

# 金属学原理

候增寿 卢光熙主编

上海科学技术出版社

TG11

H51

345325

# 金属学原理

侯增寿 卢光熙 主编



上海科学技术出版社

DW41/01



金属学原理

侯增寿 卢光照 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张16 字数371,000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数: 1—4,500

ISBN 7-5323-2014-6/TG·72

定价: 5.25元

# 前 言

卢光熙、侯增寿主编,陈仁悟、康大韬、王世清、赵子伟、陈康年参加编写的《金属学教程》,于1985年由上海科学技术出版社作为教学用书出版。为了把它纳入金属材料及热处理专业教材编审委员会(后改组为专业教学指导委员会)“七五”教材建设计划,使之能更好地为专业教学服务,曾由侯增寿具名提出样章送审。经编委会武汉会议审议、镇江会议确认,该书根据编委会制订的教学大纲修订、审稿后可作为教材出版。编者在这本书试用两年并广泛征求意见后,按照编委会的要求进行了全面修订。金属材料及热处理专业教学指导委员会认定本书为本专业推荐教材。

由于计划教学时数有限,为了使学生较好地掌握最必要的基础理论和基础知识,我们根据1987年在长沙召开的金属学研讨会与会同志的意见,删去了一部分内容,改正了一些错误和不妥之处;根据由浅入深、难点分散的原则,在编排上作了较大的变动,并把位错理论中较难理解的部分作了深入浅出的处理,放在最后一章。这一章可由任课教师根据具体情况予以取舍。对习题也进行了修订。

全部修订工作由卢光熙、侯增寿完成。浙江大学卢宗津为习题的修订提供资料并提出了有益的建议。考虑到专业教学计划中所列的课程名称,修订本定名为《金属学原理》。

本书由西安交通大学王小同教授及浙江大学毛志远教授主审。在专业教学指导委员会委员毛志远教授主持下,召开由专业教学指导委员会金属学小组成员组成的审稿会,对初稿进行了详细认真的审定。

编者衷心感谢两位主审和审稿会、长沙金属学研讨会全体与会同志以及北京航空航天大学谢希文教授,感谢他们对本书初稿提出了宝贵意见。

我们热诚希望本书能为专业教学提供方便,同时也深知自己的水平和精力有限,错误和不妥之处必然难免,诚恳地希望得到广大同行和读者的指正。

编者

1989年7月



# 导 论

人类究竟在什么年代进入铜器时期和铁器时期,至今尚无定论。生活在黄河上游的中华民族大约在五千年前开始使用锡青铜则已被考古学家肯定。被认为是记载春秋末年(公元前六世纪)齐国手工艺的古籍《周礼·考工记》,对当时生活用品及兵器制造中使用的青铜的化学成分与其用途间的关系,曾作出明确的总结。公元前七世纪末,我国在世界上已率先掌握了生铁铸造技术,随后又在公元前五世纪发明了通过退火使白口铁局部石墨化以便使之变得柔韧的方法。最先掌握钢的淬火技术的是埃及人,那大概是公元前九世纪的事。中国人掌握这项技术至少可追溯到公元前三世纪。东汉时期,中国锻冶大师们还曾经创造了反复叠打以改善钢材性能的办法。与金属有关的考古发现还可以举出许多。上述这些史料已足以说明,至少一千八百多年前,人们已经全面认识到化学成分以及铸造、锻压、热处理等加工过程对金属(包括纯金属和合金)的性能有重大影响。然而,在漫长的岁月里人们对这些事物的内在联系却一无所知。

十八世纪后期,炼铁工人格里格农(Grignon)创造了宏观分析方法;十九世纪中叶,索拜(Sorby)创造了金属显微分析方法,并用显微镜拍摄了第一张钢的显微组织照片;十九世纪末,伦琴(Röntgen)发现了X射线,二十世纪初,劳埃(Laue)和布拉格(Bragg)创立了晶体X射线衍射分析方法。人们从此学会了对金属组织和结构的分析,并逐步认识到化学成分不同的金属以及采用不同工艺加工处理的金属,其组织结构有所不同,同时认识到金属性能与其组织结构之间有一定联系。

金属学课程的主要内容就是金属的化学成分、加工过程与其组织结构和性能之间的关系。为了便于学习,这里初步介绍一些有关组织的概念及试验方法。

从金属材料或工件上的适当部位切取试样,用砂轮及粗砂纸磨平其某一特定平面,再用适当的化学试剂对磨面加以浸蚀,便可以用肉眼看到类似图0-1所示的图像。这种图像所显示的就是金属的宏观组织。图0-1中明暗相间的小块是金属中的晶粒。用手转动试样,可使明处变暗、暗处变明。说明这些小块相对于试样宏观表面的倾斜角度及走向不同。这是试剂浸蚀的结果。采用宏观分析方法可全面观察大块金属试样甚至整个金属制品中晶粒的形状、尺寸以及某些冶金缺陷。\*

当金属晶粒细小到一定程度或需要观察金属组织中的某些细节时,宏观分析已无法奏效,这时应采用显微分析方法。显微分析使用的试样较小,磨面须用细砂纸磨光并用沾有抛光粉的绒布抛光成镜面。所用化学试剂一般作用比较微弱,浸蚀时间也较短。这样制成的试样叫做金相试样。放大后的金相试样浸蚀面大致如图0-2所示。

用金相显微镜观察金相试样时,将发生图0-3(b)所示的情况。对于纯金属,由于晶粒边界易于浸蚀,这里形成深沟。光线由显微镜的物镜照射到这里,反射光不能进入物镜,使晶界显现为暗色的线。晶粒内部浸蚀后仍为平面,反射光线可进入物镜,成像后发亮。

\* 宏观分析还包括对金属制品外观的检查及对断口的分析。

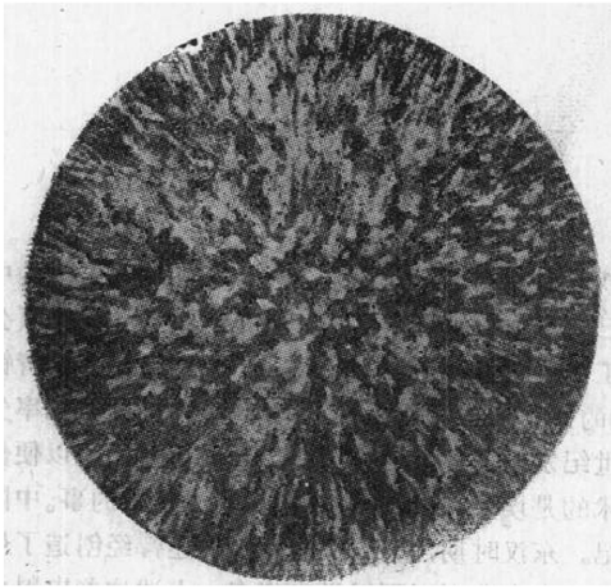


图 0-1 金属的宏观组织

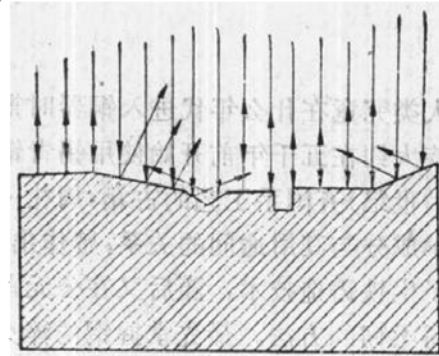
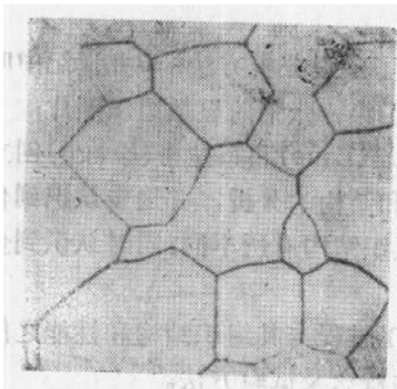
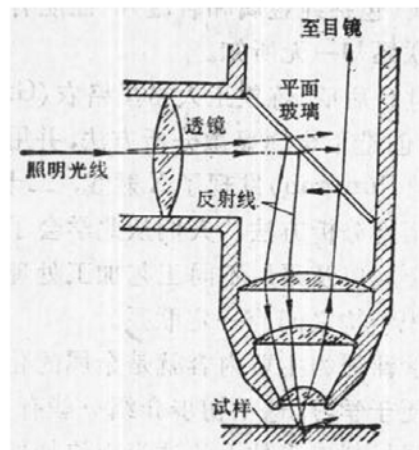


图 0-2 金相试样表面放大图像示意图



(a)



(b)

图 0-3 纯金属的显微组织(a)及其成像原理(b)

于是可以看到图 0-3(a) 所示的形貌。用这种方法观察到的组织叫做金相组织或显微组织。

工业上使用的金属材料主要是合金，即由两种或更多的金属元素或金属元素与非金属元素组成的物质。合金的显微组织一般比较复杂。图 0-4 是一种磷含量为 8.5% 的镍磷合金的显微组织。其中有白色卵形物，有球状小颗粒，剩下的是白色基体。前两者基本上是纯镍，基体是  $\text{Ni}_3\text{P}$ 。这就是说，前两者化学成分和内部原子排列相同，基体的化学成分和原子排列则与它们不同。金属组织中化学成分不同、原子排列不同的组成物被称为不同的“相”。图 0-4 的显微组织就是由  $\alpha$  相和  $\text{Ni}_3\text{P}$  相所构成。这个例子说明，合金的显微组织中可能含有若干种相(也可能只有一种相)。显微分析可以观察合金中各种相的形状、尺寸及分布，还可以观察某些细致的冶金缺陷。

光学金相显微镜的有效放大倍数有限,一般不超过 1500 倍。为了更清晰地分辨金属组织,需要使用电子显微镜。此时需将试样制成厚度仅几十 nm 的薄膜,或将金相试样表面的形貌用特殊方法制取复型,然后在电子显微镜下让电子束透过薄膜或复型而成像。用来观察这类试样的电子显微镜叫做透射电镜。如果让电子束象电视机显像管的电子束那样,有规律地在金相试样(或断口)表面扫描,也可以观察金相组织(或断口)图像。这样的电子显微镜叫做扫描电镜。

结构是指原子排列情况。透射电子显微镜可以反映有关结构的信息,然而进行结构分析时应用更广的仍是X射线衍射分析仪。

当一束平行单色光通过光栅时,会产生衍射条纹。知道了光的波长,就能根据条纹间距算出光栅上刻痕的间距。条件是波长和刻痕间距相当。金属中原子在三维空间有规律地排列,形成一个天然的三维光栅。选用一束可以透入金属的平行单色X射线作为光源,由于其波长与原子间距相当,X射线进入金属后即可产生衍射现象。用照相底片把衍射条纹(或斑点)记录下来(图 0-5),测量各条线间的距离,即可对金属结构作出分析。

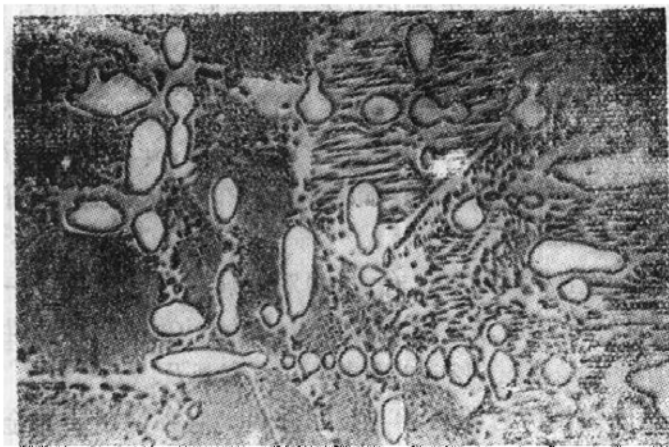


图 0-4 Ni-P 合金的显微组织 600x

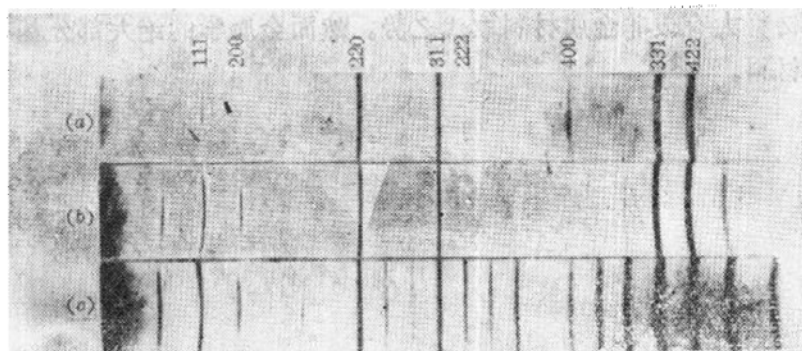


图 0-5 Cu-Au 合金的 X 射线衍射图

研究金属组织结构的方法还有很多种,至今仍不断有更新的方法出现。金属学就是以人类使用金属制造器械的经验和技术为实践基础,以金属组织结构和性能分析方法为研究手段,以物理、化学和物理化学为理论基础而建立和发展起来的一门学科。这门学科的建立与矿物学研究也有着不解之缘。矿物地质学家在研究矿物岩石的基础上建立了系统的晶体

学理论, 这些理论已被移植到金属的结构分析。对多晶体(由若干晶粒构成的晶体)岩石的研究建立了结晶的基本过程是形核和长大的概念, 这个概念同样被作为金属凝固及固态相变研究的基础。有趣的是, 被称为“金相学”之父的索拜, 竟是一位矿物学家。

大量试验研究工作使学者们积累了大量合金成分、温度与显微组织之间的关系的资料, 在物理化学有关溶液及相律等基础理论的指导下, 对这些资料综合整理, 绘制出了多种合金系统的相图。随后又根据冶金及铸造生产中发现的现象, 建立了合金凝固理论。根据锻压生产中发现的现象, 建立了金属塑性变形与再结晶理论。结合热处理生产与金属物理的研究成果, 建立了金属固态相变理论。二十世纪中叶, 金属物理有一个突破性进展, 这就是位错理论的建立和位错观察技术的开发。位错理论的引入, 大大丰富和深化了金属学, 使人们对强化金属的方法有了本质性的认识。

谈到这里, 实际上已经具体罗列了金属学课程的基本内容。应该指出, 虽然金属物理中一些定量概念不断被引入, 金属学中大部分概念仍是定性的。它不象数学、物理、化学那样教给学生一些基本定理, 使学生进行演绎、推理和计算。这门课的教学任务是使学生学会对实验结果进行归纳分析, 找出各种事物和因素之间的联系和它们相互制约的规律, 利用这些规律去解决实际问题。初学者常认为这门课内容庞杂, 其实它的系统性极强。初学者常误认为只能靠死记硬背才能掌握课程内容, 殊不知首先必须深刻理解, 然后才能牢固记忆。金属学的特点是理论密切联系实际。它是一门专业基础课, 在学校的全部教学过程中, 它具有承上启下的任务。通过学习, 学生应该巩固基础课中的有关知识, 打好学习各门专业课的基础, 还应该学会学习专业课的方法。

1983年, 在一次会议上柯劳思(G. Krauss)对金属学的定义作了一点修改。他提出的定义可译为“金属学是将材料的加工过程与其行为(Behavior)、组织和性能联系起来的科学与技术”。此处的所谓行为是指材料在加工过程中的宏观及微观变化。这个定义并不十分全面。在这里介绍它是因为柯劳思将科学与技术并提。它强调了研究金属学的目的是开发新的加工技术、完善现有加工技术。

最后应该指出, 现今正处于塑料、陶瓷、复合材料与金属材料竞相发展的时代, 在若干领域内, 金属材料大有被非金属材料取代之势。然而金属学的绝大部分基本概念则可应用于一些非金属材料。

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 导论 .....                      | 1  |
| 第一章 纯金属的晶体结构 .....            | 1  |
| 第一节 晶体学基础 .....               | 1  |
| 一、晶体中原子间的结合 .....             | 1  |
| 二、空间点阵 .....                  | 3  |
| 三、晶胞、晶系与布拉菲点阵 .....           | 4  |
| 四、晶向指数和晶面指数 .....             | 6  |
| 第二节 典型金属的晶体结构 .....           | 9  |
| 一、三种典型金属晶体中的原子排列方式 .....      | 10 |
| 二、三种典型金属结构中点阵常数与原子半径的关系 ..... | 11 |
| 三、晶胞中的原子数 .....               | 12 |
| 四、晶体中原子排列的致密度 .....           | 12 |
| 五、典型金属晶体中原子间的间隙 .....         | 13 |
| 六、多型性 .....                   | 14 |
| 七、亚金属与镧系金属的晶体结构 .....         | 14 |
| 八、关于原子半径的概念 .....             | 15 |
| 九、单晶体的各向异性与多晶体的伪各向同性 .....    | 16 |
| 第三节 点缺陷 .....                 | 16 |
| 一、空位和间隙原子的形成 .....            | 16 |
| 二、点缺陷的平衡浓度 .....              | 17 |
| 三、点缺陷的运动 .....                | 19 |
| 第四节 位错 .....                  | 19 |
| 一、电镜下的位错 .....                | 19 |
| 二、位错模型 .....                  | 19 |
| 三、柏氏矢量 .....                  | 22 |
| 四、位错密度 .....                  | 25 |
| 第五节 界面 .....                  | 25 |
| 一、界面类型与结构 .....               | 25 |
| 二、界面能 .....                   | 30 |
| 三、界面上的张力平衡与晶粒形状 .....         | 30 |
| 四、堆垛层错 .....                  | 31 |
| 第二章 纯金属的凝固 .....              | 35 |
| 第一节 纯金属凝固的基本过程 .....          | 35 |
| 一、过冷现象 .....                  | 35 |
| 二、纯金属凝固的基本过程 .....            | 36 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| <b>第二节 液态金属</b>         | 36 |
| 一、液态金属的某些性质             | 36 |
| 二、液态金属的结构               | 37 |
| <b>第三节 金属凝固的热力学条件</b>   | 37 |
| <b>第四节 形核</b>           | 38 |
| 一、均匀形核                  | 38 |
| 二、非均匀形核                 | 40 |
| <b>第五节 长大</b>           | 43 |
| 一、长大的热力学条件              | 43 |
| 二、液-固界面的微观结构            | 43 |
| 三、晶核长大机制                | 44 |
| <b>第六节 金属凝固动力学及晶粒尺寸</b> | 45 |
| 一、金属凝固动力学               | 45 |
| 二、金属凝固后的晶粒尺寸            | 47 |
| <b>第三章 合金相的晶体结构</b>     | 50 |
| <b>第一节 固溶体</b>          | 50 |
| 一、置换固溶体                 | 51 |
| 二、间隙固溶体                 | 53 |
| 三、有序固溶体及固溶体的微观不均匀性      | 54 |
| <b>第三节 中间相</b>          | 55 |
| 一、正常价化合物                | 55 |
| 二、电子化合物                 | 56 |
| 三、受原子尺寸因素控制的中间相         | 58 |
| <b>第四章 二元合金相图</b>       | 61 |
| <b>第一节 有关相图的基本知识</b>    | 61 |
| 一、相律                    | 61 |
| 二、合金成分表示方法              | 61 |
| 三、二元合金相图的建立             | 62 |
| 四、使用二元合金相图的基本方法         | 62 |
| <b>第二节 匀晶相图</b>         | 63 |
| 一、相图分析                  | 63 |
| 二、匀晶转变                  | 63 |
| 三、匀晶系合金的不平衡凝固           | 65 |
| 四、具有极大点或极小点的匀晶相图        | 66 |
| <b>第三节 共晶相图</b>         | 67 |
| 一、相图分析                  | 67 |
| 二、共晶系合金的平衡凝固            | 67 |
| 三、共晶组织和初晶的形貌            | 71 |
| 四、共晶系合金的不平衡凝固           | 74 |
| <b>第四节 包晶相图</b>         | 75 |
| 一、相图分析                  | 75 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 二、典型合金的平衡凝固 .....                  | 76  |
| 三、不平衡条件下的包晶转变 .....                | 77  |
| 第五节 其他类型的二元合金相图 .....              | 77  |
| 一、其他类型的恒温转变 .....                  | 77  |
| 二、组元间形成中间相的相图 .....                | 79  |
| 第六节 二元相图热力学初步 .....                | 80  |
| 一、二元溶体的自由焓-成分曲线 .....              | 80  |
| 二、公切线法则 .....                      | 80  |
| 三、自由焓曲线与二元合金相图 .....               | 82  |
| 四、二元合金相图的一些几何规律 .....              | 82  |
| 第七节 根据相图判断合金的性能 .....              | 84  |
| <b>第五章 铁碳系</b> .....               | 90  |
| 第一节 纯铁 .....                       | 90  |
| 一、纯铁的多型性 .....                     | 90  |
| 二、 $\alpha$ 铁和 $\gamma$ 铁的结构 ..... | 91  |
| 三、纯铁的性能与应用 .....                   | 91  |
| 第二节 碳与铁碳合金中的相 .....                | 91  |
| 一、碳 .....                          | 91  |
| 二、碳在铁中的固溶体 .....                   | 91  |
| 三、渗碳体* .....                       | 92  |
| 四、铁碳合金相图 .....                     | 93  |
| 第三节 铁-渗碳体相图 .....                  | 95  |
| 一、包晶转变线 .....                      | 95  |
| 二、共析转变线 .....                      | 96  |
| 三、共晶转变线 .....                      | 98  |
| 四、按组织分区的铁-渗碳体相图 .....              | 99  |
| 第四节 铁-石墨相图 .....                   | 99  |
| 第五节 铁-碳合金的成分、组织与性能间的关系 .....       | 102 |
| 一、含碳低于 2.11% 并按亚稳系统转变的合金 .....     | 102 |
| 二、含碳 2.11~6.69% 并按亚稳系统转变的合金 .....  | 103 |
| 三、按稳定系统转变的合金 .....                 | 104 |
| 第六节 钢中的杂质 .....                    | 104 |
| 一、硅和锰 .....                        | 104 |
| 二、硫 .....                          | 105 |
| 三、磷 .....                          | 106 |
| 四、氮 .....                          | 107 |
| 五、氢 .....                          | 108 |
| 六、氧 .....                          | 108 |
| <b>第六章 固态金属中的扩散</b> .....          | 111 |
| 第一节 常扩散系数下的恒温扩散 .....              | 111 |
| 一、扩散第一方程 .....                     | 111 |



|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 二、扩散第二方程·····               | 111 |
| 三、扩散第二方程的应用·····            | 112 |
| 第二节 扩散的原子理论·····            | 115 |
| 一、原子跳动与扩散·····              | 115 |
| 二、扩散机制·····                 | 116 |
| 第三节 达肯方程与扩散的热力学分析·····      | 119 |
| 一、柯肯达尔效应与达肯方程·····          | 119 |
| 二、扩散过程的热力学分析·····           | 120 |
| 第四节 反应扩散·····               | 121 |
| 第五节 影响扩散的因素·····            | 122 |
| 一、温度的影响·····                | 122 |
| 二、晶体结构的影响·····              | 123 |
| 三、第三元素的影响·····              | 123 |
| 四、界面扩散·····                 | 123 |
| 五、电场作用下的扩散·····             | 124 |
| 六、热场作用下的扩散·····             | 125 |
| <b>第七章 合金凝固及铸件组织</b> ·····  | 127 |
| 第一节 合金在铸型中凝固时溶质的重新分布·····   | 127 |
| 一、合金凝固过程中固液两相的平衡成分·····     | 127 |
| 二、液固界面的局部平衡·····            | 128 |
| 三、液相完全混合时的溶质分布·····         | 128 |
| 四、液相完全不混合时的溶质分布·····        | 129 |
| 五、液相部分混合时的溶质分布·····         | 130 |
| 六、区域熔炼·····                 | 131 |
| 第二节 成分过冷·····               | 132 |
| 一、温度梯度·····                 | 132 |
| 二、成分过冷·····                 | 132 |
| 三、成分过冷对液固界面形貌的影响·····       | 134 |
| 四、界面形貌对溶质分布的影响·····         | 134 |
| 五、共晶合金液固界面形貌·····           | 134 |
| 六、亚共晶合金铸件成分分布·····          | 135 |
| 第三节 金属铸锭的宏观组织·····          | 135 |
| 一、铸锭三区及其形成机制·····           | 135 |
| 二、影响铸锭组织的因素·····            | 136 |
| 三、铸锭(件)中的宏观组织缺陷·····        | 138 |
| 四、控制铸造金属组织的特殊措施·····        | 139 |
| <b>第八章 三元合金相图</b> ·····     | 143 |
| 第一节 总论·····                 | 143 |
| 一、三元合金相图的主要特点·····          | 143 |
| 二、三元合金相图的成分表示方法——成分三角形····· | 143 |
| 三、成分三角形中的特殊点和线·····         | 145 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 四、三元系中平衡转变的类型              | 145 |
| 五、共线法则及杠杆定律                | 146 |
| 六、重心定律                     | 147 |
| 七、三元合金相图的平面化               | 148 |
| 八、自由焓-成分曲面及公切面法则           | 148 |
| <b>第二节 匀晶相图</b>            | 150 |
| 一、立体模型                     | 150 |
| 二、垂直截面                     | 151 |
| 三、水平截面(等温截面)               | 152 |
| 四、连接线的方向                   | 153 |
| 五、等温线投影图                   | 154 |
| 六、析出次生相的两相平衡               | 154 |
| <b>第三节 共晶相图——三相平衡及四相平衡</b> | 155 |
| 一、立体模型                     | 155 |
| 二、垂直截面                     | 157 |
| 三、水平截面                     | 157 |
| 四、投影图                      | 158 |
| <b>第四节 三元合金相图中的四相平衡平面</b>  | 160 |
| 一、立体模型中的四相平衡平面             | 160 |
| 二、投影图上的四相平衡平面              | 162 |
| 三、垂直截面上的四相平衡区              | 163 |
| <b>第五节 形成稳定化合物的三元系</b>     | 163 |
| 一、只有一个二元系形成稳定化合物           | 164 |
| 二、两(或三)个二元系形成稳定化合物         | 164 |
| 三、形成稳定的三元化合物               | 164 |
| 四、分割部分的总数                  | 165 |
| <b>第六节 实际三元相图举例</b>        | 165 |
| 一、Fe-C-Cr 三元系垂直截面          | 165 |
| 二、Fe-C-Cr 三元系水平截面          | 166 |
| 三、Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图       | 167 |
| 四、Fe-C-P 三元系的投影图           | 168 |
| <b>第九章 金属的塑性变形</b>         | 172 |
| <b>第一节 金属的弹性变形</b>         | 173 |
| 一、弹性变形的实质                  | 173 |
| 二、弹性变形的主要特点及弹性模量           | 173 |
| <b>第二节 单晶体金属的塑性变形</b>      | 174 |
| 一、滑移                       | 175 |
| 二、孪生                       | 180 |
| 三、其他塑性变形方式                 | 182 |
| 四、单晶体的应力-应变曲线              | 182 |
| <b>第三节 晶体滑移的位错机制</b>       | 183 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 一、位错滑动与晶体滑移·····              | 183        |
| 二、弗兰克-瑞德位错增殖机制——U型平面源·····    | 185        |
| 三、交滑移的位错机制·····               | 185        |
| 四、刃型位错的攀移·····                | 186        |
| 第四节 多晶体的塑性变形·····             | 187        |
| 一、多晶体塑性变形的特点·····             | 187        |
| 二、多晶体的应力-应变曲线·····            | 188        |
| 第五节 合金的塑性变形·····              | 188        |
| 一、固溶体的塑性变形·····               | 188        |
| 二、复相合金的塑性变形·····              | 189        |
| 第六节 塑性变形对金属组织与性能的影响·····      | 189        |
| 一、显微组织的变化·····                | 190        |
| 二、形变织构·····                   | 191        |
| 三、塑性变形对金属力学性能的影响·····         | 192        |
| 四、残余应力·····                   | 194        |
| 五、塑性变形对金属的物理、化学性能的影响·····     | 195        |
| <b>第十章 回复、再结晶与金属热加工·····</b>  | <b>197</b> |
| 第一节 冷变形金属在加热时的组织、性能变化·····    | 197        |
| 一、回复与再结晶·····                 | 197        |
| 二、回复与再结晶的驱动力·····             | 193        |
| 三、回复与再结晶时金属性能的变化·····         | 198        |
| 第二节 回复·····                   | 199        |
| 一、回复过程中内应力的消除·····            | 199        |
| 二、回复阶段组织与结构的变化·····           | 199        |
| 三、回复的动力学·····                 | 200        |
| 第三节 再结晶·····                  | 200        |
| 一、再结晶动力学·····                 | 200        |
| 二、再结晶形核·····                  | 201        |
| 三、影响再结晶过程的主要因素和再结晶后的晶粒尺寸····· | 203        |
| 第四节 晶粒长大·····                 | 205        |
| 一、晶界的迁移·····                  | 206        |
| 二、晶粒正常长大·····                 | 206        |
| 三、异常晶粒长大(二次再结晶)·····          | 207        |
| 第五节 再结晶组织·····                | 208        |
| 一、再结晶图·····                   | 208        |
| 二、退火孪晶·····                   | 208        |
| 三、再结晶织构·····                  | 209        |
| 第六节 动态回复与动态再结晶·····           | 210        |
| 一、动态回复·····                   | 211        |
| 二、动态再结晶·····                  | 212        |
| 第七节 金属材料的热压力加工·····           | 213        |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 一、热加工的温度范围.....             | 214        |
| 二、流线.....                   | 214        |
| 三、带状组织.....                 | 215        |
| <b>第八节 超塑性加工 .....</b>      | <b>216</b> |
| 一、超塑性.....                  | 216        |
| 二、实现超塑性的条件.....             | 216        |
| 三、超塑形变时的组织变化.....           | 217        |
| 四、超塑性加工.....                | 217        |
| <b>第十一章 金属强化的位错机制 .....</b> | <b>221</b> |
| <b>第一节 位错的弹性行为 .....</b>    | <b>221</b> |
| 一、位错的应力场.....               | 221        |
| 二、位错的应变能.....               | 223        |
| 三、位错的线张力.....               | 224        |
| 四、作用在位错上的力.....             | 224        |
| 五、位错间的交互作用力.....            | 225        |
| <b>第二节 面心立方晶体中的位错 .....</b> | <b>227</b> |
| 一、全位错与不全位错.....             | 227        |
| 二、面心立方晶体中的全位错与不全位错.....     | 228        |
| 三、位错反应与扩展位错.....            | 229        |
| <b>第三节 金属强化的位错机制 .....</b>  | <b>231</b> |
| 一、加工硬化.....                 | 231        |
| 二、固溶强化.....                 | 234        |
| 三、分散强化.....                 | 234        |

# 第一章 纯金属的晶体结构

导论中曾经指出,对金属组织、结构的分析和研究是金属学中的核心问题。

纯金属和合金在固态下通常都是晶体。要了解金属材料内部的组织结构,首先必须了解晶体中原子的相互作用和结合方式、有关晶体学的一些基础知识、典型金属理想晶体的结构以及实际晶体中的各种晶体缺陷。

## 第一节 晶体学基础

### 一、晶体中原子间的结合

目前已经知道,晶体中原子间的结合(也叫作键合)方式主要有四种:(1)分子结合,又叫作范德瓦耳斯(Van der Waals)结合;(2)离子结合;(3)共价结合;(4)金属结合。

#### (一) 范德瓦耳斯结合

这种结合往往产生于原来具有稳定的电子结构的原子及分子之间,例如具有满壳层结构的惰气性体元素,或已形成共价结合的分子等等。它们结合成晶体时,每个原子或分子基本上保持着原来的电子结构。

这种结合的实质是一种瞬时电偶极矩的感应作用,可以用图 1-1 说明。从图中可以看出在瞬时状态为(a)时两个原子间存在静电引力,(b)状态时则相互排斥。如出现瞬时状态(a)的几率大于(b),两原子间相互吸引作用将占优势,这时两个原子间将产生一定的引力,即范德瓦耳斯吸引作用力。显然这种作用力是很小的。研究结果表明:

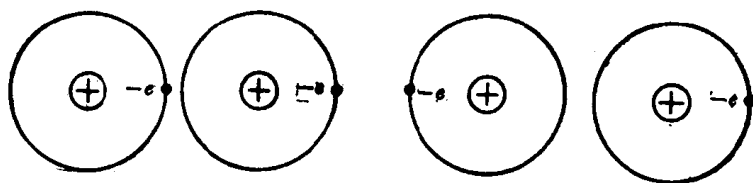


图 1-1 分子晶体中瞬时电偶极矩的产生

$$\text{范德瓦耳斯作用力} = -\frac{C}{r^6} \quad (1-1)$$

式中  $C$  为一常数,  $r$  为两原子间距离。由上式可以看出,当  $r$  增大时,引力迅速减小。

#### (二) 离子结合

靠这种形式结合的晶体称为离子晶体或极性晶体。最典型的离子晶体是由周期表中 IA 族的碱金属(如 Li、Na、K、Rb、Cs)和 VIIA 族的卤族元素(如 F、Cl、Br、I)组成的化合物。

这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子,使自己成为带正电的正离子;而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子,这样,正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

离子晶体要求正负离子相间排列,这在晶体结构上有明显的反映。具有这种结合的晶体,其硬度较高,塑性较差,性质较脆。

### (三) 共价结合

共价结合是靠相邻的两个原子各贡献一个电子形成的。这两个电子的自旋取向应相反,这样便可在两个原子核间形成较强的引力。

碳、硅、锗等 IVA 族元素都是共价晶体,它们的原子排列规律相同。共价晶体也具有较高的硬度和较低的塑性。

### (四) 金属结合

金属结合的基本特点是电子的“共有化”。当金属原子结合成晶体时,价电子不再被束缚在各个原子上,而是在整个晶体内运动,形成电子气。

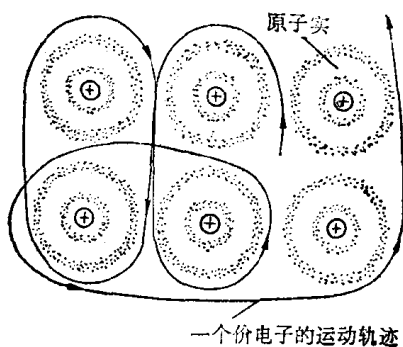


图 1-2 金属结合示意图

它们遍及整个晶体,如图 1-2 所示,那些失去价电子、“浸”在电子气中带正电的粒子叫做原子实(也叫做正离子实),依靠电子气和正离子实之间的库仑作用,金属原子便结合在一起,成为晶体。

显然,晶体中原子间距越小,电子气密度便越大,库仑作用越强,原子间相互结合越紧密。但是,当晶体体积缩小到一定大小时,在共有化电子密度增加的同时,电子的动能也要增大,并产生斥力阻碍晶体体积进一步缩小。此外,当原子实相互接近到它们周围的电子云相互重叠时,也将产生强烈的排斥作用。由以上两种原因产生的斥力与电子气和正离子实之间的引力达到平衡时,晶体中的原子间距也就达到了平衡距离。

金属中电阻温度系数、导电性、导热性、塑性和金属光泽都是和共有化电子可以在整个晶体中运动相联系的。

金属结合与前三种结合相比,有一重要特点,即金属结合对原子在晶体中排列的具体形式无特殊要求。这样,由于原子排列得越紧凑,体系的能量越低,晶体也就越稳定,所以金属晶体中的原子排列都比较紧密。

### (五) 结合能

原子能够结合为晶体的根本原因,是原子结合起来后,体系的能量可以降低,即在分散的原子结合成晶体的过程中,会有一定的能量 $E$ 释放出来。这个能量叫作结合能。

晶体中的原子之间可以相互吸引,也可以相互排斥。吸引作用在远距离时是主要的,而排斥作用在近距离时是主要的。吸引作用的起因是异性电荷之间的库仑引力;排斥作用的起因则是同性电荷间的库仑力和原子实周围电子气相互重叠引起的排斥。

设以  $f_a$  代表引力,  $f_r$  代表斥力,  $R$  代表原子间距离,则

$$f_a = -\frac{a}{R^m} \quad (1-2)$$

$$f_r = \frac{b}{R^n} \quad (1-3)$$

原子间净作用力  $f$  应为

$$f = f_e + f_r = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^n} \quad (1-4)$$

式中  $a, b, m$  及  $n$  均为常数, 且  $m < n$ 。从式中可以看出当  $R$  较大时  $f_r$  很小,  $|f_e|$  较大, 故  $f < 0$ , 即原子间相互吸引。当  $R$  小到一定程度以后,  $f_r$  很大而  $|f_e|$  很小, 故  $f > 0$ , 原子间相互排斥(图 1-3)。由图可以看出当  $R = R_0$  时,  $f = 0$ , 即  $f_r = |f_e|$  时, 原子间作用力达到平衡。

显然, 把原子从晶体中拿走需要作功, 其大小等于将  $f$ - $R$  曲线由  $R$  积分至  $\infty$  处。这时所作的功便是原子在平衡位置时的位能, 它在数值上就等于晶体中原子间的结合能。位能  $W$  随原子间距  $R$  的变化如图 1-3 下部的曲线所示, 从图中可以看出当  $R = R_0$  时,  $W = W_{\min}$ ,  $W_{\min}$  的负值即为晶体中原子的结合能,  $R_0$  就是原子间的平衡距离。以上是用两个原子来进行分析的, 显然这些规律可以推广到许多原子结合在一起时的情况。结合方式不同, 结合能是不同的。离子晶体、共价晶体的结合能最大, 约为几千 kJ/mol; 金属晶体的结合能以过渡族元素为最大, 约为 400~800 kJ/mol, Cu、Ag、Au 约为 300~350 kJ/mol, 而碱金属约为 80~160 kJ/mol; 范德瓦耳斯结合的结合能最小, 只有几十 J/mol。

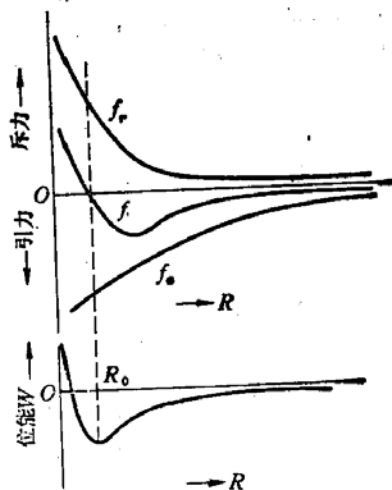


图 1-3 两个原子间的作用力与位能

## 二、空间点阵

在实际晶体中, 原子排列总的来看是有规则的。但晶体中的每个原子都在围绕着它的平衡位置不停地振动着, 而且这种振动随温度的升高而加剧。此外, 晶体中还存在着局部破坏原子排列完整性的各种缺陷。为了方便, 这里先把晶体看作是由不动的原子所组成、而且不含各种缺陷的理想晶体。

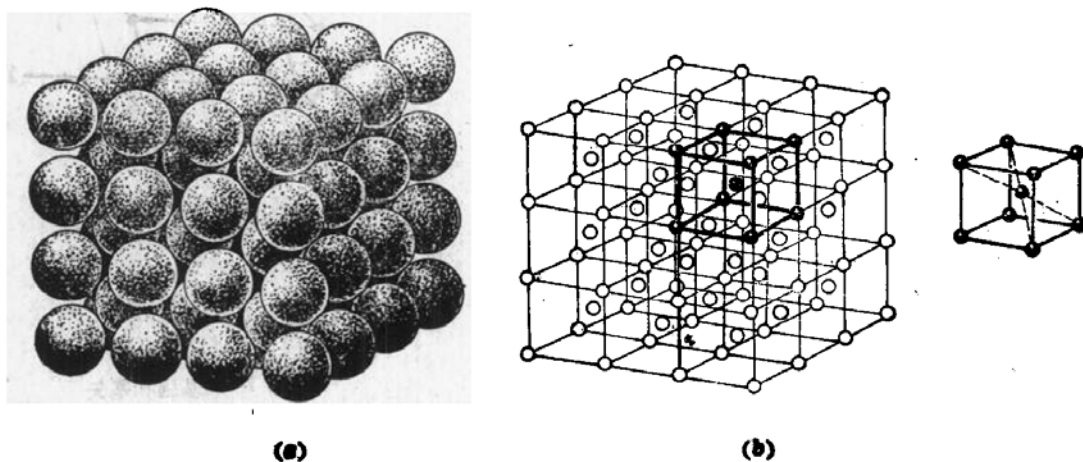


图 1-4 晶体(a)和空间格子(b)



为了便于研究晶体中的原子排列，可以抽象出一些几何点。这些几何点可以是原子或

分子的中心，也可以是相同的原子群的中心，但所有各几何点的周围环境必须相同。这样得到的几何点构成的阵列叫作空间点阵。这些几何点叫做阵点。为了表达空间点阵的几何规律，可以用许多相互平行的直线将阵点联结起来，构成一个三维的几何格架，如图 1-4 所示。这种格架叫作空间格子或晶格。应当指出，在给定的空间点阵中，阵点的位置是一定的，但通过阵点联成的空间格子则可因联结方法不同而有多种形式（图 1-5）。阵点是空间点阵的基本要素，但空间格子却可以人为地选定。

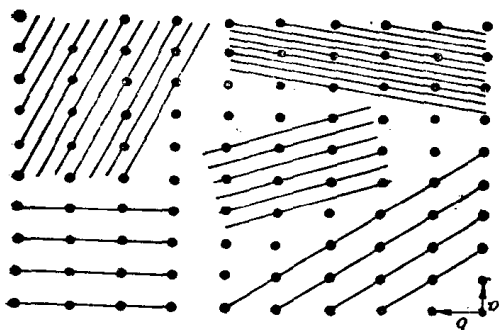


图 1-5 在同一空间点阵中联成不同的空间格子(平面图)

### 三、晶胞、晶系与布拉菲点阵

当用适当的直线把点阵描绘成空间格子时，便可以认为点阵是由具有代表性的基本单元(通常是选取一个最小的平行六面体)组成的，如图 1-4(b)中用加粗线画出的平行六面体所示。将这一基本单元在三维空间重复堆砌，即可构成空间点阵。这个基本单元叫做晶胞，它反映了点阵中阵点排列的方式。对于同一个点阵，阵点的联法可以不同，由此选取的晶胞形状也将不同，如图 1-6 所示。选取晶胞的原则是：要使选出的晶胞尽可能地反映出点阵的对称性，和尽可能只在平行六面体的八个顶角上有阵点。只在平行六面体的八个顶角上有阵点的晶胞，就叫做简单晶胞或初基晶胞。以上两个选取晶胞的原则有时是互相矛盾的。为了更好地反映出点阵的对称性，往往不选取简单晶胞，而选取在平行六面体的体心、面心、或底心上也有阵点的基本单元作为晶胞。

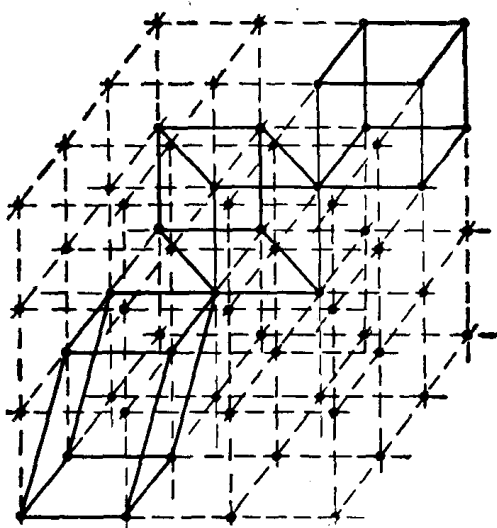


图 1-6 在同一点阵中选取不同的晶胞

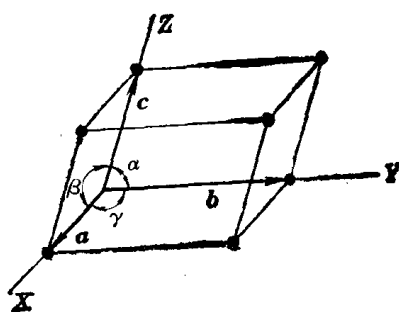


图 1-7 基胞和基矢

以晶胞角上某一阵点为原点，以晶胞上过原点的三个棱为坐标轴建立坐标系。三个棱边可作为描述点阵的基本矢量，简称基矢。三个基矢的长度  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和三个基矢间的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。

$\gamma$  是描述这个点阵的基本参数。前者统称为点阵常数(图 1-7)。

以任一阵点为原点, 在三个基矢方向上作平移, 就可得到整个点阵。点阵中任一阵点的位置均可用基矢表示。

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1-5)$$

式中  $\mathbf{r}_{uvw}$  为由原点到某一阵点的矢量,  $u, v, w$  分别表示沿三个基矢方向平移的基矢数, 它们均为整数。

晶胞体积  $V$  也可用基矢表示

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (1-6)$$

在晶体学中根据晶胞中三个基矢的长度  $a, b, c$  及它们之间的夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  将晶体进行分类。分类时只考虑  $a, b, c$  是否相等,  $\alpha, \beta, \gamma$  是否相等, 它们是否为直角等等, 而不涉及晶胞内原子的具体排列。这样一来, 可将所有晶体分成七种类型, 或者叫七个晶系。

1848 年布拉菲(A. Bravais) 用数学分析法证明晶体中的空间点阵只能有 14 种。这 14 种空间点阵叫做布拉菲点阵, 它们的晶胞示于图 1-8, 它们的名称、与七个晶系的关系以及七个晶系的几何特征见表 1-1。

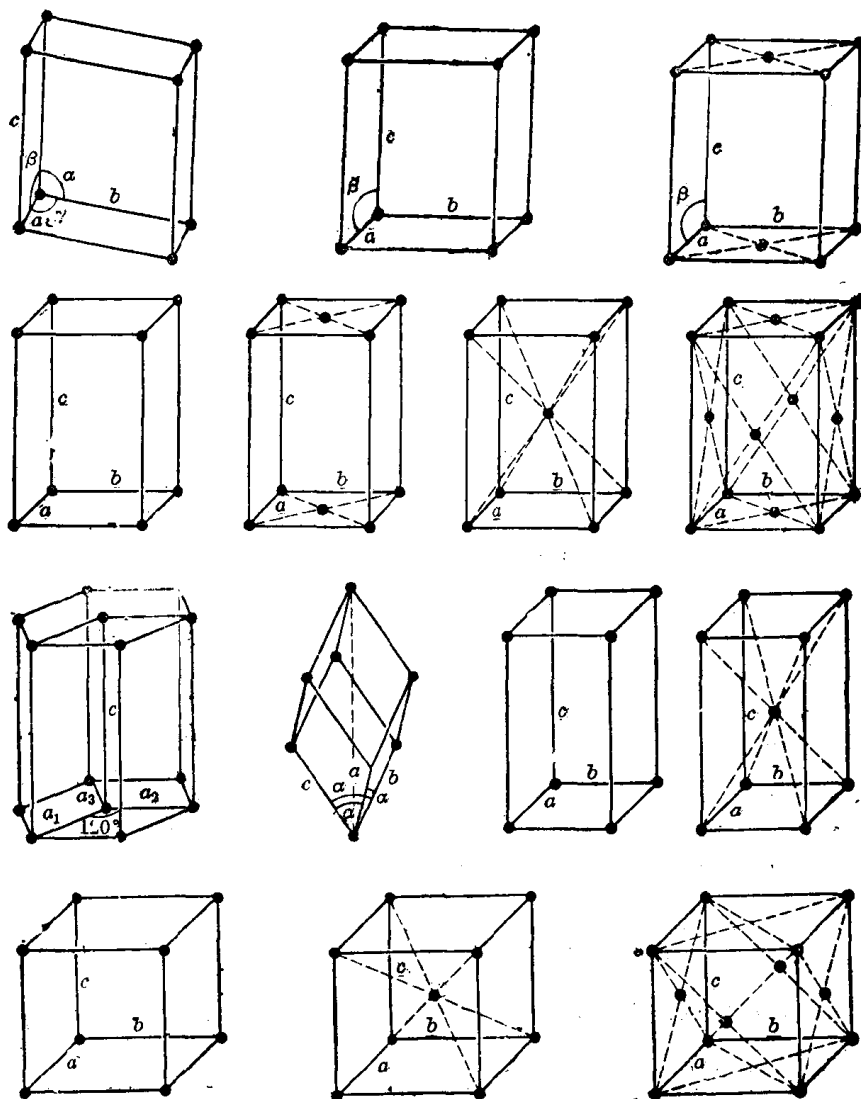


图 1-8 14 种布拉菲点阵的晶胞

表 1-1 布拉菲点阵与七个晶系

| 布拉菲点阵                        | 晶 系 | 棱 边 长 度 与 夹 角 关 系   |
|------------------------------|-----|---|
| 简单三斜                         | 三 斜 | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| 简单单斜<br>底心单斜                 | 单 斜 | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$       |
| 简单正交<br>底心正交<br>体心正交<br>面心正交 | 正 交 | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$          |
| 简单六方                         | 六 方 | $a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$        |
| 简单菱方                         | 菱 方 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$             |
| 简单四方<br>体心四方                 | 四 方 | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$             |
| 简单立方<br>体心立方<br>面心立方         | 立 方 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                |

#### 四、晶向指数和晶面指数

在金属学中讨论有关晶体的形成、形变、固态相变等问题时，往往需要涉及到晶体中的某些方向（称为晶向）和某些平面（称为晶面）。为了区分不同的晶面和晶向，需要有一个统一的规则来标志它们。这种标志叫做晶向指数和晶面指数。国际上通用的是密勒 (Miller) 指数，现分述如下：

##### (一) 晶向指数

晶向指数是按以下几个步骤确定的。

(1) 以晶胞的某一阵点为原点，三个基矢为坐标轴，并以点阵基矢的长度分别作为三个坐标的单位长度。

(2) 过原点作一直线  $OP$ ，使其平行于待标志的晶向  $AB$  (图 1-9)。

(3) 在直线  $OP$  上选取距原点  $O$  较近的一点  $P$ ，确定  $P$  点的三个坐标值。 $P$  点通常为距  $O$  最近的阵点。

(4) 将这三个值乘以公倍数化为最小整数  $u, v, w$ ，加上方括号， $[uvw]$  即为  $AB$  晶向的晶向指数\*。如果  $u, v, w$  中某一数为负值，则将负号标注在该数的上方。

图 1-10 给出了正交点阵中几个晶向的晶向指数。

显然晶向指数表示的是一组相互平行、方向一致的直线的指向。若晶体中两直线相互平行但方向相反，则它们的晶向指数的数字相同，而符号相反。如  $[2\bar{1}1]$  和  $[211]$  就是两个相互平行、方向相反的晶向。

在立方晶系中  $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[1\bar{1}1]$  和  $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[11\bar{1}]$  八个晶向，指的是立方体中四个体对角线的方向。从晶体的对称关系来看，这一组晶向在性质上是等同的。

\* 晶体中有些晶向，其晶向指数中含有无理数。这样的晶向称为无理晶向。

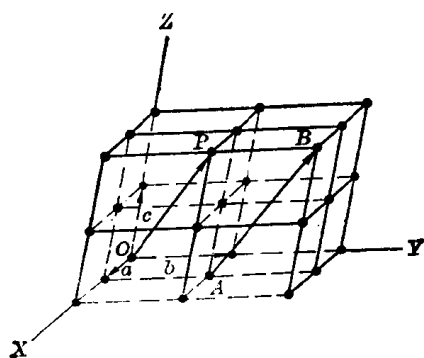


图 1-9 晶向指数的确定

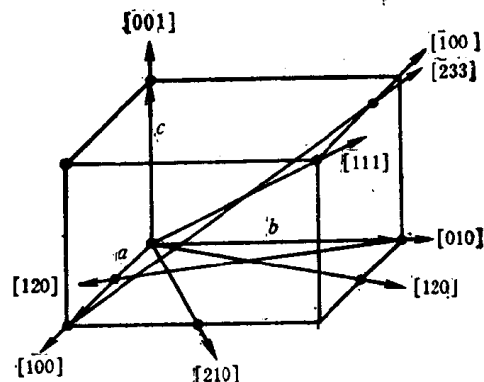


图 1-10 正交点阵中几个晶向的晶向指数

性质相同的晶向总称为晶向族。晶向族用  $\langle uvw \rangle$  表示，上述八个晶向即可用  $\langle 111 \rangle$  表示。同理， $\langle 100 \rangle$  代表  $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$  六个晶向。

## (二) 晶面指数

晶面指数的确定方法如下：

- (1) 在点阵中设置参考坐标系，设置方法与确定晶向指数时相同，但不能将坐标原点选在待确定指数的晶面上。
- (2) 以点阵基矢的长度为单位，量出待定晶面在各坐标轴上的截距，如图 1-11 所示。
- (3) 取三个截距的倒数，并以最小公倍数乘这三个倒数，得到三个最小的整数  $h$ 、 $k$ 、 $l^*$ 。
- (4) 将求得的  $h$ 、 $k$ 、 $l$  用圆括号括起来， $(hkl)$  即为该晶面的晶面指数。如果晶面在坐标轴上的截距为负，则在相应的指数上边加一负号。

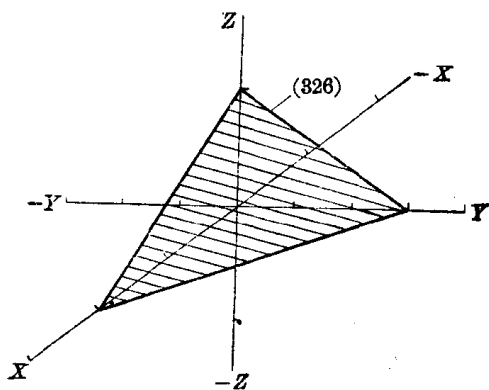


图 1-11 晶面指数的确定

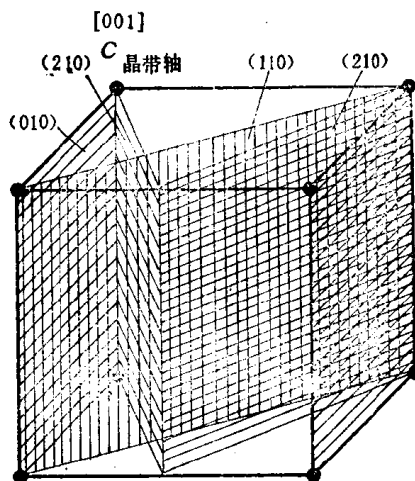


图 1-12 正交点阵中一些晶面的面指数

图 1-12 为正交点阵中一些晶面的晶面指数。

平行晶面的晶面指数相同，或数字相同而正负相反，如  $(hkl)$  与  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ， $(10\bar{1})$  与  $(\bar{1}01)$  等。

在立方晶系中，数字相同但排列顺序不同的晶面指数所代表的晶面属于同一晶面族。晶面族中所有晶面的性质是等同的。晶面族用  $\{hkl\}$  表示，例如，

\* 如果三个数字中有无理数，这个晶面指数所代表的晶面称为无理晶面。

$$\begin{aligned}
\{100\} &= (100) + (010) + (001) \\
\{111\} &= (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (11\bar{1}) \\
\{110\} &= (110) + (101) + (011) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1}) \\
\{112\} &= (112) + (121) + (211) + (\bar{1}\bar{1}2) + (\bar{1}2\bar{1}) + (21\bar{1}) \\
&\quad + (\bar{1}21) + (\bar{2}11) + (\bar{2}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{2}1\bar{1}) + (\bar{2}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{2}\bar{1}\bar{1})
\end{aligned}$$

晶面族不仅包括了相互平行的一组晶面,而且也就包括了位向不同,但晶面间距相等、原子排列相同的若干组平行晶面。

### (三) 晶带

相交于同一直线的一组晶面组成一个晶带。这一组晶面叫做共带面,而该直线(用晶向指数表示)叫做晶带轴。图 1-12 中所有画有阴影线的晶面都属于  $[001]$  晶带。同一晶带中各晶面的法线均与晶带轴垂直。

在立方晶系中,晶向指数与晶面指数的数字和顺序相同时,该晶向垂直于该晶面。也就是说该晶向即为该晶面的法线。若晶带轴的指数为  $[uvw]$ ,由矢量代数可以证明,该晶带中任一晶面  $(hkl)$  与晶带轴指数间均具有下列关系;

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-7)$$

根据晶带的定义可知,任意两个非平行晶面  $(h_1k_1l_1)$  与  $(h_2k_2l_2)$  必有一交线,该交线即为它们的晶带轴。在立方晶系中,该晶带轴的指数  $[uvw]$  可由下式求出:

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 \end{cases} \quad (1-8)$$

### (四) 六方晶系的晶向指数与晶面指数

六方晶系的晶向指数与晶面指数也可以用上述方法标定。参阅图 1-13,  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $c$  为坐标轴。

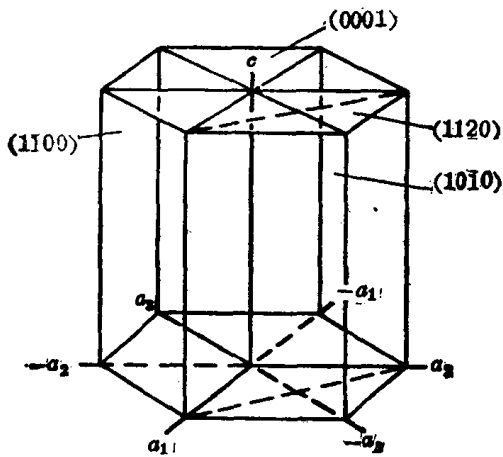


图 1-13 六方晶系晶面指数

$a_1$  与  $a_2$  间的夹角为  $120^\circ$ 。按这种方法,六方晶系六个柱面的晶面指数应为  $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$  和  $(1\bar{1}0)$ 。这六个面是同类型的晶面,但其面指数中的数字却不尽相同。用这种方法标定晶向指数也有类似情况,例如  $[100]$  和  $[110]$  是等同晶面,但晶向指数的数字却不相同。为了解决这一问题,可采用专用于六方晶系的指数标定方法。

这一方法是以  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  和  $c$  四个轴为坐标轴,  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  彼此间的夹角均为  $120^\circ$ 。晶面指数的标定方法与前述基本相同,但须用  $(hkil)$  四个数字表示。根据立体几何,在三维空间中独立的

坐标轴不会超过三个。上述方法中位于同一平面上的  $h$ 、 $k$ 、 $i$  中必定有一个不是独立的。可以证明,  $h$ 、 $k$ 、 $i$  之间存在着下列关系:

$$i = -(h + k) \quad (1-9)$$

此时六个柱面的指数就成为  $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(\bar{1}010)$ 、 $(0\bar{1}10)$  和  $(1\bar{1}00)$ , 数字全部相同,于是可以把它们归并为  $\{10\bar{1}0\}$  晶面族。

采用这种四轴坐标时,晶向指数的确定方法也和采用三轴系时基本相同,但须用 $[uvw]$ 四个数来表示。同理 $u, v, t$ 三个数中也只能有两个是独立的,根据晶面指数的特点,它们之间的关系被规定为:

$$t = -(u + v) \quad (1-10)$$

根据上述规定,当沿着平行于 $a_1, a_2, a_3$ 轴方向确定 $a_1, a_2, a_3$ 坐标值时,必须使沿 $a_3$ 轴移动的距离等于沿 $a_1, a_2$ 轴移动距离之和的负数。这种方法的优点是同类型晶向的指数相同,但比较麻烦。

尽管作出了 $t = -(u + v)$ 的规定,用四轴坐标系标注晶向指数并不十分容易,对此读者不妨一试。用三轴坐标系标注六方晶系中的晶向指数则比较方便。三轴坐标系标出的晶向指数 $[UVW]$ 与四轴坐标系标出的晶向指数 $[uvw]$ 存在下列关系:

$$u = \frac{1}{3}[2U - V]$$

$$v = \frac{1}{3}[2V - U]$$

$$t = -\frac{1}{3}[U + V]$$

$$w = W$$

对于六方晶系,可先用三轴坐标系标出给定晶向的晶向指数,再利用上述关系按四轴坐标系标出该晶向的晶向指数。这是一种比较方便的办法。

## 第二节 典型金属的晶体结构

晶体结构是指晶体中原子排列的具体方式。这里先不考虑晶体缺陷,只讨论金属的理想晶体结构。

绝大多数典型金属都具有高对称性的简单晶体结构。最典型的是面心立方结构(代号A1)、体心立方结构(代号A2)和密排六方结构(代号A3)。这几种晶体的晶胞如图1-14至1-16所示。

应该指出,密排六方结构中各原子周围环境不同。在十四种布拉菲点阵中没有密排六方。将密排六方晶体中两个原子抽象为一个阵点,这样抽象出来的空间点阵属于简单六方。

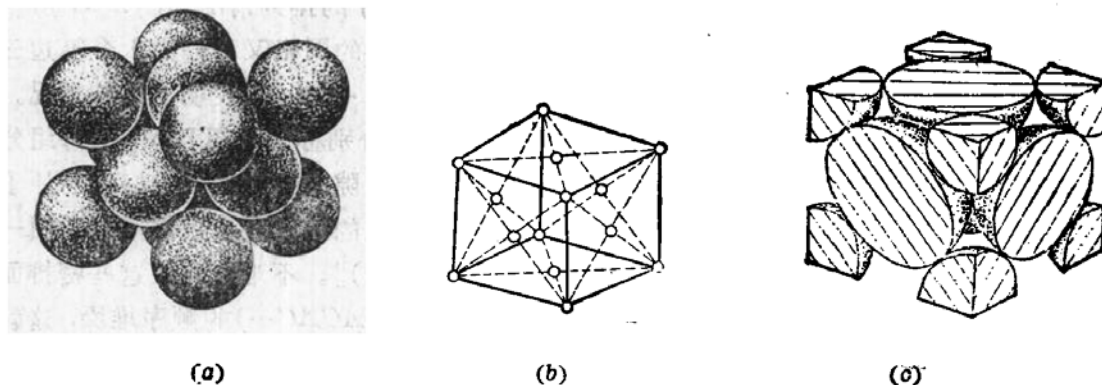
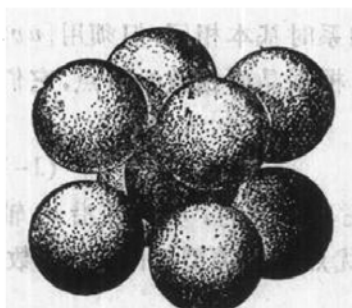
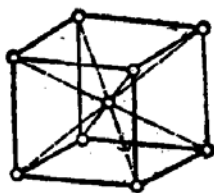


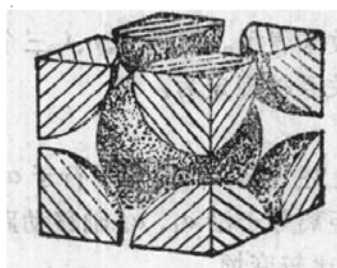
图 1-14 面心立方结构



(a)

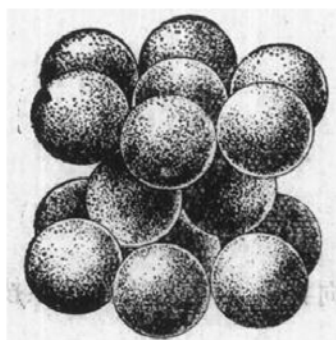


(b)

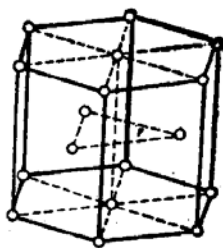


(c)

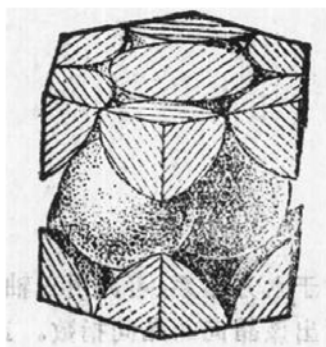
图 1-15 体心立方结构



(a)



(b)



(c)

图 1-16 密排六方结构

### 一、三种典型金属晶体中的原子排列方式

我们可以近似地把金属晶体中的原子看作大小相同的刚球 (图 1-14 至 1-16 的 (a))。从这三个图中不难看出,在面心立方和密排六方晶体中,原子排列得都比体心立方晶体更为紧密。在面心立方和密排六方晶体中,每个原子和最近邻的原子之间都是相切的;而在体心立方晶胞中,除位于体心的原子与位于顶角上的八个原子相切外,八个顶角原子互不相切。

在密排六方和面心立方晶体中都有一个原子密排程度最高的晶面,这就是密排六方晶体中的  $\{0001\}$  和面心立方晶体中的  $\{111\}$ 。在这些晶面上原子的排列情况如图 1-17 所示。可以把密排晶面的原子中心连成六边形的网格,这个六边形的网格又可分为六个等边三角形,而这六个三角形的中心又与原子的六个空隙中心相重合。图 1-18 表明了这种情况。从图 1-18(a) 可以看出,这六个空隙可分为  $\Delta$  型和  $\nabla$  型两组,分别称为  $B$  组和  $C$  组,每组分别构成一个等边三角形,而且这个等边三角形的边长,即同组空隙间的距离又恰好等于原子间距。因此,当逐层分析密排面的堆垛时,上面一层密排面上的原子应当正好落在下面一层 ( $A$  层) 密排面的一组 ( $B$  组或  $C$  组) 间隙上 [图 1-18(b) 和 (c)]。不难想到,这些密排面在空间的密排堆垛方式可以有两种情况。一种按  $ABAB\cdots$  (或  $ACAC\cdots$ ) 的顺序堆垛,这就是密排六方结构;另一种是按  $ABCABC\cdots$  的顺序堆垛,这就是面心立方结构。当沿面心立方晶胞的体对角线 ( $[111]$  方向) 观察时,就可以看到  $(111)$  面的这种堆垛方式 (图 1-19)。



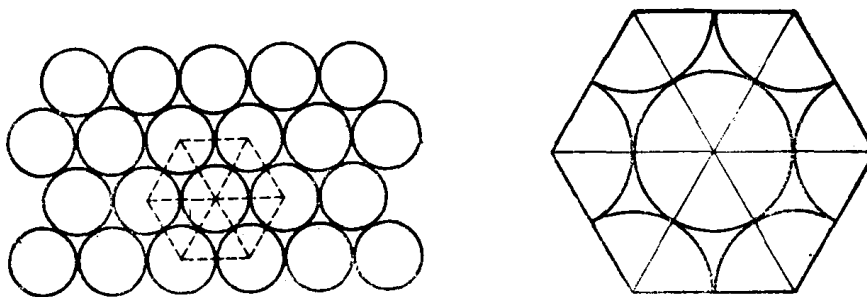


图 1-17 密排六方晶体和面心立方晶体中密排面上的原子排列

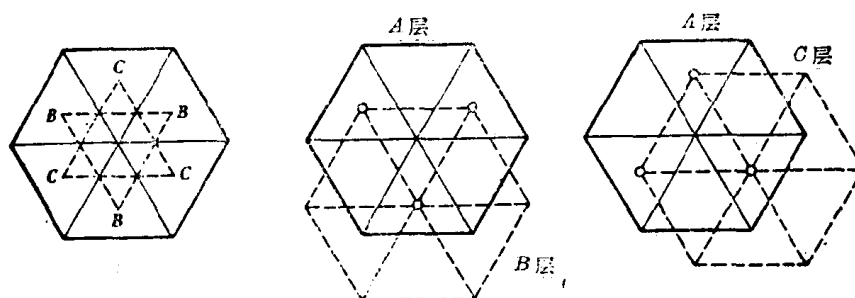


图 1-18 面心立方和密排六方晶体中密排面的分析

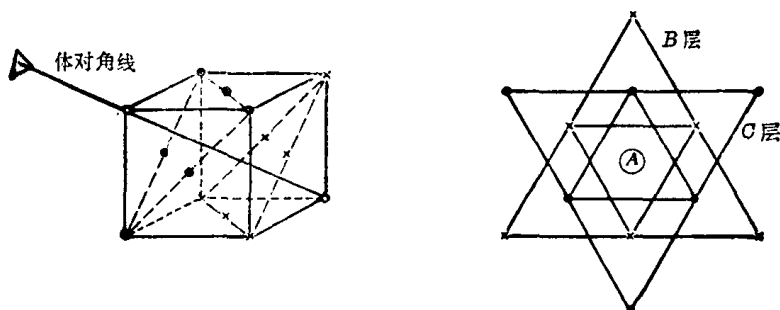


图 1-19 面心立方晶体中的密排面堆垛

## 二、三种典型金属结构中点阵常数与原子半径的关系

前已述及, 晶胞棱的长度( $a, b, c$ )称为点阵常数(或称晶格常数)。如把金属原子看作刚球, 并设其半径为  $R$ , 则根据简单的几何学知识就可以求出  $a, b, c$  与  $R$  之间的关系。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{面心立方结构 } (a=b=c) & \sqrt{2}a=4R \\ \text{体心立方结构 } (a=b=c) & \sqrt{3}a=4R \\ \text{密排六方结构 } (a=b \neq c) & a=2R \end{array} \right\} \quad (1-11)$$

点阵常数的单位是  $\text{nm}$ ,  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。表 1-2 给出一些常见金属的结构及点阵常数。

如果把原子设想为等径刚球, 则在密排六方结构中  $c/a$  应为 1.633, 从表 1-2 中可以看出实际金属的  $c/a$  值并非如此, 这说明金属原子为等径刚球只是一种近似的假设。

表 1-2 一些重要金属的点阵常数

| 金 属          | 点阵类型 | 点 阵 常 数 (nm) | 金 属          | 点阵类型 | 点 阵 常 数 (nm)                            |
|--------------|------|--------------|--------------|------|---|
| Al           | A1   | 0.40496      | Mo           | A2   | 0.31468                                 |
| $\gamma$ -Fe | A1   | 0.36468      | W            | A2   | 0.31650                                 |
| Ni           | A1   | 0.35236      | Be           | A3   | $a$ 0.22856<br>$c$ 0.35882 $c/a$ 1.5677 |
| Cu           | A1   | 0.36147      | Mg           | A3   | $a$ 0.32094<br>$c$ 0.52105 $c/a$ 1.6235 |
| Rh           | A1   | 0.38044      | Zn           | A3   | $a$ 0.26649<br>$c$ 0.49468 $c/a$ 1.8563 |
| Pt           | A1   | 0.39239      | Cd           | A3   | $a$ 0.29788<br>$c$ 0.56167 $c/a$ 1.8858 |
| Ag           | A1   | 0.40857      | $\alpha$ -Ti | A3   | $a$ 0.29444<br>$c$ 0.46737 $c/a$ 1.5873 |
| Au           | A1   | 0.40788      | $\alpha$ -Co | A3   | $a$ 0.2502<br>$c$ 0.4061 $c/a$ 1.623    |
| V            | A2   | 0.30782      |              |      |   |
| Cr           | A2   | 0.28846      |              |      |   |
| $\alpha$ -Fe | A2   | 0.28664      |              |      |   |
| Nb           | A2   | 0.33007      |              |      |   |

### 三、晶胞中的原子数

从图 1-14 至 1-16 的(c)中可以看出,晶胞中顶角处的原子为几个晶胞所共有,而位于晶胞面上的原子也同时属于两个相邻晶胞,只有在晶胞体积内的原子才单独为一个晶胞所有。金属中常见的三种晶体结构中每个晶胞所占有的原子数  $n$  如下:

面心立方结构

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

体心立方结构

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

密排六方结构

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

### 四、晶体中原子排列的致密度

前已谈及,不同晶体中原子排列的致密程度是不同的。表示晶体中原子排列的致密程度有两种方法:一是计算每个原子周围最近邻且等距的原子的数目,这个数目叫做配位数;二是计算单位晶胞体积中原子实占的体积,即原子体积与晶胞体积之比,这个比值叫作致密度( $K$ )。三种典型晶体结构的配位数和致密度如下:

|    | 配位数 | 致密度 $K = \frac{nv}{V}$ |
|----|-----|------------------------|
| A1 | 12  | 0.74                   |
| A2 | 8   | 0.68                   |
| A3 | 12  | 0.74                   |

其中  $v$  为每个原子的体积,  $v = \frac{4}{3} \pi R^3$ ;  $V$  为晶胞体积。应当指出,对于密排六方结构,只有当  $c/a = 1.633$  时,配位数才为 12。如  $c/a \neq 1.633$ ,配位数应记为 6+6,因为在  $c$  轴方向的原子距晶胞底面上原子的距离与在底面上的原子之间的间距并不相等。第一个“6”表示

最近邻原子,第二个“6”表示次近邻原子。此时  $K \approx 0.74$ 。

### 五、典型金属晶体中原子间的间隙

从对晶体中致密度的分析以及从图 1-14 至 1-16 中都可以看出,金属晶体中存在着很多间隙。这种间隙对金属的性能、形成合金后的晶体结构、固态下原子在金属中的扩散等等都有重要影响。

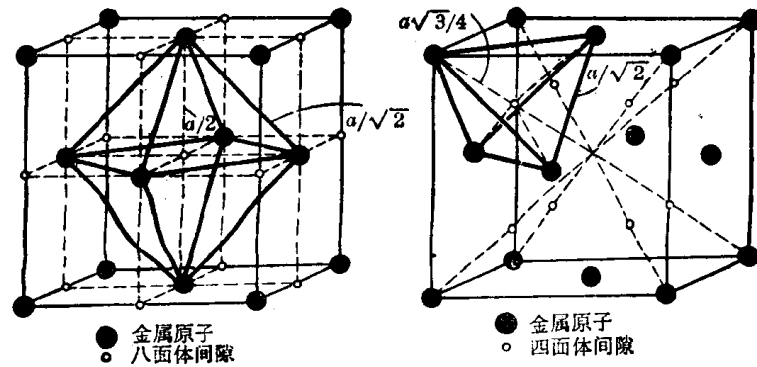


图 1-20 面心立方结构中的间隙

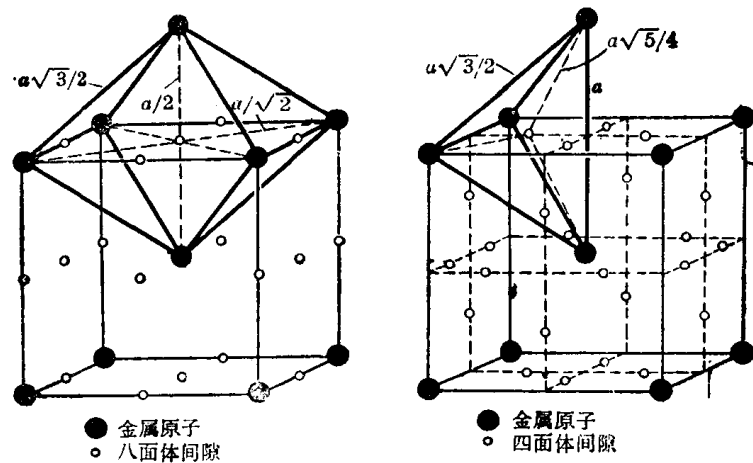


图 1-21 体心立方结构中的间隙

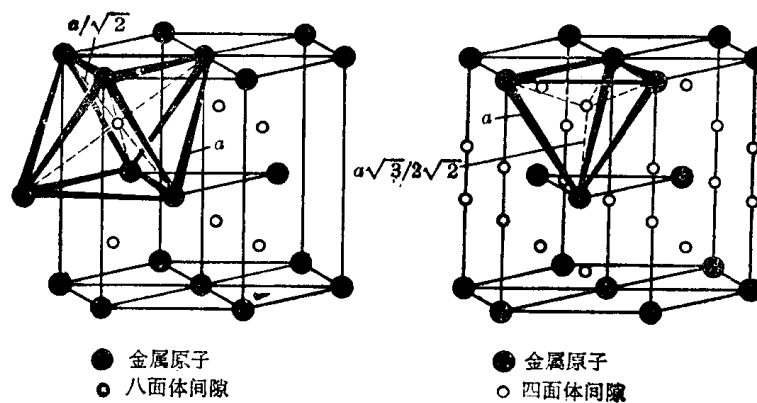


图 1-22 密排六方结构中的间隙

图 1-20 至 1-22 表明三种典型金属晶体结构的间隙。其中六个原子之间的间隙称为八面体间隙，四个原子之间的间隙称为四面体间隙。图中实心球代表金属原子，令其半径为  $r_A$ ；空心小球代表间隙，令其半径为  $r_B$ 。 $r_B$  实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径(图 1-23)。

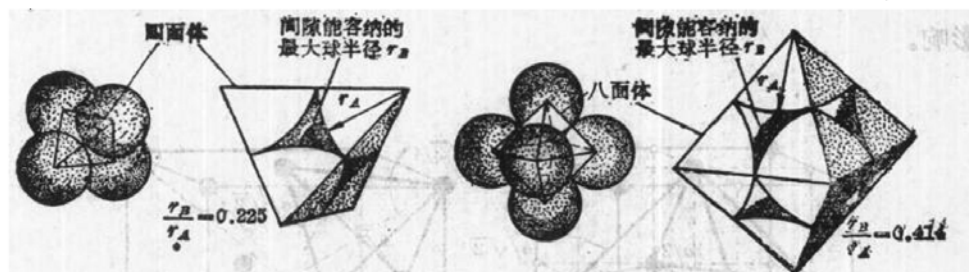


图 1-23 面心立方晶体中间隙的刚球模型

利用立体几何可以求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的  $r_B/r_A$  数值，计算结果如表 1-3 所示。

表 1-3 三种典型晶体中的间隙

| 晶体点阵 | 间隙类型  | $r_B/r_A$ |
|------|-------|-----------|
| A1   | 四面体间隙 | 0.225     |
|      | 八面体间隙 | 0.414     |
| A2   | 四面体间隙 | 0.29      |
|      | 八面体间隙 | 0.15      |
| A3   | 四面体间隙 | 0.225     |
|      | 八面体间隙 | 0.414     |

应当指出，密排六方晶体中  $r_B/r_A$  是在以金属原子为等径刚球，即  $c/a=1.633$  的条件下计算出来的。

## 六、多型性

有些固态金属在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构。例如在一个大气压下，铅在温度低于  $872^\circ\text{C}$  时为密排六方晶体，而在  $872\sim 1865^\circ\text{C}$  之间则为体心立方晶体。这种性质叫做多型性。具有多型性的金属在温度或压力变化时，由一种晶体结构变为另一种晶体结构，叫做多型性转变或同素异晶转变。转变的产物叫做同素异晶体，并常用希腊字母  $\alpha$ 、 $\beta$  等表示它们。当晶体结构发生变化时，金属的许多性能将发生突变。多型性转变对于金属能否通过热处理来改变它的性能具有重要意义。具有多型性的其它金属还有 Fe、Mn、Ti、Co、Sn、U、Pu 等，其中 Pu 的同素异晶体有五种之多。

## 七、亚金属与镧系金属的晶体结构

亚金属指周期表上 IVA 族的硅、锗、锡，VA 族的砷、锑、铋，和 VIA 族的硒、碲。它们都具有共价键，其晶体结构的配位数等于  $8-N$ ， $N$  为该元素在周期表上所居的族数。

硅、锗、 $\alpha$  锡(灰锡)和它们的同族元素碳一样,都具有金刚石结构( $A4$ ),如图 1-24(a)所示。这种结构可以看成是在面心立方的基础上,在它的四个四面体间隙处再各加上一个原子。单位晶胞有八个原子。每个原子有四个最近邻的原子,它们分处于正四面体的四个顶点,故配位数为 4。IVA 族中的  $\beta$  锡(白锡)的晶体结构较接近于典型金属而为体心正方。

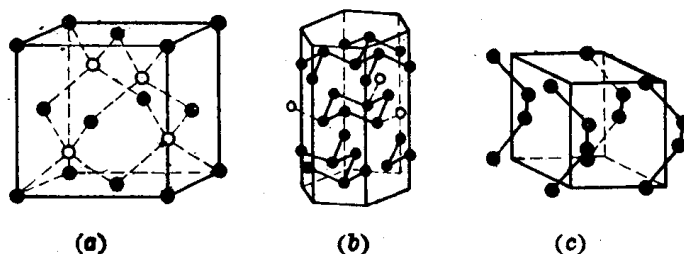


图 1-24

(a) 金刚石型结构; (b) 砷、铋、锑的晶体结构; (c) 硒、碲的晶体结构

砷、锑、铋的  $N$  为 5, 因此在它们的晶体中, 每个原子都有三个近邻原子, 它们之间都是共价结合。这样的两层原子层堆垛起来就是这些元素的  $A7$  菱方结构(图 1-24(b), 画在六方晶系的坐标上)。原子层之间是范德瓦耳斯结合与金属结合。这样的结合方式使这些元素的性能呈现明显的方向性。

硒与碲属于  $A8$  三斜点阵。每个原子有两个近邻原子, 并以共价键结合(图 1-24(c))。链间也是靠范德瓦耳斯结合与金属结合维系在一起。

镧系稀土元素共 15 个, 它们都具有典型的金属结构, 不过前六个, 即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)的密排面是面心立方与密排六方的混合堆垛。例如镧、铈、镨、钕都是  $ABACABAC$ , 而钐是  $ABABCBAC$ 。后面的重稀土元素除铕(Eu)是体心立方, 镱(Yb)是面心立方以外, 其余都是密排六方。此外, 稀土元素中除铈、镨、钕(Er)、铥(Tm)、镱(Lu)以外, 都具有多型性转变。我国具有极为丰富的稀土元素资源。

## 八、关于原子半径的概念

前面曾把晶体中的原子看作刚球, 由此可以根据点阵常数求得原子半径。这在实际工作中已被广泛应用, 但这却是一种近似的假设。

原子半径是原子核到最外层电子的平均距离, 它集中地反映了原子核对核外电子的吸引力和核外电子间相互排斥的平衡结果。实际上核外电子并无固定的运动轨道, 而且在晶体中根据结合方式不同, 原子的形状和大小都会发生改变, 因此原子半径是无法精确给出的。

考察一些元素的多型性, 可以发现同一元素的配位数不同时, 用刚球模型求得的原子半径也不相同。原子半径随配位数的降低而减小。配位数由 12 降低到 8、6、4 时, 原子半径相应减小 3%、4%、12%。为了便于比较, 应当把不同元素的原子半径都化为配位数为 12 时的数值。这一做法在简单晶体结构中应用时比较满意, 但在结构比较复杂的  $A$  族元素中则颇不理想。近年来有人建议用每个原子占有的晶胞体积  $\Omega$ , 以  $\Omega = \frac{4}{3} \pi r_0^3$  来求得原子半径  $r_0$ 。这样, 即使在配位数不同时, 求得的原子半径也很接近, 而且复杂结构的原子半径也很

容易测得。采用这一方法时,晶胞内的间隙也被算在原子体积之内。

### 九、单晶体的各向异性与多晶体的伪各向同性

一个晶粒构成的晶体叫做单晶体,由许多晶粒构成的晶体叫做多晶体。单晶体被敲碎时常沿一定晶面发生解理断裂,受化学试剂浸蚀后,周围表面都是密排晶面,沿单晶体的不同方向施加应力时,它将表现出不同的力学性能,沿不同方向测量其各种物理性能时也将得到不同的数据。单晶体所具有的这种各向异性的特点,是由于在不同晶向上原子间距不同所造成的。

然而在一般情况下,我们经常使用的金属材料却表现不出各向异性的特征,这是因为常用金属材料都是多晶体。多晶体中的每个晶粒相当于一个单晶体,虽然它们都具有各向异性的特征,但它们的晶胞的基矢在空间的指向不同,即它们的位向不同,因而不不管在哪个方向对多晶体进行宏观性能测量,得出的结果将大致相同。

实际使用的一般金属材料不但没有明显的各向异性特征,而且局部区域的原子排列常偏离理想状态。实际晶体中这种偏离理想结构的区域叫做晶体缺陷。

按照晶体缺陷的几何特征,可将它们分为三类:

(1) 点缺陷 其特征是在三维空间的各个方向上尺寸都很小,尺寸范围约为一个或几个原子间距,亦称零维缺陷。空位、间隙原子等都属于点缺陷。

(2) 线缺陷 其特征是在两个方向上尺寸很小,一个方向上尺寸较大,亦称一维缺陷。线缺陷也就是各种类型的位错。

(3) 面缺陷 其特征是在一个方向上尺寸很小,另外两个方向上尺寸较大,亦称二维缺陷。晶体表面、晶界、孪晶界、相界和层错等都属于面缺陷。

## 第三节 点 缺 陷

### 一、空位和间隙原子的形成

前面已经指出,晶体中的原子并非固定不动,而是以各自的平衡位置为中心不停地作热振动。随着温度的升高,热振动的振幅和频率都将加大。由于晶体中的原子间存在着相互作用力,各个原子的振动并不是孤立的,它们将彼此相互影响,相互制约,这样就使其热振动的能量存在着起伏。这就是说,原子热振动能量作为温度的函数只是一个平均值。各个原子的热振动能量并不相同,而且每个原子的热振动能量在不同的瞬间也是不同的。当某些原子振动的能量高到足以克服周围原子的束缚时,它们便有可能脱离原来的平衡位置,迁移到一个新的位置上。与此同时,在原来的平衡位置上留下空位。显然,温度越高,原子脱离平衡位置的几率也越大。离位原子的去处大致有三:一是迁移到晶体表面或晶界,而使晶体内部留下空位,这种空位称为肖脱基(Schottky)空位,如图 1-25(a)所示。二是挤入晶体的间隙位置,在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子,这样形成的空位称为弗伦克尔(Френкель)空位,如图 1-25(b)所示。在一定温度下,空位与间隙原子的产生和复合过程相平衡。三是跳到其他空位中,造成空位迁移,但不增加空位的数目。

在一定条件下,晶体表面上的原子也可能跳到晶体内部的间隙位置,成为间隙原子,如图 1-25(c)所示。

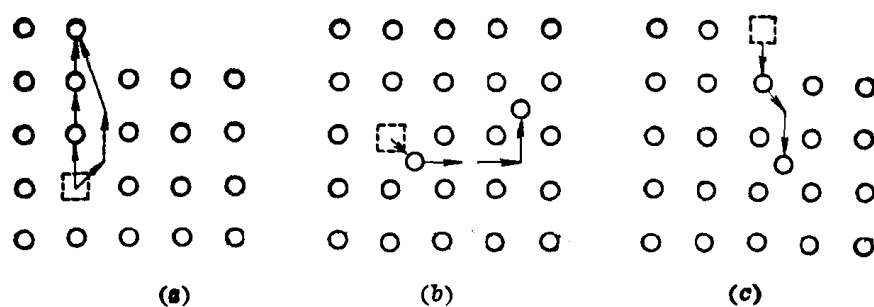


图 1-25 晶体中的点缺陷

(a) 肖脱基空位; (b) 弗伦克尔空位; (c) 间隙原子

空位产生后,其周围原子相互间的作用力失去平衡,因而它们会朝空位方向作一定程度的弛豫,并使空位周围出现一个波及一定范围的弹性畸变区。处于间隙位置的间隙原子,同样会使其周围产生弹性畸变,而且畸变的程度要比空位引起的畸变大得多。

空位和间隙原子的形成与温度密切相关,随着温度的升高,空位或间隙原子的数目也增多。因此,点缺陷又称为热缺陷。但是,晶体中的点缺陷并非都是通过原子的热振动产生的,冷变形加工、高能粒子(例如 $\alpha$ 粒子、高速电子、中子)轰击(辐照)以及氧化等也可以造成点缺陷。

## 二、点缺陷的平衡浓度

晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变,使晶体的内能升高,增大了晶体的热力学不稳定性;另一方面,由于增大了原子排列的混乱程度,并改变了其周围原子的振动频率,又使晶体的熵值增大。熵值越大,晶体便越稳定。由于存在着这两个互为矛盾的因素,晶体中的点缺陷在一定温度下有一定的平衡数目。这个平衡数目可借热力学理论求得。

下面以肖脱基空位为例,计算点缺陷的平衡浓度。

根据热力学原理,在恒温下,系统的自由能 $F$ 为:

$$F = U - TS \quad (1-12)$$

式中 $U$ 为内能, $S$ 为总熵值, $T$ 为绝对温度。

设一完整晶体中总共有 $N$ 个同类原子排列在 $N$ 个阵点上。若将其中 $n$ 个原子从晶体内部移至晶体表面,则可形成 $n$ 个肖脱基空位。假定空位的形成能(即将晶体内部的一个原子移至晶体表面所需作的功)为 $E_v$ ,则晶体中含有 $n$ 个空位时其内能将增加 $\Delta U = nE_v$ 。另一方面,空位形成后,由于晶体比原来单由 $N$ 个原子组成时增加了 $n$ 个空位,因此晶体的组态熵(混合熵) $S_v$ 增大。

根据统计热力学,组态熵可表达为

$$S_v = k \ln \Omega \quad (1-13)$$

式中 $k$ 为玻兹曼常数,等于 $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ , $\Omega$ 为相应的微观状态数目,即晶体中引入 $n$ 个空位后,这些空位可能排列方式的数目。

$n$ 个空位形成后,整个晶体将包含 $N+n$ 个结点。 $N$ 个原子和 $n$ 个空位在 $N+n$ 个结点上的排列方式的数目为 $(N+n)!$ 。但由于 $N$ 个同类原子并无可供辨别的标记, $n$ 个空位也同样无法区别,因此



$$\Omega = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

代入式(1-13)

$$S_v = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (1-14)$$

当  $N$  和  $n$  值都非常大时, 可用斯特令(Stirling)近似公式

$$\ln x! \approx x \ln x - x$$

将式(1-14)改写为

$$S_v = k[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] \quad (1-15)$$

由于空位的形成还会影响其周围原子的振动频率, 导致一项振动熵增值, 故形成  $n$  个空位引起晶体自由能的改变为

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T\Delta S = nE_v - TS_v - nTS_v \\ &= nE_v - kT[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] - nTS_v \end{aligned}$$

在平衡态, 自由能应为最小, 即

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T &= E_v - kT \frac{\partial}{\partial n} [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] - TS_v \\ &= E_v - kT \ln \frac{N+n}{n} - TS_v = 0 \end{aligned}$$

所以

$$\ln \frac{N+n}{n} = \frac{E_v - TS_v}{kT}$$

当  $n \ll N$  时

$$\ln \frac{N}{n} \approx \frac{E_v - TS_v}{kT}$$

故空位的平衡浓度

$$c = \frac{n}{N} = \exp[-(E_v - TS_v)/kT] = A \exp(-E_v/kT) \quad (1-16)$$

式中  $A = \exp(S_v/k)$ , 是由振动熵决定的系数, 一般估计约在 1~10 之间。如果将式(1-16)中指数的分子和分母各乘以阿佛伽德罗常数  $N_0 (= 6.023 \times 10^{23})$ , 于是式(1-16)可改写为

$$c = A \exp(-N_0 E_v / k N_0 T) = A \exp(-Q_f / RT) \quad (1-17)$$

式中  $Q_f = N_0 E_v$ , 为形成空位的激活能, 即形成一摩尔空位所需作的功, 单位为 J/mol;  $R = k N_0$ , 为气体常数, 其值为 8.31 J/mol·K。

按照类似的计算, 也可求得间隙原子的平衡浓度。设  $N'$  为晶体中的间隙位置总数,  $n'$  为间隙原子数。若间隙原子的形成能为  $E'_v$ , 形成间隙原子所引起的振动熵为  $S'_v$ , 则当  $n' \ll N'$  时, 可求得间隙原子的平衡浓度为

$$C' = \frac{n'}{N'} = \exp(S'_v/k) \exp(-E'_v/kT) = A' \exp(-E'_v/kT) \quad (1-18)$$

由于间隙原子的形成能较大 (为空位形成能的 3~4 倍), 因此, 比较式(1-16)和式(1-18)可以看出, 在同一温度下, 晶体中间隙原子的平衡浓度要比空位的平衡浓度低得多, 相对于空位, 间隙原子通常可以忽略不计 (低温下高能粒子辐照的情况除外)。

### 三、点缺陷的运动

由以上分析可以看出,在一定的温度下,达到统计平衡的空位和间隙原子的数目是一定的。但这些点缺陷并非固定不动,而是处于不断的运动过程中。例如,空位周围的原子,由于热振动能量的起伏,有可能获得足够的能量而跳入空位,并占据这个平衡位置。这时在这个原子的原来位置上,就形成一个空位。这一过程可以看作是空位向邻近结点位置的迁移。同理,由于热振动,晶体中的间隙原子也可由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置。在运动过程中,当间隙原子与一个空位相遇时,它将落入这个空位,而使两者都消失,这一过程称为复合。

晶体中的原子(或离子)由于空位和间隙原子不断地产生与复合而不停地由一处向另一处作无规则的布朗运动。这就是晶体中原子传输现象的基础。

## 第四节 位 错

### 一、电镜下的位错

高压电子束可以穿透厚约 100 nm 的金属薄膜。由于波长比 X 射线还短,高压电子束通过金属晶体时也会发生衍射。将金属薄膜放在高压透射电镜下观察,可以看到图 1-26 那样的图像。给定电子束通过给定金属晶体时,衍射结果决定于原子排列情况。图中的黑色线条表明,晶体中有些线性微区原子排列与其余部分不同,也就是说,这里发生了点阵畸变。这些点阵发生畸变的线性微区就是晶体中的线缺陷,也就是位错。



图 1-26 电镜下的位错  
(18-8 不锈钢 10000×)

### 二、位错模型

#### (一) 刃型位错

位错附近原子排列情况究竟如何,尚无直接观察到的图像,我们不必对此详细追究,但可以用前人提出的几种位错模型,作为认识位错的基础。

设有一简单立方晶体(图 1-27(a)),其上半部分相对于下半部沿着  $ABCD$  面滑移了一个原子间距  $d$ 。结果在滑移面的上半部出现了多余的半原子面  $EFGH$ ,这个半原子面中断于  $ABCD$  面上的  $EF$  处,它好象一把刀插入晶体中,使  $ABCD$  面上下两部分晶体之间产生了原子错排,其刃口即多余半原子面与滑移面的交线  $EF$  就叫做刃型位错线。由图 1-27(a)还可以看出,位错线实际上是晶体中已滑移区 ( $ABEF$  部分)与未滑移区 ( $EFCD$  部分)在滑移面上的边界线。已滑移部分的滑移方向和滑移量可用滑移矢量  $d$  表示,刃型位错线垂直于滑移矢量。

值得指出的是,多余半原子面的周界不一定是一条直线。因此,刃型位错线也不一定是直线。图 1-28 给出了各种形状的刃型位错线,图中  $EFGH$  为半原子面。通常,把多余半

原子面位于滑移面上部的刃型位错叫做正刃型位错,反之为负刃型位错。正、负刃型位错分别用符号“ $\perp$ ”和“ $\dashv$ ”表示。显然,正、负刃型位错的划分只是相对的。

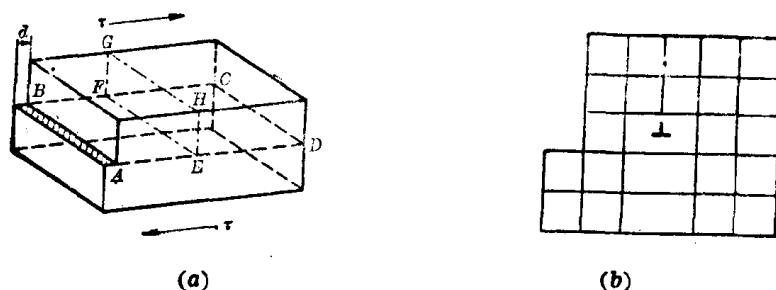


图 1-27 刃型位错

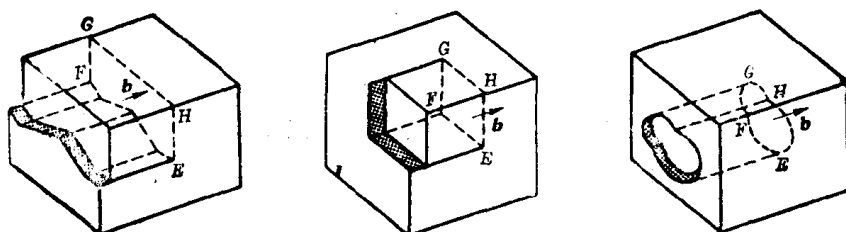


图 1-28 几种形状的刃型位错线

刃型位错周围的点阵畸变相对于多余半原子面是左右对称的。含有多余半原子面的那部分晶体受压,原子间距减小;而另一部分晶体则受张,原子间距增大。点阵畸变的程度随远离位错线而逐渐减小至零。严重点阵畸变的范围约为几个原子间距。如将点阵畸变区都看作是位错区,则位错区为一管道,而不是一条几何线。

## (二) 螺型位错

螺型位错是另一种基本类型的位错,它的结构特点可用图 1-29 来说明。仍以简单立方晶体为例。设晶体受到切应力  $\tau$  的作用,其右侧上下两部分原子沿滑移面  $ABCD$  发生了滑移如图 1-29(a) 所示。这时已滑移区和未滑移区的边界线(位错线)  $bb'$  不是垂直而是平行于滑移矢量。图 1-29(b) 给出了  $bb'$  附近原子排列的情况。图中以圆点“ $\cdot$ ”表示滑移面  $ABCD$  下方的原子;用圆圈“ $\circ$ ”表示滑移面上方的原子。可以看出,在晶体内大部分原子仍保持正常的排列规律,其中  $aa'$  右方的晶体,上、下层原子相对错动了一个原子间距,但在  $bb'$  和  $aa'$  之间出现了一个约有几个原子宽、上下层原子位置不相吻合的过渡区。在这个过渡区中,原子的正常排列遭到破坏。如果以位错线  $bb'$  为轴线,从  $a$  开始,按顺时针方向依次连接此过渡区内的各原子,则其走向与一个右旋螺旋的前进方向一样(图 1-29(c))。这就是说,位错线附近的原子是按螺旋形排列的,所以把这种位错叫做螺型位错。

按照原子排成的螺旋的旋转方向,螺型位错可分为左旋螺型位错和右旋螺型位错两种。图 1-29 所示为右旋螺型位错。

螺型位错和刃型位错不同,它没有多余的半原子面。更重要的是它的滑移矢量与位错线平行。

螺型位错线的周围也存在着点阵畸变,实际上它也是一条管道。

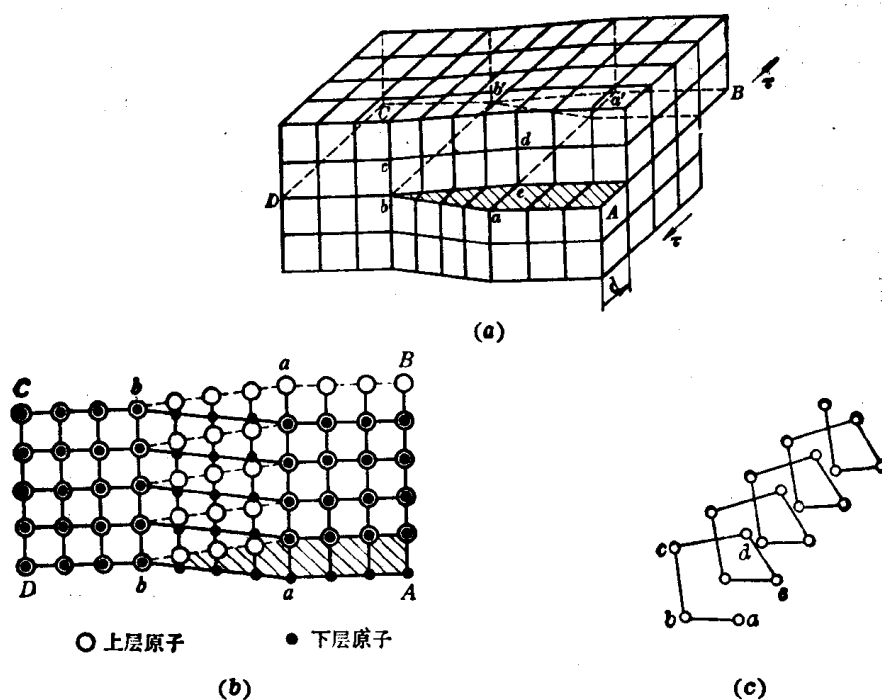


图 1-29 螺型位错

除了上述两种基本类型的位错外,还有一种形式更为普遍的位错,其滑移矢量既不平行也不垂直于位错线,而与位错线交成任意角度。这种位错称为混合位错。图 1-30(a) 给出了形成混合位错时晶体局部滑移的情况。可以看出,混合位错线  $AC$  是一条曲线。在  $A$  处,位错线与滑移矢量平行,因此是螺型位错;而在  $C$  处,位错线与滑移矢量垂直,因此是刃型位错。 $A$  与  $C$  之间,位错线既不垂直也不平行于滑移矢量,每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量。混合位错附近的原子组态如图 1-30(b) 所示。

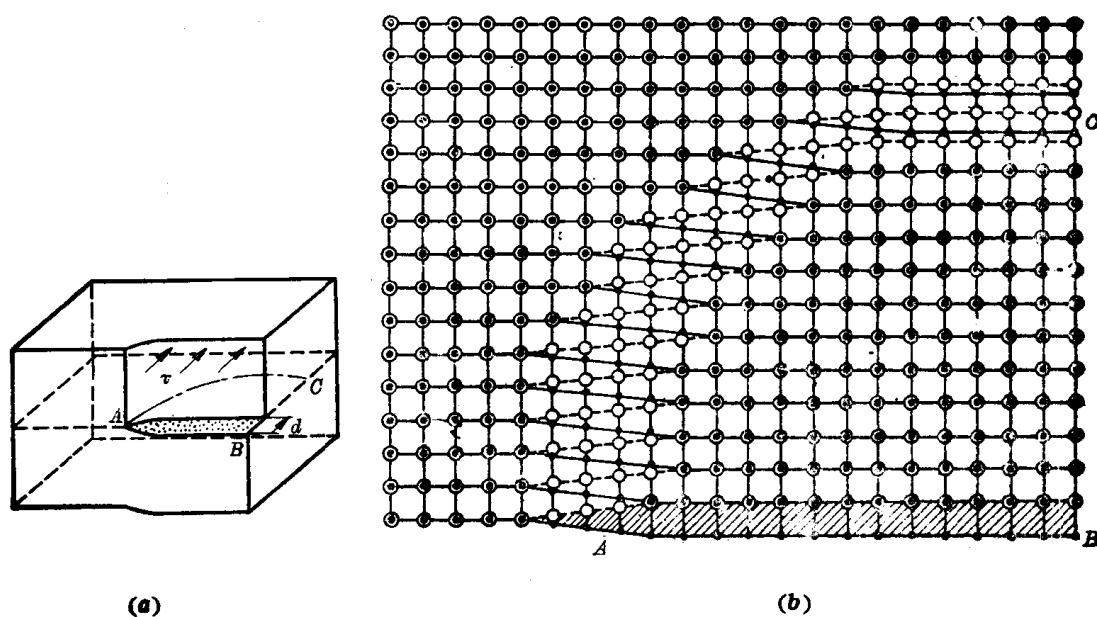


图 1-30 混合位错

(a) 晶体的局部滑移形成混合位错; (b) 混合位错附近原子组态的俯视图

由于位错线是已滑移区和未滑移区的边界线,因此,位错具有一个很重要的性质,即一根位错线不能终止于晶体内部,而只能露头于晶体表面(包括晶界)。若它终止于晶体内部,则必与其他位错线相连接,或自行在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为位错环,如图 1-31(a)所示。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然,位错环各处的位错类型也可按各处位错线的方向与滑移矢量的关系加以分析。图 1-31(b) 为位错环的俯视图。为简化讨论,图中将位错环画成圆环状。可以看出,在图示情况下,此位错环只有  $A$ 、 $B$  两处是刃型位错,且是异号的;  $C$ 、 $D$  两处是螺型位错,也是异号的;其它各处都是混合位错。

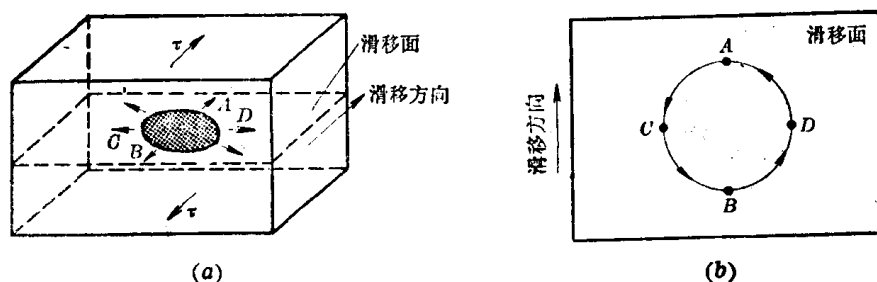


图 1-31 晶体中的位错环

(a) 晶体的局部滑移形成位错环; (b) 位错环各部分的类型

### 三、柏氏矢量

1939 年,柏格斯(J. M. Burgers)提出采用一个规定的矢量来描述位错,可以更确切地揭示位错的本质并描述位错的各种行为。这个矢量就是柏氏矢量。

#### (一) 柏氏矢量的确定

图 1-32(a)为含有一个刃型位错的实际晶体;图 1-32(b)则为作为参考的不含位错的完整晶体。

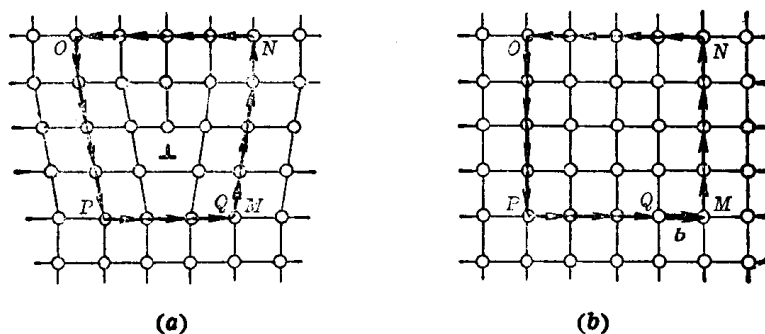


图 1-32 刃型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路; (b) 完整晶体的相应回路

(1) 在实际晶体中,从任一原子出发,围绕位错(避开位错线)以一定的步数作闭合回路(称为柏氏回路),如图 1-32(a)所示;

(2) 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路,如图 1-32(b)所示,该回路并不封闭;

(3) 由完整晶体中回路的终点向始点引一矢量  $b$ ,使该回路闭合(图 1-32(b)),这个矢量就是实际晶体中位错的柏氏矢量。

对于刃型位错, 柏氏矢量与位错线相垂直, 这是刃型位错的一个重要特征。在确定柏氏矢量时, 位错线的正向和柏氏回路的方向是人为规定的。为统一起见, 规定出纸面的方向为位错线的正方向, 且以右手螺旋法则来确定回路的方向, 即以右手拇指指向位错线的正向, 其余四指即为柏氏回路的方向。刃型位错的正、负, 可借右手法则来确定, 即用右手的拇指、食指和中指构成直角坐标, 以食指指向位错线的方向, 中指指向柏氏矢量的方向, 则拇指代表多余半原子面。规定: 拇指向上者为正刃型位错; 反之为负刃型位错。图 1-32(a) 所示者为正刃型位错。

螺型位错的柏氏矢量也可按相同的方法加以确定, 如图 1-33 所示。由于螺型位错有右旋和左旋之分, 而柏氏矢量  $b$  也可能与螺型位错线的正向相同或相反。根据上述规定, 柏氏矢量与位错线正向一致者为右旋螺型位错; 反之为左旋螺型位错。图 1-33(a) 所示者为右旋螺型位错。

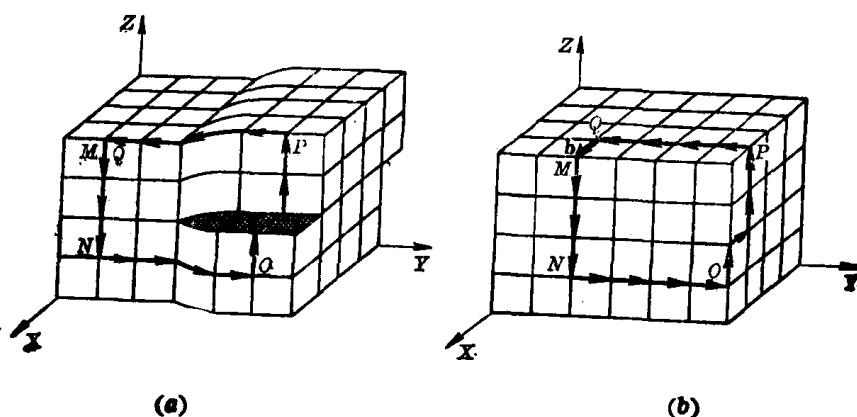


图 1-33 螺型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路; (b) 完整晶体的相应回路

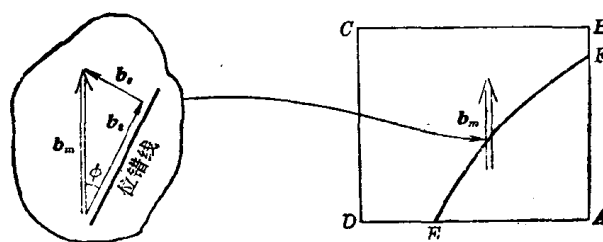


图 1-34 混合位错的柏氏矢量

混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线, 而与位错线相交成  $\varphi$  角

$$\left(0 < \varphi < \frac{\pi}{2}\right),$$

可将其分解为垂直和平行于位错线的两个分量, 如图 1-34 所示。图中垂直分量  $b_n = b \sin \varphi$  (刃型位错), 平行分量  $b_s = b \cos \varphi$  (螺型位错)。

## (二) 柏氏矢量的物理意义

位错周围的所有原子, 都不同程度地偏离其平衡位置。离位错中心越远的原子, 偏离量越小。通过柏氏回路将这些畸变叠加起来, 畸变总量的大小和方向便可由柏氏矢量表示出来。显然, 柏氏矢量越大, 位错周围的点阵畸变也越严重。因此, 柏氏矢量是一个反映由位

