总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅
总主审 李庆芬 廖 波 张宝生

材料科学与工程系列教材

根据1998年教育部颁布本科最新专业目录编写

赵 品 谢辅洲 孙振国 主编
崔占全 宋润滨 主审

材料科学基础教程

哈尔滨工业大学出版社

责任编辑　张秀华／封面设计　卞秉利

材料科学与工程系列教材

根据1998年教育部颁布本科最新专业目录编写

- 材料物理导论 …… 19.80元
- 材料化学导论 …… 19.80元
- 无机非金属材料概论 …… 19.80元
- 材料近代分析测试方法 …… 19.80元
- 复合材料概论 …… 18.80元
- 功能材料概论 …… 19.80元
- 材料科学基础教程 …… 25.80元
- 高分子材料科学导论 …… 18.80元
- 应用表面化学与技术 …… 19.80元

ISBN 7-5603-1686-7/TB·23　定价25.80元

ISBN 7-5603-1686-7

9 787560 316864 >

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

773

TB3-45
Z45(2)

材料科学与工程系列教材

总主编　曹茂盛　李大勇　荆天辅
总主审　李庆芬　廖　波　张宝生

材料科学基础教程

赵品　谢辅洲　孙振国　主编
崔占全　宋润滨　主审

A0975176

哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

内 容 简 介

本书是材料科学与工程系列教材之一。主要内容包括材料的结构与缺陷，材料的凝固与相图，塑变与再结晶，扩散与固态相变及有关金属材料，无机非金属材料，高分子材料，复合材料及功能材料的基础知识。

本书可作为材料科学与工程各专业本科生教材，也可作为研究生、教师和工程技术人员的参考书。

材料科学与工程系列教材
编审委员会

主 任 委 员　曹茂盛

副主任委员　张宝生　张显友　荆天辅

委　　员　（按姓氏笔画排序）

邓启刚　王荣国　李大勇　李庆芬

孙德智　谢辅洲　陈　平　杨尚林

张德庆　姜兆华　赵　品　常铁军

戴金辉　廖　波

材料科学与工程系列教材

材料科学基础教程

Cailiao Kexue Jichu Jiaocheng

赵品　谢辅洲　孙振国　主编

崔占全　宋润滨　主审

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092　1/16　印张 21.25　字数 490 千字

2002 年 3 月第 2 版　2002 年 3 月第 3 次印刷

印数 7 001—11 000

ISBN 7-5603-1686-7/TB·23　定价 25.80 元

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

序　言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的一套大型系列教学丛书，被列为国家新闻出版署“九五”重点图书出版计划。编写本套丛书的基本指导思想是：总结已有、通向未来、面向21世纪，以优化教材链为宗旨，依照为培养材料科学人才提供一个捷径的原则，确定培养目标、编写大纲、书目及主干内容。为了确保图书品位、体现国家水平，总编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了长期细致的调查研究，广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见，认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神，进而制定了具体的编写大纲。经过全体编审人员的共同努力，现在这套教材即将出版发行，我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育改革发展的需要，并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中，注意突出了以下几方面特色：

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校学科归并的现实需求，坚持了加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。

2. 注重优化课程体系，探索教材新结构，即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合，实现多学科知识的交叉与渗透。

3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺，突出反映教材内容的现代化。

4. 坚持体现教材内容深广度适中，够用为原则，增强适用性。

5. 在系列教材编写过程中，进行了国内外同类教材对比研究，吸取了国内外同类教材的精华，重点反映新教材体系结构特色，把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外，本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色，能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列教学丛书编审工作的单位有：哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、燕山大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学和齐齐哈尔大学等六所院校50余名专家学者，他们为本套系列教材编审付出了大量的心血，在此，总编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。在本套系列教材编审的过程中，得到了全国材料工程类专业教学指导委员会主任吴林教授和哈尔滨工业大学材料科学与工程学院副院长方洪渊教授的指导，中国工程院雷廷权院士应邀出席了本套系列教材的终审讨论会，并就学科建设、课程建设及教材建设提出了许多宝贵意见。在此，一并表示衷心的谢意。

限于编审者的水平，疏漏和不妥之处在所难免，欢迎同行和读者指正。

材料科学与工程系列教材
总编审委员会
1999年元月

再版前言

本书是根据国家教育部1998年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神编写的系列教材之一。为适应高等教育按系设置宽口径专业的改革要求，本着加强基础，淡化专业，宽口径的宗旨和各校授课时数的普遍减少的实际情况，编写了“材料科学基础”一书，作为原铸、锻、焊、防腐及热处理等专业的通用教材，以取代原“金属学原理”、“金属学及热处理”教材。

“材料科学基础”是研究材料的成分、结构与性能之间关系及其变化规律的一门应用基础科学。本书在原“金属学原理”、“金属学及热处理”的内容基础上，从材料的共性出发，注意揭示各种材料的共性及普遍规律，保留了完整的物理冶金原理，并拓宽了知识面，从金属材料扩展到无机非金属材料、高分子材料及复合材料。

本书再版时对部分章节进行了修订，结构上进行了一定的调整。将原第九章热处理原理及工艺，改为金属的固态相变，将原第十、十一、十二章，即工业用钢、铸铁、有色金属及合金三章合并为一章，即为第十章金属材料。同时增加了第十四章功能材料。编者认为，这样修订后的教材，不论是内容，还是结构更加趋于合理，更有助于教学的需要。

本书主要内容包括，材料的结构与缺陷，材料的凝固与相图、塑变与再结晶、扩散与固态相变及有关金属材料，无机非金属材料，高分子材料，复合材料及功能材料的基础知识。

再版后，全书共分十四章。第一、二、六、七、十一至十四章由燕山大学赵品编写，第三、四、五、八章由哈尔滨工程大学谢辅洲编写，第九、十章由华东船舶工业学院孙振国编写。全书由赵品、谢辅洲、孙振国主编，崔占全、宋润滨主审，部分扫描电镜及透射电镜照片由王爱荣、张静武摄制，部分金相照片由孙大民摄制。

在本书的编写过程中，参考和引用了一些文献和资料的有关内容，并得到哈尔滨工业大学出版社和材料科学与工程系列教材编审委员会的大力指导，得到哈尔滨工业大学、燕山大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学及华东船舶工业学院等院校的大力支持与协作，谨此一并致谢。尤其感谢郑州轻工业学院王焕新老师对本书提出的宝贵意见。

虽然编者再版时对原书中的问题和错误进行了修改，也试图突破旧框架，但由于水平所限，加之时间仓促，书中难免存在问题，敬请读者批评指正。

编　者

2001年12月

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本书是根据国家教育部1998年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神编写的系列教材之一。为适应高等教育按系设置宽口径专业的改革要求，本着加强基础，淡化专业，宽口径的宗旨和各校授课时数的普遍减少的实际情况，编写了“材料科学基础”一书，作为原铸、锻、焊、防腐及热处理等专业的通用教材，以取代原“金属学原理”、“金属学及热处理”教材。

“材料科学基础”是研究材料的成分、结构与性能之间关系及其变化规律的一门应用基础科学。本书在原“金属学原理”、“金属学及热处理”的内容基础上，从材料的共性出发，注意揭示各种材料的共性及普遍规律，保留了完整的物理冶金原理，并拓宽了知识面，从金属材料扩展到无机非金属材料、高分子材料及复合材料。

本书的主要内容包括材料的结构与缺陷，材料的凝固与相图，塑变与再结晶，扩散与固态相变及有关金属材料，无机非金属材料，高分子材料，复合材料的基础知识。

作者本着改革之愿望，针对各校目前实际需求而编写，但受到各校教改进程不同的局限，故不可能一次完全突破旧框架，仅以此作为教材改革的一次尝试。

全书共分十五章，第一、二、六、七，十四章由燕山大学赵品编写。第三、四、五、八章由哈尔滨工程大学谢辅洲编写。第九至十二章由哈尔滨理工大学孙文山编写。第十三、十五章由燕山大学高聿卫编写。全书由赵品、谢辅洲、孙文山主编。邢广忠，崔占全主审。部分扫描电镜及透射电镜照片由王爱荣和张静武摄制，部分金相照片由孙大民同志摄制。

本书在编写过程中，参考和引用了一些文献和资料的有关内容，并得到了哈尔滨工业大学出版社材料科学与工程系列教材编审委员会的大力指导，得到了哈尔滨工业大学、燕山大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学等院校的大力支持与协作，谨此一并致谢。

由于编者水平有限，编写时间仓促，书中难免存在某些错误及缺点，敬请读者批评指正。

编　者

2000年6月

目　录

第一章　材料的结构 …… 1
1.1　材料的结合方式 …… 1
1.2　晶体学基础 …… 3
1.3　材料的晶体结构 …… 9
习题 …… 24
第二章　晶体缺陷 …… 25
2.1　点缺陷 …… 25
2.2　线缺陷 …… 26
2.3　面缺陷 …… 43
习题 …… 47
第三章　纯金属的凝固 …… 49
3.1　纯金属的结晶过程 …… 49
3.2　结晶的热力学条件 …… 49
3.3　形核规律 …… 50
3.4　长大规律 …… 54
3.5　结晶理论的某些实际应用 …… 57
习题 …… 61
第四章　二元相图 …… 63
4.1　相图的基本知识 …… 63
4.2　二元相图的基本类型 …… 66
4.3　二元相图的分析和使用 …… 81
4.4　铁碳相图和铁碳合金 …… 86
习题 …… 101
第五章　三元相图 …… 103
5.1　三元相图的成分表示法 …… 103
5.2　三元系平衡转变的定量法则 …… 104
5.3　三元匀晶相图 …… 105
5.4　三元共晶相图 …… 107
5.5　三元合金相图的四相平衡转变 …… 111
5.6　具有化合物的三元相图及三元相图的简化分割 …… 113
5.7　三元合金相图应用举例 …… 114
习题 …… 117
第六章　固体材料的变形与断裂 …… 120
6.1　弹性变形 …… 120

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.2 单晶体的塑性变形 …… 121
6.3 多晶体的塑性变形 …… 130
6.4 塑性变形对金属组织与性能的影响 …… 132
6.5 金属及合金强化的位错解释 …… 134
6.6 断裂 …… 139
习题 …… 144
第七章 回复与再结晶 …… 145
7.1 形变金属及合金在退火过程中的变化 …… 145
7.2 回复 …… 146
7.3 再结晶 …… 148
7.4 晶粒长大 …… 152
7.5 金属的热变形 …… 155
习题 …… 159
第八章 扩散 …… 160
8.1 扩散定律 …… 160
8.2 扩散机制 …… 163
8.3 影响扩散的因素 …… 166
8.4 反应扩散 …… 167
习题 …… 168
第九章 金属固态相变 …… 170
9.1 固态相变的特点 …… 170
9.2 固态相变的基本类型 …… 173
9.3 固态相变时的形核与长大 …… 175
9.4 钢的固态转变 …… 180
第十章 金属材料 …… 210
10.1 工业用钢 …… 210
10.2 铸　　铁 …… 245
10.3 有色金属及合金 …… 258
第十一章 高分子材料 …… 279
11.1 概述 …… 279
11.2 工程塑料 …… 286
11.3 合成橡胶与合成纤维 …… 292
11.4 合成胶粘剂和涂料 …… 295
第十二章 陶瓷材料 …… 298
12.1 陶瓷概述 …… 298
12.2 陶瓷材料的几种典型结构 …… 299
12.3 陶瓷的显微结构 …… 301
12.4 陶瓷材料制造工艺 …… 302

12.5 陶瓷材料的脆性及增韧 …… 303
12.6 工程陶瓷材料简介 …… 305
习题 …… 306
第十三章 复合材料 …… 307
13.1 概 述 …… 307
13.2 复合材料的增强机制及性能 …… 308
13.3 常用复合材料 …… 311
第十四章 功能材料 …… 317
14.1 概 述 …… 317
14.2 功能材料简介 …… 318
14.3 未来材料的发展 …… 327
参考文献 …… 329

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第一章　材料的结构

材料的成分不同其性能也不同。对同一成分的材料也可通过改变内部结构和组织状态的方法，改变其性能，这促进了人们对材料内部结构的研究。组成材料的原子的结构决定了原子的结合方式，按结合方式可将固体材料分为金属、陶瓷和聚合物。根据其原子排列情况，又可将材料分为晶体与非晶体两大类。本章首先介绍材料的晶体结构。

1.1　材料的结合方式

1.1.1　化学键

组成物质整体的质点(原子、分子或离子)间的相互作用力叫化学键。由于质点相互作用时，其吸引和排斥情况的不同，形成了不同类型的化学键，主要有共价键、离子键和金属键。

1. 共价键

有些同类原子，例如周期表 IVA，VA，VIA 族中大多数元素或电负性相差不大的原子互相接近时，原子之间不产生电子的转移，此时借共用电子对所产生的力结合，形成共价键。金刚石、单质硅、SiC 等属于共价键。实践证明，一个硅原子与 4 个在其周围的硅原子共享其外壳层能级的电子，使外层能级壳层获得 8 个电子，每个硅原子通过 4 个共价键与 4 个邻近原子结合，如图 1-1。共价键具有方向性，对硅来说，所形成的四面体结构中，每个共价键之间的夹角约为 109°。在外力作用下，原子发生相对位移时，键将遭到破坏，故共价键材料是脆性的。为使电子运动产生电流，必须破坏共价键，需加高温、高压，因此共价键材料具有很好的绝缘性。金刚石中碳原子间的共价键非常牢固，其熔点高达 3 750℃，是自然界中最坚硬的固体。

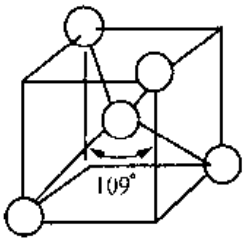


图 1-1　Si 形成的四面体

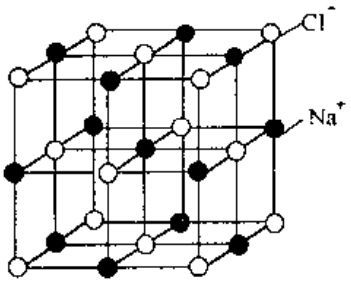


图 1-2　NaCl 晶体结构

2. 离子键

大部分盐类、碱类和金属氧化物在固态下是不能导电的，熔融时可以导电。这类化合

物为离子化合物。当两种电负性相差大的原子(如碱金属元素与卤族元素的原子)相互靠近时,其中电负性小的原子失去电子,成为正离子,电负性大的原子获得电子成为负离子,两种离子靠静电引力结合在一起形成离子键。

由于离子的电荷分布是球形对称的,因此它在各方向上都可以和相反电荷的离子相吸引,即离子键没有方向性。离子键的另一个特性是无饱和性,即一个离子可以同时和几个异号离子相结合。例如,在 NaCl 晶体中,每个 Cl^- 离子周围都有 6 个 Na^+ 离子,每个 Na^+ 离子周围也有 6 个 Cl^- 离子等距离排列着。离子晶体在空间三个方向上不断延续就形成了巨大的离子晶体。离子型晶体 NaCl 晶体结构如图 1-2 所示。

离子型晶体中,正、负离子间有很强的电的吸引力,所以有较高熔点,离子晶体如果发生相对移动,将失去电平衡,使离子键遭到破坏,故离子键材料是脆性的。离子的运动不像电子那么容易,故固态时导电性很差。

3. 金属键

金属原子的结构特点是外层电子少,容易失去。当金属原子相互靠近时,其外层的价电子脱离原子成为自由电子,为整个金属所共有,它们在整个金属内部运动,形成电子气。这种由金属正离子和自由电子之间互相作用而结合称为金属键。金属键的经典模型有两种,一种认为金属原子全部离子化,一种认为金属键包括中性原子间的共价键及正离子与自由电子间的静电引力的复杂结合,如图 1-3(a),(b)。

金属键无方向性和饱和性,故金属的晶体结构大多具有高对称性,利用金属键可解释金属所具有的各种特性。金属内原子面之间相对位移,金属键仍旧保持,故金属具有良好的延展性。在一定电位差下,自由电子可在金属中定向运动,形成电流,显示出良好的导电性。随温度升高,正离子(或原子)本身振幅增大,阻碍电子通过,使电阻升高,因此金属具有正的电阻温度系数。固态金属中,不仅正离子的振动可传递热能,而且电子的运动也能传递热能,故比非金属具有更好的导热性。金属中的自由电子可吸收可见光的能量,被激发、跃迁到较高能级,因此金属不透明。当它跳回到原来能级时,将所吸收的能量重新辐射出来,使金属具有金属光泽。

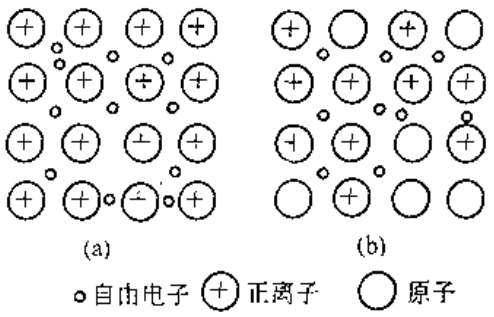


图 1-3 金属键模型

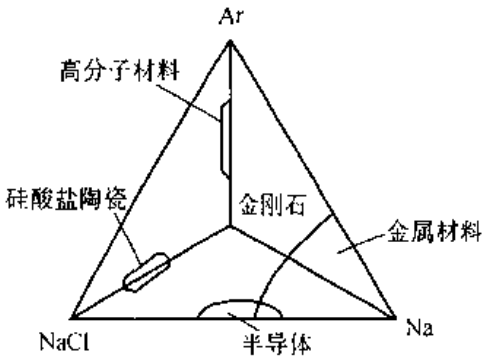


图 1-4 工程材料键性

4. 范德瓦尔键

许多物质其分子具有永久极性。分子的一部分往往带正电荷,而另一部分往往带负

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

电荷，一个分子的正电荷部位和另一分子的负电荷部位间，以微弱静电力相吸引，使之结合在一起，称为范德瓦尔键，也叫分子键。分子晶体因其结合键能很低，所以其熔点很低。金属与合金这种键不多，而聚合物通常链内是共价键，而链与链之间是范德瓦尔键。

1.1.2 工程材料的键性

在实际的工程材料中，原子(或离子、分子)间相互作用的性质，只有少数是这四种键型的极端情况，大多数是这四种键型的过渡。如果以四种键为顶点，作个四面体，就可把工程材料的结合键范围示意在四面体上，如图 1-4。

金属材料的结合键主要是金属键，但四价锡却有明显共价键特点，而 Mg_3Sb_2 这样的金属间化合物却显示出强烈的离子键特性。陶瓷材料的结合键主要是离子键与共价键。高分子材料的链状分子间的结合是范德瓦尔键，而链内是共价键。材料的键型不同，表现出不同的特性。

1.2 晶体学基础

1.2.1 晶体与非晶体

如果不考虑材料的结构缺陷，原子的排列可分为三个等级，如图 1-5。可分为无序排列，短程有序和长程有序。

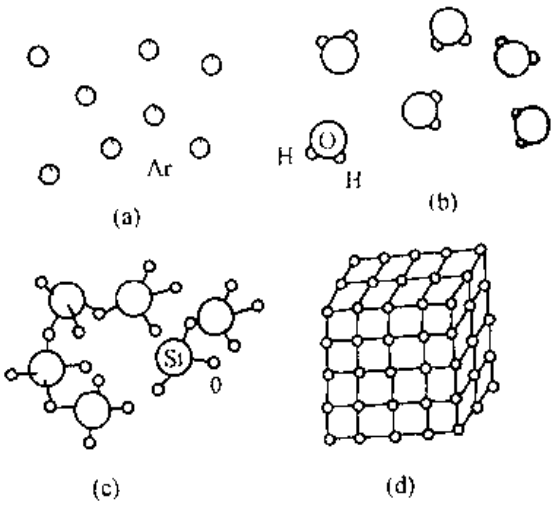


图 1-5 材料中原子的排列

(a)惰性气体无规则排列；(b)，(c)表示有些材料包括水蒸气和玻璃的短程有序；(d)金属及其他许多材料的长程有序排列

物质的质点(分子、原子或离子)在三维空间作有规律的周期性重复排列所形成的物质叫晶体，如图 1-5(d)。

非晶体在整体上是无序的，但原子间也靠化学键结合在一起，所以在有限的小范围内观察还有一定规律，可将非晶体的这种结构称为近程有序，如图 1-5(b)、(c)。

晶体与非晶体中原子排列方式不同，导致性能上出现较大差异。首先晶体具有一定

的熔点，非晶体则没有。熔点是晶体物质的结晶状态与非结晶状态互相转变的临界温度，对于一定的晶体其熔点是一恒定的值。固态非晶体则是液体冷却时，尚未转变为晶体就凝固了，它实质是一种过冷的液体结构，往往称为玻璃体，故液固之间的转变温度不固定。其次，晶体的某些物理性能和力学性能在不同方向上具有不同的数值称为各向异性，而非晶体则是各向同性。表 1-1 列出几种常见金属单晶体沿不同方向测得的力学性能。

表 1-1　单晶体的各向异性

类　别	弹性模量(MPa)		抗拉强度(MPa)		延伸率(%)	
	最大	最小	最大	最小	最大	最小
Cu	191 000	66 700	346	128	55	10
α－Fe	293 000	125 000	225	158	80	20

1.2.2　空间点阵

实际晶体中，质点在空间的排列方式是多种多样的，为了便于研究晶体中原子、分子或离子的排列情况，近似地将晶体看成是无错排的理想晶体，忽略其物质性，抽象为规则排列于空间的无数几何点。这些点代表原子(分子或离子)的中心，也可是彼此等同的原子群或分子群的中心，各点的周围环境相同。这种点的空间排列称为空间点阵，简称点阵，这些点叫阵点。从点阵中取出一个仍能保持点阵特征的最基本单元叫晶胞，如图 1-6 所示。将阵点用一系列平行直线连接起来，构成一空间格架叫晶格。显然晶胞作三维堆砌就构成了空间点阵。

同一点阵，可因晶胞选择方式不同，得到不同的晶胞，如图 1-7。因此，晶胞选取应满足下列条件。

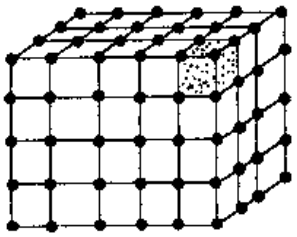


图 1-6　空间点阵及晶胞

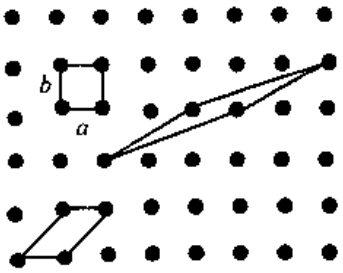


图 1-7　在点阵中选取晶胞

(1) 晶胞几何形状充分反映点阵对称性。

(2) 平行六面体内相等的棱和角数目最多。

(3) 当棱间呈直角时，直角数目应最多。

(4) 满足上述条件，晶胞体积应最小。

晶胞的尺寸和形状可用点阵参数来描述，它包括晶胞的各边长度和各边之间的夹角，如图 1-8。对于立方系，只要知道立方一边的长度，就可完全描述晶胞特征。

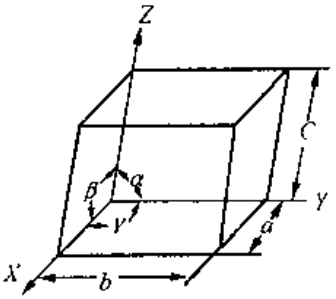


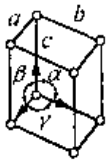
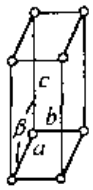
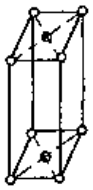
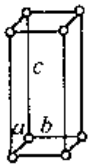
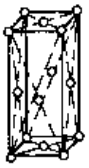
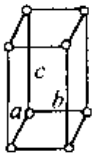
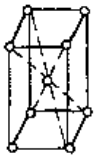
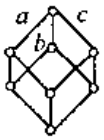
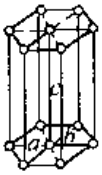
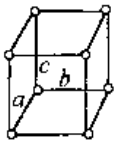
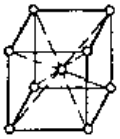
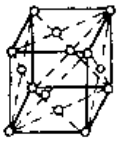
图 1-8　晶胞、晶轴及点阵参数

根据以上原则，可将晶体划分为 7 个晶系。布拉菲(A. Bravais)在 1948 年根据“每个阵点环境相同”，用数学分析法证明晶体的空间点阵只有 14 种，故这 14 种空间点阵叫做布拉菲点阵，分属 7 个晶系，如表 1-2 所

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

示。空间点阵虽然只可能有 14 种，但晶体结构则是无限多的。这是因为空间点阵的每个阵点上，都可放上一个“结构单元”，这个结构单元可以由各种原子、离子、分子或原子集团，分子集团所组成，由于“结构单元”是任意的，故晶体结构为无限多。Cu，NaCl，CaF_2 具有不同的晶体结构，但都是属于面心立方点阵，如图 1-9 所示。NaCl 结构中，每个阵点，包含一个 Na^+ 和一个 Cl^-。面 CaF_2 可看成每阵点包含两个 F^- 和一个 Ca^{2+}。

表 1-2　十四种布拉菲点阵

	P	C	I	F
三斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
单斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
正交 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
四方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
菱方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
六方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
立方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

P－不带心；C－底心；I－体心；F－面心

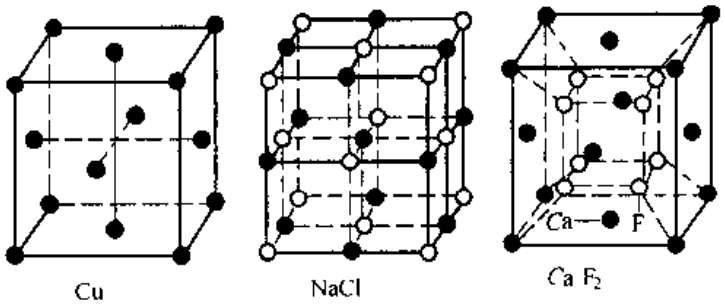


图 1-9　具有相同点阵的晶体结构

1.2.3　晶向指数与晶面指数

在分析材料结晶、塑变和相变时，常常涉及到晶体中某些原子在空间排列的方向（晶向）和某些原子构成的空间平面（晶面），为区分不同的晶向和晶面，需采用一个统一的标号来标定它们，这种标号叫晶向指数与晶面指数。

1. 晶向指数的标定

(1) 以晶格中某结点为原点，取点阵常数为三坐标轴的单位长度，建立右旋坐标系，如图 1-10。定出欲求晶向上任意两个点的坐标。

(2) "末"点坐标减去"始"点坐标，得到沿该坐标系各轴方向移动的点阵参数的数目。

(3) 将这三个值化成一组互质整数，加上一个方括号即为所求的晶向指数[$u\,v\,w$]，如有某一数为负值，则将负号标注在该数字上方。

图 1-10 给出了正交点阵中的几个晶向指数。显然一个晶向指数代表一组互相平行的晶向。如果晶向指数数字相同而正负号完全相反，则这两组晶向互相平行，方向相反，如图 1-10 中[$0\bar{1}0$]与[010]。

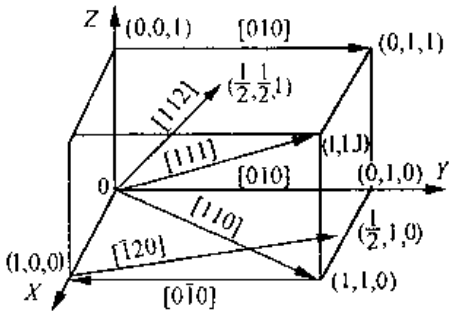


图 1-10　正交系中一些晶向指数

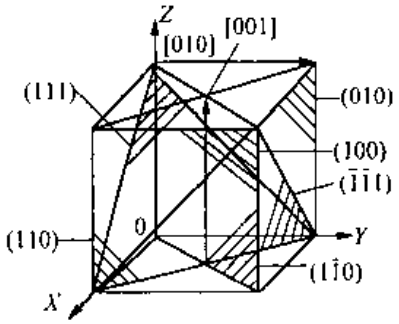


图 1-11　立方系常用晶面指数

2. 晶面指数的标定

(1) 建立如前所述的参考坐标系，但原点应位于待定晶面之外，以避免出现零截距。

(2) 找出待定晶面在三轴的截距，如果该晶面与某轴平行，则截距为无穷大。

(3) 取截距的倒数，将其化为一组互质的整数，加圆括号，如有某一数为负值，则将负号标注在该数字上方得到晶面指数($h\,k\,l$)。

与晶向指数类似，($h\,k\,l$)代表互相平行的一组晶面。晶面指数遍乘 -1 所表示的晶面仍与原晶面互相平行。立方系一些常用晶面如图 1-11 所示，具有相同指数的晶面与晶向必定互相垂直，如[010]⊥(010)，但此关系显然不适用于其他晶系。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3. 晶面族与晶向族

在晶体中有些晶面原子排列情况相同，面间距也相等，只是空间位向不同，属于同一晶面族用$\{h\ k\ l\}$表示。在立方系中：

$\{100\}$:(100),(010),(001)

$\{110\}$:(110),(101),(011),$(\bar{1}10)$,$(\bar{1}01)$,$(0\bar{1}1)$

$\{111\}$:(111),$(\bar{1}11)$,$(1\bar{1}1)$,$(11\bar{1})$

与此类似，晶向族用$\langle u\ v\ w\rangle$表示，代表原子排列相同，空间位向不同的所有晶向。

4. 六方系晶面及晶向指数标定

由于六方系的独特对称性，为它采用了一套专用的密勒－布拉维指数。坐标系使用了四轴，其中一轴是多余的。四轴制中，等同晶面及晶向属于同一晶面族和晶向族。

晶面指数的标定同前，六方系的一些晶面如图 1-12 所示。六个侧面的指数分别用：$(1\bar{1}00)$,$(01\bar{1}0)$,$(10\bar{1}0)$,$(\bar{1}100)$,$(0\bar{1}10)$,$(\bar{1}010)$表示。各面原子排列情况相同，属同一晶面族，用$\{1\bar{1}00\}$表示。由几何学可知三维空间独立坐标最多不超过三个。应用上述方法标定的晶面指数$\{h\ k\ i\ l\}$，四个指数中前三个指数只有两个是独立的，它们有如下关系

$$i = -(h + k) \tag{1-1}$$

采用四轴坐标，晶向指数的确定方法如下：当晶向通过原点时，把晶向沿四个轴分解成四个分量，晶向$\boldsymbol{OP}$可表示为

$$\boldsymbol{OP} = u\boldsymbol{a}_1 + v\boldsymbol{a}_2 + t\boldsymbol{a}_3 + w\boldsymbol{C} \tag{1-2}$$

晶向指数用$[u\ v\ t\ w]$表示，其中 $t = -(u + v)$。原子排列相同的晶向为同一晶向族，图 1-12 中 a_1 轴为$[2\bar{1}\ \bar{1}0]$，a_2 轴$[\bar{1}2\ \bar{1}0]$，a_3 轴$[\bar{1}\ \bar{1}20]$均属$\langle 2\bar{1}\ \bar{1}0\rangle$。其缺点是标定较麻烦。可先用三轴制确定晶向指数$[U\ V\ W]$，再利用公式(1-3)转换为$[u\ v\ t\ w]$。采用三轴坐标系时，$C$ 轴垂直底面，a_1、a_2 轴在底面上，其夹角为 120°，如图 1-12。确定晶向指数的方法同前。采用三轴制虽然指数标定简单，但原子排列相同的晶向本应属于同一晶向族，其晶向指数的数字却不尽相同，例如$[100]$,$[010]$,$[\bar{1}\ \bar{1}0]$，见图 1-12。

六方系按两种晶轴系所得的晶向指数可相互转换如下

$$\begin{cases} u = \dfrac{1}{3}(2U - V) \\ v = \dfrac{1}{3}(2V - U) \\ t = -(u + v) \\ w = W \end{cases} \tag{1-3}$$

例如，$[\bar{1}\ \bar{1}0]\rightarrow[\bar{1}\ \bar{1}20]$，$[100]\rightarrow[2\bar{1}\ \bar{1}0]$，$[010]\rightarrow[\bar{1}2\bar{1}0]$。这样等同晶向的晶向指数的数字都相同。

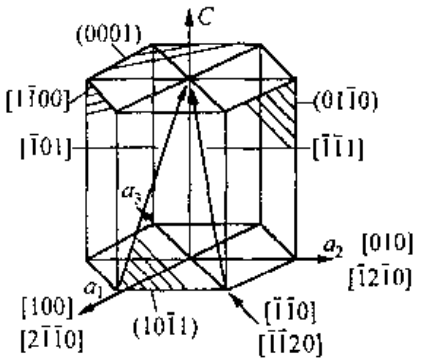


图 1-12　六方系的一些晶面与晶向指数

5. 晶带

相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个晶带，此直线称晶带轴。立方系某晶面$(h\ k\ l)$以$[u\ v\ w]$为晶带轴必有

$$hu + kv + lw = 0 \tag{1-4}$$

反之亦成立。两个不平行的晶面$(h_1k_1l_1)$,$(h_2k_2l_2)$的晶带轴$[u\ v\ w]$可如下求得

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 \end{cases} \tag{1-5}$$

6. 晶面间距

对于不同的晶面族$\{hkl\}$其晶面间距也不同。总的来说,低指数晶面的面间距较大,高指数晶面的面间距较小,如图 1-13 所示。由晶面指数的定义,可用数学方法求出晶面间距,见公式(1-6)。

$$\begin{cases} d_{hkl} = \dfrac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}} & \text{正交系} \\ d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} & \text{立方系} \\ d_{hkl} = \dfrac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\dfrac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + (\frac{l}{c})^2}} & \text{六方系} \end{cases} \tag{1-6}$$

此公式用于复杂点阵(如体心立方,面心立方等)时要考虑晶面层数的增加。例如,体心立方(001)面之间还有一同类的晶面,可称为(002)面,故晶面间距应为简单晶胞 d_{001}的一半,等于$\frac{a}{2}$。由公式(1-6)也可看出低指数晶面的面间距大。

1.2.4 晶体的极射赤面投影

采用立体图难以做到清晰表达晶体的各种晶向、晶面及它们之间的夹角。通过投影图可将立体图表现于平面上。晶体投影方法很多,广泛应用的是极射赤面投影。

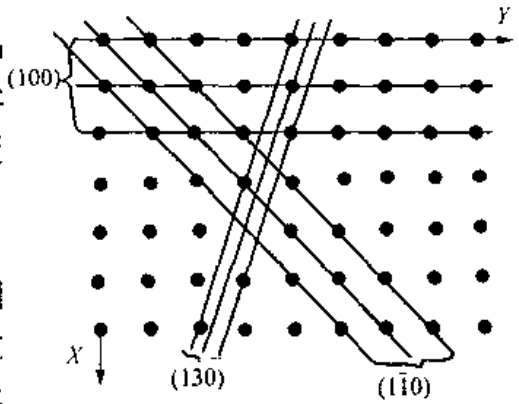


图 1-13 晶面间距

1. 参考球与极射赤面投影

设想将一很小的晶体或晶胞置于一个大圆球的中心,由于晶体很小,可认为各晶面均通过球心,由球心作晶面的法线与球面的交点称为极点,这个球称参考球,如图 1-14。球面投影用点表示相应的晶面,两晶面的夹角可在参考球上量出,如图 1-14,(110)与(010)夹角为 45°。但使用上仍不方便。可在此基础上再作一次极射赤面投影。

以球的南北极为观测点,赤道面为投影面。连结南极与北半球的极点,连线与投影面的交点即为晶面的投影,如图 1-15。投影面上的边界大圆直径与参考球直径相等,称边界大圆为基圆。位于南半球的极点应与北极连线,所得投影点可另选符号,以便与北半球的投影点相区分。也可选与赤道平行的其他平面作投影面,所得投影图形状不变,只改变其

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

比例。对于立方系，相同指数的晶面和晶向互相垂直，所以立方系标准投影图的极点既代表了晶面又代表了晶向。若将参考球比拟为地球，以地球的两极为投影点，将球面投影投射到赤道平面上，就叫极射赤面投影。

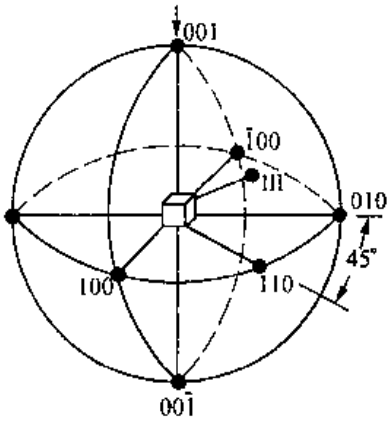


图 1-14　参考球与立方系球面投影

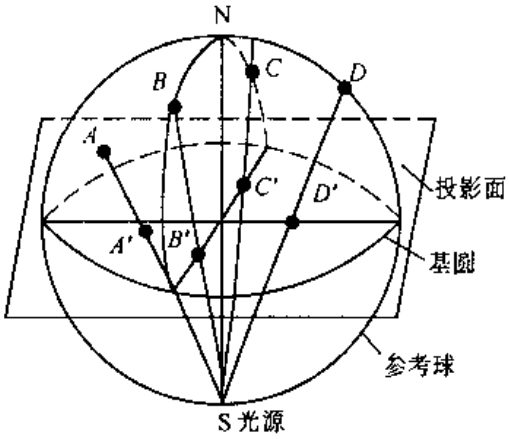


图 1-15　极射赤面投影

2. 标准投影图

以晶体的某个晶面平行于投影面，作出全部主要晶面的极射投影图称为标准投影图。一般选择一些重要的低指数晶面作投影面，如立方系(001)，(011)，(111)及六方系(0001)等。例如(001)标准投影图是以(001)为投影面，进行极射投影面得到的，如图 1-16。

3. 吴氏网

吴氏网是球网坐标的极射平面投影，分度为 2°，具有保角度的特性。其读数由中心向外读，分东，南，西，北。吴氏网如图 1-17 所示。

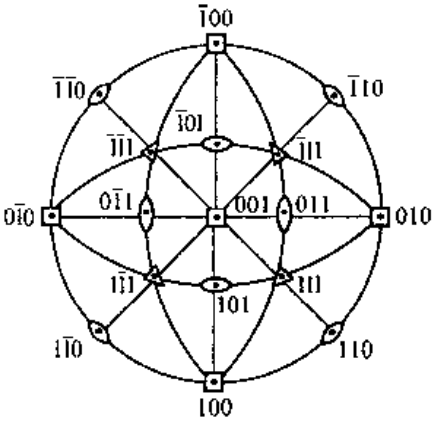


图 1-16　立方系(001)标准投影图

使用吴氏网时，投影图大小与吴氏网必须一致。利用吴氏网可方便读出任一极点的方位，并可测定投影面上任意两极点间的夹角，是研究晶体投影，晶体取向等问题的有力工具。在测量时，用透明纸画出直径与吴氏网相等的基圆，并标出晶面的极射赤面投影点。将透明纸盖于吴氏网上，两圆圆心始终重合，转动透明纸，使所测两点落在赤道线上，子午线上，基圆上，同一经线上。两点纬度差(在赤道上为经度差)就等于晶面夹角。不能转到某一纬线去测夹角，因为此时所测得的角度不是实际夹角。

1.3　材料的晶体结构

材料的晶体结构类型主要决定于结合键的类型及强弱。金属键具有无方向性特点，因此金属大多趋于紧密、高对称性的简单排列。共价键与离子键材料为适应键、离子尺寸差别和价引起的种种限制，往往具有较复杂的结构。

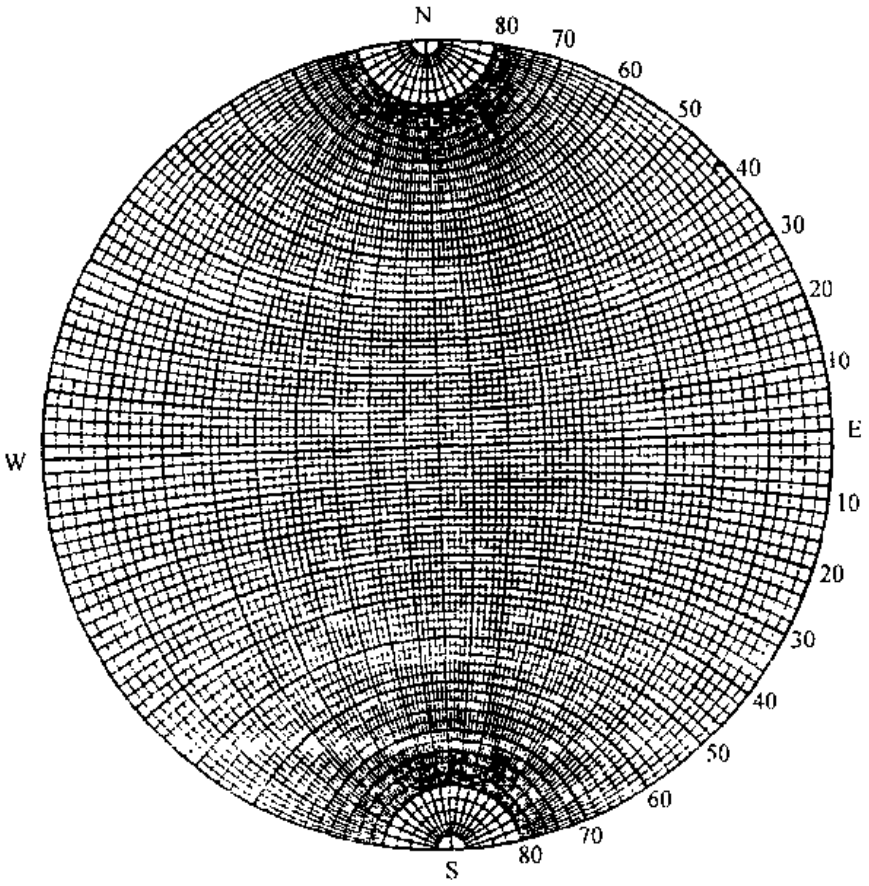


图 1-17　吴氏网(分度为 2°)

1.3.1　典型金属的晶体结构

化学元素周期表中,金属元素占 80 余种。工业上使用的金属也有三四十种,除少数具有复杂的晶体结构外,大多数具有比较简单的,高对称性的晶体结构。最常见的金属的晶体结构有体心立方、面心立方和密排六方。α－Fe,β－Ti,Cr,W,Mo,V,Nb 等三十余种属体心立方,如图 1-18;γ－Fe,Al,Cu,Ni,Au 等二十多种属面心立方,如图 1-19;α－Ti,Be,Zn,Mg 等二十多种属密排六方,如图 1-20。下面对这三种晶体结构进行简要分析。

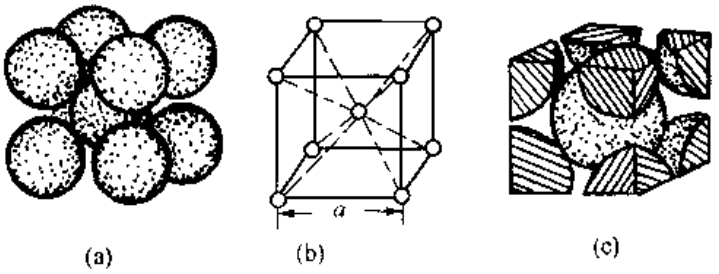


图 1-18　体心立方晶胞示意图

(a) 刚球模型;(b) 质点模型;(c) 晶胞中原子数示意图

1. 晶胞中原子数

晶体由大量晶胞堆砌而成,故处于晶胞顶角或周面上的原子就不会为一个晶胞所独有,只有晶胞内的原子才为晶胞所独有。由图 1-18(c),图 1-19(c),图 1-20(c)可清楚看出

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

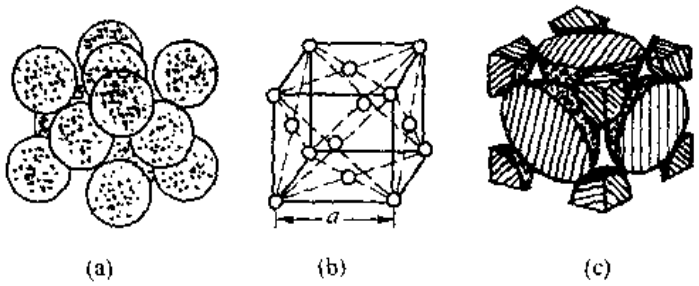


图 1-19　面心立方晶胞示意图

(a) 刚球模型;(b) 质点模型;(c) 晶胞中原子数示意图

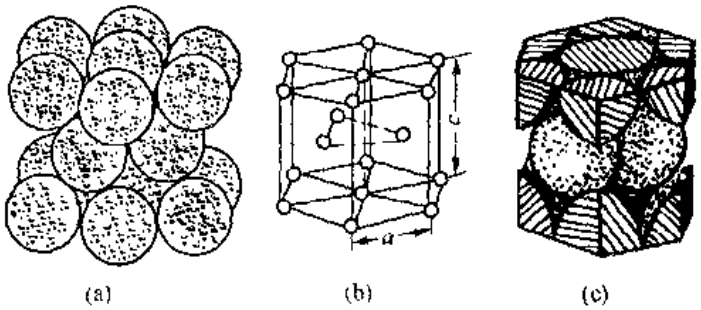


图 1-20　密排六方晶胞示意图

(a) 刚球模型;(b) 质点模型;(c) 晶胞中原子数示意图

这一点。若用 n 表示晶胞占有的原子数,则上述晶胞原子数为

体心立方　$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

面心立方　$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

密排六方　$n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$

2. 原子半径

目前尚不能从理论上精确计算出原子半径,实验表明原子半径大小随外界条件、结合键、配位数等因素变化,并随价电子数的增加而先减小后增加。在研究晶体结构时,假设相同的原子是等径刚球,最密排方向上原子彼此相切,两球心距离之半便是原子半径。体心立方晶胞在〈111〉方向上原子彼此相切,参考图 1-18(a),可推导出原子半径 r 与晶格常数 a 的关系为:$r = \sqrt{3}a/4$。对于面心立方与密排六方结构分别参考图 1-19、图 1-20 可计算出原子半径分别为$\sqrt{2}a/4$ 与 $a/2$。

3. 配位数与致密度

晶体中原子排列的紧密程度是反映晶体结构特征的一个重要因素。为了定量地表示原子排列的紧密程度,通常应用配位数和致密度这两个参数。

配位数是指晶体结构中,与任一原子最近邻并且等距离的原子数。

致密度(K)是晶胞中原子所占的体积分数

$$K = nv/V \tag{1-7}$$

式中，n 为晶胞原子数，v 原子体积，V 晶胞体积。

由图 1-18(a)知，体心立方的体心原子与 8 个原子最近邻，配位数为 8。致密度可计算如下

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{2 \times \frac{4\pi}{3}(\frac{\sqrt{3}}{4}a)^3}{a^3} \approx 0.68$$

参考图 1-21，可求出面心立方配位数为 12。面心立方结构致密度为

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3}(\frac{\sqrt{2}}{4}a)^3}{a^3} \approx 0.74$$

同理可算出理想的密排六方结构($c/a \approx 1.633$)配位数也是 12，致密度也是 0.74。

以上分析表明，面心立方与密排六方的配位数与致密度均高于体心立方，故称为最紧密排列。

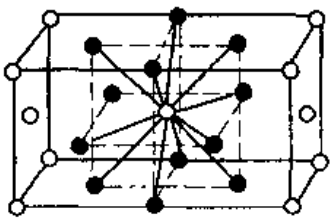


图 1-21　面心立方结构配位数

4. 晶体中原子的堆垛方式

如前所述，面心立方与密排六方虽然晶体结构不同，但配位数与致密度却相同，为搞清其原因，必须研究晶体中原子的堆垛方式。

面心立方与密排六方的最密排面{111}与(0001)原子排列情况完全相同，如图 1-22。密排六方结构可看成由(0001)面沿[0001]方向逐层堆垛而成，其刚球模型如图 1-20(a)。其堆垛顺序可参考图 1-23，图中"·"代表 A 层原子中心，A 层堆完后，有两种凹坑"▼"与"▲"，如果第二层原子占 B 位置"▼"，第三层又占"·"位置，即按 ABAB……顺序堆垛即为密排六方结构。

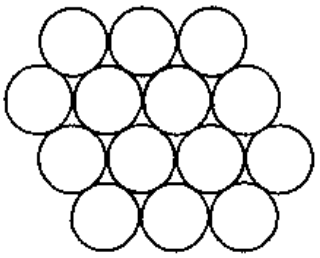


图 1-22　面心立方与密排六方密排面原子排列情况

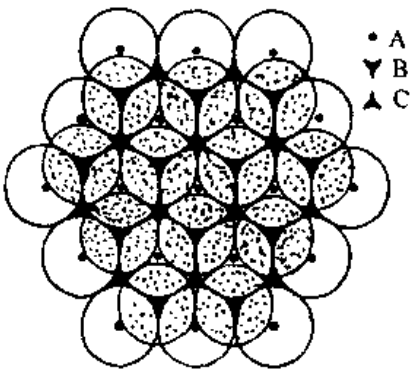


图 1-23　面心立方与密排六方原子堆垛顺序

面心立方结构堆垛方式的刚球模型与质点模型如图 1-24。它是以(111)面逐层堆垛而成的，堆垛顺序可参考图 1-23。第一层与第二层与密排六方完全相同，第三层不与第一层重合，而是占"▲"位置，即按 ABCABC……顺序堆垛。显然，这种堆垛顺序的差别不影响原子排列的紧密程度，故两者都是最紧密排列。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5. 晶体结构中的间隙

由原子排列的刚球模型可看出球与球之间存在许多间隙，分析间隙的数量、大小及位置对了解材料的相结构、扩散、相变等问题都是很重要的。

金属的三种典型晶体结构的间隙，如图 1-25、图 1-26、图 1-27 所示。由图可清晰地判定间隙所处位置。按计算晶胞原子数的方法可算出晶胞所包含的间隙数目，得出晶胞原子数与间隙数之比。对于体心立方晶胞的四面体间隙而言，单胞中间隙数目为 $4\times6\times\frac{1}{2}=12$，体心立方晶胞原子数为 2，故单胞中间隙数比原子数为 6。同理可计算出不同晶格类型其他单胞中各类间隙数与原子数之比，见表 1-3。通过几何方法

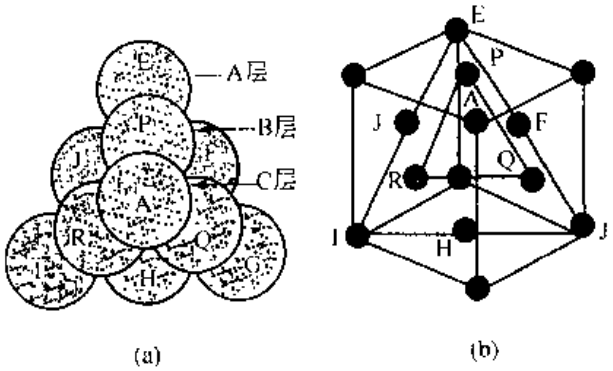


图 1-24　面心立方结构密排面堆垛方式
(a) 刚球模型　　(b)质点模型

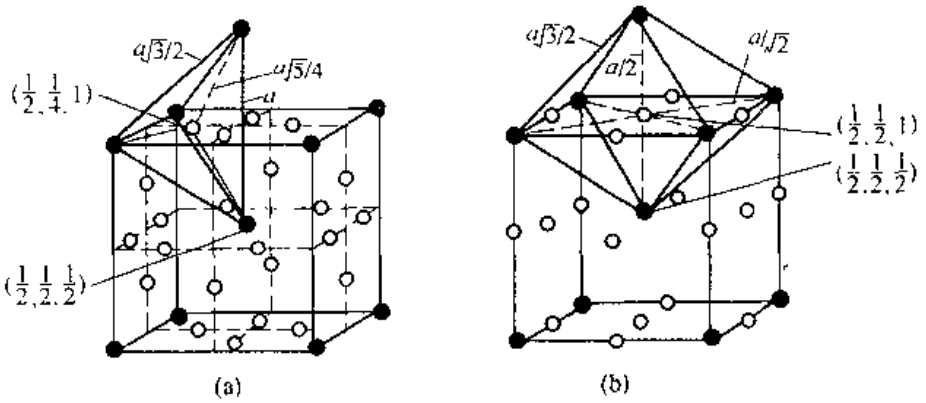


图 1-25　体心立方结构的间隙
(a) 四面体间隙　　(b) 八面体间隙

表 1-3　三种典型晶体结构中的间隙

晶体结构	间隙类型	r_B/r_A	单胞中间隙数与原子数之比
体心立方	四面体间隙	0.291	6
	八面体间隙	0.154(〈001〉方向)	3
面心立方	四面体间隙	0.225	2
(密排六方)	八面体间隙	0.414	1

可算出各种间隙的间隙半径 r_B，得出间隙半径与原子半径之比 r_B/r_A，用以表示间隙的大小。例如，体心立方四面体间隙如图 1-25(a)，图中四面体间隙坐标$(\frac{1}{2},\frac{1}{4},1)$，体心原子坐标为$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$，两点间距离为：$\sqrt{(\frac{1}{2}-\frac{1}{2})^2+(\frac{1}{2}-\frac{1}{4})^2+(\frac{1}{2}-1)^2}=\frac{\sqrt{5}}{4}a$，故 $r_B=\frac{\sqrt{5}}{4}a-r_A=\frac{\sqrt{5}-\sqrt{3}}{4}a$，所以$\frac{r_B}{r_A}=\frac{\sqrt{5}-\sqrt{3}}{4}a/\frac{\sqrt{3}a}{4}=0.291$。三种典型晶体结构中的间隙类型，数量及 r_B/r_A 值列于表 1-3 中。由表 1-3 可知面心立方八面体间隙比体心立方中间隙半径较大的四面体间隙半径还大，因此面心立方结构的 γ－Fe 的溶碳量大大超过体心立方结

构的α－Fe。密排六方的间隙类型与面心立方相同，同类间隙的形状完全相同，仅位置不同，如图 1-26、图 1-27 所示。在原子半径相同的条件下，这两种结构同类间隙的大小完全相同。

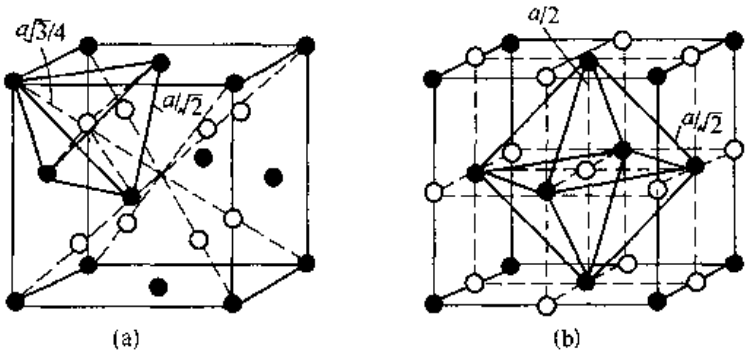


图 1-26　面心立方结构的间隙

(a) 四面体间隙　　(b) 八面体间隙

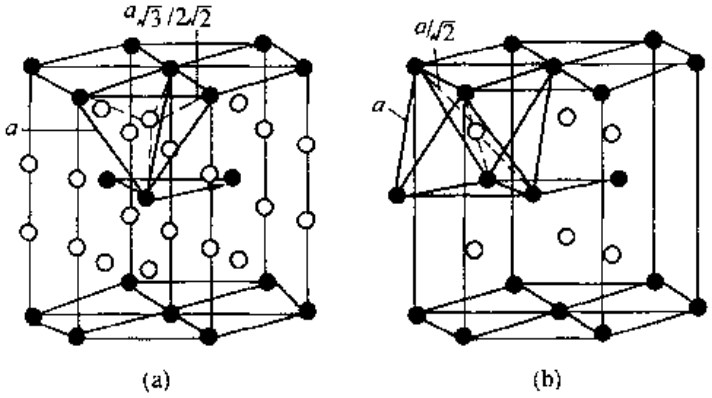


图 1-27　密排六方结构的间隙

(a) 四面体间隙　　(b) 八面体间隙

1.3.2　共价晶体的晶体结构

周期表中 IVA，VA，VIA 元素大多数为共价结合，配位数等于 $8-N$，N 是族数。这是因为，为使外壳层填满必须形成 $8-N$ 个共价键。

Si，Ge，Sn 和 C 具有金刚石结构，依 $8-N$ 规则，配位数为 4。它们的原子通过 4 个共价键结合在一起，形成一个四面体，这些四面体群联合起来，构成一种大型立方结构，属面心立方点阵，每阵点上有 2 个原子，每晶胞 8 个原子，如图 1-28(a)，8 个原子坐标如图 1-28(b)。

As，Sb，Bi 为第 VA 族元素，具有菱形的层状结构，配位数为 3，如图 1-29。层内共价结合，层间带有金属键。因此这几种亚金属兼有金属与非金属的特性。

Se，Te 为 VIA 族元素，呈螺旋分布的链状结构，依 $8-N$ 规则，配位数为 2。链本身为共价结合，链与链间为范德瓦尔键，如图 1-30 所示。

共价晶体的配位数很小，其致密度很低。对金刚石结构，原子沿〈111〉晶向相邻接，如无原子，则看成有与原子大小相同的空洞存在，原子半径 $r=a\sqrt{3}/8$，故致密度为

$$K=\frac{nv}{V}=\frac{8\times\frac{4}{3}\pi(a\sqrt{3}/8)^3}{a^3}\approx 0.34$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

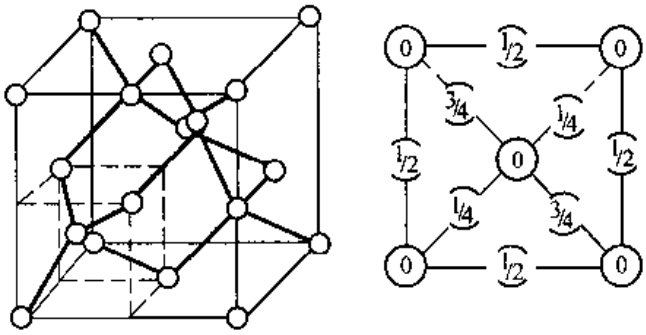


图 1-28　金刚石结构

(a) 晶胞;(b) 原子在底面的投影

比面心立方结构致密度低得多,这是由于共价键所造成的。

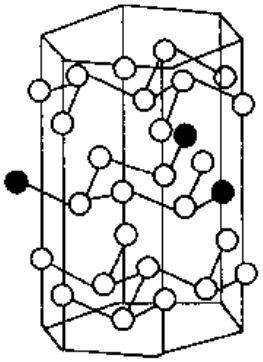


图 1-29　砷的层状结构

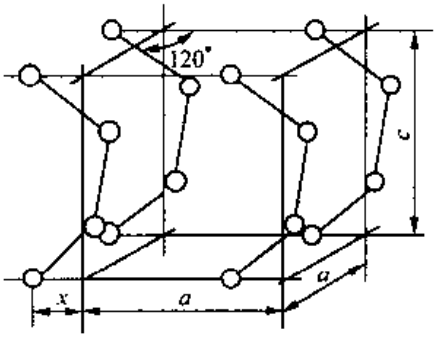


图 1-30　硒的链结构

1.3.3　离子晶体的晶体结构

离子键化合物的晶体结构必须确保电中性,而又能使不同尺寸的离子有效地堆积在一起。离子半径比的大小,决定了配位数的多少,并显著影响晶体结构。

正、负离子的电子组态与惰性气体原子的电子组态相同,电子云的分布是球面对称的。因此可以把离子看作是带电的圆球。在离子晶体中正、负离子间的平衡距离为 r_0,等于球状正离子的半径 r^+ 与球状负离子的半径 r^- 之和。利用 X 射线结构分析,求得 r_0 后,再把 r_0 分成 r^+ 和 r^-。通常正离子因失去电子而离子半径较小,负离子因获得电子而离子半径较大。所要说明的是离子半径并不是绝对不变的,同一离子随价态、配位数不同,离子半径将发生变化。表 1-4 给出部分离子半径。

表 1-4　部分离子半径

元素	价	离子半径(nm)	元素	价	离子半径(nm)
O	−2	0.132	K	+1	0.133
S	−2	0.184	Na	+1	0.097
Se	−2	0.191	Ca	+2	0.099
F	−1	0.133	Mg	+2	0.066
Cl	−1	0.181	Ti	+4	0.071
I	−1	0.220	Si	+4	0.042
H	−1	0.154	Zn	+2	0.074
			Al	+3	0.051

离子晶体的配位数主要决定于正、负离子的半径比 r^+/r^-。表 1-5 给出了离子半径比与配位数的关系。

表 1-5　离子半径比 r^+/r^- 与配位数关系

正离子配位数	间隙位置	半径比	示意图
2	线　性	0~0.155	
3	三角形间隙	0.155~0.225	
4	四面体间隙	0.225~0.414	
6	八面体间隙	0.414~0.732	
8	立方体间隙	0.732~1.000	

复杂的离子晶体结构将在陶瓷材料中加以介绍。这里仅介绍几种简单的结构类型。图 1-31 给出了典型的离子晶体的晶体结构。

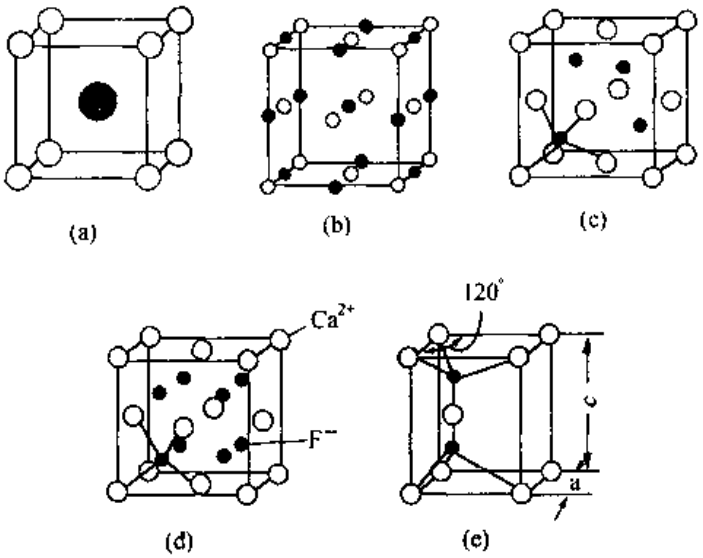


图 1-31　典型的离子化合物的晶体结构

(a) CsCl 型结构;(b) NaCl 型结构;(c) 闪锌矿型结构;

(d) CaF_2 型结构;(e) 纤锌矿型结构

图 1-31(a)为 CsCl 型结构,属简单立方点阵,负离子占阵点位置,正离子占立方体间隙位置。离子配位数为 8,如 CsCl,CsBr 等。图 1-31(b)为 NaCl 型结构,属面心立方点阵,负离子占阵点位置,正离子占八面体间隙,配位数为 6。每晶胞有 4 个负离子,4 个正离子,如 NaCl, KCl, MgO, CaO 等。图 1-31(c)为闪锌矿结构,也属面心立方点阵,负离子占阵点位置,正离子占 1/2 四面体间隙,相当于将金刚石结构中处在四面体间隙位置的原子换成异类原子而得到的,离子配位数为 4。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ZnS,BeO,SiC 等具有这种结构。图 1-31(d)为萤石结构,即 CaF_2 结构,属面心立方点阵。负离子位于所有四面体间隙位置上,正离子占阵点位置。正离子配位数为 8,负离子配位数为 4。分子式为 AX_2,如 CaF_2,ZrO_2,CeO_2 等。若金属与非金属互换则叫反萤石结构,如 Li_2O,Na_2O,K_2O 等。图 1-31(e)为纤锌矿结构,负离子占密排六方的结点位置,正离子占四面体间隙的 1/2,如 ZnS,ZnO 等。如果负离子排成密排六方,正离子占其间隙,还可产生以密排六方为基础的其他结构,如砷化镍结构等。

由以上分析可知,离子晶体中,一般离子半径较大的负离子堆积成骨架,可以是面心立方,密排立方,简单立方等,正离子按自身的大小居于相应的负离子的空隙中。其配位数由半径比所决定,见表 1-5。然而,有时要保证电荷平衡,就要修正离子半径效应。下面举几个实例加以说明。

对于 MgO,由表 1-4 查出 $r_{Mg}^{2+}=0.066$ nm,$r_O^{2-}=0.132$ nm,则 $r_{Mg}^{2+}/r_O^{2-}=0.5$,由表 1-5 知,其配位数为 6,所以是 NaCl 结构型。其晶格常数为 $a=2r_{Mg}^{2+}+2r_O^{2-}=0.396$ nm,每晶胞有 Mg^{2+} 和 O^{2-} 各 4 个,可算出离子堆积因子

$$K=\frac{4[\frac{4}{3}\pi(r_{Mg}^{2+})^3]+4[\frac{4}{3}\pi(r_O^{2-})^3]}{a^3}\approx 0.696$$

对于萤石结构的 CaF_2,如果按半径比决定离子配位数,应是 8,由表 1-5 示意图看出此时显然电荷没保持平衡,为保证电价规律,围绕 Ca^{2+} 的 F^- 一定是围绕 F^- 的 Ca^{2+} 的两倍。由图 1-31(d)可以看出,正离子配位数为 8,负离子配位数为 4。

1.3.4 合金相结构

纯金属的强度较低,所以工业广泛应用的是合金。合金是由两种或两种以上金属元素,或金属元素与非金属元素,经熔炼、烧结或其他方法组合而成,并具有金属特性的物质,如黄铜是铜锌合金,钢、铸铁是铁碳合金。

组成合金最基本的独立物质叫组元,一般是组成合金的元素,也可以是稳定化合物。组元间由于物理的和化学的相互作用,可形成各种"相"。"相"是合金中具有同一聚集状态,成分和性能均一,并以界面互相分开的组成部分。由一种相组成的合金叫单相合金,如含锌 30% w(质量分数)的 Cu - Zn 合金是单相合金。而含锌 40% w 时则是两相合金,除生成了固溶体外,还形成了金属间化合物。合金中的相结构多种多样,但可将其分为两大类:固溶体和化合物。

1. 固溶体

凡溶质原子完全溶于固态溶剂中,并能保持溶剂元素的晶格类型所形成的合金相称为固溶体。固溶体的成分可在一定范围内连续变化,随异类原子的溶入,将引起溶剂晶格常数的改变及晶格畸变,致使合金性能发生变化。通常把形成固溶体面使强度、硬度升高的现象叫固溶强化。

根据溶质原子在溶剂中是占结点位置,还是占间隙位置,可将其分为置换固溶体与间隙固溶体;若溶质与溶剂以任何比例都能互溶,固溶度达 100%,则称为无限固溶体,否则为有限固溶体;若溶质原子有规则地占据溶剂结构中的固定位置,溶质与溶剂原子数之比为一定值时,所形成的固溶体称为有序固溶体。

(1) 置换固溶体

形成置换固溶体时，溶质原子置换了溶剂点阵中的一些溶剂原子。许多元素之间能形成置换固溶体，但溶解度——固溶度差异甚大。形成无限固溶体时，两组元原子连续置换示意图，如图 1-32。

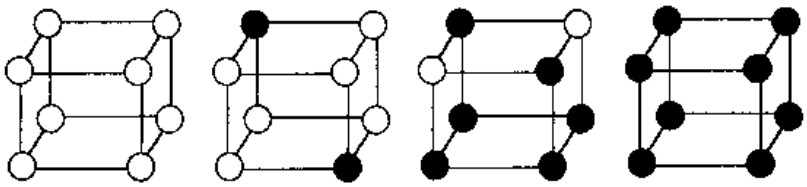


图 1-32　无限固溶体中两组元原子置换示意图

影响固溶度的因素很多，大量实验证明主要受以下因素影响。

(a) 组元的晶体结构类型

晶体结构类型相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。溶质与溶剂晶格结构相同则固溶度较大，反之较小。

(b) 原子尺寸因素

溶剂原子半径 r_A 与溶质原子半径 r_B 的相对差 $(r_A - r_B)/r_A$ 对固溶体的固溶度起重要影响。当相对差不超过 ±(14% ~ 15%)有利于大量固溶，反之固溶度非常有限。以铁为基的固溶体中，当相对差小于 8%，且其他因素满足也较好时，才能形成无限固溶体。这是因为溶质原子的溶入，将引起点阵畸变，如图 1-33。原子尺寸相差越大，点阵畸变越严重，结构也越不稳定，当相对差大于 30%时，则不易形成置换固溶体。

(c) 电负性因素

两元素的电负性相差越大，化学亲合力越强，所生成的化合物也越稳定。若两元素间的电负性相差越小，越易形成固溶体，所形成的固溶体的固溶度也越大。所以可由化合物稳定性大致判定形成固溶体时固溶度的大小。镁与铅、锡、硅组成合金时，Mg_2Pb 熔点 550℃，稳定性低，故铅在镁中的固溶度最大；Mg_2Si 熔点 1102℃，稳定性高，硅在镁中固溶度很小；Mg_2Sn 熔点 778℃，稳定性居中，固溶度也居中。

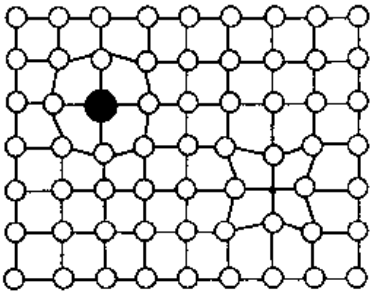


图 1-33　形成置换固溶体时的点阵畸变

(d) 电子浓度因素

在研究贵金属铜、银、金与大于一价的一些元素形成的合金时发现，在尺寸有利的情况下，溶质原子的价越高，固溶度越小。若以电子浓度表示固溶度，几乎一致，如图 1-34。电子浓度定义为合金中价电子数目与原子数目的比值。理论计算表明，极限电子浓度还与晶体结构类型有关。对于一价金属的每种晶体结构都有一极限电子浓度，面心立方为 1.36，体心立方为 1.48，密排六方为1.75。锌溶入铜中，溶入量为 $36x$%时达到极限电子浓度 1.36，超过 $36x$%将出现新相。这种电子浓度概念推广到过渡族金属时，由于过渡族金属元素 d 层电子未被填满，形成合金时既可失去电子，又可获得电子，原子价难以确定，近似认为原子价为零。

对于以上各因素均能很好满足的 Ni - Cu，Fe - Cr，Au - Ag 等可形成无限固溶体。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

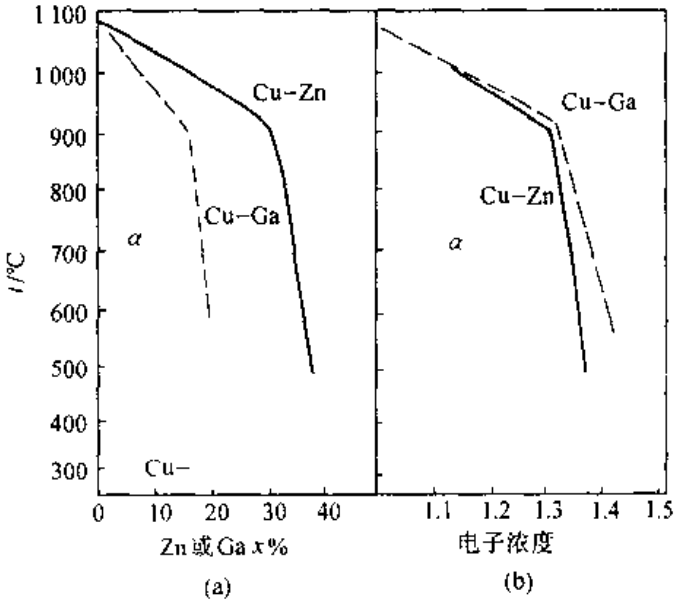


图 1-34 Cu-Zn, Cu-Ga 固溶度曲线与成分及电子浓度的关系

(a) 与成分的关系;(b) 与电子浓度的关系

(2) 间隙固溶体

一些原子半径小于 0.1 nm 的非金属元素如 H, O, N, C, B 等因受原子尺寸因素的影响,不能与过渡族金属元素形成置换固溶体,却可处于溶剂晶格结构中的某些间隙位置,形成间隙固溶体。一般间隙半径较小,非金属原子溶入时,将使晶胞胀大,造成点阵畸变,故固溶度受到限制。例如,面心立方的 γ-Fe 在 1 148℃时八面体间隙半径为 0.053 5 nm,而碳原子半径为 0.077 nm,碳原子的溶入,需推开周围的铁原子,造成严重的点阵畸变,故固溶受到限制,仅为 $9x\%$。间隙固溶体的固溶度与溶剂的间隙形状等因素有关。虽然体心立方的 α-Fe 致密度低于 γ-Fe,但由于 α-Fe 的两种间隙的间隙半径均小于 γ-Fe 的正八面体间隙,故其最大溶碳量仅为 $0.095x\%$。此外,碳在 α-Fe 中占间隙半径较小的扁八面体间隙更容易,所以碳溶于 α-Fe 的扁八面体间隙,如图 1-35。

(3) 固溶体的微观不均匀性

固溶体的溶质原子分布情况如图 1-36,可分为无序分布、偏聚分布、短程有序分布。

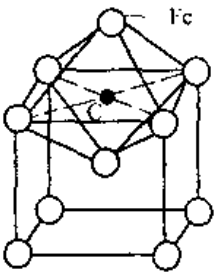


图 1-35 碳原子溶入 α-Fe 所占位置

对于某些合金,当其成分接近一定原子比时,较高温度时为短程有序,缓冷到某一温度以下,会转变为完全有序状态,称为有序固溶体,这一转变过程称为固溶体的有序化。有序固溶体的点阵常数与无序固溶体的不同,在 X 射线衍射图上,会产生附加的衍射线条,称超结构线,所以有序固溶体又称超结构或超点阵。

超结构的类型较多,主要形成于面心立方,密排立方或体心立方结构的固溶体中。例如面心方立结构中的 Cu_3Au, CuAu, AlTi 等,体心立方结构中的 CuZn, FeTi, Fe_3Al 等,密排六方结构中的 Mg_3Cd, MgCd, Co_3W, $MoCo_3$ 等。

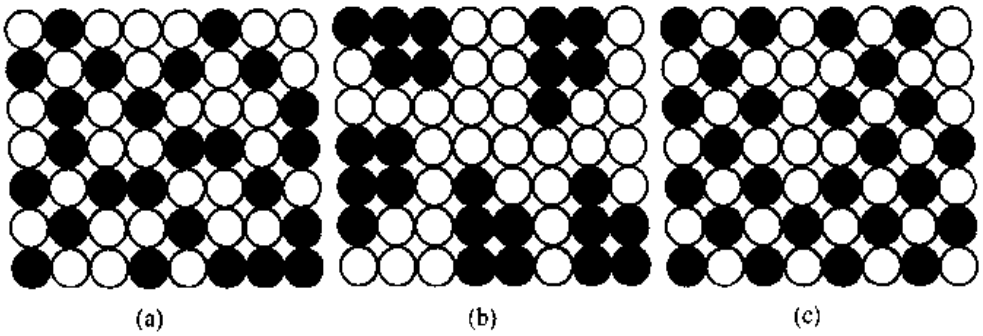


图 1-36　固溶体中溶质原子分布情况示意图

(a) 无序分布;(b) 偏聚分布;(c) 短程有序分布

图 1-37 给出了 50%Cu + 50%Au 合金晶体结构。(a) 为无序固溶体;(b) 为 CuAuI 型超结构。CuAuI 型超结构为四方点阵,$c/a = 0.93$,在 385℃以下形成。在 385 ~ 410℃之间,形成 CuAuⅡ型超结构,如图 1-38。这是一个长周期的结构,相当于 10 个 CuAuI 晶胞沿 b 方向并列在一起,但经过 5 个小晶胞后,(001)面上原子类别发生变化,即 Cu,Au 原子对调,在长周期的一半产生了一个界面,称反相畴界,相当于点阵沿着(010)而作$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})/2$的位移。

固溶体有序化时,许多性能发生突变,如强度、硬度升高,电阻率急剧降低,这与点阵畸变和反相畴界的存在增加了塑变阻力和形成超结构时伴随电子结构的变化有关。

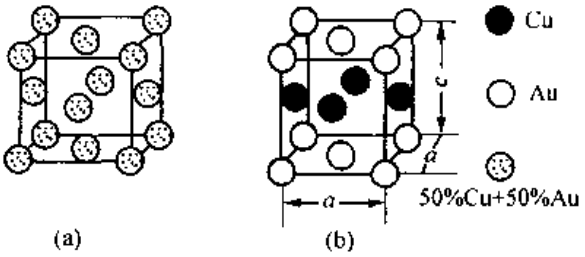


图 1-37　50% Au + 50% Cu 合金晶体结构

(a) 无序固溶体;(b) CuAu Ⅰ型超结构

2. 中间相

两组元组成的合金中,在形成有限固溶体的情况下,如果溶质含量超过其溶解度时,将会出现新相,其成分处在 A 在 B 中和 B 在 A 中的最大溶解度之间,故叫中间相。中间

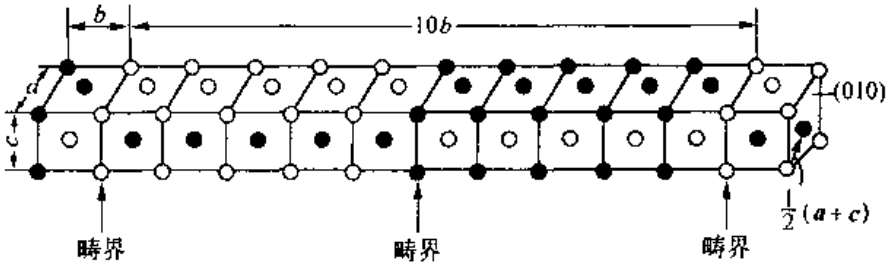


图 1-38　CuAuⅡ超结构,半周期 $M = 5$

相可以是化合物,也可以是以化合物为基的固溶体。其晶体结构不同于组成化合物的组元,结合键主要为金属键,兼有离子键、共价键。因此中间相具有金属的性质,又称金属间化合物,通常具有高熔点、高硬度,常作合金中的强化相,其种类很多,简单介绍如下。

(1) 正常价化合物

金属与周期表中 IVA,VA,VIA 族的一些元素形成的化合物为正常价化合物,符合化

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

学的原子价规律，常具有 AB，AB_2，A_2B_3 分子式，是主要受电负性控制的一种中间相。电负性差越大，化合物越稳定，越趋于离子键结合。电负性差越小，化合物越不稳定，越趋于金属键结合。所以正常价化合物包括从离子键、共价键过渡到金属键为主的一系列化合物。例如 Mg_2Si 主要为离子键，熔点高达 1 102℃，Mg_2Sn 为共价键，溶点 778℃，Mg_2Pb 以金属键为主，熔点仅为 550℃。

正常价化合物常见于陶瓷材料，多为离子化合物。正常价化合物的结构与相应分子式的离子化合物晶体结构相同。分子式具有 AB 型为 NaCl 型结构、闪锌矿结构和纤锌矿结构，如图 1-31(b)，(c)，(e)。MgSe，CaSe，MnSe，SnTe，PbTe 等为 NaCl 型结构。ZnS，CdS，MnS，ZnSe，MnSe，ZnTe，SiC 等具有闪锌矿结构(立方 ZnS 结构)。ZnS，CdS，MgTe，CdTe，MnSe，AlN，GaN 等具有纤锌矿结构(六方 ZnS 结构)。分子式具有 AB_2(A_2B)型为 CaF_2 结构(反 CaF_2 结构)，如图 1-31d。例如 $PtSn_2$，$AuAl_2$，$PtIn_2$ 具有 CaF_2 结构。反 CaF_2 结构化合物较多，如 Mg_2Si，Mg_2Ge，Mg_2Sn，Mg_2Pb，Cu_2Se 等。

正常价化合物一般具有较高硬度和脆性，在合金中弥散分布在基体上，常可起弥散强化作用。

(2) 电子化合物

休姆-罗塞里(W·Hume～Rothery)在研究贵金属 Cu，Ag，Au 与 Zn，Al，Sn 所形成的合金时发现：在它们中，随成分变化所形成的一系列中间相具有共同规律，即晶体结构决定于电子浓度，称为休姆-罗塞里定律。随后在许多过渡族元素形成的合金系中也发现上述规律。常见的电子化合物及其结构类型参见表 1-6。

表 1-6 合金中常见的电子化合物

合金系	电子浓度		
	$\frac{3}{2}(\frac{21}{14})\beta$ 相	$\frac{21}{13}\gamma$ 相	$\frac{7}{4}(\frac{21}{12})\varepsilon$ 相
	体心立方	复杂立方	密排六方
Cu－Zn	CuZn	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
Cu－Sn	Cu_5Sn	$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Sn
Cu－Al	Cu_3Al	Cu_9Al_4	Cu_5Al_3
Cu－Si	Cu_5Si	$Cu_{31}Si_8$	Cu_3Si

决定电子化合物结构的主要因素是电子浓度，但并非唯一因素，其他因素，特别是尺寸因素仍起一定作用。例如当电子浓度为 3/2 时，如果尺寸因素接近于 0，倾向于形成密排六方结构；尺寸因素较大时倾向于形成体心立方结构。

电子化合物的成分也可在一定范围内变化，因此电子浓度也并非是一个确切的比值。例如 AlNi 晶体中，原子半径较大的铝原子大于 50%时，原来镍原子的位置上出现了空位，形成缺位固溶体。而当镍原子多于 50%时，则形成以化合物 AlNi 为溶剂的，溶有镍的置换固溶体。

电子化合物的结合键为金属键，熔点一般较高，硬度高，脆性大，是有色金属中的重要强化相。

(3) 间隙相与间隙化合物

过渡族金属可与 H，B，C，N 等原子半径甚小的非金属元素形成化合物。当金属(M)

与非金属(X)的原子半径比 $r_X/r_M<0.59$ 时,化合物具有简单的晶体结构称为间隙相。当原子半径比 $r_X/r_M>0.59$ 时,其结构复杂,通常称为间隙化合物。

(a) 间隙相

在间隙相中,金属原子总是排成面心立方或密排六方点阵,少数情况下也可排列为体心立方及简单六方点阵,非金属原子则填充在间隙位置。

间隙相可用简单化学式表示,并且一定化学式对应一定晶体结构,见表 1-7。图 1-39

表 1-7 间隙相举例

分子式	间隙相举例	金属原子排列类型
M_4X	Fe_4N, Mn_4N	面心立方
M_2X	Ti_2H, Zr_2H, Fe_2N, Cr_2N, V_2N, W_2C, Mo_2C, V_2C	密排六方
MX	TaC, TiC, ZrC, VC, VN, TiN, CrN, ZrH	面心立方
	TaH, NbH	体心立方
	WC, NoN	简单六方
MX_2	TiH_2, ThH_2, ZnH_2	面心立方

为 VC 的晶体结构。金属钒为体心立方结构,在 VC 中却排成面心立方点阵,碳原子占全部八面体间隙,故钒、碳原子之比为 1:1,构成 NaCl 型结构。Fe_4N 晶体结构如图 1-40,常温铁为体心立方,在 Fe_4N 中铁原子排成面心立方点阵,氮原子占 1/4 的八面体间隙,故铁、氮原子比为 4:1。实际上,间隙相的成分也可以在一定范围内变化。例如,VC 中碳原子所占原子百分比为 43% ~ 50%,Fe_4N 中氮原子占 19% ~ 21%。这是因为间隙相可以溶解组元元素,形成以化合物为基的固溶体。同理,间隙相之间也可互相溶解,具有相同结构的间隙相甚至可形成连续固溶体,例如 TiC - ZrC, TiC - VC 等。

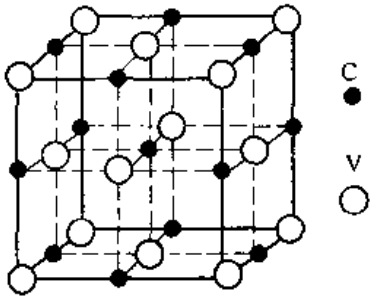


图 1-39 VC 晶体结构

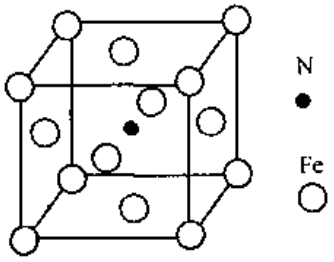


图 1-40 Fe_4N 晶体结构

间隙相具有极高硬度和熔点,见表 1-8。虽然间隙相中非金属原子占的比例很高,但多数间隙相具有明显的金属性,是合金工具钢及硬质合金的主要强化相。

表 1-8 一些间隙相的熔点及硬度

相的名称	W_2C	WC	VC	TiC	Mo_2C	ZrC
熔点(℃)	3 130	2 867	3 023	3 410	2 960 ± 50	3 805
硬度(HV)	3 000	1 730	2 010	2 850	1 480	2 840

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 1-9　一些间隙化合物的熔点及硬度

相的名称	Fe_3C	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	Fe_3Mo_3C	Fe_4Mo_2C
熔点(℃)	1 650	1 890	1 665	1 550	1 400	1 400
硬度(HV)	1 340	1 300	1 450	1 060	1 350	1 070

(b) 间隙化合物

间隙化合物种类较多,具有复杂的晶体结构。一般合金钢中常出现的间隙化合物为 Cr,Mn,Mo,Fe 的碳化物或它们的合金碳化物,主要类型有 M_3C,M_7C_3,$M_{23}C_6$ 等。

间隙化合物晶体结构十分复杂,例如 $Cr_{23}C_6$ 具有复杂立方结构,包含 92 个金属原子,24 个碳原子。现仅以结构稍简单的渗碳体(Fe_3C)为例说明之,其晶体结构如图 1-41,属正交晶系,晶胞中共有 16 个原子,其中铁原子 12 个,碳原子 4 个,符合 Fe:C = 3:1 关系。铁原子接近密堆排列,碳原子位于其八面体间隙。

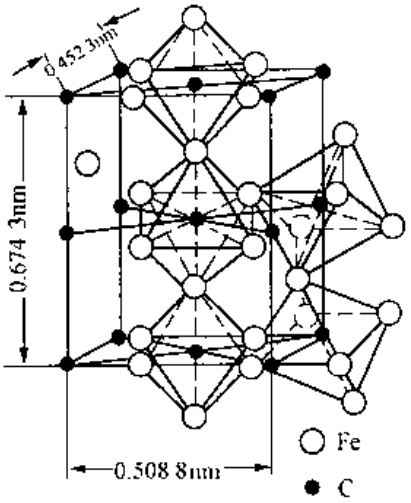


图 1-41　Fe_3C 晶体结构

间隙化合物的熔点及硬度,见表 1-9,均比间隙相略低,是钢中最常见的强化相。

(4) 拓扑密堆相

拓扑密堆相是由大小不同的原子适当配合,得到全部或主要是四面体间隙的复杂结构。其空间利用率及配位数均很高,由于具有拓扑学特点,故称之为拓扑密堆相,简称 TCP 相。

TCP 相种类很多,常见的有拉弗斯(Laves)相,σ 相,R 相及 P 相等。拉弗斯相的分子式为 AB_2,A 原子的原子半径大于 B 原子,理论上 $r_A/r_B \approx 1.225$,见图 1-42(b)。实际上比

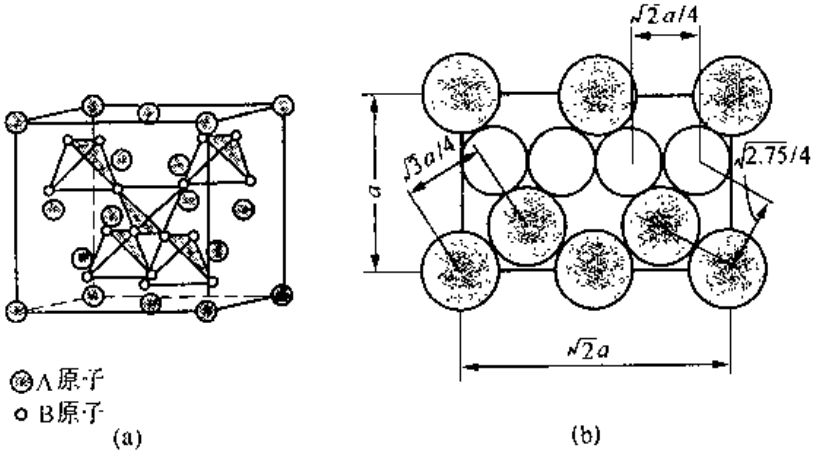


图 1-42　$MgCu_2$ 型结构

(a) 晶胞;(b)(110)面原子排列情况

值可在 1.05 ~ 1.68 范围内变化。有人分析了 164 个拉弗斯相,其中 138 个比值在 1.1 ~ 1.4范围内。大多数金属元素之间形成的化合物属拉弗斯相,其结构型有 3 种:$MgCu_2$ 结构,

$MgZn_2$ 结构，$MgNi_2$ 结构。下面以 $MgCu_2$ 为例说明其结构特点。由图 1-42(a)，$MgCu_2$ 应属复杂的立方结构，每晶胞有 16 个铜原子，8 个镁原子。半径小的铜原子组成小四面体，这些小四面体顶点互相连成网格，半径大的镁原子位于铜原子所组成的小四面体之间的空隙，本身又组成金刚石结构。这种结构中，只存在四面体间隙，故致密度高于等径刚球组成的面心立方结构。

许多合金系能形成拉弗斯相，常见拉弗斯相如 $ZrFe_2$，$TaFe_2$，$TiFe_2$，$MoFe_2$，$NbCo_2$，$TiCo_2$，$TiCr_2$，$ZrCr_2$ 等。一般讲拉弗斯相往往呈针状析出于基体，有时是有害的，但也有个别耐热铁基合金以其为强化相。

习　题

1. 解释以下基本概念

空间点阵、晶体结构、晶胞、配位数、致密度、金属键、缺位固溶体、电子化合物、间隙相、间隙化合物、超结构、拓扑密堆相、固溶体、间隙固溶体、置换固溶体。

2. 氯化钠与金刚石各属于哪种空间点阵？试计算其配位数与致密度。

3. 在立方系中绘出{110}，{111}晶面族所包括的晶面及(112)，$(1\bar{2}0)$晶面。

4. 作图表示出$\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$晶向族所包括的晶向。确定$(11\bar{2}1)$及(0001)晶面。

5. 求金刚石结构中通过(0,0,0)和$(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$两碳原子的晶向，及与该晶向垂直的晶面。

6. 求(121)与(100)决定的晶带轴与(001)和(111)所决定的晶带轴所构成的晶面的晶面指数。

7. 试证明等径刚球最紧密堆积时所形成的密排六方结构的 $c/a\approx1.633$。

8. 绘图说明面心立方点阵可表示为体心正方点阵。

9. 计算面心立方结构的(111)，(110)，(100)晶面的面间距及原子密度(原子个数/单位面积)。

10. 计算面心立方八面体间隙与四面体间隙半径。

11. 计算立方系[321]与[120]及(111)与$(1\bar{1}1)$之间的夹角。

12. FeAl 是电子化合物，具有体心立方点阵，试画出其晶胞，计算电子浓度，画出(112)面原子排列图。

13. 合金相 VC，Fe_3C，CuZn，$ZrFe_2$ 属于何种类型，指出其结构特点。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第二章　晶体缺陷

所有的材料都包含着原子排列缺陷。通过控制点阵中的缺陷，可获得性能更优异和有实用价值的材料。本章将介绍三种基本的点阵缺陷——点缺陷、线缺陷（位错）和面缺陷。

2.1　点缺陷

2.1.1　点缺陷的类型及形成

在结晶过程中，在高温下或由于辐照等，晶体中就会产生点缺陷。其特点是三维方向上尺寸都很小，仅引起几个原子范围的点阵结构的不完整，亦称零维缺陷。

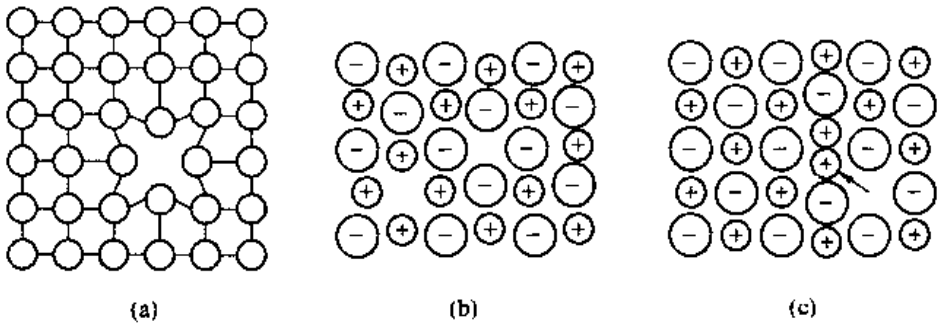


图 2-1　晶体中的点缺陷
(a)(b)肖脱基空位；(c)弗仑克尔空位

当某些原子获得足够高的能量时，就可克服周围原子的束缚，离开原来的平衡位置。离位原子跑到晶体表面或晶界就可形成肖脱基空位，如图 2-1(a)(b)。如果跳到晶体间隙中，就形成了弗仑克尔空位，与此同时还形成了相同数目的间隙原子，如图 2-1(c)。对于离子晶体，为维持相等的电荷，正离子与负离子必须同时从点阵中消失，如图 2-1(b)。置换原子的原子半径与溶剂不同时也将扰乱周围原子的完整排列，故也可看成是点缺陷。当点阵中存在空位或小的置换原子时，周围原子就向点缺陷靠拢，将周围原子间的键拉长，产生拉应力场。当有间隙原子或大的置换原子时，四周的原子将被推开些，因此产生压应力场。

2.1.2　点缺陷的运动及平衡浓度

晶体中的点缺陷并非固定不动，而是处在不断改变位置的运动状态。例如，空位四周的原子由于热振动的能量起伏，有时可获得足够高的能量，离开原来的平衡位置而跑入空位，于是这个原子原来的位置就形成了空位。这一过程也可看作是空位向邻近结点的迁移。此外在点缺陷运动过程中，若间隙原子与空位相遇，则两者都消失，这一过程称为复

合或湮灭。

由于原子的热运动，空位和间隙原子将不断产生，不停地由一处向另一处迁移，同时也将发生点缺陷的复合。应用热力学和统计力学原理，不但可以证明空位等点缺陷是热力学稳定缺陷，而且可计算出晶体在一定温度下空位或间隙原子的平衡浓度 C 与 C'。

$$C = \frac{n}{N} = A\exp(-\Delta E_v/KT) \tag{2-1}$$

式中，n 为平衡空位数；N 为阵点总数；ΔE_v 为每增加一个空位的能量变化；K 为玻尔兹曼常数；A 是与振动熵有关的常数，一般约为 1～10 之间。

由公式(2-1)，空位平衡浓度对温度十分敏感。例如，铜在 1 300K 时，$C = n/N \approx 10^{-4}$，而室温时，$C \approx 10^{-19}$，两者相差达 15 个数量级。

同样可求出间隙原子的平衡浓度 C′，其表达式与(2-1)式相似，但由于间隙原子的形成能大约是空位形成能的 3～4 倍，因此同一温度下，晶体中间隙原子的平衡浓度比空位平衡浓度低得多。例如，1 300K 时，铜中，间隙原子的平衡浓度仅为 10^{-15}左右。此结果说明一般晶体中主要的点缺陷是空位，而产生弗仑克尔空位的几率极小。

2.1.3 点缺陷对性能的影响

金属中点缺陷的存在，使晶体内部运动着的电子发生散射，使电阻增大。点缺陷数目增加，使密度减小。此外，过饱合点缺陷(如淬火空位，辐照产生的大量间隙原子－空位对)还可提高金属屈服强度。

2.2 线缺陷

晶体中的线缺陷是各种类型的位错。其特点是原子发生错排的范围，在一个方向上尺寸较大，而另外两个方向上尺寸较小，是一个直径为 3～5 个原子间距，长几百到几万个原子间距的管状原子畸变区。虽然位错种类很多，但最简单，最基本的类型有两种：一种是刃型位错，另一种是螺型位错。位错是一种极为重要的晶体缺陷，对金属强度、塑变、扩散、相变等影响显著。

2.2.1 位错的基本概念

1. 位错学说的产生

人们很早就知道金属可以塑性变形，但对其机理不清楚。本世纪初到 30 年代，许多学者对晶体塑变做了不少实验工作。1926 年弗兰克尔利用理想晶体的模型，假定滑移时滑移面两侧晶体像刚体一样，所有原子同步平移，并估算了理论切变强度 $\tau_m = G/2\pi$(G 为切变模量)，与实验结果相比相差 3～4 个数量级，即使采用更完善一些的原子间作用力模型估算，τ_m 值也为 $G/30$，仍与实测临界切应力相差很大。这一矛盾在很长一段时间难以解释。1934 年泰勒(G.I.Taylor)，波朗依(M.Polanyi)和奥罗万(E.Orowan)三人几乎同时提出晶体中位错的概念。泰勒把位错与晶体塑变的滑移联系起来，认为位错在切应力作用下发生运动，依靠位错的逐步传递完成了滑移过程，如图 2-2。与刚性滑移不同，位错的移动只需邻近原子作很小距离的弹性偏移就能实现，而晶体其他区域的原子仍处在正常位置，因此滑移所需的临界切应力大为减小。在这之后，人们对位错进行了大量研究工作。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1939 年柏格斯(Burgers)提出用柏氏矢量来表征位错的特性的重要意义,同时引入螺型位错。1947 年柯垂耳(A. H. Cottrell)利用溶质原子与位错的交互作用解释了低碳钢的屈服现象。1950 年弗兰克(Frank)与瑞德(Read)同时提出了位错增殖机制 F－R 位错源。50 年代以后,用透射电镜直接观测到了晶体中位错的存在、运动、增殖……。这一系列的研究促进了位错理论的形成和发展。

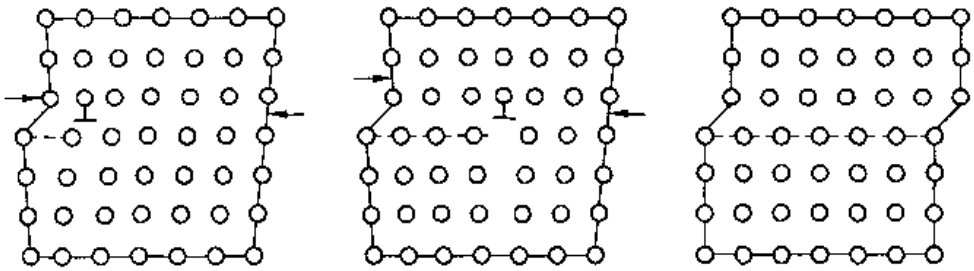


图 2-2　刃位错的滑移

2. 位错的基本类型

刃型位错如图 2-3 所示。设有一简单立方结构的晶体,在某一水平面(*ABCD*)以上多出了垂直方向的原子面 *EFGH*,它中断于 *ABCD* 面上 *EF* 处,犹如插入的刀刃一样,*EF* 称为刃型位错线。位错线附近区域发生了原子错排,因此称为"刃型位错"。由图 2-3(b)可看出位错线的上部邻近范围受到压应力,而其下部邻近范围受到拉应力,离位错线较远处原子排列正常。通常称晶体上半部多出原子面的位错为正刃型位错,用符号"⊥"表示,反之为负刃型位错,用"⊤"表示。

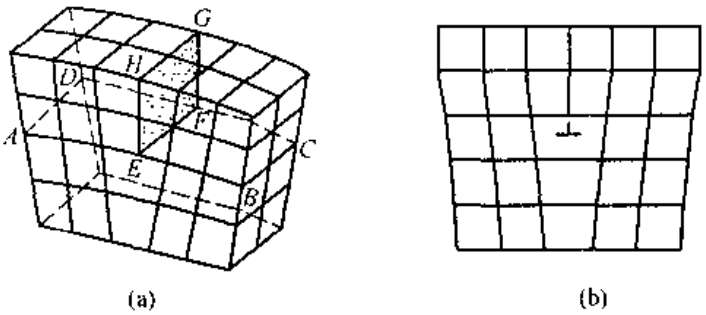


图 2-3　含有刃型位错的晶体
(a) 立体模型;(b) 主视图

螺型位错如图 2-4 所示。设想在简单立方晶体右端施加一切应力,使右端滑移面上下两部分晶体发生一个原子间距的相对切变,于是在已滑移区与未滑移区的交界处,*BC* 线与 *aa'* 线之间上下两层相邻原子发生了错排和不对齐现象,如图 2-4(a)。顺时针依次连结紊乱区原子,就会画出一螺旋路径,如图 2-4(b),该路径所包围的呈长的管状原子排列的紊乱区就是螺型位错。以大拇指代表螺旋面前进方向,其他四指代表螺旋面的旋转方向,符合右手法则的称右旋螺型位错,符合左手法则的称左旋螺型位错。图 2-4 为右旋螺型位错,图 2-6 为左旋螺型位错。

3. 柏氏矢量(Burgers vector)

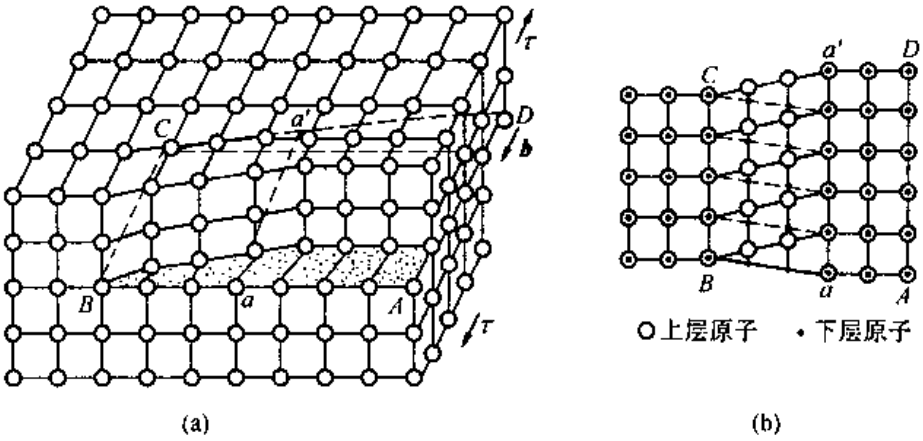


图 2-4 螺型位错示意图

(a) 立体图;(b) 俯视图

(1) 柏氏矢量的确定方法

先确定位错线的方向(一般规定位错线垂直纸面时,由纸面向外为正向),按右手法则做柏氏回路,右手大拇指指位错线正向,回路方向按右手螺旋方向确定。从实际晶体中任一原子 M 出发,避开位错附近的严重畸变区作一闭合回路 $MNOPQ$,回路每一步连接相邻原子。按同样方法在完整晶体中做同样回路,步数,方向与上述回路一致,这时终点 Q 和起点 M 不重合,由终点 Q 到起点 M 引一矢量 $\boldsymbol{QM}$ 即为柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$。柏氏矢量与起点的选择无关,也与路径无关,图 2-5、图 2-6 示出刃位错与螺位错柏氏矢量的确定方法及过程。

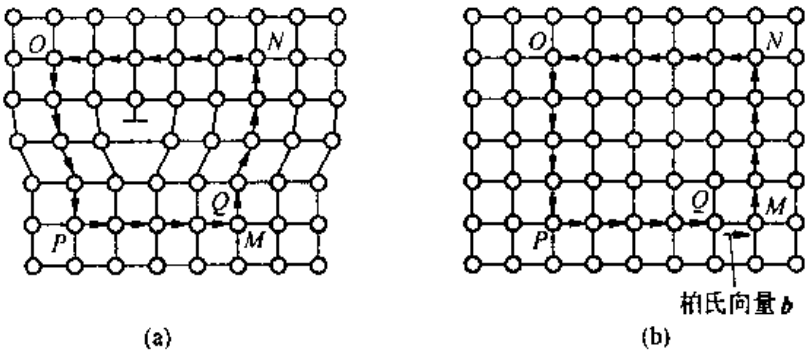


图 2-5 刃型位错柏氏矢量的确定

(a)有位错的晶体;(b)完整晶体

(2) 柏氏矢量的物理意义及特征

柏氏矢量是描述位错实质的重要物理量。反映出柏氏回路包含的位错所引起点阵畸变的总积累。通常将柏氏矢量称为位错强度,位错的许多性质如位错的能量,所受的力,应力场,位错反应等均与其有关。它也表示出晶体滑移时原子移动的大小和方向。

柏氏矢量具有守恒性,柏氏回路任意扩大和移动中,只要不与原位错线或其他位错线相遇,回路的畸变总累积不变,由此可引申出一个结论:一根不分叉的任何形状的位错只有一个柏氏矢量。

利用柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 与位错线 $\boldsymbol{t}$ 的关系,可判定位错类型。若 $\boldsymbol{b} // \boldsymbol{t}$ 则为螺型位错,其中

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

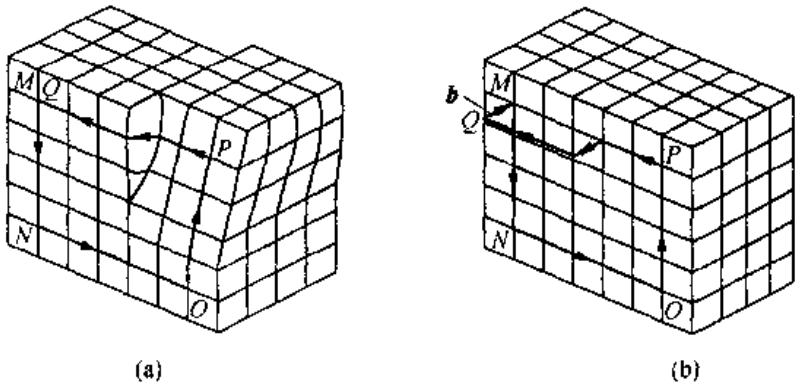


图 2-6 螺型位错柏氏矢量的确定

(a)有位错的晶体;(b)完整晶体

同向为右螺,反向为左螺,如图 2-4,图 2-6。若 $\boldsymbol{b}\perp\boldsymbol{t}$ 为刃型位错,其正负用右手法则判定,右手拇指、食指与中指构成一直角坐标系,以食指指向 $\boldsymbol{t}$ 方向,中指指向 $\boldsymbol{b}$ 正方向,则拇指代表多余半原子面方向,多余半原子面在上称正刃型位错,反之称负刃型位错。

总之,柏氏矢量是其他缺陷所没有,位错所独有的性质。

(3) 混合位错

混合位错如图 2-7 所示,有一弯曲位错线 AC(已滑移区与未滑移区的交界),A 点处位错线与 $\boldsymbol{b}$ 平行为螺型位错,C 点处位错线与 b 垂直为刃型位错。其他部分位错线与 b 既不平行,也不垂直属混合位错,如图 2-7(b),混合位错可分解为螺型分量 $\boldsymbol{b}_s$ 与刃型分量 $\boldsymbol{b}_e$,$b_s = b\cos\phi$,$b_e = b\sin\phi$。

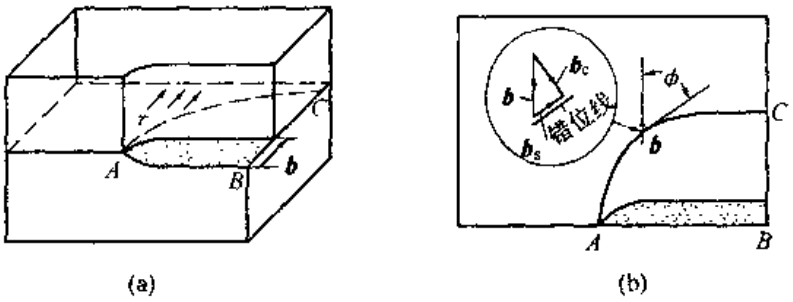


图 2-7 混合位错

(a) 立体图;(b) 俯视图

4. 位错密度

晶体中位错的量通常用位错密度来表示

$$\rho = S/V(\mathrm{cm/cm^3}) \tag{2-2}$$

式中,V 是晶体的体积,S 是该晶体中位错线总长度。有时为简便,把位错线当成直线,而且是平行地从晶体的一面到另一面,这样式(2-2)变为

$$\rho = \frac{n\times l}{l\times A} = \frac{n}{A}(1/\mathrm{cm^2}) \tag{2-3}$$

式中,l 为每根位错线长度,近似为晶体厚度,n 为面积 A 中见到的位错数目。位错密度可用透射电镜、金相等方法测定。一般退火金属中位错密度为 $10^5\sim10^6/\mathrm{cm^2}$,剧烈冷变形

金属中位错密度可增至 $10^{10} \sim 10^{12}/cm^2$。

2.2.2 位错的运动

晶体中的位错总是力图从高能位置转移到低能位置，在适当条件下(包括外力作用)，位错会发生运动。位错运动有滑移与攀移两种形式。

1. 位错的滑移

位错沿着滑移面的移动称为滑移。位错在滑移面上滑动引起滑移面上下的晶体发生相对运动，而晶体本身不发生体积变化称为保守运动。

刃位错的滑移如图 2-8 所示，对含刃位错的晶体加切应力，切应力方向平行于柏氏矢量，位错周围原子只要移动很小距离，就使位错由位置“1”移动到位置“2”，如图 2-8(a)。当位错运动到晶体表面时，整个上半部晶体相对下半部移动了一个柏氏矢量，晶体表面产生高度为 b 的台阶，如图 2-8(b)。刃位错的柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 与位错线 $\boldsymbol{t}$ 互相垂直，故滑移面为 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{t}$ 决定的平面，它是唯一确定的。由图 2-8，刃位错移动的方向与 $\boldsymbol{b}$ 方向一致，和位错线垂直。

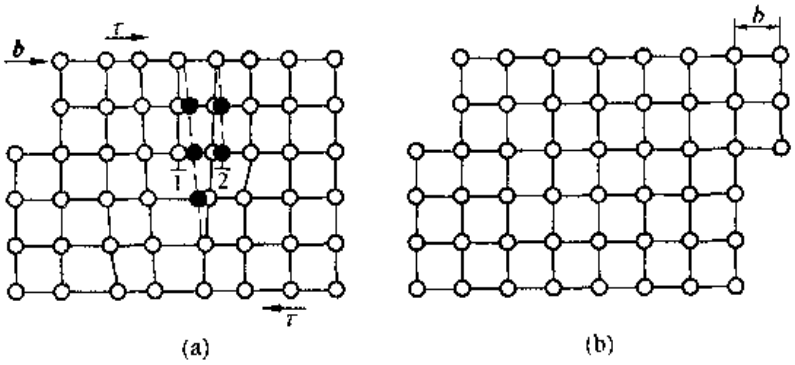


图 2-8 刃型位错的滑移

螺位错沿滑移面运动时，周围原子动作情况如图 2-9 所示。虚线所示螺旋线为其原始位置，在切应力 τ 作用下，当原子做很小距离的移动时，螺位错本身向左移动了一个原子间距，到图中实线螺旋线位置，滑移台阶(阴影部分)亦向左扩大了一个原子间距。螺位错不断运动，滑移台阶不断向左扩大，当位错运动到晶体表面时，晶体的上下两部分相对滑移了一个柏氏矢量，其滑移结果与刃位错完全一样，所不同的是螺位错的移动方向与 $\boldsymbol{b}$ 垂直。此外，因螺位错 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{t}$ 平行，故通过位错线并包含 $\boldsymbol{b}$ 的所有晶面都可能成为它的滑移面。当螺位错在原滑移面运动受阻时，可转移到与之相交的另一个滑移面上去，这样的过程叫交叉滑移，简称交滑移。

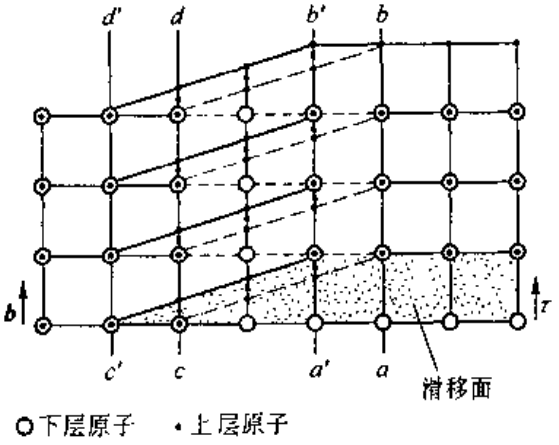


图 2-9 螺位错的滑移

混合型位错沿滑移面移动的情况，如图 2-10 所示。沿柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 方向作用一切应力

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

τ,位错环将不断扩张,最终跑出晶体,使晶体沿滑移面相对滑移了 b,如图 2-10(b)所示。

由此例看出,不论位错如何移动,晶体的滑移总是沿柏氏矢量相对滑移,所以晶体滑移方向就是位错的柏氏矢量方向。

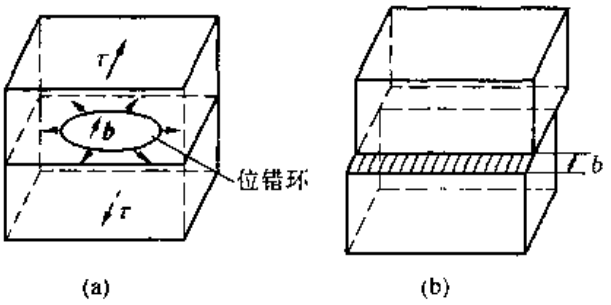


图 2-10 位错环的滑移

实际晶体中,位错的滑移要遇到多种阻力,其中最基本的固有阻力是晶格阻力——派-纳力。当柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的位错在晶体中移动时,将由某一个对称位置(图 2-8(a)中 1 位置)移动到图中 2 位置。在这些位置,位错处在平衡状态,能量较低。而在对称位置之间,能量增高,造成位错移动的阻力。因此,位错移动时,需要一个力克服晶格阻力,越过势垒,此力称派-纳力(Peierls-Nabarro),可表示如下

$$\tau_p = \frac{2G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi a}{b(1-\nu)}} \tag{2-4}$$

其中,G 为切变模,ν 为泊桑比,a 为晶面间距,b 为滑移方向上原子间距。由公式(2-4)可知,a 最大,b 最小时 τ_p 最小,故滑移面应是晶面间距最大的最密排面,滑移方向应是原子最密排方向,此方向 b 一定最小。除点阵阻力外,晶体中各种缺陷如点缺陷、其他位错、晶界和第二相粒子等对位错运动均会产生阻力,使金属抵抗塑性变形能力增强。

2. 位错的攀移

刃型位错除可以在滑移面上滑移外,还可在垂直滑移面的方向上运动即发生攀移。攀移的实质是多余半原子面的伸长或缩短。通常把多余半原子面向上移动称正攀移,向下移动称负攀移,如图 2-11。空位扩散到位错的刃部,使多余半原子面缩短叫正攀移,如图 2-11(a)。刃部的空位离开多余半原子面,相当于原子扩散到位错的刃部,使多余半原子面伸长,位错向下攀移称为负攀移,如图 2-11(c)。

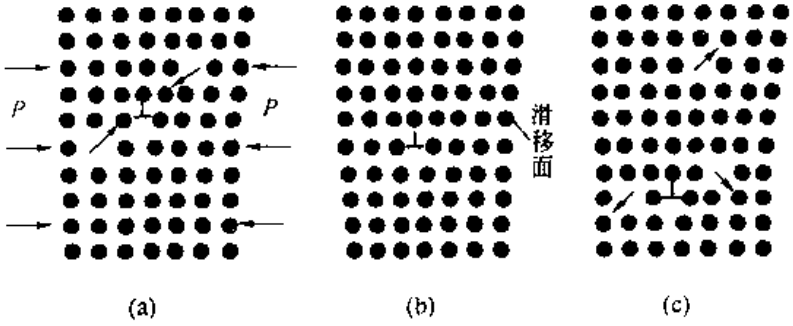


图 2-11 刃型位错的攀移

(a) 正攀移;(b)原始位置;(c) 负攀移

攀移与滑移不同,攀移时伴随物质的迁移,需要空位的扩散,需要热激话,比滑移需要更大能量。低温攀移较困难,高温时易攀移。攀移通常会引起体积的变化,故属非保守运动。此外,作用于攀移面的正应力有助于位错的攀移,由图 2-11(a)可见压应力将促进正攀移,拉应力可促进负攀移。晶体中过饱和空位也有利于攀移。攀移过程中,不可能整列

原子同时附着或离开，所以位错（即多余半原子面边缘）要出现割阶，如图 2-12。割阶是原子附着或脱离多余半原子面最可能的地方。刃型位错通过割阶沿图中箭头方向运动实现攀移，如图 2-12。

2.2.3 位错的弹性性质

1. 位错的应力场

晶体中存在位错时，位错线附近的原子偏离了正常位置，引起点阵畸变，从而产生应力场。在位错的核心区，原子排列特别紊乱，超出弹性变形范围，虎克定律已不适用。中心区外，位错所形成的弹性应力场可用各向同性连续介质的弹性理论来处理。

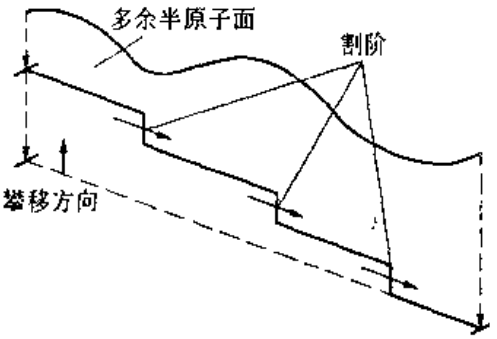


图 2-12 位错、割阶的运动

取外半径为 R，内半径为 r_0 的各向同性材料的圆柱体两个。圆柱中心线选为 Z 轴，将圆柱沿 XOZ 面切开，使两个切面分别沿 Z 轴方向和 X 轴方向相对位移 $\boldsymbol{b}$，再把切面胶合起来，这样在圆柱体内分别产生了螺位错和刃位错的弹性应力场，如图 2-13。

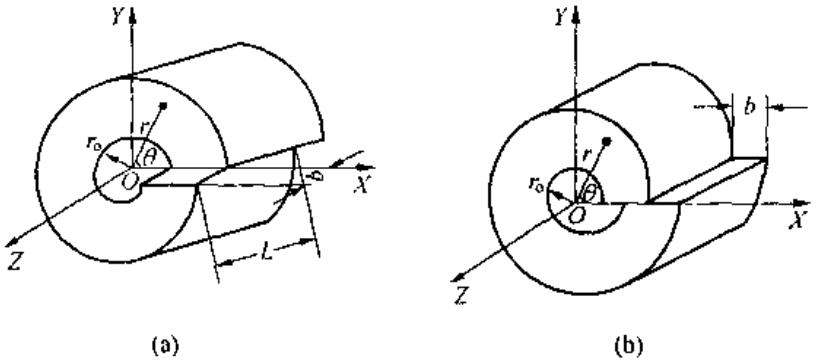


图 2-13 位错的连续介质模型
(a) 螺位错；(b)刃位错

(1) 螺位错的应力场

采用圆柱坐标系，坐标选取如图 2-13(a)。在离开中心 r 处的切应变为

$$\varepsilon_{\theta z} = b/2\pi r \tag{2-5}$$

其相应切应力

$$\sigma_{\theta Z} = \sigma_{Z\theta} = G \cdot \varepsilon_{\theta Z} = \frac{Gb}{2\pi r} \tag{2-6}$$

式中，G 为切变模量。由于圆柱只在 Z 方向有位移，X，Y 方向无位移，所以其余应力分量为零。

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \sigma_{rz} = \sigma_{zr} = 0 \tag{2-7}$$

如果采用直角坐标系表示，则

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = -\sigma_{Z\theta}\sin\theta = -\frac{Gb}{2\pi}\frac{y}{(x^2+y^2)} \\
\sigma_{yz} &= \sigma_{zy} = \sigma_{Z\theta}\cos\theta = \frac{Gb}{2\pi}\frac{x}{(x^2+y^2)} \\
\sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0
\end{aligned}\right\} \tag{2-8}$$

由(2-6),(2-7)式,螺位错应力场中不存在正应力分量。切应力分量只与 r 有关,与 θ 无关,所以螺位错应力场是径向对称的,即同一半径上的切应力相等。当 r 趋向 0 时,$\sigma_{\theta Z}$ 与 $\sigma_{Z\theta}$ 趋于无限大,显然不符合实际情况,这是因为线弹性理论不适用于位错中心的严重畸变区。

(2) 刃位错应力场

刃位错应力场比螺位错复杂,按图 2-13(b),根据弹性理论可求得

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{xx} &= -D\frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\
\sigma_{yy} &= D\frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\
\sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) \\
\sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = D\frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\
\sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0
\end{aligned}\right\} \tag{2-9}$$

其中 $D=\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$;ν 为泊松比;G 切变弹性模量。

由公式(2-9),可看出刃位错应力场有如下特点。正应力分量与切应力分量可同时存在,各应力分量与 Z 无关,即与刃位错线平行的直线各点应力状态相同。$y>0$ 时,即滑移面以上,$\sigma_{xx}<0$ 为压应力,$y<0$ 时,即滑移面以下为拉应力。$y=0$ 时无正应力,此时切应力最大。此外,对于应力场中任一点 $|\sigma_{xx}|$ 总是大于 $|\sigma_{yy}|$。显然,同螺位错一样,上述公式也不适于刃位错中心区。刃位错周围的应力场如图 2-14 所示。

2. 位错的应变能

位错的存在引起点阵畸变,导致能量增高,此增量称为位错的应变能,包括位错核心能与弹性应变能。其中弹性应变能约占总能量 9/10,以下主要讨论弹性应变能。

由弹性理论可知:弹性体变形时,单位体积内的应变能(W/V)等于 $\frac{1}{2}\sigma\varepsilon$,如果应力有若干分量,则总的单位体积应变能等于这些应力分别乘以其相应的应变分量总和的二分之一。对于螺位错,只有切应力分量,故

$$\mathrm{d}w = \frac{1}{2}\sigma_{\theta z}\cdot\varepsilon_{\theta z}\mathrm{d}V \tag{2-10}$$

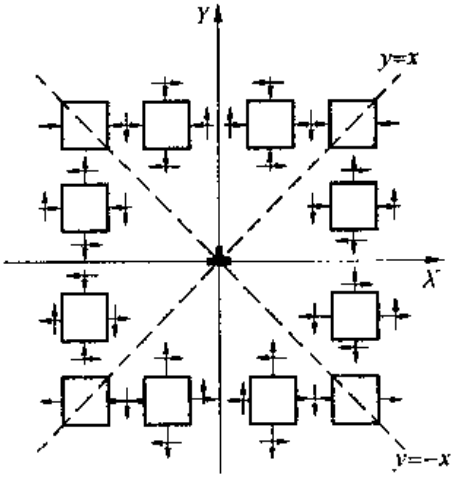


图 2-14 刃型位错周围的应力场

由图 2-13(a)，$dV = 2\pi r dr \cdot L$，其中 L 为位错线长度。若位错中心区为 r_0，应力场作用半径 R，则

$$\int_0^{\frac{W}{L}}\left(\frac{dW}{L}\right) = \int_{r_0}^{R}\frac{1}{2}\sigma_{\theta z}\cdot\varepsilon_{\theta z}\cdot 2\pi r\cdot dr \tag{2-11}$$

将(2-5)，(2-6)式代入(2-11)，整理后得到

$$\int_0^{\frac{W}{L}}\left(\frac{dW}{L}\right) = \int_{r_0}^{R}\frac{Gb^2}{4\pi}\frac{dr}{r} \tag{2-12}$$

单位长度螺位错的弹性应变能 W_s 为

$$W_s = \left(\frac{W}{L}\right)_s = \frac{Gb^2}{4\pi}\ln\frac{R}{r_0} \tag{2-13}$$

刃位错的弹性应变能计算较为复杂，结果如(2-14)式所示，其中 ν 为泊松比，一般金属 $\nu = 1/3$。

$$W_E = \left(\frac{W}{L}\right)_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}\ln\frac{R}{r_0} \tag{2-14}$$

上述分析表明单位长度的位错的应变能大致可表示为

$$W/L = \alpha\cdot Gb^2 \qquad (\mathrm{J/m}) \tag{2-15}$$

其中 α 是与几何因素有关的系数，约为 0.5～1.0。此式表明由于应变能与柏氏矢量的平方成正比，故柏氏矢量越小，位错能量越低。

混合位错可将其分解为螺型分量和刃型分量，然后按(2-13)，(2-14)式计算后相加。

3. 外力场中位错所受的力

在切应力作用下，晶体中的位错将发生运动，由于位错移动的方向总是与位错线垂直，故可设想有一个垂直于位错线的力，造成了位错的移动，这就是“作用在位错线上的力”，常用虚功原理求得。

由图 2-15 可知，切应力 τ 使一小段位错线 dl 移动了 ds 距离。此段位错线的移动使晶体中 dA 面积上下两部分，沿滑移面产生了滑移量为 b 的滑移，故切应力作的功为

$$dW = (\tau dA)\cdot b = \tau dl\cdot ds\cdot b \tag{2-16}$$

另一方面，此功相当于作用在位错上的力 F 使位错线移动 ds 距离所作的功为

$$W = F\cdot ds \tag{2-17}$$

由(2-16)，(2-17)式相等可求出 $F = \tau b\cdot dl$，作用在单位长度位错线上的力用 F_d 表示则有

$$F_d = F/dl = \tau b \tag{2-18}$$

由(2-18)式，作用在单位长度位错线上的力与外加切应力 τ 和柏氏矢量模 b 成正比，方向处处垂直于位错线，并指向未滑移区，如图 2-16。需指出的是 F_d 与 τ 的方向往往不同。

4. 位错线张力

由于位错线具有应变能，所以位错线有缩短的趋势以减小应变能，这便产生了线张力 T。线张力数值上等于单位长度位错的应变能。

$$T = \alpha\cdot Gb^2 \qquad (\mathrm{J/m}) \tag{2-19}$$

其中 $\alpha\approx 1$ 是直线位错，弯曲位错 $\alpha = 1/2$。其单位为 J/m(单位长度上的能量)。

图 2-16 表示有一 ds 长，曲率半径为 r 的位错线，若有外加切应力 τ 存在，则单位长度

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

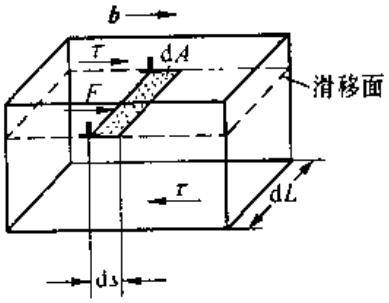


图 2-15　作用在位错线上的力

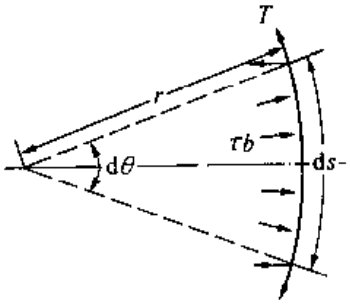


图 2-16　位错的线张力

位错线所受的力为 τb，它力图使位错线变弯。同时存在线张力 T，力图使位错线伸直。线张力在水平方向的分力为 $2T\sin\frac{d\theta}{2}$。平衡时两力相等，故有

$$\tau b \cdot ds = 2T\sin\frac{d\theta}{2} \tag{2-20}$$

因为 $ds = rd\theta$，$d\theta$ 较小时，$\sin\frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$，$T = \frac{Gb^2}{2}$　　所以 $\tau = \frac{Gb}{2r}$　　(2-21)

(2-21)式表明，假如切应力产生的作用在位错线上的力 τb，作用于不能自由运动的位错上，则位错将向外弯曲，其曲率半径 r 与 τ 成反比。

5. 位错间的交互作用力

实际晶体中，有许多位错同时存在，每个位错周围都有一个应力场。位错之间的作用力是它们的应力场互相作用的结果。此交互作用力随位错类型，柏氏矢量大小，位错线相对位向的不同而变化。现以两个平行的直线位错为例讨论之。

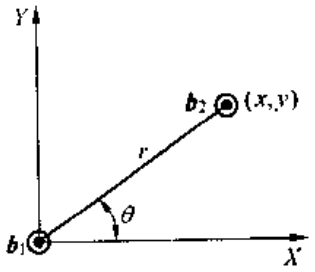


图 2-17　两平行螺位错的相互线图

(1) 两根平行螺位错的交互作用

设两条螺位错平行于 Z 轴，相距为 r，柏氏矢量为 b_1、b_2，如图 2-17。因为螺位错应力场具有径向对称性，平行于 Z 轴，相距为 r 的两个螺位错之间只有径向作用力 F_r 存在。

$$F_r = \sigma_{\theta z} b_2 \tag{2-22}$$

由(2-6)式，$\sigma_{\theta z} = \frac{Gb_1}{2\pi r}$，将 $\sigma_{\theta z}$ 代入(2-22)式得

$$F_r = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \tag{2-23}$$

换成直角坐标

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{x}{(x^2 + y^2)} \\ F_y &= \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{y}{(x^2 + y^2)} \end{aligned} \tag{2-24}$$

其中异号位错相互吸引，同号位错相互排斥。

(2) 两平行刃位错的交互作用

两个柏氏矢量平行的平行刃位错位置关系如图 2-18。位错 Ⅰ 位于坐标原点，位错 Ⅱ

在点(x,y)处。由(2-9)式,可求得位错Ⅰ作用于(x,y)处的各应力分量,其中只有σ_{yx}与σ_{xx}对位错Ⅱ起作用。由于位错Ⅱ的滑移面与Y轴垂直,故σ_{yx}可使位错Ⅱ滑移。σ_{xx}可使位错Ⅱ沿Y方向发生攀移,因为压应力,引起正攀移,故F_y与σ_{xx}反号。由公式(2-18)可求得沿X轴的分力F_x,沿Y轴的分力F_y。

$$F_x = \sigma_{yx}b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$
$$F_y = -\sigma_{xx}b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \tag{2-25}$$

由于刃位错只能在位错线与柏氏矢量构成的滑移面上滑移,故F_x是决定位错行为的作用力,F_x的正负由$x(x^2-y^2)$项决定。

当$x=0$时,$F_x=0$,作用力倾向于使同号位错垂直于滑移面排列起来,这样的位错组态构成了小角度晶界。

当$x=y$时,$F_x=0$,此时位错Ⅱ处在不稳定平衡状态。

当$x>0, x>y, F_x>0$两位错互相排斥。

当$x>0, x<y, F_x<0$两位错吸引,位错Ⅱ受到吸向Y轴的力。

以上讨论的是两同号位错的作用力,可形象地表示在图2-19中。当两位错为异号时,它们的受力方向和同号位错相反,稳定平衡与不稳定平衡位置互换。

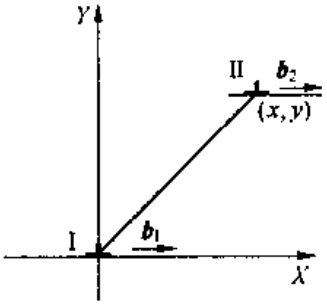


图2-18 两平行刃位错的交互作用

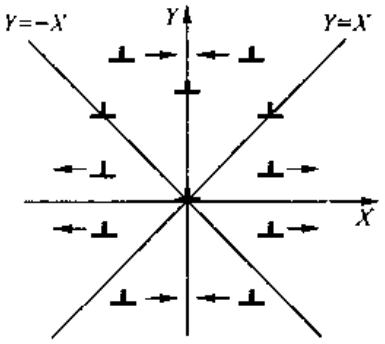


图2-19 两平行同号刃位错的作用力

2.2.4 实际晶体中的位错

介绍位错的一般性质时,都是以简单立方为例讨论的,未涉及到实际的晶体结构。实际晶体中的位错决定于晶体结构及能量条件两个因素。

1. 实际晶体结构中的单位位错

柏氏矢量表示位错运动后晶体相对的滑移量,因此它只能由原子的一个平衡位置指向另一个平衡位置。在某种晶体结构中,力学平衡位置很多,故柏氏矢量可有很多。但从能量条件上看,由于位错能量正比于b^2,故柏氏矢量越小,位错的能量越低,能量高的位错不稳定,因此实际晶体中存在的位错的柏氏矢量仅限于少数最短的平移矢量(即最近邻的两个原子间距),具有这种柏氏矢量的位错称为单位位错。因此单位位错的柏氏矢量一定平行于晶体的最密排方向。例如,面心立方结构的单位位错为$\frac{a}{2}\langle 110\rangle$,密排六方结构

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的单位位错为$\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$，体心方立结构的单位位错为$\frac{a}{2}\langle 111\rangle$，均平行于各自晶体的最密排方向。

面心立方结构中的单位位错如图 2-20 所示。图 2－20(a)中，纸面为滑移面(111)，左侧为未滑移区，右侧为已滑移区，均属正常堆垛，已滑移区与未滑移区交界，有一单位位错，位错线 $t=\frac{a}{2}[\bar{1}01]$、$b=\frac{a}{2}[\bar{1}10]$，当其在滑移面扫过之后，滑移面上下的原子排列整齐如旧，见图 20(b)，所以单位位错又叫全位错或完整位借。

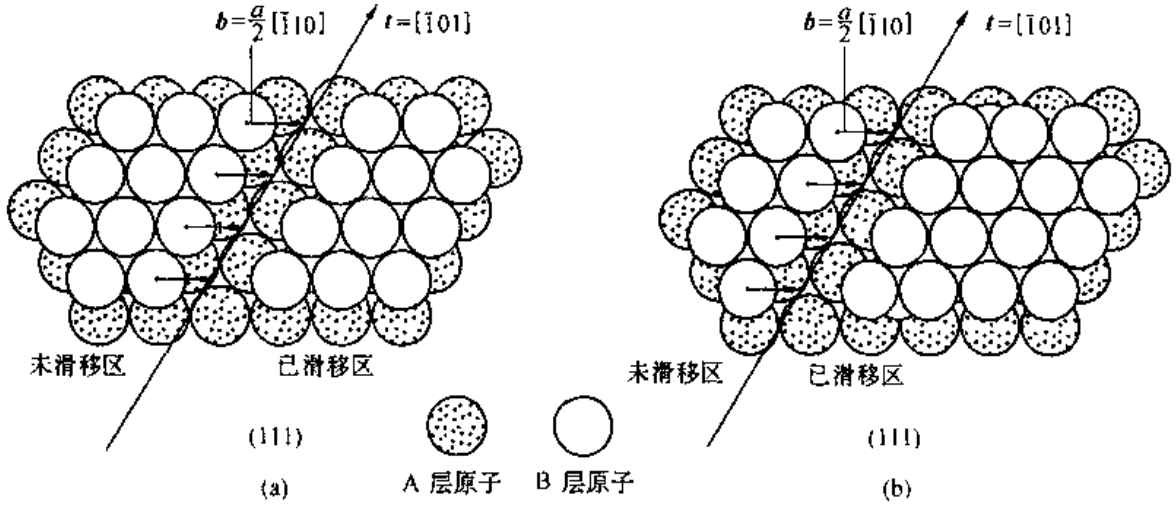


图 2-20　面心立方晶体中的单位位错

2. 不全位错

柏氏矢量小于最短平移矢量的位错叫部分位错；柏氏矢量不等于最短平移矢量整数倍的位错叫不全位错，一般两者不严格区分。不全位错沿滑移面扫过之后，滑移面上下层原子不再占有平常的位置，产生了错排，形成了层错。

面心立方与密排六方的最密排面原子排列情况完全相同。如果按 ABCABC…顺序堆垛是面心立方，如按 ABAB…顺序堆垛则是密排六方。如果正常堆垛顺序被扰乱，便出现堆垛层错。在密排面上，将上下部分晶体作适当的相对滑移，或在正常堆垛顺序中抽出一层或插入一层均可形成层错。层错破坏了晶体中正常的周期性，使电子发生额外的散射，从而使能量增加。层错不产生点阵畸变，因此层错能比晶界能低得多。表 2-1 给出若干面心立方金属的层错能。

表 2-1　部分面心立方金属的层错能

金属晶体	Ag	Au	Cu	Al	Ni	不锈钢
层错能(J/m^2)	0.02	0.06	0.04	0.20	0.25	0.013

金属中出现层错的几率与层错能 γ 的大小有关，铝的层错能很高，就看不到层错；奥氏体不锈钢、α 黄铜的层错能很低，可观查到大量层错。

晶体中的层错区与正常堆垛区的交界便是不全位错。面心立方晶体中，存在两种不全位错。图 2-21 为肖克莱不全位错，图 2-22 为弗兰克不全位错。

图 2-21(a)为肖克莱不全位错(刃型)的结构。纸面为(111)，位错线方向 $t=[\bar{1}01]$，位

错线是左边正常堆垛区与右边层错区的交界，柏氏矢量 $\boldsymbol{b}_2=\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$，$\boldsymbol{t}$ 与 $\boldsymbol{b}_2$ 互相垂直，故为刃型。位错线左侧的正常堆垛区的原子由 B 位置沿柏氏矢量 $\boldsymbol{b}_2$ 滑移到 C 位置，即层错区扩大，不全位错线向左滑移，如图 2-21(b)。因为层错区与正常堆垛区交界线可以是各种形状，故肖克莱不全位错还可以有螺型和混合型。因为肖克莱不全位错线与柏氏矢量所决定的平面是{111}，是面心立方金属的最密排面，故可以滑移，其滑移相当于层错面的扩大和缩小。

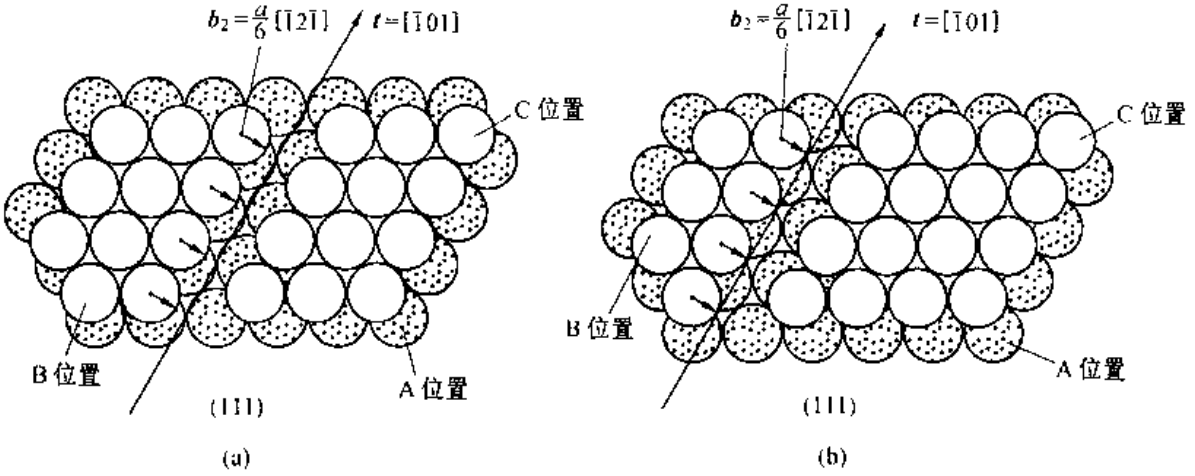


图 2-21　面心立方晶体中的 Shockley 位错

除局部滑移外，通过抽出或插入部分{111}面也可形成局部层错，如图 2-22 所示。在图 2-22(a)中，无层错区{111}面的堆垛次序为 ABCABCABC…，从中抽出部分{111}面，堆垛次序变为 ABCABABCABC…，产生了局部堆垛层错。在图 2-22(b)中，正常堆垛次序插

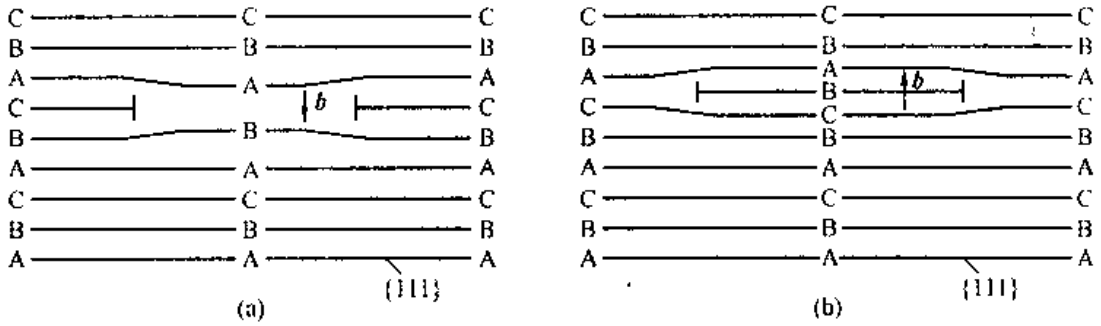


图 2-22　面心立方晶体中的 Frank 位错

入部分{111}面，堆垛次序变为 ABCABCBABCABC…，也产生了局部堆垛层错，层错区与正常堆垛区交界就是弗兰克不全位错。其中抽出部分{111}面形成的层错叫内禀层错，内禀层错区与正常堆垛区交界称为负弗兰克不全位错，如图 2-22(a)，插入部分{111}面形成的层错叫外禀层错，外禀层错区与正常堆垛区交界称为正弗兰克不全位错，如图 2-22(b)。抽出部分{111}面，会引起相邻{111}面的局部塌陷，插入部分{111}面也会引起相邻{111}面的局部膨胀，因为{111}面间距为 $\frac{a}{3}<111>$，故弗兰克不全位错的柏氏矢量 $\boldsymbol{b}=\frac{a}{3}<111>$，所要说明的是正负弗兰克不全位错柏氏矢量方向相反，见图 2-22。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

如上所述，弗兰克不全位错线 $\boldsymbol{t}$ 一定在{111}面上，而柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 又垂直于位错线所在的{111}面，故无论其形状如何总是纯刃型。由于 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{t}$ 决定的晶面不是面心立方晶体的密排面{111}面，故弗兰克不全位错不能滑移，只能攀移，攀移是靠层错面扩大和缩小来实现的，故弗兰克不全位错是固定位错。

密排六方结构的晶体也可以通过滑移形成肖克莱不全位错，通过抽出或插入部分原子面形成弗兰克不全位错。对于体心立方晶体密排面{110}和{100}的堆垛顺序只能是 ABABABAB…，故不可能产生层错，但它的{112}堆垛顺序是周期性的，堆垛顺序为 ABCDEFABCDEF…如图 2-23。当{112}堆垛顺序发生错误，也可产生层错，从而形成不全位错。

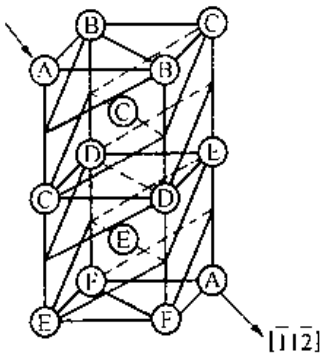


图 2-23　体心立方结构($\bar{1}1\bar{2}$)堆垛顺序

3. 位错反应及汤普逊四面体

前面介绍过位错的应变能与 b^2 成正比，位错的能量越低，越稳定。所以柏氏矢量较大的位借往往可以分解为柏氏矢量较小的位错，或者两个位错也可合并为一个位错等。位错之间的互相转化称为位错反应。

位错反应能否进行决定于以下二个条件：

(1) 必须满足几何条件即柏氏矢量的守恒性，反应前后诸位错的柏氏矢量和相等，即

$$\sum \boldsymbol{b}_{前} = \sum \boldsymbol{b}_{后} \tag{2-26}$$

(2) 必须满足能量条件，即反应后诸位错的总能量应小于反应前诸位错的总能量，即

$$\sum b_{前}^2 > \sum b_{后}^2 \tag{2-27}$$

下面以面心立方晶体为例讨论位错反应。面心立方晶体中所有重要位错的柏氏矢量和位错反应可用 Thompson 提出的参考四面体和一套标记清晰而直观地表示出来，如图 2-23。

在面心立方晶胞中取 $A(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$，$B(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$，$C(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$，$D(0,0,0)$，连成一正四面体，如图 2-24(a)。四面体各面中心为 $\alpha(\frac{1}{6},\frac{1}{6},\frac{1}{3})$，$\beta(\frac{1}{6},\frac{1}{3},\frac{1}{6})$，$\gamma(\frac{1}{3},\frac{1}{6},\frac{1}{6})$，$\delta(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$，如图 2-24(b)，将四面体以三角形 ABC 为底展开，如图 2-24(c)。则四面体的六条棱边是$\frac{a}{2}\langle 110\rangle$单位位错的柏氏矢量。四个面中点与顶点的连线 $\boldsymbol{\delta A}$，$\boldsymbol{\delta C}$，$\boldsymbol{\delta B}$，$\boldsymbol{B\alpha}$，$\boldsymbol{C\alpha}$，$\boldsymbol{D\alpha}$ 等共 12 个连线代表 $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$型肖克莱不全位错的柏氏矢量。$\boldsymbol{A\alpha}$，$\boldsymbol{B\beta}$，$\boldsymbol{C\gamma}$，$\boldsymbol{D\delta}$ 是四面体顶点到它所对的三角形中点的连线，构成弗兰克不全位错的柏氏矢量$\frac{a}{3}\langle 111\rangle$。$\boldsymbol{\beta\gamma}$，$\boldsymbol{\gamma\delta}$，$\boldsymbol{\beta\delta}$，$\boldsymbol{\alpha\beta}$，$\boldsymbol{\alpha\gamma}$，$\boldsymbol{\alpha\delta}$ 共 6 个是压杆位错的柏氏矢量。所有的向量均很容易计算出来，为使用方便，便做出图 2-24(c)。对于图上没有的矢量也可方便算出。例如，shockley 不全位错和 Frank 不全位错相合，反应变成单位位错，用 Thompson 记号，这种位错反应方程式为

$$\boldsymbol{A\alpha} + \boldsymbol{\alpha C} = \boldsymbol{AC} \tag{2-28}$$

由各点坐标，可算出 $A\alpha=\frac{a}{3}[\bar{1}\,\bar{1}1]$，$\alpha C=\frac{a}{6}[\bar{1}21]$，$AC=\frac{a}{2}[\bar{1}01]$，于是(2-28)式变为

$$\frac{a}{3}[\bar{1}\,\bar{1}1]+\frac{a}{6}[\bar{1}21]\rightarrow\frac{a}{2}[\bar{1}01] \tag{2-29}$$

