢中只要加入极少量（一般小于 0.1% 质量分数）的强碳化物形成元素如 Nb、Ti、V，或者加入少量的 Al，形成 AlN，再配合以控制轧制工艺，就可低成本生产出屈服强度为 350~550MPa，并具有良好韧性的低碳钢（ $w_c$  0.05%~0.1%）。微合金化钢可使原来低碳钢的屈服强度有成倍地提高。其强化的原因主要来自三个方面：①晶粒的细化。通过控制轧制的微合金化钢，可使铁素体晶粒尺寸细化到 5~10 $\mu\text{m}$ ，即相当于 ASTM 晶粒度 10~12 级。按照霍尔-佩奇公式  $\sigma_s = \sigma_0 + k_d d^{-1/2}$ ，如低碳钢为极粗晶粒， $d = 0.25\text{mm}$ ， $d^{-1/2} = 2 \times 10^{-2}\text{mm}^{-1/2}$ ， $\sigma_s \approx 100\text{MPa}$ ；如  $d = 0.0025\text{mm}$ ， $d^{-1/2} = 20 \times 10^{-2}\text{mm}^{-1/2}$ ， $\sigma_s$  就可提高到 500MPa 左右；②亚晶强化。除了晶粒细化是强化的主要来源外，在晶粒内还产生许多细小的亚晶，也对钢的强度有重要贡献；③碳化物或氮化物自奥氏体或铁素体内产生的沉淀强化。图 10-1 表示晶粒尺寸对 C-Mn-Nb 钢屈服强度的影响，并可看出碳化物的沉淀强化，即 NbC 对强度的贡献约 100MPa。由于晶粒很细，相当于这种强度级别的韧性也是很好的。

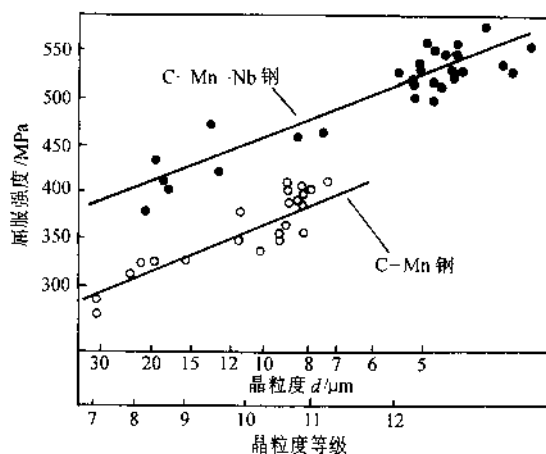


图 10-1 晶粒尺寸对 C-Mn-Nb 钢屈服强度的影响

经控制轧制的微合金化钢为什么能产生极细的晶粒和亚

晶呢？当加入少量的 Nb (Ti 或 V)，在热轧前将钢锭均热时，NbC 是完全溶解于奥氏体内的，热轧时随着温度的降低，它们从奥氏体中析出。在热轧的最初阶段，奥氏体一面变形一面迅速再结晶，变形中析出的碳、氮化物阻止再结晶的奥氏体晶粒的长大。继而，将钢坯停轧一段时间，待温度降至奥氏体已不能进行再结晶时，再使其继续变形。原则上讲，普通碳钢也可以这样做，但奥氏体不能再结晶的温度已很低，这时变形相当困难。而 NbC (TiC 或 Vc) 有强烈的阻碍再结晶作用，致使在比较高的温度 (900℃ 以上) 奥氏体就不能再结晶了。这时早已再结晶的奥氏体晶粒遂变成薄饼状，这大大增加了奥氏体的界面面积，与此同时，扁平的奥氏体晶粒内还产生了许多变形带。当控制终轧的温度被限制在  $\gamma + \alpha$  两相区时，铁素体晶核既可在扁平的奥氏体晶界上产生，也可在奥氏体晶粒内部的变形带上产生。如果终轧后再以较快速度冷却，便可得到非常细小的铁素体晶粒。

## 二、合金钢

合金元素对钢性能的影响表现在如下方面：

1) 在结构钢与工具钢中, 合金元素的主要作用首先是增加钢的淬透性。碳钢在水中淬火时, 直径为 20mm 的试棒中心只能得到 50% 马氏体。当不能淬成马氏体而形成其他非马氏体产物时 (如贝氏体、铁素体+珠光体), 即使回火到相同硬度, 钢的屈服强度、塑性和韧性都显著降低。因此, 凡重要的结构零件都选用合金钢。对形状复杂的零件和工具, 为了减少淬火变形与开裂, 需要在缓和的冷却介质中进行, 如油、硝酸盐等, 也可选用合金钢。粗略地说, 在含碳量相同并保证完全淬透的情况下, 各种合金钢的常规力学性能 ( $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$ 、 $\delta$ 、 $\psi$ 、 $A_K$ ) 均大致相同。这表示决定钢性能的第一位因素是组织, 其次才是合金成分, 合金成分首先是通过改变组织起作用的。至于合金元素的自身作用, 相对地说其影响是第二位的。图 10-2 表示几种典型的合金钢与普通碳钢力学性能的比较。在淬火与 200 °C 回火的条件下, 合金钢的强度普遍较普通碳钢高一些; 而在相同抗拉强度下, 含 Mo 的钢的韧性则显著地高于普通碳钢, 这主要是因为含 Mo 的钢在回火时, 在马氏体板条界面上不容易形成连续的碳化物薄膜, 碳化物膜的存在是对钢的韧性不利的。

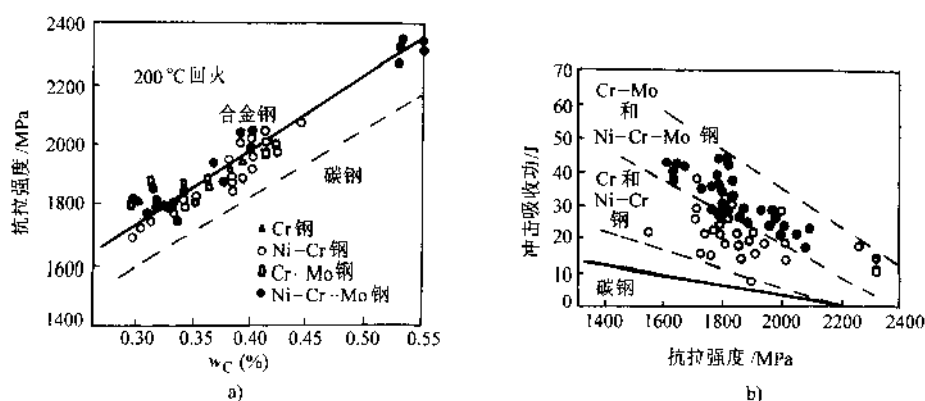


图 10-2 合金钢与碳钢力学性能比较 (淬火+200 °C 回火)

a) 抗拉强度 b) 冲击韧性

2) 合金元素对钢性能的第二影响, 表现在有高的回火抗力, 即在较高的回火温度下仍能保持高的硬度与强度, 这对工具钢与超高强度结构钢是重要的。作为切削刀具, 要求硬度  $>60\text{HRC}$ , 可是碳素工具钢在回火温度 180 °C 以上时硬度便急剧降低, 而含大量 W 或 Mo 的高速钢, 能在 600 °C 回火温度仍能保持硬度在 60HRC 以上, 因此高速切削的刀具便要采用高速钢。再如超高强度钢 300M (AISI 标准) 就是在 40CrNiMo 的基础上添加  $w_{Si}$  为 1.6%, Si 阻碍了马氏体回火第二阶段残余奥氏体的分解以及  $\epsilon$  碳化物向渗碳体的转变, 因而能于较高的回火温度下保持高强度并具有更好的韧性。

3) 在高合金钢中常利用碳化物或金属间化合物的沉淀强化来提高钢的强度或

硬度。例如钢中常加入一定量的 Mo 或 V, 于高温回火时析出极细的  $\text{Mo}_2\text{C}$  或 VC, 产生沉淀强化作用。碳化物析出时硬度不但不降低反有升高, 这称之为二次硬化现象, 如图 10-3 所示。这在高强度结构钢与模具钢中都有应用。另外, 像具有很高强度 ( $\sigma_s$  可达 2000MPa)、良好的加工成形和焊接性能的马氏体时效钢, 它的含碳量很低, 不能藉碳化物强化, 只能依靠金属间化合物产生强化, 该钢含有大量的 Ni、Mo、Ti 等元素, 在回火过程中析出极细的金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$  等, 它们的尺寸与一般合金钢中析出的碳化物相比, 要小一个数量级, 这是该钢具有高韧性的一个重要原因。在时效前钢的屈服强度只 700~800MPa, 而时效 (在 400~500 °C 范围回火) 后的屈服强度竟可提高 2 倍多。合金元素产生的沉淀强化作用是合金元素对钢性能影响的第三个重要方面。

