

全国考研专业课高分资料

# 上海大学

## 《材料科学基础》

### 讲义

笔 记：目标院校目标专业本科生笔记或者辅导班笔记

讲 义：目标院校目标专业本科教学课件

期末题：目标院校目标专业本科期末测试题 2-3 套

模拟题：目标院校目标专业考研专业课模拟测试题 2 套

复习题：目标院校目标专业考研专业课导师复习题

真 题：目标院校目标专业历年考试真题，本项为赠送项，未公布的不送！

客服电话: 13381173710

# 第一讲 原子结构与结合键

## 1: 第一节 原子结构

## 2: 第二节 结合键

### 2: 多电子原子结构

原子处于基态时，核外电子排布规律必须遵循以下3条规则：

- (1)：包利 (Pauli,W.) 不相容原理 一个原子轨道最多只能容纳两个电子，且这两个电子的自旋方向必须相反。
- (2)：能量最低原理 在不违背包利不相容原理的条件下，电子优先占据能量较低的原子轨道。
- (3)：洪特 (Hund,F.) 规则 在能量高低相等的轨道上，电子尽可能占据不同的轨道，且电子自旋平行。

### 2: 共价键

共价键的实质就是两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。共价键键合的基本特点是核外电子云达到最大的重叠，形成“共用电子对”，有确定的方位，且配位数较小。共价键的结合极为牢固，故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特性。共价形成的材料一般是绝缘体，其导电性能差。

极性键(Polar bonding): 共用电子对偏向于某成键原子  
非极性键 (Nonpolar bonding): 位于两成键原子中间

## 第一节 原子结构

### 1: 微观粒子运动的描述方法

一切材料都是由分子、原子组成的。这些分子、原子以及组成原子的电子和原子核是非常微小的微观物体。它的运动规律不同于宏观物体，只有用量子力学才能正确描述微观物体的行为。

## 第二节 结合键

原子间的结合力称为结合键，它主要表现为原子间吸引力与排斥力的合力结果。根据不同的原子结合结合方式，结合键可分为以下几类：

金属键 (Metallic bonding) 离子键 (Ionic bonding) 共价键 (covalent bonding)  
化学键 (Chemical bonding) 离子键 (Ionic bonding) 主价键(primary interatomic bonds)  
物理键 (physical bonding) 次价键 (Secondary bonding), 范德瓦耳斯键 (Van der Waals bonding)  
氢键 (Hydrogen-bonding) 分子间化学键和范德瓦耳斯力之间

### 3: 金属键

金属中的自由电子和金属正离子相互作用所构成键合称为金属键。金属键的基本特点是电子的共有化。既无饱和性又无方向性，因而每个原子有可能同更多的原子相结合，并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力变形而改变原子之间的相互位置时，不至于使金属键破坏，这就使金属具有良好延展性，并且，由于自由电子的存在，金属一般都具有良好的导电和导热性能。

- 1924年，法国物理学家德布罗意 (de Broglie L.V.) 提出了实物微粒也有波动性的假设。与其相适应的波长方程为：

$$\lambda = h/p = h/mv$$

宏观物体的运动可以用坐标和动量精确描述，但微观粒子具有波粒二象性，不能同时准确决定坐标和动量。这就是量子力学中的测不准原理。

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

### 1: 离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。离子键键合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

一般离子晶体中正负离子静电引力较强，结合牢固。因此，其熔点和硬度均较高。另外，在离子晶体中很难产生自由运动的电子，因此，它们都是良好的电绝缘体。但当处在高温熔融状态时，正负离子在外电场作用下可以自由运动，即呈现离子导电性

### 4: 范德华键

属物理键，系一种次价键，没有方向性和饱和性。比化学键的键能少1~2个数量级。主要由静电力、诱导力和色散力组成。

### 5: 氢键

它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子 (O, F, N等) 相结合而产生的具有比一般次价键大的键力，具有饱和性和方向性。氢键在分子材料中特别重要。

## 第二讲 材料的结构

- 第一节 晶体学基础
- 第二节 常见的晶体结构
- 第三节 固溶体的晶体结构
- 第四节 金属间化合物的晶体结构
- 第五节 硅酸盐结构
- 第六节 非晶态固体结构
- 第七节 高分子材料结构

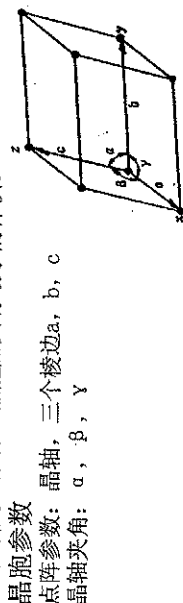
结合键类型	实例	结合能 eV/mol	主要特征
离子键	LiCl	8.63	无方向性，高配位数，低温不导电，高温离子导电
	NaCl	7.94	
	KCl	7.20	
共价键	RbCl	6.90	方向性，低配位数，纯金属低温导电率很小
	金刚石	1.37	
	Si	1.68	
金属键	Ge	3.87	无方向性，高配位数，密度高，导电性好
	Su	3.11	
	Li	1.63	
分子键(范德瓦耳键)	Na	1.11	低熔点、沸点低，压缩系数大，保留分子性质
	K	0.931	
	Rb	0.832	
氢键	Ne	0.020	结合力高于无氢键分子
	Ar	0.078	
	H <sub>2</sub> O	0.52	
	HF	0.30	

### 1: 空间点阵和晶胞

晶体构造的最小体积单位叫晶胞，它能反映晶体内部分子排列的周期性和对称性。

#### 选取晶胞的原则:

- 1) 选取的平行六面体应与宏观晶体具有同样的对称性;
- 2) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多;
- 3) 当平行六面体的棱角存在直角时，直角的数目应最多;
- 4) 在满足上述条件，晶胞应具有最小的体积。



### 2: 晶面指数和晶向指数

在晶体内部构造中, 由物质质点所组成的平面成为晶面; 穿过物质质点所组成的直线方向称为晶向。

#### 晶面指数求法:

- 1) 在所求晶面外取晶胞的某一顶点为原点  $o$ , 三棱边为三坐标轴  $x, y, z$ ;
- 2) 以棱边长  $a$  为单位, 量出特定晶面在三个坐标轴上的截距;
- 3) 取截距之倒数, 并化为最小整数  $h, k, l$  并加以圆括号  $(h k l)$  即是。

#### 晶向指数求法:

- 1) 确定坐标系
- 2) 过坐标原点, 作直线与待求晶向平行;
- 3) 在该直线上任取一点, 并确定该点的坐标  $(x, y, z)$ ;
- 4) 将此值化成最小整数  $u, v, w$  并加以方括号  $[u v w]$  即是。

### 第一节 晶体学基础

晶体是质点 (原子、分子或离子) 以周期性重复方式在三维空间作有规律排列的固体。

#### 晶体与非晶体的区别:

a. 根本区别: 质点是否在三维空间作有规则的周期性重复排列。

b. 熔化时: 晶体具有固定的熔点, 而非晶体无明显熔点, 只存在一个软化温度范围。

c. 性能: 晶体具有各向异性, 非晶体呈各向同性。

#### 单晶体与多晶体

1. 单晶体 质点按同一取向排列, 由一个核心 (称为晶核) 生长而成的晶体
2. 多晶体 通常由许多不同位向的小晶体 (晶粒) 所组成。
3. 晶粒与晶粒之间的界面称为晶界
4. 多晶体材料一般显示出各向同性——假各向同性

### 2: 晶系与布拉维点阵

根据6个点阵参数间的相互关系, 可将全部空间点阵归属于7种类型, 即7个晶系。布拉维 (Bravais A.) 用数学方法推导出能够反映空间点阵全部特征的单位平面六面体只有14种, 称为布拉维点阵。

晶系	布拉维点阵	晶系	布拉维点阵
三斜	简单三斜	六方	简单六方
单斜	简单单斜 底心单斜	菱方	简单菱方
正交	简单正交	四方	简单四方 体心四方
	底心正交		简单立方 体心立方
	面心正交		面心立方

### 4. 晶带

所有平行或相交于同一直线的这些晶面构成一个晶轴, 此直线称为晶带轴。属此晶带的晶面称为晶带面。

晶带轴  $[u v w]$  与该晶带的晶面  $(h k l)$  之间存在以下关系:  $hu + kv + lw = 0$   
凡满足此关系的晶面都属于以  $[u v w]$  为晶带轴的晶带, 故此关系式也称为晶带定律。

### 5. 晶面间距

由晶面指数还可求出晶面间距  $d_{hkl}$ 。通常, 低指数的晶面间距较大, 而高指数的晶面间距则较小。

空间点阵是在三维空间按周期性排列的几何点。简称点阵。同一空间点阵可因选取方式不同而得到不相同的晶胞

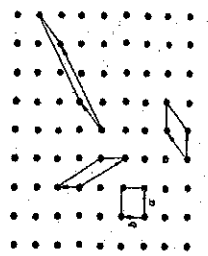


图 2.2 在点阵中选取晶胞

### 3. 六方晶系指数

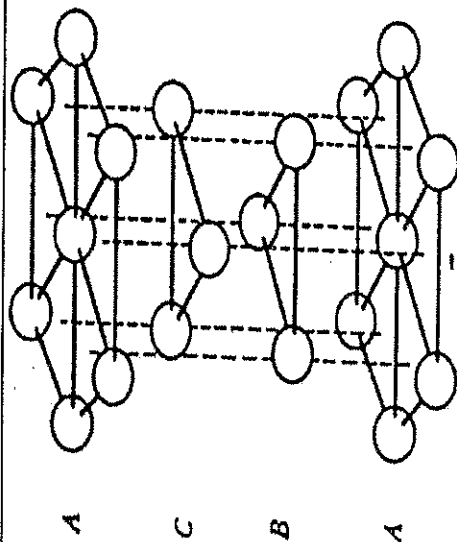
六方晶系的晶面指数和晶面指数同样可以应用上述方法标定, 这时取  $a_1, a_2, c$  为晶轴, 而  $a_1$  轴与  $a_2$  轴的夹角为  $120^\circ$ ,  $c$  轴与  $a_1, a_2$  轴垂直。但这种方法标定的晶面指数和晶向指数, 不能完全显示六方晶系的对称性, 为了更好地表达其对称性, 根据六方晶系的对称特点, 对六方晶系采用  $a_1, a_2, a_3$  及  $c$  四个晶轴,  $a_1, a_2, a_3$  之间的夹角均为  $120^\circ$ , 这样, 其晶面指数就以  $(h k i l)$  四个指数来表示。根据几何学可知, 三维空间独立的坐标轴最多不超过三个。前三个指数中只有两个是独立的, 它们之间存在以下关系:  $i = -(h + k)$ 。采用4轴坐标时, 晶面指数的确定原则仍同前述, 晶面指数可用  $\{u v t w\}$  来表示, 这里  $u + v = -t$ 。

## 晶面间距的求法

$$\text{直角坐标系 } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

$$\text{立方晶系 } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\text{六方晶系 } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left( \frac{l}{c} \right)^2}$$



## 2: 典型金属的晶体结构

面心立方结构 (FCC) face-centered cubic lattice  
体心立方结构 (BCC) body-centered cubic lattice  
密排六方结构 (HCP) hexagonal close-packed lattice

### 1) 面心立方

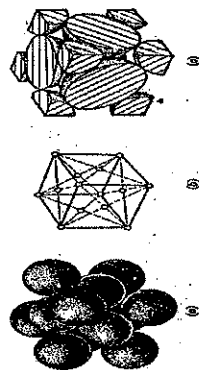


图 1-11 面心立方晶胞

• 上述公式仅适用于简单晶胞, 对于复杂晶胞则要考虑附加面的影响

立方晶系:

fcc 当 (hkl) 不为全奇、偶数时, 有附加面:

$$d_{hkl} = \frac{1}{2\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \text{ 如 } (1\ 0\ 0), (1\ 1\ 0)$$

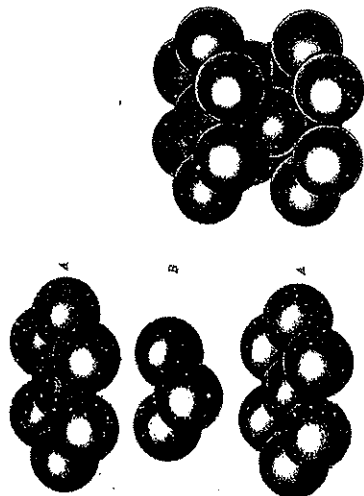
bcc 当 h+k+l=奇数时, 有附加面: {1 0 0}, {1 1 1} 六方晶系

当 h+2k=3n (n=0, 1, 2, 3, ...), l=奇数, 有附加面:

$$d_{hkl} = \frac{1}{2\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left( \frac{l}{c} \right)^2}}, \text{ 如 } (1\ 0\ 0), (1\ 1\ 0)$$

通常低指数的晶面间距较大, 而高指数的晶面间距则较小

• hcp {0 0 1} ABABABAB.....



### 2) 体心立方

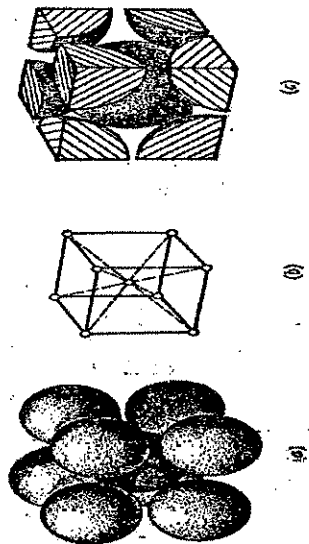


图 1-10 体心立方晶胞

## 第二节 常见的晶体结构

### 1: 晶体学基本原理

1) 原子或离子半径 在原子或离子中, 围绕核运动的电子在空间形成一个电磁场, 其范围可视为球体, 球的半径就是原子或离子半径。在实际的晶体结构中, 所采用的是原子或离子的有效半径, 既晶体结构中, 原子或离子处于接触时的半径。

### 2) 球体紧密堆积原理

等大的球体紧密堆积有两种:

六方紧密堆积方式和面心立方

紧密堆积

fcc {1 1 1} ABCABCABC.....

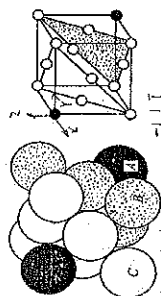


图 1-13 面心立方晶胞的堆积方式

球体紧密堆积将形成两种空隙: 八面体空隙和四面体空隙:

体心立方四面体空隙 面心立方四面体空隙

密排六方四面体空隙 体心立方八面体空隙

面心立方八面体空隙 密排六方八面体空隙

### 3) 原子和离子的配位数

配位数是指在晶体结构中, 该原子或离子的周围与它直接相邻结合的原子或异号离子的个数。

### 3. 密排六方

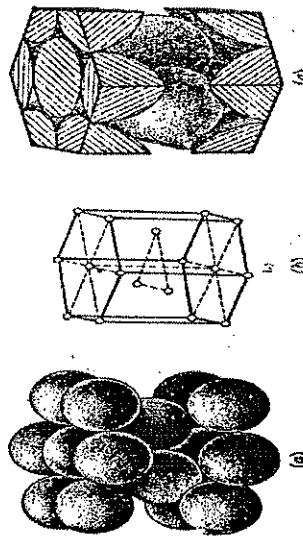


图 1-12 密排六方晶胞



### 三种典型金属结构的晶体学特点

表 2.5 三种典型金属结构的晶体学特点

结构特征	面心立方 (A1)	体心立方 (A2)	密排六方 (A3)
点阵常数	a	a	a, c (c/a=1.633)
原子半径 R	$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{a}{2} \left( \frac{1}{3} + \frac{c^2}{3a^2} \right)$
晶胞内原子数	4	2	6
配位数	12	8	12
致密度	0.74	0.68	0.74
晶胞内原子数	8	12	12
晶胞内原子数	0.225R	0.291R	0.225R
晶胞内原子数	0.414R	0.154(100) 0.633R(110)	0.414R

### 1) 置换固溶体

当溶质原子溶于溶剂中形成固溶体时，溶质原子占据溶剂点阵的阵点，或者说溶质原子置换了溶剂点阵的部分溶剂原子，这种固溶体就称为置换固溶体。金属元素彼此之间一般都能形成置换固溶体，但溶解度视不同元素而异，有些能无限溶解，有的只能有限溶解。影响溶解度的因素很多，主要取决于四个因素：a. 晶体结构，b. 原子尺寸，c. 化学亲和力（电负性），d. 原子价

### 2) 间隙固溶体

溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体。

### 2) 化学亲和力（电负性因素）

电负性：原子吸引电子形成负离子的倾向，以电负性因素来衡量化学亲和力。

1) 电负性差值  $\Delta X < 0.4 \sim 0.5$  时，有利于形成固溶体，随电负性差值增加固溶度增加。

2)  $\Delta X > 0.4 \sim 0.5$ ，倾向于形成稳定的化合物，其电负性差值越大，固溶体中间溶度越小。

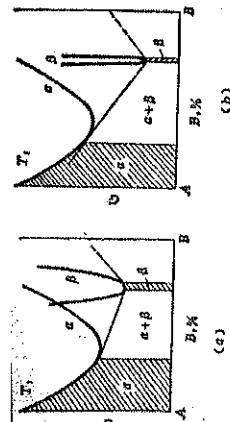


图 5-3 B 化合物的稳定性能 (a) 和 (b) 对 A 相固溶度的影响

### 3: 常见无机化合物晶体结构

1. AB 型化合物晶体结构
  - a. CsCl 型结构
  - b. NaCl 型结构
  - c. 立方 ZnS 型结构
  - d. 六方 ZnS 型结构
2. AB<sub>2</sub> 型化合物晶体结构
  - a. CaF<sub>2</sub> (萤石) 型结构
  - b. TiO<sub>2</sub> (金红石) 型结构
  - c. B-方石英 (方晶石) 型结构
3. A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> 型化合物晶体结构
 

以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为代表的刚玉型结构，是 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> 型的典型结构。
4. AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型化合物晶体结构
 

a. CaTiO<sub>3</sub> (钙钛矿) 型结构 b. 方解石 (CaCO<sub>3</sub>) 型结构
5. AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型化合物晶体结构
 

AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型化合物中最重要的化合物是尖晶石 (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。

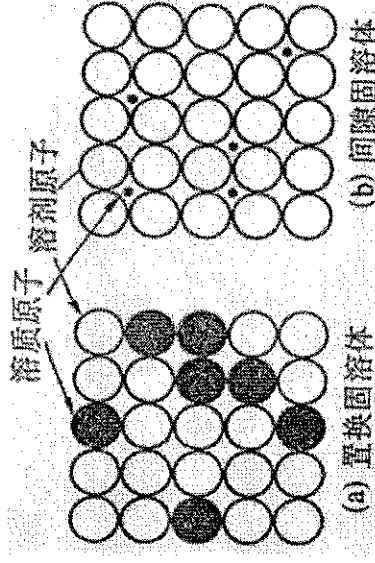


图 1.29 固溶体的两种类型

### 3) 电子浓度因素（原子价因素）

电子浓度是合金中价电子数目与原子数目的比值

例	溶剂 B	不同溶质的溶解度 (at%)
4 周期 Cu	Zn (IIB)	38%
As (VA)	Ga (IIIA)	20%
12%		
5 周期 Ag	Cd (IIB)	42%
Sb (VA)	In (IIIA)	20%
12%		

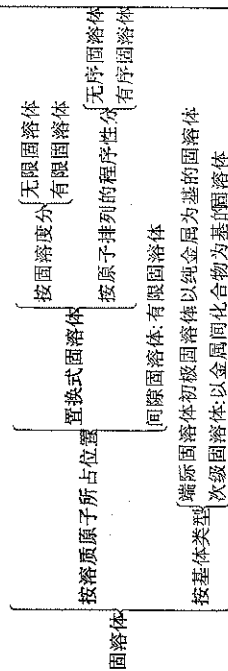
固溶体中的电子浓度有其极限值。

### 4) 晶体结构因素

- 晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。  
- 形成有限固溶体时，溶质元素与溶剂的结构类型相同，则溶解度通常也较不同结构时为大。

### 第三节 固溶体的晶体结构

#### 1、固溶体的类型



#### 2、影响置换固溶体固溶度的因素

- 1) 原子尺寸因素：溶质与溶剂原子半径的相对差小于 14~15%，才可能形成溶解度较大甚至无限溶解的固溶体。

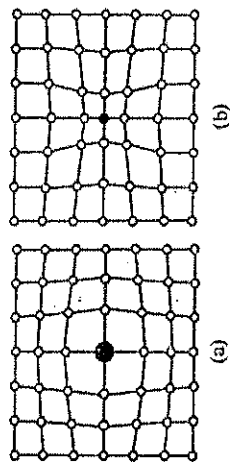


图 1.31 固溶体中大 (a) 小 (b) 溶质原子所引起的晶格畸变示意图

#### 3 固溶体的微观不均匀性

- 1) 无序分布  $e_{AB} = \frac{e_{A1} + e_{B2}}{2}$
- 2) 偏聚状态  $e_{AB} > \frac{e_{A1} + e_{B2}}{2}$
- 3) 短程有序  $e_{AB} < \frac{e_{A1} + e_{B2}}{2}$
- 短程有序参数  $\alpha = 1 - \frac{P_A}{x_A^4}$
- $P_A$ : 固溶体中 B 原子周围出现 A 原子的几率
- $x_A$ : 固溶体中 A 原子的摩尔分数

完全无序状态  
短程有序  
原子偏聚

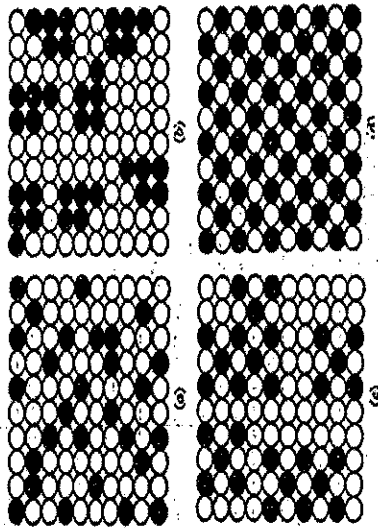


图 2-5 固溶体中溶质原子分布示意图  
(a)完全无缺陷; (b)位错; (c)晶界; (d)完全有序

## 第四节 金属间化合物的晶体结构

### 1: 正常价化合物:

由两种电负性差值较大的元素按通常的化学价规律形成的化合物, 其稳定性与两组元的电负性差值大小有关, 电负性差值越大, 稳定性越高, 愈接近离子键, 反之趋向于金属键合。正常价化合物包括从离子键、共价键过渡到金属键的一系列化合物, 通常具有较高的强度和脆性, 固溶度范围极小, 在相图上为一条垂直线。

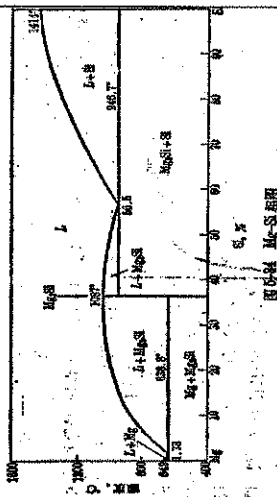


表 5-6 一些简单填隙相的成分范围

相的名称	Fe-Ni	Fe-Ni	Mn-Ni	Mn-Ni	Mn-Ni	Fe-Ni	Fe-Ni
非金属 X 原子的 摩尔分数	0.19~0.21	0.17~0.33	0.28~0.215	0.25~0.34	0.30~0.35	0.44~0.48	0.39~0.45
相的名称	Fe-Ni	Fe-Ni	Fe-Ni	Fe-Ni	Fe-Ni	Fe-Ni	Fe-Ni
非金属 X 原子的 摩尔分数	0.25~0.33	0.3~0.5	0~0.33	0.47~0.62	0.43~0.50	0.39~0.45	0.35~0.45

## 4 长程有序固溶体 (超结构)

### 1) 主要类型

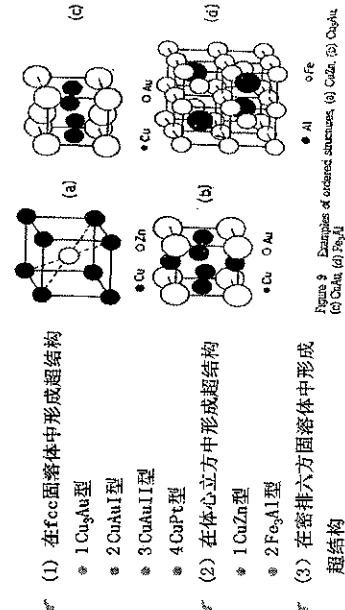


Figure 2-6 Examples of ordered structures: (a) Cu<sub>3</sub>Au, (b) Cu<sub>3</sub>Pt, (c) Cu<sub>3</sub>Al, (d) Cu<sub>3</sub>Zn

### 2: 电子化合物 (Hume-Rothery相)

合金系	中间相	电子浓度 e/a	晶体结构
Cu-Zn系	β (Cu <sub>5</sub> Zn)	3/2	体心立方
	γ (Cu <sub>3</sub> Zn)	21/13	复杂立方
	ε (Cu <sub>3</sub> Zn)	7/4	密排六方
	β (Cu <sub>3</sub> Al)	3/2	体心立方
Cu-Al系	γ (Cu <sub>3</sub> Al)	21/13	复杂立方
	ε (Cu <sub>3</sub> Al)	7/4	密排六方
	β (Cu <sub>3</sub> Sn)	3/2	体心立方
	γ (Cu <sub>3</sub> Sn)	21/13	复杂立方
Cu-Sn系	ε (Cu <sub>3</sub> Sn)	7/4	密排六方
	β (Cu <sub>3</sub> Sn)	3/2	体心立方
	γ (Cu <sub>3</sub> Sn)	21/13	复杂立方
	ε (Cu <sub>3</sub> Sn)	7/4	密排六方

这类化合物的结构稳定性主要取决于电子浓度因素。在相图上占有一成分范围, 结合性质为金属键, 有明显的金属特性。

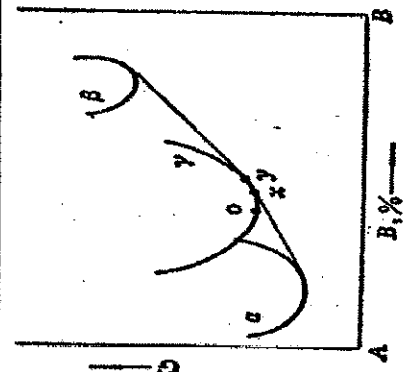


图 5-21 由自由能曲线说明相的分子式在相区之外

### 3) 影响有序化的因素:

- ①  $e_{AB} < (e_A + e_B)/2$ ;
- ② 具有相当于一定化学式的成分;
- ③ 温度低于某一温度下;
- ④ 冷却速度;
- ⑤ 塑性变形使合金有序度下降。

### 4) 长程有序参数

用来衡量有序度  
定义  $S = \frac{P_A - X_A}{1 - X_A} = \frac{P_B - X_B}{1 - X_B}$

其中:  $P_A$ 、 $P_B$ : 表示A、B原子出现在正确位置上的几率  
 $X_A$ 、 $X_B$ : A或B原子的摩尔分数

$S=1$ ,  $P_A=P_B=1$ , 完全有序

$S=0$ ,  $P_A=X_A$ ,  $P_B=X_B$ , 完全无序

### 3: 原子尺寸因素化合物

当两种元素形成金属间化合物时, 如果它们之间的原子半径差别很大时, 便形成原子尺寸因素化合物。

#### 1) 填隙型 (填隙化合物)

在过渡族金属与H、B、C、N等原子半径很小的非金属元素之间形成。

#### ① 简单填隙相

$r_X/r_M < 0.59$   $r_X$ : 非金属 (X) 与金属 (M) 的原子半径。

具有比较简单的晶体结构, 多数为面心立方和密排六方, 少数具有体心立方和简单六方结构。

分子式一般为  $M_nX$ 、 $M_2X$ 、 $MX$  和  $MX_2$

成分可以在一定范围内变化

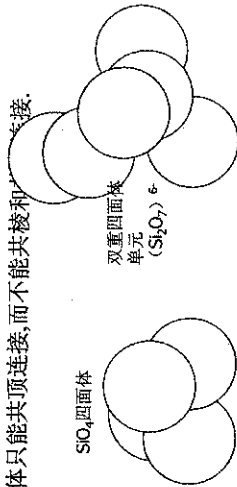
#### ② 复杂填隙相

- $r_X/r_M > 0.59$  晶体结构很复杂
- 在碳钢和合金钢中复杂填隙相的结构主要有  $M_3C$ 、 $M_{23}C_6$  和  $M_{43}C_{14}$  三类型。
- 例:  $Fe_3C$ 、 $Mn_3C$ 、 $Cr_7C_3$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 $Fe_3W_3C$ 、 $Fe_4W_2C$
- 2) 拓扑密排相 (TCP相)
- 如果用大小不同的两种原子进行最紧密堆积, 通过合理搭配, 就有可能获得全部或主要由四面体堆垛整个空间, 达到空间利用率和配位数都更高的密排结构, 但这些四面体不一定是等四面体, 这种密排结构称“拓扑密排结构”, 配位数可达12、14、15、16。
- 典型的TCP相有:
- $\sigma$  相, Laves相, x相和 u 相。