错引起的点阵畸变大小的物理量。该矢量的模 $|b|$ 表示畸变的程度,称为位错的强度。

### (三) 柏氏矢量的守恒性

在确定柏氏矢量时,只规定了柏氏回路必须在好区内选取,而对其形状、大小和位置并未作任何限制。这就意味着:如果事先规定了位错线的正向,并按右螺旋法则确定回路方向,只要不和位错线相遇,不论回路怎样扩大、缩小或任意移动,由此定出的柏氏矢量是唯一的。这就是柏氏矢量的守恒性,也是柏氏矢量最重要的性质。从这一点推论,可以得出如下重要概念:

(1) 若一个柏氏矢量为 $b$ 的位错一端分枝形成柏氏矢量分别为 $b_1 \cdots b_n$ 的 $n$ 个位错,则其中各个位错柏氏矢量的和恒等于原位错的柏氏矢量,即

$$b = \sum_{i=1}^n b_i。$$

图 1-35 所示位错线 1 分叉为 2、3 两条位错线,则 2、3 两条位错线的柏氏矢量和 $b_2 + b_3$ 应等于位错线 1 的柏氏矢量 $b_1$ 。这是因为当位错线 1 的柏氏回路 $B_1$ 前进并扩大时,可与位错线 2、3 的柏氏回路 $B_{2+3}$ 相重合,而柏氏回路 $B_{2+3}$ 的柏氏矢量为 $b_2 + b_3$ ,所以 $b_1 = b_2 + b_3$ 。显然,若有数条位错线相交于一点(称为位错结点),则指向结点的各位错线的柏氏矢量之和,应等于离开结点的各位错线的柏氏矢量之和。

(2) 一条位错线具有唯一的柏氏矢量。这就是说,尽管一条位错线各处的形状和位错类型不同,但其各部分的柏氏矢量都相同;而且当位错在晶体中运动时,其柏氏矢量也不变。现以一个位错环为例,用反证法来说明。

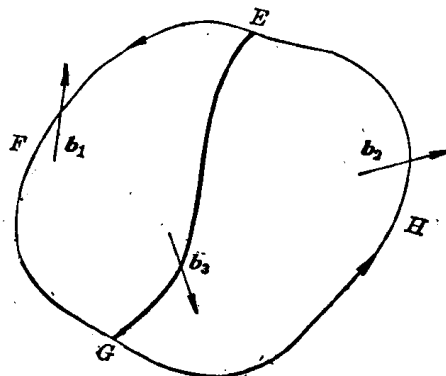


图 1-36 一根位错线只有一个柏氏矢量的证明

如图 1-36 所示,位错环 $EFGH$ 里面为已滑移区,外面为未滑移区。假定此位错环有两个不同的柏氏矢量,即 $EFG$ 部分为 $b_1$ ,而 $GHE$ 部分为 $b_2$ 。由于 $b_1 \neq b_2$ ,位错环 $EFGH$ 所包围的区域内左右两边的滑移量便不同。按照位错的基本性质,必然会有一条位错线(如 $EG$ )将左右两边隔开,而且这条位错线的柏氏矢量 $b_3 = \pm(b_1 - b_2)$ 。事实上位错线 $EG$ 并不存在,也就是说 $b_3 = 0$ ,因此 $b_1 = b_2$ ,即一条位错线只能有一个柏氏矢量。

(3) 若图 1-35 中所有位错线都指向(或离开)结点,则它们的柏氏矢量之和为零,即

$$\sum b_i = 0。$$

### (四) 柏氏矢量的表示方法

柏氏矢量的方向可用晶向指数表示,为了表明柏氏矢量的模,可在括号外写上适宜的數字。立方晶系中位错的柏氏矢量可记为

$$b = \frac{a}{n} [uvw],$$

这个柏氏矢量的模为

$$b = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

例如,体心立方晶体中位错的柏氏矢量一般为

$$\frac{a}{2} \langle 111 \rangle,$$

它的模应为

$$\frac{a}{2} \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a.$$

#### 四、位错密度

晶体中所含位错的多少可用位错密度来表示。位错密度定义为单位体积晶体中所含位错线的总长度,其表达式为

$$\rho_r = \frac{L}{V} \quad (1-19)$$

式中  $L$  为位错线的总长度,  $V$  是晶体的体积,位错密度的量纲为  $(\text{长度})^{-2}$ 。

若把晶体中的位错线视为一些直线,而且是平行地从晶体的一端延伸到另一端,于是位错密度就可被视为垂直于位错线的单位截面中所穿过的位错线数目,即

$$\rho_s = \frac{n}{S} \quad (1-20)$$

式中,  $S$  为晶体的截面积;  $n$  为穿过  $S$  面积的位错线的数目。实际上并不是所有的位错线都和观察面相交,故  $\rho_r > \rho_s$ 。

一般经充分退火的多晶体金属中,位错密度为  $10^{10} \sim 10^{12} \text{m}^{-2}$ ; 经精心制备和处理的超纯金属单晶体,位错密度可低至  $10^7 \text{m}^{-2}$  以下; 而经剧烈冷变形的金属,位错密度可高达  $10^{15} \sim 10^{16} \text{m}^{-2}$ 。

## 第五节 界 面

只要金属晶体中两个相邻部分的取向、结构或点阵常数不同,在它们的接触处就将形成界面。界面是金属材料组织的重要组成部分。它们对金属材料的各种力学、物理、化学性能具有重要影响。

### 一、界面类型与结构

#### (一) 晶界、亚晶界、孪晶界与相界

在纯金属中,位向不同的相邻晶粒之间的界面叫做晶粒边界或晶界。这些晶粒并非都是理想的单晶体,除含有空位、位错之外,每个晶粒又可分为若干个更小的亚晶粒。晶粒的平均直径通常在  $0.015 \sim 0.24 \text{mm}$  范围内,而亚晶粒的平均直径则通常为  $0.001 \text{mm}$  的数量级。相邻亚晶粒间的界面叫亚晶界。

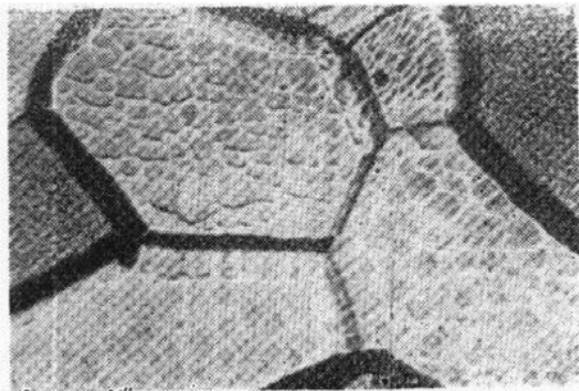


图 1-37 金-镍合金中的晶界(黑色)  
与亚晶界(白色) 200×



图 1-37 示出金-镍合金中的晶界与亚晶界。

合金的组织往往由两个或更多的相组成。不同的相通常具有不同的晶体结构和化学成分。在某些情况下,两个相的晶体结构可能相同,但它们的点阵常数有较大差别。两个相之间的界面叫相界或相界面。单相合金只有晶界而无相界。

无论是因位向不同形成的晶界和亚晶界,或是因结构不同形成的相界,界面上的原子排列与晶内不同。界面的结构多年来一直是金属学家感兴趣的问题。

在特定情况下,一个晶粒内可能存在几个特殊小块,它们虽然位向不同,但位向差符合某些规律,因而相邻小块中的原子相对一定晶面呈镜面对称排列(图 1-38(a)、1-39(a))。相邻两小块构成一对孪晶,其界面叫做孪晶界。与对称晶面一致的平直孪晶界称为对称孪晶界,反之则称为非对称孪晶界。

## (二) 共格界、半共格界与非共格界

当界面上的原子所占位置恰好是相邻两晶粒点阵的共有位置时,两个晶粒的原子在界面上便可以一对一地相互匹配。这种界面叫做共格界面。对称孪晶界是典型的共格界面(图 1-38(a))。如果相邻晶粒是结构不同的两个相,则具有这种特征的相界面就叫共格相界面。

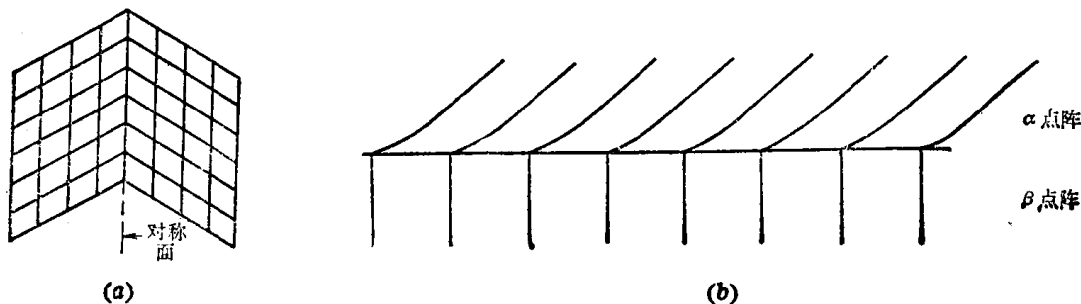


图 1-38 共格界面示意图

(a) 对称孪晶界; (b) 共格相界附近的应变

在共格相界面的情况下,两相在点阵结构和原子间距上总有一定差别,因此界面附近的点阵必然要产生畸变,以便适应这种一对一的匹配(图 1-38(b))。

在非共格界面上则不存在这种点阵匹配的规则性。

当界面两侧两相的点阵结构相近,但原子间距差别较大时,可形成半共格界面(图 1-39(b))。此时界面上的共格性是靠刃型位错补偿原子间距上过大的差别来维持的。半共格界面可以看作是由共格区 A 与非共格区 B 所组成(图 1-40)。非对称孪晶界为半共格界面(图

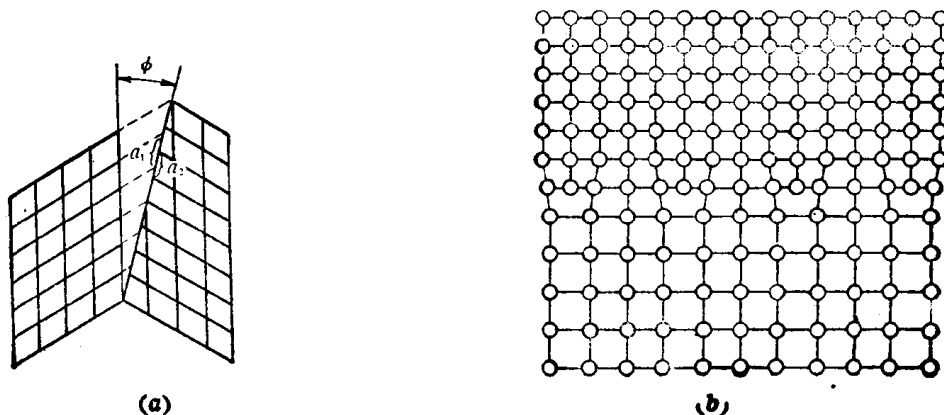


图 1-39 半共格界面



图 1-40 半共格界面中的共格区 A 和非共格区 B

1-39(a)), 图中  $\phi$  为非对称孪晶界与对称平面的夹角。

半共格界面上的位错间距取决于晶面的错配度, 错配度  $\delta$  的定义是

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \quad (1-21)$$

式中  $a_\alpha$  与  $a_\beta$  分别表示界面两侧的  $\alpha$  晶粒与  $\beta$  晶粒的点阵常数, 而  $a_\alpha > a_\beta$ 。由此可以求得位错间距  $D$ 。

$$D = a_\beta / \delta \quad (1-22)$$

当  $D$  变得很小, 即  $\delta$  很大时,  $\alpha$  和  $\beta$  两个晶粒在界面上完全失配, 界面成为非共格界面; 若  $D$  变得很大, 即  $\delta$  很小,  $\alpha$  和  $\beta$  两个晶粒在界面上将趋向共格。

### (三) 小角晶界与大角晶界

如果两个晶粒的位向差在  $10^\circ$  以下, 它们之间的界面叫做小角晶界。亚晶界通常都属于小角晶界。小角晶界可分为倾侧晶界和扭转晶界。

#### 1. 对称倾侧晶界

图 1-41(a) 表示  $Z$  轴相互平行的两个立方晶体的晶粒。它们相互倾侧, 界面接近 (100) 面。这种界面可用一系列平行的刃型位错模型予以描述。如图 1-41 所示。两个晶粒间的倾侧角  $\theta$ 、位错间距  $D$  与位错的柏氏矢量的模之间的关系为

$$D = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)} \quad (1-23)$$

当  $\theta$  很小时,  $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$ , 此时

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (1-24)$$

取  $b = 0.25 \text{ nm}$ , 则  $\theta = 1^\circ = 0.0175 \text{ rad}$  时,

$$D = \frac{0.25}{0.0175} = 14.3 \text{ nm}$$

$\theta = 10^\circ = 0.175 \text{ rad}$  时,

$$D = \frac{0.25}{0.175} = 1.4 \text{ nm}$$

这就是说, 如  $\theta = 10^\circ$ , 在对称小角倾侧界面上每隔 5~6 个原子间距就得有一个位错, 这样的位错密度显然过大 (约为  $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ), 因此如  $\theta > 10^\circ$ , 这个模型将不适用。

#### 2. 扭转晶界

如将晶体的两部分切开并绕垂直于切开面的轴旋转  $\theta$  角, 再把它们粘合起来, 就可得到如图 1-42 所示的扭转晶界。扭转晶界两侧的原子位置互不吻合, 但这种不吻合可以集中于一部分原子, 而其余部分仍然吻合。不吻合的部分就是螺旋位错。整个扭转晶界由两组交叉的螺旋位错构成的网络组成, 其结构如图 1-43 所示。

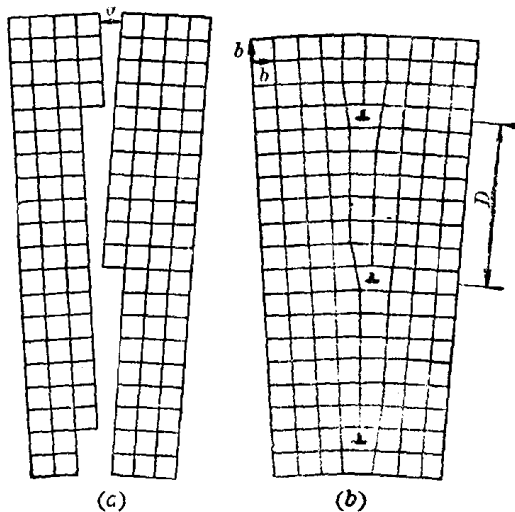


图 1-41 对称倾侧晶界的位错模型

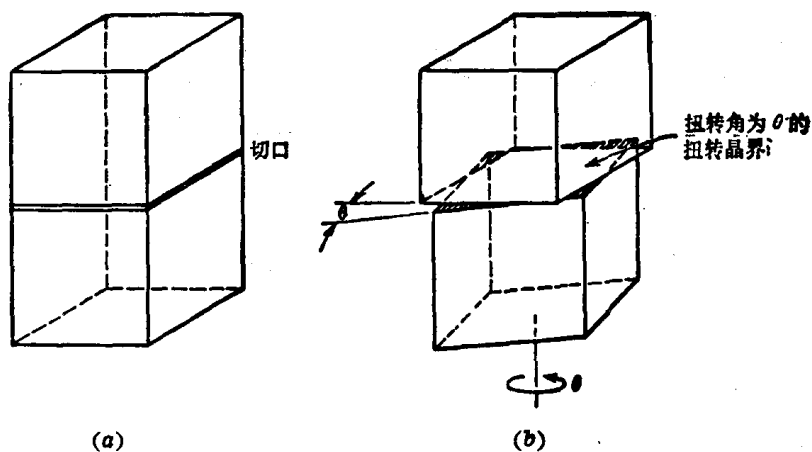


图 1-42 小角扭转晶界

对称倾侧晶界和扭转晶界是小角晶界的两种特殊情况，一般小角晶界情况要比它们复杂，但都存在位错网络。图 1-44 给出在铁中观察到的由位错网络构成的亚晶界。

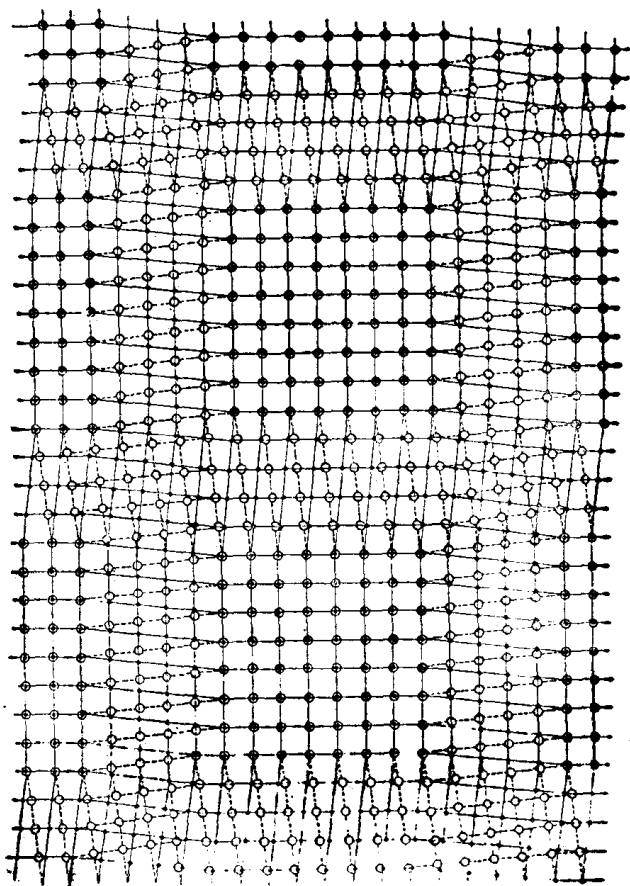


图 1-43 小角扭转晶界的位错模型

### 3. 大角晶界

当相邻晶粒间的位向差大于  $10^\circ$  时，晶粒间的界面叫大角晶界。大角晶界大量存在于金属与合金之中，然而对其结构的了解却远不如小角晶界清楚。

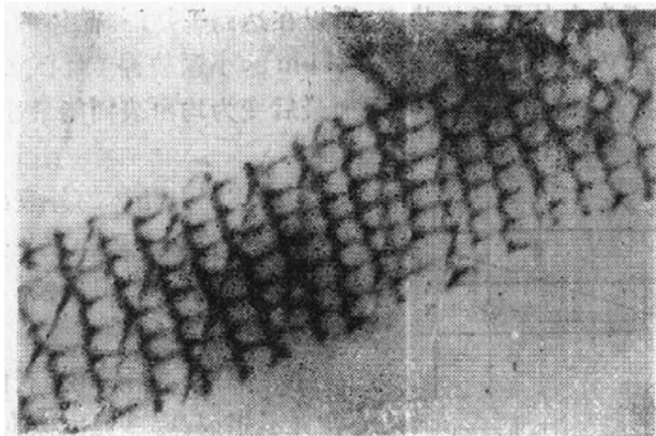


图 1-44 由位错网络构成的亚晶界(铁试样,透射电镜像) 40000×

一般认为大角晶界的结构接近于图 1-45 所示的模型,即相邻晶粒在邻接处的形状不是光滑的曲面,而是由不规则的台阶组成的。晶界上既含有不属于任一晶粒的原子  $A$ ,也含有同时属于两个晶粒的原子  $D$ ;既含有受压缩的地区  $B$ ,也含有受拉伸的区域  $C$ 。这是由于晶界上的原子同时受到位向不同的两个晶粒中原子的作用所致。纯金属中大角晶界的厚度不超过三个原子间距。

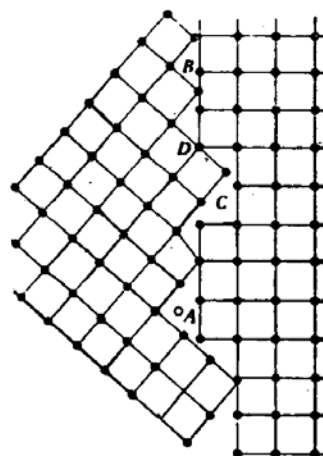


图 1-45 大角晶界模型

#### (四) 表面

金属晶体最表面大约几个原子层内,其结构、性质与晶体内部均不相同。在垂直于表面的方向上,表层原子排列的周期性遭到破坏,原子周围的电子气密度与晶体内部不同。动能较大的自由电子可以穿透表层而聚集起来形成过剩电子层。金属晶体为了保持中性,会在靠近表面的晶体内部形成一个带正电的区域,其结果是在表面形成偶极矩如图 1-46 所示。这使得晶体表面易于吸附其它物质。例如,即使在 1.3 kPa 的压力下,金属表面在 2 分钟内即可被气体分子所覆盖。

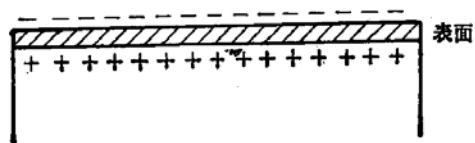


图 1-46 晶体表面的偶极矩

表面原子的周围环境与晶体内部不同。在理想晶体内部取任一原子,其周围的原子排列都是大致对称的,在各个方向上受到的原子间作用力也是对称的。表面原子则不同,在表面以外没有原子和它们相互作用,为了达到平衡,表面原子将偏离平衡位置,使表层内的原子间距彼此不同,叫做原子弛豫。表面原子的间距与晶体内的原子间距也不相同,叫做重构。

金属晶体中原子与原子之间是靠金属键结合在一起的。表面原子的近邻原子数减少,其键数也减少。与此同时,表层原子还偏离位能最低的平衡位置。这些都使晶体的自由焓随表面面积的增长而加大。晶体表面增加单位面积产生的自由焓增量称为表面自由能或表面能。它在数值上与该晶体的表面张力相等,但单位不同。

晶体密排面的原子密度最大,因此当密排面与表面重合时,减少的键数最少,表面能最

低。系统总是力图处于自由焓最低的状态,所以在达到平衡时,晶体的自然状态应当是以密排面组成其外表面。有人将一个尺寸大约为  $1\mu\text{m}$  的小颗粒镍(面心立方)放在接近熔点的真空高温下长时间(数星期)保温,其外表面最后变为均由表面能最小的密排面  $\{111\}$  组成。

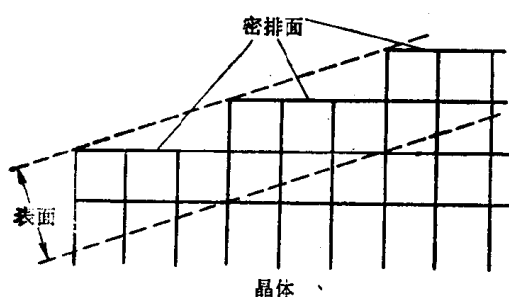


图 1-47 晶体表面的台阶

成。

然而实际上晶体的外表面往往不是一簇平面,而是由许多台阶构成。这样,密排面虽然裸露在表面上,但密排面并不与宏观表面吻合(图 1-47)。

此外,对于合金来说,表面的成分与晶体内部往往并不相同,有些元素倾向于偏聚于表面,有些元素则在表面发生贫化。

综上所述,表面的结构、成分和性质均与晶体内部不同,这些特点在许多表面技术中都是很重要的。

## 二、界面能

晶体的表面实质上是晶体与其蒸气之间的界面,表面能便是这两相之间的界面能。晶体内部界面上的原子周围环境也与其他原子不同,因而界面的自由焓也高于晶粒内部。单位面积界面的自由焓称为界面能,常用  $\gamma$  表示。

对于纯金属及单相合金,大角度晶界界面能最高。小角度晶界界面能较低,而且位向差越小,界面能越低。共格孪晶界界面能最低。对于合金中的相界,非共格相界界面能最高,共格相界界面能最低,半共格相界界面能居中。

## 三、界面上的张力平衡与晶粒形状

先考虑两个晶粒以任意曲率相接触时的界面(图 1-48)。由于在多晶体金属中 90% 以上的晶界是大角晶界,而大角晶界单位面积的界面能大致为一常数(在  $0.25 \sim 1 \text{ J/m}^2$  范围内),故两晶粒间的界面能  $\gamma A$  将取决于界面面积  $A$ 。又因系统总是自发地趋向于能量最低的状态,为了使界面能最小,该界面将变为平面,这就是说两个晶粒间的晶界有平直化的倾向。

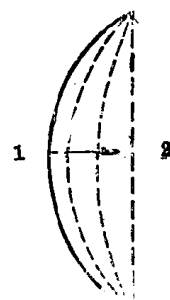


图 1-48 两个晶粒以任意曲率相接触时的界面

当三个晶粒相遇时,它们两两相交于一界面,三个界面相交于一个三叉界棱(图 1-49)。

在达到平衡状态时,  $O$  点处的界面张力应达到力学平衡,即

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_{12}} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_{23}} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \theta_{31}} \quad (1-25)$$

如果已知三个界面张力中的一个,就可以通过测量三个张角求得另两个界面张力。

在纯金属及单相合金中,大角晶界的  $\gamma_{12} = \gamma_{23} = \gamma_{31}$ , 于是  $\theta_{12} = \theta_{23} = \theta_{31} = 120^\circ$ 。实际上,从

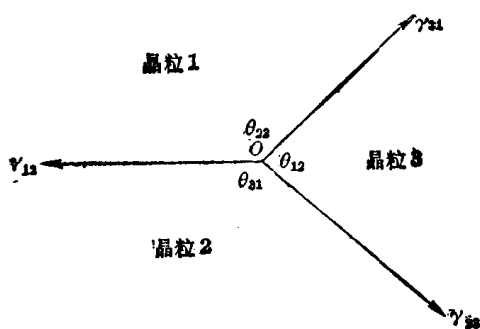


图 1-49 三叉界棱处界面张力的平衡

接近平衡状态的单相合金金相试样中观察到的三叉界棱处三个张角,确实都接近 $120^\circ$ 。

当四个晶粒相遇时,一般有六个界面和四条界棱。四条界棱相交于一点 $O$ , $O$ 也是四个晶粒共有的界角(图1-50)。同样,达到平衡状态时,四个界面张力也应当平衡。在单相合金中,各界棱之间的夹角应为 $109^\circ28'$ 。

当四个晶粒交于一公共界棱时(图1-51),假定界面都是大角晶界,其界面能均为 $\gamma$ 。则当界棱 $O$ 向右移动一个距离,变为两个三叉界棱时,总的界面能 $\Sigma\gamma A$ 将降低。因此图面上的界棱应当是三叉的。如果偶然出现了四叉界棱,它也会自发地分解为两个三叉界棱。这就是在实际显微组织中很少观察到四叉界棱的原因。

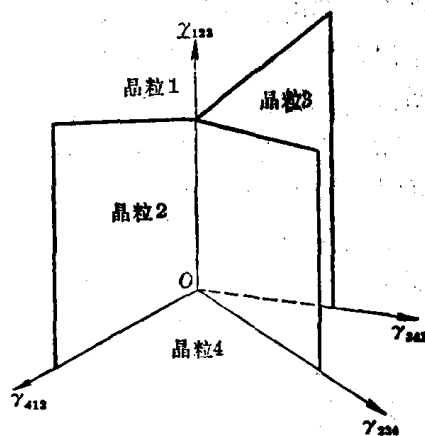


图1-50 四个晶粒相遇时的情况

在单相多晶体合金中,晶粒的形状必须是使晶粒本身能够不留空隙地堆积在一起。根据

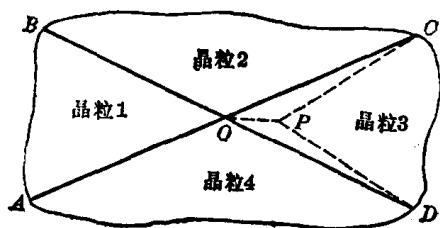


图1-51 四个晶粒形成四叉界棱时的情况

以上对界面张力平衡的分析,有人考虑过晶粒的三维形状。有一种十四面体接近这种要求,再通过界面及棱上引入适当的曲率,可以在界角处获得 $109^\circ28'$ 的角度。这种十四面体叫做 $\alpha$ 十四面体,如图1-52所示。它是切去八面体的六个尖角后形成的,由六个四边形面和八个六边形面所组成。但是实际金属晶粒多面体主要是由五边形面组成的,于是又提出了另一种十四面体,叫做 $\beta$ 十四面体。将图1-52中连接两个四边形的 $ab$ 线缩成一点,使此点沿垂直于 $ab$ 的方向扩展为一段直线,同时使 $ab$ 线对面另一条性质相同的线重复这一操作,就得到如图1-53所示的 $\beta$ 十四面体。它含有八个五边形,四个六边形和两个四边形,更接近实际情况。

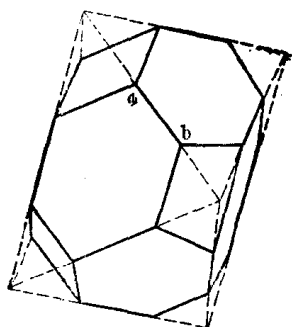


图1-52  $\alpha$ 十四面体

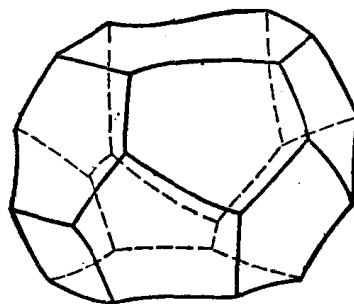


图1-53  $\beta$ 十四面体

#### 四、堆垛层错

前面已经指出,面心立方晶体与密排六方晶体的最密排面 $\{111\}$ 和 $\{0001\}$ 原子排列方式相同。如果把这两种晶体分别看作是由 $\{111\}$ 、 $\{0001\}$ 按一定规律逐层平行堆垛而成。把各层原子中心位置分做 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 三组,则面心立方晶体最密排面的堆垛顺序是 $ABCABCA\cdots$ ,密排六方晶体最密排面的堆垛顺序是 $ABABAB\cdots$ 。这种堆垛顺序有时会出现偶然的差错。

例如,面心立方晶体中可能出现  $ABCBCABCA\cdots$  或  $ABACABCA\cdots$  的堆垛情况,好象从正常堆垛中抽出了一个A层或插入了一个A层。在这种情况下,抽出层或插入层附近的几个原子层发生了结构上的变化。这也是一种二维晶体缺陷,即面缺陷。这种面缺陷叫做堆垛层错,简称层错。

密排六方晶体只能通过插入一个C层形成层错,此时堆垛顺序由  $ABABA\cdots$  变为  $ABCABABA\cdots$  或  $ABACBABA\cdots$ 。

层错是一种典型的共格界面,其单位面积的能量称为层错能。表1-4列出几种金属的层错能。

表1-4 几种金属的层错能

| 金 属 名 称                      | 钴    | 银    | 铜    | 金    | 铝    | 镍    |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 层 错 能<br>(J/m <sup>2</sup> ) | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.20 | 0.25 |

## 本章小结

固态金属是靠金属键把原子结合在一起的,因此金属晶体中的原子排列都很紧密。

为了便于研究和学习晶体结构,首先把实际晶体简化为理想晶体,并采用刚球模型;再把理想晶体抽象为空间点阵,由此可将晶体分为七个晶系和十四种布拉菲点阵。

大多数金属具有面心立方、体心立方或密排六方结构,其中面心立方和密排六方结构的致密度和配位数最高(为0.74与12)。这三种晶体的晶胞中分别含有4、2、6个原子。利用刚球模型可以算出间隙半径并求得点阵常数与原子半径间的关系。

为了研究金属中的一些重要过程,金属晶体中的晶面和晶向用密勒指数加以标注。

与理想晶体不同,实际晶体中存在各种晶体缺陷。根据几何特征,可将它们分为点缺陷、线缺陷及面缺陷。空位、间隙原子属于点缺陷。点缺陷在热力学上是稳定的,它的平衡浓度随温度的上升而急剧增大。

线缺陷也就是晶体中的位错。根据柏氏矢量与位错线段的夹角,可将位错分为刃型、螺型及混合型。刃型位错线段与其柏氏矢量垂直,螺型位错线段与其柏氏矢量平行,介乎上述二者之间的是混合位错。从位错模型的建立看来,可以认为,位错是晶体已滑移区和未滑移区在滑移面上的界线。它可以任意弯曲,可以在晶体内形成闭合回路,但不能在晶体内部中断。一条位错线无论如何弯曲,各线段柏氏矢量均保持相同。

晶界、亚晶界、孪晶界、相界、晶体的表面、层错等都属于面缺陷。根据相邻晶粒的位向差,它们的晶界可分为大角晶界和小角晶界。界面结构可将界面分为共格、半共格、非共格三类。对称孪晶界是共格晶界。界面能与界面结构有关。小角晶界、孪晶界、共格相界面界面能及层错能均较低。为了减小界面能,界面倾向于平直化。

## 本章重要名词

金属结合

结合能

晶体结构

|               |              |       |
|---------------|--------------|-------|
| 空间点阵          | 晶胞           | 基矢    |
| 点阵常数          | 晶系           | 布拉菲点阵 |
| 晶面指数          | 晶面族          | 晶向指数  |
| 晶向族           | 晶带           | 晶带轴   |
| 密排六方          | 密排面          | 致密度   |
| 配位数           | 八面体间隙        | 四面体间隙 |
| 面心立方          | 体心立方         | 空位    |
| 间隙原子          | 排列熵          | 空位形成能 |
| 空位平衡浓度        | 空位迁移能        | 位错    |
| 柏氏矢量          | 刃型位错         | 螺型位错  |
| 混合位错          | 晶界           | 亚晶界   |
| 位错密度          | 共格界          | 半共格界  |
| 相界            | 错配度          | 小角晶界  |
| 非共格界          | 对称倾侧晶界       | 扭转晶界  |
| 大角晶界          | 界棱           | 界角    |
| 界面能           | $\beta$ 十四面体 | 层错    |
| $\alpha$ 十四面体 | 层错能          |       |

## 习 题

1. 绘图说明为什么密排六方不属于空间点阵。
2. 计算体心立方、面心立方和密排六方晶体的致密度。
3. 计算面心立方和体心立方晶体中四面体和八面体间隙的  $r_B/r_A$ 。
4. 绘出(110)、(112)、(123)晶面的晶带轴并写出它的晶向指数。
5. 求面心立方晶体中(111)与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 与 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 与 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、(111)与 $(11\bar{1})$ 的夹角以及六方晶体中 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 与 $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 的夹角(参考附录)。
6. 在立方点阵中画出下列晶面和晶向： $(211)$ 、 $(\bar{2}11)$ 、 $(\bar{1}21)$ 、 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[11\bar{1}]$ 。
7. 画出面心立方晶体中 $(0\bar{1}1)$ 晶面的原子排列图，在图上标出 $[111]$ 、 $[011]$ 和 $[211]$ 晶向。
8. 求面心立方晶体中 $[112]$ 晶向上的原子间距。
9. 体心立方晶体中，由六个原子中心联接形成的扁八面体内至少含有两个由四个原子中心联成的四面体，为什么四面体间隙反而较大？
10. 纯铁中空位形成能为  $105 \text{ kJ/mol}$ 。将纯铁加热至  $850^\circ\text{C}$  后激冷至室温( $20^\circ\text{C}$ )，若高温下的空位能全部保留。试求过饱和空位浓度与室温平衡空位浓度的比值。
11. 画一个圆形位错环并在这个平面上任意画出它的柏氏矢量及位错线的方向，据此指出位错环各线段的性质。注意指明刃型位错为正为负及螺型位错为左为右。
12. 某晶体中一条柏氏矢量为  $a[001]$  的位错线，位错线的一端位于晶体表面，另一端与两条位错线相连接，其中一条的柏氏矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$ ，求另一条位错线的柏氏矢量。
13. 简单立方晶体中存在两条柏氏矢量分别为  $a[010]$  及  $a[001]$  的直刃型位错线。试围绕这两条位错线作柏氏回路，求与这两条位错线交点相连接的另一位错的柏氏矢量。由此证明：假如这两个位错合成一个新位错，它的柏氏矢量是这两个位错的柏氏矢量之和。



14. 设有相交于一公共界棱的四个晶粒, 形成图面上的四叉界棱(图 1-51), 它们两两之间均由大角晶界隔开。已知四叉晶界是不稳定的, 问在什么条件下它将分解为两个在垂直方向上的三叉晶界? 在什么条件下它将分解为两个在水平方向上的三叉晶界?

15. 设有两个  $\alpha$  相晶粒与一个  $\beta$  相晶粒相交于一公共界棱, 形成一三叉晶界。 $\beta$  相所张的二面角为  $90^\circ$ , 且界面能  $\gamma_{\alpha\alpha}$  为  $0.3 \text{ J/m}^2$ 。求  $\alpha$  相与  $\beta$  相相界的界面能  $\gamma_{\alpha\beta}$ 。

16. 在铝试样中测得晶粒内部的位错密度为  $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。假定位错全部集中在亚晶界上, 每个亚晶粒的截面均为正六边形, 亚晶粒之间的倾侧角为  $5^\circ$ , 而位错全部是刃型位错, 其柏氏矢量

$$b = \frac{a}{2} [101] = 2 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

试求亚晶界上的位错间距和亚晶粒的平均尺寸。

## 参 考 文 献

- [1] Van Vlack, L. H., A Textbook of Materials Technology, Addison-Wesley, 1972.
- [2] 黄昆, 固体物理学, 人民教育出版社, 1966.
- [3] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [4] Verhoeven, J. D., 物理冶金学基础, 卢光照等译, 上海科学技术出版社, 1980.

## 附 录

### 一、面间距

立方系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

六方系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

### 二、面夹角

立方系

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

六方系

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + 3a^2 l_1 l_2 / 4c^2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + 3a^2 l_1^2 / 4c^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + 3a^2 l_2^2 / 4c^2)}}$$

## 第二章 纯金属的凝固

在绝大多数情况下,制造金属制品都离不开铸造。铸锭或铸件都有一定的几何尺寸,铸型中不同部位凝固条件有所不同,情况比较复杂。本章不考虑这些复杂情况,主要讨论小体积液态纯金属凝固的一般规律。常用金属材料都是晶体,这里所讨论的金属凝固过程,正是金属的结晶过程。

### 第一节 纯金属凝固的基本过程

#### 一、过冷现象

用图 2-1 所示的装置,将纯金属放入加热炉内的坩埚中加热使之熔化,然后缓慢冷却。用记录仪将冷却过程中的温度与时间记录下来,所获得的曲线将如图 2-2 所示。这种曲线叫做冷却曲线。上述实验方法叫做热分析。

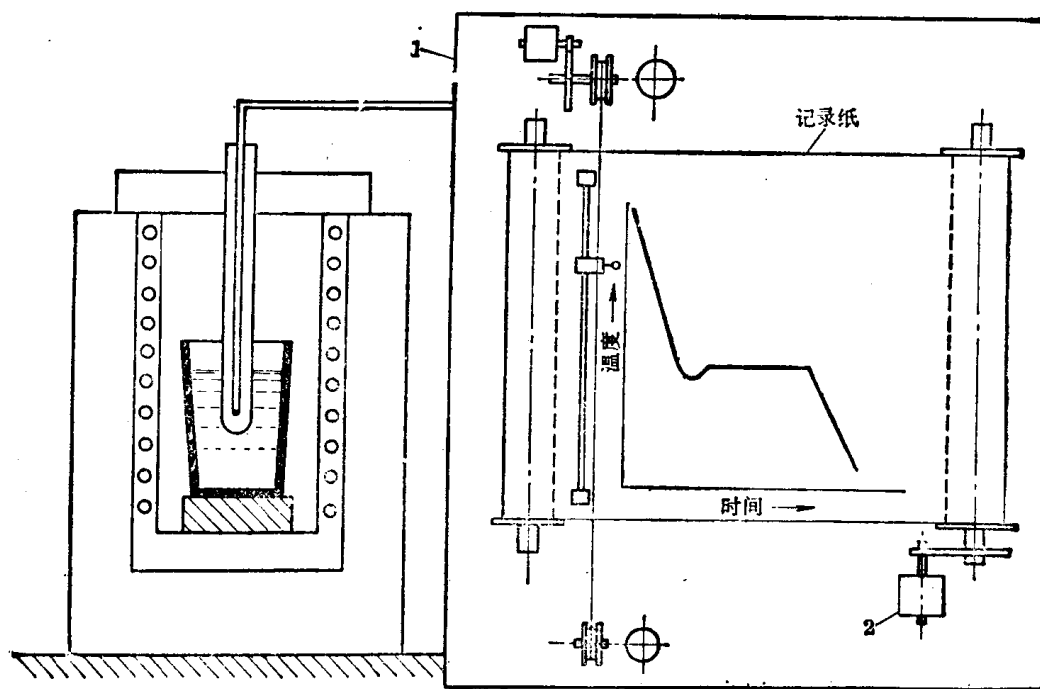


图 2-1 热分析装置示意图

图 2-2 中有一段下凹曲线,它的最低点所对应的温度  $T$ ,被看作在该试验条件下开始结晶的温度。金属凝固时放出潜热。初始阶段,放出的热量超过向环境散失的热量,因而曲线上升。随后放热与散热逐渐接近平衡,曲线出现接近水平的线段。后期放热慢于散热,曲线缓慢下降。

实验表明, 金属开始凝固的温度  $T_f$  低于其熔点  $T_m$ , 这种现象叫做过冷。 $T_m$  与  $T_f$  的差值  $\Delta T$  叫做过冷度。不同金属过冷倾向不同。同一金属在不同冷却条件下凝固时过冷度也不同, 冷却速度越大, 过冷度越大。过冷是金属结晶时必然出现的现象。

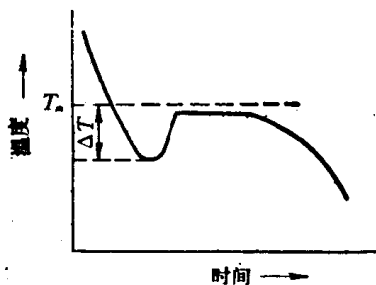


图 2-2 纯金属的冷却曲线

## 二、纯金属凝固的基本过程

图 2-3 示意地表明了金属凝固的基本过程。将液态金属过冷至某一温度, 停留一段时间后首先形成一批很小的金属晶体, 它们随着时间的延续, 不断长大, 这样的小晶体叫做晶核。在这些晶核长大的同时, 剩余的液态金属中还要不断产生新晶核并同样不断长大……。这一过程一直延续到液体耗尽为止。形成晶核(形核)和晶核的长大就是金属凝固的基本过程。图 2-3 中  $t_0, t_1, t_2, \dots$  表示在给定温度下停留的时间。单位时间内、单位体积液态金属中形成的晶核数叫做形核率, 用  $I$  表示, 其单位为  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。单位时间内晶核增长的线长度叫做长大速度, 用  $u$  表示, 其单位为  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。各晶核长大至互相接触后形成的外形不规则的小晶体便是晶粒。

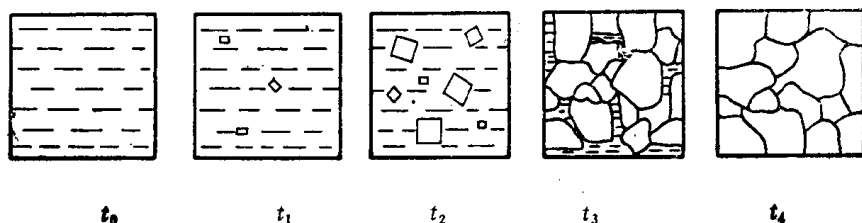


图 2-3 纯金属凝固过程示意图

为了认识金属凝固时的形核问题, 首先应对液态金属有所了解。

## 第二节 液 态 金 属

### 一、液态金属的某些性质

液体与固体的一个重要差别在于它容易流动, 并具有较强的扩散能力。单就这一点而言, 液体的性质与气体较为接近。但从表 2-1 中给出的数据看来, 液态金属在许多方面却与固态金属更为接近, 例如, 大多数金属熔化时体积膨胀仅为 3~5% (少数具有非密排结构的金属熔化时体积略有收缩), 而液态金属气化时的体积变化却比这一数值大得多。

此外, 大多数金属(特别是典型金属)气化潜热  $L_g$  与熔化潜热  $L_m$  的比值相当大。这表明金属气化和熔化时原子间键合的变化大不相同。气化时结合键全部被破坏, 而熔化时近邻原子间的结合键破坏不大, 配位数的变化也较小。虽然这种看法对于具有非密排结构的金属并不完全适合, 但却可以从一个侧面帮助人们了解液态金属的结构。

表 2-1 还给出了这些金属由室温至熔点的熵变和熔化熵值。对于大多数金属, 这两个数值相差较大。这表明金属熔化时虽然配位数变化不大, 但原子排列的规则程度却已显著降低。

表 2-1 一些常见金属的热学性质

| 金属 | 晶体结构 | 熔点<br>(K) | 熔化时体积<br>变化(%) | 熔化潜热<br>(10 <sup>3</sup> J/mol) | 沸点<br>(K) | 气化潜热<br>(10 <sup>3</sup> J/mol) | $L_b/L_m$ | 从 298K 至熔化的<br>焓变(J/mol·K) | 熔化焓<br>(J/mol·K) | $\Delta S_m/\Delta S$ |
|----|------|-----------|----------------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|-----------|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 铝  | 面心立方 | 932       | 6              | 10.46                           | 2723      | 291.2                           | 27.8      | 31.42                      | 11.51            | 0.37                  |
| 金  | 面心立方 | 1336      | 5.1            | 12.80                           | 3081      | 342.3                           | 26.7      | 40.92                      | 9.25             | 0.23                  |
| 铜  | 面心立方 | 1357      | 4.15           | 13.01                           | 2846      | 304.5                           | 23.4      | 40.96                      | 9.62             | 0.24                  |
| 锌  | 密排六方 | 693       | 4.2            | 7.20                            | 1184      | 115.1                           | 16.0      | 22.80                      | 10.67            | 0.47                  |
| 镁  | 密排六方 | 923       | 4.1            | 8.70                            | 1378      | 133.9                           | 15.3      | 31.55                      | 9.71             | 0.31                  |
| 镉  | 密排六方 | 594       | 4.0            | 6.40                            | 1043      | 99.6                            | 15.6      | 18.95                      | 10.29            | 0.54                  |
| 铁  | 体心立方 | 1809      | 5.0            | 15.19                           | 3148      | 340.2                           | 22.4      | 64.85                      | 8.57             | 0.13                  |
| 锡  | 面心立方 |           |                |                                 |           |                                 |           |                            |                  |                       |
| 锡  | 体心正方 | 505       | 2.3            | 6.97                            | 2896      | 295                             | 42.5      | 15.05                      | 13.78            | 0.915                 |
| 铉  | 面心正方 | 802.9     | -3.2           | 5.57                            | 2520      | 256                             | 45.9      | 0.408                      | 18.4             | 45.09                 |
| 铋  | 菱 方  | 544.5     | -3.35          | 10.84                           | 1852      | 179.5                           | 16.6      | 10.25                      | 19.95            | 1.23                  |
| 锑  | 菱 方  | 903       | -0.95          | 19.55                           | 1908      | 227                             | 11.6      | 30.05                      | 21.05            | 0.72                  |

## 二、液态金属的结构

有关液态金属结构的设想大体上可分为以下两种。

### (一) 准晶体模型

这种设想认为,在接近熔点时,液态金属中部分原子的排列方式与固态金属相似,它们构成许多晶态小集团。这些小集团并不稳定,随着时间的延续,不断分裂消失,又不断在新的位置形成。这些小集团之间存在着广泛的原子紊乱排列区。这种设想已为 X 射线衍射分析所证实。

### (二) 非晶体模型

这种设想认为液态金属中的原子相当于紊乱的密集球堆。这里既没有晶态区,也没有能容纳其他原子的空洞。这个模型的建立方法是将大量刚球倒入一个内表面光滑而不规则的容器中,用力摇动,直到这些球不能再进一步靠近为止,然后用粘结剂把这些球固定下来。对这个模型的研究发现,在紊乱密集的球堆中,有着被称为“伪晶核”的高致密区。

上述两种模型中的“晶态小集团”和“伪晶核”,都可视为金属结晶时的“晶胚”。晶胚不等于晶核,只有那些几何尺寸大到一定程度的晶胚才可以成为能够继续长大的晶核,较小的晶胚则只能不断地散失和重聚。热力学分析可以清晰地对这一问题及过冷现象加以说明。

## 第三节 金属凝固的热力学条件

应用热力学分析金属凝固的一般规律可以获得许多明确概念。在热力学中通常用自由焓  $G$  的变化来确定特定条件下的稳定相。纯金属由液相  $L$  转变为固相  $S$  时,两相摩尔自由焓的差值为

$$\Delta G_s = G^S - G^L \quad (2-1)$$

转变过程能够自发进行的先决条件是  $\Delta G_s < 0$ 。为了判断过程进行的可能性,只需求出自由焓差  $\Delta G_s$ ,而不必求  $G^S$ 、 $G^L$  的具体数值。

根据热力学,

$$G = H - TS \quad (2-2)$$

式中  $H$  为焓,  $T$  为绝对温度,  $S$  为熵。在可逆过程中

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2-3)$$

式中  $\delta Q$  为热量变化值。

由式(2-2)可以写出

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T \frac{dS}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - \frac{\delta Q}{dT}$$

恒压条件下  $dH = \delta Q$ , 于是

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (2-4)$$

体系的熵只能是正值, 而且随温度的上升而增大。因此, 由式(2-4)可以断定, 体系的自

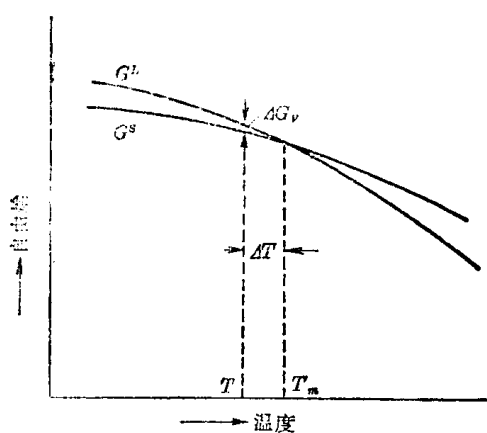


图 2-4 纯金属自由焓-温度曲线示意图

由焓-温度曲线应是向上凸的下降曲线。表 2-1 表明, 液体的熵值高于固体, 由此可以断定, 同一金属液相的自由焓温度曲线必然比固相的陡峭, 如图 2-4 所示。图中两条曲线交点对应的温度便是金属的熔点  $T_m$ , 此时  $G^L = G^S$ ,  $\Delta G_o = 0$ 。当过冷到熔点以下时,  $G^S < G^L$ , 其差值为

$$\Delta G_o = (H^S - H^L) - T(S^S - S^L) \quad (2-5)$$

若近似地假定液相、固相密度相同, 并令  $H$ 、 $S$  分别为单位体积物质的热焓及熵, 则可用单位体积固相与液相的自由焓差值  $\Delta G_v$  判断两个相的稳定性。只有  $\Delta G_v$  为负值时, 固相才是稳定相。

具有负值的  $\Delta G_v$  便是金属结晶的驱动力。

当温度  $T = T_m$  时,  $\Delta G_o = \Delta G_v = 0$ , 因而

$$H^S - H^L = T_m(S^S - S^L) = T_m \Delta S$$

由此可以导出,  $T_m \Delta S = \Delta Q = -L_m$ 。假定在熔点以下液相、固相的焓随温度变化的速率相差并不大, 即可近似地认为, 当金属液体过冷到某一温度进行凝固时

$$H^S - H^L = -L_m \quad S^S - S^L = -L_m/T_m$$

代入式(2-5), 并用  $\Delta G_v$  代替  $\Delta G_o$ , 于是

$$\Delta G_v = -L_m + \frac{T L_m}{T_m} = -L_m \left( \frac{T_m - T}{T_m} \right) = -\frac{L_m \Delta T}{T_m} \quad (2-6)$$

## 第四节 形 核

### 一、均匀形核

晶核可通过两种不同方式形成, 一种是均匀形核, 另一种是非均匀形核。均匀形核是无择优位置的形核, 非均匀形核时晶核依附系统中某些现成的固相形成。

#### (一) 均匀形核的热力学分析

根据金属液体的准晶体模型, 熔点以下液体中应存在许多大小不等、与固相结构相同的

晶胚, 晶胚的出现增添了一项表面自由能, 系统自由焓总变化应为

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma \quad (2-7)$$

式中  $V$ 、 $A$  分别为晶胚的体积及表面面积,  $\gamma$  为晶胚的单位面积表面能。设晶胚的形状为圆球, 其半径为  $r$ 。形成这样一个晶胚时, 系统自由焓变化应为

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2-8)$$

由上式可以求出给定温度下晶胚半径  $r$  与  $\Delta G$  之间的关系如图 2-5 所示 (过冷到熔点以下时  $\Delta G_v$  为负值, 式(2-8)中的  $\Delta G_v$  为液固两相自由焓差绝对值)。

图 2-5 表明, 当  $r$  值很小时,  $\Delta G$  为正值, 而且随  $r$  的增大而增大。只有当  $r$  达到临界值  $r^*$ , 即与  $\Delta G-r$  曲线的最大点相对应的数值时,  $r$  的进一步增大才能使系统的自由焓下降。因此, 只有那些半径等于或大于  $r^*$  的晶胚才能进一步长大。能够稳定长大的晶胚便是晶核。半径恰为  $r^*$  的晶核叫做临界晶核。形成临界晶核时,  $\Delta G$  为正值, 表明系统必须提供一定的能量, 这部分能量叫做临界晶核形成功  $\Delta G^*$ 。它是靠系统中的能量起伏来提供的。 $r^*$  及  $\Delta G^*$  的数值可由式(2-8)导出如下:

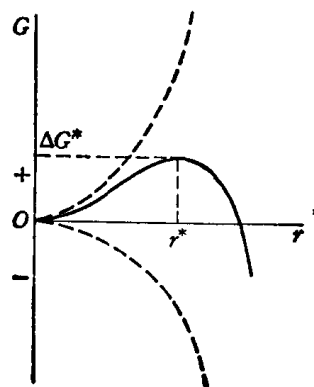


图 2-5  $\Delta G-r$  曲线

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma$$

$$\text{令 } \frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2-9)$$

将式(2-9)代入式(2-8), 得到

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2-10)$$

将式(2-6)代入式(2-9)及式(2-10), 得到

$$r^* = \frac{2\gamma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (2-11)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2} \quad (2-12)$$

圆球状临界晶核的表面面积为

$$A^* = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot T_m^2}{(L_m \cdot \Delta T)^2}$$

由此可以得出

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \gamma \quad (2-13)$$

式(2-13)表明, 每形成一个临界晶核, 系统所增加的自由焓等于其表面能的三分之一。液固两相自由焓的差值只能补偿另外的三分之二。

从式(2-11)及(2-12)可以看出,  $\Delta T$  增大时,  $r^*$  和  $\Delta G^*$  都将随之减小。这就是说, 过冷度增大时, 可以使较小的晶胚成为临界晶核, 形核所需的能量起伏也较小。

(二) 均匀形核的形核率

从能量条件看, 临界晶核既可能重熔又可能长大。从理论上讲, 只要有一个原子从液相

中跳到临界晶核上,它就会成为能够稳定存在和长大的晶核。设单位体积液相中存在  $C_n$  个临界晶核,  $dt$  时间内由液相获得原子的临界晶核所占分数为  $dn$ , 于是单位体积单位时间内应形成  $C_n \frac{dn}{dt}$  个可以稳定长大的晶核。即形核率可表达为

$$I = C_n \frac{dn}{dt} \quad (2-14)$$

尽管在温度低于熔点时固相自由焐比液相低,然而原子从液相向晶核转移时仍必须克服原子间的结合力而作功,也就是说,必须越过一个能垒。图 2-6 示意地表明了这种情况。原子为越过能垒所须具备的额外能量叫做激活能  $\Delta G_A$ 。

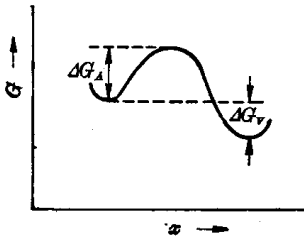


图 2-6 能垒示意图

形成临界晶核和原子由液相向临界晶核迁移都是热激活过程。根据物理化学上学过的阿累尼乌斯公式,  $C_n$ 、 $\frac{dn}{dt}$  和  $I$  分别应为

$$C_n = B_1 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (2-15)$$

$$\frac{dn}{dt} = B_2 \exp(-\Delta G_A/kT) \quad (2-16)$$

$$I = B \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_A)/kT] \quad (2-17)$$

$\Delta G_A$  可近似地取为常数, 指数项  $\exp(-\Delta G_A/kT)$  与温度的关系如图 2-7 所示。 $\Delta G^*$  随温度下降而减小, 指数项  $\exp(-\Delta G^*/kT)$  与温度的关系应如图 2-8 所示。由此可知, 形核率  $I$  与温度的关系应如图 2-9 所示。

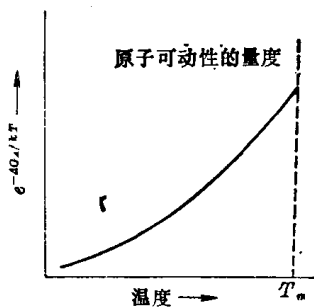


图 2-7  $\frac{dn}{dt}$ - $T$  曲线示意图

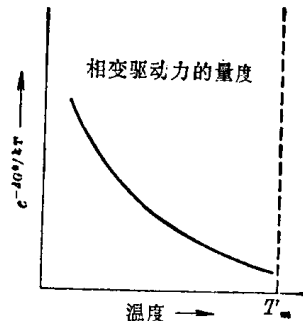


图 2-8  $C_n$ - $T$  曲线示意图

## 二、非均匀形核

在实际生产条件下,所谓纯金属也难免含有少量杂质,而且液体总要在一定的容器(铸型)中凝固,这就为依附某些固态杂质颗粒及铸型内表面形核创造了条件,这种在择优位置形核的过程就是非均匀形核。

特恩布尔用金属小液滴进行过均匀形核凝固试验。这一方面可使小液滴不与容器接触,同时,将液体分散成极小的小滴,总可使若干小滴不含杂质。他的试验结果表

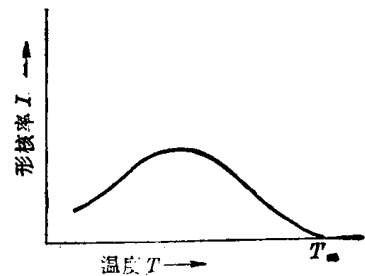


图 2-9  $I$ - $T$  曲线示意图

明,金属以均匀形核方式凝固时,过冷度很大(表 2-2),而非均匀形核比均匀形核过冷度小得多。为了弄清这个问题,首先应对非均匀形核的形核功加以分析。

表 2-2 一些常见金属液滴均匀形核能达到的过冷度

| 金属 | 熔点 $T_m(K)$ | 过冷度 $\Delta T(K)$ | $\Delta T/T_m$ | 金属 | 熔点 $T_m(K)$ | 过冷度 $\Delta T(K)$ | $\Delta T/T_m$ |
|----|-------------|-------------------|----------------|----|-------------|-------------------|----------------|
| Hg | 234.2       | 58                | 0.287          | Ag | 1233.7      | 227               | 0.184          |
| Ga | 303         | 76                | 0.250          | Au | 1336        | 230               | 0.172          |
| Sn | 505.7       | 105               | 0.208          | Cu | 1356        | 236               | 0.174          |
| Bi | 544         | 90                | 0.166          | Mn | 1493        | 308               | 0.206          |
| Pb | 600.7       | 80                | 0.133          | Ni | 1725        | 319               | 0.185          |
| Sb | 903         | 135               | 0.150          | Co | 1763        | 330               | 0.187          |
| Al | 931.7       | 130               | 0.140          | Fe | 1803        | 295               | 0.164          |
| Ge | 1231.7      | 227               | 0.184          | Pt | 2043        | 376               | 0.181          |

### (一) 非均匀形核的临界晶核尺寸及形核功

假如晶核是依附在悬浮于液体中的杂质颗粒形成的,其形状是从半径为  $r$  的圆球上截取的、截面半径为  $R$  的球冠(图 2-10(a))。令形核后系统表面能的总增值为  $\Delta G_s$ ,则系统自由焓的总增值应为

$$\Delta G = V \Delta G_v + \Delta G_s \quad (2-18)$$

式中  $V$  为晶核体积,  $\Delta G_v$  为负值。根据立体几何,

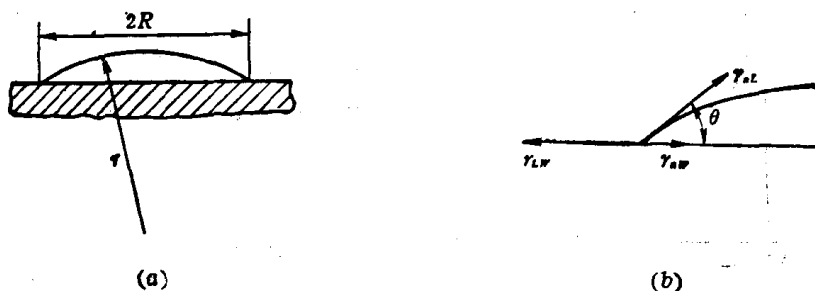


图 2-10 非均匀形核时的表面张力平衡

(a) 球冠的几何形状; (b) 球冠边缘的表面张力

$$V = \pi r^3 \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (2-19)$$

$$\Delta G_s = A_{nL} \cdot \gamma_{nL} + A_{nw} \cdot \gamma_{nw} - A_{Lw} \cdot \gamma_{Lw} \quad (2-20)$$

式中  $A_{nL}$ 、 $A_{nw}$  和  $A_{Lw}$  分别代表晶核(n)-液相(L)、晶核-杂质(w)和液相-杂质间的界面面积,  $\gamma_{nL}$ 、 $\gamma_{nw}$  和  $\gamma_{Lw}$  依次为晶核-液相、晶核-杂质和液相-杂质间的单位面积界面能。由图 2-10(b)中表面张力的平衡可以写出

$$\gamma_{Lw} = \gamma_{nL} \cos \theta + \gamma_{nw} \quad (2-21)$$

$$A_{Lw} = A_{nw} = \pi R^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (2-22)$$

$$A_{nw} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (2-23)$$

将式(2-21)、(2-22)、(2-23)代入式(2-20)

$$\Delta G_s = \pi r^2 \gamma_{nL} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-24)$$

将式(2-19)、(2-24)代入式(2-18)



$$\Delta G = \left( \frac{1}{3} \pi r^3 \Delta G_v + \pi r^2 \gamma_{nL} \right) (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-25)$$

由式(2-25)可以求出

$$r_{\#}^* = \frac{-2\gamma_{nL}}{\Delta G_v} \quad (2-26)$$

$$\Delta G_{\#}^* = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma_{nL}^3}{(\Delta G_v)^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-27)$$

前已指出,均匀形核形成球状晶核时的形核功  $G_{均}^*$  为

$$\Delta G_{均}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

由此可以求得

$$\Delta G_{\#}^* / \Delta G_{均}^* = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (2-28)$$

$\theta$  称为接触角,当  $\pi > \theta > 0$  时,  $\Delta G_{\#}^* < \Delta G_{均}^*$ 。这便是非均匀形核的条件。

### (二) 非均匀形核的形核率

非均匀形核的形核率表达式与均匀形核相似。只是由于  $\Delta G_{\#}^* < \Delta G_{均}^*$ , 所以可在较小的过冷度下获得较高的形核率。图 2-11 为过冷度不甚大时均匀形核与非均匀形核  $I - \Delta T$  曲线对比示意图。曲线表明,非均匀形核的最大形核率小于均匀形核,而与最大形核率相对应的  $\Delta T$  则较小。

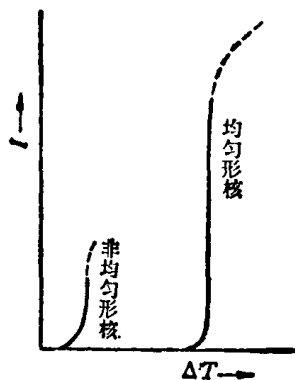


图 2-11 均匀形核与非均匀形核时的  $I - \Delta T$  曲线示意图

### (三) 基底性质及形状对非均匀形核的影响

从上述分析可以看出,晶核与其所依附的基底之间的接触角是一个重要参数。究竟有哪些因素影响接触角的大小,目前还不太清楚。

特恩布尔等于 1952 年提出,基底与晶核的晶体结构以及点阵常数越相近,它们的原子在接触面上越容易吻合,基底与晶核之间的界面能越小,从而可以减小形核时体系自由焓的增值。这样的基底促进非均匀形核的效果较好。

实验证明,单纯从晶体学角度来认识这个问题是不全面的。布莱德绍(Bradshaw)研究了纯金小液滴以碳化物及氧化物为基底时的形核问题,发现尽管氧化物在结构及点阵常数方面与金差别较小,促进非均匀形核的作用却远不及碳化物。蒂勒(Tiller)提出了一种静电作用理论。他认为表面能中含有一项恒为负值的静电能  $\gamma_s$ , 对于典型金属的不均匀形核,当基底导电性较高时,  $\gamma_s$  的绝对值也较大,从而可使基底-晶核间的界面能减小。这种基底促进非均匀形核的作用较大。碳化物之所以有较强烈的促进形核作用,正是由于它的导电性较好。

如果杂质颗粒表面凹凸不平或有微裂纹,而且在凹坑或微裂纹中有固体金属存在,则由于凹坑、裂纹中金属的局部蒸气压较高,这部分金属将具有较高的熔点。在整体金属熔化后,这部分金属仍会保持其固体状态,当整体金属凝固时,它们就可以作为非均匀形核的基底。但是,如果加热温度较高,凹坑、裂纹中的金属被熔化,促进非均匀形核的作用即行消失。这种现象叫做活性去除。

## 第五节 长 大

### 一、长大的热力学条件

晶核长大的实质是液相中的原子向晶核表面迁移,即液-固界面向液相中移动的过程(图2-12)。不难想象,原子既可能由液相向固相转移,又可能由固相返回液相。这两种迁移过程的速度可分别记为 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ 及 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_M$ 。其中 $n$ 表示单位面积界面上发生迁移的原子数, $t$ 为时间, $S$ 表示凝固, $M$ 表示熔化。可以写出

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_M = n_s P_M \nu_s e^{-\Delta G_M/RT}$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_S = n_L P_S \nu_L e^{-\Delta G_S/RT}$$

式中 $n_s, n_L$ 分别为单位面积界面上固相和液相的原子数, $P_M, P_S$ 分别为原子由固相跳回液相及由液相跳向固相的几率; $\nu_s, \nu_L$ 分别为固相和液相原子的振动频率; $\Delta G_M, \Delta G_S$ 分别为原子向液相及固相迁移的激活能。

在平衡时,跳到晶核上的原子数应等于跳回液相的原子数。这就是说,在熔点 $T_m$ 时, $\left(\frac{dn}{dt}\right)_M = \left(\frac{dn}{dt}\right)_S$ 。因此,根据前两式作出的曲线必定具有图2-13所示的形式。该图表明,只有当界面上液相温度低于 $T_m$ ,即有一个过冷度 $\Delta T_k$ 时, $\left(\frac{dn}{dt}\right)_S$ 才会大于 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_M$ ,晶核才可以长大。晶核长大所必需的界面过冷度叫做动态过冷度。

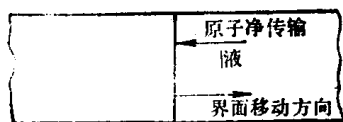


图 2-12 液固界面上的原子迁移

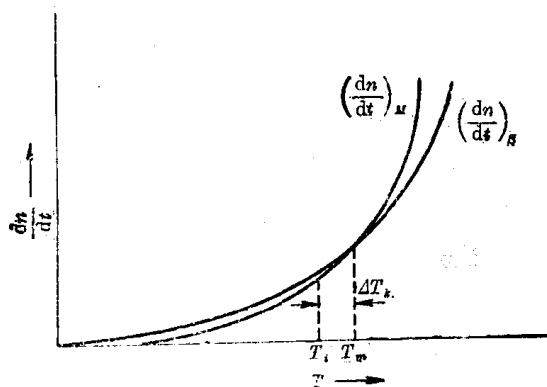


图 2-13 温度对晶核熔化和长大的影响

### 二、液-固界面的微观结构

界面的微观结构会影响到晶核长大的机制。目前普遍认为,液固界面按照微观结构可分为两种,即粗糙界面和光滑界面。

#### (一) 微观粗糙界面

所谓粗糙界面是指高低不平、存在厚度为几个原子间距的过渡层的液-固界面,过渡层中液相固相交错,其大致形貌如图2-14(a)所示。由于这个过渡层很薄,所以宏观地看来界面反而呈现出平整的外形。图2-15(a)是实际拍摄下来的 $OBr_4$ 液-固界面。它属于微观粗糙界面,但从图中看来却是平整的。图中凹坑是固相中晶界的边缘。

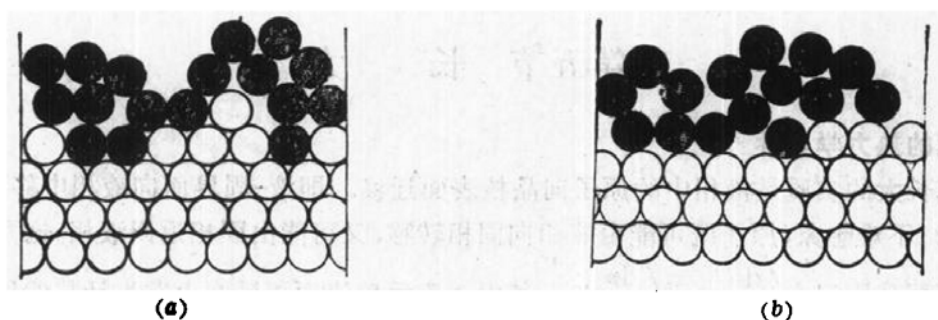


图 2-14 液固界面微观结构示意图

(a) 粗糙界面; (b) 光滑界面

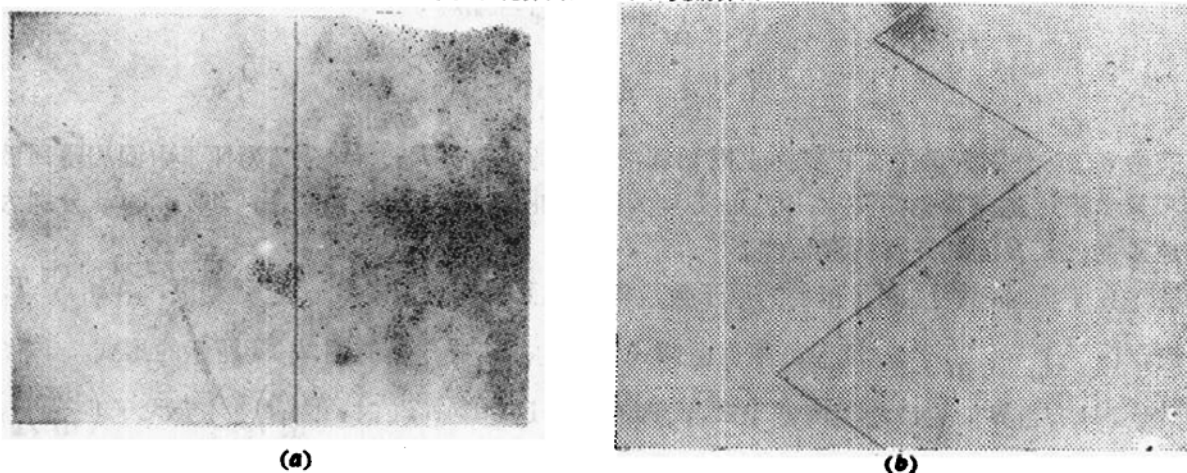


图 2-15 液-固界面照片

(a)  $\text{CBr}_4$  粗糙界面; (b)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  光滑界面

## (二) 微观光滑界面

可以认为,光滑界面两侧的液固两相是截然分开的,如图 2-14(b) 所示。图中界面上部为液相,下部为固相。通常这种界面多为固相的密排晶面。这种界面从原子尺度看来是光滑的,但宏观看来却不平整,而是呈曲折的台阶状,如图 2-15(b) 所示。图中构成曲折台阶的那些小平面都是密排晶面。光滑界面也叫做小平界面。与此相对应,粗糙界面也叫做非小平界面。

不同物质的液-固界面之所以具有不同的微观结构,是因为它们的液固两相原子排列混乱度的差异不同。在热力学参数上表现为熔化熵  $\Delta S_m$  (见表 2-1) 上的差别。杰克逊(Jackson)的研究表明,可以用  $\Delta S_m/k$  的数值判断界面结构。熔化熵是由熔化潜热计算得出的,  $\Delta S_m = L_m/T_m$ ,  $\Delta S_m/k = L_m/kT_m$ 。当物质的  $L_m/kT_m \leq 1$  时,其液-固界面多为粗糙界面。例如  $\text{OBr}_4$  的  $L_m/kT_m = 0.8$ , 它的界面便是粗糙界面。常见的金属大都符合这一条件。当物质的  $L_m/kT_m$  大于 1 而小于 3 时,其液-固界面都是光滑界面。一些非金属、亚金属和金属间化合物符合这个条件\*。

## 三、晶核长大机制

实验证明,液-固界面微观光滑的物质,  $\Delta T_s$  约为  $1 \sim 2^\circ\text{C}$ , 而液-固界面微观粗糙的物

\* 参见文献[6]。

质,  $\Delta T_s$  仅为  $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ 。这说明界面的微观结构对液相原子向固相转移的过程有明显影响。从上列数据可以断定, 液相原子向具有粗糙界面的固相转移比较方便, 向具有光滑界面的固相转移比较困难。这种差别还进一步说明液相原子向界面微观结构不同的固相上添加的方式是不同的。所谓晶核长大的机制, 指的就是这里所说的添加方式。目前已提出的晶核长大机制有以下几种:

#### (一) 垂直长大机制

当液-固界面微观粗糙时, 界面上所有位置对于向固相转移的原子都是等效的。长大过程可以通过液相原子向所有位置普遍添加的方式进行, 使整个界面沿法线方向向液相中移动。这种长大方式叫做垂直长大。垂直长大时只须克服原子间结合力的牵制, 别无其他能量障碍, 而且在添加位置方面没有限制, 长大速度很快。

#### (二) 界面上反复形成二维晶核的机制

当液-固界面微观光滑时, 晶核每增厚一个原子层都需要先在表面形成一些小的二维晶核, 然后这些二维晶核再向周围铺展, 覆盖整个表面(图 2-16)。这种长大方式叫做二维晶核长大机制。由于每形成一个二维晶核, 都会使晶核表面面积有所增加(二维晶核的侧面), 这就产生了附加的能量障碍。因此, 晶核以二维晶核机制长小时, 每形成一个二维晶核都需要一定的形核功, 使晶核只能以较低的速度长大。

#### (三) 依靠晶体缺陷长大

假如在界面上存在着螺型位错, 它可以使界面出现台阶, 液相中的原子便可以不断地添加到这些台阶上面使晶核长大。如图 2-17 所示。晶体以这种方式长小时, 没有附加的能量障碍; 但原子可添加的位置有限, 所以长大速度较垂直长小时低。

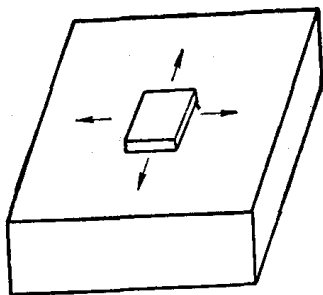


图 2-16 二维晶核长大机制

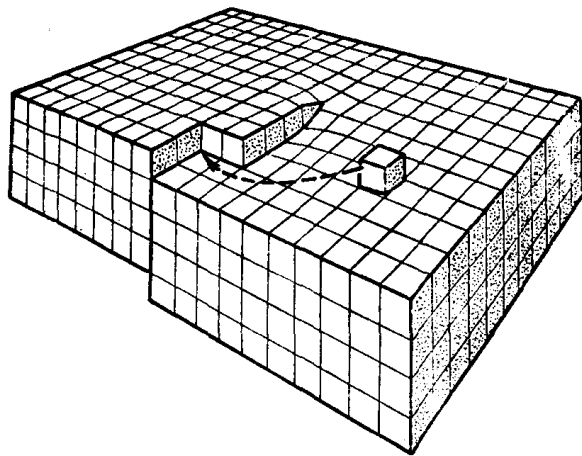


图 2-17 螺型位错露头

## 第六节 金属凝固动力学及晶粒尺寸

### 一、金属凝固动力学

凝固动力学所研究的首先是在一定温度下, 由液体凝固成固体的量与时间的关系。实验表明, 液体在一定温度保温时, 凝固并不能立即发生, 而是要经过一定时间才能开始, 这段

时间叫做孕育期。最初凝固较慢,然后凝固速度逐步加大,到后期又重新变小。过冷度增大时,全部过程加快,如图 2-18 所示。

在  $dt$  时间间隔内,单位体积液体中形成的晶核数  $dN = I dt$ 。若晶核的初始体积可以忽略不计,一个晶核经历一段时间  $t$  后体积应为  $V' = K(u t)^3$ 。其中  $K$  为形状因子。从凝固开始算起,若经过时间  $t$  后单位体积中晶核总数达到  $N$  个,设液体原始体积为  $V_0$ ,此时已凝固的固相总体积应为

$$V = \int_0^N V_0 V' dN \quad (2-29)$$

$$\begin{aligned} \alpha_s &= \frac{V}{V_0} = \int_0^N V' dN \\ d\alpha_s &= V' dN \end{aligned} \quad (2-30)$$

凝固过程中液相体积在不断减小,当形成体积为  $V$  的固相时,液相体积减至  $V_0(1 - \alpha_s)$ ,因此式(2-30)应修改为

$$\begin{aligned} d\alpha_s &= V'(1 - \alpha_s) dN \\ \int_0^{\alpha_s} \frac{d\alpha_s}{1 - \alpha_s} &= \int_0^N V' dN \end{aligned} \quad (2-31)$$

$$\int_0^{\alpha_s} \frac{d\alpha_s}{1 - \alpha_s} = \int_0^t K I u^3 t^3 dt$$

$$-\ln(1 - \alpha_s) = \frac{1}{4} K I u^3 t^4$$

$$\frac{V}{V_0} = \alpha_s = 1 - \exp[-K I u^3 t^4 / 4] \quad (2-32)$$

式(2-32)便是有名的约翰逊-梅尔方程 (Johnson-Mehl)。它不仅适用于金属恒温凝固问题,而且适用于其他恒温下以形核长大方式进行的相变过程。

在一般生产条件下,金属不会在很大的过冷条件下凝固,因而形核率和长大速度都将随过冷度的增大单调上升。根据约翰逊-梅尔方程,当  $I$ 、 $u$  增大时,给定时间内固相体积分数增大,凝固出给定分数的固相所需时间缩短,如图 2-18 所示。

将图 2-18 中不同温度下的孕育期和凝固终了所需时间综合处理,便可以得到图 2-19 所示的曲线。

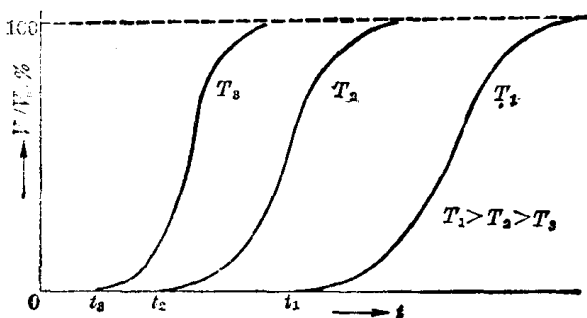


图 2-18 凝固量-时间曲线

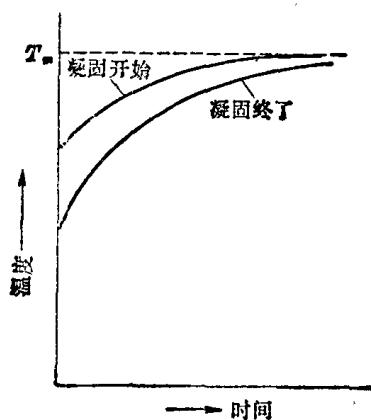


图 2-19 金属凝固综合动力学曲线

## 二、金属凝固后的晶粒尺寸

研究凝固过程的主要目的之一是探索控制铸造金属组织、首先是晶粒大小(晶粒度)的措施。晶粒度可以用单位体积中的晶粒数衡量,也可以近似地把晶粒看作球体,用它们的平均直径来衡量。实验证明,晶粒度对金属材料的力学性能具有重要影响。常温下金属晶粒越细小,它的强度、硬度和塑性越高。表 2-3 列举了纯铁的强度与晶粒尺度的对应关系。

表 2-3 晶粒度与纯铁的力学性能

| 晶粒平均直径 (mm) | 抗拉强度 $\sigma_0$ (MN/m <sup>2</sup> ) | 比例极限 $\sigma_p$ (MN/m <sup>2</sup> ) |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 9.7         | 164                                  | 40                                   |
| 7.0         | 186                                  | 38                                   |
| 2.5         | 210                                  | 44                                   |

铸造金属的晶粒大小与形核率和长大速度密切相关,它随形核率的增大而减小,随长大速度的增大而增大。

根据约翰逊-梅尔方程,凝固过程中剩余液相的体积分数应为

$$q(t) = (1 - V/V_0) = \exp\left[-\frac{1}{4} K I u^3 t^4\right]$$

设晶核长大过程中始终保持为球形,形状因子  $K = \frac{4\pi}{3}$ , 于是

$$q(t) = \exp\left[-\frac{\pi}{3} I u^3 t^4\right] \quad (2-33)$$

在给定温度下凝固一段时间  $t_1$  后形成的晶核数应为

$$N(t_1) = \int_0^{t_1} V_0 q(t) I dt = V_0 I \int_0^{t_1} \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 t^4\right) dt$$

令  $\xi = \left(\frac{\pi}{3} I u^3\right)^{\frac{1}{4}} t,$

则

$$N(t_1) = V_0 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}} \int_0^{\xi_1} \exp(-\xi^4) d\xi$$

$t_1 = \infty$  时,  $\xi_1 = \infty$ , 因而凝固终了后单位体积中的晶粒数应为

$$N/V_0 = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}} \int_0^{\infty} \exp(-\xi^4) d\xi$$

$$\because \int_0^{\infty} \exp(-\xi^4) d\xi = \Gamma\left(1 + \frac{1}{4}\right) = 0.9064^*$$

$$\therefore N/V_0 \approx 0.9 \left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (2-34)$$

尽管式(2-34)中的系数 0.9 不是精确值,但金属凝固后单位体积中的晶粒数与  $\left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}}$  成正比却是可以肯定的。从量纲上分析,也是正确的,式(2-34)的量纲为

$$(L^{-3} \cdot t^{-1} / L \cdot t^{-1})^{\frac{3}{4}} = L^{-3},$$

\* 令  $m = \int_0^{\infty} \exp(-\xi^4) d\xi = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \xi^{-3} \exp(-\xi^4) d\xi^4$ , 再令  $t = \xi^4$ , 并变换为  $\Gamma$  函数, 即得

$$m = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} t^{\frac{1}{4}-1} e^{-t} dt = \Gamma\left(1 + \frac{1}{4}\right)$$

相当于单位体积中的个数。

实践证明,一般情况下金属铸造时冷却越快凝固后晶粒越小。这说明随着过冷度的增大, $I/u$  比值增大。也就是说,随着过冷度的增大,形核率比长大速度增加得更为剧烈。

加大冷却速度来细化铸造金属晶粒的措施受到实际生产条件的限制。通常采用的细化铸造金属晶粒的措施是加入能促进非均匀形核的杂质。这种措施叫做孕育处理,所加入的杂质叫做孕育剂。

## 本章小结

金属开始凝固的温度恒低于其熔点。这种现象称为过冷。过冷度随液体冷却速度的提高而增大。

金属凝固的基本过程是形核与晶核的长大。形核的热力学驱动力是固体与液体的自由焓负差值。只有在过冷的条件下才具有这一动力。形核的热力学阻力是固体-液体的界面能,即晶核的表面能。

将要凝固的液体中存在着许多大小不等的晶胚,其表面能一般均超过固-液自由焓负差值,其中大多数将时而出,时而消散。几何尺寸超过一定临界值的晶胚则可以稳定长大,这就是晶核。较小的晶胚可由于热起伏而增大其尺寸并成为晶核。具有临界尺寸的晶胚表面能仍大于固-液自由焓负差值,这些晶胚的出现仍使系统自由焓增大,而且增大程度超过较小的晶胚。但这种晶胚继续长大时却可使总自由焓下降。出现具有临界尺寸的晶胚产生的自由焓增值称为形核功。

无择优位置形核称为均匀形核,反之则称为非均匀形核。以均匀形核方式凝固比以非均匀形核方式凝固过冷度大得多。形核率与过冷度有关。形核率-过冷度曲线为具有最高点的上凸曲线。

晶核长大时也需要一定的动态过冷度,但数值较小。长大机制决定于液固界面的微观结构。典型金属凝固时具有微观粗糙的固-液界面,这种界面以垂直长大机制迁移。长大速度-过冷度曲线也是具有最高点的上凸曲线。

单位体积铸造金属中的晶粒数与形核率/长大速度的  $3/4$  方成正比。一般生产条件下,过冷度增大将使  $(I/u)^{3/4}$  增大。使金属液体快速冷却或加入促进非均匀形核的物质,均可细化铸造金属的晶粒并改善其力学性能。

## 本章重要名词

|        |        |      |
|--------|--------|------|
| 热分析    | 过冷度    | 形核   |
| 长大     | 晶胚     | 临界晶核 |
| 熔化潜热   | 熔化焓    | 形核功  |
| 均匀形核   | 非均匀形核  | 形核率  |
| 长大速度   | 动态过冷度  |      |
| 微观粗糙界面 | 微观光滑界面 |      |
| 垂直长大机制 | 二维形核机制 |      |

## 习 题

1. 设晶核为立方体, 试求临界晶核边长  $a^*$  及临界晶核形成功。
2. 承上题, 试证明  $\Delta G^* = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V$ 。
3. 固态金属熔化时不需过热。试对此加以解释。
4. 金属凝固时放出潜热  $L_m$ 。试评“反应时放出的热量是凝固的驱动力”这一概念的正确性。
5. 试证明非均匀形核时  $\Delta G_{\#}^* = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V$ 。
6. 为什么纯金属小液滴结晶时过冷度较大? 为什么铸件厚处比薄处晶粒较粗大?
7. 固态纯金属熔化时是否会出现过热现象? 为什么?
8. 比较在相同结晶条件下均匀形核与非均匀形核的过冷度, 指出出现这种差异的原因。

## 参 考 文 献

- [1] Davics, G. J. *Solidification and Casting London* 1975.
- [2] Turnbull, D. and Cech, R. E. *J. Appl. Phys.* 21(1950)
- [3] Turnbull, D. and Vonegat, B. *Ind. Eng. Chem.* 44(1952)
- [4] Bracishow, F. J. et. al. *J. Inst. Metals* 87(1958~59)
- [5] Tiller, W. A. and Takanashi, T. *Acta Metals* 1969
- [6] Jackson, K. A. et. al. *Crystal Growth* 1967
- [7] Уманский, Я. С. *Физическое Металловедение* 1955
- [8] 胡震祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [9] 刘国勋等, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1979.



## 第三章 合金相的晶体结构

从成分上讲,合金的基本组成部分叫做组元。组元可能是纯元素,例如铜-镍合金中的铜和镍。也可以是化合物,如铁-硫化铁合金中的  $\text{FeS}$ , 镍磷合金中的  $\text{Ni}_3\text{P}$  等等。由两个组元组成的合金叫做二元合金,三个组元组成的合金叫做三元合金。

固态合金中的相是合金组织的基本组成部分,它具有一定的晶体结构和性质,而且具有均匀的化学成分。从组织上看,固态合金可以由一种或数种相组成。一个合金中,相与相之间是由界面隔开的,越过界面,结构与性质都会发生突然的改变。由一种相组成的合金叫做单相合金,而由几种不同的相组成的合金叫做多相合金。不同的相具有不同的晶体结构。按照合金相中组成合金的组元原子的存在方式,合金相可以分为两大类。

如果在合金相中,组成合金的异类原子能够以不同比例均匀混合,相互作用,其晶体结构与组成合金的某一组元相同,这种合金相就叫做固溶体。如果在合金相中,组成合金的异类原子有固定的比例,而且晶体结构与组成组元均不相同,则这种合金相叫做化合物或中间相。

本章将讨论形成各种合金相的一般规律及其结构特点。

### 第一节 固 溶 体

与溶液相似,在由  $A$ 、 $B$  两个组元组成的固溶体中,如果  $A$  是溶剂, $B$  就是溶质。固溶体与溶剂  $A$  的晶体结构相同。如果  $A$  是纯金属,  $B$  溶入  $A$  后形成的固溶体(即以纯金属为基形成的固溶体)叫做第一类固溶体。如果  $A$  本身是一个化合物,例如  $\text{Ni}_3\text{P}$ , 这时若有其它元素(例如钴、铁)再溶入  $A$ , 所形成的固溶体(即以化合物为基的固溶体)叫做第二类固溶体。许多化合物可以溶解组成该化合物的组元,例如  $\text{CuZn}$  是个化合物,它既可以溶解铜,也可以溶解锌。这样的固溶体也叫中间相。本节着重讨论第一类固溶体。

根据溶质原子在固溶体中存在的位置,固溶体又可分为置换固溶体和间隙固溶体。当溶质原子溶入溶剂形成固溶体时,溶质原子占据溶剂原子应占的位置,即该处的溶剂原子被溶质原子所置换。这种固溶体叫做置换固溶体。如果溶质原子存在于溶剂原子间的间隙中,这样的固溶体就叫间隙固溶体。某些固溶体可能同时兼有两种形式,例如硅和锰溶入固态铁中可以形成置换固溶体,如果合金中同时含有碳、氮、硼等元素,则这些元素又可以以间隙固溶的方式溶入这个固溶体。所有这些元素都溶解在铁中,形成一个单一的固溶体。

不同溶质原子在同一溶剂中的溶解度是不同的,有的可以以任何比例相互溶解,例如镍和铜、铁和铬、金和银等。这叫做无限互溶。如果溶质在溶剂中的溶解度有一定限度则叫做有限互溶。形成的相应固溶体分别叫做无限固溶体和有限固溶体。在有限互溶的情况下,溶解度与温度有关,多数是随温度升高而增大。

固溶体的晶体结构虽然和溶剂相同,但点阵常数将发生变化。这是因为如果是置换固溶,溶剂和溶质原子半径不同;而如果是间隙固溶,溶质原子半径都大于溶剂的原子间

隙半径, 这些都会造成点阵畸变而使点阵常数发生改变。

固溶体的浓度可用溶质的重量百分数表示, 也可用溶质的原子百分数表示。

## 一、置换固溶体

图 3-1 为置换固溶体的晶胞示意图, 图中表示了形成无限固溶体时两组元原子连续置换的情况。

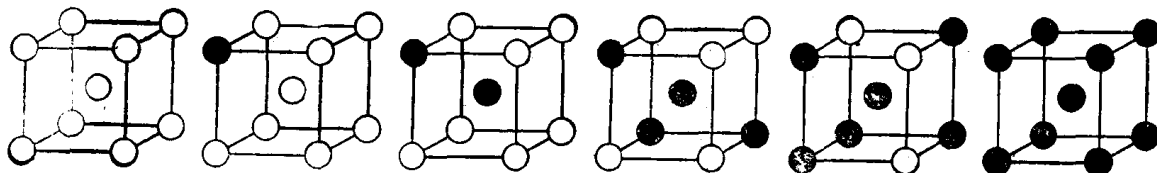


图 3-1 无限置换固溶体中两组元原子置换示意图

置换固溶体中溶质的溶解度受以下几个因素制约:

### 1. 电化学因素(电负性因素)

电负性是指原子吸引电子形成负离子的倾向。越容易吸引电子形成负离子的元素, 其电负性越强。电负性与元素在周期表中的位置有关, 大体上在同一族元素中, 电负性由上到下逐渐减小; 在同一周期中, 电负性由左向右(即随着原子序数增大)逐渐增大(图 3-2)。

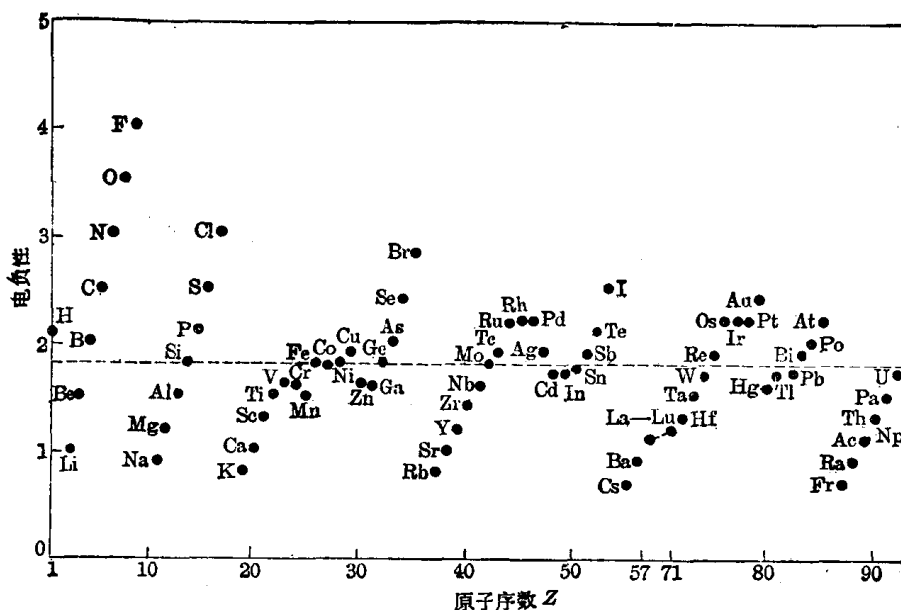


图 3-2 元素的电负性与原子序数的关系

表 3-1 列出了由泡利(Pauling)标定的各元素电负性值。

溶剂与溶质的电负性差越大, 溶解度越小。当电负性相差很大时, 将形成化合物。

### 2. 原子尺寸因素

原子尺寸因素可用溶剂、溶质原子半径之差与溶剂原子半径之比  $\Delta r = (r_A - r_B) / r_A$  描述。现有数据表明,  $\Delta r$  越大则溶解度越小, 当  $\Delta r \geq 0.15$  时, 溶解度就变得很小。这是因为原子半径与溶剂不同的溶质, 溶入溶剂时会使溶剂晶体发生点阵畸变而使体系能量升高。如果

[illegible]
$$C = \exp(-ZE'/kT) \quad (3-1)$$
$$C = \exp(-\varepsilon'/kT) \quad (3-2)$$
$$\varepsilon' = 8\pi G r_B^3 \left( \frac{r_B - r_A}{r_A} \right)^2 \quad (3-3)$$
$$\frac{r_B - r_A}{r_A} = \sqrt{\frac{kT \ln 0.01}{-8\pi\mu r_R^3}} \approx 14\% \quad (3-4)$$

解度,溶质和溶剂间的原子半径差别可以增大;

(2) 当  $G$  增大时,  $\frac{r_B - r_A}{r_B}$  减小, 即在弹性模量高的金属中, 尺寸因素对于溶解度的影响变大。

达肯 (Darken) 等根据已有的固态溶解度数据, 综合考察元素的电负性与原子尺寸因素, 提出了一个预测固态溶解度的图(图 3-3), 可供参考。

这个图是以电负性为纵坐标, 以由配位数为 12 时的原子半径求得的  $\Delta r$  为横坐标。首先标出溶剂元素在坐标系中的坐标 ( $O$ )。再以  $\pm 0.02$  电负性为长轴 ( $OC$ )、 $\Delta r = \pm 0.08$  为短轴 ( $OA$ ) 作一小椭圆。然后再用  $\pm 0.04$  电负性为长轴 ( $OD$ )、 $\Delta r = \pm 0.15$  为短轴 ( $OB$ ) 作一大椭圆。若溶质元素的电负性-半径坐标位于小椭圆之内, 其溶解度将较大 ( $> 5\%$ ); 位于两椭圆之间则溶解度较小; 而位于大椭圆之外时, 将几乎不能溶解。

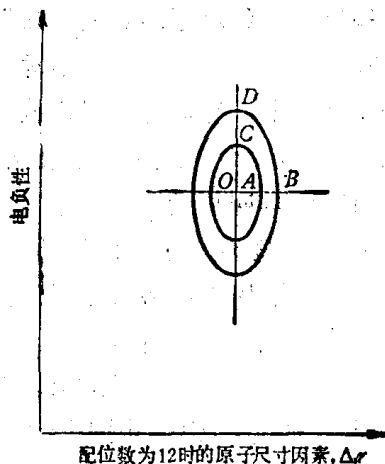


图 3-3 预测固态溶解度的图

### 3. 电子浓度因素

电子浓度是指合金中各组元价电子总数  $e$  与原子总数  $a$  之比 ( $e/a$ )。

实验结果表明, 锌、镓、锗、砷在一价铜中的最大固态溶解度(原子百分数)分别为 38%、20%、12% 和 7%; 而镉、铟、锡、锑在银中的最大固态溶解度分别为 42%、20%、12% 和 7%。这两组数据非常接近。可以从中看出高价元素在一价金属中的最大溶解度是随溶质元素原子价的增大而减小的。计算一下形成固溶体时的电子浓度  $e/a$  就会发现, 这些合金达到最大溶解度时的  $e/a$  都近似地等于 1.4。这一数值被视为极限电子浓度。极限电子浓度的大小与溶剂晶体结构类型有关。对一价面心立方金属, 极限电子浓度为 1.36, 而对具有体心立方结构的一价金属则为 1.48。在计算电子浓度时, 对于过渡族元素如何确定价电子数还是个有争议的问题。

还应指出, 一价金属如铜、银、金等在与周期表中高于一价的 B 副族元素形成合金时, 它们相互之间的溶解度存在着这样一个规律, 即高价元素在低价元素中的溶解度大于低价元素在高价元素中的溶解度。

### 4. 组元的晶体结构

只有当 A、B 两组元的晶体结构相同时才能形成无限固溶体。这从固溶体的定义即可得到解释。当形成有限固溶体时, 溶质与溶剂晶体结构相同也比不相同有利于增大溶解度。

## 二、间隙固溶体

A、B 二组元组成合金时, 即使其它条件都得到满足, 如果  $\Delta r$  大于 30%, 仍不易形成置换固溶体。当  $\Delta r$  增大至超过 41% 时, A、B 二组元虽然不可能形成置换固溶体, 但一旦 B 组元的原子半径接近溶剂晶体中某些间隙的半径, 就可能进入溶剂原子间的间隙而形成间隙固溶体。

由于间隙的尺寸都比较小, 能够溶入金属元素形成间隙固溶体的溶质通常只是那些原

子半径小于 0.1 nm 的元素,即氢、氧、氮、碳、硼等。它们的原子半径分别为 0.046、0.060、0.071、0.077 和 0.097 nm。这些溶质原子都较溶剂的间隙大,当它们溶入溶剂时,都会使溶剂发生点阵畸变,点阵常数增大。间隙固溶体都是有限固溶体,它们的溶解度都很小,

### 三、有序固溶体及固溶体的微观不均匀性

在置换固溶体和间隙固溶体中,溶质原子的分布一般是无序的,即溶质呈统计分布。但在一定条件下,它们可能局部或全部成为有序排列。这时溶质原子与溶剂原子分别占据固定位置,而且每个晶胞中溶质和溶剂原子之比都是一定的。这样的固溶体叫做有序固溶体。这种有序结构叫做超点阵。

事实上,完全无序的固溶体在自然界中是不存在的。可以认为,在热力学上处于平衡状态的无序固溶体中,溶质原子的分布在宏观上是均匀的,但从微观尺度看来,它们并不均匀。图 3-4 为固溶体中溶质原子分布示意图。图 3-4(a) 是溶质原子完全无序分布时的情况。图 3-4(b)、(c)、(d) 则为偏聚、部分有序(又叫短程有序)和完全有序(又叫长程有序)时的情况。这主要取决于同类原子(即 A-A、B-B)间的结合能  $E_{AA}$  与  $E_{BB}$  和异类原子(即 A-B)间结合能  $E_{AB}$  的相对大小。如果  $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$ , 则溶质原子倾向于呈无序分布。如果同类原子间结合能大于异类原子间结合能,则溶质原子易呈偏聚状态。当异类原子间结合能较同类原子间结合能为大时,溶质原子就会呈部分有序排列。对于某些合金,当溶质原子浓度达到一定原子分数时呈完全有序排列。

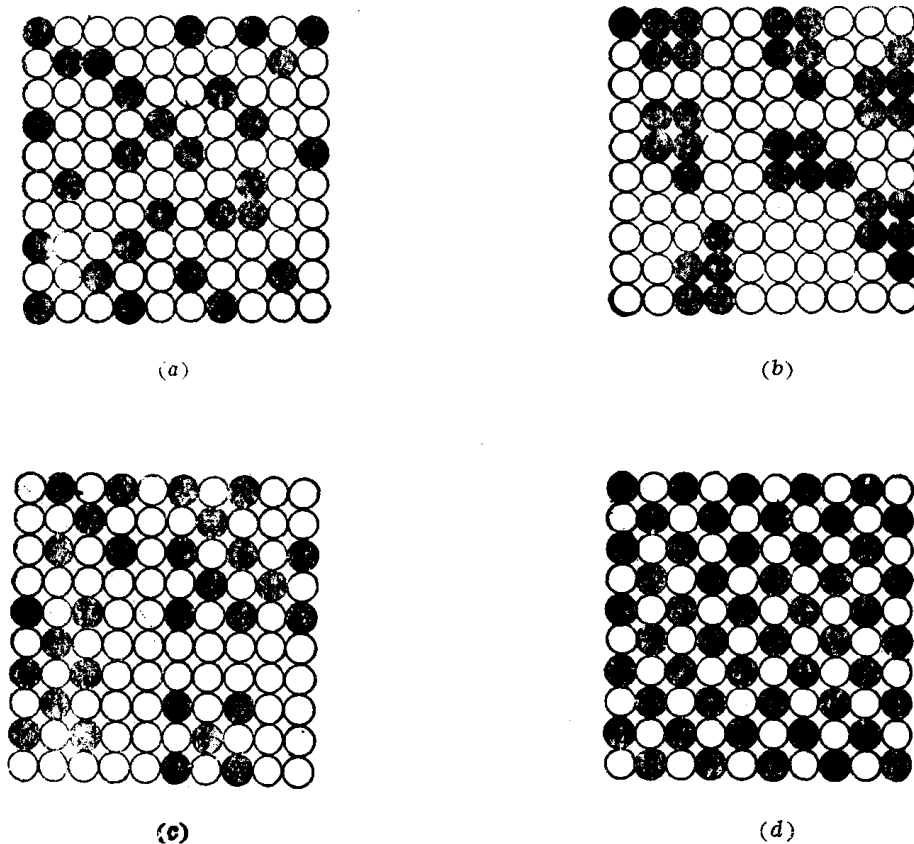


图 3-4 固溶体中溶质原子分布示意图

(a) 完全无序; (b) 偏聚; (c) 部分有序; (d) 完全有序

有序固溶体在加热到某一温度以上时,将变为无序固溶体,重新冷却到该温度以下时,又会变为有序固溶体。冷却时发生的这种转变称为有序化。固溶体有序化时,许多性能会发生突变。

### 第三节 中间相

中间相的成分多处在 $A$ 在 $B$ 中和 $B$ 在 $A$ 中的最大溶解度之间,因以得名。这种合金相包括化合物和以化合物为溶剂而以其中某一组元为溶质的固溶体,它的成分可在一定范围内变化。中间相常具有金属性,有时就叫做金属化合物。中间相通常可用化合物的化学分子式表示。当中间相属于固溶体时,溶质原子可以置换中间相的某一组元,例如由 $A$ 、 $B$ 组成的中间相, $B$ 组元可以置换中间相中的 $A$ 原子。中间相也可能是缺位固溶体,这时其中某一组元 $B$ 所占据的结点空缺,这相当于 $A$ 组元相对增多,可以看成是空位溶解在 $A$ 、 $B$ 组元组成的中间相中形成的固溶体。

对于目前已经研究过的中间相,可以分为主要受电负性控制的正常价化合物;以原子尺寸为主要控制因素的间隙相、间隙化合物和拓扑密堆相以及由电子浓度起主要控制作用的电子化合物。

应当指出,大多数中间相中的价电子至少有一部分可以自由地运动。这意味着大多数中间相中原子间的结合方式是金属结合与其它典型结合(离子结合、共价结合和分子结合)相混合的一种结合方式,因此它们多具有金属性。

由于中间相中各组元原子间的结合含有金属结合的成分,所以表示它们的组成的化学分子式并不符合化合物规律,如 $\text{CuZn}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{TiC}$ 等等。

在中间相中,不同组元的原子各占据一定的位置,呈有序排列。

#### 一、正常价化合物

电负性差别较大的组元可能组成与离子化合物结构相同的中间相。这种化合物中组元的原子数比较符合化合价规律,所以叫做正常价化合物,但它们的组元原子间的结合往往也含有金属结合的成分。

正常价化合物的分子式一般有 $AB$ 、 $A_2B$ (或 $AB_2$ )两种类型,如 $\text{MgSe}$ 、 $\text{MnTe}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 等等。 $AB$ 型具有与离子化合物 $\text{NaCl}$ 或 $\text{ZnS}$ 相同的晶体结构; $AB_2$ 则具有离子化合物 $\text{CaF}_2$ 型的晶体结构,而 $A_2B$ 则为反 $\text{CaF}_2$ 结构。

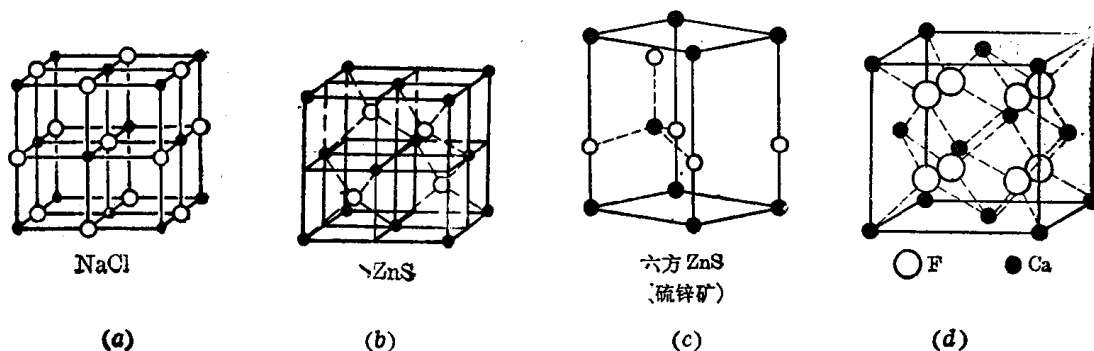


图 3-5  $\text{NaCl}$ (a)、 $\text{ZnS}$ (b、c)和 $\text{CaF}_2$ (d)的晶体结构

图 3-5(a)为 NaCl 的晶体结构,它实际上是由两个面心立方点阵叠加而成的。假设原来有两个面心立方点阵完全重合,其中一个不动,而另一个面心立方点阵的所有阵点都相对于第一个点阵平移一个矢量  $r$ 。当  $r = 0a + 0b + \frac{1}{2}c$  (其中  $a = b = c$ ) 时,就得到 NaCl 的晶体结构。ZnS 有两种晶体结构,即立方 ZnS 和六方 ZnS。图 3-5(b) 为立方 ZnS 晶胞,它也是由两个面心立方点阵叠加而成,两个完全重叠的面心立方点阵中的一个相对于另一个平移了  $r = \frac{1}{4}a + \frac{1}{4}b + \frac{1}{4}c$  (其中  $a = b = c$ ) 的矢量。它与金刚石结构相同。图 3-5(c) 是六方 ZnS 结构。图中只画出了六方晶胞的三分之一,它实际上是由两个密排六方结构叠加而成的,其中一个相对另一个平移了  $r = 0a + 0b + \frac{1}{3}c$  的矢量。

CaF<sub>2</sub> 结构示于图 3-5(d)。从图中可以看出它是由一个 Ca<sup>++</sup> 离子组成的面心立方点阵(设其点阵常数为  $a$ )和一个 F<sup>-</sup> 离子组成的简单立方点阵叠加而成。简单立方点阵的点阵常数为  $\frac{1}{2}a$ 。如果 Ca 和 F 离子的位置对换,则叫做反 CaF<sub>2</sub> 结构。

表 3-2 给出一些正常价化合物的例子。

正常价化合物通常具有较高的硬度和脆性。

表 3-2 正常价化合物的晶体结构

| NaCl 型 | 立方 ZnS 型 | 六方 ZnS 型 | CaF <sub>2</sub> 型 | 反 CaF <sub>2</sub> 型 |
|--------|----------|----------|--------------------|----------------------|
| MgSe   | ZnS      | ZnS      | PtSn <sub>2</sub>  | Mg <sub>2</sub> Si   |
| CaSe   | MnS      | MgTe     | PtIn <sub>2</sub>  | Mg <sub>2</sub> Sn   |
| PbTe   |          | AlN      | AuAl <sub>2</sub>  | Mg <sub>2</sub> Pb   |
|        | SiC      |          |                    |                      |

## 二、电子化合物

电子化合物是一种主要受电子浓度控制的中间相。休姆-罗塞利 (W. Hume-Rothery) 在研究铜、银、金等典型一价金属与锌、锡、铝等 B 副族元素所组成的合金时,发现这些合金

表 3-3 几种电子化合物的电子浓度与晶体结构

| 电子浓度 = 21/14       |                     |                    | 电子浓度 = 21/13                     | 电子浓度 21/12                      |
|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 体心立方结构             | 复杂立方 $\beta$ -Mn 结构 | 密排六方结构             | $\gamma$ 黄铜结构                    | 密排六方结构                          |
| CuBe               | Cu <sub>3</sub> Si  | Cu <sub>5</sub> Ge | Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>  | CuZn <sub>3</sub>               |
| CuZn               |                     | AgZn               | Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>  | Cu <sub>3</sub> Sn              |
| Cu <sub>3</sub> Al | Ag <sub>2</sub> Al  | Ag <sub>3</sub> Al | Cu <sub>31</sub> Si <sub>8</sub> | Cu <sub>3</sub> Si              |
| Cu <sub>3</sub> In |                     | Cu <sub>5</sub> Sn | Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> | AgZn <sub>3</sub>               |
| Cu <sub>5</sub> Sn | Ag <sub>2</sub> Hg  | AgCd               | Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>  | Ag <sub>3</sub> Sn              |
| AgMg               |                     | Au <sub>3</sub> In | Ag <sub>5</sub> In <sub>4</sub>  | AuZn <sub>3</sub>               |
| AuZn               | Au <sub>3</sub> Al  | Au <sub>5</sub> Sn | Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> | Au <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> |
| FeAl               |                     |                    | Ni <sub>5</sub> Be <sub>21</sub> |                                 |
| CoAl               | CoZn <sub>3</sub>   |                    | Pd <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> |                                 |
| NiAl               |                     |                    |                                  |                                 |

中存在着一系列电子浓度和晶体结构有明确对应关系的中间相,如表 3-3 所示。该表表明,这些电子浓度相同的中间相具有相同的晶体结构。通常把  $e/a = 21/14 (= 3/2)$  的中间相叫做  $\beta$  相,把  $e/a = 21/13$  的中间相叫做  $\gamma$  相,而把  $e/a = 21/12 (= 7/4)$  的中间相叫做  $\epsilon$  相。

决定电子化合物晶体结构的主要因素是电子浓度,但尺寸因素及电化学因素对结构也有影响。例如  $e/a$  为  $21/14$  的电子化合物,当两组元的原子半径相近时,形成密排六方结构的倾向较大;而当原子半径相差较大时,形成体心立方结构的倾向较大。

电子浓度为  $21/13$  的电子化合物,具有复杂立方结构。因为具有这种结构的典型合金为含锌 62at% (at% 表示原子百分数) 的  $\gamma$  黄铜,因此常把它叫做  $\gamma$  黄铜结构。它的晶胞中有 52 个原子,其中包括 20 个铜原子和 32 个锌原子。可以把它看作是由图 3-6(a) 所表示的 27 个体心立方晶胞 (每个晶胞有 2 个原子) 所组成的大晶胞变来的。即将这一大晶胞中  $\times$  标记的原子 (图 3-6(b)) 取走,再适当调整其余原子的位置即可得到图 3-6(b) 所示的  $\gamma$  黄铜结构。该图为沿  $Z$  轴向下看的俯视图,各原子的  $X, Y$  坐标值可由图中直接读出,图中标数字均系该点的  $Z$  坐标值,并以大晶胞的点阵常数为单位。

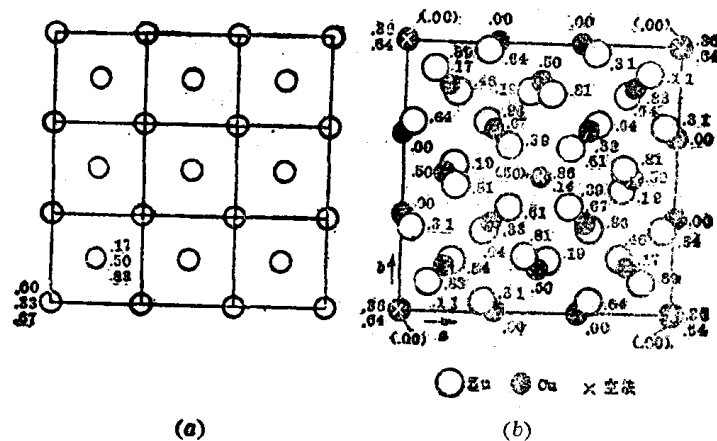


图 3-6  $\gamma$  黄铜结构

(a) 由 27 个体心立方晶胞组成的大晶胞 (对比用); (b)  $\gamma$  黄铜的结构

电子化合物虽然可以用化学分子式表示,但是因为它们常形成以电子化合物为基的置换固溶体或缺位固溶体,因此实际上它们的成分是在一定范围内变化的,它们的电子浓度也有一个范围。由于这种相从化学意义上来说并非化合物,所以也有人称之为电子相。

顺便指出,  $21/14$ 、 $21/13$ 、 $21/12$  等几个数值,和置换固溶体中的极限电子浓度十分接近。即同一晶体结构对应于同一电子浓度。

电子化合物中原子间结合的性质是金属结合,它们具有明显的金属特性。

在计算电子浓度时,各元素的价电子如下:

| 价电子数 | 元 素                                |
|------|------------------------------------|
| 1    | Cu, Ag, Au                         |
| 2    | Be, Mg, Zn, Cd, Hg                 |
| 3    | Ga, Al, In                         |
| 4    | Si, Ge, Sn, Pb                     |
| 5    | P, As, Bi, Sb                      |
| 0    | Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os |



### 三、受原子尺寸因素控制的中间相

#### (一) 间隙相

如果组元  $A$ 、 $B$  之间的电负性差较大, 且  $\Delta r \geq 41\%$  ( $r_B/r_A \leq 0.59$ ), 就有可能形成这种中间相。间隙相多由过渡族金属  $A$  和原子半径比较小的非金属元素  $B$  组成。在一个晶胞中,  $A$ 、 $B$  原子数之比为一定值, 故间隙相可用分子式表示, 它们是  $AB$ 、 $A_2B$ 、 $A_4B$ 、 $AB_2$ 。间隙相具有比较简单的晶体结构。金属原子占据结点位置, 而非金属原子则存在于金属原子间隙中。例如间隙相  $VC$  为面心立方结构(纯金属钒具有体心立方结构), 其中钒原子位于

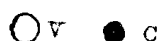
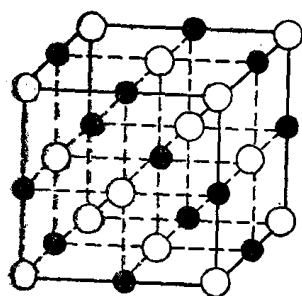


图 3-7 VC 晶体结构

结点上, 碳原子则位于面心立方结构的所有八面体间隙中, 因而形成  $NaCl$  型晶体结构, 如图 3-7 所示。表 3-4 为一些间隙相的实例。

多数间隙相可以形成以它为基的固溶体, 其中包括非金属原子缺位的缺位固溶体和金属原子或非金属原子被其它元素置换的置换固溶体, 它们均有一定的成分范围。许多结构相同的间隙相能够相互溶解, 形成无限固溶体, 如  $TiC-ZrC$ 、 $TiO-VO$ 、 $TiC-NbC$ 、 $ZrC-NbC$ 、 $VC-NbC$  等等。但是如果两种间隙

相中金属原子的半径差  $\geq 15\%$  时, 即使二者结构相同, 相互间溶解度也很小, 这也是原子尺寸因素起作用的, 例如  $ZrC$  与  $VO$ 、 $ZrN$  与  $VN$  就几乎不能相溶, 因为  $Zr$  的原子半径比  $V$  大  $21\%$ 。

表 3-4 几种间隙相的晶体结构

| 分子式    | 间隙相实例   | 点阵类型 |
|--------|---|------|
| $A_4B$ | $Fe_4N$ , $Mn_4N$   | 面心立方 |
| $A_2B$ | $Ti_2H$ , $Zr_2H$ , $Fe_2N$ ,<br>$Cr_2N$ , $V_2N$ , $W_2C$ ,<br>$Mo_2C$ , $V_2C$  | 密排六方 |
| $AB$   | $CaC$ , $TiC$ , $ZrC$ , $Vc$ ,<br>$ZrC$ , $VN$ , $TiN$ , $CrN$ ,<br>$ZrN$ , $TiN$ | 面心立方 |
|        | $TaH$ , $NbH$   | 体心立方 |
|        | $Wc$ , $MoN$  | 简单六方 |
| $AB_2$ | $TiH_2$ , $ThH_2$   | 面心立方 |

间隙相具有很高的硬度和熔点, 但很脆。多数间隙相具有明显的金属性。

#### (二) 间隙化合物

当  $A$ 、 $B$  两组元的  $\Delta r > 30\%$  而  $< 41\%$  ( $r_B/r_A \geq 0.59$ ) 时, 有可能形成一类叫做间隙化合物的中间相。这种中间相大多是一些过渡族金属和碳原子所形成的碳化物, 多具有复杂的晶体结构。由于碳原子也位于间隙中, 所以叫做间隙化合物。这类中间相的硬度也很高, 是钢中的重要强化相。常见的有  $M_3C$ 、 $M_7C_3$ 、 $M_{23}C_6$  和  $M_6C$  几种, 其中  $M$  代表金属元素。在这些间隙化合物中, 金属元素往往会被另一种金属元素的原子所置换而形成以间

隙化合物为基的固溶体。间隙化合物的实例有  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Mn}_3\text{C}$ 、 $(\text{FeMn})_3\text{C}$ 、 $(\text{FeCr})_3\text{C}$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{CrFeMoW})_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ 、 $(\text{NiFe})_3(\text{WMo})_3\text{C}$  等等。

间隙化合物的晶体结构都很复杂。例如属于立方晶系的  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  的晶胞中含有 48 个 Fe 原子、48 个 W 原子和 16 个 C 原子。 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  也属于立方晶系，它的晶胞中含有 92 个 Cr 原子和 24 个 C 原子。 $\text{Fe}_3\text{C}$  的晶胞中含有 12 个 Fe 原子和 4 个 C 原子，其具体结构请参阅第 5 章。

某些过渡族元素之所以易于形成间隙化合物，是因为在这些元素的原子中，*d* 壳层中的电子与满壳层相比缺额较多，易于夺取碳原子中的一部分价电子与之形成间隙化合物。

某些参考书中也常常把间隙相和间隙化合物作为同一种中间相来讨论。

### (三) 拓扑密堆相

如第一章所述，在由等径刚球构成的纯金属晶体结构中，能够得到的最大配位数是 12，相应于最密堆的结构。这种结构中含有许多空隙最小的四面体间隙，不过还有不少较大的八面体间隙存在。1956 年卡斯帕 (Kasper) 首先指出：将两种大小不同的刚球组合起来，可以得到主要存在四面体间隙的晶体结构，配位数可达 12、14、15 及 16。拓扑密堆相就是合金中具有这种结构特点的相。

已经发现并已研究过的拓扑密堆相有  $\text{Cr}_3\text{Si}$  型相 ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Sb}$  等)，拉氏 (Laves) 相 ( $\text{MgCu}_2$ 、 $\text{MgZn}_2$ 、 $\text{MgNi}_2$  等)， $\mu$  相 ( $\text{Fe}_7\text{W}_6$ 、 $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  等)，*R* 相 ( $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}$ )，*P* 相 ( $\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_{42}$ )， $\sigma$  相 ( $\text{FeCr}$ 、 $\text{FeV}$ 、 $\text{FeW}$ 、 $\text{FeMo}$ 、 $\text{CrCo}$ 、 $\text{MoCo}$ 、 $\text{WCo}$  等) 等等。它们都是致密度很高的相。

## 本章小结

合金中的相可分为固溶体和中间相两大类。二组元组成合金时，形成何种合金相，主要受电化学因素、原子尺寸因素和电子浓度因素的制约。

1. 当二组元的电负性差别较大时，可能形成正常价化合物。
2. 当电子浓度是控制因素，并达到 21/12、21/13、21/14 时，可能形成电子化合物。
3. 当尺寸因素成为主要因素时，还要看电子浓度因素与电化学因素的情况：

(1) 当二组元的原子半径差  $\Delta r < 8 \sim 15\%$ ，结构类型相同、电负性相差很小、价电子数相等时，可能形成无限固溶体。

如  $\Delta r < 15\%$ 、但结构不同，或  $15\% < \Delta r < 20\%$ ，则均可能形成有限固溶体。

(2)  $30\% < \Delta r < 41\%$ ，电负性相差较大，可能形成间隙化合物。

(3)  $\Delta r > 41\%$ ，电负性相差较大，可形成间隙相。

(4)  $\Delta r > 41\%$ ，电负性相差不大，可形成间隙固溶体。

## 本章重要名词

|        |        |       |
|--------|--------|-------|
| 合金相    | 原子尺寸因素 | 电化学因素 |
| 电子浓度因素 | 第一类固溶体 | 固溶体   |
| 第二类固溶体 | 置换固溶体  | 间隙固溶体 |

|       |        |       |
|-------|--------|-------|
| 无限固溶体 | 有限固溶体  | 无序固溶体 |
| 有序固溶体 | 超点阵    | 偏聚    |
| 部分有序  | 完全有序   | 化合物   |
| 中间相   | 正常价化合物 | 间隙相   |
| 电子化合物 |        | 间隙化合物 |
| 缺位固溶体 | 拓扑密堆相  | 有序化转变 |

## 习 题

1. 试计算 $\gamma$ 黄铜一个晶胞中铜和锌的原子数。
2. 银和铝都具有面心立方结构, 它们的原子半径  $r_{Ag} = 0.1441 \text{ nm}$ ,  $r_{Al} = 0.1428 \text{ nm}$ . 问它们在固态下能否无限互溶? 为什么?
3. 试分析铁和碳能形成哪些类型的合金相。
4. 求下列化合物的电子浓度:  
 $\text{AuZn}_3$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Si}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$
5. 指出间隙相与间隙固溶体、间隙相与间隙化合物以及间隙化合物与间隙固溶体的区别。
6. 试利用有关资料及椭圆定律判断下列二元系中固溶体的溶解度:  
 $\text{Cu-Ni}$ ,  $\text{Cu-Zn}$ ,  $\text{Al-Cu}$ ,  $\text{Al-Si}$ ,  $\text{Cu-Sn}$

## 参 考 文 献

- [1] ASM, Heat Treating Classes, *Journal of Heat Treating*, 1979, No.12.
- [2] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [3] 余宗森等, 金属物理, 冶金工业出版社, 1982.
- [4] Barrett, C.S. and Massalski, T.B., *Structure of Metals*, 3rd rev.edi., Pergamon, 1980.
- [5] Guy, A.G., *Introduction to Material Science*, Mc Graw-Hill, 1972.
- [6] ASM. *Metal Hand book*, V. 8, 8th.edi, 1973.
- [7] Sinha, A.K., *TCP Structures of Transition Metal Alloys*, Pergamon, 1972.