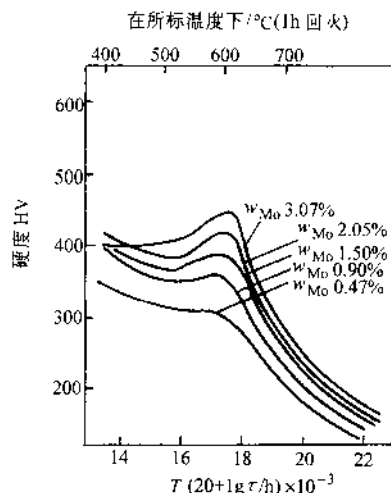


图 10-3 Mo 在  $w_c 0.1\%$  钢淬火回火中的沉淀强化作用

另外, 合金元素改变了碳钢的平衡组织, 使在室温下能获得单一的铁素体组织、奥氏体组织或者是铁素体-奥氏体组织, 这赋予了碳钢所不能具有的特殊性能, 如良好的低温性能、耐热性能、抗腐蚀性能和耐磨性能等。这里要补充说明, 材料的抗腐蚀性能并不主要决定于组织, 而主要取决于合金成分。要使钢能抵抗水气和氧化性介质中腐蚀, 钢中必须加入  $w_{Cr} 13\%$ 。不锈钢中有各种组织类型, 主要是基于对工艺性能 (如冷变形性能、焊接性能) 和强度的要求而设计的。

### 三、有色金属

习惯上将钢铁材料称为黑色金属, 钢铁以外的金属及合金都称为有色金属, 同时把密度低于  $4.5 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  的金属称为轻金属。现在, 轻金属铝和钛及其合金在工业上占有越来越重要的地位。我们只要将它们的力学性能和钢作一比较, 便很容易看出这点。从表 10-4 中可知, 尽管钢有很高的弹性模量和屈服强度, 但铝和钛合金的比刚度和比强度并不亚于钢甚至超过它。

表 10-4 结构轻合金的力学性能

合金	$\rho / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	$E / \text{GPa}$	$\sigma_s / \text{MPa}$	$E / \rho$	$E^{1/2} / \rho$	$E^{1/3} / \rho$	$\sigma_s / \rho$	蠕变温度/°C
铝合金	2.7	71	25~600	26	3.1	1.5	9~220	150~250
镁合金	1.7	45	70~270	25	4.0	2.1	41~160	150~250
钛合金	4.5	120	170~1280	27	2.4	1.1	38~280	400~600
钢	7.9	210	220~1600	27	1.8	0.75	28~200	400~600

注:  $E/\rho$ 、 $E^{1/2}/\rho$ 、 $E^{1/3}/\rho$  分别表示拉棒、梁和板的抗弯比刚度。

下面我们就铝合金及钛合金作一简要介绍。

### 1. 铝合金

由于铝合金有高的比强度和比刚度，耐大气腐蚀，良好的工艺性能和高导电导热性能，所以铝合金主要应用在：①建筑结构工业，如框架、面板、顶篷等；

②容器和包装工业；③电气工业；

④运输及航空工业。铝合金按生产工艺可分为变形、铸造和烧结

铝合金；如按热处理能否使之强化来划分，则可分为非热处理和

热处理的合金。非热处理的合金以 Al-Mg 合金为代表，热处理合

金以 Al-Cu 合金为代表。

从 Al-Mg 合金状态图来看（图 10-4），Mg 在 Al 中可以有很大的溶解度，最高可达  $w_{\text{Mg}} 17.4\%$ ，室温下有  $w_{\text{Mg}} 1.4\%$ 。本来可以利用溶解度的变化得到过饱和固溶体，然后产生沉淀强化，但

是 Al-Mg 合金不能像 Al-Cu 合金那样产生强的沉淀强化作用。对 Al-Mg 合金只能应用固溶强化和加工硬化两种方法。商业上的 Al-Mg 合金含 Mg 量最高可达  $w_{\text{Mg}} 5.5\%$ ，当加热到  $450^\circ\text{C}$  以上形成单相  $\alpha$  固溶体，再缓慢冷却时于  $275^\circ\text{C}$  以下应该析出  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_5\text{Al}_8$ )，但因温度低，Mg 和 Al 原子的扩散速度慢，只要稍快的冷速就可抑制  $\beta$  相的析出，在室温下就可得到单相的过饱和  $\alpha$  固溶体。其固溶强化的程度与  $\alpha$  过饱和度有关，也与溶质和基体原子的错配度有关。理论上预测固溶强化对屈服强度的贡献为

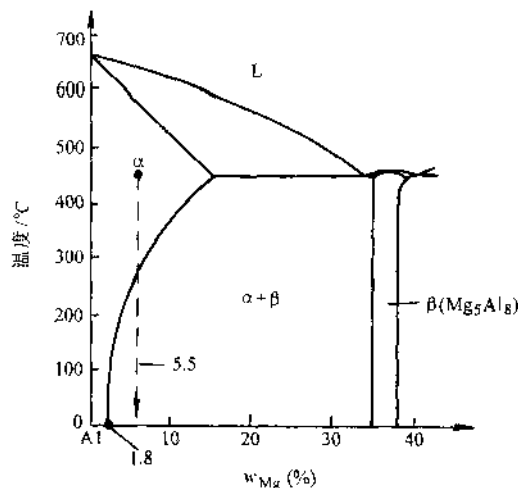


图 10-4 Al-Mg 合金（富铝端）相图

是 Al-Mg 合金不能像 Al-Cu 合金那样产生强的沉淀强化作用。对 Al-Mg 合金只能应用固溶强化和加工硬化两种方法。商业上的 Al-Mg 合金含 Mg 量最高可达  $w_{\text{Mg}} 5.5\%$ ，当加热到  $450^\circ\text{C}$  以上形成单相  $\alpha$  固溶体，再缓慢冷却时于  $275^\circ\text{C}$  以下应该析出  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_5\text{Al}_8$ )，但因温度低，Mg 和 Al 原子的扩散速度慢，只要稍快的冷速就可抑制  $\beta$  相的析出，在室温下就可得到单相的过饱和  $\alpha$  固溶体。其固溶强化的程度与  $\alpha$  过饱和度有关，也与溶质和基体原子的错配度有关。理论上预测固溶强化对屈服强度的贡献为

$$\sigma_s \propto \epsilon_s^{3/2} c^{1/2} \quad (10-1)$$

式中， $\epsilon_s$  为溶质与溶剂原子尺寸的错配度； $c$  为溶质原子的含量。对 Al-Mg 合金，当 Mg 含量为  $w_{\text{Mg}} 1.5\%$ ，退火条件下合金的屈服强度为 55MPa（没有过饱和）；当 Mg 含量  $w_{\text{Mg}} 5.5\%$  时，因过饱和产生的固溶强化，其屈服强度为 160MPa。在 Al-Mg 合金中还常附加冷变形引起的加工硬化，其对屈服强度的贡献为

$$\sigma_s \propto \epsilon^n \quad (10-2)$$

式中， $\epsilon$  为变形量； $n$  是变形指数，对铝合金  $n$  在  $1/6 \sim 1/3$  之间。对含  $w_{\text{Mg}} 5.5\%$  的 Al-Mg 合金，可因冷变形再使屈服强度提高一倍。

多数的高强度铝合金都是通过热处理产生沉淀强化的。它们的热处理都是先经过高温固溶处理，然后快速淬火得到过饱和单相固溶体，继而进行自然时效（室温）



或人工时效(150℃~180℃)。在时效过程中形成 GP 区或介稳定的中间过渡相,它们的尺寸很小并与基体保持共格关系,位错通过它们时只能切过或者是刚刚可以绕过,这时可获得最高强度。

随着时效时间的增长或温度的升高,第二相粗化质点间距增加(图 10-5),强度迅速降低。从静强度看,最佳的强化效果在质点间距小于 100nm 时。Al-Cu 合金淬火时效时,析出相的演变过程及质点间距的变化如图 10-5 所示。当析出相  $\theta'$  的质点间距达 1 $\mu\text{m}$  时,照奥罗万公式计算位错绕过时所需克服的阻力  $\tau = \frac{Gb}{L}$  已很小,所以过度时效的铝合金强度已降低很多。

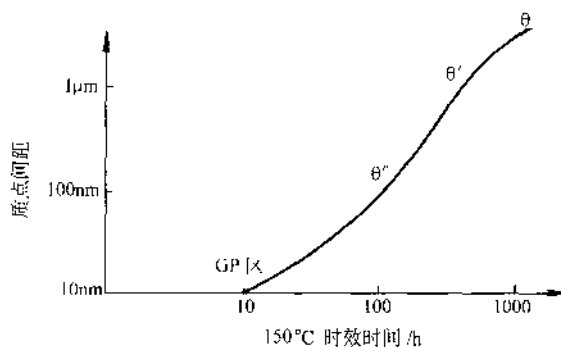


图 10-5 Al-Cu 合金淬火时效的质点间距  
随时效时间的变化

## 2. 钛合金

钛合金自 1952 年开始应用于航空发动机的压缩机叶片及轮盘。到 1958 年波音 707 投入使用时只用 80kg 的钛合金;但 10 年之后,当使用波音 747 时,钛合金的用量已达 3850kg 了。钛合金的生产正以每年 7% 的增长率递增,它主要应用于航空和化工两大部门。要了解钛合金的基本特性,以下几个方面是值得注意的:

