

工程材料学

连法增 主编



NEUPRESS
东北大学出版社

工程材料学

连法增 主编

ISBN 7-81102-178-1



9 787811 021783 >

ISBN 7-81102-178-1 定价：30.00元



东北大学资助

工 程 材 料 学

连法增 主编

东 北 大 学 出 版 社

· 沈 阳 ·

数字图书馆
PDG

© 连法增 2005

图书在版编目 (CIP)

工程材料学 / 连法增主编. — 沈阳 : 东北大学出版社, 2005.8

ISBN 7-81102-178-1

I. 工… II. 连… III. 工程材料 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 051784 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress.com

印 刷 者: 沈阳市光华印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 184mm × 260mm

印 张: 20

字 数: 512 千字

出版时间: 2005 年 8 月第 1 版

印刷时间: 2005 年 8 月第 1 次印刷

责任编辑: 冯淑琴 责任校对: 陈明丽

封面设计: 唐敏智 责任出版: 秦 力

定 价: 30.00 元

东北大学出版社
PDG

内 容 简 介

本书是根据教育部制订的材料科学与工程专业教学大纲而编写的,阐述了材料的成分、组织、结构、性能及其影响因素等材料的基本理论和基本规律;着重介绍了钢铁材料、有色金属及其合金、特种陶瓷材料、高分子材料、复合材料和功能材料的基本知识内容。

本书可作为高等学校材料科学与工程及相关专业学生的教材;作为参考书,可供从事材料领域研发和技术工作的专业人员学习、阅读。



前 言

“工程材料学”课程是材料科学与工程专业的一门专业课。“工程材料学”课程的任务是从材料研究、制备方法和材料应用的角度出发,阐明材料的基本理论,了解材料的成分、制备工艺、组织结构与性能之间的关系。通过学习本课程,使学生在掌握材料基本知识的基础上,具备从事新材料与新技术的设计、制造和应用的能力。

材料、能源、信息和生命科学是当代科学技术的四大支柱,而材料又是人类社会生活和所有科学、技术的物质基础。学习和掌握工程材料学的基本知识对于材料科学与工程专业及其相关专业的学生是十分必要的。

本书是根据教育部制订的材料科学与工程专业教学大纲编写的,可以作为高等学校材料科学与工程专业及相关专业学生的教材;也可以作为参考书,供从事材料领域研发和技术工作的专业人员学习、阅读。

本书共分六章,其主要内容为:第1章 钢铁材料;第2章 有色金属及其合金;第3章 特种陶瓷材料;第4章 高分子材料;第5章 复合材料;第6章 功能材料。

本书第1,2章由白玉光编写;第3章由李晓东编写;第5章由郭士文编写;第4,6章由连法增编写。全书由连法增统稿。本教科书由东北大学何开元教授、王福教授、孙旭东教授审阅,作者谨此表示衷心感谢。

本教科书在编写过程中,参阅并引用了部分国内外相关教材、科技著作及论文内容,在此特向有关作者深表感谢。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

连法增
2005年2月于沈阳



目 录

第1章 钢铁材料	1
1.1 碳钢	1
1.1.1 碳钢的成分和杂质元素的影响	1
1.1.2 碳钢的分类	2
1.1.3 碳钢的牌号及用途	3
1.2 钢的热处理	6
1.2.1 钢的加热转变	6
1.2.2 钢的冷却转变	8
1.2.3 钢的热处理	15
1.2.4 钢的表面热处理	21
1.2.5 钢的热处理新技术	26
1.3 合金钢	29
1.3.1 合金钢的分类及编号	29
1.3.2 合金元素在钢中的作用	30
1.3.3 合金结构钢	36
1.3.4 合金工具钢	45
1.3.5 特殊性能用钢	51
1.4 铸铁	57
1.4.1 概述	57
1.4.2 灰口铁	59
1.4.3 可锻铸铁	61
1.4.4 球墨铸铁	63
1.4.5 蠕墨铸铁	65
1.4.6 合金铸铁	65
思考题	68
参考文献	69
第2章 有色金属及其合金	71
2.1 铝及铝合金	71
2.1.1 纯铝	71
2.1.2 铝合金	71
2.1.3 形变铝合金	73
2.1.4 铸造铝合金	76

2.2 铜及铜合金·····	78
2.2.1 纯铜·····	78
2.2.2 铜合金·····	78
2.3 镁及镁合金·····	84
2.3.1 纯镁·····	84
2.3.2 镁的合金化及热处理·····	84
2.3.3 常用镁合金·····	85
2.4 钛及钛合金·····	86
2.4.1 纯钛·····	86
2.4.2 钛的合金化及钛合金分类·····	87
2.4.3 常用钛合金·····	88
2.4.4 钛合金的热处理·····	90
思考题·····	91
参考文献·····	91
第3章 特种陶瓷材料·····	93
3.1 概述·····	93
3.1.1 陶瓷·····	93
3.1.2 特种陶瓷·····	93
3.1.3 特种陶瓷材料的分类及应用·····	94
3.1.4 特种陶瓷材料的发展前景·····	95
3.2 特种陶瓷材料的化学键和晶体结构·····	95
3.2.1 特种陶瓷的化学键·····	95
3.2.2 特种陶瓷的典型晶体结构·····	96
3.3 特种陶瓷的制备工艺·····	98
3.3.1 特种陶瓷粉体的制备方法·····	99
3.3.2 特种陶瓷的成型工艺·····	101
3.3.3 特种陶瓷的烧结·····	105
3.4 结构陶瓷材料·····	107
3.4.1 特种陶瓷的热学性质·····	107
3.4.2 特种陶瓷的力学性质·····	109
3.4.3 氧化物结构陶瓷材料·····	111
3.4.4 非氧化物结构陶瓷材料·····	114
3.5 功能陶瓷材料·····	118
3.5.1 特种陶瓷的电学性质·····	118
3.5.2 绝缘陶瓷·····	120
3.5.3 电介质陶瓷·····	121
3.5.4 压电陶瓷·····	124
3.5.5 半导体陶瓷·····	127

3.5.6 磁性陶瓷	130
3.5.7 光学陶瓷	132
思考题	134
参考文献	134
第4章 高分子材料	136
4.1 高分子材料命名和分类方法	136
4.1.1 高分子材料的命名	136
4.1.2 高分子材料的分类方法	137
4.2 高分子材料合成原理及方法	140
4.2.1 聚合反应类型	140
4.2.2 高分子材料的合成方法	142
4.3 高分子材料的结构	142
4.3.1 高分子链的组成	143
4.3.2 高分子聚集态结构	145
4.4 高分子溶液基本理论	150
4.4.1 高分子材料的溶解	150
4.4.2 高分子材料相对分子质量、分布及其测定方法	151
4.5 高分子材料的性能与表征	153
4.5.1 高分子材料的力学状态及转变	153
4.5.2 高分子材料的耐热和耐寒性	154
4.5.3 高分子材料的高弹性	155
4.5.4 高分子材料的流变特性	155
4.5.5 高分子材料的力学性能	158
4.5.6 高分子材料的物理性能	160
4.6 高分子材料	162
4.6.1 通用高分子材料	162
4.6.2 功能高分子材料	175
思考题	178
参考文献	178
第5章 复合材料	180
5.1 复合材料的基本概念	180
5.1.1 概念	180
5.1.2 复合材料的种类与命名	180
5.1.3 复合材料的特性	181
5.1.4 先进复合材料在高技术中的应用	182
5.1.5 复合材料存在的问题与未来展望	183
5.2 金属基复合材料	185

5.2.1	复合材料的基体及选择原则	185
5.2.2	常用金属基体及其性能	186
5.2.3	颗粒增强金属基复合材料	189
5.2.4	纤维增强金属基复合材料	193
5.2.5	晶须增强金属基复合材料	198
5.3	金属基复合材料的界面	202
5.3.1	概述	202
5.3.2	复合材料的界面特征	203
5.3.3	热和模量错配对性能的影响	211
5.3.4	界面结合强度的测定	212
5.4	陶瓷基复合材料	214
5.4.1	概述	214
5.4.2	陶瓷基复合材料的基体	215
5.4.3	晶须和颗粒增强(增韧)陶瓷基复合材料	216
5.4.4	纤维增强陶瓷基复合材料	220
5.4.5	增韧机理	222
5.4.6	陶瓷基复合材料的应用	225
5.5	C/C复合材料	226
5.5.1	概述	226
5.5.2	C/C复合材料的基体	227
5.5.3	C/C复合材料的制备	229
5.5.4	C/C复合材料的性能	231
5.5.5	C/C复合材料的抗氧化保护	232
5.5.6	C/C复合材料的应用	233
5.6	聚合物基复合材料	234
5.6.1	聚合物基复合材料的基体	234
5.6.2	聚合物基复合材料的制备	235
5.6.3	复合材料的性能	235
5.6.4	复合材料的界面	237
5.7	纤维增强材料及制备	238
5.7.1	纤维类增强体	238
5.7.2	晶须类增强体	243
	思考题	245
	参考文献	245
第6章	功能材料	247
6.1	磁性材料	247
6.1.1	磁性参数与磁性效应	247
6.1.2	软磁材料	251

6.1.3 永磁材料	259
6.2 电性材料	268
6.2.1 电性材料导电的物理本质及其影响因素	268
6.2.2 导电材料	271
6.2.3 超导材料	273
6.2.4 电阻材料	278
6.3 弹性材料	285
6.3.1 金属与合金的弹性和滞弹性	285
6.3.2 弹性材料	287
6.4 膨胀材料	289
6.4.1 金属与合金的热膨胀	289
6.4.2 膨胀材料	291
6.5 形状记忆材料	293
6.5.1 形状记忆效应机理	293
6.5.2 形状记忆材料	294
6.5.3 形状记忆材料的应用	295
6.6 储氢材料	296
6.6.1 储氢原理	296
6.6.2 储氢材料	297
6.6.3 储氢材料的应用	298
6.7 光功能材料	299
6.7.1 概述	299
6.7.2 光功能材料	299
思考题	304
参考文献	304
附录 国内外部分常用钢号对照表	306



第 1 章 钢铁材料

钢铁材料是当今材料领域中最主要的工程材料，又称为黑色金属材料，它与有色金属材料统称为金属材料。钢铁材料包括碳钢、合金钢及铸铁，钢铁材料占金属材料总量 90% 以上。由于其工程性能优良、价格便宜，得到了广泛应用。

1.1 碳 钢

碳钢是碳的质量分数小于 2.11% 的铁碳合金。碳钢冶炼简便、加工容易、价格低廉、工程性能较优良，因此得到广泛的应用。

1.1.1 碳钢的成分和杂质元素的影响

(1) 碳钢的成分

碳钢的主要成分为铁和碳，此外还含有少量的锰、硅、硫、磷、氮、氢、氧等杂质元素。它们的存在对碳钢性能和质量会产生一定的影响。

(2) 杂质元素对碳钢性能的影响

锰的影响 钢中的锰主要来源于生铁和脱氧剂锰铁。锰能脱氧，还原 FeO 改善钢的质量，降低钢的脆性。锰还与钢中的硫作用，生成 MnS ，有利于消除硫的有害作用；另外锰溶入铁素体中，起固溶强化作用。此外，部分锰溶于 Fe_3C 中，形成合金渗碳体。

硅的影响 钢中硅来源于生铁和脱氧剂硅铁。硅的脱氧能力强于锰，能消除 FeO 等夹杂物的有害影响；硅还溶入铁素体中，具有较强的固溶强化作用。

硫的影响 钢中硫来源于矿石、生铁及燃料。硫以 FeS 形式存在于钢中， FeS 和 Fe 易形成低熔点共晶体。这种共晶体熔点低（约 988°C ），当钢坯在 1000°C 以上锻压或轧制时，分布于晶界处的共晶体熔化，从而造成加工工件的开裂，这种现象称为**热脆性**。为避免这种热脆现象，必须严格控制钢中含硫量。为消除硫的有害作用，也可加入适量锰，使其形成熔点很高的 MnS (1600°C)， MnS 有一定塑性，因此避免了热脆现象。

适量硫可改善钢的切削性能。如在易切削钢中适当提高钢中硫的质量分数（0.15% ~ 0.30%），形成 MnS ，这些夹杂物轧制时被拉长，在切削加工时，起到良好的断屑作用，因此提高钢的切削性能。

磷的影响 钢中磷来源于矿石、生铁。磷固溶于铁素体中，提高钢的强度和硬度。但在室温或低温时，磷在钢中溶解度急剧降低，造成 Fe_3P 析出，使钢脆性增加，称这种现象为钢的**冷脆性**。因此，应严格控制钢中的磷量。

另外，磷还有抗大气腐蚀的作用，特别是钢中同时含铜和铬时，耐蚀作用显著。磷还有断屑作用，改善钢的切削加工性能。

氧、氮及氢的影响 由于冶炼过程，会使钢中残存氧、氮、氢等杂质。

钢中氧能溶于铁素体和部分形成夹杂物。氧含量增加，使钢的强度、塑性降低，另外一些

氧化物具有高硬度而影响钢的切削性能，某些氧化物易形成低熔点复合夹杂物会造成钢的热脆性。

氮是随炉料进入钢中的杂质元素，氮固溶于铁素体中形成间隙固溶体。但铁素体溶氮能力低，在 590℃ 时最大的溶氮质量分数约为 0.1%，在室温时仅为 10^{-7} 左右。因此，当钢快速冷却时，氮过饱和固溶于铁素体中。如在 200~300℃ 加热时，就会发生 Fe_4N 的析出，使钢强度升高，塑性、韧性降低，称这种现象为钢的**兰脆**。消除兰脆的方法是严格控制钢中氮量，一般采用铝或钛进行脱氮处理。如在钢中加入适量铝或钛，使钢中残存氮以 AlN 或 TiN 形式被固定下来，可消除兰脆现象。

氢由炉料混入钢中，也可从潮湿的大气中吸入，并以原子或离子状态溶入钢中，形成间隙固溶体。由于其在钢中溶解度随温度降低而急剧下降，固溶在钢中的氢原子来不及逸出，**偏聚在晶体缺陷处**，并形成氢分子，使局部应力增加，引起的脆性，称作氢脆。因此对大截面锻件，特别是合金钢锻件及某些焊接部件锻后或焊后应**缓慢冷却**，使钢中氢充分逸出，避免发生氢脆。

1.1.2 碳钢的分类

碳钢分类方法很多，通常按含碳量、冶金质量、用途及冶炼方法分类。

(1) 按含碳量

按含碳量可分为低碳钢 ($w(C) \leq 0.25\%$)、中碳钢 ($w(C) = 0.25\% \sim 0.60\%$)、高碳钢 ($w(C) = 0.60\%$)。

(2) 按钢的质量

主要根据钢中杂质 S、P 的含量。通常分为普通碳素钢 ($w(S) \leq 0.055\%$, $w(P) \leq 0.045\%$)，优质碳素钢 ($w(S) \leq 0.040\%$, $w(P) \leq 0.040\%$)，高级优质碳素钢 ($w(S) \leq 0.030\%$, $w(P) \leq 0.035\%$)。

(3) 按用途

按用途可分为碳素结构钢和碳素工具钢。

碳素结构钢又分为：

① 工程结构用钢 如桥梁、船舶、建筑型钢等，这类钢为普通碳素钢。

机器零件用钢 如齿轮、轴、连杆、弹簧等，这类钢为优质钢。以上两类钢分别属于低碳钢和中碳钢。

碳素工具钢主要用于制造工具，如刀具、模具及量具用钢。这类钢属高碳优质钢或高级优质钢。

(4) 按冶炼方法

沸腾钢 炼钢时只用锰铁脱氧，脱氧效果差，钢中含氧较多，浇注时钢中氧与碳作用，析出大量 CO，使钢水在锭模内沸腾，称为沸腾钢。沸腾钢成材率高，成本低，但成分不均，杂质多。沸腾钢在其钢号后加“F”表示。

② 镇静钢 炼钢时除用锰铁脱氧，还用硅铁和铝脱氧，脱氧充分，钢中气体含量少，浇注时钢水镇静。镇静钢有缩孔、成材率低、成本高、成分均匀。

半镇静钢 其脱氧程度处于沸腾钢和镇静钢之间，性能也处于二者之间。半镇静钢在其钢号后加“b”表示。



1.1.3 碳钢的牌号及用途

(1) 碳素结构钢

国家标准 GB700-88)碳素结构钢的牌号及化学成分见表 1-1 其性能见表 1-2。牌号中“Q”，表示屈服强度的“屈”字的汉语拼音字首，数字表示屈服强度数值。牌号后注有字母 A、B、C、D 则表示钢材质量不同 其中 A 级钢中硫磷质量分数最高，D 级硫磷含量最低，若后面标注“F”或“b”则分别表示为沸腾钢、半镇静钢，镇静钢不再特殊标注。

表 1-1 碳素结构钢牌号及化学组分质量分数

牌 号	等 级	化学组分质量分数/%					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	T Z
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

*表中 F, b, Z, TZ 分别表示沸腾、半镇静、镇静、特殊镇静等。

表 1-2 碳素结构钢的力学性能

牌 号	等 级	* 屈服点 $R_s/MPa \geq$						抗拉强度 R_m/MPa	伸长率 $A/\% \geq$						V 形冲击功 \geq (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	
Q195	—	195	185	—	—	—	—	315~390	33	32	—	—	—	—	—
Q215	A	215	205	195	185	175	165	335~410	31	30	29	28	27	26	—
	B														27(20℃)
Q235	A	235	225	215	205	195	185	375~460	26	25	24	23	22	21	—
	B														27(20℃)
	C														27(0℃)
	D														27(-20℃)
Q255	A	255	245	235	225	215	205	410~510	24	23	22	21	20	19	—
	B														27(20℃)
Q275	—	275	265	255	245	235	225	490~610	20	19	18	17	16	15	—

*按 GB/T228-2002 标准 钢的抗拉强度、屈服强度分别用 R_m, R_{eL} 表示 伸长率、断面收缩率分别用 A, Z 表示。以下不再重复。

碳素结构钢 Q195、Q215、Q235A 及 Q235B 塑性较高，又有一定的强度。一般轧制成螺纹钢、热轧盘条、角钢、槽钢、钢板、钢管等，也可用来制作普通螺钉、螺帽等。Q235C、Q235D 可用于重要焊件，Q255、Q275 强度较高，可用做各种型材等构件。

这类钢通常热轧状态使用，但对有特殊要求的部件，可进行正火、调质等处理。

(2) 优质碳素结构钢

优质碳素结构钢的钢号用平均含碳量的万分数表示，如 45 钢 其含碳量为万分之 45 若钢中锰量较高时，则在数字后标出符号“Mn”，如 45Mn。

优质碳素结构钢的化学成分见表 1-3。

优质碳素结构钢由于硫磷含量低，非金属夹杂少，塑性、韧性好。

低碳优质碳素结构钢主要轧制成薄板、钢带、钢丝、深冲部件及型材。

中碳优质碳素结构钢多用来轧制成型材及各种轴、杆类零件。

碳量偏高的优质碳素结构钢主要用于制造各种弹簧、钢丝、钢绳、轧机、轧辊等。

另外，尚有部分专用钢，如适于冷墩用钢，牌号用“ML”表示 适用锅炉用钢 钢牌号用“G”如 20G 等。

优质碳素结构钢一般均需经过热处理。

表 1-3 部分优质碳素结构钢牌号及化学组分质量分数

牌 号	化学组分质量分数/%							
	w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)	w(Ni)	w(Cr)	w(Cu)
	不大于							
08F	0.05~0.11	≤0.03	0.25~0.50	0.035	0.035	0.30	0.10	0.25
10	0.07~0.13	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.15	0.25
15	0.12~0.18	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
20	0.17~0.23	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
35	0.32~0.39	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
40	0.37~0.44	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
45	0.42~0.50	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
60	0.57~0.65	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
70	0.67~0.75	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
75	0.72~0.80	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
80	0.77~0.85	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
85	0.82~0.90	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
20Mn	0.17~0.23	0.17~0.37	0.70~1.00	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
60Mn	0.57~0.65	0.17~0.37	0.70~1.00	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
65Mn	0.62~0.70	0.17~0.37	0.90~1.20	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
70Mn	0.67~0.75	0.17~0.37	0.90~1.20	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25

(3) 碳素工具钢

碳素工具钢的碳质量分数一般为 0.65%~1.35%，钢号用平均含碳量的千分数表示，数字前加“T”(碳的汉语拼音字首)如 T10，表示碳质量分数为千分之十的工具钢。

碳素工具钢均为优质钢，若含硫、磷量低 $w(S) \leq 0.02\%$ $w(P) \leq 0.03\%$ 时为高级优质钢，钢号数字的后面加 A 表示 如 T12A，表示碳质量分数为千分之十二的高级优质碳素工具钢。

碳素工具钢的成分、硬度等，如表 1-4 所示。

表 1-4

碳素工具钢的成分、硬度及用途

牌 号	化学组分质量分数/%			硬 度		应 用 举 例	
	w(C)	w(Si)	w(Mn)	退火 HB	淬火后 HRC		
T7	0.65~	≤0.35	≤0.40	≤187	≥62	800~820 水	用于制作承受撞击或振动,要求硬度适当,并有较好 韧性的工具,如锤头、扁铲手钳等
T7A	0.74						
T8	0.75~	≤0.35	≤0.40	≤187		780~800 水	用于制作承受冲击,要求较高硬度与耐磨工具,如冲 头、木工工具等
T8A	0.84						
T8Mn	0.80~	≤0.35	0.40~	≤187		760~780 水	用于制作硬度高、韧性中等且不受强烈冲击或振动 的工具,如冲头等 用于制作不受剧烈冲击,要求硬度高、耐磨的工具, 如冲模、钻头、丝锥、量具等
T8MnA	0.90		0.60				
T9	0.85~	≤0.35	≤0.40	≤192			
T9A	0.94						
T10	0.95~	≤0.35	≤0.40	≤197			
T10A	1.04						
T11	1.05~	≤0.35	≤0.40	≤207		同 T10	
T11A	1.14						
T12	1.15~	≤0.35	≤0.40	≤207		用于制作不受冲击、要求硬度高、极耐磨的工具,如 锉刀、丝锥等	
T12A	1.24						
T13	1.25~	≤0.35	≤0.40	≤217		用于制作刮刀、拉丝模、锉刀、剃刀等	
T13A	1.35						

碳素工具钢用来制造各种刀具、模具、量具。T7、T8 钢含碳量相对较低，韧性较好，可用来制作受冲击的工具，如锤头、冲头等，T12、T13 钢含碳量高、硬度高、耐磨性好，但韧性低，适于制作锉刀、量具等，而 T10 钢韧性适中，可用于制作锯条、钻头、丝锥等工具。

(4) 碳素铸钢

碳素铸钢牌号用 ZG 及后面二组数字。ZG 分别为铸钢的汉语拼音字首，后面二组数字分别表示最低屈服强度和最低抗拉强度，其牌号、成分及性能见表 1-5。

铸钢适用于制造形状复杂，难以锻压或机加工成型，用铸铁又难满足其性能要求的大型部件，如重载大型齿轮，轧钢机架等。低碳铸钢铸造性能较差，且强度低，用途较小；中碳铸钢由于力学性能及铸造性能均优于低碳铸钢，因此应用较广；高碳铸钢用来制作要求耐磨或强度较高的零部件。

表 1-5

碳素铸钢的成分、力学性能和用途

铸钢牌号	旧牌号	化学元素最高含量/%					室温下试样力学性能最小值					用途举例
		C	Si	Mn	S	P	R _{el} / MPa	R _m / MPa	A/%	Z/%	A _k /J	
ZG200-400	ZG15	0.20	0.50	0.80	0.04		200	400	25	40	30	用于受力不大，要求韧性高的各种机械零件，如机座、变速箱壳等。
ZG230-450	ZG25	0.30					230	450	22	32	25	用于受力不大，要求韧性较高的各种机械零件，如外壳、轴承盖、底板、阀体等。
ZG270-500	ZG35	0.40		0.90			270	500	18	25	22	用作轧钢机架、轴承座、连杆、箱体、缸体等。
ZG310-570	ZG45	0.50					310	570	15	21	15	用于载荷较高的零件，如大齿轮、缸体、轧辊、机架等。
ZG340-640	ZG55	0.60					340	640	10	18	10	用作起重运输机中的齿轮、联轴器及重要的机体。

1.2 钢的热处理

热处理是将钢件或钢材以一定的速度加热到某一温度，经保温和冷却的一种工艺。通过热处理可以改变钢件(材)的组织，提高钢的性能，发掘材料的性能潜质。因此，正确实施热处理，对确保钢件(材)质量，提高使用性能具有重要意义。本节将讨论钢在加热过程、冷却过程中的相变规律及钢的各种热处理。

1.2.1 钢的加热转变

对大多数热处理工艺来说，加热是第一道工序，目的是将钢加热到临界点以上，通过保温获得成分均匀、晶粒细小的奥氏体，为后序的冷却转变作组织准备。

1.2.1.1 奥氏体的形成过程

由 Fe-Fe₃C 相图可知，相图中 A₁ 线、A₃ 线及 A_{cm} 线分别为平衡条件下铁素体转变为奥氏体的温度，铁素体溶入奥氏体的终了温度及渗碳体溶入奥氏体的终了温度。而实际热处理过程由于加热或冷却条件偏离了平衡条件，因此加热及冷却过程中相变温度偏离平衡条件下的相变温度。如加热时，相变温度将高于平衡态温度，分别表示为 Ac₁、Ac₃、Ac_{cm}，而冷却时，低于相变温度，则表示为 Ar₁、Ar₃、Ar_{cm}。实际加热速度或冷却速度愈快，相变滞后越严重，如图 1-1 所示。

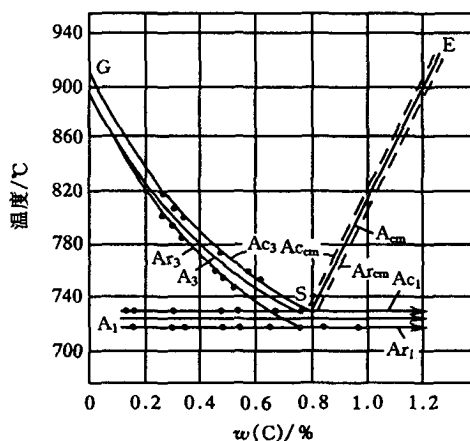
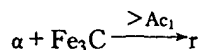


图 1-1 加热和冷却速度对临界温度的影响

钢在加热时奥氏体的形成过程称为奥氏体化。

以共析钢(碳质量分数 0.8%) 为例，其室温平衡组织为片状珠光体，用 P 表示(珠光体是由结构不同，成分相差极大的 α 相和 Fe₃C(渗碳体) 二相组成)。将其加热至 Ac₁ 以上温度时，生成单相奥氏体，其结构及成分完全不同于 α 相和 Fe₃C。其转变为：



式中， α 相： $w(\text{C})=0.0218\%$ Fe₃C： $w(\text{C})=6.69\%$ γ 相： $w(\text{C})=0.77\%$

体心立方

复杂正交

面心立方

显然，珠光体向奥氏体转变，既有碳原子、铁原子的扩散，又有铁原子晶格结构的改变。

其转变过程遵循固态相变规律，即形核及长大过程。这一过程可分为四个主要阶段，即奥氏体形核、奥氏体长大、残余 Fe₃C 溶解及奥氏体成分均匀化。

奥氏体形核 钢加热至 Ac₁ 以上，珠光体处于不稳定状态，造成铁素体和渗碳体界面上原子排列紊乱，碳浓度不均，能量较高，这就为奥氏体形核时所需的相起伏、能量起伏及浓度起伏提供了有利条件，因此，奥氏体晶核优先在晶界上形成。

② **奥氏体晶核长大** 奥氏体晶核形成后即开始长大。长大过程是奥氏体界面向铁素体和渗碳体推移过程，实际是碳原子、铁原子扩散及渗碳体溶入奥氏体和铁素体转变成奥氏体的

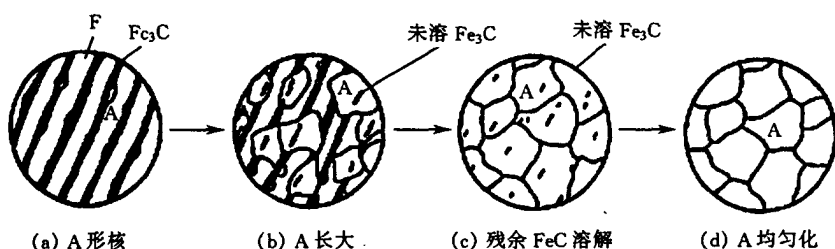


图 1-2 共析钢奥氏体化形成过程示意图

过程。

残余渗碳体溶解 实践表明铁素体转变为奥氏体及渗碳体溶入奥氏体的速度并非相同，铁素体转变快，因此铁素体首先消失，随着时间延长残余渗碳体逐渐溶入奥氏体中。

奥氏体均匀化 渗碳体全部溶入奥氏体后，奥氏体成分仍然是不均匀的，原来渗碳体位置碳浓度高，只有延长保温时间或继续升温，才能获得成分均匀的奥氏体。

对于亚共析钢和过共析钢来说，加热至 Ac_1 以上一定温度，保温足够长时间，只能使原来组织中的珠光体转变为奥氏体，但仍保留先共析铁素体或先共析渗碳体，这种奥氏体化过程称为不完全奥氏体化，只有进一步加热至 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上并保温足够时间，才能获得成分均匀的单相奥氏体。

1.2.1.2 奥氏体晶粒大小及其影响因素

加热时形成的奥氏体晶粒大小，对冷却转变后的组织和性能有重要影响，相变前奥氏体晶粒愈细小 相变产物的强度 塑性和韧性愈高。

(1) 晶粒大小

奥氏体晶粒大小用国家标准晶粒评级图评定。晶粒度一般分为 8 级，1~4 级为粗晶粒度，5~8 级为细晶粒度。在生产上，常用标准评级图比对评级；在科学研究方面，则采用统计平均方法，即测定奥氏体晶粒的平均直径。

一般将刚刚奥氏体化时的晶粒度称为起始晶粒度，而实际加热条件下的晶粒度称为实际晶粒度。而钢加热至 $930^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保温 8h 冷却后测定的晶粒度为本质晶粒度。如测定的奥氏体晶粒度为 1~4 级时，为本质粗晶粒钢，奥氏体晶粒为 5~8 级时，称为本质细晶粒钢。值得提出的是，本质晶粒度只反映了在 930 以下的温度条件下奥氏体晶粒的长大倾向。

(2) 影响奥氏体晶粒大小的因素

加热温度与保温时间 加热温度越高，晶粒长大速度越快，最终晶粒尺寸越大。当温度一定时 随保温时间延长 晶粒不断长大。但随时间延长 长大速度越来越慢 最终趋于某一稳定尺寸。

钢的成分 在一定含碳量范围内，随着奥氏体中碳含量增加，碳在奥氏体中扩散速度及铁的自扩散速度均增大，晶粒长大倾向亦增大。但当碳量超过共析成分以后，碳以未溶碳化物的形式存在，奥氏体晶粒长大受第二相阻碍，晶粒长大倾向减小。当钢中含适量 Ti, V, Nb, Zr 元素时，将形成稳定的碳化物，这些碳化物将显著阻止晶粒长大。另外，钢中铝以氧化铝形式弥散分布在晶界时，也将起到细化晶粒的作用。而 Mn, P 元素固溶在奥氏体中将削弱铁原子间作用力，加速铁原子的扩散，促进晶粒长大。

加热速度 加热速度越快，过热度越大，奥氏体的实际形成温度越高，形核率和长大速

度越大，则奥氏体起始晶粒越细小。采用快速加热是生产上获得超细晶粒的重要方法之一。

钢的原始组织 钢的原始组织越细，碳化物分散度越大，奥氏体晶核可能的形核位置数目增多，奥氏体起始晶粒越细小。

1.2.2 钢的冷却转变

钢经奥氏体化后将以不同的冷却方式冷至室温。钢的室温力学性能，不仅与加热时奥氏体状态有关，还与冷却转变产物的类型和组织有关。因此，冷却方式和冷却速度对钢相变产物及钢的组织与性能产生重要影响，本节将重点论述过冷奥氏体等温转变和连续冷却转变，以及钢的各种热处理。

1.2.2.1 过冷奥氏体等温转变曲线

由铁碳相图可知，奥氏体在临界点以上为稳定相，不会发生转变，冷至临界点以下将处于不稳定状态，奥氏体将发生分解转变。我们把这种处于临界点以下尚未发生分解转变的奥氏体称为过冷奥氏体，描述过冷奥氏体等温转变规律的曲线称为过冷奥氏体等温转变曲线，又称 TTT 曲线 (温度 - 时间 - 相变曲线) 曲线形状类似于字母“C” 又称为 C 曲线。

(1) 共析钢过冷奥氏体等温转变曲线的建立与分析

钢的过冷奥氏体等温转变曲线可以通过金相 - 硬度方法 膨胀法 磁性方法等进行测量。而金相硬度法是根据过冷奥氏体等温分解组织的转变量并配合硬度测量的一种方法。测量过程如下：

制备试样 将共析碳钢加工成 $\phi 10 \times 1.5 \text{ mm}$ 带小孔的试样若干个。

② 等温处理 每组试样 若干个 对应一个温度 试样经奥氏体化后 分别迅速放入 A_1 温度以下一系列不同温度 (如 700, 650, 600℃ 等) 的恒温盐浴炉中，等温一定时间，使其发生转变。记录每隔一定时间从恒温炉中取出一组试样迅速淬入水中。

确定相变开始及终了时间，采用金相法与硬度法相配合，观察每组试样的相变量。规定相变量为 5% 所对应的时间为相变开始时间 相变量为 95% 所对应的时间为相变终了时间。

绘制 TTT 曲线 将所测的一系列相变开始点和终了点分别联接成曲线，绘制在温度 - 时间坐标轴内，即为 TTT 曲线 如图 1-3 所示的共析钢的 C 曲线。

由图看出，图中有两条 C 型曲线 左边一条为转变开始线，右边一条为转变终了线。过冷奥氏体在某一温度下，转变开始所对应的时间为相变孕育期，由图看出大约在 550℃ 时孕育期最短。

过冷奥氏体在 700~550 区间的分解转变为高温转变或称扩散型转变。过冷奥氏体在这一区间转变为片层状铁素体和渗碳体的混合物，称为片状珠光体。随着等温分解温度降低，珠光体片间距 (s_0) 变小。根据片间距的大小，

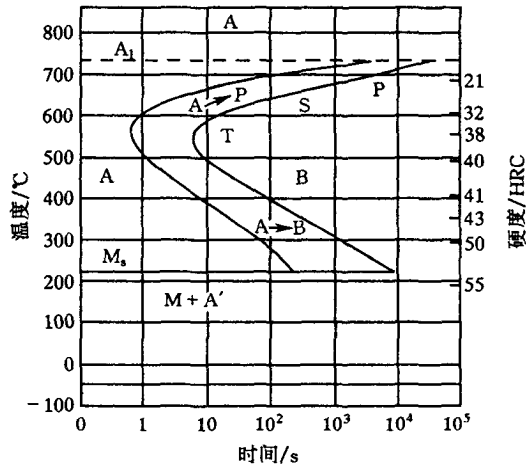


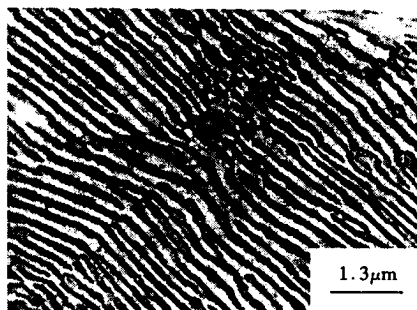
图 1-3 共析钢的 C 曲线

A—奥氏体 P—珠光体 S—索氏体 T—屈氏体 B—贝氏体

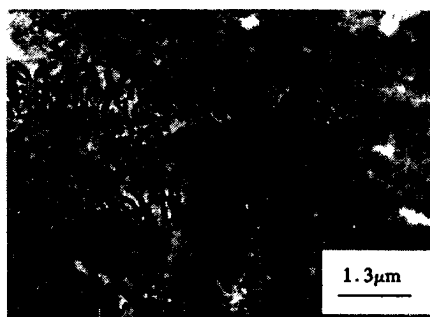
可将珠光体分为三类。片间距 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$ 称为珠光体 (P) 片间距为 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 称为索氏体 (S) 片间距 $0.1\sim 0.15\mu\text{m}$ 称为屈氏体 (T)。组织形态如图 1-4 所示。



(a) 珠光体



(b) 索氏体



(c) 屈氏体

图 1-4 片状珠光体的组织形态

过冷奥氏体在 $550^\circ\text{C} \sim M_s$ 点之间等温发生的分解转变称为低温转变，或半扩散半切变转变，转变产物为贝氏体（用 B 表示）。转变温度在 $550\sim 350$ 区间的产物称为上贝氏体，而转变温度在 $350^\circ\text{C} \sim M_s$ 区间的产物称为下贝氏体。

上贝氏体和下贝氏体均为铁素体和渗碳体的混合物。上贝氏体在光学显微镜下呈羽毛状，上贝氏体中铁素体优先在奥氏体晶界向晶内生长，它是按切变机构转变成的。铁素体是过饱和的，铁素体板条间有断续的渗碳体，渗碳体割裂了铁素体板条的联系使其强度及韧性降低。下贝氏体形成温度低，铁素体也是按切变机构进行的。针状铁素体即可在原奥氏体晶界形核，也可在奥氏体晶内某些位向上形核，形成的铁素体针尺寸细小。另外由于形成温度低，碳原子仅能在铁素体针片内扩散，在某些位向上以 Fe_xC 类型碳化物弥散析出，因此下贝氏体与上贝氏体相比 强度、硬度高 韧性好。上贝氏体和下贝氏体组织如图 1-5 和 1-6 所示。

(2) 含碳量对 TTT 曲线的影响

亚共析钢和过共析钢的 TTT 曲线如图 1-7 所示。

由图 1-3 和图 1-7 可清楚看出碳量对 TTT 曲线的影响。

亚共析钢和过析钢分别多出一条转变开始线，即 $A \rightarrow F$ 和 $A \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 的析出曲线。

共析钢 C 曲线靠右，亚共析钢随碳量增加，C 曲线右移；过共析钢随碳量增加，C 曲线

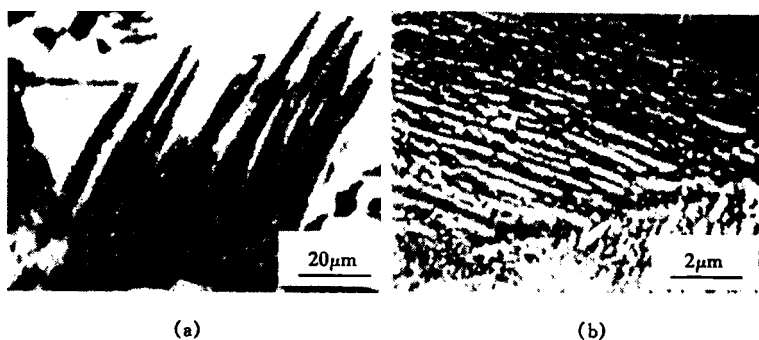


图 1-5 上贝氏体显微组织

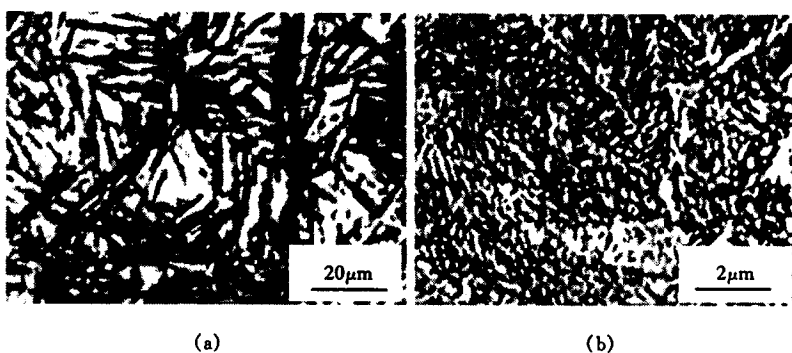


图 1-6 下贝氏体显微组织

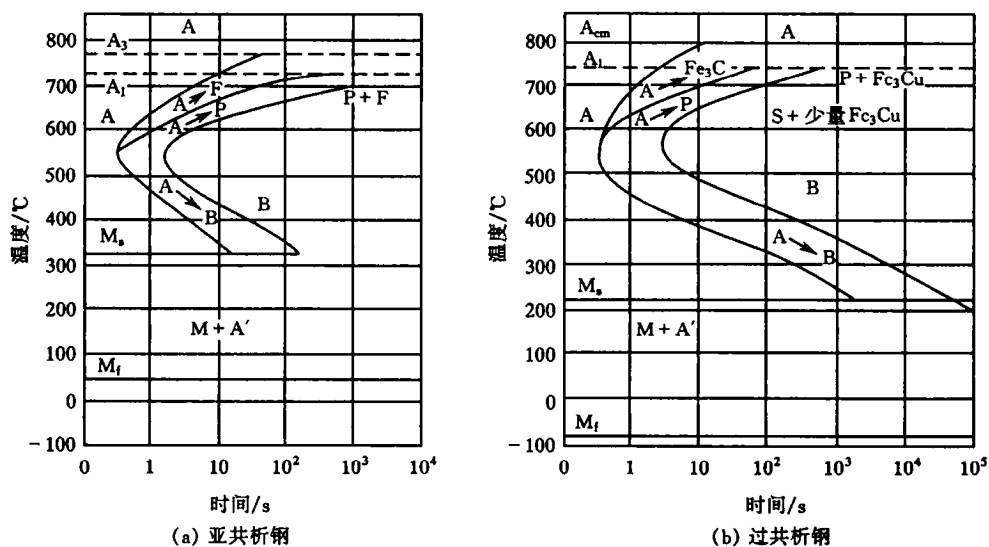


图 1-7 亚共析钢和过共析钢的 c 曲线

左移。

随碳量增加，过冷奥氏体向贝氏体转变孕育期增长，转变所需时间增长。

随碳量增加，马氏体点 M_s, M_f 点降低。

(3) 转变产物的性能

等温转变产物的性能见表 1-6 及表 1-7。

表 1-6 过冷奥氏体高温转变产物的性能

组 织	符 号	形成温度/℃	硬度/HB	R_m (抗拉强度)/MPa	s_0 (片间距)/ μm
珠光体	P	$A_1 \sim 650$	170~200	800	0.6~1.0
索氏体	S	650~600	251~322	1100	0.25~0.30
屈氏体	T	600~550	322~369	1300	0.1~0.15

表 1-7 过冷奥氏体中低温转变产物的性能

组 织	符 号	形成温度/℃	硬度/HV	$a_K/(J/cm^2)$	形 貌
上贝氏体	B 上	550~350	350~550	3	羽毛状
下贝氏体	B 下	350~ M_s	550~650	7	针片状

1.2.2.2 过冷奥氏体连续冷却转变曲线

实际生产中多数采取连续冷却方式，因此研究过冷奥氏体连续冷却条件下的相变规律对热处理工艺的制定具有重要意义。

连续冷却转变曲线，按其英文名称首字母又称为 CCT 曲线 各钢种的 CCT 曲线都是实际测定出来的。

(1) 钢的 CCT 曲线分析

共析钢 CCT 曲线如图 1-8 所示。由图看出 图中两条曲线，分别表示珠光体转变开始线 P_s 和珠光体转变终了线 P_f 。而 kk' 为转变的中止线，即冷却到中止线不再发生珠光体转变，相变中止。剩余的过冷奥氏体一直保持到 M_s 以下发生马氏体转变。

由图看出 如果冷却速度较慢 如炉冷 将发生珠光体转变，空冷将发生索氏体转变，风冷将发生屈氏体转变。图中 v_k 为下临界冷速， v_k' 为上临界冷速，当冷速在 v_k 与 v_k' 之间时，先发生屈氏体转变而后相变中止，待剩余过冷奥氏体冷至 M_s 以下时，发生马氏体转变。当冷速大于 v_k 时 则不再发生中间的分解转变 而全部发生马氏体转变，图中虚线为同钢种等温转变曲线，对比可见连续冷却转变曲线处于等温转变曲线的右下方。

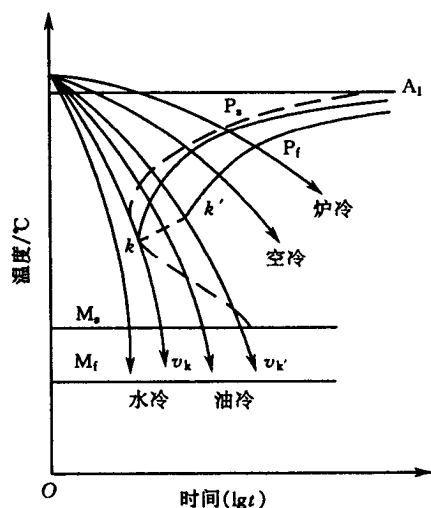


图 1-8 共析钢的连续冷却转变曲线示意图

图 1-9 为亚共析钢及过共析钢的 CCT 曲线。由图看出，亚共析钢多出一条转变开始线，并有过冷奥氏体向贝氏体转变，同时由于先共析相为铁素体，含碳低使剩余的过冷奥氏体含碳量增高，从而使剩余过冷奥氏体向马氏体转变时 M_s 点降低。而过共析钢先共析相为渗碳体，剩余过冷奥氏体含碳量降低，因而剩余过冷奥氏体 M_s 升高，另外过共析钢不发生过冷奥氏体向贝氏体转变。

(2) 钢的马氏体转变

钢经奥氏体化后 以大于上临界冷速冷却时 冷至 M_s 点以下将发生马氏体转变。由于马

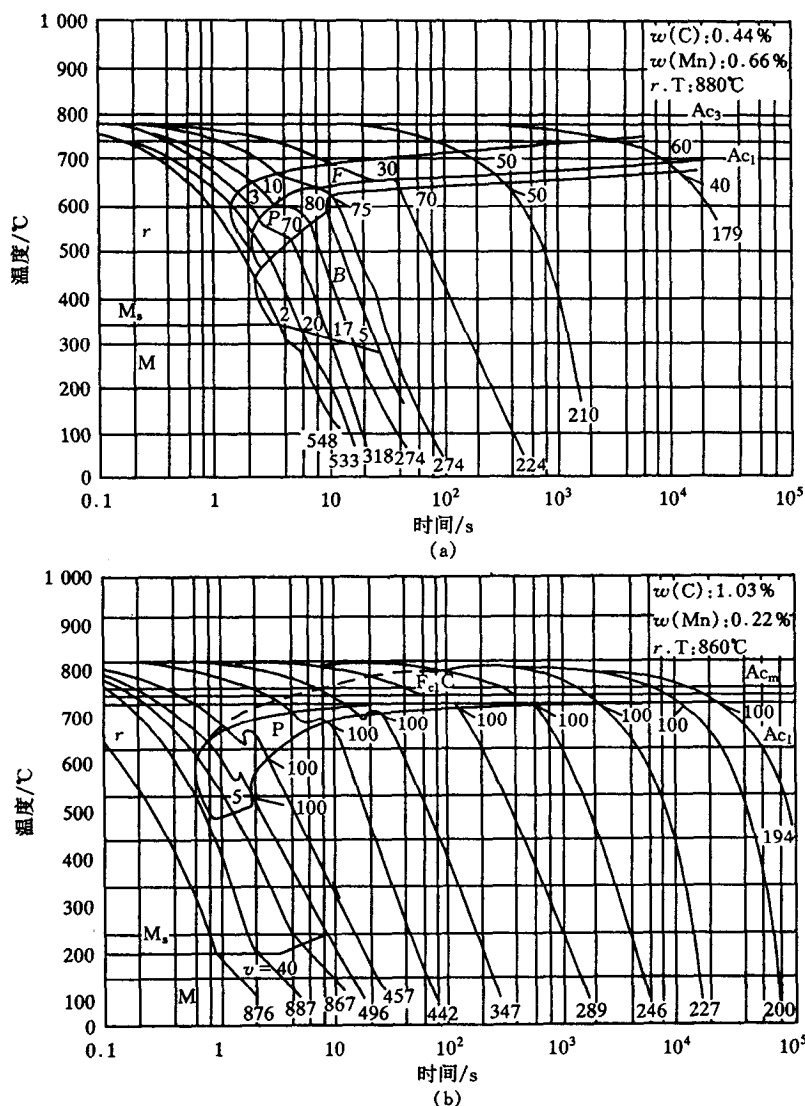


图 1-9 亚共析钢 (a) 和过共析钢 (b) 的 CCT 曲线 r, T - 奥氏体化温度

氏体转变是在非常大的过冷度下进行的，因此相变中碳原子、铁原子均不能扩散，也不发生浓度变化。因此，马氏体转变是非扩散型切变转变。即新相马氏体针片从母相奥氏体界面或晶内某些特定位置以切变转变的形式形成。

马氏体是碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中过饱和固溶体，具有高的硬度和强度，马氏体相变强化是金属材料主要强化方法之一。

a. 马氏体的结构、组织与性能

马氏体晶体结构 一般分两种类型，一种是体心立方结构，主要在低碳钢及无碳合金钢中出现；另一种为体心正方结构，主要在中高碳钢中出现。在体心正方结构中，碳原子偏聚在 c 轴上八面体空隙位置，使 c 轴伸长， a 轴缩短， $C = c/a$ 为轴比。随过饱和碳量增加，轴比增大。马氏体体心正方晶格示意图及马氏体点阵常数与含碳量的关系如图 1-10 及图 1-11 所示。

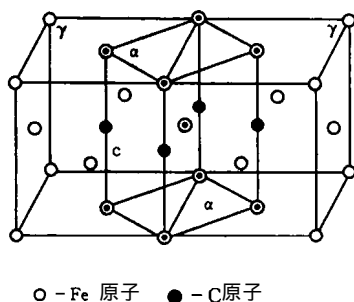


图 1-10 马氏体体心正方晶格示意图

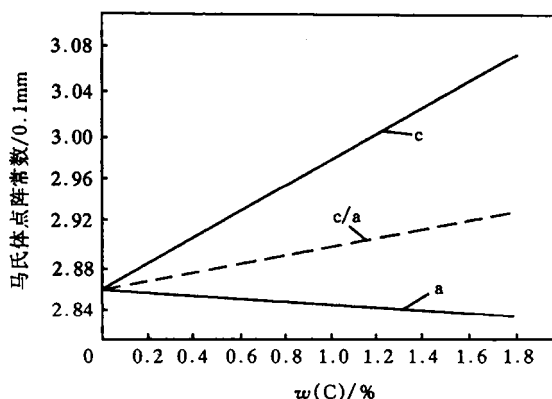


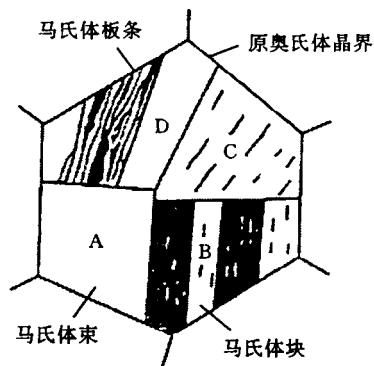
图 1-11 马氏体的点阵常数与含碳量的关系

马氏体组织形态 主要有两种形态，即板条马氏体和针片状马氏体。

板条马氏体是低碳钢、中碳钢及不锈钢中常出现的马氏体形态，其组织如图 1-12 所示。马氏体以成群板条束状呈现在原奥氏体晶粒内并把它分成多个取向不同的板条束区，板条束均为切变产物。一个位向的板条束空间形状为一组切变的棒状体，每根棒状体为一个铁素体板条 其截面为椭圆形 宽度在 $0.025 \sim 2.2 \mu\text{m}$ 之间，板条间为小角度晶界，晶面上常有残余奥氏体薄膜 约 200nm 。透射电镜观察表明，板条内有高密度位错，其面密度达 $(0.3 \sim 0.9) \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ，因此板条马氏体又称为位错马氏体，由于位错分布不同，会形成大量位错缠结或位错胞状结构。



(a) 板条马氏体组织形态



(b) 板条马氏体形成示意图

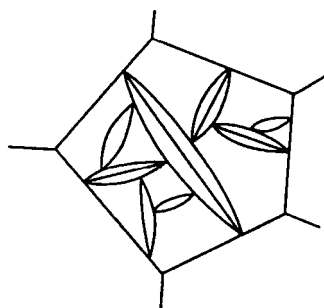
图 1-12 低碳钢的板条马氏体组织及组织构成示意图

针片状马氏体是中、高碳钢及高镍合金中常出现的马氏体的形态，这种组织如图 1-13 所示。在光学显微镜下马氏体呈针片状或竹节状等，先形成的马氏体针片贯穿于整个奥氏体晶粒，后形成的针片尺寸逐一变小，马氏体周围往往存在残余奥氏体。片状马氏体最大尺寸取决于原奥氏体晶粒大小，原奥氏体晶粒越粗大，马氏体针片尺寸越大。当最大尺寸的马氏体片细小到光学显微镜下分辨不清时 则称其为“隐晶马氏体”。

针片状马氏体空间形状为双凸透镜状，在透射电镜下其特征为高密度孪晶和位错，以孪晶



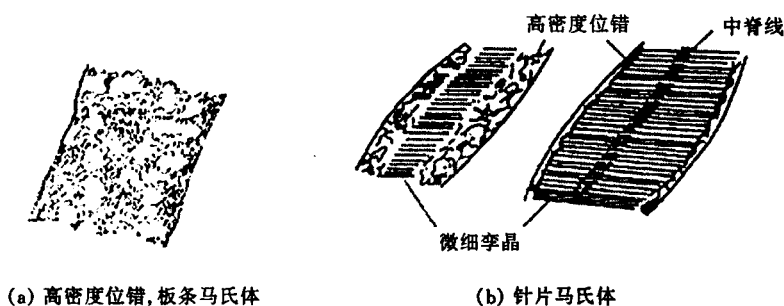
(a) 片状马氏体组织形态



(b) 片状马氏体形成示意图

图 1-13 高碳片状马氏体组织及组织构成示意图

为主。因此，又称针片马氏体为孪晶马氏体，孪晶厚度约 5nm 。当含碳量超过 1.4% 时，针片马氏体上有中脊线，中脊线是由更细密的孪晶形成的。板条马氏体及针片马氏体亚结构，如图 1-14 所示。



(a) 高密度位错，板条马氏体

(b) 针片马氏体

图 1-14 马氏体亚结构示意图

马氏体的性能 马氏体具有高的硬度，高的强度。其硬度随含碳量增加而升高。高碳马氏体由于含碳量高，正方度大，相变产生的畸变大，组织应力大，裂纹倾向大，因而脆性大，韧性差。相比之下，低碳马氏体由于含碳低，马氏体无正方度，形成温度高，又有“自回火”效应，组织应力小，因此具有高的强度、硬度，同时具有较高的韧性。

马氏体具有高强度，高硬度是多种强化机制共同作用的结果。

首先是固溶强化，是指间隙碳原子过饱和固溶于 α 相中，产生晶格正方畸变形成应力场，该应力场又与位错交互作用，产生的强化。其次是相变强化或称亚结构强化，是指马氏体相变时形成高密度位错及孪晶等亚结构以及亚结构之间的交互作用，产生的强化。

再次是时效强化，是指碳及合金元素原子向晶体缺陷部位扩散及偏聚构成钉扎位错强化。另外，马氏体板条或针片尺寸越细小，界面越多，位错运动阻力增大，起到细晶强化作用。

b. 马氏体相变特点

马氏体相变是非扩散型转变，因为马氏体相变是在非常大的过冷度下进行的，此时碳原子、铁原子已不能扩散。

马氏体相变是切变转变，因为新相马氏体是在母相奥氏体晶界或晶内特定位向上整体

协同发生的，其形貌特征是表面呈现浮凸现象。

马氏体转变的惯习面与位向关系 马氏体是在奥氏体特定的晶面上形成的，这种晶面称为惯习面。惯习面随含碳量 $w(C)$ 增加向高指数方向变化。当 $w(C) < 0.6\%$ 时，为 $\{111\}_r$ ； $w(C) = 0.6\% \sim 1.4\%$ 时，为 $\{225\}_r$ ；而 $w(C) > 1.4\%$ 时，为 $\{259\}_r$ 。另外，马氏体与奥氏体间存在一定的晶体学位向关系 当 $w(C) < 1.4\%$ 时，为 K-S 的关系 即 $\{111\}_r // \{110\}_{\alpha'} ; <110>_r // <111>_{\alpha'}$ 。

马氏体转变是在一个温度区间进行的 碳钢及合金钢的马氏体转变是在一个温度区间进行的，当过冷奥氏体冷却到某一确定温度时，立即形成一定数量的马氏体，也就是马氏体转变量仅与温度有关，与时间无关，马氏体转变量可用下式表示：

$$\Phi = 1 - \exp(-1.1 \times 10^{-2} \Delta T)$$

式中， Φ ——马氏体的体积分数， ΔT —— M_s 点以下的过冷度， $\Delta T = T_{\text{实}} - T_{MS}$ 。

3 钢的热处理

钢的热处理包括退火、正火、淬火及回火。

1.2.3.1 退火

退火是将钢加热至某一温度 充分保温后 炉冷。

根据退火目的不同 可把退火分为完全退火、等温退火、球化退火 扩散退火、去应力退火及再结晶退火等。各种退火的加热温度范围如图 1-15 所示。

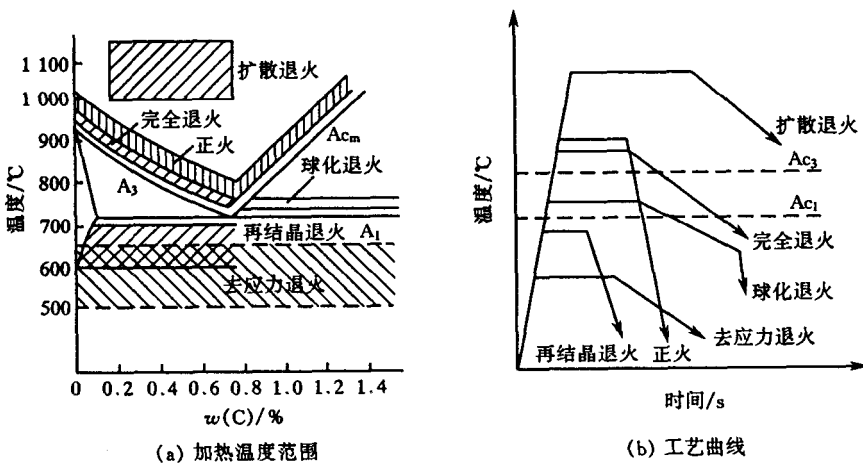


图 1-15 各种退火和正火加热温度及工艺示意图

(1) 完全退火

完全退火是将钢加热至 Ac_3 以上 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 充分保温后随炉冷却或炉冷至 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 后空冷的工艺，退火的组织为铁素体 + 珠光体。

完全退火的目的是通过相变重结晶可以细化晶粒、调整组织、消除应力及降低硬度。

完全退火只适用于亚共析钢，对过共析钢完全退火会造成 Fe_3C_{II} 沿晶界析出并形成网状，使韧性下降。

(2) 等温退火

等温退火是钢经奥氏体化后快速冷至中温区再经恒温处理，使其发生珠光体转变，然后再

以稍快方式冷却的一种工艺。

等温温度一般靠近 TTT 曲线鼻子温度 因为这个温度的过冷奥氏体分解转变的孕育期最短, 转变所需时间最短。对于过冷奥氏体稳定的钢种, 等温退火可显著缩短退火周期。

(3) 球化退火

球化退火是使钢中渗碳体球化的一种热处理工艺, 主要应用于过共析钢, 如图 1-16 所示。一般分普通球化退火和等温球化退火二种。

普通球化退火 是将钢加热至 A_{c1} 以上 $20\sim30^{\circ}\text{C}$ 恒温一定时间后, 炉冷至 600°C 出炉空冷。其组织为铁素体加粒状渗碳体。

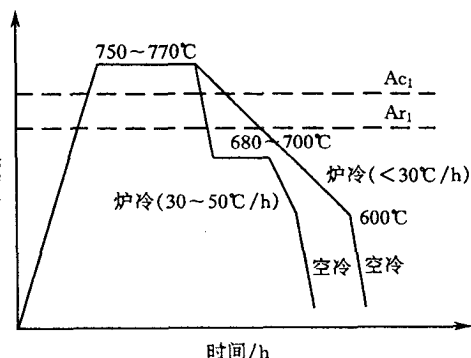


图 1-16 过共析钢球化退火工艺示意图

② 等温球化退火 是将不完全奥氏体化钢快速冷至 A_{r1} 以下 20°C 保温一定时间后再炉冷至 600°C 出炉空冷。等温球化退火工艺简单, 生产周期短。

等温球化退火过程实质上是钢的不完全奥氏体化过程。在不完全奥氏体化过程中原片状珠光体转变成成分不均的奥氏体, 渗碳体部分溶解或熔断成微细的粒子, 经炉冷或在 A_{r1} 以下等温过程中微细的渗碳体粒子为非自发核心, 逐渐形成一定尺寸的球状渗碳体。称这种组织为粒状珠光体。由于粒状珠光体具有优异的性能, 因此, 碳素工具钢、合金工具钢均采用球化退火工艺。

如球化处理前组织中存在网状渗碳体时, 应先进行正火处理, 以便消除网状组织。

(4) 扩散退火

扩散退火常应用于铸锭、铸钢件的热处理。扩散退火是将铸锭、铸件加热至 A_{c3} 或 A_{cm} 以上 $150\sim300^{\circ}\text{C}$ 保温 $10\sim15\text{h}$, 然后炉冷的热处理工艺。该工艺是为了消除由于铸锭、铸件的枝晶偏析引起的化学成分不均匀、组织不均匀。由于加热温度高, 时间长, 使奥氏体晶粒非常粗大, 因此扩散退火后, 还应再进行完全退火或正火以便细化晶粒。该工艺缺点是耗能大, 成本高。

(5) 去应力退火

这种退火是将工件随炉缓慢加热至 $500\sim650^{\circ}\text{C}$ 经保温后 炉冷至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$ 后空冷的工艺。这种热处理主要用于消除铸件, 焊件及冷变形件加工中产生的内应力, 防止工件变形开裂。

(6) 再结晶退火

将经过冷加工变形的金属加热至 $650\sim700^{\circ}\text{C}$ (再结晶温度以上 $100\sim150^{\circ}\text{C}$) 保温后空冷。目的是使冷加工金属发生再结晶, 形成新的等轴晶粒。再结晶退火主要用于冷变形金属的中间退火及成品的最终热处理。

1.2.3.2 正火

正火是将钢件加热至 A_{c3} 或 A_{cm} 以上 $30\sim50^{\circ}\text{C}$, 经充分保温后空冷。由于空冷速度较快, 先共析相来不及析出或析出体积分数少, 因此钢的正火过程实质上是钢的奥氏体化加伪共析转变过程。与退火相比, 正火后伪共析相的体积分数增多, 片间距变小, 因此钢的强度及硬度均比退火钢高。

低碳钢及某些低合金钢正火处理可提高硬度改善切削加工性能,还能提高强度,对于性能要求不高的中碳钢和中碳低合金钢可用正火作为最终热处理。对于过共析钢采用正火处理可消除网状 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 提高球化退火质量 为淬火做组织准备。

1.2.3.3 淬火

淬火是将钢件加热至相变点以上,保温一定时间,然后以大于临界冷却速度冷却的工艺。

(1) 淬火加热温度

亚共析钢淬火加热温度为 A_{c3} 以上 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 若加热温度过高 奥氏体晶粒粗大 淬火得到马氏体针片尺寸大 应力大 脆性大 若加热温度偏低如在 $A_{c1}\sim A_{c3}$ 之间,则淬火后有残余铁素体存在,钢的硬度不均匀,强度及硬度偏低。过共析钢的淬火加热温度为 A_{c1} 以上 $30\sim 50^\circ\text{C}$,此温度下组织为奥氏体及未完全溶解的球状渗碳体,淬火后为马氏体加球状渗碳体,这种组织有较高的硬度。如淬火温度过高,高于 A_{cm} ,则先共析渗碳体全部溶入奥氏体中,冷却后马氏体针尺寸大,由于含碳量高, M_s 点降低,淬火后残余奥氏体体积分数增多,因此钢的韧性降低。如淬火加热温度偏低,甚至未实现奥氏体化,淬火后不能转变成马氏体。

合金钢中由于合金元素的加入,其奥氏体化温度通常高于碳钢。

(2) 淬火介质

钢淬火时所用的冷却剂为淬火介质。常用的淬火介质有水,机油及盐水,碱水等。

经验表明,水在中温区 $650\sim 550^\circ\text{C}$ 冷却能力较大,在低温区 $300\sim 200^\circ\text{C}$ 冷却能力也很大,因此钢件水淬易产生变形与开裂现象,淬透性差的碳钢通常把水作为淬火介质。

淬火所用各种机油,在低温区冷却能力低,有利于减少变形开裂倾向,但在中温区冷却能力也低,不利于全部淬成马氏体,因此,油常作为淬透性较好的合金钢的淬火介质。

显然,水和油都不是理想淬火剂。理想淬火剂所具有的特性是中温区冷却速度快(可避免过冷奥氏体中温分解转变),而低温区冷却慢,减少淬火过程中的组织应力及热应力。

美国近年研制的 Ucon 淬火剂即为理想淬火剂,它具有中温区冷却快,低温区冷却慢的特性。这种淬火剂是由 $8\sim 15\%$ 的聚乙烯醇, 0.4% 抗黏接剂, 0.1% 的防泡剂组成的水溶液。它具有逆溶性。即聚乙烯醇颗粒在中温区不溶解,当淬火冷却时,这些颗粒吸附在工件表面 产生爆裂 迅速散发热量 加速冷却 而在低温区约 75°C 产生逆溶性,这时聚乙烯醇小颗粒溶解于水中,增加介质黏度,减小低温区冷却速度。缓解相变产生的应力,从而达到保证淬火质量又减少淬火变形开裂等倾向。国内使用的水玻璃-碱水溶液等合成淬火剂,其冷却能力介于水和油之间,是一种接近理想的淬火介质。

(3) 淬火方法

生产上常用的淬火方法有单液淬火、双液淬火、分级淬火及等温淬火等。其淬火方法如图 1-17 所示。

单液淬火 由图看出,单液淬火是采用一种冷却介质淬火。一般碳钢用水淬,合金钢用油淬。这种淬火操作简单,易于机械化生产。存在问题是一些钢件水淬时易开裂 油淬时硬度不够 为减少淬火变形开裂倾向 可采取预冷淬火 即工件从奥氏体化炉中取出后在空气中停留一定时间,待工件冷至稍高于相变点温度再入水淬火,可显著

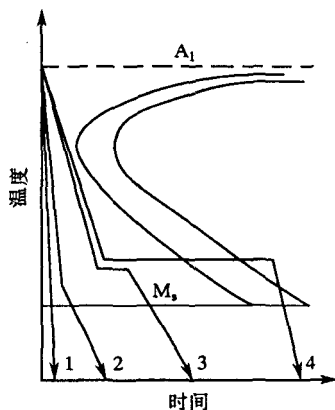


图 1-17 不同淬火方法示意图

1—单液淬火 2—双液淬火
3—分级淬火 4—等温淬火

减少变形开裂倾向。

双液淬火 是采用二种不同的冷却介质淬火。如水淬 - 油冷 油淬 - 空冷等 使冷却特性接近理想介质的特性。这种工艺可保证淬火质量，减少变形开裂倾向。

分级淬火 是将奥氏体化工件置于温度稍高于 M_s 点的熔盐中，待工件整体温度均匀后，取出空冷。这种处理既能完成马氏体转变又能减少内应力，降低工件变形开裂倾向。主要适用于变形小尺寸小的工件。

等温淬火 是将工件置于温度高于 M_s 点以上熔盐浴中 等温足够长时间 使过冷奥氏体转变为下贝氏体，该工艺适用于变形小，形状复杂，精度要求高的工件。但所需时间较长。

(4) 钢的淬透性

淬透性是表示钢淬火时形成马氏体的能力，一般用淬透层深度来表示。通常规定，由表面至半马氏体层的距离作为淬透层深度。不同成分钢的半马氏体硬度主要取决于钢的含碳量，而与合金元素含量关系不大。因此采用半马氏体组织所对应的位置作为淬透层的界限，就很容易通过测量硬度来确定淬透层的深度。

淬透性可用末端淬火法来测定，也可按临界淬火直径法测定。末端淬火法测定淬透性过程如下：

将标准试样 $\Phi 25 \times 100\text{mm}$ 经奥氏体化后 迅速放在末端淬火装置上 试样末端至喷水口距离为 12.5mm 喷水口内径 12.5mm ，水温为 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ，水柱自由高度为 $65 \pm 5\text{mm}$ 如图 1-18(a)所示，向试样一端部喷水淬火，待试样冷却后，取下试样，在试样一侧沿纵向磨出深约 $0.2 \sim 0.5\text{mm}$ 窄条平面 然后从末端开始 每隔 1.5mm 测一次硬度，如图 1-18(b)所示。最后绘出硬度与水冷端距离的关系曲线，即为淬透性曲线，如图 1-18 中 (c) 表示的 40Cr 及 45 钢的淬透性曲线。淬透性值一般用 $J \frac{HRC}{d}$ 表示， J 表示 Jominy 末端淬透性，HRC 表示洛氏硬度， d 表示距水冷端距离。

应当强调，淬透性是钢的本质属性。钢的淬透性是固定的，它与试样尺寸及形状无关。

1.2.3.4 回火

将淬火钢加热至 A_1 以下某温度，保温后，冷却至室温的热处理工艺为回火。钢淬火后组织为马氏体加残余奥氏体，马氏体是碳在 α 相中过饱和固溶体，残余奥氏体为过冷奥氏体，这两种组织均为不稳定组织 在一定条件下 将向稳定状态转变。另外 淬火钢存在组织应力、变形开裂倾向大，综上所述淬火钢必须进行回火处理。

(1) 淬火钢的回火转变及组织

淬火钢在回火时，随着回火温度的升高及时间的增长，将发生如下转变。

马氏体中碳的偏聚 回火温度在 100°C 以下时，铁与合金元素的原子不可能扩散，只有碳原子可短程扩散。碳原子将偏聚到位错上 形成“柯氏气团”引起晶体弹性应变能降低 称其为弹性偏聚。随着含碳量增加，回火时不仅碳原子偏聚到位错上，还向 α 相的 001 面上富集，造成晶体化学自由能降低，称化学偏聚。化学偏聚为碳化物析出做物质准备。

马氏体分解 回火温度在 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 区间时 马氏体逐步发生分解 从过饱和 α 相中析出弥散的 ϵ 碳化物，随回火温度的升高，马氏体的过饱和度下降，正方度 c/a 减小。温度高于 150°C 时 ϵ 碳化物可从较远处获得碳原子而长大，此时马氏体中碳量及正方度下降显著。温度达到 260°C 以上回火时 正方度趋近于 1，此时回火时间对马氏体中碳量影响较小。

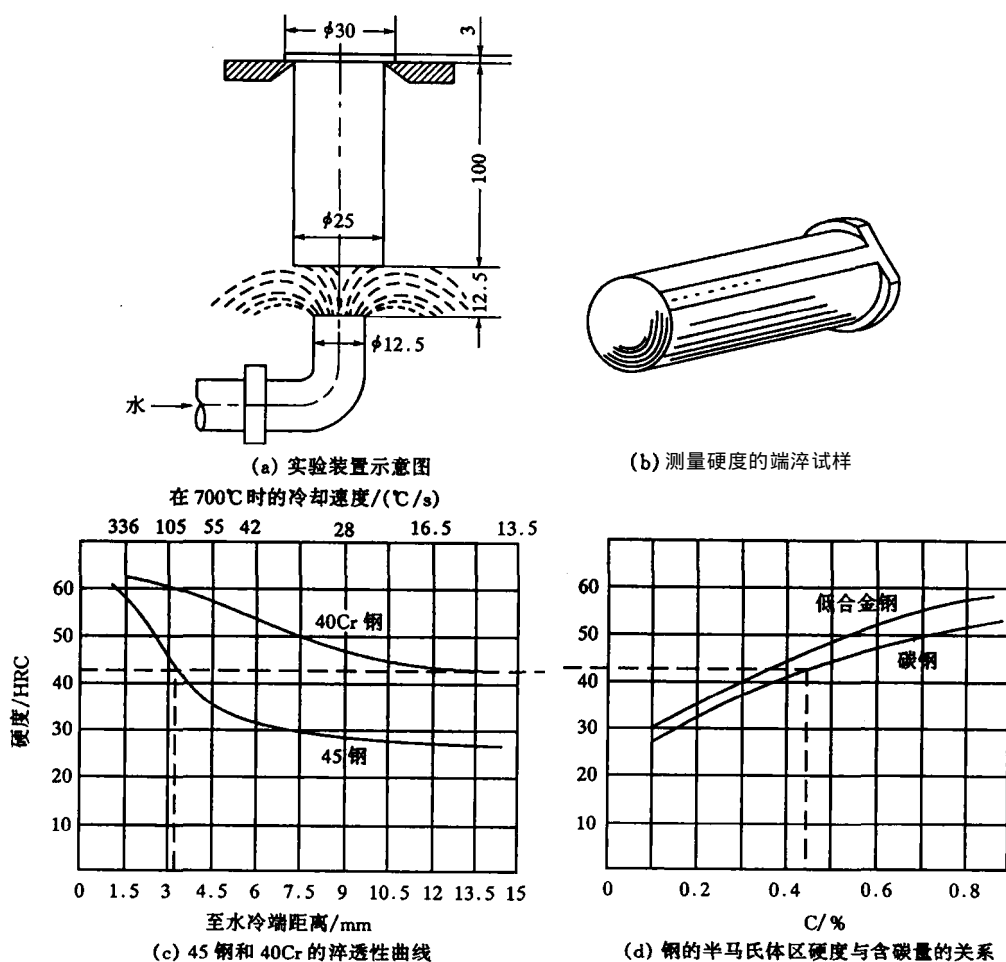


图 1-18 末端淬火试验法

淬火高碳钢在 250℃ 以下回火，得到过饱和 α 相和弥散碳化物组成的双相组织，称为回火马氏体，如图 1-19 所示。

低碳马氏体在 250℃ 以下回火，不析出 ϵ 碳化物，但存在碳原子偏聚现象。

残余奥氏体的转变 中碳和高碳的碳钢及合金钢淬火后，会有一定数量的残余奥氏体，在 200~300℃ 区间回火时，残余奥氏体将发生分解，分解产物为过饱和 α 相和 ϵ 碳化物的双相组织，相当于回火马氏体或下贝氏体组织。 α 相的含碳量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。

碳化物的转变 马氏体分解及残余奥氏体转变形成的 ϵ 碳化物为亚稳相，在 250~400℃ 回火时， ϵ 碳化物随回火温度升高，逐渐发生转变。

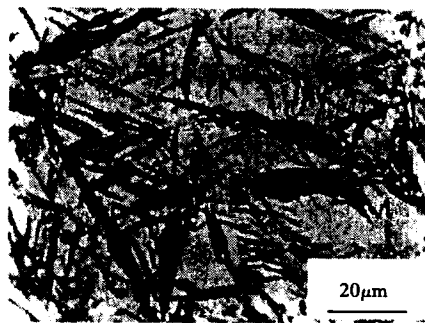


图 1-19 回火马氏体显微组织

在高碳钢中,200 左右回火从马氏体中析出 ϵ 碳化物, ϵ 为 hcp 结构 分子式为 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 。随温度升高, ϵ 碳化物溶解,从其他部位析出 χ 碳化物, χ 碳化物为单斜晶格,分子式为 Fe_5C_2 。这种析出被称为“离位析出”。温度升高至 350 左右, χ 碳化物将以“原位析出”或“离位析出”形式转换为 θ 碳化物,即渗碳体 结构为正交晶格 分子式为 Fe_3C 。而低碳钢回火时从马氏体中析出 ϵ 碳化物,温度升高不析出 χ 碳化物。当回火温度 400 时,直接由 ϵ 碳化物转换为 θ 碳化物 这时片状 ϵ 、 χ 碳化物已消失,全部转变为细粒状渗碳体。而 α 相仍为板条或针片状,这时的组织称为回火屈氏体,见图 1-20 所示。

渗碳体聚集长大与 α 相回复与再结晶 回火温度超过 400℃,渗碳体已与基体脱离共格关系,并明显开始长大。小颗粒溶解,大颗粒长大。回火温度高于 500℃时 针状或板条状 α 相发生再结晶,形成等轴的 α 相。渗碳体颗粒也明显粗化,这时组织称为回火索氏体,见图 1-21 所示。

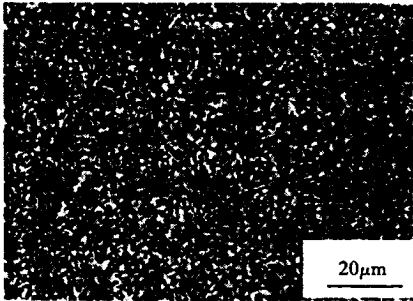


图 1-20 回火屈氏体的显微组织

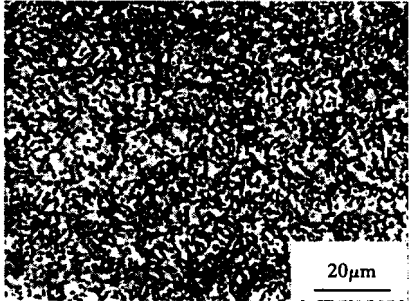


图 1-21 回火索氏体的显微组织

(2) 回火钢的性能变化

淬火钢在回火时,随着回火温度升高,马氏体不断分解,碳化物聚集长大,钢的强度、硬度下降 塑性、韧性提高。性能变化如图 1-22 所示。但在 200℃ 以下回火时,由于 α 相中析出弥散共格的 ϵ 碳化物,增大了的塑性变形阻力,硬度下降缓慢。而对高碳钢,当 200℃ 以下温度回火时,强度变化不大,或略有增加,由于 ϵ 碳化物析出,硬度略有升高。回火温度在 200 ~

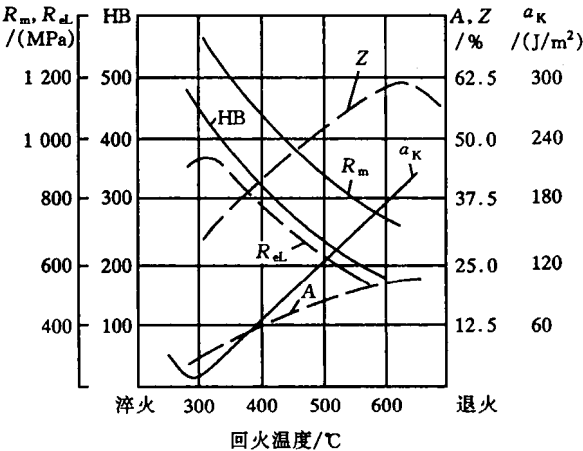


图 1-22 回火温度对 40 钢力学性能的影响

300 区间,由于残余奥氏体分解为回火马氏体,使硬度下降平缓。回火温度高于 300℃,ε 碳化物转变为渗碳体并聚集长大,硬度下降明显。由于碳化物类型变化及共格关系破坏,强度逐渐降低,而塑性不提高。回火温度超过 600 时,钢的组织为回火索氏体。这种组织具有较高的强度、塑性及韧性的配合。

合金元素对淬火钢回火转变有较大影响,固溶的合金元素能提高合金马氏体的稳定性,使合金马氏体的分解转变温度升高。通常把这种现象称做回火稳定性或回火抗力。

(3) 回火脆性

淬火钢回火时冲击韧性并非总是随着回火温度升高而增加。而在某些温度区间韧性突然降低 这种脆化现象称为回火脆性 如图 1-23 所示。

低温回火脆性 淬火钢在 250~400 回火时,出现的脆性称低温回火脆性,也称为第一类回火脆性。回火后冷速对脆性没有影响。

一般认为,低温回火脆性是由薄片状碳化物沿马氏体针片析出,割裂针片之间联系引起的。

为防止低温回火脆性,最好避免在脆化温度范围内回火;加入适量硅可将低温回火脆温度提高。出现低温回火脆性可通过提高回火温度,使析出的碳化物聚集和球化,改善界面状态而使韧性提高。

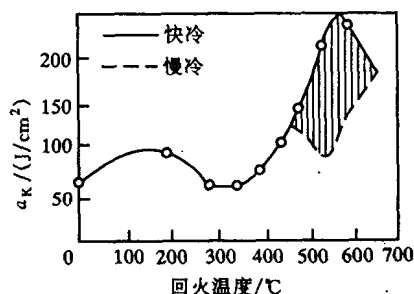


图 1-23 钢的冲击韧性与回火温度的关系

② **高温回火脆性** 淬火钢在 450~650℃ 回火后出现的脆性,称为高温回火脆性,也称第二类回火脆性。回火后快冷可避免出现脆性。

这类回火脆性实质是钢中有害微量元素磷、砷、锑、锡等回火时在晶界偏聚或析出造成的。碳钢一般不出现高温回火脆性。含铬镍合金结构钢高温回火脆性明显,钢中加入适量 Mo, W, 可减轻或避免有害元素的偏聚,起到有害元素的垃圾箱作用,因此是消除第二类回火脆性的有效方法。

1.2.4 钢的表面热处理

各种齿轮、曲轴等机械部件由于受力状态复杂,有的部件要求表面与心部性能不同。如心部要求具有足够的韧性及强度,表面则要求高硬度、高耐磨性。为满足表面与心部性能不同的要求,除对部件进行整体热处理,保证心部性能外还应对部件进行表面热处理。钢的表面热处理包括表面淬火和化学热处理两类。

1.2.4.1 表面淬火

工件经表面加热,冷却而不改变化学成分的热处理称为表面热处理,或表面淬火。表面淬火包括感应加热表面淬火、火焰加热表面淬火、激光加热表面淬火等。下面主要介绍感应加热表面淬火。

(1) 感应加热表面淬火的原理

图 1-24 示出了感应加热表面淬火示意图。将一工件置于感应圈内,当一定频率的交变电流通过感应圈时,在工件上产生感应电流,由于感应电流产生集肤效应,工件表面被迅速加热,随即喷水淬火达到表面淬火的目的。

电流透入部件表层深度 δ (mm) 与电流频率 f (Hz) 有关 对于碳钢电流透入深度 δ 与 f 关

系可近似表示为：

$$\delta = \frac{500}{\sqrt{f}} (\text{mm})$$

由上式可见 电流频率越高 电流透入的深度越小 即淬硬层越浅。

当频率为 200~300kHz 时，淬硬层一般为 0.5~2.5mm，称为高频感应热处理；当频率为 2500~8000Hz 时 淬硬层一般为 2~10mm 称为中频感应热处理；而当频率为 50Hz 时 淬硬层为 10~20mm 为工频感应热处理。工频感应热处理 主要用于淬硬层较深的大直径部件、如轧辊的表面淬火等。

(2) 感应热处理适用的钢种

采用感应淬火处理的钢种主要为碳素结构钢和合金结构钢 如 45, 40Cr, 40CrMnMo 等。为保证工件最终性能，感应热处理前工件应进行调质处理（淬火 + 高温回火），以使工件心部有足够的强度、塑性及韧性配合。对性能要求不高的某些轴、杆类部件感应淬火前也可进行正火处理。

(3) 感应加热表面淬火的特点

感应淬火加热速度快，时间短。虽然淬火加热温度比普通淬火高，但奥氏体形核率高且晶粒来不及长大 因此奥氏体晶粒极其细小 淬火后得到隐晶马氏体。其硬度比普通淬火高约 3HRC 且脆性低。

由于表层组织为回火马氏体，使表层产生残余压应力，因而提高了疲劳强度。

由于感应加热时间极短，工件无氧化脱碳等现象，无变形开裂倾向，隐晶马氏体回火析出的碳化物更细小弥散，因此感应热处理后的性能显著高于普通热处理。

生产效率高，适合于连续生产，便于自动化管理及控制。

(4) 火焰加热表面淬火方法

这种表面淬火方法是采用氧—乙炔的混合气体燃烧产生的火焰来加热工件表面，然后立即喷水冷却。这种淬火方法设备简单，成本低，但生产效率低，且淬火质量及淬硬层深度及均匀性都不易控制。

1.2.4.2 钢的化学热处理

化学热处理是将钢件置于某种化学介质中加热，化学介质受热分解出某些活性原子渗入钢件表面，从而改变了钢的表面化学成分及组织的热处理。

化学热处理的过程包括分解、吸收及扩散三个步骤。

分解 在一定温度下，化学介质分解出活性原子。

吸收 活性原子被工件表面吸收形成固溶体，过量的活性原子将形成化合物。

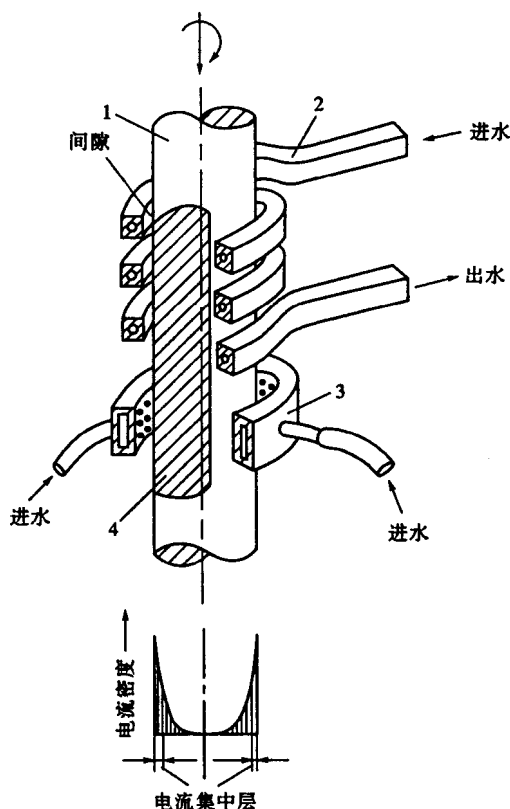


图 1-24 感应加热淬火示意图

1—工件；2—感应圈；
3—淬火喷水套；4—加热淬火层

扩散 表面活性原子向钢内部扩散形成一定深度的扩散层。化学热处理可分为渗碳、渗氮、碳氮共渗及渗金属等。

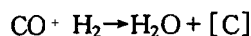
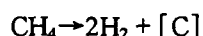
(1) 渗碳

将钢件加热到 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ 活性碳原子渗入钢件表面的过程。这种表面渗碳工艺主要适用于表面要求高硬度、高耐磨而心部要求足够高韧性的机械零件。

常用渗碳钢 常用的渗碳钢有 20, 20Cr, 20CrMnTi, 20CrMo, 18Cr2Ni4WA 等。

渗碳方法 渗碳方法可分固体渗碳、液体渗碳及气体渗碳。目前最常用的方法是气体渗碳。

气体渗碳装置如图 1-25 所示。它是将工件放置在一个密封炉内 通入气体渗剂 加热 930°C 左右, 使工件在高温奥氏体状态下渗入活性碳原子, 渗剂通常为液态的煤油、甲醇、丙酮等, 采用滴入法滴入炉内使其分解成活性碳原子, 其反应为:



渗层厚度一般通过渗碳时间控制, 如渗碳温度为 $930^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 每保温 1h 渗层增加 $0.2\sim 0.3\text{mm}$ 左右。若渗层为 $2\sim 3\text{mm}$ 渗碳时间约十余小时。

渗碳后热处理工艺 钢件渗碳后, 缓冷至室温, 表面组织为珠光体加网状二次渗碳体, 其组织如图 1-26 所示 (碳质量分数约 1% 左右)。这种组织脆性大, 硬度及耐磨性均达不到要求, 因此渗碳后应进行淬火加低温回火处理。回火后, 表层组织为高碳回火马氏体加少量残余奥氏体, 心部组织根据钢种不同可为铁素体加珠光体或低碳回火马氏体加铁素体及屈氏体等组织。渗碳工件淬火方法可分三种, 即直接淬火或稍加预冷淬火, 一次淬火法和二次淬火法。其工艺如图 1-27 所示。

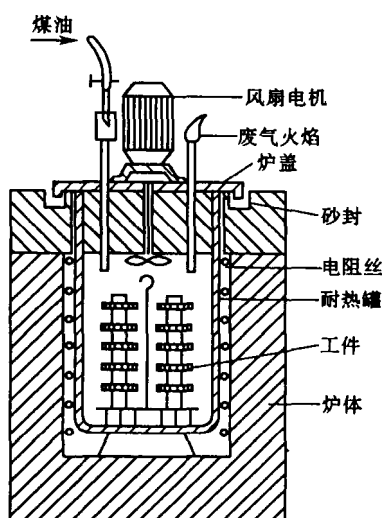


图 1-25 气体渗碳装置示意图

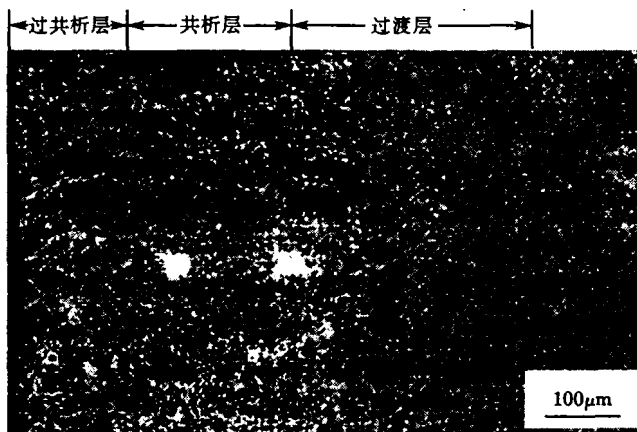


图 1-26 低碳钢渗碳缓冷后的渗层组织

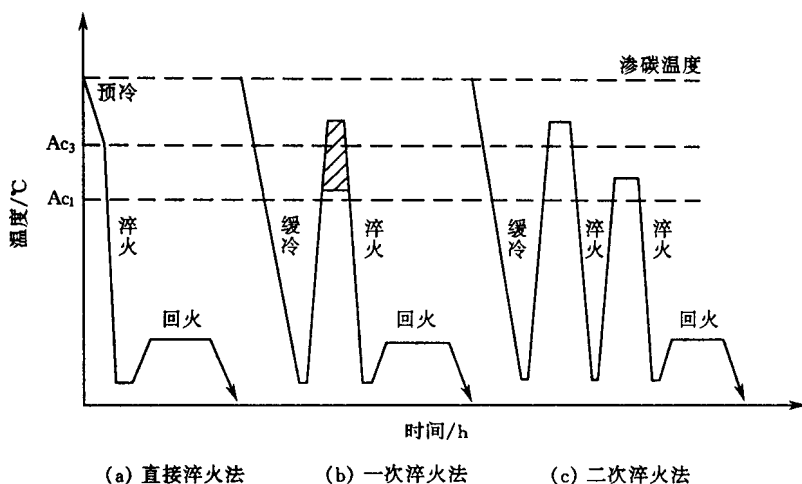


图 1-27 渗碳后的热处理工艺示意图

a. 直接淬火法 是将经渗碳处理后的工件取出后预冷，然后在 $830 \sim 860^\circ\text{C}$ 淬火，再经 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 低温回火 如图 1-27(a) 所示。

这种工艺适合本质细晶粒钢或耐磨性要求不高的零部件。其缺点：由于渗碳温度高，奥氏体晶粒粗大 淬火后马氏体针亦粗大 且残余奥氏体数量增多 耐磨性低 变形倾向大。

b. 一次淬火法 一次淬火法如图 1-27(b)所示 经渗碳缓冷之后 再重新并热淬火并低温回火的工艺。若渗碳件心部组织性能要求高，则淬火温度略高于心部的 A_{c3} 以细化心部晶粒，淬火后心部获得低碳马氏体。若工件表层的组织性能要求高，则淬火温度可低些，一般淬火温度为表层钢的 A_{c1} 加 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 左右，使表层获得细针马氏体加粒状渗碳体。

c. 二次淬火法 对力学性能要求高或本质粗晶粒钢应采用二次淬火，如图 1-27(c)所示。第一次淬火温度是心部钢的 A_{c3} 加 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ ，保证心部性能同时也消除表层的网状碳化物，第二次淬火加热温度为表层钢的 A_{c1} 加 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ ，属于不完全淬火，目的是提高表层性能。但二次淬火工艺复杂生产周期长，应用很少。

(2) 氮化

氮化（渗氮）是向钢件表面渗入活性氮原子的过程。氮化目的就是使钢件表面获得极高硬度和耐磨性，提高疲劳强度和抗蚀性。由于其热处理变形小，常用于处理高精度机床的主轴，精密齿轮等部件。常用渗氮方法有气体渗氮和离子渗氮。

气体渗氮 气体渗氮是向炉内通入氨气，使其分解出活性氮原子渗入工件表面的过程。

渗氮温度一般为 $500 \sim 570^\circ\text{C}$ 渗氮层深约 $0.30 \sim 0.50\text{mm}$ 渗层硬度为 $1000 \sim 1100\text{HV}$ （相当于 $\text{HRC}70$ ）。经渗氮处理的工件其表面硬度在 $600 \sim 650$ 保持不变。渗氮时间较长，一般为 $30 \sim 50\text{h}$ 左右。为保证渗氮质量，渗氮均选用含 Cr 、 Mo 、 Al 的专用钢，使渗氮后形成的合金氮化物硬度高，稳定性好。一般氮化均采用专用钢，如 38CrMoAl 。

若氮化主要目的是提高耐蚀性，氮化温度可在 $590 \sim 720^\circ\text{C}$ 保温时间约 $0.5 \sim 3\text{h}$ 工件表面形成 $0.015 \sim 0.06\text{mm}$ 致密的氮化层后，耐蚀性显著提高。

为确保工件心部的优良综合性能，氮化前工件需经过调质处理。另外，为减少氮化过程中

工件变形，切削加工后应进行消除应力的处理。Fe-N 相图及氮化层组织如图 1-28 及 1-29 所示。

离子氮化 离子氮化是将工件放入真空炉中，工件接高压电源阴极，炉壁接阳极，炉内真空度为 $133\sim 1.33\text{mPa}$ ，炉内通入氮气或氨气，在阴极及阳极间加直流高压 $500\sim 800\text{V}$ 。在电场作用下，气体被电离出氮的正离子，正离子以极高速度轰击工件表面产生辉光，使工件表面温度升至 $500\sim 700^\circ\text{C}$ ，氮的正离子在工件表面获得电子，成为活性氮原子渗入工件内部，形成一定深度的氮化层。

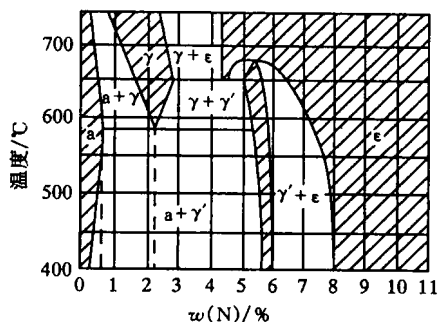


图 1-28 Fe-N 相图



图 1-29 38CrMoAl 钢氮化组织

离子氮化优点是氮化时间短，仅为气体氮化时间的 $1/5\sim 1/2$ ，氮化层质量高，工件变形小。离子氮化缺点是设备较复杂，价格贵，当工件形状较复杂时，很难达到硬度及深度均匀。

(3) 碳氮共渗

碳氮共渗即同时向工件表面渗入活性的碳原子及氮原子的过程。目前生产中常用的有高温碳氮共渗及低温碳氮共渗工艺。

高温碳氮共渗 是将工件置于密封炉内，通入的氨气和煤油分解出活性碳原子和氮原子，在 $820\sim 860^\circ\text{C}$ 温度下，活性原子被工件表面吸收并扩散形成一定扩散层。共渗时间一般约 $1\sim 2\text{h}$ ，层深约 $0.2\sim 0.5\text{mm}$ ，渗后再进行淬火和低温回火处理，最终组织为含氮的高碳回火马氏体加碳氮化物。

经共渗处理的工件，其硬度、耐磨性及疲劳强度等均优于渗碳处理工件。另外，共渗时间短，工件变形小。缺点是渗层较薄。

低温碳氮共渗 温度一般在 $500\sim 570^\circ\text{C}$ 左右，使渗剂分解出碳、氮、活性原子渗入工件表面，形成一层渗层。由于这种工艺处理的工件表层硬度、脆性及裂纹倾向均低于氮化工艺，故又称软氮化。

软氮化由于温度低，主要以渗氮为主。时间一般为 $1\sim 4\text{h}$ ，共渗层中化合物层约 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，扩散层约 $0.5\sim 0.8\text{mm}$ 。表面硬度达 $500\sim 900\text{HV}$ 。软氮化工艺广泛用于各种工具、模具等热处理，可有效提高工件的耐磨性。

几种表面热处理的性能对比，见表 1-8 所示。

表 1-8

几种表面热处理的比较

处理方法	表面淬火	渗 碳	氮 化	碳氮共渗	氮碳共渗
处理工艺	感应加热淬火, 低温回火	渗碳, 淬火, 低温回火	气体氮化	气体碳氮共渗, 低温回火	气体氮碳共渗
生产周期	很短, 几秒钟至几分钟	长, 约 3~9h	很长, 约 30~50h	短, 约 1~2h	较短, 1~4h
表层深度/mm	0.5~7	0.5~2	0.3~0.5	0.2~0.5	0.01~0.02
硬度(HRC)	58~63	58~63	65~70	58~63	500~900HV
			(1000~1100HV)		
耐磨性	较好	良好	最好	良好	良好 (良好的抗咬合性)
疲劳强度	良好	良好	最好	良好	较好
耐蚀性	一般	一般	最好	较好	好
热处理 变 形	较小	较大	最小	较小	最小

1.2.5 钢的热处理新技术

随着生产的发展和科学技术的进步, 涌现出许多新的热处理技术。采用这些技术, 可显著提高钢的性能及热处理质量, 提高生产效率, 降低总的生产成本。

本节将简要介绍几种热处理新技术, 如真空热处理, 可控气氛热处理, 形变热处理及表面热处理技术等。

1.2.5.1 真空热处理

将工件置于真空炉内 在一定的真空度和温度下进行的处理 如退火、淬火、回火及化学热处理等。

(1) 真空热处理特点

防止氧化脱碳, 可实现表面光亮化处理。

减少变形倾向, 工件受热是通过辐射方式进行的, 因此工件受热均匀, 工件本身温差很小 变形倾向小。

表面净化及脱气, 由于在真空条件下处理, 工件表面金属氧化物会发生分解反应, 金属被还原 不仅净化钢的表面 还提高工件疲劳性能。另外 金属表层溶解的氮、氢、氧等元素会逸出, 有利于改善钢件的韧性, 提高工件使用寿命。

(2) 真空热处理应用

真空退火 真空退火可以避免氧化、脱碳及脱气等, 因此适用于极易氧化的金属, 如钼、钨、钽、铁的退火。另外 硅钢片采用真空退火 可提高磁感强度并降低磁损耗。

真空渗碳 也叫低压渗碳, 与常规渗碳工艺相比, 可显著缩短渗碳时间, 可精确控制工件表面碳浓度及渗层厚度。

真空淬火 采用真空淬火处理, 可以提高工件的强度, 硬度及耐磨性。另外, 工件变形小 表面质量好。

1.2.5.2 可控气氛热处理

工件在炉内，按一定比例通入不同气体，在一定温度下，工件表面层组织结构及成分发生变化，并改变了工件表面性能的处理，称其为可控气氛热处理。

(1) 可控气氛热处理特点

① 可控气氛处理可以减少工件的氧化与脱碳现象，提高工件表面质量。

可通过气氛控制实现渗碳、渗氮、碳氮共渗等化学热处理。

(2) 可控气氛分类

可控气氛分类一般可分为：

吸热式气氛 吸热式气氛是将天然气，城市煤气、丙烷等燃料按一定比例与空气混合后通入发生器内加热，经触媒剂作用产生的气体称为吸热式气氛。这种气氛主要用于渗碳钢和做为高碳钢的保护气氛。

放热式气氛 由天然气、乙烷和丙烷等燃料按一定比例与空气混合，靠其自身放热反应产生的气体称其为放热式气氛。主要用于防止加热过程中工件的氧化，如低碳钢、中碳钢的光亮退火、光亮淬火等。

滴注式气氛 向热处理炉内滴入液态有机物质（如酒精、油、甲酰胺等）分解产生的气氛称为滴注式气氛。主要用于渗碳、渗氮、碳氮共渗及保护气氛淬火及退火等。

1.2.5.3 形变热处理

形变热处理是将塑性变形和热处理同时进行的一种复合工艺。通过形变热处理，使晶体位错密度提高，奥氏体晶粒细化，碳化物弥散度增加，从而使工件强度，塑性及韧性明显增加。根据处理温度不同，一般可分为高温形变热处理和中温形变热处理两种。

(1) 高温形变热处理

高温形变热处理是将钢件加热到奥氏体化温度，进行适当变形，然后进行淬火和回火的处理。其工艺如图 1-30 所示。与普通热处理相比，高温形变热处理后钢的强度、塑性、韧性明显增加。另外，这种处理无须对钢件重新加热而是利用轧制余热直接进行淬火处理，这种工艺已成功用来生产高强度余热处理钢筋。如 Q235 热轧钢筋经高温形变热处理之后屈服强度可提高到 400MPa 以上，塑性，韧性也有明显提高。采用这种工艺节约了能源，提高了产品的性

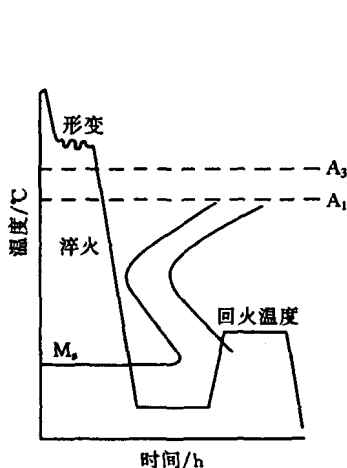


图 1-30 高温形变热处理工艺曲线示意图

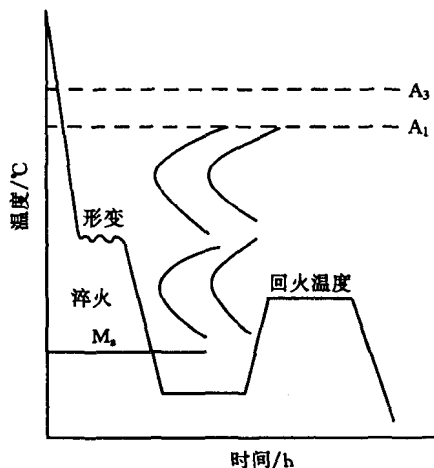


图 1-31 中温形变热处理工艺曲线示意图

能级别，最大限度发掘了材料的性能潜质。

(2) 中温形变热处理

中温形变热处理是将钢加热至奥氏体化后，迅速冷至过冷奥氏体亚稳区，进行塑性变形；然后再进行淬火及回火的处理。其工艺见图 1-31 所示。

经这种工艺处理后，钢的强度显著提高，其塑性、韧性保持不变，有时略有提高。另外，还可提高钢的回火稳定性和疲劳强度。

中温形变热处理，使钢显著强化的原因是钢经中温区塑性变形后，亚晶细化，位错密度显著增加，从而使相变后的马氏体针片细化。另外，对含有强碳化物形成元素的微合金钢，在奥氏体亚稳区变形后会产生形变诱导析出，碳化物呈弥散质点沿亚晶界及位错析出等。

由于奥氏体内合金碳化物析出，使固溶于奥氏体的碳与合金元素含量降低，提高钢的 M_s 点，显著增加相变后板条马氏体的体积分数。因而使钢同时具有良好的塑性和韧性。

因这种工艺实施尚有难度，目前仅用来处理高强度弹簧钢丝、轴承等小尺寸部件。

1.2.5.4 表面处理新技术

钢铁材料表面改性的研究是近年来热门课题之一。一般采用激光表面处理、气相沉积、热喷涂及电镀等新技术进行研究。

(1) 激光表面处理

激光表面处理包括激光表面淬火、激光表面合金化及激光化学热处理等。

激光表面淬火采用的设备主要是二氧化碳激光器。激光器应具有高的辐射功率，性能稳定可靠，结构简单，操作方便等。

激光表面淬火的原理是利用高功率及高密度的激光束扫描工件表面，将其表层迅速加热到钢的相变点以上，激光束离开后，利用工件本身传热，实现快速冷却淬火。

激光淬火硬化层较浅，约为 0.3~0.5mm。采用 4~5kW 的大功率激光器，能使硬化层达 2mm 左右。由于加热速度极快，工件表面的相变是在非常大的过热度下进行的，因而形核率极高，奥氏体晶粒极其细小，相变后得到极细的隐晶马氏体。激光表面淬火比常规淬火的表面硬度高 20% 以上，耐磨性提高了 3 倍以上，还可显著提高表面耐疲劳性能。

激光表面淬火对工件表面无特殊要求，又不用冷却介质，因此工艺实施简单，便于自动化生产。

② 激光表面合金化是将欲合金化的合金元素粉末作为涂敷材料，采用涂敷法、喷涂法及电镀法等将其涂敷到工件表面上，用激光束作热源，快速加热，加热温度略高于基体熔点，使基体的表面快速熔化，熔化层约 10~1000 μm 。基体材料表面熔化过程中，与表面涂敷材料扩散熔合，在极短时间内形成新的合金层。

采用激光表面合金化得到的合金层，界面结合牢固，不易剥落，能够满足所需的性能要求，且可用普通钢材经局部的激光表面合金化来代替合金钢。

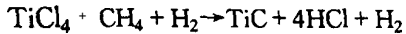
激光化学热处理是用激光脉冲加热涂有欲渗涂料的工件表面，使渗剂表面熔渗，形成熔渗层。这种技术可用来氮化、渗硼、碳硼共渗等。

激光热处理技术发展迅速，应用日益广泛，已在机械制造业中获得成功应用。

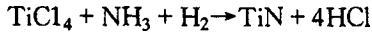
(2) 气相沉积

气相沉积是利用气相的物理、化学反应，将析出的固相沉积在工件表面上，形成一层新的合金层的技术。根据形成机理不同可分为化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD)。

化学气相沉积 (CVD) 化学气相沉积是把工件置入高温炉内, 向炉内通入反应气体, 使其发生化学反应, 在工件表面上形成新的沉积层。如, 若使工件表面沉积 TiC 层 将工件置入通氢气的炉中 加热 900~1200℃ 以氢气为载体将 TiCl_4 和 CH_4 带入炉内, 发生化学反应, 在工件表面上沉积出 TiC 层。其反应式为:



如用氨气代替碳氢化合物, 则在工件表面沉积上 TiN 层。



由于沉积层硬度高达 2500~4000HV 工件的耐磨性提高 使用寿命可提高数十倍。

物理气相沉积 (PVD) 物理气相沉积是把金属蒸气离子化, 在高压电场中使金属离子加速沉积在工件表面上, 形成金属沉积层。

物理气相沉积包括真空镀、真空溅射和离子镀等方法。真空镀是通过加热蒸镀材料, 产生金属离子沉积或溅射到工件表面, 形成沉积层。真空溅射是真空度达到 10~1mPa 通入氩气, 在阴极 (靶材) 上加 1~5kV 负偏压 通电后 产生辉光放电 氩气被电离 辉光放电产生的氩离子, 以极高速度碰撞阴极, 产生的离子溅射在工件表面形成沉积层的技术, 而离子镀是通过等离子体使金属溶解产生金属离子, 在电场作用下轰击到工件表面, 形成的新的镀层。

与化学气相沉积相比, 物理气相沉积温度较低 (约 550℃ 以下) 沉积速度快 渗层的成分和组织可以控制且无公害。可以沉积金属、化合物、陶瓷、高分子物质 其应用广泛。

1.3 合金钢

随着科学技术及工业的发展, 对钢铁材料的性能提出了越来越高的要求, 而碳钢的性能在很多方面已不能满足要求 如碳钢强度低 淬透性低 回火稳定性差 满足不了对更高强度、耐磨性、耐蚀性、耐热性及耐低温等的性能要求。

碳钢中加入一种或几种合金元素所获得的钢, 称为合金钢。由于合金元素的作用, 改善了钢的组织, 显著提高了钢的使用性能, 使合金钢成为最重要的钢铁材料。

1.3.1 合金钢的分类及编号

合金钢钢种繁多 性能各异 为便于使用通常按其使用用途、合金元素含量等进行分类 按规则对其进行编号。

1.3.1.1 合金钢的分类

合金钢分类方法很多。本节简要介绍几种分类方法。

按用途分 可分为结构用钢、工具用钢及特殊性能用钢等。

按合金元素质量分数分 可分为低合金钢 (总合金质量分数小于 5%) 中合金钢 (总质量分数为 5%~10%) 高合金钢 (合金总质量分数大于 10%)。

按含主要合金元素分 可分为锰钢、硅锰钢、铬钢及铬镍钢等。

按正火组织分 可分为珠光体钢、贝氏体钢、马氏体钢、奥氏体钢等。

1.3.1.2 合金钢的编号

我国合金钢的编号 按规定, 一般采用 '数字 + 元素 + 数字' 的方法。

合金结构钢的编号, 前两位数字, 表示平均含碳量的万分数, 合金元素用汉字或化学元素

符号表示 合金元素后面的数字 表示合金元素的质量分数,一般以百分数表示 当合金元素平均质量分数小于 1.5% 时 则不标出其含量 若其平均值为 1.5%~2.5% 或 2.5%~3.5% 时相应地标为 2,3,.....如为高级优质钢 则在钢号后面加“高”字或“A”。如碳质量分数为 0.40%, 锰质量分数为 1.5%~1.8% 钢的牌号为 40Mn2。

钢中含 Ti, V, Nb, Al, B, RE 等合金元素时,一般它们的含量很低,但在钢中作用很大,须在钢号中标出其化学元素符号 如 20MnVB 钢 其中钒的质量分数为 0.07%~0.12%,硼的质量分数为 $(10\sim50)\times 10^{-6}$ 。

在合金工具钢中,编号原则与合金结构钢大体相同,所不同的只是含碳质量分数表示方法不同 如果含碳质量分数大于 1.0%, 则不标出含碳量;如果含碳质量分数小于 1.0% 时 则在钢号前用千分数表示,如 9SiCr 钢中含碳质量分数为千分之九。而 CrMn 钢中碳质的量分数大于 1%。

合金元素的表示方法与合金结构钢相同,但对含铬量低的钢,其铬量用千分数表示,并在数字前加“0”予以区别。如铬量为千分之六、碳质量分数大于 1% 的工具钢 牌号为 Cr06。

在高速钢中,一般不标出含碳量,只标出合金元素的百分数。如高速钢 W18Cr4V 中碳不标出。

滚动轴承钢的钢号前用“滚”或“G”而后铬元素用千分数表示,如钢号 GCr15 为滚珠钢 Cr 含量千分之十五。

不锈钢与耐热钢中,钢号前面的数字表示含碳量的千分数,如钢号 2Cr13 中含碳量为千分之二。当钢中碳的质量分数小于 0.08% 或小于 0.03% 时,钢号前面的数字分别用“0”或“00”表示 如钢号 00Cr18Ni10 中含碳量小于 0.03%。

钢中主要合金元素以百分数表示,但在钢中起重要作用的微量元素钛、铌、钒等也在钢号中标出。

各种高级优质钢在牌号后标上“A”,如 50CrVA,而保证淬透性能的钢号后加 H 如 20CrMoH。

为方便对照,附录中给出了各国常用钢号的对照表。

1.3.2 合金元素在钢中的作用

合金元素的加入改变了钢的组织 and 结构,使合金钢获得了碳素钢所不具备的优良性能或特殊的性质。如合金钢具有较高的强度和韧性、良好的成型性及可焊性能;优良的耐蚀性能以及高温下较高的硬度、强度及抗氧化性能等。

1.3.2.1 合金元素在周期表中的分布。

钢中常加入的合金元素约有十余种,分别属于元素周期表中不同周期。

第 2 周期 :B, C, N;

第 3 周期 :Al, Si, P, S;

第 4 周期 :Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu;

第 5 周期 :Zr, Nb, Mo;

第 6 周期 :La 族 ,Ta, W。

1.3.2.2 合金元素在钢中分布

① 形成固溶体 合金元素溶入铁素体、奥氏体或马氏体中,形成合金铁素体、合金奥氏体

及合金马氏体。

形成强化相 如溶入渗碳体形成合金渗碳体或形成特殊碳化物或金属间化合物。

形成非金属夹杂物 合金元素与氧、硫、氮等作用形成氧化物、硫化物和氮化物及复合夹杂物等。

游离态 某些元素既不溶于铁，也不形成化合物，而是以单质状态存在。如 Pb, Cu 大于 0.8% 等。

合金元素以何种形式在钢中存在，主要决定于它们与铁和碳的作用。

1.3.2.3 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

纯铁中加入合金元素，可以改变 α -Fe 和 γ -Fe 存在温度范围。按照对 α -Fe 和 γ -Fe 的作用，合金元素可分成四种类型。

无限扩大 γ 区型 合金元素溶于 γ -Fe 中形成无限固溶体 使 A_3 点降低， A_4 点升高，无限扩大 γ 相区 称这些合金元素为稳定 γ -固溶体合金元素。这类元素有 Mn, Co, Ni 等 如图 1-32(a)。

有限扩大 γ 区型 合金元素也使 A_3 点降低， A_4 点升高 与 γ -Fe 形成有限固溶体 这类元素有 C, N, Cu 等 见图 1-32(b)。

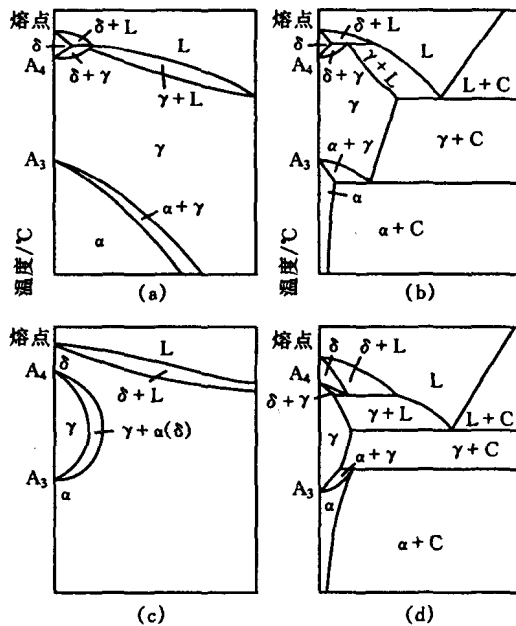


图 1-32 铁与合金元素组成的二元相图

封闭 γ 区、无限扩大 α 区型 合金元素使 A_3 点上升， A_4 点下降， γ 区被封闭 与 α -Fe 形成无限固溶体。这类元素有 Si, Cr, W, Mo, V, Ti 等 见图 1-32(c)。

缩小 γ 区 但不封闭 γ 区型 这类元素使 A_3 点上升， A_4 点下降 使 γ 区缩小 但不封闭。这类元素有 B, Nb, Zr 等。见图 1-32(d)。

表 1-9 列出了周期表中合金元素对 γ 相区的影响，由表可看出不同合金元素对 γ 相影响不同。

表 1-9

周期表中各元素对 γ 相区的影响

	1		2		3		4		5		6		7		8		
	A	b	a	b	a	b	A	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1													1H				2He
2	3Li ▲		4Be ●		5B ○		6C □		7N □		8O ▲?		9F				10Ne
3	11Na ▲		12Mg ▲		13Al ●		14Si ●		15P ●		16S ▲		17Cl				18Ar
4	19K ▲		20Ca ▲		21Sc		22Ti ●		23V ●		24Cr ●		25Mn ■		26Fe	27Co ■	28Ni ■
		29Cu □		30Zn □?		31Ga		32Ge ●		33As ●		34Se		35Br			36Kr
	37Rb ▲		38Sr ▲		39Yt		40Zr ○		41Nb ●		42Mo ●		43Tc		44Ru ■	45Rh ■	46Pd ■
5		47Ag ▲		48Cd		49In		50Sn ●		51Sb ●		52Te		43I			54Xe
	55Cs ▲		56Ba ▲		58Ce ○		72Hf		73Ta ●		74W ●		75Re		76Os ■	77Ir ■	78Pt ■
6		79Au □		80Hg		81Tl ▲		82Pb ▲		83Bi ▲		84Po		85At			86Rn
7	87Fr		88Ra ▲		89Ac		90Th		91Pa		92U						

■ 无限扩大 γ 区 □ 有限扩大 γ 区 ▲ 不溶解 ● 封闭 γ 区 无限扩大 α 区 ○ 缩小 γ 区 但不封闭

(2) 合金元素与碳的相互作用

根据合金元素与钢中碳的相互作用，可将其分为两类。

非碳化物形成元素 这类元素有 Al, Si, Co, Ni, Cu 等。这些元素除与铁形成固溶体外，还有可能形成非金属夹杂物，如 Al_2O_3 , SiO_2 , AlN 或金属间化合物，如 FeSi, Ni_3Al 等。

碳化物形成元素 这类元素与碳的亲合力大小主要取决于其 d 层电子数。d 层电子数越少，它与碳的亲合力就越大，形成的碳化物在钢中也就越稳定。钢中碳化物形成元素都是过渡族金属，按其形成碳化物稳定程度强到弱的顺序是 Ti, Zr, V, Nb, W, Mo, Cr, Mn, Fe 等。Ti, Zr, V, Nb 是强碳化物形成元素，形成稳定的 MC 型碳化物；Cr, Mo, W 是中等强碳化物形成元素；Mn, Fe 属于弱碳化物形成元素，Mn 除少量溶于渗碳体中形成合金渗碳体外，几乎都溶解于铁素体和奥氏体中；中等强度的碳化物形成元素，当其含量少时，大部分溶于渗碳体中，形成合金渗碳体，当其含量较高时，形成特殊化合物；强碳化物形成元素几乎都形成碳化物，只有在缺少碳的条件下，才溶入固溶体中。

由上可知，合金元素在钢中的分布是很复杂的。其分布不仅与合金元素本质有关，还与其经受的处理状态有关。表 1-10 及表 1-11 分别表示不同热处理条件下合金元素在退火钢、结构钢中的分布。表 1-12 表示了钢中常见碳化物的基本种类与基本特征。

表 1-10

合金元素在退火钢中的分布

元 素	溶于铁素体	形成碳化物	进入非金属夹杂物	进入金属间化合物	游离状态
Al	Al	—	Al_2O_3 、 $FeO \cdot Al_2O_3$, AlN	Fe_xAl	
B	B	—		Fe_2B	

续表 1-10

元 素	溶于铁素体	形成碳化物	进入非金属夹杂物	进入金属间化合物	游离状态
Ni	Ni	—		Ni ₃ Al, Ni ₃ Ti	
Co	Co	—		(FeCo)	
Si	Si	—	SiO ₂ ·MxOy	FeSi	
Mn	Mn	◀◀◀— —▶Mn	MnS, MnO·SiO ₂		
Cr	Cr	◀◀— —▶Cr	Cr _x O _y , FeO·Cr ₂ O ₃	FeCr	
Mo	Mo	◀◀— —▶Mo			
W	W	◀◀— —▶W		Fe ₂ W	
Ta	Ta	◀— —▶▶▶Ta	TaN		
V	V	◀— —▶▶V	V _x O _y , V _x N _y		
Nb	Nb	◀— —▶▶▶Nb	NbN		
Zr	Zr	◀— —▶▶Zr	ZrO ₂ , Zr _x N _y		
Ti	Ti	◀— —▶▶Ti	FeO·TiO ₂ , Ti _x N _y	Fe ₂ Ti	
P	P	—			
S	S(?)	—	(Mn, Fe)S, ZrS		
Cu	Cu	—			Cu>0.8%
Pb	—	—			Pb

箭头多少表示倾向性的强弱

表 1-11 合金元素在结构钢中不同处理状态下的分布

热处理状态	合 金 元 素		
	在铁的固溶体中	在碳化物中	非金属夹杂物
退火状态	Ni, Si, Al, Cu, [Mn] ^① , Cr, Mo, W	Mn, [Cr], [Mo], [W], V, Nb, Zr, Ti	MnO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , WO ₂
淬火状态	Ni, Si, Al, Cu, Mn, Cr, Mo, W, V	[V], Nb, Zr, Ti	TiO ₂ , MnS, ZrS ₂
调质状态	Ni, Si, Al, Cu, [Mn], Cu, Mo, W, V	Mn, [Cr], [Mo], [W], [V], Nb, Zr, Ti	(Mn, Fe)S

某元素有两种可能时，加口者为最大可能情况

表 1-12 钢中常见碳化物基本类型与基本特征

碳化物类型	M ₃ C		M ₂₃ C ₆	M ₇ C ₃	M ₂ C		M ₆ C	MC		
常见碳化物	Fe ₃ C	(Fe, Me) ₃ C*	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃	W ₂ C	Mo ₂ C	Fe ₃ W ₃ C Fe ₃ Mo ₃ C	VC	NbC	TiC
硬度/HV	900~ 1050	稍大于 900~1050	1000~ 1100	1600~ 1800			1200~1300	1800~3200		
熔点/℃	~1650		1550	1665				2830	3500	3200
在钢中溶解 的温度范围	Ac ₁ 至 950℃~ 1000℃	Ac ₁ 至 1050℃ ~1200℃	950℃~ 1100℃	大于 950℃, 直到熔点	回火时析出, 大于 650℃~700℃ 时 转变为 M ₆ C		1150℃~1300℃	大于 1100℃~ 1150℃	几乎不溶 解	
含有此类碳 化物的钢种	碳钢	低合金钢	高合金工 具钢及不锈 钢、耐热钢	少数高合 金工具钢	高合金工具钢, 如高速钢, Cr12MoV, 3Cr2W8V 等		同左	钒质量分 数 大于 0.3% 的 所有含钒 合金钢	几乎所有 含 铌、钽 的钢种	

* Me 可以是 Mn, Cr, W, Mo, V 等碳化物形成元素

1.3.2.4 合金元素对 Fe-Fe₃C 相图临界点的影响

合金元素的加入改变了相图中临界点的位置, 扩大 γ 相区的元素如 Ni, Mn, Co 不仅使 A₃ 点温度下降 而且还使 S 点、E 点左下移。这意味着共析温度、共晶温度降低, 且发生相变时对应的碳量降低 其中 Mn 的影响如图 1-33 所示 缩小 γ 相区的元素如 Cr, Mo, W, V, Ti, Si 等 不仅使 A₃ 点温度升高 而且还使 S 点、E 点左上移。这表明共析温度、共晶温度升高, 发生相变时所对应的碳量降低 见图 1-34 所示。由图看出, E 点左移, 表明钢中碳的质量分数不足 2% 时 就会出现共晶莱氏体 如高速钢 W18Cr4V, 碳质量分数仅为 0.7%~0.8% 时就已属于莱氏体钢了, 而含碳质量分数为 0.4% 的 4Cr13 钢也已不是亚共析钢而是过共析钢。

合金元素对钢的共析温度及共析点含碳量的影响, 如图 1-35 及图 1-36 所示。

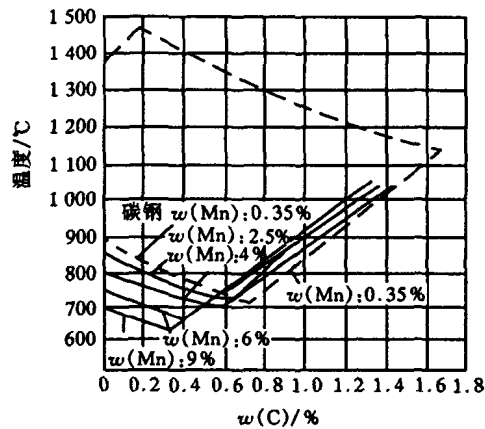


图 1-33 锰对 γ 相区的影响

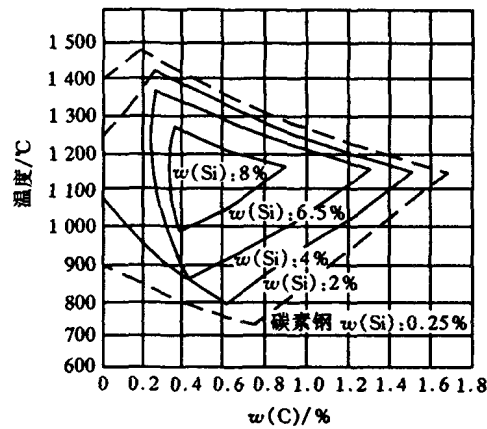


图 1-34 硅对 γ 相区的影响

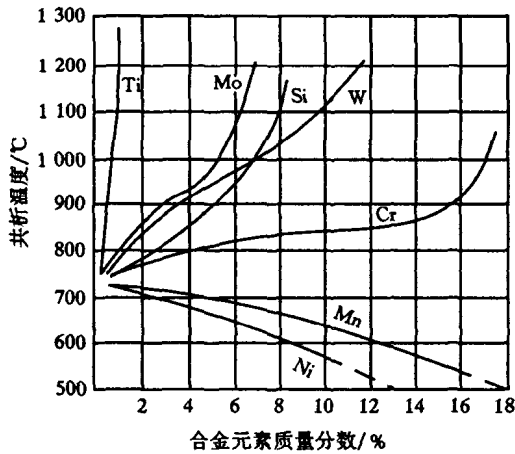


图 1-35 合金元素对共析温度的影响

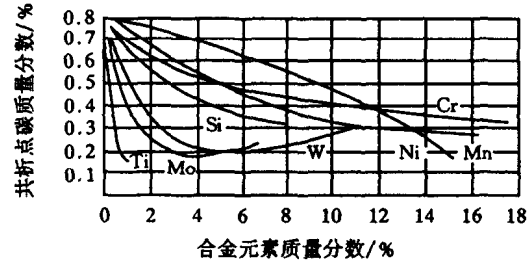


图 1-36 合金元素对钢共析点含碳量的影响

1.3.2.5 合金元素对钢加热、冷却转变的影响

(1) 合金元素对钢加热转变的影响

合金元素对加热转变的影响主要表现在, 影响奥氏体形成速度和奥氏体晶粒大小。

对奥氏体形成速度的影响 强碳化物形成元素, 如 Ti, V, Nb 等, 中强碳化物 W, Mo,

Cr 等 它们与碳亲和力大 形成的合金碳化物稳定 很难溶于奥氏体中 显著阻碍碳的扩散 大大减缓了奥氏体形成速度。为加速碳化物溶解及奥氏体成分均匀化, 必须提高加热温度和延长保温时间。非碳化物形成元素 Ni, Co 等降低了碳在奥氏体中扩散激活能, 加速了碳的扩散 有促进奥氏体形成的作用 而 Si, Mn, Al 等元素对奥氏体形成速度影响不大。

对奥氏体晶粒大小的影响 钢中奥氏体晶粒长大过程是自发的, 是通过晶界移动进行的。强碳化物形成元素 Ti, V, Nb 等碳化物熔点高 稳定性高 能强烈阻止奥氏体晶粒长大 中强碳化物形成元素 W, Mo, Cr 也有阻止晶粒长大作用; 非碳化物形成元素, Ni, Co, Cu 对晶粒长大作用不大, Mn, P 等元素则有助于晶粒长大。

(2) 合金元素对钢冷却转变的影响

除 Co 和 Al 大于 2.5% 外 所有合金元素均增大过冷奥氏体的稳定性 使 C 曲线右移。另外, 一些碳化物形成元素还能改变 C 曲线的形状。

强碳化物形成元素 Ti, Nb, V, W, Mo 强烈地推迟珠光体 P 转变 不仅使 C 曲线右移 还使 C 曲分成二个曲线 如图 1-37(a) 所示。非碳化物形成元素 Ni, Si, Al, Cu 等 不改变 C 曲线形状 只是使 C 曲线右移 如图 1-37(b) 所示。中等程度和弱碳化物形成元素 Cr, Mn 都强烈推

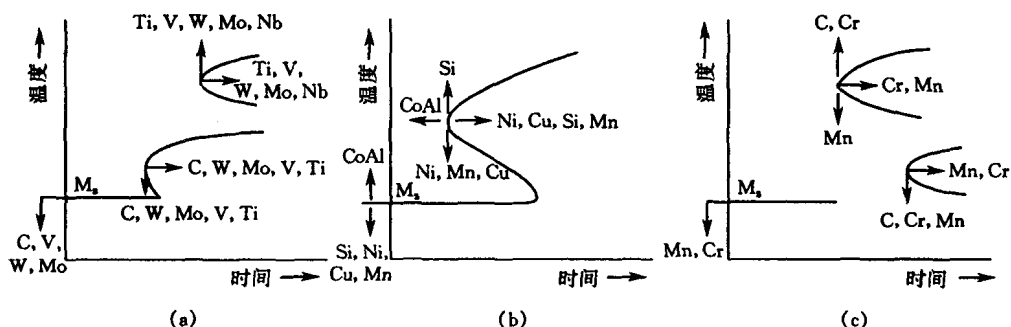


图 1-37 合金元素对过冷奥氏体 TTT 曲线的影响

迟珠光体转变和贝氏体 B 转变 但对 B 转变推迟更为显著 如图 1-37(c) 所示。另外 除 Al, Co 外 大多数合金元素均降低 M_s , M_f 点, 其作用大小顺序为 Mn, Cr, Ni, Mo, W, Si 等。如图 1-38 所示。

1.3.2.6 合金元素对淬火钢回火转变的影响

(1) 提高回火稳定性

合金元素在回火过程中, 推迟马氏体的分解和残余奥氏体转变 提高铁素体再结晶温度 使碳化物不易析出、聚并及长大 因此提高了钢对回火软化的抵抗能力。称其为回火抗力或回火稳定性。这使合金钢比同碳量碳钢 在相同温度回火 有更高的强度和硬度, 或在保持同等强度下, 可获得更高的韧性。提高回火稳定性作用较强的合金元素有 V, W, Mo, Si, Ni 等。

(2) 产生二次硬化

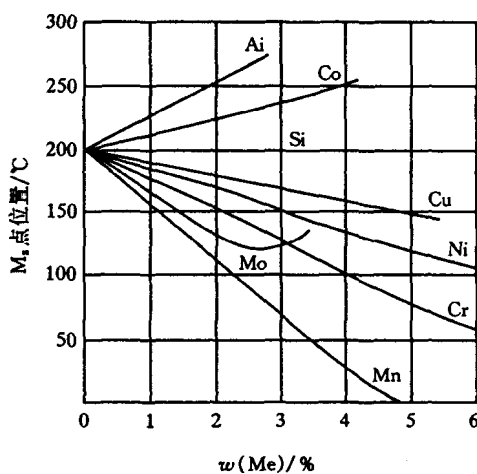


图 1-38 合金元素对 M_s 点的影响

含有 V, W, Mo, Cr, Ti, Nb 等特殊碳化物形成元素的钢中, 淬火经高温回火后, 钢的硬度不但不降低, 反而升高的现象称为**二次硬化**。造成这种硬化的原因是特殊碳化物从合金马氏体中析出时产生的沉淀强化, 另外, 当残余奥氏体中析出特殊碳化物后, 降低了残余奥氏体中碳及合金元素的浓度使 M_s 点升高。残余奥氏体转变为马氏体, 使钢的硬度升高的现象称其为“**二次淬火**”。一般认为二次淬火所产生的硬化不如沉淀硬化效果显著。

1.3.3 合金结构钢

用来制造重要工程结构部件及机械零件的钢称为合金结构钢。这类钢包括: 高强度低合金钢、合金渗碳钢、合金调质钢、合金弹簧钢及滚动轴承钢等。

1.3.3.1 高强度低合金钢

高强度低合金钢是在低碳钢基础上加入合金元素总量小于 3% 及微合金元素含量小于 0.2%, 并配合控轧控冷技术发展起来的钢。这类钢在我国又称为: 低合金高强度钢、低碳低合金钢及微合金化高强度钢。

(1) 合金化特点

碳质量分数小于 0.2%, 有利于提高钢的塑性、韧性、焊接性及成型性能。

合金元素 Mn 的质量分数一般在 0.6% ~ 1.7% 范围内, 起固溶强化作用, 增加珠光体的体积分数及细化珠光体的作用。

辅加合金元素总量小于 0.2% 常用的合金元素有 V, Ti, Nb, Cu, P 及 RE 等, 其中 V, Ti, Nb, Al 等在钢中形成细小弥散的碳化物或碳氮化合物, 起细晶强化及沉淀相化作用。Cu, P 等元素提高钢耐蚀性能, 当与钢中 Cr, Ni 配合效果更显著, RE 有利于提高钢的纯净度。

(2) 性能特点

钢的强韧性匹配好, 与同碳量碳钢相比强度提高 20% ~ 30% 以上, 塑性仍达到 15% 以上。用其制造结构部件时, 质量减轻约为 20% 以上。

焊接性能好, 冷成型性好。



具有优良的耐蚀性能。

1.3.3.2 常用的高强度低合金结构钢

常用的高强度低合金结构钢的钢号、成分、性能及用途见表 1-13 所示。

20 世纪 80 年代以来, 世界各国冶金材料工作者对高强度低合金钢领域进行了深入研究, 并召开了多次国际学术交流会, 使这方面的研究成为冶金材料领域最活跃的一个分支。并相继开发出一系列具有优良性能的新钢种, 其中一些钢种已在工程上得到应用。如, 汽车结构用钢 16MnL, 16MnREL, 09MnTiL 等。另外还有:

IF 钢 碳的质量分数小于 50×10^{-6} , 添加微量 Ti, Nb, 适于深冲的无间隙原子钢。

BH 钢 碳的质量分数约 50×10^{-6} 屈服强度为 200MPa 汽车用烘烤硬化钢。

DP 钢 热轧 F + M 双相钢。

ULCB 钢 碳的质量分数约 20×10^{-6} , 为超低碳贝氏体钢。

管线钢: X65、X70 等。

用于集装箱及车辆用的耐候钢: 09CuPTiRE, 05CuPCrNi 等。

1.3.3.3 高强度低合金钢的发展趋势。

表 1-13 常用的高强度合金结构钢的成分、性能及用途

钢号	化学组分的质量分数/%							厚度或 直径/mm	力学性能				旧钢号	应用举例		
	w(C)	w(Mn)	w(Si)	w(V)	w(Nb)	w(Ti)	其他		R _e /MPa	R _m /MPa	A/%	A _{KV} (20℃)/J				
Q295	≤0.16	0.80 ~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	09MnV 09MnNb 09Mn2 12Mn	桥梁、车辆、容器、油罐		
	0.18~ 0.20	1.00 ~1.6	≤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	12MnV 14MnNb 16Mn 18Nb 16MnRE		桥梁、车辆、船舶、压力容器、 建筑结构	
	≤0.20	1.00 ~1.60	≤0.55	0.02 ~0.20	0.015 ~0.060	0.02 ~0.20	C≤0.30 Ni≤0.70	<16 16~35 35~50	≥390 ≥370 ≥350	490~650	19~20	34	15MnV 15MnTi 16MnNb			桥梁、船舶、起重设备、压力容器
	≤0.20	1.00 ~1.70	≤0.55	0.02 ~0.20	0.015 ~0.060	0.02 ~0.20	C≤0.40 Ni≤0.70	<16 16~35 35~50	≥420 ≥400 ≥380	520~680	18~19	34	15MnVN 14MnVTi- RE			
Q420	≤0.20	1.00 ~1.70	≤0.55	0.02 ~0.20	0.015 ~0.060	0.02 ~0.20	C≤0.70 Ni≤0.70	<16 16~35 35~50	≥460 ≥440 ≥420	550~720	17	34		中温高压容器(<120℃)、锅 炉、化工、石油高压厚壁容器 (<100℃)		
	Q460	≤0.20	1.00 ~1.70	≤0.55	0.02 ~0.20	0.015 ~0.060	0.02 ~0.20	C≤0.70 Ni≤0.70	<16 16~35 35~50	≥460 ≥440 ≥420	550~720	17	34			