(2-29)式显然满足几何条件。分别计算反应前后的能量

$$\sum b_{前}^2=\frac{1+1+1}{9}+\frac{1+4+1}{36}=\frac{1}{2}$$

$$\sum b_{后}^2=\frac{1+1}{4}=\frac{1}{2}$$

其能量并不增高，故 Frank 不全位错和 Shockley 不全位错相遇，有可能反应生成单位位错。

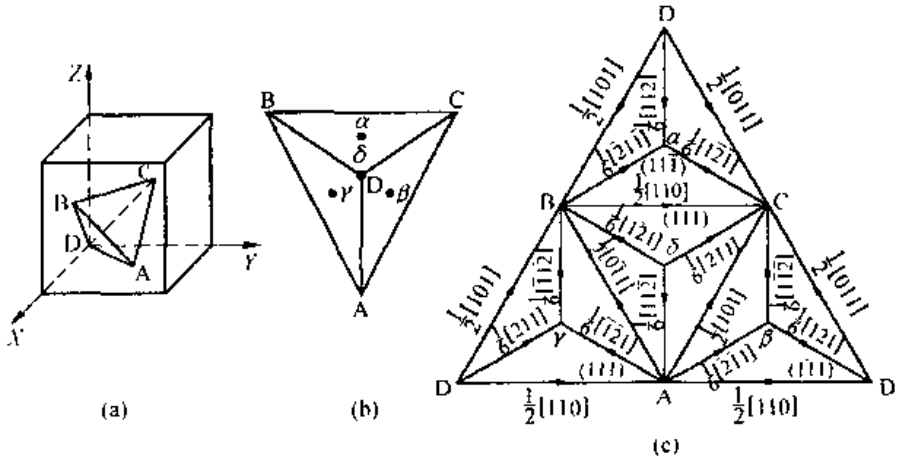


图 2-24 Thompson 四面体及记号

4. 扩展位错

面心立方晶体的滑移过程可参考图 2-25。如前所述，面心立方晶体可以看成由〈111〉面按 ABCABC…顺序堆垛而成。图 2-25(a)中，第一层原子占 A 位置，此时有两种凹坑出现，若将△凹坑看成 B 位置，则▽凹坑即为 C 位置。当发生滑移时，若从 B 位置滑移到相临的 B 位置，即滑移矢量为单位位错柏氏矢量时，此时要滑过 A 层原子的"高峰"，滑移所需能量较高。如果 B 层原子作"之"字运动，先由 B 滑移到 C，再由 C 滑移到 B，就比较省力，即用 $\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_3$ 两个部分位错的运动代替 $\boldsymbol{b}_1$ 全位移的运动，如图2-25(b)。由汤普逊记号可写出具体的位错反应，先找到〈111〉面，其上的单位位错 BC 可分解为两个肖克莱不全位错 $B\delta$、δC，其反应式为

$$BC\rightarrow B\delta+\delta C \tag{2-30}$$

即

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10]\rightarrow\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]+\frac{a}{6}[\bar{2}11] \tag{2-31}$$

反应前后的能量计算表明反应可以进行，因为此时，$b_1^2=\frac{a^2}{2}>b_2^2+b_3^2=\frac{a^2}{6}+\frac{a^2}{6}=\frac{a^2}{3}$。

一个单位位错分解为两个不全位错，中间夹住一片层错的组态叫扩展位错，如图 2-25(c)、(d)。图中Ⅱ区为层错区，Ⅰ、Ⅲ区为正常堆垛区，层错区与正常堆垛区的交界为肖

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

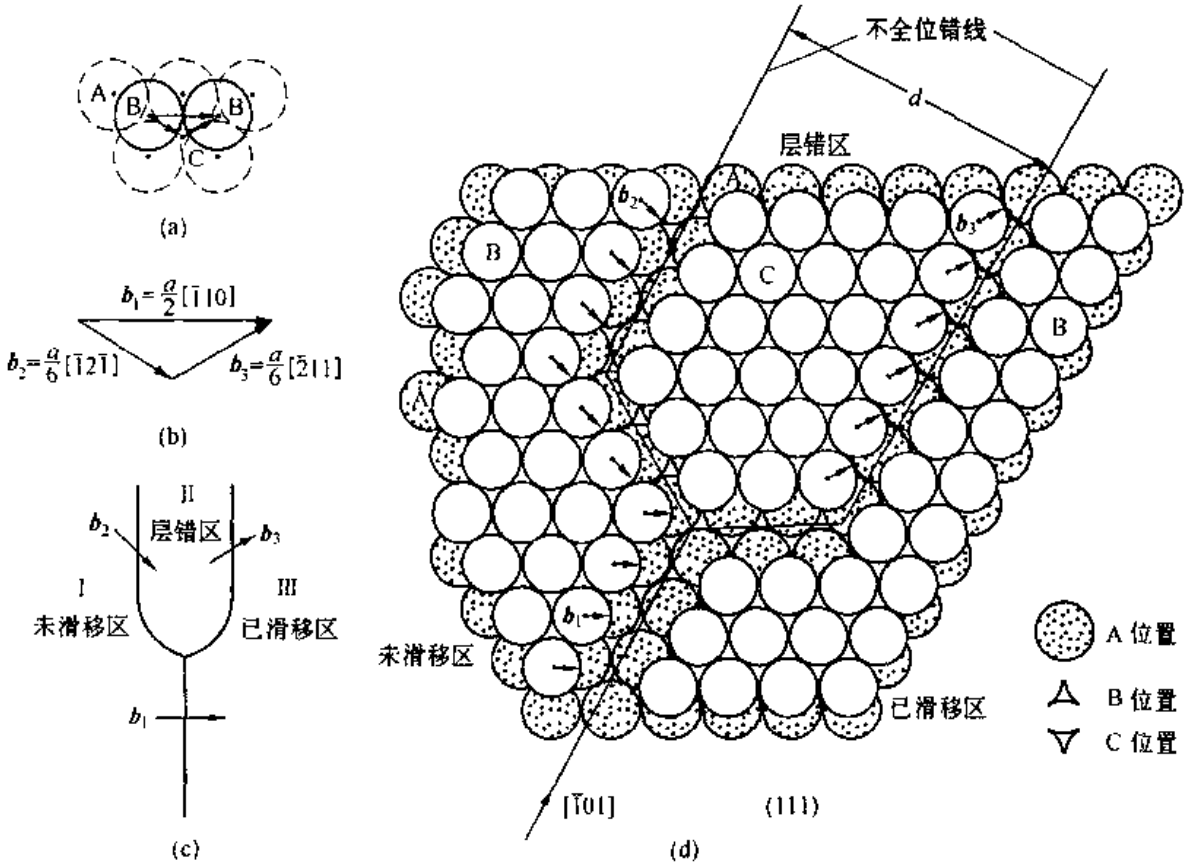


图 2-25　面心主力晶体的滑移及扩展位错

克莱不全位错线，其中Ⅰ、Ⅱ区交界为柏氏矢量 $\boldsymbol{b}_2=\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$的肖克莱不全位错；Ⅱ、Ⅲ区交界为柏氏矢量 $\boldsymbol{b}_3=\frac{a}{6}[\bar{2}11]$的肖克莱不全位错。Ⅰ区是未滑移区，Ⅲ区是已滑移区，Ⅰ、Ⅲ区交界是单位位错线 $\boldsymbol{b}_1=\frac{a}{2}[\bar{1}10]$。扩展位错的刚球模型见图 2-25(d)，在图 2-25(d)中，若位错线向左运动，图中小箭头表示原子移动的大小及方向即各位错的柏氏矢量。

$\boldsymbol{b}_1=\frac{a}{2}[\bar{1}10]$单位位错线向左扫过，原子由一个 B 位置滑动到下一个 B 位置，已滑移区扩大，正常堆垛顺序未改变。$\boldsymbol{b}_2=\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$的肖克莱不全位错向左扫过，原子由 B 位置滑动到 C 位置，层错区向左扩大，与此同时 $\boldsymbol{b}_3=\frac{a}{6}[\bar{2}11]$的肖克莱不全位错也向左滑移，以维持扩展位错宽度 d 保持定值，原子由原来的 C 位置滑动到 B 位置，使已滑移区扩大，未滑移区减小。显然 $\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_1$，即柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ 的两条肖克莱不全位错扫过，原子排列顺序恢复正常，这与柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}_1$ 的单位位错扫过效果一样。

两肖克莱不全位错夹角 ϕ 可由 $\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{b}_3=|\boldsymbol{b}_2||\boldsymbol{b}_3|\cos\phi$ 求得，其夹角等于 60°小于 90°，所以他们之间具有同号分量，互相排斥。互相排斥力近似为

$$F=G(\boldsymbol{b}_2\boldsymbol{b}_3)2\pi d \tag{2-32}$$

式中 d 为两个不全位错之间的距离，如图 2-25(d)所示，被叫作扩展位错宽度，G 为切变弹性模量。形成层错时所增加的能量叫层错能，以 γ 表示单位面积的层错能。为了降低

不全位错之间层错区的层错能，两个全位错之间的距离应尽量缩小，这相当给予两个不全位错一个吸力，其数值等于 γ，故

$$F = \gamma = G(\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{b}_3)/2\pi d \tag{2-33}$$

即

$$d = G(\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{b}_3)/2\pi\gamma \tag{2-34}$$

由式(2-34)，扩展位错宽度 d 与层错能 γ 成反比，因此 γ 大的金属 d 很小，实际不易形成扩展位错，例如金属铝。而 γ 小的金属则 d 很大，易形成扩展位错，例如奥氏体不锈钢层错能很低，扩展位错宽度 d 可达几十个原子间距，因此扩展位错对低层错能金属及合金的塑变起重要作用。

5. 位错的增殖

塑变最常见的方式是滑移，当一个位错扫过滑移面，只在表面留下高度为 b 的滑移台阶，大量塑变时需要很多位错扫过，所以随塑变的进行，位错数目应不断减少，但这与事实不符。实验证明，充分退火的金属位错密度 $\rho \approx 10^6 cm^{-2}$ 左右，剧烈冷变形的金属 $\rho = 10^{11} \sim 10^{12} cm^{-2}$，这表明位错增殖了。增殖机制有多种、最常见的是弗兰克－瑞德源，如图 2-26。

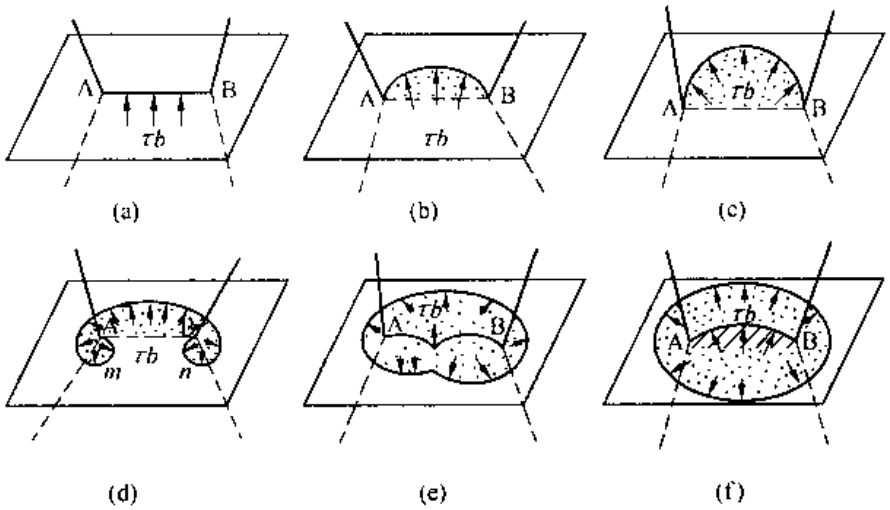


图 2-26　弗兰克－瑞德源(Frank－Read)

退火状态位错以三维网络状存在于晶体中，有一两端钉扎的位错线段 AB，在外加切应力 τ 作用下，位错线 AB 受力 τb，方向垂直于位错线，使之克服位错线张力，产生弯曲，如图 2-26(a)(b)。由公式(2-21) $\tau = \frac{Gb}{2r}$ 可见外加切应力的大小和位错线曲率半径成反比，r 越小阻力越大，当位错线弯曲成半圆时，曲率最小，切应力为最大，如图 2-26(c)。故位错增殖的临界切应力为 $\tau = Gb/L$，L 为位错线段 AB 长度。由于位错线上各点线速度相同，在位错线两个端点附近要保证相同的线速度，必须增加角速度，使位错线形成卷曲状，如图 2-26(d)。在图 2-26(d)中规定位错线的正方向，由于一根位错线只有一个柏氏矢量，在 m，n 处位错线方向相反，若 AB 原来是刃型位错，则 m，n 处为反号螺位错。在切应力作用下，位错线继续扩张，当 m，n 反号位错相遇时，互相抵消，如图 2-26(e)。位错环在切

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

应力 τ 作用下继续扩展，图 2-26(e)中弯曲的 AB 段位错在线张力作用下复原后，在切应力作用下又重复上述过程，又可放出新的位错环，如图 2-26(f)。位错增殖机制很多，如双交滑移增殖机制，攀移增殖等，这里不再讨论了。

2.3 面缺陷

固体材料的界面有如下几种：表面、晶界、亚晶界、相界。它们对塑性变形与断裂，固态相变，材料的物理、化学和力学性能有显著影响。

2.3.1 外表面

晶体表面结构与晶体内部不同，由于表面是原子排列的终止面，另一侧无固体中原子的键合，其配位数少于晶体内部，导致表面原子偏离正常位置，并影响了邻近的几层原子，造成点阵畸变，使其能量高于晶内。晶体表面单位面积能量的增加称为比表面能，数值上与表面张力 σ 相等以 γ 表示。由于表面能来源于形成表面时，破坏的结合键，不同的晶面为外表面时，所破坏的结合键数目不等，故表面能具有各向异性。一般外表面通常是表面能低的密排面。对于体心立方{100}表面能最低，对于面心立方{111}表面能最低。杂质的吸附会显著改变表面能，所以外表面会吸附外来杂质，与之形成各种化学键，其中物理吸附是依靠分子键，化学吸附是依靠离子键或共价键。

2.3.2 晶界与亚晶界

多晶体由许多晶粒组成，每个晶粒是一个小单晶。相邻的晶粒位向不同，其交界面叫晶粒界，简称晶界，如图 2-27。多晶体中，每个晶粒内部原子排列也并非十分整齐，会出现位向差极小的亚结构，亚结构之间的交界为亚晶界，如图 2-28。晶界的结构与性质与相邻晶粒的取向差有关，当取向差约小于 10°时，叫小角度晶界，当取向差大于 10°以上时，叫大角度晶界。晶界处，原子排列紊乱，使能量增高，即产生晶界能，使晶界性质有别于晶内。

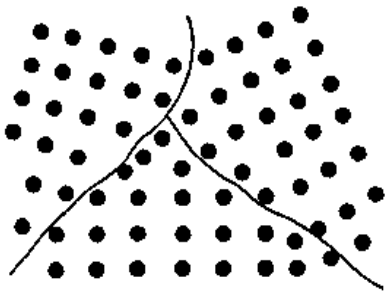


图 2-27 大角度晶界示意图

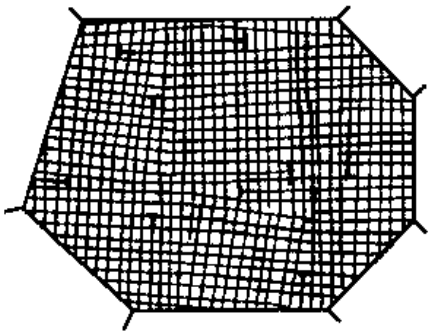


图 2-28 亚结构与亚晶界

1. 小角度晶界

最简单的小角度晶界是对称倾侧晶界，图 2-29 是简单立方结构晶体中的对称倾侧晶界，由一系列柏氏矢量互相平行的同号刃位错垂直排列而成，晶界两边对称，两晶粒的位向差为 θ，柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}$，当 θ 很小时，求得晶界中位错间距为 $D \approx b/\theta$。若 $\theta = 1°$，$b = 0.25\text{nm}$，则位错间距为 14nm。当 $\theta = 10°$时，位错间距仅为 1.4nm，此时位错密度太大，此模型已不适用。对称倾侧晶界中同号位错垂直排列，刃位错产生的压应力场与拉应力场

可互相抵消，不产生长程应力场，其能量很低。

扭转晶界也是一种类型的小角度晶界，其形成模型如图 2-30，将一晶体沿中间切开，绕 Y 轴转过 θ 角，再与左半晶体会合在一起。

图 2-31 表示两个简单立方晶粒之间的扭转晶界，是由两组相互垂直的螺位错构成的网络。

以上介绍了小角度晶界的两种简单模型，对于一般小角度晶界也都是由刃型位错和螺型位错组合构成。小角度晶界的能量主要来自位错的能量，位向差 θ 越大，位错间距越小，位错密度越高，小角度晶界面能 γ 也越大。

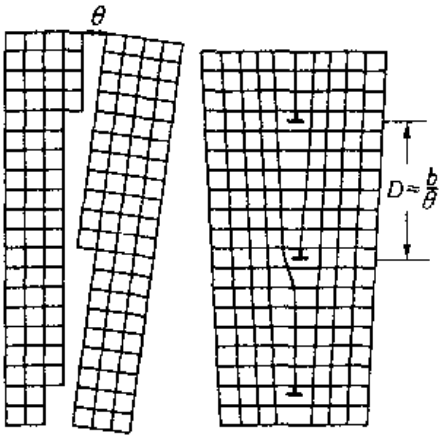


图 2-29　对称倾侧晶界

2. 大角度晶界

大角度晶界示意图，如图 2-27 所示，每个相邻晶粒的位向不同，由晶界把各晶粒分开。晶界是原子排列异常的狭窄区域，一般仅几个原子间距。晶界处某些原子过于密集的区域为压应力区，原子过于松散的区域为拉应力区。与小角度晶界相比，大角度晶界能较高，大致在 $0.5\sim0.6J/m^2$，与相邻晶粒取向无关。但也发现某些特殊取向的大角度晶界的界面能很低，为解释这些特殊取向的晶界的性质提出了大角度晶界的重合位置点阵模型。

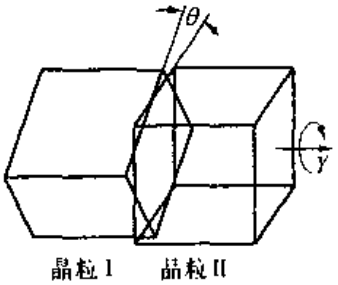


图 2-30　扭转晶界形成模型

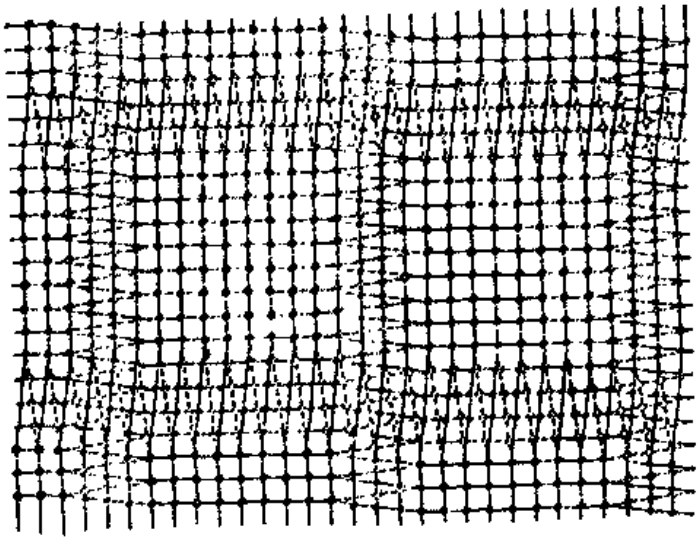


图 2-31　扭转晶界的结构

应用场离子显微镜研究晶界，发现当相邻晶粒处在某些特殊位向时，不受晶界存在的影响，两晶粒有 $1/n$ 的原子处在重合位置，构成一个新的点阵称为“$1/n$ 重合位置点阵”，$1/n$ 称为重合位置密度。表 2-2 以体心立方结构为例，给出了重要的“重合位置点阵”。图 2-32 为二维正方点阵中的两个相邻晶粒，晶粒 2 是相对晶粒 1 绕垂直于纸面的轴旋转了 37°。可发现不受晶界存在的影响，从晶粒 1 到晶粒 2、两个晶粒有 1/5 的原子是位于另

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

一晶粒点阵的延伸位置上，即有 1/5 原子处在重合位置上。这些重合位置构成了一个比原点阵大的“重合位置点阵”。当晶界与重合位置点阵的密排面重合，或以台阶方式与重合位置点阵中几个密排面重合时，晶界上包含的重合位置多，晶界上畸变程度下降，导致晶界能下降。在图 2-33 中，大角度晶界中的一些特殊位向，具有 1/7 重合晶界和 1/5 重合晶界，其界面能明显低于普通的大角度晶界的界面能。

表 2-2　体心立方结构中的重合位置点阵

晶体结构	旋转轴	转动角度	重合位置
体心立方	[100]	36.9°	1/5
	[110]	70.5°	1/3
	[110]	38.9°	1/9
	[110]	50.5°	1/11
	[111]	60.0°	1/3
	[111]	38.2°	1/7

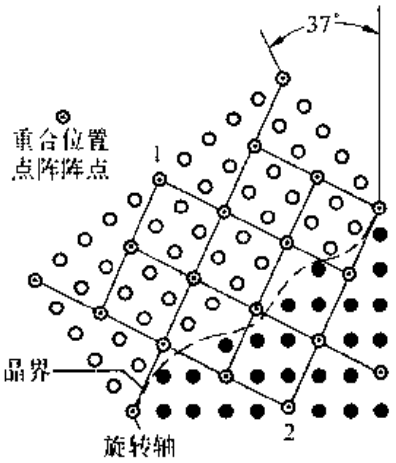


图 2-32　位向差为 37°时存在的1/5 重合位置点阵

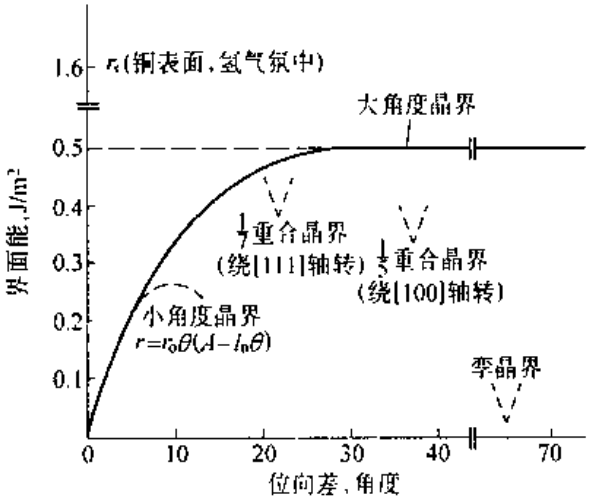


图 2-33　铜的不同类型界面的界面能

尽管两晶粒间有很多位向出现重合位置点阵，但毕竟是特殊位向，为适应一般位向，人们认为在界面上，可以引入一组重合位置点阵的位错，即该晶界为重合位置点阵的小角度晶界，这样两晶粒的位向可由特殊位向向一定范围扩展。

3. 孪晶界

孪晶界是晶界中最简单的一种，如图 2-34。孪晶关系指相邻两晶粒或一个晶粒内部相邻两部分沿一个公共晶面(孪晶界)构成镜面对称的位向关系。孪晶界上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上，为孪晶的两部分晶体所共有，这种形式的界面称为共格界面。

孪晶的形成与堆垛层错有密切关系。面心立方按 ABCABCABC…顺序堆垛起来，如果从某一层开始其堆垛顺序发生颠倒，如图 2-34。按 ABCABCACBACBA…堆垛，则上下两部分晶体形成了镜面对称的孪晶关系。共格孪晶界即孪晶面上原子没发生错排，不会引起弹性应变，故界面能很低，如图 2-33。例如 Cu 的共格孪晶界的界面能仅为 0.025J/m²。但非共格孪晶界的能量较高，接近大角度晶界的 1/2。

4. 相界

具有不同晶体结构的两相之间的分界叫相界。相界结构有三种:共格界面、半共格界面和非共格界面。三种类型的相界如图 2-35。

如果两相的界面上,原子成一一对应的完全匹配,即界面上的原子同时处于两相晶格的结点上,为相邻两晶体所共有,这种相界称为共格界面,如图 2-35(a)。显然此时界面两侧的两个相必须有特殊位向关系,而且原子排列,晶面间距相差不大。然而大多情况必定产生弹性应变和应力,使界面原子达到匹配。

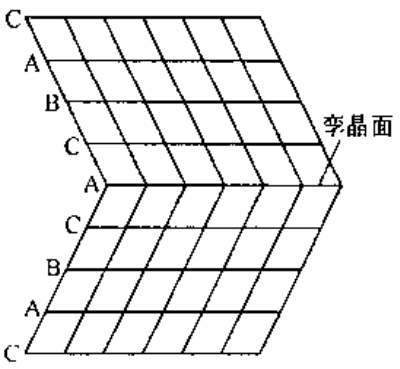


图 2-34 面心立方晶体的孪晶关系

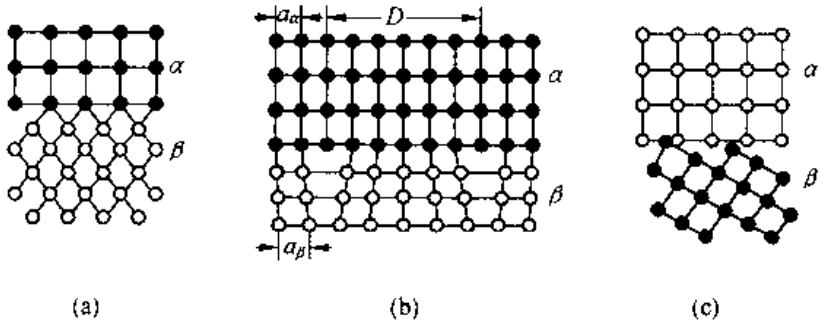


图 2-35 各种相界结构示意图

若两相邻晶粒晶面间距相差较大,界面上原子不可能完全一一对应,某些晶面则没有相对应的关系,则形成半共格界面,如图 2-35(b)整个界面由图示的位错和共格区所组成,存在一定失配度,以 δ 表示。

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \tag{2-35}$$

失配度 $\delta < 0.05$ 为完全共格。$\delta = 0.05 \sim 0.25$ 为半共格界面,失配度越大,界面位错间距 D 越小。

当失配度 $\delta > 0.25$,完全失去匹配能力,成为非共格界面,如图 2-35(c)。

共格界面界面能最低,非共格界面界面能最高,半共格界面界面能居中。

5. 晶界特性

由于晶界的结构与晶内不同,使晶界具有一系列不同于晶粒内部的特性。

(1) 由于界面能的存在,当晶体中存在能降低界面能的异类原子时,这些原子将向晶界偏聚,这种象现叫内吸附。

(2) 晶界上原子具有较高的能量,且存在较多的晶体缺陷,使原子的扩散速度比晶粒内部快得多。

(3) 常温下,晶界对位错运动起阻碍作用,故金属材料的晶粒越细,则单位体积晶界面积越多,其强度,硬度越高。

(4) 晶界比晶内更易氧化和优先腐蚀。

(5) 大角度晶界界面能最高,故其晶界迁移速率最大。晶粒的长大及晶界平直化可

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

减少晶界总面积，使晶界能总量下降，故晶粒长大是能量降低过程，由于晶界迁移靠原子扩散，故只有在较高温度下才能进行。

(6) 由于晶界具有较高能量且原子排列紊乱，固态相变时优先在母相晶界上形核。

习　题

1. 解释以下基本概念

肖脱基空位、弗仑克尔空位、刃型位错、螺型位错、混合位错、柏氏矢量、位错密度、位错的滑移、位错的攀移、弗兰克－瑞德源、派－纳力、单位位错、不全位错、堆垛层错、汤普森四面体、位错反应、扩展位错、表面能、界面能、对称倾侧晶界、重合位置点阵、共格界面、失配度、非共格界面、内吸附。

2. 指出图 2-36 各段位错的性质，并说明刃型位错部分的多余半原子面。

3. 如图 2-37，某晶体的滑移面上有一柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的位错环，并受到一均匀切应力 τ。

(1) 分析该位错环各段位错的结构类型。

(2) 求各段位错线所受的力的大小及方向。

(3) 在 τ 的作用下，该位错环将如何运动？

(4) 在 τ 的作用下，若使此位错环在晶体中稳定不动，其最小半径应为多大？

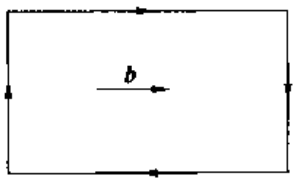


图 2-36

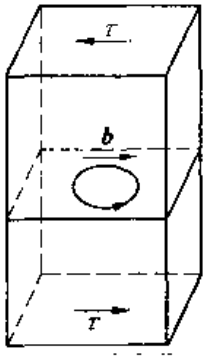


图 2-37

4. 面心立方晶体中，在(111)面上的单位位错 $\boldsymbol{b}=\frac{a}{2}[\bar{1}10]$，在(111)面上分解为两个肖克莱不全位错，请写出该位错反应，并证明所形成的扩展位错的宽度由下式给出：

$$d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$$

（G 切变模量，γ 层错能）

5. 已知单位位错 $\frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 能与肖克莱不全位错 $\frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 相结合形成弗兰克不全位错，试说明：

(1) 新生成的弗兰克不全位错的柏氏矢量。

(2) 判定此位错反应能否进行？

(3) 这个位错为什么称固定位错？

6. 判定下列位错反应能否进行？若能进行，试在晶胞上作出矢量图。

(1) $\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}1]+\frac{a}{2}[111]\rightarrow a[001]$

(2) $\frac{a}{2}[110]\rightarrow\frac{a}{6}[12\bar{1}]+\frac{a}{6}[211]$

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

7. 试分析在(111)面上运动的柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}=\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的螺位错受阻时，能否通过交滑移转移到$(1\bar{1}1)$，$(11\bar{1})$，$(\bar{1}11)$面中的某个面上继续运动？为什么？

8. 根据晶粒的位向差及其结构特点，晶界有哪些类型？有何特点属性？

9. 直接观察铝试样，在晶粒内部位错密度为 $5\times10^{13}/m^2$，如果亚晶间的角度为 5°，试估算界面上的位错间距(铝的晶格常数 $a=2.8\times10^{-10}m$)。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第三章　纯金属的凝固

物质由液态到固态的转变过程称作凝固。如果液态转变为结晶态固体，这个过程又叫结晶。了解物质的凝固过程，掌握其规律，对控制铸件质量，提高制品性能有重要意义。由于凝固是由液相变为固相的相变过程，掌握凝固过程的规律可为今后研究固态相变打下基础。

3.1　纯金属的结晶过程

3.1.1　液态金属的结构

现代液体金属结构理论认为，液体中原子堆集是密集的，但排列不那么规则。从大范围看，原子排列是不规则的，但从局部微小区域来看，原子可以偶然地在某一瞬间内出现规则的排列，然后又散开。这种现象称为“近程有序”。大小不一的近程有序排列的此起彼伏（结构起伏）就构成了液体金属的动态图像。这种近程有序的原子集团就是晶胚。在具备一定条件时，大于一定尺寸的晶胚就会成为可以长大的晶核。

3.1.2　纯金属的结晶过程

液态金属的结晶过程是一个形核及核长大的过程。小体积的液态金属的形核、长大过程可以用图 3-1 示意地表示。如图所示，当液态金属缓慢地冷到结晶温度以下，经过一定时间，开始出现第一批晶核。随时间推移，已形成的晶核不断长大，同时，在液态中又会不断形成新的晶核并逐渐长大，直到液体全部消失为止。单位时间内，单位体积液体中晶核的生成数量 N 叫作形核率（$m^{-3}\cdot s^{-1}$）。单位时间内晶核生长的线长度叫作长大线速度 G（$m\cdot s^{-1}$）。由晶核长成的小晶体叫作晶粒。晶粒之间的界面称为晶界。

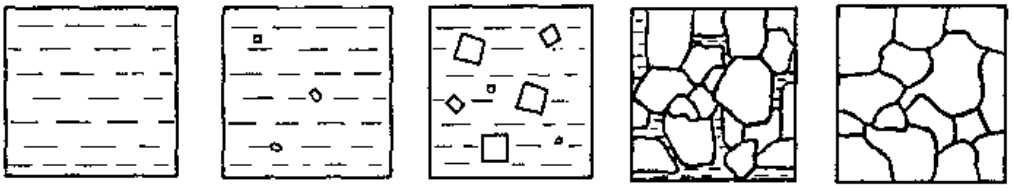


图 3-1　纯金属结晶过程示意图

3.2　结晶的热力学条件

3.2.1　结晶的过冷现象

在纯金属液体缓慢冷却过程中测得的温度-时间关系曲线（冷却曲线）如图 3-2 所示。从冷却曲线可见，纯金属液体在平衡结晶温度 T_m 时，不会结晶。只有冷却到 T_m 以下的

某个温度才开始形核，而后长大并放出大量潜热，使温度回升到略低于 T_m 温度。结晶完成后，由于没有潜热放出，温度继续下降。通常将平衡结晶温度 T_m 与实际结晶温度 T_n 之差 ΔT 称为过冷度，即 $\Delta T = T_m - T_n$。

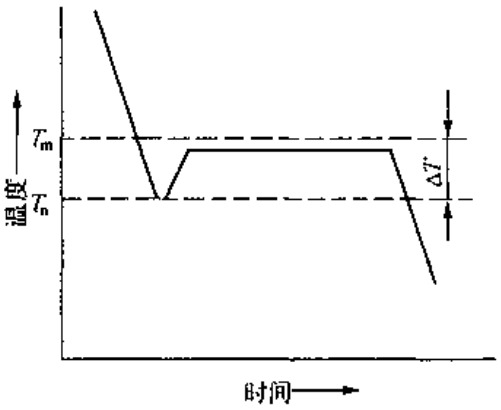


图 3-2 纯金属的冷却曲线

3.2.2 凝固的热力学条件

什么是平衡结晶温度，为什么形核必需在过冷条件下才能发生，这类问题需用热力学来解释。

由热力学第二定律知道，在等温等压条件下，一切自发过程都朝着使系统自由能降低的方向进行。液、固金属自由能 G 与温度 T 的关系曲线如图 3-3 所示。曲线上 $G_L = G_S$ 对应的温度 T_m 被称为平衡结晶温度，只有 $T < T_m$ 时，才有 $G_S < G_L$，结晶才有驱动力，即结晶必需在过冷条件下才能发生。

由热力学可证明在恒温、恒压下，单位体积的液体与固体的自由能变化为，$\Delta G_V = \dfrac{-L_m \Delta T}{T_m}$。式中 ΔT 是过冷度，L_m 为熔化潜热。该式表明过冷度越大结晶的驱动力也越大。

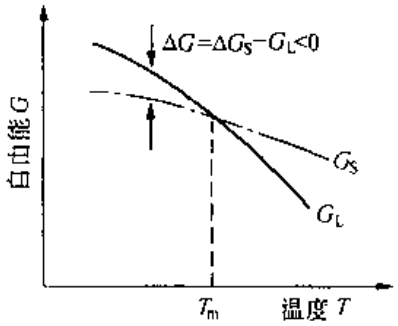


图 3-3 液相和固相自由能随温度变化示意图

3.3 形核规律

3.3.1 均匀形核

金属结晶时，形核方式有均匀形核和非均匀形核两种。实际结晶时，大多以非均匀形核方式进行。然而只有研究了均匀形核之后才能从本质上揭示形核规律，更好地理解非均匀形核。

均匀形核（均质形核）是指在母相中自发形成新相结晶核心的过程。

1. 均匀形核的能量条件

在液态金属中，时聚时散的近程有序原子集团是形成晶核的胚芽，叫晶胚。

在过冷的条件下，晶胚形成时，系统自由能的变化包括转变为固态的那部分体积引起的自由能下降和形成晶胚与液相之间的界面引起的自由能（表面能）的增加。系统自由能的变化为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \tag{3-1}$$

式中单位体积自由能为 ΔG_v（$\Delta G_v < 0$）；单位面积的表面能（比表面能）为 σ；晶胚为球体，其半径为 r。

由(3-1)式表示的 ΔG-r 关系见图 3-4。

根据热力学第二定律，只有使系统的自由能降低时，晶胚才能稳定地存在并长大。当 $r < r_c$ 时，晶胚的长大使系统自由能增加，这样的晶胚不能长大。当 $r > r_c$ 时，晶胚的长大

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

使系统自由能下降，这样的晶胚可以长大。$r = r_c$ 时，晶胚的长大趋势等于消失趋势。这样的晶胚称为临界晶核，r_c 称为临界晶核半径。

令 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$，则求出 r_c 的值

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \tag{3-2}$$

将 $\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m}$ 代入(3-2)式可得

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \tag{3-3}$$

由(3-3)式可见 $r_c \propto \frac{1}{\Delta T}$。这说明随过冷度增加，临界晶核半径减小，这意味着形核的几率增加。

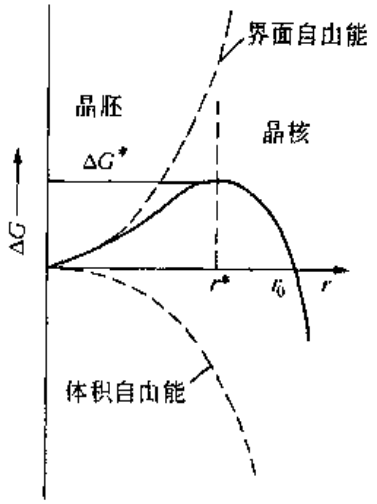


图 3-4 晶胚形成时系统自由能的变化与半径的关系

由图 3-4 可看出，$r > r_c$ 的晶核长大时，虽然可以使系统自由能下降，但形成一个临界晶核本身却要引起系统自由能增加 ΔG_c。这说明，临界晶核的形成是需要能量的。我们称 ΔG_c 为临界晶核形核功，简称形核功。

将(3-2)式代入(3-1)式

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \tag{3-4}$$

将 $\Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$ 代入(3-4)式

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \tag{3-5}$$

(3-5)式表明 $\Delta G_c \propto \frac{1}{\Delta T^2}$，过冷度增加，形核功减小。由于临界晶核表面积

$$A_c = 4\pi(r_c)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_v^{\ 2}}$$

所以

$$\Delta G_c = \frac{1}{3} A_c \cdot \sigma \tag{3-6}$$

(3-6)式表明，形成临界晶核时，液、固相之间的自由能差只能供给所需要的表面能的三分之二，另外的三分之一则需由液体中的能量起伏来提供。所谓能量起伏是指系统中各微小体积所具有的能量短暂偏离其平均能量的现象。

综上所述，均匀形核必需具备的条件为：必须过冷、过冷度越大形核驱动力越大；必须具备与一定过冷度相适应的能量起伏(ΔG_c)和结构起伏(r_c)。当 ΔT 增大时，ΔG_c，r_c 都减小，这时液相的形核率增大。

2. 形核率 N

形核率 N 受两个矛盾的因素控制。一方面随过冷度增大，r_c，ΔG_c 减小，有利于形核；另一方面，随过冷度增大，原子从液相向晶胚扩散的速率降低，不利于形核。形核率可

以用下式表示

$$N = N_1 \cdot N_2 = Ke^{-\frac{\Delta G_c}{RT}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{3-7}$$

式中，N 为总形核率；N_1 为受形核功影响的形核率因子；N_2 是受扩散影响的形核率因子；ΔG_c 是形核功；Q 是扩散激活能；R 为气体常数。

图 3-5 为 N_1, N_2, N-ΔT 关系曲线。由这些曲线可以看出，在过冷度不很大时，形核率主要受形核功因子的控制，随过冷度增大，形核率增大；在过冷度非常大时，形核率主要受扩散因子的控制，随过冷度增加，形核率下降。后一种情况只有在某些盐、硅酸盐、有机物的结晶过程中才能观察到。液体金属不易达到如此大的过冷度。

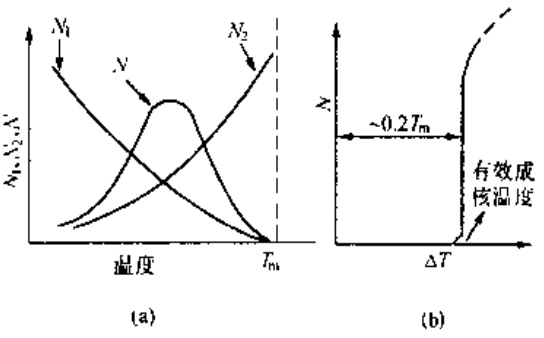


图 3-5 形核率与温度及过冷度的关系
(a) 与温度的关系 (b) 与过冷度的关系

金属的结晶倾向很大，不可能在非常大的过冷度时结晶，其 $N-\Delta T$ 关系如图 3-5 (b)。由图可见，在达到某一过冷度时，形核率 N 由很小急剧上升。N 急剧上升的温度称为有效形核温度。对应的过冷度值约为 $0.2T_m$(K)。对于 Fe，均匀形核所需的过冷度为 295℃，Ni 为 319℃，可见均匀形核需要大的过冷度。

3.3.2 非均匀形核

实际金属结晶时常常依附在液体中的外来固体表面上(包括容器壁)形核。这种形核方式称为非均匀形核(非均质形核)。

如图 3-6 所示，设一个晶核 α 在型壁平面 W 上形成，又设 α 的形状为截自半径为 r 的球的球冠，设球冠底圆半径为 R，L 为液相。

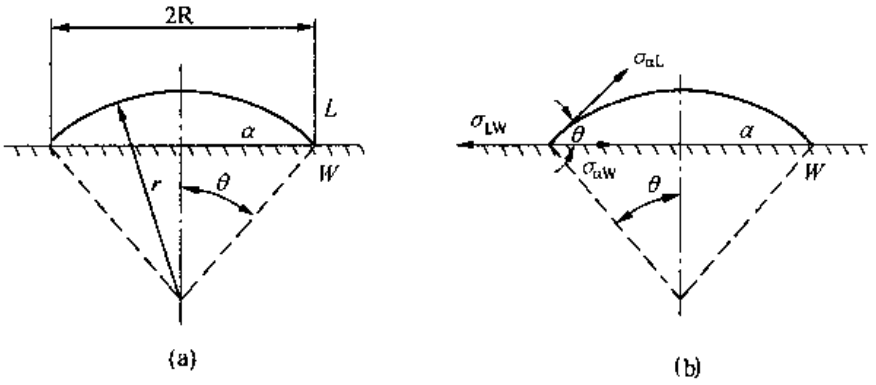


图 3-6 非均匀形核示意图

若晶核形成时，体系增加的表面能为 ΔG_s，则

$$\Delta G_s = A_{\alpha L} \cdot \sigma_{\alpha L} + A_{\alpha W} \cdot \sigma_{\alpha W} - A_{\alpha W} \cdot \sigma_{LW} \tag{3-8}$$

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

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\sigma_{LW} = \sigma_{\alpha L}\cos\theta + \sigma_{\alpha W} \tag{3-9}$$

式中，θ 为晶核 α 与型壁 W 的接触角。由几何学

$$A_{\alpha W} = \pi R^2 \tag{3-10}$$

$$A_{\alpha L} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \tag{3-11}$$

$$V_\alpha = \pi r^3\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3}\right) \tag{3-12}$$

$$R = r \cdot \sin\theta \tag{3-13}$$

式中，V_α 为晶核 α 的体积。将(3-9)，(3-10)，代入(3-8)

$$\Delta G_s = A_{\alpha L} \cdot \sigma_{\alpha L} - \pi R^2(\sigma_{\alpha L} \cdot \cos\theta) \tag{3-14}$$

晶核形成时，体系总的自由能变化 ΔG 应为

$$\Delta G = V_\alpha \Delta G_v + \Delta G_s = V_\alpha \Delta G_v + (A_{\alpha L} - \pi R^2\cos\theta)\sigma_{\alpha L} \tag{3-15}$$

式中，ΔG_v 为单位体积的固、液两相自由能之差。将(3-11)，(3-12)，(3-13)代入(3-15)则

$$\Delta G = \pi r^3\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3}\right) \cdot \Delta G_v + [2\pi r^2(1 - \cos\theta) - \pi r^2 \sin^2\theta\cos\theta]\sigma_{\alpha L} \tag{3-16}$$

由于 $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$，代入(3-16)并整理

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha L}\right)\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right) \tag{3-17}$$

把(3-17)与均匀形核的表达式(3-1)比较，可以看出，两者仅差一个系数 $\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right)$。用讨论均匀形核的方法，可求出非均匀形核的临界晶核半径 r_c。

$$r_c = -\frac{2\sigma_{\alpha L}}{\Delta G_v} \tag{3-18}$$

可见，非均匀形核时，临界球冠曲率半径公式与均匀形核时临界球形晶核的半径公式相同。应指出，均匀形核的临界晶核是半径为 r_c 的球体，而非均匀形核的临界晶核是半径为 r_c 的球上的一个球冠。显然，非均匀形核的临界晶核的体积要比均匀形核的小。

把(3-18)代入(3-17)

$$\Delta G_{c非} = \frac{16\pi\sigma_{\alpha L}^3}{3(\Delta G_v)^2}\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right) \tag{3-19}$$

把式(3-19)与(3-4)比较

$$\Delta G_{c非} = \Delta G_{c均}\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right) \tag{3-20}$$

由图 3-6 可以看出 θ 只能在 $0 \sim \pi$ 间变化，$\cos\theta$ 相应可在 $1 \sim -1$ 之间变化。当 $\theta < \pi$ 时，$(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta/4)$ 恒小于 1。因此

$$\Delta G_{c非} < \Delta G_{c均}$$

这表明非均匀形核比均匀形核所需要的形核功要小，所以它可以在较小的过冷度下发生，形核容易。

由(3-20)可以看出，θ 角越小则 $(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta/4)$ 越小，$\Delta G_{c非}$ 越小，形核越容易。

因为 $\cos\theta=(\sigma_{LW}-\sigma_{\alpha W})/\sigma_{\alpha L}$，所以 $\sigma_{\alpha W}$ 越小则 θ 角越小。显然，$\sigma_{\alpha W}$ 决定于晶体与杂质粒子的结构相似性，这被称为点阵匹配原理。但近来实验证明，这种理论在很多场合不完全适合。目前在形核剂的选用上，基本还是靠实践经验来决定。

3.4 长大规律

3.4.1 液－固界面的微观结构

晶核长大是液－固界面两侧原子迁移的过程。界面的微观结构必然影响晶核的长大方式。液－固界面按微观结构可分为两种，即光滑界面和粗糙界面。

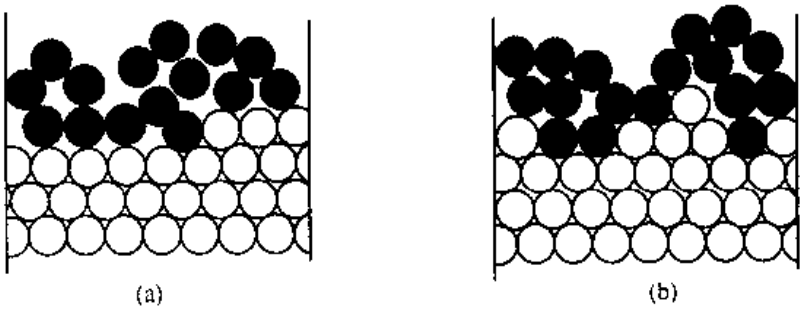


图 3-7 液－固界面的微观结构示意图

(a) 光滑界面；(b) 粗糙界面

所谓光滑界面是指在界面处固液两相是截然分开的。固相表面为基本完整的原子密排面，所以从微观来看界面是光滑的(图 3-7(a))。但从宏观上看，它往往是由若干曲折的小平面组成，是不平整的(图 3-8(a))，因此光滑界面又称小平面界面。

所谓粗糙界面是指在微观上高低不平，存在厚度为几个原子间距的过渡层的液－固界面。这种界面在微观上是粗糙的(图 3-7(b))。由于界面很薄，所以从宏观上看界面反而是平整光滑的(图 3-8(b))，这种界面又称非小平面界面。

常见金属的液－固界面为粗糙界面，一些非金属、亚金属、金属间化合物的液－固界面多为光滑界面。

3.4.2 晶核的长大机制

晶核长大也需要过冷度。长大所需的界面过冷度被称为动态过冷度，用 ΔT_k 表示。具有光滑界面的物质，其 ΔT_k 约为 1～2℃。具有粗糙界面的物质，其 ΔT_k 仅为 0.01～0.05℃。这说明不同类型的界面，其长大机制不同。

1. 具有粗糙界面的物质的长大机制

具有粗糙界面的物质，界面上有一半的结晶位置空着，液相中的原子可直接迁移到这些位置使晶体整个界面沿法线方向向液相中长大。这种长大方式叫垂直长大。垂直长大时生长速度很快。

2. 具有光滑界面的物质的长大机制

具有光滑界面的物质的长大机制可能有以下两种。

(1) 界面上反复形成二维晶核的机制

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

这种方式，每增加一个原子层都需形成一个二维晶核，然后侧向铺展至整个表面。形成二维晶核需要形核功，这种机制下晶体长大速率很慢。这种理论的实验根据还不多。

(2) 依靠晶体缺陷长大

液体中的原子不断添加到晶体缺陷的台阶上使晶体长大。如可沿螺型位错的露头形成的台阶不断添加原子，没有能量障碍。但由于界面上提供的可添加原子的位置有限，在这种机制下，晶体生长速率也很小。

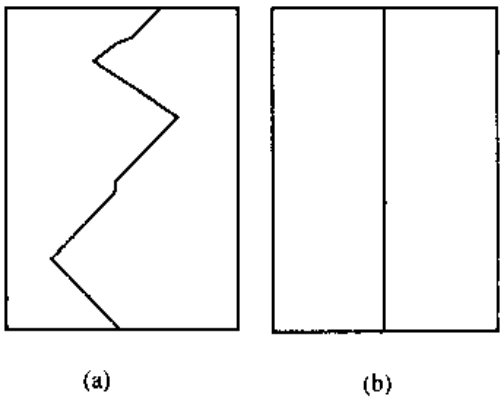


图 3-8 液－固界面的宏观结构示意图
(a) 光滑界面；(b) 粗糙界面

3.4.3 纯金属的生长形态

纯金属凝固时的生长形态，取决于固-液界面的微观结构和界面前沿的温度梯度。

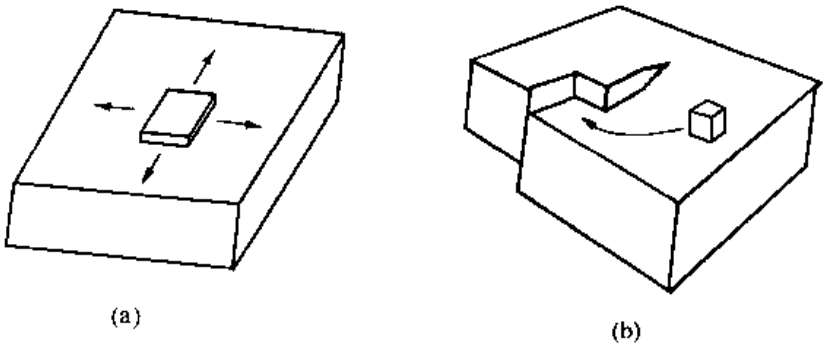


图 3-9 光滑界面的生长机制示意图
(a) 二维晶核机制；(b) 螺型位错台阶机制

1. 在正温度梯度下

在正温度梯度($dT/dx>0$)下，结晶潜热只能通过固相散出，界面推移速度受到固相传热速度的控制。晶体生长以平面状向前推进。晶体的生长形态，按界面类型有两种情况。

1) 粗糙界面时

因为 $dT/dx>0$，所以当界面上有偶尔凸起而进入温度较高的液体中时因过冷度下降晶体生长速度就会减慢甚至停止，周围部分会长上来使凸起消失，固液界面为稳定的平面状。因为这类物质其 ΔT_k 很小，所以界面几乎与 T_m 等温面重合(图 3-10(c))。

2) 光滑界面时

因为光滑界面向液体推进时，原子必须通过台阶的侧向扩展而生长，所以界面是台阶状，小平面与 T_m 等温面呈一定角度。在 $dT/dx>0$ 时，这些小平面也不能过多地凸向液体，所以界面从宏观上看也是平行于 T_m 等温面的(图 3-10(b))。

2. 在负的温度梯度下

当 $dT/dx<0$ 时，界面的热量可以从固、液两相散失，界面移动不只受固相传热速率

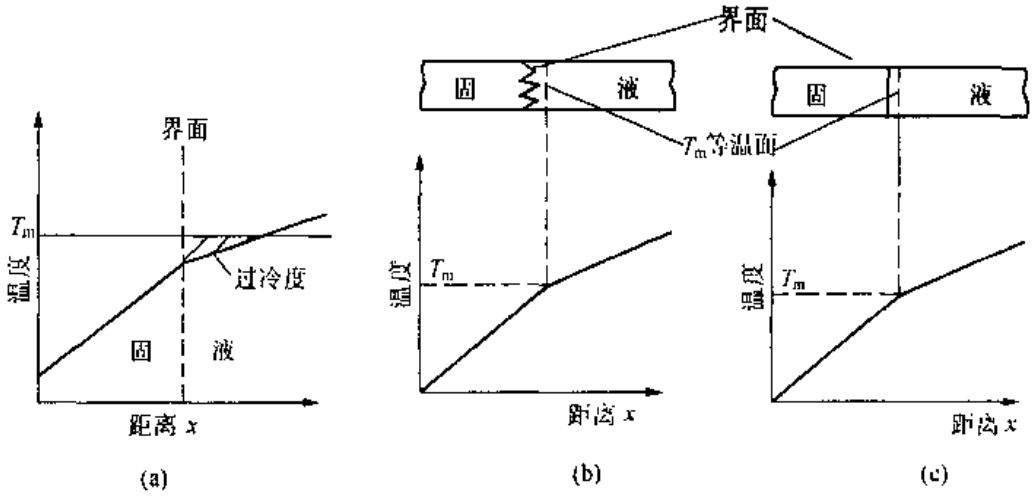


图 3-10　在正温度梯度下的两种界面形状

(a) 正温度梯;(b)台阶状(光滑界面晶体);(c)平面状(粗糙界面晶体)

控制。如界面某处偶然伸入液相,则进入了 ΔT 更大的区域,可以更大的速率生长,伸入液相中形成一个晶轴。由于晶轴结晶时向两侧液相中放出潜热,使液相中垂直于晶轴的方向又产生负温度梯度,这样晶轴上又会产生二次晶轴。同理二次晶轴上又会长出三次

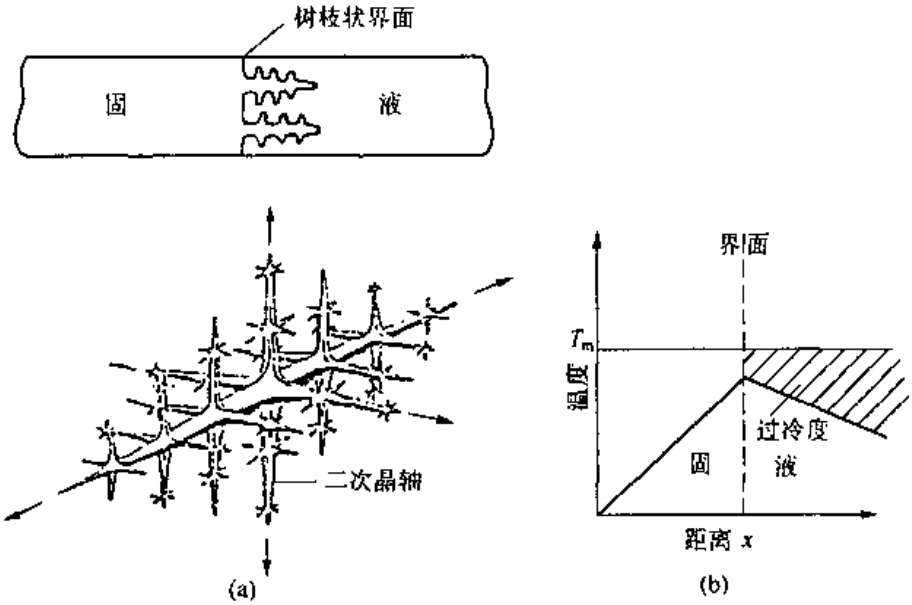


图 3-11　树枝状晶体生长示意图

(a) 负温度梯度下纯金属的生长;(b) 负温度梯度

晶轴等等(图 3-11(a))。这种生长方式称为树枝状生长。树枝生长时,伸展的晶轴具有一定的晶体取向。例如面心立方为〈100〉;体心立方〈100〉;密排六方为〈10$\bar{1}$0〉;体心四方为〈110〉。物质以树枝方式生长时,最后凝固的金属将树枝空隙填满,使每个枝晶成为一个晶粒。图 3-12 为锑锭表面上带有小平面的树枝晶。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

树枝状生长在粗糙界面的物质中最明显，在光滑界面物质中往往不甚明显。

3.5 结晶理论的某些实际应用

3.5.1 细化金属铸件晶粒的一些方法

细化晶粒不仅能提高材料的强度和硬度，还能提高材料的塑性和韧性。工业上将通过细化晶粒来提高材料强度的方法称为细晶强化。

控制铸件的晶粒大小，是提高铸件质量的一项重要措施。细化铸件晶粒的基本途径是形成足够多的晶核，使它们在尚未显著长大时便相互接触，完成结晶过程。这就要求结晶时有大的形核率以保证单位时间，单位体积液体中形成更多的晶核。要求结晶时有小的长大线速度以保证有更长的形核时间。

1. 提高过冷度

金属结晶时的形核率 N、长大线速度 G 与过冷度 ΔT 的关系如图 3-13 所示。过冷度增加，形核率 N 与长大线速度 G 均增加，但形核率增加速度高于长大线速度增加的速度，因此，增加过冷度可以使铸件的晶粒细化。

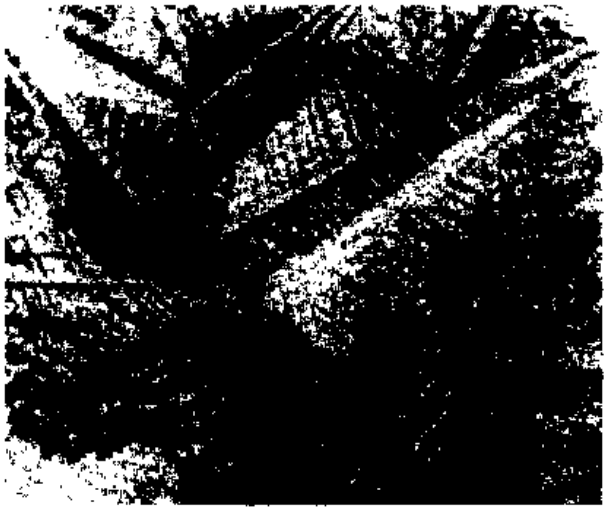


图 3-12 纯锑锭表面的树枝晶

在工业上增加过冷度是通过提高冷却速度来实现的。采用导热性好的金属模代替砂模；在模外加强制冷却；在砂模里加冷铁以及采用低温慢速浇铸等都是有效的方法。对于厚重的铸件，很难获得大的冷速，这种方法的应用受到铸件尺寸的限制。

2. 变质处理

外来杂质能增加金属的形核率或阻碍晶核的生长。如果在浇注前向液态金属中加入某些难熔的固体颗粒，会显著地增加晶核数量，使晶粒细化。这种方法称为变质处理，加入的难熔杂质叫变质剂。变质处理是目前工业生产中广泛应用的方法。如往铝和铝合金中加入锆和钛；往钢液中加入钛、锆、钒；往铸铁铁水中加入 Si－Ca 合金都能达到细化晶粒的目的。往铝硅合金中加入钠盐虽不起形核作用却可以阻止硅的长大，使合金细化。

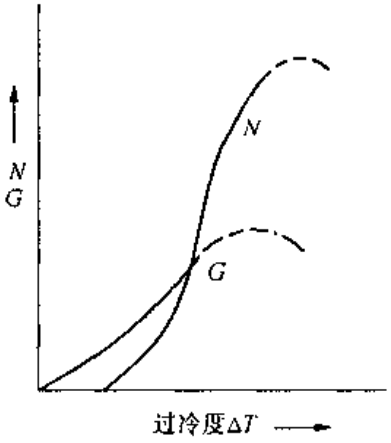


图 3-13 形核率、长大线速度与过冷度的关系

3. 振动、搅拌

在浇注和结晶过程中实施搅拌和振动，也可以达到细化晶粒的目的。搅拌和振动能向液体中输入额外能量以提供形核功，促进晶核形成；另外，还可使结晶的枝晶碎化，增加晶核数量。

搅拌和振动的方法有机械、电磁、超声波法等。

3.5.2 定向凝固技术

定向凝固技术是通过单向散热，使凝固从铸件一端开始，沿陡峭的温度梯度方向逐步发生，获取方向性的柱状晶或层片状共晶的一种凝固技术。定向凝固方法有下降功率法和快速逐步凝固法。

下降功率法(见图 3-14(a))是将金属液体注入带水冷底板的铸模中，然后，切断下部感应圈的电流，再进行上部感应圈的功率调节，使铸模内获得陡峭的温度梯度，在这种冷却条件下得到垂直于水冷底板的柱状晶。

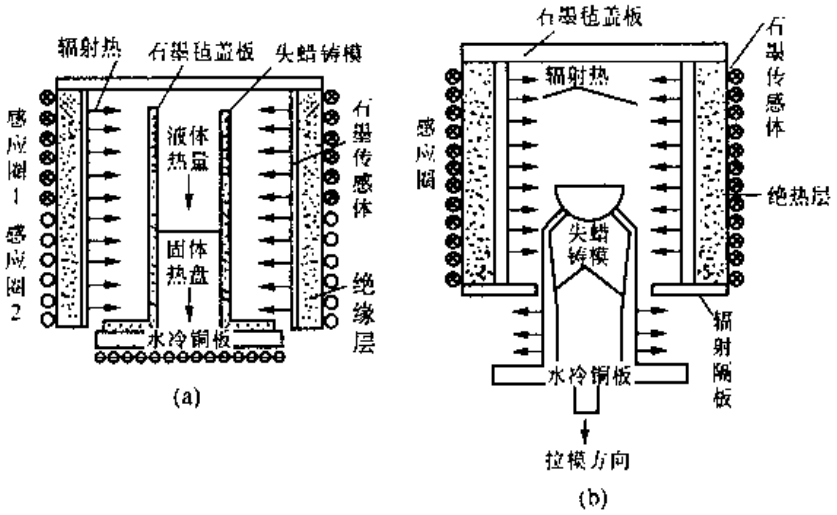


图 3-14 定向凝固示意图

(a) 下降功率法；(b) 快速逐步凝固法

快速逐步凝固法(图 3-14(b))是将金属液浇入带水冷底板的铸型后，保持数分钟以达到热稳定，在这段时间内沿铸型轴上形成一定的温度梯度，当水激冷铜板一端开始凝固后，将铸型从炉内以一定速度牵出，使底端形核的晶体生长成垂直于水冷底板方向的柱状晶。

柱状晶致密并具有各向异性。利用定向凝固技术生产的涡轮叶片使柱状晶的晶柱方向与叶片的最大承载方向保持一致，显著地提高了叶片的使用寿命。又如磁性铁合金沿[100]方向具有最大的导磁率，用定向凝固技术制取柱状晶晶轴为[100]方向的磁性铁合金是优良的磁性材料。

3.5.3 单晶体的制备

单晶体就是由一个晶粒组成的晶体。单晶硅、锗是制造大规模集成电路的基本材料。近百种氧化物单晶体如 TeO_2，TiO_2，$LiTiO_3$，$LiTaO_3$，$PbGeO_3$，$KNbO_3$ 等可用于制造磁记录、磁贮存原件、光记忆、光隔离、光变调等光学和光电元件和用于制造红外检测、红外传感器。目前，单晶材料已成为计算机技术、激光技术及光通讯技术、红外遥感技术等高技术领域不可缺少的材料。制取单晶体的基本原理就是保证液体结晶时只形成一个晶核，再由这个晶核长成一整块单晶体。下面介绍单晶体制备的两种方法。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1. 垂直提拉法

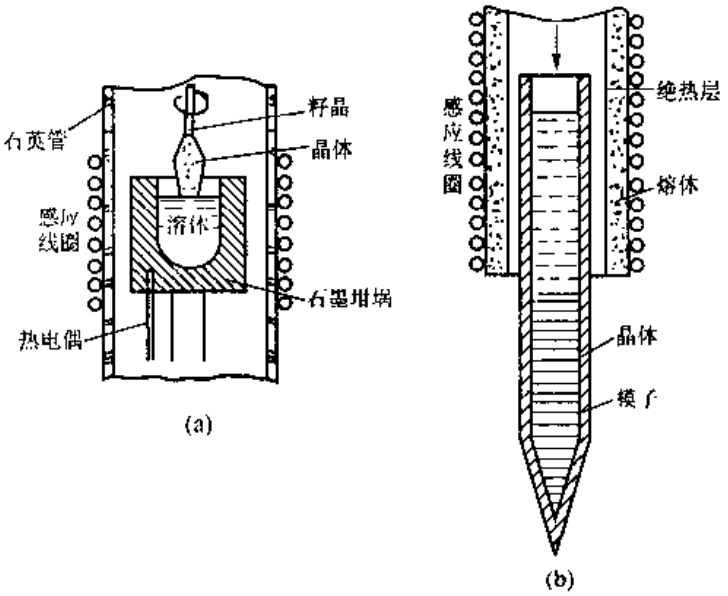


图 3-15　单晶制备原理图
(a) 垂直提拉法;(b)尖端形核法

如图 3-15(a)所示,先用感应加热或电阻加热方法熔化坩埚中的材料,使液体保持稍高于熔点的温度,然后将夹有一个籽晶的杆下移,使籽晶与液面接触。缓慢降低炉内温度,将籽晶杆一边旋转一边提拉,使籽晶作为唯一的晶核在液相中结晶,最后成为一块单晶体。

2. 尖端形核法

如图 3-15(b)所示,将材料装入一个带尖头的容器中熔化,然后将容器从炉中缓慢拉出,尖头首先移出炉外缓冷,在尖头部产生一个晶核,容器向炉外移动时便由这个晶核长成一个单晶体。

3.5.4　急冷凝固技术

急冷凝固技术是设法将熔体分割成尺寸很小的部分,增大熔体的散热面积,再进行高强度冷却,使熔体在短时间内凝固以获得与模铸材料结构、组织、性能显著不同的新材料的凝固方法。采用急冷凝固技术可以制备出非晶态合金、微晶合金及准晶态合金,为高技术领域所需的新材料的获取开辟了一条新路。

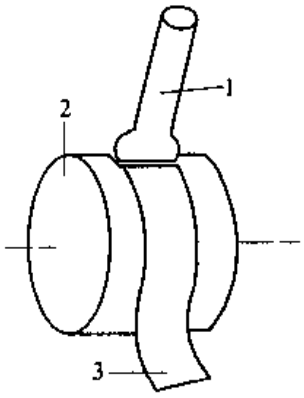


图 3-16　平面流铸造法示意图　1. 石英管;2. 辊轮;3. 薄带

急冷凝固方法按工艺原理可分为三类,即模冷技术、雾化技术和表面快热技术。

模冷技术是将熔体分离成连续和不连续的,截面尺寸很小的熔体流,使其与散热条件良好的冷模接触而得到迅速凝固,得到很薄的丝或带。如平面流铸造法(图 3-16),熔体拖拉法(图 3-17)。

雾化技术是把熔体在离心力、机械力或高速流体冲击力作用下,分散成尺寸极小的雾状熔滴,并使熔滴在与流体或冷模接触中凝固,得到急冷凝固的粉末。常用的有离心雾化

法(图 3-18)、双辊雾化法(图 3-19)等。

表面快热技术即通过高密度的能束如激光或高能束扫描工件表面使工件表面熔化,然后通过工件自身吸热散热使表层得到快速冷却。也可利用高能束加热金属粉末使之熔化变成熔滴喷射到工件表面,利用工件自冷,熔滴迅速冷凝沉积在工件表面上,如等离子喷涂沉积法。

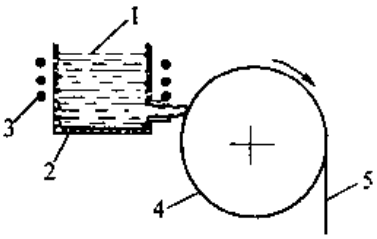


图 3-17 熔体拖拉法示意图 1. 熔体;2. 石英管;3. 感应线圈;4. 辊轮;5. 薄带

由模冷技术和雾化技术所得的制品多为薄片、线体、粉末。要得到尺寸较大的急冷凝固材料的制品用子制造零件,还需将粉末等利用固结成型技术如冷热挤压法、冲击波压实法等使之在保持快冷的微观组织结构条件下,压制成致密的制品。

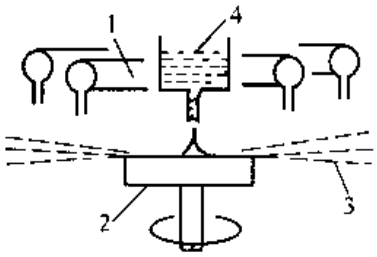


图 3-18 快速凝固雾化法示意图 1. 冷却气体;2. 旋转雾化器;3. 粉末;4. 熔体

1. 非晶态合金

在特殊的冷却条件下金属可能不经过结晶过程面凝固成保留液体短程有序结构的非晶态金属。非晶态金属又称为金属玻璃。

熔体冷凝成晶体或是非晶体的情况如图 3-20 所示。图中 T_m 代表结晶温度,T_g 代表玻璃化温度(T_g 与冷速等因素有关)。当液体发生结晶时,其比容发生突变,而液体转变为玻璃态时比容连续变化。材料的 $T_m - T_g$ 间隔越小,越容易转变为玻璃态。往金属中加入某种元素可以降低 T_m 提高 T_g,使 $T_m - T_g$ 减小。如在钯中加 20% 硅后 T_m 由 1 825K 降至 1 100K,T_g 由 550K 提高到 700K。提高冷速、增大过冷度也是缩小 $T_m - T_g$ 的有效方法。对纯金属而言,临界冷速一般为 10^8K/s,而合金一般为 10^8K/s。

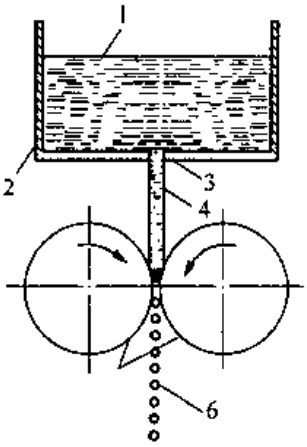


图 3-19 双辊雾化法示意图 1. 熔体;2. 石英管;3. 喷嘴;4. 熔体质;5. 辊轮;6. 雾化熔滴

非晶态金属具有一系列突出的性能,如具有很高的室温强度、硬度和刚度,具有良好的韧性和塑性。由于非晶态无晶界、相界、无位错、无成分偏析,所以有很高的耐蚀性及高电阻率、高导磁率、低磁损和低的声波衰减率等特性,广泛用于高技术领域。

2. 微晶合金

利用急冷技术可以获得晶粒尺寸达微米(μm)和纳米(nm)的超细晶粒合金材料,我们称之为微晶合金和纳晶合金。急冷凝固的晶态合金的晶粒大小一般随冷速增加而减小。

作为结构用的微晶合金制备都是由急冷产品通过冷热挤压、冲击波压实法来制取的。微晶结构材料因晶粒细小,成分均匀,空位、位错、层错密度大,形成了新的亚稳相等因素面具有高强度、高硬度、良好的韧性、较高的耐磨性、耐蚀性及抗氧化性、抗幅射稳定性等优良性能。如 Fe - Ni 微合金硬度 Hv = 700,面同成分的一般晶态合金淬火后硬度才达 Hv = 250; Al - 17% Cu 微晶合金具有超塑性 $\delta = 600\%$。微晶合金还具有良好的物理性能,如高的电阻

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

率、较高的超导转变温度、高的矫顽力等。微晶合金的开发正日益受到重视。

3. 准晶合金

晶体物质的点阵具有周期性和对称性。对称性是指晶体经某种对称操作后能复原的一种属性。例如在晶体中取一直线令晶体绕该轴转动，若晶体转 360°能复原一次则称该晶体具有一次对称轴，复原两次则称具有二次对称轴…。理论证明晶体物质只能具有 1,2,3,4,6 五种对称轴，没有 5 次和高于 6 次的对称轴，否则晶胞不能填满空间并形成空隙从而破坏了晶体的周期性(图 3-21)。随着急冷技术的发展和研究的深入，人们在 1984 年发现了具有五次对称轴的晶体，其原子在晶体内部是长程有序的具有准周期性，是介于晶体与非晶体之间的一类晶体，称其为准晶。准晶不同于非晶态，它遵循形核长大规律完成液固转变，相变受原子扩散控制。准晶必须在一定的冷速范围内形成。目前已在 Al－Mn，Al－Co，Al－Mn－Fe，Al－V，Pd－U－Si，Al－Mn－Si 等合金中发现了准晶，并测试了它们的一些物理性能。由于尚未制成大尺寸的准晶材料，其力学性能数据和实际应用尚未见报导，理论研究尚需完善。

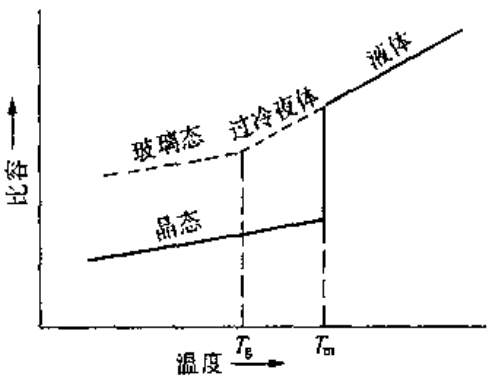


图 3-20　液态金属凝固时的比容变化

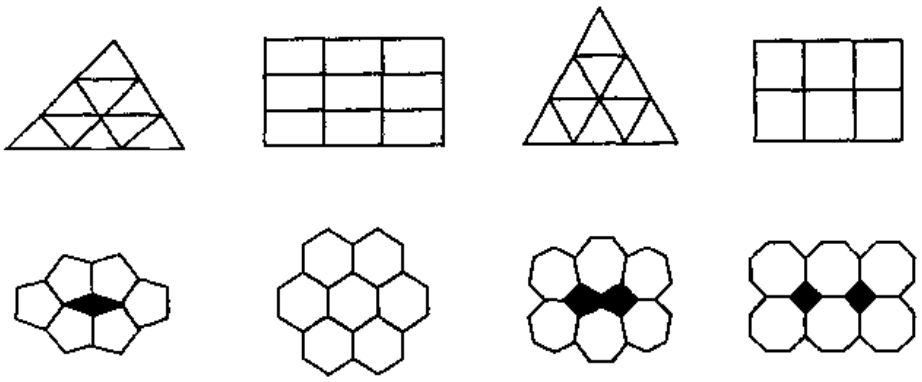


图 3-21　二维晶胞的密排图形

习　题

1. 说明下列基本概念

凝固、结晶、过冷、过冷度、结构起伏、能量起伏、均匀形核、非均匀形核、临界晶核半径、临界晶核形核功、形核率、生长线速度、光滑界面、粗糙界面、动态过冷度、柱状晶、等轴晶、树枝状晶、单晶、非晶态、微晶、准晶。

2. 当球状晶核在液相中形成时，系统自由能的变化为 $\Delta G=\frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v+4\pi r^2\sigma$，(1) 求临界晶核半径 r_c；(2) 证明 $\Delta G_c=\frac{1}{3}A_c\sigma=-\frac{V_c}{2}\Delta G_v$（$V_c$ 为临界晶核体积）；(3) 说明上式的物理意义。

3. 试比较均匀形核与非均匀形核的异同点，说明为什么非均匀形核往往比均匀形核更容易进行。

4. 何谓动态过冷度？说明动态过冷度与晶体生长的关系。在单晶制备时控制动态过冷度的意义？

5. 分析在负温度梯度下，液态金属结晶出树枝晶的过程。

6. 在同样的负温度梯下，为什么 Pb 结晶出树枝状晶而 Si 的结晶界面却是平整的？

7. 实际生产中怎样控制铸件的晶粒大小？试举例说明。

8. 何谓非晶态金属？简述几种制备非晶态金属的方法。非晶态金属与晶态金属的结构和性能有什么不同。

9. 何谓急冷凝固技术？在急冷条件下会得到哪些不同于一般晶体的组织、结构？能获得何种新材料？

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第四章　二元相图

物质在温度、压力、成分变化时，其状态可以发生改变。相图就是表示物质的状态和温度、压力、成分之间的关系的简明图解。利用相图，我们可以知道在热力学平衡条件下，各种成分的物质在不同温度、压力下的相组成、各种相的成分、相的相对量。因为相图表示的是物质在热力学平衡条件下的情况，所以又称之为平衡相图。由于我们涉及到的材料一般都是凝聚态的，压力的影响极小，所以通常的相图是指在恒压下(一个大气压)物质的状态与温度、成分之间的关系图。由二种组元组成的物质的相图称为二元相图。

对材料的理论研究及生产工艺的制定往往都是以相图为依据或以其为出发点的，所以相图是材料工作者的重要工具。

本章首先介绍二元相图的一般知识，然后结合几种基本相图深入讨论合金凝固过程的基本规律并对铁碳合金相图作较详细的介绍。

4.1　相图的基本知识

4.1.1　相图的表示方法

下面以 Pb－Sb 合金相图为例(图 4-1)来说明相图的表示方法。

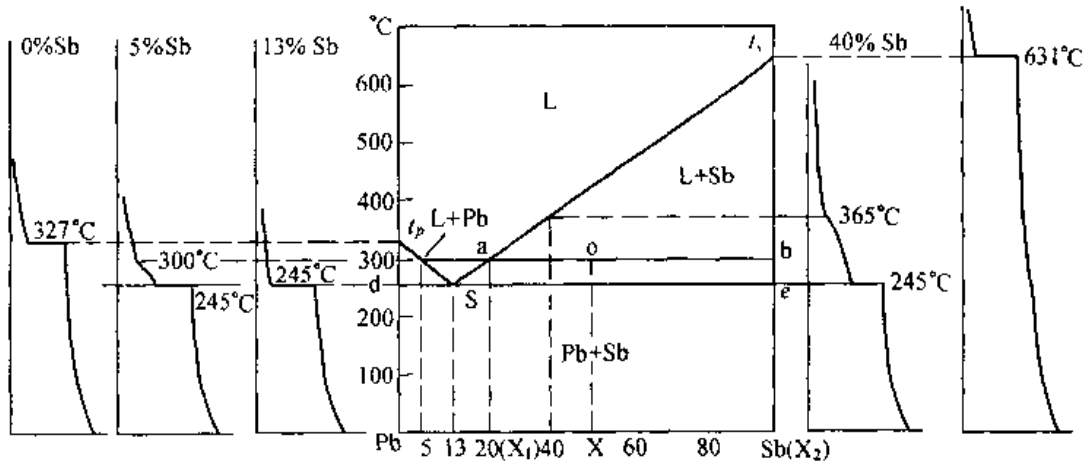


图 4-1　Pb－Sb 相图的建立

图中纵坐标表示温度，横坐标表示成分。成分可用重量百分数表示，也可用原子百分数表示。一般情况下，如果没有特别注明，都指重量百分数。图中的字母表示相区，如 L 为液相区，L＋Sb 为液相和锑共存的两相区等。有时也用组织来标注相图。组织是指用肉眼或借助放大镜、显微镜观察到的材料微观形貌图像。它包括相的种类、数量、尺寸、分布及聚集状态等信息。组织中具有一定组织特征的组成体称为组织组成体。

相图中的线是成分与临界点(相变温度点)之间的关系曲线,也是相区界线。图中 t_p-s-t_s 为液相线,d-s-e 为固相线。

在相图中,任意一点都叫"表象点"。一个表象点的坐标值反映一个给定合金的成分和温度。在相图中,由表象点所在的相区可以判定在该温度下合金由哪些相组成。如图中 0 点,其成分坐标值为 50% Sb,温度坐标为 300℃,它位于 L+Sb 相区,表明在铅-锑合金系中,50% Sb 的合金 300℃时处于液相与固相锑共存状态。

二元合金在两相共存时,两个相的成分可由过表象点的水平线与相界线的交点确定。如 50% Sb 的 Pb-Sb 合金在 300℃时,液相成分由 a 点确定为 22% Sb,固相成分由 b 点确定为纯锑。

二元系合金在两相区内,两相的重量比可以用下面介绍的"杠杆定理"求得。

如图 4-1 中,设成分为 X 的合金,在 T 温度时,表象点为 0,则 L 相成分由 a 点确定为 X_1,固相成分由 b 点确定为 X_2。设液相重为 W_L、固相重为 W_S、合金总质量为 W_0 则

$$W_L + W_S = W_0$$

$$W_L \cdot X_1 + W_S X_2 = W_0 X$$

由上两式可得

$$\frac{W_L}{W_S} = \frac{X_2 - X}{X - X_1} = \frac{Ob}{Oa} \tag{4-1}$$

(4-1)式好像力学中的杠杆定律,故称之为"杠杆定理"。(4-1)式可写成

$$\begin{aligned} \frac{W_L}{W_0} &= \frac{Ob}{ab} \times 100\% \\ \frac{W_S}{W_0} &= \frac{Oa}{ab} \times 100\% \end{aligned} \tag{4-2}$$

"杠杆定理"只适合于二元系两相区,对其他区域不适用。

4.1.2 相图的建立

相图都是根据大量实验建立起来的。建立相图的关键是要准确地测出各成分合金的相变临界点(临界温度)。测临界点的方法通常有热分析法、硬度法、金相分析、X 射线结构分析、磁性法、膨胀法、电阻法等。通常是几种方法配合使用以保证测试的精度。

由于合金凝固时的结晶潜热较大,结晶时冷却曲线上的转折比较明显,因此常用热分析法来测合金的结晶温度,即测液相线、固相线。下面以 Pb-Sb 合金为例说明用热分析法测定临界点及建立二元相图的过程(如图 4-1)。

1. 配制几组成分不同的合金;

2. 测出上述合金的冷却曲线;

3. 根据各条曲线上的转折点确定合金的临界点;

4. 将各临界点引入相图坐标的相应位置上,然后把各相同意义的临界点联起来,就得到了 Pb-Sb 合金相图。

4.1.3 相平衡与相律

1. 相平衡条件

在指定的温度和压力下,若多相体系的各相中每一组元的浓度均不随时间而变,则体

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

系达到相平衡。实际上相平衡是一种动态平衡，从系统内部来看，分子和原子仍在相界处不停地转换，只不过各相之间的转换速度相同。

若体系内不发生化学反应，则相平衡的条件是各组元在它存在的各相中的化学位相等。

2. 相律

相律是表示在平衡条件下，系统的自由度数、组元数和平衡相数之间的关系式。自由度数是指在不改变系统平衡相的数目的条件下，可以独立改变的，不影响合金状态的因素（如温度、压力、平衡相成分）的数目。自由度数的最小值为零。

相律的表达式为

$$f = c - p + 2 \tag{4-3}$$

式中 f 为系统的自由度数；c 为组元数；p 为平衡相数。

对于凝聚态的系统，压力的影响极小，一般忽略不计，这时相律可写成

$$f = c - p + 1 \tag{4-4}$$

利用相律可以解释金属和合金结晶过程中的很多现象。如纯金属结晶时存在两个相（固、液共存）$p = 2$，纯金属 $c = 1$，代入(4-4)式得 $f = 1 - 2 + 1 = 0$。这说明纯金属结晶只能在恒温下进行。对于二元合金，在两相平衡条件下 $p = 2, c = 2, f = 1$。这说明此时还有一个可变因素。因此二元合金，一般是在一定温度范围内结晶。在二元合金的结晶过程中，当出现三相平衡时 $f = 2 - 3 + 1 = 0$，因此这个过程在恒温下进行。图 4-1 温度为 245℃时为 Sb，Sb，L 三相平衡，结晶只能在 245℃进行。相图上的该三相区为 *d-s-e* 水平线。

4.1.4 二元相图的一些几何规律

根据热力学基本原理，可以推导出相图所遵循的一些几何规律，掌握这些规律可以帮助我们理解相图的构成，判断所测定的相图中可能存在的错误。

如图 4-2 为铁-碳合金相图的一部分。我们用它作为例子来认识二元相图的几何规律。

1. 两个单相区之间必定有一个由这两个相组成的两相区，而不能以一条线接界。两个两相区必须以单相区或三相水平线隔开。由此可以看出二元相图中相邻相区的相数差一个（点接触除外）。这个规律被称为相区接触法则。

如：铁-碳相图中 γ 区、L 区之间为 $L + \gamma$ 区。α 区、γ 区之间为 $\alpha + \gamma$ 区。$L + \gamma$ 区与 $\gamma + Fe_3C$ 区之间是 $L + \gamma + Fe_3C$ 三相水平线 EC 等。各相区之间的相数都符合相区接触法则。

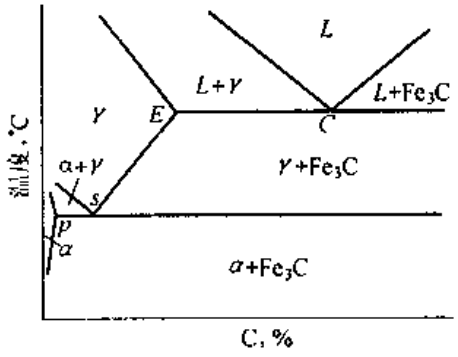


图 4-2 铁碳相图的一部分

2. 在二元相图中，若是三相平衡，则三相区必为一水平线，这条水平线与三个单相区的接触点确定了三个平衡相及相浓度。每条水平线必与三个两相区相邻。铁碳相图中的 EC、PS 水平线都是三相平衡线。如 PS 水平线表示 $\alpha + \gamma + Fe_3C$ 三相区。α 相成分由 P 点确定，γ 相的成分由 S 点确定而 Fe_3C 的成分由三相水平线与 Fe_3C（为一垂线，图中未画出）的交点决定。

3. 如果两个恒温转变中有两个相同的相，则这两条水平线之间一定是由这两个相组成的两相区。如铁-碳相图中 $L+\gamma+Fe_3C$ 区（EC 线）和 $\gamma+\alpha+Fe_3C$ 区（PS 线）的共同相为 γ、Fe_3C，EC 线与 PS 线之间为 $\gamma+Fe_3C$ 两相区。

4. 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交，则分界线的延长线应进入另一两相区，而不会进入单相区（图 4-3）。

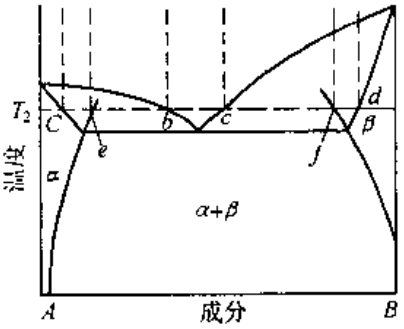


图 4-3　两相区与单相区分界线的走向

4.2　二元相图的基本类型

二元相图都是以一种或几种基本类型的相图组成的。掌握了基本类型的相图，就可以看懂复杂相图并可以用相图来分析物质的加热和冷却过程。本节较详细介绍匀晶型相图、共晶型相图、包晶型相图，对其他类型的二元相图也作简要介绍。

4.2.1　匀晶相图

1. 相图分析

由液相结晶出单相固溶体的过程被称为匀晶转变。匀晶转变可用下式表示

$$L \rightleftharpoons \alpha$$

表示匀晶转变的相图称为匀晶相图。大多数合金的相图中都包含匀晶转变部分。也有一些合金如 Cu-Ni、Si-Be 等只发生匀晶转变。这类合金在液态时，二组元无限互溶，在固态时也无限互溶，我们称这类系统为匀晶系。

Cu-Ni 合金是典型的匀晶系合金，其相图如图 4-4。匀晶转变在 $L+\alpha$ 两相区内完成，自由度为 1，结晶在一个温度范围内完成。

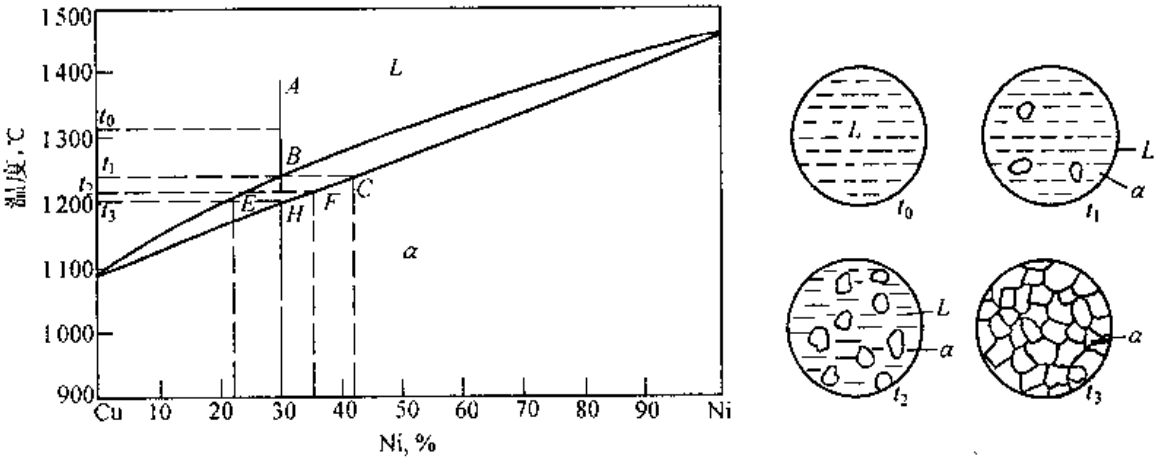


图 4-4　Cu－Ni 合金相图及固溶体平衡凝固时组织变化示意图

2. 固溶体合金的平衡凝固及组织

平衡凝固是指凝固过程中每个阶段都能达到平衡，因此平衡凝固是在极其缓慢的冷速下实现的。现以 30%Ni，70%Cu 的铜镍合金为例来说明固溶体的平衡冷却过程及其组织。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

在30%Ni处作垂线与液相交于 B，与固相线交于 H。由相图可见 $t > t_1$ 时，合金为单一液相。在 t_1 温度，表象点在液相线上，这时液相 L_B 与固相 α_C 平衡，结晶即将开始。继续冷却，发生匀晶转变(表象点进入 $L+\alpha$ 区)，液相中析出固相 α。这时液相成分沿液相线变化，固相成分沿固相线变化。在 t_2 温度，液相成分和固相成分分别为 E，F 点对应的成分。这时，两相的重量百分数可由杠杆定理求出。继续冷却，固相 α 不断析出。在 t_3 温度，表象点落在固相线上，液相全部凝固为合金成分(30%)的 α 相，匀晶转变结束。

匀晶转变时，固相和液相的成分是不同的，所以，在形核时不但要求溶液中有结构起伏，还要有浓度起伏。平衡凝固得到成分匀一的 α 相是因为冷却速度极为缓慢，液、固相中的溶质原子有足够的时间充分扩散。

3. 固溶体合金的非平衡凝固及其组织

实际上，达到平衡凝固的条件是极为困难的。在实际冷却过程中，凝固常常在数小时甚至几分钟内完成，固溶体成分来不及扩散至均匀。先结晶的部分含高熔点的组分多，后结晶的部分含低熔点的组分多，溶液只能在固态表层建立平衡。因此，实际生产中的凝固是在偏离平衡条件下进行的，这种凝固过程被称为不平衡凝固。下面我们以 Cu－Ni 合金为例来分析不平衡凝固过程及其组织。

如图 4-5，成分为 C_0 的合金在实际结晶过程中可能要过冷到 t_1 才能开始结晶。这时

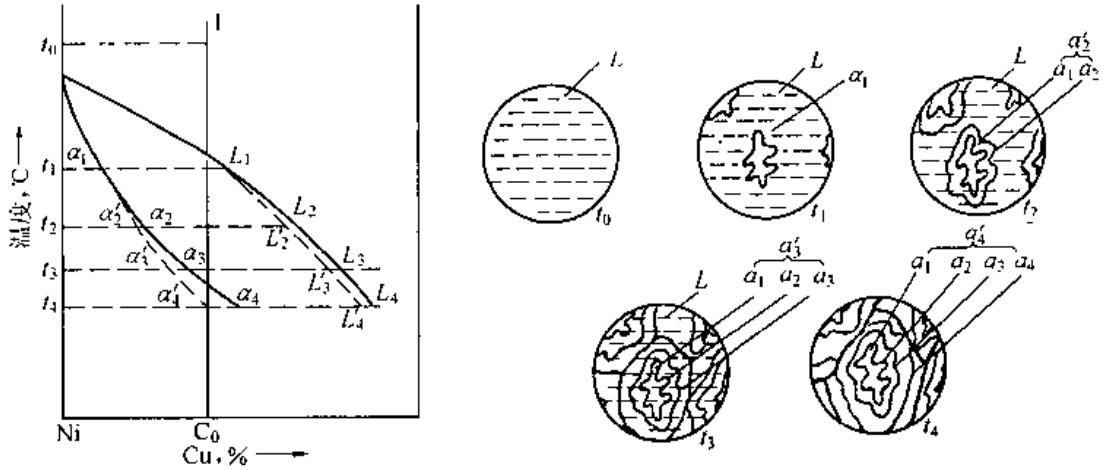


图 4-5　Cu－Ni 合金不平衡凝固及组织示意图

结晶出来的固相成分为 α_1。t_2 温度下固相的成分应该是 α_2，但由于冷速较快，先结晶出来的 α_1 来不及通过扩散使其成分达到 α_2。这样，t_2 温度下固相心部的成分仍为 α_1，固相的平均成分则为介于 α_1，α_2 之间的 α'_2。同样，冷却到 t_3 温度时，固相的成分从心部到外缘依次为 α_1，α_2，α_3，而平均成分则为介于 α_1，α_2，α_3 之间的 α'_3。继续冷却表象点落在固相线上，如果是平衡凝固，结晶本应结束，但实际上，这时固相平均成分小于 C_0，说明凝固尚未完成。只有当温度降低到 t_4 时合金的平均成分才达到 C_0，凝固才结束。这时合金的成分由内到外依次为 α_1，α_2，α_3，α_4。很明显在不平衡凝固时，固相的平均成分线偏离了平衡成分线(固相线)。同样的道理，液相的平均成分线也偏离了平衡成分线(液相线)，只不过液相中原子扩散较容易，液相平均成分线偏离较小罢了。冷却速度越快、平均成分线的偏离越大。

不平衡凝固的组织心部含高熔点组元多(如镍的浓度 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$),使得晶粒内成分不均匀。合金内部成分不均匀的现象被称为"偏析",而晶粒内部成分不均匀的现象被称为"晶内偏析",树枝晶内的偏析被称为"枝晶偏析"。枝晶偏析对铸件的性能影响很大。生产中常把铸件放在稍低于固相线的高温下长时间保温进行扩散退火(均匀化退火)来消除枝晶偏析。热轧和锻造也可使枝晶偏析降低。

由上分析可见,不平衡凝固时合金的固、液相平均成分线已经偏离了相图中的固相线和液相线。因此,不能用相图来准确的说明不平衡结晶过程。我们同样可以看到,即使在不平衡结晶时,固液界面上固、液相的平衡仍是符合相图所表示的平衡关系,因此在分析不平衡凝固时,相图仍有重要的参考价值。

4. 固溶体合金凝固时的溶质量分布

合金凝固时溶质要重新分布,这将产生宏观偏析和微观偏析并对晶体的生长形态产生很大影响。

图 4-6 为匀晶合金的两种情况。设合金的浓度为 C_0,当合金冷却到温度 T_0 时,液相的浓度为 C_L,固相的浓度为 C_S,那么这两种浓度的比值 K_0 被称为平衡分配系数。

$$K_0 = C_S/C_L \tag{4-5}$$

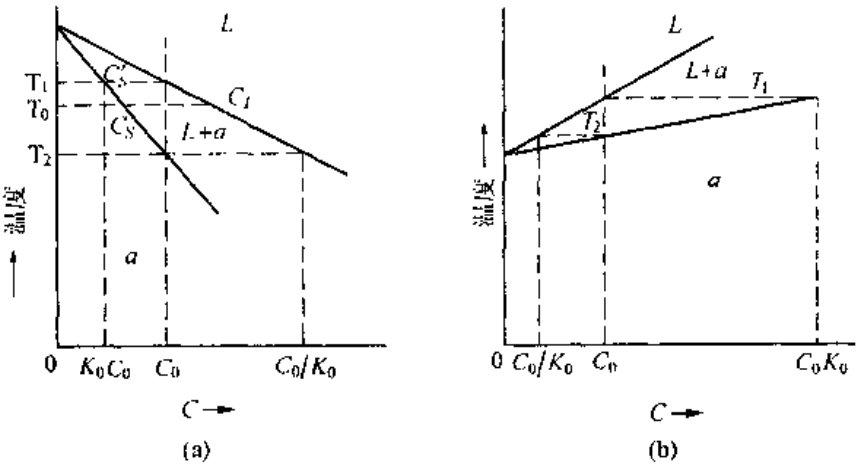


图 4-6 两种 K_0 情况

(a) $K_0 < 1$;(b) $K_0 > 1$

图 4-6 中(a)为 $K_0 < 1$ 的情况,(b)为 $K_0 > 1$ 的情况。为使问题简化我们粗略认为液、固相线为直线,这样 K_0 是常数。多数合金为 $K_0 < 1$ 情况。

我们考虑图 4-7 中的一个水平放置的圆棒容器中的合金液体的定向凝固问题。合金 $K_0 < 1$,凝固自左向右进行。

(1) 平衡冷却时固相的溶质分布

这种情况下,冷速极其缓慢,固体、液体中溶质原子都能充分扩散。这样凝固结束时,各部分成分都为 C_0,无偏析产生。如图 4-7 中 C_0 水平线所示。

实际凝固过程中,固相中扩散几乎不能进行而液相中溶质可以通过扩散、对流、搅拌,有不同程度的混合。这种凝固过程叫作正常凝固。一般的实际凝固过程均可视为正常凝固过程。下面讨论正常凝固过程的几种情况。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(2) 液体中溶质完全混合的情况

如凝固过程是缓慢的，液体通过扩散、对流、甚至搅拌充分混合。其定向凝固时液、固相成分见图 4-8(b)。凝固结束后，棒中的溶质分布见图 4-7 中虚线。

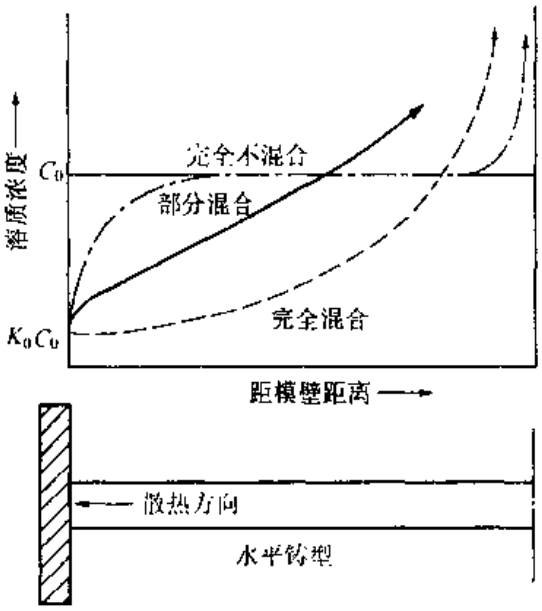


图 4-7 不同条件下定向凝固得到的溶质分布曲线

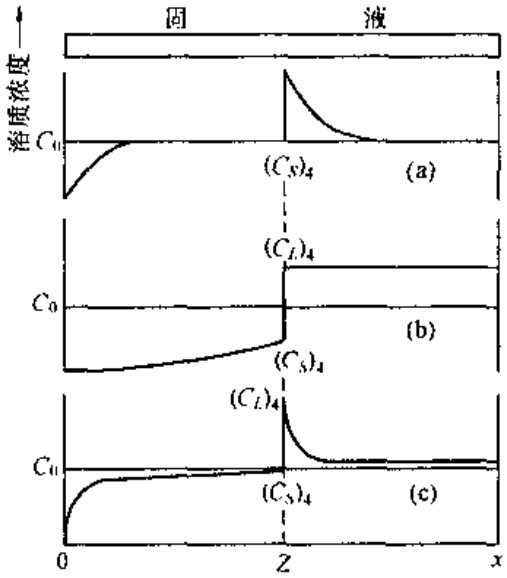


图 4-8 三种混合状态的溶质分布

设 C_0 为合金的原始浓度，L 为合金棒的长度，K_0 为平衡分配系数，Z 为固相的长度，则可以证明

$$C_S = C_0K_0(1-\frac{Z}{L})^{K_0-1} \tag{4-6}$$

$$C_L = C_0(1-\frac{Z}{L})^{K_0-1} \tag{4-7}$$

由(4-6)式及图 4-7 可知，$K_0<1$ 时，如凝固从左到右进行则左端得到纯化，溶质富集于右端。K_0 越小这种效应越明显。因推导时作了一些假设所以$\frac{Z}{L}\to 1$时公式无意义。

(3) 液体中仅通过扩散而混合的情况(液相完全不混合)

当凝固速度很快，无搅拌时，固体中无扩散而液体中仅靠扩散而混合。这种情况比较符合实际凝固情况。这种情况下的凝固过程可见图 4-8(a)。

由图可见，成分为 C_0 的合金开始凝成的固体成分为 K_0C_0。因为 $K_0C_0<C_0$，所以有一部分溶质原子排到界面前液相中，在界面处的液相中形成溶质原子的堆积。以后界面推移过程中，因为固相是由浓度较高的液相凝固成的，所以固相浓度也逐渐增加。当界面液相浓度为 C_0/K_0 时，界面处固体浓度为 C_0(见图 4-6(a))，这时，从固相中排到界面液相中的溶质原子数等于从界面扩散出去的溶质原子数，凝固达到稳定态。这以后，界面上及界面附近的条件不变，即凝固进入稳定状态。在稳定态 $C_S=C_0$，$C_L=C_0/K_0$。直到凝固快要结束时由于所剩液体很少，堆集在界面的溶质已无地方扩散，于是液相中浓度迅速增高，凝固出的固相浓度也迅速增高。在稳定阶段，固相的浓度始终为 C_0。这种情况下，

凝固后棒中的浓度分布见图 4-7 中点划线。

在稳定态，液相的溶质成分分布可用 4-8 式表示。

$$C_L = C_0\left\{1 + \frac{1-K_0}{K_0}e^{-\frac{RZ}{D}}\right\} \tag{4-8}$$

式中，R 是界面移动速度，D 是溶质在液体中的扩散系数。

(4) 液体中溶质部分混合的情况

这种情况下凝固过程的溶质分布见图 4-8(c)，凝固后棒中的浓度分布见图 4-7 中实线。$K_0 > 1$ 时与上述三种情况类似，只不过溶质富集于始端，末端得到提纯。

(5) 区域熔炼

从上节的讨论中我们知道，固溶体合金定向凝固时，溶质要重新分布。对 $K_0 < 1$ 的合金，溶质富集于末端，始端得到提纯，对 $K_0 > 1$ 的合金，溶质富集于始端，末端得到提纯。50 年代以来人们利用这个原理发展了区域提纯技术。区域提纯装置如图 4-9 所示。将待提纯的金属棒放在一个长容器(如石墨盘)中，用一个可移动的电炉局部熔化该金属棒。当电炉从一端移动到另一端，金属棒得到一次提纯。如将这一过程重复多次则可以把不纯的金属棒的一端提炼得很纯(见图 4-9)。例如，对于 $K_0 = 0.1$ 的材料。只需经五次区域熔炼，就可将前半段的杂质平均含量降低至原来的 1/1000。区域熔炼常被用来提炼超纯的硅、锗等半导体材料及高纯的金属材料、有机材料等。

5. 成分过冷

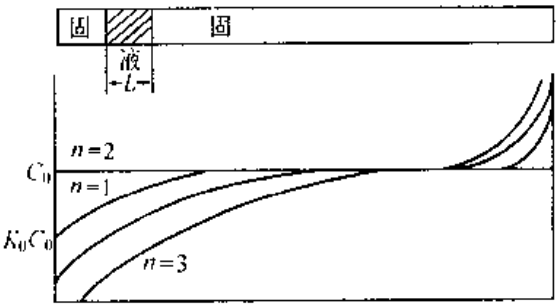


图 4-9　由区域熔炼而得到的沿金属棒的成分变化，n 为区域熔炼次数

第二章已经指出，凝固必须在有过冷的情况下才能发生。对纯金属，由于凝固过程中熔点始终不变，过冷度完全决定于实际温度分布，这样的过冷叫做热学过冷或简称热过冷。在液态合金的凝固过程中，即使溶液的实际温度分布一定，由于溶液中溶质分布的变化(4-8 式)，改变了熔点，此时过冷是由成分变化和实际温度分布两个因素来决定的。这种过冷，称为成分过冷。如图 4-10，有一个 $K_0 < 1$ 的合金，其相图为(a)，液相的溶质分布如(c)，分布曲线由 4-8 式表示。利用相图可知液相的熔点为 $T_L = T_A - mC_L$(m 为液相线的斜率)。

液相中熔点的分布可通过将 4-8 式代入 $T_L = T_A - mC_L$ 中求出

$$T_L = T_A - mC_0\left(1 + \frac{1-K_0}{K_0}e^{-\frac{RZ}{D}}\right) \tag{4-9}$$

式中 T_A 为纯熔剂的熔点。(4-9)式的曲线见图 4-10(d)。

将实际温度分布曲线(b)与液相熔点分布曲线(d)叠加在一起可以得到固-液界面前的成分过冷区(图(e)中阴影部分)。下面我们分析界面前沿出现成分过冷的条件。

设液相中实际温度梯度为 G，由 4-9 式，界面处液相熔点温度的梯度应为 $\frac{dT_L}{dZ}\Big|_{Z=0} = mC_0\frac{1-K_0}{K_0}\frac{R}{D}$。由图 4-10(e)可知出现成分过冷的条件应为

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

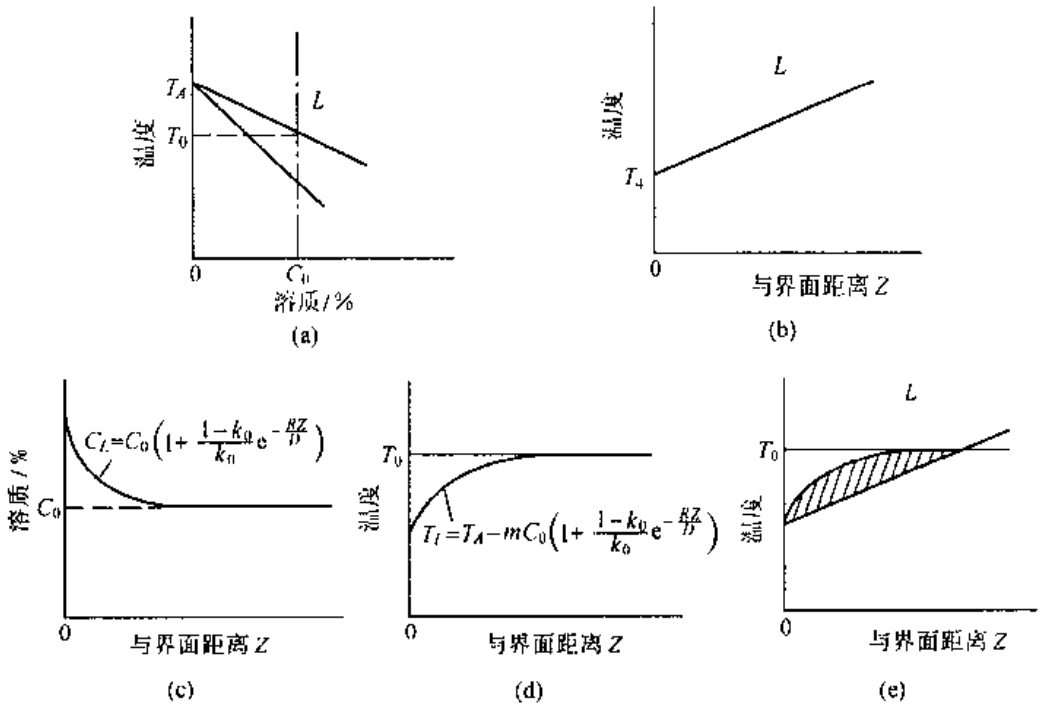


图 4-10　$K_0<1$ 合金的成分过冷示意图

$$G \leqslant mC_0 \frac{1-K_0}{K_0}\frac{R}{D}$$

或

$$\frac{G}{R} \leqslant m\frac{C_0}{D}\left(\frac{1-K_0}{K_0}\right) \tag{4-10}$$

(4-10)式左边是外界条件，右边是合金本身的参数。由此可看出影响成分过冷的因素为：

(1) 合金的液相线越陡(m)，合金含溶质浓度越大(C_0)，液体的扩散系数越小(D)，$K_0<1$ 时，K_0 越小，$K_0>1$ 时 K_0 越大则成分过冷倾向越大。

(2) 液相中实际温度分布(G)越平缓，凝固速度(R)越快，成分过冷倾向越大。

成分过冷是合金凝固时的普遍现象，它对于晶体的生长形态，铸锭的宏观组织和凝固方式都有重要影响。

6. 固溶体合金凝固时的生长形态

在第二章我们知道纯物质在正温度梯度下，只能以平面方式生长。在合金凝固过程中由于成分过冷，界面前沿存在一个从界面到液相内部过冷度增大的区域。因此，在正温度梯度下，根据成分过冷区大小不同，合金也可以生成胞状组织，胞状树枝晶、柱状树枝晶，在界面前液相中某些区域，成分过冷度大到形核所要求的过冷度时，在液相中甚至可生成等轴状树枝晶。有人通过实验总结出 $G/\sqrt{R}$，C_0 与固溶体生长形态之间的关系图(图 4-11)。典型的胞状组织见图 4-12，树枝状组织见图 3-11。

研究晶体生长形态及其影响因素在生产中有实际意义。铸件及焊缝组织都常出现胞

状晶和树枝晶。控制 $G/\sqrt{R}$，可以控制其组织，改善铸件和焊缝的性能。

4.2.2 共晶相图

1. 共晶相图分析

很多合金，当冷却到某个温度时，会在该温度下同时结晶出两种成分不同的固相。我们把液相在恒温下同时结晶出两个固相的转变称为共晶转变，其表达式为：$L \xrightleftharpoons{t_E} \alpha + \beta$

共晶转变的生成物为两个相的机械混合物，我们把它称为共晶体。具有共晶转变的合金被称为共晶合金。

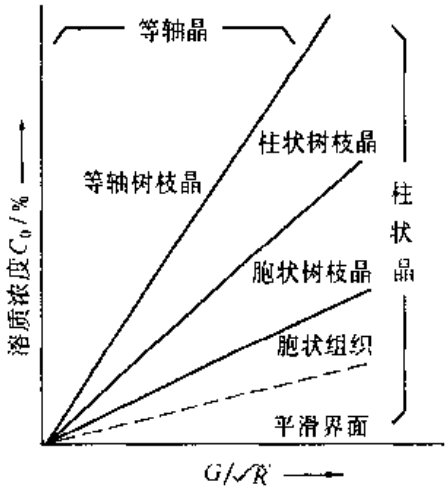


图 4-11 $G/\sqrt{R}$ 和 C_0 对固溶体晶体生长形态的影响

很多重要的工业合金如铸铁、Al－Si，Al－Cu，Pb－Sn，Pb－Sb，Ag－Cu 等都是共晶合金。共晶合金具有优良的铸造性能，在工业中得到广泛应用。

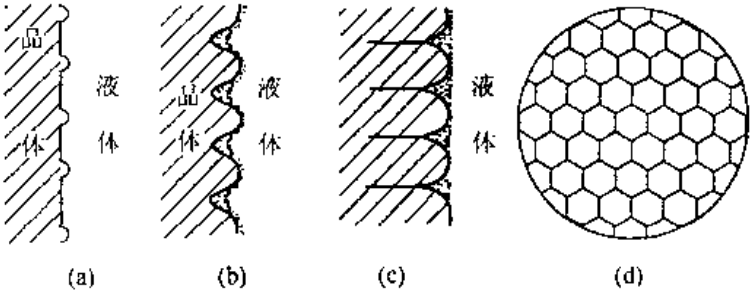


图 4-12 胞状界面的形成过程及胞状偏析

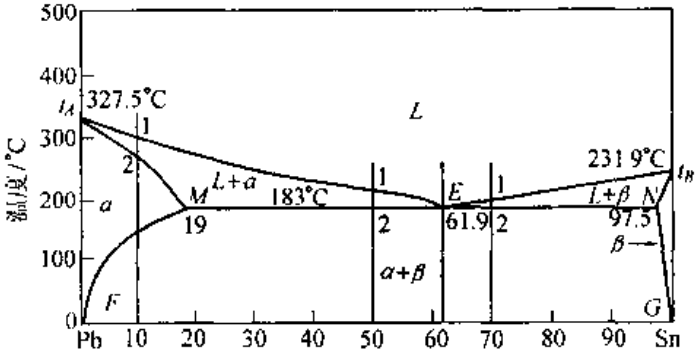


图 4-13 Pb－Sn 合金相图

图 4-13 为 Pb－Sn 合金系相图。图中，t_A，t_B 分别为 Pb，Sn 的熔点。t_A-E-t_B 为液相线，t_A－M－E－N－t_B 为固相线。其中 MEN 为共晶线，E 点为共晶点。成分为 E 的液相在 MEN 温度发生共晶转变 $L_E \xrightleftharpoons{t_E} \alpha_M + \beta_N$。共晶转变时是 L_E，α_M，β_N 三相平衡。由相律 $f = C - P + 1 = 0$ 可知共晶转变必然在恒温下进行。图中 α 是 Sn 溶于 Pb 形成的固溶体，β 是 Pb 溶于 Sn 形成的固溶体。MF 是 Sn 在 Pb 中的固溶度线，NG 是 Pb 在 Sn 中的固

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

溶度线。

相图中成分在 M 点以左的合金为 α 固溶体合金，成分在 N 点以右的合金为 β 固溶体合金。成分为 E 点的合金为共晶合金，ME 之间的合金为亚共晶合金，EN 之间的合金为过共晶合金。

2. Pb－Sn 合金的平衡凝固

(1) α 固溶体合金及 β 固溶体合金

由图 4-13 可以看出，含 10% Sn 的合金缓冷到 1 点时，开始从液相中结晶出 α 相。随着温度的下降，α 相的量不断增多，液相的量不断减少，两相成分分别沿 $t_A M$ 和 $t_A E$ 变化。当合金冷却到 2 点时，全部结晶成 α 固溶体。这一过程就是上节讲过的匀晶转变。

继续冷却时，在 2-3 点之间 α 不发生变化。当温度下降到 3 点以下时，Sn 在 α 相中呈过饱和，过剩的 Sn 以 β 固溶体的形式从 α 固溶体中析出。这时，α 和 β 的成分分别沿固溶度线 MF 和 NG 变化。这种从 α 固溶体中析出的 β 固溶体称为次生 β 固溶体，记作 β_{II}，以与从液相直接析出的初生 β 固溶体区别。

该合金的组织为 $\alpha+\beta_{II}$，β_{II} 常分布在晶界上，有时也分布在晶内。图 4-15 为该合金的显微组织照片。黑色基体为 α 相，白色颗粒为 β_{II}。

所有成分位于 F、M 之间的合金的平衡结晶过程都与上述合金类似，其显微组织都是 $\alpha+\beta_{II}$，只不过两相的相对量不同，合金成分越靠近 M 点，β_{II} 越多。

图 4-14 为 10% Sn 合金的平衡冷却示意图。

β 固溶体合金的平衡冷却过程与 α 固溶体合金类似，只不过生成的是初生 β 固溶体及在低温下脱溶出的次生 α_{II}。室温组织为 $\beta+\alpha_{II}$。

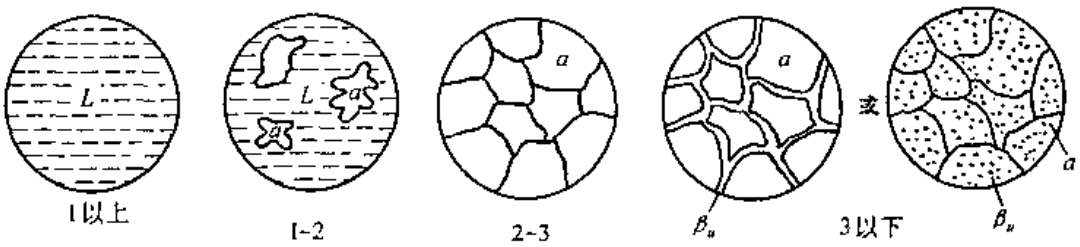


图 4-14　含 10% Sn 的 Pb－Sn 合金平衡冷却示意图

(2) 共晶合金(含 61.9% Sn)

该合金的平衡冷却示意图见图 4-16。缓冷时，该合金在 t_E 温度发生共晶转变：$L_E \xrightarrow{t_E} \alpha_M+\beta_N$。这一过程在 t_E 温度下一直进行到液相完全消失。该合金的显微组织为 100% 的共晶体(见图 4-17)。t_E 温度以下析出的 β_{II} 和 α_{II} 与共晶体中的 α、β 相混在一起，难以分辨。共晶体中两相的相对量可在稍低于 t_E 的 $\alpha+\beta$ 两相区用杠杆定理求得

$$\alpha_M\% = \frac{EN}{MN} = 45.4\%\,;\ \beta_N\% = \frac{ME}{MN} = 54.6\%$$

(3) 亚共晶合金及过共晶合金

成分在 E 点以左、M 点以右的合金是亚共晶合金。现以成分为 50% Sn 的 Pb-Sn 合金为例分析其平衡凝固过程(图 4-18)。

在温度 1～2 之间，α 固溶体从液相中不断析出，此时液相的成分沿液相线 $t_A E$ 变化。

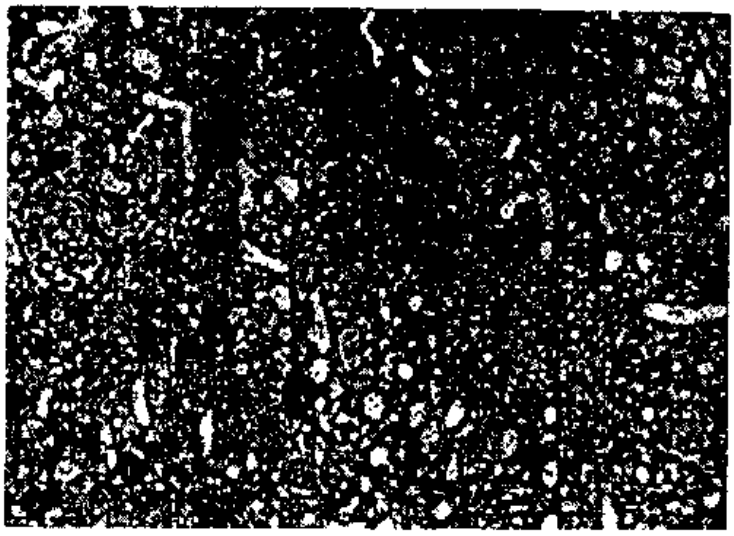


图 4-15　10% Sn－Sh 合金的室温组织

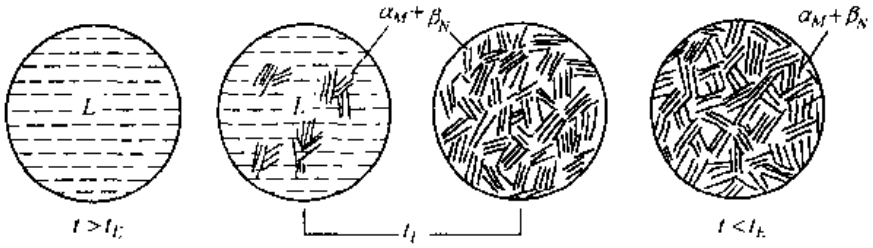


图 4-16　Pb－Sn 共晶合金平衡冷却示意图

随温度的下降 α 相不断增加，液相不断减少。这一阶段生成的 α 相称为初生 α 相或先共晶 α 相。当温度达到 2 点时，表象点落在 *MEN* 水平线上，剩余液相成分达到共晶成分 *E*。在共晶温度 2，剩余液相发生共晶转变，生成共晶体。到此，合金由初生 α_M 相和共晶体组成。在 t_2 以下，合金继续冷却时从初生 α 相和共晶中的 α 相中不断析出 β_{II}，从共晶体中的 β 相中不断析出 α_{II}，直至室温。由于 α_{II}，β_{II} 析出不多，除了在初生 α 固溶体中可看到 β_{II} 外，共晶组织保持不变。亚共晶合金的室温组织为 $\alpha_{初}+(\alpha+\beta)+\beta_{II}$（图 4-19(a)）。

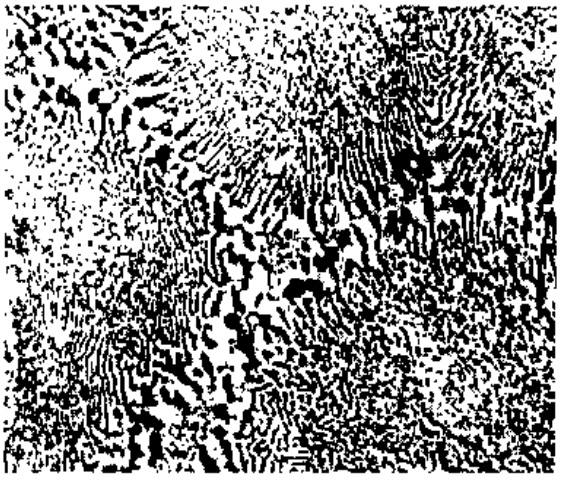


图 4-17　Pb－Sn 共晶合金的显微组织

相图中成分在 *EN* 之间的合金被称为过共晶合金。其平衡凝固过程与亚共晶合金类似，只是初生相为 β 固溶体。室温时的组织为，$\beta_{初}+(\alpha+\beta)+\alpha_{II}$（见图 4-19(b)）。

由上分析可见，所有 Pb-Sn 合金室温下的相都是 α、β 相，但不同成分的合金组织中相的聚集方式和分布不同。在金相分析中，相的分布和聚集方式十分重要。我们把初生 α 相、共晶体、α_{II}、β_{II} 各作为一种“组成体”来对待称为“组织组成体”。今后我们在研究其他合金时将会看到还有很多别的组织组成体。二元合金中相的相对量及组织组成体的相

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

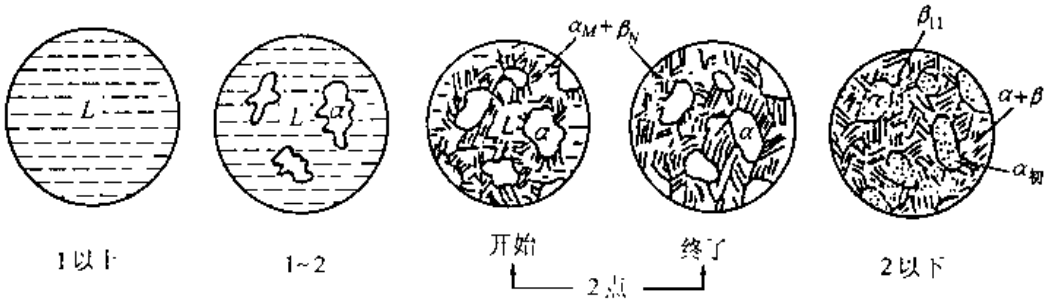
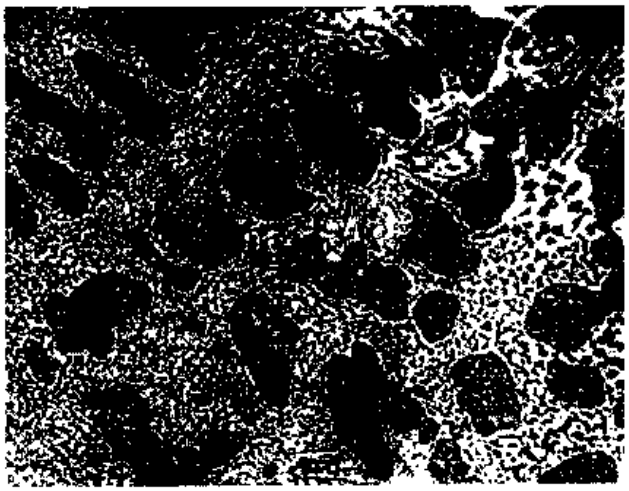


图 4-18　亚共晶合金平衡凝固过程示意图



(a)

(b)

图 4-19　(a) Pb－Sn 亚共晶合金组织；(b) Pb－Sn 过共晶合金组织

对量都可用杠捍定律求得。如 50% Sn 的亚共晶合金在稍低于 183℃温度下相的相对量及组织组成物的相对量为：

相的相对量

$$\alpha\% = \frac{2N}{MN} = \frac{97.5-50}{97.5-19} \approx 60\%$$

$$\beta\% = \frac{M2}{MN} = \frac{50-19}{97.5-19} \approx 40\%$$

组织组成体的相对量

$$\alpha_{初}\% = \frac{2E}{ME} = \frac{61.9-50}{61.9-19} \approx 27.7\%$$

$$(\alpha+\beta)\% = \frac{M2}{ME} = \frac{50-19}{61.9-19} \approx 72.3\%$$

3. 共晶组织的形态

共晶组织的基本特征是两相交替分布。根据合金组元的不同，共晶组织形态各异。图 4-20 为共晶组织的几种形态。按组成相在它们自身熔体中长大时的固-液界面分类，共晶组织可分为三大类：(1)金属-金属型(粗糙-粗糙界面)；(2) 金属-非金属型(粗糙-光滑界面)；(3) 非金属-非金属型(光滑-光滑界面)。

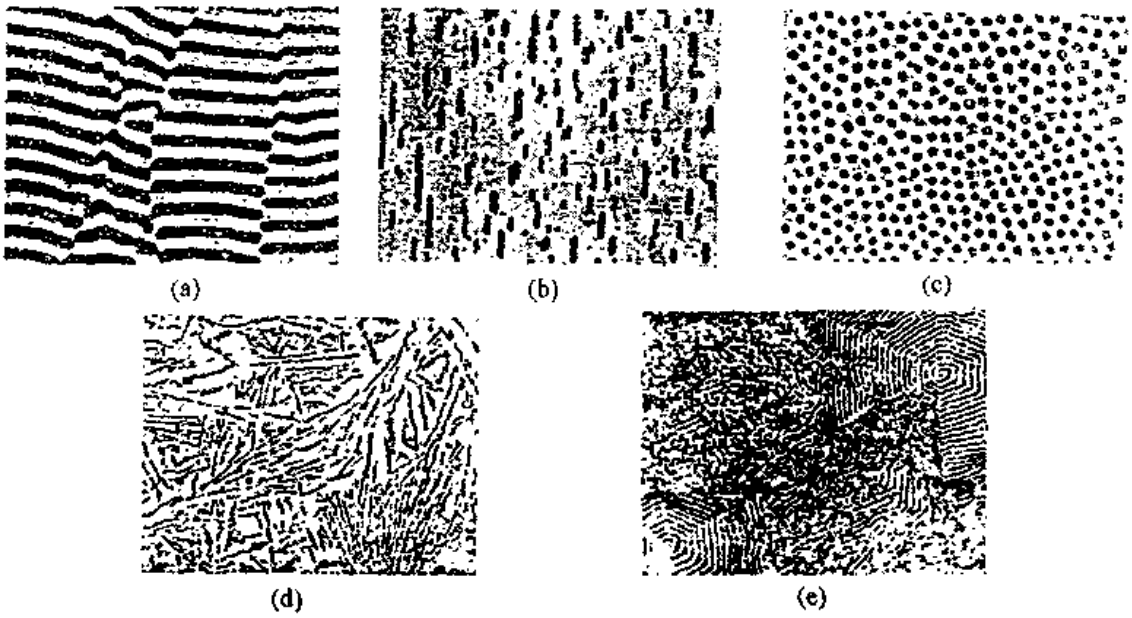


图 4-20　典型的共晶合金组织

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

所有金属-金属共晶及许多金属-金属间化合物共晶为第一类共晶。它们的显微组织形态大多呈层片状、棒状或纤维状。形成层片状还是棒状共晶，在某些条件下会受生长速率、结晶前沿温度梯度的影响，但主要受界面能控制。

近代研究表明，在大多数粗糙-粗糙界面共晶合金的过冷液体中，总是有一相首先形核，它被称为领先相。第二相往往以领先相为基底析出。在共晶增殖期间，两个组成相不是独立地重新形核，而是通过所谓横向的“搭桥”使各片层连在一起。每一层片不是一个单独的晶粒，而是高度分叉的单个长大单元的一部分。图 4-21 示意地表示了在共晶合金中层片相邻形核和增殖的情况。这种形核和增殖机构称为“搭桥机构”。X 射线和电子衍射证明一个共晶团中相同相各片层基本上具有相同的位向。

下面我们分析粗糙-粗糙界面共晶团的长大。

由于金属-金属型共晶的固-液界面是粗糙界面，所以其界面向前生长不取决于结晶

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

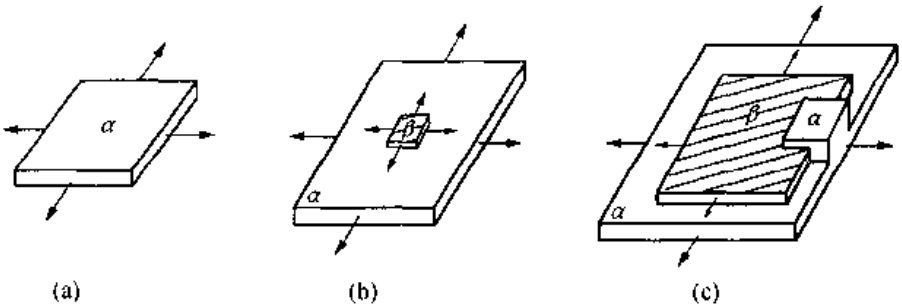


图 4-21　在共晶合金中层片的相邻形核和增殖的搭桥机构
(a) 领先相 α 相;(b)β 相在 α 相上的形核; (c)在相边缘上"搭桥"增殖

的性质,而取决于热流的方向。两相并排长大方向垂直于固-液界面。由于两相之间的片层间距很小,在长大过程中横向扩散是主要的。由图 4-22 可知,α 相前沿是富 B 组元的,β 相前沿是富 A 组元的。在长大过程中,B 原子从 α 相前沿横向扩散到 β 相前沿,A 原子从 β 相前沿横向扩散到 α 相前沿,这就保证了同时结晶出两个不同成分的相,而液相仍维持原来的成分 C_E,结晶出来的两相的平均成分也是原来的共晶合金成分 C_E。

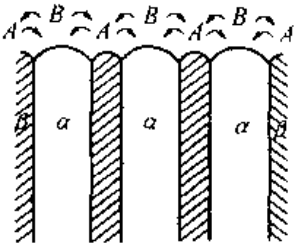


图 4-22　层片状共晶前沿液相中原子扩散示意图

层片间距越小,组元的横向扩散越有利,但层片间距减小意味着层片数增多,使界面积增大,增加了界面能。因此,在一定的条件下具有一定的层片间距。

共晶形成时,结晶前沿的过冷度越大,则凝固速度 R 越快。层片间距 λ 与 R 的关系为

$$\lambda = KR^{-n} \tag{4-15}$$

式中 K 为系数,对一般合金来说 $n = 0.4 \sim 0.5$。

可见,过冷度越大,凝固速度越快,共晶的层片间距越小。减小层片间距,可以提高共晶合金的强度。

金属-非金属(粗糙-光滑界面)型共晶合金有 Fe-C、Al-Si 等系合金,许多金属-金属氧化物、金属-金属碳化物系也属于此类共晶。

这类共晶常呈复杂形态如树枝状(见图4-23 Fe-石墨共晶)、针状(见图 4-20)、骨胳状等。并非所有的金属-非金属型共晶都有复杂的形态,如 Al－Bi,Al－$NiAl_3$ 等共晶体便是层片状或棒状。

图 4-23　Fe－石墨的共晶组织

4. 伪共晶

平衡凝固时,任何偏离共晶成分的合金都不可能得到百分之百的共晶组织。在非平衡凝固条件下,成分接近共晶成分的亚共晶或过共晶合金,凝固后的组织却可以全部是共晶

体。这种非共晶合金得到完全的共晶组织称为伪共晶。

由热力学考虑，合金液体过冷到平衡相图的两条液相线的延长线所包围的区域时，合金液体对于 α 相和 β 相都是过饱和的，这时，液相中可同时析出 α 相和 β 相形成伪共晶。事实上情况要更复杂。考夫莱的工作证明，至少对于有机物来说可以存在四种伪共晶区(图 4-24)。

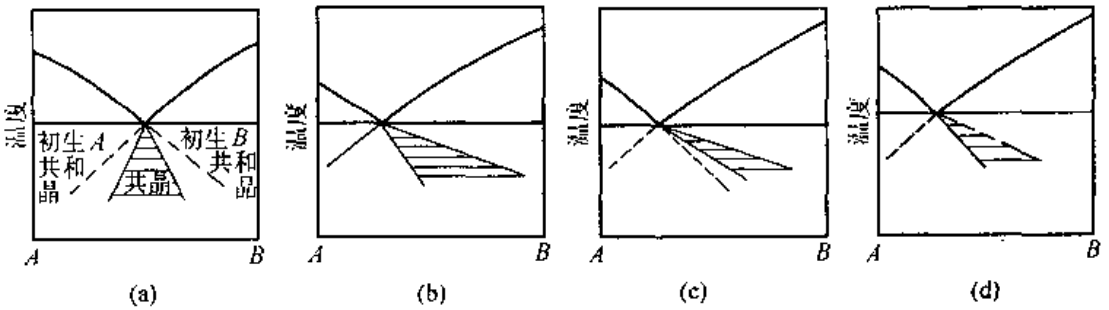


图 4-24　可能出现的四种伪共晶区

在两组成相熔点相近的情况，一般出现对称的伪共晶区(图 4-24(a))。当两组元熔点相差悬殊时，伪共晶区往往偏向高熔点组元(图 4-24)。因为在这种情况下，共晶成分 C_E 往往与低熔点相(A)更接近，而与 B 相差很大，当共晶合金过冷到共晶温度以下时，由于，液相成分 C_E 与 B 相差很大，很难通过扩散达到形成 B 的要求，而 C_E 与 A 却较接近，这样往往先形成初晶 A。这样共晶合金的组织却类似亚共晶组织。对于过共晶合金则因其液相浓度与 A，B 的差别较为接近，反而易形成完全是共晶的组织。

对 Sn－Bi、Al－Si 共晶系的研究还发现，伪共晶区常偏向非金属(或金属性低)的组元一侧。金属或其固溶体为粗糙界面以垂直方式长大，生长速度快，非金属或亚金属为光滑界面依靠缺陷生长，生长速度慢。要实现两相配合长大，合金成分必须含有更多的非金属组元，即伪共晶区偏向非金属一侧。

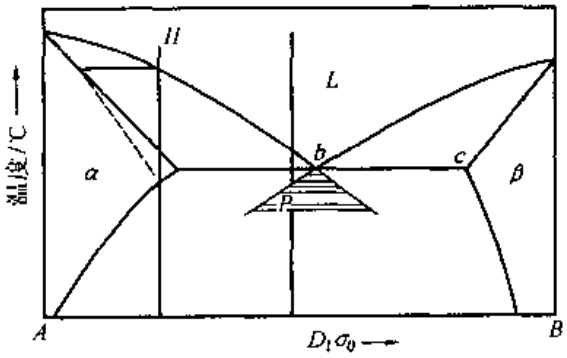


图 4-25　热力学考虑的伪共晶区及不平衡共晶体

5. 不平衡共晶体

由图 4-25 可以看出，合金 Ⅱ 在不平衡凝固时，由于固相线偏离平衡位置，不但冷到固相线上凝固不能结束，甚至冷到共晶温度以下，还有少量液相残留，最后这些液相转变为共晶体，形成所谓不平衡共晶组织。

6. 离异共晶

当合金成分偏离共晶成分很远时，如图 4-25 合金 Ⅱ，在不平衡凝固时其形成的共晶组织所占的体积分数很小，而先共晶相所占体积分数很大，这时与先共晶相相同的组成相就会依附于先共晶相长大，把另一相弧立出来，结果形成了以先共晶相为基体，另一组成相连续地或断续地分布在先共晶相晶粒的边界上(见图 4-26)。这种两相分离的共晶组织叫离异共晶。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.2.3 包晶相图

1. 包晶相图分析

一个液相与一个固相在恒温下生成另一个固相的转变被称为包晶转变。其表达式为 $L+\alpha \xrightarrow{T_D} \beta$。工业上很多重要的合金的相图中都含有包晶转变。

图 4-27(a)的 Pt－Ag 相图是典型的包晶转变相图。图 3-27(b)表示包晶相图的特征。

在这个相图中，*PDC* 水平线是包晶线，它的上方为 $L+\alpha$ 相区，右下方为 $L+\beta$ 相区，左下方为 $\alpha+\beta$ 相区。包晶线左、右两端分别与 α 相区和 L 相区相接，*D* 点与下方的 β 相区相接。成分在 *PC* 范围的所有合金在包晶线温度都要发生包晶转变。

图 4-26　Al－Cu 合金的离异共晶，晶界上的相为 Al_2Cu

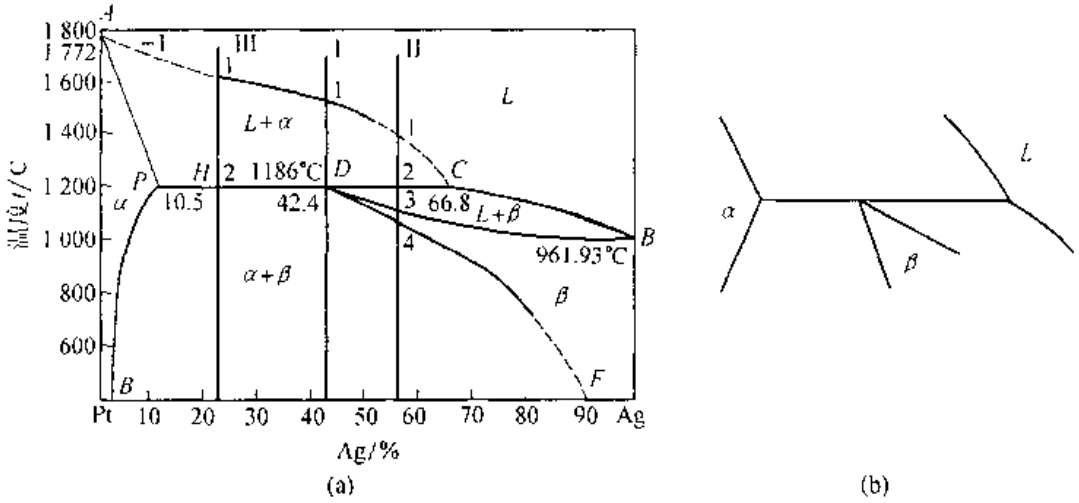


图 4-27　(a) Pt－Ag 相图；(b) 包晶转变相图的特征

2. Pt－Ag 合金的平衡凝固

(1) 含 42.4% Ag 的 Pt－Ag 合金(合金Ⅰ)

合金Ⅰ在 1 以上温度为液相。从 1-*D* 液相中不断结晶出初晶 α 相，随温度下降 α 相成分沿固相线 *AP* 变化，液相成分沿液相线 *AC* 变化。在 *D* 点温度 α 相成分达到 *P* 点，*L* 相成分达到 *C* 点，这时发生包晶转变 $L_c+\alpha_p \xrightarrow{t_p} \beta_D$。转变结束后，*L* 相和 α 相全部转变为 β 相。继续冷却，β 相的固溶度沿其固溶度线 *DF* 变化，不断析出 α_{II}。合金Ⅰ在室温下的平衡组织为 $\beta+\alpha_{II}$。图 4-28 为合金Ⅰ的平衡凝固过程示意图。

(2) 42.4% < Ag < 66.8% 的 Pt－Ag 合金(合金Ⅱ)

合金Ⅱ冷却到 1 点时，开始结晶出初晶 α 相，在 1-2 温度，液相不断析出初晶 α 相。在 2 点温度发生包晶转变 $L_c+\alpha_p \xrightarrow{t_D} \beta_D$。由杠杆定律并与合金Ⅰ比较可知包晶转变后

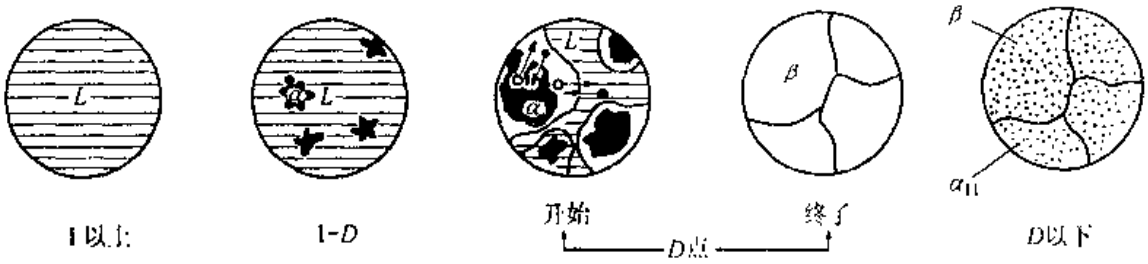


图 4-28　合金Ⅰ的平衡凝固示意图

必有液相剩余。在 2-3 温度冷却，剩余液相按匀晶转变全部转变为 β 相。在 4 点以下冷却，β 相中不断析出 α_{II}。合金Ⅱ在室温下的平衡组织为 $\beta+\alpha_{II}$。图 4-29 为合金Ⅱ的平衡凝固示意图。

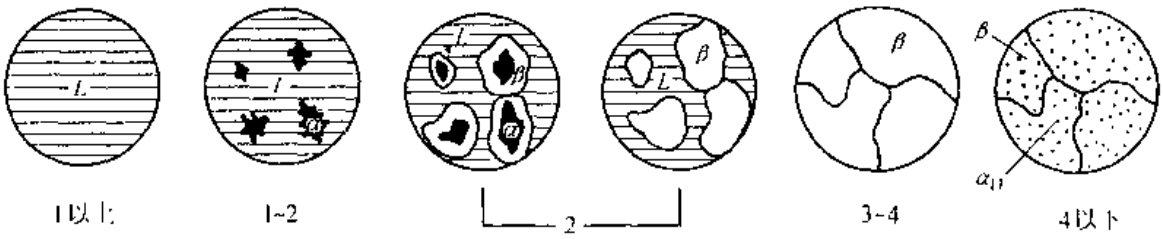


图 4-29　合金Ⅱ的平衡凝固示意图

(3) 10.5% < Ag < 42.4% 的 Pt－Ag 合金(合金Ⅲ)

合金Ⅲ冷却到 1 点时，开始结晶出初晶 α 相，在 1-2 温度，液相不断析出初晶 α 相。在 2 点温度发生包晶转变 $L_c+\alpha_p \rightarrow \beta_D$。由杠杆定理并与合金Ⅰ比较可知包晶转变后必有 α 相剩余。继续冷却 α 相中不断析出 β_{II}，β 相中不断析出 α_{II}。合金Ⅲ的室温平衡组织为 $\alpha+\beta+\beta_{II}+\alpha_{II}$。图 4-30 为合金Ⅲ的平衡凝固示意图。

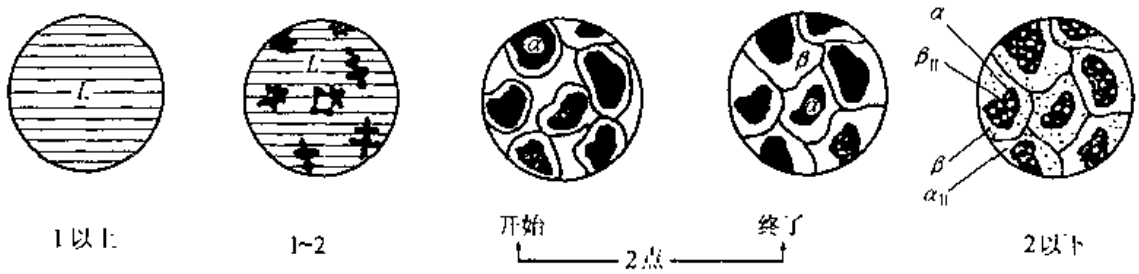


图 4-30　合金Ⅲ的平衡凝固示意图

3. 具有包晶转变的合金的不平衡凝固

包晶转变的机构如图 4-31 所示。包晶转变产物 β 相包在 α 相外面(这也是包晶转变名称的由来)，这样，两个反应相 L，α 的原子必须通过 β 相来传递以维持反应的进行。原子在固相中的扩散速度比在液相中慢得多，所以包晶转变速度往往很慢。

实际生产中，由于冷速较快，包晶转变不能充分进行。如 Pt－Ag 合金中的合金Ⅰ、合金Ⅱ，平衡凝固组织中没有 α 相，在不平衡凝固时则在 β 相中心保留残余的 α 相，合金Ⅲ

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

不平衡凝固组织中的 α 相也比平衡凝固组织中的多。

此外，在不平衡凝固条件下，一些原来不应发生包晶转变的合金，如 Pt－Ag 合金系中 Ag＜10.5% 的合金，由于枝晶偏析使得在包晶转变温度下仍有少量液相并与初生 α 相发生包晶转变，这样本应为全部 α 相的合金，组织中出现了少量 β 相。