(1) 纯钛在室温下为密排六方结构 如第八章所述, HCP 结构滑移系少,通常是较脆的,但纯钛在室温下可进行冷轧,其厚度减缩率可超过 90% 而不出明显裂纹。钛塑性较好与两个因素有关,其一是轴比小  $c/a=1.587$ , 因此钛的主要滑移面不是 (0001), 因基面的面间距不是最大的, 这样, 滑移阻力就不是最小的。钛的主要滑移面是  $\{10\bar{1}0\}$  棱柱面和  $\{10\bar{1}1\}$  棱锥面, (0001) 基面也参与变形, 因此, 它与 Zn、Mg、Ca 相比有效的滑移系统增多了。另一个因素是钛中孪晶变形也占了相当大的比例, 它要比 Zn、Mg、Ca 中的孪晶对变形的贡献大得多。

(2) 与体心立方金属相比, 纯钛没有冷脆现象 倘若钛及其合金精细地去除杂质(主要是氧), 在极低温度下仍具有较好的塑性, 可用作液氢燃料(-253℃)的容器, 它在宇航工业中已成为标准型的压力容器材料, 因为它的比强度几乎是铝合金和不锈钢的两倍。

(3) 有较高的高温强度 钛合金的工作温度已可达 550℃, 而铝合金只能使用在 200℃ 以下。

(4) 高的耐蚀性能 因钛很易与氧生成稳定的氧化薄膜, 因此在很多的环境

介质中钛合金比铝合金、不锈钢和铜合金有更高的腐蚀抗力。

(5) 纯钛有同素异构转变 在  $883^{\circ}\text{C}$  以上为体心立方, 称  $\beta$  结构; 在  $883^{\circ}\text{C}$  以下为密排六方, 称  $\alpha$  结构。在钛中加入合金元素, 有的起稳定  $\alpha$  相作用, 有的起稳定  $\beta$  相作用。最常用的钛合金 Ti-6Al-4V 是  $\alpha+\beta$  两相结构, 淬火后有马氏体转变 (称  $\alpha'$  马氏体)。但淬火后的强化远不如钢中马氏体。许多合金都可有马氏体转变, 唯独钢中马氏体获得了最大的强化效果。(请思考为什么铁-碳合金马氏体可获得很显著的强化效果。)

#### 四、铸铁

铸铁的使用量仅次于钢, 在发达的资本主义国家, 铸铁与钢的比例约为  $(0.3 \sim 0.4) : 1$ 。我国的机械制造业中, 铸铁与钢的比值为  $0.46 : 1$ 。在有些行业铸铁的使用量超过钢, 如机床厂铸铁用量占  $80\%$ , 柴油机厂铸铁的用量占  $60\% \sim 70\%$ 。在国外早在 20 世纪 30 年代就使用了孕育铸铁曲轴, 50 年代初进而应用了球墨铸铁, 70 年代初用球铁代替中碳钢制造连杆, 80 年代初用奥氏体-贝氏体球墨铸铁代替了传统的合金渗碳钢生产汽车后桥齿轮。国内也有些厂家的变速箱齿轮用铸铁制造。

铸铁可简单看成 Fe-Si-C 三元合金。铸铁的结晶过程可以按 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图进行, 也可按 Fe-C 相图进行, 或者是高温时按 Fe-C 相图, 低温时按 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图。当完全按照 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图进行结晶时就得到白口铸铁。当石墨以独立的相组成物存在时则为灰铸铁或球墨铸铁。铸铁中的碳可以渗碳体的形式也可以石墨的形式存在, 这取决于热力学和动力学两方面的因素。从热力学上看石墨是更稳定的相, 从动力学上看形成渗碳体更容易。我们可以通过调整化学成分和冷却速度来得到具有不同组织的铸铁。

从力学性能看, 铸铁的硬度和抗压强度取决于基体组织, 和钢差不多; 而铸铁的抗拉强度和塑性韧性, 则主要取决于石墨的形状数量及分布。当铸铁中的石墨呈粗片状时, 在片的尖端造成严重的应力集中, 使铸铁的抗拉强度很低, 塑性  $\delta$  只有  $0.5\%$ 。所以, 铸铁的发展始终着眼于首先改变石墨的形状数量及分布, 以提高其力学性能。

为了改善普通灰铸铁的强度与塑性, 最初是从减少铸铁的碳含量并加入少量的硅铁粉作为变质剂 (孕育剂), 使获得细小的片状石墨以及基体为珠光体组织。平均来说, 可使灰铸铁的抗拉强度由  $150\text{MPa}$  提高到  $300\text{MPa}$ , 并能在较宽的铸件截面尺寸内获得均匀一致的组织与性能。经过孕育或变质处理的铸铁叫孕育铸铁。

孕育铸铁虽然提高了强度, 但塑性韧性仍然很低, 而且在汽车、农业机械上常遇到一些截面薄、形状复杂, 在工作中又要承受冲击振动的零件, 这些零件只适宜用铸造法生产。如用铸钢, 其铸造性能差, 价格又贵。于是人们在铸造生产

中，用调整成分和控制冷速的办法第一步先得到白口铸铁，然后进行石墨化退火处理，使渗碳体分解形成团絮状石墨，使塑性有很大的提高，这种铸铁称为可锻铸铁。这是习惯上的叫法，并非这种铸铁真正可以锻造。

可锻铸铁对原材料的成分要求严格，需要较多的废钢，生产周期长，要制作尺寸大的铸铁件也有困难。所以，在铸铁生产技术上最大的飞跃是用一般生产灰铸铁的方法，使在铸态下就直接获得球状石墨，工艺既简单又可得到最佳的力学性能。在大致普通的灰铸铁成分范围，但要求低的硫磷含量，在铁液中加入一定的球化剂（促使石墨形成球状）和墨化剂（促使形成石墨晶核），便可得到球墨铸铁。在石墨形成球状之后，我们还可以用热处理改变基体，使性能进一步改善。现今生产的球铁水平，已可使抗拉强度达到 900MPa，伸长率为 2% 左右。铸铁组织如图 10-6 所示。

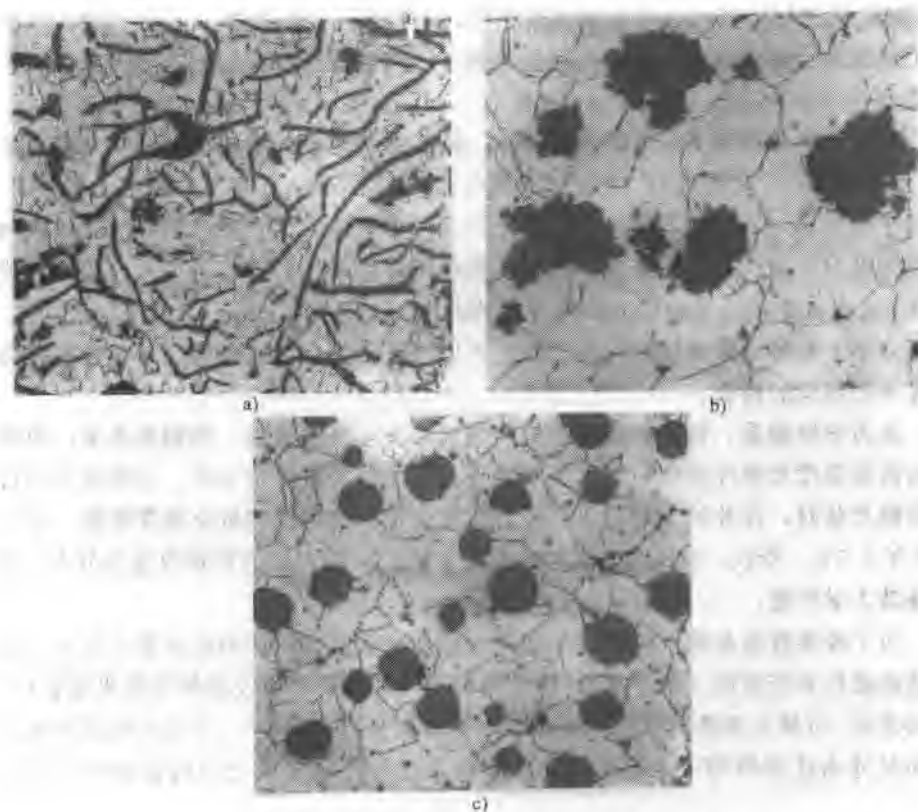


图 10-6 铸铁组织

a) 普通灰铸铁 b) 可锻铸铁 c) 球墨铸铁

## 第二节 高分子材料

### 一、高分子材料的强度与韧性

第一章里我们曾谈到材料的结构包含着四个层次：原子结构、结合键、原子的排列形式和组织。高分子材料的结构最能充分体现材料结构的涵义。高分子材料的结构首先是指分子链的结构，这包括主干链上的原子键合如 C-C 键、C-O 键、Si-O 键，以及苯环结构等和侧基上不同的原子团如 H、Cl、CH<sub>3</sub> 等；在主干链上除共价结合外，线型大分子链之间是范德瓦耳键，还可能有氢键及不同程度的交联，造成了热塑性、热固性和橡胶不同类型的材料。其次，是指分子链的构象，它表示分子链段的柔顺程度，在宏观上表现为材料是否容易变形以及变形强化的能力。再者，高分子材料可以是无定形的如热固性塑料和橡胶，也可以是部分结晶型的，如聚乙烯、聚酰胺（尼龙）等。高分子材料可以通过不同单体的聚合形成单相或两相“合金”，这叫做共聚或者共混<sup>①</sup>，不同的共聚或共混就形成了所谓不同的组织。