## 第五节 硅酸盐结构

### 1: 硅酸盐结构的特点

- 1) 结构中 Si4+ 间没有直接的键, 它们是通过 O2- 连接起来的;
- 2) 结构是以硅氧四面体为结构基础;
- 3) 每一个 O2- 只能连接 2 个硅氧四面体;
- 4) 硅氧四面体只能共顶连接, 而不能共棱和共面连接。



### 2) 链状结构

大量 SiO<sub>4</sub> 四面体通过共顶连接形成的一维结构, 分单链结构和双链结构。

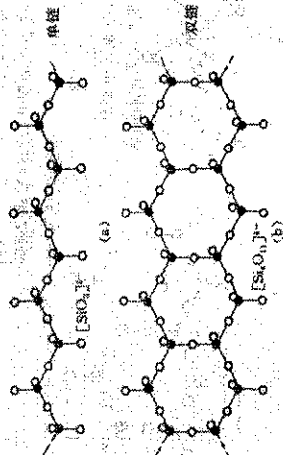


图 2-10 链状硅氧四面体  
(a) 单链; (b) 双链

### 4) 骨架结构

骨架结构是以四面体作为结构的基础。硅氧四面体 4 个顶点均与相邻硅氧四面体的顶点相邻, 并向三维空间延伸形成架状结构

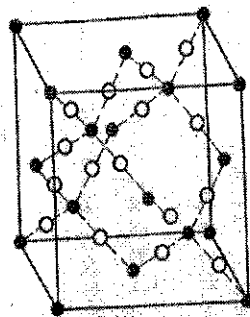


图 2-13 石英的晶体结构

### 2: 硅酸盐结构的分类

按照 SiO<sub>4</sub> 四面体在空间的组合, 可将硅酸盐分成四类: 岛状结构、链状结构、层状结构、骨架状结构

#### 1) 岛状结构

- a、含孤立有限硅氧团的硅酸盐, 孤立硅氧四面体指四面体之间不通过离子键或共价键结合。
- b、含成对有限硅氧团和环状有限硅氧团的硅酸盐。硅氧四面体可成对连接, 或连成封闭环

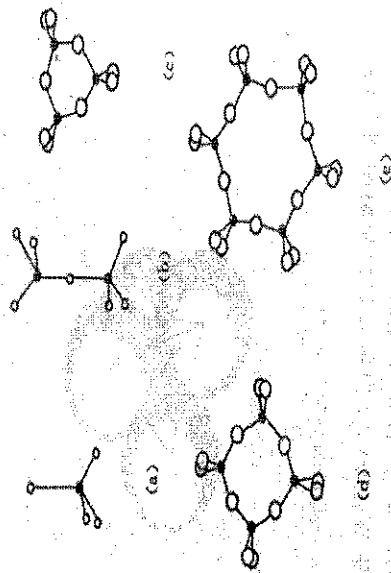


图 2-9 四种硅氧团  
(a) 单-硅氧团; (b) 成对的硅氧团;  
(c)、(d)、(e) 3、4、6 节环状硅氧团

### 3) 层状结构

由大量底面在同一平面上的硅氧四面体通过在该平面上共顶连接形成的具有六有对称的二维结构

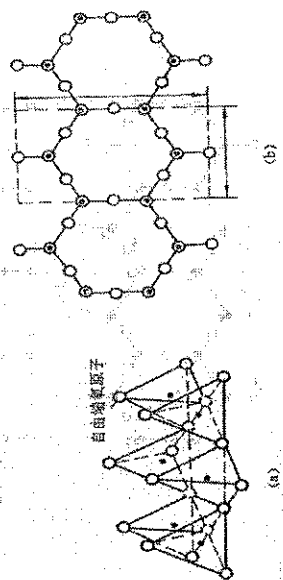


图 2-12 层状硅酸盐中的硅氧四面体  
(a) 立体图; (b) 在底面上的投影图

### 2) 玻璃的同性

- (1) 各向同性 玻璃内部任何方向的性质都是相同的;
- (2) 介稳态 玻璃所处的非晶态不是最低的能量状态, 它含有过剩的内能, 有析晶的倾向;
- (3) 熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的;
- (4) 无固定的熔点;
- (5) 熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度的连续性。

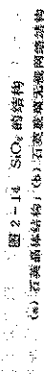
## 第六节 非晶态固体结构

晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列, 即存在长程有序; 而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点。非晶态物质包括玻璃、凝胶、非晶态金属和合金、非晶态半导体、无定型碳及某些聚合物等。

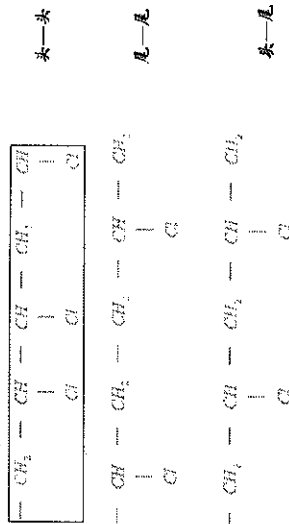
### 1: 玻璃的概念和通性

- 1) 玻璃: 从液态凝固, 结构与液态相似的连续的非晶态固体,

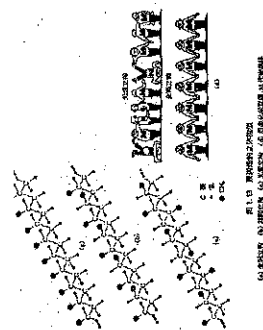
## 2:玻璃的结构



a: 均聚物结构单元键接顺序



链的构型系指分子中原子在空间的几何排列, 稳定的, 欲改变之须通过化学键断裂才行



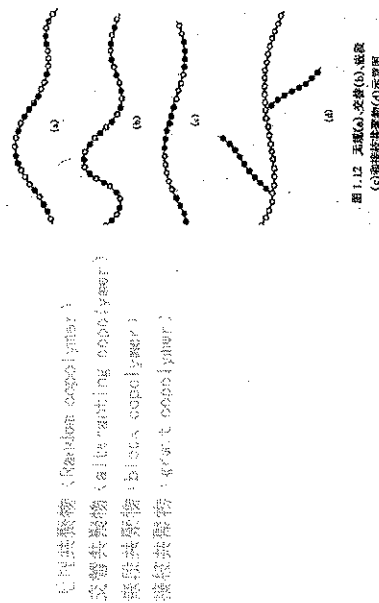
高分子材料：分子量特别大的有机化合物的总称，也称聚合物或高聚物。

从聚合物分子结构可分为：线型聚合物和三维网型聚合物

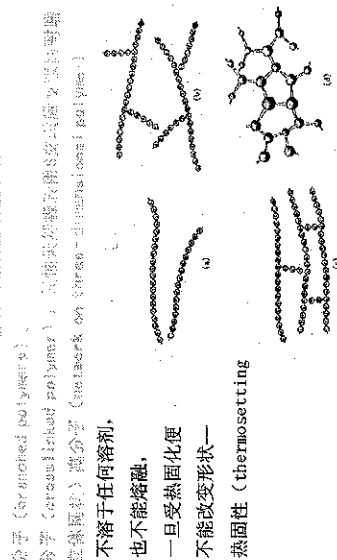
从聚合物受热时行为可分为：热塑性聚合物和热固性聚合物

高分子材料的结构包括高分子的链结构和聚集态结构

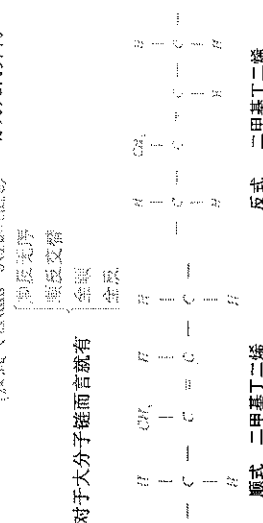
按结构单元在分子链内排列方式的不同分为



由烯烃单体合成的高聚物  $\text{[CH}_2 - \text{CHR]}$  在其结构单元中有一不对称C原子，故存在两种旋光异构单元，有三种排列方式

[illegible]

双烯类单体定向聚合时,可得到有规立构聚合物。但由于含有双键,且双键不能旋转,从而每一双键可有两种异构体之分,称为几何异构。



## ● 2) 远程结构

### (1) 分子的大小

高分子的相对分子质量 $M$ 不是均一的, 具有多分散性

- 平均相对分子质量。因此高聚物的相对分子质量通常用平均相对分子质量来
- 表征。常见的表示方法有数均相对分子质量、重均相对分子质量、 $Z$ 均相对分子质量、粘均相对分子质量。

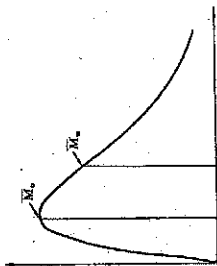


图 1.15 典型高分子的相对分子质量分布图

## ● 1) 聚合物的晶体形态

主要有单晶、片晶、球晶、树枝状晶、孪晶、纤维状晶和串晶等。

## ● 2) 聚合物晶态结构的模型

- 1) 缨状微束模型
- 2) 折叠链模型
- 3) 伸直链模型
- 4) 串晶的结构模型
- 5) 球晶的结构模型
- 6) Hosemann 模型

## 第三讲 晶体结构缺陷

### 引言

#### 3.1 点缺陷

#### 3.2 位错的绪论

#### 3.3 位错的运动

#### 3.4 位错的应力场

#### 3.5 位错与晶体缺陷间的交互作用

#### 3.6 位错的增殖、塞积与交割

#### 3.7 实际晶体中的位错

## ● (2) 高分子链的柔顺性

高分子链能改变其构象的性质称为柔顺性影响高分子链柔顺性的主要因素

主链结构的影响: 链的柔顺性取决于主链中 C-C 键的旋转自由度。C-C 键的旋转自由度越大, 链的柔顺性越好。  
侧基的影响: 侧基的体积、极性、数量等都会影响链的柔顺性。侧基体积越大, 极性越强, 数量越多, 链的柔顺性越差。  
温度影响: 温度升高, 链的柔顺性越好。这是因为温度升高, 链的动能增加, 更容易发生构象转变。

## ● 3) 聚合物的晶体的晶胞结构

聚合物晶胞中, 沿大分子链的方向和垂直于大分子链方向的原子间距是不同的, 使得聚合物不能形成立方晶系。

聚乙烯的晶体结构 纤维素葡萄糖单元的晶体结构 尼龙类的晶体结构 聚氯乙烯的晶体结构 聚丙烯分子的晶体结构

## 3. 1 点缺陷

晶体中的点缺陷除了包括空位、间隙原子、置换原子外, 还包括由这些基本缺陷组成的三维方向上尺寸都很小的复杂缺陷。

## ● 2: 高分子的聚集态结构

按照高分子排列的有序性, 固态高分子可分为结晶态、非晶态和取向态。

结晶态: 高分子按照三维有序的方式聚集。

非晶态: 分子链杂乱的无序地排列在一起。

取向态: 高分子结构出现一维或二维有序排列的结构。

## 第三讲 晶体结构缺陷

引言: 在介绍晶体结构时, 为了说明晶体的周期性和方向性, 把晶体处理为完全理想状态, 实际上晶体中存在着偏离理想的结构, 晶体缺陷就是指实际晶体中与理想的点阵结构发生偏差的区域。这些区域的存在, 并不影响晶体结构的基本特性, 仅是晶体中少数原子的排列特征发生了改变。

- 缺陷分类 (1) 点缺陷 (零维缺陷): 空位、间隙原子、杂质等  
(2) 线缺陷 (一维缺陷): 位错等  
(3) 面缺陷 (二维缺陷): 晶界、表面、相界、层错等  
(4) 体缺陷 (三维缺陷): 沉淀相、孔洞、亚结构等

## 3. 1. 1 点缺陷的类型

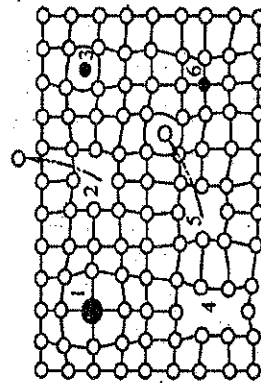


图 3.1.1 晶体中的各种点缺陷

- 1-大置换原子; 2-肖脱基空位;  
3-弗伦克尔空位; 4-复合空位;  
5-弗兰克尔空位; 6-小的置换原子

本节讨论的主要是空位和间隙原子。

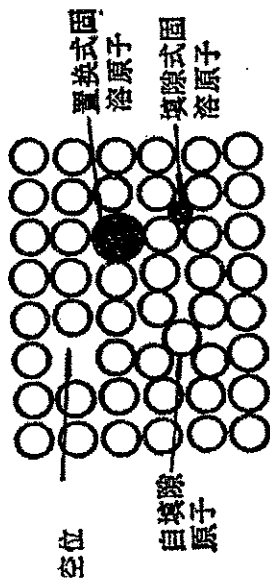


图3.2 晶体中简单点缺陷 (示意图)

### 3. 1. 2 点缺陷的平衡浓度

热力学分析表明: 在高于0K的任何温度下, 晶体最稳定的状态是含有一定浓度点缺陷的状态。在某一温度下, 晶体自由焓最低时对应的点缺陷浓度为点缺陷的平衡浓度, 用 $C_v$ 表示。

在一定温度下, 晶体中有一定平衡数量的空位和间隙原子, 其数量可近似算出。

设自由能 $F=U-TS$

$U$ 为内能,  $S$ 为系统熵 (包括振动熵 $S_v$ 和排列熵 $S_c$ )

空位的引入, 一方面由于弹性畸变使晶体内能增加; 另一方面又使晶体中混乱度增加, 使熵增加。而熵的变化包括两部分:

- ① 空位改变它周围原子的振动引起振动熵 $S_v$ ;
- ② 空位在晶体点阵中的排列可有各种不同的几何组态, 使排列熵 $S_c$ 增加。

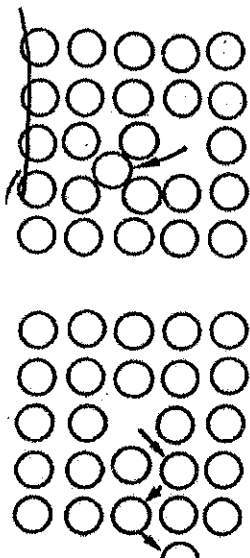
若已知 $E_v$ 和 $\Delta S_c$ , 则可由上式计算出任一温度 $T$ 下的浓度 $C_v$ 。由上式可得:

- 1) 晶体中空位在热力学上是稳定的, 一定温度 $T$ 对应一平衡浓度 $C_v$
- 2)  $C_v$ 与 $T$ 呈指数关系, 温度升高, 空位浓度增大
- 3) 空位形成能 $E_v$ 大, 空位浓度小

例如: 已知铜中 $E_v=1.7 \times 10^{-19} \text{J}$ ,  $A$ 取为1, 则

T	100K	300K	500K	700K	900K	1000K
$C_v$	$10^{-57}$	$10^{-19}$	$10^{-11}$	$10^{-6.1}$	$10^{-6.3}$	$10^{-5.7}$

## 空位的类型



(a) 肖脱基空位 (b) 弗兰克尔空位  
图3.3 晶体中的空位

设在温度 $T$ 时, 含有 $N$ 个结点的晶体中形成 $n$ 个空位, 与无空位晶体相比

$$\Delta F = n \cdot \Delta E_v - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = \Delta S_c + n \cdot \Delta S_v$$

$n$ 个空位引入, 可能的原子排列方式  $\Omega = \frac{(N+n)!}{N!n!}$

利用玻尔兹曼关系,  $S_c = k \cdot \ln \Omega$

$$\Delta F = nE_v - T(n\Delta S_v + \Delta S_c)$$

$$= nE_v - nT\Delta S_v - kT[\ln(N+n) - \ln(N) - \ln(n)!]$$

当 $N$ 和 $n$ 很大时, 可用斯特林近似公式  $\ln(X)! = X \ln X - X$  将上式改写为

$$\Delta F = nE_v - nT\Delta S_v - kT[(N+n)\ln(N+n) - N\ln(N) - n\ln(n)]$$

例题 Cu晶体的空位形成能 $E_v$ 为0.9ev/atom, 或 $1.44 \times 10^{-19} \text{J/atom}$ , 材料常数 $A$ 取作1, 玻尔兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ , 计算:

- 1) 在500℃下, 每立方厘米Cu中的空位数目。
- 2) 500℃下的平衡空位浓度。

解: 首先确定 $1\text{m}^3$ 体积内Cu原子的总数 (已知Cu的摩尔质量为 $M_{Cu}=63.54\text{g/mol}$ , 500℃下Cu的密度 $\rho_{Cu}=8.96 \times 10^6 \text{g/m}^3$ )

$$N = \frac{N_0 \rho_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6}{63.54} = 8.49 \times 10^{28}$$

原子作热振动, 一定温度下原子热振动能量一定, 呈统计分布在瞬间一些能量大的原子克服周围原子对它的束缚, 迁移至别处形成空位。

空位形成引起点阵畸变, 亦会割断键力, 故空位形成需能量空位形成能 ( $\Delta E_v$ ) 为形成一个空位所需能量。

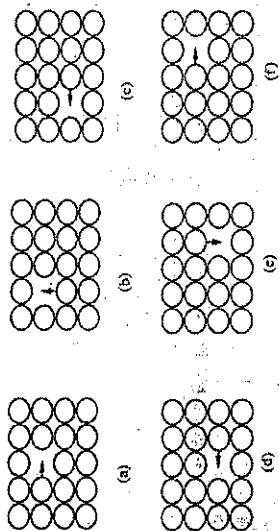


图3.4 空位的移动

$$\text{令: } d\Delta F/dn = E_v - T\Delta S_v + kT[\ln(n) - \ln(N+n)] = 0$$

$$\therefore C_v = \frac{n}{(N+n)} = \exp(\Delta S_v/k) \cdot \exp(-E_v/kT) = A \exp(-E_v/kT)$$

式中 $A = \exp(\Delta S_v/k)$ , 由振动熵决定, 约为 $1 \sim 10$ 。

上式表示的是空位平衡浓度和空位形成能以及温度之间的关系, 由于间隙原子的形成能较大, 在相同温度下, 间隙原子浓度比空位浓度小的多, 通常可以忽略不计, 所以一般情况下, 金属晶体的点缺陷主要是指空位。

1) 将 $N$ 代入空位平衡浓度公式, 计算空位数 $n_v$

$$\begin{aligned} n_v &= N \exp \frac{-E_v}{kT} = 8.49 \times 10^{28} \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} \\ &= 8.49 \times 10^{28} \times e^{-13.5} = 8.49 \times 10^{28} \times 1.37 \times 10^{-6} \\ &= 1.2 \times 10^{23} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

2) 计算空位浓度

$$C_v = \frac{n_v}{N} = \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} = e^{-13.5} = 1.4 \times 10^{-6}$$

即在500℃时, 每106个原子中才有1.4个空位。

### 3. 1. 3 点缺陷的运动和作用

空位在晶体中的分布是一个动态平衡,其不断地与周围原子交换位置,使空位移动所需能量,叫空位移动能 $E_m$ 。

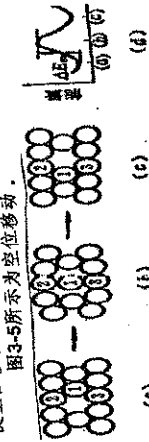


图3-5 空位的移动

在点缺陷运动中,当间隙原子与一个空位相遇时,将落入该空位,使两者都消失,称为复合。

### 3. 1. 5 点缺陷对晶体性质的影响

1. 对电阻的影响  
空位引起点阵畸变,使传导电子受到散射,产生附加电阻
2. 对力学性能的影响
3. 对高温蠕变的影响

点缺陷运动的作用在于:由于空位和间隙原子不断的产生与复合,使得晶体中的原子不停地向别处作不规则地布朗运动,这就是晶体地自扩散,是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等过程地基础。

### 3. 1. 6 点缺陷小结

1. 点缺陷是热力学稳定的缺陷。
  2. 不同金属点缺陷形成能不同。
  3. 点缺陷浓度与点缺陷形成能、温度密切相关
- $$\therefore C = \frac{n}{N} = \exp(\Delta S_f / k) \cdot \exp(-\Delta E_f / kT) = A \exp(-\Delta E_f / kT)$$
4. 点缺陷对金属的物理及力学性能有明显影响
  5. 点缺陷对材料的高温蠕变、沉淀、回复、表面氧化、烧结有重要影响

### 3. 2. 1 刃型位错---刃位错结构示意图

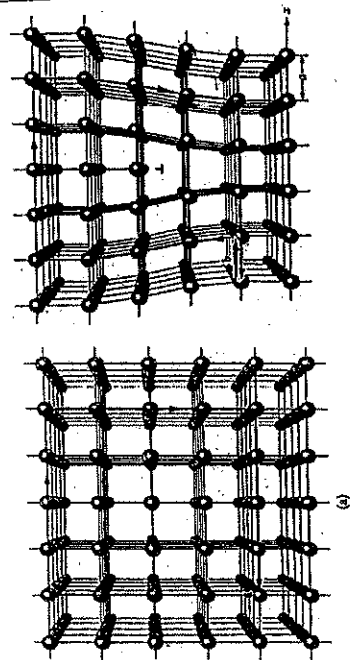


Fig. 2A Description of a dislocation in terms of its Burgers vector. (a) A regular lattice. (b) An extra half-plane of atoms. (c) The same Burgers circuit passing through dislocation-free material, but containing a dislocation of unit Burgers vector.

### 3. 1. 4 过饱和点缺陷

给定温度下,晶体中存在一平衡的点缺陷浓度,通过一些方法,晶体中的点缺陷浓度超过平衡浓度。

- 1) 高温淬火把空位保留到室温:加热后,使缺陷浓度较高,然后快速冷却,使点缺陷来不及复合过程。
- 2) 辐照:高能粒子辐照晶体,形成数量相等的空位和间隙原子(原子不断离位而产生)。
- 3) 塑性变形:位错滑移并交割后留下大量的点缺陷。另外,点缺陷还会聚集成空位片,过多的空位片造成材料区域崩塌而破坏,形成空洞。

### 3. 2 位错的基本类型及特征

位错理论及其发展

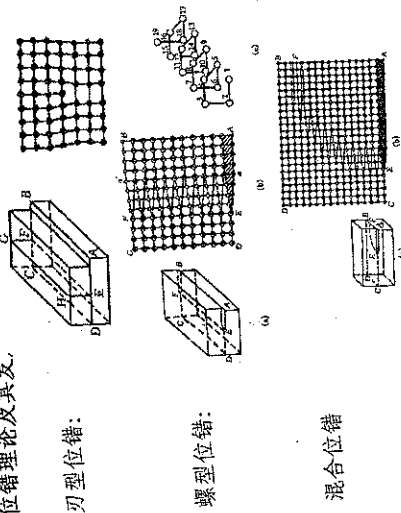


图 3-4 混合位错

刃型位错特征:

- 1) 刃型位错有一额外半原子面
- 2) 位错线不一定是直线,可以是折线或曲线,但刃型位错线必与滑移矢量垂直,且滑移面是位错线和滑移矢量所构成的唯一平面。
- 3) 位错周围的点阵发生弹性畸变,既有正应变,又有切应变 位错是一管道

位错线:晶体中已滑移区与未滑移区的边界

正、负刃位错  
弹性畸变

基本点如下:

位错宽度,2~5个原子间距  
位错是一管道  
额外(多余)半原子面  
滑移矢量  
滑移面  
刃位错不一定是直线,  
可为刃型位错环

图 6-9 晶体中的纯刃型位错环

### 3. 2. 2 螺型位错模型

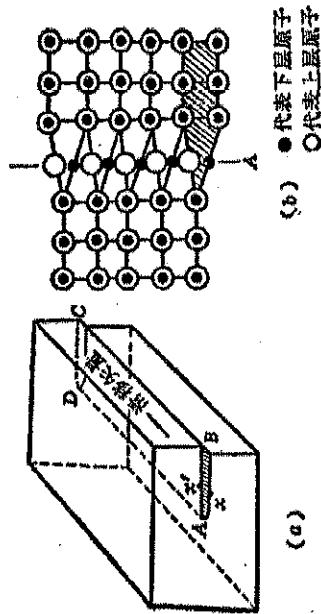


图 6-10 螺型位错模型  
(a) 因局部区域切变产生螺型位错; (b) 螺型位错的结构

柏氏矢量是描述位错性质的一个重要物理量, 1939年 Burgers 提出, 故称该矢量为“柏格斯矢量”或“柏氏矢量”, 用  $b$  表示

### 3. 3 柏氏矢量的确定 (方法与步骤)

- 1) 人为假定位错线方向, 一般是从纸背向纸面或由上向下为位错线正向
- 2) 用右手螺旋法则来确定柏格斯回路的旋转方向, 使位错线的正向与右螺旋的正向一致
- 3) 将含有位错的实际晶体和理想的完整晶体相比较

在实际晶体中作一柏氏回路, 在完整晶体中按其相同的路线和步伐作回路, 自路线终点向起点的矢量, 即“柏氏矢量”。

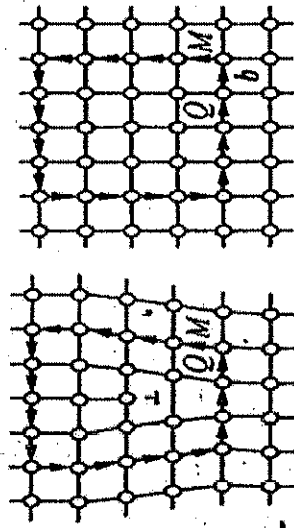
### 2. 柏氏矢量 $b$ 的物理意义

- 1) 表征位错线的性质  
据  $b$  与位错线的取向关系可确定位错线性质, 如图 6-16
- 2)  $b$  表征了总畸变的积累  
围绕一根位错线的柏氏回路任意扩大或移动, 回路中包含的点阵畸变量的总和不改变, 因而由这种畸变总量所确定的柏氏矢量也不改变。
- 3)  $b$  表征了位错强度  
同一晶体中  $b$  大的位错具有严重的点阵畸变, 能量高且不稳定。  
位错的许多性质, 如位错的能量, 应力场, 位错受力等, 都与  $b$  有关。

### 螺型位错---特征:

- 1) 螺型位错无额外半原子面, 原子错排呈轴对称
- 2) 螺型位错与滑移矢量平行, 故一定是直线
- 3) 包含螺位错的面必然包含滑移矢量, 故螺位错可以有无穷个滑移面, 但实际上滑移通常是在原子密排面上进行, 故有限
- 4) 螺位错周围的点阵也发生了弹性畸变, 但只有平行于位错线的切应变, 无正应变 (在垂直于位错线的平面投影上, 看不出缺陷)
- 5) 位错线的移动方向与晶块滑移方向互相垂直

如右图为刃型位错的柏氏回路与柏氏矢量



(a) 实际晶体的柏氏回路 (b) 完整晶体的相应回路

### 3. 柏氏矢量特征

- 1) 柏氏矢量与回路起点选择无关, 也与柏氏回路的具体路径, 大小无关
- 2) 几段位错相遇于一点, 其方向朝着节点的各位错的柏氏矢量  $b$  之和等于离开节点之和。如有几根位错线从方向均指向或离开节点, 则这些位错线的柏氏矢量之和值为零

### 3. 2. 3 混合位错

位错线上任一点的滑移矢量相同, 但两者方向夹角呈任意角度, 图为混合位错的产生

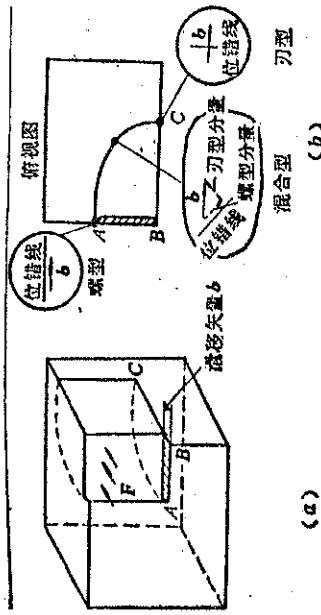
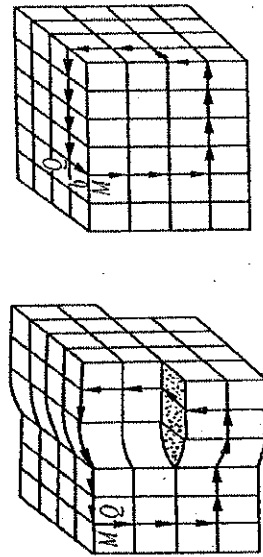


图 6-12 混合位错的产生

图为螺型位错的柏氏回路和柏氏矢量



(a) 实际晶体的柏氏回路 (b) 完整晶体的相应回路

图 1.44 螺型位错柏氏矢量的确定

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$$

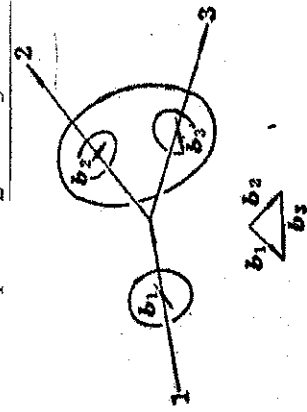


图 6-18 三位错线相遇于一点  $b_1 = b_2 + b_3$



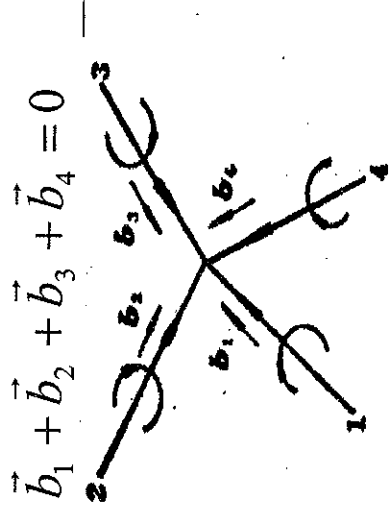
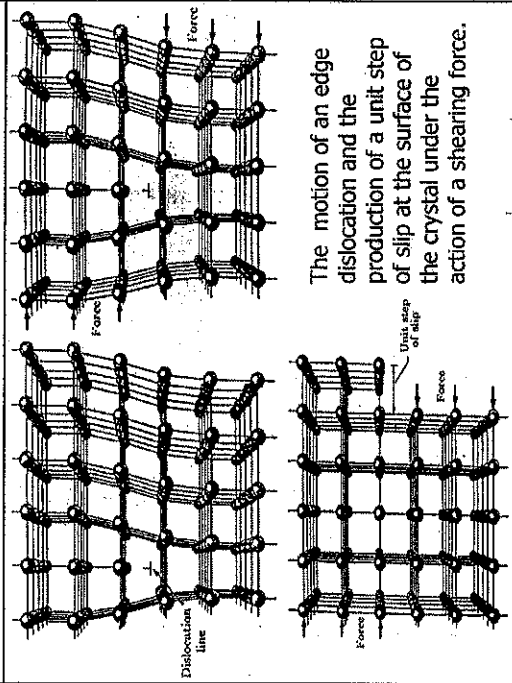


图 6-19 四位错线相遇于一点

派—纳力 (np) 实质上是周期点阵中移动单个位错所需的临界切应力, 近似计算得:

$$\tau_p = \frac{2G}{(1-\nu)} \cdot \exp\left(-\frac{2\pi W}{b}\right) = \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left[-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right]$$

式中  $b$  为柏氏矢量的模,  $G$ : 切变模量,  $\nu$ : 泊松比  
 $W$  为位错宽度,  $W=a/(1-\nu)$ ,  $a$  为面间距



The motion of an edge dislocation and the production of a unit step of slip at the surface of the crystal under the action of a shearing force.