包晶转变产生的不平衡组织，可采用长时间的扩散退火来减少或消除。

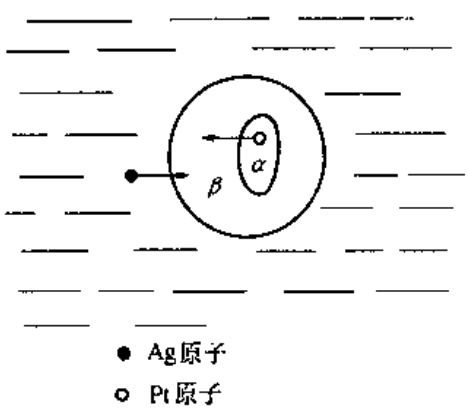


图 4-31　包晶转变的机构示意图

4.3　二元相图的分析和使用

4.3.1　其他类型的二元相图

除匀晶、共晶和包晶三种最基本的相图外还有其他类型的二元相图。

1. 其他类型的恒温转变相图

(1) 熔晶转变相图

一个固相在恒温下转变为一个液相和另一个固相的转变称为熔晶转变。图 4-32 Fe－B相图就含有 $\delta \xrightarrow{1381℃} L+\gamma$ 的熔晶转变。这种转变意味着一个固相在温度下降时可以部分熔化，所以称之为“熔晶转变”。

(2) 偏晶转变相图

有些二元系在液态时两组元只能部分溶解，甚至几乎不溶解，这类二元系可能产生偏晶转变。

偏晶转变是一个液相 L_1 分解为一个固相和另一成分的液相 L_2 的转变。图 4-33 Cu－Pb 相图在 955℃有偏晶转变

$$L_{36} \xrightarrow{955℃} L_{87} + Cu$$

Cu－Pb，Cu－O，Ca－Cd，Fe－O，Mn－Pb 等二元系中含有偏晶转变。

实践表明，偏晶合金在定向凝固时若适当地控制长大条件，可以控制结晶相的间距、取向和形态等，作为纤维增强复合材料。另外，已从 Hg－Te 系偏晶合金中制备出半导体化合物 HgTe 的单晶体。Cu－Pb 合金是轴承合金。

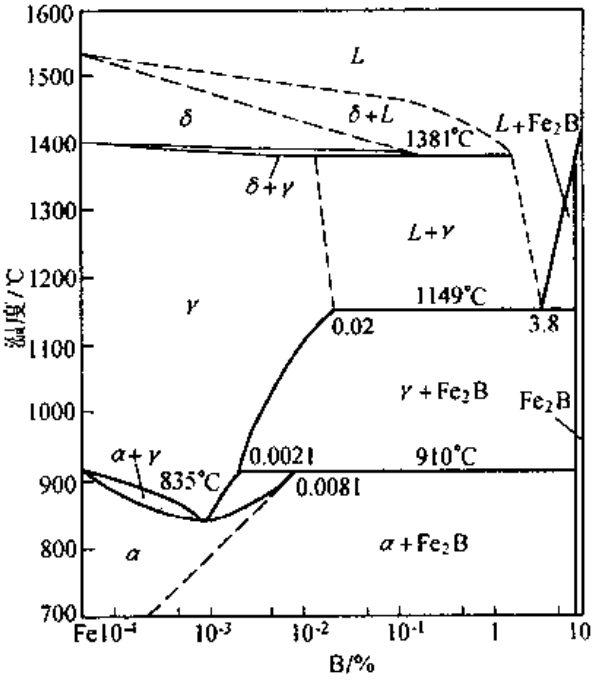


图 4-32　Fe－B 相图

(3) 共析转变相图

一定成分的固相在恒温下生成另外两个一定成分的固相的转变叫共析转变。共析转变的相图特征与共晶转变的非常类似，所不同的是反应相不是液相而是固相。

铁-钛合金相图（图 4-34）中，大约590℃发生 $\beta_{Ti} \xrightarrow{590℃} \zeta + \alpha_{(Ti)}$ 的共析转变。

(4) 包析转变相图

两个一定成分的固相，在恒温下，转变为一个新的固相的转变叫作包析转变。包析转变的相图特征与包晶转变的类似，只是包析转变中没有液相，只有固相。

铁-硼合金系在 910℃存在包析转变（图 4-32）

$$\gamma + Fe_2B \xrightleftharpoons{910℃} \alpha$$

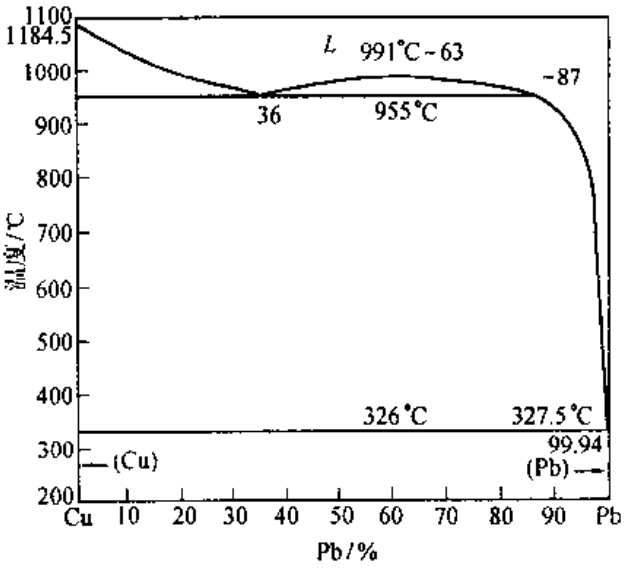


图 4-33 Cu－Pb 合金相图

2. 组元间形成化合物的相图

所谓稳定化合物，是指具有一定熔点，在熔点以下不分解的化合物。图 4-34 Fe－Ti 相图中 ε 相为稳定化合物。稳定化合物可以作为一个组元，将相图划分为几个简单相图。Fe－Ti 相图就可以划分为 Fe-ε，ε-Ti 两个简单相图。图 4-35 是由稳定化合物 SiO_2，Al_2O_3 为组元的 $SiO_2-Al_2O_3$ 系相图。SiO_2 和 Al_2O_3 是成分固定的稳定化合物，在相图中相区为直线，莫莱石（$3Al_2O_3 \cdot SiO_2$）是成分可变的稳定化合物。（也有的资料中把莫莱石视为不稳定化合物，于 1828℃分解）。$SiO_2-Al_2O_3$ 相图是陶瓷材料的重要相图。

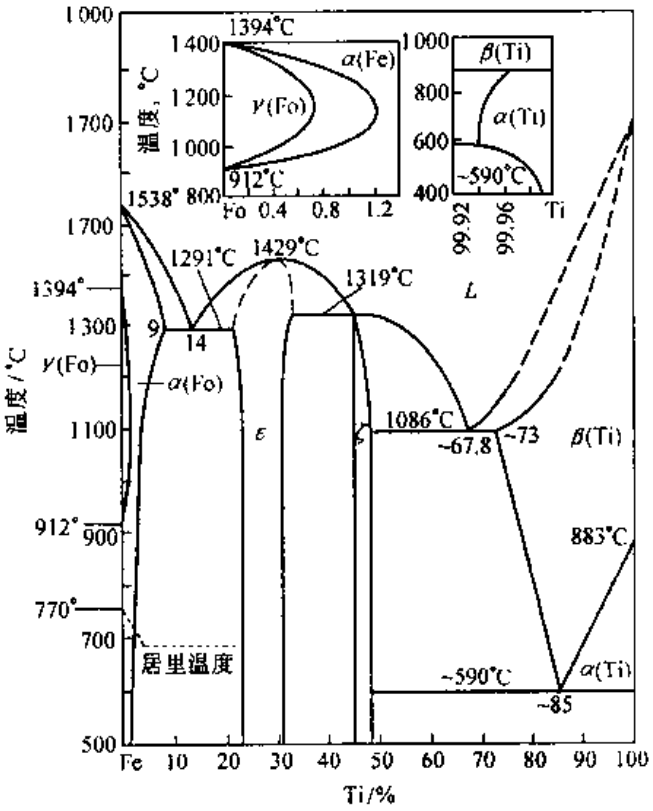


图 4-34 Fe－Ti 合金相图

加热至一定温度即发生分解的化合物，属于不稳定化合物。如图 4-36 K－Na 相图中的 KNa_2。成分可变的不稳定化合物在相图上为一区域。不稳定化合物不能作为组元用于分割相图。

3. 具有异晶转变的相图

一个固相转变为另一个固相的转变称为异晶转变也称同素异构转变。异晶转变与匀

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

晶转变的相图非常相似，只不过一个反应相是固相，一个反应相是液相。在图 4-34 Fe－Ti 相图中在 Fe 一侧有 $\alpha(Fe) \longrightarrow \gamma(Fe)$ 的异晶转变，在 Ti 一侧有 $\beta_{(Ti)} \rightleftharpoons \alpha_{(Ti)}$ 的异晶转变。铁-碳相图中(图 4-43)Fe 一侧有 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 异晶转变。

4. 具有固溶体形成中间相转变的相图

一些二元系在一定成分范围内，当低于一定温度时，原来的固溶体会转变为中间相。如图 4-37 Fe－Cr 相图中可见，α(Fe,Cr)固溶体转变为中间相 σ。

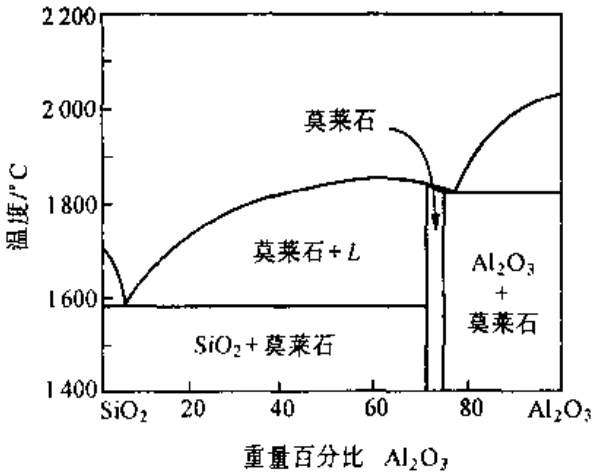


图 4-35 SiO_2－Al_2O_3 相图

5. 具有有序－无序转变的相图

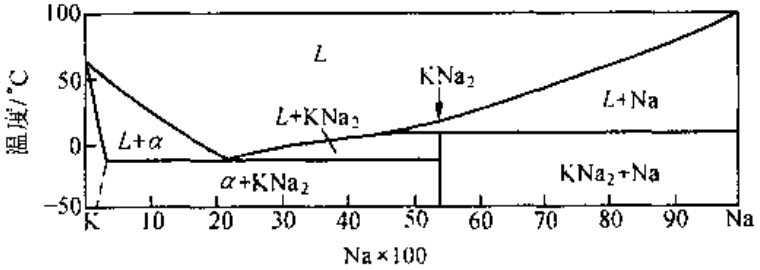


图 4-36 K－Na 相图

有些合金在一定成分范围和一定温度范围内会发生有序－无序转变。图 4-38 为 Cu－Au 相图，成分为 50.8% Au(重量)的合金，在 390℃以上为无序固溶体 α，在 390℃以下变为有序固溶体 $\alpha'(AuCu_3)$。此外，相图中的 α''_1(AuCu Ⅰ)、α''_2(AuCu Ⅱ)和 $\alpha'''(Au_3Cu)$也是有序固溶体。有的有序－无序转变，在相图上没有两相区间隔，而用一条虚线或细直线表示。

6. 具有磁性转变的相图

某些合金中组成相会因温度改变而发生磁性转变。图 4-37 Fe－Cr 相图中的点线为居里温度线。在居里温度以下合金为铁磁性，居里温度以上为顺磁性。铁-碳合金相图中铁一侧 770℃处的点线也是居里温度(见图 4-42)。

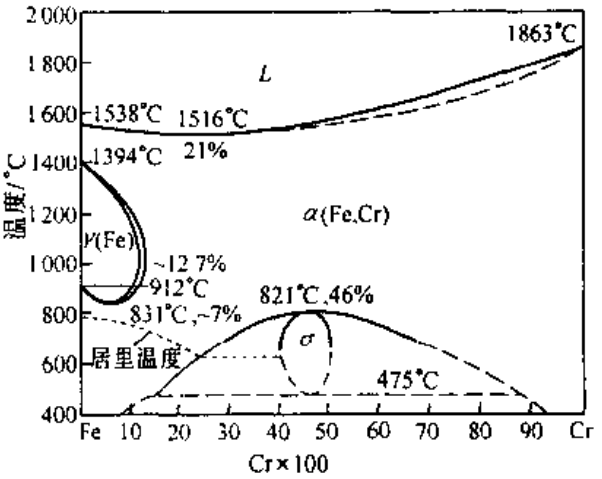


图 4-37 Fe－Cr 相图

4.3.2 复杂二元相图的分析方法

有许多二元相图看起来比较复杂，但实际上是一些基本相图的组合，只要掌握各类相图的特点和转变规律，就能化繁为简，易于分析。

1. 复杂二元相图的分析步骤

下面我们以图 4-39 Ni－Be 相图为例来说明分析复杂相图的一般步骤：

(1) 先看相图中是否有稳定化合物，如有稳定化合物存在，则以它们为界把一张相图分成几个区域进行分析。如 Ni－Be 相图可用 γ 和 δ 化合物分成三个部分。

(2) 根据相区接触法则，区别各相区。

(3) 找出三相共存水平线，根据与水平线相邻的相区情况，确定相变特性点及转变反应式，明确在这时发生的转变类型。这是分析复杂相图的关键步骤。如 Ni－Be 相图中有四条水平线：Ⅰ共晶转变：$L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$；Ⅱ共晶转变：$L \rightleftharpoons \gamma + \delta$；Ⅲ共晶转变：$L \rightleftharpoons \delta + \beta(\mathrm{Be})$；Ⅳ共析转变：$\beta(\mathrm{Be}) \rightleftharpoons \delta + \alpha(\mathrm{Be})$。

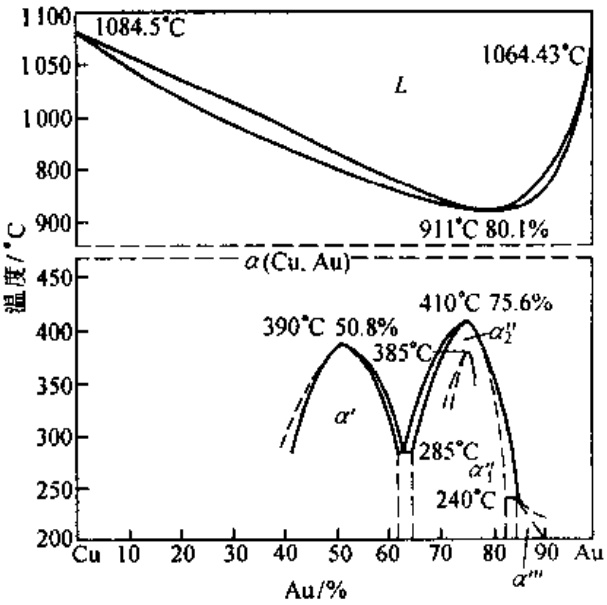


图 4-38　Cu－Au 相图

表 4-1 列出了二元系各类转变的特征，可以帮助分析二元相图。

表 4-1　二元系各类恒温转变图型

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

(4) 利用相图分析典型合金的结晶过程及组织。这点我们在分析匀晶相图，共晶相图时已作了详细的说明。在分析过程中要注意单相区相的成分就是合金的成分。在两相区，不同温度下两相成分均沿其相界线变化，两相的相对量由杠杆定理求出。三相平衡时，三个相的成分是固定的。杠杆定理不能用于三相区，只能用杠杆定理求转变前(水平线上方两相区)或转变后(水平线下方的两相区)组成相的相对量。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2. 应用相图时要注意的问题

(1) 相图只能给出合金在平衡条件下存在的相和相对量，并不表示相的形状、大小和分布，而这些主要取决于相的特性及形成条件。因此，在应用相图来分析实际问题时，既要注意合金中存在的相及相的特征，又要了解这些相的形状、大小和分布的变化对合金性能的影响，并考虑在实际生产中如何控制。

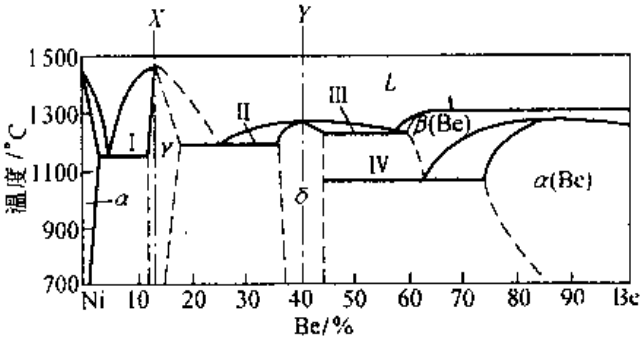


图 4-39 Ni－Be 相图

(2) 相图只表示平衡状态的情况，而实际生产条件下，合金很少能达到平衡状态。在结合相图分析合金生产中的实际问题时，要十分重视了解该合金在非平衡条件下可能出现的相和组织。

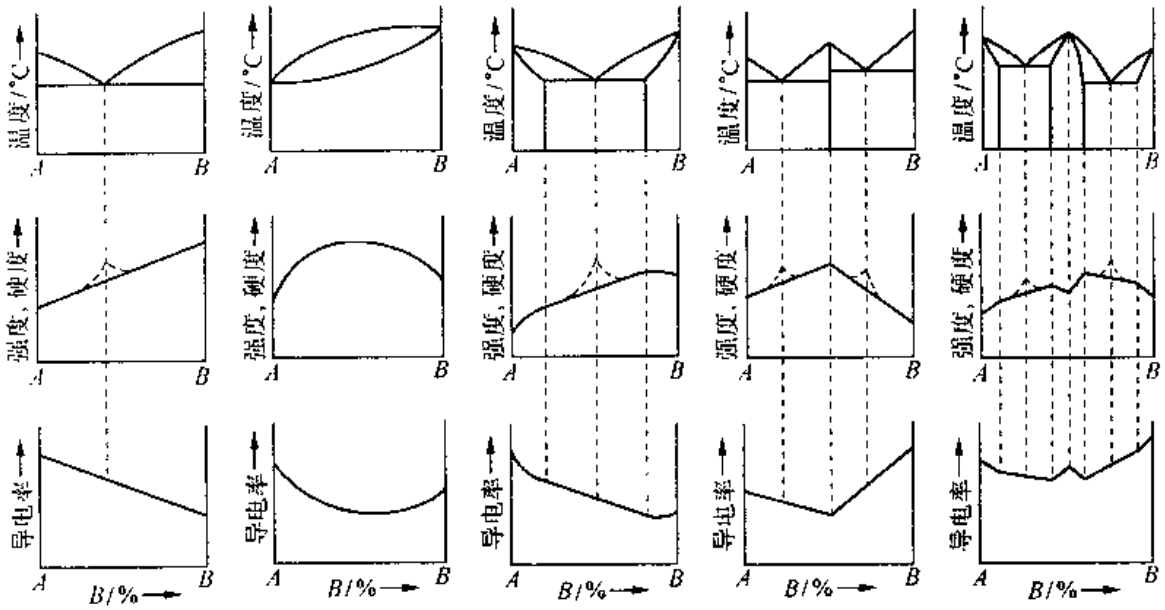


图 4-40 相图与合金硬度、强度及导电率之间的关系

3. 根据相图判断合金的性能

由相图可大致估计合金在平衡状态下的物理性能和力学性能。图 4-40 反映了这种关系。由图可见形成机械混合物的合金，其性能是组成相性能的平均值，即性能与成分呈直线关系。固溶体的力学性能和物理性能与合金成分呈曲线变化。当形成稳定化合物时，化合物的性能在曲线上出现奇点。在形成机械混合物的合金中，各相的分散度对组织敏感的性能有较大的影响。例如共晶合金，如组成相细小分散，则其强度、硬度提高，如图上虚线所示。

从铸造工艺性来说，共晶熔点低，并且是恒温凝固，故流动性好，易形成集中缩孔，热裂和偏析倾向较小。铸造合金宜选择接近共晶成分的合金。

图 4-41 表示合金的流动性，缩孔性与相图的关系。从图上可看出固溶体合金的流动性不如纯金属和共晶合金。液相线、固相线间隔越大(结晶温度范围越大)，流动性也越

差，分散缩孔多。

4.4 铁碳相图和铁碳合金

4.4.1 铁碳相图

钢与铸铁是现代工业中应用最广泛的合金，由于其他合金元素的加入钢和铸铁的成分不一，品种很多。尽管如此，其基本组成还是铁和碳两种元素，因此研究钢和铸铁时，首先要了解简单的铁碳二元合金的组织与性能。

铁与碳可以形成 Fe_3C，Fe_2C，FeC 等多种稳定化合物，因此，铁碳相图可以分成四个独立的区域。因为含碳量大于5%的铁碳合金在工业上没有应用价值，所以在研究铁碳合金时，仅研究 $Fe-Fe_3C$ 部分。下面我们讨论的铁碳相图，实际上仅是 $Fe-Fe_3C$ 相图。

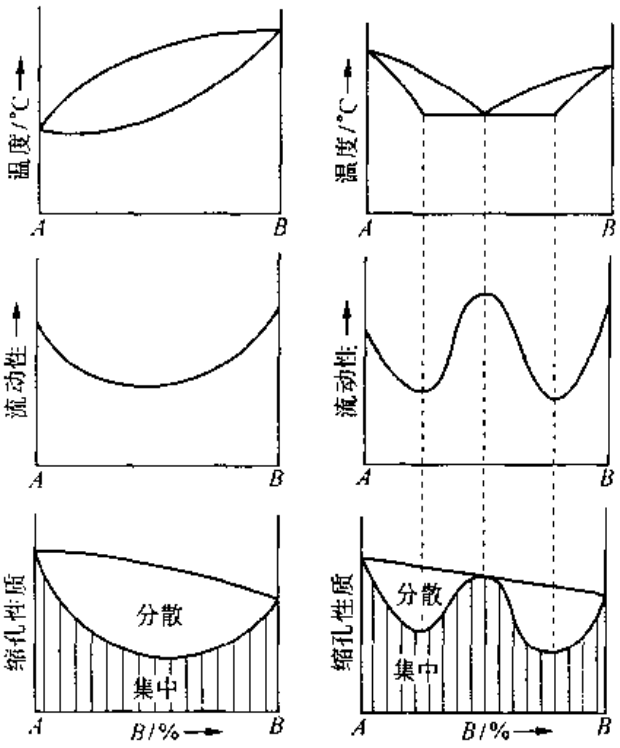


图 4-41 合金的流动性、缩孔性质与相图之间的关系

铁碳合金中的碳可以有两种方式存在即渗碳体(Fe_3C)或石墨。在通常情况下，铁碳合金是按 $Fe-Fe_3C$ 系进行转变，但 Fe_3C 实际上是一个亚稳定相，在一定条件下可以分解为铁的固溶体和石墨。因此，铁碳相图常表示为 $Fe-Fe_3C$ 和 Fe－石墨双重相图，如图 4-42 所示。本节我们仅分析 $Fe-Fe_3C$ 相图。

1. 铁碳合金中的组元及相

(1) 纯铁

纯铁熔点 1538℃，温度变化时会发生同素异构转变。在 912℃以下为体心立方，称 α 铁($\alpha-Fe$)；912℃－1394℃之间为面心立方，称为 γ 铁(γ-Fe)；在 1394℃－1538℃(熔点)之间为体心立方，被称为 δ 铁(δ-Fe)。

低温的铁具有铁磁性，在 770℃以上铁磁性趋于消失。

(2) 铁的固溶体

碳溶解于 α 铁或 δ 铁中形成的固溶体为铁素体，用 α 或 δ 表示(有的书上用 F 表示)。碳在铁素体中的最大溶解度为 0.0218%。

碳溶解于 γ 铁中形成的固溶体称为奥氏体，用 γ 表示(有的书用 A 表示)。碳在奥氏体中的最大溶解度为 2.11%。

(3) Fe_3C(渗碳体)

Fe_3C 具有复杂的斜方结构，无同素异构转变。它的硬度很高，塑性几乎为零，是脆硬相。Fe_3C 在钢和铸铁中可呈片状、球状、网状、板状。它是碳钢中主要的强化相。它的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

量、形状、分布对钢的性能影响很大。

渗碳体在一定条件下，可能分解而形成石墨状态的自由碳：$Fe_3C \longrightarrow 3Fe + C$(石墨)，这种现象在铸铁及石墨钢中有重要意义。

2. Fe－Fe_3C 相图分析

ABCD 为液相线，*AHJECF* 为固相线。整个相图主要由包晶，共晶、共析三个恒温转变所组成。

(1) 在 *HJB* 水平线(1 495℃)发生包晶转变：$L_B + \delta_H \longrightarrow \gamma_J$。转变产物为奥氏体。含碳量在 0.09%(*H* 点)～0.53%(*B* 点)的铁碳合金发生这一转变。

(2) 在 *ECF* 水平线(1 148℃)发生共晶转变：$L_c \longrightarrow \gamma_E + Fe_3C$。转变产物为奥氏体与渗碳体的机械混合物，称为莱氏体(L_d)。含碳量在 2.11%(*E* 点)～6.69%(Fe_3C)的铁碳合金都发生这一转变。

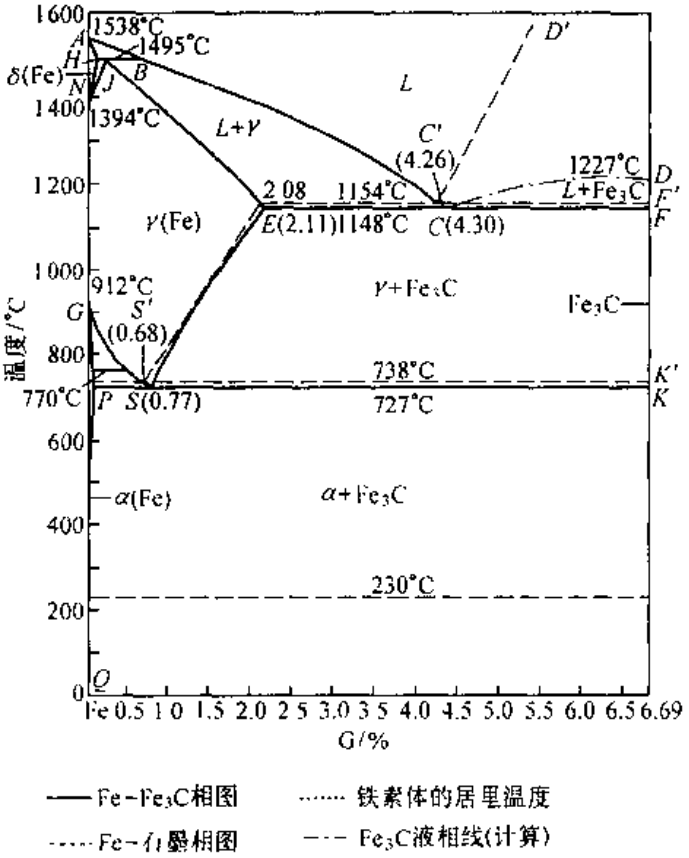


图 4-42　铁碳相图

(3) 在 *PSK* 水平线(727℃)发生共析转变：$\gamma_s \rightarrow \alpha_p + Fe_3C$。转变产物为铁素与渗碳体的机械混合物，称为珠光体(*P*)。所有含碳量大于 0.0218% 的铁碳合金都发这一转变。

Fe－Fe_3C 相图中还有四条重要的固态转变线。

(1) *GS* 线——奥氏体中开始析出铁素体或铁素体全部转变为奥氏体的转变线，常称此温度为 A_3 温度。

(2) *ES* 线——碳在奥氏体中的固溶度线。此温度常称为 A_{cm}温度。低于此温度，奥氏体中将析出渗碳体，称为二次渗碳体记作 Fe_3C_{II} 以区别液相中经 *CD* 线析出的一次渗碳体 Fe_3C_I。

(3) *GP* 线——碳在铁素体(α)中的固溶度线。在 $\alpha + \gamma$ 两相区、温度变化时，铁素体中的含碳量沿这条线变化。

(4) *PQ* 线——碳在铁素体(α)中的固溶度线(共析温度以下)。在 727℃时，铁素体含碳量为 0.0218%，在 600℃时仅为 0.008%，因此温度下降时铁素中将析出渗碳体，称为三次渗碳体记作 Fe_3C_{III}。

图中(770℃)线表示铁素体的磁性转变温度(居里温度)，常称 A_2 温度。230℃水平虚线表示渗碳体的磁性转变温度。

3. 典型铁碳合金的平衡凝固

通常按有无共晶转变来区分钢和铸铁。含碳量在 0.0218%～2.11% 的铁碳合金无共晶转变，有共析转变，称为钢。含碳量大于 2.11% 的铁碳合金有共晶反应，称为铸铁。含

碳量小于0.0218%的铁碳合金则称为工业纯铁。

根据组织特征可将铁碳合金分为以下七种：① 工业纯铁（<0.0218% C）；② 共析钢，0.77% C；③ 亚共析钢（0.0218% ~ 0.77% C）；④ 过共析钢（0.77% ~ 2.11% C）；⑤ 共晶铸铁（4.30% C）；⑥ 亚共晶铸铁（2.11% ~ 4.30% C）；⑦ 过共晶铸铁（4.30% ~ 6.69% C）。

按 Fe－Fe_3C 相图结晶的铸铁，称为白口铸铁；按 Fe－石墨相图结晶的铸铁称为灰口铸铁。本节中涉及的铸铁都是白口铸铁。

（1）共析钢（0.77% C，图 4-43 合金②）

合金在 1～2 点温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \gamma$，结晶出奥氏体。2 点温度结晶完成。2～3

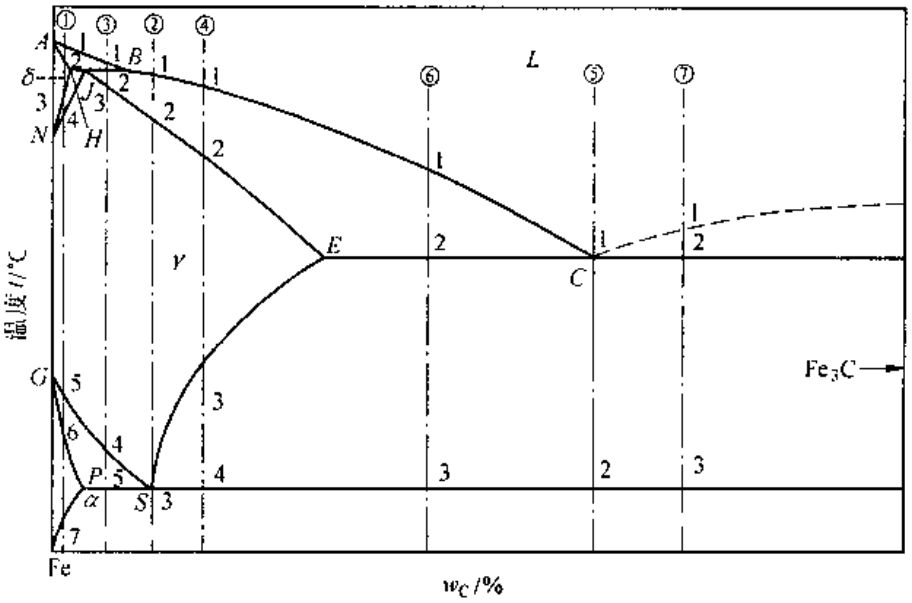


图 4-43　典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

点为单相奥氏体。在 3 点温度（727℃）发生共析转变 $\gamma_s \rightarrow \alpha_P + Fe_3C$。转变产物为珠光体，

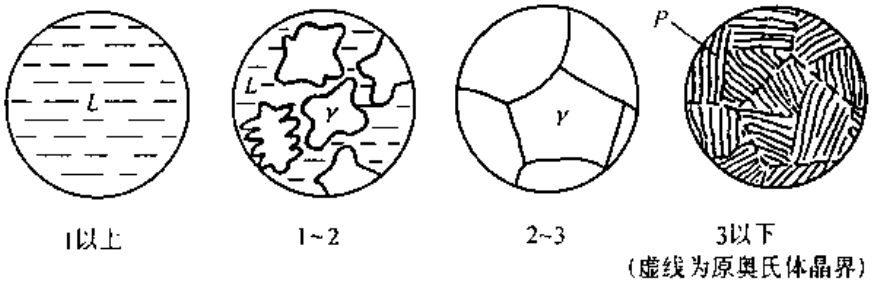


图 4-44　共析钢的结晶过程示意图

一般用 P 表示（结晶过程见图 4-44）。珠光体是铁素体与渗碳体的机械混合物。珠光体中的铁素体 α_P 称为共析铁素体，其中的渗碳体 Fe_3C 称为共析渗碳体。共析渗碳体一般为细密的片状，但经球化退火处理后也可呈球状（粒状）分布在 α_P 基体上，称为球状珠光体或粒状珠光体。珠光体组织经磨制抛光及硝酸溶液浸蚀后表面可见珍珠色，这就是珠光体名称的由来。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

从组织上看，共析钢的组织为100%的珠光体(图4-45)，从相组成看共析钢由铁素体和渗碳体两相组成。珠光体中 α_p 和 Fe_3C 的相对量可由杠杆定理求出：$\alpha\% = \frac{6.69-0.77}{6.69} \times 100\% \approx 88\%$；$Fe_3C\% \approx 12\%$。

(2) 亚共析钢(0.0218% ~ 0.77% C，图4-43合金③)

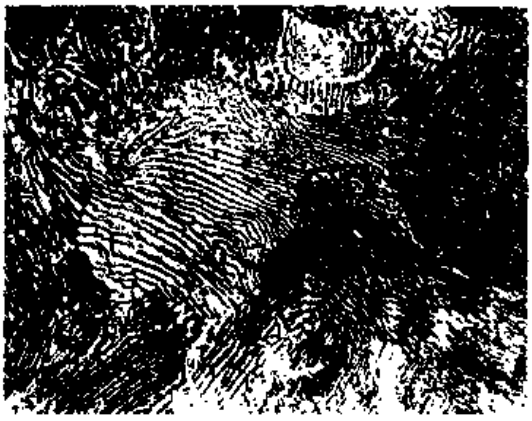


图4-45 共析钢的平衡组织

合金③的结晶过程示意图见图4-46。合金在1~2温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \delta$，结晶出铁素体。在2点温度(1495℃)合金发生包晶转变 $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$，转变后有液相剩余。剩余的液相在2~3点温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \gamma$。在3点温度，合金全部为奥氏体。单相奥氏体冷却到4点温度开始析出先共析铁素体 α。随温度下降铁素不断增多，其含碳量沿 GP 线变化，剩余的奥氏体的成分则沿 GS 线变化。当温度达到5点(727℃)时，剩余奥氏体的含碳量达到0.77%，发生共析转变 $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha_p + Fe_3C$ 形成珠光体。在5点温度以下先共析铁素体中脱溶出三次渗碳体 Fe_3C_{III}，但其数量很少，可以忽略。该合金的室温组织为先共析铁素体加珠光体 $\alpha + P$。室温下合金的相组成仍是铁素体和渗碳体两相。

室温下含碳量为C%的亚共析钢的组织相对量可用杠杆法则求出：$\alpha_{先} \approx \frac{0.77-C}{0.77} \times 100\%$；$P \approx \frac{C}{0.77} \times 100\%$。

由上式可见亚共析钢的含碳量越高，组织中的先共析铁素体越少，P 体越多。图4-47(a)、(b)、(c)分别为0.2% C，0.4% C，0.6% C的亚共析钢的组织。

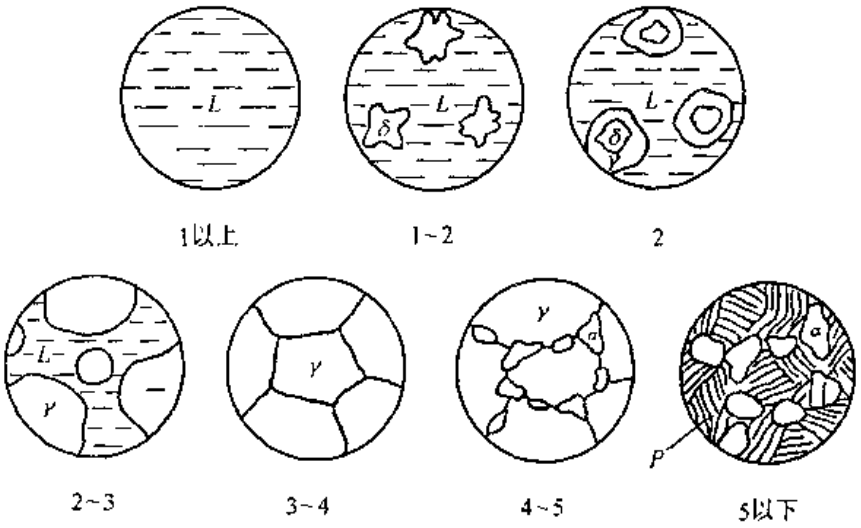
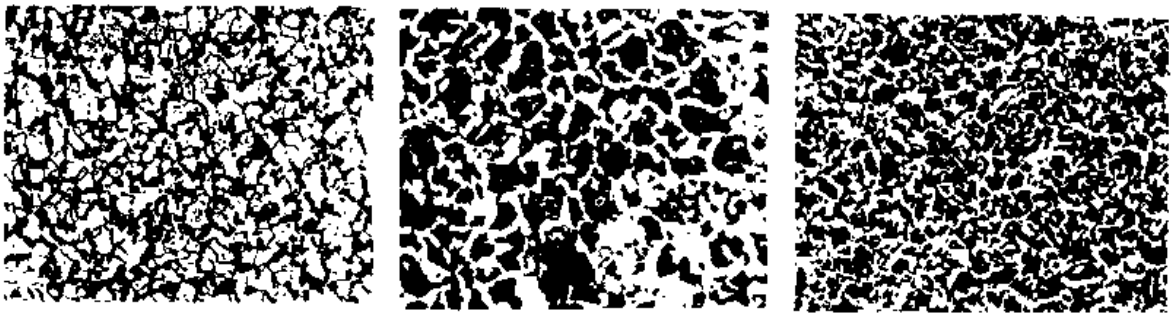


图4-46 亚共析钢的结晶过程示意图



(a) (b) (c)

图 4-47 亚共析钢的平衡的组织

(a)0.2% C;(b)0.4% C;(c)0.6% C

(3) 过共析钢(0.77% ~2.11% C,图 4-43 中合金④)

合金的结晶过程示意图见图 4-48。合金在 1~2 温度发生匀晶转变 $L\rightarrow\gamma$,结晶出奥氏体。2 点凝固完成,合金为单一奥氏体,直到 3 点开始从奥氏体中析出二次渗碳体,直到 4 点为止。这种先共析渗碳体(Fe_3C_{II})多沿奥氏体晶界分布,量较多时还在晶内呈针状分布。在 Fe_3C_{II} 析出的同时,奥氏体的成分沿 *ES* 线变化,当温度达到 4 点(727℃)时奥氏体的含碳量降到 0.77%,在恒温下发生共析转变,最后得到的组织是珠光体和沿珠光体团边界分布的二次渗碳体($P+Fe_3C_{II}$)。成分为 C 的过共析钢中,二次渗碳体的量可由杠杆定律求出:$Fe_3C_{II}=\frac{C-0.77}{6.69-0.77}\times100\%$。

由上式可见,合金的含碳量越高,Fe_3C_{II} 量越大。在含碳量较低的过共析钢中;Fe_3C_{II} 断续分布在珠光体团边界上。含碳量高时,Fe_3C_{II} 呈连续网状分布,使钢变脆。过共析钢的缓冷组织见图 4-49。

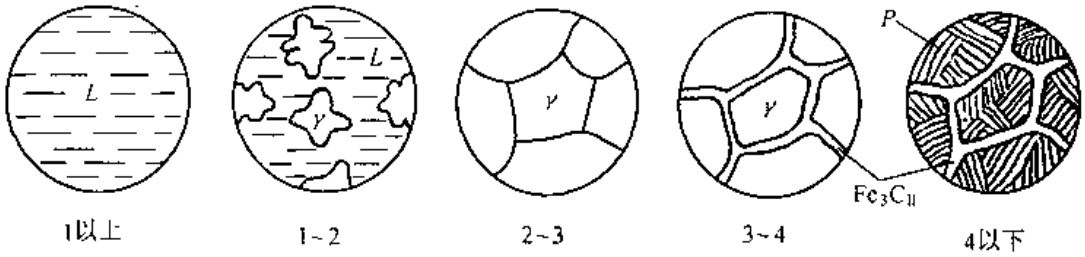
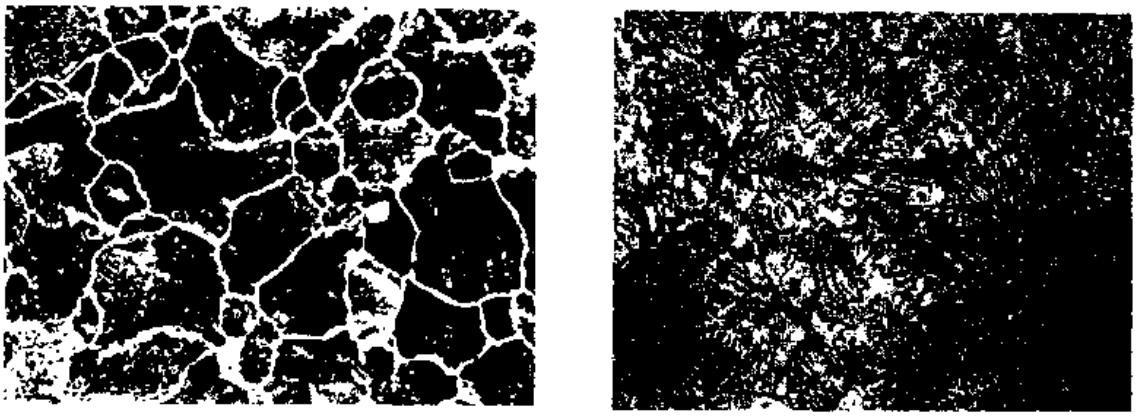


图 4-48 过共析钢的结晶过程示意图

(4) 共晶白口铸铁(4.3% C,图 4-43 中合金⑤)

合金⑤的结晶过程见图 4-50。合金熔液冷却到 1 点(1 148℃)时,在恒温下发生共晶转变 $L_{4.3}\xrightarrow{1\,148℃}\gamma_{2.11}+Fe_3C$,得到奥氏体与渗碳体的机械混合物。我们把这种组织组成称为莱氏体记作 L_d。冷到 1 点以下共晶奥氏体的成分沿 *ES* 线变化不断析出 Fe_3C_{II},它通常依附在共晶 Fe_3C 上而不易分辨。在 2 点(727℃),共晶奥氏体成分正好为 0.77% C 发生共析转变,奥氏体转变为珠光体。共晶白口铸铁的室温组织为珠光体与渗碳体的机械混合物,称这种组织组成为变态莱氏体,记作 L'_d。显然共晶白口铸铁的相组成也是铁素体和渗碳体。其组织则为 100% 的变态莱氏体(见图 4-51)。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



(a) (b)

图 4-49 1.2%ω_c 的过共析钢缓冷后的组织

(a) 硝酸酒精溶液浸蚀;白色网状为 Fe_3C_{II};(b) 苦味酸钠溶液浸蚀,黑色网状为 Fe_3C_{II}

(5) 亚共晶白口铸铁(2.11% ~ 4.3% C,图 3-43 中合金⑥)

合金⑥的结晶过程见图 4-52。合金熔液在 1 ~ 2 点结晶出奥氏体(先共晶奥氏体),液相成分沿 *BC* 线变化,奥氏体成分沿 *JE* 线变化。温度降到 2 点(1148℃)时剩余的液相成分达到共晶成分,发生共晶转变 $L_{4.3} \rightarrow \gamma_{2.11} + Fe_3C$ 生成莱氏体。这时的组织为 $\gamma_{先} + L_d$。2 点以下,先共晶奥氏体和共晶奥氏体都析出二次渗碳体。奥氏体成分沿 *ES* 线变化,当温度达到 3 点(727℃)所有奥氏体的成分都达到 0.77% C,发生共析转变,先共晶奥氏体和莱氏体中的奥氏体都转变为珠光体。合金的组织为珠光体(由先共晶奥氏体转变的)和变态莱氏体(莱氏体中的奥氏体转变为珠光体)及二次渗碳体,即 $P + L'_d + Fe_3C_{II}$。见图 4-53。

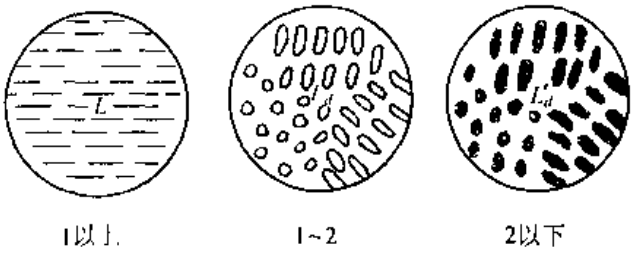


图 4-50 共晶白口铸铁的结晶过程示意图

图 4-51 共晶白口铸铁的室温组织变态莱氏体(白色基体是共晶渗碳体,黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体)

(6) 过共晶白口铸铁(4.30% ~ 6.69%,图 4-43 合金⑦)

合金⑦的结晶过程见图 4-54。先共晶相是渗碳体。我们把由液相中析出的渗碳体称为一次渗碳体,记作 Fe_3C_I。在共晶温度(1 148℃)剩余液相成分为 4.30% C,在恒温下发生共晶转变形成莱氏体。在共析转变温度 727℃莱氏体中的奥氏体转变为珠光体使莱氏体变为变态莱氏体。过共晶白口铸铁的室温组织为一次渗碳体加变态莱氏体,即 $Fe_3C_I + L'_d$,见图4-55。

由上分析可知铁碳合金不管其成分如何,其室温下的相组成都是铁素体和渗碳体。

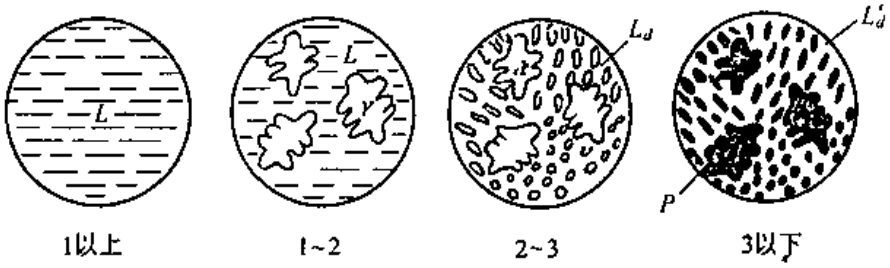


图 4-52　亚共晶白口铸铁的结晶过程示意图

但随着成分的不同，合金经历的转变不同，因而相的相对量、相的形态、分布差异很大，也就是说不同成分的铁碳合金的组织有很大的差异。因为合金的性能是由其组织决定的，所以人们更关注合金的组织。图 4-56 为用组织标注的铁碳相图。

不同成分的铁碳合金的室温组织中，组成相的相对量及组织组成物的相对含量可总结在图 4-57 中。

图 4-53　亚共晶铸铁在室温下的组织（黑色的树枝状组成体是珠光体，包围珠光体的白色部分为二次渗碳体，其余为变态莱氏体）

4.4.2　碳和杂质元素对碳钢组织和性能的影响

碳是碳钢的合金元素，它对碳钢的组织的影响上节已详述。碳钢中还不可避免地存在一

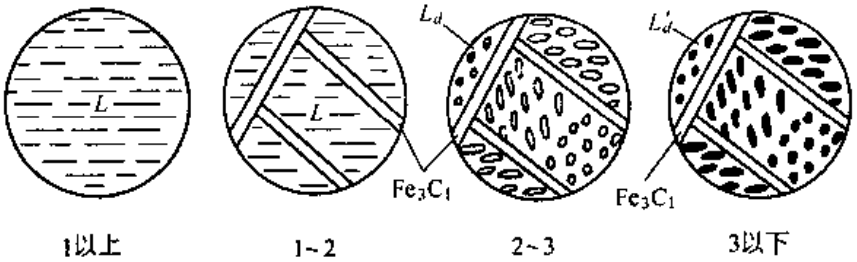


图 4-54　过共晶白口铸铁的结晶过程示意图

些杂质元素，它们对碳钢的组织和性能也有不可忽视的影响。

1. 碳的影响

碳钢中的相为铁素体和渗碳体。碳钢中的组织组成体有先共析铁素体、珠光体和二次渗碳体。铁素体的机械性能与晶粒尺寸有关，大体上处于以下范围：$\sigma_b = 180 \sim 230$MPa；$\sigma_s = 100 \sim 170$MPa；HB = 500 ~ 800 MPa；$\delta = 30\% \sim 50\%$；$\psi = 70\% \sim 80\%$。珠光体的机械性能与其形态和弥散度有关，大体处于以下范围；$\sigma_b = 1000$MPa；$\sigma_s = 600$MPa；HB = 2400 Mpa；$\delta = 10\%$，$\psi = 12\% \sim 15\%$。渗碳体为脆硬相，HB = 8000MPa，$\delta = 0$。

图 4-58 为含碳量对热轧碳钢力学性能的影响。由图可见，亚共析钢随含碳量的增加，珠光体数量增多，因而强度、硬度上升而塑性、韧性下降。过共析钢除珠光体外还有二次渗碳体，其性能受到二次渗碳体的影响。当含碳量小于 1.0% 时，二次渗碳体一般还不

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

连成网状。当含碳量大于 1.0% 以后，二次渗碳体呈连续网状，含碳量越高渗碳体网越厚，这使钢具有很大的脆性。使钢受力后因渗碳体网的早期断裂而强度降低。

图 4-55　过共晶白口铸铁冷却到室温后的组织(白色条片是一次渗碳体，其余是变态莱氏体)

2. 锰的影响

锰在碳钢中的含量一般为 0.25% ~ 0.8%。锰是作为脱氧去硫的元素加入钢中的。在碳钢中锰属于有益元素。

对镇静钢(冶炼时用强脱氧剂硅和铝脱氧的钢)，锰可以提高硅和铝的脱氧效果。作为脱硫元素，锰和硫形成硫化锰，在相当大程度上消除了硫的有害影响。

钢中的锰除一部分形成 MnS，MnO 夹杂物，

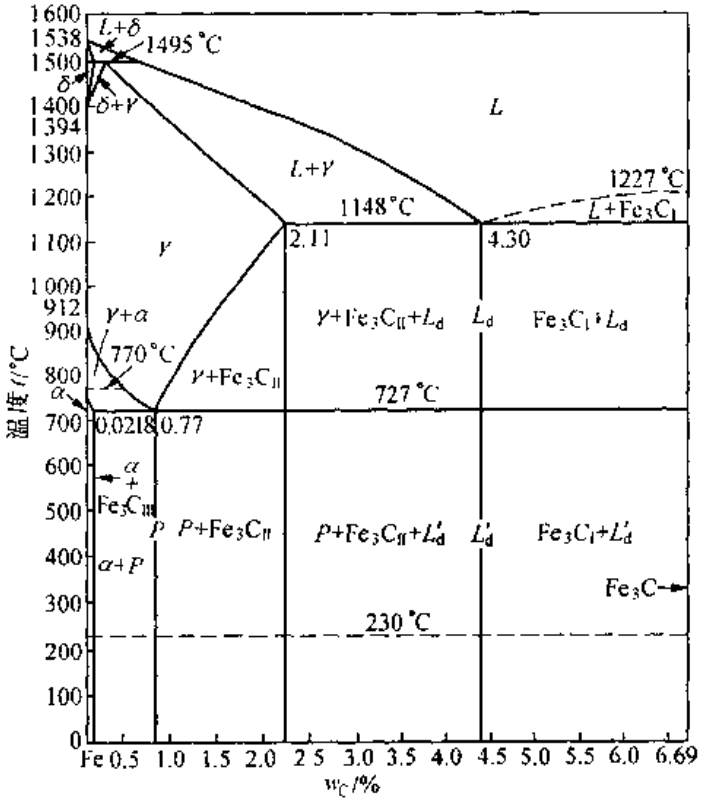


图 4-56　按组织分区的铁碳合金相图

其余的溶于铁素体和渗碳体中。锰溶于铁素体引起固溶强化并使钢材在热轧后的冷却过程中得到比较细而且强度高的珠光体，珠光体的含量也有增加。在小于 0.8% Mn 的情况下，每增加 0.1% Mn，大约使热轧钢强度增加 7.8 ~ 12.7MPa，使屈服点增加 7.8 ~ 9.8MPa，而延伸率减少 0.4%。

3. 硅的影响

硅在碳钢中含量小于 0.50%，也是钢中的有益元素。在沸腾钢(以锰为脱氧剂的钢)中硅含量很低(小于 0.05%)，在镇静钢中，硅作为脱氧元素，含量较高(0.12% ~ 0.37%)，

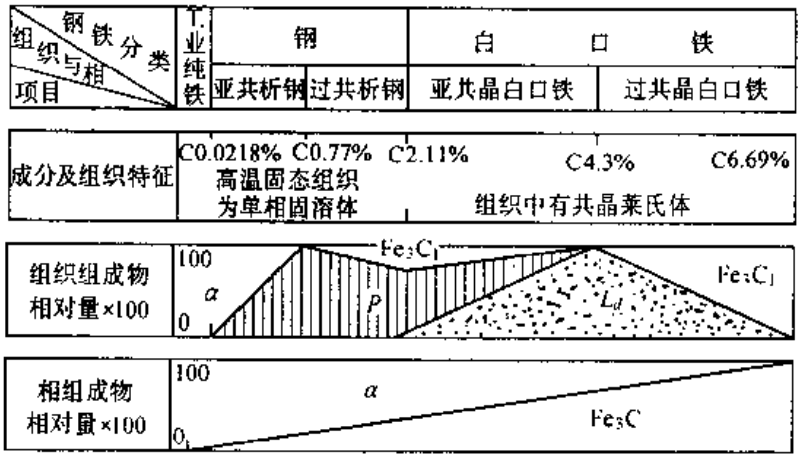


图 4-57 铁碳合金的成分相对量及组织组成物的相对量之间的关系

硅增大钢液的流动性。硅除形成夹杂物外还溶于铁素体中，提高钢的强度而塑性韧性下降不明显。但硅含量超过 0.8% ~ 1.0%时钢的塑性和韧性显著下降。

4. 硫的影响

一般来说，硫是钢中的有害元素，它是炼钢中不能除尽的杂质。硫在固态铁中溶解度极小，它能与铁形成低熔点(1 190℃)的 FeS。FeS + Fe 共晶体的熔点更低(989℃)。这种低熔点的共晶体一般以离异共晶的形式分布在晶界上。在对钢进行热加工(锻造、轧制)时，加热温度常在 1 000℃以上，这时晶界上的 FeS + Fe 共晶熔化，导致热加工时钢的开裂。这种现象称为钢的“热脆”或“红脆”。当钢的含氧量高时将形成熔点更低的 Fe + FeS + FeO 共晶，使热脆倾向更大。含硫量高的钢的铸件，在铸造应力作用下也易发生热裂。

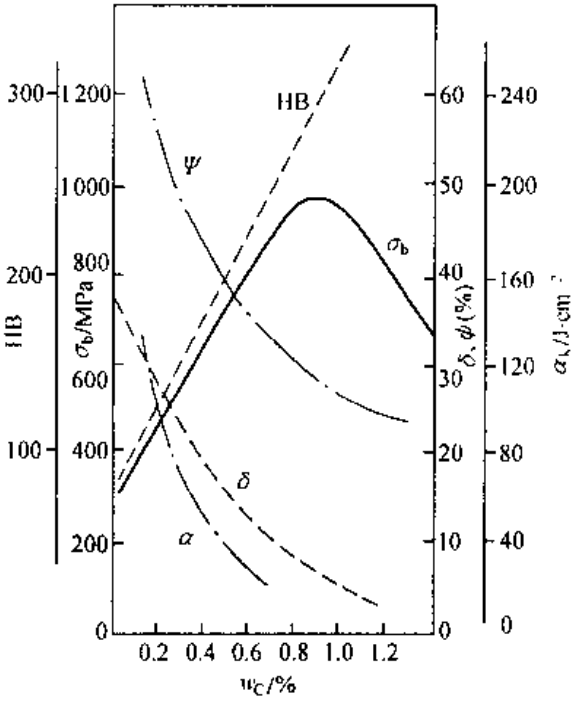


图 4-58 含碳量对热轧碳钢力学性能的影响

一般用锰来脱硫。锰与硫的亲和力比铁与硫的大，优先形成硫化锰，减少硫化铁。硫化锰熔点高(1 600℃)，高温下有一定塑性，不会使钢产生热脆。

工业上对钢中的硫要严格限制，规定优质钢中硫不得超过 0.04%，普通碳钢中，硫也不得超过 0.055%。硫能提高钢的切削性能。在切削加工性是主要性能要求的易切削钢中则有意提高含硫量。如我国的 Y15S25 易切削钢中，硫含量达 0.25%。

5. 磷的影响

一般来说，磷是有害的杂质元素，它来源于炼钢原料。钢的残余含磷量与冶炼方法有很大关系。侧吹转炉钢含磷量最高，达 0.07% ~ 0.12%，氧顶吹转炉钢和碱性平炉钢可将

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

含磷量降至 0.012% ~ 0.04%，电炉钢含磷量小于 0.02%。磷在纯铁中有相当大的溶解度。磷能提高钢的强度，但使其塑性和韧性降低，特别是它使钢的脆性转变温度急剧升高，即提高了钢的冷脆(低温脆性)。这是磷对钢的最大危害性。由于磷的有害影响，同时考虑磷有比较大的偏析，对其含量要严格限制。普通碳素钢含磷量要不大于 0.045%，优质碳素钢要不大于 0.04%，高级优质碳素钢要不大于 0.035%。

在含碳量比较低的钢中，磷的危害较小，这种情况下可以利用磷来提高钢的强度。磷还可提高钢在大气中的抗腐蚀性，特别是钢中含铜的情况下，它的作用更显著。我国生产的 09MnCuPTi 之类的低合金高强度钢就是其中一例。由于磷和其他元素合理配合(如 Cu - P - 稀土，Cu - P - Ti，Cu - P 等)，在保证取得细晶粒组织的条件下，磷的冷脆得到抑制，故在 σ_s、σ_b 提高的同时，低温韧性仍保持所要求的水平。

6. 氮的影响

钢中的氮来自炉料，同时，在冶炼时钢液也从炉气中吸收氮。

铁氮相图见图 4-59。氮在 α-Fe 中的溶解度在 590℃时达到最大，约为 0.1%，在室温下则降至 0.001% 以下。当含氮较高的钢自高温快冷，铁素体中的溶氮量达到过饱和。如果将此钢材冷变形后在室温放置或稍为加温时，氮将以氮化物的形式沉淀析出，这使低碳钢的强度、硬度上升而塑性韧性下降。这种现象叫机械时效或应变时效，对低碳钢的性能不利。长期以来，习惯把氮看作钢中的有害杂质。近来研究表明，向钢中加入足够数量的铝，采用适当的工艺使铝和氮结合成 AlN，可以减弱甚至消除氮引起的应变时效现象。弥散的 AlN 可以阻止钢在加热时奥氏体晶粒的长大，从而获得本质细晶粒钢。另外，在低碳钢中存在钒、铌等元素时，可以形成特殊氮化物 VN，NbN 使铁素体基体强化并细化晶粒，钢的强度和韧性可以显著提高。此外，某些耐热钢也常把氮作为一种合金元素。

7. 氢的影响

在冶炼过程中，锈蚀含水的炉料可将氢带入钢液中，钢液也可从炉气中直接吸收氢。钢材在含氢的还原性保护气氛中加热时，酸洗去锈时或电镀时都可使固态钢吸收氢。吸收的氢不断从表面向内部扩散。氢以离子或原子形式溶入液态或固态的钢中，溶入固态的钢中时形成间隙固溶体。氢在铁中的溶解度见图 4-60。可以看出，当发生结晶或固态转变时，氢的溶解度发生突然变化。钢中的氢虽然量甚微，但对钢的危害很大。

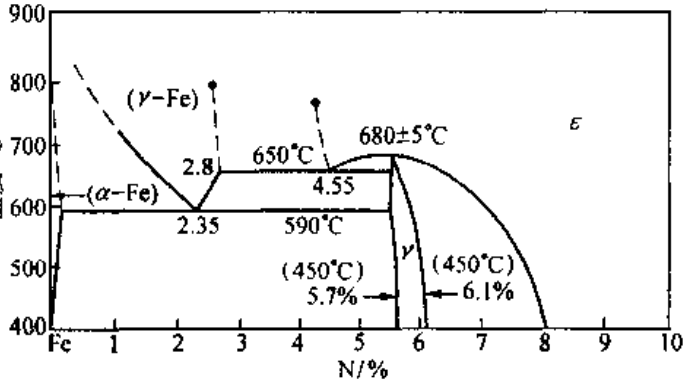


图 4-59 Fe - N 相图

氢对钢的危害表现在两个方面：一是氢溶入钢中使钢的塑性和韧性降低引起所谓“氢脆”；一是当原子态氢析出(变成分子氢)时造成内部裂纹性质的缺陷。白点是这类缺陷中最突出的一种。具有白点的钢材其横向试面经腐蚀后可见丝状裂纹(发纹)。纵向断口则可见表面光滑的银白色的斑点，形状接近圆形或椭圆，直径一般在零点几毫米至几毫米或更大(图 4-61)。具有白点的钢一般是不能使用的。

为了防止氢脆、白点，应采取措施防止氢进入钢中，另一方面可对零件，特别是大件进行去氢退火处理。

8. 氧的影响

氧在钢中的溶解度很小，几乎全部以氧化物形式存在，如 FeO，Fe_2O_3，Fe_3O_4，SiO_2，MnO，Al_2O_3，CaO，MgO 等，而且往往形成复合氧化物或硅酸盐。这些非金属夹杂物的存在，会使钢的性能下降，影响程度与夹杂物的大小数量、分布有关。

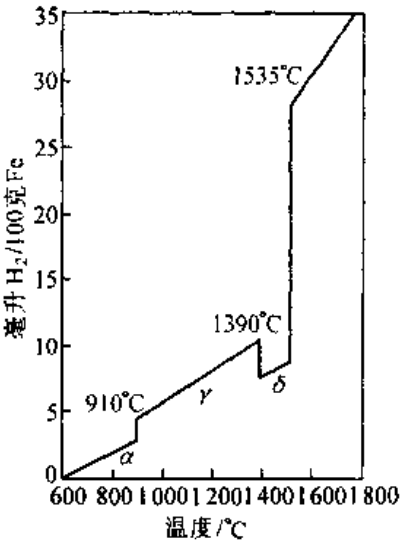


图 4-60　氢在铁中的溶解度

4.4.3　合金铸件的组织与缺陷

这里指的是合金铸件（或铸锭）的宏观组织及宏观缺陷。宏观组织的好坏，对铸件的使用性能，对铸锭的热加工性能及热变形后合金的性能都有显著影响。它是合金的冶金质量的重要标志之一。

由于凝固过程中所发生的包括液-固相变的一系列物理化学变化，造成了铸件（铸锭）在宏观范围内的不均匀。这些不均匀构成了宏观组织及缺陷的内容。依其形态通常把这种不均匀性分为三类：物理不均匀性，包括缩孔、疏松、气泡、裂纹等；结晶不均匀性，指初生树枝状晶的大小、形状、位向和分布；化学不均匀性，包括树枝状偏析（晶内偏析）和区域偏析等。下面分别予以简单介绍。

(a)

(b)

图 4-61　钢中的白点

(a) 横向断口的发纹；(b) 纵向断口

1. 铸锭（件）的三晶区

这里要介绍的是铸锭的结晶不均匀性。金属凝固后晶粒较为粗大，通常是宏观可见的。一般来说铸锭（铸件）凝固后的宏观组织具有三个性质、晶体形态不同的区域即三晶区。三个晶区为① 激冷区：紧邻型壁的一个外壳层，它由无规则排列的细小等轴晶组成；② 柱状晶区：它由垂直于型壁，彼此平行的柱状晶组成；③ 等轴晶区：它处于铸锭（件）的中心区域，由等轴晶粒组成。等轴晶区中晶粒尺寸往往比激冷区的大得多（图 4-62）。这三个区域的大小随凝固条件不同而不同，一般而言，激冷区较薄，只有数个晶粒厚。其余二个晶区则因凝固条件不同，占的比例不同，有时甚至有全部由柱晶区组成的情况（叫着穿晶，图 4-62(b)）或全部由等轴晶区组成的情况（图 4-62(c)）。

(1) 三晶区的形成机理

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

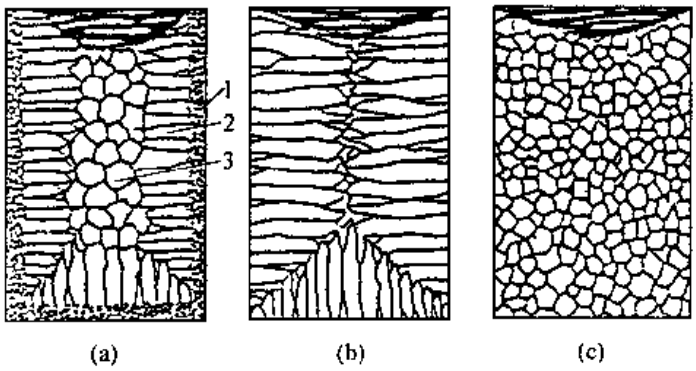


图 4-62 铸锭组织示意图

(a) 具有三晶区的铸锭 1－激冷区 2－柱晶区 3－中心等轴区；(b) 穿晶组织；(c)全部为等轴晶组织

① 激冷区

金属熔液浇入铸型后，与较冷的型壁接触的薄层熔液会产生强烈的过冷并依附模壁产生大量的晶核，晶核迅速生长。对于纯金属，型壁上生成的晶体沿模壁长大直至互相接触为止，形成固体壳层。对于不纯的金属或合金，在型壁处先形成晶体后，溶质析出并富集于晶体根部，使此处的成分过冷降低，因而根部的生长速度比其他部分缓慢，形成颈缩状晶体。在液体对流的力学作用及温度波动等影响下，晶体与模壁分离(图 4-63)。若晶体较液体重则沿模壁下沉，反之则上浮，然后通过对流卷入铸型中。随着模壁附近的熔液因冷却而粘性增大，从模壁表面上脱离的晶体变得密集，停留在靠近冷却体表面的地方，形成了等轴激冷区。

② 柱状晶区

柱状晶区中的晶体主要起源于激冷区，只有少数晶体不是由激冷区成长起来的。

激冷区中的晶体向液体中生长时，因为晶体的成长速度是各向异性的，只有最大生长速度方向(晶向)平行于散热方向的晶体生长迅速，并挤压相邻晶体阻止它们的生长。其他晶体的生长被抑止。这样就形成了柱状晶区(图 4-64)。

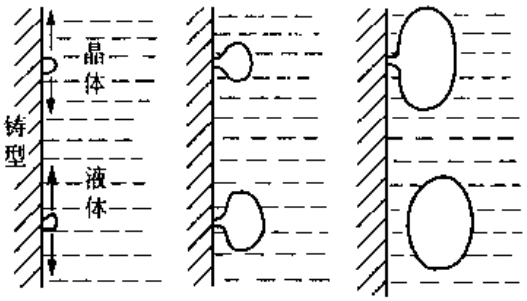


图 4-63 不纯金属或合金在型壁处形成颈缩状晶体及与型壁分离的示意图

晶体优先成长的方向随晶体类型不同而异。例如：体心立方及面心立方晶体是〈100〉晶向；Sn 这样的正方晶体是〈110〉晶向；Zn 这样的密排六方晶体则是〈$10\bar{1}0$〉晶向。

对给定的合金而言，在一定的浇注温度范围内，随浇注温度的增高，柱状区范围增大。

对给定的浇注条件，柱状区的范围随合金浓度的增加而减小。纯金属的铸态组织一般是完全的柱状晶并且很少产生择优位向。

柱状晶区的主要控制因素是其前沿的液体中是否出现了等轴晶区。凡不利于中心等轴晶形成的条件都促使柱状晶区发达。

③ 等轴晶区

近年来的研究结果表明，等轴晶区的形成有四种机制：

(a) 在激冷层形成之前在模壁上形成的颈缩晶体从模壁上脱离并通过对流被扫入铸模中心区。如果液体金属的温度不算高，这些晶体未被熔化掉，则可以成为等轴晶的萌芽晶体。

(b) 正在长大的树枝状晶的枝的根部因溶质富集，成分过冷下降而颈缩，因熔体对流及温度波动而熔断，熔断的枝晶因对流而被扫进铸模中心区，亦可成为等轴晶的萌芽晶体。

(c) 铸型内液面因辐射散热而被过冷，产生晶核并成长为小晶体。这些晶核或小晶体下沉到柱状晶前的液体中并长大，可作为等轴晶的萌芽晶体。

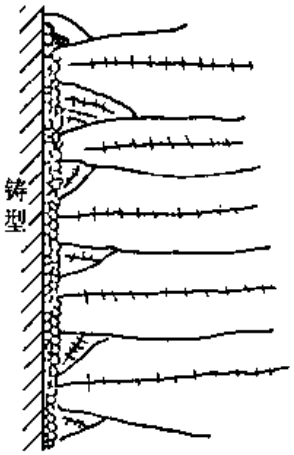


图 4-64 来自于激冷区中有利位向的晶体成长为柱状晶的示意图

(d) 铸锭或铸件中心的液体温度逐渐均匀并过冷到熔点以下，产生均质形核或非均质形核并长大的结果。

可以断定在铸锭或铸件凝固时，这四种机构都是存在的，它们的作用的大小决定于实际凝固条件。

(2) 铸锭(件)组织的控制

一般不希望铸锭中有发达的柱状晶区。因为相互平行的柱状晶接触面及相邻垂直的柱状晶交界较为脆弱并且常聚集易熔杂质和非金属夹杂物，所以铸锭(件)在热加工时极易沿此断裂，铸件在使用时也易沿此断裂(图 4-65)。等轴晶无择优取向，没有脆弱的分界面，同时取向不同的晶粒彼此咬合，裂纹不易扩展，故细小的等轴晶可以提高铸件的性能。

但是柱状晶区组织较为致密，不象等轴区包含那样多的气孔与疏松。对于塑性较好的有色金属及其合金及奥氏体不锈钢，有时为了得到致密的组织，在控制易熔杂质及进行除气处理的前提下，希望得到较多的柱状晶。

由上可知，控制铸态组织即控制柱状晶区和等轴晶区的比例。变更合金成分和浇注条件可以改变三晶柱的比例和晶粒大小，甚至获得只有中心等轴区或全部为柱状晶区的组织(穿晶)。通常有利于柱状晶区发展的因素有：快的冷却速度(如用金属型)，高的浇注温度，定向散热等；有利于等轴晶区发展因素有：慢的冷速(如用砂型)，低的浇注温度，均匀散热，变质处理(加入形核剂)，采用机械振动，超声波振动、磁搅拌等均有利于生长晶体前沿的液体中形成大量非均匀形核或萌芽晶体，使铸件获得具有细小晶粒的中心等轴区。

2. 偏析

这里分析的是铸件中的化学不均匀性。所谓偏析是指合金中的化学成分不均匀的现象。

偏析一般分为宏观偏析(区域偏析)和显微偏析二种类型。宏观偏析是大范围内的成分不均匀现象，所以又称远程偏析。显微偏析则是晶粒尺度范围内的成分不均匀现象，所以又称为短程偏析。

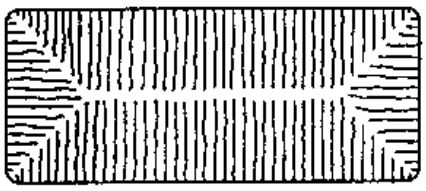


图 4-65 柱状晶区交界处的脆弱分界面

(1) 宏观偏析

宏观偏析可分为正常偏析、反偏析和比重偏析等类型。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

① 正常偏析(正偏析)

假定合金的分配系数 $K_0<1$,则先凝固的外层中溶质元素含量较后凝固的内层低,这就是正常偏析(图 4-7)。对于 $K_0>1$ 的合金,先凝固的外层中溶质元素含量比后凝固的内层高也是正常偏析。

正常偏析的程度与 $|1-K_0|$ 值大小有关。此值越大则偏析程度越严重。合金成分 C_0 越大偏析程度越严重。在凝固速率较小的情况,液体中原子扩散可以进行得充分,这种情况接近图 4-7 中液相中溶质完全混合的情况,所以偏析程度大。

正常偏析只有当晶体完全不从型壁上脱离,而且仅从型壁上成长为柱状晶的场合下,才能显著地产生。对流等使晶体从型壁脱离、移动可减轻正常偏析。

在正常偏析较大的情况,最后凝固的部分溶质浓度很高,有时甚至出现不平衡合金相,如碳化物等。有些高合金工具钢的铸锭,中心部分甚至可能出现由偏析产生的不平衡莱氏体。

正常偏析一般难以完全避免,随后的加工和处理也难根本改善,故应在浇铸时采取措施加以控制。

② 反常偏析

反常偏析的溶质分布情况与正常偏析相反。对 $K_0<1$ 的合金铸锭最外层的溶质浓度反而高。而中心部分的溶质浓度低于合金的平均浓度。最典型的例子是 Cu - Sn 合金中的反常偏析。在铸造 Cu - 10%Sn 青铜铸件时,往往在铸件表面冒出含 20% ~ 25% Sn 的所谓"锡汗"。

形成反常偏析的原因有两种观点。一种是传统的观点,认为,随着凝固的进行,铸型中部残存着溶质富集的液相。由于铸件凝固时的收缩而在树枝晶之间产生空隙(负压),加上温度降低,使熔液中气体析出而产生压强,把中心部分溶质浓度高的液体沿柱状枝晶间的通道吸(压)至铸件外层而形成反偏析。近年来的研究提出了解释反常偏析原因的新观点。新观点认为传统的观点是片面的,是在不了解激冷层等轴晶颈缩脱离型壁并向熔体中移动的机制时提出的。新观点对反常偏析的解释为:表面溶质富集层的形成是由于型壁上形成的晶体在长大过程根部颈缩,其周围富集了熔质。这些晶体成长到相接触时,在其根部就封闭了富集溶质的熔体。如图 4-66 那样继续成长时,铸件表层就富集了高浓度熔质层。在型壁上形成的等轴晶一旦从型壁上脱离,就随熔体对流下沉(晶体比熔体比重大时)或上浮(晶体比熔体比重小时)而离开凝固界面。如下沉则在铸型底面下部的凝固壳前进面上,沉淀堆集来自上方自由液面和侧壁下沉的溶质浓度低的晶体($K_0<1$)。在凝固后期这些晶粒之间的溶质富集熔液由于铸件收缩作用而被吸走,低浓度晶体靠在一起,中下部形成了低溶质浓度区。

Cu - Sn 合金中的"锡汗",就是在接近表层处被封闭的富集了 Sn 的熔体,在凝固过程中由于铸件的收缩和内部逸出的气体的压力被挤到了表面的结果。

③ 比重偏析

比重偏析是由组成相与熔液之间比重的差别所引起的一种宏观偏析。如对亚共晶或过共晶合金来说,如先共晶相与熔体之间比重差别较大,则在缓冷条件下,先共晶相可能上浮或下沉而导致铸件中的相上下分布及成分不均匀,产生比重偏析。Pb - 15%Sb 合金

在凝固过程中，先共晶相 Sb 晶体上浮，形成比重偏析。铸铁中的石墨漂浮也是比重偏析。

防止或减轻比重偏析的方法是采用低温浇铸，使整个铸件快速冷却，结果晶体来不及上浮及下沉。热对流、搅拌也可以克服显著的比重偏析。此外加入第三种元素，形成熔点较高的，比重与液相接近的树枝状化合物，使之先结晶出来并形成枝状骨架以阻止偏析相的沉浮。例如在 Pb－Sn－Sb 轴承合金中加入少量 Cu 后先形成 Cu_3Sn 化合物骨架，可以减轻或消除比重偏析。

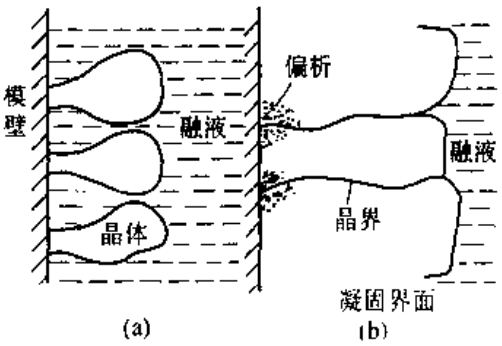


图 4-66　反偏析表面溶质富集层的形成示意图

2. 显微偏析

显微偏析是小范围内的成分不均匀现象。其范围只涉及晶粒尺度或更小的区域。显微偏析一般有胞状偏析、枝晶偏析、晶界偏析。

(1) 胞状偏析

当成分过冷小的时候，固溶体呈胞状方式生长。对 $K_0<1$ 的合金，溶质富集于胞壁，对于 $K_0>1$ 的合金则溶质富集于胞中心。这种成分不均匀现象称为胞状偏析(图 4-12)。电子探针分析发现有的合金胞壁处浓度比心部高出二个数量级。由于胞体较小，很容易通过均匀化退火消除胞状偏析。

(2) 枝晶偏析

枝晶偏析是铸造合金中最常见的一种显微偏析。当不平衡凝固时，$K_0<1$ 合金的树枝状晶的枝干溶质元素贫化，而溶质富集于枝间。$K_0>1$ 的合金情况相反。

影响枝晶偏析的因素主要有：冷速越快，扩散越不充分，枝晶偏析越严重；偏析元素扩散能力越差偏析越严重；合金相图上固、液相线的水平距离越大，偏析越严重。枝晶偏析可以用高温扩散退火来消除。枝晶间距越小，扩散距离越小，枝晶偏析消除越容易。实际生产中不可能在极缓慢的条件下凝固，所以慢冷不能消除枝晶偏析，反而使枝晶间距增大，使扩散退火时难以均匀化。所以实际生产中可用快速凝固使枝晶间距减小，以利于在扩散退火时消除偏析。

(3) 晶界偏析

由凝固形成的晶界偏析可能有两种情况。

第一种情况，两晶粒并行生长，因表面张力平衡要求，在晶界与熔体交界处出现凹槽可深达 10^{-3}cm，此处有利于溶质富集，凝固后形成晶界偏析。(图 4-67(a))。另一种，两晶粒彼此对面生长，晶界彼此相迁，晶界间富集大量溶质，造成晶界偏析(图 4-67(b))。

3. 缩孔、气泡等

这类缺陷属于铸件中的物理不均匀。

铸件在凝固过程中，当液体体积收缩及固体体积收缩得不到冒口补充时，在其最后凝固处将会出现孔洞，称为缩孔。

缩孔分为集中缩孔和分散缩孔，分散缩孔又称为疏松。集中缩孔有缩管、缩穴等形式，分散缩孔有一般疏松和中心疏松等(图 4-66)。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

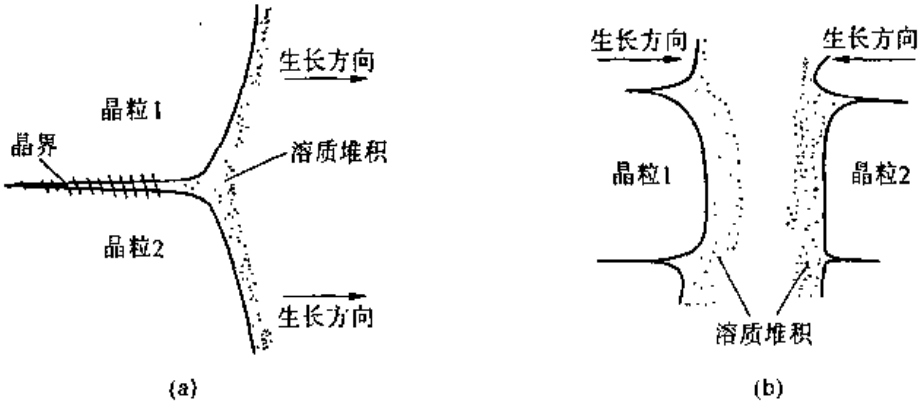


图 4-67　晶界偏析的形成示意图

(a) 两晶粒并排生长;(b)两晶粒相对移动

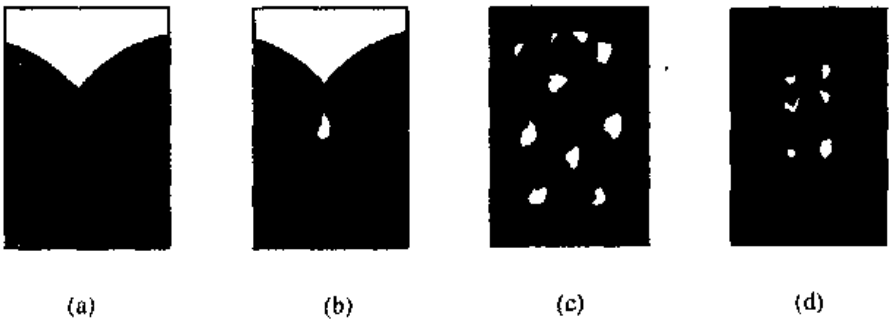


图 4-68　铸件中的缩孔(a) 缩管;(b)缩孔;(c) 一般疏松;(d) 中心疏松

气体在液体中的溶解度随温度的下降而降低,当液体温度下降到一定程度后,液体粘度增大,这时一部分气体不能逸出而以气泡形式残留在铸锭(铸件)内。接近表面的气泡称为皮下气泡。铸锭内的气泡在热加工时可以被焊合,皮下气泡则可因加热或压力加工时铸坯表面破裂而暴露于大气之中,使气泡表面氧化,以致在压力加工时不能焊合,使工件(型材)表面出现如裂纹状的折迭。

习　题

1. 说明下列基本概念

组元、相、相图、化学位、成分过冷、平衡分配系数、正常凝固、区域熔炼、自由度、相律、匀晶转变、同素异构转变、共晶转变、共析转变、包晶转变、包析转变、脱溶、磁性转变、有序-无序转变、稳定化合物、不稳定化合物、组织、组织组成体、伪共晶、不平衡共晶、离异共晶。

2. 试述合金的相平衡条件。铜镍合金在某温度 t 时,处于 L 相与 α 相平衡状态。这时液相的含镍量 X_L^{Ni} 明显低于 α 相的含镍量 X_α^{Ni},问这时镍原子是否会从 α 相向 L 相扩散? 为什么?

3. 承上题,在 t 温度下如二元合金处于两相平衡,则按相律 $f = C - p = 2 - 2 = 0$,但这时合金 0 的成分在 $X_L^{Ni} < X_0^{Ni} < X_\alpha^{Ni}$ 之间变化并不改变合金相的数目与类型。这能否说合金的自由度应为 $f = 1 \neq 0$? 为什么?

4. 什么是成分过冷？用示意图进行说明。推导发生成分过冷的临界条件，指出影响成分过冷的因素。说明成分过冷对金属凝固时的生长形态的影响。

5. 已知 Pb－Sb 合金为完全不互溶、具有共晶转变的合金，共晶成分为 11.2% Sb，Pb 的硬度为 HB3，Sb 的硬度为 HB30。今要用铅锑合金制成轴瓦，要求组织是在共晶基体上分布有 5% 的硬质点 Sb，求该合金的成分及硬度。

6. 利用相图分析含 28% Sn 的 Pb－Sn 合金的平衡结晶过程，画出示意图；指出室温下的相，并求相的相对重量；指出室温下的组织并求组织组成体的相对量。

7. 试根据下列数据绘制 Mg－Cu 相图。Mg 的熔点为 649℃，Cu 的熔点为 1084.5℃，Mg 和 Cu 可形成稳定化合物 Mg_2Cu（57% Cu 熔点 568℃）及有一定熔解度的稳定化合物 γ 相 $MgCu_2$（84% Cu 熔点 820℃）。室温下，α 固溶体的浓度近似为 100% Mg，β 固溶体的浓度近似为 100% Cu。Mg－Cu 合金有如下三相平衡转变：(1) $L_{(90.3\%Cu)} \xrightleftharpoons{772℃} \gamma + \beta_{(96.7\%Cu)}$；$L_{(64.3\%Cu)} \xrightleftharpoons{552℃} Mg_2Cu + \gamma$；$L_{(30.7\%Cu)} \xrightleftharpoons{465℃} \alpha_{(0.61\%Cu)} + Mg_2Cu$。

8. 已知 A－B 合金相图的一角如图 4-6(b)，$K_0 > 1$，定向凝固时，固相无扩散，液相中仅有扩散。合金成分为 C_0，已凝固了一部分，固-液界面处固相成分已达到 C_0，试写出(1) 界面前沿液相的溶质分布公式（C-Z 关系式），(2) 推导出界面前沿液体的熔点分布公式（T_L-Z 关系式）。

9. 有尺寸相同、形状相同的铜-镍合金铸件，一个含 10% Ni，一个含 50% Ni，铸后缓冷，问固态铸件中哪个偏析严重？哪个分散缩孔多？为什么？

10. 简述铸锭的三晶区的形成原因，用什么方法可使柱晶区更发达？用什么方法可使中心等轴区扩大？

11. 利用 Pt－Ag 相图（图 4-27），分析含 20% Ag，42.4% Ag，60% Ag 的合金的平衡凝固过程，画出其室温组织示意图。

12. 说明下列基本概念

α-Fe、铁素体、γ-Fe、奥氏体、渗碳体、石墨、一次渗碳体、二次渗碳体、三次渗碳体、珠光体、莱氏体、变态莱氏体、工业纯铁、亚共析钢、共析钢、过共析钢、白口铸铁、灰口铸铁、宏观偏析、正常偏析、反常偏析、比重偏析、显微偏析、胞状偏析、枝晶偏析、晶界偏析。

13. 默画出 Fe－Fe_3C 相图，标注出 P，S，E，C 的成分，共晶转变和共析转变温度。分别用相和组织标注相图。

14. 分析含碳量为 0.4% C，0.77% C，1.2% C 的碳钢从液态冷至室温时的结晶过程，画出结晶过程示意图，计算室温下三种钢组成相的相对量和组织组成体的相对量。

15. 分析含碳量为 3.0% C 的白口铸铁的结晶过程，画出结晶过程示意图；计算室温下组成相的相对量和组织组成体的相对量。

16. 计算珠光体、莱氏体中 Fe_3C 的相对重量。

17. 说明碳含量对碳钢的组织和性能的影响。

18. 何谓钢的热脆性？何谓钢的冷脆性？是怎样产生的？如何防止？

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第五章　三元相图

实际生产中应用的合金不只是二元合金，还有有三元、四元、多元合金。即使是二元合金当它含有某种杂质元素，特别是发生偏析而在局部富集了第三组元时，应该把它当作三元合金来研究。

三元合金由于有三个独立参数：温度和两个成分参数，所以是空间立体图形，图形比较复杂。要测出一个完整的三元相图是相当费事的。目前测出的完整的三元相图也不很多。在实际生产和研究时常应用的是三元相图中的等温截面图、变温截面图及投影图。因此本章的任务是初步建立三元合金相图的空间概念，掌握三元相图的读图法，以便能应用三元相图的截面图、投影图等资料。

5.1　三元相图的成分表示法

三元系合金有两个独立的成分参数，所以其成分必须用一个平面图形来表示。通常用等边三角形来表示三元相图的成分，有些情况也用等腰或直角三角形。

5.1.1　浓度三角形

图5-1是一个表示合金成分的等边三角形，称之为浓度三角形。

浓度三角形的三个顶点代表 A，B，C 三个纯组元，各边表示二元合金的成分，AB 边代表 $A-B$ 二元合金的成分，BC，AC 边分别代表 $B-C$，$A-C$二元合金的成分。三角形内任一点 O，代表一定成分的三元合金。

一般均沿着顺时针（或者逆时针）一个方向标注组元的浓度，图 5-1 是逆时针表示法。

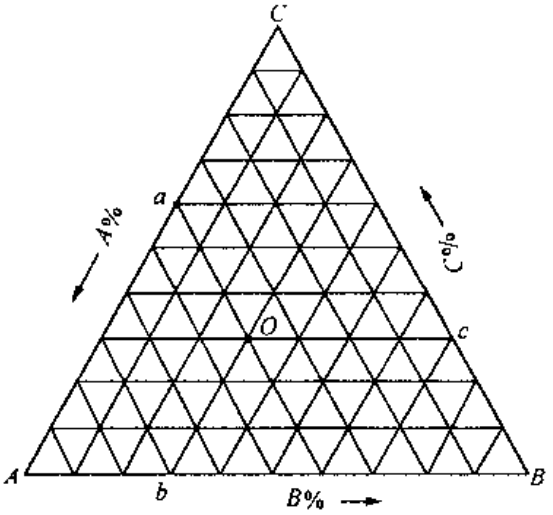


图 5-1　浓度三角形

三角形内任意一点（如 O 点）的合金成分可以用下述方法求得：先求 A 的含量，过 O 点作一平行于 BC 边（与组元 A 相对的边）的直线交 AC 边于 a（40%），即 A 组元的含量为 40%。同样由 O 点作一平行于 AC 边（与组元 B 相对的边）的直线交 AB 边于 b（30%），即 B 组元含量为 30%。由 O 点作平行于 AB 边的直线交 BC 于 c（30%）得 c 含量为 30%。$A\% + B\% + C\% = 40\% + 30\% + 30\% = 100\%$。为了便于找到合金成分，可先在三角形内画出格子。

5.1.2　浓度三角形中具有特定意义的线

在浓度三角形中有两条具有特殊意义的线。了解其意义对分析相图有帮助。

1. 平行于浓度三角形某一条边的直线

凡成分位于这条线上的合金，它们所含的，这条边相对的顶点代表的组元的浓度是一定的。如图 5-2 中 cd 线上所有合金 c 组元的含量都等于 BC。

2. 通过三角形顶点的任一直线

凡成分位于该直线上的合金，它们所含的，由另两个顶点所代表的两组元的浓度比是一定的。如图 5-2 中成分位于 CP 直线上的所有合金，A，B 组元的比值：$X_A/X_B = PB/AP$（证明略）。由此可推知，成分位于浓度三角形的中垂线上的所有合金，另外两个顶点代表的组元含量相等。

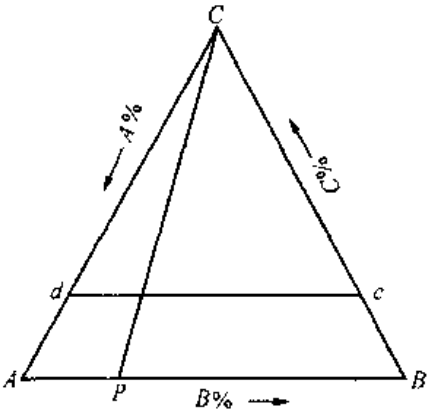


图 5-2　浓度三角形中具有特殊意义的线

5.2　三元系平衡转变的定量法则

在三元系相图分析时，用直线定律确定二相区平衡相的相对量，用重心定律确定三相区平衡相的相对量。

5.2.1　直线定律

直线定律可叙述为：如图 5-3，三元系中某一浓度 c 的合金分解为 a，b 两相时，a，b，c 三个浓度点必位于同一直线上。两相的重量比为 $\frac{W_a}{W_b} = \frac{cb}{ac}$。这个定律就是二元系的杆捍定理，为区别，在三元系中称之为直线定律，或直线法则。

5.2.2　重心定律

重心定律可叙述为：如图 5-4，在三元系中如 M 成分的合金分解为 D，E，F 三个相，则 M 必位于 ΔDEF 的重心（三相的重量重心位置而不是几何重心位置），而且合金 M 的重量与三个相的重量有如下关系

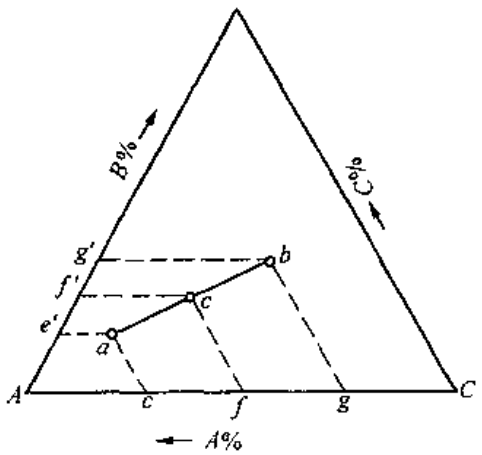


图 5-3　三元相图中的直线定律

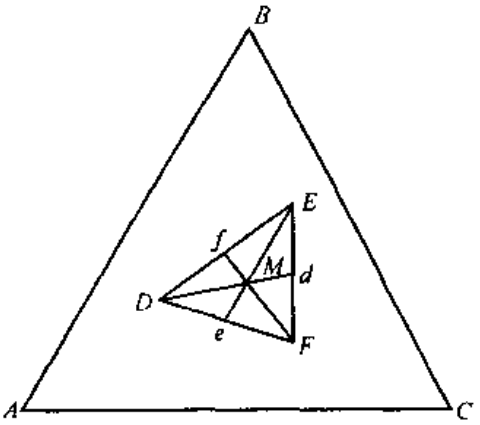


图 5-4　三元相图中的重心定律

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$W_D\% = Md/Dd$$
$$W_E\% = Me/Ee$$
$$W_F\% = Mf/Ff$$

5.3 三元匀晶相图

三元系中如果任意两个组元都可以无限互溶，那末它们所组成的三元合金也可以形成无限固溶体。这样的三元合金相图称为三元无限互溶型相图，也叫三元匀晶相图。

5.3.1 相图分析

图 5-5 为一三元匀晶相图。图中底面正三角形 ABC 为浓度三角形，三条过顶点的纵轴是温度轴。$A_1B_1C_1d_L$ 是液相面，$A_1B_1C_1d_S$ 是固相面。液相面以上是液相区，液相面与固相面之间的区域为液相(L)+固相(α)两相区。在固相面以下的区域为单相 α 固溶体区。三个棱柱面是三个二元系相图，整个三元立体相图可以看作是这三个二元系相图在空间的延伸。这一思想对于我们认识复杂三元立体图将有帮助。

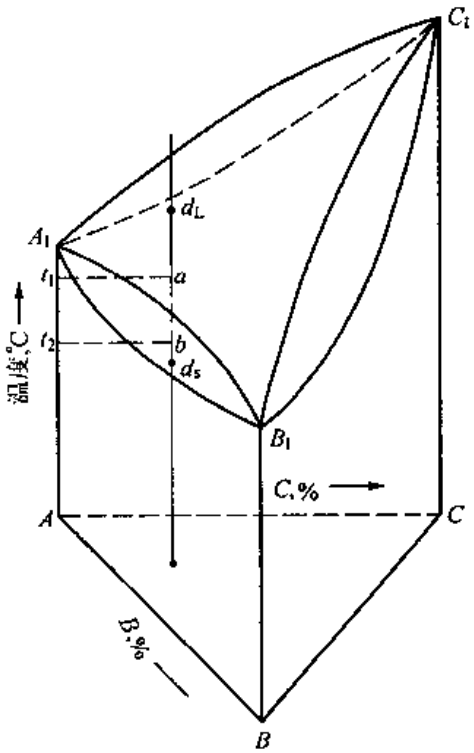


图 5-5 三元系匀晶相图

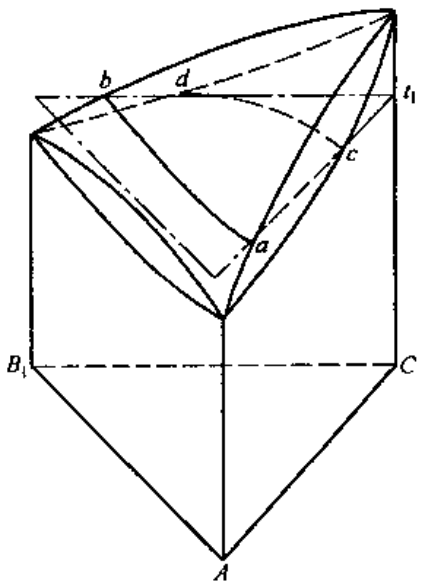


图 5-6 三元图等温(水平)截面的截取

5.3.2 等温截面图(水平截面图)

三元立体相图比较复杂，实际上大量应用的是它的截面图。首先讨论等温截面图，它是用来表示在一定温度下，所有合金处于平衡状态的相，各平衡相的浓度，并可确定各相的相对重量。

如图 5-6 所示，过 t_1 的水平面与三元相图相截，则得到图 5-7 所示的温度 $t = t_1$ 时的等温截面。

等温截面上 ab 是等温截面与液面的交线，cd 是此面与固相面的交线。在温度 t_1

时，成分在 L 区中的合金为液相，在 $L+\alpha$ 区的合金为液相 + 固相(α)，在 α 区的合金为单相 α 固溶体。

$L+\alpha$ 相区中连接 $ab-cd$ 的一系列直线称为连接线或共轭线。连接线是等温截面图上两相区中很重要的线。可以用连接线来确定两组成相的相成分及两相的相对重量。

如图 5-7 中合金 O 位于两相区($L+\alpha$)连接线 mn 上。则可以判定合金 O 在 t_1 温度下由成分为 n 的液相和成分为 m 的 α 相组成。所有位于 mn 连接线上的合金，液相的成分都是 n，固相(α)的成分都是 m。

O 合金在 t_1 温度下两相的相对重量可在 mn 连接线上用直线定律求得 $\frac{W_\alpha}{W_L}=\frac{On}{Om}$。

实际上等温截面图及其上两相区的连接线都是由实验测得的。比较完整的等温截面图两相区应标明一些重要的连接线。但一般等温截面上两相区内常常未标连接线。在这种情况下，我们可以粗略估计连接线的走向。判断方法如图 5-8。

1. 设三个组元的熔点 $t_C>t_B>t_A$，则过合金 O 的连接线 $s\,l$ 总是相对于 cOg 向熔点降低的方向偏转一个角度(证明略)，如图 sOl。

2. 如果三个组元的熔点未知时，则可取 cOg 上的 $S'l'$ 作为更粗略的估计线。

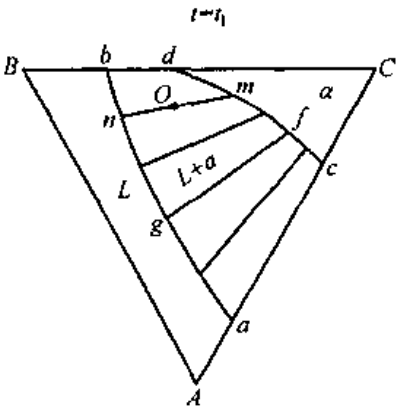


图 5-7　温度 t_1 时的等温截面图和共轭线

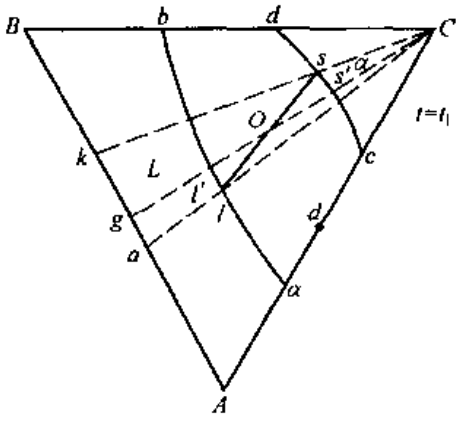


图 5-8　共轭线的走向

5.3.3　变温截面图(垂直截面图)

变温截面图(垂直截面图)可以有两种截取方式。一是过平行于浓度三角形的一边作垂直截面；一是过浓度三角形的顶点作垂直截面(图 5-9)。

过 EF 的变温截面图上，所有合金 C 浓度为 70%，成分轴由 $E\rightarrow F$，$A\%$ 由 $0\rightarrow30\%$。合金Ⅰ成分为：$C\%=70\%$；$A\%=10\%$；$B\%=100\%-70\%-10\%=20\%$。过 BG 的变温截面图上，所有合金 $\frac{A}{C}=\frac{7}{3}$，成分轴从 $G\rightarrow B$，$B\%$ 由 $0\rightarrow100\%$。合金Ⅱ成分为：$B\%=30\%$；$A\%=\frac{7}{7+3}(100\%-30\%)=49\%$；$C\%=100\%-30\%-49\%=21\%$。

由变温截面图可分析所含合金在加热(冷却)过程发生的相变，确定相变临界点，并可推测出不同温度下合金的组织。

必须指出，在变温截面上不能确定多相区的相成分，也不能用杠杆定理来确定相的相

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

对重量。因为三元系两相区的相成分及相的相对重量都要在连接线上确定，而连接线不在所作的垂直截面上。

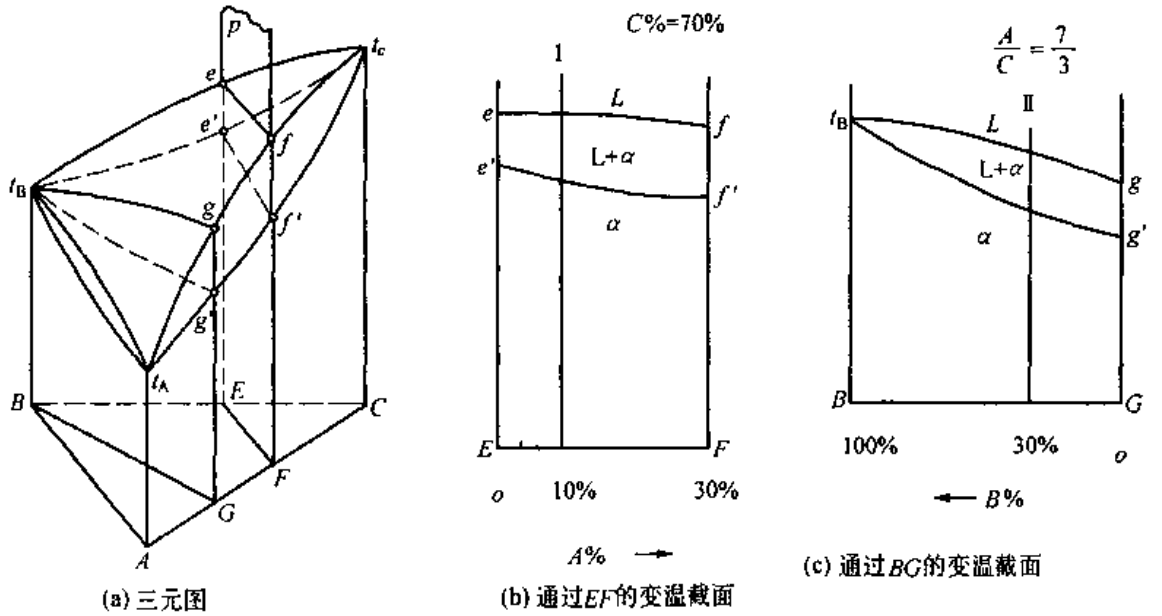


图 5-9　三元相图变温截面的截取

5.4　三元共晶相图

5.4.1　组元在固态互不溶，具有共晶转变的相图

1. 相图分析

图 5-10 为组元在固态下完全不溶的三元共晶相图，这是最简单的三元共晶相图。

由图可见立体相图的三个侧面是三个固态下组元不溶的二元共晶相图。立体图可看作是这三个二元相图向空间的延伸。六条液相线延伸得三个液面：$t_AE_1EE_3$，$t_BE_1EE_2$，$t_CE_2EE_3$。三个二元共晶点延伸为三条三相平衡共晶转变沟线 E_1E，E_2E，E_3E。三条共晶水平线向空间延伸为六个三相平衡共晶转变曲面：$A_1A_3E_1E$，$B_1B_3E_1E$，$A_1A_2E_3E$，$C_1C_2E_3E$，$B_1B_2E_2E$，$C_1C_3E_2E$。过 E 点的水平三角形 $A_1B_1C_1$ 为四相平衡共晶转变面。

立体图的相区如下：

四个单相区：(1)液相区(液面以上)；(2) A，B，C 三个单相区(三条组元垂线)。

三个两相区(液面与三相平衡共晶曲面包围的区域)：$L+A$，$L+B$，$L+C$(图中(b)、(d)、(f))。两相区发生匀晶转变；$L\rightarrow A$，$L\rightarrow B$，$L\rightarrow C$。

四个三相区：(1)三个形状为直线封口的曲面三棱柱体的三相区：$L+A+B$，$L+B+C$，$L+A+C$(图中(c)，(e)，(h)。这三个相区内分别发生三相平衡共晶转变：$L\rightarrow A+B$，$L\rightarrow B+C$，$L\rightarrow A+C$。由相律 $f=C-P+1=1$ 可知转变可在变温下进行；(2) $A+B+C$ 三相区(图中 g)。因为三个相均为纯组元，所以没有脱溶转变。三相区三条棱边被称为单变量线，简称单变线。冷却(加热)时三个相的成分沿三条单变线变化。显然，在等温截面图上，三相区必为三角形，三个顶点即是三个相的成分点。

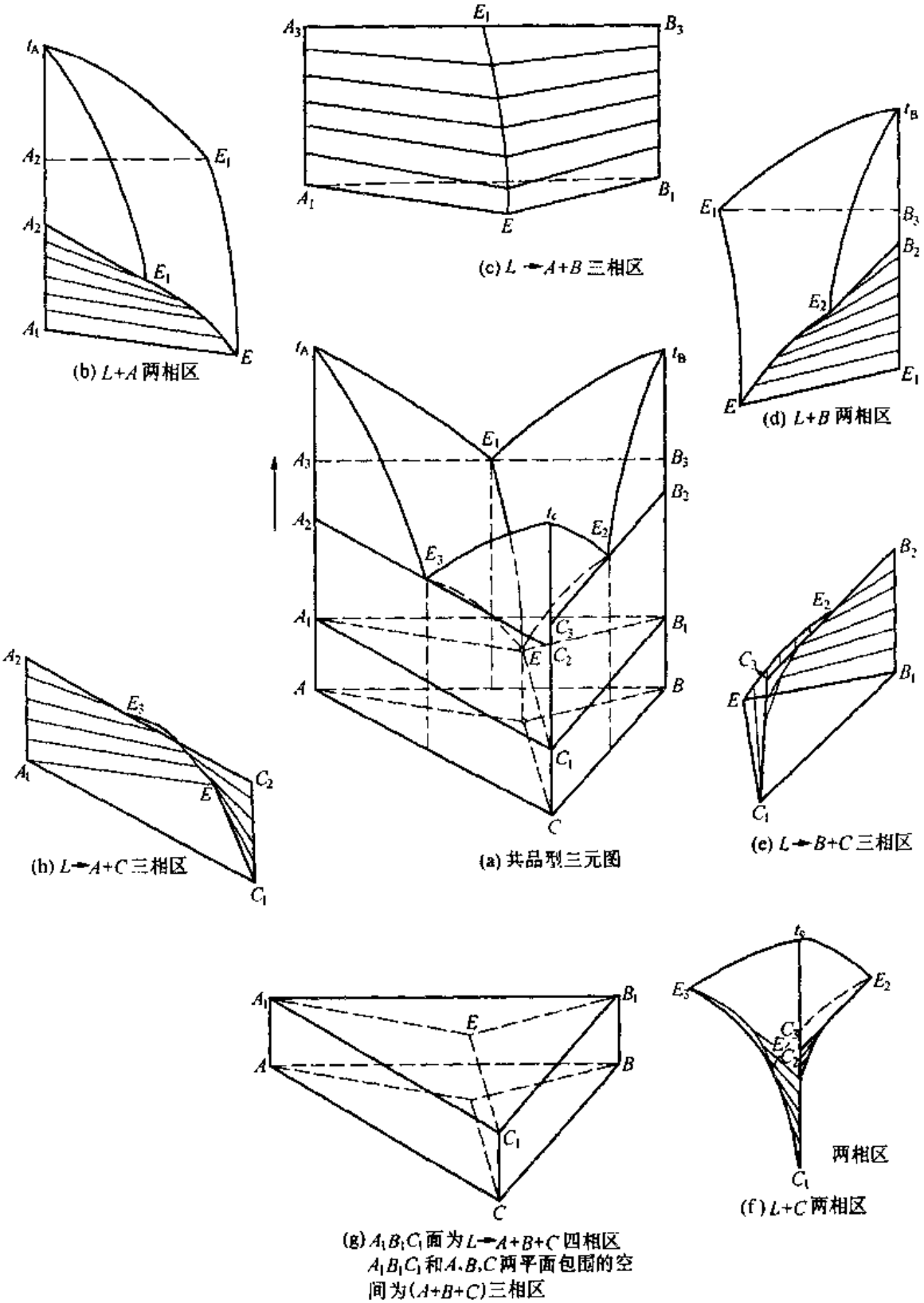


图 5-10 简单三元共晶相图及空间各相区

一个四相区：$L+A+B+C$（图中 $\Delta A_1B_1C_1$），在这个温度下合金发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A+B+C$。由相律 $f=C-P+1=0$ 可知是恒温转变。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2. 投影图

投影图有两种。一种是把空间相图中所有相区间的交线都投影到浓度三角形中，借助对立体图空间构造的了解，可以用投影图来分析合金的冷却和加热过程。另一种是把一系列水平截面中的相界线投影到浓度三角形中，在每一条线上注明相应的温度，这样的投影图叫等温线投影图。等温线相当于地图上的等高线，可以反映空间相图中各种相界面的变化趋势。等温线越密，表示这个相面越陡。

图 5-11 为简单三元共晶相图的投影图。该图具有上述两种投影图的功能。下面以合金 O 为例，利用投影图来分析其凝固过程并判断其室温组织。

图中 Ae_1Ee_3，Be_1Ee_2，Ce_2Ee_3 是三个液相面的投影。E 点是四相平衡转变共晶点的投影。图中还画出了不同温度的液相线等温线。

合金 O 落在 t_3 等温线上，表明在 t_3 温度，合金 O 开始凝固，析出初晶 A。继续冷却时，不断析出 A 相，按直线定律，冷却过程中，液相成分沿 OA 的延长线变化。在 t_0 温度，液相的成分点落在三相平衡共晶沟线 e_3E 上，说明在 t_0 温度、剩余液相的成分点开始进入 $L+A+C$ 三相区，开始发生三相平衡共晶转变 $L\rightarrow A+C$，液相成分沿 t_0E 变化。液相成分达到 E 点时，剩余液相发生四相平衡共晶转变 $L\rightarrow A+B+C$。合金的室温组织为：初晶 A + 二相共晶($A+B$) + 三相共晶($A+B+C$)见图 5-12。

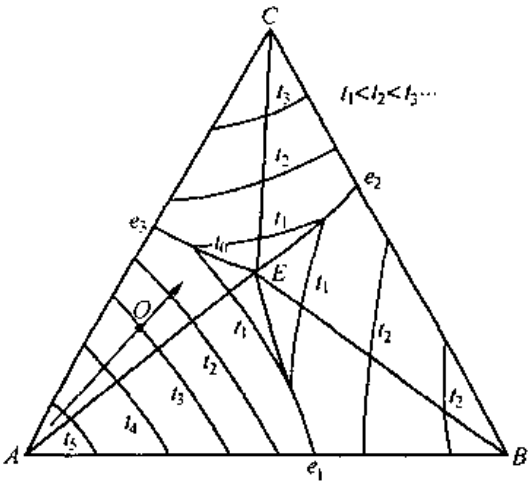


图 5-11 ABC 三元系的投影图

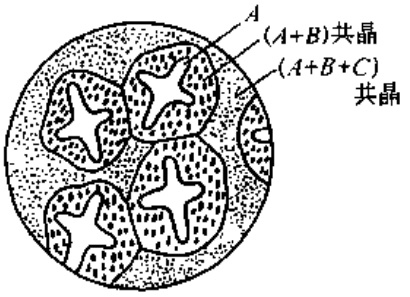


图 5-12 合金 O 的室温组织示意图

同样方法可以分析其他合金的凝固过程，并判断其室温组织。显然，成分位于三相平衡共晶沟线上的合金，凝固过程中不发生匀晶转变，其室温组织为二相共晶 + 三相共晶；成分位于 AE，BE，CE 线上的合金不发生三相平衡共晶转变，其室温组织为初晶 + 三相共晶；成分位于 E 点的合金只发生四相平衡共晶转变，其室温组织为($A+B+C$)三相共晶。

5.4.2 组元在固态下有限溶解，具有共晶转变的三元相图

1. 相图分析

这类相图如图 5-13 所示。这种相图看起来比较复杂，但它与简单三元共晶相图没有本质不同。两个相图的区别在于：1) 固态的三个单相区由 A，B，C 三个纯组元轴向空间扩展为 α，β，γ 三个固溶体单相区；2) 三个二元相图中的固态两相区 $A+B$，$B+C$，$A+C$

向空间扩展为三个固溶体两相区 $\alpha+\beta$，$\beta+\gamma$，$\alpha+\gamma$；3）简单共晶相图中的三个含液相的三相区 $L+A+B$，$L+B+C$，$L+A+C$ 是有两曲面一个垂直平面的三棱柱体，在复杂共晶相图中变为三个棱柱面都为曲面的三棱柱体，三个相区为 $L+\alpha+\beta$，$L+\beta+\gamma$，$L+\alpha+\gamma$；4）$A+B+C$ 三相区变为 $\alpha+\beta+\gamma$ 区并增加了三条固溶度线 aa_0，bb_0，cc_0。

这里有必要对含液相的三相区的结构作进一步说明。

这种三相区是顶部封口，三个侧面为曲面的三棱柱体。图 5-14 为 $L+\alpha+\beta$ 三相区的空间结构。封口线 $a_1E_1b_1$ 为二元系的共晶水平线。a_1a，E_1E，b_1b 分别为 α，L，β 相的单变线。温度下降时，三个平衡相的成分沿三条单变线向下移动。一定温度时，三平衡相的成分点连成一个三角形。这个三角形叫共轭三角形。这就是为什么三元相图等温线截面图中三相区为三角形的原因。

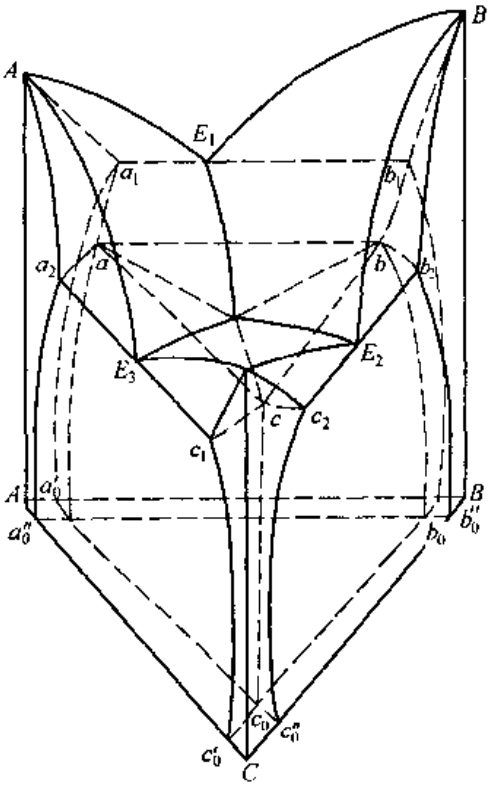


图 5-13 组元在固态有限溶解的三元共晶相图

从图中可以看出，当温度下降时，共轭三角形总是以反应相 L 的顶点为先导，生成相 α，β 的顶点在后向前移动。这是三相平衡共晶转变的特点之一。如将几张不同温度的等温截面图叠在一起，很容易发现这个规律。我们常用这个规律来判定等温截面图上三相区是否发生共晶转变（图 5-15(a)）。

如果用一个垂直截面来截 $L+\alpha+\beta$ 三相区，则三相区在垂直截面图上为一曲边三角形。反应相（L）顶点在上，生成相（α，β）顶点在下。这是我们判断垂直截面图上三相区是否发生共晶转变的判据之一。当然因截面位置不同，有时三相区形状很不规则，需用其他方法来判断（图 5-16(a)）。

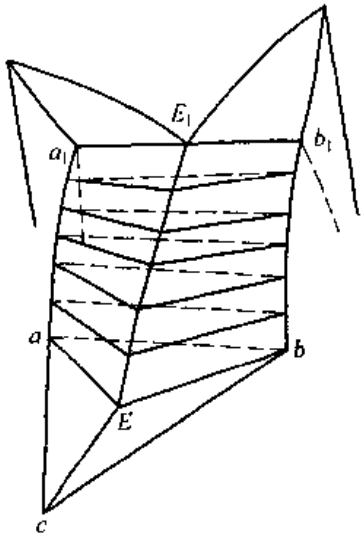


图 5-14 三相区（$L+\alpha+\beta$）的构造

2. 等温截面图

图 5-17 为一张三元系等温截面图，分析该图可找出三元系等温截面图的共同特点是：

（1）三相区都是三角形，三个顶点与三个单相区接触。三个顶点就是该温度下三个平衡相的成分。相的相对量在三角形内用重心定律确定。

（2）三相区以三角形的边与两相区相接，相界线就是两相区的一条共轭连接线。

（3）两相区一般以两条直线和两条曲线作边界、直线接三相区、曲线接单相区。两相区中相的成分由过合金成分点的连接线两端点确定，相的相对量在这条连接线上用直线定律确定。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

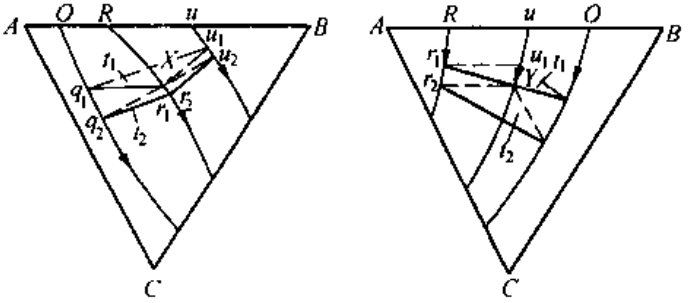
(4) 单相区的形状可以是各种各样的。

5.4.3 三相平衡包晶转变的相图特征

在一些三元系三相区中会发生包晶转变，即一个液相与一个固相生成另一个固相的转变。其反应式为 $L+\alpha\rightarrow\gamma$。这种转变在变温下进行。

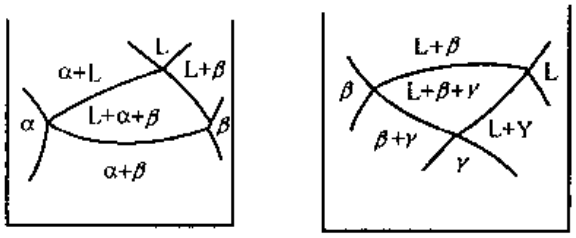
在垂直截面图上，具有包晶转变的三相区形状常为一个顶点在下(生成相)，两个顶点在上(反应相)的曲边三角形。这是我们判定这类转变的判据之一(图 5-16(b))。

在水平截面图上具有包晶转变的三相区也为三角形。温度降低时三角形以一边为先导向前移动。比较几个温度的等温截面图可以发现这个规律。这个规律有助于我们判定等温截面图中三相区的包晶转变(图 5-15(b))。



(a) 共晶型　　(b) 包晶型

图 5-15　温度降低时三相平衡共轭三角形的移动规律



(a) 共晶区　　(b) 包晶区

图 5-16　垂直截面图上的三相区的形状

5.5 三元合金相图的四相平衡转变

除了具有四相平衡共晶(析)转变的相图外，还有具有四相平衡包共晶(析)转变的相图及具有四相平衡包晶(析)转变的相图等。这些相图的空间结构都较复杂，在这里不作详细介绍。本节仅介绍上述三种相图空间图形、投影图、截面图的主要特征，达到能分析它们的投影图及截面图的目的。

5.5.1 立体图中的四相平衡平面

1. 四相平衡共晶(析)转变平面

四相平衡共晶转变是指由一个液相在恒温下转变为三个固相的转变。共析转变的反应相是一个固相。在立体图中，四相平衡平面上方与三个三相平衡棱柱衔接，下方与一个三相平衡棱柱衔接(三上一下)。这种衔接方式表明四相平衡共晶转变前后的反应如下式所示

$$\left.\begin{array}{l} L\rightarrow\alpha+\beta \\ L\rightarrow\beta+\gamma \\ L\rightarrow\gamma+\alpha \end{array}\right\}\cdots L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma\cdots\alpha+\beta+\gamma$$

图 5-18(a)示意地表示了这种衔接方式。

2. 四相平衡包共晶(析)转变平面

四相平衡包共晶转变是指一个液相和一个固相在恒温下转变为两个固相的转变。(包析转变的反应相为两个固相)。这种四相平衡平面为四边形，上下各与两个三相平衡棱柱体衔接(二上二下)，如图 5-18(b)所示。包共晶转变前后的反应可用下式表示

$$\left.\begin{array}{l} L+\alpha\rightarrow\beta \\ L\rightarrow\alpha+\gamma \end{array}\right\}\cdots L+\alpha\rightarrow\beta+\gamma\cdots \qquad \left\{\begin{array}{l} L\rightarrow\beta+\gamma \\ \alpha\rightarrow\beta+\gamma \end{array}\right.$$

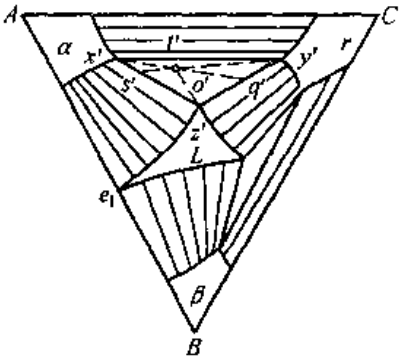


图 5-17　三元共晶图的一个等温截面

3. 四相平衡包晶(析)转变平面

四相转变包晶转变是指一个液相与两个固相在恒温下生成另一个固相的转变(包析转变的反 应相为三个固相)。这种四相平衡平面为三角形，它上与一个三相平衡三棱柱衔接，下与三个三相平衡三棱柱衔接(一上三下)，如图 5-18(c)所示。四相平衡包晶转变前后的反应式为

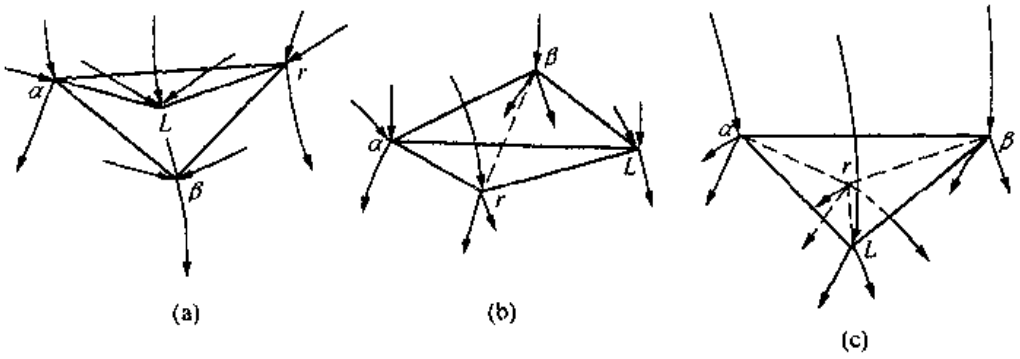


图 5-18　四相平衡平面与三相平衡棱柱衔接的方式

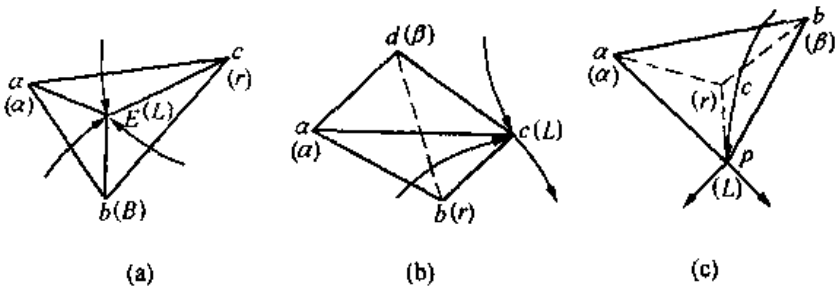


图 5-19　投影图上的四相平衡平面与三相平衡棱柱

$$L\rightarrow\alpha+\beta\cdots L+\alpha+\beta\rightarrow\gamma\cdots \qquad \left\{\begin{array}{l} L+\alpha\rightarrow\gamma \\ L+\beta\rightarrow\gamma \\ \alpha+\beta\rightarrow\gamma \end{array}\right.$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.5.2 投影图上的四相平衡平面

图 5-19 示意地画出了投影图上的四相平衡平面。(a)为四相平衡共晶转变平面;(b)为四相平衡包共析转变平面;(c) 为四相平衡包晶转变平面。为了方便,图上只画出了液相单变线的投影。图上有虚线的三角形表示四相平衡平面下方的三相区。

包共晶转变后会有反应相剩余(ac 与 bd 交点成分的合金除外)。位于 Δabd 的合金在包共晶转变后有 α 相剩余,进一步冷却会脱溶出 $\beta_{II}+\gamma_{II}$。成分在 Δcbd 内的合金在包共晶转变后有液相剩余,进一步冷却将发生 $L\rightarrow\beta+\gamma$ 转变。四相平衡包晶转变后也会有反应相剩余(图中 C 点合金除外)。成分在 Δabc 内的合金转变后有 α、β 剩余,继续冷却发生 $\alpha+\beta\rightarrow\gamma$ 包析转变。成分在 Δapc 内的合金转变后有 L、α 剩余,继续冷却发生 $L+\alpha\rightarrow\gamma$ 包晶转变。成分在 Δpbc 的合金转变后有 L、β 剩余,继续冷却发生 $L+\beta\rightarrow\gamma$ 包晶转变。

在液面投影图中如不画出四相平衡平面,由三条液相单变线的箭头指向也可以判断出四相平衡转变的类型:(1)三条液相单变线指向交点(图 5-20(a)),发生四相平衡共晶转变 $L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$;(2) 两条液相单变线箭头指向交点,一条液相单变线背离交点(图 5-20(b)),发生包共晶转变 $L+\alpha\rightarrow\beta+\gamma$;(3) 一条液相单变线箭头指向交点,另两条液相单变线背离交点(图 5-20(c)),发生四相平衡包晶转变 $L+\alpha+\beta\rightarrow\gamma$。

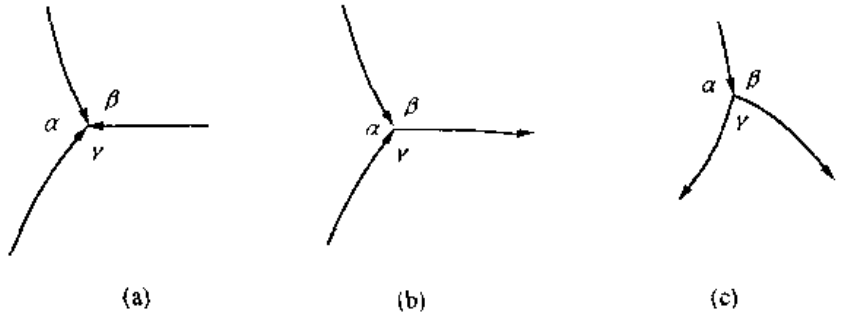


图 5-20 由液相投影图判断四相平衡转变类型

(a) $L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$;(b) $L+\alpha\rightarrow\beta+\gamma$;(c) $L+\alpha+\beta\rightarrow\gamma$

5.5.3 垂直截面图上的四相平衡区

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

对同一三元系面言,所选取的垂直截面不同,垂直截面上与四相平衡区衔接的三相平衡区数可能不同。当水平线段上下衔接的三相平衡区总数达到 4 个时,便可以断定该四相平衡转变的类型。判断方法为:三上一下为共晶型(图 5-21(a));二上二下为包共晶型(图 5-21(b));一上三下为包晶型(图 5-21(c))。

5.6 具有化合物的三元相图及三元相图的简化分割

三元系中的化合物有两种。由两个组元组成的化物称为二元化合物,它处于浓度三

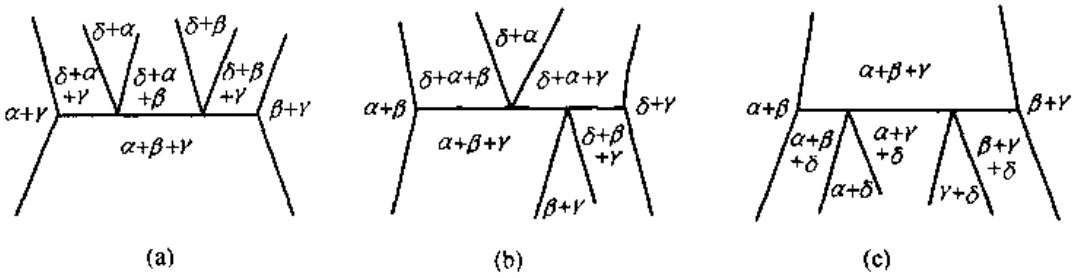


图 5-21　垂直截面中与四个三相平衡棱柱相接的四相平衡平面

角形一边上。由三个组元组成的化合物称为三元化合物，它处于浓度三角形中。如化合物是具有固定熔点，熔点下不分解的稳定化合物，则可把它当作一种“组元”，用它将三元系分割为几个简单的三元系。

图 5-22(a)的三元系中有一个二元化合物 $BmCn$，该三元系可分割为 $A-BmCn-C$，$B-BmCn-A$ 两个三元系。图 5-22(b)的三元系中有一个三元化合物 $AmBnCL$，该三元系可分割为三个简单三元系 $A-AmBnCL-C$，$B-AmBnCL-A$，$C-AmBnCL-B$。

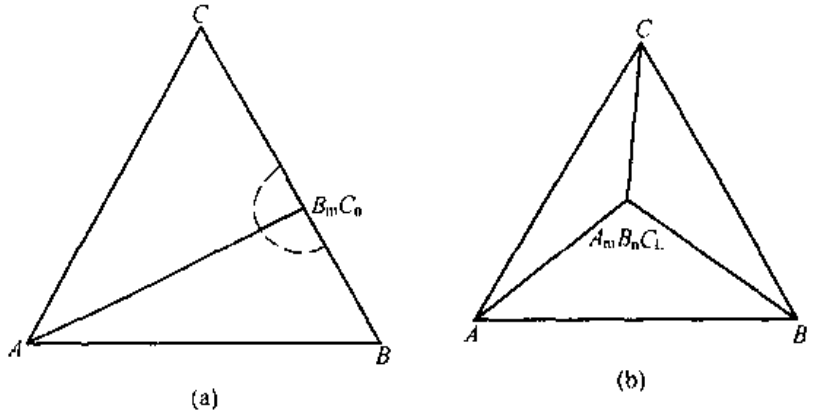


图 5-22　含稳定化合物的三元系的简化分割

(a) 有一个二元化合物；(b) 有一个三元化合物

如三元系中存在两个以上的稳定化合物，三元系简化分割的方法就不止一种。应该指出，正确的分割方法只有一种。如何分割应该由实验方法测定。测出室温下化合物的类型则可判定哪种分法正确。

5.7　三元合金相图应用举例

5.7.1　Fe－C－Si 三元系的垂直截面

图 5-23 为 Fe－C－Si 三元系中 Si% = 2.4% 的垂直截面图。它是对灰口铸铁进行组织分析和制定热加工工艺的重要依据。这里重点分析三相区的转变。

$L+\delta+\gamma$ 相区是一个顶角在下的曲边三角形，由此可判定该相区发生三相平衡包晶转变：$L+\delta\rightarrow\gamma$。由相区邻接关系，三相区上邻 $L+\delta$ 区，下邻 γ 区，说明经过该三相区后 L、δ 消失是反应相，γ 生成是生成相。这进一步证明该相区发生的是三相平衡包晶转变。

$L+\gamma+C$ 相区不完整，看不出是三角形。由相区邻接关系，三相区上邻 L 区下邻 γ

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$+C$。可见 L 是反应相 $\gamma+C$ 是生成相。该区反应为三相平衡共晶转变 $L\rightarrow\gamma+C$。

5.7.2 Fe－Cr－C 三元系垂直截面图

图 5-24 为 Fe－Cr－C 三元系含 13% Cr 的垂直截面图。

1. $\gamma+C_1$，$\alpha+C_2$，$\alpha+C_1$ 两相区

这些相区不能由相区衔接关系判断转变类型，但是由经验可知钢在冷却过程中碳化物不可能溶入 γ 和 α 中，只能由 γ 和 α 中析出。由此可判断这三个相区中冷却时发生的是从 α 或 γ 中析出碳化物的过程。

2. $\alpha+\gamma+C_1$ 三相区

该三相区无三角形形状，用相区衔接关系来分析。它上邻 $\gamma+C_1$ 区下邻 $\alpha+C_1$ 区，可以判断合金冷却时 γ 消失是反应相，α 生成是生成相。C_1 无法由相区衔接关系判断是析出相还是溶入相。由经验知碳在 γ 中的固溶度比在 α 中的大，所以可以判断在 $\gamma\rightarrow\alpha$ 时伴有碳化物析出，所以在 $\alpha+\gamma+C_1$ 三相区发生的是共析转变 $\gamma\rightarrow\alpha+C_1$。

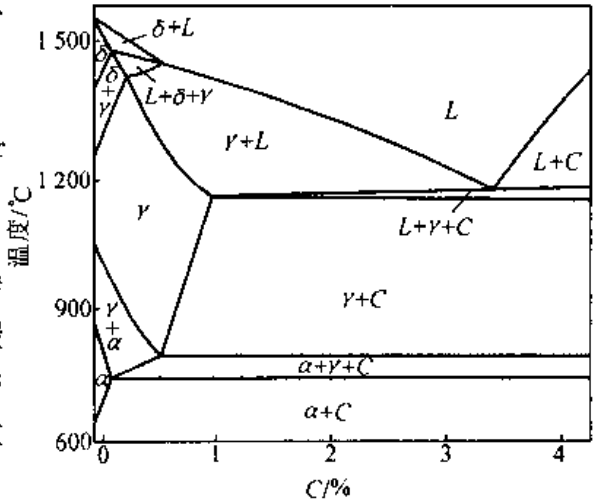


图 5-23 Fe－C－Si 三元系垂直截面图(2.4% Si)

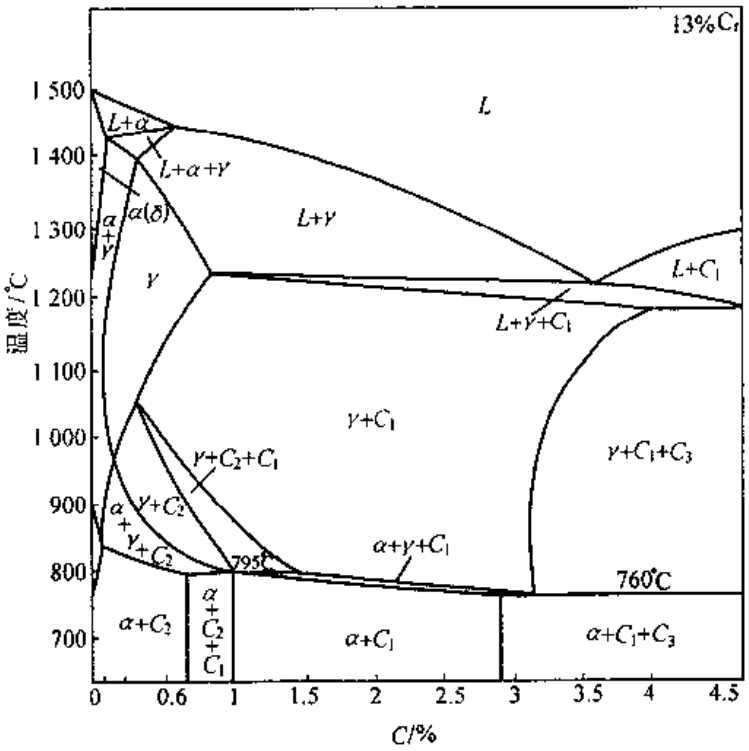


图 5-24 含 Cr13% 的 Fe－Cr－C 三元系的垂直截面

3. 795℃水平线

由水平线邻接相区的相可以判断 795℃水线是 $\alpha+\gamma+C_1+C_2$ 四相平衡转变线。

水平线左侧上邻 $\alpha+\gamma+C_2$，下邻 $\alpha+C_2+C_1$ 说明冷却时 γ 消失是反应相，C_1 生成是生成相。水平线右侧上邻 $\gamma+C_2+C_1$，下邻 $\alpha+C_1$，说明冷却时 C_2 消失是反应相，α 生

成是生成相。综合上述分析可知795℃发生了四相平衡包共析转变：$\gamma + C_2 \rightarrow \alpha + C_1$。

4. 760℃水平线

由水平线邻接相区可知760℃水平线是 $\gamma + \alpha + C_1 + C_3$ 四相平衡区。因这个截面未截到相邻的全部三相区，难以判断转变类型。这时应参考其他垂直截面图或760℃上下温度的水平截面图来判断。由有关手册查到该水平线上发生的是 $\gamma + C_1 \rightarrow \alpha + C_3$ 包共析转变。

5.7.3 Fe－Cr－C 三元系水平截面图

图5-25是Fe－Cr－C三元系在1150℃的水平截面图。图中C为Cr12模具钢的成分点(13%Cr，2%C)。由图可见在1150℃该钢为 $\gamma + C_1$ 两相组成。我们可以将 $\gamma + C_1$ 区两直边延长交于一点，连接交点与 c 得近似的共轭线 acb。由此可用直线定律求出 γ，C_1 的重量相对量。a 点和 b 点分别是 γ 和 C_1 的近似成分点。图中 p 点是18%Cr，1%C 合金钢的成分点。说明在1150℃该钢处于 γ，C_1，C_2 三相平衡。三角形顶点为三个相的成分点。三相的相对量可由重心定律求得。

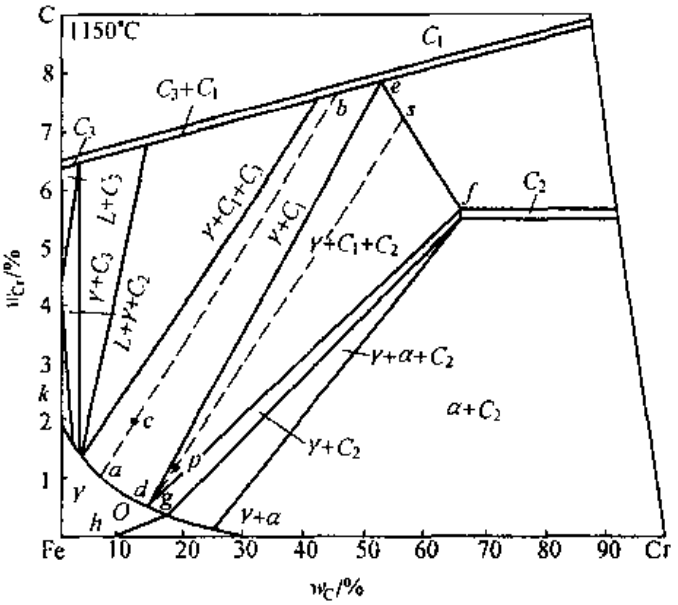


图5-25 Fe－C－Cr三元系的等温截面

5.7.4 $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ 三元系投影图

图5-26(a)是 $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ 三元系投影图富 SiO_2 的一角。这是陶瓷研究中常用的相图之一。这里对⊗成分的陶瓷进行分析。

1. 凝固过程分析

由等温线可知，该陶瓷于大约1450℃从液相中析出 $CaO \cdot SiO_2$(A 点成分)。随温度降低 $CaO \cdot SiO_2$ 不断增加，液体成分沿 AB 线移动。当液相成分达到 B 点时，发生三相平衡共晶转变 $L \rightarrow SiO_2 + CaO \cdot SiO_2$。温度继续下降，液相成分向 C 点移动。当液相成分达到 C 点时，发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow CaO \cdot SiO_2 + SiO_2 + Al_2O_3(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$。成分为⊗的陶瓷的室温组织为初晶($CaO \cdot SiO_2$)＋两相共晶($CaO \cdot SiO_2 + SiO_2$)＋三相共晶($CaO \cdot$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

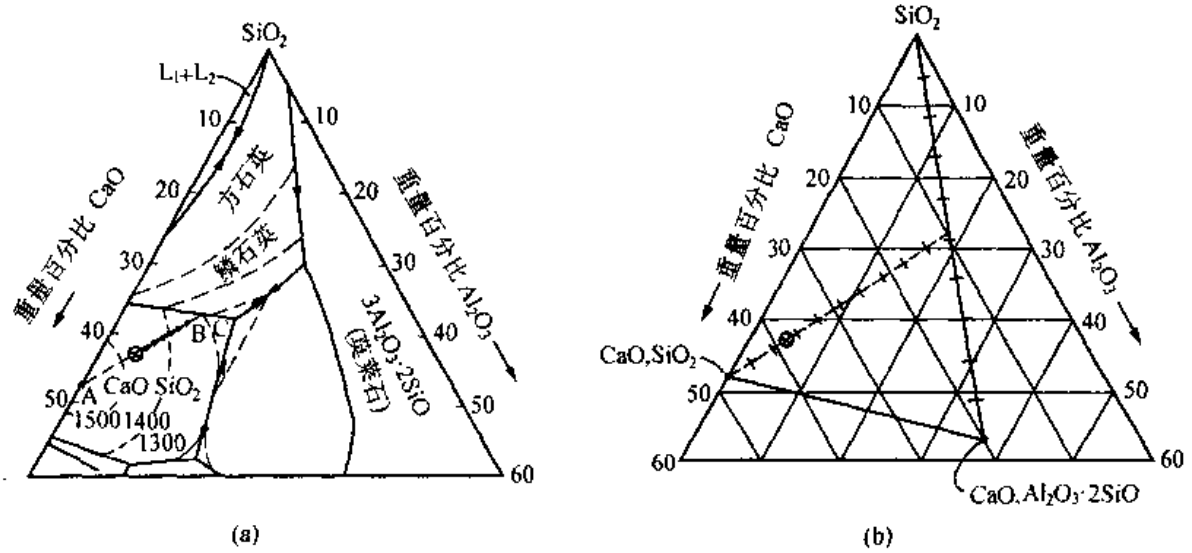


图 5-26 例题中成分的结晶过程及相对量计算

(a) $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 相图富 SiO_2 端；(b) 相对量计算

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)。

2. 求室温下⊗陶瓷三组成相的质量百分数

将三个组成相 $CaO \cdot SiO_2$，SiO_2，$Cao \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的成分点标于浓度三角形中(图 5-26(b))，用重心定律则可求出三相的重量百分数为：

$CaO \cdot SiO_2 = \frac{7.5}{10} = 75\%$；$SiO_2\% = (100\% - 75\%) \times \frac{5}{10} = 12.5\%$；$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = (100 - 75 - 12.5)\% = 12.5\%$。

习　题

1. 说明下列基本概念

成分三角形、直线定律、重心定律、共轭线(连接线)、单变量线、垂直截面、水平截面、投影图、四相平衡共晶转变、四相平衡包共晶转变、四相平衡包晶转变。

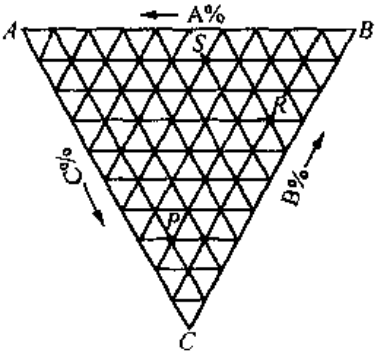


图 5-27

2. 由图 5-27 回答：(1)指出 P，R，S 合金的成分，(2)将 2kg P，4kg R，7kg S 混合后得到的新合金的成分是什么？(3) 定出含 C 为 30%，而 A 和 B 组元浓度比与 S 合金相同的合金的成分；(4) 若有 1kg P，要配 15kg 什么样成分的合金才能配成 16kg R 成分的合金。

3. 图 5-28 为简单三元共晶合金，Bi－Cd－Sn 相图的投影图，(1)示意地画出 10%Sn 的合金的垂截面图；(2) 分析合金Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ及 E_T 的凝固过程，画出室温组织示意图。

4. 图 5-29 为 Fe－W－C 三元系在低碳部分的液相面投影图。写出图中所有四相平衡转变的反应式，判断转变类型。

5. 图 5-30 为 Fe－C－N 三元系在 575℃的水平截面。(1)标出图中各相区的名称；

(2)写出图中四相平衡转变的反应式;(3) 用作图法求出图中 O_1, O_2 合金在 575℃时相的相对量,指出相的成分点。

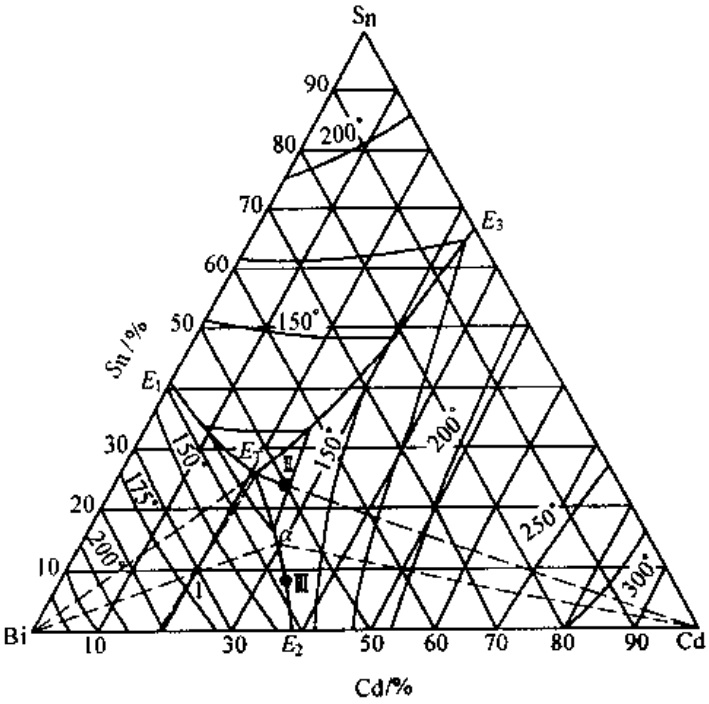


图 5-28 Bi－Cd－Sn 三元系投影图

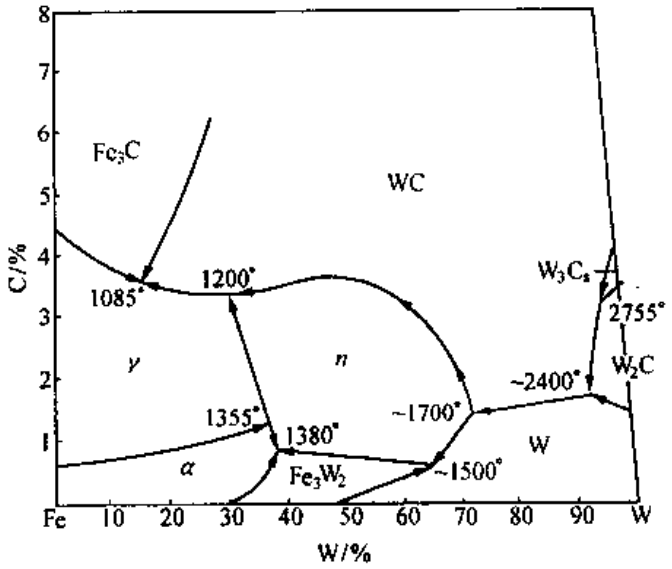


图 5-29 Fe－W－C 三元系在低碳部分的液相面投影图

6. 比较二元相图和三元相图垂直截面的异同。

7. 说明三元相图的变温截面、等温截面、投影图的作用及局限性。

8. 用图 5-24 分析(1)含 0.5% C,13% Cr;(2)含 1.5% C,13% Cr 的铁－铬－碳合金的凝固过程,写出各相区的反应式及室温下的组织。