高分子材料与金属、陶瓷相比，其强度和弹性模量很低。可是，从其结合键的特性来看，似乎不大容易理解其断裂机制。因为在主干链上是强的共价键，虽然链状分子之间是弱的范德瓦耳键及氢键，在外力作用下，二次键容易破坏，因而产生分子链之间的滑动，也可能改变了链的构象，造成了材料的屈服与变形；但是，要使主干链上的键合破坏，应是需要很大力的。比如使一个碳-碳键断裂所需的力为  $3 \sim 4 \cdot 10^{-9} \text{N}$ ，单位面积 ( $1 \text{cm}^2$ ) 上可能有的分子链数目约为  $5 \times 10^{14}$ ，粗略估计聚合物的理论强度为  $15 \sim 20 \text{GPa}$ 。可是，聚乙烯的实际强度一般只有  $0.03 \text{GPa}$ ，而理论强度估计为  $19 \text{GPa}$ ，也就是说，其实际强度要比理论强度低两个数量级。现在，人们发现，要使聚合物达到最高强度，大分子链应该平行伸展并紧密排列起来。事实上，已经从许多聚合物中制备出高强度高模量的纤维，它们具有这种结构特征。比如尼龙丝的拉拔，可通过定向排列造成显著的强化（见第三章第四节）。欲使聚合物强度进一步提高，使其接近理论强度，生产上已树立了两个典型情况：一种是刚性的，不溶、不熔的石墨纤维，它可以达到很高的取向程度和分子有序，具有很高的弹性模量，在航空航天部门中用作复合材料（见第四节）；另一种则是柔性的低熔点和可溶的聚乙烯。聚乙烯分子的截面小，是达到高强度的一个理想分子。但聚乙烯结晶时容易形成折叠链形态，即使将聚合物分子排列得完全单轴取向，充分拉伸后在微晶表面仍有显著的链折叠，这将大大降

① 在分子物理或化学中，把不同单体聚合形成单相的“合金”叫共聚，把形成两相的“合金”叫共混。

低纤维强度。尽管如此,像聚乙烯、尼龙、涤纶等柔性高分子是有可能整齐排列起来的,例如,聚乙烯的凝胶纺丝技术取得了重大突破。凝胶纺丝选用超高相对分子质量(相对分子质量在百万以上)的聚合物,在稀溶液中纺丝,尽量降低分子链的缠结,然后将纺制的凝胶纤维拉伸至近理论强度,强度已达到 $2\sim 6\text{GPa}$ ,比普通聚乙烯的强度提高约200倍。但是这类高强度纤维的耐热性并不高,蠕变抗力还是很低的。

塑料的耐热性能差,通用的热塑性塑料其连续的使用温度在 $100^\circ\text{C}$ 以下,工程塑料的使用温度多数在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 之间。要想显著地提高塑料的耐热性能,还必须从根本上改变分子链的结构入手。例如,人们首先把芳香环直接引入到主链上,合成了聚苯使分子链的刚性大大提高,常用的代表是聚砜( $150^\circ\text{C}$ )、聚醚砜( $180^\circ\text{C}$ )。继而,人们又合成带芳香环的聚合物,使分子链的刚性进一步提高,聚酰亚胺(PI)是最突出的一个例子。它不溶于溶剂,耐热性和抗氧化性都很好,连续工作温度可达 $260^\circ\text{C}$ 。与此相平行的,人们将主链上的C-C键(键能为 $3.5\times 10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )改为Si-O键(键能为 $4.5\times 10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),不仅键能高而且柔性大、弹性好,这就产生了有机硅的聚合物,其使用温度范围在 $-80\sim 250^\circ\text{C}$ 之间。与此相类似的是采用含氟的有机物,F-C键的键能也高,且氟原子体积小,使大分子链间排列紧密,分子间的作用力增强。

很多聚合物的韧性都是低的。在热塑性塑料中,随着强度的依次提高,如从聚乙烯到聚丙烯、聚氯乙烯,聚苯乙烯,其韧性也相应地越来越低。在热固性塑料中,由于强烈地交联形成网络结构,虽然强度弹性模量较高,但是塑性韧性降低得更剧烈。因此使塑料增韧是使聚合物高性能化的一个重要方面。改进聚合物韧性的一个最成功的方法就是橡胶增韧,即将少量橡胶( $5\%\sim 20\%$ )分散在硬质的塑料基体中,使材料得到高的断裂伸长率和冲击韧性。在第三章第四节中我们已经知道了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的优异性能。其实,橡胶增韧的方法在塑料改性中带有相当的普遍意义。用橡胶使聚苯乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯以及热固性的环氧树脂等,都可获得有效地增韧。事实上,早在ABS出现之前已有橡胶增韧的称为高冲击性能的聚苯乙烯(简称HIPS)。实现橡胶增韧要求橡胶的玻璃化温度尽可能地低,橡胶冷到玻璃化温度以下就急剧变脆了。图10-7表示HIPS和PS缺口冲击韧度的对比。可以看出,

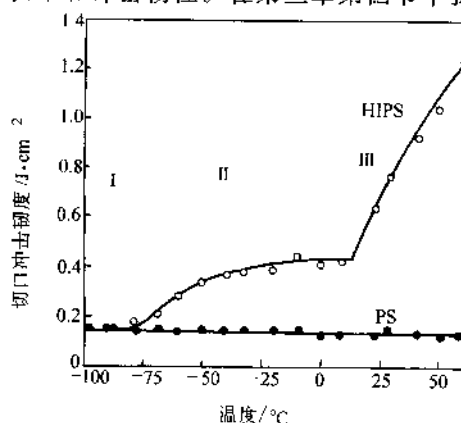


图10-7 HIPS的冲击韧度与温度的关系

这种增韧只能保持到不是太低的温度，另外要求橡胶以细微的粒子分布在塑料的基体中，形成两相结构。关于橡胶增韧的机理，有的人认为是使橡胶张开撕裂需要消耗大量的能量，也有人认为是橡胶粒子阻碍了银纹的增长，使银纹不易扩展为裂纹。在 HIPS 中橡胶粒子直径在  $2\sim 10\mu\text{m}$  之间，粒子尺寸过小，不能增加韧性。按照橡胶增韧的思路，近年来人们又提出用耐热的热塑性工程塑料，如聚醚砜、聚醚亚胺等使环氧树脂增韧，这些增韧剂加到环氧树脂中，同样能形成颗粒第二相，并且不影响环氧树脂的模量与耐热性。

## 二、工程塑料与橡胶

### 1. 工程塑料

据统计，日本 1990 年生产了 1265 万 t 塑料，其中热固性塑料为 205 万 t，热塑性塑料为 1060 万 t。在热塑性塑料的生产中，当然通用塑料占很大比例，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯并称为四大通用塑料，它和我们的日常生活用品有着密切的关系。但是，塑料真正能在工程上用作结构零件的数量并不多，一般把工作应力大于 50MPa，连续工作温度能超过 100℃ 以上的塑料，称为工程塑料。

通常把聚酰胺（尼龙）、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚和热塑性聚酯称为五大工程塑料。尼龙在产量及品种上均居工程塑料之首，尼龙的高强度和耐磨性是其力学性能的主要特点。但易吸收水分因此降低强度并影响尺寸稳定性，尼龙的这一特性在热塑性塑料中，大概是唯一的例外，新品种的尼龙已克服了这一缺点。聚碳酸酯是工程塑料中韧性最好的，而且可见光的透过率达 90%，连续使用温度可达 135~145℃，它正取代玻璃和有机玻璃作飞机挡风夹层和天窗盖，美波音 747 客机每架飞机的用量就近 2t。聚甲醛的弹性模量最高，并有高的硬度，低的摩擦系数和良好的耐疲劳性能，是塑料中力学性能最接近金属的品种之一，适用于制造精密小齿轮和轴承轴套。聚苯醚的硬度比前三种工程塑料都高，它的热膨胀系数在塑料中是最小的，接近于金属，而且蠕变量很小，是耐热的工程塑料。