### 3. 3 位错的运动

3. 3. 1 位错滑移时的晶格阻力  
位错的易动性, 如图可见, 处于1或2处的位错, 其两侧原子处于对称状态, 作用在位错上的原子互相抵消, 位错处于低能量状态

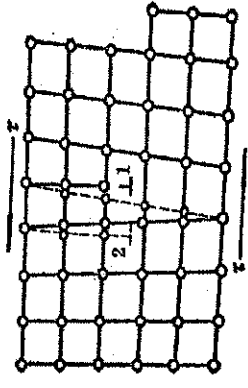


图 6-21 刃型位错滑移时周围原子的动作

由此可得:

- 1) 通过位错滑移而使晶体滑移,  $\tau_p$  较小  
一般  $a \approx b$ ,  $\nu$  约为 0.3, 则  $\tau_p$  为  $(10.3 \sim 10.4) G$ , 仅为理想晶体的  $1/100 \sim 1/1000$ .
- 2)  $\tau_p$  随  $a$  值的增大和  $b$  值的减小而下降, 在晶体中, 原子最密排面其面间距  $a$  为最大, 原子最密排方向向其  $b$  值为最小, 可解释晶体滑移为什么多是沿着晶体中原子密度最大的面和原子密排方向进行
- 3)  $\tau_p$  随位错宽度减小而增大  
可见总体上强化金属途径: 一是建立无位错状态, 二是引入大量位错或其它障碍物, 使其难以运动。

### 2. 攀移——刃型位错垂直于滑移面方向的运动

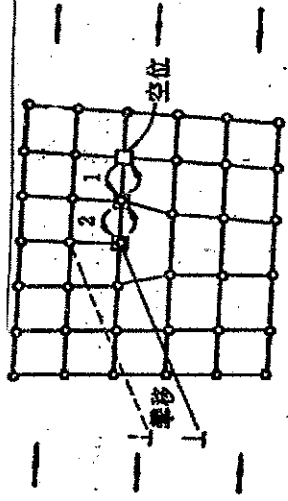


图 6-28 刃型位错攀移示意图

### 3. 3. 2 刃型位错的运动——两种方式: 滑移、攀移

1. 滑移

位错线在滑移面上的运动, 如右图, 位错线移动到晶体表面时, 位错即消失, 形成柏氏矢量值大小的滑移台阶。

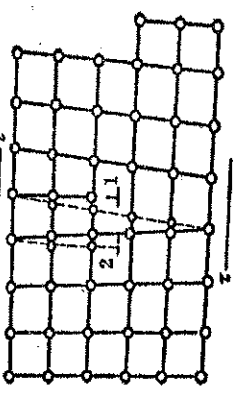


图 6-22 刃型位错滑移时周围原子的动作

正攀移:

额外半原子面下端原子扩散出去, 或与空位交换位置, 位错线向上运动

性质:

空位和原子的扩散, 引起晶体体积变化, 叫非守恒 (非保守) 运动

影响攀移因素:

- ① 温度。温度升高, 原子扩散能力增大, 攀移易于进行
- ② 正应力。垂直于额外关原子面的压应力, 促进正攀移, 拉力, 促进负攀移

### 3. 3. 3 螺型位错的运动

螺位错无多余半原子面，只能作滑移。图为螺型位错滑移时周围原子的移动情况

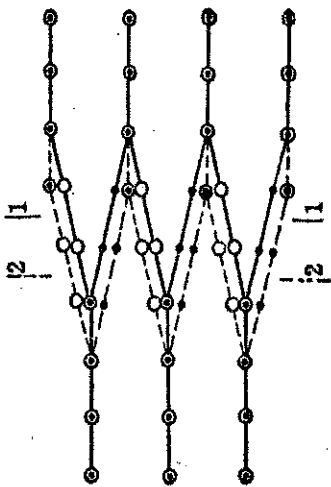


图 6-30 螺型位错滑移时周围原子的移动情况

### 3. 5 位错的应力场（位错的弹性行为）

位错的存在，在其周围的点阵发生不同程度的畸变。

中心部分畸变程度最为严重，为位错中心区，这部分超出了弹性应变范围，不讨论。

仅讨论中心区以外的弹性畸变区，借助弹性连续介质模型讨论位错的弹性性质。

切应力  $\tau_{\theta z}, \tau_{z\theta}$  可用直角坐标表示：

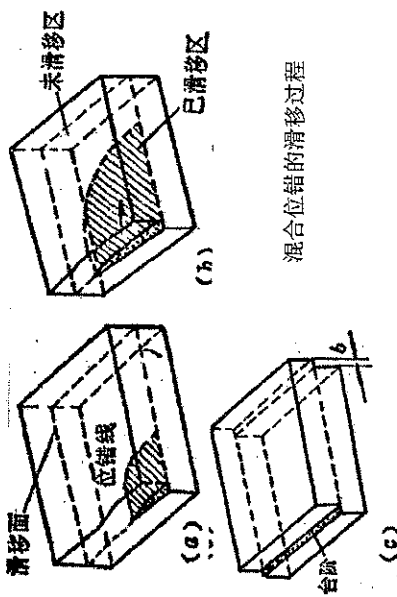
$$\begin{cases} \tau_{xz} = \tau_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \times \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \times \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0 \end{cases}$$

特征：1) 只有切应力，无正应力

2)  $\tau$  的大小与  $r$  呈反比，与  $G, b$  成正比

3)  $\tau$  与  $\theta$  无关，所以切应力是轴对称的

### 3. 3. 4 混合位错的运动



混合位错的滑移过程

### 3. 4. 1 螺型位错应力场

如图，在圆柱体内引入相当于螺型位错周围的应力场，此时沿  $z$  轴的切应变为  $\epsilon_{\theta z}$ 。从这个圆柱体中取一个半径为  $r$  的薄壁圆筒展开，便能看出  $\epsilon_{\theta z}$ 。

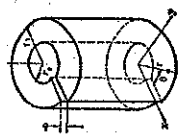


图 6-38 螺型位错周围的应变状态（模拟的）

$$\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$$

$$\tau_{\theta z} = G\epsilon_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$$

$G$  为切变模量

由于圆柱体只在  $z$  方向产生位移，在  $x, y$  方向没有位移，所以其余的应力分量均为 0，即

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \sigma_{rz} = \sigma_{zr} = 0$$

### 3. 4. 2 刃型位错应力场

设立刃型位错模型，由弹性理论求得：

$$\sigma_{xx} = -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{yy} = D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

； $G$  为切变模量， $\nu$  为泊松比

$$D = Gb/2\pi(1-\nu)$$

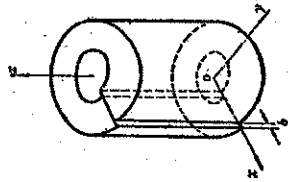


图 6-38 刃型位错周围的应变状态（模拟的）

### 位错环的运动

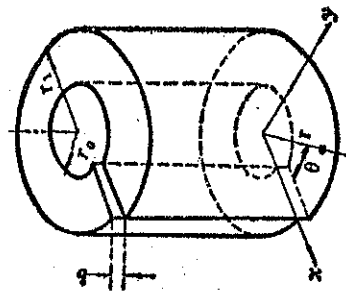
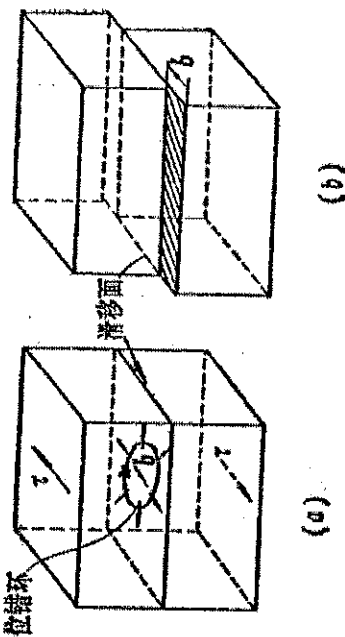


图 6-39 螺型位错周围的应变状态（模拟的）

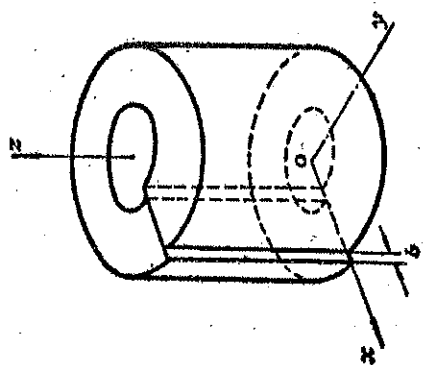


图 6-36 刃型位错周围的应变状态（模拟的）

采用圆柱坐标表示, 则为:

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{zz} = -2D \frac{\nu \sin \theta}{r} \\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = D \frac{\cos \theta}{r} \\ \tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} = \tau_{rz} = \tau_{rz} = 0 \end{cases}$$

分析以上两式, 可了解刃位错周围应力场的特点。并得出坐标系各区内应力分布

刃位错周围应力场的特点:

- 1) 应力的大小与 $r$ 呈反比, 与 $G$ 、 $b$ 呈正比
- 2) 有正、切应力, 同一点 $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ ,  $\sigma_{yy}$ 复杂, 不作重点考虑
- 3)  $y > 0$ ,  $\sigma_{xx} < 0$ , 为压应力  
 $y < 0$ ,  $\sigma_{xx} > 0$ , 为拉应力  
 $y = 0$ ,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ , 只有切应力  
 $y = \pm x$ , 只有 $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{zz}$

则

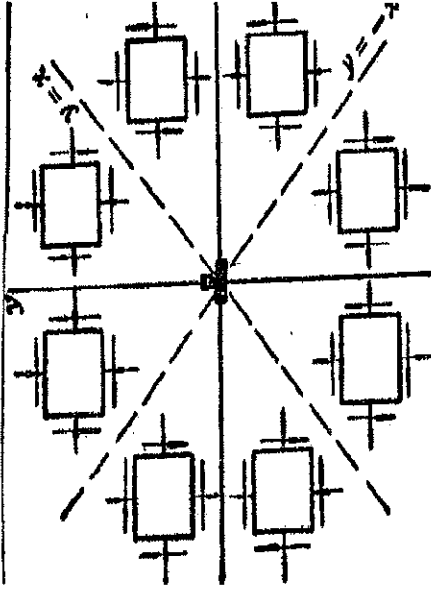
$$W_s = \frac{1}{2} \int_0^R \tau_{\theta z} \cdot b \cdot dr$$

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$$

则

$$W_s = \frac{1}{2} \int_0^R \frac{Gb^2}{2\pi} \cdot dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot \ln \frac{R}{r_0}$$

$$E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$



刃型位错周围的应力场

### 3. 4. 3 位错的应变能

位错的存在在其点阵周围产生弹性应变与应力, 储存的能量包括:

$$E \begin{cases} E_s: \text{位错长程应力场的能量} \\ E_e: \text{中心区域应变能, 为总应变能的 } \frac{1}{10} \sim \frac{1}{15}, \text{忽略} \end{cases}$$

### 3. 4. 3. 2 刃型位错应变能

类似可求得单位长度刃型位错应变能

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln \frac{R}{r_0}$$

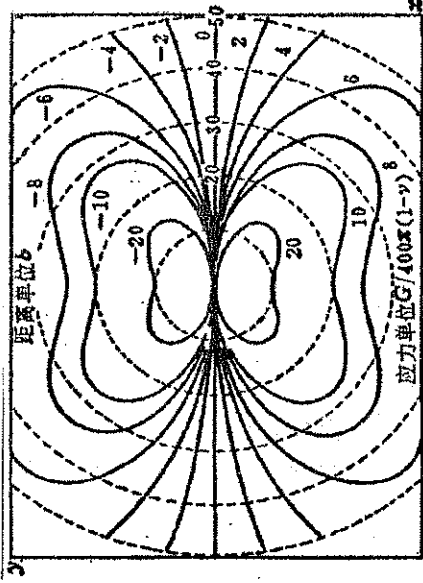


图 6-38 刃型位错在 $x$ - $y$ 面上的 $\sigma_{xx}$ 应力场

### 3. 4. 1. 1 螺型位错的应变能

制造一个单位长度的螺位错, 做功 $WS = 1/2 \tau_{\theta z} b \cdot dr$  (虎克定律)。它应等于这个位错应变能 $ES$ , 即 $WS = ES$ 。式中 $b \cdot dr$ 为应变能, 对上式从 $r_0$ 到 $R$ 进行积分

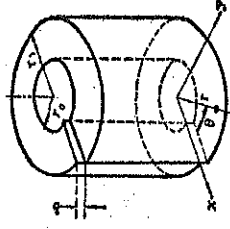


图 6-39 螺型位错周围的应变状态 (模拟的)

### 3. 4. 4 混合位错的应变能

任何一个混合位错都可分解为一刃型位错和一个螺型位错, 设其柏氏矢量 $b$ 与位错线交角为 $\theta$ , 则:

$$\begin{aligned} E_M &= E_e + E_s \\ &= \frac{Gb^2 \sin^2 \theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \theta}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} (1 - \nu \cos^2 \theta) \end{aligned}$$

## 混合位错的应变能

$$\bullet E_m = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} (1-\nu \cos^2 \theta)$$

刃位错  $\theta=90^\circ$

螺位错  $\theta=0^\circ$

实际晶体中,  $r_0$  约为埃的量级 (约为  $10^{-8}\text{cm}$ );  $R$  约为亚晶尺寸, 约为  $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{cm}$ ,  $\nu$  取  $1/3$  可得单位长度位错应变能  $E=KGb^2$

位错在受力弯曲时, 如图

$$F = 2T \cdot \sin \frac{d\theta}{2}$$

$\therefore d\theta$  很小 故单位长度位错线弯曲所需外力为

$$\therefore F \approx T \cdot d\theta$$

$$f = \frac{F}{ds} = \frac{T \cdot d\theta}{ds} = \frac{T}{R} = K \cdot \frac{Gb^2}{R}$$

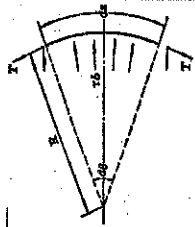


图 6-43 作用在一段弯曲位错线上的力

## 3. 5 位错与晶体缺陷的相互作用

### 3. 5. 1 两平行螺型位错间的相互作用

右图中坐标原点  $(0, 0)$  处一螺型位错

$b, r(x, y)$  处一螺位错  $b'$

则  $F_x = F_x + F_y = \tau_{yx} \cdot b' - \tau_{xy} \cdot b'$

$$= \frac{Gb b'}{2\pi} \left( \frac{x}{x^2 + y^2} + \frac{y}{2\pi} \frac{x^2 + y^2} \right)$$

$$x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$$

$$\therefore F_x = \frac{Gb b'}{2\pi} \sqrt{2} \sin(\theta + \frac{\pi}{4})$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'} \cdot \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

$$|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$$

可见: 1)  $\theta=0^\circ$  或  $90^\circ$  时,  $|F_x| = \frac{2\pi r}{Gb b'}$

2)  $b', b'$  同号,  $Fr$  为正值, 两位错相互排斥

3)  $b, b'$  异号,  $Fr$  为负值, 两位错相互吸引

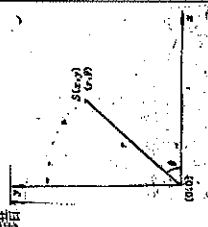


图 6-39 两个平行螺型位错的相互作用

从以上讨论可得:

- 1)  $E$  与  $b^2$  成正比,  $b$  小则应变能低, 位错愈稳定
- 2)  $E$  随  $R$  增大而增加, 说明位错长度程应变能的主导作用, 中心区能量小, 可忽略
- 3) 从 (1)、(2)、(3) 式, 若取  $R=2000|b|$ ,  $r_0=|b|$ ,  $E_s=0.6Gb^2$ ,  $E_m=0.6\sim 0.9Gb^2$ ,  $E_c=1.5ES$ ,  $E_c>E_m>E_s$ , 可见在晶体中最易于形成螺型位错。
- 4) 两点间以直线最短, 所以直线位错比曲线位错能量小, 位错总有伸直趋势

位错存在导致内能升高, 同时位错的引入又使晶格畸变增加。由  $F=E_m-TS$ , 通过估算得出, 因应变能而引起系统自由能的增加, 远大于熵增加而引起系统自由能的减小。故位错与空位不同, 它在热力学上是不稳定的。

## 3. 4. 4. 2 外力场中位错所受的力

与柏氏矢量平行的切应力  $\tau$  可使刃位错沿自身法线方向移动, 应用虚功原理, 求法向“滑移力”。

如图 6-36, 设外加应力  $\tau$  使一位错

线段  $dl$  在滑移面上沿  $dl$  距离, 此

线段的运动促使  $dA$  面上边上的晶块相

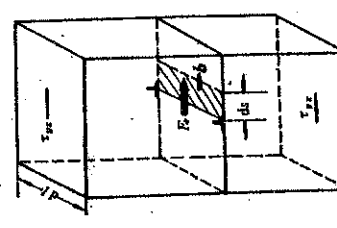
对下面的晶块错开了一柏氏矢量  $b$ 。

作功  $dw = (\tau \cdot dA) \times b = \tau dl \cdot ds \cdot b$

法向力  $F$  作为  $dw' = F \cdot ds$

故作用于单位长度位错线上

力为:  $F_x = \tau b$  (2)



## 3. 4. 5 位错的受力

### 3. 4. 4. 1 位错的线张力

为了降低能量, 位错有由曲变直, 由长变短的倾向。线张力  $T$  表示增加单位长度位错线所需能量, 在数值上等于位错应变能。

$$T = K \cdot Gb^2 \quad (K: 0.5 \sim 1)$$

此力永远与位错线垂直, 刃型位错  $F_x$  与  $\tau$  同向, 螺型位错,  $F_x$  与  $\tau$  垂直, 比较 (1)、(2) 式

$$\tau b = \frac{T}{R} = \frac{Gb^2}{2R}$$

$$\therefore \tau = \frac{Gb}{2R}$$

可见平衡条件下, 曲率半径  $R$  越小, 即位错越弯曲, 所需与之平衡的切应力  $\tau$  越大。

图综合地表示出当  $x \geq 0$  时, 两平行刃位错间的力  $F_x$  与距离  $x$  之间的关系 ( $y$  代表两平行位错的垂直距离;  $x$  是两位错的水平距离, 以  $y$  的倍数表示)。

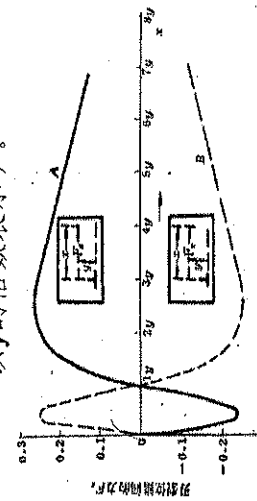


图 6-41 两平行刃型位错间的力

曲线 A 表示同号的位错, 曲线 B 表示异号位错,  $F_x$  的单位是  $\frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}$

$F_y$ 与 $y$ 向,  $F_y$ 为正, 即指向上, 为负即指向下。故可推知, 两位错沿 $y$ 轴方向是互相排斥的。

滑移力 $F_x$ 变化规律为:

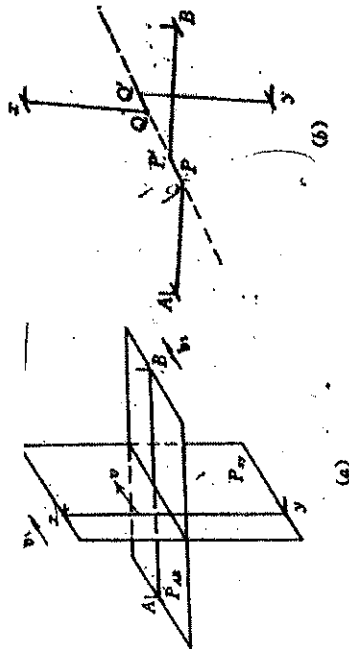
- ①  $x_2 > y_2$ ,  $F_x$ 指向外, 即排斥
- ②  $x_2 < y_2$ ,  $F_x$ 指向内, 吸引
- ③  $x=0$ ,  $F_x=0$ , II处于稳定的平衡位置
- ④  $x=\pm y$ ,  $F_x=0$ , II处于介稳平衡位置

据此可了解金属退火后亚晶界的形成。

如稳定同号位错沿垂直于滑移面方向排列。小角度晶界、亚晶界即是这样排列的结果。

位错的交截--- (1) 两根互相垂直刃型位错的交截

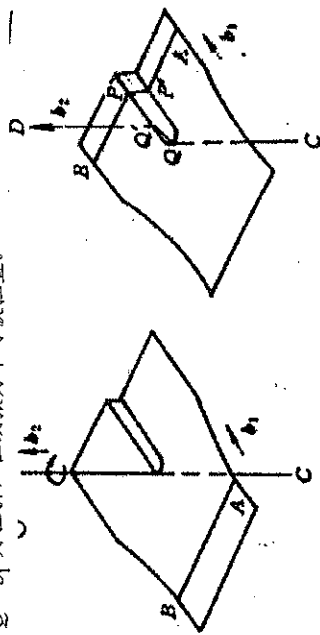
a. 柏氏矢量互相平行, 产生扭折, 可消失



(2) 刃型位错与螺型位错交截

如图, 交截之后, AB被分割成为位于相邻两平行平面内的两段位错。中间由刃型割阶PP'相连, 其长度与 $b_2$ 相等, 但本身柏氏矢量仍为 $b_1$ , PP'可随AB滑移, 但有阻碍。

$Q'Q=b_1$ 为扭折, 在线张力下可被拉直。



以上讨论的几点可在图6-42中可见

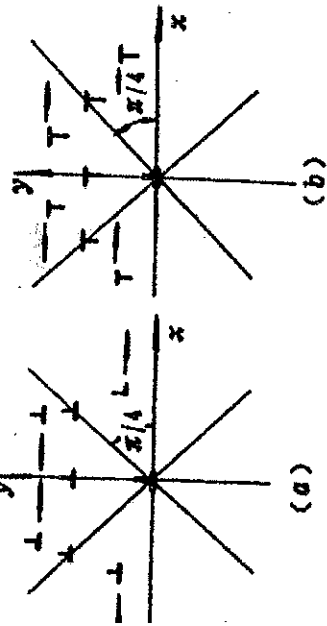
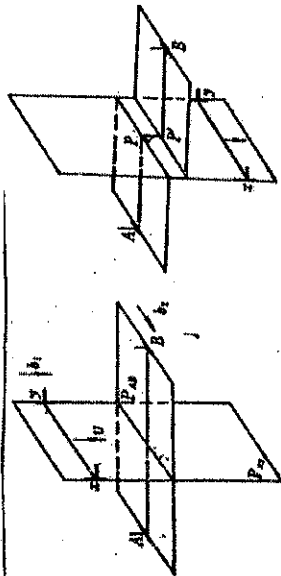


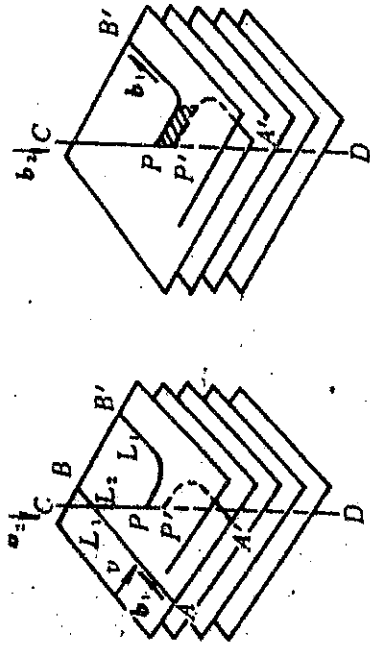
图 6-42 平行刃型位错之间的交互作用

AB, xy两根互相垂直的刃型位错线 $b_1 // b_2$ , 交截后各自产生一小段PP'和QQ'的折线, 它们均位于原来两个滑移面上, 同属螺型性质, 为“扭折”。在运动过程中, 这种折线在线张力的作用下可能被拉长而消失。如图