9. 图 5-31 为具有包晶转变相图的投影图。(1) 写出四相平衡转变反应式,指出四个平衡相的成分点;(2) 写出四相包晶转变前后的三相平衡,写出反应式。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

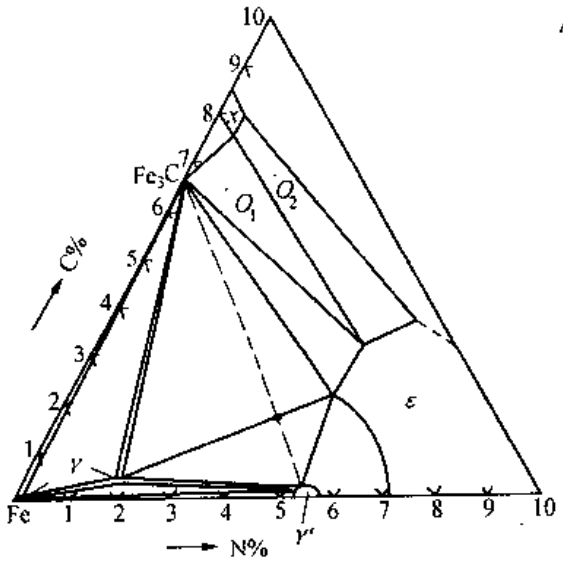


图 5-30　Fe－C－N 三元系 575℃水平截面

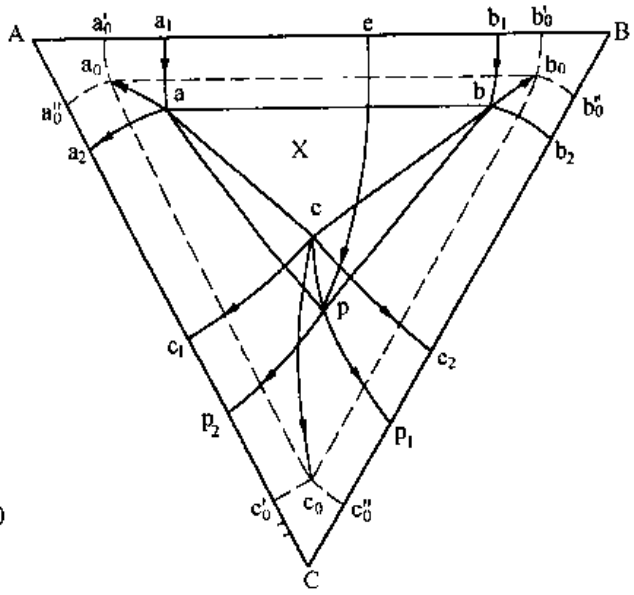


图 5-31　三元包晶转变相图的投影图

第六章　固体材料的变形与断裂

材料的强度与塑性是两个十分重要的力学性能，它与材料的组织和结构有密切关系。材料受力后要发生变形与断裂，掌握其规律，研究其微观机制，分析影响塑性变形的各种因素，设法阻止或延缓塑变的发生是强化材料的重要途径，同时又可指导塑性加工成型，这对生产实际无疑是十分重要的。本章主要讨论材料的形变行为和微观机制。

材料的变形可分为：弹性的、塑性的和粘性的。一般金属材料是弹塑性体，而有些高分子材料随变形温度不同，可以是弹性的、粘弹性、粘性的状态。

6.1　弹性变形

6.1.1　普弹性

晶体发生弹性变形时，应力与应变成线性关系，去掉外力后，应变完全消失，晶体恢复到未变形状态。弹性变形阶段应力与应变服从虎克定律

$$\sigma = E\varepsilon \quad 或 \quad \tau = G\gamma \tag{6-1}$$

其中 σ 为正应力，τ 为切应力，ε 为正应变，γ 为切应变，E 为杨氏模量，G 为切变模量。E 与 G 满足

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{6-2}$$

式中 ν 为泊桑比，对金属来说 ν 多在 0.3 ~ 0.35 之间。

弹性模量是重要的物理和力学参量，表示使原子离开平衡位置的难易程度，只取决于晶体原子结合的本性，不依晶粒大小以及组织变化而变，是一种组织不敏感的性质。对于金刚石一类的共价晶体，弹性模量很高；金属与离子晶体的弹性模量较低；而分子链的固体如塑料、橡胶及分子晶体等的弹性模量更低。温度升高，键合力减弱，从而降低了弹性模量。表 6-1 给出了几种材料室温下的弹性模量。

表 6-1　几种不同材料的弹性模量

材　料	$E/10^4$ MPa	泊　松　比
钢	20.7	0.28
铜	11	0.35
聚乙烯	0.3	0.38
橡胶	$\sim 10^{-4} \sim 10^{-3}$	0.49
氧化铝	40	0.35

对于完全弹性体，加上或除去应力，应变都是瞬时达到其平衡值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.1.2 滞弹性

在讨论弹性时，通常只考虑应力和应变关系，而不大考虑时间的作用。若在弹性范围内加载或去载，发现应变不是瞬时达到其平衡值，而是通过一种驰豫过程来完成的，即随时间的延长，逐步趋于平衡值的，如图 6-1。图中 $0a$ 为弹性应变，是瞬时产生的；$a'b$ 是在应力作用下逐渐产生的弹性应变叫滞弹性应变；bc 等于 $a0$，是应力去除时瞬时消失的弹性应变；$c'd$ 等于 $a'b$ 是除去应力后，随时间的延长逐渐消失的滞弹性应变。

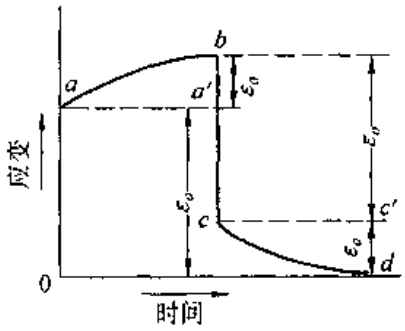


图 6-1 恒应力下的滞弹性曲线

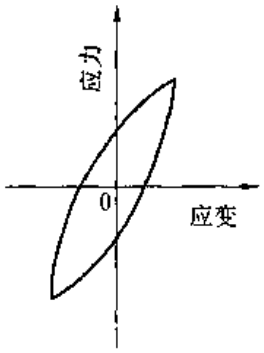


图 6-2 振动应力下滞弹性引起的应力-应变回线

由于应变落后于应力，在适当频率的振动应力作用下，应力-应变曲线就成一回线，如图 6-2。回线所包围的面积是应力循环一周所消耗的能量，称为内耗。

滞弹性应变会引起应力松驰，并使弹性振动迅速衰减，工程上应予以适当重视。滞弹性应变通常很小，尤其当外加应力很大时，滞弹性应变更小。滞弹性应变的产生与金属中某些内部过程有关，因此可把内耗作为一种工具，用于应力感生的各种驰豫过程的研究。

6.2 单晶体的塑性变形

工程上应用的金属材料通常是多晶体。但多晶体的变形与组成它的各晶粒的形变有关。所以本节首先研究单晶体的塑性变形。

金属的塑性变形主要通过滑移方式进行，此外还有孪生与扭折。高温变形时，还会以扩散蠕变与晶界滑动方式进行。下面首先介绍滑移。

6.2.1 滑 移

1. 滑移现象

将表面经磨制抛光的金属试样进行适当的塑性变形，然后作显微观察。在抛光的表面出现许多明显的滑移变形的痕迹，如图 6-3，称为滑移带。若用电子显微镜观察，发现每条滑移带均由许多聚集在一起的相互平行的滑移线所组成。滑移线实际上是晶体表面产生的一个个滑移台阶造成的，滑移带和滑移线的示意图见图 6-4。

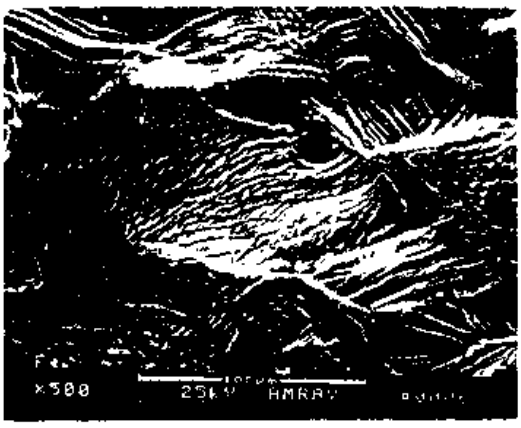


图 6-3 Q235 钢冷压 60% 的滑移带

在晶体缺陷一章已指出，室温下晶体塑变的主要方式是滑移，滑移是靠位错的运动实现的。

位错沿滑移面滑移，当移动到晶体表面时，便产生了大小等于柏氏矢量的滑移台阶，如果该滑移面上有大量位错运动到晶体表面，便产生了图 6-4 的高度大约 1 000 个原子间距的滑移台阶。宏观上，晶体的一部分相对另一部分沿滑移面发生了相对位移，这便是滑移，滑移矢量与柏氏矢量平行。

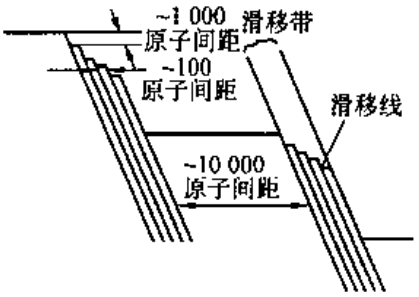


图 6-4　滑移带及滑移线示意图

2. 滑移系

滑移时，滑移面与滑移方向并不是任意的，由公式(2-4)，滑移面应是面间距最大的密排面，滑移方向是原子的最密排方向，此时派-纳力最小。一个滑移面与其上的一个滑移方向组成一个滑移系。几种常见金属晶体结构的滑移系如图 6-5 所示。

面心立方金属的滑移面为{111}，共有 4 组，滑移方向为〈110〉，每组滑移面上包含 3 个滑移方向，因此共有 12 个滑移系。

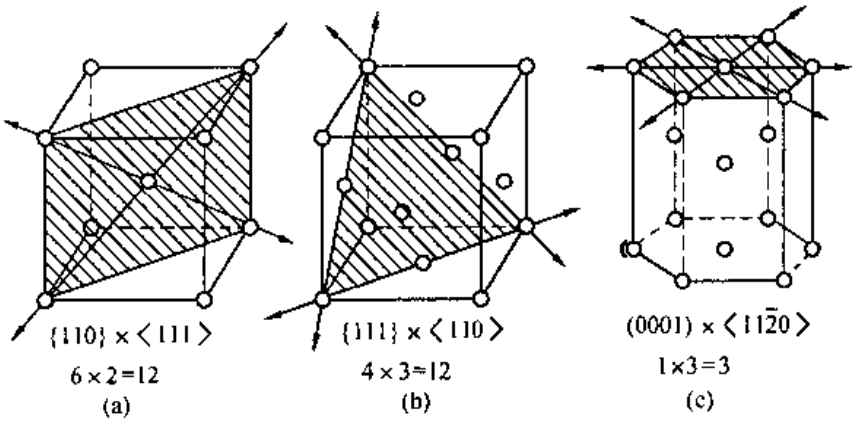


图 6-5　三种常见金属晶体结构的滑移系

(a) 体心立方　(b) 面心立方　(c) 密排六方

密排六方金属滑移面为(0001)，滑移方向为 $<11\bar{2}0>$，每组滑移面上三个方向，所以具有 3 个滑移系。

体心立方滑移面为{110}，共 6 组，滑移方向为 <111>，每组滑移面包含 2 个滑移方向，故也有 12 个滑移系。

密排六方金属中，滑移方向比较稳定。滑移面与密排六方的轴比 c/a 有关，当 c/a 大于或接近 1.633 时最密排面为(0001)，滑移系为(0001) $<11\bar{2}0>$，如 Zn，Cd。当 c/a 小于 1.633，(0001)面间距缩小，不再是最密排面，滑移面将变为柱面 $\{10\bar{1}0\}$，$\{10\bar{1}0\}$ 包括 3 组晶面，每柱面包括一个 $<11\bar{2}0>$ 方向，故滑移系仍为 3 个，如 Ti，Zr。密排六方金属滑移系少，滑移过程中，可能采取的空间位向少，故塑性差。

体心立方结构缺乏密排程度足够高的密排面，故滑移面不太稳定，通常低温为{112}、中温为{110}，高温时为{123}，滑移方向很稳定总是 <111>。{112}晶面族共包括 12 组不同方位的晶面，每晶面上都有一个 <111> 方向。{123}共有 24 组不同方位的晶面，每晶面也有一个 <111> 方向。加上 12 个{110} <111> 滑移系，体心立方共有 48 个滑移系。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

例如 α－Fe 滑移通常可在{110}，{112}，{123}晶面上同时进行，故滑移带呈波纹状。体心立方金属滑移系较多故比密排六方结构金属塑性好。但其滑移面原子密排程度不如面心立方，滑移方向的数目也少于面心立方，故体心立方金属不如面心立方金属塑性好。

3. 滑移的临界分切应力

当晶体受到外力作用时，不论外力方向、大小和作用方式如何，均可将其分解成垂直某一晶面的正应力与沿此晶面的切应力。只有外力引起的作用于滑移面上，沿滑移方向的分切应力达到某一临界值时，滑移过程才能开始。

设拉应力为 P，作用于截面为 A 的圆柱形单晶上，如图 6-6。外力轴与滑移面法线 $\boldsymbol{n}$ 夹角为 ϕ，与滑移方向夹角为 λ，则外力在滑移方向上的分切应力为

$$\tau = \frac{P}{A/\cos\phi} \cdot \cos\lambda = \frac{P}{A}\cos\lambda\cos\phi = \sigma\cos\lambda\cos\phi \quad (6\text{-}3)$$

式中 $\cos\lambda\cos\phi$ 称为取向因子或 Schmid 因子。

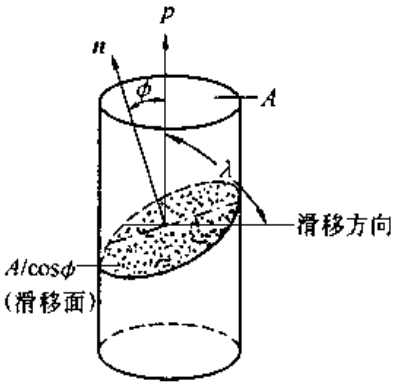


图 6-6 临界分切应力分析图

当(6-3) 式中 τ 达到临界值 τ_c 时，宏观上金属开始屈服，故 $\sigma = \sigma_s$，代入(6-3) 式

$$\tau_c = \sigma_s\cos\lambda\cos\phi \text{ 或 } \sigma_s = \frac{\tau_c}{\cos\lambda\cos\phi} \quad (6\text{-}4)$$

式中 τ_c 为临界分切应力，其值决定于结合键特征、结构类型、纯度、温度等因素，当条件一定时，为定值。表 6-2 给出一些金属单晶体在室温下滑移的临界分切应力 τ_c 值。

表 6-2 一些金属单晶体的临界分切应力

金属	晶体结构	纯度	滑移系	τ_c(MN/m²)
Al	面心立方		{111}⟨110⟩	0.79
Cu		99.9		0.49
Ni		99.8		3.24 ~ 7.17
Fe	体心立方	99.96	{110}，{112}⟨111⟩	27.44
Nb			{110}⟨111⟩	33.8
Mg	密排六方	99.95	{0001}⟨11$\bar{2}$0⟩	0.81
		99.98	{0001}⟨11$\bar{2}$0⟩	0.76
Ti		99.98	{10$\bar{1}$1}⟨11$\bar{2}$0⟩	3.92
		99.99	{10$\bar{1}$0}⟨11$\bar{2}$0⟩	13.7

由(6-4) 式，当 λ 和 φ 都接近 45°，取向因子取得极大值，σ_s 最低，叫软位向，在外力作用下最易塑变。当 λ 和 ϕ 只要有一个接近 90° 时，取向因子趋近于零，σ_s 趋近无穷大，叫硬位向，此时不会产生滑移，直至断裂。镁单晶的屈服应力与晶体取向因子的关系如图 6-7，图中圆点为实验值，曲线则是按(6-4) 式的计算值，两者符合得很好。

显然，同一晶体可有几组晶体学上完全等价的滑移系，但实际先滑移的是处在软位向的滑移系。密排六方金属滑移时，只有一组滑移面，故晶体位向的影响就十分显著，如图

6-7。面心立方金属有多组滑移面，晶体位向的影响就不显著，不同取向的晶体拉伸屈服强度仅相差两倍。

4. 滑移时的晶体转动

晶体发生塑性变形时，往往伴随取向的改变，如图 6-8。当晶体在拉应力作用下产生滑移时，若夹头不受限制，欲使滑移面的滑移方向保持不变，拉力轴取向必须不断变化，如图 6-8(a)(b)。实际上夹头固定不动，即拉力轴方向不变，此时晶体必须不断发生转动，如图 6-8(c)。转动结果，使滑移面法线与外力轴夹角 ϕ 增大，使外力与滑移方向夹角 λ 变小。

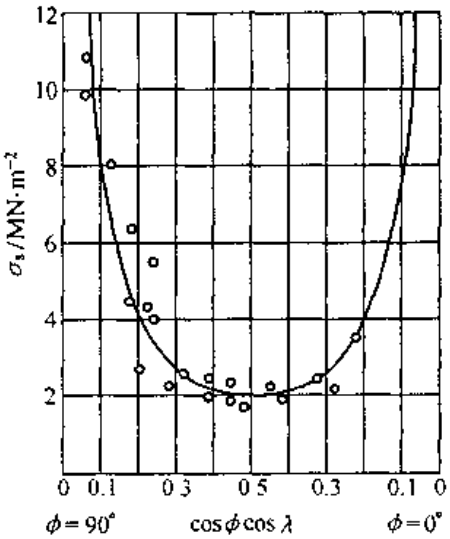


图 6-7 Mg 单晶拉伸时 σ_s 与晶体取向的关系

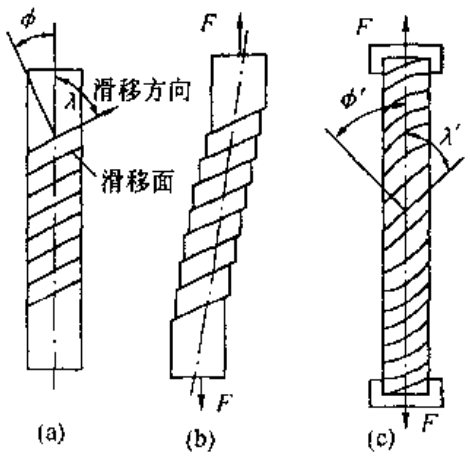


图 6-8 晶体拉伸时，滑移使晶体转动

(a) 原始 (b) 自由滑移变形

(c) 受夹头限制变形

转动机制的示意图见图 6-9。从图 6-8(b) 中取出三层很薄的相邻晶体，滑移前如图中虚线所示。滑移后，每层薄片之间，沿滑移面和滑移方向产生相对位移，如图中实线所示。原来的 O_1，O_2 分别移到 O'_1，O'_2。将中间层薄片上下两面所受到的作用力沿滑移面法线分解成正应力 $\boldsymbol{n}_1$ 与 $\boldsymbol{n}_2$ 和滑移面上的切应力 $\boldsymbol{t}_1$ 与 $\boldsymbol{t}_2$，如图 6-9(a)，则 $\boldsymbol{n}_1-\boldsymbol{n}_2$ 组成的力偶使晶体向拉力轴方向转动，ϕ 角逐渐变大。由图 6-9(b)，切应力 $\boldsymbol{t}_1$、$\boldsymbol{t}_2$ 又可分解出 $\boldsymbol{t}_b-\boldsymbol{t}'_b$ 力偶使滑移方向转向最大切应力方向，使 λ 减小。

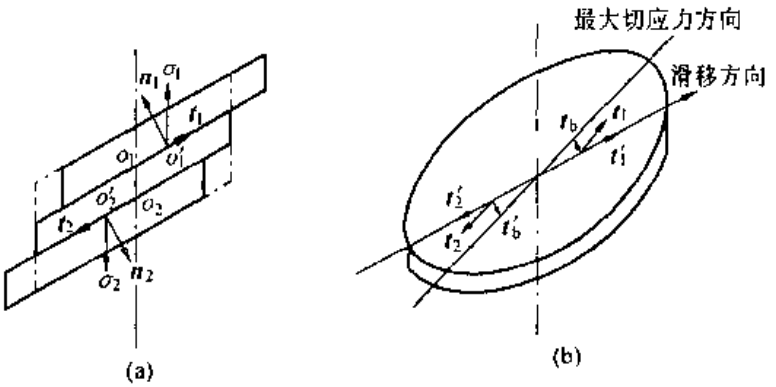


图 6-9 拉伸时晶体转动机制示意图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

随滑移的进行不仅滑移面转动，而且滑移方向也在旋转，故晶体的位向不断改变。原来处于软位向的滑移系，随滑移的进行，晶体不停地转动，使 ϕ 与 λ 角逐渐远离45°，使滑移阻力越来越大，即产生了“几何硬化”，进而停止滑移。开始时，处于硬位向的滑移系可能转到软位向而参与滑移，即产生“几何软化”。

5. 多滑移与交滑移

(1) 多滑移

对于有多组滑移系的晶体，当其与外力轴取向不同时，处于软位向的一组滑移系首先开动，这便是单滑移。若两组或几组滑移系处在同等有利的位向，在滑移时，各滑移系同时开动，或由于滑移过程中晶体的转动使两个或多个滑移系交替滑移叫多滑移。下面以面心立方晶体为例说明之。

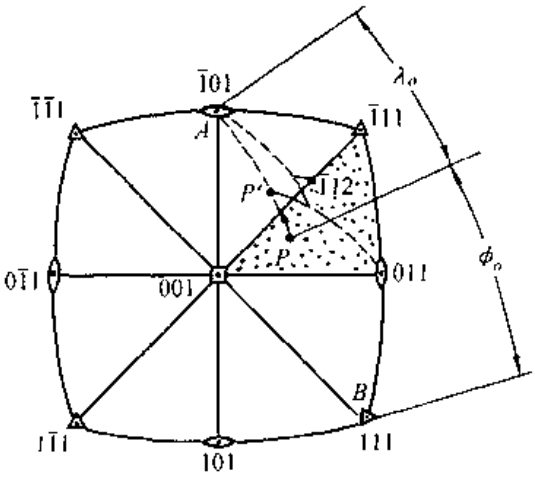


图 6-10　面心立方晶体的滑移系及滑移时的超越现象

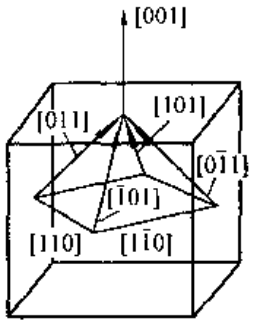


图 6-11　面心立方晶体，力轴为[001]，各滑移系与力轴关系

面心立方晶体具有 12 个滑移系，变形时哪个滑移系先开动取决于方位因子 $\cos\lambda\cos\phi$。要讨论此问题应用极射投影图十分方便。图 6-10 是图 1-16 立方系(001)标准投影图中的一部分，若以 P 点表示外力轴取向，当 P 位于图中阴影三角形之内时，只有一个特定的滑移系处在最有利地位，此滑移系叫初始滑移系，滑移时它将首先开动。以三角形{111}角的对边为公共边，与之对称的{111}极点即为滑移面；以三角形〈011〉角的对边为公共边，与之对称的 < 011 > 极点代表滑移方向。图 6-10 中，力轴位于 P 点时，初始滑移系为(111)[$\bar{1}$01]，力轴与滑移方向夹角为 λ_0，力轴与滑移面法线夹角为 ϕ_0，可由经过 P、A 点及 P、B 点的大圆分别求得，如图 6-10，均接近 45°。如前所述，随滑移的进行晶体将发生转动。为了便于描述，可假定晶体不动，力轴转动。在图 6-10 中，P 点沿 PA 大圆向 A 点移动，使 λ_0 逐渐变小，当力轴移到[001]与[$\bar{1}$11]连线上，则有两组滑移系处在等同有利的位向，即初始滑移系(111)[$\bar{1}$01]与共轭滑移系($\bar{1}\,\bar{1}$1)[011]取向因子完全相等，本应同时滑移，但由于共轭滑移系开动时必然与初始滑移系造成的滑移带交割，使滑移阻力比初始滑移系大，所以初始滑移系将继续作用到 P' 点，共轭滑移系才开始起动，使力轴又向[011]方向转，它同样也发生“超越”现象，然后初始滑移系再动作，如此反复交替多次，如图中实线所示，力轴最后达到[$\bar{1}$12]点。此后两滑移系引起的转动互相抵消，力轴不再移动。

如果力轴一开始位于相邻三角形公共边上，则有两组等效滑移系同时开动，这便是双滑移。与此相似，当力轴位于{011}极点将有4个等效滑移系，位于{111}极点有6个等效滑移系，位于{001}极点有8个等效滑移系，此时会发生多滑移。例如，力轴位于(001)极点时，可在八个投影三角形中，找出8个等效滑移系，它们是$(111)[\bar{1}01]$，$(\bar{1}\,\bar{1}1)[011]$，$(\bar{1}11)[0\bar{1}1]$，$(1\bar{1}1)[\bar{1}01]$$(\bar{1}\,\bar{1}1)[101]$，$(111)[0\bar{1}1]$、$(1\bar{1}1)[011]$，$(\bar{1}11)[101]$，其立体图如图6-11。由矢量标量积公式：$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}=|\boldsymbol{a}||\boldsymbol{b}|\cos\widehat{\boldsymbol{ab}}$，可算出$\phi$角均为54.7°。除外力轴与$[110]$，$[1\bar{1}0]$夹角为90°外，余下的$[\bar{1}01]$，$[0\bar{1}1]$，$[101]$，$[011]$与力轴夹角均为$\lambda=45°$。此时每个{111}面上有两个滑移方向可滑移，可同时发生多滑移的滑移系数目为$4\times2=8$。

发生多滑移时，在晶体表面可看到二组或多组交叉的滑移线，如图6-12(b)。

(2) 交滑移

交滑移是指两个或多个滑移面沿同一个滑移方向滑移。刃位错的滑移面被限定在由位错线与柏氏矢量所构成的平面上，故不能产生交滑移。纯螺位错其柏氏矢量与位错线平行，故滑移面可以是任何一个含有位错线的密排面，这些密排面可沿同一滑移方向滑移。螺位错的交滑移如图6-13。当螺位错xy在滑移面A上滑动受阻后，可离开原的滑移面A，在与A面有共同滑移方向的B滑移面继续滑移，如图6-13(a)、(b)。由于$\boldsymbol{b}$不改变，故滑移在另一滑移面B上仍按原来的滑移方向继续进行。图6-13(c)螺位错xy又交滑移到A滑移面，这样滑移带呈波纹状，如图6-12(a)、6-13(c)。

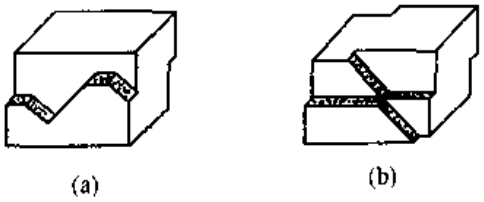


图6-12　滑移线形态示意图
(a) 波纹状　(b) 多滑移线

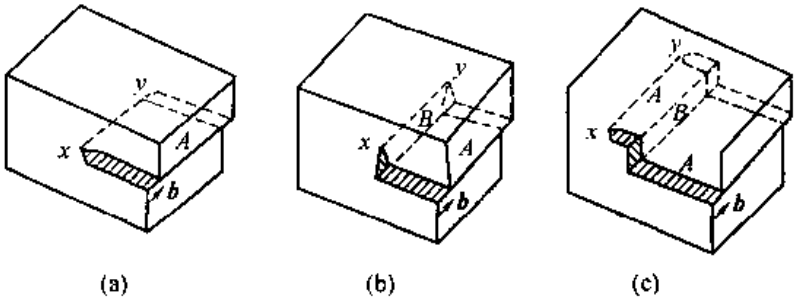


图6-13　螺位错xy的交滑移

面心立方晶体中，扩展位错由两个肖克莱不全位错和它们所夹的层错带构成，如图2-24，扩展位错只能沿层错面移动。如果增大应力可使扩展位错束集，即使两个肖克莱不全位错结合成一个螺型全位错便可交滑移至另一滑移面，然后在该滑移面扩展开，如图6-14所示。热激活可促进交滑移，故升高温度有利于交滑移进行。交滑移过程还与扩展位错的宽度有关。当材料的层错能很低时，由于扩展位错宽度d与金属的层错能γ成反比，故扩展位错宽度大，束集时作的功也大，交滑移困难。例如奥氏体不锈钢$\gamma=0.013\text{J/m}^2$，不易交滑移，其滑移带为直线；铝层错能高达0.2J/m^2，扩展位错扩展距离小，易束集，交滑移易进行，故出现波纹状滑移带。图6-15为Q235钢冷压60%出现的波纹滑移带。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

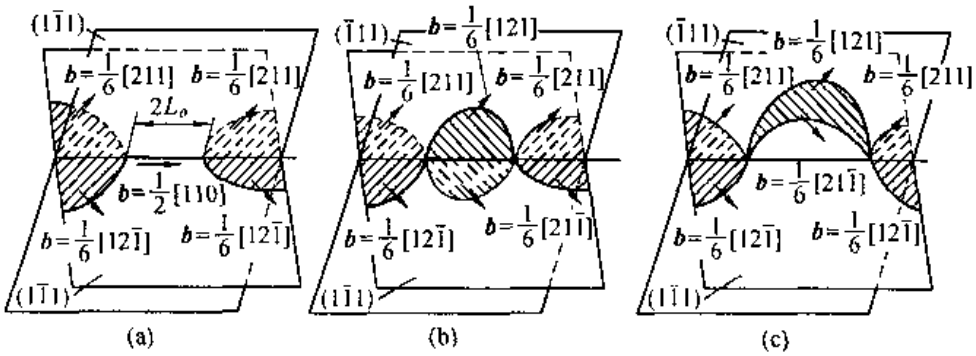


图 6-14　面心立方晶体扩展位错的交滑移

(a) ($\bar{1}$11) 面的两个肖克莱不全位错束集生成 $b=\frac{1}{2}[110]$ 的螺型单位位错

(b) 图(a) 中束集后的纯螺位错，交滑移至(1$\bar{1}$1) 后又分解为两个肖克莱不全位错夹住一片层错的扩展位错

(c) 扩展位错在交滑移面(1$\bar{1}$1) 上移动

6. 单晶体的应力 - 应变曲线

单晶体的塑变过程可以用单晶体的应力 - 应变曲线清晰表示出来。

图 6-16 给出面心立方单晶的几种取向的应力 - 应变曲线。曲线 P 的力轴位于标准投影三角形内，为软位向，屈服后首先进行单滑移，在应力增加不大时，可发生大量塑变即图 6-16 中的第 Ⅰ 阶段 —— 易滑移阶段。此时加工硬化系数 $d\tau/d\gamma$ 很小，约为 $10^{-4}G$。第 Ⅰ 阶段的长短决定于力轴的方位，例如图中 P 点与 P' 点相比，力轴位于 P' 点时，第 Ⅰ 阶段较短。随变形的进行，晶体的转动，最终都将发生"超越"现象和双滑移。双滑移造成滑移带的交割，使位错密度急剧增加并互相缠结，加工硬化系数明显增高，从而进入图 6-16 所示的第 Ⅱ 阶段。第 Ⅱ 阶段的加工硬化系数比第 Ⅰ 阶段约大 30 倍且基本为常数，故这阶段叫线性硬化阶段。线性硬化阶段之后，加工硬化系数逐渐降低，应力与应变关系为 $\tau=K\gamma^{\frac{1}{2}}$，这就是第 Ⅲ 阶段抛物线型硬化阶段。第 Ⅲ 阶段位错可通过交滑移克服滑移障碍，使变形易于进行，从而使加工硬化系数下降。

图 6-15　Q235 钢的波纹状滑移带 1000 ×

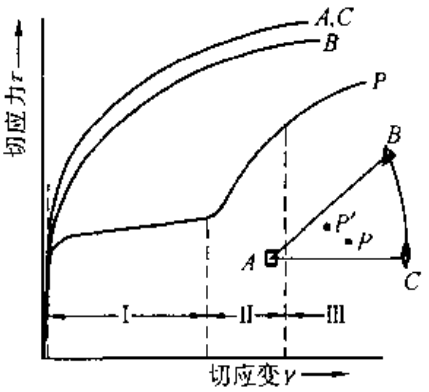


图 6-16　面心立方单晶的应力 - 应变曲线

力轴位于图 6-16A，B，C 点时，为硬位向，一开始便是多系滑移，无易变形阶段。

体心立方及密排六方的应力 - 应变曲线也有类似情况。在合适的取向下，体心立方金属形变时也能出现上述三个阶段，但大多数不表现为三个阶段。密排六方金属滑移面只有一组，若取向合适，易滑移阶段相当长，硬化系数也很低，约为 $10^{-4}G$。取向不同时对硬化

系数影响不大，只改变总变形量，如图 6-17。

实验证明，流变应力与位错密度的平方根成正比，增加位错密度的过程都可强化金属。凡影响位错运动的因素均对应力 - 应变曲线有影响。

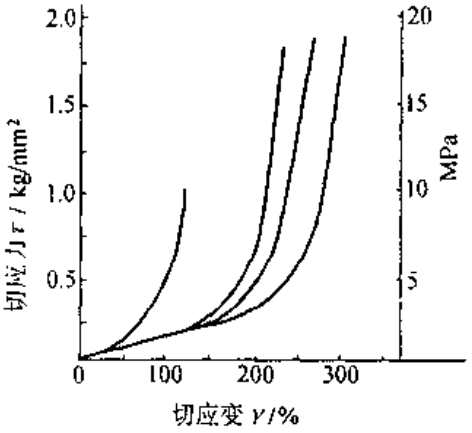


图 6-17　99.999% 纯 Cd 在 77K 形变的几种取向下的应力 - 应变曲线

6.2.2　孪　生

孪生是冷塑性变形的另一种重要形式，常作为滑移不易进行时的补充。一些密排六方的金属如 Cd，Zn，Mg 等常发生孪生变形。体心立方及面心立方结构的金属在形变温度很低，形变速率极快时，也会通过孪生方式进行塑变。孪生是发生在晶体内部的均匀切变过程，总是沿晶体的一定晶面（孪晶面），沿一定方向（孪生方向）发生，变形后晶体的变形部分与未变形部分以孪晶面为分界面构成了镜面对称的位向关系，金相显微镜下一般呈带状，有时为透镜状，如图 6-18。

图 6-18　锌的形变孪晶 50 ×

1. 孪生的晶体学

晶体的孪生面及孪生方向与其晶体结构类型有关。体心立方为 $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$，密排六方多为 $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011\rangle$，面心立方为 $\{111\}\langle 11\bar{2}\rangle$。现以面心立方晶体为例分析孪生切变过程。

面心立方孪晶面为(111)，纸面为($\bar{1}10$)，两面交线为孪生方向[$11\bar{2}$]，如图 6-19(b)。孪生变形前孪生面与孪生方向如图 6-19(a)。孪生变形时，变形区域作均匀切变，每层(111) 面相对其相邻晶面，沿[$11\bar{2}$] 方向移动了该晶向

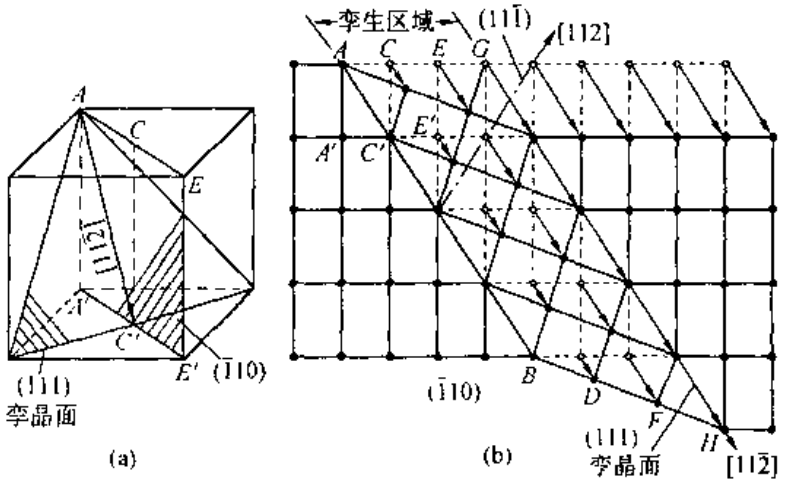


图 6-19　面心立方晶体孪生变形示意图

(a) 孪晶面与孪生方向　(b) 孪生变形晶面移动情况

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

上原子间距的分数倍，本例为$\frac{1}{3}d_{11\bar{2}}$。第一层 CD 移动了$\frac{1}{3}d_{11\bar{2}}$，第二层 EF 相对于 AB 移动了$\frac{2}{3}d_{11\bar{2}}$，第三层 GH 相对 AB 移动了一个原子间距，如图 6-19(b)。可以看出经上述切变后，已变形部分与未变形部分以孪晶面为分界构成了镜面对称的位向关系。孪生切变使原晶体中各个平面产生了畸变。但由图 6-19(b) 可找出两组未受到影响的晶面，第一组不畸变面为孪晶面(111)，第二组不畸变面是$(11\bar{1})$，分别以 K_1，K_2 表示。其中，K_1 面与纸面交线为$[11\bar{2}]$，即孪生方向以 η_1 表示，K_2 面与纸面交线为[112]以 η_2 表示，孪生变形时 η_1，η_2 方向上原子排列也不受影响。K_1，η_1 与 K_2，η_2 被称为孪生参数。由这四个参数就可掌握晶体孪生变形情况。晶体结构不同，孪生参数也不同，表 6-3 给出常见金属点阵类型的孪生参数。

表 6-3 孪生参数

点阵类型	金　属	K_1	η_1	K_2	η_2
体心立方		$\{112\}$	$<11\bar{1}>$	$\{11\bar{2}\}$	$<111>$
面心立方		$\{111\}$	$<11\bar{2}>$	$\{11\bar{1}\}$	$<112>$
密排六方	Cd，Mg，Ti，Zn，Co	$\{10\bar{1}2\}$	$<10\bar{1}\bar{1}>$	$\{10\bar{1}\bar{2}\}$	$\langle 10\bar{1}1\rangle$
密排六方	Mg	$\{10\bar{1}1\}$	$<10\bar{1}\bar{2}>$	$\{10\bar{1}\bar{3}\}$	$\langle 30\bar{3}2\rangle$
密排六方	Zr，Ti	$\{11\bar{2}1\}$	$<11\bar{2}0>$	(0001)	$\langle 11\bar{2}0\rangle$
密排六方	Zr，Ti	$\{11\bar{2}2\}$	$<11\bar{2}\bar{3}>$	$\{11\bar{2}\bar{4}\}$	$\langle 22\bar{4}3\rangle$

2. 孪生变形特点

孪生与滑移有如下差别：(1)孪生使一部分晶体发生了均匀切变，而滑移只集中在一些滑移面上进行。(2)孪生后晶体的变形部分的位向发生了改变，滑移后晶体各部分位向均未改变。(3)与滑移系类似，孪生要素也与晶体结构有关，但同一结构的孪晶面、孪生方向与滑移面，滑移方向可以不同。例如面心立方结构滑移面为$\{111\}$滑移方向为$<1\bar{1}0>$，而孪晶面为$\{111\}$，孪生方向为$<11\bar{2}>$。(4)孪生变形的应力-应变曲线与滑移不同，如图 6-20，出现锯齿状的波动。此外孪生临界分切应力比滑移的临界切应力大得多。例如镁晶体孪生的临界分切应力为 4.9～34.3MPa，而滑移的临界分切应力仅为 0.49MPa。孪生变形时，先以极快的速度爆发出薄片孪晶——“形核”，然后孪晶界面扩展开，使孪晶加宽。一般形核所需应力高于扩展所需应力，故导致锯齿状拉伸曲线，如图 6-20。图中光滑部分为滑移，锯齿状为孪生变形。

孪生对塑变的直接贡献比滑移小得多，例如镉单晶依靠孪生变形，只能获得 7.4%的延伸率。但孪生改变了晶体位向，使硬位向的滑移系转到软位向，激发了晶体的进一步滑移，这对滑移系少的密排六方金属尤显重要。

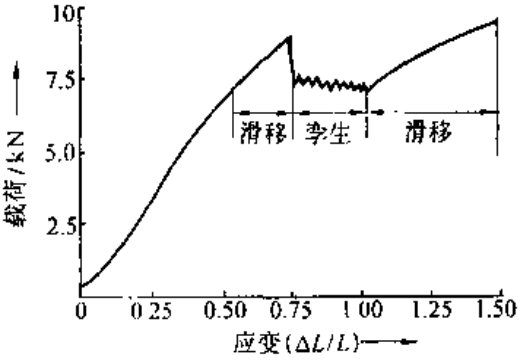


图 6-20

6.2.3 晶体的扭折

沿六方系金属C轴压缩时，由于$\cos\phi = 0$，外力在滑移面上的分切应力为零，故不能滑移。若此时孪生过程阻力过大也难于进行时，为使晶体的形状与外力相适应，当外力超过某一临界值时，晶体会产生局部弯曲，如图6-21(a)，这种形式的变形叫扭折。扭折是晶体弯曲变形或滑移在某些部位受阻，位错在那里堆积而成的。压缩时产生的理想对称扭折带是由好几个楔形区域组成，如图6-21(b)。扭折带的形成能协调相邻晶粒间或同一晶粒中不同部位之间的变形，并能引起晶体的再取向，促进晶体变形能力的发挥。

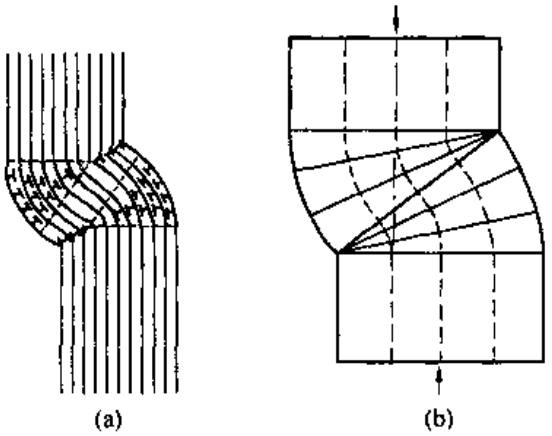


图6-21 镉单晶棒的扭折

(a) 扭折带的点阵示意图 (b) 理想扭折带示意图

6.3 多晶体的塑性变形

实际使用的绝大多数金属材料都是多晶体。多晶体塑变与单晶体塑变即有相同之处，又有不同之处。相同之处是变形方式也以滑移，孪生为基本方式。不同之处是变形受到晶界阻碍与位向不同的晶粒的影响使变形更为复杂。

6.3.1 多晶体塑性变形过程

多晶体由位向不同的许多小晶粒组成，在外加应力作用下，只有处在有利位向的晶粒中的那些取向因子最大的滑移系才能首先开动。周围位向不利的晶粒的各滑移系上的分切应力尚未达到临界值，所以还没发生塑变，处在弹性变形状态。当有晶粒塑变时，就意味着其滑移面上的位错源将不断产生位错，大量位错将沿滑移面源源不断运动，但由于四周晶粒位向不同，滑移系的位向也不同，运动着的位错不能越过晶界，于是晶界处将形成位错的平面塞积群，如图6-22。有人算出作用于障碍的应力

$$\tau = n\tau_a \tag{6-5}$$

式中n是塞积于位错源与障碍之间长度为L这段距离内的位错数目。外加分切应力τ_a越大，L越长，塞积的位错数目n越多，产生的应力集中越严重。图6-22中，在障碍附近，离O点为r处的P点，作用于OP面上的切应力

$$\tau = \beta\tau_a\left(\frac{L}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6-6}$$

式中β为与取向有关的因子，接近于1。当L较大，r较小时，应力集中可达很高程度。随外载荷的增加，应力集中和外加应力迭加使相邻晶粒某滑移系上的分切应力达到临界

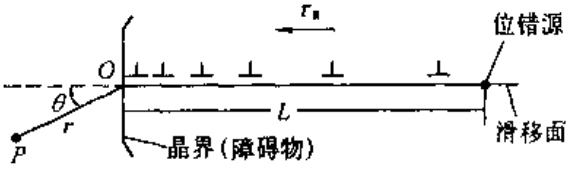


图6-22 位错的塞积

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

值，于是该滑移系起动，开始塑性变形。

多晶体每个晶粒都处在其他晶粒包围之中，变形不是孤立的，必然要求邻近晶粒互相配合，否则不能保持晶粒之间的连续性，会造成孔隙，形成裂纹。为协调已发生塑变的晶粒形状的改变，四周晶粒必须是多系滑移。面心立方与体心立方滑移系多，各晶粒变形协调性好，因此塑性好。密排六方滑移系少，协调性差，塑性也差。这样有越来越多的晶粒分批滑移，造成宏观的塑变效果。

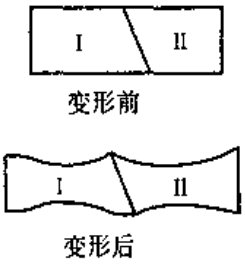


图 6-23 拉伸时双晶的竹节状变形

室温变形时，由于晶界强度高于晶内，使每个晶粒变形也不均匀。图 6-23 为两个晶粒试样，变形后呈竹节状，足以说明室温变形时晶界具有明显强化作用。

6.3.2 晶粒大小对塑性变形的影响

由以上分析可知，晶粒越细，单位体积所包含的晶界越多，其强化效果越好。这种用细化晶粒提高金属强度的方法叫细晶强化。图 6-24 为低碳钢的屈服强度与晶粒直径的关系曲线。屈服强度 σ_s 与晶粒直径 d 有如下关系

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}} \tag{6-7}$$

式中 σ_0 为一常数，大体相当于单晶体的屈服强度，K 为表征晶界对强度影响程度的常数与晶界结构有关。该公式称为 Hall - Petch 公式。进一步实验证明，材料屈服强度与其亚晶尺寸也满足上述关系。

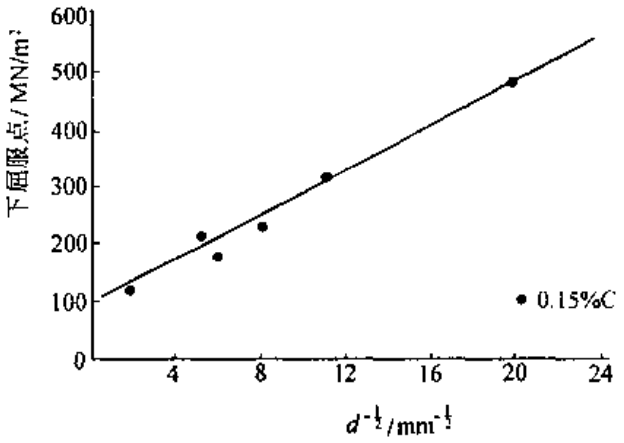


图 6-24 低碳钢的屈服强度与晶粒大小的关系

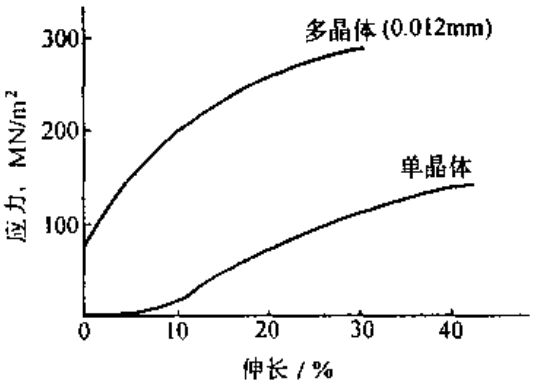


图 6-25 Cu 单晶与多晶应力-应变曲线比较

6.3.3 多晶体应力-应变曲线

多晶体应力-应变曲线如图 6-25，它不具有典型单晶体的第 I 阶段——易滑移阶段。这是因为晶粒方位不同，各晶粒变形需互相协调，至少有 5 个独立滑移系开动，一开始便是多滑移，故无易滑移阶段。此外由于晶界的强化作用和多滑移过程中位错的相互干扰，使多晶体应力-应变曲线斜率即加工硬化率明显高于单晶。

细晶强化不仅提高了材料强度，同时改善了材料的塑性。晶粒平均直径 D 越小，位错源到晶界的距离 L 越小，所塞积的位错数目 n 越少，所引起的应力集中越不严重。此

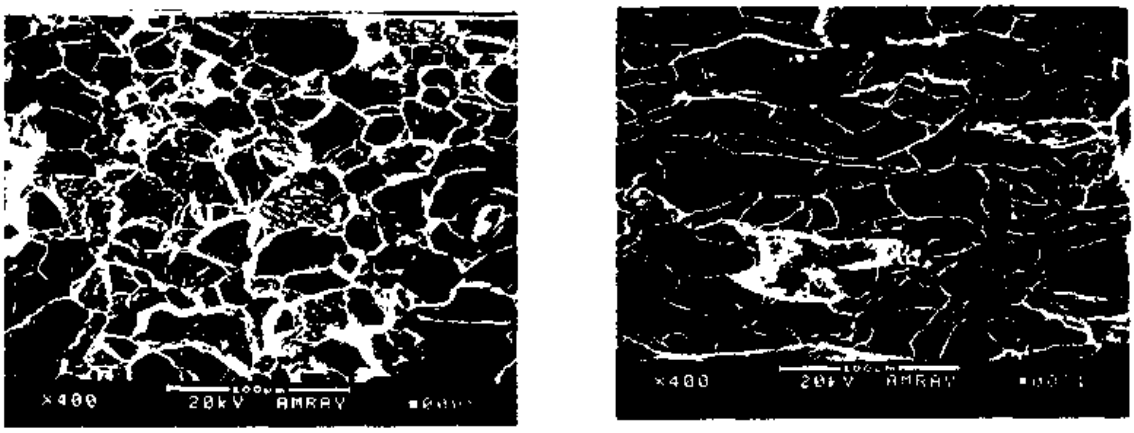
外，当晶粒平均直径 D 较小时，与应力集中作用半径相差不多，可使晶内与晶界附近的应变度相差较小，使变形更均匀，因应力集中产生裂纹机会少，故晶粒越细塑性也越好。

6.4 塑性变形对金属组织与性能的影响

塑性变形不仅可以改变金属材料的外形，而且使其内部组织和各种性能发生了改变。在塑性变形中，金属的组织与性能主要有如下几方面的变化。

6.4.1 显微组织与性能的变化

多晶体塑变时，随变形量增大，晶粒逐渐沿着形变方向被拉长，由多边形变为扁平形或长条形，形变量较大时可被拉长成为纤维状。图 6-26 为 A235 钢冷压后的扫描电镜照片。冷压 20%，晶粒开始沿形变方向被拉长，如图 6-26(a)所示。冷压 60%晶粒已显著被拉长，如图 6-26(b)。



(a) (b)

图 6-26 A3 钢冷压后的扫描电镜照片

(a) 压缩 20% (b) 压缩 60%

从微观结构上看，冷变形会增加位错密度，随变形量的增加，位错会交织缠结，随后形成胞状结构—形变亚晶，如图 6-27。胞内位错密度较低，胞壁是由大量位错缠结形成，变形 20%的 A3 钢的透射电镜照片如图 6-27(a)。随变形量增加，位错密度由退火状态 $10^{6\sim8}$ cm^{-2}增至 $10^{11\sim12}cm^{-2}$，胞的形状也随变形量增大被拉长，如图 2-27(b)。

从机械性能上看，形变量越大，形变金属的强度和硬度越高，而塑性韧性下降，这便是加工硬化。

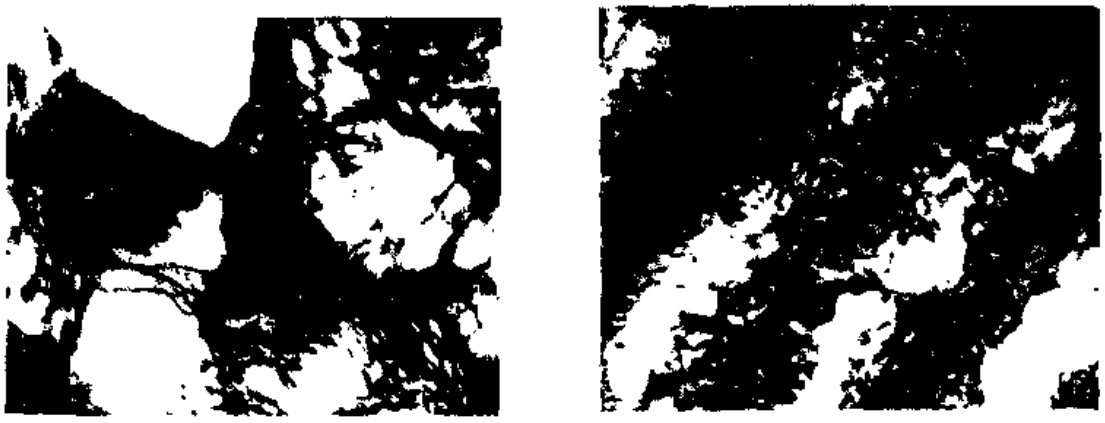
冷变形还使一些物理、化学性能发生变化，如导电性下降，抗蚀性下降等。

6.4.2 形变织构

金属冷塑性变形时，晶体要发生转动，使金属晶体中原为任意取向的各晶粒逐渐调整到取向彼此趋于一致，这就形成了晶体的择优取向，我们称它为形变织构。变形量越大，择优取向程度越大。实际上无论多么剧烈的冷变形也不可能使所有晶粒都转到织构的取向上去，最多只是各晶粒的取向都趋近织构取向，并达到相当集中的程度。

形变织构的类型与形变金属晶格类型，形变方式，形变程度等因素有关。拔丝时形成

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



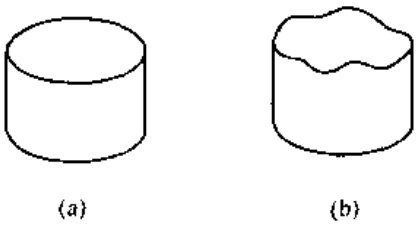
(a) (b)

图 6-27 A3 钢室温冷压后的透射电镜照片

(a) 20%冷压 20000× (b) 60%冷压 100000×

丝织构,其主要特点是各晶粒的某一晶向大致与拔丝方向平行。轧板时形成的织构称板织构,其特点是各晶粒的某一晶面与轧制面平行,某一晶向与轧制时的主形变方向平行。例如,冷拉铁丝为 <110> 织构;冷拉铜丝为 <111> + <100> 织构。含 Zn 量 30% 的冷轧黄铜具有 {110} <112> 织构;纯铁的板织构为 {100} <011> + {112} <110> + {111} <112>;密排六方板织构一般是(0001) <2$\bar{1}\bar{1}$0> + (0001) <10$\bar{1}$0>。

当出现织构时,多晶体显示出各向异性。具有(0001)织构的密堆六方金属,由于缺乏适当取向的滑移系使材料变薄,因此厚度方向的压缩屈服强度高,这种强化叫织构强化。用具有板织构的 α - Ti 板作高压容器,可获得较大形变抗力。织构不一定都起有利作用,冷冲压成型时,由于织构的存在,引起各向异性,导致深冲时产生"制耳",如图 6-28 所示。



(a) (b)

图 6-28 变形织构造成的"制耳"

(a) 无"制耳"的深冲件 (b) 有"制耳"的深冲件

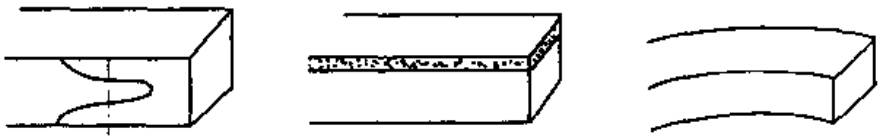
6.4.3 残余应力

在冷塑变过程中,外力所作的功大部分转化为热,尚有一部分(约占 10%)以畸变能的形式储存在形变金属内部,这部分能量叫储存能。储存能的具体表现方式为:宏观残余应力、微观残余应力与点阵畸变。

宏观残余应力又称第一类内应力,是物体各部分不均匀变形所引起,在整个物体范围内处于平衡。例如一轧制的棒材,其表面有很高的压缩残余应力,而心部则具有很高的拉伸应力,如图 6-29(a)。如果冷加工切除一薄层,如图 6-29(b),则切下的薄层仅仅含有压缩残余应力,为恢复平衡,板材必须弯曲,如图 6-29(c)。

微观内应力也叫第二类内应力,由晶粒或亚晶变形不均匀引起,在晶粒或亚晶范围内互相平衡。此应力与外力的联合作用下,易使工件在远小于屈服应力下而产生裂纹,并导致断裂。

点阵畸变也叫第三类内应力,约占储存能的 90%。由形变金属内部产生的大量位错等晶体缺陷引起,其作用范围仅为几十至几百个 nm。点阵畸变使金属强度、硬度升高,塑



(a) (b) (c)

图 6-29 冷轧棒材的残余应力

性、韧性下降。

残余应力存在一般是有害的，导致工件的开裂、变形，产生应力腐蚀。有时也是有利的，例如齿轮的喷丸处理，使表面产生残余压应力，使疲劳强度显著增高。

6.5 金属及合金强化的位错解释

强度是指材料在外力作用下，抵抗塑性变形与断裂的能力。金属的强度与位错密度的关系如图 6-30。没有或极少有位错的金属材料，如晶须，其强度接近理论强度；退火状态下位错密度为 $10^{6\sim8}/cm^{-2}$，可动位错数目多，塑变是通位错运动实现的，故变形抗力小，强度低。随塑变的进行，位错不断增值，位错间及位错与其他晶体缺陷产生交互作用，阻碍位错的运动，故随位错密度的增加，强度不断提高。目前常采用热处理、冷变形、细晶强化、弥散强化等方法增加位错密度或增大位错运动阻力，以提高金属材料的强度，其强化机制介绍如下。

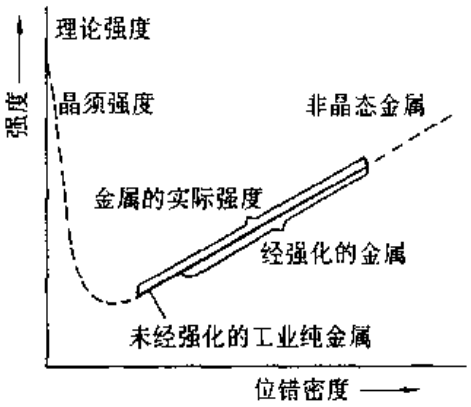


图 6-30 金属强度与位错密度关系示意图

6.5.1 Cottrell 气团

晶体中溶质原子的溶入，引起了点阵畸变，形成了应力场。若晶体中同时存在位错，则位错的应力场与溶质原子的应力场将发生交互作用。为降低交互作用能，在温度和时间许可的条件下，溶质原子倾向于聚集到位错周围；形成比较稳定的分布。通常把溶质原子在位错周围的聚集叫柯氏(cottrell)气团。图 6-31 给出碳钢中，由碳“凝聚”所形成的柯氏气团的示意图。

在刃位错的拉应力区分布着碳原子列，使总弹性应变能下降，晶体处于稳定状态。与此类似，大的溶质原子将向拉应力区“凝聚”，小的溶质原子倾向于向压应力区“凝聚”，形成饱合的柯氏气团。当具有柯氏气团的位错在外力作用下，欲离开溶质原子时，势必升高应变能。这相当溶质原子对位错有钉扎作用，阻碍了位错的移动，是固溶强化的重要原因。当位错的移动速度小于溶质迁移速度，位错将拖着气团一起运动，当位错运动速

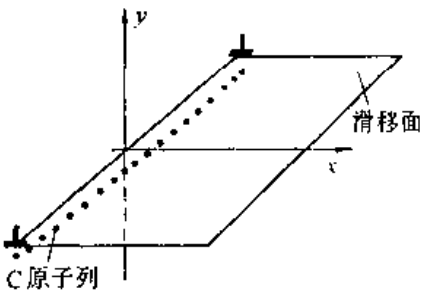


图 6-31 刃位错下凝聚的碳原子列

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

度大于溶质迁移速度时，将挣脱气团而独立运动。无论是哪种情况，均使位错移动阻力增大，使金属强度增高。

6.5.2 位错交割和带割阶位错的运动

对于在滑移面上运动着的位错来说，穿过滑移面的其他位错称为林位错。显然林位错会阻碍位错的运动。当应力足够大时，滑动位错将切过林位错继续滑动。位错的互相切割叫位错的交割。两位错交割后，各产生了一小曲折线段，其位向与长短由与其相交的位错的柏氏矢量所决定，但具有原位错线的柏氏矢量。图 6-32 为两个柏氏矢量互相平行的刃位错交割情况。图 6-32(a)为交割前，图 6-32(b)为交割后。交割后在原位错线 AB，CD 上分别出现了曲折线段 PP'，QQ'，其中 PP' 大小及方向与 $\boldsymbol{b}_1$ 相同，QQ' 大小及方向与 $\boldsymbol{b}_2$ 相同，如图 6-32(b)。象这种位错交割生成的小曲折线段与原位错线在同一滑移面时，称

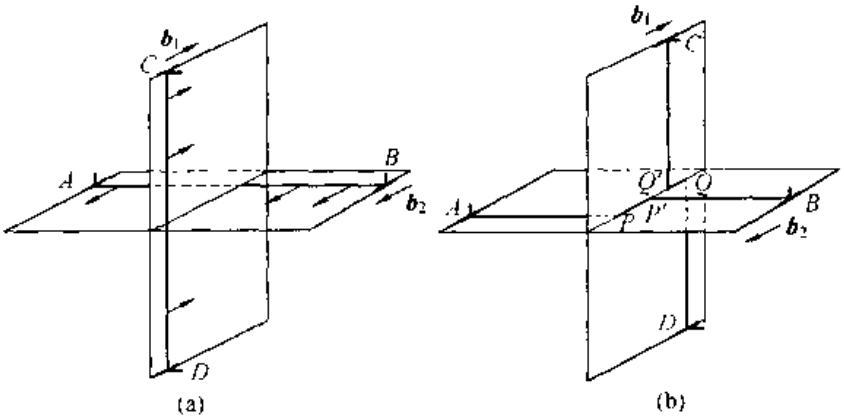


图 6-32 两个柏氏矢量互相平行的刃位错的交割

其为扭折。扭折与原位错在同一滑移面，故可随原位错一起滑移。图 6-33 虚线示出一对扭折的原来位置，当扭折向侧向展开时，如图中实线所示，相当于原位错线的一部分向右滑移。实际上当位错在其滑移面上滑移时，位错线常常呈现某种程度的曲率。曲率可用一系列合适的扭折来描绘，因此扭折是位错运动的一种常见的形态，能在原滑移面上运动。

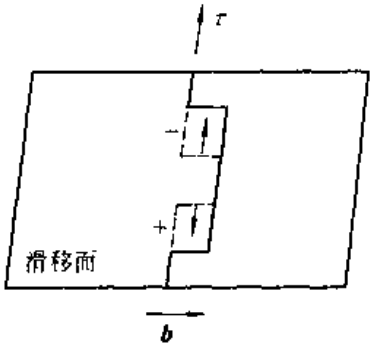


图 6-33 一对扭折的侧向展开

通常情况下，位错交割生成的曲折线段与原位错线具有不同的滑移面，如图 6-34，这种由交割生成的小曲折线段叫割阶。图 6-34(a)中，PP' 割阶为纯刃型，割阶滑移面如图 6-34(a)所示，当原刃位错 AB 向左运动时，割阶 PP' 可在自己的滑移面上与之一起滑移，故叫滑移割阶。图 6-34(b)中，QQ' 也是纯刃型割阶，但其滑移面为 QQ' 与 $\boldsymbol{b}_2$ 所决定的平面，多余半原子面如图 6-34(b)所示。显然原位错 CD 向左滑移时，需割阶攀移才能一起运动，故叫攀移割阶。当温度较低时难靠热激活来攀移，所以此时割阶成为原位错运动的阻力。

攀移割阶的大小不同，随原位错运动的情况也不同。但都将成为位错运动的阻力。

1～2 个原子间距的割阶，如图 6-35(a)所示，对于纯螺位错，刃型割阶只能靠攀移，被

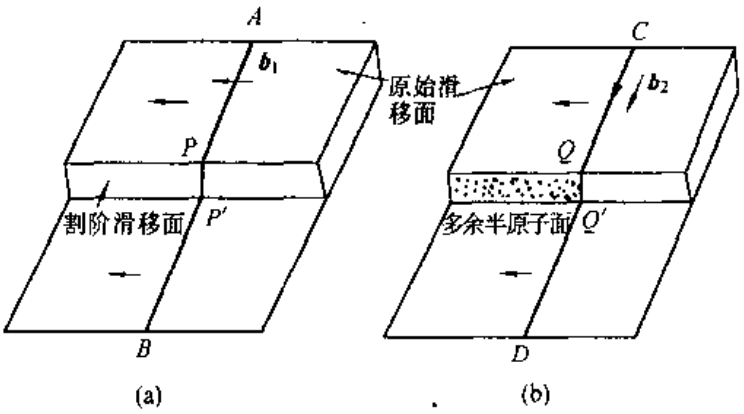


图 6-34　位错交割形成的割阶

螺位错拖着走，后面留下一串空位或间隙原子，如图 6-35(b)(c)。

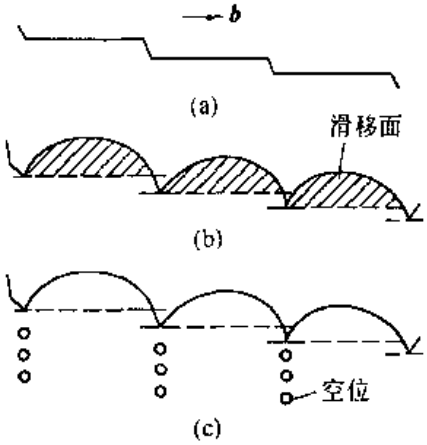


图 6-35　带割阶位错的运动

(a) 在零应力下的位错

(b) 在切应力作用下，位错在滑移面上弯曲

(c) 位错运动，割阶后面产生空位

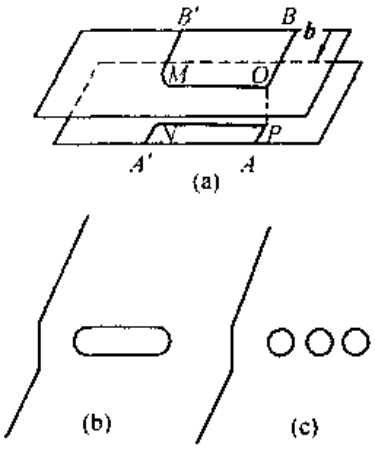


图 6-36　位错割阶处形成位错偶

(a) 割阶两端形成位错偶

(b) 位错偶形成位错环

(c) 大位错环分解为小位错环

几个原子间距 ~20 nm 的中等割阶，位错不能拖着割阶运动，在外力作用下，在上下两个滑移面上，位错线弯曲如图 6-36(a)，由图中 AB 位置变到 $A'B'$ 位置。此时和割阶相连的位错线 OM，PN 是反号的刃位错，这对异号位错互相吸引平行排列起来，形成位错偶。这种位错偶经常断开，留下一个长位错环，面位错仍回到原来带割阶状态，如图 6-36(b)。长位错环又可分裂为小的位错环，如图 6-36(c)。

20nm 以上的大割阶，割阶两端的刃位错相隔太远，相互作用力微弱，以割阶为轴可以独立在自己的滑移面上旋转，这便是单点 F－R 位错源，如图 6-37。无论割阶尺寸大小，上述三种情况，位错的运动都受到严重阻碍，这相当于金属获得显著强化。

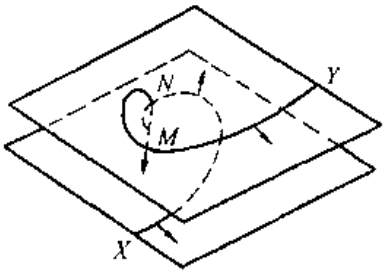


图 6-37　大割阶形成的单点 F－R 位错源

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.5.3 固定位错

有些位错本身不能沿滑移面滑动，称为固定位错。例如，前述弗兰克不全位错的柏氏矢量$\frac{a}{3}<111>$与面心立方的密排面垂直，不在滑移面上，故不能滑移，只能借攀移而运动，故是固定位错。通过位错反应还可生成罗麦(Lomer)位错与罗麦-柯垂耳(Lomer - Cottrell)位错，它们也是固定位错。

在面心立方金属中，(111) 与$(11\bar{1})$ 面上的柏氏矢量为$\frac{a}{2}[10\bar{1}]$与$\frac{a}{2}[011]$的位错 t_1，t_2，如图 6-38(a)，在运动中，可能在两滑移面的交线 AB 处相遇，AB 为$[\bar{1}10]$，并发生如下位错反应

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}]+\frac{a}{2}[011]\longrightarrow\frac{a}{2}[110] \tag{6-8}$$

柏氏向量$\frac{a}{2}[110]$与位错线 $AB([\bar{1}10])$ 构成的平面为(001) 面，如图 6-38(b)，不是面心立方结构的密排面，因此不能滑移，是个固定位错称为罗麦(Lomer)位错。

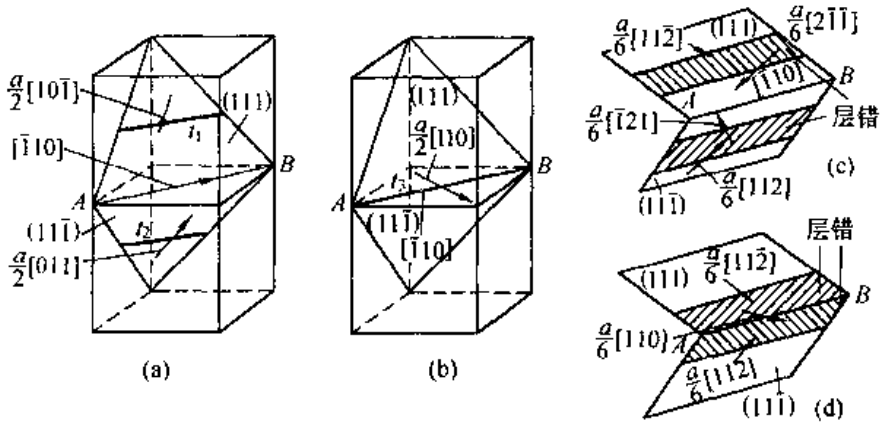


图 6-38 罗麦-柯垂耳位错的形成

柯垂耳认为当层错能不高时，原来的两个单位位错可分解为扩展位错，如图 6-38(c)。由图 2-24(c)，在(111)面上的单位位错$\frac{a}{2}[10\bar{1}]$可如下分解：$\boldsymbol{CA}\longrightarrow\boldsymbol{C\delta}+\boldsymbol{\delta A}$；在$(11\bar{1})$面上的单位位错$\frac{a}{2}[011]$的分解反应为：$\boldsymbol{DC}\longrightarrow\boldsymbol{D\alpha}+\boldsymbol{\alpha C}$。领先的两个不全位错又可如下反应：$\boldsymbol{\alpha C}+\boldsymbol{C\delta}\longrightarrow\boldsymbol{\alpha\delta}$。$\boldsymbol{\alpha\delta}$即为$\frac{a}{6}[110]$是新生位错的柏氏矢量，其位错线为 AB，具体的位错反应参考图 6-38(c)(d)。生成的新位错 $\boldsymbol{b}=\frac{a}{6}[110]$，位错线为$[\bar{1}10]$，为纯刃型，两者决定的平面为(001)不是面心立方的密排面，故为固定位错。该位错在(111)和$(11\bar{1})$面上分别通过层错与一个肖克莱不全位错相连，且两片层错互呈一定角度，如图 6-38(d)。这样一种由三个位错中间夹以两片层错所构成的“屋顶形”复杂位错显然是不可移动的，该位错叫“面角位错”，也叫罗麦-柯垂耳位错。由于{111}面相交可以有六种组合，故塑变时形成面角位错机会很多，它们将成为滑动位错的障碍，从而形成位错的塞积群，产生很高的加工硬化率。

6.5.4 滑动位错与第二相质点的交互作用

合金中，当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中，将起到显著的强化效果。如果第二相微粒是通过过饱和固溶体时效处理时，沉淀折出称为时效强化或沉淀强化。第二相粒子的本性和尺寸决定了强化的机制。对于不可变形的第二相粒子，位错采用绕过机制，如钢中弥散析出的碳化物及氮化物。对可变形粒子，位错将采用切过机制，如Ni—Cr—Al合金中，当Ni_3Al质点较小时，位错将采用切过机制。

绕过机制如图6-39所示。位错绕过第二相粒子所需切应力τ与粒子间距λ有关。由

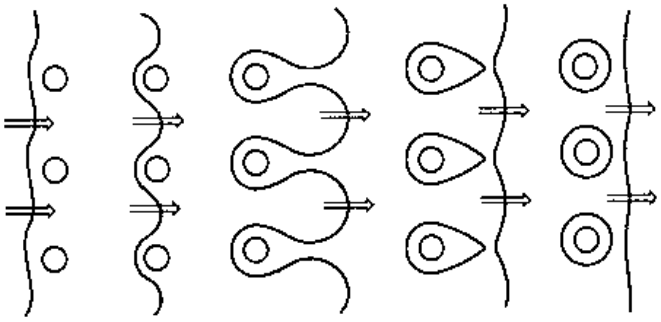


图6-39 位错绕过第二相粒子示意图

(2-21)式可得

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \tag{6-9}$$

当第二相粒子所占体积分数f一定，粒子半径r越小，粒子数量就越多，粒子间距λ也越小，位错绕过粒子所需切应力越大，强化作用越大。

对于可变形粒子，当其尺寸较小时，并与基体共格时能被位错切过，如图6-40。切过后，增加了新表面，故需作功。第二相粒子与基体点阵不同，晶格常数也不同，因此位错切过粒子时在滑移面上将引起原子错排也需作功，因此增加了位错运动阻力。对于切过机制，粒子半径越大，位错切过越困难。

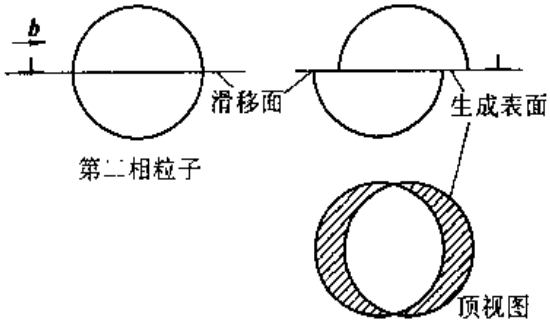


图6-40 位错切过第二相粒子示意图

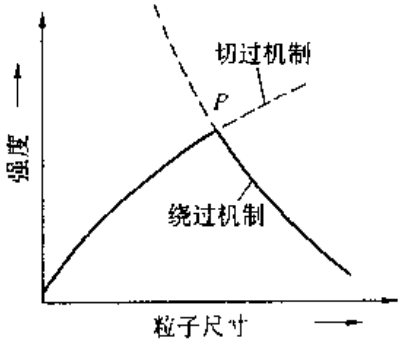


图6-41 第二相粒子尺寸对合金强度的影响

对于弥散分布二相合金，析出相粒子尺寸与合金强度的关系如图6-41。粒子开始析出阶段，折出细小共格过渡相，位错采用切过机制，越过粒子，随粒子尺寸增大，合金强度不断升高。当析出相粒子长大到一定程度，相当于图中P点后，位错采用绕过机制通过粒子，所需切应力反而小于切过粒子所需切应力，这时位错就以绕过粒子方式移动，故合金

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

强度转为随粒子的长大而下降。显然当粒子尺寸相当于 P 点时，合金具有最高强度。

6.6 断　　裂

断裂是材料在外力的作用下丧失连续性的过程。断裂过程可分为裂纹的萌生与裂纹的扩展两部分。断裂的形式分为脆性断裂与韧性断裂。脆断指断裂前无明显变形的断裂；韧断指断裂前有明显塑变的断裂。断裂是工程构件主要破坏形式之一，由于脆断之前无朕兆可寻，因此危害性更大，因此对脆断研究也更多。本章先介绍裂纹扩展的理论，而后介绍裂纹的萌生及有关断裂的基本知识。

6.6.1 理论断裂强度

理论断裂强度指两个相邻原子平面在拉力作用下，克服原子间键力作用，使两个原子面分离的应力。

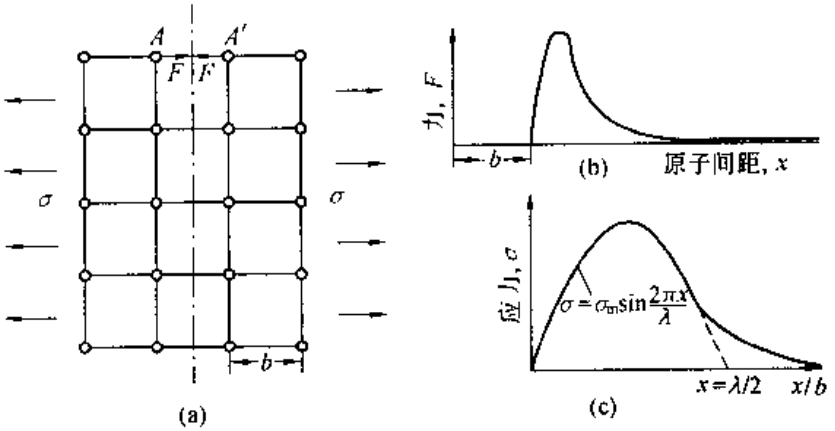


图 6-42　理论断裂强度估算示意图

当作用力使原子间距超过 b 以后，原子间的吸引力 F 先增而后减，如图 6-42(a)(b)。若增长的原子间距等于 x，则 x/b 为应变。设应力 - 应变之间的关系用正弦曲线来描述，如图 6-42(c)，即

$$\sigma = \sigma_{max}\sin(2\pi x/\lambda) \tag{6-10}$$

式中 λ 是正弦曲线的波长。当 $x = \lambda/2$ 时，$\sigma \to 0$，原子基本上已完全分开。正弦曲线下的面积代表分离时所需的能量，可用积分方法求得

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_{max}\sin(2\pi x/\lambda)\mathrm{d}x = \lambda\sigma_{max}/\pi \tag{6-11}$$

断裂后产生两个新断裂面，设比表面能为 γ，则

$$2\gamma = \lambda\sigma_{max}/\pi \tag{6-12}$$

当位移很小时 $\sin x \approx x$，(6-10) 式简化为

$$\sigma = \sigma_{max}2\pi x/\lambda \tag{6-13}$$

此时应力 - 应变服从虎克定律 $\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot x/b$ 代入(6-13) 式解得 $\lambda = 2\pi b\sigma_{max}/E$ 再代入(6-12) 式解得

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{\gamma E}{b}} = \sigma_{th} \tag{6-14}$$

这就是理论断裂强度表达式，对许多金属材料 $\gamma \approx 0.01Eb$，由(6-14)式算出 $\sigma_{th} \approx E/10$。这是相当高的，与实测值相比，甚至差两个数量级。

6.6.2 Griffith 理论与断裂韧性

Griffith 早在 1920 年就提出脆性断裂的理论，指出实际断裂强度达不到理论断裂强度的原因是材料中已有现成裂纹。实际断裂强度不是两相邻原子面的分离应力，而是现成微裂纹的扩展的应力。

设厚度为 1 的无限大平板中，有一椭圆形穿透裂纹，外加应力为 σ，如图 6-43 所示。完好无裂纹时，材料具有弹性应变能，其密度为 $\frac{1}{2}\sigma \cdot \varepsilon = \frac{1}{2}\sigma^2/E$。当形成裂纹时，一部分弹性能释放出来，系统总能量变化为：$\Delta v = v_E + v_s$。式中 v_E 为弹性应变能 v_s 表面能。Griffith 对薄板计算结果为 $v_E = -\sigma^2\pi a^2/E$，$v_s = 4a\gamma$。故总的能量变化为

$$\Delta v = -\frac{\sigma^2\pi a^2}{E} + 4a\gamma = -\frac{\sigma^2\pi(2a)^2}{4E} + 2(2a)\gamma \tag{6-15}$$

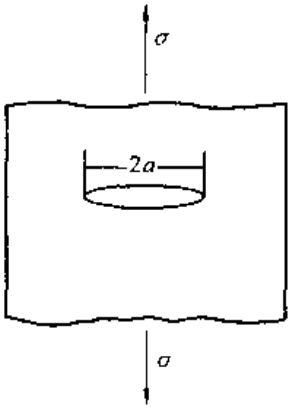


图 6-43 无限宽板中心裂纹

将 Δv 与 $2a$ 作图，如图 6-44 得到一开口向下的抛物线。如果 $\partial\Delta v/\partial(2a) \leqslant 0$，裂纹将继续扩展直致断裂。故得到 Griffith 条件：$\partial v_E/\partial(2a) \geqslant \partial v_s/\partial(2a)$，即弹性应变能释放率大于表面能增长速度时裂纹将扩展。裂纹扩展的应力 σ_f 可由 $\partial\Delta v/\partial(2a) = 0$，求得

$$\sigma = \sigma_f = \left(\frac{2\gamma E}{\pi a}\right)^{\frac{1}{2}} \text{(平面应力状态)} \tag{6-16}$$

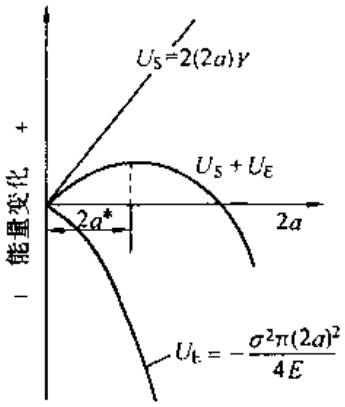


图 6-44 无限宽板中格里菲斯裂纹能量变化与裂纹长度的关系

图 6-44 中对应极值点的裂纹尺寸 $2a^*$ 称为临界裂纹尺寸，超过 $2a^*$ 裂纹将失稳。

(6-16)式为著名的 Griffith 公式。与理论断裂强度公式 $\sigma_{th} = (\gamma E/b)^{\frac{1}{2}}$ 比较，考虑到 $\sqrt{2/\pi} \approx 1$，(6-16)式简化为 $(\gamma E/a)^{\frac{1}{2}}$。$a$ 为裂纹尺寸之半，b 为原子面间距，显然 $a \gg b$，故 $\sigma_{th} \gg \sigma_f$。(6-16)式代表具有现成裂纹($2a$)时的裂纹扩展应力，它表明断裂应力与裂纹尺寸平方根成反比，材料中已存裂纹会大大降低断裂强度。对于金属材料脆断研究表明，裂纹尖端将发生塑变，使应力松驰，要消耗塑性功 γ_b，$\gamma_b \approx 10^3\gamma$。于是金属的断裂应力修正为

$$\sigma \approx \left(\frac{E\gamma_p}{\pi a}\right)^{-\frac{1}{2}} \text{(平面应力状态)} \tag{6-17}$$

由公式(6-16)，材料断裂应力不恒定，随裂纹尺寸而变化，裂纹是否扩展决定于 $\sigma\sqrt{\pi a}$，此量可测量、断裂力学将裂纹扩展时的 $\sigma\sqrt{\pi a}$ 叫断裂韧性，即

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$K_{IC} = \sigma(\pi a)^{\frac{1}{2}} \tag{6-18}$$

由公式(6-18),(6-16)看出 K_{IC} 与材料固有性能有关。测出 K_{IC},便可求出给定工作应力下,材料内允许存在的最大裂纹尺寸。其意义在于综合考虑了应力和裂纹尺寸对断裂的影响。

6.6.3 裂纹的萌生

Griffith 裂纹的形核机制随不同种类的脆性材料而异,经常被引用的有如下几种机制。

1. Simith 机制

Smith 认为如果低碳钢晶界中有一片碳化物,如图 6-45,其厚度为 C_o,则铁素体内位错塞积群的应力集中可使碳化物开裂,形成长为 C_o 的微裂纹,在外力作用下,向邻近铁素体扩展,造成解理断裂。故微裂纹优先在微小的氧化物、碳化物等颗粒上形成。

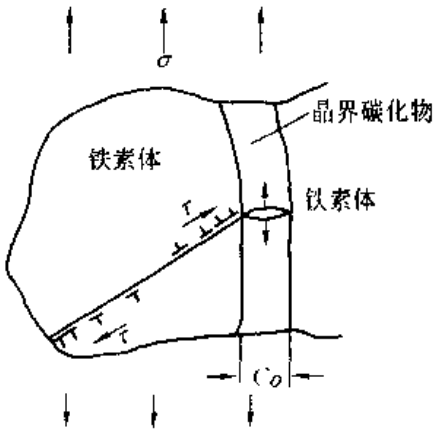


图 6-45 Smith 机制——晶界碳化物上裂纹的形成

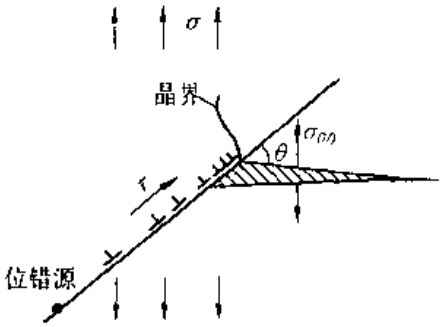


图 6-46 Stroh 机制

2. Stroh 机制

在无第二相粒子存在时,微裂纹也能由图 6-46 所示的 Stroh 机制生成。

在位错塞积群顶端有很高的应力集中,在 $\theta\theta$ 方向(~70.5°)的正应力可拉出一裂口,如图 6-46。

3. Cottrell 机制

体心立方两滑移面的相交处,可通过位错反应萌生微裂纹,如图 6-47。

例如,铁的(011)和($0\bar{1}1$)面上的单位位错可通过如下反应

$$\frac{1}{2}[1\bar{1}1]+\frac{1}{2}[\bar{1}11]\longrightarrow[001]$$

生成 $\boldsymbol{b}=[001]$ 的刃位错。[001] 正好与(001) 垂直,如果有几个柏氏矢量为[001] 的位错,就可形成(001) 面上的微裂纹。

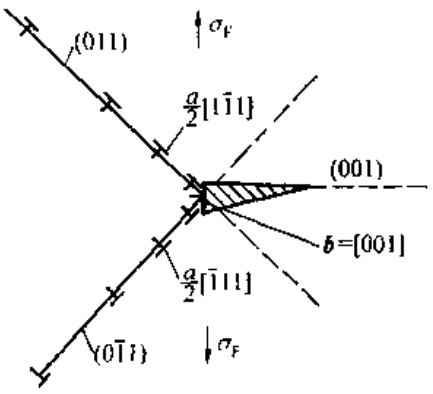


图 6-47 Cottrell 机制

除上述几种机制外,人们发现交叉孪晶带,交叉滑移带及晶界交汇处都可产生 Griffith 裂纹。

6.6.4 断裂形式

根据微观的断裂机制，可将工程结构材料的断裂分为纯剪切断裂，微孔聚集型断裂和解理断裂。下面介绍常见的后两种断裂方式。

1. 微孔聚集型断裂

微孔聚集型断裂过程包括微孔的形成，微孔的扩大和连接，最后使试样断裂，示意图如图 6-48，多数为韧性断裂。宏观断口呈灰暗的纤维状，扫描电镜照片可观察到大量孔坑，如图 6-49。这些孔坑也称微坑，韧窝，迭波等。每个孔坑中，大都包含一个夹杂物或第二相粒子。材料塑性越好，韧窝也越深、越大。塑性变形对微孔的形成和发展起决定性作用，多数塑性好的面心立方金属属于这种断裂形式。

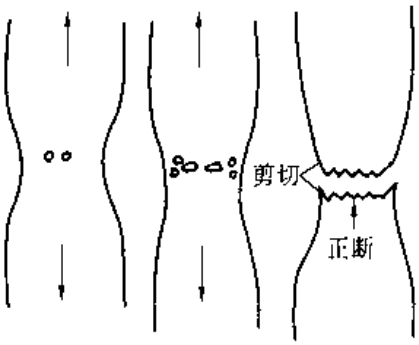


图 6-48　微孔聚集型断裂示意图

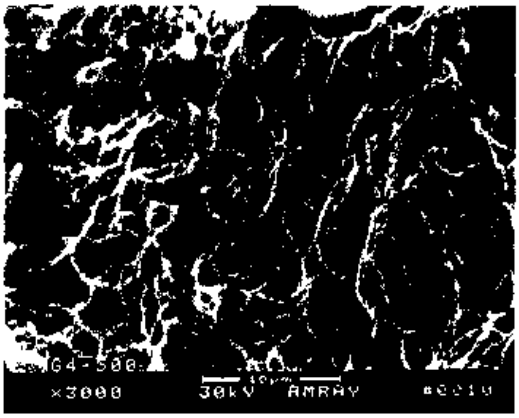


图 6-49　微孔聚集型断裂断口

2. 解理断裂

解理断裂是在正应力作用下，产生的一种穿晶断裂，即断裂面沿一定的晶面（解理面）分离，常见于体心立方，密排六方的金属及合金。低温冲击及应力集中促进解理断裂发生。解理断口扫描电镜照片如图 6-50，可见到“河流花样”，每条支流对应不同高度的互相平行的解理面之间的台阶。解理裂纹扩展中，众多台阶相互汇合，河流花的流向即裂纹的扩展方向，示意图如图 6-51。

图 6-50　解理断裂的河流花样

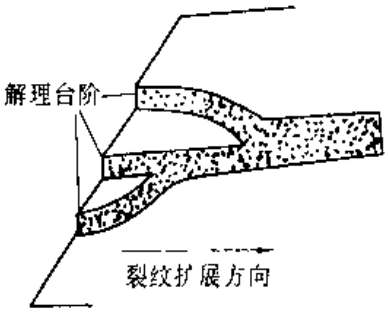


图 6-51　河流花样示意图

此外从工程实用角度，还可将断裂分为宏观塑性断裂与宏观脆性断裂。从裂纹的扩

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

展路径可分为穿晶断裂与沿晶断裂两类，如图 6-52。图 6-52(a)为穿晶断裂，裂纹穿过晶粒内部扩展可以是宏观塑性断裂，也可以是宏观脆性断裂。沿晶断裂如图 6-52(b)，裂纹沿晶界扩展，与晶界沉淀析出物及晶界夹杂有关，多为宏观脆性断裂。

6.6.5 影响材料断裂的基本因素

材料是否脆性断裂取决于变形与断裂何者优先。脆断时，裂纹在保持尖锐条件下迅速扩展；韧断时，裂纹前沿产生大量塑变使裂纹纯化，应力得以松驰。是韧断还是脆断除受材料本性影响之外，还与应力状态，加载温度，加载速度及环境介质等因素有关。下面简介如下：

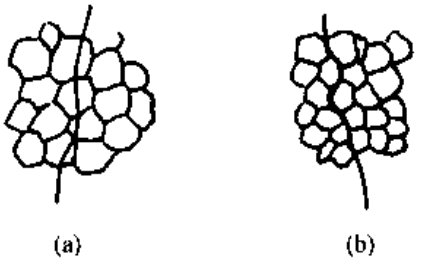


图 6-52 穿晶断裂与沿晶断裂
(a) 穿晶断裂 (b) 沿晶断裂

1. 结合键及晶体结构类型对材料断裂形式有决定性的影响

对不同材料的解理区域大小的观察表明：离子晶体，难熔氧化物，共价晶体解理区域存在范围均较大。面心立方金属一般不发生解理。体心立方金属在低温时易发生解理。

2. 材料的化学成分及显微组织对断裂行为也有重要影响

如前所述，金属材料具有细晶粒时，不仅提高了强度而且改善了塑性。但当晶界存在有害杂质的偏聚或析出脆性相时，将降低晶界对裂纹扩展的阻碍作用。例如，过共折钢中渗碳体如果以网状折出在晶界上，将使钢的塑性明显下降，易发生沿晶脆性断裂。

3. 裂纹及应力状态的影响

材料内部存在微裂纹时，由(6-16)式裂纹尺寸越大，断裂应力越低。如果裂纹尺寸较长时，即使是塑性材料也会产生脆性断裂。

材料内部存在裂纹时，在外力作用下，会在裂纹前沿引起很高的应力集中，并产生复杂的应力状态。当裂纹较深，试样较厚时，裂纹尖端附近处于三向拉应力的平面应变状态($\epsilon_z = 0$)时，裂纹尖端可产生很高应力集中，形成一塑变区，并在此区内的第二相粒子等处萌生微孔，导致裂纹的萌生与扩展而发生脆断。而一些脆性材料如铸铁等，在三向压应力时，却表现出良好的塑性。

4. 温度对材料断裂行为的影响

实验表明：大多数塑性的金属材料随温度的下降，从韧性断裂向脆性断裂过渡，材料的屈服强度 σ_s 随温度下降而升高，而解理应力则受温度影响不明显，如图 6-53。因此存在两应力相等的温度 T_c。当 $T < T_c$ 时，屈服强度高于解理强度，室温本来塑性较好的材料也将产生脆性断裂——解理断裂。T_c 称为脆性转变的温度。一般体心立方金属冷脆倾向大，脆性转折温度高。面心立方金属一般没有这种温度效应。脆性转折温度的高低，还与材料的成分，晶粒大小、组织状态等因素有关。

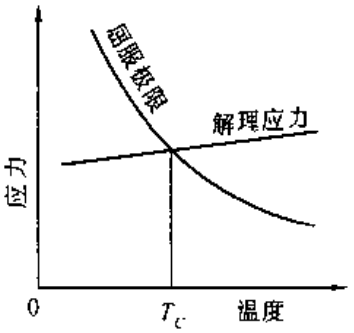


图 6-53 温度变化引起韧脆过渡示意图

此外环境介质，加载速率等对断裂行为也有影响。例如黄铜的“季裂”是在腐蚀性介质与应力同时作用下产生的应力腐蚀断裂。

习　题

1. 解释以下基本概念

滞弹性　滑移　孪生　滑移带　加工硬化　形变织构　微观残余应力　宏观残余应力　割阶　扭折　交滑移　多滑移　取向因子　脆性断裂　韧性断裂　解理　断裂韧性

2. 密排六方金属镁能否产生交滑移？滑移方向如何？

3. 试用多晶体塑变理论解释室温下金属的晶粒越细强度越高塑性越好的现象。

4. 试述孪生与滑移的异同，比较它们在塑变过程中的作用。

5. 试述弥散硬化合金的强化机制。

6. 何为脆断？何为韧断？受哪些因素影响？

7. 何为断裂韧性？在机械设计中有何实际意义？

8. 铜单晶其外表面平行于(001)，若施加拉应力、力轴方向为[001]，测得 $\tau_c = 0.7MN/m^2$，求多大应力下材料屈服。

9. 标准(001)投影图如图 6-54，当力轴位于 P 点时，试找出初始滑移系与共轭滑移系，并解释超越现象；当力轴位于$(\bar{1}11)$极点时请找出所有可开动的等效滑移系。并说明两者应力-应变曲线的差别及其原因。

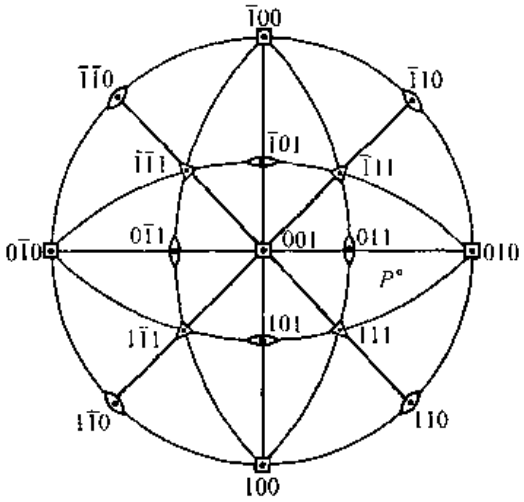


图 6-54

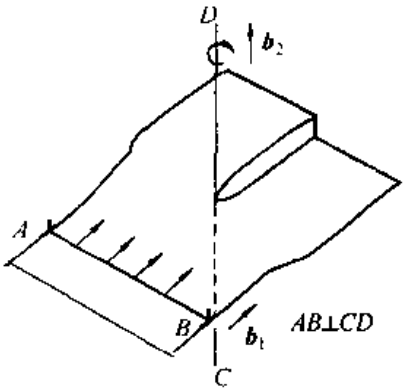


图 6-55

10. Fe 单晶拉力轴沿[110]方向，试问哪组滑移系首先开动？若 $\tau_c = 33.8MPa$，需多大应力材料屈服？

11. 一刃位错与一螺位错相交割，如图 6-55 所示，画出交割后的示意图，并说明所生成的新位错线段是割阶还是扭折，能否滑移。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第七章　回复与再结晶

经冷变形后的金属材料吸收了部分变形功，其内能增高，结构缺陷增多，处于不稳定状态。具有自发恢复到原始状态的趋势。室温下，原子扩散能力低，这种亚稳状态可一直保持下去。一旦受热，原子扩散能力增强，就将发生组织结构与性能的变化。回复、再结晶与晶粒长大是冷变形金属加热过程中经历的基本过程。

7.1　形变金属及合金在退火过程中的变化

7.1.1　显微组织的变化

将冷塑性变形的金属材料加热到 $0.5T_{熔}$ 温度附近，进行保温，随时间的延长，组织将发生一系列变化，如图 7-1 所示。第一阶段 $0\sim\tau_1$，显微组织无变化，晶粒仍是冷变形后的纤维状，称为回复阶段。第二阶段 $\tau_1\sim\tau_2$，在形变基体中出现等轴、无畸变的小晶粒，随时间延长不断生核并长大，到 τ_2 时完全变成新的等轴晶粒，称为再结晶阶段。再结晶完成后，继续保温，新晶粒逐步相互吞并长大，故 $\tau_2\sim\tau_3$ 第三阶段称为晶粒长大阶段。

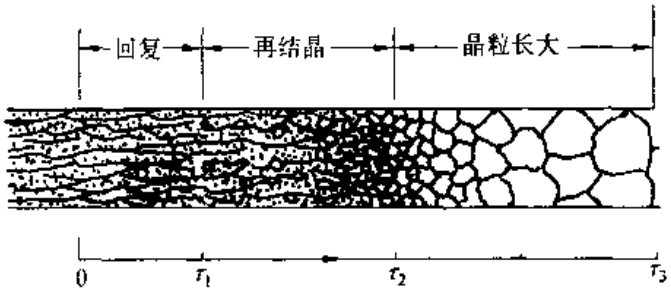


图 7-1　回复，再结晶及晶粒长大过程示意图

7.1.2　储存能释放与性能变化

冷塑变时，外力所作的功尚有一小部分储存在形变金属内部，这部分能量叫储存能。加热过程中，原子活动能力增强，偏离平衡位置大，能量高的原子将向低能的平衡位置迁移，将储存能逐步释放出来，使内应力松驰。图 7-2 是三种不同类型的储存能释放谱。曲线 A 为纯金属、B 与 C 为合金储存能释放谱。每条曲线都有一峰值，高峰开始出现对应再结晶开始，在此之前为回复。回复期 A 型纯金属储存能释放少，C 型储存能释放最多。储存能的释放使金属的对结构敏感的性质发生不同程度的变化。

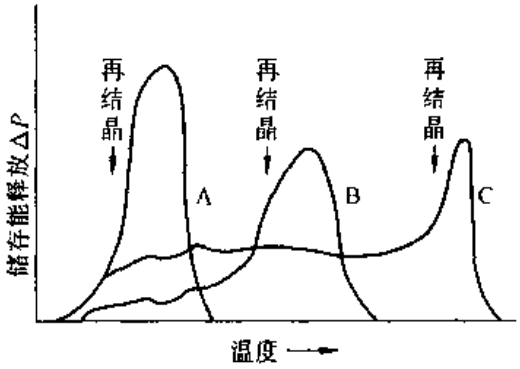


图 7-2　储存能释放谱的类型

图 7-3 给出几种性能的变化与储存能的关系。

1. 硬度　通常回复期硬度仅有少量变化，这是因为回复阶段位错密度变化不大。再结晶期间，由于位错密度显著下降，使硬度恢复到冷塑变之前的水平。

2. 电阻率　回复引起点缺陷浓度明显下降，而点缺陷对电子散射作用比位错更有效，故回复阶段电阻率会显著下降。

3. 胞状亚结构尺寸　回复初期亚结构尺寸变化不大，回复后期及再结晶阶段，亚晶尺寸明显增大，同时胞壁厚度减薄。

4. 密度　回复阶段空位浓度减少，金属密度回升，但密度明显变化还是在再结晶阶段。

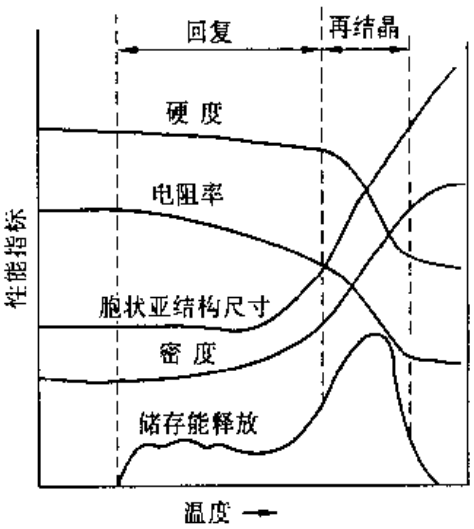


图 7-3　几种性能变化与储存能释放谱关系

形变引入的大量位错随回复与再结晶的进行，逐步降到冷变形前的水平。与此同时储存能也逐渐释放完毕，性能也恢复到冷变形前水平。

7.2 回　复

回复阶段储存能释放谱可见到三个小峰值，如图 7-3。这说明回复阶段加热温度不同，回复机理也不同。人们习惯用约化温度来表示加热温度的高低。所谓约化温度是指用绝对温标表示的加热温度与其熔点温度之比，即 $T_H = T/T_m$。$0.1 < T_H < 0.3$ 为低温回复；$0.3 < T_H < 0.5$ 为中温回复；$T_H > 0.5$ 为高温回复。

7.2.1 回复机理

低温回复主要涉及点缺陷的运动。空位或间隙原子移动到晶界或位错处消失，空位与间隙原子的相遇复合，空位集结形成空位对或空位片，使点缺陷密度大大下降。

中温回复时，随温度升高，原子活动能力增强，位错可以在滑移面上滑移或交滑移，使异号位错相遇相消，位错密度下降，位错缠结内部重新排列组合，使亚晶规整化。

高温回复，原子活动能力进一步增强，位错除滑移外，还可攀移。主要机制是多边化，多边化过程如图 7-4。

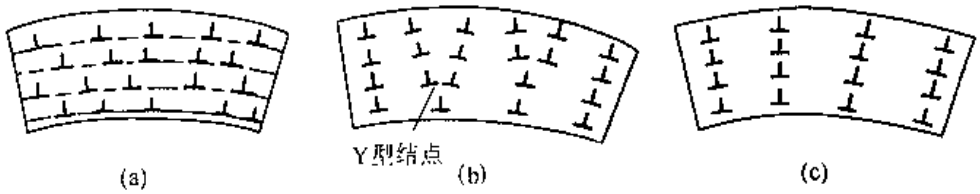


图 7-4　多边化过程中位错的重新分布

冷变形使平行的同号位错在滑移面上塞积，致使晶格弯曲，所增殖的位错杂乱分布，如图 7-4(a)。高温回复过程中，这些刃位错便通过攀移和滑移，由原来能量较高的水平塞

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

积，改变为能量较低的沿垂直滑移面方向排列成位错墙，形成小角度倾侧晶界，如图 7-4(b)，把原先的晶粒分隔成许多取向稍有不同的亚晶，这种形成亚晶的过程称为多边化过程。多边化完成后，亚晶还可通过两个或更多个亚晶合并而长大，使亚晶界变得更清晰，位向差变大，如图 7-4(c)。亚晶的合并可通过图 7-4(b)中“Y”结点的移动实现，需靠位错的攀移、滑移与交滑移来完成。

总之，通过以上几种回复机制，使点缺陷数目减少，使位错互毁外，还使许多位错从滑移面转入亚晶界，使位错密度大大降低，并形成能量低的组态。同时使亚晶尺寸增大，亚晶之间的位向差变大。

7.2.2 回复动力学

研究回复动力学，可以了解冷变形金属在回复过程中的性能、回复程度与时间的关系，从而更好地控制回复过程。图 7-5 为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曲线。$(1-R)$ 为剩余加工硬化分数，t 为退火时间。其中 $1-R=\sigma_r-\sigma_0/\sigma_m-\sigma_0$，式中 σ_0 为纯铁充分退火后的屈服强度，σ_m 是冷变形后的屈服强度，σ_r 是冷变形后并经不同规程回复后的屈服强度。剩余加工硬化分数 $(1-R)$ 与形变造成的缺陷的体积密度 C_d 成正比

$$1-R=B\cdot C_d \tag{7-1}$$

其中 B 为比例常数。回复时，C_d 下降，$(1-R)$ 也下降，它们随时间 t 的变化速率之间关系为

$$\frac{\mathrm{d}(1-R)}{\mathrm{d}t}=B\cdot\frac{\mathrm{d}C_d}{\mathrm{d}t} \tag{7-2}$$

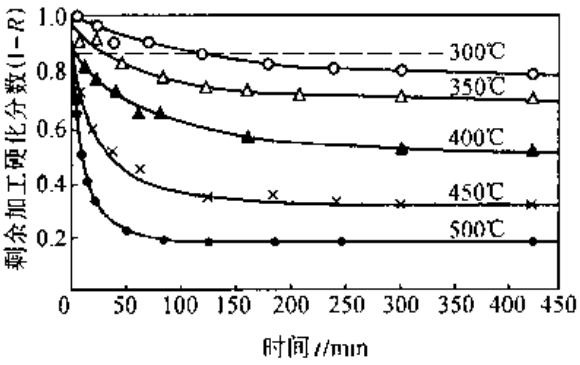


图 7-5 经拉伸变形的纯铁在不同温度下加热时，屈服强度的回复动力学曲线

回复时，缺陷运动是热激活过程，因此可按化学动力学处理

$$\frac{\mathrm{d}C_d}{\mathrm{d}t}=-AC_d\mathrm{e}^{-Q/RT} \tag{7-3}$$

式中 Q 为激活能，R 为气体常数，T 绝对温度，A 为一常数。将(7-3)与(7-2)，(7-1)合并

$$\frac{\mathrm{d}(1-R)}{\mathrm{d}t}=-A(1-R)\mathrm{e}^{-Q/RT} \tag{7-4}$$

将(7-4)式整理后积分得到

$$\ln(1-R)=-A\mathrm{e}^{-Q/RT}t+C' \tag{7-5}$$

式中 C' 为积分常数。如果在不同温度下，回复到相同程度，例如如图 7-5 虚线所示，$(1-R)$ 为常数。将(7-5)式移项整理后两边取自然对数

$$\ln t=C+Q/RT \tag{7-6}$$

式中 C 为常数。将 $\ln t$ 与 $1/T$ 作图，可得到一直线，若直线斜率为 m，则激活能 $Q=R\cdot m$。由于回复温度不同，回复机制也不同，故回复的不同阶段，其激活能值不同。实验证明，短时间回复所需激活能与空位迁移能相近。长时间回复，求得的激活能则与铁的自扩散激活能相近。因此有人认为回复开始阶段，回复机制以空位迁移为主，而后期以位错的攀移为主。

7.2.3 回复退火的应用

回复退火主要用来除去内应力。冷变形金属中存在的内应力通常是有害的。例如黄铜弹壳,放置一段时间后,由于内应力与外界气氛的作用,会发生晶间应力腐蚀开裂。但深冲后,260℃去应力退火后,不发生开裂。一般回复退火是在工件硬度基本不变的条件下,降低内应力,避免工件开裂或变形,改善耐蚀性。由回复动力学曲线,见图 7-5,一定温度下性能的回复速度开始最快,随时间延长逐渐降低,直到回复速率为零。每一温度下只能达到一定回复程度。回复温度越高,回复速度越快,加工硬化残余分数越小。

7.3 再结晶

冷变形后的金属加热到一定温度之后,在变形基体中,重新生成无畸变的新晶粒的过程叫再结晶。再结晶使冷变形金属恢复到原来的软化状态。再结晶的驱动力与回复一样,也是冷变形所产生的储存能的释放。再结晶包括生核与长大两个基本过程,如图 7-6。图中斜线为形变基体,白色块状为新生无畸变晶粒,与重结晶不同的是再结晶没发生晶格类型的变化。生产上利用再结晶消除冷加工变形的影响,该工艺称为再结晶退火。下面讨论再结晶过程及影响因素。

7.3.1 再结晶的形核

再结晶的形核问题存在许多不同看法。人们曾尝试将处理相变形核的方法移植到再结晶问题上,认为再结晶也存在临界晶核。把储存能作为再结晶形核的驱动力,新出现的界面为阻力,应用处理相变形核的方法——热力学分析方法得出了再结晶核心的临界尺寸,但与实验结果相差太大。随透射电镜技术的发展,人们根据对不同变形量的不同金属材料的观察,提出了不同的再结晶形核机制。

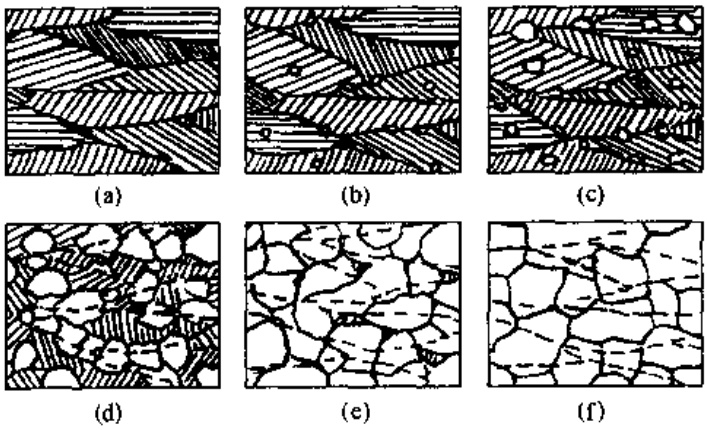


图 7-6 再结晶过程示意图

1. 小变形量的弓出形核机制

当变形量较小时,由于变形不均匀,相邻晶粒的位错密度相差可以很大,此时晶界中的一小段会向位错密度高的一侧突然弓出,如图 7-7(a)。晶界弓出部分是原晶界的一小段,两端被钉锚住,如图 7-7(b)。此晶界由 Ⅰ 位置移动到 Ⅱ 位置,扫掠出来的体积为 dV,表面积增加 dA。假定扫掠过后的小区域储存能全部释放。该区域就可成为再结晶核心。

弓出形核单位体积自由能的变化为

$$\Delta G = -E_s + \sigma \frac{dA}{dV} \tag{7-7}$$

式中 E_s 为两侧单位体积的储存能之差,是驱动力,阻力是晶界能的增加。当部分晶界弓出

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

一球表面时，则 $dA/dV = \frac{d(4\pi R^2)}{dR} \Big/ \frac{d}{dR}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = \frac{2}{R}$ 代入(7-7)式，并令 $\Delta G < 0$ 得到

$$\Delta E_s > 2\sigma/R \tag{7-8}$$

由图7-7(b) $R = L/\sin\alpha$，当 $\alpha = \frac{\pi}{2}$ 时，即晶界弓出成半球形，如图中虚线，$\sin\alpha = 1$，R 达到一极小值，即 $R_{min} = L$，此时 $2\sigma/R_{min}$ 取得极大值，因此弓出形核的最大阻力是晶界弓出成半球时。克服这一阻力需满足

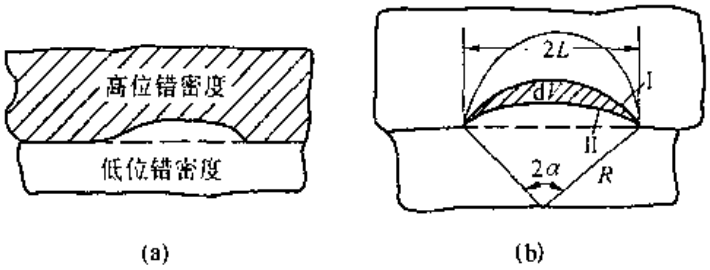


图 7-7 弓出形核机制

$$\Delta E_s > 2\sigma/L \tag{7-9}$$

由(7-9)式，ΔE_s 增大，L 可减小，说明形核容易。晶界弓出一旦超过半球形，由于 R 逐渐增大，$2\sigma/R$ 逐渐减小，晶核可自动长大。

2. 亚晶合并机制

变形量较大的高层错能金属再结晶核心通过亚晶合并来产生。采用多边化和亚晶界的"Y"过程或通过相邻亚晶的转动，逐步使小亚晶 A、B、C 合并成大的亚晶(ABC)，如图 7-8 所示，成为位错密度很低，尺寸较大的亚晶，随亚晶尺寸的增大，与四周的亚晶粒的位向差必然越来越大，最后形成大角度晶界。大角度晶界可动性大，可迅速移动，扫除移动路径中存在的位错，在其后留下无应变的晶体，这就形成了再结晶核心。

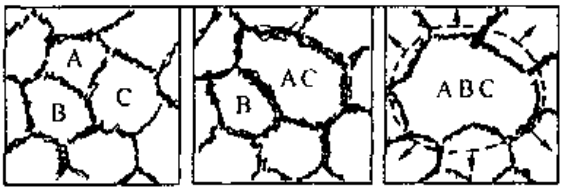


图 7-8 亚晶合并机制

3. 亚晶蚕食机制

变形量很大的低层错能金属扩展位错宽度大，不易束集，交滑移困难，位错密度很高。在位错密度很大的小区域，通过位错的攀移和重新分布，形成位错密度很低的亚晶。这个亚晶便向周围位错密度高的区域生长。相应的，亚晶界的位错密度逐渐增大，亚晶与周围形变基体取向差逐渐变大，最终由小角度晶界演变成大角度晶界。大角度晶界一旦形成，可突然弓出，迁移，蚕食途中所遇位错，留下无畸变晶体，成为再结晶核心，如图 7-9。

图 7-9 亚晶蚕食机制

总之，三种形核机制都是大角度晶界的突然迁移。所不同的是获得大角度晶界途径不同。

7.3.2 再结晶动力学

对恒温再结晶动力学人们作过大量研究。图 7-10 为纯铜经 98% 冷轧，在不同温度下等温再结晶，已经再结晶的体积分数 x_v 与等温时间 t 的关系曲线。具有典型的形核，长大过程的动力学特征。由图 7-10 可知等温温度越高，孕育期越短，再结晶速度越快。等温的每个温度下，再结晶速度开始很小，随 x_v 的增加而逐渐增大，并在大约 50% 处达到最大，然后又逐渐减小。多数学者认为再结晶动力学曲线可采用阿弗拉密(Avrami) 方程描述

$$x_v = 1 - \exp[-Bt^k] \tag{7-10}$$

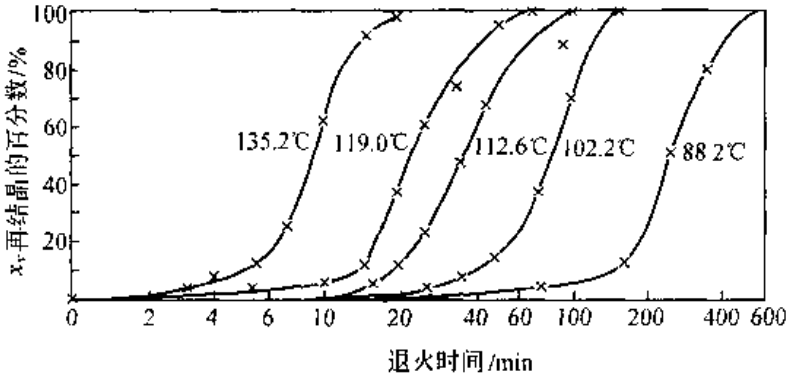


图 7-10 经 98%冷轧纯铜(99.999%Cu)
在不同温度下的等温再结晶曲线

式中，B 和 K 均为常数，K 决定于再结晶形核率的衰减情况，再结晶是三维时，K 在 3 ~ 4 之间。

将图 7-10 中不同温度下转变开始时间与转为终了时间绘在温度 — 时间坐标系中，得到再结晶综合动力学图，如图 7-11。由图可清楚看出再结晶温度越高，转变完成所需时间越短。

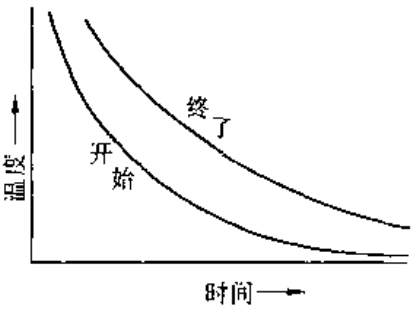


图 7-11 再结晶综合动力学曲线

阿弗拉密方程中的 B 和 K 可由实验方法求得。将 (7-10) 式移项整理，两边取自然对数

$$\ln \frac{1}{1 - x_v} = Bt^k \tag{7-11}$$

两边再取对数得到

$$\lg\ln \frac{1}{1 - x_v} = \lg B + K\lg t \tag{7-12}$$

图 7-12 系 98% 冷轧纯铜在不同温度等温再结晶的 $\lg\ln \frac{1}{1 - x_v} - \ln t$ 图，图中大多数关系曲线具有线性关系。这说明用阿弗拉密方程描述等温再结晶体积分数与时间的关系与实际相符合。由图 7-12，可定出直线斜率，得出 K 值。

冷变形金属的再结晶也是一种热激活过程，再结晶速度符合阿累尼乌斯公式，即

$$V_{再} = A \cdot e^{-Q_K/RT} \tag{7-13}$$

再结晶速度 $V_{再}$ 与产生某一体积分数 x_v 所需的时间 t 成反比，即 $V_{再} \propto 1/t$，故有

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\frac{1}{t} = A' e^{-Q_R/RT} \qquad (7\text{-}14)$$

式中 A' 为比例系数，(7-14) 式两边取对数得到

$$\ln\frac{1}{t} = \ln A' - Q_R/RT \qquad (7\text{-}15)$$

(7-15) 式为一直线方程，故 $\ln\frac{1}{t}$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈线性关系。可由直线斜率求出再结晶激活能。

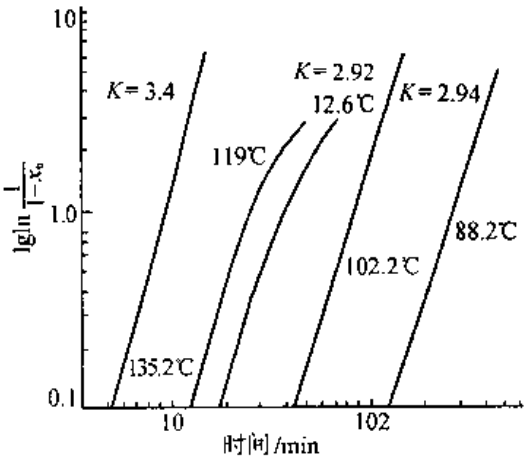


图 7-12　98%冷轧纯铜不同温度再结晶的 $\lg\ln\frac{1}{1-x_v} - \lg t$ 图

7.3.3　影响再结晶的因素

影响再结晶的因素主要有以下几个方面：

1. 温度

由公式(7-13)，(7-14)可以看出加热温度越高，再结晶转变速度 $V_{再}$ 越快，完成再结晶所需的时间也越短。

2. 变形程度

金属的变形度越大，储存能也越多，再结晶驱动力也越大，因此再结晶温度也越低，如图 7-13。同时再结晶速度也越快。变形量增大到一定程度，再结晶温度基本稳定不变。工业纯金属经强裂冷变形后，最低再结晶温度约为 $0.4Tm$(K)，T_m 为熔点。

3. 微量溶质原子

微量的溶质原子的存在对再结晶有巨大影响。溶质或杂质原子与位错，晶界存在交互作用，偏聚在位错及晶界处，对位错的运动及晶界的迁移起阻碍作用，因此不利于再结晶的形核与长大，阻碍再结晶，使再结晶温度升高。例如光谱纯铜50%再结晶的温度为 140℃，加入 0.01%银后升高到 205℃，若加入 0.01%镉后升高到 305℃。

4. 原始晶粒尺寸

其他条件相同情况下，晶粒越细，变形抗力越大，冷变形后储存能越多，再结晶温度越低。相同变形度，晶粒越细，晶界总面积越大，可供形核场所越多，生核率也增大，故再结晶速度加快。

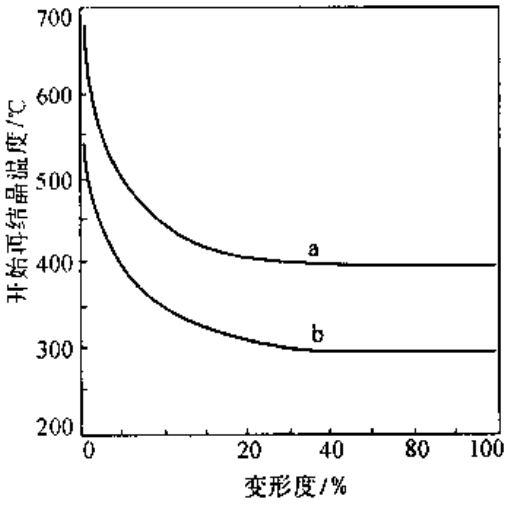


图 7-13　铁与铝开始再结晶温度与冷变形程度的关系

(a) 电解铁　(b) 铝(99%)

5. 分散相粒子

分散相粒子直径较大，粒子间距较大的情况下，再结晶被促进；而小的粒子尺寸和小的粒子间距，再结晶被阻碍。例如，Al + $CuAl_2$ 合金，当粒子直径为 0.3μm 时，粒子间距 $\lambda > 1\mu m$，对再结晶起促进作用；当 $\lambda < 1\mu m$ 则阻碍结晶的进行。

宽间距的弥散相能加速再结晶的原因是当再结晶处于形核阶段时，亚晶生长过程中，亚晶边界性质逐渐变化，与临近亚晶位向差不断增加，亚晶边界的迁移率也不断增加，一直到大角度边界出现，此时已完成形核，由于第二相间距宽，亚晶生长过程中尚未与第二相相遇已形成大角晶界。由于此时第二相粒子的存在会加速形核，故对再结晶有促进作

用。如果第二相间距很小，亚晶生长达到成为大角晶界的临界取向差之前就与第二相粒子相遇，由于第二相质点的钉锚作用，使亚晶生长速度减慢或停止，就阻碍了再结晶的形核。根据以上规律，已创造出一系列抗再结晶的新型合金。例如 TD 镍是 Ni－ThO_2 系弥散硬化型高温合金，其 ThO_2 含量 2%时，粒子尺寸 0.1μm 时，加热到 1 200℃仍不发生再结晶。又如钢中加入 V，Ti，Nb，Zr，Al 时，可生成弥散分布的化合物，其尺寸很小，一般都会提高再结晶温度。

7.3.4 再结晶后晶粒大小

再结晶后的晶粒通常呈等轴状，其大小受多种因素影响，主要有变形度，退火温度，杂质及合金成分等。此处仅讨论变形度与温度的影响。

1. 变形度的影响

变形度的影响如图 7-14。变形量很小时，储存能少，不足以发生再结晶，故退火后晶粒尺寸不变；能发生再结晶的最小变形度通常在 2%～8%范围内，此时驱动力小，形核率低，最终能长大的晶粒个数少，再结晶退火后晶粒特别粗大，称为“临界变形度”；超过临界变形度随变形度增加，储存能增加，从而使再结晶驱动力增加，导致生核率 N 与长大率 G 同时增加，但由于 N 增加速率大于 G，故再结晶后的晶粒得到细化。对于有些合金，当变形量相当大时再结晶晶粒又会重新粗化，这是晶粒异常长大造成的，我们将在后面加以介绍。

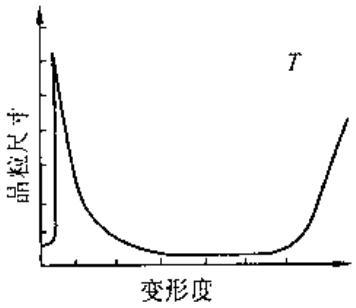


图 7-14 金属冷变形度对再结晶退火后晶粒大小的影响

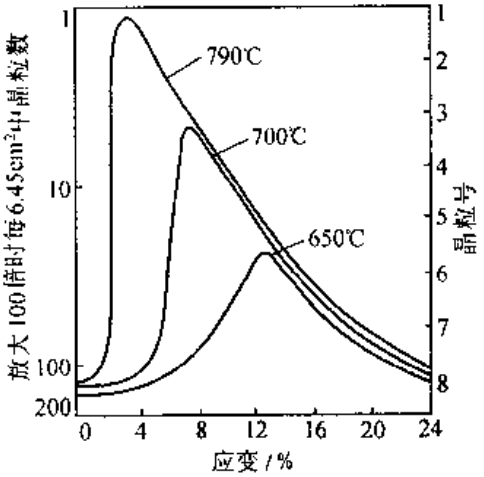


图 7-15 低碳钢(0.06%.C)变形度及退火温度对再结晶晶粒大小的影响

2. 退火温度的影响

提高退火温度，不仅使再结晶的晶粒长大，而且使临界变形度变小，如图 7-15。临界变形度越小，再结晶后的晶粒也越粗大。

7.4 晶粒长大

冷变形金属在完成再结晶后，继续加热时，会发生晶粒长大。晶粒长大又可分为正常长大和异常长大(二次再结晶)。

7.4.1 晶粒的正常长大

再结晶刚刚完成，得到细小的无畸变等轴晶粒，当升高温度或延长保温时间，晶粒仍

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

可继续长大，若均匀地连续生长叫正常长大。

1. 晶粒长大的驱动力

晶粒长大的驱动力，从整体上看，是晶粒长大前后总的界面能差。细小的晶粒组成的晶体比粗晶粒具有更多的晶界，故界面能高，所以细晶粒长大使体系自由能下降，故是自发过程。

从个别晶粒长大的微观过程来说，晶界具有不同的曲率则是造成晶界迁移的直接原因。设想有一如图 7-16 所示的双晶体，B 晶粒呈球状存在于 A 晶粒之中，两晶粒的交界是半径为 R 的球面。显然，如果晶界向减小 R 的方向移动，即向曲率中心移动，使体系总量下降。A、B 双晶体的界面能为

$$E_g = 4\pi R^2 \gamma_b \tag{7-16}$$

其中 γ_b 为单位面积的界面能。

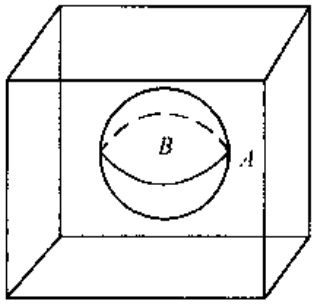


图 7-16　双晶体中的 A，B 两晶粒其中 B 呈球状，存在于 A 中

晶界能随 R 的变化导致的变化是作用于晶界上的力，此力指向曲率中心，$F = \mathrm{d}E_g/\mathrm{d}R$。所以晶界移动的单位面积上的驱动力为

$$p = F/4\pi R^2 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}(4\pi R^2 \gamma_b)/4\pi R^2 = \frac{2\gamma_b}{R} \tag{7-17}$$

考虑到空间任一曲面情况下，取两个主曲率半径 R_1，R_2 来描述任意曲面晶界的驱动力

$$P = 2\gamma_b \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \gamma_b\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{7-18}$$

由公式(7-17)，(7-18)，晶界迁移驱动力随 γ_b 的增大面增大，随晶界的曲率半径增大而减小。晶界的移动方向总是指向曲率中心。

2. 晶粒的稳定形貌

相同体积情况下，球形晶粒的晶界面积最小，但如果晶粒呈球形，会出现堆砌的空隙。所以实际晶粒的平衡形貌，如图 7-17，呈十四面体。当三个晶粒相交于一直线时，其二维晶粒形状如图 7-18 所示。由作用于 O 点的张力平衡可得到

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3}\cos\phi_2 + \gamma_{3-1}\cos\phi_1 = 0 \tag{7-19}$$

$$\text{或}\ \gamma_{1-2}/\sin\phi_3 = \gamma_{2-3}/\sin\phi_1 = \gamma_{3-1}/\sin\phi_2 \tag{7-20}$$

比界面能通常为常数，故 $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 120°$，故其平衡形貌如图 7-19，三叉晶界，晶界角 120°。

实际的二维晶粒如图 7-20 所示，较大的晶粒往往是六边以上，如晶粒Ⅰ，较小的晶粒往往是少于六边，如晶Ⅱ。为保证界面张力平衡，晶界角应为 120°，故小晶粒的界面必定向外凸，大晶粒的界面必定向内凹。晶界迁移时，向曲率中心移动，如图 1-20 箭头所示，其结果必然是大晶粒吞食小晶粒面长大。

3. 影响晶粒长大的因素

晶粒长大是通过晶界迁移实现的，所以影响晶界迁移的因素都会影响晶粒长大。

(1) 温度　晶界的迁移是热激活过程，晶粒的长大速度正比于 $e^{-Q/RT}$，因此温度越高

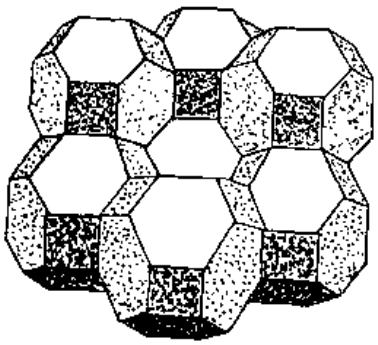


图 7-17　晶粒的平衡形状

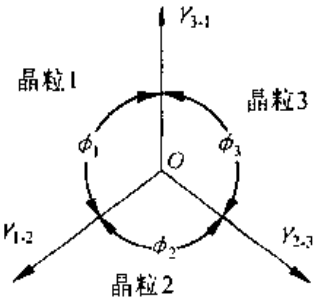


图 7-18　三晶粒交汇处表面张力与界面角的关系

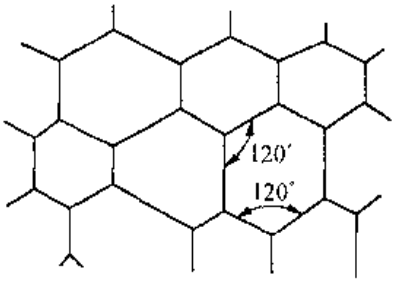


图 7-19　二维晶粒的稳定形状

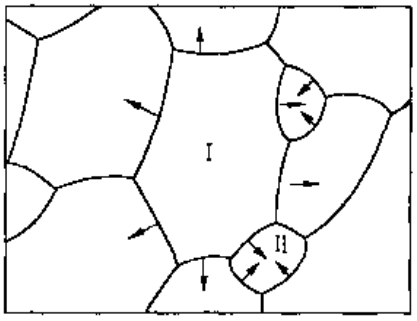


图 7-20　晶粒长大示意图
（箭头为晶界移动方向）

晶粒长大速度越快。一定温度下，晶粒长到极限尺寸后就不再长大，但提高温度后晶粒将继续长大。

(2) 杂质与合金元素　杂质及合金元素溶入基体后能阻碍晶界运动，特别是晶界偏聚显著的元素。一般认为杂质原子被吸附在晶界可使晶界能下降，从而降低了界面移动的驱动力，使晶界不易移动。

(3) 第二相质点　弥散分布的第二相粒子阻碍晶界的移动，可使晶粒长大受到抑制。当晶界能所提供的晶界移动驱动力正好等于分散相粒子对晶界移动所施的约束力时，正常晶粒长大停止。此时晶粒的平均直径称为极限的晶粒平均直径，以 $\overline{D}_{\lim}$ 表示。可以证明

$$\overline{D}_{\lim} = 4r/3f \tag{7-21}$$

式中 r 为分散相粒子半径，f 为分散相粒子所占体积分数。由公式(7-21)，第二相粒子越细小，数量越多，阻碍晶粒长大能力越强。

(4) 相邻晶粒的位向差

晶界的界面能与相邻晶粒的位向差有关，小角度晶界界面能低，故界面移动的驱动力小，晶界移动速度低。界面能高的大角度晶界可动性高。

7.4.2　晶粒的异常长大

异常晶粒长大又称不连续晶粒长大或二次再结晶，是一种特殊的晶粒长大现象。发生这种晶粒长大时，基体中的少数晶粒迅速长大，使晶粒之间尺寸差别显著增大，直至这些迅速长大的晶粒完全互相接触为止，如图 7-21。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

发生异常长大的条件是，正常晶粒长大过程被分散相粒子，织构或表面热蚀沟等强烈阻碍，能够长大的晶粒数目较少，致使晶粒大小相差悬殊。晶粒尺寸差别越大，大晶粒吞食小晶粒的条件越有利，大晶粒的长大速度也会越来越快，最后形成晶粒大小极不均匀的组织，如图 7-21(c)。

二次再结晶在以下几种情况下出现：

金属变形时出现形变织构，一次再结晶后，往往仍得到具有织构的再结晶组织，这便是再结晶织构。再结晶织构可与形变织构相同，也可以是另一种织构，其取向与形变织构的取向存在一定位向关系。该组织中，再结晶晶粒具有相近的取向，基本不存在大角度晶界，故其晶界迁移率低，仅有少数迁移率高的大角度晶界存在，因此会发生二次再结晶。

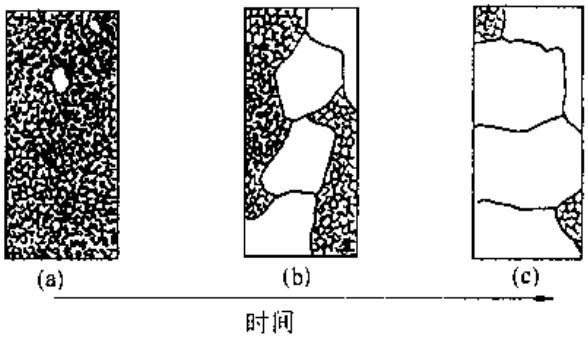


图 7-21　晶粒异常长大过程示意图

当再结晶完成后，如果组织中存在弥散分布的第二相粒子，在一定温度下退火晶粒长大到一定就寸后便难于继续生长。若局部区域的第二相粒子分布较少，或加热温度升高，局部第二相粒子溶解，使这些局部区域阻碍晶界迁移的因素减弱或消失，则此处的晶粒便会继续长大。如果进一步升高温度，这些数量不多，尺寸较大的晶粒就会突然长大，发生二次再结晶。

对于金属薄板在加热条件下，在晶界与板面相交处，由于表面张力作用，会出现向板内凹陷的沟槽称为热蚀沟，如图 7-22，晶界若从热蚀沟中迁移出去，势必会增加晶界面积，导致晶界迁移阻力增加。显然板越薄，被热蚀沟钉扎的晶界越多，若大多数晶粒的晶界被钉扎，仅少数晶粒边界可迁移，便会发生二次再结晶。

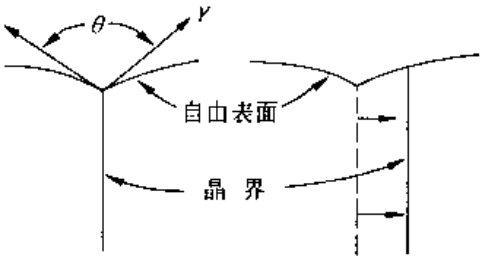


图 7-22　金属板表面热蚀沟及热蚀沟处晶界的迁移

二次再结晶形成非常粗大的晶粒及非常不均匀的组织，从而降低了材料的强度与塑性。因此在制定冷变形材料再结晶退火工艺时，应注意避免发生二次再结晶。但对某些磁性材料如硅钢片，却可利用二次再结晶，获得粗大具有择优取向的晶粒，使之具有最佳的磁性。

7.5　金属的热变形

热变形或热加工指金属材料在再结晶温度以上的加工变形。工业生产中，高温进行的锻造，轧制等压力加工属热加工。了解金属材料的热变形规律及热加工过程中的组织转变规律，可指导生产实践，以获得优良的成品或中间制品。热加工过程中，在金属内部同时进行着加工硬化与回复再结晶软化两个相反的过程。就其性质来讲，可分为动态回复与动态再结晶。

7.5.1 动态回复

具有动态回复过程的热加工真应力-真应变曲线如图 7-23。由图可知，变形开始阶段应力先随应变而增大，但增大速率越来越小，接着开始均匀塑变即开始流动，并发生加工硬化，最后达到稳定态，此时的应力称为流变应力，在此恒应力下可持续变形。温度一定，变形率 $\dot{\varepsilon}$ 越大，达到稳定阶段的应力和应变也越大。如果 $\dot{\varepsilon}$ 一定，变形温度越高，流变应力越小。

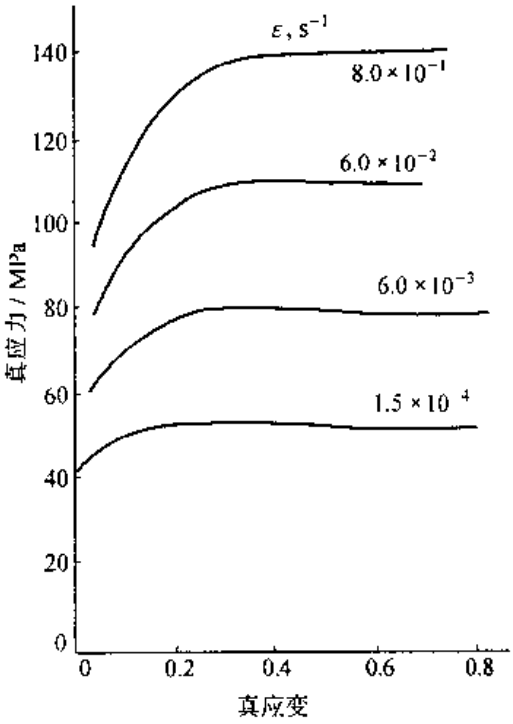


图 7-23 动态回复阶段的应力-应变曲线(工业纯铁 700℃)

动态回复主要发生在层错能高的金属材料的热变形过程中。层错能越高，扩展位错宽度 d 越小，不全位错易束集，故易产生交滑移。铝及铝合金，纯铁等高层错能金属热变形时，动态回复是其主要或唯一的软化机制。热加工使金属材料的显微组织发生了明显变化。热加工开始阶段，随变形抗力的增加，位错密度不断增加，当变形进行到一定程度，位错密度增加速率减小，直到进入稳定态，此时位错密度维持在 10^{14} ~ $10^{15}m^{-2}$。这是因为热变形产生加工硬化的同时，动态回复同步进行，螺位错的交滑移及刃位错的攀移使异号位错相遇相消，在稳定态时，增殖的位错与回复消灭的位错呈动态平衡。动态回复也导致了位错的重新分布，虽然显微组织仍保持纤维状，但透射电镜观察表明拉长的晶粒内都存在等轴状亚晶——胞状亚结构。变形速率越高，变形温度越低亚结构尺寸越小。

动态回复组织比再结晶组织强度高，将动态回复组织通过快冷保持下来，已成功运用于提高建筑用铝镁合金挤压型材的强度方面。

7.5.2 动态再结晶

具有动态再结晶的真应力-真应变曲线如图 7-24。与动态回复的真应力-真应变曲线在形状上有明显不同。在高应变速率情况下，应力随应变不断增大，直达峰值后又随应变而下降，最后达到稳定态。峰值之前为加工硬化占主导，金属中只发生部分动态再结晶。随变形量增加位错密度不断增高，使动态再结晶加快，软化作用逐渐增强，当软化作用开始大于加工硬化作用时，曲线开始下降。当变形造成的硬化与再结晶造成的软化达到动态平衡时，曲线进

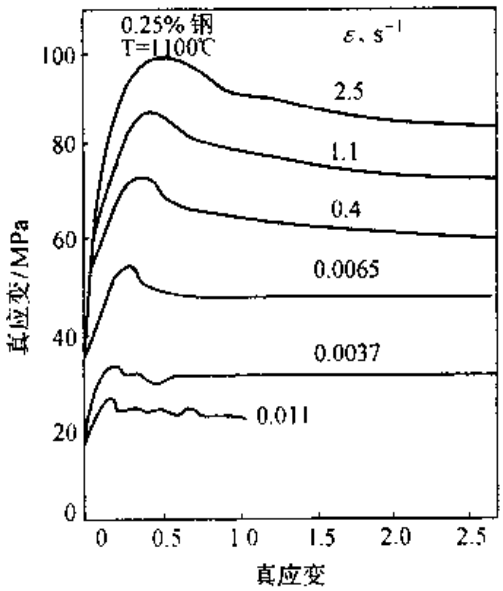


图 7-24 动态再结晶阶段的应力-应变曲线

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

入稳定阶段。在低应变速率下，与其对应的稳定态阶段的曲线呈波浪形变化，这是由于低的应变速率或较高的变形温度下，位错密度增加速率小，动态再结晶后，必须进一步加工硬化，才能再一次进行再结晶的形核。因此这种情况下，动态再结晶与加工硬化交替进行。使曲线呈波浪式。应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 一定时，升高温度与温度一定时，降低应变速率对真应力-真应变曲线的影响相同。

层错能偏低的材料如铜及其合金，γ - Fe，奥氏体钢等易出现动态再结晶。这类材料由于层错能低，扩展位错宽度 d 大。不易束集，难以进行交滑移和攀移，热加工时，在各个局部地区积累足够高的位错密度便可发生动态再结晶。故动态再结晶是低错能金属材料热变形的主要软化机制。

与静态再结晶过程类似，动态再结晶也是通过新形成的大角度晶界及其随后移动的方式进行的。整个热变形过程中，再结晶不断通过生核及生长而进行。由于新生的晶粒仍受变形的作用，使动态再结晶的晶粒中，形成缠结状的胞状亚结构。动态再结晶晶粒的尺寸与变形达到稳定态时的应力大小有关，此应力越大，再结晶晶粒越细。

热变形中止或终止，由于材料仍处在高温，可发生静态再结晶，静态再结晶粒尺寸比动态再结晶晶粒尺寸大约一个数量级，这是热加工造成的混晶的重要原因。通过调整热加工工艺温度，变形度，应变速率或变形后的冷却速度可控制动态再结晶过程，改善材料性能。

7.5.3 热加工后的组织及性能

金属高温塑性好，变形抗力低，可进行大量的塑变，使铸锭中的组织缺陷明显改善。如使气泡焊合，将粗大铸态组织细化，改善夹杂物及脆性相的形态与分布，部分消除偏析。其结果提高了材料的致密度和机械性能，改善了组织。

热加工过程中，某些枝晶偏析，晶界杂质偏聚，夹杂物或第二相粒子将随变形的进行，沿加工变形方向分布，在浸蚀的宏观磨面上，可看到沿变形方向分布的，形态呈纤维状的“流线”如图 7-25。

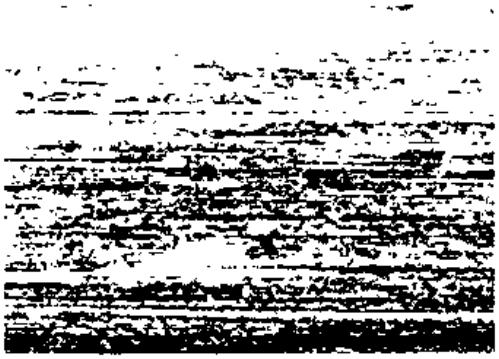


图 7-25 Q235 钢的热变形流线 1×

图 7-26 热轧 Q235 钢板带状组织 200×

图 7-26 为热轧 Q235 钢板，沿轧向呈层、带状，构成明显的“带状组织”。使金属材料的性能产生明显的方向性，特别是横向塑性变差。可通过正火或高温扩散退火加正火加以消除。

正常热加工可使晶粒细化，但变形不均匀时，变形量处在临界变形度的部位，锻后晶

粒特别粗大，变形量很大的地方易出现二次再结晶得到异常粗大的晶粒。终锻温度过高，锻后冷却过慢都会造成晶粒粗化，使组织性能变坏。因此对无相变的合金，或热变形后不进行热处理的钢件，应对热加工过程认真进行控制，以获得细小均匀的晶粒。

7.5.4 超塑性

某些金属材料在特定条件下拉伸可获得特别大的延伸率，例如延伸率可达 200%，甚至可达 1000%，这种性能称为超塑性。

获得超塑性的条件是：

1. 变形一般在 $0.5 \sim 0.65T_{熔}$ 进行。
2. 应变速率应加以控制，通常 $1 \sim 0.01\% \cdot s^{-1}$。
3. 在超塑性变形温度下，材料具有微细等轴晶粒（$\leqslant 10\mu m$）的组织。
4. 金属具有超塑性时，其流变应力 σ 和应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 有如下关系

$$\sigma = K \cdot \dot{\varepsilon}^m \tag{7-22}$$

m 为应变速率敏感性系数，超塑性时 $m \approx 0.5$，一般金属材料仅为 0.01 ~ 0.04 之间

超塑性变形时，抛光表面不出现滑移线，也无形变亚晶出现，这说明变形不靠滑移进行。大多数人认为超塑性变形与晶粒间界的相对滑动和回转有关，较高温度下的晶界的粘性流动可产生很大的变形。