在原先传统的工程塑料基础上，又发展出许多聚合物合金，这都是经过共聚或共混后改性产生的。如 ABS 现用量很大，它在美国汽车工业应用占首位并用于管材，而在日本则主要用于家用电器，如电风扇、洗衣机、纺织机械等。1976 年美国杜邦公司研制出新型的叫做超韧尼龙，其冲击韧性超过了工程塑料中韧性最好的聚碳酸酯，并保持了尼龙的耐化学性、耐磨性和尺寸稳定性。

在新型的工程塑料中，还有一些满足特殊物理化学性能要求的，它是金属和陶瓷材料无法取代的。如 B-2 隐形轰炸机要逃避雷达的跟踪，就采用了聚醚亚胺和其他高性能的合成树脂为基材，芳香族聚酰胺纤维及碳纤维增强的复合材料以及高分子涂料等，这些材料对雷达波和红外线吸收，从而使雷达无法探测。再如宇宙飞船在返回大气层时表面温度可达 5000℃，必须采用足够厚度的多层隔热高

分子材料，高温使外层起火燃烧，但燃烧只能一层层地慢慢进行，由于材料的隔热性能良好，最后只要剩余的未燃部分保留一定厚度，宇宙飞船就可安全着陆。

## 2. 橡胶

要实现橡胶弹性，在分子链结构上通常要具备以下条件：①分子链是一些内旋转比较容易的、柔性大的分子；②分子间的作用力较弱；③要不易结晶或结晶度很小；④要求适当的交联；⑤要有高相对分子质量，显示宽的高弹性温度范围  $T_g \sim T_f$ 。（ $T_g$  为玻璃化温度， $T_f$  为出现粘流温度）。条件①、②是保证高分子容易变形；条件③、④是要保证只发生弹性变形不出现永久变形；条件⑤则是保证橡胶有足够宽的使用温度范围。

橡胶容易在日光曝晒，特别是在紫外线的照射下失去弹性。这主要是大分子链在辐射线作用下破坏了碳键的共价结合，使长的大分子链断成一些短的小分子链，这种作用叫降解。因此，在橡胶生产中除了加约  $w,4\%$  产生交联外，还加入大量的炭黑（约为生胶重量的  $1/3$ ），炭黑作为光屏蔽剂，使光降解只发生在轮胎表面，而内部仍能保持很好的弹性。另外，炭黑也使轮胎的强度与耐磨性提高了。橡胶还要考虑空气中的氧化作用，特别是在辐射线下产生臭氧，使氧更具有活性。氧和硫一样都能使碳双键破坏产生交联，氧使交联过度，橡胶就渐渐失去弹性。因此，橡胶中还需加入抗氧剂。

橡胶有通用橡胶和特种橡胶两大类。通用橡胶中有丁苯橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等。丁苯橡胶是丁二烯与聚苯乙烯的合成物，它的耐老化和耐磨性能均优于天然橡胶；异戊橡胶与天然橡胶的化学结构与物理性能相似，也称合成天然橡胶。特种橡胶有耐热、耐蚀、耐低温等特殊性能，如氟、硅橡胶等。

## 第三节 工程结构陶瓷材料

工程中应用的陶瓷材料种类很多，如玻璃水泥、混凝土、磨料、瓷器砖石、高温耐火材料以及电介质的绝缘材料、非金属的磁性材料等。近十几年来，特别是一些陶瓷材料用来制作柴油发动机及燃气轮机上的一些结构零件和刀具，代替了金属材料，更是令人瞩目。这些材料就其化学组成来说，是金属（或类金属）与非金属之间形成的化合物，这些化合物之间的结合是离子键或共价键。例如， $Al_2O_3$  主要是离子键结合的化合物， $SiC$  是共价键结合的化合物。这些化合物有些呈结晶态如  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  和  $SiC$ 、 $Si_3N_4$  等，有的则呈非晶态如玻璃，但是玻璃中也可加入适当的形核催化剂并经一定的热处理，使之变为主要由晶体组成的微晶玻璃或玻璃陶瓷。

由于陶瓷材料的原子结合是离子键或共价键，即使是晶体陶瓷，它也与金属晶体有很大的不同。首先是晶体结构较复杂，原子排列不紧密，配位数较低；其

次是硬度高,难以变形(对于玻璃,当加热到 $T_g$ 以上的一定温度,由于粘度急剧降低,可以加工成各种形状)。另外,由于不像金属有大量的自由电子,它们一般是不导电的绝缘体且透明,化学稳定性很高。但是,正因为陶瓷是金属(或类金属)与非金属之间的化合物,化合物的结构与性能多变,所以有半导体陶瓷、不透明的陶瓷等。

晶体陶瓷按结构可分为离子晶体型和共价晶体型两大类。从实际应用的工程陶瓷来看,对离子晶体型的主要要熟悉 NaCl 型 ( $MgO$ 、 $CaO$ )、 $CaF_2$  型 ( $ZrO_2$ ) 和  $Al_2O_3$  这三种类型的结构;而对共价结合的晶体,要熟悉金刚石、SiC 和高温  $SiO_2$  的结构。这些晶体结构的基本特点,我们在第二章里已学习过了。

现在我们来讨论晶体陶瓷的结构与其力学性能的关系。

晶体陶瓷是最硬的固体材料,像刚玉( $Al_2O_3$ )、碳化硅(SiC)甚至金刚石(C)都被用作磨料,它们可作切削工具,砂轮等,几乎可加工一切物品甚至玻璃,尽管玻璃自身也是很硬的。为了比较,表 10-5 列出纯金属、合金和陶瓷的硬度。硬度一律经过归一化处理,以  $H/E$  表示。硬度和材料的屈服强度大致有以下关系  $H \approx 3\sigma_s$ 。在第一栏中列出的纯金属,其硬度和屈服强度都是很低的,平均水平  $H/E$  为  $1 \times 10^{-3}$ ;在第二栏中,纯金属经过合金化与热处理后,其硬度与强度有相当大的提高, $H/E$  的平均水平提高了一个数量级,即  $1 \times 10^{-2}$ ;但第三栏中给出的即使是未合金化的陶瓷,其硬度也远比金属合金高得多。从根本上说,这是由结合键的本性决定的。在共价键和离子键结合的晶体中,位错运动要克服很大的点阵摩擦阻力,也就是有很高的派-纳力,因为电子只是局部地而且是有方向地集中在很小区域,位错通过时要破坏共价键,而共价键的结合强度是很高的。但金属键中大量自由电子所产生的键合并非局部性的,位错的运动对电子-金属离子的结合影响不大,所以位错在金属中运动的派-纳力都很小(当然,位错在非密积排列的平面上运动,派-纳力要大些,这对金属和各种晶体陶瓷都是相似的,但结合键本身产生的对派-纳力的影响始终是第一位的),这就导致了金属的固有特性是软的,而晶体陶瓷的固有特性是硬的。晶体陶瓷的屈服强度约  $E/30$ ,而金属(纯金属)的屈服强度只有  $E/10^3$  左右。就是说,晶体陶瓷的屈服强度大约为 5GPa,这一数值很高且因为陶瓷的抗拉强度(断裂强度)很低,所以一般只能用金刚石压入表面,测量其硬度来估计。

表 10-5 纯金属、合金和陶瓷的归一化硬度

纯金属	$H/E$	合金	$H/E$	陶瓷	$H/E$
铜	$1.2 \times 10^{-3}$	黄铜	$9 \times 10^{-3}$	金刚石	$1.5 \times 10^{-1}$
铝	$1.5 \times 10^{-3}$	Al- $w_{Cu}4\%$	$1.5 \times 10^{-2}$	氧化铝	$4 \times 10^{-2}$
镍	$9 \times 10^{-4}$	不锈钢	$6 \times 10^{-3}$	氧化锆	$6 \times 10^{-2}$
铁	$9 \times 10^{-4}$	低合金钢	$1.5 \times 10^{-2}$	碳化硅	$6 \times 10^{-2}$
平均	$1 \times 10^{-3}$	平均	$1 \times 10^{-2}$	平均	$8 \times 10^{-2}$



金属材料在一般情况下（如不考虑腐蚀缺口等因素）其屈服强度都低于断裂强度，而陶瓷材料却相反，其断裂强度远低于其屈服强度。这是因为陶瓷材料内部总含有裂纹，并且对裂纹很敏感，一个很小的裂纹尺寸就可使其断裂强度降低很多，就很易脆断。衡量材料脆断倾向的性能是断裂韧性  $K_{Ic}$ （见第八章）。断裂韧性是含有有一定裂纹尺寸时材料断裂强度的度量，也是在给定应力下材料抵抗裂纹扩展而不断裂的能力。与塑性较好的金属相比，陶瓷的断裂韧性大约只有金属的 1/15。陶瓷材料制作时内部已含有裂纹，生产陶瓷的方法主要是将粉末压制烧结成一定形状，在烧结过程中总会残留一定数量的气孔（图 10-8）。冷却或热循环时引起的热应力也能产生小裂纹，甚至在制备后的陶瓷也可在潮湿大气或水中因腐蚀作用或在磨损中产生表面裂纹。