(3) 两根螺型位错的交截

值得注意的一种, 如图所示



3. 5. 3 位错的交截  
在滑移面上运动的某一位错, 必与穿过此滑移面上的其它位错 (称为“位错林”) 相交截, 该过程即为“位错交截”。

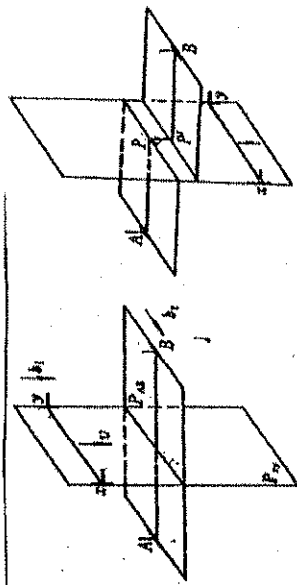
位错相互切割后, 将使位错产生弯折, 生成位错折线, 这种折线有两种:

割阶: 垂直滑移面的折线

扭折: 在滑移面上的折线

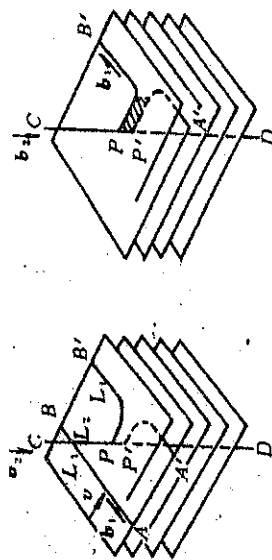
位错的交截---  
(1) 两根互相垂直刃型位错的交截

$b_1 \perp b_2$ , 当xy位错线不动, 柏氏矢量互相垂直的刃型割阶PP', PP'折线位于xy滑移面上, 是可动的, 即随AB沿着b2所指方向移动, 因 $b_2$ 与xy平行, 故xy不产生折线



11与12交截后, 两根螺位错各自产生一小段的刃型割阶。

11上割阶PP', 长度为 $b_2$ , 此割阶只能在PP与 $b_1$ 组成的平面内沿 $b_1$ 所指方向滑移, 与11滑移方向不一致, 不能与11一道运动, 只能通过攀移。但攀移在室温下是困难的, 故它是11此即金属加工硬化中割阶强化



## 位错交截小结

位错交截后产生“扭折”或“割阶”。

“扭折”可以是刃型、亦可是“螺型”，可随位错线一道运动，几乎不产生阻力，且它可因位错线张力而消失。

“割阶”都是刃型位错，有滑移割阶和攀移割阶，割阶不会因位错线张力而消失。

### 2. 位错与空位的交互作用

空位通常被吸引到刃型位错的压缩区，或消失在刃型位错线上，使位错线产生割阶，如右图，空位与位错在一定条件下可互相转化。

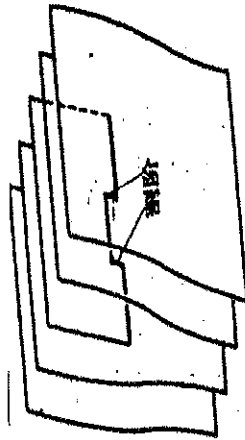


图 6-49 空位被吸引到刃型位错线上产生割阶

### 2. 位错与空位的交互作用---位错在运动过程中产生空位

异号刃型位错交互作用产生一串空位  
两相互垂直的螺型位错经交截后产生刃型割阶，它只能通过攀移跟主位错线一起移动，在割阶后留下一串空位（图6-52）。割阶间的位错线是异号刃型位错，吸引交互后形成位错偶（图6-53）。

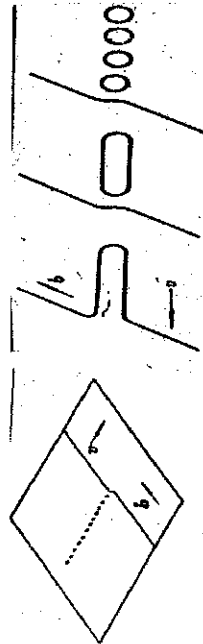


图 6-52 螺型位错拖着一小段割阶共同运动，后面留下一串点缺陷

图 6-53 位错偶形成位错环

## 3. 5. 4 位错与点缺陷之间的交互作用

### 1. 位错与溶质原子的交互作用

点缺陷在晶体中会引起点阵畸变，所产生的应力场可与位错产生弹性的、化学的、电学的、几何的四种交互作用，其中以弹性作用为最重要，下面主要讨论位错与点缺陷弹性交互作用。

固溶体合金晶体中，既有位错又有溶质原子，两应力场发生交互作用，系统应变能变化的

$$W = W_3 - (W_1 + W_2)$$

其中  $W_1$ 、 $W_2$  为位错和溶质原子单独存在时各自应变能， $W_3$  为交互作用后应变能，可得出

$$W = \frac{4}{3} \cdot \frac{1+V}{1-V} \cdot GbR_0^3 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\sin^2 \theta}{r}$$

过饱和空位可以聚集成空位盘，继而可崩塌成刃型位错环，成为“棱柱位错”（图6-50）空位盘转化位错环

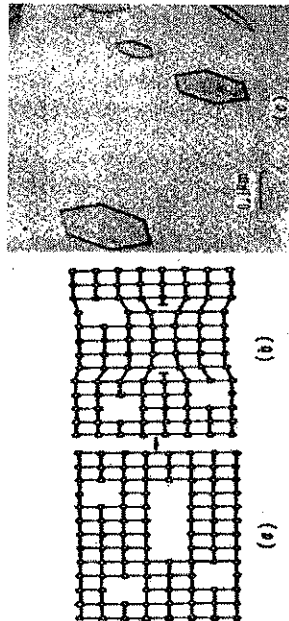


图 6-50 空位盘崩塌成刃型位错环

## 3. 6 位错的塞积和增殖

位错运动过程中除遇到其它位错而发生交截外，还可能遇到晶界、孪晶界、相界等障碍物而产生“塞积”现象。

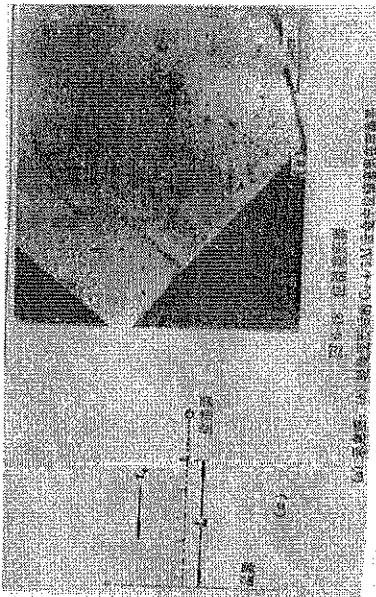


图 6-51 晶界处位错的塞积现象

为使溶质原子与位错位置相对稳定，使总应变能降低，必有  $W < 0$ ，且  $|W|$  越大，交互作用越强。

若  $\varepsilon > 0$ ，表示溶入的溶质原子引起晶格膨胀（溶质原子半径大于溶剂原子半径），为使  $W < 0$ ，必有  $\pi < 0 < 2\pi$ ，即溶质原子位于刃位错下方（膨胀区）。

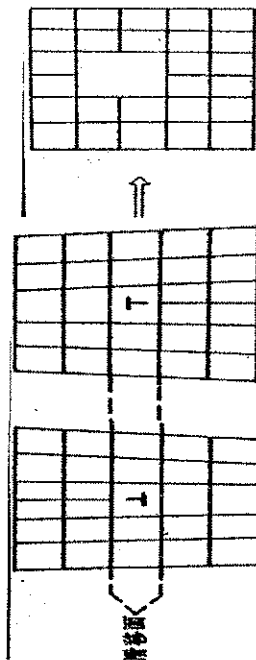
若  $\varepsilon < 0$ ，表示溶质原子溶入后晶格体积收缩，为使  $W < 0$ ，必有  $\pi > 0 > 2\pi$ ，溶质原子位于刃位错上方的受压缩部分。

通常把围绕位错而形成的溶质原子聚集物，称为“科垂耳气团”（Cottrell Atmosphere），这种气团阻碍位错运动，产生强化。

用柯氏气团可解释合金中出现的应变时效和屈服点现象。

课外了解“斯诺克气团”（Snoek Atmosphere）

### 2. 位错与空位的交互作用---位错在运动过程中产生空位



相邻滑移面上异号刃型位错交互后产生空位

下面就位错塞积现象加以讨论。

#### 1) 刃位错间相互斥力

#### 2) 位错塞积群对位错源的反作用力

此力与塞积群中的位错数目成正比。塞积位错达到  $n$  后，外加力与塞积群反作用力相平衡，外力不足以开动位错源，这时近似：

$$n = \frac{k \pi \tau_0 l}{Gb}$$

式中  $\tau_0$  为外加分切应力;  $l$  为位错源距障碍物的距离;  $k = (1 - \nu)$  可见,  $l$  一定时,  $n$  与  $\tau_0$  成正比。经计算, 塞积群中任一一位错距障碍物的距离  $x_i$  ( $n$  很大时) 为:

$$x_i = \frac{Gb \pi}{16 K \pi \tau_0} (i - 1)^2 \frac{Gb \pi}{16 K n \tau_0}$$

$x_i$  表示第  $i$  个位错距障碍物的距离, 若以  $x_i$  的单位, 可见在塞积群中每个位错距障碍物不是等距离排列, 而是成指数关系。

## (2) 位错的萌生与增殖

### 晶体中位错的萌生

1. 液体金属凝固时形成位错  
枝晶生长过程中受温度梯度、浓度梯度、机械振动和杂质影响而产生内应力, 使枝晶发生偏转或弯曲, 点阵错排。

2. 过饱和空位转化成位错

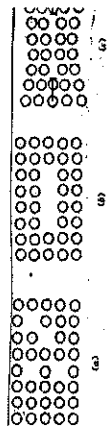


图 6-54 空位聚集形成位错

3. 局部应力集中形成位错  
晶体内部的某些界面和微裂纹附近, 由于应力作用使局部区域发生滑移, 产生位错。

开始  $R \rightarrow \infty$ , 故使位错弯曲的外加应力  $\tau$  很小。当变为半圆形时,  $R = 1/2L$  最小,  $\tau$  最大继续外弯时,  $R$  增大,  $\tau$  减小。

$$\therefore \tau_{\max} = \frac{Gb}{2 \cdot \frac{1}{2} L} = \frac{Gb}{L}$$

只有  $\tau > \tau_{\max}$ , 位错才能不断向外扩张, 源源不断产生位错环, 起到增殖作用。还有一些机制, 如双交滑移增殖机制等。

## (1) 位错塞积

### 3) 障碍物对塞积群的反作用力

该力超过一定值时, 就会把障碍物“冲垮”, 这意味着晶体开始发生变形。

按虚功原理计算该反作用力

按虚功原理, 若塞积群中  $n$  个位错在外应力  $\tau_0$  作用下局部前移了  $dx$ , 外应力做功为  $n\tau_0 \cdot b \cdot dx$ , 障碍物对领先位错反作用力  $\tau b$  所做功为  $\tau b \cdot dx$ 。

平衡时,  $n\tau_0 b \cdot dx = \tau b \cdot dx$

$$\therefore \tau = n\tau_0$$

可见障碍物与领先位错间的作用力是外加分切应力的  $n$  倍, 所以在障碍物处产生很大的应力集中, 这样可能出现三种情况。

- 使相邻晶粒屈服 (即使使相邻晶粒的位错源开动)
- 在障碍物前端萌生微裂纹
- 障碍物不坚硬时, 位错切过

## 晶体中位错的增殖

退火状态金属的位错密度为  $10^6 \sim 10^8 / \text{cm}^2$ 。冷加工状态金属的位错密度为  $10^{10} \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ , 说明位错增殖。引用最多的位错增殖机制, 为 F-R 源机制 (弗兰克-瑞德源), 如图

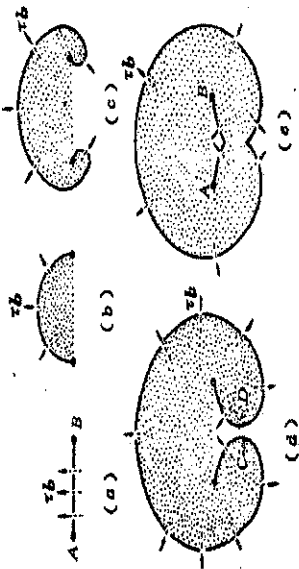


图 6-56 F-R 源的位错增殖机制

AB 位错线段两端固定, 在外加切应力作用下变弯并向外扩张, 当两端弯出来的线段相互靠近时, 由于两者分离左、右螺旋, 抵消并形成一闭合位错环和环内一小段弯曲位错线, 然后继续。

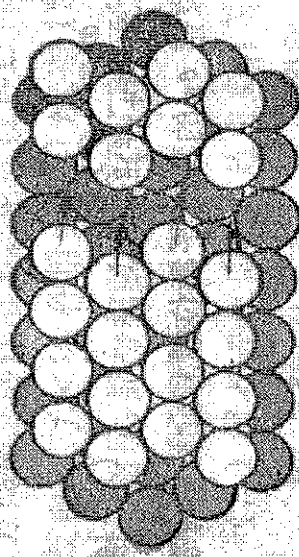
已知使位错线弯曲至曲率半径为  $R$  时所需切应力  $\tau$  为:  $\tau = \frac{Gb}{2R}$

## 3. 7 实际晶体中的位错组态

### 3. 7. 1 实际晶体中位错的柏氏矢量

在简单立方结构中的位错, 其  $b$  总是等于点阵矢量。实际晶体中根据柏氏矢量的不同, 可把位错分为以下几种形式;

- $b$  等于单位点阵矢量的称为“单位位错”。
- $b$  等于单位点阵矢量的整数倍的为“全位错”。
- $b$  不等于单位点阵矢量或其整数倍的为“不全位错”或称“部分位错”。



FCC 全位错原子排列示意图, 图面为 (111) 面

柏氏矢量可用数字及符号表示

对fcc晶体, [110]是原子最密排的晶向, 此晶向相邻两原子在三坐标轴上的投影为 $a/2$ ,  $a/2$ , 0, 故单位位错柏氏矢量:

$$\text{bcc} \quad \vec{b} = \frac{a}{2} [111] \quad |\vec{b}| = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$\text{hcp} \quad \vec{b} = \frac{a}{3} [11\bar{2}0] \quad |\vec{b}| = a$$

柏氏矢量可以相加, 设  $\vec{b}_1 = \frac{a}{2} [110]$ ,  $2\vec{b}_2 = \frac{a}{2} [1\bar{1}0]$ , 其中  $1\vec{b} [100]$ , 则

$$\begin{aligned} \vec{b} &= \vec{b}_1 + \vec{b}_2 \\ &= \frac{a}{2} [100] + \frac{a}{2} [\bar{1}11] \\ &= \frac{a}{2} [111] \end{aligned}$$

本节只讨论面心立方金属中的位错

层错是一种晶体缺陷, 它破坏了晶体排列的周期性, 引起能量升高。产生单位面积层错所需能量为“层错能”。但层错的影响仅表现在次近邻关系, 仅引起很少的点阵畸变, 故层错能相对晶界能 ( $\sim 5 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$ ) 很小 (如表6-3), 层错能愈小, 出现层错的几率愈大。层错的边界即为不全位错。

表6-3 某些金属和合金的层错能

金属	Ni	Al	Cu	Au	Ag	黄铜 (Zn的摩尔分数为)	不锈钢
层错能 $\text{J/cm}^2$	$4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$

特征: (1)  $\vec{b} = \frac{a}{6} [1\bar{2}1]$   $|\vec{b}| = \frac{\sqrt{6}}{6} a$

(2)  $\vec{b} \parallel [111]$  且垂直于位错线, 为纯刃型, 也可为纯螺型或混合型

(3) 可滑移, 不能攀移, 即可在具有堆垛层错的  $\{111\}$  面上滑移, 引起层错面的扩散或收缩, 但不能离开层错面。

### 3. 7. 2 层错

前面已讨论fcc结构晶体, 密排面堆垛顺序为ABCABC.....以“ $\Delta$ ”表示AB, BC, CA.....次序, 用“ $\nabla$ ”表示相反次序, 即BA, CB, AC....., 则fcc的正常堆垛顺序为 $\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$ , hcp为 $\Delta\nabla\Delta\nabla\Delta\nabla\Delta\nabla$ .....若在fcc中抽走一层C, 则ABCAB $\nabla$ ABCABC

$$\Delta\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$$

插入一层A, 则ABCAB $\nabla$ A $\nabla$ ABCABC

$$\Delta\Delta\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$$

即在“ $\nabla$ ”处堆垛顺序发生局部错乱, 出现堆垛层错, 前者为抽止型层错, 后者为插入型层错, 可见fcc晶体中的层错可看成是嵌入了薄层密排六方结构。

### 3. 7. 3 不全位错

层错区与完整晶体的交界处, 为“不全位错”

1. 肖克莱 (Shockley) 不全位错如图, 为fcc晶体的  $(\bar{1}01)$  面, 使A层以上原子相对于C层作滑移, 使A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C $\rightarrow$ A $\rightarrow$ B, 此时滑移是不均匀的, 即滑移中止在晶体内部, 这样就在局部地区形成层错。其与完整晶体的交界区域即为Shockley不全位错。

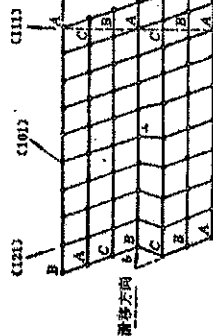


图 6-62 面心立方晶体中的肖克莱不全位错面  $(\bar{1}01)$  与位错线垂直, 层错在全位错左侧, 小黑点和圆圈代表处于不同  $(\bar{1}01)$  面上的原子的投影

### 2. 弗兰克 (Frank) 不全位错

在fcc晶体中插入或抽走一层  $(111)$  面, 就会形成堆垛层错。若插入或抽走的只是一部分, 层错与完整晶体边界即所谓“Frank位错”。如图6-60, 为插入型弗兰克不全位错 (叫正弗兰克不全位错), 抽出型如图6-61 (叫负弗兰克不全位错)。

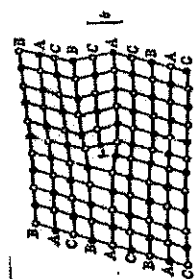


图 6-63 正弗兰克不全位错

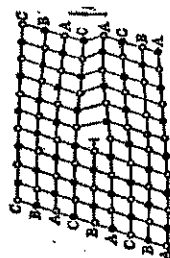
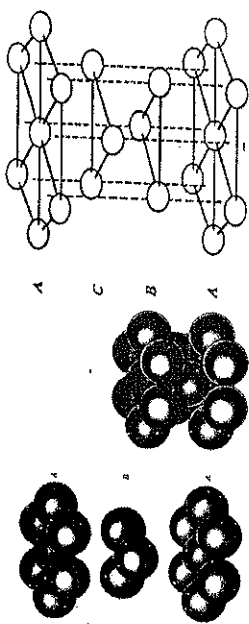


图 6-64 负弗兰克不全位错



HCP 堆垛

FCC 堆垛

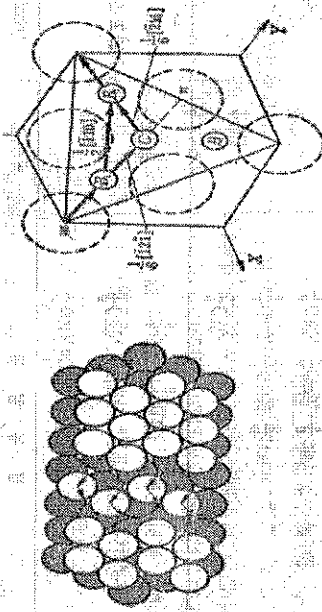


图 11-11 面心立方晶体中堆垛层错不全位错 (a) 不全位错左侧为堆垛层错区, (b) 不全位错右侧为堆垛层错区 (a) 不全位错 (111) 面

正弗兰克位错可由填隙原子聚集形成圆盘而形成  
负弗兰克位错可由空位盘崩塌而形成。

特征: 1)  $\vec{b} = \frac{a}{3} [111]$ ,  $|\vec{b}| = \frac{\sqrt{3}}{3} a$  与层错面和位错线垂直, 故是纯刃型

2) 只能攀移, 而攀移必须借助原子的扩散, 故运动困难, 称为固定位错。  
不全位错的柏氏矢量亦可可通过柏氏回路的方法确定, 但回路的起点应选择在层错面上。



### 3. 7. 4 位错反应与扩展位错

#### 1. 位错反应

位错除相互作用外，还可能发生分解或合成，即位错反应。位错反应有两个条件。

1) 几何条件：反应前各位错柏氏矢量的和应等于反应后各 $\vec{b}$ 之和

$$\text{即 } \sum \vec{b}_{\text{前}} = \sum \vec{b}_{\text{后}}$$

2) 能量条件：能量降低的过程

$$\therefore E_{\text{前}} > E_{\text{后}}$$

$$\therefore \sum b_{\text{前}}^2 > \sum b_{\text{后}}^2$$

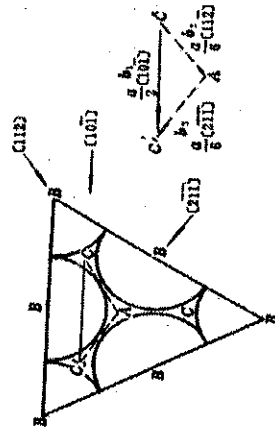
1953年汤普森 (N. Thompson) 引入参考四面体和一套标记来描述fcc金属中位错反应，如图6-62。将四面体以 $\Delta ABC$ 为底展开，各个线段的点阵矢量，即为汤普森记号，它把fcc金属中重要滑移面、滑移方向、柏氏矢量简单地表示出来。

## 2. 扩展位错

一个全位错分解为两个肖克莱不全位错，中间夹着一片层错，它们组合在一起，叫“扩展位错”。

$$b_1 = b_2 + b_3 \text{ 层错。}$$

如图，设想fcc晶体中的位错线在切应力作用下，沿着 $(111)$   $[1, 0, -1]$ 滑移系在B层与C层之间滑移，原子由C移至C'有两种途径。



一是由C直接移至C' (即全位错的移动)，需提供较高能量。另是先从C经一低能谷至A，再滑至C'位置 (相当于肖克莱不全位错的滑移)，后者平坦，易进行，但两者效果相同。这个过程可表示为：

### 汤普森 (N. Thompson) 四面体

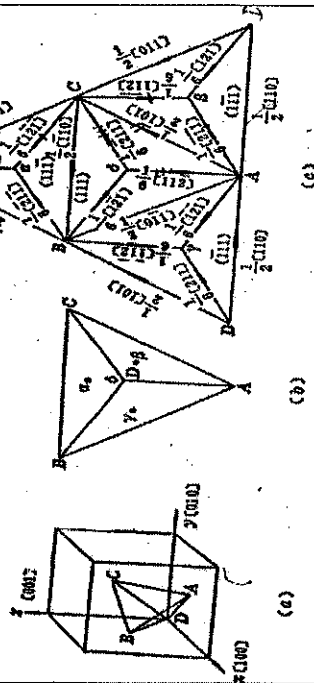


图 6-70 汤普森四面体及汤普森记号  
(a) 面心立方晶体中滑移系统所在四面体，(b) 汤普森四面体，(c) 汤普森四面体

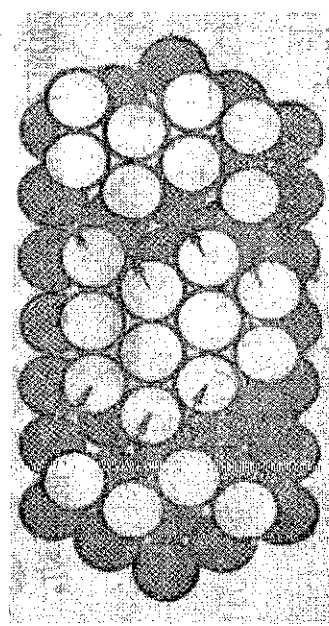


图 11-10 (111)面上 $\frac{a}{2}[110]$ 全位错分解为 $\frac{a}{6}[211]$ 和 $\frac{a}{6}[121]$ 两个不全位错并引入层错

$$b_1 = b_2 + b_3 \text{ 层错}$$

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[112] + \frac{a}{6}[211]$$

$b_2$ 和 $b_3$ 是两个同符号的位错分量，它们之间互相排斥，存在一个斥力F，但层错区具有表面能。增加单位面积积的层错所增加的表面积，可看作作表面张力。它使层错区变窄，平衡时两者相等。

平衡时：

$$F = \frac{G(\bar{b}_2 \cdot \bar{b}_3)}{2\pi d}$$

$$\therefore d = \frac{G(\bar{b}_2 \cdot \bar{b}_3)}{2\pi r} \quad (r \text{ 为层错能})$$

图中四面体的六个棱AB、DC.....为全位错的柏氏矢量 $\langle 110 \rangle$

aa, bb.....为肖克莱不全位错 $\langle 111 \rangle$

AD, DE.....为肖克莱不全位错 $\langle 112 \rangle$

(a) =  $(111)$  (b) =  $(1\bar{1}1)$  (c) =  $(1\bar{1}\bar{1})$

(d) =  $(111)$  为fcc中四个可能滑移面。

如：DA  $\rightarrow$  Dr + rA

即

几何条件：右边两个不全位错的b在x, y, z轴上分量代数和等于左边全位错b。

$$\Delta E = \frac{a}{2}(b_2^2 + b_3^2 - b_1^2) = -\frac{Ga^2}{12} < 0$$

能量条件：

$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[121]$$

故反应能进行

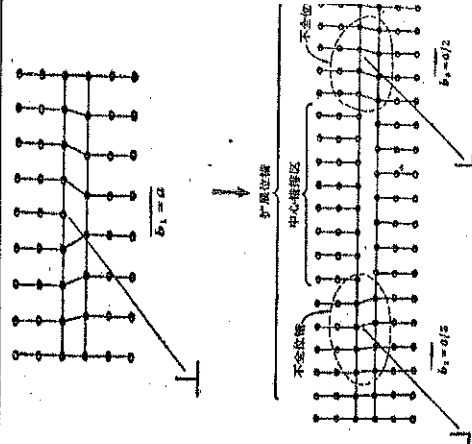


图 6-65 由一个全位错分解成扩展位错

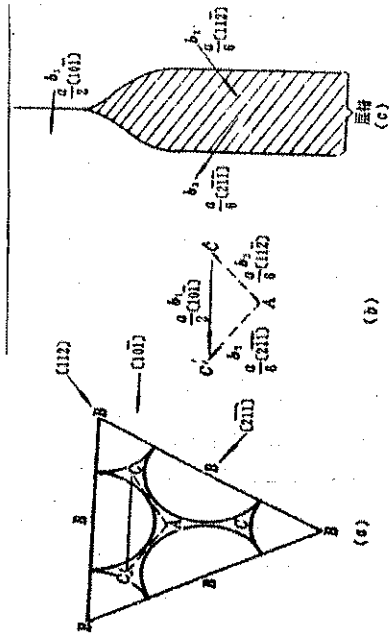


图 6-63 面心立方晶体中的扩展位错

※  $b_2$  与  $b_3$  必定成  $60^\circ$ ，设全位错与其  $b$  夹角为  $\theta$ ，则两个不全位错夹角分别为  $\theta - \pi/6$  及  $\theta + \pi/6$ ， $\theta$  是任意的。二不全位错有刃型和螺型部分，分解后刃错与刃错作用，螺错与螺错作用，则作用力

$$F = \frac{Gb^2}{2\pi d} \cos(\theta + \frac{\pi}{6}) \cdot \cos(\theta - \frac{\pi}{6}) \quad (\text{螺错部分})$$

$$+ \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)d} \cdot \sin(\theta + \frac{\pi}{6}) \cdot \sin(\theta - \frac{\pi}{6}) \quad (\text{刃错部分})$$

这样可近似可得  $d \approx \frac{Ga^2}{24\pi r}$

#### 4. 铃木气团

溶质原子与扩展位错之间会发生化学交互作用，产生铃木气团。铃木秀次指出，由于扩展位错的层错区具有与周围基体不同的晶体结构（如 fcc 中层错区属 hcp），为保持热力学平衡，溶质原子在层错区浓度与在基体中浓度不同，有溶质原子偏聚于层错区，减小表面能，使层错区宽度  $d$  增大，不易于束集，难于交滑移，从而提高了层错区的强度，这种由化学交互作用而产生的溶质原子在层错区偏聚，构成了“铃木气团”。