超塑性合金材料如表 7-1。

表 7-1 一些超塑性合金材料

材料		变形温度/℃	延伸率 δ	m
锌基	Zn－22Al	250	1500～2000	0.7
锡基	Sn－38Pb	20	700	0.6
铝基	Al－33Cu－7Mg	420～480	>600	0.72
	Al－25.2Cu－5.2Si	500	1310	0.43
	Al－11.7Si	450～550	480	0.28
	Al－6Cu－0.5Zn	420～450	～2000	0.5
	Al－6Mg－0.4Zr	400～520	890	0.6
铜基	Cu－9.8Al	700	700	0.7
	Cu－19.5Al－4Fe	800	800	0.5
	Cu－9Al－4Fe	800	－	0.49
钛基	Ti－6Al－4V	800～1000	1000	0.85
	Ti－5Al－2.5Sn	900～1100	450	0.72
镍基	Ni－39Cr－10Fe－2Ti	810～980	1000	0.5
镁基	Mg－6Zn－0.5Zr	270～310	1000	0.6

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 7.1

材料		变形温度/℃	延伸率 δ	m
铁基	Fe－0.91C	716	133	0.42
	Fe－1.2C－1.6Cr	700	445	0.35
	Fe－0.18C－1.54Mn－0.1N	900	320	0.55
	Fe－4Ni	900	820	0.58
	Fe－4Ni－3Mo－1.6Ti	960	615	0.67
	Fe－0.16C－1.54Mn－1.98P－0.13V	900	367	0.55

由于超塑性材料延展性非常好，可以象玻璃那样吹制，形状非常复杂的零件可一次成型。由于变形时没有弹性应变，成型后也没有回弹，尺寸精度非常高。此外变形抗力小，变形温度低，对模具材料要求不高。缺点是使合金成为超塑性态比较麻烦。在等温下成型，成型速度慢，使模具易氧化。

超塑性是金属学中较新的重要领域，将引起越来越多的人的注意，目前已进入实用阶段。

习　题

1. 名词解释

回复　再结晶　多边化　二次再结晶　弓出形核　亚晶合并形核　动态回复　流线带状组织　再结晶激活能　超塑性　应变速率敏感系数　临界变形度

2. 试述不同温度下的回复机制。

3. 何为一次再结晶和二次再结晶？发生二次再结晶的条件有哪些？

4. 何为临界变形度？在工业生产中有何意义？

5. 动态回复与动态再结晶的真应力—真应变曲线有何差异？试解释之。

6. 何为超塑性？获得超塑性需要满足哪些条件？超塑性对生产有何实际意义？

7. 请自己设计一实验方案测定某金属材料的再结晶激活能。

8. 用冷拔钢丝绳吊挂颚板进行固溶处理，颚板温度接近 1100℃，吊车送往淬火水槽途中发生断裂。此钢丝绳是新的，无疵病。试分析钢丝绳断裂原因。

第八章 扩　　散

扩散是物质内部由于热运动而导致原子或分子迁移的过程。在固体中，原子或分子的迁移只能靠扩散来进行。固体中的许多反应如：铸件的扩散退火、合金的许多相变、粉末烧结、离子固体的导电、外来分子向聚合物的渗透都受扩散控制。

8.1 扩散定律

8.1.1 菲克第一定律

研究扩散时首先遇到的是扩散速率问题。菲克在 1855 年提出了菲克第一定律，解决了这个问题。菲克第一定律的表达式为

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{8-1}$$

式中，J 为扩散通量（原子数目 $/m^2 \cdot s$ 或 $kg/m^2 \cdot s$）；C 为扩散组元的体积浓度（原子数 $/m^3$ 或 kg/m^3）；D 为扩散系数（m^2/s）；$\frac{dC}{dx}$ 为浓度梯度；"－"号表示扩散方向为浓度梯度的反方向，即扩散由高浓度区向低浓度区进行。

菲克第一定律表明，只要材料中有浓度梯度，扩散就会由高浓度区向低浓度区进行，而且扩散通量与浓度梯度成正比。

显然当扩散在恒稳态（$\frac{dc}{dx}$ 和 J 不随时间变化）的条件下应用(8-1)式相当方便。实际上，大多数扩散过程都在非恒稳态（$\frac{dC}{dx}$ 和 J 随时间变化）条件下进行的。因此(8-1)式的应用受到限制。

8.1.2 菲克第二定律

菲克第二定律是在菲克第一定律的基础上推导出来的。菲克第二定律的表达式为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{8-2}$$

式中 C 为扩散物质的体积浓度（原子数 $/m^3$ 或 kg/m^3）；t 为扩散时间（s）；x 为距离（m）。

(8-2)式给出 $C = f(t, x)$ 函数关系。由扩散过程的初始条件和边界条件可求出(8-2)式的通解。利用通解可解决包括非恒稳态扩散的具体扩散问题。

8.1.3 扩散方程在生产中的应用举例

1. 扩散方程在渗碳中的应用

钢铁的渗碳是扩散过程在工业中应用的典型例子。把低碳钢制的零件放放渗碳介质中渗碳。零件被看作半无限长情况。渗碳一开始，表面立即达到渗碳气氛的碳浓度 C_s 并始终不变。这种情况的边界条件为：$C(x = 0; t) = C_s$；$C(x = \infty; t) = C_0$，初始条件为：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$C(x;t=0)=C_0$。

(8-2) 式的通解为

$$\frac{C_s-C_x}{C_s-C_0}=\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{8-3}$$

式中 C_0 为原始浓度；C_s 为渗碳气氛浓度；C_x 为距表面 x 处的浓度；$\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)=\mathrm{erf}(z)$ 为误差函数。表 8-1 列出了它的部分数据。

表 8-1　误差函数表

Z	$erfZ$	Z	$erf(Z)$
0.00	0.000 0	0.70	0.677 8
0.01	0.011 3	0.75	0.711 2
0.02	0.022 6	0.80	0.742 1
0.03	0.033 8	0.85	0.770 7
0.04	0.045 1	0.90	0.796 9
0.05	0.056 4	0.95	0.820 9
0.10	0.112 5	1.00	0.842 7
0.20	0.222 7	1.20	0.910 3
0.25	0.276 3	1.30	0.934 0
0.30	0.328 5	1.40	0.952 3
0.35	0.379 4	1.50	0.966 1
0.40	0.428 4	1.60	0.976 3
0.45	0.475 5	1.70	0.983 8
0.50	0.520 5	1.80	0.989 1
0.55	0.563 3	1.90	0.992 8
0.60	0.603 9	2.00	0.995 3
0.65	0.642 0		

假定将渗层深度定义为碳浓度大于某一值 C_c 处铁棒表层的深度。如图 8-1 所示 t_1,t_2,t_3 时定义的渗层深度分别为 x_1,x_2,x_3。这时(8-3) 式可写成

$$\frac{C_s-C_c}{C_s-C_0}=\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{8-4}$$

(8-4) 式左边为定值，这表明对于 C_c 为任一规定值时，$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 为定值。这样可得到渗层深度与扩散时间的关系式

$$x=K\sqrt{Dt} \tag{8-5}$$

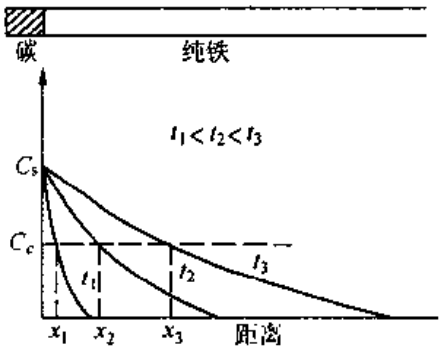


图 8-1　渗碳过程中碳浓度随时间和距离变化的规律

式中 K 为常数。(8-5) 式是一个很重要的结果，它说明“规定浓度的渗层深度”$x\propto\sqrt{t}$ 或 $t\propto x^2$。如要使扩散层深度增加一倍则扩散时间要增加三倍。

[例]将纯铁放于渗碳炉内渗碳，假定渗碳温度为920℃，渗碳介质碳浓度 $C_s = 1.2\%$，$D = 1.5 \times 10^{-11} m^2/s$，$t = 10$ h。(1)求表层碳浓度分布；(2)如规定浓度渗层深度为表面至0.3%C处的深度，求渗层深度。

解：表层碳浓度分布为

$$C_x = 1.2[1 - \mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{1.5 \times 10^{-11} \times 3.6 \times 10^4}}] = 1.2[1 - \mathrm{erf}(6.8 \times 10^2 x)]$$

将 $C_x = 0.3$ 代入上式

$$\mathrm{erf}(6.8 \times 10^2 x) = 0.75$$

查表8-1，$z = 6.8 \times 10^2 x = 0.81$

$$x \approx 1.19 \text{ mm}$$

2. 扩散方程在扩散退火过程的应用

显微编析是合金在结晶过程中形成的，在铸件、锻件中普遍存在。扩散退火时将零件在高温下长时间保温可促使成分的均匀化。扩散方程可帮助我们制定扩散退火工艺。

具有显微偏析的合金其组元分布大多呈周期性变化，可近似用一正弦曲线表示组元沿某方向 x 的分布情况。

$$C = C_m \sin\frac{\pi x}{l} \tag{8-6}$$

式中 C 表示任一点 x 处的浓度与合金平均成分的差值；C_m 表示偏析的最大差值；x 代表距离。$x = 0$ 处的成分为合金平均成分。l 为偏析波的波长的一半。

当合金在给定温度加热保温时，偏析组元将由高浓度处向低浓度处扩散，合金将逐渐均匀化。这种情况的边界条件为 $C(x = 0, l, 2l\cdots; t) = 0$；初始条件为 $C = (x = l/2, 3l/2, 5l/2\cdots; t = 0) = C_m$。这时扩散方程(8-2)的通解为

$$C = C_m \sin\frac{\pi x}{l} e^{-\pi^2 Dt/l^2} \tag{8-7}$$

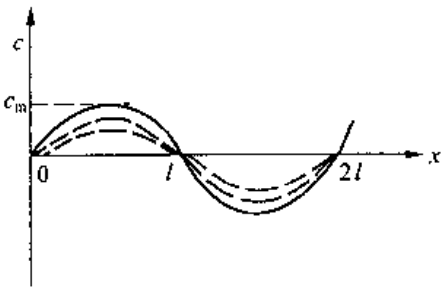


图8-2 显微偏析中浓度随距离的变化

在研究扩散退火过程时我们只需掌握 $C_m(x = l/2, 3l/2, 5l/2\cdots)$ 的衰减情况问题就基本解决了。这些地方 $\sin\frac{\pi x}{l} = 1$，这时公式(8-7)可写成

$$C/C_m = e^{-\pi^2 Dt/l^2} \tag{8-8}$$

在给定条件下 C_m, D, l 皆为定值。令 $\tau = l^2/\pi^2 D$（τ 具有时间量纲，被称为衰减时间）显然，只有当 $t \to \infty$ 时，$C/C_m \to 0$ 才会完全均匀化，可见所谓均匀化只有相对意义。一般来说，只要偏析衰减到一定程度(如1/10)，即可认为均匀化了。

由公式(8-8)及 $\tau = l^2/\pi^2 D$ 可知，凡使 τ 降低的因素都可加速均匀化。增加扩散温度使 D 增加可以加快扩散速率。减小偏析波波长 l 是提高均匀化速率的最有效手段，因为 l 减小到1/4，τ 则缩短到1/16。凝固过程细化晶粒，及通过锻造、轧制、热处理使组织充分细化都可以大大缩短均匀化退火时间。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

8.1.4 扩散的驱动力及上坡扩散

菲克定律指出扩散总是向浓度降低的方向进行的。但事实上很多情况，扩散是由低浓度处向高浓度处进行的。如固溶体中某些元素的偏聚或调幅分解。这种扩散被称为“上坡扩散”。上坡扩散说明从本质上来说浓度梯度并非扩散的驱动力。热力学研究表明扩散的驱动力是化学位梯度$\frac{\partial u_i}{\partial x}$。

由热力学等温等压条件下，体系自动地向自由能 G 降低的方向进行。设 n_i 为组元 i 的原子数，则化学位 $u_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{TPn_i}$ 就是 i 原子的自由能。原子受到的驱动力可由化学位对距离的求导得出

$$F = -\frac{\partial u_i}{\partial x}$$

式中“－”号表示驱动力与化学位下降的方向一致，也就是扩散总是向化学位减少的方向进行的。

一般情况下的扩散如渗碳、扩散退火等$\frac{\partial u_i}{\partial x}$与$\frac{\partial C}{\partial x}$的方向一致，所以扩散表现为向浓度降低的方向进行。固溶体中溶质原子的偏聚、调幅分解等$\frac{\partial u_i}{\partial x}$与$\frac{\partial C}{\partial x}$方向相反，所以扩散表现为向浓度高的方向进行(上坡扩散)。

引起上坡扩散的还可能有下面一些情况：

1. 弹性应力作用下的扩散

金属晶体中存在弹性应力梯度时，将造成原子的扩散。大直径的原子跑向点阵的伸长部份，小直径的原子跑向点阵受压缩的部分，造成固溶体中溶质原子的不均匀。

2. 晶界的内吸附

一般情况晶界能量比晶粒内高，如果溶质原子位于晶界上可使体系总能量降低，它们就会扩散而富集在晶界上，使得晶界上浓度比晶内的高。

3. 电场作用下的扩散

很大的电场也促使晶体中原子按一定方向扩散。

8.2 扩散机制

为了深入认识固体中的扩散规律，需要了解扩散的微观机制。人们已经提出了多种扩散机制来解释扩散现象。其中有两种比较真实地反映了客观现实。一种是间隙机制，它解释了间隙固溶体中的间隙原子如 H，C，N，O 等小原子的扩散；另一种是空位机制，它解释了置换原子的扩散及自扩散现象。

8.2.1 间隙扩散

在间隙固溶体中溶质原子的扩散是从一个间隙位置跳动到近邻的另一间隙位置，发生间隙扩散。图 8-3 为面心立方结构的(100) 晶面及该晶面上的八面体间隙。间隙原子从

间隙1向间隙2跳动时必须把原子3,4推开,从它们之间挤过去。这就是说,间隙原子在跳动时必须克服一个势垒。图8-4中,间隙原子从位置1跳到位置2必须越过的势垒是 G_2-G_1。只有那些自由能大于 G_2 的原子才能跳动。

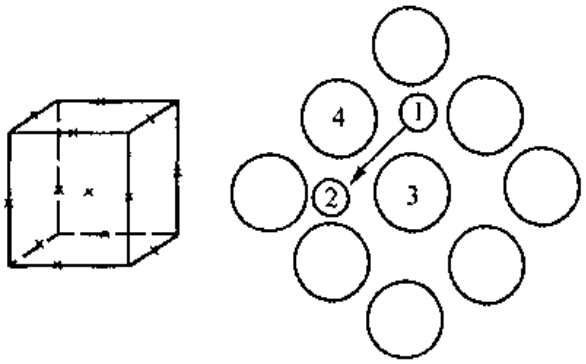


图8-3 面心立方结构的八面体间隙及(100)晶面

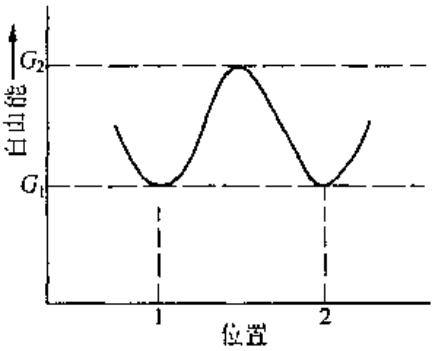


图8-4 原子的自由能与其位置关系

8.2.2 置换扩散

在置换固溶体或纯金属中,各组元原子直径比间隙大得多,很难进行间隙扩散。置换扩散的机制是人们十分关心的问题。柯肯达尔效应对认识这个问题很有帮助。

1. 柯肯达尔效应

柯肯达尔的实验如图8-5所示。将一块纯铜和纯镍对焊起来,在焊接面上嵌上几根细钨丝(惰性)作为标记。将试样加热到接近熔点的高温长时间保温,然后冷却。经剥层化学分析得到图8-5所示的成分分布曲线。令人惊讶的是,经扩散后惰性的钨丝向纯镍一侧移动了一段距离。因为惰性的钨丝不可能因扩散而移动,镍原子与铜原子直径相差不大,也不可能因为它们向对方等量扩散时,因原子直径差别而使界面两侧的体积产生这样大的差别。惟一的解释是镍原子向铜一侧扩散的多,铜原子向镍一侧扩散的少,使铜一侧伸长,镍一侧缩短。

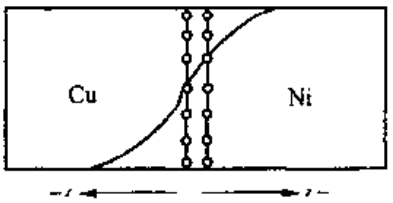


图8-5 柯肯达尔效应

2. 空位扩散机制

曾有人提出过置换扩散机制为直接交换式,如图8-6(a)和环形换位式,如图8-6(b)。直接交换式的激活能太高,难以实现。换位式的结果必然使流入和流出某界面的原子数相等,不能产生柯肯达尔效应。后来人们又提出了空位扩散机制,如图8-6(c)。空位扩散机制认为晶体中存在的大量空位在不断移动位置。扩散原子近邻有空位时,它可以跳入空位,而该原子位置成为一个空位。这种跳动越过的势垒不大。当近邻又有空位时,它又可以实现第二次跳动。实现空位扩散有两个条件即扩散原子近邻有空位,该原子具有可越过势垒的自由能。

空位式扩散机制能很好地解释柯肯达尔效应,被认为是置换扩散的主要方式。在柯肯达尔实验中因镍原子比铜原子扩散的快,所以有一个净镍原子流越过钨丝流向铜一侧,同时有一个净空位流越过钨丝流向镍一侧。这样必使铜一侧空位浓度下降(低于平衡浓度),使镍一侧空位浓度增高(高于平衡浓度)。当两侧空位浓度恢复到平衡浓度时,铜一

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

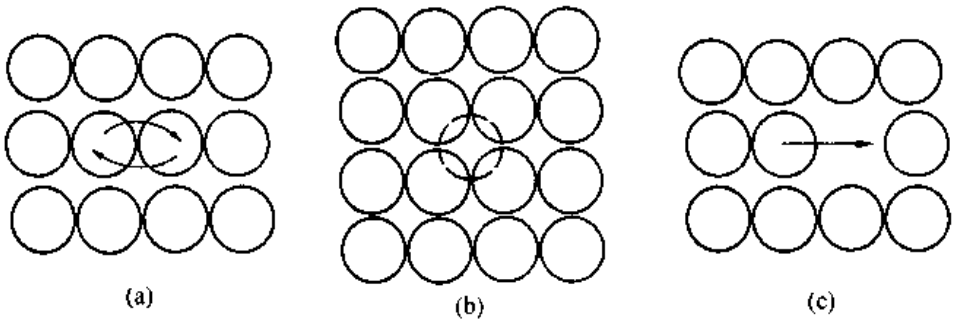


图 8-6 置换扩散机制

(a)直接交换式 (b)环形换位式 (c)空位式

侧将因空位增加而伸长，镍一侧将因空位减少而缩短，这相当于钨丝向镍一侧移动了一段距离。

8.2.3 扩散系数公式

如图 8-7 所示。在晶体中取两个平面，间距为 dx，假定扩散过程中这两个平面的溶质浓度保持不变，平面 Ⅰ 上(x 处)的浓度为 C_1，平面 Ⅱ 上($x+dx$)的浓度为 C_2，$C_1 > C_2$。

设扩散原子从平面 Ⅰ 跳到平面 Ⅱ 所需的超额能量为 q；原子的振动频率为 ν；平面 Ⅱ 上具有能接收扩散原子的位置(间隙或空位)的几率为 z。

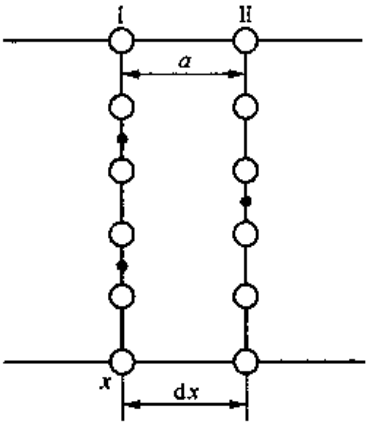


图 8-7 扩散系数公式推导

由热力学可知，原子在任一瞬间具有跳跃所需的超额能量的几率 $P = e^{-q/kT}$。由于原子热运动的自由度为 6($\pm x$, $\pm y$, $\pm z$)原子真正沿 $+x$ 方向跳跃的几率为$\frac{1}{6}$。这样每个原子每秒钟向相邻位置跳跃的次数为 $\Gamma = \nu p z$。如每次跳跃的距离 $dx = a$，则每秒钟由平面 Ⅰ 跳跃到平面 Ⅱ 的原子数为$\frac{1}{6}\Gamma a C_1$(aC_1 为 Ⅰ 面的原子数)。反过来，每秒钟由平面 Ⅱ 跳跃到平面 Ⅰ 的原子数为$\frac{1}{6}\Gamma a C_2$。这样沿 x 方向原子扩散的净流量，即扩散通量 J 为

$$J = \frac{1}{6}\Gamma a(C_1 - C_2)$$

因为 $dx = a$ 上式可改写为

$$J = -\frac{1}{6}\Gamma a^2 \frac{dc}{dx}$$

与菲克第一定律比较得

$$D = \frac{1}{6}\Gamma a^2 = \frac{1}{6}a^2 \cdot \nu \cdot p \cdot z = \frac{1}{6}a^2 \nu z e^{-q/kT}$$

令 $D_0 = \frac{1}{6}a^2\nu z$；$N_A q = Q$($N_A$ 为阿弗加德罗常数)；$N_A k = R$(R 为气体常数)。

则

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \tag{8-9}$$

式中，D_0 为扩散常数。Q 为扩散激活能。对于间隙扩散，Q 表示每 mol 间隙原子跳跃时需越过的势垒，对空位扩散，Q 表示 N_A 个空位形成能加上每 mol 原子向空位跳动时需越过的势垒。

对于一定的扩散系统（基体及扩散组元一定时）D_0 及 Q 为常数。某些扩散系统的 D_0，Q 见表 8-2。

表 8-2　某些扩散系统的 D_0 与 Q（近似值）

扩散组元	基体金属	$D_0(10^{-5}m^2/s)$	$Q(10^3J/mol)$	扩散组元	基体金属	$D_0(10^{-5}m^2/s)$	$Q(10^3J/mol)$
碳	γ铁	2.0	140	锰	γ铁	5.7	277
碳	α铁	0.2	84	铜	铝	0.84	136
铁	α铁	19	239	锌	铜	2.1	171
铁	γ铁	1.8	270	银	银（体积扩散）	1.2	190
镍	γ铁	4.4	283	银	银（晶界扩散）	1.4	96

由表 8-2 可见置换式扩散的 Q 值较高，这是渗金属比渗碳要慢得多的原因之一。

8.3　影响扩散的因素

扩散速度和方向受诸多因素影响。由 $D = D_0e^{-Q/RT}$ 可知，凡对 D 有影响的因素都影响扩散过程。现择主要的分析如下。

8.3.1　温度

由(8-9)式可知 D 与温度成指数关系，可见温度对扩散速度影响很大。图 8-8 为钍在钨中扩散时，扩散系数与温度的关系。由图中可看到钍在钨中晶内扩散时温度由 1500℃增加到 2 000℃，D 增加了近 3 个数量级。因此生产上各种受扩散控制的过程都要考虑温度的重大影响。

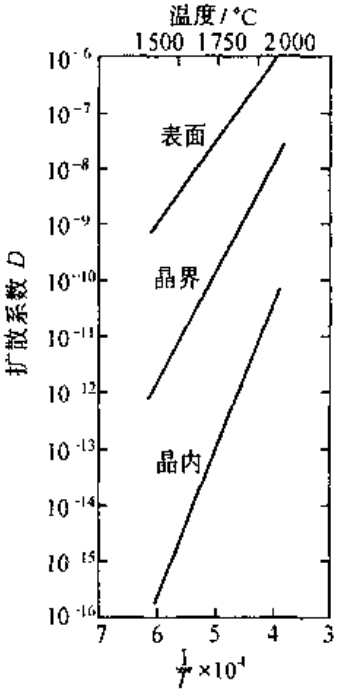


图 8-8　钍在钨中扩散时，扩散系数与温度的关系

8.3.2　固溶体类型

间隙固溶体中，间隙原子的扩散与置换固溶体中置换原子的扩散其扩散机制不同，前者的扩散激活能要小的多，扩散速度也快得多。这点在前面也作了详述。

8.3.3　晶体结构

在温度及成分一定的条件下任一原子在密堆点阵中的扩散要比在非密堆点阵中的扩散慢。这是由于密堆点阵的致密度比非密堆点阵的大引起的。这个规律对溶剂和溶质都适用，对置换原子和间隙原子也都适用。如纯铁在 912℃会发生同素异构转变 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$。在 910℃，碳在 α－Fe（体心立方）中的扩散系数约为碳在 γ－Fe（面心立方）中的 100 倍。工业上渗碳都是在 γ－Fe 中进行主要是因为在 γ－Fe 中碳的最大溶解度为 2.11%而碳在 α－Fe 中的最大溶解度仅为 0.02%，在 γ－Fe 中可以获得更大的碳浓度梯度。另外一个重要原因是 γ－Fe 区的温度更高。这样仅管碳 912℃时在 α－Fe 中的扩散系数更大，在 γ－Fe

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中渗碳仍可获得更快得多的速度。

晶体结构对扩散的影响还表现在一些对称性差的单晶中扩散系数的各向异性。扩散系数的各向异性在立方晶体中几乎不出现;但在铋(菱方晶系)中测量的结果表明,平行于 C 轴与垂直于 C 轴的自扩散系数比值约为一千。

8.3.4 浓度

扩散系数是随浓度而变化的,有些扩散系统如金—镍系统中浓度的变化使镍和金的自扩散系数发生显著地变化。碳在 927℃的 γ - Fe 中的扩散系数也随碳浓度而变化,只不过这种变化不是很显著。实际上对于稀固溶体或在小浓度范围内的扩散,将 D 假定与浓度无关引起的误差不大。在实际生产中为数学处理简便,我们常假定 D 与浓度无关。

8.3.5 合金元素的影响

在二元合金中加入第三元素时,扩散系数也发生变化。某些合金元素对碳在 γ - Fe 中的扩散的影响如图 8-9 所示。从图中可见第二元素的影响可分为三种情况:

1. 强碳化物形成元素如 W,Mo,Cr 等,由于它们与碳的亲和力较大,能强烈阻止碳的扩散,降低碳的扩散系数。如加入 3% M_0 或 1%W 会使碳在 γ - Fe 中的扩散速率减少一半。

2. 不能形成稳定碳化物,但易溶解于碳化物中的元素,如 Mn 等,它们对碳的扩散影响不大。

3. 不形成碳化物而溶于固溶体中的元素对碳的扩散的影响各不相同。如加入 4% Co 能使碳在 γ - Fe 中的扩散速率增加一倍,而 Si 则降低碳的扩散系数。

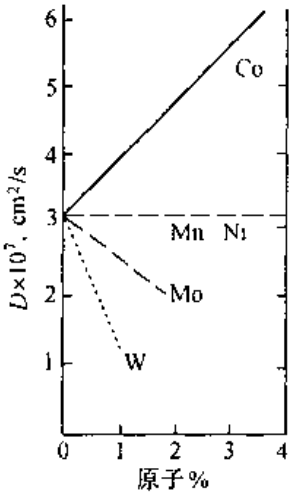


图 8-9 合金元素对碳在钢中的扩散系数的影响(0.4% C 的钢,1200℃)

8.3.6 短路扩散

晶体中原子在表面、晶界、位错处的扩散速度比原子在晶内扩散的速度要快(图 8-8),因此称原子在表面、晶界、位错处的扩散为短路扩散。不难理解,在晶界及表面点阵畸变较大,原子处于较高能状态,易于跳动,而且这些地方原子排列不规则,比较开阔,原子运动的阻力小,因而扩散速度快。位错是一种线缺陷,可作为原子快速扩散的通道,因而扩散速度很快。

由于表面、晶界、位错占的体积份额很小,所以只有在低温时(晶内扩散十分困难)或晶粒非常细小时,短路扩散的作用才能起显著作用。图 8-10 为单晶体银(无晶界)与多晶体银的自扩散系数。在 700℃以上二者扩散系数相同说明晶界扩散的作用不明显,700℃以下多晶体的扩散系数高于单晶体,温度越低这种差别越大,说明低温下晶界扩散的显著作用。

8.4 反应扩散

假定有一根纯铁棒,一端与石墨装在一起然后加热到 T_1 = 780℃保温。仔细研究渗碳铁棒后会发现铁棒在靠近石墨一侧出现了新相 γ 相(纯铁 780℃时应为 α),γ 相右侧为 α 相。随渗碳时间的延长 γ - α 界面不断向右侧移动。铁 - 碳相图及不同时刻铁棒的成分分布见图 8-11。这种通过扩散面产生新相的现象被称为反应扩散或相变扩散。

反应扩散所形成的相及成分可参照相应的相图确定。如上例中由相图可知与石墨平

衡的 γ 相浓度为 C_3，所以石墨－γ 界面上 γ 相浓度必为 C_3；与 α 相平衡的 γ 相浓度为 C_2，所以在 $\gamma-\alpha$ 界面上 γ 相的浓度必为 C_2；同理，$\gamma-\alpha$ 界面上的 α 相浓度必为 C_1。

在二元系中反应扩散不可能产生两相混合区。因为二元系中若两相平衡共存则两相区中扩散原子在各处的化学位 μ_i 相等，$\frac{du_i}{dz}=0$，这段区域里没有扩散动力，扩散不能进行。同理，三元系中渗层的各部分都不能有三相平衡共存，但可以有两相区。

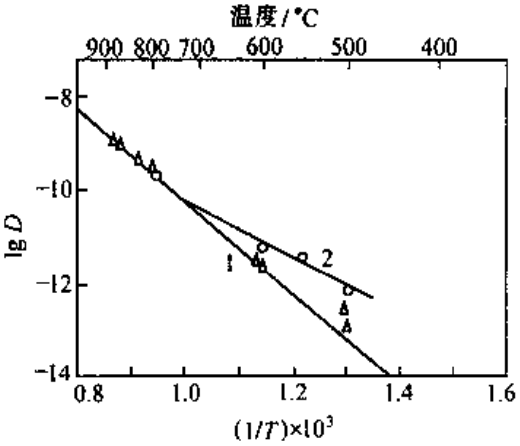


图 8-10 多晶银和单晶银的自扩散系数
1—单晶银； 2—多晶银

习 题

1.说明下列基本概念

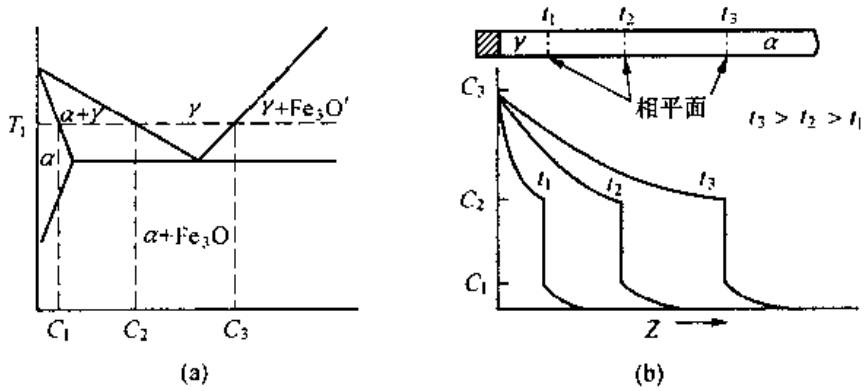


图 8-11
(a)铁－碳相图有关部分 (b)在 T_1 温度下渗碳铁棒中的成分分布

扩散流量、扩散通量、恒稳态扩散、非恒稳态扩散、扩散激活能、全渗层深度、规定浓度渗层深度、上坡扩散、短路扩散、反应扩散

2.已知 930℃碳在 γ 铁中的扩散系数 $D=1.61\times10^{-12}m^2/s$，在这一温度下对含碳 0.1%C 的碳钢渗碳，若表面碳浓度为 1.0%C，规定含碳 0.3%处的深度为渗层深度，(1)求渗层深度 x 与渗碳时间的关系式；(2)计算 930℃渗 10 小时、20 小时后的渗层深度 x_{10}，x_{20}；(3)$\frac{x_{20}}{x_{10}}$说明了什么问题？

3.已知碳在 γ－Fe 中的扩散常数 $D_0=2.0\times10^{-5}m^2/s$，扩散激活能 $Q=140\times10^3$ J/mol，(1)求 870℃，930℃碳在 γ－Fe 中的扩散系数；(2)在其他条件相同的情况下于 870℃和 930℃各渗碳 10 小时，求$\frac{x_{930}}{x_{870}}$，这个结果说明了什么问题？

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.为什么钢的渗碳在奥氏体中进行而不在铁素体中进行?

5.为什么往钢中渗金属要比渗碳困难?

6.什么是科肯达尔效应,解释其产生原因,它对人们认识置换式扩散机制有什么作用。

7.元素在系统中扩散时,不同温度下的扩散系数 D_{T_1}, D_{T_2}…都可用实验方法测得。试根据扩散系数公式 $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$设计一种求 D_0 和 Q 的实验方法。

8.二块厚的共析钢试样在湿氢(强脱碳气氛)中分别加热到 930℃和 780℃长期保温(如 10 小时),然后冷却到室温。(1)试画出 930℃,780℃高温时,两块试样从表面到心部的浓度分布曲线;(2)画出室温下两块铁板从表面到心部的组织示意图;(3)试用反应扩散的理论来解释。

第九章　金属固态相变

金属材料的特点之一是在其性能方面的多变性，即同一种材料经过不同的处理后，可具有不同的性能，从而使一种材料能够适应于多种用途。为什么金属材料能够表现出这种特殊性呢？除了由于金属能够进行形变和再结晶外，主要在于金属的结构及组织在固态下可以进行多种形式的转变。钢的热处理正是根据固态相变而发展起来的。掌握了固态相变的基本规律，就可以通过适当的热处理改变金属的结构与组织，从而达到改善金属的力学性能的目的。从事金属材料方面的生产、加工、使用和研究的工作者，必须掌握固态相变的一些基本规律。本章在阐述相变的一般基本规律的基础上，重点介绍钢的几种固态相变。

9.1　固态相变的特点

固态相变与液态相变（结晶）相比，有一些规律是相同的。例如，相变的驱动力都是新旧（母）两相之间的自由能差；相变都包含形核和长大两个基本过程。固态相变的特殊性（特点）主要来源于母相为“固”的含义上。固态晶体的特点是，具有确定的形状、较高的切变强度、内部原子按点阵规律排列并且总是不同程度地存在着各种分布很不均匀的结构缺陷。相变以这样的晶体作为母相，必然与液态相变相比有一系列新的特点。其具体表现有以下几个方面。

9.1.1　相变阻力大

与液态相变一样，固态相变的驱动力也是新旧两相的自由能差，这个差值越大，越有利于相变的进行。固态相变的阻力主要来自两个方面：一方面新旧相间由于产生相界面而引起的界面自由能的升高；另一方面新旧两相比体积不同，母相转变为新相时要产生体积变化，或者由于新旧两相界面不匹配而引起弹性畸变，故新相必然要受到母相的约束，不能自由膨胀（收缩）而产生应变，因而导致应变能（又称弹性能）的额外增加。前一项与结晶过程相似，而后一项在固态相变中起着很重要的作用，以致影响到相变的整个过程。

仿第三章介绍过的结晶时系统自由能变化的公式，可以列出固态相变时系统自由能变化的一般公式

$$\Delta G = V\Delta G_V + S\sigma + V\omega \tag{9-1}$$

其中，V 为在母相中形成的新相的总体积，S 为新旧相界面的总面积，ω 为相变所引起的单位体积的应变能，其大小与弹性模量及应变平方的乘积成正比，其他项与公式(3-1) 相似。

为便于说明问题，像讨论结晶时的处理办法一样，也假设新生相为球体，其半径为 r，则由公式(9-1) 可得

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \omega = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_V + \omega) + 4\pi r^2 \sigma \tag{9-2}$$

与公式(3-1)对照,若其它条件相同,显然,应变能的存在使体积引起的自由能下降受到了削弱,即使相变的驱动力削弱一部分。只有相应地增大过冷度,使新旧相间的自由能差 ΔG_V 的绝对值进一步增大,才有可能使相变启动起来。

由公式(9-2)可以求出新相的临界晶核半径 r_c

$$r_c = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V + \omega} \tag{9-3}$$

将公式(9-3)再代入公式(9-2)可求出临界晶核形成功 ΔG_c

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V + \omega)^2} \tag{9-4}$$

分别与公式(3-2)和(3-4)相比较,可以看出,若其它条件相似,由于应变能的存在,而使 r_c 和 G_c 相应地增大了。这说明当 ΔG_V 一定时,固态相变比液态结晶要困难,所要求的过冷度也要大。此外,固态相变时原子的扩散更为困难,例如,固态金属中原子的扩散速度约为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$cm/d,而液态金属原子的扩散速度可达 10^{-7}cm/s,两者之间要相差几个数量级。这是固态相变阻力大的又一个原因。

总之,固态相变比液态结晶的阻力大,其主要原因有二:一是多出一项应变能;二是扩散较困难。但是,不同的固态相变之间也存在着差异,而且有的差异很大。这除了由于 ΔG_V 值的不同外,应变能的大小以及扩散激活能或扩散系数的差异很可能起主要作用。在应变能中,应变的作用是以平方的关系出现的,所以表现更会强烈,而应变的大小,主要取决于新旧相间的比体积差。由此可见,在固态相变中,新旧相间的比体积的大小具有重要的影响。在新旧两相化学成分不同的固态相变中,相变必须通过某些组元的扩散才能进行。在这种情况下,扩散速度对固态相变的影响起着重要的作用。

9.1.2 新相与母相界面上原子排列易保持一定的匹配

固态相变时,新相与母相的界面为两种晶体的界面。如果界面上两相原子的排列越匹配得好,界面的能量就会越低。所以,固态相变时,特别是在形核阶段最易出现匹配关系很好的界面。新相与母相界面上原于排列易保持一定的匹配的根本原因就在于它有利于相变阻力的降低。

固态相变产生的相界面根据界面上两相原子在晶体学上匹配程度的不同可分为三种类型,即共格界面、半共格界面和非共格界面,如图 9-1 所示。

1.共格界面

当界面上的原子所占据的位置恰好是两相点阵的共有位置时,两相在界面上的原子可以一对一地相互匹配(图9-1(a)),这种界面叫做共格界面。只有对称的孪晶界才是理想的共格界面。实际上,两相点阵总有一定的差别,或者是点阵结构不同,或者是点阵参数不同,因此两相界面要完全共格,在界面附近就必将产生弹性应变。

2.半共格界面

界面上弹性应变能的大小取决于两相界面上原子间距的相对差值,这种相对差值又称为错配度并以 δ 表之,且

$$\delta = (a_\alpha - a_\beta)/a_\beta = \Delta a/a_\beta \tag{9-5}$$

式中 a_α、a_β 分别为 α 相和 β 相沿平行于界面的晶向上的原子间距。显然，δ 越大，弹性应变能越大。当 δ 增大到一定程度时，便难以继续维持完全共格，这样就会在界面上产生一些刃型位错，以补偿原子间距差别过大的影响，使界面弹性应变能降低。在这种界面上两相原子变为部分地保持匹配(图 9-1(b))，故称为半(或部分)共格界面。

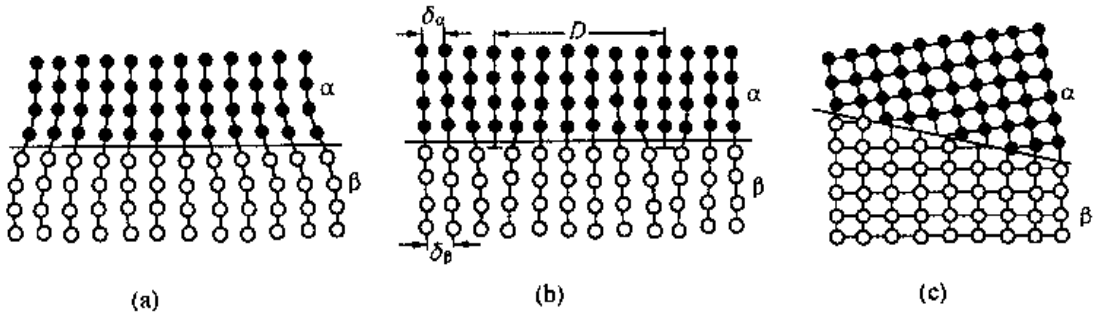


图 9-1　固态相变时界面结构示意图

(a) 共格界面；(b) 半共格界面；(c) 非共格界面

3. 非共格界面

当两相界面处的原子排列差异很大，即错配度很大时，其原子间的匹配关系便不再维持(图 9-1(c))。这种界面称为非共格界面。

一般认为，错配度小于 0.05 时，两相可以构成完全共格界面；错配度大于 0.25 时，易形成非共格界面；错配度介于 0.05 与 0.25 之间时，则形成半共格界面。在这三种不同结构的界面中，非共格界面具有最高的界面能，半共格界面具有的界面能次之，而共格界面具有最低的界面能。值得指出的是，界面结构的不同，对新相的形核、生长过程以及相变后的组织形态等都将产生很大影响。

9.1.3　新相晶核与母相之间存在一定的晶体学位向关系

固态相变时，为了减少新相与母相两相之间的界面能，两种晶体之间往往存在一定的位向关系。实验证明，新生相 α 的某一晶面 $\{hkl\}$ 和晶向 $<uvw>$ 分别与母相 γ 的某一晶面 $\{h'k'l'\}$ 和晶向 $<u'v'w'>$ 相互平行，即 $\{hkl\}_\alpha // \{h'k'l'\}_\gamma$，$<uvw>_\alpha // <u'v'w'>_\gamma$。例如，纯铁进行同素异构转变 $\gamma-Fe \rightarrow \alpha-Fe$ 时，新相 $\alpha-Fe$ 与母相 $\gamma-Fe$ 就存在如下的晶体学位向关系：$\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma$，$<111>_\alpha // <110>_\gamma$。这说明，早在形核过程中，新相 α 的晶体学取向即被母相 γ 的取向所制约着，它不像液态结晶过程的形核那样，晶核可以是任意取向的。两种晶体之间具有的这种位向关系中的晶面和晶向，常常是它们各自原子排列较为密集的低指数晶面和晶向，有的甚至就是密排面和密排方向。上面提及的 $\gamma-Fe \rightarrow \alpha-Fe$ 的转变，位向关系中的晶面和晶向就分别是两种晶体的密排面和密排方向。因为它们是这两种结构中相互间最相似的晶面和晶向，显然，这样的晶面和晶向相互平行，具有最低的界面能。

一般地说，当两相界面为共格或半共格界面时，新相和母相之间必然有一定的位向关系；如果两相之间没有确定的位向关系，则界面肯定是非共格界面。

9.1.4　新相习惯于在母相的一定晶面上形成

固态相变时，新相往往以特定的晶向在母相的特定晶面上形成，这个晶面即称为惯习

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

面，而晶向则称为惯习方向，这种现象叫做惯习现象。在许多情况下，惯习面和惯习方向就是上述取向关系中母相的晶面和晶向，但也可以是别的晶面或晶向。

固态相变时为什么会出现惯习现象呢?惯习现象是形核的取向关系在成长过程中的一种特殊反映。已经表明，固态相变时存在界面能与应变能，在界面能随接触界面或晶体取向的不同而变化的条件下，应该使界面能最低的相界面得到充分发展，因为这样有利于减小相变阻力；在应变能随新相成长方向面发生变化的条件下，应该沿着应变能最小的方向成长，因为这样也有利于减小相变阻力。因此，降低界面能和应变能以减小相变阻力是惯习现象出现的基本原因。

值得指出的是，形核的取向关系和成长的惯习现象是两个完全不同的概念。前者完全指两种晶体之间的晶体学位向关系，即新相和母相某些晶面、晶向的对应平行关系；而后者主要是指新相优先发展时所取的母相的位向，以母相的晶面、晶向指数表示。

9.1.5 母相晶体缺陷对相变起促进作用

与液态金属不同，固态金属中存在各种晶体缺陷，如位错、空位、晶界和亚晶界等。显然，固态相变时，以存在上述的点、线、面缺陷作为母相，必然会对相变有明显的促进作用。新相晶核往往优先在这些缺陷处形成，这是由于在缺陷周围晶格有畸变，自由能较高，在此处形成同样大小的晶核比在其它区域能获得更大的驱动力(ΔG_V 大)，因此容易在这些区域首先形成晶核。实验表明，母相晶粒越细，晶界越多，晶内缺陷越多，从面，提高了形核率，使转变速度越快。

9.1.6 易于出现过渡相

固态相变的另一特征是易于出现过渡相。过渡相是一种亚稳定相，其成分和结构介于新相和母相之间。因固态相变阻力大，原子扩散困难，尤其当转变温度较低，新、旧相成分相差很远时，难以形成稳定相。过渡相是为了克服相变阻力而形成的一种协调性中间转变产物。通常首先在母相中形成成分与母相接近的过渡相，然后在一定条件下由过渡相逐渐转变为自由能最低的稳定相。相变过程一般可写成：

母相 → 较不稳定过渡相 → 较稳定过渡相 → 稳定相

固态相变根据具体条件分阶段进行的规律，称为相变阶段规则。例如，铝合金在时效过程中发生的转变，即根据时效条件分阶段进行的(详见第十章中铝及铝合金的时效强化部分)。

以上分别讨论了固态相变的一些主要特点。总的来说，这些特点都是由固态介质区别于液态介质的那些基本特性所决定的。在固态相变过程中表现出的各种特征都受控于既力求使自由能尽可能地降低，又力求沿着阻力最小、做功最少的途径进行。

9.2 固态相变的基本类型

固态相变的类型很多，特征各异，很难按统一标准予以归类。迄今为止，人们按照固态相变时所表现出的某些变化特点，对其进行多种方式的分类。如按热力学分类方式分类，可根据相变前后热力学函数的变化将相变分为一级相变和二级相变；按相变时能否获得符合状态图的平衡组织进行分类，可将相变分为平衡转变和不平衡转变；按相变过程中生

核与长大的特点，可将固态相变分为扩散型相变、半扩散型相变和非扩散型相变。还有其它一些分类方式，如按成分、结构变化情况分类，按形核特点分类，按生长方式分类，等等。尽管分类方式很多，但有些却不能确切而清晰地将各种固态相变的特点、性质概括出来，因而没有多大使用意义。表 9-1 列出了常见的固态相变及其特征。

表 9-1　常见的各种固态相变及其特征

固态相变	相变特征
纯金属的同素异构转变	温度或压力改变时，由一种晶体结构转变为另一种晶体结构，是重新形核和生长的过程，如 $\alpha-Fe \Leftrightarrow \gamma-Fe$，$\alpha-Co \Leftrightarrow \beta-Co$
固溶体中多形性转变	类似于同素异构转变，如 Fe－Ni 合金中 $\gamma \Leftrightarrow \alpha$，Ti－Zr 合金中 $\beta \Leftrightarrow \alpha$
脱溶转变	过饱和固溶体的脱溶分解，析出亚稳定或稳定的第二相
共析转变	一相经过共析分解成结构不同的两相，如 Fe－C 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$，共析组织呈片层状
包析转变	不同结构的两相，经包析转变成另一相，如 Ag－Al 合金中 $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$，转变一般不能进行到底，组织中有 α 相残余
马氏体转变	相变时，新、旧相成分不发生变化，原子只作有规则的切变而不进行扩散，新、旧相之间保持严格的位向关系，并呈共格，在磨光表面上可看到浮凸效应
块状转变	金属或合金发生晶体结构改变时，新、旧相的成分不改变，相变具有形核和生长特点，只进行少量扩散，其生长速度很快，借非共格界面的迁移而生成不规则的块状结晶产物，如纯铁、低碳钢、Cu－Al 合金、Cu－Ga 合金等有这种转变
贝氏体转变	兼具马氏体转变及扩散型转变的特点，产物成分改变，钢中贝氏体转变通常认为借铁原子的共格切变和碳原子的扩散而进行
调幅分解	为非形核分解过程，固溶体分解成晶体结构相同但成分不同（在一定范围内连续变化）的两相
有序化转变	合金元素原子从无规则排列到有规则排列，但结构不发生变化

下面简要介绍按相变过程中形核与长大的特点进行的分类情况，以及各种类型的相变特点。

按这种方式对固态相变进行分类，可将其分为以下三类。

1. 扩散型相变

在这类相变过程中，新相的形核和长大主要依靠原子进行长距离的扩散，或者说，相变是依靠相界面的扩散移动而进行的。因而扩散便成了这类相变中起控制作用的因素之一。表 9-1 所列的固态相变中，如纯金属的同素异构转变、固溶体中的多形性转变、脱溶转变、共析转变、包析转变、调幅分解和有序化转变等都属于这一类。相界面是非共格的。

2. 非扩散型相变

在这类相变过程中，新相的成长不是通过扩散，而是通过类似塑性变形过程中的滑移

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

和孪生那样，产生切变和转动而进行的，因此，也称非扩散型相变为切变型相变。在相变过程中，旧相中的原子有规则地协调一致地循序转移到新相中。相界面是共格的，转变前后各原子间的相邻关系不发生变化，化学成分也不发生变化，钢中的马氏体是最早被发现的这类转变的产物，所以这类转变以后便通称为马氏体转变。在低温进行的纯金属（如锆、钛、锂、钴）同素异构转变也属于此类转变。

3.半扩散型相变

这类相变是介于扩散型相变和非扩散型相变之间的一种过渡型相变。钢中的贝氏体转变就属于这种类型的转变，铁素体晶格改组是按照切变机构进行的，同时在相变过程中还伴随有碳原子的扩散。块状转变也属于这一类转变。

9.3 固态相变时的形核与长大

绝大多数固态相变（除调幅分解外）都是通过形核与长大过程完成的。形核过程往往是在母相基体的某些微小区域内形成新相所必须的成分与结构，这称为核胚；若这种核胚的进一步生长能使系统的自由能降低，即成为新相的晶核。若晶核在母相基体中无择优地任意均匀分布，称为均匀形核，而若晶核在母相基体中某些区域择优地不均匀分布，则称为非均匀形核。由于母相中具有各种点、线和面缺陷，这些缺陷分布又不均匀，所具有的能量高低也不一样，这就给非均匀形核创造了条件。因此，固态相变中均匀形核的可能性很小。我们讨论均匀形核是因为均匀形核比较简单，而由此所导出的结果，却完全可以作为进一步讨论非均匀形核的基础。

9.3.1 均匀形核

公式(9-1) ~ (9-4) 给出的是固态相变按均匀形核时的系统自由能的变化以及由此导出的临界晶核半径、临界晶核形成功的数学表达式。与液态金属结晶相比，固态相变时的阻力增加了一项应变能。正是由于应变能的存在，不仅使相变时的临界晶核半径 r_c 增大、临界晶核形成功 ΔG_c 增大，也使固态相变的均匀形核率 N 大大地减小了。仿结晶时形核率的公式，可以给出固态相变的均匀形核率的表达式

$$N = Ke^{-(\Delta G_c/RT)}e^{-(Q/RT)} \tag{9-6}$$

式中各符号的意义与公式(3-7) 相同。由于固态下 Q 值较大，且固态相变时 ΔG_c 值也较高，故与结晶过程相比，固态相变的均匀形核率要小得多。

9.3.2 非均匀形核

固态相变主要依靠非均匀形核。首先是由于固态金属作为母相具有各种点、线、面和体缺陷，这些缺陷分布不均匀，所具有的能量高低也不一样，给非均匀形核创造了条件。显然，能量越高的缺陷越易于促进形核。其次，如上所述，均匀形核所需的形核功较大，要均匀形核，势必过冷度要相当大，而过冷度太大时，扩散又变得很困难了，这就不利于均匀形核。

非均匀形核时，晶核在母相的晶体缺陷处形成，此时系统自由能的总变化为

$$\Delta G = V\Delta G_V + S\sigma + V\omega - \Delta G_d \tag{9-7}$$

该式与公式(9-1) 相比，多了一项 $-\Delta G_d$，它表示非均匀形核时由于晶体缺陷消失或

被破坏而释放出的能量。因此，$V\Delta G_V - \Delta G_d$ 是相变驱动力(注意，ΔG_V 为负值)，这将导致临界形核功的降低，从而大大促进了形核过程。下面分别说明晶体缺陷对形核的作用。

1.空位对形核的促进作用

空位可通过加速扩散过程或释放自身能量提供形核驱动力而促进形核。此外，空位群也可凝聚成位错而促进形核。空位对形核的促进作用已为很多实验所证实。例如，在过饱和固溶体脱溶分解的情况下，当固溶体从高温快速冷却下来，与溶质原子被过饱和地保留在固溶体内的同时，大量的过饱和空位也被保留下来。它们一方面促进溶质原子扩散，同时又作为沉淀相的形核位置而促进非均匀形核，使沉淀相弥散分布于整个基体中。

2.位错对形核的促进作用

位错可通过多种形式促进形核：① 新相在位错线上形核，可借助于形核位置处位错线消失时所释放出来的能量作相变驱动力，以降低形核功；② 新相形核时位错不消失，而是依附在新相界面上，成为半共格界面中的位错部分，补偿了错配，因而降低了界面能，故使形核功降低；③ 溶质原子在位错线上偏聚(形成柯氏气团)，使溶质含量增高，便于满足新相形成时所需的成分条件，使新相晶核易于形成；④) 位错线可作为扩散的短路通道，降低扩散激活能，从而加速形核过程；⑤ 位错可分解形成由两个分位错与其间的层错组成的扩展位错，使其层错部分作为新相的核胚而有利于形核。有人估计，当相变驱动力很小，而新、旧相之间的界面能约为 $2\times10^{-5}\mathrm{J/cm^2}$ 时，均匀形核的形核率仅为 $10^{-70}/(\mathrm{cm^3\cdot s})$；如果位错密度为 $10^8/\mathrm{cm^2}$，则由位错促成的形核率可高达约 $10^8/(\mathrm{cm^3\cdot s})$。可见，当晶体中存在较高的位错密度时，以均匀形核进行的固态相变是十分罕见的。

3.晶界形核

大角晶界具有高的界面能，在晶界形核时可使界面能释放出来作为相变驱动力，以降低形核功。因此，固态相变时晶界往往是形核的重要基地。晶界形核时，新相与母相的某一个晶粒有可能形成共格或半共格界面，以降低界面能，减少形核功。这时共格的一侧往往呈平直界面，新相与母相间具有一定的取向关系。但大角晶界两侧的晶粒通常无对称关系，故晶核一般不可能同时与两侧晶粒都保持共格关系，而是一侧为共格，另一侧为非共格。为了降低界面能，非共格一侧往往呈球冠形，如图 9-2 所示。

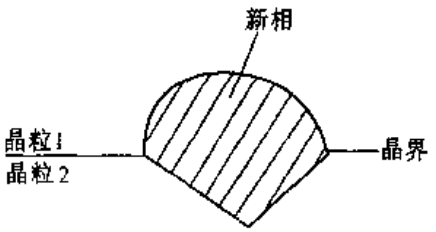


图 9-2　晶界形核时晶核的形状

9.3.3　晶核长大

1.长大机制

新相形核之后，便开始晶核的长大过程。新相晶核的长大，实质上是新旧相界面向旧相方向迁移的过程。依固态相变类型和晶核界面结构的不同，晶核长大机制也不同。

有些固态相变，如共析转变、脱溶转变、贝氏体转变等，由于其新相和旧相的成分不同，新相晶核的长大必须要依赖于溶质原子在旧相中作长程扩散，使相界面附近的成分符合新相的要求，此时新相晶核才能长大；有些固态相变，如同素异构转变、块状转变、马氏体转变等，新旧相成分相同，界面附近的原子只需作短程扩散，甚至完全不需要扩散就可使新相晶核长大。

新相晶核的长大机制还与晶核的界面结构有关，具有共格、半共格或非共格界面的晶

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

核，长大机制也各不相同。在实际合金中，新相晶核的界面结构出现完全共格的情况极少，即使新相与旧相的原子在界面上匹配良好，相界面上也难免存在一定数量的夹杂微粒，故通常所见到的大都是半共格和非共格两种界面，下面分别讨论这两种界面的迁移机制。

(1) 半共格界面的迁移

新旧相具有半共格界面时，人们提出了新相的切变式长大和台阶式长大两种机制。马氏体转变时，其晶核的长大是以切变的方式来完成的。它通过半共格界面上靠母相一侧的原子以切变的方式有规则地沿某一方向作小于一个原子间距的迁移而实现长大。切变迁移后结构发生改变，但各原子间原有的相邻关系仍保持不变，如图 9-3 所示。这种长大过程也叫做协同型长大。由于相变中原子的迁移都小于一个原子间距，故又称为非扩散型相变。

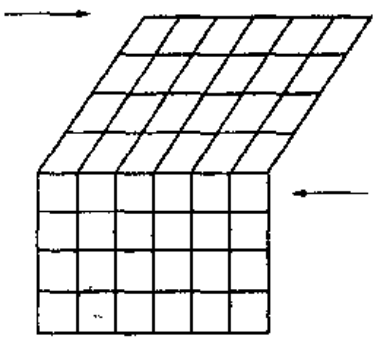


图 9-3　切变长大模型

实验证明，魏氏组织中的铁素体是通过半共格界面上界面位错的运动，使界面作法向迁移面实现长大的。显然，半共格界面上存在着的位错列随着界面移动，使界面迁移到新的位置时无需增添新的位错，这从能量上讲，将有利于长大过程。界面的可能结构如图 9-4 所示。图(a) 为平界面，即界面位错处于同一平面上，其刃型位错的柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 平行于界面。在这种情况下，若界面沿法线方向迁移，这些界面位错势必要通过攀移才能随界面移动，这在无外力作用或无足够高的温度下是难以实现的。但若呈图(b) 所示的阶梯界面时，其界面位错分布于各个阶梯状界面上，这就相当于刃型位错的柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 不在界面方向上，而是与界面呈一角度。这样，位错的滑移运动就可使台阶发生侧向迁移，从而造成界面沿其法向推进，如图 9-5 所示。这种晶核长大方式称为台阶式长大。

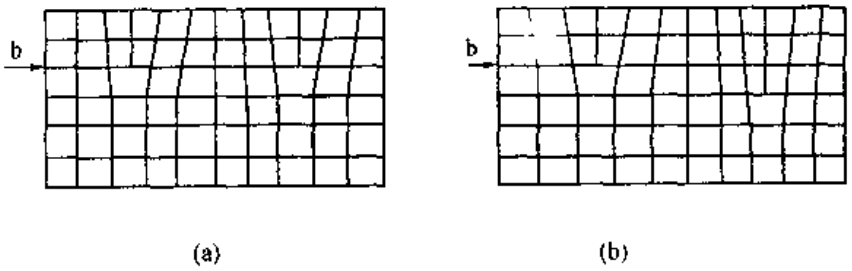


图 9-4　半共格界面的可能结构

(a) 平界面；(b) 阶梯界面

(2) 非共格界面的迁移

在许多情况下，晶核与母相间呈非共格界面，这种界面处原子排列紊乱，形成一无规则排列的过渡薄层，其界面结构如图 9-6(a) 所示。在这种界面上，原子移动的步调不是协同的，亦即原子的移动无一定的先后顺序，相对位移距离不等，其相邻关系也可能变化。随母相原子不断地以非协同方式向新相中转移，界面便沿其法向推进，从而使新相逐渐长大。也有的研究指出，非共格界面可

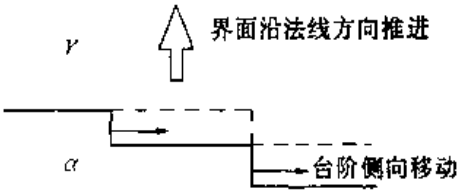


图 9-5　晶核按台阶式长大的示意图

能呈台阶状结构，如图 9-6(b) 所示。这种台阶平面是原子排列最密的晶面，台阶高度约为一个原子高度，通过原子从母相台阶端部向新相台阶上转移，便使新相台阶发生侧向移动，从而引起界面推进，使新相长大。由于这种非共格界面的迁移是通过界面扩散进行的，而不论相变时新相与母相的成分是否相同，因此这种相变又称为扩散型相变。

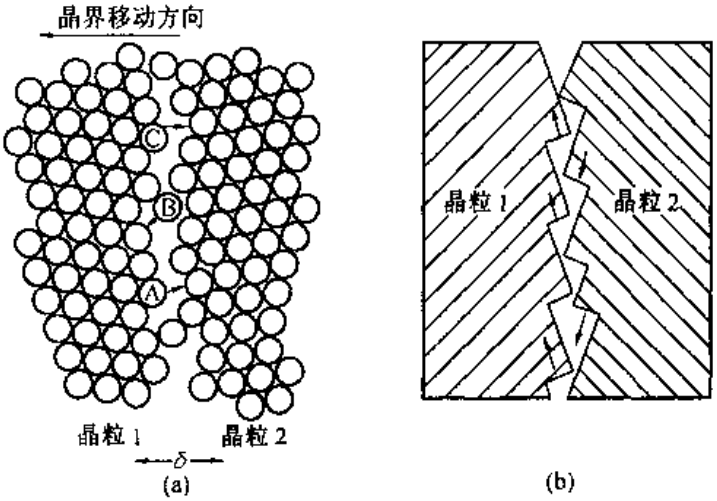


图 9-6　非共格界面的可能结构

(a) 原子不规则排列的过渡薄层；(b) 台阶式非共格界面

对于半扩散型相变，如钢中贝氏体转变，既具有扩散型相变特征，又具有非扩散型相变特征。也可以说，既符合半共格界面的迁移机制，又具有溶质原子的扩散行为。

2. 新相长大速度

新相长大速度决定于界面迁移速度。对于无扩散型相变如马氏体转变，由于界面迁移是通过点阵切变完成的，不需要原子扩散，故其长大激活能为零，因此具有很高的长大速度。对于扩散型相变来说，由于界面迁移需借助于原子的短程扩散或长程扩散，故新相的长大速度相对较低，这其中又可分为两种情况，一是新相长大时无成分的变化，如同素异构转变等，二是新相长大时有成分变化。下面分别讨论这两种情况。

(1) 无成分变化的新相长大

令母相为 β，新相为 α，两者成分相同。新相的长大可看成是 $\alpha-\beta$ 相界面向母相中的迁移，其实质是相界面近旁两相原子通过短程扩散相互越过相界面而跳跃到另一相，只不过两相原子跳跃的频率不等罢了。显然，新相的长大速度受控于界面扩散。

图 9-7 示出了原子在两相中的自由能和越过相界的激活能 Δg，Δg 为 β 相的一个原子越过相界面跳到 α 相上所需的激活能，$\Delta g_{\alpha\beta}$ 为 β 与 α 相间的自由能差。β 相原子中具有 Δg 这一激活能的概率应为 $\exp(-\Delta g/KT)$，若原子振动的频率为 ν_0，则 β 相的原子能够越过相界跳到 α 相上的频率 $\nu_{\beta\to\alpha}$ 为

$$\nu_{\beta\to\alpha} = \nu_0 \exp(-\Delta g/KT) \tag{9-8}$$

公式(9-8) 表明，在单位时间里有 $\nu_{\beta\to\alpha}$ 个原子从 β 相跳到 α 相上去。同理，α 相中的原子也可能越过界而跳到 β 相上去，其频率可用下式来表达

$$\nu_{\alpha\to\beta} = \nu_0 \exp\{-(\Delta g + \Delta g_{\alpha\beta})/KT\} \tag{9-9}$$

式中 $\Delta g + \Delta g_{\alpha\beta}$ 为 α 相的一个原子越过相界面跳到 β 相上所需的激活能。由于原子从 β 相

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

跳跃到 α 相所需的激活能小于从 α 相跳跃到 β 相所需的激活能，这必然产生原子从 β 相跳跃到 α 相上去的跳跃频率净剩值(净跳跃频率)，且净跳跃频率 $\nu = \nu_{\beta\to\alpha} - \nu_{\alpha\to\beta}$。若生长一层原子界面前进 δ，则在单位时间内界面前进的速度为

$$u = \delta\nu = \delta\nu_0 \exp(-\Delta g/KT)[1 - \exp(-\Delta g_{\alpha\beta}/KT)] \tag{9-10}$$

若相变时过冷度很小，则 $\Delta g_{\alpha\beta} \to 0$。根据近似计算，当 $|x|$ 很小时，$e^x = 1 + x$，所以

$$\exp(-\Delta g_{\alpha\beta}/KT) \approx 1 - \Delta g_{\alpha\beta}/KT \tag{9-11}$$

将式(9-11)代入式(9-10)，则

$$u = (\delta\nu_0/K)(\Delta g_{\alpha\beta}/T)\exp(-\Delta g/KT) \tag{9-12}$$

由式(9-12)可知，当过冷度很小时，新相长大速度与新旧相间自由能差(即相变驱动力)成正比。但实际上两相间自由能差是过冷度或温度的函数，故新相长大速度随温度降低而增大。

当过冷度很大时，$\Delta g_{\alpha\beta} \gg KT$，使 $\exp(-\Delta g_{\alpha\beta}/KT) \to 0$，则式(9-10)可简化为

$$u = \delta\nu_0 \exp(-\Delta g/KT) \tag{9-13}$$

由式(9-13)可知，当过冷度很大时，新相长大速度随温度降低呈指数函数减小。

综上所述，在整个相变温度范围内，新相长大速度随温度降低呈现先增后减的规律，如图 9-8 所示。

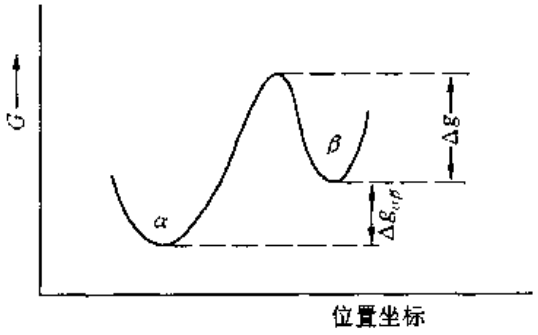


图 9-7　原子在 α 和 β 相中的自由能水平与越过相界的激活能

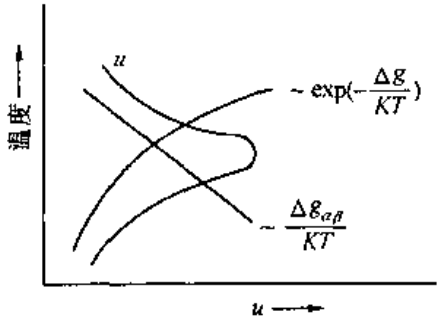


图 9-8　新相长大速度与温度的关系

(2) 有成分变化的新相长大

当新相与母相的成分不同时，新相的成分可能有两种情况，一是新相中溶质原子的浓度 C_α 低于母相 β 的浓度 C_∞；二是新相中溶质原子的浓度 C_α 高于母相 β 的浓度 C_∞。无论哪种情况，新相形成时，与新相 α 相平衡的母相界面处的浓度 C_β(由相图决定)均不等于 C_∞，如图 9-9 所示。这样，由于母相内产生了浓度差，必然引起母相内的扩散，结果使浓度差降低，也就是使 C_∞ 与 C_β 的差值减小。可是，这又破坏了 α 与 β 相界面处的

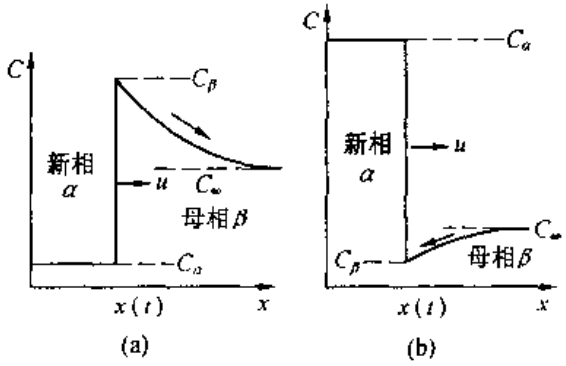


图 9-9　新相生长过程中溶质原子的浓度分布
(a) 新相的浓度低于母相；(b) 新相的浓度高于母相

浓度平衡(C_α 只能与 C_β 相平衡),为了维持相界面上各相的平衡浓度,必须使新相长大(对于图 9-9(a) 的情况来说,新相含溶质的浓度较低,它的长大使界面处 β 相的成分升高;而对于图 9-9(b) 的情况来说,新相的长大使界面处 β 相的成分降低)。新相长大过程需要溶质原子由相界扩散到母相一侧远离相界的地区(图 9-9(a)),或者由母相一侧远离相界的地区扩散到相界处(图 9-9(b))。在这种情况下,相界的迁移速度(dx/dt) 即新相的长大速度将由溶质原子的扩散速度所控制。假定扩散系数 D 不随位置、时间和浓度而变化,又界面附近母相 β 中的浓度梯度为$(\partial C_\beta/\partial x)_x$。通过解扩散方程可求得新相的长大速度近似为

$$u = dx/dt = [D/|C_\beta - C_\alpha|](\partial C_\beta/\partial x)_x \tag{9-14}$$

式(9-14) 表明,新相的长大速度与扩散系数和界面附近母相中浓度梯度成正比,而与两相在界面上的平衡浓度之差成反比。

3. 固态相变的速度与过冷度的关系

前已表明,固态相变的形核率和晶核长大速度都是转变温度的函数,而固态相变的速度又是形核率和晶核长大速度的函数,因此,固态相变的速度必然与过冷度(或转变温度) 密切相关。在实际工作中,人们通常是测出不同温度下从转变开始到结束,以及达到不同转变量所需的时间,作成"温度 - 时间 - 转变量"曲线,称之为等温转变曲线,简写为 TTT 曲线,如图 9-10 所示。这是扩散型相变的典型的等温转变曲线,转变的开始阶段决定于形核,它需要一段孕育期,在转变温度高时,形核孕育期很长,转变延续的时间也长;随温度下降,孕育期缩短,转变加速,至某一温度,孕育期最短,转变速度最快;温度再降低,孕育期又逐渐加长,转变过程持续的时间也加长;当温度很低时,转变基本上被抑制而不能发生。

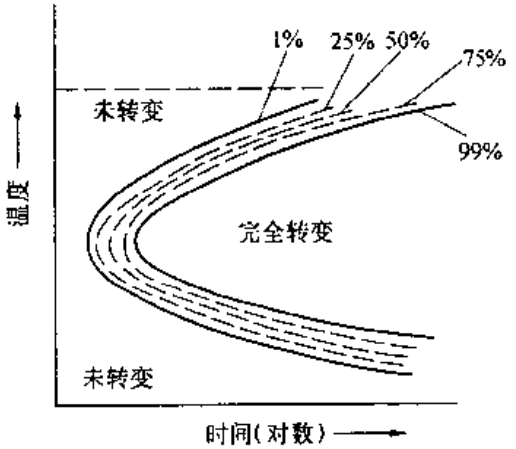


图 9-10 扩散型相变的等温转变曲线

9.4 钢的固态转变

钢中的固态相变种类十分丰富,扩散型相变、非扩散型相变和介于扩散与非扩散型之间的过渡型相变都可以在钢中发生,这就决定了钢在性能方面的多变性,从而也使得钢在很多方面得到应用,成为最广泛使用的金属材料。因此,研究钢的固态转变具有十分重要的实际意义。

金属学中转变一词的广义概念既包括相变,又包括组织变化,如再结晶只有组织变化而无相变发生,广义上说也可以称为固态转变。尽管本节所涉及的钢的固态转变均为相变,但由于所要研究的不仅是相变本身,更强调相变产物的类型、组织形态及其力学性能。产物的类型、形态在一定程度上受控于相变过程中的环境状况,故此使用"固态转变"(而不用固态相变) 更能表达本节的确切含义。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

9.4.1 钢在加热时的转变

钢在冷却时发生的固态转变如珠光体转变、贝氏体转变、马氏体转变等其母相均为奥氏体。奥氏体组织的状况如化学成分、均匀程度、晶粒大小等直接影响冷却转变过程以及转变产物的组织和性能，因此，研究加热时奥氏体的形成过程具有重要的意义。

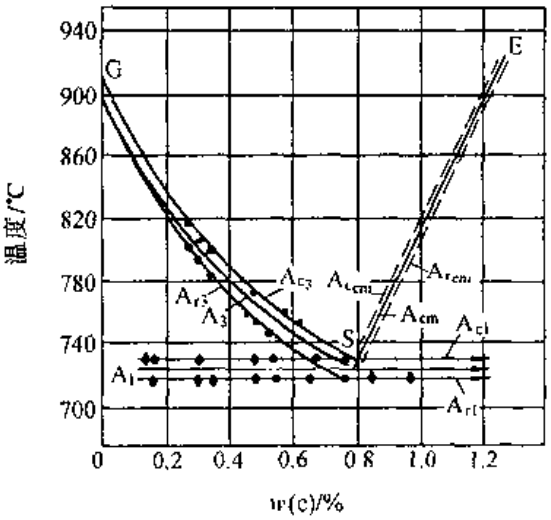


图 9-11 加热和冷却速度对临界温度的影响

由 Fe－Fe_3C 相图可知，将共析钢加热到 A_1 以上，全部变为奥氏体；而亚共析钢和过共析钢必须加热至 A_3 和 A_{cm} 以上才能获得单相奥氏体。实际情况下，钢在加热时的相变并不按照相图上所示的临界温度进行，大多有不同程度的滞后现象产生，即实际转变温度往往要偏离平衡的临界温度，冷却时也是如此。随着加热和冷却速度的增加，滞后现象将越加严重。图 9-11 表示钢加热和冷却速度分别为 7.5℃/h 时对临界温度的影响。通常把加热时的临界温度标以字母“c”，如 A_{c1}、A_{c3}、A_{ccm} 等；把冷却时的临界温度标以字母“r”，如 A_{r1}、A_{r3}、A_{rcm} 等。

1. 奥氏体的形成过程

钢在加热时奥氏体的形成过程又称为奥氏体化。以共析钢的奥氏体形成过程为例，并假定共析钢的原始组织为片状珠光体，当加热至 A_{c1} 以上时将会发生珠光体向奥氏体的转变。这种转变可用下式表示：

$$\underset{\substack{0.0218w\%C \\ \text{体心立方}}}{\alpha} + \underset{\substack{6.69w\%C \\ \text{复杂正交}}}{Fe_3C} \xrightarrow{>A_{c1}} \underset{\substack{0.77w\%C \\ \text{面心立方}}}{\gamma}$$

由上式看出，含碳量差异极大、晶体结构不同的两相机械混合物转变成含碳量介于两相之间、具有另外一种晶格的奥氏体，必然伴随铁、碳原子的扩散。

奥氏体的形成也遵循相变过程的普遍规律，即包括形核和长大两个基本过程。它可分为四个基本阶段，如图 9-12 所示。

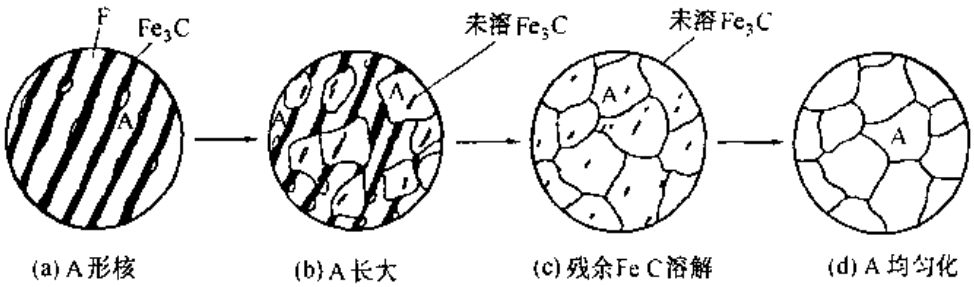


图 9-12 共析钢中奥氏体形成过程示意图

(1) 奥氏体形核　将钢加热到 A_{c1} 以上，珠光体处于不稳定状态，由于在铁素体和渗

碳体界面上的碳浓度不均匀，原子排列也不规则，处于能量较高状态，这就从浓度、结构和能量上为奥氏体晶核的形成提供了有利条件，因此，奥氏体的晶核优先在界面上形成。

(2) 奥氏体晶核长大　奥氏体晶核形成以后即开始长大。长大的实质是新相奥氏体的相界面不断向铁素体和渗碳体方向推移，它是依靠铁、碳原子的扩散，使铁素体不断向奥氏体转变和渗碳体不断溶入到奥氏体中去而进行的。

(3) 残余渗碳体的溶解　实验表明，铁素体向奥氏体转变的速度往往比渗碳体的溶解要快，因此铁素体总是比渗碳体消失得早。铁素体全部消失以后，仍有部分剩余渗碳体未溶解，随着时间的延长，这些剩余渗碳体不断地溶入到奥氏体中去，直至全部消失。

(4) 奥氏体均匀化　渗碳体全部溶解完毕时，奥氏体的成分是不均匀的，原来是渗碳体的区域含碳量较高，而原来是铁素体的区域含碳量较低。只有延长保温时间，通过碳原子的扩散才能获得均匀化的奥氏体。

对于亚共析钢和过共析钢来说，加热至 A_{c1} 以上并保温足够长的时间，只能使原始组织中的珠光体完成奥氏体化，仍会保留先共析铁素体或先共析渗碳体，这种奥氏体化过程被称为是“部分奥氏体化”或“不完全奥氏体化”。只有进一步加热至 A_{c3} 或 A_{ccm} 以上保温足够时间，才能获得均匀的单相奥氏体，这又被称为是非共析钢的“完全奥氏体化”。

2. 奥氏体晶粒大小及其控制

奥氏体形成以后继续加热或保温，将发生奥氏体晶粒的长大。由于晶粒长大减少晶界可使界面能减小，因此奥氏体晶粒长大在热力学上是一种自发趋势。

加热时形成的奥氏体晶粒大小，对冷却后产物的组织和性能有着重要的影响。奥氏体晶粒细小，则转变产物也细小，其强度和韧性相应都较高，故需要了解奥氏体晶粒的长大规律，以便在生产中能控制晶粒大小，获得所需性能。

(1) 晶粒大小的表示方法

晶粒大小可用直接测量的晶粒平均直径来表示，也可用单位体积或单位面积内所包含的晶粒个数来表示，但要测定这样的数据是很烦琐的，所以目前广泛采用的是与标准金相图片(标准评级图)相比较的方法来评定晶粒大小的级别。通常将晶粒大小分为 8 级，1 级最粗，8 级最细。晶粒大小的级别(N)与放大 100 倍时每 $645mm^2$(1 英寸^2)面积内的晶粒数(n)有如下关系：$n = 2^{N-1}$。通常 1 ~ 4 级为粗晶粒，5 ~ 8 级为细晶粒，超过这 8 个级别范围的晶粒称为超粗或超细晶粒。

(2) 奥氏体晶粒度的概念

奥氏体晶粒度是衡量晶粒大小的尺度，有三种不同晶粒度的概念，即起始晶粒度、实际晶粒度和本质晶粒度，各代表不同的意义。在奥氏体化过程中，奥氏体的转变刚刚完成时，奥氏体晶粒的大小称为起始晶粒度。起始晶粒一般比较细小，但随加热温度的升高或保温时间的延长，晶粒将不断长大。在某一具体的加热条件下所得到的奥氏体晶粒大小称为实际晶粒度，它直接影响钢冷却后所获得的产物的组织和性能。钢的成分和冶炼条件的不同，加热时其晶粒长大倾向也不同，用以表明奥氏体晶粒长大倾向的晶粒度称为本质晶粒度。确定是本质粗晶粒钢还是本质细晶粒钢并不需要测出晶粒大小随温度变化的曲线，通常采用标准试验方法，即将钢加热到 930 ± 10℃，保温 3 ~ 8 小时后测定奥氏体晶粒大小，如晶粒大小级别在 1 ~ 4 级，称为本质粗晶粒钢，如晶粒大小在 5 ~ 8 级，则称为本质细

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

晶粒钢。值得指出的是，超过 930℃，本质细晶粒钢也可能得到很粗大的奥氏体晶粒，甚至比同温度下本质粗晶粒钢的晶粒还粗。因此，本质晶粒度只表明 930℃ 以下奥氏体晶粒长大的倾向。

(3) 奥氏体晶粒大小的控制

钢在奥氏体化时为控制奥氏体晶粒的大小，必须从控制影响奥氏体晶粒大小的因素去着手考虑。

① 加热温度和保温时间　加热温度越高，晶粒长大速率越快，最终晶粒尺寸越大。在给定温度下，随保温时间延长，晶粒不断长大。但随时间延长，晶粒长大速度越来越慢，且最终趋于一个稳定的尺寸。总之，加热温度越高，保温时间越长，奥氏体晶粒越粗大，因为这与原子扩散密切相关。

为获得一定尺寸的奥氏体晶粒，可同时控制加热温度和保温时间，相比之下，加热温度作用更大。因此，必须要严格控制。

② 加热速度　加热速度越快，过热度越大，奥氏体实际形成温度越高，因而形核率和长大速率越大，但由于形核率较长大率随温度增加得更快，使二者的比值会更大，所以可获细小的起始晶粒。由于温度较高且晶粒细小，反而使晶粒易于长大，故保温时间不能太长。生产中常采用快速加热短时保温的方法来细化奥氏体晶粒，甚至可获超细晶粒。

③ 钢的化学成分　在一定含碳量范围内随奥氏体中含碳量的增加，促进碳在奥氏体中的扩散速率及铁原子自扩散速率的提高，故晶粒长大倾向增大。含碳量超过一定量后(超过共析成分)，由于奥氏体化时尚有一定数量的未溶碳化物存在，且分布在奥氏体晶界上，起到了阻碍晶粒长大的作用，反而使奥氏体晶粒长大倾向减小。

钢中的合金元素对奥氏体晶粒大小的影响可归纳为以下几类：

强烈阻碍晶粒长大的元素有 Ti、Zr、V、Nb、Al 等，当其形成弥散稳定的碳化物和氮化物时，由子分布在晶界上，因而阻碍晶界的迁移，阻止奥氏体晶粒长大。一般阻碍晶粒长大的元素有 W、Mo、Cr 等，其阻碍作用随含量的增多而增强。阻碍作用不显著的元素包括 Si、Ni、Cu 等。促进晶粒长大的元素有 Mn、P、N、C 及过量的 Al 等，这些元素溶入奥氏体中可削弱 γ - Fe 的原子结合力，加速铁的自扩散。值得指出的是，如果加热温度高到碳化物和其它化合物溶入到奥氏体中时，那些阻碍晶粒长大的元素的阻碍作用将会消失，晶粒便迅速长大。

④ 钢的原始组织　一般说来，原始组织越细，碳化物分散度越大，所得到的奥氏体起始晶粒越细小，晶粒长大倾向越大。例如，片状珠光体比球状珠光体加热时晶粒易粗化。因为片状珠光体中相界面多，加热时形核率高，加之片状碳化物表面积大，溶解快，奥氏体形成速率也快，奥氏体形成后较早地进入晶粒长大阶段。

9.4.2　过冷奥氏体等温转变曲线和连续冷却转变曲线

钢奥氏体化以后冷却至室温时的力学性能，不仅与加热时奥氏体的状态有关，而且在很大程度上取决于冷却时转变产物的类型和组织状态。冷却方式和冷却速度对转变产物的类型和组织状态有很大的影响，所以，冷却过程决定着钢固态转变后的组织与性能。在生产中，通过加热、保温和冷却，使钢发生固态转变，借此改变其内部组织结构，从而达到改善力学性能的目的的操作被称为热处理。

热处理时常用的冷却方式有两种：一是连续冷却，即将奥氏体化后的钢件以一定的冷却速度从高温一直连续冷却至室温，在连续冷却过程中完成的组织转变称为连续冷却转变；二是等温冷却，即把奥氏体化后的钢件迅速冷却到临界点以下某一温度，等温保持一定时间后再冷至室温，在保温过程中完成的组织转变称为等温转变。由于冷却过程大多不是极其缓慢的，得到的组织是不平衡组织，因此，Fe－Fe_3C平衡相图的转变规律已不适用。此时，人们利用通过实验测得的过冷奥氏体等温转变曲线和连续冷却转变曲线来分析奥氏体在不同冷却条件下的组织转变规律，并用以指导生产实践。

1.共析钢过冷奥氏体等温转变曲线(C曲线)

奥氏体在临界点以上为稳定相，不会发生转变，冷却至临界点以下处于不稳定状态，将会发生分解，把这种在临界点以下暂时存在的奥氏体称为过冷奥氏体。反映过冷奥氏体等温转变动力学的实验曲线，称为过冷奥氏体等温转变曲线。因其形状像英文字母"C"，故称C曲线，又称TTT(时间、温度、转变三词的英文缩写)曲线。

过冷奥氏体在转变过程中有体积膨胀和磁性转变，也有组织和性能的变化，因此，可以用膨胀法、磁性法和金相－硬度法等多种方法来显示出过冷奥氏体的恒温转变过程。如共析钢，通过金相－硬度法可测出过冷奥氏体在不同温度下发生转变的开始时间(一般以(1～3)%转变量所对应的时间作为转变开始时间)和终了时间(99%的转变量所对应的时间)，把它们标注在温度－时间坐标中，然后分别连接转变开始点和转变终了点，就可得到该钢的过冷奥氏体的等温转变曲线，如图9-13所示。该曲线下部还有两条水平线，分别表示奥氏体向马氏体转变的开始温度M_s线和转变结束温度M_f线。它们多用膨胀法或磁性法测定。由于过冷奥氏体在不同温度下等温转变历经的时间相差很大，故C曲线的时间坐标常用对数表示。由图中可见，共析钢C曲线共由五条线构成，A_1线是奥氏体向珠光体转变的临界温度；左右两条"C"形曲线分别为过冷奥氏体转变开始线和终了线；M_s和M_f线分别表示过冷奥氏体向马氏体转变的开始线和结束线。

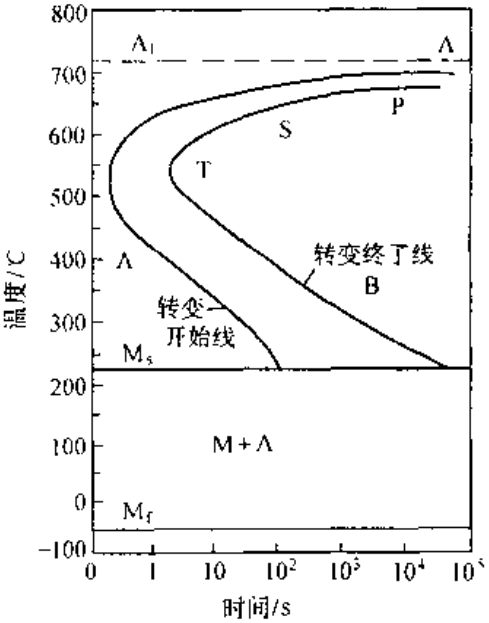


图9-13 共析钢过冷奥氏体等温转变曲线

C曲线自上而下可分为四个区域：A_1线以上为奥氏体稳定存在的区域；A_1～550℃之间为珠光体转变区，转变产物是珠光体；550℃～M_s之间为贝氏体转变区，产物是贝氏体；M_s～M_f之间为马氏体转变区，产物是马氏体。A_1线至M_s之间自左至右又可分为三个区域：过冷奥氏体转变开始线以左的区域为尚未转变的过冷奥氏体区；过冷奥氏体转变结束线以右的区域为转变产物区；两线所夹的区域为过冷奥氏体和转变产物的共存区。

由图9-13还可以看出，过冷奥氏体在各个温度下等温并非一开始就转变，而是历经一定时间后才开始转变，这段时间称为孕育期(即转变开始线至纵坐标的水平距离)。孕育期的长短反映了过冷奥氏体稳定性的大小。共析钢约在550℃左右孕育期最短，表示过冷奥

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

氏体最不稳定，转变速度最快，称为 C 曲线的“鼻子”。A_1 线至鼻温之间，随过冷度的增大，孕育期逐渐变短，过冷奥氏体稳定性降低；鼻温至 M_s 之间，随过冷度增大，孕育期增大，过冷奥氏体稳定性提高。过冷奥氏体稳定性出现这种特征是由相变驱动力（奥氏体与珠光体自由能差）和原子扩散两个因素综合作用的结果。

2. 影响过冷奥氏体等温转变的因素

C 曲线反映了过冷奥氏体的稳定性，也反映了过冷奥氏体的转变速度。因此，凡是影响 C 曲线位置和形状的一切因素都影响过冷奥氏体等温转变。

(1) 奥氏体成分的影响

不同成分的钢，其 C 曲线的位置和形状可能有很大的差异，改变奥氏体的化学成分，可以达到控制过冷奥氏体等温转变速度的作用。

① 含碳量的影响　对亚、过共析钢而言，在珠光体转变之前将先分别析出先共析铁素体和先共析渗碳体，因此，在它们的 C 曲线的上部各多出一条先共析相析出线，如图 9-14 所示。在完全奥氏体化的情况下，随含碳量的增加 C 曲线右移。在正常加热条件下（亚共析钢在 A_{c3} 以上，过共析钢在 A_{c1} ~ A_{ccm} 之间），过共析钢的 C 曲线，随着含碳量的增加向左移，这是因为奥氏体化时存在的未溶渗碳体成了奥氏体分解的外来核心，使奥氏体稳定性下降。故在碳钢中以共析钢过冷奥氏体最稳定。从图中可以看出，含碳量还影响 M_s 点，规律是：含碳量越高，M_s 点越低。

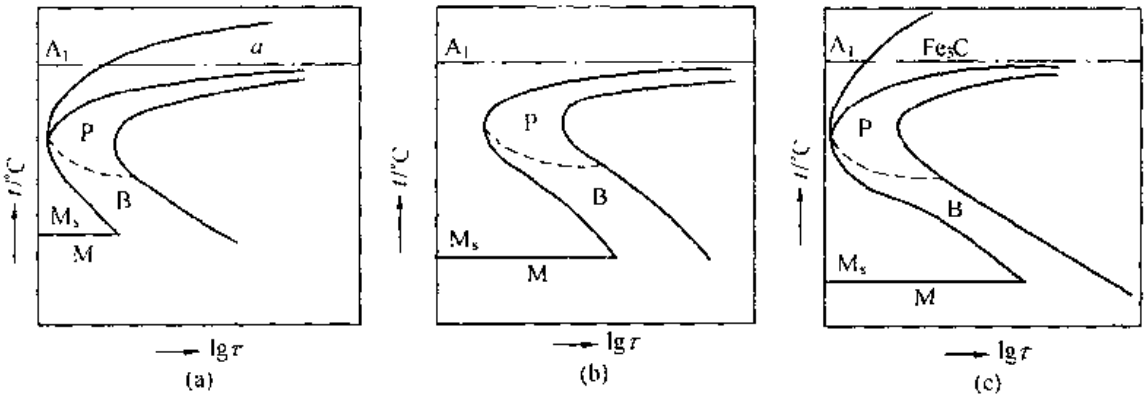


图 9-14　含碳量对碳钢 C 曲线的影响

(a) 亚共析钢的 C 曲线；(b) 共析钢的 C 曲线；(c) 过共析钢的 C 曲线

② 合金元素的影响　合金元素只有溶入奥氏体中，才会对过冷奥氏体转变产生重要影响。概括地讲，除 Co 和 Al（$>2.5w\%$）外，所有合金元素都会增大过冷奥氏体的稳定性，使 C 曲线右移。非碳化物形成元素如 Ni、Si、Cu 等和弱碳化物形成元素 Mn，只改变 C 曲线的位置。碳化物形成元素如 Cr、Mo、W、V、Ti 等，对 C 曲线的位置和形状产生双重改变。既使 C 曲线右移，又使其形状分成上下两部分，产生“双鼻子”，分别表示珠光体转变和贝氏体转变。图 9-15 表示常用合金元素对 C 曲线影响的示意图。

(2) 奥氏体状态的影响

奥氏体晶粒越细小，成分越不均匀，未溶第二相越多，越有利于新相形核和原子扩散，使 C 曲线左移。

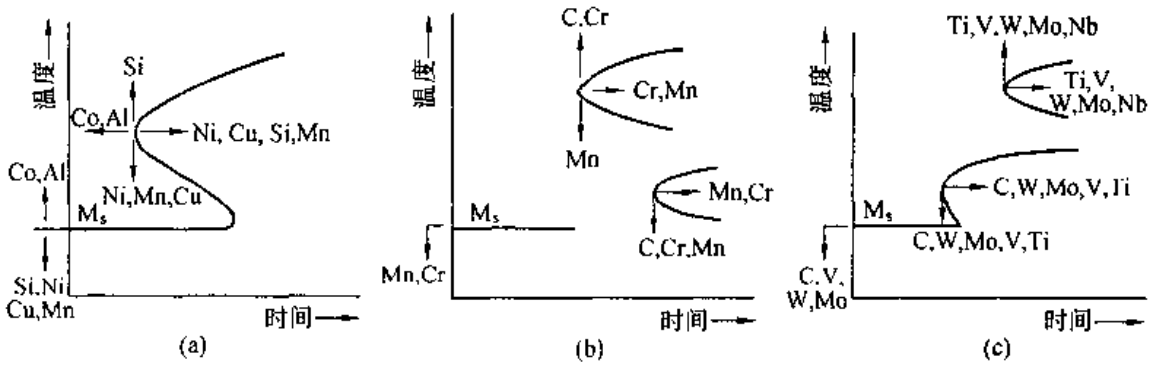


图 9-15　合金元素对过冷奥氏体等温转变曲线的位置及形状的影响

(3) 应力和塑性变形的影响

在奥氏体状态下施以拉应力会加速其转变，使 C 曲线左移。施以等向压应力会阻碍其转变，使 C 曲线右移。这是因为在所有的组织中奥氏体比体积最小，发生转变时总是伴随比体积的增大，承受拉应力有利于转变，而承受压应力不利于转变。对奥氏体进行塑性变形也有加速奥氏体转变的作用。因为这可使奥氏体点阵畸变加剧并使位错密度升高，有利于碳和铁原子的扩散和晶格改组。同时还有利于碳化物的析出，造成奥氏体中碳和合金元素的贫化，因而促进奥氏体的转变，使 C 曲线左移。

3. 过冷奥氏体连续冷却转变曲线

实际生产中，普遍采用的冷却方式是连续冷却，因此，研究过冷奥氏体在连续冷却过程中的组织转变规律，具有很大的实际意义。

连续冷却转变曲线，根据其英文名称字头又称 CCT 曲线。与 TTT 曲线一样，它也是通过实验测定出来的。共析碳钢的 CCT 曲线如图 9-16 所示。图中 P_s 和 P_f 线分别表示珠光体转变的开始线和终了线，K 线是珠光体转变的中止线，冷却曲线碰到 K 线，奥氏体就不再发生珠光体转变，而一直保持到 M_s 点以下发生马氏体转变。图中还绘出了一些不同冷却速度的冷却曲线。以 v_1 的冷却速度冷却时，冷却曲线与珠光体转变开始线相交，便发生奥氏体向珠光体的转变，与终了线相交，说明转变结束，形成全部珠光体组织。当冷速增大到 v_2 时，冷却到室温后所获得的组织仍是全部珠光体组织，只是组织的弥散程度加大，但此时转变的开始和终了的温度有所降低，转变所需时间缩短。若冷速增大到大于 v'_c 如为 v_3 时，冷却速度线只与珠光体转变开始线相交，不再与终了线相交，而是与转变中止线相交，此时过冷奥氏体只有一部分转变为珠光体，说明过冷奥氏体未转变完，继续冷却到 M_s 点以下转变为马氏体，所以最终组织为珠光体和马氏体。此后，冷却速度越大，珠光体转变量越少，马氏体数量增多。当冷速增

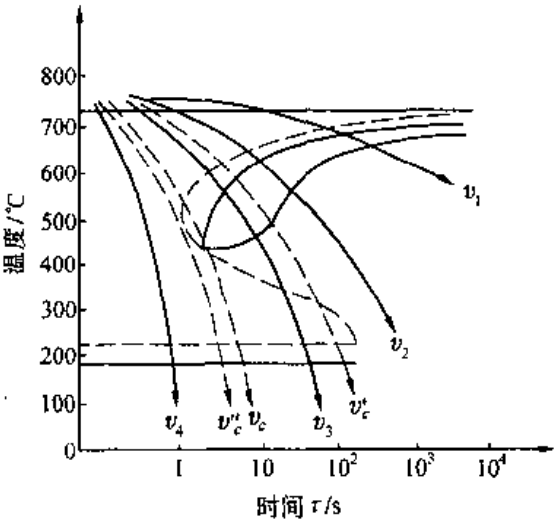


图 9-16　共析钢连续冷却转变曲线

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

大至 v_c 时，冷却曲线不再与珠光体转变开始线相交，即过冷奥氏体不发生珠光体转变，而全部被过冷到 M_s 点以下发生马氏体转变，冷却至 M_f 点转变终止，最终得到马氏体加残余奥氏体组织。如果冷速增大到 v_4，转变情况与 v_c 相同。因此，v_c 是得到全部马氏体组织（含少量残余奥氏体）的最小冷却速度，称为“临界冷却速度”，又称“上临界冷速”。此外，v'_c 为奥氏体在连续冷却过程中全部获得珠光体的最大冷速，也称“下临界冷却速度”。

综上，实际冷速小于 v'_c 时只发生珠光体转变，大于 v_c 时只发生马氏体转变，介于二者之间时先发生珠光体转变，后发生马氏体转变。共析碳钢连续冷却时没有贝氏体形成（无贝氏体转变区）。

图 9-17 为亚、过共析钢的 CCT 曲线图。与共析钢不同，亚共析钢 CCT 曲线出现了先共析铁素体析出区和贝氏体转变区。此外，M_s 线右端下降，这是由于析出铁素体后使奥氏体含碳量升高所致；过共析钢的 CCT 曲线与共析钢的 CCT 曲线较为相似，也没有贝氏体转变

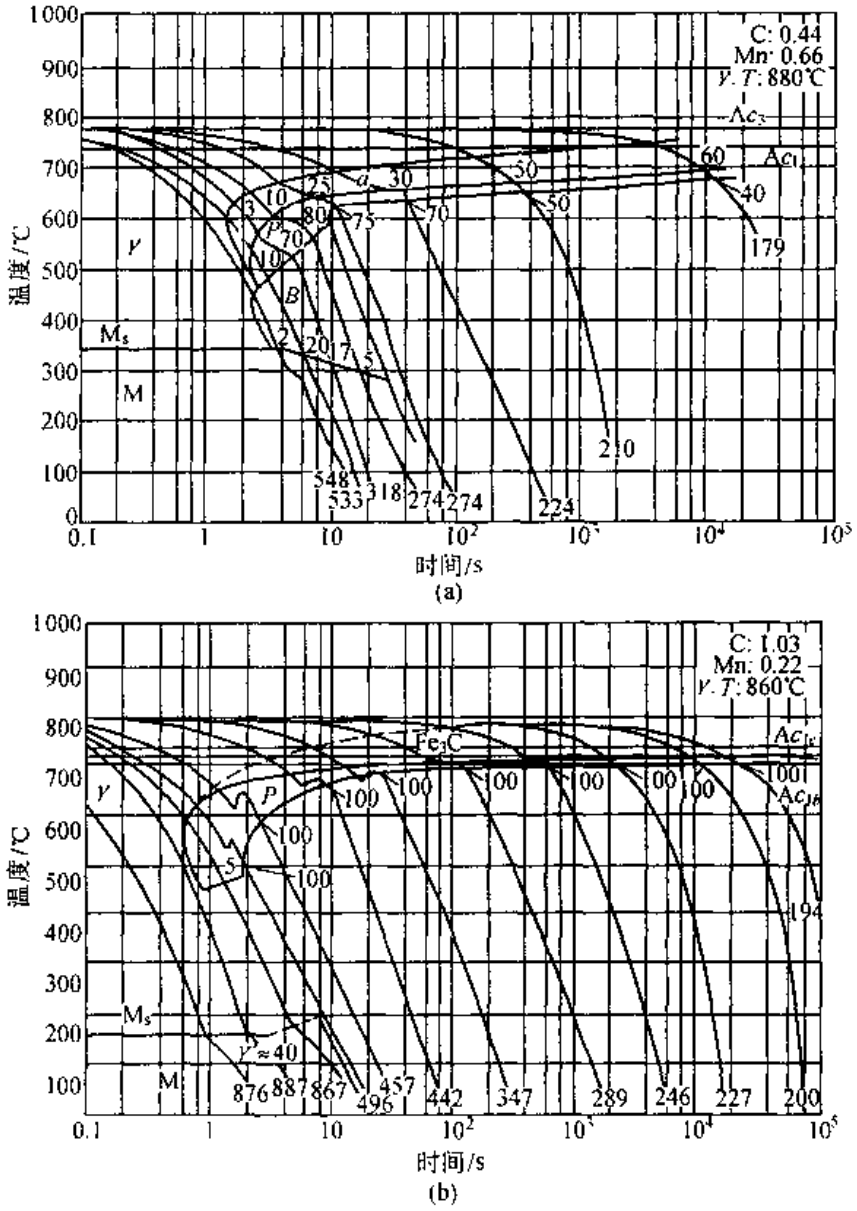


图 9-17　亚共析钢(a) 和过共析钢(b) 的 CCT 曲线（γ. T— 奥氏体化温度）

区，但有一条先共析渗碳体析出线，同时，M_s 线右端上升，上升的原因是由于先共析渗碳体的析出使周围奥氏体贫碳所致。图中冷却曲线与转变终了（开始）线的交点旁的数字表示转变量占全部组织的百分数，冷却曲线下端的数字表示以该速度冷却后的硬度值（HV）。

图 9-16 同时示出了共析钢的 TTT 曲线（虚线），可见，CCT 曲线中珠光体转变开始和终了线均在 TTT 曲线的右下方，在合金钢中也是如此。这说明连续冷却转变和等温转变相比，转变温度要低，孕育期要长。TTT 曲线的临界冷却速度 v''_c 大于 CCT 曲线的临界冷速 v_c。在没有 CCT 曲线的情况下，可用 TTT 曲线估算 CCT 曲线的 v_c，v''_c 大致等于实际测定 v_c 的1.5 倍。

影响 TTT 曲线的各种因素，同样也影响 CCT 曲线。

9.4.3 珠光体转变

共析成分的奥氏体在 A_1 ~ 550℃ 温度范围内等温停留时，将发生珠光体转变，形成铁素体和渗碳体两相组成的机械混合物 —— 珠光体。因转变的温度较高，也称高温转变。由于发生珠光体转变时，形成的两个新相之间以及它们和母相之间的化学成分差异很大，晶体结构截然不同，因此，在转变的过程中必然发生碳的重新分布和铁晶格的改组；还由于相变发生在较高的温度区间，铁、碳原子均能扩散，所以珠光体转变是典型的扩散型相变。

1. 珠光体的组织形态与性能

珠光体的组织有两种形态，一种是片状珠光体，另一种是球状或粒状珠光体。在奥氏体化过程中剩余渗碳体溶解和碳浓度均匀化比较完全的条件下，冷却分解得到的珠光体通常呈片状，金相形态是铁素体和渗碳体交替排列成层片状，如图 9-18 所示；当奥氏体化温度较低，成分不太均匀，尤其是组织中有未溶渗碳体存在时，随后缓慢冷却通常得到粒状珠光体，在这种组织中，渗碳体呈颗粒状分布在铁素体基体中，如图 9-19。

图 9-18 片状珠光体组织

图 9-19 粒状珠光体组织

片状珠光体中，片层方向大致相同的区域称为珠光体团或珠光体领域，亦称珠光体晶粒，一个奥氏体晶粒可形成几个片层方向不同的珠光体领域（图 9-20）。珠光体领域中相邻两片渗碳体（或铁素体）中心之间的距离（s_0）称为珠光体的片间距，见图 9-21。珠光体片

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

间距的大小主要取决于珠光体的形成温度，形成温度越低（即过冷度越大），片间距越小，珠光体越细。在大量的实验数据基础上，有人提出了片层间距（s_0）与过冷度（ΔT）之间成如下关系

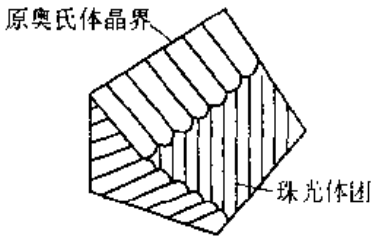


图 9-20　珠光体领域示意图

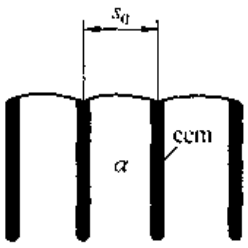


图 9-21　珠光体片间距示意图

$$s_0 = (8.02/\Delta T) \times 10^3 (\mathrm{nm}) \tag{9-14}$$

按片间距的大小，珠光体可分为三类：即 A_1 ~ 650℃ 之间形成的片层较粗的珠光体，光镜下能明显分辨片层形态，称为珠光体，以符号"P"表示；650 ~ 600℃ 之间形成的片层较细的珠光体，高倍光镜下可分辨其片层形态，称为索氏体，以符号"S"表示；600 ~ 550℃ 之间形成的片层极细的珠光体，其片层形态只有在电镜下才能分辨清楚，称为屈氏体，以符号"T"表示。珠光体、索氏体和屈氏体三者同属铁素体 + 渗碳体组成的片层状珠光体型组织，其区别仅在于片层粗细不同。但由于索氏体和屈氏体是在较快冷速下形成的，属于不平衡组织，其碳的质量分数或多或少偏离共析成分（0.77%）。

粒状珠光体中，渗碳体颗粒的大小与转变温度有关，转变温度越低，颗粒越细小。

片状珠光体的性能主要取决于珠光体的片层间距。片间距越小，则强度和硬度越高（如粗片状珠光体的硬度 HRC5 ~ 25，即 HB170 左右；索氏体的硬度 HRC25 ~ 35；而屈氏体的硬度 HRC36 ~ 42），塑性和韧性也越好。这是由于片间距越小，铁素体与渗碳体的相界面越多，对位错运动的阻力越大，即塑性变形的抗力越大，因而强度和硬度都增高；同时，片层间距越小，渗碳体片越薄，越容易随同铁素体一起变形而不脆裂，增大了钢的塑性变形能力，所以塑性和韧性也越好。

尽管原始奥氏体的晶粒尺寸对珠光体的片层间距影响较小，但它对珠光体领域的大小产生影响，原始奥氏体晶粒越细小，珠光体领域的尺寸越小。因此，细化奥氏体晶粒可起到提高珠光体强度，改善塑性、韧性的作用。

粒状珠光体的性能与渗碳体颗粒的大小有关。渗碳体颗粒越细，与铁素体的相界面越多，则钢的强度硬度越高。当含碳量相同时，如果粒状珠光体与片状珠光体的形成温度也大致相同，由于前者两相的相界面较少，故强度硬度较低，而塑性韧性较高。当抗拉强度相同时，粒状珠光体比片状珠光体的疲劳强度更高。在相同硬度下，粒状珠光体比片状珠光体的综合力学性能优越得多。这是因为粒状渗碳体不易产生应力集中和裂纹。

2. 珠光体的形成

片状珠光体的形成也是通过形核和长大两个基本过程进行的，符合一般相变规律。但由于珠光体转变是由一个相转变成两个不同的相，究竟哪一相领先形核呢？关于这个领先相问题一直存有争议，现今已基本清楚，铁素体和渗碳体均可成为领先相。

发生珠光体转变时，如果母相奥氏体很均匀，渗碳体或铁素体的核心大多在母相晶界上形成。因为晶界上缺陷多，能量高，原子易于扩散，有利于产生成分、能量和结构起伏，易于满足形核的条件。当母相中碳浓度很不均匀时，也可在晶粒内部形核。早期片状珠光体的形成机制认为，珠光体转变是铁素体和渗碳体交替形核和长大的过程，可示意地用图 9-22 来表示。首先在奥氏体晶界处（或其它有利于形核的部位）形成一小薄片渗碳体晶核（也可以是铁素体）如图 9-22(a)，随后它不仅向前长大，也向两侧方向长大。渗碳体长大时，将吸取周围奥氏体中的碳原子而使其贫碳，从而为铁素体在渗碳体的两侧形核创造条件。在渗碳体两侧形成铁素体晶核以后，如图 9-22(b)，也随渗碳体一起向前发展，同时也往横向发展，这必然要向侧面的奥氏体中排出多余的碳而增高其含碳量，从而促进另一片渗碳体晶核的形成，如图 9-22(c)。如此交替形核并不断地向奥氏体晶粒内部平行长大，就会得到一组片层大致平行的珠光体领域。在第一个珠光体领域形成的过程中，其它可能形核的部位也在重复这一过程，并形成新的另一取向的珠光体领域，如图 9-22(c ~ e)。当各个珠光体领域相互接触，如图 9-22(f)，奥氏体全部转变为珠光体时，转变即告结束，最终全部得到片状珠光体组织。

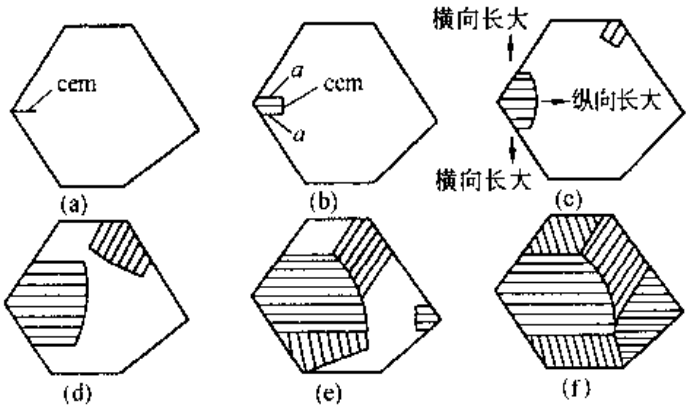


图 9-22　珠光体形成过程示意图

近年来，人们经过细致观察和实验，提出了渗碳体分枝长大机制。这种机制认为，珠光体片层结构的形成，是渗碳体以分枝形式长大的结果，这种分枝长大的形式及渗碳体的实际形态如图 9-23 所示。由于渗碳体分枝向前生长，使与其相邻的奥氏体贫碳，从而促使铁素体在渗碳体枝间协调地形成。这样，原来表面看来各自交隔的片状铁素体和渗碳体，实际上在内部一些部位却是以“搭桥”的形式各自相互连接起来的。也就是说，一个领域内的铁素体或渗碳体实际上是连贯着的同一个晶粒，所以，一个珠光体领域就是由一个铁素体晶粒和一个渗碳体晶粒相互穿插起来而组成的。一般在金相显微组织中难以见到渗碳体连续分枝长大的形貌，因为渗碳体片的分枝处难被恰巧剖到。

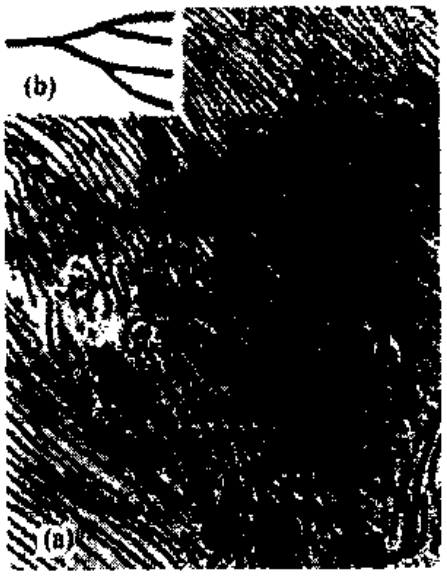


图 9-23　珠光体中渗碳体分枝长大的情况

(a) 渗碳体分枝的金相照片；

(b) 分枝长大示意图

过冷奥氏体直接分解为粒状珠光体也是一个形核与长大过程。这时，是以未溶解的渗碳体质点作为相变的核心，它按粒状的形式而长大。渗碳体在长大的同时，会使其周围的奥氏体贫碳而形成铁素体。这样，就形成了在铁素体的基体上均匀

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

分布粒状渗碳体的粒状珠光体组织。由此可见，奥氏体化过程中使其碳浓度不均匀，而且保留大量的未溶解的渗碳体颗粒是形成粒状珠光体的保证。奥氏体化时加热温度越高，奥氏体成分越均匀，形成片状珠光体的倾向越大。粒状珠光体中渗碳体颗粒的大小取决于过冷奥氏体的转变温度，转变温度越低，颗粒越细小。此外，粒状珠光体也可以通过马氏体组织经回火处理得到，这将在后面叙述。

3.非共析钢先共析相的析出

根据 $Fe-Fe_3C$ 相图，平衡状态下，亚共析钢先共析铁素体和过共析钢先共析渗碳体的析出分别在 GS 线和 ES 线以下的 $\gamma+\alpha$ 和 $\gamma+Fe_3C$ 两相区内进行。当非共析钢快冷至 A_{r_1} 温度以下时，先共析相的析出情况如何呢？研究认为，相图上各条相区交界线的延长线仍具有物理意义，即 GS 线的延长线 SG′ 和 ES 线的延长线 SE′ 仍可看作是奥氏体分别对铁素体和渗碳体的饱和线，如图 9-24 所示。由此知，奥氏体只有过冷到 SE′ 线以左或 SG′ 线以右范围内时，才能有先共析相析出。如果将奥氏体过冷到 SE′ 线和 SG′ 线所夹的影线区时，则会因其同时对铁素体和渗碳体呈过饱和状态而直接进行珠光体转变。这种非共析成分的奥氏体不经先共析相的析出而直接进行珠光体转变所得到的珠光体，称为伪共析体。伪共析体在显微组织上也是由片状的铁素体和渗碳体组成。

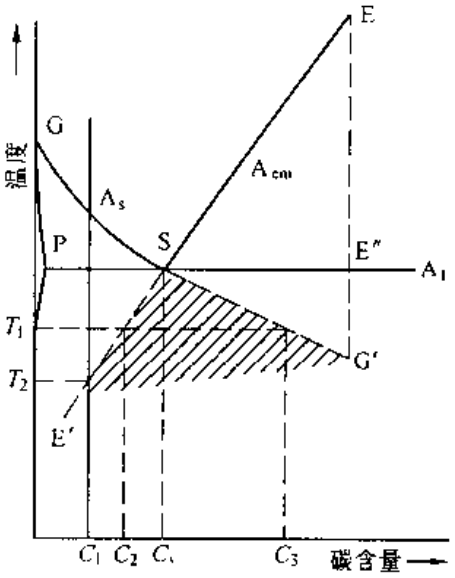


图 9-24　先共析相析出的温度和成分范围

由图 9-24 可以看到，化学成分相同时，先共析相的析出量是随冷却速度的加快而减少的，例如，具有 C_1 成分的亚共析钢完全奥氏体化后迅速过冷至 T_1 温度等温，首先析出先共析铁素体，致使奥氏体的含碳量不断升高，当含碳量增至 C_2 时，便发生伪共析转变（因此奥氏体的含碳量不可能达到 C_3）。若奥氏体化后直接过冷至 T_2 温度，奥氏体将不发生先共析转变，而全部转变为伪共析体。先共析铁素体和先共析渗碳体除了都有网状和针（片）状的形态以外，前者还可能有块状（等轴状）的形态，而后者也可能呈粒状的形态。

当加热温度过高，致使奥氏体晶粒粗大，并以较快速度冷却时，先共析铁素体或先共析渗碳体会自奥氏体晶界呈针（片）状析出，把这种具有先共析针（片）状铁素体或针（片）状渗碳体加珠光体的组织称为魏氏组织。前者称为铁素体魏氏组织，后者称为渗碳体魏氏组织。钢中出现魏氏组织除与奥氏体晶粒的大小和冷却速度有关外，还与钢的化学成分有关。亚共析钢含碳量大于 $0.6w\%$，过共析钢含碳量小于 $1.2w\%$ 时，难于形成魏氏组织。

一般认为，魏氏组织会使钢的力学性能，尤其是塑性和韧性显著降低，使韧脆转化温度升高。因此，比较重要的产品一般不允许这种组织存在。魏氏组织较严重时，应通过细化晶粒的正火、退火等热处理办法来消除。

4.珠光体转变的应用

工业上通常采取退火或者是正火的热处理方法来获得珠光体。退火或正火是将钢加热到一定温度并保温一定时间以后，以缓慢的速度冷却下来，使之获得达到或接近平衡状

态的组织的热处理工艺。退火和正火在工艺上的主要区别是前者一般随炉冷却，而后者一般在空气中冷却；在组织上的区别是前者获得接近平衡状态的组织，而后者则获得较细的珠光体型组织（根据化学成分不同，珠光体型组织的相对数量不等）。工业上采用退火和正火这种发生珠光体型转变的热处理，其目的并不在于获得了这种组织，而是应用这种固态转变来消除工件的内应力，改善组织，提高加工性能，为下道工序作好组织与性能的准备。所以，退火和正火是一种先行工艺，具有承上启下的作用，又被称其为预备热处理。对于一些受力不大、性能要求不高的零件及一些普通铸件、焊件，退火或正火也可作为最终热处理。

（1）退火

退火是钢的热处理工艺中应用最广、种类最多的一种工艺，不同种类的退火其目的也各不相同。工业上以消除加工硬化、消除应力为目的的热处理其加热温度可能低于临界点 A_1，此时，热处理过程中没有相变发生，当然，也不可能发生珠光体转变，但仍属于退火范畴，称其为低温退火。因而，也一并在此加以简要介绍。

① 完全退火　完全退火用于亚共析钢的铸、锻、焊件及热轧型材，有时也用于焊接件。其目的是细化晶粒、降低硬度以改善切削加工性能和消除内应力。“完全”的含意是加热温度为 A_{c3} 以上 20 ~ 30℃，处于完全奥氏体化。保温时间与工件的厚度有关，其确定原则是保证奥氏体成分大致均匀。冷却时，一般随炉冷至 500 ~ 600℃ 可出炉空冷，因为这时组织转变已结束。过共析钢不能采用完全退火的原因，是由于这样加热并随炉冷却时会出现网状渗碳体。

② 等温退火　“等温”的含意是，发生珠光体转变时是在 A_{r1} 以下珠光体转变区间的某一温度等温进行。一般可在TTT曲线的“鼻子”温度下进行等温，等温转变之前和之后可以稍快地进行冷却。之所以采用等温退火，是由于能有效缩短退火时间，提高生产效率并能获得均匀的组织和性能。具体等温温度及等温时间可根据钢种的 TTT 曲线选择。例如，高速钢的普通退火（缓慢地连续冷却）与等温退火工艺相比，退火周期可大大缩短。

③ 球化退火　球化退火主要用于过共析钢和合金工具钢。其目的是降低硬度、均匀组织、改善切削性能，为淬火作组织准备。“球化”的含意是，经过这种处理以后使钢中的碳化物呈球状（粒状），即获得粒状珠光体。为此，加热温度应在奥氏体 + 渗碳体的两相区，一般为 A_{c1} 以上 20 ~ 30℃，保温时间的制定以获得极不均匀的奥氏体加细小弥散的渗碳体质点为原则。常用的球化退火工艺有普通球化退火和等温球化退火，区别在于前者随炉冷至 500℃ 左右出炉空冷，而后者冷至 A_{r1} 以下 20℃ 等温一定时间后再冷至 500℃ 左右出炉空冷。两种球化退火的工艺曲线如图 9-25 所示。等温球化退火的操作比较简单，生产周期也较短。

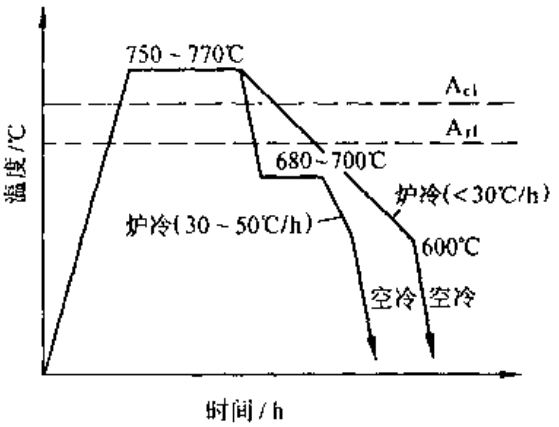


图 9-25　过共析钢普通球化退火和等温球化退火工艺曲线

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

碳化物呈球状化的机理是，将原始组织为片状珠光体的钢加热到稍高于 A_{c1} 温度不多时，渗碳体开始溶解，渗碳体片熔断为许多细微的点状或链状，弥散分布在奥氏体基体上。此时，由于加热温度不高，保温时间较短，奥氏体成分极不均匀，在随后的缓慢冷却或低于 A_{r1} 以下 20℃ 左右等温保温过程中，以细微的渗碳体质点为核心，长大为均匀的球状渗碳体。

若奥氏体化前的组织中存有较严重的网状渗碳体时，应先进行正火，以消除网状碳化物，然后再进行球化退火。

④ 扩散退火(均匀化退火)　铸锭或铸件在凝固过程中不可避免地要产生枝晶偏析等化学成分不均匀现象，为达到化学成分的均匀化，必须对其进行扩散退火。扩散退火的特点是，加热温度高(一般在 A_{c3} 或 A_{cm} 以上 150 ~ 300℃)，保温时间长(10 h 以上)，故该种工艺耗能大，成本高。由于扩散退火需要在高温下长时间加热，因此奥氏体晶粒十分粗大，为此，必须再进行一次完全退火或正火来重新细化晶粒，消除过热缺陷。

⑤ 去应力退火　这种退火主要用来消除因变形加工及铸造、焊接过程中引起的残余内应力，以提高工件的尺寸稳定性，防止变形和开裂。去应力退火的工艺一般是将工件随炉缓慢加热至 500 ~ 650℃，经一段时间保温后，随炉缓慢冷却至 300 ~ 200℃ 以下出炉。缓冷的目的是为了避免重新产生较大的内应力。

去应力退火的特点是加热温度低于临界点 A_1，所以退火过程中没有相变发生。

⑥ 再结晶退火　冷变形后的金属加热到再结晶温度以上，保持适当的时间，使变形晶粒重新转变为均匀的等轴晶粒，这种热处理工艺就称为再结晶退火。再结晶退火的目的是消除加工硬化、提高塑性、改善切削加工及成形性能。该工艺加热温度通常比理论再结晶温度高 100 ~ 150℃，如一般钢材的再结晶退火温度为 650 ~ 700℃。再结晶退火多用于需要进一步冷变形钢件的中间退火，也可作为冷变形钢材及其它合金成品的最终热处理。

再结晶退火加热温度低于 A_1，所以退火过程中只有组织上的改变，而没有相变发生。

(2) 正火

正火的加热温度为 A_{c3} 或 A_{cm} 以上 30 ~ 50℃，即处于完全奥氏体化状态；确定保温时间的原则与完全退火相同，即保证奥氏体成分大致均匀；保温以后的冷却方式为在空气中进行，对大件也可采用吹风、喷雾和调节工件堆放距离等方式控制钢的冷却速度，以获得所需的组织和性能。由于正火比退火的冷却速度大，故先共析产物不能充分析出，造成先共析数量较少，伪珠光体数量较多，且片间距较小。因而正火后强度、硬度较高。

低碳钢经完全退火后，往往由于硬度过低而不利于切削加工，所以低碳钢和某些低碳低合金钢采用正火来调整硬度，改善切削加工性能。过共析钢加热到 A_{cm} 以上碳化物全部溶入到奥氏体中去，空冷可抑制先共析碳化物的析出，所以，过共析钢的正火是为了消除网状碳化物。某些受力不大，性能要求不高的中碳钢和中碳低合金钢件，正火后的力学性能尚能满足要求，可作为最终热处理。

9.4.4　马氏体转变

前已述及，当奥氏体的冷却速度大于上临界冷速时，便过冷到马氏体点 M_s 以下，发生马氏体转变，形成马氏体。由于马氏体的转变发生在比较低的温度区域内，所以，在转变过程中，铁和碳原子都不能进行扩散，因而不发生浓度变化(马氏体和奥氏体具有同样的化

学成分)，只发生铁的晶格重构，由面心立方变成体心正方。马氏体转变是典型的无扩散性相变，以共格切变的方式进行，故也称为切变型相变。

马氏体是碳在 α - Fe 中的过饱和固溶体，具有非常高的强度和硬度。所以，马氏体转变是强化金属的重要途径之一。

1.马氏体的晶体结构、组织与性能

(1) 马氏体的晶体结构

钢中马氏体的晶体结构一般有两种类型，一种是体心立方，在低碳钢或无碳合金中出现；另一种是体心正方，在含碳较高的钢中出现。在具有体心正方结构的马氏体中，碳原子呈部分有序排列，间隙于晶胞底面中心或平行于 c 轴的晶胞棱边一半处(铁原子构成的八面体间隙位置)，如图 9-26 所示，从而引起 c 轴伸长，a 轴缩短，形成马氏体的正方结构。轴比 c/a 的比值称为马氏体的正方度，由图 9-27 可以看到，随含碳量的增加，点阵常数 c 呈线性增加，a 值略有减小，马氏体的正方度不断增大。由于马氏体的正方度取决于含碳量，故可用正方度来衡量马氏体中碳的过饱和程度。

(2) 马氏体的组织形态

由于钢的种类、化学成分和马氏体形成条件的不同，马氏体的组织形态也多种多样。但大量的研究结果表明，钢中马氏体有两种基本形态：板条马氏体和片状马氏体。

① 板条马氏体　板条马氏体是低碳钢、中碳钢、不锈钢中的一种典型马氏体组织。图 9-28 是光学显微镜下低碳钢的板条马氏体组织。由于显微组织是由成群的板条组成的，故称为板条马氏体。板条马氏体显微组织示意图如图 9-29 所示，由图可见，一个奥氏体晶粒可以形成几个位向不同的板条束(图中 A 区)，一个板条束又可被几个平行的板条块所分割(图中 B 区)，有时也可能由一个板条块组成(图中 C 区)，一个板条束内的两种板条块间为大角度晶界。进一步细分，板条块又由若干近于平行排列的细长的马氏体板条组成(图中 D 区)，每一个板条为一个单晶体，其立体形态为椭圆断面的圆柱晶体，宽度在 0.025 ~ 2.2 μm 之间，板条间为小角度晶界。透射电镜和原子探针分析表明，这些密集的板条之间通常由残余奥氏体薄膜(约 20nm) 分隔开，这些残余奥氏体有较高的含碳量。这一薄层残余奥氏体的存在可显著地改善钢的力学性能。

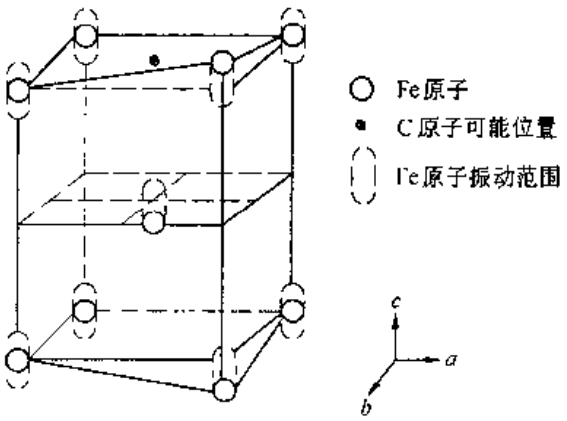


图 9-26　马氏体的体心正方晶格示意图

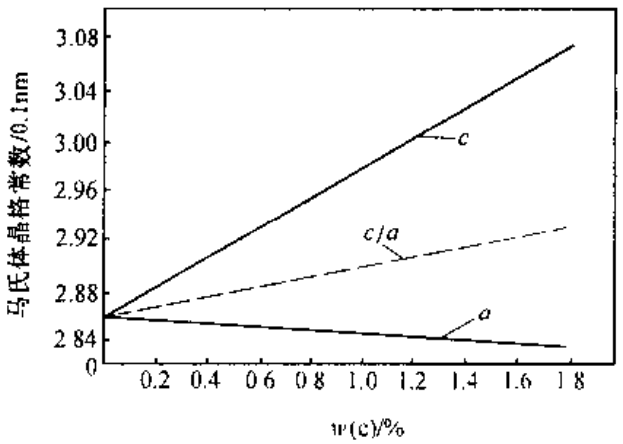


图 9-27　马氏体的点阵常数与含碳量的关系

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

图 9-28　含碳量 0.2w% 钢的板条马氏体组织

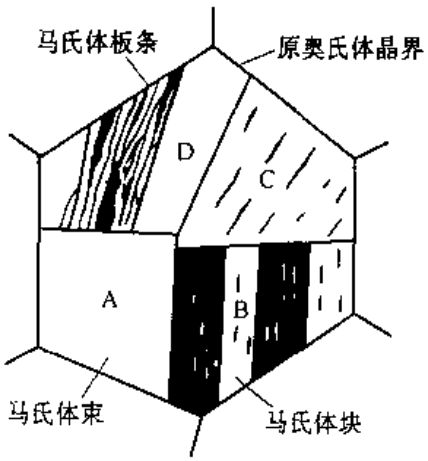


图 9-29　板条状马氏体组织构成示意图

综上所述，板条状马氏体是由束、块和板条等组织单元构成，而板条则是最基本的组织单元。

透射电镜观察证明，板条马氏体内有高密度位错，其密度高达 $(0.3 \sim 0.9) \times 10^{12} cm^{-2}$，故又称板条马氏体为位错马氏体。这些位错分布不均匀，位错缠结形成的位错胞构成板条马氏体的亚结构，如图 9-30 所示。

图 9-30　板条状马氏体亚结构示意图

② 片状马氏体　片状马氏体是在中、高碳钢及高镍的铁镍合金中形成的一种典型的马氏体组织。图 9-31 是光学显微镜下高碳钢的片状马氏体组织。片状马氏体的空间形态呈凸透镜状，由于试样磨面与其相截，因此在光学显微镜下呈针状或竹叶状，故片状马氏体又称针状或竹叶状马氏体。片状马氏体显微组织示意图如图 9-32 所示，可见，其显微组织特征是马氏体片相互不平行，在一个奥氏体晶粒内，形成的第一片马氏体往往贯穿整个奥氏体晶粒并将其分割成两半，使以后形成的马氏体片尺寸受到限制，越往后形成的片越小，所以一个奥氏体晶粒中形成的片状马氏体的大小是极不均匀的。片状马氏体的最大尺寸取决于原奥氏体晶粒的大小，奥氏体晶粒越大，马氏体片越粗大。当最大尺寸的马氏体片细小到光学显微镜下不能分辨时，便称为“隐晶马氏体”。

图 9-31　高碳片状马氏体的典型组织(500 ×)

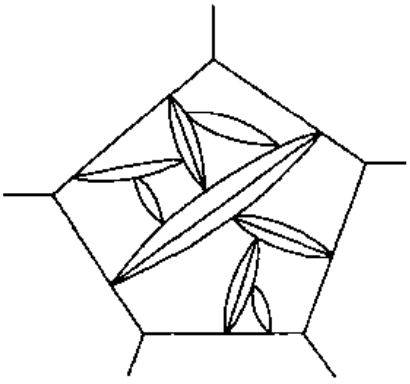


图 9-32　高碳型片状马氏体组织示意图

片状马氏体在电子显微镜下的特征是具有孪晶的亚结构，其亚结构的示意图如图9-33所示，因此片状马氏体又称孪晶马氏体。

高碳片状马氏体形成速度极快，相互碰撞时将引起相当大的应力场，加之自身又很脆，故容易产生显微裂纹。显微裂纹的存在会显著降低零件的疲劳寿命。

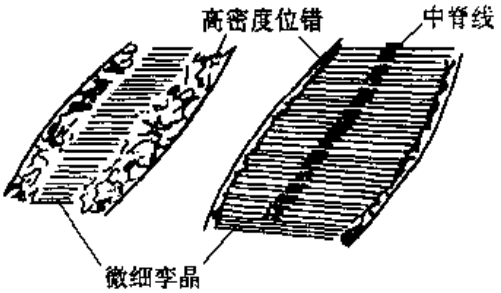


图 9-33　片状马氏体亚结构示意图

③ 影响马氏体形态的因素　过冷奥氏体向马氏体转变时，是形成条状马氏体还是形成片状马氏体，主要取决于转变温度。而马氏体的转变温度又主要取决于奥氏体的化学成分，其中，含碳量的影响最大，如图 9-34 所示。由图可见，含碳量小于 0.2w% 的奥氏体几乎全部形成板条状马氏体，而含碳量大于 1.0% 的奥氏体几乎只形成片状马氏体。含碳量在 0.2w% ~ 1.0w% 之间的奥氏体则形成两种马氏体的混合组织，含碳量越高，则条状马氏体量越少而片状马氏体量越多。

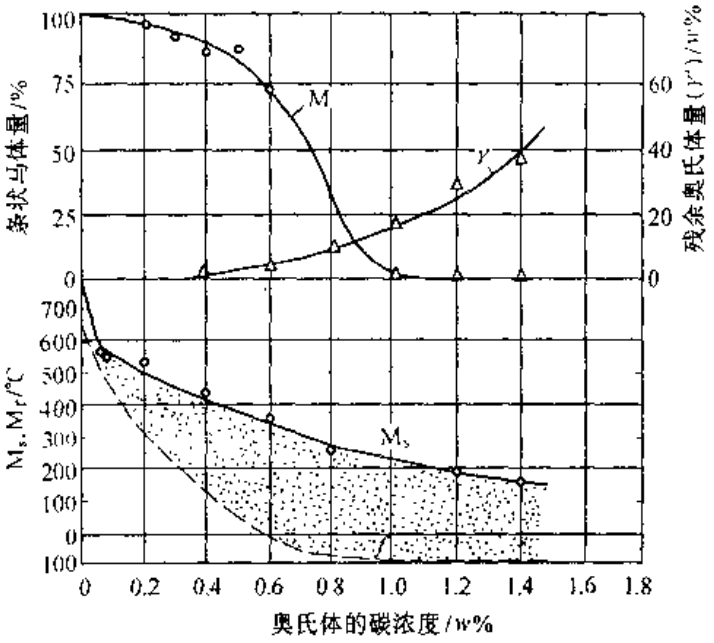


图 9-34　奥氏体的含碳量对马氏体形态的影响

应当指出，奥氏体的含碳量不等于钢的含碳量。高碳钢经过低温短时奥氏体化，可以得到低含碳量的奥氏体，发生马氏体转变时可以形成大量的条状马氏体。反之，低碳钢经过低温短时奥氏体化，也会得到局部高碳的奥氏体，发生马氏体转变时会形成许多片状马氏体。

溶入奥氏体中的合金元素，除钴、铝外，都降低马氏体的开始形成温度 M_s 点，因而都促进片状马氏体的形成。然而也有例外，例如，钴虽然升高 Ms 点，但并不减少片状马氏体的形成。而在低碳镍钢中，镍使 M_s 点降低到室温附近，但发生马氏体转变时形成的仍是条状马氏体。可见，决定马氏体形态的，并不完全是形成温度的高低，还有许多因素尚未研究清楚。

(3) 马氏体的性能

马氏体最主要的性能特点就是具有高硬度、高强度，它的硬度随含碳量的增加而升高，如图 9-35 所示。可见，当含碳量小于 0.5w% 时，马氏体的硬度随含碳量的增加而急剧增高。马氏体的硬度并不代表淬火钢的硬度，因淬火钢中还可能混有其它组织(如二次渗碳体和残余奥氏体)。图中曲线 3 代表纯粹马氏体的硬度，该曲线随含碳量的增加而升高。曲线 1 表明的是，经过完全奥氏体化后淬火钢的硬度情况，可见，含碳量大于 0.8w% 时硬度下降，这是因为随含碳量的增加，残余奥氏体量增加，从而使钢的硬度有所下降。曲线 2

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

是在正常加热温度下(亚共析钢在 A_{c3} 以上 30 ~ 50℃,过共析钢在 A_{c1} 以上 30 ~ 50℃)得到的,此时,当含碳量超过 0.8w% 时曲线趋于水平,这是由于过共析钢在正常淬火加热条件下奥氏体的含碳量均接近于0.8w%。合金元素对马氏体的硬度影响不大。

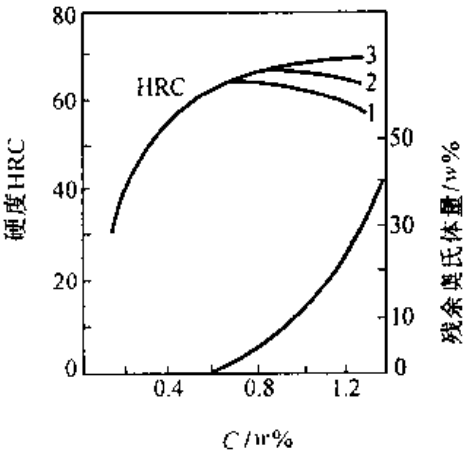


图 9-35 碳对淬火钢硬度的影响

马氏体高强度、高硬度的原因是多方面的,其中主要包括碳原子的固溶强化、相变强化以及时效强化。

间隙原子碳固溶在 α - Fe 点阵的扁八面体间隙中,不仅使点阵膨胀,还使点阵发生不对称畸变,形成一个强烈的应力场。该应力场与位错发生强烈的交互作用,从而提高马氏体的强度,即产生固溶强化作用。

马氏体转变时在晶体内造成晶格缺陷密度很高的亚结构,板条状马氏体的高密度位错网,片状马氏体的微细孪晶都将阻碍位错运动,从而使马氏体强化,此即相变强化。

时效强化也是一个重要的强化因素。马氏体形成以后,碳及合金元素的原子向位错或其它晶体缺陷处扩散偏聚或析出,钉扎位错,使位错难以运动,从而造成马氏体强化。

此外,原始奥氏体晶粒越细,马氏体束或马氏体片的尺寸越小,则马氏体强度越高。这是由于马氏体相界面阻碍位错运动而造成的。

马氏体的塑性和韧性主要取决于它的亚结构。大量试验结果证明,在相同屈服强度条件下,位错型马氏体比孪晶型马氏体的韧性好得多。孪晶马氏体具有高的强度,但韧性很差,其性能特点是硬而脆。这是由于高碳片状马氏体的孪晶亚结构使滑移系大为减少以及回火时碳化物沿孪晶面不均匀析出造成的。孪晶马氏体中含碳量高,晶格畸变大,淬火应力大以及存在高密度显微裂纹也是其韧性差的原因。而位错马氏体中的含碳量低,可以进行自回火,而且碳化物分布均匀;其次,胞状亚结构位错分布不均匀,存在低密度位错区,为位错提供了活动余地。由于位错的运动能缓和局部应力集中,延缓裂纹形核或削降已有裂纹尖端应力峰而对韧性有益;此外,淬火应力小,不存在显微裂纹,裂纹也不易通过马氏体条而扩展。因此位错马氏体具有很高的强度和良好的韧性,同时还具有脆性转折温度低、缺口敏感性和过载敏感性小等优点。因此通过一定手段,在保证足够强度的情况下,减少孪晶马氏体数量,将是进一步提高韧性发挥材料潜力的有效途径。

在各种组织中,以马氏体的比体积最大,奥氏体比体积最小,而马氏体的比体积又随含碳量的增高而增大。所以,马氏体形成时因其比体积的增大,将会导致淬火零件的体积膨胀并产生较大的内应力,从而使其扭曲、变形、甚至开裂,高碳钢变形和开裂的倾向会更大。

马氏体具有铁磁性,而奥氏体是顺磁性的,可利用磁性的变化测定钢中马氏体和残余奥氏体的相对量。

马氏体是碳在 α - Fe 中的过饱和固溶体,故其电阻率远大于珠光体。随着马氏体中含碳量的下降,电阻率下降,可利用电阻的变化来研究回火过程中马氏体含碳量的变化和碳

化物的析出过程。

2.马氏体转变的主要特点

马氏体转变是在较低的温度下进行的,因而具有一系列的特点,其中主要有:

(1) 无扩散性

马氏体的形成无需借助于扩散过程,主要根据有二:一是转变前后没有化学成分的改变,即奥氏体和马氏体的化学成分一致;二是马氏体可在很低的温度下以高速形成,例如,在 $-20 \sim -196$℃之间,一片马氏体约经 $5\times10^{-5} \sim 5\times10^{-7}$s 即可形成,在这样低的温度,如此快的形成速度下,原子来不及扩散。

(2) 切变性

马氏体转变时,由母相变为新相的晶格改组过程是以切变方式来进行的,其有力证据是:在预先磨光的试样表面上会出现宏观的倾斜的隆起,通常称为表面浮凸现象,如图9-36所示,虚线为预先抛光的表面,实线表示马氏体形成后所产生的浮凸。

(3) 具有一定的晶体学位向关系的惯习面

由于奥氏体向马氏体转变是在保持共格的条件下切变形成的,所以,新相与母相之间存在严格的取向关系。已在铁系合金中观察到三种不同的位向关系,分别被称之为K-S关系、西山关系(又称N关系)和G-T关系。其中K-S关系是钢中马氏体的一种主要取向关系,具体为:$\{011\}_M // \{111\}_\gamma$; $<111>_M // <101>_\gamma$,含碳量低于1.4w%的碳钢及绝大多数合金钢中都具有K-S关系。

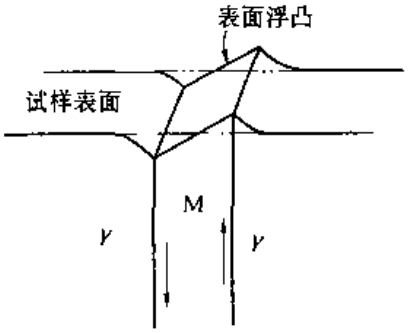


图9-36 表面浮凸示意图

马氏体惯习面随奥氏体的含碳量及马氏体的形成温度不同而异。常见的有三种:含碳量小于0.6w%时,惯习面为$(111)_\gamma$;在(0.6 ~ 1.4)w%之间为$(225)_\gamma$;在(1.4 ~ 2.0)w%之间为$(259)_\gamma$。同一种钢还可以因马氏体形成的温度不同而有两种惯习面。例如,含碳量较高的奥氏体自高温快冷时,较高温度及较低温度先后形成的马氏体的惯习面分别为$(225)_\gamma$与$(259)_\gamma$。

(4) 转变是在一个温度范围内进行的

马氏体转变是在M_s至M_f的温度范围内进行的。在碳钢及合金钢中,马氏体的转变量随温度的下降而增加,一旦温度停止下降,转变立即中止(马氏体的等温转变情况仅仅发生在Fe-Ni-Mn、Fe-Cr-Ni等特殊合金中)。可见马氏体的转变量只是温度的函数,与保温时间无关。

(5) 高速长大

变温形成的马氏体,其转变速度极快,一般不需要孕育期。低碳条状马氏体的长大速度约为100mm/s,而高碳片状马氏体的长大速度可高达$(1 \sim 2)\times10^6$mm/s,在10^{-7}s内就可形成一片马氏体。可以认为,马氏体转变量的增加不是由于已形成马氏体晶体的长大,而是依靠降温过程中新的马氏体片的不断形成。

(6) 转变不完全

高碳钢和许多合金钢,其M_s点在室温以上,而M_f点在室温以下,如果冷却到室温将会保留相当数量未转变的奥氏体,这称之为残余(留)奥氏体,常用γ'表示。为了减少残余

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

奥氏体量，提高钢的硬度、耐磨性以及增加工件尺寸的稳定性，需继续深冷到零度以下，此时残余奥氏体将继续向马氏体转变。这种低于室温的冷却，生产上又称为“冷处理”。

但是，即使冷却到 M_f 点以下仍然得不到 100% 的马氏体，而保留一部分残余奥氏体，表现为马氏体转变的不完全性。钢淬火以后的残余奥氏体的数量主要取决于奥氏体的化学成分。如碳钢，奥氏体的含碳量越高，残余奥氏体的数量越多。含碳量小于 $0.5w\%$ 时，残余奥氏体量很少，含碳量在 $(0.6 \sim 1.0)w\%$ 之间，残余奥氏体量一般不超过 $10w\%$，如果含碳量在 $(1.3 \sim 1.5)w\%$，残余奥氏体量可达 $(30 \sim 50)w\%$。

3.奥氏体的稳定化

在马氏体转变温度范围内，如冷却中止于某温度，停顿一段时间后再继续冷却时，马氏体转变并不立即开始，而是经过一段时间后（温度滞后），转变才重新开始，并导致残余奥氏体量的相应增加，这一现象被称为奥氏体的稳定化。由于是恒温停留引起的，称为热稳定化。影响热稳定化程度的主要因素是停留温度与停留时间。停留温度越高、时间越长，达到的热稳定化程度越大。奥氏体热稳定化在生产上有一定实用意义，如淬火后要立即进行冷处理，不宜在室温停留太久，不然会因奥氏体的热稳定化而影响冷处理的效果。

实验研究证实，在 M_d 点（获得形变马氏体的最高温度）以上对奥氏体进行塑性变形，也将引起奥氏体稳定性的提高，使随后的马氏体转变发生困难，M_s 点降低、残余奥氏体量增多，该现象称为机械稳定化。低于 M_d 点的塑性变形虽然可以诱发马氏体转变，但同时也使未转变的奥氏体变得稳定，即使其产生机械稳定化。马氏体转变的不完全性与机械稳定化有关。被包围在马氏体片之间的残余奥氏体，处于受压缩状态，无法进行转变而被保留下来。

4.工业中获得马氏体组织的方法 —— 钢的淬火

获得马氏体组织比较容易，生产中是采用将钢加热到临界点 A_{c1} 或 A_{c3} 以上，保温后以大于临界冷却速度冷却的淬火的方法来获得马氏体的。由于马氏体转变需要在快冷的条件下完成，又由于马氏体转变伴随体积的膨胀，这必然会使淬火工件在形成马氏体的同时，容易产生变形、开裂。因此，研究钢件获得马氏体组织的方法就包含着研究如何减小变形、开裂的倾向等问题。

(1) 淬火加热温度

淬火加热温度的选择应以得到细而均匀的奥氏体晶粒为原则，以便冷却后获得细小的马氏体组织。

亚共析钢的淬火加热温度为 A_{c3} 以上 30 ~ 50℃；过共析钢的淬火加热温度为 A_{c1} 以上 30 ~ 50℃。亚共析钢若在 $A_{c1} \sim A_{c3}$ 之间加热，淬火组织中会保留因不完全奥氏体化加热而存在的铁素体，使工件淬火后硬度不均，强度和硬度降低。过共析钢若在 A_{cm} 以上加热，先共析渗碳体将全部溶入奥氏体，使奥氏体的含碳量增加，M_s 和 M_f 点降低，淬火后不仅保留大量残余奥氏体，而且获得的马氏体粗大，因而耐磨性较差，韧性降低。