(1) 合金化方面

超低碳, $w(C) < 0.01\%$

② 超纯 钢中 P, S, N, H, O 等杂质元素含量控制在 10^{-6} 级。

超细, 晶粒尺寸小于 $5\mu\text{m}$ 。

微合金复合化

(2) 冶炼、轧制方面

采用炉外精炼技术、如真空 + 钢包吹氩气。

采用控轧、控冷技术。

采用连铸、连轧技术。

1.3.3.4 合金渗碳钢

针对碳素渗碳钢淬透性低, 满足不了大尺寸齿轮等部件的综合性能要求, 开发了合金渗碳钢。

(1) 合金化特点

含碳质量分数一般小于 0.2% , 以保证齿轮心部的塑性及韧性。

加入 Cr, Mn, B, Ni 等合金元素, 增加淬透性, 使工件心部淬成低碳马氏体, 提高强度, Cr, Mn, B, Ni 固溶于马氏体中起强化作用。

中强和强碳化物形成元素 Mo, W, V, Ti 形成的碳化物阻止奥氏体晶粒长大, 另外, 还能提高渗碳层硬度, 提高耐磨性。

(2) 性能特点

表面渗层硬度高, 以保证足够的耐磨性与接触疲劳性能。

心部具有足够的韧性和高的强度。

(3) 常用钢种及热处理

常用合金渗碳钢如表 1-14 所示。由表看出, 渗碳钢按淬透性可分为低淬透性、中淬透性及高淬透性三类。

合金渗碳钢热处理一般为渗碳后进行淬火加低温回火, 根据钢种不同, 热处理可分为:

① 渗碳后预冷直接淬火加低温回火 这种工艺适合于合金元素含量较低又不易过热的钢种 如 20CrMnTi 等。

② 一次淬火加低温回火 这种工艺是渗碳后缓冷至室温, 然后重新加热淬火并低温回火。适用于渗碳易过热的钢种, 如碳钢、低合金钢等。

③ 二次淬火 + 低温回火 渗碳后缓冷至室温, 重新加热经二次淬火并低温回火。适用于本质粗晶钢及对性能要求高的工件 由于这项工艺生产周期长 成本高 又易氧化脱碳等 生产上已很少采用。

对于合金度较高的钢种 如 20Cr2Ni4WA 等钢种, 如渗碳后预冷淬火, 渗层中残余奥氏体过多, 会使硬度降低。因此采用渗碳后空冷, 然后再次高温回火, 最后进行淬火和低温回火处理。

(4) 合金渗碳钢发展趋势

合金渗碳钢 20CrMnTi 是前苏联开发的一个钢种。由于它的成分符合我国资源特点, 经多年使用, 已成为我国用量最大的齿轮用钢。

常用渗碳钢的牌号、成分、热处理、性能及用途

表 1-14

类别	钢 号	主要化学组分的质量分数/%								热处理				力学性能(不小于)					毛坯尺寸/mm	应用举例
		w(C)	w(Mn)	w(Si)	w(Cr)	w(Ni)	w(V)	其他	渗碳	预备处理	淬火	回火	R _m /MPa	R _d /MPa	A/%	Z/%	Akv2/J			
低淬透性	20Mn2	0.17~0.24	1.40~1.80	0.17~0.37					930	850~870	880油	200	785	590	10	40	47	小齿轮、小轴、活塞销等		
	20Cr	0.17~0.24	0.50~0.80	0.20~0.40	0.70~1.00				930	880水、油	780~820水、油	200	835	540	10	40	47	齿轮、小轴、活塞销等		
	20MnV	0.17~0.24	1.30~1.60	0.17~0.37			0.07~0.12		930		880水、油	200	785	590	10	40	55	同上,也用作锅炉、高压容器管道等		
	20CrMn	0.17~0.23	0.90~1.20	0.17~0.37	0.90~1.20				930		850油	200	930	735	10	45	47	齿轮、轴、蜗杆、活塞销、摩擦轮		
中淬透性	20CrMnTi	0.17~0.23	0.80~1.10	0.17~0.37	1.00~1.30			Ti0.40~0.10	930	880油	870油	200	1080	850	10	45	55	汽车、拖拉机上 的变速箱齿轮		
	20MnTiB	0.17~0.24	1.30~1.60	0.17~0.37				Ti0.40~0.10 B0.0005~0.0035	930		860油	200	1130	930	10	45	55	代 20CrMnTi		
	※22CrMoH	0.19~0.25	0.55~0.90	0.17~0.37	0.85~1.25			Mn0.35~0.45	930	880油	870油	200	1150	950	10	45	55	中重型载重汽车 后桥传动齿轮		
	18Cr2Ni4WA	0.13~0.19	0.30~0.60	0.17~0.37	1.35~1.65	4.00~4.50		W0.80~1.20	930	950空	850空	200	1180	835	10	45	78	大型渗碳齿轮和 轴类件		
透性	20Cr2Ni4	0.17~0.23	0.30~0.60	0.17~0.37	1.25~1.65	3.25~3.65			930	880油	780油	200	1180	1080	10	45	63	同上		

注:钢号前标※为新钢种

使用中发现 由于钢中 TiN 粒子硬度高于基本硬度，不仅较严重地影响表面精度，还会成为疲劳裂纹源，影响齿轮的使用寿命，因此该钢种在国外已为淘汰钢种。

随着我国汽车工业的快速发展，对汽车齿轮用钢的性能提出了更高要求。开发 Cr-Mo 系列窄淬透带、细晶粒齿轮用钢已成为提高汽车齿轮用钢的主要方向。

为此冶炼上采用超高功率熔炼 (UHP) 加 LF 精炼及 VD 除气等措施。使钢质纯净，杂质仅达到几个 10^{-6} 或十几个 10^{-6} 级。另外 成分控制精确 确保淬透带波动小 从而实现窄淬透带，细晶齿轮钢的要求，目前我国正在进行这方面的引进，消化及应用研究等工作。

1.3.3.5 合金调质钢

与碳素调质钢相比 合金调质钢淬透性能显著提高 其强度高 塑性及韧性高 综合性能优良。常用来制作重要的轴类，杆类及齿轮等部件。钢经调质处理，组织为回火索氏体。对局部要求耐磨性高的部位可采用感应热处理或化学热处理。

(1) 合金化特点

含碳质量分数在 0.3%~0.5% 范围内 含碳量过低 不易淬硬 回火后硬度、强度不够；碳量过高 则韧性、塑性过低。

② 加入 Mn, Si, Cr, Ni, B 等元素提高淬透性。除 B 外，其他元素还有固溶强化作用，Ni 能提高钢的韧性。

加入 Mo, W 元素可以防止第二类回火脆性。

(2) 常用调质钢

常用调质钢的钢号、成分、热处理及性能见表 1-15。根据调质钢淬透性高低，可将调质钢分为三类：

低淬透性调质钢 油淬临界直径为 30~40mm 典型钢种如 40Cr、40MnB 等。40Cr 钢有较高的力学性能和工艺性能，应用广泛。40MnB 为节铬代用钢，其淬透性稍差。

中淬透性调质钢 这类钢油淬临界直径为 40~60mm 典型钢种如 42CrMo 等。由于淬透性能较好 用于制造中、大尺寸的曲轴 连杆及齿轮等。

高淬透性调质钢 这类钢油淬临界直径大于 60mm 成分中含有 Cr, Ni 等元素。为防止第二回火脆性，钢中加入 Mo, W 等。典型钢种如 40CrNiMo，可用于制造大截面承受重载荷的重要部件，如航空发动机轴等。

(3) 调质钢的热处理

预备热处理 调质钢经热锻之后，一般进行退火或正火处理，目的是调整组织、细化晶粒、降低硬度 便于机加工。

最终热处理 最终热处理为淬火加高温回火。由于钢淬透性能高，一般采用油淬火。回火一般在 500~650 左右，组织为回火索氏体。

对于某些韧性要求不高的调质钢件，可用正火代替调质处理。而对于某些要求强度高的部件，可适当降低回火温度，调整钢的强度及韧性配合。

对局部性能有特殊要求的零部件，在调质处理之后，还应进行局部的感应热处理，以提高其硬度、耐磨性等。

另外，近年开发的非调质用钢、易切削用钢及低合金马氏体钢等也属于合金结构钢。

1.3.3.6 合金弹簧钢

表 1-15

常用调质钢成分、热处理、性能及用途

类别	钢 号	主要化学组分的质量分数/%								试样 尺寸 /mm	热处理(℃)		力学性能(不大于)					用 途
		w(C)	w(Mn)	w(Si)	w(Cr)	w(Ni)	w(Mo)	w(B)	w(Al)		淬火	回火	R _m /MPa	R _{eL} /MPa	A /%	Z /%	a _K / (J/cm ²)	
低淬透性	40Cr	0.37~ 0.44	0.50~ 0.8	0.17~ 0.37	0.80~ 1.1					25	850 油	520 水油	980	785	9	45	60	重要调质件,如汽车后半轴、机床上的齿轮、轴等
	40CrB	0.37~ 0.44	1.1~ 1.4	0.17~ 0.37				0.0005~ 0.0035		25	850 油	500 水油	980	785	10	45	60	主要代 40Cr,如汽车的车轴、转向轴、花键轴及机床的主轴、齿轮等
	35SiMn	0.37~ 0.4	1.1~ 1.4	1.10~ 1.4						25	900 油	570 水油	885	735	15	45	60	中等负荷、传动齿轮、主轴、转轴、飞轮等,可代替 40Cr 钢
	40CrNi	0.37~ 0.44	0.50~ 0.8	0.17~ 0.37	0.45~ 0.75	1.00~ 1.4				25	820 油	500 水油	980	785	10	45	70	截面尺寸较大的轴、齿轮、连杆、曲轴
中淬透性	40CrMn	0.37~ 0.44	0.90~ 1.2	0.17~ 0.37	0.90~ 1.2					25	840 油	550 水油	980	835	9	45	60	代 40CrNi
	42CrMo	0.38~ 0.45	0.50~ 0.8	0.17~ 0.37	0.90~ 1.2		0.15~ 0.25			25	850 油	560 水油	1080	930	12	45	80	机车牵引用的大齿轮、发动机气缸、负荷极大的连杆及弹簧类等
高淬透性	38CrMoAl	0.35~ 0.42	0.30~ 0.6	0.20~ 0.45	1.35~ 1.65		0.15~ 0.25		0.70~ 1.1	30	940 油	640 水油	980	835	14	50	90	氮化零件如磨床主轴、精密丝杠精密齿轮、气缸套等
	40CrNiMo	0.37~ 0.44	0.50~ 0.8	0.17~ 0.37	0.60~ 0.9	1.25~ 1.65	0.15~ 0.25			25	850 油	600 水油	980	835	12	55	100	作高强度部件如航空发动机轴等
	40CrMnMo	0.37~ 0.44	0.90~ 1.2	0.17~ 0.37	0.90~ 1.2		0.20~ 0.3			25	850 油	600 水油	980	785	10	45	80	40CrNiMo 的代用钢
	25Cr2Ni4WA	0.21~ 0.28	0.30~ 0.60	0.17~ 0.37	1.35~ 1.65	4.0~ 4.5		W:0.80~ 1.20		25	850 油	550 水	1100	950	11	45	90	制造性能高的大断面零件

合金弹簧钢是用来制造各种重要弹簧及弹性元件的钢种。

(1) 合金化特点

合金弹簧钢的碳质量分数一般为 $0.5\% \sim 0.6\%$ ，比碳素弹簧钢略低。碳量过高，钢的塑性和韧性降低，疲劳性能下降。

加入 Si、Mn 元素提高钢的淬透性及回火稳定性，除固溶强化作用外，还能提高钢的屈服比，但 Si 能引起钢表面脱碳，Mn 易使钢产生过热倾向。

加入 W、V、Cr 元素，W 和 V 可细化晶粒，Cr 增加淬透性。W、V、Cr 还提高回火稳定性。Si、Mn 可减轻弹簧钢过热倾向及脱碳倾向。

(2) 性能特点

具有高的弹性极限，高的屈服比及高的弹性形变能力和大的承载能力。

具有高的疲劳强度及在高的交变应力下不产生疲劳破坏。

具有足够的塑性和韧性，防止冲击载荷下突然断裂。

(3) 常用钢种

常用弹簧钢牌号、成分、热处理及性能见表 1-16。

由表可知，合金弹簧钢大致分两类。

含 Si、Mn 类的合金弹簧钢，其典型钢种为 60Si2Mn。这类钢淬透性能显著优于碳素弹簧钢，主要用于制造汽车、拖拉机上的板簧及螺旋弹簧。

含 Cr、V 类合金弹簧钢，其典型钢种为 50CrVA。这类钢由于淬透性高，合金碳化物稳定，常在 500℃ 左右回火，因此可用于制作在 350~400℃ 条件下，承受重载荷的大尺寸弹簧，如各种阀门弹簧等。

(4) 加工及热处理

弹簧按加工及热处理分为两类。

热成型弹簧 这类弹簧用热轧钢板及钢丝制成，后经淬火及中温回火，组织为回火屈氏体，具有高的弹性极限和屈服强度，可用来制作大尺寸弹簧。

冷成型弹簧 小尺寸弹簧丝冷拔前进行“铅浴”处理，经奥氏体化，然后再在 450~550℃ 铅浴中淬火，获得索氏体。以后可经多次冷拔至最终尺寸，卷成弹簧后不再进行淬火回火处理，而只在 200~300℃ 进行去应力退火，可起到弹簧定型作用。另外，有些弹簧钢丝冷拔后采用淬火、油淬、加回火处理，再卷制成弹簧，最后去应力处理。

冷拔钢丝经退火处理，制成弹簧后再淬火 + 回火处理。

为了提高弹簧的疲劳寿命，对淬火加回火处理后的弹簧采用喷丸处理，经喷丸处理后弹簧表层处于压应力状态，形成一层极薄变形层，可使疲劳寿命成倍提高。

1.3.3.7 滚动轴承钢

用来制作滚动轴承的滚体和滚圈的钢种称为滚动轴承钢。这是一种专用结构钢，但由于成分属于工具钢范围，因此也可用来制作各种工具。

(1) 合金化特点

碳含量较高，一般质量分数为 $0.95\% \sim 1.15\%$ 以保证高硬度、高强度及高的耐磨性。

加入合金元素铬 铬质量分数一般小于 1.65% ，Cr 可提高淬透性，并能形成合金渗碳体，呈弥散均匀分布，提高钢的耐磨性与疲劳强度。若 Cr 量过高，会增加淬火后残余奥氏体量并增加碳化物不均匀性，反而造成硬度降低，疲劳寿命下降。

弹簧钢的牌号、成分、热处理及性能

表 1-16

钢 号	主要组分的质量分数/%						热处理		力学性能				应用范围
	w(C)	w(Mn)	w(Si)	w(Cr)	其他	淬火	回火	R_{σ} /MPa	R_m /MPa	$A_{11.3}$ /%	Z /%		
65	0.62~0.70	0.50~0.80	0.17~0.37	≤0.25		840 油	500	800	1000	9	35	截面<12~15mm	
70	0.62~0.75	0.50~0.80	0.17~0.37	≤0.25		830 油	480	850	1050	8	30	的小弹簧	
85	0.82~0.90	0.50~0.80	0.17~0.37	≤0.25		820 油	480	1000	1150	6	30		
65Mn	0.62~0.70	0.90~1.20	0.17~0.37	≤0.25		830 油	540	800	1000	8	30	截面≤25mm 的	
55Si2Mn	0.52~0.65	0.60~0.90	1.50~2.00	≤0.35		870 油或水	480	1200	1300	6	30	弹簧,例如车箱	
60Si2Mn	0.56~0.64	0.60~0.90	1.50~2.00	≤0.35		870 油	480	1200	1300	5	25	缓冲卷簧	
55Si2MnB	0.52~0.60	0.60~0.90	1.50~2.00	≤0.35	B0.0005 ~0.004		480	1200	1300	6	30		
60Si2CrA	0.56~0.64	0.40~0.70	1.40~1.80	0.70~1.00		870 油	420	1600	1800	A 6	20	截面≤30mm 的工作温	
60Si2CrVA	0.56~0.64	0.40~0.70	1.40~1.80	0.90~1.20	V0.1~0.2	850 油	500	1700	1900	A 6	20	度<350℃;截面<30mm	
50CrVA	0.46~0.54	0.50~0.80	0.17~0.37	0.80~1.10	V0.1~0.2	850 油	500	1150	1300	A 9	40	工作温度<400℃;	
55CrMnA	0.52~0.60	0.65~0.95	0.17~0.37	0.65~0.95		850 油	500	$R_{\sigma} \geq 1100$	1250	A 6	35	截面<50mm 圆弹簧和板弹簧	
30W4Cr2VA	0.26~0.34	≤0.40	0.17~0.37	2.00~2.50	V0.50~0.80 W4.0~4.5	1050~ 1100 油	600	1350	1500	A 7	40	工作温度<500℃的重 要弹簧,如锅炉安全阀 弹簧	

加入 Si, Mn, V 等元素 Si, Mn 元素进一步增加淬透性, 钒的碳化物弥散且稳定, 能提高钢的耐磨性。

高的冶金质量 研究表明, 轴承钢接触疲劳破坏的裂纹源主要与钢中夹杂物及碳化物等第二相有关。因此, 钢中夹杂物数量、形状、尺寸、分布及碳化物的均匀性及尺寸分布等对接触疲劳寿命的影响极大。在冶炼上采用电炉冶炼, 真空除气, 提高钢的纯净度。经加工及热处理后, 通过形变及相变使碳化物细化及均匀化, 可有效提高滚动轴承钢的接触疲劳寿命。

(2) 性能特点

要求高的接触疲劳强度 滚动轴承服役中接触点处的瞬时压应力可达 1500 ~ 5000MPa, 应力交变次数可达每分钟数万次, 接触疲劳破坏是其主要的失效形式, 所以轴承钢应具有极高的接触疲劳性能。

要求高的硬度及耐磨性能 滚珠及滚圈之间, 不仅存有滚动摩擦, 还有滑动摩擦, 因此 必须有高的硬度 (一般 HRC62 - 64 左右) 及硬度均匀性。

轴承钢还需足够的淬透性及韧性。

(3) 常用钢种

滚动轴承钢常用钢种见表 1-17 所示。

表 1-17 滚动轴承钢的牌号、成分、热处理及用途

钢 号	主要化学组分的质量分数 / %							热处理规范及性能			主要用途
	w(C)	w(Cr)	w(Si)	w(Mn)	w(V)	w(Mo)	RE	淬火/℃	回火/℃	回火后 /HRC	
GCr4	0.95~1.05	0.35~0.5	0.15~0.3	0.15~0.3				800~820	150~170	62~66	φ < 10mm 的滚珠、滚柱和滚针
GCr15	0.95~1.05	1.40~1.65	0.15~1.35	0.25~0.45				820~840	150~160	62~66	壁厚 20mm 的中小型套圈, φ < 50mm 钢球
GCr15SiMn	0.95~1.05	1.40~1.65	0.45~0.75	0.95~1.25				820~840	170~200	>62	壁厚 > 30mm 的大型套圈, 直径 30mm ~ 100mm 的钢球。
*GMnMoV-RE	0.95~1.05		0.15~0.4	1.10~1.4	0.15~0.25	0.40~0.6	0.05~0.1	770~810	165~175	≥62	代 GCr15SiMn
*GSiMo-MnV	0.95~1.1		0.45~0.65	0.75~1.05	0.20~0.3	0.20~0.4		780~820	175~200	≥62	可代 Cr15SiMn

注 钢号前标有 * 者为新钢种。

GCr15 钢及 GCr15SiMn 钢是主要钢种。GCr15 钢性能优良, 应用广泛; GCr15SiMn 可进一步提高淬透性, 适用于承受较大冲击条件或特大型轴承的工作要求。

无铬轴承钢是为节铬开发的钢种, 其性能与 GCr15 钢相近。

(4) 热处理

滚动轴承钢机加工前应进行球化退火 球化退火得到球状珠光体加细粒状碳化物组织, 同时降低硬度便于机加工。

最终处理为淬火加低温回火 一般淬火温度控制在 820~840 左右 回火温度在 150~170 左右。若淬火温度低, 则奥氏体中 Cr, C 量不够 淬火后硬度低 若温度过高 则奥氏体晶粒粗大, 韧性及疲劳性能下降。

轴承钢组织为回火马氏体加微细碳化物及少量残余奥氏体组成。为保证轴承部件的尺寸

稳定，应尽量减少钢中残余奥氏体量。为此工件淬火后应立即进行（ $-50\sim-60^{\circ}\text{C}$ ）的冷处理，另外在回火和加工后还应进行低温时效处理（ $120\sim130^{\circ}\text{C}$ 保温 $5\sim10\text{h}$ ）以消除应力，保证尺寸稳定。

3.4 合金工具钢

用来制作各种工具的合金钢称为合金工具钢，按用途可分为：合金刀具钢，合金模具钢及合金量具钢。实际使用时并不严格，也就是说这些钢既可以做刀具钢也可以用做模具钢及量具钢。

1.3.4.1 合金刀具钢

合金刀具钢主要用于制作车刀、铣刀、钻头、丝锥等切削工具。切削时，工具刃部与工件强烈摩擦，切削热可达 $500\sim600^{\circ}\text{C}$ 。另外，刀具还承受一定的冲击与震动等。因此，这类钢应具有以下性能特点：

高硬度 合金刀具钢的硬度均高于 HRC60 以上。硬度主要与钢中碳含量有关，因此，刀具钢均需要较高的碳量。

高耐磨性 耐磨性直接影响刀具的使用寿命。使用寿命不仅与钢的硬度有关，还与碳化物的尺寸、数量和分布有关。一般认为，碳化物越弥散细小，耐磨性越好。

高红硬性 高红硬性是指刀具在切削条件下，仍然保持高硬度的一种特性，红硬性的高低与钢的回火稳定性和碳化物的类型及分布有关。含有强碳化物形成元素的刀具钢、碳化物稳定性高，红硬性强。

足够的强度、塑性及韧性 刀具钢工作时除刃部强烈摩擦外，刀具还受弯曲、扭转及冲击等，因此需要刀具具有足够的强度、塑性及韧性。

(1) 低合金刀具钢

a. 成分特点

高碳 碳质量分数在 $0.75\%\sim1.3\%$ ，以保持足够的硬度及耐磨性。

加入 Cr, Mn, Si 及 W, V 等元素 其总质量分数小于 5% 。加入 Cr, Mn, Si 主要提高淬透性，提高硬度及强度；加 Si 还提高回火稳定性；而 W, V 的加入可形成高熔点合金碳化物，进一步提高硬度、耐磨性与红硬性。

b. 常用钢种及热处理

常用钢种有 9SiCr, Cr06, CrWMn 等，其成分、热处理等见表 1-18。

低合金刀具钢的热处理包括锻后球化处理和最终不完全淬火加低温回火处理。其组织为回火马氏体加析出的弥散碳化物以及未完全溶入奥氏体的球状合金碳化物，回火后硬度应高于 HRC60。

(2) 高速工具钢

针对低合金工具钢红硬性差，不能高速切削的问题，开发了高速钢。高速钢是适用于高速切削的高碳高合金工具钢。

a. 成分特点

高碳 碳质量分数一般为 $0.7\%\sim1.2\%$ ，足够的碳量以获得高硬度和满足合金碳化物所需的碳量。

高合金化 加入 W, Cr, Mo, V, Co 等元素，合金元素质量分数大于 10% 。其中 Cr 主要增加淬透性，W, Mo, V 形成稳定碳化物。加热时，未熔碳化物能阻止奥氏体晶粒长大，而溶入



常用合金工具钢的牌号、成分、热处理及用途

表 1-18

类别	牌 号	化学组分的百分数/%										淬 火		回 火		用 途
		w(C)	w(Mn)	w(Si)	w(Cr)	w(W)	w(V)	w(Mo)	w(Ni)	w(Al)	w(Co)	温度 /℃	硬度 /HRC	温度 /℃	硬度 /HRC	
低合金 刀具钢	9SiCr	0.85~ 0.95	0.30~ 0.6	1.20~ 1.6	0.95~ 1.25							820~860 油	62	190~200	60~62	板牙、丝锥、铰刀、 搓丝板、冷冲模
	Cr06	1.3~ 1.45	≤0.40	≤0.40	0.50~ 0.7							780~810 水	64			
高速钢	W18Cr4V	0.70~ 0.8	≤0.40	≤0.40	3.8~ 4.4	17.5~ 1.9	1.00~ 1.4					1260~1280 水		550~570 三次	>62	高速和各种刀具
	W6Mo5Cr4V2	0.80~ 0.9	≤0.40	≤0.40	3.8~ 4.4	5.50~ 6.75	1.75~ 2.2	≤0.3				1210~1230 油		550~570 三次	>63	
超硬型 高速钢	W6Mo5Cr4V2Al	1.05~ 1.2	0.15~ 0.4	0.20~ 0.6	3.8~ 4.4	5.50~ 6.75	1.75~ 2.2	4.5~ 5.5		0.80~ 1.2		1230~1240 油		540~560 三次	>62	难加工的刀具
	W2Mo9Cr4VCo8	1.05~ 1.2	0.15~ 0.4	0.15~ 0.65	3.50~ 4.25	1.15~ 1.85	0.95~ 1.35	4.5~ 5.5			7.75~ 8.75	1170~1190 油		530~550 三次	>63	
冷作模 具 钢	5CrW2Si	0.45~ 0.55	≤0.40	0.50~ 0.8	1.00~ 1.3	2~ 2.5		9~ 10				860~900 油	55			耐冲击用剪刀片 等
	Cr12	2.00~ 2.3	≤0.40	≤0.40	11.5~ 1.3							950~1000 油	≤60	180~220	60~62	
热 作 模 具 钢	Cr12MoV	1.45~ 1.7	≤0.40	≤0.40	11~ 12.5		0.15~ 0.3					1020~1040 油	62~63	160~180	61~62	各种冷作模具用 钢
	CrWMn	0.90~ 1.05	0.80~ 1.1	≤0.40	0.90~ 1.2	1.20~ 1.6		0.40~ 0.6				800~830 油	≥62	140~160	62~65	
热 作 模 具 钢	5CrMnMo	0.5~ 0.6	1.20~ 1.6	0.25~ 0.6	0.60~ 0.9			0.15~ 0.3				830~850 油	≥50	490~640	30~47	板牙、拉刀、量具 及高精度
	5CrNiMo	0.5~ 0.6	0.50~ 0.8	≤0.40	0.50~ 0.8			0.15~ 0.3	1.40~ 1.8			840~860 油	≤47	490~660	30~47	
热 作 模 具 钢	3Cr2W8V	0.3~ 0.4	≤0.40	≤0.40	2.20~ 2.7	7.50~ 9.00	0.20~ 0.50					1035~1150 油	>50	560~580 三次	45~48	热挤压模、高速锻 模等
	4Cr5MoSiV	0.33~ 0.43	0.20~ 0.50	0.80~ 1.20	4.75~ 5.50		0.30~ 0.60	1.10~ 1.6				1000~1025 油	≥55	540~650	40~54	
塑料模 具 钢	3Cr2Mo	0.28~ 0.4	0.60~ 1.00	0.20~ 0.80	1.40~ 2.00			0.30~ 0.55				840~880 油	>53	500~550	36~42	塑料模具

奥氏体的合金元素淬火时形成合金马氏体，经回火析出的弥散合金碳化物产生“二次硬化”提高钢的红硬性。加 Co 提高红硬性，主要是 Co 的熔点高。若使 Co 溶入奥氏体中必须提高奥氏体化温度，这样增加了溶入奥氏体的合金量，从而提高“二次硬化”效应来提高红硬性。Co 还能形成金属间化合物，阻止其他碳化物的长大。

b. 常用钢种

高速钢的钢种有 **W18Cr4V**、**Mo8Cr4VW** 和 **W6Mo5Cr4V2**。其中后两种为以 **Mo** 代 **W** 称为 **Mo** 系或 **W-Mo** 系高速钢。最常用的钢种是 **W18Cr4V** 和 **W6Mo5Cr4V2**。两种钢的组织与性能相似 其中 **W18Cr4V** 钢耐磨性稍高 但韧性稍差 而 **W6Mo5Cr4V2** 钢热塑性、韧性较好，但脱碳和过热倾向大。

另外 还有超硬型高速钢 如 $W6Mo5Cr4V2Al$ 和 $W2Mo9Cr4VCu8$ 等。

c. 铸态组织、锻造及热处理

图 1-39 为含 $w(W)=18\%$ 、含 $w(Cr)=4\%$ 的 Fe-W-Cr-C 系合金变温截面图，图中合金 I 相当于 W18Cr4V 钢，由相图可大致分析合金结晶过程。钢从液态极缓慢冷却时，首先从液相中结晶出含碳和合金元素极低的 δ 相（高温铁素体），温度降至 $L+\delta+\gamma$ 三相区时发生包晶转变 $L+\delta\rightarrow\gamma$ 约在 1345°C 开始发生四相共包转变 $L+\delta\rightarrow\gamma+C'$ ，温度下降至 $1330\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 时进入 $L+\gamma+C'$ 三相区，此时剩余液相发生共晶转变 $L\rightarrow\gamma+C'$ 形成莱氏体，约 1300 时结晶完成。此时组织为奥氏体和沿奥氏体晶界分布的鱼骨状共晶莱氏体。继续冷却时，进入 $\gamma+C'$ 二相区，从 γ 相中析出二次碳化物即 $\gamma\rightarrow C'(M_6C)$ ，约在 $900\sim 800^{\circ}\text{C}$ 进入 $\alpha+\gamma+C'$ 三相区发生共析型转变 $\gamma\rightarrow\alpha+C'$ ，形成珠光体。而后进入四相区，发生共析型转变 $\gamma\rightarrow\alpha+C'+C''$ 。该类高速钢室温平衡组织为莱氏体、珠光体及碳化物。

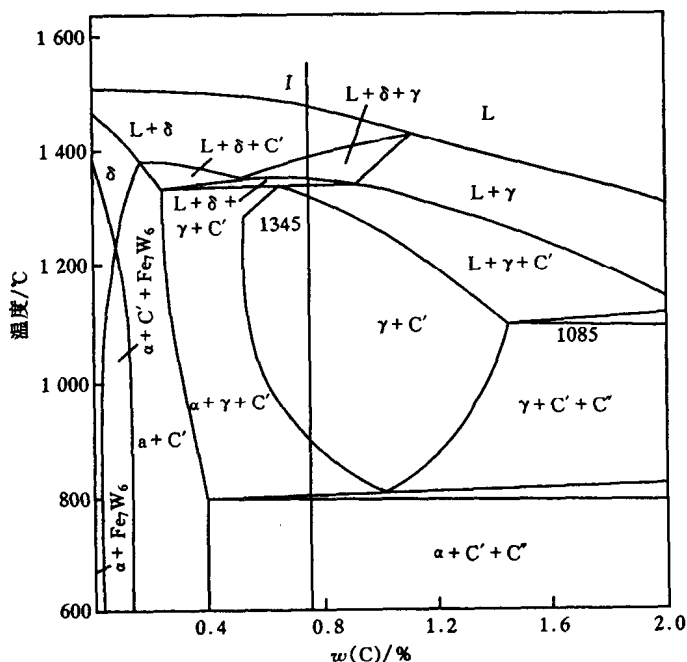


图 1-39 Fe-W-Cr-C 系合金变温截面图

但实际高速钢铸锭冷却速度较快，得不到上述平衡态组织，图 1-40 为 W18Cr4V 钢铸态组织。由图看出，该组织主要由粗大的共晶莱氏体网和黑色组织组成。共晶莱氏体是由 γ 相和 M_6C 组成的机械混合物。 M_6C 以粗大鱼骨状分布，其间为共晶 γ 相。黑色组织为 δ 相（高温铁素体），它是由于液态包晶转变来不及充分进行而保留下来的， δ 相在 1340~1320 发生共析分解 $\delta \rightarrow \gamma + M_6C$ 类似于珠光体组织形态 称为 δ 共析体。其组织特征是由细片状奥氏体和 M_6C 型碳化物组成的机械混合物。这种组织易被腐蚀，在低倍显微镜下不能分辨片层而显黑色，故称为黑色组织。而黑色组织外面是高温转变的 γ 相 由于铸造过程冷速快 不能进行共析反应而过冷到较低温度，转变为白色的马氏体和残余奥氏体。高速钢中虽然碳质量分数在 0.7%~1.4% 之间，但由于含有大量的合金元素，铸态组织中出现了莱氏体，因此属于莱氏体钢。由于高速钢铸态组织和化学成分极不均匀，特别是莱氏体中碳化物尺寸大并呈鱼骨状沿晶界分布 其硬度高 脆性大 因此铸态组织无法使用。应在锻造过程中反复锻粗或拉拔、使碳化物不断碎化 细化。锻后缓冷 防止开裂。



图 1-40 W18Cr4V 钢铸态组织

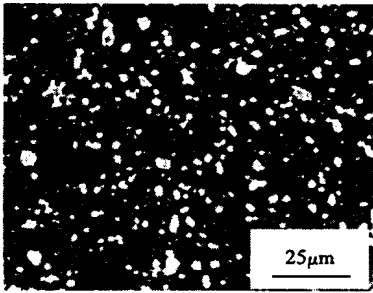


图 1-41 高速钢淬火回火后的组织

高速钢的热处理包括退火、淬火及回火。高速钢锻后必须进行球化退火，以使碳化物球化，调整锻后组织，降低硬度便于机加工。其退火工艺如图 1-42 所示。退火后组织为球状合金碳化物 基体为索氏体 硬度为 HB250~280。

高速钢最终处理为淬火加回火，其组织为回火马氏体、弥散碳化物及未溶的粒状合金碳化物 如图 1-41 所示。

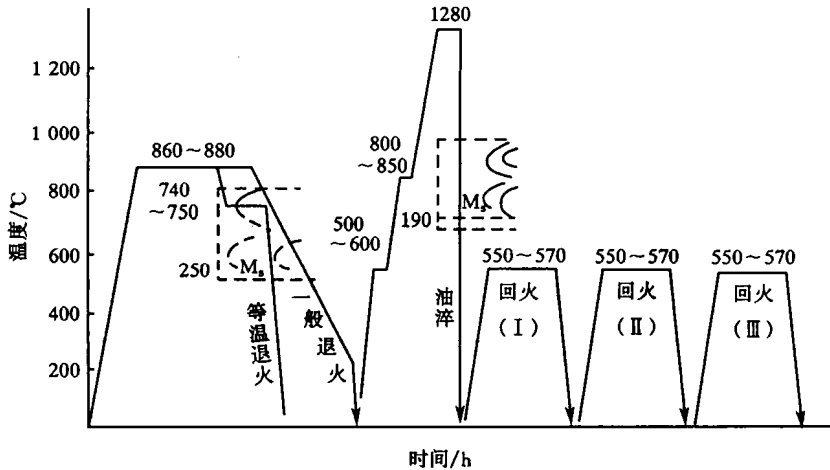


图 1-42 W18Cr4V 钢的热处理工艺示意图

高速钢正常淬火后，组织中含 25% ~ 30% 的残余奥氏体，经一次回火后残余奥氏体剩 10% 左右 经二次回火剩 5% 左右，经三次回火后残余奥氏体在 5% 以下。

d. 高速钢热处理特点

由于合金元素含量高，升温速度不易过快，一般应有一次或二次均温过程。

为使合金元素溶入奥氏体中，奥氏体化温度较高，一般约 1280 左右。

淬火采用分级淬火或等温淬火以减轻工件变形及开裂倾向。

回火温度高，次数多。由于合金马氏体稳定性高，一般需在 560 回火三次，才能使合金马氏体分解，并使残余奥氏体发生分解转变。

淬火、回火及分级处理的介质均用熔盐浴，这种盐浴可防止氧化，脱碳等，且温度分布均匀。高速钢回火温度与硬度关系曲线见图 1-43 所示。

由图 1-43 看出在 250 以下回火，由于从马氏体中析出 ϵ -碳化物，硬度略有下降。回火温度在 250 ~ 400 时 ϵ -碳化物转换为渗碳体型碳化物，淬火内应力消除，钢的硬度下降。回火温度在 400 ~ 450 时由于析出 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物，硬度又逐渐回升。当回火温度在 500 ~ 560℃ 时 W_2C , VC 析出硬度达到最高值，出现二次硬化现象。

为了进一步提高高速钢的耐磨性能，还可在淬火加回火之后进行表面处理，如离子氮化，气体软氮化及刃面喷涂碳化钛等。可使表面硬度达到 HV2500 ~ 4500。

高速钢中碳化物的尺寸、数量及分布对高速钢的硬度及耐磨性有重要影响，多年来人们一直对碳化物的细化和均匀化进行研究，瑞典、美国等国家先后研制了粉末高速钢。其制备方法是用惰性气体将高速钢液雾化，制取约 200 μm 以下的高速钢粉体，然后采用压制，烧结的办法制成粉末高速钢刀具或模具。粉末高速钢，由于碳化物尺寸细小（3 μm 以下）又弥散均匀分布 因此 制得的工模具使用寿命可提高 3 倍以上。

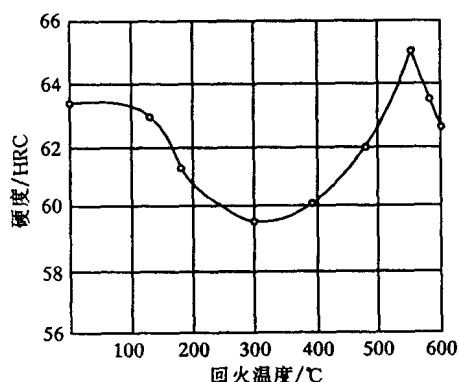


图 1-43 W18Cr4V 的硬度与回火温度的关系

1.3.4.2 合金模具钢

合金模具钢可分为冷作模具钢与热作模具钢。

(1) 冷作模具钢

冷作模具钢主要用于制作冲压模具、拔丝模具、挤压模具等，工作温度一般在 300 以下。

a. 性能特点

冷作模具工作时，模具表面受到强烈的挤压和摩擦，甚至冲击等应力，因此要求：

高硬度 HRC 为 58 ~ 62。

较高耐磨性能。

足够的韧性。

b. 合金化特点

高碳。碳质量分数一般约 1% 左右 最高可达 2%，以保证足够的硬度与耐磨性。

加入合金元素 Cr, Mn 提高淬透性 加入 W, Mo, V 形成特殊碳化物、细化晶粒 提高耐磨性。

c. 常用钢种与热处理

对于尺寸、形状简单的模具可采用低合金刀具钢制造，如 9SiCr, CrWMn 等。对于受力复杂 尺寸大的模具 则采用 Cr12, Cr12MoV 钢制造。Cr12, Cr12MoV 为高碳高合金钢，其热锻工艺，热处理工艺与高速钢相似。常用的钢种及热处理可见表 1-18。

(2) 热作模具钢

热作模具钢主要用于制作热锻模具、热挤压模具、热压铸模具等。工作时模具型腔表面温度可达 600℃。

a. 性能要求

较高的高温耐磨性。

高温性能及组织稳定性高。

高的热疲劳抗力。

足够的淬透性能。

b. 合金化特点

中碳。一般碳质量分数不大于 1% 确保足够的强度及韧性。

② 加入 Cr, Ni, Mn, Si 元素提高淬透性，提高强度。

加入 Mo, W, V 元素 提高回火稳定性 同时 Mo 还有减轻第二类回火脆性的作用。

c. 常用钢种与热处理

常用钢种有 5CrMnMo, 5CrNiMo, 3Cr2W8V, 4Cr5MoSiV 等。一般 5CrMnMo, 5CrNiMo 常用于热锻模具，4Cr5MoSiV 用于热挤压模具，3Cr2W8V 用于压铸模具。

热作模具钢最终热处理应为淬火加高温回火，热锻模具钢的组织为回火屈氏体及回火索氏体，压铸模具钢的组织为回火马氏体，碳化物及残余奥氏体。

1.3.4.3 量具用钢

量具用钢是用于制造卡尺、千分尺、块规的钢种。

(1) 性能特点

高硬度、高耐磨性。

高的尺寸稳定性。

(2) 合金化特点

高碳钢中一般碳质量分数大于 1%，以保证足够硬度及耐磨性。

加入 Cr, Mn, W 元素提高淬透性，同时形成合金碳化物提高硬度及耐磨性。

(3) 钢种及热处理

各种工具钢均可用来制作量具，因此，量具钢无专用钢。一般尺寸、形状简单的量具可用碳素工具钢 如 T10A - T12A 制作；精度要求较高的量具用低合金工具钢，如 9SiCr, CrWMn, GCr15 制作 形状复杂 大尺寸量具用冷作模具钢 Cr12, Cr12MoV 制作 对要求耐蚀的量具可用 4Cr13, 9Cr18 制作。

热处理采用淬火加低温回火，组织为回火马氏体加碳化物。需要强调的是 一般淬火后，应及时进行 -70 ~ -80℃ 的冷处理，使残余奥氏体充分转变，以确保尺寸稳定性。对精度要求高的量具 磨加工之后还应在 130℃ 左右消除应力处理。

1.3.5 特殊性能用钢

在特殊的环境中使用的钢，称为特殊性能钢或特殊钢。这类钢种很多，本节将重点介绍工程上常用的几类特殊钢 如不锈钢、耐热钢及耐磨钢。

1.3.5.1 不锈钢

在大气及弱腐蚀介质下耐蚀的钢，称作“不锈钢”。在侵蚀性较强的介质中耐腐蚀的钢称为“耐酸钢”。通常把不锈钢和耐酸钢统称为不锈钢耐酸钢，简称不锈钢。由于不锈钢具有优良的耐蚀性能、力学性能以及工艺性能等，使其在石油、制药、化工、核能及制酸业等现代工业中得到广泛应用。

(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。根据其腐蚀原理不同，可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀是金属与周围介质发生纯化学作用，如金属在干燥空气中或非电解质溶液中，存放一定时间后生锈的现象。

电化学腐蚀是金属在酸、碱、盐等电解质溶液中由于原电池的作用而引起的腐蚀。这种腐蚀过程有电流产生。钢在电解质溶液中由于本身各部分电极电位的差异，产生电位差，构成了微电池，其中电极电位低的部分为微电池的阳极，被不断腐蚀，电极电位高的部分为微电池的阴极，不被腐蚀。如钢中珠光体由铁素体和渗碳体两相组成，铁素体电位低，为微电池阳极，不断被腐蚀。

由于金属中存在化学成分不均、组织不均、应力不均、第二相、夹杂物分布不均、位错密度不同，晶内及晶界等区域，均会引起电极电位差，在与电解质溶液接触时，形成微电池，使电极电位低的区域被腐蚀。电化学腐蚀是金属材料腐蚀的主要形式。

(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耐蚀性，通常加入的合金元素有 Cr, Ni, Mn, Mo, Cu, Ti, Nb 等。这些元素的作用主要为：

在表面形成致密牢固的保护膜，如加 Cr 可使钢表面形成 Cr_2O_3 保护膜。

获得单相组织，如在 Fe-Cr 合金中加入扩大 γ 区元素 Ni, Mn, N 等进行合金化，获得单一奥氏体组织，若铁素体不锈钢则采用扩大 α 区元素如 Cr, Mo 等进行合金化，从而得到单相铁素体。

加入合金元素提高基体电极电位，如加入 Cr, Ni, Si 等，主要加入 Cr 元素。加入的 Cr 量按 $n/8$ 规律，如 12.5%, 25%, ... 即 1/8, 2/8, ... 合金基体电极电位发生突变式增加，从而提高耐蚀性。

奥氏体不锈钢中加入适量 Ti 或 Nb 元素后，可有效固定钢中的微量碳，形成稳定碳化物，从而防止晶间腐蚀。

通过合金化调整，如控制 Cr, Ni 当量配比，开发奥氏体加铁素体双相钢，可有效防止奥氏体不锈钢出现的晶间腐蚀及应力腐蚀问题。

(3) 常用不锈钢

常用不锈钢按组织可分为奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢、马氏体不锈钢及双相不锈钢等。

a. 奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢具有单相奥氏体组织，它是在 18-8 型奥氏体（即质量分数为 18% Cr, 9% Ni）钢中加入 Ti, Nb, Mo, Si, Pd 等元素，发展成适应不同环境需要的各种奥氏体不锈钢。

奥氏体不锈钢由于具有面心立方结构，所以具有优良的塑性，良好的加工性能，综合机械性能以及优良的耐蚀性，因此得到最广泛应用。

常用的 18-8 型奥氏体不锈钢有 0Cr18Ni9, 1Cr18Ni9Ti 等。

奥氏体不锈钢的耐蚀性主要取决于 Cr, Ni, Pd, Mo, Ti, Nb, C 等元素的含量。Cr-Ni 奥氏体不锈钢耐碱性能最好，最大缺点是在含氧化物溶液中不耐应力腐蚀及点蚀，另外，奥氏体不锈钢在 450~750℃ 受热时会发生晶间腐蚀。防止晶间腐蚀的措施是降低含碳量和加入固定碳的合金元素如 Ti, Nb 等。对于加 Ti, Nb 元素的 18-8 型不锈钢在高温下使用时，要经过稳定化处理。即在常规的固溶处理后，还要在 850~900℃ 保温 1~4h，然后空冷至室温；另外采用双相钢，有利于抗晶间腐蚀。奥氏体不锈钢在特殊的环境下具有应力腐蚀断裂敏感性，一般采用电化学保护，或采用双相钢可避免应力腐蚀。

b. 铁素体不锈钢

高铬铁素体不锈钢虽然发展较早，屈服强度比奥氏体不锈钢高，生产成本也较低；但铁素体不锈钢脆性较大，特别是焊后易产生脆性，以及不易加工性等缺点，应用受到很大限制。主要用于化肥、硝酸、磷酸等工业中。

按含 Cr 质量分数不同铁素体不锈钢可分 Cr13 型、Cr16-19 型、Cr25-28 型及超纯高铬型。其耐蚀性随含 Cr 量增多而显著增加。

铁素体不锈钢存在的问题是韧性低、脆性大，其原因是：

晶粒粗大、韧性低，因铁素体不锈钢无相变发生，因此不能用相变细化晶粒。只能通过合金化及形变控制晶粒粗化。熔炼时加入少量 Ti 元素可阻止晶粒粗化，降低形变温度可在一定程度上使晶粒细化。

高铬铁素体不锈钢在 400~550℃ 长时间停留或在此温度内缓冷时，会发生脆化，称其为 475℃ 脆性。原因是，在 475℃ 左右加热或停留时，铁素体内铬原子在母相 {100} 上偏聚或以富铬的铁铬相析出，它们与母相有共格关系，产生较大的晶格畸变，使滑移难于进行，并容易产生孪晶，成为解理断裂源，导致脆化。出现脆化可加热到 580~650℃ 保温 1~5h 后快冷，可消除 475℃ 脆性。

高铬铁素体不锈钢在 520~820℃ 长期加热时，会析出金属间化合物 FeCr 相，称为 σ 相。 σ 相为复杂六方点阵，硬度高、脆性大。 σ 相常沿晶界分布，危害很大。消除 σ 相的办法，可将钢重新加热到 820℃ 以上，使 σ 相溶入 δ 相，随后快速冷却，可消除 σ 相脆性。

20 世纪 70 年代后，美国已用电子束炉 (EB)、瑞典等国用真空氧气脱碳法 (VOD) 及真空氩氧脱碳法 (AOD) 生产出超纯铁素体不锈钢 00Cr30Mo2 等，这类超纯铁素体不锈钢中碳量仅 30×10^{-6} 以下，C+N 总量在 100×10^{-6} 以下。我国已在 20 世纪 80 年代成功开发出这类超纯高铬铁素体不锈钢，并已成功应用于化肥、制碱等强腐蚀环境中，耐蚀性能得到显著提高。

c. 马氏体不锈钢

马氏体不锈钢是低碳高铬的铁碳合金，碳质量分数一般为 0.1%~0.4%。根据需要碳质量分数可控制在 0.7%~0.9% 范围内，铬量 13% 以上。另外，加入适量 Ni, Mo 提高耐蚀性。

常用钢种有 1Cr13, 2Cr13, 3Cr13, 4Cr13 及 9Cr18 等。钢的成分及性能等如表 1-19 所示。

马氏体不锈钢含铬量高、淬透性好，锻后空冷组织为马氏体。为改善加工性能，锻后应完

表 1-19

不锈钢的成分与性能

类型	钢 种	主要化学组分的质量分数/%					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	R _m /MPa	R _{p0.2} /MPa	A/%	Z/%	α_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、气轮机叶片等
	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、刀具、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 (5×C%~0.8) Ti	1050~1075	油	100~200	空						50	高硬度的滚珠轴承、刀具、耐磨
铁素体类	1Cr17, 1Cr17Ti	≤0.12	16~18					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			化工制碱蒸发器、管等业中
	00Cr30Mo2	<0.005	29~31		2.0Mo Nb=12(C+N)				轧后退火	450	300	20	45			硝酸浓缩设备、承受高温、高浓度硝酸用的设备
	0Cr18Ni9	≤0.06	17~19	8~11		1080~1130	水			500	200	45	60			深冲不锈钢零件
奥氏体类	1Cr18Ni9	≤0.12	17~19	8~11		1100~1115	水			550	200	45	50			飞机蒙皮、隔热板、涡轮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			火箭发动机的液氮、液氢、液氟瓶等
	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
	00Cr18Ni10N	<0.03	17~19	8.50~11.50	0.12~0.22N <1.0Si <2.0Mo	1010~1150	水		空	>549	>245	>40	>50			用于化工、化肥工业的焊接件,
	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			可代替 1Cr18Ni12Mo2Ti 用于化学、化肥工业的焊接件, 可代替 1Cr18Ni12Mo2Ti

表 1-20 几种耐热钢的牌号、成分、热处理、性能及用途

类别	钢 号	化学组分的质量分数/%						热处理	力学性能					用 途
		C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	其 他	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	Z/%	HB	
珠 光 体 型	15CrMo	0.12~0.18	0.17~0.37	0.4~0.7	0.4~0.55		0.8~1.1		≥440	≥295	≥22	≥60	179	≤540℃锅炉热管、垫圈等
	12CrMoV	0.08~0.15	0.17~0.37	0.4~0.7	0.25~0.35		0.4~0.6	V; 0.15~0.30	≥440	≥225	≥22	≥50	241	≤570℃的过热蒸汽管, 导管等
马 氏 体 型	1Cr13	≤0.15	≤1.0	≤1.0			11.5~13.5		≥539	≥343	≥25	≥55	≥159	<480℃的气轮机叶片
	4Cr9Si2	0.35~0.5	2.0~3	≤0.7			8~10		≥883	≥588	≥19	≥50	269	<700℃的发动机排气阀或 <900℃的加热炉构件
	4Cr10Si2Mo	0.35~0.45	1.9~2.6	≤0.7	0.7~0.9		9~10.5		≥883	≥686	≥10	≥35	269	
奥 氏 体 型	1Cr18Ni9Ti	≤0.12	≤1.0	≤2.0		8~11	17~19	Ti: 5(C%~0.02)~0.8	≥520	≥206	≥40	≥55	187	<610℃锅炉和汽轮机过热管、构件等
	4Cr14Ni14W2Mo	0.4~0.5	≤0.8	≤0.7	0.25~0.4	13~15	13~15	W: 2.00~2.75	≥706	≥314	≥20	≥35	248	500~600℃超高参数锅炉和汽轮机零件
铁 素 体 型	1Cr17	≤0.12	≤0.75	<1.0			16~18		≥451	≥206	≥22	≥50	≥183	作 900℃以下耐氧化部件散热器、炉用部件、喷油嘴等
	0Cr13Al	≤0.08	≤1.0	≤1.0			11.5~14.5	Al; 0.10~0.30	≥412	≥177	≥20	≥60	≥183	燃气轮机叶片、退火箱、淬火台架等

全退火或高温回火处理、处理后组织为回火索氏体。最终热处理为淬火加回火处理。 3Cr13, 4Cr13, 9Cr18 主要用于制作不锈钢工具钢件, 因此淬火后需低温回火, 组织为回火马氏体加碳化物。而 1Cr13, 2Cr13 钢主要用作结构部件, 一般淬火后需高温回火处理, 组织为回火屈氏体或回火索氏体。

1.3.5.2 耐热钢

耐热钢是指在高温条件下具有热稳定性和热强性的钢种。

(1) 耐热钢的热稳定性与热强性

耐热钢常用在火力发电用蒸汽锅炉、蒸汽涡轮或燃气涡轮, 航空工业上的喷气发动机以及工业生产上的各种加热炉结构等。这些构件一般在 550℃ 以上、有的在温度高达 1100℃ 以上工作, 并且承受各种负荷, 同时接触大量的空气燃烧气流。因此, 要求钢件必须具备足够的热稳定性和热强性。热强性是指钢在高温条件抵抗塑性变形的能力, 通常以蠕变极限和持久强度来表示。如蠕变极限 $\sigma_{0.2/1000}^{700}$ 表示在 700℃, 1000 小时发生蠕变变形 0.2% 时对应的应力, 持久强度 σ_{1000}^{700} 表示在 700℃ 经 1000 小时断裂的应力。热稳定性是指钢在高温介质中, 抗高温蒸汽、空气和燃气的腐蚀、氧化能力, 一般用单位面积 单位时间的失重或增重来评价。因此耐热钢又可分为热强钢和热稳定性钢。

(2) 常用耐热钢

常用耐热钢主要有铁素体加珠光体耐热钢, 马氏体耐热钢, 奥氏体耐热钢等。

铁素体—珠光耐热钢

这类钢为低碳低合金钢, 合金元素总量小于 5% 典型钢种为 15CrMo, 12CrMoV 等。加入的 Cr 主要提高抗氧化性能, Mo 主要提高再结晶温度, V 形成弥散碳化物提高高温强度。这类钢的热处理为正火加高温回火, 组织为铁素体加索氏体。主要用作 550℃ 以下的结构部件 如过热蒸汽管、导管等。

马氏体耐热钢

马氏体耐热钢为低碳高铬合金钢。一般分为两类: 一类以 1Cr13 为代表钢种, 以及在 1Cr13 钢基础上加入 Mo, V 提高热强性 典型钢种 如 1Cr13, 15Cr11MoV 等。这类钢热处理为淬火加高温回火, 组织为回火索氏体。主要用于 500℃ 以下条件, 蒸汽轮机转子及叶片部件。另一类在 Cr 钢中加入 Si 提高热强性及抗氧化性能, 典型钢种为 4Cr9Si2, 4Cr10Si2Mo 等。主要用于制造使用温度在 750℃ 以下的内燃机气阀, 这类钢的热处理为淬火加高温回火, 组织为回火索氏体。

奥氏体耐热钢

奥氏体耐热钢是低碳高铬镍合金钢, 结构为面心立方点阵。由于原子排列紧密, 再结晶温度高。因此奥氏体耐热钢比铁素体珠光体型耐热钢及马氏体型耐热钢有更高的热强性和抗氧化性。最高使用温度可达 850℃ 左右。

这类钢加入 Cr, Ni 元素提高抗氧化性能和稳定性, 加入 W, Mo, V, Ti, Nb, Al 等提高再结晶温度, 形成特殊碳化物或金属间化合物, 提高热强性。典型钢种如 1Cr18Ni9Ti, 1Cr18Ni9Mo, 4Cr13Ni8Mn8MoVNb (GH36), 4Cr14Ni14W2Mo 等。奥氏体耐热钢可用于制作喷气发动机排气管、涡轮机叶片及高温紧固件。

其热处理是加热至 1000℃ 以上奥氏体化后水冷, 然后在比使用温度高 60~100℃ 的温度进行下一次或两次回火处理, 以保证使用温度下的组织稳定性。部分耐热钢成分、热处理及性

能见表 1-20 所示。

1.3.5.3 耐磨钢

耐磨钢是指在工况条件下，具有抵抗高压力和冲击负荷的能力，又具有优良耐磨性及韧性的钢种，如破碎机颚板、挖掘机铲齿以及坦克和矿山拖拉机履带板等。

耐磨钢一般有两种类型，高锰钢和低合金耐磨钢。

(1) 高锰钢

牌号为 ZGMn13。高锰钢经热处理后具有单一奥氏体组织，韧性好，但硬度低，一般 HB180~200。它在高压力和强烈冲击负荷作用下，钢表面发生塑性变形，产生很强的加工硬化使钢的硬度高达 HB450~550 因而具有高耐磨性。

成分特点

高锰钢主要含 Mn、C。高碳保证锰钢足够的强度、硬度和耐磨性，含碳量过低时，不能实现由形变产生的硬化效果。含碳量过高时易析出碳化物，导致钢的韧性降低。所以一般钢中碳质量分数不超过 1.3%。钢中 Mn 质量分数一般为 11%~14%。Mn 量过多增大钢冷凝时收缩量，易产生热裂，降低钢的强度和韧性。Mn 量过低，不能保证钢获得单一奥氏体组织。综合 Mn 和 C 的作用，一般钢中 Mn 与 C 质量分数比取 10~12 为宜。钢中 Si 能改善钢的铸造性能，提高钢中固溶体的硬度和强度，一般含 Si 质量分数为 0.3%~1.0%。Si 量过高易使碳化物沿晶界析出，降低钢的韧性和耐磨性，导致铸件开裂。高锰钢中含磷量应尽量低，以免在晶界形成脆性磷化物共晶体，产生低温冷脆。

热处理特点

高锰钢的铸态组织基本上由奥氏体和残余碳化物 $(Fe, Mn)_3C$ 组成。由于碳化物沿晶界析出，降低钢的强度、韧性。为了消除碳化物，获得单一奥氏体组织，必须进行热处理。通常把高锰钢加热至 1000~1100℃，保温一段时间，然后水淬，从而获得单一的奥氏体组织。将这种热处理称作水韧处理。高锰钢经水韧处理后的力学性能： R_m 为 784~981MPa， R_{eL} 为 392~441MPa， a_K 为 1960~2940kJ/m²，硬度为 HB180~220。

高锰钢的缺点

在没有外加压力或冲击力或压力和冲击力很小时，高锰钢就不能发生塑性变形，不能引起加工硬化，高锰钢的耐磨性就显示不出来。针对高锰钢使用性能不足，近年开发了超高锰钢、中锰合金化钢等钢种，并获得了优良的使用性能。

(2) 低合金耐磨钢

低合金耐磨钢属于低合金钢的一种，因此合金质量分数总量小于 5%，一般包括低碳低合金马氏体耐磨钢和中碳低合金马氏体耐磨钢及部分中碳高合金耐磨钢。

研究表明，对于工作压力或冲击力不大的工况条件应选用低碳低合金马氏体耐磨钢、中碳马氏体耐磨钢、低碳贝氏体钢比较适宜。如矿用球磨机磨球、组合铲齿尖、水轮机叶片、煤矿输煤槽等，典型低合金耐磨钢有 30Si2MnCrMoV，30Cr2MnMoV，30Cr10Mn10，41Mn2SiRE，18MnPRE，65SiMnRE 等。

4 铸 铁

铸铁是工业上应用最广的一种铸造的铁碳合金。与普通碳钢相比，铸铁含较高的碳和硅。另外，硫、磷等杂质也较多。因此，铸铁的抗拉强度、塑性及韧性较低，但铸铁有优异的铸造性能、较高的抗压强度、良好的抗震性能、减摩性能及切削加工性能。另外，铸铁熔炼成本低、工艺操作简单，因此铸铁被广泛用于机床床身，汽车、拖拉机齿轮箱，矿山机械底盘等难加工、形状复杂的部件。

1.4.1 概 述

1.4.1.1 铸铁成分、组织及分类

普通铸铁成分为：C(质量分数 2.4%~4.0%)，Si 质量分数 0.6%~3.0%)，Mn(质量分数 0.2%~1.2%)，P 质量分数 0.1%~1.2%)，S 质量分数 0.08%~0.15%)。在普通铸铁中加入适量 Cr, Ni, Mo, Cu 等元素 称为合金铸铁。铸铁组织为铁素体、珠光体或铁素体、珠光体及石墨，或者说是在钢基体上加石墨的组织。根据碳在铸铁中存在形态及石墨的形状，铸铁可分为以下几种：

白口铸铁：碳绝大部分以渗碳体形式存在，断口呈银白色；

灰口铸铁：碳绝大部分以片状石墨形式存在，断口呈灰黑色；

球墨铸铁：碳绝大部分以球状石墨形式存在；

可锻铸铁：碳绝大部分以团絮状石墨形式存在；

蠕墨铸铁：碳绝大部分以蠕虫状石墨形式存在。

1.4.1.2 铁-碳双重相图及石墨化过程

石墨(G)是铸铁中的基本相 比渗碳体更稳定。常将 Fe-G 及 Fe-Fe₃C相图画在一起，称为铁碳双重相图 如图 1-44 所示。其中部分虚线表示 Fe-G 相图 实线为 Fe-Fe₃C 相图。部分线如液相线，固溶线在图中位置没有变化，为两个相图共用。由相图看出，Fe-G 相图(图中虚线)均在对应实线左方或上方，表明比 Fe-Fe₃C 相图更稳定。

根据相图可将石墨化分为两个阶段。第一阶段为液态阶段石墨化。包括由液相中析出一次石墨、共晶转变成形成共晶石墨，以及一次渗碳体及共晶渗碳体分解而成的石墨。第二阶段石墨化，即固态阶段石墨化。包括由奥氏体中析出石墨或二次渗碳体分解得到石墨，以及共析转变时形成的石墨及共析渗碳体分解析出的石墨。

合金成分及冷却条件不同，石墨化程度也不同。如果合金冷却十分缓慢，按照 Fe-G 相图发生转变，使两个阶段石墨化充分进行，则最终组织为铁素体基体加片状石墨。如果第一阶段石墨化和奥氏体析出二次石墨化能充分进行，而共析石墨化进行得不充分，则得到组织为珠光体及铁素体基体加片状石墨。如果共析石墨化受到抑制，则得到的组织是珠光体基体加片状石墨。如果冷速过快，两阶段石墨化均被抑制，则得到白口铁。

石墨的结构如图 1-45 所示。其结构为简单六方晶格，原子呈层状排列。同一层上的原子间隙较小 为 0.142nm 结合力强 所以在层的边缘 由于这种强大结合力 容易结合铁液中扩散来的碳原子而继续长大。而层与层间距离较大，为 0.34nm 结合力转弱 故与扩散来的碳原子结合较差，不易生长，所以石墨成片状。从液相中最初析出的石墨为极细小的质点，最初这

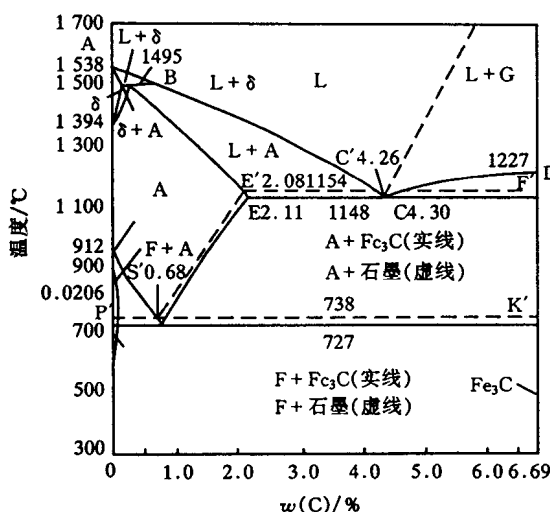


图 1-44 铁碳合金双重相图

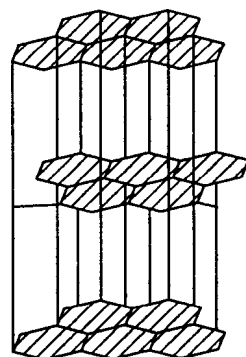


图 1-45 石墨的晶体结构

些质点的生长并不显示片状特征，由于铁水中含氧、硫等杂质不连续包围这些生长的石墨质点，使石墨质点某些部位与液相接触，这些与液相接触部位长大速度较快，而其他部位长大速度则较慢，结果一次石墨长成立体多枝片状形状。

1.4.1.3 影响石墨化的因素

影响石墨化的因素主要有化学成分及冷却条件。

(1) 化学成分

普通铸铁中合金元素主要为 C, Si, Mn, P, S 等。其中 C, Si, P 是促进石墨化元素，而 Mn, S 为阻止石墨化元素。

碳的影响 碳是强烈促进石墨化元素。并对石墨形状、大小有显著影响。当铸铁中 Si 质量分数为 2% 时 碳质量分数低于 1.7% 时 石墨为团絮状 碳质量分数为 1.7%~2.0% 时，石墨呈网状 碳质量分数为 2.0%~2.6% 时 出现晶间石墨 碳质量分数为 2.6%~3.5% 时，为细片状石墨；碳质量分数超过 3.5% 时 为粗片状石墨。

硅的影响 硅也是强烈促进石墨化元素。由于硅与铁原子结合力较强，硅溶于铁水及铁素体中不但削弱铁碳原子间的结合力，而且会改变共晶点与共析点的成分与温度，随硅量提高，共晶转变与共析转变温度提高，共晶与共析含碳量降低，这些均有利于石墨的析出。通常在考虑硅的影响时，把硅量折合成碳量，并把原碳量与硅折合的碳量之和称为碳当量，磷也有与硅类似作用，因此表示为：

$$C_E = w(C) + \frac{1}{3}w(Si + P)$$

式中 C_E ——碳当量

硫的影响 硫为强烈阻止石墨化元素，在固溶体中溶解度很小，硫质量分数超过 0.02% 就能形成 FeS 或 MnS。当锰量低时 硫以 Fe-FeS 共晶分布于奥氏体与共晶石墨间，如锰量足够 则形成点状 MnS。另外 硫降低铁水流动性 使铸铁内含较多气泡 因此 硫是有害元素 应尽量降低，一般在 0.15% 以下。

④ 锰的影响 锰能溶于铁素体和渗碳体中，增强铁原子与碳原子间的结合力，扩大奥氏

体区 阻止共析转变时的石墨化 促进珠光体基体的形成。另外 锰为阻止石墨化元素 锰与硫形成 MnS，能抵消硫的有害作用。锰质量分数应控制在 0.4%~1.0% 为宜。

磷的影响 磷为石墨化元素，对碳当量的影响，可以从公式推算出来。磷在铁中溶解度很小 在铸铁中主要形成 Fe₃P，Fe₃P 常以二元或三元共晶的形态存在。磷共晶性质即硬又脆 在铸态组织中呈孤立、细小、均匀分布时 可提高铸铁耐磨性。当以连续网状分布时 则降低铸铁强度、增大脆性。另外，磷使共晶点左移，降低铸铁熔点和共晶温度，提高铁水的流动性，改善铸造性能。一般铸铁中磷质量分数为 0.3% 以下，仅在含磷耐磨铸铁中可控制在 0.4%~1.0% 左右。

(2) 冷却速度影响

铸件的冷却速度对石墨化程度有较大的影响。冷速越慢、铸件壁厚越大、石墨化越充分，越容易得到铁素体灰口铁 而冷速越大、铸件越薄、石墨化越难进行 越容易得到白口铁。

铸铁成分、铸铁的壁厚对铸铁组织的影响 如图 1-46 所示。

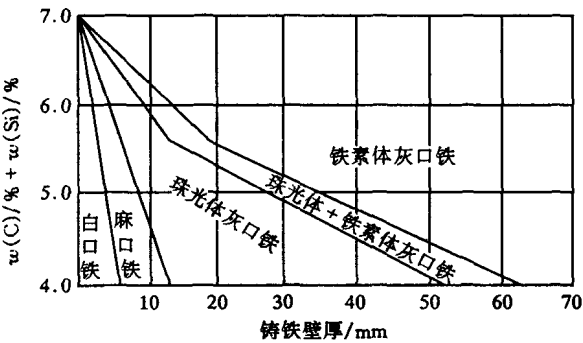


图 1-46 铸铁成分、铸铁的壁厚对铸铁组织的影响

1.4.2 灰口铁

1.4.2.1 灰口铸铁的牌号 成分及组织

灰口铸铁根据直径 30mm 的单铸试样的抗拉强度进行分级。按 GB9439-88 规定 灰口铸铁共分 6 个牌号。其中‘HT’，为灰口铁汉语拼音字首，后面数字为最低抗拉强度。其牌号和性能见表 1-21。

表 1-21 灰口铸铁牌号、显微组织、性能及应用

牌 号	铸件壁厚 /mm	最低抗拉强度 /MPa	显微组织		性能和应用举例
			基 体	石 墨	
HT100	2.5~10	130	铁素体 + 珠光体	粗片状	铸造性能好,工艺简便,铸造应力小。如盖、外罩、手 轮、支架、重锤等
	10~20	100			
	20~30	90			
	30~50	80			
HT150	2.5~10	175	铁素体 + 珠光体	较粗片状	性能特点和 HT100 基本相同。适用于承受中等应 力的零件,如机床底座、齿轮箱、床身、轴承座等
	10~20	145			
	20~30	130			
	30~50	120			

续表 1-21

牌 号	铸件壁厚 /mm	最低抗拉强度 /MPa	显微组织		性能和应用举例
			基 体	石 墨	
HT200	2.5~10	220	珠光体	中等片状	强度较高,耐磨、耐热性较好,减震性也良好,铸造性能较好,但需进行人工时效处理。适用于承受较大应力的零件如气缸、齿轮、床身、活塞、齿轮箱、油缸等
	10~20	195			
	20~30	170			
	30~50	160			
HT250	4~10	270	细珠光体	较细片状	
	10~20	240			
	20~30	220			
	30~50	200			
HT300	10~20	290	索氏体 或 屈氏体	细小片状	高强度,高耐磨性,白口倾向大,铸造性能差,铸后需进行人工时效处理。适用于制作承受高弯曲应力及高抗拉应力的重要零件,如剪床、压力机的床身、齿轮、大型发动机的缸套、泵体、阀体等
	20~30	250			
	30~50	230			
HT350	10~20	340			
	20~30	290			
	30~50	260			

灰口铸铁化学成分的质量分数一般是 $w(C) = 2.5\% \sim 4.0\%$, $w(Si) = 1.0\% \sim 2.5\%$, $w(Mn) = 0.6\% \sim 1.2\%$, $w(P) \leq 0.3\%$, $w(S) \leq 0.15\%$ 。碳当量 C_E 控制在共晶点附近,一般约 4%。

灰口铸铁组织由片状石墨及金属基体组成。根据石墨化程度区别,基本可以分为铁素体,铁素体加珠光体及珠光体。灰口铸铁的组织如图 1-47 所示。

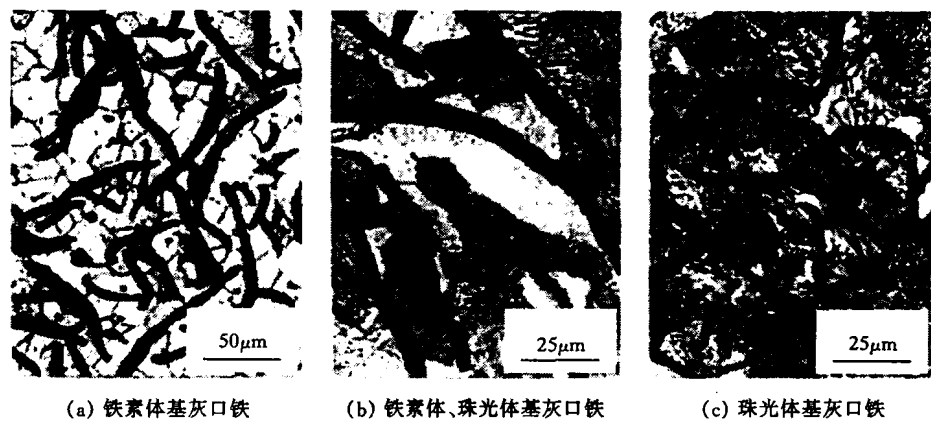


图 1-47 灰口铸铁的显微组织

铁素体灰口铁 HT100 用来制造盖、罩、手轮、支架等负荷低的非重要零件。铁素体加珠光体灰口铁 HT150 用来制造齿轮箱底座、工作台等承受中负荷零件。珠光体灰口铁 HT200, HT250 用来制作气缸套、齿轮、床身、轴承座等重要零件 HT300 及 HT350 经孕育处理,用来制作齿轮、凸轮、车床卡盘、高压液压筒等承受高负荷零件。

高强度铸铁的组织一般为珠光体加细片状石墨。为得到这种组织必须减少 C, Si 量 降低石墨化程度,增大冷却速度。并经硅质量分数为 75% 的硅铁及硅质量分数为 60%~65% 的硅钙合金经孕育处理后,最终得到珠光体加细片状石墨组织。

1.4.2.2 灰口铸铁热处理

灰口铸铁热处理主要用于消除铸件内应力，稳定尺寸，改善切削加工及提高耐磨性等。

(1) 消除内应力退火

为防铸件变形及开裂，应进行消除内应力退火。工艺为将铸件缓慢加热至 $500\sim 560^{\circ}\text{C}$ 保温后 随炉冷却至 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 出炉空冷。

(2) 消除白口、降低硬度的退火

铸件由于冷却速度快，出现白口，硬度高难加工，应采用退火及正火处理。退火工艺为加热至 $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ 保温 $1\sim 4\text{h}$ ，随炉缓冷至约 500°C ，出炉空冷。得到铁素体基或铁素体加珠光体基灰口铁 如保温 $1\sim 4\text{h}$ 采用正火即出炉空冷 得到珠光体基灰口铁。

(3) 表面淬火

为提高灰口铸铁表面硬度及耐磨性，可采用高、中频感应淬火或火焰淬火。为确保淬火效果，希望预淬铸件为孕育铸铁，组织为珠光体加细片状石墨。经表面淬火后，表面硬度达 HRC55 左右、耐磨性能显著提高。

1.4.3 可锻铸铁

可锻铸铁是由一定成分的白口铁经石墨化退火得到的一种高强度铸铁。实际上可锻铸铁不能锻造，所谓可锻是指铸铁中石墨呈团絮状分布，对基体破坏小，使其具有比灰口铁高的强度、塑性及韧性而得名。

1.4.3.1 可锻铸铁牌号、性能及组织。

可锻铸铁从组织及性能上可分为黑心可锻铸铁、珠光体可锻铸铁及白心可锻铸铁。表 1-22 列出各类可锻铸铁的牌号与力学性能。

其中牌号‘KT’为‘可铁’二字汉语拼音字首。后面‘H’及‘B’分别表示黑心可锻铸铁及白心可锻铸铁，‘Z’表示珠光体可锻铸铁，后面数字分别表示最低抗拉强度及最低延伸率。

黑心可锻铸铁及珠光体可锻铸铁是由白口铁长时间石墨化退火得到的。如白口铁退火中两个阶段石墨化充分，将得到铁素体加团絮状石墨的组织，称铁素体可锻铸铁。其断口心部由于铁素体基体加石墨而呈黑色，表面退火时脱碳呈灰白色，故称黑心可锻铸铁。如白口铸铁退火时，第一阶段及析出二次石墨的石墨化充分，而后快速通过共析转变温度，则共析渗碳体不分解，得到珠光体加团絮状石墨，为珠光体可锻铸铁。如白口铸铁在氧化气氛中退火，则表层完全脱碳 为铁素体组织 心部为珠光体加团絮状石墨 断口中心呈白色 表面为暗灰色 故称白心可锻铸铁。白心可锻铸铁生产工艺复杂，退火周期长，应用较少。铁素体可锻铸铁及珠光体可锻铸铁的组织如图 1-48 及 1-49 所示。

黑心可锻铸铁与珠光体可锻铸铁相比，塑性及韧性较好，但强度及耐磨性稍差。

1.4.3.2 可锻铸铁的成分及石墨化退火

可锻铸铁生产过程是先得到白口铸件，而后石墨化退火。为得到白口，应降低促进石墨化元素 如 降低 C、Si 量并增加阻止石墨化元素 Mn、Cr 的量 但 C、Si 量不能降得过多，否则会严重影响石墨化退火周期。一般将可锻铸铁成分控制在 $w(\text{C})=2.4\%\sim 2.8\%$ ， $w(\text{Si})=0.8\%\sim 1.4\%$ ， $w(\text{Mn})=0.3\%\sim 0.6\%$ ， $w(\text{S})$ 和 $w(\text{P})$ 则小于 0.18% 。

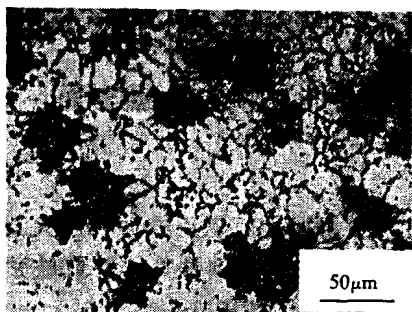


图 1-48 铁素体可锻铸铁组织

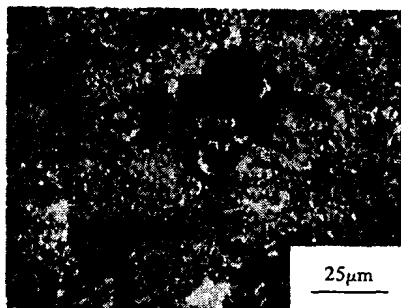


图 1-49 珠光体可锻铸铁组织

表 1-22

可锻铸铁牌号、力学性能及应用

类型	牌 号	试样直径 d/mm	抗拉强度 σ_b/MPa \geq	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ \geq	伸长率 \geq	硬 度 /HBS	应 用 举 例
黑心 可锻 铸铁	KTH300-06	12 或 15	300		6	≤ 150	适用于承受低动载荷及静载荷、要求气密性好的零件,如管道配件、中低压阀门等
	KTH330-08		330		8		适用于承受中等动载荷及静载荷的零件,如农机上的犁刀、车轮壳、钢丝绳扎头等
	KTH350-10		350	200	10		适用于承受较高的冲击、振动零件如汽车、拖拉机上的前后轮壳、制动器、铁道零件、冷暖气器接头、船用电机壳等
	KTH370-12		370		12		
珠光 体可 锻铸 铁	KTZ450-06	12 或 15	450	270	6	150~200	适用于承受较高载荷、耐磨损并要求有一定韧性的零件,如曲轴凸轮轴、连杆、齿轮、滑动轴承、传动链条、矿车轮等
	KTZ550-04		550	340	4	180~250	
	KTZ650-02		650	450	2	210~260	
	KTZ700-02		700	530	2	240~290	
白心 可锻 铸铁	KTB350-04	9	340		5	≤ 230	适用于薄壁铸件(壁厚 $<15\text{mm}$)和焊后不需进行热处理的零件。因工艺复杂、生产周期长、强度及耐磨性较差,故应用不多
		12	350		4		
		15	360		3		
	KTB380-12	9	320	170	13	≤ 200	
		12	380	200	12		
		15	400	210	8		
	KTB400-05	9	360	200	8	≤ 220	
		12	400	220	5		
		15	420	230	4		
	KTB450-07	9	400	230	10	≤ 220	
		12	450	260	7		
		15	480	280	4		

石墨化退火是将白口铸件加热至 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$, 使珠光体转变为奥氏体。渗碳体完全分解, 形成团絮状石墨, 属石墨化第一阶段, 若从高温随炉缓冷到 $720\sim 750^{\circ}\text{C}$ 完成第二阶段石墨化, 则得到铁素体可锻铸铁; 若第一阶段石墨化后出炉空冷, 则得到珠光体可锻铸铁。可锻铸铁石墨化退火周期长, 一般可达 $70\sim 80\text{h}$ 或更长时间, 为缩短退火时间, 采用“低温时效”。低温时效是将退火工件先在 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 加热 $3\sim 6\text{h}$ 造成碳原子偏聚, 从而促进高温退火时渗碳体分解, 这一工艺可显著缩短石墨化过程, 使退火时间缩至 $10\sim 15\text{h}$ 左右。

1.4.4 球墨铸铁

石墨呈球状的铸铁，称为球墨铸铁或球铁。由于石墨球化，减弱了石墨对基体的破坏及应力集中，因此球墨铸铁具有高强度、高塑性及高韧性。其性能已接近于钢的性能，因此得到非常广泛的应用。

1.4.4.1 球墨铸铁化学成分及球化处理

球铁成分特点是 C、Si 含量较高，Mn 量较低，S、P 含量控制严格，同时残存 Mg 及 RE 元素。碳当量一般为 4.5%~4.7%，属于过共晶铸铁。若碳当量过低，石墨球化不良；碳当量过高，容易石墨漂浮，适当提高硅含量，可降低因球化处理时，由于加镁及稀土增加白口化倾向，促进石墨析出，有利于得到铁素体基球铁。适当降低硅含量，有利于得到珠光体球铁，球铁中 Mn 质量分数在 1%以下，S 质量分数在 0.03%以下，P 质量分数在 0.1%以下。

球化处理是在铁水中加入球化剂。我国常用球化剂为镁、稀土及稀土硅镁合金三种。纯镁是强阻止石墨化元素，有增加白口倾向，另外，纯镁加入铁水中反应激烈，烧损严重，铸件质量差。我国广为使用的球化剂为稀土硅铁镁合金。稀土质量分数 17%~25%，镁质量分数 3%~12%，硅质量分数 34%~42%，其余为铁。采用这种球化剂，球化反应平稳，用冲入法加入铁水包中，操作简便。

因镁及稀土元素均为强阻止石墨化元素，铁水经球化后易出现白口，难以继续产生石墨核心，因此球化同时，必须孕育处理，即加入强促进石墨化元素，一般用硅质量分数为 75%的硅铁及硅钙合金。若获珠光体球铁时，孕育剂质量分数为 0.5%~1.0%，若获铁素体球铁时，加入量为 0.8%~1.6%。

1.4.4.2 球铁牌号、组织与性能

根据 GB/T1348-1988 规定，球铁牌号用球铁汉语拼音字首 QT 及后面数字组成，后面第一组数字为最低抗拉强度，第二组数字为最低延伸率。其牌号性能见表 1-23。

球铁组织主要由金属基体与球状石墨组成。

表 1-23 球墨铸铁牌号性能及应用

牌 号	基本类型	抗拉强度 σ_b /MPa \geq	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa \geq	伸长率 δ / % \geq	硬 度 /HBS	应 用 举 例
QT400-18	铁素体	400	250	18	130~180	用于汽车、拖拉机的牵引框、离合器及减速器等 的壳体、农机具的犁托、牵引架、高压阀门 的阀体、阀盖、支架等
QT400-15		400	250	15	130~180	
QT450-15		450	310	10	160~210	
QT500-7	铁素体 + 珠光体	500	320	7	170~230	内燃机的机油泵齿轮、水轮机的阀门体，铁路 机车车辆的轴瓦等
QT600-3		600	370	3	190~270	
QT700-2	珠光体	700	420	2	225~305	柴油机和汽油机的曲轴、连杆、凸轮轴、气缸 套、空压机和气压机的曲轴、缸体、缸套、球磨 机齿轮等
QT800-2	珠光体或 回火组织	800	480	2	245~335	
QT800-2	贝氏体或 回火马氏体	900	600	2	280~360	汽车螺旋锥齿轮、拖拉机减速齿轮、农机具耙 片等

球铁基体组织有铁素体基，铁素体加珠光体基及珠光体基三种，组织如图 1-50 所示。经适当处理还可获下贝氏体或回火屈氏体及回火马氏体组织等。一般认为，石墨球越细小，强度、塑性、韧性越高。如球径为 0.05~0.11mm 的珠光体球铁 σ_b 达 676MPa, δ 为 1.1% 而球径为 0.04~0.06mm 时, σ_b 达 784MPa, δ 为 2.6%。由于球铁有优异的性能，在制造负荷较大，受力复杂的铸件方面获得广泛应用。铁素体球铁用于汽车后桥壳，机械机座，受压阀门等，而珠光体球铁用于汽车 拖拉机曲轴 连杆、齿轮、机床主轴、气缸等部件。

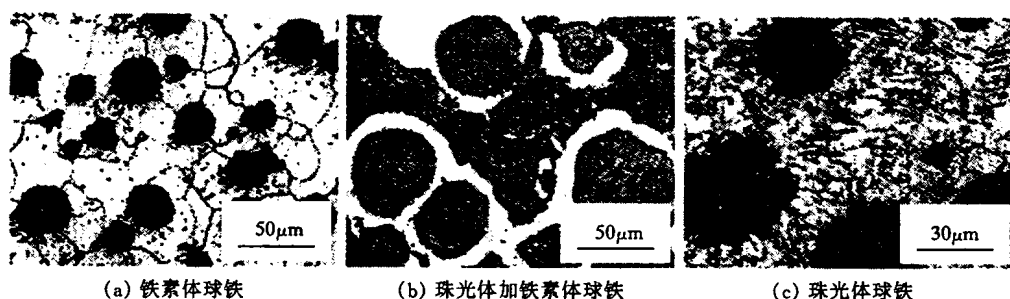


图 1-50 球墨铸铁的显微组织

1.4.4.3 球铁热处理

球铁热处理有退火、正火、调质及等温淬火等。

(1) 退火

高温石墨化退火：球墨铸铁白口倾向大，铸态组织中常出现莱氏体和自由渗碳体，使铸件脆性增大。为消除白口倾向，要进行高温石墨化退火，即加热至 900~950℃ 保温 1~4h 进行第一阶段石墨化，然后炉冷至 720~780℃ 保温 2~8h 进行第二阶段变石墨化，得到铁素体球铁 若 900~950℃ 保温后炉冷至 600℃ 空冷，则得到珠光体加铁素体球铁。

低温石墨化退火：球墨铸铁铸态组织中不存在一次渗碳体，而只有珠光体与铁素体共存时 加热至 720~760℃ 保温 3~6h 进行第二段石墨化，得到铁素体球铁。

(2) 正火

正火的目的是使铸态下铁素体加珠光体组织转变为珠光体并使组织细化。根据正火温度可分高温正火与低温正火。

高温正火 加热 800~950℃ 保温 1~3h 为完全奥氏体化正火 而后空冷、风冷或喷雾等，得到珠光体球铁，为消除应力还要经回火处理。工艺为 550~600℃ 保温 2~4h 空冷。

低温正火：部分奥氏体化正火。加热 820~860℃ 保温 1~4h 空冷 得到珠光体加少量铁素体加球状石墨的组织。

(3) 调质处理

对要求力学性能高的铸件，应进行调质处理，得到回火索氏体加球状石墨组织。淬火加热到 850~900℃ 保温 2~4h 油冷 550~600℃ 回火 4~6h，其性能高于正火处理球铁。可用于受力复杂、综合性能要求高的铸件 如曲轴、连杆等。

(4) 等温淬火

等温淬火的目的是得到下贝氏体组织。工艺为：加热至 850~920℃ 保温后放入 250~350℃ 硝盐中，等温 30~90min，取出空冷，使奥氏体转变为下贝氏体。等温淬火后应低温回火，以使残余奥氏体转变为下贝氏体或等温后空冷的少量马氏体转变成回火马氏体。等温淬

火后，球墨铸铁不仅强度高，而且塑性、韧性好。适于要求综合性能高的部件及易变形开裂部件的处理。

1.4.5 蠕墨铸铁

蠕墨铸铁是近年开发的一种高强度铸铁。其石墨形状介于片状与球状之间，呈蠕虫状。

蠕墨铸铁铁液成分与球墨铸铁相似，采取冲入法向铁液中加蠕化剂，常用蠕化剂为稀土硅铁和镁钛铁合金。蠕墨铸铁牌号、力学性能与用途见表 1-24。由表可知，蠕墨铸铁性能介于基体组织相同的灰铸铁和球墨铸铁之间。当成分一定时，其强度及韧性高于灰铸铁。

但塑性、韧性低于球铁。蠕墨铸铁铸造性能及减震性能优于球铁。蠕墨铸铁广泛用于制造电动机外壳，机床床身、机座、钢锭模、飞轮、阀体等。图 1 51 为蠕墨铸铁显微组织。

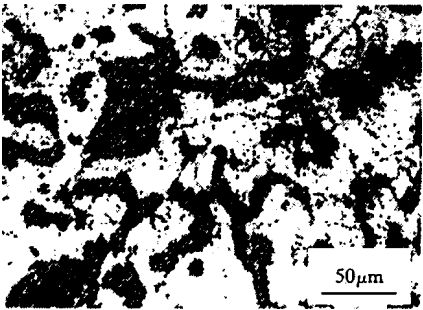


图 1-51 蠕墨铸铁显微组织

表 1-24 蠕墨铸铁牌号、力学性能与用途

牌 号	力学性能				组 织	用 途 举 例
	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	HBS		
	不小于					
RuT260	260	195	3	121~197	铁素体 + 石墨	增压器废气进气壳体、汽车底盘零件等
RuT300	300	240	1.5	140~217	铁素体 + 珠光体 + 石墨	排气管、变速箱体、气缸盖、液压件、纺织机零件、钢锭模等
RuT340	340	270	1.0	170~249	珠光体 + 铁素体 + 石墨	重型机床零件、大型齿轮、箱体、箱盖机座、飞轮、起重机卷筒等
RuT380	380	300	0.75	193~274	珠光体 + 石墨	活塞环、气缸套、制动盘、钢球研磨盘
RuT420	420	335	0.75	200~280		

1.4.6 合金铸铁

通过合金化及热处理，开发了耐磨、耐热及耐蚀性能的合金铸铁。

(1) 耐磨铸铁

耐磨铸铁分减摩铸铁和抗磨铸铁两大类。

减摩铸铁在润滑、黏着磨损条件下工作。如机床导轨、发动机缸套、轴承等。抗磨铸铁在磨料磨损条件下工作、如轧辊、磨球等。

减摩铸铁 减摩铸铁组织是在软基体上嵌有坚硬强化相，软基体磨损后有沟槽能贮油，渗碳体硬承受摩擦。耐磨性随珠光体量增多而提高，片状珠光体比粒状珠光体耐磨性好，细片状珠光体比粗片状珠光体好，球墨铸铁耐磨性优于片状石墨铸铁，但球墨铸铁减震性差，铸造性不如灰铸铁。简言之，减摩铸铁一般采用灰口铸铁，其组织为细片状珠光体加片状石墨。采用合金化有利于强化基体，增加珠光体量，及形成坚硬耐磨质点。

在普通灰口铸铁基础上加磷 ($w(P)=0.4\% \sim 0.7\%$) 可形成高磷铸铁 在高磷铸铁基础上加入铜 ($w(Cu)=0.6\% \sim 0.8\%$) 及钛 ($w(Ti)=0.1\% \sim 0.15\%$) 形成磷铜钛铸铁 以及近年

开发的含硼($w(\text{B})=0.02\% \sim 0.2\%$) 耐磨铸铁 均具有优良的减摩性能。

抗磨铸铁 抗磨铸铁在干摩擦及磨料磨损条件下工作, 磨损严重, 因此希望具有高的耐磨性和均匀的硬度, 合适的组织为白口铁加合金化。

在白口铁中加入 Cr, Mo, Cu, V, B 元素 形成合金白口铸铁 加入 Cr, Ni, B 提高淬透性 形成马氏体合金白口铁, 将铁液注入金属膜, 形成激冷铸铁, 以及组织为马氏体加碳化物加球状石墨的中锰合金球墨铸铁, 均具有优良的抗磨性, 广泛用于轧辊、车轮、磨球、拖拉机履带板等抗磨损部件。

(2) 耐热铸铁

铸铁加入 Cr, Al, Si 元素合金化, 可使铸件表面形成致密的氧化膜, 提高抗氧化性能; 这些元素能提高相变点, 使合金组织为单相铁素体, 在使用条件下不发生相变及石墨化。使耐热温度可达 1100°C , 合金元素可单独加入也可复合加入, 复合加入效果更好。单独加入时, Cr 质量分数大于 8% , Al 质量分数大于 10% , Si 质量分数大于 6% 。常用耐热铸铁的成分及性能见表 1-25。耐热铸铁广泛用于加热炉炉底板, 换热器, 废气管道, 压铸模具, 热处理炉传送链等铸件上。

(3) 耐蚀铸铁

在石油化工及酸、碱、盐介质中服役的铸铁, 具有较高的耐蚀性。普通铸铁中, 组织一般由铁素体、渗碳体及石墨组成, 其中铁素体电位最低, 渗碳体次之, 石墨电位最高; 在电化学腐蚀下, 铁素体为阳极, 渗碳体及石墨相为阴极, 铁素体将不断被腐蚀。为提高铸铁耐蚀性, 应降低石墨量 以减少阴极相 另外 加入 Cr, Ni, Cu, Mo 等元素可提高基体的电极电位, 加入 Si, Al, Cr 等可形成致密的保护膜, 均能显著提高铸铁的耐蚀性。

常用的高硅耐蚀铸铁如, NTSi-15 及 NSTSi15RE 等 其组织为含硅铁素体 细小石墨及硅化铁组成。此类铸铁广泛用于耐酸泵、管道、阀门等铸件。

高铝耐蚀铸铁各组分的质量分数为 $w(\text{Al})=4\% \sim 6\%$, $w(\text{C})=2.8\% \sim 3.3\%$, $w(\text{Si})=1.2\% \sim 2.0\%$, $w(\text{Mn})=0.5\% \sim 1.0\%$, $w(\text{P})<0.2\%$, $w(\text{S})<0.12\%$ 。组织为珠光体加铁素体加石墨及少量 Fe_3Al 。由于具有较好的耐蚀性, 主要用于氯化铵、硫酸铵、重碳酸铵等设备上。另外, 其耐热性能优良, 使用温度可高达 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 。

高铬耐蚀铸铁中 Cr 质量分数可达 $26\% \sim 36\%$, Cr 的加入一方面提高基体电极电位, 另一方面可形成致密防护膜, 因此具有优良的耐蚀性能。常用于冷凝器、蒸馏塔、离心泵、导管和化工铸件上。

表 1-25 耐热铸铁的化学成分和力学性能

耐热铸铁名称	耐热铸铁各化学组分的质量分数/%							耐热温度 /℃	在室温下的力学性能	
	w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)	w(Cr)	其他		σ_b /MPa	HB
含铬耐热铸铁 RTCr-0.8	2.8~3.6	1.5~2.5	1.0	0.3	0.12	0.5~1.1		600	>180	207~285
含铬耐热铸铁 RTCr-1.5	2.8~3.6	1.7~2.7	1.0	0.3	0.12	1.2~1.9		650	>150	207~285
高铬铸铁	0.5~1.0	0.5~1.3	0.5~0.8	1.0	0.08	26~30		1000~1100	380~410	207~220
高硅耐热铸铁 RQTSi-5.5	2.2~3.0	5.0~6.0	1.0	0.2	0.12	0.5~0.9		850	>100	140~255
高硅耐热球磨铸铁 RQTSi-5.5	2.4~3.0	5.0~6.0	0.7	0.1	0.03		Mg+RE 0.06	900~950	>220	228~321
高铝铸铁	1.2~2.0	1.3~2.0	0.6~0.8	0.2	0.03	Al 20~24		900~950	110~170	170~200
高铝球磨铸铁	1.7~2.2	1.0~2.0	0.4~0.8	0.2	0.01	Al 21~24		1000~1100	250~420	260~300
硅铝耐热球铁 (其中 Al+Si 为 8.5%~10.0%)	2.4~2.9	4.4~5.4	0.5	0.1	0.02	Al 4.0~5.0		950~1050	220~275	

思 考 题

1. 碳钢中有哪些杂质元素？其对钢的性能产生何种影响？如何避免和减轻杂质元素的有害影响？
2. 分析下列钢号的含义，举例说明其用途及简述热处理工艺。
Q235, 16Mn, 45, T10A, ZG310-570
3. 试述奥氏体的形成过程及细化奥氏体晶粒的方法。
4. 何谓奥氏体的本质晶粒度、实际晶粒度、起始晶粒度？试说明晶粒大小对性能的影响。
5. 讨论含碳量对碳钢 TTT 曲线的影响。
6. 珠光体形态有片状、粒状两种形态，简要说明形态不同对钢的性能有何影响。如何获得片间距更小、碳化物更细小的珠光体？
7. 讨论钢中板条马氏体与针片马氏体的结构、组织与性能差异。马氏体相变特点如何？马氏体强化有哪些方式？
8. 讨论贝氏体的结构、组织与性能特点。
9. 试述淬火钢回火时的组织转变。
10. 何谓第一类回火脆性和第二类回火脆性？简述脆性产生的原因与消除办法。
11. 何谓淬透性、淬硬性？说明影响淬透性、淬硬性及淬透层深度的因素。
12. 降低淬火冷却过程中的变形与开裂应采取哪些措施？
13. 如何把碳质量分数为 0.8% 的碳钢的球化组织处理成为：①细片状珠光体？②粗片状珠光体？比原来组织更细的球化组织？
14. 如何把含碳 0.4% 的退火碳钢处理成为：①在大块游离铁素体和铁素体基体上分布着细球状碳化物？②在铁素体基体上均匀分布着细球状碳化物？
15. 假定将已淬火而未经回火（马氏体组织）且碳质量分数为 0.8% 的碳钢工件放入 800℃ 炉内，说明上述组织对奥氏体化时间有什么影响。如果随后淬火发现工件上有裂纹，试解释产生裂纹的原因。
16. 用 T10A 钢制造简单工具 其工艺过程为 锻造 → 热处理 → 机加工 → 热处理。
 - (1) 写出各热处理工序的名称和作用；
 - (2) 制定出最终热处理工艺规范（加热温度、冷却方法）；
 - (3) 写出最终热处理后的显微组织，并估算出硬度；
 - (4) 热处理过程中可能出现的缺陷有哪些？如何避免？
17. 用碳质量分数为 1.2% 的两个碳钢试样，分别加热至 780℃ 和 860℃，保温相同时间，然后以大于其 v_k 的冷速冷至室温，试问：
 - (1) 哪一个温度淬火后马氏体中含碳量较多？
 - (2) 哪一个温度淬火后残余奥氏体较多？
 - (3) 哪一个温度淬火后未溶碳化物较少？
 - (4) 哪一个淬火温度合适？为什么？
18. 试述合金元素在钢中与铁、碳的相互作用。
19. 总结合金元素对钢加热转变、冷却转变及回火转变的影响。
20. 讨论合金元素对钢 TTT 曲线的影响。
21. 合金元素提高淬透性的原因是什么？常用来提高淬透性的元素有哪些？
22. 合金元素提高钢回火稳定性的原因是什么？常用来提高回火稳定性的元素有哪些？
23. 试述影响材料强度的因素及提高强度的途径。
24. 试述影响材料韧性的因素及提高韧性的途径。

25. 讨论如何使晶粒细化, 如何使碳化物细化与均匀化。晶粒细化及碳化物细化与均匀化对材料性能产生哪些影响?
26. 讨论高速钢中合金元素的作用及高速钢热处理工艺特点。
27. 指出下列钢种类别, 合金元素作用, 热处理特点, 使用状态下组织及其发展趋势。
09CuPTi, 15MnVN, 20CrMnTi, 40CrNiMo, 50CrVA, GCr15, CrWMn, Cr12MoV, 5CrMnMo, 1Cr18Ni9Ti, 4Cr13, 00Cr30Mo2, 12CrMoV, ZGMn13
28. 解释名词:
淬透性 回火脆性 回火稳定性 二次硬化 红硬性 热强性 蠕变极限 固溶强化 细晶强化 析出强化 加工硬化 屈氏体与回火屈氏体 魏氏组织 粒状贝氏体。
29. 滚齿机上的螺栓一般用 45 钢制造 但错用了 T12 钢。其退火、淬火都按 45 钢的处理工艺进行, 问处理后 T12 钢最终组织如何? 性能如何?
30. 用 9SiCr 钢制成园板牙 其工艺路线为 锻造→球化退火→机加工→淬火→低温回火→磨面平→开槽开口。
试分析: ①球化退火、淬火及回火的目的; ②球化退火、淬火及回火的大致工艺; ③画出球化退火、淬火及回火后的组织。
31. 综述近年来热处理技术的新进展。
32. 列表总结灰口铸铁、球墨铸铁、可锻铸铁、蠕墨铸铁及白口铸铁的牌号表示方法、化学成分、生产方法、铸态组织、热处理、性能及用途等方面的特点。
33. 试比较 HT150 和退火状态的 20 钢的成分组织以及下列性能:
抗拉强度 ②抗压强度 ③硬度 ④减摩性 ⑤铸造性能 ⑥焊接性能 ⑦锻造性能 ⑧切削加工性能。
34. 试指出下列铸件应采用何种铸铁及何种热处理工艺, 为什么?
机床床身; ②柴油机曲轴; ③液压泵壳体; ④犁铧 ⑤球磨机衬板。

参 考 文 献

1. 崔忠圻主编. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1989
2. 王健安主编. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1980
3. 郑明新主编. 工程材料. 第 2 版. 北京: 清华大学出版社, 1998
4. 朱张校主编. 工程材料. 第 3 版. 北京: 清华大学出版社, 2004
5. 赵昌 谢辅洲 孙文山. 材料科学基础哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000
6. 赵昌 谢辅洲 孙振国. 材料科学基础, 哈尔滨 哈尔滨工业大学出版社, 2003
7. 潘强 朱美华 董建华. 工程材料. 上海: 上海科学技术出版社 2003
8. 王昆林编著. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 2003
9. 王晓敏编著. 工程材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社 2003
10. 周凤云主编工程材料及应用. 武汉: 华中理工大学出版社 1999
11. 吴培英主编. 金属材料学. 北京: 国防工业出版社, 1981
12. 章守华 吴承建主编. 钢铁材料学. 北京: 冶金工业出版社 1992
13. 费林 R A 等. 工程材料及其应用. 陈敏熊译. 北京: 机械工业出版社, 1986
14. 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
15. 熊剑主编. 国外热处理新技术. 北京: 冶金工业出版社 1990
16. 安玉昆主编. 钢铁热处理. 北京: 机械工业出版社 1985
17. [美] 罗尔斯 K M 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

18. 李见主编,金属学原理,沈阳:东北工学院出版社,1991
19. 师昌绪编,新型材料与材料科学,北京:科学出版社,1988
20. 刘永铨主编,钢的热处理,北京:冶金工业出版社,1981
21. 史密斯 W F著,工程材料的组织与性能,张泉等译,北京:冶金工业出版社,1983
22. 布瑞克 R M等著,工程材料的组织与性能,王健安等译,北京:机械工业出版社,1984
23. 王笑天主编,金属材料学,北京:机械工业出版社,1987
24. 项程云主编,合金结构钢,北京:冶金工业出版社,1999
25. 邓玉昆 陈景榕 王世章主编,高速工具钢,北京:冶金工业出版社,2002
- 26.[日] 濑户浩藏著,轴承钢,陈洪真译,北京:冶金工业出版社,2003
- 27.[日] 清永欣吾著,工具钢,陈洪真 沈梨庭译,北京:冶金工业出版社,2003
28. Charles O Smith. The Science Of Engineering Materials(Third Edition). Englewood. Cliffs New Tersey: Prentice Hall Inc, 1986
29. 中国机械工程学会铸造分会编,铸造手册 铸铁,第2版,北京:机械工业出版社,2002
30. 林慧国,林钢 吴静雯主编,袖珍世界钢号手册,第3版,北京:机械工业出版社,2004

第 2 章 有色金属及其合金

有色金属及其合金是金属材料的另一大类。有色金属及其合金具有许多钢铁材料不具备的特殊性能,如比强度高、导电、导热性及耐蚀性优良等。因此,有色金属及其合金在航天、航海、机电及日常生活等多方面起着重要作用。有色金属及合金种类较多,本章仅对铝及其合金、铜及其合金、镁及其合金、钛及其合金作简单介绍。

2.1 铝及铝合金

2.1.1 纯铝

铝是地球上蕴藏量最丰富的金属,约占地壳质量的 8% 左右。铝的密度为 2.7g/cm^3 为钢的 $1/3$ 但其比强度高。

铝具有优良的导电性能和导热性能。纯铝还具有优良的抗蚀性能。

纯铝中含有铁、硅、铜、锌等杂质元素。按其纯度可分为工业纯铝,工业高纯铝及高纯铝。

工业纯铝的纯度为 98%~99.0% 牌号为 L1, L2, … L5。“L”为“铝”字汉语拼音首字母,后面数字愈大,纯度愈低。工业高纯铝的纯度为 99.85%~99.9% 牌号为 L0, L00 等。高纯铝纯度为 99.93%~99.996% 牌号有 L01, L02, L03, L04 等 编号越大 纯度越高。

工业纯铝主要用来制作铝箔、电缆、日用器皿等。高纯铝及工业高纯铝主要用于科学研究、制作电容器、铝箔、包铝等。

2.1.2 铝合金

纯铝强度较低,使用受到一定的限制。在铝中适量加入合金元素,可以配制出各种成分的合金。铝合金经形变强化或热处理强化,可显著提高强度,可用来制造承受较大载荷的重要结构部件。

2.1.2.1 铝合金的分类

根据铝合金的成分及生产工艺特点 可将铝合金分为两类。分类如图 2-1 所示。由图看出,成分位于 D 点左侧的合金,加热时能形成单相固溶体,其塑性好 适于加工成型 故称为形变铝合金。

成分位于 D 点右侧的合金,具有共晶组织,且共晶点温度低 这种组织塑性差 不适于塑性加工 但其流动性好 适合于铸造 故称为铸造铝合金。形变铝合金中又分为热处理不能强化和热处理可强化两类。成分点在 F 以左的合金 温度变化时无溶解度变化,属于不能用热处理强化的铝

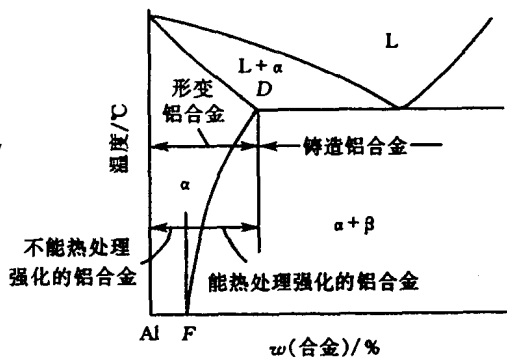


图 2-1 铝合金分类示意图

合金。而成分点在 **F** 和 **D** 点之间的合金 由于溶解度随温度变化 可以用热处理来强化 称其为热处理强化铝合金。

2.1.2.2 铝合金的时效强化

铝合金的热处理强化是通过固溶强化和时效强化共同作用的结果。其中时效强化的作用和效果更为显著。

时效强化又称为沉淀强化。由图 2-1 中成分处于 **F**, **D** 之间的合金加热至单相区保温后，快速冷至室温，得到过饱和固溶体，这种处理过程称为固溶处理。过饱和固溶体不稳定，要分解、析出第二相。若在室温放置一定时间 其强度、硬度升高 而塑性、韧性降低 这一过程称为自然时效，一般自然时效所需时间较长。而把合金在加热条件下发生的时效称为人工时效。

可以通过热处理强化的铝合金很多。图 2-2 示出了铝铜合金二元相图。现以含铜为 4% 的铝铜合金为例讨论其时效强化过程。

如图 2-2 所示 含铜 4% 的铝铜合金，室温组织为 $\alpha + \text{CuAl}_2$ 两相 加热至 550℃ 左右 成为单一 α 相 经固溶处理后 得到过饱和 α 固溶体。

时效基本过程可分四个阶段。

第一阶段为时效初期 铜原子自发偏聚 偏聚于 α 相的 {100} 晶面上，形成铜原子富集区，称为 GP[1] 区 引起严重的点阵畸度 阻止可动位错运动，从而提高强度和硬度。

第二阶段，随时效时间的延长，铜原子偏聚区尺寸变大并成有序分布，成分接近于 CuAl_2 ，称为 GP[II] 区。GP[II] 称为中间过渡相 常用 θ' 表示。由于 θ' 相与 α 相晶格常数不同，且又与 α 相保持共格，因此产生严重的弹性畸变，使可动位错运动阻力显著增大，使合金强化效果最显著。合金的强度达到最大值，称其为峰时效。

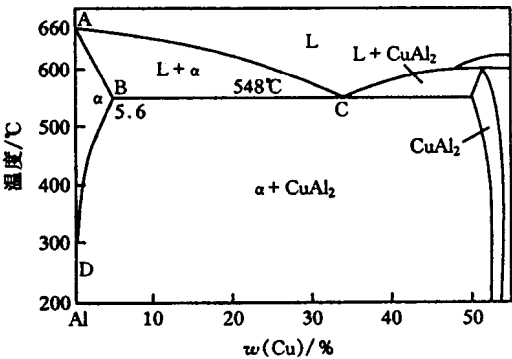


图 2-2 Al-Cu 二元相图

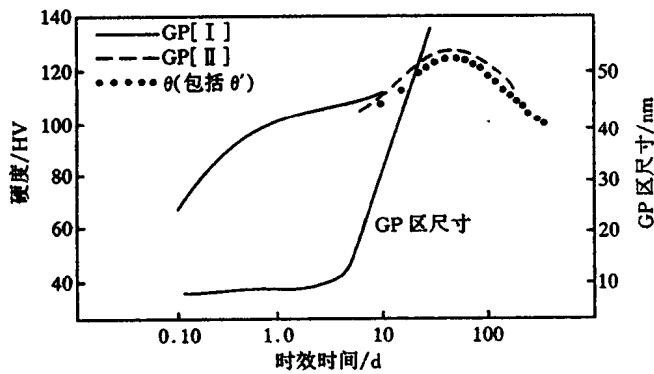


图 2-3 含 Cu4% 的 Al-Cu 合金在 130 时效曲线

第三阶段 随时效过程进行 铜原子在 GP[II] 区偏聚 当 θ' 成分达到 CuAl_2 时 形成 θ' 过渡相， θ' 相与基体保持半共格关系，此时 α 相晶格畸变减轻，位错运动阻力减弱，合金的强化效果开始下降。

第四阶段 时效后期 过渡相 θ' 完全与 α 相脱溶，形成无共格的平衡相 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 此时共格

畸变消失。合金的强度 硬度降低。称这种现象为“过时效”。

研究认为 时效强化效果除与时效时间有关外 还与时效温度、淬火温度、淬火冷速以及合金中晶体缺陷等因素有关。时效温度越高，原子活动能力强，沉淀相析出快，达到峰值时效所需时间越短 但峰值硬度降低。淬火温度越高 淬火速度越快 固溶体过饱和度越大 时效强化效果越显著。另外，合金中空位、位错等晶体缺陷密度越大，沉淀相析出越快。

Cu 的质量分数为 4% 的 Al-Cu 合金在 130 时效曲线及铝合金在不同温度的时效硬化曲线如图 2-3 及图 2-4 所示。

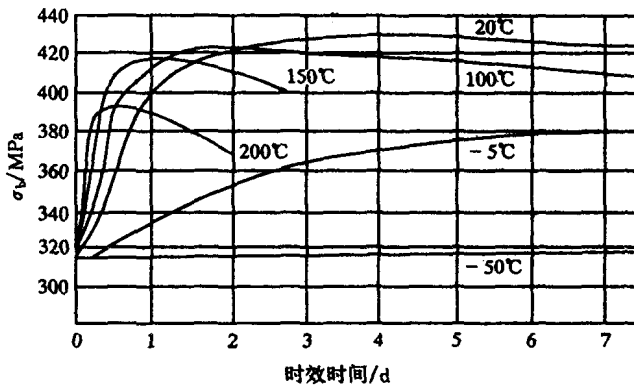


图 2-4 铝合金在不同温度的时效硬化曲线

2.1.3 形变铝合金

形变铝合金具有优良的塑性，可以在热态及冷态进行深加工变形。依据其热处理及性能特点，可分为不能热处理强化的防锈铝合金以及可以热处理强化的硬铝、超硬铝及锻造铝合金。各种形变铝合金的牌号、性能及用途见表 2-1。

(1) 防锈铝合金

防锈铝合金的代号为 LF，是“铝防”的汉语拼音字首。常用牌号有 LF2、LF5、LF21 等 主要为铝-锰系和铝-镁系合金。这类合金因时效强化效果不明显，属于不能用热处理强化的形变铝合金，合金主要通过冷加工塑性变形来提高强度和硬度。这类合金具有优良的抗蚀性，故称为防锈铝合金。合金还具有良好的塑性和焊接性能，适宜制作需要深冲、焊接以及一定腐蚀环境下服役的零部件。

(2) 硬铝合金

硬铝合金的代号“LY”是“铝硬”的汉语拼音字首 是热处理强化铝合金。合金为铝-铜-镁系列，另外含少量锰。合金中除固溶强化外，主要形成强化相 θ 相 (CuAl_2) 和 S 相 (CuMgAl_2)。合金经固溶处理后时效析出强化相，显著提高合金的强度和硬度。合金中镁量低时 强化效果小 铜、镁含量高时 强化效果显著。由于该合金强度、硬度高 故称为硬铝 又称为杜拉铝。

Al-Cu-Mg 三元合金富 Al 角 500 及室温时的等温截面如图 2-5 所示。

由图看出，LY11、LY12 在 500 时分别为 α 相和 α +少量 S 相组织 而室温时 α 相溶解度减小，溶解度极限已收缩到接近 Al 的成分点，LY11、LY12 加热至 500 后固溶处理，得到过

饱和 α 相及过饱和 α 加少量 S 相的组织 经时效处理后 将从过饱和 α 相中析出 θ 相和 S 相 产生显著的时效强化。

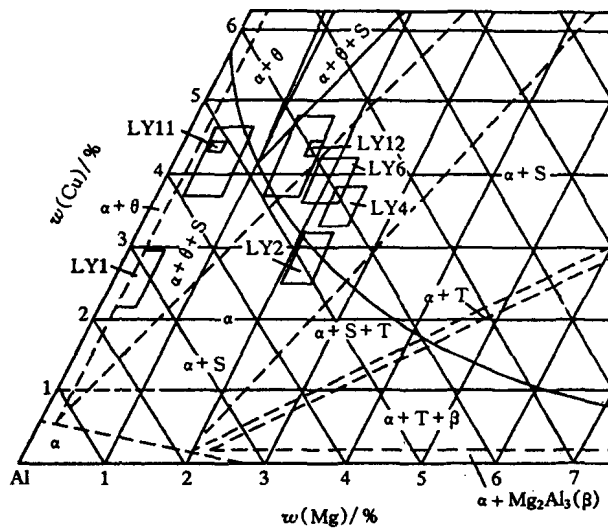


图 2-5 Al-Cu-Mg 合金等温截面 (富 Al 角)

常用的牌号有 LY1、LY11、LY12 等 其中 LY1 含铜、镁量低 强化效果小 属于低合金硬铝。硬铝合金强度低、塑性好 常用作铆钉等。LY11 含铜、镁量适中 强度较高 塑性很好 主要用于中等强度的结构部件，如螺旋桨等。LY12 含铜、镁量较高 属于高合金硬铝 时效处理后强度高，塑性低 主要用作高强度结构部件 如航空模锻件和重要的梁、轴等。

硬铝合金耐蚀性差，常在其表面复合一层纯铝，称为包铝处理，来提高耐蚀性能。硬铝合金一般采用自然时效处理。

(3) 超硬铝合金

合金代号用“LC”表示 它是汉语拼音“铝超”的字首。超硬铝合金属于铝-锌-镁-铜系列，是在硬铝合金基础上增加锌元素。合金中的强化相除 θ 相和 S 相外，还能形成含锌的强化相 如 η 相 ($MgZn_2$)、T 相 ($Al_2Mg_3Zn_3$) 等。由于其强度超过硬铝，故称为超硬铝合金。超硬铝合金经固溶处理及人工时效后 强度、硬度很高，但耐蚀性能差，故需包铝保护。由于超硬铝电位比铝低，因此包铝材料采用电位更低的含锌 10% 的铝锌合金。

超硬铝主要牌号为 LC4，它是综合性能优良、使用最广的一种超硬铝材料。主要用于受力大的重要结构部件 如飞机大梁、起落架等。

(4) 锻造铝合金

锻造铝合金的代号为“LD” 它是“铝锻”汉语拼音字首 属于铝-铜-镁-硅系合金。由于合金中每种元素含量少，因而合金热塑性好，可用于加工形状复杂的锻件，故称为锻铝。合金中可能的强化相有 Mg_2Si 、W 相 ($Cu_4Mg_5Si_4Al$)、 θ 相 ($CuAl_2$) 及 S 相 (Al_2CuMg)。

锻铝常用牌号有 LD5、LD7 及 LD10 等。主要用于制作形状复杂、受力较大的锻件，如航空发动机活塞、直升机桨叶等。

(5) 铝锂合金

铝锂合金是近年来开发的一种新型变形铝合金。锂是最轻的金属，密度仅为 0.534

g/cm^3 。在铝中加入质量分数 2%~3% 的锂 可以将密度降低 10% 铝锂合金的比强度、比刚度均优于硬铝及钛合金。因此,用铝锂合金取代传统铝合金,用于航天航空材料具有重要意义。铝锂合金时效过程中析出弥散分布的过渡相 δ' 相和 T1 相 (Al_2MgLi) 产生强化。目前已开发的铝锂合金有 Al-Cu-Li 系合金,Al-Mg-Li 系合金及 Al-Li-Cu-Mg 系合金。其中前苏联研制的 1420 合金就是 Al-Mg-Li 系合金 合金的强化相为 δ' 和 T1 相 (Al_2MgLi)。该合金密度低,可焊性、抗蚀性优良,已成功用于飞机的重要结构件、火箭和导弹的壳体等部件上。目前,世界上许多国家正致力于铝锂合金的开发及应用研究工作。我国有关铝锂合金的研究也取得了一定成果,有关铝锂合金的牌号及成分、性能见表 2-2 和表 2-3。

表 2-1 常用形变铝合金牌号、成分、性能及用途

类别	牌号	化学成分的质量分数/%						热处理	力学性能			用途
	(代号)	Cu	Mg	Mn	Zn	其他	Al	状态	σ_b MPa	δ /%	HBS	
防锈铝合金	5A02 (LF2)	0.10	2.0~ 2.8	或 Cr 0.15~0.4		Si0.40 Fe0.40	余量	退火	190	23	45	焊接油箱、油管及 低压容器
	5A05 (LF5)	0.10	4.8~ 5.5	0.3~0.6		Si0.50 Fe0.50	余量	退火	260	22	65	焊接油箱、油管铆 钉及中载零件
	3A21 (LF21)	0.20	0.50	1.0~1.6		Si0.60 Fe0.70	余量	退火	130	23	30	焊接油箱、油管铆 钉及轻载零件
硬铝合金	2A01 (LY1)	2.2~ 3.0	0.2~ 0.5	0.20	0.10	Si0.50 Fe0.50 Ti0.15	余量	淬火 + 自然时效	300	24	70	中等强度、工作温 度不超过 100℃ 的铆钉
	2A11 (LY11)	3.8~ 4.8	0.4~ 0.8	0.4~0.8	0.30	Si0.70 Fe0.70 Ni0.10 Ti0.15	余量	淬火 + 自然时效	420	15	100	中等强度结构件, 如骨架、螺旋桨叶 片、铆钉等
	2A12 (LY12)	3.8~ 4.9	1.2~ 1.8	0.3~0.9	0.30	Si0.50 Fe0.50 Ni0.10 Ti0.15	余量	淬火 + 自然时效	500	10	131	高强度结构件及 150℃ 以下工作的 零件,如销、梁等
超硬铝合金	7A04 (LC4)	1.4~ 2.0	1.8~ 2.8	0.2~0.6	5.0~ 7.0	Si0.50 Fe0.50 Gr0.1~0.25 Ti0.10	余量	淬火 + 人工时效	600	12	150	主要受力构件,如 飞机大梁、起落架 等
	7A09 (LC9)	1.2~ 2.0	2.0~ 3.0	0.15	5.1~ 6.1	Si0.50 Fe0.50 Gr0.16~0.30 Ti0.10	余量	淬火 + 人工时效	570	11	150	主要受力构件,如 飞机大梁、起落架 等
锻铝合金	2A50 (LD5)	1.8~ 2.6	0.4~ 0.8	0.4~0.8	0.30	Si0.7~1.2 Fe0.70 Ni0.10 Ti0.15	余量	淬火 + 人工时效	420	13	105	形状复杂和中等 强度的锻件及模 锻件
	2A70 (LD7)	1.9~ 2.5	1.4~ 1.8	0.20	0.30	Si0.35 Ti0.02~0.1 Ni0.9~1.5 Fe0.9~1.5	余量	淬火 + 人工时效	440	12	120	高温下工作的复 杂锻件及结构件
	2A14 (LD10)	3.9~ 4.8	0.4~ 0.8	0.4~1.0	0.30	Fe0.70 Si0.6~1.2 Ni0.10 Ti0.15	余量	淬火 + 人工时效	490	12	135	承受重载荷的锻 件及模锻件

表 2-2

铝锂合金的牌号和化学成分

合金牌号	w(Li)	w(Cu)	w(Mg)	w(Zr)	其他元素
2020	0.9~1.7	4.0~5.0	0.03	—	Mn0.3~0.8
BA23	1.0~1.4	4.9~5.8	0.05	—	Mn0.4~0.8
2090	1.9~2.6	2.4~3.0	<0.05	0.08~0.15	Fe0.12
1420	1.8~2.1	—	4.9~5.5	0.08~0.15	Mn0.6
1421	1.8~2.1	—	4.9~5.5	0.08~0.15	Sc0.1~0.2
2091	1.7~2.3	1.8~2.5	1.1~1.9	0.1	Fe0.12
8090	2.3~2.6	1.0~1.6	0.6~1.3	0.08~0.16	Mn0.1、Fe0.2
8091	2.4~2.8	2.0~2.2	0.5~1.0	0.08~0.16	Fe0.2
CP276	1.9~2.6	2.5~3.3	0.2~0.8	0.04~0.16	Fe0.2

表 2-3

铝锂合金的物理性能和力学性能

合金 牌号	取样方向	热处理 制 度	密度/ (g/cm ³)	弹性模量/ GPa	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	延伸率/ %	断裂韧性/ MPa·m ^{1/2}
2090	板材, L	OA	2.61~2.64	76	527	466	10	24
1420	锻件, L	OA	2.51~2.54	76	440	290	11	25.6
1421	锻件, L	OA	2.53~2.56	77	490	330	10	25
2091	板材, L	T851	2.56~2.59	78	455	340	11	39
8090	板材, L	T851	2.55~2.56	81	500	455	7	33
CP276	板材, L	T851	2.56~2.60	80	605	595	7	—

2.1.4 铸造铝合金

铸造铝合金的代号“ZL”，是“铸铝”汉语拼音字首。这类合金有较好的铸造性能和抗蚀性能，但塑性差，常用变质方法热处理提高性能。铸造铝合金为铝-硅系、铝-铜系、铝-镁系和铝-锌系。其牌号、成分、性能见表 2-4。

表 2-4

常用铸造铝合金的牌号、成分、性能及用途

类 别	牌 号 (代号)	化学成分的质量分数/%						铸 造 方 法	热 处 理 状 态	力学性能			用 途
		Si	Cu	Mg	Mn	其他	Al			σ_b / MPa	δ / %	HBS	
铝 硅 合 金	ZAlSi7Mg (ZL101)	6.5~ 7.5		0.25~ 0.45			余 量	金属型 砂型变质	淬火+ 自然时效 淬火+ 人工时效	185 225	4 1	50 70	形状复杂的零件， 如飞机、仪器零件、气缸体
	ZAlSi2 (ZL102)	10.0~ 13					余 量	砂型变质	退火	135 145	4 3	50 50	形状复杂的铸件 如仪表、泵壳体
	ZAlSi9Mg (ZL104)	8.0~ 10.5		0.17~ 0.35	0.2~ 0.5		余 量	金属型 金属型	人工时效 淬火+ 人工时效	195 235	1.5 2	65 70	形状复杂工作温度 在 200℃ 以下的 零件，如电动壳体
	ZAlSi5 CuMg (ZL105)	4.5~ 5.5	1.0~ 1.5	0.4~ 0.6			余 量	金属型 金属型	淬火+ 不完全时效 淬火+ 稳定回火	235 175	0.5 1	70 65	形状复杂工作，温 度在 200℃ 以下的 零件，如风冷发 动机、气缸盖
	ZAlSi7Cu4 (ZL107)	6.5~ 7.5	3.5~ 4.5				余 量	砂型变质 金属型	淬火+ 人工时效 淬火+ 人工时效	245 275	2 2.5	90 100	强度和硬度较高的 零件，如阀门、 曲轴箱、发动机零 件

续表 2-4

类别	牌号 (代号)	化学成分的质量分数/%						铸造方法	热处理 状 态	力学性能			用 途
		Si	Cu	Mg	Mn	其他	Al			σ_b / MPa	δ / %	HBS	
铝 铜 合 金	ZAlCu5Mn (ZL201)		4.5~ 5.3		0.6~ 1.0	Ti0.15~0.35	余 量	砂型	淬火+ 自然时效	295	8	70	工作温度为 175 ~ 300℃ 的零件, 如内燃机气缸头、 活塞
								砂型	淬火+ 不完全时效	335	4	90	
	ZAlCu10 (ZL202)		9.0~ 11.0				余 量	砂型	淬火+ 人工时效	163		100	高温下工作不受 冲击的零件
								金属型	淬火+ 人工时效	163		100	
铝 镁 合 金	ZAlCu10 (ZL301)			9.5~ 11.0			余 量	砂型	淬火+ 自然时效	280	10	60	大气或海水中工 作的零件,承受 冲击载荷,外形 不太复杂的零 件,如舰船配件 氨气泵壳体等
	ZAlMg5Si1 (ZL303)	0.80~ 1.3		4.5~ 5.5	0.1~ 0.4		余 量	砂型 金属型	退火	145	1	55	
铝 锌 合 金	ZAlZn11Si7 (ZL401)	6.0~ 8.0		0.1~ 0.3		Zn9.0~13.0	余 量	金属型	人工时效	245	1.5	90	结构形状复杂的 汽车、飞机、仪器 零件
	ZAlZn6Mg (ZL402)			0.5~ 0.65		Zn5.0~6.5 Cr0.4~0.6 Ti0.15~0.25	余 量	金属型	人工时效	235	4	70	

(1) 铝-硅系铸造铝合金

铝-硅系合金是工业上使用最广泛的铸造合金。该合金流动性好 热裂倾向小 补缩能力强。

铝-硅系铸造铝合金又称硅铝明, 仅由铝、硅两个组元构成的二元合金, 为简单硅铝明, 含有多重合金元素称为特殊硅铝明。

简单硅铝明铸造后组织中含有粗大针状的初晶硅, 共晶体 α 相与硅晶体, 这种组织严重降低合金的力学性能。生产上经常采用变质处理, 即浇注前向液相中加入约 2% 的变质剂 ($2/3\text{NaF} + 1/3\text{NaCl}$), 经变质处理后, 组织明显细化, 性能显著改善。常用来制造形状复杂但强度不高的铸件, 如内燃机缸体、缸盖等。硅铝合金铸态组织如图 2-6 所示。

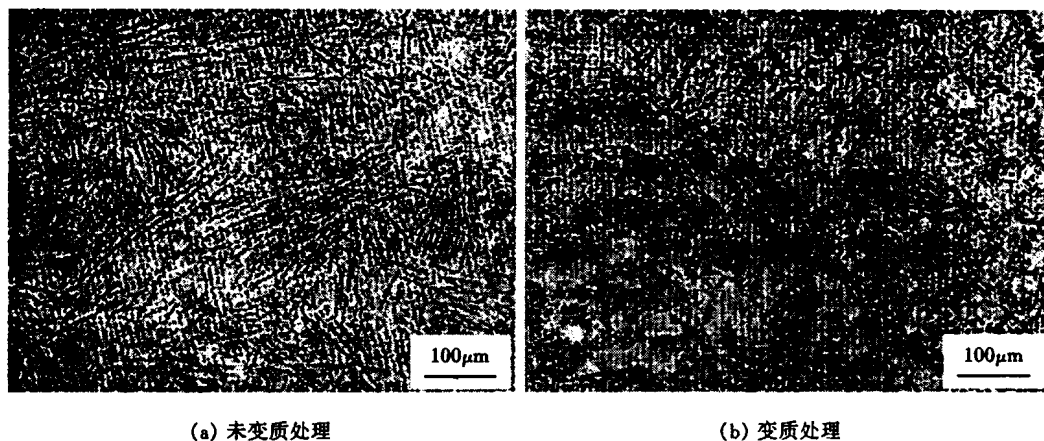


图 2-6 Al-Si 合金铸态组织

简单硅铝明不能采用热处理强化, 但加入 Cu, Mg 及 Mn 等元素后制成了特殊硅铝明。这时组织中可出现强化相 CuAl_2 , Mg_2Si , Al_2CuMg 等, 经变质和时效处理后, 强度得到很大提高,

可用来制造汽缸体、风扇叶片等复杂铸件。典型合金有 ZL101, ZL104 及 ZL107等。

(2) 铝-铜系铸造铝合金

这类合金中铜的质量分数约 4%~14%，具有较高强度和耐热性，但铸造性能、抗蚀性能差。当含铜量高时，耐热性明显降低。常用牌号如 ZL201 及 ZL202 等。其中 ZL201 为铝-铜-锰系合金，室温强度和塑性较高，适于作内燃机气缸盖、活塞等。ZL202 合金强度及塑性低，主要用作高温下不受冲击的部件。

(3) 铝-镁系铸造铝合金

铝镁系铸造合金密度小，耐蚀性好，强度高，抗冲击性能好，易切性能好，但铸造性能和耐热性较差。常用牌号有 ZL301 及 ZL302 等。该合金主要用于承受冲击，耐海水及大气腐蚀的部件，如舰船配件等。

(4) 铝-锌系铸造铝合金

铝锌合金价格便宜，铸造性能优良，抗蚀性差，热裂倾向大。常用牌号有 ZL401 及 ZL402 等。常用于制造工作温度在 200℃ 以下、形状复杂、受力不大的部件，如汽车发动机零件。

2.2 铜及铜合金

2.2.1 纯铜

纯铜呈玫瑰红色，表面形成氧化膜后呈紫色，故称紫铜。纯铜的密度为 8.9g/cm^3 ，属重金属范畴，熔点 1083°C ，无同素异晶转变，无磁性。纯铜导电、导热性能好，仅次于银，故常用于制作导线、散热器及冷凝器等。纯铜结构为面心立方晶格，有优良的热加工、冷加工性能。纯铜化学稳定性高，在大气、淡水中有良好的抗蚀性，但在氨盐、氯盐及氧化性的硝酸、浓硫酸中耐蚀性很差。

工业纯铜中常含有铅、铋、氧、硫、磷等杂质，这些杂质对铜的性能有很大的影响。工业纯铜的牌号以汉语拼音字头“T”加数字表示，数字越大，杂质的含量越高。工业纯铜按纯度分别为 T1、T2、T3 及 T4。由于工业纯铜强度低，一般不做结构部件，主要用作铜合金的原料、导线、冷凝器部件等。

2.2.2 铜合金

针对纯铜强度低的问题，开发了铜合金。根据铜合金成分特点可将其分为黄铜、白铜和青铜三种。黄铜是以锌为主要元素的铜合金；白铜是以镍为主要元素的铜合金；青铜是以铅、锡为主要元素的合金。

2.2.2.1 黄铜

以锌为主要合金元素的铜合金为黄铜。其中仅含铜锌二组元的合金称为普通黄铜或简单黄铜，若加入多种组元则称其为特殊黄铜或复杂黄铜。Cu-Zn 合金相图如图 2-7 所示。由相图看出，图中由五个包晶转变，有六个单相区，锌在铜中的溶解度随温度下降而增加。 α 相是 Zn 在铜中的固溶体，具有面心立方晶格，塑性好，适于冷、热加工。 β 相是以电子化合物 Cu_5Zn 为基的固溶体，具有体心立方晶格，当温度降至约 $456\sim 468^\circ\text{C}$ 时，发生有序转变，成为有序固溶体 β' 。 β' 相很脆，难以承受冷加工，因而室温单相 β 合金实用性不大，但 β 相高温塑性好，

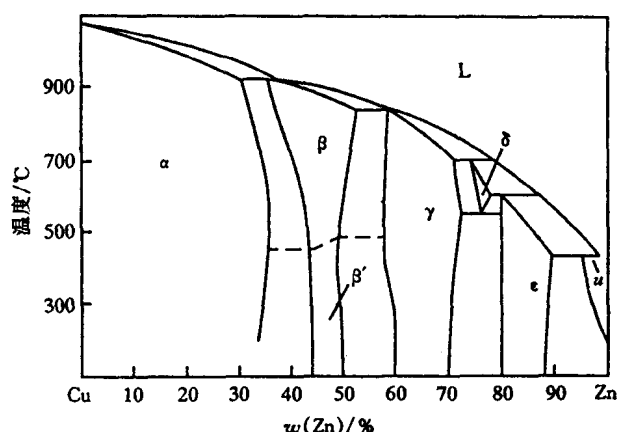


图 2-7 Cu-Zn 合金相图

可热加工成型, γ 相是以电子化合物 Cu_5Zn_8 为基的固溶体, 具有复杂立方晶格。普通黄铜的牌号用“黄”字汉语拼音字头“H”加数字表示, 数字代表铜的质量分数, 如 H80 为含铜 80% 的普通黄铜。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表示, 如 HPb59-1 为含铜 59% 含铅 1% 的特殊黄铜。对于铸造生产的黄铜, 其牌号前加“铸”字的汉语拼音字头“Z”。常用黄铜的牌号、成分、性能及用途见表 2-5。

表 2-5 常用黄铜的牌号、成分、性能及用途

类 别	牌 号	各化学成分的质量分数/%			力学性能			用 途
		Cu	其他	Zn	σ_b / MPa	δ /%	HBS	
普通黄铜	80 黄铜 (H80)	79~81		余量	640	5	145	用于镀层及装饰品、造纸工业金属网
	70 黄铜 (H70)	68.5~71.5		余量	660	3	150	用于制造弹壳、薄壁管、冷凝器管等
	62 黄铜 (H62)	60.5~63.5		余量	600	3	164	用于制造螺钉、螺母、弹簧、散热器等
	59 黄铜 (H59)	57~60		余量	500	10	163	用于制造机械、电器零件、热冲压件等
特殊黄铜	铅黄铜 59-1 铅黄铜 (HPb59-1)	57~60	Pb0.8~1.9	余量	550	5	149	用于制造销子、螺钉、钟表元件等
	铝黄铜 59-3-2 铝黄铜 (HA159-3-2)	57~60	Al2.5~3.5 Ni2.0~3.0	余量	650	15	150	用于制造船舶、化工机械等常温下工作的耐蚀件
	锰黄铜 58-2 锰黄铜 (HMn58-2)	57~60	Mn1.0~2.0	余量	700	10	178	用于制造船舶零件及轴承等耐磨零件
	锡黄铜 90-1 锡黄铜 (HSn90-1)	88~91	Sn0.25~0.75	余量	520	4	148	用于制造汽车、拖拉机弹性套管、船舶零件
	铸 造 ZCuZn31Al2 铝黄铜	66~68	Al2.0~3.0	余量	(S)300 (J)400	12 15	80 90	用于制造海运机械及其他机械耐蚀零件
	铸 造 ZCuZn16Si4 硅黄铜	79~81	Si2.5~4.5	余量	(S)345 (J)390	15 20	90 100	用于制造船舶零件、内燃机散热器本体
	铸 造 ZCuZn38Mn2Pb2 锰黄铜	57~60	Pb1.5~2.5 Mn1.5~2.5	余量	(S)250 (J)350	10 18	70 80	用于制造轴承、衬套等耐磨零件

注 S-砂型铸造; J-金属型铸造。

(1) 普通黄铜

普通黄铜为铜锌二元合金，含锌量对黄铜性能及组织影响如图 2-8 所示。

由图可知 含锌质量分数小于 30% 时 黄铜组织为单相 α ， α 相为锌在铜中的置换式固溶体。 α 相结构为面心立方晶格 因此， α 相固溶体有较好的塑性，且随锌量增加强度增高，塑性也增加。当含锌质量分数大于 32% 以后 组织中开始出现 β 相， β 相是以化合物 CuZn 为基的固溶体。 β 相为体心立方晶格 塑性较好 但低温时转变为有序的 β' ， β' 相为脆性相，使合金冷加工困难。但仍可进行热加工 因此 含锌质量分数大于 32% 的黄铜组织为 $\alpha + \beta'$ 两相黄铜，含锌量小于 40% 时，虽然强度有所增加，但塑性已显著降低，而当锌质量分数超过 45% 以后 组织全部变为 β' 相，这时合金的强度、塑性均已降低，工业上已无应用价值。