与科垂耳气团比较：

- 1) 铃木气团与温度无关
- 2) 铃木气团与位错类型无关

随后，Cottrell 指出，层错能不变时， $C1$ 、 $C2$  又各自解为扩展位错，如图 6-69 所示。

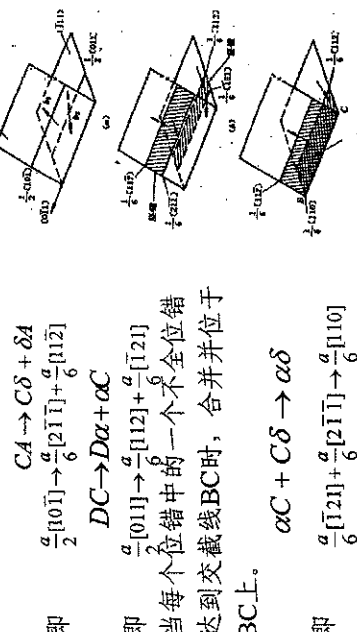


图 6-69 Lomer-Cottrell 位错的形成过程

### 3. 位错的束集

肖克莱不全位错只能滑移，不能脱离层错面攀移，故扩展位错亦如此。

$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$  的螺位错能交滑移，但当其分解为肖克莱不全位错时，都不是纯螺型，不能交滑移，要交滑移，必先收缩成螺型全位错，此即束集 (Constriction)。

束集必对抗两个不全位错间斥力作功，故层错区愈宽，愈不易束集，愈难于交滑移。

如 Al 中易于看到交滑移

### 5. Lomer-Cottrell 位错

这是 fcc 晶体中一种很重要的位错反应

Lomer 首先讨论 fcc 晶体中位错反应过程，在汤普森四面体中，如图 6-68， $C1$ 、 $C2$  分别代表处于  $\{111\}$  面平行于 BC 的位错线，

$$\vec{b}_1 = CA = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$$

$$\vec{b}_2 = DC = \frac{a}{2}[011]$$

两位错滑移合并后成为  $C3$

$$DC + CA \rightarrow DA$$

$$\text{即 } \frac{a}{2}[011] + \frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{2}[110]$$

图 6-68 Lomer 反应

此即 Lomer 反应， $b_3 \perp C3$ ，故  $C3$  为纯刃型位错，但  $b_3$  与  $C3$  构成平面为  $(001)$ ，故  $C3$  为一固定位错。

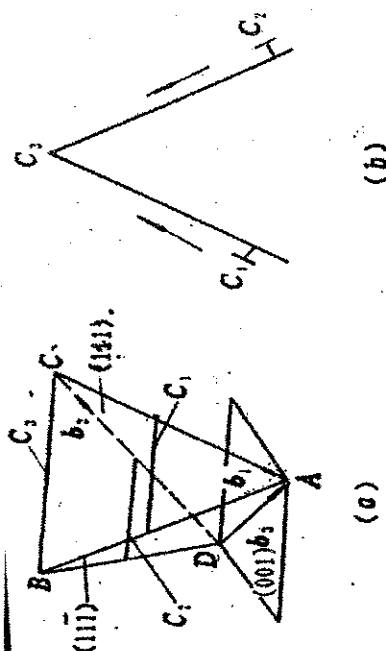
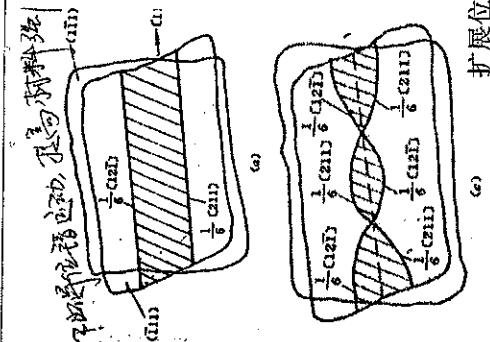
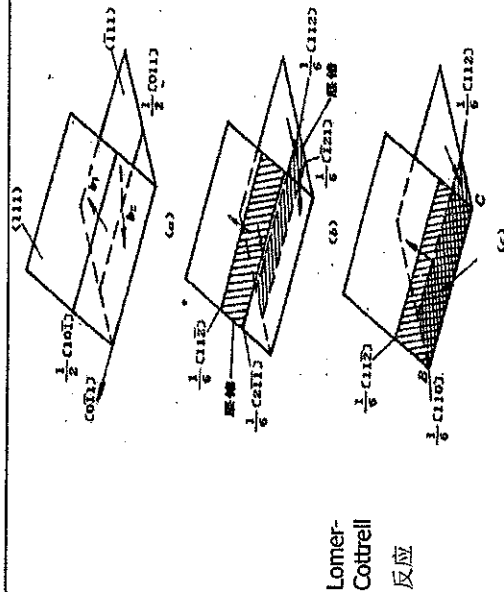
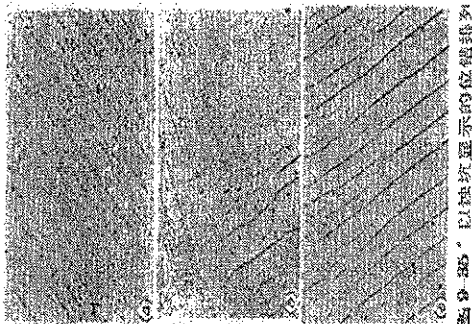
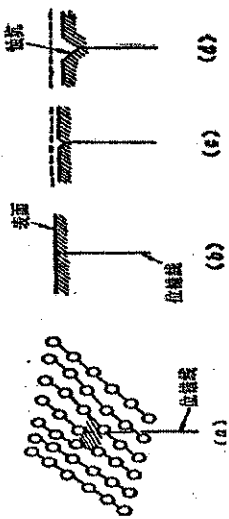


图 6-68 Lomer 反应

新位错为 BC， $b_3$  为  $\frac{a}{6}[110]$ ，滑移面为  $(001)$ ，该位错线是不可滑动的，牵制了三个不全位错和两片层错，这样形成于两个  $\{111\}$  面之间的面角上，由三个不全位错和两片层错所构成的组态，为“Lomer-Cottrell 位错”（面角位错）。它对 fcc 金属加工硬化起重要作用，其中  $[110]$  位错又叫“压杆位错”。

### 3. 7. 5 位错的观测

位错周围有点阵畸变, 能量高, 在相应化学浸蚀时出现浸蚀坑, 原理如图6-70。



3-35 以地址顯示的位體系列



图 6-77 透射电镜观察到的位错网络

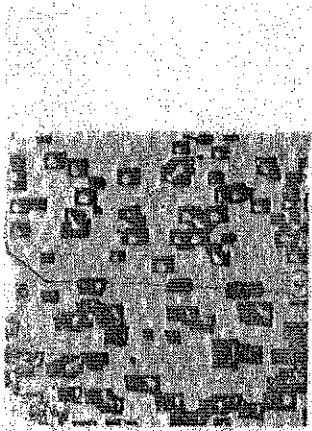
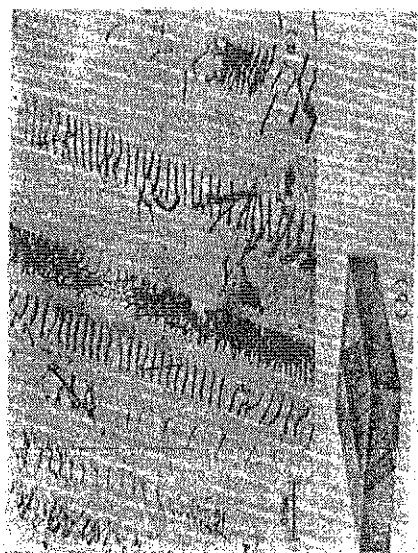


图 4-73 在位错线附近形成位错环的示意图

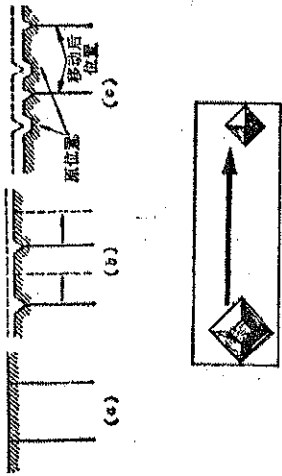
在立方晶系中， $\{111\}$ 面上蚀坑呈三角形， $\{100\}$ 面上呈正方形。

## 2. 透射电镜法

由于位错附近的点阵畸变，使透射电子束发生弯曲，那一束下错于位错附近的衍射，从而造成18-8不锈钢网络的减光。



6-76 18Cr-8Ni不锈钢中多组平行位错的串接图形



(2)

图 6-74 用蚀坑法观察位错的移动

(a) 位错的最初位置, (b) 在最初位置形成位错, 再加一应力使之移动; (c) 在位错到达的位置形成尖晶位错, 而原来的位错变为平晶; (d) 位错线下直接观察到位错移动

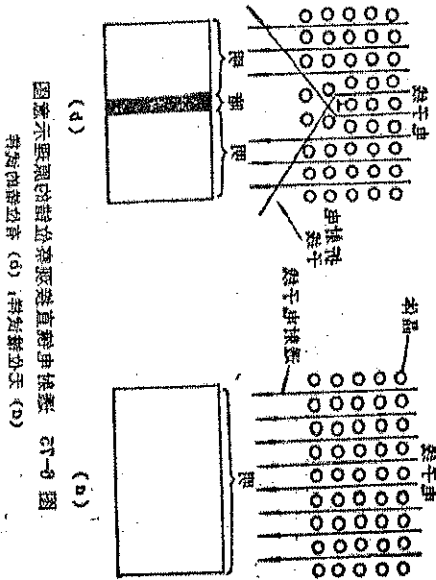


圖 1-29 直接電阻加熱裝置的示意圖

第四讲 晶态固体中的扩散

- 一、扩散的宏观规律
- 二、扩散的微观机制
- 三、扩散系数
- 四、扩散的热力学分析
- 五、反应扩散

## 一、扩散的宏观规律

扩散：当外界提供能量时，固体金属中原子或分子偏离平衡位置的周期性振动，作或长或短距离的跃迁的现象。

## 稳态扩散下的菲克第一定律推导

沿一个方向只有1/2的几率

则单位时间内两者的差值即扩散原子净流量

$$\begin{aligned} J &= (1/2) f (n_1 - n_2) \\ &= (1/2) f C_1 dx - (1/2) f C_2 dx \\ &= f (C_2 - C_1) dx / 2 \end{aligned}$$

令  $D = (1/2) (dx)^2 / \tau$ ，则

$$J = -D (dx)^2 / \tau (dc/dx)$$

$$J = -D (dc/dx)$$

## 3. 菲克第二定律：解决溶质浓度随时间变化的情况，即 $dc/dt \neq 0$



图 10-4 菲克第二定律的推导

两个相距  $dx$  垂直  $x$  轴的平面组成的微体积， $J_1$ 、 $J_2$  为进入、流出两平面间的扩散通量，扩散中浓度变化，则单元体积中溶质积累速率

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{菲克第二定律})$$

## 稳态扩散下的菲克第一定律推导

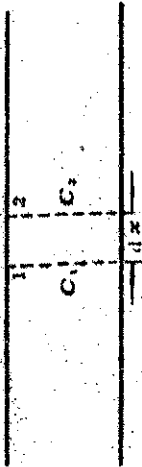


图 10-1 菲克第一定律的推导

$x$  轴上两单位面积1和2，间距  $dx$ ，面上原子浓度为  $C_1$ 、 $C_2$

则平面1到平面2上原子数  $n_1 = C_1 dx$

平面2到平面1上原子数  $n_2 = C_2 dx$

若原子平均跳动频率  $f$ ， $dt$  时间内跳离平面1的原子数为  $n_1 f dt$ ，跳离平面2的原子数为  $n_2 f dt$ ，

## 稳态扩散下的菲克第一定律的应用——扩散系数的测定：

碳原子从内壁渗入，外壁渗出达到平衡时，则为稳态扩散单位面积中碳流量：

$$J = q / (At) = q / (2\pi r L t)$$

A：圆筒总面积， $r$  及  $L$ ：圆筒半径及长度， $q$ ：通过圆筒的碳量

$$J = q / (At) = q / (2\pi r L t) = -D (dc/dx)$$

$$= -D (dc/dr)$$

$$\text{即 } -D = [q / (2\pi r L t)] \times 1 / (dc/dr)$$

$$= [q (d \ln r) / (2\pi L t)] (dc/dr)$$

$q$  可通过炉内脱碳气体的增碳求得，再通过剥层法测出不同  $r$  处的碳含量，作出  $C - \ln r$  曲线可求得  $D$ 。

第一定律可用于处理扩散中浓度不因时间变化的问题，如有些气体在金属中的扩散。

## 菲克第二定律的推导

(菲克第一定律)

一个面注入的溶质与在这一段距离内溶质浓度变化引起的扩散通量之和)

若  $D$  不随浓度变化，则

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

故

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

## 4. 菲克第二定律的解：很复杂，只给出两个较简单但常见问题的解

a. 无限大物体中的扩散

设：1) 两根无限长 A、B 合金棒，各截面浓度均匀，浓度  $C_2 > C_1$

2) 两合金棒对焊，扩散方向为  $x$  方向

3) 合金棒无限长，棒的两端浓度不受扩散影响

4) 扩散系数  $D$  是与浓度无关的常数

根据上述条件可写出初始条件及边界条件

初始条件： $t=0$  时， $x>0$  则  $C=C_1$ ， $x<0$ ， $C=C_2$

边界条件： $t \geq 0$  时， $x=\infty$ ， $C=C_1$ ， $x=-\infty$ ， $C=C_2$

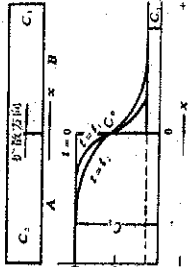


图 10-5 扩散及其浓度分布

令  $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0}{\sqrt{4Dt}}$ , 代入  $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0}{\sqrt{4Dt}}$ , 即

则菲克第二定律为  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ , 即

令  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_0}{\sqrt{4Dt}}$ , 代入式 (1) 则有

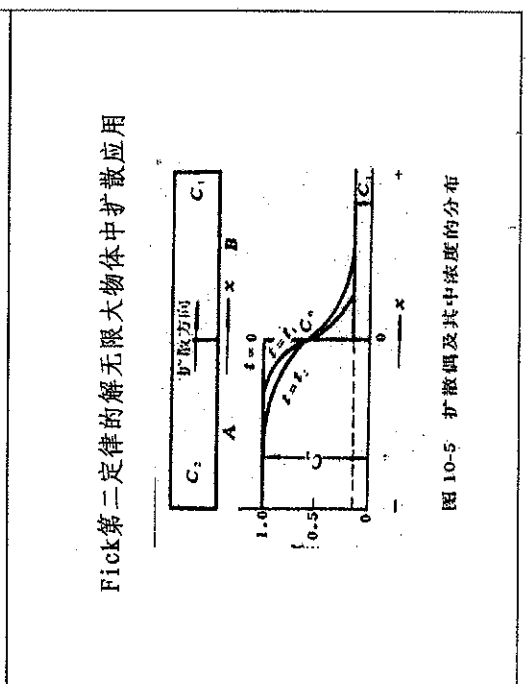
(2)

Fick 第二定律的解

高斯误差函数

表 10-1  $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  与  $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  的对应值

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0.0	0.0000	0.7	0.5778	1.4	0.9332
0.1	0.1125	0.8	0.7421	1.5	0.9661
0.2	0.2227	0.9	0.7969	1.6	0.9763
0.3	0.3285	1.0	0.8247	1.7	0.9838
0.4	0.4284	1.1	0.8802	1.8	0.9891
0.5	0.5205	1.2	0.9103	1.9	0.9928
0.6	0.6039	1.3	0.9340	2.0	0.9953



若  $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0}{\sqrt{4Dt}}$ , 代入 (2) 左边化简有

而积分有

令  $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ , 式 (3) 为

由高斯误差积分:  $\int_0^\infty \exp(-\beta^2) d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

应用初始条件  $t=0$  时  $x>0$ ,  $C=C_1$

$x<0$ ,  $C=C_2$

Fick 第二定律的解

Fick 第二定律的解无限大物体中扩散应用

根据不同条件, 无限大物体中扩散有不同情况

(1) B 金属棒初始浓度  $C_1=0$ ,

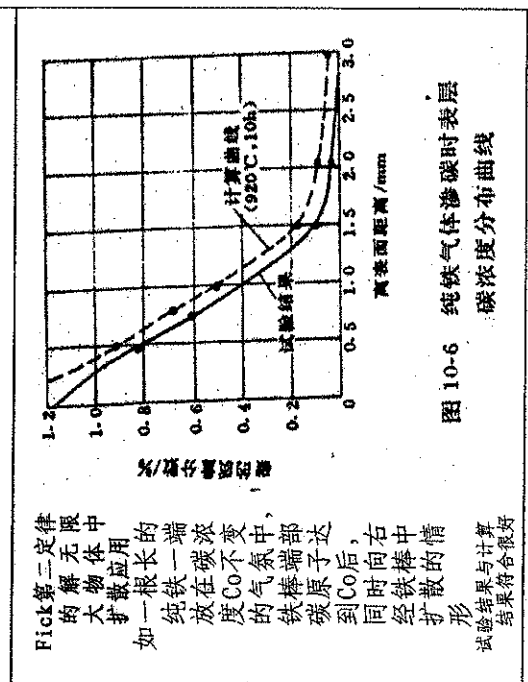
则  $C = (C_2/2) [1 - \text{erf}(x/(4Dt)^{1/2})]$

(2) 求扩散偶焊接面处溶质浓度  $C_0$ .

根据  $x=0$  时,  $\beta=0$ ,  $\text{erf}(\beta)=0$ ,

则  $C_0 = (C_1 + C_2)/2$ ,

若 B 棒初始浓度  $C_1=0$ , 则  $C_0 = C_2/2$ , 保持



从式 (4) 求得

则可求得

将 (5) 和 (6) 代入 (4) 有

上式即为扩散偶经过时间  $t$  扩散之后, 溶质浓度沿  $x$  方向的分布公式, 其中  $\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$  为高斯误差函数, 可用表查出:

Fick 第二定律的解

Fick 第二定律的解——半无限大物体中的扩散

b: 半无限大物体中的扩散,  $x$  近似  $\infty$

这种情况相当于无限大情况下半边的扩散情况, 按图 10-5 右边求解

初始条件:  $t=0$  时,  $x \geq 0$ ,  $C=0$

边界条件:  $t>0$  时,  $x=0$ ,  $C=C_0$ ,  $x=\infty$ ,  $C=0$

可解得方程的解  $C=C_0 [1 - \text{erf}(x/(4Dt)^{1/2})]$

二、扩散的微观机制

扩散机制: 均匀固溶体中间隙机制和空位机制最主要。

1. 间隙机制

间隙固溶体中, 小尺寸溶质原子 C、N、H、B、O, 间隙至间隙扩散

间隙原子跃迁, 从一个间隙到另一个间隙需克服势垒

### 扩散机制——间隙机制

$\Delta G = G_2 - G_1$ , 则原子跃迁几率,  $P = e^{-\Delta G/RT}$ , 代入  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E - T\Delta S$ ,  $\Delta E$ : 扩散激活能, 原子跃迁几率  $P = e^{-(\Delta S/k - \Delta E/RT)}$ , 则单位时间内每个原子跃迁频率  $f = P \cdot Z \cdot \nu$   $Z$  为配位数,  $\nu$  为振动频率, 故  $f = Z \cdot \nu \cdot e^{-(\Delta S/k - \Delta E/RT)}$  在推导菲克第一定律时, 令  $D = \frac{f \cdot a^2}{2}$ , 代入  $f$ , 则

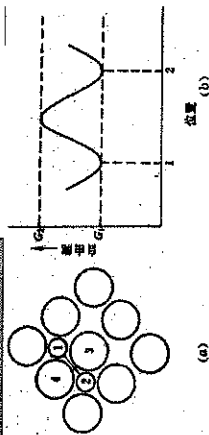


图 10-11 间隙原子跃迁时所需能量示意图

空位扩散机制——4. 其它机制: 环行换位机制, 挤列机制等。铜不同扩散机制下所需能量

表 10-3 铜扩散激活能计算值和实验值的比较

扩散机制	焓变 $\Delta H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	熵变 $\Delta S$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	扩散激活能 $Q$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
间隙式扩散机制	—	1095	1095
间隙式换位机制	—	330	330
空位机制	126.5 87.3 96.4	96.4 57.8 96.4	221 14 193
柯肯达尔机制	873	48.1	921
—	681.4	19.3	699
实验值	—	—	561 183

### 互扩散——柯肯达尔效应

柯肯达尔最先发现互扩散, 在  $\alpha$  黄铜—铜扩散偶中, 用粗丝作为标志, 785℃下保温不同时间后, 粗丝向黄铜内移动, 移动量与保温时间的平方根成正比。

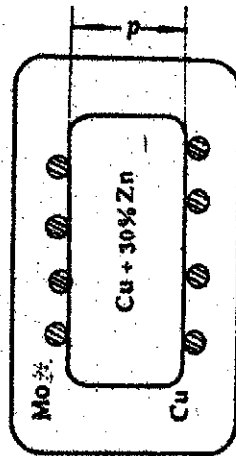


图 10-7 柯肯达尔实验

### 空位扩散机制——2. 空位机制

置换式固体中, 依靠溶质原子与空位交换位置进行扩散

同样的推导可有  $D = D_0 e^{-(\Delta E_v + \Delta E)/RT}$

$\Delta E_v$  为形成空位能,  $\Delta E$  为原子跃迁激活能

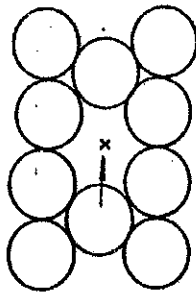


图 10-13 空位扩散机制

### 三、扩散系数

自扩散态金属中, 溶剂原子偏离平衡位置, 发生迁移的现象

- 1: 扩散系数与扩散激活能
  - 2: 扩散系数的确定
- 扩散系数的确定主要有示踪原子扩散法、化学扩散法、弛豫法及核方法。

1) 稳态扩散过程中的扩散系数

2) 非稳态扩散过程中的扩散系数

(1) 自扩散系数

(2) 恒量扩散系数

(3) 非恒量扩散系数

### 互扩散——柯肯达尔效应

若  $D_{Cu} = D_{Zn}$ , Zn 向 Cu 中的扩散与 Cu 向  $\alpha$  黄铜中扩散原子数相等, 则原子尺寸大于铜原子尺寸, 扩散后造成点阵常数变化使粗丝移动量, 只相当于实验值的 1/10, 故点阵常数变化不是引起粗丝移动的唯一原因, 即铜扩散系数  $D_{Cu}$  不可能与  $D_{Zn}$  相等, 只能是  $D_{Cu} > D_{Zn}$ 。

进一步研究发现, Cu—黄铜分界面黄铜侧出现宏观疏松孔, 这是由于扩散中黄铜中 Zn 向铜中扩散量大于 Cu 原子从铜向黄铜中扩散量, 黄铜中空位数多, 超过平衡浓度, 空位部分聚集形成疏松, 这说明在置换式固体中扩散的主要机制是空位扩散。

Cu—Au, Cu—Ni, Cu—Sn, Ni—Au, Ag—Cu, Ag—Zn 中均有此现象。

### 空位扩散机制——3. 交换机制

相邻两原子交换位置而实现 F10-14: 扩散的交换机制

会引起交换原子附近晶格强烈畸变, 要求扩散激活能很大

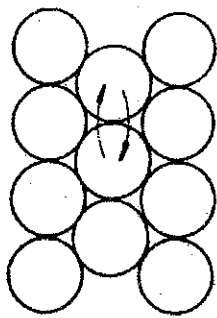


图 10-14 扩散的交换机制

### 3. 本征扩散系数与互扩散系数

1) 互扩散——柯肯达尔效应

置换式固体中, 溶质、溶剂原子大小相近, 具有相近的迁移率, 在扩散中, 溶质、溶剂原子同时扩散的现象。

### 4. 影响扩散的因素

1). 温度

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

$$\ln D = \ln D_0 - (Q/RT)$$

如图扩散系数与  $1/T$  的半对数坐标

标 图中斜率  $\lg \alpha = Q/R$

温度升高, 扩散原子获得能量越势垒几率增大且空位浓度增大, 有利扩散, 对固体中扩散型相变、晶粒长大, 化学热处理有重要影响。

工业渗碳: 1027℃比 927℃时,  $D$  增加三倍, 即渗碳速度加快三倍

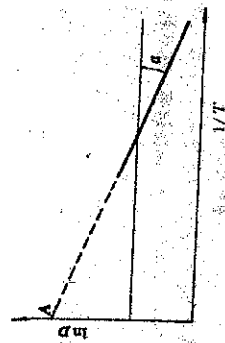


图 10-15 在半对数坐标系上扩散系数的温度的线性关系

#### 4、影响扩散的因素——2). 晶体缺陷

短路扩散: 原子沿点、线、面缺陷扩散速率比沿晶内体扩散速率大, 沿面缺陷的扩散(界面、晶界): 原子规则排列受破坏, 产生畸变, 能量高, 所需扩散激活能低

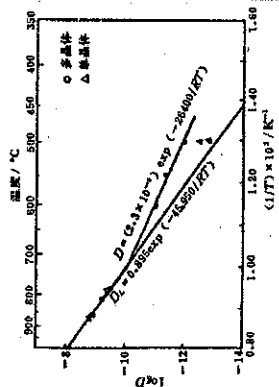


图 10-18 单晶和多晶的扩散系数与  $1/T$  的关系  
( $D$  的单位为  $\text{cm}^2/\text{s}$ )

#### 4、影响扩散的因素——3). 晶体结构的影响

- 同素异晶转变的金属中,  $D$  随晶体结构改变,  $910^\circ\text{C}$ ,  $D_{\alpha\text{-Fe}/D_{\gamma\text{-Fe}}}=280$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  致密度低, 且易形成空位。
- 晶体各向异性使  $D$  有各向异性。  
 钕扩散的各向异性, 菱方系  $\text{Bi}$  沿  $C$  轴的自扩散为垂直  $C$  轴方向的  $1/106$   
 六方系的  $\text{Zn}$ : 平行底面的自扩散系数大于垂直底面的, 因底面原子排列紧密, 穿过底面困难。

#### 4、影响扩散的因素——6). 扩散元素浓度

溶质扩散系数随浓度增加而增大  
 相图成分与扩散系数的关系, 溶质元素使合金熔点降低,  $D$  增加, 反之,  $D$  降低

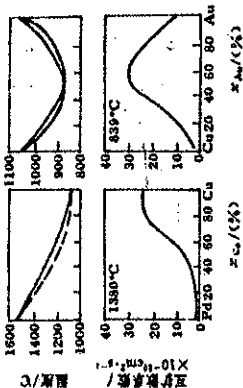


图 10-23 无限固溶体相图以及互扩散系数与成分的关系

#### 4、影响扩散的因素——2). 晶体缺陷

低温下明显, 高温下空位浓度多, 晶界扩散被晶内扩散掩盖  
 晶粒尺寸小, 晶界多,  $D$  明显增加

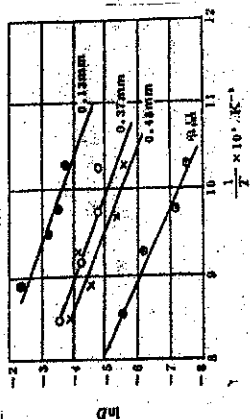
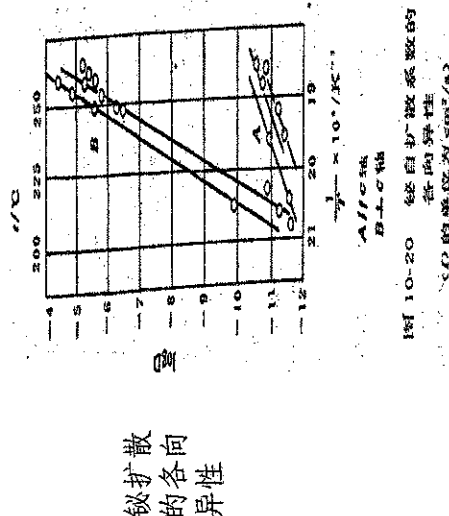


图 10-19 锌在不同晶粒大小黄铜中的扩散系数  
( $D$  的单位为  $\text{cm}^2/\text{s}$ )