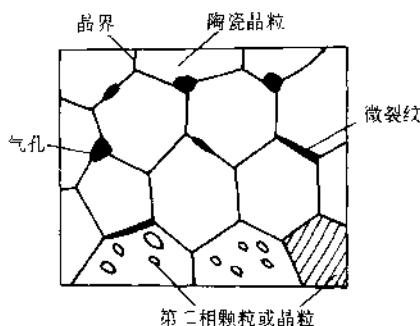


图 10-8 工程陶瓷组织示意图

设计中结构陶瓷的强度，决定于其低的断裂韧性值和它含的裂纹尺寸，假如试件中最长的裂纹尺寸为  $2a_m$ ，则其抗拉强度  $\sigma_{TS}$

$$\sigma_{TS} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a_m}}$$

一些工程陶瓷的抗拉强度约为钢的一半，在 200MPa 左右， $K_{Ic}$  值一般为  $2\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 。这样，工程陶瓷中所容许的最长裂纹长度为  $60\mu\text{m}$ ，这和原来粉末颗粒尺寸是同一数量级，而粉末烧结时残存的空隙大小也大致和一裂纹长度相当。所以，是陶瓷材料中的裂纹长度（确切地说，是存在的最大裂纹长度）决定了它的抗拉强度或断裂强度。像陶土、砖石这些材料的抗拉强度更低，只 20MPa 左右，这说明它们内部含有的最大裂纹尺寸约几个毫米；而水泥和混凝土的强度就更低，只 2MPa 左右，它们内部中的既存裂纹已达厘米级了。

陶瓷的低断裂韧性是其固有性能，断裂韧性的大小和裂纹尖端的塑性变形区域大小有关，塑性区越大裂纹扩展所消耗的功越大，断裂韧性就高。而塑性区的大小又取决于材料的屈服强度，如上所述，陶瓷材料的屈服强度是很高的，即使是在裂纹尖端附近也是很难塑性变形的，因此塑性区很小，裂纹扩展几乎不消耗塑性变形功这样，必然造成陶瓷低的断裂韧性。

提高了陶瓷的断裂韧性，也就提高了陶瓷的抗拉强度或断裂强度。为了提高陶瓷的断裂韧性，工程上有两种主要方法：相变增韧和纤维增韧。后一种方法我们在复合材料中再介绍。

工程中常采用使  $\text{ZrO}_2$  部分稳定的陶瓷材料使之相变增韧, 加入的稳定剂可以是  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等。现在我们来讨论相变增韧的原理。  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$  状态图如图 10-9 所示。纯  $\text{ZrO}_2$  在  $1000^\circ\text{C}$  左右可由

正方结构变成单斜结构, 有较大的体积膨胀, 是一种类似钢铁材料中的马氏体相变, 所不同的是, 钢中马氏体是非平衡相, 而单斜  $\text{ZrO}_2$  是平衡相。如加入足够数量 (如 20% 摩尔分数) 的  $\text{CaO}$ , 可使  $\text{ZrO}_2$  完全稳定化, 得到单一的立方相, 从高温到室温没有任何转变。这种完全稳定的  $\text{ZrO}_2$  没有实用价值。但如果  $\text{CaO}$  的数量控制严格, 使其加热到高温处于立方相和正方相的两相区, 而且利用立方相  $\text{ZrO}_2$  有溶解度变化, 比如给定成分中的  $\text{CaO}$  为 12% ~ 15% (摩尔分数) 在加热到  $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$  时可能为单一立方相 (所举的成分-温度范围不一定准确, 只是为了理解增韧原理作出的设定), 然后快速冷至如  $1400^\circ\text{C}$ , 在这一温度下保温时效, 析出细小颗粒的正方相。按照相图在室温下, 应该没有正方相, 而是单斜相, 但如果控制高温析出的正方相尺寸, 其尺寸越小发生单斜相马氏体的转变点就越低。将高温正方相保持到室温, 是实现相变增韧的必要条件。这样, 我们期望得到的组织如图 10-10 所示。在不受外力作用时, 其组织为正方相  $\text{ZrO}_2$  颗粒分布在立方相  $\text{ZrO}_2$  的基体上。在外力作用下, 裂纹尖端的应力集中和三向拉应力, 会使裂纹尖端的正方相变为单斜相。这种转变叫做应力诱发马氏体。发生这种转变时, 一方面由于裂纹尖端储存的弹性能转化为马氏体相变时所消耗的功, 使裂纹尖端的应力集中松弛下来, 从而使裂纹停止扩展或扩展缓慢; 另一方面, 正方相转变为单斜相时将发生体积膨胀, 使周围的基体受到压缩, 这也会促使裂纹闭合或缓慢扩展, 这两方面的因素都会使陶瓷的断裂韧性增加。部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的韧性可达  $9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 这个数值已很接近铸铁和淬火高碳钢了。

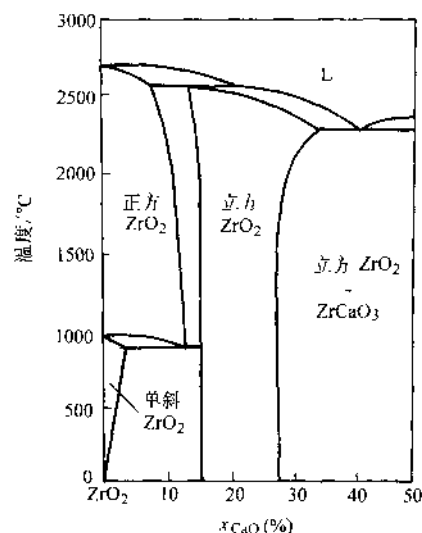


图 10-9  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$  相图

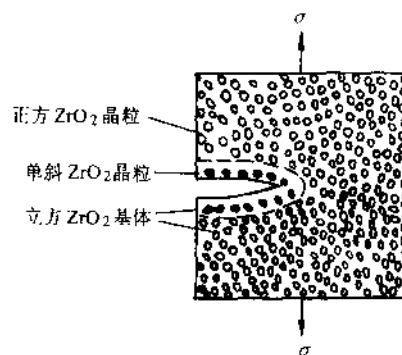


图 10-10 用  $\text{ZrO}_2$  相变增韧示意图

## 第四节 复合材料

在工程上复合材料常比高分子和陶瓷材料应用得更多更广，因为它把两种材料结合在一起，发挥了各自的长处，又在一定程度上克服了它们固有的弱点。例如，玻璃或碳纤维有高弹性模量和高强度，而塑料有好的塑性容易加工成型，把这两者结合起来就产生了玻璃钢或碳纤维增强的复合材料；陶瓷材料（碳化物或氧化物）硬度高，耐磨性能好，可是不易加工成型，将它们用金属粘合（通过烧结）起来，即形成硬质合金，这是金属与陶瓷的复合。

按材料的形状，复合材料可分成三类：颗粒状、纤维状和层片状。例如混凝土可算作颗粒状的复合材料，它是水泥和砂石的混合物；胶合板即为层片状的复合材料。纤维状复合材料又常把基体分为塑料基体、金属基体和陶瓷基体三种类型。颗粒状复合材料的性能是各向同性的；纤维状复合材料可以是各向同性的，也可以是各向异性的，这取决于纤维的长短与分布；而层片状复合材料总是各向异性的。

本节重点介绍纤维状复合材料。

### 一、纤维增强作用

将强的刚硬的纤维与塑性较好的基体复合在一起，可使材料具有很好的力学性能，如高的强度、刚度、（特别是比强度，比刚度）、疲劳抗力等。在纤维增强的复合材料中，纤维承受了绝大部分外载荷，而基体只是将外力传递给纤维，并保持一定的塑性和韧性。就纤维的长度而言，可以有连续的长纤维和不连续的短纤维两种，而不连续的短纤维又可能是定向排列的或者是任意排列的，这三种纤维排列的示意图见图 10-11，它们对力学性能的影响也是不一样的。这里我们只以连续长纤维为代表，讨论纤维增强的作用。这里分如下两种情况：

#### 1. 载荷平行于纤维

如纤维与基体间结合得很牢固，纤维与基体的伸长量必相等，即  $\epsilon_f = \epsilon_m = \epsilon_c$ ，这是等应变情形。（ $\epsilon$  的下脚标  $f$  表示纤维， $m$  表示基体， $c$  表示整个复合材料，下面  $\sigma_f$ 、 $E_f$ 、 $\sigma_m$ 、 $E_m$  等均是类似。）而纤维与基体各自承受的应力为  $\sigma_f = E_f \epsilon_f = E_f \epsilon_c$ ， $\sigma_m = E_m \epsilon_m = E_m \epsilon_c$ ，因为  $E_f \gg E_m$ ，比如玻璃纤维的弹性模量是环氧或聚酯的 10 倍，可