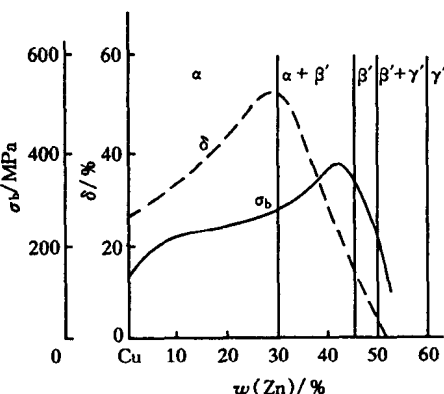


图 2-8 黄铜性能与含锌量的关系

牌号 H80、H70 为单相黄铜，由于塑性好，适于各种深加工变形如制作薄壁管、弹壳等。H62、H59 为双相黄铜 不易冷加工 但热加工塑性好 适合制作散热器等部件。

(2) 特殊黄铜

在普通黄铜中加入铅、铝、锰、锡等元素 制成各种特殊黄铜。如铅黄铜、锰黄铜等。合金元素除提高强度外 其中铝、锡、锰、镍还可提高耐蚀性和耐磨性 硅改善铸造性 铅改善加工性能。特殊黄铜的应用如表 2-5 所示。

黄铜由于冷变形存在残余应力，当黄铜处于潮湿大气中，海水或氨气等条件下，易产生腐蚀开裂称其为季裂。消除季裂的有效办法是将冷变形黄铜进行去应力退火处理（250~300℃ 保温 1h 以上）。

脱锌是由于黄铜中锌的电位很低 在酸、盐介质中易发生电化学腐蚀 锌被腐蚀溶解 合金表面则形成铜的疏松层。通常可采用含锌质量分数少于 15% 的黄铜或加入质量分数为 0.02%~0.06% 的砷或镁形成致密保护膜。

2.2.2.2 青铜

青铜是铜合金中综合性能最好的合金。铜与锡的合金最早称青铜，现代工业把除黄铜和白铜以外的铜合金统称为青铜，所以青铜包括锡青铜、铝青铜和被青铜等。青铜的代号“Q”是“青”字汉语拼音字首 后面标出主要合金元素及其含量 如 QSn4-3 表示含锡 4% 含锌 3% 的锡青铜。铸造青铜在牌号前加“Z”字 再加主加元素含量 如 ZCuSn10Zn2 表示铸造用锡青铜，其中锡量为 10%，Zn 量为 2%。常用青铜牌号、成分、性能如表 2-6 所示。

(1) 锡青铜

以锡为主加元素的铜合金称为锡青铜。Cu-Sn 合金相图如图 2-9 所示。 α 相是锡在铜中的固溶体 为面心立方晶格 塑性好。 β 相是以电子化合物 Cu_5Sn 为基的固溶体，为体心立方晶格 高温塑性好。 γ 相是以 Cu_3Sn 为基的固溶体，硬而脆。 δ 相为电子化合物 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 为基的固溶体 为复杂立方晶格 硬而脆。 ϵ 相是以电子化合物 Cu_3Sn 为基的固溶体，在实际生产条件下，相图中一系列共析转变常常进行的不完全，尤其在低温进行 $\delta \rightarrow \alpha + \epsilon$ 转变，一般情况下得不到 $\alpha + \epsilon$ 组织 只得到 $\alpha + \delta$ 组织。

表 2-6

常用青铜的牌号、成分、性能及用途

类别	牌 号 (代号)	各化学组分的质量分数/%					力学性能			用 途
		Sn	Al	Be	其他	Cu	σ_b /MPa	δ /%	HBS	
锡青铜	ZCuSn10Zn2	9.0~11.0			Zn1.0~3.0	余量	(S)240 (J)245	12 6	70 80	阀门、泵体、齿轮等中等载荷零件
	4-3 锡青铜 (QSn4-3)	3.5~4.5			Zn2.7~3.3	余量	550	4	160	弹簧、化工机械耐磨零件和抗磁零件
	4-4-2.5 锡青铜 (QSn4-4-2.5)	3.0~5.0			Zn3.0~5.0 Pb1.5~3.5	余量	550~650	2~4	160~180	汽车、拖拉机用的轴承等
	9-2 锡青铜 (QAl9-2)		8.0~10.0		Mn1.5~2.5	余量	600~800 (S)490	4~5 15	160~180 110	重要用途的轴套、齿轮等
铝青铜	ZCuAl10Fe3Mn2		9.0~11.0		Fe2.0~4.0 Mn1.0~2.0	余量	(J)540	20	120	较高载荷的轴承轴套和齿轮
铍青铜	2 铍青铜 (QBe2)			1.8~2.1	Ni0.2~0.5	余量	950	3	HV250	重要用途的弹簧、齿轮等

锡青铜性能与含锡量关系如图 2-10 所示，图中还标出了含锡量与组织的关系。

由图可知 含锡质量分数小于 5% 时 合金为单相 α 固溶体，这种固溶体为面心立方晶格，因此有较好的塑性。在这一成分区间 随锡量增加 强度增加 塑性增加。

当锡的质量分数超过 5% 以后，合金组织中出现 δ 相 以化合物 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 为基的固溶体）， δ 相硬且脆，此阶段虽强度继续增加但塑性急剧降低。锡的质量分数超过 20% 以后 强度、塑性均明显降低，工业应用锡含量一般在 14% 以下。

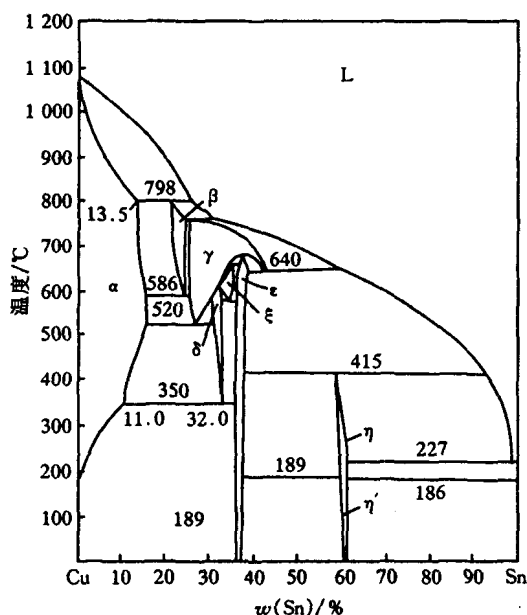


图 2-9 Cu-Sn 合金相图

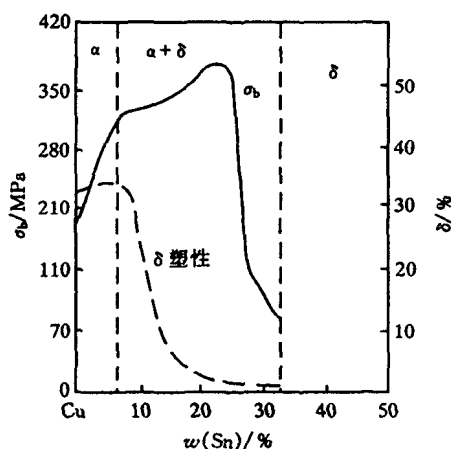


图 2-10 锡青铜性能与含锡量关系

当锡的质量分数为 5%~8% 时, 虽有少量 δ 相出现, 但合金总体塑性较好, 适于压力加工, 称其为压力加工青铜。含锡质量分数大于 10% 时, 由于塑性低, 仅适合铸造, 称为铸造青铜。锡青铜抗蚀性优于纯铜和黄铜, 尤其在大气、海水等环境中, 但在盐酸、硫酸等介质中耐蚀性不理想。

常用铸造锡青铜牌号有 ZCuSn10Zn2 压力加工锡青铜有 QSn4-3、QSn4-4-2.5 等。其主要用途见表 2-6。

表 2-6 列出常用青铜的牌号、成分、性能及用途。

(2) 铝青铜

铝青铜是铜与铝形成的合金。图 2-11 为 Cu-Al 二元合金相图。其中 α 相为 Al 在 Cu 中的固溶体, 面心立方晶格, 塑性好。 β 相为电子化合物 Cu_3Al 为基的固溶体。 γ_2 相是以 $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$ 化合物为基的固溶体, 硬而脆。铝青铜性能与铝量的影响如图 2-12 所示。当铝质量分数为 5%~7% 时, 塑性最好, 适合冷加工变形。当铝质量分数为 10% 时, 强度最高, 塑性最低, 适合于铸造成型。图中虚线为 800 加热淬火后的状态。铝青铜结晶温度区间窄, 因此流动性好, 缩孔集中, 偏析小, 铸件组织致密。铝青铜耐蚀性、耐磨性均优于黄铜和锡青铜。常用铝青铜有 QAl9-2 等。

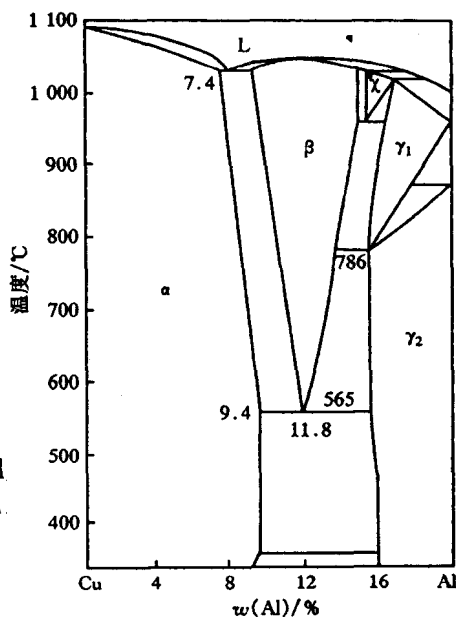


图 2-11 Cu-Al 二元合金相图

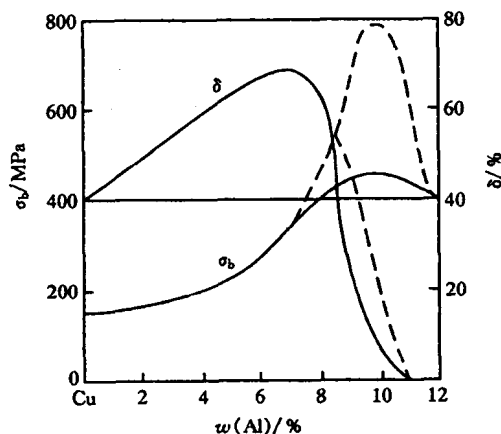


图 2-12 铝青铜性能与铝量的关系

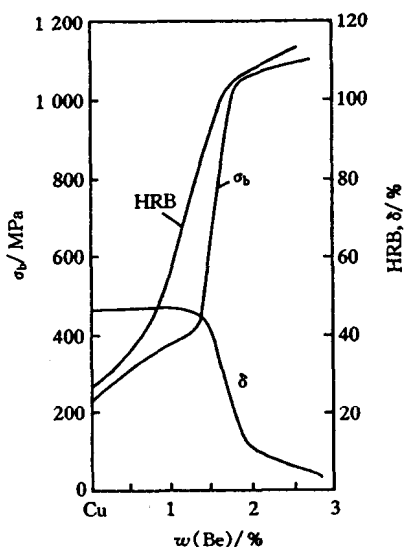


图 2-13 铍青铜性能与铍量关系

主要用于制作耐磨、耐蚀部件, 如轴套、齿轮等。

(3) 铍青铜

铍青铜是以铍为基本合金元素的铜合金。其性能与含铍量和热处理工艺有关, 如图 2-13

所示。随合金中铍量增加，强度，硬度迅速增加，但铍质量分数超过 2% 以后，强度增加变缓，塑性下降显著。通过固溶处理可进行成型加工，再经时效处理可获得更高的强度。

铍青铜强度高 弹性极限高 疲劳极限高 耐蚀、耐磨性能好 是综合性能优异的合金。此外，还具有良好导电、耐寒、无磁、受冲击不产生火花的优点。但其价格昂贵。常用牌号有 QBe2 等 主要用于制造重要的弹性元件、耐磨零件 如航海罗盘、仪表齿轮等。

2.2.2.3 白铜

以镍为主要合金元素的铜合金为白铜。普通白铜仅含铜镍元素，特殊白铜除铜镍元素外，还含锌、锰、铁等元素分别称其为锌白铜、锰白铜、铁白铜等。普通白铜编号为“B”汉语“白”拼音字首 后面为镍的质量分数 如 B19 表示镍的质量分数为 19% 的普通白铜。特殊白铜编号为 B+其他元素符号 +镍的含量 +其他元素的含量，如 BZn15-20 表示镍的质量分数为 15% 锌的质量分数为 20% 的锌白铜。

由于铜镍两组元组成合金时符合形成无限固溶体的诸条件，因此可以任何比例混合而形成无限固溶体。合金组织为单相 α 固溶体时，具有足够强度和优良的塑性，可进行冷、热加工变形。合金通过固溶强化和加工硬化提高强度及硬度。白铜耐蚀性优良，电阻率高，主要用于船舶仪器零件、化工机械零件。锰含量高的锰白铜 BMn3-12 又称“锰铜”而锰白铜 BMn40-1.5 又称“康铜”。由于其具有高的电阻和低的电阻温度系数 是制造精密电工测量仪表、热电偶等良好材料。部分白铜牌号、成分、性能见表 2-7。

表 2-7 部分白铜牌号、成分性能及应用

组别	代 号	各化学成分的质量分数/%				力学性能			用 途
		Ni (+ Co)	Mn	Zn	Cu	加工状态	σ_b /MPa	δ /%	
普通白铜	B25	24.0~26.0			余量	软 硬	380 550	23 3	船舶仪器零件, 化工机械零件
	B19	18.0~20.0			余量	软 硬	300 400	30 3	
	B5	4.4~5.0			余量	软 硬	200 400	30 10	
锌白铜	BZn15-20	13.5~16.5		余量	62.0~65	软 硬	350 550	35 2	潮湿条件下和强腐蚀介质中工作的仪表零件
锰白铜	BMn3-12	2.0~3.5	11.5~13.5		余量	软 硬	360	25	弹簧
	BMn40-1.5	39.0~41.0	1.0~2.0		余量	软 硬	400		热电偶丝
						硬	600		

2.2.2.4 新型铜合金

为满足微电子、航天航空等高技术对高导电、高强度和良好高温性能的需求，近年来开发研制了许多新型合金 主要有弥散强化型高导电铜合金、高弹性铜合金、多层铜合金、铜基形状记忆合金、球焊铜丝及消震材料等。

弥散强化型高导电铜合金是美国采用粉末冶金法制备的氧化铝弥散强化铜合金和 TiB_2 粒子弥散强化铜合金，该合金具有高导电性、高强度和耐高温的特点，可用于制作大规模集成电路引线框和耐高温微波管。高弹性铜合金主要集中于粉末冶金法制备 Cu-Ni-Sn 合金和

开发沉淀强化型 $\text{Cu}_4\text{NiSiCrAl}$ 合金。复层铜合金是将双金属或三种金属制成复合层材料。铜基形状记忆合金是利用 $\text{Cu}-\text{Zn}$, $\text{Cu}-\text{Al}$ 等合金母相与马氏体逆相变而开发的功能材料。球焊铜丝是日本研制的代替半导体联接用球焊金丝而开发的高技术铜合金产品。

此外，还开发了消震铜合金。

机械噪声是社会公害之一，有关消震的研究日益受到关注。开发消震性优良的材料，具有重要意义。

消震材料中有一种铜锰合金具有优异的消震性能。该合金为质量分数 40% ~ 75% 锰并加入少量铝，通过热处理可获得极高的衰减震动能力，各种合金消震性比较如图 2-14 所示。

消震原因是，组织中孪晶界受到应力时，大量孪晶要发生移动，因而消耗震动能量。

这种合金有较好的力学性能和耐蚀性能，易于加工生产。当温度超过 120°C 时，消震能力消失，但冷至室温又恢复到原态。这种合金已得到实际应用，如制作凿石机械、燃气涡轮机齿轮环等部件。

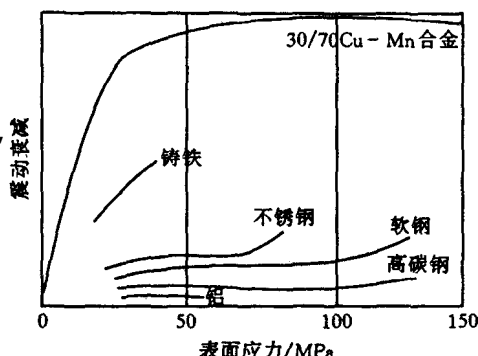


图 2-14 各种合金消震性的比较

2.3 镁及镁合金

2.3.1 纯 镁

镁是地壳中储量最丰富的金属之一，储量占地壳质量的 2.5%，仅次于铝和铁。镁的密度仅为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 。

镁合金具有比铝合金更高的比强度，可达 18.8% 左右，其比强度可与高强度合金结构钢媲美。

镁的晶体结构为密排六方点阵，滑移系数少，塑性较低，延伸率仅为 10% 左右。冷变形能力差，当温度升高至 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 时，滑移系数增加，塑性增加，可进行各种热加工变形。

镁的电极电位很低，因此抗蚀能力差。在大气、淡水及大多数酸、盐介质中易受腐蚀。镁的化学活性很高，在空气中极易氧化。其熔点为 $650 \pm 1^\circ\text{C}$ ，熔化时极易氧化燃烧。

工业上主要采用熔盐电解法制备镁。纯镁强度低，主要用作制造镁合金的原料，化工及冶金生产的还原剂及烟火工业等。

2.3.2 镁的合金化及热处理

2.3.2.1 镁的合金化

纯镁强度低无法在工程上实用，通过加入合金元素制成镁合金。由于合金元素加入，产生的固溶强化、细晶强化、沉淀强化及过剩相强化作用，使镁合金力学性能、耐蚀性能及耐热性能得到提高。

镁合金中常用的合金元素有铝、锌、锰、锆及稀土元素等。

铝在镁中有较大固溶度，其极限固溶度为 12.7%，在室温仅为 2% 左右。因此铝在镁铝合金

金中既有固溶强化，又有时效强化的作用，时效强化相为 Mg_4Al_3 相。锌在镁中最大固溶度为 6.2%，其固溶度随温度降低而显著减少，因此锌也具有固溶强化和时效强化作用。但强化效果不如铝的作用显著。锰加入镁中可提高耐蚀性，耐热性、改善焊接性能，对强度影响不大。锆加入镁中可细化晶粒，减小热裂倾向，提高力学性能。稀土元素加入镁中显著提高耐热性，细化晶粒，减轻热裂倾向，改善铸造性能和焊接性能。

镁合金中杂质元素铁、铜、镍对镁合金性能危害极大 均需严格控制。

2.3.2.2 镁合金热处理

镁合金常用的热处理工艺有铸造或锻造后的直接人工时效（ T_1 ）、退火（ T_2 ）、淬火（ T_4 ）、淬火加人工时效（ T_6 ）等，具体工艺根据合金成分及性能确定。

镁合金的热处理方式与铝合金基本相同，但由于组织结构等差异，呈现以下特点：①镁合金组织比较粗大 通常达不到平衡态 因此 淬火加热温度较低；②合金元素在镁中的扩散速度较慢，需要的淬火加热时间较长；③铸造镁合金及加工前未经退火的变形镁合金易产生不平衡组织，淬火加热速度不宜过快，一般采用分段加热的方式；④自然时效时 沉淀相析出速度极慢，一般均采用人工时效处理；⑤镁合金氧化倾向大，一般炉内需保持中性气氛，普通电炉一般通入 SO_2 气体或在炉中放置一定数量的硫铁矿石碎块，并要密封。

2.3.3 常用镁合金

2.3.3.1 镁合金的分类及牌号

镁合金与铝合金一样，可以分为变形镁合金与铸造镁合金。

变形镁合金的牌号用‘镁’变‘二’字汉语拼音字首‘M’‘B’加顺序号表示 序号则表示合金类别及成分不同，如 MB1、MB2 等。

铸造镁合金的牌号则用‘铸’‘镁’二字的汉语拼音字首“Z”“M”加顺序号表示 如 ZM1、ZM2 等。

2.3.3.2 常用镁合金

(1) 变形镁合金

我国变形镁合金共有八个牌号，其主要成分与性能分别如表 2-8 所示。按化学成分 可将其分为 Mg-Mn-Zr 系变形镁合金、Mg-Al-Zn 系变形镁合金及 Mg-Zn-Zr 系变形镁合金。

表 2-8 变形镁合金牌号力学性能及成分

合金牌号	主要化学成分的质量分数/%	品种	状态	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/MPa$	$\delta/\%$	HB
MB1	Mn 1.3~2.5	板材	退火	206	118	8	441
MB2	Al 3.0~4.0, Zn 0.4~0.6, Mn 0.2~0.6	棒材	挤压	275	177	10	441
MB3	Al 3.5~4.5, Zn 0.8~1.4, Mn 0.3~0.6	板材	退火	280	190	18	—
MB5	Al 5.0~7.0, Zn 2.0~3.0, Mn 0.15~0.5	棒材	挤压	294	235	12	490
MB6	Al 5.0~7.0, Zn 2.0~3.0, Mn 0.2~0.5	棒材	挤压	320	210	14	745
MB7	Al 7.8~9.2, Zn 0.2~0.8, Mn 0.15~0.5	棒材	时效	340	240	15	628
MB8	Mn 1.5~2.5, Ce 0.15~0.35	板材	退火	245	157	18	539
MB15	Zn 5.0~6.0, Zr 0.3~0.9, Mn 0.1	棒材	时效	329	275	6	736

Mg-Mn 系变形镁合金有二个牌号，MB1、MB8 具有良好的变形特性，可进行冲压，挤压等变形加工，这类合金还具有良好的耐蚀性能与焊接性能。一般在退火后使用，板材可用于制作蒙皮、壁板等焊接结构件，模锻件可制作形状复杂的耐蚀件。Mg-Al-Zn 系合金共有五个牌号 分别是 MB2、MB3、MB5、MB6、MB7 这类合金强度高、塑性好。其中 MB2、MB3 合金因

有良好的热塑性与耐蚀性 应用较多 另外几个牌号因应力腐蚀倾向明显、塑性差等 应用受到限制。**Mg-Zn-Zr** 系合金仅有一个牌号 **MB15** 该合金为热处理强化型变形镁合金 通常经热挤压等变形后直接进行人工时效, 时效温度约 **160~170℃** 保温 **10~24h**。该合金主要以棒材、型材和锻件的形式制作室温下承受较大载荷的部件, 使用温度在 **150℃**以下, 因焊接性较差, 一般不作焊接结构, 该合金是航空工业中应用最多的变形镁合金。

近年来, 国内外开发了新的变形镁合金即 **Mg-Li** 系合金。这种合金密度比原镁合金降低 **15%~30%**, 同时弹性模量增高, 使合金比强度和比模量进一步提高。**Mg-Li** 合金还有良好的工艺性能, 可进行冷加工及焊接, 多元合金可热处理强化, 因此在航空航天领域展示良好的应用前景。

(2) 铸造镁合金

我国铸造镁合金有八个牌号, 其牌号和成分见表 2-9。按其成分及性能, 铸造镁合金分为高强铸造镁合金及耐热铸造镁合金。

属于高强铸造镁合金的牌号有 **ZM1, ZM2, ZM5, ZM7** 和 **ZM8** 其中 **ZM5** 为 **Mg-Al-Zn** 系合金 其余为 **Mg-Zn-Zr** 系合金。这些合金具有较高的强度, 良好的塑性和铸造工艺性能, 适于铸造各种类型的零部件。但由于耐热性不足, 一般使用温度低于 **150℃**。其中 **ZM5** 合金成为航空航天工业中应用最广的铸造镁合金, 一般在淬火或淬火加人工时效下使用, 可用于飞机、卫星及导弹仪器舱中承受较高载荷的结构件或壳体等。

耐热铸造镁合金牌号有 **ZM3, ZM4** 及 **ZM6** 这类合金属于 **Mg-RE-Zr** 系列。这类合金有良好的铸造工艺性能, 铸件组织致密热裂倾向小。合金常温强度、塑性偏低, 但耐热性优良, 可在 **200~250** 长期使用, 短时使用可达 **300~350℃**, 铸造镁合金的性能见表 2-9。

表 2-9 铸造镁合金牌号、力学性能及成分

合金牌号	主要化学成分的质量分数/%	状 态	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
ZM1	Zn 3.5~5.5, Zr 0.5~1.0	T1	280	170	8
ZM2	Zn 3.5~5.5, Zr 0.5~1.0, Re 0.7~1.7	T1	230	150	6
ZM3	Ce 2.5~4.0, Zr 0.3~1.0, Zn 0.2~0.7	T6	160	105	3
ZM4	Ce 2.5~4.0, Zr 0.5~1.0, Zn 2.0~3.0	T1	150	120	3
ZM5	Al 7.5~9.0, Mn 0.15~0.5, Zn 0.2~0.8	T4	250	90	9
ZM6	Nd 2.0~3.0, Zr 0.4~1.0	T6	250	160	4
ZM7	Zn 7.5~9.0, Zr 0.5~1.0, Ag 0.6~1.2	T6	300	190	9.5
ZM8	Zn 5.5~6.5, Zr 0.5~1.0, Re 2.0~3.0	T6	310	200	7

近年来, 铸造镁合金出现了新的发展趋势, 主要表现在研制开发了稀土铸造镁合金, 铸造高纯耐蚀镁合金, 快速凝固镁合金及铸造镁基复合材料等方面。

2.4 钛及钛合金

钛及铁合金重最轻、比强度高, 而热性能好, 抗蚀性优异, 近年发展迅速。已成为航空航天、造船、化工等工业部门重要的结构材料。由于钛的化学性质非常活泼 因此熔炼、焊接及部分热处理均要在真空或惰性气体中进行, 加工工艺复杂, 价格昂贵, 应用受到限制。

2.4.1 纯 钛

钛在地壳中储量丰富 仅次于铝、铁、镁 居金属元素的第四位。

钛是第四周期第四族中过渡族元素，其密度 4.9g/cm^3 弹性模量 110GPa 。

钛在固态下具有同素异晶转变，在 882.5°C 以下 为密排六方结构 称 α 相，在 882.5°C 以上 为体心立方结构 称 β 相。

钛的平衡电极电位为 -1.630V ，具有很强的自钝性。钛在大气、海水中具有极高的耐蚀性。钛在室温下不同浓度的硫酸、盐酸、硝酸中 均有极高的稳定性。在大多数有机酸及碱溶液中耐蚀性也很高，但在氢氟酸中耐蚀性极差。

钛的化学性质极其活泼，易与 O, N, H 等元素形成稳定化合物，这使钛冶金难度很大。钛冶金采用活泼金属还原法或碘化法，碘化法制取的钛纯度达 99.9% 称为高纯钛。高纯钛主要用于科学研究。而镁还原法及钠还原法制得的钛纯度为 99.5% ，称为工业纯钛。工业纯钛由于含一定杂质，强度很高，其抗拉强度可达 500MPa ，可直接用于工程结构材料。

2.4.2 钛的合金化及钛合金分类

(1) 钛的合金化

合金元素加入钛中，形成钛合金。钛合金与纯钛一样，具有同素异晶转变。转变温度随合金的性质和含量而定。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为三类：扩大 α 相区，使 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变温度升高的元素称为 α 相稳定元素，如 Al, C, N, O 等；扩大 β 相区，使 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度降低的元素，称其为 β 相稳定元素，根据 β 相稳定元素与钛的形成的状态图不同，又将其细分为 β 同晶型元素（如 Mo, V, Nb, Ta 及 RE 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 2-15 示出了 α 稳定元素及 β 稳定元素对钛同素异晶转变温度的影响规律。

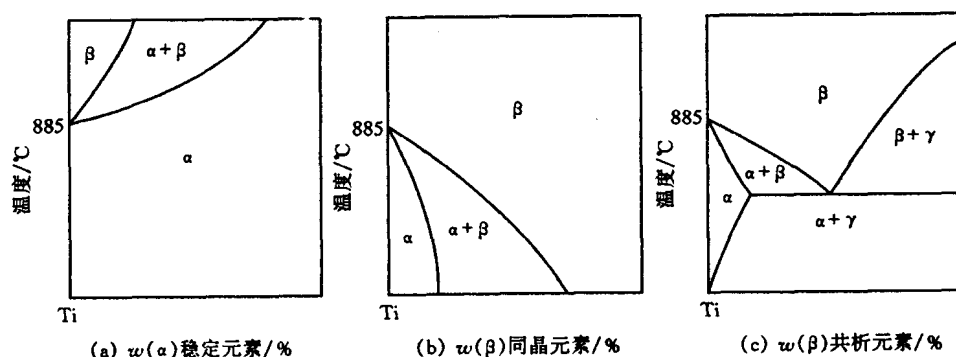


图 2-15 合金元素对钛同素异晶转变温度的影响

上述三类合金元素中， α 相稳定元素及中性元素主要对 α -Ti 进行固溶强化，其中作用最强的为 Al 元素，它使合金密度减小，比强度升高，提高合金的耐热性能和再结晶温度。 β 相稳定元素对 α -Ti 也有固溶强化作用，通过成分变化可以改变 α 和 β 相的相对量，从而调整合金的性能。

(2) 钛合金分类

钛合金分类方法很多，其中有按退火后相组成分，还可按强度级别分，按性能特点与用途分以及按应用领域分等。

按退火后相组成分分类，钛合金可分为 α 型钛合金、 β 型钛合金及 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金三类，分别

以 TA, TB, TC及后面顺序号表示其牌号。表 2-10 列出了我国铁合金的牌号、成分及性能。

2.4.3 常用钛合金

(1) α 型钛合金

这类合金中主要加入稳定 α -Ti 的元素 Al 其次是中性元素 Sn 和 Zr 这些元素主要起固溶强化作用。其中铝是强化 α 相的主要元素,并可提高耐热性和再结晶温度,但质量分数在 6% 以下。因含量超过 6% 会出现脆性相 $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ 。合金有时还加入少量 β 相稳定元素 Cu, Mo, V, Nb 等。这类合金在退火状态下的室温组织为单相 α 固溶体或 α 固溶体加微量金属间化合物。 α 型钛合金不能热处理强化,只进行退火处理,室温强度中等。由于合金含 Al、Sn 量较高 因此耐热性能较高,600 以下具有良好的热强性和抗氧化能力。 α 型钛合金还有优良的焊接性能,并可用高温锻造的方法进行热成型加工。

常用牌号为 TA5, TA6, TA7, TA8 其中 TA7 成分为 Ti-5Al-2.5Sn 它是我国用量最多的 α 型钛合金。该合金强度可达 900MPa 使用温度可达 500℃ 具有良好焊接性能 适于制作航空发动机压气机叶片和管道。而低间隙元素含量的 TA7 具有良好的低温性能,是制作火箭、航天飞行器特种低温高压容器的主要材料。TA5 合金成分为 Ti-4Al-0.005B 该合金强度 450MPa,有优良焊接性能和耐海水腐蚀性能,主要用于舰船用板材。而 TA8 合金是在 TA7 基础上又加入 $w(\text{Cu})3\%$ 及 $w(\text{Zr})1.5\%$ 形成的耐热型 α 钛合金 可用于 500 长期工作部件,如超音速飞机的涡轮等部件。各种 α 型钛合金成分及性能见表 2-10。

表 2-10 工业纯钛及部分钛合金的牌号成分性能及用途

组别	代号	化学成分的质量分数/%	室温力学性能			高温力学性能			用 途
			热处理	σ_b /MPa	δ /%	试验温度/℃	σ_b /MPa	σ_{100} /MPa	
工业纯钛	TA1	Ti(杂质极微)	退火	300~500	30~40				在 350℃ 以下、强度要求不高的零件
	TA2	Ti(杂质微)	退火	450~600	25~30				
	TA3	Ti(杂质微)	退火	550~700	20~25				
α 钛合金	TA4	Ti-3Al Al 2.0~3.0	退火	700	12				在 500℃ 以下工作的零件,导弹燃料罐、超音速飞机的涡轮机匣
	TA5	Ti-4Al-0.005B Al 3.3~4.7 B 0.005	退火	700	15				
	TA6	Ti-5Al Al 4.0~5.5	退火	700	12~20	350	430	400	
β 钛合金	TB2	Ti-5Mo-5V-8Cr-3Al Mo 4.7~5.7 V 4.7~5.7 Cr 7.5~8.5 Al 2.5~3.5	淬火	1000	20				在 350℃ 以下工作的零件、压气机叶片、轴、轮盘等重载荷旋转件,飞机构件
			淬火+时效	1350	8				
$\alpha + \beta$ 钛合金	TC1	Ti-2Al-1.5Mn Al 1.0~2.5 Mn 0.7~2.0	退火	600~800	20~25	350	350	350	在 400℃ 以下工作的零件,有一定高温强度的发动机零件,低温用部件
	TC2	Ti-3Al-1.5Mn Al 3.5~5.0 Mn 0.8~2.0	退火	700	12~15	350	430	400	
	TC3	Ti-5Al-4V Al 4.5~6.0 V 3.5~4.5	退火	900	8~10	500	450	200	
	TC4	Ti-6Al-4V Al 5.5~6.8 V 3.5~4.5	退火	950	10	400	630	580	
		淬火+时效	1200	8					

(2) $(\alpha + \beta)$ 型钛合金

该类合金同时加入 β 相稳定元素如 Mn, Cr, Mo, V, Fe, Si 等和 α 相稳定元素 Al 等。合金的退火组织为 $(\alpha + \beta)$ 两相 其中以 α 相为主, β 相数量一般在 30% 以内。该合金通过淬火加时效进行强化 强化效果随 β 相稳定元素含量增加而提高。这类合金既可在退火下使用, 也可在淬火、时效下使用。因在较高温度淬火加时效的组织不如退火组织稳定, 故多在退火状态下使用。 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金的室温强度和塑性高于 α 型钛合金 但焊接性能不如 α 型钛合金。 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金生产工艺简单, 通过成分变化及热处理工艺调整, 可使其性能在较宽的范围内变化, 因此 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金应用广泛, 常用合金有 TC3, TC4, TC6, TC8, TC10 及 TC11 等。其中 TC4 合金是这类合金中应用最多, 用途最广的合金, 其年消耗量占钛合金总用量的 50% 以上。

TC4 合金成分为 Ti-6Al-4V 其中 Al 元素强化 α 相 V 元素强化 β 相 合金平衡组织中约有质量分数为 7%~10% 的 β 相。该合金退火后抗拉强度为 950MPa, 400 °C 时仍有较高的蠕变强度, 该合金还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缩机盘及叶片、火箭发动机壳体、化工泵件、船舶部件等。该合金经淬火加时效处理后, 抗拉强度可达 1200MPa。

(3) β 型钛合金

为确保在退火或淬火状态下为单相 β 相, β 型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 同时还加入一定量的 Al 等。目前工业上应用 β 型钛合金主要为亚稳的 β 型钛合金, 即在退火状态下合金为 $\alpha + \beta$ 两相组织 将其加热至 β 单相区后淬火, 因 α 相来不及析出而得到过饱和 β 相。由于室温下组织为单一的体心立方晶格的 β 相, 因此合金塑性好 适于冷加工变形 成型后时效处理 使强度显著提高。由于含有大量 β 相稳定元素 所以合金淬透性高, 能使大截面部件时效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, 失去了钛合金的优势, 故该类合金只有两个牌号, 而实际应用仅 TB2 一种。TB2 合金强度可达 1400MPa 用于要求高强度但使用温度不高的部件 如螺栓、弹簧等部件。

(4) 低温及高温用钛合金

低温用钛合金 低温用钛合金主要应用于航天飞行器及火箭推进剂贮料箱。贮箱中液氧、液氮、液氢的温度分别为 -183°C 、 -196°C 及 -253°C 。从材料设计角度考虑, 贮箱材料应具有重量轻、低温韧性好、高耐蚀性能等特点。为满足这些性能要求 应选用重量轻、比强度高、钛合金。为保证足够韧性、耐蚀性等性能要求应选用单一固溶体, 如 α 型钛合金, 并且成分均匀 无内应力 成分超纯净化 增加相界结合强度 减少第二相、夹杂物等。根据这些原则, 前苏联研制一系列 Ti-Zr-(MoNbV) 系 α 型低温钛合金, 其使用温度据称可达 -269°C 。美国研制了间隙元素氧、氮、氢、碳质量分数极低的 Ti-5Al-2.5Sn 合金, 使用温度可达 -253°C 。另一种低氧杂质的 Ti-6Al-4V 合金使用温度达 -196°C 。

高温用钛合金 高温用钛合金主要应用航空航天领域。现主要应用的合金为 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金 其成分为 Ti-6Al-4V 及 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo。(Ti6242), 工作温度分别在 400°C 、 500°C 以下。

未来的航天飞行器及推力系统, 要求使用重量更轻、工作温度更高, 强度及弹性模量更高的新型钛合金。目前正重点研究 β 型及近 α 型高强钛合金及钛铝金属间化合物为基的高温钛合金。我国近年研制的 Ti-55(Ti-Al-Sn-Mo-Nd) 系近 α 型 高温钛合金 长期使用温度可

达 550℃ 英国 1M1834 合金 Ti-5.5Al-4Sn-4Zr-1Nb-0.3Mo-0.5Si 及美国 Ti1100 合金 Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Nb-0.5Si 均为近 α 型合金, 最高使用温度为 600℃。而更高使用温度的钛合金, 应为待开发钛铝金属间化合物为基的高温钛合金。

(5) 耐蚀钛合金

钛合金的种类很多, 但耐蚀钛合金品种不多, 商品化的更少。研制耐蚀钛合金, 目的在于改进工业纯钛在还原性介质中的耐蚀性以及提高抗缝隙腐蚀能力。经国内外多年研究, 已广泛应用的合金有 Ti-0.2Pd, Ti-0.3Mo-0.8Ni, Ti-15Mo-0.2Pd, Ti-32Mo 等。

其中 Ti-0.2Pd, Ti-0.3Mo-0.8Ni 为 α 型耐蚀钛合金。Ti-0.2Pd 合金在沸腾的质量分数为 5% 的 H_2SO_4 溶液中耐蚀性比工业纯钛提高 500 倍, 在沸腾质量分数为 5% 的 HCl 中提高 1500 倍, Ti-Pd 合金是国外使用最多的耐蚀钛合金。但由于钯比较稀贵, 我国尚未广泛使用。Ti-0.3Mo-0.8Ni 是美国 20 世纪 70 年代研制开发的耐蚀 α 钛合金称为 Ti-code12 合金。在纯钛易发生缝隙腐蚀环境下, 国外大量使用 Ti-code12 合金, 典型设备如生产氯化锌的换热器 处理稀 HCl 蒸气的换热器等。

该合金对高温低 PH 的氯化物溶液和弱还原性酸均有良好的抗缝隙腐蚀性能。对碱性溶液、湿氯气、次氯酸等均有优异的耐蚀性。Ti-32Mo 为 β 型耐蚀合金, 由于含有较高的相元素, 该合金已成为在还原性介质中耐蚀性最好的钛合金, 可在较高温度, 中等浓度的 H_2SO_4 、HCl 中使用 具有很高的稳定性。

2.4.4 钛合金的热处理

钛合金热处理包括退火、淬火及时效。

(1) 退火

退火是钛合金应用最多的热处理工艺。主要有消除应力退火, 再结晶退火和双重退火。消除应力退火目的是消除塑性变形、机加工及焊接过程所产生的应力, 加热温度一般低于合金的再结晶温度。一般退火温度为 450~650℃ 保温 1~4h, 空冷。再结晶退火的目的消除合金的加工硬化, 恢复塑性, 得到稳定的组织, 加热温度一般在再结晶温度以上, 但温度不能过高, 防止晶粒粗化使合金性能下降。一般温度在 750~800℃, 保温 1~3h, 空冷。双重退火是为了改善两相合金塑性, 提高组织稳定性, 第一次退火温度高于或接近再结晶终了温度, 使再结晶充分进行又不至于晶粒长大, 二次退火加热温度稍低, 但保温时间较长使 β 相充分地分解聚集, 从而保证使用状态组织及性能稳定。

(2) 淬火

钛合金在淬火过程中发生的相变比铝合金和钢要复杂, 因合金成分 淬火温度及冷却方式不同 生成的稳定相不同 且相变后组织形态及分布不同。图 2-16 为 β 相稳定元素 (同晶型) 钛合金亚稳态示意图。图中两条虚线分别为马氏体转变开始线 (M_s) 及马氏体转变终了线 (M_f)。当 β 相稳定元素含量小于 C'_K 时 马氏体转变终了线高于室温 合金自 β 相区淬火将发生无扩散的马氏体转变, 生成 α' 或 α 。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, 分别为六方

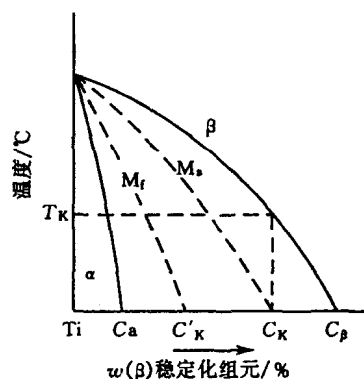


图 2-16 含 β 相稳定元素 (同晶型) 的钛合金亚稳示意图

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;合金元素含量高时, M_s 点降低,形成针状马氏体。 α 型马氏体含合金元素更多, M_s 更低,马氏体针更细小。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 β 相区淬火得不到马氏体。由于 α 相来不及析出,因此形成过饱和 β 即 β' 相。时效后 β' 相中析出弥散 α 相,使合金强化。如成分处于 C_K' 与 C_K 之间,由于 M_f 点低于室温,马氏体转变不完全。若从 β 单相区淬火,得到 $\alpha'+\beta'$ 组织;如果加热温度在 T_K 以下,此时两相共存,其中 β 相成分大于 C_K ,淬火不发生马氏体相变,淬火组织为 $\alpha+\beta$;如加热温度高于 T_K 但处于两相区, β 相成分小于 C_K ,淬火后部分转变为马氏体,这时淬火组织为 $\alpha+\alpha'+\beta'$ 。

实际生产过程中, $\alpha+\beta$ 两相钛合金淬火加热温度选在两相区的高温部分,这样既可得到过多的亚稳相,又防止晶粒长大。对 β 相钛合金淬火加热温度既可在两相区的高温区段,也可在 β 单相区的低温段。淬火一般为水冷或空冷,一般淬火温度为 $760\sim 950^\circ\text{C}$,保温 $5\sim 60\text{min}$ 不等,水中冷却。

(3)时效

淬火加热温度决定了亚稳 β 相的成分与数量,而时效的温度与时间直接控制着 α 析出的形貌、数量、尺寸及分布。根据钛合金部件的性能要求,一般时效温度在 500°C 左右,时间为 $2\sim 20\text{h}$ 。

钛合金热处理加热时,应注意防止污染及氧化,严防过热,以防 β 晶粒长大。

思 考 题

1. 试述铝合金的合金化原则,说明 Cu, Mg, Mn, Zn, Si 元素在铝合金中的作用。
2. 以 Al-Cu 合金为例,说明时效过程中合金组织及性能变化。
3. 铝合金有哪些强化方法,强化原因是什么?
4. 试述镁合金中 MB15, ZM5 各为哪类合金,合金元素作用是什么?如何热处理?各举一例说明其用途。
5. 试述钛合金中哪些元素为 α 相稳定元素,哪些元素为 β 同晶元素,哪些为 β 共析元素及中性元素?这些元素在合金中作用是什么?
6. 举例说明 α 型钛合金($\alpha+\beta$)型钛合金及 β 型钛合金的牌号表示法、成分、性能及用途。
7. 讨论钛合金淬火时的相变规律。
8. 举例说明黄铜、青铜、白铜的牌号表示法,合金元素作用,其性能与应用。

参 考 文 献

1. 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
2. 有色金属及其热处理编写组. 有色金属及其热处理. 北京: 国防工业出版社, 1981
3. 林肇琦编著. 有色金属材料学. 沈阳: 东北工学院出版社, 1986
4. 王健安主编. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1980
5. 崔忠圻主编. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1989
6. 赵品, 谢辅洲, 孙振国主编. 材料科学基础教程. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002
7. 朱传校主编. 工程材料. 北京: 清华大学出版社, 2001
8. 王晓敏编著. 工程材料科学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998

9. 潘强 朱美华 童建华编著 . 工程材料 . 上海 : 上海科学技术出版社 , 2003
10. 孙秋霞主编 . 材料腐蚀与防护 . 北京 冶金工业出版社 , 2001
11. 吴培英主编 . 金属材料科学 . 北京 国防工业出版社 , 1987
12. 周凤云主编 . 工程材料及应用 . 武汉 : 华中理工大学出版社 , 1999

第3章 特种陶瓷材料

3.1 概 述

3.1.1 陶 瓷

陶瓷与金属材料和高分子材料并称为人类社会的三大材料。从狭义上来讲，陶瓷是指以黏土为主要原料经高温烧制得到的制品，通常包括陶器、炆器和瓷器。从广义上来讲，陶瓷还包括砖瓦、耐火材料、玻璃、珐琅、各种元素的碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、氧化物等无机非金属材料以及水泥和石墨。陶瓷材料通常至少有两种元素组成，其中一种是非金属元素或非金属固体元素，另一种可以是金属元素也可以是另外一种不同的非金属固体元素，这样一种经过加热（有时候还需要加压）、烧制而获得的固体化合物就称为陶瓷。更简单地说，除了金属、半导体和高分子材料以外的其他材料都可以认为是陶瓷材料。即使仅仅是金属性元素与非金属性元素的组合，就可以有相当多的数量，进一步还可以把它们之间相互组合，再加上不同的制造方法，陶瓷材料的种类很多，因而会出现能够发挥特殊性能的材料。与金属、塑料相比，陶瓷的材料范围更为广泛，应用也更为多样。

陶瓷材料的应用具有悠久的历史。历史考证表明：在 8000 到 10000 年前就有陶器出现，原始瓷器在中国也已有 3000 年的历史。现代社会中，陶瓷材料更是作为陶瓷器、砖瓦、卫生陶器等民用产品，广泛用于人们的日常生活。上述所说的陶瓷材料通常也被称作传统陶瓷材料，以区别于近代新出现的一类应用更为广泛的陶瓷材料——特种陶瓷。特种陶瓷的出现尽管历史较短，但已成为现代科技发展不可缺少的支柱材料。这也是本章讲解的重点。

3.1.2 特种陶瓷

特种陶瓷又称为“精细陶瓷”、“先进陶瓷”、“高技术陶瓷”等。特种陶瓷可定义为采用高度精选的原料，具有能精确控制的化学组成，按照便于控制的制造技术制造、加工的，便于进行结构设计的，具有优异性能的陶瓷。特种陶瓷并不是原来传统陶瓷的简单延伸，它建立在科学技术基础之上，与传统陶瓷相比，其不同主要表现为：特种陶瓷是以人工合成的氧化物、氮化物、硅化物、硼化物、碳化物等为主要原料，而传统陶瓷以天然黏土为主要原料；特种陶瓷成分由人工配比决定，其性质的优劣由原料的纯度和工艺，而不是由产地决定，而传统陶瓷的组成由黏土的成分决定，不同产地和炉窑的陶瓷常常有不同的质地；特种陶瓷广泛采用真空烧结、保护气氛烧结、热压、热等静压等新型的制备工艺，而传统陶瓷以炉窑为主要生产手段；最后，特别重要的是特种陶瓷具有不同于传统陶瓷的特殊性质和功能，如高强度、高硬度、耐腐蚀，以及在磁、电、光、声、生物工程各方面具有的特殊功能，从而使其在高温、机械、电子、宇航、医学工程等各方面得到广泛应用。

3.1.3 特种陶瓷材料的分类及应用

特种陶瓷的品种繁多，其分类可按化学组成分类，也可以按性质分类。但通常都把它划分为结构陶瓷材料和功能陶瓷材料两大类。结构陶瓷是指利用其热功能、机械功能和化学功能的陶瓷制品。主要有耐磨损材料、高强度材料、耐热材料、高硬度材料、低膨胀材料和隔热材料等结构材料。功能陶瓷主要指的是利用电磁功能、光学功能、生物化学功能等的陶瓷制品，其中绝大多数是绝缘材料、电介质材料、磁性材料、压电材料、半导体和超导陶瓷等电子陶瓷材料，其他功能陶瓷材料还包括生物陶瓷材料、抗菌陶瓷材料、透光性陶瓷材料等。

特种陶瓷材料的分类及应用见表 3-1。

表 3-1 特种陶瓷的功能及其应用举例

分类	功 能	氧化物陶瓷		非氧化物陶瓷	
		材 料	应 用	材 料	应 用
力学功能	研磨和耐磨性	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	磨料, 砂轮	B ₄ C, CBN, SiC, Si ₃ N ₄	磨料, 砂轮, 轴承
	切削性	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ - TiC	刀具	WC, TiC, Sialon	刀具
	高强度	陶瓷纤维, Al ₂ O ₃	复合材料	SiC, Si ₃ N ₄ , Sialon, 陶瓷纤维	发动机部件, 燃气机叶片
	润湿性			C, MoSi ₂ , HBN	固体润滑剂, 脱模剂
电磁功能	绝缘性	Al ₂ O ₃ , BeO, MgO, MgO - SiO ₂	基片, 绝缘件	SiC, AlN, BN, Si ₃ N ₄	基片, 绝缘体
	介电性	TiO ₂ , CaTiO ₃ , MgTiO ₃ , CaSnO ₃	电容器		
	导电性	LaCrO ₃ , ZrO ₂ , Na - β - Al ₂ O ₃	电池, 发热元件	SiC, MoSi ₂	发热元件
	压电性	BaTiO ₃ , Pb(ZrTi)O ₃	振荡器, 点火元件		
	磁 性	(Zn, Mn)Fe ₂ O ₄ , (Ba, Sr)O·Fe ₂ O ₃	磁芯		
半导体功能	热敏性	NiO, FeO, CoO, MnO, CaO, Al ₂ O ₃ , BaTiO ₃	温度传感器, 过热保护器	SiC	
	光敏性	LiNbO ₃ , LiTaO ₃ , PZT, SrTiO ₃ , ZnS(Cu, Al), LaF ₃	光传感器		
	气敏性	SnO ₂ , ZnO, CoO, NiO, γ - Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , In ₂ O ₃	气敏元件, 气体报警器		
	湿敏性	LiCl, ZnO - Li ₂ O, TiO ₂	湿敏传感器, 湿度计		
	压敏性	ZnO	压敏传感器	SiC	压敏传感器
光学功能	荧光性	Eu: Al ₂ O ₃ , Nd, Y 玻璃	激光器	GaP, GaAs, GaAsP	发光二极管
	透光性	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ , BeO	钠蒸气灯灯管, 窗口材料	含 AlON, N 玻璃	窗口材料
热学功能	耐热性	Al ₂ O ₃ , ThO ₂ , MgO, ZrO ₂	耐热结构材料, 耐火材料	SiC, Si ₃ N ₄ , HfC, HBN, C	耐热结构材料
	隔热性	氧化物纤维, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ 空心球	隔热材料	C, SiC	隔热材料
	导热性	BeO	基板、散热器件	C, SiC, AlN, BeC	基板
生物功能	生物适应性	α - Al ₂ O ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₃ OH	人工骨、人工牙	玻璃碳, 热解碳	人工关节, 人工骨
超导功能		Y - Ba - Cu - O, Ca - Sr - Ba - Cu - O	超导体		

3.1.4 特种陶瓷材料的发展前景

在今后的材料技术发展中,特种陶瓷材料将占据非常重要的位置。一方面,特种陶瓷材料种类繁多,从功能方面看,具有众多有实用价值的功能。特种陶瓷既具有热稳定性和化学稳定性,同时还可具有电绝缘性、半导体性、导电性、压电性、铁电性、磁性、耐腐蚀性、生物适应性、光学透明性等多种功能。另一方面,在以往材料技术发展过程中,金属材料或有机高分子材料处于重要地位,基本理论研究深入,应用广泛,材料设计需要的资料亦很多。与之相反,特种陶瓷发展的历史比较短,研究在广度和深度上都比不上金属材料,目前材料设计所需的资料也不多。但是,从性能上讲也好,从材料上讲也好,发现新材料的机会却是很多的。另外,从资源方面看,特种陶瓷也有许多有利的因素。特种陶瓷材料的主要原料氧化铝、二氧化硅、氧化镁等资源在地球上相当丰富,容易得到,价格便宜。特别是,如能用精细陶瓷中耐热材料代替目前使用的镍、铬、钴等为主要成分的耐热合金作为耐热机械零部件,那么就可以节约这些战略资源,具有深远意义。

由于以上这些原因,近 20 年来各主要工业国家都十分注意特种陶瓷的开发和研究,形成世界性的“陶瓷热”,并取得了很大的进展。特种陶瓷甚至被誉为“万能材料”或“面向 21 世纪的新材料”。总之,对特种陶瓷材料的研究在整个材料科学领域中还是比较年轻的,很多科学问题还未研究透彻,甚至有些问题还未涉及。随着研究的深入和发展,必然为特种陶瓷材料的性能和应用的开拓以及新材料、新功能的发现提供更坚实的科学基础,开辟更美好的前景。本章接下来将对这一学科的一些基本原理及其材料和应用作一简单介绍。

3.2 特种陶瓷材料的化学键和晶体结构

3.2.1 特种陶瓷的化学键

材料的性能在很大程度上取决于原子间相互作用所形成键合的类型。原子间相互作用力较强时形成化学键,主要有离子键、共价键和金属键。此外,晶体结构中还有一些较弱的键合,如氢键和范德华键。一种晶体可以同时存在几种化学键合,一种化学键合中也可能同时存在两种性质的化学键性。特种陶瓷经常遇到的键合是离子键和共价键,这里只对它们作介绍。

(1) 离子键

离子键是在电负性相差较大的两种原子之间发生的化学键合。其中电负性较小的原子失去电子成为阳离子,电负性较大的原子得到电子成为阴离子,两种离子靠静电作用结合在一起而形成离子键。得到或失去电子后形成的离子,其电荷分布一般是球形对称的,在各个方向上都可以与带相反电荷的离子结合,因此离子键没有方向性。并且离子可以同时与几个异号离子结合,所以离子键也没有饱和性。离子键的键强遵从静电作用定律,它对于化合物的许多性质如熔点、沸点、硬度等有显著的影响。离子键化合物比较稳定,反映在物理性质上则硬度高、熔点高、热膨胀系数小。特种陶瓷很大一部分为离子键化合物,其中有 AB 型, AB_2 型, AB_3 型, A_2B_3 型,以及一部分多元化合物。有相当一部分离子化合物同时也含有共价键,甚至范德华键和氢键。

(2) 共价键

共价键指原子间借共用电子对而结合的化学键。当电负性相近或相同的两个原子化合时，各自提供一定数目的电子形成共用电子对。这些共用电子对同时围绕这两个原子核运动，即共用电子对同时被两个原子的核吸引，从而把两个原子结合起来。由于形成共价键时，两个原子的电子云必须沿着电子云密度最大的方向彼此接近，发生最大重叠，才能形成稳定的共价键，因此共价键具有方向性。并且由于每个原子只能提供一定数量的电子与另外的原子形成共用电子对，因此共价键还具有饱和性。典型的共价键晶体有金刚石结构、闪锌矿和纤锌矿结构、高温方石英结构等。共价键晶体中原子的配位数较小，晶体具有很高的熔点和硬度、良好的光学特性和绝缘性。共价键晶体的硬度和熔点一般比离子晶体高。

(3) 特种陶瓷材料的化学键

特种陶瓷材料的原子间的键合具有共价键和离子键的双重性质。两种键合的相对强弱是由原子间的电负性相对强弱所决定的。由 A 和 B 元素所形成的化合物其离子键键性的强弱可以用下面的经验公式计算：

$$P_{AB} = 1 - \exp \left[- \frac{1}{4} (\eta_A - \eta_B)^2 \right] \tag{3-1}$$

式中 η_A, η_B 分别为元素 A、B 的电负性。由式(3-1)计算出的 P_{AB} 越大，则表示该化合物中离子键性越强。表 3-2 为一些常见的特种陶瓷材料的离子键和共价键的相对强弱。

表 3-2 陶瓷材料化学键离子键性和共价键性的相对强弱

材 料	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiN	Si ₃ N ₄	BN	WC	SiC
电负性差	2.5	2.3	2.1	2.0	1.7	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7
离子键性	0.79	0.73	0.67	0.63	0.51	0.43	0.3	0.22	0.15	0.12
共价键性	0.21	0.27	0.33	0.37	0.49	0.57	0.70	0.78	0.85	0.88

如表 3-2 所示 CaO、MgO 等都是离子键极强的化合物，而 WC、SiC 等则是共价键极强的化合物。一般说来，氧化物的离子键要比碳化物、氮化物的强。

3.2.2 特种陶瓷的典型晶体结构

陶瓷材料的许多性能 如热学、电学、介电、光学、磁学性能都与材料的晶体结构有非常密切的关系。学习陶瓷材料晶体结构方面的知识具有重要意义。陶瓷材料是由至少两种以上的元素形成的化合物。它们的晶体结构类型较多，也较为复杂，正是这种复杂的晶体结构，使它们具有多种多样的性能和功能。金属的典型晶体结构为面心立方 (FCC)、体心立方 (BCC) 和密排六方 (HCP)，而陶瓷材料的晶体结构比金属晶体更为复杂。金属的晶体结构的类型是其原子实际排列方式的一种描述。而陶瓷材料的晶体结构，常常是以最先发现具有该种结构的陶瓷材料的名字来命名的。例如，岩盐结构就是首先从岩盐发现的，其后发现的有相似晶体结构的材料如 NiO、FeO 等也叫做岩盐结构。

典型的特种陶瓷材料的晶体结构按化学式可以分为 AX 型、AX₂ 型、A₂X₃ 型和多元化合物的 ABO₃ 型、AB₂O₄ 型。晶体结构可以通过晶胞的大小、形状、原子（离子）的紧密堆积方式、原子（离子）填充空隙的类型和位置、配位数及配位多面体的配制方式等来描述。图 3-1 列出了陶瓷材料的一些典型的晶体结构，分述如下：

(1) NaCl 岩盐 型结构

NaCl 的晶体结构为立方晶系，如图 3-1(a) 所示。在 NaCl 晶体中，Cl⁻按面心立方排列，

分布于晶胞的八个角顶和六个面心, Na^+ 填充于全部八面体的空隙之中 即 Na^+ 分布于晶胞的体心及 12 条棱的中心, 在每个 NaCl 晶胞中 分子数 $Z=4$ 。具有 NaCl 晶体结构的有 MgO , CaO , SrO , MnO , FeO , CoO , NiO , TiC , LiF 等晶体。具有岩盐结构的化合物通常具有高的熔点, 性质稳定。

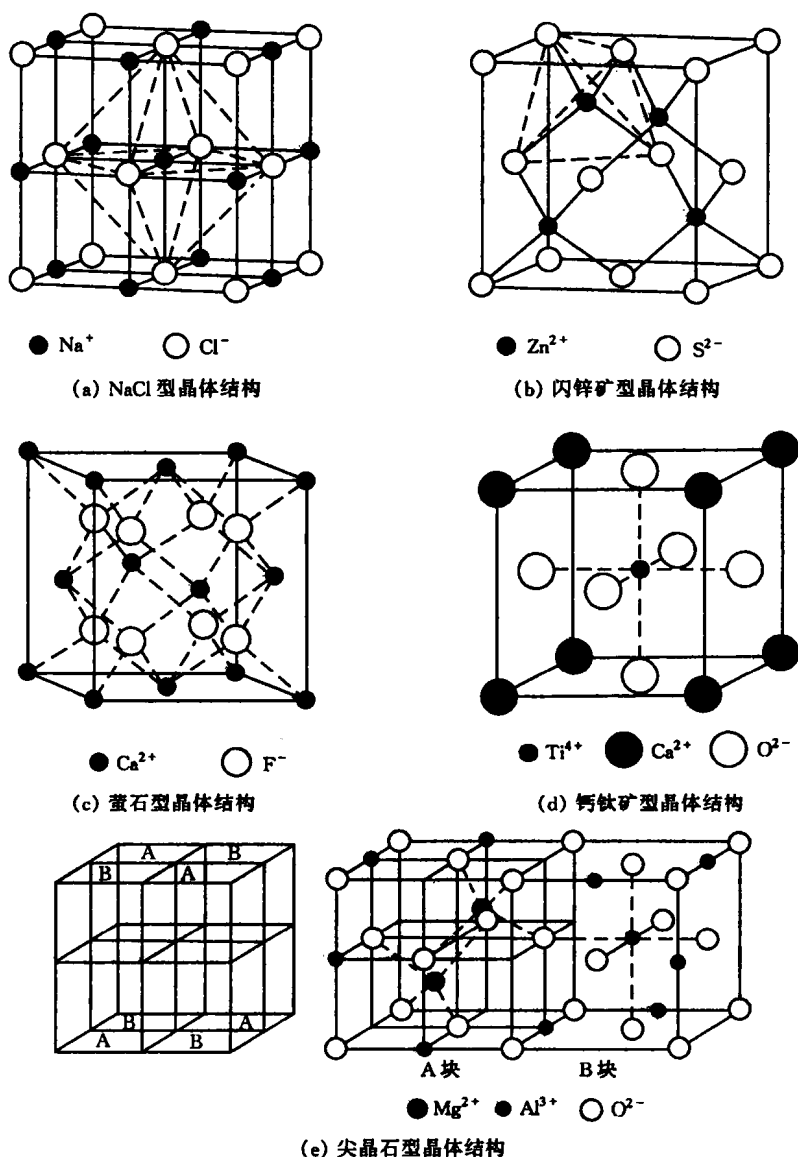


图 3-1 陶瓷材料的典型晶体结构

(2) $\beta\text{-ZnS}$ 闪锌矿型结构

闪锌矿的晶体结构为立方晶系, 如图 3-1(b)所示, 在闪锌矿中 S^{2-} 按面心立方排列, 即 S^{2-} 分布于八个角顶, 六个面心。 Zn^{2+} 填充于四面体空隙, 填充率 $P=1/2$ 分别占据面心立方晶胞八个顶角部位的四个四面体空隙。具有 $\beta\text{-ZnS}$ 型晶体结构的还有 $\beta\text{-SiC}$, Be , Cd , Hg 的硫化物、硒化物、碲化物等。

(3) CaF_2 (萤石)型结构

萤石结构为立方晶系,如图 3-1(c)所示, Ca^{2+} 按面心立方分布,占据晶胞的八个角顶和六个面心, Ca^{2+} 的配位数为 8,位于 F^- 构成的立方体的中心。 F^- 的配位数为 4, F^- 离子填充于钙离子构成的全部四面体的空隙之中。属于萤石结构的晶体有 ThO_2 , CeO_2 , VO_2 , ZrO_2 等。

(4) CaTiO_3 钙钛矿型结构

钙钛矿结构的通式为 ABO_3 型,其中 A 代表二价或一价阳离子,B 代表四价或五价阳离子。钙钛矿有立方晶系和正交晶系两种变体,在 600℃ 发生多晶转变。高温时为立方晶系,600℃ 以下为正交晶系。 CaTiO_3 晶胞中,因 O^{2-} 和 Ca^{2+} 的半径相近,共同构成面心立方堆积,如图 3-1(d)所示, Ca^{2+} 占据晶胞八个顶角的位置, O^{2-} 占据六个面心的位置, Ti^{4+} 填充于八面体空隙。

(5) MgAl_2O_4 尖晶石型结构

尖晶石型结构属于立方晶系,如图 3-1(e)。 MgAl_2O_4 型结构属 AB_2O_4 型结构,通式中 A 为二价阳离子,B 为三价阴离子。 MgAl_2O_4 晶体的基本结构基元为 A, B 块,单位晶胞由四个 A, B 块拼合而成。在 MgAl_2O_4 晶胞中, O^{2-} 作面心立方紧密排列, Mg^{2+} 进入四面体空隙,占有四面体空隙的 1/8; Al^{3+} 进入八面体空隙,占有八面体空隙的 1/2。不论是四面体空隙还是八面体空隙都没有填满。尖晶石晶胞中有八个分子,即 $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$,有 64 个四面体空隙, Mg^{2+} 只占了 8 个,有 32 个八面体空隙, Al^{3+} 只占了 16 个。尖晶石型晶体有一百余种。

3.3 特种陶瓷的制备工艺

如上节所述,陶瓷材料种类繁多,制品的形状多种多样,因此其制造工艺也很多。特种陶瓷材料熔点很高,不能像金属材料那样通过铸造成型,一般是将粉末原料以适当的方法成型,再进行烧结而制成。由于陶瓷材料固有的脆性及在应力作用下缺少变形机制,烧结后的制品很难象金属材料那样通过冷加工、锻造、淬火等对其微观结构进行改良。因此,特种陶瓷材料的制备工艺对其性能有决定性影响。特种陶瓷制备中,首先需要制备出理想的粉末原料,然后制成具有最大体积密度的均质素坯,并进行合理烧结,最后将制品进行研磨等精加工,根据情况,有时或许还需要进行结合。总的来说,特种陶瓷的工艺过程可概括为四步,即坯料准备→成型→烧结→精加工。以上虽然是制造技术的步骤,但哪一步做不好都不能获得最佳结果。

(1) 坯料准备

制作陶瓷制品,首先要按瓷料的组成,将所需各种原料进行称量配料,它是陶瓷工艺中最基本的一环,称料务必精确,因为配料时某种组分加入量的微小误差也会影响到陶瓷材料的组织和性能。配料后应根据不同的成型方法,混合制备成不同形式的坯料,如用于注浆成型的水悬浮液,用于热压注成型的热塑性料浆,用于挤压、注射、轧膜和流延成型的含有机塑化剂的塑性料;用于干压或等静压成型的造粒粉料等。

(2) 成型

成型是将坯料制成具有一定形状和大小的坯体。成型技术与方法对陶瓷制品的性能具有重要意义,由于陶瓷制品品种繁多,性能、形状、大小、产量不同,所用坯料性能各异,因此采用的成型方法各种各样,需经综合分析后确定。

(3) 烧结

烧结是对成型坯体在低于熔点的温度加热，粉体颗粒发生黏结，经过物质迁移导致致密化和高强度的过程。只有经过烧结，成型坯体才能成为具有一定强度和某种显微结构的陶瓷制品（多晶烧结体），烧结对陶瓷制品的显微组织结构及性能有着直接的影响。

(4) 后续加工

陶瓷经成型、烧结后，还可根据需要进行后续精密加工，使之符合表面粗糙度、形状、尺寸等精度要求，如磨削加工、研磨与抛光、超声波、激光加工甚至切削加工等，切削加工是采用金刚石刀具在超高精度机床上进行的，但目前在陶瓷加工中仅有少量应用。

3.3.1 特种陶瓷粉体的制备方法

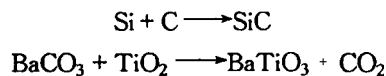
特种陶瓷粉体的特性对其制造工艺和制品性能有很大影响。作为制造特种陶瓷烧结制品的原料粉末，一般对其性能要求是 粒径小 粒度分布范围窄 粒子呈球状 团聚体少 团聚强度低；化学组成均匀性好，纯度高。为了满足工艺和产品性能对粉末特性的需要，人们开发了许多合成所需要性能的特种陶瓷粉体的方法。这些方法大致可分为固相合成法、液相合成法和气相合成法。固相合成法已有很长的发展历史，积累了丰富的生产制备经验，生产设备装置已比较系统化，制备技术容易掌握，成本低廉，是当前工业规模生产特种陶瓷粉体的主流。液相合成法也日趋成熟，并逐步进入工厂，其中成功的例子应首推草酸盐共沉淀法制备 BiTiO_3 。气相合成法可以制得粒径为 $5\sim 100\text{nm}$ 的细粉。

3.3.1.1 固相合成法

固相合成法是从固体原料出发 将原料充分混合(其中也包含一定的细化作用)使其组分分布均匀，各原料之间处于充分接触的状态，然后在一定的温度下充分进行化学反应，获得所需要物相的粉料。由于这种化学反应是在固体相之间发生的，所以也称为固相反应。在这里，仅对其中的化合反应、热分解反应以及氧化物还原反应作介绍。

(1) 化合反应

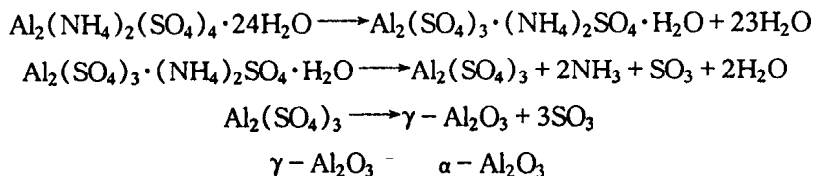
两种固态化合物粉直接反应可以生成复杂化合物粉，例如：



用这种方法可生产多种碳化物、硅化物、氮化物和氧化物粉末。

(2) 热分解反应法

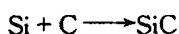
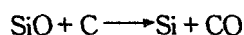
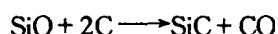
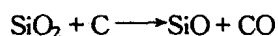
硫酸铝按 $[\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 在空气中热分解可获得性能良好的 Al_2O_3 粉末，其分解过程如下：



(3) 氧化还原法

特种陶瓷 SiC 、 Si_3N_4 的原料粉，在工业上多采用氧化物还原法制备。或者还原碳化，或者还原氮化。例如 SiC 粉末的制备 是将 SiO_2 与碳粉混合 在 $1460\sim 1600$ 的加热条件下，逐步

还原碳化。其大致历程如下：



3.3.1.2 液相合成法

液相合成法也称湿化学法或溶液法 可以细分为脱溶剂法、沉淀法、溶胶 - 凝胶法、水热法 4 种。

(1) 脱溶剂法

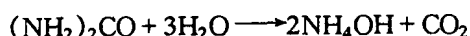
是利用物理方法除去溶剂，提高溶质浓度，进而使溶质沉淀出来。在溶剂蒸发法中，为了在溶剂的蒸发过程中保持溶液的均匀性，必须将溶液分散成小液滴，使组分偏析的体积最小。一般用来提高溶质浓度的方法主要有加热及喷雾干燥、在真空中冷冻干燥、液体干燥等。

(2) 沉淀法

沉淀法是最常用的陶瓷粉体制备方法之一。此方法是利用沉淀原理使溶质从溶液中分离出来 沉淀物经过过滤、洗涤、干燥或高温分解等过程后形成粉体。主要包括直接沉淀法、共沉淀法、均匀沉淀法、醇盐水解法等方法。

共沉淀法。大多数电子陶瓷是含有两种以上金属元素的复合氧化物，要求粉末原料的纯度高，组成均匀，同时要求粉末原料是烧结性良好的超微粒子。按一般的混合、固相反应和粉碎的方法进行原料调制，纯度和组成的均匀性均存在问题。采用共沉淀法可以克服这些缺点，合成具有优良性能的粉末原料。共沉淀法是在混合的金属盐溶液中加入沉淀剂，即得到各种成分混合均匀的沉淀，然后进行热分解。

均匀沉淀法。均匀沉淀法的特点是不外加沉淀剂，而是使溶液内生成沉淀剂。在金属盐溶液中加入沉淀剂溶液时，即使沉淀剂的含量很低，不断搅拌，沉淀剂的浓度在局部溶液中也都会变的很高。均匀沉淀法是使沉淀剂在溶液内缓慢地生成，消除了沉淀剂的局部不均匀性。例如 将尿素水溶液加热到 70 左右，就发生如下水解反应：



在内部生成沉淀剂 NH_4OH 会立即被消耗掉，所以其浓度经常保持在很低的状态。

醇盐水解法。采用醇盐水解法能制得微细、高纯度的粉料。金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_n$ (M 为金属元素, R 为烷基) 一般可溶于乙醇，遇水后很容易分解为乙醇和氧化物或共水化物。金属醇盐具有挥发性，因而易于精制，因为金属醇盐水解时不需添加其他阳离子和阴离子，所以能获得高纯度的生成物。根据不同的水解条件，可以得到颗粒直径从几纳米到几十纳米的化学组成均匀的复合氧化物粉末。

(3) 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是一种胶体化学的粉体制备方法。首先制备各组分的溶液，在经过成胶、凝胶化等工艺过程后制得颗粒状凝胶，再经过烘干、煅烧即可获得所需的粉体。由于起始溶液可分为无机盐溶液和有机盐溶液，因此又分为无机溶胶 - 凝胶法和有机溶胶 - 凝胶法。这两种方法的基本过程是相同的，不同的是前者的起始原料为无机盐溶液，以加沉淀剂或调节 pH 等形成溶胶；而后者采用有机盐溶液，利用有机分子的交联聚合形成溶胶。采用溶胶 - 凝胶法已成功制备得到多种烧结性能优异的陶瓷粉体，如 TZP , BaTiO_3 , TiO_2 - α - Al_2O_3 , ZnO 等。溶胶

—凝胶法不但可以制备化学均匀性好、烧结性能好的陶瓷粉体，而且还可以由凝胶直接热处理而制成各种形状的材料 如纤维、膜等 溶胶—凝胶法成为现代陶瓷粉体制备的一个热点。

3.3.1.3 气相合成法

气相合成陶瓷粉体的方法有物理气相沉积法 (PVD)、化学气相沉积法 (CVD)。PVD 法是将原料在高温下气化，随即急速冷却，使之凝结成为微细粉体。CVD 法是利用金属化合物蒸气的化学反应来合成粉体 根据反应条件的不同 可生成薄膜、晶须、晶粒、颗粒或超细颗粒 如图 3-2 所示。目前 SiC 和 Si_3N_4 粉体以采用本法合成的居多。气相合成法最大的优点是可以制得颗粒细小、无硬团聚体的粉体。颗粒大小可以通过控制浓度和温度梯度来实现、一般可达 2~200nm。但此方法不宜用来制备多组分的陶瓷粉体，特别是现代功能陶瓷粉体。此外，由于粉体的颗粒粒度过于细小，也存在着粉体收集难度大、成本高等缺点。

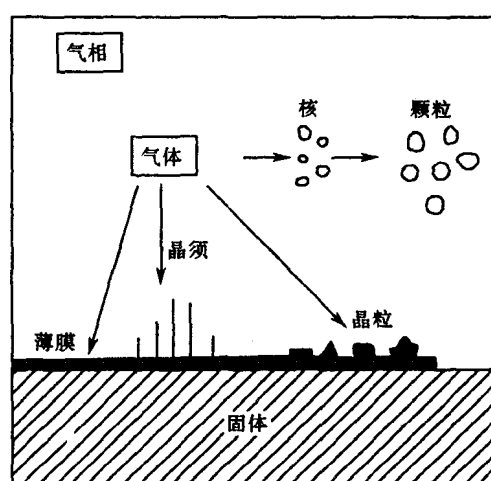


图 3-2 从气相析出固体的各种形态

3.3.2 特种陶瓷的成型工艺

成型是陶瓷工艺中的第二个基本工序。经过成型，陶瓷粉末料变成具有一定形状、尺寸、强度和密度的坯体。特种陶瓷的成型技术与方法对于制备性能优良的制品具有重要意义。特种陶瓷的成型技术与方法比起传统陶瓷来说更加丰富、更加广泛，而且具有不同的特点。特种陶瓷成型方法的选择 是根据制品性能的要求、形状、大小、厚薄、产量和经济效益等方面进行的。

特种陶瓷的主要成型方法可分为：

粉料成型方法 或称粉料压制法 如钢模压制、捣打成型、冷等静压制、干袋式等静压制等；

② 塑性料团成型方法，或称可塑成型方法，如可塑毛坯挤压、轧模成型等；

浆料成型方法，或称注浆成型方法，如粉浆浇注、离心浇注、流延成型等；

热致密化成型方法 如热压、热等静压、热煅等；

注射成型。

3.3.2.1 粉料成型方法

(1) 钢模压制

将造粒制备的团粒，松散装入模具内，在压机柱塞施加的外压力作用下，形成较致密的具有一定形状、尺寸的压坯。这是特种陶瓷最常用的成型方法。压制原理示意图如图 3-3 所示。由于粉末颗粒之间 粉末与模冲、模壁之间的摩擦 使压制压力损失 造成压坯密度分布的不均匀。模压成型一般适用于形状简单、尺寸较小的制品。

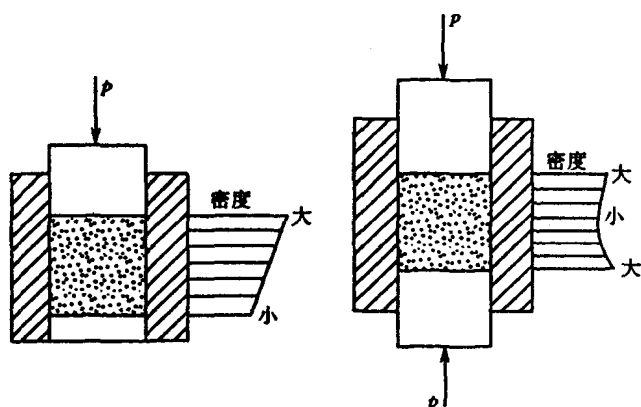


图 3-3 单向和双向压制及压坯密度沿高度的分布

(2) 等静压制

是在室温下，采用高压液体传递压力的成型方法，根据使用模具不同，又分为湿式等静压成型和干式等静压成型两种。湿式等静压成型是将配好的粒状粉料装入塑料或橡胶做成的弹性模具内，密封后置于高压容器内，注入高压液体介质（压力通常在 100MPa 以上）压力传递至弹性模具对坯料加压成型，如图 3-4 所示。湿式等静压生产效率不高，主要适用于成型多品种、形状较复杂、产量小的制品和大型制品。干式等静压成型是在高压容器内封紧一个加压橡皮袋，加料后的模具送入橡皮袋中加压，压成后又从橡皮袋中退出脱模，坯料添加和坯件取出都在干态下进行 模具也不与高压液体直接接触 如图 3-5 所示。干式等静压成型模具的两头

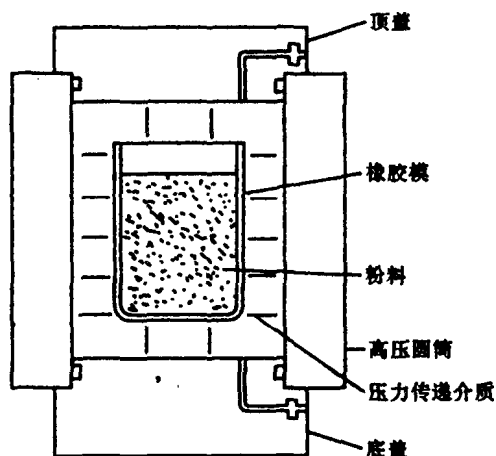


图 3-4 湿式等静压制原理图

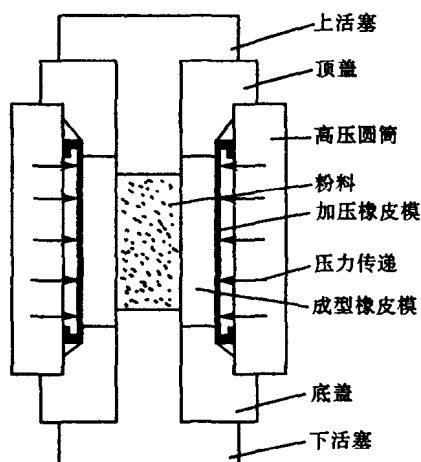


图 3-5 干式等静压制原理图

(垂直方向)并不加压 适于压制长型、薄壁、管状制品。等静压制能压制具有凹形、空心、细长以及其他复杂形状的零件，压坯密度分布均匀、压坯强度高。

3.3.2.2 浆料成型方法

所谓浆料成型，是指在粉料中加入适量的水或有机液体以及少量的电解质形成相对稳定的悬浮液 将悬浮液注入石膏模中 让石膏模吸去水分 达到成型的目的 如图 3-6 所示。

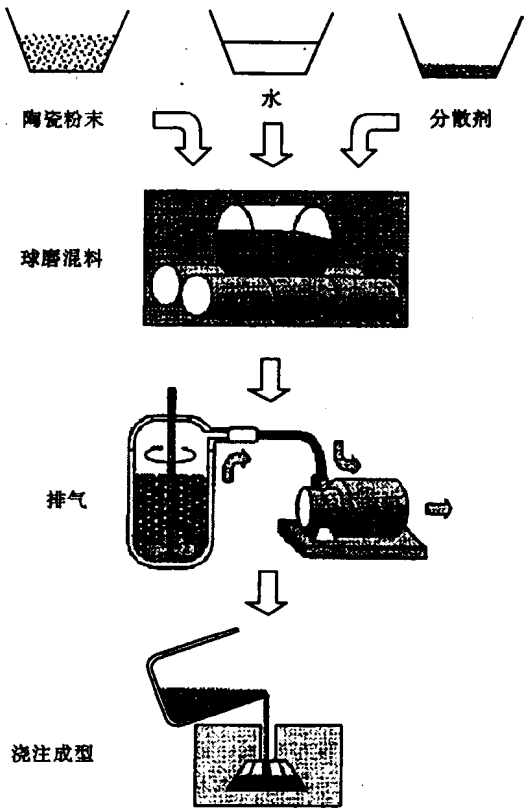


图 3-6 浆料成型方法示意图

(1) 空心注浆或称单面注浆

这种方法用的石膏没有型芯。粉浆注满型模并经过一定时间后，将多余浆料倒出，坯体在模内固定下来，之后出模，得到制品。空心注浆示意图如图 3-7 所示。此方法适于制造小型薄壁产品，如增埙、花瓶和管件等。

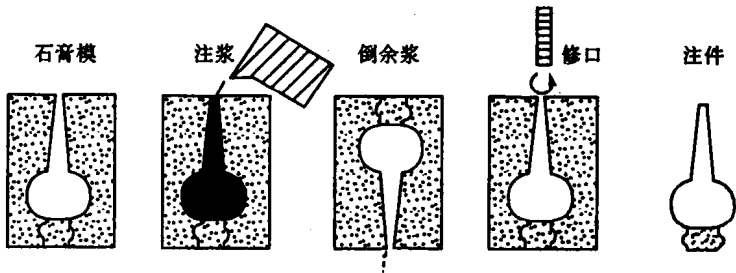


图 3-7 空心注浆示意图

(2) 实心注浆或称双面注浆

粉浆注入外模与模芯之间。坯体内部形状由型芯决定。这种工艺适于制造两面形状和花纹不同的大型厚壁产品。实心注浆常用较浓的粉浆，以缩短吸浆时间。在形成坯体的过程中，模型从两个方向吸取泥浆中的水分。实心注浆的示意图如图 3-8 所示。

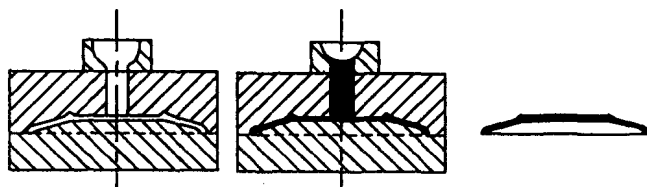


图 3-8 实心注浆示意图

(3) 流延成型

流延成型原理如图 3-9 所示。基本过程是：先制成浆料，将浆料置于漏斗中，从漏斗下部流至传送带上，用刮刀控制膜的厚度。料浆在传送带上经红外线加热等方法烘干，得到膜坯，之后卷膜、烧成。流延成型适于制造厚度 0.05mm 以下的薄膜。这种薄膜常用于小体积、大容量的电子器件。流延成型设备简单、工艺稳定，可连续操作，便于自动化，生产效率高。

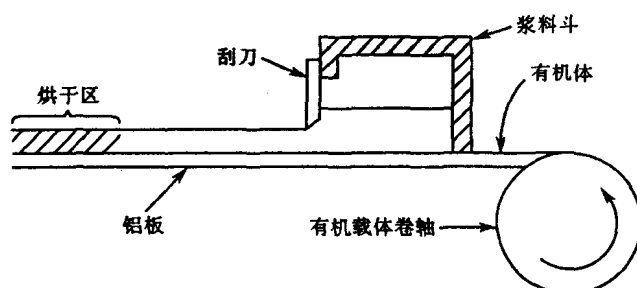


图 3-9 流延成型法原理图

3.3.2.3 可塑成型方法

可塑泥团是由固相、液相、气相组成的塑性—黏性系统，由粉料、黏结剂、增塑剂和溶剂组成。可塑泥团与粉浆的重要差别在于固液比不同。可塑成型要求泥团有一定的可塑性。所谓可塑性，是指团料在外力作用下产生应变和去除外力后保持这种应变的能力。如果一个泥团在外力作用下极易变形，外力去除后又基本保留这种变形，则说该泥团具有良好的可塑性。

(1) 挤压成型

挤压成型是利用液压机推动活塞，将已塑化的坯料从挤压嘴挤出。由于挤压嘴的内型面逐渐缩小，从而活塞对泥团产生很大的挤压力，使坯料成型，如图 3-10 所示。挤压法适于制造圆形、椭圆形、多边形和其他异形断面的棒材或管材。

(2) 轧模成型

将准备好的坯料，置于两轧辊之间进行轧制。调节轧辊之间的间距，使板坯达到要求的厚度，如图 3-11 所示。此法适于制造厚度 1mm 以下的薄片。

3.3.3.4 热致密化成型方法

(1) 热压

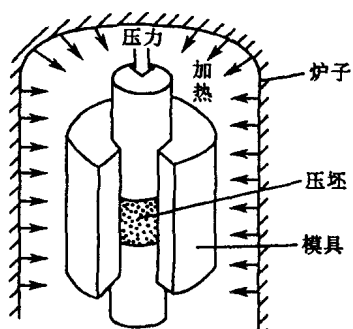
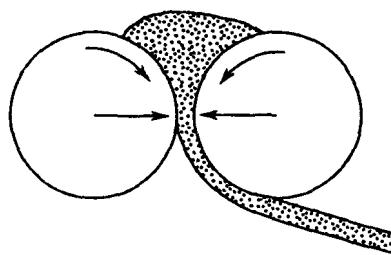
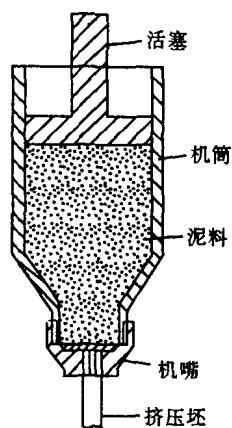


图 3-10 挤压成型示意图

图 3-11 轧模成型示意图

图 3-12 间接加热热压原理示意图

热压是将成型和烧结在一个工序同时完成，其原理如图 3-12 所示。由于特种陶瓷原料一般难于成型和烧结，因此常常采用热压法制备。热压的主要优点是粉料处在热塑性状态下加压，形变阻力小，易于产生塑性流动，成型压力低，时间短，极大地控制了晶粒长大。因此热压产品接近理论密度，晶粒细，显微组织优良。许多特种陶瓷制品根本不可能用冷压烧结方法致密，热压和热等静压就成了惟一途径。热压法的缺点是生产率低、成本高。

(2) 热等静压

和热压一样，热等静压同样是特种陶瓷重要的成型手段。与冷等静压相比，热等静压用的是金属或陶瓷包套而不是橡胶包套，使用的是氮气、氩气作加压介质，而不是机油等液体。热等静压成型温度低，产品致密，性能优良。热等静压的缺点是设备昂贵，生产率低。

3.3.3 特种陶瓷的烧结

特种陶瓷成型后的素坯强度较低，含有大量的气孔，通常是不能直接使用的，需要通过烧结来使其变成致密的、具有一定强度和其他所需性能的制品。烧结是特种陶瓷生产必须的工序之一，也经常是陶瓷生产的最后一道工序，它决定产品的最终性能，因此谨慎地控制烧结过程是十分重要的。

3.3.3.1 烧结的驱动力

烧结实质是粉末坯块在适当环境或气氛中受热，通过一系列的物理、化学变化，使粉末颗粒间的黏结发生质的变化，坯块强度和密度迅速增加，其他物理、力学性能也得到明显改善的过程，如图 3-13 所示。从热力学观点，烧结是系统总能量减少的过程，和块状物料相比，粉末有很大的比表面积，表面原子具有比内部原子高得多的能量。同时，粉末粒子在制造过程中，内部也存在各种晶格缺陷。因此粉体具有比块料高得多的能量。任何体系都有向最低能量状态转变的趋势，这就是烧结过程中的动力。但

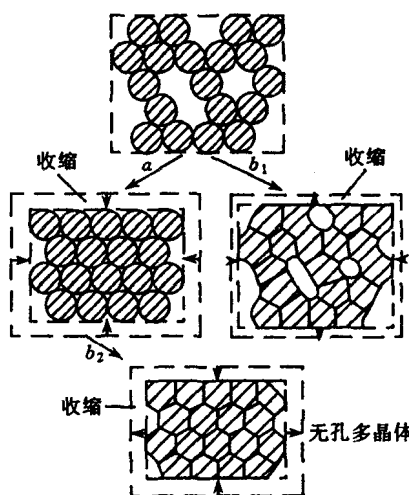


图 3-13 烧结现象示意图

是陶瓷烧结时的驱动力约为数焦 / mol 与化学反应过程中能量变化可达千焦 / mol 相比，这个烧结推动力确实是很小的。因此烧结不能自动进行，必须对粉体加高温，才能使之转变为烧结体，并且很难实现完全致密化。纯物质的烧结温度与其熔点有一近似关系，如金属粉末的烧结温度约为 $0.3 \sim 0.4 T_m$ 无机盐类约为 $0.57 T_m$ 硅酸盐类约为 $0.8 \sim 0.9 T_m$ 。

3.3.3.2 固态烧结的传质方式

烧结过程中的物质迁移导致致密化作用和晶粒成长。烧结过程中的传质方式主要包括：蒸发与凝聚；体积扩散 表面扩散 晶界扩散 黏性、塑性流动等。图 3-14 和表 3-3 给出了各种传质方式的描述。在素坯的烧结初期，所列的传质过程一般均可能或多或少地发生。在这些传质过程中，传质速率最大的一种将视为初期烧结的主导传质机理。另外，用任何一种机制去解释某一具体烧结过程都是困难的，烧结是一个复杂的过程，是多种机制共同作用的结果。

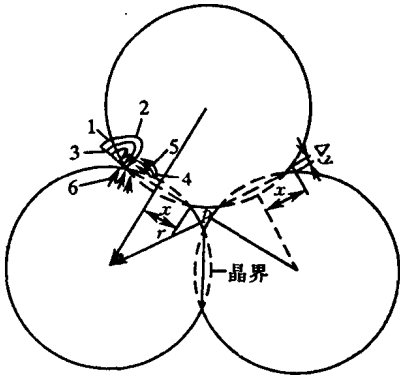


图 3-14 烧结初期物质迁移路线

表 3-3 图 3-14 中所示的传质途径

图示号	扩散途径	物质来源	物质抵达部位
1	表面扩散	表面	颈部
2	晶格扩散	表面	颈部
3	蒸发-凝聚	表面	颈部
4	晶界扩散	晶界	颈部
5	晶格扩散	晶界	颈部
6	晶格扩散	位错	颈部

3.3.3.3 烧结过程

粉末的等温烧结过程，按时间大致可以划分为三个界限不十分明显的阶段。

(1) 烧结初期

固体粉料组成的素坯在开始烧结后，将出现颗粒间接触面的逐渐扩展、颗粒中心距不断减小以及素坯的明显收缩。当素坯的收缩率在 $0 \sim 5\%$ 范围内时，烧结进程被称之为初期阶段。在烧结初期，颗粒间的原始接触点或面转变成晶体结合，形成烧结颈并不断长大。在这一阶段中颗粒外形基本不变 整个烧结体不发生收缩 密度增加也极微。

(2) 烧结中期

在初期烧结阶段后，烧结过程使颗粒开始相互黏结，颈部扩大，气孔由不规则的形状逐渐变成由三个颗粒包围的、相互连通的圆柱形管道。同时晶界开始移动，出现晶粒平均尺寸增大的晶粒生长现象。烧结体的密度增加到 90% 。

(3) 烧结后期

当烧结体密度达到 90% 以后 多数孔隙被完全分隔 形成封闭的气孔 烧结进入后期。随着进入烧结的后期阶段，晶界上的物质继续向气孔扩散填充，使致密化继续进行，同时晶粒继续均匀长大，一般气孔随晶界一起移动 直至致密化 得到致密的陶瓷材料。此后 如继续在高温下烧结，就是单纯的晶界移动，晶粒长大过程了。

3.3.3.4 特种陶瓷常用的烧结方法

(1) 普通烧结

传统陶瓷多半在隧道窑中进行。但特种陶瓷主要在电炉中进行。采用什么烧结气氛由产品性能需要和经济因素决定。可以用保护气氛,也可在真空或空气中进行。在烧结某些氧化物制品,特别是某些半导体陶瓷时,气氛中的氧的分压往往十分重要,产品性能对其十分敏感。因为纯陶瓷材料有时很难烧结,所以在性能允许的前途下,常常添加一些烧结助剂,以降低烧结温度。例如在氧化铝的烧结中添加少量的氧化钛、氧化镁、氧化锰等,在氮化硅烧结中添加氧化镁、氧化钇、氧化铝等,这些都能大大降低烧结温度。尽可能降低粉末粒度也是促进烧结的重要措施之一,因为粉末愈细、表面能愈高,烧结愈容易。烧结温度降低不仅仅使生产容易进行 经济上合算 而且常常会改善产品的性能。

(2) 加压烧结

加压烧结是一种在烧结时通过外部压力来促进烧结的方法,包括:热压、热等静压等。因为这种方法在高温下施压,有利于塑性和黏性流动,从而有利于致密化。同时,烧结过程时间短、温度低 晶粒长大受到控制 比一般烧结方法易得密度高、质量好的制品。加压烧结法成本较高,生产率低,但对于一些性能要求高而又十分难烧结的陶瓷却是最常用的方法。

(3) 反应烧结

目前反应烧结仅限于少量几个体系:反应烧结碳化硅,氮化硅等。

(4) 液相烧结

通过完全的固相扩散对多数特种陶瓷来说是很难获得致密产品的,所以往往引入某些添加剂,形成玻璃相或其他液相。由于粒子在液相中的重排和黏性流动的进行,从而可获得致密产品并可降低烧结温度。液相烧结不仅仅可以降低烧结温度提高烧结坯密度,而且有时玻璃相本身就是陶瓷材料的重要组成部分。例如在 ZnO 压敏陶瓷中, ZnO 颗粒之间的连续玻璃晶界相,具有高的电阻率,形成粒间的高能垒,它与主晶相 ZnO 共同才能构成压敏电阻器。但对于高温结构陶瓷来说,晶间玻璃相的存在往往对高温力学性能有害。

3.4 结构陶瓷材料

特种陶瓷的品种繁多。通常都把它划分为结构陶瓷材料和功能陶瓷材料两大类。结构陶瓷是指利用其热功能、机械功能和化学功能的陶瓷制品。

3.4.1 特种陶瓷的热学性质

陶瓷材料的热学性质包括 熔点、热容、热导率、热膨胀系数等 不仅对陶瓷的制备有重要意义,还直接影响着它们在工程上的应用。

3.4.1.1 熔点

与金属和高分子材料相比,陶瓷材料耐高温性能优良。材料的耐热性一般用高温强度、抗氧化及耐烧蚀性等因子来判断。要成为耐热材料,首先熔点必须高。熔点是维持晶体结构的原子间结合力强弱的反映,结合越强,原子的热振动越稳定,越能将晶体结构维持到更高温度,熔点就越高。陶瓷材料为强共价键和离子键化合物,熔点很高。图 3-15 为各种材料熔点 T_m 的对照。可见 单质材料中 碳素材料的熔点最高 陶瓷中 碳化物的熔点高 大量高熔点的碳化物具有 NaCl 型晶体结构。氮化物、硼化物也不乏高熔点的物质,前者中具有 NaCl 型晶体

结构的、后者中具有 NaCl 型晶体结构和六方晶 AlB₂ 晶体结构的材料大多熔点很高。对于氧化物熔点高的则多具有萤石和 NaCl 型晶体结构。

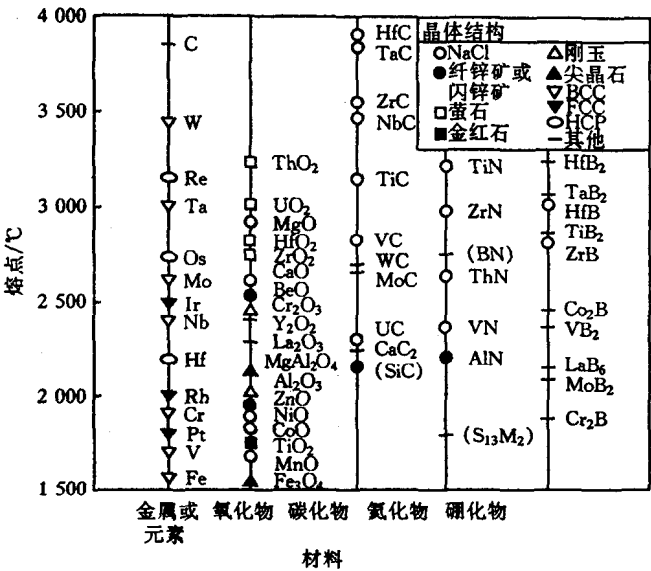


图 3-15 一些材料的熔点

3.4.1.2 热胀系数

物体的体积或长度随温度升高而增大的现象称为热膨胀。在任一特定温度下，可以定义线胀系数

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \tag{3-2}$$

和体膨胀系数

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dT} \tag{3-3}$$

一般来说，膨胀系数的数值是温度的函数，但在有限的温度范围内，采用平均值就足够了。一般 $\alpha_v \approx 3\alpha_l$ ，通常用线胀系数就能表示这类材料的热膨胀特性。陶瓷材料的线胀系数较小，约为 $(10^{-7} \sim 10^{-5})/^{\circ}\text{C}$ 。表 3-4 为一些材料的线胀系数。一般陶瓷的膨胀系数是正值，也有少数是负的。热膨胀系数是陶瓷材料的重要参数之一，尤其在陶瓷材料与金属的封接、多相材料的复合及梯度材料方面，需要特别注意不同材料间热膨胀系数的区别、选择和匹配，以及对材料性能的影响。陶瓷材料的热膨胀系数实际并不是常数，而是与温度有关的量，即随温度稍有变化，一般随温度升高而增大。膨胀系数较大的陶瓷材料，随温度的变化其体积变化较大，往往会造成较大的内应力。当温度急剧变化时，可能会造成瓷体炸裂。

3.4.1.3 热导率

当固体材料的一端温度比另一端高时，热量会从热端自动地传向冷端，这个现象就称为热传导。热导率是指热量流过材料的速率，它可用以下方程来定义

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx} \tag{3-4}$$

式中 dQ 是在时间 dt 内在与热流方向垂直的面积 A 内流过的热量，热流正比于温度梯度 $-$

dT/dx 比例系数 κ 即为材料的热导率 单位一般用 $W/(cm \cdot K)$ 来表示。

固体内导热的大小取决于传导热能的载流子数和载流子在固体内受到阻力的大小。固体材料导热的载流子是自由电子、声子和光子。在金属中由于有大量自由电子，而且电子的质量很轻，所以能迅速地实现热量的传递。因此，金属一般都有较大的热导率。陶瓷材料中声子传导起着决定性作用，热导率一般比金属低一个数量级。一些固体材料的热导率见表 3-5。陶瓷的热导率随气孔率的增加而降低。另外，杂质（包括添加物在内）对热导率也有很大的影响。

表 3-4 一些材料的线胀系数

分 类	物 质	线胀系数 $/(\times 10^{-6}/K):25^{\circ}C$	分 类	物 质	线胀系数 $/(\times 10^{-6}/K):25^{\circ}C$
陶 瓷	Al_2TiO_5	1.4	陶 瓷	NaCl	40.0
	Si_3N_4	3.3~3.6		SiO_2 玻璃	0.5
	SiC	5.1~5.8		金刚石	~0
	TiC	7.6	金 属	Al	23.2
	Al_2O_3	8.5		Co	13.7
	BeO	8.0		Cu	16.8
	MgO	13.5		Mo	5.0

表 3-5 一些材料的热导率 ($25^{\circ}C$)

分 类	物质名	$\kappa/(W/(cm \cdot K))$
陶 瓷	SiC	0.6~1.6
	BeO	2.5
	Al_2O_3	0.4
	MgO	0.6
	Si_3N_4	0.15~0.2
	TiC	0.15~0.2
	石英玻璃	~0.01
金 属	Cu	4.16
	Ag	4.17
	Al	2.38
	V	0.074
	Bi	0.112
	Ti	0.041

3.4.2 特种陶瓷的力学性质

3.4.2.1 陶瓷材料的变形特征

金属材料在室温静拉伸载荷下，断裂前一般都要经过弹性变形和塑性变形两个阶段。而陶瓷材料一般都不出现塑性变形阶段，极微小应变的弹性变形后，立即出现脆性断裂，延伸率和断面收缩都几乎为零。两类材料的应力-应变曲线对比如图 3-16 所示。

这一变形特征是由晶体结构决定的。陶瓷材料多半是键合很强的离子键和共价键化合物，有明显的方向性，同号电荷的离子相遇，斥力很大，因此滑移系很少。晶体结构愈复杂，滑

移愈困难。而金属晶体的滑移系就很多，如面心立方有 24 个，体心立方点阵有 48 个。由于同样的原因，陶瓷材料中位错形成和位错运动都很困难，所以常温塑性很低。

3.4.2.2 弹性模量

弹性模量是陶瓷材料的重要参数之一，是材料中原子（或离子）间结合强度的一种指标。如前所述，陶瓷材料具有强固的离子键或共价键，因此陶瓷材料具有高的弹性模量。

陶瓷材料的弹性模量约为 $1 \sim 100\text{GPa}$ ，泊松比约为 $0.2 \sim 0.3$ 。特种陶瓷材料中碳化物陶瓷（以共价键为主）弹性模量

最高，其次为氮化物陶瓷，相对较弱的为氧化物陶瓷（以离子键为主）。

除了材料的结合键以外，陶瓷材料的弹性模量还与材料的显微结构、组成相有关，这一点与金属材料有较大差别。金属材料，特别是钢铁材料的弹性模量是一个极为稳定的力学性能指标，但陶瓷材料的配方与工艺过程及随后得到的不同的显微结构、组成相、气孔率等对弹性模量均会产生较大影响。金属制品大多通过冶炼获取，气孔率很低，再加上后续压力加工，气孔问题通常可以忽略不计。陶瓷材料的气孔是与陶瓷制备工艺密切相关的，是陶瓷不可忽视的组成相。

实验表明，陶瓷的弹性模量 E 与气孔率 p 的关系可表示为：

$$E = E_0 e^{-bp} \quad (3-5)$$

式中， E_0 是气孔率为零时的弹性模量； b 为与陶瓷制备工艺有关的常数。

3.4.2.3 断裂强度

材料强度是指材料在一定载荷作用下发生破坏时的最大应力值，是材料重要的力学性能，是设计、选择和使用材料的重要指标之一。根据使用要求，有压缩强度、拉伸强度、抗弯强度等。陶瓷材料一般不用拉伸强度来检验，因为实验用试样制作成本高，对实验要求高，容易出现测量不准确。陶瓷材料常常测量的是弯曲强度和抗压强度。

陶瓷材料的理论断裂强度可以用下式表示：

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (3-6)$$

式中， γ 为断裂表面能，是材料断裂形成单位面积新表面所需要的能量，一般陶瓷材料的 γ 约为 10^{-4}J/cm^2 ； a 为原子间距，约为 10^{-8}cm ，可以估算出 $\sigma_{th} \approx \frac{E}{10}$ 。而实际材料的断裂强度仅为理论值的 $1/10 \sim 1/100$ 。

陶瓷材料断裂强度理论值和实测值的巨大差异，可用 Griffith 裂纹强度理论得到满意解释。该理论认为，实际材料中有许多微裂纹或缺陷，在外力作用下，这些裂纹和缺陷附近产生应力集中。当这种局部应力超过材料的强度时，裂纹扩展，最终导致断裂。Griffith 从能量观点研究裂纹扩展后，得到平面应力状态裂纹扩展的临界应力 σ_c 为

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (3-7)$$

比较式 (3-6) 和式 (3-7) 可知，若控制陶瓷材料中裂纹长度 $2c$ 与原子间距 a 接近，材料的强度就能达到理论强度。但是陶瓷材料是由固体粉料烧结而成，烧结制品显微组织复杂、不均匀，

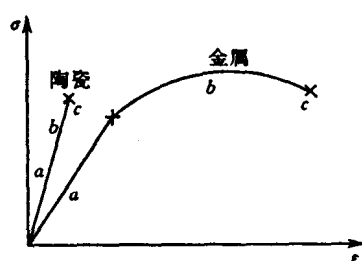


图 3-16 金属材料与陶瓷材料的应力-应变曲线对比

存在大量缺陷 如裂纹、气孔或夹杂物 会导致应力集中 因此 陶瓷材料的实测强度大大低于理论强度。陶瓷材料的断裂起源于材料中最危险的裂纹。由于裂纹的长度在材料中的分布是随机的，有大有小，所以临界应力也有大有小，即强度分布具有分散性，并且与样品的体积有关。

3.4.2.4 断裂韧性

陶瓷是脆性材料，可以根据线弹性力学来研究裂纹的扩展和断裂问题。陶瓷材料的裂纹扩展主要属于张开式裂纹模型，简称 I 型，裂纹尖端的应力场的强度可以用应力强度因子表示如下：

$$K_I = Y\sigma\sqrt{c}. \quad (3-8)$$

式中， Y 为几何形状因子，是与裂纹形式和试样的几何形状有关的量，可从断裂力学和手册中查到。从上式可以看出： K_I 是外加应力与裂纹半长的函数， K_I 值小于或等于某临界值时，材料不会发生断裂 该临界值称为断裂韧性 即

$$K_{Ic} = Y\sigma_c\sqrt{c}. \quad (3-9)$$

式中， σ_c 为临界应力。断裂韧性是材料固有的性能，是材料组成和显微结构的函数，与裂纹的大小、形状以及外力无关。脆性材料在所受外力和裂纹尺寸平方根的乘积与材料的断裂韧性值相当时，将发生断裂。防止脆性断裂的条件是

$$K_I \leq K_{Ic}, \quad (3-10)$$

上式为陶瓷材料的结构设计提供了重要的依据。

3.4.3 氧化物结构陶瓷材料

3.4.3.1 氧化铝

铝在地壳中藏量丰富，约占地壳总质量的 25%。氧化铝有多种同质异晶体： $\alpha - Al_2O_3$ ， $\beta - Al_2O_3$ ， $\gamma - Al_2O_3$ 等。通常所说的氧化铝，指的是 $\alpha - Al_2O_3$ 为六方晶系 刚玉结构 稳定温度高达熔点 密度 $3.96 \sim 4.01 g/cm^3$ ，在自然界中以天然刚玉、红宝石、蓝宝石等形式存在。 $\beta - Al_2O_3$ 是一种含有碱土金属和（或）碱金属的铝酸盐，化学组成可近似地用 $RO \cdot 6Al_2O_3$ 和 $R_2O \cdot 11Al_2O_3$ 表示 六方晶格 密度 $3.30 \sim 3.63 g/cm^3$ ， $1400 \sim 1500$ 开始分解， $1600^\circ C$ 转变为 $\alpha - Al_2O_3$ 。一般 $\alpha - Al_2O_3$ 含量在 80% 以上时，就称为氧化铝陶瓷。工业上使用的氧化铝陶瓷 除氧化铝外 还含有氧化钙、氧化镁、氧化钡等。氧化铝陶瓷在特种陶瓷领域具有悠久的历史 在电子、机械、化工、生物等众多领域都得到广泛应用。

(1) 氧化铝陶瓷的生产工艺

氧化铝粉体的制备。工业上生产氧化铝粉体的方法是以铝土矿为原料的拜耳法。铝土矿中的铝以氧化铝的水合物的形式存在，它们可以溶解于氢氧化钠，生成偏铝酸钠（ $NaAlO_2$ ）。把得到的偏铝酸钠溶液冷却至过饱和，加水分解，就会析出 $Al(OH)_3$ 的结晶物。再将它加热分解，即得到氧化铝粉体。透明氧化铝陶瓷所用粉体一般采用硫酸铝铵热分解的方法制备。

氧化铝陶瓷的制备工艺。氧化铝陶瓷随产品形状大小、性能要求以及配方的不同，生产工艺也不尽相同，但大体要经过下面几个主要工序：

原料煅烧 → 磨细 → 配方 → 成型 → 素烧 → 修坯 → 烧结 → 表面处理

原料煅烧通常要加入 H_3BO_3 ， NH_4F ， AlF_3 等添加物，煅烧的目的是使粉体中 $\gamma - Al_2O_3$ 转

变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并排除原料中的 Na_2O 等低熔点挥发物。粉体的粒度对产品的性能有很大影响, 煅烧后的氧化铝粉体需要进行磨细, 可以采用干磨或湿磨。一般要求小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒占 $15\%\sim 30\%$, 若大于 40% , 烧结时会出现严重的晶粒长大。当 $5\mu\text{m}$ 的颗粒多于 $10\%\sim 15\%$ 会明显妨碍烧结。氧化铝陶瓷的成型根据制品形状大小及性能要求的不同, 可以采用注浆法、模压法、挤压法以及热压注、热压等各种方法。

烧结是氧化铝陶瓷生产工艺中的关键工序。烧成制度对产品性能影响很大, 需要严格控制。 Al_2O_3 是很难烧结的陶瓷材料, 为了改善烧结性, 降低烧结温度, 常常需要加入添加剂。 TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 等能与 Al_2O_3 形成固溶体, 使 Al_2O_3 内部产生晶体缺陷, 具有活化晶格、促进烧结的作用。例如加入 $0.5\%\sim 1\%$ 的 TiO_2 可以使烧结温度降低 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 。

高岭土、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 等添加剂在烧结时能发生反应, 生成液相, 促进烧结。气氛对氧化铝瓷的烧结也有很大的影响。氧化铝陶瓷一般在空气气氛中烧结。但烧结透明氧化铝陶瓷时需要氢气气氛或真空烧结。

(2) 氧化铝陶瓷的性能及应用

氧化铝陶瓷具有较高的力学强度, 烧结产品的抗弯强度可达 250MPa , 热压产品可达 500MPa 强度在高温下可维持到 900°C , 可用作装置瓷和其他机械构件。氧化铝常温电阻率 $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 绝缘强度 15kV/mm 电绝缘性能好, 可以制成基板、管座、火花塞、电路外壳等。氧化铝莫氏硬度为 9 抗磨损性能优良, 广泛地用以制造刀具、磨轮、磨料、拉丝模、挤压模、轴承、轴碗、人造宝石等。氧化铝熔点高、抗腐蚀, 因此可用作耐火材料、炉管、玻璃拉丝坩埚、空心球、纤维、热电偶保护套等。由于具有优良的化学稳定性, 氧化铝也被制成纯金属和单晶生长的坩埚、人体关节、人工骨等。氧化铝可以制成透光材料, 利用其光学特性, 可制造钠蒸汽灯管、微波整流罩、红外窗口、激光振荡元件等。另外, 利用其离子导电性, 氧化铝也被用作太阳能电池材料和蓄电池材料。

3.4.3.2 氧化锆

锆在地壳中的储量为 0.025% , 以斜锆石 (ZrO_2)、锆英石 ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$) 以及它们的变体存在。 ZrO_2 是由含锆矿石提炼出来的。纯 ZrO_2 为白色, 含杂质时呈黄色或灰色, 一般含有 HfO_2 不易分离。 ZrO_2 的密度为 5.6g/cm^3 , 熔点为 2715°C 。氧化锆具有优良的耐热性、绝缘性、耐蚀性。七十年前就被用来作熔化玻璃、冶炼钢铁等的耐火材料。近二三十年作为结构和功能材料, 得到很广泛的应用。

(1) ZrO_2 的结晶形态和晶形转化

ZrO_2 有三种晶型: 低温为单斜晶系, 密度为 5.65g/cm^3 ; 高温为四方晶系, 密度为 6.10g/cm^3 ; 更高温度下转变为立方晶系, 密度为 6.27g/cm^3 。其转化关系为:

单斜 $\text{ZrO}_2 \rightleftharpoons$ 四方 $\text{ZrO}_2 \rightleftharpoons$ 立方 $\text{ZrO}_2 \rightleftharpoons$ 液态

单斜 ZrO_2 加热到 1170°C 时转变为四方 ZrO_2 转变速度很快并伴随 $3\%\sim 5\%$ 的体积收缩, 冷却过程中四方 ZrO_2 在 1000°C 左右转变为单斜 ZrO_2 , 同时伴随着体积膨胀。在固定组成陶瓷基体中, ZrO_2 的相变温度随粉体颗粒直径的减小而降低, 在冷却过程中大颗粒先发生转变, 小颗粒在较低温度下发生转变, 当颗粒足够小时, 四方 ZrO_2 可以保存到室温, 甚至室温以下。

(2) 稳定化处理

由于晶型转变所引起的体积效应, ZrO_2 制品在烧成中容易开裂, 因此生产上需采取稳定措施。常用的稳定剂有 CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 等氧化物。这些氧化物的阳离子半径与 Zr^{4+} 相近, 在 ZrO_2 中的溶解度很大, 可以和 ZrO_2 形成单斜、四方和立方等晶型的置换型固溶体, 该固溶体可以通过快冷避免共析分解, 以亚稳态保持到室温。稳定剂的有效加入量: (用“ x ”表示摩尔分数) $x(\text{MgO}) = (16 \sim 26)\%$, $x(\text{CaO}) = (15 \sim 29)\%$, $x(\text{Y}_2\text{O}_3) = (7 \sim 40)\%$, $x(\text{CeO}_2) > 13\%$ 。稳定剂既可以单独使用, 也可以混合使用。

(3) ZrO_2 陶瓷的增韧机理

陶瓷材料以其耐高温、化学稳定性好及硬度高等特性得到了广泛的应用, 但陶瓷的脆性严重限制了其广泛应用, 如何克服陶瓷的脆性就成了陶瓷材料研究者最关心的问题。 ZrO_2 增韧的陶瓷具有很高的强度和韧性, 其增韧是通过四方相向单斜相的相变实现的。增韧机理可分为应力诱发相变增韧、相变诱发微裂纹增韧、表面强化增韧等几种。

应力诱发相变增韧。因为四方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 的转变伴随着体积膨胀, 转变将受到基体不同程度的抑制, 这时发生的转变称为约束状态下的转变。当基体对四方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 转变有很大的约束力时, 四方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 转变引起的自由能变化 $\Delta G_{m/t} > 0$, 转变不可能发生, 因此四方晶可以保存下来。当有外力作用时, 部分地解除了基体的约束力, 转变才可以进行, 这时的转变称为应力诱发相变。因为诱发相变需要消耗能量, 提高了断裂能, 所以材料得到韧化。

微裂纹增韧。在含有介稳四方粒子的陶瓷材料中, 由于主裂纹前端应力场的作用, 松弛了约束力, 因此可产生四方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 的诱发相变, 由相变引起的体积膨胀在转变粒子的周围形成许多小于临界尺寸的微裂纹。当主裂纹扩展遇到这些微裂纹时或者缓和主裂纹尖端的应力集中或者使主裂纹分叉而吸收能量, 从而达到材料增韧的目的。

表面强化、韧化。由于材料表面不存在基体的约束, 因此四方 ZrO_2 容易转变为单斜 ZrO_2 , 相变产生的体积膨胀使材料表面形成压应力, 从而达到表面强化、韧化的目的。

(4) 增韧氧化锆陶瓷材料

ZrO_2 增韧陶瓷以其高强度、高韧性等优越的力学性能成为目前增韧陶瓷的典型代表, 并在工程技术中得到越来越多的应用。这类陶瓷包括部分稳定氧化锆 (PSZ)、四方氧化锆多晶体 (TZP) 和氧化锆增韧的氧化铝 (ZTA)。

部分稳定化氧化锆陶瓷 (PSZ) PSZ 是一类重要的氧化锆结构陶瓷, 有时称之为陶瓷钢 (Ceramic Steel)。在氧化锆稳定化过程中, 如果稳定剂添加量不足, 氧化锆就不会完全稳定化为立方相, 部分转变为四方相甚至单斜相。四方相在继续冷却过程中还可能转变为单斜相。这些转变所产生的体积效应, 对未转变的粒子形成压应力, 阻止转变的继续进行。稳定化的立方相本身也处于介稳状态, 可以诱发产生相变。因而 PSZ 具有极高的韧性。用不同稳定剂稳定的 PSZ 可分别表示为 Y-PSZ , Mg-PSZ , Ca-PSZ 等。PSZ 的性能比完全稳定化的氧化锆的性能有很大提高。

四方氧化锆多晶体 (TZP) TZP 中氧化锆全部由四方相组成。它具有高强、高断裂韧性、高耐磨等优良的力学性能。为了防止相变发生需要加入一定量的稳定剂和减小颗粒尺寸, 以保持 TZP 的高性能。对于 Y-TZP 晶粒尺寸必须小于 $1\mu\text{m}$ 。当 Y-TZP 采取常压、热压、热等静压烧结三种工艺, 其室温抗弯强度分别为 $1.0 \sim 1.3$, $1.5 \sim 1.7$ 和 2.5GPa 。

氧化锆增韧的氧化铝 (ZTA) 氧化铝陶瓷具有高的强度, 但其韧性较弱。在氧化铝中加

入质量分数为5%~20%的氧化锆可使其性能得到改善。如果氧化锆以四方相存在,则强度和韧性倍增。图3-17为氧化锆含量对氧化铝陶瓷的强度和韧性的影响。

(5) ZrO_2 粉体的制备技术

氧化锆粉体制备一般均采用斜锆石或锆英石为原料,经脱硅化或经处理、溶解成锆盐,加热分解后,即可获一般工业氧化锆原料。为了获得高纯、超细的 ZrO_2 原料,沿用传统的机械粉碎的方法,已经不能满足需要。目前普遍采用溶胶-凝胶法、共沉淀法、等离子法、醇盐分解法、喷雾热解法、水热合成法及气相沉积法等十余种工艺,利用这些新方法,均可制成亚微米或纳米级的氧化锆微粉。

(6) 氧化锆的性能及应用

ZrO_2 陶瓷由于其出色的性能,近几十年获得的飞速发展。 ZrO_2 陶瓷耐火度高,比导热系数小,是理想的高温绝热材料;化学稳定性好,高温时仍能抗酸性和中性物质的腐蚀。 ZrO_2 坩埚用于冶炼金属及合金,如铂、钨、钼、铈的冶炼和提纯。对钢水很稳定,是连续铸锭用的耐火材料。 ZrO_2 陶瓷的电性能随稳定剂的种类、含量和温度不同而变化。纯 ZrO_2 是良好的绝缘体,常温比电阻高达 $10^{15}\Omega\cdot\text{m}$ 。加入稳定剂后,其电导率明显增加。所以稳定化的 ZrO_2 陶瓷,在高温下是离子导电陶瓷。

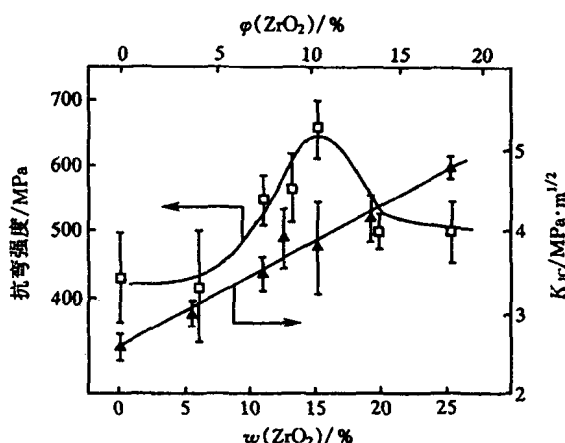


图 3-17 氧化锆含量对氧化铝陶瓷强度和韧性的影响

3.4.4 非氧化物结构陶瓷材料

非氧化物陶瓷是由金属的碳化物、氮化物、硫化物、硅化物和硼化物等制造的陶瓷总称。在非氧化物陶瓷中,碳化物、氮化物作为结构材料引人注目。

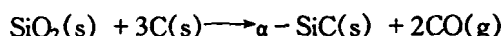
3.4.4.1 碳化硅陶瓷

SiC 具有 α 和 β 两种晶型。 α - SiC 存在着 4H, 15R 和 6H 等多种多型体,其中 6H 多型体是工业应用上最为普遍的。在温度低于 1600°C 时, SiC 以 β - SiC 形式存在。当温度高于 1600°C 时, β - SiC 通过再结晶的方式缓慢转变成 α - SiC 的各种多型体,如 4H, 15R 和 6H 等。 SiC 没有熔点,在 101.325kPa (一个大气压) 下 $2830 \pm 40^\circ\text{C}$ 分解。 SiC 是共价键很强的化合物,硬度高、弹性模量大。近年来,随着 SiC 陶瓷制造技术的不断改进,其性能不断提高,应用范围也越来越广。目前, SiC 陶瓷已在石油、化工、机械、微电子、汽车、航空航天、钢铁、造纸、激光、核能及加工等领域获得大量应用,并日益展示出其他结构陶瓷所无法相比的优点。

(1) 碳化硅粉末的合成方法

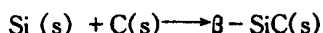
在地球上几乎不存在天然 SiC ,其粉末都需人工合成。合成 SiC 粉末的方法主要有 Acheson 法、直接化合法、热分解法和气相反应法等。

Acheson 法。Acheson 法是工业上常用的合成 SiC 的方法,即用电加热的方法将石英砂 (SiO_2) 和焦炭 (C) 的混合物加热到 1900°C 以上的高温使其发生反应:



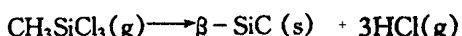
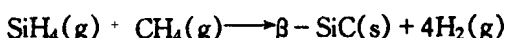
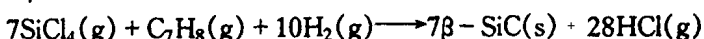
由于用于合成 SiC 的石英砂和焦炭通常含有 Al 和 Fe 等金属杂质 因此 所得到的 SiC 一般都固溶有少量的杂质。其中, 杂质含量少的呈绿色, 被称为绿色碳化硅; 杂质含量多的呈黑色 被称为黑色碳化硅。

直接化合法。在一定的温度下, 使高纯的硅 Si 与碳黑 C 直接发生反应 由此可合成出高纯度的 β -SiC 粉末:



热分解法。使聚碳硅烷或三氯甲基硅烷等有机硅聚合物在 1200~1500 的温度范围内发生分解反应, 由此可合成出亚微米级的 β -SiC 粉末。

气相反应法。使 SiCl_4 和 SiH_4 等含硅的气体以及 CH_4 , C_3H_8 , C_7H_8 和 CCl_4 等含碳的气体或者使 CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等同时含有硅和碳的气体在高温下发生反应, 由此可合成出纳米级的 β -SiC 超细粉。其中, 几个有代表性的合成反应为:



(2) 碳化硅陶瓷的烧结工艺

SiC 是强共价键结合的化合物, 烧结时的扩散速率相当低, 很难烧结, 必须借助添加剂或外部压力或渗硅反应才能实现致密化。目前, 制备高密度 SiC 陶瓷的方法主要有无压烧结、热压烧结、热等静压烧结和反应烧结等。SiC 陶瓷的性能因烧结方法的不同而不同。一般来说, 无压烧结 SiC 陶瓷的综合性能优于反应烧结的 SiC, 但逊色于热压烧结和热等静压烧结的 SiC。

无压烧结。在无压烧结中需要加入添加剂, 添加剂种类较多, 如 $\text{B} + \text{C}$, $\text{Al} + \text{C}$, $\text{Al} + \text{B} + \text{C}$, $\text{BeO} + \text{C}$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{C}$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$, AlN 等都可作为 SiC 的烧结添加剂。通过无压烧结工艺可以制备出复杂形状和大尺寸的 SiC 部件 被认为是 SiC 陶瓷的最有前途的烧结方法。但无压烧结样品强度较低。

热压烧结。在 2000 以上的温度和 350MPa 以上的压力可以使纯 SiC 热压至致密。但通常还是采取加入添加剂的办法。在含有微量氧的 β -SiC 中添加 0.4%B 和 0.6%C, 在 2020℃ 烧结 15min 可获得 98% 的相对密度。一般认为, B 处于 SiC 晶界上与 SiC 形成固溶体 降低了 SiC 的晶界能, C 有助于 SiC 表面 SiO_2 膜的还原, 从而增加其表面能。采用热压烧结工艺只能制备简单形状的 SiC 部件, 而且一次热烧结过程所制备的产品数量很小, 不利于商业化生产。

热等静压。尽管热等静压工艺可以获得复杂形状的 SiC 制品 制品致密度 强度高 但必须对素坯进行封装, 所以, 也很难实现工业化生产。

反应烧结。反应烧结 SiC 又称自结合 SiC。将 α -SiC 粉和石墨粉按一定比例混合压成坯加热到 1650℃ 左右 熔渗硅或通过气相与 C 反应生成 SiC 把原先的 α -SiC 结合起来。用熔渗硅的办法可获得致密产品, 但产品中含有 8%~10% 未与 C 反应的 Si。通过反应烧结工艺可以制备出复杂形状的 SiC 部件 而且其烧结温度较低 但是 反应烧结 SiC 陶瓷的孔隙度较大 高温性能较差。

(3) 碳化硅陶瓷的性能及用途

SiC 陶瓷具有很好的耐高温性、较低的热膨胀系数、较高的导热系数和较好的抗热冲击性 被认为是使用温度超过 1200 的最有前途的发动机候选材料。SiC 陶瓷的硬度相当高且

摩擦系数小,作为机械密封端面材料可获得其他材料所无法达到的滑动特性,已在各类机械密封中获得大量的使用,并为机械设备的省力和节能作出了很大的贡献。 SiC 陶瓷在石油化学工业中已被广泛地用作各种耐腐蚀用容器及管道,在机械工业中已被成功地用作各种轴承、切削刀具和机械密封部件,在宇航和汽车工业中也被认为是未来制造燃气轮机、火箭喷嘴和发动机部件的最有希望的候选材料。纯 SiC 是电绝缘体(电阻率 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$) 但当含有杂质时电阻率大幅度下降到零点几个 $\Omega \cdot \text{cm}$, 加上它有负的电温度系数,因此是常用的发热元件材料和非线性压敏电阻材料。碳化硅用作耐火材料已有很长的历史。在钢铁冶炼中大量用作钢包砖、水口砖、塞头砖。在有色金属冶炼中用作炉衬,熔融金属的输送管道、过滤器、坩埚等。在空间技术中用作火箭发动机喷嘴。碳化硅还可作热电偶保护套、电炉盘、高温气体过滤器、烧结匣钵、炉室用砖、垫板等,也可作磁流体发电的电极。 SiC 有高的导热率,另一种重要用途是热交换器。

3.4.4.2 氮化硅陶瓷

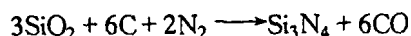
氮化硅属六方晶系,有 α 和 β 两个结晶相。一般认为 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 属低温稳定晶型, $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 是高温稳定晶型。 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 是在硅粉的氮化过程中,由于特殊的动力学原因而形成的亚稳定相,一般 α 相到 β 相转变开始于 1400°C 到 1800°C 基本完成。氮化硅外观色泽随不同晶相和制备工艺有所不同,随其含气孔多少和密度高低由灰白、蓝灰到灰黑色,接近理论密度的氮化硅陶瓷表面经抛光后有金属光泽。氮化硅的理论密度为 $(3.19 \pm 0.1) \text{g/cm}^3$ 其制品密度受制备工艺及添加烧结助剂类别和添加量影响有较大变化范围。

氮化硅陶瓷由于具有高比强、高比模、耐高温、抗氧化和耐磨损以及抗热震等优点,在高温、高速、强腐蚀介质的工作环境中具有特殊的使用价值。近年来,国内外竞相对它进行研究和开发,使其应用范围不断扩大。

(1) 氮化硅粉体的生产方法

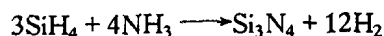
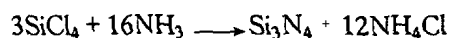
硅粉直接氮化。将硅粉放在氮气或氨气中加热到 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ 可生产 α 相和 β 相混合的 Si_3N_4 粉。在 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 反应可获得高 α 相含量的 Si_3N_4 粉在 1455°C 反应则获得高 β 相含量的粉末。 α 相含量高的原始粉末制得的制品含有针状 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 结晶,强度高。由于硅粉氮化是放热反应,所以过程温度的控制十分重要。如果反应温度超过硅的熔点 (1400°C), 则因为硅的熔化妨碍反应的进行。

硅石 (SiO_2) 还原氮化。将硅石与碳的混合物在氮气中加热:



反应温度超过 1550°C 会生成 SiC , 因此常加入百分之几的 Fe_2O_3 来抑制 SiC 的生成。反应后用盐酸去除含铁的化合物。这种方法制得的粉中 α 相含量高。粉末中也常含有少量的 SiO_2 杂质 这是有害的。

气相合成法。把 SiCl_4 或 SiH_4 与 NH_3 在约 1400°C 的高温下进行气相反应可制得高纯超细的 Si_3N_4 粉 反应为:



(2) 氮化硅陶瓷的烧结方法

同 SiC 一样 Si_3N_4 也是一种键合力很强的共价化合物, 因此很难烧结。高纯 Si_3N_4 粉在

1700℃ 下热压，也基本不发生收缩。 Si_3N_4 的烧结方法主要有反应烧结、无压烧结、热压烧结和重烧结等，分述如下：

反应烧结。反应烧结氮化硅是把 Si 粉或 Si 粉与 Si_3N_4 粉的混合物成形后在 1200℃ 左右通氮气进行预氮化，之后机械加工成所需件，最后在 1400℃ 左右进行最终氮化烧结。在烧结过程中不需添加助烧剂等，因此高温下材料强度不会明显降低。同时，反应烧结氮化硅具有无收缩特性，可制备形状复杂的部件，但因制品致密度低（70%~90%）存在大量气孔，力学性能受到较大的影响。反应烧结是基于反应： $3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) = \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ 。

热压烧结。把氮化硅粉末与烧结助剂置于石墨模具中，在高温下单向加压烧结。热压温度一般为 1750~1800℃，压力 20~30MPa。由于外加压力提高了烧结驱动力，加快了致密化速度，热压法可得到致密度大于 95% 的高强氮化硅陶瓷，材料性能高，制造周期短。但是这种方法只能制造形状简单的制品，对于形状复杂的部件加工费用高，而且由于单向加压，组织存在择优取向，使性能在与热压面平行及垂直方向有差异。

无压烧结。无压烧结氮化硅是以高纯、超细、高 α 相含量的氮化硅粉末与少量助烧剂混合，通过成形、烧结等工序制备而成。 Si_3N_4 是极难烧结的物质，加入烧结助剂，在烧结过程中使之出现液相，对无压烧结来说是必须的。所以无压烧结实质上是一种液相烧结。在无压烧结中， Si_3N_4 粉要细， α 相含量要高，烧结时必须通入氮气以抑制 Si_3N_4 的高温分解。无压烧结可获得形状复杂、性能优良的陶瓷，其缺点是烧结收缩率较大，一般为 16%~26%，易使制品开裂变形。

重烧结。这是将反应烧结和无压烧结组合起来的烧结工艺。将反应烧结的 Si_3N_4 烧结坯在烧结助剂存在的情况下，置于氮化硅粉末中，在高温下重烧结，得到致密的 Si_3N_4 制品。烧结助剂可在硅粉球磨时引入，也可用浸渍的方法在反应烧结后浸渗加入。由于反应烧结过程中可预加工，在重烧结过程中的收缩仅有 6%~10%，所以可制备形状复杂、性能优良的部件。为了抑制 Si_3N_4 的分解，重烧结必须在较高氮气压力下进行，一般达几个 MPa，甚至达 200MPa。重烧结产品密度可达 90% 以上，高的可到 99% 或全致密，制品抗弯强度可以与热压 Si_3N_4 媲美。

(3) 氮化硅陶瓷的性能及应用

氮化硅材料的强度随制备工艺不同，可在 100~1000MPa 范围内变化。与其他陶瓷相比，具有较高断裂韧性（3~9MPa·m^{1/2} 范围内），所以抗机械冲击性能比氧化铝、碳化硅要好。氮化硅的力学性能取决于生产工艺和组织状态。由于 β - Si_3N_4 晶粒呈长条状，因此随 β - Si_3N_4 含量的增加，材料的强度和韧性都增加。而 β 相的含量随氮化硅原粉中 α 相的增加而增加。所以原粉中 α 相含量愈高，材料韧性也愈高。氮化硅有优良的抗氧化性，在 1400℃ 以下的干燥氧化气氛中保持稳定，在 200℃ 的潮湿空气中和 800℃ 干燥空气中，氮化硅与氧反应形成 SiO_2 的保护膜，阻止 Si_3N_4 的继续氧化。在还原性气氛中最高使用温度 1870℃。氮化硅常温强度可维持到 800℃，几乎没有降低。在美国的陶瓷燃气轮机计划中，采用了无压烧结 Si_3N_4 或反应烧结 Si_3N_4 作转子、定子和涡轮管。无水冷陶瓷发动机中，采用热压 Si_3N_4 做活塞顶盖。日本五十铃汽车公司的全陶瓷发动机也主要用的是氮化硅。

氮化硅对多数金属、合金熔体，特别是非铁金属熔体是稳定的。例如不受锌、铝、钢铁熔体的侵蚀，因此可作为铸造容器、输送液态金属的管道、阀门、泵、热电偶保护套以及冶炼用的坩埚和舟皿。在宇航工业中，用作火箭喷嘴、喉衬和其他高温结构部件。在机械工业中，用作蜗

轮叶片、汽车发动机叶片和翼面、高温轴承、切削工具等。在半导体工业中 用作熔化、区域提纯、晶体生长用的坩埚、舟皿以及半导体器件的掩蔽层。

氮化硅有优良的化学稳定性，除氢氟酸外，能耐所有的无机酸和某些碱液、熔融碱和盐的腐蚀。所以氮化硅在化学工业中用作耐蚀耐磨零件 如球阀、泵体、密封环、过滤器、热交换器部件、触媒载体、蒸发皿、管道、煤气化的热气阀、燃烧器汽化器等。

氮化硅陶瓷在常温和高温下都是电绝缘材料 其电阻率 室温 为 $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \cdot m$ ，随温度变化不大。氮化硅莫氏硬度不小于 9 仅次于碳化硅 具有较好的耐磨性 并且摩擦系数小 在自配对情况下 滑动摩擦系数仅为 $0.02 \sim 0.07$ 与 45#钢对磨 摩擦系数仅为 0.5 且有自润滑性。

3.5 功能陶瓷材料

功能陶瓷是指利用陶瓷材料的电、磁、声、光、热、力等直接效应及其耦合效应来实现某种使用功能的先进陶瓷。功能陶瓷的品种多、产量大、价格低、应用广、功能全、更新快。通过对复杂多元氧化物系统的组成、结构、性能和使用效能间相互关系的研究，已陆续发现了一大批具有优异性能或特殊功能的功能陶瓷。功能陶瓷按性能和用途可分为：电功能陶瓷（包括绝缘陶瓷、介电陶瓷、铁电陶瓷、压电陶瓷、导电陶瓷、半导体陶瓷、超导陶瓷等）、磁功能陶瓷、光功能陶瓷、生物陶瓷等。

3.5.1 特种陶瓷的电学性质

通常人们接触的金属是电的良导体，而陶瓷材料却具有范围很宽的电学性能。特种陶瓷按其电性能的不同可分为绝缘体、半导体、导体及超导体。特种陶瓷的基本电学性质是指其在电场作用下的传导电流和被电场感应的性质。表达特种陶瓷材料电学性质的基本参数包括电导率、介电常数、介质损耗和击穿场强等，下面分别予以介绍。

3.5.1.1 电导率

电流是电荷在空间的定向运动。任何一种物质，只要存在电荷的自由粒子——载流子，就可以在电场作用下产生导电电流。陶瓷材料中的载流子可以是电子（负电子 空穴）离子（正、负离子 空位）。载流子为离子的电导称为离子电导，载流子为电子的电导称为电子电导。不同陶瓷材料的载流子可能是其中一种，也可能是其中