## 第四章 二元合金相图

虽然纯金属在人类生活和生产中也获得了一定程度的应用,但它们的性能远不能满足多方面的需求。在工业中更广泛地被应用的是合金。

为了正确地对各种合金进行熔铸、锻压和热处理,必须了解它们的熔点和发生固态转变的温度,并研究它们的凝固过程和凝固后的组织。目前已测定出许多二元合金系的成分与其熔点及固态转变温度曲线,并分析了不同成分的合金在不同温度下的组织状态。合金相图就是以这些试验结果为基础而建立起来的。它是一种能够反映给定合金系中合金成分、温度与其组织状态之间关系的图形,是制订合金熔铸、锻压及热处理工艺规范的重要依据,也是分析合金组织的重要参考资料。

由于相图是在平衡条件下测定的,所以也叫平衡状态图。

本章重点介绍有关二元合金相图的基础知识和几种基本相图,并简要讨论小体积合金的凝固过程及其组织。

### 第一节 有关相图的基本知识

#### 一、相律

相律是分析和使用相图的重要理论依据。在恒压条件下,其数学表达式为

$$f = C - P + 1$$

式中  $C$  为构成给定合金系的组元数,  $P$  为共存的平衡相数,  $f$  为自由度的数目,它是指给定合金系在平衡相数不变的前提下,可以独立变化的、决定合金状态的因素(包括温度和共存的各平衡相中各组元的含量)的数目。

纯金属是单元系,组元数为 1,它们在熔化及凝固过程中共存的平衡相数为 2。根据相律,此时自由度数目  $f = 1 - 2 + 1 = 0$ 。因此,恒压条件下纯金属应在恒温下平衡熔化或凝固。当温度提高或降低时,便不再是二相平衡,而只能是液相或固相单相平衡了。自由度数目最小值是零,因此,恒压下纯金属只能一相或二相平衡,不可能三相平衡。

对于二元合金,  $C = 2$ , 当  $f = 0$  时,  $P = 3$ 。这就是说,二元合金可以在一定条件下处于三相平衡共存状态。根据相律,二元合金二相平衡共存时,自由度数目为 1。由此可以断定,当二元合金由一个液相凝固成一个固相,或由一个固相熔化为一个液相时,在恒压条件下平衡熔化或凝固应在一定温度范围内进行。

#### 二、合金成分表示方法

合金成分可以用重量百分数表示,也可以用原子百分数表示。如果没有特别说明,通常都是指重量百分数。假如组元 A、B 的原子量分别为  $M_A$ 、 $M_B$ , 以  $a$  及  $b$  分别表示二元合金中 A、B 组元的重量百分数,以  $k$  和  $h$  分别表示它们的原子百分数,则重量百分数与原子百

分数可按下列关系式进行换算：

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{M_A \cdot k}{M_A \cdot k + M_B \cdot h} & b &= \frac{M_B \cdot h}{M_A \cdot k + M_B \cdot h} \\ k &= \frac{a/M_A}{a/M_A + b/M_B} & h &= \frac{b/M_B}{a/M_A + b/M_B} \end{aligned} \right\} \quad (4-1)$$

### 三、二元合金相图的建立

建立相图的首要步骤是测定给定合金系中若干成分不同的合金的平衡凝固温度和固态相变温度。具体方法有热分析、金相分析、硬度测定、X射线分析、膨胀试验、电阻试验等等。这些方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础而选定的。为了精确地建立相图，常常需要同时采用几种不同的方法。这里只简要介绍热分析法。

合金凝固时释放的凝固潜热一般较大，用热分析法测定合金的凝固温度比较方便。采用这种方法建立二元相图的具体步骤如下：

- (1) 首先配制属于同一合金系的几种成分不同的合金。
- (2) 将这些合金熔化后，分别测出它们的冷却曲线。
- (3) 根据冷却曲线上的转折点确定各合金的凝固温度。
- (4) 将上述数据引入以温度为纵轴、成分为横轴的坐标平面中。
- (5) 连接意义相同的点，作出相应的曲线。

(6) 上述曲线将图面分隔为若干区间。这些区间分别限定了一定的成分范围和温度范围，这些区间叫做相区。通过必要的组织分析测出各相区所含的相，将它们的名称分别标注在相应的相区中，相图的建立工作即行完成。

图4-1表明了铜镍合金相图的建立过程。所配制的合金数目越多，所用金属的纯度越高，测温技术越先进，冷却速度越缓慢（一般应为  $0.5 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ），所测得的相图越精确。

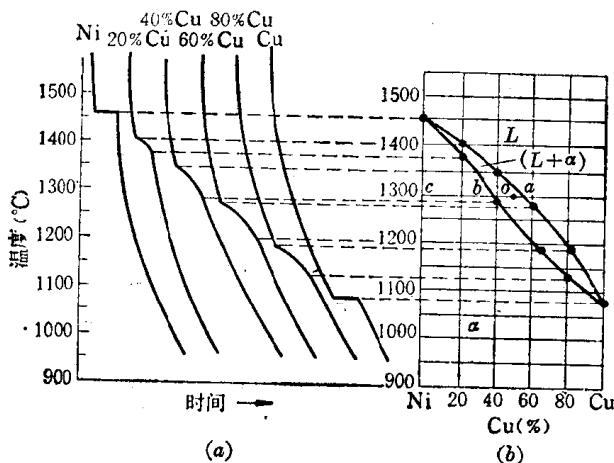


图4-1 Cu-Ni合金相图的建立

### 四、使用二元合金相图的基本方法

#### (一) 表象点

在温度轴和成分轴构成的坐标平面上，任意一点都叫做“表象点”。一个表象点的坐标值反映一个给定合金的成分和温度。在相图中，根据表象点所在的相区，便可以确定这个合金在这个温度下含有哪些相。例如图4-1(b)中，成分坐标值为50% Ni，温度坐标值为  $1200^\circ\text{C}$  的表象点位于

$L + \alpha$  二相平衡区，表明在铜镍合金系中，含 Ni 50% 的合金在  $1200^\circ\text{C}$  时处于液相与固相  $\alpha$  共存状态。推而广之，可以由相图查出整个合金系中所有合金在不同温度下的状态。

#### (二) 由相图确定给定合金的相变温度

对应给定合金的成分值作垂线，垂线与相图中各条曲线交点的温度坐标便是相应的相

变温度。例如,用这个办法可以很容易地查出,含 Ni 50% 的液态铜镍合金冷却时在 1320°C 开始凝固,在 1240°C 凝固终了。

### (三) 杠杆定律

根据相律,二元合金二相平衡时只有一个自由度,因而在给定温度下这两个平衡相的成分均应为固定值,过合金表象点作水平线,使之与两侧的相区边界线相交,由交点的成分坐标即可确定这两个平衡相的成分。例如,过 0 点作水平线,与两侧相界线交点分别为  $a$ 、 $b$ ,  $a$ 、 $b$  的成分坐标值便分别是含 Ni 50% 的合金在 1300°C 时液相和固相的平衡成分。

设合金重量为  $W_0$ , 液相重量为  $W_L$ , 固相重量为  $W_s$ 。液相固相重量的总和应等于合金的重量,即

$$W_s + W_L = W_0 \quad (4-2)$$

液相中所含铜的重量应为  $W_L \cdot ca$  (图 4-1(b)), 固相中所含铜的重量应为  $W_s \cdot cb$ , 整个合金中所含铜的重量应为  $W_0 \cdot co$ 。液相与固相中所含铜重量的总和应是合金中所含铜的重量。由此可以写出

$$W_L \cdot ca + W_s \cdot cb = W_0 \cdot co \quad (4-3)$$

$$W_L \cdot ca + (W_0 - W_L)cb = W_0 \cdot co$$

$$W_0(cb - co) = W_L(cb - ca)$$

$$W_0 \cdot ob = W_L \cdot ab$$

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{ob}{ab}$$

$$\frac{W_s}{W_0} = 1 - \frac{W_L}{W_0} = \frac{ao}{ab}$$

$$\frac{W_L}{W_s} = \frac{ob}{ao}$$

(4-4)

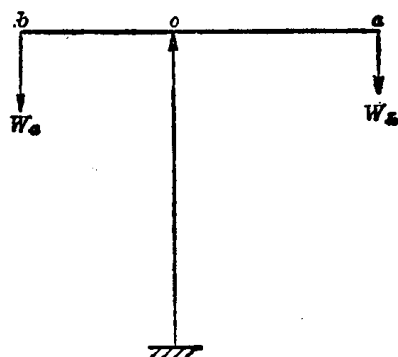


图 4-2 杠杆关系

由式(4-4)即可确定给定合金在给定温度下处于二相平衡状态时,各相所占的重量分数及它们之间的重量比。这个公式所反映的关系很象力学中的杠杆平衡(图 4-2),因此把它叫做杠杆定律或截线法则。必须指出,在合金相图中,杠杆定律只能在两相平衡的状态下使用。

## 第二节 匀晶相图

### 一、相图分析

二组元液态、固态均无限互溶的合金系的相图就是匀晶相图。这样的合金系统称匀晶系。属于匀晶系的合金系有 Cu-Mi、Nb-Ti、Cr-Mo、Sb-Bi、Au-Ag、Cd-Mg、Pt-Rh 等等。Cu-Ni 二元合金系的相图重新示于图 4-3。图中上面的曲线叫做液相线,液相线以上的相区是单一的液相区。下面的曲线叫做固相线,固相线以下是单一的  $\alpha$  相区。这里的  $\alpha$  就是铜镍互溶形成的置换固溶体。液相线和固相线之间的相区是液相与  $\alpha$  固溶体二相平衡区。

### 二、匀晶转变

下面我们以含 Ni 20% 的铜镍合金为例,结合 Cu-Ni 相图分析匀晶系合金的平衡凝固过程。

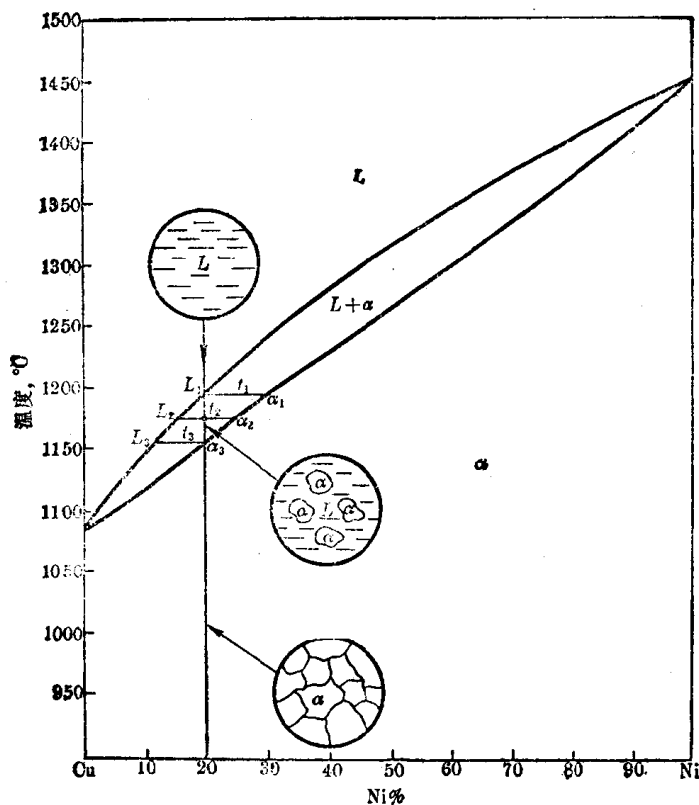


图 4-3 Cu-Ni 相图

由图 4-3 可以看出, 上述合金自高温缓慢冷却到温度  $t_1$  时, 应从液相中凝固出  $\alpha$  固溶体。此时相平衡关系应表示为  $L_1 \xrightleftharpoons{t_1} \alpha_1$ 。图 4-3 表明,  $\alpha_1$  中镍含量大于 20%, 超过了合金的镍含量。运用杠杆定律, 可以求得此时  $\alpha_1$  的重量分数为零。这就是说, 在温度  $t_1$  仅仅是刚开始凝固, 实际固相尚未形成。当温度低于  $t_1$ , 例如冷至  $t_2$  时, 便有一定重量分数的  $\alpha$  凝固出来。此时相平衡关系应为  $L_2 \xrightleftharpoons{t_2} \alpha_2$ 。为了实现这种转变, 除开在  $t_2$  温度从液相中直接凝固出  $\alpha_2$  外, 在较高温度下形成的固溶体的成分也必须调整至与  $\alpha_2$  相同。与此同时, 液相成分则由  $L_1$  变至  $L_2$ 。这些变化都是通过原子的扩散实现的。图 4-4 示意地表明了上述过程中铜、镍原子扩散的方向。

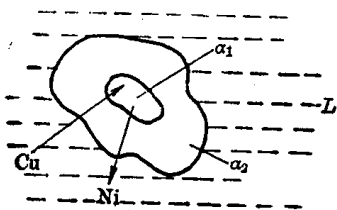


图 4-4 匀晶转变过程中原子扩散示意图

当合金冷却到温度  $T_3$  时, 即可得到与合金成分相同的固溶体。这种在一定温度范围内不断由液相中凝固出固溶体, 液相、固相成分都不断随温度的下降而沿液相线和固相线变化的过程就叫做匀晶转变。

和纯金属一样, 合金凝固也须经过形核和长大。由于匀晶转变时固相成分与液相不同, 所以匀晶转变形核不仅需要能量起伏, 而且还需要成分起伏。所谓成分起伏, 是指合金液体中经常存在许多与平均成分不同的小区, 这些小区的位置、范围和成分因原子的运动而不断变化的现象。 $\alpha$  晶核的均匀形核位置便是那些能量起伏和成分起伏都能满足形核要求的地方。

### 三、匀晶系合金的不平衡凝固

在实际铸造生产中,合金在铸型中的冷却速度比较快,不可能完全按照相图所示的温度范围和成分变化规律进行凝固。也就是说,不可能实现平衡凝固,只能进行不平衡凝固。

图 4-5 示意地表明了成分为  $C_0$  的合金的不平衡凝固。由于冷速较快,合金要过冷到较低温度才能开始凝固。设此温度为  $t_1$ , 此时固相成分为  $\alpha_1$ 。冷却到更低的温度  $t_2$  时,若进行平衡凝固,新形成的固相成分应为  $\alpha_2$ , 原有固相的成分也应该通过原子扩散改变过来。此时,液相与  $\alpha_1$  的原子交换必须通过  $\alpha_2$ , 也就是说原子不仅要在液相中完成扩散过程,还要在固相中完成扩散过程。固相中原子扩散速度是相当慢的,当冷却速度较快时,这一扩散过程不能充分完成,结果使长大中的晶核内部与其外缘成分出现差异。此时平均成分既不是  $\alpha_2$ , 也不是  $\alpha_1$ , 而是  $\alpha'_2$ 。同理,当温度降至  $t_3$  时,  $\alpha$  固溶体的平均成分应是  $\alpha'_3$ 。若是平衡凝固,当温度降到  $t_4$  时应该凝固完毕。在不平衡凝固的情况下,此时固相平均成分为  $\alpha'_4$ , 与合金成分不同,凝固不可能就此结束。只有当温度降到  $t_5$ , 固溶体的平均成分变至与合金成分相同时,凝固方告结束。图 4-5 中曲线  $\alpha_1\alpha'_2\alpha'_3\alpha'_4\alpha'_5$  便是固相平均成分随温度变化的轨迹。在相图的实际应用中,可以把它看成不平衡条件下的固相线,它与相图上在平衡条件下测出的固相线有一定偏差。偏离程度随着冷却速度的增大而增大。

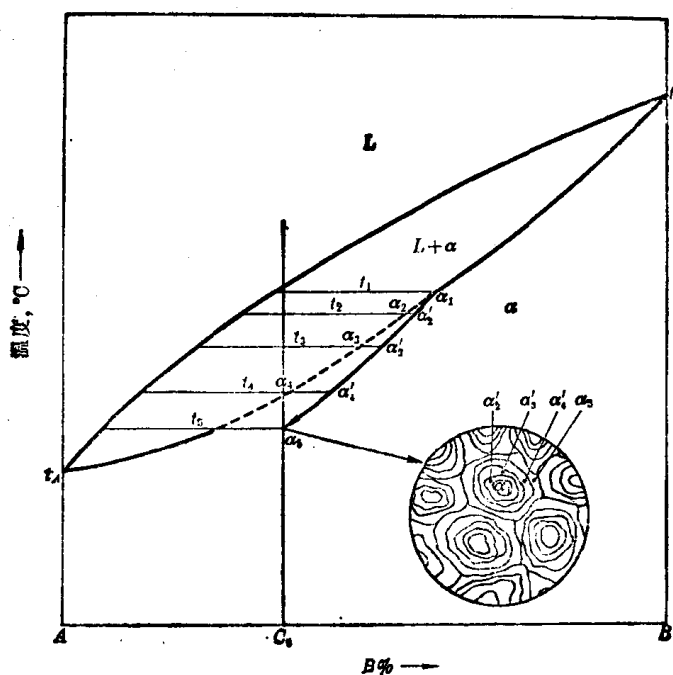


图 4-5 匀晶系合金的不平衡凝固

图 4-6(a) 是铜镍合金的铸态组织。图中  $\alpha$  固溶体呈树枝状, 枝干与枝间显著的颜色差别说明它们的成分有明显差异。先凝固的枝干富镍, 不易浸蚀, 呈亮白色。后凝固的枝间贫镍, 易受浸蚀而呈暗黑色。用电子探针测量, 得到图 4-6(b) 所示的结果, 进一步证实了树枝状固溶体的枝干富镍, 枝间富铜。图中横轴表示测量距离, 纵轴表示镍、铜的含量。这种化学成分不均匀的现象, 叫做枝晶偏析或晶内偏析。



(a)

(b)

图 4-6 铜镍合金的铸造组织

(a) 铸造组织; (b) 电子探针测量结果

严重的枝晶偏析会使铸件力学性能降低, 并使合金的抗腐蚀性能下降。为了消除枝晶偏析, 一般是将铸件加热, 在低于固相线  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$  的温度范围内长时间保温, 使偏析元素进行扩散, 以达到成分均匀化的目的。这种处理方法叫做扩散退火或均匀化退火。经扩散退火后的铜镍合金组织如图 4-7 所示。

(a)

(b)

图 4-7 铜镍合金经扩散退火后的组织

(a) 显微组织; (b) 电子探针测量结果

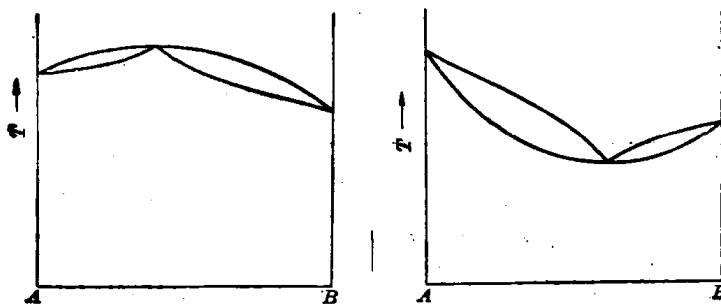


图 4-8 具有极大点及极小点的匀晶相图

#### 四、具有极大点或极小点的匀晶相图

有些匀晶合金系的相图具有极大点或极小点, 如图 4-8 所示。成分与极大点或极小点

相对应的合金,和纯金属一样在恒温下凝固。这种合金凝固时液相、固相成分相同、减少了一个确定合金状态的变量。因此,对这种合金应用相律时须将相律公式修改为  $f = C - P$ 。

### 第三节 共晶相图

#### 一、相图分析

属于共晶系的二元合金系有 Pb-Sn、Pb-Sb、Al-Si 等等。图 4-9 是 Pb-Sn 相图。图中  $t_A$ 、 $t_B$  分别是纯铅和纯锡的熔点,  $E$  点叫做共晶点,  $t_AE$  和  $t_BE$  为液相线,  $t_AM$  和  $t_BN$  为固相线, 水平线  $MEN$  叫做共晶线,  $MF$  及  $NG$  分别是表明锡在  $\alpha$  固溶体中的溶解度及铅在  $\beta$  固溶体中的溶解度随温度变化的曲线, 叫做溶解度曲线或固溶线。其中  $\alpha$  是锡溶于铅的固溶体,  $\beta$  是铅溶于锡的固溶体。

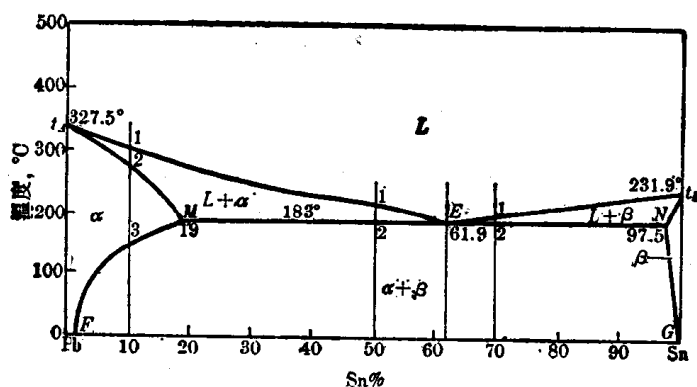
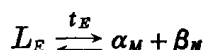


图 4-9 Pb-Sn 相图

从图 4-9 可以看出,成分与  $E$  点对应的合金,在较  $E$  点的温度坐标值略高的温度下处于单一液相状态,而在较  $E$  点略低的温度便处于  $\alpha + \beta$  二相平衡状态。可见,这一合金在与  $E$  点对应的温度应发生液相转变为  $\alpha + \beta$  的过程。在这一转变过程中,  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三相共存。根据相律,恒压条件下二元合金三相平衡时,自由度为零。所以这种转变过程应在恒温下进行,而且三个平衡相的成分应是固定值,用反应式表示为



这种在冷却时由一个液相变为两个固相的转变叫做共晶转变。相图中的水平线段  $MEN$  是一个三相共存区,合金表象点落到这条直线上便要发生共晶转变。这条水平线所对应的温度叫做共晶温度。

#### 二、共晶系合金的平衡凝固

##### (一) 含锡量小于 19% 的铅锡合金

由图 4-9 可以看出,含锡 10% 的合金液体缓慢冷却到 1 点时,开始从液相中凝固出  $\alpha$  固溶体。随着温度的下降,  $\alpha$  固溶体的重量分数不断增多,液相不断减少。它们的成分应分别沿液相线  $t_AE$  和固相线  $t_AM$  变化。合金冷到 2 点凝固完毕,形成单相  $\alpha$  固溶体。这一过程与匀晶系合金的凝固过程完全相同,即以匀晶转变开始,以匀晶转变告终。

继续冷却时,在 2~3 点的温度范围内,  $\alpha$  固溶体不发生变化。当温度下降到 3 点以下

时,合金的表象点进入 $\alpha+\beta$ 相区,过剩的 $\beta$ 固溶体从 $\alpha$ 固溶体中析出。随着温度的下降,这一析出过程将不断进行, $\alpha$ 和 $\beta$ 的成分应分别沿 $MF$ 及 $NG$ 变化。这样析出的 $\beta$ 固溶体,叫做次生的 $\beta$ 固溶体,以 $\beta_{II}$ 表示。

图4-10是这个合金平衡凝固过程的示意图。

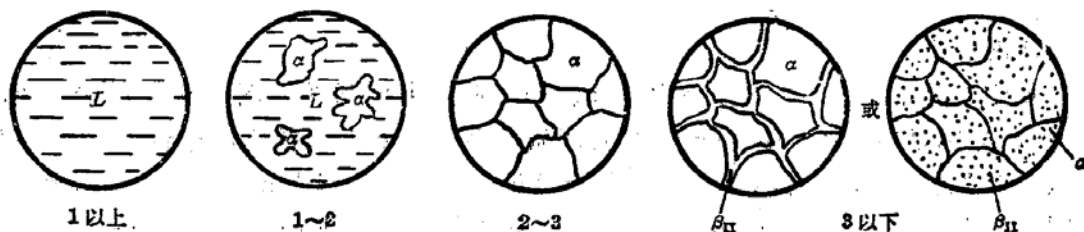
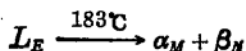


图4-10 10%Sn-Pb合金凝固过程示意图

成分位于 $F$ 和 $M$ 点之间( $\sim 2\% < \text{Sn} < 19\%$ )的所有合金,其平衡凝固过程都与上述合金相似,只是成分越靠近 $F$ 点, $\beta_{II}$ 重量分数越少。含锡量低于 $F$ ( $\text{Sn} \leq \sim 2\%$ )的合金,无 $\beta_{II}$ 析出。

## (二) 共晶合金

含锡61.9%的铅锡合金叫做共晶合金(与图4-9中的 $E$ 点相对应)。该合金从液态缓慢冷到 $T_E = 183^\circ\text{C}$ 时,发生共晶转变



这个转变一直在 $183^\circ\text{C}$ 进行,直到凝固完毕为止。这时得到的组织是 $\alpha_M$ 与 $\beta_N$ 的混合物,叫做共晶组织或共晶体。 $\alpha$ 与 $\beta$ 的重量百分数可由杠杆定律求得。

$$\frac{W_\alpha}{W_0} = \frac{EN}{MN} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} = 45.4\%$$

$$\frac{W_\beta}{W_0} = 1 - 45.4\% = 54.6\%$$

继续冷却时, $\alpha$ 、 $\beta$ 的成分分别沿 $MF$ 和 $NG$ 变化,并由 $\alpha$ 和 $\beta$ 中分别析出 $\beta_{II}$ 和 $\alpha_{II}$ 。

这些次生相常与共晶体中的同类相( $\beta$ 、 $\alpha$ )合并在一起,难以在显微镜下分辨。

图4-11是铅锡共晶合金的显微组织, $\alpha$ 、 $\beta$ 呈片层状交替分布。其中黑色片层为 $\alpha$ 相,白色基体为 $\beta$ 相。图4-12是该合金平衡凝固过程的示意图。

## (三) 亚共晶合金

成分位于图4-9中 $E$ 点以左、 $M$ 点以右的合金,都叫做亚共晶合金。下面以含锡50%的合金为例,说明亚共晶合金的平衡凝固过程。

从图中可以看出,该合金由液态冷却到1点时,开始凝固出 $\alpha$ 固溶体。在1、2点之间的温度范围内, $\alpha$ 固溶体的量随着温度的下降而不断增加,同时 $\alpha$ 和液相的成分应不断沿 $t_1M$ 线和 $t_2E$ 线变化。这一阶段属于匀晶转变阶段。

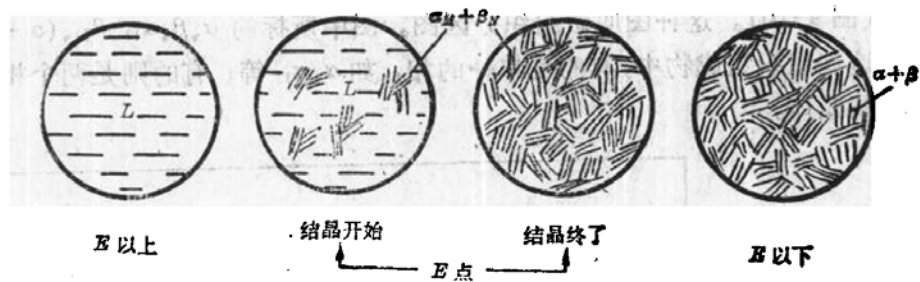


图 4-12 共晶合金凝固过程示意图

温度降至  $E$  点时， $\alpha$  固溶体和剩余液相的成分分别到达  $M$  和  $E$  点。成分在  $E$  点的液相发生共晶转变，直至它们全部转变为共晶组织。共晶转变前形成的  $\alpha$  固溶体叫做先共晶相，也叫做初晶或初生相。亚共晶合金在共晶转变完毕后的组织应是初晶  $\alpha$  + 共晶体 ( $\alpha + \beta$ )。

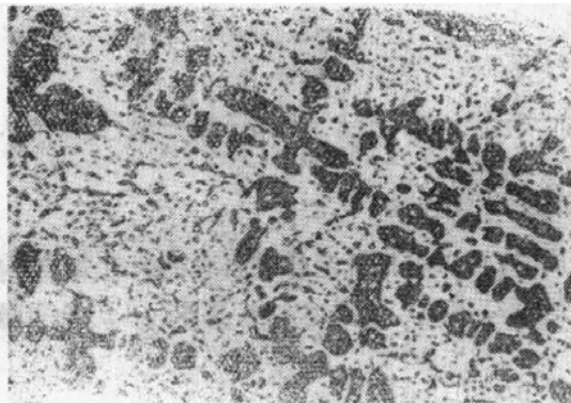


图 4-13 50%Sn-Pb 合金的显微组织 200×

在  $E$  点以下继续冷却时，将从  $\alpha$  (包括初晶和共晶体中的  $\alpha$ ) 和共晶体内的  $\beta$  中分别析出  $\beta_{II}$  和  $\alpha_{II}$ 。

图 4-13 是上述合金的显微组织。图中暗黑色条块状部分是初晶  $\alpha$ ，黑白相间的部分是共晶体， $\alpha$  相内的白色颗粒为  $\beta_{II}$ 。图 4-14 是亚共晶合金凝固过程示意图。

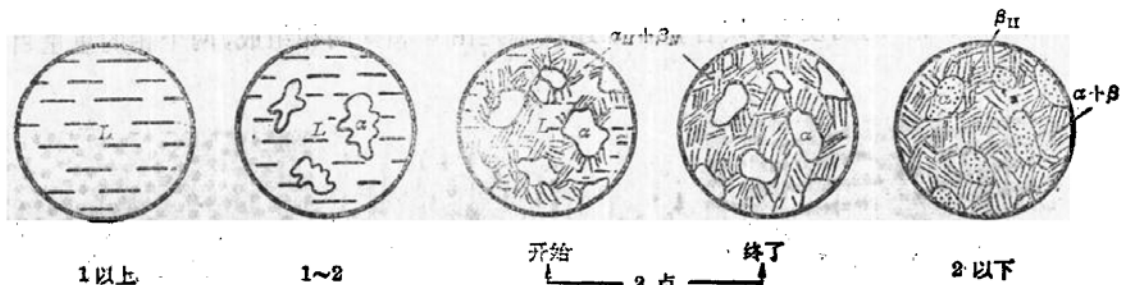


图 4-14 亚共晶合金凝固过程示意图

#### (四) 过共晶合金

成分位于共晶点  $E$  以右， $N$  点以左 (图 4-9) 的合金叫做过共晶合金。这类合金的平衡凝固过程和显微组织与亚共晶合金相似，所不同的是先共晶相不是  $\alpha$ ，而是  $\beta$ 。图 4-15 是含锡 70% 的铅锡合金的显微组织。图中亮白色卵形部分为初晶  $\beta$ ，其余部分为共晶体。

根据上述分析，可以将铅锡相图重新划分为若干区间，并标明处于这些区间的合金

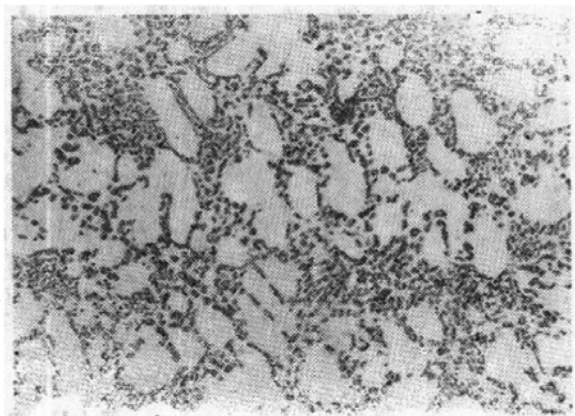


图 4-15 70%Sn-Pb 合金的显微组织 200×

的组织(图 4-16)。这种图叫做组织分区图。图中标的  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha_{II}$ 、 $\beta_{II}$ 、 $(\alpha + \beta)$  等叫做组织组成物。这些组织组成物中,有的是单一的相,如  $\alpha$ 、 $\alpha_{II}$  等;有的则是两个相的混合物,例如  $(\alpha + \beta)$  共晶体。

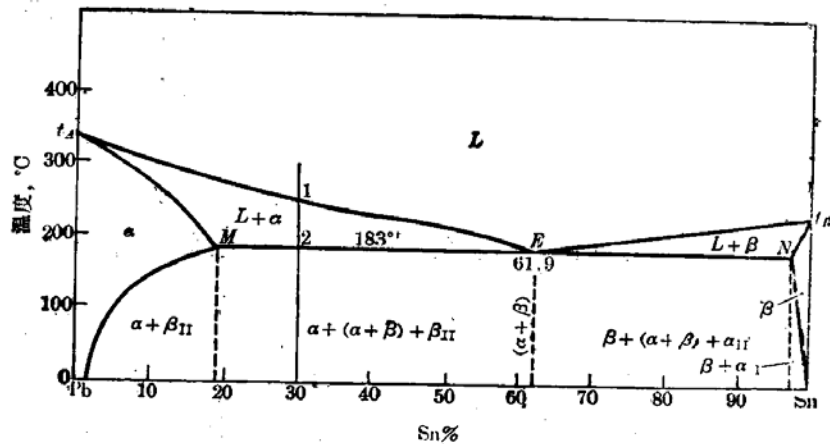


图 4-16 Pb-Sn 合金组织分区图

当合金的显微组织由两种组织组成物构成时,可以用杠杆定律求得它们的重量百分数。例如,含锡 30% 的亚共晶合金在 183°C 共晶转变结束后,初晶  $\alpha$  和共晶体  $(\alpha + \beta)$  的重量百分数分别为

$$\frac{W_{\alpha}}{W_0} = \frac{2E}{ME} = \frac{61.9 - 30}{61.9 - 19} = 74.4\%$$

$$\frac{W_{(\alpha+\beta)}}{W_0} = 1 - \frac{W_{\alpha}}{W_0} = 25.6\%$$

如果从“相”的角度看,该合金在上述状态是由  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成,两个相的重量百分数应为

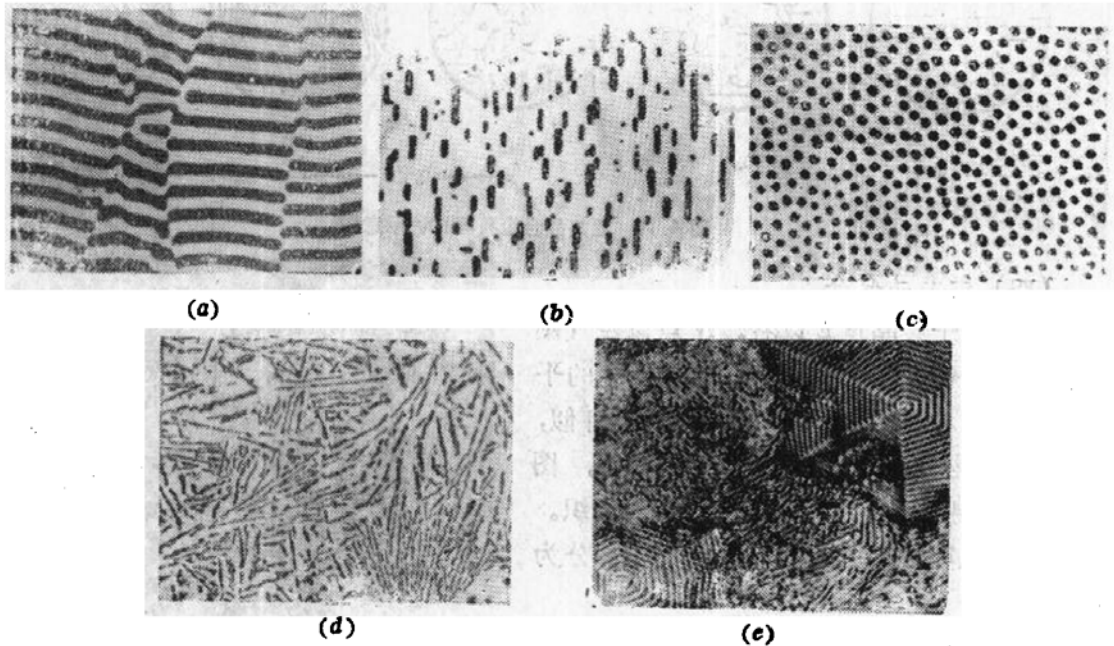


图 4-17 几种典型共晶组织形态

(a) 层片状; (b) 棒状; (c) 球状; (d) 针片状; (e) 螺旋状

$$\frac{W_{\alpha}}{W_0} = \frac{2N}{MN} = \frac{97.5-30}{97.5-19} = 86\%$$

$$\frac{W_{\beta}}{W_0} = 1 - \frac{W_{\alpha}}{W_0} = 14\%$$

### 三、共晶组织和初晶的形貌

#### (一) 共晶组织的形貌

共晶组织的形貌可以说是千姿百态。按组成相的形态和分布特征, 可将它们分为层片状、棒状(条状或纤维状)、球状(短棒状)、针片状、螺旋状等, 如图 4-17 所示。图 4-18 是三种常见共晶组织的立体模型。

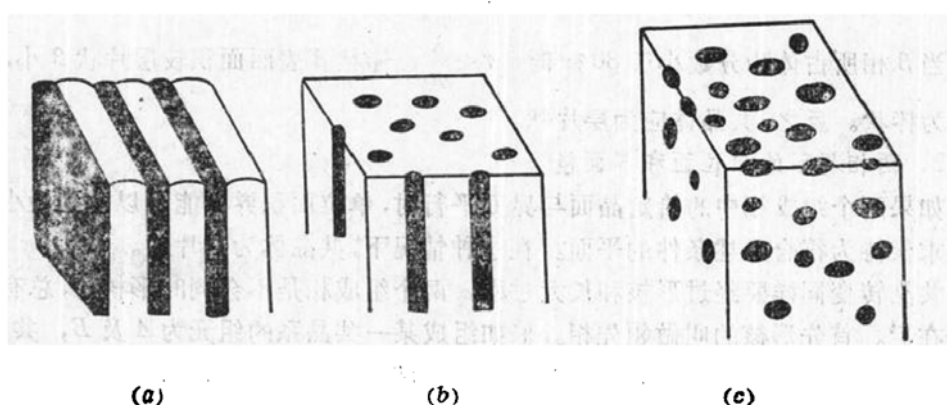


图 4-18 几种共晶组织的立体模型

(a) 片状; (b) 棒状; (c) 短棒状

层片状共晶体中, 两相呈片状交替排列。棒状共晶体中, 一个相连续地构成基体, 另一相呈棒状嵌于其中。球状(短棒状)共晶体的特点是一相呈球状或短棒状分散在另一相构成的基体中。针片状共晶体中的针片并非孤立的片。而是在一定范围内互相连接呈树枝状的整体(图 4-19), Fe-C、Al-Si 等合金中的共晶体都具有此种形貌。螺旋状共晶实际是层片状共晶的一种变态。

共晶组织的形貌受到多种因素的影响。共晶体中两个组成相的本质是影响其形貌的主要因素。凝固时液-固界面微观粗糙的相一般为金属相, 液-固界面微观光滑的相一般为非金属相, 据此可将共晶体区分为金属-金属型、金属-非金属型和非金属-非金属型。

金属-金属型共晶体大多为层片状或棒状。具体形貌决定于两个因素:

#### 1. 两组成相的体积分数

从热力学角度看, 共晶体中两组成相的形态和分布, 应尽量使它们的界面面积减小, 从而使界面能减小。在体积相同的条件下, 棒状物体的表面面积好象比片状小, 但仔细观察图 4-18, 可以发现片层分裂成棒后, 有时反而会增加一些周界。例如图 4-18(a)、(b) 中, 假定两个共晶体都是边长为  $a$  的立方体, 黑色部分为  $\beta$  相。设  $\beta$  相片层间距及棒的中心距均为

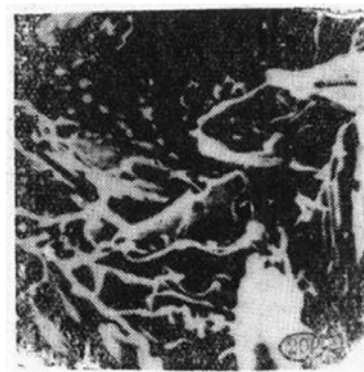


图 4-19 针状共晶体的空间形态

$\lambda$ , 圆棒半径为  $r$ 。上述共晶体中  $\beta$  圆棒总数应为  $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$ , 圆棒表面总面积应为  $2\pi r a \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$ 。  
 $\beta$  片层总数应为  $\frac{a}{\lambda}$ ,  $\beta$  片层表面总面积应为  $2a^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)$ 。当两种形貌不同的共晶体中  $\alpha-\beta$  界面面积相等时,

$$2\pi r a \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 = 2a^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)$$

$$r = \frac{\lambda}{\pi}$$

此时,  $\beta$  相所占体积分数为

$$\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 a / a^3 = \frac{1}{\pi} \approx 30\%$$

当  $\beta$  相所占体积分数小于 30% 时,  $r < \frac{\lambda}{\pi}$ , 棒状  $\beta$  表面面积较层片状  $\beta$  小, 此时共晶体应为棒状。反之, 共晶体应为层片状。

## 2. 两相界面的单位面积界面能

如果两个组成相中的给定晶面与界面平行时, 单位面积界面能可以达到最小值, 其界面将力求保持为符合上述条件的平面。在这种情况下, 共晶体为层片状。

共晶转变同样要经过形核和长大过程。两个组成相是不会同时形核的, 总有一个在先, 一个在后。首先形核的叫做领先相。假如组成某一共晶系的组元为  $A$  及  $B$ , 共晶体的组成相是  $\alpha$  和  $\beta$  ( $\alpha$  和  $\beta$  分别是以  $A$  和  $B$  为溶剂的固溶体)。如果领先相是  $\alpha$ , 由于  $\alpha$  中  $B$  组元含量较低, 在它形核之后, 其附近的液相将富集  $B$  组元。这就给  $\beta$  相的形核在成分上创造了条件。而  $\beta$  相晶核的形成又会促进  $\alpha$  形核……。这些晶核长大后就形成了  $\alpha, \beta$  交替相间的层片状或棒状共晶体 (图 4-20(a))。进一步的研究证明, 层片状共晶体中的片并不是各自孤立的,  $\alpha$  片与  $\alpha$  片、 $\beta$  片与  $\beta$  片常分别以“搭桥”的方式互相联系, 形成整体, 如图 4-20(b) 所示。

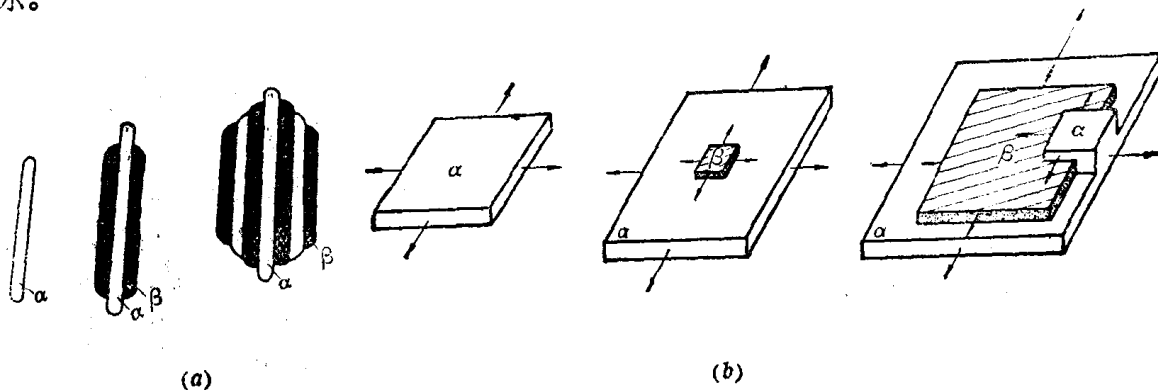


图 4-20 层片状共晶体的形核示意图  
 (a) 层片的形成; (b) 片间搭桥

金属-金属型共晶体中, 两个组成相的液-固界面都是微观粗糙的。晶核长大时界面推移的方向主要决定于散热方向和液相中原子的扩散。 $\alpha$  和  $\beta$  晶核长大时, 将分别向液相中排出  $B$  和  $A$  组元, 随后, 它们将分别向相邻的  $\beta$  和  $\alpha$  相前沿扩散 (图 4-21), 为对方的长大创造条件。可见共晶体中两组成相的长大也是互相制约、互相促进的。

金属-非金属型共晶体常具有复杂形态,表现为树枝状或针片状。前已谈及,共晶体中的针片不是孤立的,这些共晶体基本上可以统归之于树枝状。形成这种形貌的原因,可能是由于非金属相长大时的强烈各向异性。以铝硅合金为例,铝硅共晶体中的硅易于长成以 $\{111\}$ 晶面族为界面的薄带,因而形成辐射状或花朵状。树枝状共晶形成的另一可能原因是金属相与非金属相长大时的动态过冷度有明显差异。非金属相前沿必须有较大过冷度才能向前长大,因而金属相将超前长大,并可能在液相中向任意方向发展,结果迫使滞后的非金属相分枝化。

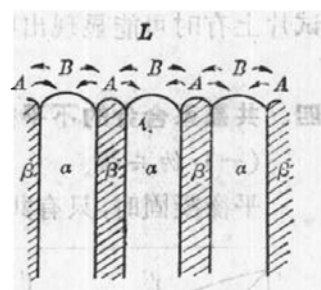


图 4-21 层片状共晶前沿液相中原子扩散示意图

并不是所有金属-非金属型共晶体都具有复杂形态,例如 Al-Bi、Al-NiAl<sub>3</sub> 等共晶体便是层片状或棒状。应该说,对共晶组织形成机制的认识还不够清楚。

在金属-非金属型共晶合金中加入少量第三组元,有时会使共晶组织发生很大变化,例如 Al-Si 合金中加入少量钠盐,可使硅晶体分枝增多而且细化;在铸铁中加入少量镁和稀土元素,可使石墨不再分枝而成球状。这种处理方法称为变质处理。

有关非金属-非金属型共晶体的形态问题,目前还缺乏深入的研究。

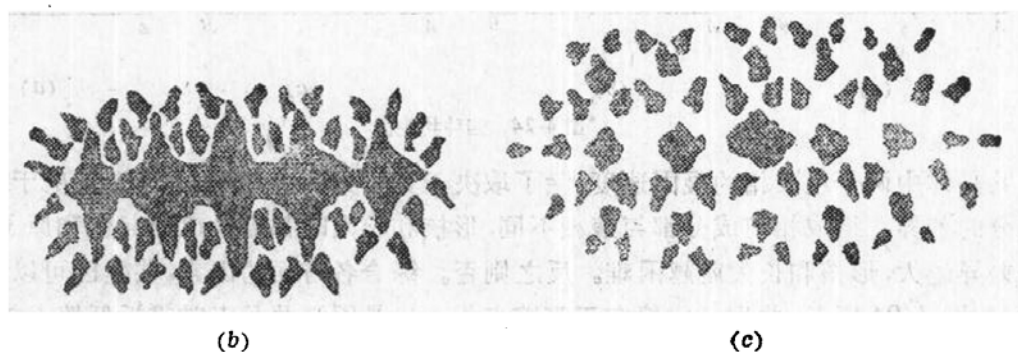
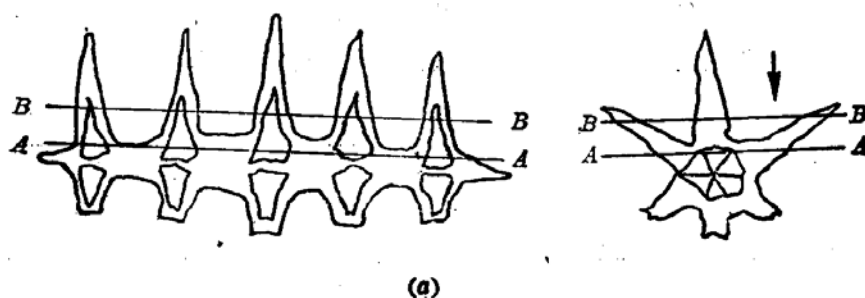


图 4-22 树枝晶截面示意图

(a) 树枝晶; (b) A-A 截面(截过枝晶的主轴); (c) B-B 截面(截过枝晶的分枝)

## (二) 初晶组织的形态

初晶的形态主要决定于其液-固界面的微观结构。具有微观粗糙界面的金属型初晶,长大时各向异性表现不明显,一般呈树枝状。具有微观光滑界面的非金属初晶,长大时各向异性表现比较强烈,常形成规则的多面体。

图 4-22 表示从不同方向上截取的树枝晶截面。可以看出,由于截取方向不同,在金相



试片上有时可能显现出明显的树枝状,有时则表现为孤立的卵形。

#### 四、共晶系合金的不平衡凝固

##### (一) 伪共晶

平衡凝固时,只有共晶成分的液相才能发生共晶转变,任何偏离这一成分的合金,平衡凝固后都不能获得百分之百的共晶组织。然而在不平衡凝固的条件下,成分在共晶点附近的亚共晶合金或过共晶合金,凝固后的组织却可能全部是共晶体。这种非共晶成分的共晶组织,叫做伪共晶。

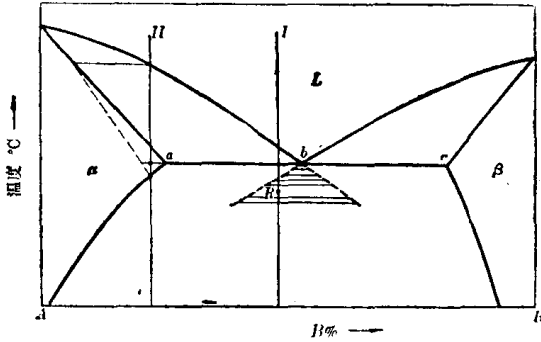


图 4-23 共晶系合金的不平衡凝固

从形式上看,当合金液体过冷到两条液相线的延长线所包围的影线区(图 4-23)时,便可以得到共晶组织。因为这时合金液体对于  $\alpha$  和  $\beta$  都是过饱和的,所以既可以凝固出  $\alpha$ ,又可以凝固出  $\beta$ 。图中影线区叫做共生区。事实证明,并不是越靠近共晶成分的合金,越容易得到百分之百的共晶组织。如果两个相的凝固速度相差很大,即使是共晶合金,凝固较快的相也可能成为先共晶相,从而获得亚共晶组织或过共晶组织。

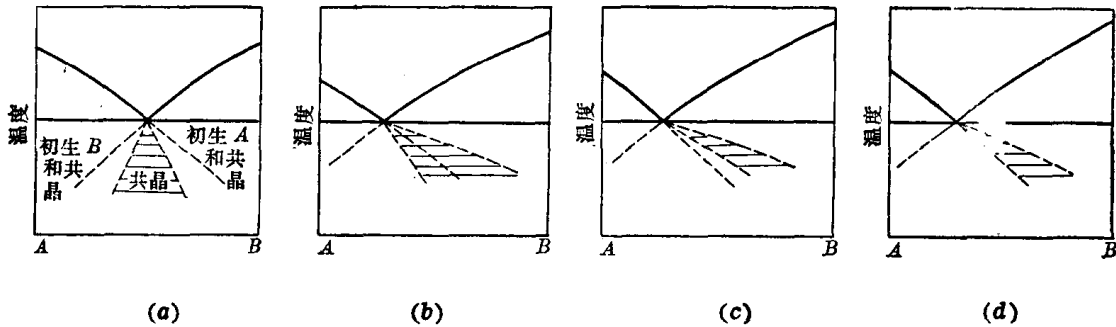


图 4-24 四种共生区

共晶体中两个组成相的凝固速度,除了取决于其本身固有的特点外,还取决于它们与液相成分的差异。组成相的成分都与液相不同,形核和长大时都需要成分起伏和原子的扩散。成分差异越大,形核和长大就越困难。反之则否。综合各方面的因素,共生区可以有不同的形式,如图 4-24 所示,共生区常偏向于高熔点相。这是因为共晶点常靠近低熔点相,因而低熔点相与液相的成分差异较小,凝固较快。

共生区在相图中的位置,对说明合金中出现的不平衡组织很有帮助。例如铝硅合金系中,共晶合金在快冷条件下凝固后会得到亚共晶组织,其原因可从图 4-25 得到说明。图中共生区偏向硅侧,共晶成分过冷液体的表象点  $a$  落不到共生区,只有先结晶出  $\alpha$  相,使液相成分移至  $b$  点,才能发生共晶转变。其结果好象是共晶点向右移动,使共晶合金变成了亚共晶合金。

##### (二) 因晶内偏析而形成的不平衡共晶体

由图 4-23 可以看出,合金 II 在不平衡凝固时,不但冷到平衡固相线上不能结束凝固,

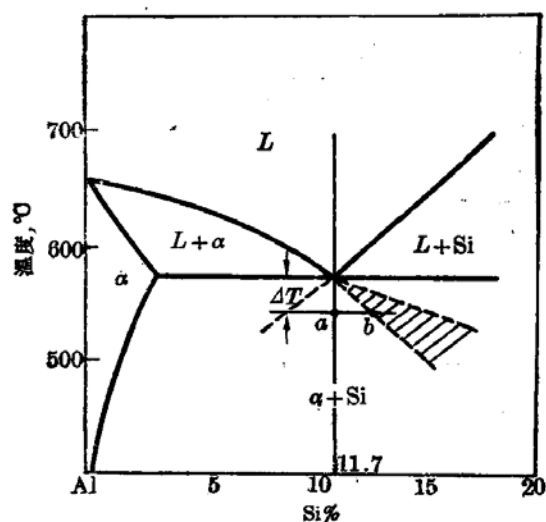


图 4-25 Al-Si 合金系的共生区

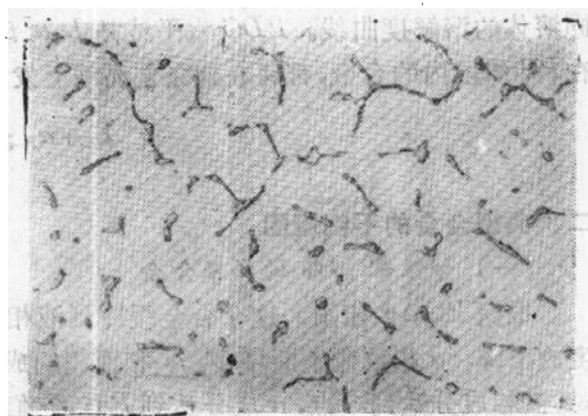


图 4-26 4%Cu-Al 铸造合金中的离异共晶, 晶界上的相为  $\text{Al}_2\text{Cu}$  200×

甚至冷到共晶温度以下, 也会有少量液相残留下来, 有些液相将发生共晶转变, 形成不平衡共晶组织。

### (三) 离异共晶

当合金中共晶组织所占体积分数很少, 先共晶相所占体积分数很大时, 共晶组织中与先共晶相相同的组成相就会依附先共晶相长大, 把另一组成相孤立出来。共晶组织数量较少时它们常位于先共晶相的晶界, 结果就形成了以先共晶相为基体, 另一组成相连续地或断续地包围先共晶相晶粒的组织(图 4-26)。这种两相分离的共晶组织叫做离异共晶。

## 第四节 包晶相图

### 一、相图分析

Pt-Ag、Sn-Ag、Cd-Hg、Cu-Zn、Cu-Sn 等许多合金系都具有包晶转变。Pt-Ag 合金相图是一种比较简单的包晶相图(图 4-27)。

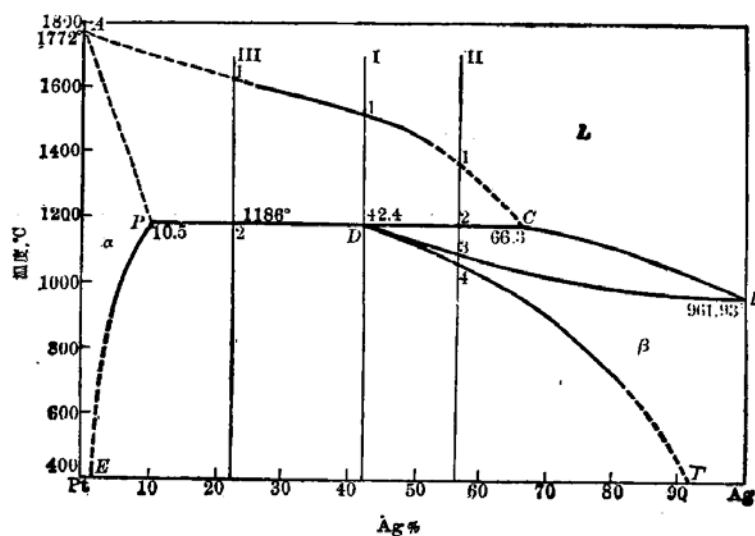
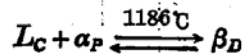


图 4-27 Pt-Ag 相图

图 4-27 中  $ACB$  是液相线,  $APDB$  是固相线,  $PE$  和  $DF$  分别是溶剂为铂和银的  $\alpha$ 、 $\beta$  固溶体的溶解度曲线。 $PDC$  水平线是  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三相平衡区, 叫做包晶线。冷却时, 表象点落在  $PC$  线段内的合金, 都将在这条包晶线上发生包晶转变, 用反应式表示为



## 二、典型合金的平衡凝固

### (一) 含银 42.4% 的铂银合金

根据 Pt-Ag 相图, 这个合金缓冷到液相线时(1 点) 开始发生匀晶转变  $L \rightarrow \alpha$ 。随着温度的下降,  $\alpha$  相数量不断增多,  $\alpha$  和液相的成分分别沿  $AP$  和  $AC$  变化。温度降到  $1186^\circ\text{C}$  时, 液相成分达到  $C$  点,  $\alpha$  成分达到  $P$  点, 它们的重量百分数分别为

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{PD}{PC} = \frac{42.4 - 10.5}{66.3 - 10.5} = 57.1\%$$

$$\frac{W_\alpha}{W_0} = 1 - \frac{W_L}{W_0} = 42.9\%$$

此时, 成分为  $C$  的液相和成分为  $P$  的  $\alpha$  固溶体通过包晶转变形成成分为  $D$  的  $\beta$  固溶体。该成分的合金在包晶转变结束后, 液相和  $\alpha$  相恰好全部消失, 只留下单一的  $\beta$  固溶体。继续

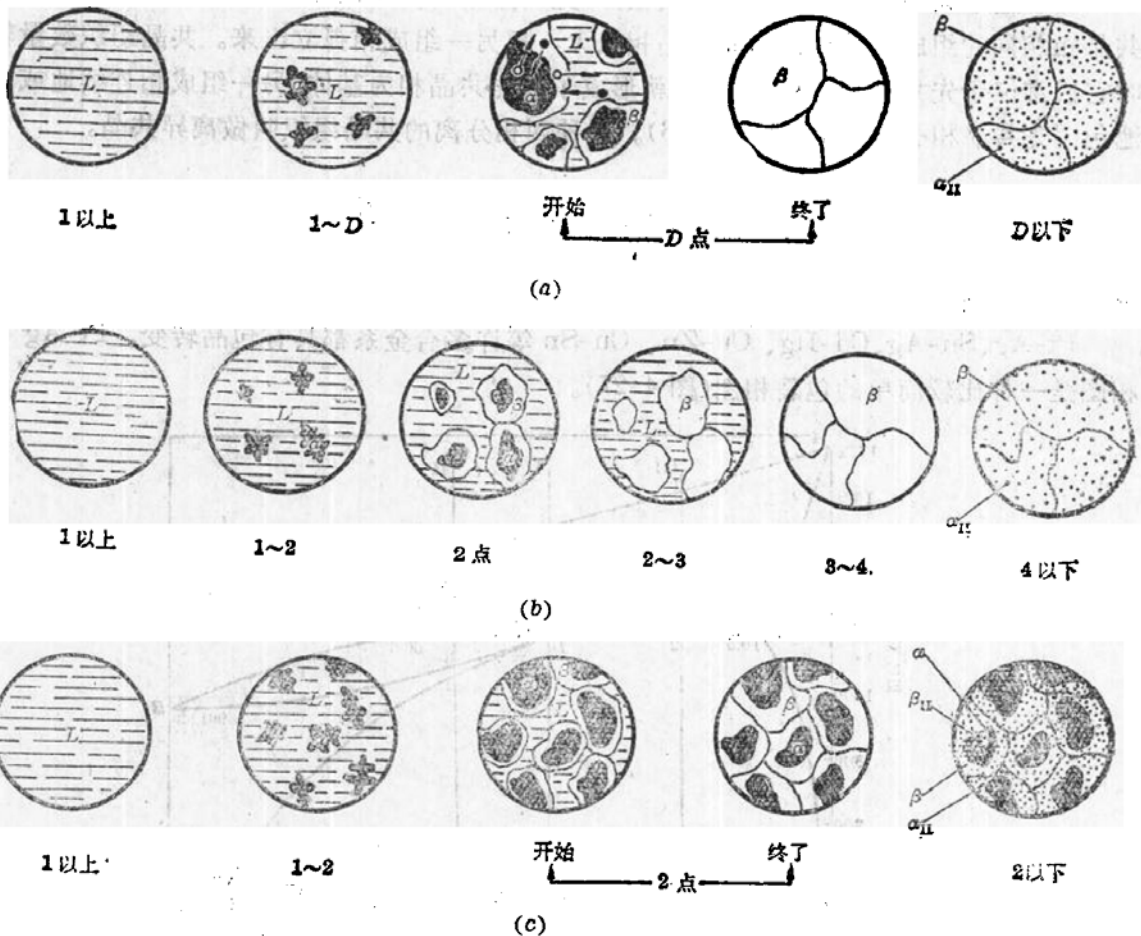


图 4-28 包晶系三种合金平衡凝固示意图

(a) 合金 I; (b) 合金 II; (c) 合金 III

缓慢冷却时, 将从 $\beta$ 中析出 $\alpha_{II}$ 。图4-28(a)示意地表明了这个合金的平衡凝固过程。

在包晶转变过程中,  $\beta$ 相在 $\alpha$ 与液相的界面上形核长大, 包围 $\alpha$ 相, 并逐渐使之消失(图4-28(a)), 所以这种转变被称为包晶转变。在铂-银合金系中,  $\beta$ 相的含银量低于液相而高于 $\alpha$ 。在 $\beta$ 的长大过程中,  $\alpha$ 中的铂原子须向 $\beta$ 及液相中扩散, 液相中的银原子须向 $\beta$ 及 $\alpha$ 中扩散。

### (二) 42.4% < Ag < 66.3% 的铂-银合金

如图4-27所示, 这个合金在1~2点之间发生匀晶转变( $L \rightarrow \alpha$ )。冷到1186°C时, 液相和 $\alpha$ 的成分分别达到C点和P点, 于是发生包晶转变。这个合金在包晶转变开始时, 液相的重量百分数比前面所讨论的合金高, 因而包晶转变结束后, 除 $\beta$ 相外还应有剩余的液相。继续缓慢冷却时, 在2~3点之间发生匀晶转变 $L \rightarrow \beta$ 。在3~4点之间合金组织保持为单相 $\beta$ 。冷至4点以下将由 $\beta$ 中析出 $\alpha_{II}$ 。上述全部过程示于图4-28(b)。

### (三) 10.5% < Ag < 42.4% 的铂-银合金

这个合金在图4-27所示的1~2点之间发生匀晶转变。冷到1186°C也发生包晶转变。由于在包晶转变开始时,  $\alpha$ 相的重量百分数比前面讨论过的第一个合金高, 所以包晶转变结束后 $\alpha$ 相有剩余。继续冷却时,  $\alpha$ 和 $\beta$ 分别析出 $\beta_{II}$ 和 $\alpha_{II}$ 。图4-28(c)是这个合金平衡凝固过程的示意图。

## 三、不平衡条件下的包晶转变

包晶转变时,  $\beta$ 相通常包围在 $\alpha$ 相的外面。在 $\beta$ 相的长大过程中,  $\alpha$ 相和液相的原子不能直接交换, 必须通过固相 $\beta$ 进行传递。原子在固体中的扩散速度一般较慢, 因此包晶转变速度通常是相当缓慢的。在实际铸造条件下, 液体在铸型中的冷却速度比较快, 这就使得上述扩散过程不能充分完成, 使本应消失的 $\alpha$ 相部分地保留下来。

如果包晶转变温度很高(例如铁碳合金), 原子扩散较快, 则包晶转变有可能彻底完成。

和共晶系一样, 在包晶系中, 一些本来不应该发生包晶转变的合金(例如含银小于10.5%的铂-银合金), 由于匀晶转变时发生晶内偏析, 冷到包晶转变温度以下仍有残留的液相, 也可能发生包晶转变, 形成一些不应出现的 $\beta$ 相。

包晶转变产生的不平衡组织, 可采用长时间的扩散退火来减少或消除。

## 第五节 其它类型的二元合金相图

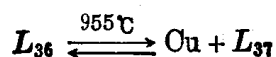
### 一、其它类型的恒温转变

#### (一) 熔晶转变

图4-29是铜-锰相图。图中右上角的水平线表明, 含锰量大约在74%至87%之间的铜-锰合金, 在1008°C发生 $\delta \rightleftharpoons \gamma + L$ 三相平衡转变。这种转变叫做熔晶转变。

#### (二) 偏晶转变

偏晶转变是在一定温度下, 由一个一定成分的液相 $L_1$ , 凝固出一个一定成分的固相, 并分解出另一个一定成分的液相 $L_2$ 的过程。铜-铅合金系中存在偏晶转变(图4-30), 其反应式为



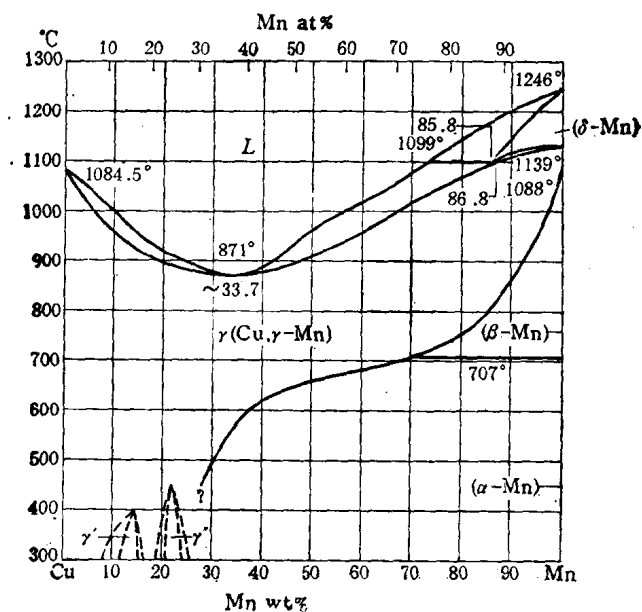


图 4-29 Cu-Mn 相图

### (三) 合晶转变

合晶转变是由两个一定成分的液相  $L_1, L_2$  互相作用, 形成一个一定成分的固相  $\beta_0$  的恒温转变。可以记为  $L_1 + L_2 \xrightarrow{T_0} \beta_0$ 。Na-Zn 合金发生此种转变。

### (四) 共析转变

一定成分的固相, 在一定温度下分解为另外两个一定成分固相的过程, 叫做共析转变。其反应式为

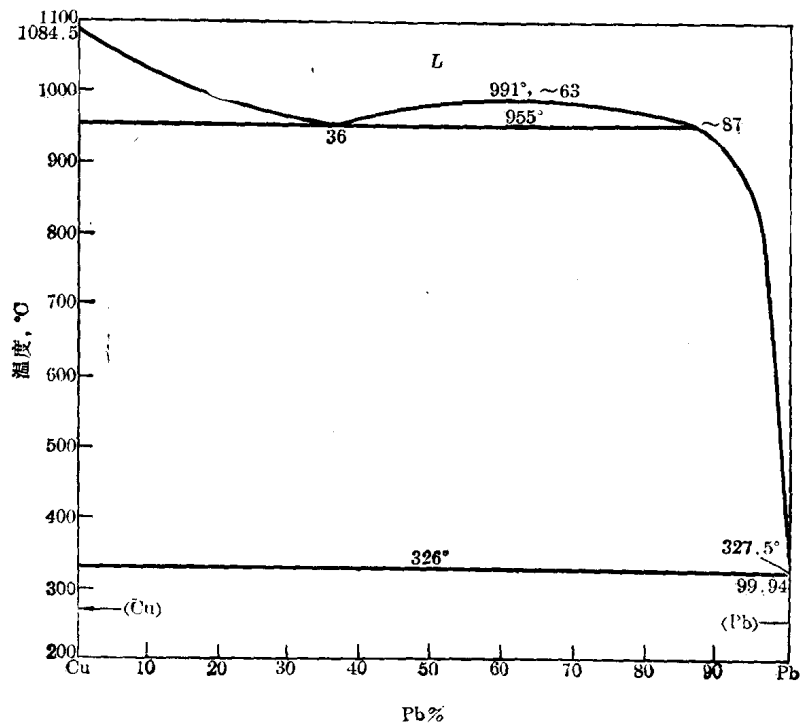
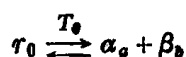


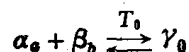
图 4-30 Cu-Pb 相图



这种转变与共晶转变相似,所不同的只是反应相不是液相,而是固相。

### (五) 包析转变

包析转变是两个一定成分的固相,转变为一个新的一定成分的固相的恒温过程。它与包晶转变的差别是反应相中没有液相,只有固相。其反应式为



## 二、组元间形成中间相的相图

### (一) 两组元形成稳定化合物的相图

所谓稳定化合物,是指具有一定熔点,在熔点以下不发生分解的化合物。镁和硅形成稳定化合物  $Mg_2Si$ , 镁硅相图是这类相图的一个典型(图 4-31)。相图中部的垂线是  $Mg_2Si$  单相区,这条垂线把整个相图划分成两部分。如果把  $Mg_2Si$  看成一个组元,则可以把镁硅相图看成是由  $Mg-Mg_2Si$  和  $Mg_2Si-Si$  等两个共晶相图并列而成。

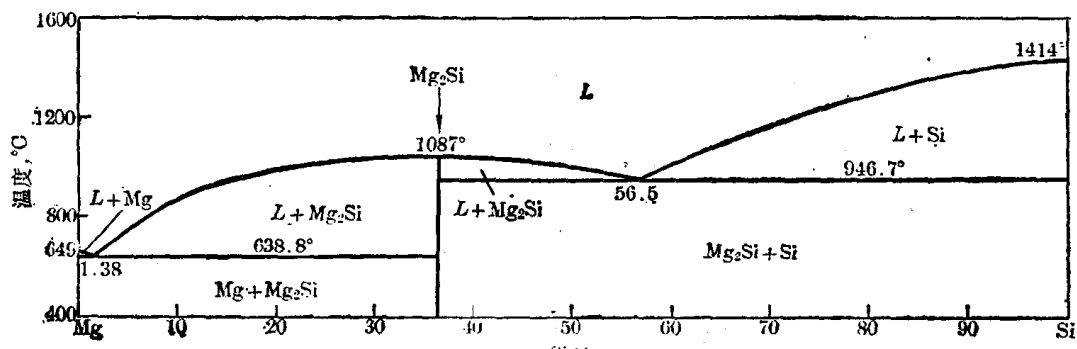


图 4-31 Mg-Si 相图

如果稳定化合物可以溶解其组成元素,构成以化合物为溶剂的固溶体,则相图中部的垂线将变为有宽度的相区。

### (二) 两组元形成不稳定化合物的相图

加热至一定温度即发生分解的化合物属于不稳定化合物。

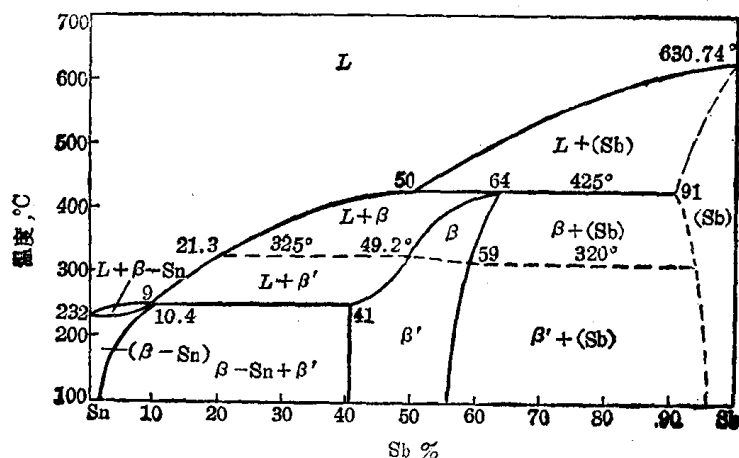


图 4-32 Sn-Sb 相图

组元间形成不稳定化合物时,不能将整个相图截然分开。当化合物不能溶解其组成元素时,这个中间相的相区为一条垂线。如果它能作为溶剂溶解其组成元素,则这个相区将具有一定成分范围(图 4-32)。

仔细观察图 4-31 及 4-32 可以发现,当组元间形成化合物时,不论它是否稳定,相图中都会出现基本相图的横向拼合。由图 4-29 可以发现,相图中还会出现基本相图的纵向搭接。这表明这样的合金系中有些合金会在加热和冷却时发生固态相变。组元间既形成化合物,又存在各种固态相变的合金系,其相图更加复杂。不过,不管它多么复杂,总不外乎是由一些基本相图组合而成。

## 第六节 二元相图热力学初步

热力学是相图的理论基础。随着计算技术的发展,已可利用现有的热力学数据计算出二元相图。学习一点相图热力学,将有助于对相图的理解和使用。

### 一、二元溶体的自由焓-成分曲线

物理化学中讲过一种完全遵守拉乌尔定律的理想溶体。形成理想溶体时没有热效应,因而焓的增量  $\Delta H_m = 0$ ,但熵有增值,这个熵增值主要是排列熵(组态熵)。

设 1 摩尔二元溶体中组元 A、B 的原子数分别为  $N_A$ 、 $N_B$ ,用  $N_0$  代表 A、B 原子的总和,在这个溶体中 A、B 原子的相对位置可以以多种方式变换,在不考虑空位的条件下,可能排列方式的总数为

$$\omega_s = N_0! / N_A! N_B! \quad (4-5)$$

根据统计热力学,排列熵应为

$$\Delta S_m = k \ln \omega_s = k \ln (N_0! / N_A! N_B!)$$

式中  $k$  为玻兹曼常数。

用斯特令近似公式  $\ln N! = N \ln N - N$  将上式简化,则

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -N_0 k \left( \frac{N_A}{N_0} \ln \frac{N_A}{N_0} + \frac{N_B}{N_0} \ln \frac{N_B}{N_0} \right) \\ &= -R \ln (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{aligned}$$

式中  $R$  为气体常数,  $X_A$ 、 $X_B$  分别为组元 A、B 的原子分数。

溶体的自由焓  $G_m$  可表达为

$$G_m = X_A G_A + X_B G_B + \Delta H_m + T \Delta S_m$$

理想溶体的自由焓应为

$$G_m^I = X_A G_A + X_B G_B - RT \ln (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (4-6)$$

式(4-6)表明,理想溶体的自由焓-成分曲线应如图 4-33(b) 所示。

实际溶体一般不完全遵守拉乌尔定律,溶质溶解时有热效应。具有吸热效应的溶体  $\Delta H_m > 0$ 。具有放热效应的溶体  $\Delta H_m < 0$ 。这些溶体中排列熵  $\Delta S_m$  与理想溶体相同。由式(4-6)可以断定,  $\Delta H_m < 0$  的溶体,同样具有下凹的自由焓-成分曲线(图 4-33(a))。至于  $\Delta H_m > 0$  的溶体,其自由焓-成分曲线中也会有下凹区段,如图 4-33(c) 所示。

### 二、公切线法则

讨论相平衡问题时,必须了解构成合金的组元在各相中的化学位。

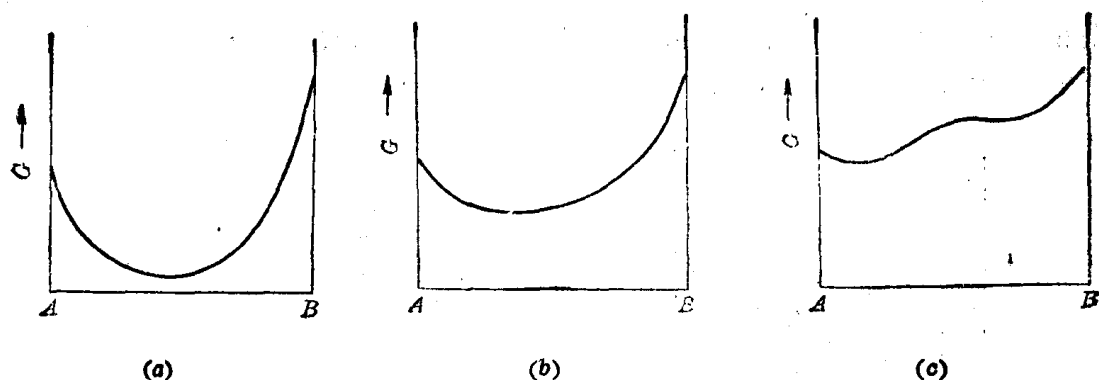


图 4-33 二元溶体的三种自由焓-成分曲线  
(a)  $\Delta H_m < 0$ ; (b)  $\Delta H_m = 0$ ; (c)  $\Delta H_m > 0$

溶体中给定组元的化学位是该组元含量的函数。对于二元合金。若溶体的自由焓曲线已被测出，即可采用作切线的办法求得其中二组元的化学位。例如，图 4-34 为某溶体在给定温度下的自由焓-成分曲线，过曲线上与  $x_1$  相对应的一点作切线，并使之与纵轴  $A, B$  相交，交点  $a, b$  的自由焓坐标值便是组元  $A, B$  在成分为  $x_1$  的溶体中的化学位\*。

合金中多相平衡的条件是同一组元在各相中的化学位相等，即

$$\mu_1^I = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots$$

式中下角标为组元编号，上角标为各相的编号。由此可以

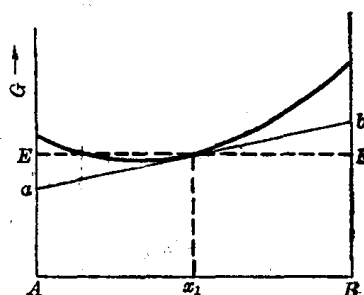


图 4-34 由切线求  $\mu_A, \mu_B$

确定，二元合金两相平衡的条件是能够作出这两个相(溶体)自由焓曲线的公切线(图 4-35 (a))。公切线在两条曲线上切点的成分坐标值，便是这两个相在给定温度下的平衡成分。这是因为，只有这样才能满足  $\mu_A^I = \mu_A^2, \mu_B^I = \mu_B^2$  的条件。这就是公切线法则。

由公切线法则可以进一步推定：(1)若给定温度下两个溶体的自由焓曲线如图 4-35(b)

\*

令  $\mu_A, \mu_B$  分别为组元  $A, B$  的化学位，溶体的自由焓应为

$$G = (1-x_B)\mu_A + x_B\mu_B \quad (1)$$

$$dG = (1-x_B)d\mu_A - \mu_A dx_B + x_B d\mu_B + \mu_B dx_B \quad (2)$$

根据吉布斯-杜汉方程  $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$  式(2)可简化为

$$\mu_B = \mu_A + \frac{dG}{dx_B}$$

代入式(1)化简后得出

$$\mu_A = G - x_B \frac{dG}{dx_B}$$

同理可以证得

$$\mu_B = G - x_A \frac{dG}{dx_B}$$

图 4-34 中,  $aE = x_B \frac{dG}{dx_B}$ ,  $AE = G$ , 因而

$$\mu_A = Aa$$

同理

$$\mu_B = Bb$$



所示,在此温度下只能是自由焓曲线较低的溶体单相平衡;(2) 一个溶体在给定温度下可以分别和另外两个溶体平衡(图 4-35(c));(3) 三个溶体平衡共存的条件是公切线能同时切过三条自由焓曲线(图 4-35(d))。

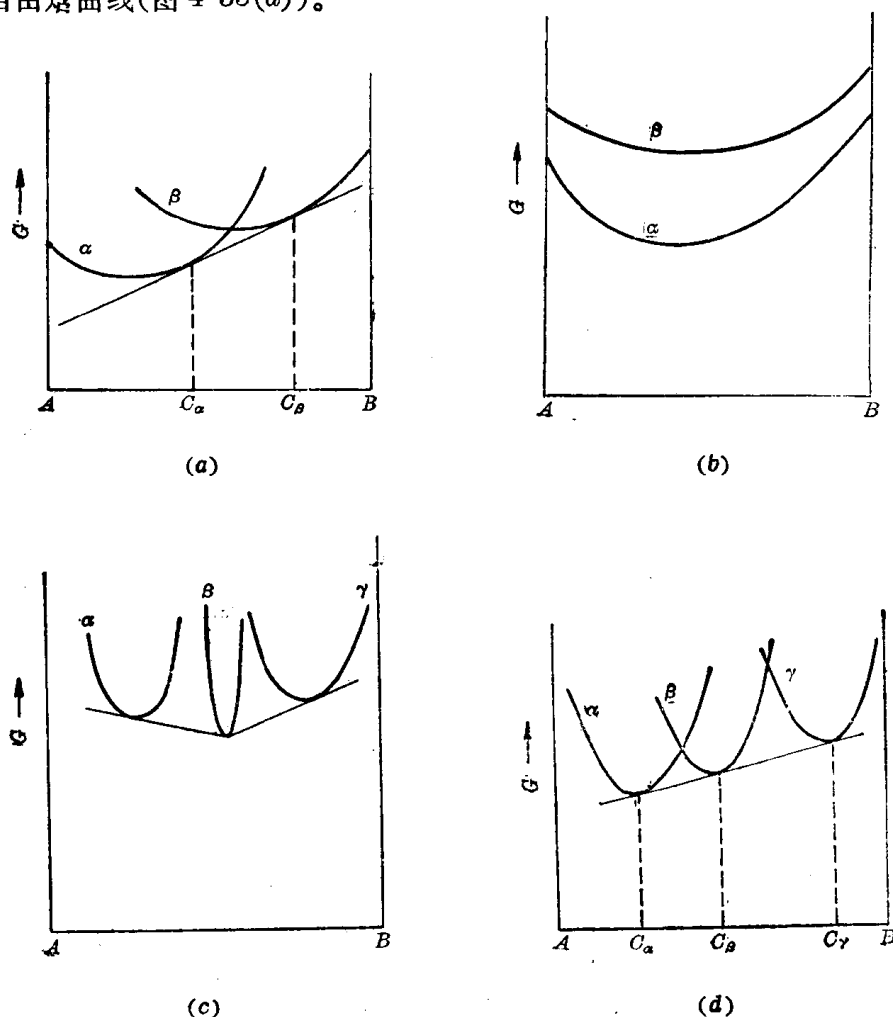


图 4-35 公切线法则

### 三、自由焓曲线与二元合金相图

图 4-36 示意地说明了自由焓-成分曲线与匀晶相图的关系。其中(a)、(b)、(c)是三个不同温度下的液相  $L$  及固溶体  $\alpha$  的自由焓曲线。由 (b) 可以确定  $T_2$  温度下液相与固溶体的平衡成分,依此类推,在介于  $A$ 、 $B$  二组元熔点的温度区间测出一系列类似数值,即可作出图 4-36(d) 中的液相线和固相线。(a) 及 (c) 表明在  $T_1$  及  $T_3$  时分别是液相及  $\alpha$  单相平衡。

图 4-37 表明自由焓-成分曲线与共晶相图的联系。

### 四、二元合金相图的一些几何规律

(1) 两个单相区之间必定有一个由这两个相所组成的两相区隔开,而不能以一条曲线接界。两个两相区之间必须以一个单相区或三相区隔开。这就是说,相图中相邻相区的相数之差均为 1 (点接触除外)。这个规律称为相区接触法则。

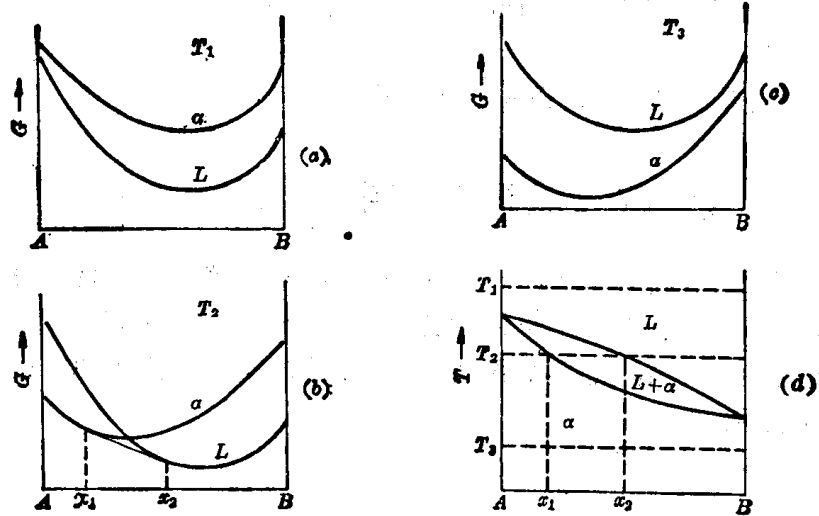


图 4-36 由自由焓-曲线建立匀晶相图

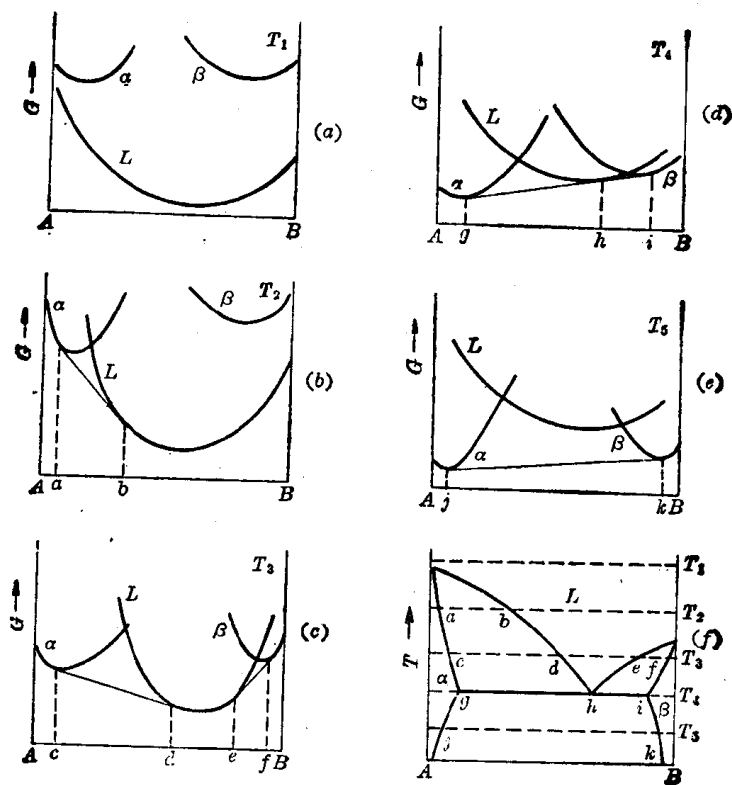


图 4-37 由自由焓-成分曲线建立共晶相图

(2) 在二元相图中,三相平衡区必定是一条水平线,这条水平线上有三个表示平衡相成分的点。其中两点在水平线段的两端。这三个点都是单相区与水平线的接触点。

(3) 如果两个三相区中有两个共同的相,这两条水平线之间必定是这两个相组成的两相区。

(4) 单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区。

## 第七节 根据相图判断合金的性能

由相图可以看出一定温度下给定合金系中合金成分与其组成相之间的关系,而组成相的本质及其含量分数又与合金的力学性能及物理性能密切相关,所以由相图可以辨析合金成分与这些性能之间的关系。此外,相图还能反映合金凝固的特点,所以相图与合金的铸造性能也有一定的联系。

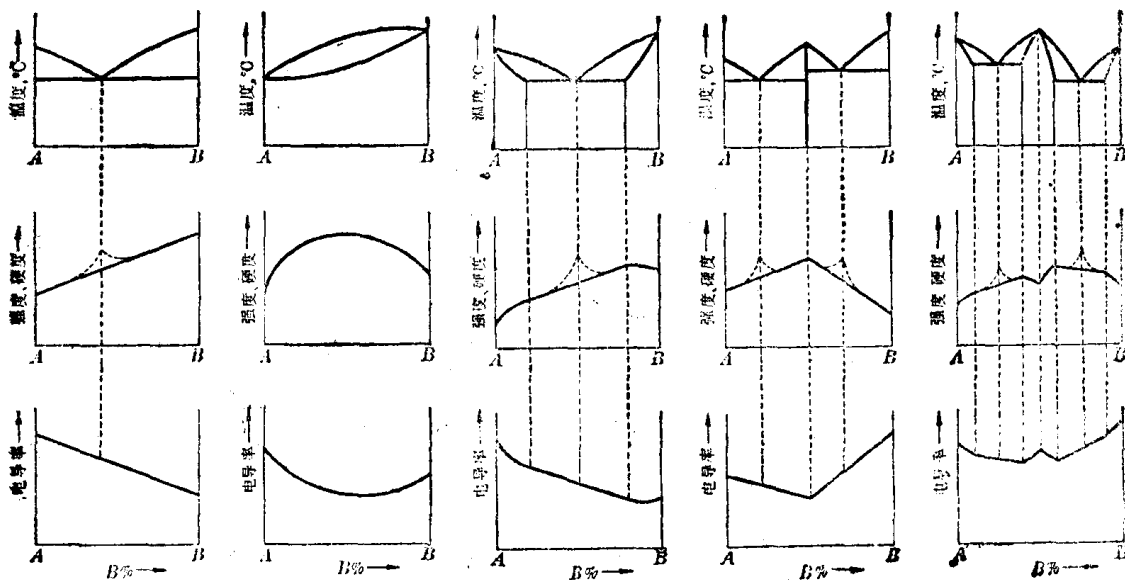


图 4-38 相图与合金硬度、强度及导电性之间的关系

图 4-38 示意地表明了相图与合金力学性能及物理性能的关系。图形表明,当合金由两相组成时,这些性能是组成相性能的计算平均值,即与成分呈直线关系。固溶体的力学性能及物理性能与合金成分呈曲线关系。对应化合物在曲线上出现奇异点。事实上双相合金的上述性能还与各相的分散度有关。例如,组成相越细小分散,其强度、硬度越高,如图中虚线所示。

图 4-39 示意地表明了合金的铸造性能与相图的联系。从图中可以看出,共晶合金流动性最好,分散缩孔较少。形成固溶体的合金流动性不及纯金属,而且液相线与固相线间隔越大,流动性越差,分散缩孔越多。

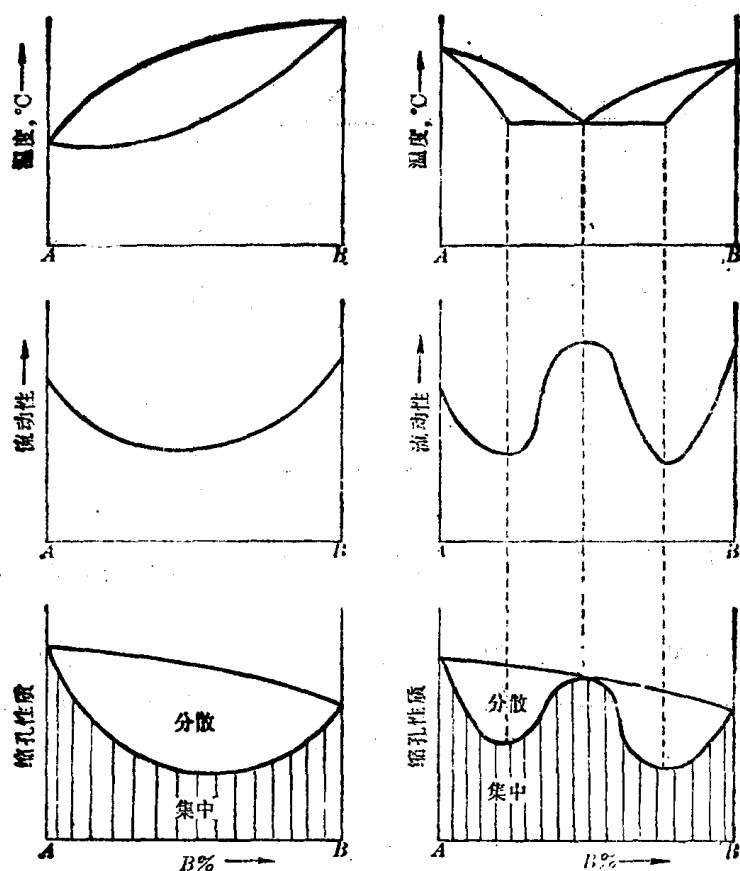


图 4-39 相图与合金铸造性能之间的关系

## 本章小结

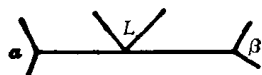
二元合金相图反映二元系中不同合金的成分、温度与其平衡相之间的关系。根据合金表象点在相图中的位置可确定给定合金在给定温度下的平衡相。

相律表明,二元合金最大平衡相数为3。二元合金二相平衡时有一个自由度,因而匀晶转变及过剩相析出等二相平衡转变都在一定温度范围内进行。三相平衡转变只能是恒温过程,而且三个平衡相的成分都是恒定的。

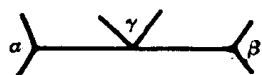
二元合金二相平衡时,两个相的成分都是温度的函数。相图热力学表明,其具体数值可由恒温水平线与二相区相界线的交点确定。温度变化时,两个平衡相的成分将分别沿两条相界线变化。给定合金在给定温度下二相平衡时,可用杠杆定律求得在该温度下两个相的重量分数。

三相平衡区应是一条水平线,它与三个单相区存在点接触。从三个单相区的相互配置,可以断定三相平衡的性质:

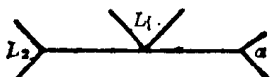
(1) 共晶转变  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ;



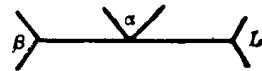
(2) 共析转变  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ;



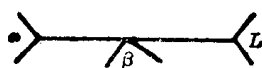
(3) 偏晶转变  $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$ ;



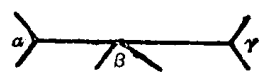
(4) 熔晶转变  $\alpha \rightleftharpoons L + \beta$ ;



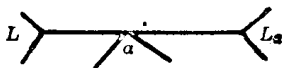
(5) 包晶转变  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ ;



(6) 包析转变  $\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$ ;



(7) 合晶转变  $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$ ;



使用复杂相图时,首先要熟悉单相区中所标的相。然后找出各三相区,并弄清具体三相平衡转变的类型。

相图反映的是平衡条件下合金中的相,而实际生产条件下常发生不平衡转变。使用相图时必须加以注意。不平衡凝固的结果会使:(1) 匀晶转变产物出现晶内偏析;(2) 共晶系中出现伪共晶及不平衡共晶;(3) 包晶转变不充分。

## 本章重要名词

|       |      |       |
|-------|------|-------|
| 相     | 合金系  | 组元    |
| 相律    | 自由度  | 表象点   |
| 相区    | 杠杆定律 | 匀晶转变  |
| 共晶转变  | 包晶转变 | 共析转变  |
| 偏晶转变  | 熔晶转变 | 合晶转变  |
| 包析转变  | 晶内偏析 | 均匀化退火 |
| 初生相   | 先共晶相 | 溶解度曲线 |
| 次生相   | 共晶体  | 伪共晶   |
| 不平衡共晶 | 离异共晶 | 共生区   |

## 习 题

1. 什么是合金相图?它反映了一些什么关系?利用它能解决哪些问题?
2. 决定合金平衡状态的变量有哪些?如何理解二元合金单相平衡时的二个自由度?三元合金单相平衡时自由度为3,这三个变量指的是什么?
3. 含铜55%及60%的铜镍合金在1250°C都处于 $L + \alpha$ 二相平衡状态,试分别求出平衡条件下这两个合金在1250°C时 $L$ 和 $\alpha$ 的成分及它们的重量分数。

4. 结合铅-锡相图画出含锡 40% 的铅锡合金的冷却曲线示意图, 分别求此合金共晶转变结束后共晶组织和初生相、 $\alpha$  相和  $\beta$  相所占的重量分数。

5. 结合铂-银相图画出含银 25% 的铂银合金的冷却曲线示意图, 求此合金包晶转变结束后  $\alpha$ 、 $\beta$  二平衡相的重量分数。

6. 写出图 4-29 中各三相区内的相及发生的平衡转变的反应式。画出含锰 95% 的铜锰合金的冷却曲线示意图, 求这个合金在 800°C 时  $\beta$ -Mn 与  $\gamma$  的重量分数。

7. 写出铁钛相图(图 4-40) 中二相区内的相及图中各三相区内发生的平衡转变的反应式。画出含钛 60% 的铁钛合金的冷却曲线示意图。

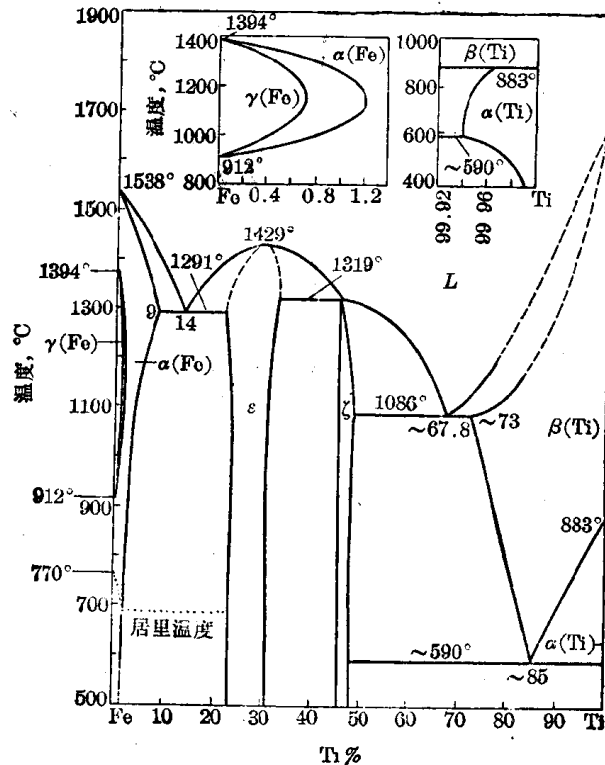


图 4-40 Fe-Ti 相图

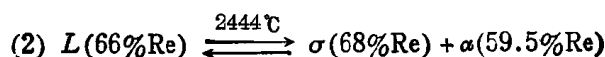
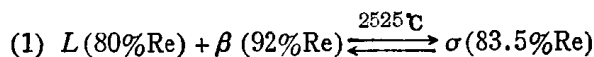
8. 铜铝相图的富铜端和铜锡相图分别如图 4-41 与 4-42 所示。问:

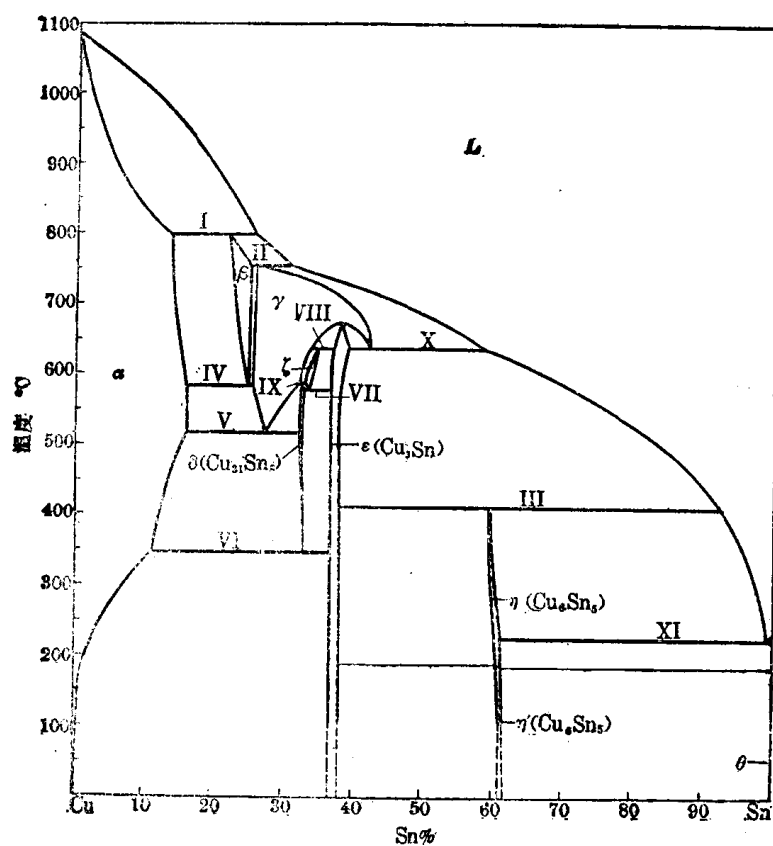
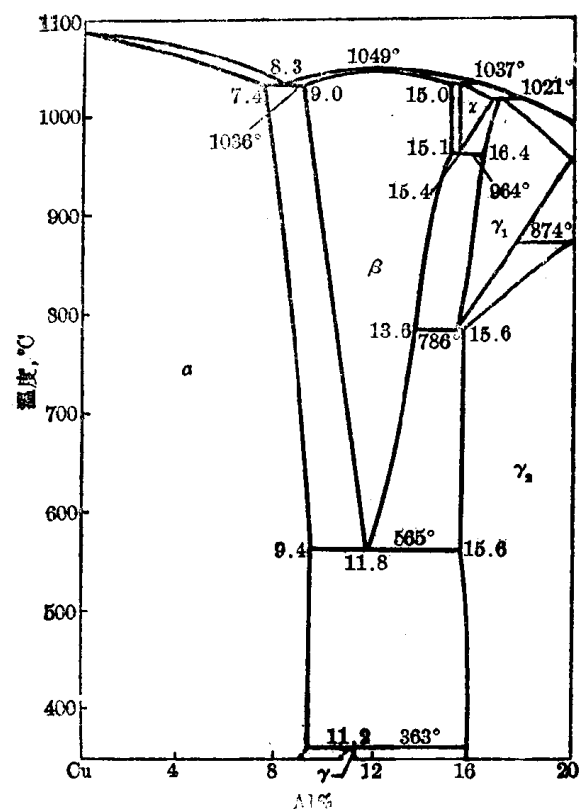
(a) 铜锡系在平衡状态下可形成几种固溶体和几种中间相?