合金钢淬火加热温度同样应根据临界点并按上述原则确定。含有碳化物形成元素时，为加速奥氏体化，淬火加热温度可偏高些。含碳、锰较高的本质粗晶粒钢，为避免奥氏体晶粒粗化，应选取较低的淬火加热温度。

(2) 淬火介质

淬火时工件的冷却速度必须大于临界冷却速度才能获得马氏体。但是冷却速度过大，将产生很大的淬火应力(包括组织应力和热应力)，易使工件变形甚至开裂。钢的理想淬火冷却过程如图 9-37 所示，即在鼻子上面的高温区域应缓冷以减少热应力；在鼻子附近须快冷以通过过冷奥氏体最不稳定区域，避免发生过冷奥氏体分解；而在 M_s 点附近应尽量慢冷，以减少马氏体转变时产生的组织应力。

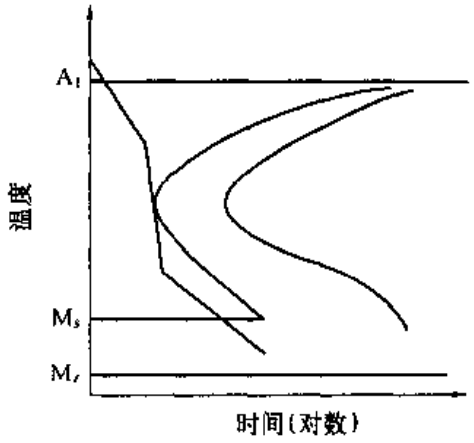


图 9-37　钢的理想淬火冷却曲线

常用的淬火介质及其冷却能力见表 9-2。在 650 ~ 550 ℃ 区间盐水和碱水的冷却能力最大，其次是水。它们的不足是 200 ~ 300℃ 区间冷速仍较大，对减少变形开裂不利；高温区间冷却能力不够强也是水的另一缺点。油在低温区冷却速度合适，但在高温区冷却能力很低。可见都不是理想的淬火介质。实际生产中应根据钢种的特性来选择淬火介质，如碳钢的过冷奥氏体稳定性差，临界冷却速度大，可采用冷却能力较强的介质，如水，盐水；合金钢的临界冷却速度小，可采用比较缓和的淬火介质，如油。

表 9-2　常用淬火介质的冷却特性

淬火介质名称	平均冷却速度 /(℃ · s)	
	650 ~ 550℃ 区间	300 ~ 200℃ 区间
18℃ 水	600	270
50℃ 水	100	270
蒸馏水	250	200
18℃10w%NaCl 水溶液	1 100	300
18℃10w%NaOH 水溶液	1 200	300
18℃10w%Na_2CO_3 水溶液	800	270
50℃ 矿物油	150	30
乳化液	70	200

近年来国内外研究了多种新型淬火介质，它们兼有水和油的优点，有的还可通过调节浓度来控制冷却能力。例如，过饱和硝酸水溶液、氯化钙水溶液、氯化锌 - 碱溶液、聚乙烯醇水溶液、聚醚水溶液等。

(3) 淬火方法

为了保证获得所需淬火组织，又要防止变形和开裂，必须采用已有的淬火介质再配以各种冷却方法才能解决。现将常用的淬火方法介绍如下。

① 单液淬火　将奥氏体化的工件投入一种淬火介质中，直至转变结束，称为单液淬火(见图 9-38 中 a)。如碳钢用水冷，合金钢用油淬等均属单液淬火。此法操作简单，易于实现机械化和自动化。不足的是某些钢件水淬易变形开裂、油淬硬度不足。为了减少单液淬火时的淬火应力，可采用预冷淬火法，即将奥氏体化后的工件从炉中取出后，先在 空气中或预冷炉中停留一定时间，待工件冷至临界点稍上一点的一定温度后再放入淬火介质中

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

冷却。预冷降低了工件进入淬火介质前的温度，减少了工件与淬火介质间的温差，可以减少热应力和组织应力，从而减少工件变形或开裂的倾向。但操作上不易控制预冷温度，需要靠经验来掌握。

② 双液淬火　这种方法是把奥氏体化的工件先淬入水中，当冷却至稍高于 M_s 后立即将工件取出并侵入油中冷却，所以又称其为水淬油冷（见图 9-38 中 b）。水淬的目的是先快冷避免奥氏体分解；而后转油的目的是在马氏体转变区间慢冷以减小内应力及变形开裂倾向。此种方法的关键是转油时间的掌握，转油时间不当，将会引起奥氏体的分解或马氏体的形成，失去双液淬火的作用。此法要求操作者具有丰富的经验和熟练的技术。

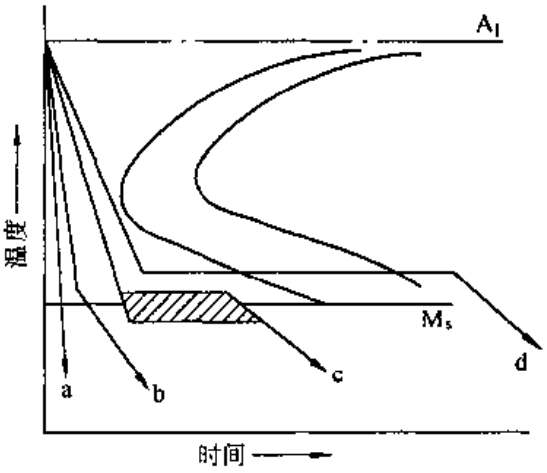


图 9-38　各种淬火方法示意图
a— 单液淬火；b— 双液淬火；
c— 分级淬火；d— 等温淬火

③ 分级淬火　将奥氏体化后的工件淬入温度稍高于或稍低于 M_s 点的熔盐中，待工件内外温度均匀后，从熔盐中取出置于空气中冷却至室温，以获得马氏体组织，这种处理方法称为分级淬火（见图 9-38 中 c）。工件在熔盐中分级以后内外温度均匀，组织转变几乎同时进行，因而减少了内应力，显著降低了变形开裂倾向。由于熔盐的冷却能力有限，只适用于变形要求严格且尺寸又较小的工件。

④ 等温淬火　将奥氏体化后的工件淬入到稍高于 M_s 点的熔盐中，等温保持足够时间，使过冷奥氏体恒温发生贝氏体转变，待转变结束后取出在空气中冷却的处理方法称为等温淬火（见图 9-38 中 d）。等温淬火获得的是下贝氏体组织，等温温度和时间由 TTT 曲线确定。下贝氏体组织具有良好的综合机械性能（详见“贝氏体转变”），同时此法的淬火应力小，变形小，多用于形状复杂、尺寸较小、精度要求高的工件。

(4) 钢的淬透性

钢的淬透性是指钢在淬火时获得马氏体的能力。其大小通常用规定条件下淬火获得淬透层（又称硬化层）的深度来表示。淬透层越深，其淬透性越好。淬透性是钢本身的固有属性，钢材的合理使用及热处理工艺的制定都与淬透性密切相关。

在钢件未淬透的情况下，把从工件表面至半马氏体区（马氏体组织和非马氏体组织各占一半的区域）的距离作为淬透层的深度。

通常采用 GB225—63 规定的顶端淬火法来测定碳素结构钢和合金结构钢的淬透性。试样的标准尺寸为 $\phi 25 \times 100$mm 圆棒，试验时将试样加热奥氏体化后，迅速将试样放入冷却装置喷水冷却。为了统一冷却条件，喷水管内径为 12.5mm，水柱自由高度为 65mm，试验过程如图 9-39(a) 所示。试样上距顶端越远的部分冷却速度越小，其硬度也随之下降。待试样冷却后，沿长度方向磨去 0.2 ~ 0.5mm 深度，再从试样顶端起每隔 1.5mm 测量一次硬度，即可得到试样沿轴向的硬度分布曲线，如图 9-39(b)，称为钢的淬透性曲线。显然，淬透性高的钢，硬度下降趋势较平坦（如 40Cr 钢），而淬透性低的钢，硬度呈急剧下降趋势（如

45 钢)。由于钢的化学成分允许在一个范围内波动,因而有关手册中给出的各种钢的淬透性曲线往往不是一条线,而是一个范围。

钢的淬透性用 $J\frac{HRC}{d}$ 表示,其中 d 表示淬透性曲线上拐点至水冷端的距离(mm),HRC 为该处的硬度值。这种方法是 1938 年 Jominy 最先提出的,所以又称 Jominy 法。

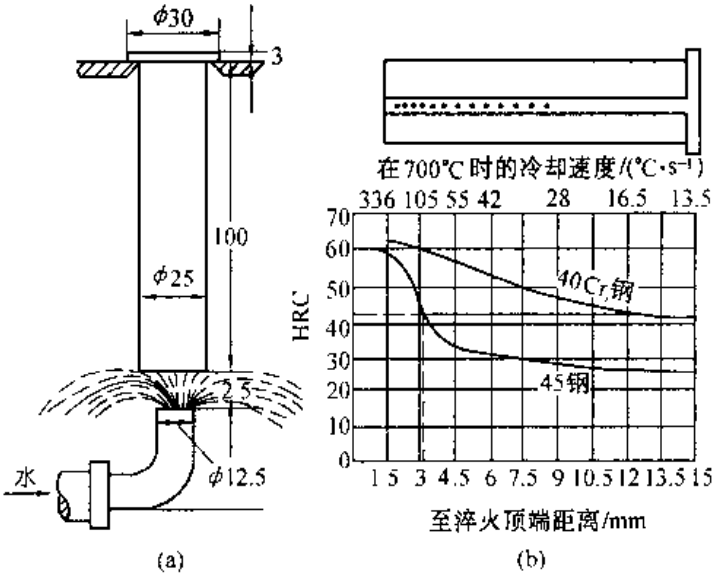


图 9-39 顶端淬火试验装置示意图及淬透性曲线
(a) 顶端淬火试验装置;(b) 淬透性曲线

生产中也常用临界淬火直径表示钢的淬透性。所谓临界淬火直径是指圆棒试样在某介质中淬火时,所能得到的最大淬透直径(即心部被淬成半马氏体的最大直径),用 D_0 表示。在相同冷却条件下,D_0 越大,钢的淬透性越好。

钢的淬透性会直接影响热处理后的力学性能,在生产中有重要的实际意义。例如,工件整体淬火时,若其淬透性低,心部不能淬透,则力学性能低,尤其冲击韧性更低,不能充分发挥材料的性能潜力。

值得指出的是,在同样奥氏体化条件下,同一种钢的淬透性是相同的。但是,水淬比油淬的淬透层深,小件比大件的淬透层深。决不能说同一种钢水淬比油淬的淬透性大,也不能说小件比大件的淬透性大。谈淬透性,必须排除工件的形状尺寸和淬火介质的冷却能力等条件的影响。钢的淬硬性是指淬火后马氏体所能达到的最高硬度,淬硬性主要决定于钢的含碳量,与淬透性含意不同,不能混淆。

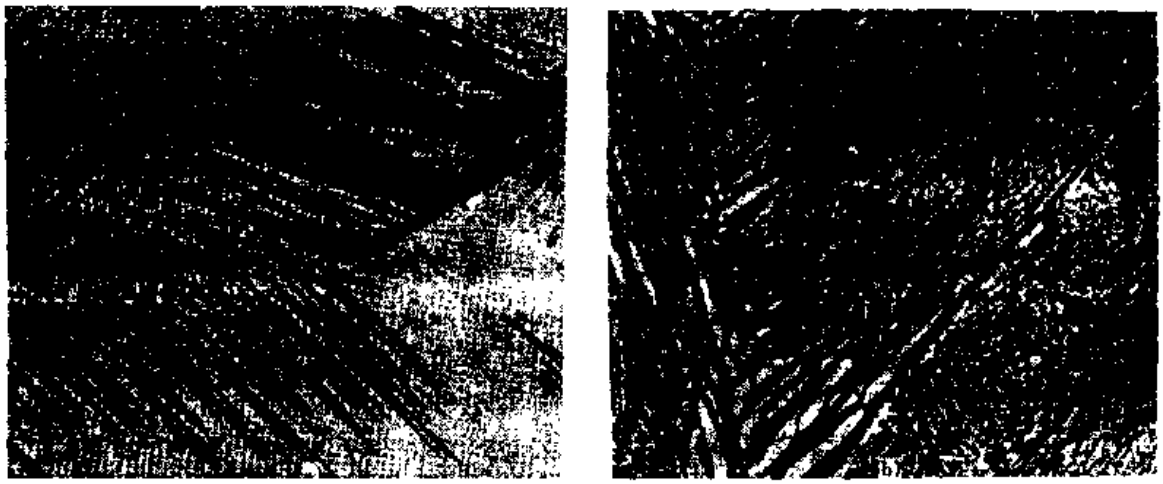
9.4.5 贝氏体转变

共析成分的奥氏体在"鼻子"温度至 M_s 点范围内等温停留时,将发生贝氏体转变,形成铁素体和碳化物两相组成的非层片状组织——贝氏体。因转变的温度介于珠光体和马氏体转变温度之间,又称贝氏体转变为中温转变。在贝氏体转变过程中,不发生铁原子的扩散,奥氏体向铁素体的晶格改组依靠切变方式进行,并通过碳原子的扩散进行碳化物的沉淀析出。因此,贝氏体转变是碳原子扩散而铁原子不扩散的半扩散型相变。

1.贝氏体的组织形态与性能

根据转变温度不同,可将贝氏体分为上、下两种贝氏体。共析钢上贝氏体大约在"鼻子"温度至350℃之间形成;下贝氏体大约在350℃至 M_s 之间形成。光学显微镜观察,典型上贝氏体组织形态呈羽毛状,如图9-40(a)所示。电子显微镜研究表明,上贝氏体是由许多平行排列的铁素体条,以及条之间不连续的短杆状渗碳体所组成,如图 9-40(b)。如果与近似温度下形成的珠光体型产物比较,同样是铁素体和渗碳体两相组织,但上贝氏体条较厚,沉淀在条之间的渗碳体呈不连续分布。

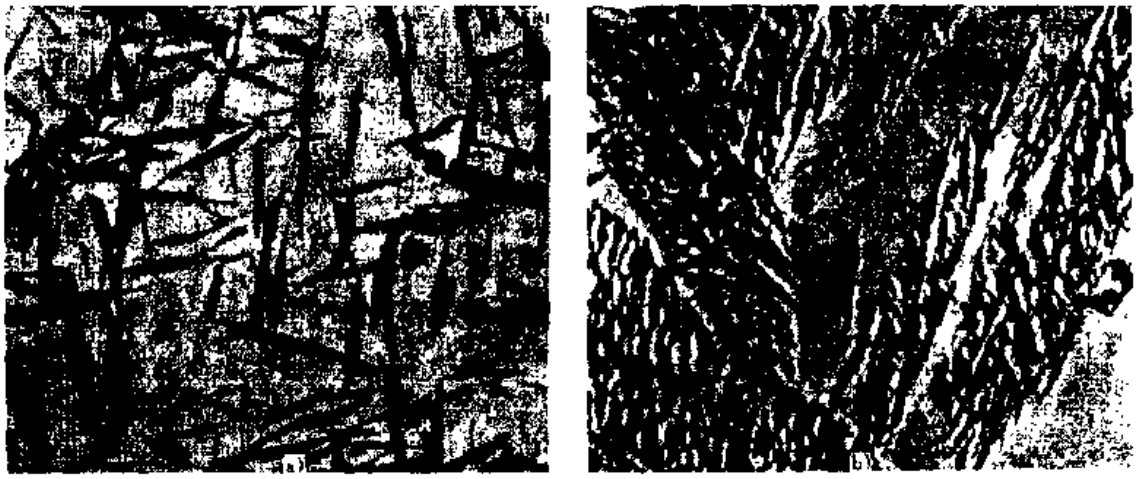
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



(a) 光学显微组织(600 ×)　　(b) 电子显微组织(5 000 ×)

图 9-40　上贝氏体显微组织

光学显微镜观察,下贝氏体类似马氏体那样呈针状,但颜色暗黑,如图 9-41(a)。在电子显微镜下可以看到,在下贝氏体的针片状铁素体内成行地分布着微细的 ε 碳化物,这些碳化物与铁素体长轴约成 55 ~ 60° 角,如图 9-41(b)。下贝氏体中的针状铁素体是过饱和的固溶体,类似低碳马氏体;ε 碳化物具有密排六方点阵,成分不固定,可用 Fe_xC 表示,它是成分和结构不同于渗碳体的亚稳定碳化物。



(a) 光学显微组织(500 ×)　　(b) 电子显微组织(10 000 ×)

图 9-41　下贝氏体显微组织

近年来,在一些低碳钢及低碳、中碳合金钢中还发现一种粒状贝氏体。其形成温度一般在贝氏体转变温度区间的最上部。其组织特征是在大块状或针状铁素体内分布着一些颗粒状小岛。小岛可能是奥氏体,也可能是奥氏体的转变产物。

贝氏体的机械性能主要取决于其组织形态。上贝氏体的硬度可达 HRC45 左右,但由于上贝氏体中的渗碳体比较粗大,所以塑性较差,脆性较大。与上贝氏体相比,下贝氏体铁素体中碳的过饱和度增加,碳的固溶强化效果比较显著。此外,下贝氏体铁素体晶粒细小,位错密度较高以及碳化物弥散分布在铁素体针叶内,所以下贝氏体不仅有高的强度、硬度(HRC56 左右),同时具有良好的塑性和韧性的综合机械性能,所以生产中常用等温淬火得到下贝氏体组织来改善工件的力学性能。

2.贝氏体的形成过程

奥氏体向贝氏体的转变也是形核与长大的过程。贝氏体中的铁素体是在母相奥氏体中一定的惯习面上形成，且与母相有一定的晶体学位向关系。贝氏体中的铁素体的长大以切变方式进行，因此，贝氏体转变后可观察到表面浮凸现象。

上贝氏体的铁素体晶核易于在奥氏体晶界含碳量较低（浓度起伏造成）的地方形成，面后向晶内沿惯习面成排地长大。在上贝氏体转变区域，碳在铁素体和奥氏体中都能扩散，但碳在奥氏体中有较大的溶解度，随着铁素体条的长大，碳原子扩散富集到奥氏体中，当铁素体之间的奥氏体碳浓度达到很高时，就脱溶而形成渗碳体，不连续地分布在铁素体条之间。图 9-42(a) 示出了上贝氏体形成过程的示意图。总之，上贝氏体中的渗碳体是自奥氏体直接析出的。

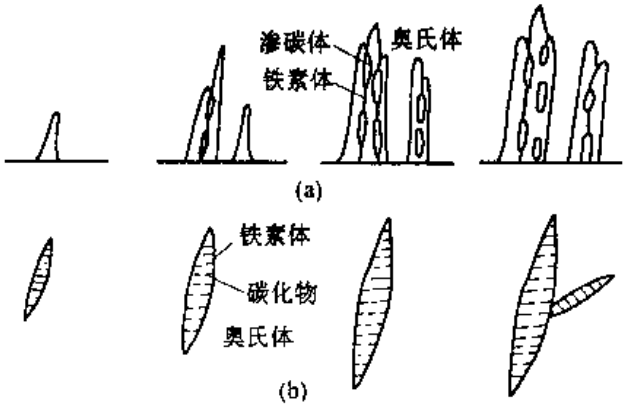


图 9-42　贝氏体形成过程示意图
(a) 上贝氏体；(b) 下贝氏体

下贝氏体的铁素体的晶核多半在奥氏体晶粒内部的贫碳区以及晶界处形成，而后长成针片状。由于转变温度低，碳在奥氏体中的扩散比较困难，而在铁素体中碳的扩散仍可进行，故随着铁素体的长大，碳在铁素体内进行扩散脱溶而沉淀出 ε 碳化物，从而获得下贝氏体组织。图9-42(b)示出了下贝氏体形成过程的示意图。总之，下贝氏体中的碳化物是自过饱和的铁素体中析出的。

9.4.6　钢在回火时的转变

钢经淬火后的室温组织主要是马氏体或马氏体加残余奥氏体（对于过共析钢还有少量二次渗碳体）。马氏体和残余奥氏体在室温下都处于亚稳定状态，总会自发地趋向铁素体加渗碳体（碳化物）的稳定组织，从而引起工件尺寸和形状的变化。通过回火可以加速原子的扩散过程，促使组织充分转变，保证使用过程中组织不再转变，尺寸也不会改变。通过回火还可以消除淬火引起的内应力，调整硬度，减少脆性，提高韧性，达到工件所需要的综合力学性能。所以，钢件淬火以后必须立即进行回火处理。

所谓回火就是将淬火钢加热到低于临界点 A_1 的某一温度，保温一定时间，然后冷却到室温的一种热处理工艺。

为了保证淬火钢回火时获得需要的组织和性能，必须研究淬火钢在回火过程中的组织转变，探讨回火钢的性能和组织形态的关系，为正确制定回火工艺提供理论依据。

1.淬火钢的回火转变及组织

回火加热时，随着温度的升高，原子活动能力加强，使亚稳定组织向稳定组织的转变过程能较快地进行。碳钢淬火以后在回火过程中大体上要发生以下五种转变。

(1) 马氏体中碳的偏聚(20 ~ 100℃)

回火温度低于 100℃ 时，铁及合金元素的原子难以扩散，而碳、氮原子尚有一定扩散

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

能力。当碳原子扩散到微观缺陷处即形成了偏聚，它会降低马氏体的能量，故碳原子的偏聚是自发过程。

在含碳量低的位错马氏体中，碳原子偏聚于位错线附近。在亚结构主要是孪晶的片状马氏体中，没有足够的位错线容纳间隙碳原子，碳原子将在一定的晶面，可能是(100)面上聚集，形成富碳的偏聚区。碳的偏聚区的形成会使晶格畸变增大，强度硬度有所提高。

采用内耗或电阻等实验方法可以证实碳的偏聚区的存在。

(2) 马氏体分解(100 ~ 250℃)

100℃以上回火时，马氏体开始发生分解，从过饱和α固溶体中析出弥散的ε碳化物(长度约为100nm的条状薄片)。随着回火温度的升高，马氏体中的碳过饱和度不断下降，正方度 c/a 减小。回火温度超过150℃时，ε碳化物可从较远处获得碳原子而长大(此前依靠ε碳化物质点的增加而不是长大来降低α相的过饱和度)，直到400℃左右，α相碳浓度达到平衡浓度，正方度趋近于1，马氏体分解基本结束。马氏体的碳浓度与回火温度和回火时间的关系分别见图9-43和9-44。

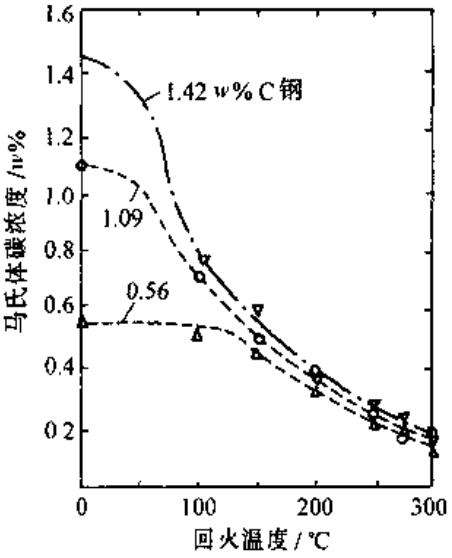


图 9-43　马氏体的碳浓度与回火温度的关系

淬火高碳钢在250℃以下回火时得到的过饱和的α固溶体(此时已为低碳)和弥散分布的ε碳化物组成的复相组织，称为回火马氏体。

低碳板条马氏体在100 ~ 250℃回火时，一般不析出ε碳化物。碳原子几乎完全偏聚于位错线附近，这是由于碳原子偏聚的能量状态低于析出碳化物的能量状态。

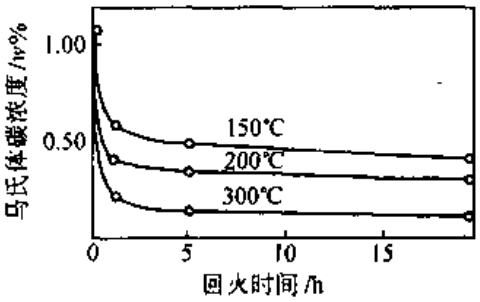


图 9-44　1.09w%C钢马氏体碳浓度与回火时间的关系

(3) 残余奥氏体的转变(200 ~ 300℃)

含碳0.5w%以上的碳钢和低合金钢淬火后，有可观数量的残余奥氏体。当在200 ~ 300℃之间回火时，这些残余奥氏体将会发生分解，分解的产物是过饱和的α固溶体和ε碳化物组成的复相组织。相当于回火马氏体或下贝氏体。α相的含碳量大体相当于马氏体在相同温度下分解后的含碳量或过冷奥氏体在相应温度下形成的下贝氏体中铁素体的含碳量。

(4) 碳化物的转变(250 ~ 400℃)

马氏体分解和残余奥氏体转变时形成的ε碳化物是亚稳定相，在250 ~ 400℃范围内回火，随温度升高，将自发地向稳定相渗碳体转变。特别在350℃附近，这种转变进行较快。转变过程是以ε碳化物重新溶入α固溶体而稳定相渗碳体不断析出这样一种方式而进行的，在转变过程中，α固溶体只起到碳原子的输送通道作用，刚形成的渗碳体仍是薄

片状。温度升高到400℃左右，α 固溶体完成分解，但仍保持针状外形。此时，ε 碳化物已消失，渗碳体由薄片状逐渐聚集长大成细颗粒状。

(5) 渗碳体的聚集长大和 α 相的再结晶(400℃以上)

回火温度升高到400℃以上，渗碳体明显聚集长大。无论片状渗碳体的球化或粒状渗碳体的长大，都是通过不稳定的、细小的渗碳体质点重新溶入 α 固溶体，而较稳定的、较大的颗粒状渗碳体不断接受从 α 相扩散来的碳原子而长大的方式来完成的。在碳化物聚集长大的同时，α 相的状态也在不断发生变化。一般地说，回火温度升高到400℃以上时，α 相发生回复过程，至600℃，α 相发生再结晶过程，从而失去针状形态，形成多边形的铁素体。

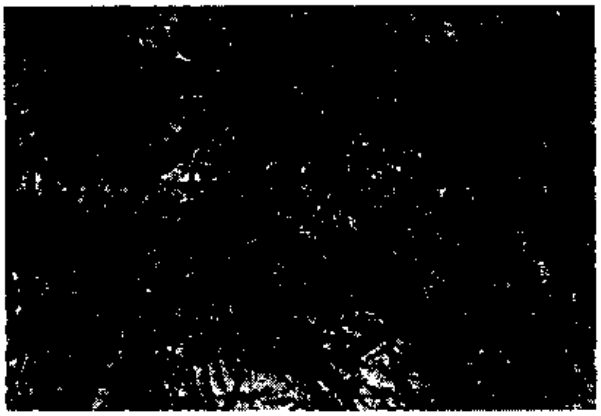


图 9-45　回火马氏体组织 500 ×

综上所述，淬火钢回火过程中所发生的几种转变的温度范围相互交叉。不同回火温度下的回火组织按其特征可分为以下几种。

淬火高碳钢在250℃以下回火时得到的过饱和的 α 固溶体和弥散分布的 ε 碳化物组成的复相组织，称为回火马氏体。在显微镜下仍保持马氏体的金相形貌，但易腐蚀，故呈暗黑色，见图9-45。

350 ~ 500℃回火，得到细粒状渗碳体和针状铁素体所构成的复相组织，称为回火屈氏体。光学显微镜下渗碳体颗粒很难分辨(见图9-46)，电镜下清楚可辨(见图9-47)。

500 ~ 650℃回火，得到粗粒状渗碳体和多边形铁素体所构成的复相组织，称为回火索氏体。在光学显微镜下能分辨出颗粒状渗碳体(图9-48)，在电子显微镜下可看到渗碳体颗粒明显粗化(见图9-49)。

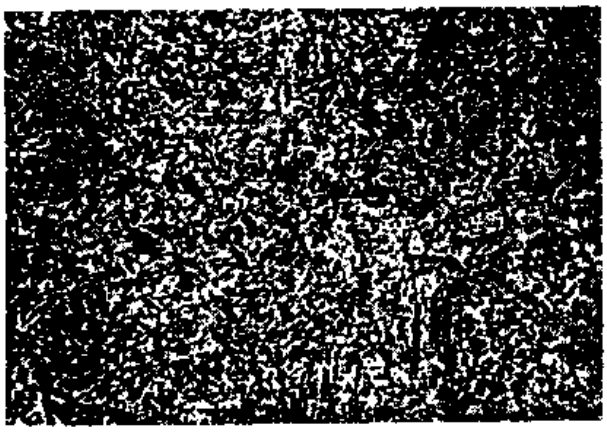


图 9-46　回火屈氏体的光学显微组织(500 ×)

图 9-47　回火屈氏体的透射电镜复型组织(5000 ×)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

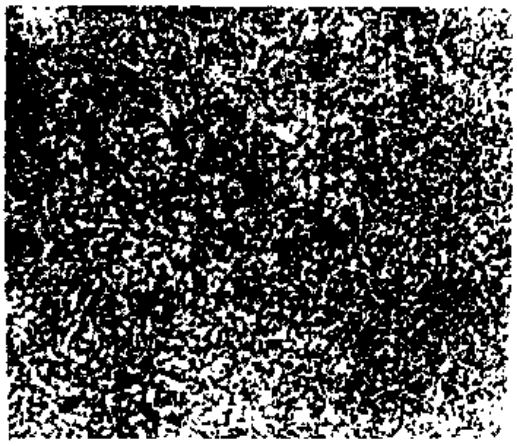


图 9-48　回火索氏体的光学显微组织

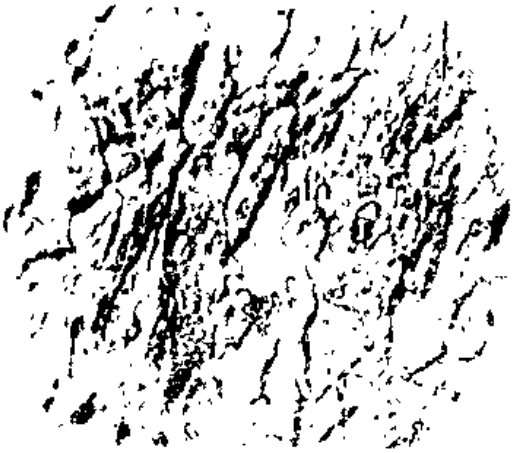


图 9-49　回火索氏体的透射电镜复型组织

650℃ ~ A_1 温度回火，其产物由粗大粒状渗碳体和铁素体所构成，称为球化组织。它与球化退火后的组织相近。这种组织塑性较好，强度、硬度较低，但成本高于退火，生产中较少应用。

2.淬火钢回火时力学性能的变化

随着回火温度的升高，由于 α 固溶体的过饱和度的下降，碳化物聚集长大，钢的硬度逐渐下降，如图 9-50 所示。图中硬度的变化反映了回火过程中内部组织和结构的变化。如 200℃ 以下，由于 α 固溶体析出大量弥散的 ε 碳化物，增大了塑性变形的阻力，使硬度下降延缓。特别是高碳钢，100℃ 回火后，马氏体中碳原子的偏聚以及大量 ε 碳化物的析出，作用更为明显，使硬度反而略有升高。200 ~ 300℃ 之间，由于残余奥氏体分解为回火马氏体的硬化作用，使高碳钢的硬度下降趋势变得平缓。回火温度在 300℃ 以上时，由于 ε 碳化物转变为渗碳体，以及渗碳体的聚集长大，使硬度呈直线下降。

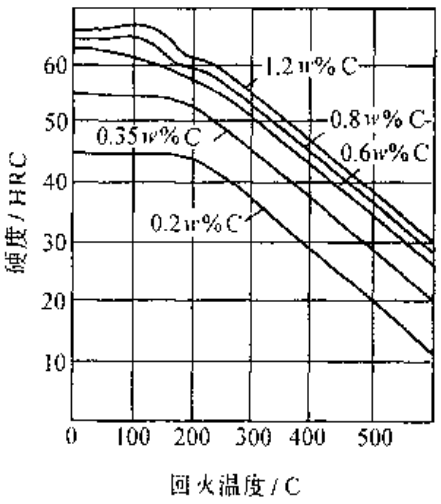


图 9-50　淬火钢回火后的硬度与回火温度的关系

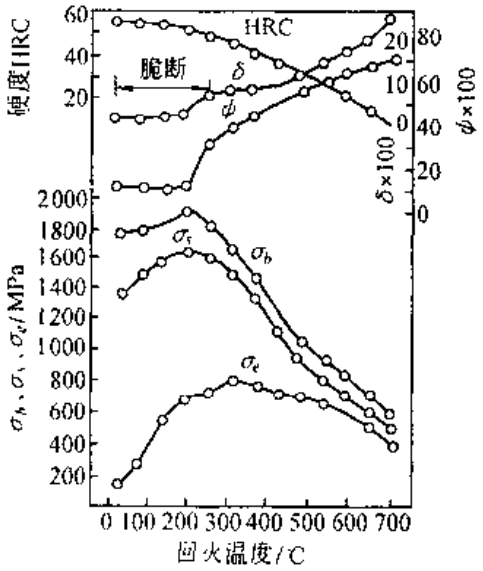


图 9-51　40 钢力学性能和回火温度的关系

处于淬火状态的钢不仅塑性很差，而且由于钢中内应力的存在，强度也不高。在

200 ~ 300℃ 较低温度回火时，由于内应力的消除，钢的强度特别是屈服强度明显升高，见图 9-51。随着回火温度的继续升高，硬度和强度下降，而塑性和韧性提高。在 600 ~ 650℃ 回火后塑性达到最高，并保持相当高的强度，这种高强度与高塑性、韧性的配合，称为良好的综合力学性能。因此，中碳钢常以淬火加高温回火作为最终的热处理。

合金元素对淬火钢回火过程有很大影响，一般说来，合金元素都能阻碍回火过程中的各种转变，并把它们推向更高的温度。这表明合金钢回火稳定性高，比碳钢具有更高的抵抗回火软化过程的能力，即回火抗力高。与相同含碳量的碳钢相比，在高于 300℃ 回火时，在相同回火温度和时间下，合金钢具有较高的强度和硬度。反过来，为得到相同的强度和硬度，合金钢可以在更高的温度下回火，这又有利于钢的塑性和韧性的提高。

3. 回火脆性

淬火钢回火时的冲击韧性并不总是随回火温度的升高而简单地增加，有些钢在 250 ~ 400℃ 和 450 ~ 650℃ 的范围内回火时，其冲击韧性比在较低温度回火时还显著下降，这种脆化现象称为回火脆性，见图 9-52。按形成温度不同可分为低温回火脆性和高温回火脆性。

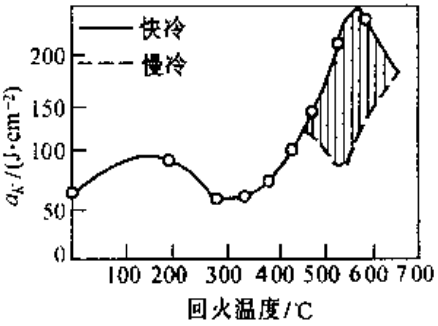


图 9-52 含 0.3w%C，1.74w%Cr，3.4w%Ni 钢的冲击韧性与回火温度的关系

(1) 低温回火脆性

淬火钢在 250 ~ 400℃ 回火时出现的脆性，称为低温回火脆性，又叫第一类回火脆性。几乎所有淬成马氏体的钢在 300℃ 左右回火后都存在这类脆性，回火后的冷却速度对这种脆性没有影响。

一般认为，低温回火脆性是由于马氏体分解时沿马氏体条或片的界面析出断续的薄壳状碳化物，降低了晶界的断裂强度，使之成为裂纹扩展的路径，从而导致脆性断裂。若提高回火温度，由于析出的碳化物聚集和球化，改善了脆化界面状况而使韧性又重新恢复或提高。

到目前为止，还没有一种有效地消除低温回火脆性的热处理或合金化方法。为了防止低温回火脆性，通常的办法是避免在脆化温度范围内回火。有时为了保证要求的力学性能，必须在脆化温度回火时，可采取等温淬火。另外还可加入合金元素硅，将低温回火脆化温度移向较高的温度，从而可在较低的温度回火，在保证高强度的同时，获得高韧性。

(2) 高温回火脆性

钢在 450 ~ 650℃ 温度范围内回火后出现的脆性称为高温回火脆性，也叫做第二类回火脆性。这种脆性的产生与钢的化学成分、回火温度、回火时间及回火后的冷却条件等有关。合金钢尤其是含有 Cr、Ni、Mn 等元素的钢在 600℃ 以上加热后缓冷通过 450 ~ 550℃ 脆化温度区，将出现脆性；若快冷通过，将抑制脆性出现；在 450 ~ 550℃ 脆化温度区长时间停留后，即使快冷也将出现回火脆性。将已产生脆性的工件重新加热至 600℃ 以上然后快冷，可消除此类脆性，但如果再一次在 600℃ 以上回火而后慢冷或在 450 ~ 550℃ 脆化温度区长期停留，脆性又将出现，故高温回火脆性又称为可逆回火脆性。碳素钢一般不会出现高温回火脆性。

产生高温回火脆性的原因，一般认为与杂质元素磷等在原奥氏体晶界上的偏聚有关。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

加入适量的 Mo 和 W 于钢中，以消除或延缓杂质元素向晶界的偏聚。这是目前广泛采用的消除或减轻高温回火脆性的一种比较有效的方法，尤其是对不适宜采用回火后快冷来抑制回火脆性的产生的大截面用钢。

4. 回火分类及其应用

生产中，根据工件所需要的力学性能，所用的回火温度可分为如下三种。

(1) 低温回火

低温回火的温度范围在 150 ~ 250℃ 之间。回火的目的是降低应力和脆性，获得回火马氏体组织，使钢具有高的硬度、强度和耐磨性。低温回火一般用来处理要求高硬度和高耐磨性的工件，如刃具、量具、滚动轴承和渗碳件等。

(2) 中温回火

回火温度范围为 350 ~ 500℃ 之间，回火后的组织为回火屈氏体。中温回火后具有高的弹性极限，所以主要用于各种弹簧件。

(3) 高温回火

回火温度范围为 500 ~ 650℃ 之间，得到回火索氏体组织。高温回火使工件的强度、塑性、韧性有较好地配合，即具有高的综合力学性能。一般把淬火加高温回火的热处理称为“调质处理”。适用于中碳结构钢制作的曲轴、连杆、连杆螺栓、汽车拖拉机半轴、机床主轴及齿轮等重要的机器零件。

回火过程中所发生的各种组织转变是典型的扩散型转变，因此要有足够的时间作保证，一般回火保温时间为 1 ~ 2 h。回火后一般在空气中缓冷，防止重新产生内应力。但具有高温回火脆性的钢应采取快冷的方法以抑制回火脆性的产生。

第十章　金属材料

通常将铁及其合金称为黑色金属，而将除黑色金属以外的铝、铜、锡、镁、锌、钛等及其合金称为有色金属或非铁合金。在黑色金属材料当中，根据含碳量的不同，又把黑色金属材料分为钢和铸铁。在铁碳二元系中，将含碳量小于2.11w%的合金称为钢，而将含碳量大于2.11w%的合金称为铸铁。工业用钢和铸铁除了铁碳以外，还含有其它元素。工业用钢、铸铁和有色金属及其合金材料构成了国民经济建设所必须的全部金属材料。尽管高分子材料、陶瓷材料和复合材料等工程材料的应用日益广泛，但金属材料仍然是应用最广泛、用量最大的工程材料。随着现代工业的发展和科学技术的进步，对金属材料的性能如强度、硬度、韧性、耐磨性以及比强度、导电性、耐蚀性、耐热性等性能要求会越来越高，因此，对于金属材料也必须随之而有相应的研究与发展。

10.1　工业用钢

工业用钢是经济建设中使用最广、用量最大的金属材料，在现代工农业生产中占有极其重要的地位。碳素钢由于价格低廉，便于冶炼，容易加工，所以是应用最为广泛的工业用钢。但碳素钢淬透性低，回火抗力差，强度和屈强比(σ_s/σ_b)较低，不具备特殊的物理化学性能(如耐热、耐低温、耐腐蚀等)，故一些重要的或有特殊性能要求的工件或元器件必须采用合金钢制造。

合金钢是在碳素钢的基础上，在冶炼时有目的地加入一种或几种合金元素而成的钢。常加入的合金元素有硅(Si)、锰(Mn)、镍(Ni)、铬(Cr)、铝(Al)、硼(B)、钨(W)、钼(Mo)、钒(V)、钛(Ti)、铌(Nb)、锆(Zr)和稀土元素(RE)等。

10.1.1　钢的分类及编号

1.钢的分类

钢的分类方法很多，可从不同的角度将其分成若干类型，常用的有以下几种。

(1) 按用途分类

按用途可把钢分为结构钢、工具钢和特殊性能钢三大类。

结构钢用于制作工程结构及制造各种机器零件。工程结构用钢包括普通质量的碳素结构钢及普通低合金钢。制造机器零件的钢还可分为渗碳钢、调质钢、弹簧钢及滚动轴承钢等。

工具钢用于制造各种工具。根据其不同用途，又可分为刃具钢、模具钢与量具钢。

特殊性能钢是具有特殊物理或化学性能的钢，可分为不锈钢、耐热钢、耐磨钢及磁钢等。

(2) 按化学成分分类

按钢的化学成分可分为碳素钢和合金钢两大类。碳素钢按含碳量又可分为低碳钢

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

($w(C) \leqslant 0.25\%$)、中碳钢($w(C) = 0.25\% \sim 0.60\%$)和高碳钢($w(C) > 0.60\%$)。合金钢按合金元素的总含量也可分为低合金钢($w(Me) < 5\%$)、中合金钢($w(Me) = 5\% \sim 10\%$)和高合金钢($w(Me) > 10\%$)。另外,根据钢中所含主要合金元素种类不同,也可分为锰钢、铬钢、铬镍钢、铬锰钛钢等。

(3) 按显微组织分类

钢因对其处理的方法不同而有不同的显微组织。按正火(空冷)后获得的组织可将其分为四种基本类型,即珠光体、贝氏体、马氏体及奥氏体类型钢。按退火状态的组织可分为亚共析钢、共析钢、过共析钢和莱氏体钢。另外,还有些高合金钢,由于其在固态下只具有铁素体组织,故称之为铁素体钢,如高铬不锈钢。

(4) 按冶金质量分类

主要按钢中的有害杂质磷、硫含量来分类。可分为普通质量钢($w(P) \leqslant 0.045\%$, $w(S) \leqslant 0.05\%$)、优质钢($w(P) \leqslant 0.035\%$、$w(S) \leqslant 0.035\%$)和高级优质钢($w(P) \leqslant 0.025w$、$w(S) \leqslant 0.025\%$)。

2.钢的编号

我国的钢材编号采用国际化学符号和汉语拼音字母并用的原则,即钢号中的化学元素采用国际化学元素符号表示,如 Si、Mn、Cr、W 等,其中稀土元素用"RE"表示其总含量。产品名称、用途、冶炼和浇注方法等采用汉语拼音字母表示,如表 10-1。下面分类介绍我国的钢材编号方法。

表 10-1 名称、用途、冶炼方法及浇注方法代号(部分)

名称	牌号表示		名称	牌号表示		名称	牌号表示	
	汉字	汉语拼音字母		汉字	汉语拼音字母		汉字	汉语拼音字母
平炉	平	P	滚动轴承钢	滚	G	铸钢	铸	ZG
酸性转炉	酸	S	高级优质钢	高	A	磁钢	磁	C
碱性侧吹转炉	碱	J	船用钢	船	C	铆螺钢	铆螺	ML
顶吹转炉	顶	D	桥梁钢	桥	q	容器用钢	容	R
沸腾钢	沸	F	锅炉钢	锅	g	低淬透性钢	低	d
半镇静钢	半	B	钢轨钢	轨	U	矿用钢	矿	K
易切钢	易	Y	焊条用钢	焊	H	电器工业用纯铁	电铁	DT
碳素工具钢	碳	T	高温合金	高温	GH			

(1)普通碳素结构钢

该类钢牌号表示方法是由代表屈服点的字母(Q)、屈服点数值、质量等级符号(A,B,C,D)及脱氧方法符号(F,b,Z,TZ)等四部分按顺序组成。如 Q235 - A、F,表示屈服点数值为 235 MPa 的 A 级沸腾钢。质量等级符号反映碳素结构钢中磷、硫含量的多少,A、B、C、D 表示钢材的质量依次增高。脱氧方法符号从 F 起依次分别表示沸腾钢、半镇静钢、镇静钢及特殊镇静钢。后两种钢其牌号中的脱氧方法符号可省略。

(2) 优质碳素结构钢

钢号由两位数字构成，表示平均含碳量的万分之几，如钢号45，表示平均含碳量为0.45w%的钢；钢号08，表示平均含碳量为0.08w%的钢。

对于含锰量较高的钢，须将锰元素标出。即指含碳量大于0.6w%含锰量在0.9～1.2w%者及含碳量小于0.6w%含锰量在(0.7～1.0)w%者，数字后面附加汉字"锰"或化学元素符号"Mn"。如钢号25Mn，表示平均含碳量为0.25w%，含锰量为(0.7～1.0)w%的钢。

沸腾钢、半镇静钢以及专门用途的优质碳素结构钢，应在钢号后特别标出，如15g，即平均含碳量为0.15w%的锅炉钢。

(3) 碳素工具钢

在钢号前加"碳"或"T"以表示碳素工具钢，其后跟以表示含碳量的千分之几的数字，如平均含碳量为0.8w%的钢，其钢号为"碳8"或"T8"。含锰量较高者，在钢号后标以"锰"或"Mn"。若为高级优质碳素工具钢，则在其钢号后加"高"或"A"，如"碳10高"或"T10A"。

(4) 合金结构钢

钢号由"数字＋元素＋数字"三部分组成。前边的数字由两位数组成，表示平均含碳量的万分之几；合金元素以汉字或化学元素符号表示；其后的数字表示该元素的含量，一般以百分之几表示。如果合金元素平均含量小于1.5w%时，钢号中一般只标出元素符号而不标明含量，当平均含量大于或等于1.5w%、≥2.5w%、≥3.5w%……时，则在元素的后面相应地标出2、3、4……。若为高级优质钢，在钢号后面应加"高"或"A"。例如，含碳量为0.36w%，含锰量为1.5w%～1.8w%，含硅量为0.4w%～0.7w%的钢，其钢号为"36Mn2Si"。

(5) 合金工具钢

该类钢的编号原则大体同合金结构钢，所不同的只是含碳量的表示方法。例如，前边的数字由一位数构成，表示平均含碳量的千分之几，当平均含碳量≥1.0w%时，不标出含碳量。例如9Mn2V(9锰2钒)钢的平均含碳量为(0.85～0.95)w%；而CrMn(铬锰)钢中的平均含碳量为(1.3～1.5)w%。

在高速钢的钢号中，一般不标出含碳量，只标出合金元素平均含量的百分之几。如W18Cr4V(钨18铬4钒)、W6Mo5Cr4V2(钨6钼5铬4钒2)等。

(6) 滚动轴承钢

钢号前冠以"滚"或"G"，其后为"铬"或"Cr"＋数字，数字表示平均含铬量的千分之几。如GCr15(滚铬15)就是平均含铬量为1.5w%的滚动轴承钢。

(7) 不锈钢及耐热钢

钢号前面的数字表示含碳量的千分之几，如9Cr18(9铬18)表示该钢平均含碳量为0.9w%。但含碳量小于或等于0.03w%时，在钢号前冠以"00"，而含碳量小于或等于0.08w%时，则在钢号前冠以"0"，如00Cr18Ni10(00铬18镍10)、0Cr18(0铬18)。钢中主要合金元素的含量以百分之几表示，但在钢中起重要作用的微量元素如钛、铌、锆、氮……等也要在钢号中标出。

10.1.2 合金元素在钢中的作用

合金元素加入钢中可不同程度地溶入铁中形成固溶体，起强化铁素体的作用；有些合金元素与碳形成的碳化物淬火加热时没有溶解到奥氏体中去，起阻止晶粒长大的作用，以后这些碳化物分布在基体上起提高耐磨性的作用；大部分合金元素均能提高钢的淬透性和回火稳定性，等等。所以，为了改善钢的各种性能，常需在碳钢的基础上加入某些合金

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

元素。

1.合金元素在钢中的分布

合金元素在钢中可能有四种分布状态：

(1) 溶于铁素体、奥氏体、马氏体中，以溶质形式存在；

(2) 形成强化相，如溶入渗碳体中形成合金渗碳体，或单独与碳作用形成特殊(合金)碳化物，当碳量较少时，一些元素间相互作用形成金属间化合物等；

(3) 游离态存在，如铅、铜等；

(4) 与钢中的氧、氮、硫等杂质形成非金属夹杂物。

一般合金钢中的合金元素分布是以前两种为主。

2.合金元素与铁和碳的相互作用

(1) 合金元素与铁的相互作用

合金元素加入到铁中去以后，可使纯铁的相变点 A_3、A_4 发生改变。其改变的规律可借助于铁与合金元素构成的二元相图加以分析。

从铁与合金元素构成的二元相图中可知，镍、锰、钴、碳、氮、铜等元素与铁相互作用，使相图中的 γ 区扩大，其共同特点是使 A_4 点上升，A_3 点下降(钴例外，使 A_3 点先上升，当含量大于 $45w\%$ 时才使 A_3 点下降)。这其中锰、镍、钴无限扩大 γ 区，与 $\gamma-Fe$ 形成无限固溶体，与 $\alpha-Fe$ 形成有限固溶体，见图 10-1(a)；碳、氮、铜有限扩大 γ 区，与 $\gamma-Fe$ 和 $\alpha-Fe$ 均形成有限固溶体，见图 10-1(b)。

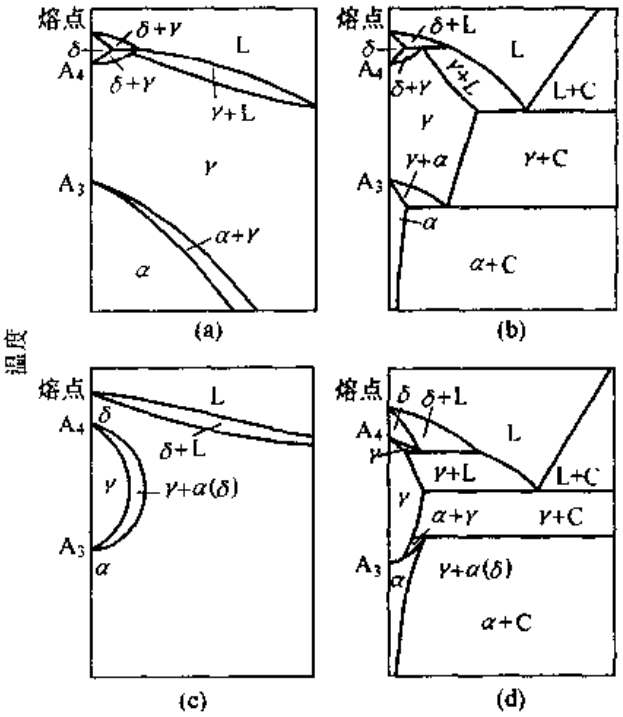


图 10-1 铁与合金元素组成的二元相图

L－液相；α,γ,δ－固溶体相；C－化合物

硅、铬、钨、钼、磷、钒、钛、铝、铌、硼、锆等元素与铁相互作用，使相图中 γ 区缩小，其共同特点是使 A_4 点下降，A_3 点上升(铬例外，大于 $7.5w\%$ 时才使 A_3 点上升)。其中硅、铬、钨、铝、磷、钒、钛、铝等使相图中的 γ 区封闭，使 α 相区无限扩大，见图 10-1(c)；铌、硼、锆等元素虽使 γ 区缩小，但不使其封闭，见图 10-1(d)。

(2) 合金元素与碳的相互作用

① 非碳化物形成元素。这类元素包括镍、硅、钴、铝、铜、硼、氮等，常溶入铁中或形成其它化合物，如 Al_2O_3，AlN，SiO_2，Ni_3Al 等。

② 碳化物形成元素。这类元素包括钛、铌、钒、锆、钼、钨、铬、锰等，属于过渡族元素。凡元素原子的次 d 电子层越不满，它和碳的亲合力越大，形成碳化物的倾向越强，形成的碳化物越稳定。其中钛、锆、钒、铌为强碳化物形成元素，它们与碳有极强的亲合力；钨、钼、铬为中强碳化物形成元素；锰为弱碳化物形成元素。

根据碳原子半径 r_C 与金属原子半径 r_{Me} 的比值，将碳化物分成两类：当 $r_C/r_{Me}>0.59$ 时，形成间隙化合物，如 $Cr_{23}C_6$，Cr_7C_3，Fe_3C，M_6C(Fe_3Mo_3C，Fe_3W_3C)等；当 $r_C/r_{Me}<0.59$ 时，

形成间隙相，又称特殊碳化物，如 WC，VC，TiC，Mo_2C 等。

合金元素还可溶于碳化物中形成多元碳化物，如 Fe_4Mo_2C。合金元素溶入渗碳体即为合金渗碳体，如$(Fe,Cr)_3C$ 等，常用$(FeM)_3C$ 表示。

3.合金元素对相变的影响

(1) 合金元素对铁碳状态图的影响

铁碳状态图是研究钢中相变和对碳钢进行热处理时选择加热温度的依据。合金元素加入以后，会对铁碳相图中的临界温度、E 点和 S 点的化学成分产生影响，因此，制定合金钢的热处理制度就不能单纯地直接根据铁碳相图。

合金元素对铁碳相图的影响主要是，前已述及的扩大 γ 区的元素均使 A_4 点上升，A_3 点及 A_1 点下降；使 E 点和 S 点左移，而缩小 γ 区的元素使 A_4 点降低，A_3 点及 A_1 点升高；使 E、S 点左移。见图 10-2、10-3。

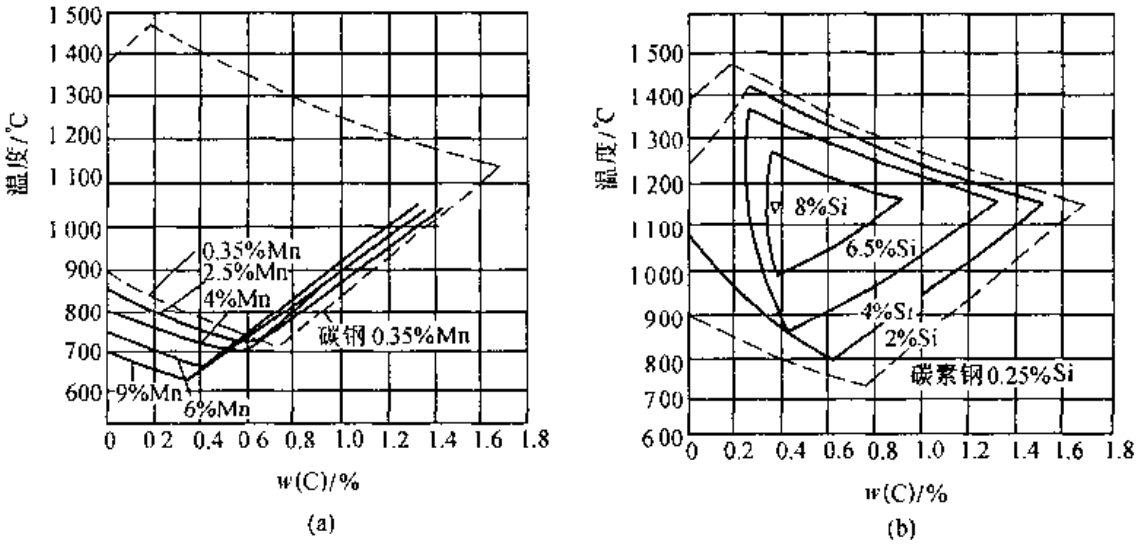


图 10-2 合金元素对铁碳相图中奥氏体区域的影响

(a) 锰的影响；(b) 硅的影响

由于绝大多数合金元素加入到钢中以后均使 E 点和 S 点左移，致使含碳量小于 $0.77w\%$ 的钢成为过共析钢，如 $3Cr_2W_8$ 钢（$w(C)=0.3w\%$左右）；使含碳量小于 $2.11w\%$ 的钢出现莱氏体（称其为莱氏体钢），如高速钢 $W_{18}Cr_4V$（$w(C)=0.7w\%\sim0.8w\%$）。此外，扩大 γ 相区的元素如 Ni、Mn 的含量足够高时，可使 γ 相区扩展到室温以下，称这类钢为奥氏体钢；Cr 和 Si 等元素则限制 γ 相区，甚至使其完全消失，此时即便加热到高温仍为单相铁素体，因而冷却下来不会发生转变，称这类钢为铁素体钢。

(2) 合金元素对钢加热转变的影响

合金元素的影响一是改变奥氏体的形成速度；二是影响奥氏体的晶粒大小。

大多数合金元素（钴、镍除外）均减缓奥氏体的形成速度。这是由于合金元素会降低碳的扩散系数，同时自身的扩散系数又远小于碳的结果。合金钢加热时，欲获得较均匀的、含足够数量合金元素的奥氏体，需更高的加热温度与较长的保温时间。

大多数合金元素（锰、磷、碳、氮除外）都能细化奥氏体晶粒，但作用的强弱程度有所不同。一些强碳化物形成元素，如 Ti、V、Nb、Zr 都有强烈阻止奥氏体晶粒长大的作用，所以含有这些元素的合金钢即使在较高的温度下加热，也易于获得细晶粒组织。中强碳化物

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

形成元素 W、Mo、Cr 阻止奥氏体晶粒长大的作用较弱。非碳化物形成元素 Ni、Si、Cu、Co 等只有轻微阻止奥氏体晶粒长大的作用。合金元素细化奥氏体晶粒的原因是因为它们与碳形成很多细小而均匀分布的难熔化合物，分布在奥氏体晶界上，阻止了奥氏体晶界的迁移。Mn 却明显促使晶粒长大，但在低碳钢中 Mn 对晶粒有细化作用。

(3) 合金元素对钢冷却转变的影响

合金元素溶入奥氏体中，对过冷奥氏体等温转变 C 曲线的位置、形状有很大影响，其规律是：除钴外，均使 C 曲线右移，即增加过冷奥氏体的稳定性，提高了钢的淬透性。其中碳化物形成元素如钒、钨、钼、铬等在使 C 曲线右移的同时，还改变 C 曲线形状，使其出现两个"C"形曲线。上部的"C"形曲线是奥氏体向珠光体的转变，而下部的"C"形曲线则是奥氏体向贝氏体的转变。非碳化物形成元素钴使 C 曲线左移，但不改变形状。

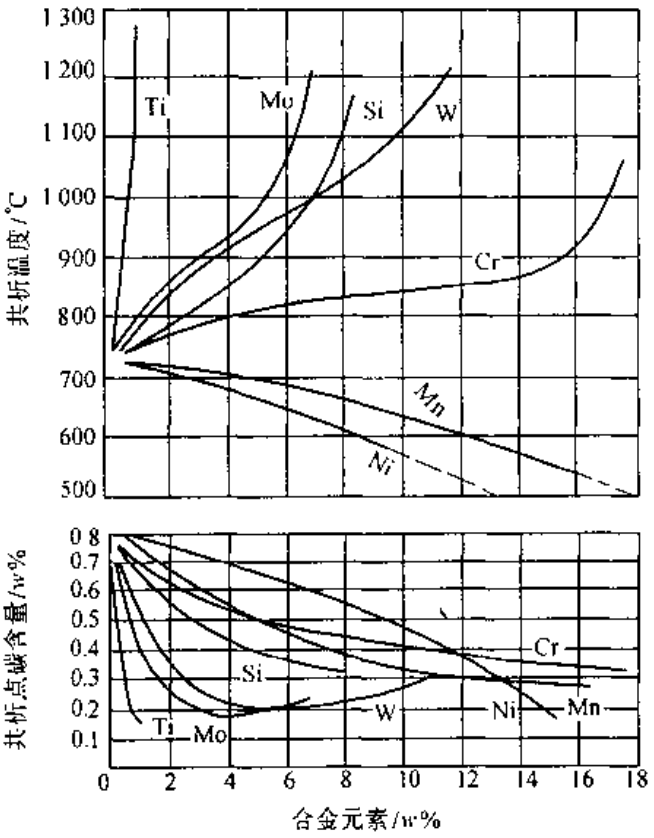
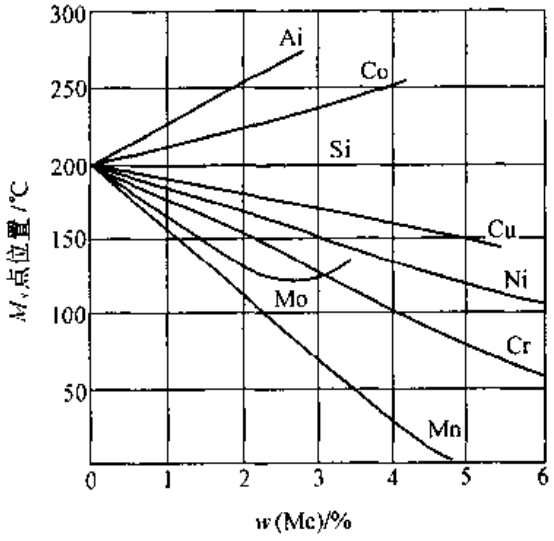


图 10-3 合金元素对钢的共析温度及共析点含碳量的影响

合金元素溶入奥氏体中对马氏体转变的影响规律是：除钴、铝外，均降低马氏体转变温度，结果增加了淬火钢中的残余奥氏体量，如图 10-4、10-5 所示。钢中有多种元素共存时，对 M_s 点的影响可以互相促进。合金钢的马氏体点温度可以用下列经验公式计算：



10-4 合金元素对 $w(C)=1w\%$的钢的 M_s 点的影响

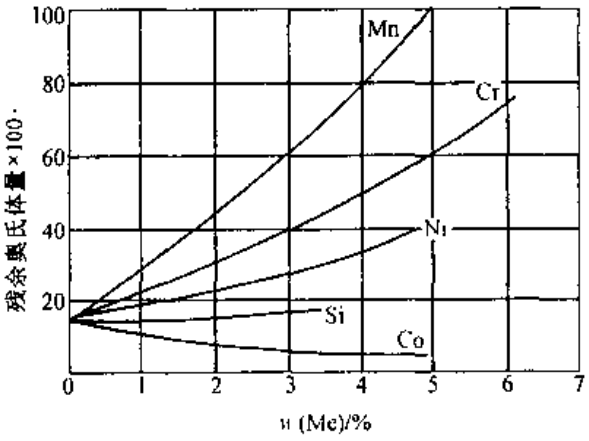


图 10-5 合金元素对 $w(C)=1w\%$ 的钢的残余奥氏体量的影响

$$M_s(\text{单位为℃}) = 535 - 317w(C) - 33w(Mn) - 28w(Cr) - 17w((Ni) - 11w(Si) - w(Mo) - 11w(W)$$

另外，合金元素 Cr、Ni、Mn、Mo、Co 等还增大片状马氏体的形成倾向。

(4) 合金元素对淬火钢回火转变的影响

合金元素对淬火钢回火转变的主要影响是：

① 提高了钢的回火稳定性(回火抗力)。回火稳定性是指钢在回火过程中抵抗硬度（强度）下降的能力，且常被用来表示钢在回火过程中组织的稳定性。V、W、Mo、Si 等合金元素提高了马氏体分解温度及铁素体的再结晶温度，且减慢了碳在铁素体中的扩散速度，使碳化物不易析出，聚集长大，因而回火时硬度下降缓慢。

回火稳定性的提高对很多钢都很重要。回火稳定性高的钢，在较高温度下强度或硬度也高，这对某些工具钢及耐热钢尤为重要；在达到相同强度或硬度的条件下，回火稳定性较高的钢，可在更高的温度下回火，这样钢的韧性会更高一些，所以合金钢的综合力学性能优于碳钢。

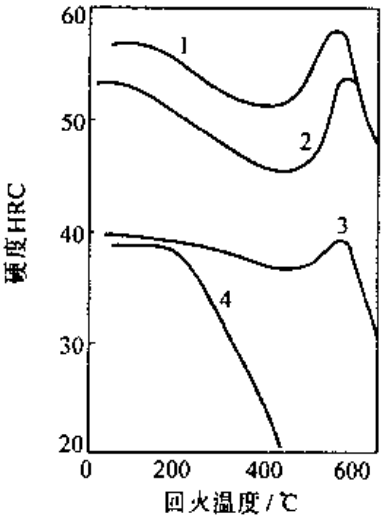


图 10-6 合金元素对回火后钢的硬度的影响

1—0.43w%C,5.6w%Mo;
2—0.32w%C,1.36w%V;
3—0.11w%C,2.14w%Mo;
4—0.10w%C

② 产生二次硬化效应。在含有 Cr、Mo、W、V、Ti、Nb 等特殊碳化物形成元素的合金钢中，经高温回火以后，淬火钢的硬度不但没有降低，反而有所增高的现象称为二次硬化，如图 10-6 所示。造成二次硬化的原因是，特殊碳化物如 TiC、VC、W_2C、Mo_2C、Cr_7C_3 等自马氏体中弥散析出时造成的沉淀硬化；自残余奥氏体中析出部分特殊碳化物，降低了奥氏体中碳和合金元素浓度，使 M_s 点上升，在回火冷却过程中残余奥氏体转变为马氏体的“二次淬火”造成的硬化，但二次淬火的硬化 效果不如沉淀硬化效果高。

关于回火脆性以及合金元素的影响已在 9.4.6 中介绍，这里不再赘述。

4.合金元素对钢性能的影响

钢的性能取决于化学成分和显微组织。合金元素改变了碳钢的成分和组织，所以合金钢和碳钢相比，其力学性能、工艺性能等均不相同。

(1) 合金元素对钢力学性能的影响

合金元素对结构钢在不同热处理状态下力学性能的影响不同。

退火状态下，合金结构钢的基本相是铁素体和碳化物，其强度主要取决于基体铁素体的强化程度。如果合金元素的原子半径与铁的原子半径相差越大以及合金元素与铁素体的晶格类型不同，则对铁素体的强化效果就越显著(见图 10-7)。Ni(面心立方)、Mn(复杂立方)、Si(金刚石型)的强化作用较 Cr、Mo、W(均为体心立方)为大。合金元素对铁素体韧性的影响，则不易得出简单的规律。由图 10-8 可以看出，Si、Mn 含量低于 1w%时，既能强化铁素体，又不明显降低韧性；但当 $w(Si) > 1w\%$、$w(Cr) > (1 \sim 1.5)w\%$时，在强化铁素体的同时，将降低韧性。Ni 比较特殊，它溶入铁素体的量达到(4～5)%，仍然能既强化铁素体，同时又提高其韧性。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

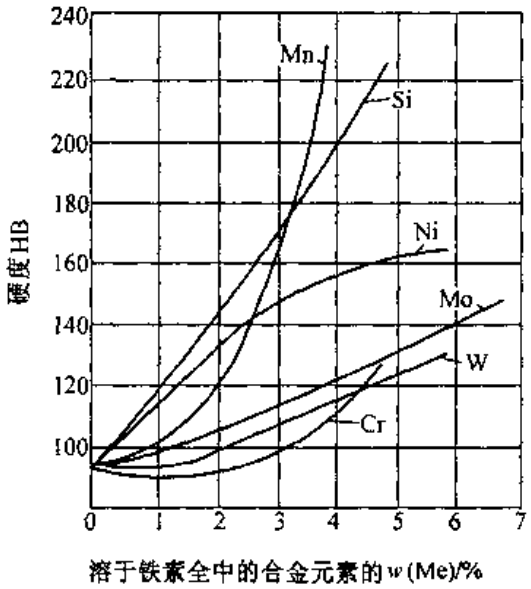


图 10-7　合金元素对铁素体硬度的影响

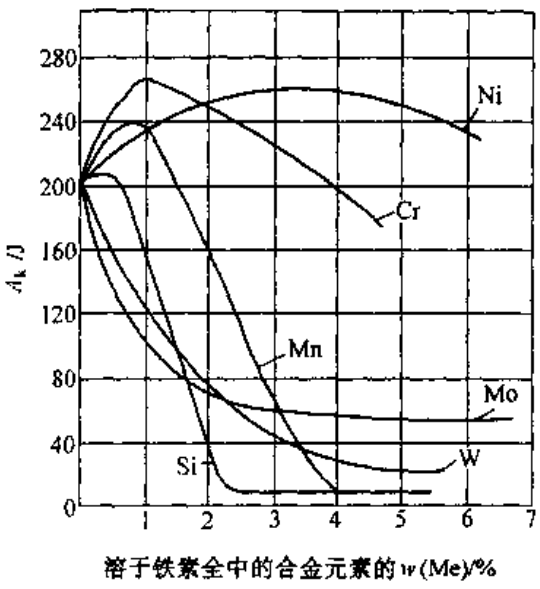


图 10-8　合金元素对铁素体韧性的影响

合金元素对正火态力学性能的影响比退火态显著增大，这是因为大部分合金元素提高了钢的过冷奥氏体的稳定性，使合金钢空冷得到索氏体、屈氏体、贝氏体或马氏体组织。尽管如此，正火态性能仍低于调质状态，不能充分发挥合金元素在钢中的作用，因此，只有对淬透性小的低合金钢或因调质处理不经济、不合理的情况下才用正火作为合金钢的最终热处理。

合金元素对钢淬火回火状态下力学性能影响较大。这是因为大部分合金元素均能提高钢的淬透性，能使尺寸较大的零件淬火后沿整个截面得到马氏体组织。除此之外，大多数合金元素都有阻止奥氏体晶粒长大的倾向，能细化奥氏体晶粒，淬火后获得细小均匀马氏体组织。大多数合金元素都能推迟回火转变过程，提高回火稳定性，因此在淬火回火状态下，相同含碳量的合金钢如果与碳钢的硬度相同，则合金钢的韧性将好于碳钢。

(2) 合金元素对钢工艺性能的影响

金属的铸造性能主要表现为流动性、缩孔及热裂倾向等。合金元素尤其是高熔点的难熔元素加入钢中后，增加了液态金属的粘度，降低了钢的铸造性能。

钢的压力加工性能包括冷、热压力加工。压力加工性能好，主要指易变形、变形功小、无开裂倾向等。溶入固溶体的合金元素，一般均增加钢的冷变形加工硬化率，使钢变硬、变脆，不利于冷变形加工。一般合金钢的热塑性降低，而合金钢的高温强度较高，所以易锻裂，且变形抗力较大；合金元素一般降低钢的导热率，提高钢的淬透性，所以锻造加热要缓慢，锻后要缓慢冷却，否则锻件易开裂。

钢的切削加工性能好，主要是指易切削、刀具磨损小、加工表面光洁等。加入适量的硫、磷、铅等合金元素，可提高切削加工性能。

钢的焊接性好，一般指焊接后不产生裂纹，并获得良好的焊缝区的性能。评定钢材的焊接性能，通常采用碳当量的概念，即把单个合金元素对热影响区硬化倾向的作用折算成碳的作用，再与钢的含碳量加在一起，其近似公式如下

碳当量 = $w(C) + w(Mn)/6 + [w(Cr) + w(Mo) + w(V)]/5 + [w(Ni) + w(Cu)]/15$

碳当量越低，焊接性能越好。一般认为碳当量在 0.35w%以下，焊接性能最好。碳当量大于 0.4w% ~ 0.5w%，焊接困难。钢的含碳量越低，焊接性能越好，在相同的含碳量下，合金元素含量越高，则焊接性能越差。

10.1.3 工程结构钢

用作各种工程结构(如屋架、桥梁、高压电线塔、起重机械构件、钻井架、车辆构件等)的钢称为工程结构钢，也称建筑工程用钢。它们大多为普通质量。因其含磷、硫杂质较优质钢多，适合制造承受静载荷作用的工程结构件。这类钢冶炼较易、成本低，一般不再热处理。它包括碳素结构钢和低合金结构钢。

1.普通质量碳素结构钢

普通质量碳素结构钢的平均含碳量为 0.06w% ~ 0.38w%，并含有较多的有害杂质和非金属夹杂物，但能满足一般工程结构及普通零件的性能要求，因而应用较广。它通常轧制成钢板或各类型钢供应。表 10-2、10-3 分别为碳素结构钢的牌号、成分与力学性能。

表 10-2 碳素结构钢牌号及化学成分

牌号	等级	化学成分					脱氧方法
		$w(C)$/%	$w(Mn)$/%	$w(Si)$/%	$w(S)$/%	$w(P)$/%	
				不大于			
Q195		0.06 ~ 0.12	0.25 ~ 0.50	0.30	0.050	0.045	F,b,Z
Q215	A	0.09 ~ 0.15	0.25 ~ 0.55	0.30	0.050	0.045	F,b,Z
	B				0.045		
Q235	A	0.14 ~ 0.22	0.30 ~ 0.65	0.30	0.050	0.045	F,b,Z
	B	0.12 ~ 0.20	0.30 ~ 0.70		0.045		
	C	≤0.18	0.35 ~ 0.80		0.040	0.040	Z
	D	≤0.17			0.035	0.035	TZ
Q255	A	0.18 ~ 0.28	0.40 ~ 0.70	0.30	0.050	0.045	Z
	B				0.045		
Q275	—	0.28 ~ 0.38	0.50 ~ 0.80	0.35	0.050	0.045	Z

注：Q235A、B 级沸腾钢，锰含量上限为 0.60w%。

碳素结构钢一般以热轧空冷状态供应。Q195 与 Q275 牌号的钢是不分质量等级的，出厂时应保证力学性能和化学成分。

Q195 钢含碳量很低，塑性好。常作铁钉、铁丝及各种薄板，如黑、白铁皮(镀锌薄钢板)及马口铁(镀锡薄钢板)等。也可替代优质碳素结构钢 08 或 10 钢，作冲压或焊接结构件。

Q275 钢属中碳钢，强度较高，能替代 30、40 钢制造稍重要的某些零件，使成本降低。

Q215、Q235、Q255 等牌号钢，当质量等级为 A 级，出厂时保证力学性能及 Si、P、S 等成分，其它成分不保证。若为其它质量等级，力学性能及化学成分双保证。

上述三个牌号中的 A 级钢，常用于不经锻压、热处理的工程结构件或普通零件(如机器中受力不大的铆钉、螺钉、螺母等)以及不重要的渗碳件。B 级钢常用以制造稍为重要

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的机器零件及船用钢板，也可代替相应含碳量的优质碳素结构钢。

表 10-3 碳素结构钢力学性能

牌号	等级	拉伸试验													冲击试验	
		屈服点 σ_S/MPa						抗拉强度 σ_b/MPa	伸长率 σ_5/%						温度 ℃	V型冲击吸收功(纵向)/J
		钢材厚度(直径)/mm							钢材厚度(直径)/mm							
		≤16	>16~40	>40~60	>60~100	>100~150	>150		≤16	>16~40	>40~60	>60~100	>100~150	>150		
		不小于							不小于							不小于
Q195	—	(195)	(185)	—	—	—	—	315~390	33	32	—	—	—	—	—	—
Q215	A	215	205	195	185	175	165	335~410	31	30	29	28	27	26	—	—
	B														20	27
Q235	A	35	225	215	205	195	185	375~460	26	25	24	23	22	21	—	—
	B														20	27
	C														0	
	D														-20	
Q255	A	255	245	235	225	215	205	410~510	24	23	22	21	20	19	—	—
	B														20	27
Q275	—	275	265	255	245	235	225	490~610	20	19	18	17	16	15	—	—

2.低合金结构钢

低合金结构钢是在碳素结构钢的基础上加入少量(≤3w%)合金元素而制成，产品同时保证力学性能与化学成分。它含碳量(0.1w%~0.2w%)较低，以少量 Mn(0.8w%~1.8w%)为主加元素，Si 含量(0.2w%~0.55w%)较碳素结构钢为高，并辅加 Cu、Ti、V、RE 等其它合金元素。

该类钢有高的屈服强度，良好的塑性、焊接性能及较好的耐蚀性。可满足工程上各种结构的承载大、自重轻的要求以及能提高使用的可靠性并节约钢材。

低合金结构钢具有代表性的牌号见表 10-4。

较低强度级别的钢中，以 16Mn 最具代表性。该钢使用状态的组织为细晶粒的铁素体+珠光体，强度比普通碳素结构钢 Q235 高约 20w%~30w%，耐大气腐蚀性能高 20w%~38w%。用它来制造工程结构用钢时，重量可减轻 20w%~30w%。低温性能较好。15MnVN 是中等强度级别的钢中使用最多的钢种。钢中加入 V、N 后，生成钒的氮化物，可细化晶粒，又有析出强化的作用，强度有较大提高，而且韧性、焊接性及低温韧性也较好，被广泛用于制造桥梁、锅炉、船舶等大型结构。当强度级别超过 500 MPa 后，铁素体+珠光体组织难以满足要求，于是发展了低碳贝氏体钢。加入 Cr、Mo、Mn、B 等元素，阻碍奥氏体转变，使 C 曲线的珠光体转变区右移，而贝氏体转变区变化不大，有利于空冷条件下得到贝氏体组织，从而获得更高的强度、塑性，焊接性能也较好，多用于高压锅炉、高压容器等。

表 10-4 常用低合金结构钢的钢号、成分、力学性能与大致用途

钢号	旧钢号	化学成分/w%							厚度或直径/mm	力学性能				应用举例
		C	Mn	Si	V	Nb	Ti	其他		σ_S (MN·m^{-2})	σ_b (MN·m^{-2})	δ_5 %	A_{KV} (20℃)	
Q295	09MnV 09MnNb 09Mn2 12Mn	≤0.16	0.8~1.50	0.55	0.02~0.15	0.015~0.060	0.02~0.20		≤16 16~35 35~50	≥295 ≥275 ≥255	390~570	23	34	桥梁,车辆,容器,油罐
Q345	12MnV 14MnNb 16Mn 18Nb 16MnRE	0.18~0.20	1.00~1.60	0.55	0.02~0.15	0.015~0.060	0.02~0.20		≤16 16~35 35~50	≥345 ≥325 ≥295	470~630	21~22	34	桥梁,车辆,船舶,压力容器,建筑结构
Q390	15MnV 15MnTi 16MnNb	≤0.20	1.00~1.60	0.55	0.02~0.20	0.015~0.060	0.02~0.20	Cr≤0.30 Ni≤0.70	≤16 16~35 35~50	≥390 ≥370 ≥350	490~650	19~20	34	桥梁,船舶,起重设备,压力容器
Q420	15MnVN 14MnVTiRE	≤0.20	1.00~1.70	0.55	0.02~0.20	0.015~0.060	0.02~0.20	Cr≤0.40 Ni≤0.70	≤16 16~35 35~50	≥420 ≥400 ≥380	520~680	18~19	34	桥梁,高压容器,大型船舶,电站设备,管道
Q460	14MnMoV 18MnMoNb	≤0.20	1.00~1.70	0.55	0.02~0.20	0.015~0.060	0.02~0.20	Cr≤0.70 Ni≤0.70	≤16 16~35 35~50	≥460 ≥440 ≥420	580~720	17	34	中温高压容器(<120℃),锅炉,化工,石油高压厚壁容器(<100℃)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

该类钢一般多在热轧、空冷状态下使用，不需要进行专门的热处理。在有特殊需要时，如为了改善焊接热影响区性能，可进行一次正火处理。使用状态下的显微组织一般为铁素体+珠光体。

10.1.4 机器结构钢

机器结构钢又称机器零件用钢，是指用于制造各种机器零件所用的钢种，如各种轴类、齿轮、弹簧及轴承等。按其用途、热处理方法、力学性能的不同，可分为调质钢、渗碳钢、弹簧钢、滚动轴承钢等，下面分别进行介绍。

1.调质钢

通常将需经淬火和高温回火(即调质处理)强化而使用的钢种称为调质钢。由于调质处理后的组织为回火索氏体，具有良好的综合力学性能，所以广泛用于制造各种轴类、螺栓、齿轮等重要受力件。

(1) 调质钢的工作条件及性能要求

许多机器设备上的重要零件如机床主轴、汽车拖拉机的后桥半轴、柴油发动机曲轴、连杆、高强度螺栓等，都是在多种应力负荷下工作的，受力情况比较复杂，要求具有比较全面的力学性能，不但要有很高的强度，而且要求有良好的塑性和韧性，即要求具有良好的综合力学性能，从而承受较大的工作应力，防止由于突然过载等偶然原因造成的破坏。调质钢经调质处理后具有较高的 σ_b、$\sigma_{0.2}$、σ_{-1}、δ、Ψ、a_K 等性能指标，可以满足以上这些机器零件对使用性能提出的要求。

(2) 调质钢的化学成分

调质钢的含碳量为中碳，一般为 $0.3w\% \sim 0.5w\%$，以保证具有良好的综合力学性能。碳量过低，回火后强度不足；过高则韧性不足。如果零件要求以强度、硬度为主，含碳量取上限，例如重要的、受力大的轴类零件，含碳量一般 $\geq 0.4w\%$；若零件要求具有较高的塑性、韧性，则含碳量偏下限，例如连杆等连接零件，含碳量一般 $\leq 0.4w\%$。

合金元素总含量一般为 $3w\% \sim 7w\%$。主加合金元素有 Si、Mn、Cr、Ni、B 等，主要目的是提高钢的淬透性。因为只有全部淬透的零件经高温回火后方可在整个截面上获得回火索氏体组织，使零件具有均匀、良好的综合力学性能。如果淬透性不足，淬火后得到了非马氏体组织，则钢的强度、塑性、韧性等性能指标将显著下降。辅加元素是用少量的 W、Mo、V、Ti 等碳化物形成元素，其作用是细化奥氏体晶粒，进而达到细化回火索氏体中铁素体的晶粒。此外，调质钢的回火温度正好处于第二类回火脆性温度范围，W、Mo 还有减轻或抑制第二类回火脆性的作用。

(3) 常用调质钢

常用调质钢的钢号、成分、热处理、力学性能及用途见表 10-5。可根据淬透性的高低把调质钢分为三类。

① 低淬透性调质钢　油淬临界直径为 30～40mm。这类钢包括碳素调质钢 40、45，以及以它们为基础加一种或数种合金元素而成的合金调质钢，典型钢种有 40Cr、40MnB、40MnVB 等。这类钢中合金元素总量少于 2.5%。

②中淬透性调质钢　油淬临界直径为 40～60mm。典型钢种有 35CrMo、30CrMnSi 等。

③高淬透性调质钢　油淬临界直径为 60mm 以上。典型钢种有 40CrNiMo、40CrMnMo、25Cr2Ni4WA 等。

表 10-5 常用调质钢的钢号、成分、热处理、力学性能及用途

类别	钢号	化学成分 w/%								退火或回火状态供应时的硬度值（HB不大于）	热处理			力学性能					用途
		C	Si	Mn	Mo	W	Cr	Ni	其他		淬火 ℃	回火 ℃	毛坯尺寸 mm	σ_b MPa	σ_s MPa	δ_5 %	ψ %	A_K J	
低淬透性	45	0.42~0.50	0.17~0.37	0.50~0.80						167	830~840	580~640	<100	≥600	≥355	≥16	≥40		主轴、曲轴、齿轮
	40Cr	0.37~0.44	0.17~0.37	0.50~0.80			0.80~1.10			207	850	520	25	980	785	≥9	≥45	47	轴类、连杆、螺栓、重要齿轮等
	40MnB	0.37~0.44	0.17~0.37						B:0.0005~0.0035	207	850	500	25	980	785	≥9	≥45	47	主轴、曲轴、齿轮
	40MnVB	0.37~0.44	0.17~0.37	1.10~1.40					V:0.05~0.10 B:0.0005~0.0035	207	850	520	25	980	785	≥10	≥45	45	可代替40Cr及部分代替40CrNi做重要零件
中等淬透性	38CrSi	0.35~0.43	1.00~1.30	0.30~0.60			1.30~1.60			225	900	600	25	980	835	≥12	≥50	55	大载荷轴类、车辆上的调质件
	30CrMnSi	0.27~0.34	0.90~1.20	0.80~1.10			0.80~1.10			229	880	520	25	1080	885	≥10	≥45	39	高强度钢、高速载荷轴类
	35CrMo	0.32~0.40	0.17~0.37	0.40~0.70	0.15~0.25		0.80~1.10			229	850	550	25	980	835	≥12	≥45	63	重要调质件、曲轴、连杆、大截面轴类
	38CrMoAl	0.35~0.42	0.20~0.45	0.30~0.60	0.15~0.25		1.35~1.65		Al:0.90~1.10	228	940	640	30	980	835	≥14	≥50	71	氮化零件、镗杆、缸套等
高淬透性	37CrNi3	0.34~0.41	0.17~0.37	0.30~0.60			1.20~1.60	3.00~3.50		269	820	500	25	1130	980	≥10	≥50	47	大截面并需高强度、高韧性零件
	40CrMnMo	0.37~0.45	0.17~0.37	0.90~1.20	0.20~0.30		0.90~1.20			217	850	600	25	980	785	≥10	≥45	63	相当于40CrNiMo高级调质钢
	25Cr2Ni4WA	0.21~0.28	0.17~0.37	0.30~0.60		0.80~1.20	1.35~1.65	4.00~4.50		269	850	550	25	1080	930	≥11	≥45	71	力学性能要求高的大截面零件
	40CrNiMoA	0.37~0.44	0.17~0.37	0.50~0.80	0.15~0.25		0.60~0.90	1.25~1.65		269	850	600	25	980	835	≥12	≥55	78	高强度零件、飞机发动机轴等

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(4) 调质钢的热处理

① 预备热处理　为了降低硬度便于切削加工和改善组织、细化晶粒，钢在热加工(轧压、锻造)以后需要进行预备热处理。对于合金元素含量较低的钢，可进行正火或退火处理；对于合金元素含量较高的钢，正火处理后可能得到马氏体组织，尚需高温回火获得粒状珠光体，以降低硬度，满足切削加工。

② 调质处理　一般采用淬火 + 高温回火，即调质钢的最终热处理。淬、回火的具体温度取决于钢种及技术条件的要求。合金钢的淬透性较高，一般油淬。调质钢的最终性能决定于回火温度，通过选择回火温度可获得所要求的性能，一般回火温度为 500 ~ 650℃。有第二类回火脆性的钢，回火后需快冷(水或油冷)。调质后获得回火索氏体组织，有良好的综合力学性能。

某些零件除要求有良好的综合力学性能外，还要求工件(局部)表面的耐磨性较高，此时应在工件调质后再进行感应加热表面淬火 + 低温回火或进行专门的化学热处理，如渗氮等，以提高表层硬度。下面简要介绍感应加热表面淬火，关于渗氮将在介绍渗碳、渗氮钢时一并介绍。

③ 表面淬火　表面淬火是将工件表面快速加热到淬火温度，然后迅速冷却，仅使表面层获得淬火组织，而心部仍保持淬火前组织的热处理方法。表面淬火的方法很多，如感应加热表面淬火、火焰加热表面淬火、电接触加热表面淬火和激光加热表面淬火等。其中感应加热表面淬火应用最为广泛。

感应加热是利用电磁感应原理，将工件置于用铜管制成的感应圈中，向感应圈通以交变电流，其周围即产生交变磁场，则工件(导体)上必然产生感应电流，即涡流。这种感应电流分布是不均匀的，主要集中在工件表层，内部几乎没有，此现象又称为集肤效应(图 10-9)。由于工件本身的阻抗使电能转变成热能而迅速加热表层，几秒钟内就可上升到 800℃以上，而心部仍接近室温，当表层温度升高至淬火温度时，立即喷液冷却使工件表面淬火。工件的感应电流频率与感应圈的电流频率相同。感应电流的频率越高，电流透入深度越浅，加热层就越薄，淬火后所获得淬硬层也就越薄。生产上就是通过选择电流频率来达到不同淬硬层深度要求的。常用的电流频率和淬硬层深度的关系见表 10-6。

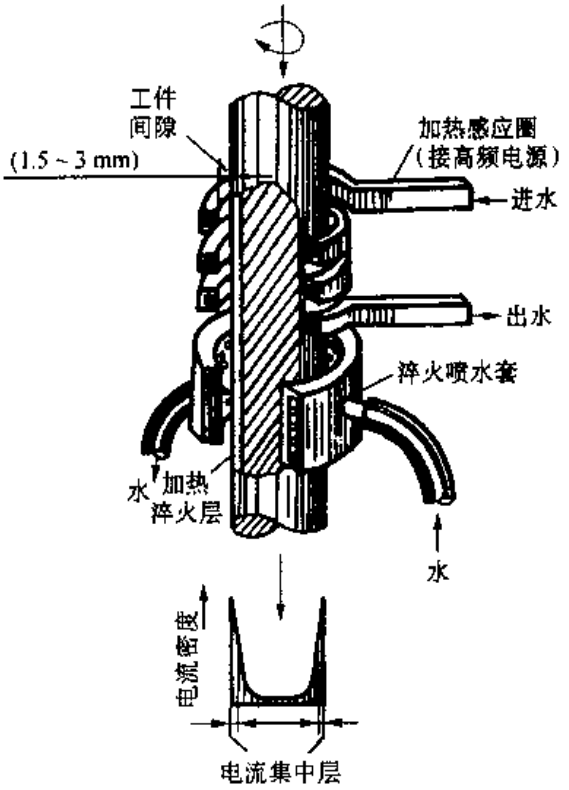


图 10-9　感应加热表面淬火示意图

由于感应加热速度极快，使钢的临界点(A_{c1}、A_{c3})升高，故感应加热淬火温度(工件

表面温度)高于一般淬火温度。还由于加热速度快,奥氏体晶粒不易长大,淬火后获得非常细小的隐晶马氏体组织,使表层硬度比普通淬火高2~3HRC,耐磨性也有较大提高。表面淬火后,淬硬层中马氏体比体积比原始组织大,因此表层存在很大的残余压应力,能显著提高零件的弯曲、扭转疲劳强度。由于感应加热速度快、时间短,故无氧化、脱碳现象,且工件变形也很小,易于实现机械化与自动化。感应加热淬火后,为了减小淬火应力和降低脆性,需进行170~200℃低温回火。

表10-6 常用电流频率与淬硬层深度的关系

电流频率		高频	中频			工频
		250kHz	8kHz	2.5kHz	1kHz	0.05kHz
淬硬层深 mm	最小	0.3	1.3	2.4	3.6	17
	最大	2.5~3	5.5	10	16	70
	合适	1~1.5	2.7	5	8	34

感应加热设备的频率不同,其使用范围也不同。高频加热表面淬火主要用于中小模数齿轮和轴类零件;中频加热表面淬火主要用于曲轴、凸轮和大模数齿轮;工频加热表面淬火主要用于冷轧辊和车轮等。

值得指出的是,调质钢并非一定要调质处理,这由工作条件要求而定。如当零件韧性要求不高,而强度为主要矛盾时,调质钢可经中、低温回火后使用,反而显著提高零件的使用寿命(如经中温回火的模锻锤杆与经低温回火的凿岩机活塞)。

2.渗碳钢和渗氮钢

此类钢主要用来制造表面耐磨而中心具有一定强度与韧性的零件,如齿轮、活塞销、凸轮等。这类零件通常要求表面强化,表面强化的方法有化学热处理(渗碳、渗氮等),感应加热表面淬火等。

(1) 渗碳钢和渗氮钢制零件的工作条件及性能要求

汽车、拖拉机上的变速箱齿轮、内燃机上的凸轮、活塞销等,在工作中承受较强烈的交变弯曲应力、冲击应力和磨损,因此要求这些零件表面具有高的硬度和耐磨性,而心部则要求具有较高的强度和适当的韧性。

(2) 成分特点

① 渗碳钢　低碳,含碳量一般为0.1w%~0.25w%,以保证心部有足够的塑性和韧性。主加合金元素有Cr、Ni、Mn、Mo、W等,以提高淬透性。辅加合金元素有V、Ti等,以阻止在渗碳温度下(910~930℃)奥氏体晶粒的长大。此外,Cr、Mo、W、V、Ti等碳化物形成元素还有促进渗碳的作用,Mn、Ni等可以强化铁素体。

② 渗氮钢　中碳,含碳量一般为0.3w%~0.5w%。加入Al、Cr、Mo等合金元素,以形成弥散分布的合金氮化物。此外,Mo还能消除钢的回火脆性。

(3) 常用渗碳钢和渗氮钢

常用渗碳钢、渗氮钢的牌号、成分、热处理、力学性能和用途见表10-7。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

图 10-7 常用渗碳钢、渗氮钢的牌号、成分、热处理、力学性能及用途

类型	钢号	化学成分 w(%)						热处理		力学性能(不小于)					主要用途
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	其他	淬火/℃	回火/℃	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	ψ/%	a_K/(J·cm^{-2})	
渗碳钢	15	0.15						770~800 水	150~170 空	350	200	26	55	—	受力不大的小型零件，如活塞销等
	15CrA	0.15	0.70~1.00					850~870 油(Ⅰ) 780~810 油(Ⅱ)	150~170 空	600	400	15	50	90	受力不大的小型零件(φ300mm 以下)，如凸轮、凸轮轴等
	20MnV	0.20			1.20~1.50		V:0.1	880 油	200 空或油	850	650	14	50	100	负荷较大的零件可代替 15CrA
	12CrNi3A	0.10~0.16	0.60~0.90	3.0	0.30~0.60			850~870 油(Ⅰ) 780~810 油(Ⅱ)	150~170 空	950	700	11	55	110	齿轮、活塞销、分气轴、轴等
	20MnMoB	0.16~0.24			0.90~1.20	0.20~0.30	B:0.001~0.005	880 油	200 空或油	1110	900	10	50	80	可代替 12CrNi3A 等钢制造中等负荷的零件
	16Cr2MnTiA	0.13~0.18	1.05~1.80	≤0.25	1.00~1.30		Ti:0.06~0.12	900~950 油(Ⅰ) 790~860 油(Ⅱ)	160~180 油	1110	880	11.5	53	105	销钉、止动螺钉、操纵杆等
	12Cr2Ni4A	0.10~0.15	1.25~1.65	3.25~3.65	0.30~0.60			780~810 油	150~170 空	1000	800	12	55	100	分气双齿轮及其它重要的传动齿轮轴等
	20SiMnMoVA	0.17~0.24		≤0.25	1.30~1.60	0.30~0.40	Si:0.50~0.80 V:0.15~0.25	900 油	200 空	1150	950	10	50	70	可代替 12Cr2Ni4A 钢
	18Cr2Ni4WA	0.14~0.20	1.35~1.65	4.00~4.40	0.25~0.55		W:0.80~1.20	940~960 空(Ⅰ) 850~860 空(Ⅱ)	150~170 空	1150	850	11	45	100	涡轮轴、重要齿轮、螺栓等
氮化钢	38CrMoAlA	0.35~0.45	1.35~1.65			0.15~0.25	Al:0.70~1.10	920~940 油	625~650 空	1000	850	14	50	90	汽缸套、齿轮、轴套、蜗杆等
	25Cr3MoA	0.20~0.28	2.90~3.50			0.50~0.70		810~910 油	>570 空	1130	976	15			航空发动机压气机高压轴、低压涡轮轴等

渗碳钢按其淬透性的大小可分为三类：

① 低淬透性渗碳钢　包括碳素渗碳钢和合金元素总量小于 2w%的合金钢，典型钢种有 15、20、20Cr、20MnV 等。适于制造受力不大的小型耐磨零件。

② 中淬透性渗碳钢　含合金元素总量一般在 2w% ~ 5w%，典型钢种有 20CrMnTi、12CrNi3、20MnVB 等。用于制造尺寸较大、承受中等载荷的重要耐磨零件，如汽车、拖拉机中的齿轮。

③ 高淬透性渗碳钢　含合金元素总量一般大于 5w%，属空冷也能淬成马氏体的马氏体钢。典型钢种有 12Cr2Ni4、18Cr2Ni4 等。用于制造承受重载与强烈磨损的极为重要的大型零件，如航空发动机及坦克的齿轮。

普通碳钢渗氮后并不能提高硬度，一般合金结构钢渗氮后的效果虽比碳钢好得多，但仍不够理想。只有钢中含有能与氮形成弥散氮化物的元素，才能最有效地提高表面硬度。目前生产中应用最广泛的渗氮钢是 38CrMoAl，用于制作精密镗床主轴、高速柴油机曲轴、汽缸套等零件。

(4) 钢的渗碳与渗氮

① 钢的渗碳　将钢放入渗碳的介质中加热并保温，使活性碳原子渗入钢的表层的工艺称为渗碳，是化学热处理的一种。其目的是通过渗碳及随后的淬火和低温回火，使表面具有高的硬度、耐磨性和抗疲劳性能，而心部具有一定的强度和良好的韧性配合。渗碳与其它化学热处理一样，其基本过程包括：介质分解出活性原子，即碳原子、活性原于被工件吸收和原子向内层扩散三个过程。渗碳并经淬火加低温回火与表面淬火不同，后者不改变表面的化学成分，而是依靠表面加热淬火来改变表层的组织，从而达到表面强化的目的；面前者则能同时改变表层的化学成分和组织，因而能更有效地提高表层的性能。

(a) 渗碳方法　渗碳方法有气体渗碳、固体渗碳和液体渗碳。目前广泛应用的是气体渗碳法。气体渗碳法是将低碳钢或低碳合金钢工件置于密封的炉罐中加热至完全奥氏体化温度，通常是 900 ~ 950℃，并通入渗碳介质使工件渗碳。气体渗碳介质可分为两大类：一是液体介质(含有碳氢化合物的有机液体)，如煤油、苯、醇类和丙酮等，使用时直接滴入高温炉罐内，经裂解后产生活性碳原子；二是气体介质，如天然气、吸热式气氛、丙烷气及煤气等，使用时直接通入高温炉罐内，经裂解后用于渗碳。

(b) 渗碳后的组织　常用渗碳钢为低碳钢和低碳合金钢，如 20、20Cr、20CrMnTi、12CrNi3 等等。渗碳后渗层中的碳含量表面最高，由表及里逐渐降低至原始碳量。所以渗碳后缓冷组织自表面至心部依次为：过共析组织(珠光体 + 碳化物)、共析组织(珠光体)、亚共析组织(珠光体 + 铁素体)的过渡区，直至心部的原始组织。渗碳层深度是渗碳工件的主要技术要求之一，GB9450 - 88 规定了钢件渗碳淬火后有效硬化层深度的测定方法，即试验压力为 9.807N 时由工件表面至维氏硬度值为 550 HV 处的垂直距离。根据渗层组织和性能的要求，一般零件表层含碳量最好控制在 0.85w% ~ 1.05w%之间，若碳量过高会出现较多的网状或块状碳化物，碳量过低则硬度不足，耐磨性差。渗层厚度一般为 0.5 ~ 2.0mm，渗层碳浓度变化应当平缓。

(c) 渗碳后的热处理　工件渗碳后必须进行适当的热处理，否则就达不到表面强化的目的。渗碳后的热处理方法有：直接淬火法、一次淬火法和二次淬火法。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

工件渗碳后随炉或出炉预冷到稍高于心部成分的 A_{r3}温度(避免析出铁素体),然后直接淬火,这就是直接淬火法。预冷的目的主要是减少零件与淬火介质的温差,以减少淬火应力和变形。此法效率高,成本低,氧化脱碳倾向小。但因工件在渗碳温度下长时间保温,奥氏体晶粒粗大,淬火后则形成粗大马氏体,性能下降,所以此法只适用于过热倾向小的本质细晶粒钢,如 20CrMnTi 等。

零件渗碳后出炉空冷或置于冷却坑中冷却,然后再重新加热淬火,这称为一次淬火法。这种方法可在细化渗碳时形成的粗大组织,提高力学性能。淬火温度的选择应兼顾表层和心部。如果强化心部,则加热到 A_{c3}以上,使其淬火后得到低碳马氏体组织;如果强化表层,需加热到 A_{c1}以上。这种方法适用于组织和性能要求较高的零件,它在生产中应用广泛。

工件渗碳冷却后两次加热淬火,即为两次淬火法。第一次淬火加热温度一般为心部的 A_{c3}以上,目的是细化心部组织,同时消除表层的网状碳化物。第二次淬火加热温度一般为 A_{c1}以上,使渗层获得细小粒状碳化物和隐晶马氏体,以保证获得高强度和高耐磨性。该工艺复杂、成本高、效率低、变形大,仅用于要求表面高耐磨性和心部高韧性的零件。

渗碳件淬火后都要在 160~180℃范围内进行低温回火。

② 钢的渗氮　渗氮也称为氮化,是指在一定温度下使活性氮原子渗入工件表面的化学热处理工艺。其目的是提高零件表面硬度、耐磨性、疲劳强度、热硬性和耐蚀性等。渗氮处理的工件变形小(因为渗氮温度低,一般为 500~600℃),因此在工业中应用也很广泛。常用的渗氮方法有气体渗氮、离子渗氮、碳氮共渗(软氮化)等。生产中应用较多的是气体渗氮。

气体渗氮是将氨气通入加热至渗氮温度的密封渗氮罐中,使其分解出活性氮原子并被钢件表面吸收、扩散形成一定厚度的渗氮层。渗氮温度为 500~570℃。渗氮主要使工件表面形成氮化物层来提高硬度和耐磨性。氮和许多合金元素如 Cr、Mo、Al 等均能形成细小的氮化物。这些高硬度、高稳定性的合金氮化物呈弥散分布,可使渗氮层具有更高的硬度和耐磨性,故渗氮用钢常含有 Al、Mo、Cr 等,而 38CrMoAl 钢成为最常用的渗氮钢。

钢件经渗氮以后表面具有极高硬度、耐磨性的主要原因是钢中的 Cr、Mo、Al 等合金元素与氮形成了弥散的合金氮化物,由子氮化物本身硬度极高,使渗氮层硬度大大提高,超过了淬火硬度;具有高疲劳强度的原因是由于表面形成了氮化层,使体积膨胀,这样表层有较大的残余压应力;具有高的热硬性的原因是由于形成的弥散的合金氮化物在 500℃也不聚集粗化,因而硬度保持不变;具有耐蚀性的原因是由于渗氮后表层形成了致密的化学稳定性高的 ε 相层。由于渗氮温度低且渗氮后不再进行热处理,所以工件变形小。鉴于此,许多精密零件非常适宜进行渗氮处理,例如镗床镗杆、精密机床丝杠等。

为了提高渗氮工件的心部强韧性,需要在渗氮前对工件进行调质处理。

渗氮最大的缺点是工艺时间太长,且成本高,渗氮层薄而脆。

(5) 渗碳钢、渗氮钢的热处理

根据钢的成分差异,渗碳后可采用直接淬火法、一次淬火法和二次淬火法等不同的淬火方法。淬火后都必须进行低温回火。淬火加回火后,渗碳层的组织由高碳回火马氏体、碳化物和少量残余奥氏体组成,其硬度可达到 HRC60~62,具有高的耐磨性。心部组织与

钢的淬透性及工件的截面尺寸有关。全部淬透时是低碳马氏体;未淬透时是低碳马氏体加少量铁素体或屈氏体加铁素体。

渗氮钢一般是调质处理加渗氮。渗氮层具有极高的硬度(HV900～1000),心部为回火索氏体组织,具有良好的综合力学性能。

3.弹簧钢

(1) 弹簧的工作条件及对性能的要求

弹簧钢是指用于制造各种弹簧的钢种。在各种机器设备中,弹簧的主要作用是吸收冲击能量,缓和机械的振动和冲击作用;弹簧还可储存能量使其它机件完成事先规定的动作。鉴于此,弹簧钢应具备以下性能:

① 具有高的弹性极限,以避免在高负荷下产生永久变形;

② 具有高的疲劳极限,以防止产生疲劳破坏;

③ 具有一定的塑性和韧性,以防止在冲击载荷作用下发生突然破坏。

(2) 成分特点

① 中、高碳。碳素弹簧钢的含碳量为一般为0.6w%～0.9w%,合金弹簧钢的含碳量一般为0.5w%～0.7w%,以保证高的弹性极限和疲劳强度。

② 加入Si、Mn。Si和Mn是弹簧钢中经常应用的合金元素,目的是提高淬透性,强化铁素体(固溶强化),提高钢的回火稳定性。

③ 加入Cr、W、V。Cr可提高淬透性,W和V可以细化晶粒。少量的Cr、W、V还会提高回火稳定性,减少Si、Mn弹簧钢的过热倾向。

(3) 常用弹簧钢

常用弹簧钢的牌号、成分、热处理及用途见表10-8。大致可分为:①碳素弹簧钢,淬透性差,因此,用其制成的弹簧是用冷拔钢丝和冷成形法制成的;②含Si、Mn的弹簧钢,如65Mn、60Si2Mn等,价廉,应用广;③含Cr、V、W等的弹簧钢,如50CrVA、65Si2MnWA、30W4Cr2VA钢等,淬透性较高,有较高的强度、韧性等。

(4) 弹簧钢的加工处理

弹簧钢的加工处理方法有两种:

① 热成形弹簧　多用热轧钢丝或钢板制成,然后淬火+中温回火(450～550℃),获回火屈氏体组织,具有高的屈服强度,尤其是弹性极限高,同时具有一定的塑性与韧性。

② 冷成形弹簧　对于直径(厚度)较小的弹簧,一般可在冷态下制成。其中一部分弹簧不进行淬火、回火处理,只进行消除应力的低温退火,因为这类弹簧的钢丝(片)在绕制前已有很高的强度和足够的韧性。绕制前提高弹簧强度的方法有冷变形强化(即采用冷拔的方法)和淬火+中温回火强化。另一部分弹簧则用退火钢丝(片)绕制,然后进行淬火、回火处理,工艺同于热成形弹簧。

4.滚动轴承钢

(1) 滚动轴承的工作条件及对性能的要求

用于制造滚动轴承套圈和滚动体的专用钢称为滚动轴承钢。除了制作滚动轴承外,目前它还广泛用于制造各类工具和耐磨零件。滚动轴承是一种高速转动的零件,工作条件非常复杂和苛刻,因此对轴承钢的性能提出如下要求:

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10-8 常用弹簧钢的牌号、成分、热处理、力学性能及用途

牌号	化学成分 w/%						热处理		力学性能（不小于）				用途
	C	Si	Mn	Cr	V	其他	淬火温度/℃	回火温度/℃	σ_s/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	
65	0.62~0.70	0.17~0.37	0.50~0.80				840℃油	480	800	1000	9	35	截面小于 12~15mm 的小弹簧
65Mn	0.62~0.70	0.17~0.37	0.90~1.20				830℃油	480	800	1000	8	30	截面小于 25mm 的各种螺旋弹簧、板弹簧
55Si2MnB	0.52~0.60	1.50~2.00	0.60~0.90			B:0.0005~0.004	870℃油	480	1200	1300	6	30	截面为 25~30mm 的减振板簧与螺旋弹簧，工作温度低于 230℃
60Si2Mn	0.56~0.64	1.50~2.00	0.60~0.90				870℃油或水	460	1200	1300	5	25	截面小于 25mm 的各种螺旋弹簧、板弹簧
50CrVA	0.46~0.54	0.17~0.37	0.50~0.80	0.80~1.10	0.10~0.20		850℃油	520	1100	1300	10	45	截面小于等于 30mm 的重载荷板簧和螺旋弹簧，以及工作温度小于 400℃的各种弹簧
50CrMnA	0.46~0.54	0.17~0.37	0.80~1.00	0.95~1.20			840℃油	490	1200	1300	6	35	车辆、拖拉机上用的直径小于等于 50mm 的圆弹簧和板弹簧
60Si2CrVA	0.56~0.64	1.40~1.80	0.40~0.70	0.90~1.20	0.10~0.20		850℃油	410	1700	1900	6	20	截面小于 50mm 的弹簧，工作温度低于 250℃的极重要和重载荷下工作的板簧与螺旋弹簧
65Si2MnWA	0.61~0.69	1.50~2.00	0.70~1.00			W:0.50~0.80	850℃油	420	1700	1900	5	20	工作温度小于等于 350℃、截面小于等于 50mm 要求强度较高的弹簧
60Si2MnBRE	0.56~0.64	1.60~2.00	0.60~0.90			B:0.001~0.005 RE:0.15~0.20	870℃油	460±25	≥1400	≥1600	≥5	≥20	制造较大截面板簧和螺旋弹簧
30W4Cr2VA	0.26~0.34	0.17~0.37	≤0.40	2.00~2.50	0.50~0.80	W:4~4.5	1050~1100油	600	1350	1500	7	40	用于高温下(500℃以下)的弹簧，如锅炉安全阀用弹簧等

① 高的强度与硬度，以承受滚珠（滚柱）与套圈接触面上的极大压应力，硬度一般应为 HRC62～64；

② 高的接触疲劳强度，因轴承元件工作时受很大的交变接触应力，往往发生接触疲劳破坏，如产生麻点或剥落等；

③ 高的耐磨性，因为轴承在运转中有滚动摩擦的同时还存在滑动摩擦。

除此以外，轴承钢还应具有一定的韧性、耐蚀性（对大气和润滑剂）及尺寸稳定性等。

(2) 成分特点

含碳量高，一般为 0.95w%～1.15w%，以保证钢有高的硬度及耐磨性。常用的轴承钢以 Cr 为主加合金元素，用以提高淬透性，并形成细小而均匀分布的合金渗碳体，从而大大提高钢的耐磨性和接触疲劳强度。但 Cr 含量过多（>1.65w%），会使淬火后的残余奥氏体量增加，降低硬度，并使碳化物分布不均，影响韧性。对于大型轴承用钢还需加入 Si、Mn 等，以进一步提高钢的淬透性。杂质含量要少。

(3) 常用滚动轴承钢

常用轴承钢的牌号、成分、热处理及用途见表 10-9。目前我国应用最广的是铬轴承钢，其中又以 GCr15、GCr15SiMn 应用最多。

表 10-9　常用滚动轴承钢牌号、成分、热处理及用途

牌　号	化学成分（w%）				热　处　理		回火后硬度（HRC）	用　　途
	C	Cr	Si	Mn	淬火温度/℃	回火温度/℃		
GCr9	1.00～1.10	0.90～1.20	0.15～0.35	0.25～0.45	810～830 水、油	150～170	62～64	直径小于 20mm 的滚珠、滚柱及滚针
GCr9SiMn	1.00～1.10	0.90～1.20	0.45～0.75	0.95～1.25	810～830 水、油	150～160	62～64	壁厚小于 12mm、外径小于 250mm 的套圈；直径为 25～50mm 的钢球；直径小于 22mm 的滚子
GCr15	0.95～1.05	1.40～1.65	0.15～0.35	0.25～0.45	820～840 油	150～160	62～64	与 GCr9SiMn 同
GCr15SiMn	0.95～1.05	1.40～1.65	0.45～0.75	0.95～1.25	820～840 油	150～170	62～64	壁厚大于或等于 12mm、外径大于250mm 的套圈；直径大于 50mm 的钢球；直径大于 22mm 的滚子

近年来，为了节约铬并结合我国资源情况，研制出某些无铬轴承钢，如 GMnMoVRE，GsiMoMnV 等。它们的耐磨性和接触疲劳强度虽高于铬轴承钢，但脱碳敏感性较大，质量尚不稳定，且因无铬而抗蚀性差。这些问题还有待研究解决。

(4)滚动轴承钢的热处理

预备热处理采用球化退火，获得球状珠光体组织，以降低硬度，便于切削加工，并为淬火作好组织准备。如果球化退火前组织中存有网状碳化物，则应先安排一道正火工序（破网），然后再行球化退火。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

最终热处理采用淬火+低温回火，显微组织为回火马氏体+均匀、细小的碳化物+少量残余奥氏体。

精密轴承必须保证在存放或使用过程中尺寸不发生变化。尺寸变化的原因是由于低温回火不能彻底消除内应力及残余奥氏体。所以为保证尺寸稳定性，淬火后应立即进行冷处理，然后进行回火和磨削加工，最后再进行一次尺寸稳定性处理(120～130℃，10～20h)。

10.1.5 工具钢

1.概述

工具钢是用来制造各种加工工具的钢种，按用途分为刃具钢、模具钢和量具钢三类，其中模具钢按工作条件又分为冷(作)模具钢和热(作)模具钢。

(1)工具钢的工作条件和性能要求

各类工具钢由于工作条件和用途不同，对性能的具体要求也不一样。但大部分工具是在受很大的局部压应力和磨损条件下工作的，所以高硬度和高耐磨性是工具钢最重要的性能要求之一。

除此以外，对于刃具，在高速切削零件中往往在刀具刃部产生很高的温度，所以还要求有高的红硬性(又称热硬性)；刃具工作时要承受冲击和振动负荷，为防止发生崩刃和折断，要有一定的强度和韧性。所谓红硬性是指工具在高温下仍能保持高硬度的能力。

对于冷模具，由于被加工材料在冷态下变形，故变形抗力很大；工作时还要承受很大的冲击载荷，所以要求其有较高的强度和一定的韧性。热模具在工作时其表面要反复承受加热和冷却，因此要求有高的韧性和耐热疲劳性能。

对于量具，在使用过程中要求尺寸不发生变化，所以要具有很高的尺寸稳定性。

(2)工具钢的化学成分

为了获得很高的硬度和耐磨性以及红硬性，应该具有高的碳量，一般在0.6w%～1.35w%之间，并常以碳化物形成元素Cr、Mo、W、V等为主加元素。有时也加入一些Mn和Si，其目的主要是减少工具在热处理时的变形，并增加钢的淬透性和回火稳定性。这一化学成分与结构钢相比有显著的区别，结构钢的碳量较低(如调质钢含碳量小于0.5w%)，并以Cr、Ni、Mn、Si、B等为主加合金元素，起提高淬透性的作用，而碳化物形成元素只起细化晶粒等的辅助作用。

(3)工具钢的热处理

由于工具钢中含有较高的碳和碳化物形成元素，因此钢中碳化物数量较多。为保证这些碳化物颗粒细小而均匀分布，起到提高耐磨性的作用，要采用球化退火的预备热处理，这样的组织还有利于切削加工，并对最终热处理也是十分有利的。

工具钢的最终热处理为淬火(加冷处理)加回火。淬火加热温度下，其组织为奥氏体加剩余碳化物，这些剩余碳化物非常有利于提高钢的耐磨性。在高合金工具钢中，为了减少残余奥氏体量，在淬火后要进行冷处理。工具钢的回火是为了保证高硬度，消除残余内应力，因加入的合金元素不同，总量不同，其具体回火温度会有很大的差异。

2.刃具钢

刃具钢是用来制造各种切削加工工具的钢种。刃具钢按化学成分可分为碳素工具

钢、低合金刃具钢及高速钢。刃具的种类繁多，如车刀、铣刀、钻头、丝锥、板牙等。

(1)碳素工具钢

碳素工具钢是含碳量为0.65w%～1.35w%的高碳钢。因其生产成本低，冷、热加工性能好，热处理工艺简单，具有相当高的硬度，切削热不大时亦具有较好的耐磨性。因此碳素工具钢在生产上获得广泛的应用。碳素工具钢的缺点是淬透性低，截面大于10～12mm的刃具仅使表面淬硬；其红硬性也低，温度超过200℃硬度明显降低，丧失切削能力。

常用碳素工具钢的牌号、化学成分、热处理及用途见表10-10。

表10-10 常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途

钢号	化学成分（w%）					热处理				应用举例
						淬火		回火		
	C	Mn	Si	S	P	温度℃	硬度HRC	温度℃	硬度HRC	
T7 T7A	0.65～0.74 0.65～0.74	0.20～0.40 0.15～0.30	0.15～0.35 0.15～0.30	≤0.030 ≤0.020	≤0.035 ≤0.030	800～820水 800～820水	61～63 61～63	180～200 180～200	60～62 60～62	承受冲击，韧性较好、硬度适当的工具，如扁铲、手钳、大锤、改锥、木工工具等
T8 T8A	0.75～0.84 0.75～0.84	0.20～0.40 0.15～0.30	0.15～0.35 0.15～0.30	≤0.030 ≤0.020	≤0.035 ≤0.030	780～800水 780～800水	61～63 61～63	180～200 180～200	60～62 60～62	承受冲击，要求较高硬度的工具，如冲头、压缩空气工具、木工工具等
T10 T10A	0.95～1.04 0.95～1.04	0.15～0.35 0.15～0.30	0.15～0.35 0.15～0.30	≤0.030 ≤0.020	≤0.035 ≤0.030	770～790水 770～790水	62～64 62～64	180～200 180～200	60～62 60～62	不受剧烈冲击，高硬度耐磨的工具，如车刀、刨刀、冲头、丝锥、钻头、手锯条等
T12 T12A	1.15～1.24 1.15～1.24	0.15～0.35 0.15～0.30	0.15～0.35 0.15～0.30	≤0.030 ≤0.020	≤0.035 ≤0.030	760～780水 760～780水	62～64 62～64	180～200 180～200	60～62 60～62	不受冲击，要求高硬度高耐磨的工具，如锉刀、刮刀、精车刀、丝锥等

注：表中回火后的硬度值为最小值

(2)低合金刃具钢

低合金刃具钢是在碳素工具钢基础上加入Cr、Mn、Si、W、V等元素形成的合金工具钢。含碳量为0.75w%～1.5w%，合金元素的总量在5w%以下。合金元素的作用主要是提高淬透性和回火稳定性及细化晶粒。这类钢的红硬性较差，但优于碳素工具钢，工作温度一般低于250～300℃。常用的低合金刃具钢的牌号、化学成分、热处理及用途见表10-11。其中常用的钢种有Cr2、9SiCr、CrWMn等。

CrWMn钢有高的淬透性、高的硬度和耐磨性，且W能细化晶粒，改善韧性。该钢淬火后残余奥氏体较多，故淬火变形小，属微变形钢。一些精密量具和形状复杂的冷作模具也常使用该钢种。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10-11 常用低合金刃具钢的牌号、成分、热处理和用途

钢号	化学成分（w%）					热处理				应用举例
	C	Mn	Si	Cr	其它	淬火		回火		
						温度℃	硬度HRC	温度℃	硬度HRC	
Cr06	1.30～1.45	≤0.40	≤0.40	0.50～0.70		780～810水	63～65	160～180	62～64	锉刀、刮刀、刻刀、刀片、剃刀
Cr2	0.95～1.10	≤0.40	≤0.40	1.30～1.65		830～860油	62～65	150～170	60～62	车刀、插刀、铰刀
9SiCr	0.85～0.95	0.30～0.60	1.20～1.60	0.95～1.25		830～860油	62～64	180～200	61～63	丝锥、板牙、钻头、铰刀、冷冲模
9Mn2V	0.85～0.95	1.70～2.00	≤0.40		V:0.10～0.25	780～810油	>62	150～200	60～62	丝锥、板牙、小冲模、圆锯片
CrWMn	0.90～1.05	0.80～1.10	≤0.40	0.90～1.20	W:1.20～1.60	800～830油	62～63	160～200	61～62	板牙、拉刀、量规、形状复杂的高精度冲模

(3)高速钢

高速钢是适应高速切削的需要而发展起来的刃具钢。高速钢含有大量的 W、Mo、Cr、Co、V 等合金元素，主要性能特点是具有很高的红硬性，工作温度可达 500～600℃(此时硬度仍可保持 HRC60 以上)。高速钢还具有很高的淬透性，中小型刃具甚至空冷也能淬透。广泛用于制造尺寸大、切削速度高、负荷重、工作温度高的各种机加工刃具，如车刀、锉刀、铣刀、刨刀、拉刀、钻头等，也可用来制造要求耐磨性的冷、热模具。

①化学成分高碳，一般含碳量为 0.70w%～1.50w%，其目的是为了和碳化物形成元素 Cr、W、Mo、V 等形成碳化物，并保证得到强硬的马氏体基体以提高钢的硬度和耐磨性。W、Mo、V 主要是提高钢的红硬性，因为含有大量这些元素的马氏体在 500～600℃回火时会析出弥散的特殊碳化物(如 W_2C、Mo_2C、VC)，这些碳化物硬度很高，产生了“二次硬化”效应，因而显著提高了钢的红硬性、硬度和耐磨性。Cr 主要是提高钢的淬透性。非碳化物形成元素 Co 能延缓回火时碳化物的析出和聚集，有提高红硬性之效。

我国常用高速钢的牌号和化学成分见表 10-12。

表 10-12 我国常用高速钢的牌号及化学成分

牌号	化学成分（w%）						
	C	Cr	W	Mo	V	Co	Al
W18Cr4V (18－4－1)	0.70～0.80	3.80～4.40	17.50～19.00	≤0.30	1.00～1.40		
W6Mo5Cr4V2 (6－5－4－2)	0.80～0.90	3.80～4.40	5.50～6.75	4.50～5.50	1.75～2.20		
W6Mo5Cr4V3 (6－5－4－3)	1.10～1.20	3.80～4.40	6.00～7.00	4.50～5.50	2.80～3.30		
W18Cr4V2Co8	0.75～0.85	3.80～4.40	17.50～19.00	0.50～1.25	1.80～2.40	7.00～9.50	
W6Mo5Cr4V2Al	1.05～1.20	3.80～4.40	5.50～6.75	4.50～5.50	1.75～2.20		0.80～1.20

②铸态组织与锻造高速钢的含碳量虽然小于2.11w%，但由于含有大量的合金元素，使得铸态组织中出现大量的共晶莱氏体(见图10-10)，属莱氏体钢。由于铸态下共晶碳化物粗大，呈鱼骨状，且分布不均匀，使高速钢的性能变差。它难以用热处理的方法消除，只能是用反复锻造的方法将粗大碳化物打碎并使其分布均匀。锻造后应立即进行球化退火处理，以消除内应力，降低硬度便于切削加工，并为淬火做好组织准备。退火后的显微组织为索氏体(基体)加粒状碳化物。

图10-10　W18Cr4V钢铸态组织(500×)

③淬火与回火以W18Cr4V钢为例，其热处理工艺示意图如图10-11。从图中可见，该工艺突出的特点是淬火加热温度非常高，高出A_{c1}(820℃)约460℃；回火温度高、次数多；淬火加热时采用预热。下面分析这种工艺的正确性。

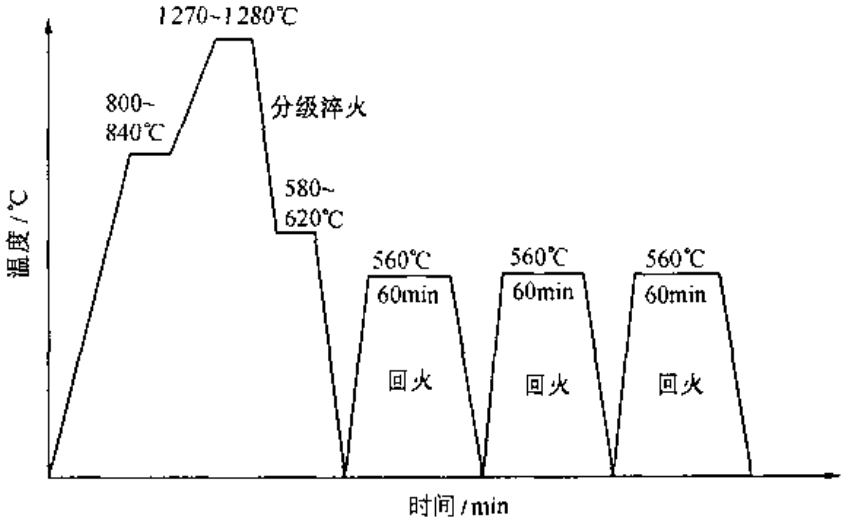


图10-11　W18Cr4V钢的热处理工艺示意图

高速钢含有大量的合金元素，塑性低，导热性差，如果将工件由室温直接加热到1 200℃以上的淬火温度，容易由于热应力而引起变形和开裂。为防止工件变形和开裂，常在800～850℃预热，形状复杂，截面大者，还应在500～650℃间增加一次预热。

红硬性是由马氏体在高温回火时析出的高度弥散的特殊碳化物而引起的，所以红硬性的高低主要取决于马氏体中W、V的含量。研究表明，Cr在1 000℃几乎全部溶入奥氏体中，V在1100℃以上才明显溶解，而W即使在1 300℃也只有7w%～8w%溶入奥氏体中。因此，加热温度一定要足够高，才能保证奥氏体中，进而保证马氏体中有足够的W和V的含量。但加热温度过高，会导致奥氏体晶粒的粗大，使钢的性能降低。据此，W18Cr4V钢淬火加热温度为1 260～1 300℃。淬火温度取上限，热处理后的硬度和红硬性

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

较高，韧性较差；淬火温度取下限时则相反，要因具体情况而定。

高速钢淬火冷却一般在油中进行，如果采用空冷，虽然一般刀具等也能获得马氏体，但在冷却过程中会析出二次碳化物，从而降低钢的红硬性，一般不采用空冷。为了减小变形或开裂，采用分级淬火，分级温度为 580～620℃，然后空冷或油冷。

高速钢淬火后的组织是马氏体＋碳化物＋残余奥氏体，残余奥氏体量多达 30w%，因此，淬火后钢的硬度仅为 HRC62 左右。为了消除残余奥氏体，提高钢的红硬性，必须进行回火。从回火温度与硬度的关系曲线（如图 10-12 所示）上可以看出，550～570℃之间的回火硬度最高，其原因是在这个温度区间回火时，W_2C、VC 等特殊碳化物呈细小弥散状态从马氏体中析出，由于这些碳化物本身硬度极高，且细小弥散分布，从而提高了钢的硬度。回火也使残余奥氏体析出碳化物，降低其合金元素的含量，使 M_s 点升高，从而在回火后的冷却过程中转变为马氏体，使硬度进一步提高。经第一次回火后钢中仍有 15w%的残余奥氏体未能消除，因而需要进行第二次回火，并使第一次回火冷却时形成的马氏体回火。为了使第二次回火转变的马氏体得到回火，需进行第三次回火。第二次回火以后的残余奥氏体量约为 3w%～5w%，第三次回火以后的残余奥氏体量约为 1w%～2w%。回火后的组织为回火马氏体＋碳化物＋极少量的残余奥氏体，硬度约为 HRC64～65。

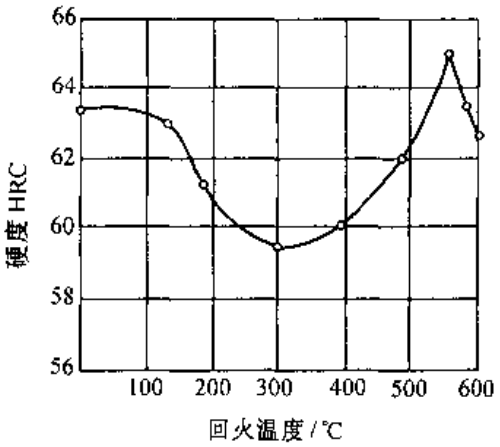


图 10-12　W18Cr4V 钢硬度与回火温度的关系

3.模具钢

(1)冷模具钢

冷模具钢是指用于冷态金属成形用的模具的钢种。如冷冲模、冷拔模、冷挤压模、冷镦模等皆由冷模具钢制造。这类模具钢工作时的实际温度小于 200～300℃。

主要性能要求是高硬度、高耐磨性、足够的韧性以及疲劳抗力等，所以含碳量要高，一般大于 1w%，有时高达 2w%，以保证高硬度和高耐磨性；并以碳化物形成元素 Cr、Mo、W、V 等为主加合金元素，以提高耐磨性。常用的冷作模具钢的化学成分和热处理后的性能见表 10-13。

低合金刃具钢如 9Mn2V、CrWMn、9CrWMn 等可用于制造轻负荷的冷作模具。而高合金冷模具钢用于制造尺寸大、形状复杂、重负荷的冷作模具，其中典型钢种是 Cr12 型钢。高速钢也能满足这类模具的性能要求，由于不要求具有高红硬性的特点，故通常采用低温淬火，例如 W18Cr4V 钢可采用 1 100℃淬火，使钢的韧性显著提高，延长了模具的使用寿命。

Cr12 型钢如 Cr12、Cr12MoV 等属高碳高铬钢。Cr 为主加合金元素，其主要作用是显著提高钢的淬透性和耐磨性。由于合金元素含量高，其铸态下的组织中存有共晶碳化物，因此也属于莱氏体钢。同高速钢一样，也需要反复地锻造来破碎碳化物，并改善其分布。锻造后需采用球化退火。

Cr12 型钢的最终热处理有两种方案。第一种为低温淬火（980～1030℃）＋低温回火（150～180℃），又称一次硬化法，由于其晶粒细小，强度与韧性较好，变形较小，故生产中

多采用此法。第二种为高温淬火(1100～1150℃)+高温回火(500～520℃、2～3次),又称二次硬化法,此法的优点是可获得较高的红硬性和耐磨性。但由于淬火温度高,奥氏体晶粒粗大,韧性较低,且变形较大,故生产中一般很少采用,仅用于工作温度较高(400～500℃)而负荷不大或需进行氮化处理的模具。

表 10-13 常用冷作模具钢的化学成分及热处理后的性能

钢号	化学成分/w%							淬火状态		回火状态	
	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V	温度℃	硬度HRC	温度℃	硬度HRC
9Mn2V	0.85～0.95	≤0.40	1.70～2.00				0.10～0.25	780～810油	62	160～200	60～61
CrWMn	0.90～1.05	≤0.40	0.80～1.10	0.90～1.20	1.20～1.60			800～820油	62	160～200	61～62
9CrWMn	0.85～0.95	≤0.40	0.90～1.20	0.50～0.80	0.50～0.80			800～830油	62	150～260	57～62
Cr12	2.00～2.30	≤0.40	≤0.40	11.50～13.0				950～1000油	60	200～450	58～64
Cr12MoV	1.45～1.70	≤0.40	≤0.40	11.0～12.50		0.40～0.60	0.15～0.30	950～1000油	58	150～425	55～63

(2)热模具钢

热模具钢是指用于热态金属成型用的模具的钢种。根据工作条件又可分为锻模钢和压铸模钢。锻模是在高温下通过冲、压强迫金属成型的工具。压铸模是在高压下使熔融金属压铸成型的模具。热模具工作时由于与热态的金属相接触,模腔表面会受热升温至几百甚至达千度以上(压铸模)。为此,热作模具钢应在高温下有高的耐磨性、强度和足够的塑性与韧性;良好的耐热疲劳性能、抗氧化性能;高的淬透性,以保证模具截面组织均匀、性能一致。

为满足力学性能的要求,含碳量为中等,一般为0.3w%～0.6w%;常加入Cr、Mn、Si、Mo、W、V等合金元素,以提高钢的淬透性、回火稳定性、耐磨性,并可抑制第二类回火脆性。Cr、W、Si提高抗热疲劳性等。

我国常用的热模具钢的牌号、成分、热处理和力学性能列于表10-14,其中使用最广泛的热模具钢为5CrMnMo、5CrNiMo和3Cr2W8V等。

5CrNiMo钢中,Cr可提高钢的淬透性、冲击韧性和回火稳定性;Ni能显著提高钢的强度、韧性和淬透性;Mo能细化晶粒,提高韧性和回火稳定性,减小回火脆性和过热倾向,所以5CrNiMo钢具有最佳的综合性能,特别是冲击韧性更优。它常用于形状复杂、冲击负荷大的大型或特大型热锻模(边长达600mm)。5CrMnMo以Mn代Ni,虽然价格便宜,强度又不降低,但塑性、韧性及淬透性均不如5CrNiMo,且过热敏感性也稍大,故一般用于中、小型热锻模(边长为400mm以下)。5CrMnMo和5CrNiMo两种钢的热处理规范大致相同,淬

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

火(830～860℃油冷)+高温回火(500～600℃),得到回火屈氏体(回火温度取下限时)或回火索氏体(回火温度取上限时)组织。

表 10-14 常用热作模具钢的化学成分及热处理后的性能

钢号	化学成分/w%								淬火状态	回火状态	
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	其他	温度℃	温度℃	硬度HRC
5CrMnMo	0.50～0.60	0.25～0.60	1.20～1.60	0.60～0.90	0.15～0.30				830～850油	490～640	30～47
5CrNiMo	0.50～0.60	≤0.40	0.50～0.80	0.50～0.80	0.15～0.30			Ni1.40～1.80	840～860油	490～660	30～47
3Cr2W8V	0.30～0.40	≤0.40	≤0.40	2.20～2.70		7.50～9.00	0.20～0.50		1050～1150油	600～620	50～54
4Cr5MoVSi	0.32～0.42	0.80～1.20	≤0.40	4.50～5.50	1.00～1.50		0.30～0.50		1000～1025油	540～650	40～54
3Cr3Mo3V	0.25～0.35	≤0.50	≤0.50	2.50～3.50	2.50～3.50		0.30～0.60	Ti0.10～0.20	1010～1040空气	550～600	40～54
4Cr3W4Mo2-VtiNb	0.37～0.47	≤0.50	≤0.50	2.50～3.50	2.00～3.00	3.50～4.50	1.00～1.40	Nb0.10～0.20	1160～1220油或硝盐	580～630	48～56
5Cr4W5Mo2V	0.40～0.50	≤0.40	0.20～0.60	3.80～4.50	1.70～2.30	4.50～5.30	0.80～1.20		1130～1140油	600～630	50～56

3Cr2W8V 钢是广为应用的压铸模和热挤压模的制造材料,由于含合金元素量较多,尽管平均含碳量为 0.3w%左右,但已属过共析钢。一般采用淬火(1 050～1 150℃油冷)+高温回火(600～620℃,2～3 次)。淬火温度可根据模具工作条件来定,一般如要求硬度高,且塑性、韧性也较好时,应选用较低的淬火温度;当要求较高的热强性、红硬性时,应选用较高的淬火温度。

4.量具钢

量具钢用于制造各种测量工具,如卡尺、块规等。由于量具在使用过程中与被测工件接触而受到磨损和碰撞,因此要求其具有高硬度、高耐磨性及一定的韧性;为了确保被测工件的精度,要求量具必须具有高的组织稳定性以保证量具本身尺寸稳定。

为了满足上述的要求,钢中必须含有较高的碳,一般为 0.9w%～1.5w%。钢中通常加入 Cr、W、Mn 等合金元素,以形成一定数量的合金碳化物,进一步提高硬度及耐磨性;同时这些元素能增加钢的淬透性,采用较缓和的冷却介质,以减小变形。常用量具钢见表 10-15。

量具钢热处理的目的,一是提高硬度和耐磨性,二是提高尺寸稳定性。前者可通过正确的淬火+低温回火来完成。而后者可采取以下措施来实现:①在保证硬度的前提下,尽

可能降低淬火加热温度，以减少应力及残余奥氏体量；②在保证硬度的条件下，尽可能选用上限回火温度并采用足够的回火时间，以稳定组织和尺寸；③采用时效处理，如淬火回火后，在120～150℃温度下经几小时至几十小时的等温，可获得较高的尺寸稳定性；④进行冷处理，如淬火后在－70℃的温度下经过2～3小时的处理，使残余奥氏体转变比较彻底，以稳定组织和尺寸。

表10-15 常用量具钢及其应用举例

类别	钢号	应用举例
碳素工具钢	T10A～T12A	尺寸小、形状简单、精度不高的量规、样板、卡尺等
渗碳钢	15、20、15Cr、20Cr	形状简单、精度不高、使用中易受冲击的卡板、卡规、直尺等
低合金工具钢	CrMn、CrWMn	精度较高、尺寸要求稳定的块规、塞规等
滚动轴承钢	GCr15	精度较高、尺寸要求稳定的块规、塞规等
冷作模具钢	Cr12、Cr12MoV	形状复杂、精度要求高和大尺寸(直径大于100mm)的量具
不锈钢	4Cr13、9Cr18	要求精密并须防止腐蚀的量具

10.1.6 特殊性能钢

特殊性能钢是指具有特殊物理、化学和力学性能的钢种。它包括不锈钢、耐热钢、超高强度钢、耐磨钢和磁钢等。本节只介绍机械工程中最常用的几种特殊性能钢。

1.不锈钢

不锈钢的总称为不锈耐酸钢。能抵抗大气及弱腐蚀介质腐蚀的钢称不锈钢；能抵抗强腐蚀介质腐蚀的钢称为耐酸钢。实际上没有绝对不锈、不受腐蚀的钢种，只是在不同介质中腐蚀速度不同而已。

(1)金属腐蚀的概念

金属表面与周围介质相互作用，使金属基体遭受破坏的现象称为腐蚀。根据腐蚀原理不同，可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类，后者对金属的危害性更大。

①化学腐蚀金属在空气中发生的氧化过程就是化学腐蚀过程。例如，金属在干燥空气中或非电解质溶液中，存放较长时间后便生锈，即在金属表面形成一层氧化物薄膜。此种膜较疏松、不稳定，与金属基体的结合不牢固，易脱落，故工件不断被腐蚀耗损。如果在金属表面形成的氧化物膜很稳定、致密，并与基体结合较牢固，则此种膜可使金属表面与介质隔开，从而阻止腐蚀的发展，起保护作用，这种膜称为“钝化膜”。钝化膜有阻止化学腐蚀的作用，这种现象称为“钝化”。化学腐蚀的特点是，金属与周围介质直接发生化学作用而不产生电流，腐蚀产物沉积在金属表面。

②电化学腐蚀金属与酸、碱、盐等电解质溶液接触时发生作用而引起的腐蚀称电化学腐蚀，它与化学腐蚀不同之处是腐蚀过程有电流产生。当两种电极电位不同的金属同时处在一个电解质溶液中时，将形成原(微)电池，使电极电位较低的金属成为阳极并不断被腐蚀，电极电位较高的金属为阴极而不被腐蚀。在同一合金中，也有可能产生电化学腐蚀。例如，钢中珠光体由铁素体和渗碳体两相组成，前者的电极电位较低，当存在电解质溶液时，铁素体成为阳极而被腐蚀。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

金属中存在的化学成分与组织的不均匀性，以及物理状态的不均匀性，例如基体与第二相、基体与夹杂物、晶界与晶内、不同取向的晶粒、化学成分或组织的偏析、内应力大小不同的区域等，均会引起电极电位差，在与电解质溶液接触时，组成微电池，使电极电位较低的相或微区造成阳极腐蚀。

(2)不锈钢的合金化

不锈钢合金化的目的主要是为了提高钢的抗腐蚀能力。通常加入的合金元素有 Cr、Ni、Mn、Mo、Cu、N、Ti、Nb 等。这些元素的主要作用是：

在钢的表面形成稳定、致密而牢固的保护膜，如 Cr 可以在钢的表面形成一层 Cr2O3 保护膜，防止腐蚀性介质对钢的破坏。

合金元素使钢得到单相组织，如 Ni、Mn、N 等元素，可使钢得到单一的奥氏体组织。

合金元素可提高固溶体的电极电位。一般钢的奥氏体和铁素体的电极电位很低，欲使之耐腐蚀，必须提高其电极电位。最有效的合金元素是 Cr，铁中 Cr 的含量达到 1/8、2/8……原子比时，电极电位将突变式增高，此规律称为 $n/8$ 定律。Cr 在铁中的含量为 $12.5x\%$(或质量分数 11.7%)时，达到 $n/8$ 定律的第一个突变值，如果考虑钢中一部分 Cr 将与碳形成碳化物，因面不锈钢中的含 Cr 量为 $13x\%$或更高。

奥氏体不锈钢中加入适量 Ti 或 Nb 后，可以防止晶间腐蚀(沿晶界进行的腐蚀)。

(3)常用不锈钢及其热处理

根据其基体组织的不同，不锈钢可以分为马氏体不锈钢、铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢。我国常用不锈钢的牌号、成分、热处理、力学性能及主要用途见表 10-16。

①马氏体不锈钢　这类钢化学成分特点是含有 $12x\% \sim 18x\%$Cr，$0.1x\% \sim 1.0x\%$C。含 Cr 高于 $13x\%$时，钢的电极电位由负到正发生突变，耐蚀能力随之显著增大。此类钢的含碳量范围较大，含碳量低者塑性、韧性及耐蚀性较好；含碳量高者强度、硬度较高。这类钢一般用于制造力学性能要求较高，耐蚀性要求较低的零件，如气轮机叶片、各种泵的零件、弹簧、滚动轴承、医疗器械等。这类钢的淬透性好，焊接性较差，一般不作焊接部件。

为了改善切削加工性，提高塑性，这类钢在锻造后或冲压、深拉过程中需要进行退火。退火的加热温度一般在 850～900℃，保温 1～3h，然后慢冷至 600℃后出炉空冷。

为了提高钢的力学性能和耐蚀性，马氏体不锈钢最后还需进行淬火及回火。1Cr13、2Cr13 钢的淬火温度为 1 000～1 050℃，3Cr13、4Cr13 钢的淬火温度为 1 000～1 100℃。淬火加热温度过高，则晶粒粗大，韧性降低，同时也易脱碳；淬火加热温度过低，则碳化物溶解不充分，强度、硬度、耐蚀性均降低。

这类钢淬火后具有很高的内应力，需立即进行回火，否则，易产生裂纹。经常采用的回火规范有两种：要求具有高硬度时，采用 200～300℃的低温回火，得到回火马氏体组织；要求较高强度、良好的韧性及耐蚀性时，采用 600～750℃的高温回火，获得回火索氏体组织。马氏体不锈钢有回火脆性倾向，回火保温后应以较快速度冷却。

②铁素体不锈钢　这类钢的含铬量为 $13x\% \sim 30x\%$、含碳量低于 $0.15x\%$，属铬不锈钢。有时还加入其它元素，如 Mo、Ti、Nb 等，以提高抗蚀性能。这类钢是单相铁素体组织，耐酸性能好，抗氧化介质腐蚀能力强。广泛用于硝盐、氮肥、磷酸等工业中，也可作为高温下的抗氧化材料。

表 10-16 常用不锈耐酸钢的牌号、成分、热处理、性能和用途

类型	钢种	主要化学成分 w/%				热处理				力学性能(不少于)						主要用途
		C	Cr	Ni	其他	淬火 ℃	冷却	回火 ℃	冷却	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	Ψ %	a_k (J·cm^2)	HRC	
马氏体类	1Cr13	0.08~0.15	12~14			1000~1050	油、水	700~750	油、空	600	420	20	60	90		常温下弱腐蚀介质设备,如石油热裂设备、汽轮机叶片等
	2Cr13	0.16~0.24	12~14			1000~1050	油、水	650~750	油、空	850	650	16	55	60		蒸汽管附近,螺钉、螺帽齿轮等
	3Cr13	0.25~0.34	12~14			1000~1050	油	200~300	油、空	1600	1300	3			48	作耐磨件,如热油泵的轴和阀门、刃具、弹簧等
	4Cr13	0.35~0.45	12~14			1050~1100	油	200~300	油、空						50	医疗机械、刀具、量具、滚珠轴承等
	9Cr18MoV	0.85~0.95	17~19		1.0~1.3Mo 0.07~0.12V	1050~1075	油	100~200	空						50	高硬度的滚珠轴承、刃具、耐磨抗蚀件
铁素体类	1Cr17、1Cr17Ti	≤0.12	16~18		(5×C%~0.8)Ti			700~800	空	450	300	20				生产硝酸设备、食品工作设备等
	1Cr17Mo2Ti	≤0.10	16~18		1.6~1.8Mo (≥7×C%)Ti			750~800	空	500	300	20	35			醋酸、浓硝酸工业、人造纤维工业设备等
	1Cr25Ti	≤0.12	24~27		0.6~0.8Ti			700~800	空	450	300	20	45			生产硝酸及磷酸设备等氮肥工业中
	1Cr28	≤0.15	27~30		≤0.2Ti			700~800	空	450	300	20	45			硝酸浓缩设备、承受高温、高浓度硝酸用的设备
奥氏体类	0Cr18Ni9	≤0.06	17~19	8~11		1080~1130	水			500	200	45	60			深冲不锈钢零件
	1Cr18Ni9	≤0.12	17~19	8~11		1100~1115	水			550	200	45	50			飞机蒙皮、隔热板 涡喷发动机的燃气导管等
	1Cr18Ni9Ti	≤0.12	17~19	8~11	≤0.8Ti	1000~1100	水			550	200	40	55			火箭发动机的液氧、液氢、液氨瓶等
	1Cr18Ni12Mo2Ti		16~19	11~14	1.8~2.5Mo ≤0.8Ti	1000~1100	水			550	220	40	55			化学工业、硝酸工业、化肥工业的焊接件
	Cr17Mn13Mo2N	≤0.08	16.5~18		12~15Mn 0.2~0.3N 1.8~2.2Mo	1030~1070	水			750	450	30	55			可代替 1Cr18Ni9Ti 用于化学、化肥工业的焊接件、可代替 1Cr18Ni12Mo2Ti
	Cr18Mn10Ni5Mo3N	≤0.10	17~19	8~8	8.5~12Mn 0.2~0.3N 2.8~3.5Mo	1100~1150	水			700	350	45	65			

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

常用的铁素体不锈钢有 1Cr17、1Cr17Ti、1Cr28、1Cr25Ti 等。另外，在钢中加入 1.6x%~2.0x%Mo 以后，可提高在非氧化介质，特别是在醋酸中的耐蚀性，所以，1Cr17Mo2Ti 钢已成为耐醋酸的典型钢号。

铁素体不锈钢加热时不发生相变，不能用淬火方法使之强化，其热处理比较简单，一般是在 700~800℃的范围内进行退火。

铁素体不锈钢的主要缺点是脆性大、韧性低。引起脆性的原因有三：一是晶粒粗大，由于这类钢在加热、冷却时无相变发生，因此在热加工（铸、锻、焊、轧等）过程中造成的晶粒粗大，不能用热处理来细化。为防止晶粒粗大，应降低终锻温度，或形变后进行再结晶退火，或真空冶炼时加 Ti、Nb 等元素；二是 475℃脆性，这类钢在 400~525℃长时间加热或停留，会使强度升高而韧性急剧下降，耐蚀性降低。该现象多出现在 475℃左右加热时，故称“475℃脆性”。这是由于加热时从铁素体中析出富铬的化合物（80x%Cr，20x%Fe），同时产生共格应力，使钢的脆性剧增。已呈现脆性的钢可采用 580~650℃保温 1~5h，然后快冷来除之；三是 σ 相脆性，这类钢在 550~820℃长期加热时，将从铁素体中析出常沿晶界分布的 σ 相（Fe 与 Cr 的金属化合物 FeCr），同时伴有大的体积变化，使钢变脆，并降低耐蚀性和抗氧化性。这种脆性可经过 850~950℃短时加热，使 σ 相溶入铁素体中然后快冷来消除。