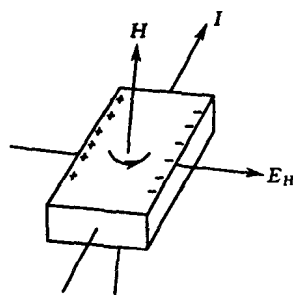


图 3-18 霍耳效应

几种同时存在。电子电导的特征是具有霍耳效应。如图 3-18 所示 当电流 I 通过具有电子电导的陶瓷试样时，如果在垂直于电流的方向加上一磁场 H 则在垂直于 $I-H$ 平面的方向产生了电场 E_H ，这种现象称之为霍耳效应。常用霍耳效应来区分陶瓷材料的载流子主要是电子还是离子。

电导率是表征材料导电能力大小的特征参数，其一般表达式为

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (3-11)$$

式中， n 为载流子浓度； q 为载流子的荷电量 μ 为载流子迁移率，表示在单位电场强度作用下 载流子沿电场方向的平均迁移速度 迁移率的大小与化学组成、晶体结构、温度等有关。离子的迁移率在 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 范围 电子的迁移率在 $1 \sim 100 \text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 范围。

式 (3-11) 表明 宏观电导率 σ 与微观载流子浓度 n 每一种载流子的电荷量 q 以及每种载流子的迁移率有关。材料的电导率是材料各种微观导电机制综合作用的结果。

陶瓷材料的导电机理比较复杂，不同温度范围载流子的性质可能不同。例如，刚玉 (Al_2O_3 陶瓷在低温时为杂质离子电导 高温 超过 1100°C) 时呈现明显的电子电导。一般说来 室温下 电介质陶瓷和绝缘陶瓷材料主要呈现离子电导 半导体陶瓷、导电陶瓷和超导陶瓷主要为电子电导。离子电导的电导率的大小在很大程度上取决于离子从一个晶格移到下一个晶格所必须克服的能量势垒。在低温下，电导率是低的，然而，当温度升高到足以克服晶格扩散的能量势垒时 电导率会增加。陶瓷中的离子电导，一部分由晶相提供，一部分由玻璃相 或晶界相 提供 通常晶相的电导率比玻璃相小 在玻璃相含量较高的陶瓷中 例如含碱金属离子的陶瓷材料 电导主要取决于玻璃相。相反 玻璃相含量极少的陶瓷 如刚玉瓷 其电导主要取决于晶相，具有晶体的电导规律，它的电导率比较小。空位和间隙等晶格缺陷，会有助于电导。掺入受控的杂质以提高缺陷的浓度，可提高电导率。

陶瓷材料显示出范围宽广的电导率，表 3-6 对比列出一些金属、聚合物和陶瓷在室温下的电阻率。

表 3-6 一些金属、聚合物和陶瓷在室温下的电阻率

材 料	电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	材 料	电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)
导 体		绝缘体	
铜	1.7×10^{-6}	SiO_2	$>10^{14}$
铁	10×10^{-6}	滑石瓷	$>10^{14}$
钨	5.5×10^{-6}	黏土耐火砖	10^8
ReO_3	2×10^{-6}	低压瓷	$10^{12}\sim 10^{14}$
Cr_2O_3	3×10^{-5}	Al_2O_3	$>10^{14}$
半导体		Si_3N_4	$>10^{14}$
SiC	10	MgO	$>10^{14}$
B_4C	0.5	酚醛树脂	10^{12}
Ge	40	硫化橡胶	10^{14}
Fe_3O_4	10^{-2}	特氟隆	10^{16}

3.5.1.2 极化与介电常数

电介质系指在电场作用下，能建立极化的物质。当在一个真空平行板电容器的电极板间嵌入一块电介质时，如果在电极之间施加外电场，则可发现在介质表面上感应出了电荷，即在正极板附件的介质表面上感应出负电荷，负极板附件的介质表面上感应出正电荷，这种表面电荷称为感应电荷，也称为束缚电荷。电介质在电场作用下产生感应电荷的现象，称为电极化。电极化是电介质最基本和最主要的性质，介电常数是综合反映介质内部电极化行为的一个重要的宏观物理量。

极板面积为 S 两极板内表面距离为 d ，极板间真空的平行板电容器的电容为

$$C_0=\epsilon_0\frac{S}{d} \tag{3-12}$$

式中， ϵ_0 为真空中的介电常数。

当两极板间放入电介质时，电容器的电容增加。实验表明，两极板间为真空时的电容 C_0 与两极板间充满均匀电介质时的电容 C 的比值为

$$\epsilon_r=\frac{C}{C_0} \tag{3-13}$$

式中, ϵ_r 为介质的相对介电常数。 ϵ_r 是电子陶瓷材料中一个十分重要的特征参数, 是衡量电介质材料在电场作用下的极化行为或储存电荷能力的参数。不同用途的陶瓷对 ϵ_r 有不同的要求。例如 绝缘陶瓷 (又叫装置瓷) 一般要求 ϵ_r 较小, 否则使线路的分布电容太大, 影响线路的参数 而电容器瓷一般要求 ϵ_r 越大越好, ϵ_r 大可以做成大容量小体积的电容器。

各种功能陶瓷室温时的介电常数大致如下: 装置陶瓷、电阻陶瓷及电真空陶瓷: $2 \sim 12$; I 类电容器陶瓷: $6 \sim 1500$; II 类电容器陶瓷: $200 \sim 30000$; III 类电容器陶瓷: 7000 至几十万 压电陶瓷: $50 \sim 20000$ 。从以上数据可以看出, 功能陶瓷的介电常数的数值范围很大, 因材料不同而有很大的差异, 使用范围和条件也不同。各种材料介电常数的差异是由于其内部存在不同的极化机制决定的。陶瓷材料中参加极化的质点有电子和离子, 这两种质点在电场作用下以多种形式参加极化过程。

3.5.1.3 介质损耗

任何电介质在电场作用下, 总是或多或少地把部分电能转变成热能而使介质发热。在单位时间内因发热而消耗的能量称为电介质的损耗功率或简称为介质损耗, 常用 $\tan\delta$ 来表示, 其值越大, 能量损耗也越大。 δ 称为介质损耗角, 其物理意义是指在交变电场下电介质的电位移 D 与电场强度 E 的相位差。

介质损耗是所有应用于交变电场中电介质的重要的品质指标之一, 因为介质在电工或电子工业上的重要职能是隔直流绝缘和储存能量。介质损耗不但消耗了电能, 而且由于温度上升可能影响元器件的正常工作 严重时 甚至会导致介质过热而破坏绝缘。从这种意义上说 介质损耗越小越好。实际使用的绝缘材料 其电阻不可能无穷大 在外电场作用下 总有一些带电质点会发生移动而引起漏导电流。漏导电流流经介质时使介质发热而损耗了电能, 这种因电导引起的介质损耗称为漏导损耗。同时, 一切介质在电场中均会呈现出极化现象。除电子、离子的弹性位移极化基本不消耗能量外 其他缓慢极化 例如松弛极化、空间电荷极化等 在极化缓慢建立的过程中都会因克服阻力而引起能量的损耗, 这种介质损耗一般称为极化损耗。

在直流电场作用下, 陶瓷介质的介质损耗仅仅由电导过程引起, 也就是说陶瓷介质的介质损耗取决于材料的电导率和电场强度, 由下式表示:

$$p = \sigma E^2 \quad (3-14)$$

即当电场强度一定时, 陶瓷材料的介质损耗与该材料的电导率成正比。

介质损耗与频率有关。频率高时 介质损耗增大 因此 工作在高频高功率下的介质 要求损耗小 必须控制 $\tan\delta$ 很小才行。一般高频介质应小于 6×10^{-4} 高频高功率介质应小于 3×10^{-4} 。介质损耗对化学组成、相组成、结构等因素都很敏感, 凡是影响电导和极化的因素都对陶瓷材料的介质损耗有影响。

3.5.1.4 绝缘强度

电介质能绝缘和储存电荷, 是指在一定的电压范围内, 即在相对弱电场范围内, 介质保持介电状态。当电场强度超过某一临界值时, 介质由介电状态变为导电状态, 这种现象称介质的击穿。由于击穿时电流剧烈增大, 在击穿处往往产生局部高温、火花, 造成材料本身不可逆的破坏。可以发现 在击穿处有小孔、裂缝 或击穿时整个瓷体炸裂的现象 击穿时的电压称击穿电压 U_j , 相应的电场强度称击穿电场强度、绝缘强度、介电强度和抗电强度等 用 E_j 表示。

3.5.2 绝缘陶瓷

绝缘陶瓷又叫装置瓷, 是在电气电路或电子电路中起隔离、机械支持、散热及电路环境保

护等作用的一类陶瓷材料。对绝缘陶瓷的首先要求是不导电，即要求电阻率尽量高，绝缘强度也尽量高。除上述性能外，绝缘陶瓷还应具有良好的导热性、与导体材料尽可能一致的热膨胀性、耐热性、高强度及化学稳定性等。要成为一种优异的绝缘陶瓷，它必须具备如下性能：

体积电阻率 $\rho \geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$;

相对介电常数 $\epsilon_r \leq 30$;

损耗因子 $\tan \delta \leq 0.001$;

介电强度 $\geq 5.0 \text{ kV/mm}$ 。

绝缘陶瓷材料的分类方法很多，若按化学组成分类则可分为氧化物系和非氧化物系两大类。氧化物系绝缘陶瓷已得到广泛应用，而非氧化物系绝缘陶瓷是 20 世纪 70 年代才发展起来的。目前应用的主要有氮化物陶瓷如 Si_3N_4 、BN、AlN 等。除多晶陶瓷外，近年来又发展了单晶绝缘陶瓷，如人工合成云母、人造蓝宝石、尖晶石及石英等。总之，绝缘陶瓷的种类很多，工业上用的最广泛的有：

高铝瓷($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系统)包括刚玉瓷、刚玉-莫来石瓷和莫来石瓷；

镁质瓷($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系统)包括滑石瓷、镁橄榄石瓷、尖晶石瓷及堇青石瓷。

高铝瓷。以 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 为主要成分，含有一定量的 Ba, Ca, Zr, Mg 等的氧化物的陶瓷属于高铝瓷。其中氧化铝的质量分数应在 45% 以上。根据主晶相的不同，可分为刚玉瓷(Al_2O_3 大于 95%) 莫来石-刚玉瓷(Al_2O_3 约 75%) 和莫来石瓷(Al_2O_3 约 50%)。高铝瓷中，不管是力学性能还是电性能都随氧化铝的含量的降低而降低，如强度、弹性模量、熔点、比电阻、介电常数都是如此，损耗角正切随氧化铝降低而增加。但随着氧化铝含量的增加，烧结温度提高，生产工艺复杂、生产成本增加。高铝瓷除了作真空器件、装置瓷外，还大量用来制造厚膜、薄膜电路基板、可控硅及固体电路外壳、火花塞瓷体、纺织瓷件等。

镁质瓷。镁质瓷是以含 MgO 的铝硅酸盐为主晶相的瓷。包括滑石瓷($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、镁橄榄石瓷($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、尖晶石瓷($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)及堇青石瓷($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)。滑石瓷常用于一般高频无线电设备，如雷达、电视机上。镁橄榄石瓷的介质损耗低，比体积电阻大，可用作高频绝缘材料。堇青石瓷的膨胀系数很低，热稳定性好，用于要求体积不随温度变化的绝缘材料，但它的电性能较差。

3.5.3 电介质陶瓷

电介质陶瓷主要是用来制造电容器的陶瓷介质材料。根据不同的用途，目前主要有铁电介质陶瓷、高频介质陶瓷、半导体介质陶瓷、反铁电介质陶瓷、微波介质陶瓷和独石结构介质陶瓷等。电介质陶瓷根据国家标准分为 I 类陶瓷介质、II 类陶瓷介质和 III 类陶瓷介质。I 类陶瓷介质主要用于制造高频电路中使用的陶瓷电容器，II 类陶瓷介质主要用于制造低频电路中使用的陶瓷电容器，III 类陶瓷介质也称为半导体陶瓷介质，主要用于制造汽车、电子计算机等电路中要求体积非常小的陶瓷电容器，其特点是介电常数约为 7000 至几十万以上。

用于制造电容器的介电陶瓷，在性能上一般应达到如下要求：

介电常数应尽可能高，介电常数越高，陶瓷电容器的体积就可以做得越小；

在高频、高温、高压及其他恶劣环境下，陶瓷电容器性能稳定可靠；

介质损耗要小，这样可以在高频电路中充分发挥作用，对于高功率陶瓷电容器，能提高无功功率；

比体积电阻高于 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ ，这样可保证在高温下工作；

⑤ 具有较高的介电强度，陶瓷电容器在高压和高功率条件下，往往由于击穿而不能工作，因此提高电容器的耐压性能，对充分发挥陶瓷的功能有重要的作用。

下面就代表性的电介质陶瓷材料进行简单介绍。

3.5.3.1 铁电介质陶瓷

介电常数是温度的函数。根据介电常数与温度的关系，电子陶瓷可分为三大类，铁电陶瓷、非铁电陶瓷和反铁电陶瓷。铁电陶瓷的介电常数与温度呈强烈的非线性关系，非铁电陶瓷的介电常数与温度近似地成线性关系。以 BaTiO_3 或 PbTiO_3 基固溶体为主晶相的铁电陶瓷，是铁电陶瓷的代表性陶瓷材料，是制造电容器的重要材料之一。

(1) 铁电体的电滞回线

铁电晶体中存在着许多自发极化方向不相同的小区域，每个小区域由很多自发极化方向相同的晶胞构成，这样的小区域称之为“电畴”。具有这样电畴结构的晶体称为铁电晶体或铁电体。通常，铁电晶体的内部不同方向分布的电畴，自发极化强度可以相互抵消，所以铁电晶体在极化处理之前，自发极化的总和为零，宏观上不呈现出极性。

当这种陶瓷置于电场中时，电畴开始沿电场方向转动，材料开始极化。随着电场强度 E 的增加，极化强度 P 沿着 $OABC$ 曲线增加。到 C 点时，电场强度 E 继续增加，极化强度 P 不再增加。之后，当 E 降低并回到零时， P 略有降低，但并不回到零，而是剩余一个极化强度 P_r 。 P_r 称为剩余极化强度。要使 P_r 降低到零，必须施加一个反向的电场。当反向电场强度达到 E_c 时， P 降至零。 E_c 称为矫顽电场。继续增加反向电场强度，又会产生反向极化。最后形成如图 3-19 所示的曲线。这一曲线类似于磁滞回线，而被称为电滞回线。因为这类陶瓷有着和铁磁体类似的情况，因此被称为铁电体。

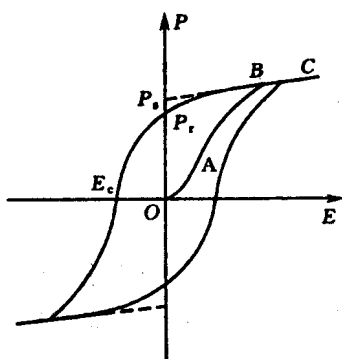


图 3-19 铁电陶瓷的电滞回线

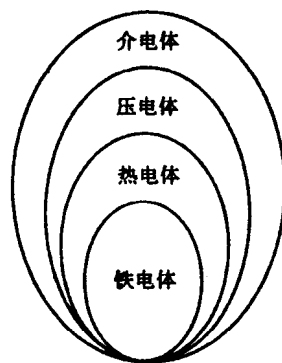


图 3-20 介电体压电体热释电体和铁电体之间的关系

(2) 铁电体的自发极化

自发极化是铁电体特有的一种极化形式。在某温度范围内，当不存在外加电场时，原胞中的正负电荷中心不互相重合，也就是说，每一个原胞具有一定的固有偶极矩，这种晶体的极化形式就是自发极化。出现自发极化的条件是晶体不具有对称中心。在晶体的 32 个点群中，有 21 个不具有对称中心，其中 20 个呈现压电效应，而这 20 个压电性晶体中的 10 个具有自发极化现象，有时称为极性晶体，又因受热产生电荷，称为热释电晶体。在这些极性晶体中，因外加

电场而改变自发极化方向的晶体便是铁电晶体。因此，反过来说，凡是铁电体必然是热释电体，而热释电体也必然是压电体。铁电体、压电体、热释电体的关系如图 3-20 所示。铁电陶瓷在某一温度以上会失去自发极化，而低于该温度时，又可重新获得铁电性。这一转变温度称为居里温度或居里点。

(3) 高介电常数电容器陶瓷

典型的铁电陶瓷是钛酸钡或以钛酸钡为基的固溶体。单成分的 BaTiO_3 的介电常数就可高达 1700，通过掺杂可在很大范围内改变 BaTiO_3 陶瓷的特性，如加入钙钛矿型结构的 Sr 、 Sn 、 Zr 的化合物，可使居里点移至常温，介电常数可提高到接近 20000，介电常数的温度系数也随之增加。在 BaTiO_3 基陶瓷中，主晶相 BaTiO_3 是高介电常数相，其他相即晶界层为低介电常数相：主晶相和晶界层组成等效电路，连续分布的低介电常数晶界相可以降低 BaTiO_3 的介电常数和使介电常数温度特性变得平坦。这种高介电常数、低温度变化率的陶瓷电容器已大量用于电视机、收录机和录像机等电子产品中。

除 BaTiO_3 基高介电常数电容器陶瓷外，近年来又发展了含 Pb 复合 ABO_3 的陶瓷电容器材料，多用于制作多层电容器。工艺上采用多层结构制作方法，可以制成大容量电容器，介电常数可达 20000 而且烧成温度较低，在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 。利用 Sol-Gel 方法及化学共沉淀法，膜厚可减至 $15\mu\text{m}$ 以下，以增大单位体积的电容量。多层电容器适合于表面安装，用于混成集成电路及印刷电路板插座，现在多层结构电容器的生产和用量已逐渐超过单片电容器。

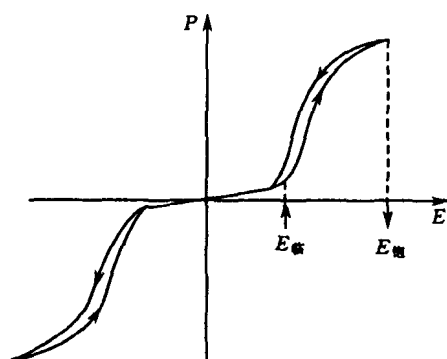


图 3-21 反铁电陶瓷的电滞回线

3.5.3.2 反铁电介质陶瓷

反铁电陶瓷的特征之一是具有双电滞回线。图 3-21 示出了反铁电陶瓷的电滞回线。该曲线显示了反铁电陶瓷的介电常数随电场强度变化的规律。反铁电陶瓷介质材料是以 PbZrO_3 或 PbTiO_3 为基的固溶体为主晶相组成的。反铁电体与铁电体不同之处在于：当外加作用电场强度降至零时，反铁电体没有剩余极化，即极化强度也降为零，而铁电体则有剩余极化 P_r 。当作用于反铁电体的电场强度由弱逐渐增强，由线性特征转变为非线性时，反铁电体即相变为铁电体。而当电场强度降低，由非线性特征转变为线性时，铁电体又相变为反铁电体。所以当材料由反铁电体相变为铁电体时，必伴随着材料极化强度迅速增大，材料中几乎所有反铁电体都相变为铁电体时，极化强度趋于饱和 P_{\max} ， P_{\max} 为相应于饱和场强 E_{\max} 时的极化强度。除了电场能强迫反铁电态与铁电态进行相变外，温度和压力也都能使反铁电态与铁电态之间互相转变。由于反铁电陶瓷具有上述特性。因此是比较优良的储能介质材料。可用反铁电陶瓷制造储能电容器，这种电容器具有储能密度高和储能释放充分的突出特点。反铁电陶瓷还可用来制作高压电容器、高介电容器、陶瓷电阻等。

3.5.3.3 高频介质陶瓷

高频介质陶瓷是用来制造 I 类瓷介电容器的陶瓷电介质，其化学组成主要是碱土金属和稀土金属的钛酸盐和以钛酸盐为基的固溶体。

高频电容器陶瓷的主要性能特点是：介电常数较高，一般在 $8.5 \sim 900$ 范围内，介质损耗小，其 $\tan\delta$ 数值一般小于 6×10^{-4} ，介电常数的温度系数的范围宽，尤其在振荡回路中，为了

使电路的工作状态稳定，通常是使用电容器的电容温度系数来补偿电路中电感等元件的温度系数。为了满足不同场合的使用要求，必须使这种高频电容器陶瓷的介电常数的温度系数要系列化。高频电容器陶瓷的介电常数通常与温度呈线性关系。代表性的高频电容器陶瓷介质有金红石陶瓷、钛酸钙陶瓷、钛酸镁陶瓷、镁钽钛陶瓷、钛铌铍陶瓷等。

3.5.3.4 微波介质陶瓷

随着微波通信技术和微波器件高性能化、集成化、小型化的迅速发展，现已研究出一系列微波介质陶瓷并得到了广泛应用，例如 $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系统复合钙钛矿 $\text{A}(\text{B}_x(\text{C}_{1-x})\text{O}_3)$ 系统 其中 A 为 Ca, Sr, Ba; B 为 Zr, Sn, Nb, Ta 等; C 为 Ni, Co, Mg, Zn, Ca 等) 等。这些材料在微波频率下介质损耗很小。有些材料在 10GHz 下, Q 值仍大于 10^4 。同时，它们兼有尽可能高的介电常数，一般在 $30\sim 200$ 范围。这些材料在 $-50\sim 100^\circ\text{C}$ 温度范围内，介电常数的温度系数很小或近于零。微波陶瓷主要用于制造介质谐振器、微波集成电路基片、元件、介质波导、介质天线、输出窗、衰减器、匹配终端、行波管夹持棒等微波器件。

3.5.4 压电陶瓷

3.5.4.1 压电性

在无对称中心的晶体上施加一应力时，晶体发生与应力成比例的极化，导致晶体两端表面出现符号相反的电荷；反之，当对这类晶体施加一电场时，晶体将产生与电场强度成比例的应变。这两种效应都称为压电效应，前者称为正压电效应，后者称为逆压电效应。

陶瓷材料的压电效应来源于材料本身的铁电性。将具有铁电性的陶瓷进行人工极化后所获得的陶瓷就是压电陶瓷，因此，所有的压电陶瓷也都应是铁电陶瓷。如上文所述，铁电陶瓷具有自发极化、且自发极化会因外电场的作用而转动。由于陶瓷体内部的晶粒随机取向，因而陶瓷体内部的自发极化也是随机取向的，各晶粒所出现的自发极化强度会互相抵消，这样从整体上看，陶瓷体不会表现出自发极化现象，也就不会呈现压电效应。但是，当在铁电陶瓷上加强直流电场进行极化（即人工极化处理）时，极化后陶瓷体内的各个晶粒内的自发极化方向将平均地取向于电场方向，具有近似于单晶体的极性，呈现出明显的压电效应。铁电陶瓷经过极化，成为压电陶瓷。

下面以钛酸钡为例说明压电陶瓷的原理。

BaTiO_3 晶体具有钙钛矿型晶体结构。在室温下为四方晶系，在居里点（ 120°C ）以上四方相转为立方相。钙钛矿型晶体结构的化学通式为 ABO_3 。典型的钙钛矿型晶体结构如图 3-22 所示。以 BaTiO_3 为例，较大的正离子（ Ba^{2+} ）位于立方体的顶角处，较小的正离子 Ti^{4+} 位于立方体的中心，而 O^{2-} 则处于立方体的面心。 O^{2-} 离子构成的八面体中，由于 Ti^{4+} 的直径小于八面体对角线两氧原子间的空隙， Ti^{4+} 在八面体空隙间有偏离中心的可能。但因为在居里点温度以上 BaTiO_3 是等轴晶系， Ti^{4+} 在各个方向偏离的概率相等，所以 BaTiO_3 此时为顺电相。当温度低于居里点时， BaTiO_3 为四方晶系，即 $a=b<c$ ，如图 3-23 所示。这时因为温度低， Ti^{4+} 振动降低，且沿 c 轴偏离中心位置的概率比沿 a 、 b 轴偏离中心的概率大的多，因此产生自发极化。极化方向相同的偶极子在一起形成电畴。在极化处理以前电畴分布是杂乱无序的，因此陶瓷材料的宏观极化强度为零。极化处理后，各电畴在一定程度上按外电场方向排列，因此陶瓷的极化强度不再为零。这种极化强度以束缚电荷的形式表现出来。

若在瓷片上加一个与极化方向平行的压力 F ，在 F 作用下，瓷片发生变形， c 轴被压缩，钛

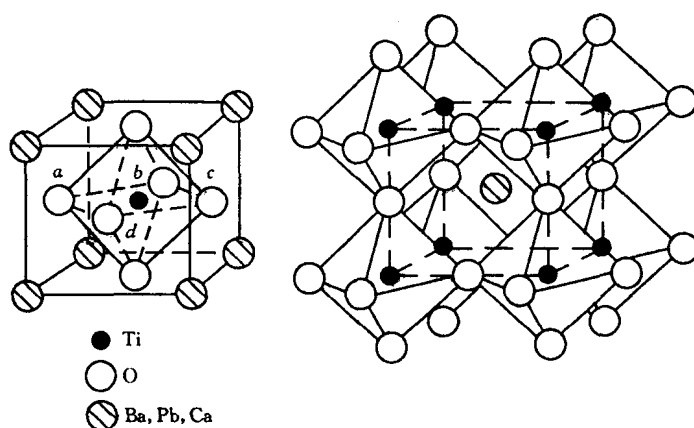


图 3-22 钙钛矿型晶体结构

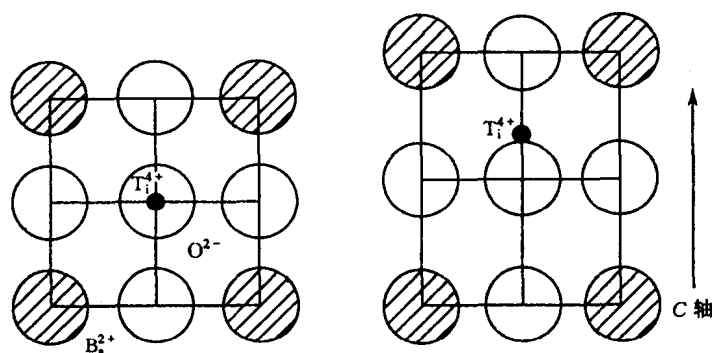


图 3-23 钛酸钡的自发极化

离子位移概率变小，压电陶瓷内部的剩余极化强度变小，瓷体内表面束缚电荷变少，从而在瓷体的两个端面产生多余的自由电荷，就会产生放电现象，即正压电效应。当对压电陶瓷施加一个沿极化方向的电场时，因为这个电场与极化强度方向相同，所以起着增大极化强度的作用。极化强度增大，钛离子位移也增大，使压电陶瓷发生伸缩变形，即产生逆压电效应，如图 3-24 所示。

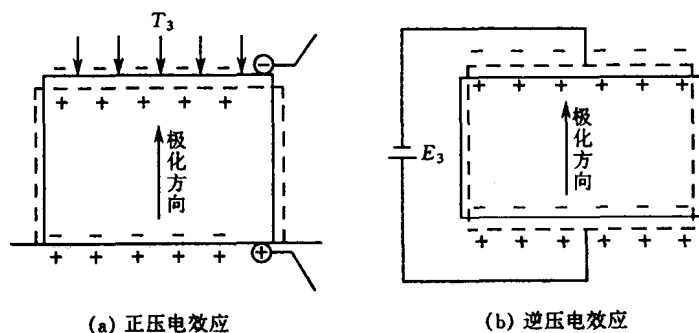


图 3-24 压电陶瓷的压电效应

3.5.4.2 压电陶瓷材料

钙钛矿型晶体结构的陶瓷(钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅等)是典型的压电陶瓷。从晶体结构上看,属于钙钛矿型、钨青铜型、焦绿石型、含铋层结构的陶瓷材料具有压电性。目前应用最多的还是钛酸钡和 PZT 两大系列。

(1) BaTiO₃ 系压电陶瓷

BaTiO₃ 晶体在室温下为四方晶系的铁电性压电陶瓷材料,在居里点(120℃)以上,四方相转为立方相。在 0℃时,晶体结构在正交-四方晶系之间变化,仍具有铁电性。

BaTiO₃ 陶瓷通常是把 BaCO₃ 和 TiO₂ 混合后成型,并在 1350℃左右烧结 2~3h 烧成后,在 BaTiO₃ 陶瓷上被覆银电极,在居里点附近的温度下通过强直流电场极化处理后,剩余极化仍比较稳定地存在着,并呈现相当大的压电性。

由于 BaTiO₃ 的居里点不高(120℃),限制了器件的工作温度范围。同时又存在第二相变(相变点温度约在 0℃)在第二相变点温度下,介电、压电、弹性性质都将发生急剧变化,且不稳定。这作为压电材料来使用是十分不利的。为了扩大 BaTiO₃ 陶瓷的使用温度范围,并使它在工作温度范围内不存在相变点,必须加以改性。最常加入的是 CaTiO₃ 和 PbTiO₃。目前已能制造出居里点升到 160℃,第二相变点降至 -50℃,且容易烧结的 Ba_{0.88}Pb_{0.08}Ca_{0.04}TiO₃ 陶瓷,这种陶瓷因居里点高,已在超声波清洗机、超声波加工机等大功率超声波发生器以及声纳、水听器、水声换能器等方面得到广泛应用。

(2) 锆钛酸铅二元系压电陶瓷

锆钛酸铅也属于 ABO₃ 型钙钛矿结构,是铁电相 PbTiO₃ 和反铁电相 PbZrO₃ 二元系固溶体。化学式可写为 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃,简写 PZT。PZT 陶瓷的压电性大约比 BaTiO₃ 大 2 倍,特别是在 -55~200℃范围内无晶相转变。由于有这些优点,所以能取代 BaTiO₃ 成为压电陶瓷研究的主要对象。但是,由于材料中有大量 Pb,而 PbO 在烧结过程中易挥发,难以获得致密烧结体,同时又由于在相界附近体系的压电性依赖于 Ti 和 Zr 的组成比,故较难保证性能的重复性,这就给实用带来一定困难。为克服上述缺点,必须对 PZT 陶瓷进行改性,主要是用同一类元素去置换原组成元素或者添加微量杂质,以获得所要求的电学性能和压电性能。

3.5.4.3 压电陶瓷的应用

由于压电陶瓷具有优良的机电性能,高的化学稳定性,并且能被加工成各种尺寸和形状及价格低廉,使压电陶瓷的应用日益广泛。利用压电陶瓷正、逆压电效应引起的机械能与电能相互转换功能,制作各种电声器件,如拾音器、扬声器、送受话器、蜂鸣器、声级校准器、电子校表仪等。水声换能器是压电陶瓷的一项重要应用,压电陶瓷水声换能器是利用压电陶瓷的正、逆压电效应发射声波或接收声波来完成水下观察、通信和探测工作。压电陶瓷在超声技术中的应用也十分广泛,其中利用压电陶瓷的逆压电效应,在高驱动电场下产生高强度超声波,可制成超声换能器,用在超声清洗、超声乳化、超声焊接、超声打孔、超声粉碎等装置。超声医疗诊断技术是压电陶瓷超声换能器另一成功应用,用压电陶瓷制成的超声波探头发出的超声波在人体内传输,遇到病灶能反射回来被压电陶瓷传感器接收,并在荧光屏上显示出来,计算声波传输时间,就能确定病灶的方位及大小。利用压电陶瓷的正压电效应,可以简单地将机械能转换为电能,产生高电压,例如压电点火器、引爆引燃、煤气灶点火器和打火机、压电开关和小型电源等。另外是作为压电变压器,多用于小功率仪表上产生高电压小电流。压电陶瓷滤波器利用压电陶瓷的谐振效应,在线路中分割频率,只允许某一频段通过,其余频段受阻。

3.5.5 半导体陶瓷

半导体陶瓷的电阻率约为 $10^{-4} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在半导体的能带分布中 禁带较窄 所以价带中的部分电子易被激发越过禁带, 进入导带成为自由电子, 产生导电性。陶瓷材料可以通过掺杂或者使化学计量比偏离而造成晶格缺陷等方法获得半导体特性。半导体陶瓷的共同特点是: 它们的导电性随环境而变化。利用这一特性, 可制成各种不同类型的陶瓷敏感器件, 如热敏、气敏、湿敏、压敏、光敏器件等。

3.5.5.1 热敏半导体陶瓷

热敏陶瓷温度传感器是利用材料的电阻、磁性、介电性等性质随温度而变化的现象制作的器件, 可用于制作温度的测定、线路温度补偿及稳频等元件, 具有灵敏度高、稳定性好、制造工艺简单及价格便宜等特点。按照热敏陶瓷的电阻-温度特性, 一般可分为三大类: ①电阻随温度升高而增大的热敏电阻称为正温度系数热敏电阻, 简称 PTC 热敏电阻; ②电阻随温度的升高而减小的热敏电阻称为负温度系数热敏电阻, 简称 NTC 热敏电阻; ③电阻在某特定温度范围内急剧变化的热敏电阻, 简称为 CTR 临界温度热敏电阻。

(1) PTC 热敏电阻

电阻-温度特性。PTC 热敏电阻陶瓷的电阻-温度曲线如图 3-25 所示。当开始在陶瓷体上施加工作电压时, 温度低于 T_{\min} , 陶瓷体电阻率随着温度的上升而下降, 电流则增大, 呈现负温度系数特性。由于 ρ_{\min} 很低 故有一大的冲击电流 使陶瓷体温度迅速上升。当温度高于 T_{\min} 以后, 由于铁电相变 (铁电相与顺电相转变) 及晶界效应, 陶瓷体呈正温度系数特征, 在居里温度 T_c 附近的一个很窄的温区内 随温度的升高 其电阻率急剧升高 约变化几个数量级 ($10^3 \sim 10^7$) 电阻率在某一温度附近达到最大值 这个区域便称为 PTC 区域。其后电阻率按负温度系数特征变化。

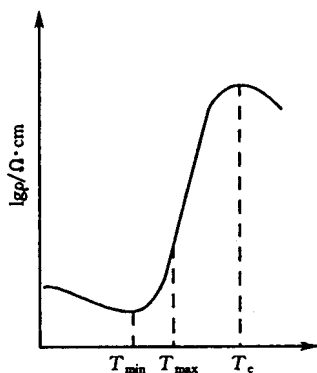


图 3-25 PTC 陶瓷的电阻率

目前, PTC 热敏电阻器有两大系列: 一类是采用 BaTiO_3 为基材料制作的 PTC 热敏电阻器, 从理论和工艺上研究得比较成熟; 另一类是氧化钒 (V_2O_3) 基材料, 是 80 年代出现的一种新型大功率 PTC 热敏陶瓷电阻器。

BaTiO_3 系 PTC 热敏电阻。 BaTiO_3 系 PTC 热敏电阻, 具有优良的 PTC 效应, 在 T_c 温度时电阻率跃变 (ρ_{\max}/ρ_{\min}) 达 $10^3 \sim 10^7$ 电阻温度系数不小于 $20\% / ^\circ\text{C}$, 因此是十分理想的测温 and 控温元件, 得到广泛的应用。

BaTiO_3 陶瓷, 在常温下的电阻率约为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 是绝缘体。要使其变为半导体, 需要一个半导化过程。所谓半导化, 是指在氧化物晶体材料的禁带中引入一些浅的附加能级: 施主能级或受主能级。一般说来, 这些施主能级多数是靠近导带底的, 而受主能级多数是靠近价带顶的, 即它们的电离能一般比较小, 在室温下就可受到热激发产生导电载流子, 从而形成半导体。形成附加能级主要有两个途径: 化学计量比偏离和掺杂。不含杂质的氧化物主要通过化学计量比偏离来形成, 而含杂质的氧化物附加能级的形成还与杂质缺陷有关。

BaTiO_3 陶瓷是否具有 PTC 效应, 完全由其晶粒和晶界的电性能所决定。具有 PTC 效应的材料应该具有均匀晶粒尺寸的显微结构, 晶粒应有优良的导电性, 希望它像导体, 而晶界应具有高的势垒层, 希望它像绝缘体。 BaTiO_3 陶瓷晶粒的半导化虽然既可通过化学计量比偏

离也可采用掺杂途径,但是采用化学计量比偏离方法,虽然能使 BaTiO_3 陶瓷晶粒半导化,但同时也使晶界半导化,不利于 PTC 效应的产生。因此, BaTiO_3 陶瓷半导化一般采用施主掺杂半导化技术。在高纯 BaTiO_3 中,用离子半径与 Ba^{2+} 相近而电价比 Ba^{2+} 高的金属离子(例如稀土元素离子 La^{3+} , Ce^{4+} 等)置换其中的 Ba^{2+} 离子,或者用离子半径 Ti^{4+} 相近而电价比 Ti^{4+} 高的金属离子如 Nb^{5+} 等置换其中的 Ti^{4+} 离子,用一般陶瓷工艺烧成,就可使 BaTiO_3 陶瓷晶粒半导化,得到室温电阻率 $10^3 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的半导体陶瓷。

氧化钒系 PTC 热敏电阻。氧化钒系 PTC 陶瓷是以 V_2O_5 为主要成分,掺入少量的 Cr_2O_3 烧结而成的 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_5$ 系固溶体。 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_5$ 系 PTC 热敏电阻陶瓷最显著的优点是其常温电阻率极小, $\rho_{20} = (1 \sim 3) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 并且由于其 PTC 效应是材料本身在特定温度下发生的金属-绝缘体相变,属于体效应,所以不存在电压效应及频率效应,鉴于 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_5$ 系 PTC 热敏陶瓷具有上述优良性能,因此,它可应用于大电流领域的过流保护。

(2) NTC 热敏电阻陶瓷

NTC 热敏电阻陶瓷是指随温度升高而其电阻率按指数关系减小的一类陶瓷材料。根据应用范围,通常将 NTC 热敏电阻陶瓷分为三大类:低温型、常温型及高温型陶瓷。

常温 NTC 热敏半导体陶瓷绝大多数是尖晶石型氧化物,有些是二元系材料,有些是三元系、四元系材料。这些材料主要是含锰陶瓷。二元系金属氧化物热敏半导体陶瓷主要包括 $\text{MnO}-\text{CuO}-\text{O}_2$ 系、 $\text{MnO}-\text{CoO}-\text{O}_2$ 系。三元系金属氧化物 NTC 热敏半导体陶瓷主要有 $\text{Mn}-\text{Co}-\text{Ni}$ 系、 $\text{Mn}-\text{Cu}-\text{Ni}$ 系、 $\text{Mn}-\text{Cu}-\text{Co}$ 系等。这些氧化物按一定的配比混合,经成型烧结后,就获得具有很大负电阻温度系数的半导体陶瓷。NTC 半导体热敏电阻的温度系数一般在 $-1 \sim -6\% / ^\circ\text{C}$ 范围内,工作温度大致在 $-60 \sim +300^\circ\text{C}$ 之间。NTC 热敏电阻广泛用于测温、控温、补偿、稳压、遥控、流量流速测量及时间延迟等设备中。

低温 NTC 热敏电阻大部分也是用两种以上的过渡金属如 Mn , Ni , Cu , Fe , Co 的氧化物在低于 1300 的温度下烧结而成。低温 NTC 热敏电阻的常用工作温区有 $4 \sim 20$, $20 \sim 80$, $77 \sim 330\text{K}$ 三挡。

常温 NTC 热敏电阻的最高使用温度为 300 左右,但人们一直希望把热敏电阻的应用扩展到高温领域,如汽车排气温度和燃烧温度的检测,高温制造业、工业电炉等领域的温度控制等。适于制造高温热敏电阻的材料一般为高温时物理、化学、电性能稳定的立方晶系高熔点陶瓷。大致可分为两类:一类是 ZrO_2-CaO , $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系等萤石型陶瓷,另一类是以 Al_2O_3 , MgO 为主要成分的尖晶石型陶瓷。

3.5.5.2 压敏半导体陶瓷

压敏电阻陶瓷是指具有非线性伏-安特性、对电压变化敏感的半导体陶瓷。它在某一临界电压以下电阻值非常高,几乎没有电流,但当超过这一临界电压时,电阻将急剧变化,并且有电流通过。随着电压的少许增加,电流会很快增大。压敏电阻陶瓷的这种电流-电压特性曲线如图 3-26 所示。

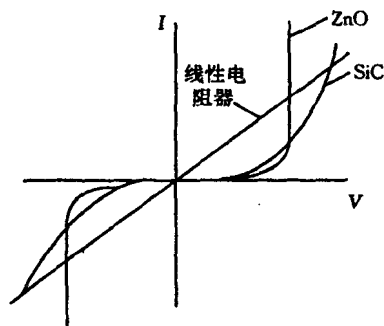


图 3-26 压敏电阻器的伏安特性曲线

压敏陶瓷主要有 SiC 和 ZnO 两大类。 ZnO 压敏电阻陶瓷材料,是压敏电阻陶瓷中性能最

优的一种材料 其主要成分是 ZnO 添加 Bi_2O_3 , CoO , MnO 等氧化物改性烧结而成的。在 ZnO 压敏电阻器制造过程中, 最重要的是要保证生产工艺上的均匀一致性, 特别是烧结工艺对压敏电阻器的性能影响最大, 因此应根据产品性能参数的要求来选择烧结温度。 ZnO 压敏电阻器的应用很广, 尤其是在过电压保护方面。 ZnO 避雷器可以用于雷电引起的过电压和电路工作状态突变造成电压过高。当瞬时过电压超过变阻器的击穿电压时, 变阻器的电流就按其 $I-V$ 特性曲线急剧上升, 成为导通的分路, 以保护负载不被破坏。过电压保护主要用于大型电源设备、大型电机、大电磁铁等强电应用中, 也可用于一般电器设备的过电压保护。

ZnO 变阻器在强电应用中的实例是用在电力输配系统。在这类强电应用中, 需要大的电流抑制器维持上兆伏的电力系统的正常工作, 并能吸收上兆焦耳的瞬时能量, 这需要大体积的变阻器才能满足这种要求。一个大电站的避雷器含有几百个体积大于 100cm^3 的 ZnO 变阻器圆片。

3.5.5.3 气敏半导体陶瓷

随着现代科学技术的发展, 人们使用和接触的气体越来越多。其中某些易燃、易爆、有毒气体 既危及安全 又严重污染环境。因此 对这些气体进行严格的检测、监控及报警 十分必要, 各种气体传感器应运而生。半导体气敏陶瓷传感器由于具有灵敏度高、性能稳定、结构简单、体积小、价格低廉、使用方便等优点 得到迅速发展。

(1) SnO_2 系气敏陶瓷

SnO_2 系气敏陶瓷是最常用的气敏半导体陶瓷。是以 SnO_2 为基材, 加入催化剂、黏结剂等, 按照常规的陶瓷工艺方法制成。 SnO_2 系气敏陶瓷制作的气敏元件有如下特点: 灵敏度高, 出现最高灵敏度的温度较低, 约在 300°C ; 元件阻值变化与气体浓度成指数关系, 在低浓度范围, 这种变化十分明显, 因此适用于检测微量低浓度气体。利用 SnO_2 烧结体吸附还原气体时电阻减少的特性, 来检测还原气体, 已广泛应用于家用石油液化气的漏气报警、生产用探测报警器和自动排风扇等。 SnO_2 系气敏元件对酒精和 CO 特别敏感。已进入实用的 SnO_2 系气敏元件 对可燃性气体 例如 H_2 , CO 、甲烷、丙烷、乙醇、酮或芳香族气体等 具有有同样程度的灵敏度 因而 SnO_2 气敏元件对不同气体的选择性就较差。

(2) ZnO 系气敏陶瓷

ZnO 系气敏陶瓷的最突出优点是气体选择性强。但是, ZnO 单独使用时, 灵敏度和选择性均不够高 以 Gd_2O_3 , Sb_2O_3 和 Cr_2O_3 等掺杂并加入 Pt 或 Pd 作触媒, 则可大大提高其选择性。采用 Pt 化合物触媒时, 对于烷等碳氢化合物有较高的灵敏度, 在浓度为零至百万分之数千时, 电阻就发生直线性变化。而采用 Pd 触媒时 则对 H_2 , CO 很敏感 而且 即使同碳氢化合物接触, 电阻也不发生变化。

(3) Fe_2O_3 系气敏陶瓷

常见的铁的氧化物有三种基本形式: FeO , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 其中 Fe_2O_3 有两种陶瓷制品: $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 均被发现具有气敏特性。在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 当 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与还原性气体接触时, 部分八面体中 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} , 并形成固溶体, 当还原程度高时, 变成 Fe_3O_4 。在 300°C 以上 超微粒子 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与还原性气体接触时, 也被还原为 Fe_3O_4 。由于 Fe_3O_4 的比电阻较 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 低得多, 因此, 可通过测定氧化铁气敏材料的电阻变化来检测还原性气体。相反, Fe_3O_4 在一定温度下同氧化性气体接触时, 可相继氧化为 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 也可通过氧化铁电阻的变化来检测氧化性气体。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏陶瓷, 无需添加贵金属催化剂就可制成灵敏度高、稳定性好、具有一定选择性的气体传感器, 是继 SnO_2 和 ZnO 系气敏陶瓷之后又一很有发展前途的气敏半导体陶瓷材料。当前由于天然气、煤气和液化石油气的普遍应用, 煤气爆炸和 CO 中毒事故时有发生 现有的煤气报警器 大都采用 SnO_2 添加贵金属催化剂的气敏元件, 虽其灵敏度高, 但选择性较差, 且会因催化剂中毒而影响报警的准确性。而 70 年代末期出现的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基的液化石油气报警器和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 煤气报警器, 日益受到人们的重视。

(4) ZrO_2 系氧气敏感陶瓷

氧气敏感陶瓷主要用于氧气的检测。它是靠被测气体和参比气体(空气)处于敏感陶瓷两侧 按照浓差电池的原理 由于两侧氧的活度浓度或分压不同 因而形成化学势的差异 使浓度高一侧的氧通过敏感陶瓷 氧离子导体 中的氧空位以 O^{2-} 离子的状态向低浓度一侧迁移, 从而形成 O^{2-} 离子电导, 在氧离子导体(陶瓷)两侧产生氧浓度差电动势。通以已知氧分压的气体, 就可测得另一侧氧分压。

目前 ZrO_2 系氧气敏感陶瓷已获得许多方面的应用, 如用于汽车氧传感器, 以输出信号来调节空燃比为某固定值, 起到净化排气和节能的作用。此外还用于钢液中含氧量的快速分析、工业废水污浊程度的测量等。

3.5.6 磁性陶瓷

磁性陶瓷主要是指铁氧体。铁氧体是铁和其他金属的复合氧化物。其分子式为 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, M 代表一价或二价金属 例如 Mg , Mn , Zn , Ba 和 Li , 或者三价稀土金属 Y 、 Sm 等。铁氧体属半导体 电阻率达 $10^2 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由于它的电阻率高、涡流损失小、介质损耗低 故广泛应用于高频和微波领域。铁氧体磁性材料已在广播、通讯、收音机、电视、音像技术、电子计算机技术、自动控制、雷达、宇航与卫星通讯、仪器、仪表、印刷、显示以及生物医学、光电子技术等众多高技术领域得到了广泛的应用。

3.5.6.1 特种陶瓷的磁学性能

在外磁场 H 的作用下, 在磁介质材料的内部产生一定的磁通量密度, 称之为磁感应强度 B 单位为 Wb/m^2 。 B 与 H 的关系由下式表示:

$$B = \mu H \quad (3-15)$$

式中, μ 为磁导率, 是磁性材料的特征参数, 表示材料在单位磁场强度作用下内部的磁通量密度。磁化强度 M 与磁场强度 H 的比值称为磁化率。用下式表达:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3-16)$$

式中, M 为单位体积的磁矩; χ 为磁介质材料的磁化率, 表达了磁介质材料在磁场 H 的作用下磁化的程度, 在国际单位制中是无量纲的, χ 可以是正数或负数, 决定着材料的磁性类别。

物质的磁性来源于电子的运动以及原子、电子内部的永久磁矩。电子绕原子核运动, 产生电子轨道磁矩; 电子本身自旋, 产生电子自旋磁矩。以上两种微观磁矩是物质具有磁性的根源。从化学组成上看, 铁氧体是由铁族离子、氧离子及其他金属离子所组成的复合金属氧化物。铁族原子的磁性是由未被填满的 $3d$ 壳层的电子磁矩所决定的。另外在这类金属氧化物中, 金属阳离子被氧离子隔离开, 氧离子能使相邻金属阳离子间产生一种相互作用, 在磁学中称之为间接交换作用, 也称为超交换作用。在铁氧体中的这种间接交换作用往往是负的, 从而

导致相邻的金属阳离子的磁矩成反平行排列，它们合成总磁矩是抵消之后的剩余磁矩，通常把由此产生的强磁性称之为亚铁磁性。

在铁氧体磁性材料中，氧离子和磁性离子之间的相对位置有很多，彼此之间均有或多或少的超交换作用存在。研究表明，氧离子与金属离子之间距离较近，且磁性离子与氧离子之间的夹角呈 180° 左右时，超交换作用最强。由此可见，铁氧体磁性材料的磁性不但与结晶结构有关、还与磁性离子在晶格结构中的分布情况有关。改变铁氧体中磁性离子或非磁性离子的成分，可以改变磁性离子在结晶结构中的分布。此外，在铁氧体制备过程中，烧结的工艺条件也对磁性离子的分布有影响。

3.5.6.2 铁氧体磁性材料的种类和应用

按照基本性能和应用状况，铁氧体材料分为软磁、硬磁、旋磁、矩磁和压磁等五类。铁氧体磁性材料中的软磁材料的磁导率高、电阻大、损耗小、饱和磁感应强度高及稳定性好；硬磁材料的特点是剩磁强度高、不容易退磁；矩磁材料的特点是磁滞回线有很好的矩形度、高的剩磁比、矫顽力小、开关系数小、损耗低、稳定性好。

(1) 软磁铁氧体材料

所谓软磁铁氧体材料，是指在较弱的磁场作用下，很容易被磁化也容易被退磁的一类铁氧体材料。其典型代表是锰锌铁氧体 $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$ ，镍锌铁氧体 $\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$ ，其次是锂锌铁氧体和镍铜铁氧体等。通过改变各种金属元素的比例或加入少量某些元素以及调节制备过程，可以得到性能不同、分别适于在各种线路设计中应用的铁氧体。软磁铁氧体被应用的数量最大、经济价值最高。收音机里的天线磁芯和中频变压器磁芯以及电视接收机里的回扫变压器磁芯都大量使用软磁铁氧体成品。作为有线电讯线路中的增感器、滤波器等的磁芯，使用也很广泛。近年来，在高频磁记录换能器（磁头）中的应用也很广泛。

(2) 永磁铁氧体材料

永磁铁氧体是铁氧体材料中的又一个重要分支。它是相对软磁材料而言的。它是指材料被磁化后不易退磁，而能长期保留磁性的一种铁氧体材料。至今被大量使用的永磁铁氧体主要有钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 两种。这类铁氧体材料作为永磁材料使用，才真正成了能与合金永磁材料较量优劣的新品种。制造优质永磁合金必须使用大量的半稀有金属钴和镍。而钡铁氧体的原料是三氧化二铁和碳酸钡，价格低廉，制备也比较简便。性能虽然不及优质永磁性合金，但远比碳钢优良。永磁铁氧体在工业、农业、医疗等领域中有了十分广泛的应用。用永磁铁氧体制成的永磁电动机，在小轿车里大约有十四处被得到使用，在汽车上的刮雨器、通风器、玻璃窗的升降器以及车灯用的交流发电机等，全是用永磁铁氧体材料制作的。另外，农业上用的喷雾器、玩具马达、选矿机、仪表、电子工业中的示波管和行波管乃至医疗等方面均使用了永磁铁氧体材料。

(3) 旋磁铁氧体材料

由磁性理论得知，铁磁性介质中的磁化矢量永远不是完全静止的，它不断的绕着磁场（包括外加磁场和介质里存在着的等效磁场）方向运动。这一运动状态在超高频电磁场的作用下就形成了所谓旋磁性现象。具体表现为，在其中传播的电磁波发生偏振面的转动，以及当外加磁场与电磁波的频率适合一定关系时发生共振吸收现象。与这些现象主要的相关的波段是从数百兆赫到数十万兆赫或米波到毫米波的范围之内，是铁氧体独占的领域。微波铁氧体主要用于微波、毫米波器件的研制中。用于微波段的铁氧体材料 **Mg-Mn** 系铁氧体。

(4) 矩磁铁氧体材料

矩磁材料是指一种具有矩形磁滞回线的铁氧体材料。把这种性质叫做矩磁性。这种材料主要用于电子计算机、自动控制和远程控制等许多尖端科学技术中。由于这类材料具有近于矩形的磁滞回线,所以经过磁化以后的剩磁状态(即外磁场再为零的状态)仍保留着接近于磁化时的最大磁化强度;而且根据磁化场的方向不同,可以得到两种不同的稳定的剩磁状态(正或负)。其后,如果再受一定方向和大小的磁场作用时,便可根据磁通量的改变所引起的感应电压的大小来判断它原来是处在正的或负的剩磁状态。这样,矩磁性材料便可以用来作为需要两种易于保存和辨别的物理状态的元件,例如二进位电子计算机的“1”和“0”两种状态(记忆元件)各种开关和控制系统的“开”和“关”两种状态(开关元件)以及逻辑系统的“是”和“否”两种状态(逻辑元件)等。利用矩磁性材料做成的这些元件具有下面许多优点:可靠性高、无易失性(指去掉电源后便失去所保存的信息)、体积小、速度快、寿命长、耐振动、维护简单、成本低廉等等。因此,各种矩磁材料和矩磁元件在20世纪50年代后获得了迅速的发展。例如大多数电子计算机中的存储器、许多自动控制设备中的大触点继电器和磁放大器、固体电视屏的控制器等,都广泛采用了矩磁铁氧体材料。其中常用的矩磁铁氧体有镁锰铁氧体 $\text{Mg}-\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 和锂锰铁氧体 $\text{Li}-\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 等。

(5) 压磁性铁氧体材料

压磁材料是指某些铁氧体具有很高的磁致伸缩系数,这类材料在外加磁场中能发生长度的改变,因而在交变场中能产生机械振动。通过这一效应,高频线路的磁芯将一部分电磁能转变为机械振动能。选用适当的压磁材料可以使振动强度足够被利用来产生超声波。铁氧体磁芯只用在几万赫的频段内的超声波器件里,通常利用的磁致伸缩系数比较大的铁氧体是镍-锌铁氧体 $\text{Ni}-\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、镍铜铁氧体 $\text{Ni}-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 和镍镁铁氧体 $\text{Ni}-\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 等。压磁铁氧体材料主要用于电磁能和机械能相互转换的超声和水声器件、磁声器件以及电讯器件、电子计算机和自动控制器件等。

3.5.7 光学陶瓷

功能陶瓷的光学性质是指其在红外光、可见光、紫外线及各种射线作用下的一些性质。在光学领域里,较重要的光学材料是用于透镜、滤光镜、光导纤维、激光器、窗口等的光学玻璃和晶体。有些特殊用途的光学器件,如高温窗口、高温透镜等,不宜采用玻璃材料,需采用透明陶瓷材料。透明陶瓷在光学领域已有了重要的应用。

3.5.7.1 陶瓷材料的透光性

一般陶瓷材料是一种多晶多相体系,内含杂质、气孔、晶界、微裂纹等缺陷,因此光通过陶瓷材料会受到一系列阻碍。它们不可能有单晶体、玻璃那样的透光性,因此多数陶瓷材料看上去不透明。

透射比是光能通过陶瓷材料后,剩余光能所占的百分比。设光通过厚度为 x 的透明陶瓷片时,光能的各种损失如图 3-27 所示。强度为 I_0 的光束垂直入射到陶瓷片左表面,由于陶瓷片与左侧空间介质之间存在相对折射率 n_{21} ,因而表面上有反射损失 E_1 ,其表达式为

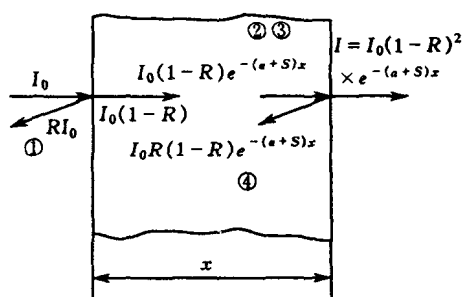


图 3-27 光通过陶瓷片的能量损失

$$E_1 = RI_0 = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 I_0 \quad (3-17)$$

进入陶瓷片的光强为 $I_0(1-R)$ 。这一部分光能穿过厚度为 x 的材料时，消耗于吸收损失和散射损失，到达材料右表面时，光强只有 $I_0(1-R)e^{-(\alpha+S)x}$ 。再由内部经表面进入右面介质时，一部分光能反射进材料内部，其数量为

$$E_3 = I_0 R(1-R)e^{-(\alpha+S)x} \quad (3-18)$$

真正传入右侧空间的光强为

$$I = I_0(1-R)^2 e^{-(\alpha+S)x} \quad (3-19)$$

显然 I/I_0 才是真正的透射比，但并未包含 E_3 反射回去的光能，再经左、右表面进行二次、三次反射之后，仍然会有从右侧表面透过的那一部分光能。如果考虑这一部分透光，将会使整个透光比提高。实验结果比预计透射比要高，往往是这部分透光的原因。

总之，影响透射比的因素可总结如下：

吸收系数。对于陶瓷电介质材料，在可见光部分吸收系数是比较低的，不是主要影响透过率的因素。

反射系数。材料与环境的相对折射率和材料表面光洁度是二个重要因素。

散射系数。这是影响陶瓷材料透射比的主要因素，主要包括材料的宏观及显微缺陷、晶粒排列方向及气孔等。特别是由气孔引起的散射损失较杂质、不等向晶粒排列引起的损失为大。因此，要制备光学陶瓷材料，一定要千方百计消除气孔、孔洞等，特别是消除大气孔的存在。

3.5.7.2 透明陶瓷材料

最先获得透明性的陶瓷材料是氧化铝，其透光率对 4000~6000nm 的红外波段为大于 80% (1mm 厚试样)，而现在作为高压钠灯灯管的透明氧化铝瓷对可见光的透光率已达到 94% 以上。现在研制成功的透明陶瓷包括 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、YAG、 ZrO_2 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LaF_3 以及 PZT、PLZT、GaAs、ZnS 等。

透明陶瓷要获得高度透光性能，其必要条件是：

高密度，尽可能接近理论密度；

晶界处无气孔和空洞，或其尺寸比入射的可见光波长小得多，即使发生散射现象，因其所引起的损失也很轻微；

晶界无杂质和玻璃相或它们与主晶相的光学性质差别很小；

晶粒细小、尺寸接近均一，晶粒内无气孔封入。

(1) 氧化铝透明陶瓷

制造透明 Al_2O_3 瓷的关键之一是在 Al_2O_3 原料中加入微量添加剂以抑制晶粒长大。一般采用纯度为 99.9% 的 Al_2O_3 粉中加入质量分数 0.1%~0.5% 的 MgO ，1800~1900℃ 在真空或氢气中烧结，就能获得透明 Al_2O_3 陶瓷。在 Al_2O_3 中，由于晶体光学各向异性和添加 MgO 而产生的尖晶石相 ($MgAl_2O_4$) 在晶界上的析出，不像蓝宝石那么透明，因此，必须尽量限制 MgO 含量。同时，考虑到 MgO 含量较少，应特别注意混合均匀。固态粉末加入配料很难达到均匀，较理想的办法是从溶液中制备高纯度原料的同时加入添加剂的溶液，使与所制备的原料晶体在溶液中共同沉淀（共沉淀法），甚至共析晶成为固溶体。

透明氧化铝的最大特点是对可见光和红外光有良好的透明性。其已在高压钠灯中做灯

管,由于这种钠灯具有很高的发光效率,已成为广域照明的一种优异光源。其次利用透明氧化铝陶瓷在近红外区($\approx 6\mu\text{m}$)透过性好、高温强度大、耐热性好的特点来制造高温红外探测用窗利用它的优良耐腐蚀性、耐热性制造坩埚、炉心管、保护管等。另外,由于透明 Al_2O_3 陶瓷的气孔率几乎为零,因而能够制成粗糙度相当于光波波长 $1/10$ 的平滑表面。同时,电绝缘好、热导率高的优点,使它成为更高级的集成电路基片材料。

(2) 氧化镁透明陶瓷

MgO 的熔点为 2800°C ,即使在熔点以下蒸汽压也很高,容易升华,所以烧结较困难。要想实现致密烧结,必须采用专门的加压烧结或采用 NaF , NH_4F , HF 等低熔点添加物的液相烧结或者采用两者并用的方法。因 MgO 系陶瓷是光学各向同性体,所以其透光性优于六方晶系的 Al_2O_3 系透明陶瓷。

因 MgO 系陶瓷具有很好的透红外性,因此可用于制作高温炉窗口和红外探测器罩。因为一般物体均可辐射红外线, MgO 系陶瓷由于其特别的透红外性能而受到人们注意。

思 考 题

1. 什么是特种陶瓷?列举特种陶瓷材料的一些应用场合。
2. 特种陶瓷材料的化学键和晶体结构各有什么特点?这些特点会对它们的性能有什么作用?
3. 比较金属材料 and 特种陶瓷材料物理性能和力学性能的不同。
4. 试述特种陶瓷材料的基本制备工艺过程,并分析采取这些工艺步骤的原因。
5. 试述液相法制备特种陶瓷粉体有的优缺点。
6. 特种陶瓷成型方法中,钢模压制与等静压制各有什么优缺点?
7. 什么是烧结?试述烧结的基本过程。
8. 设计氧化铝陶瓷的制备工艺。
9. 氧化锆陶瓷为什么可用来强韧化其他陶瓷,其强韧化机理都有什么?
10. 比较碳化硅和氮化硅陶瓷的烧结工艺。
11. 什么是绝缘陶瓷?列举一些常用的绝缘陶瓷材料。
12. 什么是铁电陶瓷?画出典型的铁电陶瓷的电滞回线,并说明其所表示的意义。
13. 什么是压电陶瓷?以 BaTiO_3 为例分析自发极化产生的原因。
14. 比较 Fe_2O_3 系气敏陶瓷与 ZrO_2 系氧气敏陶瓷工作原理的不同。
15. 试分析获得透光性能好的透明陶瓷材料的方法。

参 考 文 献

1. 王零林编,特种陶瓷,长沙:中南工业大学出版社,1994
2. 陆佩文等编,硅酸盐物理化学,南京:东南大学出版社,1991
3. 李世普主编,特种陶瓷工艺学,武汉:武汉工业大学出版社,1990
4. 殷声编著,现代陶瓷及其应用,北京:北京科学技术出版社,1990
5. 张清纯编著,陶瓷材料的力学性能,北京:科学出版社,1987
6. 《粉末冶金词典》编辑组编,粉末冶金词典,北京:冶金工业出版社,1983
7. 铃木弘茂主编,工程陶瓷,陈世兴译,北京:科学出版社,1989
8. 李标荣编著,电子陶瓷工艺原理,武汉:华中工学院出版社,1986

9. 宗宫重行编,近代陶瓷,池文俊译上海:同济大学出版社, 1988
10. 戴维 W 里彻辛著现代陶瓷工程,徐秀芳,宪文译,北京:中国建筑工业出版社,1992
11. 高濂,喜海,郑珊著纳米复相陶瓷,北京:化学工业出版社,2004
12. 曲远方主编,功能陶瓷材料,北京:化学工业出版社,2003
13. 田蔚编著材料物理性能,北京:北京航空航天大学出版社,2001
14. 胡志强主编,无机材料科学基础,北京:化学工业出版社2004
15. 徐政 倪宏伟编著,现代功能陶瓷,北京:国际工业出版社1998

第 4 章 高分子材料

4.1 高分子材料命名和分类方法

高分子材料是以高分子化合物为基的一类材料的总称，高分子化合物简称高分子或大分子，又称聚合物或高聚物。高分子材料是自然界中广泛存在的，各种各样的天然茅草、木、竹、油漆、橡胶、石棉、石墨、金刚石及动物、人类体内的蛋白质、核酸、淀粉、纤维素等都是天然高分子物质，真正人工合成高分子产品是 20 世纪的事。在科学上现代高分子概念在 20 世纪 30 年代才获得公认，50 年代合成高分子工业发展迅猛异常，今天从最普通的日用品到最尖端的高科技产品都离不开高分子材料。高分子材料科学的基本任务是研究高分子材料的组成、结构、合成、材料的性质及它们之间的关系与应用。

4.1.1 高分子材料的命名

高分子材料约达几百万种，命名是很复杂的，主要是根据大分子链的化学组成与结构而确定。

(1) 聚字加单体名称命名

最简单的方法是由构成高分子材料的单体名称，再冠以聚字组成，大多数烯烃类单体高分子材料均采用此方法命名，如聚乙烯、聚丙烯。

(2) 以特征化学单元名称命名

有些高分子材料，以这类材料所有品种共有的特征化学单元名称来命名，如环氧树脂，该类材料都具有环氧基。聚酰胺、聚酯、聚氨酯等杂链高分子材料也均以此法命名，它们分别含有特征化学单元酰胺基、酯基、氨基。在各类材料中的某一具体品种往往还有更具体的名称以示区别，如聚酰胺中有尼龙 6、尼龙 66 等品种；聚酯中的聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯等。

(3) 以原料名称命名

一些高分子材料取生产该聚合物的原料名称来命名，如以苯酚和甲醛为原料生产的树脂称酚醛树脂，以尿素和甲醛为原料生产的树脂称脲醛树脂。共聚物的名称多从其共聚单体的名称中各取一字，再加上共聚物属性类别组成，如 ABS 树脂，A、B、S 分别取自其共聚单体丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的英文名称的字头；丁苯橡胶的丁、苯取自其共聚单体丁二烯、苯乙烯的字头；乙丙橡胶的乙、丙取自其共聚单体乙烯、丙烯的字头等。

(4) 用商品、专利商标或习惯名称

许多高分子材料还有商品名称、专利商标名称或习惯名称等，商品名称、专利商标名称多由其制造商自行命名，甚至有许多形形色色的企业标准。由商品名称不仅能了解到基材品质，有些还包括配方、添加剂、工艺及材料性能等信息。习惯名称是沿用已久的习惯叫法，如聚酯纤维习惯称涤纶，聚丙烯腈纤维习惯称腈纶等。高分子材料化学的标准英文名称缩写因简洁方便在国内外被广泛采用，表 4-1 列举了常见的高分子材料英文缩写名称。

表 4-1

常见高分子材料英文缩写名称

高分子材料	缩 写	高分子材料	缩 写	高分子材料	缩 写
聚乙烯	PE	聚对苯二甲酸乙二醇酯	PETP	ABS 树脂	ABS
聚丙烯	PP	聚对苯二甲酸丁二醇酯	PBTP	天然橡胶	NR
聚丁二烯	PB	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	顺丁橡胶	BR
聚苯乙烯	PS	聚丙烯酸甲酯	PMA	丁苯橡胶	SBR
聚氯乙烯	PVC	聚酰胺	POM	氯丁橡胶	CR
聚异丁烯	PIB	聚甲醛	PAN	丁基橡胶	IIR
聚氨酯	PU	聚丙烯腈		乙丙橡胶	EPR
聚碳酸酯	PC	环氧树脂	EP	乙酸纤维素	CA

4.1.2 高分子材料的分类方法

4.1.2.1 按大分子主链结构分类

(1) 碳链高分子

主链完全由碳原子构成的大分子，绝大多数烯烃类和二烯烃类高分子材料都属于碳链高分子。根据主链上碳原子间化学键的类型，又分成饱和键和不饱和键碳链高分子。凡是主链上只有饱和的 σ 键者为饱和链高分子；主链上只有不饱和的 π 键者称为不饱和链高分子，表 4-2 列出一些常见的碳链高分子及其重要重复结构单元形式。

表 4-2

一些重要的碳链高分子

材 料	缩写	重复结构单元	单体结构式	材料	缩写	重复结构单元	单体结构式
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	聚丙烯酰胺	PAM	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$
聚丙烯	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	聚丙烯酸甲酯	PMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$
聚苯乙烯	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}_2}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	聚丙烯腈	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$
聚异丁烯	PIB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	聚醋酸乙烯酯	PVAC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCCH}_3}{\text{CH}}$
聚氯乙烯	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	聚丁二烯	PB	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚偏氯乙烯	PVDC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{Cl}$	聚异戊二烯	PIP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	聚氯丁二烯	PCP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚丙烯酸	PAA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$				

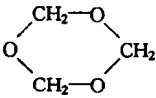
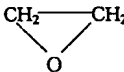
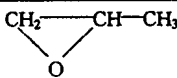
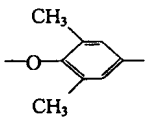
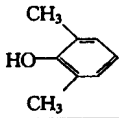
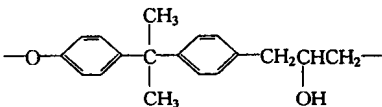
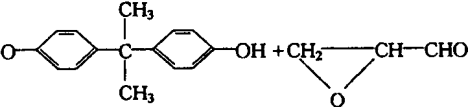
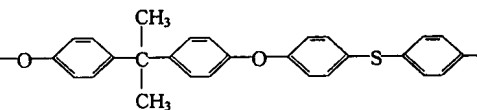
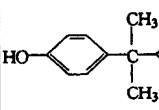
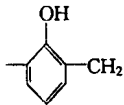

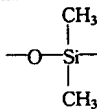
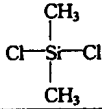
(2) 杂链高分子

指大分子主链上既有碳原子, 又有氧、氮、硫等其他原子。常见的有聚醚、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚砜、聚硫橡胶等。

(3) 元素有机高分子

指高分子主链中没有碳原子, 而由 Si, B, Al, O, N, S, P 等原子组成, 但侧基由有机基团(甲基、乙基、芳基等)组成, 有机硅橡胶是其典型例子。表 4-3 列出常见的杂链高分子和元素有机高分子及其重要重复结构单元形式。

表 4-3 一些常见的杂链高分子和元素有机高分子

材料	重复结构单元	单体结构式
聚甲醛	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{O}$ 或 
聚环氧乙烷	$-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$	
聚环氧丙烷	$-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	
聚苯醚		
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
环氧树脂		
聚砜		 + $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
尼龙 6	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
尼龙 66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
酚醛树脂		 + HCHO
脲醛树脂	$\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-$	$\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{HCHO}$
硅橡胶		

(4)无机高分子

指主链和侧基上均无碳原子的高分子，最大特点是耐高温性能好，但力学强度较低，化学稳定性较差。如聚氯化磷腈，其富有高弹性而称作磷腈橡胶。

4.1.2.2 按性能和用途分类

高分子材料性能不仅与聚合物的化学性质有关，而且还与诸如结晶的程度和分布，聚合物链长的分布 添加剂 如填料、增强剂和增塑剂等 的性质和用量等许多因素有关。按照高分子材料凝聚态结构、主要物理性能、力学性能、材料制备方法和在国民经济建设中的主要用途 高分子材料大致分为以下几种。

(1) 塑料

在常温下有固定形状和强度，在高温下具有可塑性的高分子材料称为塑料，大多数高分子材料都具有可塑的性质，通常塑料是指在使用条件下主要是利用其刚性、韧性做结构材料的高分子材料。

(2) 橡胶

橡胶是具有化学和物理交联的高聚物，利用其高弹态，用于做缓冲或密封材料。

(3) 纤维

纤维是指长径比非常大，具有一维各向异性和一定柔韧性的纤细材料。

(4) 黏结剂

凡是能把相同或不同材料紧密胶合在一起的高分子材料称为黏结剂。

(5) 涂料

涂料是一种液态或粉末状能均匀涂覆在物体表面 能形成薄的膜层 具有保护、装饰、标识或示温、发光、导电、感光等特殊功能作用的一类高分子材料。

(6) 功能高分子材料

人们还采用各种化学、物理改性方法改变高分子材料的特性，研制出一些具有特殊性质和用途的功能高分子材料。如导电、导磁、光学、生物、催化、传输物质与分离、阻尼性能等功能高分子材料。随着科技的飞速发展 国防和经济建设的需要 研制、开发高性能 功能化、复合化、精细化、智能化的新品种高分子材料是当前研发的重点，也是高分子材料领域未来发展的最活跃的领域。

由于高分子化合物在分子结构、凝聚态结构及分子运动形式上十分复杂，显现多重性，使得高分子材料具有多种多样的性能和品种，用途十分广泛，任何分类方法都不能将高分子材料严格地区分开。有些聚合物的结构和性能随分子质量、端基、加工、交链、增塑剂等变化有很大变化，可以制成不同性质的材料，他们可以分属于不同类型的高分子材料。如相同成分，在某种加工方法和加工条件下可以制作成塑料，而在另一种加工方法和条件下可以制成纤维或黏结剂。聚氯乙烯可以制成塑料，也可以纺丝制成氯纶纤维；尼龙和涤纶是典型的纤维，其原料是聚酰胺和聚酯，而聚酰胺和聚酯又是非常好的工程塑料的原料。

4.2 高分子材料合成原理及方法

4.2.1 聚合反应类型

高分子合成是研究人工合成高分子材料原理、性质的方法。高分子合成材料是 20 世纪 30 年代发展起来的一类新材料，现已进入人类生活的各个方面，品种繁多，性能差异大。新的有用的高分子化合物的分子设计，新的聚合反应及聚合方法始终是高分子化学研究的前沿领域。目前，在可控聚合、活性聚合、生物酶催化聚合、高性能化合物的分子设计及合成、新功能化合物分子的设计及合成、内杂化材料的合成、化学改性、分子有序组装体系的设计、超分子体系组装等方面研究十分活跃。

由小分子合成高分子的反应称聚合反应，并非所有的小分子都能发生聚合反应，能够发生聚合反应的小分子称为单体。

4.2.1.1 按单体和高分子材料在组成与结构变化分类

(1) 加聚反应

两种或两种以上的单体共同参加而聚合起来的反应称加聚反应或共聚反应，加聚反应有自由基加聚反应和链转移加聚反应。反应产物称加聚物或共聚物，有四种类型，即：以单体在大分子中无规则排列形成的无规加聚物；以单体在大分子中交替规则排列形成的交替加聚物；以单体链节在大分子中成段出现形成的嵌段加聚物；以一种单体在大分子构成主链，另一种构成支链形成的接枝加聚物。加聚物的化学组成与其单体相同，仅仅是电子结构有所改变，相对分子质量是单体的整数倍，其性能不同于单体，具有单体的综合性能或完全不同特性。

(2) 缩聚反应

缩聚反应是单体经过多次重复形成聚合物的过程称缩聚反应，反应的主产物称缩聚物，缩聚反应往往是带不同官能团任何两个分子都能相互间反应，没有活性中心。延长聚合反应时间的目的是提高聚合物的相对分子质量而不能提高转化率。根据参加反应的官能团种类不同，除有缩聚物形成外，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生，所以缩聚物结构单元比单体少若干原子，其相对质量不是单体相对分子质量的整数倍，分子链中留有官能团结构特征，容易被水解、醇解和酸解，大多数缩聚物是杂链高分子材料。缩聚反应的类型有：

按生成聚合物分子结构，分为线型缩聚反应和体型缩聚反应。线型缩聚反应参加反应的单体都含有两个官能团，反应中形成的大分子向两个方向增长，得到线型分子的聚合物。体型缩聚反应是参加反应的单体至少有一种含有三个以上的官能团，反应中形成的大分子向三个方向增长，得到体型分子结构的聚合物。

按参加缩聚单体的种类，只有一种单体进行的缩聚反应称为均缩聚反应；两种单体进行的缩聚反应称为混缩聚反应。但参加混缩聚反应的单体，任何一种都不能进行均缩聚反应；另一类是共缩聚反应，共缩聚反应指在均缩聚中再加入第二种单体进行的缩聚反应，或在混缩聚中再加入第三种单体进行的缩聚反应。

按反应性质，分为平衡缩聚反应和不平衡缩聚反应。平衡缩聚反应或称可逆反应，具有可逆变化的特征；不平衡缩聚反应或称不可逆缩聚反应，在缩聚反应条件下不发生逆反应。

按制备方法，分为熔融缩聚反应、溶液缩聚反应与固相缩聚反应。

4.2.1.2 按聚合机理和动力学分类

(1) 链式聚合反应

链式聚合反应是合成高分子材料的一类重要聚合反应。链式聚合过程一般由引发、链增长或链转移、链终止几步基元反应组成，体系始终由单体、相对分子质量高的高分子和微量引发剂组成，没有相对分子质量递增的中间产物。随聚合时间的延长，单体逐渐减少，生成物逐渐增加。引发是由初级自由基与单体反应形成单体自由基的过程，可以采用引发剂、热发剂、光发剂、辐射引发等方式产生自由基。链增长或链转移反应是链引发反应形成的单体自由基与第二个单体发生加成反应形成新的自由基，这种反应可以一直进行下去，形成越来越长的链自由基的过程。链终止是链自由基活性中心消失，生成稳定大分子的过程，烯类单体的加聚反应大部分属于链式聚合反应。根据活性中心不同，链式聚合反应分成：

自由基链式聚合反应 活性中心是自由基，自由基链式聚合反应是合成高分子材料的重要方法，这种方法操作简单，容易控制，重现性好。自由基是指共价键发生均裂反应产生的。均裂时，两个原子间的共用电子对均匀分裂，各保留一个电子，形成具有未成对电子的原子、分子、离子或原子团。自由基是一种非常活泼的物质，一经产生便迅速反应，引发速率最小，是控制总聚合速率的关键，聚合过程呈慢引发、快增长、迅速终止的特征。绝大多数反应是连锁、不可逆的反应，全过程中聚合度变化较小，延长聚合时间主要是提高转化率，对分子质量影响较小。少量的阻聚剂就可以终止反应。自由基聚合反应有：加成反应，加成反应是自由基聚合反应的基础；氧化-还原反应，自由基有一定的氧化性，它可以从其他原子或离子中夺取电子；偶合反应，是自由基与自由基反应，此时自由基被终止掉了；歧化反应，也称脱氢反应，是自由基与含自由基的基团反应，也是一种自由基被终止的反应；转移反应，自由基与体系中的某些分子反应，夺取分子中的氢或其他原子，自身成为稳定基团，同时生成一个新的自由基。

离子型聚合反应 离子型聚合反应是聚合反应的又一类型，活性中心是阳离子或阴离子，反应过程也分引发、链增长或链转移、链终止几步基元反应组成。阳离子聚合反应是利用催化剂来促使链开始反应的，催化剂是“亲电试剂”的质子酸及烷基铝化合物等，还常常需要加入助催化剂。助催化剂先和质子给体的催化剂生成络合物，这些络合物进一步分解出能与单体作用的催化中心（质子 H^+ 或碳离子 R^+ ）促进链开始，阳离子聚合体系多为非均相。阳离子聚合反应引发速率很快，微量杂质对聚合速率影响很大，数据重现性差，特别是真正的终止反应可能并不存在，在许多阳离子聚合反应体系中活性中心浓度不变的稳态假定难以建立。所以，阳离子聚合反应的特点是快引发、快增长、易转移、难终止。影响阳离子聚合反应的因素是共催化剂、反应介质（溶剂）、反应离子和聚合温度。能进行阳离子型聚合反应的单体有烯类化合物、醛类、环醚及环酰胺等。而阴离子聚合反应活性中心是带负电荷，具有亲核性。阴离子活性中心可以是自由离子、离子对、处于缔合状态的阴离子活性种，一般由“亲核试剂”的氨基锂（钠）、有机锂（钠）、醇锂（钾）催化剂提供。影响阴离子聚合反应的因素是反应介质（溶剂）、反离子、缔合作用和聚合温度。

配位聚合反应 配位聚合反应是指单体分子首先在活性种的空位上配位，形成单体与催化剂络合物（通常称络合物），随后单体分子相插入到金属-碳键之间进行增长，络合与插入不断重复，生成相对分子质量高的聚合物。增长链端虽是阴离子性质的，由于插入反应包括增长链端阴离子对的亲核攻击和阳离子的亲电影响，使插入反应本身既有阴离子性质又有阳离子性质。配位聚合反应过程不仅与络合催化剂的结构密切相关，还与单体的结构以及反应条

件有关,其机理有双分子和单分子机理,它们各自有与其相符合的许多实验事实,但目前尚没有完全一致的理论。配位聚合反应在聚合物合成史上具有非常重要的意义,不但实现了丙烯等的聚合,而且合成的聚丙烯树脂成为最大品种的合成树脂。

(2) 逐步聚合反应

逐步聚合反应的特征是反应是逐步进行的,反应初期,大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物,随后低聚物间继续反应,直至转化率大于 98% 时,相对分子质量才逐渐增加到较高的数值。绝大多数缩聚反应属于逐步聚合反应。逐步聚合反应还有逐步加成反应和开环逐步聚合反应,逐步加成反应是反应的每一步都是官能团间的加成反应,没有小分子副产物析出。开环逐步聚合反应是由环状单体通过环的打开而形成聚合物的过程。

(3) 单体的聚合选择性

单烯类、共轭二烯类、炔烃、羰基化合物和一些杂环化合物通常是链式聚合单体,逐步聚合单体通常是具有典型官能团的一类物质。

4.2.2 高分子材料的合成方法

4.2.2.1 加聚反应的主要方法

本体聚合法 本体聚合法是指不加其他介质,只有单体、引发剂或催化剂参加的合成高分子材料的方法称本体聚合法,其特点是不需要溶剂回收和精制工序,后处理简单,产品纯净。自由基聚合、配位聚合、缩聚合、离子聚合都可以选择本体聚合。链式聚合反应若采用本体聚合时,由于瞬间释放出大量的反应热,体系黏度增加,散热随反应过程的进行逐步变得困难,故易产生局部过热,产品变色,甚至爆聚。如何及时排除反应热是生产中的关键。

② **悬浮聚合法** 又称珠状聚合,是在分散剂存在下,强烈搅拌液态单体小液滴使其分散、悬浮在介质中,在引发剂引发下进行的聚合反应,悬浮介质通常是水,过滤将聚合物与介质分离。自由基聚合常采用此法。

乳液聚合法 它是指单体在乳化剂作用下,在水中分散形成乳状液,然后进行的聚合反应。反应后需进行破乳,才能将产物与水分离,自由基聚合常采用此法。

溶液聚合法 溶液聚合法指单体溶解在溶液中进行聚合反应,聚合产物能溶解在溶剂中的反应称均相溶液聚合,聚合产物不能溶解在溶剂中的反应称非均相溶液聚合,通常离子聚合、配位聚合、自由基聚合、逐步聚合都可采用此法。

4.2.2.2 缩聚反应的主要方法

熔融缩聚 把单体加热到聚合物的熔点以上进行的缩聚反应称熔融缩聚反应。

② **界面缩聚** 将两种单体分别溶解于两种互不相溶的适当溶剂中,然后再将它们的溶液混在一起,反应即在两相的界面处进行,称为界面缩聚反应。

溶液缩聚 若单体在溶剂中进行缩聚反应的称为溶液缩聚反应。

固相缩聚 如果使单体在固态下进行反应,则称为固相缩聚反应。

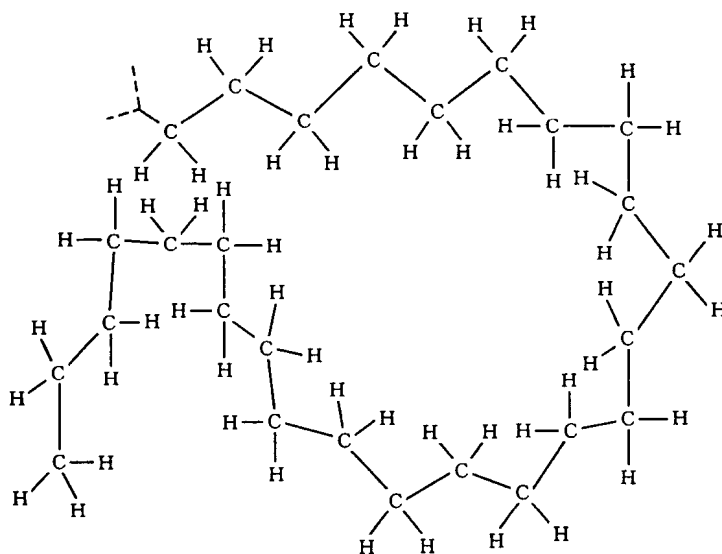
4.3 高分子材料的结构

高分子材料的性能是它们结构和分子运动的反映。由于高分子通常是由 $10^3 \sim 10^5$ 个结构单元组成,其结构是多层次、多类型的复杂结构,分子运动的单元和运动模式也是多层次、多

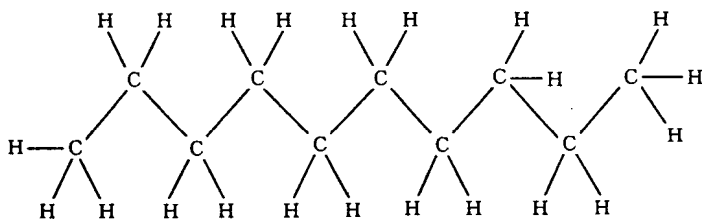
类型的。从运动单元可以分为链节运动、链段运动、支链运动、晶区运动以及整个分子链运动等。分子运动受外场作用、温度等因素的影响。从运动模式分有键长、键角的变化，有侧基、支链、链节的旋转和摇摆运动等，在各种运动单元和模式中，链段的运动最为重要。因而高分子材料除具有低分子化合物所具有的结构特征（如同分异构、几何异构、旋转异构）外，还具有许多特殊的结构特点。高分子材料的结构通常分为分子结构和聚集态结构两部分。高分子的分子结构，又称为化学结构，是一个大分子的结构。如大分子的元素组成和分子中原子基团的空间排列方式，它主要是由反应中所用的原料及配方，反应条件所决定的。

4.3.1 高分子链的组成

高分子链的组成是指构成大分子链的化学组成，包括碳链、杂链、元素有机和无机高分子；结构单元的排列顺序，分均聚物链接和共聚物链接；分子链的几何形状有旋光异构体和几何异构体，大分子链的立构规整性对性能有很大的影响；高聚合物分子质量及其分布即指高分子链的远程结构，不仅呈长链状，而且具有内旋性，三维空间“无规行走”等。构成高分子材料的大分子最小重复结构单元，简称结构单元或称链结，构成结构单元的小分子称单体。如聚乙烯大



高密度聚乙烯



癸烷

图 4-1 聚乙烯和癸烷模拟结构示意图

分子是由乙烯单体通过聚合反应首尾重复连接而成： $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\sim$ 可缩写成 $\text{-(CH}_2-\text{CH}_2\text{)}_n$ ，上式是聚乙烯大分子的一种结构表示式， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 为结构单元（链节）， n 代表重复结构单元数又称聚合度，是衡量相对分子质量大小的一个指标。它是高分子中分子结构最简单的一种，可以用来说明高分子结构。

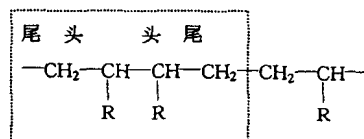
癸烷 $\text{H-(CH}_2\text{)}_{10}\text{H}$ 与聚乙烯一样，是由以共价键相连的碳原子组成的线型链状分子。所不同的是癸烷含由 10 个亚甲基团，而聚乙烯可能含有 1000 多个这样的基团 图 4-1 是聚乙烯与癸烷模拟结构示意图。

由于烷烃中的碳原子都是以近 109.5° 特征四面体键角相连的，因此，它们虽被称为线型分子，分子链实际上是锯齿形的。碳原子间距离是 0.154nm 。

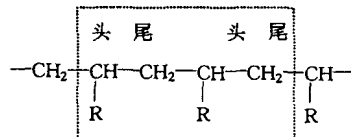
在一个由多碳原子组成的链中，碳原子间的表观锯齿距是 0.126nm 。因此，伸展癸烷链长度应该是 1.008nm 。同理，具有 1000 个重复亚乙基单元或分子结构的聚乙烯的伸展链长度应为 251.75nm 。正如聚乙烯的放大模拟结构所示。由于碳-碳的旋转，这些链很难伸展到它们的完全伸直长度，而是以许多不同的形状存在，即以构象存在的。对于均聚物高分子，结构单元链接是对称的，结构单元链接方式只有一种。带有不对称取代基的单体，聚合生成高分子时，结构单元链接方式可能有头-头、头-尾、尾-尾不同方式，甚至更复杂，如图 4-2 所示。这种由于链接方式不同而产生的异构体称顺序异构体。大分子除线型链状结构外，还存在分子链支化、交联、互穿网络等结构异构体。如果聚合生成高分子包含两种或两种以上不同化学链节的序列排布方式，又称序列结构。按序列排布方式可分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物四种异构体。对于高分子，存在于重复单元上的任意基团叫侧基团。严格地讲高分子化合物与聚合物不完全等同，因为有些高分子化合物并非由简单的重复单元连接而成，而仅是相对分子质量很高的物质。聚合物按重复结构单元的多少，或按聚合度的大小又分为低聚物和高聚物。由一种单体聚合而成的聚合物称均聚物，如聚乙烯、聚丙烯等；由两种或两种以上单体共聚而成的聚合物称共聚物，如丁二烯和苯乙烯共聚而成丁苯橡胶。两种单体通过缩聚反应连接而成的聚合物称为缩聚物，如聚酰胺、环氧树脂等。结构单元链接方式对大分子物理性质有明显影响，最显著的影响是不同链接方式使分子链具有不同结构规整性，从而影响其结晶能力，影响材料性能。结构单元链接方式可以用化学方法、X射线衍射方法、核磁共振方法测量。

20 世纪 50 年代初期 诺贝尔奖获得者朱洛·纳塔使用立体定向配位催化剂合成了聚丙烯的立体定向异构体。立构规整度可用来描述可能存在的各种高分子链的构型，如图 4-3 所示。全同立构聚丙烯是常用的，它是高度结晶的聚合物，熔点为 160°C ，无规立构聚丙烯是无定型的软性聚合物，熔点为 75°C 。有规立构可用来描述全同立构聚合物，也可用来描述间同立构聚合物，或两者的混合物。虽然多数聚合物重复单元上只含有一个手性中心，即不对称中心。但是当这个不对称中心上存在两个不同的取代时，就有可能出现双同立构。这些异构体称叠

头-头链接



头-尾链接



尾-尾链接

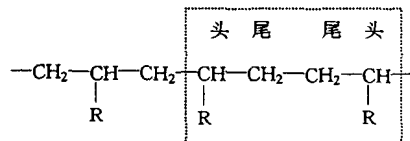


图 4-2 结构单元链接方式

双全同及对双全同立构和叠双间同及对双间同立构。如图 4-4 所示。

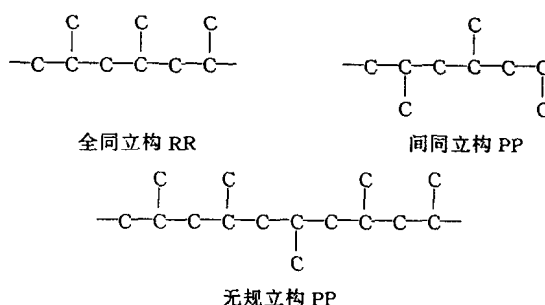


图 4-3 立体定向异构体示意图

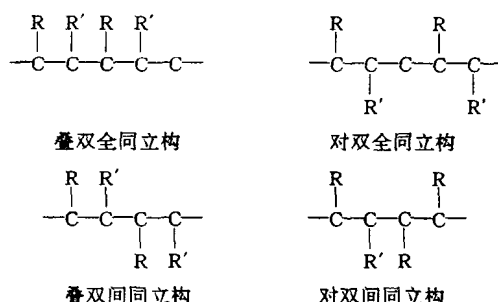


图 4-4 双立构异构体示意图

4.3.2 高分子聚集态结构

凝聚态是指大量原子或分子以某种结合力聚集在一起，在自然界中能够相对稳定存在的物质状态。宏观上有气态、液态和固态，微观上，气态的原子或分子是完全无序状态，液态或固态非晶体的原子或分子近程是有序的，而远程是无序的；固态晶体的原子或分子则是近程、远程都是有序的，高分子材料只有液、固两态。高分子材料是由许多个大分子借分子间作用力而聚集在一起的，因此研究高分子材料性能只了解其分子结构是不够的，还必须了解这些分子是如何排列、堆砌起来的，即聚集态、凝聚态结构。聚集态结构在很大程度上决定了高分子材料的物理性能。高分子材料的聚集态理论主要研究分子间的作用力，分子链因单键内旋转和环境条件而引起的分子链构象（排列整齐、呈现伸展链、折叠链、螺旋链等）的变化和聚集状态的改变，由此形成非晶态（玻璃态、高弹态和黏流态）、结晶态（不同晶型、液晶）和取向态。

4.3.2.1 聚合物分子间的相互作用力

大分子中诸原子依靠化学键（主要是共价键）结合形成长链结构，这种化学键力为分子内作用力，按其性质通常可分为：

主价键力 主价键力包括离子键力、金属键力和共价键力；主价键的键长通常约为 $0.09 \sim 0.2 \text{ nm}$ ，而碳-碳键长约为 $0.15 \sim 0.16 \text{ nm}$ 。

② **次价键力** 次价键力常称范德华力，包括伦敦色散力、永久诱导力和偶极力。次价键力相互作用的距离较长，一般在 $0.25 \sim 0.5 \text{ nm}$ 之间有明显的相互作用。这些相互作用力与距离的 r 次方成反比，一般 $r \geq 2$ ，故次价键力对分子间距离依赖性很大。

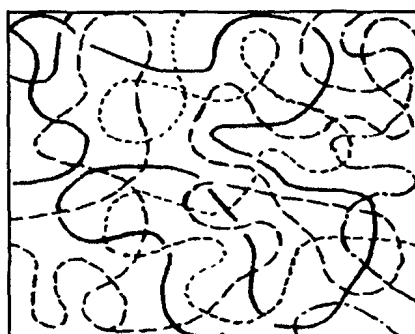
聚合物的许多物理性质事实上受构象和构型影响很大，因为它们都会影响分子链之间的相互距离。这也正是无定形聚丙烯比结晶聚丙烯柔顺的原因。每个聚合物分子中的原子是以

比较强的共价键相互连接的。碳-碳键能在 $80 \sim 380 \text{ kJ/mol}$ 左右。此外，聚合物分子同所有其他分子一样以分子间力即价力相互吸引着。非极性分子如乙烷和聚乙烯以弱的色散力相互吸引，这种色散力是诱导偶极之间相互作用的结果。这些力的能量范围在非极性和极性高分子中是相近的，每摩尔重复单元约为 8.4 kJ ，并且与温度无关。弹性体和软塑料中的大量非极性高分子链间的作用力主要是伦敦力。极性分子为：如氯乙烷和聚氯乙烯，是通过偶极-偶极的作用而相互吸引的，每个摩尔重复单元能量为 $8.4 \sim 25.1 \text{ kJ}$ 。强极性分子：如乙醇，聚乙烯醇和纤维素，是通过称之为氢键的特殊类型的偶极-偶极作用而相互吸引的。氢键是分子间最强的作用力，每个摩尔重复单元能量高达 42 kJ 。分子间氢键通常存在于纤维中，如：棉花、羊毛、尼龙等。应该指出，尼龙 66 的高熔点是聚酰胺分子间的伦敦力，偶极力和氢键力综合作用的结果。

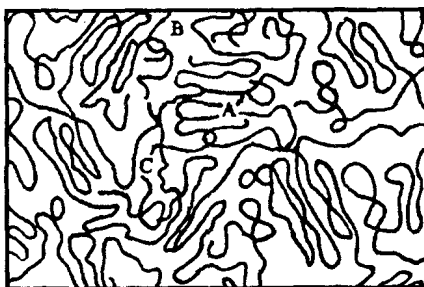
4.3.2.2 高分子材料的聚集态结构

(1) 高分子材料的非晶态结构

高分子材料的非晶态结构指分子排列无长程有序的结构状态。Flory 根据统计热力学理论，从高分子溶液理论的研究结果，依据大分子链的均方末端距和回转半径，提出分子链无规线团构象，如图 4-5(a) 所示。按照此模型，在非晶态高分子材料中，分子链采取无规线团构象，大分子链杂乱无序地互相穿插、交叠在一起。这个模型应用于橡胶弹性和黏弹性的研究都取得了相当的成功。但分子链无规线团构象不能解释有些高分子材料如聚乙烯具有极快的结晶速度，人们很难想像原来处于杂乱无序、无规缠结在一起的分子链会在快速冷却过程中瞬间达到规则排列，形成结晶。根据无规线团构象模型计算得到的非晶态高分子材料的自由体积分数比实测值大得多。于是 Yeh 等人提出两相球粒模型，认为在非晶态高分子材料中，除了无规排列的分子链段之外，还存在局部“有序区”，这些区域内分子折叠、排列比较规整，有序区尺寸约 $3 \sim 10 \text{ nm}$ ，有序性比晶态差，如图 4-5(b) 所示。



(a) 无规线团模型



(b) 两相球粒模型

图 4-5 高分子材料的非晶态结构模型

(2) 取向态

若在外场作用下，非晶态高分子材料，杂乱无序排列的分子链段沿一维或二维方向局部有序排列，所形成的结构状态即为取向态。

(3) 高分子材料的结晶态

高聚物大分子借分子间的作用聚集成固体，其分子链段三维有序排列而形成的结构状态为晶态。高分子材料的结晶过程与低分子材料结晶过程相似，包括晶核生成和晶粒长大两个阶段。晶核生成分均相成核和非均相成核方式，均相成核是指由热运动形成分子链局部有序而生成晶核；非均相成核是依靠外来杂质，或特意加入的成核剂，或容器壁作为晶体生长点。晶核生成后，分子链便向晶核进一步扩散并作规整堆砌使晶粒生长变大，结晶生长的过程是聚合物链段运动向晶核扩散而有序排列的过程。当高分子链聚集成三维有序的结晶时，分子链

很长，一个晶胞无法容纳整条分子链，一条分子链可以穿过几个晶胞；一个晶胞中有可能容纳很多分子链的局部链段，共同形成有序的点阵结构。这种结构特点使高分子材料的晶体具有不完善性，晶区缺陷以及结晶部分和非晶部分共存，熔点不确定等特征。晶体的三维尺寸主要是由分子链的构型和构象决定的，在不同条件下生成的晶体具有不同的形态，最基本的形态有三种晶体结构链：一是分子链沿晶片厚度方向折叠排列的折叠链的晶体结构，对于烃类高分子来说，完全伸展的平面折叠链是具有最低位能的构象，具有这种完全伸展折叠构象的晶体有聚乙烯、聚乙烯醇等；二是扭曲的折叠链的晶体结构，大多数脂肪族聚酯和聚对苯二甲酸乙二酯的晶体中由于分子链绕 C—O 键旋转以适应链的紧密堆砌，导致主链不是处于一个平面上，成为扭曲的折叠链结构；三是螺旋链晶体结构，聚合物分子链上含有紧密排布的大取代基时，为了减少空间位阻降低位能，形成结晶时常采取螺旋的构象。从 X—光衍射分析指出，分子链段规则排列而呈结晶状态，因晶体极为微小，而高分子链又很长，因此对于高分子材料的结晶态结构提出了两种不同的模型，即缨状微晶胞模型和折叠链结晶模型如图 4-6 所示。

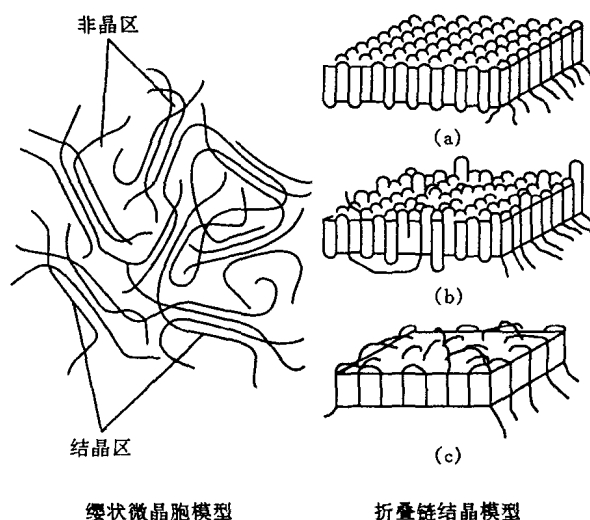


图 4-6 高分子晶态结构模型

缨状微晶胞模型是 20 世纪 30 年代提出的，用以解释天然橡胶的晶体结构。一个长链大分子可以交替通过几个晶区和非晶区，在晶区中，它的大小在 1~100nm 之间称为微晶，在非晶区中，分子链段是无规卷曲、相互缠结的，缨状结构是指晶区和非晶区的过度区。根据这一模型，晶区和非晶区是不可分的，所以，也称此模型为两相模型。可以解释结晶高分子材料中晶区和非晶区的共存，并可说明低结晶度高分子材料的实验事实。但不能合理地解释单晶和球晶的结构特征。20 世纪 50 年代 Keller 等人从高分子稀溶液培养制得聚乙烯、聚丙烯等高分子材料的单晶，这在高分结晶学上是一个很重要的发展。电子衍射结果表明，高分子单晶都具有一般共同的形态，即厚度约为 10nm 长、宽达几微米 μm 的薄片晶，而且高分子链方向垂直于片晶平面。高分子链长度可达 1000nm，所以唯一合理的解释是大分子链发生折叠形成晶体结构，提出折叠链结晶模型。分子链有规则近邻折叠起来形成的结晶是单相的，因此折叠链结晶模型也称单相模型。由于结晶性高分子材料中晶区和非晶区的共存，因此提出了结晶度的概念，用来说明结晶部分的含量，测定结晶度的方法主要有密度法、比容法、量热法、X—光衍射

法和红外光谱等方法。

质量结晶度
$$\chi_c^m = \frac{m_c}{m_c + m_a} \quad (4-1)$$

体积结晶度
$$\chi_c^v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \quad (4-2)$$

这里的 m_c, V_c 是结晶部分的质量和体积, m_a, V_a 是非晶部分的质量和体积。影响结晶度的因素一类是结构因素, 即指分子链的对称性。化学结构简单, 分子链对称性好的大分子链容易结晶; 结构复杂, 对称性差的大分子链, 结晶能力下降。分子链规整, 等规度越高结晶能力愈强, 链段运动能力强的柔顺分子链容易结晶。分子间作用力大的高分子材料, 也较难结晶, 但一旦开始结晶, 则结晶结构比较稳定。共聚物的结晶能力一般比均聚物差, 完全无规共聚物不能结晶。另一类影响结晶度的因素是外部条件, 温度是影响高分子材料的结晶方式和结晶速率的最重要因素。在成核过程中, 降低温度有利于形成稳定的晶核, 在较高的温度下, 分子热运动较强, 晶核不易产生。在结晶生长的过程中, 随着温度的降低, 会使链段运动能力下降, 使结晶生长速率降低。杂质对高分子材料的结晶过程有影响, 杂质不同影响的程度不同, 有些杂质对结晶过程起促进作用, 主要是作为异相成核剂, 促进形核, 使结晶速率提高, 使晶粒变小。有些杂质则起阻碍作用, 多是一些惰性稀释剂, 使结晶分子浓度降低, 结晶速度减缓。

4.3.2.3 高分子材料的结晶形态

结晶形态学是研究尺寸大于晶胞结构特征的科学, 高分子材料在不同条件下得到的结晶可以观察到不同的形态, 它们对于高分子材料的性能有着深刻的影响。

(1) 高分子材料单晶

高分子材料从熔体结晶时, 形成多晶的聚集态, 有着许多的非晶态, 这是由于高分子材料分子链间的缠结以及熔体的高黏度阻止分子链扩散排列成有序的排列, 形成单晶。但在稀溶液中结晶时, 可以得到清晰的单晶。因此在浓度低于 0.1% 的稀溶液中, 一个分子链进入几个晶粒的可能性大大降低, 形成单晶的可能性增加。大多数单晶厚度约 10nm, 宽和长为几个微米的薄片, 常呈菱形, 且可以螺旋位错的片体盘旋成长而加厚。

(2) 高分子材料球晶

高分子材料从熔体结晶或较浓的溶液 ($>1\%$) 中结晶时, 可以形成球晶。球晶的生长是以非均相的晶核为中心, 从初级晶核生长的片晶, 在结晶缺陷点发生支化, 形成新的片晶。它们在生长时弯曲和扭转, 并进一步分支形成新的片晶。如此反复, 最终形成以晶核为中心, 三维向外发散的球形对称结构, 如图 4-7 所示。图 4-8 是聚乙烯球晶生长的偏光显微镜照片。

(3) 高分子材料微丝晶

高分子材料微丝晶是由一些高分子材料分子链段排列及部分结晶化形成的。结晶性高分子材料在拉伸下结晶时可以形成微丝晶, 如图 4-9 所示。许多取向的结晶性合成纤维都具有这种结构, 一些高分子材料球晶在拉伸时也能产生类似的结构。

(4) 伸展链结晶

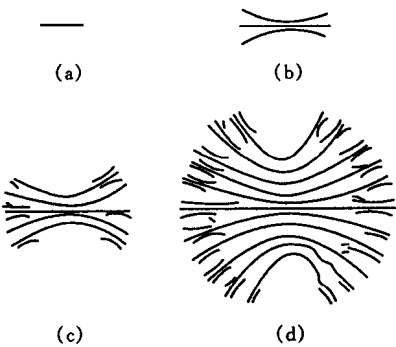
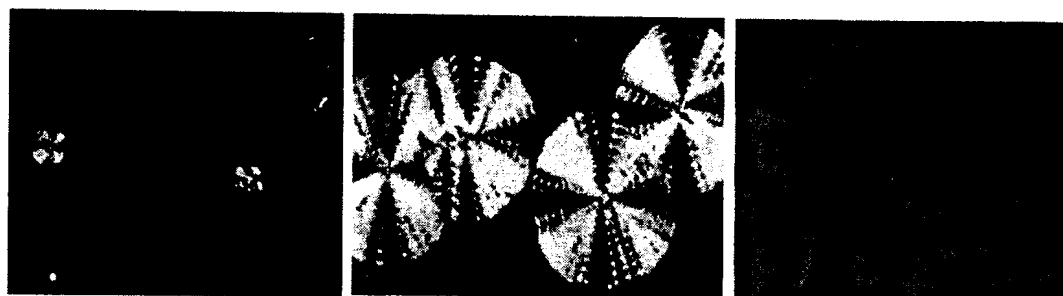


图 4-7 球晶生长过程示意图



(a) 结晶过程中照片

(b) 结晶完照片

图 4-8 聚乙烯球晶的偏光显微镜照片

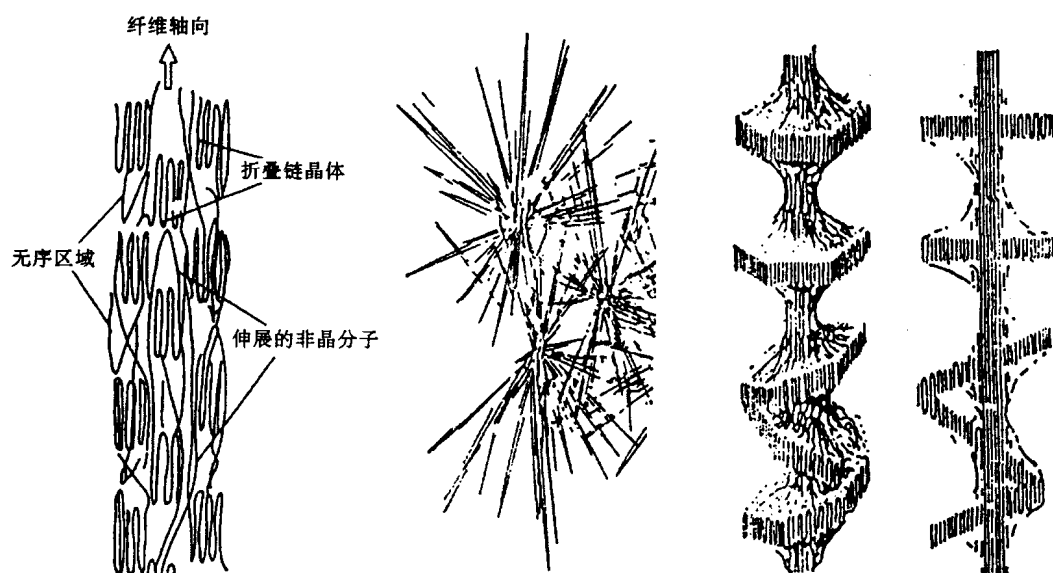


图 4-9 PET取向纤维的微丝晶结构 图 4-10 针状伸展链结晶结构 图 4-11 高分子材料的串晶结构

一些高分子材料在熔点附近以极慢的速度结晶，或在高压下从熔体结晶，发生折叠。伸展链结晶可以具有针状结晶的形态，如图 4-10 所示。伸展链结晶具有高的刚性和抗张强度。

(5) 高分子材料的串晶

高分子材料溶液在搅拌下结晶可以形成串晶结构，如图 4-11 所示。这是一种晶体取向附生现象，是一个结晶在另一个结晶上的取向生长。

(6) 高分子材料的液晶态结构

高分子材料的液态是介于液相（非晶态）和晶态结构之间的结构状态，其表观状态呈液体状，内部结构却具有与晶体相似的有序性，根据分子排列方式不同，液晶分为近晶型、向列型、胆甾型 如图 4-12 所示。某些结晶有机化合物熔融时，先经历液晶，然后再变成各向同性的液态，这种液晶称热致型液晶。有些晶体在适当的溶剂中，三维有序结构受到部分破坏，形成液晶，这种液晶称溶致型液晶。高分子材料液晶一般都属于溶致型液晶。高分子材料液晶最突出性质是其特殊的流动行为。

4.3.2.4 高分子材料的共混结构

两种或两种以上高分子材料进行物理混合称高分子共混材料，又称高分子合金。共混的目的有增强、增韧、提高耐热性、耐寒性、提高加工流动性，赋予材料某些特殊性能和功能等是值得关注的，是材料改性与研究新材料的途径。高分子材料共混体系包含多种类型，如塑料-塑料（如 PS/PE）、橡胶-橡胶（如 NR/SBR）、塑料-橡胶（如 PVC/NBR）共混等。共混的方式多种多样。有机械混法，即是采用开炼机、密炼机或挤出机直接将材料熔融混合；有溶液共混法，即是先将每种高分子材料配成溶液，然后将溶液混合，再进行蒸发溶剂或沉淀混合的共聚物；而乳液共混法是将不同种类高分子材料胶乳混合，凝结得到共混合物；聚合共混法是将一种高分子单体溶混于另一种高分子材料溶液中。

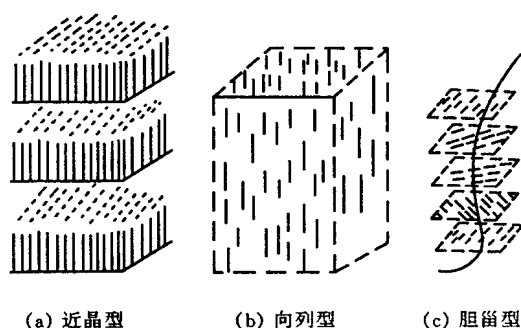


图 4-12 高分子材料液晶示意图

4.4 高分子溶液基本理论

高分子溶液是高分子科学的重要组成部分，大多数线型或支化高分子材料在合适的温度与时间等条件下，可溶解在适宜的溶剂中形成高分子溶液，如天然橡胶可以溶于苯或汽油中。

4.4.1 高分子材料的溶解

按照现代高分子凝聚态物理的观点，高分子溶液是处于热力学平衡状态的分子级分散体系，服从溶解-析出的相平衡规律。高分子材料由于结构复杂和多重性，高分子溶解过程的特征有以下方面。

(1) 缓慢性

由于高分子链和溶剂的分子尺寸相差悬殊，扩散能力不同，且高分子链相互缠绕，分子间作用力大，高分子溶解的过程是相当缓慢的过程。当溶剂分子缓慢渗入进高分子中，削弱大分子间的作用力，首先使高分子胀大，链段和分子链运动加速，分子链松动，解开缠绕，扩散，完成溶解过程。为了加速过程的进展，可以适当加热或对溶解体系进行搅拌。

(2) 聚集结构状态的影响

非晶态高分子材料比结晶态高分子材料分子链堆砌疏松，分子间相互作用较弱，所以，非晶态高分子材料比结晶态高分子材料易于溶解。通常溶解结晶态高分子材料需要先加热至其熔点附近，使晶区熔融，变为非晶态再溶解。交联高分子材料分子链之间有化学键连结，形成网状结构，整个材料就是一个大分子，因此不能溶解。但高分子材料的网链尺寸大，溶剂分子小，溶剂分子可以渗入其中，使高分子网链间距增大，出现溶胀行为。

(3) 溶剂的选择性

极性接近的原则，即极性大的高分子材料溶于极性大的溶剂中，反之亦然。溶剂对高分子具有溶剂化作用，一般要求高分子和溶剂在分子结构上分别具有亲电子体和亲核体。高分子上含有基团的亲电子性或亲核性越强，其溶剂的亲核性或亲电子性应该越强，否则不易溶解。如果高分子的亲电子性或亲核性越弱，则对溶剂的亲核性或亲电子性要求较弱。高分子材料

和溶剂的溶解参数越相近越容易溶解。

4.4.2 高分子材料相对分子质量、分布及其测定方法

4.4.2.1 高分子材料相对分子质量及其分布

由于聚合反应过程具有统计特性，所以聚合物的分子质量都是由具有不同分子链长的同系单分散聚合物构成的混合体，即存在分子质量分布，如图 4-13 所示。相对分子质量是表征高分子材料物性的最重要物理量，相对分子质量不同，高分子材料的性质不同。图 4-14 示出聚合物性质与相对分子质量的关系曲线。对于高分子材料，由于聚合过程复杂，即使是同一种高分子材料，虽然化学结构相同，分子链也长短不一，分散度大小各异，相对分子质量大小不同，高分子材料相对分子质量的这种特征称为多分散性。因此，聚合物可看成是由相对分子质量不等的同系列物组成的混合体。

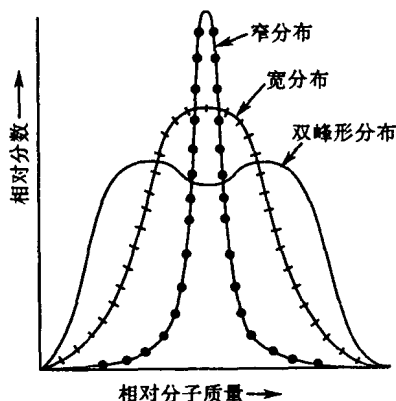


图 4-13 分子质量分布曲线

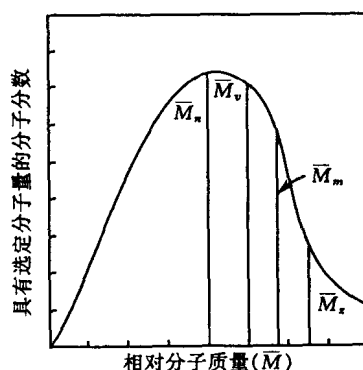


图 4-14 相对分子质量分布

相对分子质量或聚合度具有统计平均意义。用 N_i 、 M_i 分别代表第 i 个分子及其质量 用 $\varphi(M)$ 表示归一化的相对分子质量数量分布密度函数， $\int_0^\infty \varphi(M) dM = 1$ 。用 α 表示特性黏度公式 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的指数。根据统计平均的方法不同，平均相对分子质量有：

数均相对分子质量 \bar{M}_n 数均相对分子质量是由各个分子的相对质量的总和，除以分子总数求得。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \int_0^\infty M \varphi(M) dM \quad (4-3)$$

重均相对分子质量 \bar{M}_w 重均相对分子质量是二次幂平均值求得。

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\int_0^\infty M^2 \varphi(M) dM}{\int_0^\infty M \varphi(M) dM} \quad (4-4)$$

③ Z 均相对分子质量 \bar{M}_z 熔体的弹性更依赖 \bar{M}_z 是三次幂平均值求得，

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\int_0^\infty M^3 \varphi(M) dM}{\int_0^\infty M^2 \varphi(M) dM} \quad (4-5)$$

黏均相对分子质量 \bar{M}_η 是用黏度法测定的聚合物的分子量，它不是一个绝对的分子质量，它只是一个相对度量。

$$\bar{M}_\eta = \left[\frac{\sum M_i^{a+1} N_i}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} = \left(\int_0^\infty M^{a+1} \varphi(M) dM \right)^{1/a} \quad (4-6)$$

根据相对分子质量分布函数或分布曲线还可定义相对分子质量分布的宽度，用以表征其多分散性的程度。分散度 $HI = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ 也称多分散指数、聚合度。 $HI = \bar{M}_w / \bar{M}_n = 1$ 的体系称单分散系统。除单分散系统外， \bar{M}_w 总比 \bar{M}_n 大，所以聚合度 HI 是衡量多分散性的一个尺度。图 4-14 是按照大小递增的次序画出了这些相对分子质量。由缩聚法合成的多分散性聚合物 $HI = 2$ 的可能性最大；自由基聚合物的 $HI = 1.5 \sim 2.0$ 其高转化率时 $HI = 2.0 \sim 5.0$ 自加速效应时 $HI = 5.0 \sim 10$ ；阴离子聚合物的 $HI = 1.01 \sim 1.05$ 配位聚合物 $HI = 8.0 \sim 30.0$ ；支链聚合物的 $HI = 20.0 \sim 50.0$ 。高分子材料的力学、热学、电学、光学等性能以及加工性能都与其分子质量及分布有密切关系，所以平均相对分子质量不同的高分子材料，性能不同，平均相对分子质量相同的高分子材料，可能由于其中相对分子质量分布状态不同而性质也不同。

4.4.2.2 高分子材料相对分子质量的测定方法

高分子材料相对分子质量的测定方法很多，表 4-4 列出了一些典型的测定方法，其中黏度法是最广泛使用的方法，黏度法测定的高分子材料相对分子质量的数据最简单、最迅速，所需使用的测量仪器最少。

表 4-4 高分子材料相对分子质量的一些典型测定方法

方 法	平均相对分子质量的类型	适用的相对分子质量的范围	可提供的其他信息
电子和 X 射线显微镜	$\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$	$10^2 \sim \infty$	分子形状、分布
黏度法	\bar{M}_η		
光散射	\bar{M}_w	$\sim \infty$	分子形状
端基分析	\bar{M}_n	$\sim 2 \times 10^4$	
气相渗透	\bar{M}_n	$\sim 4 \times 10^4$	
沸点升高	\bar{M}_n	$\sim 4 \times 10^4$	
冰点下降	\bar{M}_n	$\sim 5 \times 10^4$	
等压法	\bar{M}_n	$\sim 2 \times 10^4$	
膜渗透压	\bar{M}_n	$10^4 \sim 2 \times 10^6$	
渗透分离	\bar{M}_n	$0.05 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$	
超速离心沉降	\bar{M}_w, \bar{M}_z	特别适用单分散系统	
沉降平衡	\bar{M}_z	$\sim \infty$	
改进阿奇博尔德法	\bar{M}_z, \bar{M}_w	$\sim \infty$	
特劳特曼法	\bar{M}_w	$\sim \infty$	

4.5 高分子材料的性能与表征

高分子材料其性能的复杂性源于其结构的特殊性和复杂性。由于其分子运动单元和模式不同,使其具有不同的结构和许多独特性能,当改变分子运动状态,其物理性能也随之改变。高分子材料用途十分广泛 从日常用品 如茶杯、衣服、肥皂盒、鞋袜等 到工业制品 如轮胎、汽车外壳、各种机械零件等。了解高分子材料性能的内在规律,合理选用材料设计和开发新的高强度、高模量、多功能等高分子材料具有重要意义。

4.5.1 高分子材料的力学状态及转变

高分子材料的结构是多层次、多类型的复杂结构,因此其运动单元和运动模式也是多层次、多类型的 相应的转变和松弛也具有多重性。从运动单元来说 有链节运动、链段运动、支链运动、侧链运动、晶区运动和整个分子链运动等。运动方式有键长、键角的变化 侧基、支链、链节的旋转和摇摆运动,链段绕主链单键的旋转运动,链段的跃迁和大分子的蠕动等。在各种运动单元和模式中,链段的运动最重要,高分子材料的许多特性均与链段运动有直接关系。高分子材料从一种平衡状态通过分子运动而转变到另一种平衡状态的过程称为松弛过程,转变过程所需要的时间称松弛时间。不同运动单元、不同的运动方式松弛时间不同,温度不同运动的能力不同。高分子材料按外力作用发生形变的性质而划分的物理状态,常称为高分子材料的力学状态。不同类型的高分子材料的力学状态不同。

4.5.1.1 非晶态高分子材料的力学状态及转变

非晶态高分子材料在不同温度下,可以呈现玻璃态、高弹态和黏流态三种不同的力学状态。三态之间有两种状态转变过程——玻璃化转变,黏流转变。从热力学相变角度看,高分子材料在玻璃态,高弹态和黏流态均属于无序状态,这三态间转变均不是热力学相变,三态的差别主要是变形能力不同。非晶态线型高分子材料处于这三态时,分子排列均是无序的。材料无论在内部结构还是力学性质都类似低分子玻璃,这种状态称玻璃态,在这种状态时,链段运动被“冻结”。玻璃化转变是高分子材料力学状态变化中的普遍现象 是链段运动被“冻结”或“解冻”的状态变化。在玻璃化转变前后 高分子材料的比体积、热力学性质、力学及电学性质都发生明显变化。玻璃化转变温度 T_g 为高分子链段开始“冻结”或“运动”的温度 通常温度高于 T_g ,高分子材料表现为软而有弹性;温度低于 T_g ,高分子材料表现为硬而脆。材料不同, T_g 不同,它是一个决定材料使用范围的重要参数。人们把非晶态高分子材料发生塑性形变与黏流动性流动的转变温度称为黏流温度,用 T_f 表示, T_f 是一个很宽的温度范围。影响玻璃化转变温度的因素有主链结构、侧基、侧链、相对分子质量、分子间的作用力、共聚、共混以及增塑剂等。体型高分子材料由于分子链间存在交联化学键,限制了整链运动,因此其特点是既不溶,也不熔。但在合适的条件下,链段仍能运动,根据链段运动与否可判断其处于玻璃态或是高弹态。当交联度(固化程度)较小时,材料仍有玻璃化转变温度 T_g 。根据环境温度高于或低于 T_g ,可判断材料处于高弹态或玻璃态。当交联度大时,链段运动困难,玻璃化转变难以发生,材料始终处于玻璃态。通常热固树脂、环氧树脂、酚醛树脂等,其交联度高,它们是一类强度高、硬而脆的塑料。硫化橡胶作弹性体用时,要求其处于高弹态,交联度必须恰当控制。

非晶态高分子材料玻璃化转变的机理有几种,按照 Fox 和 Lory 的自由体积理论认为:液

体、固体的宏观体积从微观上可以分两部分，一是分子本身占有的体积，它是体积的主要部分；另一部分是分子堆砌形成的空隙或未占有的“自由体积”，如具有分子尺寸的空穴和堆砌缺陷等。这种“自由体积”是分子移动和构象重排的场所，其大小或占据百分率决定链段运动的状态。表 4-5 列出了部分高分子材料玻璃化转变温度。

表 4-5 部分高分子材料玻璃化转变温度

高分子材料	$T_g/^\circ\text{C}$	高分子材料	$T_g/^\circ\text{C}$	高分子材料	$T_g/^\circ\text{C}$
聚乙烯	-68	聚乙酸乙烯酯	28	聚碳酸酯	150
聚丙烯(全同)	-10	聚甲基丙烯酸甲酯	105	硅橡胶	-123
聚丙烯(无规)	-20	聚对苯二甲酸乙二醇酯	69	顺丁橡胶	-108
聚苯乙烯	100	聚乙烯醇	85	天然橡胶	-73
聚氯乙烯	87	聚异丁烯	-70	氯丁橡胶	-50
聚丙烯腈	104	聚氧化乙烯	-66	丁苯橡胶	-61
聚偏二氯乙烯	-40	聚甲醛	-83	丁腈橡胶 26	-36
聚偏二氯乙炔	-19	聚酰胺 6	49	乙丙橡胶	-59
聚四氟乙炔	126	聚酰胺 66	50	聚苯醚	220
聚乙烯基吡咯酮	175	聚乙烯基吡唑	208	三醋酸纤维素	105

4.5.1.2 晶态高分子材料的力学状态及转变

晶态高分子材料的力学状态与结晶度和高分子材料的分子量大小有关，低结晶度高分子材料中结晶区小 非晶区大 非晶部分由玻璃化转变温度 T_g 决定其力学性质。结晶部分则由熔点 T_m 决定其力学性质。当温度在 $T_g < T < T_m$ 时 虽然非晶区的链段开始运动 但由于晶区尚没有熔融，微晶限制了整链运动，材料仍处于高弹态。只有温度高于 T_m 晶区熔融 且分子整链相对运动 T 高于黏流温度 T_f 材料才进入黏流态。结晶度大于 40% 的高结晶度高分子材料中，结晶相形成连续相，低于玻璃化温度时处于类玻璃态力学行为，结晶部分起着类似交联的作用。在达到玻璃化温度时，非晶区发生从玻璃态到高弹态的转变，由于结晶存在，产生的高弹性形变较小。这种影响随着结晶度的增加，高弹性形变不断变小，以致最后观察不到明显的玻璃化转变。温度升高，玻璃化转变不明显，晶区熔融为主要的状态转变，晶区熔融后若材料相对分子质量低， $T_f < T_m$ 可直接进入黏流态；若材料相对分子质量高， $T_m < T_f$ 可先变为高弹态，继续升温超过黏流温度时再变为黏流态。

4.5.2 高分子材料的耐热和耐寒性

高分子材料长期在高温环境中会发生软化、熔融等物理变化破坏尺寸稳定性，或发生分解、氧化、坏化、交联、降解等化学变化 破坏成分稳定性。在低温或超低温环境中 高分子材料可能出现硬化、脆化现象。这些变化导致材料性能下降，寿命缩短，乃至失去使用价值。

无定型高分子材料使用温度主要由玻璃化温度 T_g 决定的。对于塑料， T_g 是其耐热性的标志 对于橡胶， T_g 则是耐寒的标志。结晶高分子材料的熔融是热力学相变过程，但不像低分子材料晶体那样有明确的熔点，它的熔化有一个较宽的温度范围，称熔程或熔限。熔程的宽度与晶体的结晶历程、结构与尺寸以及结晶完善程度有关。通常在较高温度下形成的结晶，其熔融温度也高，熔限较窄；而在较低温度下形成的结晶，其熔融温度低且熔限较宽。原因是高温

结晶时 成核数量较少 晶体长得大而完整 因此 熔限较窄。低温结晶时 成核数量多 晶体尺寸小, 晶体结构多处于初级阶段, 因此, 熔融温度低而熔限较宽。结晶度高的材料使用温度主要由熔限温度 T_m 决定的。表征高分子材料热性能的参数还有分解温度 T_d 通常 $T_d < T_m$ 或 T_f 和脆化温度 T_b ($T_b < T_g$) 以及材料的耐热时间、环境的影响及材料性能变化程度等。提高材料的耐热性的关键是提高 T_g , T_m 和 T_d 采取的主要方法是在主键中减少单键, 引入共轭双键或环状结构, 来提高分子链的刚性; 提高结晶度来提高分子链的规整性, 或引入极性基团增强分子间作用力; 采用交联方法等。而对于橡胶为了保证其耐寒性, 可采用凝固点低、黏度大、沸点高, 蒸汽压低的增塑剂进行增塑法降低 T_g 或改性改善橡胶的耐寒性 原则上是增大分子链的柔顺性, 减少分子间作用力, 削弱分子链中规整部分的化学结构和组成, 降低 T_g 降低结晶能力。

4.5.3 高分子材料的高弹性

迄今为止, 所有材料中只有高分子材料具有高弹性, 处于高弹性的橡胶在小外力下就能发生 100%~1000% 的变形, 而且形变可逆。高弹性源于柔性大分子链因单键内旋引起的构象熵的改变, 又称熵弹性。理想橡胶在等温拉伸过程中, 弹性回复力主要是由体系熵变所贡献的。在拉应力的作用下, 大分子链由原卷曲状态变为伸展状态, 构象熵减少; 而由于热运动, 分子链有自发地恢复到原来卷曲状态的趋势, 由此产生弹性恢复力。这种构象熵的回复趋势, 会由于材料温度的升高而更加剧烈, 因此, 温度升高, 弹性应力也随之升高。另外橡胶在拉伸过程中, 构象熵减少, 会放出热量, 使自身温度升高。实际橡胶发生弹性变形时, 弹性回复力中除熵变贡献外, 还有因分子链中键长、键角及分子间相互作用改变而引起的内能变化的贡献。高弹性的特点是小应力作用下弹性形变很大, 升温时弹性模量与温度成正比; 绝热拉伸(快速拉伸)时, 高分子材料会放热而使自身温度升高, 而金属材料则相反; 高弹形变有力学松弛现象, 而金属材料几乎无松弛现象。

4.5.4 高分子材料的流变特性

4.5.4.1 黏弹性力学模型

高分子材料通常是既有固体特征又有流体特征的黏弹性材料, 胡克定律和牛顿定律研究应力对黏弹性材料的影响中都很实用。在 T_g 以下, 高分子材料受力最初的伸长是由共价键拉长和键角变形引起的可逆伸长。部分由解缠引起的早期伸长也可能是可逆的。由缓慢解缠和分子链相互滑移引起的流动是不可逆的, 且随温度的增加而增加。用一个无质量的、模量为 E 的胡克弹簧和一个盛有黏度为 η 的液体的牛顿黏壶作模型来表示弹性固体和理想液体的形变是比较方便的, 这两个模型的应力-应变曲线如图 4-15 所示。由于聚合物是黏弹固体, 可以用此模型的组合来表示各向同性固体聚合物受力后产生的形变。麦克斯韦曾把二模型串联起来解释应力的松弛现

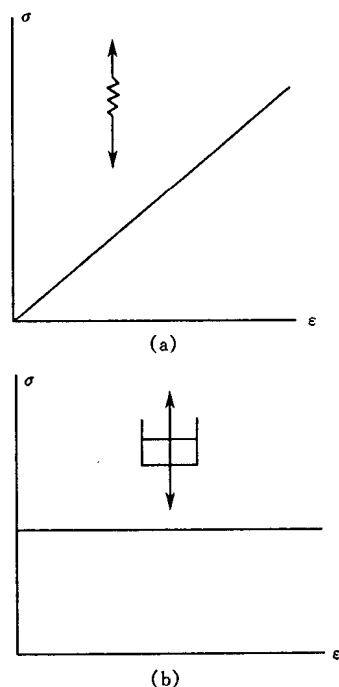


图 4-15 应力-应变曲线

象，假设弹簧和黏壶对应变的贡献是加和的，弹簧受应力作用后瞬间伸长，紧接着黏壶中活塞缓慢响应。沃伊特-开尔文模型的弹簧和黏壶是并联的，施加的应力由弹簧和黏壶分担，因黏壶中液体的黏性阻力，弹簧响应被推迟。弹簧的纵向位移基本上等于活塞的位移。聚合物的黏弹性流动可用麦克斯韦和沃伊特-开尔文模型适当的组合来解释。

应力松弛现象。对于真实高分子材料，尤其是未交联高分子材料，其分子间有内摩擦，分子链运动时损耗能量，发生变形时除弹性形变外，还有黏性形变和损耗，应力和形变也不能立即建立平衡对应关系，有松弛过程。在恒温下，将材料迅速拉伸至一定长度，保持该形变不变，发现试样内应力随时间逐渐衰减，这种现象称为应力松弛。产生应力松弛的原因是变形时，材料内的应力因分子链结构的各向异性而有一个由不均匀分布到均匀分布的演变过程，这个过程是分子链的变形、移动、重排过程，需要一定的时间，因材料的黏度大，过程可能较长。

蠕变现象。在恒温、恒负荷条件下，材料的形变随时间逐渐增大的现象称为蠕变现象。蠕变也是因为大分子间的黏性阻力使形变和应力不能立即建立平衡，而推迟一定时间所致。

4.5.4.2 高分子材料的黏性流动

流体流动时，不同流速的层面之间存在剪切应力 σ 和剪切形变 γ ，这种剪切属于内摩擦，表现为流体的黏性。剪切速率 $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ ， t 为时间。理想的黏性流体的流动符合牛顿定律，称为牛顿流体，而不符合牛顿定律的，称为非牛顿流体。图 4-16 是牛顿流体和非牛顿流体的流动曲线。

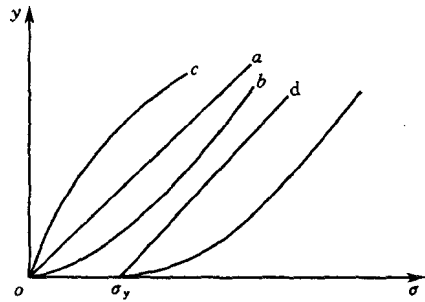


图 4-16 牛顿流体和非牛顿流体流动曲线

牛顿流体的流动称为牛顿流动，其流动曲线是通过原点的直线，如图中 a 线，而非牛顿流体的流动曲线不同，如图 4-16 中的 b, c, d 。与 a 对应比较，曲线 b 表示流体黏度随剪切速率的增加而减小，称剪切变稀，这种流体称假塑料流体；曲线 c 表示流体黏度随剪切速率的增加而增加，称剪切增稠，这种流体称胀流性流体；曲线 d 表示流体在流动前存在一个屈服应力 σ_y ，只有剪切应力 σ 大于屈服应力 σ_y 时才出现流动，其后的流动曲线可以是直线，也可以是曲线，分别称为宾汉流动和非宾汉流动。剪切变稀现象的产生，是由于高分子流体在剪切应力的作用下，除发生真正的黏性流动外，还发生了弹性形变，大分子线团在外力的作用下，沿外力方向取向，导致黏度下降。剪切增稠现象，在分子流体中较为少见，最早发现在石英的水悬浮液中具有这种现象。搅拌的速度增加，悬浮液的黏度增加。屈服应力的存在是由于高分子线团间的缠绕作用，要实现大分子与大分子间的相对移动必须克服这种缠绕。

上面各类型的非牛顿流动，与剪切有关，与时间无关。而有些流体呈现可逆的依时性，在恒定的剪切速率或剪切力的作用下，这些流体的黏度随时间增加而降低，这种流体称为触变性流体，说明结构不断破坏，当剪切作用停止一段时间，结构又恢复。聚合物流体的触变性行为在涂料工业中有着十分重要的意义。涂料在涂敷时希望黏度低、平滑，涂敷后希望黏度高，防止流淌损失。

另一种流体黏度随剪切作用时间的增加而增加，这种流体称为震凝性流体。如石油工业的一些钻探泥浆。触变性和震凝性流体的黏度在剪切作用下，随剪切作用时间的变化及其可逆回复。由于在剪切作用下可能发生降解或关联，触变或震凝行为常常并不是完全可逆的。

在处理非牛顿流动时，常采用一个经验公式描述流动行为：

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4-7)$$

式中, k 为稠度; n 为流动指数, 对于牛顿流体 $n = 1$ 假塑性流体 $n < 1$, 胀流型流体 $n > 1$ 。表观黏度:

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (4-8)$$

定义剪切速率趋于零时的表观黏度为极限零剪切黏度 η_0 以表征黏度的大小。

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_a = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (4-9)$$

高分子材料流体的黏度对于成型加工条件的选择具有重要的意义。常说的流动性好与坏实际上是黏度的大小的问题。黏度低, 流动性好, 黏度高, 流动性差。高分子材料熔体易于注满模型空腔。所以黏度是表示高分子材料熔体流动性好坏的一项指标。其黏度高低与高分子材料分子结构以及外界作用的条件有关。