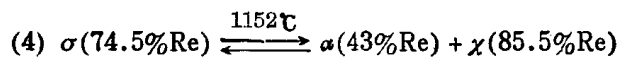
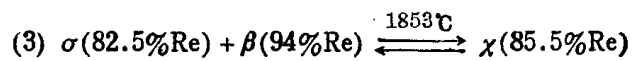
(b) 这两个相图各表示了几个恒温转变? 写出它们的反应式并指出它们的性质。

9. 根据下列试验结果绘制概略的  $AB$  二元系共晶相图: 组元  $A$  的熔点为 1000°C,  $B$  的熔点为 700°C。含  $B$  25% 的合金在 500°C 凝固完毕, 并由  $73\frac{1}{3}\%$  的先共晶  $\alpha$  与  $26\frac{2}{3}\%$  的  $(\alpha + \beta)$  共晶体组成。含  $B$  50% 的合金在 500°C 凝固完毕后则由 40% 先共晶  $\alpha$  与 60%  $(\alpha + \beta)$  共晶体组成, 而此合金中  $\alpha$  相的总量为 50%。

10. 根据下列数据绘制概略的钼铼相图: 钼的熔点为 2623°C; 铼的熔点为 3186°C。以  $\alpha$  表示钼基固溶体,  $\beta$  表示铼基固溶体。钼和铼可形成中间相  $\sigma$  和  $\chi$ , 它们的分子式依次为  $Mo_{43}Re_{57}$  和  $Mo_{23}Re_{77}$ 。钼铼具有下列恒温反应:







11. 有两种成分不同的 Pt-Ag 合金, 室温下同样具有  $\alpha + \beta$  两相组织, 试根据显微组织估计这两种合金的成分范围并说明理由。

### 参 考 文 献

- [1] Haasen, P., *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, 1978
- [2] ASM, *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 8
- [3] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980
- [4] 约翰·D·费豪文, 物理冶金学基础, 卢光照、赵子伟译, 上海科学技术出版社, 1980



## 第五章 铁 碳 系

钢和铸铁都是以铁为基的合金。从大约公元前 1500 年直到现在, 它们一直都是人类社会中最重要金属材料。这是因为:

- (1) 地壳中平均含铁 4.2%, 储量集中, 易于开采, 而且容易从矿石还原成金属。
- (2) 铁的熔点为  $1538^{\circ}\text{C}$ , 许多热激活过程可在不太高的温度下进行, 而这些过程在室温下却进行得很慢。
- (3) 铁的强度和塑性配合得比较好。
- (4) 铁有两个同素异构体。在以铁为基的合金中, 可以获得多种组织, 因而各种性能的变化范围都很宽。
- (5) 铁在  $770^{\circ}\text{C}$  以下具有铁磁性。

钢和铸铁除含铁以外, 还含有许多有意或无意地加入的其它元素, 在这些元素中最重要的是碳。学习铁碳系对于了解钢和铸铁这类最重要的金属材料是十分必要的。本章着重讨论铁碳相图及其应用, 并适当介绍有关碳素钢和铸铁的一些基本知识。

### 第一节 纯 铁

铁是周期表上的第 26 个元素, 属于过渡族金属。在一个大气压下, 它于  $1538^{\circ}\text{C}$  熔化,  $2738^{\circ}\text{C}$  气化。它在  $20^{\circ}\text{C}$  时的密度是  $7.87\text{ g/cm}^3$ , 原子量为 55.85。铁原子外层电子的组态是  $3d^64s^2$ , 它的  $K$ 、 $L$  壳层和  $M$  层中的  $s$  和  $p$  次层都是被填满的。

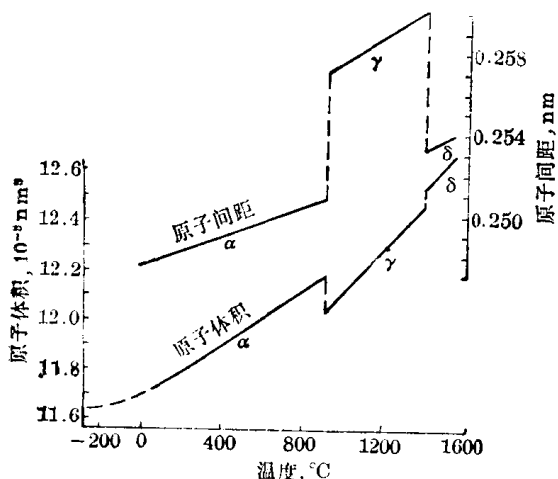


图 5-1 纯铁原子间距与原子体积和温度间的关系

#### 一、纯铁的多型性

纯铁在  $1538^{\circ}\text{C}$  凝固为体心立方的  $\delta$  铁。继续冷却时, 在  $1394^{\circ}\text{C}$  转变为面心立方的  $\gamma$  铁, 然后在  $912^{\circ}\text{C}$  又转变为体心立方的  $\alpha$  铁。发生这些多型性转变时都有热效应。

纯铁的这三种同素异构体中,  $\alpha$  铁和  $\delta$  铁都具有体心立方结构, 而且  $\delta$  铁的性能数值都位于  $\alpha$  铁的性能-温度曲线的外延线上 (图 5-1), 因此通常把  $\alpha$  铁和  $\delta$  铁看作是同一个相。

从周期表上看, 铁位于第四周期。在它的左方,  $3d$  次层中电子缺得较多的  $\beta$ -Ti、V、Cr 和  $\delta$ -Mn 都具有体心立方结构; 而在它的右方,  $3d$  次层中电子充填较满的  $\beta$ -Co、Ni 和 Cu 则都是面心立方结构。铁正好位于这两类元素之间。

## 二、 $\alpha$ 铁和 $\gamma$ 铁的结构

体心立方的  $\alpha$  铁在  $20^{\circ}\text{C}$  时点阵常数为  $0.28663\text{ nm}$ 。由此可求得其最近原子间距为  $0.24821\text{ nm}$ ，原子半径为  $0.12410\text{ nm}^*$ 。四面体间隙半径为  $0.03596\text{ nm}$ ，八面体间隙半径为  $0.01862\text{ nm}$ 。

面心立方的  $\gamma$ -铁在  $950^{\circ}\text{C}$  时点阵常数为  $0.36563\text{ nm}$ 。由此可以求得其最近原子间距为  $0.25850\text{ nm}$ ，原子半径为  $0.12925\text{ nm}^*$ 。四面体间隙半径为  $0.02908\text{ nm}$ ，八面体间隙半径为  $0.05350\text{ nm}$ 。

## 三、纯铁的性能与应用

根据杂质含量和晶粒度的不同，纯铁的力学性能大致在下列范围之内： $\sigma_b = 176 \sim 274\text{ MN/m}^2$ ， $\sigma_{0.2} = 98 \sim 166\text{ MN/m}^2$ ， $\delta = 30 \sim 50\%$ ， $\psi = 70 \sim 80\%$ 。HB =  $50 \sim 80$ ， $a_k = 1.5 \sim 2\text{ MN}\cdot\text{m/m}^2$ 。纯铁很少用作结构材料。这一方面是由于它强度不高，另一方面是制取纯铁的成本远大于钢。

纯铁的用途主要是作为电工材料。工业上炼制的电工纯铁和工业纯铁具有高的磁导率，可用于各种铁芯。

## 第二节 碳与铁碳合金中的相

### 一、碳

碳的原子序数为 6，原子量为 12.01，原子半径  $0.077\text{ nm}$ ， $20^{\circ}\text{C}$  时的密度为  $2.25\text{ g/cm}^3$ 。在自然界中，碳以石墨和金刚石两种形态存在。在铁碳合金中碳不会以金刚石形态存在。石墨具有成层的结构（图 5-2）。六方层中的近邻原子间距为  $0.142\text{ nm}$ ，层间距为  $0.340\text{ nm}$ 。碳原子在六方层中具有很强的共价键，层与层之间则系较弱的金属结合，因此石墨很容易沿着这些层发生滑动。它的空间点阵属于六方晶系，每个阵点含四个原子， $a = 0.246\text{ nm}$ ， $c = 0.670\text{ nm}$ 。石墨的硬度很低，只有  $3 \sim 5\text{ HB}$ ，而塑性几乎接近于零。铁碳合金中的石墨常用符号  $G$  或  $C$  表示。

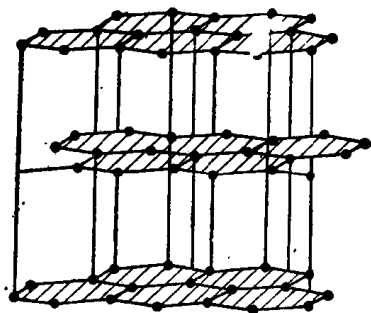


图 5-2 石墨的晶体结构

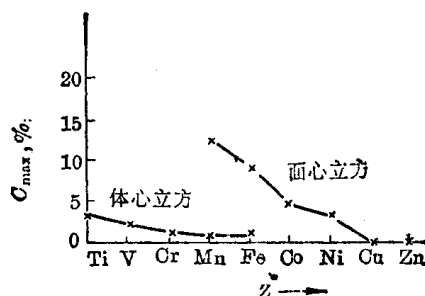


图 5-3 碳在第四周期过渡族金属中的最大溶解度

### 二、碳在铁中的固溶体

碳的原子半径较小，在  $\alpha$  铁及  $\gamma$  铁中均可进入铁原子间的间隙而形成间隙固溶体。

\* 文献中给出的铁原子半径一般为  $0.127\text{ nm}$ 。

在第四周期的体心立方过渡族金属中,  $\alpha$  铁的溶碳能力最小(图 5-3), 最大溶解度只有 0.0218% (重量), 发生在 727°C。在 727°C 以下, 碳在  $\alpha$ -铁中的溶解度可按式(5-1)估算。

$$C^w/o(T) = 2.55 \exp(-9700/RT) \quad (5-1)$$

碳在  $\alpha$  铁中形成的间隙固溶体叫做铁素体, 常用符号  $F$  或  $\alpha$  表示。它的性能与纯铁相差无几, 居里点也是 770°C。

$\gamma$  铁的原子间隙较  $\alpha$  铁大, 因此碳在  $\gamma$  铁中的溶解度也比较大。最大溶解度为 2.11% (重量)。 $\gamma$  铁中的八面体间隙大于其四面体间隙, 一般认为碳在  $\gamma$  铁中形成间隙固溶体时, 是进入八面体间隙的。这种固溶体叫做奥氏体, 常用符号  $A$  或  $\gamma$  表示。

碳在奥氏体中的最大溶解度如以原子百分数表示, 大约为 9%, 即铁原子与碳原子之比大约为 10:1。面心立方晶胞中有 4 个铁原子和 4 个八面体间隙。这就是说, 即便达到最大溶解度, 也只是平均每 2.5 个晶胞中才有一个八面体间隙被碳原子所占据。

奥氏体塑性很好, 具有顺磁性。

### 三、渗碳体\*

在铁碳合金中, 铁和碳可以形成间隙化合物  $Fe_3C$ , 其中含碳 6.69%, 称为渗碳体, 也可用符号  $C_m$  表示。

渗碳体属于正交晶系, 点阵常数为  $a = 0.4524 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5089 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6743 \text{ nm}$ 。

渗碳体晶胞内含有 12 个铁原子和 4 个碳原子, 符合  $Fe:C = 3:1$  的关系, 它们的位置如

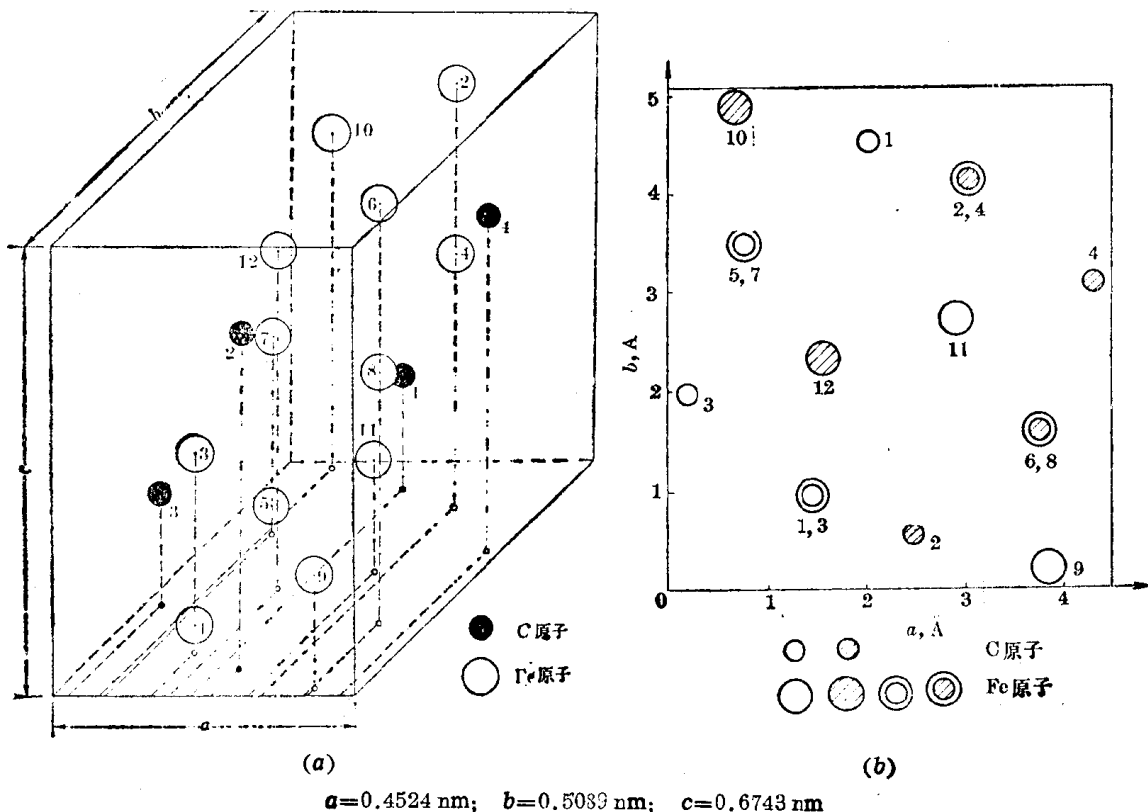


图 5-4 渗碳体晶胞中的原子配置

(a) 立体图: (b) 沿[001]方向的俯视图

\* 渗碳体的结构有好几种描述方法, 本书根据阿伦逊的资料<sup>[5-6]</sup>介绍。

图 5-4 所示。图 5-4(a) 是立体图, 为了更清楚地表明各个原子的位置, 将沿 [001] 方向的晶胞俯视图示于图 5-4(b)。图中较大的圆圈表示铁原子, 较小的圆圈表示碳原子。用双圈画的是 (x, y) 坐标完全相同, 但 Z 坐标不同的两个铁原子。用打剖面线和不打剖面线的办法表示 Z 坐标不同的铁、碳原子。渗碳体晶胞中的碳原子有两种 Z 坐标, 而铁原子有六种 Z 坐标。各个铁、碳原子的坐标 (以点阵常数为单位) 示于表 5-1。

表 5-1 渗碳体晶胞中铁、碳原子的坐标 (参阅图 5-4)

| 原子标号             | 原子坐标  |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|
|                  | X     | Y     | Z     |
| Fe <sub>1</sub>  | 0.328 | 0.186 | 0.063 |
| Fe <sub>2</sub>  | 0.672 | 0.814 | 0.937 |
| Fe <sub>3</sub>  | 0.328 | 0.186 | 0.437 |
| Fe <sub>4</sub>  | 0.672 | 0.814 | 0.563 |
| Fe <sub>5</sub>  | 0.172 | 0.636 | 0.063 |
| Fe <sub>6</sub>  | 0.828 | 0.314 | 0.937 |
| Fe <sub>7</sub>  | 0.172 | 0.636 | 0.437 |
| Fe <sub>8</sub>  | 0.828 | 0.314 | 0.563 |
| Fe <sub>9</sub>  | 0.852 | 0.036 | 0.25  |
| Fe <sub>10</sub> | 0.148 | 0.964 | 0.75  |
| Fe <sub>11</sub> | 0.648 | 0.536 | 0.25  |
| Fe <sub>12</sub> | 0.352 | 0.464 | 0.75  |
| C <sub>1</sub>   | 0.45  | 0.89  | 0.25  |
| C <sub>2</sub>   | 0.55  | 0.11  | 0.75  |
| C <sub>3</sub>   | 0.05  | 0.39  | 0.25  |
| C <sub>4</sub>   | 0.95  | 0.61  | 0.75  |

为了进一步阐明渗碳体的结构特征, 图 5-5(a) 画出了四个渗碳体晶胞沿 [001] 方向的俯视图。每个碳原子周围有六个铁原子, 这六个铁原子组成一个三角棱柱, 碳原子就位于这个三角棱柱的中心, 为了醒目, 将三角棱柱在投影时重合的三对棱边画成双虚线。这类三角棱柱之一单独示于图 5-5(b), 其中 9、11 两个铁原子和碳原子的 Z 坐标都是 0.25, 而 5、7 两个铁原子以及 1 和 3 两个铁原子的 X、Y 坐标相同; 1 和 5 两个铁原子以及 3 和 7 两个铁原子的 Z 坐标相同。这样的三角棱柱共有两层, 图 5-5(a) 中虚线连接的是下层, 而用点划线联接的则是上层。

三角棱柱角上的每个铁原子都属两个三角棱柱所共有, 每个三角棱柱实有  $6 \times \frac{1}{2} = 3$  个铁原子和一个碳原子。

作为一种中间相, 渗碳体具有很高的硬度, HV = 950~1050, 而塑性几乎为零。它在常温具有铁磁性, 居里点为 230℃。熔点为 1227℃ (计算值)。

#### 四、铁碳合金相图

渗碳体在热力学上是一个亚稳定的相, 而石墨才是稳定的相。由于石墨的表面能很大, 形核需要克服很高的能垒, 因此在一般条件下, 铁碳合金中碳的大部分总是和铁化合成渗碳体。不过在一定的条件下, 例如极为缓慢的冷却或加入某些合金元素使石墨的表面能降低,

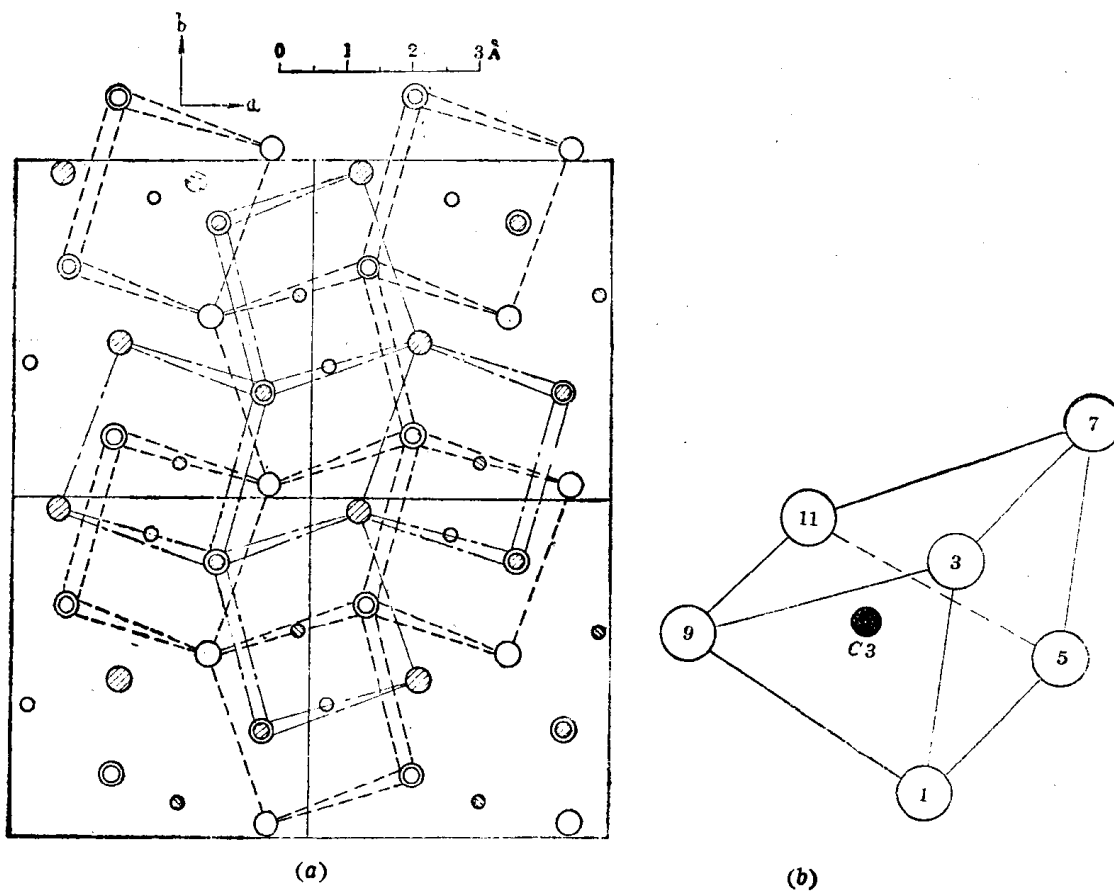


图 5-5 渗碳体晶胞中的三角棱柱

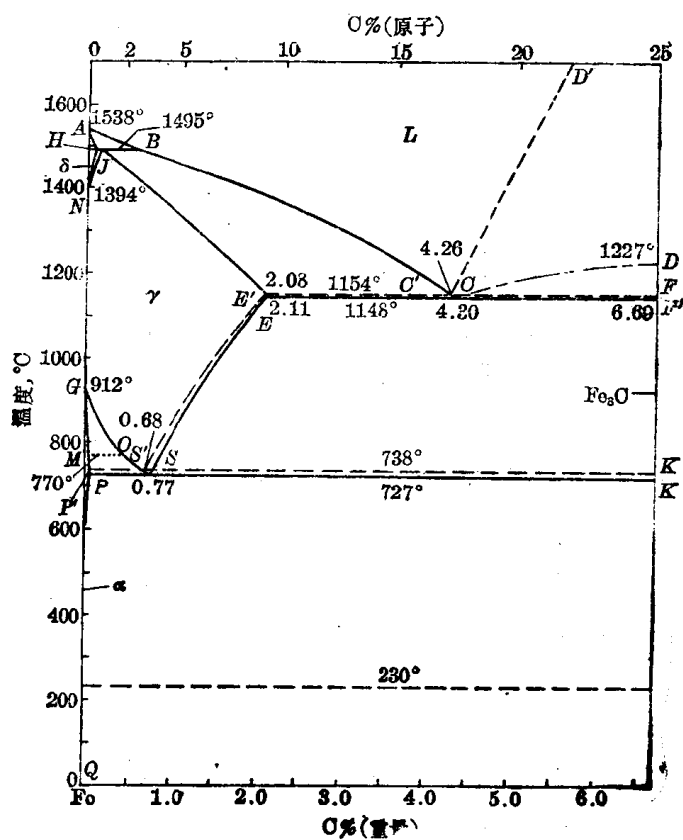


图 5-6 铁-碳合金相图

铁碳合金中的碳仍以石墨的形式存在。

这样一来,铁碳合金中的相平衡就有两种情况:一种是合金的液体、固溶体和渗碳体之间的亚稳平衡,另一种是合金的液体、固溶体和石墨之间的稳定平衡。与这两种情况相应,人们做出了两个铁碳合金相图。一个是亚稳定的铁-渗碳体合金相图,它实际上是亚稳定的铁碳合金相图的铁端部分,即  $C\% = 0 \sim 6.69\%$  的部分;另一个是稳定的铁-石墨合金相图,它从  $0\% C$  一直延伸到  $100\% C$ 。通常把这两个相图中碳含量相同的部分画在一起(图 5-6),用实线表示前者,虚线表示后者。无虚线部分(左端)属两个相图共有。

### 第三节 铁-渗碳体相图

这个相图的液相线为  $ABCD$ , 固相线为  $AHJECF$ 。五个单相区是:

$ABCD$  以上——液相区;

$AHNA$ —— $\delta$  固溶体区;

$NJESGN$ ——奥氏体区;

$GPQG$ ——铁素体区;

$DFKL$ ——渗碳体区。

七个两相区是:

$ABJHA$ ——液相 +  $\delta$  固溶体区;

$JBCEJ$ ——液相 + 奥氏体区;

$DCFD$ ——液相 + 渗碳体区;

$HJNH$ —— $\delta$  固溶体 + 奥氏体区;

$GSPG$ ——铁素体 + 奥氏体区;

$ECFKSE$ ——奥氏体 + 渗碳体;

$QPSKL$  以下——铁素体 + 渗碳体区;

两条磁性转变线:

$MO$ ——铁素体的磁性转变线;

过  $230^\circ C$  的虚线——渗碳体的磁性转变线;

三条水平线分别为:

$HJB$ ——包晶转变线;

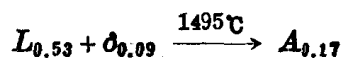
$ECF$ ——共晶转变线;

$PSK$ ——共析转变线。

下面围绕三条水平线分三个部分进行分析。

#### 一、包晶转变线

在  $1495^\circ C$  发生的包晶转变为



由相图不难看出,凡是含碳在  $0.09\%$  至  $0.53\%$  的合金,都将经历这一转变,而且不论它们在包晶转变前的历程如何,包晶转变后得到的组织都是单相奥氏体。

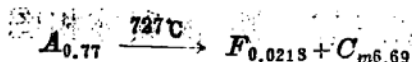
含碳  $< 0.09\%$  的合金在按匀晶转变凝固为单相  $\delta$  固溶体后, 继续冷却时将在  $NI$  与  $NI'$  线之间发生固溶体的多型性转变, 变为单相的奥氏体。

含碳  $0.53\%$  至  $2.11\%$  的合金, 在  $BC$  和  $JE$  线之间按匀晶转变凝固后得到的组织也是单相奥氏体。

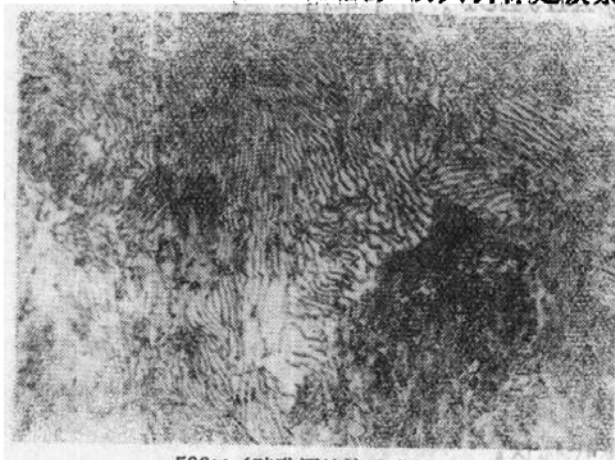
总之, 碳含量小于  $2.11\%$  的合金在冷却的历程中, 都可在一个温度区间得到单相的奥氏体组织。这类合金叫做钢。

## 二、共析转变线

在  $727^\circ\text{C}$  发生的共析转变为



共析点是相图上的  $S$  点, 转变产物共析体是铁素体与渗碳体的两相层片状机械混合物。这种



500× (硝酸酒精溶液腐蚀)

图 5-7 含碳  $0.77\%$  的铁碳合金缓冷后得到的珠光体

组织在制成金相试样后, 经过腐蚀的磨面呈现珍珠的光泽, 所以叫做珠光体。这种光泽的出现是由于试样表面的层状组织可作为可见光的衍射光栅。珠光体常用符号  $P$  表示。珠光体的光学金相组织示于图 5-7。

珠光体的碳含量为  $0.77\%$ , 其中共析铁素体  $F_p$  与共析渗碳体  $C_{mp}$  的重量百分数可由杠杆定律求得:

$$F_p = \frac{6.69 - 0.77}{6.69} \times 100\% = 88\%$$

$$C_{mp} = 100\% - F_p = 12\%$$

由此可见珠光体中的铁素体多而渗碳体少, 二者比重又相差不多, 所以珠光体组织中较厚的片是铁素体, 而较薄的片是渗碳体。在浸蚀金相试样时, 被腐蚀的是铁素体与渗碳体间的相界面, 但在一般光学金相显微镜下, 由于放大倍数不足, 渗碳体两侧的界面有时不能分辨, 看起来合成了一条黑线。珠光体组织中片层排列方向相同的领域叫做一个珠光体领域或叫珠光体团。相邻珠光体团的片层取向不同。在显微镜下, 不同珠光体团的片层粗细不同, 主要是由于它们的取向不同所致。同一珠光体团中的铁素体和渗碳体之间具有一定的位向关系。在共析铁碳合金中这一关系是

$$\begin{cases} (001)_{cm} \parallel (5\bar{2}1)_f \\ [100]_{cm} \text{ 与 } [1\bar{3}1]_f \text{ 差 } 2.6^\circ \\ [010]_{cm} \text{ 与 } [11\bar{3}]_f \text{ 差 } 2.6^\circ \end{cases} \quad (5-2)$$

含碳  $0.0218\%$  至  $0.77\%$  的合金叫亚共析钢。这类合金的单相奥氏体在冷却到  $GS$  线时, 开始析出铁素体。随着冷却过程的进行, 铁素体量将越来越多, 其碳含量沿  $GP$  线变化, 而剩余奥氏体将越来越少, 其碳含量沿  $GS$  线变化, 冷却到  $727^\circ\text{C}$  时, 剩余奥氏体的碳含量达到  $0.77\%$ , 于是发生共析转变, 变为珠光体。在共析转变前, 从奥氏体中析出的铁素体叫先共析铁素体。由于奥氏体的晶界与晶粒内部相比具有较高的能量, 先共析铁素体在缓冷时是在奥氏体晶界上形核。在碳含量较低的亚共析钢中, 它们一般等轴长大成块状。亚共

析钢中先共析铁素体的析出和珠光体的形成可由图 5-8 示意说明。先共析铁素体的形貌及其分布如图 5-9 所示。

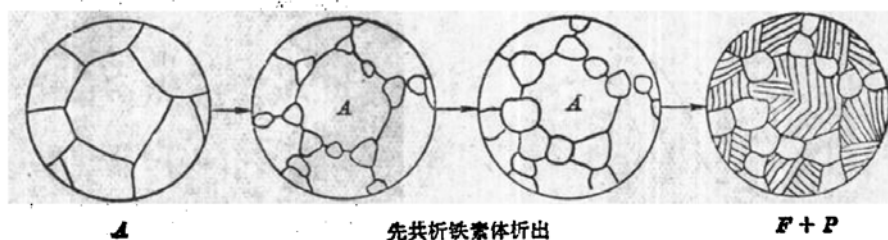


图 5-8 缓冷时亚共析钢在固态下的转变示意图

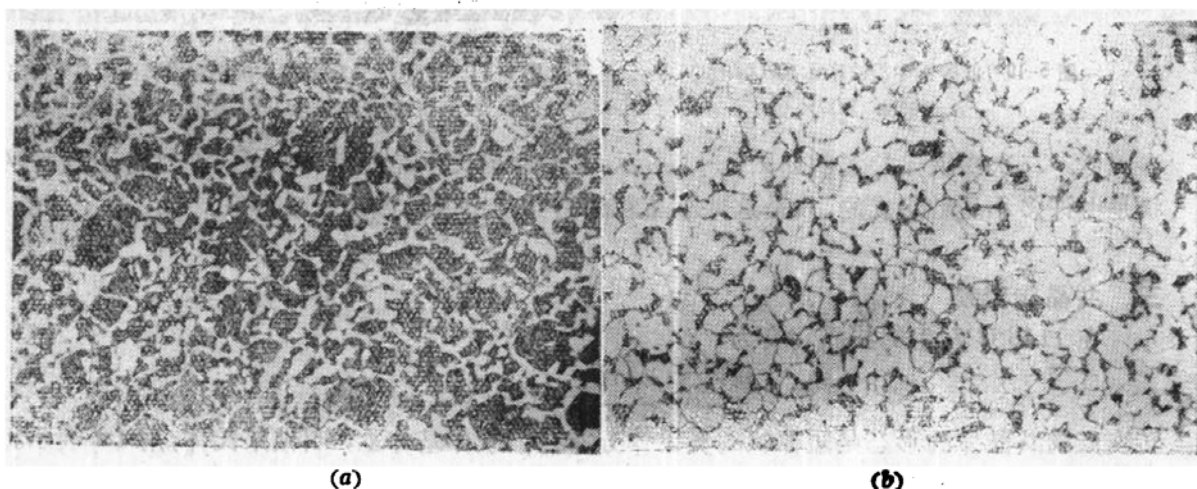


图 5-9 亚共析钢的显微组织

(a) 含碳 0.55% 的亚共析钢缓冷后的显微组织 100× (b) 含 0.20% 碳的亚共析钢缓冷后的组织 200×  
(白色为先共析铁素体, 黑色为珠光体)

所有亚共析钢在缓冷到室温后均由先共析铁素体与珠光体组成。合金的碳含量越低, 先共析铁素体越多。它们之间的关系可由式(5-3)给出。

$$F\% = \frac{0.77 - C\%}{0.77 - 0.0218} \quad (5-3)$$

碳含量接近共析成分时, 较少的先共析铁素体可构成连续或断续的网络(图 5-9(a))。

如果合金的碳含量小于 0.0218%, 奥氏体将在  $GS$  与  $GP$  线之间发生固溶体的多型性转变, 全部变为铁素体。而如碳含量在  $P$  点与  $Q$  点之间, 则铁素体在冷却时将从  $PQ$  线开始沿晶界析出渗碳体。这种由于碳在铁素体中的溶解度下降, 冷却时从铁素体中析出的渗碳体叫做三次渗碳体, 其显微组织形貌如图 5-10 所示。当碳含量为 0.0218% 时, 三次渗碳体的含量达到最大值, 这一含量可借杠杆定律求得。

$$C_{mIII} = \frac{0.0218}{6.69} \times 100\% = 0.33\%$$

碳含量在 0.77% 至 2.11% 的合金叫过共析钢。这类合金在从单相奥氏体状态缓慢冷却到共析温度 727°C 以前, 将从  $SE$  线开始沿奥氏体晶界析出先共析渗碳体。 $SE$  线是碳在奥氏体中的溶解度曲线, 它表明碳在奥氏体中的溶解度在 1148°C 以下随温度的降低而下降。这种由于碳在奥氏体中溶解度下降而冷却时从奥氏体中析出的先共析渗碳体叫做二次



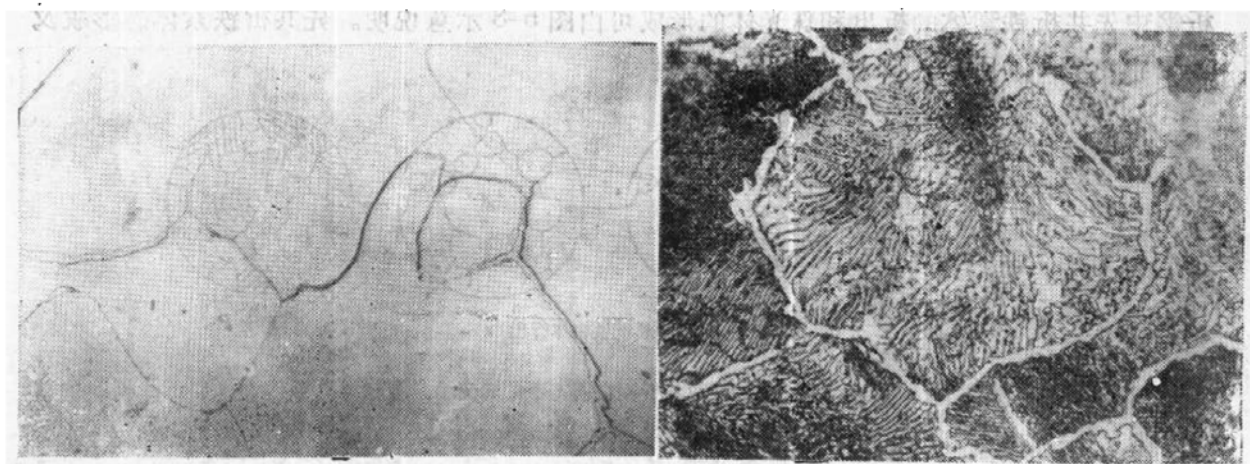


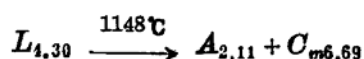
图 5-10 低碳钢中沿铁素体晶界析出的  
三次渗碳体 400×

图 5-11 含 1.20% 碳的过共析钢中沿奥氏体晶界析出  
的二次渗碳体(白色) 500×(硝酸酒精溶液腐蚀)

渗碳体。二次渗碳体的形貌如图 5-11 所示,它沿原奥氏体晶界呈网状分布。实际上这种网状是由许多小晶粒组成的,只是这些小晶粒的晶界难于用浸蚀剂显示出来。

### 三、共晶转变线

在 1148°C 发生的共晶转变为



转变产物共晶体的形态是短棒状的奥氏体分布在渗碳体基体上,叫做莱氏体,用  $L_d$  表示。莱氏体中奥氏体与渗碳体的相对含量也可用杠杆定律求出:

$$A_{2.11} = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 52\%$$

$$C_{6.69} = 100\% - 52\% = 48\%$$

碳含量在 2.11% 至 4.30% 范围内的合金按亚稳系统冷却时都会发生这种共晶转变,这类合金叫做铸铁,组织中都含有莱氏体,并因断口呈银白色而叫做白口铸铁。

莱氏体在 1148°C 以下继续冷却时,由于碳在奥氏体中的溶解度下降,二次渗碳体将从莱氏体中的奥氏体析出,并使奥氏体的碳含量下降。由于共晶奥氏体的颗粒比较细小,且被共晶渗碳体包围,因此析出的二次渗碳体往往依附在共晶渗碳体上长大。二次渗碳体的析出一直延续到 727°C,此时奥氏体的碳含量降至 0.77%,而且在莱氏体中所占重量百分数变为

$$A_{0.77} = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 40.4\%$$

这就是说,从 1148°C 到 727°C,莱氏体中的奥氏体从 52% 减少到 40.4%,即在这个温度区间析出了  $52\% - 40.4\% = 11.6\%$  的二次渗碳体。

接着,这 40.4% 的奥氏体转变为珠光体。这样,在 1148°C 由  $A_{2.11}$  与  $C_{6.69}$  组成的莱氏体冷到 727°C 以下就变成了共晶渗碳体、二次渗碳体和珠光体组成的混合物。但因共晶渗碳体和二次渗碳体往往难于分辨,因此在显微镜下就成了珠光体分布在共晶渗碳体基体上构成的组织。由于这种组织保留了高温下共晶转变产物的形貌特征,因此称为变态莱氏

体，用符号  $L'_2$  表示。图 5-12 给出这种莱氏体的显微组织照片。

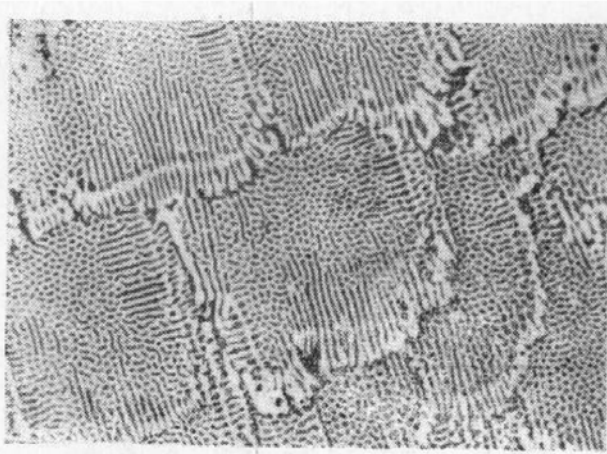


图 5-12 室温下的莱氏体组织 100×(白色基体是渗碳体，黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体，每个共晶领域清晰可见)

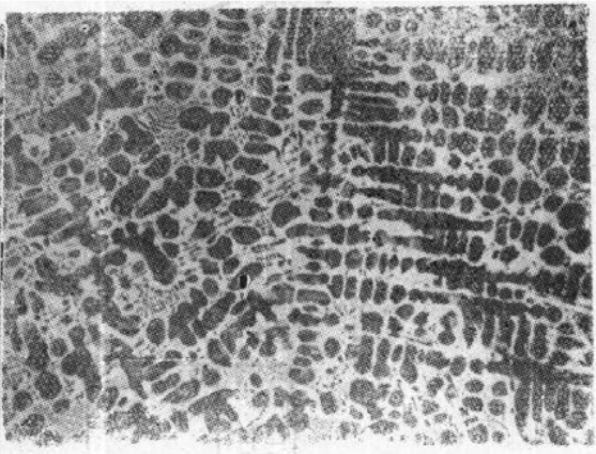


图 5-13 亚共晶白口铁的组织 100×(树枝状先共晶奥氏体(珠光体)和莱氏体。二次渗碳体难以分辨。硝酸酒精溶液浸蚀)

碳含量在 2.11% 至 4.30% 范围内的合金叫亚共晶白口铸铁。这类合金由液体凝固时，从  $BC$  线开始析出先共晶奥氏体，然后剩余液体在共晶温度转变为莱氏体。先共晶奥氏体一般具有树枝晶的形貌。值得指出的是在共晶温度  $1148^{\circ}\text{C}$  与共析温度  $727^{\circ}\text{C}$  之间，先共晶奥氏体和共晶奥氏体中的碳含量都将从 2.11% 降至 0.77%，并析出二次渗碳体，随后又都在  $727^{\circ}\text{C}$  转变为珠光体。亚共晶白口铸铁的显微组织如图 5-13 所示。

碳含量为 4.30~6.69% 的合金叫过共晶白口铸铁。这类合金冷却时，在发生共晶转变之前，先共晶渗碳体将由  $CD$  线开始从液体中析出。先共晶渗碳体呈板片状，也称为初次渗碳体(图 5-14)。

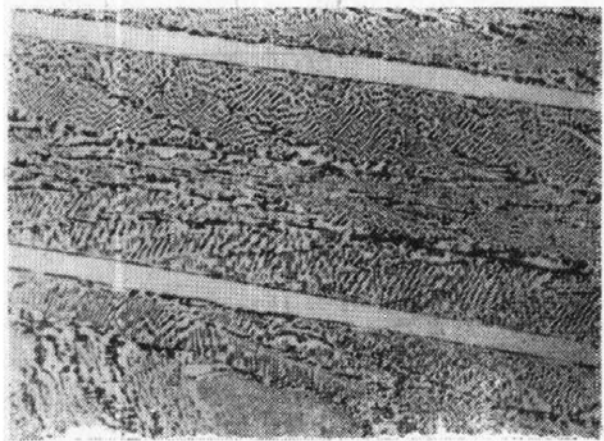


图 5-14 过共晶白口铸铁的显微组织 100×

#### 四、按组织分区的铁-渗碳体相图

根据以上对铁碳合金组织转变过程的分析，可将铁-渗碳体相图中  $A + \text{Fe}_3\text{C}$  和  $F + \text{Fe}_3\text{C}$  两个二相区按组织进行标注，如图 5-15 所示。这样的相图在实践中用起来更加方便。

### 第四节 铁-石墨相图

图 5-6 表明，这种相图的液相线是  $ABC'D'$ ，固相线是  $AHJE'C'F'$ 。与铁-渗碳体相图不同的是，在铁-渗碳体相图中所有析出渗碳体的线、点。在铁-石墨相图中除位置有所改

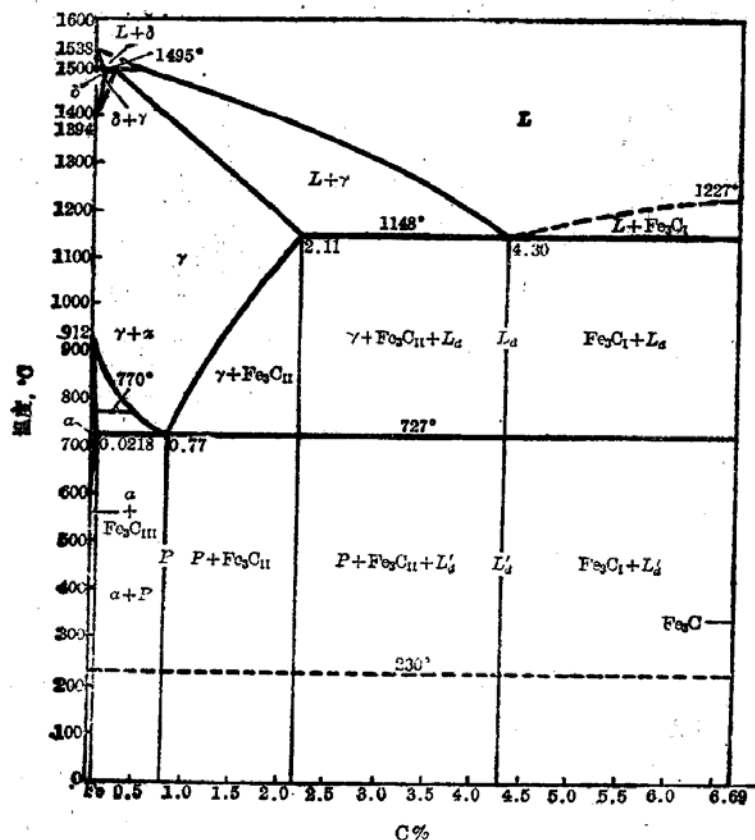


图 5-15 按组织标注的 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图



图 5-16 一个奥氏体-石墨共晶团

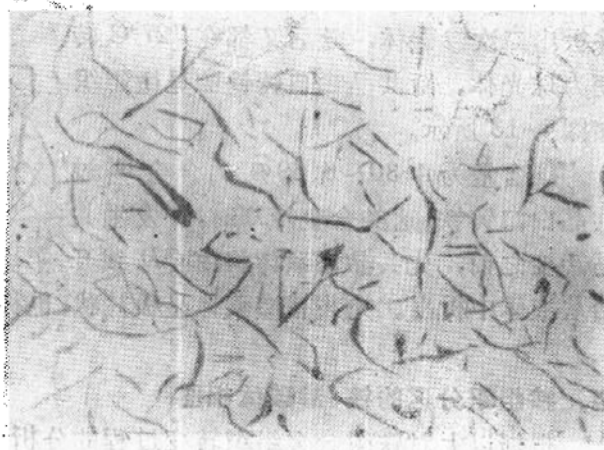


图 5-17 铁碳合金按稳定系统凝固后的共晶石墨片  
(未浸蚀) 100×

变之外,都是析出石墨。即  $C'D'$  线析出初次石墨、 $E'S'$  线析出二次石墨。在  $E'C'F'$  线通过共晶转变形成的共晶体是奥氏体与片状石墨组成的团状组织, 即一个共晶领域是一个奥氏体-石墨共晶团, 其示意图如图 5-16 所示。在由许多奥氏体-石墨共晶团组成的金相试样中, 石墨呈灰色的条状 (图 5-17)。若将试样用 10% HCl 酒精溶液进行深腐蚀, 用扫描电子显微镜就可以观察到石墨的空间形态 (图 5-18)。由此可以证实, 在一个共晶领域内石墨片都是

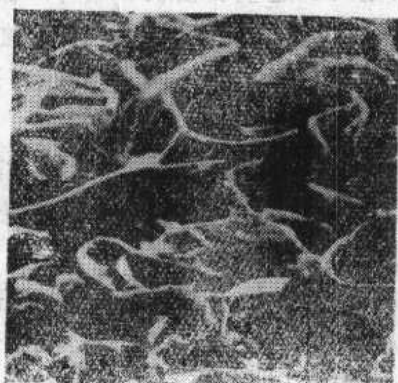


图 5-18 铁碳合金按稳定系统凝固后的共晶石墨片  
(10%盐酸酒精溶液深腐蚀后的扫描电镜像)



图 5-19 接近共晶成分的铁碳合金按稳定系统凝固后得到的铁素体加石墨组织 100×  
(硝酸酒精溶液浸蚀。注意共晶石墨片的四周有许多细小片状的二次石墨与共析石墨)

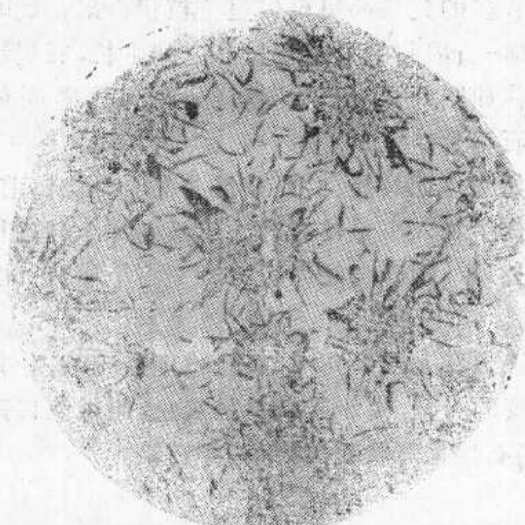


图 5-20 铁碳合金按稳定系统凝固后,菊花状的B型共晶石墨(未浸蚀) 100×



图 5-21 过共晶合金按稳定系统凝固后,粗大的C型初次石墨与细小的共晶石墨 100×



图 5-22 过共晶合金中呈星状分布的 $\pi$ 型初次石墨 100×

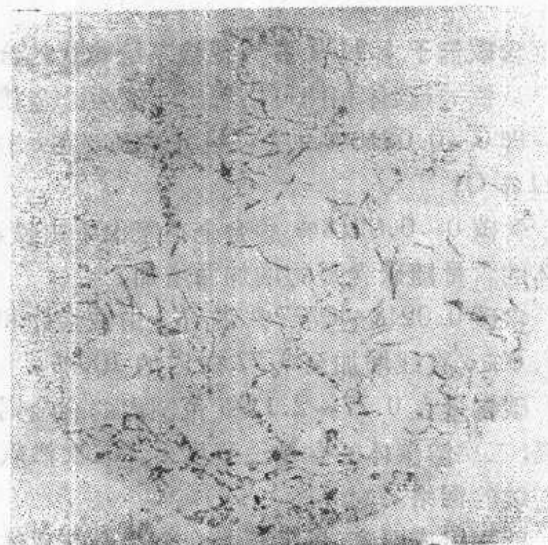


图 5-23 亚共晶合金中,在先共晶奥氏体的树枝晶间形成的共晶石墨(D型) 100×

互相连接成多枝状的。光学显微镜下观察到的条状石墨乃是这些多枝状石墨片的截面。

在  $P'S'K'$  线上得到的共析组织则是由铁素体与石墨组成，石墨呈点状分布在铁素体基体上。但在含碳大于 2.08% 的合金中，二次石墨和共析石墨一般都依附在共晶石墨上生长。最后得到的组织是片状石墨加铁素体(图 5-19)。

接近共晶成分的铁碳合金按稳定系统凝固后，得到的共晶石墨可有两种金相形貌，一种如图 5-19 所示是无方向性均匀分布 (A 型)，另一种是片状与点状石墨聚集成菊花状分布 (B 型)，如图 5-20 所示。一朵菊花所占据的区域就是一个共晶领域。

当合金的碳含量大于 4.25% 时，凝固后的组织中将含有初次石墨，这种初次石墨可呈粗大的片状(图 5-21)，称为 O 型分布。也可呈星状分布(图 5-22)称为 F 型分布。

碳含量在 2.08% 至 4.25% 范围内的亚共晶合金，如果碳含量偏低，则在共晶转变之前将有较多的先共晶奥氏体呈树枝状析出，此时奥氏体-石墨共晶只能在枝晶之间生长，石墨形貌往往如图 5-23 所示。这样分布的石墨叫做 D 型石墨\*。

如果在亚共晶、共晶或过共晶合金浇铸前，向液体中加入少量镁或稀土元素并加入硅进行变质处理，则合金凝固后的石墨将呈球状 (图 5-24)。

碳含量大于 2.08% 并按稳定系统发生共晶转变的合金，由于其断口呈灰色，叫做灰口铸铁，当石墨呈球状时，称为球墨铸铁。

图 5-24 加镁处理的铁碳合金中的球状石墨 100×

## 第五节 铁-碳合金的成分、组织与性能间的关系

### 一、含碳低于 2.11% 并按亚稳系统转变的合金

从铁-渗碳体相图可以看出，这类合金按照它们在室温下的组织，可分为三个成分范围，即 0~0.0218% C (忽略室温下碳在  $\alpha$  铁中的溶解度)，0.0218~0.77% C 和 0.77~2.11% C。

含碳 0~0.0218% 的合金在室温下由铁素体与沿晶界分布的三次渗碳体组成，三次渗碳体的含量随碳含量的增加而增加。

含碳 0.0218~0.77% 的合金由铁素体和珠光体组成，其中珠光体含量由含碳 0.0218% 时的 0%，直线增加至 0.77% 时的 100%。

碳含量在 0.77~2.11% 范围内的合金则由珠光体和二次渗碳体组成。随着碳含量的增高，二次渗碳体的含量逐渐增多。二次渗碳体沿奥氏体晶界析出，当数量足够多时便会形成连续的网络。

就相组成而言，以上三类合金都由铁素体与渗碳体组成。随着碳含量的增加，渗碳体量

\* 当碳含量趋近下限时，分布在先共晶奥氏体枝晶间的石墨片更细更少，叫做 E 型石墨。



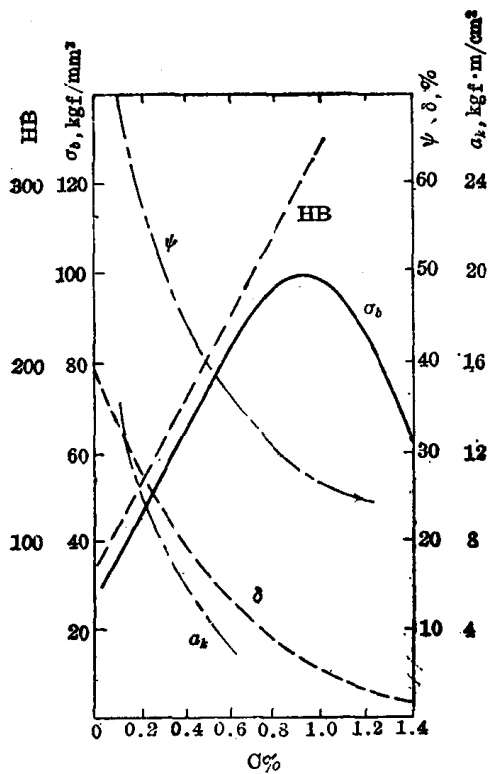


图 5-25 碳含量对缓冷钢的力学性能的影响

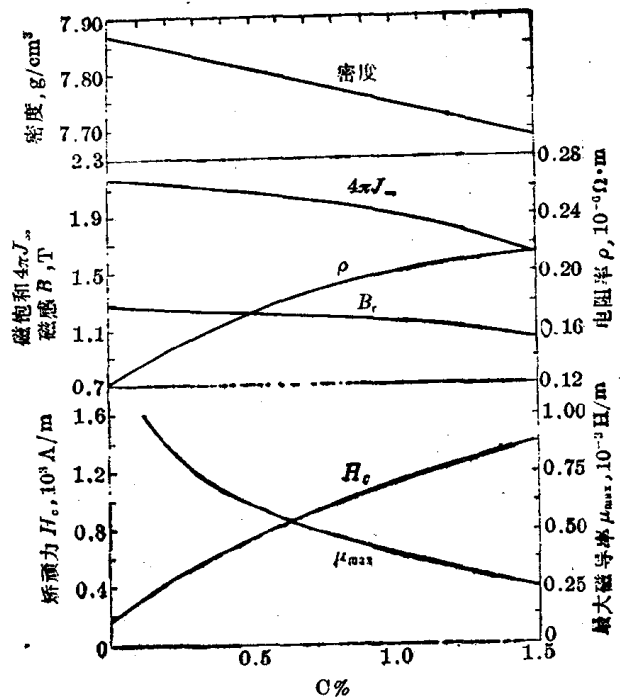


图 5-26 碳含量对缓冷钢的某些物理性能的影响

逐渐增多。根据合金的性能大体上是其组成相性能的算术平均值这一规律，铁碳合金的各项性能与碳含量之间大致都具有直线关系。碳含量对缓冷钢的力学性能与某些物理性能的影响示于图 5-25 与图 5-26。这里需要解释的是抗拉强度  $\sigma_b$  在碳含量接近 1.0% 时出现峰值。这是由于脆性的二次渗碳体在碳含量高于 1% 时会形成连续的网络，使钢的脆性大增，因而在用拉伸实验测定其强度时，会在脆性的二次渗碳体处出现早期的裂纹并发展至断裂，使抗拉强度随之降低。

含有较多自由铁素体的低碳钢，其拉伸曲线具有明显的上、下屈服点(图 5-27 中的曲线 a)。如果在超过下屈服点以后卸载并立即重新加载进行试验，试样将发生弹性变形直到第一次的卸载点为止，在其后发生塑性变形时，不出现屈服点，如图 5-27 中的曲线 b 所示。如在卸载后放置一段时间或在 200°C 左右短时间加热后再试验，则屈服点将重新出现，并伴随着屈服应力的提高，如图 5-27 中的曲线 c 所示。这个现象叫做应变时效。应变时效发生时， $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$ 、HB 增高，而塑性、韧性下降，冷脆倾向增大。一般认为应变时效是一种有害的现象。

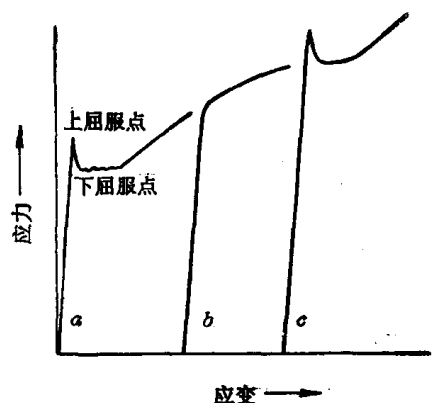


图 5-27 应变时效的示意图

## 二、含碳 2.11~6.69% 并按亚稳系统转变的合金

这类合金的组织中至少含有总量为 31.5% 的渗碳体，并以含有莱氏体为其特征。

碳含量由 2.11% 增至 4.3% 时，莱氏体含量由 0% 增至 100%。进一步增高碳含量至

6.69%，则莱氏体含量又由 100% 减至 0%，但初次渗碳体却相应地由 0% 增至 100%。由于渗碳体很脆，而莱氏体又是以渗碳体为基体的共晶体，因此所有这类合金都具有很大的脆性。但是，合金的硬度和耐磨性都很高，在某些条件下可用于表面要求高硬度和耐磨性良好的零件如犁铧、火车轮圈、轧辊、球磨机磨球等。

### 三、按稳定系统转变的合金

按稳定系统转变后，所有合金在室温下均由铁素体和石墨组成。尽管石墨的数量、形貌、大小与分布可因碳含量不同而不同，但这类合金的强度和塑性都很低。这是因为铁素体本来是个强度低而塑性高的相，而石墨本身几乎没有机械强度，由这样两种相组成混合物时，石墨的存在一方面减少了铁素体承受机械载荷的有效断面积，另一方面又由于石墨呈片状形态存在时所具有的尖端效应造成应力集中，使合金的塑性丧失殆尽。

实际上含碳低于 2.11% 的合金在一般情况下都是按照亚稳系统转变的。

对含碳高于 2.08% 的合金，在实际应用中是把成分控制在共晶或亚共晶范围内，并使其在高温区按稳定系统凝固与转变，得到共晶与二次石墨；而在低温区按亚稳系统转变得得到珠光体(图 5-28)。这样的灰口铸铁具有较高的强度和耐磨性，但塑性仍然很低。灰口铸铁的优点是具有优良的吸振性，而且铸造性能和切削加工性良好，在生产中应用很广。如果通过变质制成石墨呈球状分布的球墨铸铁，其力学性能将接近钢的水平。

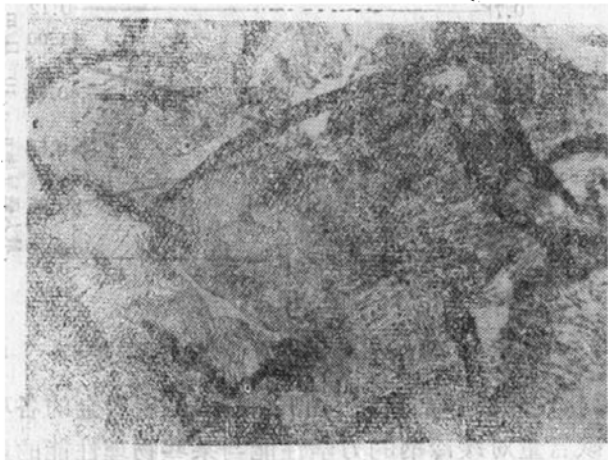


图 5-28 由石墨加珠光体组成的灰口铸铁组织 500×

## 第六节 钢中的杂质

由于原料和冶炼工艺的限制，实际使用的钢中都含有  $\leq 0.4\%$  Si、 $\leq 0.8\%$  Mn、 $\leq 0.07\%$  S、 $\leq 0.09\%$  P 以及微量的气体元素氧、氮、氢等。其中硅和锰是在钢的冶炼过程中必须加入的脱氧剂，而硫、磷、氧、氮、氢等则是从原料或大气中带来而在冶炼时不能去净的杂质。这些元素的存在对于钢的组织 and 性能都有一定的影响。

### 一、硅和锰

在钢脱氧时，硅和锰可把  $\text{FeO}$  还原成铁，并形成  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$ 。锰还可与钢液中的硫形成硫化锰。这些反应产物大部分进入炉渣，小部分残留钢中成为非金属夹杂物。

脱氧剂中的硅和锰，由于化学平衡的原因，总有一部分溶于钢液中，凝固以后则溶于奥氏体或铁素体中。锰还可溶于渗碳体，形成  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 。溶于铁素体中的硅和锰可提高铁素体的强度，因而也提高钢的强度。当它们的含量大约不超过 1% 时，不降低钢的塑性和韧性。一般认为硅和锰是钢中的有益元素。

需要指出的是，用作冷锻件和冷冲压件的钢材，常因硅对铁素体的强化作用，使钢的弹性极限升高，以至在加工过程中造成模具磨损过快，动力消耗增大。为此冷锻料和冷冲压件常常采用含硅很低、不脱氧的沸腾钢制造。

## 二、硫

根据图 5-29 所示的铁硫相图可知，硫可溶于液态铁中，但在固态铁中的溶解度极小，并可

与铁形成硫化铁。硫化铁又可与  $\gamma$  铁形成熔点仅为  $989^{\circ}\text{C}$  的  $(\text{Fe} + \text{FeS})$  共晶体，这种共晶体将在钢液凝固的后期凝固，并存在于奥氏体枝晶之间。由于钢中硫含量一般不超过  $0.1\%$ ，故  $(\text{Fe} + \text{FeS})$  共晶体的量也很少，几乎都是离异共晶。图 5-30 中灰色的网状夹杂物就是共晶体离异之后的  $\text{FeS}$ 。

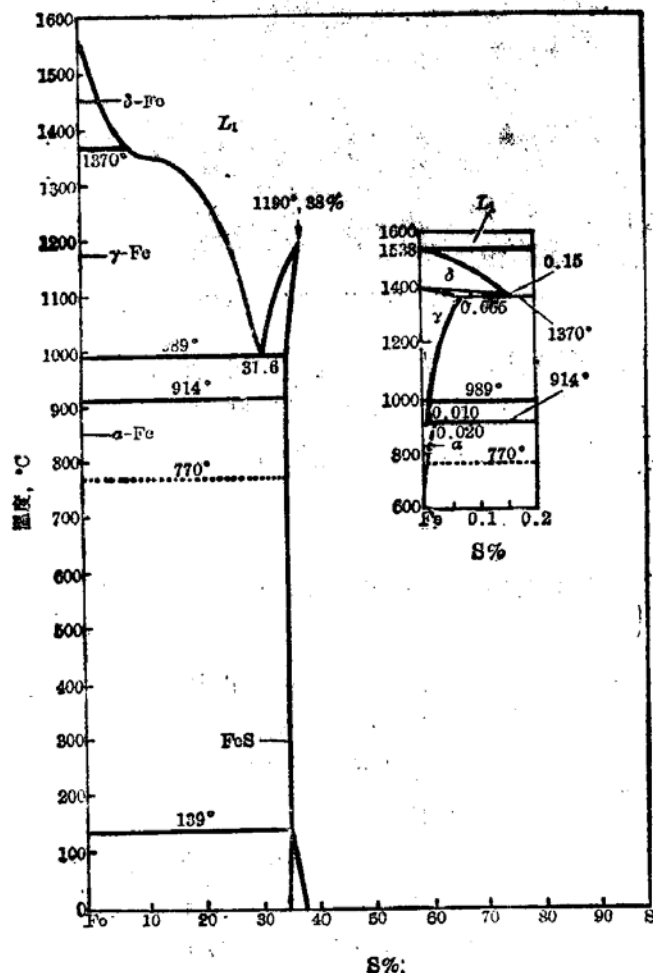


图 5-29 Fe-S 相图

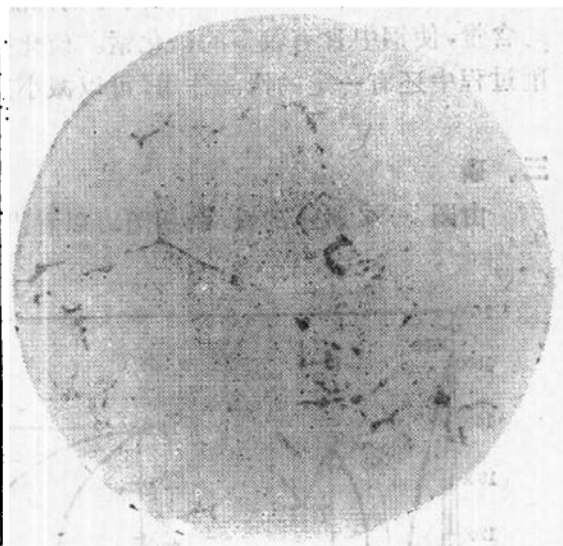


图 5-30 低碳铸钢(含硫 0.28%)中的  $\text{FeS}$  夹杂物，离异共晶体  $200\times$

绝大多数的钢都要经过热压力加工，其加热温度一般在  $1150\sim 1200^{\circ}\text{C}$  之间。如果钢中存在  $(\text{Fe} + \text{FeS})$  共晶体，在这种温度下，它们早已成为液体，一经锻打，钢就会沿晶界开裂。这种现象叫做热脆或红脆。

即使对于不经压力加工的铸件，网状  $\text{FeS}$  的存在对钢的力学性能也是损害极大的。

如果钢液脱氧不良，含有较多的  $\text{FeO}$ ，还会形成熔点更低( $940^{\circ}\text{C}$ )的  $(\text{Fe} + \text{FeO} + \text{FeS})$  三相共晶体，其危害性更大。

钢中的锰可以减弱硫对钢的有害作用。由于锰和硫的化学亲和力大于铁和硫的化学亲和力，所以在含锰的钢中，硫与锰形成硫化锰，从而避免了硫化铁的形成。硫化锰的熔点为  $1600^{\circ}\text{C}$ ，高于热加工温度，并在高温下具有一定塑性，故不会使钢发生热脆。在轧材中，硫化



锰沿轧向呈条状分布(图 5-31), 其外形比较光滑。

硫化锰的形成虽然克服了钢的热脆问题, 但它毕竟是一种非金属夹杂物, 起着割断钢的基体连续性的作用, 会降低钢的疲劳强度、塑性和韧性。

此外, 硫含量过高时, 会使钢铸件在铸造应力的作用下发生热裂, 使焊接件易于在焊缝处发生热裂, 同时还易于在焊接过程中生成  $SO_2$  气体, 使焊缝产生气孔和疏松。

综上所述, 硫在钢中是一种有害元素。因此在普通质量钢中限制其含量应不大于 0.065%, 在优质钢中规定其含量应在 0.040% 以下, 而在高级优质钢中则不得大于 0.030%, 当要求更高时, 甚至限制其含量在 0.020% 以下。

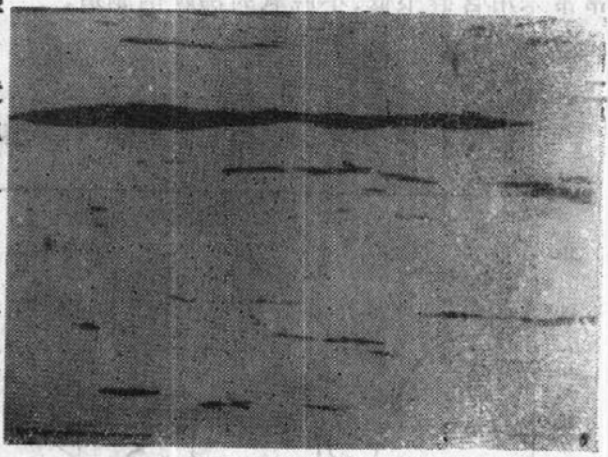


图 5-31 钢中的硫化锰夹杂物 300X

硫只在个别的情况下表现出对钢性能的有利作用。例如在易削钢中可同时提高硫和锰的含量, 使钢中含有较多的硫化锰。硫化锰可降低钢的塑性, 使切屑易于断裂。硫化锰在切削过程中还有一定的润滑作用, 可以减小刀具与工件之间的摩擦, 延长刀具寿命。

### 三、磷

由图 5-32 所示的铁-磷相图可以看出, 磷在  $\alpha$  铁中的最大溶解度在 1049°C 可达 2.55%。

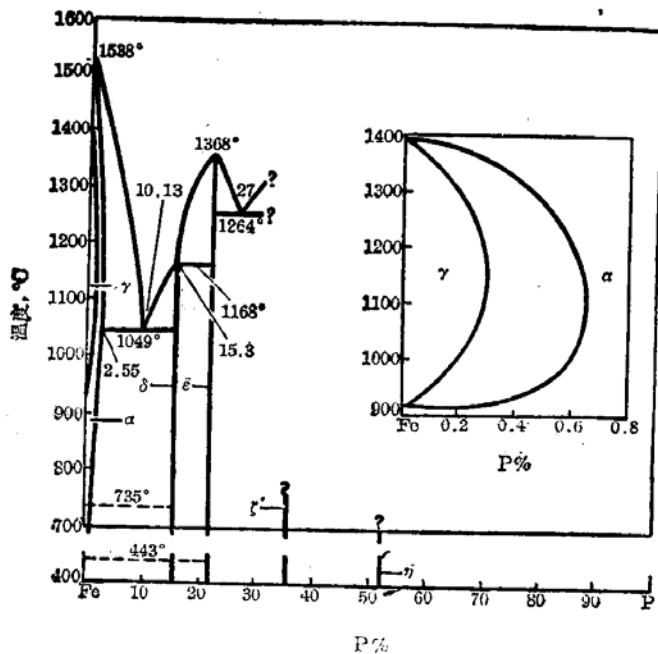


图 5-32 Fe-P 相图的铁端

虽然随着温度的降低, 溶解度将不断下降, 但在室温仍达 1% 左右, 远大于钢中的一般磷含量。因此在一般情况下钢中的磷全部存在于固溶体中。

铁磷合金相图的液相线与固相线的距离很大, 因此磷在铁中具有很强的偏析倾向。又因磷在铁中的扩散速度很慢, 所以对具有磷偏析的钢, 要想获得均匀的组织是困难的。有时必须采用长时间的高温扩散退火才能使钢的组织有所改善。

在铁基合金中, 磷对铁素体较之其它元素具有更强的固溶强化能力(图 5-33), 但是在含磷量较高时它剧烈地降低钢的塑性和韧性。

钢在低温下都会变脆, 这种现象叫做冷脆。开始变脆的温度叫做脆性转化温度, 它与钢的成分及组织状态有关。对于在低温下工作的零件, 要求脆性转化温度低于工作温度。磷在钢中不仅降低钢的冲击韧性, 而

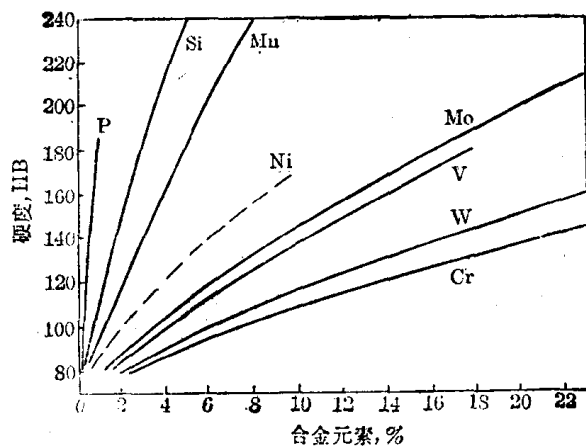


图 5-33 不同元素在铁素体中的固溶硬化效应

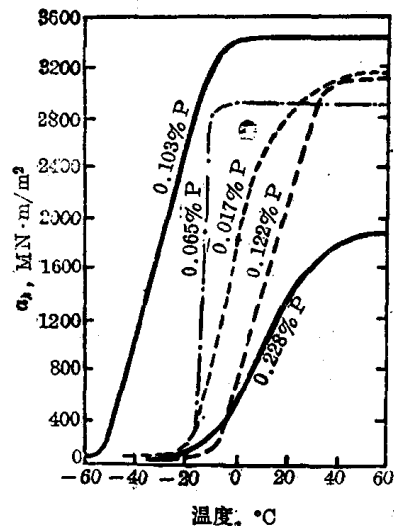


图 5-34 磷对 0.02% C 钢的冲击韧性及脆性转化温度的影响

且当含磷量较高时,会提高钢的脆性转化温度(图 5-34)。

综上所述,磷的有害作用虽然要在含量较高时才能显示出来,但是它的强烈偏析倾向却会使低磷钢也表现出较大的脆性,因此在一般情况下,对钢中的磷含量都需加以严格的限制。工业上对普通质量钢限制在 0.045% 以下,优质钢  $\leq 0.04\%$ ,而高级优质钢则  $\leq 0.035\%$ 。不过磷的这种有害作用在某些场合也可加以利用。例如在炮弹钢中加入较多的磷可使炮弹在爆炸时产生更多的弹片,杀伤更多的敌人。又如在低碳易削钢中把磷含量提高到 0.08~0.15%,可使铁素体适当脆化,提高切削加工零件的表面光洁度。一般碳素易削钢中都含有较高的磷、硫和锰。

磷和铜一起加入钢中,可以提高钢在大气中的抗蚀性,我国生产的 09MnCuPTi 之类的低合金高强度钢便是其中一例。

#### 四、氮

氮是在冶炼时由炉料及炉气进入钢中的。在平炉钢中,氮含量约为 0.001~0.008%,纯氧顶吹转炉钢中,约为 0.003~0.006%,电炉钢中约为 0.008~0.03%。

由图 5-35 给出的铁氮相图可以看出铁氮系也有共析部分,氮在  $\gamma$  铁中的溶解度较大,而在  $\alpha$  铁中的溶解度在共析温度 590°C 时最大,约为 0.1%。随着温度的下降,其溶解度也急剧降低。在 400、300、200 及 100°C 时

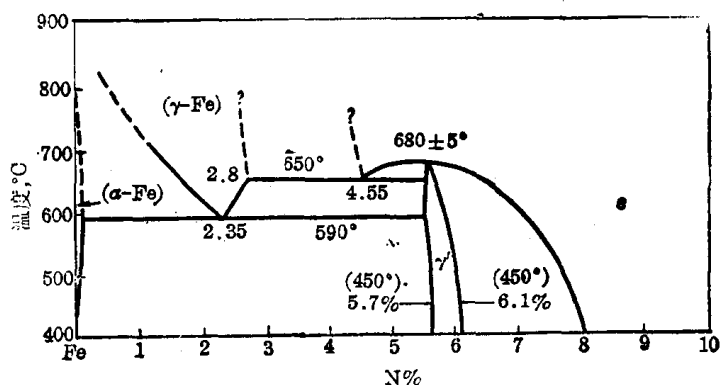


图 5-35 Fe-N 相图

分别约为 0.02、0.01、0.005 及 0.001%。由于氮在  $\alpha$  铁中的最大溶解度与室温下的溶解度差别较大,因此将含氮较高的钢从高温淬冷时,铁素体中的氮含量将达到过饱和,钢材在

室温长时间放置或稍行加热时,氮就逐渐以氮化铁的形式从铁素体中弥散析出。这会使低碳钢的强度、硬度上升,而塑性、韧性下降,这种现象叫做时效硬化。由于它使低碳钢变脆,所以在一般情况下被认为是有害的。

氮还会使低碳钢产生应变时效。含有微量氮的低碳钢在冷塑性变形之后,性能将随时间变化,即强度、硬度增高,而塑性、韧性降低。这在大量采用低碳钢的建筑工地中是值得注意的问题。

氮是使钢产生蓝脆现象的主要原因。所谓蓝脆是指钢在加热到  $150\sim 300^{\circ}\text{C}$  时产生的硬度升高,塑性、韧性下降的现象。因为钢在空气中加热到  $150\sim 300^{\circ}\text{C}$  时,由于氧化作用,钢的表面呈现蓝色,故这种现象称为蓝脆。蓝脆一般是有害的,但在截断钢材时也可加以利用。

## 五、氢

氢是在冶炼过程中,由含水的炉料及潮湿的大气带入钢中的。在含氢的还原性保护气氛中加热钢材、酸洗钢件以及在酸性溶液中电镀钢件时,氢都可以被钢件吸收,并通过扩散进入钢的内部。

氢在铁中的溶解度很小(例如在  $900^{\circ}\text{C}$  的  $\alpha$  铁中只有大约  $3\times 10^{-4}\%$ )。它在钢中的含量一般很少,但对钢的危害却很大。这主要是由于氢溶解于固态钢中时,对钢的屈服点和抗拉强度没有明显的影响,但却剧烈地降低钢的塑性。

## 六、氧

炼钢是靠氧化除去原料中的杂质的。尽管最后经过脱氧,但总有一定数量的氧残留在钢中。钢中的氧含量与炼钢方法、钢的成分及脱氧操作有关。对低碳钢来说,平炉钢约为  $0.02\sim 0.03\%$ ,电炉钢约为  $0.01\sim 0.02\%$ ,而侧吹碱性转炉钢约为  $0.04\sim 0.07\%$ 。

氧在铁中的溶解度很小,在  $700^{\circ}\text{C}$  时,  $\alpha$  铁能溶氧  $0.008\%$ ,而在  $500^{\circ}\text{C}$  以下降至小于  $0.001\%$ 。在钢中,氧几乎全部存在于氧化物中。至于形成什么样的氧化物,则视钢中含有元素的种类及数量而定。常见的氧化物有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  等,它们往往还会形成复合氧化物或硅酸盐。

钢中各种氧化物的总量,随钢中氧含量的增加而增加。讨论氧含量对钢的性能的影响,实际上是讨论氧化物对钢的性能的影响。这种影响主要取决于氧化物的数量、大小、形状和分布,而这些又与氧化物的种类及钢的凝固、加工过程有关。

总的说来,钢中氧含量增高时,钢的塑性、韧性降低,脆性转化温度升高,疲劳强度下降。在轧压温度下塑性较好的夹杂物,特别是硅酸盐,轧压时将沿压延方向伸长,且两端比较尖锐,对横向力学性能影响尤大。此外,这些夹杂物还使冷冲压性能及切削加工性变坏。

## 本章小结

由于钢和铸铁在工业上的广泛应用,铁碳系是最重要的二元系。本章扼要地介绍和分析了铁碳系中的相及两种相图——亚稳定的  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图和稳定的  $\text{Fe}-\text{FeO}$  相图。铁碳系中可能存在的相有液相、 $\delta$  固溶体、奥氏体、铁素体、渗碳体和石墨。 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图上有  $L+\delta$

— $\gamma$ 、 $L$ — $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$  和  $\gamma$ — $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  三个恒温转变线；Fe-C 相图与 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图的不同之处主要在于共晶转变是  $L \rightarrow \gamma + \text{C}$ ，而共析转变是  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{C}$ 。稳定系统和亚稳定系统之间的能量平衡关系可由图 5-37 表明。

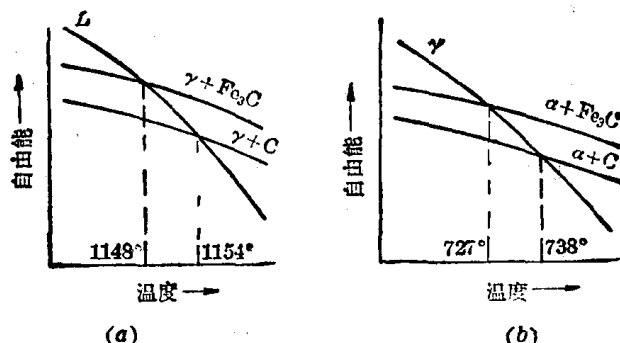


图 5-36 铁碳系中共晶转变(a)与共析转变(b)的能量平衡关系

本章还介绍了平衡转变时，铁碳系中各种组织组成物的组织形貌，讨论了铁碳系的成分、组织和性能间的关系。

工业用钢除铁、碳以外，还含有硅、锰、硫、磷等元素。它们对钢的组织 and 性能具有不同性质和不同程度的影响。在生产实践中对这些杂质要加以控制。

## 本章重要名词

|         |          |        |
|---------|----------|--------|
| δ 铁     | γ 铁      | α 铁    |
| 石墨      | 渗碳体      | 铁-碳相图  |
| 铁-渗碳体相图 | 铁-石墨相图   | 奥氏体    |
| 铁素体     | 珠光体      | 亚共析钢   |
| 共析钢     | 过共析钢     | 先共析铁素体 |
| 先共析渗碳体  | 初次渗碳体    | 二次渗碳体  |
| 三次渗碳体   | 共晶渗碳体    | 共析渗碳体  |
| 莱氏体     | 变态莱氏体    | 先共晶奥氏体 |
| 先共晶渗碳体  | 白口铸铁     | 灰口铸铁   |
| 球墨铸铁    | 奥氏体-石墨共晶 | 共晶石墨   |
| 初次石墨    | 二次石墨     | 时效硬化   |
| 共析石墨    | 应变时效     | 易削钢    |
| 热脆      | 冷脆       | 蓝脆     |

## 习 题

1. 试根据铁-渗碳体相图作铁碳合金在 950°C、860°C、727°C 及 600°C 时各有关相的 C%-自由焓曲线(示意图)。

2. 分析含碳 0.2%、0.4% 及 1.2% 的铁碳合金按亚稳系统从液态平衡冷却到室温的转变过程。用冷却曲线和组织示意图说明各阶段的组织。指出温度为 1500°C、1100°C、750°C、728°C、726°C 及室温时各组

组织组成物的成分与重量分数。

3. 分析含碳 3.5% 的铁碳合金按亚稳系统从液态平衡冷却到室温的转变过程, 并计算各组织组成物在室温下的重量分数及各组成相的重量分数。

4. 分别计算铁碳合金中二次渗碳体与二次石墨的最大可能含量。

5. 计算变态莱氏体中共晶渗碳体、二次渗碳体和共析渗碳体的含量。

6. 有一含碳 2.0% 的铁碳合金试样, 室温组织中观察到少量莱氏体, 试分析其原因。

7. 有一含碳 2.2% 的铁碳合金, 室温组织为珠光体与厚网络状渗碳体, 没有发现莱氏体, 试分析其原因。

8. 有一碳钢试样, 室温平衡组织为珠光体 + 网状二次渗碳体。二次渗碳体重量百分数约为 1%。试估算这种钢的碳含量。

9. 试用自由焓-成分曲线解释双重铁碳相图中虚线在实线右上方的必然性。

### 参 考 文 献

- [1] Hornbogen, E., *Physical Metallurgy of Steels*, in *Physical Metallurgy*, Cahn, R. W., ed., North Holland Pub. Co., 1970.
- [2] 金属学编写组, 金属学, 上海人民出版社, 1977.
- [3] 李炯辉等, 钢铁材料金相图谱, 上海科学技术出版社, 1981.
- [4] Pearson, W. B., *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, 1972, p. 618.
- [5] 谢希文, 关于渗碳体的晶体结构, 第三届金属学研究讨论会资料, 1983.

## 第六章 固态金属中的扩散

扩散是物质中原子(分子)的迁移现象,是物质传输的一种方式。在气体及液体中,物质传输一般是由对流和扩散结合进行。在固体中不存在对流,扩散成为物质传输的唯一方式。扩散问题可以从两个方面进行讨论:一是扩散现象的宏观规律;二是扩散的微观机制。

### 第一节 常扩散系数下的恒温扩散

#### 一、扩散第一方程

虽然固体金属中单个原子的运动是毫无规则的,但从大量原子统计来看,却可能存在原子的扩散流。例如,一条沿纵向存在着浓度梯度的单相合金棒,经高温加热一段时间后,将有较多的溶质原子自浓度高的一侧移向浓度低的一侧,使合金棒沿纵向的浓度梯度减小,溶质原子在棒中的分布变得比较均匀(图 6-1)。

菲克(A. Fick)1855 年指出:在单位时间内通过垂直于扩散方向的某一单位面积截面的扩散物质流量(称为扩散通量  $J$ ),与此处的浓度梯度成正比。这就是菲克第一定律,其数学表达式被称为扩散第一方程。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (6-1)$$

式中  $x$  为沿扩散方向的距离。 $C$  是体积浓度,即单位体积物体中扩散物质的质量,单位为  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。 $D$  称为扩散系数,单位为  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  或  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。负号表示扩散物质流的方向与浓度下降的方向一致。扩散通量  $J$  的单位是  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  或  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

第一定律只能解决稳态扩散、即扩散过程中合金各处的浓度及浓度梯度不随时间改变 ( $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ) 的扩散问题。

#### 二、扩散第二方程

绝大多数扩散过程是非稳态扩散。图 6-1 表示由两根浓度不同的单相合金棒组成的扩散偶中纵向的溶质浓度分布曲线。可以看出,棒中各处的浓度梯度随扩散时间不断发生变化。解决这样的扩散问题,除了利用式(6-1)外,还须根据质量平衡关系建立适用的微分方程。

图 6-2 的影线部分表示由相距  $dx$  的两个垂直于  $x$  轴的平面割取的微小体积。 $J_1$  和  $J_2$  分别表示流入小体积及从小体积中流出的扩散物质通量。由质量平衡关系可得

(在微小体积中积存的物质量) = (流入的物质量) - (流出的物质量)

设两平面的面积均为  $A$ 。由于  $J_2 = \frac{\partial J}{\partial x} dx + J_1$ , 故这里的物质积存速率 =  $J_1 A - J_2 A =$

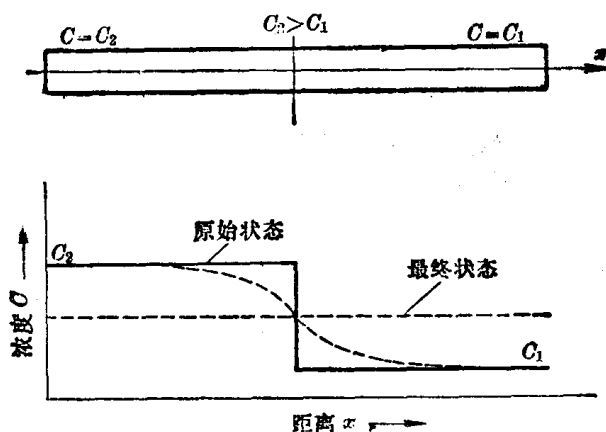


图 6-1 扩散对溶质原子分布的影响

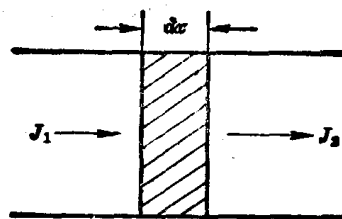


图 6-2 扩散通过微小体积的情况

$$-\frac{\partial J}{\partial x} A \Delta x \quad (6-2)$$

稳态扩散时  $J_1 = J_2$ ,  $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$ ; 非稳态扩散时  $J_1 \neq J_2$ ,  $\frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$ 。

微小体积内的物质积存速率,也可用体积浓度  $C$  的变化率来表示,在微小体积  $A \Delta x$  内物质积存速率为

$$\frac{\partial (C A \Delta x)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} A \Delta x \quad (6-3)$$

将式(6-3)与(6-2)联系起来,约去  $A \Delta x$ , 即得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (6-4)$$

将式(6-1)代入式(6-4), 可得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6-5)$$

这就是菲克第二定律的表达式,称为扩散第二方程。如果扩散系数  $D$  与扩散物质浓度无关,则式(6-5)可写为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6-6)$$

对于三维扩散问题,扩散第二方程应表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (6-7)$$

如果浓度梯度是球对称的,而且  $D$  为恒量,第二方程可表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (6-8)$$

实际上合金固溶体中溶质原子的扩散系数并非恒量,而是随浓度改变的变量,这使得扩散方程的求解十分困难。通常是近似地把  $D$  作为恒量来处理。

### 三、扩散第二方程的应用

扩散第二方程表达了在某一位置(距原点  $x$  处)扩散元素浓度随时间变化的速率与该处

该元素浓度对  $x$  的二次导数间的关系, 它只反映了一般规律。通过对它求解, 可以求出扩散元素浓度与  $x, t$  的关系式  $C = f(x, t)$ 。第二方程的解有好几种, 处理不同的具体问题, 可采用相应的解, 其中主要有:

#### 高斯解

$$c = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (6-9a)$$

#### 误差函数解

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) \quad (\text{无限长棒})$$

$$C = C_1 - (C_1 - C_2) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) \quad (\text{半无限长棒}) \quad (6-9b)$$

#### 正弦解

$$C = \frac{1}{2} A \sin \frac{2\pi x}{l} \exp(-4\pi^2 D t / l^2) + B \quad (6-9c)$$

下面简要说明这三种解的应用。

#### (一) 高斯解

高斯解适用于下述条件下的扩散问题:

- (1) 扩散过程中扩散元素质量保持不变, 其值为  $M$ 。
- (2) 扩散开始时扩散元素集中在表面, 好象一层薄膜。初始条件为

$$t = 0$$

$$c = 0$$

边界条件为:

$$x = \infty, \quad c = 0$$

$$\int_0^\infty A dx = M$$

制作半导体元件时, 常先在硅表面沉积一薄层硼, 然后加热使之扩散。利用高斯解即可求得给定温度下扩散一定时间后硼的分布。例如, 测得  $1100^\circ\text{C}$  硼在硅中的扩散系数  $D$  为  $4 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ , 硼薄膜质量  $M = 9.43 \times 10^{19}$  原子, 由高斯解可求得扩散  $7 \times 10^7 \text{s}$  后, 表面 ( $x = 0$ ) 硼浓度为

$$C = \frac{9.43 \times 10^{19}}{\sqrt{\pi \times 4 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^7}} = 1 \times 10^{19} \text{ 原子}/\text{m}^3$$

#### (二) 误差函数解

这种解适用于无限长棒或半无限长棒的扩散问题。图 6-1 所示的扩散偶即可作为无限长棒进行处理。其边界条件为:

$$x = +\infty \quad C = C_2$$

$$x = -\infty \quad C = C_1$$

半无限长棒的边界条件为:

$$x = \infty \quad C = C_2$$

$$x = 0 \quad C = C_1$$

式 (6-9b) 中  $\operatorname{erf} \beta \left( \beta = \frac{x}{2\sqrt{D t}} \right)$  称为误差函数。与给定  $\beta$  值相对应的误差函数值可由表



6-1 查得。

钢件渗碳即可作为半无限长棒进行处理。在这一问题中,  $C_2$  为钢的原始碳含量,  $C_1$  为渗碳表面的碳含量。例如, 已知  $930^\circ\text{C}$  碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数  $D$  为  $1.61 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ , 在这一温度下对含碳 0.1% 的碳钢渗碳, 设渗碳开始时表面碳浓度即达  $C_1 = 1\%$ , 而且保持不变, 可求得渗碳 4 小时后, 在  $x = 0.2 \text{mm}$  处,

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1.61 \times 10^{-12} \times 14400}} = 0.657$$

查表  $\text{erf } 0.657 = 0.647$

$$C = 1 - (1 - 0.1) \times 0.647 = 0.418$$

在  $x = 0.4 \text{mm}$  处,  $\beta = 1.314$ ,  $\text{erf } 1.314 = 0.937$

$$C = 1 - 0.9 \times 0.937 = 0.157$$

依此类推, 可求得距表面各不同距离处的碳含量。

在渗碳问题中, 常规定给定碳浓度值作为渗碳层的界限。令此给定值为  $C_0$ , 则

$$\frac{C_1 - C_0}{C_1 - C_2} = \text{erf} \frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} \quad (6-10)$$

式(6-10)中左侧为已知量, 由表 6-1 可反查求得  $x_0/2\sqrt{Dt}$  的数值。设此值为  $\eta$ , 则渗碳层厚度

$$x = 2\eta\sqrt{Dt} \quad (6-11)$$

这一结果表明, 渗层厚度与渗碳时间及扩散系数  $D$  的平方根成正比。

### (三) 正弦解

它适用于铸造合金中晶内偏析的均匀化退火问题。式(6-9c)中的  $l$  相当于晶粒平均直径。  $A \exp(-4\pi^2 Dt/l^2)$  称为振幅, 它等于晶粒中心与晶界附近溶质的浓度差的一半。  $A$  相

表 6-1  $\text{erf}(\beta)$  误差函数表

| $\beta$             | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.0                 | 0.0000 | 0.0119 | 0.0226 | 0.0338 | 0.0451 | 0.0564 | 0.0676 | 0.0789 | 0.0901 | 0.1013 |
| 0.1                 | 0.1125 | 0.1236 | 0.1348 | 0.1459 | 0.1569 | 0.1680 | 0.1790 | 0.1900 | 0.2009 | 0.2118 |
| 0.2                 | 0.2227 | 0.2335 | 0.2443 | 0.2550 | 0.2657 | 0.2763 | 0.2869 | 0.2974 | 0.3079 | 0.3183 |
| 0.3                 | 0.3286 | 0.3389 | 0.3491 | 0.3593 | 0.3694 | 0.3794 | 0.3893 | 0.3992 | 0.4090 | 0.4187 |
| 0.4                 | 0.4284 | 0.4386 | 0.4475 | 0.4569 | 0.4662 | 0.4755 | 0.4847 | 0.4937 | 0.5027 | 0.5117 |
| 0.5                 | 0.5205 | 0.5292 | 0.5379 | 0.5465 | 0.5549 | 0.5633 | 0.5716 | 0.5798 | 0.5879 | 0.5959 |
| 0.6                 | 0.6039 | 0.6117 | 0.6194 | 0.6270 | 0.6346 | 0.6420 | 0.6494 | 0.6566 | 0.6638 | 0.6708 |
| 0.7                 | 0.6778 | 0.6847 | 0.6914 | 0.6981 | 0.7047 | 0.7112 | 0.7175 | 0.7238 | 0.7300 | 0.7361 |
| 0.8                 | 0.7421 | 0.7480 | 0.7538 | 0.7595 | 0.7651 | 0.7707 | 0.7751 | 0.7814 | 0.7867 | 0.7918 |
| 0.9                 | 0.7969 | 0.8019 | 0.8068 | 0.8116 | 0.8163 | 0.8209 | 0.8254 | 0.8299 | 0.8342 | 0.8385 |
| 1.0                 | 0.8427 | 0.8468 | 0.8508 | 0.8548 | 0.8586 | 0.8624 | 0.8651 | 0.8698 | 0.8733 | 0.8768 |
| 1.1                 | 0.8802 | 0.8835 | 0.8868 | 0.8900 | 0.8931 | 0.8961 | 0.8991 | 0.9020 | 0.9048 | 0.9076 |
| 1.2                 | 0.9130 | 0.9130 | 0.9155 | 0.9181 | 0.9205 | 0.9229 | 0.9252 | 0.9275 | 0.9297 | 0.9319 |
| 1.3                 | 0.9340 | 0.9361 | 0.9381 | 0.9400 | 0.9419 | 0.9438 | 0.9456 | 0.9473 | 0.9490 | 0.9507 |
| 1.4                 | 0.9523 | 0.9539 | 0.9554 | 0.9569 | 0.9583 | 0.9597 | 0.9611 | 0.9624 | 0.9637 | 0.9649 |
| 1.5                 | 0.9661 | 0.9673 | 0.9687 | 0.9695 | 0.9705 | 0.9716 | 0.9726 | 0.9736 | 0.9745 | 0.9755 |
| $\beta$             | 1.7    |        | 1.9    |        | 2.2    |        | 2.7    |        |        |        |
| $\text{erf}(\beta)$ | 0.9838 |        | 0.9928 |        | 0.9981 |        | 0.9999 |        |        |        |

当于原始振幅(图 6-3)。B 为平均浓度  $C_{\text{平均}}$ 。由正弦解可求得在给定温度退火一定时间后振幅的衰减值,也可求得使振幅衰减至一定程度所需的时间。例如,若规定退火后浓度波动为原来的 1%,即

$$\exp(-4\pi^2 D t / l^2) = 0.01$$

于是求得  $t = 0.467 \frac{l^2}{D}$ 。

计算结果表明,晶粒越细小,偏析元素的扩散系数越大,均匀化进展越迅速。

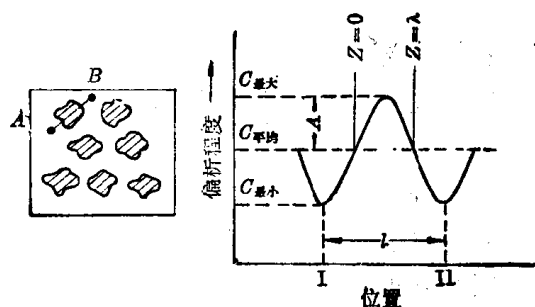


图 6-3 晶内偏析按正弦波处理

## 第二节 扩散的原子理论

### 一、原子跳动与扩散

图 6-4 画出固溶体中两个相邻的平行晶面。图中这两个晶面面积均取为 1, 并与纸面垂直。设晶面 I、II 分别含有  $n_1$ 、 $n_2$  个溶质原子, 原子的跳动频率为  $\Gamma$ , 而且由晶面 I 跳到晶面 II 及由晶面 II 跳到晶面 I 的几率  $P$  相同。在时间间隔  $\delta t$  内由晶面 I 跳到晶面 II 及由晶面 II 跳到晶面 I 的溶质原子数分别为

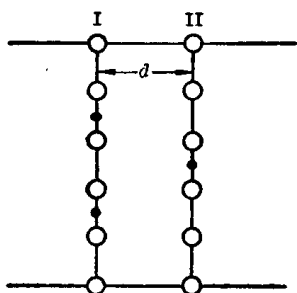


图 6-4 相邻晶面间的原子跳动

$$N_{I \rightarrow II} = n_1 P \Gamma \delta t$$

$$N_{II \rightarrow I} = n_2 P \Gamma \delta t \quad (6-12)$$

设  $n_1 > n_2$ , 则晶面 II 净增加的溶质原子数为

$$(n_1 - n_2) P \Gamma \delta t = J \delta t$$

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma \quad (6-13)$$

设 I、II 两晶面之间的距离为  $d$ , 则晶面 I 与晶面 II 上溶质原子的体积浓度应分别为

$$C_1 = n_1 / d \quad (6-14)$$

$$C_2 = n_2 / d \quad (6-15)$$

从溶质原子沿  $x$  方向的浓度分布来看, 晶面 II 上的浓度又可表示为

$$C_2 = C_1 + \frac{dC}{dx} d \quad (6-16)$$

将式(6-14)、(6-15)、(6-16)合并整理后可得

$$n_2 - n_1 = \frac{dC}{dx} d^2$$

$$\therefore J = (n_1 - n_2) P \Gamma = -d^2 P \Gamma \frac{dC}{dx} \quad (6-17)$$

将式(6-17)与扩散第一方程比较可知

$$D = d^2 P \Gamma \quad (6-18)$$

式 6-18 表明, 扩散元素在给定晶体中不同晶向上的扩散系数不同。同时由于  $\Gamma$  与温度有关,  $D$  必然是温度  $T$  的函数。

## 二、扩散机制

曾经提出过多种扩散机制来解释扩散现象。目前已被普遍接受的是间隙扩散机制及空位扩散机制。

### (一) 间隙扩散

固溶体中的间隙型溶质原子(例如 C、N、O、H 等)可由一个间隙位置跳到另一个间隙位置。图 6-5 表示面心立方结构中的八面体间隙位置及 (100) 晶面上的原子排列。图中 1 表示间隙型原子的原始位置, 2 表示跳动后的位置。显然, 间隙原子由 1 跳动到 2, 必须把溶质原子 3、4 及其它相邻的原子推开。因而这一跳动必然伴随有点阵的瞬时畸变。假设原子由位置 1 到 2 的自由焓变化如图 6-6 所示。 $G_2 - G_1$  就是跳动所必须克服的能垒。只有那些自由焓超过  $G_2$  的原子才能由一个间隙位置跳动到另一个间隙位置。

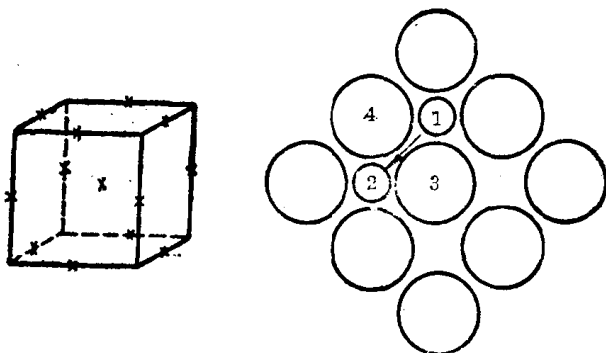


图 6-5 面心立方结构的八面体间隙中的溶质原子跳动示意图, 图面为 (100) 晶面

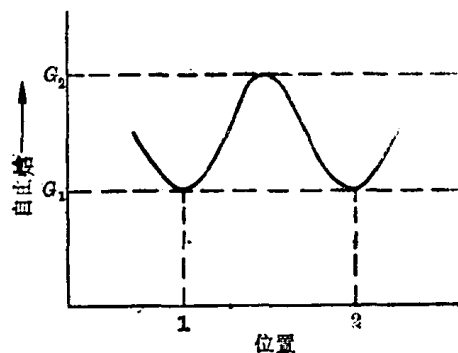


图 6-6 原子的自由焓与其位置的关系

根据麦克斯韦-玻兹曼定律, 温度  $T$  时在  $N$  个间隙溶质原子中自由焓大于  $G_2$  的原子数为

$$n(G \geq G_2) = N \exp(-G_2/kT)$$

式中  $K$  为玻兹曼常数。同样, 自由焓大于  $G_1$  的原子数为

$$n(G \geq G_1) = N \exp(-G_1/kT)$$

所以  $n(G \geq G_2)/n(G \geq G_1) = \exp[-(G_2 - G_1)/kT] = \exp(-\Delta G/kT)$

$G_1$  为原子处于间隙位置时的自由焓, 可近似地认为是最低的自由焓, 故  $n(G \geq G_1) \approx N$ 。因而,

$$\frac{n(G \geq G_2)}{N} = \exp(-\Delta G/kT) \quad (6-19)$$

$\exp(-\Delta G/kT)$  就是在温度  $T$  能够克服能垒跳动到新位置去的原子分数。

假设  $z$  表示一个间隙溶质原子的最近邻间隙数目, 即间隙配位数, 并假定邻近的间隙都是空的(间隙固溶体浓度通常较低, 这样的假定是允许的)。 $\nu$  表示原子振动的频率, 则单位时间内跳动到近邻间隙中去的原子数目应为  $\Gamma = \nu z \exp(-\Delta G/kT)$ 。所以

$$D = d^2 P \nu z \exp(-\Delta G/kT) \quad (6-20)$$

又  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$  (凝聚态体系  $\Delta H \approx \Delta E$ )