钕扩散的各向异性

#### 4、影响扩散的因素——

##### 7). 第三元素(或杂质)影响复杂

- 如碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中扩散系数跟合金元素种类和力有关
- 形成碳化物元素, 如  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$  等, 降低碳的扩散系数
  - 形成不稳定碳化物, 如  $\text{Mn}$ , 对碳的扩散影响不大
  - 不形成碳化物元素, 影响不一, 如  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  可提高  $\text{C}$  的扩散, 而  $\text{Si}$  则降低碳的扩散。

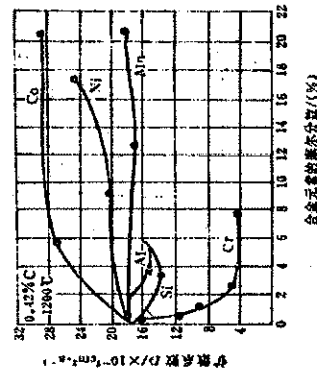


图 10-21 合金元素对碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的扩散系数的影响

#### 4、影响扩散的因素——

4). 固溶体类型: 间隙原子扩散激活能小于置换式原子扩散激活能, 缺位式固溶体中缺位数多, 扩散易进行。

5). 扩散元素性质: 扩散原子与溶剂金属差别越大, 扩散系数越大, 差别指原子半径、熔点、固溶度等

表 10-4 某些元素在银中的扩散系数

元素	Ag	Au	Cd	h	Sn	Sb
1000K 时的 $D/10^{-16}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1.1	2.8	4.1	6.6	7.6	8.6
固溶体类型表示	1.00	1.00	0.42	0.19	0.12	0.05
扩散系数 $D$ (cm²/s)	0.14	0.144	0.122	0.1569	0.1382	0.1116

#### 四、扩散的热力学分析

##### 1. 扩散驱动力

浓度梯度有关的扩散: 顺扩散 (高浓度→低浓度), 逆扩散 (低浓度→高浓度)

热力学: 决定组元扩散流向的是化学位

浓度梯度与化学位梯度一致, 顺扩散, 成分趋于均匀, 如铸锭均匀化

浓度梯度与化学位梯度不一致, 逆扩散, 成分区域性不均匀, 如共析分解

$i, j$  两组元系统, 组元的体积浓度为  $C_i, n_i$  为组元  $i$  的摩尔数,  $M$ : 组元  $i$  的摩尔质量

则  $C_i = \frac{n_i}{n_j + n_i}$ , 则

等温等压下  $i$  组元化学位

$G$ : 系统自由能,  $n_i$  为除  $i$  组元外  $j$  组元的摩尔数



代入  $\frac{\partial C}{\partial x}$ ，则  $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ ，对距离  $x$  取偏导，则  $\frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ ，即  $\frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ ，可见与第一定律  $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$  比较，有  $\frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ ，即  $J$  与  $\frac{\partial C}{\partial x}$  方向相反，顺扩散

(1)  $\frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  即  $J$  与  $\frac{\partial C}{\partial x}$  方向相反，顺扩散

(2)  $\frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  即  $J$  与  $\frac{\partial C}{\partial x}$  方向相同，逆扩散

扩散驱动力

## 扩散途径：晶体点阵中的扩散途径

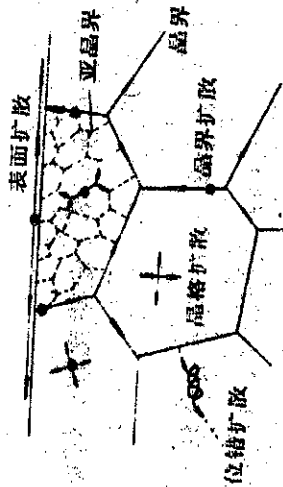


图 10-10 晶体点阵中的各种扩散途径

## 2. 反应扩散速率

决定于原子在化合物层中扩散速度  $V_D$  及界面发展成化合物的反应速度  $V_R$

受速度慢因素控制，控制因素可转化

$V_R < V_D$ ，化合物层厚度  $x = Kt$ ，通常化合物层厚度薄时出现， $K$  常数， $t$  时间

$V_D < V_R$ ，通常是在化合物层厚度较厚时，浓度梯度减小扩散减慢，此时呈抛物线关系， $x^2 = K' t$

## 2. 热力学原因引起的上坡扩散

下图为非均匀系自由能-成分曲线

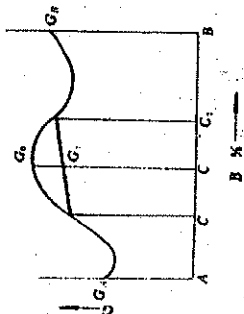
凹曲线段为顺扩散



凸曲线段 (C1-C2间)



C1、C2两相平均自由能  $G_1$  低于均一相C的自由能  $G_0$ ，故成分C合金分解为两个成分不同部分，自由能降低。



## 3. 其它因素引起的上坡扩散

### 1) 弹性应力引起的逆扩散

弯曲固体，上部受拉点阵常数增大，大原子移至受拉区，下部受压点阵常数变小，小原子移向受压区，出现逆扩散。

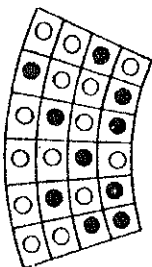


图 10-9 在弯曲应力作用下  $T$  的发生上坡扩散

### 2) 晶体缺陷造成逆扩散

如晶界能量高，吸附异类原子能量可降低，使晶界溶质原子富集发生逆扩散及刃型位错应力场下溶质原子被吸引到位错周围形成Cottrell气团。

## 1. 反应扩散：渗入元素

浓度超过溶解度，发生化学反应面，形成新相的扩散可参照相图分析，如Fe-N相图分析，纯铁520°C 渗氮

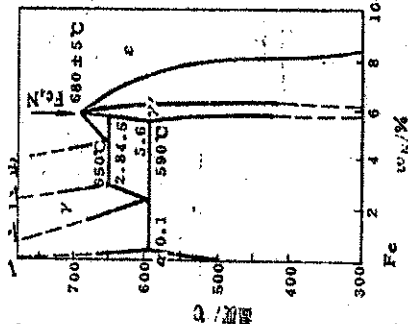


图 10-25 Fe-N 相图

## 七、扩散问题的实例

### 1. 铸锭均匀化

铸锭中枝晶偏析，高温均匀化，溶质原子成分可近似为正弦波均匀化后浓度表述： $C = C_0 \exp(-Dt \pi^2 / L^2)$

Co、C均匀化前、后峰谷间浓度差， $L$ ：枝晶间距， $t$ ：均匀化时间 (s)， $D$ ：扩散系数，可推导出， $t \propto L^2 / D$

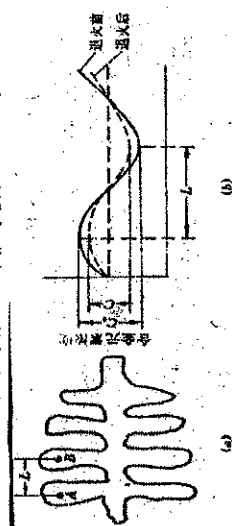
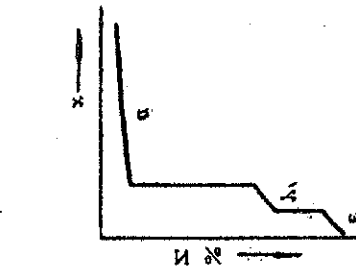


图 10-27 铸锭中的枝晶偏析 (a) 及退火后溶质原子浓度的分布 (b)

图 10-38 铸锭铸后组织演变过程



## ●七、扩散问题的实例——

### ●1. 铸锭均匀化

$$t \propto L^2 / D$$

故

(a) 一定温度下， $D$ 一定， $t \propto L^2$ ，故快速凝固或锻打后均匀化，缩短枝晶间距，可缩短  $t$

(b)  $t \propto D^{-1}$ ， $D$ 与  $T$  有关，温度高， $D$ 大， $t$ 可缩短，故在不产生过热、过烧时，提高铸锭均匀化温度有利缩短  $t$ 。



### 七、扩散问题的实例——2. 渗碳

例：纯铁在气体渗碳介质中927℃渗碳，该温度下C在γ-Fe中最大溶解度1.3%，求10h后纯铁内C%分布，F10-28：纯铁渗碳及碳的分布

### 七、扩散问题的实例——3. 金属表面氧化

a. 保护性氧化物层  
氧化物总表面积大于形成这个氧化物的金属的总面积。  
为使氧化物生长，金属离子必须通过氧化层扩散，扩散度是控制因素，故氧化层厚度x与时间t服从抛物线关系

$$x^2 = Kt$$

### 七、扩散问题的实例——3. 金属表面氧化

c. 提高抗氧化性途径  
合金化，加入强氧化物元素，如Cr、Al，形成Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保护层

解：纯铁表面很快达到饱和碳浓度为1.3%，为半无限大物体中的扩散，故

927℃时，即1200K， $D \approx 1.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ，渗碳10h，即 $3.6 \times 10^4 \text{s}$ ，

$$C = C_0 [1 - \text{erf}(x / (4Dt)^{1/2})]$$

$$\text{故 } C = C_0 [1 - \text{erf}(6.8x)]$$

$$(x / (4Dt)^{1/2}) = 6.8x$$

$$\text{若 } x = 1.2 \text{mm} = 0.12 \text{cm}$$

$$\text{erf}(6.8x) = \text{erf}(0.816) = 0.7421$$

$$C = C_0 (1 - \text{erf}(6.8x)) = 1.3\% (1 - 0.7421) = 0.32\%$$

可计算出纯铁中离表面每隔任意x的C%

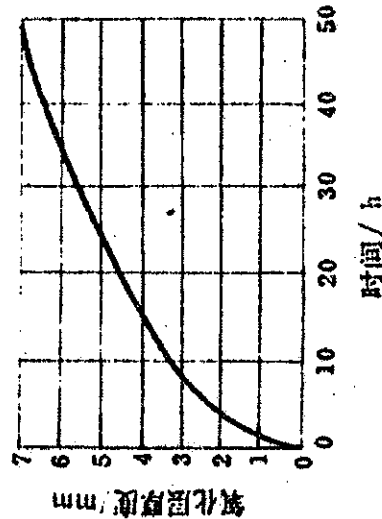


图 10-30 氧化层厚度与氧化时间的关系

### 七、扩散问题的实例

#### ——4. 金属的连接

以扩散为基础

连接方法：浸镀、电镀、包金属、焊接等

a. 两种金属要有一定固溶度，才能连接牢，如Pb不溶于Fe、Sn一定程度上溶于Fe，故不能生产涂Pb钢板防腐，但可生产屋顶用镀Pb-Sn合金薄钢板

### 七、扩散问题的实例——

3. 金属表面氧化 一种反应扩散， $\text{Me} + 1/2 \text{O}_2 = \text{MeO}$   
氧化膜：氧化层<300nm，氧化皮：氧化层>300nm

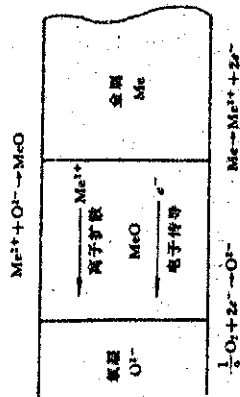


图 10-29 金属通过保护性氧化层的氧化途径

### 七、扩散问题的实例

#### ——3. 金属表面氧化

b. 非保护性氧化物层

$S_{\text{MeO}} < S_{\text{Me}}$ ，形成不连续氧化皮。  
氧化层厚度x与氧化时间成线性关系

$$x = K' t$$

### 七、扩散问题的实例

#### ——4. 金属的连接

b. 铁板镀Zn，根据渗层厚度不同，可能出现五个单相区相间Zn%突变，弯曲时易镀层剥落，可加入Al或减少镀层厚度

## 七、扩散问题的实例

### ——4. 金属的连接

- c. 硬铝包铝抗蚀，热轧扩散后可焊
- d. 焊接：两种材料加热互溶，扩散而连接；两材料液态下不互溶，则不可焊

#### 5.1.3. 相平衡

- (1) 相平衡是各相达到化学热力学平衡，包括机械平衡、热平衡和化学平衡。
- (2) 相平衡的条件
- 对于不含气相的材料系统，相的热力学平衡可由它的古布斯自由能G来决定。由 $G=H-TS$ 可知，当 $dG=0$ 时，整个系统就处于热力学平衡，若 $dG<0$ ，则系统将自发地过渡到 $dG=0$ ，从而使系统达到平衡状态

## §3 二元系相图

- 5.3. 1. 相图的表示与建立
1. 状态与成分表示法
- 状态表示：温度-成分坐标系。
- 坐标系中的点-表象点。
- 成分表示：质量分数或摩尔分数

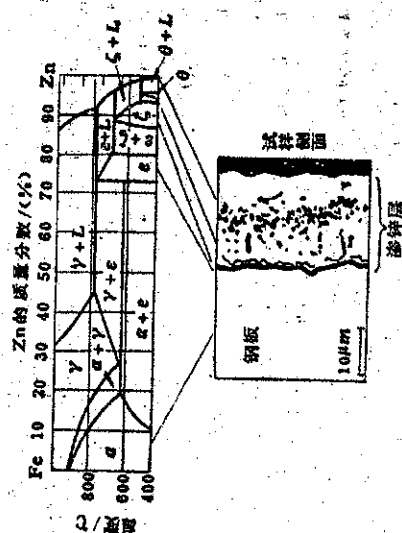
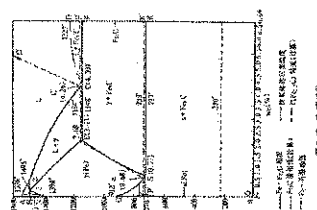


图 10-31 在 450°C 镀锌钢板的扩散层显微组织

## §1 相与相平衡

5.1.1: 组元 组元通常是指构成材料的最简单、最基本、可以独立存在的物质。这种物质即可以是基本化学元素，也可以是稳定的化合物。

特点：不随温度的变化而变化。

5.1.2: 相 相是一个物系中，结构相同，成分和性能均一，并以界面相互分开的组成部分。相可以是单质，也可以是由几种物质组成的溶体或化合物。

- 相与相之间的转变称为相变。
- 在界面两侧性质发生突然变化的是两个不同的相，它们之间的界面称为相界面；
- 在界面两侧性质不发生突然变化的则是同一个相，它们之间的界面称为晶界。

## §2 单元系相图

- 单元系相图中只含有一种物质，外界因素有温度和压力，根据相图： $f=c-p+n=1-p+2=3-p$  自由度最多为3个。
- 有晶型变化的单元系相图

(1) 纯铁的相图 (2)  $SiO_2$  系统相图

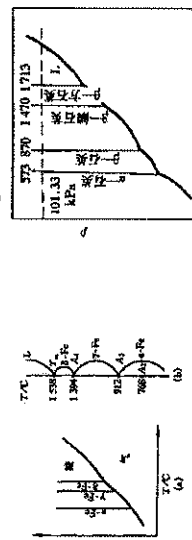


图 5-2 纯铁的相图 (a) 温度与压力相变的情况 (b) 只有温度变化的情况

图 5-3  $SiO_2$  相图

## 第五讲 相平衡与相图

### §1 相与相平衡

### §2 单元系相图

### §3 二元系相图

### §4 铁碳相图

### §5 相图的热力学知识

#### 5.1.4. 相律

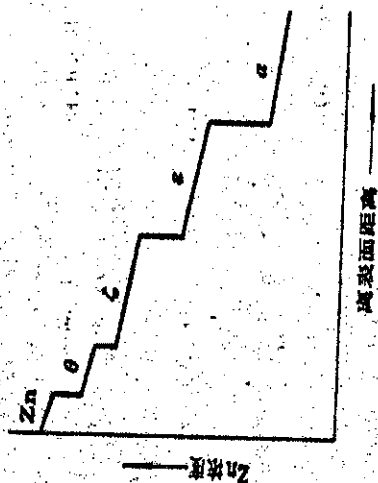
- (1) 自由度：在平衡系统中独立可变的因素
- 自由度：在平衡系统中独立可变的强度变量的数目和种类。
- (2) 相律：热力学平衡条件下，系统的组元数、相数和自由度之间的关系。
- 吉布斯相律： $f=c-p+n$
- C: 系统的组元数 P: 共存的平衡相数 n: 外界因素数目
- f: 自由度的数目，指给定合金系在平衡相数不变的前提下，可独立改变（如温度、压力、浓度等）的数目。
- 一般情况只考虑温度和压力对平衡系统的影响：

$$f=c-p+2$$

- 对于不含气相的凝聚系统，可视为恒压条件，相律表述为：

$$f=c-p+1$$

图 10-32 在 450°C 镀锌层中的五个单相区



## 2. 相图的建立

- 方法：实验法和计算法。
- 过程：配制合金 - 测定冷却曲线 - 确定转变温度 - 填入坐标 - 绘出曲线。
- 图结构：两点、两线、三区。

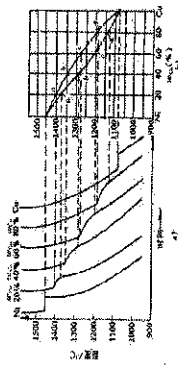


图 5-4 相图建立的力学基础

## 5.3.3. 二元相图的类型

### 1. 匀晶相图

- (1). 匀晶相同及其分析
- 匀晶转变：由液相直接结晶出单相固溶体的转变。
- 匀晶相图：具有匀晶转变特征的相图。
- 相图分析

两点：纯组元的熔点；

两线：L, S相线；

三区：L, α, L+α。

## (3). 有极值的匀晶相图

除了典型匀晶相图之外，还有两种特殊的匀晶相图。一种是液相线与固相线相切于最低点的匀晶相图，另一种是液相线与固相线相切于最高点的匀晶相图

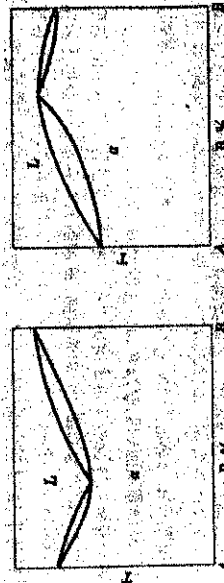


图 3-6 匀晶相图

(a) 具有极小点的匀晶相图；(b) 具有极大点的匀晶相图

## 5.3.2. 杠杆定律

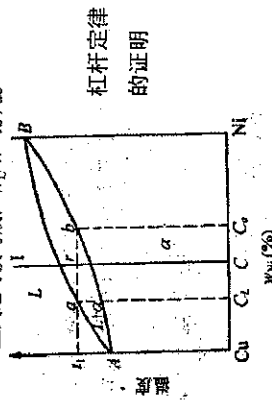
- 合金成分为C，总重量为W。在T温度时，由液相和固相组成，液相的成分为C<sub>L</sub>，重量为W<sub>L</sub>，固相成分为C<sub>α</sub>，重量为W<sub>α</sub>。

$$W = W_L + W_\alpha$$

$$W_L C_L + W_\alpha C_\alpha = W \cdot C$$

由 (1)、(2) 可得： $W_L/W_\alpha = (C_\alpha - C)/(C - C_L)$

故  $W_L/W_\alpha = rb/ab$  上式还可换写成： $W_L/W_\alpha = rb/ab$



杠杆定律的证明

### (2). 平衡结晶

- 平衡结晶：每个时刻都能达到平衡的结晶过程。
- 平衡结晶过程分析
- ① 冷却曲线：温度-时间曲线；
- ② 相（组织）与相变（各温区相的类型、相变反应式，杠杆定律应用。）；
- ③ 组织示意图；
- ④ 成分均匀化；
- 每时刻结晶出的固体的成分不同

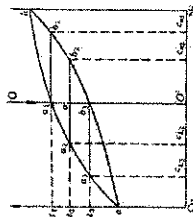


图 5-15 平衡结晶过程分析

## 2. 共晶相图

- 共晶转变：由一定成分的液相同时结晶出两个一定成分固相的转变。
- 共晶相图：具有共晶转变特征的相图。  
(液态无限互溶、固态有限互溶或完全不溶，且发生共晶反应。)
- 共晶组织：共晶转变产物。（是两相混合物）。

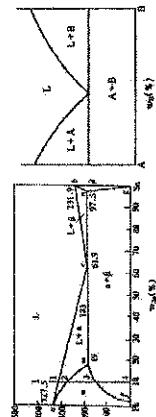


图 3-21 共晶相图

(a) 具有极小点的匀晶相图；(b) 具有极大点的匀晶相图

## 杠杆定律： $W_L/W_\alpha = rb/ab$

注意：杠杆定律适用于平衡结晶时的两相区。

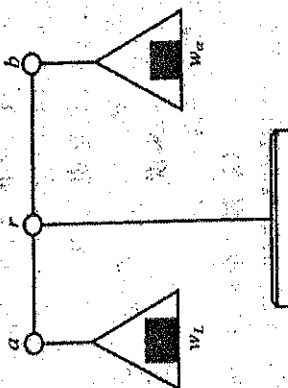


图 3-4 杠杆定律的力学比喻

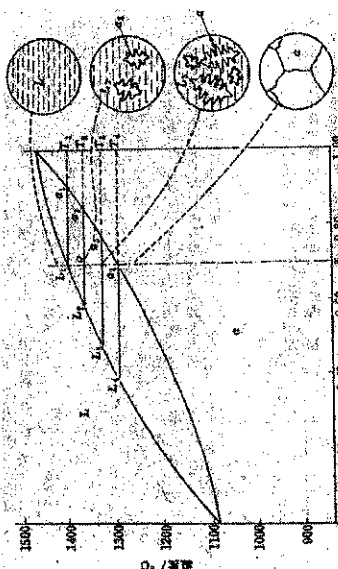
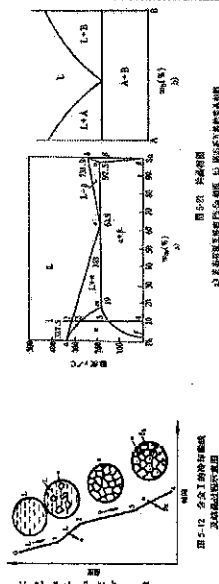


图 3-5 固溶体合金的凝固过程及其组织变化

- (1) 相图分析（相图三要素）
- 点：纯组元熔点；最大溶解度点；共晶点（是亚共晶、过共晶合金成分点）等。
- 线：结晶开始、结束线；溶解度曲线；共晶线等。
- 区：3个单相区；3个两相区；1个三相区。

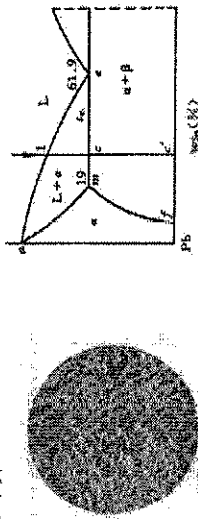
- (2) 平衡结晶及其组织 (以Pb-Sn相图为例)
- $W_{Sn} < 19\%$  的合金

- ① 凝固过程 (冷却曲线、相变、组织示意图)。
- ② 二次相 (次生相) 的生成: 脱溶转变 (二次析出或二次再结晶)。
- ③ 室温组织 ( $\alpha + \beta$ ) 及其相对量计算



### ● 亚共晶合金

- ① 凝固过程 (冷却曲线、相变、组织示意图)。
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织 ( $\alpha + \beta$ ) 及其相对量计算



### 线条的含义:

液相线ACB; 固相线AP, DB; 溶解线PE, DF; 包晶线PDC

相区: 单相区 L,  $\alpha$ ,  $\beta$

两相区 L+ $\alpha$ , L+ $\beta$ ,  $\beta$

三相区 水平线PDC  $f=0$

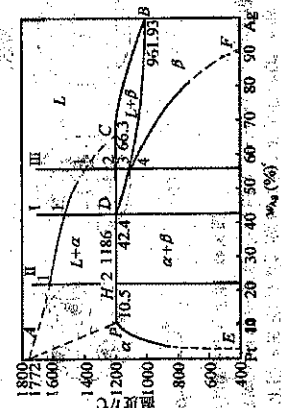
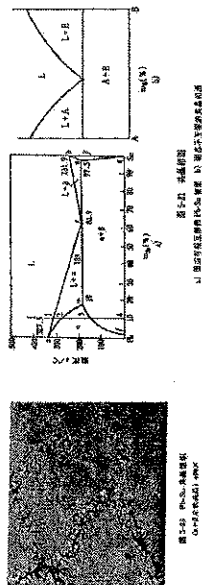


图 5-17 Pb-Sn 合金相图

### ● 共晶合金

- ① 凝固过程 (冷却曲线、相变、组织示意图)。
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织 ( $\alpha + \beta$ ) 及其相对量计算



### ● 过共晶相图

- ① 凝固过程 (冷却曲线、相变、组织示意图)。
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织 ( $\alpha + \beta$ ) 及其相对量计算

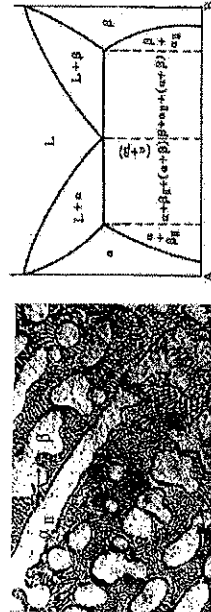


图 5-19 70% 的 Pb-Sn 合金相图 300x

### (2) 平衡结晶过程及其组织

结晶过程: 包晶线以下, L,  $\alpha$  对  $\beta$  过饱和 - 界面生成  $\beta$  - 三相间存在浓度梯度 - 扩散 -  $\beta$  长大 - 全部转变为  $\beta$ 。

室温组织:  $\beta$  或  $\beta + \alpha$

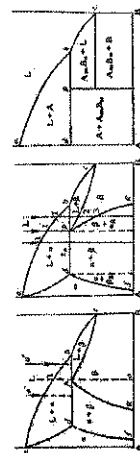


图 5-20 70% 的 Pb-Sn 合金相图 300x

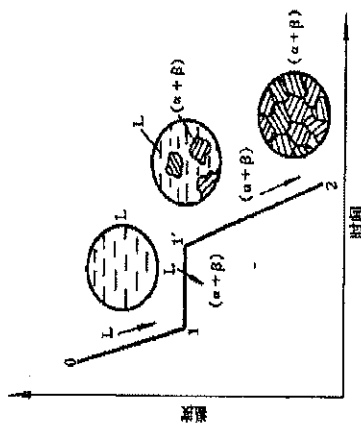


图 5-13 共晶合金的冷却曲线及结晶过程示意图

### 3. 包晶相图

包晶转变: 由一个特定成分的固相和液相生成另一个特定成分固相的转变。

包晶相图: 具有包晶转变特征的相图。

#### (1) 相图分析

点、线、区。

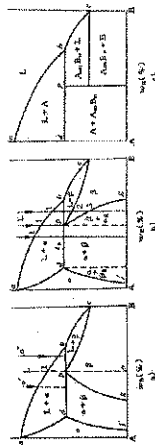


图 5-21 三种类型的包晶相图示意图  
a) L +  $\alpha \rightarrow \beta$  型包晶相图; b) L +  $\beta \rightarrow \alpha$  型包晶相图; c) L +  $\alpha \rightarrow \beta + \alpha'$  型包晶相图

#### ● 合金 I

组织  $\beta + \alpha_{II}$

1186°C:

$$W_{\alpha} = 1 - W' L = 42.9\%$$

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



图 5-22 合金 I 的平衡结晶过程

## 合金II

组织:  $\beta + \alpha_{II}$



图 5-22 合金II的结晶过程示意图

## 合金III

组织:  $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$



图 5-23 合金III平衡结晶过程

## 5. 含有双液共存区的相图

一些二元系统的两个组元在液态并不完全互溶，它们在一定范围内可以分离为成分不同、互不相溶的两个液相，产生液相分层现象。双液共存区可以与基体相图组合而构成

具有偏晶或合晶转变的两类相图。

(1) 具有偏晶转变的相图。  
偏晶转变是由一个一定成分的液相分解为一个一定成分的固相和另一个一定成分的液相的恒温转变。

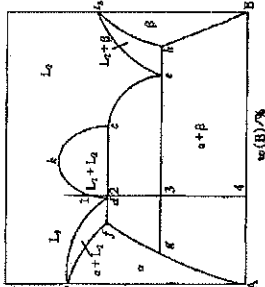


图 5-28 偏晶相图

## 5.3.4 二元相图的几何规律

- (1) 两个单相区只能交于一点，而不能交成线段；
- (2) 两个单相区之间，必定是一个由这两个单相区构成的两相区；
- (3) 三相共存，必定是一条水平线，该水平线必须与由这三相组合而成的三个两相区相邻。
- (4) 如果两个恒温转变中有两个是相同的相，那么在这两条水平线之间一定是由这两个相组成的两相区。