高分子材料熔体的黏度与分子质量关系中存在一个临界相对分子质量 M_c 。在低于相对分子质量时, 极限零剪切黏度与重均相对分子质量之间的关系为:

$$\eta_0 \propto \bar{M}_w^{1 \sim 1.5} \quad (4-10)$$

而高于临界相对分子质量时存在关系:

$$\eta_0 \propto \bar{M}_w^{3.4} \quad (4-11)$$

温度对熔体黏度有很大影响, 随着温度升高, 链段活动能力增加, 分子间的相互作用力减弱, 高分子材料的熔体黏度降低, 流动性增大。与低分子液体一样, 高分子材料熔体黏度随温度的变化可用阿累尼乌斯方程表示:

$$\eta = A \cdot e^{E/RT} \quad (4-12)$$

A 为与剪切速率、剪切力和分子结构有关的常数, E 为黏性流动活化能。如果黏性流动活化能越大, 则黏度对温度越敏感。在较低温度如 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$, 高分子材料熔体的黏度与温度关系不再符合阿累尼乌斯方程, 黏性流动活化能不再是一个常数, 而是随温度的降低而不断增大。这是因为在较低温度下, 自由体积较小, 而黏度大小与自由体积有关。在 $T_g \sim T_g + 100$ 范围内, 熔体黏度的温度依赖性可用下式表示:

$$\lg \frac{\eta_T}{\eta_g} = - \frac{17.4(T - T_g)}{51.6 - (T - T_g)} \quad (4-13)$$

式中, η_T, η_g 分别为温度 T 和 T_g 时的黏度。

实际上对于真实高分子材料, 尤其是未交联高分子材料, 弹性和黏性同时存在, 这是高分子材料的一个重要特点, 简称黏弹性。

4.5.4.3 动态变形下的力学损耗

在交变周期性外力作用下, 由于应力与应变响应不同步, 造成变形能量损耗的力学松弛行为是高分子材料的另一种典型的黏弹性行为, 如汽车轮胎、防振阻尼材料等。研究材料的动态力学损耗, 就能了解在正常使用下, 制品因长期动态变形出现的性能变化和寿命长短等, 具有重要的意义。

影响高分子材料黏弹行为的因素主要是材料的组分和结构。力学松弛行为是一个时间进程过程, 所以与过程的温度、压力等条件有关。

4.5.5 高分子材料的力学性能

4.5.5.1 高分子材料的拉伸特性

高聚物的力学性能指拉伸性能和断裂性能，拉伸强度一般在 $30 \sim 190\text{MPa}$ 抗拉强度是衡量高分子材料抗拉应力的一个尺度，断裂伸长率在 $40\% \sim 1000\%$ 拉伸模量为 $1 \sim 9.8\text{Pa}$ 冲击强度是衡量高分子材料棒状试样抗弯曲能力或韧性的一种尺度，抗压强度是衡量高分子材料圆柱形试样承载荷能力，硬度是表示材料抗穿透、耐磨和抗划痕等综合性能。

(1) 类型

根据高分子材料应力 σ 与应变 ϵ 关系将聚合物分类 如图 4-17 所示。

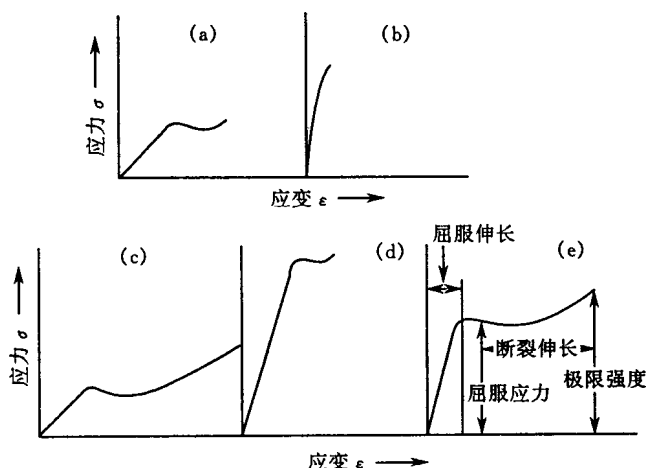


图 4-17 高分子材料的典型应力 - 应变曲线

软而弱型 a类聚合物，如聚异丁烯等。弹性模量低，屈服点低，伸长率的时间依赖性适中，其泊松比，即收缩与伸长的比为 0.5 接近液体的泊松比。

硬而脆型 b类聚合物，如聚苯乙烯，其泊松比接近 0.3。此类材料的特征是，弹性模量高 几乎看不出有屈服点 断裂前的伸长率小。

软而韧型 c类聚合物，如增塑聚氯乙烯，其特征是，具有低的弹性模量，高的伸长率和明显的屈服点。

硬而强型 d类聚合物 如硬聚氯乙烯 其泊松比接近 0.3。其特征是，具有高弹性模量和高屈服强度。

硬而韧型 e类聚合物 如 ABS 共聚物，此类材料在屈服点以前的伸长率适中，而在屈服点以后的伸长是不可恢复的。

(2) 影响拉伸性能的因素

一般说来，在屈服点之前，上述这几类高分子材料的行为都属于胡克体，在屈服点之前称为弹性区，这个区域内可逆的可恢复伸长是高分子链中的共价键弯曲和伸长的结果。高分子材料屈服点以后的力学行为机理主要是高分子链的不可逆滑移。除材料本身的相对分子质量、结晶性质、交联程度、分子链取向对拉伸性能影响外 外部条件对拉伸性能也产生影响 主要是：

温度的影响 高分子材料拉伸性能具有温度依赖性。当温度升高，分子链段运动加剧，松弛过程加快，材料的模量和强度下降，伸长率变大，应力与应变曲线形状发生很大变化。当温度下降时，分子链段运动减缓，松弛过程减慢，材料的模量、强度和伸长率发生变化。

② **拉伸速率的影响** 高分子材料的拉伸性能与拉伸速率有关。如减慢拉伸速率 (c) 类聚合物就可能与 (b) 类聚合物的性能类似，如果应力加的快，则 (a) 类就可能与 (d) 类聚合物的性能类似，反之亦然。

环境压力的影响 非晶态高分子材料在较低温度下材料被拉伸，当温度处于 $T_b < T < T_g$ 时，虽然材料处于玻璃态，链段被冻结，但在恰当的速率下拉伸，材料仍能百分之几百的大变形。这种变形称强迫高弹形变。这是一种不同于高弹态下的高弹形变，也不同于黏流动性流动，其本质是在高应力下，原卷曲的分子链段被强迫发生运动、伸展，发生大形变，如同处于高弹态的情形。能够产生强迫高弹形变，说明提高应力可以促进分子链段在作用力方向上的运动，从链段的松弛运动来讲，提高应力降低了链段在作用力方向上的运动活化能。在外力撤消后，通过适当升温 ($T > T_g$) 仍可恢复或部分恢复。结晶高分子材料也能产生强迫高弹形变，这种形变称冷拉伸，发生冷拉伸之前材料有明显屈服现象。结晶高分子材料在远低于玻璃转变温度至熔点附近都能发生冷拉伸。它是由于应力作用下，破坏了原有的结晶结构，球晶、片晶被拉开分裂成更小的结晶单元，分子链从晶体中被拉出、伸直，沿拉伸方向排列形成的。

4.5.5.2 高分子材料的断裂特性

从承载方式，高分子材料被宏观破坏可以是快速断裂、蠕变断裂、疲劳断裂、磨损断裂及应力开裂等。从宏观断裂的性质可以分成脆性断裂和韧性断裂。脆性断裂时，断面较光滑或略有粗糙，残余形变小。韧性断裂时断面粗糙，有明显的屈服痕迹，形变不能立即恢复。高分子材料宏观断裂过程分子链的断裂起关键作用，在微观上，宏观断裂过程是原子键断裂的热活化过程，断裂发生在化学键上，这个过程与时间有关。

4.5.5.3 影响高分子材料力学性能的因素

由于高分子材料的破坏是由化学键断裂引起的，理论强度是人们从化学结构期望材料可能的极限强度。可从拉断化学键所需要的功计算高分子材料的理论强度。实际上其理论强度比实际强度大得多，实际强度一般只有几十兆帕，之所以有如此大的差别，主要原因是由于材料微观结构不均匀和缺陷引起的。材料内难免存在杂质、晶界、微孔、微裂纹、表面划痕等，这些缺陷的尺寸虽然很小，但是危害却很大，有可能造成其附近分子链承受的应力超过实际材料所受的平均应力数十倍甚至数百倍，以至于达到材料的理论强度，使材料在这些区域破坏，继而扩展到整体。影响高分子材料力学性能的主要因素有以下方面。

(1) 相对分子质量

相对分子质量是对高分子材料的强度、弹性、韧性起决定性作用的结构参数。低分子有机化合物多为液体，一般没有力学强度。高分子材料必须具有一定的聚合度，使分子间作用力足够大才能获得强度，不同的高分子材料要求的最小聚合度不同，如聚苯乙烯约 80 个链节，聚酰胺类约 40 个链节，超过最小聚合度，随相对分子质量增大强度增大，但是当这种分子间作用力总和超过化学键能时，材料的强度主要取决于化学键能的大小，不再依赖于相对分子质量而变化。聚合物性质与分子质量的关系如图 4-18 所示。

(2) 结晶的影响

结晶度、晶体结构和晶粒尺寸对高分子材料力学性能的影响也很明显，随结晶度上升，分

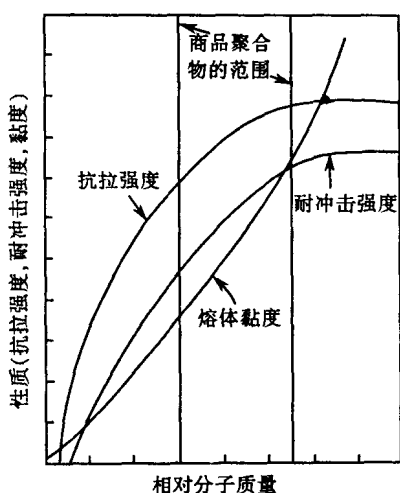


图 4-18 聚合物性质与分子质量的关系

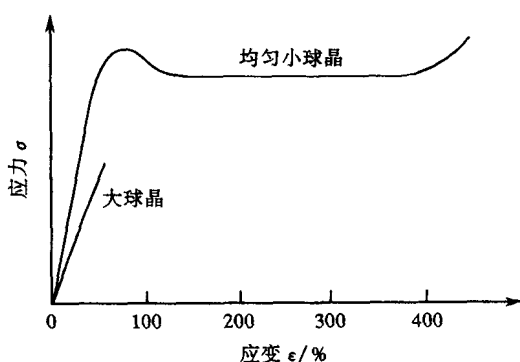


图 4-19 球晶尺寸对丙乙烯应力 - 应变曲线影响

子链排列紧密有序 孔隙率降低 分子间作用增强 使材料的屈服强度、拉伸强度、硬度、弹性模量均提高，但断裂伸长率和韧性下降。高分子材料晶体结构晶粒尺寸不同，力学性能不同。均匀的小球晶分布在材料内可起到类似交联点的作用，因而使材料的强度、伸长率、弹性模量和韧性得到提高，应力 - 应变曲线由软而弱转变为软而韧。球晶尺寸对丙乙烯应力 - 应变曲线影响如图 4-19 所示。

(3) 交联的影响

对于玻璃态聚合物，交联对脆性的影响不大，但对高弹态材料的强度影响很大。随交联程度的提高，橡胶材料的拉伸模量和强度都大大提高，达到极值强度后，又趋于下降，断裂伸长率则连续下降。热固树脂如果不进行交联，由于其相对分子质量很低，几乎没有强度，固化后分子间形成密集的化学交联，使拉伸强度大大提高。

(4) 取向度的影响

分子链沿一定方向取向，使材料力学性能产生各向异性。对于脆性材料，在与取向方向平行的方向上的强度、模量和伸长率提高，甚至出现脆 - 韧转变，在垂直取向方向的强度和伸长率降低。对于延性、易结晶的高分子材料，在平行取向方向上的强度、模量提高，在垂直取向方向的强度下降，伸长率增大。

(5) 温度与形变速率的影响

温度对拉伸强度影响较小，对屈服强度影响较大，温度升高，屈服强度明显降低。拉伸速率提高，屈服强度上升，当屈服强度达到或超过拉伸强度时，材料受力后将呈现脆性断裂的特征。形变速率对材料的拉伸曲线有明显影响，所以评价高分子材料的脆、韧性质是有条件的。在高温下低拉伸速率的韧性材料，在低温或用高速率拉伸时，会呈现脆性破坏。

4.5.6 高分子材料的物理性能

4.5.6.1 电学性能

高分子材料的电学性能指在外加电场作用下，发生极化引起其介电性质、导电性质和电击穿性质以及与其他材料接触、摩擦所引起的表面静电性质等。多数高分子材料具有卓越的电

绝缘性，其电阻率高，介电损耗小，电击穿强度高。但是一些高分子材料分子材料具有半导体、导体或超导体的特性。载流子的类型取决于材料的结构或所加入的物质，可分为：

(1) 结构型

分子结构是决定高分子材料导电的内在因素，饱和非极性结构的高分子材料，本身既不能产生导电的离子，也不具备电子导电的结构条件，是最好的绝缘体。极性高分子材料的极性基团虽可发生微量的本征解离，但其电阻率仍在 $10^{12} \sim 10^{15} \Omega \cdot m$ 之间，由 π -共轭体系的高聚物经化学或电化学掺杂成为结构型电子功能高分子材料。其普遍结构式为 P^- 型掺杂 $[(P^+)_x(A^-)_y]_n$ 和 n -型掺杂 $[(P^-)_x(A^+)_{1-y}]_n$ ，其中 P^+ 和 P^- 分别为带正电和带负电的高聚物链，而 A^- 和 A^+ 为一价对阴离子和一价对阳离子， y 为掺杂度， n 为聚合度。掺杂是氧化/还原过程，实质是电荷转移过程。所以结构型电子功能高分子材料是由 π -共轭高聚物和一价对离子构成，而且价对阴离子和价对阳离子与高聚物无化学键合，仅是正负电荷平衡，因此这类高分子材料不仅有脱杂过程，而且掺杂/脱杂过程完全可逆。因此，这些高分子材料除具有可分子设计和合成，结构多样化外，还可具有半导体、导体的特性。其室温电导率随掺杂度的变化可在绝缘体-半导体-导体范围内变化，并强烈依赖于主链结构、掺杂剂、掺杂度、合成方法和条件等。

(2) 复合型

将导电物质与高分子材料复合得到高分子材料。原则上，任何高分子材料都可以作基体材料，导电填料也有很多种，如各种金属、炭黑、石墨、碳化钨、碳化镍、金属硫化物等。

(3) 其他类型

主要指电子转移络合物型和离子转移型。

4.5.6.2 热性能

热性能指热导率 λ 和线胀系数 α ，它们是高分子材料用于建筑等工业时必须的性能指数，是与加工中模具的设计、黏结等有密切相关的性质，膨胀系数的大小影响材料尺寸的稳定。各种材料的膨胀系数均随温度的升高而增大，聚合物在玻璃化转变时膨胀系数发生很大变化。外加热能的影响是增加原子或分子的振动振幅，使热能以一定的速率扩散。扩散速率主要取决于邻近原子或分子的结合强度，主价键结合时热扩散快，热导率大，次价键结合时导热性差，热导率小。

$$\lambda = \frac{Qh}{At\Delta T} = C_p(\rho K)^{1/2}\bar{\lambda} \quad (4-14)$$

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L\Delta T} \quad (4-15)$$

式中， Q 是达到稳态的热量， h 是材料的厚度， A 是材料的截面积， L 是其长度， ΔL 是长度的变化量， t 是达到稳态所需要的时间， ΔT 是上下表面温度差， λ 的单位是 $(W/(m \cdot ^\circ C))$ ； C_p 是比热容， ρ 是材料的密度， K 是体积模量， $\bar{\lambda}$ 是热振动的平均自由程， α 的单位是 $1/^\circ C$ 。表 4-6 列出了一些高分子材料的热性能。

4.5.6.3 透明性及光泽

大多数聚合物不吸收可见光范围内的辐射，当它们不含结晶、杂质、填料、裂纹或疵痕时都是透明的，降低透明度的程度除光的反射和吸收外，主要与光经过的路程有关，路程越长透明度越小。

表 4-6

一些高分子材料的热性能

材 料	质量热容/ (kJ/(kg·℃))	热导率/ (W/(m·℃)($\times 10^{-2}$))	热胀系数/ (1/℃($\times 10^{-5}$))
线型聚乙烯	2.3	46~52	11~13
分支聚乙烯	2.3	33	10~20
聚丙烯	1.9	11.7	5.8~10.2
聚苯乙烯	1.3	10~14	6~8
聚氯乙烯	0.8~1.26	13.0~29.0	5~18.5
聚四氟乙烯	1.05	25	10
聚碳酸酯	1.3	19.0	6.6
聚氨酯	1.67~1.88	7.1~31	10~20
脲醛树脂	1.67	29~42	2.2~4
聚醚酮	1.34	25	5.5
PBT	1.17~2.22	17.5~28.9	3.6
PET	1.17	15.0	6.5
ABS	1.26~1.67	19~33	9.5~13
PMMA	1.5	17~25	5~9
尼龙 66	0.46	24.0	8.0
聚砒	1.0	26	5.6
聚酰亚胺	16~18	5.0	
聚甲醇	1.5	23.0	8.1

4.5.6.4 渗透性

液体或气体分子可以从聚合物膜的一侧扩散到其浓度较低的另一侧的现象称为渗透或渗析。另外，若在低浓度聚合物膜的一侧施加超过渗透压的压力可使液体或气体分子向高浓度一侧扩散的反向渗透现象。

4.5.6.5 燃烧特性

大多数高分子材料都是可以燃烧的，使材料着火的最低温度称为燃点或着火点。不同材料的燃点不同 甚至差异很大 燃烧的过程包括加热、热解、氧化和着火。若材料着火后其自身的燃烧热不足以使未燃的部分继续燃烧则称为阻燃、自熄或不延燃。

4.5.6.6 降解与老化性

高分子材料在使用或贮存过程中受光照、热、氧化、潮湿、应力作用、化学侵蚀、微生物作用等环境的影响 使大分子链断裂、分子量下降的现象称为降解现象 因而使其强度、弹性、硬度、颜色等逐渐变坏的现象称为老化。

4.6 高分子材料

高分子材料品种很多，不能一一介绍，仅就各类中具有代表性的高分子材料作简单的介绍。

4.6.1 通用高分子材料

4.6.1.1 塑料

塑料的玻璃化转变温度 T_g 或熔融温度 T_m 高于通常使用温度，是高分子材料最主要的品种之一 其质量轻 密度大致为 $0.9 \sim 2.2 \text{ kg/m}^3$ 仅为钢铁的 $1/4 \sim 1/8$ ，比强度高，电绝缘性好(约 $10^{10} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$) 耐化学腐蚀 耐辐射 容易成型 但其力学性能差 表面硬度低 大多数

易燃，导热性差，使用温度范围窄。塑料的品种很多，用途也很广，有不同的分类方法，表 4-7 列出一些常用塑料的力学性能和它们的主要用途。

表 4-7 常用塑料的力学性能和主要用途

名 称	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	使用温度 /℃	主 要 用 途
聚乙烯	8~36	20~25	20~45	~2	-70~100	一般机械构件, 电缆包缚, 耐蚀、耐磨涂层等
聚酰胺聚丙烯	40~49	40~60	30~50	5~10	-35~121	一般机械零件, 高频绝缘, 电缆、电线包缚等
聚氯乙烯	30~60	60~90	70~110	4~11	-15~55	化工耐蚀构件, 一般绝缘, 薄膜, 电缆套等
聚苯乙烯	>60~		70~80	12~16	-30~75	高频绝缘, 耐蚀、装饰, 一般构件等
ABS	21~63	18~70	25~97	6~53	-40~90	一般构件, 减摩, 耐磨、传动件, 一般化工装置, 管道, 容器等
聚酰胺	45~90	70~120	50~110	4~15	~100	一般构件, 减摩, 耐磨、传动件, 高压油润滑密封圈, 金属防蚀, 耐磨涂层等
聚甲醛	60~75	~125	~100	~6	-40~100	一般构件, 减摩, 耐磨、传动件, 绝缘, 耐蚀件及化工容器等
聚碳酸酯	55~70	~85	~100	65~75	-100~130	耐磨、受力、受冲击机械和仪表零件, 透明、绝缘件等
聚四氟乙烯	21~28	~7	11~14	~98	-180~260	耐蚀性、耐磨件、密封件、高温绝缘件等
聚砒	~70	~100	~105	~5	-100~150	高强度耐热件、绝缘件、高频印刷电路板等
有机玻璃	42~50	80~126	75~135	1~6	-60~100	透明件、装饰件、绝缘件等
酚醛塑料	21~56	105~245	56~84	0.05~0.82	~110	一般构件、水润滑轴承、绝缘件、耐蚀衬里, 作复合材料等
环氧塑料	56~70	84~140	105~125	~5	-80~155	塑料模、精密模、仪表构件、电气元件的灌注、金属涂覆、包封、修补、作复合材料等

(1) 按高分子化学和加工条件下的流变性能分

热塑性塑料 指在特定温度范围内具有可反复加热软化，冷却硬化特性的塑料品种。包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、ABS 塑料、聚酰胺、聚甲醛等。

热固性塑料 指在特定温度范围内加热或通过加入固化剂可发生交联反应变成不熔塑料制品的塑料品种。包括聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂、不饱和聚酯等。

(2) 按实用分

通用塑料 通用塑料的价格便宜，大量用在杂货、包装、农用等方面，包括热固性塑料和热塑性塑料。聚乙烯是世界塑料品种中产量最大，约占世界塑料总产量的 1/3, 50 多年的工业化生产历史，价格便宜，性能优良，发展速度快。

第一代聚乙烯 (LDPE) 是低密度聚乙烯 也叫高压聚乙烯 是经高压聚合而成 单位浓度要求 99.95% 聚合时压力为 100~300MPa, 聚合温度 160~270℃ 按游离基历程反应 工业上采用本体聚合的方法，即气相法，用偶氮化合物或有机过氧化物或氧作为引发剂。LDPE 由于按游离基聚合历程进行反应，易发生链转移，产品中存在大量支链结构，分子结构缺乏规整性，因此 LDPE 的结晶度较小 为 65%~75% 密度较低为 0.91~0.93g/cm³，相对分子质量一般为 25000 左右。LDPE 性能特征是电绝缘性能良好，基本不受温度和频率的影响。力学性能良好 热性能、透气性、耐老化性能也都很好。主要用于制造农用膜、涂料、管材、电绝缘层。

第二代聚乙烯 (HDPE)：是高密度聚乙烯，也叫低压聚乙烯。聚合时若采用齐格勒-纳塔催化体系 则压力偏低 常压或 0.3~0.4MPa 若采用金属络合物 金属氧化物 如氧化钼 则

压力常在 10MPa 以下。聚合反应按离子聚合反应历程，工业上用溶液聚合法，调节剂采用氢，溶剂用汽油 反应温度一般在 50~70℃ 高密度聚乙烯平均相对分子质量较高，支链短而且小 因此密度高 在 0.92~0.965g/cm³ 结晶度也较大 为 80%~95% 强度也大。用于薄膜和包装、电容容器、注塑容器、渔网丝、管材、机械零件、代木产品等。

第三代聚乙烯(LLDPE)：是线性低密度聚乙烯，是在二氧化硅为载体的络化合物高效催化剂或用钛、钒为载体的络化合物的催化体系存在情况下使乙烯与少量的 α 烯烃共聚（约含量 8%），形成在线性乙烯主链上，带有非常短小的共聚单体支链的分子结构。目前对 LLDPE 进行许多改性 创造出乙烯 / 丙烯 甲基戊烯 / 丁烯支链的品级。其抗张强度、抗撕裂强度、耐环境应力开裂性、耐低温性、耐热性和耐穿刺性均优于 HDPE 和 LDPE。LLDPE 剪切黏度随剪切速度增加 黏度下降 对剪切速度依赖性好 断裂强度 16~33MPa。在工业和日常生活中有着广泛的用途，如装洗涤剂与油性物质容器等。

聚氯乙烯(PVC) 采用悬浮法 乳液法 微悬浮法 本体聚合法生产 其中悬浮法为主 占 75% 其性质是白色粉末状，40 目左右，平均分子质量在 3~10 万。聚氯乙烯相对分子质量可达 25 万。相对密度 1.4 折光率 1.544, 65~85 开始软化，120~150 开始分解，160~180 大量分解，200 完全分解。分解过程伴有颜色变化，从白色→粉红色→红色→棕色→黑色。聚氯乙烯化学稳定性好 耐一般酸、碱腐蚀。电绝缘性一般 阻燃性优于聚乙烯、聚丙烯等塑料。其抗拉强度、弯曲强度、冲击强度、断裂伸长率、硬度等一般水平。成型加工性差 不如聚乙烯。可以通过改性提高成型加工性。主要是让氯乙烯单体和其他单体进行共聚反应改性，或在侧链上引入另外基团或另外聚合物进行接枝反应改善材料的冲击性，低温脆性，老化性等。还可以采用添加各种助剂 有机或无机剂 进行填充、共混、增强等物理改性方法来改善材料的性能。

聚丙烯(PP)：丙烯单体主要是从石油和石油炼制气体中提取，或从天然气的裂解产物中提取 采用低压定向配位聚合。工艺路线分为 溶剂法 溶液法、气相法和液相本体法 目前采用多的是液相本体法。对氧很敏感，加热时间尽可能缩短。熔体的黏度对剪切速率和温度十分敏感，吸水率很小，加工前不必干燥。注射成型时应注意模具的冷却方式及熔融温度，保压时间。其性质是线性结构 有全同、间同、无规三种异构体 常用的一般是全同结构。相对密度是热塑性塑料中最轻的。化学稳定性好，比 PE 容易氧化，耐气候老化性差，必须添加抗氧化剂或抗紫外线吸收剂 属非极性结晶高聚物 电性能优异 耐热性能好 在潮湿性环境中电绝缘性能良好，透水、透气性较低。收缩率较大，耐疲劳弯曲性能好，刚性、耐磨性较低。能在 130 下使用 做耐高温高频电绝缘材料。制造薄膜、管材、编织袋、电器配件、汽车配件、门、窗、装饰材料等应用。可以通过接枝、嵌段共聚在 PP 大分子链中引入组分，或是提高交联剂 发泡剂、成核剂等化学改性方法改善其性能 也可以利用填充改性 增强改性 共混改性 功能改性等物理方法进行改性。

聚苯乙烯类塑料（树脂）：ABS 是丙烯腈质量分数 25%~39%、丁二烯质量分数 25%~30% 苯乙烯质量分数 40%~50% 三种单体共聚而成的高聚物。也可看作改性的聚苯乙烯，是一种性能优异的工程塑料。（也有划为通用塑料的）。平均相对分子质量在 1~10 万间 无毒、无味粉状或粒状 密度 1.08~1.2g/cm³。布氏硬度 HB9.7 抗拉强度 28~70MPa 拉伸强度 35~50MPa。抗蠕变性，耐磨性良好，热变形温度 93℃ 脆化温度 -27℃ 热稳定性差 在 250 易发生有毒性挥发物质，易燃无自熄性。化学性能良好，耐气候性差。熔体黏度较高，成

型加工性良好。用于家用电器、箱包、卫生洁具、装饰材料等。可采用化学或物理方法对 ABS 进行改性 与 PVC 共混合提高耐燃性，将丁二烯橡胶换成乙丙胶或三元乙丙胶提高耐候性，用玻璃纤维增强提高刚性，添加功能性助剂赋予其指定性能等。聚苯乙烯 PS 是无定形非极性线性高聚物，无色透明粒状热塑性树脂。呈脆性刚性，玻璃化温度 80~100℃ 相对分子质量 5~20 万 密度 1.054g/cm³，热变形温度 70~90℃ 软化点 90℃。脆化温度 -30℃ 导热系数低。化学稳定性良好。透光率达 88%~92%。电绝缘性能良好，一般不受温度、湿度影响。除冲击强度较低外，其他力学性能都好。耐候性差，易产生交联降解。收缩率低

工程塑料 具有相当的强度和刚性，在受力的场合也能适用，可作为结构材料，机械零件 高强度绝缘材料等 主要是热固性塑料。

超高分子质量聚乙烯 - UHMWPE：超高分子质量聚乙烯是目前发展中的高性能低造价的工程塑料。是用低压聚合法，淤浆法、气相等合成。具有突出的高模量，高韧性、高耐磨、自润滑性优良，密度低，制造成本低廉等特征。相对分子质量一般在 100 万以上 线性分子结构。熔体黏度极高 主要采用模压烧结、挤出、注射成型。主要用于耐磨、耐强腐蚀零部件 体育器材、汽车部件。

尼龙 聚酰胺 PA：是由二元胺和二元酸通过缩聚反应制得的，也可由内酰胺通过自聚制得。尼龙有许多结晶 (40%~60%)，线性分子结构为半透明白色粉末或颗粒。密度 1.0~1.01 吸水率 1%~2.5% 相对分子质量 2 万~7 万。耐磨，自润滑性能好，拉伸强度很大，耐磨，抗蠕变性能较差，不适宜制作精密零件。热变形温度 66~104℃ 熔点 215~260℃。使用温度范围 -40℃~+105℃ 热膨胀系数大。尼龙含有极性基团 有不同程度的吸水性 在成型加工前必须进行干燥，因此不太适宜做电器绝缘材料，在低温下还可以。电阻随温度升高而降低 耐化学性、耐溶剂性、耐油性好 阻透性优良 无嗅 无毒。吸湿性高 吸湿后强度比干燥时增大 但变形性也增大。产量大 尤其是经过玻璃纤维增强后 强度更佳 应用更广泛。如果用芳香族的二元胺和二元酸反应得到的芳香尼龙是耐高温十分优良的塑料，芳纶丝的强度可同碳纤维媲美。主要品种是尼龙 - 66 尼龙 - 6、尼龙 - 610、尼龙 - 1010。第一个数字表示二元胺中的碳原子数，后一个数字表示二元酸中的碳原子数，碳原子数越多越柔顺，表 4-8 列出了几种常用尼龙的力学性能。

表 4-8 几种常用尼龙的力学性能

性 能	尼龙 66	尼龙 6	尼龙 610	尼龙 1010
拉伸强度/MPa	57~83	54~78	47~60	52~55
拉伸弹性模量/MPa	1400~3300	830~2600	1200~2300	1600
弯曲强度/MPa	100~110	70~100	70~100	82~89
弯曲弹性模量/MPa	1200~3000	530~2600	1000~1800	1300
压缩强度/MPa	90~120	60~90	70~90	79
拉伸冲击韧度(缺口)/(kJ/m ²)	3.9	3.1	3.5~5.5	4~5
拉伸冲击韧度(无缺口)/(kJ/m ²)	5.4	5.4	6.5	不断
伸长率/%	60~200	150~250	100~240	100~250
洛氏硬度(HRR)	100~118	85~114	90~100	
熔点/℃	250~265	215	210~220	200~210
热变形温度(1.82MPa)/℃	66~86	55~58	51~56	
马丁耐热温度/℃	50~60	40~50	51~56	45
连续耐热性/℃	82~149	79~121	80~120	80~120
脆化温度/℃	-25~-30	-20~-30	-20	-60

聚甲醛 POM：是继尼龙之后发展的优良工程塑料，是由甲醛或三聚甲醛聚合而成。原料单一，来源丰富。具有良好的物理、机械和化学性能，尤其是优良的摩擦性能，广泛应用于机床、化工、农机、电子行业、制造主要受摩擦的各种工业零件，代替有色金属和合金，例如轴承、齿轮、凸轮、辊子、阀杆等。表 4-9 列出了聚甲醛的综合性能，加入少量的聚四氯乙烯粉末或玻璃纤维等填料，可以大大改善其耐磨性。

表 4-9 聚甲醛的综合性能

性 能	均 聚 甲 醛	共 聚 甲 醛
拉伸强度/MPa	70	62
拉伸弹性模量/MPa	2900	2800
屈服强度/MPa	15	12
断裂伸长率/%	15	60
压缩强度/MPa	127	113
压缩弹性模量/MPa	2900	3200
弯曲强度/MPa	98	91
弯曲弹性模量/MPa	2900	2600
冲击初度(缺口)/(kJ/m ²)	7.6	6.5
冲击初度(无缺口)/(kJ/m ²)	108	90~100
结晶度/%	75~85	70~75
马丁耐热温度/℃	60~64	57~62
脆化温度/℃		-40
熔点/℃	175	165
成型收缩率/%	2.0~25	2.5~28
吸水率(24h)/%	0.25	0.22
线胀系数(0~40℃)/(10 ⁻⁵ /℃)	8.1~10	9~11

ABS 塑料 ABS塑料是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物，具有硬、韧、刚的特性，综合性能良好，尺寸稳定，容易电镀，易于成型，耐热性也较好，在 -40℃ 下仍有一定的机械强度，其性能可以根据要求，通过改变单体的含量来进行调整。丁二烯增加可提高弹性和韧性；苯乙烯的增加可以改善电性能和成型能力；丙烯腈的增加可以提高耐热、耐蚀性和表面硬度，表 4-10列出了 ABS 塑料的力学性能。

表 4-10 ABS 塑料的力学性能

性 能		超高冲击型	高强度中冲击型	低温冲击型	耐热型
拉伸强度/MPa		35	63	21~28	53~56
拉伸弹性模量/MPa		1800	2900	700~1800	2500
弯曲强度/MPa		62	97	25~46	84
弯曲弹性模量/MPa		1800	3000	1200~2000	2500~2600
压缩强度/MPa				18~39	70
缺口冲击初度	23℃	53	6	27~49	16~23
	0℃			21~32	11~13
	/(kJ/m ²) -40℃			8.1~18.9	1.6~5.4
洛氏硬度(HRR)		100	121	62~88	108~116
热变形温度	0.45MPa	96	98	98	104~116
/℃	1.82MPa	87	89	78~85	96~110
连续耐热性/℃		71~99	71~93		87~110

聚碳酸酯 PC:是一种热固性塑料，是由双酚 A 与光气反应制成。具有优异的冲击韧性，强度高，良好的透明性，成型收缩率小等，表 4-11 列出了聚碳酸酯的主要性能，其广泛应用于纺织、电器、建筑、运输等领域。

表 4-11 聚碳酸酯的主要性能

性 能	数 值	性 能	数 值
拉伸强度/MPa	66~70	熔点/℃	220~230
拉伸弹性模量/MPa	2200~2500	脆化温度/℃	-100
伸长率	~100	导热系数/ $\text{kJ}\cdot(\text{m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C})^{-1}$	0.7
弯曲强度/MPa	106	热变形温度(1.82MPa)/℃	130~140
压缩强度/MPa	83~88	洛氏硬度(HRR)	75
冲击初度(缺口)/(kJ/m^2)	64~75	布氏硬度	97~104
冲击初度(无缺口)/(kJ/m^2)	不断	线胀系数($0^\circ\text{C}\sim40^\circ\text{C}$)/ $10^{-5}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	6~7
马丁耐热温度/℃	110~130	燃烧性	自熄

热塑性聚酯 PET：俗称涤纶或的确良，是由对苯二甲酸同乙二醇缩聚而成。主要用于生产纤维、薄膜和包装材料。

酚醛树脂 属热固性树脂 俗称电木或胶木 是世界上工业化最早的合成塑料 至今占有相当重要的地位。

特种塑料(树脂)既不属于通用塑料,也不属于工程塑料,具有耐热、有润滑等特异性能的塑料。大多数特种塑料价格高，具有特殊用途。如氟酸脂、硅酮树脂、PPS等。

(3) 塑料成型的主要方法

挤出成型，将原料熔融，通过挤出机模口，改变模口的形状得到不同形状的产品。主要有管、棒、板、线等

压延成型，将原料熔融，通过几个相互平行的压辊压成所需厚度的薄膜、片材。

吹塑成型，吹塑薄膜时是在挤出机前端装一个向上的速口模，中间通压缩空气。吹塑中空容器时需用专用机械。

4.6.1.2 橡胶

橡胶是一类具有高弹性的高分子化合物，拉长后的恢复力比较大，材料被拉伸时，无规链被迫处于较为有序的状态。解除作用力，分子链趋于恢复到较为无规状态。分子链的实际流动性必须很低。链间的内聚力应该是低的，以便能迅速、容易地膨胀。在伸长的状态下，分子链应呈现出高的抗拉强度，而伸长小时应有低的抗拉强度。由于交链，材料形变后能恢复到其原先的形状。这一性能常称为橡胶的“记忆”。从工业应用看“使用”温度必须在 T_g 以上(整个分子链可移动)其常态(未经拉伸状态)必须是无定型的。

(1) 天然橡胶 NR 系列

包括天然橡胶和天然橡胶衍生物，天然橡胶的优点是强度大，弹性最好，耐弯曲开裂性优良 内部发热少 抗撕强度好 耐磨耗性优良 耐寒性出色，-50 仍不脆，仍耐用。绝缘性比较好 优良的硫化性、加工性、黏合性、混合性等。天然橡胶的缺点是耐久性、耐臭氧性、耐热老化性等较差 耐油性、耐溶剂性极差，一般能耐弱酸、碱 但能被强酸所侵蚀。耐热性中等 上限是 90℃ 中等的透气性 是自然性的 不是难燃性的。浅黄到褐色 多少带有臭气。虽然合成橡胶不断发展，但天然橡胶仍在综合性能、价格、生产能力等方面继续发挥它的长处。不仅在数量上 而且在有些苛刻使用条件(如飞机轮胎 和要求高度可靠性的用途中)仍占有重要地位 主要是作为通用橡胶使用于各个领域 产量多的产品有 空心轮胎 鞋底、鞋类、软管、带子、轧辊、

胶片等，天然橡胶分为：

皱纹烟片，约占天然橡胶总量的 80% 是工业级产品。

苍皱片，仅次于皱纹烟片，被广泛应用于工业上。

白皱片，是白色的，要求严格的制备工序管理

风干片，被用来与其他橡胶混合使用。

平黑皱片，是将天然橡胶的碎屑用辊压机压成的皱片，质量等不均匀，价格低。

⑥ SP 橡胶，被用来与其他橡胶混合使用。

(2) 合成橡胶系列

通用合成橡胶系列，包括合成异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶 NBR、丁二烯橡胶、氯丁橡胶 CR 和醇烯橡胶等。

合成异戊二烯橡胶 IR：由于天然橡胶的主要成分是聚异戊二烯，因此合成异戊二烯橡胶 (IR) 也被叫做合成天然橡胶。合成异戊二烯橡胶 BC 的物理性能与天然橡胶基本相同，但纯度高、质量均一。在耐弯曲开裂性、电性能、内发热性、吸水性、耐老化性等物理性能均优于天然橡胶，适于作浅色制品，凡是能使用天然橡胶的领域均适用。

丁苯橡胶 SBR：丁苯橡胶也称丁二烯苯乙烯橡胶，是典型的通用合成橡胶，含 3/4 丁二烯、1/4 苯乙烯的共聚物，属双烯类橡胶，非结晶性，但溶液聚合法得到的产物是立构规整性的。丁二烯苯乙烯橡胶与天然橡胶比，由于是合成材料，所以质量均一，无异物混入，硫化速度与天然橡胶一样快，而且生产工艺控制容易，不需素炼，耐候性、耐臭氧性、耐热性、耐氧化老化性、耐油性在某种程度上胜过天然橡胶 (NR)。通过调节苯乙烯含量等能控制其物理性能，而且与 NR、BR 等其他橡胶的掺和性良好，能进行改性，在原料价格和供应方面，不会像天然橡胶那样有大的变动。缺点是硫化速度比较慢，对促进剂的依赖性大，黏附性差，收缩大，因而加工困难。纯橡胶硫化后的折张强度相当小，需配合大量的补强剂。回弹性、耐寒性、动态特性、电性能等不如 NR，特别是动态发热大，抗撕强度相当小。按品种分为 # 1500，# 1507 和 # 1700 (充油 SBR)。按聚合方法分为乳液聚合 SBR 与溶液聚合 SBR。丁二烯苯乙烯橡胶可代替天然橡胶或与天然橡胶掺和，有着和天然橡胶相同的用途，主要用于制作空心轮胎、鞋底、软管、带子、轧辊、胶布、模型等工业用品。

特种合成橡胶系列 包括丙烯酸酯橡胶 AR、聚胺酯橡胶 UA、硅酮橡胶 SI、氟橡胶和聚硫橡胶 TR 等。

塑料系列橡胶 有乙丙橡胶 EPM、氯磺化聚乙烯橡胶 海帕隆 橡胶、乙烯 - 醋酸乙烯酯橡胶、氯化聚乙烯橡胶、聚异丁烯橡胶、丁基橡胶、聚酯橡胶、氯磺橡胶和橡胶状软质聚氯乙烯。

(3) 乳胶

橡胶通常都是以固体状态使用，以乳液状态使用的橡胶称乳胶，即是指天然橡胶或者合成橡胶 或者某种塑料 的水乳浊液。

天然橡胶乳胶 是从橡胶树树皮上采集的乳浊液，约含 30% ~ 40% 的橡胶成分，皮膜形成能力和储藏稳定性都好，所得皮膜强度、延伸度均大，弹性高，但质量波动性大。除做泡沫橡胶外，还大量地应用于各个领域。

合成橡胶乳胶。

丁苯橡胶乳胶：是合成橡胶胶乳的代表性例子，是用乳液聚合法制得的乳液。用做涂料、

黏合剂、胶乳水泥灰浆、纸张涂料和泡沫橡胶等。

氯丁橡胶乳胶：其耐药品性能优良，适用于除黏合剂以外的场合。

丁腈橡胶乳胶 耐油性优良 用于做黏合剂、涂敷材料。

4.6.1.3 纤维

(1) 纤维的类型

纤维的高抗拉强度和高模量（高应力下产生小应变）是由分子的高对称性和高的键间内聚力而产生的。高对称性和高的键间内聚力决定着聚合物有极高的结晶度。纤维通常是线型的，是在一个方向上牵伸而成的，因此在该方向上具有高的力学性能。典型的缩聚物如聚酯和尼龙常具有这些性能。按材质纤维可以分为：

天然纤维 植物性纤维：植物性纤维主要成分是约占 90% (94% 纤维素 其余成分是水脂肪、蜡质及灰分等，其中棉纤维保暖性、吸湿性和染色性好。如棉花、麻纤维。动物性纤维：指蚕丝和动物的毛 如羊毛、驼毛等。

化学纤维 人造纤维。以天然高分子材料作原料，经化学处理与机械加工而制得的纤维称人造纤维或再生纤维。以绵短绒、木材等为原料用烧碱和二氧化碳处理，纺丝制得的纤维 称再生纤维素纤维 如黏胶纤维 干燥时强度胜过羊毛或蚕。以玉米、大豆、花生以及牛乳酪素等蛋白质为原料制得的纤维，称再生蛋白质纤维。人造纤维是人造丝和人造棉的通称。以酮胺法制得的酮胺纤维，制造成本比黏胶纤维高些，但强度胜过黏胶纤维，人造纤维大多用于室内装饰、服装产业上。

合成纤维：是以合成高分子材料为原料经纺丝制成的纤维，能够用于制备出纤维的聚合物必须能够熔融或溶解，有较高的强度 较好的耐热性、吸湿性、染色性、抗腐蚀性、抗霉变、抗老化性等 如：

聚氯乙烯类纤维：聚氯乙烯类纤维是最早的合成纤维。耐纶 6 是法国发明的，耐纶即是聚酰胺纤维 又叫锦纶 是杜邦公司商品名 现成为通用名称。强韧高、弹性高、质量轻、染色性好、因拉伸弹性好较难起皱、抗疲劳性好 是比蜘蛛丝还细 比钢丝还强的纤维。产量虽被聚酯超过，但仍为代表性合成纤维。约 1/2 作衣料 约 1/6 做轮胎帘子线 约 1/3 用于其它工业生产。

聚酯纤维又叫涤纶 (PET)：是产量最大的合成纤维。特点是疏水性，润湿时强度不降低，干燥时强度大致与耐纶相等 弹性模量大 比蚕丝和棉稍高 热变定型性特别好 即使被水湿后也不走样，年久也不变黄。但不吸汗，与皮肤不亲合，而且需高温染色。以短纤维和长丝供应市场，广泛的与其他纤维进行混纺。90%左右作为衣料，经洗耐穿，75%用作纺织品，15%用作编织品，6%左右用于工业生产 正向制作轮胎帘子线 高级轮胎用 方向发展。

聚丙烯腈纤维：包括丙烯腈均聚物 (PAN) 奥纶 (orlon) 是杜邦公司代表性产品。丙烯腈共聚物纤维是与氯乙烯或偏二氯乙烯的共聚产品，几乎是短纤维。特征是具有与羊毛相似的特性 质轻、保湿性好、体积膨大好、强韧 与棉花同 而富有弹性、软化温度高、吸水率低 不宜作贴身内衣 强度不如耐纶、涤纶。70%左右用作衣料，60%用作编织物，5%用于工业生产。

维尼纶纤维 PVA 商品名也叫“维尼纶”在日本诞生。特点是具有与棉花相似的特性 几乎都是短纤维。吸湿率达 5% 和耐纶相等 与棉花 (7%) 相近 热定型、耐候性好。70%用于工业，其中布和绳索居多，也可代替棉花作衣料用。

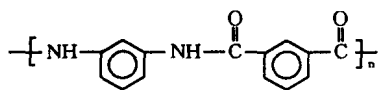
聚丙烯纤维 (丙纶)：是意大利发明的。是纤维中最轻的 (相对密度 0.91) 强度好 吸湿率

6% 属于耐热性低的纤维。30% 用于室内装饰,30% 作被褥用棉,10% 用于医疗,15% 用于工业绳索 其余其他工业。

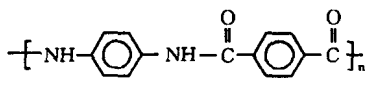
目前纤维中聚酯、耐纶、聚丙烯腈三大类产量最大 维尼纶、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯随后 其他如聚乙烯纤维是用聚乙烯熔融纺丝得到纤维 具有与人造纤维相等的强度 弹性好 熔点低(仅 110℃)。60% 用作绳索,不作衣料;聚氯乙烯纤维、聚偏氯乙烯纤维、聚氨酯纤维、氯纤维等应用量相对少得多。

特种纤维 碳纤维:碳纤维是一种比头发还细,其结晶是沿轴向排列、类似石墨的结构状态的纤细材料。它首先是由爱迪生用硫酸处理过的棉线烧成丝封制作成发光的灯丝,通常是在隔绝氧气的情况下高温炭化制成的,炭化温度不同,得到的碳纤维的性质不同。碳纤维是一种超高强度和高耐热性的材料,强度比钢铁还高,抗疲劳性比钛还好,但密度却很小,能耐 2000 以上的高温 无毒 体胀系数小。

芳纶:芳纶是把聚酰胺分子中的脂肪族结构单元换成芳香族的结构单元而成,如图 4-20 所示。这两种芳纶都是由美国杜邦公司首先研制成功投放市场的。Nomex 强度较低 但耐热性和耐腐蚀性好 是制作消防服、耐酸滤布、阻燃用品、飞机蜂窝夹层结构的原料。Kevlar 强度和耐热性优异 密度小。芳纶 Nomex, Kevlar 结构如图 4-20 所示。



Nomex 纤维(芳纶 1313)



Kevlar 纤维(芳纶 1414)

图 4-20 芳纶 Nomex, Kevlar 结构示意图

(2) 纤维的制备方法

纺丝 包括熔融纺丝和溶液纺丝。熔融纺丝是将聚合物加热熔融,用纺丝泵从喷丝孔中压出,在甬道中空冷。溶液纺丝是先将高聚物溶解在适当的溶剂中制成黏稠的纺丝液,然后通过纺丝头纺丝。

后加工 短纤维后加工包括集束、牵伸、水洗、上油、干燥、热定型、卷曲、切断、包装等工序。长纤维后加工包括牵伸、加捻、后加捻、水洗、干燥、热定型、络丝、分级、包装等工序。

4.6.1.4 涂 料

涂料是一种液态或粉末状态的物质,能均匀地涂覆在物体表面形成坚韧的保护膜,其功能是对物体起保护作用、装饰功能或赋予物体一些特殊功能作用的材料。涂料品种繁多,高质量、低成本、低污染、方便施工、绿色环保是涂料工业发展的方向。

(1) 涂料的成分

成膜物质(黏料)它是涂料的基本成分,原则上各种天然的和合成的聚合物都可以作为成膜物质。但涂料用聚合物的平均分子量一般较低,可分为:

转化型:在一定条件下成膜物质进行聚合或缩聚反应形成膜层。主要是植物油或具有反应活性的低聚物、单体等。

非转化型:是由溶解或分散于液体介质中的线型聚合物构成,通过挥发形成膜层。

颜料 起装饰和抗腐蚀保护作用。有铬黄、铁红等无机颜料,钼粉、铜粉等金属颜料,炭黑大红粉等有机颜料和夜光粉、荧光粉等特种颜料。

溶剂 用来溶解成膜物质的易于挥发性的物质，常用的有甲苯、二甲苯、丁醇、丁酮、醋酸乙酯等

填充剂 也称增量剂或体质颜料，起改进涂料的流动性、提高膜层的力学性能和耐久性。主要是重晶石、碳酸钙、滑石、石棉、云母等粉料。

催干剂 促使聚合或交联的催化剂。有环烷酸、辛酸、松香酸、亚油酸的铝、锰、钴盐。

⑥ 其他 包括增塑剂、增稠剂或稀释剂、颜料分散剂、杀菌剂、阻聚剂防结皮剂等。

(2) 涂料的种类

按性质分

油性涂料：即油基树脂漆，包括以植物油加天然树脂或改性酚醛树脂为基的清漆、色漆等，和天然树脂类漆、沥青等。

合成树脂漆 合成树脂漆包括酚醛树脂漆、醇酸树脂漆、聚氨树脂漆和丙烯酸树脂漆等。它们形成的漆膜硬度高 耐磨性好 涂饰性能好 但使用有机溶剂量大 对环境和人体健康不利。

乳胶漆 乳胶漆也称乳胶涂料 属于水性涂料 以合成聚合物乳液为基料 将颜料、填料、助剂分散于其中形成的水分散系统。不污染环境 安全、无毒、不燃烧 保光保色性好 施工方便 涂膜干燥快 成本低。但硬度和耐磨性差。主要品种有聚醋酸乙烯酯乳漆、丙烯酸酯乳漆系列。

粉末涂料：采用喷涂或静电涂工艺。分为热塑性粉末涂料，如聚乙烯、尼龙等；热固性粉末涂料，有环氧型和聚酯型，是由反应性成膜物质等组成的混合物。

按功能分

保护性涂料：防止化学或生物性侵蚀。

装饰和色彩性涂料：用于美化环境或分辨功用。

特殊功能性涂料 用于绝缘、防火、抗辐射、导电、耐油、隔音等。

(3) 涂料的主要品种

合成树脂漆，包括酚醛树脂漆、环氧树脂漆、醇酸树脂漆、聚氨酯树脂漆和丙烯酸树脂漆等，属油性涂料，主要品种的性质和用途如表 4-12 所示。

表 4-12 合成树脂漆主要品种的性质和用途

涂料名称	主要品种	性能	用途
酚 醛 树脂漆	松香改性漆	耐蚀性和耐水性好、价格低	木制家具、建筑、船舶、绝缘、美术
	醇溶性酚醛漆	耐蚀性好	金属表面涂饰
	油溶性酚醛漆	耐水、耐蚀、耐热性好	金属底漆
沥青漆	沥青清漆、沥青绝缘漆、沥青酚醛树脂	耐水、耐蚀性好，价廉，绝缘，缺点：黑色	自行车、车辆和船舶的涂饰
醇 酸 树脂漆	中油度干性漆	常温固化，户外耐久性好，漆膜光亮、坚韧，对金属的附着力好，漆膜较硬	金属表面涂饰、建筑门窗
	油度干性漆	刷涂性好，适于大面积施工，漆膜较软	井架、桥梁、电塔、厂房
氨 基 树脂漆	烘干型氨基醇酸树脂漆	色泽光亮、坚硬、保光性和耐候性好	装饰性好的工业产品
硝基漆	外用硝基漆	漆膜干燥迅速、坚硬耐磨，光泽好不宜在潮湿环境中使用	汽车、电机、机床、木器、皮革、织物、铅笔、工艺品
	内用硝基漆 硝基木器清漆		
纤维 素漆		干燥快，涂膜硬度高，耐磨，柔韧性和耐久性好，固含量低	蒙皮、皮革、木器、已涂面欺的金属罩光

续表 4-12

涂料名称	主要品种	性能	用途
过氯乙烯漆		干燥快,涂膜柔韧,耐磨性、耐化学性和阻燃性好、附着力差,使用温度低于 80℃,固含量低	车辆机械的外用层、防火涂料等
乙烯类树脂漆	氯乙烯-偏氯乙烯	耐化学性、耐腐蚀性和耐水性好,漆膜坚硬	金属、混凝土、皮革、橡胶、织物
	氯乙烯-醋酸乙烯		水下金属防腐、船舶舰艇涂料
	聚乙烯醇缩醛		漆包线
	聚氯乙烯漆		聚乙烯塑料表面涂层
	二乙烯基乙炔漆		
丙烯酸树脂漆	热塑性丙烯酸树脂漆 热固性丙烯酸树脂漆	光泽、保色保光性和户外耐久性好,耐蚀,耐湿热,耐水,综合性能优良 热固性树脂需烘干使用,装饰性优于氨基烘漆	用于各种用品的涂饰,如汽车、医疗器械和木器家具等的涂饰
聚酯树脂漆	不饱和聚酯树脂漆	涂膜厚,外观丰满,光亮,硬度高,耐磨耐热耐寒耐潮湿溶剂性高,但需隔氧,使用麻烦	家具透明涂饰
	饱和聚酯树脂漆		
	其他改性聚酯漆		
环氧树脂漆	溶剂型	表面附着力强,耐蚀性好,硬度高,耐翘曲,耐冲击性好	木材涂饰
	无溶剂型		石油罐、船舶的防腐涂料
	粉末型		墙面涂饰
聚氨酯	聚氨酯油	表面附着力强,耐蚀性好,硬度高,耐磨性好,耐久性和电绝缘性好	木材涂饰
	湿固化聚氨酯		金属、木材、水泥防腐涂料,适于潮湿环境使用
	双组分聚氨酯漆		地板、家具、建筑等
	封闭型聚氨酯漆		漆包线
	多胺基型聚氨酯漆		各种物品、如金属、水泥、皮革、橡胶、织物
无素有机漆	有机硅涂料	耐热性、绝缘性、低温性好	适于高温或耐腐蚀性要求高的场合
橡胶漆	氯化橡胶涂料	耐腐蚀性、抗水蒸气渗透性好	化工设备及船舶防腐蚀
	氯丁橡胶涂料	耐腐蚀性能较好,但不能制作白色或浅色涂料	常用于化工生产设备、输送管道、船舶等涂饰

乳胶涂料 属水性涂料,它是以合成聚合物乳液为基料,将颜色、填料、助剂分散于其中而形成的水分散系统。其主要优点是不污染环境,安全无毒,不燃烧,保色性好,可以根据需要制成平光、半光或有光涂料。施工方便,涂膜干燥快,性能好,成本低,适用范围广,主要用于建筑涂料。但涂膜的硬度和耐磨性比树脂漆差。

聚醋酸乙烯建筑涂料 乳白色均匀分散体,成本低,黏结强度高,流动性好,用途广泛,耐水性差,粒度较大。在紫外光照射下会发生断链反应,分子链上的乙酸酯容易水解转换为羧基,变成在水中可溶的涂料。聚醋酸乙烯酯乳胶涂料宜作室内涂料,不宜在室外、厨房、卫生间等紫外光强或潮湿的地方使用。

丙烯酸酯系列乳液,典型的丙烯酸酯乳液是由丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸等单体的混合物经乳化聚合而得到的。

功能涂料,涂料是对材料改性或赋予特殊功能最简单的方法,可以根据不同要求,使涂料具有各种功能,功能涂料与尖端科技发展密切相关。

防火涂料 燃烧是一种快速的,有火焰发生的氧化反应。防火涂料既有一般涂料的功能,又具有防火功能,这种涂料本身不燃或难燃,而且又能阻止底材燃烧或对其燃烧的蔓延起阻滞作用,以减少火灾的发生或减少火灾损失。

防霉涂料 它是一种能抑制涂膜中霉菌生长的建筑涂料,用于食品加工厂、酿造厂、制药厂

等车间与库房的墙面。

防蚊蝇涂料，又称杀虫涂料，有一般涂料的功能，涂料中含有杀虫药液，属接触性杀虫。

伪装涂料，在各种设施或武器上涂一层该类涂料，它或吸收雷达波，或防红外侦察、声纳探测等。迷彩涂料可以减少或消除目标背景的颜色，变色涂料可以实现光色互变等。

导电涂料，涂料中含有导电微粒，可以导电，也可以使涂层加热。用于电气、电子设备塑料外壳的电磁屏蔽，房间取暖和汽车玻璃防雾等。

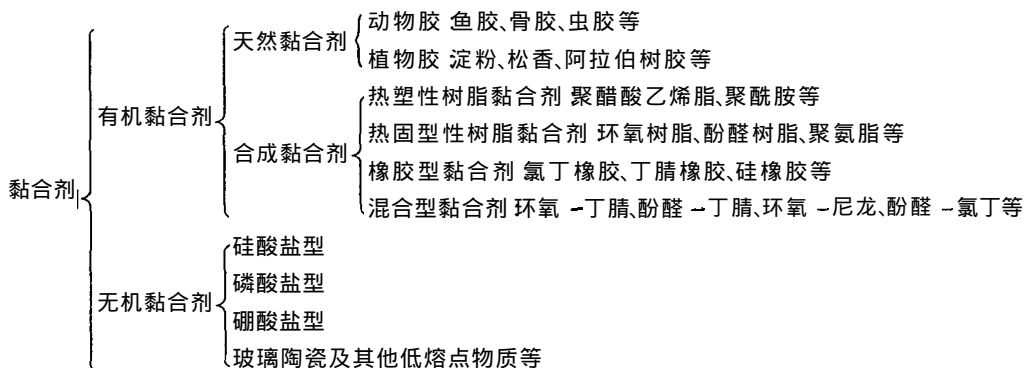
航空航天特种涂料，包括阻尼涂料：用于减低振动、降低噪声；防烧蚀涂料：用于各种宇航飞行器表面，防止高热流传入飞行器内部；温控涂料：宇航飞行器在太空中飞行，其环境温度可在正负 200℃ 间变化，这种涂料可以保持航天器在各种仪器、设备和宇航员的正常工作环境温度。

4.6.1.5 黏合剂

黏合剂又称胶黏剂、黏结剂或黏接剂，它首先能润湿被胶接物体的表面并渗入表面微孔中，取代并解吸被黏物表面吸附的气体，使被黏物表面间的点接触变为与黏合剂之间的面接触，产生吸附作用，形成次价键或主价键。黏合剂本身在一定条件下，经过物理或化学变化由液态变为固态，使黏合作用固定下来。所以黏合剂基材可以是在黏合条件下容易聚合的液态单体，或具有活性基团的低聚物，在黏合过程中发生固化反应，转变成体型结构的高分子材料，或是线形高分子材料作黏合剂，在使用时制成溶液或水乳液，黏合时随溶剂或水分的挥发而固化，有些则必须加热熔化后涂于黏合面上，冷却后固化而黏合。

(1) 黏合剂的类型

按主要化学组成分



按固化类型分

化学反应型：其主要成分是含活性基团的线型高分子材料，加入固化剂后，由于化学反应而生成交联的体型结构，产生黏合作用。

热熔黏合剂：它是将热塑性高分子材料为基本组分的无溶剂型固态黏合剂，通过加热熔融黏合，冷却固化。

热塑性树脂溶液黏合剂：它是由热塑性高分子材料加溶剂配置而成。

(2) 合成有机黏合剂的主要组成

合成有机黏合剂品种繁多，但是其组成主要是：

增塑剂及增韧剂 主要用以提高韧性。

固化剂 用以使液态黏合剂交联、固化。

填料 用以降低固化时的断面收缩率，降低成本，提高冲击强度、黏接强度，提高耐热性或具有某种特性等。

溶剂 用以溶解黏料、调节黏度。黏合剂有溶剂型与无溶剂型，溶剂的种类与用量、黏接工艺密切相关。

其他辅料 包括稀释剂、稳定剂、偶联剂、色料等。

(3) 常用黏合剂

树脂型黏合剂 热塑性树脂黏合剂，它是以线型热塑性树脂为基料，与溶剂配制成溶液或直接通过熔化的方式进行黏合的，使用方便，容易保存，具有柔韧性、耐冲击性，初黏能力良好，但是耐溶剂性和耐热性较差，强度和抗蠕变性能低。聚醋酸乙烯酯是一种常用的热塑性树脂黏合剂，可以制成乳液胶黏合剂，溶液胶黏合剂或热溶胶黏合剂等，其中乳液胶黏合剂是最重要的品种，使用最多的黏合剂。其性质是树脂分子量高、胶接强度好、黏度低、使用方便，无毒、不燃。适于黏接多孔性、易吸水的材料 在装订、包装、无纺布制造、家具生产和建筑施工中广泛应用。表 4-13 列出了聚醋酸乙烯酯黏合剂的胶接强度。

热固型性树脂黏合剂，它是以多官能团的单体或低分子预聚体为基料，在一定的固化条件下通过化学反应交联成体型结构的胶层来进行胶接，胶层呈现刚性，有很高的胶接强度和硬度，良好的耐热性和耐溶液性，优良的抗蠕变性能。但其起始胶接能力较小，固化时容易产生体积收缩和内应力，一般需加入填料弥补这些缺陷。环氧树脂是一种常用的热固型性树脂黏合剂 其优点是对金属、陶瓷、塑料、木材、玻璃等都有很强的黏附力；固化后 胶层的内聚力很大，以致在被黏物受力破坏时，断裂往往发生在被黏物内；黏接工艺性能好，黏接时可以不加压或仅使用接触应力，可在室温或低温下固化；收缩率一般小于 2%，有的甚至可低于 1% 左右；耐温性能较好，既具有一定的低温性能，又具有一定的耐热性；力学强度高，蠕变性和吸水性小，较好的化学稳定性和电绝缘性。主要缺点是耐热性不高，耐候性尤其是耐紫外线性能较差，部分添加剂有毒，配制后需尽快使用，以免固化。

表 4-13 聚醋酸乙烯酯黏合剂与硝酸纤维素黏合剂的胶接强度的比较

被 胶 物	黏合拉伸强度/MPa		黏合剪切强度/MPa	
	聚醋酸乙烯酯黏合剂	硝酸纤维素黏合剂	聚醋酸乙烯酯黏合剂	硝酸纤维素黏合剂
不锈钢	25.3	15.3	20.8	11.1
铝合金	23.0	10.5	25.0	9.56
纸质酚醛层压板	74.5	60.5	17.4	11.8
玻璃	17.1	7.6	16.2	11.8
皮革	6.75	7.73	14.0	9.77
硬橡胶	2.81	4.15	4.43	7.03

橡胶型黏合剂 氯丁橡胶黏合剂是一种广泛使用的非结构型黏合剂，其基料是氯丁橡胶 结构较规整 有极性和结晶性。因此具有较高的内聚强度和良好的黏附性能 耐燃性、耐气候性、耐油性和耐化学试剂性等均较好，主要缺点是稳定性和耐低温性能较差。可用于极性或非极性橡胶的黏接 非金属、金属材料的黏接 在汽车、飞机、船舶制造和建筑等方面均得到广泛应用。

丁腈橡胶黏合剂，其基料是丁腈橡胶，其突出的特点是耐油性好，并具有良好的耐化学介

质和耐热性能。对极性材料有很强的黏附性，对非极性材料的黏附性稍差。适用于金属、塑料、橡胶、木材、织物、皮革等材料的黏接，对通常难以黏合的聚氯乙烯塑料，有很好的黏合作用。

混合型黏合剂 混合型黏合剂又称复合型黏合剂，它是由两种或两种以上高聚物彼此掺混或相互改性而制得，它们可以是不同种类的树脂，也可以是树脂和橡胶。

酚醛-聚乙烯醇缩醛黏合剂，它是以甲基酚醛树脂为基体，加入聚乙烯醇缩醛类树脂进行改性而成，兼具了酚醛树脂和聚乙烯醇缩醛类树脂在结构方面的某些特征，因此不仅克服了酚醛树脂和聚乙烯醇缩醛树脂耐热性差的弱点，而且兼有二者的长处，表现出良好的综合性能。因其有大量的极性基团存在，对金属和非金属都有良好的黏附性，胶层固化后呈网状结构，使其黏接强度高，抗冲击和耐疲劳性能良好，耐大气老化和耐水性良好，是一种广泛应用的结构型黏合剂。

酚醛-丁腈黏合剂，其综合了酚醛树脂和丁腈橡胶的优点，即有良好的柔韧性，又有较高的耐热性，是综合性能优良的结构型黏合剂。它的主要特点是黏接强度高、耐振动、抗冲击韧性好，剪切强度随温度变化不大，可以在-55℃~180℃下长时间使用，其耐水、耐油、耐化学介质以及耐大气老化性能都较好。但是固化条件严格，必须加压、加温才能固化。

(4) 黏合剂的选用

黏合剂的选用通常应综合考虑黏合剂的性能、胶接对象、使用条件、固化工艺和经济成本等方面因素，表 4-14 列出了可供参考的选择方案。

表 4-14 黏合剂选择的参考方案

黏合剂型材料	材料	皮革、织物 软质材料	竹木	热固性 塑料	热塑性 塑料	橡 胶	玻璃、陶瓷	金 属
金 属		②、③ ④、⑧	①、② ④、⑥	①、③ ④、⑦	①、④ ⑤、⑨	④、⑧	①、②、③ ④、⑤、⑦、⑩	①、②、③ ④、⑤、⑦、⑩
玻璃、陶瓷		②、③ ④、⑧	①、③、④	①、② ③、⑦	①、② ④、⑤	④、⑧	①、②、③ ④、⑤、⑦、⑩	
橡 胶		④、⑧	①、② ④、⑧	②、③ ④、⑧	①、④、③	④、⑧		
热塑性塑料		④、⑨	①、④、⑨	①、④、⑤	①、④ ⑤、⑨			
热固性塑料		②、③ ④、⑨	①、② ④、⑨	①、④ ⑦、⑨				
竹 木		①、②、 ④	④、⑥ ⑦					
皮革、织物 软质材料		④、⑧						

①环氧树脂胶 ②酚醛-缩醛胶

③酚醛-丁腈胶 ④聚胺脂胶

⑤聚丙烯酸脂胶 ⑥脲醛树脂胶 ⑦不饱和聚脂树脂胶

⑧橡胶胶黏剂 ⑨塑料胶黏剂 ⑩无机胶黏剂

4.6.2 功能高分子材料

功能高分子材料主要指具有声、光、电、磁、热、化学、生物学等功能及转换功能的一类高分子材料。由于高分子材料具有轻、强、耐腐蚀、原料丰富、种类繁多、易于分子设计等特点，因此，功能高分子材料的研究和发展十分迅速。一些功能高分子材料将在功能材料一章中归类进行介绍，故在这里仅介绍几种。

4.6.2.1 导电高分子材料

(1) 特征与用途

导电高分子材料指电导率在半导体和导体之间具有电特性（如电阻、导电、介电、超导、光电转换、电热转换等）的高分子材料，可做导电膜或填料用于电磁屏蔽、防静电、计算机触点、复印胶辊、导电轮胎、发热、制备的整流器、晶体管、电容器、发光二极管、传感器、隐身材料等电子器件，潜在市场是用来作分子导线和分子器件，它们在微电子技术、激光技术、信息技术中发挥着越来越重要的作用。利用其电化学性能用于作电容器、电池传感器、选择性透过性膜等。

(2) 导电高分子材料

复合型导电高分子材料，是在基体材料中加入导电填料制成的复合材料。按基体可以分为导电塑料、导电橡胶、导电胶黏剂等；按导电填料可以分为碳系（碳黑、石墨）、金属系等。表 4-15 列出几种典型复合型导电高分子材料。


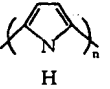
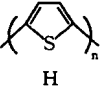
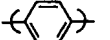
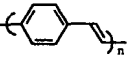
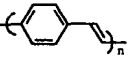
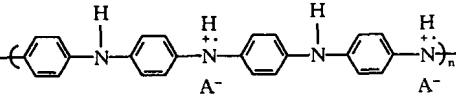
表 4-15 几种典型复合型导电高分子材料

材料种类	电导率/(S/m)	基体材料	导电填料
半导体材料	$10^{-8} \sim 10^{-5}$	塑料、橡胶	金属氧化物粒子、抗静电剂
防静电材料	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	塑料、弹性体	碳黑、抗静电剂
弱导电材料	$10^{-2} \sim 0$	塑料、硅橡胶	碳黑
导电性电材料	$\sim 10^1$	塑料、树脂、硅橡胶	金属纤维、银、铜、炭黑、石墨等

结构型导电高分子材料， π -共轭体系高聚物经化学或电化学掺杂形成的，表 4-16 列出了几种典型的结构型高聚物的分子结构式和它们的电导率。

其他导电高分子材料，主要指电子转移型和离子转移型的高分子电解质等。

表 4-16 几种典型结构型导电高分子材料

名称	缩写	分子结构	$\sigma_{\max}/(\text{S/cm})$
聚乙炔	PA		10^3
聚吡咯	PPy		10^3
聚噻吩	PTH		10^3
聚对亚苯	PPP	 	10^3
聚苯乙炔	PPV		10^3
聚苯胺	PANI		10^2

4.6.2.2 高分子磁性材料

高分子磁性材料主要用作密封条、密封垫圈、电机、电子仪器仪表、音响器械、医疗器械、电子流量计、远程开关、文具、玩具、磁记录介质等，是一类重要的磁性材料。

(1) 复合型高分子磁体

以高聚物为基体材料，均匀地混入铁氧体或其他类型的磁粉制成的复合型高分子磁性材

料，也称黏结磁体。按基体分为塑料型和橡胶型两种。按混入的磁粉类型分为铁氧体、稀土类等。目前应用的高分子磁性材料都是复合型高分子磁体。

(2) 结构型高分子磁体

目前发现有多种具有磁性的高分子材料，主要是二炔烃类衍生物的聚合物，含氨基的取代苯衍生物，聚丙烯腈在高温下的热解产品电荷转移络合物，金属有机高分子磁体和多环芳烃类树脂等。但是，发现的结构型高分子磁性材料的磁性太弱，实验的重复性差，距实际的应用还有相当长的时间。

4.6.2.3 高分子催化材料

将具有催化活性的金属离子或络合物等，以吸附、包埋形式或以离子键、共价键固定于线型或交联聚合物载体上，使之成为对化学反应具有催化作用的颗粒、粉末、块状体、纤维、薄膜等高分子材料称为高分子负载金属或金属络合物催化剂，简称高分子负载催化剂。高分子催化剂反应体系是非均相的，催化剂的分离、回收容易，改进了生成物的纯度；高分子催化剂对水、空气的稳定性增加，易于操作，提高了反应的选择性，活性大，反应速度快，产率高。

(1) 离子交换树脂催化剂

离子交换树脂反应条件一般较温和，反应后只需用简单的过滤分离、回收催化剂，产物无需中和，纯化方便，回收的催化剂可重复利用。

阳离子交换树脂催化剂，一般含有磺酸基，磺酸基是通过聚合物的磺化而引入的。如全氟磺酸树脂，可用于酰基反应、重排反应、醚的合成、酯化反应、水化反应、齐聚反应、烷基反应等。

阴离子交换树脂催化剂，通常是含季胺基，季胺基是通过聚合物氯甲基化后，再胺化而引入的。本身具有相转移催化作用，在反应中显示出一定的立体选择性。可作为缩合、水合、环化、酯化和消除反应的催化剂。

(2) 固定化酶

酶是一类蛋白质，存在于所有的活细胞中，是天然的高分子催化剂，具有催化活性极高特异性和控制的灵敏性等特点。酶是水溶性的，不使酶变性的情况下回收是困难的。若将酶固定在载体上成为固定酶，就可以克服这些缺点。但固定酶使酶的活性降低，必须选择恰当的固定方法，最大限度地保持酶的活性。

4.6.2.4 医用高分子材料

医用高分子材料是生物材料的重要组成部分，用于人工器官、外科修复、理疗康复、诊断检查、治疗疾患等。医用材料要求对人体组织、血液不产生不良影响。对于长期植入的医用高分子材料生物稳定性要好，对于暂时植入的医用高分子材料要求能在确定的时间内降解为无毒的单体或片断，通过吸收、代谢过程排除体外。针对不同用途和时间，对医用高分子材料的物理和力学性能的稳定性有不同的医学特性要求，按来源可分为：

天然医用高分子材料 如胶原、明胶、丝蛋白、角质蛋白、纤维素、甲壳素、黏多糖及其衍生物等。

人工合成医用高分子材料，可根据特定目的进行提纯、改性或专门设计。如聚氨酯、硅橡胶、聚酯医用高分子合成材料等。

天然生物的组织与器官，包括取自患者自身、取自异体的人或动物。

4.6.2.5 智能型高分子材料

指能随着外部条件的变化,而进行相应动作的高分子材料,因此材料本身必须具有能感应外部刺激的感应器功能、能进行实际操作的动作器功能以及得到感应器的信号后而使动作器动作的过程器功能,主要是凝胶类。

(1) pH 值敏感型

pH 值敏感型高分子智能材料是利用其电荷数随 pH 值变化而变化制成敏感型凝胶。如利用带离解离子的凝胶容易产生体积相变,调整条件,制出微小 pH 值变化而发生巨大体积变化的智能凝胶。

(2) 温度敏感型

温度敏感型高分子智能材料是利用其在溶剂中的溶解度随温度变化而变化,化学结构的一般特点是亲水性部分和疏水性部分之间保持适当的平衡,因此具有适度的溶解度。在水溶液中,高温时脱水化,从溶液中沉析出来。高分子与溶液产生相分离的温度称为下限溶液温度 LCST 改变亲水性部分和疏水性部分之间的平衡,可控制 LCST。对显示 LCST 的高分子材料进行交联,可制备出温度敏感型凝胶。

(3) 电场敏感型

电场敏感型智能材料主要是高分子电解质,在离凝胶较远的位置变化电场强度也可达到控制材料特性的目的。

(4) 抗原敏感型

抗体能与抗原产生特异结合 这种结合有静电、氢键、范德华力结合等 其分子识别能力非常高,在免疫系统内起非常重要的作用。

新型高分子材料发展的速度很快,推动科学技术的发展,科学技术的飞速发展,对新材料的品种需求越来越多,性能越来越高,给材料科技工作者不断地提出新的课题和目标,发展是永恒的。

思 考 题

1. 解释高分子(聚合物)聚合度、单体、结构单元、聚集态结构、玻璃化温度、熔融温度、相对分子质量分布。
2. 加聚反应和缩聚反应的特征有哪些?怎样控制加聚反应产品的相对分子质量?
3. 影响高分子材料性能的主要因素有哪些?高聚物熔点的特点是什么?
4. 高分子材料有哪些种类?各类的特征与主要用途?
5. 塑料的种类及其应用。
6. 橡胶的种类及其应用。
7. 纤维的种类及其应用。
8. 涂料的功能有哪些?涂料的主要成分及它们的作用有哪些?
9. 乳胶的功能有哪些?乳胶的主要成分及它们的作用有哪些?
10. 黏合剂的功能是什么?基本组成及它们的作用、主要品种有哪些?
11. 功能高分子材料有哪些种类?功能高分子材料在信息产业发展中的作用如何?
12. 谈谈你对高分子未来发展的方向和在科技发展中的作用。

参 考 文 献

2. 张德庆 张东兴 刘立柱主编, 高分子材料科学导论, 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999
3. 平郑骅 汪长春编著, 高分子世界上海: 复旦大学出版社, 2001
4. 张留成编著, 高分子材料导论, 北京: 化学工业出版社, 1993
5. 何曼君 陈维孝 董西侠编, 高分子物理 (修订版) 上海: 复旦大学出版社, 2000
6. 朱张校主编, 工程材料, 第 3 版, 北京: 清华大学出版社, 2001
7. 马如璋 蒋民华 徐祖雄主编, 功能材料学, 北京: 冶金工业出版社, 1999
8. 周馨我主编, 功能材料学北京: 北京理工大学出版社, 2002
9. 许并社等编著, 纳米材料及应用技术, 北京: 化学工业出版社, 2004
10. 马建标主编, 功能高分子材料, 北京: 化学工业出版社, 2000
11. 马光辉 苏志国主编, 新型高分子材料, 北京: 化学工业出版社, 2003

第 5 章 复合材料

5.1 复合材料的基本概念

5.1.1 概 念

复合材料是一个比较广泛的概念。一般认为，由两种或两种以上化学本质不同的组分，人工合成的材料就叫做复合材料。其结构为多相，一类组成（或相）为基体，起黏结作用，另一类为增强相。所以复合材料可以认为是一种多相材料，它的某些性能比各组分的性能都好。从这个观点看，铸铁和时效强化的铝合金也可称为复合材料。其基本差别是后者的增强相是通过自液态或固态中的析出而实现的。

自然界的许多物质都可看成是复合材料。竹材和木材是纤维素（抗拉强度大）和木质素（把纤维素黏结在一起）的复合物。动物的骨骼是由硬而脆的无机磷酸盐和软而韧的蛋白质骨胶复合而成的既强又韧的物质。

人类很早就效仿自然界，利用复合的原理，在生产和生活中创制了许多人工复合材料。在泥浆中掺入麦秸，作成原始的建筑用复合材料。混凝土是水泥、沙、石子组成的复合材料。轮胎是纤维和橡胶的复合体，等等。

近代科学技术的发展，特别是宇航、导弹、火箭、原子能等领域对材料提出越来越高的性能要求（高比强度、高比刚度、耐热和耐疲劳等），促进了复合材料的快速发展。20 世纪 50 年代发展了玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）。20 世纪 60 年代研制出了许多高性能的碳、硼增强纤维以及 ODS(Oxide Dispersion Strengthened)Ni-ThO₂ 高温，高抗蠕变的高温合金。复合材料的基体也从树脂材料扩展到了金属甚至某些陶瓷。随着复合理论研究的深入和生产工艺水平的不断提高和成本的逐渐下降，复合材料的应用会越来越广泛。

5.1.2 复合材料的种类与命名

复合材料按性能可分为功能复合材料和结构复合材料两类。前者处于研制开发阶段，已经大量研究和应用的，主要是结构复合材料。

复合材料按基体可分为非金属基（包括陶瓷和高分子材料）和金属基两类。

复合材料按增强体的种类和形状可分为非连续增强材料，包括颗粒增强体，短纤维和晶须增强的金属基和非金属基材料；另一类是连续的纤维增强体如玻璃纤维，碳纤维，硼纤维，SiC 纤维等增强的材料。

复合材料的命名国内外都还没有一个统一的规定，共同的趋势是根据增强材料与基体材料的名称来命名复合材料，大致有以下三种情况。

强调基体时则以基体为主，如金属基复合材料，聚合物基复合材料，陶瓷基复合材料等。

强调增强材料时则以增强材料为主，如碳纤维增强复合材料、氧化铝纤维复合材料等。

基体与增强材料并用。这种命名法常用以指一种具体的复合材料，一般将增强材料的名称放在前面，基体材料名称放在后面，最后加“复合材料”而成。如碳纤维增强铝合金复合材料，为简化起见，常写成 C_f/Al 复合材料， SiC 颗粒增强铝合金复合材料，常写成 SiC_p/Al 复合材料，即在增强材料与基体材料两个名称之间加一斜线，下脚注“f”，“w”或“p”表示纤维、晶须和颗粒 (fiber, whisker, particle) 而后加“复合材料”来表示。这是较常用的命名法。

有时，人们还习惯使用商业名称，如我国把玻璃纤维增强树脂基复合材料通称为“玻璃钢”。

5.1.3 复合材料的特性

复合材料具有很多优异的特性如下：

(1) 高比强度和比模量

许多近代动力设备和结构，不但要求强度高，而且要求重量轻。设计这些结构时遇到的关键问题是所谓平方—立方关系，即结构强度和刚度随线尺寸的平方（横截面积）而增加，而重量随线尺寸的立方而增加。这就要求使用比强度（强度/密度）和比模量（弹性模量/密度）高的材料。复合材料的比强度和比模量都比较大，例如碳纤维和环氧树脂组成的复合材料，其比强度是钢的 7 倍，比模量比钢的大 3 倍。

(2) 抗疲劳性能

复合材料中基体和增强纤维间的界面能够有效地阻止疲劳裂纹的扩展。疲劳破坏在复合材料中总是从承载能力比较薄弱的纤维处开始的，然后逐渐扩展到结合面上，所以复合材料的疲劳极限比较高。例如碳纤维—聚酯树脂复合材料的疲劳极限是拉伸强度的 70%~80%。而金属材料的疲劳极限只有强度极限的 40%~50%。图 5-1 为三种材料的疲劳性能的比较。

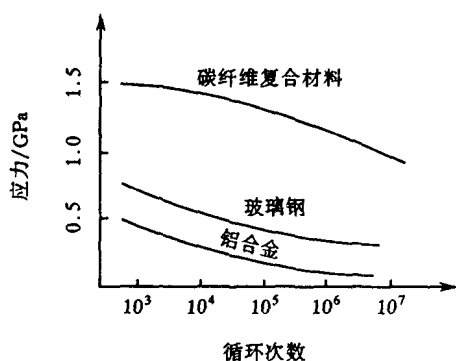


图 5-1 三种材料的疲劳性能比较

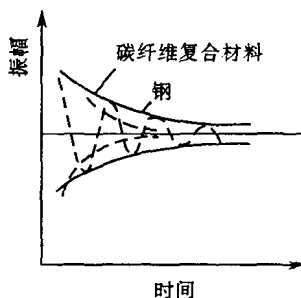


图 5-2 两种材料的阻尼特性比较

(3) 减震性能

许多机器、设备的振动问题十分突出。结构的自振频率除与结构本身的质量、形状有关外，还与材料比模量的平方根成正比。材料的比模量大，则自振频率也高，可避免在工作状态下产生共振及由此引起的早期破坏。此外，即使结构已产生振动，由于复合材料的阻尼特性好（纤维与基体的界面吸振能力强）振动也会很快衰减。图 5-2 是两种不同材料的阻尼特性的比较。

(4) 耐高温性能

由于各种增强纤维一般在高温下仍可保持高的强度，所以用它们增强的复合材料的高温强度和弹性模量均较高，特别是金属基复合材料。例如 7075 铝合金在 400℃ 时弹性模量接近于零，强度值也从室温时的 500MPa 降至 30~50MPa，而碳纤维或硼纤维增强的复合材料，在 4000 时，强度和弹性模量可保持接近室温下的水平。一些复合材料的高温拉伸性能见图 5-3。

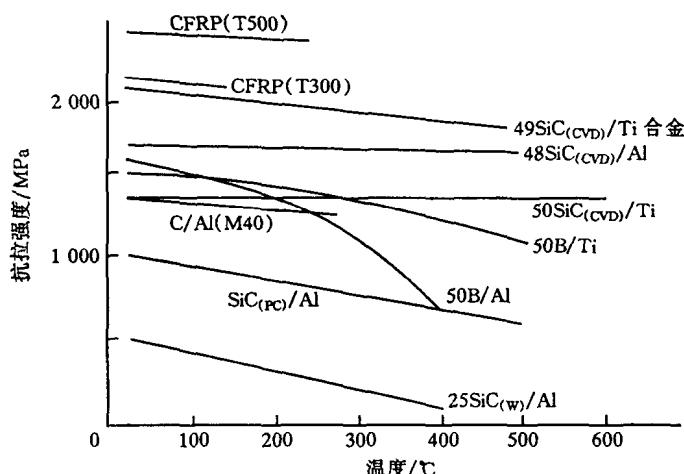


图 5-3 各种复合材料的高温强度

(5) 断裂安全性

纤维增强复合材料是力学上典型的静不定体系，在每平方厘米截面上，有几千至几万根增强纤维（直径一般为 10~100μm），当其中一部分受载荷作用断裂后，应力迅速重新分布，载荷由未断裂的纤维承担起来，所以断裂安全性好。

(6) 减摩、耐磨、自润滑性好

在热塑性塑料中加入少量短纤维，或者金属中加入陶瓷耐磨微颗粒可以大大提高它的耐磨性，如聚氯乙烯与碳纤维复合后耐磨性增加 3.8 倍，还降低了摩擦系数。Al₂O₃ 短纤维与铝合金复合后，与轴承钢组成摩擦副做磨损实验时，磨损量仅为铝合金的 1/96。碳纤维增强塑料具有良好的自润滑性能，可用于制造无油润滑活塞环、轴承和齿轮。

(7) 能组成各种多功能材料

复合材料可以将完全不同性质的材料进行复合，构成了特殊多功能的复合功能材料。

(8) 成形工艺简单灵活及材料、结构的可设计性

复合材料可以通过纤维种类和不同排布的设计，把潜在的性能集中到必要的方向，使增强材料更有效地发挥作用。通过调整复合材料各组分的成分，结构及排布方式，既能使构件在不同方向承受不同的作用力，还可兼有刚性和韧性。弹性和塑性及矛盾性能的复合材料及多功能制品。实现材料的可设计性。

5.1.4 先进复合材料在高技术中的应用

(1) 能源技术领域的应用

高技术对材料的选用是非常严格和苛刻的，先进复合材料的优越性能比一般材料更能适

合各种高技术发展的需要。开发空间是人类进步的重要标志，它所需要的各种结构材料如运载火箭的壳体、航天飞机的支架、桁条、蒙皮、卫星的支架、蒙皮、天线、空间站的各种结构件，都要求用轻质高强和高刚度材料以节约推动所需的燃料，先进复合材料能满足这些要求。特别是像导弹的头部防热材料、航天飞机的防热前缘和火箭发动机的喷管等需要耐高温、抗烧蚀材料，更是非先进复合材料莫属。其他如抗粒子流、隐身功能等方面，先进复合材料也是候选的优先对象。先进复合材料在航天技术的建立方面已经作出了不可磨灭的贡献，而且在未来的发展中还将继续发挥关键作用。开发新能源和节能储能等能源新技术是高技术的另一重要组成部分。能源技术同样也需要轻质高强、耐温耐腐蚀的材料，先进复合材料也是理想的选用对象(表 5-1)。

(2) 信息领域中的应用

信息技术是现代发展最迅速的高技术。在信息技术中包括信息的检测、传输、贮存、处理运算和执行等方面，先进复合材料也能起到重要的作用(表 5-2)。

表 5-1 在能源技术中先进复合材料的应用范例

功能	构件	先进复合材料
新能源		
太阳能发电	太阳能电池结构支架 热变换器的吸热层叶片及塔身	碳纤维树脂基复合材料
风力发电机	核燃料包覆管 叶片及塔身	吸热功能复合材料 混杂碳纤维树脂基复合材料
核能源	同位素分离机转子 核燃料包覆管	碳纤维树脂基复合材料 碳/碳复合材料
节能汽车	转动轴、轮箍活塞(局部嵌件) 活塞连杆及销子	碳纤维树脂基复合材料 氧化铝纤维增强铝复合材料
燃气涡轮发动机	涡轮叶片	陶瓷基复合材料和耐高温金属基复合材料
储能		
高效铅酸蓄电池	电极	碳纤维增强铅复合材料
高能锂电池 和钠硫电池	固体电解质	离子导电功能复合材料

表 5-2 先进复合材料在信息技术中的应用情况

功能	部件	先进复合材料
检测	各种不同的换能敏感元件	具有换能功能的复合材料
传输	光纤和光缆芯和管	碳纤维或芳纶增强树脂基复合材料 磁性功能复合材料
存储	磁记录 and 磁光记录盘片	碳/铜复合材料
处理与计算	大规模集成电路基片	半导体及导电性复合材料
执行	计算机及终端用屏蔽罩 机械手与机器人	碳纤维/树脂基 或金属基复合材料

在高技术的生物工程方面，先进复合材料不仅在力学性能上满足生物工程用容器的要求，同时还能满足耐腐蚀，抗生物破坏以及生物相容性的要求。此外功能复合材料还可以制造用于生物分离的各种膜材料。

5.1.5 复合材料存在的问题与未来展望

需要进一步提高结构型先进复合材料的性能，随着高技术的发展，对结构型复合材料

的性能指标日益提高。先进复合材料在模量上已经基本达到要求，但在强度方面尚有差距。20 世纪树脂基复合材料的指标为强度超过 2.5GPa 最高使用温度为 300℃ 目前除提高耐温性尚须努力外，强度已接近。但金属基复合材料目前强度相距指标要求尚远。进一步挖掘纤维增强剂强度的潜力也还有很大的余地。因为目前达到的水平距理想单晶的强度有数量级以上的差别。问题在于如何使纤维结构具有高度取向性，并使缺陷减到最小。这些都是研究增强剂的方向。与之同时也应相应地加强提高树脂体耐温性的研究。

② 对复合材料‘界面’需要深入了解与控制；‘界面’是复合材料中极重要的组成部分 虽已得到广泛的承认 并进行了大量的研究工作 但是对‘界面’的概念必须重新认识。复合材料“界面”不是原来设想的那样两相接触而几乎没有厚度的面（或单分子面），大量事实证明 复合材料界面实质上是纳米级以上厚度的界面相或称界面层。在增强剂相与液态的基体相互接触时，即使不发生反应也可能在基体凝固或固化过程中，由于诱导效应或残余应力的作用使临近接触界面基体的局部结构发生不同于基体本体的变化。如果基体本身是多组分材料（如合金）则也会在接触界面附近发生某元素的富集 使之不同于基体本体 如果两组分之间相互溶解、扩散或者发生化学反应 都必然产生一层新生相。这些都是构成界面相（或层）的原因。当然界面相也包括预先在增强剂表面涂布或处理的表面层（如偶联剂）。所以必须建立界面层是独生新相的概念。界面的控制与设计是一个最新的课题，希望能根据需要有意识地控制界面黏接力、内应力和界面层厚度及其层内的结构性能。为此设计用增强剂的表面处理、涂层以及基体的组织成分（包括在树脂内添加组分 金属的合金元素等）来构成比较理想的甚至梯度过渡的界面层。这类工作刚刚起步，还有待进一步探索。

需要重新考虑建立适合复合材料的力学，在复合材料力学方面已经进行了大量的工作，但都建立于连续介质力学的基础上。复合材料不是连续介质，因为它不仅是多相材料而且还存在界面。虽然对这种复杂体的力学处理非常困难，或许只能停留在经验或半经验的水平上，但是这是一个根本性的问题，需要予以重视和研究解决。同时对于复合材料的细观力学问题（或称微米级力学）工作还很少。微米级的性质与结构支配着整个材料的本质，例如复合材料的界面就是微米级尺寸的结构，但迄今还没有建立复合材料界面力学来表征该相的力学性质。此外复合材料的破坏力学也存在很多问题。因为它的破坏应包括出现损伤后直到完全破坏的全过程。

混杂和超混杂型复合材料应该加强研究，纤维混杂和叠层混杂型复合材料已经在实用中取得很好的效果。特别是它能在基本满足性能的前提下，减少了其中先进复合材料所占的比重，从而使价格明显下降。另外还发现其中具有混杂效应，使之能产生更好的效果。超混杂复合材料是近来才发展的新型复合材料，它具有优异的性能，特别是将来有可能使超混杂复合材料兼有结构和功能的作用，所以受到重视。但是有关混杂效应的机制以及材料匹配的控制与设计的研究还远远不够，以致尚不能充分发挥这类复合材料的优势。

复合材料结构设计的智能化，随着电子计算机技术的飞跃发展，用以设计复合材料使之满足最优化条件也有了成果，但尚需进一步走向智能化设计的水平。特别是依靠电子计算机的显示功能，把模拟实用条件下复合材料的适应能力直观地显示出来，从而帮助设计新的先进复合材料和进行筛选，以避免大量复杂而昂贵的试验，并大大节约时间。

⑥ 加强功能复合材料及复合材料仿生学的研究，功能复合材料具有无可比拟的优越性和可供设计的广阔自由度。关于复合材料仿生学更是如此，许多生物体复合材料的先进性还

有待认识和仿效。

展望未来, 不仅上面提出的各项问题将会得到基本或满意的解决, 而且还会出现各种新颖的结构型或功能型先进复合材料, 特别是功能复合材料会有更多的品种, 同时也会出现具有综合性的超混杂复合材料。目前科学发展的规律是逐步从宏观进入微观, 出现原子级和分子级的材料设计问题, 因此复合材料也会出现类似的趋向。目前已经提出结构型分子复合材料和功能或功能分子复合材料的研究。例如用刚性高分子链作为增强剂与另一种相容性好的柔性高分子复合成结构型分子复合材料, 实验表明它有很好的力学性能, 而且不存在所谓界面问题。另外以同一种高分子的晶体与其非晶态复合的所谓分子自增强复合材料也有类似的效果。在功能复合材料方面, 如将有导电性的聚吡咯与聚酰胺分子复合起来可以得到半导性的涂料在防静电场合获得应用。另外值得提到的是未来的复合材料可能是具有潜在性能的材料或称机敏复合材料 (Smart Composite Materials) 甚至称之为智能复合材料 例如自愈合复合材料、自应变复合材料等。这是可以把某种处于暂稳态的材料作为潜在组分与其他常规下起作用的材料复合。一旦出现异常的状态 (如受力损伤) 则在外场的作用下 (如力场) 使潜在组分所处的暂稳态转变成稳定状态而起到应有的效能, 以达到自愈合或自应变的作用。

5.2 金属基复合材料

5.2.1 复合材料的基体及选择原则

复合材料的基体一般分为三大类: 金属基体, 无机非金属 (陶瓷) 基体和高分子 (聚合物) 基体。基体材料成分的选择对能否充分组合和发挥基体和增强物性能特点, 获得预期的优异综合性能要求十分重要。在选择基体时应考虑以下几方面:

(1) 复合材料的使用要求

金属基复合材料构 (零) 件的使用性能要求是选择金属基体材料最重要的依据。航天、航空、先进武器、电子、汽车技术领域和不同的工作条件对复合材料构件的性能要求有很大的差异。在航天、航空技术中高比强度、比模量、尺寸稳定性是最重要的性能要求。作为飞行器和卫星构件宜选用密度小的轻金属合金, 如镁合金和铝合金作为基体与高强度、高模量的石墨纤维、硼纤维等组成石墨 / 镁、石墨 / 铝、硼 / 铝等复合材料 可用于飞行器、卫星的结构件。

高性能发动机则要求复合材料不仅有高比强度、比模量性能, 还要求复合材料具有良好的耐高温性能, 能在高温、氧化性气氛中正常工作。一般的铝、镁合金就不宜选用, 选择钛基合金、镍基合金以及金属间化合物作基体材料。如碳化硅 / 钛、钨丝 / 镍基复合材料可用于喷气发动机叶片、转轴等重要零件。

在汽车发动机中要求其零件耐热、耐磨、导热、一定的高温强度等, 同时又要求成本低廉, 适合于批量生产, 则选用铝合金作基体材料与陶瓷颗粒、短纤维等组成复合材料。如碳化硅 / 铝复合材料、碳纤维、氧化铝 / 铝复合材料可制作发动机活塞套等零件。

工业集成电路需要高导热、低膨胀的金属基复合材料作为散热元件和基板。选用高导热率的银、铜、铝等金属为基体与高导热性、低热膨胀的超高模量石墨纤维、碳化硅颗粒复合成具有低热膨胀系数和高导热率、高比强度、比模量等性能的金属基复合材料, 可能成为解决高集成电子器件的关键材料。

(2) 金属基复合材料组成特点

由于增强物的性质和增强机理的不同，材料的组成特点也不同。对连续纤维增强金属基复合材料，纤维是主要承载物体，纤维本身具有很高的强度和模量，高强度碳纤维最高强度已达到 7000MPa，超高模量石墨纤维的弹性模量已高达 900GPa，而金属基体的强度和模量远远低于纤维的性能，因此，在连续纤维增强金属基复合材料中基体的主要作用应是以充分发挥增强纤维的性能为主，基体主要是在受力时传递应力，保护纤维不受损伤。所以基体本身应与纤维有良好的相容性和塑性，而并不要求基体本身有很高的强度，如碳纤维增强铝基复合材料中纯铝或少量合金元素的铝合金作为基体比高强度铝合金要好得多，高强度铝合金做基体的复合材料性能反而低。这与基体与纤维的界面状态、脆性相的存在有关，这个问题将在有关界面一节中讨论。

但对于非连续增强颗粒、晶须、短纤维金属基复合材料基体是主要承载物基体强度对复合材料具有决定性的影响。因此要获得高性能的金属基材料必须选用高强度的铝合金为基体，这与连续纤维增强金属基复合材料基体的选择完全不同。如颗粒增强铝基复合材料一般选用高强度的铝合金为基体如 6061, 7075 等高强铝合金。

总之，针对不同的增强体系，要充分分析和考虑增强物的特点来正确选择基体合金。

(3) 基体与增强物的相容性

由于金属基复合材料需要在高温下成型，所以在金属基复合材料制备过程中金属基体与增强物在高温复合过程中，处于高温热力学不平衡状态下的纤维与金属之间很容易发生化学反应，在界面形成反应层。可能产生不利的影响。

因此在选择基体时应充分注意与增强物的相容性(特别是化学相容性)并考虑到尽可能在金属基复合材料成型过程中，抑制界面反应。例如，可对增强纤维进行表面处理或在金属基体中添加其他成分，以及选择适宜的成型方法或条件，缩短材料在高温下的停留时间等。

5.2.2 常用金属基体及其性能

随着科学技术的发展，尤其是航天航空技术的发展对金属材料的要求越来越高，不仅要求强度高而且还要求重量轻、高温性能好等。轻金属类的铝、镁和钛及其合金由于其比强度、比模量的优势，作为结构材料在航空航天工业得到了广泛的应用，并且常作为金属基复合材料的首选金属基体。与聚合物相比金属材料具有高强度，高模量，高韧性和耐冲击性能，对温度变化敏感性小，对热冲击敏感性低，导电、导热性优异，高温下不变形，耐磨损等优点。

和陶瓷材料相比，金属材料的高强度，尤其是在蠕变和疲劳载荷条件下能得到充分利用，其高韧性与耐冲击性能是陶瓷材料无法比拟的。陶瓷材料的抗热冲击性能也远比金属差，其缺口敏感性和对表面、内部裂纹敏感性也是其致命弱点，而工程应用的金属材料由于塑性好，可以借助塑性变形使缺口和裂纹钝化，防止了材料的灾难性破坏。

上述金属及其合金的性能特点决定了其可以成为优异的工程结构材料，而金属基复合材料兼有上述金属及合金优良的综合性能。下面主要对当前比较集中研究的铝基、镁基和钛基复合材料中经常作基体使用的铝合金，钛合金和镁合金作一简单介绍。

5.2.2.1 铝及铝合金

铝及铝合金是航空航天工业，电力工业，石油工业和建筑材料工业中广泛应用的一种金属材料。

铝是具有面心立方结构，没有同素异构转变的有色金属。铝的熔点为 660℃，密度为 2.7g/cm³，仅为钢铁的三分之一左右。工业纯铝具有以下特性：①铝由于具有面心立方结构，所以其塑性优异，适合各种形式的冷、热加工；②铝的导电、导热性能好，约为铜的 60% 左右，可作为铜的代用材料，制作铝导线；③铝的化学活性高，在大气中铝表面与氧形成一层薄而又致密的氧化铝膜，防止铝继续氧化，并可采用阳极氧化工艺形成较厚，能着色的氧化膜作建筑装饰材料；④铝的强度不高，不适合做承力大的结构材料使用，正因为此，在金属基复合材料中很少采用工业纯铝作基体。一般作为结构材料使用的铝，为提高铝的强度，需要进行合金化，形成铝合金。表 5-3 是常用作金属基复合材料基体的铝合金和性能。

表 5-3 铝基合金及其性能

	中国	LY12	LD2	LD10	LC4	ZL101	ZL104
牌号	美国 (对应牌号)	2024	6061	2014	7075	A356	A360
化学成分 / %	Cu	3.8~4.9	0.2~0.6	3.8~4.9	1.4~2.0	<0.2	<0.3
	Mg	1.2~1.8	0.45~0.9	0.4~0.8	1.8~2.8	0.2~0	0.17~0.3
	Mn	0.4~1.0	0.15~	0.4~1.0	0.2~0.6	.4	0.2~0.5
	Si	<0.5	0.35	0.6~1.2	<0.5	<0.5	8.0~10.5
	Zn	—	0.5~1.2	—	5.0~7.0	6.0~	—
	Al	余量	—	余量	余量	8.0	余量
			余量			—	
性能	抗拉强度 σ_b /MPa	500	320	480	600	230	230
	延伸率 δ /%	10~13	16	12	12	1	2
	密度 ρ /(g/cm ³)	2.80	2.69	2.80	2.85	—	—
	热胀系数 (20~300℃)	24.8	25.5	24.5	26.0	24.5	23.5
	($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)						

* 抗拉强度及延伸率是在热处理状态下，淬火时效后测定的。

5.2.2.2 镁及镁合金

镁属常见元素，地壳中储量极大，在金属中仅次于铝、铁而居第三位，我国镁的资源也很丰富。镁的密度为 1.74g/cm³，约为铝的三分之二，镁及镁合金是常用金属及合金中密度最低的工程材料。镁及镁合金是航空工业中应用较为广泛的有色轻金属结构材料。由于其密度低比强度比刚度较高减震性能好能承受较大的冲击振动负荷因此在光学仪器、电子工业、机械及汽车工业部门也得到应用。镁具有密排六方结构，室温和低温塑性较低，但高温塑性好，可进行各类热变形加工。镁的弹性模量在常用金属材料中最低，仅为 44.6GPa，但比模量和铝、钛相近。纯镁的强度低，尤其是屈服强度很低，不适合作结构材料使用。通过合金化后，镁合金强度有所改善，特别是屈服强度有明显的提高。常用的镁合金见表 5-4。

5.2.2.3 钛及钛合金

钛及钛合金具有重量轻、比强度高、耐高温、耐腐蚀以及良好的低温韧性等特点。我国具有丰富的钛矿资源，其储量位居世界前列，约占世界储量的 20%，为发展我国钛工业提供了良好的基础。钛及钛合金的优异性能，使之在航空航天工业和军事工业中得到广泛应用的同时，

在电力、石油化工等工业领域也得到应用。

表 5-4 镁基复合材料中常用镁合金的成分和性能

牌 号	中国	MB2	MB5	MB7	MB15	YM5	ZM5	
	美国 (对应牌号)	AZ31	AZ61	AZ80	ZK60	AZ91	AZ91	
	合金类别	变形	变形	变形	变形	压铸	铸造	
主要化学成分 / %	Mg	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
	Al	3.0~4.0	5.5~7.0	7.8~9.2		7.5~9.0	7.5~9.0	
	Zn	0.2~0.8	0.5~1.5	0.2~0.8	5.0~6.0	0.2~0.8	0.2~0.8	
	Mn	0.15~0.50	0.15~0.50	0.15~0.50			0.15~0.50	
	Zr				0.3~0.9			
力学性能	状态	板材退火	锻件退火	挤压棒淬火	人工时效	铸态	淬火	淬火时效
	抗拉强度 σ_b /MPa	235	260	300	315	230	145	230
	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	225	165	200	245	160	80	110
	延伸率 δ /%	12.0	8.0	8.0	6.0	3.0	2.0	5.0

钛的密度为 4.5g/cm^3 ,熔点高达 1678°C 纯钛的热膨胀系数低 仅为 $7.35 \times 10^{-6}/\text{K}$ 钛的导电与导热性差,如钛的导热系数只有铜的 $1/1.7$ 和铝的 $1/10$ 比电阻为铜的 25 倍。钛在大气和海水中有优异的耐蚀性,在硫酸、盐酸、硝酸和氢氧化钠等介质中都很稳定。

钛在固态状态时有两种同素异构结构, 882.5 以下为密排六方结构,称为 $\alpha - \text{Ti}$; 882.5°C 以上至熔点为体心立方结构 称为 $\beta - \text{Ti}$ 。在 882.5 时的同素异构转变对钛及钛合金的强化有很重要的意义。纯钛的塑性极好,容易加工成型,强度偏低。钛合金的比强度高于其他常用金属材料,这也是钛合金作为金属基复合材料基体的重要原因。纯钛虽然高温性能差,但是合金化后的耐热性显著提高,可作为高温结构材料。如航空发动机的压气机叶片等,长期使用温度可达到 540°C 。表 5-5 是常用钛合金的成分与性能。

表 5-5 钛基复合材料中常用钛及钛合金成分及性能

牌 号	中 国	TA3	TA7	TB1	TC4			
	美 国 (对应牌号)	Ti75A	Ti-5Al-2.5Sn	Ti-13V-11Cr-3Al	Ti-6Al-4V			
	合金类型	工业纯钛 α	α	β	$\alpha + \beta$			
化 学 成 分 / %	Ti	99	余量	余量	余量			
	Al		4.0~6.0	2.0~4.0	5.5~6.8			
	Cr		-	10.5~12.0	-			
	V		-	12.0~13.5	3.5~4.5			
	Sn		2.0~3.0	-	-			
力 学 性 能	室 温	退 火	退 水	退 火	退 火			
	抗拉强度 σ_b /MPa	550	830	860	900			
	延伸率 δ /%	15	10	15	15			
	高 温	315	315	427	316	316	427	538
	抗拉强度 σ_b /MPa	254	580	530	760	660	610	480
	延伸率 δ /%	38	15	15	20	17	18	27

5.2.3 颗粒增强金属基复合材料

5.2.3.1 颗粒增强金属基复合材料的发展

它是金属材料由一种或多种金属，非金属或陶瓷颗粒弥散强化后制成的复合材料。早在1919年材料工作者就已经认识到了 ThO_2 可以强化金属钨，并开始寻求利用各种氧化物颗粒来强化合金的方法。开始这些氧化物颗粒主要是利用粉末冶金的方法加到金属中去，这是不同于利用介稳定固溶体的时效来获得的强化颗粒的一种方法。这种所谓的弥散强化历史发展的里程碑，是在1949年 Irmann 报道了关于烧结氧化铝弥散强化金属铝且具有非常好的高温拉伸强度和蠕变强度之后。许多材料工作者便把这一概念应用到其他的材料系中。开创性的工作是由 Cremens和 Grant 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 ,Gregory 和 Goetzel 的 $\text{Ni}-\text{Cr}/\text{ThO}_2$ 系 ,Schafer 等的 Ni/MgO 系，等等。表明了镍基合金弥散强化是一个可行的新概念。另一个重要的成就是在1962年由 Anders 等人报道的 Du Pont TD Ni 的成功开发，早期的工作者使用的是机械混合然后烧结的方法，而 Du Pont 使用了化学共沉淀的方法制取了 Ni/ThO_2 粉。这种方法生产的细粉颗粒非常细小（ $5\sim100\text{nm}$ ），颗粒分布非常均匀。并且已经在空军和海军的装备上应用。随着材料科学的进一步的发展，人们开始进一步的探索高颗粒体积分数的材料，也就是颗粒增强复合材料，充分的利用和发挥高硬度，高耐磨，高性能的陶瓷及非金属颗粒，开发出高性能，低成本的新材料。增强颗粒的尺寸在 $1.0\sim100\mu\text{m}$ 的范围。20世纪70年代颗粒增强铝基复合材料得到了迅速的发展，20世纪80年代又相继开发了 Mg , Ti , Ni 及各种金属间化合物基的复合材料。现代科学技术的发展，几乎所有的材料领域都在不断的进行着新的复合探索来达到服务于人类的目标。

5.2.3.2 颗粒增强金属基复合材料的制备方法

在颗粒增强金属基复合材料制备过程中颗粒增强相可以外部加入或经化学反应内生。通常选择具有高模量、高强度、耐磨及良好高温性能，并在物理、化学上能和基体适当匹配的材料作为颗粒增强相。 SiC , Al_2O_3 , TiC , TiB_2 , B_4C 和石墨等非金属颗粒是常用的增强相，有时也用金属颗粒作为增强相。颗粒增强相可具球状、多角状、片状等不同形态。表5-6列举了常用颗粒及物理特性，复合材料的制备方法与连续纤维增强复合材料的制备方法相比制备工艺较简单，成本低，并可用热压，热挤压，热轧等常规的加工工艺成型适合于复杂的加工应力状态。它的制备方法主要有以下两种，即固态法和液态法。

表 5-6 常用颗粒及物理特性

颗 粒	密度/(g/cm^3)	$\alpha/(\times 10^{-6}\text{℃}^{-1})$	E/GPa	σ_b/GPa
石墨	1.6~2.2	2.57	910	
SiC	3.2	5.4	480	3
Al_2O_3	3.97	6.8	460	8
TiC	4.25	6.52	420	
TiB_2	4.5	6.39	550	
B_4C	5	5	480	6.5
Si_3N_4	2	2.11	360	3~6
BN	2.25	3.8	100~500	0.8

(1) 固态法 粉末法)

此法就是在一定的温度下，通过颗粒的表面原子扩散而结合到一起的方法；主要有下面几种。

粉末冶金法 该方法的主要工艺流程见表 5-7 中 (a)，是常规粉末冶金法。颗粒和合金粉末均匀混合后装入模具，根据要求加热到固相区、固液相区或液相区，在真空或非真空条件下热压成锭坯，再经压力加工制成各种型材。该法工艺较简单，有利于降低成本。但是有时颗粒的分布不够理想，因此有时无法满足对材料的高性能要求。

表 5-7 固态法制备复合材料工艺表

(a)	颗粒 + 合金粉末	均匀混合	热压		挤压, 轧制 或锻造
(b)	颗粒 + 合金粉末	均匀混合	冷压	反应烧结	
(c)	颗粒 + 合金粉末	反应球磨法 机械合金化	冷压	相变热处理	
(d)	颗粒 + 合金粉末	均匀混合	封装除气		热挤压

反应烧结粉末冶金法 颗粒与合金粉末均匀混合或形成增强相的组分与合金粉末均匀混合后加热到引燃温度发生进一步的放热反应将材料烧结成锭坯，再经挤压等二次加工成材。

反应球磨粉末冶金法 该法也称机械合金化粉末冶金法。图 5-4 是机械合金化用的高能球磨机及工艺流程图。颗粒与合金粉末经高能球磨机充分球磨后冷压成生坯，进行热处理后挤压成材。该方法能使颗粒均匀的分布，使颗粒的尺寸细小弥散，达到高的材料性能。图 5-5 是 SiC₀/Al 机械合金化经二次加工后的金相组织。

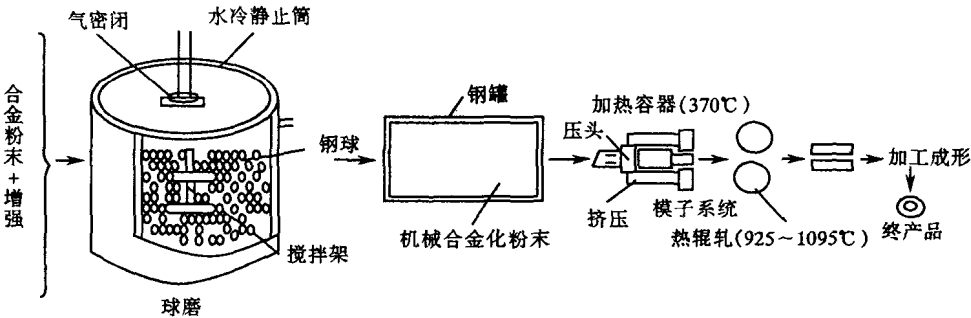


图 5-4 高能球磨试验示意图

表 5-8 熔铸法制备复合材料工艺

(a)	颗粒 + 熔化金属	在两相区搅拌混合		挤压, 轧制, 锻造
(b)	预制颗粒块	加入熔化金属	高压挤压铸造	
(c)	熔化金属	液态雾化 + 颗粒	共沉积成锭	
(d)	熔化金属 + 化学反应物	液态金属 + 应生成颗粒	浇铸	

④ 一步挤压粉末冶金法 颗粒与合金粉均匀混合装入金属罐抽气封装后直接挤压成材。

(2) 液态金属铸造法

颗粒增强复合材料的另一种常用制备方法是铸造法；表 5-8 是示意说明铸造法制备颗粒增强金属基复合材料工艺流程图。

两相区铸造法 颗粒加入熔化的合金中后不断进行搅拌，随温度降低材料呈半固态后再浇铸成锭并经二次压力加工成材。这种成型方法的优点是，由于是在两相区，液固共存时，



(a) 热挤压态



(b) 热轧态

图 5-5 AMC61 机械合金化
SiC/6013Al, SiC20

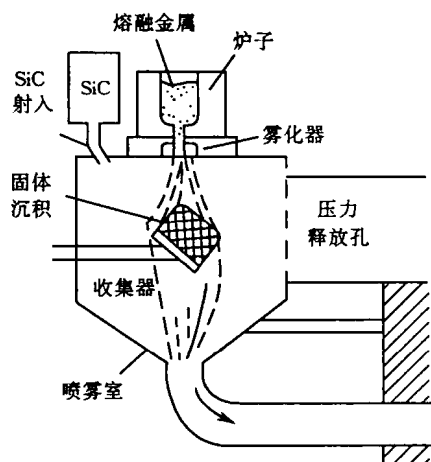


图 5-6 共沉积法设备示意图

固相能有效的阻止强化颗粒由于比重差异产生的偏聚，使颗粒的分布均匀，另外由于浇铸的温度较低能很好的防止金属和陶瓷的界面间的化学反应，降低反应层的厚度，提高材料的性能。成本低，适于各种不同形状的部件。该方法是目前采用较多的方法之一。

挤压铸造法 增强颗粒和黏结剂先制成预制块，预热后在一定压力下将注入的液态金属渗入置于模具中的预制块内。

喷雾铸造法 合金熔化后喷射雾化，同时将颗粒喷入经雾化的金属液滴流中共沉积成锭。图 5-6 共沉积法设备示意图。

原位复合法 选择生成增强相的原料按一定的比例混合，制成预制体，加热到熔点以上使产生化学反应来得到预期的增强相的方法。这种方法的特点是增强相原位形成，具有热稳定性。

各种方法的优缺点目前还难以全面比较。就铝基复合材料的固态粉末法和铸造法之间比较一般认为，粉末冶金法成本高但拉伸和疲劳性能好，铸造法成本低但增强相加入和基体内均匀分布难度较大。对每一应用场合要经权衡后加以确定。

5.2.3.3 颗粒增强金属基复合材料的性能

以下简单介绍常用的、研究得比较深入、应用比较广泛的铝及钛基颗粒增强金属基复合材料的性能。

颗粒增强铝基复合材料，是研究较多、比较成熟的一类金属基复合材料，现以应用最广泛的碳化硅颗粒增强铝基复合材料的性能为例作一说明。碳化硅颗粒与铝有良好的界面结合强度 铝基体经 SiC_p 增强后可以显著提高材料的弹性模量、拉伸强度、高温性能和抗磨性。粉末冶金法及铸造法都是常用的制备方法。表 5-9 列举了美国发表的 SiC_p 增强不同铝合金

基体的性能数据（用于精密仪表）。由表中可以看出不同的铝 SiC_p 颗粒强化后，弹性模量和拉伸强度都随增强颗粒的体积分数的增加而增加，而塑性有一定的降低。

表 5-9 SiC_p/Al 复合材料的力学性能

基体合金	$\varphi(\text{SiC}_p)/\%$	E/GPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
6061	0	68.9	275.8	310.3	12.0
	15	96.5	400.0	455.1	7.5
	20	103.4	413.7	496.4	5.5
	25	113.8	427.5	517.1	4.5
	30	120.7	434.3	551.6	3.0
	40	144.8	448.2	586.1	2.0
2124	0	71	420	455.1	9.0
	20	103.4	400	551.6	7.0
	25	113.8	413.7	565.4	5.6
	30	120.7	441.3	593.0	4.5
	40	151.7	517.1	689.5	1.1
7090	0	72.4	586.1	634.3	8.0
	20	103.4	655.0	724.0	2.5
	25	115.1	675.7	792.9	2.0
	30	127.6	703.3	772.2	1.2
	40	144.8	689.5	710.2	0.9

② 颗粒增强钛合金的性能，铝基复合材料在温度高于 300 后 强度迅速下降 极限工作温度大致在 350℃左右，不能满足高温高性能结构与动力装置用材料的要求。 20 世纪 80 年代中期开始，研制高温金属基复合材料已成为重要方向，其中之一就是钛基复合材料。美国 1989 年 7 月报道了 TiC 颗粒增强钛合金的金属陶瓷 (Cermets)Ti 系列产品。CermetsTi 系列产品是采用粉末冶金法，经冷热等静压工艺生产的不同含量碳化钛颗粒 TiC_p 增强的钛合金基 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 复合材料。将质量分数为 10%~25% 的 TiC_p 与钛合金粉均匀混合后装入弹性模具用冷等静压工艺制成生坯，进行真空烧结，再用热等静压工艺使其进一步致密。加 10% $\varphi(\text{TiC}_p)$ 的 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 复合材料与 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 相比，弹性模量从室温至 650 可提高 15% 加 20% $\varphi(\text{TiC}_p)$ 的 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 又可再提高 10%。复合材料的蠕变速率可以降低一个数量级左右。由于高温性能与刚度的改善，复合材料的使用温度比 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 可提高 110 左右。室温塑性有所下降但 10% $\varphi(\text{TiC}_p)/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 的断裂韧性 K_{Ic} 值约 $28\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 与航空用的 2014-T6 铝合金大致相当。我国学者于 1990 年采用更为简化的真空热压—热挤压工艺也研制成功相当于 CermetsTi 性能的颗粒增强钛基复合材料。图 5-7 列出 15% $\varphi(\text{TiC}_p)/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 的抗拉强度—温度关系曲线并与美国的 Cermets, $\varphi(\text{Ti})-10\%$, $\text{TiC}_p/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 及 20% $\varphi(\text{SiC}_w)/2124\text{Al}$ 进行了对比。图 5-8 中给出了弹性模量—温度关系曲线，并与基体材料进行了对比。研究结果表明，不连续增强钛基复合材料弹性模量比基体高 25%，550℃ 时的抗拉强度为 616MPa 比 CermetsTi-10 约高 150MPa。对材料的显微组织评定指出， TiC 和钛基体结合良好，存在窄的界面反应区。 TiC 和钛基体的泊松比相近，热膨胀系数差较小 密度差也不大 与基体能很好的匹配。

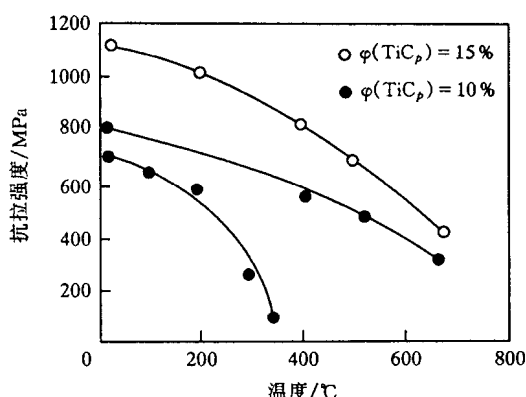


图 5-7 $\text{TiC}_p/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 复合材料抗拉强度与温度关系

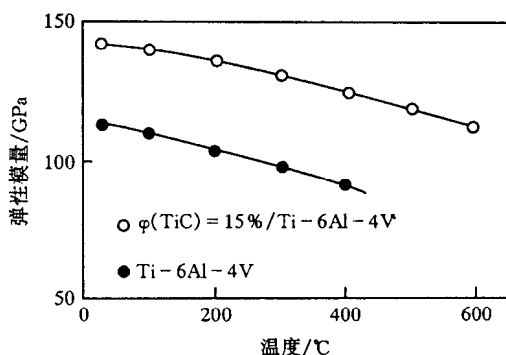


图 5-8 $\text{TiC}_p/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 的弹性模量与温度关系

5.2.4 纤维增强金属基复合材料

纤维增强体包括连续纤维，非连续纤维和晶须。一般来讲，颗粒增强也属于非连续增强体，这里我们把它作为另一类在前一节分别作了介绍。下面我们介绍一下由纤维增强金属基复合材料的生产工艺，性能和工业应用。在工艺的特点上非连续纤维和晶须增强复合材料的制备方法基本上与颗粒增强材料的制备方法相同。

5.2.4.1 常用纤维及其性能

纤维增强金属基复合材料的基体选择原则和颗粒增强材料的相同。在纤维增强金属基复合材料中，纤维是主要的应力承载组元，特别是在连续纤维的情况下，而基体是传递载荷保护纤维的作用。复合材料的性能取决于纤维的性能。所以具有高性能的纤维是非常重要的。常用的增强纤维有连续纤维包括硼纤维(单丝)、碳纤维、氧化铬纤维、碳化硅束丝纤维，短纤维包括氧化铝纤维、氧化铝-氧化硅纤维、氮化硼纤维；金属丝包括钨丝、钼丝、钢丝等。各种增强纤维的主要性能见表 5-10。它们均具有很高的强度和弹性模量。硼纤维是最早用于金属基复合材料的增强纤维。硼纤维增强铝复合材料用于航天飞机机舱主架构件是金属基复合材料用于航天技术最成功的实例之一。

5.2.4.2 纤维增强金属基复合材料的制备

纤维增强金属基复合材料的制备技术，和颗粒相比要复杂得多，因此成本也高。人们曾对金属材料的制备和加工方法进行了大量的研究，以便找出适合于金属基复合材料的最佳制备工艺。实际上把金属基复合材料的制备方法准确的进行分类目前还不统一。但是为了便于介绍金属基复合材料的制备工艺可把它分为两大类，即固态法，液态法。另外还有喷涂沉积法和原位复合法等。对于非连续纤维增强金属基复合材料的制备方法基本和颗粒增强方法一样，见表 5-7 和 5-8。对于连续纤维增强的情况下由于前两种方法是常用的，所以作简单的介绍。

(1) 液态金属浸润法

液态金属浸润法，要点是使基体金属呈熔融状态，与增强纤维材料浸润结合，然后凝固成形。增强材料可预制成形，再浸入液态金属；也可混合在液态金属中共同凝固。其中包括

表 5-10

金属基复合材料用纤维

类型	牌 号	直径/ μm	密度/(g/cm^3)	拉伸模量/ GPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸长/%	膨胀系数/ / $(\times 10^{-6})$
硼	B(钨丝)	100	2.57	410	3570	0.9	
	B(碳丝)	100	2.58	360	3280		
	B ₄ C-B(钨丝)	145	2.27	370	4000		
	BorSiC	100	2.58	400	3000		
		145					
碳化硅	SiC _{ved}	140	2.7~3.3	427	3400~4000	1	1.5
	Nicalon	14	2.55	200	2500~3000	0.5	
	Scs-2	140	3.05	407	3450	0.8	
	Scs-6	142	3.44	420	3400		
	Tyranno	1	2.4	120	2500	2.2	
碳	T300	7	1.76	230	3530	1.5	0.3
	T80011	7	1.81	294	5590	1.9	
	T1000	5.3	1.82	294	7060	2.4	
石墨	M40J		1.77	377	4400	1.2	0
	M60J		1.94	588	3820	0.7	-0.9
	M40	8.0	1.81	392	2740	0.6	
	P55	10	2.02	372	2030	0.5	-0.5
	P75	10	2.06	506	2100	0.42	-0.7
	P100	11	2.10	674	2200	0.3	

常压铸造法，将经过预处理的纤维制成整体或局部形状的零件预制坯，预热后放入浇注模，浇入液体金属，靠重力使金属液渗入纤维预制坯并凝固。此法可采用常规的铸模和铸造设备，使制造成本降低和适应较大规模的生产。但至今尚未找到一种低廉而又可使金属对纤维自发浸润的中间涂层材料和涂复方法。制得的复合材料制品常出现宏观或微观的缺陷。

真空加压铸造法，真空环境可防止纤维和基体金属在加热过程中氧化，有利于纤维表面净化，改善其浸润性，从而显著地减少复合材料和制品中的缺陷。如图 5-9 所示在真空或惰性气氛保护的密闭容器中加热纤维预制坯和熔化金属，随后将铸模的引流管插入熔融金属中。关闭通向真空系统的阀门“B”打开阀门“A”通入惰性气体对金属液面施以一定的压力，强制液态金属渗入预制坯。在保持压力条件下冷却、凝固，制成复合材料或制品；气体压力低于 1.013MPa，称真空低压铸造。虽然该法可制得品质较优的制品，但只适用于较小零件且生产效率低。

挤压铸造，此法建立在金属液态模锻基础上，包括二个步骤，一是增强材料预制坯制造过程；将增强材料纤维制成预制坯。二是挤压铸造过程，将预热的预制坯放入固定在液压机上经预热的模子里。模腔即为所制零件的形状，注入液态金属。加压，使金属渗透预制坯，并在

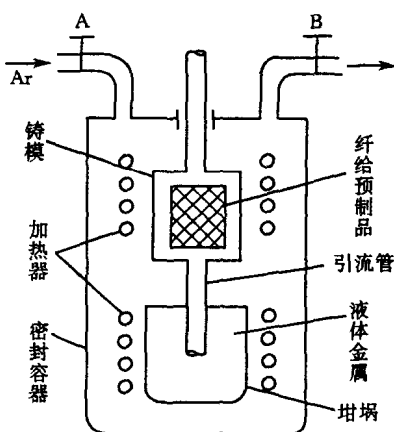


图 5-9 真空加压铸造示意图

高压下凝固成复合材料制品。如图 5-10 所示。高压铸造可采取对材料整体增强或局部增强的办法制成加工余量最小的零件，材质优良，易实现高生产率和低成本。这是一种易于被普遍接受的生产工艺。

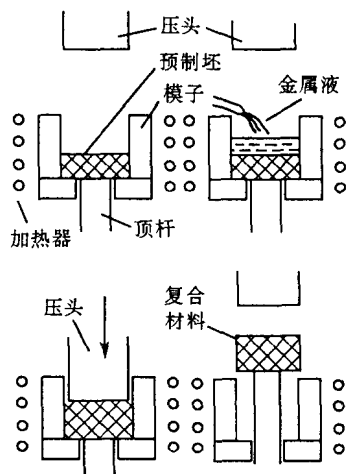


图 5-10 挤压铸造法示意图

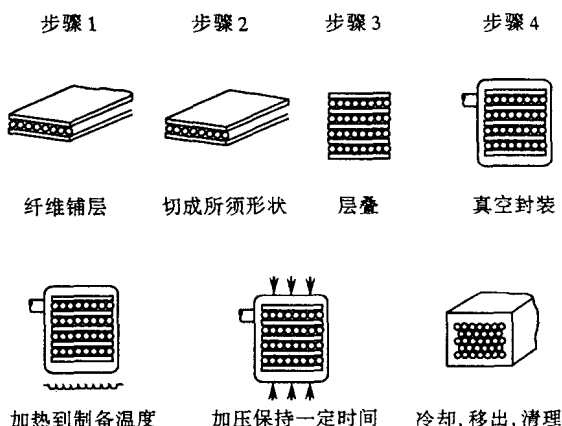


图 5-11 扩散结合工艺流程图

(2) 固态扩散黏结法

与前一种方法的主要区别是金属基体为固态，与增强材料的复合是在不大的塑性变形情况下，靠较长时间、较高温度和压力，使组成材料之间接触界面原子间相互扩散黏结而成。制造时预先把增强纤维用不同的方法，如等离子喷涂法、液态金属浸渍法、化学涂复法等制成预制品，仔细处理和清洗预制品后，按一定形状和尺寸剪裁一定的比例和排列方式叠层封装，最后加热压制 如图 5-11 所示，多数压制是在模具中进行。为使基体金属能完全充满纤维间所有间隙，适当提高温度，使金属有一定的塑性流动。压制过程可以在真空中、惰性气氛中或大气环境中进行。常用的压制方法有：

热压法 连续纤维用滚筒缠绕法制成预制带或复合丝。按要求长度裁下，铺在金属箔上，交替叠层，其层间垫入的金属箔数量取决于材料对纤维体积分含量的要求。放入金属模中或封入真空不锈钢套内，加热，加压并保持一定时间后取出。冷却去除封套即制成复合材料。

② **热等静压法** 把纤维预制件经真空密封后置于高压容器内。向高压容器注入高压惰性气体（氦或氩）并加热。借助气体受热膨胀，均匀地对受压件施加很高的压力，扩散黏结成复合材料。热等静压法可用于制造形状较为复杂的零件，但设备费用非常昂贵。

热轧法 经预处理的纤维、复合丝或者晶须同铝箔交替铺排成坯料，用不锈钢薄板包裹或者夹在二层不锈钢薄板之间加热和多次反复轧制，制成板材或带材。若采用热辊轧制（即对轧辊进行加热）可提高轧制效果。图 5-12 是薄片叠层纤维排布示意图。扩散结合法的最关键点是热压。为了保证性能复合要求，热压过程中要控制好热压的工艺参数，如热压的温度、压力和时间。例如在真空热压炉中制备硼纤维铝基复合材料时，温度控制在铝的熔点以下，一般为 500~600℃ 压力为 50~70MPa 热压时间控制在 0.5~2h 之间。

5.2.4.3 纤维增强金属基复合材料的性能

(1) 纤维增强复合材料的各向异性

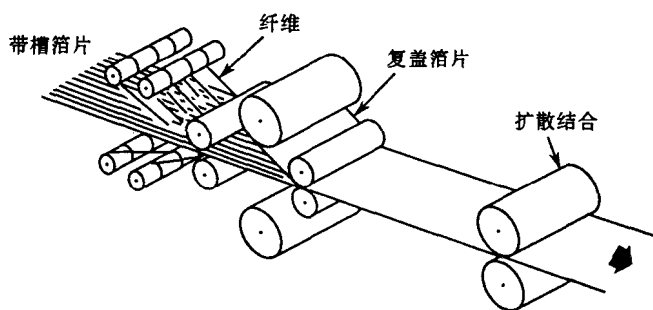


图 5-12 薄片叠层纤维排布示意图

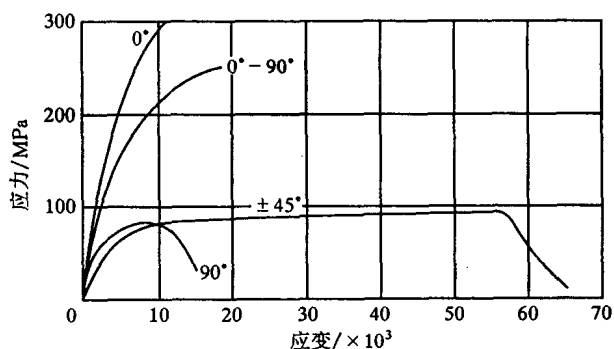


图 5-13 10% B_7/Mg 在纤维不同排布方向时的应力 - 应变曲线

纤维增强复合材料的性能与颗粒增强材料性能的不同点是，颗粒增强材料一般的说是各相同性的，而纤维增强材料具有很强的各向异性。对于随机分布短纤维的情况下，是和纤维的取向分布概率有关，是在材料的制备过程中应考虑的因素。连续纤维增强材料性能的各相异性更加明显（对于单向复合）。材料的力学性能明显的取决于纤维的体积分数和纤维的取向。图 5-13 是 B_7/Mg 在不同纤维方向的性能。从纤维不同排布对拉伸应力 - 应变曲线可以看出，纤维不同排布方向对复合材料的强度和模量，甚至塑性均会产生较大的影响。采取 $0 \sim 90^\circ$ 排布时，材料的强度与模量和纵向相比虽有降低，但不十分显著。而 $\pm 45^\circ$ 方向铺层强度和模量均有十分显著的下降，甚至低于横向模量，但复合材料的塑性却有很大的提高，这主要是基体的塑性变形所造成。在碳化硅纤维（SCS-2）增强铝的不同铺层复合材料中同样可以看到这种趋势 见表 5-11。

表 5-11 47% $\varphi(SiC_f)(SCS)/Al$ 复合材料的拉伸性能

纤维位向	铺层数	抗拉强度/MPa	弹性模量/GPa	延伸率/%
0°	6.8.12	1462	204.1	0.89
90°	6.12.14	86.2	118	0.08
$[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]$	8	673	136.5	0.90
$[0^\circ/2/90^\circ/0^\circ]$	8	1144	180	0.92
$[90^\circ/2/0^\circ/90^\circ]$	8	341.3	96.5	1.01
$\pm 45^\circ$	8.12.40	309.5	94.5	10.6
$[0^\circ/\pm 45^\circ/0^\circ]$	8.16	800	146.2	0.86
$[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]$	8	572.3	127	1.0

(2) 纤维增强金属基复合材料的强度和模量

纤维增强金属基复合材料 (FRMMC) 中除金属丝增强外, 其中大多数增强纤维属无机非金属材料 如硼纤维、碳纤维和陶瓷纤维 (SiC , Al_2O_3) 等。一般它们的密度低、强度和模量高, 耐高温性能好, 但断裂应变和金属基体相比要低得多, 大致在 $0.01 \sim 0.02$ 范围。因此在沿纤维轴向拉伸时 (纵向) 对于脆性纤维增强 MMC 的抗拉强度会偏离复合混合法则 (ROM), 可用下式表示

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} v_f + \sigma_m^* (1 - v_f) \quad (5-1)$$

其中, σ_{cu} , σ_{fu} 和 σ_m^* 分别表示复合材料强度、纤维抗拉强度和基体对应纤维断裂应变处的强度; v_f 表示纤维体积含量。而纵向拉伸模量也可由混合法则来确定, 即

$$E_c = E_f v_f + E_m (1 - v_f) \quad (5-2)$$

其中, E_c , E_f 和 E_m 分别表示复合材料、纤维和基体的模量。

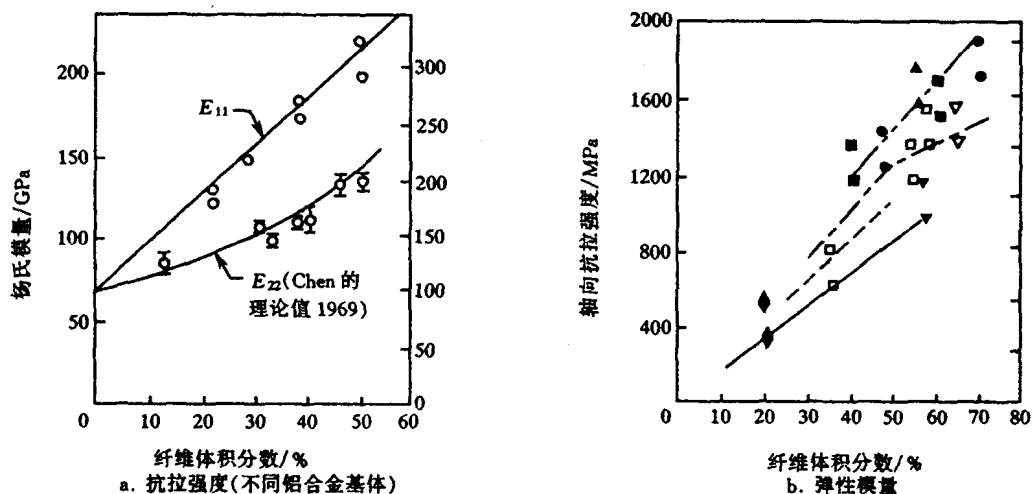


图 5-14 $B_f/\text{Al6061}$ 纵向抗拉强度与弹性模量

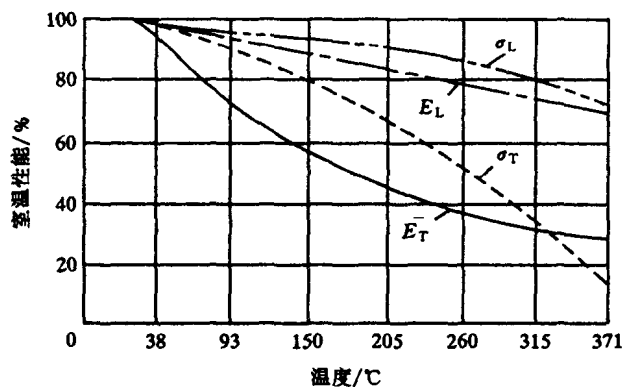


图 5-15 B_f/Al 纵 (L), 横 (T) 强度和模量与温度的关系

以上两式可以认为纤维增强材料的纵向抗拉强度和模量是随复合材料中纤维的体积分数的增加而增加。实际上, FRMMC 的抗拉强度及模量和理论预测的结果非常吻合; 图 5-14 分别