已知固态时  $\Delta S$  随温度的变化不大, 故式(6-20)可写为

$$D = d^2 P v z \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta E/kT) = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (6-21)$$

式中的  $D_0$  称为扩散常数。 $\Delta E$  称为扩散激活能。

### (二) 空位扩散

在纯金属或置换固溶体中，各组元的原子半径都比间隙半径大得多，很难进行间隙扩散。这时主要是通过原子迁移到邻近的空位，即原子与空位交换位置来实现扩散，这种扩散机制称为空位机制。图 6-7 表示面心立方晶体中原子移向空位的情形。原子跳入近邻的空位，相当于空位迁移到跳动原子原来的位置。

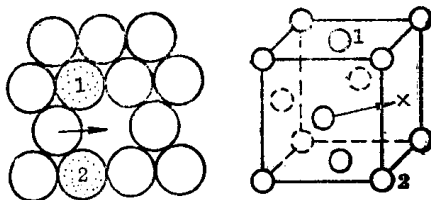


图 6-7 空位扩散机制示意图图面为(111)晶面

实现空位扩散应具备两项条件：(1) 扩散原子近旁存在空位。(2) 邻近空位的原子具有可以越过能垒的自由焓。

设固溶体的配位数为  $z_0$ ，则邻近空位的原子在固溶体中所占的原子分数应为  $z_0 n_v / n$ ，空位浓度为

$$\frac{n_v}{n} = \exp[(-\Delta E_v/T + \Delta S_v)/k] \quad (6-22)$$

$$\Gamma = z_0 v \exp[(-\Delta E_v/T + \Delta S_v)/k] \exp[(-\Delta E/T + \Delta S)] \quad (6-23)$$

$$D = d_0 z_0 P v \exp[(\Delta S_v + \Delta S)/k] \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \\ = D_0 \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \quad (6-24)$$

与式(6-21)比较，指数中多出一项空位形成能。 $\Delta E_v$  与  $\Delta E$  的总和也被称为扩散激活能。实验测定结果表明，置换型溶质的扩散激活能比间隙型溶质大得多(表 6-2)。

表 6-2 某些扩散系统的  $D_0$  与  $Q$ (近似值)

| 扩散组元 | 基体金属       | $D_0(10^{-5}\text{m}^2/\text{s})$ | $Q(10^3\text{J/mol})$ |
|------|------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 碳    | $\gamma$ 铁 | 2.0                               | 140                   |
| 碳    | $\alpha$ 铁 | 0.20                              | 84                    |
| 铁    | $\alpha$ 铁 | 19                                | 239                   |
| 铁    | $\gamma$ 铁 | 1.8                               | 270                   |
| 镍    | $\gamma$ 铁 | 4.4                               | 283                   |
| 锰    | $\gamma$ 铁 | 5.7                               | 277                   |
| 铜    | 铝          | 0.84                              | 136                   |
| 锌    | 铜          | 2.1                               | 171                   |
| 银    | 银(体积扩散)    | 1.2                               | 190                   |
| 银    | 银(晶界扩散)    | 1.4                               | 96                    |

### (三) 其它扩散机制

曾经提出过的扩散机制还有直接换位机制(图 6-8)和环形换位机制(图 6-9)。这两者均属原子协同跳动的机制。

直接换位时，两个原子一起跳动会引起很大的局部点阵畸变，需要克服很高的能垒，故很难实现。从能量的观点来看，环形换位机制所需的激活能比直接换位要小得多，但是在密排结构中这种机制的激活能仍较高。在次密排结构如体心立方结构里，实现环形换位机制还是可能的。

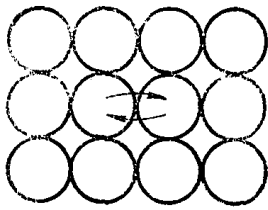


图 6-8 直接换位机制

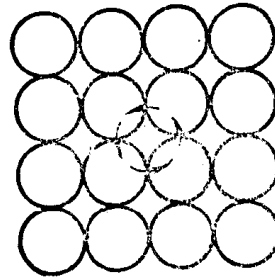


图 6-9 环形换位机制

#### (四) 自扩散与互扩散

毫无疑问，宏观不均匀固溶体内原子扩散将导致其中各部位浓度发生变化。这种扩散过程称为互扩散。宏观均匀固溶体中的原子也会发生迁移。如果迁移的结果是各部位浓度都不发生变化，则这种迁移过程称为自扩散。纯金属中原子的迁移属于自扩散。

#### (五) 扩散问题的阿累尼乌斯公式

上述分析表明，扩散属于热激活过程，式(6-21)及(6-24)在形式上都与阿累尼乌斯公式一致。图6-10是对若干纯金属的自扩散系数实验测定的结果。图中纵轴为对数坐标，自扩散系数  $D$  的单位为  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $T_m$  及  $T$  分别为试验金属的熔点及实验温度。可以看出，对于所有试验金属， $\lg D$  与  $T_m/T$  都呈直线关系，这种关系可用下列阿累尼乌斯公式表述：

$$D = D_0 \exp(-Q'/kT) \quad (6-25a)$$

$$\text{或} \quad D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (6-25b)$$

式中  $Q'$  为单个原子的扩散激活能，单位为  $\text{eV}$ ， $Q$  为每摩尔原子的激活能，单位为  $\text{J/mol}$ 。  $D_0$  的单位与  $D$  一致。

不难导出  $Q = ASRT_m$ 。其中  $A$  为  $\lg N$  与  $\ln N$  的比值， $S$  为图 6-10 中直线的斜率， $R$  为气体常数。由此可知，只要测出与图 6-10 类似的直线，即可求出相应扩散条件下扩散元素的扩散激活能。

仔细观察图 6-10，可以发现图中各直线基本平行，即  $S$  对不同试验金属大致具有同一数值。由于  $A$  和  $R$  都是恒量，可以近似认为纯金属自扩散激活能与其熔点成正比。金属熔点反映了原子结合的强弱，因而上述结论是不难理解的。

几种扩散系统的  $D_0$  和  $Q$  列于表 6-2。

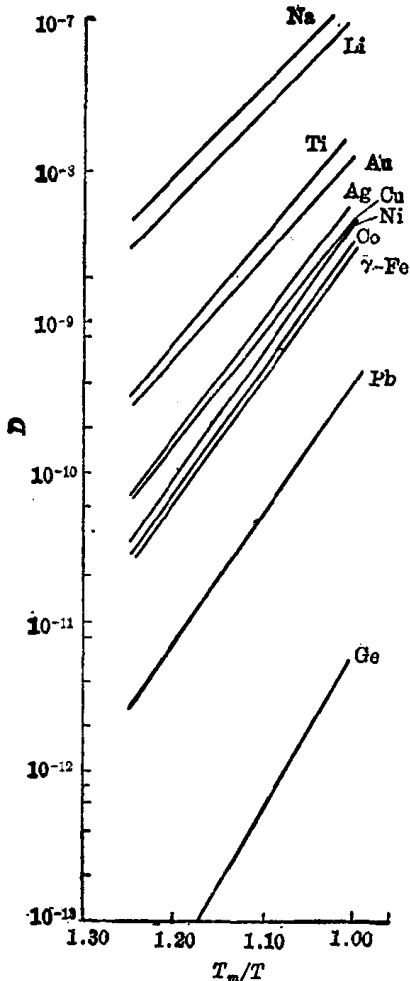


图 6-10 若干金属的  $\lg D - \frac{T_m}{T}$  曲线

### 第三节 达肯方程与扩散的热力学分析

#### 一、柯肯达尔效应与达肯方程

图 6-11 表示由纯组元  $A$  和纯组元  $B$  组成的扩散偶。在对接面上用高熔点铂丝作标记，以标志其位置。然后将扩散偶加热到较高温度，使  $A$  和  $B$  原子分别向左、右扩散。若  $A$  原子扩散速度比  $B$  快，当扩散进行一段时间后，就会观察到由于原子从标记的右方向左方迁移量较大，使左方膨胀而右方收缩，看起来好象对接面标记向右方发生了漂移。这种现象，称为柯肯达尔 (Kirkendall) 效应。这一效应已在许多金属如金-镍、铜-镍、铜-锌、铁-镍、银-锌、镍-钴等组成的扩散偶中发现。



图 6-11 柯肯达尔效应

标记漂移的发生，可视为扩散过程中金属发生了相对于标记的运动。达肯 (Darken) 联系这一现象进行了下述分析。

令  $v_B =$  金属整体移动的速度 = 标记移动的速度 =  $v_m$

$v_D =$  单纯由扩散引起的原子移动速度 = 原子相对于标记移动的速度

对于由组元  $A$  和组元  $B$  组成的合金， $A$  原子相对于观察者的总通量为  $C_A[v_m + (v_D)_A]$ 。

其中  $C_A(v_D)_A$  是扩散通量，又可表示为  $-D_A \frac{dC_A}{dx}$ 。由此可以写出在  $T$  平面上

$$(J_A)_T = C_A v_m - D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (6-26)$$

同理

$$(J_B)_T = C_B v_m - D_B \frac{dC_B}{dx} \quad (6-27)$$

假定扩散偶各处的摩尔密度 (原子数/cm<sup>3</sup>) 保持恒定，则要求  $(J_A)_T = -(J_B)_T$ 。设以  $X_A$  表示  $A$  的原子分数，体积浓度应等于摩尔密度 (常数) 乘以原子分数。故

$$C_A/C_B = X_A/X_B \quad (6-28)$$

又

$$X_A + X_B = 1 \quad (6-29)$$

由式 (6-26) 及式 (6-27) 得

$$v_m = (D_A - D_B) \frac{dX_B}{dx} \quad (6-30)$$

将式 (6-30) 代回式 (6-26) 及式 (6-27)，得到

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_T &= -(D_A X_B + D_B X_A) \frac{dC_A}{dx} = -\bar{D} \frac{dC_A}{dx} \\ (J_B)_T &= -(D_A X_B + D_B X_A) \frac{dC_B}{dx} = -\bar{D} \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (6-31)$$

式中  $\bar{D} = D_A X_B + D_B X_A$  称为互扩散系数， $D_A$ 、 $D_B$  分别叫做组元  $A$  及  $B$  的本征扩散系数。从

实用意义上看,扩散第二方程解中的  $D$ , 对于置换型溶质扩散来说, 实际上就是  $\bar{D}$ 。

通过测定标记的迁移速度和  $\bar{D}$ , 便可计算出本征扩散系数  $D_A$  和  $D_B$ 。

## 二、扩散过程的热力学分析

菲克定律把浓度梯度的消失作为达到平衡的条件, 这与我们常见的现象是吻合的。然而在某些情况下却可以观察到原子由浓度低处向浓度高处扩散, 即所谓“上坡扩散”。这种现象只能用热力学进行解释。

根据热力学, 平衡条件应该是给定组元在各相中的化学位相等和同一相中各点的化学位相等。化学位  $\mu$  属于位能, 可以写出

$$Fdx = -d\mu$$

$$F = -\frac{d\mu}{dx}$$

式中的  $F$  便是由于存在化学位梯度而具备的推动原子扩散的化学力, 它指向化学位下降的方向。这就是说, 原子扩散的推动力归根结底是化学位梯度。

直观地看, 在这一推动力的作用下, 原子应该加速度前进。但是考虑到点阵阻力的影响, 原子最终是恒速运动的。可以把这种阻力比拟为落体所受的空气阻力, 它随落体速度的增大而增大, 最后使落体以恒速下降。这个终极的速度与落体的重量、即位能梯度成正比。对于扩散问题, 可写为

$$v_i = -B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

式中  $v_i$  表示  $i$  组元原子在化学位梯度推动下的定向迁移速度, 比例系数  $B_i$  称为迁移率。

由于扩散通量  $J_i = C_i v_i$

于是

$$J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (6-32)$$

该式实际上已假定合金中其它组元原子的运动对原子  $i$  没有作用。根据热力学,  $d\mu_i = RT d\ln a_i$ , 其中  $a_i$  为  $i$  原子的活度, 代入式(6-32)可得

$$J_i = -C_i B_i \cdot kT \frac{d\ln a_i}{dx} \quad (6-33)$$

与扩散第一方程对照

$$-C_i B_i kT \frac{d\ln a_i}{dx} = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

经整理简化即可得出扩散系数  $D_i$  与迁移率  $B_i$  间的关系为

$$D_i = B_i kT \frac{d\ln a_i}{d\ln C_i} \quad (6-34)$$

活度  $a_i = \gamma_i x_i$ 。  $\gamma$  为活度系数,  $x_i$  为合金中  $i$  原子的原子百分数。假定合金的摩尔密度为常数, 可以写出

$$D_i = B_i kT \left[ 1 + \frac{d\ln \gamma_i}{d\ln x_i} \right] \quad (6-35)$$

式中  $\left[ 1 + \frac{d\ln \gamma_i}{d\ln x_i} \right]$  称为热力学因子。对于理想溶体和稀溶体,  $\gamma_i = \text{常数}$ , 因而  $D_i = B_i kT$ 。

式(6-35)表明, 原子的迁移率越高, 其扩散系数越大。

热力学因子的重要意义在“上坡扩散”现象中得到明显的反映,上坡扩散时 $\left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln a_i}\right]$ 为负值,此时 $D$ 具有负值,溶质原子自浓度低处向高处扩散。

三元合金中发生的一些扩散现象,也只有应用热力学分析才能解释清楚。将 Fe-0.4% C 合金棒与 Fe-0.4% C-4% Si 合金棒焊接在一起,在 1050°C 进行扩散退火后,在焊接面(图 6-12 中以 0 位置表示)两侧的碳浓度变化情况如图 6-12 所示。显然,碳在退火过程中进行了扩散。单纯从两个棒的碳浓度看,这本来是不可能的。产生上述结果的原因是硅提高了碳的化学位,因而碳从含硅的棒向无硅的棒扩散,以求消除碳的化学位梯度。这一扩散过程事实上也属于上坡扩散。

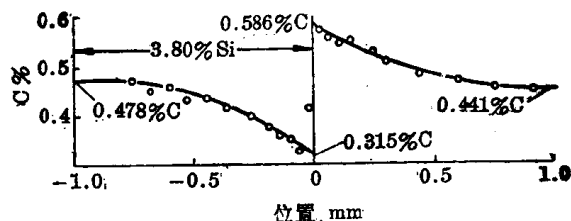


图 6-12 无硅钢-含硅钢扩散偶中碳浓度分布曲线

式(6-32)表明,二元扩散偶中不应存在两相区。因为根据热力学,在二元相图的两相区内,恒温下达到平衡后给定组元在两相中的化学位 $\mu_i$ 相等,扩散偶中如果存在两相区,则该区内各个相内的化学位梯度为零,扩散也就不能进行了。二元扩散偶扩散时,只能形成不同的单相层,两层的界面处发生浓度突变。

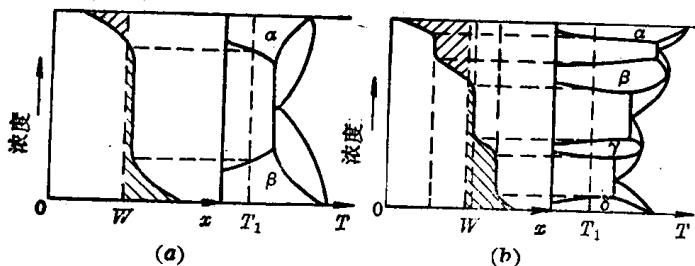


图 6-13 扩散层浓度分布与相图的关系

图 6-13 示意地表示用两个纯元素 A、B 焊接起来的扩散偶在 $T_1$ 保温扩散后,扩散层的浓度分布和相图间的关系。图中 $W$ 处虚线即为扩散偶的焊接面, $x$ 为垂直于此焊接面的距离。

## 第四节 反应扩散

从图 6-13(b)可以看出,对金属 A 进行化学热处理,使 B 原子与其表面接触,并通过扩散向其内部渗入时,随着过程的延续,渗入元素在被渗金属中的含量增加到一定数值后,会形成某些中间相。这一过程首先在被渗金属的表层发生,使表层的结构发生突变。这种伴随有相变过程的扩散称为反应扩散或相变扩散。

反应扩散速度,即反应扩散层增厚的速度受化学反应(相变过程)速度和原子扩散速度等两个因素的影响。如果它由原子扩散过程控制,并假定扩散层中浓度分布曲线为直线,反应扩散所形成的中间相厚度为 $\xi$ ,则

$$J = -\frac{dM}{A \cdot dt} = -D \frac{C_s - C'_s}{\xi}$$

式中 $dM$ 为 $dt$ 时间内渗入元素进入表层(中间相)的质量, $A$ 为表面面积, $C_s$ 及 $C'_s$ 分别为渗入元素在表层表面及底部的体积浓度。

令 $C_0$ 为渗入元素在亚表层与表层交接处的体积浓度,于是

$$dM = A(C'_s - C_0)d\xi$$



$$\begin{aligned}\frac{(C'_t - C_0)d\xi}{dt} &= -D \frac{C_t - C'_t}{\xi} \\ \frac{d\xi}{dt} &= -D \frac{C_t - C'_t}{(C'_t - C_0)\xi} = -\frac{a}{\xi} \\ a &= D \frac{C_t - C'_t}{C'_t - C_0} \\ \xi^2 &= bt \quad (b = -2a)\end{aligned}\quad (6-36)$$

上述分析表明,在这种条件下反应扩散层厚度与时间呈抛物线关系,与发生在固溶体中的纯扩散过程(如钢渗碳)相似。

当反应扩散过程由反应速度控制时,令  $K$  为平衡常数,则

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{K}{vC_t} \quad (6-37)$$

$$\xi = nt \quad \left(n = \frac{K}{vC_t}\right) \quad (6-38)$$

即  $\xi$  与时间成线性关系。式中  $v$  为比例常数。

在实际反应扩散过程中,开始阶段反应层较薄,原子扩散不是主要矛盾,过程受反应速度控制;随着反应层的加厚,原子扩散上升为主要矛盾,原子扩散的速度将成为控制因素。

从图 6-13(b)中还可以看出,反应扩散层可以有若干个。对于二元系(单一扩散元素往纯金属内扩散),在扩散过程中各层都只能由单相构成。三元系中(第三元素向二元合金中扩散或二种不同元素同时向纯金属中扩散)可以存在由两相混合构成的渗层。四元系(基体金属及渗入元素总共含有四种组元)中则可以存在由三个相混合构成的渗层。

## 第五节 影响扩散的因素

### 一、温度的影响

由阿累尼乌斯公式可以清晰地看出,温度对扩散系数具有十分强烈的影响,温度越高,扩散系数越大。

实验证明,不同合金在熔点(沿固相线)时溶质在固溶体中的扩散系数大致相同,在凝固温度(沿液相线)的液态扩散系数也大致相同(图 6-14)。从图中还可以看出间隙扩散与置换扩散的重大差别,以及室温时与接近熔点时扩散系数的重大差别。

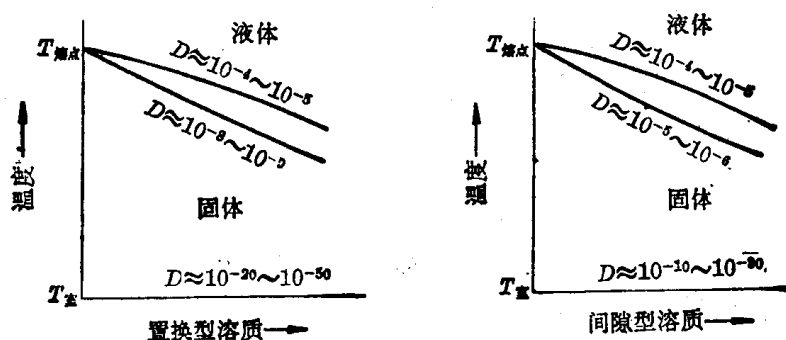


图 6-14 温度接近液相线、固相线和室温时扩散系数的变化范围

## 二、晶体结构的影响

晶体结构对扩散有一定影响。一些具有多型性的金属,在晶体结构改变时,扩散系数亦随之发生变化。例如,912°C时 $\gamma$ 铁和 $\alpha$ 铁的自扩散系数就相差很多倍。又如间隙原子氮在527°C时,在 $\alpha$ 铁中的扩散系数比在 $\gamma$ 铁中(计算值)大4倍以上。总的说来,在致密度较小的结构中原子的扩散激活能较小。

晶体的各向异性也影响扩散的进行。尤其是一些对称性较低的晶体结构,扩散速度的各向异性相当显著。

在固溶体中,间隙溶质原子的扩散比置换型溶质原子的扩散快得多。例如氮在 $\gamma$ -Fe中的扩散激活能 $Q$ 为 $1.32 \times 10^5$  J/mol,而铝的 $Q$ 值为 $1.71 \times 10^5$  J/mol。可见固溶体的类型对扩散也有很大影响。

应该指出,不同类型的固溶体或不同的晶体结构对扩散的影响,常和其它因素混淆。例如,碳在 $\gamma$ -Fe中的溶解度比在 $\alpha$ -Fe几乎大100倍,这使碳在 $\gamma$ -Fe中可具有很大的浓度梯度,从而加速扩散。此外,不同晶体结构存在于各自不同的温度范围,不能把温度的影响误认为结构的影响。

在讨论晶体结构对扩散的影响时,必须注意空位和位错对扩散所起的作用。对于置换型原子的扩散,这些缺陷的促进作用是肯定的。对于间隙型原子的扩散,空位和位错的作用尚无定论。近年来的一些研究工作认为,它们可能作为陷阱吸引间隙扩散原子,使它们的扩散激活能增大,从而使扩散减慢。

## 三、第三元素的影响

当合金中存在第三元素时,它们会对扩散元素的化学位产生影响,从而影响其扩散速度。有的可以加速,有的则会减慢,情况比较复杂。

## 四、界面扩散

取一块由两个晶粒组成的纯金属A晶体,使晶界与晶粒的某一表面垂直。在这个表面上覆盖一层浓度为 $C_0$ 的放射性同位素,在一定温度保温,同位素通过扩散进入晶界及晶粒内

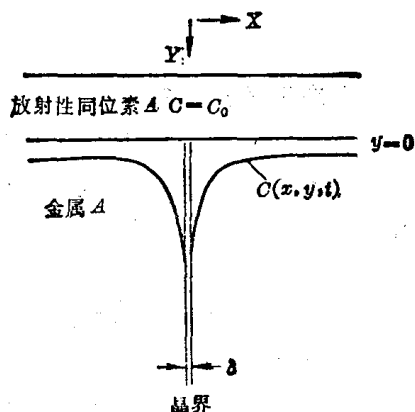


图 6-15 同位素在双晶体中扩散时的等浓度轮廓线

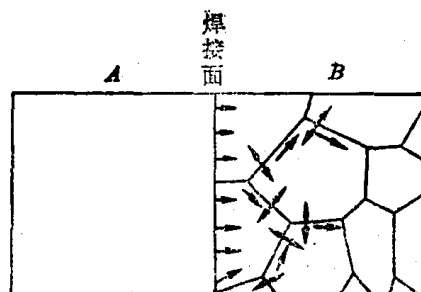


图 6-16 晶界扩散及短路扩散示意图

部。经过一定时间后，同位素的等浓度轮廓线将如图 6-15 所示。这一实验现象表明：(1) 沿晶界的扩散系数远高于晶粒内部。(2) 富集于晶界的扩散原子会向晶粒内部扩散，形成短路扩散，如图 6-16 所示。

另外一些实验结果也证实了上述结论，例如多晶体锌在  $90^{\circ}\text{C}$  时  $D_G/D_L \sim 10^6$  ( $D_G$  为晶界扩散的自扩散系数， $D_L$  为晶粒内部的自扩散系数)。晶界扩散激活能  $Q_G = 5.9 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，而晶内的扩散激活能则为  $9.6 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

晶界扩散系数和晶界两侧晶粒的位向差有关。图 6-17 表明，相邻晶粒位向差大约为  $45^{\circ}$  时晶界扩散系数具有最大值。

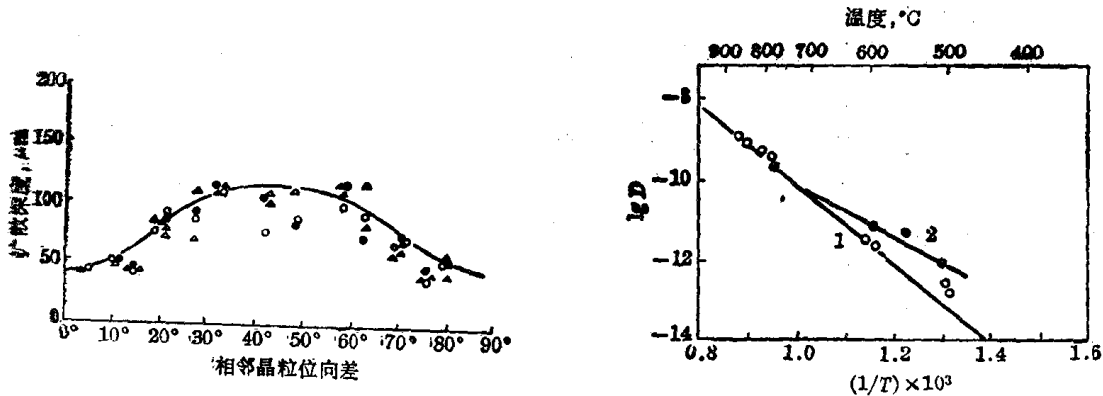


图 6-17 相邻晶粒位向差对晶界扩散的影响

图 6-18 单晶体银与多晶体银自扩散系数的比较  
1—单晶体；2—多晶体

图 6-18 表明了单晶体银与多晶体银的自扩散系数与温度的关系。可以看出，高温下两者相差不大，说明此时晶界扩散与晶内扩散在速度上相差较小，因而晶界扩散的作用不明显。在温度低于  $0.75T_m$  时 ( $T_m$  为熔点)，扩散系数便出现差别，温度越低晶界扩散作用越显著。但当温度降至  $0.3 \sim 0.4T_m$  时，晶界扩散和晶内扩散都已十分缓慢，整个合金中的扩散已很难观测。对多晶体和单晶体的  $\ln D - \frac{1}{T}$  直线的斜率进行比较，发现多晶体的斜率约为单晶体的  $1/2$ 。

上述关于晶界扩散的理论，主要是针对纯金属或置换固溶体。对于间隙扩散，由于间隙原子易于扩散，晶界扩散与晶内扩散的差别并不十分显著。

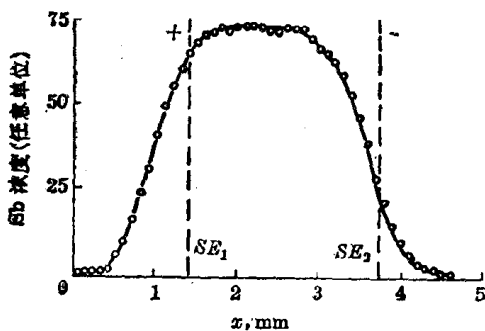


图 6-19 电场作用下 Sb 的扩散 (SE 为焊缝、中间为含 Sb 0.8% 的铜合金，两侧为纯铜)

## 五、电场作用下的扩散

在含有间隙溶质原子的合金中，可以观察到电场作用的明显效果。使  $10^4 \text{ A/cm}^2$  的大电流等温通过处于两纯铜棒之间的 Cu—Sb 合金层，再用电子探针分析锑在铜中的浓度分布，就得到图 6-19 所示的浓度分布曲线。可以清楚看出两侧锑浓度的差异。

在理论处理中可以把电场的作用看作类似于化学位那样的能推动原子进行扩散的因素。

## 六、热场作用下的扩散

和电场作用类似,金属中如果存在很大的温度梯度,也会影响原子的扩散。温度梯度的存在会使电子流动加剧,所以热场对扩散的影响又是和电场的影响相联系的。

应该指出,目前对影响扩散的因素了解得还很不够,还不能定量地阐述各种因素的具体影响。如果能够在这方面有所进展,必将有助于生产中一些实际扩散过程的控制。

## 本章小结

扩散第一定律和第二定律是有关扩散问题的基本定律。第一方程适用于稳态扩散问题。第二方程适用于非稳态扩散问题。

扩散的推动力是化学位梯度。

扩散是微观无规运动的宏观表现。间隙固溶体中溶质的扩散机制是间隙原子跳动,置换固溶体中的扩散机制主要是空位扩散。置换固溶体中溶质溶剂均进行扩散,各有其本征扩散系数。实验测得的扩散系数是互扩散系数。

影响扩散的最重要因素是温度,阿累尼乌斯公式反映了这种影响。晶体结构、浓度以及各种外加的场都会影响扩散速度。

通常遇到的扩散现象是下坡扩散,特殊情况下可以发生上坡扩散。

不同扩散问题,具有不同的边界条件和初始条件,第二方程的解将有所不同。

反应扩散速度可能受反应速度控制,也可能受扩散速度控制。

## 本章重要名词

|        |         |       |
|--------|---------|-------|
| 扩散第一方程 | 扩散第二方程  | 扩散系数  |
| 高斯解    | 正弦解     | 误差函数解 |
| 浓度梯度   | 化学位梯度   | 迁移率   |
| 上坡扩散   | 柯肯达尔效应  | 达肯方程  |
| 原子跳动几率 | 跳动频率    | 间隙扩散  |
| 置换扩散   | 阿累尼乌斯公式 | 互扩散系数 |
| 反应扩散   | 本征扩散系数  |       |

## 习 题

1. 纯铁在  $950^{\circ}\text{C}$  渗碳 10 小时,所用渗碳气氛足以维持表面碳浓度为 1.1%, 分别求距表面 0.5、1.0、1.2、1.5、2.0 毫米处的碳浓度,然后作出渗层内碳的浓度分布曲线。(已知  $950^{\circ}\text{C}$  时,碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数  $D = 5.8 \times 10^{-2} \text{mm}^2/\text{h}$ )

2. 20 钢在  $930^{\circ}\text{C}$  渗碳,若渗层深度定为从表面起测量到碳含量为 0.4% 处为止,求渗层深度与时间的关系。(设气氛的渗碳能力很强,可使表面碳浓度达到奥氏体中碳的饱和值  $C_0 = 1.4\%$ , 碳的扩散系数  $D = 3.6 \times 10^{-2} \text{mm}^2/\text{h}$ )

3. 试说明钢渗碳为什么在奥氏体状态下进行而不在铁素体状态下进行。

4. 铸态铜锌合金存在晶内偏析, 最大成分差达 5%Zn。含锌最高处与最低处相距 0.1 mm, 试求 850°C 均匀化退火使最大成分差降至 1%Zn 所需时间。已知锌在铜中扩散时  $D_0 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $Q = 171 \text{ kJ/mol}$ 。

5. 公式  $D = d^2 P / \Gamma$  的物理意义是什么? 试比较在间隙型扩散和置换型扩散中  $D$  表达式的区别。

6. 870°C 渗碳与 927°C 渗碳相比较, 优点是热处理产品晶粒细小, 且淬火后变形较小。

(1) 讨论上述两种温度下, 碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数。已知  $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 140 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 870°C 渗碳需用多少时间才能获得 927°C 渗碳 10 小时的渗层厚度? (不同温度下碳在  $\gamma$  铁中溶解度的差别可忽略不计)

(3) 若渗层厚度测至碳含量为 3% 处, 试问 870°C 渗碳 10 小时后所达到的渗层厚度为 927°C 渗碳同样时间所得厚度的百分之几?

### 参 考 文 献

- [1] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Clarendon Press, 1967.
- [2] Haasen, P., *Physical Metallurgy*. Transl. by Mordike, J., Cambridge Univ. Press., 1978.
- [3] Verhoeven, J. D., 物理冶金学基础, 卢光熙等译, 上海科学技术出版社, 1980.
- [4] 胡庚祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.

## 第七章 合金凝固及铸件组织

凡属金属铸件,都有一定几何尺寸。金属液体浇入铸型后,其温度不可能时时处处保持均一。通常是靠近铸型内表面的液体以较快的速度冷却,并先行冷至熔点以下而凝固,然后由表及里逐层凝固。一般合金凝固时固相成分常与母液不同。随着凝固层的加厚,剩余液相及由它们凝固出的固相成分将不断改变,致使凝固后的铸件不同部位成分不同,形成宏观及显微偏析,甚至可使不同部位具有不同的组织。冷却条件的差异还使得铸件不同部位的组织具有不同的形貌。此外,铸件中还难免缩孔、气孔等缺陷。凡此种种,说明合金铸件组织是比较复杂的。本章着重讨论合金铸件的凝固过程和组织特征,并扼要介绍铸件的一些主要缺陷。

### 第一节 合金在铸型中凝固时溶质的重新分布

#### 一、合金凝固过程中固液两相的平衡成分

除少数成分特殊的合金(例如共晶合金)外,一般合金在平衡凝固时都要经过匀晶转变过程。图7-1是常见二元合金相图的局部。这里已无对它进行详细分析的必要,只须强调两点:1) 不同成分的液体,凝固温度不同。2) 由母液凝固的固相成分与之不同,此时溶质(剂)原子将在固液两相之间迁移。在图7-1(a)的情况下,固相溶质含量低于母液,多余的溶质被排入剩余的液相。

图7-1表明,不同温度下液固两相平衡成分的差值不同。如果近似地把液相线和固相线画成图7-1(b)、(c)所示的直线,则尽管上述差值在不同温度下仍旧不同,但两相平衡成分的比值却保持为恒量,即

$$C_S/C_L = k_0 \quad (7-1)$$

式中  $C_S$  和  $C_L$  分别代表固相和液相中溶质的浓度。 $k_0$  叫做平衡分配系数。图7-1(b)中  $k_0 < 1$ , 图7-1(c)中  $k_0 > 1$ 。

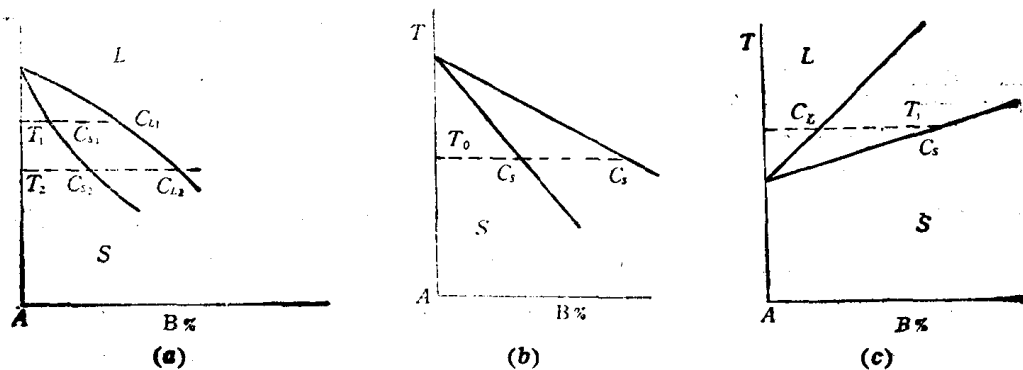


图 7-1 匀晶转变的平衡分布系数

a) 相图的匀晶转变部分; b)  $C_S/C_L = k_0 < 1$ ; c)  $C_S/C_L = k_0 > 1$

## 二、液固界面的局部平衡

图 7-2 示意地表明了最简单的铸件——铸锭的凝固过程。与锭模内壁接触的液体直接将热量传递给锭模，因而以相当快的速度冷却并迅速凝固。接下来是与之毗邻的液体凝固，液固界面大体上如图 7-2 所示那样逐步向中心推移，直至铸锭完全凝固。

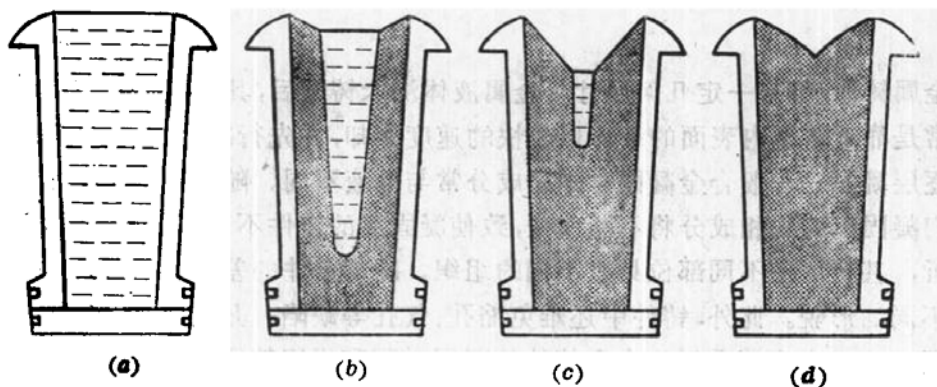


图 7-2 铸锭凝固过程示意图

最先凝固的液体成分与合金相同，用  $C_0$  表示。如果不考虑过冷问题，凝固后的固相成分应为  $C_s = k_0 C_0^*$ 。在  $k_0 < 1$  的情况下，多余的溶质将排入液固界面前沿的液体，使这里的溶质浓度超过  $C_0$ 。接下来，这部分液体又会凝固为固相，使液固界面向前推移，同时又有溶质原子排入液相……。这样继续下去，凝固终了后铸锭不同部位的成分必定不同。就整个铸锭而言，显然是不平衡凝固，但是，液固界面却可被认为一直保持局部平衡。如果用  $(C_L)_i$  表示界面前沿的液相溶质浓度，由它凝固出来的固相溶质浓度应为  $(C_s)_i = k_0 (C_L)_i$ 。

在  $k_0 > 1$  的情况下，液固界面前沿的液相溶质浓度将不断减小。可以认为这是溶剂被排入的结果。下面将只讨论  $k_0 < 1$  时的有关问题。

溶质原子被排入界面前沿，使界面前沿的液相成分与其它部位出现差异。通过对流和扩散，这种差异将有所减小，使剩余液相成分趋于一致。凝固条件不同，剩余液相均匀程度不同。如果对流剧烈，而且原子扩散迅速，液固界面推移速度又比较缓慢，剩余液相成分可能完全均匀，这种情况称为完全混合。与此相反，如果界面是在液相中既未发生对流又未进行扩散的条件下向前推移，大体积剩余液相与界面前沿的少量液相在成分上将始终存在巨大差异，这种情况称为完全不混合。这是两种极端情况。实际铸件多在介乎二者之间的条件下凝固，这种情况称为部分混合。

应该指出，已凝固的固相中也可能发生扩散。由于实际铸件凝固时间短，固相中原子扩散缓慢，这种扩散过程在这里不予考虑。

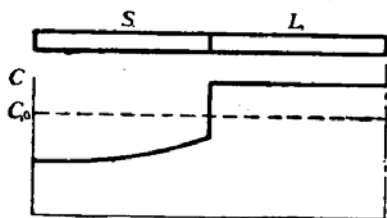


图 7-3 液相完全混合时，铸锭凝固过程中的溶质分布 ( $k_0 < 1$ )

## 三、液相完全混合时的溶质分布

设图 7-2 所示的锭型具有方形横截面，设想在锭型中部沿横截面取一个薄层，然后再从这个薄层上切取一个窄条来进行讨论。假定液固界面为平面，平衡分配系数  $k_0 < 1$ ，在液相完全混合的情况下凝固时，已凝固的

\* 这是一种近似处理。按照杠杆定律，若过冷度为零，实际不应出现固相。为了便于分析，这里近似地按不过冷而又有固相出现作为讨论问题的基础。

固相和剩余液相中溶质沿窄条水平方向的分布将如图 7-3 所示。

图中  $C_0$ 、 $(C_L)_i$ 、 $(C_S)_i$  的含义如前所述。 $(C_S)_i = k_0(C_L)_i$ 。设凝固过程中某一时刻固相所占体积分数为  $g$ ，经历一段时间后固相体积分数增量为  $dg$ ，在此期间整个剩余液相溶质浓度增量为  $dC_L$ ，从质量平衡出发，可写出下式

$$C_L(1-g) = (C_L + dC_L)(1-g-dg) + (C_S)_i dg \quad (7-2)$$

式中  $C_L$ 、 $C_S$  均为体积浓度，即单位体积内的溶质质量。

将式(7-2)展开，略去  $dC_L \cdot dg$  并加以整理

$$\frac{dC_L}{(C_L)_i - (C_S)_i} = \frac{dg}{1-g} \quad (7-3)$$

将式(7-1)代入式(7-3)可得

$$\frac{d(C_S)_i}{(C_S)_i} = \frac{(1-k_0)dg}{1-g} \quad (7-4)$$

两侧积分

$$\begin{aligned} \int_{k_0 C_0}^{(C_S)_i} \frac{d(C_S)_i}{(C_S)_i} &= (1-k_0) \int_0^g \frac{dg}{1-g} \\ \ln[(C_S)_i / k_0 C_0] &= (k_0 - 1) \ln(1-g) \\ (C_S)_i &= k_0 C_0 (1-g)^{k_0-1} \end{aligned} \quad (7-5)$$

近似假设液相固相密度相同而且在凝固过程中保持不变，令锭模内表面至型腔中心距离为  $L$ ，固相体积分数为  $g$  时液固界面距模壁距离为  $x$ ，则  $g = x/L$ 。由此得出

$$C_S = k_0 C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} \quad (7-6)$$

$$C_L = C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} \quad (7-7)$$

对于给定合金， $k_0$  及  $C_0$  均为定值。 $k_0 < 1$  时上两式中的指数项为负值，随着  $x$  的增大， $C_S$  不断上升，说明越靠近铸锭中心，凝固后固相溶质浓度越高。图 7-4 是液相完全混合条件下，根据式(7-6)绘出的凝固后的铸锭溶质分布示意图。

从式(7-6)还可以看出，无论  $k_0$  小于 1 还是大于 1，其绝对值越大，即相图上液相线与固相线斜率相差越大，铸锭成分越不均匀。

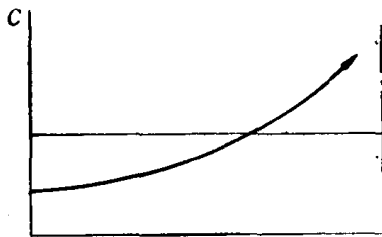


图 7-4 液相完全混合的铸锭溶质分布示意图

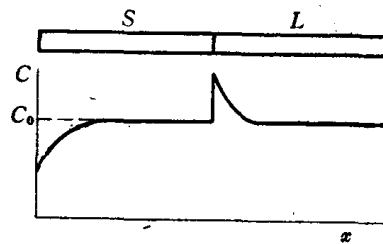


图 7-5 液相完全不混合时铸锭凝固过程中的溶质分布示意图

#### 四、液相完全不混合时的溶质分布

$k_0 < 1$  的合金在液体完全不混合的条件下凝固形成铸锭后，溶质分布将如图 7-6 所示。

铸锭在上述条件下凝固时，开始形成的固相成分为  $k_0 C_0$ 。随着固液界面的推移，溶质



不断被排入界面前沿的液相中。由于液相完全不混合，这里的液相溶质浓度迅速上升。在

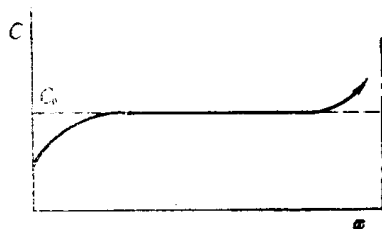


图 7-6 液相完全不混合的铸锭溶质分布示意图( $k_0 < 1$ )

界面局部平衡的前提下，固相溶质浓度同步地随之上升。大体积液相成分则保持为  $C_0$ ，如图 7-5 所示。当固相成分逐步由  $k_0 C_0$  提高到  $C_0$  时，大体积液相成分仍保持为  $C_0$ ，但这时  $(C_L)_i = C_0/k_0$ ，由于液相完全不混合，界面前沿液相溶质浓度将从此保持这个数值，固相成分则保持为  $C_0$ 。界面推移至锭型中心附近时，最后剩余的一小部分液相则凝固为溶质浓度高于  $C_0$  的固相。

图 7-6 与图 7-4 相比较，可以看出液相完全不混合的铸锭反倒比液相完全混合的铸锭成分均匀。

## 五、液相部分混合时的溶质分布

液相部分混合时的溶质分布介于上述两种情况之间。

液体对流是使液相均匀化的主要过程。根据流体力学，流体在管道中流动时，紧靠管壁的薄层流速为零，这里不能发生对流。固液界面好似管壁，其前沿的液体薄层不会发生对流，只能通过扩散进行混合。这个薄层叫做边界层。

液体中原子扩散速度并不十分高，凝固初期，边界层成分与大体积液相成分相差不大，因而这里的浓度梯度较小。在这种情况下，凝固时排出的溶质只能部分地进入大体积液相，而且所占分数不大。这就使得液固界面液相溶质浓度迅速提高。这一阶段称为初始瞬态阶段。

可以近似认为对流使边界层外的大体积液相成分基本均匀，同时边界层厚度始终不变。由于界面液相溶质迅速提高而大体积液相成分变化相对较小，边界层浓度梯度将不断增大，从而使通过扩散进入大体积液相的溶质所占分数加大，于是反过来会使边界层浓度梯度减小，从而使界面液相溶质浓度增高的速度逐渐减慢。这样发展下去，终将出现一个界面液相与大体积液相溶质浓度同步上升，二者的比值  $(C_L)_i/(C_L)_B$  近似保持不变的新阶段。此时初始瞬态阶段宣告结束(图 7-7(b))。  $(C_L)_i/(C_L)_B$  保持不变的阶段将一直延续到凝固终了。

令界面液相与大体积液相溶质浓度的比值为  $k_1$ ，即

$$(C_L)_i/(C_L)_B = k_1$$

而

$$(C_S)_i/(C_L)_i = k_0$$

于是

$$(C_S)_i/(C_L)_B = k_1 k_0 = k_e$$

$k_e$  称为有效分配系数。

对边界层的扩散方程求解可导出

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}} \quad (7-8)$$

其中  $R$  为界面迁移速度， $\delta$  为过渡层厚度， $D$  为溶质扩散系数。

用  $C_L$  代替  $(C_L)_B$ ， $C_S$  代替  $(C_S)_i$ ，可以写出与完全混合相似的表达式

$$C_L(1 - g) = (C_L + dC_L)(1 - g - dg) + C_S dg \quad (7-9)$$

将式(7-8)代入式(7-9)并加以适当的数学处理，同样可以得出

$$C_s = k_e C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_e - 1} \quad (7-10)$$

$K_e$  的大小决定于铸锭凝固速度,也就是界面迁移速度  $R$ 。当  $R$  很小时,  $\left(\frac{R\delta}{D}\right) \approx 0$ ,  $\exp\left(\frac{-R\delta}{D}\right) \approx 1$ ,  $k_e \approx k_0$ , 液相接近完全混合。当  $R$  很大时,  $\left(\frac{R\delta}{D}\right) \approx \infty$ ,  $\exp\left(\frac{-R\delta}{D}\right) \approx 0$ ,  $K_e \approx 1$ 。液相基本上完全不混合。由此可知,在液相部分混合的情况下,铸锭成分不均匀程度介于两种极端情况之间。

图7-8 示意地表明了液相部分混合凝固后的铸锭溶质分布。

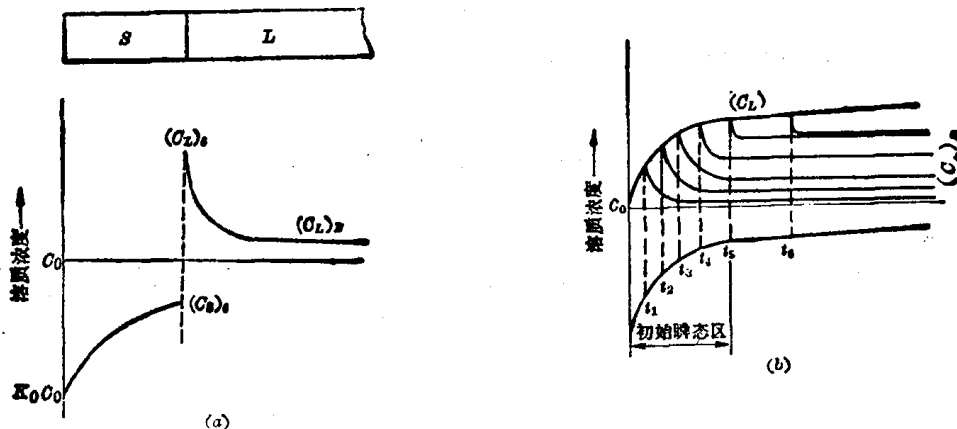


图 7-7 初始瞬态(b)与液相部分混合时铸锭凝固过程中的溶质分布(a)示意图

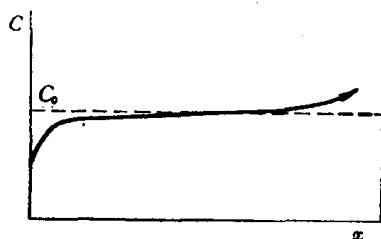


图 7-8 液相部分混合的铸锭溶质分布示意图

## 六、区域熔炼

利用合金铸锭凝固时溶质重新分布的规律,开发了一种区域熔炼的金属提纯技术。

图7-9画出一根含有杂质的成分均匀的金属棒,其中杂质(溶质)的体积浓度为  $C_0$ 。若  $k_0 < 1$ , 用感应加热的办法使金属棒由左向右逐步熔化,并随即逐步凝固,即可使杂质逐步

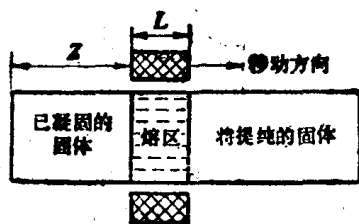


图 7-9 区域熔炼示意图

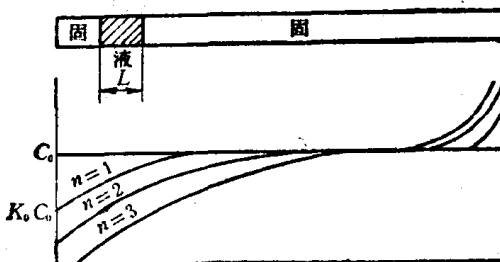


图 7-10 区域熔炼后的溶质分布

向右迁移,使左端纯度提高,杂质向右端集中。经过多次重复,棒左侧纯度即可达到预期结果,如图 7-10 所示。

设感应器宽度为  $L$ , 假定能使液相完全混合。在质量平衡的条件下, 当感应器由左端向右移动某一距离  $x$ , 随后又向右推移  $dx$  距离时, 下式成立

$$C_S dx + (C_L + dC_L)L = C_L L + C_0 dx \quad (7-11)$$

将上式加以整理, 并将式(7-1)代入

$$dx = L dC_L / (C_0 - K_0 C_L)$$

两侧积分并加以整理, 最后得出

$$C_S = C_0 [1 - (1 - K_0) \exp(-K_0 x / L)] \quad (7-12)$$

这就是第一次区域熔炼提纯的结果。

## 第二节 成分过冷

### 一、温度梯度

铸锭凝固过程中在垂直于模壁方向上的温度分布大致如图 7-11(a) 所示。图中曲线表明  $dT/dx > 0$ , 即温度梯度为正值。已凝固的固相通过热传导传热, 这里的曲线较陡。剩余液相可通过对流传热, 这里的曲线较为平缓, 而且距液固界面越远越趋平缓。

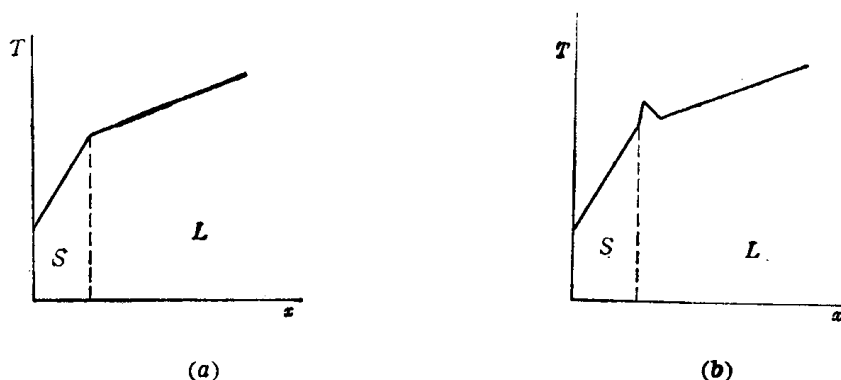


图 7-11 铸锭凝固过程中的温度分布

凝固潜热量高的金属凝固时, 液固界面温度陡升, 界面前沿可能局部出现负温度梯度, 但就整体而言温度梯度仍为正值, 如图 7-11(b) 所示。

### 二、成分过冷

前已指出,  $k_0 < 1$  的合金铸锭凝固时, 液固界面液相溶质浓度上升。与此同时, 这里的液相熔点将随之下降。在液相部分混合的情况下, 界面以外边界层中的液相溶质浓度随距离的增大而下降, 熔点则随之提高。图 7-12 中的曲线部分表明了边界层内外液相的熔点随距界面距离变化的情况。图中直线是温度分布线。可以清楚地看出, 尽管界面液相温度低于其他部位的液相, 但由于此处液相熔点低于界面附近的液相, 因而界面液相过冷度接近零值, 距界面稍远处的液相反而有较大的过冷度。由溶质再分布造成的这种特殊的过冷现象, 称为成分过冷。图中打影线的区间可称为成分过冷区。

图 7-12 的  $T_m-x$  曲线可由溶质分布曲线及相图作出。图 7-13 表明了具体作图方法。

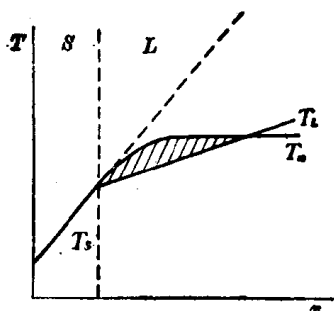


图 7-12 成分过冷示意图

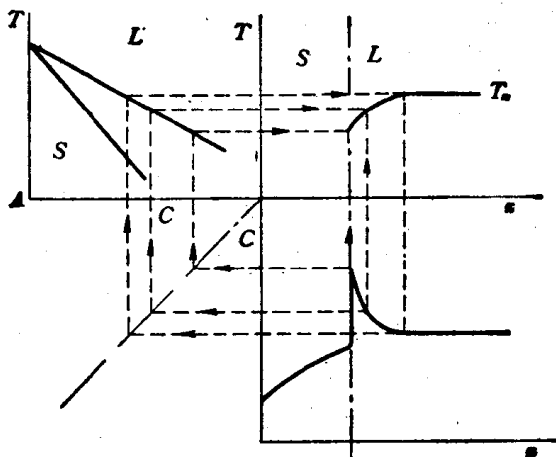


图 7-13  $T_m-x$  曲线的作图法示意图

用  $dC_L/dx$  表示边界层中的浓度梯度。设液固界面推移速度为  $R$ ，在锭模上截取的窄条截面面积为  $A$ ，在  $dt$  时间内液固界面扫过的体积应为  $ARdt$ 。这部分体积内原为液相，其中溶质质量应为  $AR(C_L)_i dt$ 。形成固相后溶质质量变为  $AR(C_L)_i dt$ 。抛开初始瞬态阶段，可以近似认为由此排出的溶质全部进入大体积液相。根据扩散第一方程，扩散通量  $J = -D \frac{dC_L}{dx}$ ， $dt$  时间内通过面积  $A$  的溶质质量为  $AD \frac{dC_L}{dx} dt$ 。

由此可以写出

$$AR[(C_L)_i - (C_S)_i]dt = AD \frac{dC_L}{dx} dt \quad (7-13)$$

化简并将式(7-1)代入：

$$\frac{dC_L}{dx} = R(k_0 - 1)(C_L)_i / D \quad (7-14)$$

图 7-12 中有一条与  $T_m-x$  曲线相切的虚线。当界面前沿的温度梯度与这条直线斜率相同时，将无成分过冷区。这个温度梯度称为临界温度梯度  $G_c$ 。此时

$$G_c = (dT_m/dx)_i \quad (7-15)$$

假定液相线为直线，可以写出

$$T_m = T_A + mC_L \quad (7-16)$$

式中  $T_A$  为纯溶剂 A 的熔点， $m$  为液相线的斜率。将式(7-16)代入式(7-15)

$$G_c = m(dC_L/dx)_i \quad (7-17)$$

将式(7-14)代入(7-17)

$$G_c = \frac{-mR}{D}(1 - k_0)(C_L)_i = \frac{-mR}{D}\left(\frac{1 - k_0}{k_0}\right)(C_S)_i \quad (7-18)$$

实际铸造生产中界面前沿温度梯度一般小于  $G_c$ ，合金铸件凝固时都有一定的成分过冷区。

在式(7-18)中，当  $k_0 < 1$  时， $m$  为负值， $k_0 > 1$  时  $m$  为正值，因而  $G_c$  应为正值。同时，液相线越陡( $m$  的绝对值越大)、凝固速度越快( $R$  增大)、扩散系数  $D$  越小，越容易出现成分过冷。 $k_0 < 1$  时， $k_0$  越小  $G_c$  越大； $k_0 > 1$  时， $k_0$  越大  $G_c$  越大。这就是说，液相线与固相线斜率相差越大，越容易出现成分过冷。

### 三、成分过冷对液固界面形貌的影响

金属在铸型中凝固时，液固界面的某些局部难免偶然向前突出。这些突出部分将进入成分过冷区而处于更加有利于凝固的环境，不但能继续迅速向前延伸，而且延伸部分还可以向侧面产生分枝，如此发展下去，液固界面将成为树枝状，如图 7-14 所示。

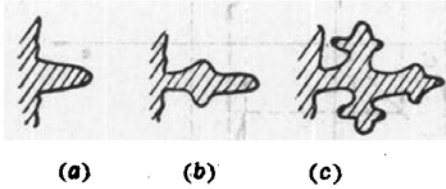
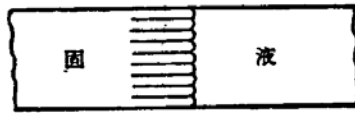


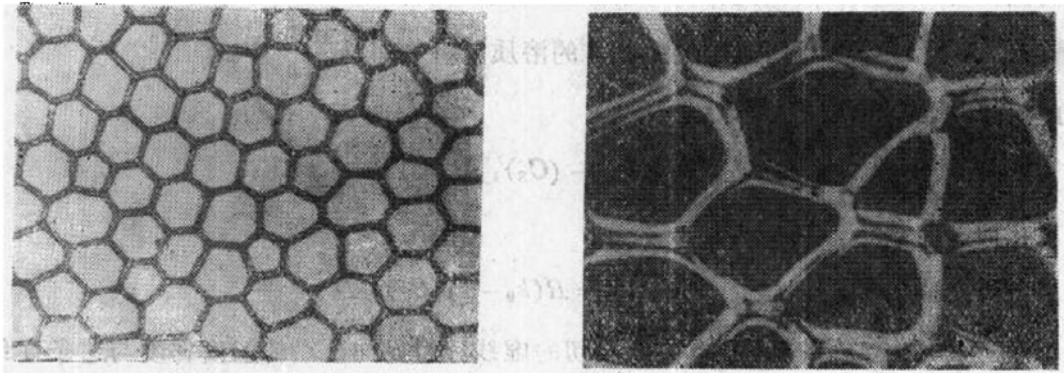
图 7-14 树枝状界面形成示意图

成分过冷区很小时，界面上的偶然突出部分不能较深地延伸，只能出现一些稍为凸出的小曲面。这种界面称为胞状界面。图 7-15(a) 为胞状界面示意图，每个端部为凸曲面的柱体称为一个胞，胞与胞间的界面称为胞壁。

图 7-15(b)、(c) 是胞状柱晶的两种横截面。成分过冷区增大，胞端部形状将变得不规则，形成胞状枝晶。



(a)



(b)

(c)

图 7-15 胞状柱晶

### 四、界面形貌对溶质分布的影响

液固界面呈树枝状时，溶质不但沿主轴方向排出，而且会向树枝的侧面排出。结果使大体积液相溶质增值减小，宏观地看来，铸件成分变得比较均匀。与此同时，排入枝间的溶质则造成了微观的树枝状偏析。

界面呈胞状时，溶质将部分地排入凸出部分的侧面，使胞壁溶质浓度增大，造成胞状偏析。胞状偏析程度轻微，对铸件宏观成分分布影响较小。

### 五、共晶合金液固界面形貌

铸型中的二元共晶合金凝固时，所形成的共晶体平均成分与液相相同，液固界面前沿基本上不发生溶质的集聚。如果对共晶体中的两个相分别考虑，两相前沿液相中的溶质可能稍有富化或贫化，然而这种微小的成分变化不可能产生明显的成分过冷，因而共晶体与液相的界面大致是平面。

倘若二元共晶合金中含有溶于共晶体某一组成相中的第三组元，这个组元在液固界面前沿的富化(或贫化)，可能形成微小的过冷区，使界面呈胞状(图 7-16)。

## 六、亚共晶合金铸件成分分布

亚共晶合金在铸型中凝固时，将首先在靠近铸型内壁处发生匀晶转变，并向液相排入溶质。如果液固界面为平面，随着界面的推移，大体积液相溶质浓度将不断提高，最后全部达到或接近共晶成分，此后将只发生与共晶合金相同的凝固过程。

在液固界面呈树枝状的情况下，树枝状偏析会使枝晶间形成共晶组织，单一共晶区将减少或不再出现。

共晶系中有些本来只应以匀晶转变完成凝固过程的合金，当液固界面为平面或胞状时，也可能在铸件中出现单一共晶体区。当界面为树枝状时，则可能在枝晶间形成共晶组织。应该注意，这种共晶组织与第四章中所讨论的因晶内偏析而产生的非平衡共晶组织的形成条件不同。

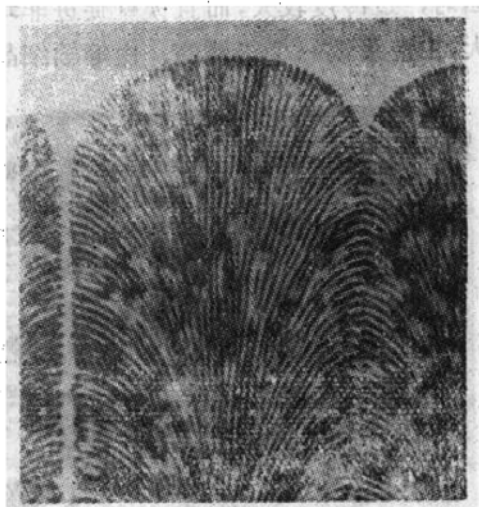


图 7-16 胞状共晶组织

## 第三节 金属铸锭的宏观组织

### 一、铸锭三区及其形成机制

图 7-17 是工业纯金属和单相合金铸锭横截面的典型宏观组织。从图中可以看到整个铸锭大致可分为三个区域：(1) 紧靠模壁内表面的细晶区；(2) 垂直模壁生长的柱状晶区；(3) 铸锭中部的等轴晶区。

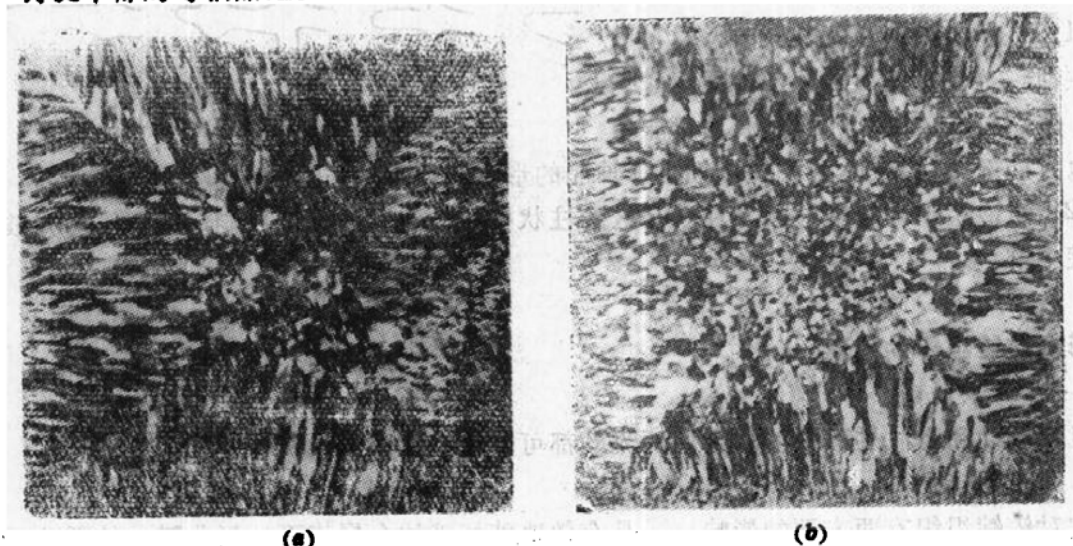


图 7-17 铸锭三区(横截面)

(a) 纯金属(工业纯); (b) 合金

(一) 表层细晶区(冷等轴晶区)

表层细晶区是与模壁接触的液体薄层在迅速冷却的条件下结晶而形成的。这层液体凝固时, 过冷度较大, 而且模壁促进非均匀形核, 形核率很高。此时晶核可向各个不同方向长大, 由此形成一个很薄的、由等轴细晶粒构成的壳层。不论工业纯的纯金属还是合金, 铸锭细晶区中的晶核一般均呈树枝状长大。

### (二) 柱晶区

细晶区形成之后, 模壁温度升高, 而且液体接触的已不是冷模壁, 而是温度较高的细晶区壳层, 液体的热量须通过高温固体壳层再经模壁向外散失, 冷却速度显著下降。由于沿垂直模壁的方向散热最快, 细晶区(或其前沿)中那些主轴与模壁垂直的树枝晶将优先沿模壁的法线方向逐步向内延伸, 形成较为粗大的、大致与模壁垂直的柱状晶区。

金属纯度较高, 或铸锭截面较小、锭模冷却能力较强、浇注温度较高时, 柱状晶可一直发展到铸锭中心, 形成所谓穿晶, 如图 7-18 所示。

沿不同方向延伸的柱晶相遇处, 彼此结合较弱,

图 7-18 穿晶组织

金属中的杂质又常在这里富集, 故形成弱面。进行锻、轧加工时常从这里开裂。

### (三) 中心等轴晶区

铸锭凝固的后期, 随着固体层的加厚, 向外散热的速度逐渐减慢, 剩余液体温差越来越小, 会出现各处温度均降至熔点以下的情况。另一方面, 液体中会出现一些由于不同原因形成的悬浮细小枝晶, 此时它们已具备了长大的条件, 而且生长方向已不受限制, 于是形成中心等轴晶区。

悬浮的细小等轴枝晶有两种来源:

(1) 柱状晶呈树枝状长大时, 这些枝晶的主轴、二次轴、三次轴根部溶质含量均较高, 熔点较低。温度的偶然波动可能使这些地方局部熔化, 枝晶的分枝以细小等轴晶的形式脱落下来, 进入液体(图 7-19)。

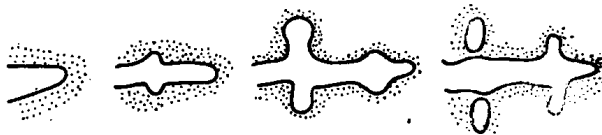


图 7-19 树枝晶局部重熔示意图

(2) 激冷层中的等轴枝晶及柱状晶区的柱状枝晶被流动的液体冲刷, 局部脱落并被卷入铸锭中部。

## 二、影响铸锭组织的因素

### (一) 机械搅动

机械振动和浇注过程中液体金属的流动都可以在铸锭中造成机械搅动。

#### 1. 机械振动

它对铸锭组织有两方面的影响。一是有效地破坏液体金属表面的氧化膜, 从而改善液体金属和模壁的接触, 加剧液体与模壁之间的热传递。其次, 机械振动可促使依附在模壁上的细晶脱落, 并使柱晶局部折断, 对细化铸锭中心的等轴晶粒有促进作用。

人们往往误认为机械振动可使全部液体受到搅动。实验证明, 发生强烈运动的只有自

由表面下的一层液体。因而只有依附在自由表面以下很短一段模壁上形成的细晶和柱晶才能脱落和折断。施加振动的有效期也只是铸锭凝固初期。当固体层厚度较大时，振动无显著效果。

## 2. 金属液体的流动

图 7-20 是同一金属以不同浇注方法浇注后所得到的铸锭组织。可以看出，加强液面波动，促进细晶脱落的浇注方法，可使铸锭晶粒细化。

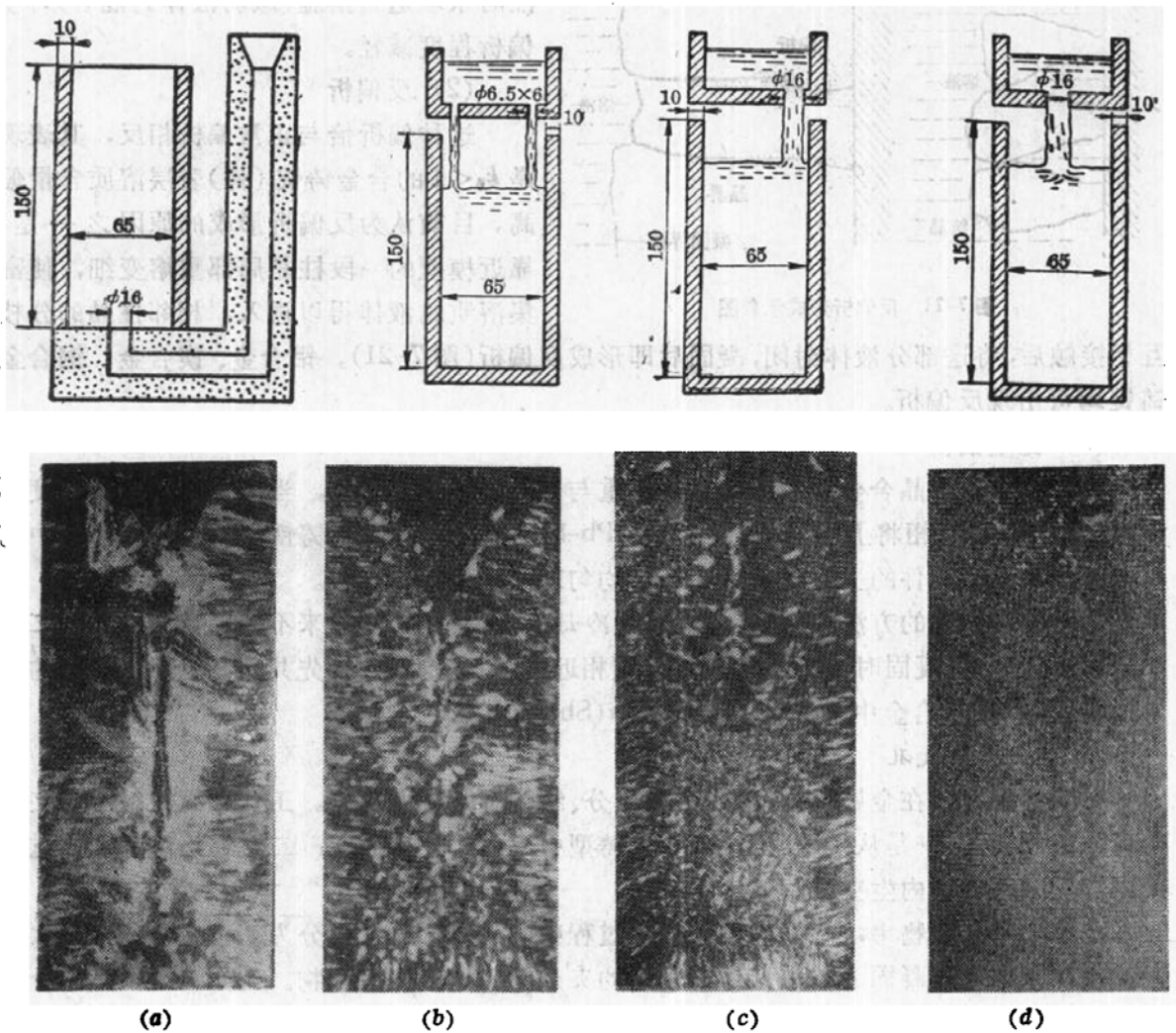


图 7-20 浇注方法对铸锭组织的影响

## (二) 锭模的冷却能力

当锭模冷却能力较小时，激冷层过冷度较小，形核率较低，晶核间距较大，生长中的细晶易于被流动中的金属液体冲刷脱落，从而可使中心等轴晶区晶粒细化。反之，在冷却能力较强的锭模中凝固时，悬浮的细小枝晶较少，中心等轴晶区晶粒较粗。同时，由于散热较快，柱晶生长迅速，有可能形成穿晶。

## (三) 孕育处理

加入孕育剂，不仅可以促进非均匀形核，而且可以加剧成分过冷，使柱状枝晶易于熔断，悬浮的细晶增多。这些都可使中心等轴晶区扩大并细化。



### 三、铸锭(件)中的宏观组织缺陷

#### (一) 宏观偏析

##### (1) 正常偏析

前面已经谈到,合金铸锭(件)凝固时,溶质(剂)由固体排入液体,铸锭(件)表层溶质(剂)含量低于中心部分。这种发生在整个铸锭(件)范围内的成分不均匀现象,叫做正常宏观偏析。正常宏观偏析很难完全避免。浇注时采取适当措施(减弱液体的混合)可使偏析程度减轻。

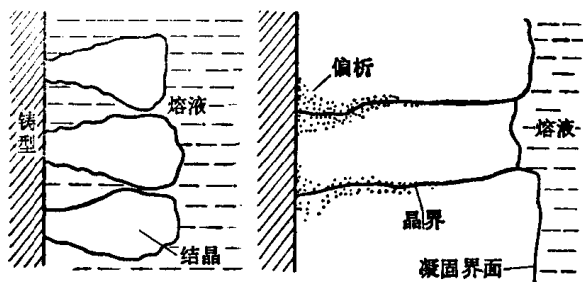


图 7-21 反偏析形成示意图

##### (2) 反偏析

这种偏析恰与正常偏析相反,其表现是 $k_0 < 1$ 的合金铸锭(件)表层溶质含量偏高。目前认为反偏析形成的原因之一是,靠近模壁的一段柱晶局部重熔变细,使富集溶质的液体得以透入,相邻柱晶的分枝互相接触后,将这部分液体封闭,凝固后即形成反偏析(图 7-21)。铝合金、镁合金、铜合金铸锭均可出现反偏析。

##### (3) 比重偏析

如果亚(过)共晶合金中的先共晶相比重与合金液体相差较大,当铸锭(件)冷却速度不大时,这些先共晶相将上浮或下沉。例如,Pb-Sb 合金中的 Sb 及铸铁中的石墨在铸件中均将上浮而集中在铸件的上部。这种成分不均匀现象叫做比重偏析。

防止比重偏析的方法有两种,一是增大冷却速度,使先共晶相来不及上浮或下沉;二是加入第三种元素,凝固时先析出与液体比重相近的新相,构成阻挡先共晶相上浮或下沉的骨架。例如,Pb-Sb 合金中加入铜,可以防止 $\alpha(\text{Sb})$ 的上浮。

#### (二) 夹杂与气孔

夹杂是指混杂在金属中、与基体金属成分、结构都不同的颗粒。工业金属材料中的夹杂物可分为两大类,一是从炉壁、浇注系统或铸型中混入的外来夹杂;二是在冶炼或凝固过程中内部反应生成的内生夹杂。

在第二类夹杂物中,根据它们在凝固过程中的形成顺序又可分为初生夹杂物和二次夹杂物。在基体金属凝固之前从液体中析出的夹杂物叫做初生夹杂物。例如向铝及其合金中加入钛作为孕育剂时在液体中形成的  $\text{TiAl}_3$  颗粒;用铝脱氧的钢液中形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒等都属于初生夹杂物。基体金属凝固过程中或凝固后形成的夹杂物叫做二次夹杂物。钢中的  $\text{FeS}$ 、铸铁中的  $\text{Fe}_3\text{P}$  等都属于这种夹杂物。

气孔是指铸锭(件)中因有气体析出而形成的孔洞。它们的内壁一般比较光滑。按形成方式可将气孔分为析出型和反应型。析出型气孔是溶于液体中的气体在冷却过程中析出,而又未能逸出液体之外时形成的。反应型气孔是指金属液体冷却过程中发生某种反应所生成的气体保留在金属中所形成的孔洞。钢液中的氧化铁与碳反应生成的一氧化碳所造成的气孔,便是反应型气孔。

#### (三) 缩孔和疏松

大多数金属液体凝固时,体积都要缩小。如果没有足够的液体补缩,便会形成缩孔。

缩孔是一种重要的铸造缺陷，同时又是一种难于避免的缺陷。问题在于如何控制它的位置和分布。

缩孔分为集中缩孔和分散缩孔两种。集中缩孔又可以缩管、缩孔等不同形式出现。分散缩孔也叫做疏松，它又可分为一般疏松和中心疏松。图 7-22 显示了上述各种缩孔的特点。

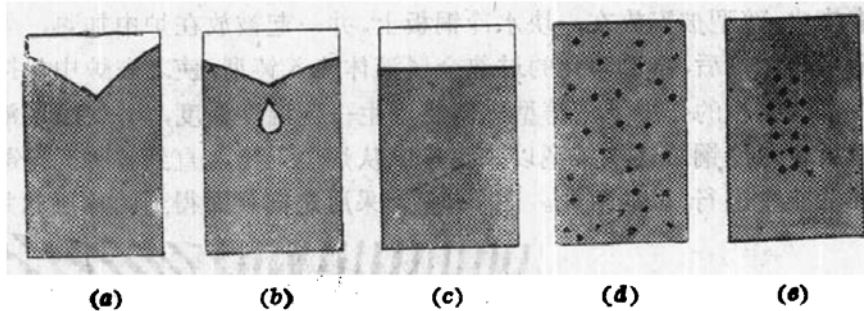


图 7-22 铸锭中的缩孔

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

集中缩孔是由于补缩不良造成的，正确设计浇注系统或采用合适的补缩措施即可消除。疏松是难于消除的，其严重程度主要决定于金属的本质，但可通过铸造后的压力加工减轻或消除。

如果合金的液相线与固相线距离较小，液-固界面前沿溶质聚集较少，因而成分过冷区较窄。此时柱状枝晶伸入液体较浅，不易折断脱落，铸件始终以固体壳层不断增厚的方式凝固。如果合金的液相线与固相线距离较大，成分过冷区较宽，倾向于形成细长的柱状枝晶。这些枝晶很容易被折断成碎块，悬浮在成分过冷的液体中，形成等轴枝晶。

枝晶骨架相遇，使枝晶间的液体被封闭，就使补缩困难，凝固后会形成微缩孔，在铸件中产生疏松。上述两类合金形成的疏松不同，前者呈层状存在于柱晶之间，后者则遍及整个铸件，尤以中心区更为严重。

由此可以推知，纯金属及共晶合金不易产生严重的疏松。从相图看，合金凝固温度范围越宽，产生疏松的倾向越大。

疏松的严重程度还与液体、固体之间的比容差有关。就这一点而言，铝合金与钢相比，对疏松更为敏感。

缩孔的类型除了与合金成分有关外，凝固时的散热条件也有一定影响。当热量主要是从型腔中心向四周散失时，熔液将由外向内、自下而上地凝固。这时容易形成图 7-22(a) 所示的缩管。如果在铸型内部的熔液尚未完全凝固时液面就已凝固，则易形成图 7-22(b) 所示的缩孔。如能实现仅由锭模底部散热(如定向凝固)，则可实现单向收缩，如图 7-22(c) 所示。

金属与合金中的气体元素在绝大多数情况下是有害的。它们可在凝固后的铸锭(件)中形成非金属夹杂物(如氧化物、氮化物等)与气孔，有时还有其它更为严重的缺陷。改善这些缺陷的有效方法是真空冶炼，真空处理金属液体和真空浇注。

#### 四、控制铸造金属组织的特殊措施

##### (一) 定向凝固

单相柱晶、片层状及杆状共晶的纵向和横向性能差别很大,在许多情况下,沿纵向具有较为优良的力学性能。如果能使铸件全部由沿单一方向延伸的柱晶、片层状或杆状共晶所组成,并使其延伸方向与铸件工作应力最大的方向一致,可使这些铸件具有良好的使用性能。为了达到这一目的,必须使液体的热量沿单一方向散失,并在此方向造成很陡的温度梯度,以消除悬浮细晶长大形成等轴晶区的可能性。具体措施很多,图7-23示意地表明其中之一。在这种措施中,铸型被安放在一块水冷铜板上,并一起被放在炉中加热,当它们的温度超过待浇注金属的熔点后,将已熔化的过热金属液体注入铸型,使之在炉中保持一段时间达到热稳定。在水冷铜板的作用下沿铸型纵向将产生一定温度梯度,并使金属液体开始在铜板上凝固。随后令水冷铜板连同铸型以一定速度从炉中退出,直到铸件完全凝固为止。全部操作均须在真空中进行,以防氧化。图7-24为采用定向凝固得到的片层状共晶组织。

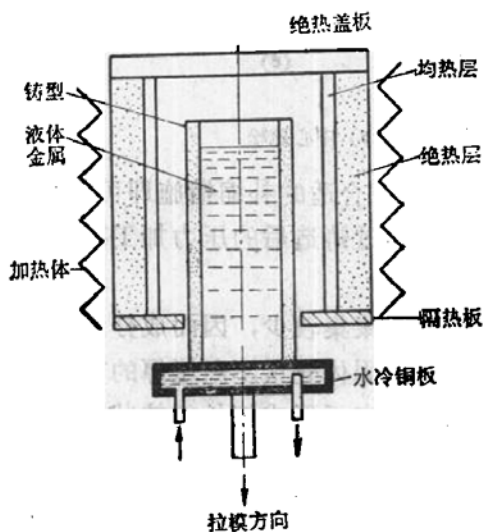


图 7-23 定向凝固装置

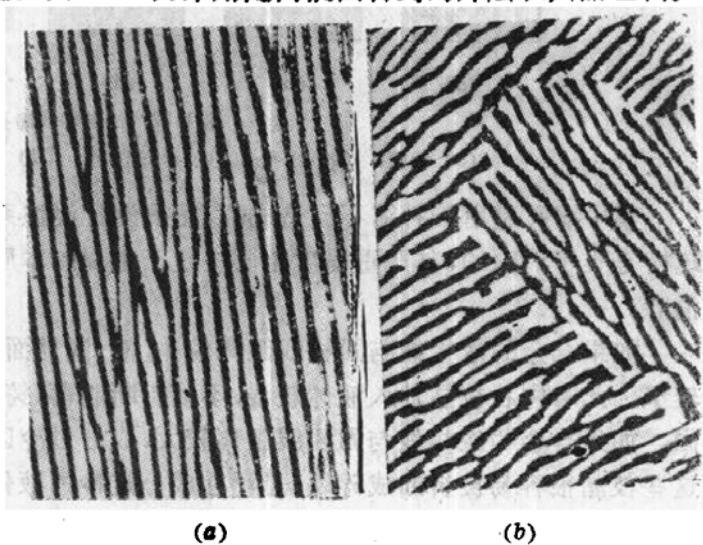


图 7-24 定向凝固片状共晶组织  
(a) 纵向; (b) 横向

## (二) 制取非晶态合金

当纯金属液体以  $10^{10}\text{K/s}$  以上、合金液体以  $10^5\sim 10^6\text{K/s}$  以上的冷却速度冷到室温时,将不发生结晶,液体凝固后保持其原来的结构,这种状态叫做非晶态或玻璃态。与晶态金属相比,非晶态金属具有较高的强度和韧性,它的电阻率高,声波衰减率低;耐蚀性高,而且各种性能均表现为各向同性。铁基非晶态合金还极易磁化。由于它们性能优异,所以非晶态金属的制取和研究已经成为金属科学中一个新的领域。目前已经有了一些比较成熟的工艺,并已获得某些实际应用。

接近共晶成分的合金可以用较低的冷却速度获得非晶态结构,所以非晶态合金通常选取共晶成分。易于取得非晶态的二元铁基合金有 Fe-B、Fe-O 和 Fe-P 等。为了使这些合金具有较好的性能,可以加入第三或第四种元素。加入附加元素还可使合金在更低的冷却速度下得到非晶态。具体实例有  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{16}\text{B}_{24}$  等等。

液体金属以非晶态形式凝固时比容变化与结晶时有所不同,图7-25表明此种差异。图中  $T_m$  代表结晶温度,  $T_g$  代表液体转变为非晶态的温度。可以看出,液体结晶时比容有突变,而转变为非晶态时,比容变化是连续的。 $T_m-T_g$  差值越大,越难获得非晶态结构。

在制取非晶态合金的许多方法中,最常用的是单辊轧制法。它是把液态金属连续喷射

到一个旋转轧辊的表面急冷。目前已能制成非晶态粉末、丝、带、片和薄壳。据报导,用非晶态铁磁性材料制作变压器铁芯及录放机磁头已取得成功。这类材料的大致成分为 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{80}$  (非金属) $_{20}$ ,其中的非金属有B、Si、C、P、Ge。用作铁芯的非晶态磁性材料具有磁损低、励磁功率低等优点。用作磁头的非晶态磁性材料则具有硬度高、磁导率高、磁致伸缩为零等优点。

表 7-1 列出了现有非晶态合金的类型。

### (三) 制取微枝晶合金

树枝晶轴间的距离对铸态金属性能有很大影响。枝晶间距减小,可使微缩孔细化,偏析程度减弱,均匀化时间缩短,并可使夹杂物细化而且分布均匀,从而使铸件力学性能明显提高。

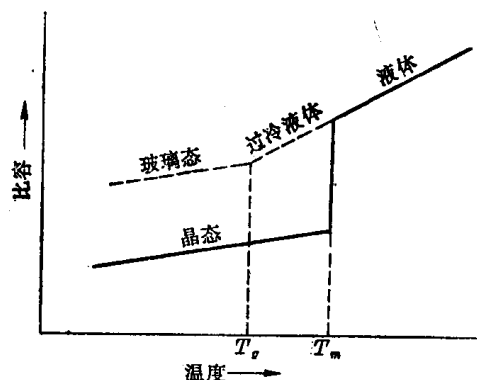


图 7-25 液态金属凝固时的比容变化

表 7-1 非晶态合金类型\*

| 类 别              | 代 表 型 合 金 系   | 成分范围(at%)       |
|------------------|---|-----------------|
| $T^2$ 或贵金属 + $m$ | Au-Si, Pd-Si, Co-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-Ni-P-B, Mo-Ru-Si, Ni-B-C | 13~25 $m$       |
| $T^1 + T^2$ 或 Cu | Zr-Cu, Zr-Ni, Y-Cu, Ti-Ni, Nb-Ni, Ta-Ni, Ta-Ir                | 30~65Cu 或 $T^1$ |
| A金属 + B金属        | Mg-Zn, Ca-Mg, Mg-Cu   | 不定              |
| $T^1 + A$ 金属     | (Ti, Zr)-B  | 20~60 Be        |
| 铜族元素 + $T^1$     | U-V U-Cr  | 20~40 $T^1$     |

\*  $T^1, T^2$  分别代表 Sc, Ti, V 族过渡族金属及 Fe, Co, Ni 族过渡族金属。 $m$  代表非金属。A 代表 Li, Mg 族。B 代表 Cu, Zn, Al 族。

制取微枝晶合金的基本措施也是激冷。通常用二次轴间距代表枝晶间距,试验结果表明,凝固速度越快,枝晶间距越小。如果用  $\lambda_2$  表示二次轴间距,  $G$  表示液相中的温度梯度,  $R$  表示液固界面迁移速度,对于不少金属  $\lambda_2 = B(GR)^{\frac{1}{3}}$ 。其中  $B$  为一恒量。

制使合金熔液雾化而得到的金属粉末,其树枝晶异常细小。用这种粉末压制而成的金属材料,具有良好的机械性能。有些合金材料,用激光或电子束快速加热,使其表面薄层快速熔化后,利用整块金属保持在较低温度的特点,使这一熔融的薄层迅速凝固,也可以获得微细的枝晶,甚至可以获得非晶态薄层。

## 本章小结

合金铸锭凝固过程中,固相与液相成分不同,随着凝固层的加厚,液相成分不断变化,后凝固的固相与先凝固的固相成分随之发生差异。

整个铸件属于不平衡凝固,固液界面则可按局部平衡处理。固相向界面液相排出溶质或溶剂,使界面液相成分与大体积剩余液相不同。大体积液相则力图通过对流及扩散使成分趋于均匀。凝固条件不同,均匀化程度不同,大体上可分为完全混合,完全不混合及部分

混合等三种情况。液相混合越均匀,铸锭凝固后表面与中心成分差异越大。一般铸件是在液相部分混合的情况下凝固。

在液相部分混合的情况下,固相向界面液相排出溶质或溶剂都会使那里的液相熔点显著降低,而其它区域的液相熔点较高,结果出现成分过冷现象。成分过冷是形成胞状界面和树枝状界面的决定性因素。

合金铸锭由细晶带、柱状晶带、等轴晶带构成。其中可能出现的宏观组织缺陷有偏析、疏松、缩管、气孔等。

利用合金凝固理论开发的技术有区域熔炼提纯、定向凝固、非晶态金属生产及微枝晶化等。

## 本章重要名词

|        |        |      |
|--------|--------|------|
| 平衡分配系数 | 温度梯度   | 界面平衡 |
| 完全混合   | 完全不混合  | 部分混合 |
| 瞬态过程   | 有效分配系数 | 成分过冷 |
| 胞状晶    | 树枝状晶   | 细晶带  |
| 柱状晶带   | 等轴晶带   | 区域偏析 |
| 比重偏析   | 疏松     | 缩孔   |
| 气孔     | 区域熔炼   | 定向凝固 |
| 非晶态    | 微枝晶    |      |

## 习 题

1. 通过计算绘出下列棒状单相合金试样在完全混合的情况下定向凝固后的溶质分布曲线。 $k_0 = 0.1, 0.3, 2, 5$ 。
2. 有一  $A-B$  二元共晶系,  $A$  的熔点为  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $B$  的熔点为  $700^{\circ}\text{C}$ , 共晶成分为  $60\% B$ , 共晶温度为  $500^{\circ}\text{C}$ 。以  $A$  为溶剂的  $\alpha$  固溶体最大溶解度为  $30\% B$ , 以  $B$  为溶剂的  $\beta$  固溶体最大溶解度为  $15\% A$ 。
  - ① 若  $\alpha, \beta$  的溶解度在温度下降时保持不变, 试画出  $A-B$  二元相图(液相线、固相线可画成直线)。
  - ② 含  $B40\%$  的合金在完全混合的情况下凝固时,  $k_0, k_s$  各为若干?
  - ③ 上述合金在上述情况下凝固时, 共晶体占试棒的百分之几?
  - ④ 若合金含  $B$  为  $5\%$ , 在完全混和的情况下凝固时, 有无共晶体? 占试棒百分之几?
3. 在完全混合的条件下单相合金凝固时界面形貌如何? 为什么具有这样的形貌?
4. 试从成分过冷出发, 分析相图与合金流动性、收缩情况间的关系。
5. 试说明  $k_0$  与成分过冷程度及铸锭三区比例的关系。

## 参 考 文 献

- [1] Burton, J. A. et. al, *J. Chem, Phys.*, 29, (1953)
- [2] Pfann, W. G., *Sci. American*, 217, (1967).
- [3] Tiller, W. A. et. al, *Acta. Met.*, 1, (1957).
- [4] 费豪文, J.D., 物理冶金学基础, 卢光照等译, 上海科学技术出版社, 1980.

## 第八章 三元合金相图

第四章已经说明,由相图可以查知具体合金的相变温度,确定它在给定温度下的平衡相、各平衡相的成分与分数,还可以确定合金在常温下的平衡组织。这不仅具有理论上的意义,而且是设计合金成分、制定各种热加工工艺、研究合金相变过程、进行金相分析、预测合金性能的重要参考资料。

工业上实际使用的金属材料多半是多元合金。为了进行上述工作,应该使用多元相图。由于多元相图测定起来比较困难,在实际工作中通常是以合金中两种主要组元为基础,参考相应的二元合金相图,结合其它组元的影响来进行分析研究。这是一种简便实用的办法,但采用这种方法进行分析的结果在许多场合下会在量的方面,甚至质的方面产生偏差。例如,第三组元加入后产生的新相便不能在二元合金相图中反映出来。

三元合金相图是较易测定的多元相图。目前已有相当数量的三元合金相图可供参考。本章着重介绍三元合金相图的表达方式及使用方法,扼要指出三元合金平衡相变过程及平衡组织与二元合金的若干差别。通过本章学习,首先应学会使用三元合金相图。同时,还应该举一反三,认识多组元共同作用的非简单加和性,了解多元相图的表达及使用方法。

### 第一节 总 论

#### 一、三元合金相图的主要特点

三元合金相图与二元合金相图之间有三项重要差别:

(1) 完整的三元合金相图是立体模型而不是平面图形。

二元合金的成分只包括一个变量,所以二元合金相图的主要部分是由一个成分坐标轴和一个温度坐标轴构成的平面中的一系列曲线。三元合金的成分包括两个变量,仅成分一项便需要两个坐标轴,加上一个温度坐标轴,所以三元合金相图的主要组成部分是由这三个坐标轴所限定的空间中的一系列曲面。整个三元合金相图是一个立体模型。

(2) 三元系中可以发生四相平衡转变。

由相律可以确定,二元系中的最大平衡相数为3,而三元系中的最大平衡相数为4。这就是说,三元系中可以在恒温下发生四相平衡转变。三元合金相图中的四相平衡区是一个水平面。

(3) 除单相区及两相平衡区外,三元合金相图中的三相平衡区也占有一定空间。

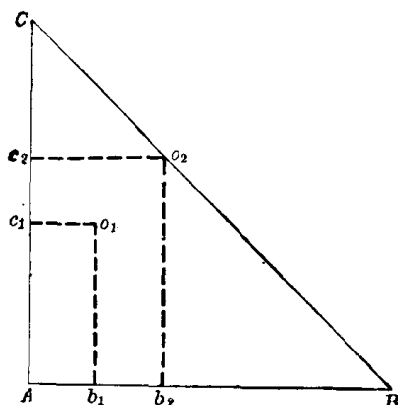
由相律可以得出,三元系三相平衡存在一个自由度,所以三相平衡转变是变温过程,反映在相图上,三相平衡区必将占有一定空间。

#### 二、三元合金相图的成分表示方法——成分三角形

用一条直线上的点可以表示二元合金的成分。表示三元合金成分的点则应该位于两个

坐标轴所限定的三角形内，这个三角形叫做成分三角形。常用的成分三角形是等边三角形和直角三角形。

### (一) 直角三角形



使两个成分坐标轴互相垂直，如图 8-1 所示，令合金中的三个组元为  $A$ 、 $B$ 、 $C$ ，假如用横坐标轴表示  $B$  组元含量，纵坐标轴表示  $C$  组元含量，按照惯例，可以很容易地读出  $O_1$  点的  $B$  组元含量为  $Ab_1\%$ ， $C$  组元含量为  $Ac_1\%$ ， $A$  组元含量为  $(100 - Ab_1 - Ac_1)\%$ 。这样的点叫做成分点。

取直线  $BC$  上任一点  $O_2$ 。 $O_2$  所表示的合金中  $B$  组元含量为  $Ab_2\%$ ， $C$  组元含量为  $Ac_2\%$ ， $Ab_2 + Ac_2 = b_2 + c_2 = b_2B + c_2C = 100\%$ 。由此可知，三元合金的成分点只能位于三角形  $ABC$  以内，对三角形外的点所读出的三个组元含量总和将超过  $100\%$ ，显然是没有意义的。

图 8-1 用直角三角形表示三元合金的成分

### (二) 等边三角形

从原则上讲，两个成分坐标轴可以具有任意夹角，它们的分度也可以不同，成分三角形可以很不规则，如图 8-2 所示。在这种情况下，读成分点所表示的合金成分时，只要由成分点引两个坐标轴的平行线即可。例如，图中  $O_1$  点所代表的合金中  $B$  组元含量应为  $Ab_1\%$ ， $C$  组元含量应为  $Ac_1\%$ 。

如果两个成分坐标轴的夹角为  $60^\circ$ ，而且分度相同，成分三角形便成为等边三角形，如图 8-3 所示。

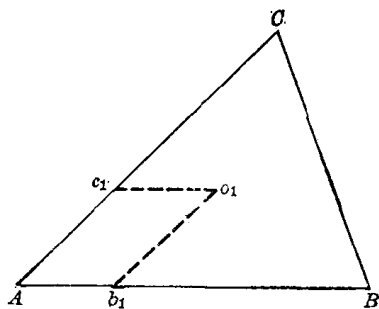


图 8-2 用任意三角形表示三元合金的成分

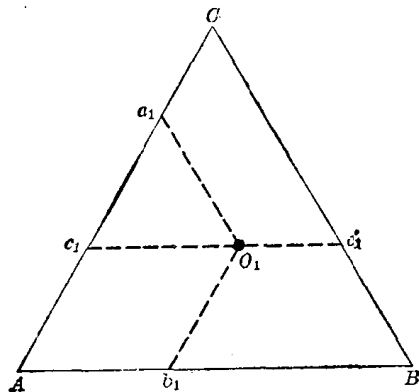


图 8-3 用等边三角形表示三元合金的成分

对于这样的成分三角形，仍可以  $A$  为原点，由  $AB$  轴读出  $B$  组元含量，由  $AC$  轴读出  $C$  组元含量。但是也可以以  $B$  点或  $C$  点为原点（可以设想将成分三角形顺时针旋转  $120^\circ$  或  $240^\circ$ ）。例如，由图中  $O_1$  点可以读出  $A$  组元含量为  $Ca_1$ ， $B$  组元含量为  $Ab_1$ ， $C$  组元含量为  $Bc'_1$ 。不难看出， $Bc'_1 = Ac_1$ ， $Ab_1 = c_1a_1$ ， $Ca_1 + Ab_1 + Bc'_1 = 100\%$ 。可见采用后一种读法和习惯读法的结果完全相同，初学者以采用习惯读法为宜。在某些文献中成分三角形三个边的分度采用了如图 8-4 所示的标法。在这种情况下，按习惯读法读  $C$  组元含量时应把  $AC$  轴上的分度数改为图中左侧的数值。

实际上，不仅对于等边三角形可以同时使用三个边作为成分坐标轴，对于任意成分三角

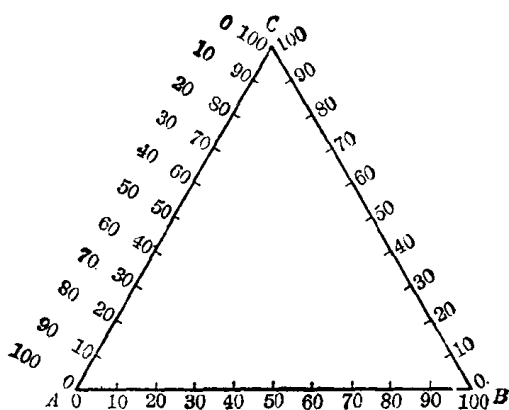


图 8-4 成分三角形坐标轴分度的一种标法

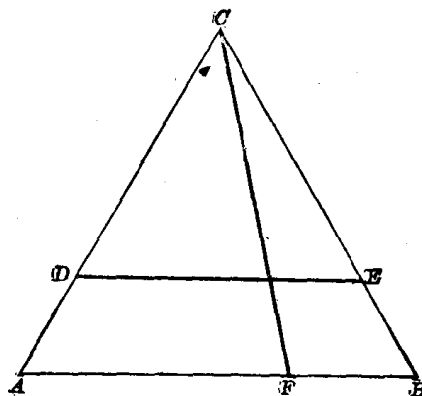


图 8-5 成分三角形中的特殊直线

形都可以采用这种作法。

### 三、成分三角形中的特殊点和线

为了更好地使用成分三角形,有必要进一步熟悉其中某些特殊点和线的性质。

(1) 三个顶点分别是三个纯组元的成分点。

(2) 三个边上的点都是二元系的成分点。

(3) 成分点位于与  $AB$  边平行的直线上的各合金中,  $C$  组元含量相同。同理,成分点位于与  $BC$  边或  $CA$  边平行的直线上的合金,  $A$  组元或  $B$  组元含量为定值。例如,很容易读出图 8-5 中  $DE$  线上各成分点所表示的  $C$  组元含量均为  $AD\% = BE\%$ 。

(4) 过  $C$  点作直线,则成分点位于此直线上的各合金中,  $B$  组元含量与  $A$  组元含量之比为一定值。例如,图 8-5 中  $CF$  线上的成分点所表示的成分便具有下列关系

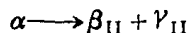
$$\frac{B\%}{A\%} = \frac{AF}{BF} = K$$

同理,过  $A$  点及  $B$  点所作的直线具有类似性质。

图 8-5 中的成分三角形是等边三角形,这只是为了便于说明。其实,上述几点对于任意成分三角形也都是适用的。

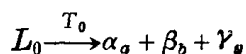
### 四、三元系中平衡转变的类型

除了在二元系中出现的两相平衡转变和三相平衡转变外,三元系还可以发生两种次生相同时析出的平衡沉淀。

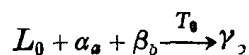


此外,三元系中可能发生下列四相平衡转变:

#### 1. 四相平衡共晶转变

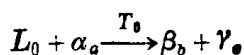


#### 2. 四相平衡包晶转变

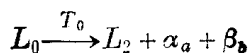




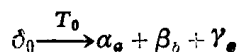
### 3. 包共晶转变



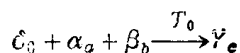
### 4. 四相平衡偏共晶转变



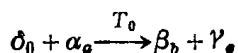
### 5. 四相平衡共析转变



### 6. 四相平衡包析转变



### 7. 包共析转变



## 五、共线法则及杠杆定律

### (一) 共线法则

在一定温度下三元合金两相平衡时，合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的同一条直线上。这一规律叫做共线法则。下面我们用直角成分三角形对这一法则加以证明。

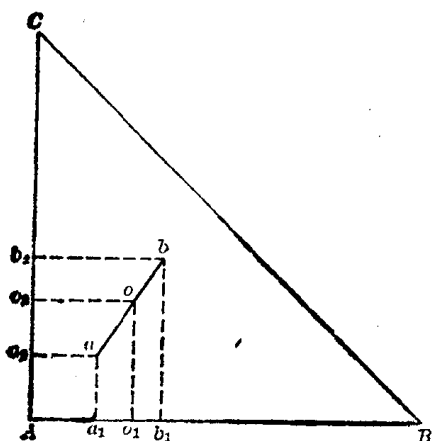


图 8-6 共线法则的导出

设在一定温度下成分点为  $o$  的合金处于  $\alpha + \beta$  两相平衡状态。 $\alpha$  相及  $\beta$  相的成分点分别为  $a$  及  $b$  (图 8-6)。由图中可以读出合金、 $\alpha$  相及  $\beta$  相中  $B$  组元含量分别为  $A_{o1}$ 、 $A_{a1}$ 、及  $A_{b1}$ ； $C$  组元含量分别为  $A_{o2}$ 、 $A_{a2}$ 、 $A_{b2}$ 。设此时  $\alpha$  相的重量分数为  $x$ ，则  $\beta$  相的重量分数应为  $1-x$ 。 $\alpha$  相与  $\beta$  相中  $B$  组元重量之和及  $C$  组元重量之和应分别等于合金中  $B$ 、 $C$  组元的重量。由此可以写出下式

$$\begin{cases} A_{a1} \cdot x + A_{b1} \cdot (1-x) = A_{o1} \\ A_{a2} \cdot x + A_{b2} \cdot (1-x) = A_{o2} \end{cases}$$

移项整理得出

$$\begin{cases} x(A_{a1} - A_{b1}) = A_{o1} - A_{b1} \\ x(A_{a2} - A_{b2}) = A_{o2} - A_{b2} \end{cases}$$

上下两式相除

$$\frac{A_{a1} - A_{b1}}{A_{a2} - A_{b2}} = \frac{A_{o1} - A_{b1}}{A_{o2} - A_{b2}}$$

这就是解析几何中三点共线的关系式。由此证得  $o$ 、 $a$ 、 $b$  三点必在一条直线上。

以等边三角形作成分三角形时，上述关系依然存在，可以用类似步骤证明。

### (二) 杠杆定律

由前式还可以导出

$$x = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}$$

这就是三元系中的杠杆定律。

由共线法则及杠杆定律可作出下列两条推论：

(1) 当给定合金在一定温度下处于两相平衡状态时，若其中一相的成分给定，另一相的成分点必在二已知成分点连线的延长线上。

(2) 若两个平衡相的成分点已知，合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

## 六、重心定律

根据相律，三元合金处于三相平衡状态时，自由度为 1。在给定温度下这三个平衡相的成分应为确定值。合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内。图 8-7 中，O 为合金的成分点，P、Q、S 分别为三个平衡相  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  的成分点。设想把  $\alpha$  和  $\gamma$  两个相混合成一个整体。根据共线法则的第二条推论，这个混合体的成分点应在 PS 线上。此时，可以把合金看成处于  $\beta$  相与混合体两“相”平衡状态。由共线法则的第一条推论，这个混合体的成分点又应在 QO 直线的延长线上。由此可以确定，QO 延长线与 PS 线的交点 R 便是  $\alpha + \gamma$  混合体的成分点。进一步由杠杆定律可以得出  $\beta$  相的重量分数应为

$$W_\beta = \frac{OR}{QR}$$

用类似的方法可以求出  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的重量分数分别为

$$W_\alpha = \frac{OM}{PM}$$

$$W_\gamma = \frac{OT}{ST}$$

这就是三元系中的重心法则。

用几何作图法求三个平衡相的重量分数常会因作图不够准确而产生误差。利用代数法求解，可避免这种误差。采用这种方法时，已知条件为

- (1) 合金中 A、B、C 组元的含量  $x_0, y_0, z_0$ ，
- (2)  $\alpha$  相中 A、B、C 组元的含量  $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ ，
- (3)  $\beta$  相中 A、B、C 组元的含量  $x_\beta, y_\beta, z_\beta$ ，
- (4)  $\gamma$  相中 A、B、C 组元的含量  $x_\gamma, y_\gamma, z_\gamma$ 。

设  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个平衡相的重量分数分别为  $W_\alpha, W_\beta, W_\gamma$ ，则下列方程组成立。

$$\begin{cases} W_\alpha x_\alpha + W_\beta x_\beta + W_\gamma x_\gamma = x_0 \\ W_\alpha y_\alpha + W_\beta y_\beta + W_\gamma y_\gamma = y_0 \\ W_\alpha z_\alpha + W_\beta z_\beta + W_\gamma z_\gamma = z_0 \end{cases}$$

解这个方程组即可求得

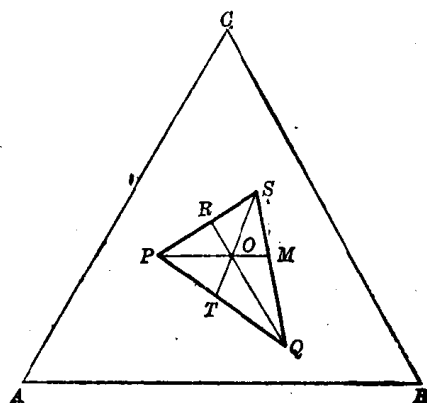


图 8-7 重心定律

$$W_{\alpha} = \frac{\begin{vmatrix} x_0 & x_{\beta} & x_{\gamma} \\ y_0 & y_{\beta} & y_{\gamma} \\ z_0 & z_{\beta} & z_{\gamma} \end{vmatrix}}{\Delta}$$

$$W_{\beta} = \frac{\begin{vmatrix} x_{\alpha} & x_0 & x_{\gamma} \\ y_{\alpha} & y_0 & y_{\gamma} \\ z_{\alpha} & z_0 & z_{\gamma} \end{vmatrix}}{\Delta}$$

$$W_{\gamma} = \frac{\begin{vmatrix} x_{\alpha} & x_{\beta} & x_0 \\ y_{\alpha} & y_{\beta} & y_0 \\ z_{\alpha} & z_{\beta} & z_0 \end{vmatrix}}{\Delta}$$

式中

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_{\alpha} & x_{\beta} & x_{\gamma} \\ y_{\alpha} & y_{\beta} & y_{\gamma} \\ z_{\alpha} & z_{\beta} & z_{\gamma} \end{vmatrix}$$

## 七、三元合金相图的平面化

前面已经谈到,完整的三元合金相图,应该是由若干空间曲面组成的立体模型。这样的立体模型既难于在纸面上表示,又不便于使用。使三元合金相图能够实用的办法是使之平面化。

三元合金相图之所以成为立体模型,是因为它反映的是三个参量之间的关系。如果能设法减少一个参量,使之只反映两个参量之间的关系,便可以成为平面图形了。这里所说的“减少”一个参量,并不是凭空排除这个量,而是使它保持恒定。例如,可以令一个组元含量为恒量,或者使两个组元含量之比为恒量,这样便可以减少一个成分参量。也可以令温度为恒量。采用前一种办法测制的三元合金相图很象二元合金相图,叫做变温截面或垂直截面。采用后一种办法得到的图形,是成分三角形内的若干曲线限定的各种相区,表明恒温下各种平衡状态的成分范围,叫做等温截面或水平截面。实际测定和提供使用的三元合金相图多数是这两类平面图。