③奥氏体不锈钢　奥氏体不锈钢是工业上应用最广泛的不锈钢，常用的是含 18x%Cr 和 9x%Ni 的“18-8”型不锈钢。奥氏体不锈钢是耐蚀性最好的钢种，在低温、室温及高温下还具有良好的塑性，有良好的冷变形加工性和焊接性，其加工硬化能力很高。

该类钢在 450~850℃保温时，会出现晶界腐蚀，含碳量越高，晶间腐蚀倾向越大。这是因为保温时在晶界析出了铬的碳化物（$Cr_{23}C_6$），使晶界附近的含铬量降低到耐蚀极限（12.5x%Cr）以下。防止晶间腐蚀通常采用两种方法：一是降低含碳量，如 0Cr18Ni9；二是在钢中加入比 Cr 更强的碳化物形成元素 Ti、Nb 等，如 1Cr18Ni9Ti，在钢中首先形成 TiC 或 NbC，而不是形成 Cr 的碳化物。此外，为了提高钢在盐酸、硫酸、磷酸和尿素中的耐蚀性，可在钢中加入 Mo 和 Cu。

奥氏体不锈钢的热处理通常采用固溶处理，即将其加热至 1 050~1 100℃，使碳化物溶入奥氏体中，然后快速冷却，以获得单相奥氏体组织。对于含 Ti、Nb 的奥氏体不锈钢经固溶处理以后，还必须要再加热到 850~900℃，保温 1~4h 后空冷（这被称为是稳定化处理），其目的是获得 TiC 或 NbC，防止 Cr 的碳化物析出。因为固溶处理时，大部分 TiC 或 NbC 也溶解，随后如再经 400~800℃加热，由于 Ti 或 Nb 的含量比 Cr 小得多，加上 Ti 或 Nb 的原子扩散能力低于 Cr，所以 $Cr_{23}C_6$ 首先析出，导致晶间腐蚀，为了优先获得 TiC 或 NbC，稳定化处理的温度应略高于 $Cr_{23}C_6$ 的溶解度而低于 TiC、NbC 的溶解度。奥氏体不锈钢在冷压力加工和焊接后，需在 250~350℃进行消除应力退火。

2. 耐热钢

钢的耐热性是指抗氧化性和热强性（高温强度）。抗氧化性是指金属材料在高温下抵抗氧化的能力，是材料的化学性能；热强性是指金属材料在高温下抵抗塑性变形和断裂的能力，是材料的力学性能。因此耐热钢是抗氧化钢和热强钢的总称。

高温氧化的实质是介质与金属表面在高温下发生的化学反应，其产物被称为氧化皮，如 FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3（在 560℃以上时 FeO 占主要成分）。FeO 是缺位固溶体，结构疏松、不致密，与基体结合不牢固，易剥落，从而使金属继续氧化而报废。

金属材料在高温下受力时，一方面会发生塑性变形并伴随加工硬化，另一方面还会发生再结晶并伴随软化。当金属的工作温度高于其再结晶温度时，即使工作应力远低于该金属的屈服极限，金属也会随时间的延长而发生缓慢的塑性变形，这种现象称为蠕变。产生蠕变的原因是，由于金属材料在高温下长期受力时原子的活动能力增大，扩散速度加快，扩散通过空位的运动，而空位的运动又引起了位错的攀移，由于位错的攀移最终导致了蠕变。金属材料对蠕变的抗力越大，其高温强度就越高。

高温强度通常以条件蠕变极限和持久强度来表征。蠕变极限是指金属材料在一定温度下，规定时间内产生一定变形量时所能承受的最大应力。例如，正火态的 1Cr18Ni9Ti 钢在 600℃，1000h 内，引起变形量为 0.1%时，能抵抗的最大应力值为 900MPa，此应力值即为该钢在上述条件下的蠕变极限，表示方法为 $\sigma^{600}_{0.1/1000}=900MPa$。持久强度表示在一定温度下，经过一定时间引起金属材料破断的应力值。例如，工作温度 700℃时，经过 100h 发生断裂的应力为 200MPa，可写成 $\sigma^{700}_{0.1/1000}=200MPa$。

提高钢在高温下抗氧化的能力，可以通过加入 Cr、Si、Al 等合金元素来达到，因为这些元素都能在高温下生成致密的保护性氧化膜，使钢不在继续氧化。但 Si、Al 的加入量较多时，将会使钢变脆，因此耐热钢以 Cr 为主加元素，Si、Al 为辅加元素。

提高钢的热强性的途径主要从以下几方面考虑：①加入合金元素 Cr、Mo 或 W 等，以提高再结晶温度，从而提高钢的热强性。例如加入 1%的 Mo 可提高再结晶温度1 115℃；②采用面心立方晶格的钢或其它合金，因为面心立方晶格原子排列紧密，原子活动能力低，再结晶温度高，蠕变抗力大，所以奥氏体热强钢可应用于较高的工作温度。加入 Ni、Mn、N 等扩大 γ 区的元素以得到单相奥氏体组织；③由于高温金属一般是沿晶界破坏，所以晶粒粗大，晶界少，则高温强度高，这可通过适当的热处理达到；④钢中加入某些合金元素，形成弥散强化作用的第二相，可提高金属的热强性。例如，在镍基合金中加入铝形成的金属间化合物 Ni3Al，便是符合上述要求的强化相。

耐热钢按其组织类型可分为铁素体型、珠光体型、马氏体型和奥氏体型等四种类型。铁素体型为抗氧化钢，后三种都属于热强钢。表 10-17 给出了常用耐热钢的牌号、成分、热处理及用途。

珠光体耐热钢常用的牌号是 15CrMo 和 12CrMoV 两种。这类钢含合金元素总量较少，一般不超过 3%～5%，主要元素有 Cr、Mo、Si、V 等，以提高抗氧化性和提高再结晶温度。这类钢虽然耐热性能不高，但其膨胀系数小，导热性也好，并且有良好的冷热加工性能和焊接性能。用于工作温度低于 600℃的结构件，如锅炉的管道、过热器、石油热裂装置、气阀等。它们一般在正火－回火状态下使用，组织为细珠光体或索氏体加部分铁素体。

马氏体耐热钢含合金元素总量一般大于 10w%，奥氏体化以后空冷即可得马氏体组织。该类钢常用的有两组，一组是由 Cr13 型的不锈钢演变而来，加入的合金元素有 Mo、V 等，以提高热强性。该类钢在 500℃以下具有很好的抗蠕变能力和抗氧化性。主要用于制作蒸汽涡轮机转子和叶片等；另一组是在 Cr 钢中加入 Si，形成 Cr－Si 钢，Cr、Si 适当配合，可获得较高的热强性，另外，Si 还能提高钢的抗氧化性。用于制造使用温度低于 750℃的内燃机进气阀、轻负荷发动机的排气阀等。马氏体耐热钢一般在 1000℃以上加热淬火，以保证所有的碳化物充分溶解，然后油冷或空冷，回火温度一般高于使用温度 100℃，获得的组织为回火索氏体。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10-17 常用耐热钢的牌号、成分、热处理及用途

类别	钢号	化学成分 w%								热处理规范	用途
		C	Si	Mn	Cr	Mo	V	S	P		
珠光体钢	16Mo	0.13~0.19	0.17~0.37	0.40~0.70		0.40~0.55		≤0.04	≤0.04	正火:900~950℃空冷 高温回火:630~700℃空冷	用于锅炉中壁温小于540℃的受热面管子,壁温小于510℃的联箱,蒸汽管道和介质温度小于540℃的管路中的大型锻件和高温高压垫圈。
	12CrMo	≤0.15	0.17~0.37	0.40~0.70	0.40~0.60	0.40~0.55		≤0.04	≤0.04	正火:920~930℃空冷 高温回火:720~740℃空冷	用于制造蒸汽参数450℃的汽轮机零件,如隔板,耐热螺栓,法兰盘以及壁温达475℃的各种蛇形管,以及相应的锻件
	15CrMo	0.12~0.18	0.17~0.37	0.40~0.70	0.80~1.10	0.40~0.55		≤0.04	≤0.04	正火:910~940℃空冷 高温回火:650~720℃空冷	用于介质温度<550℃的蒸汽管路,法兰等锻件,并用于高压锅炉壁温小于或等于560℃的水冷壁管和壁温小于或等于560℃的联箱和蒸汽管等
	20CrMo	0.17~0.24	0.17~0.37	0.40~0.70	0.80~1.10	0.15~0.25		≤0.04	≤0.04	调质:淬火:860~880℃油冷;回火:600空冷	可在500~520℃使用,用作汽轮机隔板,隔板套,汽轮机叶片
	12CrMoV	0.08~0.15	0.17~0.37	0.40~0.70	0.40~0.60	0.25~0.35	0.15~0.30	≤0.04	≤0.04	正火:960~980℃空冷 高温回火:700~760℃	用作蒸汽参数小于或等于540℃主汽管,转向导叶片,汽轮机隔板,隔板套以及壁温小于或等于570℃的各种过热器管,导管和相应的锻件
	12Cr1MoV	0.08~0.15	0.17~0.37	0.40~0.70	0.90~1.20	0.25~0.35	0.15~0.35	≤0.04	≤0.04	正火:910~960℃空冷 淬火:910~960℃油冷 回火:700~750℃	用于超高压锅炉中工作温度小于或等于570~585℃的过热器管以及介质温度小于或等于570℃的管路附件、法兰、法兰盖等,以及其他用途的锻件,如平孔盖、温度计插座
	24CrMoV	0.20~0.28	0.17~0.37	0.40~0.60	1.20~1.50	0.50~0.60	0.15~0.25	≤0.04	≤0.04	淬火:880~900℃油冷 回火:550~650℃	用于制造直径小于500mm,在450~550℃下长期工作的汽轮发电机转子,叶轮和轴,在锅炉制造中,用于要求高强度的,工作温度在350~525℃范围内的耐热法兰和螺母
	25Cr2MoVA	0.22~0.29	0.17~0.37	0.40~0.70	1.50~1.80	0.25~0.35	0.15~0.30	≤0.035	≤0.035	淬火:930~950℃油冷 回火:630~660℃空冷	用以制造汽轮机套锻转子,套筒和阀等。蒸汽参数可达535℃;受热在550℃以下的螺母,以及其他长期工作在510℃以下的连接杆。
	35CrMoV	0.30~0.35	0.17~0.37	0.40~0.70	1.00~1.20	0.20~0.30	0.10~0.20	≤0.04	≤0.04	淬火:900~920℃油或水冷 回火:600~650℃空冷	用于长期在500~520℃以下工作的汽轮机叶轮等零件

续表 10-17

类别		钢号	化学成分 w%						热处理规范	用途
			C	Cr	Ni	Si	Mo	其他		
马氏体钢	高铬钢	1Cr13	≤0.15	12.0~14.0		≤0.6			淬火:950~1050℃油冷 回火:700~750℃空冷	主要用于汽轮机,作变速轮及其他各级动叶片,并经氧化后制造一些承受摩擦又在腐蚀介质中工作的零件
		2Cr13	0.16~0.24	12.0~14.0		≤0.6			淬火:950~1050℃油冷 回火:700~750℃空冷	多用于大容量的机组中作末级动叶片,它们的工作温度都低于450℃,并还可作高压汽轮发电机中的阀件螺钉,螺帽等
		1Cr11MoV	0.11~0.18	10.0~11.5		≤0.5	0.5~0.7	V:0.25~0.40	淬火:1050~1100℃油冷 回火:720~740℃空冷	工作温度为535~540℃的汽轮机静叶片,动叶片及氮化零件。
		15Cr12W-MoVA	0.12~0.18	11~13	0.4~0.8	≤0.4	0.5~0.7	W:0.7~1.1 V:0.15~0.30	淬火:1000~1050℃油冷 回火:680~700℃空冷	550~580℃汽轮机叶片,550~570℃的汽轮机隔板,550~560℃的紧固件,550~560℃工作的叶轮,转子。
	硅铬钢	4Cr9Si2	0.35~0.50	8.0~10.0		2.0~3.0			淬火:1030~1050℃油冷 回火:750~800℃空冷	用于制造正常载荷及高载荷的汽车发动机和柴油机排气阀,以及中等功率的航空发动机的进气阀和排气阀,亦可做温度不太高的炉子构件。
		4Cr10Si2Mo	0.35~0.45	9.0~10.5	≤0.5	1.90~2.60	0.70~0.90		淬火:1030~1050℃油冷 回火:750~800℃空冷	用于制造正常载荷及高载荷的汽车发动机和柴油排气阀,以及中等功率的航空发动机的进气阀和排气阀,亦可做温度不太高的炉子构件。
奥氏体钢	18-8型	1Cr18Ni9Ti	<0.12	16~20	8~11			Ti:0.8	1100~1150℃水冷	在锅炉和汽轮机方面,用来制作610℃以下长期工作的过热气管道以及构件、部件等。
		1Cr18Ni9Mo	<0.14	13~15	8~11		2.5		1100~1150℃水冷	同上。
	14-14-2型	1Cr14Ni14-W2MoTi	≤0.15	13~15	13~15		0.45~0.60	W:2.0~2.75 Ti:0.5	1100℃空冷 850℃时效10h	用以制造长期工作温度为500~600℃的超高参数锅炉和汽轮机的主要零件,以及蒸汽过热气管道。
		4Cr14Ni14-W2Mo	0.4~0.5	13~15	13~15		0.25~0.40	W:1.75~2.25	1100℃空冷 750℃时效5h	适用于制造航空、船舶、载重汽车的发动机进气、排气阀门,以及蒸汽和气体管道。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

奥氏体耐热钢是在 18－8 铬镍奥氏体不锈钢的基础上发展而来。由于奥氏体晶格致密，再结晶温度高，因而这种钢的热强性好；大量铬使钢具有高温抗氧化性，Ni 既可加强抗氧化性，又可使氧化皮不易剥落；加入的合金元素有 Mo、W、V、Ti、Nb 等，既能提高奥氏体的固溶强化效果，也能形成合金碳化物或金属间化合物而促使钢弥散强化，从而进一步提高了钢的热强性。由于这类钢可焊性和冷加工性均较好，所以获得了广泛的应用。该类钢的热处理通常加热至 1 000℃以上，进行固溶处理，然后在高于使用温度 60～100℃进行一次或两次时效处理，使组织稳定，并析出强化相，进一步提高钢的热强性。该类钢适用于制作高压锅炉的过热器、石油化学工业的高压反应装置、喷气发动机的排气管等。

3.耐磨钢

耐磨钢是指能够抵抗强烈磨损的钢。典型的耐磨钢是高锰钢，牌号为 ZGMn13（“ZG”为“铸钢”二字的汉语拼音字头）。其主要成分是 1.0w%～1.4w%C，11w%～14w%Mn，由于含锰量高，使钢的马氏体点 Ms 降低到 0℃以下，室温下便获得奥氏体组织，所以高锰钢属于奥氏体钢。高锰钢无论是在铸态还是锻造与热轧状态，均有碳化物沿奥氏体晶界析出，使钢的韧性和耐磨性降低。因此，高锰钢必须要进行“水韧处理”，即把钢加热到临界点温度以上约 1 000～1 100℃，使碳化物溶入奥氏体中，然后在水中激冷，以得到均匀的奥氏体组织，其硬度较低（HB180～220），韧性高。水韧处理时的加热温度不能过高，否则会引起奥氏体晶粒长大，降低力学性能。

耐磨钢在工作过程中受到强烈冲击、压缩或磨擦时，其表层会发生塑性变形而引起加工硬化，并发生形变诱发马氏体相变，使表面硬度大大提高，从而获得高的耐磨性，由于心部仍具有高韧性的奥氏体组织，故高锰钢具有很高的抗冲击力。当表面硬化层磨损后，新的表面层又产生加工硬化及发生马氏体相变，使表面始终保持高硬度、高耐磨状态。这种钢适合制作强烈冲击及挤压等工作条件下经受剧烈磨损的工件，如车辆履带、掘土机铲齿、破碎机颚板等。

10.2 铸 铁

在铁碳二元系中，含碳量大于 2.11w%的合金称为铸铁，铸铁中常含有硅、锰等元素以及硫、磷等杂质。为了提高铸铁的力学性能或物理、化学性能，可向铸铁中加入一定量的合金元素，从而得到合金铸铁。

与钢相比，铸铁的力学性能如抗拉强度、塑性、韧性等较低，但具有很高的减摩性及耐磨性，优异的消振性以及低的缺口敏感性。铸铁的生产成本低廉，铸造性能好，且具有优良的切削加工性，因此，在工业生产中得到了普遍应用。如果按重量计算，在汽车、拖拉机中，铸铁用量占 50%～70%，在机床和重型机械中，约占 60%～90%。

10.2.1 铸铁的分类

1.根据碳在铸铁中存在形式分类

根据碳在铸铁中存在的形式不同，可将铸铁分为以下三类。

(1)灰口铸铁　碳全部或大部分以游离状态的石墨形式存在于铸铁中，其断口呈暗灰色，故称灰口铸铁。灰口铸铁是目前应用最广泛的一类铸铁。

(2)白口铸铁　碳除了少量的溶于铁素体以外，其余全部都以 Fe_3C 的形式存在于铸铁中，断口呈银白色，因此得名为白口铸铁。这类铸铁组织中存有共晶莱氏体，组织硬而脆，难以切削加工，所以白口铸铁很少直接用来制造机械零件，但可利用它硬而耐磨的特性，制成耐磨零件，如球磨机衬板、磨球、磨粉机的磨盘和磨轮等。目前，白口铸铁主要用作炼钢原料和生产可锻铸铁的毛坯。

(3)麻口铸铁　碳一部分以石墨形式存在，另一部分以 Fe_3C 形式存在，断口夹杂着白亮的渗碳体和暗灰色的石墨，故称为麻口铸铁。由于麻口铸铁也具有很大的脆性，工业上很少使用。

2.根据铸铁中石墨的形态进行分类

在灰口铸铁中，根据石墨的形态不同，可将其分为灰口铸铁(简称灰铸铁)，石墨为片状；可锻铸铁，石墨为团絮状；球墨铸铁，石墨为球状；蠕墨铸铁，石墨为蠕虫状。

10.2.2　铸铁的石墨化及其影响因素

1.铸铁的石墨化过程

石墨是碳的一种结晶形态，含碳为 100w%，具有简单六方晶格，原子呈层状排列，如图 10-13。同一层面上碳原子间距为 0.142nm，层与层之间的距离为 0.34nm。石墨本身的强度、硬度和塑性非常低，例如 $\sigma_b < 19.6$MPa，HB = 3。

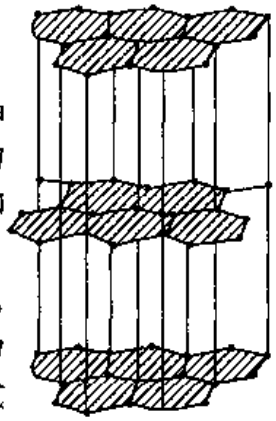


图 10-13　石墨的晶体结构

铸铁在冷却过程中既可以从液态中或奥氏体中直接析出 Fe_3C，也可以直接析出石墨。已形成的 Fe_3C 在一定条件下也可以分解为铁素体和石墨，即 $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$(石墨)。为什么碳会以这两种形式存在？何时呈 Fe_3C 形式存在，何时又呈石墨相存在，它们受哪些因素影响？这些都涉及到铸铁的石墨化问题。

图 10-14 为 Fe－C(石墨)系和 Fe-Fe_3C 系的双重相图，虚线表示 Fe-C 系，实线表示 Fe-Fe_3C 系，凡是虚线与实线重合的线条(不涉及 Fe_3C 或石墨的那些线)都用实线表示。从热力学条件看 Fe-C 系比 Fe-Fe_3C 系的能量低，因面也更稳定。石墨相的自由能要较 Fe_3C 低得多，石墨相在热力学上是比 Fe_3C 更稳定的相。但是，相变过程的发生不仅要满足热力学的条件，还要看转变时的动力学条件是否有利，热力学条件决定了反应的可能性，动力学条件决定了反应速度的快慢。从结构和成分上看，液相析出石墨或奥氏体析出石墨都比析出 Fe_3C 困难，因为液相的近程有序原子集团的铁原子排列和奥氏体中的铁原子排列都与 Fe_3C 的结构相近，只有石墨相差较大；在化学成分上，它们之间的差异也是与石墨更大，所以石墨

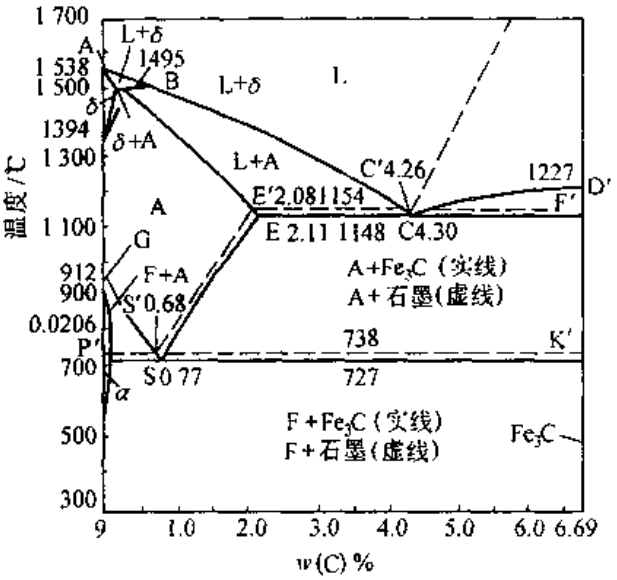


图 10-14　铁碳合金双重相图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的形核与长大较困难些。从理论上看，石墨只能在虚线与实线之间的很窄的温度区间内析出，因为此时对析出 Fe_3C 尚未达到能量条件。如果过冷到具备析出 Fe_3C 的能量条件的温度(实线以下)，从动力学的条件看，析出 Fe_3C 的倾向更大。

铸铁组织中石墨的形成过程称为石墨化过程。根据 Fe－C 系相图，在极缓慢冷却条件下，铸铁石墨化过程可分为两个阶段：石墨化的第一阶段包括从过共晶的铁水中直接析出的初生(一次)石墨，在共晶转变过程中形成的共晶石墨，以及奥氏体冷却析出的二次石墨；石墨化第二阶段包括共析转变过程中形成的共析石墨。

石墨化过程是一个原子扩散过程。一般说，第一阶段的石墨化温度较高，碳原子容易扩散，故容易进行得完全；而第二阶段的石墨化温度较低，扩散困难些，往往进行得不充分，当冷速稍大时，第二阶段的石墨化只能部分进行；如果冷速再大些，第二阶段石墨化便完全不能进行。如果第一阶段石墨化充分进行，随着第二阶段石墨化进行的程度不同，可获得的铸铁组织也不同。当第二阶段石墨化进行得充分时，铸铁的组织将由铁素体基体和石墨组成；当第二阶段石墨化部分进行时，将形成铁素体＋珠光体为基体，其上分布石墨的组织；当第二阶段石墨化完全被抑制，不能进行时，其组织将由珠光体基体和石墨组成。显然，当冷速过快，两个阶段的石墨化均被抑制而不能进行时，则会得到白口铸铁。若第一阶段石墨化部分进行，可得到麻口铸铁。

2.影响铸铁石墨化的因素

实验表明，铸铁石墨化进行的程度主要取决于冷却速度和化学成分这两方面的因素。

(1)冷却速度的影响

实际生产中常可见到铸件厚壁处为灰铸铁组织，而薄壁处出现白口铸铁组织。这表明在化学成分相同的情况下，铸铁结晶时的冷却速度对其石墨化影响很大。缓慢冷却有利于石墨化的充分进行，易得到灰铸铁；冷却速度加快，不利于石墨化，甚至使石墨化来不及进行，铸铁可能按 Fe－Fe_3C 相图结晶，得到白口铸铁。

控制冷却速度的主要工艺因素是浇注温度、铸型材料和铸件壁厚。提高浇注温度延缓了铁液的冷却速度；在铸型材料方面，干砂型导热较慢，湿砂型较快，金属型更快；同一铸件中，厚薄不均，冷速不一，薄壁尖角处冷速快，而厚壁处冷速慢。铸件壁厚是影响组织与性能的重要因素，表 10-18 以灰铸铁为例给出了灰铸铁的牌号、性能与壁厚的关系。

(2)化学成分的影响

碳和硅对铸铁的石墨化有决定性作用。含碳量越多越易形成石墨晶核，而硅有促进石墨成核的作用。因为硅与铁原子的结合力较强，它溶于铁水和铁素体中，不仅削弱铁、碳原子间的结合力，而且使共晶成分和共析成分的含碳量降低，共晶温度和共析温度提高。这都有利于石墨的析出。灰铁中，硅的含量一般都大于 1.5w%，当低于 1.5w%时，含碳量高也可能出现白口。实践证明，每增加 1w%的硅，共晶点的含碳量相应下降 0.3 个百分点。为

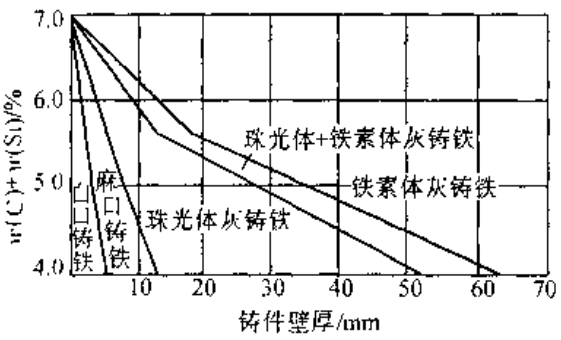


图 10-15 铸铁成分(碳硅总量)和铸件壁厚对铸铁组织的影响

了综合考虑碳和硅对铸铁的影响，常将硅量折合成相当的碳量，并把实际的含碳量与折合成的碳量之和称为碳当量。例如，铸铁中实际的含碳量为 3.2w%，含硅量为 1.8w%，则其碳当量为 3.2w% + 0.3 × 1.8w% = 3.8w%。图 10-15 综合表示了碳和硅的含量与铸件壁厚对铸铁组织的影响。实际生产中，在铸件壁厚一定的情况下，常通过调配碳和硅的含量来得到预期的组织。

表 10-18　灰铸铁的牌号、性能与壁厚的关系

牌　号	铸件壁厚/mm		最小抗拉强度	显微组织		应　用　举　例
	大于	至	σ_b/MPa	基体	石墨	
HT100	2.5	10	130	铁素体 + 珠光体（少）	粗片状	手工铸造用砂箱、下水管、底座、外罩等
	10	20	100			
	20	30	90			
	30	50	80			
HT150	2.5	10	175	铁素体 + 珠光体	较粗片状	端盖、汽轮泵体、轴承座、阀壳、管子及管路附件、手轮；一般机床底座、床身及其它复杂零件、滑座、工作台等
	10	20	145			
	20	30	130			
	30	50	120			
HT200	2.5	10	220	珠光体	中等片状	汽缸、齿轮、低架、机体、飞轮、齿条、衬筒；一般机床床身及中等压力(8MPa 以下)液压筒、液压泵和阀的壳体等
	10	20	195			
	20	30	170			
	30	50	160			
HT250	4.0	10	270	细珠光体	较细片状	阀壳、液压缸、汽缸、联轴器、机体、齿轮、齿轮箱外壳、飞轮、衬筒、凸轮、轴承座等
	10	20	240			
	20	30	220			
	30	50	200			
HT300	10	20	290	索氏体或屈氏体	细小片状	齿轮、凸轮、机床卡盘、剪床、压力机的机身；导板、六角、自动车床及其它重负荷机床的床身；高压液压筒、液压泵和滑阀的壳体等
	20	30	250			
	30	50	230			
HT350	10	20	340			
	20	30	290			
	30	50	260			

常见的杂质元素对石墨化也有不同的影响。磷对石墨化影响不大，磷在铸铁中主要形成磷共晶；硫是强烈阻碍石墨化的元素，每含 0.01w%的硫，就可抵消 0.15w%的硅的石墨化作用，所以一般要求含硫量越低越好；锰本身是阻止石墨化的元素，它使渗碳体更稳定，但当铸铁中含有硫时，锰就优先与硫形成 MnS，减弱硫阻止石墨化的作用，间接地利于石墨化。

铸铁中常见的合金元素，按其对石墨化的影响程度可分为促进石墨化和阻碍石墨化的两大类

$$\xleftarrow[\text{Al C Si Ti Ni Cu P Co Zr}]{\text{促进石墨化元素}} \text{Nb} \xrightarrow[\text{W Mn Mo S Cr V Te Mg Ce B}]{\text{阻碍石墨化元素}}$$

其中，Nb 为中性元素，其左侧是促进石墨化的元素，右侧是阻碍石墨化的元素。距离 Nb

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

越远，作用越强烈。

10.2.3 常用普通铸铁

1.灰铸铁

我国灰铸铁的牌号、性能、组织及应用见表 10-18。其中“HT”表示“灰铁”二字的汉语拼音的字头，“HT”后面的数字表示最低抗拉强度值，例如，HT250，表示该灰铸铁的最低抗拉强度为 250MPa。

灰铸铁的化学成分一般范围：(2.5～4.0)w%C，(1.0～3.0)w%Si，(90.5～1.3)w%Mn，≤0.3w%P，≤0.15w%S。

灰铸铁的组织是由片状石墨和钢的基体所组成，基体可根据共析阶段石墨化(第二阶段石墨化)进行的程度不同分为铁素体、铁素体＋珠光体、珠光体三种。三种基体灰铸铁的显微组织见图 10-16。需要注意的是，片状石墨并不是一片一片相互孤立的，而是许多石墨片形成一簇，在每簇内的石墨片都是互相联结的，呈一个立体的多枝石墨团。

(a)

(b)

(c)

图 10-16 灰铸铁组织

(a)铁素体基体；(b)铁素体＋珠光体基体；(c)珠光体基体

灰铸铁具有良好的铸造性能和切削加工性能。抗拉强度、塑性、韧性和疲劳强度都比钢低得多，原因有两个，一是石墨本身的强度和塑性几乎为零，石墨就像金属基体中的孔

洞和裂缝，可以把铸铁看成是含有大量孔洞和裂缝的钢，所以石墨的存在就等于减小了金属基体的有效承载面积；二是石墨割断了金属基体的连续性，石墨本身可看成是一条条裂纹，在外力作用下裂纹尖端将导致严重的应力集中，形成断裂源。灰铸铁的硬度和抗压强度主要决定于基体，因为在压缩载荷下石墨产生的裂纹是闭合的，压缩载荷时铸铁的抗压强度与钢差不多，是抗拉强度的3～5倍。石墨很软，对振动传递有削减作用，所以铸铁的消振性能是钢无法比拟的，在所有铸铁中，灰铸铁的消振性最好。灰铸铁还具有很好的耐磨性，在干摩擦的情况下，石墨本身就是润滑剂，能起减摩作用，在有润滑的摩擦情况下，石墨脱落后的空洞可以吸附和储存润滑油，使工作表面保持良好的润滑条件。基体组织对灰铸铁的力学性能有重要影响，珠光体灰铸铁的强度、硬度及耐磨性均优于铁素体灰铸铁，孕育铸铁(HT300、HT350)的力学性能是灰铸铁中的佼佼者。孕育铸铁是在浇注前向铁水中加入少量的硅铁、硅钙粉等孕育剂，进行孕育处理，使之得到细片状石墨的灰铸铁。

热处理不能显著改善灰铸铁的力学性能。这是因为灰铸铁的热处理只能改变其基体组织，不能改变石墨的形态和分布(石墨的形态取决于一次结晶的情况)，由于灰铸铁中片状石墨强烈地割裂基体，其有害作用不能通过热处理得到消除，即使基体全部是铁素体，塑性、韧性仍然很低。灰铸铁中的热处理主要用来消除铸件内应力、稳定尺寸、消除白口组织以改善切削加工等。

铸件表层及截面较薄部位由于冷却速度快(尤其是金属模浇注时)，易出现白口组织，使硬度升高，难以切削加工。因此，必须进行消除白口的高温石墨化退火。通常是将铸件加热至850～950℃保温1～4h，使渗碳体分解，然后随炉缓冷或缓冷至400～500℃出炉空冷。得到的组织是铁素体或铁素体＋珠光体的灰铸铁。同样的加热制度，如果空冷，将得到珠光体基体的灰铸铁。值得指出的是，在850～950℃保温阶段渗碳体分解的石墨和以后缓冷时自奥氏体中析出的石墨都将依附在已有的石墨片上成长。

2.可锻铸铁

在汽车、农业机械上常有一些截面较薄、形状复杂，工作中又受到冲击和振动的零件，如汽车、拖拉机的前后桥壳、减速器壳、转向机构等。这些零件适宜用铸造法生产而不宜用锻造法生产。若用灰铸铁制造，则韧性不足；若用铸钢，因其铸造性能差，不易获得合格产品，且价格昂贵。在这种情况下，就要利用铸铁的优良铸造性能先铸成白口铸铁铸件，然后经过石墨化退火处理，将Fe_3C分解为团絮状的石墨，即获得可锻铸铁。由于团絮状石墨对金属基体的割裂作用大为减弱，使强度、塑性、韧性较灰铸铁都有明显提高。但需注意，可锻铸铁并不是真正可以锻造。

(1)可锻铸铁的化学成分

欲获得可锻铸铁，首先要获得全白口组织的铸铁铸件。如果铸态组织中出现了片状石墨，在进行石墨化退火时，Fe_3C分解的石墨将依附在片状石墨上长大，从而得不到团絮状的石墨。为此，C、Si等促进石墨化的元素含量要适当降低，但也不能太低，否则会使退火时的石墨化困难，延长退火周期。C、Si含量的大致范围为：2.0w%～2.6w%C，1.1w%～1.6w%Si。

(2)可锻铸铁的牌号、组织和性能

可锻铸铁的牌号、组织、性能及应用举例见表10-19。

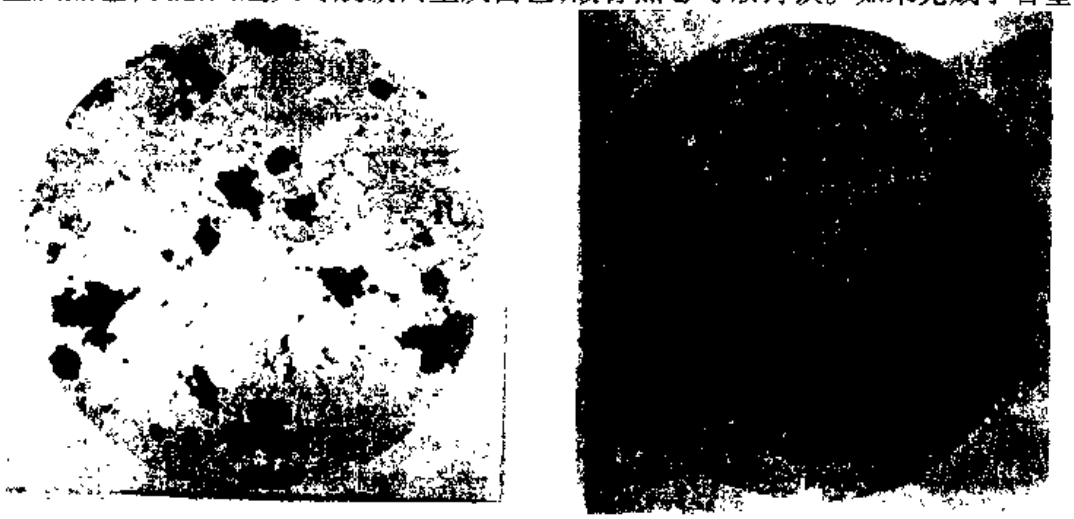
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10-19 可锻铸铁牌号、性能及应用

分类	牌号	试样直径 d/mm	力学性能				应用举例
			σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	$\delta/w\%$ ($L_0=3d$)	硬度 HBS	
			不小于				
可锻铸铁黑心	KTH300-06	12或15	300	—	6	不大于150	弯头、三通等管件
	KTH330-08		330	—	8		螺丝扳手、犁刀、犁柱、车轮壳等
	KTH350-10		250	200	10		汽车、拖拉机前后轮壳、减速器壳、转向节壳、制动器等
	KTH370-12		370	—	12		
可锻铸铁珠光体	KTZ450-06		450	270	6	150~200	曲轴、凸轮轴、连杆、齿轮、活塞环、轴套、耙片、万向接头、棘轮、扳手、传动链条
	KTZ550-04		550	340	4	180~230	
	KTZ650-02		650	430	2	210~260	
	KTZ700-02		700	530	2	240~290	

其中"KT"表示"可铁"二字的汉语拼音的字头,"KTH"表示黑心可锻铸铁,"KTZ"表示珠光体可锻铸铁,后面的两组数字分别表示最低抗拉强度和最低延伸率。例如,KTH300-06,表示黑心可锻铸铁,其最低抗拉强度 $\sigma_b=300$MPa,最低延伸率 $\delta=6\%$。

把白口铸铁经高温石墨化退火,完成共晶渗碳体的分解以及随后自奥氏体中析出二次石墨,称为石墨化的第一阶段(可锻铸铁因其含 C、Si 较少,石墨化退火前为亚共晶白口铸铁,不存在一次渗碳体),把奥氏体发生共析转变形成铁素体+石墨,称为石墨化的第二阶段(低温退火)。在退火中,如果这两个阶段都进行得很完全,将得到铁素体+团絮状石墨组织(如图 10-17(a)),即铁素体可锻铸铁,因其断口心部为铁素体基体上分布大量的石墨而呈灰黑色,表层因退火时脱碳而呈灰白色,故称黑心可锻铸铁。如果完成了石墨化的



(a) (b)

图 10-17 可锻铸铁显微组织

(a)铁素体可锻铸铁(100×);(b)珠光体可锻铸铁(500×)

第一阶段并析出二次石墨后，以较快速度冷却（出炉空冷），使第二阶段石墨化不能进行，将得到珠光体可锻铸铁（如图 10-17(b)）。

铁素体可锻铸铁具有较高的塑性和韧性，且比钢的铸造性能好，所以生产应用较多；珠光体可锻铸铁的强度和耐磨性比铁素体可锻铸铁高，可用来制造强度和耐磨性要求较高的零件，如曲轴、连杆、齿轮等。

(3)可锻铸铁的石墨化退火

图 10-18 为可锻铸铁的石墨化退火工艺曲线。加热到 900～980℃，白口铸铁的组织转变为奥氏体和渗碳体。经充分保温，渗碳体分解成奥氏体加石墨，由于石墨化过程是在固态下进行的，石墨在各个方向上的长大速度几近相似，故石墨呈团絮状。保温后随炉缓冷至 720～760℃，在降温时要不断自奥氏体中析出二次石墨，它将依附在原有的石墨上使其继续长大。在 760～720℃的共析转变温度区间（铸铁可看成是 Fe-C-Si 三元合金，共析转变为一个温度区间），应以极缓慢的冷却速度（3～5℃）通过（图中实线），也可冷至略低于共析转变温度范围作长时间保温（图中虚线），保证奥氏体直接转变为铁素体＋石墨（如图 10-18 曲线①），最终得到铁素体可锻铸铁。如果随炉缓冷至 800～880℃，使奥氏体析出二次石墨，然后出炉空冷（图 10-18 曲线②），将抑制共析石墨化的发生，从而得到珠光体可锻铸铁。

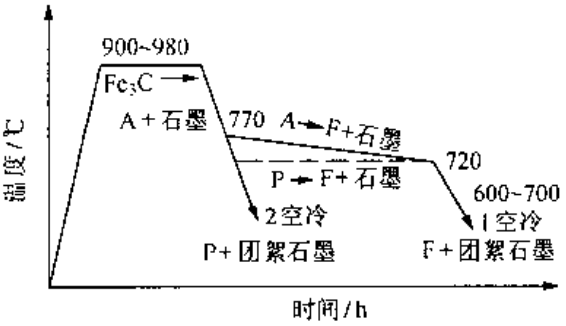


图 11-18　可锻铸铁的石墨化退火工艺

过去可锻铸铁的退火周期很长，要 60～80h，现已缩减到 30h 左右。主要的工艺措施有：①在保证铸态获得全白口的前提下，将硅量略为提高；②铸件在快冷中凝固，以细化白口组织，从而使共晶渗碳体分解时原子扩散的距离减小；③在提高硅含量的同时，一方面加入一些有白口倾向的元素如 Te 等，防止白口铸铁中出现片状石墨，另一方面又加入微量的硼（小于 0.01w%）和铝，以增加石墨核心，这是缩短退火周期最有效的办法。

3.球墨铸铁

1948 年问世的球墨铸铁，使铸铁的性能发生了质的飞跃。球墨铸铁是石墨呈球状分布的灰口铸铁，简称球铁。与片状石墨和团絮状石墨相比，圆球状石墨对基体的割裂和应力集中作用最小，因此球墨铸铁是各种铸铁中力学性能最好的一种铸铁。球墨铸铁与可锻铸铁相比较，还具有生产工艺简单（生产球墨铸铁只要对一定成分的铁水进行适当的处理，即加入球化剂和孕育剂，浇注后铸件内就能直接形成圆球状石墨）、生产周期短（生产可锻铸铁时的石墨化退火周期即使采取措施仍需 30h 以上）、不受铸件尺寸限制（可锻铸铁的生产过程是先浇注成白口铸铁，为了得到全白口组织，铸件的尺寸不能太厚）等特点。球墨铸铁还可以像钢一样进行各种热处理以改善金属基体组织，进一步提高力学性能，因此，在很多场合下可以代替钢使用。

(1)球墨铸铁的化学成分和生产方法

相对于灰铸铁来说，球铁的含碳量和含硅量都比较高，因为石墨呈球状时已不像片状割裂基体那样危害严重，减低碳当量并不能显著提高强度，反倒不利于铸造时的流动性，因此球铁的碳当量应控制在共晶成分左右。在球铁中硅的含量要比可锻铸铁高一些，因

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

为生产球墨铸铁时要加入稀土镁合金作球化剂，镁是强烈阻碍石墨化的元素，所以要用较高的硅含量以免出现白口，但硅量过高，将导致脆性增大，加剧石墨飘浮。实际生产中，碳多控制在 3.6w% ~ 3.9w%，硅多控制在 2.2w% ~ 2.7w%较窄的范围。

生产球墨铸铁时必须要进行以下几项处理。

①脱硫处理在灰铸铁和可锻铸铁中，硫的有害作用是靠锰来消除的，而在球铁中因要加入镁铈等元素作球化剂，镁铈和硫的结合力要比锰大得多，易形成 MgS、CeS 等，这不仅消耗了球化剂，使其用量增大，相应提高了成本，而且这些 MgS、CeS 等不易进入熔渣而残留在铁水内，形成夹杂等缺陷，影响铸件的力学性能。所以硫是阻碍石墨球化的元素，应设法使铁水中的硫含量降低到 0.02w% ~ 0.03w%以下。低硫铁水可通过熔炼低硫优质原材料；使用碱性炉衬，以便熔炼时生成碱性渣除去铁水中的部分硫；铁水浇注前在脱硫设备中加入脱硫剂（如 CaO）脱硫。

②球化处理浇注前必须先往铁水中加入能促使石墨结晶成球状的球化剂。最早使用的球化剂是纯镁，镁的球化作用很强，石墨球化率高，容易获得圆整的球状石墨。但由于镁的密度小（1.748×10^3 kg/m^3），沸点（1 107℃）远低于铁水温度（1 250 ~ 1 400℃），加入铁水后立即强烈汽化、沸腾，造成铁水飞溅，温度下降，铸造性能变差，且容易产生夹渣、缩松、皮下气孔等缺陷。现多数采用硅铁稀土镁合金作为球化剂，要注意控制球化剂的加入量，加入量过多易出现白口或麻口组织，过少则球化率不高或球化不完整。加入球化剂后铁水应尽快浇注，因球化的作用随时间的延长而衰退。

③孕育处理镁和稀土元素虽然能促使铸铁凝固时生长成球状石墨，但它们却是强烈阻碍石墨化的元素，加入铁水后使铸件凝固时白口倾向很大。因此必须在球化处理后立即加入石墨化元素进行孕育处理。经孕育处理后的球铁，石墨数量多，球径小，形状圆整，分布均匀，提高了球铁的力学性能。常用的孕育剂为硅含量 75w%的硅铁及硅钙合金等。孕育处理的效果也将随时间延长而衰退，因此孕育处理后，铁水应尽快浇注。

(2)球墨铸铁的牌号、组织与性能

我国球铁的牌号、基体组织、力学性能及应用见表 10-20。牌号中的“QT”是球铁二字汉语拼音的字头，后面两组数字分别表示其抗拉强度和延伸率的最小值。

球铁组织可看成是由球状石墨和钢的基体所组成。在铸态下，其基体是具有不同数量的铁素体、珠光体，甚至有自由渗碳体同时存在的混合组织。生产中常施以不同的热处理获取所需的基体组织。常见的有铁素体、铁素体 + 珠光体、珠光体以及贝氏体为基体的球铁，其显微组织如图 10-19。也可获得马氏体、屈氏体、索氏体和奥氏体等基体组织。

球墨铸铁除了有与一般铸铁相似的优良铸造工艺性、切削加工性、耐磨性和消振性外，由于石墨呈球状，对基体的的削弱作用小得多，使其强度和塑性有了很大的提高。灰铸铁的抗拉强度最高只有 400MPa，而铸态球铁的抗拉强度最低水平为 600MPa，经热处理后可达 700 ~ 900MPa；而同样是铁素体基体，其塑性和可锻铸铁相比，也有很大提高。球铁的一个突出的优良性能是，屈服强度与抗拉强度的比值（屈强比）约为钢的两倍，因此，对于承受静载荷的零件，可用球铁代钢，以减轻机器重量。但球铁的塑性、韧性比钢差。就球墨铸铁而言，其力学性能取决于石墨的大小和基体的组织。球铁中石墨球径越大，性能越差；球径越小，性能越好。珠光体球铁的抗拉强度高出铁素体球铁一半以上；延伸率后者是前者的 5 倍以上；回火马氏体为基的球铁具有高强度、高硬度；以下贝氏体为基的

球铁具有良好的综合力学性能。

表 10-20　球墨铸铁的牌号、基体组织、力学性能及应用

牌　号	基体组织	力学性能				应用举例
		σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	$\delta/w\%$	硬度 HBS	
		最小值				
QT400－18	铁素体	400	250	18	130～180	汽车、拖拉机底盘零件；1 600～6 400MPa 阀门的阀体和阀盖
QT400－15	铁素体	400	250	15	130～180	
QT450－10	铁素体	450	310	10	160～210	
QT500－7	铁素体＋珠光体	500	320	7	170～230	机油泵齿轮
QT600－3	珠光体＋铁素体	600	370	3	190～270	柴油机、汽油机曲轴；磨床、铣床、车床的主轴；空压机、冷冻机缸体、缸套等
QT700－2	珠光体	700	420	2	225～305	
QT800－2	珠光体或回火组织	800	480	2	245～335	
QT900－2	贝氏体或回火马氏体	900	600	2	280～360	汽车、拖拉机传动齿轮

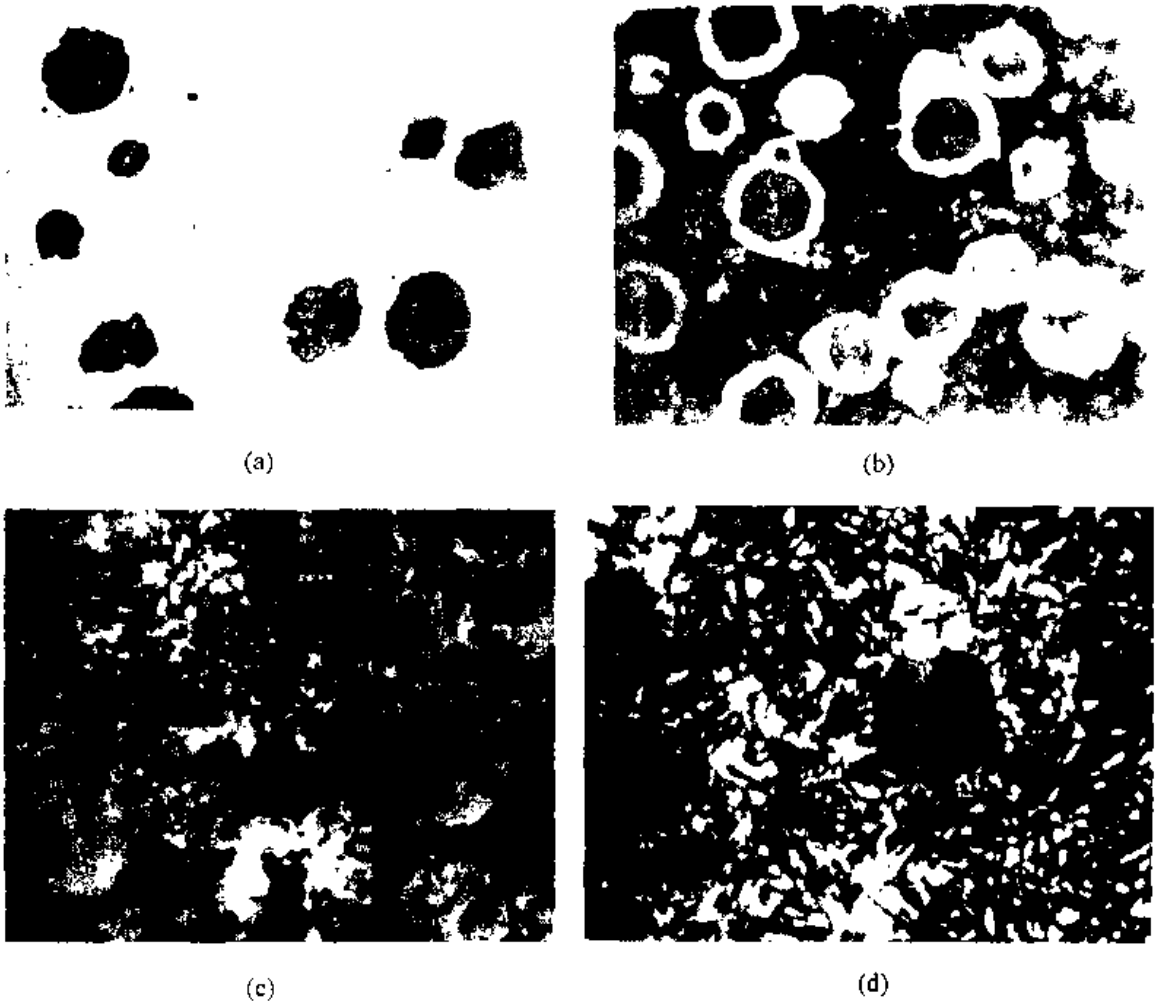


图 10-19　球墨铸铁的显微组织

(a)铁素体基体(400×)；(b)铁素体＋珠光体基体(200×)；

(c)珠光体基体(300×)；(d)下贝氏体基体(600×)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(3)球墨铸铁的热处理

球墨铸铁将基体强度的利用率提高到70%～90%，使热处理改变基体的作用大为突出。球铁可以像钢一样进行各种热处理，从而使球铁的应用范围进一步扩大。

但由于球铁有石墨的存在，又含有较多的碳和硅，因而又有其固有的特点：球铁中含有较多的硅，使共析转变发生在一个温度区间，在共析温度范围内的不同温度，都对应着铁素体与奥氏体的不同平衡数量，只要控制加热温度和保温时间，就可获得铁素体和珠光体不同比例的基体组织，从而可大幅度调整球铁的力学性能；加热时奥氏体中的碳需要通过球状石墨的表面溶解来供应，控制加热温度、保温时间和冷却速度可在相当大的范围内调整和控制奥氏体的含碳量，最终是调整和控制奥氏体转变产物的含碳量，以达到改变力学性能的目的；由于硅降低碳在奥氏体中的溶解能力，因而保温时间要长；石墨球的存在使球铁的导热性变差，所以加热时速度要慢，等等。

生产中常用的球墨铸铁的热处理方法有：退火，包括去应力退火、高温石墨化退火和低温石墨化退火；正火，得到珠光体基体；调质处理，得到回火索氏体基体；等温淬火，获得下贝氏体基体，等等。

4.蠕墨铸铁

自球墨铸铁问世以来，人们就发现了石墨的另一种形态——蠕虫状，但当时被认为是球墨铸铁球化不良的缺陷形式。进入20世纪60年代中期，人们已认识到具有蠕虫状石墨的铸铁在性能上具有一定的优越性，并逐步将其发展成为独具一格的铸铁——蠕墨铸铁。

蠕墨铸铁的化学成分与球铁的成分要求基本相似，即高碳、低硫，一定的硅、锰含量。一般的成分范围如下：(3.5～3.9)w%C，(2.2～2.8)w%Si，(0.4～0.8)w%Mn，P和S的含量均小于0.1w%(最好为0.06w%以下)，碳当量为(4.3～4.6)w%。

蠕墨铸铁的制取是在具有上述成分的铁水中加入适量的蠕化剂进行蠕化处理后获得。蠕化处理后还要进行孕育处理，以获得良好的蠕化效果。我国目前采用的蠕化剂主要有稀土镁钛合金、稀土镁、硅铁或硅钙合金。

蠕墨铸铁中的石墨是一种介于片状石墨和球状石墨之间的一种过渡型石墨。在光学显微镜下的形状似乎也呈片状，但石墨片短而厚，头部较钝、较圆，形似蠕虫状，故得名蠕墨铸铁。石墨的光学显微形态见图10-20。蠕墨铸铁铸态组织的特点是具有比较高的铁素体含量(约为50w%或更高)，若使铸态组织中珠光体的含量增多，可通过加入Cu、Ni、Sn、Sd等珠光体稳定元素，此时珠光体量可达70w%左右，如若再进行正火处理，珠光体量可达90w%～95w%。

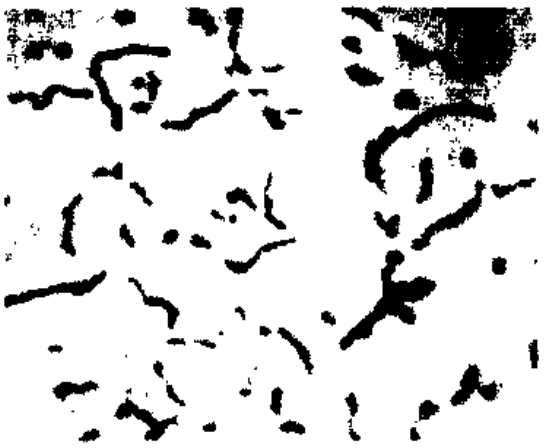


图10-20 蠕虫状石墨形态(100×)

蠕墨铸铁的力学性能介于基体组织相同

的灰铸铁和球铁之间。在成分一定时，蠕墨铸铁的强度、韧性、疲劳极限 σ_{-1}、耐磨性等均优于灰铸铁，对断面的敏感性（断面尺寸增厚而引起抗拉强度的下降）也较小。由于蠕虫状石墨是相互连接的，故塑性和韧性比球铁低，但强度接近球铁。蠕墨铸铁较球墨铸铁在性能上的优越性在于具有优良的抗热疲劳性能以及优良的导热性能，此外铸造性能、减振能力也优于球铁。因此，蠕墨铸铁广泛用来制造柴油机缸盖、气缸套、机座、电机壳、机床床身、钢锭模、液压阀等零件。

蠕墨铸铁的牌号用"蠕铁"二字的汉语拼音字母"RuT"加数字表示，其中数字代表最小抗拉强度值，如 RuT420，表示最小抗拉强度为 420MPa 的蠕墨铸铁。目前我国蠕墨铸铁的具体牌号见 JB4403—87。

10.2.4 特殊性能铸铁

在铸铁中加入某些元素，以形成具有特殊性能的铸铁（又称合金铸铁），如耐磨铸铁、耐热铸铁、耐蚀铸铁等。下面对这几种铸铁作一简要介绍。

1.耐磨铸铁

耐磨铸铁所制的零件按工作条件大致可分为两种类型：一种是在润滑条件下工作；另一种是在无润滑的干摩擦条件下工作。灰铸铁和白口铸铁的耐磨性就属于这两种不同的类型。灰铸铁制成的摩擦对，如汽缸套和活塞环，要求摩擦系数小，磨损量低，彼此不损害对方偶件，一般是在润滑状态下工作。而白口铸铁多半是在干摩擦情况下，要破坏摩擦对偶而保全自身并具有较长的工作寿命，如球磨机的衬板和磨球等。

在润滑条件下工作的耐磨铸铁，其组织应为软基体上分布着硬的组成相，软基体磨损后形成的沟槽可保持油膜。珠光体灰铸铁基本上符合这一要求，其中的铁素体为软基体，渗碳体层片为硬的组成物，而石墨片同时起着储油和润滑的作用。在灰铸铁的基础上加入适量的 Cu、Mo、P、Cr、Ti、V、Sb、RE 等合金元素，可强化基体，增加基体中珠光体的数量，同时也细化了珠光体和石墨，使铸铁的强度和硬度升高，从而具有良好的润滑性和抗咬合抗擦伤能力。例如磷含量高达 0.4w% ~ 0.6w%的高磷铸铁，在高磷铸铁的基础上加入铜和钛，得到的磷铜钛耐磨铸铁等就是常用的这类耐磨铸铁。

在干摩擦情况下，要求白口铸铁具有高硬度。共晶莱氏体中虽然渗碳体硬度高，但共晶奥氏体在一般情况下冷却后转变为珠光体，欲进一步提高白口铸铁的耐磨性，可通过在铸铁中加入 Cr、Ni、Mo、V 等元素，提高淬透性，得到铸态下具有马氏体组织的白口铸铁。白口铸铁虽然是一种良好的耐磨铸铁，但脆性大，对要求表面具有高硬度和耐磨性，心部具有一定韧性的零件，可采用激冷方法铸造的"激冷铸铁"制造，即将含有少量的 Cr、Mo、Ni、B 等元素的低合金铸铁液注入放有冷铁的金属模中成型，使之表面激冷处理，就可获得一定深度的白口表面层和心部为灰铸铁的"激冷铸铁"，其表面具有高硬度、高耐磨、心部具有一定韧性和强度。为了提高铸铁的韧性、强度和耐磨性，还可使用含锰量 5w% ~ 7w%、含硅量 3.3w% ~ 5w%的中锰合金球铁，其组织为马氏体 + 贝氏体 + 部分奥氏体 + 碳化物，具有很高的硬度和耐磨性的同时，又有一定的韧性。

2.耐热铸铁

铸铁的耐热性主要是指它在高温下抗氧化和抗生长的能力。氧化是铸铁在高温下与周围气氛接触使表层发生的化学腐蚀现象；生长是铸铁在反复加热冷却时使体积产生的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

不可逆胀大，即所谓“热生长”现象。铸铁的胀大严重时可达 10w%左右。铸件的生长原因是由于空气中氧通过铸铁的微孔及石墨渗入内部，生成密度较小的氧化物。另外，铸件中渗碳体在高温下分解，生成密度小体积大的石墨。由于工作温度过高还会引起基体组织转变。这些都使体积长大，其结果是使铸件失去精度，表面易出现裂纹。

普通灰口铸铁的耐热性较差。为了提高铸铁的耐热性，可向铸铁中加入 Si、Al、Cr 等合金元素，这些元素能使铸件在高温下形成一层致密的 SiO_2、Al_2O_3、Cr_2O_3 等氧化膜，保护内层不被继续氧化；此外这些元素还会提高铸铁的相变温度，使铸铁在使用的温度范围内不发生固态相变，以减少由此而造成的体积变化。耐热铸铁大多使用单相铁素体为基体的组织，并以球墨铸铁为好，这是因为铁素体基体在受热时不存在渗碳体分解的石墨化问题，球状石墨因呈孤立分布，互不相连，不至构成氧化性气体渗入铸铁内的通道。

耐热铸铁的种类分为硅系、铝系、硅铝系及铬系。铝系耐热铸铁的脆性大，温度骤变时易裂，且不易熔炼；铬系耐热铸铁的价格比较昂贵。在我国得到较广泛应用和发展的是硅系和硅铝系耐热铸铁。表 10-21 给出了几种耐热铸铁的牌号、成分、使用条件和应用举例。

表 10-21　耐热铸铁的成分、使用条件及应用举例

牌　号①	化学成分 /w%							使用条件	应用举例
	C	Si	Cr	Al + Mn	P	S			
RTCr16	1.6～2.4	1.5～2.2	15～18	—	<1.0	<0.10	<0.05	在空气炉气中耐热温度到900℃，有抗磨性，耐硝酸腐蚀	退火罐、煤粉烧嘴、炉栅、水泥焙烧炉零件、化工机械零件
RTSi5	2.4～3.2	4.5～5.5	0.5～1.0	—	<0.8	<0.20	<0.12	在空气炉气中耐热温度到900℃	炉条、煤粉烧嘴、锅炉用梳形定位板、换热器针状管
RQTSi5	2.4～3.2		—	—	<0.7	<0.10	<0.03	在空气炉气中耐热温度到800℃，硅含量为上限时到900℃	煤粉烧嘴、炉条、辐射管、烟道闸门、加热炉中间架
RQTAl5Si5	2.3～2.8	>4.5～5.2	—	>5.0～5.8	<0.5	<0.10	<0.02	在空气炉气中耐热温度到1050℃	焙烧机篦条、炉用件
RQTAl22	1.6～2.2	1.8～2.0	—	20～24	<0.7	<0.10	<0.03	在空气炉气中耐热温度到1100℃	锅炉用侧密封块、链式加热炉炉爪、黄铁矿焙烧炉零件

①牌号中 RT 为耐热铸铁代号，RQT 为耐热球墨铸铁代号，合金元素符号后面的数字表示该合金元素平均质量分数。

3、耐蚀铸铁

耐蚀铸铁的耐蚀原理基本上与不锈钢和耐酸钢相同，即通过向铸铁中加入 Si、Al、Cr、

Cu、Ni、P 等合金元素，提高基体的电极电位；使基体成为单相，尽量减少石墨数量、形成球状石墨，因为这可以减少微电池数目；在铸铁表面形成一层致密的保护膜。

耐蚀铸铁种类可分为高硅耐蚀铸铁、高铝耐蚀铸铁及高铬耐蚀铸铁等。应用最广泛的是高硅耐蚀铸铁，含硅量为(15～17)w%，金相组织为含硅合金铁素体＋石墨＋Fe_3Si_2(或 FeSi)。它具有优良的耐酸性，在硝酸、硫酸等有氧酸中均有很好的抗蚀性，但在碱性介质和盐酸、氢氟酸中，由于 SiO_2 保护膜受到破坏，使耐蚀性下降。对于在碱性介质中工作的零件，可采用 Al－Si 合金铸铁。高铬耐蚀铸铁中的铬含量高达(26～36)w%，能在铸铁表面形成 Cr_2O_3 保护膜，并能提高基体的电极电位。因此高铬铸铁不仅具有优良的耐蚀性，同时具有优异的耐热性，而且力学性能也良好。主要缺点是耗铬量太大。

10.3 有色金属及合金

把钢铁以外的金属及合金称为有色金属，同时把密度低于 $4.5\times103kg/m^3$ 的金属称为轻金属。因有色金属及其合金具有很多钢铁材料不具备的特殊性能，如比强度高、导电性好、耐蚀性和耐热性高等，在航空、航天、航海、机电、仪表等工业中起重要作用。有色金属材料的种类很多，应用领域宽广，本节仅对用作结构材料的铝合金、铜合金、钛合金作一扼要介绍。

10.3.1 铝及铝合金

1.纯铝

铝是自然界蕴藏量最丰富的金属，约占地壳质量的 8w%左右。

铝作为一种金属材料，具有三大优点，使得它在有色金属中占据非常重要的地位。一是质量轻，比强度高。铝的密度为 $2.7\times10^3kg/m^3$，除了镁和铍以外，它是工程金属中最轻的。虽然强度很低(σ_b＝80～100MPa)，合金化以后的强度也不及钢，弹性模量只有钢的 1/3，但就比强度、比刚度而言，铝合金较钢有更大的优势，因此，飞机的主框架要选用铝合金；二是具有良好的导电、导热性。其导电率约为铜的 60w%，如果按单位质量计，铝的导电率则超过了铜，在远距离输送的电缆中常代替铜线；三是耐腐蚀性好。铝可与大气中的氧迅速作用，在表面生成一层 Al_2O_3 薄膜，保护内部的材料不受环境侵害。

铝具有面心立方晶体结构，结晶后无同素异构转变，表现出极好的塑性，适于冷热加工成型。

工业纯铝的纯度为(99.7～99.8)w%，其他为杂质，如铁、硅、铜、锌、镁等。

工业纯铝的牌号用“铝”字汉语拼音字头“L”后加顺序数字表示。L04～L01 为高纯铝，L0 及 L00 为工业高纯铝，用于科学研究、化工工业及一些特殊场合；L1～L7 为工业纯铝，其牌号后数字越大，则表示纯度越低，可用于制作铝箔、导线、电缆及导热和日用器皿。纯铝的牌号及杂质含量见表 10-22。

工业纯铝的强度虽可经过加工硬化予以提高，但终因强度和硬度都很低，难以作为工程结构材料使用。

2.铝合金

在铝中加入合金元素，配制成各种成分的铝合金，再经过冷变形加工或热处理，是提

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

高纯铝强度的有效途径。目前工业上使用的某些铝合金强度已高达600MPa以上，且仍保持着密度小、抗腐蚀性好的特点。

表 10-22 纯铝的牌号及杂质含量

名称	牌号	化学成分 /w%					
		Al(≥)	Fe(≤)	Si(≤)	Fe+Si(≤)	Cu(≤)	杂质总量(≤)
高纯铝	L04	99.996	0.0015	0.0015	—	0.001	0.004
	L03	99.990	0.0030	0.0025	—	0.005	0.010
	L02	99.970	0.0150	0.0150	—	0.005	0.030
	L01	99.930	0.0400	0.0400	—	0.010	0.070
工业高纯铝	L0	99.900	0.0600	0.0600	0.0950	0.005	0.100
	L00	99.850	0.1000	0.0800	0.1420	0.008	0.150
工业纯铝	L1	99.700	0.1600	0.1600	0.2600	0.010	0.300
	L2	99.600	0.2500	0.2000	0.3600	0.010	0.400
	L3	99.500	0.3000	0.3000	0.4500	0.015	0.500
	L4	99.300	0.3000	0.3500	0.6000	0.050	0.600
	L5	99.000	0.5000	0.5000	0.9000	0.020	1.000
	L6	98.800	0.5000	0.5500	1.0000	0.100	1.200
	L7	98	1.1000	1.0000	1.8000	0.050	2.000

(1)铝合金的分类

根据铝合金的成分和生产工艺特点，通常将铝合金分为变形铝合金和铸造铝合金。所谓变形铝合金，是指合金经熔化后浇成铸锭，再经压力加工(锻造、轧制、挤压等)制成板材、带材、棒材、管材、线材以及其它各种型材，要求具有较高的塑性和良好的工艺成型性能。铸造铝合金则是将熔融的合金液直接浇入铸型中获得成型铸件，要求合金应具有良好的铸造性能，如流动性好、收缩小、抗热裂性高。

在铝中通常加入的合金元素有Cu、Mg、Zn、Si、Mn及稀土元素。这些元素在固态铝中的溶解度一般都是有限的，它们与铝所成的相图大都具有二元共晶相图的特点，相图的一般形式如图10-21所示。在相图上可以直观划分变形铝合金和铸造铝合金的成分范围。相图上最大饱和溶解度D是这两类合金的理论分界线。溶质成分低于D点的合金，加热时均能形成单相固溶体组织，塑性好，适于压力加工，故划归为变形铝合金。成分位于D点右侧的合金熔点低，结晶时发生共晶反应，固态下具有共晶组织，塑性较差，但流动性好，适于铸造，故划归为铸造铝合金。但应指出，以D点成分划分铝合金的类别不是绝对的，因为有些铝合金的成分虽在D点以右，但仍可压力

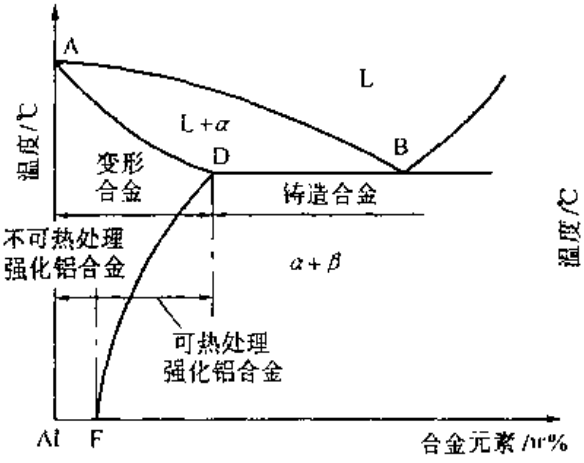


图 10-21 铝合金分类示意图

加工，属于变形铝合金；而有些合金成分虽在 FD 之间，却也可用于铸造。变形铝合金又分为可热处理强化和不可热处理强化两类，凡成分在 F 点左侧的合金，由于从室温到液相出现前，均为单相 α 固溶体，其成分不随温度的变化而发生改变，故不能进行热处理强化，即为不可热处理强化的铝合金，但它们能通过形变强化（加工硬化）和再结晶处理来调整其组织性能。成分在 FD 之间的铝合金，其固溶体的成分随温度的变化而发生改变，可以通过热处理改性，即属于可热处理强化的铝合金。

(2)铝合金的强化

固态铝无同素异构转变，因此铝合金不能像钢一样借助于相变强化。合金元素对铝的强化作用主要表现为固溶强化、时效强化、过剩相强化和细化组织强化。对不可热处理强化的铝合金进行冷变形是这类合金强化的重要方式。

①固溶强化合金　元素加入纯铝中后，形成铝基固溶体，导致晶格发生畸变，增加了位错运动的阻力，由此提高铝的强度。合金元素的固溶强化能力同其本身的性质及固溶度有关。但由于在一些铝的简单二元合金中，如 Al－Zn、Al－Ag 合金系，组元间常常具有相似的物理化学性质和原子尺寸，固溶体晶格畸变程度低，导致固溶强化效果不高。因此，铝的强化不能单纯依靠合金元素的固溶强化作用。

②时效强化　时效强化是铝合金强化的一种重要手段，时效强化又称沉淀强化。所谓时效，是指类似于图 10-21 中 FD 成分的铝合金经固溶处理（铝合金加热到单相区保温后，快速冷却得到过饱和固溶体的热处理操作称为固溶处理，也称淬火）后在室温或较高的环境温度下，随着停留时间的延长其强度、硬度升高，塑性和韧性下降的现象。一般把合金在室温放置过程中发生的时效称为自然时效；而把合金在加热条件下发生的时效称为人工时效。铝合金的时效强化与钢的淬火、回火根本不同。钢淬火后得到含碳过饱和的马氏体组织，强度、硬度显著升高而塑性韧性急剧降低，回火时马氏体发生分解，强度、硬度降低，塑性和韧性提高；而铝合金固溶处理（淬火）后虽然得到的也是过饱和固溶体，但强度、硬度并未得到提高，塑性韧性却较好，它是在随后的过饱和固溶体发生分解的过程中出现时效现象的。

研究认为，铝合金的时效强化与其在时效过程中所产生的组织有关。下面以 Al－4w%Cu 合金为例说明组织变化与时效的关系。图 10-22 为 Al－Cu 合金二元相图，由图可见，铜在铝中有较大的固溶度（584℃时为 5.65w%），且固溶度随温度下降而减小（室温时为 0.46w%）。该合金在室温时的平衡组织为 α + $CuAl_2$（$CuAl_2$ 即为平衡相 θ），加热到固相线以上，第二相 $CuAl_2$ 完全溶入 α 固溶体中，

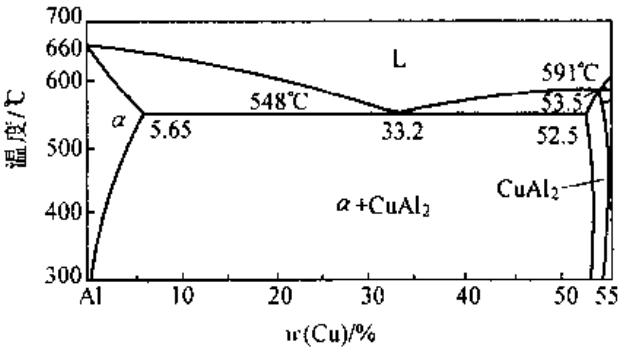


图 10-22　Al－Cu 二元相图

淬火后获得铜在铝中的过饱和固溶体。这种过饱和固溶体是不稳定的，有自发分解的倾向。当给予一定的温度与时间条件时，便要发生分解。时效过程基本上就是过饱和固溶体分解（沉淀）的过程，亦即组织转变过程。它包括以下四个阶段。a)在时效初期，铜原子

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

逐步自发地偏聚于 α 固溶体的{100}晶面上，形成铜原子富集区，称为 GP[Ⅰ]区。由于 GP[Ⅰ]区中铜原子的浓度较高，引起点阵的严重畸变，使位错的运动受阻，因而合金的强度、硬度提高。b)随着时间的延长或温度的提高，在 GP[Ⅰ]区的基础上，铜原子进一步偏聚，使 GP 区扩大并有序化，即铝、铜原子按一定方式规则排列，称为 GP[Ⅱ]区。GP[Ⅱ]区可视为中间过渡相，常用 θ''表示，其化学成分接近 $CuAl_2$。由于 θ''相的晶格常数与 α 相不同，且又与 α 相保持共格，因此其周围基体将产生更大的弹性畸变(如图 10-23(a)所示)，这对位错运动的阻碍会更大，合金得到进一步强化。可以说，过渡相的数量越多，弥散度越大，所获得的强化效果就越大。c)随着时效过程的进一步发展，铜原子在 GP[Ⅱ]区继续偏聚，并形成与基体半共格的过渡相 θ'，此时，α 晶格畸变减轻，对位错运动的阻碍减弱，合金的硬度开始下降。由此可见，共格畸变的存在是造成合金时效强化的重要因素。d)时效后期，过渡相 θ'完全从母相 α 中脱溶，形成与基体无共格关系的平衡相 θ(如图 10-23(b)所示)，使共格畸变随之消失，合金的强度、硬度进一步降低，即所谓“过时效”。

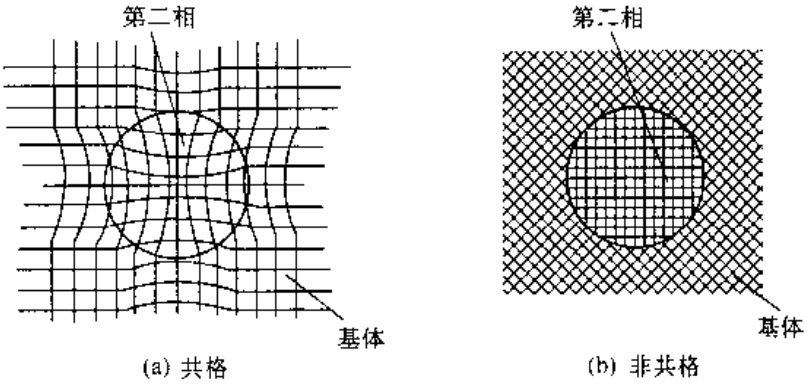


图 10-23 第二相与基体晶格关系示意图

(a)共格；(b)非共格

综上，Al－4w%Cu 合金时效时组织的基本变化过程可以概括为：合金淬火→过饱和 α 固溶体→形成铜原子富集区(GP[Ⅰ]区)→铜原子富集区有序化(GP[Ⅱ]区)→形成过渡相 θ'→析出稳定相 $\theta(CuAl_2)$，最终获得的组织为平衡的 α 固溶体＋稳定相 $\theta(CuAl_2)$。

除时效时间外，时效强化效果还受到时效温度、淬火温度、淬火冷却速度以及合金中空位、位错等晶体缺陷的影响。一般说来，时效温度越高，原子的活动能力越强，沉淀相脱溶的速度越快，达到峰时效所需的时间越短，峰值硬度较低温时效时低，如图 10-24 所示。淬火温度越高、淬火冷却速度越快，所得到的固溶体过饱和度越大，时效后的强化效果越明显。而合金中的空位和位错密度越大，合金的沉淀速度越快。

③过剩相(第二相)强化　当铝中加入的合金元素含量超过其极限溶解度时，合金在淬火加热时便有一部分不能溶入固溶体而以第二相存在，又称过剩相。这些过剩相多为硬而脆的金属间化合物，它们在铝合金中起阻碍位错滑移和运动的作用，使合金的强度和硬度提高，而塑性和韧性降低。铝合金中的过剩相在一定限度内，数量越多，其强化效果越好，但当过剩相的数量超过该限度时，合金由于过脆反而导致其强度急剧降低。

④细化组织强化　在铝合金中添加微量合金元素细化组织是提高铝合金力学性能的另一种重要手段。细化组织包括细化铝合金固溶体基体和过剩相组织。铸造铝合金中常

加入微量元素(变质剂)进行变质处理来细化合金组织,既能提高合金强度,又会改善其塑性和韧性。例如在铝硅合金中加入微量钠、钠盐或锑作变质剂来细化组织,可使合金的塑性和强度显著提高。在变形铝合金中添加微量钛、锆、铍以及稀土等元素,它们能形成难熔化合物,在合金结晶时作为非自发晶核,起细化晶粒作用,提高合金的强度和塑性。

⑤冷变形强化　对合金进行冷变形,能增加其内部的位错密度,阻碍位错运动,提高合金强度。这对不能热处理强化的铝合金提供了强化的途径和方法。

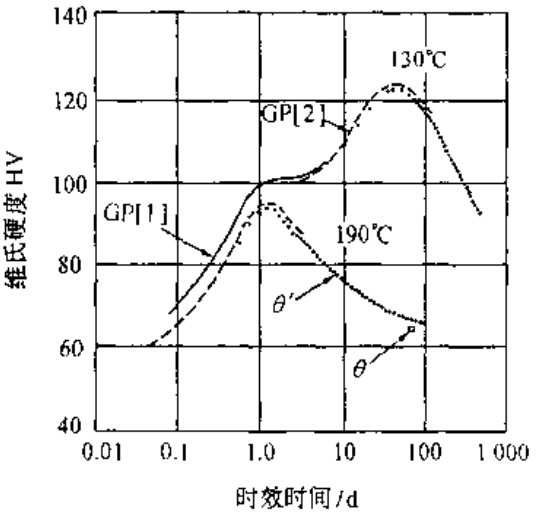


图 10-24　Al－Cu 合金 130℃和 190℃时效硬化曲线

(3)铝合金的热处理

为获得优良的力学性能,铝合金在使用前一般需经热处理,主要工艺方法有退火、时效强化处理以及回归处理等。

①退火　退火主要用于变形加工的产品和铸件,根据目的不同可分为再结晶退火、低温退火和均匀化退火。再结晶退火也称软化退火,适用于所有变形铝合金。这种退火是将已变形的工件加热到再结晶温度以上,保温一段时间后空冷,其目的在于消除加工硬化,改善合金的塑性,以便继续进行成形加工,如冷轧板的中间退火。低温退火,即在再结晶温度以下保温后空冷,目的是为了消除内应力,适当增加塑性,以利于随后进行小变形量的成形加工,同时保留一定的加工硬化效果,这是不可热处理强化铝合金通常采用的热处理方法。均匀化退火即扩散退火,是为消除铝合金铸锭或铸件的成分偏析及内应力,提高塑性,降低加工及使用过程中变形开裂倾向而进行的处理,通常在高温下长时间保温后空冷。

②时效强化处理　时效强化处理包括淬火(固溶处理)和时效。铝合金淬火的目的是为了得到最大浓度的过饱和固溶体,以便通过时效获得高的强度和硬度。淬火温度的选择,既要考虑获得最大浓度的固溶体,又要防止因淬火加热温度高在组织中出现低熔点共晶体的熔化,在实际生产中,铝合金的淬火加热温度往往通过试验来确定;淬火加热时间的长短应根据加热设备、工件尺寸和工件加热前的组织状态等不同而定;淬火加热后的冷却速度,应抑制合金不析出次生相及防止变形或开裂为原则,通常的冷却介质为水、油、熔盐及其它液体介质,其中最常用的是水,通过调整水的温度,可达到控制冷却速度的目的。铝合金时效的基本参数是加热温度与保温时间。实践证明,适用的时效温度与合金熔点之间存在以下关系:$T_{时效} \approx (0.5 \sim 0.6) T_{熔}$,式中 $T_{时效}$ 与 $T_{熔}$ 均为绝对温度,时效保温时间应根据合金种类、时效温度及工件尺寸等具体情况而定。

③回归处理　将经过自然时效的铝合金在 200～250℃短时间(几秒至几分钟)加热,然后迅速水冷,可使合金的性能又回到接近淬火状态的水平,即可重新变软,这种现象称为回归。经回归处理的合金在室温下放置一段时间,硬度和强度又重新上升,即会产生自然时效,但回归次数一般不超过 3～4 次。在飞机制造业中,常采用回归处理使铝合金软

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

化，以便从容自如地进行铆接和修复工作。人工时效后的铝合金没有回归现象。

(4)变形铝合金

变形铝合金依据其主要性能特点分为防锈铝合金(简称防锈铝)、硬铝合金(简称硬铝)、超硬铝合金(简称超硬铝)和锻铝合金(简称锻铝)四种，其中防锈铝合金为不可热处理强化的铝合金，其余三种为可热处理强化的铝合金。变形铝合金的牌号采用汉语拼音字母加顺序号表示。代表上述四种变形铝合金的字母分别为：LF(防锈铝)；LY(硬铝)；LC(超硬铝)；LD(锻铝)。如 LF6 表示 6 号防锈铝，LY12 表示 12 号硬铝，等等。常用变形铝合金的牌号、化学成分、力学性能见表 10-23。

表 10-23 常用变形铝合金的代号、成分及力学性能

组别	代号	化学成分 /w%					直径板厚	应状态	试样状态①	力学性能	
		Cu	Mg	Mn	Zn	其它	mm			σ_b MPa	δ_{10} w%
防锈铝	LF5	0.10	4.8～5.5	0.30～0.60	0.20	—	≤φ200	BR	BR	265	15
	LF21	0.20	—	1.0～1.6	—	—	所有	BR	BR	<167	20
硬铝	LY1	2.2～3.0	0.20～0.50	0.20	0.10	Ti:0.15	—	—	BM BCZ	—	—
	LY11	3.8～4.8	0.40～0.80	0.40～0.80	0.30	Ti:0.15	>2.5～4.0	Y	M CZ	<235 373	12 15
	LY12	3.8～4.9	1.2～1.8	0.30～0.90	0.30	Ti:0.15	>2.5～4.0	Y	M CZ	≤216 456	14 8
超硬铝	LC4	1.4～2.0	1.8～2.8	0.20～0.60	5.0～7.0	Cr:0.10～0.25	0.5～4.0	Y	M	245	10
							>2.5～4.0	Y	CS	490	7
							φ20～100	BR	BCS	549	6
锻铝	LD2	0.20～0.60	0.45～0.90	Mn或Cr 0.15～0.35	—	Si:0.5～1.2 Ti:0.15	φ20～150	R BCZ	BCS	304	8
	LD5	1.8～2.6	0.40～0.80	0.40～0.80	0.30	Si:0.7～1.2 Ti:0.15	φ20～150	R BCZ	BCS	382	10

①试样状态：B 为不包铝(无 B 者为包铝)；R 为热加工；M 为退火；C 为淬火；CZ 为淬火＋人工时效；Y 为硬化(冷轧)。

①防锈铝合金　防锈铝合金主要是 Al－Mn 系及 Al－Mg 系合金。因其时效硬化效果不明显，所以不宜热处理强化，但可通过加工硬化来提高强度和硬度。这类合金主要性能特点是具有优良的抗蚀性，故称为防锈铝合金。此外，这类合金还具有良好的塑性和焊接性，适宜制造需深冲、焊接和在腐蚀介质中工作的零、部件。

LF21 是 Al－Mn 系防锈铝合金常用的牌号，化学成分为(1.0～1.6)w%Mn，室温下合金组织为 α 固溶体和金属间化合物 Al_6Mn。由于 α 固溶体和 Al_6Mn 的电极电位几乎相等，所以耐蚀性好，Mn 固溶在 Al 中起固溶强化作用，但因其时效强化效果不佳，故此合金不

可热处理强化。

图 10-25 是 Al－Mg 合金相图，可见，Mg 在 Al 中溶解度较大，并随温度的下降而显著减小。经固溶处理，可充分发挥 Mg 的固溶强化效果，理论上应具备强烈的时效强化效应。但由于时效过程中形成的过渡相与基体不发生共格关系，因此合金时效强化效果甚微。此类合金的主要特点是密度小于纯铝，强度大于 Al－Mn 合金，且耐蚀性优良。LF2、LF5 等是 Al－Mg 系防锈铝合金的常用牌号。

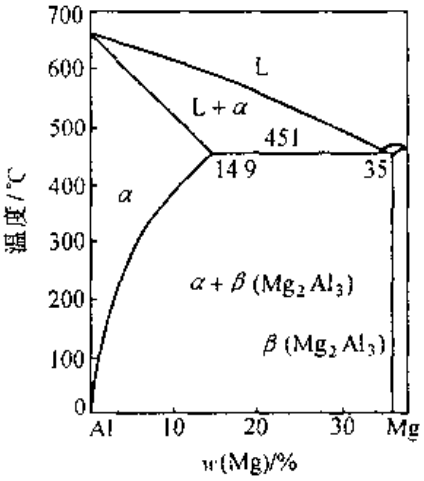


图 10-25　Al－Mg 合金相图

②硬铝合金　Al－Cu－Mg 系合金是使用较早、用途广泛的铝合金，由于该合金强度和硬度高，故称为硬铝，又称杜拉铝。Cu 与 Mg 在铝中除可形成固溶体起固溶强化作用外，更主要的是形成强化相 $\theta(CuAl_2)$ 和 $S(CuMgAl_2)$，在淬火后的时效过程中，能形成这些相的过渡相，引起基体晶格畸变而显著提高合金的强度和硬度。因此该合金具有明显的热处理强化能力。合金中 Cu、Mg 含量低、强化相少，强度较低而塑性高；Cu、Mg 含量高，强化相多，强度高而塑性较低。合金中 Cu 与 Mg 的比值不同，则所形成的强化相不同，强化效果也不同。Cu/Mg 比值高，主要形成 θ 相；而 Cu/Mg 比值低，则主要形成 S 相。当合金中同时存在 θ 相和 S 相时，合金的时效强化效果最大。硬铝合金中除 Cu 与 Mg 外，还加入少量的 Mn，目的是提高合金的耐蚀能力和力学性能。

硬铝合金的常用牌号有 LY1、LY11、LY12 等，其中 LY1 含 Cu、Mg 量较低，是低合金硬铝，强化效果小，主要用作铆钉，常称铆钉硬铝。LY11 属中合金硬铝，强度较高，塑性也较好，主要用作中等强度的结构件，如整流罩、螺旋桨等。LY12 属高合金硬铝，时效后具有更高的强度和硬度，但塑性较差，主要用作较高强度的结构件，如飞机翼梁、翼肋等，是目前最重要的飞机结构材料。

由于硬铝合金的耐蚀性不高，通常需进行阳极化处理，使其表面形成（包覆）一层纯铝，称为包铝。

③超硬铝合金　超硬铝属于 Al－Zn－Mg－Cu 系列合金。由于比硬铝多含了一些 Zn，强化相中除了 θ 相和 S 相外，还能形成多种复杂的强化相，如 η 相（$MgZn_2$）、T 相（$Al_2Mg_3Zn_3$）等，且这些相在 Al 中有很高的溶解度并随温度的下降而显著减小，故这类合金有强烈的时效强化效果。因其强度超过硬铝，是变形铝合金中强度最高的一类铝合金，故称超硬铝合金。超硬铝合金耐蚀性低，故也需要包铝保护。由于超硬铝电位比纯铝低，故采用电位更低的含 Zn 量为 1w%的 Al－Zn 合金作包铝层。

LC4 是超硬铝的代表性牌号，具有较高的综合力学性能，是使用最广泛的一种超硬铝合金，主要用作受力大的重要结构件和承受高载荷的零件，如飞机大梁、翼肋、加强框等。

④锻铝合金　锻铝为 Al－Mg－Si－Cu 系，由于每种元素的含量较少，因而具有良好的热塑性，宜于加工外形复杂的锻件，故称为锻铝。该合金系是在 Al－Mg－Si 系基础上加入 Cu 和少量 Mn 发展起来的。Al 中加入 Mg 和 Si 能形成强化相 Mg_2Si，具有明显的时效强化效应，加 Cu 后，还可出现 W 相（$Cu_4Mg_5Si_4Al$）、θ 相（$CuAl_2$）和 S 相（Al_2CuMg），这些

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

相均可起时效强化作用。随 Cu 含量增加，时效强化能力提高，但抗蚀性下降。Mn 的加入，可提高抗蚀性和力学性能。

锻铝的常用牌号有 LD2、LD5 等，主要用作形状复杂、受力较大的锻件，如航空发动机活塞、直升机的桨叶等。

⑤铝锂合金　铝锂合金是近年来铝材料研究中开发出来的一种新型变形铝合金。锂是最轻的金属，其密度仅为 $0.534 \times 103kg/m^3$，在铝中加入 $1w\%$ 的锂，就能降低密度 $6w\%$，加入 $(2\sim3)w\%$ 的锂可以将密度降低 $10w\%$，铝锂合金的比强度、比刚度优于硬铝合金及钛合金，因此，铝锂合金作为取代传统铝合金的新型结构材料，在航空和航天工业中具有极大的技术经济意义。锂的加入可同时提高合金的耐疲劳性能与耐低温性。锂在铝中有较高的溶解度，并随温度而明显变化，所以铝锂合金具有明显的时效强化效应，属于可热处理强化的铝合金。铝锂合金在时效过程中以弥散质点形式析出的过渡相 δ' (Al_3Li)为有序超点阵结构，与基体完全共格，对位错运动具有强烈的阻碍作用，是合金中主要强化相。但因 δ'相被位错切过后，易产生共面滑移，使位错塞积形成应力集中，引起材料早期失效断裂，因此二元 Al－Li 合金的强度和塑性较低，实用意义不大。在二元 Al－Li 合金中添加 Cu、Mg、Zr、Ag、Cr 等多种合金元素，可改善合金的综合性能。目前，已开发的铝锂合金大致有三个系列，即 Al－Cu－Li 系合金、Al－Mg－Li系合金和 Al－Li－Cu－Mg 系合金。Al－Mg－Li 系合金中的典型合金是前苏联研制的 1420 合金，含有$(1.8\sim2.1)w\%$Li，$(4.9\sim5.5)w\%$Mg，$(0.08\sim0.15)w\%$Zr，主要强化相为 δ'和 $T1$ 相(Al_2MgLi)。该合金密度低，具有优良的可焊性和抗腐蚀性，已成功用于制造飞机的一些结构件、火箭和导弹的壳体、燃料箱等，并取得明显的减重效果。Al－Li－Cu－Mg 系中几种典型牌号的合金中(如成分为$(2.3\sim2.6)w\%$Li，$(1.0\sim1.6)w\%$Cu，$(0.6\sim1.3)w\%$Mg，$(0.08\sim0.16)w\%$Zr 的合金等)都含有 δ'、S($CuMgAl_2$)、$T1$ 和 θ'($CuAl_2$)相等多种强化相，具有很好的强度、塑性和韧性，性能已达到部分取代硬铝和超硬铝的水平，是目前西方发达国家致力研究和生产的重点铝锂合金，并已在航空和航天领域获得了实际应用。

锂的含量不大于 $2.5w\%$时可以采用传统的加工方法，要进一步减轻质量以及提高强度，就需要将锂的含量提高到 $4w\%$，此时必须采用快速凝固加工法。快速凝固法是将合金以液体状态喷成微小的液滴，使之快速凝固，得到合金的粉末。再使用粉末冶金技术加工成所需的形状。在快速凝固过程中能够形成铝与一些过渡金属(Fe、Cr 等)的中间化合物，如 Al6Fe。这样的合金在常温下与普通合金没有什么区别，而在高温下就显示出很高的强度。因为其他合金在高温下会发生再结晶或过度时效，而快速凝固合金中的中间化合物的结构不会改变。近年来，用快速凝固和粉末冶金技术制备铝锂合金，以提高合金的综合性能、扩展合金的应用领域已引起了人们的极大关注。

(5)铸造铝合金

铸造铝合金中加入的合金元素主要有 Si、Cu、Mg、Mn、Ni、Cr、Zn、RE 等。依合金中主加元素种类的不同，铸造铝合金可分为 Al－Si 系、Al－Cu 系、Al－Mg 和 Al－Zn 系四类，其中 Al－Si 系应用最为广泛。铸造铝合金的牌号用“铸”、“铝”两字的汉语拼音字首“ZL”后加三位数字表示。第一位数表示合金类别(如数字 1 表示 Al－Si 系、2 表示 Al－Cu 系、3 表示 Al－Mg 系、4 表示 Al－Zn 系)，后两位数字表示合金顺序号。顺序号不同，化学成分也不一样。表 10-24 列出了常用铸造铝合金的牌号和化学成分，表 10-25 给出了常用铸造铝合金的力学性能。

表 10-24　常用铸造铝合金的牌号和化学成分

合金系别	合金牌号	化学成分 /w%						
		Si	Cu	Mg	Zn	Mn	RE	其他
Al－Si 系	ZL101	6.0～8.0	—	0.2～0.4	—	—	—	—
	ZL102	10.0～13.0	—	—	—	—	—	—
	ZL103	4.5～5.5	1.5～3.0	0.35～0.6	—	0.6～0.9	—	—
	ZL104	8.0～10.5	—	0.17～0.3	—	0.2～0.5	—	—
	ZL105	4.5～5.5	1.0～1.5	0.35～0.6	—	—	—	—
Al－Cu 系	ZL201	—	4.5～5.3	—	—	0.6～1.0	—	Ti:0.15～0.35
	ZL202	—	4.8～5.3	—	—	0.6～1.0	—	Ti:0.15～0.35
	ZL203	—	4.0～5.0	—	—	—	—	—
Al－Mg 系	ZL301	—	—	9.5～11.5	—	—	—	—
	ZL302	0.8～1.2	—	10.5～13	—	—	—	Ti:0.05～0.15
	ZL303	0.8～1.3	—	4.5～5.5	—	0.1～0.4	—	—
Al－Zn 系	ZL401	6.0～8.0	—	0.1～0.3	7.0～12.0	—	—	—

表 10-25　常用铸造铝合金的力学性能

合金牌号	铸造方法①	热处理状态	力学性能(不小于)		
			σ_b/MPa	δ/%	HB
ZL101	J	T5	206	2	60
	S	T5	196	2	60
ZL102	SB、YB	T2	137	1	50
ZL103	S	T5	216	0.5	75
	J	T5	245	0.5	75
ZL104	SB	T6	226	2	70
	J	T6	235	2	70
ZL201	S	T4	294	8	70
	S	T5	333	4	90
ZL202	S	T5	392	8	90
ZL203	S	T5	216	3	70
	J	T5	226	3	70
ZL301	S、J	T4	284	9	60
ZL302	S、J	T4	226	1.5	90
ZL303	S、J	—	147	1	55
ZL401	S	—	196	2	80
	J	—	245	1.5	90

①S－砂型铸造；J－金属型铸造；Y－压力铸造；B－不变质处理；T2－退火；T4－淬火＋自然时效；T5－淬火＋不完全人工时效(时效温度低或时间短)；T6－淬火＋完全人工时效。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

①Al－Si 系铸造铝合金　Al－Si 系合金是工业上使用最为广泛的铸造铝合金，这是因为该系合金在液态下具有很好的流动性，凝固时的补缩能力强，热裂倾向小。

Al－Si 系铸造铝合金又称硅铝明，仅由 Al、Si 两组元组成的二元合金称为简单硅铝明（ZL102 即属于简单硅铝明）。图 10-26 是 Al－Si 二元合金相图，属共晶型。在共晶温度时，Si 在 Al 中的最大溶解度只有 1.65w%，因而从固溶体中再析出 Si 的数量很少，几乎不产生强化作用，因此简单硅铝明一般被认为是不可热处理强化的铝合金。一般情况下，简单硅铝明铸造后的组织为粗大针状的硅与铝基 α 固溶体构成的共晶体，其间偶尔有少量板块状初晶硅（图 10-27），这种组织的力学性能很差，强度与塑性都很低，不能满足使用要求。为改善合金的力学性能，通常对这种成分的合金进行变质处理，即在合金中加入微量钠（0.005w% ~ 0.15w%Na）或钠盐（2/3NaF + 1/3NaCl）。变质处理后，由于共晶点移向右下方，ZL102 合金处于亚共晶区，如图 10-28 所示，故合金中的初晶硅消失，而粗大的针状共晶硅细化成细小条状或点状，并在组织中出现初晶 α 固溶体，如图 10-29，因此合金的力学性能大为改善，抗拉强度可由变质前的 130 ~ 140MPa 提高到 170 ~ 180MPa，延伸率 δ 由（1 ~ 2）w%提高到（3 ~ 8）w%。但因变质后的强度仍不够高，故通常只用于制造形状复杂强度要求不高的铸件，如内燃机缸体、缸盖、仪表支架、壳体等。

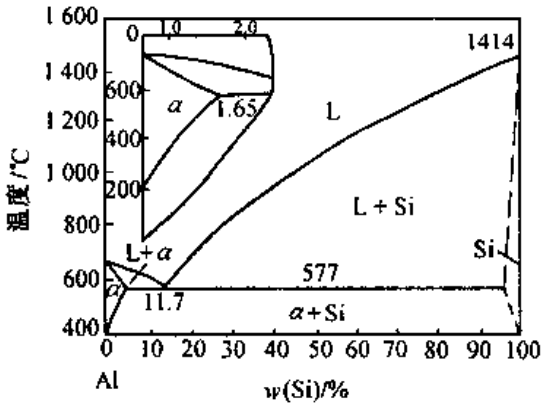


图 10-26　Al－Si 相图

图 10-27　ZL102 合金的铸态组织（未变质处理，100×）

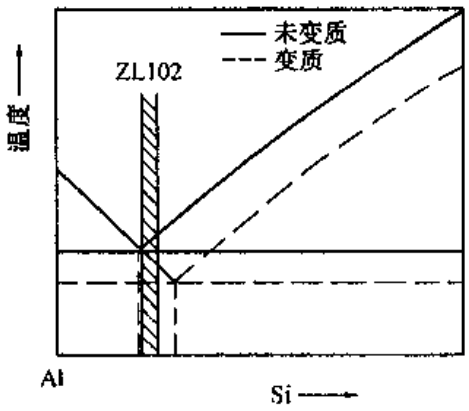


图 10-28　变质处理对 Al－Si 状态图的影响

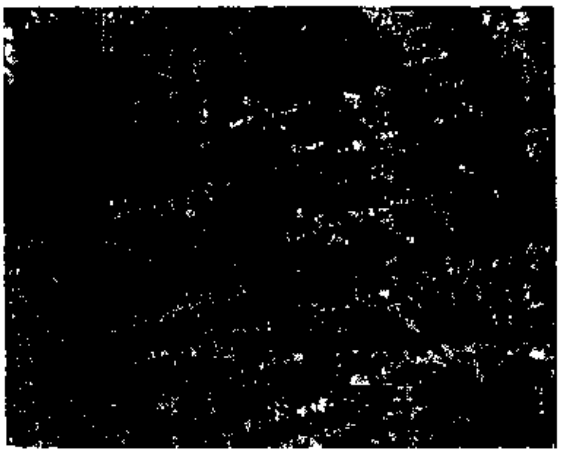


图 10-29　ZL102 合金的铸态组织（已变质处理，100×）

简单硅铝明是不能热处理的，但只要在合金中加入 Cu、Mg、Mn 等合金元素，就构成了复杂硅铝明。由于组织中出现了更多的强化相，如 $CuAl_2$，Mg_2Si 及 Al_2CuMg 等，在变质处理和时效强化的综合作用下，可使复杂硅铝明强度得到很大提高(见表 10-25)。复杂硅铝明常用来制造汽缸体、风扇叶片等形状复杂的铸件。

②其他铸造铝合金　除 Al－Si 系铸造铝合金外，其它几类铸造铝合金也有各自的特点，并广为应用。

Al－Cu 系铸造铝合金是以 Al－Cu 为基的二元或多元合金。Al 与 Cu 形成的 θ ($CuAl_2$)相与铝基固溶体可以形成低熔点的共晶组织，铸造时具有较好的流动性。该系合金有较高的强度，并借助于加入 Ni、Mn 等合金元素提高耐热性，常用于要求强度或温度较高的零件。该系合金的最大缺点是耐蚀性差。ZL203 合金为简单二元 Al－Cu 合金，主要强化相为 θ($CuAl_2$)相，时效强化能力好，具有较高的强度和塑性。但该合金的铸造性能较差，线收缩及热裂倾向大，且耐蚀性低，通常用于铸造形状比较简单、承受中等或较高载荷的铸件，使用温度一般低于 200℃。ZL201 和 ZL202 同属 Al－Cu－Mn 系合金，实际上为一个合金，只不过是 ZL202 合金的杂质元素含量较低。这两种合金具有较高的室温和高温性能，为高强耐热铸造铝合金，适于制造在 250℃以下工作的形状复杂、强度和塑性要求不太高的大型铸件，其优质铸件可以部分取代铝合金锻件。

Al－Mg 系铸造铝合金是密度最小、耐蚀性最好、强度最高的铸造铝合金，且抗冲击和切削加工性能良好，但铸造工艺性能和耐热性能较差。该系铸造铝合金常用于铸造承受冲击载荷、振动载荷和耐海水或大气腐蚀，形状较简单的零件或接头，其中 ZL303 还适宜制造要求耐蚀性好、表面美观的装饰性零件。

Al－Zn 合金是最便宜的一类铸造铝合金，具有较高强度，无特别突出的优点，主要缺点是抗蚀性较差。ZL401 合金中含有较高的 Si，主要用于铸造工作温度不超过 200℃、形状复杂、受力不大的零件。

10.3.2　钛及钛合金

钛在地壳中的含量约为 1w%。钛及其合金由于具有比强度高、耐热性好、抗蚀性能优异等突出优点，自 1952 年正式作为结构材料使用以来，发展极为迅速。目前，在航空工业和化工工业中得到了广泛的应用。但钛的化学性质十分活泼，因此钛及其合金的熔铸、焊接和部分热处理均要在真空或惰性气体中进行，致使生产成本高，价格较其它金属材料贵得多。

1.纯钛

钛是一种银白色的金属，密度小($4.5\times10^3 kg/m^3$)、熔点高(1668℃)，有较高的比强度和比刚度、较高的高温强度，这使得在航空工业上钛合金的用量逐渐扩大并部分取代了铝合金。钛的热膨胀系数很小，在加热和冷却过程中产生的热应力较小。钛的导热性差，约为铁的 1/5，摩擦系数大，所以钛及其合金的切削、磨削加工性能较差。在 550℃以下的空气中，钛的表面很容易形成薄而致密的惰性氧化膜，因此，它在氧化性介质中的耐蚀性比大多数不锈钢更为优良，在海水等介质中也具有极高的耐蚀性；钛在不同浓度的硝酸、硫酸、盐酸以及碱溶液和大多数有机酸中，也具有良好的耐蚀性；但氢氟酸对钛有很大的腐蚀作用。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

纯钛具有同素异晶转变，在882.5℃以上直至熔点具有体心立方晶格，称为β-Ti，在882.5℃以下具有密排六方晶格，称为α-Ti。一般说来，具有密排六方晶格的金属像Zn、Cd、Mg等都是较脆的，不易塑性变形，但α-Ti的塑性远比它们要高，可在室温下进行冷轧，其厚度减缩率可超过90w%而不出现明显的裂纹，这在该结构中的金属中是罕见的。钛的塑性好主要是由于其轴比小于1.633($c/a=1.587$)，使得它的滑移面主要不是(0001)基面(因基面的面间距并不是最大，滑移阻力就不是最小)，而主要是$\{10\bar{1}0\}$棱柱面和$\{10\bar{1}1\}$棱锥面(当然{0001}基面也参与变形)，这样，Ti与Zn、Cd、Mg相比，有效的滑移系统增多了，故其塑性好。此外，Ti的孪晶变形占很大的比例，而Ti的孪晶作用又比Zn、Cd、Mg等大得多，这也是α-Ti的塑性较Zn、Cd、Mg等为好的一个原因。如果精细地去除杂质(主要是氧)，钛及其合金还是优异的低温材料，它可以在液氮(-196℃)甚至液氢(-253℃)温度下保持良好的塑性，这是一般的钢铁材料甚至铝合金所不及的。

钛中常见的杂质有O、N、C、H、Fe、Si等元素，少量的杂质可使钛的强度和硬度上升而塑性和韧性下降。按杂质的含量不同，工业纯钛可分为TA1、TA2、TA3三个牌号，其中"T"为"钛"字的汉语拼音字头，数字为顺序号，数字越大，杂质含量越多，强度越高，塑性越低。用Mg还原TiCl4制成的工业纯钛称为海绵钛，或称镁热法钛，其纯度可达99.5w%，工业纯钛的含钛量一般在99.5w%~99.0w%之间。

工业纯钛的室温组织为密排六方晶格的α相，不能进行热处理强化，实际生产和工程应用中主要采用冷变形的方法对其进行强化。因此工业纯钛的热处理方式主要是再结晶退火和消除应力退火。

工业纯钛塑性高，具有优良的焊接性能和耐蚀性能，长期工作温度可达300℃，可制成板材、棒材、线材、带材、管材和锻件等。它的板材、棒材具有较高的强度，可直接用于飞机、船舶、化工等行业，以及制造各种耐蚀并在300℃以下工作且强度要求不高的零件，如热交换器、制盐厂的管道、石油工业中的阀门等。工业纯钛的力学性能见表10-26。

表10-26 工业纯钛的化学成分和力学性能

牌号	杂质含量/≤w%						力学性能		
	Fe	Si	C	N	H	O	σ_b/Mpa	δ/%	Ψ/%
TA1	0.15	0.10	0.05	0.03	0.015	0.10	≥350	>30	>50
TA2	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15	≥450	>30	>45
TA3	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15	≥550	>30	>30

2.钛的合金化及钛合金的分类

(1)钛的合金化

在钛中加入合金元素形成钛合金，以使工业纯钛的强度获得显著提高。钛合金与纯钛一样，也具有同素异晶转变，转变的温度随加入的合金元素的性质和含量而定。加入的合金元素通常按其对钛的同素异晶转变温度的影响分成三类：扩大α相区，使$\alpha\rightarrow\beta$转变的温度升高的元素称为α相稳定元素，如Al、O、N、C等；扩大β相区，使$\beta\rightarrow\alpha$转变的温度降低的元素称为β相稳定元素，根据该类元素与钛所形成的状态图不同，又将其细分为β同晶型元素(如Mo、V、Nb、Ta及稀土等)和β共析型元素(如Cr、Fe、Mn、Cu、Si等)；对相变温度影响不大的元素称为中性元素，如Zr、Sn等。图10-30示出了α相稳定元素和β相稳定元素对钛同素异晶转变温度的影响规律。

上述三类合金化元素中，α 相稳定元素和中性元素主要对 α - Ti 进行固溶强化，其中尤以 Al 的作用最为显著，它还会使钛合金的密度减小，比强度升高，并提高合金的耐热性和再结晶温度，但含量超过 $6w\%$ 以后，可能出现脆性相 Ti_3Al，故 Al 的含量通常以 $6w\%$ 为限。β 相稳定元素对 α - Ti 也有固溶强化作用，由图 10-30(b)可以看出，通过调整其成分可改变 α 和 β 相的组成量，从而控制钛合金的性能，该类元素是可热处理强化钛合金中不可缺少的。

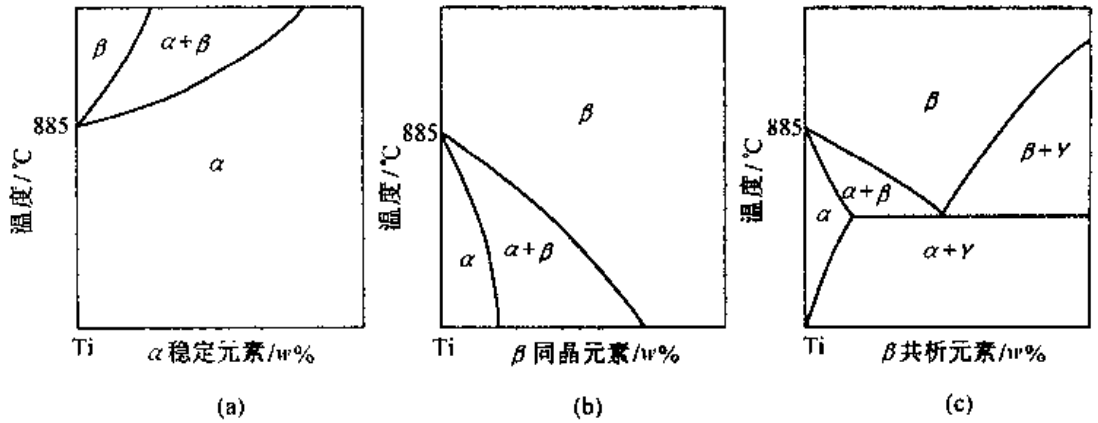


图 10-30　合金元素对钛同素异晶转变温度的影响

(2)钛合金的分类

钛合金按退火状态下的相组成可将其分为 α 型钛合金、β 型钛合金和 $\alpha+\beta$ 型钛合金三大类，分别以 TA、TB 和 TC 后加顺序号表示其牌号。表 10-27 列出了我国钛合金的化学成分及主要力学性能。

①α 钛合金　该类合金中主要加入的合金元素是 Al，其次是中性元素 Sn 和 Zr，它们主要起固溶强化作用。这类合金在退火状态下的室温组织是单相 α 固溶体。由于工业纯钛的室温组织也可看作是单相 α 固溶体，因此，α 钛合金的牌号与工业纯钛相同，均划入 TA 系列，它包括 TA4 ~ TA8 五个具体牌号。

α 钛合金不能进行热处理强化，热处理对于它们只是为了消除应力或消除加工硬化。该类合金由于含 Al、Sn 量较高，因此耐热性高于合金化程度相同的其它钛合金，在 600℃ 以下具有良好的热强性和抗氧化能力，α 钛合金还具有优良的焊接性能。

常用的合金牌号为 TA7 和 TA5。TA7($Ti-5w\%Al-2.5w\%Sn$)是我国应用最多的 α 钛合金，铝是钛合金中最重要的合金元素之一，几乎所有的钛合金都含有铝，它既能通过固溶强化提高钛合金的强度，又能降低其密度。TA7 实际上是在 TA6 合金的基础上加入 $2.5w\%Sn$形成的，由于 Sn 也能起固溶强化作用，使合金的抗拉强度 σ_b 由 700 MPa 提高到 800 MPa，塑性和韧性仍保持 TA6 的水平，所以获得广泛应用。TA7 合金组织稳定，热塑性和焊接性能良好，热稳定性也较好，长期使用温度可达 500℃。TA7 合金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。TA5 合金含有微量的硼使弹性模量提高，该合金具有适宜的强度，焊接性能好，耐海水腐蚀性高，主要作为船板用板材使用。TA8 合金是在 TA7 中加入 $1.5w\%Zr$ 和 $3w\%Cu$ 而形成的一种耐热性较高的 α 钛合金，可制作在 500℃ 长期工作的零件，如超音速飞机的涡轮壳等。TA4 主要用作钛合金的焊丝。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10-27 钛合金的化学成分及主要力学性能(棒材)

合金类型	合金牌号	化学成分	热处理规范	室温力学性能				高温力学性能(不小于)		
				σ_b/MPa	δ_5/%	ψ/%	a_K/(J·cm^{-2})	试验温度/℃	瞬时强度 σ_b/MPa	持久强度 σ_{100}/MPa
α钛合金	TA1	工业纯钛	650~700℃,1h,空冷	350	25	50	—	—	—	—
	TA5	Ti-3.3~4.7Al-0.005B	700~850℃,1h,空冷	450	20	40	—	—	—	—
	TA6	Ti-4.0~5.5Al	750~800℃,1h,空冷	700	10	27	30	350	430	400
	TA7	Ti-4.0~6.0Al-2.0~3.0Sn	750~850℃,1h,空冷	800	10	27	30	350	500	450
	TA8	Ti-4.5~5.5Al-2.0~3.0Sn-2.5~3.2Cu-1.0~1.5Zr	750~800℃,1h,空冷	1000	10	25	20~30	500	700	500
β钛合金	TB2	Ti-2.5~3.5Al-7.5~8.5Cr-4.7~5.7Mo-4.7~5.7V	淬火:880~850℃,保温30min,空冷或水冷	<1000	18	40	30	—	—	—
			时效:450~500℃,8小时,空冷	1400	7	10	15	—	—	—
(α+β钛合金)	TC1	Ti-1.0~2.5Al-0.7~2.0Mn	700~750℃,1h,空冷	600	15	30	45	350	350	330
	TC2	Ti-1.0~2.5Al-0.8~2.0Mn	700~750℃,1h,空冷	700	12	30	40	350	430	400
	TC4	Ti-5.5~6.0Al-3.5~4.5V	700~800℃,1~2h,空冷	920	10	30	40	400	630	580
	TC6	Ti-5.5~7.0Al-0.8~2.3Cr-2.0~3.0Mo	750~870℃,1h,空冷	950	10	23	30	450	600	550
	TC8	Ti-5.8~6.8Al-2.8~3.8Mo-0.20~0.35Si	—	1050	10	30	30	450	720	700
	TC9	Ti-5.8~6.8Al-2.8~3.8Mo-1.8~2.0Sn-0.2~0.4Si	950~1000℃,1h,空冷+530±10℃,6h,空冷	1080	9	25	30	500	800	600
	TC10	Ti-5.5~6.5Al-1.5~2.5Sn-5.5~6.5V-0.35~1.0Fe-0.35~1.0Cu	700~800℃,1h,空冷	1050	12	30	40	400	850	800

②$\alpha+\beta$钛合金　该类合金的退火组织为$\alpha+\beta$，以TC加顺序号表示其合金的牌号。这类合金中同时含有β相稳定元素（如Mn、Cr、Mo、V、Fe、Si等）和α相稳定元素（如Al）。合金中组织以α相为主，β相的数量通常不超过30w%。该类合金可通过淬火及时效进行强化，热处理强化效果随β相稳定元素含量的增加而提高。由于应用在较高温度时淬火加时效后的组织不如退火后的组织稳定，故多在退火状态下使用。$\alpha+\beta$钛合金的室温强度和塑性高于α钛合金，但焊接性能不如α钛合金，组织也不够稳定。$\alpha+\beta$钛合金的生产工艺比较简单，通过改变成分和选择热处理制度又能在很宽的范围内改变合金的性能，因此，$\alpha+\beta$钛合金应用比较广泛，其中尤以TC4（Ti－6w%Al－4w%V）合金的用途最广，用量最多，其年消耗量占钛合金总用量的50w%以上。

TC4合金含Al量为6w%，以固溶强化提高α相的强度，加入β相稳定元素V，使合金的组织中在平衡状态下含有（7～10）w%的β相，可改善合金的塑性。该合金退火状态下的抗拉强度为950MPa，在400℃时有稳定的组织和较高的抗蠕变强度，又有很好的抗海水应力腐蚀的能力。可用于制造航空发动机压气机盘和叶片、火箭发动机的壳体、在400℃以下工作的零部件以及化工用泵、船舶部件、蒸汽轮机等。该合金通过淬火和时效处理后，其强度可进一步提高至1 100MPa。

③β钛合金　以TB加顺序号表示该类合金的牌号。为保证合金在退火或淬火状态下为β单相组织，β钛合金中加入了大量的多组元β相稳定元素，如Mo、V、Mn、Cr、Fe等，同时还加入一定数量的α相稳定元素Al。目前工业上应用的β钛合金主要为亚稳定的β钛合金，即在退火状态为$\alpha+\beta$两相组织，将其加热到β单相区后淬火，因α相来不及析出而得到的过饱和的β相，称为亚稳β相或β'相。

由于室温组织是单一的具有体心立方晶格的β相，所以该类合金塑性好，易于冷加工成形，成形后可通过时效处理，使强度得到大幅度提高。由于含有大量的β相稳定元素，所以该类合金的淬透性高，能使大截面零部件经热处理后得到均匀的高强度的组织。但由于化学成分偏析严重，加入的合金元素又多为重金属，失去了钛合金的原来优势，故这种类型的合金只有两个牌号，而实际获得应用的仅有TB2一种。不过，目前国内外对β钛合金的研制极为关注。

以上三类合金在示意相图的位置如图10-31所示。图中C_α为β相稳定元素室温下在α相的溶解度，C_β为室温下平衡组织为单一的β相时β相稳定元素的最小含量，虚线为马氏体转变开始温度随成分变化的曲线，C_K为马氏体转变开始温度降至室温时β相稳定元素的含量。

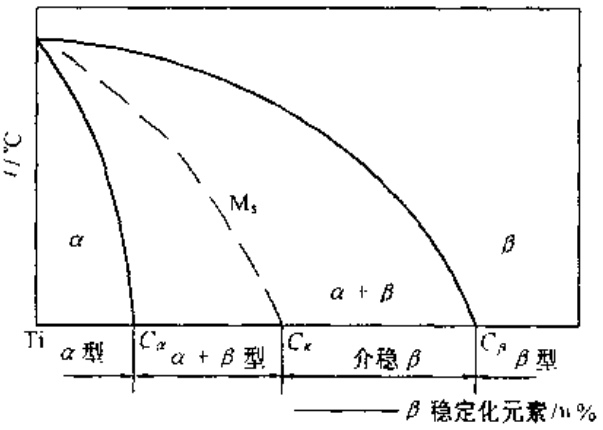


图10-31　钛合金分类示意图

3.钛合金的热处理

钛合金的热处理主要包括为提高合金塑性和韧性、消除应力、稳定组织而进行的退火，以及为强化合金而进行的淬火和时效。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

①退火　退火是钛合金应用最广的热处理工艺，主要有消除应力退火、再结晶退火和双重退火等。消除应力退火的目的是消除合金压力加工、机械加工及焊接过程中产生的内应力，加热温度一般低于合金的再结晶温度。再结晶退火的目的是消除合金的加工硬化效应，恢复合金塑性，并获得比较稳定的组织，加热温度一般高于合金的再结晶温度，但要低于 $\alpha+\beta \leftrightarrows \beta$ 的相变温度(对 β 钛合金则在相变温度附近)，以免因晶粒粗大使合金塑性下降。双重退火是为了改善两相合金的塑性，断裂韧性和稳定组织，第一次加热温度高于或接近再结晶终了温度，使再结晶充分进行，但晶粒又不明显长大，而后空冷；第二次退火加热到稍低的温度，保温较长时间，使 β 相充分地分解聚集，保证在使用过程中组织稳定。

②淬火　时效钛合金热处理强化的基本原理与铝合金相似，属于淬火时效强化型。但在淬火过程中发生的相变比铝合金甚至比钢要复杂，因合金的成分、淬火温度及冷却方式的不同而生成不同的亚稳相，其中包括马氏体。现简要说明如下。

图 10-32 为含 β 相稳定元素(同晶型)的钛合金亚稳示意相图，图中两条虚线分别为马氏体转变开始线(M_s)和马氏体转变终了线(M_f)。当 β 相稳定元素含量小于 C_K 时，马氏体转变的终了温度高于室温，合金自高温 β 相区淬火将发生无扩散型马氏体相变，生成 α' 或 α'' 亚稳相，它们是 β 相稳定元素在六方晶格的 α - Ti 中形成的置换式过饱和固溶体，分别称为六方马氏体和斜方马氏体。α' 型马氏体有两种形态，合金元素含量少时，M_s 点高，形成块状，在电子显微镜下呈板条状，合金元素含量高时，M_s 点低，形成针状马氏体。α'' 型马氏体中合金元素含量更高，M_s 点更低，因而马氏体针更细。钛合金中的马氏体与钢中的马氏体不同(前者属于置换式过饱和固溶体，而后者则属于间隙式过饱和固溶体)，其强度和硬度低，塑性好，对钛合金的强化作用不大。当 β 相稳定元素含量大于 C_K 时，马氏体转变开始，温度低于室温，合金自高温 β 相区淬火将得不到马氏体组织，由于 α 相又来不及析出，因此形成过饱和的 β 相，即 β' 相，经时效处理后，β' 相中析出弥散的 α 相而使合金强化。如果合金的成分介于 C_K 和 C_K 之间，由于马氏体转变终了温度低于室温，马氏体转变将不完全，因此，若加热到 β 单相区，淬火后将得到 $\alpha'+\beta'$ 组织；如果加热到 T_K 以下的温度，此时两相共存，其中 β 相的成分大于 C_K，淬火后不发生马氏体转变，淬火组织为 $\alpha+\beta$；若加热温度高于 T_K(仍处于两相区)，β 相的成分应小于 C_K，淬火后可部分转变为马氏体组织，所以合金淬火组织为 $\alpha+\alpha'+\beta'$。

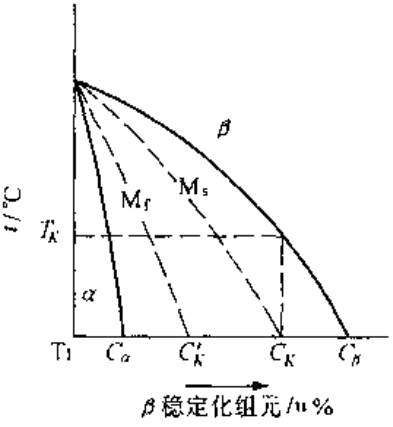


图 10-32　含 β 相稳定元素(同晶型)的钛合金亚稳示意相图

在生产实际中，$\alpha+\beta$ 钛合金的淬火加热温度一般选在 $\alpha+\beta$ 两相区的高温部分，这样既可使合金获得较多的亚稳相，又可防止晶粒发生长大。对 β 钛合金(成分大于 C_K 的合金)而言，其淬火加热温度既可选在 $\alpha+\beta$ 两相区的高温部分，也可选在 β 单相区的低温部分。淬火冷却方式一般为水冷或空冷。

另外，合金成分在 C_K 附近的一些合金，在淬火后，可能形成 ω 相。ω 相是一种特殊

形式的马氏体，具有特异的六方晶格，并且与母相 β 保持共格关系。ω 相硬而脆，虽然使合金的强度和硬度显著提高，但会使合金的塑性急剧下降，脆性显著增大，应从工艺和成分上避免它的出现。

钛合金淬火后所得的 α'、α''、ω 和 β' 相均是不稳定的，在加热时要发生分解，分解的最终产物为平衡组织 $\alpha+\beta$。若合金有共析反应（图 10-30c），则最终平衡产物为 $\alpha+Ti_XMe_Y$（Me 为合金元素）。在分解过程的某一阶段可以获得弥散的 $\alpha+\beta$ 相，使合金弥散强化，这是钛合金淬火时效强化的基本原理。

必须指出，钛马氏体对 β 相稳定元素呈过饱和，对钛马氏体进行加热分解时，自过饱和的 α 相中析出的沉淀相是 β 相，即 $\alpha'\rightarrow\alpha+\beta$（沉淀）；$\beta'$ 相（亚稳 β 相）对钛呈过饱和，对 β' 相进行时效处理，自过饱和的 β' 相中析出的沉淀相是 α 相，即 $\beta'\rightarrow\beta+\alpha$（沉淀）；淬火后所得的亚稳相中，马氏体的强度、硬度比亚稳 β 相高，但由于马氏体时效分解的强化效果不如亚稳 β 相，因此淬火后希望获得较多的亚稳 β 相，以便能得到较高的强化效果。

在同一成分的钛合金中，淬火加热温度决定了亚稳 β 相的成分和数量，而时效温度及时间直接控制着 α 析出相的形貌、分布和析出速度，进而影响合金的强度和塑性。根据零部件的性能要求，钛合金的时效温度一般选择在 500℃左右，时效时间为 2～20 h 不等。一般说，β 相稳定元素含量低的合金，时效时亚稳相分解速率快，2 h 可达稳定状态。而 β 相稳定元素含量高的合金，则需较长的时效时间才能达到性能的稳定。

10.3.3 铜及铜合金

与其它金属不同，铜在自然界中既以矿石的形式存在，也同时以纯金属的形式存在。其应用以纯铜为主，据统计，在铜及其合金的产品中，约 80w% 是以纯铜被加工成各种形状供应的。

1.纯铜

纯铜呈紫红色，所以又称紫铜。纯铜的密度为 $8.9\times10^3 kg/m^3$，属重金属范畴，其熔点为 1 083℃，无同素异晶转变，无磁性。纯铜最显著的特点是导电、导热性好，仅次于银，见表 10-28。这是工程材料中其它金属无法比拟的。纯铜具有很高的化学稳定性，在大气、淡水中具有良好的抗蚀性，但在海水中的抗蚀性较差，同时在氨盐、氯盐、碳酸盐及氧化性硝酸和浓硫酸溶液中腐蚀速度会加快。

表 10-28 工业纯金属在 20℃时的相对导电率和导热率

金 属	相对电导率（铜＝100）	相对热导率（铜＝100）	金 属	相对电导率（铜＝100）	相对热导率（铜＝100）
银	106	108	钴	18	17
铜	100	100	铁	17	17
金	72	76	钢	13～17	13～17
铝	62	56	铂	16	18
锰	39	41	锡	15	17
锌	29	29	铅	8	9
镍	25	15	锑	4.5	5
镉	23	24			

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

纯铜具有面心立方晶格，表现出极优良的塑性（$\delta = 50\%$，$\psi = 70\%$），可进行冷热压力加工。纯铜的强度硬度不高，在退火状态下，抗拉强度约为 240MPa，布氏硬度为 HB40～50。采用冷变形加工可使其抗拉强度提高到 400～500MPa，布氏硬度可达 HB100～120，但塑性会相应降低（$\delta < 5\%$）。

工业纯铜中常含有（0.1～0.5）%的杂质，如铅、铋、氧、硫、磷等，它们对铜的性能有很大的影响。不仅降低了铜的电导、热导性，铅、铋还会与铜形成低熔点（<400℃）的共晶体，这些共晶体分布在铜的晶界上，当对铜进行热加工时，共晶体发生熔化，造成脆性断裂，即产生“热脆”。而氧、硫也会与铜形成共晶体，虽不会引起热脆，但由于共晶体中的 Cu2S、Cu2O 均为脆性化合物，在冷变形加工时易产生破裂，即产生“冷脆”。

工业纯铜的牌号以铜的汉语拼音字头“T”加数字表示，数字越大，杂质的含量越高，依纯度将工业纯铜分为四种牌号：T1 w(Cu)% >99.95%)、T2 w(Cu)% >99.90%)、T3 w(Cu)% >99.70%)、T4 w(Cu)% >99.50%)。纯铜除配制铜合金和其它合金外，主要用于制作电导、热导及兼具抗蚀性的器材，如电线、电缆、电刷、铜管、散热器和冷凝器零件等。

2.铜合金

工业纯铜的强度低，尽管通过冷变形加工可使其强度提高，但塑性却急剧地下降，因此，不适于用作结构材料。为满足制作结构件的要求，需对纯铜进行合金化，加入一些如 Zn、Al、Sn、Mn、Ni 等适宜的合金元素。研究表明，这些合金元素在铜中的固溶度均大于 9.4%，可产生显著的固溶强化效果，能够获得强度及塑性都满足要求的铜合金。

根据化学成分的特点，铜合金分为黄铜、白铜和青铜三大类。黄铜是以锌为主要合金元素的铜合金；白铜则是以镍为主要合金元素的铜合金；早期的青铜是铜与锡的合金，现代工业则把除锌和镍以外的其它元素为主要合金元素的铜合金称为青铜。

(1)黄铜

黄铜因铜加锌后呈金黄色而得名。简单的 Cu－Zn 合金称为普通黄铜，在普通黄铜中加入 Al、Sn、Pb、Si、Mn、Ni 等元素可制成特殊黄铜。普通黄铜的牌号以“黄”字的汉语拼音字头“H”加数字表示，数字代表铜的质量分数；特殊黄铜的牌号以“H”＋主加元素符号＋铜的质量分数＋主加元素的质量分数来表示，如 HMn58－2 表示含 Cu58 w%、Mn2 w%，其余为 Zn 的特殊黄铜；此外，对于铸造生产的黄铜，其牌号前需加“铸”字的汉语拼音字头“Z”。

①普通黄铜　图 10-33 是 Cu－Zn 合金相图，α 相是 Zn 溶于 Cu 中的固溶体，呈面心立方晶格，具有很好的塑性；β 相是以化合物 CuZn 为基的固溶体，呈体心立方晶格，塑性较好，低温时发生有序转变，形成 β' 相，这是一种脆性相，冷加工困难。由相图中可知，虽然

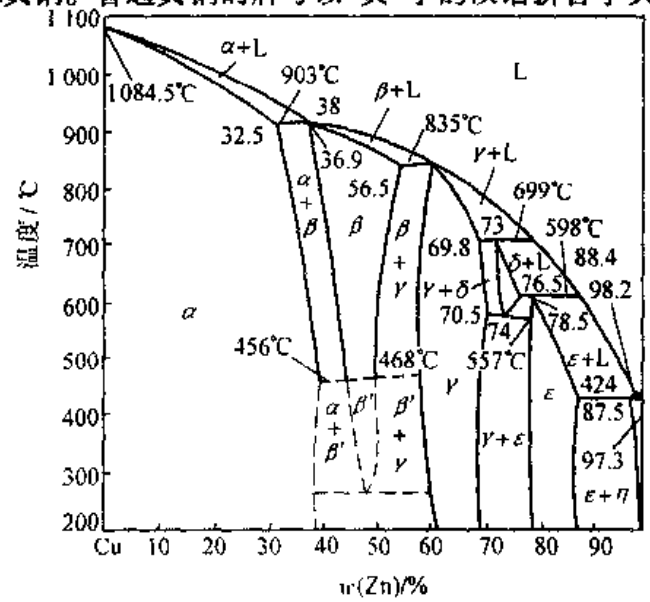


图 10-33　Cu－Zn 合金相图

Zn 在 Cu 中的最大溶解度可达 39w%，但在实际生产的条件下，因冷却较快，致使 Zn 含量超过32～35w%时就出现 β 相。所以，普通黄铜的两种最常用的牌号 H68 和 H62 分别被称为单相 α 黄铜和两相($\alpha+\beta$)黄铜。工业上之所以选择这两种含锌量，其原因可从锌对黄铜的力学性能的影响曲线(图 10-34)上看出。铜中固溶了锌后其强度随含锌量增加而升高的同时，塑性不是随强度的升高而减小，而是在增大，大约在锌含量为 30w%时强度与塑性达到最佳配合。当含锌量在继续增加时，虽然强度还在继续增加，但因出现了 β' 相，塑性已急剧降低。当含锌量大于 45w%时，合金为单一 β' 相，强度与塑性都很低，无实用价值。所以，工业上所用黄铜的含锌量一般低于 50w%。H68 为含锌量高的单相 α 组织，强度较高，塑性特别好，适宜进行冷、热变形加工，如制成冷冲压或深拉制品，像枪弹壳和炮弹筒等，因此，有“弹壳黄铜”之称。

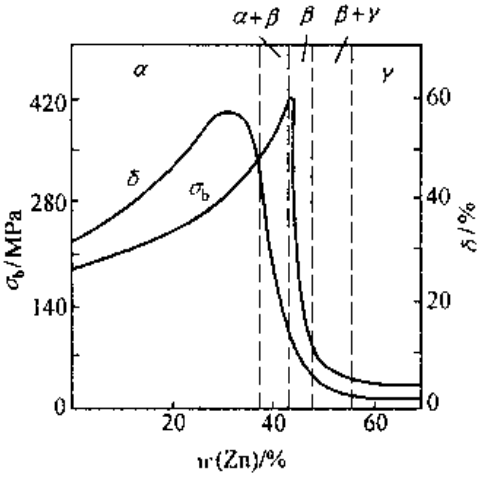


图 10-34　Zn 对 Cu 力学性能的影响(退火)

H62 强度高，塑性适中，不宜进行冷加工，但可加热到高温进行热加工，可作建筑用的黄铜冷凝器，热交换器等。还有一种单相 α 黄铜 H80，因色泽美观，故多用于镀层及装饰品。

②特殊黄铜　在普通黄铜中加入 Al、Sn、Pb、Si、Mn、Ni 等合金元素，会形成各种特殊黄铜，如铝黄铜、锡黄铜、铅黄铜、锰黄铜等。这些元素的加入除提高合金的强度外，其中的 Al、Sn、Mn、Ni 可提高黄铜的抗蚀性和耐磨性；Si 改善铸造性能；Pb 可改善切削加工性能。生产中应用较多的是锰黄铜和铝黄铜。常用黄铜的化学成分和力学性能见表 10-29。

表 10-29　常用黄铜的化学成分和力学性能

合金类别	合金牌号	化学成分 /w%	力学性能(不小于)		
			σ_b/MPa	δ/%	HB
普通黄铜	H62	Cu60.5～63.5，其余 Zn	330	49	56
	H68	Cu66.5～68.5，其余 Zn	320	56	—
	H80	Cu79.0～81.0，其余 Zn	310	52	53
锡黄铜	HSn90－1	Cu89～91、Sn0.9～1.1，其余 Zn	(M)270	35	—
铅黄铜	HPb59－1	Cu57～60、Pb0.8～0.9，其余 Zn	400	45	90
铝黄铜	HAl59－3－2	Cu57～60、Al2.5～3.5，Ni2.0～3.0，其余 Zn	380	50	75
锰黄铜	HMn58－2	Cu57～60、Mn1.0～2.0，其余 Zn	400	40	85
铸造硅黄铜	ZHSi80－3－3	Cu79～81、Pb2.0～4.0、Si2.5～4.5，其余 Zn	(J)300 (S)250	15 7	100 90
铸造铝黄铜	ZHAl67－2.5	Cu66～68、Al2.0～3.0，其余 Zn	(J)400	15	90

注：M 表示退火；S 表示砂型；J 表示金属型。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

③黄铜的自裂与脱锌　黄铜具有优良的抗腐蚀性，但经受冷变形的黄铜，由于残留应力的存在，在潮湿的大气中，或在氨和海水的作用下，有时存放几天会自行破裂，这种现象称为黄铜的“自裂”。对于锌含量在 25w%以上的黄铜，更易出现这种“自裂”。防止“自裂”的方法是将冷加工后的黄铜进行低温去应力退火(250～300℃保温 1h 以上)。

脱锌是由于黄铜中锌的电极电位很低，在酸性和盐类溶液中极易发生电化学腐蚀，致使电极电位低的锌被溶解，铜则形成多孔薄膜残留在表面，使合金受到破坏。含锌量越高，脱锌腐蚀倾向越大。通常采用含锌量低于 15w%的黄铜或加入少量(0.02～0.06)w%砷或镁形成致密氧化镁薄膜来避免之。

(2)青铜

青铜是铜合金中综合性能最好的合金，因该类合金中最早使用的 Cu－Sn 合金呈青黑色而得名。现代工业把 Cu－Al、Cu－Be、Cu－Pb、Cu－Si 等铜合金也称为青铜，并通常在青铜合金前面冠以主要合金元素的名称，如锡青铜、铝青铜、铍青铜、硅青铜等。青铜的牌号以“青”字汉语拼音的字头“Q”加主要合金元素的名称及含量表示，铸造青铜在牌号前面加“Z”。

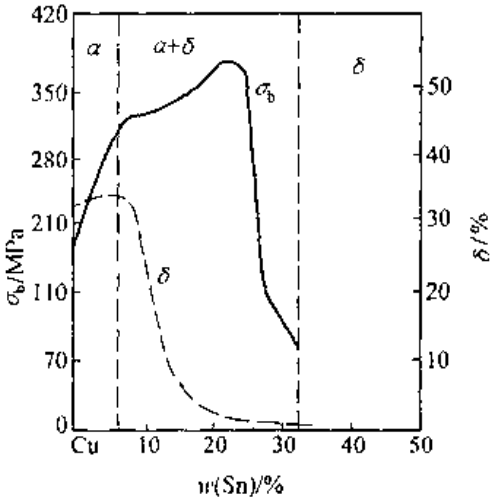


图 10-35　锡含量对锡青铜力学性能的影响

①锡青铜　锡青铜的力学性能随锡的含量不同而发生明显的变化，如图 10-35 所示。锡含量在 6w%以下的锡青铜室温下为 Sn 溶入到 Cu 中的单相 α 固溶体，有良好的塑性。锡含量大于 6w%时，合金组织中出现硬而脆的 δ 相(它是以电子化合物 Cu31Sn8 为基的固溶体)，虽然强度还继续升高，但塑性开始下降。当含锡量为 20w%时，组织中出现大量的 δ 相，使合金完全变脆，强度也急剧下降，故工业用锡青铜的含锡量大多在(3～14)w%之间。随着含锡量从少到多，锡青铜可分别用于冷变形加工和铸造。一般地说，用于压力加工的锡青铜的含锡量不超过(6～7)w%，而含锡量大于 7w%的锡青铜适宜用作铸造合金。锡青铜的铸造流动性较差，易形成分散缩孔，使铸件的致密度下降，但合金的线收缩小，适于铸造形状复杂、尺寸要求精确但对致密度要求不太高的铸件。

锡青铜还具有良好的抗蚀性、耐磨性。广泛用于制造蒸汽锅炉、海船的零构件，还用来制造轴承、轴套和齿轮等耐磨零件。

②铝青铜　铝青铜是铜与铝形成的合金，其强度和塑性同样受到铝含量的影响，如图 10-36。由该图可知，铝青铜中铝的含量应控制在 12w%以下。宜于冷加工的铝青铜其铝含量一般为(5～7)w%，铝含量为(7～12)w%时宜于热加工和铸造。铝青铜是无锡青铜中应用最广的青铜，与黄铜和锡青铜相比具有更高的强度、硬度、耐磨性以及抗大气、海水腐蚀的能力，

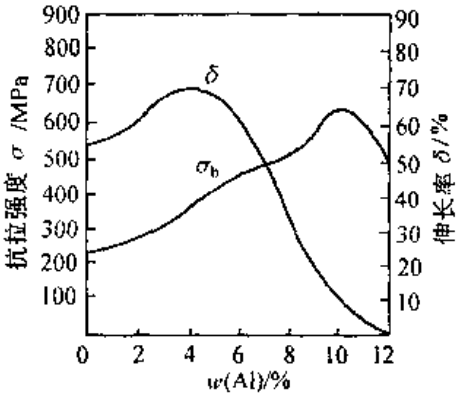


图 10-36　铝含量对铝青铜力学性能的影响

但在热蒸汽中不稳定，铸造和焊接性能较差，主要用来制造耐磨、耐蚀零件。

③铍青铜　工业用铍青铜中的含铍量大多在(1.7～2.5)w%之间，因铍在铜中的溶解度随温度降低而急剧减小，所以该合金是典型的时效强化型合金，通过热处理可大幅度提高强度、硬度和弹性。铍青铜是铜合金中性能最好的一种，除具有很高的强度和弹性外，还具有很好的耐磨、耐蚀及耐低温等特性，且电导性、热导性能优良，无磁性，受冲击时不产生火花。因此，铍青铜是工业上用来制造高级弹簧、膜片等弹性元件的重要材料，还可用于制作耐磨、耐蚀零件、航海罗盘仪中的零件及防爆工具等。但铍青铜的生产工艺复杂，价格昂贵，因而又限制了它的应用。

常用青铜的化学成分和力学性能见表10-30。

表10-30　常用青铜的化学成分和力学性能

合金类别	合金牌号	化学成分/w%	力学性能(不小于)		
			σ_b/MPa	δ/w%	HB
铸造锡青铜	ZQSn10－1	Sn6～11，P0.8～1.2，其余Cu	(J)200～300	7～10	90～120
	ZQSn6－6－3	Sn5～7，Zn5～7，Pb2～4，其余Cu	(S)150～250	8～12	60
压力加工锡青铜	QSn6.5－0.1	Sn6～7，Pb0.1～0.25，其余Cu	(Y)700～800	1.2	160～200
	QSn4－4－4	Sn3～5，Zn3～5，Pb3.5～4.5，其余Cu	(Y)550～650	2～4	160～180
铝青铜	QAl7	Al6～8，其余Cu	(Y)600～750	5	170～190
	QAl9-4	Al6～8，Fe2～4，其余Cu	(Y)700～800	5	160～200
铍青铜	QBe1.9	Be1.8～2.1，其余Cu	(CS)1150	2	300
	QBe2	Be1.9～2.2，其余Cu	(CS)1250	2	330

注：J表示金属型；S表示砂型；Y表示硬化；CS表示淬火后人工时效

(3)白铜

白铜是镍含量低于50w%的Cu－Ni合金。铜与镍可以任意比例互溶，这是罕见的冶金现象，故白铜合金的组织均呈单相，所以白铜不能热处理强化，它的强化方式主要是固溶强化和加工硬化。

白铜又可分为简单白铜和特殊白铜。Cu－Ni二元合金称为简单白铜，其牌号以“白”字的汉语拼音字头“B”加镍含量表示；在简单白铜合金的基础上添加其它合金元素的铜镍合金称为特殊白铜，其牌号以“B”＋特殊元素的化学符号＋镍的质量分量＋特殊合金元素的质量分数来表示。

简单白铜的最大特点是在各种腐蚀介质如海水、有机酸和各种盐溶液中具有高的化学稳定性，优良的冷、热加工性能。主要用于制造蒸汽和海水环境中工作的精密仪器、仪表零件、冷凝器和热交换器，常用合金的牌号为B5，B19和B30等。特殊白铜主要为锌白铜和锰白铜，锰白铜具有电阻高和电阻温度系数小的特点，是制造低温热电偶、热电偶补偿导线及变阻器和加热器的理想材料。最常用的特殊白铜是称为康铜的锰白铜BMn40－1.5和称为考铜的锰白铜BMn43－0.5等。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第十一章　高分子材料

11.1 概　　述

11.1.1 高分子材料的基本概念

现代工业的发展,使人们对工程材料的研究和开发进入了一个新的历史时期。高分子材料以其特有的性能:质量轻、比强度高、比模量高、耐腐蚀性能好、绝缘性好,被大量地应用于工程结构中。

高分子材料是以高分子化合物为主要组分的材料。高分子化合物是相对分子质量很大的化合物,每个分子可含几千、几万甚至几十万个原子。高分子材料可分为有机高分子材料(塑料、橡胶、合成纤维等)和无机高分子材料(松香、纤维素等)。有机高分子材料是由相对分子质量大于 10^4,且以碳、氢元素为主的有机化合物组成(亦称高聚物)。

1.高分子化合物的组成

高分子化合物的相对分子质量虽然很大,但其化学组成并不复杂,都是由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成。这类能组成高分子化合物的低分子化合物叫单体(见表 11-1),它是合成高分子材料的原料。由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接,而成的链称为分子链。大分子链中的重复结构单元叫链节。链节的重复次数即链节数叫聚合度。例如,聚氯乙烯分子是由 n 个氯乙烯分子打开双键,彼此连接起来形成的大分子链。可用下式表示

$$n[CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}] \longrightarrow \left\{CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\right\}_n$$

其中氯乙烯就是聚氯乙烯的单体,$\left\{CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\right\}$ 就是聚氯乙烯分子链的链节,n 就是聚合度。聚合度反映了大分子链的长短和相对分子质量的大小,可见高分子化合物的相对分子质量(M)是链节的相对分子质量(Mo)与聚合度(n)的乘积。

$$M = Mo \times n$$

高分子材料是由大量的大分子链聚集而成,每个大分子键的长短并不一样,其数值呈统计规律分布。所以,高分子材料的相对分子质量是大量大分子链相对分子质量的平均值。

2.高分子化合物的聚合

由低分子化合物合成高分子化合物的基本方法有以下两种。

(1)加聚反应(加成聚合反应)

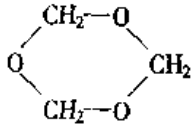
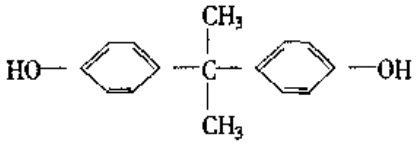
由一种或多种单体相互加成,或由环状化合物开环相互结合成聚合物的反应称加聚

反应。在此类反应的过程中没有产生其它副产物，生成的聚合物的化学组成与单体的基本相同。其中由一种单体经过加聚反应生成的高分子化合物称均聚物，而由两种或两种以上单体经过加聚反应生成的高分子化合物称共聚物。

(2)缩聚反应

由一种或多种单体互相缩合生成聚合物，同时析出其它低分子化合物(如水、氨、醇、卤化氢等)的反应称缩聚反应。与加聚反应类似，由一种单体进行的缩聚反应称均缩聚反应，由两种或两种以上的单体进行的缩聚反应称共缩聚反应。

表 11-1　常见单体及结构

单体名称	单体结构式	高聚物名称
乙　　烯	$CH_2=CH_2$	聚乙烯
丙　　烯	$CH_3-CH=CH_2$	聚丙烯
苯乙烯	$CH_2=CH-$	聚苯乙烯
氯乙烯	$CH_2=CH-Cl$	聚氯乙烯
四氟乙烯	$CF_2=CF_2$	聚四氟乙烯
丙烯腈	$CH_2=CH-CN$	丁腈橡胶
甲基丙烯酸甲酯	$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-CH_3$	聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)
三聚甲醛		聚甲醛
双酚 A		聚碳酸酯

3.高分子化合物的分类及命名

(1)高分子化合物的分类

高分子化合物的分类方法见表 11-2。

(2)高分子化合物的命名

常用高分子材料大多数采用习惯命名法，即在单体前面加“聚”字，如聚氯乙烯等。也有一些在原料名称后加“树脂”二字，如酚醛树脂等。

有很多高分子材料采用商品名称，它没有统一的命名原则，对同一种材料可能各国的名称都不相同。商品名称多用于纤维和橡胶，如聚乙内酰胺称尼龙 6、绵纶、卡普隆；丁二稀和苯乙烯共聚物称丁苯橡胶等。