表示了材料的拉伸强度、纵、横向弹性模量与纤维含量关系试验结果。只要纤维强度的重复性好，复合材料的纵、横向强度和模量随纤维含量的增加而线性增加，并基本取决于纤维的强度。一般纤维增强材料的横向与纵向相比，在较高温度时，随着温度的变化，横向强度的降低显著，而模量下降相对少一些。如图 5-15 所示，复合材料的横向强度与纵向相比下降非常显著，但横向模量只降低了 20%~30%。由于复合材料在纵、横向拉伸强度上这样大的各向异性，往往会造成同时承受横向应力的构件的破坏。这是纤维增强复合材料采用多向复合（象聚合物基复合材料一样，进行多向铺层）增强的原因。可以推出，复合材料的强度还与所用的纤维类型有关。表 5-12 是几种典型金属基复合材料的性能。由表可知，金属基复合材料在强度与模量上大致可分为三种水平 高性能水平 如硼纤维与 VCD 碳化硅纤维增强的铝和钛，单向抗拉强度在 1200MPa 以上 模量在 200GPa 以上；中等水平，如纺丝碳化硅纤维与碳纤维增强铝等，抗拉强度在 600~1000MPa 模量在 100~150GPa 较低性能水平 晶须 短纤维增强铝 拉伸强度在 400~600MPa 而模量在 95~130GPa。

表 5-12 几种典型金属基复合材料的性能

复合材料	增强材料体积分数/%	抗拉强度/MPa	拉伸模量/GPa	密度/(g/cm ³)
B _f /Al	50	1200~1500	200~220	2.6
CVDSiC _f /Al	50	1200~1500	210~230	2.85~3.0
NicalonSiC _f /Al	35~40	700~900	95~110	2.6
C _f /Al	35	500~800	100~150	2.4
FPAl ₂ O _{3f} /Al	50	650	220	3.3
SumicaAl ₂ O _{3f} /Al	50	900	130	2.9
SiC _w /Al	18~20	500~620	96~138	2.8
SiC _p /Al	20	400~510	100	2.8
CVDSiC _f /Ti	35	1500~1750	210~230	3.9
B _f /Ti	45	1300~1500	220	3.7

5.2.5 晶须增强金属基复合材料

5.2.5.1 晶须增强复合材料的制备

晶须增强金属基复合材料也是目前应用、开发前景最大的一种金属基复合材料。这类复合材料的金属基大多数也同样采用密度较低的铝、镁和钛合金，以便提高复合材料的比强度和比模量，其中较为成熟、应用较多的是铝基复合材料。这类复合材料所采用的增强材料为碳化硅、碳化硼、氧化铝晶须 其中以 SiC 为主。晶须增强金属基复合材料除了用于军事工业，如制造轻质装甲、导弹飞翼和直升机部件外，主要用于汽车工业，如发动机汽缸活塞、喷油咀部件、制动装置等，晶须增强金属基复合材料的制备工艺与颗粒增强材料一样基本上也是采用粉末冶金法，铸造法，半固态液相法等制备方法，也可以进行挤压，锻轧二次成型加工。表 5-13 是已开发的晶须与颗粒增强 Al 基复合材料与应用情况。

表 5-14 是目前制备各种金属基复合材料 颗粒 晶须 和纤维 所用的制备方法一览表 可根据实际的情况选用。

表 5-13 颗粒及晶须增强铝基复合材料开发应用

MMC(金属基复合材料)	应 用	特 点	制造厂家
25% φ SiC _p /6061Al	航空结构导槽、角材	代替 7075Al, 密度下降 17% 弹性模量提高 65%	美国 DWA 特种复合材料公司
17% φ SiC _p /2124Al	飞机和导弹零件用薄板材	拉伸模量在 100GPa 以上	英国 BP 金属复合材料公司
40% φ SiC _w /或 SiC _p /Al	三叉戟导弹制导元件	代替机加工铍元件 无毒, 低成本	英国航空航天公司
SXA35% φ SiC _w / 2024Al	超轻量化航天望远镜		美国 ACMC 公司
Al ₂ O ₃ /Al 短纤维增强 Al	汽车发动机活塞抗磨环	耐磨 成本低 发动机性能好	日本丰田
18-8 不锈钢长纤维增强 铝基复合材料	连杆(汽车)	强度高 性能好	日本本田
SiC _w /Al	连杆(汽车)	强度高,发动机性能好	日本日产

表 5-14 常用的金属基复合材料制备工艺

制备方法	适用增强材料的类型	典型金属基复合材料
扩散结合	连续纤维	B ₄ /Al; C _f /Al Borsic/Ti
粉末冶金 (H II P,CIP)	连续、短纤维 颗粒、晶须	SiC _f /Al SiC _w /Al SiC _p /Al
压 铸	连续、短纤维 颗粒、晶须	Al ₂ O ₃ f/Al, SiC _p /Al SiC _w /Al, C _f /Al
半固态复合铸造	颗粒	SiC _p /Al, Al ₂ O ₃ p/Al
喷射沉积	颗粒	SiC _p /Al
原位复合	连续纤维、 颗粒、晶须	NbC _f /Ni TiC _p /Al

5.2.5.2 晶须增强材料的室温性能

晶须增强金属基复合材料具有高的比强度和比刚度。以 SiC_w/Al 复合材料为例, SiC 晶须的密度为 3.2g/cm³, 因此对晶须体积分数为 15%~25% 的 SiC_w/Al 复合材料来说, 其密度为 2.8g/cm³ 左右。但是 SiC_w 具有比基体合金高很多的强度和刚度, 所以 SiC_w/Al 复合材料的比强度和比刚度很高。表 5-15 列出了各种晶须增强金属基复合材料的室温拉伸性能, 其中 v_f 为晶须体积含量, 所有材料均经过 T6 处理。从表可见, 晶须增强金属基复合材料的弹性模量 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和抗拉强度 σ_b 与基体合金相比均有很大提高, 但断裂延伸率 δ 明显下降。从不同晶须体积分数 (φ_w) 的 SiC_w/6061Al 和 SiC_w/2024Al 复合材料的拉伸性能可见, 随晶须含量的增加, 晶须的增强效果显著, 这表现在复合材料的弹性模量、屈服强度和抗拉强度均提高; 但晶须对金属基体的变形阻力增大, 这表现在复合材料的断裂延伸率下降。由于晶须比金属具有更高的耐高温性能, 因此晶须增强金属基复合材料具有很好的耐高温性能。

表 5-15

晶须增强金属基复合材料及其基体合金的室温拉伸性能材料

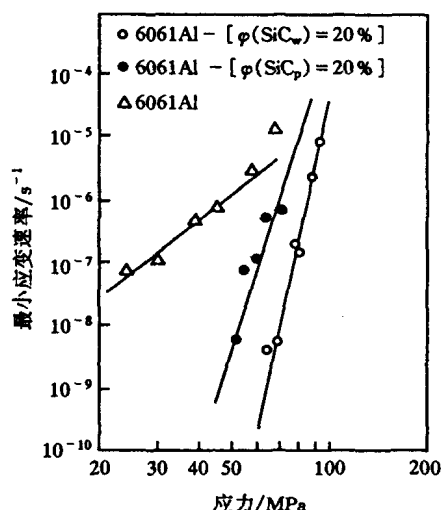
$w(\text{材料})/\%$	$V_f/\%$	E/GPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
$\text{SiC}_w/6061\text{Al}$	0	70	244	345	7.84
	15	90		420	3.12
	20	107	353	582	2.58
$\text{SiC}_w/2024\text{Al}$	0	73	295	420	19.0
	20	97	386	532	2.40
	25	12	545	683	2.00
$\text{SiC}_w/\text{A2014Al}$	0	78	421	431	3.50
	17	107	461	53S	1.30
$\text{SiC}_w/\text{A332Al}$	0	86	304	312	1.00
	24	123	521	545	
$\text{SiC}_w/\text{A355A}$	0	73	236	310	6.50
	13	97	383	519	0.70
$\text{SiC}_w/\text{AC8AAI}$	0	66	270	330	1.50
	17	90	400	47.0	1.17

5.2.5.3 高温性能

由于金属在高温下塑性较好,使晶须增强金属基复合材料的塑性在高温下也得到明显改善。例如, SiC_w/Al 复合材料在 $200 \sim 300$ 下的抗拉强度还能保持到其基体合金室温下的强度值,且塑性可以提高到基体合金的室温塑性,见图 5-17, SiC_w/Al 的高温性能与基体的比较。从图可以看出晶须增强 2024Al 具有较高的高温性能,特别是高温模量。而且与室温相同复合材料的模量和强度也是随晶须的含量增加而增加,见图 5-18。

5.2.5.4 蠕变与疲劳性能

晶须增强金属基复合材料的蠕变特征与标准材料的蠕变特征一样,呈现了三个阶段,但是其稳态蠕变阶段较长,蠕变速度较低。但在更高应力的作用下,其稳态蠕变阶段较短;很快就进入加速蠕变阶段,这是晶须增强复合材料蠕变的一个特征,主要是因为晶须增强时

图 5-16 20% $\phi(\text{SiC}_p, \text{SiC}_w)/\text{Al}$

在高应力作用下晶须末端会引起空洞从而加速了蠕变,并且是晶须长,径比越大,蠕变速率就增加得很快。在相同试验条件下,比如一定温度和相同蠕变速率下,颗粒与晶须增强金属基复合材料要比其基体合金蠕变强度更高,与颗粒增强相比,晶须增强金属基复合材料在同等应力条件下蠕变速率更低,因而更稳定。图 5-18 是加 20% $\phi(\text{SiC}_p)$, SiC_w 增强 6061 铝在相同应力作用下的蠕变速率 $\dot{\epsilon}_{\min}$ 的变化趋势。由图可以看出在相同应力作用下(如 50MPa 左右)颗粒增强复合材料的最小蠕变速率要比基体合金低两个数量级;在相同的蠕变速率下($\dot{\epsilon}_{\min} = 10^{-7}$)颗粒增强时可比未增强的基体的蠕变应力增加一倍左右,即复合材料所承受的应力提高了一倍。晶须增强时又要比颗粒增强复合材料的蠕变性能更好。

晶须增强金属基复合材料的疲劳性能也比基体金属高。图 5-19 为 SiC_p 和 SiC_w 增强 6061 铝和其基体的 S-N 曲线。可以看出复合材料的疲劳强度要明显高于其基体,在相同的

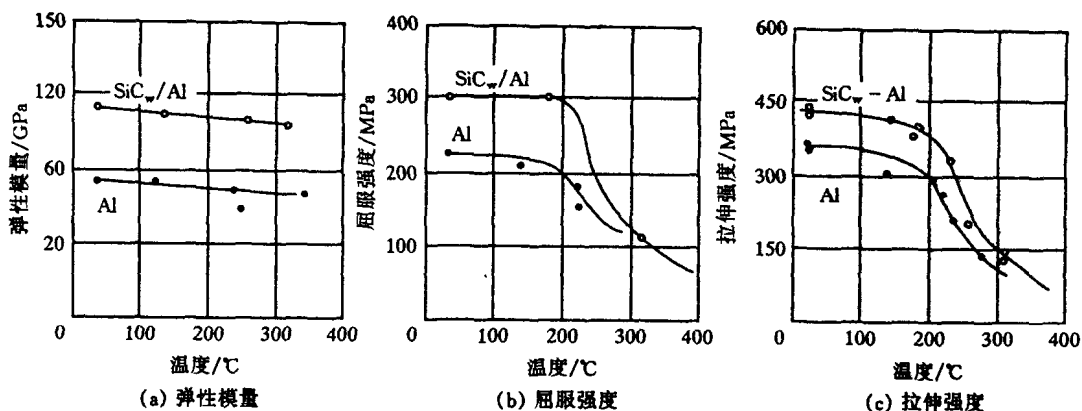


图 5-17 21% (SiC_w)/2024Al 的高温性能与基体比较

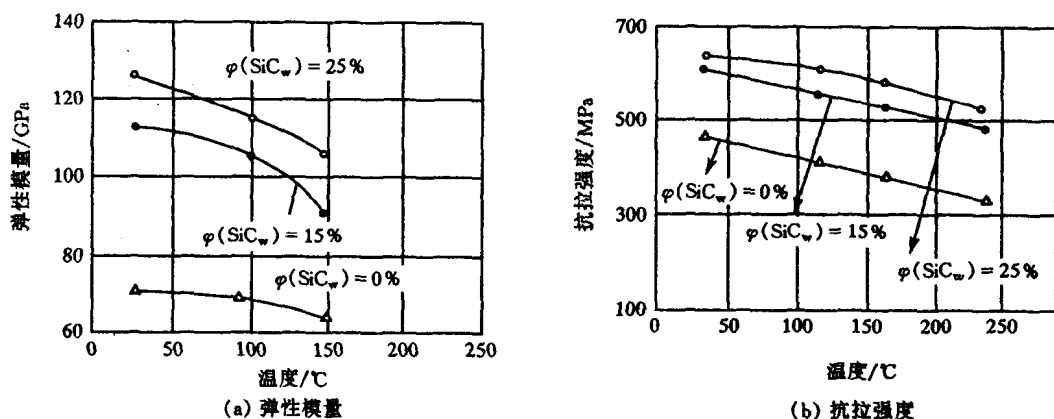


图 5-18 不同 SiC 含量增强 2124 铝的高温性能

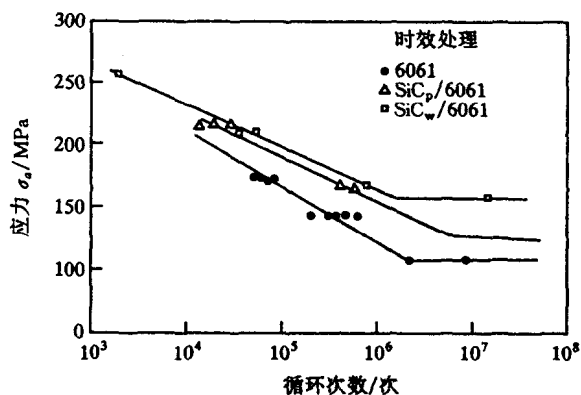


图 5-19 SiC_p 和 SiC_w/6061Al 的 S-N 曲线

疲劳应力作用下 (如图约为 175MPa), 复合材料的疲劳寿命比基体高一个数量级。而晶须增强与颗粒增强的复合材料疲劳性能基本接近。复合材料疲劳性能的提高可能与其强度与刚度的

提高有关。不同金属基体的晶须增强铝基复合材料的疲劳性能如 $14\% \varphi(\text{SiC}_w)$ 增强 Al 含 Li 复合材料在制备时增加了一部分铝形成“复合基体”和 $20\% \varphi(\text{SiC}_w)$ 增强 2024 铝相比其疲劳性能有了明显提高。这是与晶须增强复合材料疲劳裂纹的形成与扩展有关。

5.2.5.5 其他性能

晶须增强金属基复合材料具有较低的冲击韧性。 $\text{SiC}_w/6061\text{Al}$ 复合材料的断裂韧性 (K_{Ic} 值) 大约是其基体合金的 64%。挤压变形后, SiC_w/Al 复合材料的冲击韧性提高, 并且横向值高于纵向。有些晶须增强金属基复合材料还具有良好的焊接性, 例如, 对 SiC_w/Al 复合材料进行熔焊后, 其焊缝强度可高于基体合金强度, 如果进行扩散焊, 也可得到较好的焊缝强度。这种焊接性能, 扩大了晶须增强金属基复合材料作为结构材料的应用范围。另外, 与非金属基复合材料相比, 晶须增强金属基复合材料一般具有良好的热膨胀、热传导和导电性能, 但与基体合金和钢铁材料相比, 这种复合材料的热膨胀系数、热传导系数以及导电率都较低。晶须增强金属基复合材料的这些物理特性使其在某些特定场合可以得到应用。

晶须增强金属基复合材料还具有很好的耐磨性。 SiC_w/Al 复合材料的耐磨性就高于铜-铅合金以及铜-铅-稀土合金。这是由于在基体合金中加入了硬的第二相质点, 其磨损机制是滑动初期复合材料表面处于不利位向晶须的剥落和随后的氧化和磨料磨损。

晶须增强金属基复合材料最突出的优点是(和颗粒增强一样)可以进行二次加工, 一般采用热挤压、热轧制和热旋压等手段。二次加工可以消除复合材料中的孔洞, 提高晶须分布的均匀性, 因此可以在提高强度的同时明显地改善复合材料的塑性。晶须增强金属基复合材料的二次加工和应用研究, 在美国和日本开展较早, 发展较成熟, 已可将它和金属材料一样进行各种成型加工, 并在很多方面得到应用。在航天航空方面用于飞机支架、壳体和加强筋等, 直升飞机的构架、挡板和推杆等; 在汽车方面用于汽车中的推杆、框架、弹簧和活塞杆、活塞环等; 在体育器械方面用作网球拍、滑雪板、滑雪台架、钓竿、高尔夫球杆、自行车和摩托车车架等; 在纺织业中可用来制造梭子。晶须增强金属基复合材料以其优异的机械性能和物理性能, 正在越来越广泛的领域得到应用和发挥作用。

5.3 金属基复合材料的界面

5.3.1 概述

复合材料的界面是指基体与增强物之间化学成分有显著变化的、构成彼此结合的、能起载荷传递作用的微小区域。界面虽然很小, 但它是有尺寸的, 约几个纳米到几个微米, 是一个区域或一个带、或一层, 厚度不均匀, 它包含了基体和增强物的部分原始接触面、基体与增强物相互作用生成的反应产物、此产物与基体及增强物的接触面, 基体和增强物的互扩散层, 增强物上的表面涂层、基体和增强物上的氧化物及它们的反应产物等。在化学成分上, 除了基体、增强物及涂层中的元素外, 还有基体中的合金元素和杂质、由环境带来的杂质。这些成分或以原始状态存在、或重新组合成新的化合物。因此, 界面上的化学成分和相结构是很复杂的。

界面是复合材料的特征, 可将界面的机能归纳为以下几种效应。

传递效应, 界面能传递力, 即将外力传递给增强物, 起到基体和增强物之间的桥梁作用。

② 阻断效应，结合适当的界面有阻止裂纹扩展、中断材料破坏、减缓应力集中的作用。

不连续效应，在界面上产生物理性能的不连续性和界面摩擦出现的现象，如抗电性、电感性、磁性、耐热性、尺寸稳定性等。

散射和吸收效应，光波、声波、热弹性波、冲击波等在界面产生散射和吸收，如透光性、隔热性、隔声性、耐机械冲击及耐热冲击性等。

诱导效应，一种物质（通常是增强物）的表面结构使另一种（通常是聚合物基体）与之接触的物质的结构由于诱导作用而发生改变，由此产生一些现象，如强的弹性、低的膨胀性、耐冲击性和耐热性等。

界面上产生的这些效应，是任何一种单体材料所没有的特性，它对复合材料具有重要作用。例如粒子弥散强化金属中微型粒子阻止晶格位错运动，从而提高复合材料强度；在纤维增强材料中，纤维与基体界面阻止裂纹进一步扩展等。因而在任何复合材料中，界面和改善界面性能的表面处理方法是关于这种复合材料是否有使用价值、能否推广使用的一个极重要的问题，特别是在纤维增强塑料的情况下。关于纤维的表面处理将在纤维增强复合材料中介绍。

界面效应既与界面结合状态、形态和物理 - 化学性质等有关，也与界面两侧组分材料的浸润性、相容性、扩散性等密切相联。

基体和增强物通过界面结合在一起，构成复合材料整体，界面结合的状态和强度无疑对复合材料的性能有重要影响，因此对于各种复合材料都要求有合适的界面结合强度。界面的结合强度一般是以分子间力、溶解度指数、表面张力、表面自由能等表示的，而实际上有许多因素影响着界面结合强度。如表面的几何形状、分布状况、纹理结构、表面吸附、杂质存在以及在界面的溶解、浸透、扩散和化学反应等等。

由于界面尺寸很小且不均匀、化学成分及结构复杂、力学环境复杂，对于界面的结合强度、界面的厚度、界面的应力状态尚无直接的、准确的定量分析方法，对于界面结合状态、形态、结构以及它对复合材料性能的影响尚没有适当的试验方法，需要借助拉曼光谱、电子质谱、红外扫描、X衍射等试验逐步摸索和统一认识。对于成分和相结构也很难作出全面的分析。因此，迄今为止对复合材料界面的认识还是很不充分的，更谈不上以一个通用的模型来建立完整的理论。

金属基复合材料大多是在较高的温度下制备的，因此也就决定了金属基复合材料的界面将会更为复杂，给金属基复合材料的界面研究带来更大的困难。但是由于增强材料 / 基体间的界面对金属基复合材料的作用极其重要，所以在复合材料的界面结合，界面结构，界面反应及其控制和界面的优化等方面进行了大量的研究，取得了可喜的成果。因为金属基复合材料的增强体主要是陶瓷颗粒或者陶瓷纤维，所以我们就上面提到的界面问题对金属与陶瓷复合的界面进行简单讨论。

5.3.2 复合材料的界面特征

金属基复合材料的界面大体上可以分为两大类：一类是两类不同物质互相接触的表面间没有化学反应的界面，这种界面有时被叫做物理界面；另一类是有化学反应的界面。

5.3.2.1 物理界面

(1) 表面的润湿性

在跨过界面的两侧没有物质的传递，只有电子的相互作用时。形成金属 / 陶瓷界面的

驱动力是系统的自由能减少。即出现在金属和陶瓷表面相接触时形成的新界面的每单位界面表面能量的变化 ΔG 由 Dupre 方程给出

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc}$$

式中 γ_m ——金属表面能；
 γ_c ——陶瓷表面能；

γ_{mc} ——金属 / 陶瓷界面能。见示意图 5-20。在最简单的情况下，如果界面的分离没有金属也没有陶瓷的塑性变形，这时能量的变化 ΔG 就与黏聚功 W_{ad} 相同 这个功 W_{ad} 就是分离单位界面为两个原始表面所需要的功。也就是 $W_{ad} = \Delta G$ 如果分离界面为两个表面时有塑性变形，则 $W_{ad} \geq \Delta G$ 。很明显金属 / 陶瓷的界面能 γ_{mc} 随着黏聚功增加而减小。因此改进陶瓷与金属之间的结合，结果得到界面能的减少。

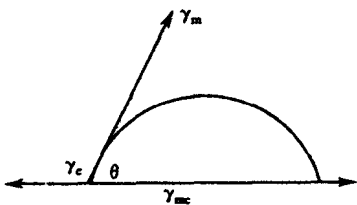


图 5-20 液态对固态的润湿示意图

从 Dupre 方程和图 5-20 的力的平衡很容易得到如下关系式

$$w_{ad} = \gamma_m (1 + \cos \theta) \tag{5-3}$$

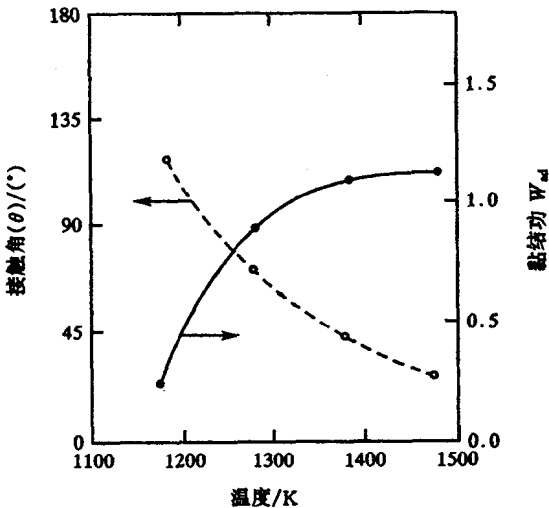


图 5-21 铝在 Si_3N_4 衬底的接触角和黏结功

方程 (5-3) 表明，陶瓷衬底被金属液体的润湿是出现在 $\theta < 90^\circ$ 而 $\theta = 0^\circ$ 时就完全铺开。说明润湿角的降低将有利于润湿。影响润湿角的因素有以下方面。

温度。一般来讲，一个稳定的金属系，它的润湿角随着温度的增加而缓慢减小，见图 5-21。从而可知道，当润湿角有明显的变化的时候，就预示有界面结构的变化。例如 Al/SiC 系在温度为 $900 \sim 1000$ 时 θ 角明显地减小，这就是由于不活泼的氧化膜在 Al/SiC 界面处破坏的原因。实验数据表明合金化程度的增加改变了这种转变出现的温度。还要注意到的是金属对陶瓷的润湿常常有一个临界温度，只有超过这个临界温度湿润时才能出现。这也是我们在制备复合材料是要在较高的温度下的原因。

金属在比较共价键的陶瓷上比离子键陶瓷易于润湿。

从表 5-16 中可以看出 对于金属 例如 Cu 在比较共价键的衬底上，如碳化物上的界面能一般低于高度离子键的化合物 Al₂O₃ 上。所以这些倾向可以定性的由共价和金属键的基本原则来估计，尽管他们的实际界面能的大小仍然需要实验测定或者计算。

表 5-16 某些金属陶瓷系的界面能

复合材料系	液态金属 - 固态陶瓷		固态金属 - 固态陶瓷	
	$\gamma/(J/m^2)$	T/K	$\gamma/(J/m^2)$	T/K
Al ₂ O ₃ - Ag	1.62	1273	1.57	973
Al ₂ O ₃ - Au	1.75	1373	1.8	1273
Al ₂ O ₃ - Cu	2.08	1373	2.21	1123
Al ₂ O ₃ - Fe	2.37	1823	2.20	1273
Al ₂ O ₃ - Ni	2.44	1773	2.73	1275
SiO ₂ - Ni	1.32	1773	2.0	1473
ZrO ₂ - Ni	1.75	1773		
ThO ₂ - Ni	1.0	1503		
Al ₂ O ₃ - Cu(O)	1.6	1873		
Al ₂ O ₃ - Ni(O)	1.48	1423		
TiC - Cu	0.46	1423		
VC - Cu	1.56	1423		
WC - Cu	1.17	1423		
ZrC - Cu				
C - Cu	1.72	1373		
C - Ag	1.45	1253		
C - Sn	1.24	1273		

在工业上重要的陶瓷中它们的离子性范围是：Al₂O₃ 大约是 63%，SiO₂ 是 52%，AlN 是 40% 而 SiC 只有 12% 的离子性，实际上主要是共价键。一般的说较高的离子键较难于润湿。由表 5-17 中可以看出共价键是比较易于被金属润湿的。对于大多数的金属来说在 SiC 上的润湿角都比在 Al₂O₃ 的润湿角要小。

界面能也取决于金属与陶瓷中的金属组元与非金属组元的相互作用。例如 Ni - SiO₂ 和 Ni - ZrO₂ 见表 5-16 由于 Zr 对氧的亲合力高于 Ni 所以 Ni - ZrO₂ 系有较高的界面能，也就是界面相对于 Ni - Al₂O₃ 不稳定。

表 5-17 金属在 Al₂O₃, SiC 和石墨上的润湿角数据

金 属	衬底湿润角 $\theta/(^{\circ})$			测量温度/ $^{\circ}C$
	Al ₂ O ₃	SiC	石墨	
Ni	150	36	45	1500
Sn	174	149	150	1100
Fe	141	140	37	1550
Pb	132	37	138	900
Co	125	42	48	1500
Cu	155		140	1100
Si	82		15	1450
Al	48		39	1250
Cr	65			900

也应当指出的是陶瓷表面的润湿性也强烈的取决于表面的化学计量比和缺陷结构。由电子或者粒子轰击产生的次表面是比较活泼的有增加被金属润湿的效果。这也被实验的结果所证实。例如增加 UO_2 的 U/O 比从 2.001 至 2.084 使接触角由 166° 减少 84° 。

(2) 界面扩散

在一定温度下的界面扩散产生的界面溶解与析出现象。当增强材料表面溶入基体中，必然会损伤纤维，降低增强材料的增强作用，结果会降低复合材料的强度。如采用熔融浸渍法制备的钨丝增强镍基高温合金，在制备时造成钨丝的损伤，如采用粉末冶金法或快速浸渍后又快速凝固的工艺，复合成形温度低或钨丝与熔融合金接触时间短，就能有效防止了严重的界面互溶现象。尽管制备时注意了防止纤维的损伤，但在高温条件下，仍然会造成溶解损伤纤维。如粉末冶金制备的 W_w/Ni 在 1100°C 左右使用 50h 后 钨丝发生溶解 造成钨丝直径仅为原来的 60%，大大影响钨丝的增强作用。为此，可采用钨丝涂覆阻挡层或在镍基合金中添加少量合金元素，如钛和铝，可以起到一定的防止钨丝溶入镍基合金的作用。

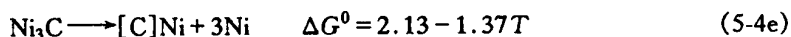
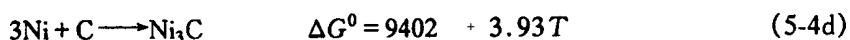
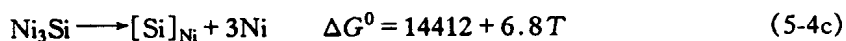
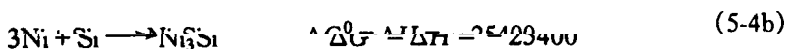
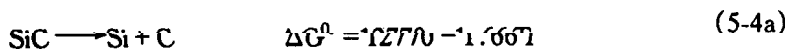
除以上讨论的影响界面结合的的因素外，如材料制备过程中加压产生的两表面的机械咬合，等等，都会给界面的结合产生影响。特别是界面有化学反应的情况下，反应的产物将会给复合材料带来很大的影响。下面我们来讨论一下化学反应界面的问题。

5.3.2.2 化学反应界面

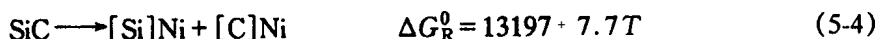
(1) 界面反应热力学

当有物质跨过界面传递的时候，常常有界面反应层的形成，这个反应层的性能常常与基体和增强体的性能不同。在界面的形成过程中这个反应是非常重要的，这个反应能进一步的降低金属与陶瓷结合的界面能。然而是否能产生新相还要取决于金属和陶瓷的热力学性质，和发生反应的条件 如时间、温度、压力和气氛等。

我们知道，化学势是化学反应的原动力，化学反应是一个不可逆的过程，因此化学动力学应该用不可逆的热力学来表示，反映熵的产生由热、质量和反映物质的化学势的流动来决定。因为这些数据对于金属 / 陶瓷界面来说是不容易得到的，因此这种界面的化学反应还是从平衡热力学的观点来考虑，从平衡热力学的数据来决定。在许多系统中如果仅仅考虑金属与陶瓷中的非金属的相互作用是无法预期化学反应的，如在前面所讨论的金属 / 陶瓷界面能和黏结功，或者还原势不是足够大来还原陶瓷的情况下也是无法预期界面反应的。然而当使用平衡热力学考虑了所有的可能的反应势时，可能产生净的负的自由能变化，这就表明在热力学上化学反应是有利的。例如，对于 $\text{Ni} - \text{SiC}$ 系复合材料，考虑到所有可能的反应，并且写出反应的生成自由能如下：

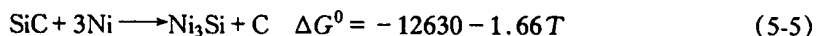


把上面的式子左右相加得到下式



式中 $[\text{Si}]_{\text{Ni}}$, $[\text{C}]_{\text{Ni}}$ 等表示在 Ni 中溶解的元素 Si 和 C 。

方程 5-4) 即为总的反应方程式, 总的反应自由能是正的。但是将方程 5-4(a)和 5-4(b)结合得:



将方程 5-4(b) 和 5-4(c) 结合得 $\text{Si} - [\text{Si}]\text{Ni} \quad \Delta G^0 = -10988 + 6.8T \quad (5-6)$

都有负的 ΔG^0 , 因此在界面内可能出现反应生成硅化物。这样 Ni 就可能与 SiC 反应形成了硅化物 比如 Ni_3Si 或者其他的富 Si 的 Ni 的化合物和 Si , C 在 Ni 中的固溶体和游离的 C 鉴于 $\text{Ni}-\text{C}$ 的反应自由能是正的 $\text{Ni}-\text{C}$ 固溶体将与 C 和 Ni_3Si 相平衡。

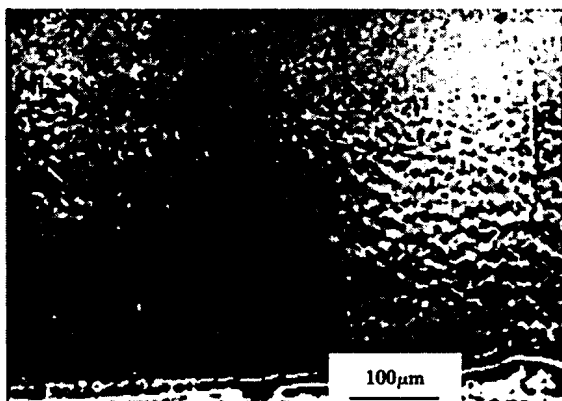


图 5-22 Ni/SiC 反应层的扫描电镜 (1223K)

对于 $\text{Ni}-\text{SiC}$ 系的实验证据示于图 5-22。这是一个在 1223K 热压的 Ni/SiC 界面 在界面上形成了一层反应层, 它是由交替的 Ni_2Si , $\text{Ni}_2\text{Si} + \text{C}$ 然后是 SiC 所组成 与 Ni 相接触的是交替的 Ni_5Si_2 , $\text{Ni}_5\text{Si}_2 + \text{C}$ 和 Ni_3Si 。 Si 和 C 在本系统中没有发现在 Ni 中的固溶体。 Ti/SiC 系跟 Ni/SiC 系相类似。

根据类似的考虑 Warren 和 Anderson 按照 SiC 和某些普通金属的平衡热力学, 把这一系统分成活泼的和稳定的两类。在活泼的一类中, SiC 与金属反应形成了硅化物 / 或者是碳化物和碳 这些活泼金属包括 B , Ti , Cr , Ni , Fe , Zr , Nb , Mo , Ta 和 W 。

对于稳定系来说 SiC 可与金属在热力学上共存, 并在三元相图上有两相区存在。这种情况的例子就是 SiC 与金属如 Al , Au , Ag , Cu , Mg , Pb , Sn 和 Zn 共存。然而这并不意味着 SiC 就不被侵蚀。例如 SiC 与熔融的金属 Al 接触时就能分解并反应生成 Al_4C_3 按照以下的反应式:



这个反应能进行是因为 $\text{Al}-\text{SiC}$ 复合材料是位于三相区。但是这个反应可以通过 Al 用 Si 来合金化而避免, 这个合金化使平均组成移到两相的 $\text{Al}-\text{SiC}$ 两相区。

(2) 界面反应动力学

虽然金属 / 陶瓷界面的反应动力学数据是非常有限的, 但是对于 Al_2O_3 , SiC 和 B 纤维在不同的 Ti 合金基体中的反应动力学的基本数据还是可以得到的。已经表明纤维的半径对反应层的长大速率是没有多大影响的, 特别是反应的初期, 其反应可以近似地使用一个比较简单的抛物线方程来表示。这种抛物线的规律表明反应层的长大是扩散控制的, 这个方程可以写成下式

$$x^2 = kt \quad (5-8)$$

式中 x ——反应层的厚度；

k ——抛物线速率常数；

t ——特定温度下的反应时间。

下面将讨论不同复合材料系的反应动力学及影响因素。

金属 / 金属系 例如在热压的情况下对于 304 不锈钢 / Al 复合材料 在温度和压力分别为 1800K 和 140MPa 热压时间为 1~40min 后, 如图 5-23 所示, 产生的界面层的厚度平方 (x^2) 与热压的时间 ($2t$) 的关系。在不锈钢 / 铝复合材料中发现界面的长大厚度 x 和 t 的关系在开始和经过了一定的时间以后不完全满足上述的抛物线性关系。这表明在热压时界面的长大过程中不完全是激活过程控制的反应。可以将曲线分成三个区域 区域 (1) $2t < 1900s$, x 随 t 的变化不明显, 这是因为表明固有的表面氧化膜几乎完全没有破坏, 起到阻碍扩散的作用。区域 (2) $2t$ 是在 1900~5000s 之间 (t 大约 10min, 在压力为 140MPa, $T = 1800K$ 时的热压条件下), 此时氧化膜破坏并且有足够的扩散时间, 从而提供了陶瓷纤维与基体的良好的扩散结合。此时界面的长大速度 x^2 与时间 t 呈线性关系。区域 (3) $2t > 5000s$ 由于时间长, 界面的厚度增加, 不允许原子的扩散而导致了—个惰性区。

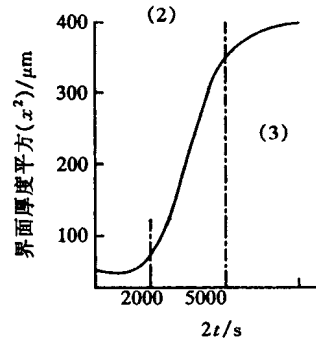


图 5-23 界面厚度平方 x^2 对 $2t/s$

以上是利用金属与金属复合的为例所得到的结果。下面再考虑一下金属与陶瓷系的反应动力学特征。

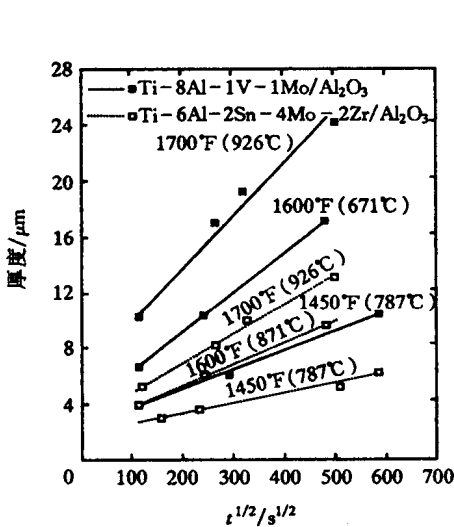


图 5-24 Ti/Al₂O₃ 系界面反应层厚与时间和温度的关系

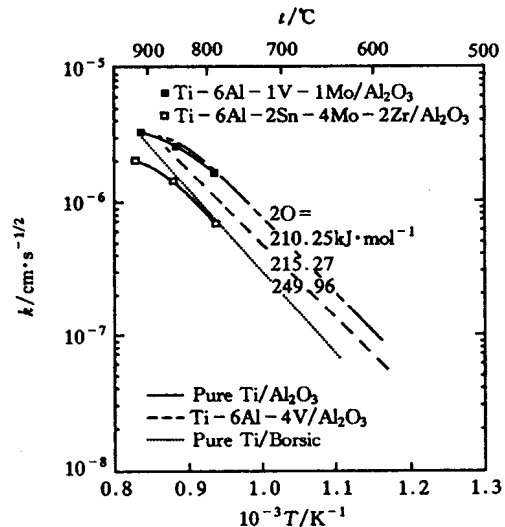


图 5-25 Ti/Al₂O₃ 系的界面反应速度常数 k 与温度的关系

② 金属 / 陶瓷系。利用 Ti 合金 / Al₂O₃ 纤维系研究并发现在温度范围 650~925°C 时具有类似的结果。即反应层的厚度 x 与时间 t 呈抛物线的关系。图 5-24 给出了含 Mo 的商业合金的反应层厚度 x 与时间 t 的关系 图 5-25 是四个合金的抛物线的速率常数 k 与温度 T 的关系。由图 5-24 可见 当厚度 x 与 $t^{1/2}$ 作图时实验数据基本上满足直线关系, 这表明是抛物

线的规律。由图 5-25 可以看出,在所有的含 Al 合金中曲线的斜率在高温时与直线有一定的偏离而在低温时有类似的斜率,表明在反应中有共同的速率控制(即扩散)的可能性。

(3) 界面反应速度的控制

钛/硼系的界面反应动力学的研究得到的一个重要的结果是合金元素对反应动力学的影响。Klein 等在含 B 纤维的 Ti 合金基体的复合材料中发现,在未合金化的 Ti 基体中反应速率常数 k 表现了所期待的随温度的增加而增加的线性关系类似图 5-25。这些研究者又发现不同的合金元素在 760 时对反应速率常数 k 的影响,他们发现可以把钛中的合金元素分成三类见图 5-26。

对反应速率常速没有影响的合金元素如 Si, Sn 等。

合金元素的行为就像稀释剂,它们使速率的减小与它们的含量成正比,例如 Cu, Ge。

合金元素对速率减小的影响要远大于稀释剂的情况,例如 Al, Mo 和 V。

未合金化的 Ti 和 B 在温度为 760℃ 时的反应常数大约是 $5.3 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$ 而正常的稀释剂应该具有比速率常数为 -0.05×10^{-7} / 每种合金元素百分数。对于 Ti-6Al-4V 和 Ti-8Al-1Mo-1V 它们的速率常数分别被减少到 3.6 和 3.4×10^{-7} , Al 和 Mo 这种异常的对速率常数的减少被认为是这些元素被排斥在 TiB_2 反应产物的前沿上,而 V 和 Zr 是产生与 TiB_2 相不协调的产物而引起的。

(4) 反应层对界面强度的影响

反应层对界面结合强度的影响取决于许多因数 比如 界面层的力学性能 层的厚度 界面结合的强度以及界面的加载模式等。这一节中我们讨论前两因数即界面的性能和界面层厚度对界面强度的影响, Metcalfe 建立了理解反应层的厚度与反应层的性能对界面断裂影响的理论构架。在 Ti/B 系中由于界面的反应在界面处生成 TiB_2 层。Metcalfe 分析了 Ti/B 复合材料的力学性能,他假定:

裂纹开始的缺陷尺寸是与反应层的厚度成正比;

裂纹不发生在金属基体中,而且在反应层长大时裂纹缺陷在纤维中的分布是一常数;

当反应层很薄的时候在层中的裂纹尺寸和数量都要比纤维中存在的裂纹尺寸和数量少,因此断裂是受纤维控制的。

当反应层增厚,与反应层裂纹有关的应力强度就超过了与纤维的裂纹有关的应力强度。如果使用断裂力学来描述反应层中裂纹诱导的应力集中系数 k_1 则

$$k_1 = A(x/r)^{1/2} \quad (5-9)$$

这里的 x 是裂纹的深度; r 是裂纹的根部半径; A 是取决于裂纹周围应力分布的常数,假定一直到 $k_1 > k_f$ 时纤维才发生断裂, k_f 是由于纤维中的缺陷所诱导的应力集中系数,则

$$k_f = (E_f/10)/s_f \quad (5-10)$$

这里的 $E/10$ 是纤维的理论强度,而 s_f 是存在缺陷时纤维的实际强度,这样方程 (5-9) 和

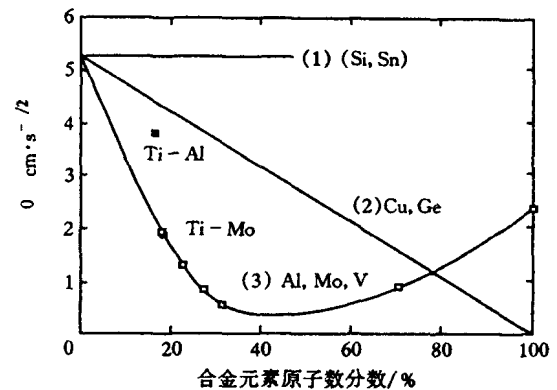


图 5-26 合金元素对 Ti/B 反应速度的影响

(5-10) 联立的解，就导出了界面反应层的临界厚度值 $(x_c)_1$ ，这个值就是界面反应层 TiB_2 与纤维开始共同控制材料断裂的临界厚度值 得到

反应层的厚度超过这个临界值时，纤维的断裂是在一个随着层厚的不断增加而不断减小的应力下出现的。随着不断的反应就到了第二个临界厚度值；

$$(x_c)_1 = [(E)_f/10]/AS_f]^2 \cdot r \tag{5-11}$$

$$(x_c)_2 = r/(0.025A)^2 \tag{5-12}$$

这是在考虑到 TiB_2 的断裂应变为 2500×10^{-6} 纤维的实际强度 $S_f = E_f \epsilon_f$ 由方程(5-11)而得到的结果。如果假定 $A = 1, r = 0.3 \text{nm}$; Matcalfe 等人. 估计反应层的第一临界厚度大约是 $0.1 \mu\text{m}$ 而第二临界厚度时 $0.5 \mu\text{m}$ 。反应层断裂的同时纤维也断裂。图 5-27 就是根据这个理论预示所做的图。Klein 使用不同的合金对 Matcalfe 的预示做了评价，所得的结果完全类似，见图 5-28；由图可以看出，在区域 I)硼丝的缺陷控制破坏；在区域(II 中硼化物 TiB_2)的缺陷在硼化物的厚度不断增加而增加时引起硼丝在不断减少的应变下的破坏；在区域(III)硼丝的强度受到硼化物 (TiB_2)强度的制约。得到该合金界面层 (TiB_2)长大的临界厚度 $(x_c)_1$ 和 $(x_c)_2$ 分别是 $0.4 \mu\text{m}$ 和 $0.7 \mu\text{m}$ 。

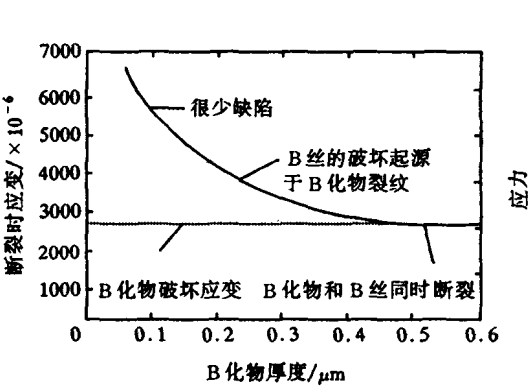


图 5-27 在 $\text{Ti}-\text{B}$ 复合材料中的断裂机理
(5) 界面反应层对材料性能的影响

从以上的分析可知金属基复合材料的界面反应层是材料最终破坏的重要起源之一。图 5-29是 $\text{Ti}-\text{B}$ 复合材料应力应变曲线，分别有界面硼化物的厚度为 $1.3 \mu\text{m}$ 和 $0.025 \mu\text{m}$ 的反应界面层 (TiB_2)可以看出厚度对应力应变曲线有很大的影响。当厚度是 $0.025 \mu\text{m}$ 时测得的应变值在达到断裂应变为 0.004 时才和理论值分离，而反应层厚度为 $1.3 \mu\text{m}$ 时的应变只有 0.02 。偏离理论值说明纤维开始破坏，但是基体仍承担应力。

试验表明 在化学反应界面系中 最好的界面性能是在相对薄的反应层 (小于 $0.1 \mu\text{m}$) ,大于 $1 \mu\text{m}$ 将对界面的性能将产生有害的影响。界面反应层长大动力学满足抛物线的规律。而且长大速度可以通过合金元素来控制。界面理论的理解有助于知道复合材料的制备工艺过程，例如合理的选择基体与增强材料，控制成型的温度，压力和时间，增强体的表面处理等各种影响材料性能的因素是得到复合材料的预期性能的关键。

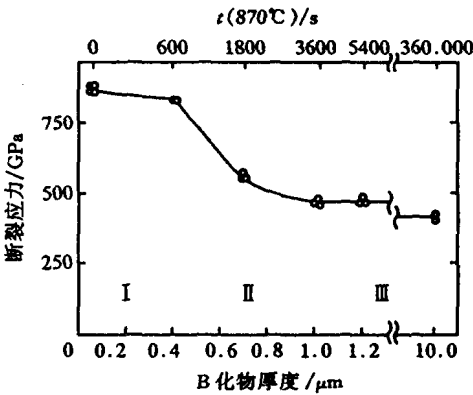


图 5-28 断裂应力与硼化物厚度的关系

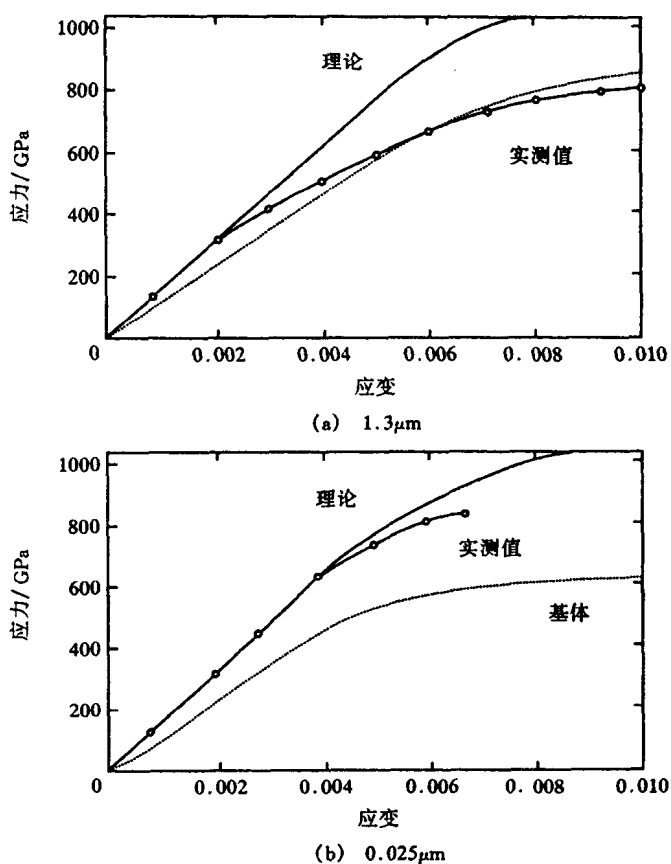


图 5-29 不同界面厚度的 Ti/B 复合材料应力

5.3.3 热和模量错配对性能的影响

当金属和陶瓷存在热膨胀或者弹性模量不匹配的时候，金属 / 陶瓷的界面上的边和角就成为破坏的主要根源。金属比陶瓷具有较小的弹性模量时，当受到一个均匀的外加拉力时，金属的变形较大，同时横向应变也大，因此在边缘上产生了一个剪应力和正应力如图 5-30 所示；在试样的表面处产生了正应力，剪应力的极大值。当承受应力作用时将产生裂纹使材料发生破坏。图 5-31 是由于热膨胀系数的不匹配在圆形试样中产生的应力情况，与弹性错配一样在试样的边缘产生了应力奇异现象，但是不同点是正应力 σ_{xx} 只是在样品的表面为正，而在中心处为负（压应力）。特别应该注意的是， σ_{xx} 和 σ_{yy} 当金属层的厚度减少时，这个应力也减小，这个应力的极大值近似等于 $1/2[1 - \exp(-h/d)]h$ ，是金属层的厚度。这就表明，由热错配产生的应力奇异性，可以通过尽可能的小金属层的厚度来减轻。

实践也证明，选择弹性模量和热膨胀系数相差很小的两种材料所制的复合材料，将得到最佳的性能。

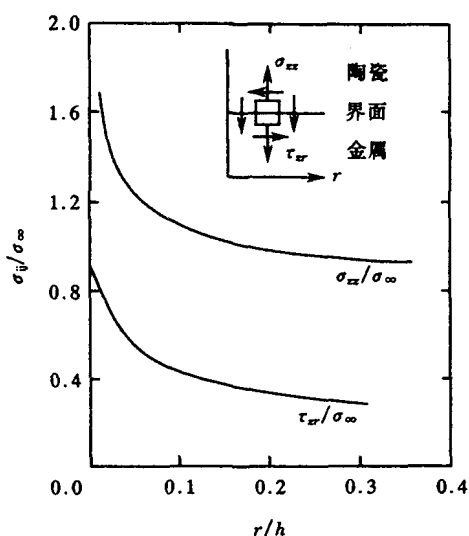


图 5-30 在界面自由表面附近产生的应力状态
 h —样品的金属夹层厚度, r —距表面距

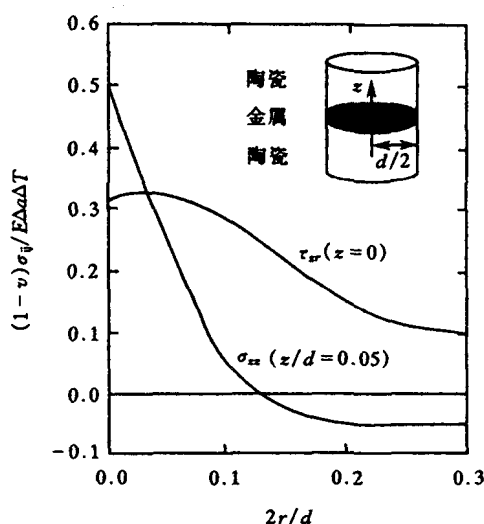


图 5-31 热错配产生的界面应力
 d —圆柱形样品的半径, r —表面到中心的距离

5.3.4 界面结合强度的测定

界面性能不好的材料大多呈剪切破坏, 在材料的断面可看到脱黏、纤维拔出、纤维有应力松弛等现象。界面间黏结过强的材料易产生突发性的脆性断裂。一般认为, 界面黏结最佳的状态应是当界面发生开裂时, 这一裂纹能转化为区域化而不发生进一步的界面脱黏, 这时的复合材料具有最大的断裂能和一定的韧性。目前有许多测量界面强度的方法, 但还没有一种方法是既简便又可信度高的。除存在用不同的方法得出的结果有差异外, 更令人烦恼的问题是, 材料的失效不是由于界面的分离, 而是在靠近界面的基体或增强材料处破坏 (在聚合物基复合材料中经常出现)。这里只是简要地介绍几种常用的适用于金属基复合材料的方法。

(1) 单纤维抽出法

最直接的试验方法是将部分嵌入基体材料中的单根纤维拔出来, 如图 5-32(a)所示 这种方法原理很简单, 但实施起来却有些困难, 尤其是对于细的脆性纤维; 由此试验的应力—应变关系图 (b) 可以求出纤维拔出和脱黏的能量曲线下面的面积, 即为抽出功。

(2) 微压入试验法

微压入试验法是直接对实际复合材料进行界面黏结性能测试的一种微观力学实验方法。该种试验可用标准的显微压入硬度试验机进行。微压入试验法的优点是试样小, 除表面需抛光适于微观观测外, 不需要专门制备试样。在纤维的中心通过压头施加载荷 P 纤维的轴垂至于表面 在载荷 P 作用下 纤维将沿着纤维—基体界面发生滑动, 纤维的表面将下移距离 u 。

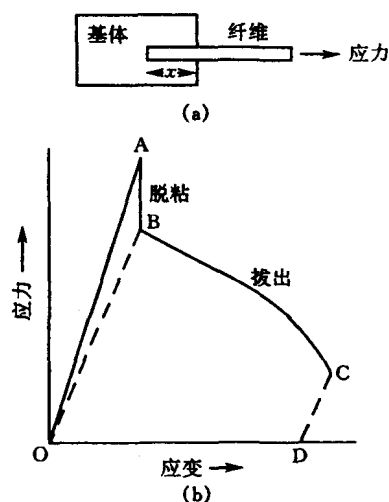


图 5-32 单纤维试验

纤维的滑动应小于试样的厚度，界面剪切强度为

$$\tau = P^2 4 \pi u R^3 E_f \quad (5-13)$$

式中， R 和 E_f 分别是纤维半径和纤维的弹性模量。若采用标准的金刚石压头，下压距离 u 可由下式计算

$$u = (b - a) \cot 74^\circ \quad (5-14)$$

式中， a 是纤维压痕的半对角线的长度， b 是纤维周围基体上压痕半径对角线长度。测试的结果可以指导复合材料的工艺研究和评价材料的性能。

(3) 界面的非破坏检验

超声波试验可测定界面的结合强度。如图 5-33 所示是 Al/ZrO_2 在不同的压力结合时的反射频数分布。当界面的缺陷少的情况下这个频数分布较窄，说明界面的剪切强度较高。由图可见，在大压力下界面的结合比较好。如果将频率分布的面积 S_H 与剪切强度作图，可得到如图 5-34 所示的结果，表明界面的剪切可以用该法进行估计。

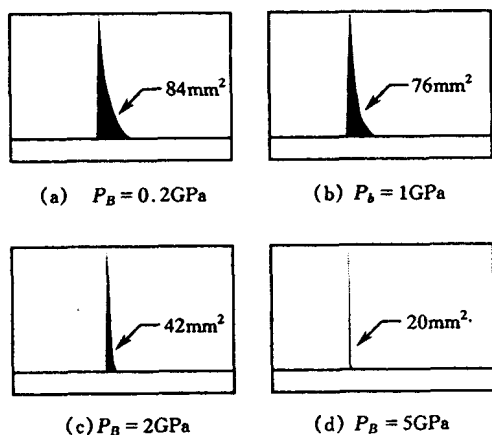


图 5-33 Al/ZrO_2 在不同压力结合时的反射频数分布

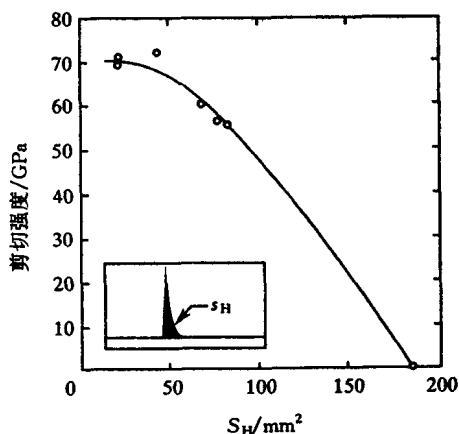


图 5-34 反射频数分布面积与剪切强度关系

(4) 四点或三点弯曲试验

用与断裂力学测定断裂韧性的方法类似的三点或者四点弯曲样品测定界面的断裂能，其不同点是样品为夹心饼型 (sandwich-type specimen)。使裂纹的尖端刚好在界面上。如图 5-35 所示利用式 (5-15) 和实验数据来计算断裂能 G_c (四点弯曲)； Y_G 是几何修正函数，可用计算和实验测定柔量修正法得出， $Y_G = Y_G(a/w, d/w, h/w)$ ； a 是裂纹的长度， E^* 是复合模量。

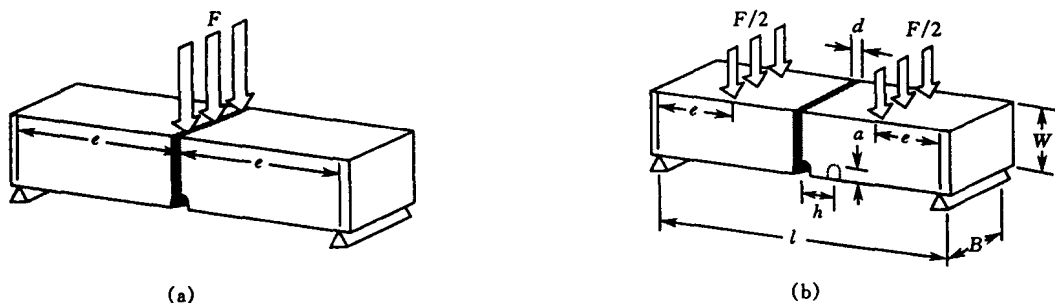


图 5-35 测定断裂能的三点和四点弯曲试样

$$G_c = F_c^2 (9e^2 \pi / B^2 W^3) Y_G / E^* \quad (5-15)$$

应该注意到，无论用什么方法所测得的结果都不可避免地包括由于塑性变形所产生的能量消耗，因此所得的断裂能是由界面能和塑性能两部分组成。一般来说，测得的能量大部分是塑性能。

5.4 陶瓷基复合材料

5.4.1 概述

现代陶瓷材料具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀及质量轻等许多优良的性能。但它同时也具有致命的弱点，即脆性，这一弱点正是目前陶瓷材料的使用受到很大限制的主要原因。因此，陶瓷材料的韧化问题便成了近年来陶瓷工作者们研究的一个重点问题。现在这方面的研究已取得了初步进展，探索出了若干种韧化陶瓷的途径，其中往陶瓷材料中加入起增韧作用的第二相而制成陶瓷基复合材料即是一种重要方法。近 20 年来，材料科学家通过往陶瓷中加入颗粒、晶须、纤维等使陶瓷的韧性大大地改善而且强度及弹性模量有了提高。图 5-36 是整体陶瓷与陶瓷基复合材料的力 - 位移曲线比较。由此图可知，颗粒增强陶瓷复合材料的弹性模量及强度都较整体陶瓷提高，但力 - 位移曲线形状不发生变化；而纤维陶瓷增强复合材料不仅使弹性模量及强度大大提高，而且还改变了力 - 位移曲线的形状。换句话说，纤维增强陶瓷复合材料在断裂时吸收了大量的断裂能量，使韧性得以大幅度提高。表 5-18 列出了由颗

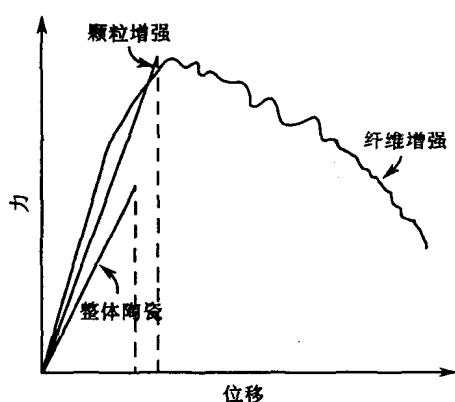


图 5-36 陶瓷与陶瓷基复合材料载荷比较

表 5-18 陶瓷基复合材料断裂韧性和临界裂纹大小的比较

材 料	断裂韧性/(MPa·m ^{1/2})	裂纹尺寸大小/μm
整体陶瓷		
Al ₂ O ₃	2.7~4.2	13~36
SiC	4.5~6.0	41~71
颗粒增韧陶瓷		
Al ₂ O ₃ - TiC	4.2~4.5	36~41
Si ₃ N ₄ - TiC	4.5	41
相变增韧陶瓷		
ZrO ₂ - MgO	9~12	165~292
ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	6~9	74~165
ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	6.5~15	86~459
晶须增韧陶瓷		
SiC - Al ₂ O ₃	8~10	131~204
纤维增韧陶瓷		
SiC - 硼硅玻璃	15~25	
SiC - 铪铝硅玻璃	15~25	
铝	33~44	
钢	44~66	

粒、纤维及晶须增强陶瓷复合材料的断裂韧性和临界裂纹尺寸得比较。很明显，连续纤维增韧的效果最佳，其次是晶须、相变和颗粒增韧。无论是哪一种增韧，都比陶瓷的韧性有较大的提高，而且也使临界裂纹尺寸增大。

与金属基复合材料和聚合物基复合材料有点不同的是，复合材料的主要目的之一是提高陶瓷的韧性。陶瓷基复合材料的发展速度远不如聚合物基和金属基复合材料那么快。制约复合材料发展的主要因素有两个：一是高温增强材料是 20 世纪 70 年代后出现的新材料，二是陶瓷基复合材料的制造过程及制品都涉及到高温，制备工艺复杂，而且由于陶瓷基体与增强材料的热膨胀系数的差异，制备过程中以及在之后的使用过程中易产生热应力。此外，陶瓷基复合材料的成本昂贵，因此其发展遇到了比其他复合材料更大的困难。尽管如此，陶瓷基复合材料的研制近些年来也取得了很大的进展。

5.4.2 陶瓷基复合材料的基体

陶瓷基复合材料的基体为陶瓷，这是一种包括范围很广的材料，属于无机化合物而不是单质，所以它的结构远比金属与合金复杂得多。现代陶瓷材料的研究最早是从对硅酸盐材料的研究开始的，随后又逐步扩大到了其他的无机非金属材料。目前被人们研究最多的是碳化硅、氮化硅、氧化铝等，它们普遍具有耐高温、耐腐蚀、高强度、质量轻和价格低等优点。陶瓷材料中的化学键往往是介于离子键与共价键之间的混合键。对于一种具体的陶瓷材料，我们可以用电负性来判断其化学键的离子结合程度。对由 A、B 两种元素组成的陶瓷中的离子键比例的计算可由第 3 章 3.2 节经验公式 (3-1) 进行，式 (3-1) 中容易看出， x_A 与 x_B 的差值越大，离子键性越强。反之，则共价键所占的比例越大，当 $x_A = x_B$ 时，则成为完全的共价键。表 3-2 给出了一些由两种元素组成的陶瓷的电负性差及离子键与共价键的比例。

从表 3-2 中可以看出，CaO 和 MgO 等氧化物的离子性很强，而 WC 和 SiC 等共价性强。一般说来，氧化物的离子性要比碳化物和氮化物强。

陶瓷材料的晶体结构与金属材料相比是比较复杂的。这其中最典型的有以下几种，闪锌矿结构包括 ZnS、CuCl₂、金刚石、CsCl 等型。其结构已在陶瓷材料中讨论。常作为复合材料的基体的高技术陶瓷材料主要有以下几种，连同它们的性能列入表 5-19 中。

表 5-19 高技术陶瓷及其性能

种 类	密度 /(g/cm ³)	热膨胀系数 /(10 ⁻⁶ /℃)	抗拉强度 /MPa	抗压强度 /MPa	抗弯强度 /MPa	弹性模量 /GPa
SiC	3.2~3.3	4.35~4.7			500~1000	400~440
Al ₂ O ₃	3.85~3.98	8.5	265	2100~5000		360~400
MgO	3.0~3.6	13.8	60~80	780		210~300
ZrO ₂	5.7		140	144~2100		
BeO	2.9		97~130	800~1620		
silon	2.9	3.0			350(四点)	
Si ₃ N ₄ (反应烧结)	2.44~2.6		141	1200		
Si ₃ N ₄ (热压烧结)	3.10~3.18	2.25~2.87	150~275			310
六方 BN(热压烧结)	2.15~2.2		25	315		

5.4.3 晶须和颗粒增强 增韧 陶瓷基复合材料

近年来短纤维、晶须及颗粒增韧陶瓷基复合材料得到很大的发展。由于短纤维与晶须相似，本书将只讨论后两种情形。由于晶须的尺寸很小，从客观上看与粉末一样，因此在制备复合材料时只须将晶须分散后与基体粉末混合均匀，然后对混好的粉末进行热压烧结，即可制得致密的晶须增韧陶瓷基复合材料。目前常用的是 SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 晶须，常用的基体则为 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 及莫来石等。

5.4.3.1 晶须和颗粒增韧陶瓷基复合材料的性能

晶须和颗粒增韧陶瓷基复合材料的性能与基体和晶须的选择，晶须的含量及分布等因素有关。图 5-37 和图 5-38 给出了 $\text{ZrO}_2(2\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3) + \text{SiC}_w$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_w$ 陶瓷复合材料的性能与 SiC_w 含量之间的关系，可以看出，两种材料的弹性模量、硬度及断裂韧性均随着 SiC_w 含量的增加而提高 而弯曲强度的变化规律则是对 Al_2O_3 基复合材料 随 SiC_w 含量的增加单调上升 而对 ZrO_2 基体 在 10% (SiC_w) 时出现峰值 随后又有所下降 但却始终高于基体。这可

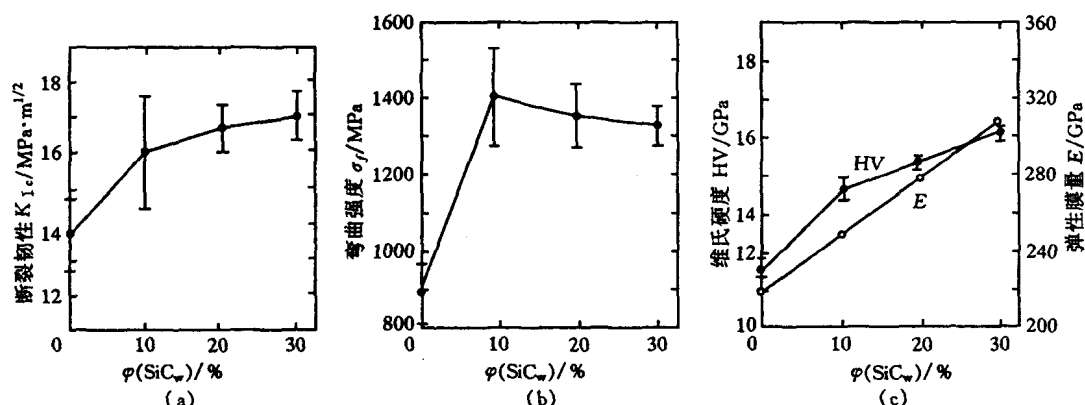


图 5-37 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 复合材料的力学性能

解释为由于 SiC_w 含量高时造成热失配过大，同时使致密化困难而引起密度下降，从而使界面强度降低导致了复合材料强度的下降。由图中可知，对 Al_2O_3 基复合材料最佳的韧性和强度的配合可使断裂韧性 $K_{1c} = 7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，弯曲强度 $\sigma_f = 600\text{MPa}$ ； ZrO_2 基复合材料 $K_{1c} = 16\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ， $\sigma_f = 1400\text{MPa}$ 。由此可见， SiC_w 对陶瓷材料具有同时增强和增韧的效果。

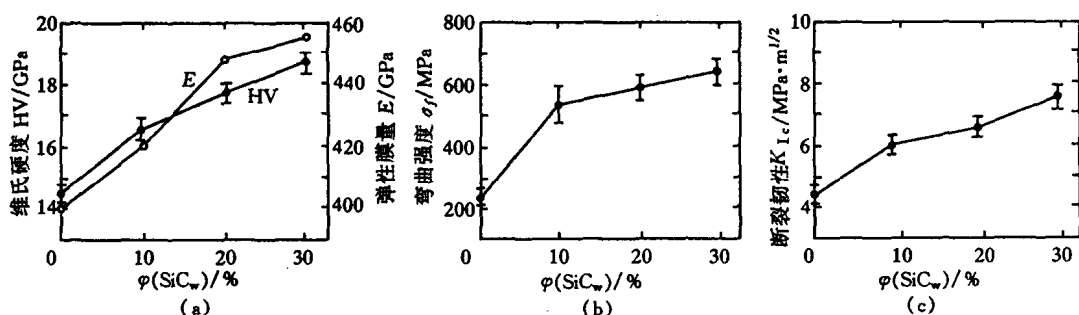


图 5-38 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_w$ 复合材料的力学性能

从上面的讨论知道，由于晶须具有长径比，因此当其含量较高时，因其桥架效应而使致密化变得困难，从而引起了密度的下降并导致性能的下降。为了克服这一弱点，可采用颗粒来代替晶须制成复合材料，这种复合材料在原料的混合均匀化及烧结致密化方面均比晶须增强陶瓷基复合材料要容易。

当所用的颗粒为 SiC, TiC 时，基体材料采用最多的是 Al_2O_3 , Si_3N_4 。目前，这些复合材料已广泛用来制造刀具。

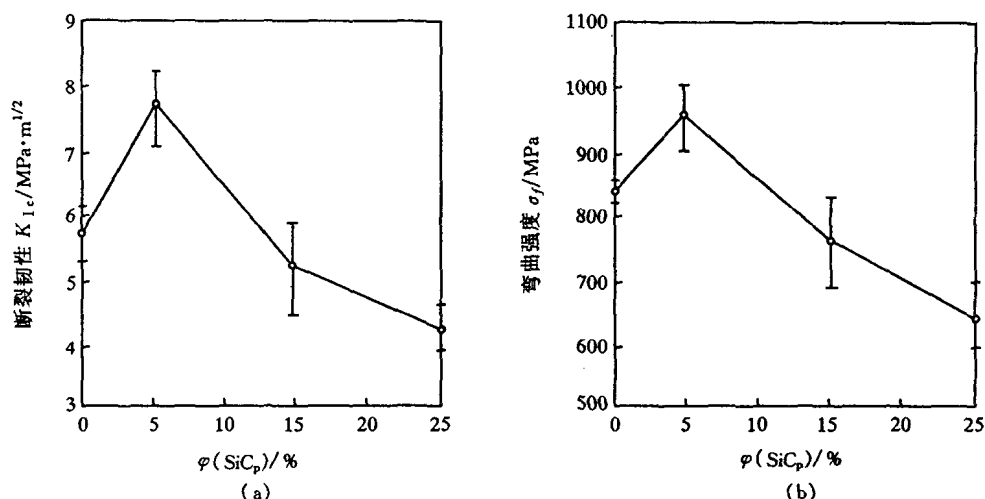


图 5-39 SiC_p 含量 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料性能的影响

图 5-39 给出了 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的性能随 SiC_p 含量的变化关系，可以看出，在 5% SiC_p 时强度出现峰值。从上面的讨论可知，晶须与颗粒对陶瓷材料的增韧均有一定作用，且各有利弊，晶须的增强增韧效果好，但含量高时会致使密度下降，颗粒可克服晶须的这一弱点但其增强增韧效果却不如晶须，由此很易想到，若将二者共同使用定可取长补短，达到更好的效果。目前已有这方面的研究工作，如使用 SiC_w 与 ZrO_2 来共同增韧，用 SiC_w 与 SiC_p 来共同增韧等。图 5-40 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + \text{SiC}_w$ 复合材料的性能随 SiC_w 及 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 含量的变化情况。可以看出，随着 SiC_w 及 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 质量分数的增加，其强度与韧性均呈上升趋势。在 20% SiC_w 及 30% $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 时，复合材料的 σ_f 达 1200MPa， K_{Ic} 达 $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上，这比单纯晶须韧化的 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}_w$ 复合材料的 $\sigma_f \approx 634\text{MPa}$ ， $K_{Ic} = 7.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 有明显的提高，充分体现了这种复合强化的效果。

上面介绍的各种陶瓷基复合材料均属于结构材料，而实际中还有属于功能材料的陶瓷基复合材料。这其中典型的有用碳粉与陶瓷制成的固体电阻及各种压电陶瓷等。这些材料将在其他课程中详细介绍。

5.4.3.2 晶须与颗粒增韧陶瓷基复合材料的加工与制备

晶须与颗粒的尺寸均很小，只是几何形状上有些区别，用它们进行增韧的陶瓷基复合材料的制造工艺是基本相同的。这种复合材料的制备工艺比长纤维复合材料简便得多，所用设备也不像长纤维复合材料那样的纤维缠绕或编织用的复杂专用设备。只需将晶须或颗粒分散后并与基体粉末混合均匀，再用热压烧结的方法即可制得高性能的复合材料。下面将对这一工艺过程进行简单的介绍。

与陶瓷材料相似，这种复合材料的制造工艺也可大致分为配料—成型—烧结—精加工等步骤，这一过程看似简单，实则包含着相当复杂的内容。即使坯体由超细粉（微米级）原料组成，其产品质量也不易控制，所以随着现代科技对材料提出的要求的不断提高，这方面的研究还必将进一步深入。

(1) 配料

高性能的陶瓷基复合材料应具有均质、孔隙少的微观组织。为了得到这样品质的材料，必须首先严格挑选原料。

把几种原料粉末混合配成坯料的方法可分为干法和湿法两种。现今新型陶瓷领域混合处理的微米级、超微米级粉末方法由于效率和可靠性的原因大多采用湿法。湿法主要采用水作溶剂，但在氮化硅、碳化硅等非氧化物系的原料混合时，为防止原料的氧化则使用有机溶剂。混合装置一般采用专用球磨机。为了防止球磨机运行过程中因球和内衬砖磨损下来而作为杂质混入原料中，最好采用与加工原料材质相同的陶瓷球和内衬。

(2) 成型

混好后的料浆在成型时有三种不同的情况：①经一次干燥制成粉末坯料后供给成型工序；把结合剂添加于料浆中，不干燥坯料，保持浆状供给成型工序；③用压滤机将料浆状的粉脱水后成坯料供给成型工序。把上述的干燥粉料充入型模内，加压后即可成型。通常有金属模成型法和橡皮模成型法。金属模成型法具有装置简单，成型成本低廉的优点，但它的加压方向是单向的，粉末与金属模壁的摩擦力大，粉末间传递压力不太均匀。故易造成烧成后的生坯变形或开裂，只能适用于形状比较简单的制件。采用橡皮模成型法是用静水压从各个方向均匀加压于橡皮模来成型，故不会发生像金属模成型那样的生坯密度不均匀和具有方向性之类的问题。此方法虽做不到完全均匀地加压，但仍适合于批量生产。由于在成型过程中毛坯与橡皮模接触而压成生坯，故难以制成精密形状，通常还要用刚玉对细节部分进行修整。

另一种成型法为注射成型法。仅从成型过程上讲，与塑料的注射成型过程相类似，但是在陶瓷中必须从生坯里将黏合剂除去并再烧结，这些工艺均较为复杂，因此也使这种方法具有很大的局限性。注浆成型法则是具有十分悠久历史的陶瓷成型方法。它是将料浆浇入石膏模内，静置片刻，料浆中的水分被石膏模吸收。然后除去多余的料浆，将生坯和石膏模一起干燥，生坯干燥后保持一定的强度并从石膏中取出。这种方法可成型壁较薄且形状较为复杂的制品。

再有一种成型法为挤压成型法。这种方法是把料浆放入压滤机内挤出水分，形成块状后，从安装各种挤形口的真空挤出成型机挤出成型的方法，它适用于断面形状简单的长条形坯件的成型。

(3) 烧结

从生坯中除去黏合剂组分后的陶瓷素坯烧固成致密制品的过程叫烧结。为了烧结，必需有专门的窑炉。窑炉的种类繁多，按其功能进行划分可分为间歇式和连续式。前者是放入窑炉内生坯的硬化、烧结、冷却及制品的取出等工序是间歇地进行的。它不适合于大规模生产，但适合处理特殊大型制品或长尺寸制品，且烧结条件灵活，筑炉价格也比较便宜。连续窑炉适合于大批量制品的烧结，由预热、烧结和冷却三个部分组成。把装生坯的窑车从窑的一端以一定时间间歇推进，窑车沿导轨前进，沿着窑内设定的温度分布经预热、烧结、冷却过程后，从窑的另一端取出成品。

(4) 精加工

由于高精度制品的需求不断增多，因此在烧结后的许多制品还需进行精加工。精加工的目的在于提高烧成品的尺寸精度和表面平滑性，前者主要用金刚石砂轮进行磨削加工，后者则用磨料进行研磨加工。

以上只是简单地介绍了陶瓷基复合材料制备工艺的几个主要步骤，而在实际中的情况则是相当复杂的。陶瓷与金属的一个重要区别也在于它对制造工艺中的微小变化特别敏感，而这些微小的变化在最终烧结成产品前是很难察觉的。一旦烧结结束，发现产品的质量有问题时则为时已晚。而且，由于工艺路线很长，要查找原因十分困难。这就使得实际经验的积累变得越发重要。

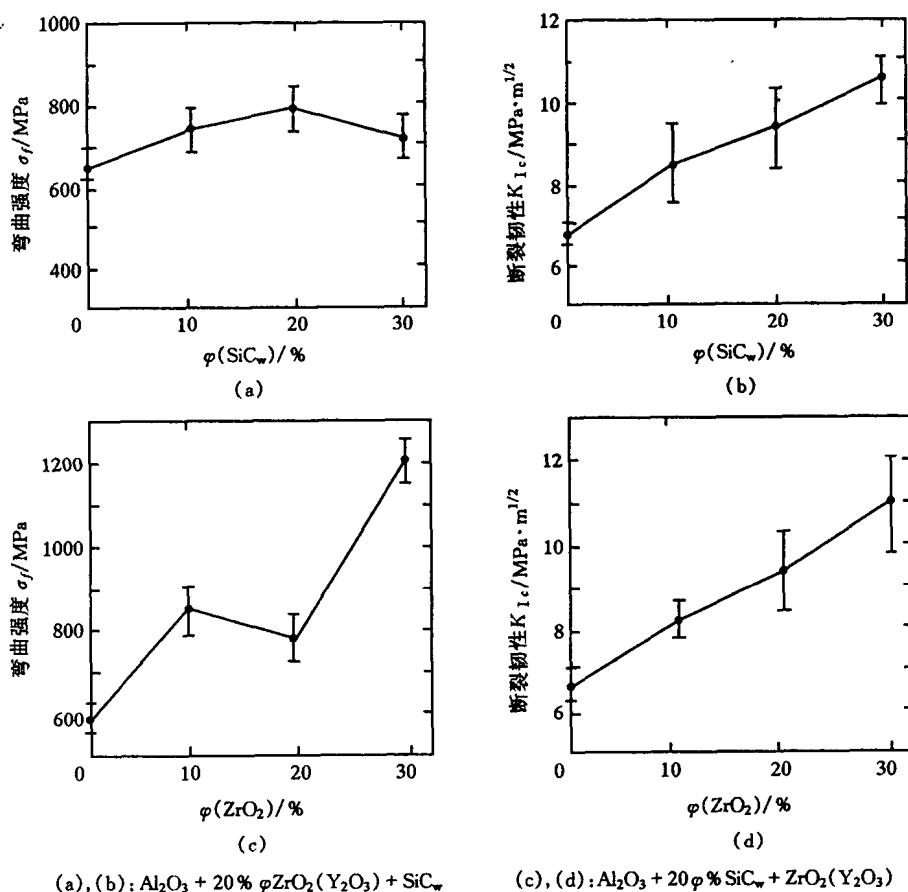


图 5-40 SiC_w 与 ZrO_2 复合增韧 Al_2O_3 的强度与断裂韧性

陶瓷的制备质量与其制备工艺有很大的关系。在实验室规模下能够稳定重复制造的材料，在扩大的生产规模下常常难于重现。在生产规模下可能重复再现的材料，常常在原材料波动和工艺装备有所变化的条件下难于再现。这是陶瓷制备中的关键问题之一。

先进陶瓷制品的一致性则是它能否大规模推广应用的最关键问题之一。现今的先进陶瓷制备技术可以做到成批地生产出性能很好的产品，但却不易保证所有制品的品质一致。所以，

先进陶瓷的制备科学就应致力于解决它的重现性和一致性。这就要求我们不能仅将其视为“工艺”或“技术”上的问题来对待，而必须去进一步研究这其中隐藏着的科学问题。现在对先进陶瓷的研究，已经从经验积累式过渡到采用科学的研究方法对其内在的结构与外在性能，以及如何通过制备技术来控制这些结构与性能进行综合研究阶段。可以预见，随着陶瓷制备科学的日益发展，先进陶瓷的应用将不断扩大。

5.4.4 纤维增强陶瓷基复合材料

5.4.4.1 纤维增强陶瓷基复合材料及性能

在陶瓷材料中加入第二相纤维制成复合材料是改善陶瓷材料韧性的的重要手段，按纤维排布方式的不同，又可将其分为单向排布长纤维复合材料和多向排布纤维复合材料。

(1) 单向排布长纤维复合材料

单向排布纤维增韧陶瓷基复合材料的显著特点是它具有各向异性，即沿纤维长度方向上的纵向性能要大大高于其横向性能。由于在实际的构件中主要是使用其纵向性能，因此只对此进行讨论。

在这种材料中，当裂纹扩展遇到纤维时会受阻，这样要使裂纹进一步扩展就必须提高外加应力（见增韧机理部分），当外加应力进一步提高时，由于基体与纤维间的界面的离解，同时又由于纤维的强度高于基体的强度，从而使纤维可以从基体中拔出。当拔出的长度达到某一临界值时，会使纤维发生断裂。因此裂纹的扩展必须克服由于纤维的加入而产生的拔出功和纤维断裂功，这使得材料的断裂更为困难，从而起到了增韧的作用。实际材料断裂过程中，纤维的断裂并非发生在同一裂纹平面，这样主裂纹还将沿纤维断裂位置的不同而发生裂纹转向。这也同样会使裂纹的扩展阻力增加，从而使韧性进一步提高。

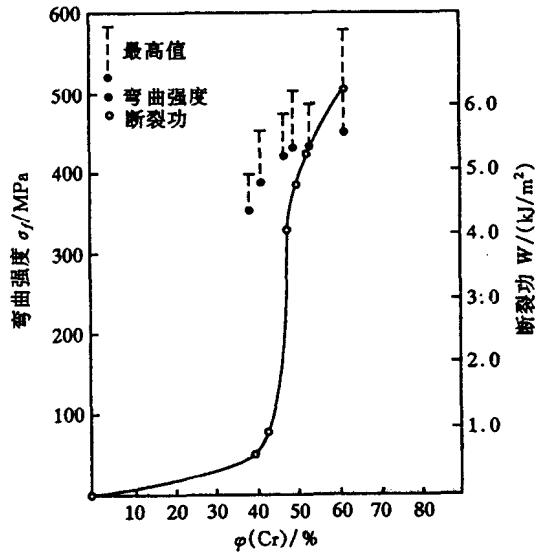


图 5-41 碳纤维增韧玻璃的断裂功与纤维含量的关系

图 5-41 给出了碳纤维增韧玻璃复合材料的断裂功随纤维含量的变化。可以看出，随着纤维含量的增加，断裂功及强度都显著提高。表 5-20 则给出了碳纤维增韧 Si_3N_4 复合材料的性

能。从中可见，复合材料的韧性已达到了相当高的程度。

表 5-20 碳纤维增韧 Si_3N_4 复合材料的性能

性 能 \ 材 料	SMZ - Si_3N_4	$\text{C}_f/\text{SNZ} - \text{Si}_3\text{N}_4$
体积分数/%	3.44	2.7
纤维体积分数/%		30
抗弯强度/MPa	473 ± 30	454 ± 30
弹性模量/GPa	247 ± 16	188 ± 18
断裂功/(J/m ²)	19.3 ± 0.2	4770 ± 770
断裂韧性 $K_{\text{IC}}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	3.7 ± 0.7	15.6 ± 1.2
热膨胀系数(20~1000℃)/($\times 10^{-6}/\text{K}$)	4.62	2.51

(2) 多向排布纤维增韧复合材料

单向排布纤维增韧陶瓷只是在纤维排列方向上的纵向性能较为优越，而其横向性能则显著低于纵向性能。所以只适用于单轴应力的场合。而许多陶瓷构件则要求在二维及三维方向上均具有优良的性能，这就要进一步研究多向排布纤维增韧陶瓷基复合材料。

首先来研究二维多向排布纤维增韧复合材料。这种复合材料中纤维的排布方式有两种。一种是将纤维编织成纤维布，浸渍浆料后根据需要的厚度将单层或若干层进行热压烧结成型，如图 5-42 所示。这种材料在纤维排布平面的二维方向上性能优越，而在垂直于纤维排布面方向上的性能较差。一般应用在对二维方向上有较高性能要求的构件上。另一种是纤维分层单个排布 层间纤维成一定角度 如图 5-43 所示。后一种复合材料可以根据构件的形状用纤维浸浆缠绕的方法做成所需要形状的壳层状构件。而前一种材料成型板状构件曲率不宜太大。这种二维多向纤维增韧复合材料的韧化机理与单向相同。也是依靠纤维的拔出与裂纹的转向时起韧化作用的。

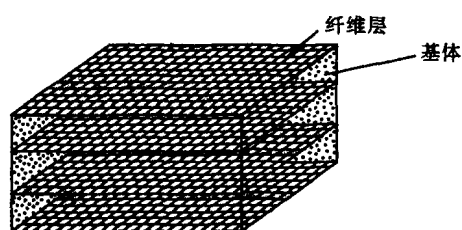


图 5-42 纤维布层压复合材料示意图

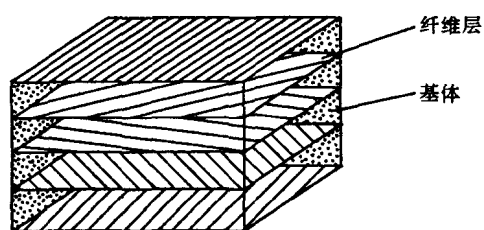


图 5-43 多层纤维按不同角度方向层压示意图

三维多向编织纤维增韧陶瓷是为了满足某些情况的性能要求。这种材料最初是从宇航用三向 C/C 复合材料开始的，现已发展到三向石英 / 石英等陶瓷复合材料。图 5-44 为三向正交 C/C 纤维编织结构示意图。它是按直角坐标将多束纤维分层交替编织而成，由于每束纤维呈直线伸展，不存在相互交缠和绕曲，因而使纤维可以充分发挥最大的结构强度。这种编织结构还可以通过调节纤维的根数和股数、相邻束间的距离、体积密度及纤维总体积分数来设计。

5.4.4.2 纤维增强陶瓷基复合材料的加工与制备

纤维增强陶瓷基复合材料的性能取决于多种因素。从基体方面看，与气孔的尺寸及数量，

裂纹的大小以及一些其他缺陷有关；从纤维方面来看，则与纤维中的杂质、纤维的氧化程度、损伤及其他固有缺陷有关；从基体与纤维的结合情况上看，则与界面及结合效果、纤维在基体中的取向，以及基体与纤维的热膨胀系数差有关。正因为有如此多的影响因素，所以在实际中针对不同的材料的制作方法也会不同，成型技术的不断研究与改进正是为了获得性能更为优良的材料。

目前采用的纤维增强陶瓷基复合材料的成型方法主要有以下几种：

(1) 热压烧结法

将长纤维切短（不大于 3mm ）然后分散并与基体粉末混合，再用热压烧结的方法即可制得高性能的复合材料。这种短纤维增强体在与基体粉末混合时取向是无序的，但在冷压成型及热压烧结的过程中，短纤维由于在基体压实与致密化过程中沿压力方向转动，所以导致了在最终制得的复合材料中，短纤维沿加压面择优取向，这也就产生了材料性能上一定程度的各向异性。这种方法纤维与基体之间的结合较好，是目前采用较多的方法。

(2) 浸渍法

这种方法适用于长纤维。首先把纤维编织成所需形状，然后用陶瓷泥浆浸渍，干燥后进行焙烧。这种方法的优点是纤维取向可自由调节，如前面所述的单向排布及多向排布等。缺点则是不能制造大尺寸的制品，而且所得制品的致密度较低。

(3) 反应烧结法

该法的主要优点有：① 纤维或晶须的体积分数可以相当大；② 可用作多种连续纤维的预制体；③ 大多数陶瓷基复合材料的反应烧结温度低于陶瓷的烧结温度，因此纤维损坏可以避免。此法的主要缺点是气率难以避免。

在实际的工业生产中，制备复合材料的方法还有许多，而且新的工艺也在不断的出现，满足新的工业需求。

5.4.5 增韧机理

颗粒、纤维及晶须加入到陶瓷基体中，使其强度得到大大提高。因此，研究者对这些增强相怎样阻止裂纹的扩展，如何降低裂纹尖端应力集中效应进行了不断地研究，相应得到不同的增韧机理，如裂纹偏转、裂纹桥联、脱黏、纤维的拔出等机制。对于一给定的复合材料，实际上很可能多于一种增韧机制在起作用，而其中一种机理起主要作用。增韧的效果主要取决于：增强材料的尺寸、形貌和体积分数、界面的结合情况、基体与增强和热膨胀性能及相变情况。由于基体和增强材料不同，增韧机理也会有所不同。对于某些复杂的复合材料很难确定，下面简单介绍几种机理。

5.4.5.1 颗粒增韧

微裂纹增韧。影响第二相颗粒复合材料增韧效果的主要因素为基体与第二相颗粒的弹性模量 E 、热膨胀系数 α 以及两相的化学相容性。其中化学相容性是复合的前提，两相间不能存在过多的化学反应，同时必须保证具有合适的界面结合强度。弹性模量 E 只在材料受

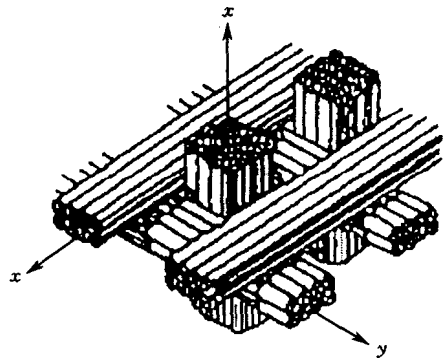


图 5-44 三面 C/C 编织结构示意图

外力作用时产生微观应力再分布效应,且这种效应对材料性能影响较小。热膨胀系数 α 失配在第二相颗粒及周围基体内部产生残余应力场是陶瓷得到增韧补强的主要根源。

假设第二相颗粒与基体之间不存在化学反应,第二相颗粒与基体之间存在热膨胀系数的失配即 $\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_m$ 所有公式中下标 m 和 p 均表示基体和颗粒。在一无限大基体中存在第二相颗粒时由于冷却收缩的不同颗粒将受到一个压力 P_c ,在材料降温过程中开始产生残余应力。这一内应力将在距颗粒中心 R 处的基体中形成径向正应力 σ_r 及切向正应力 σ_t 这将在颗粒的周围产生微裂纹。这些微裂纹增加了裂纹的扩展途径,因此增加了裂纹的扩展阻力。如第二相颗粒在裂纹面内,则裂纹朝向颗粒扩展时将首先作用到颗粒与基体的界面上,此时若应力不增加,裂纹在此钉扎,而产生了增韧效果。若外力增大裂纹扩展或穿过颗粒或沿基体与界面绕过颗粒,使裂纹发生偏转。这取决于颗粒的表面能,形状和基体与颗粒的界面能。

裂纹偏转和裂纹桥联增韧。在微裂纹增韧中已提及由于热应力作用造成微裂纹形成和偏转,这是一种裂纹尖端效应,是指裂纹扩展过程中当裂纹前端遇上偏转剂如增强颗粒、纤维、晶须、界面等时所发生的倾斜和偏转。

裂纹桥联是一种裂纹尾部效应,它发生在裂纹尖端,靠桥联接裂纹的两个表面并提供一个使两个裂纹面相互靠近的应力,即闭合应力,这样导致应力强度因子 K 随裂纹扩展而增加。图 5-45 示出了裂纹偏转及裂纹桥联现象。当裂纹扩展遇上桥联剂时,桥联剂有可能穿晶破坏

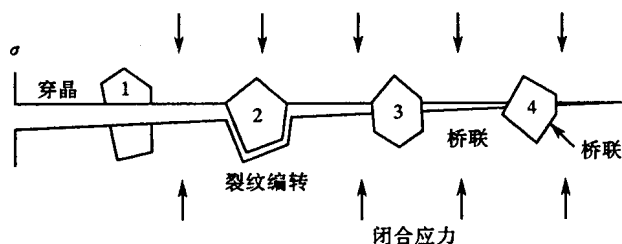


图 5-45 裂纹偏转机理

(颗粒)也有可能出现互锁现象即裂纹绕过桥联剂沿晶界发展(裂纹偏转)并形成摩擦桥如图中第2颗粒而在第3,4颗粒形成弹性桥。裂纹桥联增韧值与桥联剂粒径的平方根成正比,这已在 Al_2O_3 陶瓷的研究中得到证实。

5.4.5.2 相变增韧

相变增韧的典型例子是氧化锆颗粒加入其他陶瓷基体(如氧化铝、莫来石、玻璃陶瓷等)中,由于氧化锆的相变使陶瓷的韧性增加。氧化锆具有多种晶型,在接近其熔点时为立方结构(c),低于约 2300 时为四方结构(t),在 1100—1200 之间转变为单斜对称结构(m),即单斜相 $ZrO_2(1170^\circ C) \rightarrow$ 四方相 $ZrO_2(2370^\circ C) \rightarrow$ 立方相 ZrO_2 。其中 ZrO_2 由四方相转变为单斜相,称为 t-m 转变,具有马氏体相变的特征,伴有 3%~5% 的体积膨胀。这一相变温度正处于烧结温度与室温之间,因此对复合材料的韧性和强度有很大影响。氧化锆增韧陶瓷有三种类型,即部分稳定氧化锆陶瓷(PSZ),四方氧化锆多晶体陶瓷(TZP)和氧化锆增韧陶瓷(ZTC)。图 5-46 是 Al_2O_3 陶瓷中加入精细 ZrO_2 称为氧化锆增韧氧化铝陶瓷(ZTA))后强度和断裂韧性的变化。在制造过程中, ZrO_2 发生 t-m 转变,体积发生膨胀,使 Al_2O_3 基体产生微裂纹,微裂纹的出现增加了材料的韧性,微裂纹的产生却使强度有所下降。如果在 ZTA 中加入某些稳定氧化物如 Y_2O_3, MgO, CaO 等)则会抑制 ZrO_2 的 t-m 转变。比如加入 3mol% Y_2O_3 ,

由于晶粒间相互抑制 当从制造温度冷却下来时 通过控制晶粒尺寸 可以制备出全部为四方 ZrO_2 组成的氧化锆多晶陶瓷(Y-TZP)。由于此时的四方 ZrO_2 处于亚稳态,当材料受到外力作用时 在应力的诱导下 $t-\text{ZrO}_2$ 会转变为 $m-\text{ZrO}_2$,相变吸收能量而阻碍了裂纹的继续扩展。因此不但提高了材料的强度而且还提高了韧性。实际上,陶瓷中的 ZrO_2 受到外力作用时 只在应力作用区内的 $t-\text{ZrO}_2$ 才有可能受到应力诱导而发生相变。克服了不稳定氧化锆是材料的强度降低的弱点 见图 5-47。

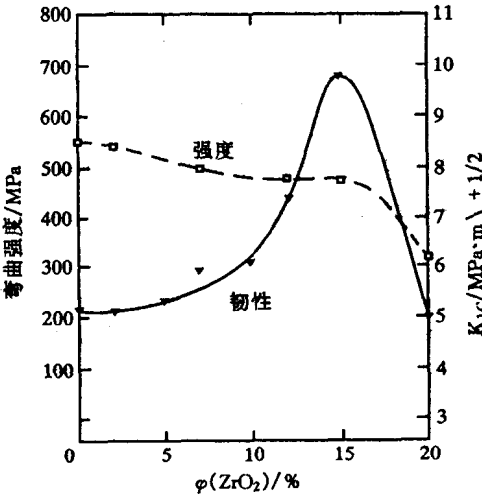


图 5-46 ZTA 的强度和韧性随 ZrO_2 体积分含量的变化

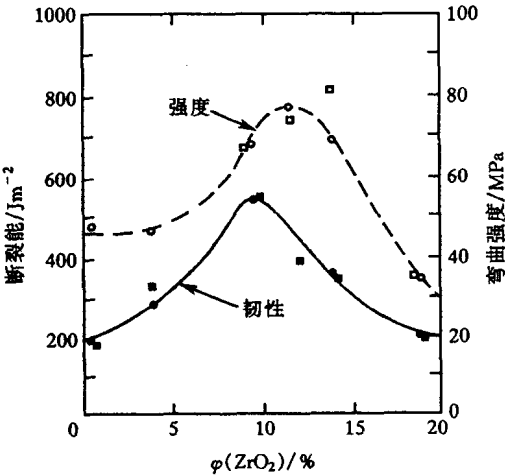


图 5-47 ZTA 应力诱变初化强度和韧性随 ZrO_2 体积分含量的变化

5.4.5.3 纤维、晶须增韧

纤维、晶须的增韧机理有裂纹弯曲、裂纹偏转、裂纹桥联、纤维脱黏及纤维拔出等。由于裂纹偏转与桥联已在颗粒增韧中讨论过,因此下面主要讨论纤维或晶须的脱黏及拔出机理。

(1) 脱黏

复合材料中纤维脱黏产生了新的表面,见图 5-48,因此需要能量,尽管单位面积的表面能很小,但所有脱黏纤维总的表面能则很大。假设纤维脱黏能等于由于应力释放引起的纤维上的应变释放能,则可推出每根纤维的脱黏能量 ΔQ_d 为

$$\Delta G_d = \pi d^2 \sigma_{fu}^2 l_c / (48 E_f) \quad (5-16)$$

式中, d 是纤维直径, l_c 是纤维临界长度, σ_{fu} 是纤维拉伸断裂强度, E_f 是纤维的弹性模量。

考虑纤维的体积 $v_f = l \cdot \pi d^2 / 4$ 代入方程(5-16) 可得单位面积的最大脱黏能

$$\Delta G_d = (\sigma_{fu}^2 l_c v_f) / 12 E_f \quad (5-17)$$

由上述分析可知,若想通过纤维脱黏来达到增韧效果,则高强度的纤维体积量要大,临界长度 l_c 要大,即纤维与基体的界面强度要弱。

(2) 纤维拔出

纤维拔出是指靠近裂纹尖端的纤维在外应力作用下沿着它和基体的界面滑出现象。纤维拔出的形貌如图片 5-49 所示,很显然纤维首先应发生脱黏才能被拔出;纤维拔出会使裂纹尖端应力松弛,从而减缓了裂纹的扩展。纤维的拔出需要外力做功,因此起到增韧作用。在连



图 5-48 纤维脱粘示意图

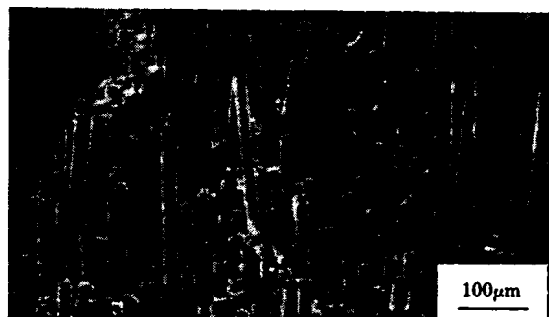


图 5-49 SiC / 玻璃陶瓷复合材料的断裂表面 (纤维的拔出)

续纤维增强复合材料中，纤维也会发生断裂。纤维拔出所做的功 Q_p 等于拔出纤维时克服的阻力乘以纤维拔出的距离，参见上节图 5-32, Q_p 等于拔出纤维时克服的平均阻力乘以纤维拔除的距离。

$$Q_p = (\pi d l \tau / 2) x l = (\pi d l^2 \tau) / 2 \quad (5-18)$$

式中, τ 假设为常数。假如拔出的纤维嵌入长度大于纤维临界长度, 作用在纤维上的应力将达到断裂应力, 纤维发生断裂, 此时纤维的最大长度为 $l/2$ 。将 $l = l_c/2$ 代入方程 5-18 中可求出拔出每根纤维所做的最大功为

$$Q_{pmax} = (\pi d l^2 \tau) / 8 = (\pi d^2 \sigma_{fu} l_c) / 16 \quad (5-19)$$

如果把方程 5-19) 和方程 5-17 相比较可得

$$Q_{pmax} / Q_d = 3 E_f / \sigma_{fu} \quad (5-20)$$

由方程 5-20) 因为 $E_f > \sigma_{fu}$, 可知纤维拔出所需要的能量是大于纤维的脱黏能。因此纤维的拔出机制是复合材料的重要增韧机理。

5.4.6 陶瓷基复合材料的应用

(1) 在切削工具方面的应用

SiC_w 增韧的细颗粒 Al₂O₃ 陶瓷复合材料已成功用于工业生产制造切削刀具。由美国格林利夫公司研制, 一家生产切削工具和陶瓷材料的厂家和美国大西洋富田化工公司合作生产的 WG~300 复合材料刀具, 具有耐高温、稳定性好、强度高和优异的抗热震性能, 熔点为 2040℃ 切削速度可达 60m/min 甚至更高, 比常用的 WC—Co 硬质合金刀具的切削速度提高了一倍, WC—Co 硬质合金刀具的切削速度限制在 30m/min 以内 因为钴在 1350 时会发生熔化, 甚至在切削表面温度达到约 1000 左右就开始软化。某燃气轮机厂采用这种新型复合材料刀具后, 机加工时间从原来的 5h 缩短到 20min 仅此一项 每年就可节约 25 万美元。我国研制生产的 SiC_w/Al₂O₃ 复合材料刀具切削镍基合金时, 不但刀具使用寿命增加, 而且进刀量和切削速度也大大提高。除 SiC_w/Al₂O₃ 外, SiC_f/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃ 复合材料也用于制造机加工刀具。氧化物基复合材料还可用于制造耐磨件 如拔丝模具、密封阀、耐蚀轴承、化工泵的活塞等。

(2) 在航空航天领域的应用

法国的 SEP 已经用柔性好细直径纤维 (如高强度 C_f 和 SiC_f) 编织成二维、三维预制件 用

CVI法制备了 C_t/SiC 复合材料, SiC_t/SiC 复合材料。这些材料具有高断裂韧性 (K_{Ic} 可达 $30MPa \cdot m^{1/2}$) 和高温强度, 可用于制造火箭或喷气发动机的零部件, 如液体推进火箭马达、涡轮发动机部件、航天飞机的热结构件等。Sepcarbinox 复合材料已用于制造欧洲航天飞机 Hermes 的外表面, Hermes 航天飞机将经历 $1300^{\circ}C$ 的表面温度和高的机械载荷。Allied-signal 公司生产的商品名为 BlackglasTM 材料是非晶结构, 用聚合物先驱法制成, 成分为 SiC_xO_y , 经 SiC_t 纤维束或编织物增强后制成的各种结构样机, 如气体偏转管、雷达天线罩、喷管和叶片等, 在 $1350^{\circ}C$ 滞止气流中 51h 后 该材料仅有少量的晶化 SiC 和 SiO_2 。

总之, 陶瓷复合材料除已成功地用于刀具外, 目前主要还在研制和试用阶段。随着宇航、航空及其他高技术领域的发展对材料的要求, 必将促进更耐高温、更韧、更强的陶瓷复合材料的研究和发展, 推动陶瓷复合材料的广泛应用。

5.5 C/C 复合材料

5.5.1 概 述

C/C 复合材料是由碳纤维或各种碳织物增强碳, 或石墨化的树脂碳 (或沥青) 以及化学气相沉积 (CVD) 碳所形成的复合材料, 是具有特殊性能的新型工程材料, 也被称为碳纤维增强碳复合材料。据最新资料, 用 XRD 多重分离软件分别对不同热处理温度下 C/C 复合材料进行衍射分峰处理, 得出该材料由三种不同组分构成, 即树脂碳、碳纤维和热解碳。由此可以看到, 它几乎完全是由元素碳组成, 故能承受极高的温度和极大的加热速率。通过碳纤维适当地取向增强, 可得到力学性能优良的材料, 在高温下这些性能保持不变甚至某些性能指标有所提高。在机械加载时, C/C 复合材料的变形与延伸都呈现出假塑性性质, 最后以非脆性方式断裂。它抗热冲击和抗热诱导能力极强, 且具有一定的化学惰性。

复合材料的发展主要是受宇航工业发展的影响, 它具有高的烧蚀热, 低的烧蚀率。有抗热冲击和超热环境下具有高强度等一系列优点, 被认为是再入环境中高性能的烧蚀材料。例如, C/C 复合材料作导弹的鼻锥时, 烧蚀率低且烧蚀均匀, 从而可提高导弹的突防能力和命中率。C/C 复合材料还具有优异的耐摩擦性能和高的热导率, 使其在飞机、汽车刹车片和轴承等方面得到了应用。

碳 / 碳复合材料的研制始于 1958 年, 直到 20 世纪 60 年代后期 C/C 才开始成为新型材料。到了 70 年代美国和欧洲推出了碳纤维的多向编制技术, 高压浸渍碳化技术工艺, 研制成了典型的 GE223 等 C/C 复合材料并应用到军事方面。鉴于 C/C 复合材料具有一系列优异性能, 目前它们在宇宙飞船、人造卫星、航天飞机、导弹、原子能、航空以及一般工业部门中都得到了日益广泛的应用。它们作为宇宙飞行器部件的结构材料和热防护材料, 不仅可满足苛刻环境的要求, 而且还可以大大减轻部件的重量, 提高有效载荷、航程和射程。

此外碳与生物体之间的相容性极好, 再加上 C/C 复合材料的优异力学性能, 使之适宜制成生物构件插入到活的生物机体内作整形材料, 如人造骨骼、心脏瓣膜等。

今后随着生产技术的革新, 产量进一步扩大, 廉价沥青基碳纤维的开发及复合工艺的改进, 将使 C/C 复合材料有更大的发展。

5.5.2 C/C 复合材料的基体

C/C 复合材料的碳基体可以从多种碳源采用不同的方法获得,典型的基体有树脂碳和热解碳,前者是合成树脂或沥青经碳化和石墨化而得,后者是由烃类气体的气相沉积而成。当然,也可以是这两种碳的混合物。其加工工艺方法可归结为以下几方面:

把来源于煤焦油和石油的熔融沥青在加热加压条件下浸渍到碳/石墨纤维结构中去,随后进行热解和再浸渍。

② 通过气相 通常是甲烷和氮气 有时还有少量氢气 化学沉积法在热的基质材料(如碳/石墨纤维)上形成高强度热解石墨。也可以把气相化学沉积法和上述两种工艺结合起来以提高碳/碳复合材料的物理性能。

已知有些树脂基体在热解后具有很高的焦化强度,例如,有几种牌号的酚醛树脂和醇树脂,热解后的产物能够很有效地渗透进较厚的纤维结构。热解后必须进行再浸渍再热解,如此反复若干次。

把由上述方法制备的但仍然是多孔状的 C/C 复合材料在能够形成耐热结构的液态单体中浸渍,是又一种精制方法。可选用的这类单体很有限,但是由四乙烯基硅酸盐和强无机酸催化剂组成的渗透液将会产生具有良好耐热性的硅-氧网络。硅树脂也可以起到同样的作用。

以下是对上述常用的工艺过程作简单介绍。

5.5.2.1 沥青基混合物

前面提到的用煤焦油沥青或石油沥青浸渍碳/石墨纤维可得碳/碳复合材料。最近,在碳/石墨纤维的生产中已认识到中间相沥青的独特优点。目前已设计了一种高压浸渍碳化工艺(简称 HPIC),来提高碳/碳复合材料的致密程度。典型的高压浸渍碳化工艺周期如图 5-50 所示。碳/石墨纤维三维编织型坯在 100MPa 压力下维持 16h。虽然也可以采用较低的浸渍压力,但为了达到相同的致密程度就需要重复 2~3 次工艺周期。火箭头锥顶端的标准石墨化工艺在氢气中进行,时间和温度规范如下:

以 300℃/h 的升温速率从室温升到 600℃。

以 20℃/h 的升温速率从 600 升到 1000℃。

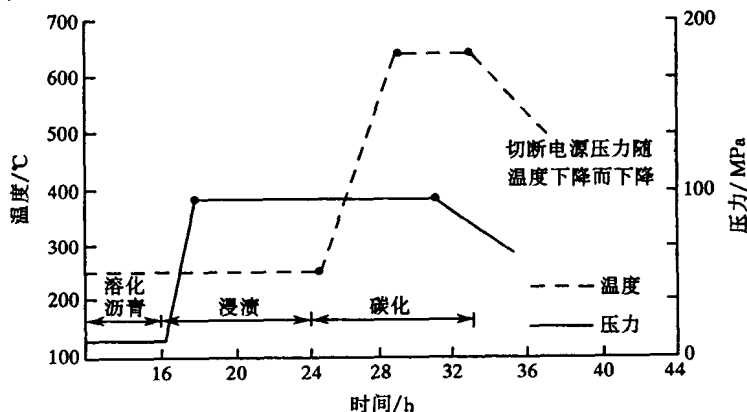


图 5-50 标准高压浸渍碳化工艺 (压力约为 100MPa)

以 $70^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率从 1000°C 升到 2500°C 。

以 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率从 2500°C 升到 2700°C 浸渍 30min 。

⑤ 冷却并卸压。

5.5.2.2 化学气相沉积 (简称 CVD)

在碳素结构的渗透工艺中使用化学蒸气沉积技术有可能大大提高碳 / 碳复合材料结构的性能。CVD 可以用来代替碳 / 石墨纤维浸渍沥青或合成树脂基体的工艺过程, 也可以在碳 / 石墨纤维浸渍基体之外再用 CVD 工艺处理。除了热解石墨以外, 还有钛、硅和硼的碳化物。硅和钛的硼化物 都能利用 CVD 技术来大幅度地提高碳 / 碳复合材料的物理性能。

所谓化学蒸气沉积法 (CVD), 就是将甲烷之类的烃类气体混合氢、氩之类的载气于 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 进行热分解, 在坯体的空隙中沉积碳 (如图 5-51 所示)。在沉碳之前, 含碳气体中先生成一些所谓的活性基团, 然后与坯体纤维的表面接触进行沉碳, 为了得到致密的碳 / 碳复合材料, 在沉积过程中必须让这些活性基团扩散到坯体的空隙内部。如果含碳气体在通过坯体之前生成的活性基团的速度太快, 则容易形成表面涂层, 对进一步渗透到内部不利, 有碍于内部沉碳。

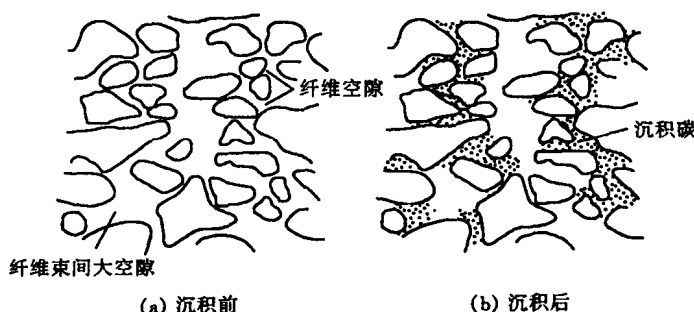


图 5-51 在坯体纤维空隙中沉积碳示意图

根据实际操作情况, 目前化学气相沉积基体碳主要采用四种方法, 即均热法、热梯度法、温差法和脉冲法。

均热法 该法是将坯体放在恒温的空间里 ($950\sim 1150^{\circ}\text{C}$), 在适当低的压力 $1\sim 19.95\text{kPa}$ 下让烃类气体在坯体表面流过, 其部分含碳气体扩散到坯体孔隙内产生热解碳, 沉碳速率大约在 $0.01\sim 0.1\times 10^{-3}$ 英寸 / 小时 取决于气体的扩散速率。此法渗透时间长 每一周期需 $50\sim 120\text{h}$ 。由于靠近坯体表面的孔优先被填充, 生成硬壳, 故在渗透过程中要进行机械加工 将其硬壳层除去 然后再继续沉碳。图 5-52 表示材料的密度与沉积温度和压力之间有一定的关系。温度、压力、气流和炉子的几何形状都会影响热解碳和热解石墨的沉积速率。此外还要采用适当的工艺措施以避免生成多灰的各向同性碳, 因为这种碳不易石墨化。

热梯度法与均热法类似 其过程也受气体扩散所支配, 但因炉压较高, 沿坯体厚度方向可形成一定的温差。气态烃类首先与坯体的低温表面接触, 逐步向内部高温处扩散。由于温差的影响, 越向内部, 沉积越快, 有效地防止了表面沉积快而生成硬壳的现象。这一温差随沉积时间的增加, 沉积层由内向外移动。同时, 随着沉积的致密化, 材料的导热性增加内外温度的梯度变小。此法沉积周期短, 制品密度高, 性能比均热法更好。存在的问题是重复性差, 不能在同一时间内加工不同的坯体和多个坯体, 坯体的形状也不能太复杂。

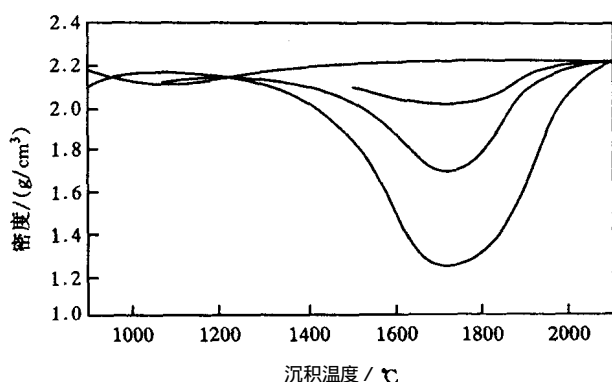


图 5-52 密度与温度和压力的关系

压差法 该法是沿坯体的厚度方向造成一定的压力差，反应气体被强行通过多孔坯体。此法沉积的速率快，渗透的时间短，沉积的碳也比较均匀，适用于透气性比较低的部件。由于易生成表面硬层，在沉积过程中需要中间加工。

脉冲法 该法是一种改进了的均热法，在沉积过程中利用脉冲阀交替地充气和抽真空。图 5-53 为此法的示意图。抽真空过程中有利于气体反应产物的排除。由于它能增加渗透深度，故适宜制造不透气的石墨材料。使用沥青碳化时，分解气体产物沿纤维表面逸出，纤维和基体的膨胀系数也不同，因而破坏了纤维和基体的结合，导致生成复合材料的力学性能较差。化学气相沉积法工艺简单，沉积过程中纤维不受损伤，制品的结构较均匀和完整，故致密性好，强度高。为了满足各种使用的需要，同时制品的密度和密度梯度也已能够加以控制，所以此法近年来发展较快。

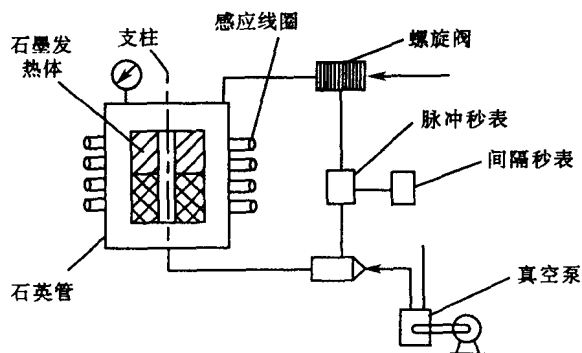


图 5-53 脉冲法沉碳示意图

5.5.3 C/C 复合材料的制备

C/C 复合材料的制备工艺工序较多，主要包括，增强剂纤维及其织物的选择，作为基体碳的先驱物的选择，预成星体的成型工艺，形成碳基体的致密化，工序间和终产品的加工，检验等。见图 5-54。下面分别对各个工艺作简单介绍；

(1) 碳纤维的选择

碳纤维纱束的选择和纤维织物结构的设计是制造 C/C 材料的基础。通过合理选择纤维

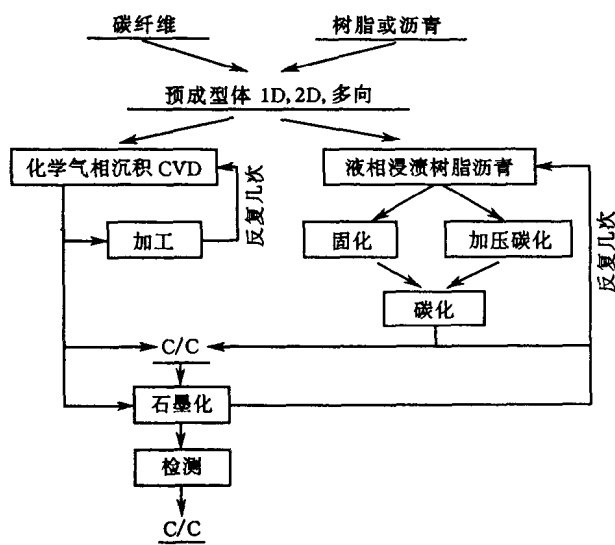


图 5-54 C/C 复合材料制备工艺流程

种类和织物的编织参数，如纱束的排列取向、纱束间距、纱束体积含量等，可以改变 C/C 的力学和热物理性能，可以满足产品性能方向设计的要求。

可以选用的碳纤维种类有黏胶基碳纤维、聚丙烯腈(PAN)基碳纤维和沥青 Pitch 基碳纤维。目前最常用的 PAN 基高强碳纤维(如 T-300)具有所需要的强度、模量和适中的价格。如果要求 C/C 产品强度与模量高，热稳定性好，则选用高模高强碳纤维；如果要求热传导低，则选用低模量碳纤维如黏胶基碳纤维。目前黏胶基碳纤维应用已较少，而低成本的高模沥青碳纤维正在得到发展。

对于大多数应用的 C/C 来说 在满足其他要求的同时 希望强度和断裂应变越高越好 因此往往选用高强碳纤维。但是，要注意碳纤维的表面活性化处理和上胶问题。采用表面处理活性过高的碳纤维会使得纤维与基体的界面结合过好，反而使 C/C 呈现脆性断裂，使强度降低。所以，要注意选择合适的上胶胶料和纤维织物的预处理制度(一般大于 1400℃)以保证碳纤维表面具有适中的活性。

(2) 预成型体的成型工艺

预成型体是指按产品的形状和性能要求先把碳纤维成型为所需结构形状的毛坯，以便进一步进行 C/C 致密化工艺。

按增强方式可分为单向(1D)纤维增强、双向(2D)织物和多向织物增强；或分为短纤维增强和连续纤维增强。短纤维增强的预成型体常采用压滤法、浇铸法、喷涂法、热压法。连续长丝增强的预成型体，其成型方法一是采用传统的增强塑料的成型方法，如预浸布、层压、铺层、缠绕等方法作成层压板、回旋体和异形薄壁结构；另一种方法是近年得到迅速发展的纺织技术——多向编织技术，如三向 3D 编织、4D、5D、6D、7D 以至 11D 编织、极向编织等。

(3) C/C 的致密化工艺

C/C 的致密化工艺过程就是基体碳形成的过程，实质是用高质量的碳填满碳纤维周围的空隙以获得结构、性能优良的 C/C。

最常采用的有两种基本工艺：化学气相沉积工艺和液相浸渍工艺。形成碳基体的先驱物

有的是来源于化学气相沉积工艺的碳氢气体 如甲烷、丙烯、天然气等 有的是来源于液相浸渍工艺的热固性树脂 如酚醛树脂、糠醛树脂等 热塑性沥青如煤沥青、石油沥青。在选择液相浸渍剂时,要考虑它的黏度、产碳率、焦炭的微观结构和晶体结构。有关基体的致密化的工艺已经在本节基体部分做了介绍。

(4) 石墨化

根据使用要求,常常需要对致密化的 C/C 进行高温热处理,常用温度为 2400~2800℃。在这一温度下 N, H, O, K, Na, Ca 等杂质元素逸出,碳发生晶格结构的转变,这一过程叫石墨化。石墨化对 C/C 的热物理性能和力学性能有着明显的影响。经过石墨化处理的 C/C 其强度、热膨胀系数均降低 热导率、热稳定性、抗氧化性以及纯度都有所提高。石墨化程度的高低(常用晶面层间距 d_{002} 表征)主要取决于石墨化温度。沥青碳容易石墨化,在 2600 进行热处理无定形碳的结构 d_{002} 为 0.344nm 就可转变为石墨结构(理想的石墨其 d_{002} 为 0.344nm)。酚醛树脂碳化后往往形成玻璃碳,石墨化困难,要求较高的温度(2800 以上)和极慢的升温速度。沉积碳的石墨化难易与其沉积条件和微观结构有关,低压沉积的粗糙层状结构的沉积碳容易石墨化,而光滑层状结构不易石墨化。常用的石墨化炉有工业用电阻炉、真空碳管炉和中频炉。石墨化时,样品或埋在碳粒中与大气隔绝,或把炉内抽真空或通入氩气以保护样品不被氧化。石墨化处理后的 C/C 制品的表观不应有氧化现象,经 X 射线无损检验内部不存在有裂纹。同时,石墨化处理使 C/C 制品的许多闭孔变成通孔,开口孔隙率显著增加,对进一步浸渍致密化十分有利。有时在最终石墨化之后把 C/C 制品进行再次浸渍或 CVD 处理,以获得更高的材料密度。对于某些制品在某一适中的温度(如 1500℃)进行热处理也许是有利的,这样既能使 C/C 材料净化和改善其抗氧化性能,又不增加其弹性模量。

(5) C/C 的机械加工和检测

可以用一般石墨材料的机械加工方法对 C/C 制品进行加工。由于 C/C 成本昂贵和有些以沉积碳为基体碳的 C/C 质地过硬,需要采用金刚石丝锯或金刚石刀具进行下料和加工。

为了保证产品质量和降低成本,在 C/C 制造过程中每道工序都应进行严格的工艺控制,同时在重要的工序之间要对织物、预成型体、半成品以至成品进行无损检测,检查制品中是否有断丝、纤维纱束折皱、裂纹等缺陷发生,一旦发现次品就中止投入下道工序。无损检测最常采用的是 X 射线无损探伤,近年来开始采用 CT(X 射线计算机层析装置)作为 C/C 火箭喷管的质量检验手段。

5.5.4 C/C 复合材料的性能

C/C 复合材料的力学性能主要取决于碳纤维的种类、取向、含量和制备工艺等。表 5-21 为单向和正交碳纤维增强 C/C 复合材料的性能。由表 5-22 为典型三维正交 C/C 复合材料的性能。由表可以看出,C/C 复合材料的高强、高模量特性主要是来自碳纤维,碳纤维强度的利用率一般可达 25%~50%。C/C 复合材料在温度高达 1627℃时仍能保持其室温时的强度,甚至有所提高,这是目前工程材料中唯一能保持这一特性的材料。碳纤维在 C/C 复合材料中的取向明显影响材料的强度,一般情况下单向增强复合材料强度在沿纤维方向拉伸时的强度最高,但横向性能较差,正交增强可以减少纵、横向强度的差异。图 5-55 为单向与三向增强 C/C 复合材料在不同温度下弯曲强度的比较。很明显,单向增强复合材料强度在试验温度下均优于三向增强。由图 5-55 还可以看出,C/C 复合材料在强度上明显高于块状石墨。密度低

的碳纤维和碳基体组成的 C/C 复合材料和金属基、陶瓷基复合材料相比，其比强度在 1000℃ 以上高温时优于其他材料。同样，C/C 复合材料与树脂基复合材料相比，其高温性能更具优越性。图 5-56 为 C/C 复合材料与金属基、聚合物基复合材料高温性能的比较，实际上 C/C 复合材料的比强度也高于硼纤维和碳纤维增强基复合材料。除高温纵向拉伸强度外；C/C 复合材料的剪切强度与横向拉伸强度也随温度的升高而提高，这是由于高温下 C/C 复合材料因基体碳与碳纤维之间失配而形成的裂纹可以闭合。

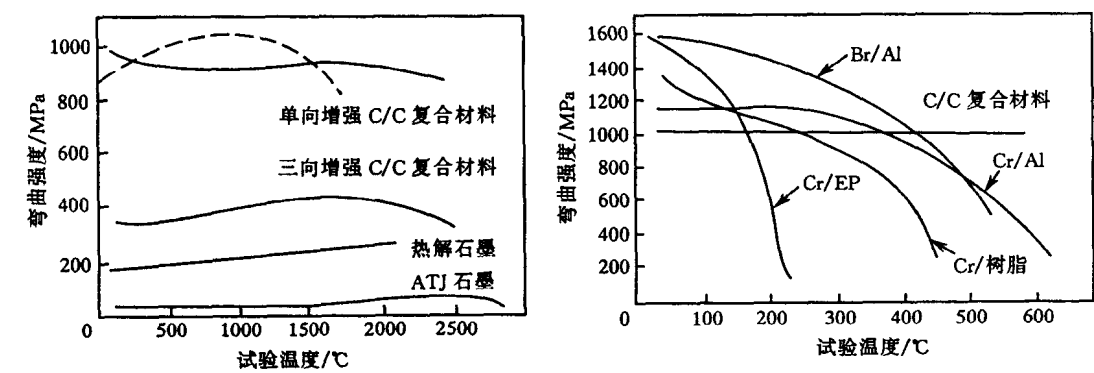


图 5-55 碳 / 碳复合材料与石墨强度比较 图 5-56 碳 / 碳复合材料与金属基，聚合物基材料强度比较
表 5-21 单向、正交增强 C/C 复合材料性能

增强方式	纤维体积分数/%	密度 /(g/cm ³)	抗弯强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	热胀系数 0~1000℃ (×10 ⁻⁶ /K)
单 向	65	1.7	827	690	186	1.0
正 交	55	1.6	276	—	76	1.0

表 5-22 典型三维正交增强 C/C 复合材料性能

增强方向	密度 /(g/cm ³)	抗拉强度 /MPa		拉伸模量 /GPa		压缩强度 /MPa		压缩模量 /GPa		热膨胀系数 (×10 ⁻⁶ /K)			热导率 /(W/(m.K))	
		25℃	1627℃	25℃	1627℃	25℃	1627℃	25℃	1627℃	25℃	1627℃	2700℃	25℃	1627℃
Z	1.9	310	400	152	159	159	196	131	110	0	3	8	246	60
X-y	L9	103	124	62	83	117	166	69	62	0	4	11	149	44

5.5.5 C/C 复合材料的抗氧化保护

在有氧存在的气氛下 ,C/C 在 400℃ 以上就开始氧化。C/C 的氧化敏感性限制了它的扩大应用。解决 C/C 高温抗氧化问题的途径主要是采用在 C/C 表面施加抗氧化涂层，使 C 与 O₂ 隔开 保护 C/C 材料不被氧化。

为了 C/C 的高温抗氧化。首先在外表面提供一种有效的阻挡层以阻止氧向基体内部扩散。涂层的挥发性要低，以避免在高速气流中的过分烧蚀。在涂层内部，需要在没有过深的基材渗透条件下达到良好的涂层与基材的黏结。内层涂层还必须阻止碳向外扩散。最后，所有的界面必须呈现好的化学相容性和物理相容性。只有满足所有这些条件，才有可能为 C/C 基材提供良好的抗氧化涂层。

硅基陶瓷具有最佳的热膨胀相容性，在高温时具有最低的氧化速率，比较硬且耐烧蚀。 SiC 具有以上优点并且原料易得，当 O_2 分压较高时其氧化产物固态 SiO_2 在 1650°C 以下是稳定的形成的玻璃态 SiO_2 薄膜能防止 O_2 进一步向内层扩散。因此，在 C/C 表面渗上一层 SiC 涂层能有效地防止 C/C 在高温使用时的氧化。

在 C/C 表面形成 SiC 涂层的方法有两种。一种是采用的固体扩散渗 SiC 工艺，它已经用来为美国航天飞机制造抗氧化 C/C 鼻锥帽和机翼前缘。另一种方法是近年来采用的化学气相渗(CVI) SiC 的方法，用这种工艺正在为法国航天飞机研制 C/SiC 和 SiC/SiC 机翼前缘和盖板式防热结构。

美国在研制抗氧化 C/C(RCC) 时发现， C/C 基材表面渗上一层 SiC 涂层虽然能有效地阻止 C/C 的高温氧化，但是其使用寿命不够长，使用温度不够高。高温（高于 1500°C ）多次重复使用之后，由于局部 SiC 涂层厚度太薄和 SiC 涂层中存在有微裂纹， SiC 涂层被侵蚀并且产生次表面氧化。当氧分压很低时还可能生成气态 SiO_2 不能形成氧化保护膜，就会使 SiC 涂层被侵蚀，进而使其下面的 C/C 基材发生氧化。微裂纹是由于 SiC 的热膨胀系数与基材的热膨胀系数不相匹配。在固渗 SiC 涂层工艺过程中从高温（ $\sim 1650^\circ\text{C}$ ）冷却时产生的。这些微裂纹给 O_2 提供了到达 C/C 基材的通道从而使 C/C 发生氧化。解决的办法：一是增加涂层的厚度，满足100次使用要求的美国航天飞机用的抗氧化 C/C 其 SiC 涂层厚度设计许用值为 0.50mm 。一是用玻璃形成剂 B_2O_3 或 SiO_2 把这些微裂纹填充，堵塞氧的通道。TEOS方案是已经成功应用的方案，即用正硅酸乙酯（TEOS）浸渍带有 SiC 涂层的 C/C 基材并固化，形成的 SiO_2 填满了 SiC 涂层中的裂纹和涂层表面，在高温时形成 SiO_2 玻璃膜从而防止了 O_2 进入次表面。目前正在研究的含B涂层系统是为了防护低膨胀系数（ $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ）、高性能的先进 C/C(ACC) 材料。对于这样的 C/C 系统，涂层与基材的物理相容性问题更难解决。采用不同膨胀系数的多层次的过渡涂层，从理论上讲是解决抗氧化涂层与 C/C 基材热膨胀匹配的一种技术途径即制造梯度功能材料。但目前还没有取得实用结果。

此外，利用硅基陶瓷涂层（ SiC 、 Si_3N_4 ）对 C/C 进行氧化防护，其使用温度一般在 $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ 以下高于 1800°C 使用的 C/C 复合材料的氧化防护问题还有待研究解决。抗氧化 C/C 是目前唯一能在 1700°C 高温下重复使用的轻质热结构材料。

5.5.6 C/C 复合材料的应用

(1) 在宇航方面的应用

主要用作烧蚀材料和热结构材料，其中最重要的用途是用作洲际导弹弹头的鼻锥帽、固体火箭喷管和航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘。导弹鼻锥帽是采用烧蚀型 C/C 利用 C/C 质量轻、高温强度高、抗烧蚀、抗侵蚀、抗热震好的优点，使导弹弹头再入大气层时免遭损毁。固体火箭发动机喷管最早采用的是 C/C 喉衬，现在已研制出编织型整体 C/C 喷管，是一种烧蚀型材料，除了上述特性外，还要求耐气流和粒子冲刷。烧蚀型 C/C 结构往往只使用一次，高温下工作时间也短。航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘则要求重复使用，采用非烧蚀型的抗氧化 C/C ，称热结构 C/C ，已经成功地在美、苏航天飞机上采用，世界各国正在研制的航天飞机或航空飞机也都将采 C/C 作为鼻锥帽和机翼前缘。热结构 C/C 还可能用于未来航天飞机或空天飞机的方向舵和减速板、副翼和机身挡遮板等。

(2) 涡轮发动机叶片和内燃机活塞

代表当前工艺水平的 C/C 应用是 C/C 涡轮发动机叶片。用 C/C 已制成了燃气涡轮陶瓷叶片的外环, C/C 外环充分利用了碳纤维高的拉伸强度来补偿叶片的离心力, 由于 C/C 的高温氧化问题 C/C 外环需要气体冷却到 400℃ 以下。1983 年以来 加强了 C/C 抗氧化涂层的研究以满足燃气涡轮发动机 1750℃ 的工作温度。

(3) 在生物医学方面的应用

生物实验已反复证明了 C/C 与人体组织的生理相容性良好。一个典型的例子是用 2DC/C 制造的人工髋关节使用很成功。C/C 关节轴不会遇到象传统的钢制轴那样的侵蚀问题, 并且即使在外科移植时不用黏接剂, 也能与人体自然骨头形成一个灵活的、柔韧的连接点。

(4) 其他应用

C/C 还可用于氦冷却的核反应堆热交换管道、化工管道和容器衬里、高温密封件和轴承等。从技术发展来看, 碳-碳复合材料已从烧蚀 C/C 走向多功能 C/C、热结构 C/C; 从 2DC/C 发展为 3DC/C、多向 C/C; 从三向块状编织发展为多维异型程控编织、混杂编织, 出现了先进混杂(编织、基体) C/C。C/C 在宇航方面已成为成熟应用的材料并且还在不断扩大应用, 在民用工业方面也已开始找到了用途。

5.6 聚合物基复合材料

聚合物基复合材料是目前结构复合材料发展最早, 研究最多, 应用最广, 规模最大的一类。现代复合材料以 1942 年玻璃钢的出现为标志。20 世纪 40~60 年代是其发展的第一阶段。主要是玻璃纤维增强塑料的发展。从 20 世纪 60~80 年代, 由于碳纤维和高性能的陶瓷纤维的出现, 开始进入了复合材料发展的第二阶段, 现今高性能的先进复合材料已被应用航空航天 船舶 汽车 建筑 文化 体育等各个领域。

5.6.1 聚合物基复合材料的基体

聚合物基复合材料可以按增强物的类别分类, 如颗粒, 纤维和晶须, 复合材料。也可以按基体的不同性质分类成热固性和热塑性树脂基复合材料, 下面按照后一分类法对基体做简单介绍。

(1) 热固性树脂

按聚合物的热行为及成型工艺特点可分为热固性和热塑性塑料两大类。加热加压成型后, 不能再熔融或改变形状的高聚物称为热固性高聚物, 它们是网状高分子。

热固性基体(主要是饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂)一直在连续纤维增强树脂基复合材料中占统治地位, 饱和聚酯树脂、酚醛树脂主要用于玻璃增强塑料, 其中聚酯树脂用量最大 约占总量的 80%, 而环氧树脂则一般用作耐腐蚀性或先进复合材料基体。几种热固性树脂 浇铸体 典型的物理及力学性能列于表 5-23。

(2) 热塑性树脂

加热时软化或熔化而冷却时固化的过程可反复进行的高聚物称为热塑性高聚物。它们是线型高分子。原则上 所有的热塑性树脂 如聚烯烃、聚醚、聚酰胺、聚酯、聚砜等都可作为复合材料基体。普通的热塑性基体包括通用塑料, 如聚丙烯 (PP)、ABS 树脂和工程塑料如聚甲醛 (POM)、聚酰胺(PA)、聚苯醚 (PPO)、聚酯 (PET, PBT) 等。它们常用 20%~40% 的短纤维