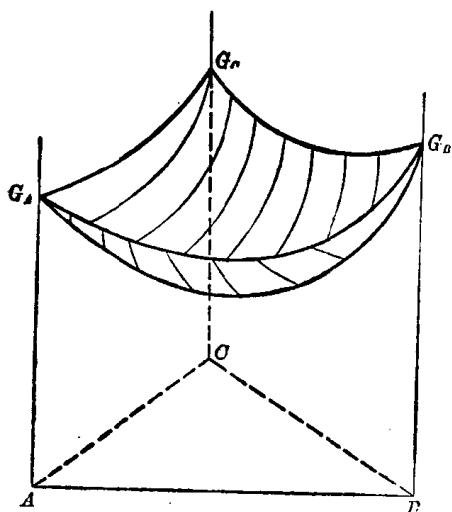


图 8-8 三元系中一个相的自由焓成分曲面

有时,还把同一合金系中若干在不同温度下测得的等温截面画在同一个成分三角形内,或者把这些等温截面上的某些具有相同意义的点连成曲线,构成平面图形。这样的平面图叫做投影图。

## 八、自由焓-成分曲面及公切面法则

二元合金中的溶体在给定温度下的自由焓与成分之间的关系表现为下凹曲线。与此相似,三元合金中的溶体在给定温度下的自由焓与成分间的关系表现为下凹曲面,如图 8-8 所示。

图 8-9(a) 表示两个平衡相  $L$  和  $S$  的自由焓-成分曲面。二元系中两相平衡时，两个平衡相的成分由公切线的切点确定。在三元系中，公切线需代之以公切面。图中平面  $M$  是一个公切面，两个平衡相的自由焓-成分曲面分别在  $L$  点及  $S$  点与公切面相切。由  $L$ 、 $S$  可分别确定这两个平衡相的成分点  $L'$ 、 $S'$ 。

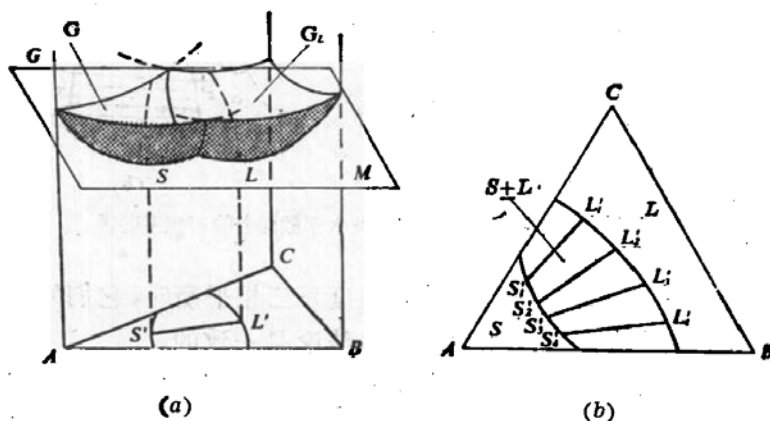


图 8-9 公切面法则的应用与共轭曲线及连接线

在二元系中，两条自由焓-成分曲线只有一条公切线。在三元系中，两个自由焓-成分曲面却有许多公切面。可以设想图 8-9 中的公切面沿着这两个曲面滚动，于是就可以得到一系列两两对应的切点  $L_1-S_1$ 、 $L_2-S_2$ 、…。投影到成分三角形上就确定了一系列两两对应的成分点  $L'_1-S'_1$ 、 $L'_2-S'_2$ 、…。如图 8-9(b) 所示。图中用直线将两两相对应的  $L'$ - $S'$  点连接起来，表明两个平衡相成分的对对应关系。 $L'_1$ 、 $L'_2$ 、… 和  $S'_1$ 、 $S'_2$ 、… 连成的曲线叫做共轭曲线。

根据相律，三元系中两相平衡时自由度等于 2，温度给定时，还保留有一个自由度。这个可独立改变的参量，便是其中一个平衡相的成分。这就是说，只有一个平衡相的成分独立可变，另一个平衡相的成分必须随之变化。两个平衡相的成分存在着对应关系，连接对应成分点的直线叫做连接线。

应该进一步指出，这里所说的“一个相的成分可独立改变”，并不是说可随意改变。各平衡相中每个组元的含量都是表明系统状态的参量。对于三元系，每个相的成分都由两个组元的含量所确定，即每个相的成分包括两个独立参量。根据相律，恒温下两相平衡时，这些参量中只有一个可以独立变化，其余则只能随之变化。也就是说，一个平衡相中各组元含量之间也存在对应关系。图 8-9(b) 中的两条共轭曲线便分别反映了两个平衡相中各组元含量间的对应关系。

对于二元系，可以由不同温度下各相的自由焓-成分曲线求出相图。图 8-9(b) 实际是由给定温度下的自由焓-成分曲面求出的三元相图的一种等温截面。图中两条共轭曲线所限定的区间便是两相平衡区，可记为  $L+S$ 。在上述给定温度下成分点位于这一区间的合金均处于  $L+S$  两相平衡状态。

图 8-10(a) 画出某一给定温度下  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个平衡相的自由焓-成分曲面，同时画出它们的公切面，公切面与三个曲面的切点确定三相平衡时各相的成分点，即图中的  $P$ 、 $Q$ 、 $S$  点。

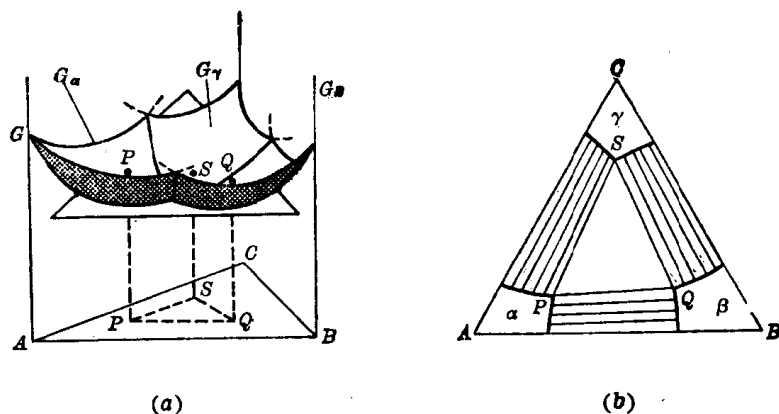


图 8-10 三相平衡时的公切面及水平截面上的三相平衡区

三个曲面只有唯一的公切面,所以在给定温度下三相平衡时,它们的成分都应是唯一确定值,即各自只有一个成分点。这与相律导出的结论是一致的。

$\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡包括着  $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$  等三对两相平衡。等温截面上的三相平衡区通常都与三个两相平衡区邻接。对于这三对二相平衡区,都可利用在成对的自由焓曲面上滚动的公切面,得出一系列连接线。图 8-10(b) 中的  $PQ$ 、 $QS$ 、 $SP$  等三条直线分别是这三个二相平衡区最边缘的连接线,它们也就是等温截面上三相平衡区与二相平衡区的界线。由此可见,三元合金相图等温截面上的三相平衡区必定是由直线边构成的三角形。

## 第二节 匀晶相图

### 一、立体模型

沿用二元系中的习惯规定,我们把液相 $\rightarrow$ 固溶体的转变过程叫做匀晶转变。当一个三元系不存在三相平衡及四相平衡时,它的相图便是匀晶相图。

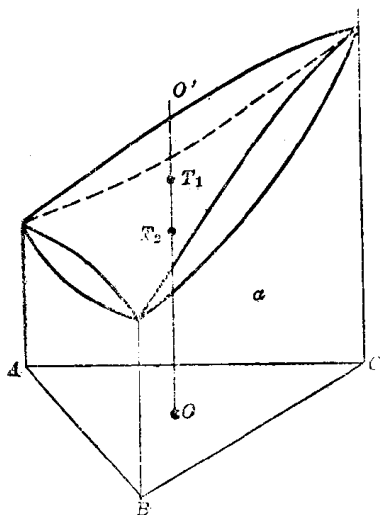


图 8-11 三元系匀晶相图模型

图 8-11 是一个简单匀晶相图的立体模型。这个相图中只有两个曲面。上面那一个是向上凸的曲面,叫做液相面。下面那个是向下凹的曲面,叫做固相面。两个曲面之间的空间是液、固二相平衡区,记为  $L + \alpha$ 。液相面以上的空间是液相区,记为  $L$ 。固相面以下的空间是固相区,记为  $\alpha$ 。

三元相图立体模型的外部轮廓是一个三棱柱。这种三棱柱的三个侧面分别是相应的二元相图。图 8-11 所示的立体模型中,三个二元相图都是匀晶相图。这些二元相图中的液相线和固相线,分别是三元相图中液相面和固相面的边缘。可以这样说,在三元相图立体模型中,

三棱柱侧面的线向内延伸即成为面。对于初学者,记住这一特点可能是有益的。

作出这样的立体模型,便可以利用它确定合金的相变温度,相变过程及常温组织。例如,对于成分点为  $O$  的合金,通过  $O$  点作垂线  $OO'$ ,由这条直线与液相面及固相面的交点即

可求得该合金开始凝固及凝固终了的温度  $T_1$  与  $T_2$ 。但是,应该再一次强调指出,用纸面上画出的立体模型很难达到这一目的。即使象图 8-11 那样最简单的立体模型,也很难在纸面上确定  $OO'$  直线与各曲面的交点,何况多数三元相图要比图 8-11 复杂得多,所以实际测定和提供使用的三元相图都是前面谈到过的各种平面图形。

## 二、垂直截面

三元合金相图垂直截面的实验测定方法和二元合金相图相同。一般是在配制实验用的试样时,令一个组元含量为恒量。测出一系列垂直截面便可得出立体模型。然而为了认识上的方便,这里却似想是由立体模型截取截面图。

图 8-12(a) 表明垂直截面的切截。图中直线  $ac$  与成分三角形的  $AC$  边平行。通过  $ac$  直线所作的垂直平面分别与液相面及固相面相交,交线分别为  $de$  及  $fg$ 。图 8-12(b) 便是这样切截出来的垂直截面。图中的  $de$  线叫做液相线,  $fg$  叫做固相线。这个截面图是以  $B$  组元含量为恒量 ( $B_1\%$ ) 截取的。它很象二元合金相图,但有两点差别: (1) 成分坐标轴的两端所代表的不是纯组元  $A$ 、 $C$ , 而是  $A-B$  及  $C-B$  二元合金。(2) 正是因为这个缘故,所以液相线和固相线不能象二元匀晶相图那样在两端相交。

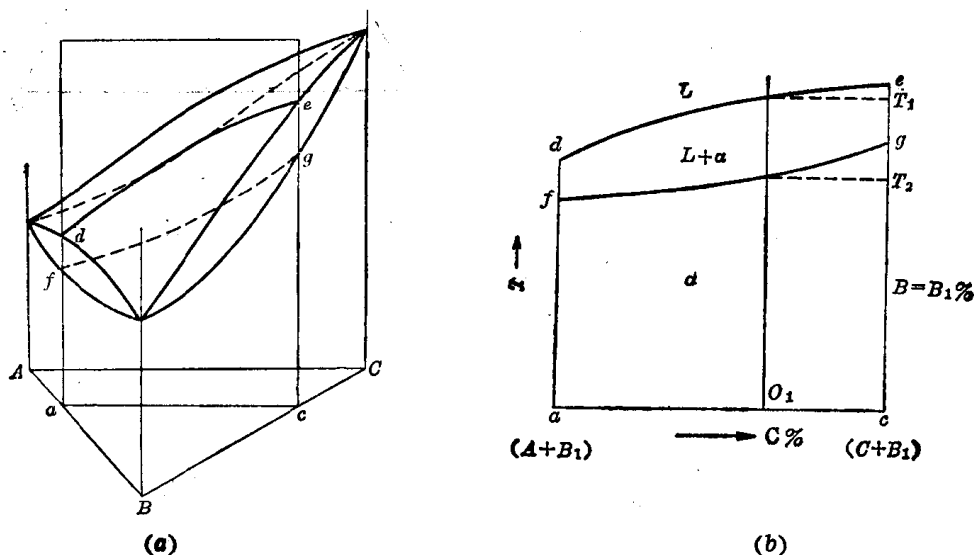


图 8-12 三元匀晶相图的垂直截面

使用这样的垂直截面图可以确切地确定给定合金的相变温度。例如,可以很容易地由图中读出成分为  $O_1$  的合金应该在  $T_1$  开始凝固,在  $T_2$  凝固终了。

使用垂直截面图时须注意以下两点:

(1) 首先必须弄清垂直截面的测制条件。只有对于符合这一条件的合金才能使用这个截面。例如,对于  $B$  组元含量不等于  $B_1\%$  的  $A-B-C$  三元合金,原则上讲是不能使用图 8-12(b) 的。

(2) 前面曾经谈到,三元系两相平衡时,必须首先找出两平衡相成分的对对应关系,才能确定它们的成分和相对量。垂直截面不能反映这个关系,所以在垂直截面上不能象在二元合金相图中那样应用杠杆定律。

为了确定给定温度下处于两相平衡状态的合金中各相的成分和重量分数,需要使用水

平截面即等温截面。

### 三、水平截面(等温截面)

图 8-13(a) 表明水平截面的切截。图中三角形  $abc$  为对应于温度  $T_1$  所作的水平面。这个水平面与液相面和固相面的交线分别为  $de$  和  $fg$ 。图 8-13(b) 便是切截出来的水平截面。不难看出, 这个水平截面与图 8-9 中由自由焓-成分曲面导出的等温截面基本相同。不同的是切截出来的水平面上没有连接线。图中曲线  $de$  和  $fg$  即图 8-9 中的共轭曲线, 在这里分别叫做液相线和固相线, 由它们隔开的三个相区分别是  $\alpha$ 、 $\alpha + L$ 、 $L$ 。

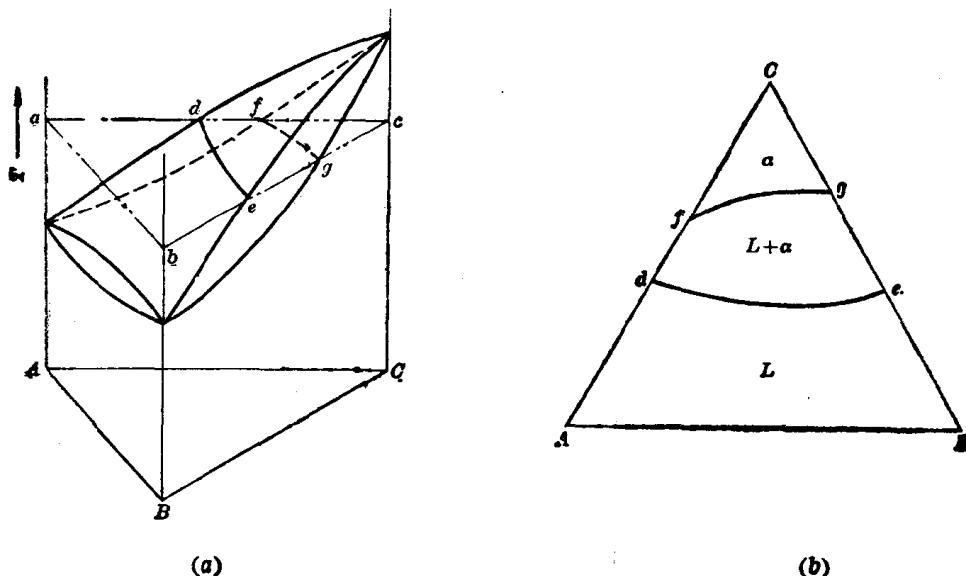


图 8-13 三元匀晶相图的水平截面

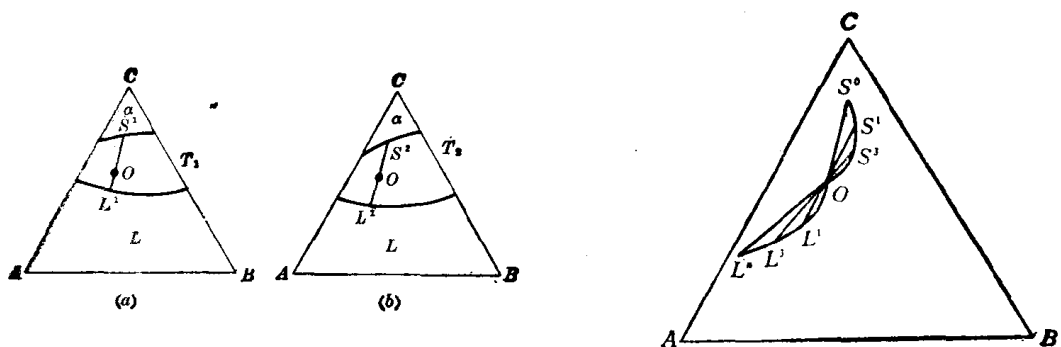


图 8-14 由水平截面确定平衡相的成分及分数

$$T_1 > T_2$$

(a)  $T=T_1$ ; (b)  $T=T_2$

图 8-15 匀晶转变过程中液相及固相成分的变化

水平截面实际也不是由立体模型截出, 而是由实验测定的。也只有通过实验才能画出水平截面上两相平衡区中的连接线。使用画有连接线的水平截面, 可以求得给定温度下处

于两相平衡状态的、成分给定的合金中各平衡相的成分和重量分数。使用不同温度下测定的若干水平截面，还可以进一步分析给定合金在两相平衡转变过程中各相成分和重量分数随温度的变化。

图 8-14 画出了两个不同温度的水平截面。图中  $O$  点是合金的成分点。图 8-14(a) 表明， $O$  点落在连接线  $S^1L^1$  上。共线法则指出，两相平衡时，合金及两平衡相的成分点必定在一条直线上。由此可以确定，该合金在温度  $T_1$  时液相和固相的成分点分别为  $L^1$  及  $S^1$ 。进一步还可以用杠杆定律求得这两个平衡相的分数。同理，由图 8-14(b) 和 (c) 可以求出温度  $T_2$  时液相及固相的成分和分数。

把若干不同温度的水平截面中通过  $O$  点的连接线画在一起，就可以看出上述合金凝固过程中液、固两相成分与重量分数的连续变化。图 8-15 就是反映这一情况的示意图。图中直线  $S^0O$ 、 $S^1L^1$ 、 $\dots$  为不同温度下过  $O$  点的连接线。 $S^0$ 、 $S^1$ 、 $\dots$ 、 $S^n$  及  $L^1$ 、 $\dots$ 、 $L^n$  分别表示固相及液相成分随温度变化的轨迹。 $S^0$  为开始凝固时固相  $\alpha$  的成分点，此时液相成分点与合金的成分点重合。由杠杆定律可求得此时  $\alpha$  的重量分数为零，液相重量分数为 1。可以看出，随着温度下降， $\alpha$  的成分点逐渐接近  $O$  点，而其分数逐渐增多，最终  $S^n$  与  $O$  点重合，其分数达到 1，表明凝固终了。此时液相成分点为  $L^n$ 。

#### 四、连接线的方向

虽然连接线要由实验测定，但可以根据各组元熔点的差别大致判断它的方向。我们知道，匀晶二元系固液两相平衡时，固相中高熔点组元的含量较液相高。这一规律叫做选分结晶。选分结晶的规律在三元系中同样存在。用  $T_A$ 、 $T_B$ 、 $T_C$  分别表示  $A$ 、 $B$ 、 $C$  组元的熔点，若

$$T_C > T_B > T_A$$

由选分结晶规律可写出

$$x_C^\alpha > x_C^L, x_B^\alpha > x_B^L, x_A^\alpha < x_A^L$$

式中  $x$  代表含量，上角注  $L$  和  $\alpha$  分别代表液相和固相，下角注  $A$ 、 $B$ 、 $C$  代表组元。例如  $x_A^\alpha$  即代表固相中  $A$  组元的含量。后面两个不等式两侧相除，即可得出

$$\frac{x_B^\alpha}{x_A^\alpha} > \frac{x_B^L}{x_A^L}$$

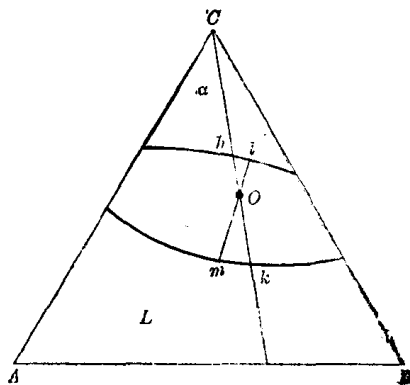


图 8-16 连接线的方向

图 8-16 中  $ChOk$  是一条通过成分三角形顶点  $C$  的直线，在这条直线上  $x_B/x_A = \text{常数}$ 。通过  $O$  点的连接线不可能是这条线，否则  $x_B^\alpha/x_A^\alpha$  将等于  $x_B^L/x_A^L$ 。只有象  $lOm$  那样与  $ChOk$  直线偏离的连接线才能符合选分结晶规律。

一般文献中提供的水平截面很少在二相平衡区中画出实测的连接线。上述分析只能说明连接线应该偏离  $O$  点与  $C$  点的连线，无法计算偏离角度。判断处于二相平衡状态的给定合金在给定温度下平衡相的成分和重量分数时，如果取合金成分点与成分三角形顶点的连线（例如  $ChOk$ ）作为连接线，在相的成分方面可能产生较大的误差，而在重量分数方面产生的误差较小。



## 五、等温线投影图

垂直截面只能反映一个三元系中很有限的一部分合金的情况，水平截面则只能反映一个温度下的情况。如果把一系列水平截面上的有关曲线画在同一个成分三角形中，使用起来就比较方便了。

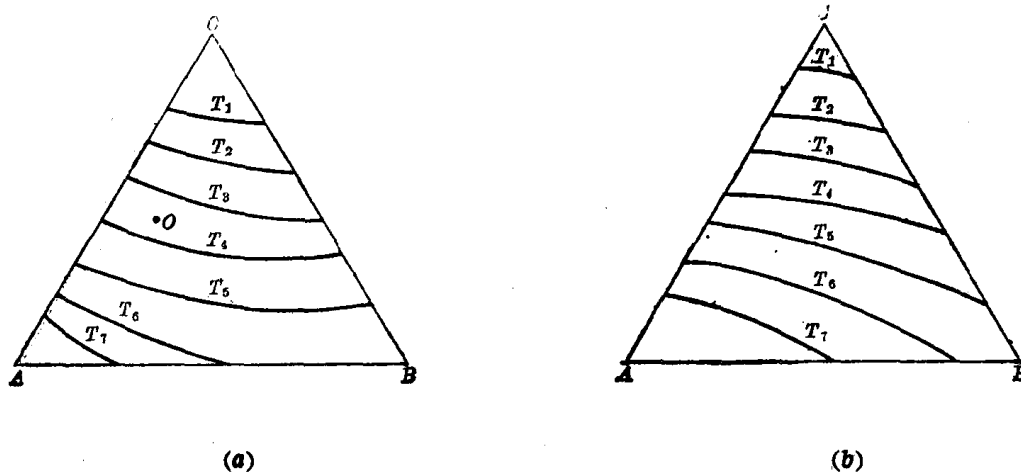


图 8-17 匀晶相图投影图  
(a) 液相面投影图; (b) 固相面投影图

图 8-17(a)、(b) 是把三元匀晶相图不同温度的水平截面中的液相线和固相线分别画在成分三角形内所得到的图形。这些曲线好象地图上的等高线，反映了液相面和固相面的倾斜走向和陡度。这里的陡度指的是温度的高低，这些曲线叫做等温线。由于这两个图又是在空间曲面上的等温线在水平面上的投影，所以把它们叫做等温线投影图。

液相面等温线投影图应用比较广泛。利用它可以很方便地确定合金的熔点（开始凝固的温度）。例如，由图 8-17(a) 即可看出成分点为  $O$  的合金在高于  $T_4$ ，低于  $T_3$  的温度开始凝固。

## 六、析出次生相的两相平衡

图 8-18 也是一个三元匀晶相图，但图的下方多了一个半闭合曲面，说明在这个  $A$ - $B$ - $C$  三元系中存在固态相变。

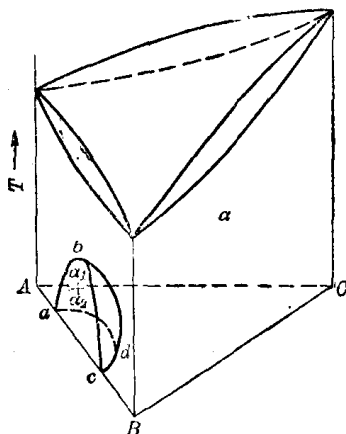


图 8-18 溶解度曲面

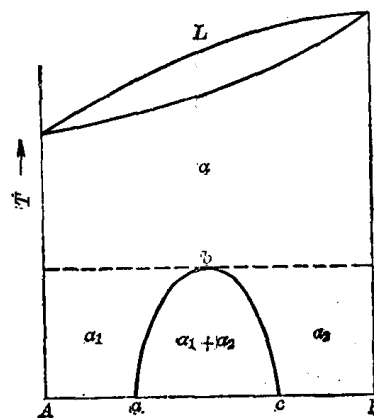


图 8-19  $A$ - $B$  二元相图

从这个立体图形的侧面可以看到,  $A$ 、 $B$  二元系的相图应如图 8-19 所示。这个二元相图表明,  $A$ 、 $B$  两组元在固态高温下可以无限互溶, 在低温则只能有限互溶。可以把  $\alpha_1 + \alpha_2$  二相平衡区的周界  $abc$  看成是由  $ab$ 、 $bc$  两条曲线汇合而成。它们分别是以  $A$  组元为溶剂的固溶体  $\alpha_1$  和以  $B$  组元为溶剂的固溶体  $\alpha_2$  的溶解度曲线。

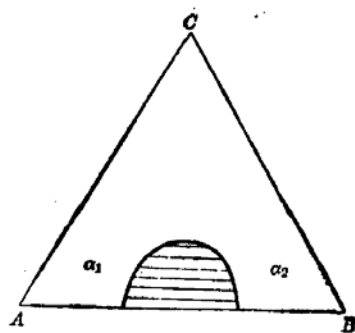


图 8-20  $\alpha_1\alpha_2$  二相平衡区的连接线

二元合金相图中的溶解度曲线在三元合金相图中变成了溶解度曲面。图 8-18 中的半闭合曲面  $abcd$  可以看作是由  $abd$  及  $bcd$  两个曲面汇合而成。这两个曲面分别是  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的溶解度曲面。这里的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  已不是  $A$ 、 $B$  两组元互溶形成的二元固溶体, 而是含有第三组元  $C$  的三元固溶体。

第三组元的加入, 将使原二元固溶体中的溶质溶解度发生变化。在图 8-18 所示的情况下,  $C$  组元的加入使  $\alpha_1$  中  $B$  组元的溶解度及  $\alpha_2$  中  $A$  组元的溶解度都加大, 当  $C$  组元加入量达到一定值后,  $\alpha_1$  与  $\alpha_2$  相区连成一片。从图中可以看出, 此值随温度而异。

当给定合金降温进入溶解度曲面所包围的范围内时, 将析出次生相而处于两相平衡状态。两平衡相的成分同样有对应关系。图 8-20 为图 8-18 所示相图在低温下的一个水平截面。图中二相平衡区内的直线便是反映  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  二相成分对应关系的连接线。

### 第三节 共晶相图——三相平衡及四相平衡

#### 一、立体模型

图 8-21 表示了三元共晶相图的一般形式。这个立体模型由下列各部分组成。

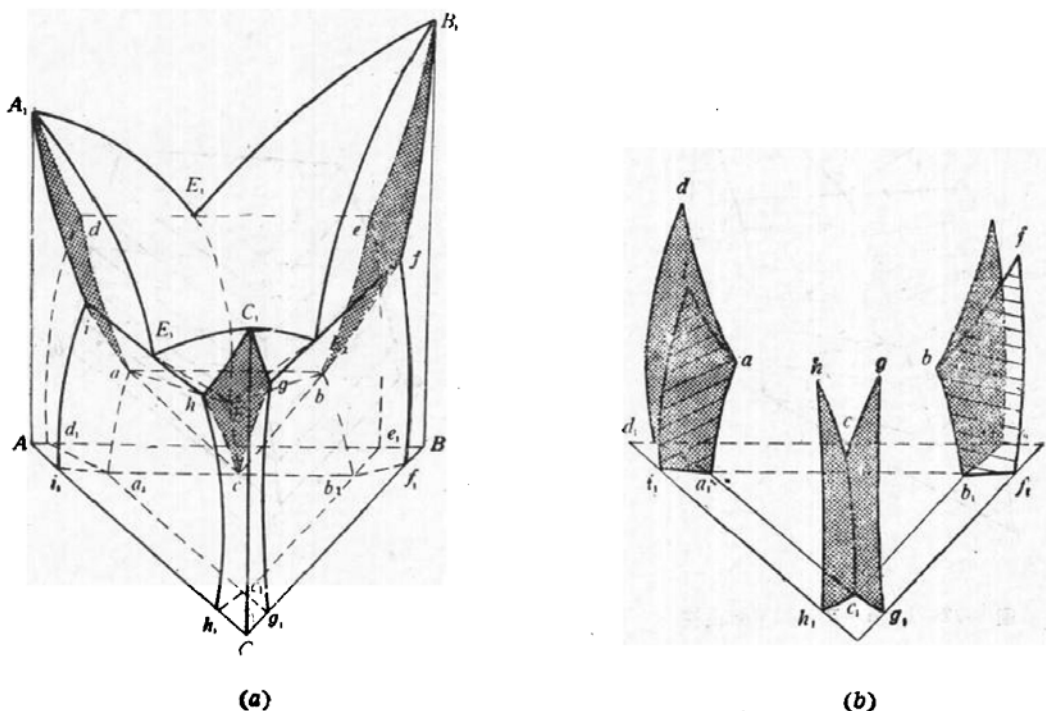


图 8-21 三元共晶相图立体模型

### (一) 液相面

液相面为  $A_1E_1EE_3A_1$ 、 $B_1E_1EE_1B_1$  和  $C_1E_3EE_2C_1$ ，它们分别是开始发生  $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \beta$ 、 $L \rightarrow \gamma$  等二相平衡转变的曲面。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别表示以组元  $A$ 、 $B$ 、 $C$  为溶剂的固溶体。液相面以上的空间是液相区。

### (二) 固相面

固相面  $A_1daiA_1$ 、 $B_1ebfB_1$  和  $C_1gchC_1$  (图中加网点的曲面)，分别是在液相全部消失的条件下， $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \beta$ 、 $L \rightarrow \gamma$  等两相平衡转变结束的曲面。液相面与固相面之间的三个空间分别是  $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $L + \gamma$  两相平衡区。

### (三) 三相平衡棱柱

图 8-21 所示立体模型的三个侧面表明， $A-B$ 、 $B-C$ 、 $C-A$  等二元系都具有共晶相图。在这三个二元系中分别发生  $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$  等三相平衡共晶转变。加入第三组元后，这些共晶转变依旧发生，不过转变温度将有所改变，而且由恒温过程变为变温过程，在立体模型中形成三个三相平衡区。这些三相平衡区都是由三个曲面构成的曲面三棱柱，它们的底面都是三角形水平面。上端都封闭为水平线。构成  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡棱柱的曲面为  $debad$ 、 $dE_1Ead$  和  $E_1EbeE_1$ 。 $L \rightarrow \beta + \gamma$  三相平衡棱柱的曲面为  $fgcbf$ 、 $fE_2Ebf$  和  $E_2EcgE_2$ 。 $L \rightarrow \gamma + \alpha$  三相平衡棱柱的曲面为  $hiach$ 、 $hE_3Ech$  和  $E_3iaEE_3$ 。其中  $debad$ 、 $fgcbf$ 、 $hiach$  都是三相共晶转变结束曲面，其余各曲面是三相共晶转变开始曲面。图 8-22 单独画出了  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡棱柱。图中三角形  $abE$  是这个三相平衡棱柱的底面。直线  $de$  是它的上端封口。中间画出的几个三角形是这个三相平衡棱柱在不同温度下的水平截面，也就是三元相图水平截面上的三相区。如前所述，三元合金在给定温度下三相平衡时，三个平衡相的成分分别由三相区三角形的三个顶点确定。由此可知，图 8-22 中的  $E_1E$ 、 $d\alpha$ 、 $eb$  三条线应是反映  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三相平衡相的成分随温度变化的空间曲线，叫做单变量线。

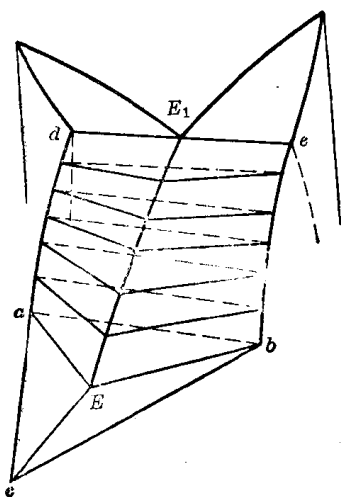


图 8-22  $L + \alpha + \beta$  三相平衡棱柱

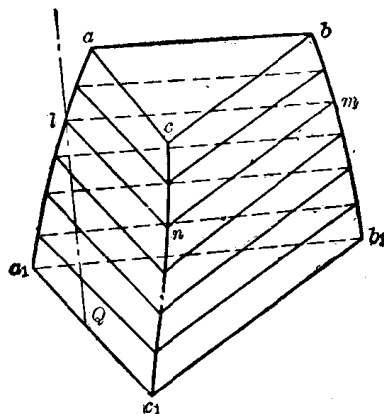


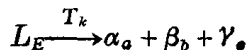
图 8-23  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡棱柱

在这个立体模型中，还有一个  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡棱柱。它的顶端和底面都是三角形。图 8-23 单独画出了这个三相平衡棱柱。图中  $aa_1$ 、 $bb_1$ 、 $cc_1$  分别是  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡时，

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  的单变量线。在这个三相平衡区中发生  $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \gamma_{II} + \alpha_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_{II} + \beta_{II}$  的过程。这种析出次生相的过程称为双析过程或  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  互析过程。把这个三棱柱的三个曲面称为双析溶解度曲面。

#### (四) 四相平衡平面

图 8-21 中的三角形  $abc$  是这个立体模型中的四相平衡区。它是一个水平平面。在这个三角形水平面所限定的温度及成分范围内发生



四相平衡共晶转变。

#### (五) 溶解度曲面

图 8-21 所示立体模型的三个侧面表明,  $A-B$ 、 $B-C$ 、 $C-A$  等二元系中, 固溶体  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  都具有有限的溶解度。第三组元的加入, 使溶解度曲线发展为溶解度曲面。图 8-21 (b) 中用阴影线表示的六个曲面  $daa_1d_1d$  和  $iaa_1i_1i$ ,  $ebb_1e_1e$  和  $fbb_1f_1f$ ,  $gcc_1g_1g$  和  $hcc_1h_1h$ , 分别是  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  固溶体的溶解度曲面。立体模型三个角各有一对溶解度曲面, 每对曲面包围的空间分别为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  单相区。三个侧面两端的溶解度曲面与  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡棱柱的相应曲面所共同包围的空间分别为  $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$  二相平衡区。在这些相区中分别发生  $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \alpha_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \gamma_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \beta_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_{II}$  和  $\alpha \rightarrow \gamma_{II}$  等次生相析出过程。有人把这六个溶解度曲面称为单析出溶解度曲面。

## 二、垂直截面

### (一) 图形分析

图 8-24 是上述三元相图中与  $AB$  边平行的一个垂直截面。根据相区接触法则, 图 8-24 中的水平直线应是四相平衡区。如果与立体模型结合起来看, 这条水平直线应该是垂直平面与水平三角形  $abc$  的交线。限定三相平衡区的曲线都是垂直平面与相应的三相平衡棱柱侧曲面的交线。

### (二) 利用垂直截面分析典型合金的凝固过程

在三元合金相图的垂直截面上分析给定合金的凝固过程, 可以和在二元相图中一样通过画出与合金成分相对应的垂直线来进行。例如由图 8-24 中的  $O$  点作垂直线, 便可以确定成分点为  $O$  的合金由液态冷却时将发生下述平衡相变过程:

(1)  $L \rightarrow \alpha$  匀晶转变;

(2)  $L \rightarrow \alpha + \gamma$  三相平衡共晶转变;

(3)  $L_E \xrightarrow{T_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  四相平衡共晶转变;

(4)  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  三相平衡互析过程(与二元合金在  $\alpha + \beta$  二相平衡时的  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  互析相似)。

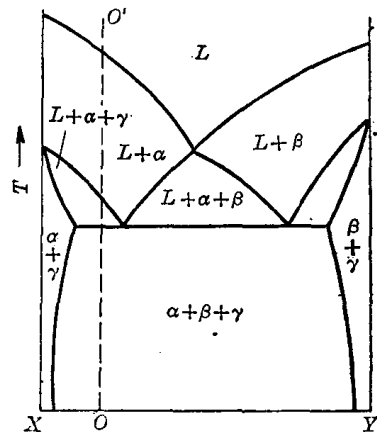


图 8-24 三元共晶相图的一种垂直截面

## 三、水平截面

图 8-25 表示本节所讨论的三元系在三个不同温度下的水平截面。其中,  $T_1$  位于  $L \rightarrow \beta$

液相面以下,  $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \gamma$  液相面之上。  $T_2$  位于  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡棱柱之内,  $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$  三相平衡棱柱之外。  $T_3$  位于四相平衡平面以下。

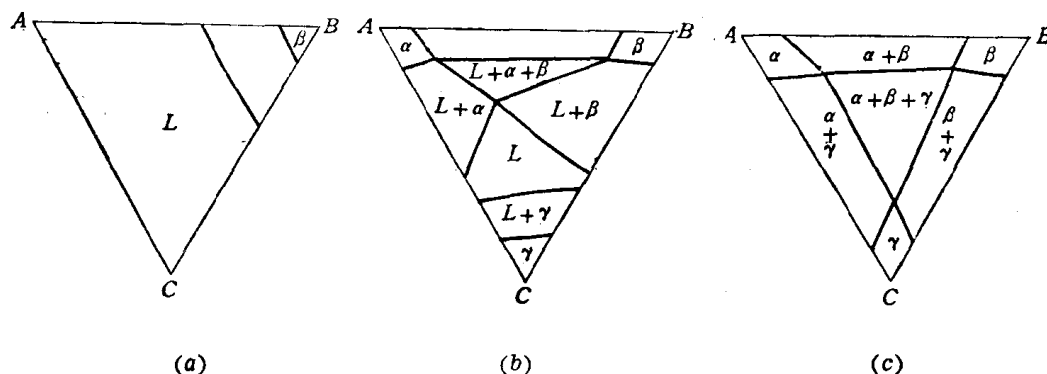


图 8-25 三元共晶相图水平截面示例

$$T_1 > T_2 > T_3$$

(a)  $T=T_1$ ; (b)  $T=T_2$ ; (c)  $T=T_3$

这些水平截面表明, 水平截面上的三相平衡区都是直边三角形。三个直边之外都是两相平衡区。三个顶点与单相区相接, 分别确定了三个平衡相的成分。如果与立体模型联系起来, 则三个直边便是水平面与三相平衡棱柱侧面的交线, 三个顶点便是水平面与三相平衡棱柱棱边(单变量线)的交点。

#### 四、投影图

对于本节所述的三元系, 可以测绘: (1) 液相面等温线投影图; (2) 液相面投影图; (3) 综合投影图; (4) 着重反映固溶体的成分范围随温度变化的投影图。图 8-26 示出了上述四种投影图。

##### (一) 液相面等温线投影图(图 8-26(a))

图中  $E_1E$ 、 $E_2E$ 、 $E_3E$  等粗实线分别是  $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$  三相平衡共晶转变液相单变量线的投影。在立体模型中, 这些单变量线同时又是各液相面的交线。细实线是不同温度下各液相面等温线的投影。联系水平截面进行分析, 它们实质上就是不同温度水平截面上的液相线。  $E_1E$ 、 $E_2E$ 、 $E_3E$  等则是不同温度水平截面上  $L + \alpha + \beta$ 、 $L + \beta + \gamma$ 、 $L + \gamma + \alpha$  三相平衡区三角形与液相区接触的顶点连成的曲线。

由这个投影图可以看出各液相面所占的成分范围和它们由高温向低温变化的走向。这种投影图的主要用途是确定给定合金的初生相及熔点。还可以利用它来进行低熔点合金的成分设计。

不画等温线而只画液相面交线的投影图叫做液相面投影图(图 8-26(b))。

##### (二) 综合投影图(图 8-26(c))

###### 1. 图形分析

这种投影图反映了立体模型的全貌。图中三角形  $abc$  是四相共晶平面投影。它反映了能够发生四相平衡共晶转变的合金的成分范围。  $da$ 、 $eb$  是  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡棱柱中  $\alpha$ 、 $\beta$  的单变量线投影;  $fb$ 、 $gc$  是  $L \rightarrow \beta + \gamma$  三相平衡棱柱中  $\beta$ 、 $\gamma$  的单变量线投影;  $hc$ 、 $ia$  是  $L \rightarrow \gamma + \alpha$  三相平衡棱柱中  $\gamma$ 、 $\alpha$  的单变量线投影。小三角形  $abE$ 、 $bcE$ 、 $caE$  是上述三相平衡棱柱底

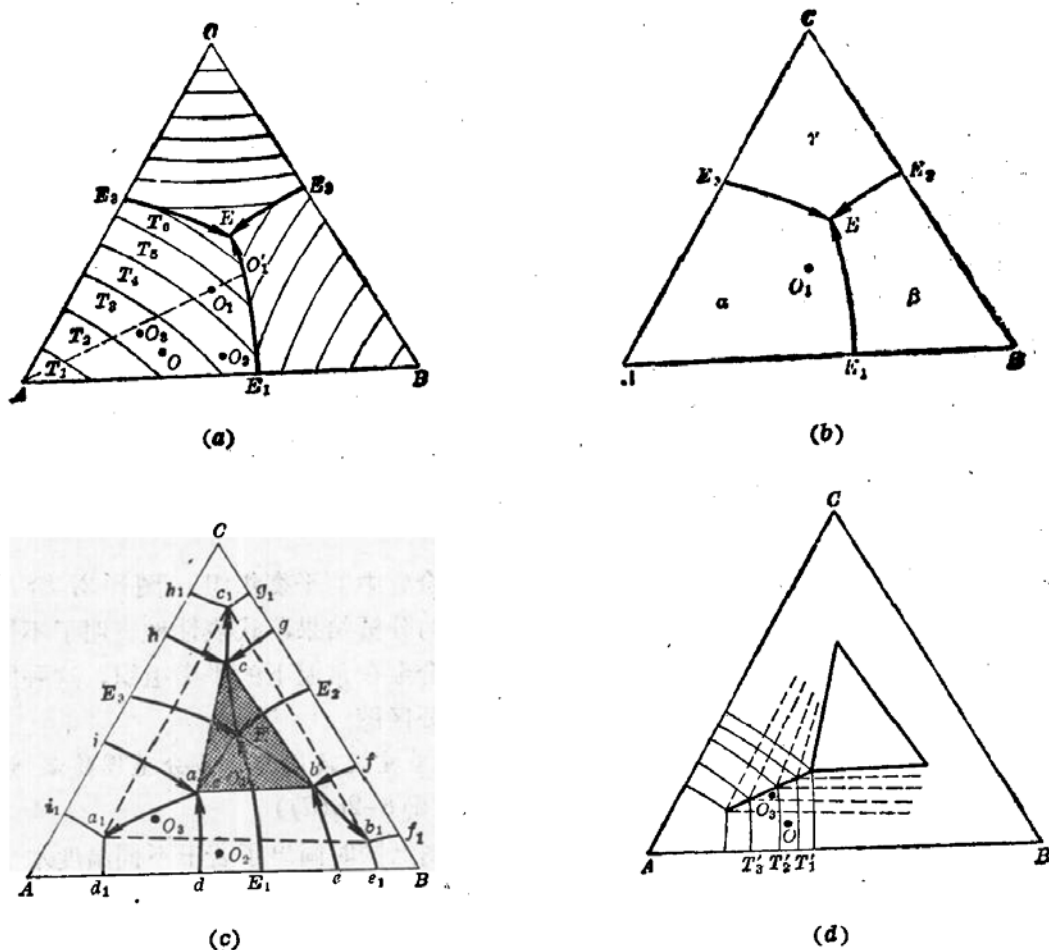


图 8-26 三元共晶相图的四种投影图

部平面的投影。 $aa_1, bb_1, cc_1$  是  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡棱柱中  $\alpha, \beta, \gamma$  的单变量线投影。三角形  $a_1b_1c_1$  是这个三相平衡棱柱的底部平面，它的顶部平面与四相平衡平面重合。 $a_1d_1, b_1e_1, b_1f_1, c_1g_1, c_1h_1, a_1i_1$  是  $\alpha, \beta, \gamma$  等固溶体的溶解度曲面与成分三角形的交线的投影，它们限定了  $\alpha, \beta, \gamma$  固溶体在常温下的成分范围。由这个投影图可以看出各三相平衡棱柱、固相面及溶解度曲面的投影。利用它可以全面地分析给定合金的平衡相变过程。

## 2. 典型合金平衡相变过程分析

### (1) 合金 $O_1$

由图 8-26(c) 可以看出此合金的初生相为  $\alpha$ 。随着温度的下降，液相  $L$  和固相  $\alpha$  的成分都不断变化(具体值应由不同温度的水平截面与  $L + \alpha$  二相平衡区中的连接线确定)。由于初生相  $\alpha$  中  $A$  组元含量较高，液相  $L$  成分点应沿背离成分三角形顶点  $A$  的方向移动。冷却至一定温度后，液相  $L$  的成分点将到达与  $L \rightarrow \alpha + \beta$  的液相单变量线  $E_1E$  上。液相成分已达到在这一温度下发生  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡共晶转变的数值，于是开始发生此种共晶转变。

从图 8-26(c) 中看出， $O_1$  位于  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡棱柱所占的成分范围内，这就肯定了该合金发生上述转变的必然性。

随着温度的下降，上述共晶转变继续进行。在这一过程中液相、 $\alpha, \beta$  的成分应分别沿它们的单变量线  $E_1E, da, eb$  变化。

由于  $O_1$  位于  $L_E \xrightarrow{T_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$  四相平衡平面之内, 所以此合金应发生四相平衡共晶转变。这一转变在与四相平衡平面相对应的温度发生, 此时液相、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  的成分点应分别为  $E$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 。继续冷却时将发生  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  互析, 但这种转变不影响合金的组织形貌。

此合金的常温平衡组织应为初生相  $\alpha$  + 二元共晶 ( $\alpha + \beta$ ) + 三元共晶 ( $\alpha + \beta + \gamma$ )。

### (2) 合金 $O_2$

这个合金的成分点位于四相平衡平面  $abc$  之外,  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡棱柱投影之内, 所以它只发生  $L \rightarrow \alpha + \beta$  三相平衡共晶转变, 不发生四相平衡共晶转变, 其常温平衡组织应为初生相  $\alpha$  + 二元共晶 ( $\alpha + \beta$ )。

### (3) 合金 $O_3$

由于  $O_3$  不但在四相平衡平面之外, 而且不在三相平衡棱柱所占的成分范围内, 所以这个合金的结晶过程只有匀晶转变。匀晶转变结束后获得单一  $\alpha$  固溶体。继续降温时则析出次生相  $\beta$  及  $\gamma$ 。其常温平衡组织应为  $\alpha + \beta_{II} + \gamma_{II}$ 。

### 3. 组织分区图

通过上述分析可以推断出这个三元系常温所有合金中的平衡组织。图 8-27 给出了对部分合金的分析结果, 代表性地表明了不同成分范围内的合金在常温下的平衡组织。这种图可以叫做组织分区图。

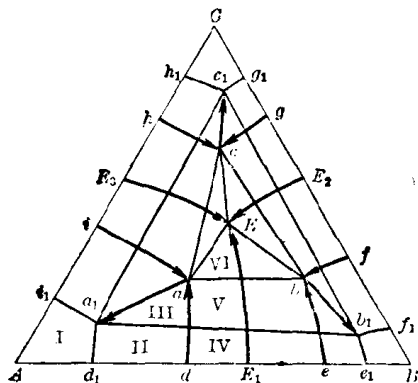


图 8-27 组织分区图

I— $\alpha$ ; II— $\alpha + \beta$ ; III— $\alpha + \beta + \gamma$ ;  
IV— $\alpha + (\alpha + \beta)$ ; V— $\alpha + (\alpha + \beta) + \gamma_{II}$ ; VI— $\alpha + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$

(三) 着重反映固溶体成分范围随温度变化的投影图(图 8-26(d))

这张图上同时画出了若干不同温度水平截面的富  $A$  角, 其中包括不同温度下  $\alpha$  固溶体的成分范围,  $\alpha + \beta$  和  $\alpha + \gamma$  两相平衡区及  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡区的局部。由这个投影图可以清楚地看出  $\alpha$  固溶体的成分范围随温度的变化, 还可以看出给定合金在温度变化时析出的次生相。例如,  $O$  点在温度  $T'_1$  时位于  $\alpha$  单相区, 温度降至  $T'_2$  时, 位于  $\alpha + \beta$  二相平衡区, 说明成分点为  $O$  的合金在这一降温过程中应析出次生相  $\beta$ 。同样,  $O_3$  点在温度  $T'_2$  位于  $\alpha$  单相区, 但温度降至  $T'_3$  时则位于  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡区。由此可以确定, 成分点为  $O_3$  的合金在这一降温过程中将同时析出次生相  $\beta$  及  $\gamma$ 。

由此可以确定, 成分点为  $O_3$  的合金在这一降温过程中将同时析出次生相  $\beta$  及  $\gamma$ 。

## 第四节 三元合金相图中的四相平衡平面

### 一、立体模型中的四相平衡平面

根据相区接触法则, 四相平衡平面上下均应与三相平衡棱柱衔接。一个四相平衡应与四种三相平衡相联系。例如,  $\alpha + \beta + \gamma + \delta$  四相平衡中必然与  $\alpha + \beta + \gamma$ 、 $\beta + \gamma + \delta$ 、 $\gamma + \delta + \alpha$ 、 $\delta + \alpha + \beta$  四种三相平衡相联系。因此, 与一个四相平衡平面衔接的三相平衡棱柱总数应为 4。

第一节中曾经简要地谈到三元系中可能发生的各种不同的四相平衡转变。不同的四相

平衡转变,四相平衡平面的形状可能不同,它与三相平衡棱柱衔接的方式也将有所不同。

#### (一) 四相平衡共晶(析)转变平面

前节所举相图中的四相平衡平面便属于此类平面。从图 8-21 可以看出,这种四相平衡平面上面与三个三相平衡棱柱衔接,下面与一个三相平衡棱柱衔接。这种衔接方式表明四相平衡共晶转变前后的反应如下式所示:

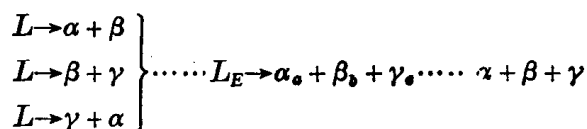


图 8-28(a)示意地画出了这种衔接方式。

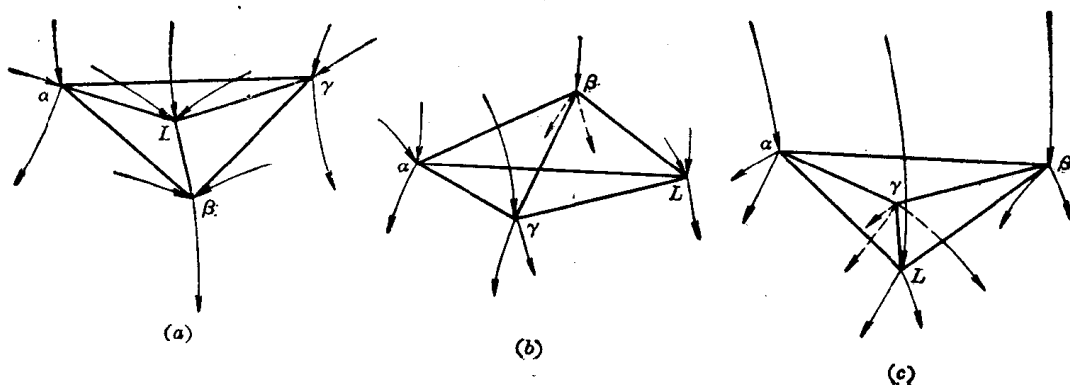
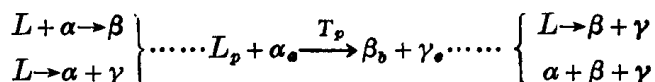


图 8-28 四相平衡平面与三相平衡棱柱衔接的方式

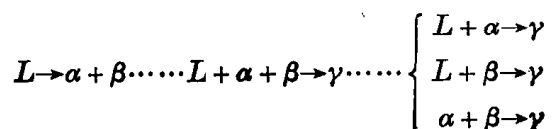
#### (二) 四相平衡包共晶(析)转变平面

这种四相平衡平面为四边形,上面与  $L + \alpha + \beta$  及  $L + \alpha + \gamma$  等两个三相平衡棱柱衔接,下面与  $L + \beta + \gamma$  及  $\alpha + \beta + \gamma$  等两个三相平衡棱柱衔接。如图 8-28(b)所示。包共晶转变前后的反应一般如下式所示:



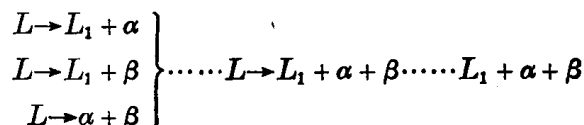
#### (三) 四相平衡包晶(析)转变平面

这种四相平衡平面也是三角形,它的上面与  $L + \alpha + \beta$  三相平衡棱柱衔接,下面与  $L + \alpha + \gamma$ 、 $L + \beta + \gamma$  及  $\alpha + \beta + \gamma$  等三个三相平衡棱柱衔接,如图 8-28(c)所示。四相包晶(析)转变前后的反应式为:



#### (四) 四相平衡偏共晶转变平面

四相平衡偏共晶转变前后的反应式为:



与四相平衡共晶转变平面相似,这种四相平衡平面也是上面与三个三相平衡棱柱衔接,



下面与一个三相平衡棱柱衔接。

实际使用的三元相图并非立体模型，我们讨论这些问题只是为了更好地认识和使用各种平面图。

## 二、投影图上的四相平衡平面

图 8-29 示意地画出了投影图上的三类四相平衡平面。其中(a)为四相平衡共晶(析)或偏共晶转变平面；(b)为包共晶(析)转变平面；(c)为四相平衡包晶(析)转变平面。

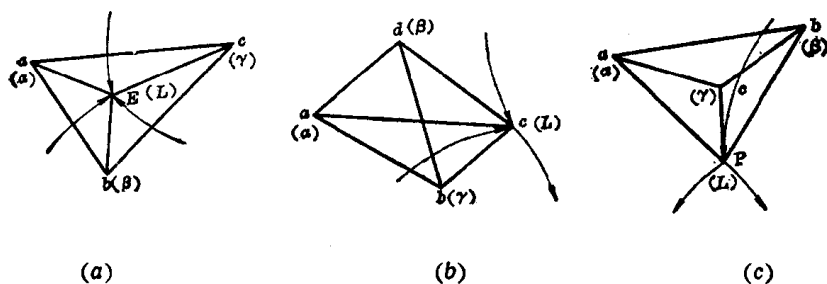


图 8-29 投影图上的四相平衡平面与三相平衡棱柱

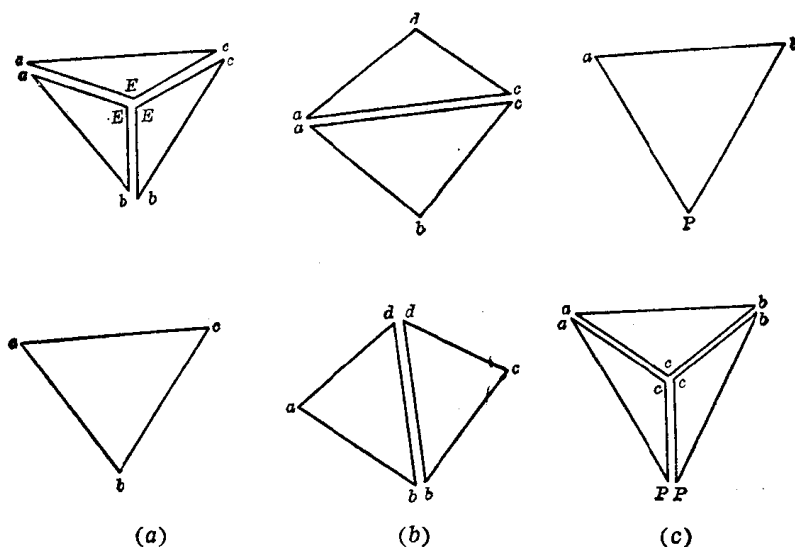


图 8-30 与四相平衡衔接的三相平衡棱柱的端面

(a) 共晶型；(b) 包共晶型；(c) 包晶型

投影图上的四相平衡平面如实地反映了立体模型中这些平面的形状和大小。图中与三角形或四边形的四相平衡平面连接的曲线都是三相平衡棱柱的单变量线的投影。每个四相平衡平面应有十二条单变量线与之相接，它们分别属于四个三相平衡棱柱。为了简单起见，图 8-29 中只画出了液相单变量线。箭头指向四相平衡平面的单变量线，其所在的三相平衡棱柱在此平面之上，反之则位于此平面之下。图 8-30 画出了各类四相平衡平面上下各三相平衡棱柱的底面或顶部三角形。为了清晰起见，图中把它们隔开了一个距离。

与二元系中的包晶转变相似，三元系中的包共晶转变及四相平衡包晶转变结束后，成分不同的合金将具有不同的相组成。例如，在图 8-29(b)中，成分点位于三角形  $adb$  内的合金在包共晶转变后处于  $\alpha + \beta + \gamma$  三相平衡状态。成分点位于三角形  $cdb$  内的合金包共晶转

变后处于  $L+\beta+\gamma$  三相平衡状态。这些合金在进一步冷却时应该继续凝固。

液相面投影图上虽然不画四相平衡平面，但是我们知道，当三条液相单变量线相交时，在交点所对应的温度下必然发生四相平衡转变。由这些液相单变量线上箭头的指向，可以判断四相平衡转变类型：

- (1) 三条液相单变量线箭头同时指向交点(图 8-31(a))，发生四相平衡共晶转变。
- (2) 两条液相单变量线箭头指向交点，另一条液相单变量线箭头背离交点(图 8-31(b))，发生包共晶转变。
- (3) 一条液相单变量线箭头指向交点，两条液相单变量线背离交点(图 8-31(c))，发生四相平衡包晶转变。

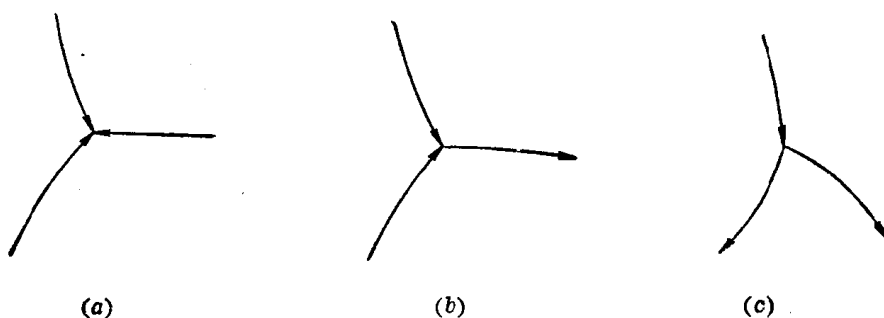


图 8-31 由液相面投影图判断四相平衡转变的类型

### 三、垂直截面上的四相平衡区

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

对同一三元系而言，所选取的成分坐标轴位置不同，垂直截面上与四相平衡区相衔接的三相平衡区数可能不同。当水平线段上下以界线与之衔接的三相平衡区总数达到 4 时(图 8-32)，便可以断定该四相平衡转变的类型——上三下一为共晶型(图 8-32(a))；上二下二为包共晶型(图 8-32(b))；上一下三为包晶型(图 8-32(c))。

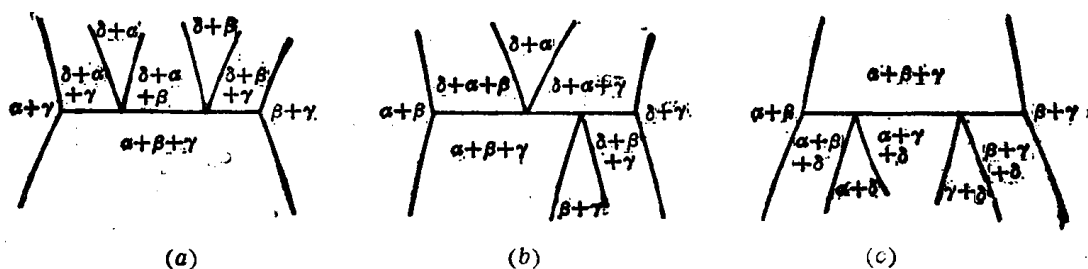


图 8-32 垂直截面中与四个三相平衡棱柱相接的四相平衡平面

## 第五节 形成稳定化合物的三元系

和二元系相似，三元系中组元之间形成稳定化合物时，可将相图加以分割，但情况比较复杂。这是因为：

(1) 一个三元合金中含有三个二元系。其中可能只有一个二元系形成二元化合物，也可能两个甚至三个二元系都形成自己的二元化合物。

(2) 三元系中不仅可能形成二元化合物，还可能形成三元化合物。

不同情况应有不同的分割方式。

### 一、只有一个二元系形成稳定化合物

图 8-33(a) 中,  $B_mC_n$  是  $B-C$  二元系中唯一的化合物。在这种情况下, 整个相图可以分割成  $A-B-B_mC_n$  及  $B_mC_n-C-A$  两个三元合金相图。

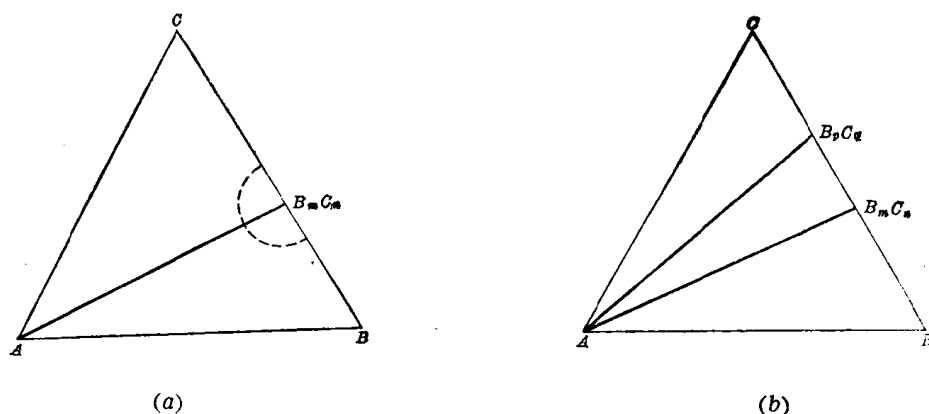


图 8-33 只有一个二元系形成稳定化合物时相图的分割

图 8-33(b) 为  $B-C$  二元系形成两种化合物的情况。在这种情况下可以把整个相图分割成三部分。依此类推, 当只有一个二元系形成  $n$  种二元化合物时, 相图可分割为  $n+1$  部分。

二元系中的化合物可以有一定成分范围, 这时可以看成化合物中溶入了形成化合物的组元。三元系中的二元化合物, 不但可以溶入形成此化合物的组元, 而且可以溶入第三组元。这种以化合物为溶剂的固溶体将在成分三角形中占据一定成分范围, 如图 8-33(a) 中的虚线所示。这并不影响相图的分割。

### 二、两(或三)个二元系形成稳定化合物

图 8-34 中  $A_mB_n$ 、 $B_pC_q$  分别为  $A-B$ 、 $B-C$  二元系中的二元化合物。这种三元系的相图可以有二种分割方式, 一种方式是分割为  $A-A_mB_n-C$ 、 $B-B_pC_q-A_mB_n$ 、 $C-A_mB_n-B_pC_q$  等三部分; 另一种方式是分割为  $A-A_mB_n-B_pC_q$ 、 $B-B_pC_q-A_mB_n$ 、 $C-A-B_pC_q$  等三部分。这里说的只是从图上看出的两种可能性, 实际上只能有一个是客观存在的, 否则  $M$  点对应的合金便会在一定温度范围内发生四相平衡, 这是不符合相律的。至于究竟哪一种分割方式是正确的, 则必须通过实验测定。对于图 8-34 所示的三元系, 可观察合金  $M$  的常温平衡组织。如果它的平衡组织与  $C-A_mB_n$  二元合金相图相符, 则前一种分割方式是正确的, 否则便应该肯定后一种分割方式。

### 三、形成稳定的三元化合物

三元系中三组元可以形成三元化合物。图 8-35(a)、(b) 分别表示形成一种及两种三元

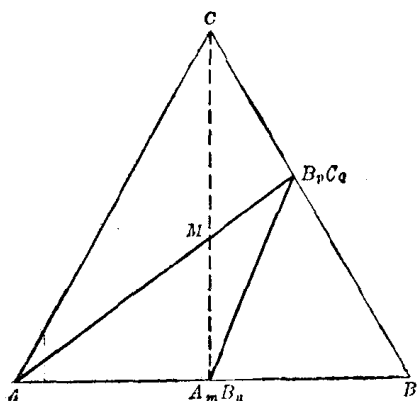
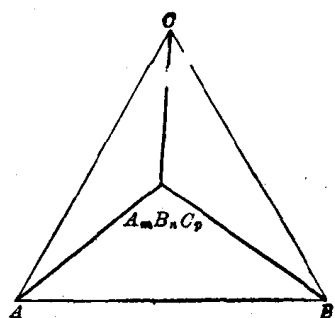
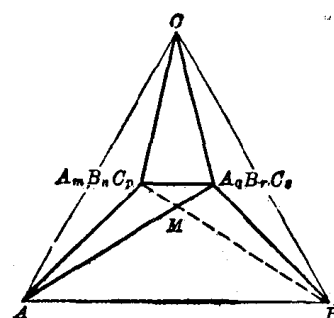


图 8-34 多个二元系形成稳定化合物时相图的分割



(a)



(b)

图 8-35 形成稳定的三元化合物时相图的分割

化合物的分割方式。图 8-35(b) 也可以有两种不同的分割方式，正确的分割方式同样应当通过实验确定。

#### 四、分割部分的总数

仔细审查前面谈到的几种情况，可以看出，增加一个二元化合物，便可以多分割出一个新的三元系。增加一个三元化合物，便可以多分割出二个新的三元系。由此可以导出，当一个三元系中可形成  $t$  种三元化合物， $b$  种二元化合物时，可以分割出的三元系总数为

$$n = 2t + b + 1$$

式中的 1 为分割前的基数。

图 8-34 中  $t=0$ ,  $b=2$ ,  $n=0+2+1=3$ 。图 8-35(b) 中  $t=2$ ,  $b=0$ ,  $n=2 \times 2 + 0 + 1 = 5$ ,

## 第六节 实际三元相图举例

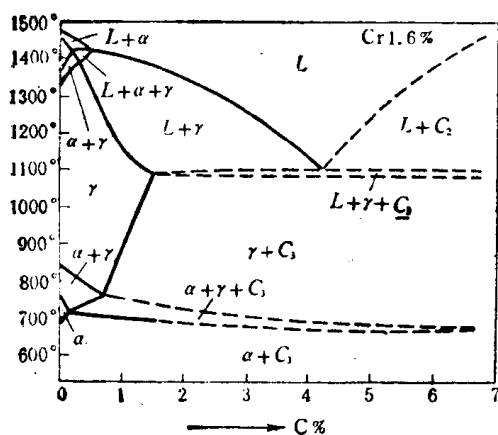
### 一、Fe-C-Cr 三元系垂直截面

图 8-36(a)、(b) 分别是铬含量为 1.6% 及 13% 的 Fe-C-Cr 三元系垂直截面图。图 8-36(a) 与 Fe-C 二元亚稳系相图十分相似。图 8-36(b) 比较复杂。图中三条水平线表明可能存在三种四相平衡转变。其中只有 795°C 的四相平衡转变的类型可以根据图中所示的相邻相区加以判断。

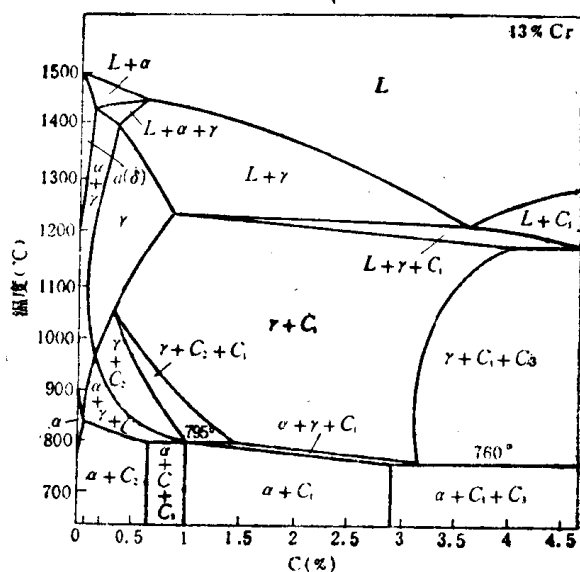
图 8-36(b) 中各二相平衡区、三相平衡区及四相平衡区内所发生的转变列于表 8-1。

由图 8-36(a)、(b) 可以发现：

- 1) 铬含量增多不仅使包晶点、共晶点及共析点移动量增大，而且会导致出现四相平衡区。
- 2) 铬含量较高时，合金中出现  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  等碳化物，并在加热和冷却时发生碳化物类型的变化。
- 3) 在高铬低碳钢中，共析转变不是  $\gamma \rightarrow \alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ ，而是  $\gamma \rightarrow \alpha + (\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 。
- 4) 在铬含量为 13% 的钢中，碳含量超出 0.8% 后平衡组织中便出现  $\gamma + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  莱氏体。



(a)



(b)

图 8-36 Fe-C-Cr 三元系垂直截面

$C_1-(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ ;  $C_2-(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ ;  $C_3-(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$

表 8-1 Fe-C-Cr 三元系 13%Cr 变温截面反映的多相平衡

| 二相平衡  | 三相平衡   | 四相平衡  |
|---|--|---|
| $L \rightleftharpoons \alpha$<br>$L \rightleftharpoons \gamma$<br>$L \rightleftharpoons C_1$<br>$\alpha \rightleftharpoons \gamma$<br>$\gamma \rightleftharpoons C_1$<br>$\gamma \rightleftharpoons C_2$<br>$\alpha \rightleftharpoons C_1$ | $L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$<br>$L \rightleftharpoons \gamma + C_1$<br>$\gamma \rightleftharpoons \alpha + C_1$<br>$\gamma + C_1 \rightleftharpoons C_2$ | $L + C_1 \xrightarrow{1175^\circ\text{C}} \gamma + C_2$<br>$\gamma + C_2 \xrightarrow{735^\circ\text{C}} \alpha + C_1$<br>$\gamma + C_1 \xrightarrow{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$ |

## 二、Fe-C-Cr 三元系水平截面

### (一) 图形分析

图 8-37(a)、(b) 分别是 1150°C 与 850°C 测定的 Fe-C-Cr 三元系水平截面。它们的成分坐标轴都采用直角坐标系。两个图中都有  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  等单相区, 但 1150°C 截面图中多了个液相区, 表明有些合金在这一温度处于液态。图中曲线清楚地表明, 各三相区都是三角形, 顶点都与单相区衔接, 三相平衡区之间均隔以二相平衡区。这些都符合三元系水平截面图的一般规律。

### (二) 应用

1. 二相平衡区中的定量分析 已知 Cr12 模具钢退火温度为 850~870°C。若钢中碳含量为 2%, 铬含量为 12%, 由图 8-37(b) 可以查知, 加热至 850°C 时其平衡组织应为奥氏体 +  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 。为了估定奥氏体与碳化物的相对数量, 须近似地作出连接线。

先确定合金成分点  $O$ , 再用近似画法作出连接线  $aOb$ 。由此可以求出  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  的重量百分数为

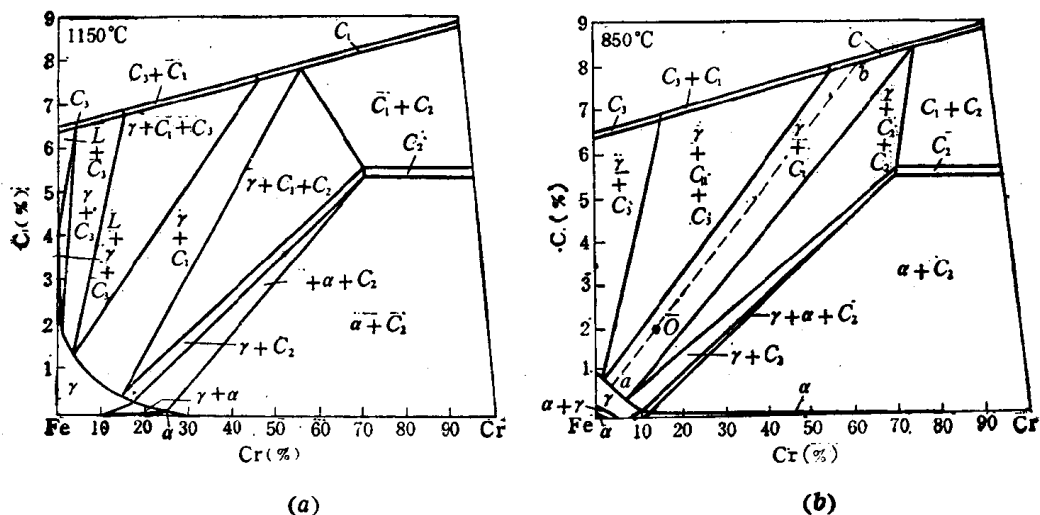


图 8-37 Fe-C-Cr 三元系水平截面

$$\frac{W_{O_1}}{W_{\text{合金}}} = \frac{O_a}{ab} \approx \frac{11}{60} = 18.3\%$$

采用同样步骤可以估定，此钢加热至 1150°C 时碳化物约占 14.4%，比 850°C 时减少了 3.9%。

2. 重心法则的应用 在图 8-37(b) 中，有一个  $\gamma + C_1 + C_3$  三相平衡区。这个三相平衡区内所发生的转变并不能从该图作出判定。将图 8-37(a)、(b) 进行对比，不难发现，Fe-C-Cr 三元系在温度下降时  $\gamma$  单相区向下移动， $C_1$  单相区向右上角移动。利用重心法则即可判定，成分点位于  $\gamma + C_1 + C_3$  三相平衡区内的合金，当温度降低时  $\gamma$ 、 $C_1$  数量减少， $C_3$  数量增多。由此可以设想，在这个三相平衡区中可能发生  $\gamma + C_1 \rightarrow C_3$  包析转变。

### 三、Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图

#### (一) 图形分析

图 8-38 是 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图 的富铝部分。图中细实线为等温线。带箭头的粗实线是液相面交线投影，也是三相平衡转变的液相单变量线投影。其中一条单变量线上标有两个方向相反的箭头，并在曲线中部画有一个墨点，说明空间模型中相应的液相面在此处有凸起。图中每个液相面都标有代表初生相的字母，这些字母的含义是：

|              |                        |         |                |
|--------------|------------------------|---------|----------------|
| $\alpha$ -Al | 以 Al 为溶剂的固溶体           | $\beta$ | $Mg_2Al_3$     |
| $\theta$     | $CuAl_2$               | $S$     | $CuMgAl_2$     |
| $\gamma$     | $Mg_{17}Al_{12}$       | $Q$     | $Cu_3Mg_5Al_7$ |
| $T$          | $Mg_{32}(Al, Cu)_{49}$ |         |                |

#### (二) 应用

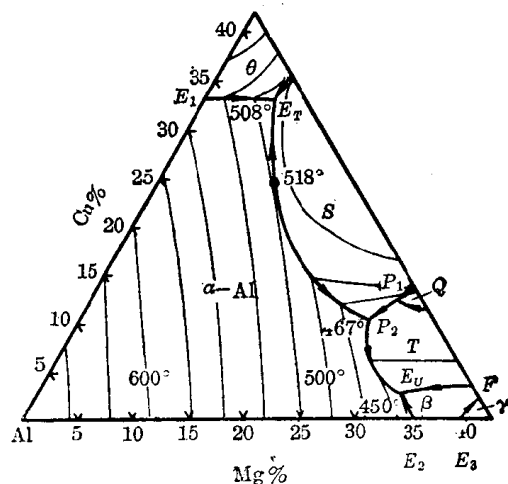


图 8-38 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影

### 1. 确定合金的熔点和初生相

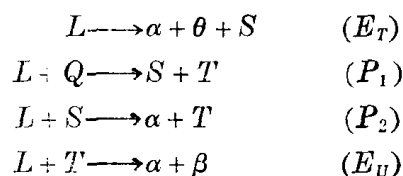
例如,由图 8-38 可以查知,含 Cu 4.5%、Mg 1.5% 的 LY12 熔点约为 645°C, 初生相为  $\alpha$ 。

### 2. 结合有关二元相图了解 Al-Mg-Cu 三元系中的三相平衡转变

图 8-38 中曲线  $E_1E_T$ 、 $E_2E_U$ 、 $E_3F$  分别与 Al-Cu 轴及 Al-Mg 轴相连。由 Al-Cu、Al-Mg 二元相图可知,这三条曲线分别是  $L \rightarrow \alpha + \theta$ 、 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$  等三相平衡转变的液相单变量线投影。

### 3. 了解四相平衡转变的类型

图 8-38 中  $E_T$ 、 $P_1$ 、 $P_2$ 、 $E_U$  都是三条液相单变量线的交点。如前所述,它们都是四相平衡转变时液相的成分点。根据前面总结出来的规律,这些四相平衡转变应该是:



## 四、Fe-C-P 三元系的投影图

### (一) 相图分析

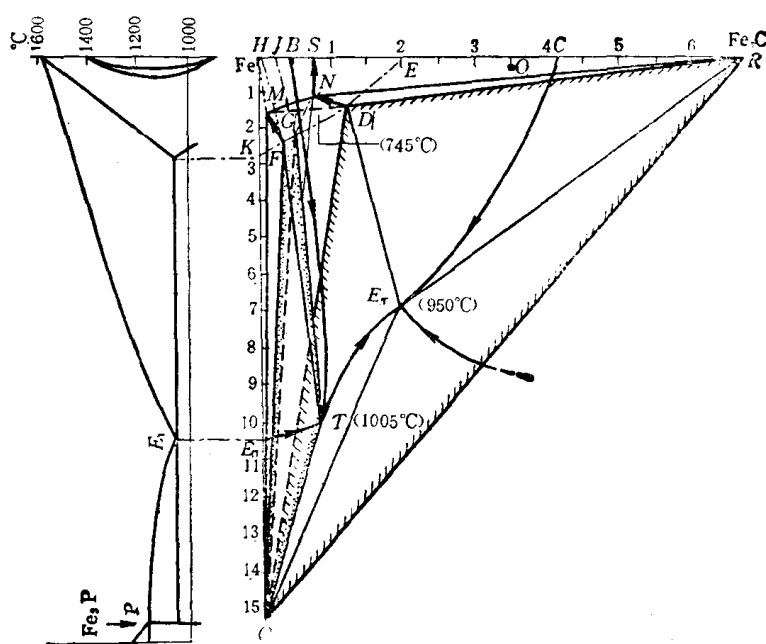


图 8-39 Fe-C-P 三元系投影图

图 8-39 是 Fe-C-P 三元系富铁角投影图。这个图采用直角坐标,各坐标轴标距不同。图中五条带箭头的粗实线画出了四块液相面,在这些液相面以下分别凝固出初生相  $\alpha$  (铁素体)、 $\gamma$  (奥氏体)、 $\text{Fe}_3\text{C}$  和  $\text{Fe}_3\text{P}$ 。在图中标温度 1005°C ( $T$  点)、950°C ( $E_T$  点) 和 745°C ( $G$  点) 各有一个四相平衡平面,在这些四相平面上分别发生  $L + \alpha \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$  包共析转变、 $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}$  四相共晶转变及  $\alpha + \gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$  包共析转变。与这三个四相平衡平面衔接的分别是 ①  $L + \alpha + \gamma$ 、 $L + \alpha + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ ; ②  $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 、

$L + \gamma + \text{Fe}_3\text{O}$ 、 $L + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{O}$ ；③  $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\gamma + \text{Fe}_3\text{O} + \text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{O}$ 、 $\alpha + \text{Fe}_3\text{O} + \text{Fe}_3\text{P}$  等三组三相平衡棱柱。表 8-2 表明了上述三相区中所发生的平衡转变以及它们与四相平衡转变的衔接关系。

表 8-2 Fe-C-P 富铁部分的三相平衡转变及四相平衡转变\*

| 与包共晶转变相联系的三相平衡  | 与四相共晶转变相联系的三相平衡   | 与包共析转变相联系的三相平衡   |
|---|---|--|
| $\left\{ \begin{array}{l} L + \alpha \rightarrow \gamma \\ (BT) (HF) (JG) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{P} \\ (E_1T) (KF) (Q) \end{array} \right\}$ $L + \alpha \xrightarrow{1'05^\circ\text{C}} \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ $(T) (F) (G) (Q)$ $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P} \\ (TE_T) (GD) (Q) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{P} + \gamma \\ (FM) (Q) (GN) \end{array} \right\}$ | $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C} \\ (CE_T) (ED) (R) \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} L \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P} \\ (E_2E_T) (R) (Q) \end{array} \right\}$ $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ $(TE_T) (GP) (Q)$ $L \xrightarrow{950^\circ\text{C}} \gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(E_T) (D) (R) (Q)$ $\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(DN) (R) (Q)$ | $\alpha + \text{Fe}_3\text{P} + \gamma \leftarrow$ $(FM) (Q) (GN)$ $\rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(DN) (R) (Q)$ $\alpha + \gamma \xrightarrow{745^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(M) (N) (R) (Q)$ $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ $(NS) (MV) (R)$ $\alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ $(MW) (R) (Q)$ |

\* 括号中的字母表示三相平衡时的单变量线及四相平衡时各相的成分点， $E_2$ 、 $V$ 、 $W$  等均未在图中标出。

## (二) 典型合金相变过程分析

Fe-C-P 三元相图主要用于铸铁的组织分析，现以含 C 3.5%、P 0.1% 的铸铁为例，分析合金在冷却时的转变。合金成分点为图 8-39 的 O 点，合金从液态冷却到与液相面  $CE_TTB$  相交的温度，开始凝固出初晶  $\gamma$  相。进一步冷却到三相平衡棱柱曲面  $EDE_TC$  时，发生共晶转变  $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{O}$ 。在随后的冷却过程中，这个转变继续进行，液相成分沿  $CE_T$  单变量线变化，而其量则不断减少； $\gamma$  相的成分沿  $ED$  单变量线变化。这种共晶转变的产物即莱氏体。

在平衡条件下，只有成分点位于共晶平面  $DRQ$  以内的合金才能发生四相平衡转变，而该铸铁的成分点 O 位于平面  $DRQ$  之外，表明该合金在冷却到  $950^\circ\text{C}$  以前已凝固终了，不发生四相平衡共晶转变。然而在实际生产中，上述铸铁却往往存在少量四相共晶转变的产物  $\gamma + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{O}$ 。这种三元共晶体称为三元磷共晶。显然，这是不平衡凝固及铸铁中 Si、Mn 等元素对凝固过程有所影响的结果。

对二元合金所讨论的不平衡凝固现象，如枝晶偏析、包晶转变不完全、伪共晶、伪共析等，在三元合金中也同样存在。对于合金 O，由于在凝固出初晶奥氏体时磷产生严重的枝晶偏析，使三相平衡共晶转变开始温度变低，同时使晚凝固的液相中含磷量显著增加，最后达到四相平衡共晶成分，发生了四相平衡共晶转变，形成三元磷共晶。

先共晶奥氏体以及莱氏体和三元磷共晶中的奥氏体在随后的冷却过程中都要发生转变，除了因溶解度下降而析出二次相外，都要进一步转变成珠光体。即莱氏体在室温由珠光体 + 渗碳体所组成，三元磷共晶由  $\text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{O} + \text{珠光体}$  所组成。从相的角度看，则三元磷



共晶是由  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{P}$  和铁素体组成。

## 本章小结

完整的三元合金相图应该是一个三维立体模型。实际测定和供使用的三元合金相图是平面化了的相图,即垂直截面、等温截面、投影图等。

三元合金两相平衡时两平衡相的成分存在共轭关系。水平截面上两相平衡区有两条与单相区相衔接的分界线。这两条曲线反映了它们的共轭关系,叫做共轭曲线。给定温度下处于两相平衡状态的具体合金中各平衡相的成分应由通过其成分点的连接线确定。它们的分数,可由杠杆定律确定。

水平截面上的三相平衡区应是直边三角形,三角形的三个顶点确定各相的成分。有了相应的水平截面,便可以利用重心法则确定给定温度下处于三相平衡状态的三元合金中各相的重量分数。

三元系中有发生四相平衡转变的三元合金相图。垂直截面上的三相平衡区是一个相区,而四相平衡区是一个水平线段。

投影图实质上是一系列水平截面的综合。不同投影图的区别仅在于着重表达的内容不同或综合处理方式不同。由四相平衡平面的形状及投影图上液相单变量线的相交特点均可推断四相平衡转变的类型。利用综合投影图可以分析合金相变全过程,从而预测其平衡组织。

## 本章重要名词

|          |         |        |
|----------|---------|--------|
| 成分三角形    | 共线法则    | 杠杆定律   |
| 重心定律(法则) | 连接线     | 溶解度曲面  |
| 共轭曲线     | 水平截面    | 三相平衡棱柱 |
| 垂直截面     | 综合投影图   | 投影图    |
| 四相平衡共晶转变 | 溶解度面投影图 | 包共晶转变  |
| 四相平衡包晶转变 | 三相平衡棱柱  |        |
| 单变量线     |         |        |

## 习 题

1. (1) 在图 8-38 中标出含 5% Cu、5% Mg 的合金及含 20% Cu、20% Mg 合金的成分点。  
(2) 指出上述合金的初生相及开始凝固温度。
2. 利用图 8-36 画出下列合金由液态缓慢冷却时的热分析曲线示意图: 1) Cr1.0%、C0.3%; 2) Cr1.0%、C3.0%; 3) Cr13%、C0.4%; 4) Cr13%、C2%。
3. 利用图 8-37 读出 850°C 时含 Cr15%、C3.5% 的合金的相组成及各相的成分,用作图法及代数法求各相的重量分数。
4. 利用图 8-39 分析高磷铸铁(3.5% C, 2% P)的平衡凝固过程。写出常温平衡组织中的相组成物及

组织组成物。

5. 结合三元合金二相平衡时两平衡相成分的对对应关系说明自由度的含义。

6. 结合图 8-37 列举 Cr 加入 Fe-C 合金所起的作用, 进一步说明使用 Fe-C 相图分析 Fe-C-Cr 合金平衡相变过程的局限性及三元相图的重要性。

7. 根据相律计算四元合金两相平衡时的自由度数并指出其中包括哪些独立变量。

8. 试问四元合金相图如何表示? 实用的四元合金相图应该是什么样的图形?

### 参 考 文 献

- 【1】 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- 【2】 刘国勋, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1979.
- 【3】 侯增寿等, 实用三元合金相图, 上海科学技术出版社, 1983.
- 【4】 渡边久藤等, 集刊合金状态图解说, 日刊工业新闻社, 昭和 41 年.

## 第九章 金属的塑性变形

各种金属制品在工作时(例如齿轮和轴在传动时)和加工过程中(例如钢板在经受冲压时),都要受到外力的作用。在外力的作用下,金属会产生弹性变形,塑性变形,甚至发生断裂。

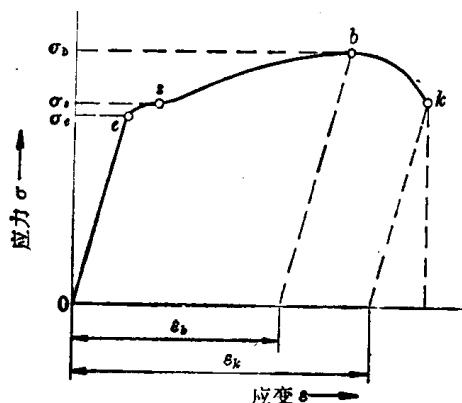


图 9-1 软钢在拉伸时的应力-应变曲线

图 9-1 是大家熟悉的拉伸试验曲线。当外加应力小于  $\sigma_s$  时,金属的变形较小,外力去除以后金属可以很快地恢复到原来的形状和尺寸,这种变形称为弹性变形。当外力超过  $\sigma_s$  而低于  $\sigma_b$  时,金属的变形显著加大,而且当外力去除后不能恢复到原来的形状和尺寸,即产生了不可恢复的永久变形,这种变形称为塑性变形。随着塑性变形量的增大,金属对塑性变形的抗力也不断增大,这叫做加工硬化或冷作强化现象。当外力超过  $\sigma_b$  时,金属将很快断裂。

由于很难找到弹性阶段和塑性阶段的准确分界,所以在工程上通常是把残余应变量为 0.005% (在有特殊要求时,也可定为 0.001% 或 0.003%) 时的应力值定为金属的弹性极限,即  $\sigma_s$ 。通常认为当外力小于  $\sigma_s$  时金属只产生弹性变形。工程上更为常用的是  $\sigma_s$  或  $\sigma_{0.2}$ 。 $\sigma_s$  表示金属开始产生屈服现象的应力,称为屈服点或屈服极限。 $\sigma_{0.2}$  表示金属的残余应变量为 0.2% 时的应力,称为条件屈服极限。 $\sigma_s$  和  $\sigma_{0.2}$  都代表金属开始产生明显塑性变形时的应力。拉伸曲线最高点所代表的应力被定义为金属的抗拉强度或强度极限,以  $\sigma_b$  表示。

除了强度指标外,在拉伸实验中还能得到金属的塑性指标,即延伸率  $\delta$  和断面收缩率  $\psi$ 。

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (9-1)$$

$$\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \times 100\% \quad (9-2)$$

式中  $l_0$  及  $F_0$  为拉伸试样计算部分的原始长度和原始面积,  $l_k$  及  $F_k$  为拉伸试样计算部分在拉断之后的长度及面积。

上述两类指标中,用得最多的是金属的强度指标  $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$  及  $\sigma_{0.2}$ ,它们是金属制品各种强度设计的基本依据。金属的塑性指标  $\delta$  和  $\psi$  是金属压力加工过程的主要参考数据,并且是衡量金属制品安全可靠性的指标。值得注意的是,无论是金属的强度指标还是塑性指标,都是和金属的塑性变形紧密地联系在一起的,前者表示的是金属对塑性变形的阻力,而后者表示的是金属的形变能力。这一事实表明了研究金属塑性变形的重要性和意义。

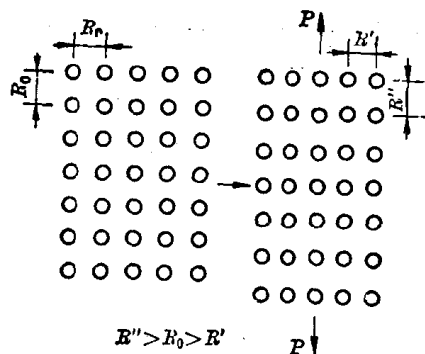
## 第一节 金属的弹性变形

弹性变形是塑性变形的先行阶段，而且在塑性变形过程中还伴生着一定的弹性变形。

### 一、弹性变形的实质

双原子相互作用的模型指出，原子间既有引力，也有斥力。当原子间距为  $R_0$  时，二力相等，合力为零，两原子处于力学平衡状态，它们的位能也最低。同理，在晶体中，相邻原子间也应当有一个平衡距离。

对金属晶体施加外力，相邻原子间的这种平衡关系即被破坏。当外力为拉力时，金属晶体将沿外力方向被拉长（图 9-2），相邻原子间沿外力方向的距离加大。这时，相邻原子间作用力的合力是吸引力，其作用方向恰与外力相反，而数值相等，从而使相邻原子间在新的条件下达到新的平衡。



外力去除后，只剩下引力的作用，相邻原子间的距离将迅速复原，金属晶体在外力作用下的变形便完全消失。这样的变形就是弹性变形。

### 二、弹性变形的主要特点及弹性模量

弹性变形的主要特点是：

(1) 它是可逆的，去掉外力，变形就消失。

(2) 应力和应变之间有直线关系，即：

在正应力下

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (9-3)$$

在切应力下

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (9-4)$$

式中  $\sigma$  为正应力， $\epsilon$  为正应变， $E$  为正变弹性模量； $\tau$  为切应力， $\gamma$  为切应变， $G$  为切变弹性模量。

正变弹性模量与切变弹性模量之间的关系是

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (9-5)$$

$\nu$  称为泊松比。各种金属的  $\nu$  多在 0.3~0.35 之间。

(3) 弹性变形的数值很小。

弹性模量代表着使原子离开平衡位置的难易程度，是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。在其它条件相同时，金属的弹性模量愈高，制成的零件或构件刚度便愈高，即在受到外力作用时保持其固有形状、尺寸的能力愈强。金属的弹性模量取决于金属的本性，而与晶粒大小及组织形貌关系不大，少量合金元素及加工状态对金属的弹性模量影响很小。但是，在单晶体中，不同晶向上的弹性模量差别甚大，沿原子排列最密的晶向弹性模量最高，

沿原子排列最疏的晶向弹性模量最低。例如， $\alpha$ -Fe 晶体沿  $[111]$  晶向的正变弹性模量为  $272700 \text{ MN/m}^2$ ，沿  $[100]$  晶向为  $125000 \text{ MN/m}^2$ 。对于多晶体，由于各个晶粒取向不同，沿任一方向测得的弹性模量皆为各种晶向的平均值，因而呈现弹性的各向同性。对于  $\alpha$ -Fe 多晶体，其正变弹性模量为  $211400 \text{ MN/m}^2$ 。

表 9-1 中列出了部分常用金属的弹性模量。可以看出，在各种常用金属中铁的弹性模量较高，仅次于少数高熔点金属和稀缺金属，这是铁基合金在工业中获得广泛应用的原因之一。

表 9-1 一些金属材料的弹性模量(室温)

| 金属类别 | 正变弹性模量 $E(\text{MN/m}^2)$ |        |        | 切变弹性模量 $G(\text{MN/m}^2)$ |        |        |
|------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|
|      | 单 晶 体                     |        | 多 晶 体  | 单 晶 体                     |        | 多 晶 体  |
|      | 最 大 值                     | 最 小 值  |        | 最 大 值                     | 最 小 值  |        |
| 铝    | 76100                     | 63700  | 70300  | 28400                     | 24500  | 26100  |
| 铜    | 191100                    | 66700  | 129800 | 75400                     | 30600  | 48300  |
| 金    | 116700                    | 42900  | 78000  | 42000                     | 18800  | 27000  |
| 银    | 115100                    | 43000  | 82700  | 43700                     | 19300  | 30300  |
| 铅    | 38600                     | 13400  | 18000  | 14400                     | 4900   | 6180   |
| 铁    | 272700                    | 125000 | 211400 | 115800                    | 59900  | 81600  |
| 钨    | 384600                    | 384600 | 411000 | 151400                    | 151400 | 160600 |
| 镁    | 50600                     | 42900  | 44700  | 18200                     | 16700  | 17300  |
| 锌    | 123500                    | 34900  | 100700 | 48700                     | 27300  | 39400  |
| 钛    | —                         | —      | 115700 | —                         | —      | 43800  |
| 铍    | —                         | —      | 260000 | —                         | —      | —      |
| 镍    | —                         | —      | 199500 | —                         | —      | 76000  |

## 第二节 单晶体金属的塑性变形

图 9-1 表明，金属中的应力超过弹性极限时，就要产生塑性变形。在常温和低温下金属的塑性变形主要是通过滑移的方式进行的，此外还有孪生、扭折等方式。

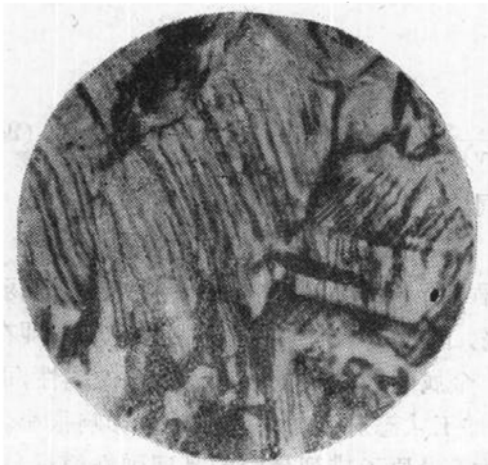


图 9-3 抛光金属(纯铜)试样中的滑移带 450 $\times$

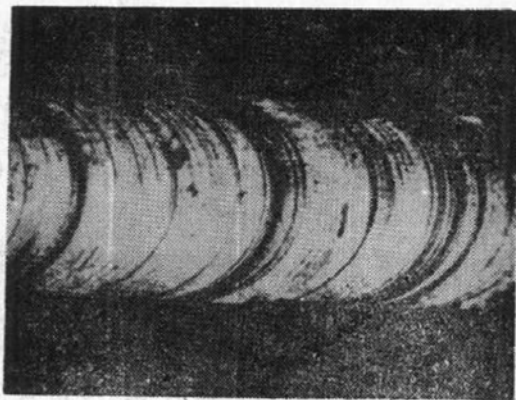


图 9-4 金属单晶体拉伸后的实物照片

## 一、滑移

### (一) 滑移线与滑移带

如果使经过抛光的工业纯铜多晶体试样产生适当的塑性变形，然后移至金相显微镜下观察，即可见到如图 9-3 所示的图像。图中那些相互平行和交叉的细线，通常称为滑移线。如果使某个经过良好抛光的单晶体金属棒经受适当的拉伸，使之产生相当程度的塑性变形，即可见到如图 9-4 所示的情况。在金属棒表面出现的一条条细线通常也称为滑移线。

电子显微镜问世后，人们发现在宏观或普通放大倍率下见到的滑移线并不是一条线，而是由一系列相互平行的更细的线所组成。因此，在金属学中便把在宏观及普通金相观察中看到的滑移线称为滑移带，而把组成滑移带的那些更细的线称为滑移线。滑移线及滑移带的形成示意如图 9-5。

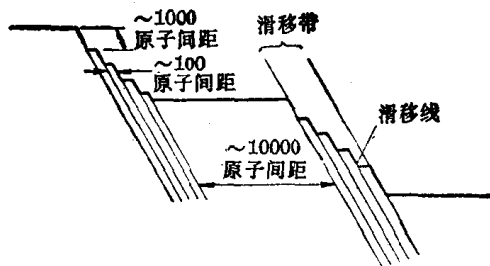


图 9-5 滑移带形成示意图

滑移线及滑移带的出现是滑移过程的必然结果与具体表现。它说明在塑性变形中，金属内部产生了分层的相对移动。当金属内部的滑移层移动到金属表面时便会在试样的抛光面上造成一系列高低不平的台阶，这便是人们所

表 9-2 一些金属晶体的滑移面及滑移方向

| 晶体结构 | 金属举例                               | 滑移面                        | 滑移方向   |
|------|------------------------------------|----------------------------|--|
| 面心立方 | Cu, Ag, Au, Ni, Al                 | {111}                      | $\langle 110 \rangle$  |
|      | Al (在高温)                           | {100}                      | $\langle 110 \rangle$  |
| 体心立方 | $\alpha$ -Fe                       | {110}<br>{112}<br>{123}    | $\langle 111 \rangle$  |
|      | W, Mo, Na (于 $0.08 \sim 0.24T_m$ ) | {112}                      | $\langle 111 \rangle$  |
|      | Mo, Na (于 $0.26 \sim 0.50T_m$ )    | {110}                      | $\langle 111 \rangle$  |
|      | Na, K (于 $0.8T_m$ )                | {123}                      | $\langle 111 \rangle$  |
|      | Nb                                 | {110}                      | $\langle 111 \rangle$  |
|      | Cd, Be, Te                         | {0001}                     | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$   |
| 密排六方 | Zn                                 | {0001}<br>{1122}           | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$<br>$\langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$                     |
|      | Be, Re, Zr                         | {1010}<br>{0001}           | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$<br>$\langle 11\bar{2}0 \rangle$                           |
|      | Mg                                 | {1122}<br>{1011}<br>{1010} | $\langle 10\bar{1}0 \rangle$<br>$\langle 11\bar{2}0 \rangle$<br>$\langle 1120 \rangle$ |
|      | Ti, Zr, Hf                         | {1011}                     | $\langle 1120 \rangle$   |
|      |                                    | {0001}                     | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$   |

注： $T_m$ —熔点，用绝对温度表示。

看到的滑移线及滑移带。

## (二) 滑移系

在塑性变形试样中出现的滑移线与滑移带的排列并不是任意的，它们彼此之间或者相互平行或者互成一定角度，表明金属中的滑移只能沿一定的晶面和一定的晶向进行，这些晶面和晶向称为金属的滑移面和滑移方向。

滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列最密的晶面和晶向。每一个滑移面和此面上的一个滑移方向合起来叫做一个滑移系。每一个滑移系表示金属晶体进行滑移时可能采取的一个空间取向。在其它条件相同时，金属晶体中的滑移系愈多，滑移过程可能采取的空间取向便愈多，这种金属的塑性便愈好。几种常见金属晶体的滑移面及滑移方向如表 9-2 所示。可以看出，铝、铜等面心立方金属的滑移面为  $\{111\}$ ，计有四组；滑移方向为  $\langle 110 \rangle$ ，每组滑移面上有三个滑移方向，因而面心立方金属晶体中共有 12 个滑移系。

体心立方金属的滑移面不太稳定，通常在低温时为  $\{112\}$ ，在中温时为  $\{110\}$ ，在高温时为  $\{123\}$ 。这可能是由于体心立方晶体的密堆程度不如面心立方及密排六方晶体高，又缺乏密排程度足够高的密排面的缘故。不过，体心立方晶体的滑移方向很稳定，总是  $\langle 111 \rangle$ 。体心立方晶体中的滑移系如图 9-6 所示。在  $\alpha\text{-Fe}$  中，滑移可在  $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、 $\{123\}$  等晶面上进行，使滑移系的数目达到 48 个。

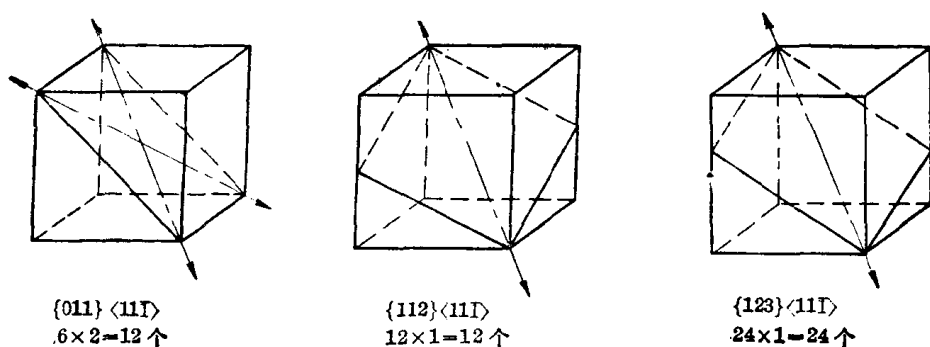


图 9-6 体心立方金属中的滑移系

在密排六方金属中，滑移方向为  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，比较稳定。滑移面与轴比有关，当  $c/a$  接近或大于 1.633 时，最密排面为  $(0001)$ ，滑移系即为  $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，共有三个。当  $c/a$  小于 1.633 时， $(0001)$  晶面间距缩小，不再是最密排面，滑移面将变为柱面  $\{10\bar{1}0\}$  或斜面  $\{10\bar{1}1\}$ ，滑移方向仍为  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，滑移系分别为三个和六个。由于滑移系数目较少，密排六方金属的塑性通常都不太好。

## (三) 滑移的临界分切应力

对于金属晶体受到的外力，不论方向、大小与作用方式如何，均可将其分解为垂直某滑移面的正应力与沿此晶面的切应力。只有在滑移面上沿滑移方向的分切应力达到某一临界值时，滑移过程才能开始。

设有一圆柱形的金属单晶体受到拉力的作用（图 9-7）。若已知其滑移面为  $A$ ，滑移方向为  $ss'$ ，则在滑移面上沿着滑移方向的分切应力为：

$$\tau = \frac{P}{F} \cos \lambda \cdot \cos \varphi \quad (9-6)$$

式中  $P$  为外加作用力,  $F$  为晶体横截面积,  $\lambda$  为滑移方向与外力轴线的夹角,  $\varphi$  为滑移面的法线与外力轴线的夹角。当式(9-6)中的  $\tau$  达到临界值  $\tau_0$  时, 滑移开始。这时在宏观上金属开始屈服,  $P/F$  应当等于  $\sigma_s$ , 将其代入式(9-6), 即得

$$\tau_0 = \sigma_s \cos \lambda \cdot \cos \varphi \quad (9-7)$$

式中  $\tau_0$  称为金属晶体的临界分切应力, 其数值取决于金属的本性、金属的纯度、试验温度与加载速度, 而与加载的方向、方式及数值无关。  $\cos \lambda \cos \varphi$  称为取向因子或施密特 (Schmid) 因子。取向因子大的叫做软取向; 取向因子小的叫硬取向。

不难看出, 单晶体金属做成的试棒在拉伸试验时, 屈服极限将随外力的取向而变。当  $\lambda$  或  $\varphi$  为  $90^\circ$  时, 无论  $\tau_0$  的数值如何, 金属的  $\sigma_s$  皆为无穷大, 即在外力作用下金属不会产生任何塑性变形。当  $\varphi$  和  $\lambda$  都等于或接近  $45^\circ$  时, 金属的  $\sigma_s$  最低, 即在外力作用下最易产生塑性变形并可表现出最低的屈服极限 (图 9-8)。

一些金属单晶体的滑移临界分切应力如表 9-3 所示。

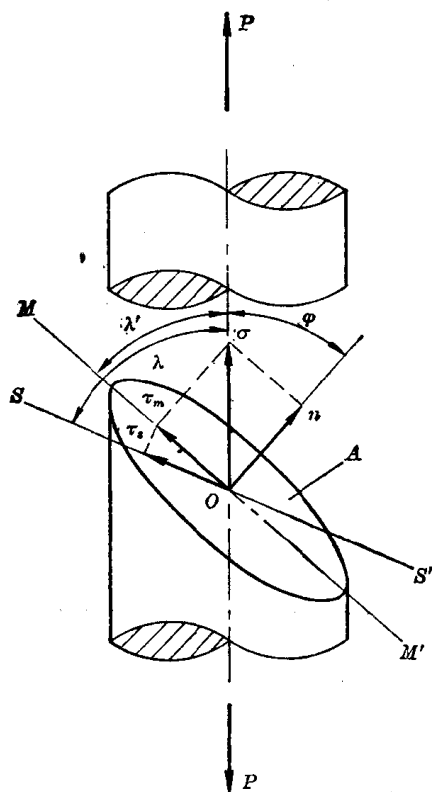


图 9-7 单晶体在滑移变形时的应力分解图

#### (四) 金属晶体在滑移时的转动

随着滑移的进行, 金属晶体要产生转动, 从而导致金属晶体的空间取向发生变化, 如图 9-9 所示。不难看出, 在拉伸时, 在夹头的作用下, 晶体轴线不能自由偏斜, 被迫发生转动。晶体转动的结果是使其滑移方向逐渐转到与应力轴相平行的方向; 而在压缩时, 晶体的转动是使其滑移面逐渐转到与压力垂直的方向。

现以拉伸为例分析金属晶体在滑移时使之产生转动的力。

自图 9-9(a) 的中部取出一部分金属加以放大构成图 9-10(a)。在滑移之前, 这部分金属的图形如图中的虚线所示。开始滑移后, 由于在金属内部产生了分层的相对移动, 这部分金属变成图中实线所示的模样。现分析  $B$  层金属在变形前后的受力情况。在开始滑移之前, 作用力在  $B$  层金属上的施力点为  $O_1$  和  $O_2$ , 两者同在拉力轴上, 因而使  $B$  层金属从上下两个方向所受到的力相互平衡。开始滑移之后,  $A$ 、 $B$ 、 $C$  层金属之间沿着滑移面和滑移方向产生相对移动,  $O_1$  和  $O_2$  分别移动至  $O'_1$  及  $O'_2$ 。若将  $B$  层金属上下两面所受到的作用力沿滑移面法向、滑移方向及其垂线分解成  $n_1$ 、 $t'_1$ 、 $t_0$  及  $n_2$ 、 $t'_2$ 、 $t_0$ , 即可看出, 真正的滑移力是沿滑移方向的分切应力