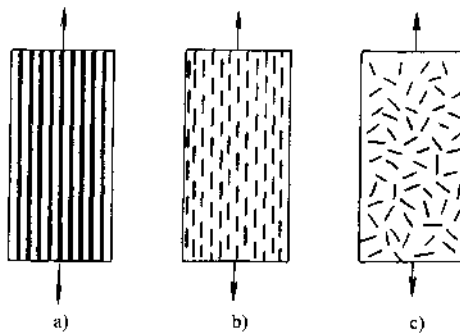


图 10-11 三种纤维增强的复合材料

a) 连续单向长纤维 b) 定向排列的不连续纤维 c) 任意位向的不连续纤维

知纤维中的应力总是远大于基体中的应力。

复合材料受外力  $F_c$ , 分别由纤维和基体承担,  $F_c = F_f + F_m$ ,  $\sigma_c A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m$ , 或写为  $\sigma_c = \sigma_f \frac{A_f}{A_c} + \sigma_m \frac{A_m}{A_c}$ 。

因为  $A_c = A_f + A_m$ , 均匀截面中面积比等于体积比。

所以 
$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (10-3)$$

即 
$$E_c \epsilon_c = E_f \epsilon_f V_f + E_m \epsilon_m V_m$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (10-4)$$

由式 (10-3)、式 (10-4) 可知, 当载荷平行于纤维时, 其强度与弹性模量是服从混合定则的。

由纤维承担载荷的分量为

$$\frac{F_f}{F_c} = \frac{\sigma_f V_f}{\sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f)} = \frac{E_f V_f}{E_f V_f + E_m (1 - V_f)} \quad (10-5)$$

可知纤维所承担的载荷大小取决于两个因素:  $E_f/E_m$  和纤维体积分数  $V_f$ , 这种关系表示于图 10-12 中。对塑料基的复合材料, 通常  $(E_f/E_m) > 10$ , 这样, 即使纤维体积分数为 20%, 由纤维承担的载荷也达 70% 以上。虽然纤维承担的总载荷随其体积分数增加, 但圆柱形纤维理论上排列的体积分数只能到 90% 左右, 实际上只能达到 80%, 超过此极限, 基

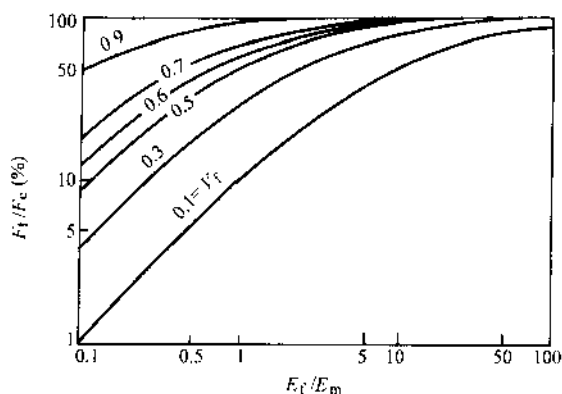


图 10-12 载荷平行于纤维时纤维承担的载荷  
取决于  $E_f/E_m$  和  $V_f$

体就不再能浸润纤维。因此, 用混合定则估计复合材料的强度与弹性模量总是比实际测定值高, 要打 20% 的折扣才符合纤维在高体积分数的情况。

还应看到, 只有纤维体积分数超过一临界值时才能实现纤维增强, 这时复合材料的抗拉强度大于基体的抗拉强度。因为  $\sigma_c^{TS} = \sigma_f^{TS} V_f + \sigma_m' (1 - V_f)$ , 当纤维断裂时基体的应力为  $\sigma_m'$ , 当  $\sigma_c^{TS} = \sigma_m^{TS}$  时,  $V_f = V_c$ , 由此, 临界体积分数为

$$V_c = \frac{\sigma_m^{TS} - \sigma_m'}{\sigma_f^{TS} - \sigma_m'}$$

复合材料的抗拉强度随纤维体积分数的变化, 如图 10-13 所示, 在环氧树脂基

体中用玻璃纤维、碳纤维或硼纤维，其临界体积分数为 2%~3%，通常应用的纤维体积都远大于此数值。

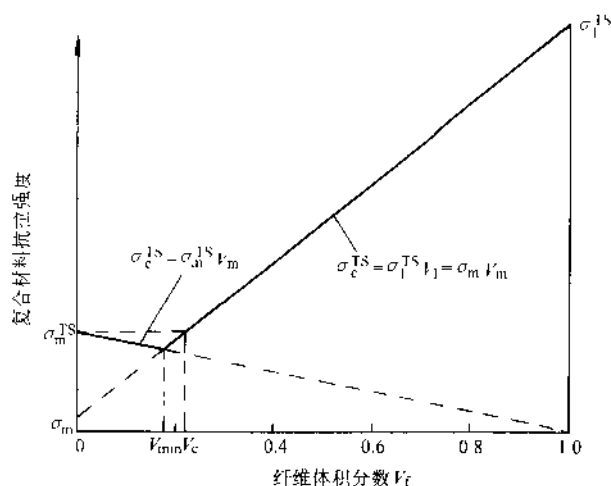


图 10-13 材料抗拉强度与纤维体积分数的关系

## 2. 载荷垂直于纤维

在这种情况下，应变不再相等，复合材料的总应变等于纤维与基体各自产生的应变之和。而纤维与基体中的应力是相等的，所以，这是等应力情况。

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f$$

$$\frac{\sigma}{E_c} = \frac{\sigma_m}{E_m} V_m + \frac{\sigma_f}{E_f} V_f \quad (10-6)$$

因为

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$$

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (10-7)$$

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (10-8)$$

由式(10-8)可知，当载荷垂直于纤维时，用高弹性模量的纤维并不能有效地起到增强作用，而是基体的弹性模量起主要作用，除非纤维体积分数很高，才产生较大的强化效果。图 10-14 表示 E 类玻璃纤维增强环氧树脂，载荷平行于纤维（等应变）和载荷垂直于纤维（等应力），这两种情况的弹

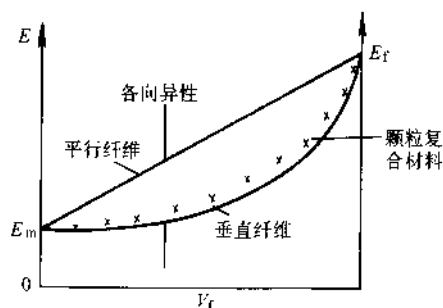


图 10-14 复合材料的弹性模量与体积分数的关系

性模量与纤维体积分数的关系。

由上面讨论的两种情况，可得出结论：对单向排列的连续纤维，其力学性能明显地有各向异性，当载荷平行于纤维时力学性能最高，而载荷垂直于纤维时力学性能最低。无论是金属基体还是塑料基体的复合材料都有此特性。

## 二、纤维增韧概念

在树脂基或金属基复合材料中，纤维的弹性模量  $E_f$  远大于基体的弹性模量  $E_m$ ，即  $E_f/E_m$  很高，而陶瓷基材料的  $E_f/E_m$  很低。例如，树脂基的复合材料，即使用弹性模量较低的玻璃纤维，其  $E_f/E_m$  比值约为 30，金属基的 B-Al（即用硼纤维增强 Al），其  $E_f/E_m=5\sim6$ ，而用 SiC 晶须增强  $Al_2O_3$  的陶瓷基复合材料（SiC- $Al_2O_3$ ），其  $E_f/E_m$  只有 2 左右，这说明在陶瓷基复合材料中纤维增强的作用不是太显著了。其次，在金属基或热塑性塑料基体的材料中，基体的断裂应变总大于纤维。金属基材料的断裂应变  $\epsilon_f > 10\%$ ，而多数聚合物的断裂应变在  $3\%\sim5\%$  之间，对这两类复合材料，通常看到纤维先发生断裂，是纤维断裂控制着整个复合材料的断裂过程。但是，对陶瓷基复合材料来说，断裂却首先发生于基体，虽然纤维本身的断裂应变也只有  $1\%$  左右。那么，应用陶瓷基材料的主要优点在于纤维在陶瓷基材料中主要地不是起增强作用，而是起增韧作用，克服了单纯材料的固有脆性，这是与树脂基和金属基材料的不同之处。

表 10-6 纤维增韧陶瓷材料

材 料	抗弯强度 $\sigma_{bb}/\text{MPa}$	断裂韧度 $K_{Ic}$ $/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	材 料	抗弯强度 $\sigma_{bb}/\text{MPa}$	断裂韧度 $K_{Ic}$ $/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$
$Al_2O_3$	550	4~5	玻璃-陶瓷	200	2.0
$Al_2O_3$ -SiC 晶须	800	8.7	玻璃-陶瓷-SiC 纤维	830	17.0
$Al_2O_3$ -SiC 纤维		10.5	反应烧结 $Si_3N_4$	260	2~3
SiC	500	4.0	反应烧结 $Si_3N_4$ -SiC 晶须	900	20.0
SiC-SiC 纤维	750	25.0	热压 $Si_3N_4$	470	3.7~4.5
$ZrO_2$	200	5.0	热压 $Si_3N_4$ /SiC 晶须	800	56.0
$ZrO_2$ -SiC 纤维	450	22.0			