增强，拉伸强度和弹性模量可提高 1~2 倍，可明显改善蠕变性能，提高热变形温度和导热系数，降低膨胀系数，增加尺寸稳定性，降低吸湿率，抑对应力开裂，提高疲劳性能。这些短纤维增强的热塑性塑料作为工程材料广泛用于机械零部件、汽车、化工设备等。

表 5-23 典型热固性树脂浇铸体性能数据

性 能	酚醛树脂	聚酯树脂	环氧树脂
密 度/(g/cm ³)	1.30~1.32	1.10~1.40	1.2~1.3
拉伸强度/MPa	42~64	34~105	55~130
拉伸模量/GPa	3.2	2.0~4.4	2.75~4.10
断裂伸长/%	1.5~2.0	1.0~3.0	1.0~3.5
24h 吸水率/%	0.12~0.36	0.15~0.60	0.08~0.15
热变形温度/℃	78~82	60~100	100~200
热膨胀系数/($\times 10^{-5}$ /℃)	6~8	5.5~10	4.6~6.5
固化收缩率	8~10	4~6	1~2

5.6.2 聚合物基复合材料的制备

复合材料的增强剂和基体的优异性能必须通过成型工艺这一环节才能在复合材料中体现出来。要获得良好性能的制品 必须根据原材料的工艺特点 制品尺寸和形状 使用要求等条件 正确选择工艺方法和工艺参数。在成型过程中，按照所要求的力学性能和允许的变形状态，确定纤维在基体中的排列规则和相对位置，要防止纤维的弯折和错动，使它均匀地排布在基体中，并与基体保持要求的比例。为了充分发挥各组分性能，应尽可能减少制品中的孔隙含量。对于热固性树脂基体来说，还要正确地控制基体的固化程度，避免脆裂或固化不完全等。

在树脂基复合材料中，针对热固性树脂的工艺特性，开发出：手糊成型热压罐成型、对模压成型、纤维缠绕成型、拉挤成型、喷射成型、以及注射成型等多种成型方法。

由于高性能热塑性树脂基体很难溶于（或不溶于）有机溶剂，而且成型温度高（300~400℃），黏度大（1000~10000Pa·s），不能沿用热固性树脂基复合材料加工方法，而是根据热塑性树脂基复合材料能够热成型的特点，借用金属加工中行之有效的办法，开发出对合面模压、依从模压、预热坯料成型和热装配四类成型工艺。有关各种成型工艺的细节，请参考有关的文献或者教科书。

5.6.3 复合材料的性能

5.6.3.1 热固性树脂基复合料的性能

常用的工业材料性能见表 5-24。

表 5-24 典型热固性 FRP 性能比较

基体树脂	聚酯树脂	环氧树脂	酚醛树脂	双马树脂	聚酰亚胺
工艺性	好	好	比较好	好	比较好~差
力学性能	比较好	优秀	比较好	好	好
耐热性	80℃	120~180℃	180℃	230℃	260~316℃
价 格	低	中	低	中	高
韧 性	差	差~好	差	比较好	比较好
成型收缩率	中	小	大		

主要应用范围包括：

聚酯树脂，主要用玻璃纤维增强，用于绝大部分 GRP 制品，一般要求的结构，如汽车、船舶、化工、电器、电子等。

② 环氧树脂 使用范围最广 性能最好 用于主承力结构或耐腐蚀性制品等 如飞机、宇航等。

多用玻纤增强 发烟率低 用于烧蚀材料、飞机内部装饰、电工材料等。

酚醛树脂，具有良好的性能，中等使用温度，部分代替环氧，用于飞机结构材料等。

聚酰亚胺，具有最好的耐热性，用于耐高温结构，如卫星空间飞行器构件。

5.6.3.2 热塑性树脂基复合材料性能

耐高温的特种工程塑料作为先进复合材料的基体，通常都是以连续纤维增强，这些材料主要包括以下方面。

(1) 聚醚酮 (poly-ether-ether-ketone, PEEK)

它是一种半结晶性热塑性树脂，其玻璃化转变温度为 143°C ，熔点为 334°C 。结晶度与其加工热历史有关，一般在 $20\% \sim 40\%$ ，最大结晶度为 48% 。

PEEK 具有优异的力学性能和耐热性，其在空气中的热分解温度达 650°C ，加工温度在 $370 \sim 420^{\circ}\text{C}$ 。以 PEEK 为基体的复合材料可在 250°C 的高温下长期使用。在室温下，PEEK 的模量与环氧树脂相当，强度优于环氧，而断裂韧性极高（比韧性环氧树脂还高一个数量级以上）。PEEK 耐化学腐蚀性可与环氧树脂媲美，而吸湿率比环氧低得多。PEEK 耐绝大多数有机溶剂和酸碱，除液体氢氟酸、浓硫酸等个别强质子酸外，PEEK 不为任何溶剂所溶解。此外，PEEK 还具有优秀的阻燃性、极低的发烟率和有毒气体释放率以及极好的耐辐射性。1982 年英国 ICI 公司推出商品化的碳纤维（AS-4）增强 PEEK 单向预浸料，称 APC-1，后经改进生产出第二代产品称 ACP-2。ACP-2 的纤维体积分数为 61% ，而 APC-1 为 56% ，其他基本相同。APC-2 的耐疲劳性超过环氧/碳纤维复合材料，耐冲击性好、在室温下具有很良好的耐蠕变性能。APC-2 的层间断裂韧性很高，PEEK 基复合材料已经在飞机结构上大量使用。

(2) 聚苯硫醚 (PPS)

PPS 是一种结晶性聚合物，其耐化学腐蚀性极好，仅次于氟塑料，在室温下不溶任何有机溶剂。PPS 也具有优良的力学性能和热稳定性，可长期耐热至 240°C 。PPS 的熔体黏度低，易于通过预浸渍、层压制成复合材料。但是在高温下长期使用，PPS 会被空气中的氧氧化而发生交联反应，结晶度降低，甚至失去热塑性性质。

(3) 聚醚砜 (PES)

PES 是一种非晶聚合物，其玻璃化转变温度高达 225°C ，可在 180°C 温度下长期使用。在 -100 到 200°C 温度区间内，模量变化很小，特别是在 100°C 以上时比其他热塑性树脂性能都好。它有突出的耐蠕变性、优良的尺寸稳定性，热胀系数与温度无关，无毒、不燃、发烟率低、耐辐射性好，耐 150°C 蒸汽，耐酸碱和油类，可被浓硝酸、浓硫酸、卤代烃腐蚀或溶解，在酮类溶剂中开裂。

PES 是最早作为 ACP 基体的耐热树脂。PES 基复合材料通常用溶液预浸或膜层叠技术制造。杜邦公司现有 Kevlar/PES 预浸料出售。但是由于 PES 的耐溶剂性差，限制了它在飞机结构等领域的应用，PES 基复合材料的在电子产品、雷达天线罩、靶机蒙皮等方面得到大量应用，它也可用于宇宙飞船的关键部件。

(4) 热塑性聚酰亚胺

聚醚酰亚胺(PEI)是一种性能类似 PES 的热塑性聚合物。长期使用温度为 180℃ 具有良好的耐热性、尺寸稳定性、耐腐蚀性、耐水解性和加工工艺性,可溶在卤代烷、DMF 等溶剂中。多用于电子产品,汽车领域。

聚酰胺酰亚胺(PAI)是一种熔体黏度很高的热塑性树脂,通常也称假热塑性树脂。具有优异的耐热性 其 T_g 可达 280℃ 长期使用温度达 240℃。

(5) 液晶聚合物(LCP)

液晶聚酯是一类新型的 ACP 基体。它是各向异性的。具有优异的力学性能、耐腐蚀性、能和高耐热性。典型商品为日本石油的 XYDAR,它是由对苯二甲酸,对羟基苯甲酸和对联苯二酚共聚而成,熔点高达 400℃ 长期使用温度为 280℃。

5.6.4 复合材料的界面

(1) 界面结构特点

界面结构与性质直接控制或影响复合材料的性能。因而,复合材料的界面表征、控制或改善界面状态,就是复合材料设计的一项重要内容。

大多数界面为物理黏接,黏接强度较低。PMC 的界面黏接主要来自物理黏接力,如色散力、偶极力、氢键等,因而相对来说,界面黏接强度较低。玻璃纤维(GF)表面经偶联剂处理后可与基体反应,但偶联剂与纤维表面的结合(化学反应或氢键),亦是不稳定的,可能被环境(水、化学介质等)破坏。CF(碳纤维)或 KF(Kevlar fiber)经表面处理后,也能与基体发生局部反应,但反应浓度很低。

② PMC 一般在较低温度下使用,故界面可保持相对稳定。PMC 的界面一经形成,除非被水、化学介质等腐蚀,一般就不再发生变化。

③ PMC 中增强本体一般不与基体反应。

(2) PMC 界面设计

PMC 界面设计的基本原则是:改善浸润性,提高界面黏接强度。

提高 PMC 的界面黏接强度对其大多数性能是有利的。目前对 PMC 界面研究的主要目的是改善增强剂与基体的浸润性,提高界面黏接力。方法是:

使用偶联剂,对 GFRP,偶联剂已是必不可少的。根据基体性质不同,选择不同的偶联剂,可以使 GF 被基体更好地浸润;同时提高复合材料的耐湿性、耐化学药品性等。

玻璃纤维表面是一种硅醇($\text{Si}-\text{OH}$)结构,表面能很高,一般牢固地吸附一层水膜。为了在纤维的集束、纺织及使用过程中消除静电、增加纤维间润滑以防擦伤以及改善纤维与树脂间的黏接性能,通常在拉丝的同时对纤维进行浸润剂处理。经过处理后,可明显改善玻璃纤维的耐磨、耐折、耐老化、电绝缘性能及复合材料性能,尤其是抗湿热老化性能。

常用偶联剂有有机硅、有机铬、钛酸酯等。其中,有机硅偶联剂是一类品种最多、效果显著、应用最广的偶联剂。一般有机硅偶联剂结构通式为 $\text{R}-\text{Si}(\text{OR})_3$ 。其中“R”为能与树脂相容或反应的有机基团如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 等,“R”为甲基或乙基。改变 R 的结构就可得到适合不同树脂体系的有机硅偶联剂。

增强剂表面活化。通过各种表面处理方法,如表面氧化、等离子体处理,可在惰性的 CF、KF 表面上引入活性官能团如 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{C}-\text{O}$, $-\text{NH}_2$ 等等。一方面 这些活性

官能团可与基体中活性基团反应，另一方面也可提高纤维与基体相容性，提高黏接强度。目前，对碳纤维主要采取这种表面处理方法。

碳纤维的表面是由取向的石墨微晶、空洞、杂质等组成。在纤维表面上的碳原子，反应活性高、易被氧化。随热处理温度提高，纤维含碳量增加，石墨化程度增大，缺陷和孔洞减少，表面活性降低。

除了碳以外，氧是纤维表面的主要构成元素，碳纤维表面的含氧官能团主要是 $-OH$ 、 $C=O$ 和 $-COOH$ 。由于石墨表面能低，碳纤维不能被树脂很好浸润。因而要通过适当的表面处理以改变碳纤维表面形态、结构，使其表面能提高，以改善浸润性或使表面生成一些能与基体树脂反应形成化学键的活性官能团，从而提高纤维与基体的黏接强度。

碳纤维表面处理方法主要有氧化法（包括液相氧化、气相氧化等）、冷等离子体处理法、表面（气相）沉积及表面上电聚合等。这些方法都可比较明显地改善 FRP 的界面黏接强度。

使用聚合物涂层。使用聚合物涂层，使它与增强纤维和基体都有良好的浸润性，也是改善 PMC 界面黏接状况的一种有效方法。可以用溶液涂敷或电化学聚合以及等离子体聚合的方法获得聚合物涂层。

聚合物涂层的另外作用是改善界面应力状态，减弱界面残余应力，如有人研究了 GF 表面加一橡胶涂层作为界面过渡层，可明显改善复合材料的冲击和疲劳性能。

5.7 纤维增强材料及制备

在复合材料中，凡是能提高基体材料的力学性能的物质，都称为增强体。因此纤维是增强体（也叫增强材料）。在复合材料中是主要的承载组分。复合材料的性能很大程度上取决于纤维的性能，含量及使用状态。增强材料一般应包括颗粒，短纤维，晶须和长纤维。因为颗粒的制备比较简单，所以在本节我们简要介绍纤维和晶须的制备。

纤维类增强体

纤维类增强物有连续长纤维和短纤维。连续长纤维的连续长度均超过数百米，纤维性能有方向性，一般沿轴向均有很高的强度和弹性模量。连续纤维又分单丝和束丝，碳（石墨）纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维、氮化硅纤维等是以 $500 \sim 12000$ 根直径为 $5.6 \sim 14\mu m$ 的细纤维组成束丝作为增强物使用。而硼纤维、碳化硅纤维（化学气相沉积法）是以直径为 $95 \sim 140\mu m$ 的单丝作为增强物使用。连续纤维制造成本高，性能高，主要用于高性能复合材料制品。

短纤维连续长度一般几十毫米，排列无方向性，一般采用生产成本低、生产效率高的喷射方法制造。短纤维性能较长纤维低。主要的短纤维有硅酸铝纤维、氧化铝、碳纤维、氮化硼纤维等，制成的复合材料无明显各向异性。下面介绍几种常用的碳及陶瓷纤维及其制备。

5.7.1.1 碳纤维

碳（石墨）纤维是由碳元素组成的一种高性能增强纤维。其最高强度已达到 $7000MPa$ ，最高弹性模量达 $900GPa$ 而密度只有 $1.8 \sim 2.1g/cm^3$ 并具有低热膨胀、高导热、耐磨性、耐高温等优异的物理、化学性质，是一种很有发展前途的高性能纤维。碳纤维是以碳元素组成的各种碳、石墨纤维的总称。碳纤维有许多品种，有不同的分类方法，按石墨化程度分为碳纤维和石墨纤维，一般将在小于 $1500^\circ C$ 碳化处理的称为碳纤维，将碳化处理后再经高温石墨化处理

(2500 左右)的碳纤维称为石墨纤维。碳纤维强度高,而石墨纤维模量高。以制取碳纤维的原料分为聚丙烯腈碳纤维、黏胶碳纤维和沥青碳纤维。以碳纤维性能分又可分为高强、超高强、高模、超高模等碳纤维。

由于碳纤维具有很高的性能 是先进复合材料的主要增强物 对航空、航天、汽车、体育用品等均极为重要,因此碳纤维的生产技术均十分保密,特别是重要的关键技术细节。碳纤维的生产基本过程与所用的原料有关。以下按碳纤维所有的聚丙烯腈原丝、黏胶原丝和沥青原丝三种主要原料生产碳纤维的过程进行分述。

碳纤维的制备过程包括:热稳定化处理、碳化处理及石墨化处理。

(1) 聚丙烯腈碳纤维

聚丙烯腈(PAN)纤维是制造碳纤维最主要和最有发展前途的原丝,其优点是碳纤维收得率高,工艺简单,成本低。用聚丙烯腈原丝生产碳纤维的主要过程由热稳定化处理、碳化处理和石墨化处理三步组成,其工艺流程如图 5-57 所示。聚丙烯腈纤维在空气中进行热稳定化处理 加热温度为 250℃。在处理过程中需在纤维上加张力,以防止纤维收缩和保持纤维结构的取向。在此预处理过程中 PAN 纤维的线型分子结构将逐步转变成耐高温不熔化的网络状刚性分子。热稳定化处理以后的刚性网络结构不易在随后的高温处理时熔化,并保持高度取向。预氧化丝呈黑色,遇火不燃烧,可用于制造防火织物,仍存在有大量的氮、氢、氧等非碳原子。纤维的碳化过程是在高纯氮气的保护下纤维逐渐加热到 1500 高温,将非碳原子以挥发物方式除去,完成向碳纤维结构的转变。碳纤维石墨化处理是将碳纤维在氩气保护下经 2000~3000 高温热处理,进一步完成石墨片层结构和取向,提高碳纤维的弹性模量,提高导热性和化学稳定性。经石墨化处理的碳纤维弹性模量可高达 600GPa。

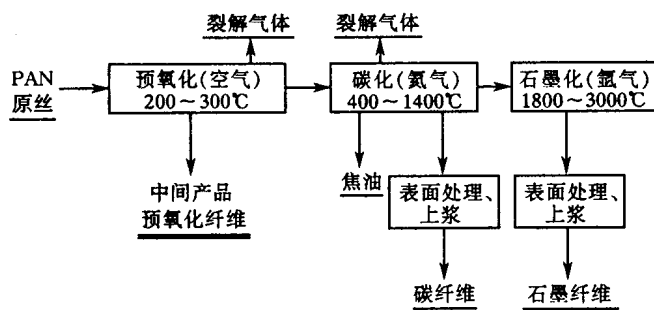


图 5-57 聚丙烯腈基碳纤维制备工艺流程

(2) 黏胶碳纤维

黏胶纤维是一种纤维素纤维最早用来生产脱黏纤维的原丝。黏胶是一种热固性聚合物,将黏胶原丝转变成碳纤维的生产工艺过程与 PAN 碳纤维的生产过程相类似,也是分三步:稳定化处理,在空气或富氧气氛中加热到 400 以下,黏胶丝发生分解和气态产物挥发。1500 以下氮气中碳化处理。③在 2500 以上石墨化处理。黏胶纤维制备碳纤维时失重可达 70% 以上,故收得率低。黏胶碳纤维力学性能较低,不如 PAN 碳纤维,但黏胶纤维耐热性和隔热性能好,碱金属含量低,适用于制造运载火箭的头部耐烧性部件。目前用量少,美国等国少量生产。

(3) 沥青碳纤维

沥青含碳量高,价格低,是制造碳纤维的重要原料。沥青碳纤维的制造过程与 PAN 碳纤维

维制造过程相似，也是将纺成的沥青纤维经过稳定化处理、碳化处理、石墨化处理制成碳纤维。所不同的是沥青必须经过调制处理，将沥青中不适合于纺丝的组分通过一定的方法除去，使其易于纺丝。沥青中间相的调制是制造高性能沥青碳纤维的关键。美国联合碳公司首先研制成功并于 1976 年生产了沥青碳纤维。20 世纪 80 年代初美国等国先后开发了多种新的制备沥青中间相的方法，使高性能沥青碳纤维迅速发展，现已有多种高模、超高模量产品。

5.7.1.2 硼纤维

硼纤维是一种将硼元素通过高温化学气相沉积法沉积在钨丝或碳芯表面制成的高性能增强纤维，具有很高的比强度和比模量，也是制造金属基复合材料最早采用的高性能纤维。用硼铝复合材料制成的航天飞机主仓框架强度高、刚性好，代替铝合金骨架节省质量 44% 取得了十分显著的效果，也有力地促进了硼纤维金属基复合材料的发展。美、俄是硼纤维的主要生产国，并研制发展了硼纤维增强树脂，硼纤维增强铝等先进复合材料，用于航天飞机、B-1 轰炸机、运载火箭、核潜艇等军事装备取得了巨大效益。我国 20 世纪 70 年代初开始研制硼纤维和复合材料，但仍处于实验室阶段，离大批量生产应用尚有相当的距离。

(1) 硼纤维的制造

硼纤维是用化学气相沉积法在钨丝（直径 $10\sim 13\mu\text{m}$ ）或碳丝（直径为 $30\mu\text{m}$ ）上沉积生成。生成硼纤维的装置有卧式和立式两种，其基本装置和原理相同。生产硼纤维的原料是钨丝（或碳丝）三氯化硼和氢气。高纯三氯化硼在高温下经氢还原出硼连续沉积在钨丝上形成连续纤维。在气相沉积室发生反应：



丝靠自身的电阻加热到 1000 以上，化学气相沉积反应在钨丝的表面不断地进行，硼原子不断沉积在丝的表面形成直径为 $100\sim 140\mu\text{m}$ 的硼纤维。

(2) 硼纤维的性能

硼纤维具有良好的力学性能，强度高、模量高、密度小。硼纤维的弯曲强度比拉伸强度高。平均拉伸强度为 3310MPa，模量为 420GPa。硼纤维在空气中的拉伸强度随温度升高而降低，在 200℃ 左右硼纤维性能基本不变，而在 315℃、1000h 硼纤维强度将损失 70%，而加热到 650℃ 时硼纤维强度将完全丧失。由于涂层材料不同，硼纤维的密度在 $2.5\sim 2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内变化，热胀系数为 $4.68\sim 5.04\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。

5.7.1.3 碳化硅纤维

碳化硅纤维是以碳化硅为主要组分的一种陶瓷纤维，具有良好的高温性能、高强度、高模量和化学稳定性。主要用于增强金属和陶瓷，制成耐高温的金属和陶瓷基复合材料。碳化硅纤维的制造方法主要有两种化学气相沉积法和烧结法（有机聚合物转化法），化学气相沉积法生产的碳化硅纤维是直径为 $95\sim 140\mu\text{m}$ 的单丝，而烧结法生产出的是直径为 $10\mu\text{m}$ 的细纤维，一般由 500 根纤维组成的束丝为商品。碳化硅纤维的主要生产国是美、日两国，美国 Tetratron 公司是碳化硅单丝的主要生产厂，碳化硅纤维的系列产品是 SCS_2 ， SCS_6 ， SCS_8 等并研究发展碳化硅纤维增强铝、钛基复合材料。日本碳公司是烧结碳化硅纤维的主要生产厂，有系列产品，商品名为 Nicalon 纤维。20 世纪 80 年代末日本发展了含 Ti 的碳化硅纤维。碳化硅纤维虽有其性能特点，但价格昂贵，应用尚未广泛。

(1) 碳化硅纤维的制法

a. 烧结法。以含碳硅的高聚物为先驱体，纺成丝后烧结而成的 SiC 纤维。以 Nicalon 为

例。它的制造工艺如图 5-58。

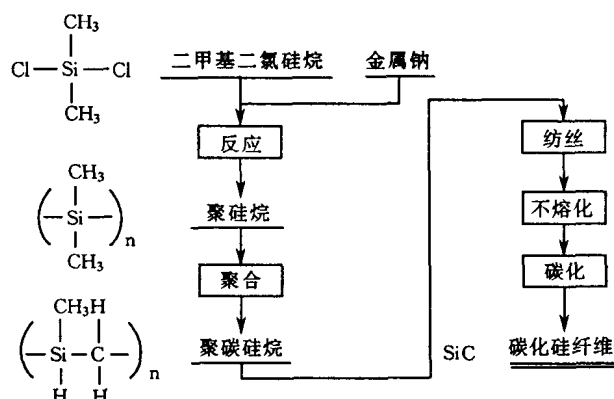


图 5-58 Nicalon 制造工艺

聚烷（聚二甲基硅烷）二甲基二氯硅烷与金属钠在 N_2 气氛下，于二甲苯中在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 下生成紫黑色固体，经水洗成为白色粉末。它不溶于一般溶剂，用紫外吸收光谱测定其聚合度 n 为 $30 \sim 55$ 。其热性能用热重—差热分析 (TG—DTA) 法测定，在 200°C 左右开始分解，在空气中加热能自燃。

聚碳硅烷 硅和碳相互结合形成的具有 $\text{Si}-\text{C}$ 骨架的化合物叫做碳硅烷，分子量高的称为聚碳硅烷。这类有机硅聚合物可以通过多种方法合成。Fritz 将四甲基硅烷以及甲基硅烷通过热缩合来制备聚碳硅烷。

从聚二甲基硅烷转变成聚碳硅烷，主要用两种方法。一为 MarkI 法用高压釜使聚二甲基硅烷在 $400 \sim 470^\circ\text{C}$ 经 8h 而转变为聚碳硅烷。将低分子量成分分离出去，或进一步熟化使低分子量成分进一步转化为高分子量成分。当低分子量成分小于 10% 平均分子量 M_n 为 1500 左右时，其纺丝性最佳。二为 MarkII 法：聚二甲基硅烷以聚硼硅氧烷作催化剂，在常压 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 下，经 48h 反应，转变为聚碳硅烷。由此所得 SiC 纤维的性能不如由 MarkI 法所制得的纤维。中国采用常压高温裂解重排法，不用高压釜，也不用催化剂，且反应控制方便，工艺简便。制得的聚碳硅烷成丝性好。

聚碳硅烷的纺丝 用熔体纺丝法或干式纺丝法，将聚碳硅烷纺成直径在 $10 \sim 15\mu\text{m}$ 的纤维。一般采用的是熔体纺丝法，纺出的纤维非常脆。

聚碳硅烷纤维的不熔化处理 不熔化处理是为了保持在进一步烧结中的纤维下相互黏连。这一工艺过程对纤维的结构和性能也有较大的影响。采用方法较多，通常在空气、氧或臭氧中在 200°C 以下进行氧化反应。中国采用不熔化处理反应介质体系，与通常采用的方法相比较，缩短了反应时间，反应温度也大大降低，适用于低软化温度的先驱丝的不熔化处理。不熔化程度的控制和检测。可以用纤维的增重率和 $\text{Si}-\text{H}$ 键红外光谱吸收峰变化来控制。

烧结 将不熔化处理过的纤维在真空或惰性气氛中于 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ 烧结就成为具有金属光泽的黑色 SiC 纤维。

(2) 碳化硅纤维的性能 (Nicalon 纤维)

碳化硅纤维具有高强度高模量纤维是由 $30 \sim 50$ 个 $\beta-\text{SiC}$ 超微粒子形成，凝聚力大，由于应力沿致密的粒界分散，因而这种纤维具有高强度和高模量，可以加工成各种形态的织物。耐

热性好，在氧化气氛中也能使用。耐腐蚀性高与金属反应性小，润湿性好，适于作金属基复合材料的增强纤维。Nicalon 纤维的典型性能见表 5-25。

表 5-25 Nicalon 纤维的典型性能

长丝直径/ μm	10~15	抗拉强度/GPa	2.45~2.94
断面形状	圆形	抗拉模量/GPa	176~196
束丝中单丝数	500	最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	1250
单丝系数	3.6	热胀系数(轴向)/ $^{\circ}\text{C}$	3.1×10^{-4}
密度/(g/cm^3)	2.55	电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1 \sim 50 \times 10^3$

在电性能方面具有半导体性，通过热处理可以控制电导性。

b. 气相法制备 SiC 纤维

气相法 SiC 纤维是采用化学气相沉积 (CVD) 法在连续的芯材纤维 (钨丝或碳丝) 上沉积 SiC 后再经表面涂层而制得的连续 SiC 纤维。该方法是在管式反应器中采用水银电极直流加热或射频加热法，将硅烷如 CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{HsiCl}_2$ 或它们的混合物与氢气混合后导入反应器，在灼热的芯丝表面裂解为 SiC 并沉积在芯丝表面。气相法 SiC 纤维具有高比强度、高比刚度。与碳纤维、硼纤维相比，具有良好的高温稳定性，是用于金属基、陶瓷基复合材料的较好的高性能增强剂。国际上对这种纤维的研究和开发十分重视。经历了 20 余年的研究开发已有商品生产。气相法 SiC 纤维特性见表 5-26。

表 5-26 气相法 SiC 纤维特性

	SiC(W 芯)		SiC(C 芯)	
直径/ μm	102	142	102	142
抗张强度/GPa	2.76	2.76~4.46	2.41	3.40
抗张模量/GPa	434~448	422~448	351~365	400
密度/(g/cm^3)	3.46	3.46	3.10	3.10
热胀系数/($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		4.9		1.5

20 世纪 80 年代末，研制了新一代的耐热 1400 以上，力学性能更好的 SiC 纤维，已用于钛、陶瓷基复合材料。以 AVCO 公司的 SiC(碳芯)纤维为例，其结构分成四部分，由纤维中心向外依次为碳芯、富碳的 SiC 层、SiC 层及纤维表面涂层。碳芯纤维是用沥青熔纺后进一步烧结制得的，直径为 $33\mu\text{m}$ 左右。沉积是分步进行的：首先，在碳芯上沉积约为 $1\mu\text{m}$ 的裂解石墨层，以提高碳芯的导电率和补偿碳芯与沉积 SiC 之间不同的热膨胀系数；第二步在裂解石墨层外面再沉积 β -SiC 层；最后，在纤维的最外层通过改变沉积气体的组成来改变纤维表面层的组成。根据其表面层成分不同，CVDSiC 纤维分为 SCS—2、SCS—6 及 SCS—8 三种牌号。SCS—2 型 SiC 纤维具有 $1\mu\text{m}$ 原富碳涂层并在涂层外表面富 Si。适用于增强 Al 合金基体。SCS—6 型表面有 $3\mu\text{m}$ 厚的富碳涂层，外表面富 Si，但在距外面 $1.5\mu\text{m}$ 厚处 Si 含量达到最高值，这种纤维适用于增强钛合金和陶瓷。SCS—8 型 SiC 纤维表面有 $6\mu\text{m}$ 厚的微晶 β -SiC 和 $1\mu\text{m}$ 厚的富碳涂层，外表面同样富 Si。这种纤维的应力传递性能优于 SCS—2 型 SiC 纤维，适合制备形状较为复杂的铝基复合材料。这类复合材料正处于研究，试用阶段，其应用背景多为军事航空航天等部门。例如，AVCO 公司用 CVD 法 SiC 纤维复合铝制得的复合材料制造的火箭发动机外壳已成功地通过了点火试验。

5.7.1.4 氧化铝纤维

氧化铝是常用的陶瓷材料之一，有多种晶体结构。 α -氧化铝是最稳定的晶体结构，熔点高达 2040℃ 密度 3.997g/cm³ 比中间氧化铝大 10% 以上 莫氏硬度 9。 γ -氧化铝是尖晶石结构 其结晶中有几分非晶 结晶成超微粒子 密度为 3.1~3.4g/cm³，表面易吸水而呈活性。 κ 相及 θ 相是 γ 结构向 α 结构转变的中间相，结晶性高。把氧化铝制成纤维的试验是在 20 多年前开始的，现在已开发出几种特征的氧化铝纤维，有短纤维和连续纤维，连续纤维又按晶体结构的不同有两种类型，其物理性质不同，用途也不同。

(1) 氧化铝纤维的制法

氧化铝纤维熔点 2040℃ 其溶液的黏度低到 5mPa·s，不能像有机纤维那样由纺纱直接得到氧化铝纤维。多晶氧化铝纤维一般用前驱体纤维法来制造，即用适当的原料预先做成前驱体纤维，再把它烧成氧化铝纤维。前驱体纤维根据所用原料的不同有前驱聚合物法、黏合法、无机盐法和溶胶法等。单晶氧化铝纤维有晶须法和 EFG 法，由于成本高和物理性质上的问题现在还没能继续开发。

(2) 氧化铝纤维的性能

氧化铝纤维的强度比碳纤维低，但其耐热性、电性能、与金属和树脂的结合性能好。

5.7.2 晶须类增强体

晶须是在人工条件下生长出来的细小单晶。由于细小组织结构缺陷少，具有很高的强度和模量。一般直径为 0.2~1.0 μ m，长度为几十微米。晶须制造分选过程比较复杂，成本远比颗粒高。

晶须最早是由 L. Erker 在 1574 年报道的，他发现从硫化铜及硫化银矿中生长出像头发和须状的物质。以后 Robert Boyle 将硫化银放在空气中加热获得了晶须，于是陆续有人在实验室中进行了一些研究。1948 年美国贝尔电话公司在频繁的电话故障中发现了晶须的短路现象后，1952 年 Herring 和 Galt 在贝尔电话实验室里获得了强度大大超过一般锡的锡须，其强度非常接近于理论极限值，因而引起了人们对晶须的生长和性能的关注，相继研究发现了百余种不同材料的晶须。晶须是直径 1 μ m 左右，长度是直径的几十倍到几千倍、细长的几乎没有位错的结晶 抗拉强度通常为 0.1E 非常接近于理论值 0.2E。用一般方法制成的材料，其位错密度达 10⁸g/cm³，由于位错易运动和增殖，其强度很低。晶须由于晶体完整无暇，故其强度接近与原子结合力的极限，即接近于理论强度，把它与金属复合做成晶须增强金属基复合材料，可以得到很高的强度，所以晶须增强金属基复合材料是金属基复合材料的研究热点之一，正在突破一个又一个技术关键。

(1) 晶须的制造

晶须有很多制造方法，可以由溶液、熔融液、蒸汽、固体形核长大或者由气相反应制造，还可以利用各种化学反应，特别是热分解作用来制造。金属晶须则由原料物质的升华、蒸发使其凝缩生长来制造。为了得到晶须生长所必须的浓度梯度，要使用有温度梯度的炉子，原料用惰性气体作载体来输送扩散，其分压调整用真空装置进行。关于晶须的生长机理有许多研究，有位错机理 VLS 机理等。共价键结合的无机陶瓷晶须具有高的强度和弹性模量，受温度影响小，是不易发生界面反应的增强材料，这里主要介绍几种代表性的陶瓷晶须的气体制备方法。

金属晶须的制备通常采用两种方法：一种是金属盐的氢还原法，所选择的最佳还原温度在接近或稍高于原料金属的熔点。多数金属晶须如镍、铜、铁及其合金都采用此法制备；另

一种是用金属的蒸发和凝聚制备晶须。先将金属在高温区气化，然后把气相金属导致温度较低的生长区，以低的过饱和条件凝聚并生长成晶须。此法常用于熔点较低的金属，如锌、镉等金属晶须的制备。

氧化物晶须的制备，最简单制备氧化物晶须的方法为蒸气传递法，即将金属在潮湿的氢气、惰性气体或空气中加热使其氧化，在炉子的较低温部位沉积出晶须。如 Al_2O_3 、 MgO 晶须的制备。然而，经常采用的方法是化学气相生长法，它通过气态原料或由固态原料转化的气体中间物的化学反应，而生成固相晶须。晶须的形核常发生在所引入的杂质微粒上或 VLS 液滴中。该法的关键是选择满足于热力学条件的化学反应及适宜晶体形核的核源和触媒介质。

其他化合物晶须的制备，在诸多材料晶须中，最有实用价值的是高温陶瓷材料的晶须，如 SiC 、 Si_3N_4 、 TiN 、 TiB_2 、 AlN 等，这类化合物晶须通常采用化学气相法制备，并且按 VLS 机制生长。许多研究者对 SiC 的制备开发了各种工艺。

由于 SiC 晶须比 Al_2O_3 晶须更易于润湿和黏合低熔点金属基体和聚合物基体，有利于材料的复合。同时 SiC 晶须生长对条件变化的敏感性较小，使 SiC 晶须在产品均匀性和扩大生产的潜力大大增加。因此，自 1969 年以来，国际上晶须方面的主要工作从 Al_2O_3 转到了 SiC ，并于 20 世纪 80 年代形成 SiC 晶须的工业规模生产，其制备工艺见图 5-59。图 5-60 表示了大多

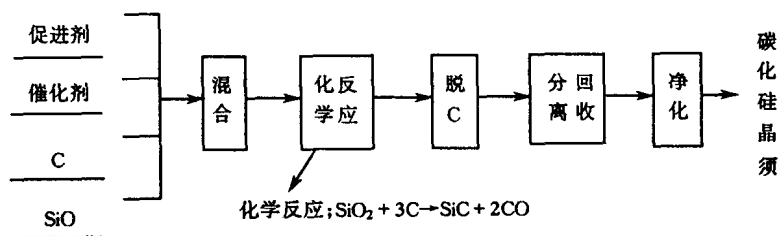


图 5-59 工业制备 SiC 工艺流程

数晶须强度与直径的关系。晶须直径小于 $10\mu\text{m}$ 时，其强度急剧增加，而与所采用的制备技术无关。此外，晶须具有保持高温强度的性能，在温度升高时，晶须比日常用的高温合金强度损失少得多，这也是因为晶须不存在引起滑移的不完整结构。一些金属晶须和半导体材料晶须一般具有特殊的磁性、电和光学性能，可开发为功能材料。

(2) 晶须主要工业应用

晶须主要用作复合材料的增强剂，以增强金属、陶瓷、树脂及玻璃等。在航空和航天领域、金属基和树脂基的晶须复合材料由于重量轻，比强度高，可用作直升飞机的旋翼、机翼、尾翼，空间壳体，飞机起落架及其他宇宙航空部件。

在建筑工业上，用晶须增强塑料，可以获得截面极薄、抗张强度和破坏耐力很高的构件。

在机械工业中，陶瓷基晶须复合材料 $\text{SiC(W)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 已用作切削刀具，在 Ni 基耐热合金加工中发挥作用；塑料基晶须复合材料可用作零部件的黏结接头，并局部增强零件某应力集中承载力大的关键部位、间隙增强和硬化表面等。

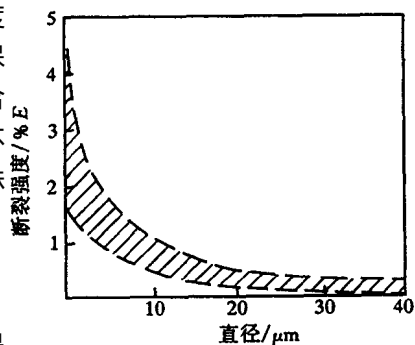


图 5-60 强度与晶须直径的关系

在汽车工业上,玻璃基晶须复合材料 $\text{SiC(W)}/\text{SiO}_2$ 已用作汽车热交换器的支管内衬。发动机活塞的耐磨部位已采用 $\text{SiC(W)}/\text{Al}$ 材料,大大提高了使用寿命。正在研究开发晶须塑料复合材料的汽车车身和基本构件。

在化学工业上,已开发出晶须纸、晶须布和各种过滤器,晶须增强橡胶也在研究中。

作为生物医学材料,晶须复合材料已试用于牙齿、骨骼等。在日用工业中,塑料基晶须增强材料已制造出高尔夫球杆、钓鱼竿等;

作为特殊的功能材料,由于特种晶须的制备成功也将使其迈入作为电学、磁学和光学及超导材料领域。以上所述的各种应用尽管大多数尚处在探索阶段,然而诸方面的试验结果已经表明晶须及其复合材料的应用有着强大的生命力。

思 考 题

1. 什么是复合材料?它与多相合金材料和析出硬化材料有什么区别?
2. 复合材料的分类方法主要有哪几种?
3. 金属基复合材料的主要制备方法有哪些?颗粒增强与纤维增强材料的制备方法有哪些异同点?
4. 颗粒增强与纤维增强对材料的性能有什么影响?
5. 什么是复合材料的界面?在复合材料中有哪些作用?
6. 假若金属/陶瓷复合材料的界面上不发生化学反应,影响界面结合强度的因素有哪些?
7. 若界面产生化学反应,试述界面反应层的厚度对材料性能的影响(以钛/硼为例)。如何控制界面层的厚度?
8. 根据界面反应层的厚度对纤维断裂影响的基本假设计算,出界面反应层厚度(Ti/B 系为例)的临界值 $(x_1)_c, (x_2)_c$ 。已知 TiB_2 和硼纤维的断裂应变分别为 25000×10^{-6} 和 5000×10^{-6} 。假设常数 $A = 1$;而尖端的区域半径为 $r = 0.5 \text{ nm}$ 。
9. 什么是模量和热错配?有何异同?
10. 陶瓷基复合材料的复合目的与金属基复合的目的有什么区别?
11. 试解释陶瓷增韧的主要方法及原理。
12. 试述陶瓷复合材料的制备工艺。
13. 什么是碳/碳复合材料?主要制备工艺有哪些?
14. 碳/碳复合材料主要的应用领域有哪些?
15. 聚合物基复合材料按成型工艺分成哪两大类?各有什么特点?
16. 以石墨碳纤维为例,说明碳纤维的制备过程及每个过程的物理化学作用和目的。
17. 指出先进复合材料中常用的陶瓷纤维及晶须。

参 考 文 献

1. 王荣国等,复合材料概论,哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000
2. 陈华辉等,现代复合材料,北京:中国物资出版社,1998.
3. Howe J M. International Materials Review. Part 1, Part 2. Vol. 38, 1993
4. Kirkwood D H. International Materials Review. Vol. 39, No 5, 1994
5. Dhingra A K, et al. Interfaces in Metal-Matrix composites, 1993
6. Ceschini L, Morri A. Materials Science and Technology, July 2003 Vol. 19. 943

7. Goni J, et al *Materials Science and Technology*, July 2003 . Vol. 19, 931
8. Javier Llorca, et al. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, Vol. 51, No 4 (2001), 246~252
9. Chester T Sims, et al. *The Super-alloy, Part 4, Process Metallurgy*
10. 郭廷玮等, 金属材料的高温强度理论设计, 北京 科学出版社, 1983
11. 于春田, 金属基复合材料. 北京 冶金工业出版社, 1994
12. 李世普, 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990

第 6 章 功能材料

功能材料指具有特殊物理性能的一类材料，它包括面很宽，用途多样化。主要是用于各类电器、仪表中作为能量的转换、信息的感知、传输和记录的元器件。科技的飞速发展需要更高性能、更多种类的功能材料，新功能材料的发展推动科技更迅速的发展。功能材料的发展与应用日益受到重视，它涉及多种学科与技术的集成化、融合化（晶体、非晶体、纳米技术、生物技术、信息技术、神经网络学、微致动器技术、物理学、化学、光学、仿生学……）。它的发展与应用水平已成为现代科技和人类文明的重要标志。按物理性能功能材料可分为电性、磁性、光学、声学、化学、力学功能材料。按化学键可分为金属、无机非金属、有机、复合功能材料。按应用领域可分为电子技术用、军工技术用、核技术用、信息技术用、能源技术用、医学技术用等功能材料。

无论采用哪种分类方法，把既千差万别而又相互存在某些关联的各种功能材料分清类别是困难的，所以在提及功能材料时，常把某一两种或多种分类方法兼顾用，或者不提分类方法。

6.1 磁性材料

宇宙中的所有物质按磁性分类可以分成抗磁性物质、顺磁性物质、反铁磁性物质、铁磁性物质和亚铁磁性物质。磁性材料指具有强的铁磁性或亚铁磁性的金属类与铁氧体类物质。按矫顽力 H_c 的大小可将磁性材料分为软磁材料（ $H_c < 0.4 \text{ kA/m}$ ）、永磁材料（ $H_c > 20 \text{ kA/m}$ ）和半永磁材料（ $0.4 \text{ kA/m} < H_c < 20 \text{ kA/m}$ ）。

6.1.1 磁性参数与磁性效应

6.1.1.1 磁性参数

(1) 磁化强度 M

指单位体积磁体中原子磁矩矢量和。

$$M = \frac{\sum \mu_m}{V} \quad (6-1)$$

式中 μ_m 为原子磁矩， M 的单位在 SI 制中为 A/m 。在真空中 $M = 0$ 。

宏观磁体的磁性是磁体内许多原子固有磁矩的显现，所有的原子固有磁矩均按一个方向取向时的磁化强度称为饱和磁化强度 M_s ，有些方面用比磁化强度 σ 指单位质量磁体中原子磁矩矢量和。

$$\sigma = \frac{\sum \mu_m}{V \cdot \rho} = \frac{M}{\rho} \quad (6-2)$$

式中 ρ 为磁体的密度， V 为磁体的体积， σ 的单位为 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。

(2) 磁感应强度 B

也称磁通密度，指磁体内单位面积中通过的磁力线数。

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 H + B_1 = \mu_0 H + J_1 \quad (6-3)$$

B 的单位在 SI 制中为 T 或 Wb/m^2 。在 CGS 制中为高斯 Gs, $1\text{T} = 10^4\text{Gs}$ 。

式中, $J_1 = \mu_0 M$, M 为磁极化强度 (也称内秉磁感应强度), H 为磁场强度, H 的单位在 SI 制中为 A/m。在 CGS 制中为奥斯特 Oe, $10\text{e} = \frac{10^3}{4\pi} (\text{A/m})$ 。在真空中, 由于 $M = 0$ 当 $H = \frac{10^7}{4\pi} (\text{A/m})$ 时 相应的 $B = 1\text{T}$ 。 μ_0 为真空磁导率, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ 在 CGS 制中 $\mu_0 = 1$ 。当磁场达到一定值 H_s 时, 磁感应强度达到饱和状态 B_s 。

(3) 磁化率 χ 和磁导率 μ

在 $M-H$ 磁化曲线上 M 与 H 的比值称为磁化率 χ , 在 $B-H$ 磁化曲线上 B 与 H 的比值称为磁导率 μ

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6-4)$$

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{\mu_0(H + M)}{H} = \mu_0(1 + \chi) \quad (6-5)$$

定义: $\chi_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$ 为起始磁化率, $\chi_m = \left(\frac{M}{H} \right)_{\max}$ 为最大磁化率, $\mu_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H}$ 为起始 (或初始) 磁导率, $\mu_m = \left(\frac{B}{H} \right)_{\max}$ 为最大磁导率; $\Delta\mu = \frac{\Delta B}{\Delta H}$ 为增量磁导率; $\mu_r = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta H}$ 为可逆磁导率。如果磁场为交流磁场, 交流磁导率 $\tilde{\mu} = \frac{\tilde{B}}{\tilde{H}}$, $\tilde{\mu}$ 的复数形式为 $\tilde{\mu} = \mu' - i\mu''$ 其中 $i^2 = -1$, μ' 是 μ 的实部, 或称弹性磁导率, μ'' 是 $\tilde{\mu}$ 的虚部 或称黏性磁导率。

(4) 剩余磁化强度 M_r 与剩余磁感应强度 B_r

磁体磁化到饱和状态后, 去掉外磁场, 磁体中所保留下的磁化强度值称为剩余磁化强度 M_r , 或所保留下的磁感应强度值称为剩余磁感应强度 B_r , $B_r = \mu_0 M_r$ 。定义 $K = \frac{B_r}{B_s}$ 为矩形比 (或矩形系数)。

(5) 矫顽力 H_c 与内秉矫顽力 $M H_c$

使磁体剩余磁感应强度减小到零时所加反向磁场的大小称为磁感矫顽力 $B H_c$ 或矫顽力 H_c 。使磁体剩余磁化强度减小到零时所加反向磁场的大小称为内秉矫顽力 $M H_c$ 。通常 $M H_c$ 大于或等于 H_c , 矫顽力 H_c 与内秉矫顽力 $M H_c$ 的单位是 A/m。

(6) 磁化曲线与磁滞回线

图 6-1 是磁体的磁化曲线与磁滞回线。磁化曲线是指磁体从磁中性状态磁化到饱和状态, M 与 H 或 B 与 H 关系变化曲线; 将磁体反复磁化一周所形成的曲线称为磁滞回线, 磁体的磁性不同, 磁化曲线与磁滞回线的形状不同, 磁性参数均可在磁化曲线或磁滞回线上标明。在 $B-H$ 磁滞回线的退磁曲线二象限止任意点 B 与 H 的乘积称为磁能积, 其中 B 与 H 的乘积值最大的称为最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 如图 6-2 所示 单位是 J/m^3 , 是永磁材料的重要参数。

(7) 磁损耗 P

处在磁场中的磁性材料, 由于磁滞现象而产生磁滞损耗 P_h , 涡流效应的影响而产生涡流损耗 P_e , 磁后效等现象的影响而产生剩余损耗 P_r , 损耗主要以热的形式耗散。约旦 (Jordan) 给出了损耗的经验公式, 为:

$$W = ef^2 L + hHfL + rfL \quad (6-6)$$

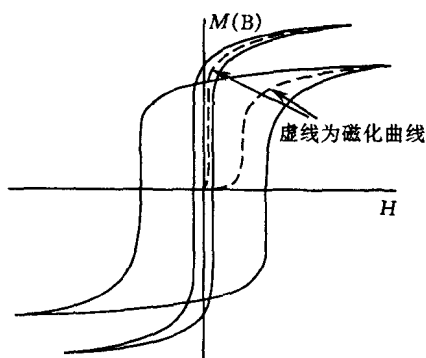


图 6-1 磁化曲线与磁滞回线

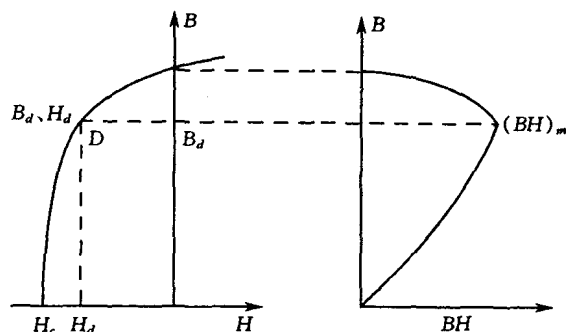


图 6-2 磁能积曲线

$$e = \frac{R_e}{f^2 L} \quad (6-7)$$

$$h = \frac{R_h}{f^2 L H} \quad (6-8)$$

$$r = \frac{R_r}{f L} \quad (6-9)$$

式中 h, e, r 分别为磁滞损耗系数、涡流损耗系数和剩余损耗系数, f 是频率 (赫兹), H 是磁场大小 (安 / 米)。 R_e, R_h 和 R_r 为对应的 P_e, P_h 和 P_r 的损耗电阻 (欧姆), L 为感抗 (亨利)。

磁性材料磁损耗的性质由品质因数 (也称锐度因数) Q 或损耗因数 $\tan \delta$ 表示, δ 是损耗角。

$$Q = \frac{2\pi f L}{R_m} = \frac{1}{\tan \delta} = \frac{\mu'}{\mu''} = \frac{\text{能量的储存}}{\text{能量的损耗}} \quad (6-10)$$

$$R_m = R_e + R_h + R_r \quad (6-11)$$

6.1.1.2 主要磁性效应

磁性材料被广泛应用, 是依据物质的磁性与其他性质间的相互联系、相互作用和相互影响所产生的各种磁效应进行能量或信息的存储、转换与传递的。

(1) 电磁感应效应

定量地描述电流与变化磁场在闭合回路中的电磁感应效应关系是安培定律 $B = 4\pi\mu IN$ 和法拉第定律 $E = -NS \frac{dB}{dt} \times 10^{-8}$ 则

$$E = -4\pi N^2 S \mu \frac{dI}{dt} \times 10^{-8} \quad (6-12)$$

式中, B 为磁感应强度; E 为感应电动势; I 为闭合回路中的电流强度; N 为单位长度上的线圈匝数; S 为线圈的截面积; μ 是线圈内介质的磁导率。

(2) 磁致伸缩与压磁效应

铁磁物质在磁化状态发生变化时, 发生尺寸或体积的变化现象称为磁致伸缩。通常, 在外磁场作用下, 随磁场的变化发生尺寸上的伸长或缩短, 体积的变化不明显, 只有在发生铁磁性向顺磁性转变时体积的变化才明显地显现出来。如果铁磁物质受到弹性应力的作用, 磁化状

态会发生相应的改变，这种现象称为压磁效应或称磁弹性效应，是力学形变和磁性状态之间存在的机械能和磁能之间的转换效应，与磁性物质的磁致伸缩系数大小及符号和应力大小及性质有关，且只有在磁致伸缩与应力同时存在时才存在。作为压磁材料希望磁致伸缩系数大，所能承受的功率高，而作为高磁导率的材料则希望磁致伸缩系数小，甚至趋于零最好。

(3) 磁电阻效应

铁磁物质在磁化过程中电阻率 ρ 发生变化的现象称为磁电阻效应。磁电阻效应的大小与磁化场 H 、温度 T 有关。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)} \quad (6-13)$$

式中 $\rho_0 = \rho(0, T)$ 表示 $H = 0$ 时的电阻率。有时也用 $\Delta\rho/\rho_H$ 来表示磁电阻的变化， $\rho_H = \rho(H, T)$ 表示方法不同，计算出的磁电阻效应值会有很大差别。当磁场平行于所测电阻方向时电阻一般随磁场增大而逐渐增加直至达到饱和值称为纵向磁电阻效应当磁场垂直于所测电阻方向时，电阻随磁场变化一般为负值，称为横向磁电阻效应，我们将这种磁电阻效应称为各向异性磁电阻 AMR (Anisotropic Magnetoresistance)。磁电阻 AMR 的饱和值在 2% ~ 3% 最大不超过 5% 所需要的饱和磁场很小约 0.001T 因此已获得应用。1988 年巴西学者 Baibich 等在 Fe/Cr 多层膜中发现磁电阻的变化达 42.7%，被称为巨磁电阻 GMR (Giant Magnetoresistance)，其后人们在其他的铁磁多层膜与 Co/Cu, Co/Ag 颗粒膜中也发现 GMR 效应。这种巨磁电阻 GMR 效应的大小与所加磁场方向无关，是各向同性的。但巨磁电阻 GMR 效应和多层膜中相邻磁层的磁化方向有关，外磁场的作用仅仅改变邻近磁层的相对取向。1994 年 Jin 等人发现 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜在 77K, $H = 6\text{T}$ 下其磁电阻 $\Delta\rho/\rho_H = -1.27 \times 10^5$ ($\Delta\rho/\rho_0 = -99.9213\%$) 被称为庞磁电阻 CMR (Colossal Magnetoresistance)。

(4) 磁光效应

当光通过铁磁体或从磁体表面反射时会发生磁(子)-光(子)相互作用使光的传输特性发生变化，这种现象称为磁光效应

此外还有磁温差电效应、磁卡效应等。总之铁磁物质在磁场作用下，伴随磁化状态的改变将表现出许多与一般物质不同的热学、电学、弹性、膨胀及光学性质这些特性对技术上有重要意义，因而使得磁性材料获得广泛的应用。

6.1.1.3 影响磁性材料性能的因素

(1) 成分的影响

软磁材料希望有高的饱和磁感应强度 高的磁导率 低的矫顽力 较低的功率损耗 温度与环境稳定性好等。由磁学理论可知选择合适的成分，使材料能具有高的饱和磁化强度 M_s ，磁晶各向异性常数 K 和磁致伸缩系数 λ_s 尽可能小 最好使 $K \rightarrow 0, \lambda_s \rightarrow 0$ 而获得高的磁导率 μ ，低的 H_c 等性能要求。而永磁材料则希望有高的饱和磁感应强度，大的矫顽力，磁晶各向异性常数 K 要大，最大磁能积大，温度与环境稳定性好等。因此磁性材料要求原材料的成分要纯，特别是对磁性有害的元素 C, P, S, O 等尽量少。熔炼等制备时通常是在真空或氩气保护条件下进行，以减少氧化或其他杂质的进入。

(2) 生产加工工艺的影响

材料的成型的方式方法和成型的经历，将影响材料的晶体结构和磁畴结构，对材料性能产生大的影响。如：轧制织构，定向结晶，磁场成型等均可对材料的结构和性能产生大的影响。

(3) 材料的形状与尺寸的影响

材料的形状与尺寸不同会使材料结构状态不同,磁路不同,其性质不同。在应用时注意选择合适的形状和尺寸,以利于发挥材料的本质性能。微观状态和组织结构不同,材料的性能也不同。同一成分晶态、非晶态、纳米晶态磁性能有明显差异。1961年,日本的久保(Kubo)等人发现金属微粒小到一定尺寸时会有独特的量子限域现象,引起人们的极大兴趣,掀起研究纳米材料的热潮。纳米材料的特征如下。

小尺寸效应:当固体颗粒尺寸与德布罗意波长相当或更小时颗粒的周期性边界条件消失,在声、光、电、磁、热力学等特征方面出现一些新的变化。首先是熔点降低,如2nm的纳米晶金其熔点由普通金属金的1337K降到600K。

表面效应:纳米微粒表面原子与总原子比随微粒尺寸的减小而大幅度增加,比表面积显著增大,表面结合能增加,引起纳米微粒性质变化。

量子尺寸效应:指当粒子尺寸下降到或小于某一值(激子玻尔半径)费米能级附近的电子能级由连续变为分立能级的现象。

宏观量子隧道效应:电子具有波、粒二象性,具有贯穿势垒的能力,称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观物理量,如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也显示出隧道效应,称之为宏观的量子隧道效应。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应是未来微电子、光电子器件的基础。

近年来技术的发展制备出极薄带、超薄带、薄膜、超晶格的薄膜与多层膜、超细丝、纳米磁粉等,发现了许多与表面或尺寸相关的新的现象与性质。

(4) 热处理工艺的影响

不同材料,热处理工艺制度不同,材料的性能也不同。同一种材料,不同的热处理工艺制度,材料的性能也不同。除温度和时间影响外,处理气氛也有很大的影响,如真空处理、氢气处理、氮气处理等。不同的材料应选择不同的气氛进行处理,才能获得较好的性能。磁场处理可以产生感生各向异性,大大提高软磁材料的磁导率。对于永磁材料,通过磁场和应力处理,可以提高磁各向异性和材料的取向度,有利于提高剩磁和磁能积。

6.1.2 软磁材料

软磁材料是指具有低的矫顽力、高的磁导率的磁性材料,在交流磁化状态下应用要求具有低的功率损耗。软磁材料在外磁场作用下迅速被磁化,去掉外磁场后,磁性消失。软磁材料按成分可分为金属类和铁氧体类;按性能可分为高磁感应强度材料、高磁导率材料、恒导磁率材料、高矩形比材料、低剩磁材料、磁致伸缩材料等类型。也可按结构分为晶体、非晶体、纳米晶体、磁性薄膜、磁泡、磁性液体与铁粉芯等类型。若按用途可分为变压器用、电感用、磁放大器用、互感器用、磁头用、磁传感器用、温度补偿用、压磁效应应用等类型。本文主要是按成分并结合实际分类介绍。

6.1.2.1 金属类软磁材料

(1) 电工纯铁

纯铁铁含量 $w(\text{Fe}) > 99.95\%$ 碳含量 $w(\text{C}) < 0.1\%$ 含有少量的 Mn, Si 等。一般纯铁的 B_s 值为 2.15T, 高度纯铁可达 2.16T。体心立方结构,易磁化方向是 $\langle 100 \rangle$, 难磁化方向是 $\langle 111 \rangle$ 。磁晶各向异性常数 $K_1 = 4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = \pm 0.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。起始磁导率 μ_i 为 $300 \sim 500 \mu_0$, μ_m

为 $6000 \sim 12000\mu_0$, H_c 为 $39.8 \sim 95.5\text{A/m}$, 成分、晶粒的大小与取向对磁性能有影响, 必须严格控制熔炼、加工和热处理工艺。通常采用二次重熔或真空净化工艺。电工纯铁属高饱和磁感软磁材料, 磁性可高达 μ_i 为 $6000 \sim 3000\mu_0$, μ_m 为 $19000 \sim 68000\mu_0$, H_c 为 $2.39 \sim 0.8\text{A/m}$ 。其电阻率低, 损耗大, 所以只能在直流磁场下工作。主要用于电磁铁铁芯、磁轭、继电器、感应式或电磁式测量仪表、扬声器、电话中振动膜等。国产电工纯铁的标准分为四级。

普通级: DT3、DT4、DT5、DT6、DT8, $H_c \leq 96\text{A/m}$, $\mu_m \geq 6000\mu_0$

高级 DT3A、DT4A、DT5A、DT6A、DT8A, $H_c \leq 72\text{A/m}$, $\mu_m \geq 7000\mu_0$

特级 DT4E, $H_c \leq 48\text{A/m}$, $\mu_m \geq 9000\mu_0$

超级 DT4C、DT6C, $H_c \leq 32\text{A/m}$, $\mu_m \geq 12000\mu_0$

(2) 铁-硅合金 硅钢

主要是含硅约 $w(\text{Si})4.5\%$ 的铁-硅合金的板材和带材。板、带材厚度在 1mm 以下。硅钢的成分、结晶组织、晶粒大小与尺寸、轧制工艺、热处理温度和气氛、涂层技术等, 不仅对磁性产生影响, 而且对力学性能产生影响。所以除成分外, 适宜的熔炼、轧制和热处理等工艺条件的最佳配合才能使材料具有最佳的磁性能。图 6-3 示出硅钢的磁性与硅含量的关系, 硅溶于铁中使 K 减小, 当 Si 含量 $w(\text{Si}) > 4\%$ 时, λ_s 也减小, K, λ_s 的降低有利于磁性的提高; 硅的加入使电阻率增大, 使损耗降低。特别是晶体组织对磁性和电阻率产生十分明显的影响, 图 6-4 是组织对磁性的影响, 图 6-5 是组织对磁感和损耗的影响。

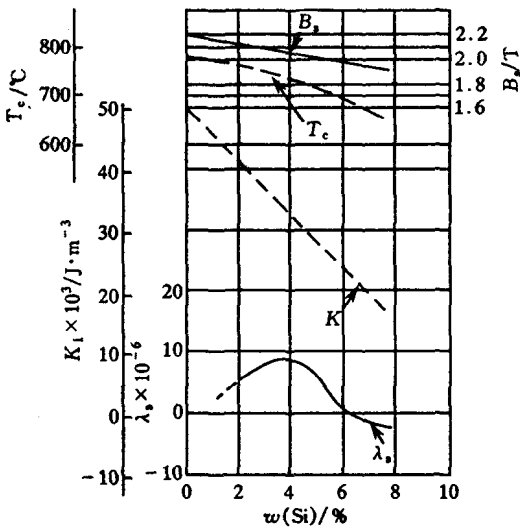


图 6-3 铁硅合金的磁性与硅含量的关系

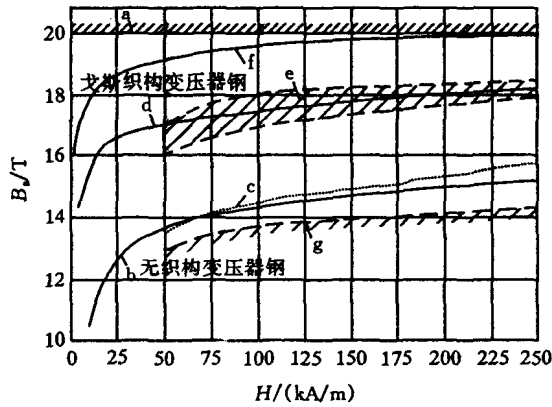


图 6-4 组织对磁化曲线的影响

硅钢易于大批量生产, 价格便宜, 主要用于电力工业、电子工业、自动控制技术。不同工作性质和环境, 对性能的要求是不同的。

无取向 (W) 硅钢片 热轧性能低, 浪费资源, 已不再生产。冷轧主要是电机中应用的硅钢片, 主要牌号 W10, W13, W20, W30。

② 取向 (Q) 硅钢片 二次冷轧取向硅钢片: 通过二次冷轧控制晶粒取向获得的硅钢片。

高磁感取向硅钢片: 通过二次冷轧利用再结晶抑制剂控制取向获得的硅钢片, 磁感高, 牌号 Q8G, Q9G, Q10, Q11 的磁感应强度 $B_s \geq 1.9\text{T}$ 。近年来, 用三步轧制法制得超薄取向的 3%

Si 的硅钢片, $B_s = 1.9\text{T}$, $H_c < 4\text{A/m}$, 在 50Hz , 1.5T 下损耗仅为 0.53W/kg , 而且其具有显著的磁阻抗效应在 100kHz 下其磁阻抗率高达 360% 。

(3) 铁 - 镍合金

铁 - 镍合金是含镍质量分数 $30\% \sim 90\%$ 的单相固溶体软磁材料, Ni_3Fe 超结构相的有序 - 无序转变温度为 506°C 。有序相对居里温度、电阻率、磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数有影响。图 6-6 是铁 - 镍合金的平衡相图和基本物理性能。

铁 - 镍合金是软磁合金中最具代表性的, 应用广泛的合金。其主要特点是在较弱磁场下具有较高的起始磁导率和最大磁导率, B_s 较低, 磁导率和矫顽力对应力敏感。通过改变成分、添加元素、磁场处理、冷轧控制晶粒取向等方法可以控制和调整合金的磁特性。为使 K_1 趋于零, 需要适当的有序度, 可由热处理工艺控制。加入 Mo, Cr, Cu 元素, 提高合金的电阻率, 改善交流性能, 减慢有序化速度, 降低有序化温度, 简化热处理工艺。图 6-7 是 Mo, Cr, Cu 元素对铁 - 镍合金 K_1 , λ_s 的影响。根据性能和用途可分成不同类别, 每一类有若干牌号。

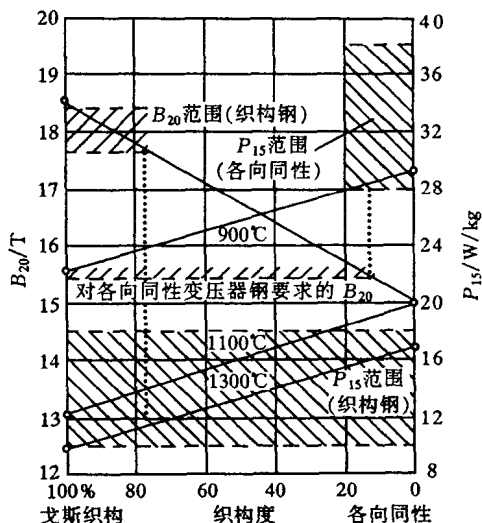


图 6-5 织构对磁感和损耗的影响

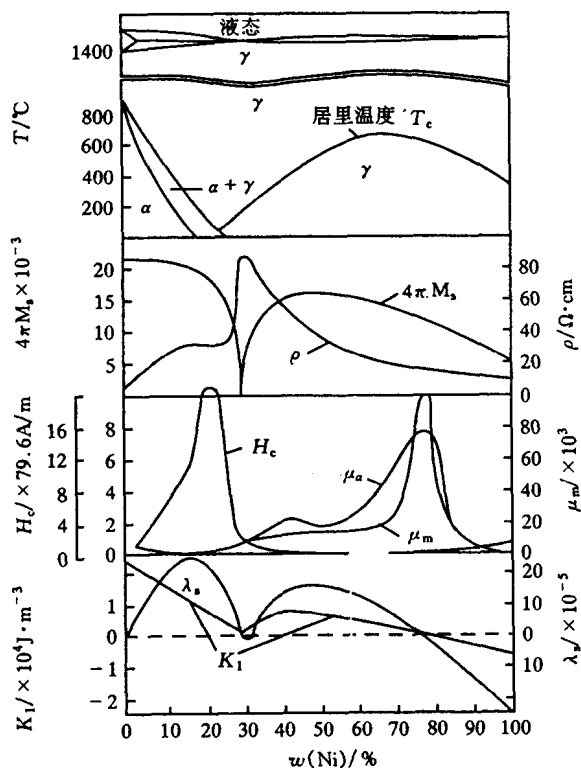


图 6-6 铁 - 镍合金的平衡相图和基本物理性能

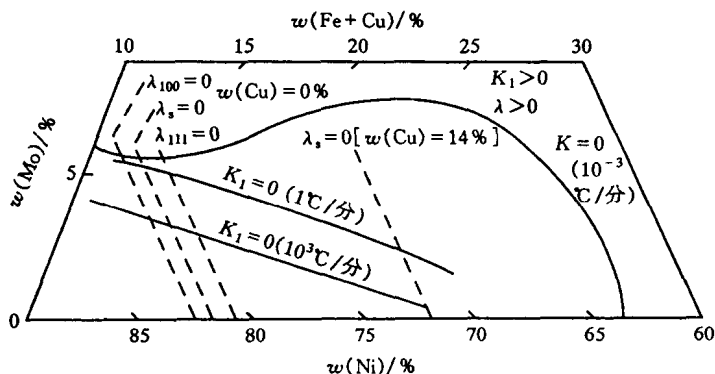


图 6-7 Mo, Cr, Cu 元素对铁 - 镍合金 K, λ_s 的影响

1J50 类 : 含 $w(\text{Ni}) = 36\% \sim 50\%$ 的铁 - 镍合金, 主要牌号有 1J46、1J50 和 1J54。具有较高的饱和磁感应强度, 较低的磁导率, 磁致伸缩系数较大, 可用于中等强度磁场下的小功率变压器、微电机、继电器、扼流圈、电磁离合器的铁芯、屏蔽罩、话筒振动片等。适当提高热处理温度 延长保温时间 可降低矫顽力 提高磁导率。

1J51 类 : 含 $w(\text{Ni}) = 34\% \sim 50\%$ 的铁 - 镍合金, 主要牌号有 1J51、1J52 和 1J34 具有较高的饱和磁感应强度, 适当的加工和热处理可在结构上具有晶体织构和磁畴织构, 获得矩形磁滞回线, 中等磁场下具有较高的磁导率, 饱和磁感应强度。经纵向磁场处理, 可获得高矩形比, 矫顽力降低、磁导率增高。用于中小功率高灵敏度的磁放大器、调制器的脉冲变压器、计算机用铁芯。

1J65 类 : 含 $w(\text{Ni}) = 65\%$ 左右的铁 - 镍合金, 主要牌号有 1J65 和 1J67。较高的饱和磁感应强度, 也具有矩形磁滞回线。主要用于中等功率下的磁放大器、继电器、扼流圈等 这类合金经横向磁场处理可获得恒导磁率合金。

1J79 类 : 含 $w(\text{Ni}) = 74\% \sim 80\%$, $\text{Mo} 4\%$, 少量 Mn 的铁 - 镍合金, 主要牌号有 1J79, 1J80, 1J83 和 1J76 等。该类合金在弱磁场下具有极高的最大磁导率, 饱和磁感应强度在 0.75T 左右。主要用于弱磁场下、高灵敏度小型功率变压器、磁放大器、继电器、磁头、电感铁芯及磁屏蔽等。

1J85 类 : 含 $w(\text{Ni}) = 80\%$, $w(\text{Mo})$ 为 $5\% \sim 6\%$ 或少量 Si , Cu , Mn 元素的铁 - 镍合金 主要牌号有 1J85, 1J86 和 1J77。是对成分要求最严格的一类, 具有最高的起始磁导率及极低的矫顽力和相当高的最大磁导率, 对微弱信号反应灵敏, 适用于电讯和仪表中用做扼流圈或动片、音频变压器、高精度电桥变压器、互感器 调制器、磁放大器、磁头、记忆元件。

(4) 铁铝合金与铁硅铝合金

铁铝合金与铁硅铝合金不含 Ni , Co 等金属 且具有较高的电阻率 比重小 硬度较高 有较好的磁性 对应力不敏感。可用于小功率变压器 音频变压器、振荡变压器、脉冲变压器、高频变压器等) 讯号识别与放大、磁记录、继电器或互感器的铁芯、微电机、电磁阀、磁屏蔽等。

16Al - Fe 合金 铝 $w(\text{Al}) = 15.6\% \sim 16.2\%$ 电阻率 $110 \sim 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 在弱磁场下 具有高的磁导率 $B_s = 0.78\text{T}$ 。

13Al - Fe 合金 铝 $w(\text{Al})$ 为 13.8% , 具有绝对值比纯镍更高的正的饱和磁致伸缩系数, 但耐腐蚀性不如纯镍, B_s 为 $1.0 \sim 1.1\text{T}$ 。用于水声或超声加工、探伤等。

12Al-Fe合金：磁导率较高， $B_s = 1.39 \sim 1.45\text{T}$ 。

6Al-Fe合金 磁导率与 $w(\text{Si}) = 4\%$ 的 Fe-Si 无取向合金性能接近，但耐腐蚀优于硅钢，加工性好 $B_s = 1.5\text{T}$ 。

铸态 $w(\text{Al}) 5.56\% \sim 5.86\% - w(\text{Si-Fe}) 9.44\% \sim 9.72\%$ 的 Fe-Si 合金： B_s 为 $0.86 \sim 0.99\text{T}$ ，脆、硬、耐磨 磁导率高 电阻率高 主要用于制作音频和视频磁头。

(5) 铁-钴合金

具有比纯铁更高的饱和磁感应强度 ($B_s = 2.4\text{T}$)，用于产生强磁场磁靴、电话耳机中的振动膜等 如 $w(\text{Co}) 35\% - \text{Fe}$ 、 $w(\text{Co}) 50\% - \text{Fe}$ 、 $w(\text{Co}) 27\% - w(\text{Cr}) 0.5\% - \text{Fe}$ 。而 $w(\text{Co}) 49\% - w(\text{Fe}) 49\% - w(\text{V}) 2\%$ 的磁致伸缩系数大 ($\lambda_s = 65 \times 10^{-6}$)，可用于音频或超音频声波发生器的铁芯 进行水下通讯、探测 金属探伤、疾病诊断等。

(6) 非晶态软磁合金

非晶态软磁合金是含金属元素约 80% (原子数分数) 与 20% (原子数分数) 的类金属元素组成。理论上非晶态合金在结构上应是完全无序的，没有磁晶各向异性。但实际上，其结构呈亚稳状态 与液态金属相似 如图 6-8 所示。原子排列长程无序，而存在短程有序，在高于晶化温度加热时转变为晶态。获得非晶态合金的方法很多，主要有液态急冷法、化学沉积法、电沉积法、真空溅射、真空蒸镀、机械合金化等方法。非晶态金属软磁合金的电阻率比晶态时高很多，且带薄，因而损耗低，并具有良好的力学性能和抗腐蚀性。非晶态软磁合金主要类别有：

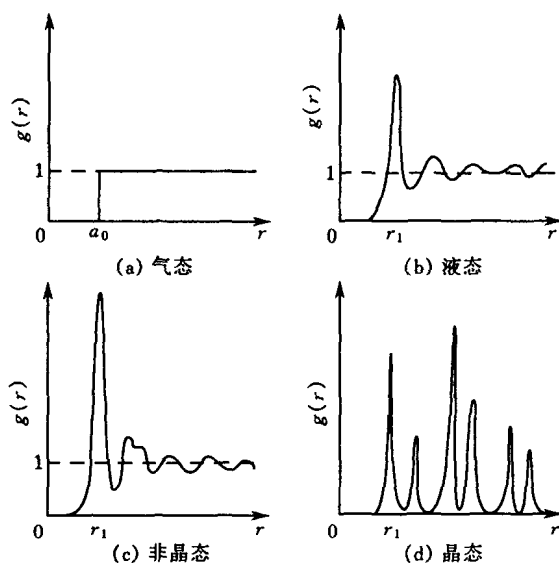


图 6-8 物质不同状态的双体相关函数示意图

铁基非晶态软磁合金 约含铁 80% (原子数分数)，Si、B 等类金属元素 20% (原子数分数) 是非晶态软磁合金中饱和磁感应强度最高的， B_s 在 $1.5 \sim 1.8\text{T}$ 之间，磁致伸缩系数较大 有多种牌号。

钴基非晶态软磁合金 是以钴为基，含有少量的 Fe、Ni 或其他金属元素 (W、Mo、Nb、V、Ta、Mn 等) 与 20% (原子数分数) Si、B 等类金属元素组成的，是非晶态软磁合金中磁导率最高的 但是饱和磁感应强度低 有多种牌号。

铁镍基非晶态软磁合金 含铁和镍约 80% (原子数分数)，20% (原子数分数) Si、B 等

的类金属元素，磁性能介于铁基和钴基之间，有多种牌号。

除了成分对非晶态软磁合金的性能产生影响外，非晶态的制备工艺、热处理工艺、热处理气氛和磁场处理的种类都对非晶态软磁材料的组织结构和性能有较大的影响。要想获得较好磁性能，必须在成分保证的前提下，采用适宜的处理工艺等相配合。

(7) 纳米晶金属软磁材料

1961年日本的久保(Kubo)等人发现金属微粒小到一定尺寸时会有独特的量子限域现象，引起人们的极大兴趣，掀起研究纳米材料的热潮。纳米晶材料的制备方法主要有：(a)非晶晶化法；(b)气相凝聚法；(c)化学沉积法；(d)机械合金化法；(e)电沉积法；(f)分子束外延法；(g)液态快速凝固法；(h)离子束激光法；(j)反应溅射法；(k)可溶胶体法等。其中非晶晶化法制备纳米晶材料包括两个相互独立的步骤，一是非晶态合金的制备，二是在略高于非晶晶化温度以上的温度下进行晶化处理，使之转变成纳米晶。由于小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应或宏观量子隧道效应等使得纳米材料在声、光、电、磁、热力学等特征方面出现一些新的变化，是微电子、光电子器件的基础。

1988年吉沢(Yoshizawa)等人发现加入少量Cu、Nb的Fe-Si-B非晶合金晶化后形成一种新的软磁材料，这种材料在结构上有晶体和晶界两部分组成。晶体部分由尺寸为10nm左右的无规取向的纳米晶粒所组成，也称超微晶软磁材料。纳米晶体内部几乎没有空穴和位错，晶界结构随晶粒取向不同而变化，具有很大比例的原子处于晶界环境，是高度分散、均匀、微细晶粒的多相结构。这种纳米晶合金具有低的矫顽力和很高的磁导率。其值可以和高导磁坡莫合金及钴基非晶合金媲美，而饱和磁感应强度高。十分细小的晶粒受到铁磁交换作用，使磁晶各向异性的效果下降，表现为有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ ，而 $\langle K \rangle \propto D^6/A$ ，其中是A交换积分（交换劲度），D是晶粒尺寸。磁伸系数 λ_s 是纳米晶相与剩余非晶相的合作用，纳米晶软磁合金之所以有如此高的导磁率，是由于很小的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 和几乎接近于零的饱和磁致伸缩系 λ_s 。目前，纳米晶软磁材料沿着高频、多功能方向发展，应用遍及软磁材料应用的各方面。如功率变压器、脉冲变压器、高频变压器、可饱和电抗器、互感器、磁屏蔽、磁头、磁开关、传感器等。最新发现纳米晶软磁材料高频场下具有巨磁阻抗效应，又为它作为磁性敏感元件的应用增添多彩的一笔。纳米晶软磁材料主要是铁基系列，包括：

Fe-Cu-Nb-Si-B系纳米晶材料，这种纳米晶软磁合金是在研究铁基非晶态软磁合金晶化过程中发现。通常非晶态软磁合金晶化后磁性变坏。但在Fe-Si-B中加入适量Nb、Cu元素，Cu促进形核，Nb阻止晶粒长大。在合适的晶化温度下晶化成10nm左右无规取向的纳米晶状态后，不仅具有很高的饱和磁感应强度（ B_s 为1.25~1.3T），而且具有很高的起始磁导率（ μ_i 为 10^5 数量级）低的矫顽力（ H_c 为 10^{-1} A/m数量级）是一类新型的软磁材料。制备方法主要是非晶晶化法。典型合金是 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 。

Fe-Nb-B系纳米晶软磁材料，制备方法主要也是非晶晶化法。 $B_s = 1.5 \sim 1.65T$ ， $H_c = 3.8 \sim 7.0A/m$ ， $\mu_i = 3.6 \sim 4.9 \times 10^4$ ， $\mu_m = 10^6$ 数量级，典型合金 $Fe_{84}Nb_7B_9$ 。

Fe-Zr-B系纳米晶软磁材料，制备方法主要仍是非晶晶化法。 $B_s = 1.6 \sim 1.75T$ ， $H_c = 4.2 \sim 7.5A/m$ ， $\mu_i = 2.9 \sim 3.4 \times 10^4$ 数量级， $\mu_m = 10^6$ 数量级，典型合金 $Fe_{90}Zr_7B_3$ 。

(8) 磁性薄膜

随着半导体元件的大规模集成化，电子元器件趋于微型化，电子设备趋于小型化，纳米磁性薄膜可使磁性元件小尺寸化。在Fe/Cu、Co/Cu等纳米多层膜中，人们观察到了显著的巨

磁电阻效应，即在外磁场变化同时，利用其电阻率产生响应的现象制成磁头，这种磁头不具备写入功能，是只读型磁头，其信号读出灵敏度高，信号强度不受磁头运动速度的影响。磁信号的记录密度在很大程度上取决于磁头缝隙的宽度、磁头飞行的高度以及记录介质的厚度。为了提高磁存储的密度和容量，就必须在不断减小磁头体积的同时减小记录介质的厚度。按电磁感应原理工作的读写磁头数据的读出和写入可以由同一个磁头来完成。可以利用薄膜技术，在铁氧体磁头的间隙中沉积几微米的软磁性能好的合金薄膜，制成复合磁头；也可以将磁性材料和磁场线圈都沉积在特定的衬底上，构成所谓的薄膜磁头，这些磁头具有很高的灵敏度。小于一定尺寸，迁移率很高，圆柱形磁畴的铁氧体等磁泡材料，用做高速、高存储密度存储器。为了进一步提高磁头的灵敏度，人们一直寻找高饱和磁化强度的磁头材料，近年来，用分子束外延法在 GaAs 衬底上制备出饱和磁化强度可达 2.8T 的 Fe_{16}N_2 亚稳态化合物薄膜，是一种很有希望的磁头材料。近年来又在 Fe/Cr 等多层膜与 Co/Cu 等颗粒膜中发现了极高的磁电阻效应，它们已显现出巨大的实用价值，可用于数控机床，非接触开关，汽车测速与控制，旋转编码器的传感器和高密度随机存储器等，它们具有灵敏度高，功耗小，体积小，可靠性高，耐恶劣环境能力强等，可成为在新机理下工作的电子器件，在纳米集成器件中极具潜在的应用前景。

(9) 软磁磁粉芯

软磁铁氧体 铁氧体是铁的氧化物和其他氧化物组成的亚铁磁性物质，通常采用陶瓷制备工艺制作而成的。铁氧体磁性材料也可称作功能磁性陶瓷，属非金属磁性材料。按磁性分为软磁铁氧体与永磁铁氧体。广泛应用的软磁铁氧体主要是立方结构的尖晶石型与一种平面六角晶系，一般均是多晶；为了在旋磁及旋磁非线性方面应用得到更好的特性，常制成单晶铁氧体应用。软磁铁氧体磁感应强度和磁导率不高（ μ_i 为 200~5000， B_s 为 0.25~0.6T）而电阻率比金属软磁材料高，具有良好的高频特性，品质因数 Q 值高，在弱场高频技术领域，微波技术领域中有广泛应用。软磁铁氧体主要有：

尖晶石型 Mn-Zn 系铁氧体，可用于 1MHz 以下使用。图 6-9 为 Mn-Zn 铁氧体配方的三角相图，Ⅲ 区为 Mn-Zn 铁氧体成分配方区。

尖晶石型 Ni-Zn 系铁氧体 适于在 1~200MHz 范围内使用。图 6-10 是高 μ_i 的 Ni-Zn 铁氧体最佳配方点示意图。

平面六角晶系铁氧体，是由 BaO 、 Fe_2O_3 及 MeO 组成的化合物，Me 是 Mn, Co, Zn, Mg 等二价金属离子。可在 100~1000MHz 下应用。

金属软磁磁粉芯 金属软磁磁粉芯是由金属或合金的粉体与黏结剂均匀混合后压制成为所需形状，经烘烤固化而成。这种磁粉芯不容易磁化到饱和，在不太高的频率（低于 100kHz）下工作磁场范围宽，温度稳定性好，品质因数高，是重要的电感元件。

钕坡莫合金磁粉芯，质量分数比为 2% Mo, 81% Ni 余为 Fe 的磁粉芯，是经熔炼后采用

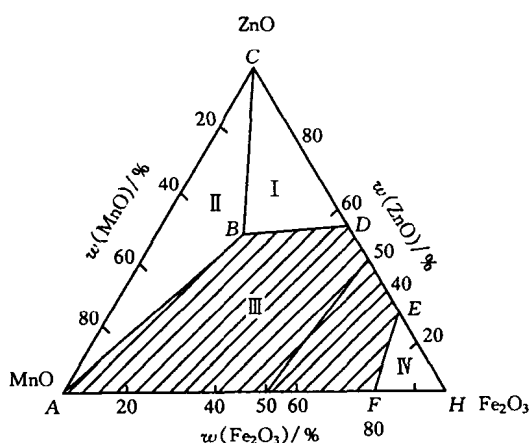


图 6-9 Mn-Zn 铁氧体配方的三角相图

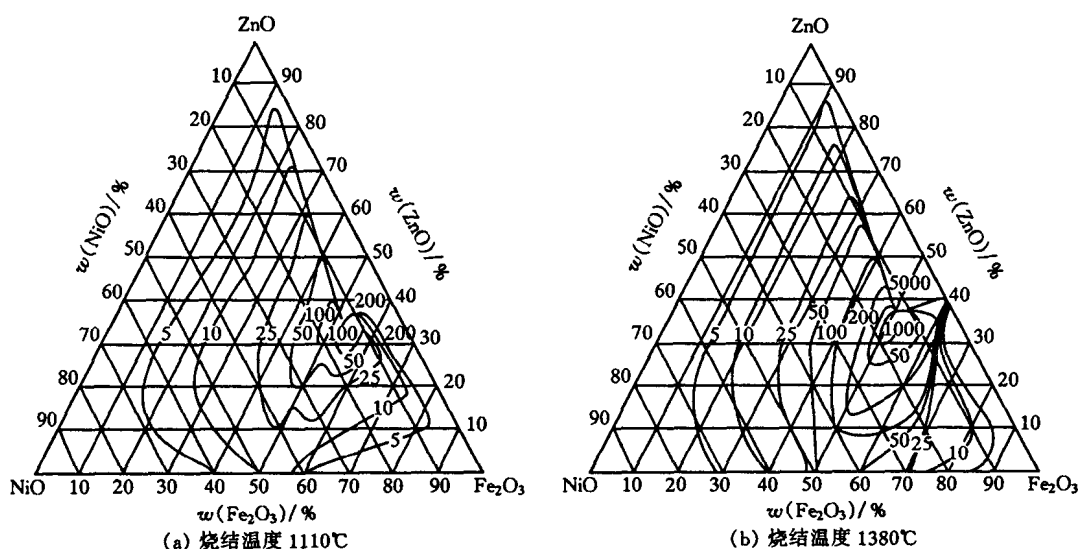


图 6-10 高 μ_1 的 Ni-Zn 铁氧体最佳配方点示意图

雾化制粉或热、冷碾压制粉。为了易于粉碎，在熔炼过程中加入适量的硫磺或铁矿石，磁粉在 800 左右的温度下，通氢气处理消除粉碎过程中产生的应力与纯化成分。图 6-11 是钼坡莫合金粉磁芯的 $B-H$ 曲线。

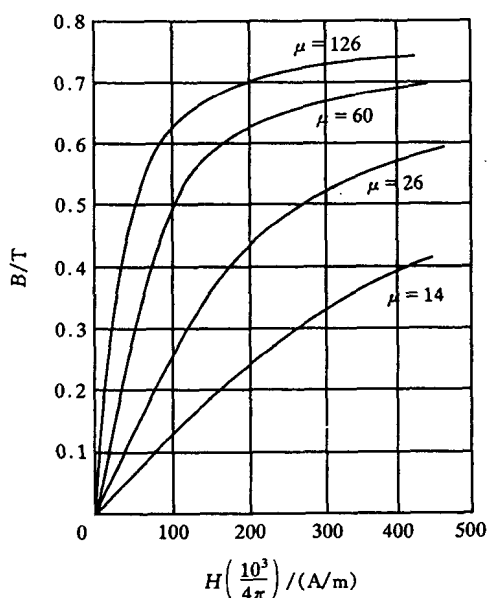


图 6-11 钼坡莫合金磁粉芯的 $B-H$ 曲线

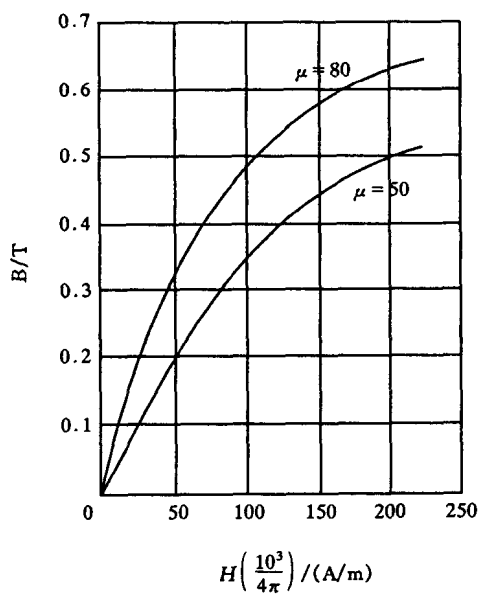


图 6-12 铁硅铝合金磁粉芯的 $B-H$ 曲线

铁硅铝合金粉磁芯，铁硅铝合金磁粉的典型 $w(\text{Si}) = 6\% \sim 12\%$ ， $w(\text{Al}) = 3\% \sim 8\%$ ，余 Fe，制备工艺与钼坡莫合金粉磁芯的制备工艺相似。图 6-12 和图 6-13 分别是铁硅铝合金粉磁芯的 $B-H$ 曲线和 $Q-f-L$ 的等高曲线。

羰基铁粉磁粉芯，羰基铁粉的粒度小于 $20\mu\text{m}$ ，所以制成的磁粉芯涡流损耗低，是优良的高频软磁磁芯。若将铁粉经氢气还原处理，在清除杂质的同时使铁粉的粒度均匀化至 $10 \sim$

20 μm 之间,可明显提高有效磁导率。图 6-14 是羰基铁粉磁芯的 $B-H$ 曲线 图 6-11,6-12 和 6-14 中的 μ 是磁粉芯的有效磁导率, $\mu = \frac{\mu_i}{\frac{l_g}{l_0}(\mu_i - 1) + 1}$ 。式中, μ_i 是磁粉芯本身的磁导率, l_g 是气隙长度, l_0 是平均磁路的长度。

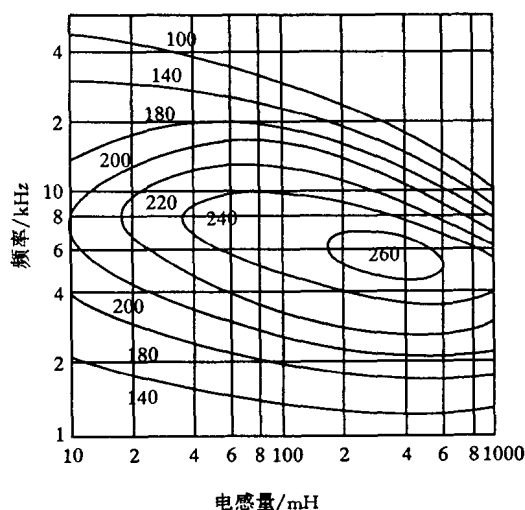


图 6-13 铁硅铝合金粉磁芯的 $Q-f-L$ 等高曲线

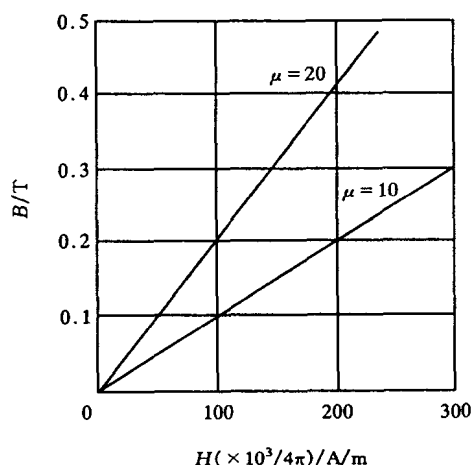


图 6-14 羰基铁粉磁芯的 $B-H$ 曲线

(10) 大磁致伸缩材料

磁致伸缩现象是铁磁材料的一种磁性效应,用作磁致伸缩材料的铁磁材料是磁致伸缩系数比较大的软磁材料,主要是利用其磁-应力效应、应力-磁效应和大的巴克豪森效应。磁-应力效应主要用于超声波器件,如超声波振子、可变延迟线、弹性波滤波器等。搜寻潜艇的声纳仪铁芯就是利用材料在交变磁场中被磁化而产生的磁致伸缩振动,其频率是双倍的,可沿纵向方向在媒质中传播出去,当遇到金属或其他障碍物时发生反射。根据振动波从发出与返回之间所需的时间、频率、波长可以精确地计算出未知物体的方向和距离。应力-磁效应可以对多种力学量进行测量,如张力、压力检测仪、应变仪和转矩仪等。

纯镍的 $\lambda_s = (-35 \sim -40) \times 10^{-6}$ 、质量分数为 13% Al 的铁铝合金 (1J13) $\lambda_s = 40 \times 10^{-6}$, $w(\text{Co}) 49\% \sim 51\% - \text{Fe}$ 的铁-钴合金 (1J22) $\lambda_s = 70 \times 10^{-6}$ 。

稀土铁基 TbFe_2 系的磁致伸缩系数很大, $\lambda_s = 10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级, $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Zn}$ 系中也观察到磁致伸缩系数在 5×10^{-3} 数量级,但它们需要很强的磁化场,故已不属于软磁材料范围。

6.1.3 永磁材料

永磁材料(也称硬磁材料)具有高的矫顽力,大的最大磁能级 $(BH)_{\max}$ 。加磁场磁化后,去掉外磁场,在开路状态下仍能长期保留较高的磁性。而半永磁材料的矫顽力低,通常是在变化的外磁场下工作的。这些性能是由饱和磁极化强度、磁晶各向异性、结构及其组织结构决定的。饱和磁极化强度主要依赖成分及其结构。可以通过定向结晶、磁场或应力处理形成感生各向异性。永磁材料的矫顽力机制是畴壁钉扎、反磁化成核与单畴转动等。永磁材料一般由

两个或两个以上的相组成 材料的内部存在应力、夹杂、位错及成分不均等 造成畴壁位移或磁畴转动的阻力，克服这些阻力完成不可逆反磁化过程所需要的磁场强度相当于矫顽力 H_c 。最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 的理论值为 $M_s^2/4$ 。通常矫顽力 H_c 小于或等于内秉矫顽力 $M H_c$ 。永磁材料用于仪器仪表、电讯、电机、电声器件、核磁共振、磁选、磁化、生物医学等方面。半永磁材料用于磁滞电机、封闭型继电器磁芯等。早在公元前 4 世纪，我国就发现了天然磁铁 (Fe_3O_4) 并应用它制造出指南针。19 世纪末开始相继出现了马氏体的高碳钢、钨钢、铬钢、钴钢、锰钢、铂钢等，它们是半永磁材料，本文不做详细介绍，主要介绍常用的永磁材料。

永磁材料分类的方法很多，按制造工艺可分为铸造永磁，可加工永磁，烧结永磁，黏结永磁。按磁硬化机理可分为淬火硬化型、时效析出硬化型、有序硬化型、单畴微分型。按成分分为金属类永磁与铁氧体永磁，本文主要介绍常用的几种类型。

6.1.3.1 金属类永磁材料

(1) 铁镍铝 $Fe-Ni-Al$ 系铸造永磁合金

合金是在感应炉中熔炼，浇注在砂型模中。然后在高于亚稳分解 (Spinodal 分解) 温度以上的温度下固溶处理，冷却过程中亚稳分解，形成弥散分布的两相结构，磁硬化机理属析出硬化型。900℃以下回火处理后 切磨成规定尺寸 充磁，一般 B_r 为 0.74~0.54T, $H_c = 19.2 \sim 40 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 7.2 \sim 9.6 \text{ kJ/m}^3$ 。典型合金是 $w(Ni)25\% - w(Al)25\% - w(Fe)50\%$ 。

(2) 铝镍钴 $Al-Ni-Co$ 系铸造永磁合金

在感应炉中熔炼合金，定向或不定向结晶，浇注在砂型模中。合金在 1200 以上固溶处理 形成单一 α 固溶体，快速冷却，并在一定温度范围内施加磁场，亚稳分解形成弥散分布的两相结构： $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ ，属析出硬化型机理，典型合金是：

① $AlNiCo_5$ 永磁合金 $w(Co)24\% - w(Ni)14\% - w(Al)8\% - w(Cu)3\% - Fe$ ；铸造成型 定向结晶 浇注成柱晶结构。在 1200 以上固溶处理 快速冷却 在 900~800℃ 温度范围内施加大于 80kA/m 的磁场下，合金亚稳分解形成弥散分布的两相结构，于 650℃ × 3h + 550℃ × 10h 的时效处理，切磨成规定尺寸，充磁，磁性可达： $B_r = 1.32\text{T}$, $H_c = 50.70 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 59.70 \text{ kJ/m}^3$ 。

② $AlNiCo_8$ 永磁合金 合金的成分是 $w(Co)35\% - w(Ni)14\% - w(Al)7\% - w(Cu)3\% - w(Ti)5\% - Fe$ 铸造成型 定向结晶 浇注成柱晶结构。合金在 1200 以上固溶处理，快速冷却 在 800℃左右施加大于 160kA/m 的磁场，合金亚稳分解形成弥散分布的两相结构，于 600℃, 12 小时以上时效处理。切磨成规定尺寸，充磁，磁性可达： $B_r = 1.10\text{T}$, $H_c = 107.46 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 71.64 \text{ kJ/m}^3$ 。

(3) 铁铬钴 $Fe-Cr-Co$ 可加工永磁

铁铬钴可加工永磁是在铁铬二元合金的基础上发展起来的，钴使铁铬合金的剩磁和居里温度增加 其不仅具有较好的永磁特性 而且可加工成棒材、丝材和板材 可以切削或钻孔 适合制作特定形状、尺寸和应用环境下应用的磁体。铁铬钴可加工永磁的居里温度在 670 左右 图 6-15 是 $Fe-15Co-Cr$ 三元合金的相图，从图中可以看出 670 以下为两相区， α_1 是具有单畴尺寸的富 Fe, Co 强磁性相，弥散地分布在富 Cr 的非磁性相 α_2 基体上 因此认为其属于 Spinodal 分解型磁硬化机理，Spinodal 分解温度随 Co 含量不同而不同， Co 含量高 分解的起始温度高 随 Co 含量的降低，分解速度变慢。采用定向结晶技术和磁场热处理工艺可使分解出

的 α_1 相沿柱晶的长轴方向和磁场方向长大伸长, 形成细长棒形的单畴粒子, 获得有利于改善永磁特性的结晶织构和磁织构。对于形变时效的铁铬钴可加工永磁也有另外的解释, 认为在进行塑性形变过程中形成了加工织构, 再进行适当的热处理获得与磁场热处理相同的效果, 所以永磁特性的提高是形成织构的结果。

铁铬钴可加工永磁是在真空或非真空感应炉中熔炼, 合金浇铸在砂型模中, 然后加工成所需形状。在 1300~1350℃ 温度下固溶处理后, 以 50℃/秒冷速淬火, 抑制 γ 相析出, 两相分离面处于图 6-16 中。在 610~660℃ 间加磁场处理或变形时效处理, 可以使 Spinodal 分解后的永磁体具有高的磁各向异性, 最后再进行时效处理。为了使两相粒子的大小适中, 又尽可能

扩大两相成分的差异, 最好采用多级时效处理和缓慢的冷却工艺。加入适量的 Mo、Si 可以改善合金的加工性能及热处理工艺, 加入适量的 V、Ti、Al、Nb、Cu、Ni 等元素可扩大 α 相区, 将 α 相区降到 1000℃ 以下。磁性可达 $B_r = 1.29\text{T}$, $H_c = 86.4\text{kA/m}$, $(BH)_{\max} = 76.0\text{kJ/m}^3$ 。成分为 $w(\text{Cr}) = 27.5\% \sim 28.5\%$ 、 $w(\text{Co}) 25\% \sim 26\%$ 、 $w(\text{Mo}) 3\% \sim 3.5\%$ 余 Fe 质量 % 的合金 B_r 和 H_c 最佳。

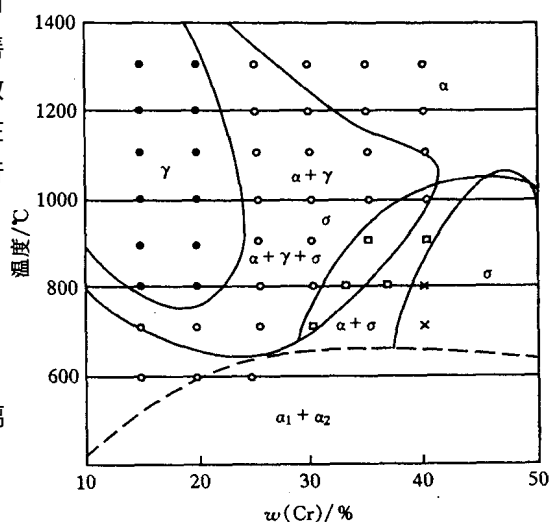


图 6-15 Fe-15Co-Cr 三元系纵截面图

扩大两相成分的差异, 最好采用多级时效处理和缓慢的冷却工艺。加入适量的 Mo、Si 可以改善合金的加工性能及热处理工艺, 加入适量的 V、Ti、Al、Nb、Cu、Ni 等元素可扩大 α 相区, 将 α 相区降到 1000℃ 以下。磁性可达 $B_r = 1.29\text{T}$, $H_c = 86.4\text{kA/m}$, $(BH)_{\max} = 76.0\text{kJ/m}^3$ 。成分为 $w(\text{Cr}) = 27.5\% \sim 28.5\%$ 、 $w(\text{Co}) 25\% \sim 26\%$ 、 $w(\text{Mo}) 3\% \sim 3.5\%$ 余 Fe 质量 % 的合金 B_r 和 H_c 最佳。

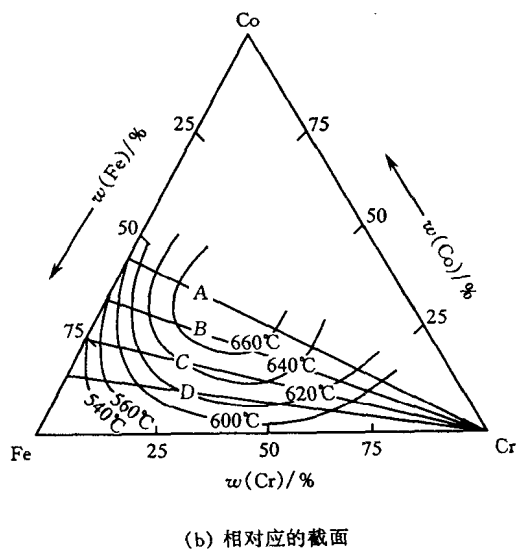
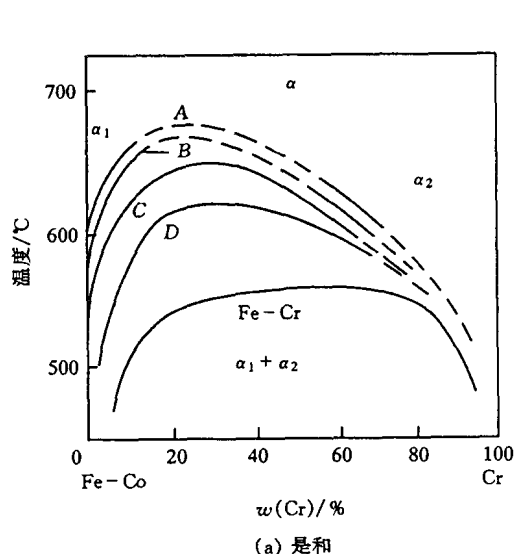


图 6-16 Fe-Co-Cr 系 α 相的两相分离面图

6.1.3.2 稀土永磁材料

稀土永磁是稀土元素 R 与 3d 过渡族 Co 或 Fe 元素组成的金属间化合物, 稀土化合物十分稳定, 一些类型的化合物具有大的磁晶各向异性, 高的饱和磁化强度, 优异的永磁特性。

(1) 稀土钴永磁材料

稀土 R 与 Co 形成多种化合物 其中 RCO_5 与 R_2Co_{17} 发展成为优良的稀土钴永磁。不仅有高的饱和磁化强度与居里温度，而且 RCO_5 (1:5 型) 的晶体结构为六方晶系的 CaCu_5 型， R_2Co_{17} (2:17 型) 在高温下为 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 六方晶体结构，在低温下转变为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方晶体结构，图 6-17 和图 6-18 是其点阵结构示意图。轻稀土钴化合物的饱和磁化强度比重稀土钴化合物的饱和磁化强度高。所以稀土钴永磁主要是轻稀土金属 (La, Ce, Pr, Nd, Sm 和 Y) 与钴的化合物。实验证明： RCO_5 和 R_2Co_{17} 不仅饱和磁化强度和居里温度高，而且具有低的对称性六方结构，有很大的磁晶各向异性， K 值达到 $10^3 \sim 4 \text{ kJ/m}^3$ 易磁化方向是 C 轴。 SmCo_5 化合物的矫顽力是由反向磁畴的形核与长大的启动场决定的。而 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型的矫顽力机制来源于沉淀相对畴壁的钉扎。 RCO_5 型稀土钴永磁被称为第一代稀土永磁， R_2Co_{17} 被称为第二代稀土永磁，表 6-1 列出了主要轻稀土钴化合物的特性。

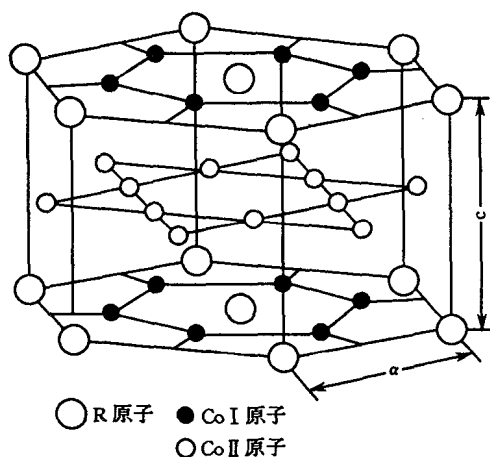


图 6-17 CaCu_5 型晶体结构

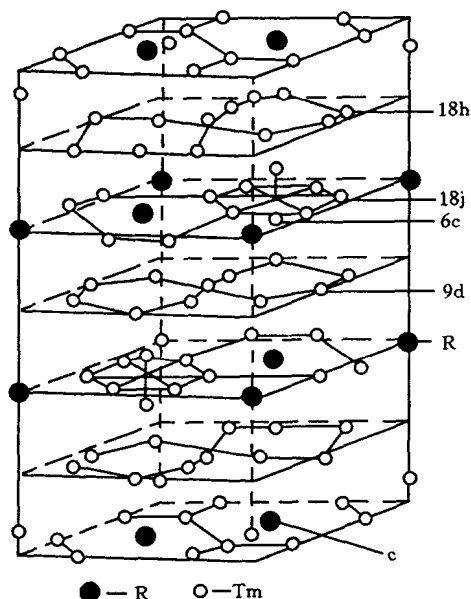


图 6-18 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 晶体结构

表 6-1

主要轻稀土钴化合物的性质

化合物	YCo_5	LaCo_5	CeCo_5	PrCo_5	SmCo_5	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
特 性						
饱和磁极化强度 J/T	1.06	0.91	0.77	1.2	1.0	1.2
磁晶各向异性场 $H_A/(10^3 \text{ kA/m})$	10.3	14.0	13.5~16.7	11.5~16.7	16.7~23.1	5.7
磁晶各向异性常数 $K_1/(10^3 \text{ kJ/m}^3)$	5.5	6.5	5.2~6.4	9.6~10	8.1~11.2	3.4
密度 $/(10^3 \text{ kg/m}^3)$	7.6	8.0	8.6	8.3	8.6	8.7
居里温度 $T_c/^\circ\text{C}$	648	567	374	612	724	930
熔点 $T/^\circ\text{C}$	1360	1220	1200	1245	1325	1300
$(BH)_{\text{max}}/(\text{kJ/m}^3)$ (理论)	224	167	118	286	199	286
$(BH)_{\text{max}}/(\text{kJ/m}^3)$ (实验)	12	46.2	67.6	135.3	195.8	240

稀土钴永磁的生产方法有冶金铸造法、粉末冶金烧结法与还原扩散法，冶金铸造法采用定向凝固形成结晶组织，然后切割成所需要的形状和尺寸，经热处理后，充磁，性能检测。粉末冶金烧结法的工艺过程：配料→母合金熔炼→破碎→制粉→磁场中压制成型→等静压→烧结→热处理→加工→充磁→性能检测。还原扩散法利用 CaH_2 直接还原稀土氧化物，再使稀土金属向钴粉中扩散形成稀土钴金属间化合物粉。

(2) 铁基稀土永磁材料

铁基稀土永磁是稀土 $\text{R}(\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce} \text{ 等})$ 与 Fe 形成的化合物为基体的永磁材料，被称为第三代稀土永磁材料。其中四方相 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物是基体，是基相，如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等； ThMn_{12} 型化合物为基体的，如 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 等；间隙型化合物为基体的，如 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{BN}_3$ 等；双相纳米复合交换耦合型，如： $\alpha - \text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等。图 6-19 是一个单胞的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物晶体结构示意图。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物单胞结构由 4 个 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 分子组成，有 8 个 R 原子，56 个 Fe 原子，4 个 B 原子组成，具有高的磁晶各向异性。磁极化强度 J_s 的大小与 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化学成分有关。剩磁 B_r ，矫顽力 H_c ，最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 与 J_s 的大小以及组织有关。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的特性见表 6-2 所示。

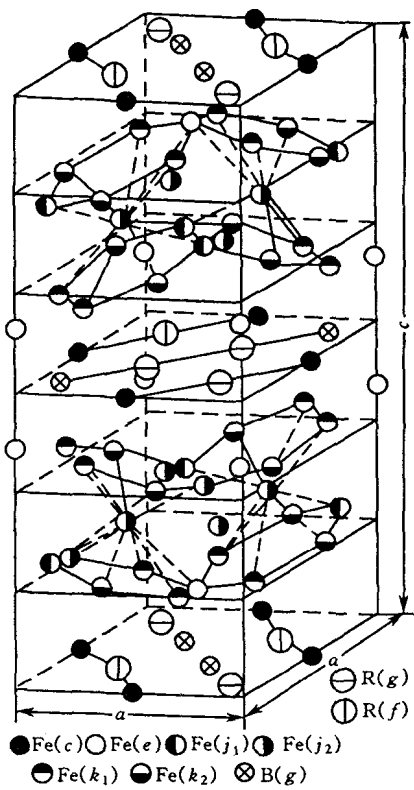


图 6-19 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物晶体结构

表 6-2 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的特性

化合物	点阵常数		密度/ (kg/m^3)	T_c/K	分子磁矩 μ_B			J/T	B_r/T	$H_A/(\text{kA}/\text{m})$
	a/nm	c/nm			300K	77K	4.2K			
$\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.884	1.237		530				1.38	1.10	1570
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.877	1.211	7810	424	24.0	29.4	30.6	1.17	1.16	3700
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.882	1.225	7470	564	31.0	34.8	36.3	1.56	1.43	10000
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.882	1.224	7550	585	32.2	36.4	38.2	1.62	1.57	12000
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.880	1.215	7730	612	28.6	31.1	32.4	1.50	1.33	basal
$\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.879	1.209	7850	661	17.3	17.8	18.8	0.84	0.80	6100
$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.877	1.205	7930	639				0.70	0.64	28000
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.875	1.200	8020	602	14.1	12.1	11.9	0.71	0.65	25000
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.875	1.199	8050	576				0.81	0.76	20000
$\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.874	1.196	8240	554	19.6	14.7	14.1	0.90	0.83	basal
$\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.874	1.195	8130	541				1.15	1.09	basal
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.877	1.204	6980	565	27.5	30.4	31.6	1.38	1.28	3100

以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物为基相的 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 永磁材料，其磁性能不仅取决于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的 K_1 , M_s 和 T_c ，而且还和显微组织有关。由单相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 组成单一化合物是不可能成为高性能永磁体的。实际的钕铁硼永磁材料中 Nd, B 的含量比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物中 Nd, B 的含量

要多。三元系的烧结钕铁硼永磁合金是以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物为基体（主相）相与富 Nd 和富 B 相等组成。大量实验观察表明：基相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶粒呈多边形，富 B 相以孤立块状或颗粒状存在。富 Nd 相是非磁性相，沿晶界或晶界交隅处呈薄层状分布或以颗粒状存在，富 Nd 薄层相把基体相晶粒包围住，起到绝缘作用。某些显微组织还可以观察到 Nd_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}$ 掺杂物或空洞等。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 是唯一的硬磁性相，它的体积分数对合金的磁性起决定性作用，富 Nd 相和富 B 相是非磁性相，它的体积分数对磁性产生大的影响，随富 Nd 相和 B 相数量的增加合金的 M_s 和 B_s 降低。 H_c 和 B_r 对 Nd 含量十分敏感，Nd 含量过高，易形成过多的富相或非铁磁性的 Nd_2O_3 相，使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相在合金中的体积分数降低，导致 B_r 下降和 H_c 增加。若 Nd 原子数分数过低（小于 12%）会使富 Nd 相过少或无富 Nd 相。富 Nd 相对烧结 Nd-Fe-B 合金磁硬化起重要作用。图 6-20 是三元系钕铁硼的室温截面部分相图，高性能钕铁硼的成分在图

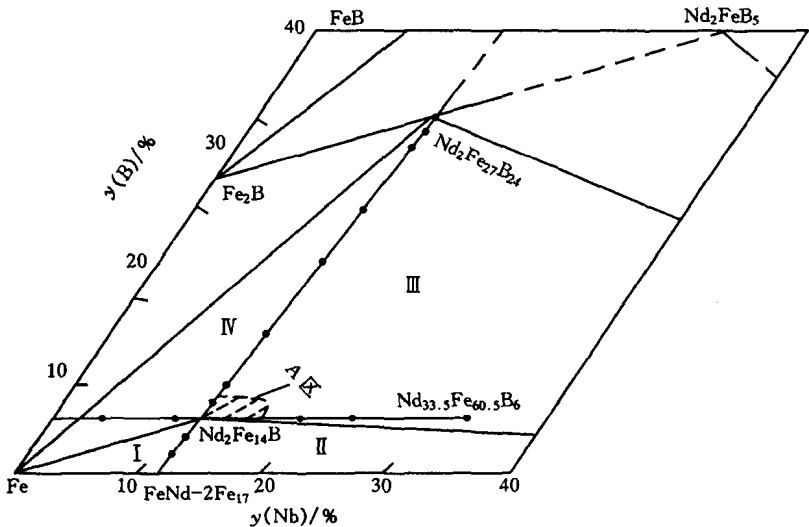


图 6-20 三元系钕铁硼的室温截面部分相图

I - $\alpha\text{Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_{24} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; II - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_{24} + \text{Nd}$; III - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_{24} + \text{Nd}_2$;
IV - $\alpha\text{-Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_{24}$; V - $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_{24}$

中的 A 区，Nd 原子数分数为 12%~17%，B 原子数分数为 6%~8%，余 Fe 范围内。烧结钕铁硼永磁合金是用粉末冶金法制备的。其工艺流程为：配料→熔炼→制粉→磁场成型→等静压→烧结→后烧→机械加工→充磁。原材料要尽量纯，按化学成分配比合金成分，在真空感应炉中熔炼。铸态合金中由于浇注过程中冷却速度不够，常常含有对提高永磁性能极为不利的 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁性相，可通过均匀化处理及急冷的办法消除。直接用纯金属 Fe、Nd 与 B-Fe 合金熔炼成合金铸锭，经破碎研磨制成所需要尺寸的粉末，然后成型。近年来采用急速冷却技术从熔融 Nd-Fe-B 合金熔液直接制备成速凝薄片。速凝薄片特点：晶粒细小且均匀，不含有害相 $\alpha\text{-Fe}$ 。铸锭与速凝薄带的晶体结构与组织对制粉、取向、烧结工艺、磁粉的性质和烧结后磁体的磁性能有重要影响。良好的铸锭组织应是尺寸细小的柱晶，细小的富钕相沿晶界均匀分布，没有 $\alpha\text{-Fe}$ 存在。通常采用在气氛保护下机械球磨或气流磨制成磁粉，粒度在 3~5 μm 为佳。将磁粉在强磁场中压制成型，再经过等静压使磁体的密度得到进一步增加。然后将压制好的毛坯在真空和保护气氛下加热至基体相熔点以下（约 0.7~0.85 $T_{\text{熔}}$ ）烧结，使压坯排除表面吸附的气体与体内的有机物、挥发性杂质，消除应力，还原氧化物，再结晶，以及富 Nd 相熔化流

动、渗透使其均匀分布等一系列物理化学过程，烧结温度与时间影响磁体的性能。烧结后的磁体需经过回火处理，回火处理有一级回火处理和二级回火处理两种，回火处理可显著提高磁体的性能，尤其是矫顽力，回火处理的温度与时间对磁体性能有重要影响。实际应用的烧结钕铁硼永磁合金一般是经过机械加工成所需要的形状与尺寸。为了防氧化常常需要采用金属镀层、电泳涂层 EPP、物理气相沉积 PVD 或离子气相沉积 IVD 涂层，见表 6-3 所示。要求镀层或涂层的厚度与致密度均匀，无针孔。电镀金属层的质量与电镀液和工艺有关，也与磁体的晶粒尺寸有关，一般是镀镍或锌等。强脉冲磁场充磁，检测后包装。

表 6-3 烧结钕铁硼永磁材料的涂层技术与种类

涂层类型	涂层技术	涂层硬度	厚度/ μm	涂层颜色	工作温度上限/ $^{\circ}\text{C}$
树脂 A	EPP	$\geq 4\text{H}^{\text{①}}$	25 ± 5	黑色	140
树脂 B	EPP	$\geq 2\text{H} \sim 4\text{H}$	20 ± 5	黑色	160
	PVD	$\geq 2\text{H}$	5 ± 1	无色	130
			10 ± 2	无色	130
			15 ± 2	无色	160
Zn	电镀	HV20	25 ± 5	金属光泽	160
Ni	电镀	HV350~400	25 ± 5	金属光泽	300
Al	IVD	HV35~50	10 ± 3	黄色	250

① H 为铅笔硬度

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的 $M_s \approx 1.62\text{T}$, $T_c \approx 315^{\circ}\text{C}$ 其理论 B_r , $M H_c$ 与 $(BH)_{\max}$ 值分别是 $B_r = M_s \approx 1.62\text{T}$, $M H_c \approx 6368\text{kA/m}$, $(BH)_{\max} \approx 525.4\text{kJ/m}^3$ 。提高矫顽力是改善铁基稀土永磁材料磁性能的关键，提高矫顽力可以提高其抗退磁能力，提高温度稳定性，降低磁通的不可逆损失。烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的矫顽力机制是由反磁化畴的形核场控制的。除磁体表面晶粒外，每一个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒都被周围的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒包围。晶界是富 Nd 薄层相。合金中的晶粒尺寸比孤立单畴体的临界尺寸大 10~50 倍，理论与实践证明，每一个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒都是多畴体。由于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物具有很高的磁各向异性场（ 5500kA/m ），尽管晶粒尺寸比孤立单畴体的临界尺寸大 10~50 倍，这些晶粒一旦磁化到饱和成为一个大的单畴体后，在无外磁场作用下不能自发地形成反磁化畴，仍保持其单畴状态，其反磁化过程符合单畴的反磁化理论，即是说反磁化形核场起码应等于其磁各向异性场。但是，目前 Nd-Fe-B 永磁材料的内秉矫顽力 $M H_c$ 远低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的磁各向异性场，也低于理论形核场。实验室最高水平已达 $(BH)_{\max} = 440\text{kJ/m}^3$ (55MGOe)，生产的最高水平在 $(BH)_{\max}$ 为 $390 \sim 400\text{kJ/m}^3$ 。造成这种差别的原因是钕铁硼永磁合金的显微结构。影响显微结构的因素，一是富 Nd 晶界相分布不均匀，部分晶粒之间没有富 Nd 晶界相，相邻晶粒间存在磁交换耦合作用，实际上使它们变成不规则的“大晶粒”出现较大的局域散磁场或 K_1 不均匀区域，容易形成反磁化核，引起反磁化过程；二是晶粒外形不规则，有尖锐的边和角。在晶粒表面凹凸的缺陷处，存在较大的局域退磁场，容易形成反磁化核，引起反磁化过程；三是某些铁磁性晶界相的存在导致矫顽力降低。人们采用添加 Co 来提高商业烧结钕铁硼永磁合金的居里温度，添加 Dy, Tb, Al, Mo, Ga, V, Nb, Ti, Si 等元素提高磁体的矫顽力，改善抗腐蚀性能与温度特性等，但这些元素的加入几乎都使 J_s 降低，常采用涂层技术在磁体表面涂耐腐蚀的保护层，如表 6-3 所示。由于制备工艺的影响或合金元素的加入，烧结钕铁硼永磁合金形成多种类型与牌号。用 N, M, H, SH, UH, EH 分别代表磁体的内秉矫顽力在 960kA/m , 1120kA/m , 1360kA/m , 1600kA/m , 2000kA/m 、

2400kA/m档, M, H, SH, UH, EH 前面的数字表示磁体的最大磁能积值。如: N50 表示内秉矫顽力 $M H_c 960 \text{ kA/m} (12 \text{ kOe})$ 磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 $392 \sim 408 \text{ kJ/m}^3 (49 \sim 51 \text{ MGOe})$; 38UH 表示内秉矫顽力 $M H_c 2000 \text{ kA/m} (25 \text{ kOe})$, 磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 $296 \sim 312 \text{ kJ/m}^3 (37 \sim 39 \text{ MGOe})$ 。

快淬 Nd-Fe-B 永磁材料、双相纳米复合 Nd-Fe-B 黏结磁体及 HDDR 法制备 Nd-Fe-B 黏结磁粉可见后面“黏结永磁体”。

6.1.3.3 铁氧体类永磁材料

铁氧体永磁材料是 M 型密排六角晶系结构的磁铅石型铁氧体, 其磁晶各向异性大, 磁硬化的矫顽力机制是单畴理论。价格低廉, 应用广泛, 可满足一些民用产品的需要。磁性在 $B_r = 0.2 \sim 0.45 \text{ T}$, $B H_c = 1700 \sim 3600 \text{ A/m}$, $(BH)_{\max} = 6.4 \sim 33.4 \text{ kJ/m}^3$, 若在成型时加磁场可生产出各向异性磁体。此类永磁材料有下列三种:

钡铁氧体永磁材料 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

锶铁氧体永磁材料 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

铅铁氧体永磁材料 $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

6.1.3.4 黏结永磁体

黏结永磁体是采用不同种类永磁材料的磁粉与黏结剂和其他添加剂按一定比例均匀混合, 然后用注射、挤压、压制、轧制等方法成型, 干燥硬化或高温定型制成的复合永磁体。黏结永磁体尺寸精度高, 成型后不需要再进行加工, 力学性能好, 均匀性、一致性好。成型性好, 可以制成复杂形状的磁体, 便于大批量自动化生产。易于磁体的径向取向和多极充磁。黏结剂类型有热塑性塑料、热硬化性塑料、橡胶等无机非金属类和金属类等。磁体有各向同性的, 也有各向异性, 是由磁粉的性质与成型过程中加磁场与否决定的。按磁粉的种类可以分为:

(1) 铁氧体类黏结永磁体

主要是由钡铁氧体永磁或锶铁氧体永磁的二次磁粉与黏结剂混合、成型制成的永磁体。

(2) 铝镍钴黏结磁体

是由 AlNiCo_5 与 AlNiCo_8 永磁的磁粉与黏结剂混合、成型制成的永磁体。

(3) 黏结稀土永磁体

稀土钴黏结永磁。

主要是由 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 CeCoCuFe 的永磁磁粉与黏结剂混合、成型制成的永磁体。

铁基稀土黏结永磁体。

铁基稀土黏结永磁的磁粉有不同的制得方法: 快淬法制备的钕铁硼磁粉, 快淬和晶化制备的双相纳米晶复合 Nd-Fe-B 磁粉和 HDDR 法制备的黏结 Nd-Fe-B 磁体磁粉。

快淬钕铁硼黏结磁体, 熔体快淬法是生产铁基稀土永磁的重要工艺技术。钕铁硼快淬粉是在真空下, 将熔融的合金以适当的急冷速度制成薄带, 急冷速度对磁性有较大的影响。然后将薄带经适当热处理工艺进行晶化处理, 粉碎成适宜粒度的磁粉, 然后与黏结剂均匀混合后黏结制成各向同性黏结永磁体。如果用热加工变形制成各向异性永磁体, 再经破碎、研磨成磁粉, 可制成各向异性的黏结磁体。快淬钕铁硼的成分不同则性能不同, 快淬的 $\text{Nd}_{1-x}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_x$ 合金当 x 为 $0.85 \sim 0.87$ 时磁性能较好, 该成分与四方相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 成分十分接近, 合金在铸态时是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相与富 Nd 相。

双相纳米晶复合 Nd-Fe-B 磁体 双相纳米晶 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合磁体, 是由单辊急冷法, 在真空条件下制成非晶条屑, 然后晶化热处理形成的纳米晶结

构。把条屑粉碎成适宜粒度的磁粉后，与乳结剂均匀混合制成的黏结永磁体。复合磁体由具有高饱和磁化强度的软磁性 α -Fe 或 Fe_3B 相和具有高磁晶各向异性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 稀土化合物组成。在纳米晶结构下形成强的交换耦合作用，使磁体具有较高矫顽力和磁能积，磁性高于铁氧体近 10 倍，低于烧结钕铁硼，其最大的优点是稀土含量减少 2/3。但是，目前实验值远低于理论值。

HDDR 法制备黏结 Nd-Fe-B 磁体磁粉，HDDR 是 Hydrogenation(氢化)、Disproportionation(歧化)、Desorption(脱氢)和 Recombination 再化合四个英文单词的第一个字母组合。如果将熔炼出的钕铁硼合金铸锭或烧结钕铁硼磁体直接破碎制粉，然后制成黏结磁体，磁体的矫顽力很低，一般小于 160kA/m 。利用 HDDR 法，设计一定成分 $\text{Nd}(\text{R})-\text{Fe}(\text{M})-\text{B}$ (R 为 Nd, Dy, Pr 一种或几种元素；M 为 Fe, Co, Zr, Nb, Ga 一种或几种元素)。将配制的合金成分熔炼成钕铁硼合金铸锭，在一定温度和氢气压力的条件下，氢与 Nd , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 稀土化合物发生氢化 (H) 和歧化 (D) 反应： $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 = \alpha\text{-Fe} + \text{NdH}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$ ；金属氢化物在较高的温度下真空脱氢时是不稳定的，在脱氢 (D) 过程中要发生再化合 (R) 成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ： $\alpha\text{-Fe} + \text{NdH}_2 + \text{Fe}_2\text{B} = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \uparrow$ 。Nd-Fe-B 晶粒通过氢化、歧化、脱氢和再化合，细化了晶粒，形成了新的具有较小尺寸晶粒的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉，即 HDDR 方法制得的钕铁硼永磁磁粉。这种磁粉的矫顽力高达 12.0kA/m ，磁能积达到 240kJ/m^3 ，甚至更高。与黏结剂混合，在磁场下成型可制作出高性能的各向异性黏结永磁体。

机械合金化 MA (Mechanical Alloying) 法按合金设计成分将所需要的原料破碎成粉，装入高能球磨罐中进行球磨至合金化。其原理是高速运动钢球的动能转化为粉末颗粒的形变能、表面能和热能。经过复合、折叠、扁平化、层状化、等轴化直至纳米化、非晶化。由于机械合金化方法受周期和产量限制，工业化制备钕铁硼黏结永磁磁粉尚没有被广泛采用，科学研究是用纯金属粉与非晶硼粉混合，充氩气保护，球磨 30 小时，在 600°C 温度下 1 分钟后，Fe, Nd, B 原子发生互扩散，形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相，约 30 分钟完成扩散。制得的磁粉与黏结剂均匀混合制成黏结磁体。

6.1.3.5 纳米磁记录介质材料

磁记录技术中磁头材料是软磁材料，磁记录介质是永磁材料。磁记录技术是利用磁头气隙中随信息变化的磁场将经过气隙的磁记录介质磁化，把随时间变化的信息磁场转化为磁记录介质按空间变化的强度分布。若经过相反过程可将记录的信息经磁头重放出来。磁记录包括录音、录像和录码，录音和录像是连续记录，录码为分立记录。磁记录的优点是频率范围宽，信息密度高，容量大，动态范围大，信息长期保存，直接再生，反复再生，失真度小，寿命长等特点，使得磁性存储技术在现代技术中占有非常重要的地位。磁性纳米微粒具有单畴结构，矫顽力很高，用它做磁记录介质可以提高信噪比，改善图像质量。

(1) 纳米微粒磁记录介质

作为记录单位的磁性微粒的大小必须是单畴针状，其长度远小于记录波长，宽度（若可能，应包括长度）远小于记录深度，体积尽量小，但不得小于变成超顺磁性临界尺寸（约 10nm ）。一个单位的记录体积中，应尽可能有更多的磁性微粒。磁带使用的磁性超微粒一般为铁或氧化铁 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的针状微粒，长 $100\sim 300\text{nm}$ ，短径 $10\sim 20\text{nm}$ 。

(2) 纳米磁记录薄膜

磁信号的记录密度在很大程度上取决于磁头缝隙的宽度、磁头飞行的高度以及记录介质

的厚度。为了提高磁存储的密度和容量就必须在不断减小磁头的体积同时减小记录介质的厚度。因此薄膜磁头材料与薄膜磁存储介质是磁性材料当前发展的主要方向之一。

6.1.3.6 磁性液体

磁性液体是由足够小（以至于可以削弱磁偶极矩之间的静电作用）的强磁性物质的微粒，高度弥散均匀地分布于基液中，能在基液中做无规则运动，所形成的一种稳定的胶体。在磁场作用下，可以被磁化，磁性微粒带着被表面活性剂所包裹着的液体一起流动，好像整个液体具有磁性。在静磁场作用下，磁性微粒将沿外磁场方向形成一定的有序排列，变成各向异性的介质。当光波、声波通过时会产生光的法拉第旋转、双折射效应、二向色性及超声波传播速度与衰减的各向异性，介电性质也会呈现各向异性，为若干新颖的磁性器件发展奠定了基础。磁性微粒是由 Fe_3O_4 , Fe , Co , Ni ，合金、铁氮化合物等微粒组成。利用磁性液体可以被磁场控制的特性 且没有磨损 制作长寿命的动态密封 用于计算机上 防止尘埃进入磁盘中损坏磁头与磁盘 轴承防尘 真空密封 用作润滑剂 阻尼器件 矿物分离 无声快速磁印刷 磁性液体发电机 医疗中的造影剂等。

6.2 电性材料

宇宙中的物质不论何种结构和状态都具有不同程度的导电能力，绝对的绝缘体是不存在的。材料之所以具有导电性是由于材料内部存在传递电流的载流子。载流子有三种：电子、空穴和离子。

以电子、空穴为电流的负载者称为电子导体或第一类导体。电流通过这类导体时，不改变导体本身的结构和性能，金属和半导体属于第一类导体。以离子为电流的负载者称为离子导体或第二类导体。电流通过这类导体 必然伴随化学变化 碱、酸、盐溶液等为第二类导体。

通常用电阻率 ρ 或电导率 σ 来表示物质的导电性，

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (6-14)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6-15)$$

式中 R 为样品的电阻值 Ω , S 为样品的横截面积,单位是平方米 (m^2), L 为其长度单位是米 (m) ρ 的单位是欧姆 $\Omega \cdot \text{m}$ σ 的单位是西门子 / 米 s/m 。通常把 $\rho = 10^{-4} \sim 10^{-12} \Omega \cdot \text{m}$ 的物质称做导体, $\rho = 10^{-4} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 的物质称做半导体。 $\rho = 10^9 \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{m}$ 或以上的物质称做绝缘体。电性材料指用来制作仪器仪表的器件、组件、引线或用于能量转换、信息传递等的材料。

6.2.1 电性材料导电的物理本质及其影响因素

6.2.1.1 金属导电的物理本质及影响因素

(1) 导电的物理本质

理解某种物质的导电现象必须明确其载流子的类别、浓度、载流子产生和输运过程中的问题。金属导电的载流子是电子。经典电子理论认为金属具有很强的导电本领是由于金属中存在着大量的自由电子。在没有外电场作用时，这些电子在金属中做无规热运动，在各个方向上平均速度等于零，因而不产生电流。当有外电场作用时，这些自由电子沿电场的方向产生净运

动，形成电流。根据经典电子理论可以解释金属导电的许多问题，但有许多问题不能得到解释如 温度在 0K 时电子的动能不为零问题。近代量子力学理论认为，电子在金属中的运动可用波动力学来解释。电子波在外电场的作用下沿结晶格子传播，由于晶格的障碍，将部分能量传给晶格，引起原子振动加剧而使导体发热。当温度升高，晶格振动加剧，电子波传播受到的阻力增大，电阻增加。杂质或加工形变会使晶格发生畸变乃至破坏也使电阻增加。能带理论则认为，金属中电子能级劈裂成允带和禁带相间的能带。允带的能级是允许电子具有的能级，禁带的能级是不允许电子具有的能级。金属导电本领的不同是由于能带结构不同造成的。导体的能带结构特征是有未被电子填满的导带。半导体和绝缘体的能带结构特征是除了填满电子的价带外，就是没有填充电子的空带。半导体和绝缘体导电本领的差异产生于价带与空带之间的禁带宽度不同，半导体禁带的宽度比绝缘体禁带的宽度窄。

(2) 影响因素

金属导电的载流子是电子，影响电子定向运动的因素便是影响金属导电的因素。金属的种类不同导电能力不同 纯金属导电性能最好的是银 其次是铜、金、铝。对同一种金属影响其导电的因素主要有：

温度的影响 金属离子呈规律性点阵排列，离子在某一点阵位置上作平衡振动，电子在点阵中无规自由运动。随着温度升高，离子振动加剧，电子运动阻力增大，因而电阻率随温度升高而增加，导电性降低。电阻随温度的变化可表示为：

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 \dots) \quad (6-16)$$

式中 α, β, γ 是电阻温度系数， ρ_T, ρ_0 为温度 T, T_0 时的电阻率。温度在几十度（K）至熔点以下很宽的温度范围内，一般金属与合金的电阻率与温度的关系近似地符合下列关系：

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha T) \quad (6-17)$$

② **合金元素与杂质的影响** 纯金属一般导电能力很强，杂质或加入合金元素会导致晶格畸变，使电子运动的阻力增加，杂质或合金元素的浓度越大，与基体原子间价差、半径差越大，对电阻的影响越大。导电能力还与杂质或合金元素在基体中的状态有关，它们与基体形成两相混合物时 随合金元素浓度的变化 电阻为直线变化 当它们与基体形成固溶体时 电阻变化增大。

组织结构的影响 组织结构的变化会引起电子散射发生变化，电阻率是组织结构极为敏感的物理量。

冷变形和热处理的影响 弹性变形对电阻率的影响很小，而塑性变形引起晶格畸变，出现空位、位错、置换原子、内应力等 造成电子散射 电子运动的阻力增加 使电导率下降。热处理能使冷变形后的晶格畸变减轻，缺陷减少，内应力消除，使电导率增加。

此外表面污染、氧化、附着物、镀覆或包覆其他物质会使金属的电阻率发生变化。

6.2.1.2 半导体导电的物理本质及影响因素

(1) 导电的物理本质

半导体种类繁多，按其成分，有的是同一种元素组成的，有的是两种或两种以上元素组成的化合物半导体 在结构上 有的是单晶状态 有的是多晶或非晶状态 有的是无机物 有的是有机物；多数在通常状态下就呈现半导体性质，有一些材料在特定条件下才呈现半导体性质。对于纯净的半导体，在理想情况下，半导体内不存在可以自由移动的电子，电子均被束缚在原子核周围 其中价电子构成共价键 当外界对半导体有某种作用时 如光照、加热等 价电子获

得足够的能量摆脱束缚成为自由电子，而原来共价键上留下一个空位，叫空穴，这个过程叫本征激发，电子和空穴都可以参与导电，它们的数目接近。这类半导体称为本征半导体。实际的半导体中总会有杂质，有的杂质会使半导体中自由电子数目增加，成为以电子为主要载流子的半导体，称为N型半导体。有的杂质会使半导体中空穴数目增加，成为以空穴为主要载流子的半导体，称为P型半导体。例如：如果掺入杂质是比其多一个价电子的元素，多余的价电子不能进入共价键，仍受杂质中心的束缚，但是比共价键的约束弱得多，只要很小的能量就会摆脱约束成为自由电子。同样，如果掺入杂质是比其少一个价电子的元素，形成空穴状态，只要很小的能量就会从附近原子接受一个电子，把空穴转移到附近的共价键里，这就是空穴参与导电。总之，半导体材料导电的特点是具有两种载流子，且可以人为地改变其种类和数目。

(2) 影响因素

载流子的影响。半导体宏观导电性取决于载流子的浓度和迁移速率。半导体的种类不同，载流子的种类和数目不同，导电性不同。

温度的影响。温度会影响载流子的迁移速度，因而影响导电性。

6.2.1.3 离子导体导电的物理本质及影响因素

(1) 导电的物理本质

离子导体的载流子是离子，导电是通过离子进行电荷交换而完成载流子的运输过程的，电流通过这类导电材料时必然伴随化学反应，有电解物生成。

(2) 影响因素

离子导体的种类影响。离子导体种类不同，导电能力不同，生成的电解物不同，随电解物的生成，导电性发生变化。

② 状态的影响。对同一种类的离子导体，影响导电的主要因素由状态不同（包括溶液的浓度）直接影响导体中离子的数目，离子的数目不同使导电能力产生差异。

温度的影响。温度不但能影响导体的状态，而且会影响离子产生的数目，离子迁移的速度，因而影响导电能力。

杂质的影响。进入到离子导体内杂质的种类、数量和性质对导电性将产生很大的影响，如果杂质是非金属性质、非离子性质的则降低导电能力，数量越多影响越大。如果是金属或离子则增强导电能力，种类不同，数量不同对导电能力的增强的影响程度不同，电负性差越大影响越大。