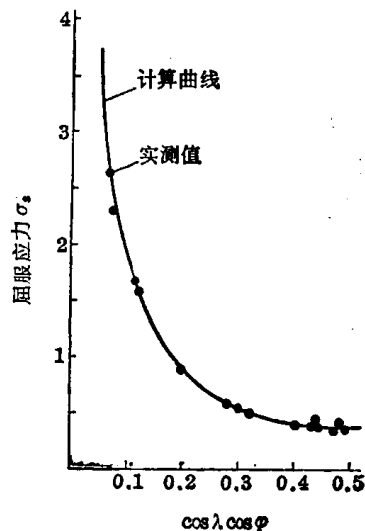


图 9-8 取向因子对单晶体锌的室温屈服极限的影响



表 9-3 一些金属晶体的滑移临界分切应力

| 金 属 | 晶 体 结 构 | 滑移临界切应力<br>( $\text{MN/m}^2$ ) | 滑 移 系                                      |
|-----|---------|--------------------------------|--|
| Ag  | 面 心 立 方 | 0.37                           | $\{111\}\langle 110 \rangle$               |
| Al  |         | 0.79                           | $\{111\}\langle 110 \rangle$               |
| Cu  |         | 0.49                           | $\{111\}\langle 110 \rangle$               |
| Ni  |         | 3.24~7.17                      | $\{111\}\langle 110 \rangle$               |
| Mg  | 密 排 六 方 | 0.39~0.50                      | $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$       |
| Mg  |         | 40.7                           | $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ |
| Be  |         | 1.38                           | $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$       |
| Be  |         | 52.4                           | $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ |
| Co  |         | 0.64~0.69                      | $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$       |
| Ti  |         | 12.8                           | $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ |
| Zr  |         | 0.64~0.69                      | $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ |
| Fe  | 体 心 立 方 | 27.6                           | $\{110\}, \{112\}\langle 111 \rangle$      |
| Mo  |         | 96.5                           | $\{110\}, \{112\}\langle 111 \rangle$      |
| Nb  |         | 33.8                           | $\{110\} \quad \langle 111 \rangle$        |
| Ta  |         | 41.4                           | $\{110\} \quad \langle 111 \rangle$        |

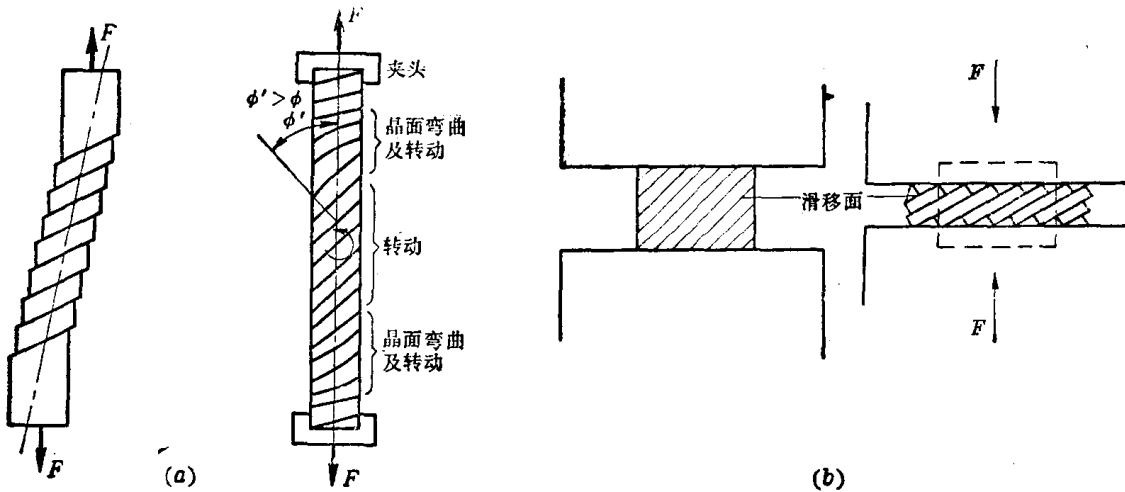


图 9-9 金属晶体在滑移时的转动  
(a) 拉伸时; (b) 压缩时

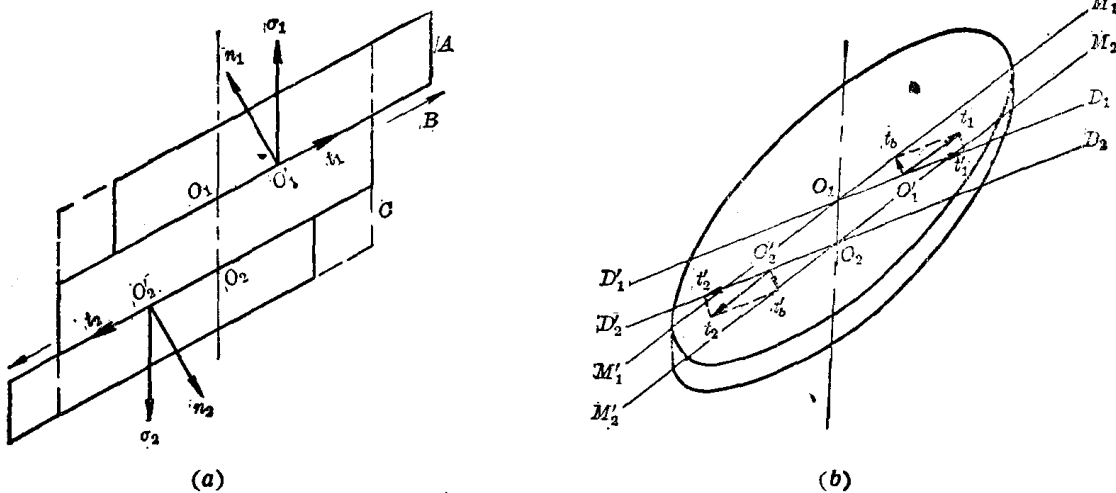


图 9-10 在拉伸时金属晶体发生转动的机制示意图

$\sigma_1'$  及  $\sigma_2'$ , 而其它四个分力将组成两个力偶: 一个是  $n_1-n_2$ , 它使得  $B$  层金属向拉力轴方向转动; 另一个是  $t_1-t_2$ , 它使  $B$  层金属的滑移方向  $D_1-D_1'$  及  $D_2-D_2'$  向最大切应力方向  $M_1-M_1'$  及  $M_2-M_2'$  转动。显然, 同样的分析也适用于  $A$  层、 $C$  层及整个金属晶体, 因而使得金属晶体在滑移的同时伴生着晶体的转动, 并通过转动使金属晶体(或试样)的轴线与拉力轴在整个变形过程中始终保持重合。

### (五) 复滑移

金属晶体在滑移中的转动, 使起始滑移时取向最有利的滑移系逐渐转到不太有利的取向, 而原来取向不太有利的滑移面则逐渐转向比较有利的取向, 从而使滑移过程沿着两个或多个滑移系交替进行或同时进行, 这种滑移过程称为复滑移。

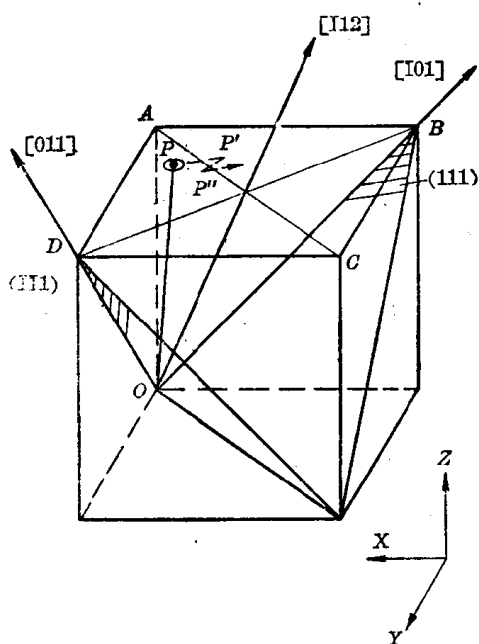


图 9-11 面心立方晶体在拉伸中的转动与复滑移

现以面心立方晶体的拉伸为例(图 9-11), 说明晶体在滑移中的转动与复滑移。开始时, 拉力轴的取向为  $OP$ , 最先开动的滑移系为  $(111)[\bar{1}01]$ , 因为它的取向因子最大。随着滑移过程的进行, 滑移方向  $[\bar{1}01]$  应向拉力轴  $OP$  的方向转动。为了便于描述, 在图中表示为  $P$  点向  $B$  点移动, 即拉力轴  $OP$  向  $[\bar{1}01]$  方向转动,  $OP$  与  $OB$  间的夹角逐渐减小。当  $P$  点达到  $AC$  线时,  $\angle DOP$  与  $\angle POB$  相等, 表明外力对  $(111)[\bar{1}01]$  和  $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$  两个滑移系的取向因子完全相同, 相应发生两个滑移系同时滑移的过程。但由于第二滑移系开动时必然和第一滑移系所造成的滑移线与滑移带交割, 其滑移阻力要比第一滑移系继续滑移的阻力大些, 所以实际上第一滑移系将继续作用到  $P$  点穿过  $AC$  并达到  $P'$  时, 第二滑移系才开始动作(这种现象称为“超越”)。自  $P'$  点开始, 滑移过程改为沿着第二滑移系进行, 这时拉力轴将由  $OP'$  向  $[011]$  转动, 在图 9-11 中表现为  $P'$  点向  $D$  点移动。显然, 沿着第二滑移系的滑移也有“超越”现象, 并且最终会使第一滑移系再度启动。这样, 两个滑移系交替动作, 直到拉力轴与晶体的  $[\bar{1}12]$  晶向重合为止。这时拉力轴与两个滑移方向  $[\bar{1}01]$  及  $[011]$  位于同一平面  $(1\bar{1}1)$  上, 并正好处在两个方向的中间, 因而转动作用完全抵消, 拉力轴的位置在随后的滑移中即不再改变。

### (六) 交滑移

在晶体中, 两个或多个滑移面沿着某个共同的滑移方向同时或交替滑移, 称为交滑移。例如在面心立方晶体中, 滑移面为  $\{111\}$ , 滑移方向为  $\langle 110 \rangle$ , 而两个不同的  $\{111\}$  面的交线就是  $\langle 110 \rangle$  方向。两个不同指数的  $\{111\}$  面同时沿着某个共同的  $[110]$  方向滑移便属于交滑移。图 9-12 是这一过程的示意图。发生交滑移的抛光试样上将出现波纹状滑移带, 如图 9-13 所示。

对于某些体心立方金属, 如  $\alpha\text{-Fe}$ , 可以有多种滑移面, 如  $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、 $\{123\}$ 、但滑移方向都是  $\langle 111 \rangle$ , 经常出现多个滑移面沿着某一个滑移方向滑移的情况。

交滑移是在沿着某个晶面滑移受阻时产生的。沿新滑移面进行滑移再次受阻时, 又会

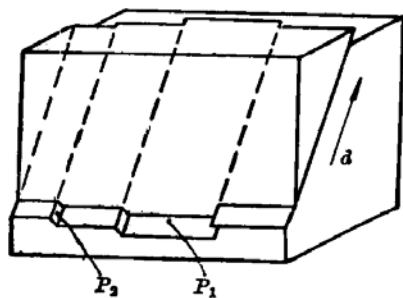


图 9-12 面心立方晶体中的交滑移  
( $P_1$  及  $P_2$  面沿着  $d$  方向的滑移过程示意图)

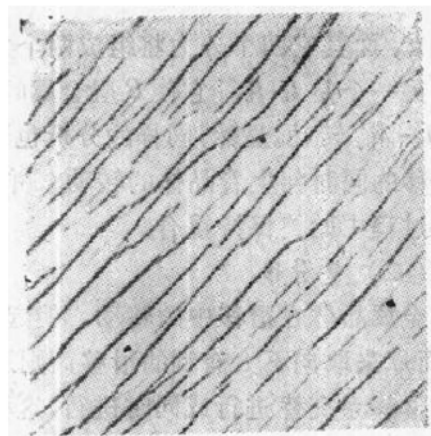


图 9-13 铝单晶体的交滑移  
250x

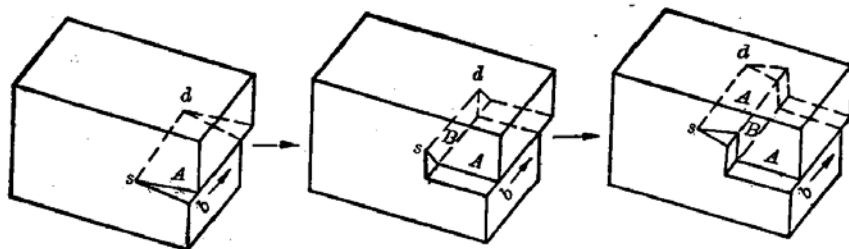


图 9-14 沿着  $b$  方向在  $A$  面和  $B$  面滑移的双交滑移过程示意图

重新更换滑移面，沿着与初始滑移面平行的平面滑移（图 9-14）。这种交滑移称为双交滑移。

## 二、孪生

在金属的塑性变形中，另一种较常见的形变方式为孪生。一些具有密排六方结构的金属，如镉、锌、镁、铍等，塑性变形常常部分地以孪生的方式进行；而铋、锑等金属的塑性变形几乎完全以孪生的方式进行。对于具有体心立方及面心立方结构的金属，当形变温度很低、形变速度极快、或由于其它原因使滑移过程难以进行时，也会通过孪生的方式进行塑性变形。

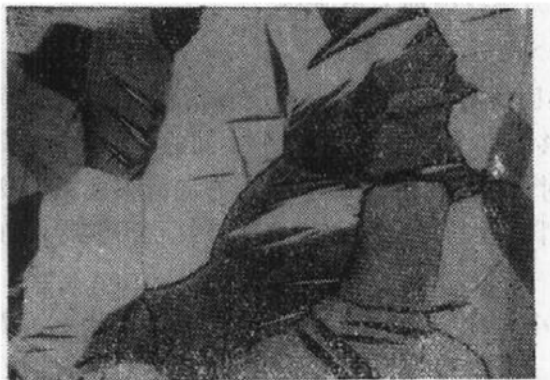


图 9-15 多晶体锌中的形变孪晶 200x

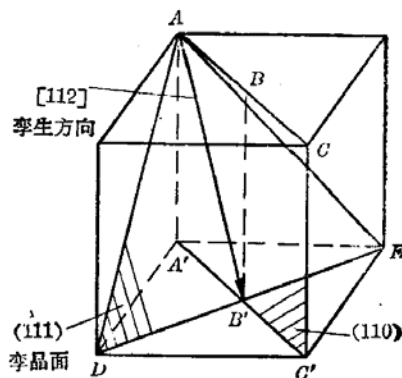


图 9-16 面心立方晶体中的孪生面及孪生方向

通常认为,孪生是一个发生在晶体内部的均匀切变过程,切变区的宽度较小,在金相显微镜下一般呈带状(有时为透镜状),称为孪晶带(图 9-15)。

现以面心立方结构金属为例,对孪生过程稍加分析。

面心立方晶体可以看成是由一系列(111)面按照  $ABCBCA\cdots$  的规律堆垛而成。在切

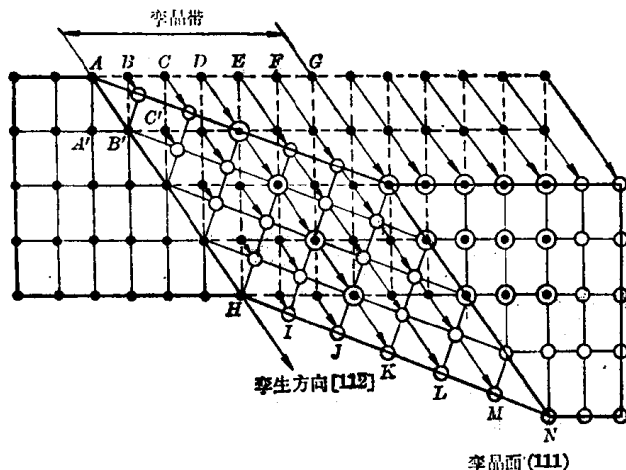


图 9-17 面心立方晶体孪生切变过程示意图

应力作用下,若晶体内局部地区的若干层(111)晶面沿着 $[11\bar{2}]$ 方向(即图 9-16 中的  $AB'$  方向)产生一个切动距离为  $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$  的均匀切变,即可得到如图 9-17 所示的情况。图面相当于 $(1\bar{1}0)$ 面,(111)面垂直于纸面, $AH$  为(111)面与纸面的交线, $AH$  的方向为 $[11\bar{2}]$ 晶向。不难看出,均匀切变集中发生在图 9-17 的中部,由  $AH$  至  $GN$  的每个(111)面都相对于其邻面沿着 $[11\bar{2}]$ 方向切变移动了大小为 $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$

的距离。切变的结果是使均匀切变区

中的晶体仍保持为面心立方,但位向发生变更,与未切变区的晶体呈镜面对称。这一变形过程便是孪生。在孪生变形中,已发生均匀切变的那部分晶体称为孪晶(或孪晶带);均匀切变区与未切变区的分界面称为孪晶界。发生均匀切变的那个晶面称为孪生面,在图 8-21 中为(111)面;孪生面切动的方向则称为孪生方向,在图 8-21 中为 $[11\bar{2}]$ 晶向。

体心立方晶体的孪生面为 $\{112\}$ 、孪生方向为 $\langle 101 \rangle$ 。密排六方晶体的情况比较复杂。例如,Cd、Zn、Co 的孪生面为 $\{10\bar{1}2\}$ 、孪生方向为 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ ,Mg 的孪生面和孪生方向可能是 $\{10\bar{1}2\}$ 及 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ ,也可能是 $\{10\bar{1}1\}$ 和 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ ;Zr 的孪生面和孪生方向可能是 $\{11\bar{2}1\}$ 及 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,也可能是 $\{11\bar{2}2\}$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ ;Ti 有三种不同孪生过程,即 $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$ 、 $\{11\bar{2}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 、 $\{11\bar{2}2\} \langle 12\bar{1}3 \rangle$ 。

大量事实表明,孪生萌发于局部应力高度集中的地方(在多晶体中通常为晶界处),其临界分切应力远高于滑移变形时的临界分切应力。例如在锌单晶中孪晶带形核时的局部应力必须超过  $\frac{1}{10} G$  ( $G$  为切变弹性模量)。但是,孪晶带在成核后的长大却容易得多,在锌单晶中只需略微超过  $10^{-4} G$  即可。因此,孪晶长大的速度极快,与冲击波的传播速度相当。孪晶带通常以猝发的方式形成并使应力-应变曲线上出现锯齿状波动(图 9-18),有时还伴随明显可闻的“咔嚓”声。

由于孪生变形时局部切变可以达到较大数量,因而在变形试样的抛光面上可以看到明显的表面浮凸。经再度抛

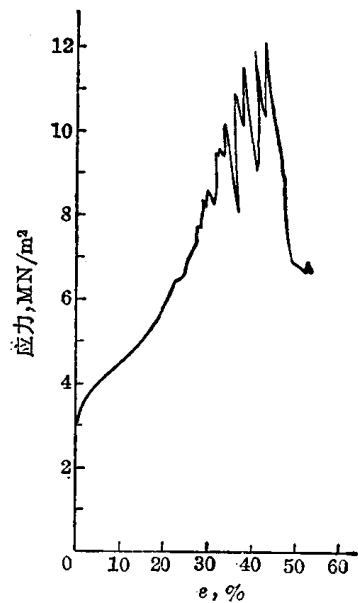


图 9-18 孪生变形时的应力-应变曲线

光后,表面浮凸虽然可以被去掉,但因已变形区与未变形区的晶体位向不同,在利用偏振光照明或经适当浸蚀之后,仍然可以看到孪晶。

### 三、其它塑性变形方式

由于种种原因,晶体中不同部位的受力情况和形变方式可能有很大差异,对于那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方,晶体将通过其它方式进行塑性变形。对密排六方金属进行压缩时,若外力恰与晶体的(0001)面平行,由于 $\cos \varphi = 0$ ,滑移面上的切应力为零,因而不能产生滑移。若此时孪生过程由于阻力太大也不能进行,当外力超过某一临界值时晶体将会局部弯曲,如图 9-19 所示,这种形变方式称为“扭折”,这种形变区称为扭折带。

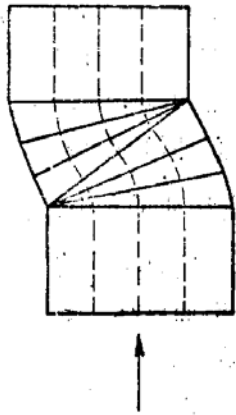


图 9-19 扭折带的形成示意图

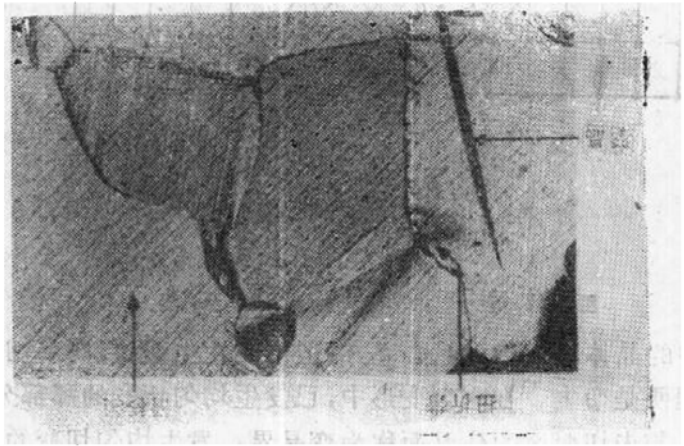


图 9-20 这种变形过程相伴而生的金相照片

在多晶体中,扭折带的出现有助于协调相邻晶粒之间及同一晶粒中不同部位之间的形变。因此,有时在形变试样的同一视野中既能看到滑移线,也能看到孪晶带与扭折带(图 10-20)。其次,扭折带的形成能引起晶体的再取向,促使晶体的形变能力得到发挥。

### 四、单晶体的应力-应变曲线

图 9-21 是三种具有典型晶体结构的金属单晶体处于软取向时的应力-应变曲线。可以

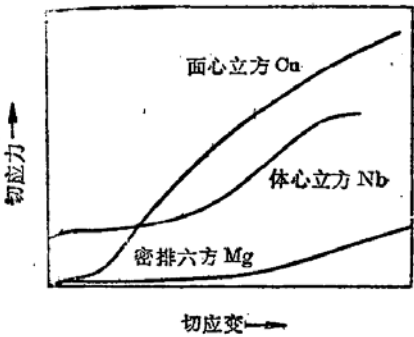


图 9-21 三种典型晶体结构的单晶体金属的应力-应变曲线

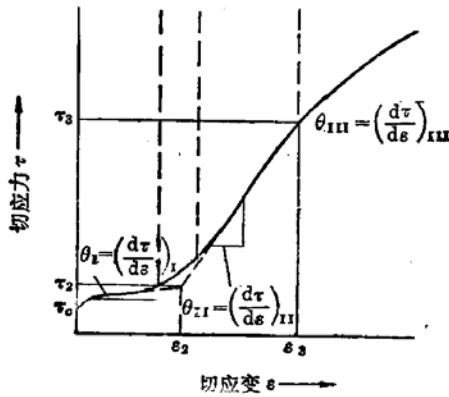


图 9-22 典型化了的立方结构单晶体金属的应力-应变曲线

看出, 面心立方及体心立方单晶体金属的应力-应变曲线比较相似, 其塑性变形部分均可分为三个阶段。典型化后如图 9-22 所示。密排六方单晶体金属的应力-应变曲线可分为两个阶段。

由图 9-22 可以看出, 当作用在滑移面上沿滑移方向的分切应力达到单晶体金属的临界分切应力  $\tau_c$  时, 滑移开始, 进入变形过程的第一阶段。在这一阶段中,  $\theta_I = \left( \frac{d\tau}{d\varepsilon} \right)_I$  很小且为一常数。 $\frac{d\tau}{d\varepsilon}$  被称为硬化系数, 它反映了塑性变形过程中屈服强度的增长速率。对于三种典型结构的高纯度单晶体金属,  $\theta_I$  大约均为  $10^{-4} G$ 。在第一阶段中, 通常只有一个滑移系进行滑移, 无强烈相互干扰现象, 硬化作用极小, 在金相显微镜下一般看不到滑移带, 通过电子显微镜则可以看到均匀分布的很长的滑移线 (长度可达 1 mm)。滑移线间的距离较大而滑移台阶的高度较小。这个阶段被称为易滑移阶段。第二阶段又称线性硬化阶段, 硬化系数  $\theta_{II} = \left( \frac{d\tau}{d\varepsilon} \right)_{II}$  亦为一常数, 但比  $\theta_I$  高得多, 几乎恒定为  $3 \times 10^{-3} G$  左右。在第二阶段中, 第二滑移系开始动作, 它们与第一滑移系形成的滑移线相互交割, 形成对滑移过程极为不利的结构状态, 因而硬化系数陡增。这时在光学显微镜下采用暗场照明可以看到比较短、呈线状的滑移带。在电子显微镜下可以观察到比较短、分布不大均匀, 但很清晰的滑移线。第三阶段又称抛物线型硬化阶段, 硬化系数  $\theta_{III} = \left( \frac{d\tau}{d\varepsilon} \right)_{III}$  随变形量的增大逐渐减小, 切应力与切应变之间符合抛物线关系:  $\tau = K\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 。一般认为这是由于在第二阶段形成的滑移障碍逐渐被冲破和产生了交滑移的缘故。在第三阶段形成大量的滑移带, 带中包含着许多靠得很近的滑移线。在第三阶段中, 形变主要集中在滑移带内, 随着形变量的增加, 滑移带逐渐变宽或带中滑移线的密度逐渐加大, 滑移带的密度基本不变。在光学显微镜下可以清晰地看到短线状的滑移带, 带端呈现碎裂现象并通过交滑移与其它滑移带相联接。

### 第三节 晶体滑移的位错机制

弗兰克尔对理想晶体的屈服强度所作的近似计算表明, 实际晶体的屈服强度只有理论计算值的百分之一、甚至千分之一。随后的理论分析及实验研究证明, 出现这种情况的原因是晶体中存在着位错。现在已经做出了一些位错密度极低的胡须状晶体、即所谓晶须, 它们的屈服强度接近理论值。

位错的存在之所以使金属强度降低, 是因为位错可以在外力作用下在晶体中滑动, 晶体的滑移则可以通过位错的滑动实现, 而位错滑动比晶体在无位错的情况下进行滑移所需外加切应力小的多。

#### 一、位错滑动与晶体滑移

图 9-23 表明, 在切应力  $\tau$  作用下, 刃型位错中心附近的少数原子只要从“0”位置移动到“·”位置, 便可使位错向右移动一个原子间距。如此继续下去, 当位错到达晶体表面并消失后, 晶体上下两部分间便可相对滑移一个原子间距, 也就是滑动刃型位错的一个柏氏矢量。位错的这种逐步移动被称为滑动。

图 9-24 表明右手螺型位错的滑动与晶体滑移的关系。这个图的图面是晶体的滑移面,

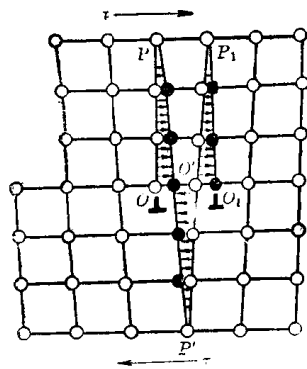


图 9-23 刃型位错的滑动与晶体滑移

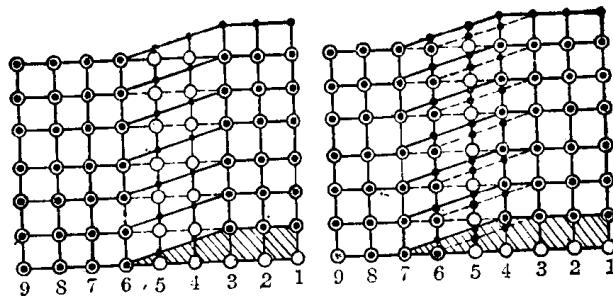


图 9-24 螺型位错的滑动与晶体滑移

“○”表示下层原子，“·”表示上层原子。右图中虚线表示原始原子组态，实线表示位错向左滑动一个原子间距后的原子组态。不难看出，完成这个过程也只需少数原子移动很小距离。当右手螺型位错向左移动至晶体表面并消失后，晶体将滑移一个柏氏矢量。这就是说，不管是刃型位错还是螺型位错，在切应力作用下都会进行滑动。从上述两图中可以看出，它们都是沿自身的法线方向滑动，滑动至晶体表面消失后，晶体的滑移量都等于它们的柏氏矢量。

混合位错可以分解为刃型和螺型等两部分。不难理解，弯曲位错同样将沿其各线段的法线方向滑动，并同样可使晶体产生与其柏氏矢量相等的滑移量。依此类推，位于晶体滑移面上的位错环在切应力作用下将沿其法线方向向外扩张。位错环滑动至晶体表面消失后，晶体同样滑移一个柏氏矢量。图 9-25 总结了位错滑动与晶体滑移的三种情况。

派耳斯和纳巴罗对简单正方晶体所作的近似分析指出，刃型位错滑动所需的切应力为

$$\tau = 2G \exp[-2\pi a/b(1-\nu)]$$

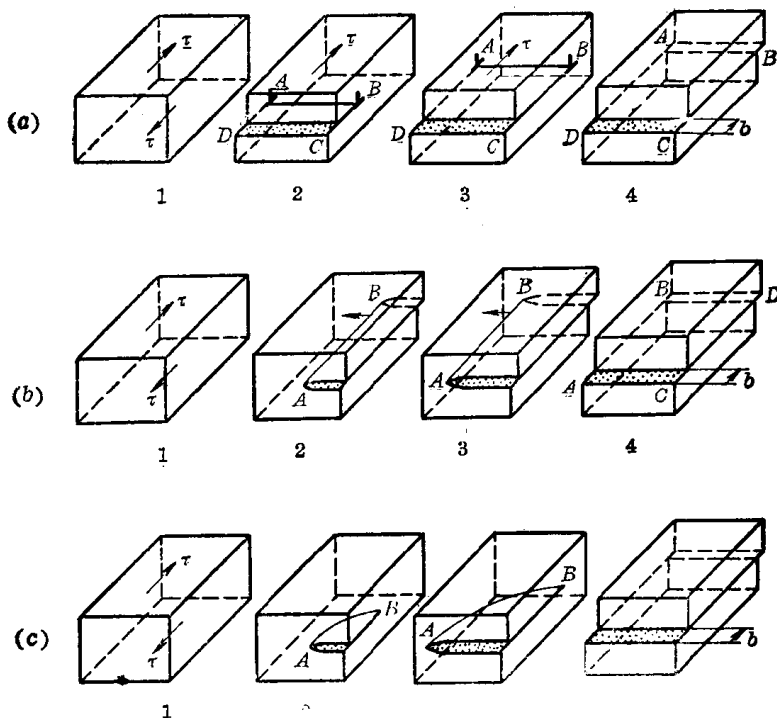


图 9-25 位错滑动导致晶体滑移的示意图

(a) 刃型位错的滑动；(b) 螺型位错的滑动；(c) 混合位错的滑动

式中  $G$  为切变弹性模量,  $\nu$  为泊松比,  $a$ 、 $b$  为点阵常数。弗兰克尔的理论屈服强度为  $\tau_m = Gb/2\pi a \cdot \exp[-2\pi a/b(1-\nu)] \approx e^{-10} \ll 1$ , 可见  $\tau \ll \tau_m$ 。

应该指出, 位错的滑动面是位错线及其柏氏矢量所在的晶面。只有那些滑动面与晶体的滑移面一致的位错才能在晶体滑移时通过滑动作出贡献。刃型位错只有一个滑动面。螺型位错的滑动面则可以说有无穷多个, 它们构成以位错线为晶带轴的晶带。凡是柏氏矢量与晶体滑移方向平行的螺型位错, 都可以通过滑动促进晶体滑移。

上述分析表明, 晶体每滑移一个柏氏矢量, 便应有一个位错消失。如此看来, 金属塑性变形后位错密度理应减小。然而实验却令人信服地证明, 金属塑性变形后位错密度成千、成万倍增加。这就是说金属塑性变形过程中位错发生了增殖。目前被普遍接受的位错增殖机制是弗兰克和瑞德提出的机制。这里只介绍它们提出的 U 形平面源。

## 二、弗兰克-瑞德(Frank-Read)位错增殖机制——U 型平面源(F-R 源)

晶体中的位错常呈三维网状分布。设想某滑移面上存在着一段正刃型位错  $AC$ , 如图 9-26(a) 所示, 由于位错  $AB$  和  $CD$  不在滑移面上, 因此, 在与位错的柏氏矢量平行的切应力  $\tau$  作用下, 只有  $AC$  能够向前滑移, 但两端则被固定, 它在向前滑动时将发生弯曲(图 9-26(b))。当外力使位错线弯曲成半圆状(图 9-26(c))之后,  $A$ 、 $C$  端分别成为右、左螺型位错, 位错线将继续向前弯曲、扩展, 而其两端则分别绕结点  $A$  及  $C$  发生回转, 如图 9-26(d) 所示。由于位错在运动过程中柏氏矢量始终不变, 因此随着  $AC$  的弯曲和扩展, 位错线上各处的位错性质也必然随之改变。 $m$ 、 $n$  两处同属纯螺型位错, 但位错性质恰好相反, 前者是左旋螺型位错, 后者( $n$ 处)是右旋螺型位错。显然, 当它们向相反方向运动而相遇时, 彼此便会抵消。这就使原来的整根位错线断开成两部分, 外面部分为封闭的位错环, 里面部分为一段连接  $A$  和  $C$  的位错线, 如图 9-26(e) 所示。位错环在切应力的作用下继续向外扩展, 当其扫出晶体时, 晶体便产生一个  $b$  的相对滑移量。断开后的另一段位错线, 将逐渐复直并恢复到位错  $AC$  的原始状态。在外力作用下, 它又会重复上述过程。每重复一次就会产生一个位错环, 从而使位错大量增殖并使晶体产生可观的滑移量。这种位错增殖源称为弗兰克-瑞德 U 型平面源。

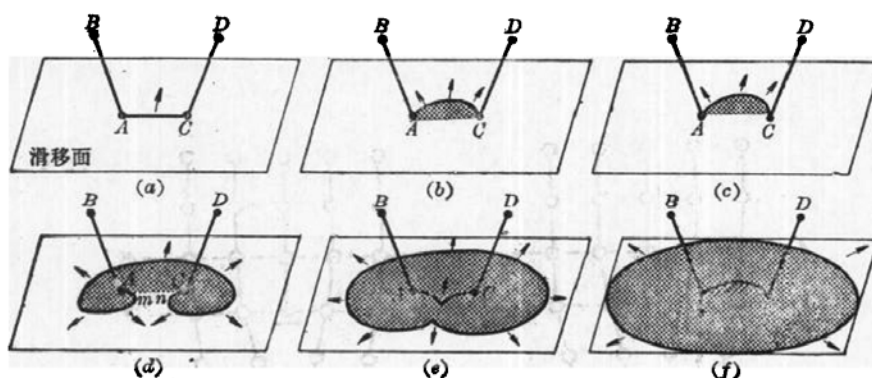


图 9-26 U 型位错平面源

## 三、交滑移的位错机制

前已述及, 滑动在某一滑移面上的螺型位错因某种原因受阻时, 可能由原滑移面转移至



另一滑移面上继续滑动。其结果是使晶体在滑移方向不变的情况下沿新的滑移面进行滑移，即发生交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动，则发生双交滑移。

图9-27是螺型位错滑动产生双交滑移示意图。图中(a)表示在(111)面上有一柏氏矢量  $b = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$  的位错环，在外加切应力的作用下不断扩展，W和Y处分别为正、负纯刃型位错，而在X和Z处分别为右旋和左旋螺型位错。假定该位错环在扩展过程中遇到阻碍，使之在  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面上比在 (111) 面上更容易滑动，于是Z处的纯螺型位错便转移到  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面上，同时弯曲扩展(图(b)、(c))。随后又转移到和原滑移面相平行的另一个(111)面上继续运动使晶体产生双交滑移，如图(d)所示。

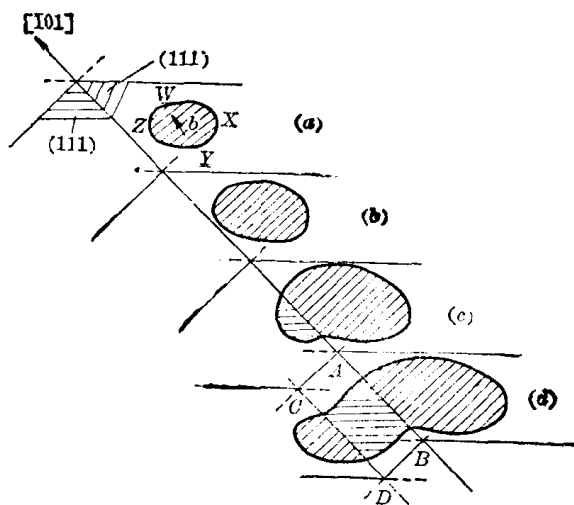


图 9-27 面心立方晶体双交滑移的位错机制示意图

刃型位错只有一个滑动面，不能使晶体产生交滑移。

#### 四、刃型位错的攀移

刃型位错除滑动外还可以进行攀移运动。刃型位错攀移的实质就是多余半原子面通过空位(原子)扩散而扩大或缩小。在图 9-28 中，当半原子面下端的原子跳离，即空位迁移到

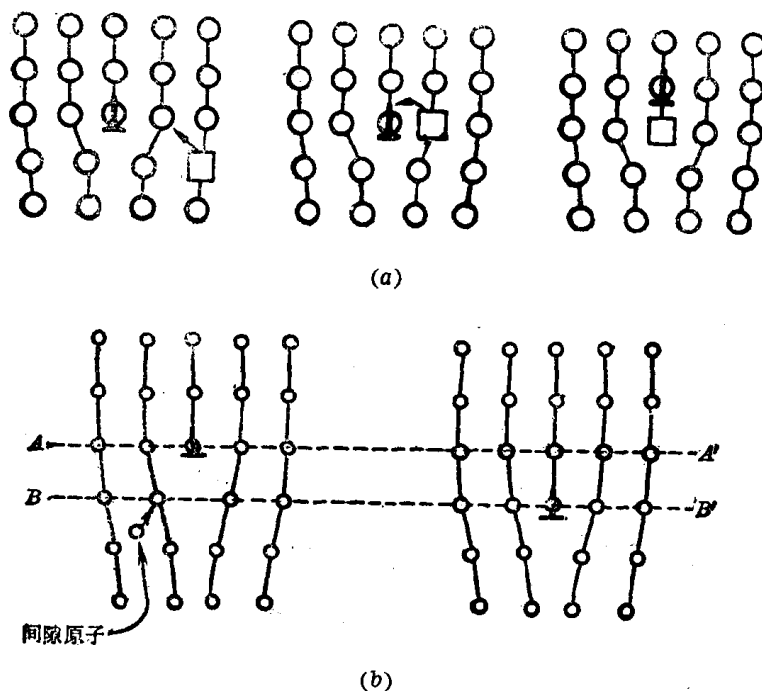


图 9-28 刃型位错的攀移

(a) 空位运动引起位错攀移; (b) 间隙原子运动引起位错攀移

半原子面下端时,半原子面将缩小,表现为位错向上移动。这种移动叫做正攀移。反之,若有原子迁移到半原子面下端,半原子面将扩大,表现为位错向下移动。这种移动叫做负攀移。整段位错同时攀移是少见的,通常是首先从位错线段的局部开始,逐步完成整段的攀移。

## 第四节 多晶体的塑性变形

实际使用的金属材料绝大多数是由许多晶粒构成的多晶体。相邻晶粒的位向不同,而且彼此由晶界隔开,这就使得多晶体的塑性变形比单晶体更为复杂。

### 一、多晶体塑性变形的主要特点

多晶体塑性变形的第一个特点是相邻晶粒的相互协调性。在多晶体中,由于各个晶粒位向不同,在一定外力作用下沿滑移面受力情况各不相同。处于软取向的晶粒滑移方向上的分切应力较早地达到临界分切应力,塑性变形开始得较早;处于硬取向的晶粒滑移方向上的分切应力较晚达到临界分切应力,塑性变形开始得较晚。前者的塑性变形过程必然会受到周围晶粒的约束和限制。这一方面使得软取向晶粒的形变阻力增大,另一方面要求每个晶粒的形变必须与周围的晶粒相互协调和配合。在多晶体中,为了使诸晶粒之间的形变能够得到很好的协调,每个晶粒至少需要有五个独立的滑移系。这是因为,对于任一形变过程都可用六个应变分量来表示,它们是  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}$ ; 其中前三个是正应变,后三个是切应变。由于在塑性变形中晶体的体积不变,故可写出:  $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 0$ , 这样在三个正应变中便只有两个独立变量,加上三个切应变,一共是五个独立的应变分量。五个独立的应变分量要求相邻晶粒的五个滑移系同时起动的,只有具备这个条件,多晶体中各个晶粒的塑性变形才能得到很好的协调。面心立方及体心立方金属的滑移系比较多,能够满足这一要求,因而具有这类结构的多晶体金属的形变能力可以得到充分发挥。若无其它限制,它们可以有很高的塑性。密排六方金属的滑移系较少,晶粒之间的应变协调性很差。密排六方金属的高纯度单晶体处于软取向时可以达到 100~200% 的变形量,但密排六方金属多晶体的塑性却较差。

多晶体塑性变形的另一个特点是晶界对形变过程的阻碍作用。双晶粒试样的拉伸实验证明,它的屈服强度随两晶粒位向差的增大而上升。若将两晶粒位向差与屈服强度间的线性关系外推到零,屈服强度将与单晶体十分接近。这一方面说明了晶界对形变过程的阻碍作用与相邻晶粒间的位向差有关,另一方面预示晶界的结构与相邻晶粒间的位向差有着密切的关系。在多晶体中,滑移线与孪晶带大多终止于晶界。

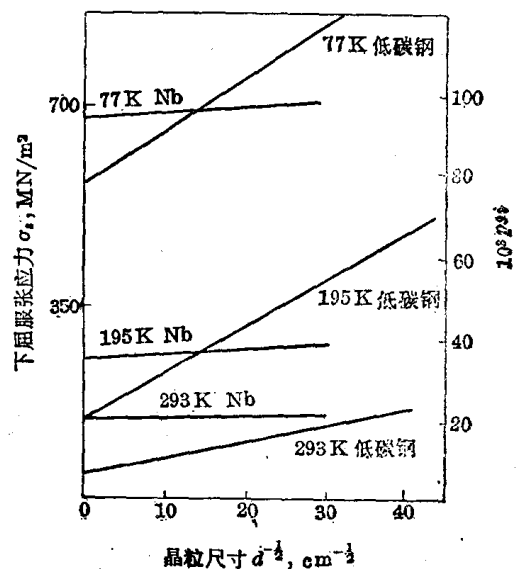


图 9-29 低碳钢和铌的下屈服点与晶粒直径间的关系

处,极少穿过。这表明在多晶体中相邻晶粒间的位向差较大和晶界对变形过程有着明显的阻碍作用。宏观测量中的屈服强度实际上是相当数量的晶粒已经发生了塑性变形时的应力,这个应力显然应当与金属中的晶界数量的多寡(取决于晶粒尺寸的大小)有关。实验证明,金属材料的屈服强度与其晶粒尺寸之间存在下述关系:

$$\sigma_s = \sigma_0 + K \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (9-9)$$

此式称为霍耳-佩奇 (Hall-Petch) 公式。式中  $\sigma_0$  为一常数,大体相当于单晶体金属的屈服强度; $d$  为多晶体中各晶粒的平均直径; $K$  为表征晶界对强度影响程度的常数,与晶界结构有关。图 9-29 是低碳钢及铌的下屈服点(其上屈服点与加载速率及仪器敏感度有关)与晶粒直径间的关系,完全符合霍耳-佩奇公式。

实验证明,亚晶粒的尺寸与多晶体金属屈服强度间的关系也符合霍耳-佩奇公式。此外,塑性材料的流变应力与晶粒大小之间,脆性材料的脆断应力与晶粒大小之间,以及金属的疲劳强度与其晶粒大小之间的关系也都符合式(9-9)。但是,在应用式(9-9)时不能把它外推到晶粒很小(例如  $d$  为数 nm)的情况。

## 二、多晶体的应力-应变曲线

由于多晶体的塑性变形要求相邻晶粒之间相互协调,而滑移系较少的密排六方金属多

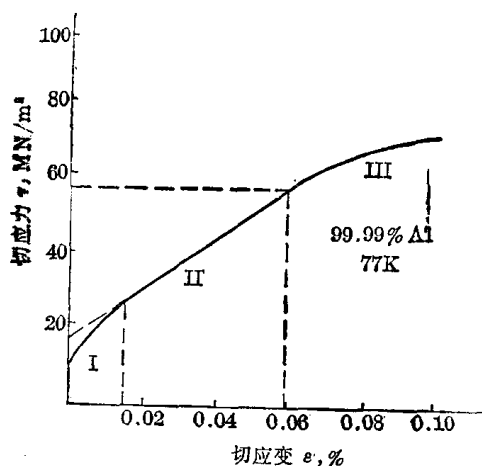


图 9-30 铝多晶体的应力-应变曲线

晶体的协调性不好,故其多晶体的应力-应变曲线与处于硬取向的单晶体相似。滑移系较多的面心立方及体心立方金属多晶体的应力-应变曲线则处于软取向及硬取向单晶体的应力-应变曲线之间。

在合适的条件下,滑移系较多的金属多晶体的应力-应变曲线也可分为三个阶段(图 9-30)。在第一阶段中,应力-应变曲线呈抛物线状,加工硬化系数逐渐减小,表明多晶体的形成过程由少数晶粒逐渐扩展到全部晶粒。第二、第三阶段与单晶体应力-应变曲线的相应阶段类似,亦呈线性硬化与抛物线型硬化两种特性。

## 第五节 合金的塑性变形

合金塑性变形的过程仍旧是滑移和孪生,只是由于合金的组织结构与纯金属有所不同,因而变形阻力的大小与纯金属有一定差异。

工业上应用的合金材料种类很多,它们的组织可以说是五花八门。然而从相组成的角度看,却可以把它们分成单相组织和复相组织这两大类。单相合金中的相一般都是固溶体。复相合金中的基体相也多属固溶体,至于其他组成相,则可能是中间相,也可能还是固溶体,个别情况下可能是单质纯组元。下面简要讨论固溶体和复相合金的塑性变形。

### 一、固溶体的塑性变形

前面曾经谈到,固溶体的结构类型与溶剂相同,只是溶质原子的溶入引起了点阵畸变,

并在溶质原子周围产生了一定的应力场。这种点阵畸变和应力场对滑动位错有一定的附加阻力(参见第十一章),从而使晶体滑移的阻力增大,亦即使临界切应力提高。其宏观表现是使固溶体的屈服强度高于纯溶剂。此外,固溶体的强度极限、硬度、加工硬化系数等也都比纯溶剂高。这种作用叫做固溶强化。

影响固溶强化效果的主要因素有溶质浓度、固溶体类型、溶质溶剂原子尺寸差和价电子数差值。

十分明显,溶质浓度越高,固溶强化作用越大。但溶质浓度与强化效果不存在线性关系。通常用  $d\tau/dc$  ( $\tau$  代表屈服强度、 $c$  代表溶质浓度) 表示强化效应。实验表明,强化效应随溶质浓度的增高而减小。图 9-31 是铜-镍合金(单相固溶体)的力学性能随其成分变化的曲线。

间隙溶质造成的点阵畸变通常比置换原子严重,所以间隙溶质的强化效应较高。对于置换固溶体,溶质和溶剂原子直径和价电子数相差越大,强化效应越高。

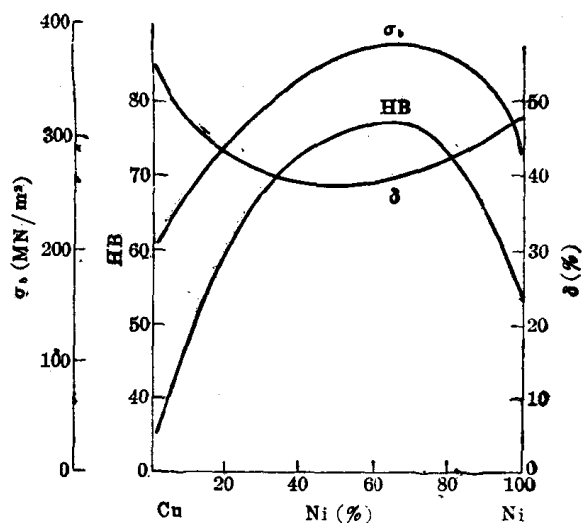


图 9-31 铜-镍合金的机械性能与成分的关系

## 二、复相合金的塑性变形

复相合金的塑性变形与基体相及第二相的性质,第二相的尺寸、形状、数量和分布都有密切关系。

按第二相的尺寸可将合金分为聚合型和分散分布型。前者是指第二相与基体相尺寸属于同一数量级的合金,后者是指第二相非常细小而且分散分布的合金。

如果聚合型合金中的两个相都具有较好的塑性,合金变形的阻力决定于两组成相的体积分数。目前流行着两个有关聚合型合金强度的理论。一个是等应变理论,另一个是等应力理论。前者假定塑性变形过程中两相应变相等。在这种情况下,合金产生一定应变的流变应力为  $\sigma_0 = f_1\sigma_1 + f_2\sigma_2$ 。其中  $f_1$ 、 $f_2$  分别是两组成相的体积分数,  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  分别是这两个相的流变应力。后一理论假定塑性变形过程中两相应力相同。在这种情况下,对合金施加一定应力时,其平均应变为  $\epsilon_0 = f_1\epsilon_1 + f_2\epsilon_2$ 。其中  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别是两组成相的应变。两种理论都说明,聚合型合金中强度低和塑性高的第二相使合金易于塑性变形、合金强度降低而塑性提高。反之则使合金强度提高而塑性降低。这两种理论都只能用于两相均匀分布的合金。当第二相为硬脆相而且呈网状分布时,合金塑性和强度将同时下降。

分散分布型合金中的第二相一般都会使合金强度提高,塑性下降。第二相硬度越高、数量越多、颗粒越细,强化作用越大。

## 第六节 塑性变形对金属组织与性能的影响

塑性变形不但可以改变金属材料的外形和尺寸,而且能够使金属内部组织和各种性能发生变化,在变形的同时,伴随着变性。塑性变形是强化金属的主要手段之一。金属的组织

与性能在塑性变形中的变化主要有下述几个方面。

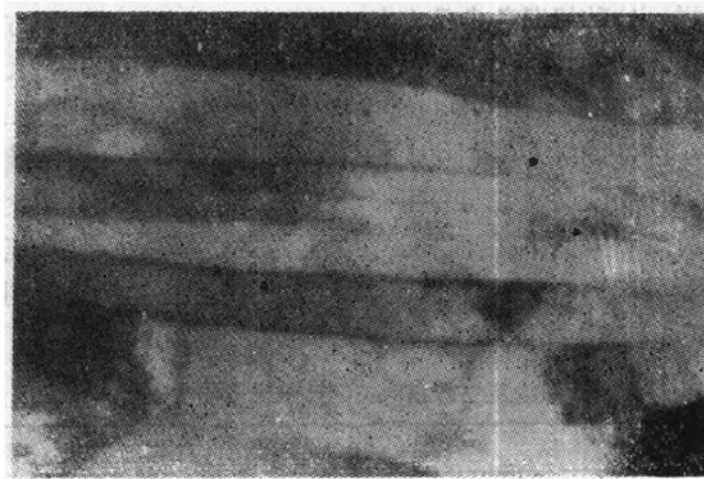
### 一、显微组织的变化

在塑性变形中,随着形变量的增加,可看到金属的晶粒沿着形变方向被拉长,由多面体变为扁平形或长条形(图9-32(a));当形变量较大时,金属晶粒逐渐被拉长成纤维状(图9-32(b))。用电子显微镜观察,在被拉长成为纤维状的晶粒内部可以看到许多位错胞,胞壁有大量位错(图9-32(c)),当形变量很大时,可以看到许多小晶块,称为形变亚晶或形变胞(图9-32(d))。

(a)

(b)

(c)



(4)

图 9-32 纯铜冷轧后的金相组织及薄膜衍射像

在塑性变形中,随着金属晶粒形状的改变和纤维化,晶界上各种夹杂物和第二相的形状及分布状态也将随之改变,塑性好的将被拉成长条形;塑性较差的在拉长时发生断裂成为沿金属纤维分布的索状物;脆性大的则被压,轧成更为细碎的颗粒。这些夹杂物将对形变金属的性能产生很大影响,并经常成为金属在发生破坏时的断裂源。在经过研磨抛光的金属表面上,借助于金相显微镜即可看到这些夹杂物的存在。

## 二、形变织构

在塑性变形中,随着形变程度的增加,各晶粒的滑移方向都要向主形变方向转动,逐渐使多晶体中原来位向互不相同的诸晶粒在空间位向上呈现一定程度的一致,形变金属中的这种组织状态称为形变织构。

形变织构的特征与形变金属的原始条件、形变方式、形变程度等因素有关。拔丝时形成的织构称为丝织构,其主要特点是诸晶粒的某一晶向大致均与拔丝方向平行。轧板时形成的织构称为板织构,这种织构的主要特点是诸晶粒的某一晶面与轧制面平行及某一晶向与轧制时的主形变方向平行。几种常见金属的丝织构与板织构如表 9-4 所示。

表 9-4 常见金属的丝织构与板织构

| 晶体结构 | 金属或合金                                | 丝 织 构  | 板 织 构   |
|------|--------------------------------------|--|---|
| 体心立方 | $\alpha$ -Fe, Mo, W<br>铁素体钢          | $\langle 110 \rangle$  | $\{100\}\langle 011 \rangle + \{112\}\langle 110 \rangle$<br>$+ \{111\}\langle 112 \rangle$ |
| 面心立方 | Al, Cu, Au, Ni, Cu-Ni<br>Cu + <50%Zn | $\langle 111 \rangle$<br>$\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ | $\{110\}\langle 112 \rangle + \{112\}\langle 111 \rangle$<br>$\{110\}\langle 112 \rangle$   |
| 密排六方 | Mg, Mg 合金<br>Zn                      | $\langle 2130 \rangle$<br>$\langle 0001 \rangle$ 与丝轴成 $70^\circ$     | $\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$<br>$\{0001\}$ 与轧制面成 $70^\circ$                         |

实际上无论经过多么剧烈的塑性变形也不可能使所有晶粒都转到同一位向上去,最多只是各晶粒的位向都趋近同一位向。

一般当金属的形变量达到 10~20% 时,择优取向现象便达到可以察觉的程度。当形变量达到 80~90% 时,多晶体将呈现明显的各向异性,这时金属的各种性能将变得象经过剧

烈塑性变形的单晶体那样。这种情况通常是有害的，它使形变金属沿不同方向的形变阻力与形变能力大为不同，造成金属冲压件的裙状边缘(或称制耳)及厚度不均匀、性能不一致等缺陷。但是，在某些特定条件下，这种现象也可以带来好处。例如用于电气工业的硅钢片，若能适当控制生产过程，将可得到(110)[001] 织构(戈斯(Goss) 织构)。经过适当剪裁排列可使这种硅钢片的[001] 晶向恰好与变压器铁芯磁场的方向一致。这时由于 $\alpha$ -Fe 沿[001] 晶向的导磁率最高、矫顽力最小，因而在工作中造成的磁损最小，使变压器的效率大为提高。如能获得(100)[001] 织构(立方织构)，则硅钢片的磁化性能还可得到进一步的改善(见表 9-5)。具有这两种织构的硅钢片已在生产中得到广泛应用。

表 9-5 戈斯织构及立方织构硅钢片磁化性能的比较

| 磁 性                          | 戈 斯 织 构 |       | 立 方 织 构 |       |
|------------------------------|---------|-------|---------|-------|
|                              | 轧 向     | 横 向   | 轧 向     | 横 向   |
| 最大导磁率 $\mu_m$                | 55000   | 8000  | 116000  | 65000 |
| 矫顽力 $H_c$ (奥)                | 0.08    | 0.27  | 0.07    | 0.08  |
| 剩磁 $B_r$ (高斯)                | 9500    | 1750  | 12200   | 11500 |
| 磁感(高斯)<br>(当 $H=2$ 奥时)       | 16300   | 11000 | 16600   | 16000 |
| 铁损 $P_{15}$ (60 周)<br>(瓦/公斤) | 1.32    | 3.53  | 1.23    | 1.43  |

### 三、塑性变形对金属力学性能的影响

在塑性变形中，随着金属内部组织的变化，金属的力学性能也将产生明显的改变。总的规律是：随着形变程度的增大，金属的强度、硬度上升，塑性、韧性下降(图 9-33)。这就是加工硬化或冷作强化。

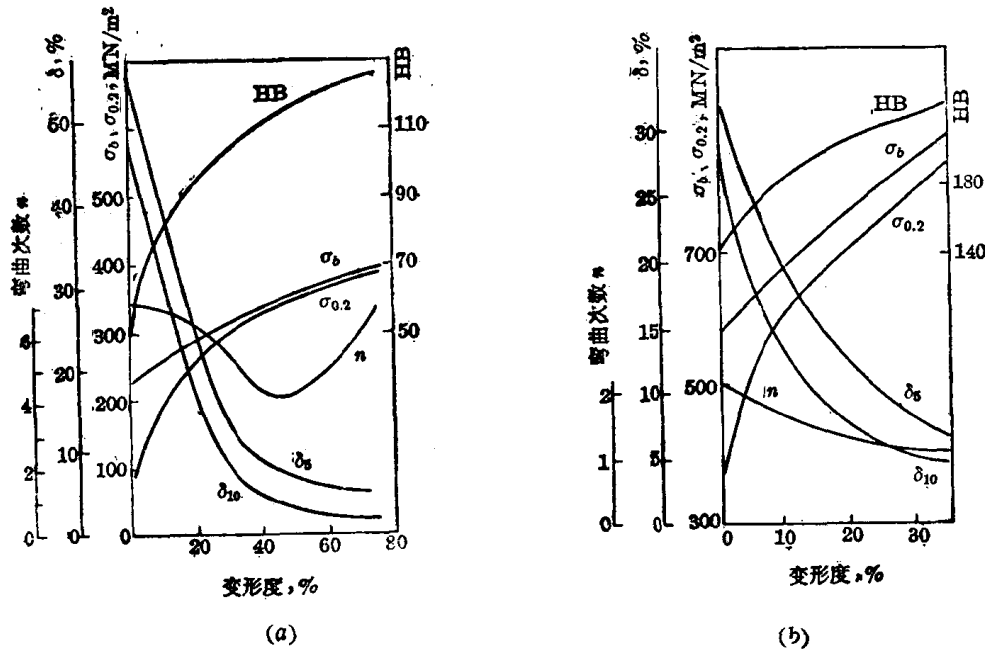


图 9-33 两种常见金属材料的力学性能-变形度曲线  
(a) 工业纯铜; (b) 45 钢

在实用中，常以金属材料拉伸试验得到的真应变曲线中均匀塑性变形阶段的应变硬化指数  $n$  来衡量金属材料的加工硬化能力 (图 9-34)。

在均匀变形中，真应力  $\sigma_T$  与真应变  $\varepsilon_T$  分别为：

$$\left. \begin{aligned} \sigma_T &= \frac{P}{F} \\ \varepsilon_T &= \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \end{aligned} \right\} \quad (9-10)$$

式中  $P$ 、 $F$ 、 $l$  为拉伸中任一瞬间试样所受到的载荷、试样的瞬时横截面积与瞬时长度， $l_0$  为试样的原始长度。 $l$  可直接测出。 $F = F_0 \frac{l}{l_0}$ ， $F_0$  为试样的原始横截面积。在均匀塑变部分， $\sigma_T$  与  $\varepsilon_T$  的关系可以非常近似地写为

$$\sigma_T = K \varepsilon_T^n \quad (9-11)$$

式中  $K$  称为强度系数， $n$  即为加工硬化指数。试样发生缩颈后， $\sigma_T$ - $\varepsilon_T$  近似成直线关系，直至断裂。表 9-6 列出了一些金属材料的屈服应力  $\sigma_s$ 、强度系数  $K$  和加工硬化指数  $n$  的数值。

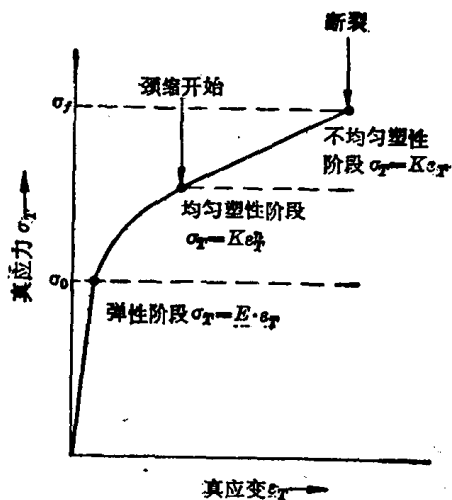


图 9-34 金属材料在拉伸时的真应力-真应变曲线

表 9-6 一些金属材料的  $\sigma_s$ 、 $K$  及  $n$  的数值

| 金属材料                 | 屈服应力 $\sigma_s$<br>(N/m <sup>2</sup> ) | 强度系数 $K$<br>(N/m <sup>2</sup> ) | 加工硬化指数 $n$ |
|----------------------|--|---------------------------------|------------|
| 退火低碳钢                | $21 \times 10^7$                       | $45 \times 10^7$                | 0.3        |
| 冷轧 35 CrMo 钢         | $65 \times 10^7$                       | $110 \times 10^7$               | 0.14       |
| 0.6% C 钢<br>(淬火及回火后) | $52 \times 10^7$                       | $127 \times 10^7$               | 0.15       |
| 碳素工具钢                | —                                      | —                               | 0.15~0.18  |
| 退火不锈钢<br>(18-8 型)    | $59 \times 10^7$                       | $128 \times 10^7$               | 0.45       |
| 退火铜                  | $6 \times 10^7$                        | $32 \times 10^7$                | 0.54       |
| 退火黄铜<br>(Cu-30% Zn)  | $8 \times 10^7$                        | $90 \times 10^7$                | 0.49       |
| 退火铝                  | $4 \times 10^7$                        | $18 \times 10^7$                | 0.20       |
| 退火镍                  | —                                      | —                               | 0.36       |

可以证明，在真应力-真应变曲线上，最大均匀应变  $\varepsilon_T^*$  在数值上和加工硬化指数  $n$  相等<sup>①</sup>。这表明加工硬化指数  $n$  愈高，金属材料可能达到的均匀应变变量  $\varepsilon_T^*$  愈大，材料对于不

① 由  $\frac{l}{l_0} = \frac{F_0}{F}$  可得

$$d\varepsilon_T = d\left(\ln \frac{F_0}{F}\right) = -\frac{1}{F} dF$$

由  $\sigma_T = \frac{P}{F}$  可得

$$dP = F \cdot d\sigma_T + \sigma_T dF$$

在发生缩颈时，载荷恰为最大值，故  $|dp|_{\varepsilon_T = \varepsilon_T^*} = 0$

故在  $\varepsilon_T = \varepsilon_T^*$  时  $F d\sigma_T + \sigma_T dF = 0$

即得

$$\sigma_T \varepsilon_T^* = \left( \frac{-\frac{d\sigma_T}{\sigma_T}}{\frac{1}{F} dF} \right)_{\varepsilon_T^*} = \left( \frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} \right)_{\varepsilon_T^*}$$

由  $\frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} = kn \varepsilon_T^{n-1}$ ，可知在  $\varepsilon_T = \varepsilon_T^*$  时， $\left( \frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} \right)_{\varepsilon_T^*} = kn (\varepsilon_T^*)^{n-1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_T^*}$

代入前式即得： $\sigma_T \varepsilon_T^* = kn (\varepsilon_T^*)^{n-1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_T^*}$  或  $1 = n \cdot \frac{1}{\varepsilon_T^*}$  所以  $n = \varepsilon_T^*$



均匀的局部变形即颈缩的抵抗能力愈强。 $n$  值较小时,由于均匀变形量很小,金属材料必然倾向于较早地开始局部变形并迅速导致断裂。这种情况对于冷拉、深冲等加工过程是很不利的。为了改善金属材料的冷变形工艺性能,希望它的  $n$  值愈高愈好。钢的加工硬化指数随碳含量的升高而稍有下降。但当合金元素很多以致使钢变为奥氏体钢时,其加工硬化指数将猛增至 0.4~0.6。

加工硬化是各种金属材料在塑性变形中必然出现的一种现象,它使金属在塑性变形中逐渐变硬并逐渐丧失继续变形的能力。为了消除加工硬化和使金属重新恢复变形能力,必须对其施以中间退火。这样做不但会增加金属制品的生产成本而且会延长产品的生产周期,是不利的。但另一方面,利用加工硬化现象可以显著提高金属制品的强度和硬度,从而为金属材料提供了一条十分有效的强化途径。

#### 四、残余应力

实验与分析表明,在塑性变形中外力所作的功除大部分转化为热之外,由于金属内部的形变不均匀及点阵畸变,尚有一小部分以畸变能的形式储存在形变金属内部。这部分能量叫做储存能,其大小随金属的形变量、形变方式、形变温度及形变金属的性质而有所不同,可达形变功的百分之几到百分之十几。储存能的具体表现方式为:宏观残余应力、微观残余应力及点阵畸变。残余应力是一种内应力,它在金属中处于自相平衡状态。按照残余应力平衡范围的不同,通常可将其分为三种:

(1) 第一类内应力,又称宏观残余应力。其平衡范围为金属的整个体积,它是由金属材料(或零件)各个部分(如表面和心部)的宏观形变不均匀引起的。这类残余应力所对应的畸变能不大,仅占总储存能的 0.1% 左右。

(2) 第二类内应力,又称微观残余应力。其平衡范围为几个晶粒或几个晶块,它是由这些晶粒或晶块的形变不一致或不均匀引起的。

(3) 第三类内应力,又称点阵畸变。其作用范围是几十至几百 nm,它是由于金属在塑性变形中生成的大量晶体缺陷(空位、位错、间隙原子等)引起的。形变金属中储存能的绝大部分(80~90%)消耗于形成点阵畸变。这部分能量使形变金属结构处于热力学不稳定状态。

形变金属中的残余应力是有害的,它导致材料和工件的变形、开裂和产生应力腐蚀。但有时也是有利的。例如对于承受单向扭转载荷的零件(如某些汽车中的弹性元件-扭力轴),沿载荷方向的适量超载预扭可以使工件沿表层产生相当数量的与载荷方向相反的残余应力,从而在工作中抵消部分外加载荷。再如沿工件表层的残余压应力可使承受交变载荷的零件(如弹簧、齿轮等)的疲劳寿命大大增高。在生产上广为采用的表面滚压及喷丸处理便是根据这一原理进行的。

形变金属中残余应力的大小、方向,与金属的形变方式、形变量、形变温度、形变速度及金属的原始情况等因素有关,在实用中应通过实验来确定。对于已经产生的残余应力,可以通过适当形式的热处理加以消除。

工件表面与工件内部的残余应力是可以测量的,较常采用的有机械剥层法、X 射线衍射分析法和电阻应变片法等等。

## 五、塑性变形对金属的物理、化学性能的影响

塑性变形通常可使金属的电阻率增高,增加的幅度与形变量成正比,增加的速率因形变材料而异,差别很大。例如:冷拔形变量为82%的纯铜丝电阻率升高2%。经过同样形变的三七黄铜丝电阻率升高20%。冷拔形变99%的钨丝电阻率升高50%。塑性变形后,金属的电阻温度系数下降,导磁率下降,导热系数也有所降低,铁磁性材料的磁滞损耗及矫顽力增大。

由于塑性变形使得金属中的晶体缺陷增多,自由焓升高,因而导致金属中的扩散过程加速,金属的化学活性增大,腐蚀速度加快。

## 本章小结

在外力作用下金属的第一个反应是产生弹性变形。在拉伸时,由于相邻原子间距离的改变,导致相互间引力大于斥力,因之能够抵挡住外力的作用。当外加应力高于金属的弹性极限时,金属将产生塑性变形及伴随发生加工硬化。在塑性变形中,随着形变过程的发展,金属的形变抗力逐渐加大,为了使形变过程得以继续进行,必须不断加大外力,直至外加应力达到金属材料的极限形变抗力——强度极限时为止。这时,金属终于不能支持外力的作用而产生断裂。在断裂时,金属产生的最大塑性变形量是衡量金属变形能力的重要指标。

塑性变形的主要方式是滑移,其次是孪生。滑移是沿着滑移系进行的,滑移的动力是在滑移面上沿着滑移方向的分切应力,只有当这个分切应力超过金属晶体的临界分切应力时,滑移过程才能开始。通过适当形式的塑性变形,不但可以使金属材料获得预期的外形,而且可以显著提高金属的强度指标和改善金属的内部质量。

在滑移过程中,晶体不断旋转,旋转到一定程度后,新的滑移系开始起动,发生复滑移。另一种情况是滑移方向不变而滑移面改变,这种情况称为交滑移。

晶体中的位错在外力作用下可沿晶体的滑移面滑动。位错扫过之处,晶体分层相对滑移一个柏氏矢量。晶体滑移实质上是位错滑动的过程。位错滑动所需的外加应力远小于理想晶体滑移所需的外加应力。不论位错性质如何,位错滑动的方向总是它的法向。弯曲位错或位错环上各区段的性质不同,运动方向不同,但对晶体滑移的贡献相同。位错的滑动面是包含位错本身和它的柏氏矢量的平面。只有那些滑动面与晶体滑移面一致的位错才能对晶体滑移起作用。螺型位错有无限多个滑动面,它可以对晶体的交滑移作出贡献。

多晶体塑性变形时各晶粒必须协同动作。经过塑性变形后晶粒被拉长或压扁,甚至在光学显微镜下呈现纤维状。位错在塑性变形过程中大量增殖、位错密度可成千成万倍增加,同时将形成位错胞甚至亚晶。变形量大的多晶体将呈现织构,宏观的表现为各向异性。金属塑性变形后位错密度大幅度增高,显微组织和许多性能会发生变化。

## 本章重要名词

弹性模量

滑移系

临界分切应力

滑移带

施密特因子

滑移

滑移线

复滑移

|           |      |            |
|-----------|------|------------|
| 交滑移       | 孪生   | 孪生面        |
| 孪晶        | 加工硬化 | 加工硬化指数     |
| 真应力-真应变曲线 | 形变亚晶 | 择优取向       |
| 形变织构      | 丝织构  | 板织构        |
| 孪生方向      | 内应力  | 宏观残余应力     |
| 微观残余应力    | 点阵畸变 | 位错的滑动      |
| 位错的点阵阻力   | 位错增殖 | (F-R)U形平面源 |

## 习 题

- 试分析塑性变形行为对下列金属材料与金属零件的重要意义。
  - 冲压钢板;
  - 汽车板簧;
  - 铆钉;
  - 高压蒸汽管道法兰盘的紧固螺栓。
- 面心立方晶体的 $(\bar{1}11)$ 面含有几个最密排方向?  $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面含有几个最密排方向? 共可组成几个滑移系? 这些滑移系能否有数个共同发生作用的情况? 若能, 是复滑移还是交滑移?
- 试证明拉伸试样颈缩处的真应变为  $\epsilon_T = 2 \ln \frac{d_0}{d}$ , 其中  $d_0$  为试样的原始直径,  $d$  为颈缩处的直径。
- 一个直径为  $1 \text{ mm}$  的圆柱形面心立方金属单晶体试样, 拉伸轴的取向与晶体的 $[\bar{1}23]$ 方向一致。试确定其滑移系并计算:
  - 滑移面及滑移方向与拉伸轴的夹角;
  - 如屈服时的拉力为  $0.5 \text{ N}$ , 求沿滑移系的分切应力。
- 有一铝单晶体圆棒, 其轴线与晶体的 $[001]$ 晶向一致, 若沿棒的轴向施以拉应力, 在多大拉应力下晶体开始产生塑性变形?
- 在镁晶体中能否产生交滑移? 若能, 其滑移方向如何? 若  $\{10\bar{1}1\}$  亦为镁的滑移面, 在镁晶体中共可产生几种交滑移? 其滑移方向各如何?
- 单滑移、复滑移及交滑移的滑移带形貌有何特征? 如何解释?
- 面心立方晶体拉伸时, 若拉伸轴为 $[\bar{1}\bar{1}0]$ , 试写出等效滑移系, 计算这些滑移系与拉伸轴的夹角及施密特因子。
- 有一截面积为  $1 \text{ mm}^2$ 、长度为  $10^2 \text{ mm}$  的圆柱状金属晶体承受拉力的作用
  - 如果在与圆柱体轴线成  $45^\circ$  角的晶面上有一  $b = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$  的刃型位错在应力的作用下滑出晶体, 试问该晶体将产生多大的伸长量?
  - 假若该晶体中的位错密度为  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ , 它们在应力的作用下全部运动并滑出晶体, 试计算由此而产生的总形变量(假定没有新的位错产生)和相应的正应变。

## 参 考 文 献

- [1] Tegart, W. J. M., Elements of Mechanical Metallurgy. Macmillan, New York, 1966.
- [2] Frenkel, J. Z., Physik, 37, (1926).
- [3] Nabarro F. R. N., Pro. Phys. Soc., 39(1947).
- [4] Frank, F. C. and Read, W. T., Phys. Rev., 19(1950).
- [5] 费豪文, J. D. 物理冶金学基础, 卢光照等译。上海科学技术出版社, 1980.
- [6] 刘国勳, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1979.

## 第十章 回复、再结晶与金属热加工

冷变形后,金属中晶体缺陷密度增大、自由焓增高,组织和性能都发生了明显变化。这时金属是处于一种热力学不稳定状态,它的组织和结构具有恢复到稳定状态的倾向。通过加热和保温,可使这种倾向成为现实。本章讨论冷形变金属加热时组织、结构与性能的变化过程。这些变化过程包括回复、再结晶与晶粒长大。在这些过程中不发生点阵类型的变化,因而它们不属于固态相变。

### 第一节 冷变形金属在加热时的组织、性能变化

#### 一、回复与再结晶

将经过大量冷形变的金属加热到大约  $\frac{1}{2} T_m$  ( $T_m$  为金属熔点) 的温度,经过一定时间后,就会有晶体缺陷密度大为降低的新等轴晶粒在冷形变的基体内形核并长大,直到冷形变晶粒完全耗尽为止。这个过程就叫做再结晶。再结晶过程完成后,这些新晶粒将以较慢的速度合并而长大,这就是晶粒长大过程。

再结晶开始之前发生的过程叫做回复。冷形变金属在回复时,显微组织不发生变化,但

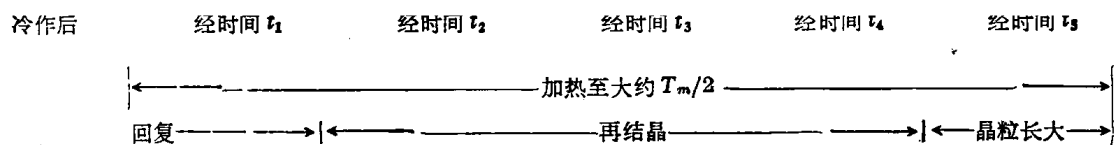


图 10-1 纯铁冷拔 90% 后在 550℃ 保温不同时间后的显微组织

晶体缺陷密度和它们的分布有所改变。

图 10-1 表明了冷形变金属回复、再结晶和晶粒长大过程中显微组织的变化。

## 二、回复与再结晶的驱动力

前一章曾经指出，外力使金属冷变形所做的功有一小部分(百分之几到十几)以储存能的形式保留在金属中。这部分能量主要是因位错密度增大而产生的应变能。由于位错密度增加引起的熵值变化较小，可以近似地把这部分储存能看作晶体中自由焓的增值。它就是回复与再结晶的驱动力。

回复与再结晶过程中，储存能以热量的形式释放出来，这部分热量可用灵敏度高的扫描

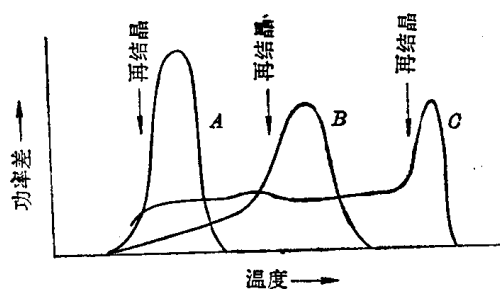


图 10-2 三种储存能释放曲线

示差热量计检出。它是用两个质量相同、分别经过冷变形与经过充分退火的试样，分别在两个相同的炉子中以恒速加热，然后测量使两个试样加热到同一温度所消耗的功率  $P$ 。由于冷形变试样释放储存能，它所消耗的功率比退火试样小。记录不同温度下的功率差，作出  $T-\Delta P$  曲线，即可看出储存能释放的情况。在不同金属材料中测得的曲线型式可能不同(图 10-2)，但功率差的峰值

都与再结晶温度相对应，最初的再结晶晶粒都在功率差开始陡升时出现。几条曲线的区别主要在于回复阶段释放储存能的多寡。一般讲，高纯金属具有 A 型曲线，合金则具有 B 型或 C 型曲线。

## 三、回复与再结晶时金属性能的变化

伴随着回复、再结晶和晶粒长大过程的进行，冷形变金属的性能也要发生相应的变化。图 10-3 给出冷拉伸变形 33% 的工业纯铜在以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度加热到不同温度并冷却后测出的维氏硬度 (HV)、 $-196^\circ\text{C}$  的电阻变化率  $\Delta R/R$  和常温密度变化率  $\Delta D/D$ 。大约加热温度在  $350^\circ\text{C}$  以下时，上述几种性能变化都不大，这相当于回复阶段。大约在  $350^\circ\text{C}$  至  $430^\circ\text{C}$ ，这几种性能都发生急剧变化。此时金属中发生再结晶。图中绘出的功率差曲线恰好说明了这种情况。

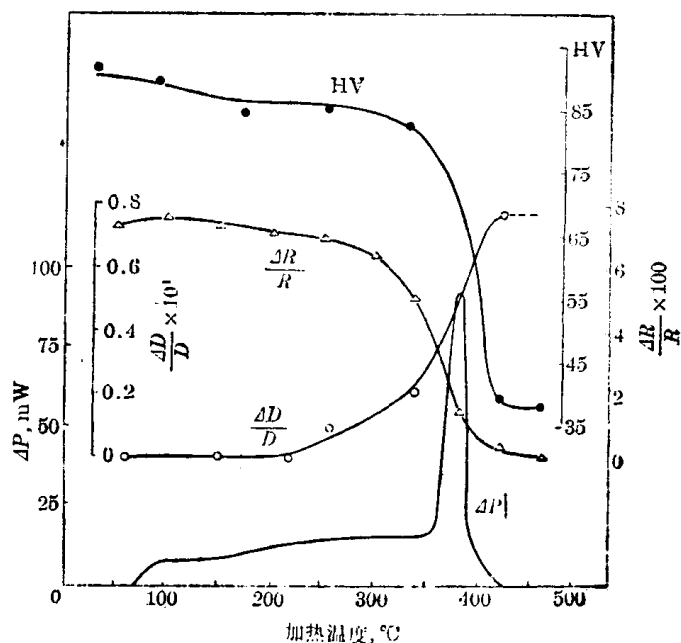


图 10-3 冷拉伸变形工业纯铜以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度加热至不同温度后的硬度 HV，电阻变化率  $\Delta R/R$ 、密度变化率  $\Delta D/D$  和功率差  $\Delta P$

由于再结晶可使冷形变金属的性能恢复到冷形变前的水平，所以再结晶处理被广泛用于金属冷形变加工的中间工序。这是因为，需要进行大量冷塑性变形的工件冷形变到一定程度后塑性大幅度下降，强度大幅度上升，使继续加工时设备功率消耗增大，模具损耗增加，

而且易于使工件开裂。此时进行一次中间再结晶退火,工件的塑性可得到恢复,材料强度大幅度下降,即可顺利地继续进行冷形变加工。

当要求冷形变成形后的金属具有形变前的性能时,也采用再结晶退火处理。

## 第二节 回 复

### 一、回复过程中内应力的消除

在回复阶段,由于温度升高,金属的屈服强度下降,在内应力的作用下将发生局部塑性变形,从而使第一类内应力得以消除。加热温度越高,屈服强度下降越多,第一类内应力消除越充分。回复阶段第一类内应力大部分可被消除,但此时硬度基本不变,说明造成加工硬化的第三类内应力变化很少。第二类内应力在回复阶段的消除程度介于第一类和第三类内应力之间。

冷形变金属中的第一类内应力有时会使零件自发地开裂。第一次世界大战中许多黄铜弹壳发生了这种现象。这是由于为使弹壳成型而进行深冲压时形成了较大的第一类内应力,随后在战场上腐蚀性气体的作用下发生了应力腐蚀开裂。后来将弹壳在  $250\sim 300^{\circ}\text{C}$  进行回复处理(去应力退火),使这个问题得到了解决。

### 二、回复阶段组织与结构的变化

#### (一) 多边化

将一个单晶体稍加弯曲,使其发生塑性变形(图10-4(a)),而后进行回复处理,这个单晶体内部便会形成若干亚晶粒(图10-4(b))。每个亚晶粒都保持着弯曲晶体的局部位向,结果使晶体的某些点阵矢量变成了一个多边形的一部分,因此叫做多边化。



图 10-4 弯曲后的单晶体(a)和多边化后(b)

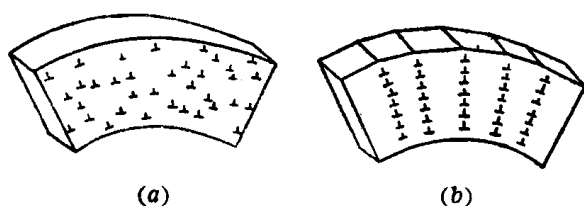


图 10-5 多边化前(a)后(b)的刃型位错分布

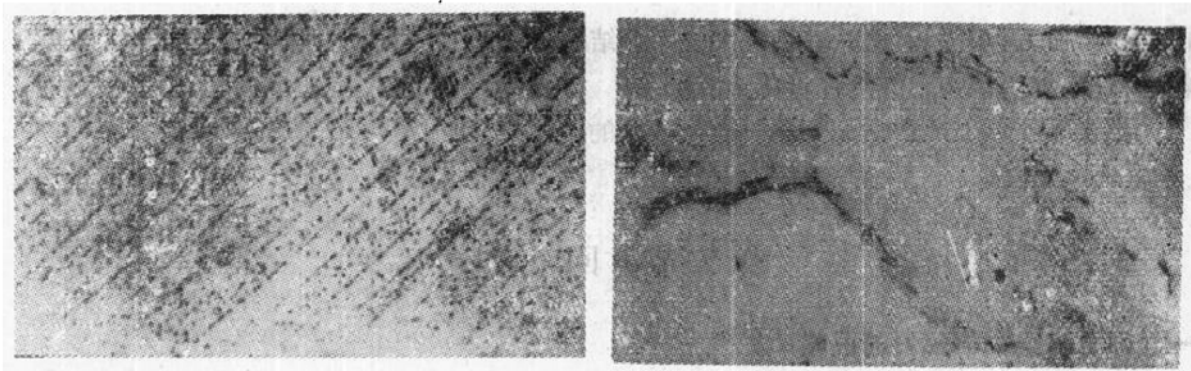
多边化的机制是弯曲晶体中的同号刃型位错通过滑动和攀移整齐排列起来,成为小角倾侧晶界(图10-5)。这些亚晶界可用腐蚀法加以显示。它们在光学显微镜下表现为排列成行的密集蚀坑(即位错露头,见图10-6(a)),在透射电

子显微镜下观察金属薄膜试样时,如果亚晶界和试样表面呈一定角度,其形貌将如图12-6(b)所示,可以从中看到一列列平行的位错线构成亚晶界。

位错攀移是一种原子扩散过程,低温下很难发生,因此多边化过程只能在较高温度下进行。实验证明,层错能高的金属易于发生多边化,而层错能低的金属不易发生多边化。

#### (二) 亚晶粒的聚集和长大

多晶体金属冷形变后,晶粒内可形成许多胞,胞内位错密度较低而胞壁存在大量互相缠绕的位错。回复阶段,通过位错的运动,胞壁上的位错密度有所减小,排列渐趋整齐,使胞壁逐渐成为亚晶界。这些亚晶界随后将进行迁移而使亚晶粒合并长大。



(a)

图 10-6

(b)

(a) 多边形化后的单晶体组织, 黑点均为位错露头处的蚀坑 70×; (b) 纯镍多边形化后的亚晶界 10000×

### 三、回复的动力学

尽管回复过程中晶体缺陷密度变化不大。但总会有所减少, 其中尤以冷形变过程中产生的过量空位的消失更为显著。晶体缺陷密度减小的速率  $dC_d/dt$  是缺陷密度 ( $C_d$ ) 和缺陷迁移速率的函数, 而缺陷的迁移又是热激活过程, 因此, 这个问题可按化学动力学处理。即

$$dC_d/dt = -KC_d \exp(-Q/kT) \quad (10-1)$$

式中  $K$  为常数,  $Q$  为缺陷迁移激活能,  $k$  为波兹曼常数,  $T$  为温度。

当温度给定时,  $\exp(-Q/kT)$  为一恒量。令  $K \exp(-Q/kT) = B$ , 代入式 (10-1), 通过积分、整理, 可以得出

$$C_d = \exp(-Bt + C) \quad (10-2)$$

式中  $C$  为积分常数。

式 (10-1) 和 (10-2) 表明, 随着时间的延长,  $C_d$  逐渐减小, 而且温度越高, 下降速率越高。

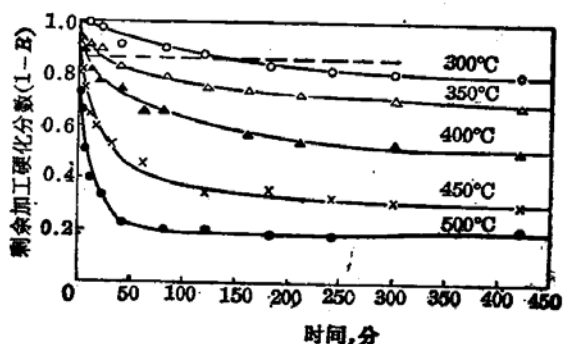


图 10-7 冷拉伸变形纯铁在不同温度下加热时屈服强度回复动力学曲线

可以认为冷形变造成的晶体缺陷增值与性能的增值成正比, 因而  $C_d$  与经过回复后剩余的性能增值成正比。图 10-7 是冷拉伸变形纯铁在不同温度加热发生回复时, 剩余屈服强度增值与原有屈服强度增值的比值 (称为剩余加工硬化分数, 用  $1-R$  代表) 随保温时间变化的曲线。这些曲线表明了上述分析的正确性, 同时表明, 回复阶段不能使金属性能恢复到冷变形前的水平。

实验证明,  $Q$  与空位扩散激活能十分接近。这进一步说明, 回复阶段晶体缺陷的减少主要是通过空位的迁移实现的。其中包括空位进入各种界面和晶体表面而消失以及空位迁移造成位错攀移、随后与异号位错相遇而湮灭。

## 第三节 再 结 晶

### 一、再结晶动力学

人们对再结晶动力学作过大量研究。由实验测得的恒温动力学曲线具有如图 10-8 所

示的“S”形特征。图中纵坐标表示已发生再结晶的体积分数，横坐标表示保温时间。这个图说明冷形变金属在恒温下再结晶时，开始再结晶速度很小，然后逐渐加快，再结晶体积分数约为0.5时速度达最大值，随后又逐渐减慢。温度越高，转变速度越快。将这些动力学曲线的资料绘成再结晶综合动力学图，可得到图10-9所示的结果。不难看出，再结晶动力学的特征与凝固动力学相似，说明再结晶同样是形核和核长大过程。

实验结果表明，再结晶形核率  $I$  并非常数，它随时间的延长而减小，因此约翰逊-梅尔方程在这里不能应用。当  $I$  随时间呈指数关系衰减时，多数研究者认为采用阿弗拉密(Avrami)方程比较适宜。

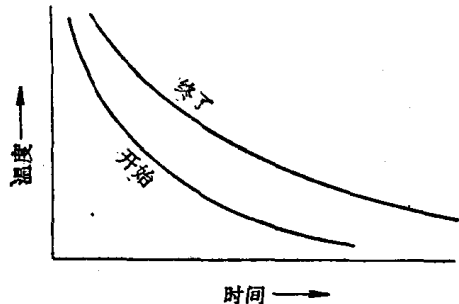


图10-9 再结晶综合动力学曲线示意图

并非确定值。习惯上取保温1小时完成再结晶的温度为金属的再结晶温度。在实际生产中，再结晶退火的温度要比再结晶温度高些。一些金属材料的再结晶温度示于表10-1。

表10-1 一些金属材料的再结晶温度

| 材 料        | 再 结 晶 温 度<br>(℃) | 材 料       | 再 结 晶 温 度<br>(℃) |
|------------|------------------|-----------|------------------|
| 铜(99.999%) | 120              | 镍-30%铜    | 600              |
| 无氧铜        | 210              | 电解铁       | 400              |
| 铜-5%锌      | 320              | 低碳钢       | 540              |
| 铜-5%铝      | 290              | 镁(99.99%) | 65               |
| 铜-2%铍      | 370              | 镁合金       | 230              |
| 铝(99.999%) | 85               | 锌         | 10               |
| 铝(99.0%)   | 240              | 锡         | -3               |
| 铝合金        | 320              | 铅         | -3               |
| 镍(99.99%)  | 370              | 钨(高纯)     | 1200~1300        |
| 镍(99.4%)   | 630              | 钨(含显微气泡)  | 1600~2300        |

## 二、再结晶形核

曾用处理凝固时形核的热力学分析方法处理过再结晶过程的形核问题，即以储存能为

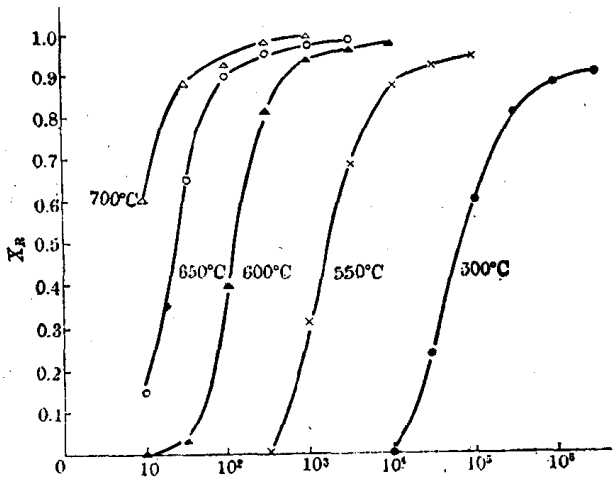


图10-8 Fe-0.08C-0.5Mn-0.19Nb合金冷轧80%后的再结晶动力学曲线

$$x_R = 1 - \exp[-Bt^K] \quad (10-3)$$

式中  $x_R$  为再结晶体积分数， $B$  为随温度的升高而增大的系数， $K$  为一常数，其值约在1~2之间，视材料与再结晶条件而异。

式(10-3)说明，若所取  $x_R$  为0.95，并以此作为再结晶完成的标志，则加热温度越高，完成再结晶所需保温时间越短；保温时间越长，完成再结晶所需的加热温度越低。由此可知，再结晶温度



驱动力,以晶核界面能为阻力,求临界晶核半径。但储存能很小,求得的临界晶核半径过大,与实验观察结果不符。于是作了两点补充设想:一是储存能集中在若干局部地区,二是晶核与基体间的界面是小角晶界。但后一假定至今未能通过实验证实。这种设想的贡献主要在于指出了任何再结晶形核模型都必须以冷形变金属中存在着高应变区为前提。

根据对经不同程度冷变形的各种金属再结晶过程的实验观察,提出了三种形核机制。

(1) 冷变形量大的高层错能金属,回复后形成的亚晶粒可通过亚晶界的消失而聚集(图 10-10(a)),亚晶界消失的原因不详。聚集后的亚晶粒间的位向差增大,最终可达到易于迁移的程度。这个晶界能够迁移的亚晶粒就是再结晶晶核。

(2) 冷形变量大的低层错能金属,冷形变形成的形变胞壁上位错密度较高,靠近胞壁处胞间的位向差也较大,这里在再结晶时很容易转变为大角晶界并向外迁移,成为晶核(图 10-10(b))。

(3) 冷形变量较小时,由于变形不均匀,相邻晶粒的位错密度可能大不相同。这时晶界中的一段会向位错密度高的晶粒突然弓出。被这段晶界扫过的地区,位错密度下降,这就是再结晶晶核(图 10-10(c))。这种形核机制叫做弓出机制。图 10-11 是纯铝冷轧 10% 并在 100°C 退火 30 分钟后的金属薄膜透射电子显微照片,图中显示了由低位错密度区向高位错密度区弓出的大角晶界。

参阅图 10-12, 设弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时扫过的体积为  $dV$ , 单位体积自由焓变化为  $\Delta G$ , 晶界能为  $\gamma$ , 弓出部分晶界面积为  $A$ , 冷形变晶粒单位体积储存能为  $E_s$ , 假定晶界扫过处储存能全部释放, 则弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时的自由焓变化为

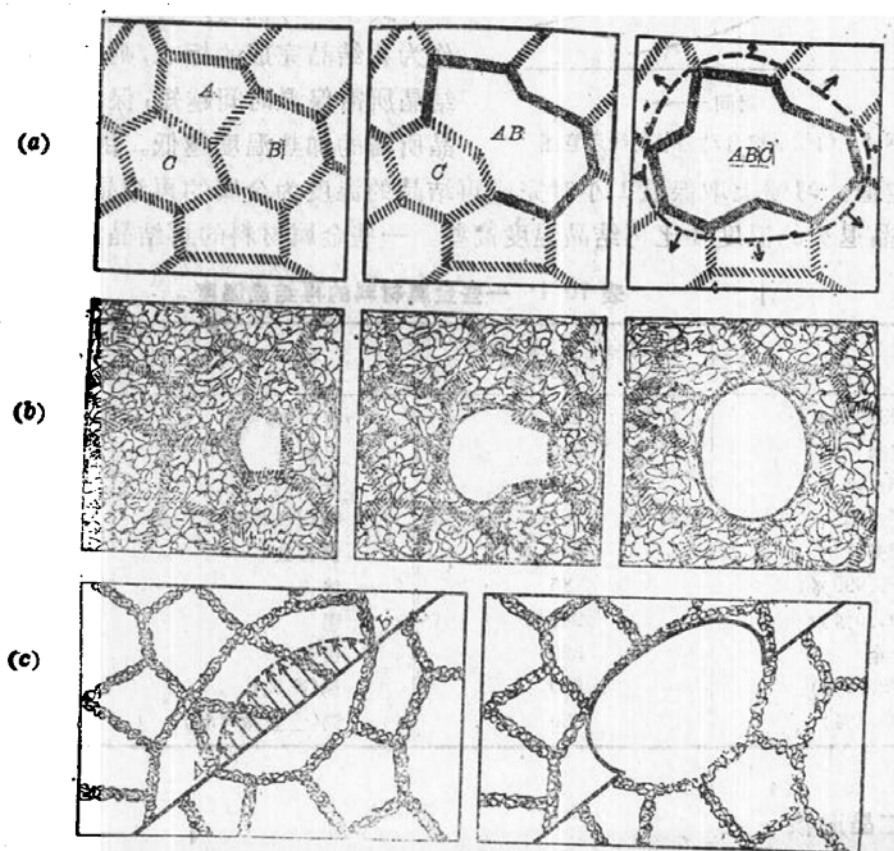


图 10-10 三种再结晶形核机制示意图

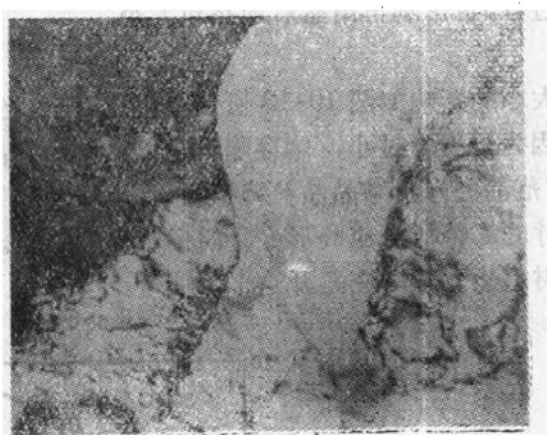


图 10-11 纯铝冷轧 10% 并在 100℃ 退火 30 分钟再结晶时的弓出晶核 10000×

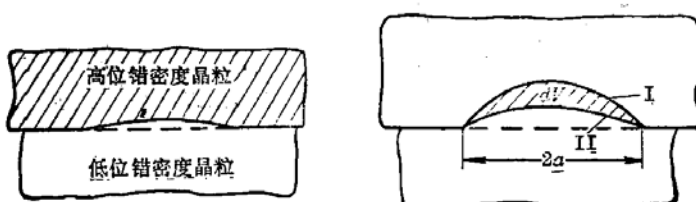


图 10-12 再结晶形核的弓出机制

$$\Delta G = -E_s + \gamma dA/dV \quad (10-4)$$

对一个任意曲面,可以定义两个主曲率半径  $r_1$  与  $r_2$ , 当这个曲面移动时,有

$$dA/dV = 1/r_1 + 1/r_2$$

若该曲面为球面,则  $r_1 = r_2 = r$ , 此时

$$dA/dV = 2/r \quad (10-5)$$

因此,当弓出晶界具有球面状时,将式(10-5)代入式(10-4)可得

$$\Delta G = -E_s + 2\gamma/r \quad (10-6)$$

晶界若能移动,  $\Delta G$  必为负值,即必须有

$$E_s > 2\gamma/r$$

弓出晶界两端被钉扎,若两端距离为  $2a$ , 晶界弓出时曲率半径要经历一个极小值,即  $r_{\min} = a$ 。可见这段晶界若能继续迁移而形成再结晶晶核,必须有

$$E_s > 2\gamma/a \quad (10-7)$$

根据这个模型,再结晶的形核将在现成亚晶界上两点间距离为  $2a$ 、弓出距离为  $a$  的凸起处进行。使弓出距离达到  $a$  所需时间即为再结晶的孕育期。

### 三、影响再结晶过程的主要因素和再结晶后的晶粒尺寸

和对凝固过程的分析一样,如果设想再结晶晶粒为球状,且为均匀形核,则再结晶后的晶粒大小用各晶粒中心的平均间距  $d$  表示时,有

$$d = C \left( \frac{u}{I} \right)^{1/4} \quad (10-8)$$

式中  $C$  为一常数,  $u$  为长大速率。上式表明,形核率越大、长大速率越小,则再结晶后晶粒越细小。

下列因素影响再结晶过程,也影响再结晶后的晶粒大小。

### 1. 形变量

形变量对再结晶晶粒大小的影响如图 10-13 所示。可以看出,当形变量很小时,晶粒尺寸与原始晶粒相同。这是因为形变量过小,储存能不足以驱动再结晶。形变达到某一定量时(一般金属均在 2~10% 范围内),再结晶晶粒特别粗大,然后,再结晶晶粒尺寸便随形变量的增大而减小。晶粒尺寸的峰值所对应的形变量叫做临界变形量。在生产实际中,要求再结晶获得细晶粒的金属材料冷变形时应避开这个形变量。

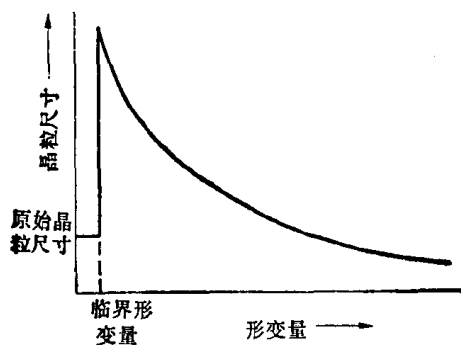


图 10-13 形变量对再结晶晶粒尺寸的影响

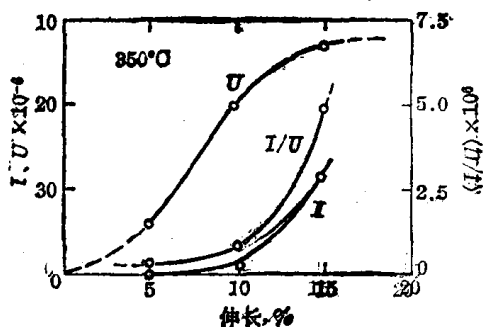


图 10-14 铝在 350°C 再结晶时,形变量对形核率及长大速率的影响

临界形变量的存在可能是由于此时的储存能已能驱动再结晶,但由于形变量小,形成的晶核数目很少,因而得到粗大的晶粒。

形变量超过临界值后,驱动形核与长大的储存能随形变量的增大而不断增长,形核率长大速率都随之不断增长,但形核率增长较快,使  $I/u$  随之增大(图 10-14),从而使再结晶晶粒细化。

形变量对再结晶温度也有影响。形变量不太大时(大约在 30% 以下),再结晶温度随形变量的增大而下降。超过这个范围后,形变量对再结晶温度的影响逐渐减小。

### 2. 退火温度

由图 10-9 可以看出,提高退火温度可使再结晶速度显著加快。但退火温度对再结晶刚刚完成后的晶粒尺寸却影响不大。这是因为,再结晶形核和核长大都是热激活过程,形核率和核长大速率都随退火温度的提高而按阿累尼乌斯公式增长,而且形核与长大的激活能几乎相等,因此退火温度对  $I/u$  影响不大。

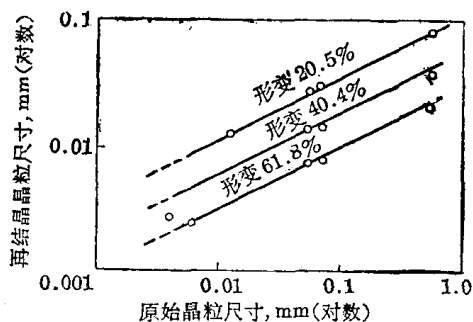


图 10-15 Cu-30Zn 合金以不同形变量冷变形后,原始晶粒尺寸对再结晶晶粒尺寸的影响

### 3. 原始晶粒尺寸

晶界附近的形变情况比较复杂,这些区域的储存能较高。细晶粒金属晶界面积大,冷变形后储存能高,因而再结晶温度较低,再结晶速度较快。同时,由于再结晶晶核多在储存能高的区域形成,所以原始晶粒越细小,再结晶晶粒也越细小。图 10-15 是由单相黄铜(Cu-30Zn)获得的实验结果,它明显地反映了上述情况。从图中还可以看出,即使形变量有所改变,这个关系仍然成立。

#### 4. 可溶性合金元素

金属中的可溶性合金元素可通过固溶强化提高金属的强度。在形变量相同的条件下,可溶性合金元素的存在使冷形变金属中的储存能增多。从这一点看,它们应该使再结晶温度下降。但是,由于可溶性合金元素对降低界面迁移速度有很大作用,实际上它们会使再结晶温度提高,再结晶晶粒尺寸减小。

#### 5. 第二相颗粒

第二相颗粒的存在使其附近基体形变加剧,从而会使形核率增大。图 10-16 是含氧 0.07% 的铁氧合金冷轧 60% 后在 540°C 保温两分钟后的显微组织。可以看到白色的再结晶晶粒在氧化铁颗粒(黑色)附近形成。在这种情况下,第二相颗粒的存在将加速再结晶过程。图 10-17 给出氧对经 60% 冷轧的铁在 540°C 的再结晶动力学的影响。可以看到,随着含氧量的增高,铁的再结晶速度提高。由于这种加速是来自形核率的生长,因而再结晶晶粒较细。

如果第二相颗粒很细( $<0.3\mu\text{m}$ ),颗粒间距又小( $<1\mu\text{m}$ ),第二相颗粒将抑制再结晶。这是因为长大中的亚晶粒成为再结晶晶核之前会遇到第二相颗粒的阻碍。有人将铜合金内氧化后再进行再结晶试验,发现在不含氧化物的中心部位很容易再结晶,含有氧化物细颗粒的表面地区则一直加热到接近铜的熔点而仍不发生再结晶。粉末冶金法制成的铜合金内氧化后进行的定量分析数据示于图 10-18。细颗粒第二相抑制形核的结果是使再结晶晶粒十分粗大。

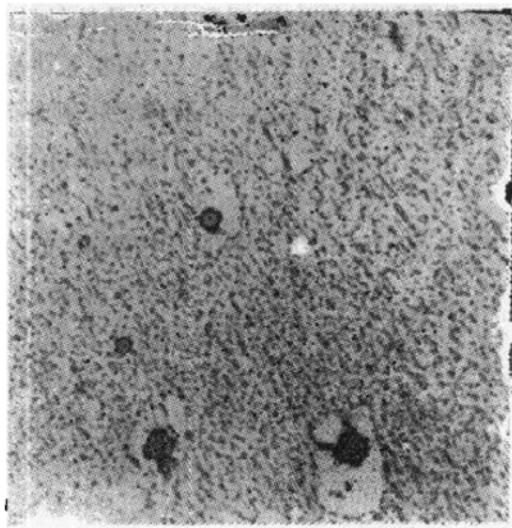


图 10-16 含氧 0.07% 的铁冷变形并部分再结晶后的组织 750×

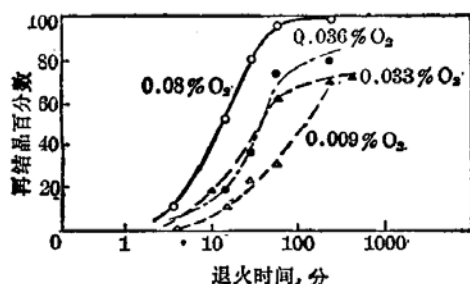


图 10-17 含氧量对铁在 540°C 再结晶动力学的影响(冷轧 60%)

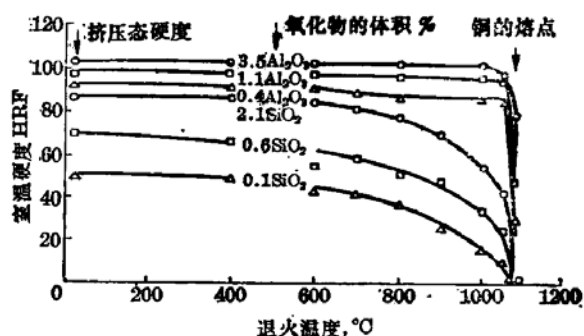


图 10-18 粉末冶金法制成的铜合金在 950°C 内氧化后挤压,再经 1 小时退火后的室温硬度

### 第四节 晶粒长大

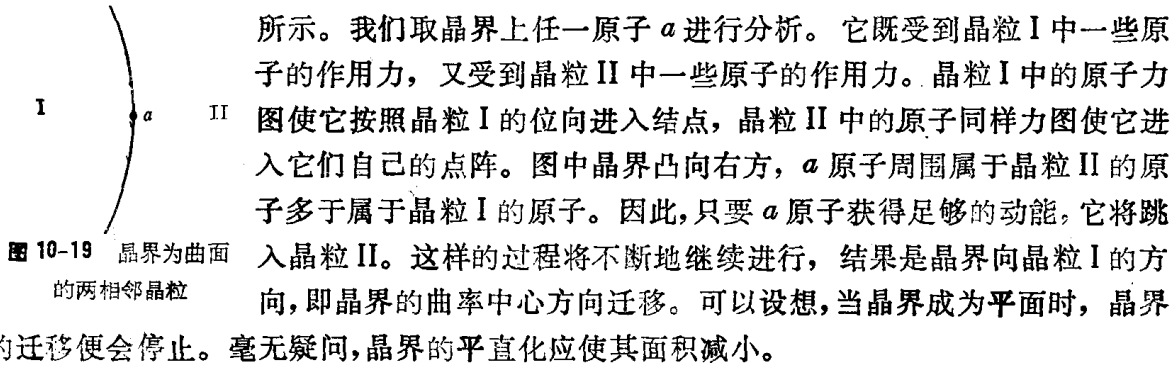
晶粒合并长大是金属加热时出现的普遍现象。冷形变金属在再结晶完成后,如果继续延长保温时间或提高温度,再结晶晶粒同样会长大。晶粒的长大是靠晶界的迁移完成的。晶界的迁移可定义为晶界在其法线方向上的位移,它是通过晶粒边缘上的原子逐步向毗邻晶

粒的跳动而实现的。晶粒大小对金属的性能有很大影响，控制再结晶晶粒长大在生产中是很重要的。

## 一、晶界的迁移

晶界属于热力学不平衡的晶体缺陷。晶粒长大可使晶界总面积减少，从而使总界面能下降、使晶体的自由焓减小。晶粒长大前后的自由焓差值就是发生这种过程的驱动力。

设两个化学成分、晶体结构和缺陷密度都相同的晶粒之间的晶界为一曲面如图 16-19



## 二、晶粒正常长大

正常长大是指晶粒比较均匀地长大。

晶粒长大过程可借高温金相显微镜直接观察，也可将长大至不同程度的金属试样淬冷，然后测量其平均晶粒尺寸。

对于恒温下的正常晶粒长大，许多实验观察得到的关系式为

$$D_t = Kt^n \quad (10-9)$$

式中  $t$  为保温时间， $D_t$  为保温  $t$  时间时的平均晶粒直径，指数  $n$  一般  $< 1$ ，它主要取决于金属中所含杂质。系数  $K$  可表示为

$$K = K_0 \exp(-Q_0/RT) \quad (10-10)$$

其中  $K_0$  为常数， $Q_0$  为晶界迁移激活能， $R$  为气体常数， $T$  为绝对温度。

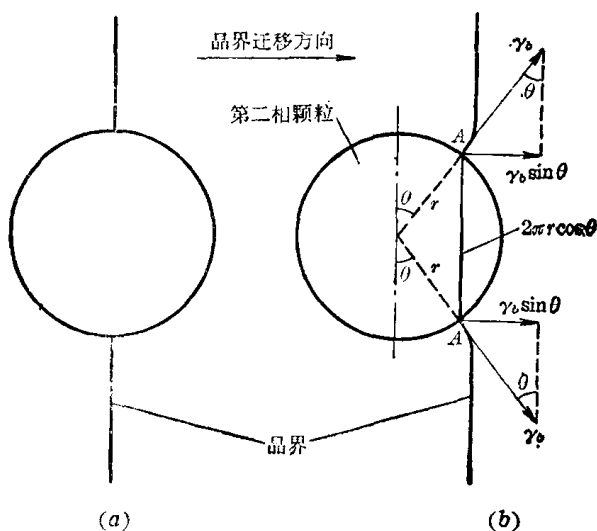


图 10-20 迁移中的晶界与第二相颗粒的交互作用

实际上，恒温下的正常晶粒长大，经过不长的时间后即行停止。这往往是因为晶界上存在着阻碍晶粒长大的因素。在这种情况下，晶粒尺寸便成为退火温度的函数。温度越高，晶粒越粗大。