## 4. 形成稳定化合物的二元相图

- (1) 形成稳定化合物的二元相图：稳定化合物指具有一定的熔点，在熔点以下，保持自己固有的结构而不发生分解，当温度达到熔点时，化合物发生熔解，熔解时所生成的熔体与化合物成分完全一致。

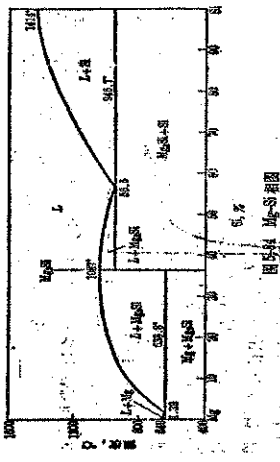


图 5-29 Fe-S 相图

## (2) 具有合晶转变相图

合晶转变是由两个成分一定的液相相互作用形成一个均匀固相的恒温转变

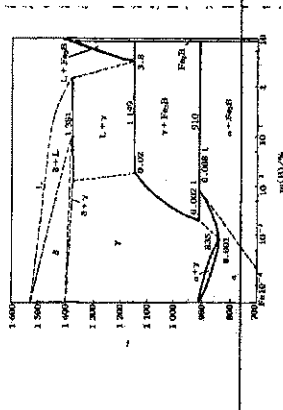


图 5-30 Fe-B 相图

## 5.3.5 二元系统相图的分析

### 分析方法:

- (1) 先看相图中是否存在稳定的化合物，如果有稳定化合物，则可将稳定化合物作为一个独立的组元把相图分为几个部分来分析研究；
- (2) 根据相区的接触法则，弄清各个相区；
- (3) 找出三相共存水平线及其接触的3个单相区，由3个单相区与水平线的相互位置确定三相平衡转变的性质和反应式；
- (4) 分析典型合金随温度改变而发生的转变和变化规律，在单相区内，该相的成分与合金相同。在两相区内，不同温度下两相的成分均沿其相界线变化，两相的相对含量可由杠杆定律求得。三相平衡时，3个相的成分是固定的，反应前或反应后各组成相的相对含量也可以由杠杆定律进行计算。

## (2). 形成不稳定化合物的相图

不稳定化合物加热至一定温度时，不是发生本身的熔化，而是分解为两个相，所生成的液相与原化合物显然不同。

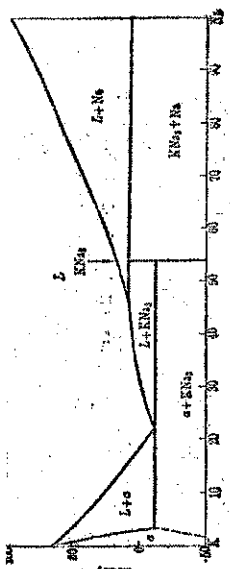


图 5-31 K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O 相图

## 二元相图各类恒温反应总结

表 5-1 二元组元各类恒温转变、反应式和相图特征

恒温转变类型	反应式	相图特征
共晶转变	$L \rightarrow \alpha + \beta$	$\alpha$ 和 $\beta$ 相在共晶点相遇
共析转变	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	$\alpha$ 和 $\beta$ 相在共析点相遇
偏晶转变	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	$L_1$ 和 $L_2$ 相在偏晶点相遇
包晶转变	$L + \alpha \rightarrow \beta$	$L$ 和 $\alpha$ 相在包晶点相遇
合晶转变	$L_1 + L_2 \rightarrow \alpha$	$L_1$ 和 $L_2$ 相在合晶点相遇

## 第四节 铁碳合金相图 (Phase Diagrams)

### 一、铁碳合金的组元及基本相

1. 纯铁 (pure iron):

(1) 铁的同素异构转变



A4

A3

727°C,  $\alpha$  Fe 由顺磁性转变为铁磁性

A2

(2) 铁素体和奥氏体

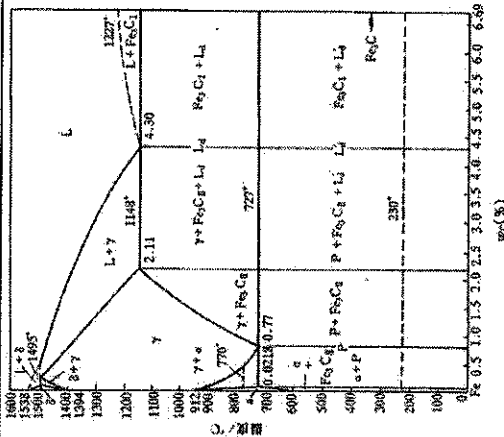
铁素体 (ferrite)

奥氏体 (austenite)

(3) 纯铁的性能与应用  
强度低、硬度低、韧性、塑性高

2. 渗碳体 (cementite)  
熔点高，硬而脆，塑性、韧性几乎为零

3. 石墨 (graphite)



3) S点为共析点 合金在平衡结晶过程中冷却到727°C时，S点成分的A发生共析反应，生成P点成分的F和Fe<sub>3</sub>C。



共析反应产物是铁素体与渗碳体的共析混合物，称珠光体，以符号P表示。在显微镜下珠光体的形态呈片状。在放大倍数很高时，可清楚地看到相同分布的渗碳体片（窄条）与铁素体（宽条）。

珠光体的强度很高，塑性、韧性和硬度介于渗碳体和铁素体之间，其力学性能如下：

抗拉强度 ( $\sigma_b$ )	770	伸长率 ( $\delta$ )	20%~30%
冲击韧度 ( $\alpha_k$ )	$3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5 \text{ J/m}^2$	硬度 (HB)	180

二、Fe-Fe<sub>3</sub>C相图分析

点：16个。

线：两条磁性转变线；  
三条等温转变线；  
其余三条线：GS, ES, PQ。

区：5个单相区，  
7个两相区，  
3个三相区。

相图标注：相组成物标注的相图。  
组织组成物标注的相图。

点的符号	温度/°C	含碳量 wC	说明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53%	包晶反应时液相合金的浓度
C	1148	4.30%	共晶点， $L_{0.53} \rightarrow \gamma + Fe_3C$
D	1227	6.69%	渗碳体熔点（计算值）
E	1148	2.11%	碳在 $\gamma$ -Fe中的最大溶解度
F	1148	6.69%	渗碳体
G	912	0	$\alpha$ -Fe $\leftrightarrow\gamma$ -Fe同素异构转变点 ( $A_3$ )
H	1495	0.09%	碳在 $\alpha$ -Fe中的最大溶解度
J	1495	0.17%	包晶点， $L_{0.17} \rightarrow \delta + \gamma$
K	1394	6.69%	渗碳体
L	727	0	$\gamma$ -Fe $\leftrightarrow\delta$ -Fe同素异构转变点 ( $A_1$ )
M	727	0.0218%	碳在 $\alpha$ -Fe中的最大溶解度
N	727	0.77%	共析点， $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha + Fe_3C$
O	727	0.0008%	碳在 $\alpha$ -Fe中的溶解度

线：

液相线ABCD，固相线AHJECF。

3) 两条磁性转变线：

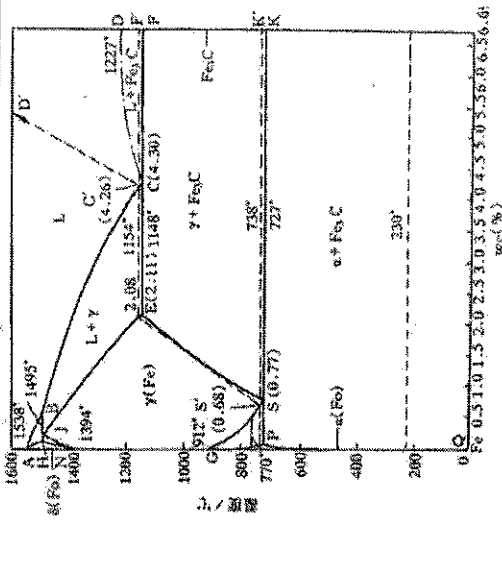
MO---铁素体的磁性转变线  
过230 °C的虚线---渗碳体的磁性转变线

4) 三条水平线

HJB---包晶转变线

ECF---共晶转变线

PSK---共析转变线



点：

1) J为包晶点 合金在平衡结晶过程中冷却到1495°C时，点成分的L与B点成分的 $\delta$ 发生包晶反应，生成J点成分的A。



2) C点为共晶点 合金在平衡结晶过程中冷却到1148°C时，C点成分的L发生共晶反应，生成C点成分的A和Fe<sub>3</sub>C。



共晶反应的产物是奥氏体与渗碳体的共晶混合物，称莱氏体，以符号Ld表示。在显微镜下莱氏体的形态是：块状或粒状A（室温时转变成珠光体）分布在渗碳体基体上。

(1) 包晶转变线HJB: 1495 °C，  
 $L_B + \delta_H \xrightarrow{1495^\circ\text{C}} A_J$   
即  $L_{0.53} + \delta_{0.09} \xrightarrow{1495^\circ\text{C}} A_{0.17}$

(2) 共晶转变线ECF  
 $L_{4.3} \xrightarrow{1148^\circ\text{C}} A_{2.11} + Fe_3C$  (共晶渗碳体)  
L<sub>4.3</sub> 高温莱氏体

(3) 共析转变线PSK---A<sub>1</sub>线  
 $A_S \xrightarrow{727^\circ\text{C}} F_P + Fe_3C$  (共析渗碳体)  
 $A_{0.77} \xrightarrow{727^\circ\text{C}} F_{0.0218} + Fe_3C \xrightarrow{727^\circ\text{C}} P$  (珠光体)  
珠光体的强度较高，塑性、韧性和硬度介于Fe<sub>3</sub>C和F之间

区:

1) 五个基本相区: ABCD以上--液相区

AHNA-- $\delta$

NJESGN--A ( $\gamma$ )

GPQG--F ( $\alpha$ )

DFKL--Fe<sub>3</sub>C或Cm

JBCEJ--L+ $\gamma$

DCFD--L+Fe<sub>3</sub>C

HJNH-- $\delta$ + $\gamma$

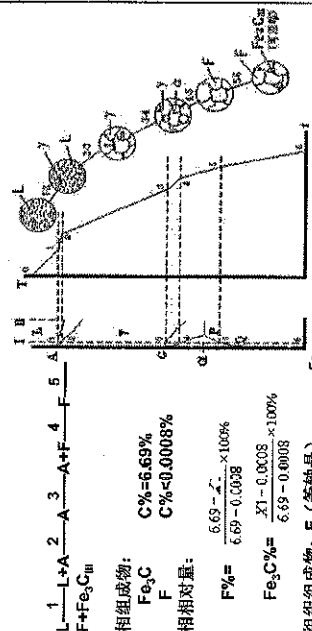
GSPG-- $\alpha$ + $\gamma$

ECFKSE-- $\gamma$ +Fe<sub>3</sub>C

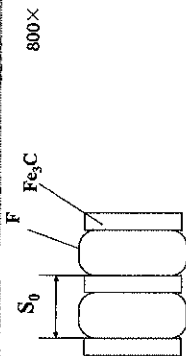
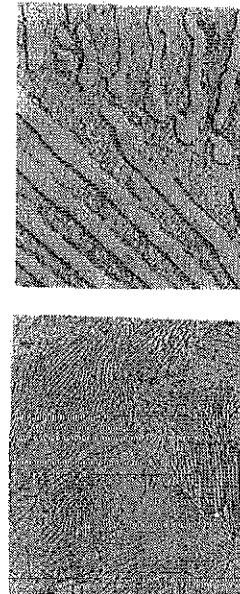
QPSKL以下-- $\alpha$ +Fe<sub>3</sub>C

(1) 工业纯铁

(C% $\leq$ 0.0218%)



工业纯铁结晶过程示意图



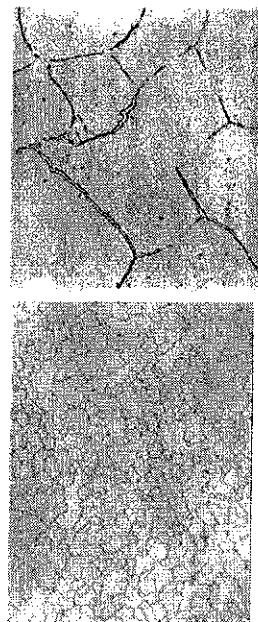
片间距S<sub>0</sub>

## 三、铁碳合金及平衡结晶

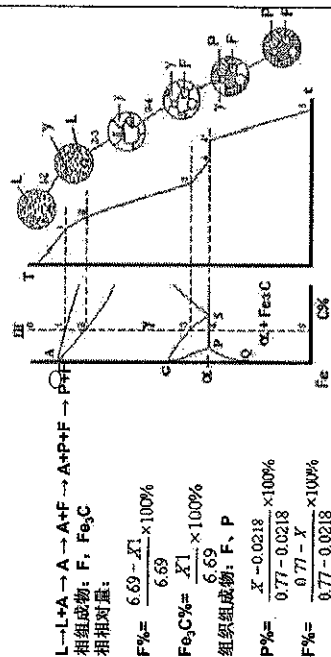
### 1. 铁碳合金

合金	成分名称	C% (%)	室温平衡组织
工业纯铁	工业纯铁	<0.0218	铁素体+三次渗碳体
亚共析钢	亚共析钢	0.0218~0.77	铁素体+珠光体
共析钢	共析钢	0.77	珠光体
过共析钢	过共析钢	0.77~2.11	铁素体+珠光体+二次渗碳体
亚共析铸铁	亚共析铸铁	2.11~4.30	珠光体+二次渗碳体+莱氏体
共析铸铁	共析铸铁	4.30	莱氏体
过共析铸铁	过共析铸铁	4.30~6.69	一次渗碳体+莱氏体

① 亚共析工业纯铁结晶过程示意图

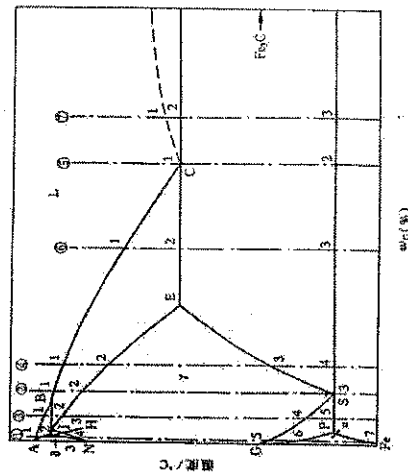


(3) 亚共析钢  
0.0218%<C%<0.77%

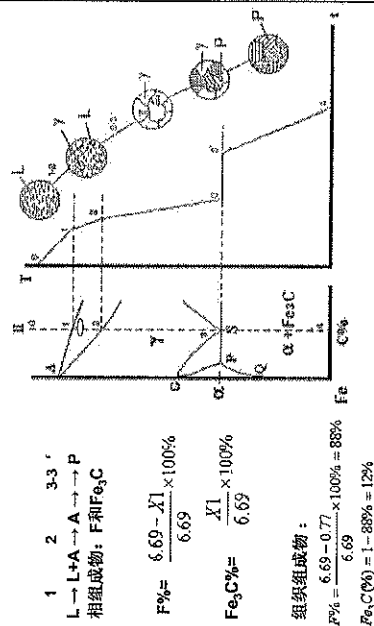


亚共析钢结晶过程示意图

## 2. 铁碳合金的平衡结晶

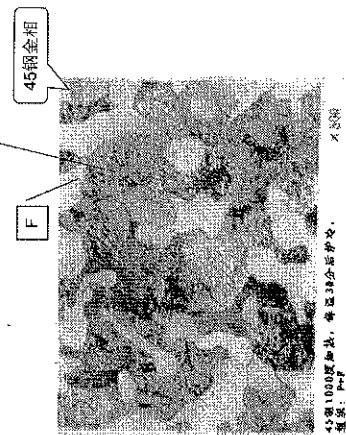


(2) 共析钢 C%=0.77%



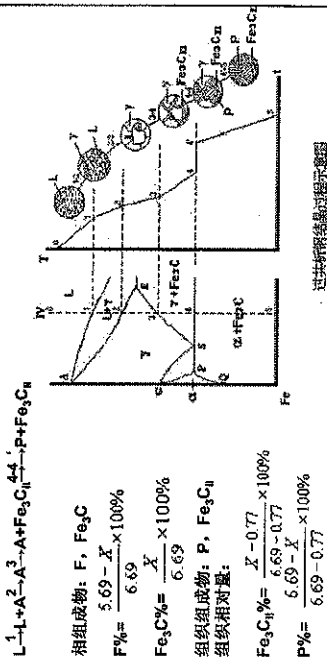
共析钢结晶过程示意图

亚共析钢 0.0218%<C%<0.77%

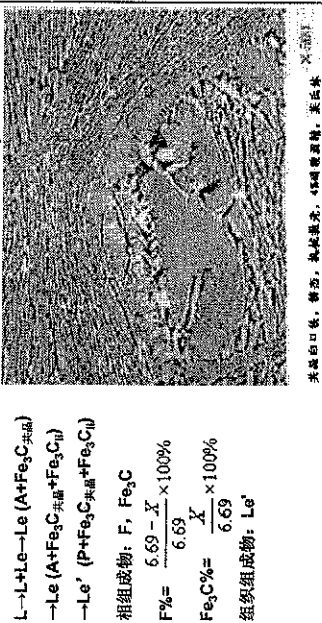


45钢1000倍放大, 每边30分秒, 50X

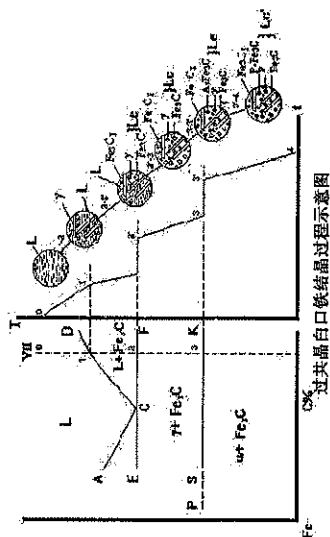
#### (4) 过共析钢 ( $0.77\% < C\% < 2.11\%$ )



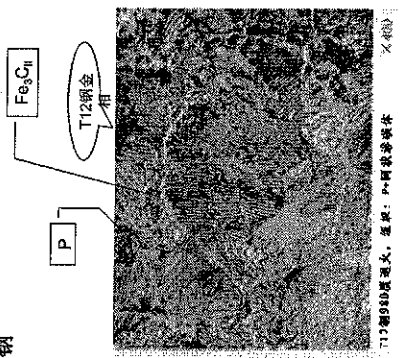
#### 共晶白口铸铁 ( $C\% = 4.3\%$ )



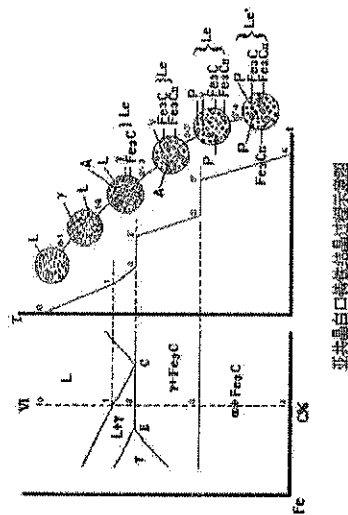
#### (7) 过共晶白口铸铁 ( $C\% > 4.3\%$ )



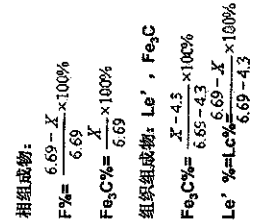
#### 过共析钢



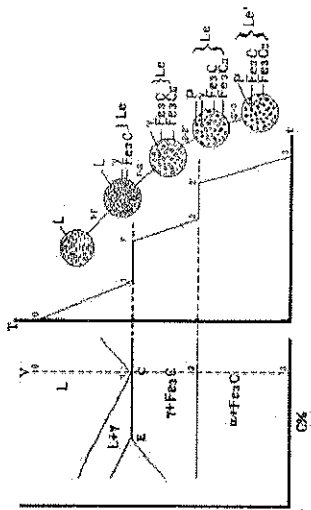
#### (6) 亚共晶白口铸铁 —— $2.11\% < C\% < 4.3\%$



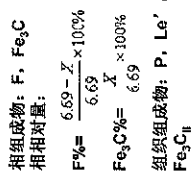
#### 过共晶白口铸铁



#### (5) 共晶白口铸铁 ( $C\% = 4.3\%$ )

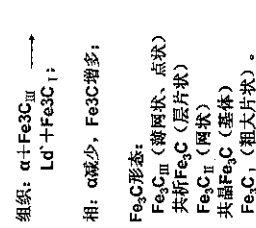


#### 亚共晶白口铸铁 ( $2.11\% < C\% < 4.3\%$ )

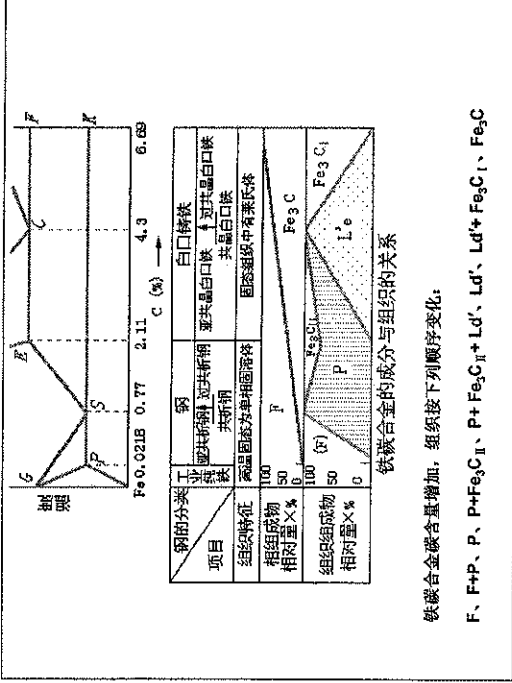


#### 四、碳对铁碳合金的组织与性能的影响

##### 1. 碳对铁碳合金平衡组织的影响

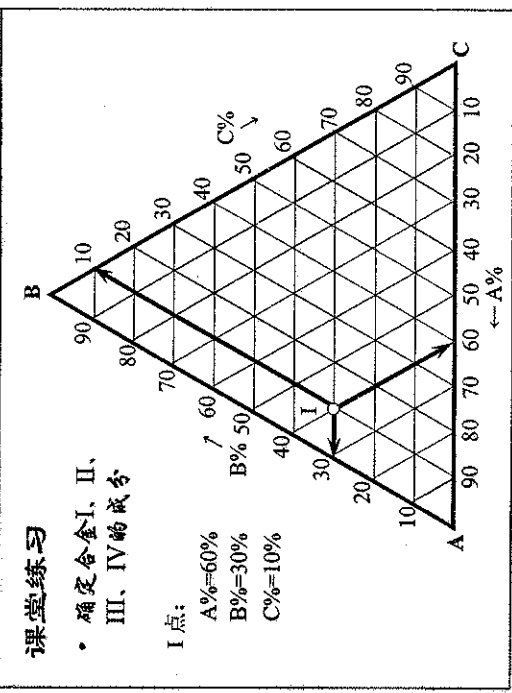
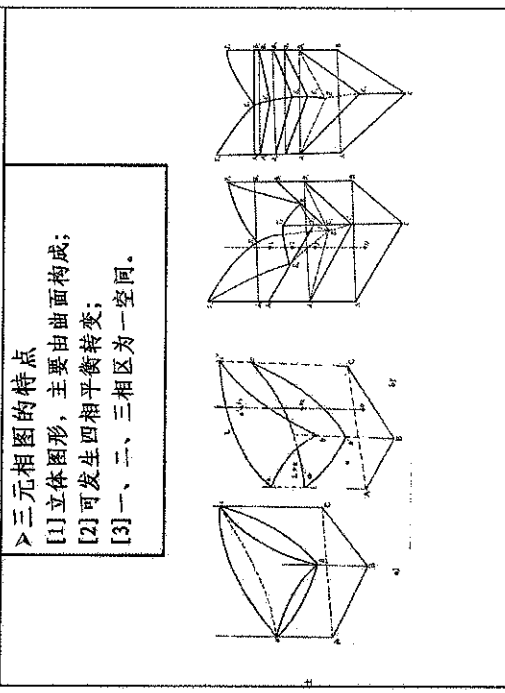
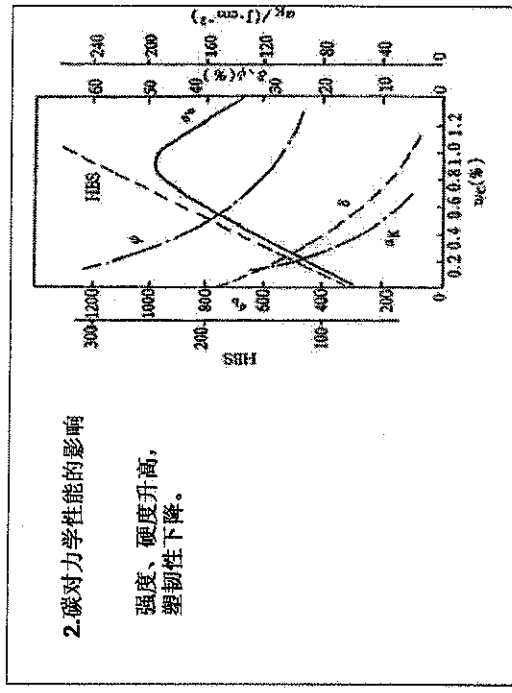
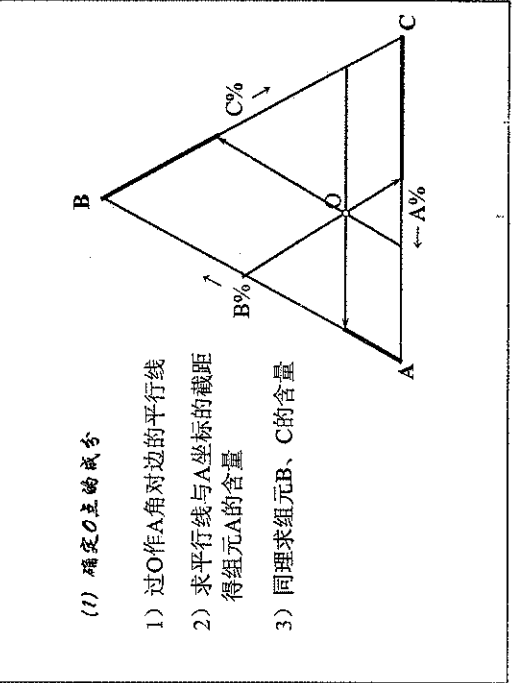






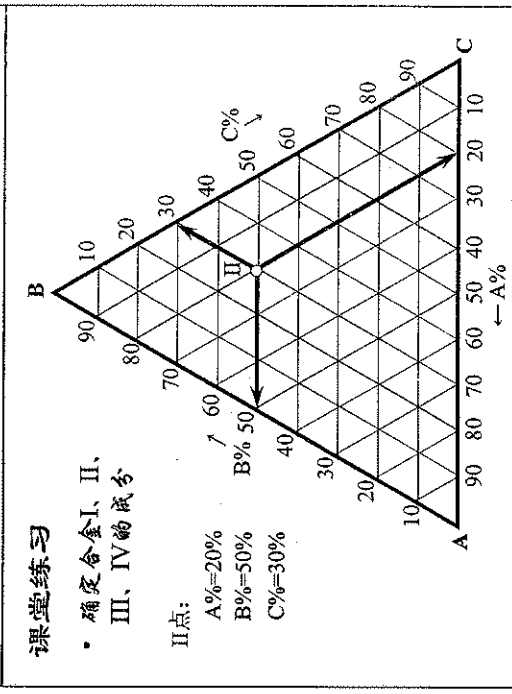
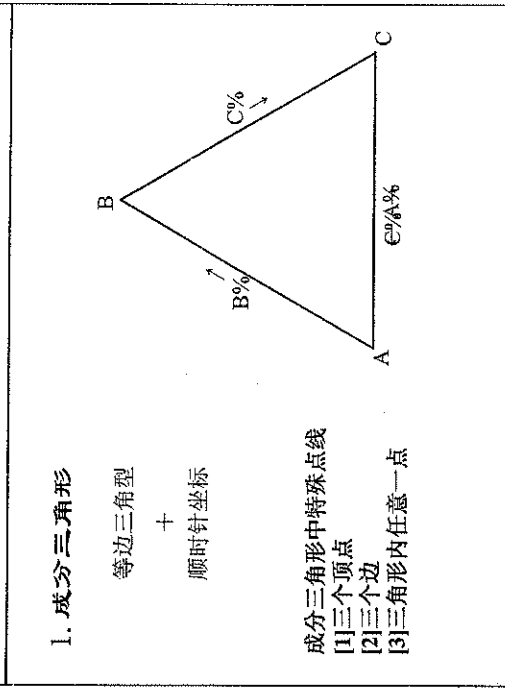
# 第5节 三元系相图