有时为了简化，往往用英文名称的缩写表示，如聚氯乙烯用 PVC 等。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 11-2　高分子化合物的分类

分类方法	类　别	特　　点	举　　例	备　注
按性能及用途	塑　料	室温下呈玻璃态，有一定形状，强度较高，受力后能产生一定形变的聚合物	聚酰胺、聚甲醛、聚砜、有机玻璃、ABS、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、环氧、酚醛塑料	其中塑料、橡胶、纤维称为三大合成材料
	橡　胶	室温下呈高弹态，受到很小力时就会产生很大形变，外力除后又恢复原状的聚合物	通用合成橡胶（丁苯、顺丁、氯丁、乙丙橡胶）、特种橡胶（丁腈、硅、氟橡胶）	
	纤　维	由聚合物抽丝而成，轴向强度高、受力变形小，在一定温度范围内力学性能变化不大的聚合物	涤纶（的确良）、锦纶（尼龙）、腈纶（奥纶）、维纶、丙纶、氯纶（增强纤维有芳纶、聚烯烃）	
	胶粘剂	由一种或几种聚合物作基料加入各种添加剂构成的，能够产生粘合力的物质	环氧、改性酚醛、聚氨酯 α-氰基丙烯酸酯、厌氧胺粘剂	
	涂　料	是一种涂在物体表面上能干结成膜的有机高分子胶体的混合溶液，对物体有保护、装饰（或特殊作用：绝缘、耐热、示温等）作用	酚醛、氨基、醇酸、环氧、聚氨酯树脂及有机硅涂料	
按聚合物反应类型	加聚物	经加聚反应后生成的聚合物，链节的化学式与单体的分子式相同	聚乙烯、聚氯乙烯等	80% 聚合物可经加聚反应生成
	缩聚物	经缩聚反应后生成的聚合物，链节的化学结构与单体的化学结构不完全相同，反应后有小分子物析出	酚醛树脂（由苯酚和甲醛缩合、缩水去水分子后形成的）等	
按聚合物的热行为	热塑性塑　料	加热软化或熔融而冷却固化的过程可反复进行的高聚物，它们是线型高聚物	聚氯乙烯等烯类聚合物	
	热固性塑　料	加热成型后，不再熔融或改变形状的高聚物，它们是网状（体型）高聚物	酚醛树脂、环氧树脂	
按主链上的化学组成	碳　链	主链由碳原子一种元素组成的聚合物	—C—C—C—C—	
	杂　链聚合物	主链除碳外，还有其他元素原子的聚合物	—C—C—O—C— —C—C—N— —C—C—S—	
	元素有机聚合物	主链由氧和其他元素原子组成的聚合物	—O—Si—O—Si—O—	

11.1.2 高分子化合物的结构

高分子材料的应用状态多样，性能各异。其性能不同的原因是不同材料的高分子成分、结合力及结构不同。高分子化合物的结构比低分子化合物复杂得多，但按其研究单元不同可分为分子内结构（高分子链结构）、分子间结构（聚集状态结构）。

1.高分子链结构（分子内结构）

(1)高分子链结构单元的化学组成

在周期表中只有ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅥA中部分非金属、亚金属元素（如N、C、B、O、P、S、Si、Se等）才能形成高分子链。其中碳链高分子产量最大，应用最广。由于高聚物中常见的C、H、O、N等元素均为轻元素，所以高分子材料具有相对密度小的特点。

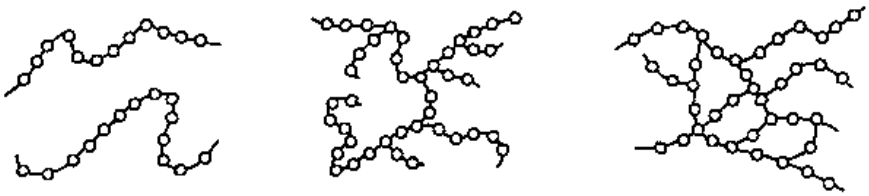
高分子链结构单元的化学组成不同，则性能不同。这主要是不同元素间的结合力大小不同所致。表11-3为高聚物中一些共价键的键长和键能。

表11-3 高聚物中一些共价键的键长和键能

键	键长(nm)	键能×4.2/(kJ·mol^{-1})	键	键长(nm)	键能×4.2/(kJ·mol^{-1})
C—C	0.154	83	C=O	0.121	179
C=C	0.134	146	C—Cl	0.177	81
C—H	0.110	99	N—H	0.101	0.3
C—N	0.147	73	O—H	0.096	111
C≡N	0.115	213	O—O	0.132	25
C—O	0.146	66			

(2)高分子键的形态

高分子链可有不同的几何形态，如图11-1所示。



(a)线型　(b)支链型　(c)体型

图11-1 高分子键的形态

①线型分子链

由许多链节组成的长链，通常是卷曲成线团状。这类结构高聚物的特点是弹性、塑性好，硬度低，是热塑性材料的典型结构。

②支链型分子链

在主链上带有支链。这类结构高聚物的性能和加工都接近了线型分子链高聚物。

③体型分子链

分子链之间有许多链节互相横向交联。具有这类结构的高聚物硬度高、脆性大、无弹性和塑性，是热固性材料的典型结构。这种结构亦称网状结构。

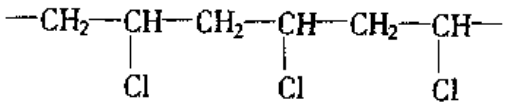
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(3)高分子链中结构单元连接方式

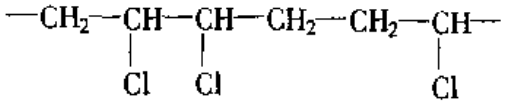
任何高分子都是由单体按一定的方式连接而成。

①均聚物中聚氯乙烯单体的连接方式

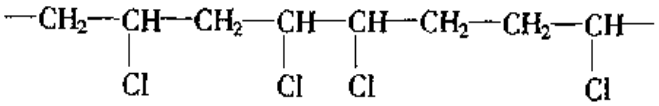
a)头-尾连接：



b)头-头或尾-尾连接：



c)无规连接：



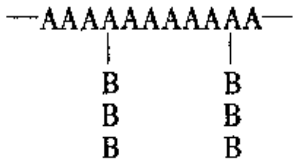
②共聚物中单体的连接方式(以 A、B 两种单体共聚为例)

a)无规共聚：—ABBABBABAABAA—

b)交替共聚：—ABABABABABABAB—

c)嵌段共聚：—AAAABBAAAABB—

d)接枝共聚：



(4)高分子链的构型(链结构)

所谓高分子链的构型是指高分子链中原子或原子团的空间的排列方式，即链结构。按取代基 R 在空间所处的位置及规律不同，可有以下三种立体构型(见图 11-2)。

①全同立构

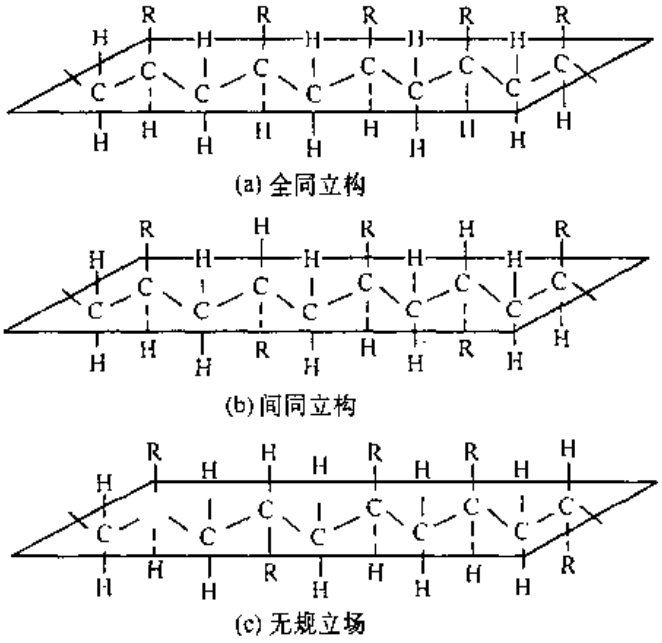
取代基 R 全部处于主链一侧。

②间同立构

取代基 R 相间地分布在主链两侧。

③无规立构

取代基 R 在主链两侧作不规则的分布。



(a) 全同立构

(b) 间同立构

(c) 无规立场

图 11-2 乙烯类高聚物的构型

高分子链的构型不同，则性能不同。例如全同立构的聚丙烯容易结晶，熔点为 165℃，可纺成丝，称

丙纶丝；而无规立构的聚丙烯其软化温度为 80℃，无实用价值。

(5)高分子链的构象

高分子链的主链都是通过共价键连接起来的。它有一定的键长和链角（C—C 键长为 0.154μm，链角为 109°28′）。在保持键长和键角不变的情况下，它们可以任意旋转，这就是单键的内旋转。如图 11-3 所示。

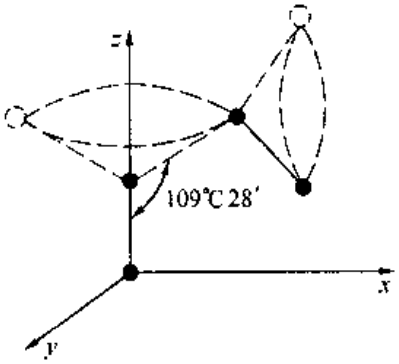


图 11-3　C—C 键的内旋转示意图

单键内旋转的结果，使原子排列位置不断变化。高分子键很长，每个单键都在内旋转，而且频率很高（室温下乙烷分子可达 10^{11} ~ 10^{12}Hz），这必然造成高分子的形态瞬息万变。这种由于单键内旋所引起的原子在空间占据不同位置所构成的分子键的各种形象，称为高分子链的构象。高分子链构象不同时，将引起大分子链的伸长或回缩，通常将这种由构象变化而引起大分子链的伸长或回缩的特性称为大分子链的柔顺性。高分子链的内旋转越容易，其柔顺性越好。具有较好柔预性的聚合物其强度、硬度、熔点较低，但弹性和塑性好；刚性分子链聚合物则强度、硬度、熔点较高，弹性、韧性差。

2.高分子的聚集态结构（分子间结构）

高分子化合物的聚集态结构是指高聚物内部高分子链之间的几何排列和堆砌结构，也称超分子结构。依分子在空间排列的规整性可将高聚物分为结晶型、部分结晶型和无定型（非晶态）三类。结晶型聚合物分子排列规整有序，此高聚物的聚集状态亦称晶态；无定形聚合物分子排列杂乱不规则，此高聚物的聚集状态亦称非晶态；部分结晶型的分子排列情况介于二者之间，此高聚物的聚集状态亦称部分晶态。高聚物的三种聚集状态结构如图 11-4 所示。

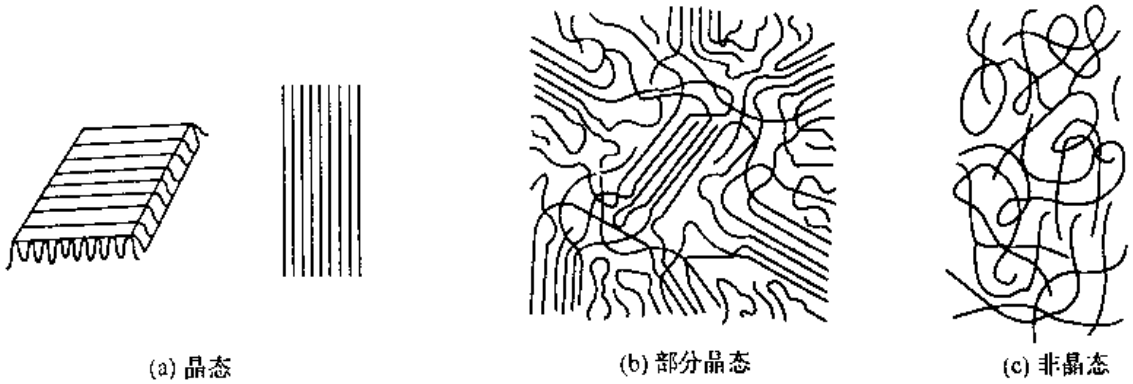


图 11-4　聚合物三种聚集态结构示意图

在实际生产中获得完全晶态的聚合物是很困难的，大多数聚合物都是部分晶态或完全非晶态。晶态结构在高分子化合物中所占的质量分数或体积分数称结晶度。结晶度越高，分子间作用力越强，因此高分子化合物的强度、硬度、刚度和熔点越高，耐热性和化学稳定性也越好；而与键运动有关的性能，如弹性、延伸率、冲击强度则降低。

11.1.3　高分子化合物的力学状态

高聚物的性能与其在一定温度下的力学状态有关，因此了解高聚物的力学状态及其

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

特点十分必要。

1.线型非晶态高分子化合物的力学状态

此类聚合物在恒定应力下的变形-温度曲线见图11-5。T_x 为脆化温度，T_g 为玻璃化温度，T_f 为粘流温度，T_d 为化学分解温度。

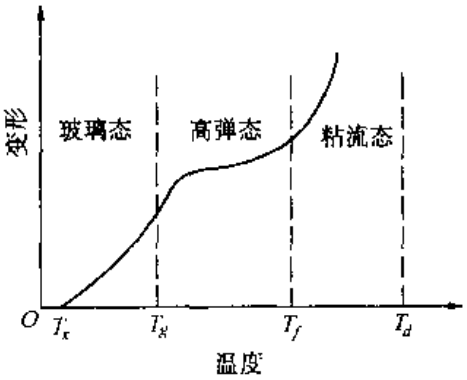


图 11-5 线型非晶态高聚物的变形、温度曲线示意图

(1)玻璃态

$T_x < T < T_g$ 时，由于温度低，分子热运动能力很弱，高聚物中的整个分子链和键段都不能运动，只有键长和键角可作微小变化。高聚物的力学性能与低分子固体相似，在外力作用下只能发生少量的弹性变形，而且应力和应变符合虎克定律。

高聚物呈玻璃态的最高温度为玻璃化温度(T_g)。处于玻璃态的高聚物具有较好的力学性能。在这种状态下使用的材料是塑料和纤维。

当 $T < T_x$ 时，由于温度太低，分子的热振动也被“冻结”，键长和键角都不能发生变化。此时施加外力时会导致大分子链断裂，高聚物呈脆性。高聚物呈脆性的最高温度称脆化温度。此时高聚物失去使用价值。

(2)高弹态

$T_g < T < T_f$ 时，由于温度较高，分子活动能力较大，因此高聚物可以通过单键的内旋转而使链段不断运动，但尚不能使整个分子链运动，此时分子链呈卷曲状态称高弹态。处于高弹态的高聚物受力时可产生很大的弹性变形(100% ~ 1 000%)，外力去除后分子链又逐渐回缩到原来的卷曲状态，弹性变形随时间变化而逐渐消失。在这种状态下使用的高聚物是橡胶。

(3)粘流态

$T_f < T < T_d$ 时，由于温度高，分子活动能力大，不但链段可以不断运动，而且在外力作用下大分子链间也可产生相对滑动。从而使高聚物成为流动的粘液，这种状态称为粘流态。产生粘流态的最低温度称为粘流温度。

粘流态是高聚物成型加工的状态，将高聚物原料加热至粘流态后，可通过喷丝、吹塑、注塑、挤压、模铸等方法加工成各种形状的零件、型材、纤维和薄膜等。

2.其它类型高聚物的力学状态

线型结晶高聚物按结晶度可分为完全晶态和部分晶态两类。对于一般相对分子质量的完全晶态线型高聚物来说，因有固定的熔点 T_m，而没有高弹态。对于部分晶态线型高聚物，因为高聚物内部既存在着晶态区又存在着非晶态区，所以在 $T_g \sim T_m$ 之间出现一种既韧又硬的皮革态。这是因为在 $T_g \sim T_m$ 之间非晶态区处于高弹态，具有柔韧性；晶态区具有较高的强度和硬度，两者复合成了皮革态。

对于体型非晶态高聚物，因具有网状分子，所以交联点的密度对高聚物的力学状态有重要影响。若交联点密度小，链段仍可以运动，此高聚物具有高弹态，弹性较好(如轻度硫化的橡胶)。若交联点密度很大，则链段不能运动，此时材料的 $T_g = T_f$，高弹态消失，高聚

物就与低分子非晶态固体一样，其性能硬而脆（如酚醛塑料）。

11.1.4 高分子材料的老化及其改性

高分子材料在长期储存和使用过程中，由于受氧、光、热、机械力、水蒸气及微生物等外因的作用，使性能逐渐退化，直至丧失使用价值的现象称为老化。老化的根本原因是在外部因素的作用下，高聚物分子链产生了交联与裂解。所谓交联反应，就是指高聚物在外部因素作用下，使高分子从线型结构转变为体型结构，从而引起硬度、脆性增加，化学稳定性提高的过程。所谓裂解反应，就是指大分子链在各种外界因素作用下，发生链的断裂，从而使相对分子质量下降变软、变粘的过程。由于交联反应使高分子材料变硬、变脆及开裂，由于裂解反应使高分子材料变软、变粘，即老化现象。

老化是影响高分子材料制品使用寿命的关键问题，必须设法加以防止。目前采用的防老化措施有三种。

①改变高聚物的结构。例如将聚氯乙烯氯化，可以改变其热稳定性。

②添加防老化剂。高聚物中加入水杨酸脂、二甲苯酮类有机物和炭黑可防止光氧化。

③表面处理。在高分子材料表面镀金属（如银、铜、镍）和喷涂耐老化涂料（如漆、石蜡）作为防护层，使材料与空气、光、水分及其他引起老化的介质隔绝，以防止老化。

为了改善高聚物的性能，需要对其进行改性。利用物理或化学的方法来改进现有高聚物性能称聚合物的改性。其方法主要有两类：一类是物理改性，是利用填料来改变高聚物的物理、力学性能；另一类是化学改性，通过共聚、嵌段、接枝、共混、复合等化学方法使高聚物获得新的性能。聚合物的改性问题是当前高分子材料研究的一个重要方向。

11.2 工程材料

11.2.1 塑料的组成与分类

1.塑料的组成

塑料就是在玻璃态下使用的，具有可塑性的高分子材料。它是以树脂为主要成分，加入各种添加剂，可塑制成型的材料。

(1)树脂

树脂是塑料的主要成分。它胶粘着塑料中的其它一切组成部分，并使其具有成型性能。树脂的种类、性质以及它在塑料中占有的比例大小，对塑料的性能起着决定性的作用。因此，绝大多数塑料就是以所用树脂命名的。

(2)添加剂

为改善塑料某些性能而必须加入的物质称添加剂。按加入目的及作用不同，可以有以下几类。

①填料

为改善塑料的某些性能（如强度等），扩大其应用范围、降低成本而加入的一些物质称填料。它在塑料中占有相当大的比重，其用量可达20%～50%。加入铝粉可提高光反射能力和防老化；加入二硫化钼可提高润滑性；加入石棉粉可提高耐热性等。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

②增塑剂

用来提高树脂的可塑性与柔顺性的物质。常用熔点低的低分子化合物(甲酸脂类、磷酸脂类)来增加大分子链间距离,降低分子间作用力,从而达到增加大分子链的柔顺性之目的。

③固化剂

加入后可在聚合物中生成横跨链,使分子交联,并由受热可塑的线型结构变成体型结构的热稳定塑料的一类物质,例如在环氧树脂中加入乙二胺等。

④稳定剂

提高树脂在受热和光作用时的稳定性,防止过早老化,延长使用寿命。常用稳定剂有硬脂酸盐、铅的化合物及环氧化合物等。

⑤润滑剂

为防止在塑料成型过程中粘在模具或其它设备上而加入的,同时可使制品表面光亮美观的物质,如硬脂酸等。

⑥着色剂

为使塑料制品具有美观的颜色及适合使用要求而加入的染料。

⑦其它

发泡剂、催化剂、阻燃剂、抗静电剂等。

2.塑料的分类

(1)按树脂特性分类

①依树脂受热时的行为分热塑料和热固性塑料。

②依树脂合成反应的特点分聚合塑料和缩合塑料。

(2)按塑料的应用范围分类

①通用塑料。指产量大、价格低、用途广的塑料。主要指聚烯烃类塑料、酚醛塑料和氨基塑料。它们占塑料总产量的3/4以上,大多数用于生活制品。

②工程塑料。作为结构材料在机械设备和工程结构中使用的塑料。它们的力学性能较高,耐热、耐腐蚀性也较好,是当前大力发展的塑料,如聚酰胺等。

③特种塑料。具有某些特殊性能的塑料,如医用塑料、耐高温塑料等。这类塑料产量少,价格贵,只用于特殊需要的场合。

11.2.2 塑料制品的成型与加工

1.塑料制品的成型

塑料的成型工艺形式多样,主要有注射成型、压制成型、浇铸成型、挤出成型、吹塑成型、真空成型等。

2.塑料的加工

(1)机械加工

塑料具有良好的切削加工性,可用金属切削机床对其进行车、铣、刨、磨、钻及抛光等各种形式的机加工。但塑料的散热性差,弹性大,加工时容易引起工件的变形、表面粗糙,

有时可能出现分层、开裂，甚至崩落或伴随发热等现象。因此应注意刀具角度、冷却介质及切削量等。

(2)塑料的连接

塑料间、塑料与金属或其它非金属的连接，除用一般的机械连接方法外，还有热熔接、溶剂粘接、胶粘剂粘结等。

(3)塑料制品的表面处理

为改善塑料制品的某些性能，美化其表面，防止老化，延长使用寿命等，通常采用表面处理。主要方法有涂漆、镀金属(铬、银、铜等)。镀金属可以采用喷镀或电镀。

11.2.3 塑料的性能特点

1.用于工程上的塑料的优点

(1)相对密度小

一般塑料的相对密度为0.9～2.3，因而比强度高。这对运输交通工具来说是非常有用的。

(2)耐腐蚀性能好

塑料对一般化学药品都有很强的抵抗能力，如聚四氟乙烯在煮沸的“王水”中也不受影响。

(3)电绝缘性能好

塑料电绝缘性能好，因此大量应用在电机、电器、无线电和电子工业中。

(4)减摩、耐磨性能好

摩擦系数较小，并耐磨，可作轴承、齿轮、活塞环、密封圈等。在无机油润滑的情况下也能有效地进行工作。

(5)有消音吸震性

制作的传动摩擦零件可减小噪音、改善环境。

2.塑料的缺点

(1)刚性差

塑料的弹性模量只有钢铁材料的1/100～1/10。

(2)强度低

塑料强度只有30～100MPa，用玻璃纤维增强的尼龙也只有200MPa，相当于铸铁的强度。

(3)耐热性低

大多数塑料只能在100℃以下使用，只有少数几种可以在超过200℃的环境下使用。

(4)膨胀系数大、导热系数小

塑料的线膨胀系数是钢铁的10倍，因而塑料与钢铁结合较为困难。塑料的导热系数只有金属的1/600～1/200，因而散热不好，不利于作摩擦零件。

(5)蠕变温度低

金属在高温下才发生蠕变，而塑料在室温下就会有里蠕变出现，称为冷流。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(6)有老化现象

(7)在某些溶剂中会发生溶胀或应力开裂

11.2.4 常用工程塑料

1.常用热塑性工程塑料

(1)聚酰胺(尼龙、绵纶、PA)

聚酰胺是最早发现能够承受载荷的热塑性塑料,在机械工业中应用比较广泛。尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙1010、铸型尼龙和芳香尼龙是应用于机械工业中的几种。由于其强度较高,耐磨、自润滑性好,且耐油、耐蚀、消音、减震,被大量用于制造小型零件(齿轮、蜗轮等)替代有色金属及其合金。但尼龙容易吸水,吸水后性能及尺寸将发生很大变化,使用时应特别注意。

铸型尼龙(MC尼龙)是通过简便的聚合工艺使单体直接在模具内聚合成型的一种特殊尼龙。它的力学性能、物理性能比一般尼龙更好,可用于制造大型齿轮、轴套等。

芳香尼龙具有耐磨、耐辐射及很好的电绝缘性等优点,在95%的相对湿度下性能不受影响,能在200℃长期使用,是尼龙中耐热性最好的品种。可用于制作高温下的耐磨的零件,H级绝缘材料和宇宙服等。

(2)聚甲醛(POM)

它是以线型结晶高聚物聚甲醛树脂为基的塑料。其结晶度可达75%,有明显的熔点和高强度、高弹性模量等优良的综合力学性能。其强度与金属相近,摩擦系数小并有自润滑性,因而耐磨性好。同时它还具有耐水、耐油、耐化学腐蚀、绝缘性好等优点。其缺点是热稳定性差,易燃,长期在大气中曝晒会老化。

聚甲醛塑料价格低廉,且性能优于尼龙,故可代替有色金属和合金并逐步取代尼龙制作轴承、衬套、齿轮等。

(3)聚砜(PSF)

它是以透明微黄色的线型非晶态高聚物聚砜树脂为基的塑料。其强度高,弹性模量大,耐热性好,最高使用温度可达150~165℃,蠕变抗力高,尺寸稳定性好。其缺点是耐溶剂性差。主要用于制作要求高强度、耐热、抗蠕变的结构件、仪表零件和电气绝缘零件。如精密齿轮、凸轮、真空泵叶片、仪器仪表壳体、仪表盘、电子计算的积分电路板等。此外,聚砜具有良好的可电镀性,可通过电镀金属制成印刷电路板和印刷线路薄膜。

(4)聚碳酸脂(PC)

它是以透明的线型部分结晶高聚物聚碳酸脂树脂为基的新型热塑性工程塑料。其透明度为86%~92%,被誉为"透明金属"。它具有优异的冲击韧性和尺寸稳定性,有较高的耐热性和耐寒性,使用温度范围为-100~+130℃,有良好的绝缘性和加工成型性。缺点是化学稳定性差,易受碱、胺、酮、酯、芳香烃的侵蚀,在四氯化碳中会发生"应力开裂"现象。主要用于制造高精度的结构零件,如齿轮、蜗轮、蜗杆、防弹玻璃、飞机挡风罩、座舱盖和其它高级绝缘材料。如波音747飞机上有2 500个零件用聚碳酸脂制造,质量达2t。

(5)ABS塑料

它是以丙烯腈(A)、丁二烯(B)、苯乙烯(S)的三元共聚物 ABS 树脂为基的塑料。它兼有聚丙烯腈的高化学稳定性和高硬度、聚丁二烯的橡胶态韧性和弹性、聚苯乙烯的良好成型性,故 ABS 塑料具有较高强度和冲击韧性,良好的耐磨性和耐热性,较高的化学稳定性和绝缘性,以及易成型、机械加工性好等优点。缺点是耐高、低温性能差,易燃、不透明。

ABS 塑料应用较广。主要用于制造齿轮、轴承、仪表盘壳、冰箱衬里以及各种容器、管道、飞机舱内装饰板、窗框、隔音板等。

(6)聚四氟乙烯(PTFE、特氟隆)

它是以线型晶态高聚物聚四氟乙烯为基的塑料。其结晶度为 55% ~ 75%,熔点为 327℃,具有优异的耐化学腐蚀性,不受任何化学试剂的侵蚀,即使在高温下及强酸、强碱、强氧化剂中也不受腐蚀,故有"塑料之王"之称。它还具有较突出的耐高温和耐低温性能,在 -195 ~ +250℃范围内长期使用其力学性能几乎不发生变化。它摩擦系数小(0.04),有自润滑性,吸水性小,在极潮湿的条件下仍能保持良好的绝缘性。但其硬度、强度低,尤其抗压强度不高,且成本较高。

主要用于制作减摩密封件,化工机械中的耐腐蚀零件及在高频或潮湿条件下的绝缘材料,如化工管道、电气设备、腐蚀介质过滤器等。

(7)聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA、有机玻璃)

它是目前最好的透明材料,透光率达 92% 以上,比普通玻璃好。它的相对密度小(1.18),仅为玻璃的一半。还具有较高的强度和韧性,不易破碎,耐紫外线和防大气老化,易于加工成型等优点。但其硬度不如玻璃高,耐磨性差,易溶于极性有机溶剂。它耐热差(使用温度不能超过 180℃),导热性差,膨胀系数大。

主要用于制作飞机座舱盖、炮塔观察孔盖、仪表灯罩及光学镜片,亦可用作防弹玻璃、电视和雷达标图的屏幕、汽车风挡、仪器设备防护罩等。

2.热固性塑料

热固性塑料的种类很多,大都是经过固化处理获得的。所谓固化处理就是在树脂中加入固化剂并压制成型,使其由线型聚合物变成体型聚合物的过程。这里只介绍以下两类。

(1)酚醛塑料

它是以酚醛树脂为基,加入木粉、布、石棉、纸等填料,经固化处理而形成的交联型热固性塑料。它具有较高的强度和硬度,较高的耐热性、耐磨性、耐腐蚀性及良好的绝缘性。广泛用于机械、电器、电子、航空、船舶、仪表等工业中,例如制作齿轮、耐酸泵、雷达罩、仪表外壳等。缺点是质地较脆、耐光性差、色彩单调(只有棕、黑色)。

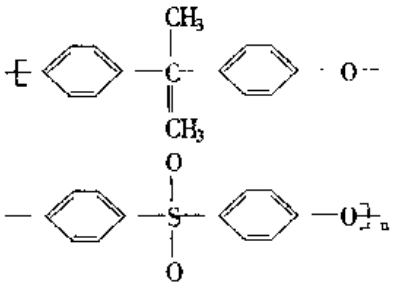
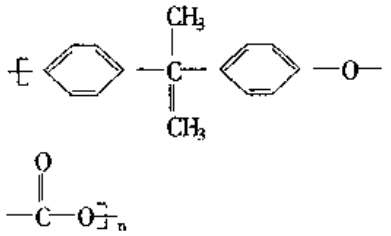
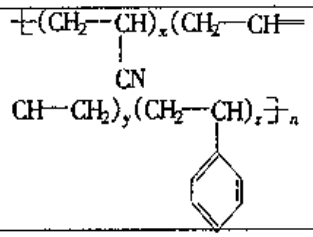
(2)环氧塑料(EP)

它是以环氧树脂为基,加入各种添加剂,经固化处理形成的热固性塑料。具有比强度高,耐热性、耐腐蚀性、绝缘性及加工成型性好的特点。缺点是价格昂贵。主要用于制作模具、精密量具、电气及电子元件等重要零件。

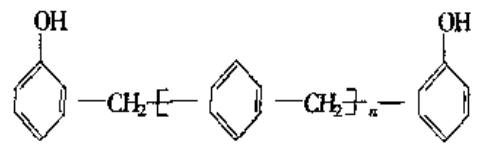
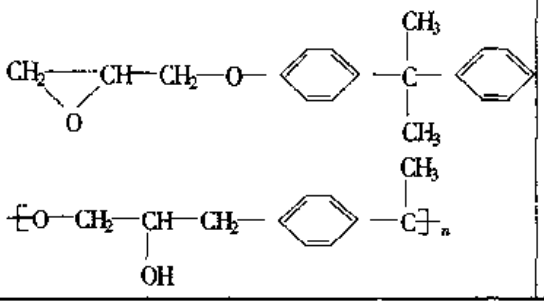
常用工程塑料的性能及应用见表 11-4。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 11-4　常用工程塑料的分子结构式、性能和应用

名称（代号）	结构式	密度 $g\cdot cm^{-3}$	抗拉强度 MPa	缺口冲击韧度 $J\cdot cm^{-2}$	特点	应用举例
聚酰胺（尼龙）（PA）	$\left[NH(CH_2)_m-NHCO-(CH_2)_n-2CO\right]_n$	1.14～1.16	55.9～81.4	0.38	坚韧、耐磨、耐疲劳、耐油、耐水、抗霉菌、无毒、吸水性大	轴承、齿轮、凸轮、导板、轮胎帘布等
聚甲醛（POM）	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\left[CH_2O\right]_n\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	1.43	58.8	0.75	良好的综合性能，强度、刚度、冲击、疲劳、蠕变等性能均较高，耐磨性好，吸水性小，尺寸稳定性好	轴承、衬垫、齿轮、叶轮、阀、管道、化工容器
聚砜（PSF）		1.24	84	0.69～0.79	优良的耐热、耐寒、抗蠕变及尺寸稳定性，耐酸、碱及高温蒸汽，良好的可电镀性	精密齿轮、凸轮、真空泵叶片、仪表壳、仪表盘、印刷电路板等
聚碳酸酯（PC）		1.2	58.5～68.6	6.3～7.4	突出的冲击韧性，良好的机械性能，尺寸稳定性好，无色透明、吸水性小、耐热性好、不耐碱、酮、芳香烃，有应力开裂倾向	齿轮、齿条、蜗轮、蜗杆、防弹玻璃、电容器等
共聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）		1.02～1.08	34.3～61.8	0.6～5.2	较好的综合性能，耐冲击，尺寸稳定性好	
聚四氟乙烯（F-4）	$\left[CH_2-CF_2\right]_n$	2.11～2.19	15.7～30.9	1.6	优异的耐腐蚀、耐老化及电绝缘性，吸水性小，可在 -180℃～+250℃长期使用。但加热后粘度大，不能注射成型	化工管道泵、内衬、电气设备隔离防护屏等
聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）（PMMA）	$\left[CH_2-\underset{\underset{COOCH_3}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{\|}}{C}}\right]_n$	1.19	60～70	1.2～1.3	透明度高，密度小，高强度，韧性好，耐紫外线和防大气老化，但硬度低，耐热性差，易溶于极性有机溶剂	光学镜片、飞机座舱盖、窗玻璃、汽车风挡、电视屏幕等

续表 11-4

名称(代号)	结构式	密度 $g\cdot cm^{-3}$	抗拉强度 MPa	缺口冲击韧度 $J\cdot cm^{-2}$	特点	应用举例
酚醛(PF)		1.24~2.0	35~140	0.06~2.17	机械性能变化范围宽,耐热性、耐磨性,耐腐蚀性能好,良好的绝缘性	齿轮、耐酸泵、刹车片、仪表外壳、雷达罩等
环氧(EP)		1.1	69	0.44	比强度高,耐热性、耐腐蚀性、绝缘性能好,易于加工成型,但价格昂贵	模具、精密量具,电气和电子元件等

11.3 合成橡胶与合成纤维

11.3.1 橡胶

1.橡胶的组成

橡胶是以高分子化合物为基础的具有显著高弹性的材料。它是以生胶为原料加入适量的配合剂形成的高分子弹性体。

(1)生胶

它是橡胶制品的主要组成部分,其来源可以是天然的,也可以是合成的。生胶在橡胶制备过程中不但起着粘结其它配合剂的作用,而且是决定橡胶制品性能的关键因素。使用的生胶种类不同,则橡胶制品的性能亦不同。

(2)配合剂

配合剂是为了提高和改善橡胶制品的各种性能而加入的物质。主要有硫化剂、硫化促进剂、防老剂、软化剂、填充剂、发泡剂及着色剂等。

2.橡胶的性能特点

橡胶最显著的性能特点是具有高弹性,主要表现为在较小的外力作用下,就能产生很大的变形,且当外力去除后又能很快恢复近似原来的状态;高弹性的另一个表面为其宏观弹性变形量可高达 100%~1 000%。同时,橡胶具有优良的伸缩性和可贵的积储能量的能力,良好的耐磨性、绝缘性、隔音性和阻尼性,一定的强度和硬度。橡胶已成为常用的弹性材料、密封材料、减震防震材料、传动材料、绝缘材料。

3.橡胶的分类

按原料来源,橡胶可分为天然橡胶和合成橡胶两大类;按应用范围,又可分为通用橡

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

胶与特种橡胶两类。天然橡胶是橡树上流出的乳胶经加工而制成的;合成橡胶是通过人工合成制得的,具有与天然橡胶相近性能的一类高分子材料。通用橡胶是指用于制造轮胎、工业用品、日常用品的量大面广的橡胶,特种橡胶是指用于制造在特殊条件(高温、低温、酸、碱、油、辐射等)下使用的零部件的橡胶。

4.常用橡胶材料

(1)天然橡胶

天然橡胶是从天然植物中采集出来的一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物。它具有较高的弹性、较好的力学性能、良好的电绝缘性及耐碱性,是一类综合性能较好的橡胶。缺点是耐油、耐溶剂较差,耐臭氧老化性差,不耐高温及浓强酸。主要用于制造轮胎、胶带、胶管等。

(2)通用合成橡胶

①丁苯橡胶

它是由丁二烯和苯乙烯共聚而成的。其耐磨性、耐热性、耐油、抗老化性均比天然橡胶好,并能以任意比例与天然橡胶混用,价格低廉。缺点是生胶强度低、粘接性差、成型困难、硫化速度慢,制成的轮胎弹性不如天然橡胶。主要用于制造汽车轮胎、胶带、胶管等。

②顺丁橡胶

它是由丁二烯聚合而成。其弹性、耐磨性、耐热性、耐寒性均优于天然橡胶,是制造轮胎的优良材料。缺点是强度较低,加工性能差、抗撕性差。主要用于制造轮胎、胶带、弹簧、减震器、电绝缘制品等。

③氯丁橡胶

它是由氯丁二烯聚合而成。氯丁橡胶不仅具有可与天然橡胶比拟的高弹性、高绝缘性、较高强度和高耐碱性,而且具有天然橡胶和一般通用橡胶所没有的优良性能,例如耐油、耐溶剂、耐氧化、耐老化、耐酸、耐热、耐燃烧、耐挠曲等性能,故有“万能橡胶”之称。缺点是耐寒性差、密度大,生胶稳定性差。氯丁橡胶应用广泛,它既可作通用橡胶,又可作特种橡胶。由于其具有耐燃烧,故可用于制作矿井的运输带、胶带、电缆;也可用作高速三角带及各种垫圈等。

④乙丙橡胶

它是由乙烯和丙烯共聚而成。具有结构稳定、抗老化能力强,绝缘性、耐热性、耐寒性好,在酸、碱中抗蚀性好等优点。缺点是耐油性差、粘着性差、硫化速度慢。主要用于制作轮胎、蒸汽胶管、耐热输送带、高压电线管套等。

(3)特种合成橡胶

①丁腈橡胶

它是由丁二烯与丙烯腈聚合而成。其耐油性好、耐热、耐燃烧、耐磨、耐有机溶剂,抗老化。缺点是耐寒性差,其脆化温度为 -10℃ ~ -20℃,耐酸性和绝缘性差。主要用于制作耐油制品,如油箱、贮油槽、输油管等。

②硅橡胶

它是由二甲基硅氧烷与其它有机硅单体共聚而成。硅橡胶具有高耐热性和耐寒性,在 -100 ~ 350℃范围内保持良好弹性,抗老化能力强、绝缘性好。缺点是强度低,耐磨性、

耐酸性差，价格较贵。主要用作飞机和宇航中的密封件、薄膜、胶管和耐高温的电线、电缆等。

③氟橡胶

它是以碳原子为主链，含有氟原子的聚合物。其化学稳定性高、耐腐蚀性能居各类橡胶之首，耐热性好，最高使用温度为300℃。缺点是价格昂贵，耐寒性差，加工性能不好。主要用作国防和高技术中的密封件，如火箭、导弹的密封垫圈及化工设备中的里衬等。常见橡胶的种类、性能和用途见表11-5。

表11-5 橡胶的种类、性能和用途

性能	通用橡胶						特种橡胶				
	天然橡胶NR	丁苯橡胶SBR	顺丁橡胶BR	丁基橡胶HR	氯丁像胶CR	乙丙橡胶EPDM	聚氨酯UR	丁腈橡胶NBR	氟橡胶FPM	硅橡胶	聚硫橡胶
抗拉强度 MPa	25～30	15～20	18～25	17～21	25～27	10～25	20～35	15～30	20～22	4～10	0～15
伸长率 ρ/%	650～900	500～800	450～800	650～800	800～1 000	400～800	300～800	300～800	100～500	50～500	100～700
抗撕性	好	中	中	中	好	好	中	中	中	差	差
使用温度上限/℃	<100	80～120	120	120～170	120～150	150	80	120～170	300	-100～300	80～130
耐磨性	中	好	好	中	中	中	好	中	中	差	差
回弹性	好	中	好	中	中	中	中	中	中	差	差
耐油性		—	—	中	好	—	好	好	好	—	好
耐碱性	—	—	—	好	好	—	差	—	好	—	好
耐老化	—	—	—	好	—	好	—	—	好	—	好
成本		高			高				高	高	
使用性能	高强绝缘防震	耐磨	耐磨耐寒	耐酸碱气密防震绝缘	耐酸耐碱耐燃	耐水绝缘	高强耐磨	耐油耐水气密	耐油耐酸碱耐热真空	耐热绝缘	耐油耐酸碱
工业应用举例	通用制品、轮胎	通用制品、胶布、胶板、轮胎	轮胎、耐寒运输带	内胎、水胎、化工衬里、防震器	管道、胶带	汽车配件、散热管、电绝缘件	实心胎胶辊、耐磨件	耐油垫圈、油管	化工衬里、高级密封件、高真空胶件	耐高低温零件、绝缘件	丁腈改性用

11.3.2 合成纤维

凡能保持长度比本身直径大100倍的均匀条状或丝状的高分子材料均称纤维。它可分为天然纤维和化学纤维。化学纤维又可分为人造纤维和合成纤维。人造纤维是用自然

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

界的纤维加工制成，如叫“人造丝”、“人造棉”的粘胶纤维和硝化纤维、醋酸纤维等。合成纤维是以石油、煤、天然气为原料制成的，发展很快。产量最多的有六大品种（占90%）。

绦纶又叫的确良，具有高强度、耐磨、耐蚀，易洗快干等优点，主要缺点是耐光性差。

腈纶在国外叫奥纶、开司米纶，它柔软、轻盈、保暖，有人造羊毛之称。

维纶的原料易得，成本低，性能与棉花相似且强度高。缺点是弹性较差，织物易皱。

丙纶是后起之秀，发展快，纤维以轻、牢、耐磨著称。缺点是可染性差，日晒易老化。

氯纶难燃、保暖、耐晒、耐磨，弹性也好，由于染色性差，热收缩大，它的应用受到限制。

11.4 合成胶粘剂和涂料

11.4.1 合成胶粘剂

1.胶接特点

用粘接剂把物品连接在一起的方法叫胶接，也称粘接。和其它连接方法相比，它有以下特点。

①整个胶接面都能承受载荷，因此强度较高，而且应力分布均匀，避免了应力集中，耐疲劳强度好。

②可连接不同种类的材料，而且可用于薄形零件、脆性材料以及微型零件的连接。

③胶接结构质量轻，表面光滑美观。

④具有密封作用，而且胶粘剂电绝缘性好，可以防止金属发生电化学腐蚀。

⑤胶接工艺简单，操作方便。

胶接的主要缺点是不耐高温，胶接质量检查困难，胶粘剂老化。另外，操作技术对胶接性能影响很大。

2.胶粘剂的组成

胶粘剂又称粘结剂、胶合剂或胶水。它有天然胶粘剂和合成胶粘剂之分，也可分为有机胶粘剂和无机胶粘剂。主要组成除基料（一种或几种高聚物）外，尚有固化剂、填料、增塑剂、增韧剂、稀释剂、促进剂等。

3.胶粘剂的选择

为了得到最好的胶接结果，必须根据具体情况选用适当的胶粘剂的成分，万能胶粘剂是不存在的，胶粘剂的选用要考虑被胶接材料的种类、工作温度、胶接的结构形式以及工艺条件、成本等。

4.常用胶粘剂

(1)环氧胶粘剂

基料主要使用环氧树脂，我国应用最广的是双酚A型。它的性能较全面，应用广，俗称“万能胶”。为满足各种需要，有很多配方。

(2)改性酚醛胶粘剂

酚醛树脂胶的耐热性、耐老化性好，粘接强度也高，但脆性大、固化收缩率大，常加其它树脂改性后使用。

(3)聚氨酯胶粘剂

它的柔韧性好，可低温使用，但不耐热、强度低，通常作非结构胶使用。

(4)α氰基丙烯酸酯胶

它是常温快速固化胶粘剂，又称“瞬干胶”。粘接性能好，但耐热性和耐溶性较差。

(5)厌氧胶

这是一种常温下有氧时不能固化，当排掉氧后即能迅速固化的胶。它的主要成分是甲基丙烯酸的双酯，根据使用条件加入引发剂。厌氧胶有良好的流动和密封性，其耐蚀性、耐热性、耐寒性均比较好，主要用于螺纹的密封，因强度不高密封后仍可拆卸。厌氧胶也可用于堵塞铸件砂眼和构件细缝。

(6)无机胶粘剂

高温环境要用无机胶粘剂，有的可在1 300℃下使用，胶接强度高，但脆性大。种类很多，机械工程中多用磷酸-氧化铜无机胶。

11.4.2 涂料

1.涂料的作用

涂料就是通常所说的油漆，是一种有机高分子胶体的混合溶液，涂在物体表面上能干结成膜。涂料的作用有以下几点。

(1)保护作用

避免外力碰伤、摩擦，也防止大气、水等的腐蚀。

(2)装饰作用。

使制品表面光亮美观。

(3)特殊作用

可作标志用，如管道、气瓶和交通标志牌等。船底漆可防止微生物附着，保护船体光滑，减少行进阻力。另外还有绝缘涂料、导电涂料、抗红外线涂料、吸收雷达涂料、示温涂料以及医院手术室用的杀菌涂料等。

2.涂料的组成

(1)粘结剂

粘结剂是涂料的主要成膜物质，它决定了涂层的性质。过去主要使用油料，现在使用合成树脂。

(2)颜料

颜料也是涂膜的组成部分，它不仅使涂料着色，面且能提高涂膜的强度、耐磨性、耐久性和防锈能力。

(3)溶剂

溶剂用以稀释涂料，便于施工，干结后挥发。

(4)其它辅助材料

如催干剂、增塑剂、固化剂、稳定剂等。

3.常用涂料

酚醛树脂涂料应用最早，有清漆、绝缘漆、耐酸漆、地板漆等。

氨基树脂涂料的涂膜光亮、坚硬，广泛用于电风扇、缝纫机、化工仪表、医疗器械、玩具等各种金属制品。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

醇酸树脂涂料涂膜光亮、保光性强、耐久性好，适用于作金属底漆，也是良好的绝缘涂料。

聚氨酯涂料的综合性能好，特别是耐磨性和耐蚀性好，适用于列车、地板、舰船甲板、纺织用的纱管，以及飞机外壳等。

有机硅涂料耐高温性能好，也耐大气腐蚀、耐老化，适于高温环境下使用。

为拓宽高分子材料在机械工程中的应用，人们用物理及化学方法对现有的高分子材料进行改性；积极探索及研制性能优异的新的高分子材料；采用新的工艺技术制取以高分子材料为基的复合材料，从而提高其使用性能。

功能高分子材料是近年来发展较快的领域。一批具有光、电、磁等物理性能的高分子材料被相继开发，应用在计算机、通信、电子、国防等工业部门；与此同时生物高分子材料在医学、生物工程方面也获得较大进展；可以预计未来高分子材料将在高性能化、高功能化及生物化方面发挥着日益显著的作用。

第十二章　陶瓷材料

12.1　陶瓷概述

陶瓷是一种无机非金属材料，种类繁多，应用很广。传统上“陶瓷”是陶器与瓷器的总称。后来，发展到泛指整个硅酸盐材料，包括玻璃、水泥、耐火材料、陶瓷等。为适应航天、能源、电子等新技术的要求，在传统硅酸盐材料的基础上，用无机非金属物质为原料，经粉碎、配制、成型和高温烧结制得大量新型无机材料，如功能陶瓷，特种玻璃，特种涂层等。

新型无机材料与传统硅酸盐材料相比主要有以下差别。从组成上看，远远超过硅酸盐的范围，除氧化物和含氧酸盐之外，还有碳化物、氮化物、硼化物、硫化物及其他盐类和单质。从性能上看，不仅具有熔点高，硬度高，化学稳定性好，耐高温，耐磨损等优点，而且一些特殊陶瓷还具有一些特殊性能，如介电性、压电性、铁电性、半导性、软磁性、硬磁性等，为高新技术的发展提供了关键性材料，在现代工业中已得到越来越广泛的应用。在有些情况下陶瓷是唯一能选用的材料，例如内燃机的火花塞，瞬时引爆温度可达 2 500℃，并要求有良好的绝缘性和耐化学腐蚀性，显然金属材料和高分子材料不能满足要求。目前陶瓷材料与金属材料、高分子材料一起被称为三大固体材料。

陶瓷材料可以根据化学组成，性能特点或用途等不同方法进行分类。一般归纳为工程陶瓷和功能陶瓷两大类，见表 12-1。

表 12-1　陶瓷材料分类

分类	特　性	典型材料及状态	主要用途
工程陶瓷	高强度(常温，高温)	Si_3N_4，SiC(致密烧结体)	发动机耐热部件：叶片，转子，活塞，内衬，喷嘴，阀门
	韧　性	Al_2O_3，B_4C，金刚石(金属结合) TiN，TiC，B_4C，Al_2O_3，WC(致密烧结体)	切削工具
	硬　度	Al_2O_3，B_4C，金刚石(粉状)	研磨材料
功能陶瓷	绝缘性	Al_2O_3(高纯致密烧结体，薄片状) BeO(高纯致密烧结体)	集成电路衬底，散热性绝缘衬底
	介电性	$BaTiO_3$(致密烧结体)	大容量电容器
	压电性	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$(经极化致密烧结体)	振荡元件，滤波器
		ZnO(定向薄膜)	表面波延迟元件
	热电性	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$(经极化致密烧结体)	红外检测元件

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 12-1

分类	特 性	典型材料及状态	主要用途
功能陶瓷	铁电性	PLZT(致密透明烧结体)	图像记忆元件
	离子导电性	β-Al_2O_3(致密烧结体)	钠硫电池
		稳定 ZrO_2(致密烧结体)	氧量敏感元件
	半导体	$LaCrO_3$,SiC	电阻发热体
		$BaTiO_3$(控制显微结构)	正温度系数热敏电阻
		SnO_2(多孔质烧结体)	气体敏感元件
		ZnO(烧结体)	变阻器
	软磁性	$Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$(致密烧结体)	记忆运算元件,磁芯,磁带
	硬磁性	$SrO\cdot 6Fe_2O_3$(致密烧结体)	磁铁

陶瓷材料的各种性能都是由其化学组成、晶体结构和显微组织所决定的。下面将介绍常用工程陶瓷的成分、组织结构与性能。

12.2 陶瓷材料的几种典型结构

陶瓷是由金属(类金属)和非金属元素之间形成的化合物。这些化合物的结合键主要是离子键或共价键。它们可以是结晶型的,如 MgO,Al_2O_3,ZrO_2,SiC 等,也可以是非晶型的,如玻璃,甚至有些化合物在一定条件下可由非晶型转变为结晶型,如玻璃陶瓷。

12.2.1 离子晶体陶瓷结构

离子晶体陶瓷的结构类型很多,这里仅介绍几种最常见的晶体结构。第一章已介绍过几种典型离子晶体结构。MgO,NiO,FeO 等具有 NaCl 型结构;ZrO_2,VO_2,ThO_2 等具有 CaF_2 型结构,如图 1-31(b),(d)所示。

Al_2O_3,Cr_2O_3 等属于刚玉结构型,如图 12-1。氧离子占密排六方结点位置,铝离子配置在氧离子组成的八面体间隙中,但只填 2/3,如图 12-1(b)。铝离子的排列要满足铝离子之间的间距最大,因此每三个相邻的八面体间隙,就有一个是有规律地空着,如图 12-1(a)。每晶胞有 6 个氧离子,4 个铝离子。

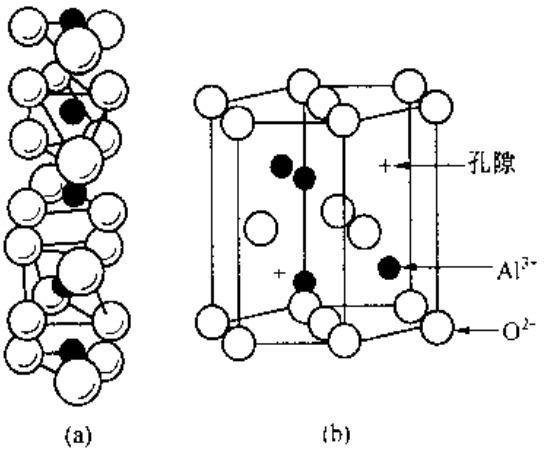


图 12-1 Al_2O_3 晶体结构

$CaTiO_3$、$BaTiO_3$、$PbTiO_3$ 等具有钙钛矿型结构,如图 12-2。原子半径较大的钙离子与氧离子作立方最密堆积,半径较小的钛离子位于氧八面体间隙中,构成钛氧八面体[TiO_6]。钛离子只占全部八面体间隙的$\frac{1}{4}$。每个晶胞中有 1 个钛离子,1 个钙离子,3 个氧离子。

12.2.2 共价晶体陶瓷结构

共价晶体陶瓷多属金刚石结构，如图 1-28，或由其派生出的结构。

SiC 结构与金刚石结构类似，只不过将位于四面体间隙的碳原子全换成了硅原子，如图 12-3，属面心立方点阵，单胞拥有硅，碳原子各 4 个。

SiO_2 也属面心立方点阵，如图 12-4。每个硅原子被 4 个氧原子包围，形成[SiO_4]四面体，如图 12-5(b)。四面体之间又都以共有顶点的氧原子互相连结。若四面体，如图 12-5(a)，长程有序连接，则形成晶态 SiO_2，这个单胞共有 24 原子，其中 8 个为硅原子，16 个为氧原子。纯 SiO_2 高温时具有这种晶体结构。

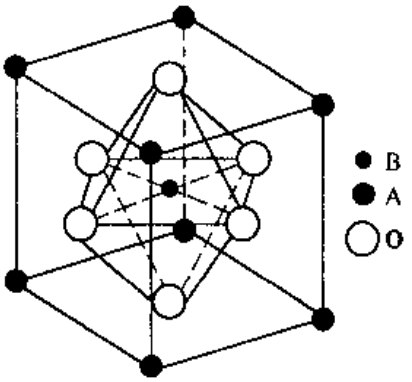


图 12-2 钙钛矿结构

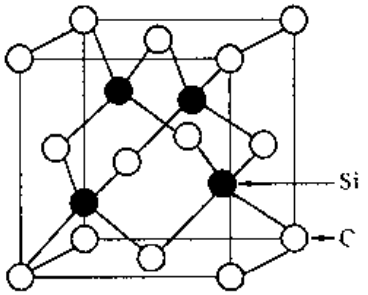


图 12-3 SiC 结构

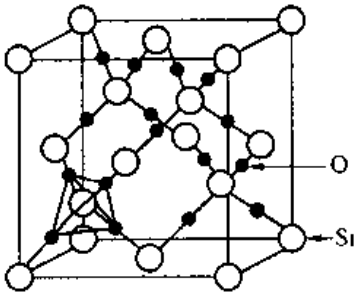


图 12-4 SiO_2 结构

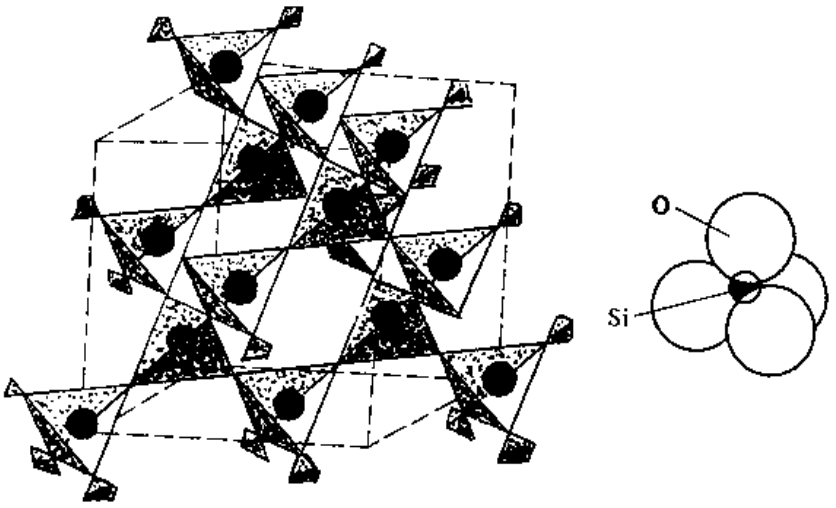


图 12-5 SiO_2 空间网络结构

(a)[SiO_4]四面体空间网络 (b)[SiO_4]四面体

12.2.3 非晶型陶瓷结构

硅酸盐的基本结构[SiO_4]四面体中的原子结合既有离子键又有共价键，结合力很强。然而，这种结合对四面体中的氧原子来说其外层电子不是 8 个，而是 7 个。氧原子为克服

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

电子的不足，可从金属那里获得电子（即 SiO_4^-）和金属结合，或每个氧原子再和另一个硅原子共用一对电子对，形成多面体群。每个氧原子都是搭桥原子，连接两个硅原子。如果四面体长程有序排列即为晶态 SiO_2，若短程有序排列即为玻璃结构，如图12-6。纯 SiO_2 即使在液态也具有很强粘性，使之难以加工成型。如果加入一些 Na_2O，CaO 等，引入了正的金属离子，氧离子可以从金属那里获得电子，成为非桥氧离子，打断玻璃态的网形结构，使玻璃高温时呈热塑性，便于加工成各种形状。

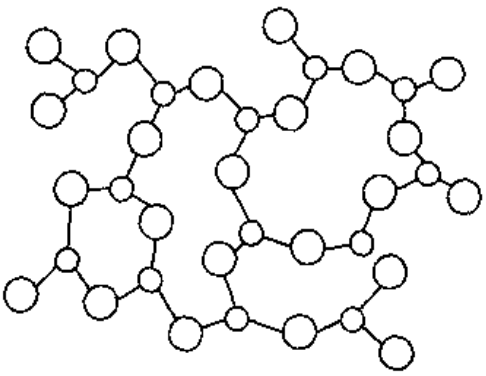


图 12-6　玻璃的网形结构

陶瓷材料主要是离子键与共价键化合物。虽然其晶体结构中也存在位错，如金刚石结构的滑移面为{111}、全位错的柏氏向量为$\frac{1}{2}[110]$，但由于共价键结合力强，点阵阻力大，使位错难以运动。共价键具有方向性，相对位移会破坏共价键，故共价陶瓷是脆性的，但具有极高的硬度和熔点。

NaCl 型等离子晶体中，位错的运动需正负离子成对跨过滑移面，静电作用很强，一般也不能滑移，故也是脆性的。

12.3　陶瓷的显微结构

陶瓷的显微结构是决定其各种性能的最基本的因素之一。陶瓷的显微结构主要包括不同的晶相和玻璃相，晶粒的大小及形状，气孔的尺寸及数量，微裂纹的存在形式及分布。

12.3.1　晶　粒

陶瓷主要由取向各异的晶粒构成，晶相的性能往往能表征材料的特性。例如，刚玉瓷具有强度高、耐高温、绝缘性好，耐腐蚀等优点。这是因为 Al_2O_3 晶体是一种结构紧密，离子键强度很大的晶体。Al_2O_3 含量越高，玻璃相越少，气孔也越少，其性能也越好。

陶瓷制品的原料是细颗粒，烧结后的成品不一定获得细晶粒。这是因为烧结过程中要发生晶粒的生长。陶瓷生产中控制晶粒大小十分重要。例如，瓷料组成为细颗粒（小于1μm 的颗粒占 90.2%）的 $\alpha-Al_2O_3$，8%的油酸为粘结剂，在 1 910℃真空烧结，分别保温 15 分、60 分、120 分，平均晶粒尺寸分别为 54.3μm，90.5μm，193.7μm，可见保温时间越短晶粒尺寸越小。测定常温抗折强度分别为 205MPa，138MPa，74MPa，可见晶粒越细强度越高。如果瓷料中加入 1%MgO，在烧结过程中，在 $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒之间形成镁铝尖晶石薄层，把 $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒包围，可防止其长大，使之成品为细晶结构，还可大幅度提高其抗折强度。

晶粒的形状对材料的性能影响也很大。例如 $\alpha-Si_3N_4$ 陶瓷的晶粒呈针状，$\beta-Si_3N_4$ 晶粒呈颗粒状或短干状，前者抗折强度比后者几乎高一倍。

晶粒越细，强度越高的原因是晶界上由于质点排列不规则，易形成微观应力。陶瓷在烧成后的冷却过程中，在晶界上会产生很大应力，晶粒越大，晶界应力越大，对于大晶粒甚至可出现贯穿裂纹。由 Griffith 公式，断裂应力与裂纹尺寸的平方根成反比，陶瓷中的已

存裂纹，将会大大降低断裂强度。

12.3.2 玻璃相

玻璃相是陶瓷烧结时各组成物及杂质产生一系列物理、化学变化后形成的一种非晶态物质，它的结构是由离子多面体（如硅氧四面体[SiO_4]）构成短程有序排列的空间网络。

玻璃相的作用是粘结分散的晶相，降低烧结温度，抑制晶粒长大和填充气孔。玻璃相熔点低，热稳定性差，导致陶瓷在高温下产生蠕变。因此，工业陶瓷必须控制玻璃相的含量，一般为20%～40%，特殊情况下可达60%。

12.3.3 气相

气相指陶瓷孔隙中的气体即气孔，是陶瓷生产过程中形成，并被保留下来的。气孔对陶瓷性能有显著影响，它使陶瓷密度减小，并能减振，这是有利的一面，但使陶瓷强度下降，介电耗损增大，电击穿强度下降，绝缘性降低，这是不利的。因此，生产上要控制气孔数量、大小及分布。一般希望降低气孔体积分数，一般气孔占5%～10%，力求气孔细小，呈球形，分布均匀。但有时需增加气孔，如保温陶瓷和过滤多孔陶瓷等气孔率可达60%。

12.4 陶瓷材料制造工艺

陶瓷的种类繁多，生产制作过程各不相同，但一般都要经历以下三个阶段：坯料制备、成型与烧结。

12.4.1 坯料制备

采用天然的岩石、矿物、粘土等作为原料时，一般要经过原料粉碎—精选（除去杂质）—磨细—配料（保证制品性能）—脱水（控制坯料水分）—练坯、陈腐（去除空气）等过程。

当采用高纯度可控的人工合成粉状化合物作原料时，在坯料制备之前如何获得成分、纯度及粒度均达到要求的粉状化合物是坯料制备的关键。微米陶瓷、纳米陶瓷的制造成功均与粉状化合物的制备有关。

原料经过坯料制备以后，根据成型工艺要求，可以是粉料、浆料或可塑泥团。

12.4.2 成 型

陶瓷制品成型方法很多，按坯料的性能可分为三类：可塑法、注浆法和压制法。

可塑法又叫塑性料团成型法。坯料中加入一定量水分或塑化剂，使之成为具有良好塑性的料团，通过手工或机械成型。

注浆法又叫浆料成型法。它是把原料配制成浆料，注入模具中成型。分为一般注浆成型和热压注浆成型。

压制法又叫粉料成型法。它是将含有一定水分和添加剂的粉料，在金属模具中用较高的压力压制成型，与粉末冶金成型方法完全一样。

12.4.3 烧 结

陶瓷制品成型后还要进行烧结。未经烧结的陶瓷制品称为生坯，生坯经初步干燥之后即可涂釉，或直接送去烧结。生坯是由许多固相粒子堆积起来的聚积体。颗粒之间除了点接触外，尚存在许多孔隙，因此没有多大强度，必须经高温烧结后才能使用。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

陶瓷生坯在加热过程中不断收缩，并在低于熔点温度下变成致密、坚硬的具有某种显微结构的多晶烧结体，这种现象称为烧结。

烧结时，主要发生晶粒尺寸及其外形的变化和气孔尺寸及形状的变化，如图 12-7。生坯气孔是连通的，颗粒之间是点接触。在烧结温度下，以表面能的减少为驱动力，物质通过不同的扩散途径向颗粒点接触的颈部和气孔部位填充，使颈部渐渐扩大，减小气孔体积，细小颗粒之间开始形成晶界，并不断扩大晶界，使坯体致密化，连通的气孔缩小为孤立的气孔，分布在几个晶粒交界处。晶界上的物质继续向气孔扩散，使之进一步致密化，直到气孔基本排除。一般气孔体积分数小于 10%。烧结过程中，晶粒将不断长大，长大方式也是大晶粒吞食小晶粒。烧结后，坯体体积减少，密度增加，强度、硬度增加。微观的晶相并没发生变化，只是变得更致密，结晶程度更高。

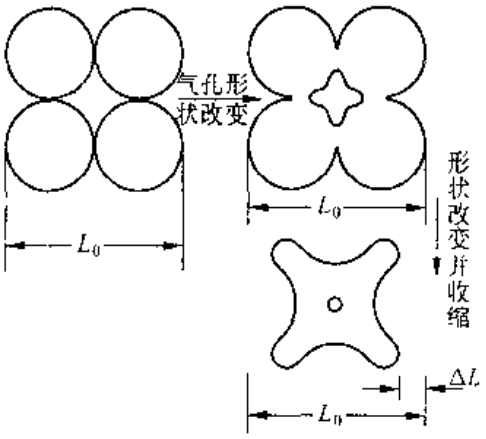


图 12-7 烧结现象示意图

常见的烧结方法有：热压或热等静压法；液相烧结法；反应烧结法。

热压或热等静压都是在压力和温度的联合作用下，使之烧结，烧结速度快，致密度高，由于烧结时间短，晶粒来不及长大，因此具有很好的力学性能。

液相烧结可得到完全紧密的陶瓷产品，例如在烧结 Al_2O_3 陶瓷时加入少量 MgO，可形成低熔点的玻璃相，玻璃相沿各颗粒的接触界面分布，原子通过液体扩散传输，扩散系数大，使烧结速度加快。其缺点是对陶瓷高温强度有损坏，高温易蠕变。

反应烧结是烧结过程中伴有固相反应，如 Si_3N_4 陶瓷的烧结。将硅粉放在氮气中加热，硅粉与气相反应

$$3Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 \tag{12-1}$$

当坯的表面生成 Si_3N_4 薄膜后，反应由气-固反应变为固相内部的反应，氮气很难扩散到内部，故烧结时间要长达几十个小时，烧结温度高达 1400℃时，产品中仍然有 1% ~ 5%的硅没有参加反应。反应烧结的优点是无体积收缩，适合制备形状复杂，尺寸精度高的产品，但致密度远不及热压法，烧结后仍在有 15% ~ 30%的总气孔率。为增加致密度，可在瓷料中加入 MgO，Al_2O_3 等金属氧化物，形成低熔点玻璃相，增加成品致密度，使之接近理论密度。

12.5 陶瓷材料的脆性及增韧

12.5.1 陶瓷材料的脆性

脆性是陶瓷材料的特征，在外力作用下，断裂无先兆。其直观表现是抗机械冲击性差，抗温度急变性差。脆性的本质与陶瓷材料主要是共价键、离子键有关。陶瓷的滑移系少，位错的柏氏矢量大，键的结合力强，位错运动的点阵阻力即派－纳力高，使位错难于运动。如果产生相对滑移，将破坏结合键，引起破断。陶瓷的屈服强度比金属材料高得多，

通常陶瓷的屈服强度为 $E/30$，而金属为 $E/10^3$。陶瓷的理论屈服强度虽然很高，但实际断裂强度都很低，这与陶瓷内存在大量微裂纹，引起应力集中有关。陶瓷抗压强度约为抗拉强度的 15 倍，这是因为压缩时，裂纹或闭合，或缓慢扩展。而拉伸时，裂纹达到临界尺寸就将失稳，立即断裂。

12.5.2 改善陶瓷脆性的途径

1. 降低陶瓷的微裂纹尺寸

由 6.6 节式(6-13) 可知材料的断裂应力不恒定，随材料中存在的裂纹尺寸而变化，裂纹是否扩展决定于 $\sqrt{a\pi}\cdot\sigma$，此量可测量。断裂力学将裂纹扩展时的 $\sqrt{a\pi}\cdot\sigma$ 称为断裂韧性 K_{IC}。即 $\sigma = K_{IC}/\sqrt{a\pi}$，$K_{IC}$ 是材料固有的性能。由上式可知，断裂强度 σ 与裂纹尺寸的平方根成反比（a 为裂纹尺寸之半），裂纹尺寸越大，断裂强度越低。所以提高强度的方法是：获得细小晶粒，防止晶界应力过大产生裂纹，并可降低裂纹尺寸。此外，降低气孔所占分数，降低气孔尺寸也可提高强度。

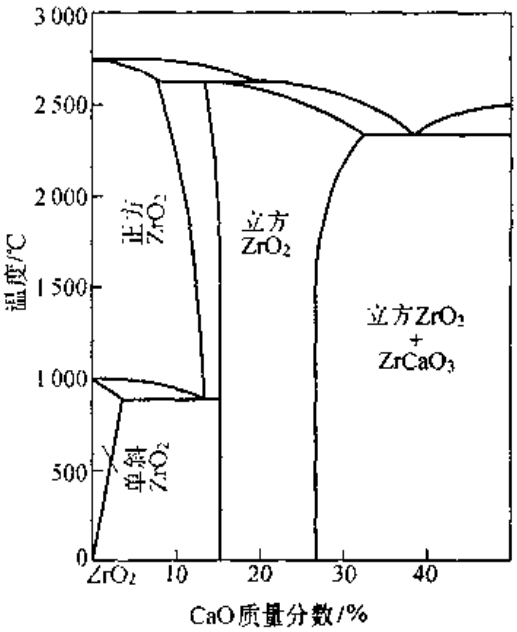


图 12-8 CaO－ZrO_2 相图

2. 陶瓷的相变增韧

和金属材料一样，陶瓷材料也存在相反应及同素异构转变。图 12-8 为 CaO-ZrO_2 相图。纯 ZrO_2 冷却时，会发生晶型的转变，在 1 000℃左右，正方 ZrO_2 转变为单斜系 ZrO_2，类似马氏体相变，伴随 3% ~ 5% 体积膨胀。在转变温度上下循环加热和冷却，可使纯 ZrO_2 变成粉末。当加入足够量 CaO 时，可与 ZrO_2 完全互溶，并成为稳定的立方 ZrO_2，从室温一直到熔化都不改变，见相图中立方 ZrO_2 单相区。这种稳定的 ZrO_2 是一种实用的耐热材料。当 CaO 数量较少时，可获得部分稳定的 ZrO_2，其组织为单斜和立方 ZrO_2，如图 12-8 中单斜 ZrO_2 + 立方 ZrO_2 两相区。对部分稳定化的 ZrO_2 材料，加热到高温变为正方 ZrO_2 + 立方 ZrO_2，冷却时发生正方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 转变，使 ZrO_2 陶瓷韧性大为增加，这就是相变增韧陶瓷。

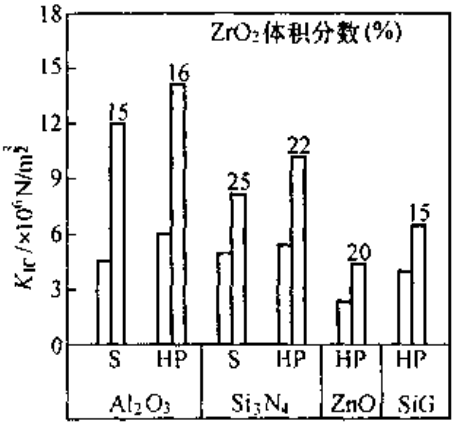


图 12-9 ZrO_2 对四种不同陶瓷的增韧效果
S—普通烧结；HP—热压烧结

相变增韧也可适用于不同陶瓷基体中。图 12-9 是四种陶瓷添加 ZrO_2 后对断裂韧性影响的示意图，由图可见，添加 ZrO_2 各种陶瓷韧性成倍增加。相变增韧的机理是未稳定的 ZrO_2 弥散分布在陶瓷基体中，由于两者具有不同的热膨胀系数，在烧结后的冷却过程

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中，ZrO_2 粒子受到基体的压应力时，正方 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2 受抑制，当 ZrO_2 粒子十分小时，其转变温度可降至室温以下，即室温下为正方 ZrO_2。当材料受外力时，基体对 ZrO_2 粒子压力减小，抑制作用松弛，正方 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2，体积膨胀，引起基体产生微裂纹，从而吸收了主裂纹扩展的能量，达到增加断裂韧性的效果。

3. 纤维补强

利用强度及弹性模量均较高的纤维，使之均匀分布于陶瓷基体中。当这种复合材料受到外加负荷时，可将一部分负荷传递到纤维上去，减轻了陶瓷本身的负担，其次，瓷体中的纤维可阻止裂纹的扩展，从而改善了陶瓷材料的脆性。

12.6 工程陶瓷材料简介

本节主要讨论常用工程陶瓷材料的种类、性能及应用。

12.6.1 普通陶瓷

普通陶瓷是用粘土（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$），长石（$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$，$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$），石英（$SiO_2$）为原料，经配料，成型，烧结而制成。组织中主晶相为莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）占25%～30%，次晶相为 SiO_2；玻璃相占35%～60%，是以长石为溶剂，在高温下溶解一定量的粘土和石英而形成的液相冷却后所得到的；气相占1%～3%。该陶瓷质地坚硬，不导电，能耐1200℃高温，加工成型性好，成本低廉。缺点是含较多玻璃相，高温下易软化，强度较低，耐高温性能及绝缘性能不如特种陶瓷。这类陶瓷产量大，广泛应用于电气、化工、建筑、纺织等工业部门。用作工作温度低于200℃的酸碱介质容器、反应塔管道、供电系统的绝缘子、纺织机械中的导纱零件等。

12.6.2 特种陶瓷

1. 氧化铝陶瓷

它是以 Al_2O_3 为主要成分，含有少量 SiO_2 的陶瓷。SiO_2-Al_2O_3 相图如图12-10。在1 880℃，刚玉（Al_2O_3）和液相L发生包晶反应生成不稳定化合物莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）

$$Al_2O_3 + L \xrightleftharpoons{1880℃} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \tag{12-2}$$

根据 Al_2O_3 含量不同可分为75瓷（75% Al_2O_3），又称刚玉－莫来石瓷、95瓷（95% Al_2O_3）和99瓷（99% Al_2O_3），后两者称为刚玉瓷。氧化铝陶瓷中 Al_2O_3 含量越高，玻璃相越少，气孔也越少，其性能也越好，但工艺复杂，成本高。

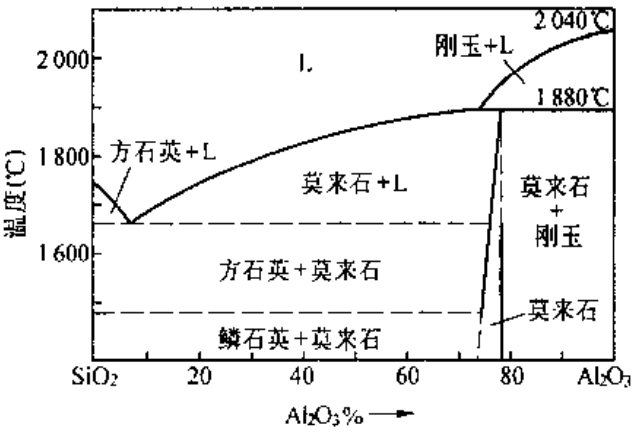


图12-10 SiO_2－Al_2O_3 相图

氧化铝瓷强度比普通瓷高2－3倍，甚至5～6倍，仅次于金刚石、碳化硼、立方氮化硼和碳化硅，有很好的耐磨性；刚玉瓷抗高温蠕变能力强，耐高温；耐蚀性及绝缘性也好。主要缺点是脆性大，抗热震性差，不能承受环境温度剧变。主要用于制作内燃机的火花塞，火箭、导弹流罩，轴承，活塞，切削刀具，石

油及化工用泵的密封环，熔化金属的坩埚及高温热电偶套管等。

2. 其他高熔点的氧化物陶瓷

BeO，CaO，ZrO_2，CeO_2，UO_2，MgO 等的熔点均在 2 000℃附近，甚至更高，具有一些特殊优异的性能。如氧化镁陶瓷耐高温，抗熔融金属腐蚀，可用作坩埚，熔炼高纯度 Fe，Cu，Mo，Mg，V，Th 及其合金。氧化锆陶瓷耐高温，耐腐蚀，室温下为绝缘体，但 1 000℃以上为导体，可用作熔炼 Pt，Pd，Rh 等金属的坩埚和高温电极。氧化铍陶瓷导热性高，和金属相近，抗热震性好，可作高频电炉的坩埚及高温绝缘的电子元件。由于铍的吸收中子截面小，故氧化铍陶瓷还可用作核反应堆的中子减速剂和反射材料。

3. 非氧化物工程陶瓷

碳化物如 SiC，B_4C；氮化物如 BN，Si_3N_4 等难熔化合物为主晶相的陶瓷具有优异的性能。

碳化硅陶瓷的最大优点是高温下强度高，在 1 400℃时，其抗弯强度保持在 500～600MPa，而其他陶瓷在此温度下强度已显著降低。其次，导热性好，仅次于氧化铍陶瓷。热稳定性，耐蚀性，耐磨性均相当好。主要用于制造火箭尾喷管的喷嘴，浇注金属的浇道口，炉管，燃气轮机叶片，高温轴承，热交换器及核燃料包封材料等。

氮化硼陶瓷，属共价晶体，其晶体结构与石墨相近为六方系，故有白石墨之称。具有良好耐热性和导热性，其导热率与不锈钢相当，而膨胀系数比金属和其他陶瓷低得多，抗热震性和热稳定性均较好。高温绝缘性好，在 200℃是绝缘体。化学稳定性高，能抗多种熔融金属侵蚀。硬度比其他陶瓷低，可进行切削加工，并具有自润滑性。常用于制造热电偶套管、熔炼半导体金属的坩埚和冶金用高温容器和管道、高温轴承、玻璃制品成型模、高温绝缘材料等。

近年来，在 Si_3N_4 中添加一定数量的 Al_2O_3 构成新型陶瓷材料，叫赛纶陶瓷。它可用常压烧结法达到或接近热压烧结氮化硅陶瓷的性能，是目前强度最高，具有优异化学稳定性，耐磨性，热稳定性的陶瓷。

综上所述，陶瓷品种繁多，并具有许多优异性能，在工程结构中，得到越来越广泛的应用。随结构陶瓷的发展，种类繁多，用途各异的功能陶瓷不断涌现。导电陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷、光学陶瓷（例如光导纤维，激光材料）、敏感陶瓷、超导陶瓷等正在各个领域中发挥着巨大作用。

习　　题

1. 何为传统上的“陶瓷”？何为工程陶瓷？两者在成分上有何异同。
2. 陶瓷材料可应用在哪些领域？它有哪些特点？
3. 玻璃的结构如何？生产中如何改善玻璃的成型性？
4. 陶瓷材料为何是脆性的？为什么抗拉强度常常远低于理论强度？
5. 何为反应烧结？何为液相烧结？各有何优缺点？
6. 改善陶瓷脆性的途径有哪些？试说明机理。
7. 何为陶瓷的相变增韧？试说明其机制。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第十三章　复合材料

13.1 概　　述

13.1.1 复合材料的概念

随着现代机械、电子、化工、国防等工业的发展及航天、信息、能源、激光、自动化等高科技的进步，对材料性能的要求越来越高。除了要求材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐疲劳等性能外，还对材料的耐磨性、尺寸稳定性、减震性、无磁性、绝缘性等提出特殊要求，甚至有些构件要求材料同时具有相互矛盾的性能。如既导电又绝热；强度比钢好而弹性又比橡胶强，并能焊接等。单一的金属、陶瓷及高分子材料对此是无能为力的。若采用复合技术，把一些具有不同性能的材料复合起来，取长补短，就能实现这些性能要求，于是现代复合材料应运而生。

所谓复合材料是指由两种或两种以上不同性质的材料，通过不同的工艺方法人工合成的，各组分间有明显界面且性能优于各组成材料的多相材料。为满足性能要求，人们在不同的非金属之间、金属之间以及金属与非金属之间进行"复合"，使其既保持组成材料的最佳特性同时又具有组合后的新特性。有些性能往往超过各组成材料的性能的总和，从而充分地发挥了材料的性能潜力。"复合"已成为改善材料性能的一种手段，复合材料已引起人们的重视，新型复合材料的研制和应用也越来越广泛。

13.1.2 复合材料的分类

1.复合材料种类很多，按照基体材料可将复合材料分为两类。

①非金属基复合材料。它又可分为：无机非金属基复合材料，如陶瓷基、水泥基复合材料等；有机材料基复合材料，如塑料基、橡胶基复合材料。

②金属基复合材料。如铝基、铜基、镍基、钛基复合材料等。

2.按照增强材料可将复合材料分为三类。

①纤维增强复合材料。如纤维增强塑料、纤维增强橡胶、纤维增强陶瓷、纤维增强金属等。

②粒子增强复合材料。如金属陶瓷、烧结弥散硬化合金等。

③叠层复合材料。如双层金属复合材料(巴氏合金-钢轴承材料)、三层复合材料(钢-铜-塑料三层复合无油滑动轴承材料)。在这三类增强材料中，以纤维增强复合材料发展最快、应用最广。复合材料的分类见表 13.1。

13.1.3 复合材料的命名

1.强调基体时以基体为主来命名，例如金属基复合材料。

2.强调增强材料时则以增强材料为主命名，如碳纤维增强复合材料。

3.基体与增强材料并用的命名，常指某一具体复合材料，一般将增强材料名称放在前面，基体材料的名称放在后面，最后加“复合材料”而成。例如，“C/Al 复合材料”，即为碳纤维增强铝合金复合材料。

4.商业名称命名，如“玻璃钢”即为玻璃纤维增强树脂复合材料。

表 13-1　复合材料的种类

增强体		基体							
		金属	无机非金属				有机材料		
			陶瓷	玻璃	水泥	碳素	木材	塑料	橡胶
金属		金属基复合材料	陶瓷基复合材料	金属网嵌玻璃	钢筋水泥	无	无	金属丝增强塑料	金属丝增强橡胶
无机非金属	陶瓷 纤维	金属基超硬合金	增强陶瓷	陶瓷增强玻璃	增强水泥	无	无	陶瓷纤维增强塑料	陶瓷纤维增强橡胶
	陶瓷 粒料								
	碳素 纤维	碳纤维增强金属	增强陶瓷	陶瓷增强玻璃	增强水泥	碳纤增强碳复合材料	无	碳纤维增强塑料	碳纤碳黑增强橡胶
	碳素 粒料								
	玻璃 纤维	无	无	无	增强水泥	无	无	玻璃纤维增强塑料	玻璃纤维增强橡胶
	玻璃 粒料								
有机材料	木材	无	无	无	水泥木丝板	无	无	纤维板	无
	高聚物纤维	无	无	无	增强水泥	无	塑料合板	高聚物纤维增强塑料	高聚物纤维增强橡胶
	橡胶胶粒	无	无	无	无	无	橡胶合板	高聚物合金	高聚物合金

13.2　复合材料的增强机制及性能

13.2.1　复合材料的增强机制

1.纤维增强复合材料的增强机制

纤维增强复合材料是由高强度、高弹性模量的连续(长)纤维或不连续(短)纤维与基体(树脂或金属、陶瓷等)复合而成。复合材料受力时，高强度、高模量的增强纤维承受大部分载荷，而基体主要作为媒介，传递和分散载荷。

单向纤维增强复合材料的断裂强度 σ_c 和弹性模量 E_c 与各组分材料性能关系如下

$$\sigma_c = k_1[\sigma_f\varphi_f + \sigma_m(1 - \varphi_f)]$$

$$E_c = k_2[\sigma_f\varphi_f + E_m(1 - \varphi_f)]$$

式中，σ_f、E_f分别为纤维强度和弹性模量；σ_m、E_m分别为基体材料的强度和弹性模量；φ_f为纤维体积分数；k_1、k_2 为常数，主要与界面强度有关。纤维与基体界面的结合强度，还和纤维的排列、分布方式、断裂形式有关。

为达到强化目的，必须满足下列条件：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

① 增强纤维的强度、弹性模量应远远高于基体，以保证复合材料受力时主要由纤维承受外加载荷。

② 纤维和基体之间有一定结合强度，这样才能保证基体所承受的载荷能通过界面传递给纤维，并防止脆性断裂。

③ 纤维的排列方向要和构件的受力方向一致，才能发挥增强作用。

④ 纤维和基体之间不能发生使结合强度降低的化学反应。

⑤ 纤维和基体的热膨胀系数应匹配，不能相差过大，否则在热胀冷缩过程中会引起纤维和基体结合强度降低。

⑥ 纤维所占的体积分数、纤维长度 L 和直径 d 及长径比 L/d 等必须满足一定要求。一般是纤维所占的体积分数越高、纤维越长、越细，增强效果越好。

2. 粒子增强型复合材料的增强机制

粒子增强型复合材料按照颗粒尺寸大小和数量多少可分为：弥散强化的复合材料，其粒子直径 d 一般为 $0.01 \sim 0.1\mu m$，粒子体积分数 φ_p 为 $1\% \sim 15\%$；颗粒增强的复合材料，粒子直径 d 为 $1 \sim 50\mu m$，体积分数为 $\varphi_p > 20\%$。

(1) 弥散强化的复合材料的增强机制

弥散强化的复合材料就是将一种或几种材料的颗粒（$< 0.1\mu m$）弥散、均匀分布在基体材料内所形成的材料。这类复合材料的增强机制是：在外力的作用下，复合材料的基体将主要承受载荷，而弥散均匀分布的增强粒子将阻碍导致基体塑性变形的位错运动（例如金属基体的绕过机制）或分子链运动（高聚物基体时）。特别是增强粒子大都是氧化物等化合物，其熔点、硬度较高，化学稳定性好，所以粒子加入后，不但使常温下材料的强度、硬度有较大提高，而且使高温下材料的强度下降幅度减少，即弥散强化复合材料的高温强度高于单一材料。强化效果与粒子直径及体积分数有关，质点尺寸越小、体积分数越高，强化效果越好。通常 $d = 0.01 \sim 0.1\mu m$，$\varphi_p = 1\% \sim 15\%$。

(2) 颗粒增强复合材料的增强机制

颗粒增强复合材料是用金属或高分子聚合物为粘接剂，把具有耐热性好、硬度高但不耐冲击的金属氧化物、碳化物，氮化物粘结在一起而形成的材料。这类材料的性能既具有陶瓷的高硬度及耐热的优点，又具有脆性小、耐冲击等方面的优点，显示了突出的复合效果。由于强化相的颗粒较大（$d > 1\mu m$），它对位错的滑移（金属基）和分子链运动（聚合物基）已没有多大的阻碍作用，因此强化效果并不显著。颗粒增强复合材料主要不是为了提高强度，而是为了改善耐磨性或者综合的力学性能。

13.2.2 复合材料的性能特点

复合材料虽然种类繁多，性能各异，但不同种类的复合材料却有相同的性能特点。

1. 比强度和比模量高

强度和弹性模量与密度的比值分别称为比强度和比模量。它们是衡量材料承载能力的一个重要指标，比强度越高，在同样强度下，同一零件的自重越小；比模量越大，在重量相同的条件下零件的刚度越大。这对高速运动的机构及要求减轻自重的构件是非常重要的。表 12.2 列出了一些金属和纤维增强复合材料性能的比较。由表可见，复合材料都具有较高的比强度和比模量，尤其是碳纤维-环氧树脂复合材料，其比强度比钢高 7 倍，比模

量比钢大3倍。

表 13-2　金属与纤维增强复合材料性能比较

材料＼性能	密　度 ($g\cdot cm^{-3}$)	抗拉强度 (10^3MPa)	拉伸模量 (10^5MPa)	比强度 ($10^6N\cdot m\cdot kg^{-1}$)	比模量 ($10^8N\cdot m\cdot kg^{-1}$)
钢	7.8	1.03	2.1	0.13	27
铝	2.8	0.47	0.75	0.17	27
钛	4.5	0.96	1.14	0.21	25
玻璃钢	2.0	1.06	0.4	0.53	20
高强碳纤维-环氧	1.45	1.5	1.4	1.03	97
高模碳纤维-环氧	1.6	1.07	2.4	0.67	150
硼纤维-环氧	2.1	1.38	2.1	0.66	100
有机纤维 PRD-环氧	1.4	1.4	0.8	1.0	57
SiC 纤维-环氧	2.2	1.09	1.02	0.5	46
硼纤维-铝	2.65	1.0	2.0	0.38	75

2.良好的抗疲劳性能

由于纤维增强复合材料特别是纤维-树脂复合材料对缺口应力集中敏感性小，而且纤维和基体界面能够阻止疲劳裂纹扩展和改变裂纹扩展方向，因此复合材料有较高的疲劳极限(图 13-1)。实验表明，碳纤维增强复合材料疲劳极限可达抗拉强度的 70% ~ 80%，而金属材料只有其抗拉强度的 40% ~ 50%。

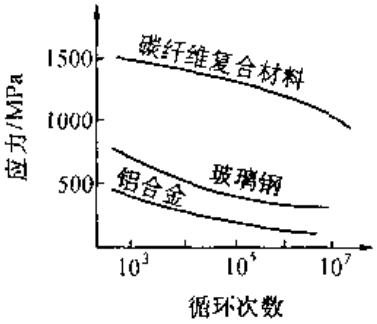


图 13-1　三种材料的疲劳强度

3.破断安全性能

纤维复合材料中有大量独立的纤维，平均每平方厘米面积上有几千到几万根。当纤维复合材料构件由于超载或其它原因使少数纤维断裂时，载荷就会重新分配到其它未破断的纤维上，因而构件不致在短期内突然断裂，故破断安全性好。

4.优良的高温性能

大多数增强纤维在高温下仍能保持高的温度，用其增强金属和树脂基体时能显著提高它们的耐高温性能。例如，铝合金的弹性模量在 400℃时大幅度下降并接近于零，强度也显著降低；而碳纤维、硼纤维增强后，在同样温度下强度和弹性模量仍能保持室温下的水平，明显起到了增强高温性能的作用。

5.减震性能好

因为结构的自振频率与材料的比模量平方根成正比，而复合材料的比模量高，其自振频率也高。这样可以避免构件在工作状态下产生共振，而且纤维与基体界面能吸收振动能量，即使产生了振动也会很快地衰减下来，所以纤维增强复合材料具有很好的减震性

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

能。例如用尺寸和形状相同而材料不同的梁进行振动试验时，金属材料制作的梁停止振动的时间为9s，而碳纤维增强复合材料制作的梁只需2.5s。

13.3 常用复合材料

13.3.1 纤维增强复合材料

1.常用增强纤维

纤维增强复合材料中常用的纤维有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、Kevlar有机纤维等，这些纤维除可增强树脂之外，其中碳化硅纤维、碳纤维、硼纤维还可增强金属和陶瓷。常用增强纤维与金属丝性能比较如表13-3所示。

表13-3 常用增强纤维与金属丝性能对比

材料＼性能	密度 ($g\cdot cm^{-3}$)	抗拉强度 (10^3MPa)	拉伸模量 (10^5MPa)	比强度 ($10^6N\cdot m\cdot kg^{-1}$)	比模量 ($10^8N\cdot m\cdot kg^{-1}$)
无碱玻纤	2.55	3.40	0.71	1.40	29
高强度碳纤(Ⅱ型)	1.74	2.42	2.16	1.80	130
高模量碳纤(Ⅰ型)	2.00	2.23	3.75	1.10	210
Kevlar49	1.44	2.80	1.26	1.94	875
硼　纤	2.36	2.75	3.82	1.20	160
SiC纤维(钨芯)	2.69	3.43	4.80	1.27	178
钢　丝	7.74	4.20	2.00	0.54	26
钨　丝	19.40	4.10	4.10	0.21	21
钼　丝	10.20	2.20	3.60	0.22	36

(1)玻璃纤维

玻璃纤维是将熔化的玻璃以极快的速度拉成细丝而制得。按玻璃纤维中Na_2O和K_2O的含量不同，可将其分为无碱纤维(含碱量<2%)、中碱纤维(含碱量2%~12%)、高碱纤维(含碱量>12%)。随含碱量的增加，玻璃纤维的强度、绝缘性、耐腐蚀性降低，因此高强度复合材料多用无碱玻璃纤维。

玻璃纤维的特点是强度高，其抗拉强度可达1 000~3 000MPa；弹性模量比金属低得多，为$(3\sim5)\times10^4$MPa；密度小，为2.5~2.7g/cm^3，与铝相近，是钢的1/3；比强度、比模量比钢高；化学稳定性好；不吸水、不燃烧、尺寸稳定、隔热、吸声、绝缘等。缺点是脆性较大，耐热性低，250℃以上开始软化。由于价格便宜，制作方便，是目前应用最多的增强纤维。

(2)碳纤维

碳纤维是人造纤维(粘胶纤维、聚丙烯腈纤维等)在200~300℃空气中加热并施加一定张力进行预氧化处理，然后在氮气的保护下，在1 000~1 500℃的高温下进行碳化处理而制得。其含碳量可达85%~95%。由于其具有高强度，因而称高强度碳纤维，也称Ⅱ

型碳纤维。这种碳纤维是由许多石墨晶体组成的多晶材料，其结构如图 13-2 所示。

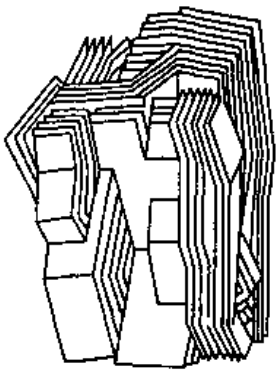


图 13-2 碳纤维结构示意图

如果将碳纤维在 2 000～3 000℃高温的氩气中进行石墨化处理，就可获得含碳量为 98%以上的碳纤维。这种碳纤维中的石墨晶体的层面有规则地沿纤维方向排列，具有高的弹性模量，又称石墨纤维或高模量碳纤维，也称Ⅰ型碳纤维。

与玻璃纤维相比，碳纤维密度小(1.33～2.0g/cm^3)；弹性模量高(2.8～4×10^{5}MPa)，为玻璃纤维的 4～6 倍；高温及低温性能好，在 1 500℃以上的惰性气体中强度仍保持不变，在－180℃下脆性也不增加；导电性好、化学稳定性高、摩擦系数小、自润滑性能好。缺点是脆性大、易氧化、与基体结合力差，必须用硝酸对纤维进行氧化处理以增强结合力。

(3)硼纤维

它是用化学沉积法将非晶态的硼涂覆到钨丝或碳丝上而制得的。具有高熔点(2 300℃)、高强度(2 450～2 750MPa)、高弹性模量(3.8～4.9×10^{5}MPa)。其弹性模量是无碱玻璃纤维的 5 倍与碳纤维相当，在无氧条件下 1 000℃时其模量值也不变。此外，它还具有良好的抗氧化性、耐腐蚀性。缺点是密度大、直径较粗及生产工艺复杂、成本高、价格昂贵，所以它在复合材料中的应用不及玻璃纤维和碳纤维广泛。

(4)碳化硅纤维

它是用碳纤维作底丝，通过气相沉积法而制得。具有高熔点、高强度(平均抗拉强度达 3 090MPa)、高弹性模量(1.96×10^{5}MPa)。其突出优点是具有优良的高温强度，在 1 100℃时其强度仍高达 2 100MPa。主要用于增强金属及陶瓷。

(5)Kevlar 有机纤维(芳纶、聚芳酰酰胺纤维)

目前世界上生产的主要芳纶纤维是以对苯二胺和对苯甲酰为原料，采用“液晶纺丝”和'干湿法纺丝”等新技术制得。其最大特点是比强度、比弹性模量高。其强度可达 2 800～3 700MPa，比玻璃纤维高 45%；密度小，只有 1.45g/cm^3，是钢的 1/6；耐热性比玻璃纤维好，能在 290℃长期使用。此外，它还具有优良的抗疲劳性、耐蚀性、绝缘性和加工性，且价格便宜。主要纤维种类有 Kevlar-29、Kevlar-49 和我国的芳纶Ⅱ纤维。

2.纤维-树脂复合材料

(1)玻璃纤维-树脂复合材料，亦称玻璃纤维增强塑料，也称玻璃钢。按树脂性质可将其分为玻璃纤维增强热塑性塑料(即热塑性玻璃钢)和玻璃纤维增强热固性塑料(即热固性玻璃钢)。

①热塑性玻璃钢

它是由 20%～40%的玻璃纤维和 60%～80%的热塑性树脂(如尼龙、ABS 等)组成。它具有高强度和高冲击韧性，良好的低温性能及低热膨胀系数。热塑性玻璃钢的性能如表 13-4 所示。

②热固性玻璃钢

它是由 60%～70%玻璃纤维(或玻璃布)和 30%～40%热固性树脂(环氧、聚酯树脂

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

等)组成。主要优点是密度小,强度高,其比强度超过一般高强度钢和铝合金及钛合金,耐腐蚀性、绝缘性、绝热性好;吸水性低,防磁,微波穿透性好,易于加工成型。缺点是弹性模量低,热稳定性不高,只能在300℃以下工作。为此更换基体材料,用环氧和酚醛树脂混溶后作基体或用有机硅和酚醛树脂混溶后作基体制成玻璃钢。前者热稳定性好,强度高,后者耐高温,可作耐高温结构材料。热固性玻璃的性能如表13-5所示。

表13-4 几种热塑性玻璃钢的性能

性能 / 基体材料	密度 ($g \cdot cm^{-3}$)	抗拉强度 (MPa)	弯曲模量 (10^2MPa)	热膨胀系数 (10^{-6}/℃)
尼龙60	1.37	182	91	3.24
ABS	1.28	101.5	77	2.88
聚苯乙烯	1.28	94.5	91	3.42
聚碳酸酯	1.43	129.5	84	2.34

表13-5 几种热固性玻璃钢的性能

性能 / 基体材料	密度 ($g \cdot cm^{-3}$)	抗拉强度 (MPa)	弯曲模量 (10^2MPa)	抗弯强度 (10^2MPa)
聚酯	1.7~1.9	180~350	210~250	210~350
环氧	1.8~2.0	70.3~298.5	180~300	70.3~470
酚醛	1.6~1.85	70~280	100~270	270~1 100

玻璃钢主要用于制作要求自重轻的受力构件及无磁性、绝缘、耐腐蚀的零件。例如,直升飞机机身、螺旋桨、发动机叶轮;火箭导弹发动机壳体、液体燃料箱;轻型舰船(特别适于制作扫雷艇);机车、汽车的车身,发动机罩;重型发电机护环、绝缘零件,化工容器及管道等。

(2)碳纤维-树脂复合材料,亦称碳纤维增强塑料。最常用的是碳纤维和聚酯、酚醛、环氧、聚四氟乙烯等树脂组成的复合材料。其性能优于玻璃钢,具有高强度、高弹性模量、高比强度和比模量。例如碳纤维-环氧树脂复合材料的上述四项指标均超过了铝合金、钢和玻璃钢。此外碳纤维-树脂复合材料还具有优良的抗疲劳性能、耐冲击性能、自润滑性、减摩耐磨性、耐腐蚀性及耐热性。缺点是纤维与基体结合力低,材料在垂直于纤维方向上的强度和弹性模量较低。

其用途与玻璃钢相似,如飞机机身、螺旋桨、尾翼,卫星壳体、宇宙飞船外表面防热层,机械轴承、齿轮、磨床磨头等。

(3)硼纤维-树脂复合材料,主要由硼纤维和环氧、聚酰亚胺等树脂组成。具有高的比强度和比模量,良好的耐热性。例如硼纤维-环氧树脂复合材料的拉伸、压缩、剪切和比强度均高于铝合金和钛合金。而其弹性模量为铝的3倍、为钛合金的2倍;比模量则是铝合金及钛合金的4倍。缺点是各向异性明显,即纵向力学性能高而横向性能低,两者相差十几~几十倍;此外加工困难,成本昂贵。主要用于航天、航空工业中制作要求刚度高的结

构件，如飞机机身、机翼等。

(4)碳化硅纤维-树脂复合材料，碳化硅纤维与环氧树脂组成的复合材料具有高的比强度、比模量。其抗拉强度接近碳纤维-环氧树脂复合材料，而抗压强度为后者的2倍。因此，它是一种很有发展前途的新型材料。主要用于制作宇航器上的结构件，飞机的门、机翼、降落传动装置箱。

(5)Kevlar纤维-树脂复合材料，它是由Kevlar纤维和环氧、聚乙烯、聚碳酸酯、聚脂等树脂组成。最常用的是Kevlar纤维与环氧树脂组成的复合材料，其主要性能特点是抗拉强度大于玻璃钢，而与碳纤维-环氧树脂复合材料相似；延性好，与金属相当；其耐冲击性超过碳纤维增强塑料，具有优良的疲劳抗力和减震性；其疲劳抗力高于玻璃钢和铝合金，减震能力为钢的8倍，为玻璃钢的4～5倍。主要用于制作飞机机身、雷达天线罩、火箭发动机外壳、轻型船舰、快艇等。

3.纤维-金属(或合金)复合材料

纤维增强金属复合材料是高强度、高模量的脆性纤维(碳、硼、碳化硅纤维)和具有较韧性及低屈服强度的金属(铝及其合金、钛及其合金、铜及其合金、镍合金、镁合金、银铅等)组成。此类材料具有比纤维-树脂复合材料高的横向力学性能，高的层间剪切强度，冲击韧性好，高温强度高，耐热性、耐磨性、导电性、导热性好，不吸湿，尺寸稳定性好，不老化等优点。但由于其工艺复杂，价格较贵，仍处于研制和试用阶段。

(1)纤维-铝(或合金)复合材料

①硼纤维-铝(或合金)复合材料

硼纤维-铝(或合金)基复合材料是纤维-金属基复合材料中研究最成功、应用最广的一种复合材料。它是由硼纤维和纯铝、形变铝合金、铸造铝合金组成。由于硼和铝在高温易形成AlB_2，与氧易形成B_2O_3，故在硼纤维表面要涂一层SiC，以提高硼纤维的化学稳定性。这种硼纤维称为改性硼纤维或硼矽克。

硼纤维-铝(或铝合金)基复合材料的性能优于硼纤维-环氧树脂复合材料，也优于铝合金、钛合金。它具有高拉伸模量、高横向模量，高抗压强度、剪切强度和疲劳强度。主要用于制造飞机和航天器的蒙皮、大型壁板、长梁、加强肋、航空发动机叶片等。

②石墨纤维-铝(或铝合金)基复合材料

石墨纤维(高模量碳纤维)-铝(或合金)基复合材料是由Ⅰ型碳纤维与纯铝或形变铝合金、铸造铝合金组成。它具有高比强度和高温强度，在500℃时其比强度为钛合金的1.5倍。主要用于制造航天飞机的外壳，运载火箭大直径圆锥段、级间段，接合器，油箱，飞机蒙皮，螺旋桨，涡轮发动机的压气机叶片，重返大气层运载工具的防护罩等。

③碳化硅纤维-铝(或合金)复合材料

它是由碳化硅纤维和纯铝(或铸造铝合金、铝铜合金等)组成的复合材料。其性能特点是具有高比强度和比模量、硬度高。用于制造飞机机身结构件及汽车发动机的活塞、连杆等。

(2)纤维-钛合金复合材料

这类复合材料由硼纤维或改性硼纤维、碳化硅纤维与钛合金(Ti-6Al-4V)组成。它具有低密度、高强度、高弹性模量、高耐热性、低热膨胀系数的特点，是理想的航天航空用结

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

构材料。例如碳化硅改性硼纤维和 Ti-6Al-4V 组成的复合材料，其密度为 $3.6g/cm^3$，比钛还轻，抗拉强度可达 1.21×10^3MPa，弹性模量可达 2.34×10^5MPa，热膨胀系数为$(1.39\sim1.75)\times10^{-6}$/℃。目前纤维增强钛合金复合材料还处于研究和试用阶段。

(3)纤维-铜(或合金)复合材料

它是由石墨纤维和铜(或铜镍合金)组成的材料。为了增强石墨纤维和基体的结合强度，常在石墨纤维表面镀铜或镀镍后再镀铜。石墨纤维增强铜或铜镍合金复合材料具有高强度、高导电性、低的摩擦系数和高的耐磨性，以及在一定温度范围内的尺寸稳定性。用来制作高负荷的滑动轴承，集成电路的电刷、滑块等。

4.纤维-陶瓷复合材料

用碳(或石墨)纤维与陶瓷组成的复合材料能大幅度提高陶瓷的冲击韧性和抗热震性、降低脆性，而陶瓷又能保护碳(或石墨)纤维，使其在高温下不被氧化。因而这类材料具有很高强度和弹性模量。例如碳纤维-氮化硅复合材料可在 1 400℃温度下长期使用，用于制造喷气飞机的涡轮叶片。又如碳纤维-石英陶瓷复合材料，冲击韧性比纯烧结石英陶瓷大 40 倍，抗弯强度大 5～12 倍，比强度、比模量成倍提高，能承受 1 200～1 500℃的高温气流冲击，是一种很有前途的新型复合材料。

除上述三大类纤维增强复合材料外，近年来研制了多种纤维增强复合材料，例如 C/C 复合材料，混杂纤维复合材料等。

13.3.2 叠层复合材料

叠层复合材料是由两层或两层以上不同材料结合而成。其目的是为了将组成材料层的最佳性能组合起来以得到更为有用的材料。用叠层增强法可使复合材料强度、刚度、耐磨、耐腐蚀、绝热、隔音、减轻自重等若干性能分别得到改善。常见叠层复合材料如下。

1.双层金属复合材料

双层金属复合材料是将性能不同的两种金属，用胶合或熔合铸造、热压、焊接、喷涂等方法复合在一起以满足某种性能要求的材料。最简单的双金属复合材料是将两块具有不同热膨胀系数的金属板胶合在一起。用它组成悬壁梁，当温度发生变化后，由于热膨胀系数不同而产生预定的翘曲变形，从而可以作为测量和控制温度的简易恒温器，如图 13-3 所示。

图 13-3 简易恒温器

此外，典型的双金属复合材料还有不锈钢-普通钢复合钢板、合金钢-普通钢复合钢板。

2.塑料-金属多层复合材料

这类复合材料的典型代表是SF型三层复合材料，如图13-4所示。它是以钢为基体，烧结铜网或铜球为中间层，塑料为表面层的一种自润滑材料。其整体性能取决于基体，而摩擦磨损性能取决于塑料表层，中间层系多孔性青铜。其作用是使三层之间有较强的结合力，且一旦塑料磨损露出青铜亦不致磨伤轴。常用于表面层的塑料为聚四氟乙烯(如SF-1)和聚甲醛(如SF-2)。此类复合材料常用作无油润滑的轴承，它比单一的塑料提高承载能力20倍、导热系数提高50倍、热膨胀系数降低75%，因而提高了尺寸稳定性和耐磨性。适于制作高应力(140MPa)、高温(270℃)及低温(-195℃)和无油润滑条件下的各种滑动轴承，已在汽车、矿山机械、化工机械中应用。

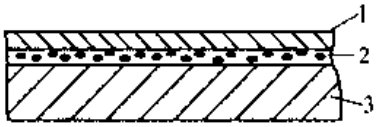


图13-4 塑料-金属三层复合材料
1—塑料层0.05~3mm;
2—多孔性青铜中间层0.2~0.3mm;
3—钢基体

13.3.3 粒子增强型复合材料

1.颗粒增强复合材料($d>1\mu m, \varphi_p>20\%$)

金属陶瓷和砂轮是常见的颗粒增强复合材料。金属陶瓷是以Ti、Cr、Ni、Co、Mo、Fe等金属(或合金)为粘结剂，与以氧化物(Al_2O_3、MgO、BeO)粒子或碳化物粒子(TiC、SiC、WC)为基体组成的一种复合材料。其中硬质合金是以TiC、WC(或TaC)等碳化物为基体，以金属Ni、Co为粘结剂，将它们用粉末冶金方法经烧结所形成的金属陶瓷。无论氧化物金属陶瓷还是碳化物金属陶瓷，它们均具有高硬度、高强度、耐磨损、耐腐蚀、耐高温和热膨胀系数小的优点，常被用来制作工具(例如刀具、模具)。砂轮是由Al_2O_3或SiC粒子与玻璃(或聚合物)等非金属材料为粘结剂所形成的一种磨削材料。

2.弥散强化复合材料($d=0.01\sim0.1\mu m, \varphi_p=1\%\sim5\%$)

弥散强化复合材料的典型代表是SAP及TD-Ni复合材料，SAP是在铝的基体上用Al_2O_3质点进行弥散强化的复合材料。TD-Ni材料是在镍中加入1%~2%Th。在压实烧结时，使氧扩散到金属镍内部氧化产生了ThO_2。细小ThO_3质点弥散分布在镍的基体上，使其高温强度显著提高。SiC/Al材料是另外一种弥散强化复合材料。

随着科学技术的进步，一大批新型复合材料将得到应用。C/C复合材料、金属化合物复合材料、纳米级复合材料、功能梯度复合材料、智能复合材料及体现复合材料“精髓”的“混杂”复合材料将得到发展及应用。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第十四章　功能材料

14.1 概　　述

14.1.1 功能材料的概念

随着科学技术的发展，对各种机械系统的要求不仅是具有足够的力学性能指标，而且还要求具有特殊的物理、化学性能。要实现这样的性能要求不仅要采用以强度指标为主的结构材料，而且还必须采用具有某些特殊物理、化学性能的功能材料。所谓功能材料是指具有特殊的电、磁、光、热、声、力、化学性能和生物性能及其转化的功能，用以实现对信息和能量的感受、计测、显示、控制和转化为主要目的的非结构性高新材料。

功能材料的产量和产值虽然远小于结构材料，但它的发展历史与结构材料一样悠久。铝、铜导线及硅钢片等都是最早的功能材料；随着电力技术工业的进步，电功能材料和磁功能材料得到了较大的发展；20 世纪 50 年代微电子技术的发展，带动了半导体电子功能材料迅速发展；60 年代出现的激光技术，70 年代的光电子技术也发展了相应的功能材料；80 年代后新能源材料和生物医学功能材料迅猛崛起；90 年代起，智能功能材料、纳米功能材料引起人们的极大兴趣。太阳能、原子能的利用，微电子技术、激光技术、传感技术、空间技术、海洋技术、生物医学技术、电子信息技术、工业机器人的发展，使得材料开发的重点由结构材料转向了功能材料。功能材料已成为现代高新技术发展的先导和基础，是 21 世纪重点开发和应用的新型材料。

14.1.2 功能材料的特点

1.多功能化

功能材料往往具有多种功能，如 NiTi 合金既具有形状记忆性能，又具有结构材料的超弹性性能，此类例子不胜枚举。

2.材料形态的多样性

功能材料的形态多种多样，同一成分的材料形态不同时，常会呈现不同的功能，如 Al_2O_3 陶瓷材料，拉成单晶时为人造宝石；烧结成多晶时常用作集成电路基板材料、透光陶瓷等；多孔质化时是催化剂的良好载体与过滤材料；纤维化时为良好的绝热保温材料。

3.材料与元件一体化

结构材料常以材料形式为最终产品，并对其本身进行性能评价；而功能材料则以元件形式为最终产品，并对元件的特性与功能进行评价，材料的研究开发与元器件也常常同步进行，即材料与元件一体化。

4.制造与应用的高技术性、性能与质量的高精密性及高稳定性

为了赋予材料与元件的特定功能与性能，需要严格控制材料成分（如高纯度或超高纯

度要求、微量元素或特种添加剂含量等)和内部结构及表面质量,这往往需进行特殊制备与处理工艺;元器件的性能常常要求稳定在 1×10^{-6}(每摄氏度或每年)的数量级以上。因此,功能材料大多是知识密集、技术密集、附加值高的高技术材料。

14.1.3 功能材料的分类

功能材料的分类方法很多,目前尚无公认的统一方法。功能材料的分类见表 14-1。

表 14-1 功能材料的分类

按化学组成分	按使用性能分	按使用领域分
金属功能材料	电功能材料	传感器用敏感材料
	磁功能材料	仪器仪表材料
高分子功能材料	热功能材料	信息材料
	力、声学功能材料	能源材料
陶瓷功能材料	光学功能材料	电工材料
	化学功能材料	光学材料
复合功能材料	生物功能材料	生物医学材料

14.2 功能材料简介

14.2.1 电功能材料

电功能材料是指利用材料的电学性能和各种电效应等电功能的材料,其品种和数量较多,本节只介绍导电材料,电阻材料及电接点材料三种。

1.导电材料

导电材料是用来制造传输电能的电线电缆及传导电信息的导线引线与布线的功能材料。其主要功能要求是具有良好的导电性,根据使用目的的不同,有时还要求一定的强度、弹性、韧性或耐热、耐蚀等性能。

导电材料主要包括常用导电金属材料、膜(薄膜或厚膜)导体布线材料、导电高分子材料、超导电材料等。

纯铜、纯铝及其合金是最常用的导电材料。为进一步提高使用性能和工艺性能,满足某些特殊需要,还发展了复合金属导电材料,如铜包铝线、镀锡铜线等。这些常规导电金属材料在此不做介绍,这里重点介绍一些特殊的导电材料。

(1)膜(薄膜或厚膜)导体布线材料

贵金属(如 Au、Pd、Pt、Ag 等)厚膜导体是厚膜混合集成电路最早采用的膜导体材料。为降低成本,近年来发展了 Cu、Al、Ni、Cr 等廉金属系厚膜导体布线材料。

薄膜导体布线材料主要包括单元薄膜(如膜)和复合薄膜(即多层薄膜如 Cr-Au、NiCr-Au 薄膜等膜导电材料)。

(2)导电高分子材料

通过对高分子材料进行严格精确地分子设计,可以合成具有不同特性的导电高分子材料。导电高分子材料具有类似金属的电导率,且由于具有质轻、柔韧、耐蚀、电阻率可调节等优点,可望代替金属做导线材料、电池电极材料、电磁屏蔽材料和发热伴体等导电材

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

料。

导电高分子材料按其导电原理可分为结构型导电高分子材料及复合型导电高分子材料。结构型高分子材料是指高分子结构上原本就显示出良好的导电性(有“掺杂剂”补偿离子时更是如此),它是通过电子或离子导电(如聚乙炔(PA)掺杂 H_2SO_4)的高分子材料;复合型导电高分子材料是指通过高分子与各种导电填料分散复合、层合复合或使其表面形成导电膜等方式制成的高分子导电材料。电阻率在 $10^{-2}\sim10^{2}\Omega\cdot m$ 之间的导电性材料,如弹性电极和发热元件是由橡胶和塑料为基料、碳黑(或碳纤维)和金属粉末为填料复合制成的;电阻率在 $10^{-6}\sim10^{-5}\Omega\cdot m$ 之间的高导电材料,如导电性涂料、粘合剂也可以用类似方法制成。

(3)超导电材料

一般金属均具有其直流电阻率随温度降低而减小的现象,在温度降至绝对零度时,其电阻率就不再下降而趋于一有限值。但有些导体的直流电阻率在某一低温陡降为零,被称为零电阻或超导电现象。具有超导电的物体被称为超导体。超导体有电阻时称为“正常态”,而处于零电阻时称为“超导态”。导体由正常态转变为超导态即电阻突变为零的温度称为超导转变温度,或临界温度 T_C。

超导体在临界温度 T_C 以下,不仅具有完全导电性(零电阻),还具有完全抗磁性,即置于外磁场中超导体内部的磁感应强度恒为零。零电阻及完全抗磁性是超导体的两个基本特征。使超导体从超导态转变为正常态的最低磁场强度和最小电流密度分别称之为临界磁场强度 H_C 和临界电流密度 J_C。理想的超导材料应有高的 T_C、H_C 和 J_C 值,而且要易于加工成丝。

自 1911 年发现超导现象以来,目前已发现具有超导性的物质有数千种,但能承载强电流的实用超导体为数不多。已研制成功的超导材料有元素超导体(例如 Nb 和 Pb)、合金超导体(如 Nb-Ti 及 Nb-Zr 合金)、化合物超导体(如 Nb_3Sn 和 V_3Ga);有金属超导体、高分子超导体、陶瓷超导体。

由于一般超导体材料均具有 T_C 低的特点,所以研制高温超导材料就成为人们关注的焦点。自 1987 年起,超导材料的 T_C 值已有很大提高,已使一些超导材料的临界温度 T_C 提高到 77K,使超导材料可在液氮条件下工作。十几年来高温超导材料的发展已经历了三代。第一代镧系,如 La-Cu-Ba 氧化物,$T_C=91K$;第二代钇系,如 Y-Ba-Cu 氧化物,我国已研制出 $T_C=92.3K$ 的钇系超导薄膜;第三代铋系,如 Bi-Sr-Ca-Cu 氧化物,$T_C=114\sim120K$,铊系,如 Tl-Ca-Ba-Cu 氧化物,$T_C=122\sim125K$。1990 年发现的一种不含铜的钒系复合氧化物,其 T_C 已达 132K。

超导材料的应用领域很多,主要应用有:①零电阻特性的应用,如制造超导电缆,超导变压器等。②高磁场特性的应用,如磁流体发电,磁悬浮列车,核磁共振装置,电动机等。

2.电阻材料

电阻材料是利用物质固有的电阻特性来制造不同功能元件的材料。它主要用作电阻元件、敏感元件和发热元件。按其特性与用途可分为精密电阻材料、膜电阻材料和电热材料。

(1)精密电阻材料

精密电阻材料是指具有低的电阻温度系数、高精度、高稳定性和良好工艺性能的一类金属或合金。常见的精密电阻材料有:①贵金属电阻合金,主要有 Au 基、Pt 基、Pd 基、Ag 基合金等,其特点是接触电阻小、耐蚀、抗氧化,但价格昂贵。②Ni-Cr 系电阻合金,典型牌号为 6J22($NiCr_{20}AlFe$),其特点是电阻率高、耐蚀、耐热、力学性能佳。③Cu-Mn 系电阻合金,典型牌号是锰铜 6J12。④Cu-Ni 系电阻合金,典型牌号为 Cu60Ni40。⑤其它电阻合金,Mn 基、Ti 基及 Fe-Cr-Al 系改良型电阻合金。

(2)膜电阻材料

膜电阻材料的特点是体积小、质量轻、便于混合集成化。常见的膜电阻材料有以下两类。

①薄膜电阻材料　薄膜电阻材料常采用真空镀膜工艺(蒸发、溅射等)制成,与块状电阻材料相比其特点是电阻率高,温度系数可控制得更低。薄膜电阻材料主要有 Ni-Cr 系、Ta 系(如 Ta_2Ni 薄膜)和金属陶瓷系(Cr-SiO 薄膜)三大类。这里值得一提的是制膜工艺对薄膜电阻的特性影响甚大。薄膜电阻材料主要用于高精度、高稳定性、噪声电平低的电路及高频电路器件。

②厚膜电阻材料　厚膜电阻材料通常称为厚膜电阻浆料,它由导体粉料(包括金属、合金、金属氧化物和高分子导电材料)、玻璃粉料(硼硅铅系玻璃)和有机载体(有机粘结剂)三部分组成。厚膜电阻材料主要用作通用电阻、大功率电阻、高温高压电阻或高电阻器件。

3.电接点材料

电接点材料是指用来制造建立和消除电接触的所有导体构件的材料。根据电接点的工作电载荷大小不同可将其分为强电、中电和弱电三类,但三者之间无严格界限。强电和中电接点主要用于电力系统和电器装置,弱电接点主要应用于仪器仪表、电信和电子装置。

(1)强电接点材料

强电接点材料的功能及性能要求为低接触电阻、耐电蚀、耐磨损及具有较高的耐电压强度、灭弧能力和一定的机械强度等。由于单一金属很难满足以上要求,故采用合金接点材料,常用强电接点材料有:①真空开关接点材料,这类材料要求是抗电弧熔焊、坚硬而致密,这是由于真空开关接点表面特别光洁,易于熔焊。常用材料有 Cu-Bi-Ce、Cu-Fe-Ni-Co-Bi、W-Cu-Bi-Zn 合金等。②空气开关接点材料,主要有银系合金和铜系合金,如 Ag-CdO、Ag-W、Ag-石墨,Cu-W、Cu-石墨等。

(2)弱电接点材料

弱电接点的工作电载荷(电信号及电功率)与机械载荷均很小,因此弱电接点材料应具有极好的导电性、极高的化学稳定性、良好的耐磨性及抗电火花烧损性。大多采用贵金属合金来制造,主要有 Ag 系、Au 系、Pt 系及 Pd 系金属合金四种。Ag 系接点材料主要用于高导电性、弱电流场合;Au 系合金具有较高的化学稳定性,多用于弱电流,高可靠性精密接点;Pt 系、Pd 系多用于耐蚀、抗氧化、弱电流场合。

(3)复合接点材料

由于贵金属接点材料价格昂贵且力学性能欠佳,故而开发了多种形式的复合接点材

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

料。它是通过一定加工方式(轧制包覆、电镀、焊接、气相沉积等)将贵金属接点材料与非贵金属基底材料(支承材料、载体材料,如 Cu、Ni 金属及其合金)结合为一体,制成能直接用于制造接点零件制品的材料。它不仅价格便宜,而且可制造出电接触性能与力学性能优化结合的接点元件,因而复合接点材料已成为弱电接点材料的主流,国外已有 90%以上的弱电接点均采用此类材料制品。

14.2.2 磁功能材料

磁功能材料是指利用材料的磁性能和磁效应(电磁互感效应、压磁效应、磁光效应、磁阻及磁热效应等)实现对能量及信息的转换、传递、调制、存贮、检测等功能作用的材料。它广泛应用于机械、电力、电子、电信及仪器仪表等领域。磁功能材料种类很多,按成分不同可将其分为金属磁性材料(含金属间化合物)和铁氧体(氧化物磁性材料);按磁性能不同可将其分为软磁材料与硬磁材料。

1.软磁材料

软磁材料是指磁矫顽力低($H_C < 10^3 A/m$)、磁导率高、磁滞损耗小、磁感应强度大,且在外磁场中易磁化和退磁的一类磁功能材料。它包括金属软磁材料及铁氧体软磁等类型。其中金属软磁材料的饱和磁化强度高(适于能量转换场合)、磁导率高(适于信息处理场合)、居里温度高,但电阻率低、有集肤效应、涡流损失大,故一般限于在低频领域应用。

纯铁及硅钢片是应用较早的金属软磁材料,其中硅钢片量较大。后来又研制了铁镍合金、铁钴合金及非晶、微晶软磁材料,下面分别加以介绍。

(1)铁镍合金软磁材料(亦称坡莫合金)

铁镍合金软磁材料是指镍的质量分数为(30~90)%的铁镍软磁材料。常见牌号有 1J50(Ni50)、1J80($Ni_{80}Cr_3Si$)、1J85($Ni_{80}Mo_5$)等 6 种。这类材料的特点是具有较高的磁导率、较高的电阻率、且易于加工,适于交流弱磁场中使用,是用作精密仪表的微弱信息传递与转换、电路漏电检测、微电磁场屏蔽等元件的最佳材料。但因其 B_S 低,故不适于作功率传输器件。

(2)铁钴合金软磁材料

这类金属软磁合金材料具有 B_S 高(约 2.45T),居里温度(高达 980℃)的特点,但因其电阻率较低,只适于作小型轻量电动机和变压器。

(3)非晶及微晶软磁材料

通过特殊的制备材料的方法(气相沉积电镀等)可以得到的非晶、微晶及纳米晶新型软磁材料。此类软磁材料具有极优良的软磁性能,如高磁导率、高饱和磁感强度、低矫顽力、低磁滞损耗、良好的高频特性、力学性能及耐蚀性等,是磁性材料开发中的一次飞跃,现已被广泛应用,且应用潜力仍然巨大。美国利用 Fe-10Si-8B 生产的非晶软磁材料作变压器铁心,其损耗只有硅钢片的 1/3。

2.永磁材料(硬磁材料)

永磁材料是指材料在磁场充磁后,当磁场去除时其磁仍能长时间被保留的一类材料。高碳钢、Al-Ni-Co 合金、Fe-Cr-Co 合金、钡及锶铁氧化等都是永磁材料。

永磁材料应用很广,但主要有两个方面:其一是利用永磁合金产生的磁场,其二是利用永磁合金的磁滞特性产生转动力矩,使电能转化为机械能,如磁滞电动机。

永磁材料种类繁多，性能各异，按成分可分以下四种。

(1)Al-Ni-Co 系永磁合金材料

它是应用较早的永磁材料，主要特点是高剩磁、温度系数低、性能稳定。常见牌号有 LN10、LNG40。多用于永磁性能稳定性要求较高的精密仪器仪表及其装置中。

(2)永磁铁氧体

主要包括钡铁氧体($BaO \cdot 6Fe_2O_3$)和锶铁氧体($SrO \cdot 6Fe_2O_3$)两种，常用牌号有 Y10T、Y25BH 等。此类材料的磁矫顽力与电阻率高而剩磁低，价格低廉。主要用于高频或脉冲磁场。

(3)稀土永磁材料

稀土永磁材料是以稀土金属 Re(Sm、Nd、Pr)与过渡族金属 TM(Co、Fe)为主要成分制成的一种永磁材料。现已成功研制出三代稀土永磁材料，第一代稀土永磁材料 $ReCo_5$ 型(如 $SmCo_5$)、第二代稀土永磁材料 $ReTM_{17}$型及第三代稀土材料 Nd-Fe-B 型。第四代 Sm-Fe-N、Sm-Fe-Ti、Sm-Fe-V-Ti 系稀土永磁材料正在研制中。已研制成功的稀土永磁材料中，稀土钴永磁材料的磁矫顽力极高、B_S 和 B_C 也较高、磁能积大且居里点高，但价格昂贵；而 Nd-Fe-B 的永磁性能更高，有利于实现磁性元件的轻量化、薄型化及超小型化，且价格降低了一半。

复合(粘结)稀土永磁材料是将稀土永磁粉与橡胶或树脂等混合，再经成型和固化后得到的复合磁体材料。此类材料具有工艺简单、强度高而耐冲击、磁性能高并可调整等优点。广泛用于仪器仪表、通信设备、旋转机械、磁疗器械、音响器件、体育用品中等。

(4)铁铬钴系永磁合金材料

其磁性能与 Al-Ni-Co 系合金相似，但加工性能良好(既可铸造成型也可冷加工成型)，缺点是热处理工艺复杂。常见牌号有 2J83、2J85 等。

3.信息磁材料

信息磁材料指用于光电通信、计算机、磁记录和其他信息处理技术中的存取信息类磁功能材料。它包括磁记录材料、磁泡材料、磁光材料、特殊功能磁材料等。

(1)磁记录材料

由磁记录材料制作的磁头和磁记录介质(磁带、磁盘、磁卡片及磁鼓等)，可对声音、图像、文字等信息进行写入、记录、存储、并在需要时输出。常用作磁头的磁功能材料有 $(Mn,Zn)Fe_2O_3$ 系、$(Ni,Zn)Fe_2O_3$ 系单晶及多晶铁氧体，Fe-Ni-Nb(Ta)系、Fe-Si-Al 系高硬度软磁合金以及 Fe-Ni(Mo)-B(Si)系、Fe-Co-Ni-Zr 系非晶软磁合金。应用最多的磁记录介质材料是 γ-Fe_2O_3 磁粉和包 Co 的 γ-Fe_2O_3 磁粉、Fe 金属磁粉、CrO_2 系磁粉、Fe-Co 系磁膜以及 $BaFe_{12}O_{19}$系磁粉或磁膜等。

近年来发展的新型磁记录介质中，磁光盘具有超存储密度、极高可靠性、可擦次数多，信息保存时间长等优点，其主要材料为稀土－过渡族非晶合金薄膜和加 Bi 铁石榴石多晶氧化物薄膜。

(2)磁泡材料

小于一定尺寸且迁移率很高的圆柱状磁畴材料(亦称磁泡材料)可用作高速、高存储密度存储器。已研制出的磁泡材料有$(Y,Gd,Yb)_3(Fe,Al)_5O_{12}$系石榴石型铁氧体薄膜、

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(Sm,Tb)FeO_3 系正铁氧体薄膜，$BaFe_{12}O_{19}$系磁铅石型铁氧体膜，Gd-Co 系、Tb-Fe 系非晶磁膜等。

(3)磁光材料

磁光材料是指应用于激光、光通信和光学计算机方面的磁性材料，其磁特性是法拉第旋转角高，损耗低及工作频带宽。主要有稀土合金磁光材料、$Y_3Fe_5O_{12}$膜红外透明磁光材料。

(4)特殊功能磁性材料

应用于雷达、卫星通信、电子对抗、高能加速器等高新技术中的微波设备的材料称为微波磁材料，主要有微波电子管用永磁材料、微波旋磁材料及微波磁吸收材料。微波旋磁材料有 $Y_3Fe_5O_{12}$系石榴石型铁氧体、(Mg、Mn)Fe_2O_4 系尖晶石型铁氧体、$BaFe_{12}O_{19}$系磁铅石型铁氧体等，可制作隔离器和环行器等非互易旋磁器件。微波磁吸收材料有非金属铁氧体系、金属磁性粉末或薄膜系等，可用作隐型飞机表面涂料等。

在磁场作用下可产生磁化强度和电极化强度，在电场作用下可产生电极化强度和磁化强度的材料称为磁电材料，主要有 D_yAlO_3、$GaFeO_3$ 等。超导-铁磁材料等一些特殊功能磁性材料也是目前发展很快的材料。

14.2.3 热功能材料

热功能材料是指利用材料的热学性能及其热效应来实现某种功能的一类材料。按照性能可将其分为：膨胀材料、测温材料、形状记忆材料、热释电材料、热敏材料、隔热材料等。它广泛用于仪器仪表、医疗器械、导弹等新式武器、空间技术和能源开发等领域。

1.膨胀材料

绝大多数金属和合金均具有热胀冷缩的现象，其程度可用膨胀系数来表示。根据膨胀系数的大小可将膨胀材料分为三种，低膨胀材料、定膨胀材料和高膨胀材料。表 14-2 为膨胀合金的特点和用途。

表 14-2 膨胀材料特点和用途

材料种类	低膨胀材料	定膨胀材料	高膨胀材料
特 点	-60℃～100℃内 膨胀系数极小	-70℃～500℃内 膨胀系数低或中等 且基本恒定	室温～100℃内 膨胀系数很大
类 别	Fe-Ni 系合金 Fe-Ni-Ci 系合金 Fe-Co-Cr 系合金 Cr 合金	Fe-Ni 系合金 Fe-Ni-Co 系合金 Fe-Cr 系合金 Fe-Ni-Cr 系合金 复合材料	有色金属合金(黄铜、纯镍、Mn-Ni-Cu 三元合金) 黑色金属合金(Fe-Ni-Mn 合金、Fe-Ni-Cr 合金)
用 途	1.精密仪器仪表等器件； 2.长度标尺、大地测量基线尺； 3.谐振腔、微波通信波导管、标准频率发生器； 4.标准电容器叶片、支承杆； 5.液气储罐及运输管道； 6.热双金属片被动层。	1.电子管、晶体管和集成电路中的引线材料、结构材料； 2.小型电子装置与器械的微型电池壳； 3.半导体元器件支持电极。	用作热双金属片主动层材料，用于制造室温调节装置、自断路器、各种条件下的自动控制装置等。

2.形状记忆材料

形状记忆材料是指具有形状记忆效应的金属(合金)、陶瓷和高分子等材料。材料在高温下形成一定形状后冷却,在低温下塑性变形为另外一种形状,然后经加热后通过马氏体逆相变,即可恢复到高温时的形状,这就是形状记忆效应。因常见形状记忆材料多为两种以上的金属元素构成,所以有人也称其为形状记忆合金。

按形状恢复形式,形状记忆效应应有单程记忆、双程记忆和全程记忆三种。所谓单程记忆是指材料在低温下塑性变形后,加热时会自动恢复其高温时的形状,再冷却时不能恢复到低温形状,此记忆效应为单程记忆。双程记忆是指材料加热时恢复高温形状,冷却时恢复低温形状,即温度升降时,高低温形状反复出现。全程记忆即材料在实现双程记忆的同时,如冷却到更低温度时出现与高温形状完全相反的形状,此记忆效应即为全程记忆。

目前已发现的形状记忆合金有几十种,它们大致可分为两个类别,第一类是以过渡族金属为基的合金;第二类是贵金属的 β 相合金。工程上有实用价值的是 NiTi 合金、Cu-Zn-Al 合金和 Fe-Mn-Si 合金。高分子形状记忆材料(又称热收缩材料)因具有质轻、易成型、电绝缘等优点,其研究和应用也得到了较大进展,已发现具有形状记忆效应的高分子材料有聚氨脂、苯乙烯-丁二烯共聚体等。

形状记忆材料是一种新型功能材料,在一些领域已得到了应用。表 14-3 列举了形状记忆材料的应用。

表 14-3 形状记忆材料的应用

应用领域	应 用 举 例
电子仪器仪表	温度自动调节器,火灾报警器,温控开关,电路连接器,空调自动风向调节器,液体沸腾器,光纤连接,集成电路钎焊
航空航天	月面天线,人造卫星天线,卫星、航天飞机等自动启闭窗门
机械工业	机械人手、脚、微型调节器,各种接头、固定销、压板、热敏阀门,工业内窥镜,战斗机、潜艇用油压管、送水管接头
医疗器件	人工关节、耳小骨连锁元件,止血、血管修复件,牙齿固定件,人工肾脏泵,去除胆固醇用环,能动型内窥镜,杀伤癌细胞置针
交通运输	汽车发动机散热风扇离合器,卡车散热器自动开关,排气自动调节器,喷气发动机内窥镜
能源开发	固相热能发电机,住宅热水送水管阀门,温室门窗自动调节弹簧,太阳能电池帆板

3.测温材料

利用材料的热膨胀、热电阻和热电动势等特性来制造仪器仪表测温元件的一类材料,称为测温材料。

测温材料按材质可分为高纯金属及合金、单晶、多晶和非晶半导体材料,陶瓷、高分子及复合材料;按使用温度可分为高温、中温和低温测温材料;按功能原理可分为热膨胀、热

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

电阻、磁性、热电动势等测温材料。目前,工业上应用最多的是热电偶和热电阻材料。

热电偶材料包括制作测温热电偶的高纯金属及合金材料和用来制作发电,或电致冷器的温差电锥用的高掺杂半导体材料。

热电阻材料包括纯铂丝、高纯铜丝、高纯镍丝以及铂钴、铑铁丝等。

4.隔热材料

防止无用的热及有害热侵袭的材料称为隔热材料。高温陶瓷材料、有机高分子材料及无机多孔材料是生产中常用的隔热材料。氧化铝纤维、氧化锆纤维、碳化硅涂层石墨纤维、泡沫聚氨酯、泡沫玻璃、泡沫陶瓷等均为隔热材料。此类材料的最大特性是有极大的电阻。随着现代航天航空技术的飞速发展,对隔热材料提出了更严格的要求,目前主要向着耐高温、高强度、低密度方向发展,尤其是向着复合材料发展。典型的轻质高效隔热材料见表 14-4。

表 14-4 典型轻质隔热材料

材　料	密度/$10^3(kg\cdot m^{-3})$	使用温度/℃
硅酸铝纤维	0.064 ~ 0.16	20 ~ 1 260
蜂窝状泡沫玻璃	0.08 ~ 0.16	- 185 ~ 420
玻璃纤维加粘结剂	0.016 ~ 0.048	- 185 ~ 120
硼硅玻璃纤维	0.032 ~ 0.16	20 ~ 820
石英纤维	0.048 ~ 0.192	20 ~ 1 370
二氧化硅气凝胶	0.064 ~ 0.096	- 273 ~ 700
熔融石英	0.64	20 ~ 1 260
二氧化硅长纤维	0.048 ~ 0.16	- 185 ~ 1 100

14.2.4 光功能材料

光功能材料种类繁多,按照材质分为光学玻璃、光学晶体、光学塑料等;按用途分为固体激光器材料、信息显示材料、光纤、隐形材料等。以下重点介绍固体激光器材料等现代光功能材料。

1.固体激光器材料

固体激光器材料可分为激光玻璃和激光晶体材料两大类,它们均由基质和激活离子两部分组成。激光玻璃透明度高、易于成形、价格便宜,适于制造输出能量大、输出功率高的脉冲激光器;激光晶体的荧光线宽比玻璃窄、量子效率高、热导率高,应用于中小型脉冲激光器,特别是连续激光器或高重复率激光器的制作。固体激光器的主要应用可见表 14-5。

2.信息显示材料

信息显示材料就是指能够将人眼看不到的电信号变为可见的光信息的一类材料。按显示光的形式分为两类:主动式显示用发光材料和被动式显示用发光材料。

主动式显示用发光材料是指在某种方式激发下的发光材料。在电子束激发下发光的材料,称为阴极射线发光材料;在电场直接激发下发光的材料,称为电致发光材料;能将不

可见光转化为可见光的材料，称为光致发光材料。

表 14-5　固体激光器的主要应用

应用领域	应　用
农　业	育种，改良土壤
工　业	材料的加工：打孔，焊接，切割，划片，材料的表面热处理，测距，测长，测速，定位
生物医学	治疗视网膜脱离，皮肤病，牙科钻孔（除去神经），用于手术（无血手术），切除肿瘤、癌
自然科学	喇曼光谱、布里渊散射的研究，促进化学反应，分析试料
电子计算机光学	信息传递，电子计算机的记录装置，存贮器，情报处理，激光干涉仪，全息照相，应变计
军　事	测距，通信，跟踪，制导，导航，核聚变研究，激光武器
其　他	污染检测，灯塔，云高监测，盲人手杖，无形篱笆（防盗）

被动式显示用发光材料，在电场等作用下不能发光，但能形成着色中心，在可见光照射下能够着色从而显示出来。此类材料包括液晶、电着色材料、电泳材料，其中应用最广泛、最成熟的是液晶材料。

3.光纤材料

光纤是高透明电介质材料制成的极细的低损耗导光纤维，具有传输从红外线到可见光区间的光和传感的两重功能。因而，光纤在通信领域和非通信领域都有广泛应用。

通信光纤是由纤芯和包层构成，纤芯是用高透明固体材料（高硅玻璃、多组分玻璃、塑料等）或低损耗透明液体（四氟乙烯等）制成，表面包层是由石英玻璃、塑料等有损耗的材料制成。

非通信光纤的应用也较为广泛，主要用于光纤测量仪表的光学探头（传感器）、医用内窥镜等的制作。

14.2.5　其他功能材料

除以上介绍的功能材料外，还有许多其它功能材料，例如半导体微电子功能材料、光电功能材料、化学功能材料（贮氢材料）、传感器敏感材料、生物功能材料、声功能材料（水声、超声、吸声材料）、隐形功能材料、功能梯度材料、功能复合材料、智能材料等。

1.贮氢材料

氢是未来一种非常重要的能源，但其存贮较困难，利用金属或合金可固溶氢形成含氢的固溶体及形成氢化物，在需要时，在一定温度和压力下，金属氢化物可分解释放氢，这就是贮氢材料。

最早发现 Mg-Ni 合金具有贮氢功能，后来又开发了 La-Ni、Fe-Ti 贮氢合金。现已投入使用的贮氢材料有稀土系、钛系、镁系合金等。另外，核反应堆中的贮氢材料、非晶态贮氢合金及复合贮氢材料已引起人们的极大兴趣。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2.传感器用敏感功能材料

传感器是帮助人们扩大感觉器官功能范围的元器件，它可以感知规定的被测量，并按一定的规律将之转换成易测输出信号。传感器一般由敏感元件和转换元件组成，其关键是敏感元件，而敏感元件则由敏感功能材料制造。

敏感功能材料种类很多，按其功能不同可分为力敏感功能材料、热敏感功能材料、气敏感功能材料、湿敏感功能材料、声敏感功能材料、磁敏感功能材料、电化学敏感功能材料、电压敏感功能材料、光敏感功能材料及生物敏感功能材料。

3.隐形功能材料

为了对抗探测器的探测、跟踪及攻击，人们研制了隐形功能材料，根据探测器的相关类型，隐形材料可分为吸波隐形材料及红外隐形材料等。

吸波隐形材料是用来对抗雷达探测和激光测距的隐形材料，其原理是它能够吸收雷达和激光发出的信号，从而使雷达、激光探测收不到反射信号，达到隐形的目的。

红外隐形材料是用来对抗热像仪的隐形材料。

4.智能材料

智能材料是指对环境具有可感知、可响应，并具有功能发现能力的材料。仿生功能被引入材料后，使智能材料成为有自检测、自判断、自结论、自指令和执行功能的材料。形状记忆合金已被应用于智能材料和智能系材料，如月面天线，智能管件联接件等。一些陶瓷智能材料、高分子智能材料正在被开发及利用。

5.功能梯度材料

所谓功能梯度材料是依使用要求，选择两种不同性能的材料，采用先进的复合技术使中间部分的组成和结构连续地呈梯度变化，而内部不存在明显界面，从而使材料的性能和功能沿厚度方向呈梯度变化的一种新型复合材料。

功能梯度材料的最初研究开发是为解决航天飞机的热保护问题，其应用现已扩大到核能源、电子、光学、化学、生物医学工程等领域。其组成也由金属－陶瓷发展成为金属－合金、非金属－非金属、非金属－陶瓷、高分子膜(Ⅰ)－高分子膜(Ⅱ)等多种组合，种类越来越多，应用前景十分广阔。

随着科学技术的发展，更多更新更优越的功能材料将不断涌现，21 世纪将是功能材料大力发展的世纪。

14.3 未来材料的发展

材料科学的进步促进了国民经济和现代科学技术的发展，而国民经济和现代科学技术的进步又为新材料的发展提供了方向和技术。新材料是知识密集、技术密集、资金密集的新兴产业，是多学科相互交叉和渗透的科技成果，充分体现出固体物理、有机化学、量子化学、固体力学、冶金科学、陶瓷科学、生物学、微电子学、光电子学等多学科的最新成就。因此，新材料的发展与其它新技术的发展是密切相关的。

目前，在材料研制及设计中出现了新的特点：

①在材料的微观结构设计方面，将从显微构造层次(～1μm)向分子、原子层次(1～

10nm)及电子层次(0.1～1nm)发展(研制微米、纳米材料)。

②将有机、无机和金属三大材料在原子、分子水平上混合而构成所谓的“杂化”(Hybrid)材料的设想,探索合成材料新途径。

③在新材料研制中,在数据库和知识库的基础上,利用计算机进行新材料的性能预报,利用计算机模拟揭示新材料微观的结构与性能及它们之间的关系。

④深入研究各种条件下材料的生产过程,运用新思维,采用新技术,进行材料的研制。半导体超晶格材料的设计,即所谓“能带工程”或“原子工程”就是一例。它通过调控材料中的电子结构,按新思维获取由组分不同的半导体超薄层交替生长的多层异质周期结构材料,从而推动半导体激光器的研制。

⑤选定重点目标,组织多学科力量联合设计某些重点新材料,如根据航天防热材料的要求而提出的“功能梯度”材料(FGM)的设想和实践。

在漫长的人类历史发展长河中,材料一直是社会进步的物质基础和先导。可以预见21世纪材料科学将迅猛发展。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

参考文献

1 刘国勋主编.金属学原理.北京:冶金工业出版社,1980

2 胡庚祥主编.金属学.上海:上海科学技术出版社,1980

3 徐祖跃,李鹏兴.材料科学导论.上海:上海科学技术出版社,1986

4 卢光照主编.金属学教程.上海:上海科学技术出版社,1985

5 宋维锡主编.金属学原理.北京:冶金工业出版社,1980

6 李超主编.金属学原理.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1989

7 马泗春主编.材料科学基础.西安:陕西科学技术出版社,1998

8 胡德林主编.金属学及热处理.西安:西北工业大学出版社,1994

9 崔中圻主编.金属学及热处理.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998

10 石德珂主编.材料科学基础.北京:机械工业出版社,1999

11 胡汉起编著.金属凝固.北京:冶金工业出版社,1985

12 [美]K·M罗尔斯等著.材料科学与材料工程导论.范玉殿译.北京:科学出版社,1982

13 [瑞典]马兹·希拉特著.合金扩散和热力学.刘国勋等译.北京:冶金工业出版,1984

14 [英] R·W·卡恩主编.物理金属学.北京钢铁学院金属物理教研室译.北京:科学出版社,1985

15 肖纪美编著.高速钢的金属学问题.北京:冶金工业出版社,1983

16 王健安主编.金属学与热处理.北京:机械工业出版社,1980

17 戚正风主编.金属热处理原理.北京:机械工业出版社,1987

18 赵连城主编.金属热处理原理.哈尔滨市:哈尔滨工业大学出版社,1987

19 刘云旭主编.金属热处理原理.北京:机械工业出版社,1981

20 黄积荣主编.铸造合金金相图谱.北京:机械工业出版社,1980

21 郝石坚主编.金属热加工原理(下册),西安:陕西人民教育出版社,1989

22 单丽云,王秉芳,朱守昌主编.金属材料及热处理.北京:中国矿业大学出版社,1994

23 王焕庭,李茅华,徐善国主编.机械工程材料.大连:大连理工大学出版社,1991

24 安运铮主编.热处理工艺学.北京:机械工业出版社,1982

25 崔崑主编.钢铁材料及有色金属材料.北京:机械工业出版社,1981

26 崔忠圻主编.金属学与热处理(铸造、焊接专业用).北京:机械工业出版社,1989

27 安玉昆主编.钢铁热处理.北京:机械工业出版社,1985

28 熊剑主编.国外热处理新技术.北京:冶金工业出版社,1990

29 于春田主编.金属基复合材料.北京:冶金工业出版社,1995

30 颜鸣皋编.材料科学前沿研究.北京:航空工业出版社,1990
31 G·皮亚蒂编.复合材料进展.赵渠森等译.武汉:武汉工业大学出版社,1995
32 师昌绪编.新型材料与材料科学.北京:科学出版社,1988
33 周玉著.陶瓷材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995
34 胡光立等编.钢的热处理(原理和工艺),修订版.西安:西北工业大学出版社,1993
35 张鸿庆等编.金属学与热处理.北京:机械工业出版社,1989
36 王晓敏编著.工程材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998
37 周凤云主编.工程材料及应用.武汉:华中理工大学出版社,1999
38 朱张校主编.工程材料,第三版.北京:清华大学出版社,2001
39 Poter DA Easterling KE Phase Transformations in Metal and Alloys. Chapaman & Hall USA,1996
40 Budinski K.G. Engineering Materials. 4th Ed A prentice-Hall Company, 1992

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载