金属中存在微量可溶性原子时，它们常偏聚在晶界上。这种现象叫做内吸附。发生内吸附的驱动力是偏聚原子使晶界能减小。当晶界迁移时，为了使金属的自由焓不致因偏聚原子脱离晶界而上升，晶界有带着它们一齐前进的倾向。然而这些原子却受它们的扩散速度的限制，结果是使晶界迁移速度减慢。

当合金中存在第二相颗粒时, 这些颗粒对晶界的迁移也有阻碍作用。设第二相颗粒为圆球状, 其半径为  $r$ , 并设单位面积晶界能为  $\gamma_b$ 。若第二相颗粒与晶界的相对位置如图 10-20(a) 所示, 晶界面积比不存在这个第二相颗粒时减小  $\pi r^2$ , 晶界能减小  $\pi r^2 \gamma_b$ 。如果晶界迁移至图 10-20(b) 所示的位置, 为了保证三叉结点 A 处表面张力的力学平衡, 晶界必须发生弯曲, 以便使晶界与颗粒表面垂直。通过力学分析, 可求得晶界沿其迁移方向对颗粒的作用力为

$$F = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_b \sin \theta = \pi r \gamma_b \sin 2\theta \quad (10-11)$$

式中  $2\pi r \cos \theta$  为 AA 处的圆周长度。

作用力应与反作用力相等。第二相颗粒对晶界迁移所施加的阻力同样应为  $F$ 。当  $\theta = 45^\circ$  时  $F$  达到最大值, 即

$$F_{\max} = \pi r \gamma_b \quad (10-12)$$

取单位晶界面积两侧厚度皆为  $r$  的正方体, 如图 10-21 所示。所有中心位于这个  $1 \times 1 \times 2r$  体积内半径为  $r$  的第二相颗粒, 都将与这部分晶界交截。设单位体积合金中有  $N$  个第二相颗粒, 则单位面积晶界将与  $1 \times 1 \times 2r \times N$  个颗粒交截。这样, 单位面积晶界所受阻力约为

$$F'_{\max} = F_{\max} \cdot 2rN = 2\pi r^2 N \gamma_b \quad (10-13)$$

令单位体积金属中第二相颗粒体积分数为  $f$ ,

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 N \quad (10-14)$$

改写式(10-13)

$$F'_{\max} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{3}{2r} \cdot N \cdot \gamma_b = \frac{3}{2} \frac{f \gamma_b}{r} \quad (10-15)$$

式(10-15)表明, 第二相颗粒体积分数越大, 颗粒越细小, 对晶界迁移所施加的阻力便越大。

当晶界迁移的驱动力等于第二相颗粒施加的阻力时, 晶界将停止迁移。此时晶粒直径达到极限值。生产中广泛应用这一原理限制金属晶粒的长大。钢中加入少量铝、钛、钒、铌, 使其在钢中形成氮化物、碳化物或碳氮化物的细小颗粒, 便可以有效地防止钢在高温加热时的晶粒长大。

金属薄板的板厚也会影响晶粒的长大。当晶粒的平均直径达到板厚的 2~3 倍时, 晶粒长大便会停止。这一方面是由于晶界由球面变成圆柱面, 使晶界迁移驱动力减小; 另一方面是由于高温下表面能与晶界能的相互作用, 通过表面扩散在与板面相交的晶界处形成的热蚀沟, 对处于板内的晶界具有钉扎作用。

### 三、异常晶粒长大(二次再结晶)

将再结晶完成后的金属继续加热至某一温度以上, 会有少数晶粒突然长大, 其直径可达若干厘米, 其周围的小晶粒则被它们逐步吞并, 最后使整个金属中的晶粒都变得十分粗大。这种现象就叫做异常晶粒长大或二次再结晶。图 10-22 给出 Fe-0.35% Ti 合金经形变并加热到 870°C 退火后的组织。这是二次再结晶初期(小晶粒尚未被全部吞并)得到的结果。从图中可以看出大小十分悬殊的铁素体晶粒。

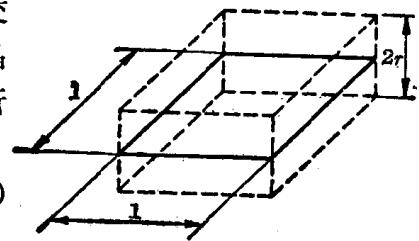


图 10-21 分析颗粒密度用的体积

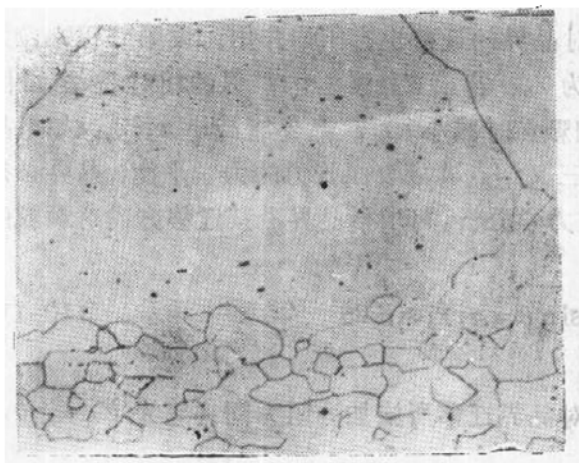


图 10-22 Fe-0.33%Ti 合金二次再结晶初期的组织 100×

发生二次再结晶时,大晶粒一旦形成,便迅速长大。大晶粒长大不足为奇,因为这样可使晶界总面积减小。剩下的问题是大晶粒是如何形成的。

目前一般认为,初次再结晶后,大多数晶粒具有明显的织构,晶粒间位向差很小,晶界不易迁移。但难免有些晶粒具有与它们大不相同的位向,其中更有少数具有特殊位向,其晶界很容易迁移,因而能够长大。

二次再结晶常在金属中存在分散细小的第二相颗粒、或薄板上存在热蚀沟等阻碍正常晶粒长大的因素时发生。这就是说,只有在正常晶粒长大十分缓慢时,才能发生二次再结晶。

## 第五节 再结晶组织

### 一、再结晶图

对于冷形变金属再结晶后的组织,人们最为关注的是晶粒大小。晶粒大小主要受形变量及退火温度的控制。将这三个参数之间的关系绘制成空间图形,可以使工程技术人员很方便地确定适宜的形变量和退火温度。这种图叫做再结晶图(图 10-23)。

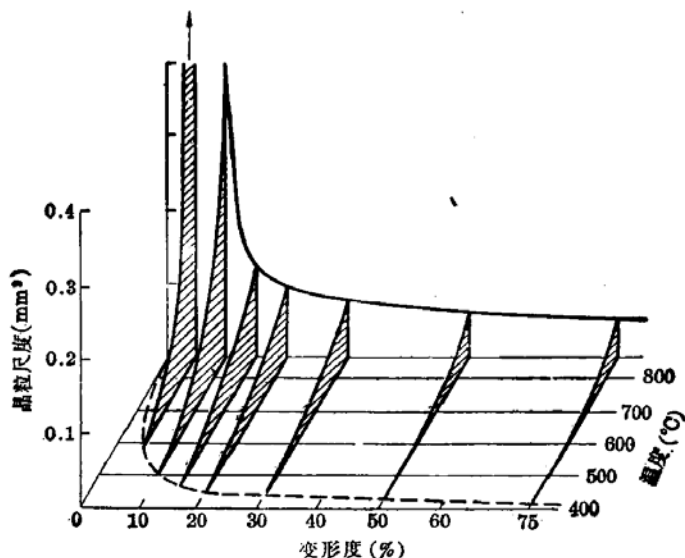


图 10-23 电解铁的再结晶图

### 二、退火孪晶

某些面心立方金属,如铜及铜合金、镍及镍合金、奥氏体钢等,在冷变形并再结晶退火后,在晶粒内会形成具有平直界面的片状孪晶(图 10-24)。这些孪晶的界面是{111}面。它



们是在再结晶退火后才会出现,因而叫做退火孪晶。晶粒内形成孪晶,其效果与细化晶粒相似。

在面心立方金属中形成退火孪晶,需要产生堆垛层错。一般认为这种层错是在晶界迁移过程中形成的。如图 10-25(a) 所示,当晶界向右迁移时,由于偶然的原因,(111)面的堆垛顺序在 1 处发生错堆,例如由  $ABCABC\cdots$  变为  $ABCBAOCBA\cdots$ ,这时在 1 的前方就形成了一个孪晶  $T$ ,1 就是共格孪晶界。这个孪晶生长时,如果(111)面再次发生错堆,就会在 1' 处形成第二个共格孪晶界,构成孪晶带  $T$ 。图中  $B$  表示晶界, $N$  表示伴随孪晶形成的晶界。

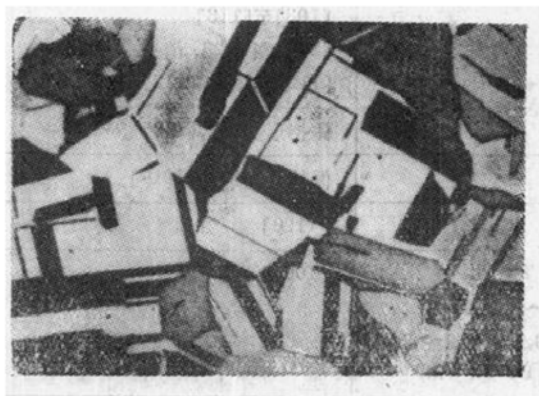


图 10-24 单相黄铜冷变形并再结晶退火后形成的孪晶 200 $\times$

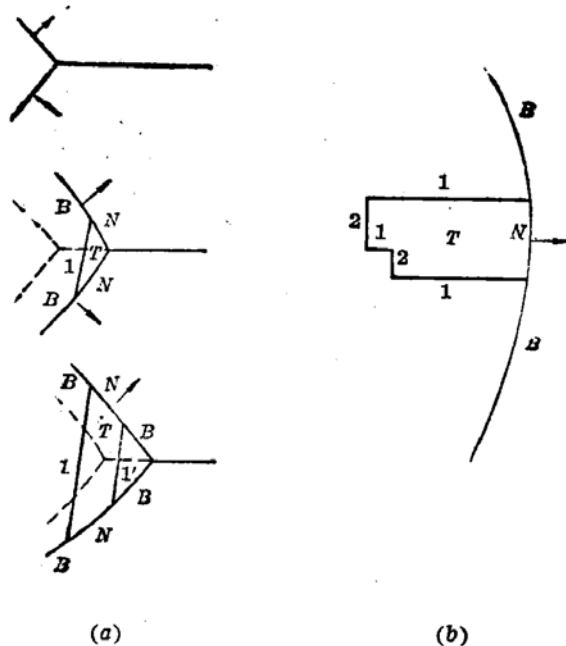


图 10-25 退火孪晶形成过程示意图

退火孪晶还可以按第二种方式形成,如图 10-25(b) 所示。图中孪晶的生长方向与共格孪晶界 1 平行,而在晶粒内同时有一段非共格孪晶界 2。

### 三、再结晶组织

金属经过大量冷变形后会形成形变组织。具有形变组织的金属再结晶后,仍将具有组织。这种组织叫做再结晶组织。再结晶组织可能与形变组织保持一致,也可能与形变组织位向不同。在某些情况下,再结晶也可以使组织消失。

对再结晶组织的形成提出了两种理论。

第一种是择优形核理论。这种理论认为再结晶晶核的位向与冷变形基体的位向具有一定的关系,只要存在形变组织,所有再结晶晶粒就会具有接近相同的位向,从而获得了再结晶组织。

第二种是择优长大理论。这种理论认为,再结晶晶核的位向是无规的。但是,当存在形变组织时,只有具有某些位向的晶核才能迅速长大,从而形成再结晶组织。

纯金属的晶界能取决于晶界两侧晶粒的位向差,晶界的迁移速度则与晶界能成正比。再结晶晶核若与形变基体的位向接近一致或呈孪晶关系,晶界迁移将十分缓慢。当二者的



位向差达到某一角度时,晶界将以很高的速度迁移。晶界迁移速度高的晶核将迅速长大,而晶界迁移速度低的晶核则会在再结晶过程中被淘汰。既然存在着形变组织,能够择优长大的再结晶晶粒必然具有某种择优取向。

现有的多数工作表明第二种理论比较接近实际情况。有人对这种理论提出了补充,认为由择优长大而形成的组织中,有时会含有一批择优形核长成的晶粒。

表 10-2 列出了一些金属与合金的再结晶组织。

表 10-2 一些金属与合金的再结晶组织

|       | 点 阵 类 型 | 材 料 类 别   | 再 结 晶 组 织  |
|-------|---------|---|--|
| 丝 织 构 | 面心立方    | 大多数(低温再结晶)  | 保持形变组织 $[111] + [100]$   |
|       |         | Al(高温再结晶)   | $[103]$ 至 $[113]$  |
|       |         | Cu(400℃再结晶)   | $[100]$ , $[112]$ , 消失   |
|       |         | Cu(950℃再结晶)   | $[112]$ , $[111]$ , $[112] + [111]$ , 消失   |
|       | 体心立方    |   | 保持形变组织 $[110]$   |
| 板 织 构 | 密排六方    | Be  | 保持形变组织 $[10\bar{1}0]$  |
|       |         | Ti, Zr  | $[11\bar{2}0]$   |
|       |         |   |  |
|       | 面心立方    | Cu, Au, Ni, Al, Th,<br>Cu-Zn, Cu-Al(0~0.2%)<br>Cu-Cd(0~0.1%), Cu-O(0~0.1%)<br>Ni-Mn(0~1%), Fe-Ni-Mn | $(100)[001]$   |
|       |         | Ag, Ag-3% Au, Ag-1 Zn<br>Cu-3% Zn, Cu-5Si(低温再结晶)  | $(113)[2\bar{1}11]$ , $(225)[734]$   |
|       |         | 同上(高温再结晶)   | 消失   |
|       | 体心立方    | Fe(大形变量, 540~840℃再结晶),<br>V, Fe-Si<br>Zr-Nb<br>Mo<br>Ta<br>W(<1800℃再结晶)<br>W(>1800℃再结晶)             | $(111)[\bar{2}11]$ , $(001)[\bar{1}10]$<br>与轧向呈 15° 角, $(112)[\bar{1}10]$<br>与轧向呈 15° 角<br>保持形变组织<br>$(111)(\bar{2}11)$<br>保持形变组织<br>$(001)(\bar{1}10)$ 与轧向呈 15° 角 |
|       | 密排六方    | Zn, Mg, Be, Ti(低于500℃再结晶)<br>Ti(500℃再结晶)<br>Ti(950℃再结晶)<br>Zr(400~600℃再结晶)                          | 保持形变组织<br>$[10\bar{1}0]$ 与轧向呈 14° 角<br>$[10\bar{1}0]$ 与轧向呈 20° 角<br>$[11\bar{2}0]$   |
|       |         |   |  |
|       |         |   |  |
|       |         |   |  |

## 第六节 动态回复与动态再结晶

前面讨论的回复和再结晶是在金属冷变形后的加热过程中发生的,称为静态回复和静态再结晶。金属在较高的温度下变形时,回复和再结晶可能在变形过程中相继发生,这种回复和再结晶称为动态回复和动态再结晶。这是在通常的热加工时发生的过程。在发生回复和再结晶时,由变形造成的加工硬化与由动态回复、动态再结晶造成的软化同时发生。

## 一、动态回复

### (一) 发生动态回复时的应力-应变曲线

发生动态回复时的真应力-真应变如图 10-26 所示。根据曲线的形状,可将这样的拉伸过程分为三个阶段。第 I 阶段是微应变阶段。在这个阶段,总应变不超过 1%。第 II 阶段表现为曲线的斜率逐渐下降,材料开始均匀塑性变形,即开始流变,并发生加工硬化。最后曲线转为水平,加工硬化率为零,进入第 III 阶段。这个阶段称为稳态流变阶段。在达到第 III 阶段后,即可实现持续形变。这一特性已用于钢材在 750°C 以下进行的温加工。

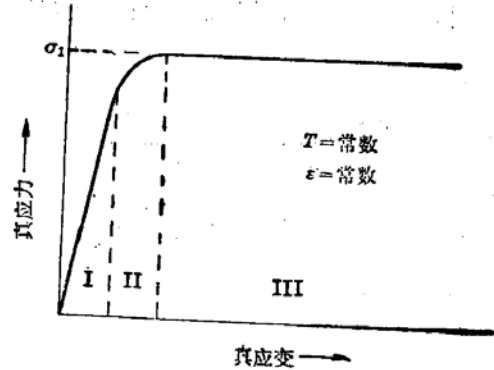


图 10-26 发生动态回复时真应力-真应变曲线特征

当应变速率  $\dot{\epsilon}$  增大时,曲线整体移向上方,即稳态流变应力增大。温度也有很大影响,温度升高时,曲线下移,稳态流变应力下降。

### (二) 动态回复时组织结构的变化

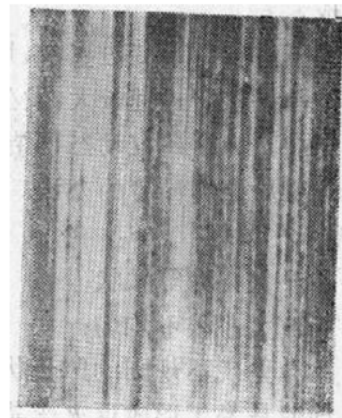
在第 I 阶段,金属中的位错密度可由  $10^6 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$  增至  $10^7 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。位错密度在第 II 阶段继续增大,到第 III 阶段可达  $10^{10} \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 。和冷变形时相同,随着位错密度的增大,金属中形成位错缠结和位错胞。

位错密度的增大导致了回复过程的发生,位错消失的速率随应变的增大而不断增大,最后终于达到位错增殖与消失达到平衡、不再发生加工硬化的稳态流变阶段。在这个阶段,位错构成亚晶界,形成亚晶粒。亚晶粒的完整程度、尺寸以及相邻亚晶粒的位向差取决于金属种类、应变速率和形变温度。此外,虽然晶粒的形状随工件外形的改变而改变,亚晶粒却始终保持为等轴状(图 10-27),即使形变量很大也是如此。这被解释为动态回复过程中亚晶界的迁移和多边化的结果。

对于给定金属材料,动态回复亚晶粒的大小受形变温度和形变速率的影响。形变温度



(a)



(b)

图 10-27 工业纯铝在 525—300°C 轧制后的组织

(a) 亚晶粒 2000×; (b) 显微组织 13×

越高或形变速率越低,亚晶粒越粗大。

## 二、动态再结晶

### (一) 发生动态再结晶时的真应力-真应变曲线

和静态下的情况相似,动态再结晶温度也比动态回复温度高。发生动态再结晶时,真应力-真应变曲线的特征如图 10-28 所示。

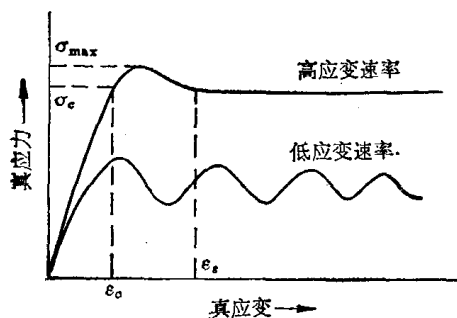


图 10-28 发生动态再结晶时真应力-真应变曲线的特征

图中  $\epsilon_0$  是在应变速率高的条件下开始发生动态再结晶的临界应变,流变应力在真应变为  $\epsilon_0$  时达到一临界值  $\sigma_0$ 。此时再结晶刚刚开始,加工硬化仍占上风,故曲线继续上升,但斜率渐减。当流变应力达到极大值  $\sigma_{max}$  后,再结晶加快,流变应力降到  $\sigma_{max}$  与屈服极限之间,并保持恒值、形成稳态流变。此时形变硬化和再结晶软化达到动态平衡。

这条曲线也可分为三个阶段,即加工硬化阶段 ( $0 < \epsilon < \epsilon_0$ ), 动态再结晶的初始阶段 ( $\epsilon_0 \leq \epsilon < \epsilon_s$ ) 和

稳态流变阶段 ( $\epsilon \geq \epsilon_s$ )。

当应变速率低时,由于位错增殖速度小,在发生动态再结晶软化后,继续进行再结晶的驱动力减小,再结晶软化作用减弱,以致不能与新的加工硬化平衡,从而重新发生硬化,曲线重新上升。等到位错再度积累到一定程度,使再结晶又占上风时,曲线又行下降。这种反复变化的过程将不断进行下去,变化周期大致不变,但振幅逐渐衰减,如图 10-27 中的波形曲线所示。

### (二) 动态再结晶时组织结构的变化

当应变速率较小时,动态再结晶可通过现成晶界的弓出而形核。这一方面是由于晶界局部被缠结位错构成的亚晶界钉扎,另一方面是由于弓出段两侧存在着较大的应变能差。

应变速率较高时,形变使缠结位错构成的亚晶粒全面形成,使晶界被钉扎点间的距离缩小,可弓出段长度太小,以致弓出形核难以实现。这时动态再结晶晶核是通过亚晶粒的聚集长大而形成。

在高温下进行的形变过程中,形变结束时,再结晶并未结束。如果仍在高温停留,未及长大的再结晶晶核将迅速长大,发生静态再结晶。这种静态再结晶不需孕育期,有人称之为准动态再结晶。为了研究动态再结晶后形成的组织,必须避免发生准动态再结晶。一般是采用高温形变后立即淬冷的办法。采用这种办法观察到的稳态流变阶段的显微组织具有以下特征(图 10-29)。

- (1) 晶粒保持为等轴状;
- (2) 晶粒大小很不均匀;
- (3) 晶粒呈现不规则的凹凸状;
- (4) 即使是易于形成退火孪晶的金属,动态再结晶后退火孪晶也很少见。

### (三) 形变诱发析出与动态再结晶

发生塑性变形时,合金中的固溶体内可能析出第二相。这种过程叫做形变诱发析出。合金在高温下形变时,形变诱发析出现象尤为普遍。析出的第二相颗粒对动态再结晶有一

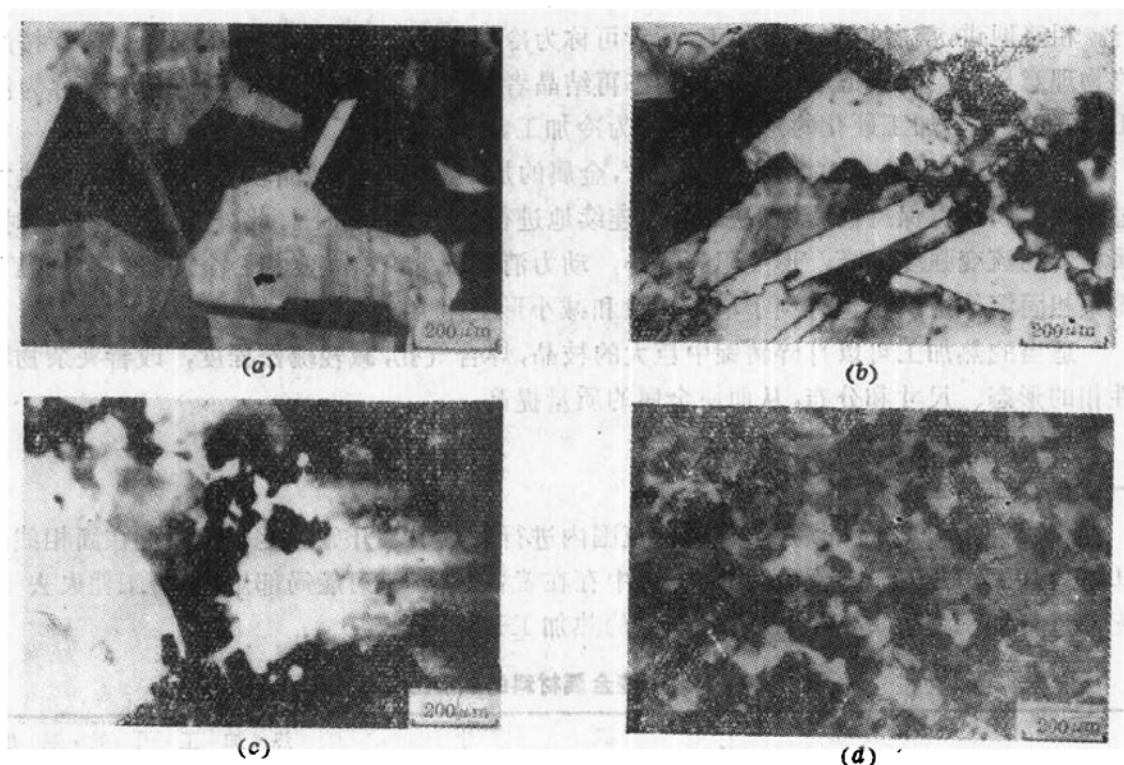


图 10-29 Fe-0.4C-25Ni 奥氏体钢动态再结晶晶粒的形成过程(形变温度 1200℃, 应变速率 0.17s<sup>-1</sup>)  
(a)  $\varepsilon=0$ ; (b)  $\varepsilon=0.11(\sigma < \sigma_{\max})$ ; (c)  $\varepsilon=0.28(\sigma > \sigma_{\max})$  (d)  $\varepsilon=0.50$  (稳态流变)

定阻碍作用。这种阻碍作用的强弱决定于第二相颗粒的数量与尺寸。应变速率很高时, 由于受到原子扩散速度的限制, 第二相来不及析出。应变速率低时, 第二相颗粒粗化, 对动态再结晶的阻碍作用不大。只有在以中等应变速率形变时, 应变诱发析出的第二相既有一定数量, 颗粒又比较细小, 它们对动态再结晶有较大的阻碍作用。

#### (四) 高温形变对室温力学性能的影响

当动态回复造成的亚晶粒被保留下来时, 金属室温下的强度可用下式表示

$$\sigma_s = \sigma_A + Nd^{-p} \quad (16-16)$$

式中  $\sigma_A$  为不存在亚晶粒的粗晶粒材料的屈服强度,  $N$  为一常数,  $d$  为亚晶粒的平均直径。对于铝、工业纯铁、Fe-3Si 合金、锆及锆-钒合金, 指数  $p$  大约为 1。这个公式在形式上与霍尔-佩奇公式相同, 只是指数  $p$  有所不同。

利用动态回复进行的亚结构强化已用于铝、铝-镁合金、低碳钢、奥氏体不锈钢及耐热合金等金属材料。

将正在进行动态再结晶的金属淬冷, 可使较多的位错在室温下保留下来。控制形变温度、形变速率、形变量和形变后在高温停留的时间, 可获得一定的晶粒尺寸和位错密度, 从而使金属具有适宜的强度和硬度。动态再结晶金属的室温强度一般低于动态回复金属而高于静态再结晶金属。

## 第七节 金属材料的热压力加工

压力加工是通过塑性变形使金属成形的工艺, 有时是在高温下进行, 有时是在常温下进

行。粗略地讲,前者可称为热加工,后者可称为冷加工。但这是一种不正确的称谓。按严格的物理意义讲,应该把形变时发生动态再结晶者称为热加工,把发生动态回复者称为温加工,而把只发生加工硬化的形变成形称为冷加工。

在发生动态再结晶的情况下形变时,金属的加工硬化与再结晶软化相平衡,因此热加工过程中金属一直保持高塑性,从而可以连续地进行大形变量加工。此外,在温度升高时,金属材料的流变强度下降,形变阻力较小,动力消耗较少。有些复相合金还可以在高温下获得单相固溶体组织,也有利于增大塑性和减小形变阻力。

适当的热加工可以打碎铸锭中巨大的枝晶,焊合气孔,减轻疏松程度,改善夹杂物和脆性相的形态、尺寸和分布,从而使金属的质量提高。

## 一、热加工的温度范围

金属材料的热加工须在一定温度范围内进行。热加工开始温度一般控制在固相线以下 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。超过这一温度,由于铸锭中存在着各种偏析,可能局部熔化,使工件失去塑性,无法进行加工。表 12-3 给出一些金属的热加工开始温度。

表 10-3 一些金属材料的热加工开始温度

| 材      | 成 分                        | 热 加 工 开 始 温 度                   |
|--------|----------------------------|---------------------------------|
| 中低碳钢   | $\leq 0.50\% \text{C}$     | $1140\sim 1190^{\circ}\text{C}$ |
| 中碳钢    | $0.50\sim 0.70\% \text{C}$ | $1120\sim 1170^{\circ}\text{C}$ |
| 高碳钢    | $0.70\sim 0.85\% \text{C}$ | $1080\sim 1130^{\circ}\text{C}$ |
| 高碳钢    | $0.85\sim 1.10\% \text{C}$ | $1060\sim 1100^{\circ}\text{C}$ |
| 高碳钢    | $1.10\sim 1.40\% \text{C}$ | $1040\sim 1090^{\circ}\text{C}$ |
| 不锈钢    | Fe-18Cr-9Ni                | $1140\sim 1190^{\circ}\text{C}$ |
| H80    | Cu-20Zn                    | $820\sim 870^{\circ}\text{C}$   |
| H68    | Cu-32Zn                    | $750\sim 830^{\circ}\text{C}$   |
| H59    | Cu-41Zn                    | $730\sim 820^{\circ}\text{C}$   |
| QSn4-3 | Cu-4Sn-3Zn                 | $750^{\circ}\text{C}$           |
| QAl9-4 | Cu-5Al-4Fe                 | $750\sim 850^{\circ}\text{C}$   |
| QBe2   | Cu-2Be                     | $760\sim 800^{\circ}\text{C}$   |
| LF21   | Al-1.5Mn                   | $400\sim 420^{\circ}\text{C}$   |
| LF5    | Al-5Mg                     | $420\sim 475^{\circ}\text{C}$   |
| 硬铝     | Al-Cu-Mg                   | $420\sim 450^{\circ}\text{C}$   |
| 镁合金    |                            | $400\sim 420^{\circ}\text{C}$   |

热加工温度的下限,一般应高于再结晶温度。对于发生固态相变的金属,还需进行具体分析。以碳素钢为例,亚共析钢热加工终了温度应控制在稍高于 $A_3$ 的温度(图 10-30)。加工终了温度过高,奥氏体晶粒将因静态再结晶和晶粒长大而变得粗大。如果加工终了温度低于 $A_3$ ,将有铁素体析出并沿形变方向延伸,形成带状组织,使钢的性能具有方向性。过共析钢的热加工终了温度应低于 $A_{cm}$ 而高于 $A_1$ ,这是为了利用形变的机械作用使在这个温度区间析出的网状二次渗碳体被击碎,以改善钢的性能。

## 二、流线

在热加工过程中,因晶内偏析而形成的杂质富集区、夹杂物、第二相等都沿形变方向延

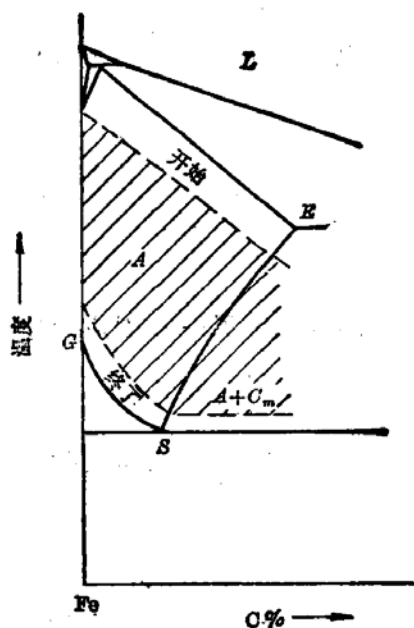


图 10-30 碳素钢的热加工温度范围

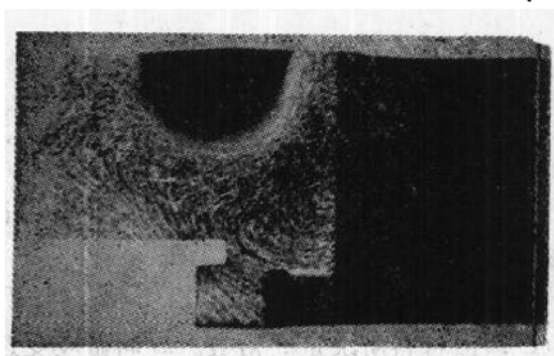


图 10-31 锻钢齿轮毛坯纵剖面上的流线 1x

伸，使金属材料在热加工后具有与木材相似的纤维组织。这种组织叫做流线。热加工金属的纵向剖面经适当腐蚀后，用肉眼即可看到流线，如图 10-31 所示。流线使金属材料性能具有方向性。当正应力方向与流线走向一致时，材料表现出较高的力学性能，其中以强度和韧性最为突出。正应力方向与流线走向垂直时将出现完全相反的情况。根据这一特点，为了充分发挥材料的潜力，在工艺设计中应尽量使流线与零件服役时的最大拉应力方向平行。

### 三、带状组织

带状组织是经过压延的金属材料中经常出现的组织。带状组织可在两种不同情况下形成。一种情况是前面所说的在两相区内进行热压力加工。另一种情况是铸锭中存在晶内偏析，尽管热压力加工时金属保持着单相组织，但溶(杂)质富化区与溶(杂)质贫化区同时随晶粒被压成交替的条带，冷却后成分不同的条带便转变为不同的组织。图 10-32 是亚共析钢中的带状组织，其中白色条带是铁素体，黑色条带是珠光体。这实际上并非碳在奥氏体中偏析的结果，因为碳是间隙型原子，它扩散很快，很容易在奥氏体中均匀化。出现这种情况是 P、Si 等杂质偏析的结果。P 和 Si 都使  $A_1$  提高，富集 P、Si 的奥氏体条带自高温冷却时将首先转变为铁素体。与此同时，这里的碳被排入邻近贫 P 和贫 Si 的条带，使这部分奥氏体碳含量提高，最后转变为珠光体。

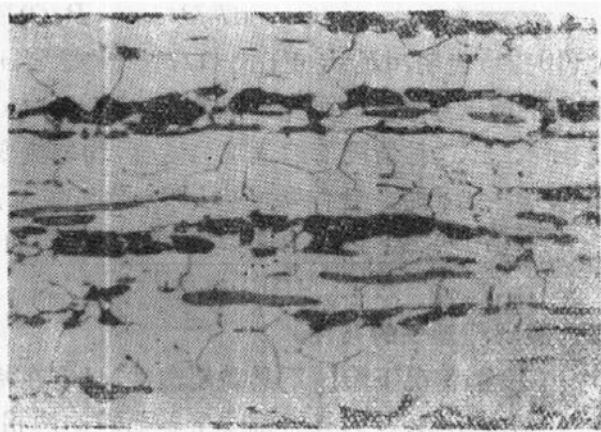


图 10-32 亚共析钢中的带状组织

亚共析钢带状组织的铁素体条带中常可观察到沿条带分布的硫化物长条。这是因为钢

锭凝固时硫化物分布在晶界附近(枝晶间)的 P、Si 富集区。

带状组织不但会使金属材料的力学性能产生方向性,使横向塑性和韧性显著降低,而且会使其切削加工性恶化。

## 第八节 超塑性加工

### 一、超塑性

拉伸曲线上均匀流变部分的真应力  $\sigma_T$  除决定于真应变  $\varepsilon_T$  和温度  $T$  外,对应变速率  $\dot{\varepsilon}$  也很敏感。即

$$\sigma_T(\varepsilon_T, T) = C\dot{\varepsilon}^m \quad (10-17)$$

式中  $C$  是由材料所决定的常数。 $m$  叫做应变速率敏感性常数。如果上式两边取对数并对  $\dot{\varepsilon}$  求导,可得

$$m = \left( \frac{\partial \lg \sigma_T}{\partial \lg \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, T} \quad (10-18)$$

可见  $m$  的物理意义是在温度和应变一定时,随着应变速率的增加而引起的形变抗力增量的对数值。一般金属材料室温下的  $m$  值在 0.01 至 0.04 之间,当温度升高时,  $m$  可增大到 0.1~0.2 或更大的数值。

由于  $\sigma_T = P/F$  ( $P$  为载荷力,  $F$  为截面积) 于是

$$P/F = C\dot{\varepsilon}^m$$

或

$$\dot{\varepsilon} = (P/CF)^{1/m} \quad (10-19)$$

真应变的微分增量  $d\varepsilon = -dF/F$

所以

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt &= -\frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dt} \\ (P/CF)^{1/m} &= -\frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dt} \end{aligned} \quad (10-20)$$

变换后可得

$$dF/dt = - (P/C)^{1/m} [1/F^{(1-m)/m}] \quad (10-21)$$

式(10-21)表明,  $dF/dt$  正比于  $1/F^{(1-m)/m}$ 。当  $m$  很小时,  $(1-m)/m$  很大,此时随着  $F$  的减小  $dF/dt$  迅速增大。如果  $m$  较大(仍小于 1),  $(1-m)/m$  较小,此时随着  $F$  的减小  $dF/dt$  增长较慢。在这种情况下缩颈不易发生,均匀流变阶段较长,因而可以得到较大的延伸率。当  $m = 0.3 \sim 0.8$  时。延伸率可达 500~2000%。这就是所谓超塑性。

在超塑状态下进行的压力加工称为超塑加工或超塑成形。这是一种特殊的热加工。

### 二、实现超塑性的条件

在一般情况下金属不具备超塑性,只有在特定条件下才能使金属具有超塑性。

(1) 材料必须为具有细小等轴晶粒的两相组织,晶粒直径应小于  $10\mu\text{m}$  (超细晶粒),而且在超塑成形过程中不会显著长大。

(2) 超塑形变要求一定的温度范围,一般为  $0.5 \sim 0.65T_m$ 。

(3) 应变速率较小,一般需在  $0.01 \sim 0.0001\text{s}^{-1}$  的范围内。

目前已在多种合金中实现了超塑性,表 10-4 给出了一些实例。

表 10-4 一些超塑合金材料

| 材  | 料                           | 超塑变形<br>温度(℃) | 延 伸 率<br>$\delta$ | $m$  |
|----|-----------------------------|---------------|-------------------|------|
| 锌基 | Zn-22Al                     | 250           | 1500~2000         | 0.7  |
| 锡基 | Sn-38Pb                     | 20            | 700               | 0.6  |
| 铝基 | Al-33Cu-7Mg                 | 420~480       | >600              | 0.72 |
|    | Al-25.2Cu-5.2Si             | 500           | 1310              | 0.43 |
|    | Al-11.7Si                   | 450~550       | 480               | 0.28 |
|    | Al-6Cu-0.5Zn                | 420~450       | ~2000             | 0.5  |
|    | Al-6Mg-0.4Zr                | 400~520       | 890               | 0.6  |
| 铜基 | Cu-9.8Al                    | 700           | 700               | 0.7  |
|    | Cu-19.5Al-4Fe               | 800           | 800               | 0.5  |
|    | Cu-9Al-4Fe                  | 800           | —                 | 0.49 |
| 钛基 | Ti-6Al-4V                   | 800~1000      | 1000              | 0.85 |
|    | Ti-5Al-2.5Sn                | 900~1100      | 450               | 0.72 |
| 镍基 | Ni-39Cr-10Fe-2Ti            | 810~980       | 1000              | 0.5  |
| 镁基 | Mg-6Zn-0.5Zr                | 270~310       | 1000              | 0.6  |
| 铁基 | Fe-0.91C                    | 716           | 133               | 0.42 |
|    | Fe-1.2C-1.6Cr               | 700           | 445               | 0.35 |
|    | Fe-0.18C-1.54Mn-0.11V       | 900           | 320               | 0.55 |
|    | Fe-0.16C-1.54Mn-1.98P-0.13V | 900           | 367               | 0.55 |
|    | Fe-4Ni                      | 900           | 820               | 0.58 |
|    | Fe-4Ni-3Mo-1.6Ti            | 960           | 615               | 0.67 |

### 三、超塑变形时的组织变化

大量实验结果表明,超塑变形时的组织结构变化具有下列特征:

- (1) 没有明显的晶内滑移,也没有位错密度的显著增高。
- (2) 晶粒有所长大,但长大速率很低。
- (3) 晶粒形状始终保持等轴。
- (4) 两相呈带状分布的合金,超塑变形后两相呈均匀分布。
- (5) 若合金具有织构,超塑变形后织构消失。

超塑变形机制可由图 10-33 说明。设有四个截面为六边形的晶粒,形变前其组态如图 10-33(a)所示。超塑变形主要是通过晶界滑动实现的,而在晶界滑动的同时,晶粒间又不能失去相互的联结。在这种情况下四个晶粒的形状和组态应如图 10-33(b)所示。晶粒形状的这种改变不是通过晶内滑移及晶界迁移,而是通过扩散完成的。这种扩散过程包括晶内扩散及晶界扩散,如图 10-33(c)所示。其中起主要作用的是晶界扩散。最后,四个晶粒还要发生弛豫,形成图 10-33(d)所示的组态。可以看出,超塑变形时,工件形状的宏观变化是通过晶界滑动及扩散,使晶粒的组态发生变化的结果。

### 四、超塑性加工

金属在超塑状态下,可以象玻璃那样吹制成形或压制成形,而且形状复杂的零件可以一



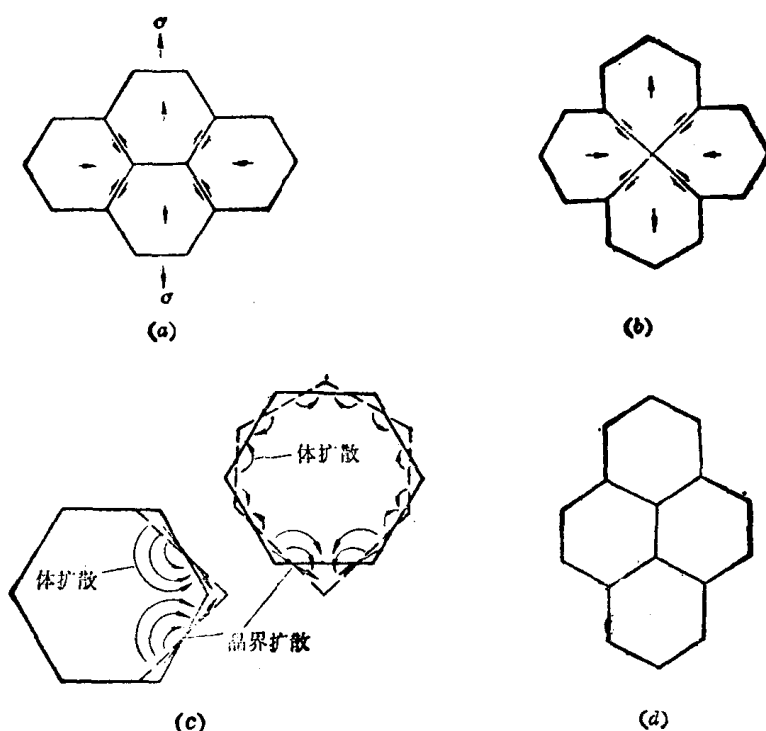


图 10-33 超塑形变时的晶界滑动与扩散

次成型。由于超塑形变时没有弹性应变,成型后不出现回弹,尺寸精度高,光洁度也较好。对板材冲压,可以用一个阴模在压力或真空作用下成型。对于大块金属可采用封闭模压制,一次成型。所需设备吨位较小,对模具材料的要求也可适当降低。

超塑性加工的局限性主要在于使金属达到超塑状态比较麻烦,常需特殊成分或需较复杂的热处理。另一方面是成型速度慢、生产效率较低,而且由于成型时间长、模具较易氧化。

## 本章小结

金属冷塑性形变后晶体缺陷密度增大,自由焓提高,处于热力学不平衡状态。它有一种恢复到形变前的状态的自发倾向,因而加热时它的组织和结构将发生变化,转变的驱动力便是冷形变时产生的储存能。加热温度较低或保温时间较短时,发生回复。此时点缺陷密度显著下降,位错密度也有所下降。形变胞成为边界明晰的亚晶粒,并发生多边化。在性能方面,硬度下降很少,电阻率有所降低。第一类内应力在回复阶段大部消除。如果加热温度较高、保留时间较长,就会发生再结晶。再结晶是形核和核长大过程。在这一过程中,新的、位错密度低的晶粒在冷形变基体上逐步形成。再结晶完成后,金属的组织结构和性能基本上恢复到冷形变前的状态。冷形变量大的金属再结晶后会出现再结晶组织,导致金属性能的各向异性。

再结晶完成后继续加热或保温,晶粒将正常长大。加热超过某一温度,晶粒会异常长大,发生二次再结晶。

高温下进行形变时,金属中将发生动态回复和动态再结晶。

## 本章重要名词

|        |          |         |
|--------|----------|---------|
| 回复     | 再结晶      | 晶粒长大    |
| 二次再结晶  | 多边化      | 储存能     |
| 再结晶激活能 | 回复激活能    | 弓出形核    |
| 亚晶长大形核 | 退火孪晶     | 再结晶织构   |
| 临界形变量  | 动态回复     | 动态再结晶   |
| 稳态流变   | 准动态再结晶   | 温加工和热加工 |
| 流线     | 带状组织     | 超塑性     |
| 晶界滑动   | 应变速率敏感常数 |         |

## 习 题

1. 用铅淬冷拔钢丝绕制的螺旋弹簧, 绕成后需经  $300^{\circ}\text{C}$  退火 20 分钟, 否则弹簧工作时会产生永久变形。试说明原因。(铅淬是指将钢加热奥氏体化, 淬入  $500^{\circ}\text{C}$  铅浴中获得细珠光体的热处理工艺)
2. 退火温度和退火时间, 哪个因素更有利于发生再结晶? 为什么?
3. 说明二者的本质区别:
  - (1) 初次再结晶和二次再结晶。
  - (2) 再结晶晶核的长大和再结晶晶粒的长大。
4. 形变孪晶和退火孪晶形成机制有何不同? 试说明它们的显微组织特征。
5. 屈服强度与晶粒直径之间服从霍尔-佩奇公式  $\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 。试由此导出  $\sigma_s$  与  $I$ 、 $u$  之间的关系式。
6. 经冷变形的纯铁加热后在恒温下停留, 再结晶刚完成时晶粒平均直径为  $0.016\text{mm}$ , 其  $\sigma_s$  为  $250\text{MPa}$ 。继续保温  $16.5\text{min}$  后  $\sigma_s$  下降为  $150\text{MPa}$ 。试问再保温多长时间可使  $\sigma_s$  降至  $100\text{MPa}$ 。已知金属恒温下的晶粒长大服从关系式  $D_t^2 - D_0^2 = 2Kt$ 。对于纯铁,  $K = 0.0001\text{mm}^2/\text{min}$ 。
7. 含  $30\%\text{Zn}$  的单相黄铜冷轧后于  $400^{\circ}\text{C}$  再结晶退火 1 小时即可完成再结晶。若将退火温度降至  $390^{\circ}\text{C}$ , 保温多长时间才能完成再结晶? 已知黄铜的再结晶激活能为  $250\text{kJ/mol}$ 。
8. 纯锡的熔点为  $232^{\circ}\text{C}$ 。为什么纯锡在室温下不能加工硬化?(再结晶温度可按  $0.4T_m$  计算)
9. 某厂对高锰钢零件进行固溶处理, 经  $1100^{\circ}\text{C}$  加热后用冷拔钢丝绳吊挂, 由起重吊车送往淬火水槽, 行至中途, 钢丝绳突然断裂。这是一条新钢丝绳, 使用前经过检验, 并无疵病。试分析钢丝绳断裂的原因。
10. 冷拔铜丝作导线, 应进行何种热处理?
11. 一块厚金属板冷弯  $180^{\circ}$  后进行再结晶退火, 试画出纵截面上的显微组织示意图。

## 参 考 文 献

- [1] Cahn, R. W., Recovery and Recrystallization in Physical Metallurgy, Cahn, R. W. ed. North Holland Pub. Co., 1970.
- [2] Verhoeven, J. D., 物理冶金学基础, 卢光照等译, 上海科学技术出版社, 1980.
- [3] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [4] Martin, J. W. and Doherty, R. D., Stability of Micro Structure in Metallic Systems, Cambridge Univ Press, 1976.

- [ 5 ] Barrett, C. and Massalski, **Structure of Metals 3rd. Rev. Edit. Pergamon, 1980.**
- [ 6 ] ASM, **Metal Handbook, 8th Edit., vol 8, 1973.**
- [ 7 ] MeQueen, H. J. and Jonas, J. J., **Recovery and Recrystallization During High Temperature Deformation.** in **Treaties on Materials Science and Technology. vol 6.** Arsenault, R. J. ed. Academic Press. 1975.
- [ 8 ] Alden, T. H., **Review Topics in Superplasticity.** in **Treaties on Material Science and Technology. vol. 6.** Arsenault R. J. ed. Academic Press., 1975.

# 第十一章 金属强化的位错机制

大部分金属是作为结构材料使用。对于结构材料,人们最为关注的是它的力学性能,特别是它的强度。

提高金属强度的方法很多,大体上可以区分为加工硬化、合金化强化和热处理强化等三个方面。尽管具体手段多种多样,但强化的实质都在于设法增大金属中位错滑动的阻力。为了较好地认识这个问题,首先必须了解位错的各种弹性行为,同时还应该了解实际晶体中的位错及其某些表现。本章首先扼要介绍位错的各种弹性行为,然后结合面心立方晶体介绍典型金属中的位错及位错反应,最后简要说明加工硬化、固溶强化及分散硬化的位错机制。

## 第一节 位错的弹性行为

### 一、位错的应力场

#### (一) 应力分量

物体中任意一点的应力状态均可用九个应力分量描述。图 11-1 分别用直角坐标和圆柱坐标说明这九个应力分量的表达方式,其中  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz} (\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz})$  为正应力分量,  $\tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{xz}, \tau_{zx}, \tau_{yz}, \tau_{zy} (\tau_{r\theta}, \tau_{\theta r}, \tau_{\theta z}, \tau_{z\theta}, \tau_{rz}, \tau_{rz})$  为切应力分量。下角标中第一个符号表示应力作用面的外法线方向,第二个符号表示应力的指向。

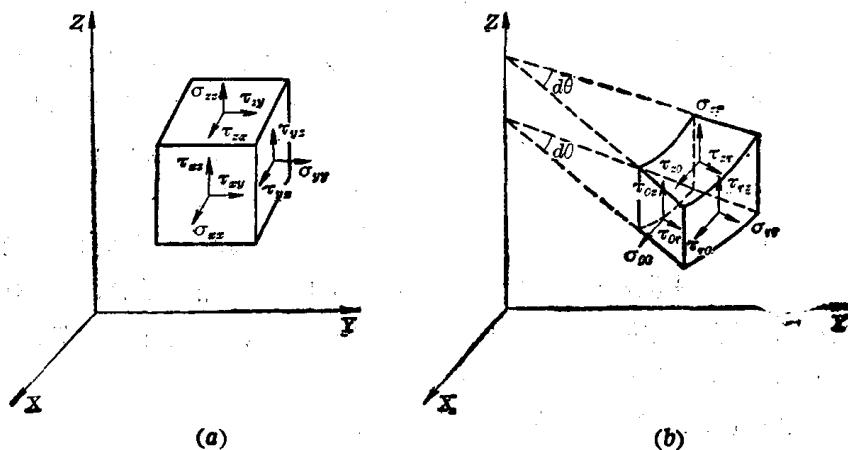


图 11-1 物体中一点(图中放大为六面体)的应力分量  
(a) 直角坐标; (b) 圆柱坐标

在平衡条件下,  $\tau_{xy} = \tau_{yx}, \tau_{yz} = \tau_{zy}, \tau_{xz} = \tau_{zx} (\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}, \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}, \tau_{rz} = \tau_{zr})$ , 实际只用六个应力分量就可以充分表达一个点的应力状态。与这六个应力分量相应的应变分量是  $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz} (\epsilon_{rr}, \epsilon_{\theta\theta}, \epsilon_{zz})$  和  $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx} (\gamma_{r\theta}, \gamma_{\theta z}, \gamma_{rz})$ 。

#### (二) 螺型位错的应力场

将用连续介质制做的半径为  $R$  的圆柱体沿纵向由表面切至中心, 然后使切缝两侧沿纵

向( $z$ 轴)相对位移  $b$  距离, 随即粘合起来, 这样就“造”出了一个位于圆柱体中心轴线的螺型位错, 其柏氏矢量为  $b$ 。

为了分析上的方便, 给圆柱体钻一个半径为  $r_0$  的中心孔, 如图 11-2 所示, 这就是螺型位错的连续介质模型。

图 11-2 中的厚壁筒只有  $z$  方向的相对位移, 因而只有两个切应变分量, 没有正应变分量。两个切应变分量用圆柱坐标表示为:  $\gamma_{\theta z} = \gamma_{z\theta} = \frac{b}{2\pi r}$ 。相应的切应力分量则为

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = G r_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (11-1)$$

式中  $G$  为剪切弹性模量。

其余七个应力分量均为零。即

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = 0 \quad \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0$$

换算成以直角坐标表示的应力分量

$$\left. \begin{aligned} \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} &= \frac{-Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-2)$$

式(11-1)及(11-2)表明, 螺型位错的应力场有以下特点:

- 1) 没有正应力分量。
- 2) 切应力分量只与距位错中心的距离  $r$  有关。与位错中心距离相等的各点应力状态相同。距位错中心越远, 切应力分量越小。

当  $r$  趋于零时,  $\tau_{\theta z}$  趋于无穷大, 这显然与实际情况不符。这就是制造连续介质模型时挖掉中心部分的原因。通常把  $r_0$  取为  $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ 。

### (三) 刃型位错的应力场

仍用连续介质制成厚壁筒, 同样纵向切开, 但切口两侧面沿径向  $x$  轴(或圆柱坐标中的  $r$  轴)相对位移  $b$  距离后加以粘合, 这样就可以造出一个柏氏矢量为  $b$  的正刃型位错(图 11-3)。图中  $OO'$  为位错线所在的位置,  $MNOO'$  为滑移面,  $Z-Y$  面相当于多余的半原子面。

应用弹性力学可以求出这个厚壁筒中的应力分布, 也就是刃型位错的应力场。其圆柱坐标表达式为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -A \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \gamma(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} &= A \frac{\cos \theta}{r} \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-3)$$

用直角坐标表达, 则

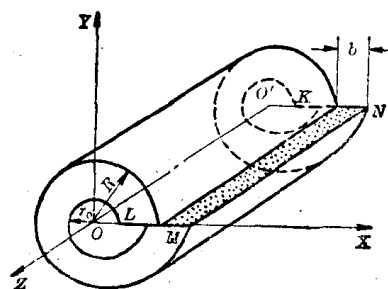


图 11-3 刃型位错连续介质模型

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -A \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \sigma_{yy} &= A \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \\ \sigma_{zz} &= \gamma(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= A \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \end{aligned} \right\} \quad (11-4)$$

式中  $A = Gb/2\pi(1-\nu)$ ,  $\nu$  为泊松比。

刃型位错应力场具有以下特点:

- 1) 正应力分量与切应力分量同时存在。
- 2) 各应力分量均与  $z$  值无关, 表明与刃型位错线平行的直线上各点应力状态相同。
- 3) 应力场对称于  $Y$  轴。
- 4)  $y = 0$  时,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$ , 说明在  $X-Z$  面上没有正应力, 只有切应力。
- 5)  $y > 0$  时,  $\sigma_{xx} < 0$ ,  $y < 0$  时,  $\sigma_{xx} > 0$ 。说明  $X-Z$  面上侧为压应力, 下侧为拉应力。
- 6)  $x = \pm y$  时,  $\sigma_{yy}$  及  $\tau_{xy}$  均为零。

图 11-4 示意地表明了正刃型位错周围应力分布情况。

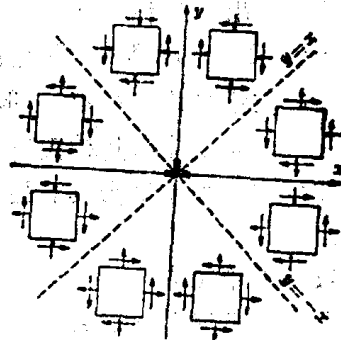


图 11-4 正刃型位错周围的应力分布

## 二、位错的应变能

位错周围弹性应力场的存在增加了晶体的能量, 这部分能量称为位错的应变能。在计算弹性应力场时略去了位错中心区域, 对于一个静态的位错, 根据应力场进行计算时, 其应变能应包括两部分: 位错中心区域的应变能  $E_0$  和由前述公式计算出来的位错应力场引起的弹性应变能  $E_s$ , 即

$$E = E_s + E_0 \quad (11-5)$$

位错中心区域点阵畸变很大, 不能用线弹性理论计算  $E_0$ 。据派-纳点阵模型估计, 这部分能量大约为总应变能的  $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{15}$  左右, 故通常予以忽略, 而以  $E_s$  代表位错的应变能。位错的应变能可根据造成这个位错所作的功求得。

### (一) 刃型位错的应变能

假定图 11-3 所示的刃型位错是一个单位长度的位错。由于在造成这个位错的过程中, 位移是从 0 逐渐增加到  $b$  的, 它是个随  $r$  变化的变量, 设其为  $x$ , 同时  $MN$  面上各处所受的力也随  $r$  而变化。在位移过程中, 当位移为  $x$  时, 切应力  $\tau_{\theta r} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos \theta}{r}$ , 并注意到  $\theta = 0$ , 因此, 为克服切应力  $\tau_{\theta r}$  所作的功

$$W = \int_{r_0}^R \int_0^b \tau_{\theta r} d\alpha dr = \int_{r_0}^R \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} d\alpha dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11-6)$$

这就是单位长度刃型位错的应变能  $E_s$ 。

### (二) 螺型位错的应变能

螺型位错的  $\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$ , 同样可以求得单位长度螺型位错的应变能为

$$E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11-7)$$

比较式(11-6)和式(11-7)可以看出,当  $b$  相同时,

$$E_s^* = \frac{1}{(1-\nu)} E_s^*$$

一般金属的泊松比  $\nu = 0.3 \sim 0.4$ , 若取  $\nu = 1/3$ , 则  $E_s^* \approx \frac{3}{2} E_s^*$ 。这就是说, 刃型位错的弹性应变能比螺型位错约大 50%。

### (三) 混合位错的应变能

一个位错线与其柏氏矢量  $b$  成  $\phi$  角的混合位错, 可以分解为一个柏氏矢量模为  $b \sin \phi$  的刃型位错和一个柏氏矢量模为  $b \cos \phi$  的螺型位错。分别算出这两个位错分量的应变能, 它们的和就是混合位错的应变能, 即

$$E_m^* = E_s^* + E_l^* = \frac{Gb^2 \sin^2 \phi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \phi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11-8)$$

式中  $k = \frac{(1-\nu)}{1-\nu \cos^2 \phi}$ , 叫做混合位错的角度因素,  $k \approx 1 \sim 0.75$ 。

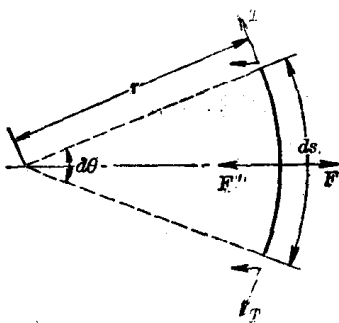
可以看出, 位错应变能的大小与  $r_0$  和  $R$  有关。 $r_0$  为位错中心区的半径, 可以近似地认为  $r_0 \approx b \approx 2.5 \times 10^{-8} \text{cm}$ ;  $R$  是位错应力场最大作用范围的半径, 根据实际晶体中存在的亚结构构成位错网络的特点, 一般可取  $R = 10^{-4} \text{cm}$ 。

位错的应变能与其柏氏矢量模的平方成正比, 柏氏矢量模的大小就是判断位错稳定性的重要依据。为使位错具有最低的能量, 柏氏矢量的模应具有最小值。

## 三、位错的线张力

为了降低能量, 位错线有由曲变直、由长变短的自发倾向。这种倾向可用位错的线张力  $T$  来描述。由于存在这种自发收缩倾向, 要使直位错线增长  $dl$ , 必须做  $Tdl$  的功, 其数值应等于因位错线的增长而增加的总应变能, 即  $E dl$ , 亦即  $T dl = E dl$ 。由此可知, 直位错的线张力与单位长度位错线的应变能在数值上相等。

讨论 F-R U 形源时曾经指出, 两端钉扎的直位错在外力作用下将变弯。弯曲线段两侧相邻的位错线段对它施加的张力  $T$  应与使位错弯曲的外力平衡, 如图 11-5 所示。图中  $F$  为



外力, 弯曲线段长度为  $ds$ , 曲率半径为  $r$ , 中心角为  $d\theta$ 。在静平衡条件下

$$F = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$$

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

$$F = T d\theta$$

使单位长度位错线段弯曲所需的外力为

$$f = F/ds = T d\theta/ds = T/r = \alpha Gb^2/r \quad (11-9)$$

图 11-5 使位错弯曲所需的外力

式中  $\alpha$  为由位错性质决定的常数。

## 四、作用在位错上的力

与柏氏矢量平行的切应力可使位错沿自身的法线方向滑动。若把位错看成一条实体性的线, 它的滑动可以被看作是法向“力”推动的结果。应用虚功原理, 切应力使晶体滑移所做的

功应与法向“力”推动位错滑动所做的功相等。图 11-6(a) 表明在分切应力  $\tau$  作用下, 柏氏矢量为  $b$  的刃型位错滑动与晶体滑移的情况。设位错贯穿晶体长度为  $l$ , 当滑动  $ds$  距离时, 法向力做功为  $Fds$ 。若晶体滑移面总面积为  $A$ , 位错滑动  $ds$  距离使滑移区同样增加  $ds$  距离, 产生的滑移量为  $\left(\frac{lds}{A}\right)b$ , 分切应力所作的功应为  $(\tau A)\left(\frac{lds}{A}\right)b$ 。于是

$$Fds = \tau b l ds$$

$$F = \tau b l$$

单位长度位错所受的力则为

$$f = F/l = \tau b \quad (11-10)$$

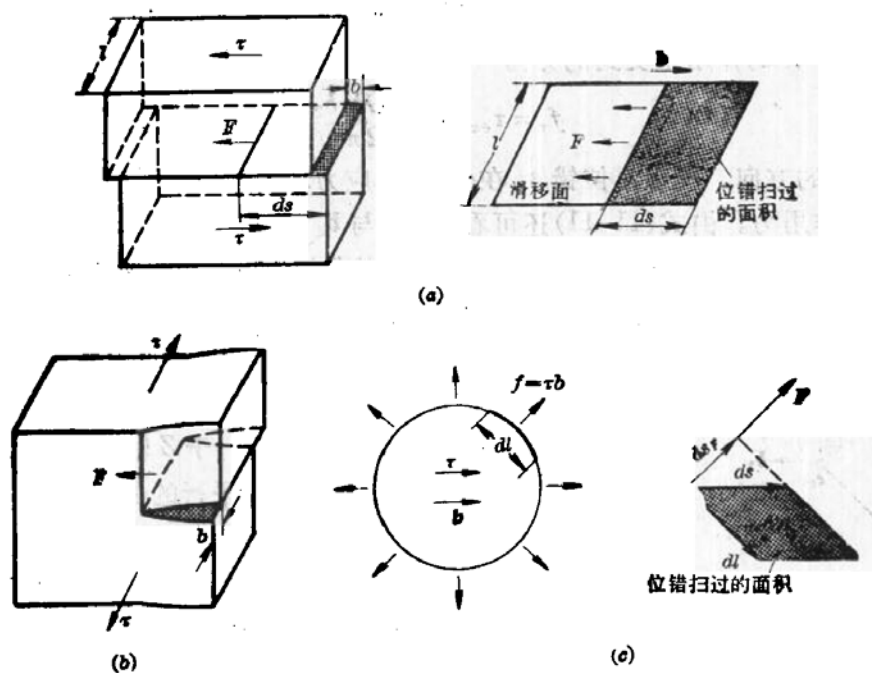


图 11-6 切应力作用下位错所受的力

图 11-6(b) 表明螺型位错滑动与晶体滑移的情况。用上述方法可以导出平行于柏氏矢量的分切应力施加于单位长度位错的法线方向的力同样为  $f = \tau b$ 。这个结果可以推广到任意形状的位错。图 11-6(c) 表明位错环在切应力作用下扩张时混合位错线段所受的 法向力。

## 五、位错间的交互作用力

上述分析结果不仅适用于外加切应力, 而且适用于晶体中的内应力。任一位错在其相邻位错应力场作用下都会受到作用力。位错性质不同, 位错线相对取向不同, 位错间的相互作用力也将不同, 甚至一条位错线上的不同线段受力大小可能有所不同, 情况比较复杂。下面举两个最简单的例子说明位错间的交互作用力。

### (一) 平行螺型位错间的交互作用力

图 11-7(a) 表示位于坐标原点和  $(r, \theta)$  处有两个平行于  $z$  轴的螺型位错  $s_1, s_2$ , 其柏



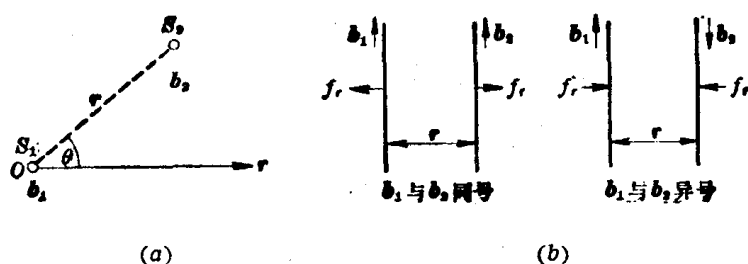


图 11-7 平行螺型位错的交互作用力

氏矢量分别为  $b_1, b_2$ 。位错  $s_1$  在  $(r, \theta)$  处的切应力为

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb_1}{2\pi r}$$

显然, 位错  $s_2$  在  $\tau_{\theta z}$  的作用下受到的力为

$$f_r = \tau_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \quad (11-11)$$

其方向为矢径  $r$  的方向。同理, 位错  $s_1$  在位错  $s_2$  应力场的作用下, 也将受到一个大小相等, 方向相反的作用力。由式(11-11)还可看出,  $b_1$  与  $b_2$  同向时,  $f_r > 0$ , 作用力为斥力;  $b_1$  和  $b_2$  反向时,  $f_r < 0$ , 作用力为引力(图 11-7(b))。这就是说, 两平行螺型位错交互作用的特点是同号相斥, 异号相吸。交互作用力的绝对值则与两位错柏氏矢量模的乘积成正比, 而与两位错间的距离成反比。

## (二) 平行刃型位错间的交互作用力

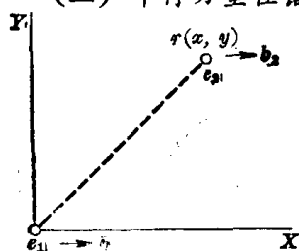


图 11-8 两平行刃型位错间的交互作用

如图 11-8 所示, 设有两个平行于  $Z$  轴, 相距为  $r(x, y)$  的刃型位错  $e_1, e_2$ , 分别位于两个相互平行的晶面上, 其柏氏矢量  $b_1$  和  $b_2$  均与  $x$  轴同向。令位错  $e_1$  与坐标系的  $Z$  轴重合。由于位错  $e_2$  的滑动面平行于  $X-Z$  面, 因此在  $e_1$  的各应力分量中, 只有切应力分量  $\tau_{yx}$  和正应力分量  $\sigma_{xx}$  对位错  $e_2$  起作用, 前者驱使其沿  $X$  轴方向滑动, 后者驱使其沿  $Y$  轴方向攀移。这两个力分别为

$$f_x = \tau_{yx} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \quad (11-12)$$

$$f_y = -\sigma_{xx} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} \quad (11-13)$$

由式(11-12)可以看出, 滑动力  $f_x$  随位错  $e_2$  所处位置而异。对于两个同号刃型位错, 当  $|x| > |y|$  时, 若  $x > 0$ , 则  $f_x > 0$ ; 若  $x < 0$ , 则  $f_x < 0$ , 表明当位错  $e_2$  位于图 11-9(a) 中的①、②区间时, 两位错相互排斥。在此两区间中, 当  $x \neq 0$ , 而  $y = 0$  时,  $f_x > 0$ , 表明在同一滑动面上, 同号位错总是相互排斥, 距离越小, 排斥力越大。

当  $|x| < |y|$  时, 若  $x > 0$ , 则  $f_x < 0$ ; 若  $x < 0$ , 则  $f_x > 0$ , 表明当位错  $e_2$  处于图 11-9(a) 中的③、④区间时, 两位错相互吸引。

当  $|x| = |y|$ , 即位错  $e_2$  位于  $X-Y$  直角坐标的分角线位置时,  $f_x = 0$ , 表明此时不存在使位错  $e_2$  滑动的作用力, 但当它稍许偏离此位置时, 所受到的力会使它偏离得更远, 这一位置是位错  $e_2$  的介稳定位置。

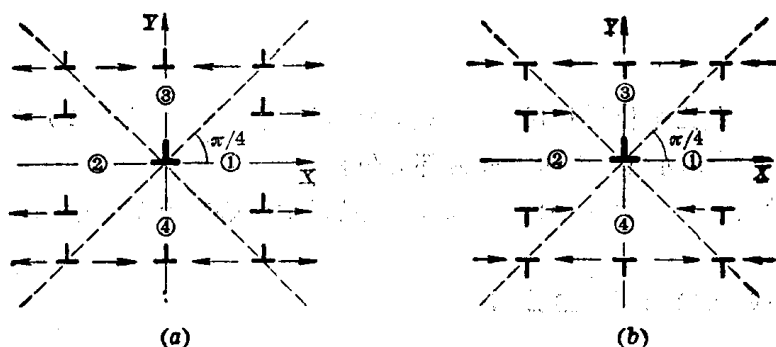


图 11-9 两刃型位错在X-轴方向上的交互作用  
(a) 同号位错; (b) 异号位错

当  $x=0$ , 即位错  $e_2$  处于Y轴上时,  $f_x=0$ , 表明此时同样不存在使位错  $e_2$  滑动的作用力, 而且, 一旦稍许偏离这个位置, 它所受到的力就会使之退回原处, 这一位置是位错  $e_2$  的稳定平衡位置。可见, 处于相互平行的滑动面上的同号刃型位错, 将力图沿着与其柏氏矢量垂直的方向排列起来。通常把这种呈垂直排列的位错组态叫做位错壁(或位错墙)。回复过程中多边化后的亚晶界就是由此形成的。

对于两个异号的刃型位错, 由于

$$f_x = -\tau_{yz}b = -\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \quad (11-14)$$

其交互作用力  $f_x$  的方向与上述同号位错相反, 而且位错  $e_2$  的稳定平衡位置和介稳定平衡位置也恰好相互对换, 如图 11-9(b) 所示。

## 第二节 面心立方晶体中的位错

### 一、全位错与不全位错

柏氏矢量与点阵矢量相等的位错称为全位错。全位错的柏氏矢量通常与最密排晶向平行。体心立方、面心立方、密排六方金属的全位错柏氏矢量一般分别是  $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ ,  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 、

表 11-1 典型金属晶体中位错的柏氏矢量

| 晶体结构 | 位错类型 | 柏氏矢量   |
|------|------|--|
| 体心立方 | 全位错  | $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle, a\langle 100 \rangle$   |
|      | 不全位错 | $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle, \frac{a}{6}\langle 111 \rangle$<br>$\frac{a}{8}\langle 110 \rangle, \frac{a}{3}\langle 112 \rangle$   |
| 面心立方 | 全位错  | $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$   |
|      | 不全位错 | $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle, \frac{a}{3}\langle 111 \rangle, \frac{a}{3}\langle 100 \rangle$<br>$\frac{a}{6}\langle 110 \rangle, \frac{a}{6}\langle 103 \rangle, \frac{a}{3}\langle 110 \rangle$ |
| 密排六方 | 全位错  | $\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle, \frac{a}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle, c\langle 0001 \rangle$  |
|      | 不全位错 | $\frac{c}{2}\langle 0001 \rangle, \frac{a}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle, \frac{a}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle$  |



表的原子占据的是  $B$  位置, 滑动区中空圆代表的原子已改占  $C$  位置。与此同时, 空圆以上各层随之滑动, 它们占据的位置依次变为  $A, B, C, A, \dots$ , 使滑动区晶体堆垛顺序成为  $ACABC$   $\dots$ , 即形成了堆垛层错。

上述位错称为肖克莱不全位错。

在面心立方晶体中, 局部抽去或插入一层  $\{111\}$  面, 可以造成另一种不全位错, 如图 11-12(a)、(b) 所示。这个不全位错是纯刃型位错环, 柏氏矢量为  $\frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ 。位错环包围的区间形成了堆垛层错。这种位错叫做弗兰克不全位错。面心立方金属中的空位在  $\{111\}$  面上集聚成片, 即可形成图 11-12(a) 所示的不全位错。

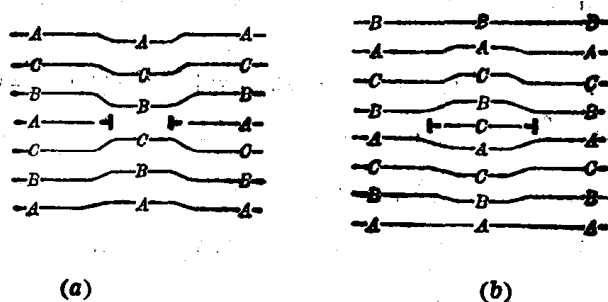


图 11-12 弗兰克不全位错环

肖克莱不全位错和弗兰克不全位错有一个共同特点: 它们都是堆垛层错的边缘。这也是晶体中各种不全位错的共同特点。肖克莱不全位错的滑动面是  $\{111\}$ , 与面心立方晶体的滑移面一致, 因而可以滑动。弗兰克位错的滑动面不是晶体的滑移面, 它不能滑动, 只能攀移, 属于不动位错。

### 三、位错反应与扩展位错

#### (一) 位错反应

晶体中两条或更多位错线可以合并为一条位错线; 反之, 一条位错线也可以分解为两条或更多位错线。位错的合并或分解统称为位错反应。

位错反应必须满足两个条件:

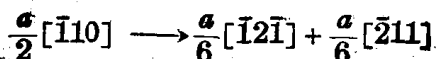
1) 几何条件 根据柏氏矢量守恒性, 反应前后诸位错的柏氏矢量之和相等, 即  $\sum b_{前} = \sum b_{后}$ 。

2) 能量条件 从热力学的角度看, 位错反应后应变能必须有所降低。位错的应变能大致正比于其柏氏矢量模的平方。可近似地将位错反应的能量判据取为

$$\sum b_{前}^2 > \sum b_{后}^2 \quad (11-15)$$

#### (二) 面心立方晶体中位错的分解与扩展位错

面心立方晶体中的  $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$  全位错可以分解为两个  $\frac{a}{6} \langle 112 \rangle$  肖克莱不全位错。例如,  $(111)$  面上的  $\frac{a}{2} [\bar{1}10]$  全位错可以分解为  $\frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$  及  $\frac{a}{6} [\bar{2}11]$  不全位错。用反应式表述为



从以下三方面可以断定这个位错反应是正确的。

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

2) 能量条件  $b_1 = \frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2} = a/\sqrt{2}$

$$b_2 = b_3 = \frac{a}{6}\sqrt{1^2+2^2+1^2} = a/\sqrt{6}$$

$$b_1^2 = \frac{a^2}{2} > b_2^2 + b_3^2 = \frac{a^2}{3}$$

8) 共面性：面心立方晶体中全位错与分解后形成的肖克莱不全位错位于同一滑动面上，它们的柏氏矢量应位于同一晶面。立方晶系中任一晶面的晶面指数均与其法向的晶向指数相同。矢量代数指出，互相垂直的矢量点积为零。据此由下式可以断定，上述三个位错的柏氏矢量共面：

$$[111] \cdot [\bar{1}10] = [111] \cdot [\bar{1}2\bar{1}] = [111] \cdot [\bar{2}11] = 0$$

图 11-13 表明上述反应前后沿滑动面上下两层原子的组态。不难看出，如果图 11-10 中形成全位错时的未滑移区的局部区段向右下方滑移  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ ，即可形成一个柏氏矢量为  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  的肖克莱不全位错（左侧）及一个柏氏矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}10] - \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] = \frac{a}{6}[\bar{2}11]$  的肖克莱不全位错（右侧）。两个不全位错中间是堆垛层错区。这两个不全位错连同层错区总称为扩展层错。图 11-14 是扩展位错的示意图。

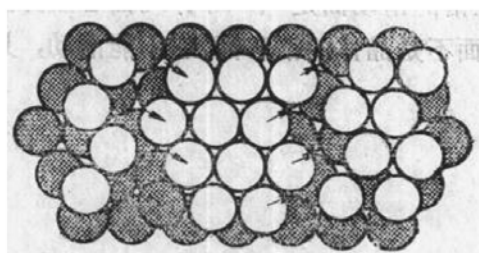


图 11-13  $(111)$  面上的  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  全位错分解为  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  及  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$  不全位错的原子组态变化

(图面为  $(111)$ )

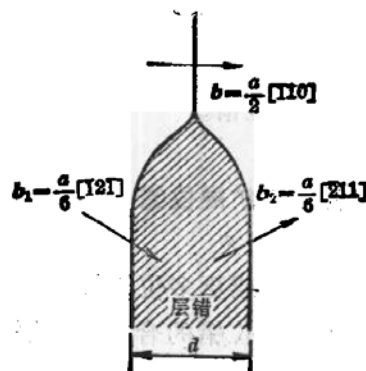


图 11-14 扩展位错示意图

扩展位错中两个不全位错相斥，单位长度斥力为  $f = G(b_2 \cdot b_3)/2\pi d$ 。层错则存在着表面张力，层错边缘单位长度的张力在数值上与层错能  $\gamma$  相等。表面张力与位错间的斥力平衡。由此可以求得图 11-14 中的扩展位错层错区宽度

$$d = G(b_1 b_2)/2\pi\gamma \quad (11-16)$$

应用透射电镜分析技术可以实际测定层错宽度。反过来可以求得给定金属的层错能  $\gamma$ 。不同金属层错能不同，扩展位错宽度随之不同。铝的层错能很高，很难观察到铝中的扩展位错。镍的层错能相当低，可以观察到层错区较宽的扩展位错。

### (三) 扩展位错的交滑移与束集

螺型位错虽然能够进行交滑移。但是当螺型全位错分解为扩展位错后，其中的层错区只能在原滑移面上随两个不全位错移动，不能转移到新的滑移面上。如果这样的扩展位错在滑动过程中受阻，只有重新合并为螺型全位错才能进行交滑移(图 11-15(a))。一般情况

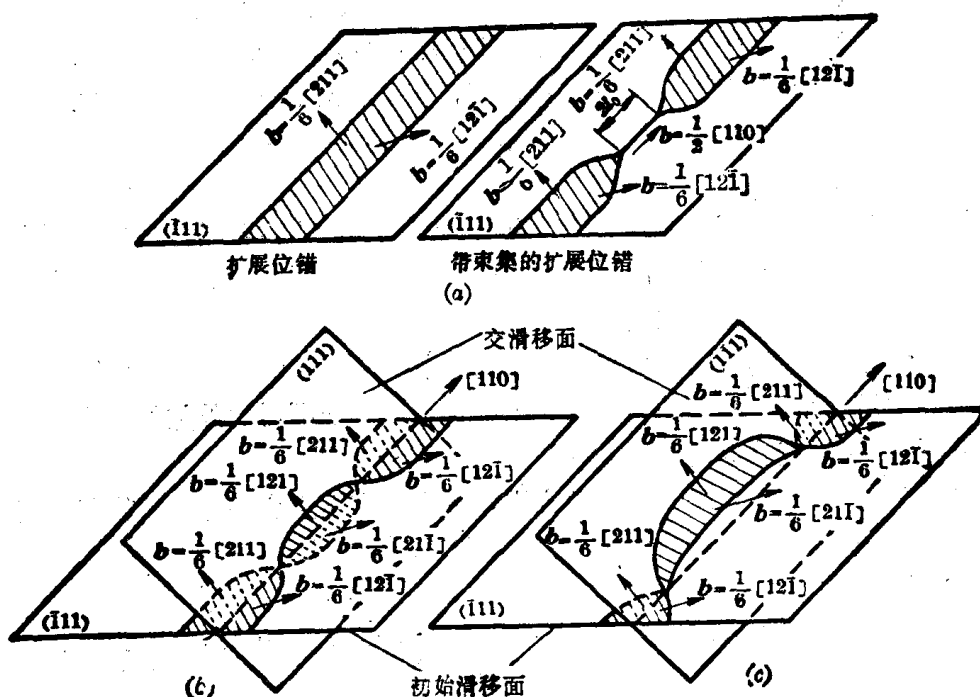


图 11-15 扩展位错的束集与交滑移

下是受阻的局部线段进行合并，这种局部合并称为束集。束集线段转移到新的滑移面上后又可以重新分解形成扩展位错，如图 11-15(b)(c)所示。

### 第三节 金属强化的位错机制

#### 一、加工硬化

学者们先后提出了几种加工硬化理论。这些理论都有实验根据，但也都有其局限性。目前普遍认为单独用任何一种理论解释加工硬化都不够恰当，加工硬化是各种机制的综合作用。下面简要介绍三种加工硬化理论。

##### (一) 位错塞积理论

##### 1. 位错塞积

晶体塑性变形过程中，位错源陆续起动，它们分别增殖出大量位错环。这些位错环的领先位错一旦受阻，后面的位错都将停止滑动，形成塞积群，如图 11-16 所示。

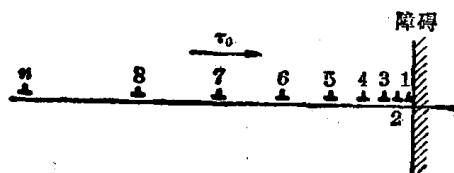


图 11-16 位错塞积示意图

塞积群中诸位错所受的作用力有：1) 由外加切应力  $\tau_0$  产生的滑动力  $f_s = \tau_0 b$ 。2) 位错间的相互斥力。3) 障碍物作用于领先位错的阻力。当这三种力达到平衡时，塞积群中的位错停止滑动并按一定规律排列，越靠近障碍位错越密集，距障碍越远越稀疏。

用虚功原理可以近似求得障碍对领先位错的作用力:令这个力为  $f_1$ , 障碍作用于领先位错的切应力为  $\tau$ , 则  $f_1 = \tau b$ 。设领先位错向前移动  $\delta$  距离, 克服障碍阻力所作的功为  $W_1 = \tau b \delta$ 。此时, 后继位错均应随之向前移动  $\delta$  距离。若塞积位错总数为  $n$ , 外加切应力对这些位错所作的功为  $W_2 = n \tau_0 b \delta$ 。  $W_1$  与  $W_2$  应相等, 于是近似求得

$$\tau = n \tau_0$$

晶界是形成位错塞积的障碍之一。上述分析结果表明, 当由位错源发出的领先位错在靠近晶界处受阻时, 这里会出现  $n \tau_0$  这样大的切应力, 也就是说, 形成了很大的应力集中。这个应力可能推动相邻晶粒中的位错源起动, 使相邻晶粒与已滑移晶粒协同动作, 从而使受阻位错能随晶界的迁移继续滑动。出现这种情况的条件是要有足够大的外加切应力  $\tau_0$ 。晶粒越细, 塞积的位错环数越少, 促使相邻晶粒中的位错源起动所需的外加切应力越大, 这就是细晶粒多晶体金属强度较高的原因。

造成位错塞积的另一重要障碍是不动位错。除弗兰克不全位错外, 晶体塑性变形过程中形成的洛玛-科垂耳位错也是一种稳定的不动位错。

## 2. 洛玛-科垂耳位错(L-C 位错)

在面心立方金属中, 位于两个相互交叉的滑移面  $(111)$  和  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  上、柏氏矢量分别为  $\frac{a}{2} [10\bar{1}]$  与  $\frac{a}{2} [011]$  的位错(图 11-17(a)), 在运动过程中可能在两滑移面的交线  $AB$  (平行于  $[\bar{1}\bar{1}0]$ )处相遇, 并发生如下位错反应(图 11-17(b)):

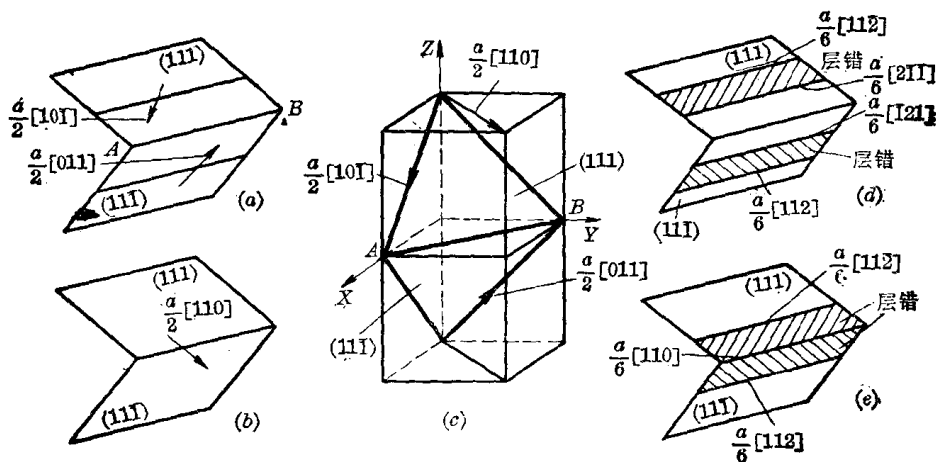


图 11-17 面角位错的形成

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}] + \frac{a}{2} [011] \longrightarrow \frac{a}{2} [110]$$

这一新位错为刃型位错 ( $[110] \perp [\bar{1}\bar{1}0]$ ), 它的滑动面不是面心立方晶体的密排面而是  $(001)$  面(图 11-17(c)), 因而不能滑动, 是一种不动位错, 称为洛玛(Lomer)位错。

柯垂耳认为, 当层错能不高时, 原来的两个位错均可分解为扩展位错(图 11-17(d)), 即在  $(111)$  面上

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

在  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  面上

$$\frac{a}{2} [011] \longrightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}21] + \frac{a}{6} [112]$$

在切应力的作用下,如果两扩展位错向前运动,当它们在两个滑移面的交线 $AB$ 处相遇时,两个领先的不全位错将发生下列位错反应:

$$\frac{a}{6}[2\bar{1}1] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \longrightarrow \frac{a}{6}[110]$$

形成的新位错 $\frac{a}{6}[110]$ 也是纯刃型位错,其滑动面为 $(001)$ 。由于它在 $(111)$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面上分别通过层错与一个不全位错相连,而且两个层错不共面(图11-17(e)),所以,它既不能在原滑移面 $(111)$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 上滑动,也不能在新滑动面 $(001)$ 上滑动,成为更加稳定的不动位错。这种位错叫做面角位错,又称洛玛-科垂耳(L-O)位错。

### 3. 加工硬化的位错塞积机制

$\{111\}$ 面相交的可能组合有六种之多,在形变过程中有较多机会形成面角位错。位错源放出的位错列常为取向不同的面角位错所包围(图11-18)。位错塞积理论认为,被包围的位错列发生塞积,塞积群产生的巨大内应力会对其它位错源及滑动位错造成阻力。形变量越大,塞积群数量越多,从而使这种阻力增大,金属强度提高。

#### (二) 林位错弹性理论

晶体塑性变形过程中,只有那些滑动面与晶体滑移面一致的位错才能进行滑动,其余的位错则静止不动。它们好似林中的树。这些林立的未动位错与滑动位错间的弹性交互作用力构成滑动位错的阻力。随着形变量的增大和第二滑移系的起动,位错林密度不断增大。这种阻力随之增大。林位错理论认为,这就是加工硬化的主要原因。

#### (三) 位错割阶理论

前已述及,位错是晶体局部滑移区与未滑移区在滑移面上的边界。滑动位错扫过之处,晶体将沿滑移面滑移一个柏氏矢量。可以把直位错看成被扫晶体中的一条直线,当滑动的位错扫过未滑动的位错时,未滑动位错必然随被扫晶体移动,形成如图11-19所示的折线。折线上的台阶长度等于滑动位错柏氏矢量的模。运动是相对的,滑动位错扫过未动位错的同时,未动位错也就扫过了滑动位错,滑动位错也将形成曲折,其台阶长度则等于未动位错柏氏矢量的柏。图11-19是两个刃型位错互相交截的情况。图11-20综合列出了刃型-刃型、螺型-刃型及螺型-螺型

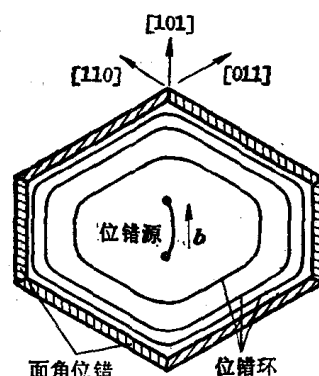


图11-18 位错列被六个面角位错包围示意图

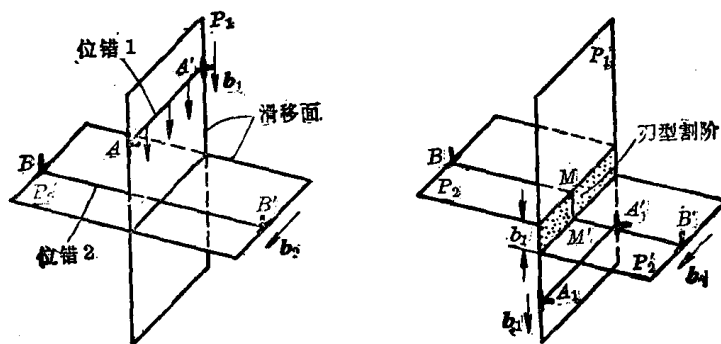


图11-19 刃型-刃型位错交截示意图



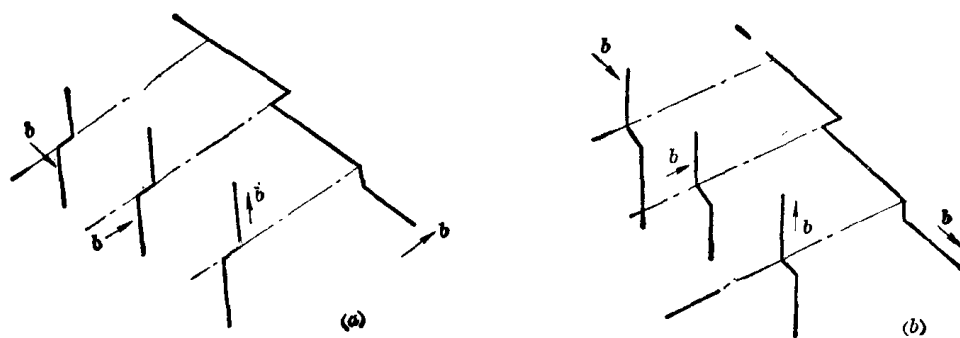


图 11-20 位错交截的几种情况

直位错交截前后的形状。

位错交截后形成的台阶如果位于其自身的滑动面上,这种台阶称为扭折,否则便称为割阶。扭折可以在滑动面上沿原位错线移动,不影响整个位错的滑动。割阶则情况比较复杂,有的可以随原位错一起滑动,有的不能随之滑动。例如,两个螺型位错交截后将各自产生刃型割阶。曾经认为这样的割阶不能随原位错在现行滑移面上滑动,因而可能拖曳滑动位错。考虑到螺型位错有许多滑动面,这些割阶可以被看作扭折。它们可以在相应的晶面上沿原位错滑动。因而有人认为它们不一定能有效地钉扎和拖曳原位错。

如果一个位错在同一点上先后被若干柏氏矢量相同的位错交截,最后形成的割阶长度将等于各交截位错柏氏矢量的模之和。这种割阶称为大割阶。

在层错能低的金属中,扩展位错被交截后形成的大割阶可能是束集线段,也可能形成扩展位错,即所谓扩展割阶。扩展割阶中常包含不动位错,它们既不能随原位错滑动,又不能沿原位错滑动。这样的割阶对原位错必然有钉扎或拖曳作用。另一方面,形成割阶,特别是扩展割阶时,晶体自由焓增大,其来源应是额外增大的外力所做的功。割阶理论把这些作用统看作位错滑动的摩擦阻力。形变量越大,割阶数目越多,位错滑动的这种摩擦阻力越大,因而金属强度随之提高。

## 二、固溶强化

固溶强化的根本原因在于溶质原子与位错存在交互作用。这种交互作用是多方面的,固溶强化的位错机制也不止一种。这里只介绍位错钉扎机制。

### (一) 弹性交互作用及柯氏气团

溶质原子和位错周围都存在点阵畸变。当它们相互靠近时,总畸变可能减小,从而使总应变能降低。图 11-21 示意地以置换型溶质原子进入刃型位错中心区域为例,说明了上述情况。由此导致的应变能值的增量(负值)被称为溶质原子与位错的交互作用能。

近似地把置换型溶质原子和面心立方、密排六方晶体中间隙原子周围的点阵畸变看作球面对称,可以比较简便地由位错应力场对溶质原子周围介质所做的功求得交互作用能。

以置换型溶质与刃型位错的交互作用为例,假设晶体为连续介质,溶质原子为刚性圆球,溶剂原子半径为  $r_0$ ,溶质原子与溶剂原子半径差为  $\Delta r$ ,溶质原子与位错间的距离为  $r$ (图 11-22),溶质原子溶入后周围介质的位移与球面垂直,此时只有位错的正应力分量  $\sigma_{xx}$ 、

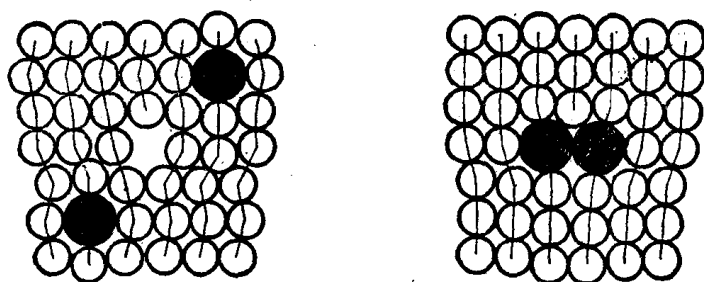


图 11-21 溶质原子与位错交互作用示意图

$\sigma_{yy}, \sigma_{zz}$  做功, 平均正应力为

$$\sigma_m = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (11-17)$$

平均正应力反抗介质位移所做的功为

$$\Delta W = \sigma_m \cdot 4\pi r_0 \cdot \Delta r = \sigma_m \cdot \Delta V \quad (11-18)$$

式中  $\Delta V$  为溶质原子溶入引起的体积变化。由此求得交互作用能\*为:

$$U = -W = -\frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \Delta V \quad (11-19)$$

将三个正应力分量用球面坐标换算可求得

$$U = A \frac{\sin \theta}{r} \quad (11-20)$$

其中  $A = \frac{Gb}{3\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \Delta V$

当  $U$  为负值时, 总应变能降低, 这时溶质原子与位错的相对位置比较稳定。负值越大, 稳定程度越大。式 11-20 表明, 为了使  $U$  为负值, 当  $\Delta V > 0$  时,  $\pi < \theta < 2\pi$ ;  $\Delta V < 0$  时,  $0 < \theta < \pi$ 。这就是说, 原子半径大于溶剂的置换型溶质或间隙溶质应位于正刃型位错滑动面下侧; 原子半径小于溶剂的溶质原子应位于其滑动面上侧。它们都力求进入位错中心区。这与图 11-21 所示的情况是一致的。

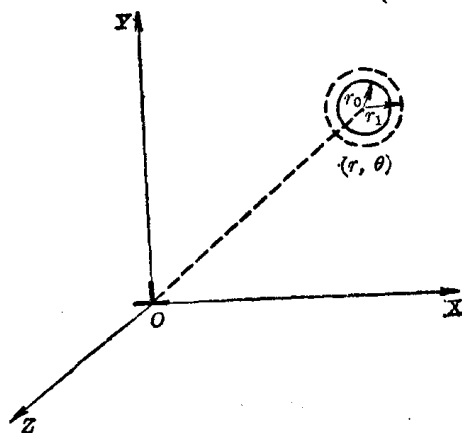


图 11-22 溶质原子与位错的相对位置

螺型位错应力场中没有正应力分量, 它与使周围介质畸变呈球面对称的溶质原子不应该有交互作用能。然而实际上溶质原子周围的点阵畸变并非完全球面对称, 体心立方晶体扁八面体间隙溶入溶质原子时更是如此。因而螺型位错与溶质原子同样有交互作用。

上述分析结果表明, 溶质原子倾向于集聚到位错周围, 形成比较稳定的分布。溶质原子聚集构成的原子团, 被称为柯氏 (Cottrell) 气团。位错脱离柯氏气团须额外做功, 因而柯氏气团可以钉扎位错使位错滑动受到阻遏, 金属由此得到强化。

低碳钢中的屈服现象和应变时效就是由铁素体中的间隙原子碳、氮形成的柯氏气团造

\* 此时把溶质原子看作几何点。

成的。位错必须在较大应力作用下才能克服柯氏气团的钉扎而开始滑动。一旦位错脱钉,它便可以在较小的应力作用下滑动。这就使得拉伸曲线上出现了上屈服点和下屈服点。若卸载后立即重新加载,位错可继续在无柯氏气团钉扎的条件下滑动,不再出现屈服现象。若卸载后停留较长时间(或短时加热),碳、氮原子将重新在位错上集聚,形成柯氏气团。此时加载,又会出现屈服现象,即发生应变时效。

### (二) 化学交互作用与铃木气团

有些溶质可以降低金属的层错能,这些溶质将在扩展位错的层错区集聚,形成所谓铃木气团。铃木气团的形成可以看作是溶质原子与位错产生交互作用的结果。

扩展位错滑动时,层错区将脱离铃木气团,使层错能增高。为了使扩展位错脱离铃木气团的钉扎,必须额外增大外加应力、表现为金属屈服强度提高。另一方面,滑动的扩展位错与其他位错交截或进行交滑移时须要束集。由于溶质使层错能降低,铃木气团将使层错区加宽,从而使束集变得困难,金属强度也会由此而得到提高。

化学交互作用远小于弹性交互作用,但这种作用对温度不敏感,因而在高温下显得比较重要。例如,将铅加入镍基高温合金能够提高高温强度,这可能是铃木气团阻碍交滑移的结果。

## 三、分散强化

通常使用的高强度合金大多具有复相组织。典型的情况是固溶体基体上分布着硬的中间相。当中间相为细小颗粒而且弥散分布时,将显著强化合金。在这些合金中,滑动位错穿越硬的第二相时,必将与它们发生交互作用。这种交互作用比较复杂,这里只简略介绍两种。

### (一) 绕过颗粒

基体与中间相的界面上存在点阵畸变和应力场,从而成为位错滑动的障碍。滑动位错遇到这种阻碍将变得弯曲(图 11-23)。随着外加切应力的增大,位错弯曲程度加剧,并逐渐形成环状。由于两个颗粒间的位错线段符号相反,它们将互毁而形成包围小颗粒的位错环。原位错则从此越过第二相颗粒而继续向前滑动。每个越过第二相颗粒的滑动位错都要留下一个位错环,这些位错环对滑向第二相颗粒的位错有一定的斥力,使滑动位错所受阻力增大。而且颗粒周围积累的位错环越多,位错通过的阻力也越大。这一机制是由奥罗万(Or-owan)于 1948 年首先提出的,故通常称为奥罗万机制,它已为实验所证实。图 11-24 为 Cu-30% Zn 合金中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粒周围的位错环。

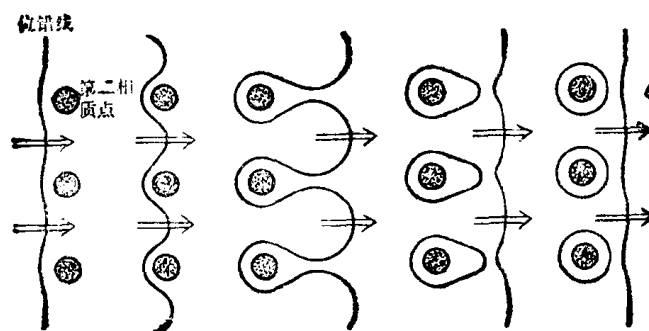


图 11-23 位错环绕过颗粒的奥罗万机制

由于位错具有线张力 $T$ ，将其弯曲到曲率半径为 $R$ 时所需要的切应力为 $T/(bR)$ （其中 $b$ 为位错的柏氏矢量的模），因此强迫位错通过颗粒所需的附加切应力为

$$\tau = \frac{T}{bR_{\min}}$$

式中 $R_{\min}$ 为位错通过颗粒弯成曲线时的最小平均曲率半径。显然，当位错弯曲成半径为颗粒间距 $d$ 的一半的半圆时，其平均曲率半径达到最小，即 $R_{\min} = d/2$ 。故

$$\tau = \frac{2T}{bd} \quad (11-21)$$

若设中间相颗粒的半径为 $r$ ，所占的体积分数为 $f$ ，则单位面积的颗粒数 $= 2r \cdot f / \frac{4}{3}\pi r^3 = 3f/2\pi r^2$ ，设颗粒按简单立方阵式排列，则平均间距 $d$ 为

$$d = \left( \frac{2\pi}{3f} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r \quad (11-22)$$

合并式(11-21)和式(11-22)，可得

$$\tau = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{Tf^{\frac{1}{2}}}{br} \quad (11-23)$$

给定合金中中间相颗粒所占的总体积分数 $f$ 应为恒量。因此，由式(11-23)可知，颗粒半径 $r$ 越小，即颗粒数目越多、间距越小时，位错运动所遇到的阻力就越大，即强化效应越大。

## (二) 位错的切割作用

上述机制的前提是位错与小颗粒之间的斥力足够大，从而位错被阻止在靠近硬颗粒与位错的接触点处。如果位错与硬颗粒之间的斥力较小，则位错滑动时与硬颗粒相遇后并不停止在靠近接触点处，而是直接穿过，结果硬颗粒被切割为上下两部分，并使切割面产生一个柏氏矢量的相对位移，如图 11-25 所示。

位错切过小颗粒时，颗粒与基体间的界面面积增大，需要作功。由于第二相与基体结构不同，位错扫过小颗粒必然引起局部原子错排，这也会增加位错运动的阻力，从而使金属强化。

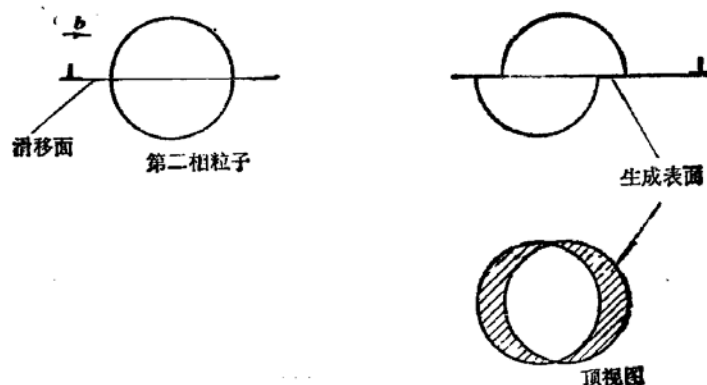


图 11-25 位错对分散相颗粒的切割

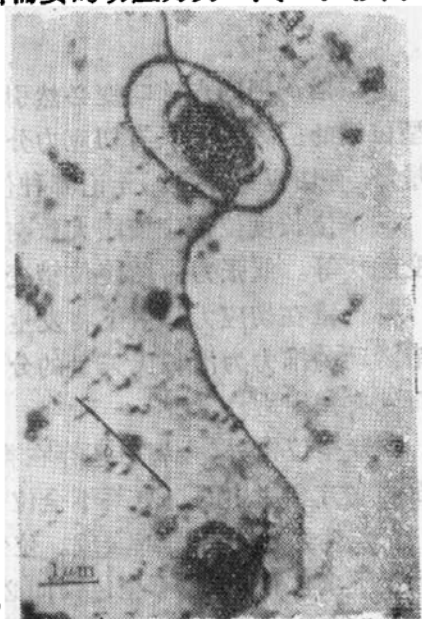


图 11-24 Cu-30%Zn合金中的位错环(透射电镜像)

## 本章小结

位错周围的点阵畸变必然引起内应力。位错周围的应力场需用六个应力分量描述。螺型位错的应力场中只有切应力分量,没有正应力分量。刃型位错的应力场则既有正应力分量,又有切应力分量。无论哪种位错,都是越靠近位错中心应力越大。

单位长度位错应变能大致与其柏氏矢量模的平方成正比。位错有线张力,其数值与应变能相等。线张力力图使位错变直。

位错在切应力作用下将发生滑动,刃型位错在正应力作用下将发生攀移。切应力对位错滑动的推力为沿柏氏矢量的分切应力与其柏氏矢量模的乘积。相邻位错间因各有应力场而互有作用力。

除全位错外,金属中还存在着各种不全位错。不管哪种不全位错,都是层错的边沿线。面心立方金属中的肖克莱不全位错可以滑动,弗兰克不全位错属于不动位错。

位错可进行分解或合成。位错反应必须满足能量条件和几何条件。一个全位错分解为两个不全位错时,两不全位错间必然夹着一个层错带,它们的总和称为扩展位错。面心立方晶体中两个分别在不同滑移面上滑动的扩展位错相遇发生反应可能形成 L-C 不动位错。它是使位错发生塞积的一种屏障。

位错交割会产生割阶。有的割阶可随原位错滑动,有的则不能随之滑动而对位错产生钉扎、拖曳作用。

金属强化的实质在于增加了位错滑动的阻力。位错塞积、林位错阻力和形成割阶时产生对位错滑动的阻力以及产生割阶消耗外力所做的功,都是加工硬化的可能机制。溶质原子沿位错聚集并钉扎位错是固溶强化机制之一。分散的强化相颗粒迫使位错弯曲绕过或当位错扫过强化相颗粒而额外做功都是分散强化的位错机制。

## 本章重要名词

|          |               |            |
|----------|---------------|------------|
| 位错的弹性行为  | 应力分量          | 位错的应力场     |
| 畸变能      | 线张力           | 法向推力       |
| 位错间的交互作用 | 溶质原子与位错的交互作用能 | 全位错        |
| 不全位错     | 肖克莱           | 不全位错       |
| 弗兰克不全位错  | 固定位错          | 扩展位错       |
| 束集       | 位错反应          | 洛玛-柯垂耳固定位错 |
| 位错塞积     | 割阶与扭折         | 林位错机制      |
| 钉扎       | 柯氏气团          | 铃木气团       |
| 屈服现象     | 应变时效          |            |

## 习 题

1. 铝单晶体沿 $[010]$ 方向承受  $8 \times 10^3 \text{ Pa}$  的拉应力,求 $(111)$ 面上柏氏矢量  $\mathbf{b} = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$  的螺型位错上所受的法向力(已知:  $a = 0.4 \text{ nm}$ )。

2. 假定某面心立方晶体的主动滑移系为  $(11\bar{1})[\bar{1}10]$ 。
- (1) 试给出引起滑移的位错柏氏矢量, 并加以说明。
  - (2) 如果滑移是由纯刃型位错引起的, 试指出位错线的方向。
  - (3) 如果滑移是由纯螺型位错引起的, 试指出位错线的方向。
  - (4) 指出在上述(2)、(3)两种情况下, 滑移时位错线的运动方向。
  - (5) 假定在滑移系上作用切应力大小为  $0.7 \text{ MN/m}^2$  的切应力, 试计算单位长度刃型位错线及单位长度螺型位错线受力的大小和方向(取点阵常数为  $a = 0.2 \text{ nm}$ )。

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

4. 已知全位错  $\frac{a}{2}[\bar{1}01]$  能够同肖克莱不全位错  $\frac{a}{6}[12\bar{1}]$  相结合形成一个弗兰克不全位错, 试说明:

- (1) 新形成的弗兰克不全位错的柏氏矢量。
- (2) 这个位错为什么称为固定位错。
- (3) 试从能量关系判断此反应能否进行。

5. 试证明面心立方晶体中两个肖克莱不全位错之间的平衡距离  $d$  可近似地由下式给出:

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

其中  $G$  是切变模量,  $b$  是柏氏矢量的模,  $\gamma$  是堆垛层错能。

6. (1) 已知某面心立方晶体的堆垛层错能为  $10^{-6} \text{ J/cm}^2$ , 切变模量为  $7 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ , 点阵常数为  $0.3 \text{ nm}$ , 泊松比为  $1/3$ , 试确定  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$  和  $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$  两个不全位错之间的平衡距离。

(2) 如果使上述两不全位错的间距由它们的平衡间距减小到  $0.1 \text{ nm}$ , 问每单位长度的位错线需要多少能量?

7. 加工硬化的林位错理论认为加工硬化金属的屈服强度  $\sigma_s \approx 2\mu b\rho_L^{1/2}$ 。其中  $\rho_L$  为局部地区的林位错密度。试对此加以定性解释。

8. 试对体心立方晶体中溶质原子与螺型位错的交互作用进行全面分析。

## 参 考 文 献

- [1] Frank, F. C., Physika, 45(1949).
- [2] Heidenrich, R. D. and Shockley, W., Rep. Conf. on Strength of Solids, Phys. Soc., 1948.
- [3] Lomer, W. M., Phil. Mag., 42(1951).
- [4] Cottrell, A. H., Phil Mag., 43(1952).
- [5] Cottrell, A. H., Rep. Conf. on Strength of Solids Phys. Soc., 1948.
- [6] Suzak, H., Sci. Rep. Tohoku Univ., A, (1952).
- [7] Orowan, E., Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys., Inst. Met. London, 1948.
- [8] Smallman, R. E., 现代物理冶金学, 张人佶译, 冶金工业出版社, 1980.