6.2.1.4 导电聚合物的导电本质及影响因素

(1) 导电的物理本质

聚合物是由许多共价键的小分子重复键合起来组成的，一般高分子聚合物材料都是绝缘体。但是，1973年在复合型高分子材料中发现超导涨落现象，随后发现高分子材料经化学掺杂或电化学掺杂可使其转变成导体。或者因聚合过程中使用催化剂，在高温、高压下聚合而成，其含有离子杂质或分解物，因此使其具有了导电能力。所以导电聚合物是电子导电与离子导电同时存在，只是程度不同，一般不易判别处于支配地位的载流子究竟是电子性质的，还是离子性质的，需要专门设备才能有效地判别出来。由于基体和填料的多样性使得导电高分子材料种类很多。对分子链间的导电机理还没有形成理论，对分子链上的导电机理认识比较统一的：

① 链式导电通道机理 指在导电粒子能相互接触，或粒子间隙很小，足以形成电气上的

等价键链，就可以形成电子通道。

② 隧道效应 微观粒子穿过势垒的现象称贯穿效应或隧道效应。在分子导电材料中，除了粒子之间的接触，电子也可以在分散于基体中的导电粒子间隙中迁移而产生导电现象。

(2) 影响因素

聚合条件 聚合条件对聚合物的导电能力的影响是相当大的，将决定载流子的性质，包括载流子的种类及其价态、数量，离子性载流子的正或负性。

温度 聚合物受热分解或热激发会使载流子的性质、数量发生明显变化引起导电性发生变化。

压力 压力系数不同，载流子起支配导电地位的程度不同，通常压力为负时，以离子传导为支配地位，压力为正时，以电子传导为支配地位。

光照 光照能产生电子（或空穴）引起光电流而影响聚合物的导电性。

6.2.2 导电材料

导电金属材料在性能上要求具有高的电导率 σ (或低的电阻率 ρ)，高的力学性能，良好的抗腐蚀性、工艺性（冷、热加工性、焊接性），价格便宜。导电材料广泛应用于电力工业传输电流，输送电能，包括仪器仪表的导电引线和布线材料，以及电接头材料等。

6.2.2.1 金属导电材料

(1) 铜及其合金

铜是电工技术中最常用的导电材料，资源丰富，易提炼。铜的导电、导热性好，电导率高，在室温下，铜的电阻率 $\rho = 1.70 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。常温下铜不易被氧化和腐蚀，无低温脆性，塑性高，易加工和焊接。导电用铜的铜含量要求 $w(Cu) \geq 99.90\%$ ，杂质与合金元素对铜的电导率影响很大，影响程度视杂质与合金元素的种类、含量不同而不同，如图 6-21 所示。冷变形也会使电导率下降。氧对铜的电导率影响大，在保护气氛下可以重熔出无氧铜，其塑性高，电导率

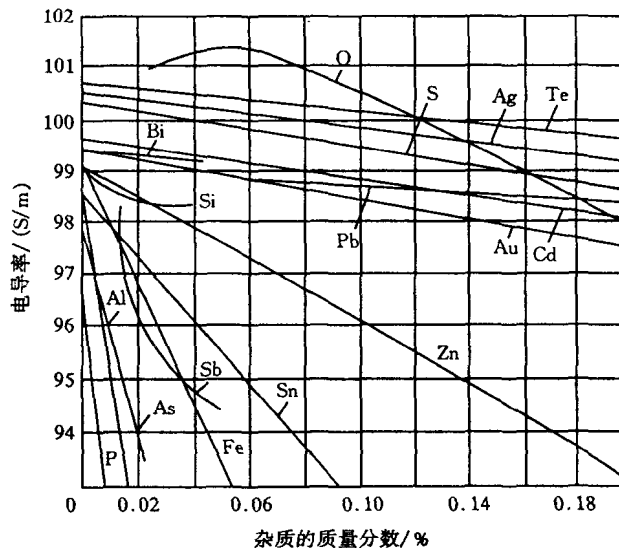


图 6-21 杂质对铜导电性的影响

高。无氧铜主要应用于电真空器件，电子管和电子仪器零件，耐高温导体，真空开关触头等。在铜中以 Zn 为主加元素的铜合金称为黄铜。青铜原来指在铜中主加 Sn 的铜合金 但现在在铜中加入 Sn, Si, P, Be, Cr, Mg, Cd 等元素制成的铜合金统称为青铜。铜中加入合金元素提高了力学性能，在力学性能要求高的情况下应用铜合金。钢芯表面包覆不低于总厚度 50% 的铜 导电和力学强度可介于铜 - 钢之间。铜表面镀锌或包覆不锈钢，提高材料的耐腐蚀性；表面镀银或包银，提高材料的电导率、抗氧化性和焊接性；表面包镍，提高材料的抗高温氧化性。

(2) 铝及其合金

铝的电导率 $\rho = 2.74 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 虽然电阻率比铜高 抗拉强度比铜低 但密度小 价格便宜 不易腐蚀，延展性和可塑性好，故以铝代替铜有很大的意义。铝表面有 Al_2O_3 膜，故不易焊接。冷加工使抗拉强度提高，但对电导率影响不大。在低温下，铝的抗拉强度、硬度和弹性模量、伸长率均会提高，且无低温脆性。杂质或合金元素使铝的电导率下降，如图 6-22 所示。但在铝中加入 Si、Mg、Fe 等元素制成铝合金可使强度提高，而电导率也不太低，如称高强度铝的 Al - Si - Mg 铝合金。加入 Zr 提高铝的耐热性，使电导率下降。如在 Al - Zr 合金中再加入微量的 Y 可增加电导率。

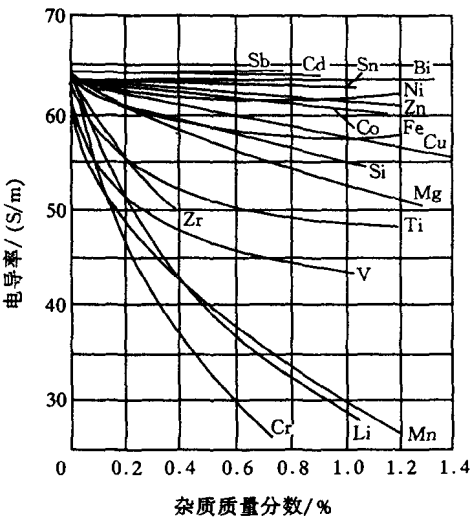


图 6-22 杂质或合金元素对铝电导率的影响

导电用铝及铝合金大部分作电线电缆的芯线，箔材在电容器中作电极用。在裸的架空线中以低碳钢做中间的芯线制成钢芯铝绞线，这样既有高的力学强度，又有足够的电导率。铝表面包铜，提高材料导电性与焊接性。

(3) 金及其合金

金的电阻率 $\rho = 2.20 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 导电性好 极强的抗腐蚀能力 但价格很贵。金合金主要是 Au - Cu, Au - Ni, Au - Pd 合金。在集成电路中常用金或金合金的膜。

(4) 银及其合金

银是纯金属中导电性最好的金属，银的电阻率 $\rho = 1.61 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。银合金主要是 Ag - Ni - Mg, Ag - Pd, Ag - W 合金，常用作接点材料。

6.2.2.2 导电高分子材料

导电高分子材料的应用取得了不少的进展，可利用其波谱性能用于电致变色、电致荧光、微波吸收、电磁屏蔽、非线性光学等方面。利用其电化学性能用于电容器、电池传感器、选择性透过性膜等。但是，目前导电高分子材料主要做导电膜或填料用于电磁屏蔽，防静电，计算机触点 复印胶辊 导电轮胎 发热 电子器件等 潜在市场用来作长距离输电导线。此类材料可分为以下两种类型：

(1) 复合型

原则上，任何高分子材料都可以作基体材料，导电填料也有很多种，如各种金属粉、炭黑、碳化钨、碳化镍等 所以按基体可以分为导电塑料 导电橡胶 导电胶黏剂等 按导电填料可以分为碳系（炭黑、石墨）金属系等。

(2) 结构型

分子结构是决定高分子材料导电的内在因素，饱和非极性结构的高分子材料本身即不能产生导电的离子，也不具备电子导电的结构条件，是最好的绝缘体。极性高分子材料极性基团虽可发生微量的本征解离，但其电阻率仍在 $10^{12} \sim 10^{15} \Omega \cdot m$ 。一般共轭体系聚合物、电荷转移络合物、金属有机螯合物和高分子电解质具有导电性，其中高分子电解质是以离子传导为主，其他三类均以电子传导为主。

6.2.3 超导材料

6.2.3.1 超导体的基本性质

(1) 零电阻效应

在某一温度下，电阻突然消失的现象称为超导现象，具有超导现象的材料称为超导体。电阻突然消失的温度被称为超导体的临界温度 T_c 。临界温度 T_c 与样品的纯度无关，与物质的种类，晶体结构压力有关。超导电性可以被外磁场所破坏，对于温度为 T ($T < T_c$) 的超导体，当外磁场超过某一数值 $H_c(T)$ 的时候，超导电性就被破坏了，称 $H_c(T)$ 为临界磁场。在临界温度 T_c ，临界磁场为零。 $H_c(T)$ 随温度的变化一般可以近似地表示为抛物线关系：

$$H_c(T) = H_{c0} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (6-18)$$

式中， H_{c0} 是绝对零度时的临界磁场。

在不加磁场情况下，超导体中通过足够强的电流也会破坏超导电性，导致破坏超导电性所需要的电流称作临界电流 $I_c(T)$ 。在临界温度 T_c ，临界电流为零。当通过样品的电流在样品表面产生的磁场达到临界磁场 H_c 时，超导电性就被破坏了，这个电流的大小就是临界电流，临界电流与温度的关系：

$$I_c(T) = I_{c0} \left(\frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (6-19)$$

I_{c0} 是绝对零度时的临界电流。

2. 完全抗磁性

人们最早发现超导态特性就是零电阻效应，但是超导体与电阻无限小的理想导体有本质的区别。测量发现，在小磁场中把金属冷却进入超导态时，超导体内的磁力线会被排斥出去，保持体内磁感应强度 B 等于零，超导体的这一性质被称为迈斯纳效应，即金属在超导状态的磁化率为：

$$\chi = \frac{M}{H} = -1, B = \mu_0(1 + \chi)H = 0$$

如图 6-23 所示。可见超导体在静磁场中的行为可以近似地用完全抗磁体来描述。迈斯纳效应否定了把超导体看作理想导体，指出超导态是一个热力学平衡状态。与怎样进入超导态的途径无关，超导电性是一种宏观量子现象。迈斯纳效应和零电阻性质是超导态的两个独立基本属性，衡量一种材料是否具有超导电性必须看是否同时具有零电阻和迈斯纳效应。

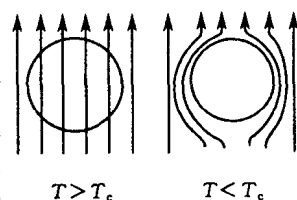


图 6-23 迈斯纳效应示意图

6.2.3.2 传统超导体的微观机制

(1) 同位素效应

超导电性转变温度 T_c 依赖于同位素质量 M^a 的现象即是同位素效应。

$$M^a T_c = \text{常数} \quad (6-20)$$

其中 $a = 0.5 \pm 0.03$ 。在给定波长的条件下，晶格振动的频率会依离子质量不同而不同。 T_c 反映电子的性质，同位素效应把晶格与电子联系起来，描述晶格振动的能量子称为声子，同位素效应明确指明了电子-声子的相互作用与超导电性有密切关系。

(2) 超导能隙

当金属处于超导态时，在费米能 E_F 附近出现一个半宽度为 Δ 的能量间隔，在这个能量间隔内不能有电子存在，人们把这个 Δ 的能量间隔叫超导能隙，能隙约 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 电子伏特。在 0K，能量处于能隙下边缘的各态全被占据，而能隙以上的各态则全空着，这就是超导基态。超导能隙的出现反映了电子结构从正常态向超导态转变过程中发生了深刻的变化，伦敦 (F. London) 称之为“电子平均动量分布的固化或凝聚”。

(3) 库柏电子对

库柏 (L. N. Cooper) 发现如果带电粒子的正则动量、机械动量与场动量之和等于零，很容易从超导电流密度的基本关系 $I_s = -n_s e^* V$ 得到伦敦方程。超导态正是由正则动量为零的超导电子组成的，它是动量空间的凝聚现象。要发生凝聚现象必须有吸引作用存在。库柏证明当电子间存在这种净的吸引作用时，费米面附近存在动量大小相等、方向相反且自旋相反的束缚态两电子 ($k \uparrow, k \downarrow$)，这种束缚态的两电子称为库柏电子对，它的总能量比两个孤立电子的总能量低。

(4) 相干长度

皮帕德 (A. B. Pippard) 证明，当电子从金属的正常区移动到超导区时，其波函数不能从它的正常态值突然转变为超导态的值。这种转变只能发生在一个距离 ξ 上， ξ 被称为相干长度。库柏对并非局限在非常小的空间里，而是扩展在 ξ 约 10^{-6}m 的空间宽度上。这里 ξ 就称为超导态相干长度，是超导体的一个特征参数，它描述了配对电子间的距离。

(5) 超导电性量子理论 (BCS 理论)

超导电性量子理论其核心是：① 电子间的相互吸引作用形成的库柏电子对会导致能隙的存在。超导体的临界场、热学性质及大多数电磁性质都是这种电子配对的结果。元素或合金的超导转变温度与费米面附近电子能态密度和电子-声子相互作用能有关，它们可以从电阻率来估计。

6.2.3.3 超导体的基本特征

图 6-24 是超导体的磁化曲线。按超导体的磁化特性，将超导体分为两类，把只有一个临界磁场 H_c 的超导体称为第一类超导体。很明显，在超导态，磁化行为满足 $\frac{M}{H} = -1$ 具有迈斯纳效应。除钒、铌、钽外，其他超导元素都是第一类超导体。第一类超导体临界磁场 $\mu_0 H_c$ 较低，一般在 0.1T 数量级，因此应用十分有限。把有两个临界磁场，即下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} 的超导体称为第二类超导体。当外磁场 H 小于 H_{c1} 时，同第一类超导体一样，磁通被完全排除超导体外，此时，第二类超导体处于迈斯纳状态，体内没有磁通穿过。当外磁场增加到 H_{c1} 和 H_{c2} 之间时，第二类超导体处于混合态，也称涡旋态。这时超导体内有部分磁通穿过，体内既有超导态部分，又有正常态部分，磁通只是部分被排出。只有当临界温度、临界磁场

和临界电流三者都高时，超导体才有实用价值。第二类超导体，其临界磁场很高，上临界磁场可达 20T，明显高于第一类超导体，是目前具有实用价值的一类超导体。

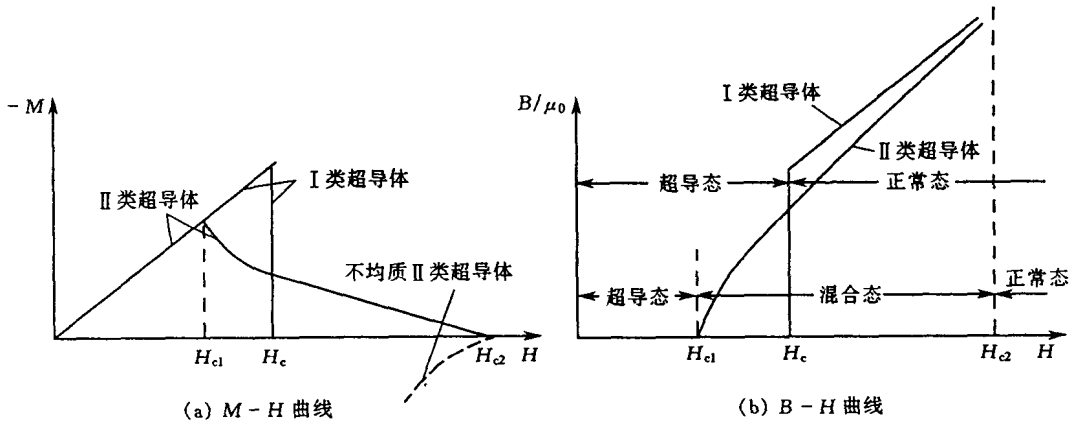


图 6-24 超导体磁化曲线示意图

6.2.3.4 超导隧道效应

在经典力学中，若两个空间区域被一个势垒分隔开，则只有粒子具有足够的能量越过势垒时，它才会从一个空间进入另一个空间区域中去。而在量子力学中，情况并非如此，粒子具有足够的能量不再是一个必要的条件，一个能量不大的粒子也可能会以一定的几率“穿过”势垒，这就是所谓的隧道效应。早在 20 世纪 20 年代就利用隧道效应原理成功解释了原子核衰变等许多现象，1957 年发明了隧道二极管，而在超导隧道效应被发现后，又开辟了新的领域。

(1) 正常电子隧道效应

被绝缘体 R 隔开的两个金属 S_1 和 S_2 组成的夹层结构 (或隧道结) 在两个金属上装上电压引线 通入电流 I 如图 6-25 所示。绝缘体通常对于从一种金属流向另一种金属的传导电子起阻挡作用，如果绝缘层足够薄，则由于隧道效应，电子具有相当大的几率穿越绝缘层。在观测绝缘体上产生的电压 V 时 如果两个金属都处于正常态时 夹层结构的电流 - 电压曲线在低压时是欧姆型的 即电流正比于电压 如图 6-26(a) 所示。若两个金属中有一个是超导体或两个都是超

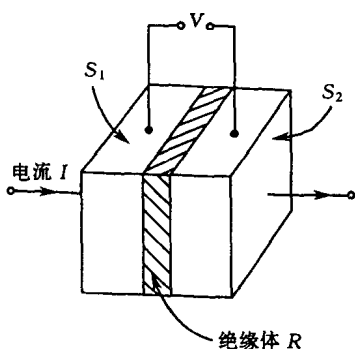
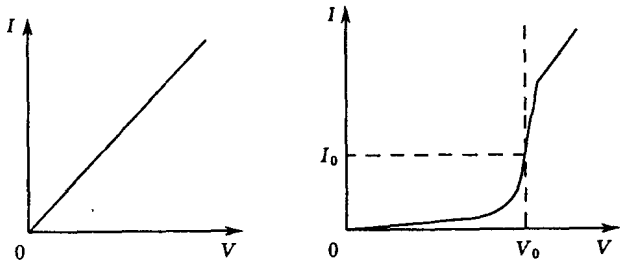


图 6-25 被绝缘体隔开的金属 S_1 和 S_2 组成的夹层结构示意图



(a) 正常金属 - R - 正常金属构成的夹层结构的电流 - 电压曲线 (b) 正常金属 - R - 超导态金属或超导态金属 - R - 超导态金属构成的夹层

图 6-26 两个金属隧道结的电流 - 电压曲线

导体时 电流 - 电压的特性曲线如图 6-26(b) 所示， I_0 是临界电流值。可用超导能隙来解释正常金属 - 绝缘体 - 超导体结以及超导体 - 绝缘体 - 超导体隧道结的超导隧道效应。

(2) 约瑟夫森隧道电流效应

上面谈到常态金属 - 绝缘体 - 超导态金属或超导态金属 - 绝缘体 - 超导态金属的夹层结构, 其隧道电流都是正常电子穿越势垒。正常电子导电, 通过绝缘介质层的隧道电流是有电阻的。这种情况, 绝缘介质厚度约几十纳米到几百纳米, 如果超导态金属 - R - 超导态金属隧道结的绝缘厚度只有 1nm 左右, 将会出现一种新的介质隧道现象, 即库珀电子对隧道效应, 电子对穿越位垒后仍将保持着配对状态。

直流约瑟夫森效应, 在不存在任何电场时, 有直流电流通过结。通过结的超导电子对电流 I 和对位相 δ 的依赖关系是:

$$I = I_0 \sin \delta = I_0 \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (6-21)$$

式中, I_0 是能够通过结的最大零电压电流, I_0 正比于迁移相互作用。

交流约瑟夫森效应, 当在结的两端施加直流电压时, 电流发生振荡, 其频率:

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar} \quad (6-22)$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 是普朗克常数, $1\mu V$ 的直流电压产生振荡的频率为 483.6MHz。上式说明当电子对穿过势垒时会放出能量为 $\hbar\omega/2eV$ 的光子。如果与直流电压同时施加一个射频电压, 则产生通过结的直流电流。

6.2.3.5 超导材料

1986 年前, 所有超导体都要在液氮冷却条件下才能“工作”。如何提高超导材料的 T_c 以及寻找高 T_c 的超导材料一直是超导研究的重点课题。1986 年 4 月柏诺兹与缪勒发现 La-Ba-Cu-O 氧化物中“可能存在高温超导电性”。发现 La-Ba-Cu-O 化合物冷到 35K 电阻开始下降到 13K 电阻完全消失。随后验证了迈斯纳 Meissner 效应的存在证实了这种化合物的超导电性。柏诺兹 (J. G. Bednorz) 与缪勒 (K. A. Muller) 的发现不仅使超导转变温度提高, 而且将超导体从金属、合金和化合物扩展到氧化物陶瓷。1993 年 5 月司麟麟 (A. Schilling) 和普特林 (S. N. Putilin) 等人合成的 Hg-Ba-Ca-Cu-O 氧化物超导体的 $T_c = 134K$ 。

(1) 常规超导体 (传统超导体)

超导元素 已发现的超导元素近 50 种, 一些元素在常压或高压下具有超导电性。另一些元素经过特殊工艺制成薄膜、电磁波辐射、离子注入等处理后显现出超导电性其中 Nb 的 T_c 最高 (9.2K)。

合金及化合物超导体 具有超导电性的合金及化合物多达几千种, 真正能实际应用的并不多, 主要有 Nb 与 Zr, Ti, Ge, Sn, Re 等形成的合金或化合物以及 V-Ru, Rh-Zr, Zr-Re, Au-Sn 等合金或化合物。

(2) 高温超导体

高温超导体有着与常规超导体相同的零电阻效应、迈斯纳效应、磁通量子化和约瑟夫森效应等超导特性。虽然 BCS 理论能解释所有这些现象的唯一理论, 但这并不意味着高温超导体就是 BCS 超导体。新型氧化物高温超导体与传统超导体比较, 都具有明显的层状的类钙钛矿型结构, 整体结构分别由导电层和载流子层组成, 这种结构组元是高温氧化物超导体所共有的, 也是超导体至关重要的结构特征。相干长度较短是所有高温超导体的本征特性, 所以不均匀性也是高温超导体的本征特性, 这将影响其物理性能和应用。超导主要发生在导电层上, 其他

层状结构组元构成了高温超导体的载流子库层，较强的各向异性以及临界温度 T_c 与载流子的浓度有很强的依赖关系。

① La系超导体是 $\text{La}_{2-x}\text{MxCuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) 氧化物超导体，晶体结构属于四方晶系，晶格常数 $a = 0.38\text{nm}$, $c = 1.32\text{nm}$ ，超导转变温度在 $20 \sim 40\text{K}$ 之间。

Y系超导体是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 氧化物超导体，由三个类钙钛矿单元堆垛而成。当 δ 在 $0 \sim 1$ 之间时，晶体结构从正交相至四方相的渐变过程。正交相中有两个超导转变台阶，在 $0 < \delta < 0.15$ 时 超导转变温度 $T_c = 90\text{K}$ 。当 $0.25 < \delta < 0.45$ 时 超导转变温度 $T_c = 50 \sim 60\text{K}$ 。随着 δ 值的增加，结构由正交转变为四方， T_c 逐渐降低。当 $0.6 < \delta < 1.0$ 时， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 晶体是非超导四方相，显示出反铁磁性。

③ Bi系超导体是 Bi-Sr-Ca-Cu-O 氧化物超导体，晶体结构可看成四方晶系，体心点阵。Bi系超导体中 Bi-Sr-Cu-O 体系中超导转变温度为 $7 \sim 22\text{K}$ 的超导体。在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中 $T_c = 110\text{K}$ 和 85K 的多晶样品。

④ Tl系超导体是 Tl-Ba-Ca-Cu-O 氧化物超导体，有与 Bi系超导体晶体结构类似的四个超导相，由 Tl 替换 Bi, Ba 替换 Sr 超导转变温度比 Bi系超导体有不同程度的增加。

⑤ Hg系超导体是 Hg-Ba-Ca-Cu-O 氧化物超导体，是目前所发现的超导转变温度最高 $94 \sim 134\text{K}$ 的超导体。晶体结构是四方系简单点阵。

⑥ 无限层超导体 其成分通式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+y}$, $\text{AB}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+y}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Tl}; \text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}$) 由很多的 Cu-O , Sr 层堆垛而成，制备是在非常苛刻的高温和高氧压的条件下完成的，依靠不同的制备方式能得到 $T_c = 40\text{K}$ 的 P 型和 $T_c = 90\text{K}$ 的 N 型超导体。

⑦ $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 系超导体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 系是四方晶体结构的氧化物超导体，转变温度 T_c 虽然只有 24K ，但因含稀土元素，载流子的来源对研究超导机制有重要意义。

⑧ 其他类型的超导材料 主要有金属间化合物 (R-T-B-C) 超导体，如： ErRh_4B_4 , $\text{Pb-Mo}_6\text{S}_8$, YNi_4B , $\text{YNi}_2\text{B}_3\text{C}_{0.2}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 等。 PbMo_6S_8 的超导转变温度最高 $T_c = 14.7\text{K}$ 。有机超导体和碱金属掺杂的 C_{60} 超导体，如： $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$ 等，超导转变温度可达 $T_c = 12.4\text{K}$ 。重费米子超导体如： CeCu_2Si_2 , UBi_3 , UPt , URu_2Si 。重费米子超导体的超导转变温度都比较低在 2K 以下。

6.2.3.6 超导材料的应用

超导体的零电阻效应显示了其无损耗输送电流的性质，虽然，超导材料广泛的应用还需解决较高的临界温度和临界电流以及应用技术方面的很多问题，但是人们仍努力尝试着使它获得更多的应用。

(1) 低温超导材料的应用

在强电方面的应用，超导电性首先得到应用的是第二类超导体，它能承受很强的磁场，用它来作导线。最常用的是 Cu 或 Al 为基的多芯 NbTi 合金复合超导线，每年生产数百吨 NbTi 合金，产值几百亿美元。按照青铜法制备的 Nb_3Zn 合金线材在 1T 磁场下，输运电流密度达 10^3A/mm^2 以上。超导线圈主要用在 高能物理受控热核反应和凝聚态物理研究的强场磁体 ②NMR 装置上提供 110T 的均匀磁场 ($B_0 = \mu_0 H$)；制造发电机和电动机线圈；④高速列车上的磁悬浮线圈；⑤轮船和潜艇上的磁流体和电磁推进系统等。在弱电方面的应用，用于超导量子干涉仪 (Squid) 测量微小磁通的变化，可以探测磁通量 $10^{-6}\Phi_0\text{Hz}^{1/2}$ 的微小变化 可应用于生物磁学。用于计算机上，开关速度可达 10^{-12}s 量级，损耗在皮克瓦范围。利用此特性可

以开发新的电子器件。

(2) 高温超导体的应用

虽然高温超导体具有较低的表面电阻，较高的工作温度，可以与集成电路结合用于研制新器件，但强烈的各向异性、短的相干长度、不均匀性、在晶界上存在弱连接等固有的弱点给应用带来困难。目前主要用在高温超导无源微波器件、滤波器、谐振器、延迟线等应用方面进行尝试。②美国海军实验室进行高温超导电机的实验研究；③日本、美国超导公司(ASC)在传输电缆、传输变压器、电机、限流器和储能器方面进行研试。日本住友制出长1200m的长带，临界电流 I_c 达 $1.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ；500m长带，临界电流 I_c 达 $2.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ；高温超导电缆终端装置、大地磁探测、心磁测量、扫描显微镜、无损探伤等方面应用取得令人鼓舞的成果。

6.2.4 电阻材料

6.2.4.1 精密电阻合金

精密电阻合金一般具有较恒定的高电阻率，电阻率随温度变化小，即电阻温度系数TCR小，电阻值高，随时间变化小。对Cu的热电势 E_{Cu} 低，力学性能和加工性能好，容易焊接，耐腐蚀、抗氧化，有一定的耐热性，常用于制作标准电阻器等。表6-4中列出了具有代表性的精密电阻合金，从表中看到它们分属于下列不同成分的合金系：

(1) Cu-Mn系合金

Cu中加入Mn可提高电阻率 ρ ，降低TCR，但 E_{Cu} 增加。具有负的电阻温度系数，图6-27和图6-28是Mn对Cu-Mn系二元合金的电阻率 ρ 和电阻温度系数 α 、二次电阻温度系数 β 和热电势 E_{Cu} 的影响曲线。加入Ni降低合金对Cu的热电势，改善电阻温度系数，提高耐蚀性，还可加入少量的Fe、Si、Sn、Ge、Ga等元素改善合金的性能。最广泛使用的典型合金是锰铜或称锰加宁合金。

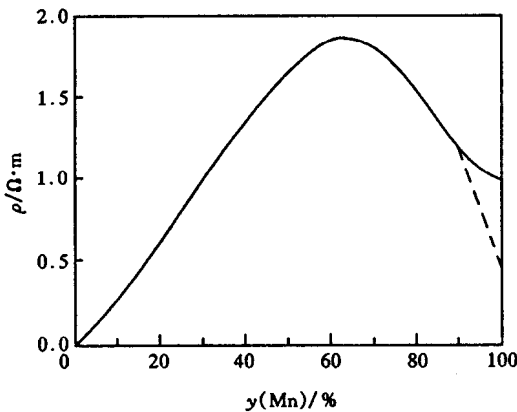


图 6-27 Mn含量对 Cu-Mn 合金电阻率的影响

(2) Cu-Ni系合金

Cu和Ni可形成连续固溶体，可在广泛成分范围内选择电阻合金，典型合金是康铜。康铜的电阻-温度曲线的线性度比锰铜好，可以在较宽的温度范围内使用。最高使用温度可达400℃。耐热、耐蚀性均比锰铜好，但对铜的热电势大。可加入Mn、Si、Be等元素提高康铜的耐热性能，并可控制电阻温度系数。

表 6-4

具有代表性的精密电阻合金

合金系	合金名称	化学成分的质量分数/%	电阻率 $/(\mu\Omega\cdot\text{m})$	电阻温度系数 $/(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	热电势 $/(\mu\text{V}/^{\circ}\text{C})$
Cu-Mn 系	锰铜	Mn12Ni2Cu 余	0.43	$\alpha_{20} = \pm 10$	$E_{\text{Cu}0} \leq 1$
	新康铜	Mn12Al4Cu 余	0.45	$\alpha_{20} = \leq 5$	$E_{\text{Cu}20} = -(0.35 \sim 0.4)$
	锗锰铜	Mn5.0~7.0Ge5.56.5Cu 余	0.4~0.44	$\alpha_{20-70} = \pm 3 \sim \pm 10$	$E_{\text{Cu}20-70} \leq 1.7$
Cu-Ni 系	康铜	Ni40Cu 余	0.48	$\alpha = \pm 40$	$E_{\text{Cu}} = -45$
	尼凯林	Ni30Mn3Cu 余	0.4	$\alpha = 110 \sim 200$	$E_{\text{Cu}} = -20$
	德银	Ni54~62Zn24~27Cu 余	0.34	$\alpha = 330 \sim 360$	$E_{\text{Cu}} = 14.4$
Ni-Cr 系	6J20	Cr20Ni 余	1.8	$\alpha > 100$	$E_{\text{Cu}} = 4$
	6J22	Cr19~21Al2.5~3Fe2~3Ni 余	1.33	$\alpha = \pm 20$	$E_{\text{Cu}} < 2.5$
	6J23	Cr19~21Al2.5~3Cu2~3Ni 余	1.33	$\alpha = \pm 20$	$E_{\text{Cu}} < 2.5$
Fe-Cr 系	坎塞尔	Cr20Al4.5Co0.5Fe 余	1.35	$\alpha = \pm 20$	$E_{\text{Cu}} = 3.5$
	D 合金	Cr11Al8.5Co0.5Fe 余	1.55	$\alpha_{20} = 5$	$E_{\text{Cu}} = 3.75$
	Fe-Cr-Al-II	Cr15.5Al6.5 余	1.38	$\alpha_{20} = \pm 10 \sim \pm 20$	$E_{\text{Cu}} \approx 0$
Mn-Ni 系		Ni33Mn 余	1.88	$\alpha_{20} = \sim 0$	
		Ni28Cu5Mn 余	2.20	$\alpha_{20} = -29$	$E_{\text{Cu}} = -0.12$
		Ni30Cu10Mn 余	2.05	$\alpha_{20} = -100$	
Pt 系		Ir20Pt 余	0.32	$\alpha_{0-100} = 850$	$E_{\text{Cu}0-100} = 6.1$
		Ru10Pt 余	0.42	$\alpha_{0-100} = 30$	$E_{\text{Cu}0-100} = 1.4$
		Rh10Ru5Pt 余	0.31	$\alpha_{0-100} = 700$	$E_{\text{Cu}0-100} = 0.3$
Pd-Ag 系		Ag40Pd 余	0.42	$\alpha_{0-100} = 30$	$E_{\text{Cu}0-100} = -42$
		Ag36Cu4Pd 余	0.42	$\alpha_{0-100} = 70$	$E_{\text{Cu}0-100} = -33$
		Ag40Re2Pd 余	0.47	$\alpha_{0-100} = 140$	$E_{\text{Cu}0-100} = -33 \sim 37$
Pd-Au 系		Au40Mo5Pd 余	1.00	$\alpha_{0-100} = 120$	
		Au57Cr5Pd 余	0.72	$\alpha_{0-100} = 12$	$E_{\text{Cu}0-100} = -35$
		Au38Fe11Al1Pd 余	2.30	$\alpha_{0-100} = \sim 0$	$E_{\text{Cu}0-100} = \approx 0$
Ag-Mn 系		Mn8.8Ag 余	0.28	$\alpha_{0-100} = \sim 0$	$E_{\text{Cu}0-100} = 2.5$
		Mn9Sn7Ag 余	0.43	$\alpha_{0-100} = 0.1$	$E_{\text{Cu}0-100} = -0.4$
		Mn8.8Sb1Ag 余	0.34	$\alpha_{0-100} = -0.2$	$E_{\text{Cu}0-100} = 2.2$

(3) Ni-Cr 系合金

Ni-Cr 系合金是在 Ni-Cr 系电热合金基础上开发的改良型电阻材料, 具有高的电阻, 更宽的使用温度, 电阻温度系数小, 耐热性良好, 耐蚀更佳, 易于拉丝的电阻材料, 焊接较困难。

(4) Fe-Cr-Al 系合金

Fe-Cr-Al 系合金是在电热合金基础上发展起来的。通过调整 Al, Cr 可以使电阻合金的电阻温度系数从正值到负值的变化。因此可以制出电阻温度系数较小的精密电阻合金。但加工性能差, 焊接性能不好。

(5) 贵金属系精密电阻合金

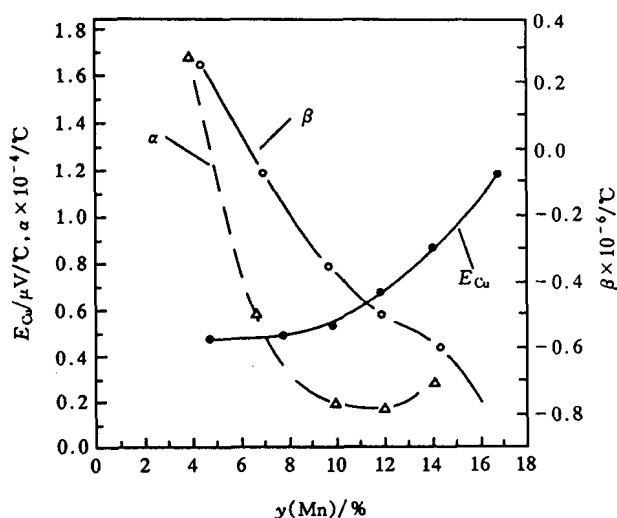


图 6-28 Mn 含量对 Cu-Mn 合金电阻温度系数 α , β 和热电势 E_{Cu} 性能的影响

贵金属精密电阻合金耐腐蚀、抗氧化、接触电阻小、电阻温度系数小、稳定性好。用于制作特殊场合使用的高稳定性精密电位器和电阻器。

(6) 膜电阻材料

膜电阻材料通常指体积小、重量轻、便于混合集成化、性能好、可靠性高、常用于电子电路中的厚膜电阻和薄膜电阻材料。

厚膜电阻材料 是由粒度为 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的金属、金属氧化物、金属盐类、为导体粉料与粒度为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的硼硅铅等系的玻璃粉料，以及与松节油、醋酸丁基卡必醇等有机载体，乙基纤维素、消化纤维素等增稠剂、流动控制剂、表面活性剂等混合压制成型后，经过高温烧制而成。包括由 Pd-Ag , RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 等为导体粉料制成的贵金属化合物系厚膜电阻；由 LuO-CuO , CdO , In_2O_3 , Ti_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , MoO_3 等为导体粉料制成的金属化合物系厚膜电阻；以 MoSi_2 , Ta_2N , WC , LaB_6 等为导体粉料制成的难熔金属化合物系厚膜电阻；以树脂和炭黑为主要原料，经过加热固化制成的聚合物系厚膜电阻（PTF 厚膜电阻）。

薄膜电阻材料 金属与合金的薄膜电阻是采用真空镀膜或溅射制成的。其特点是电阻率高，电阻温度系数可以控制得很小，其性能与材料种类、制作工艺和结构密切相关。

铬膜：是最早用做薄膜电阻材料的，铬薄膜电阻应用的量较多。由 Ni-Cr 系制成的薄膜电阻电阻温度系数小、稳定性好、噪声系数小、制作工艺简单。

Ta 系合金薄膜电阻： Ta-N , Ta-Al , Ta-Si 等，具有自钝化性，可用阳极化法调整阻值，能用同种材料制成薄膜电阻和电容，使二者的温度系数相互补偿。

金属陶瓷系薄膜电阻 主要是由 Cr-SiO_2 , Ti-SiO_2 , $\text{Au-SiO(SiO}_2)$ 等金属和氧化物绝缘体所构成的，是经真空蒸发或溅射，随后适当的热处理制成的。其特点是电阻率高，高温稳定性好。

碳薄膜电阻 将碳氢化合物在真空下高温分解制成的，化学稳定性较高，电阻率较大，工艺简单，但电阻温度系数较差，工作温度必须低于 150°C 。

硼碳薄膜电阻：由硼有机化合物在真空下高温分解制成的。

硅碳薄膜电阻：在真空下高温分解碳氢化合物和硅有机化合物制成的，它们的电阻温度系数、耐热性比碳薄膜电阻好。

金属氧化物薄膜电阻：用高温水解法制得的，主要是 SnO_2 薄膜电阻。其耐热性高，化学稳定性和力学性能好，但在直流下易发生电解。

6.2.4.2 电阻敏感材料

指受工作环境的影响其电阻发生变化，用于制作通过电阻变化获取系统信息的元器件的材料。

(1) 应力敏感电阻（压敏电阻）

电阻值对应力敏感的材料，利用材料的电阻值随作用应力的变化发生变化的性质，将材料制成丝或薄膜用于制作各种应力敏感器件。根据电阻应变测试技术的要求合金应满足具有高的、稳定的电阻率，在工作范围内具有低的、稳定的电阻温度系数，且电阻和温度成线性关系；具有大的应变灵敏系数，在较大范围内为常数，且不随温度变化；线胀系数不小于被测零件的线胀系数 滞后小 疲劳强度大 在工作范围内弹性应变极限大 抗高温氧化、蠕变小 加工性和焊接性好等。

金属类有 Cu 基，如康铜；Ni 基 Ni-Cr 改良型合金，如 6J20、6J22；Ni-Mo 系，如 Yc33；Fe-Cr 系，如 4Yc3 和 4Yc4；贵金属基，如 Pt-W、PtPdMo 等。

表 6-5 列出了部分应变电阻合金的适应温度范围及其性能。

表 6-5 部分应变电阻合金的适应温度范围及其性能

使用温度范围 /℃	合 金	电阻率 ρ /($\Omega \cdot \text{m}$)	电阻温度系数 α /($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	对铜的热电势 E_{Cu} /($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	灵敏度系数 K /%
-200 以下	NiMo22AlV	1.0~1.5	<30	<8	2.2±0.05
	FeCr13Al5VMo	1.44~1.46	-2~-20		2.1
-200~-10	NiMo23CrAl	1.1~1.6	<30	<8	2.2±0.05
	YC-33	1.5~1.6	<20	<8	2.1
	6J22	1.37~	3.5~	<0.25	1.8~2.0
	4YC3	1.36~1.42	1.62	-3.35	2.0~2.8
	4YC4	1.42~1.5	<3	3.28	7.2
	应变康铜	0.49	±20	≤2	2.0
-10~200	6J22	1.37~	3.5~	<0.25	1.8~2.0
	NiMo23CrAl	1.1~1.6	<30	<8	2.2±0.05
200~500	NiMo23AlV	1.0~1.5	<30	<8	2.2
	YC-33	1.5~1.6	<30	<8	2.1
	6J22	1.37~	3.5~	<0.25	1.8~2.0
	4YC3	1.36~1.42	1.62	-3.35	2.0~2.8
500 以上	4YC4	1.42~1.5	<3	3.28	7.2
	FeCrAl 合金	1.60~1.65	10~13	~	2.0~2.1
	Pt-W 合金	63~77	139~227	6.1~6.5	3.0~3.5
	PtWReNi 合金	80~84	82~88	3.3~3.9	2.3~2.8

陶瓷类 主要是氧化锌压敏电阻陶瓷材料，是在氧化锌 ZnO 中加入 Ba_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CoO 、 MnO 、 Cr_2O_3 稀土氧化物制得，属半导体性质的应变电阻。

(2) 热敏电阻

利用其电阻随温度稍微变化而剧烈变化的特性制成的元器件，如广泛使用的限流线和感温元件，用以保护设备和传递温度信号，以及进行检测和控制等。要求热敏电阻材料电阻率较

小 大的正电阻温度系数 电阻-温度曲线的线性度好,电性能的时间稳定性好,有一定的抗氧化性和耐腐蚀性。加工性能好 资源丰富 价格便宜。

金属类 限流线:当限流线通过大电流而发热,温度升高,电阻急剧增大,电流迅速下降 当电流达到某一定值时 自动开关切断电路 从而限制电流的增加 是一种限流元件 本身不能断开电路,而是通过它使电路中的自动开关起作用来断开电路,使开关限制短路电流的能力加大,提高自动开关的分断能力。 Fe 价廉 应用的最多 其次有 Co 和 Ni 。为克服纯 Fe 易生锈的缺点 在 Fe 中加入少量的 $\text{Co}, \text{Cu}, \text{W}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等元素制成合金 如 $\text{Fe}-\text{Co}(35\% \sim 61\%)$ 合金等。

感温材料:利用材料的电阻与温度呈一定函数关系的性质制成温度传感器,用于温度测量和检测仪表。工业上大量使用的是 $\text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ni}$ 其他是 $\text{Fe}, \text{W}, \text{Rh}-\text{Fe}$ 合金。

陶瓷类 指 PTC 和 NTC 热敏电阻陶瓷材料,属半导体陶瓷。有二元系的 $\text{MnO}-\text{CuO}-\text{O}_2$, $\text{MnO}-\text{CoO}-\text{O}_2$, $\text{MnO}-\text{NiO}-\text{O}_2$ 三元系的 $\text{MnO}-\text{Cu}-\text{Ni}$, $\text{MnO}-\text{Co}-\text{Ni}$, $\text{MnO}-\text{Cu}-\text{Co}$; 氧化钒(VO_2) 基陶瓷限流陶瓷热敏电阻材料,在 67°C 左右电阻率突变,降低 3-4 个数量级 可用于控温、报警、过热保护等。

(3) 湿敏电阻陶瓷材料

指随湿度不同,材料的电阻发生变化的一类陶瓷材料,主要是低温烧结型的 $\text{Si}-\text{NaO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Si}-\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 半导体陶瓷材料 和高温烧结型的 $\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$, ZnCr_2O_4 半导体陶瓷材料,利用材料的这种性质制成测量信息的元器件。

(4) 气体敏感陶瓷电阻

指材料的电阻对气体种类不同、气体量不同而发生变化的一类半导体陶瓷材料,利用这种性质制造如制成测量信息的元器件,如电子鼻。有氧化锡 SnO_2 系,最高灵敏度温度 300°C ; 氧化锌 ZnO 系,最高灵敏度温度 450°C ; 氧化铁系,灵敏度不如氧化锡 SnO_2 系、氧化锌 ZnO 系。还有氧化钛系 氧化钴系 氧化镍等系。

(5) 光敏电阻

指具有电阻特性随光照的种类与强度的变化而变化一类材料,用于制作电位器或测光仪。常用的材料有 CdS 和 PbS 等。

6.2.4.3 电热材料

电热材料是根据通电导体释放热量的焦耳-楞次定律,用做加热元件的材料。其要求电阻率大 电阻温度系数低 在使用温度范围内电阻没有突变 电性能长期稳定 具有较高的抗氧化性及各种气氛的耐蚀性,容易加工,具有一定的高温强度等。

(1) 金属类

纯金属类 纯金属 Pt 不易氧化,一旦氧化会影响寿命 最高可达 1600°C 纯金属 W 和纯金属 Mo 需在惰性气体、真空或氢气中使用, W 最高使用温度可达 2400°C 纯金属 Mo 最高使用温度可达 1800°C 纯金属 Ta 需在惰性气体或真空中使用,最高使用温度可达 2200°C ;但它们通常使用的温度是在 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 。

$\text{Ni}-\text{Cr}$ 系合金 $\text{Ni}-\text{Cr}$ 系合金随 Cr 含量不同,氧化性能不同, Cr 含量在 15% 以上,性能良好。代表性的 $\text{Ni}80\text{Cr}20$ 合金 在高温下不软化 强度高 长时间使用时 永久性伸长率很小,因而获得广泛应用。

③ $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Al}$ 系合金 耐热性随 Al, Cr 含量增加而增加,但硬度和脆性均增加,使工艺

性恶化，高温使用易产生脆性，长时间使用时，永久性伸长率较大。

④ Cu-Ni 系合金 这类合金适用于在较低的温度下使用，如康铜。在 400~500℃ 以下可用 Cu-Ni 系合金制作温床线。

表 6-6 列出常用金属类高温电热合金。

表 6-6 常用金属类高温电热合金

元 素 合 金 系	Cr/ % (质量 分数)	Ni/ % (质量 分数)	Fe/ % (质量 分数)	Al/ % (质量 分数)	Mn/ % (质量 分数)	C/ % (质量 分数)	最高工作温度 /℃	炉内气氛
Ni-Cr	20~22	余	<1.5		0~2		1100~1150	水蒸气, 碳化氢, N ₂
	20	余	8		2		1050~1100	水蒸气, N ₂
	30~33	余	11~15		2~3		1200~1250	水蒸气, N ₂
Fe-Cr-Al		16~18	余	4.8~6.5		<0.05	1100~	碳化氢, CO, CO ₂
		23~27	余	4.5~7.0		<0.05	1250	碳化氢, H ₂ S, SO ₂
		40~50	余	7.5~12		<0.05	1350	
		65~68	余	7.5~11.5		<0.05	1500	

(2) 非金属材料

石墨 石墨的导电、导热性好，适于在还原气氛或真空中应用，使用温度可高达 3000℃。

碳化硅 碳化硅属陶瓷类，先把石英、碳、木屑在电弧炉中合成碳化硅粉，再采用粉末压制法制得，使用温度可达 1500~1700℃。

二硅化钼 二硅化钼属陶瓷类，先把石英、钼粉合成碳化硅粉，再采用粉末压制法制得，使用温度可达 1600~1700℃。它可以应用在太阳能电池中的透明电极和抗反射层。飞机、轮船、车辆的挡风玻璃上的镀膜 (0.4~1.2W/cm²) 通过加热防止玻璃上结霜。

6.2.4.4 热电材料

热电材料是利用其热电性的材料。对金属热电性材料是利用两种不同的金属或合金构成闭合回路，当两接点处温度不同时，在回路中便产生电动势的塞贝克效应原理，组成热电偶用以测量温度。而对半导体热电材料则可利用其塞贝克效应、珀耳帖效应及汤姆逊效应制作热能转换为电能，反之用电能加热或制冷。对热电偶材料的要求是具有高的热电势，微分热电势大，热电势与温度的关系呈单值最好是线性关系，电阻温度系数低，稳定性和一致性好，保持热电势在测量中稳定，测量温度范围宽；具有良好的高温抗氧化性，在高温下不发生再结晶或蒸发现象；加工性好，价格便宜。一种材料能完全达到上述要求比较困难，一般根据使用温度和环境选择热电偶材料。在技术上选择熔点高、抗氧化性强、重复性较好的铂 Pt 作为标准热电偶材料。表 8-7 列出我国常用的热电偶材料及技术条件等，这些热电偶材料可归结为三类：

(1) 非贵金属类

非贵金属类的热电材料有 NiCr-NiSi 合金，NiCr-NiAl 合金，Fe-康铜，Cu-康铜。

(2) 贵金属类

贵金属类热电材料有 Pt-PtRh 合金，PtRh-PtRh 合金，Ir-IrRh 合金。

(3) 低温热电偶材料

一般在 400℃ 至室温以下使用，有 Cu-康铜，Fe-NiCr 合金，Fe-康铜。

表 6-7 列出了我国常用的热电偶材料。

表 6-7 我国常用的热电偶材料

热电偶	分度号	正极代号	名义成分/% (质量分数)	负极代号	名义成分/% (质量分数)	使用最高温区/℃		分度表 温区/℃	标准号
						长期	短期		
铂铑 30 - 铂铑	B	BP	Pt30Rh	BN	Pt6Rh	1600	1800	0~1820	GB2902 - 82
铂铑 15 - 铂	R	RP	Pt13Rh	RN	100Pt	1400	1600	- 50~ 1769	GB1598 - 86
铂铑 10 - 铂	S	SP	Pt10Rh	SN	100Pt	1300	1600	- 50~ 1769	GB3772 - 83
镍铬- 镍硅	K	KP	Ni10Cr	KN	Ni3Si	1200	1300	- 270~ 1373	GB2614 - 85
镍铬- 康铜	E	EP	Ni10Cr	EN	Cu45Ni	750	900	- 270~ 1000	GB4993 - 85
铁- 康铜	J	JP	100Fe	JN	Cu45Ni	600	750	- 270~ 1200	GB4994 - 85
铜- 康铜	T	TP	100Cu	TN	Cu45Ni	350	400	- 270~ 400	GB2903 - 82
镍铬- 金铁	NiCr-AuFe	Ni10Cr	Ni10Cr	AuFe	Au0.07Fe	0	-	- 273.5 ~0	GN2904 - 82
铜- 金铁	Cu-AuFe	Cu	100Cu	AuFe	Au0.07Fe	0	-	- 270 ~0	GB2904 - 82
镍铬硅- 镍硅	N	NP	Ni14.5 Cr1.5Si	NN	Ni4.5Si	1200	1300	- 270~ 1300	ZB05004 - 88
钨铼 3- 钨铼 25	WRe3- WRe25	WRe3	W3Re	WRe25	W25Re	2300	-	0~2315	ZB05003 - 88
钨铼 5- 钨铼 26	WRe5- WRe26	WRe5	W5Re	WRe26	W26Re	2300	-	0~2315	ZB05003 - 88

6.2.4.5 电触头材料

电触头是用于电路通断或连接的导电元件，如开闭触头、固定触头、滑动触头等。按工作电流的负荷大小分为强电、中电、弱电电触头。电力工业中用的多是强电和中电电触头，而仪器仪表、电子装置、计算机等设备中的电触头是弱电电触头。对电触头材料的主要要求是两个接触元件在接触部位产生的接触电阻恒定，工作可靠，这是接触材料的最基本性能参数，与接触材料本身的电阻率、硬度、接触压力、接触元件的几何形状与尺寸、表面光洁度等有关。还要使用寿命长。

(1) 小功率用电触头材料

通过触头的电流和电压小，均在生弧电流和电压以下，接触压力小。用于制作各种连接器、微型开关、微型继电器、电位器、晶体管座、集成电路插座、微机电刷和导电环。有金及其合金 铂合金 钼合金 银及其合金 钨及其合金等。

(2) 大、中功率用电触头材料

大、中功率电触头的工作条件比较恶劣，工作电流和电压都在生弧极限电流与极限电压以上，经常处于电弧的高温作用下，接触压力大。要求电触头材料导电、导热性好，抗电弧侵蚀能力强等。有银、钨、铜及其合金，如银-镍、银-钨合金、钨-铜钨钼合金、铜钨钼合金、银-氧化钨、铜-石墨、银-碳化钨等。

6.3 弹性材料

6.3.1 金属与合金的弹性和滞弹性

6.3.1.1 金属与合金的弹性

(1) 弹性变形的机制

在外力作用下，物体的形状和尺寸发生变化的现象称为变形。物体具有恢复形变前的形状和尺寸的能力称为弹性，它是原子间结合力的反映。金属晶体相邻原子间存在两种相互矛盾的引力和斥力，引力是长程力，它尽量使原子相互靠近，斥力力图使原子相互分开。引力和斥力随原子间距离而变化 图 6-29 为原子间引力、斥力、合力和原子间相互作用位能随原子间距离变化曲线。在无外力作用时，两原子间距离是 r_0 时 斥力与引力平衡 合力为位能最低 原子处于稳定零状态。当物体受压力作用时，原子间距离缩短 $r < r_0$ 。由于斥力是短程力，斥力的增加比引力快，所以斥力大于引力，破坏了原来的平衡状态，使位能增加，状态不稳定，原子间距的变化使物体产生宏观变形。去掉外力后，斥力使原子回到原来的平衡位置，宏观上变形恢复。当物体受到拉应力时为类似的情形。在弹性范围内，物体发生的变形称为弹性变形，弹性变形是可逆的。用弹性模量表明材料的这种性质，对于各向同性的理想弹性体：

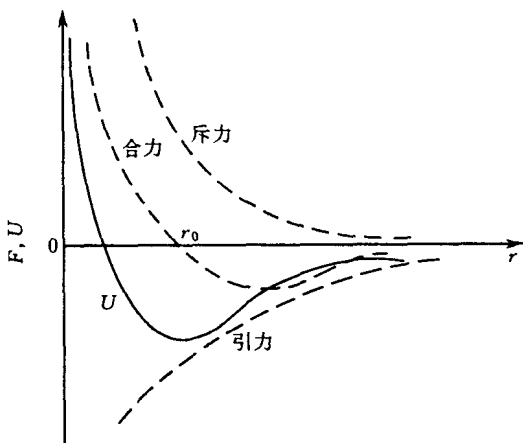


图 6-29 原子间相互作用力 F 、位能 U 与原子间距离 r 的关系

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (6-23)$$

或

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (6-24)$$

$$E = 2G(1 + \mu) \quad (6-25)$$

这里的 σ 是拉（或压）应力， τ 是切应力，它们的单位是帕斯卡（Pa）， ϵ 是拉（或压）应力的应变， γ 是切应变， μ 为泊松比， G 是切变模量。

弹性模量随温度的变化而变化，用弹性模量的温度系数 β_E (β_G) 表示：

$$\beta_E = \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} \quad (6-26)$$

或

$$\beta_G = \frac{1}{G} \frac{dG}{dT} \quad (6-27)$$

表示温度变化 1 时弹性模量的相对变化，单位是 $1/^\circ\text{C}$ 。当材料用作频率元件时，则要求频率温度系数 β_f 满足：

$$\beta_f = \frac{1}{f_0} \frac{df}{dT} \quad (6-28)$$

$$\beta_E = 2\beta_f - \alpha \quad (6-29)$$

表示材料的共振频率随温度的变化，单位是 $1/^\circ\text{C}$ 这里 α 是材料的膨胀系数。

(2) 弹性极限

如果物体受力后发生了塑性变形，去除外力后不能恢复到原来的形状，从弹性变形过渡到塑性变形，或去掉外力后不保留残余变形的最大应力称为弹性极限，是衡量材料最大弹性变形抗力的指标 用 σ_e 表示。

6.3.1.2 金属与合金的滞弹性

(1) 滞弹性

实际的弹性体，在弹性范围内的形变，由于其内部发生的某些物理过程，使得应变不仅与应力有关，而且与时间有关，这种现象称为滞弹性。这种实际弹性体也称为滞弹性体，所表现出来的应力、应变的弹性不完整性行为可用下面的方程描述。

$$\sigma + \frac{d\sigma}{dt}\tau_\epsilon = E_R \left(\epsilon + \frac{d\epsilon}{dt} \right) \quad (6-30)$$

式中 E_R 为弛豫模量， t, σ, ϵ 分别为时间、应力和应变， τ_ϵ 是在应变 ϵ 恒定条件下，应力弛豫到接近平衡值的时间，称为应力弛豫时间， τ_σ 是在应力 σ 恒定条件下，应变弛豫到接近平衡值的时间，称为应变弛豫时间。图 6-30 示出这种弹性体在恒定应力 σ_0 的快速作用下 应变与时间的关系曲线。加载瞬时产生应变 ϵ_1 经过时间 τ_1 产生应变 ϵ_2 。在卸载瞬时恢复应变 ϵ'' 去掉载荷后余下应变 ϵ'' 经过 τ_2 后才逐渐恢复。滞弹性行为表现形式取决于材料受力的大小和作用频率。在大应力和低频交变应力作用下，即静态应用条件下，具有应变变化落后于应力变化的弹性后效现象 对应于同一应力 σ_0 在单向加、卸载过程中有不同的应变 ϵ_1 和 ϵ_2 ， $\epsilon_2 - \epsilon_1$ 即是这种单向缓慢加载条件下的弹性滞后 如图 6-31 所示。在应变保持恒定的条件下，应力随时间延长而减小的应力松弛现象和弹性模量随加载时间延长而降低等现象都是滞弹性的表现。

(2) 内耗

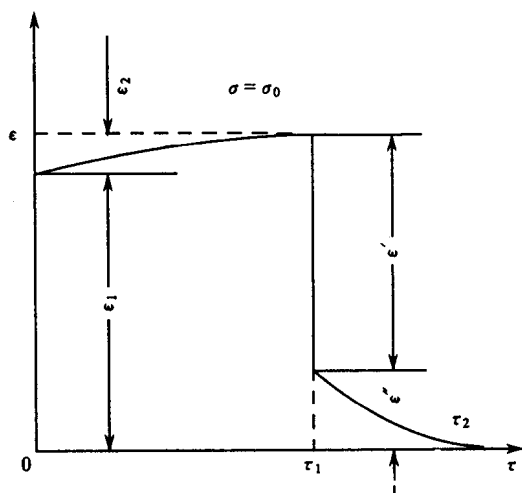


图 6-30 恒定应力快速作用下的应变与时间的关系

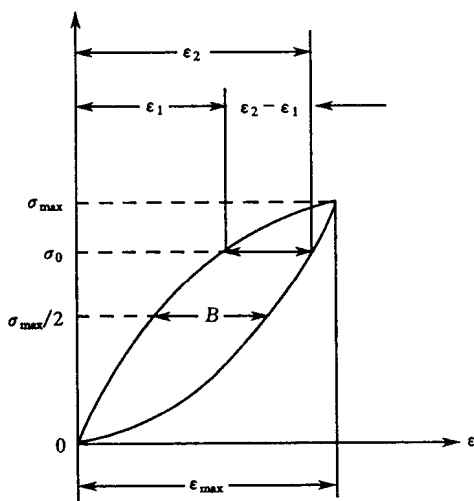


图 6-31 弹性滞后的示意图

自由振动的固体，即使在与外界完全隔离的条件下，它的机械能也会转换为热能，使振动逐渐停止。对于强迫振动，外界必须不断供给能量才能保持其振动。这种由于内部原因使机

机械能消耗的现象称为内耗。内耗是在周期性振动时物体滞弹性的表现，是由于缺陷、位错、热、磁、电性质等引起的。 φ 为周期变化的应变落后于周期变化的应力的角度，称为滞后角。振动一周所损失的能量为 $\Delta W = \oint \sigma \cdot d\varepsilon = \pi \varepsilon \sigma \sin \varphi$ 应力变化一周时外力所作的总功为 $W = \frac{1}{2} \varepsilon \sigma$ 则 $\frac{\Delta W}{W} \approx 2\pi \sin \varphi \approx 2\pi \varphi$ 定义

$$\varphi \approx \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{Q} \approx \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{6-31}$$

为内耗， φ 也是度量内耗大小的量。 Q 称为品质因数，材料不同， Q 值不同，不同的用途需要不同 Q 值的材料。一些精密仪器仪表的弹性或频率元件为提高其精度和灵敏度，要求材料的内耗小，以减少能量的损耗，而为了减振、降低噪声则需要材料具有大的内耗值。

6.3.2 弹性材料

普通弹性材料是指通用弹簧钢，功能材料所指的弹性材料是用于仪器仪表、精密机械中，具有某些特殊性质的弹性材料。弹性合金一方面要求有大的储能能力，另一方面要求具有低的阻尼、高能量传输能力。而减振合金则要求对机械振动有很强的衰减作用，吸收振动能，减轻振动，降低噪声。

6.3.2.1 高弹性合金

高弹性合金指具有高的弹性模量 E 为 175~216GPa 高弹性极限 σ_e 为 1188~1900MPa，高强度 σ_b 为 1176~2450MPa 高硬度 HRC 为 30~60 耐腐蚀 耐高温 无磁 具有高的疲劳强度，小的弹性后效，良好的加工性和焊接性的弹性材料。主要用于航空仪表、精密机械中的各种弹性元件，如波纹管、膜片、膜盒、弹簧、发条、轴尖等。表 6-8 列出了一些典型的高弹性合金，它们可分成四类。

表 6-8 典型高弹性合金的力学性能

合 金	$E/\times 10^4/\text{MPa}$	$G/\times 10^4/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\beta_E/\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	状 态	工作温度/ $^\circ\text{C}$
Fe-Ni36Cr12TiAl(3J1)	17.6~19.6	7.75	1128~1226	200~250	950 $^\circ\text{C}$ 淬火， 675 $^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 时效	<250
Fe-Ni36CrTiAlMo5(3J2)	19.6~20.6	7.85	1372~1421	200~250	980~1000 $^\circ\text{C}$ 淬火， 750 $^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 时效	<350
Fe-Ni36CrTiAlMo8(3J3)	19.6~20.6	7.85	1421~1480	200~250	980~1000 $^\circ\text{C}$ 淬火， 750 $^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 时效	<400
Ni-Be2Mn1	19.6~20.0		1600~1850		1020~1050 $^\circ\text{C}$ 淬火， 500 $^\circ\text{C}$ 时效	<370
Ni-Mn2Cu30Fe2.5Co.3 (Monel)	17.8~18.2		1160~1190			<200
Ni-Cr20 Co18Ti3Al2 (Nimonic)	19.3~19.7		1230~1260			<600
Co40Cr20Ni15Mo7Mn2Fe16(3J21)	20.4~21.0		2400~2600		1100~1180 $^\circ\text{C}$ 淬火， 冷变形，500 $^\circ\text{C}$ 时效	<400
Co40Cr19Ni16Mo3.5W4.5 Mn2Fe15(3J22)	20.6~21.5		2900~3100		1150~1180 $^\circ\text{C}$ 淬火， 冷变形，550 $^\circ\text{C}$ ~时效	<400

(1) 铁基高弹性合金

铁基高弹性合金是应用最广泛的高弹性合金，该类合金淬火状态具有较好的塑性，可进行各种冷加工及弹性元件的成型。时效后得到强化，具有很高的弹性性能，且无磁、耐蚀。

(2) 铜基高弹性合金

主要是各类青铜。是最早应用的弹性合金，而且至今仍在广泛应用。各类青铜除具有一定的强度和弹性外，还具有良好的导电和导热性，耐蚀性好和良好的加工性。

(3) 镍基高弹性合金

这类合金耐热性和低温韧性好，工作温度一般高于 180 或低于 0℃。耐蚀性好 用于各种腐蚀性介质时弹性差，我国基本不应用。

(4) 钴基高弹性合金

钴基高弹性合金无磁 在酸、碱、氯蒸气和其他介质中具有优良的耐蚀性 是一种沉淀强化型高弹性合金。

6.3.2.2 恒弹性合金 埃林瓦 Elinvar)

恒弹性合金指在一定温度范围内，材料的弹性模量（或共振频率）随温度不变或变化很小。即 β_E β_G 或 β_f 很小或恒定。并要求合金具有高的弹性模量 E 高弹性极限 σ_e 高强度 σ_b 高的机械品质因数 Q ，时间稳定性好。主要用于精密仪器仪表和各种弹性元件，如：表游丝、音叉、延迟线、滤波振子、传感器的振动弦或振动筒等。

(1) 铁磁性恒弹性合金

铁磁性恒弹性合金的弹性模量是由材料顺磁状态下的弹性模量 E_p 与铁磁性效应引起弹性模量的变化 ΔE 组成 即 $E = E_p - \Delta E$ 。不同材料 ΔE 效应不同。 Ni 和 Fe 元素是合金产生弹性反常的基础， Cr 主要存在于 γ 固溶体中， Cr 使弹性模量温度系数 β_E 正值降低， T_c 温度降低。当合金在 Ti, Al, Si, Mn 含量增加或加入 Co, V 等元素时可降低 Cr 含量 以防止热弹性系数和 T_c 过低。 Ti, Al 是合金中主要强化元素。固溶处理的目的是为了获得过饱和单相固溶体。冷变形可使这些合金性能稳定，不受振动模式的影响，甚至 β_E 和 β_G 可同时趋于零 若做手表游丝 手表日走时差 1 秒以下。表 6-9 列出一些典型的铁磁性恒弹性合金。

表 6-9 典型铁磁性恒弹性合金

合金成分	E / GPa	σ_b / MPa	β_E $\times 10^{-6}/^{\circ}C$	β_f $\times 10^{-6}/^{\circ}C$	状 态
Ni42Cr5.5Ti2.5Al0.6Mn0.5 Si0.5Co0.5W3Fe余(Elinvar)	80~85	>735	± 3	30	固溶处理+时效处理
Ni41.5~43Cr5.2~5.8Ti2.3~2.7 Al0.5~0.8(MnSiC)1.5Fe余(3J53)	186~196	≥ 1373	-18~64	0~20	950~980℃水淬, 50~60%冷变形, 00~750℃ $\times 4h$ 回火处理
Ni43.5~43.6Cr5.2~5.6Ti2.3~2.7 Al0.5~0.8(MnSiC)1.5Fe余(3J58)	181~196	≥ 1373		$\leq \pm 5$	950~980℃水淬, 50~60%冷变形, 550~650℃ $\times 4h$ 回火处理
Ni42Cr5.2Ti 2.3Al0.4 Mn0.4Si0.4Co.06Co.05Fe余 (Ni-SpanC 美国)	176~196	1422	± 6	44.0	900~980℃水淬, 50~70%冷变形, 600~750℃回火处理
Co43.5Cr12.7Ni9.1Fe余 Co-Elinvar	186	>200	0~(-20)		淬火+冷加工+回火

(2) 无磁恒弹性合金

无磁恒弹性合金包括顺磁性 Nb 基高温恒弹性合金和反铁磁性恒弹性合金。顺磁性恒弹性合金有 NbZr9.9~19, NbZr19~22, Nb55Ti39.5Al5.5 的 Nb 基合金。利用奈耳温度附近的弹性反常获得的反铁磁性恒弹性合金有 20%~40% Mn 加适量 Co, Ni, Cr, W, V, C 稳定恒弹性效应的 Fe-Mn 合金。5.1% Fe, 0.9% Mn, Cr 余的 Cr 基合金。

(3) 特殊性能的恒弹性合金

特殊性能的恒弹性合金指小温度系数的恒弹性合金 ($\beta_E(20\sim100^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, $\beta_{GJ}(-20\sim70^\circ\text{C}) \leq 1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 与高 Q 值恒弹性合金 ($\beta_{Gf}(25\sim65^\circ\text{C}) = \pm 20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $Q > 25000$)。

(4) 非晶态恒弹性合金

非晶态恒弹性合金指发现的铁磁性 $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ 与 $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_4\text{B}_{15}$ 非晶态恒弹性合金, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 无磁非晶态恒弹性合金等。

6.3.2.3 减振材料

减振合金是利用材料内部所具有的大的内耗值, 对机械或装置等的振动及噪声起控制作用, 达到减振降噪的目的。这种材料也称高阻尼材料。最早应用的减振材料是片状石墨铸铁 (FC 材料), 近二三十年才开始利用金属和合金的减振功能。

(1) 复合型减振合金

复合型减振合金是由金属板与滞弹性物质 (高分子材料) 复合而成的复合钢板。振动通过钢板与滞弹性物质界面上振动应力的弛豫或滞弹性物质的变形吸收振动能, 阻尼减振。包括有铸铁类, 夹层钢板类。

(2) 合金型

依靠合金本身发挥其阻尼减振功能, 按阻尼机制分为四种, 但某些合金的阻尼机制并不是单一的, 是由二种或三种以上。

复相型, 第二相与基体界面上发生塑性流动或第二相产生塑性变形而消耗能量。如 Fe-C, Zn-Al 合金系。

铁磁型, 伴随变形引起磁畴壁非可逆移动而产生的磁-机械静滞后作用造成能量的消耗。如纯 Fe, Fe-14W, Fe-15Cr, Fe-25Co, Fe-6Mo 等

孪晶型, 阻尼机制与合金的热弹性相变密切相关。马氏体中的相变孪晶界或母相与马氏体的相界在振动应力作用下发生移动, 产生非弹性应变而使应力松弛, 使外加振动能及热能耗散如 Mn-Cu 系孪晶高阻尼合金。在 Mn-Cu 中加入 Al 可提高合金的耐海水腐蚀性。

位错型, 滑移位错与杂质原子相互作用导致的机械静滞后作用造成能量的消耗。如纯 Mg 和 Mg-Zr 合金。

6.4 膨胀材料

6.4.1 金属与合金的热膨胀

(1) 热膨胀系数

一般固体物质受热体积膨胀, 冷却时体积收缩, 这种由于温度的改变而导致材料的体积和

长度的变化现象称热膨胀，用膨胀系数来表示。一般金属与合金的膨胀系数随温度升高而增大，就合金而言如果是单相固溶体，合金的膨胀系数介于两组元膨胀系数之间。如果加热过程中发生多型性或有序转变，膨胀曲线出现波折，称为正常热膨胀。

$$\alpha_T = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \tag{6-32}$$

$$\beta_T = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \tag{6-33}$$

式中， α_T, β_T 称为真实线胀系数和真实体胀系数，表示材料在某一温度时尺寸或体积的变化率。但是通常用平均线胀系数 $\bar{\alpha}_{(T_0-T)}$ 和平均体胀系数 $\bar{\beta}_{(T_0-T)}$ 来表示材料在某一温度 $T_0 - T$ 范围内尺寸或体积的变化率 $1/^\circ\text{C}$ 。

$$\bar{\alpha}_{(T_0-T)} = \frac{1}{l_0} \frac{l - l_0}{T - T_0} \tag{6-34}$$

$$\bar{\beta}_{(T_0-T)} = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0} \tag{6-35}$$

式中， l_0, V_0 为试样在温度 T_0 时的长度和体积， l, V 为试样在温度 T 时的长度和体积。

(2) 热膨胀反常

对于某些铁磁性金属或合金的膨胀系数，其变化的规律与正常热膨胀不同，会出现热膨胀反常现象。热胀系数异常增大的称为正反常，热胀系数异常减小，可接近于零甚至是负值称为负反常，也称因瓦反常或因瓦效应，具有因瓦反常的合金称为因瓦反常合金或因瓦合金。图 6-32 为 Ni 及 FeNi35%（原子数分数）合金的膨胀系数随温度的变化曲线，图中 $\delta l/l$ 表示最大

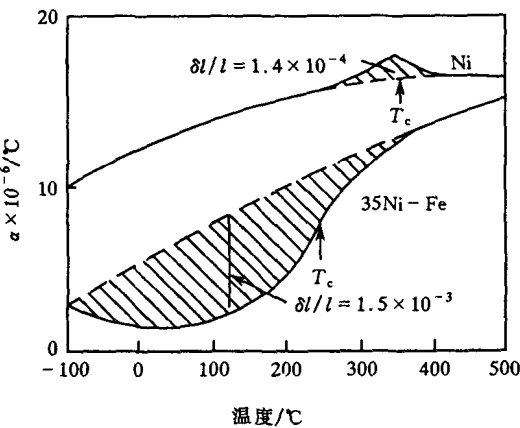


图 6-32 镍和 FeNi35 合金的线胀系数随温度的变化
(虚线为正常值 阴影区为反常热膨胀范围)

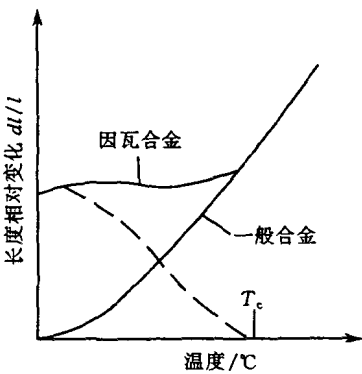


图 6-33 热膨胀曲线

反常热膨胀量， T_c 为居里温度。铁磁性物质在居里温度以下为铁磁性状态，在居里温度以上变成为顺磁性状态。在居里温度附近，由于铁磁性金属或合金发生铁磁性与顺磁性相互转变，随着温度的变化饱和磁化强度改变，金属或合金伴随磁化强度改变的变化发生相应的体积磁致伸缩变化，因而合金的热膨胀可以看成是晶格热振动和磁致伸缩随温度发生变化两部分组成。如果随温度升高，金属或合金的饱和磁化强度急剧下降，并伴随较大的体积收缩，抵消了晶格振动加剧产生的正常热膨胀值，出现膨胀系数接近于零甚至是负值的现象。这种反常与

材料的铁磁性有密切关系，因而称铁磁性因瓦反常。具有铁磁性因瓦反常的合金则称为铁磁性因瓦合金。在居里温度以上金属或合金为顺磁状态，由磁性引起的热膨胀因素消失，因而膨胀系数增大到正常值，所以铁磁性因瓦合金在居里温度以上具有一般合金类似的正常热膨胀，而在居里温度以下则出现反常的热膨胀，如图 6-33 所示。而 Cr 基低膨胀合金是属于反铁磁性因瓦反常合金。

反铁磁性因瓦反常的的机制也是与磁化强度的变化伴随的体积效应有关。

6.4.2 膨胀材料

6.4.2.1 低膨胀合金

在一定的温度范围内具有很低的膨胀系数，一般将 $\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} < 1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 合金称为低膨胀合金。低膨胀塑性好、易加工，在存储或工作温度范围内不发生相变，具有良好的导电、导热性，较高的力学强度和加工成型性，广泛应用于标准量具、微波谐振腔、热双金属的被动层、液态气体的容器等，主要合金如表 6-10 所示。

表 6-10 主要低膨胀合金

合金特性	主要化学成分(质量分数)/%	膨胀系数 $\bar{\alpha} (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$
因瓦合金	FeNi36	$\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} \leq 1.8$
超因瓦合金	Fe32Co4Cu0.6	$\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} \leq 1.0$
易切削因瓦合金	FeNi36-Se0.2	$\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} \leq 2.0$
不锈因瓦合金	FeCo54Cr9	$\bar{\alpha}_{(20\sim 60^{\circ}\text{C})} \leq 1.0$
高强度因瓦合金	FeNi34.5Co5.5Ti2.5	$\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} \leq 1.5$
耐高温因瓦合金	FeNi33Co7.5	$\bar{\alpha}_{(20\sim 300^{\circ}\text{C})} \leq 2.0$
	FePd31	$\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} \leq 1.6$
	FeNi28-32Pd5.5~10	$\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} \leq 0.5 \times 10^{-6}$
反铁磁性因瓦合金	CrFe5.5Mn0.5	$\bar{\alpha}_{(\text{室温})}$ 接近于零
非晶态(处理态)	Fe ₆₆ Co ₁₇ Zr ₁₀ B ₅ (原子分数)	$\bar{\alpha}_{(-100\sim 300^{\circ}\text{C})} = -0.31\sim 0.4$
非晶态(淬态)	Fe ₆₄ Co ₁₆ Al ₈ Zr ₁₀ B ₂ (原子分数)	$\bar{\alpha}_{(-100\sim 300^{\circ}\text{C})} = 0.1\sim 0.15$
非晶态(淬态)	Fe ₆₄ C ₁₆ Cr ₁₈ Zr ₁₀ B ₂ (原子分数)	$\bar{\alpha}_{(-100\sim 300^{\circ}\text{C})} = 0.5\sim 1.2$
非晶态(淬态)	Fe ₆₆ Co ₁₇ Zr ₁₀ B ₅ (原子分数)	$\bar{\alpha}_{(-100\sim 300^{\circ}\text{C})} = -0.25\sim 1.2$
非晶态(淬态)	Fe ₆₆ Co ₁₇ Zr ₁₀ B ₅ (原子分数)	$\bar{\alpha}_{(-100\sim 300^{\circ}\text{C})} = 0.1\sim 0.4$

6.4.2.2 定膨胀合金

在一定温度范围内，膨胀系数接近某一恒定值 ($\bar{\alpha}_{(20\sim 200^{\circ}\text{C})} = (4.3\sim 5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$) 要求与封接的材料膨胀系数相匹配。塑性好、易加工，在存储或工作温度范围内不发生相变，良好的导热性、导电性、焊接性，较高的力学强度和加工成型性。一般要求从室温至封接温度范围内，合金与被封接的材料材料的膨胀系数之差小于 10%，因此也称定膨胀合金为封接材料。广泛用于电真空技术中将电真空元件内部气氛与外界隔断。如电子管、晶体管、半导体和集成电路中。主要的定膨胀合金见表 6-11。

随着集成电路的发展，特别是向大功率晶体管和高密度实装发展，要求元件有良好的导电性、导热性。为满足这些要求，采用塑料封装技术，无氧铜和铜合金被用作框架材料。铜合金

表 6-11

主要定膨胀合金

合 金	主要化学组成 (质量分数)/%	膨胀系数 $\bar{\alpha} \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$		用 途
4J42	FeNi42	$\bar{\alpha}(20\sim 300^{\circ}\text{C}) = 4.4\sim 5.6$	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 5.4\sim 6.5$	与软玻璃或陶 瓷封接
4J45	FeNi45	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 6.5\sim 7.7$		
4J50	FeNi50	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 8.8\sim 10.0$		
4J29	FeNi29Co17.5	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 4.6\sim 5.2$	$\bar{\alpha}(20\sim 450^{\circ}\text{C}) = 5.0\sim 5.5$	与硬玻璃或陶 瓷封接
4J33	FeNi33Co14.5	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 5.9\sim 6.9$	$\bar{\alpha}(20\sim 500^{\circ}\text{C}) = 6.5\sim 7.5$	
4J34	FeNi29Co20	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 6.2\sim 7.2$	$\bar{\alpha}(20\sim 600^{\circ}\text{C}) = 7.8\sim 8.8$	
4J44	FeNi34.5Co9	$\bar{\alpha}(20\sim 200^{\circ}\text{C}) = 4.3\sim 5.3$ $\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 4.5\sim 5.2$	$\bar{\alpha}(20\sim 300^{\circ}\text{C}) = 4.3\sim 5.1$ $\bar{\alpha}(20\sim 500^{\circ}\text{C}) = 6.5\sim 6.9$	与硬玻璃封接
4J6	FeNi42Cr6	$\bar{\alpha}(20\sim 300^{\circ}\text{C}) = 7.5\sim 5.6$	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 9.5\sim 10.5$	与软玻璃封接
4J47	FeNi42Cr1	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 8.0\sim 8.6$		
4J49	FeNi47Cu5	$\bar{\alpha}(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 9.2\sim 10.2$		
4J28	FeCr28	$\bar{\alpha}(20\sim 500^{\circ}\text{C}) = 10.4\sim 11.6$		与软玻璃封接 耐蚀
4J78	FeMo21.5Cu1.5	$\bar{\alpha}(20\sim 500^{\circ}\text{C}) = 12.12\sim 12.7$	$\bar{\alpha}(20\sim 600^{\circ}\text{C}) = 12.4\sim 13.0$	与陶瓷封接无 磁
4J80	NiW10.5Mo10.5Cu2	$\bar{\alpha}(20\sim 500^{\circ}\text{C}) = 12.7\sim 13.3$	$\bar{\alpha}(20\sim 600^{\circ}\text{C}) = 13.0\sim 13.6$	
4J82	NiMo18.5	$\bar{\alpha}(20\sim 500^{\circ}\text{C}) = 12.5\sim 13.1$	$\bar{\alpha}(20\sim 600^{\circ}\text{C}) = 13.0\sim 13.6$	

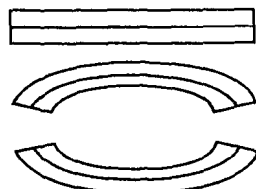
的膨胀系数与树脂接近，又有良好的导电性、导热性，已被大量使用。目前大量使用的铜合金已从 Cu-Ag 系向 Cu-Fe 系发展。如 CuAg0.45, CuZr0.15, CuCr0.8, CuFe2.35Zn0.12P0.03 合金。塑料封接是用树脂置换元件表面的气体以消除外界的影响，但其存在透气性差，特别是对湿度的透过度差。同时由于温度反复变化而产生内应力以及污染腐蚀等问题的存在。

6.4.2.3 高膨胀合金与热双金属

高膨胀合金指膨胀系数 $\bar{\alpha}(20\sim 200^{\circ}\text{C}) \geq 12.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的膨胀合金，这类合金通常与低膨胀合金组成热双金属片使用，而不单独使用。热双金属是由两层或两层以上具有不同热膨胀系数的金属材料沿界面接触面牢固地接合在一起的片状复合材料。具有高膨胀系数的合金做主动层，具有低膨胀系数的合金做被动层。为了获得特殊性能，在两层之间可夹层，或在表面复层。

(1) 热双金属工作原理

热双金属片在室温时的状态是平直的，加热时，由于两层材料的热膨胀系数不同，具有高膨胀系数的主动层伸长较大，具有低膨胀系数的被动层伸长较小，因而向被动层方向弯曲，冷却时则相反。如图 6-34 所示。



热双金属片在温度变化时发生弯曲产生一定的推力和位移，利用这一功能，热双金属片可将热能转换成机械能。

图 6-34 热双金属工作原理示意图

(2) 热双金属的主要参数

热敏感性 也称热敏感度，表示温度变化，热双金属片发生弯曲的程度，是最基本的参数 用比弯曲 $K(1/^{\circ}\text{C})$ 表示。即温度变化一度时，单位厚度的热双金属片的曲率的变化。

$$K = \frac{\Delta f h}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{\Delta f^2 - L^2} \quad (6-36)$$

式中, h 试样厚度 (mm), Δf 试样自由端挠度变化 (mm), L 试样长度 (mm), T_1, T_2 开始温度与终了温度。

电阻率 ρ 表示热双金属片抵抗电流通过时的能力参数。

弹性模量 表征热双金属片力学性能的参数, 是计算热双金属片元件的推力, 力矩内应力的必要参数。

线性温度范围 是热双金属片弯曲位移量与温度成线性关系的温度范围。

⑤ 特殊要求 根据使用环境特定的性能要求, 如耐蚀性、无磁、高强度、高导热性等。

(3) 热双金属的组成材料

根据使用要求和生产工艺的可能性进行选择。关键在于主、被动层材料膨胀系数的差异。主动层材料的膨胀系数越高, 热双金属片热敏感性越好。主、被动层材料应具有较高的熔点、相近的弹性模量且值很高。宽的温度范围内不发生可逆相变, 它们间的焊接性要好等。

(4) 热双金属的用途

热双金属用于温度指示、温度控制、程序控制和温度补偿的热敏感元件和传感元件。

(5) 热双金属分类

普通型 一般用于控制元件, 工作温度不太高。如 5J1378、5J1480、5J1578。

高敏感型 温度变化不大, 产生的弯曲值却很大, 对信号的灵敏度高。如 5J2011。

特定电阻率型 要求具有一定的电阻率值, 用于自动断流器方面。如: 低电阻型的 5J1017 高电阻型的 5J2010 等。

高温型 能耐较高的温度, 如 5J0756。

耐蚀型 根据环境要求选择组成材料耐蚀或包复耐蚀层。如 5J1075。

(6) 热双金属的生产方法

焊接热轧法 先把主、被动层四周焊接在一起, 然后在适当温度下进行热轧。

固相结合法 把主、被动层材料重叠在一起, 然后进行大压下量的冷轧, 再经高温烧结、再结晶处理等。这是目前热双金属的主要生产方法, 此外还有粉末法、双烧法、熔合法、镀层法、爆炸法、电火花法等。

6.5 形状记忆材料

6.5.1 形状记忆效应机理

形状记忆效应是指材料能够“记忆”住其原始形状的现象 即指具有一定起始形状 经形变并固定成另一种新的形状 通过热、光、电物理作用或化学作用又恢复为初始形状的现象 具有这种现象的材料称为形状记忆材料, 包括金属晶体材料、高分子材料和陶瓷材料。金属晶体材料形状记忆效应与马氏体相变有关, 高分子材料的形状记忆效应与玻璃态转换或其他物理条件激发有关, 陶瓷材料的形状记忆效应与马氏体相变, 黏弹性或电偶极矩有序转变有关。

一般材料在外力作用下, 当变形量在 0.5% 以下时发生弹性变形, 去掉外力恢复到原来形状。当外力作用超过弹性极限, 材料产生不可逆的塑性变形, 形状恢复不到原始状态。而某些

材料的应变可高达百分之几甚至百分之二十，去掉外力仍能恢复到原来形状。材料具有的这种远远超出弹性极限的变形仍能恢复到原来形状的现象称为超弹性或伪弹性。

马氏体相变是无扩散的共格切变型相变，在由母相 P 转变成马氏体 M 的过程中，没有原子的扩散，因而无成分的改变，原子仅仅在小于一个原子间距的范围内位移，而不存在原子位置的调换，马氏体与母相间存在一定的取相关系，仅仅是晶体结构发生了改变，马氏体相变具有可逆性，发生马氏体相变的开始温度记为 T_{Ms} ， T_{Mf} 是马氏体相变完成的温度， T_{As} 是加热时开始逆相变为母相的温度， T_{Af} 为逆相变完成的温度。

与马氏体相变有关的形状记忆特性应归因于发生热弹性相变，它是通过热弹性马氏体相变及其反转而具有形状记忆效应的。当具有高对称性的母相转变为低对称的马氏体新相时，可以生成不同取向的新相，如在母相的一个晶粒内会生成许多惯态面位相不同，但在晶体学上是等价的马氏体变体，马氏体变体一般是 24 个。马氏体变体形成时都伴有形状变化，在无外应力条件下，马氏体变体分布是自协调的，变体之间尽可能抵消各自的应力场，使弹性应变能最小。如果在低温相变时，对材料施加一定的外力，相对于外应力有利的变体择优长大，而不利的变体缩小，通过变体重新取向造成形状的改变。当外应力去除后，试样保持一定的形状。当加热时引起材料热弹性马氏体晶体学上的可逆相变，转变为原始的母相，使形状回复。这种现象即是形状记忆效应。这种相变不仅与合金的种类有关，而且受温度的影响。形状记忆合金绝大部分都发生热弹性马氏体相变，但热弹性马氏体相变不是具有形状记忆效应的必要条件，一些材料通过非热弹性马氏体相变也显现出形状记忆效应。形状记忆合金受热既可伸长，又可缩短，它可集传感、驱动及执行机构为一体。形状记忆效应分为单向记忆效应 (S)、双向记忆效应 (T) 和全方位记忆效应 (A)。

6.5.2 形状记忆材料

(1) 形状记忆合金

形状记忆合金的种类很多，已有 10 多个系列，50 多个品种，按照组分和相变特征，具有完全形状记忆效应的主要有以下几种。

① Cu 基形状记忆合金 主要是 Cu-Zn-X (X=Al, Mn, Sn, Au), Cu-Al-X (X=Ni, Ti, Mn) 等。Cu 基形状记忆合金加工容易，价格便宜，形状记忆性好，但热稳定性差，晶界易断裂，多晶合金疲劳特性差，影响其应用。

② Fe 基形状记忆合金有 Fe-Mn-Si, Fe-Pt 和 Fe-Pd 合金，但 Fe-Pt 和 Fe-Pd 合金因价格昂贵而没有得到应用。Fe-Mn-Si 合金的记忆效应可以通过热弹性马氏体相变获得，也可以通过应力诱发马氏体相变获得。加入 Cr, Ni, Co, Ti 等元素，可以改善 Fe-Mn-Si 合金的形状记忆效应。形状记忆合金一般在室温下加工成所需要的形状并加以固定，经适宜的热处理工艺进行记忆训练达到需要的性能要求。

③ Ti-Ni 系形状记忆合金 Ti-Ni 系形状记忆合金具有良好的力学性能，抗疲劳，耐腐蚀，耐磨损，形状记忆恢复率高，应用范围最广，用量最多，生物相容性好，是目前唯一用于生物医学的形状记忆合金。在 Ti-Ni 系形状记忆合金中加入 Nb, Cu, Fe, Al, Si, Mo, Pb, V 等元素对合金的 T_{Ms} 有明显影响，也使 T_{As} 点降低，使伪弹性向低温发展。严格控制 O, N, H, C 的含量。O, N 含量增加不仅使相变温度下降，严重的可使合金记忆性能下降。C 对力学性能影响不明显，但会使相变滞后扩大，恢复力下降，影响记忆性能。Ti-Ni 形状记忆合金的制备，先

是用真空自耗电弧炉熔炼出母合金，然后再将母合金在真空感应炉中重熔，铸锭的成分要均匀。

形状记忆合金的母相结构比较简单，一般为高对称性的立方点阵，且绝大部分为有序结构。马氏体的晶体结构较母相复杂，对称性低，且大多为长周期堆垛，同一母相可以有不同的马氏体结构，如果考虑内部结构，马氏体结构则更为复杂。目前已知的形状记忆合金，除 In-Ti 、 Fe-Pd 和 Mn-Cu 合金为无序结构外，其余都是有序结构。

表 6-12 列出部分形状记忆合金母相及马氏体相变特征。

表 6-12 部分形状记忆及马氏体相变特征

合金组分/% (原子数分数)	T_{Ms} /K	$T_{As} \sim T_{Ms}$ /K	体积变化 $\Delta V/\%$	晶格变化	相变性质	记忆功能
AgCd44~49	83~223	≈ 15	-0.16	B2 \rightarrow 2H	热弹性	S
AuCd47~50	243~273	≈ 15	-0.41	B2 \rightarrow 2H	热弹性	S
CuAl14~15Ni3~5(质量分数%)	133~373	≈ 35	-0.3	DO3 \rightarrow 18R	热弹性	S
CuZn36~42	93~263	≈ 10	-0.5	B2 \rightarrow 9H	热弹性	S
CuZnX1~10 (X=Si, Sn, Al, Ga)	93~373	≈ 10		B2 \rightarrow 9R	热弹性	S, T
CuAu23~28Zn45~47	83~223	≈ 6	-0.25	Heusler \rightarrow 18R	热弹性	S
CuSn15	153~243	\approx		DO ₃ \rightarrow 2H, 18R	热弹性	S
FeMn30Si1(质量分数%)	30~150	~ 100		FCC \rightarrow HCP	非热弹性	S
Mn28~33Si4~6(质量分数%)		~ 100		FCC \rightarrow BCT	非热弹性	S
FeNi31C4(质量分数%)	\sim	~ 100		FCC \rightarrow BCT	非热弹性	S
FeNi33Co10Ti14(质量分数%)	≈ 133	≈ 20	0.4~2.0	FCC \rightarrow BCT	热弹性	S
FePd30	≈ 173			FCC \rightarrow BCT	热弹性	S
FePt25	≈ 143	≈ 3	0.5~0.8	L12 \rightarrow BCT	热弹性	S
InTi18~23	333~373	≈ 4	-0.2	FCC \rightarrow FCI	热弹性	S
TiNi49~51	223~373	≈ 30	-0.34	B2 \rightarrow B19, HCP	热弹性	S, T, A
NiTi20Cu30	353	≈ 5		B2 \rightarrow B19	热弹性	S
MnCu5~35	23~453	≈ 25		\rightarrow	热弹性	S
NiAl36~38	93~373	≈ 10	-0.42	\rightarrow	热弹性	S

(2) 形状记忆树脂

形状记忆树脂通常是由固定相和可逆相组成，固定相防止树脂流动和记忆原始形状，可逆相能随温度变化发生软化和硬化之间的可逆变化。根据固定相的结构特征分为热塑性树脂和热固性树脂。如苯乙烯-丁二烯共聚热固性树脂，形变量可高达 400%，形状恢复速度快。聚氨酯系列热塑性树脂质轻价廉，不锈蚀，可印刷，可任意着色，形变量可达 400%。

(3) 形状记忆陶瓷

四方相的 ZrO_2 加入一定量的 MgO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 等氧化物，四方相在向单斜相转变是马氏体相变，显现形状记忆效应。此外，用 Pb、Zr 氧化物改性的钛酸盐基陶瓷显现电偶极矩有序状态改变机理的形状记忆效应；在多种玻璃-陶瓷中显现的黏弹性形状记忆效应。

6.5.3 形状记忆材料的应用

形状记忆合金的形状记忆效应是传统金属所没有的，因而在许多领域形状记忆合金有广泛的应用前景。在工程方面利用形状记忆合金的形状回复功能及形状回复应力作连接件，紧固件、密封垫、定位器、压板、铆钉、特殊弹簧和机械手。用于温度自动调节和报警器的控制元

6.6 储氢材料

为了解决能源危机,开发新能源,保护环境,人们把目光关注到具有热值高、资源丰富、干净、无毒、无污染等特性的氢能上。被认为是人类未来理想的能源。氢能的利用涉及到氢的安全储存、运输和使用。采用物理方法,如压缩、液化,储量大,有一定危险,使用也不方便。20世纪60年代,人们发现可以利用化学方法将其转变为金属氢化物,这些金属氢化物能可逆地大量吸收和放出氢气,还兼有很多其他的功能,引起人们研究储氢材料及其应用的热潮。

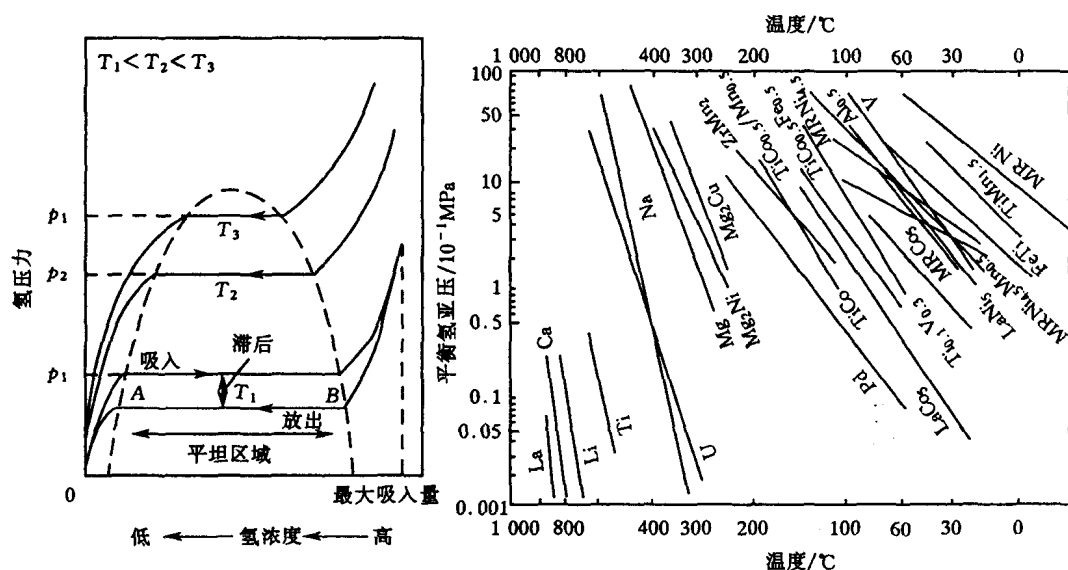
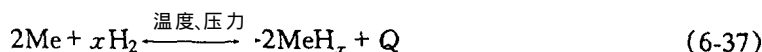


图 6-35 储氢合金的压力 P -组分 C -温度 T 等温线 图 6-36 储氢合金平衡氢压-温度关系曲线

在一定温度和压力下，许多金属、合金或金属间化合物与氢能生成金属氢化物，将氢以氢化物的形式储存起来，各种金属与氢反应的性质是不同的。如图 6-35 和图 6-36 所示。反应过程一般是在吸收少量的氢时，金属、合金或金属间化合物的结构不变，当氢含量提高到一定

量时氢与金属、合金或金属间化合物化合生成金属氢化物，如果氢压高，可以形成过饱和氢化物。金属、合金或金属间化合物与氢的反应是个可逆过程，改变温度和压力条件可以使金属氢化物释放出氢。



式中，Me 代表金属、合金或金属间化合物， MeH_x 是生成的氢化物， Q 是生成热。

储氢材料表面由于氧化膜及吸附其他气体分子，初次使用一般几乎无吸氢能力，或者要费很长时间。通常要进行活化处理，其工艺是在高真空中加热到 300 后，通以高纯氢，如此反复数次破坏表面氧化膜并被净化，获得好的反应活性。

6.6.2 储氢材料

使用储氢合金储存氢气安全性高，储气密度可高于液氢，无需高压（小于 4MPa），可长期储存而少有能量损失。具有实用价值的储氢材料一般应具备易活化，吸氢量大，用于储氢时生成热尽量小，而用于蓄热时生成热尽量大；宽范围内具有稳定合适的平衡分解压，氢吸收和分解过程中平衡压差（滞后）小，氢的俘获和释放速度快，氢化物的表面性质对吸氢与释放氢的速度有明显的影响。氢化物的有效热导率大，在反复吸放氢循环过程中粉化要小，性能稳定性好，价格便宜等。目前开发的储氢合金主要有：

(1) 镁系合金

镁在地壳中储量丰富， MgH_2 是惟一种可供工业利用的二元氢化物，它的价格便宜，密度小，有最大的储氢量，但释放氢的温度高，在 250 以上，反应速度慢，氢化困难。抗腐蚀能力差，特别是用做阴极储氢合金材料。 Mg_2Ni 、 Mg_2Cu 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 更易于活化，吸氢速度快，氢释放的温度较低，性能尚需改进。而 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ （ $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ）和 $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}$ （ $\text{M} = \text{Al}, \text{Ca}$ ）合金比 Mg_2Ni 性能更好。

(2) 稀土系合金

以 LaNi_5 为代表的稀土系储氢合金，被认为是所有储氢合金中应用性能最好的一类。 LaNi_5 是 CaCu_5 六方晶体结构的金属间化合物，在间隙中可以固溶大量的氢，在室温下一个单胞可与 6 个氢原子结合形成 LaNi_5H_6 ，晶体结构类型没有变化，但晶格体积增加了 23.5%。它初期氢化容易，反应速度快，吸、放氢性能优良。添加第三组元可改变稀土系储氢合金的分解压、生成热和其他性质，或用第三组元替代 Ni 改善储氢性能。如 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 型合金，M 为 Al, Cu, Fe, Mn, Ga, In, Sn, B, Pt, Pd, Co, Cr, Ag, Ir 等元素。M 不同，对稀土系储氢合金的分解压、生成热和其他性质的改变程度不同。 LaNi_5 的主要缺点是循环退化严重，易于粉化，密度大，在强碱条件下耐腐蚀性差。La 的价格高，用混合稀土 MR（La, Ce, Sm）替代 La 可降低成本，但 MRNi_5 的氢分解压升高，滞后压差大，给使用带来困难。用含 Ce 较少的富 La 混合稀土 MI 制出的 MINi_5 的储氢合金，在室温下一次加氢（10~40）/ 10^2MPa 即能激活，吸氢量可达 1.5%~1.6%（质量分数），室温下放氢量约 95%~97%，并且平台压力低，吸氢滞后压差小于 2/ 10^2MPa ，20℃ 时的吸氢平衡时间小于 6min，放氢平衡时间小于 20min，容易熔炼，抗中毒性好，再生容易。

(3) 钛系和锆系

钛系和锆系合金有两类金属间化合物 AB 和 AB_2 体心立方结构的 TiFe 是开发最早的 AB

型金属间化合物。在室温下 TiFe 与氢反应生成正方晶格的 $\text{TiFeH}_{1.04}$ 和立方晶格的 $\text{TiFeH}_{1.0}$ 合金。Ti-Fe 系合金价格便宜, 储氢量大, 但活化困难, 易于中毒, 因而限制了应用。研究表明, 用 V, Cr, Mn, CO, Ni, Cu, Zr 等置换部分 Ti 可以改善其性能。

6.6.3 储氢材料的应用

(1) 高密度的氢储存

高纯及超纯氢是电子、冶金、医药、食品、化工、建材等工业中必不可少的重要原料。目前这些部门是采用电解水附加低温吸附净化处理, 投资大, 耗能多。不便于运输, 如果利用储氢材料储存氢, 或将全国合成氨厂及氯碱厂年产 10 亿立方米的氢气从含氢废气中净化回收、利用, 简单易行, 节能环保。

(2) 氢燃料电池

设计制作氢燃料电池用于汽车和飞机, 可提高热效率, 减少环境污染, 重量虽不如用汽油轻, 但比用其他能源电池的重量轻。

(3) 热-压传感器和热液激励器

利用储氢合金有恒定的 $P-C-T$ 曲线的特点, 氢化物的氢分解压与温度有对应关系, 通过压力来测量温度, 有较高的温度敏感性。因氢分子量小, 无重力效应, 因而, 探头的体积小, 使用的导管较长而不影响测量精度。它要求储氢材料滞后尽可能小, 生成热和反应速度尽可能大。

(4) 氢同位素分离和核反应堆中应用

在原子工业中, 制造重水, 在核动力装置中, 使用储氢材料吸收、去除泄露的气、氘、氚, 确保安全运行。

(5) 空调、热泵及热储存

储氢材料吸-放氢过程中伴随着巨大的热效应, 发生热能-化学能的相互转换。这种反应的可逆性好, 反应速度快, 是一种特别有效的蓄热和热泵介质, 是一种化学储能方式, 长期储存毫无损失。利用储氢材料的热装置可以充分回收利用太阳能和各种中低温 (300°C 以下) 余热、废热、环境热, 用于进行供热、发电或空调。

(6) 催化剂

储氢材料用作加氢和脱氢反应的催化剂具有较高的比活性, 但比表面较小, 采用非晶晶化、共沉淀-还原扩散、机械合金化、预处理等新的制备方法或新的工艺方法, 在不降低比活性的同时, 提高比表面。

(7) 氢化物-镍电池

利用金属氢化物电极代替有毒的镉电极制成的金属氢化物-镍电池, 是一种高功率新型碱性二次电池, 是储氢材料领域第一个已商品化、产业化的应用项目。

在储氢材料的开发与应用领域, 人们除了不断改善现已发现的金属氢化物的性能外, 还在不断探寻其他具有高密度储氢能力的储氢材料, 如单壁纳米碳管, 特殊结构的纳米碳纤维等材料的储氢能力和机理的研究工作。

6.7 光功能材料

6.7.1 概述

光学技术，光电子学技术在现代科技领域中具有极其重要的作用，特别是光作为高频率、高速度的信息载体，在当今信息技术飞速发展中的应用。材料的光学性质是光与材料的相互作用而使材料所表现出来的特性。当光波通过固体介质时，使该介质感生出电偶极子，介质的极化强度与辐射场的一次幂项有关，被称为线性光学现象；如果介质的极化强度与辐射场的二次、三次，甚至更高次幂项有关，即为非线性光学现象。光学材料有两种：一是光介质材料，这些材料以折射、反射和透射的方式改变光线方向、强度和位相，使光线按一定的要求传输各种光线，也可以吸收或透过一定波长范围的光线而改变光线的光谱成分，用于可见光与不可见光的光学仪器仪表的核心部件，如透镜、反射镜、棱镜、滤光、偏光元件和窗口材料及相位补偿等，如制造光学瞄准仪，照相机，摄像机，望远镜，测距仪等，其应用属于线性光学范畴。二是近代光学的发展使得光功能材料得到迅速发展 这些材料在外场（力、声、热、电、磁或光）的作用下，其光学性质发生变化 因此可用于探测和能量转换 用于光学倍频、和频、差频、参量振荡、参量放大、声光、电光、及磁光等效应的光学材料，其应用属于非线性光学范畴。下面介绍的光功能材料主要指激光材料、光信息显示材料、光纤材料和隐身材料等。

6.7.2 光功能材料

6.7.2.1 激光材料

(1) 激光材料的特征

光的产生总是和原子中电子的跃迁有关，如果处于高能态的原子无规则地跃迁到低能态产生光子称为自发辐射；如果受外场诱导光子作用下，处于高能态的原子跃迁至低能态并发射出光子的过程为受激发射过程，受激发射的光称为激光。

当光入射到由大量粒子组成的系统时，光的吸收、自发辐射和受激辐射三个过程是同时存在的，在热平衡状态下，粒子在各能级上的分布服从玻尔兹曼分布定律，产生激光作用的条件是使原子或分子系统的两个能级之间实现粒子数反转，通过所含激活离子受激辐射作用，转变成单色性和相干性好，功率密度高的激光。激光材料种类很多，有气体激光材料，液体激光材料和固体激光材料。气体激光物质有原子、离子、分子气体 包括金属蒸气、氦氖、氩离子、氦离子、二氧化碳、一氧化碳、氰化物气体、各种准分子等。如让液体激光物质在容器内循环 能改善激光器的散热特性。液体具有固定不变的光学性能，并且是各向同性的。工作过的物质很容易用新鲜的液体激光物质替换，激光辐射频率在比较宽的波长范围内连续可调。液体激光物质主要是含有稀土元素的二元酮有机溶液；有机染料溶液，稀土元素的无机化合物溶液。液体激光物质的缺点是体积大，功率小。因此，我们着重介绍固体激光材料。目前已有上百种产生激光的固体激光材料，这些材料应具有良好的力学强度和导热性，热膨胀系数小，热导率高，光照稳定，化学稳定性好等良好的物理、化学性能。液体激光物质比固体激光物质优点是在很大体积内可做到完全均匀，从而能提高激光辐射的能量，功率大。

固体物质是由激活离子和基质构成。基质分为晶体基质和非晶体（玻璃）基质。在晶体基

质中，激活离子处于点阵结构中，激活离子周围的场基本相同，在晶体场作用下能级分裂和位移基本相同。振荡阈值较低，易于连续运转。在非晶体基质中，激活离子处于长程无序网格结构中，离子受到周围配位场的作用不同，产生的能级分裂和位移不同。因此，光泵利用率高，储能较大，易于制作尺寸大的元件，所产生的功率较大。激活离子有四类，

过渡族金属离子 这类离子有 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 。

三价稀土离子 这类离子有 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 。

二价稀土离子 这类离子不稳定。

铜系离子 这类离子只有 U^{3+} 已能激活基质而产生激光，大多数是放射性元素，不易制备。

(2) 固体激光材料的种类

激光玻璃材料 激光玻璃是一类掺稀土激活离子的玻璃。几乎所有的三价稀土离子都实现了激光振荡，其中激活离子是三价的钕离子的激光玻璃性能最好，透明度高，易于成型，价格便宜，适合制作输出能量大、功率高的脉冲激光器。基质主要是以下几种。

硅酸盐玻璃基质 是最早开发的掺钕激光玻璃系列，受激发射截面较高，荧光寿命较长，荧光半宽度大。与激光晶体比较，它的阈值较高，热导率较差，但储能优于激光晶体，不宜用作连续激光器材料，可用于作脉冲激光器材料。

磷酸盐玻璃基质 这类掺钕的激光玻璃，受激发射截面大，发光量子效率高，非线性光学损耗低。调整组分可获得折射率温度系数为负值、热光性质稳定的激光玻璃，特别适宜制作激光核聚变用的激光放大器。

氟磷酸盐玻璃基质：这类掺钕的激光玻璃，激光波长和前级种子激光更接近、更低的非线性折射率，因而在高功率密度时，光损耗极低，并且能保持较高的受激发射截面和高量子效率，是一种极为优秀的激光玻璃，适宜制作激光核聚变用的激光放大器。

氟化物玻璃基质：这类掺钕的氟钨酸盐激光玻璃，它的非线性折射率非常低，受激发射截面比氟磷酸盐类激光玻璃还要高。另一类氟钨酸盐掺钕激光玻璃，是一种超低损耗的红外光纤材料，在中红外区具有很高的透过率，近年来用它作光纤激光器得到很大发展。钷有剧毒，制备和加工带来困难，也使应用推广带来困难。

② 激光晶体材料 激光晶体的荧光线宽比激光玻璃窄，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。

掺杂型激光晶体：绝大部分激光晶体都是掺杂型的。它是由较小光弹性的基质材料中掺入适量的激活离子组成的，激活离子的作用是提供亚稳态能级，常用的激活离子绝大部分是过渡族金属和稀土金属离子。如红宝石（基质为 $\alpha-Al_2O_3$ 单晶，掺入 Cr^{3+} 激活离子组成）激光器，氟化物基质为 MgF_2 单晶，掺入 V^{2+} 激活离子组成激光器。

自激活型激光晶体：激活离子是基质的一种组分的激光晶体。如 $Nd_xLa_{1-x}P_3O_{14}$ 等。

色心型激光晶体：是有束缚在基质晶体格点缺位周围的电子或其他元素离子与晶格相互作用形成发光中心，由于束缚在缺陷中的电子与周围晶格间存在强的耦合，电子能级显著加宽，使吸收和荧光光谱呈连续特征，可实现调谐激光输出，主要是碱金属的卤化物，如 LiF 等。

半导体激光材料 是半导体器件 p-n 结二极管，在电流正向流动时引起的激光振荡。如 $GaAlAs/GaAs$ 系半导体激光晶体，其阈值电流低于 $65mA/cm^2$ ，最低电流为 $0.35mA$ ，列阵

连续输出可达百万瓦级。

固体激光材料的主要缺点是，散热性差，故器件不能做的太大，连续工作有一定困难。

6.7.2.2 光信息显示材料

光信息显示材料就是利用力、声、热、电、磁或光等作用材料产生的特殊物理交互效应进行能量、信息的转换与传递，是现代信息显示技术的重要材料。

(1) 主动式显示用发光材料 指在某种方式激发下发光的材料，将不可见光转化为可见光的材料称为光致发光材料。在电子束激发下发光的物质称为阴极射线发光材料，用于真空荧光显示屏 如示波管用的 Zn_2SiO_4 、 Mn 、 ZnS 、 Cu 等 显像管用的 ZnS 、 Ag 、 Y_2O_3 、 Eu 等 在电场直接激发下发光的物质称为电致发光材料，如 ZnS 、 Cu 、 Mn 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})(\text{S}, \text{Se})$ 等 用带电粒子激发下发光的物质称为闪烁晶体，可检测 α 、 β 、 γ 、 X 射线和快、慢中子等。

(2) 被动式显示用材料 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，这类材料包括液晶，电着色材料，电泳材料等。液晶是一些有机物在从固态转变为液态之前，经历一个或多个中间态，其性质介于晶体和液体之间；太阳能电池材料能将太阳光直接转变为电能；光照可以使某些材料的导电性发生变化，利用这种性质进行光导复印 图象传感 摄像等 当光传播的过程中 外加声、磁或电场的作用可以使材料产生声、磁或电致非线性极化现象 使光的强度、方向、频率、相位受声、磁、或电场的控制 利用材料产生声光 磁光 电光效应的现象制作偏转器 调制器 滤波器 声光器件 磁光记录 光电开关 波导开关等 光色材料受光照着色 停止光照 又可逆地退色 材料的这种性质称为光色现象 光色材料有光色玻璃和光色晶体。光色玻璃是一种含卤族离子种类及其含量不同的玻璃，或称感光材料，是采用普通玻璃的制造工艺经熔制和适当的热处理制成的，如在普通的碱金属硼硅酸盐玻璃中加入少量的卤化银 (AgCl 、 AgBr 、 AgI) 或它们的混合物作感光剂，为了提高光色互变的灵敏度 加入 As 、 Sb 、 Sn 、 Cu 的氧化物作敏化剂。光色晶体是一些掺有微量掺杂元素、具有光色互变的单晶体材料，颜色的可逆变化是材料内存在两种不同能量的电子陷阱，它们之间发生光致可逆电荷转移的结果。如掺有 Sm 和 Eu 的 CaF_2 单晶体 用白光照射时晶体呈绿色 然后用紫外光照射一下这个晶体，晶体退去绿色，变为无色，再用白光照射晶体又呈绿色。光存储技术常用的光学材料是磁光型或相变型的，均采用热记录方式。而非接触式的磁光效应可擦写光盘能避免对盘面的磨伤、划伤，并可以采用多光学头形式和自由地更换光盘，更便于与计算机连机。有机化合物可通过分子设计的方法合成数量巨大、种类繁多的发光材料，可实现红绿蓝多色显示，具有面光源共同的特点，亮度 $\geq 200\text{cd}/\text{m}^2$ 不需要背照明，可实现器件小型化 驱动电压较低 节省能源 器件很薄 附加电路简单 响应速度快 显示精度超过液晶的 5 倍；寿命长等。如果发展为光子记录，电子俘获存储可以大大增加存储密度和存取速度，实现电子集成化。如利用光色材料的颜色在光照下发生可逆变化现象作光存储，可产生“写入型”和“消除型”两种型式的光学存储 信息读出时 照明光通过吸收光栅 光栅衍射再现所存储的信息 用 LiNbO_3 晶体作光存储 存储能力达 $0.5\text{Gbits}/\text{cm}^2$ 以上。

6.7.2.3 光纤材料

(1) 光纤的特征

光纤是高透明的电介质材料制成的极细的低损耗导光纤维，具有束缚传输从红外线到可见光区域内的光和传感的两重功能，因此在通信和非通信领域都有广泛应用，光纤非通信应用较为广泛 如单偏振光纤 高双折射偏振保持光纤 传感器光纤等。

(2) 光纤的种类

光学上把波具有某一定频率，一定偏振状态和传播方向叫作一种模式或一种波型，传播模式是光纤的最基本特性之一。从传输模式上分为：

单模光纤 若某种光纤只允许传输一种模式的光波即为单模光纤，单模光纤只有沿光纤轴线方向传播的一种模式的光波满足全反射条件，在光纤中得到正常传播，其余的光波很快地被淘汰，单模光纤不存在模式色散。

多模光纤 如果一种光纤允许同时传输多个模式的光波则称为多模光纤。多模光纤的传播频率受模式色散的限制，所以单模光纤传输频带比多模光纤宽，传输信息容量大。

(3) 光纤材料

光纤是由纤芯和表面包层构成。纤芯是高透明固体纤维材料（如高硅玻璃、多组分玻璃、塑料等）或低损耗透明液体（如四氯乙烯等）制成。表面包层是由石英玻璃、多组分玻璃或塑料等有损耗材料制成。这些光纤很脆，不能付诸应用，必须在其外面加一层被覆层，如热可塑硅树脂，防止光纤表面受损伤，并保持光纤的强度。为防止光纤因一次被覆层不均匀或受侧压力作用产生微弯而带来额外损耗，必须用低杨氏模量的材料作缓冲层，并可以用二次被覆层保护一次被覆层和缓冲层。二次被覆层材料的杨氏模量应比一次被覆层的大，且杨氏模量的温度系数要小，常采用尼龙，光纤的性质是由纤芯和包层决定的。目前，通信光纤都是高硅玻璃光纤。

6.7.2.4 隐身材料

(1) 隐身技术

隐身法常指战争中对士兵的衣装或武器装备，针对人的视觉采用的各种伪装和诱骗。随着现代军事技术的发展，现代先进的探测技术和制导技术大量应用于武器系统中，各种精确的制导武器迅速发展给飞机、舰艇、坦克和其他武器造成巨大的威胁。为了提高武器的隐蔽性，形成了现代的隐身技术。从广义上讲，凡是能使目标的各种可探测的目标特征减少或迷盲的技术均可称为隐身技术。隐身技术是一门综合性的科学，涉及雷达技术，电子技术，光电技术，红外技术，激光技术，声学发动机技术和气动力学以及材料学等许多学科。

(2) 隐身技术的种类

按目标特征，隐身技术可分为可见光隐身技术、微波隐身技术、红外隐身技术、激光隐身技术、声隐身技术等。单一特征的隐身材料或隐身技术常常不能完全满足隐身的要求，需要多功能的隐身材料和隐身技术，如红外和微波兼容的隐身材料与技术，红外和激光兼容的隐身材料与技术等，这是近年来研究的重点课题和未来发展的方向，科学家们已进行了大量的研究工作，取得一些优异的成果。

(3) 隐身材料

微波隐身材料 电磁波具有定向、速度恒定的特征，在传播过程中遇到障碍物将产生散射，雷达就是利用电磁波发现目标，并测定距离和方向的，雷达工作的波段绝大多数在 1~140GHz 波段。要使目标散射信号减弱到最小限度，除了通过外型设计来消除或减弱散射源，特别是强散射源；利用阻抗加载技术减少目标对雷达信号的散射外，就是通过材料对雷达信号的吸收或透过来减少散射。

涂敷吸波材料：涂敷在目标表面的粉末或纤维状的涂料，对雷达信号吸收或透过减少散射。要求吸波材料的反射率低，理想的反射率为零，反射率与厚度有关；响应频带宽应包含雷达工作的波段范围，材料的密度小，厚度薄，力学性能好，与基材黏合力好，耐候性好，能适应

种环境和气候，工作温度一般在 $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ ；价格适宜。理论证明纳米尺寸吸波材料，由于尺寸效应可使它的吸波性大大提高。涂敷吸波材料增加目标的质量和体积，影响气动性。无机涂敷吸波材料常采用羰基 Fe 粉、羰基 Ni 粉、Al 粉、稀土金属粉等、Cu、Al 和不锈钢纤维，炭黑、碳纤维、石墨粉或纤维、碳化硅、氮化硅、氧化铝陶瓷粉或纤维、铁氧体粉、同位素 Po 等。金属粉或纤维比重大，炭黑、碳纤维和陶瓷粉或纤维比重小，但没有磁性，单独使用不易制成宽带的吸波材料，根据要求吸波材料可以混合应用。而有机高分子涂敷吸波材料有聚乙炔、聚苯胺等导电高分子，视黄基席夫碱盐聚合物，有机金属络合物等。

结构型吸波材料：在武器，特别是飞行器日益向小型化，轻量化发展的形势下，人们研制出兼顾吸波和承载的结构型隐身材料，有陶瓷型、塑料型和复合材料型三类。把这些材料可以制成实心的或泡沫的，形状可以是薄片、平板、曲面、中空、框架、波纹、蜂窝、表面粗糙、光滑或绒毛等。这种材料把外形技术与隐身技术结合起来，有时还可以结合阻抗加载技术。材料的性能除要求质轻、吸波性好外，要求力学性能好、能耐高温、抗疲劳、耐候性好、价格适宜等。叠层结构型是由透波层、阻抗变换层、吸波层和反射背衬构成的至少三层，多达几十层的多层复合结构。层片复合结构型是由复合材料与吸波材料的片或板黏结成夹层式结构的，层片的阻抗可以按渐变原理或非渐变原理设计。夹芯结构型由面板、芯和衰减片或电阻片构成的，面板一般用透波的复合材料，芯可以是波纹形、角锥形、泡沫状或蜂窝状。芯和芯壁可含或不含吸波剂，空隙中可以填充泡沫体或浸渍吸波涂层。

红外隐身材料 红外线是波长为 $0.76\sim 1000\mu\text{m}$ 的电磁波，红外探测是利用目标发出的红外线来发现、识别和跟踪目标，红外隐身是在技术上降低或改变目标的红外特征和强度，或使目标的红外信号特征（辐射和反射）与背景信号特征之间的差别减少到最低限度或使之迷茫而无法识别。对于近红外波段隐身的途径主要是使目标对阳光反射的特征相同至少相似于背景对阳光的反射。对于中、远红外波段隐身的途径理论上是改变目标的红外辐射特征，即是使目标的红外辐射波段避开红外大气窗口或红外制导导弹的工作频率；降低目标的红外辐射强度，主要是降温和降低比辐射率；控制目标红外辐射的传输过程，即增加其在传输过程中的吸收、散热和反射及改变目标红外辐射功率的分布；干扰目标红外辐射信号，发出或形成模拟目标或背景的红外信号，造成假象。在技术上对中、远红外波段的隐身主要采用发动机技术，红外抑制和遮挡技术，红外气溶胶技术，伪装网和遮挡技术，假目标技术，干扰技术等。近红外隐身材料目前都是涂敷型的，有单色迷彩涂料、多色变形迷彩涂料和变色涂料。中、远红外隐身材料有涂敷型的涂料和非涂敷型贴片，膜层等，如用于降温的隔热材料，主要是泡沫或陶瓷，低热发射率的材料，热迷彩材料，变频材料，杂化材料，双层材料等。

激光隐身材料 激光隐身技术是激光报警，激光干扰，激光烟幕和激光隐身材料技术。激光隐身材料以涂敷型最为适用，它是由吸收剂、基料和附加成分组成的。吸收剂吸收激光，降低激光的反射率，有无机和有机两类。基料一般也是高分子黏结剂，对激光有不同程度的吸收作用。附加成分有两类，一是对激光有不同程度吸收作用的迷彩用颜料，二是改善物理、力学性能和工艺过程的成分。激光隐身材料技术就是利用目标上的材料来降低目标的激光反射特性降低对方探测器收到的激光反射能量，达到隐身的目的。

多功能隐身材料 从实战要求，能对抗所有现代探测、跟踪和制导手段的多功能隐身材料是最理想的，但技术难度大，还有很长的路。当前在红外和微波兼容、红外和激光兼容材料方面的研究和应用取得一些成果。

思 考 题

1. 功能材料主要种类与主要特征是什么？影响它们性能的主要因素有那些？
2. 何谓磁晶各向异性？磁晶各向异性对磁性材料磁导率、最大磁能积有何影响？
3. 软磁材料包括哪些主要品种、特征？与提高性能的主要途径是什么？
4. 大磁致伸缩材料的主要用途机理是什么？
5. 永磁材料包括哪些主要品种？各品种的磁硬化机理，磁性参数 $M H_c$ 、 $B H_c$ 、 B_r 、 $(BH)_{\max}$ 的物理意义是什么？怎样提高永磁材料的 $M H_c$ 、 $B H_c$ 、 $(BH)_{\max}$ 和 T_c ？
6. 非晶态软磁材料在结构和性能上有何特征？
7. 目前纳米晶软磁合金有哪些品种？其结构的特点和磁性特征如何？
8. 材料为什么具有导电性？
9. 金属与聚合物导电的物理本质及影响因素有哪些？
10. 电性材料有哪些种类？各类材料的特征，改善性能的途径？
11. 超导电现象的物理本质，发展方向和主要用途是什么？
12. 高弹性和恒弹性合金的特征，获得恒弹性合金的机制有哪些？
13. 减振合金的分类及阻尼机制，各类减振合金的特点是什么？
14. 膨胀合金可分为哪几类？特征是什么？
15. 热双金属的主要特性参数，主要用途有哪些？
16. 什么是形状记忆合金？形状记忆效应的机制是什么？
17. 储氢合金的储氢机制是什么？主要的储氢材料性能特征是什么？
18. 敏感材料有哪些种类？各自的特征是什么？
19. 光功能材料和光电子技术在现代技术中发展有哪些重要作用？
20. 激光材料的类别，激光技术在高技术发展中的重要作用是什么？
21. 纳米材料的结构特征有哪些？有哪些纳米功能材料？
22. 功能薄膜材料有哪些特征和特殊的用途？
23. 你对功能材料未来发展有何设想？

参 考 文 献

1. 宛德福 马兴隆编著，磁性物理学（修订本），北京：电子工业出版社，1999
2. 何开元主编，功能材料导论，北京：冶金工业出版社，2000
3. 马如璋 蒋民华 徐祖雄主编，功能材料学，北京：冶金工业出版社，1999
4. 周馨我主编，功能材料学，北京：北京理工大学出版社，2002
5. 功能材料及其应用手册编写组主编，功能材料及其应用手册，北京：机械工业出版社，1991
6. 冯端等著，金属物理学第四卷—超导电性和磁性，北京：科学出版社，1998
7. 张其瑞主编，高温超导电性，杭州：浙江大学出版社，1992
8. 王正品 张路 要玉宏主编，金属功能材料，北京：化学工业出版社，2004
9. 朱张校主编，工程材料，第3版，北京：清华大学出版社，2002
10. 许并社等编著，纳米材料及应用技术，北京：化学工业出版社，2004
11. 殷景华 王雅珍 鞠刚主编，功能材料概论，哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1999
12. 徐祖耀主编，形状记忆材料，上海：上海交通大学出版社，2000

13. 杨大智主编. 智能材料与智能系统. 天津: 天津大学出版社, 2000
14. 温海棠 军事激光技术. 北京 解放军出版社, 1986
15. 丁星兆 刘襄怀. 纳米材料的结构、性能及应用. 材料导报, 1997, 11(4): 19-21
16. 李守新等译 王中光校. 功能梯度材料基础 - 制备及热机械行为. 北京: 国防工业出版社, 2000
17. 孙玉魁 张长安 董学智 李景东编著. 金属软磁材料及其应用. 北京 冶金工业出版社, 1986
18. 周寿增, 董清飞著. 超强永磁体 - 稀土铁系永磁材料. 北京: 冶金工业出版社, 1999
19. 马建标主编. 功能高分子材料. 北京: 化学工业出版社精细化工出版中心, 2000
20. 吴南屏编. 电工材料学. 北京 机械工业出版社, 1993
21. 过壁君 冯则坤 邓龙江编. 磁性薄膜与磁性粉体. 成都: 电子科技大学出版社, 1994
22. 王会宗等编著. 磁性材料及其应用. 北京 国防工业出版社 1989
23. 中南矿冶学院粉末冶金教研室编. 粉末冶金基础. 北京 冶金工业出版社, 1974
24. 都有为编著. 铁氧体. 江苏科学技术出版社, 1996
25. 周志刚等编著. 铁氧体磁性材料. 北京 科学出版社, 1981
26. 师昌绪主编. 材料大词典. 北京: 化学工业出版社, 1994

附录

国内外部分常用钢号对照表

分类	中国	美国	英国	日本	德国		俄罗斯
	GB	ASTM	BS	JIS	DIN	W - Nr	ГОСТ
碳素结构钢	10	1010	040A10	S10C	C10	1.0301	10
			045M10		CK10	1.1121	
	20	1020	C22E	S20C	C22E	1.1151	20
			070M20		CK22		
	30	1030	C30E	S30C	C30E	1.1178	30
			080M30		CK30		
	40	1040	C40E	S40C	C40E	1.1186	40
			080M40		CK40		
	50	1050	C50E	S50C	C50E	1.121	50
			080M50		CK50		
	60	1060	C60E	—	C60E	1.1221	60
			070M60		CK60		
合金结构钢	15Mn	1016	080A15	—	15Mn3	1.0467	15Г
	30Mn	1033	080A30	—	30Mn4	1.1146	30Г
	30Mn2	1330	150M28	—	30Mn5	1.1165	30Г2
	42SiMn	—	En46	—	46MnSi4	1.5121	42CT
	15Cr	5115	523A14	SCr415	15Cr3	1.7015	15X
			523M15				
	20Cr	5120	527A20	SCr420	20Cr4	1.7027	20X
	40Cr	5140	530A40	SCr440	41Cr4	1.7035	40X
			530M40				
	45Cr	5145	—	SCr445	—	—	45X
	30CrMo	—	—	SCM430	—	—	—
	35CrMo	4135	708A37	SCM435	34CrMo4	1.722	35XM
	20CrMnTi	—	—	—	30MnCrTi4	1.8401	18XГТ
	38CrMoAl	—	905M39	—	41CrAlMo7	1.8509	38X2MIOA
	20CrNi4	3316	~665M13	~SNC815	~14NiCr14	1.5752	20X2H4A
	18Cr2Ni4WA						18X2H4A
	40CrMnMo	4142	708A42	SCM440	42Cr4	1.7225	40XrM
	40CrNiMo	4340	816M40	SNCM439	36CrNiMo4	1.6511	40XHМ
弹簧钢	65	1065	060A67	—	CK67	1.1231	65
	60Mn	1062	080A62	S58C	60Mn3	1.0642	60Г
	50CrVA	6150	535A50	SUP10	51CrV4	1.8159	50XφA
	60Si2Mn	—	—	SUP6	60Si7	1.0909	60C2
轴承钢	GCr6	50100	—	—	100Cr2	1.3501	ШХ6
		E50100					
	GCr9	E51100	—	SUJ1	105Cr4	1.3503	ШХ9
	GCr15	E52100	535A99	SUJ2	100Cr6	1.3505	ШХ15
碳素工具钢	GCr15SiMn	—	—	—	100CrMn6	1.3502	ШХ15ГC
	T7	—	—	SK7	C70W2	1.162	y7
	T8	W1A-8	—	SK5, SK6	C80W2	1.1625	y8
	T10	W1A-91/2	BW1B	STC3, STC4	C105W2	1.1645	y10
	T12	W1A-111/2	BW1C	STC2	C125W2	1.1663	y12
高速钢	T8Mn	—	—	STC5	C85WS	1.183	y8r
	W18Cr4V	T1	BT1	SKH2	SKH2	S18-0-1	1.3355
	W6Mo5Cr4V2	M2	BM2	SKH9	S6-5-2	1.3343	P6M5
	W6Mo5Cr4V2Co5	—	—	SKH55	S6-5-2-5	1.3243	P6M5K5

续附录

分 类	中国		美国	英国	日本	德国		俄罗斯
	GB		ASTM	BS	JIS	DIN	W - Nr	ГОСТ
合金工具钢	9SiCr	—	—	—	—	90CrSi5	1.2108	9XC
	Cr2	L3	BL1, BL3	SUJ2	—	102Cr6	1.2067	X
	CrWMn	—	—	SKS31	—	105WCr6	1.2419	XBT
	5CrMnMo	—	—	—	—	~40CrMnMo7	1.2311	5XFM
	5CrNiMo	L6	BH224/5	SKT4	—	55NiCrMoV6	1.2713	5XHM
	3Cr2W8V	H21	BH21	SKD5	—	X30WCrV9 - 3	1.2581	3X2B8φ
	Cr12	D3	BD3	SKD1	—	X210Cr12	1.208	X12
不锈钢	Cr12MoV	—	—	SKD11	—	X165CrMoV12	1.2601	X12M
	奥氏体型	1Cr18Ni9	302	302S25	SUS302	X12CrNi18 - 8	1.43	12X18H9
		0Cr18Ni9	304H	304S15	SUS304	X5CrNi18 - 10	1.4301	08X18H10
		1Cr18Ni9Ti	321	321S20	SUS321	X12CrNiTi18 - 9	1.4878	12X18H10T
		0Cr18Ni9Ti	321	321S31	SUS321	X6CrNiTi18 - 10	1.4541	X18H10T
	铁素体 + 奥氏体型	0Cr26Ni5Mo2	329	—	SUS329J1	X8CrNiMo27 - 5	1.446	—
		1Cr18Ni11Si4AlTi	—	—	—	—	—	15X18H12C4TiO
	铁素体型	0Cr13Al	405	405S17	SUS405	X6CrAl13	1.4002	—
		1Cr17	430	430S15	SUS430	X6Cr17	1.4016	12X17
		1Cr17Mo	434	434S17	SUS434	X6CrMo17	1.4113	—
		00Cr30Mo2	—	—	SUS447J1	—	—	—
	马氏体型	0Cr13	405	—	SUS405	X6Cr13	1.4	—
		1Cr13	410	410S21	SUS410	X10Cr13	1.4006	12X13
		2Cr13	420	420S37	SUS420J1	X20Cr13	1.4021	20X13
		3Cr13	—	420S45	SUS420J2	X30Cr13	1.4028	30X13
		4Cr13	—	—	—	X38Cr13	—	40X13
		11Cr17	40C	—	SUS440C	—	—	95X18
		(9Cr18)	—	—	—	—	—	—
		0Cr17Ni14Cu4Nb	630	—	SUS630	X5CrNiCuNb17 - 4	1.4542	—
		0Cr17Ni7Al	631	—	SUS631	X7CrNiAl17 - 7	1.4568	09X17H7O
		0Cr15Ni7Mo2Al	632	—	SUS632	X8CrNiMoAl15 - 7 - 2	1.4532	—
耐热钢	奥氏体型	2Cr25Ni20	310	310S31	SUH310	X15CrNiSi25 - 20	1.4841	20X25H20C2
		1Cr16Ni35	330	NA17	SUH330	X12CrNiSi36 - 16	1.4864	—
		0Cr18Ni11Ti	321	321S12	SUS321	X6CrNiTi18 - 10	1.4541	09X18H10T
		(0Cr18Ni9Ti)	—	(321S31)	—	—	—	—
	铁素体	0Cr13Al	405	405S17	SUS405	X6CrAl13	1.4002	1X13O
		1Cr17	430	430S15	SUS430	X6Cr17	1.4016	12X17
		2Cr25N	446	—	SUS446	—	—	—
	马氏体	1Cr13Mo	—	420S29	SUS410J1	X15Cr13	1.4024	—
		1Cr17Ni2	431	431S29	SUS431	X20CrNi17 - 2	1.4057	14X17H2
	沉淀	0Cr17Ni14Cu4Nb	630	—	SUS630	X5CrNiCuNb17 - 4	1.4542	—
		0Cr17Ni7Al	631	—	SUS631	X7CrNiAl17 - 7	1.4568	09X17H7O

内 容 简 介

本书是根据教育部制订的材料科学与工程专业教学大纲而编写的，阐述了材料的成分、组织、结构、性能及其影响因素等材料的基本理论和基本规律；着重介绍了钢铁材料、有色金属及其合金、特种陶瓷材料、高分子材料、复合材料和功能材料的基本知识内容。

本书可作为高等学校材料科学与工程及相关专业学生的教材；作为参考书，可供从事材料领域研发和技术工作的专业人员学习、阅读。

前 言

“工程材料学”课程是材料科学与工程专业的专业必修课。“工程材料学”课程的任务是从材料研究、制备方法和材料应用的角度出发，阐明材料的基本理论，了解材料的成分、制备工艺、组织结构与性能之间的关系。通过学习本课程，使学生在掌握材料基本知识的基础上，具备从事新材料与新技术的设计、制造和应用的能力。

材料、能源、信息和生命科学是当代科学技术的四大支柱，而材料又是人类社会生活和所有科学、技术的物质基础。学习和掌握工程材料学的基本知识对于材料科学与工程及其相关专业的学生是十分必要的。

本书是根据教育部制订的材料科学与工程专业的教学大纲编写的，可以作为高等学校材料科学与工程及相关专业的教材；也可以作为参考书，供从事材料领域研发和技术工作的专业人员学习、阅读。

本书共分六章，其主要内容为：第1章 钢铁材料；第2章 有色金属及其合金；第3章 特种陶瓷材料；第4章 高分子材料；第5章 复合材料；第6章 功能材料。

本书第1、2章由白玉光编写；第3章由李晓东编写；第5章由郭士文编写；第4、6章由连法增编写。全书由连法增统稿。本教科书由东北大学何开元教授、王福教授、孙旭东教授审阅，作者谨此表示衷心感谢。

本教科书在编写过程中，参阅并引用了部分国内外相关教材、科技著作及论文内容，在此特向有关作者深表感谢。

由于编者水平有限，不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

连法增

2005年2月于沈阳