在前面介绍陶瓷材料中，曾提到用  $ZrO_2$  部分稳定使之相变增韧的方法，但提高陶瓷材料韧性的一个更为有效的方法，就是纤维增韧陶瓷基的复合材料，见表 10-6。从表中可看出热压  $Si_3N_4$ -SiC 晶须和 SiC-SiC 纤维的韧性已进展到可与金属材料相比的阶段。为什么纤维和基体两者本身都是脆性的，变成复合材料之后会使材料的韧性有很大的改善呢？这主要是因为裂纹在基体中扩展时，假如纤维与基体的结合不是很强，纤维和基体将在界面上脱开，在裂纹达到界面时，就改变了裂纹的传播方向，扩展方向不是垂直于纤维，而是沿着脱开的界面扩展，这使裂纹传播的路程大大增加，因而必须消耗更多的断裂功（见示意图 10-15）。应该

指出,按照这种纤维增韧的机制,必须要求纤维与基体界面的结合力不是太强。如果界面的结合很强,裂纹将垂直纤维横贯整个截面,这种情况下材料的韧性也不高。因此,陶瓷基复合材料,只要求有适中的界面强度,而并不要求像树脂基或金属基材料那样具有高的界面结合强度。这是控制陶瓷基材料韧性的关键。

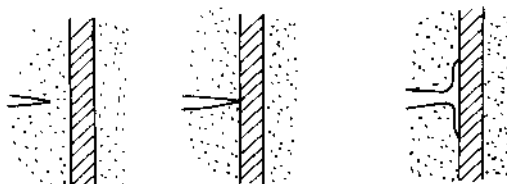


图 10-15 复合材料中裂纹停止扩展示意图

这里要说明的是,前面是以陶瓷基复合材料为例子来说明纤维增韧的一种机制。对于以塑料或金属为基体的复合材料,也并不是只有纤维增强作用,而没有纤维增韧作用,例如,玻璃纤维或碳纤维增强的塑料能获得韧性为  $50\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ , 这比基体 ( $5\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 和纤维 ( $0.1\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 的韧性高得多。所以纤维增韧的作用也是普遍的,只是对塑料基复合材料,又是另一种增韧机制——纤维拔出机制,在本课程中不再讨论。

### 三、复合材料类型及应用

在纤维与基体的复合中,基体可为聚合物、金属和陶瓷三种类型。生产上以聚合物为基础的复合材料应用最广。所选用纤维主要是玻璃纤维和碳纤维。在聚合物基体中,早先主要采用热固性塑料,70年代以后逐渐发展了热塑性塑料。

玻璃纤维是开发最早、应用最广的纤维增强材料,它的主要优点是成本低,抗拉强度高,高的化学稳定性和良好的绝缘性能。其缺点是与其他纤维相比(如碳纤维、硼纤维),弹性模量低,比密度较大,在制作纤维时表面容易磨损和产生裂纹,因而降低了抗拉强度和疲劳强度。比如,刚拉制的玻璃纤维,其平均抗拉强度可超过  $3.45\text{GPa}$ ,如表面摩擦损伤后强度就降低到  $1.5 \sim 2\text{GPa}$ 。玻璃纤维的主要化学成分是  $\text{SiO}_2$ ,其他氧化物如  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要是改变  $\text{SiO}_2$  的网络结构及加工性能。与苏打-石灰玻璃不同,玻璃纤维中的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  含量是很低的,这样在水中的腐蚀抗力和电阻都可高些。在拉成玻璃丝后并将其集聚成束之前,要有一涂料工序,涂层的作用是防止玻璃丝之间的磨损擦伤,也使纤维与基体间的浸润性更好。

碳纤维的主要优点是比密度小,高的弹性模量,低的膨胀系数及高的疲劳强度,至于它的抗拉强度并不比玻璃纤维高。它的缺点是成本高,冲击抗力低和高的电导率。它目前主要应用在航天技术上。

在聚合物为基的复合材料中,最先使用的是热固性塑料作为基体,并以环氧和聚酯用得最多。因为它们在固化前,原是相对分子质量和粘度均低的液体,在聚合反应前将纤维浸入液体中,能得到很好的浸润效果,而不需借助于高温高压,这给制造工艺带来很大的方便。热固性塑料的热稳定性和化学稳定性也较高。此

外,其蠕变和应力松弛也低得多。到70年代,人们开始研制热塑性塑料基体的复合材料,其主要出发点还是改变热固性塑料的脆性。新近发展的热塑性塑料如聚砒有很大的断裂应变值(图11-16)。聚砒的断裂韧性已接近高强度铝合金。但是,热塑性塑料基体的复合材料,还是发展得较慢,由于它的高熔点和高粘性,连续纤维和基体的结合比较困难,这一基体类型还有待开发。

金属基复合材料的主要优点是工作温度可以较高,达到 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ ,而聚合物基体工作温度一般在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以下,同时金属基的抗剪强度高,并且有导电、导热、耐磨损、不吸潮无气体、尺寸稳定、不老化等一系列优点,使金属基复合材料在航空航天领域里占有重要地位。图10-17表示硼纤维增强铝的复合材料与高强度铝合金相比,无论是室温强度还是高温强度前者都大得多。在铝基的复合材料中B-Al最为成熟。美国现在使用的航天飞机,整个机身桁架支柱均用硼/铝管材制造,与原设计的铝合金桁架支柱相比,减轻重量44%。

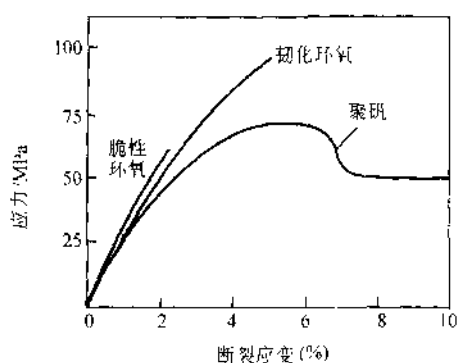


图 10-16 环氧与聚砒的塑性

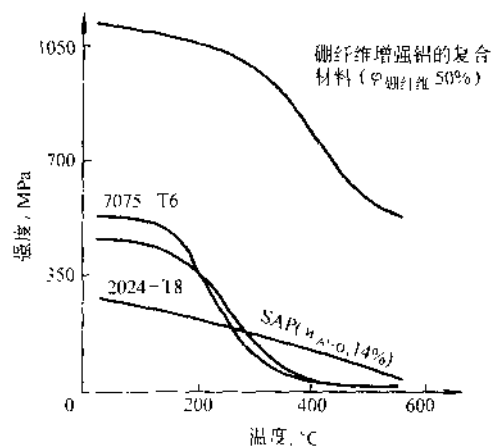


图 10-17 硼纤维增强铝合金的高温强度

值得注意的是近十多年, SiC 晶须和短纤维与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强的铝基复合材料已在民用工业中得到应用。它的主要优点是生产工艺简单,可以像生产一般的金属零件那样运用各种常用的冷热加工工艺,这就是其生产成本可以大大降低的原因。但是这种类型的材料,其强度主要靠热处理的铝合金基体来保证。80年代初,日本丰田汽车公司用 SiC 短纤维和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强的铝基材料,制造发动机活塞大大提高了寿命,当时年产达 35 万个,而价格竟比美国铝合金活塞低 15%。

## 习 题

1. 为什么控制轧制的微合金化钢是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就?
2. 合金元素对钢性能的影响可归结为哪几方面?
3. 铝合金的强化有几种方式?试就工业用的铝合金各举一例说明



4. 对沉淀强化铝合金, 位错可切过也可绕过第二相, 试讨论这两种机制对力学性能的影响。
5. 钛是密排六方金属, 为什么它的塑性较 Mg、Zn 好, 且可用作低温容器?
6. 试就石墨的形状、大小、分布及数量的变化, 讨论其对铸铁力学性能的影响。
7. 试述高分子材料结构的涵义。为什么高分子材料在一般情况下其强度和弹性模量都很低?
8. 如何提高高分子材料的抗拉强度? 如何提高其耐热性能(蠕变抗力)和韧性?
9. 为什么陶瓷材料一般的硬度都很高? 在表 10-5 中试比较  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC 金刚石三者的  $H/E$ , 为什么金刚石  $H/E$  最高?
10. 为什么陶瓷材料的韧性很低, 如何实现相变增韧?
11. 复合材料中什么是纤维增强? 什么是纤维增韧?

### 参 考 文 献

- 1 王笑天主编, 金属材料学, 北京: 机械工业出版社, 1987
- 2 史密斯 W·F, 工程合金的组织 and 性能, 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 3 Ashby M F, Jones D R, H. Engineering Materials, Vol12, London: oxford Pergamon, 1986
- 4 Askeland D. R. The Science and Engineering of Materials 2nd Ed. Wadworth Inc, 1990
- 5 Smith W. F. Principles of Materials Science and Engineering McGraw Hill Company, 1986
- 6 Polmear I. J. Light Alloys, London. Edward Arnold, 1981
- 7 Budinski K. G. Engineering Materials, 4th Ed A prentice-Hall Company, 1992
- 8 Chawla K K. Composite Materials. Spring-Verlag world publishing Cooperation, 1987