## 一、三元相图的表示方法



3. 碳对工艺性能的影响

- (1) 切削加工性
- (2) 可锻性： $C\% < 2.11\%$ ，适合锻造，可得到单相组织。  
 $C\% < 0.25\%$ ，适合冷塑变，变形阻力小。
- (3) 铸造性： $C\% \sim 4.3\%$ ，适合铸造，流动性好。
- (4) 适合热处理： $0.0218\% < C\% < 2.11\%$ ，有固态相变。

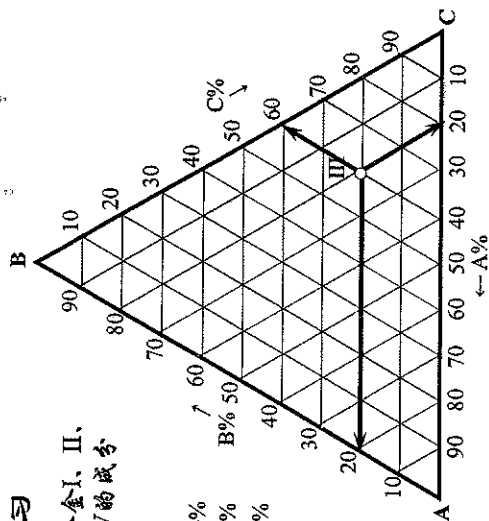


### 课堂练习

- 确定合金I、II、III、IV的成分

III点:

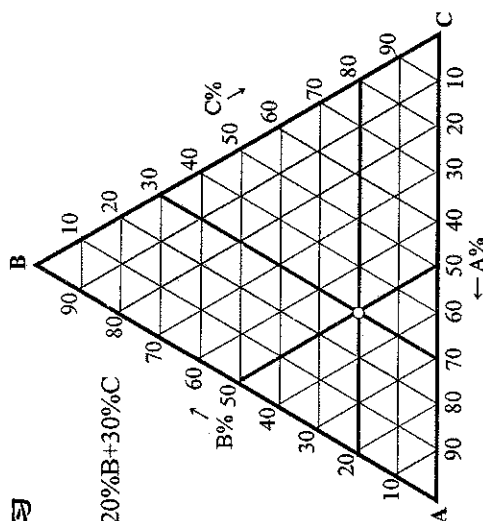
$$\begin{aligned} A\% &= 20\% \\ B\% &= 20\% \\ C\% &= 60\% \end{aligned}$$



### 课堂练习

- 标出

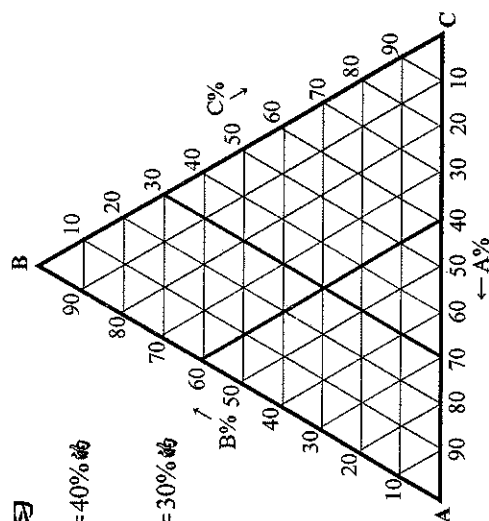
$$50\%A + 20\%B + 30\%C \text{ 的合金}$$



### 课堂练习

- 4) 绘出 A = 40% 的合金

- 5) 绘出 C = 30% 的合金

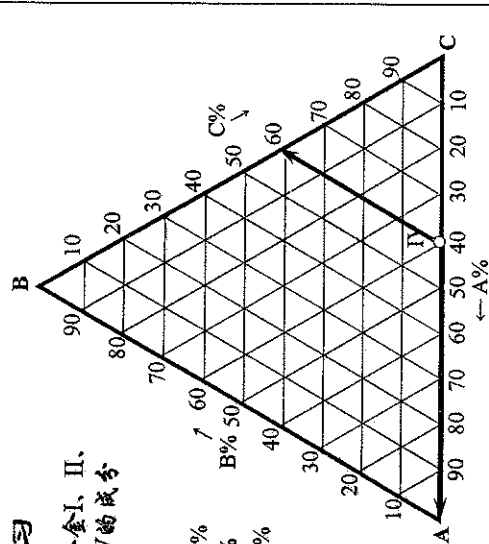


### 课堂练习

- 确定合金I、II、III、IV的成分

IV点:

$$\begin{aligned} A\% &= 40\% \\ B\% &= 0\% \\ C\% &= 60\% \end{aligned}$$

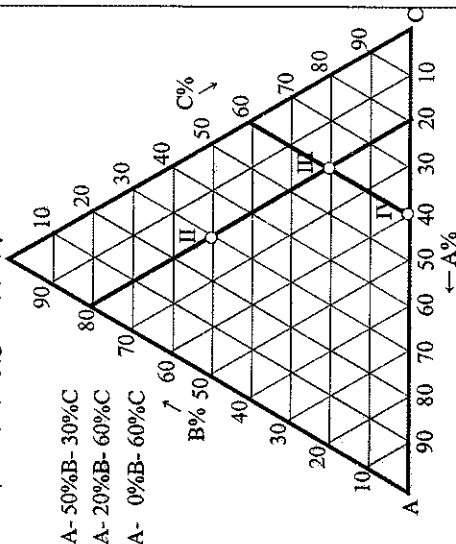


### 2. 浓度三角形中具有特定意义的直线

II点: 20%A-50%B-30%C

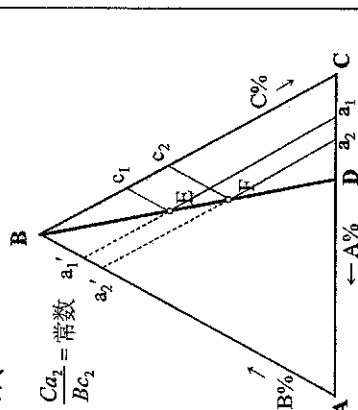
III点: 20%A-20%B-60%C

IV点: 40%A-0%B-60%C



### 2) 过某一顶点作直线

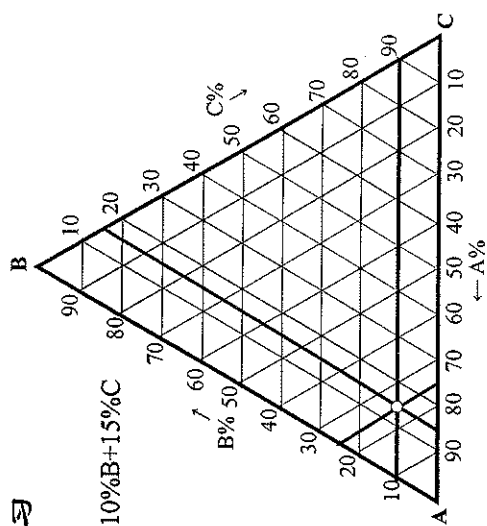
$$\frac{A\%}{C\%} = \frac{Ca_1}{Bc_1} = \frac{Ba'_1}{Bc_2} = \frac{Ca_2}{Bc_2} = \text{常数}$$



### 课堂练习

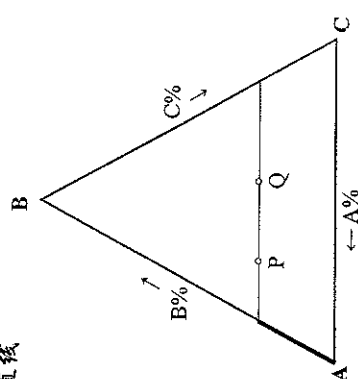
- 标出

$$75\%A + 10\%B + 15\%C \text{ 的合金}$$



### 1) 与某一边平行的直线

含对角组元浓度相等

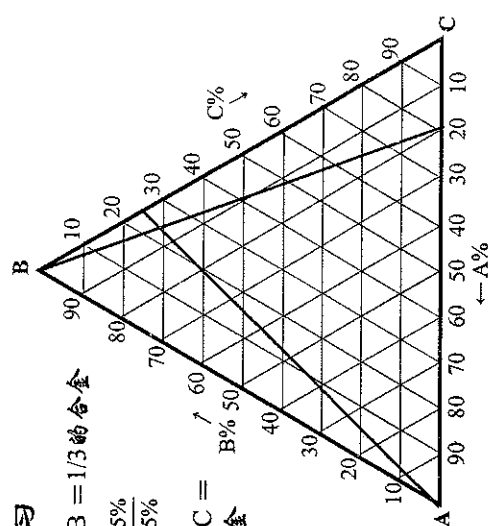


### 课堂练习

- 绘出 C/B = 1/3 的合金

$$\frac{C}{B} = \frac{1}{3} = \frac{25\%}{75\%}$$

- 绘出 A/C = 1/4 的合金



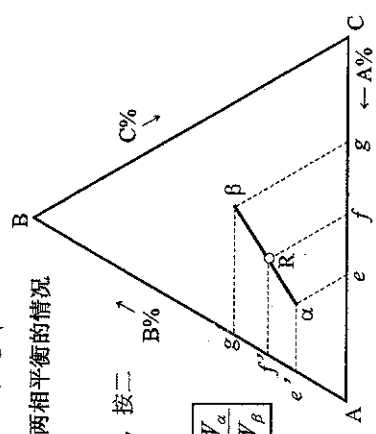
## 二、三元系平衡相的定量法则

### 1. 直线法则和杠杆定律

——适用于两相平衡的情况

投影到任何一边上，按二元杠杆定律计算

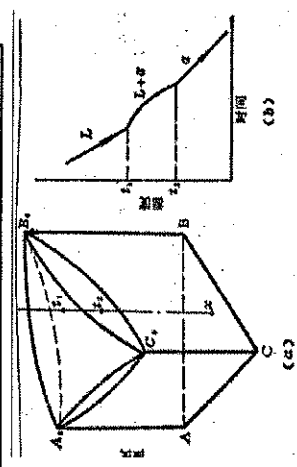
$$\frac{fg}{ef} = \frac{f'g'}{ef'} = \frac{R\beta}{\alpha R} = \frac{W_\alpha}{W_\beta}$$



## 三、三元匀晶相图

### 1. 相图概况

- [1] 特征点:  $t_a, t_b, t_c$  三个纯组元的熔点;
- [2] 特征面: 液相面、固相面;
- [3] 相区:  $L, C, L+\alpha$ .



等温截面作用:

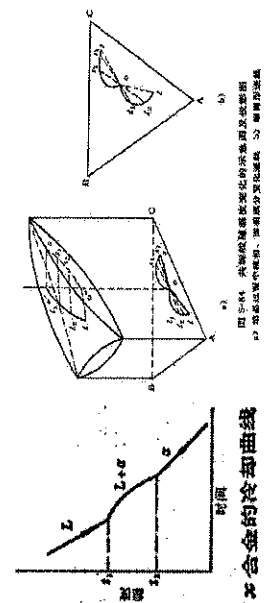
- 1) 该温度下三元系中各合金的相态;
- 2) 杠杆定律计算平衡相的相对量;
- 3) 反映液相面、固相面走向和坡度, 确定熔点、凝固点。

### 推论

- (1) 当给定合金在一定温度下处于两相平衡时, 若其中一相的成分给定, 另一相的成分点必在已知相成分点与合金成分点连线的延长线上;
- (2) 若两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。

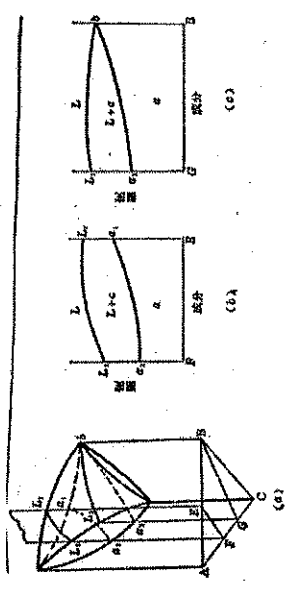
## 2. 三元固溶体合金的结晶过程

- [1] 液相成分沿液相面、固相成分沿固相面, 在一定温度下的固液相成分连线在浓度三角形中投影呈蝴蝶状。
- [2] 共轭线: 平衡相成分点的连线。



## 4. 变温截面 (垂直截面): 某合金不同温度下状态分析

- [1] 做法: 某一垂直平面与相图中各面的交线。
- [2] 二种常用变温截面
- [3] 结晶过程分析, 成分轴的两端不一定是纯组元; 液、固相线不一定相交; 不能运用杠杆定律 (液、固相线不是成分变化线)。



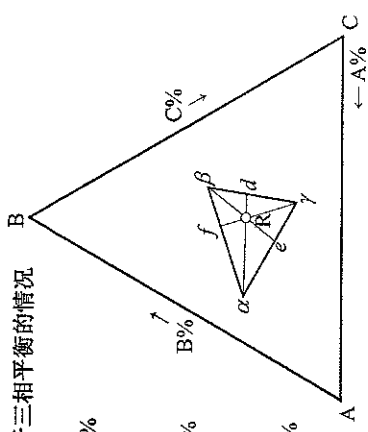
## 2. 重心法则

——适用于三相平衡的情况

$$w_\alpha \% = \frac{W_\alpha}{W_R} = \frac{Rd}{ad} \times 100\%$$

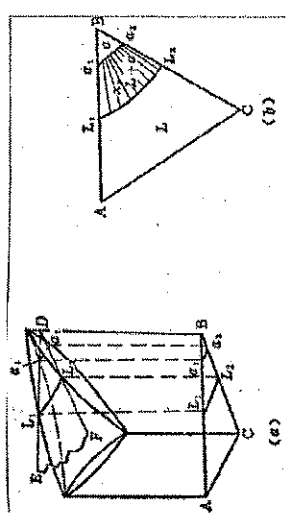
$$w_\beta \% = \frac{W_\beta}{W_R} = \frac{Re}{\beta e} \times 100\%$$

$$w_\gamma \% = \frac{W_\gamma}{W_R} = \frac{Rf}{\gamma f} \times 100\%$$



## 3. 等温界面 (水平截面)

- [1] 做法: 某一温度下的水平面与相图中各面的交线。
- [2] 截面图分析, 相区:  $L, \alpha, L+\alpha$ ; 相线:  $L_1L_2, S_1S_2$  (共轭曲线); 连接线: 可作为计算相对量的杠杆。



## 5. 投影图

[1] 等温线投影图

可确定合金结晶开始、结束温度。

[2] 全方位投影图

## 本讲小节

### 一、内容提要

本讲较详细地介绍了匀晶、共晶、包晶三种基本相图，以及它们的平衡结晶过程、结晶后的组织形态、相与组织相对量的计算，以及组织对性能的影响规律等，最后通过对铁碳相图的讨论，进一步掌握二元相图的分析方法。同时还介绍了其它类型的二元相图，包括共析、包析、形成化合物的相图及具有有序-无序转变的相图等。

### 二、基本要求

1. 掌握相、组织、组织组成物等基本概念；
2. 熟悉匀晶、共晶、共析、包晶等相图，并能应用它们分析相应合金的结晶过程；
3. 熟悉铁碳合金平衡结晶过程及室温下所得到的组织及其相对量的计算；
4. 说明含碳量的改变对铁碳合金的组织性能；
5. 熟悉名词：组元、相律、杠杆定律、相图、热分析法、平衡相、匀晶转变、共晶转变、包晶转变、共析转变、熔晶转变、偏晶、共晶、平衡凝固、共晶组织、稳定化合物、不稳定化合物、共晶合金、亚共晶合金、过共晶合金、F、A、Ld、P、Fe<sub>3</sub>C、δ

## 6. 1. 2 结晶的热力学条件

自由能随温度、压力而变化： $dG=VdP-SdT$

其中，V：体积，P：压力  
冶金系统中，

压力可视为常数，即 $dP=0$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$$

在交点温度（ $T_m$ ）：两相自由能相等，即 $G_L=G_S$ 平衡共存

$T < T_m$ ：液、固两相的自由能差值是两相间发生相变（ $L \rightarrow S$ ）的驱动力。

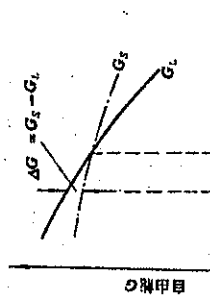


图 2-5 液态和固态金属的自由能-温度曲线

## 6. 1. 4 金属的结晶过程

**晶核**：液态金属冷却到 $T_m$ 以下某温度 $T$ 开始结晶时，在过冷液体内首先形成一些稳定的微小晶体；

**晶粒**：晶核的不断形成（晶核的形成简称形核）和长大形成多边形晶体。



图 6-3 纯金属结晶过程示意图

## 第六讲 材料的凝固

### 第一节 纯金属的结晶

#### 第二节 固溶体合金的结晶

#### 第三节 共晶合金结晶

#### 第四节 铸组织的形成与控制

#### 第五节 凝固技术

#### 第六节 无机非金属材料液-固相变

● 液-固，单位体积自由能的变化 $\Delta G_v$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= G_S - G_L = H_S - TS_S - (H_L - TS_L) \\ &= (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \end{aligned} \quad (1)$$

其中： $L_m$ 为熔化潜热

●  $\therefore T=T_m$ 时， $\Delta G_v=0$

● 将 (2) 代入 (1)，

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= -L_m - T \cdot \frac{L_m}{T} \\ &= -\frac{L_m(T_m - T)}{T_m} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\therefore \Delta G_v = -\frac{L_m \cdot \Delta T}{T_m}$$

即 $\Delta G_v$ 与 $\Delta T$ 呈直线关系，过冷度越大，液态和固态的自由能差值越大，相变驱动力越大，凝固过程加快。

## 6. 1. 5 形核与长大

**形核**：在母相中形成等于或超过一定临界大小的新相晶核的过程

形核方式有两种：

A、均匀形核

B、非均匀形核

## 第一节 纯金属的结晶

### ● 6. 1. 1 结晶的过冷现象

**过冷**：纯金属在结晶冷却过程中结晶温度 $T$ 总是低于平衡结晶温度 $T_m$ 的现象。

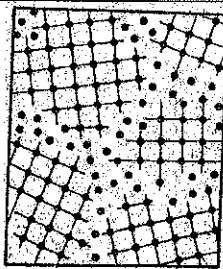
**过冷度**：理论凝固温度 $T$ 与实际开始凝固温度 $T_m$ 之差 $\Delta T=T_m-T$ 。

## § 1 液态金属的凝固过程

### 一、液态金属的结构

1. 模型 a. 微晶无序模型（准晶体模型）

b. 随机密堆模型



### 2 结构起伏（相起伏）

不断变换着的近程有序原子集团，大小不等，时而产生，时而消失，此起彼伏，与无序原子形成动态平衡，这种结构不稳定现象称为结构起伏。温度越低，结构起伏尺寸越大。

### (一) 形核

#### 1、均匀形核

(1) **均匀形核的临界尺寸**，大小与温度有关，温度越低，“结构起伏”尺寸越大，当温度降到熔点以下时，这种晶核的尺寸较大，其中的原子组成了晶态的规则排列，而其外层原子却与液体金属中不规则排列的原子相接触而构成界面。因此，当过冷液体中出现晶核时，一方面由于在这个区域中原子由液态的聚集状态转变为固态的排列状态，使体系的自由能降低（固、液相之间的体积自由能差）；另一方面，由于晶核构成新的表面，又会引起表面自由能的增加（单位面积表面能 $\sigma$ ）。

假定晶胚为球形，半径为r，当过冷液体中出现一个晶胚时，总的自由能变化：  
 $\Delta G = V \Delta G_V + A \sigma = - (4/3) \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma$   
 V、A：晶胚的体积及表面积， $\Delta G_V$ ：液、固两相单位体积自由能差绝对值，由于过冷到熔点以下时，自由能为负值

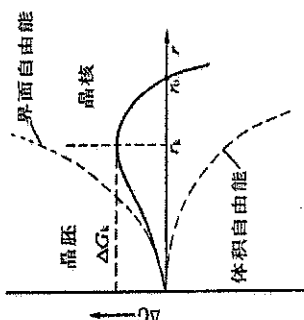


图 2-7 晶核半径与  $\Delta G$  的关系

### (2) 均匀形核

形核率指在单位时间、单位体积母相中形成的晶核数目，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  $C_n \cdot (dn/dt)$  个可以稳定长大的晶核  
 形核率  $N = N_1 N_2 = C_n \cdot dn/dt$

形核率受两个相互矛盾的因素控制：

- ①  $C_n$  受控于形核因子，正比于  $\exp(\Delta G^*/kT)$ ，故随着过冷度增大而增大；
- $G^*$ ：形核功 k：玻尔兹曼常数
- ②  $dn/dt$  受控于原子扩散因子，正比于  $\exp(\Delta G_A/kT)$ ，故随着过冷度的增大而减少。
- $\Delta G_A$ ：激活能

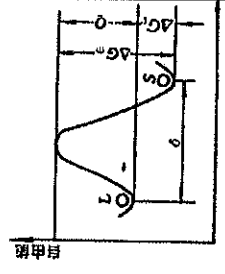


图 2-8 液相原子间面

### 2、非均匀形核

晶核优先依附在现成固体表面上形成。

(1) 非均匀形核的临界晶核尺寸及形核功

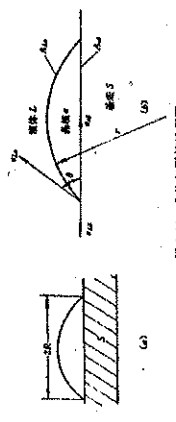


图 2-10 非均匀形核示意图

假如晶核形状是截自半径为R圆球的球冠，截面半径为R，晶核形成时体系总的自由能变化为

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_V + \Delta G_S \quad (1)$$

V：晶核体积  $\Delta G_V$ ：单位体积的固液两相自由能之差  
 $\Delta G_S$ ：晶核形成时体系增加的表面积能

•  $r < r^*$  时，晶胚长大将导致系统自由能的增加，这种晶胚不稳定，瞬时形成，瞬时消失。  
 •  $r > r^*$  时，随晶胚长大，系统自由能降低，凝固过程自动进行。  
 •  $r = r^*$  时，可能长大，也可能熔化，两种趋势都是使自由能降低的过程，将  $r^*$  的晶胚称为临界晶核，只有那些略大于临界半径的晶核，才能作为稳定晶核而长大，所以金属凝固时，晶核必须要求等于或大于临界晶核。

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \sigma = 0 \Rightarrow r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (2)$$

$$\Delta G_V = \frac{L_m \cdot \Delta T}{T_m} \quad (3) \text{ 代入 } (2) \Rightarrow r^* = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (4)$$

• 将

• 形核率随过冷度增大而增大，超过极大值后，形核率又随过冷度进一步增大而减小。

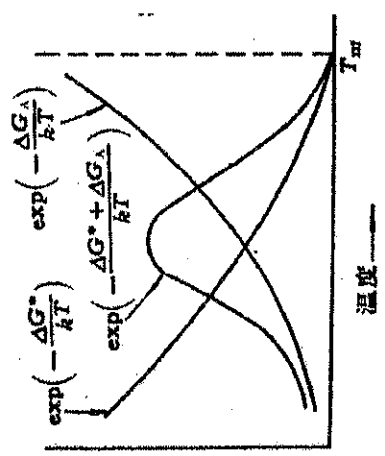


图 2-9 形核率与过冷度的关系

故

$$\Delta G_S = A_{nL} r_{nL} + A_{nW} r_{nW} - A_{LW} \cdot R_{LW}$$

γ：单位面积界面能

$$A_{nL} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

$$A_{LW} = A_{nW} = \pi R^2 = \pi (r \sin \theta)^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$$

• θ：晶核与基底的接触角

$$r_{LW} = r_{nL} \cdot \cos \theta + r_{nW}$$

$$\therefore \Delta G_S = \pi r^2 r_{nL} (2 - \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (4)$$

• 由几何学可知：球冠体积

$$V = \pi r^3 \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (5)$$

$$\therefore \Delta G_S = \pi r^3 \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (6)$$

临界晶核半径随过冷度增大而减小。将 (2) (3) (4) 代入 (1) 式：

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3 T_m}{3 L_m \Delta T} \quad (5)$$

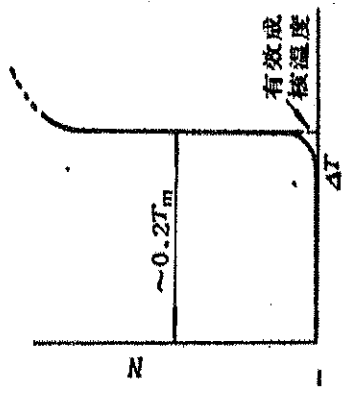
• 称为临界晶核形成功，简称形核功，即形成临界晶核时要有值的自由能增加，与  $\Delta T^2$  成反比。

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3 T_m}{3 L_m \Delta T} \quad (6)$$

图 2-7 均匀形核的过冷度示意图

• (6) 式表明，当  $r = r^*$  时，临界晶核形成时的自由能增高等于其表面能的 1/3，此形核功是过冷液体金属开始形核时的主要障碍。  
 • 形核功来自何方？在没有外部供给能量的条件下，依靠液体本身存在的“能量起伏”来供给

金属材料形核率与温度的关系如图所示  
 形核率突然增大的温度称为有效形核温度，此时对应的过冷度称临界过冷度约等于  $0.2T_m$ 。



将 (5) (6) 代入 (1)：

$$\therefore \Delta G = \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \right) \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad (7)$$

$$\therefore \Delta G = \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \right) \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$$

• 按处理均匀形核同样的方法可求出非均匀形核的临界半径和形核功

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad \Delta G^*_{非} = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \Delta G^*$$

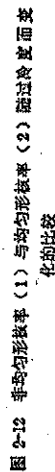
• 不均匀形核时，临界球冠的曲率半径与均匀形核时球形晶核的半径是相等的。

$$\theta = 0 \quad \Delta G^*_{非} = 0$$

$$\theta = 180^\circ \quad \Delta G^*_{非} = \Delta G^* \text{ 均均}$$

$$0 < \theta < 180^\circ \quad \Delta G^*_{非} < \Delta G^* \text{ 均均}$$

- 1 非均匀形核时在较小的过冷度下可获得较高的形核率
- 2 随过冷度的增大,形核速度值由低向高过渡较为平衡
- 3 随过冷度的增大形核速度达到最大后,曲线就下降并中断
- 4 最大形核率小于均匀形核



**活化粒子:** 杂质表面上的微裂纹, 小孔是凹曲面的一种特殊情况。这种由于表面形状的作用而促进形核的杂质粒子称为活化粒子。

- **活性去除：**如果加热温度较高，促进非均匀形核的作用分解而使表面平滑，缝隙微孔减少，逐渐消失，这种现象称活性去除。

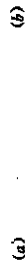
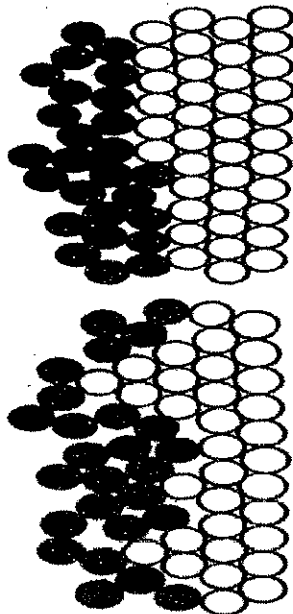


图 2-13 铸模壁缝隙处的非均匀形核  
(a) 临界晶核; (b) 上面的晶核不能长出裂链。

而下面的测试能够长出

粗糙界面（非小平面界面，  
非晶面型界面）



# 粗糙界面 平滑界面

### 1、基底性质:

$$\frac{7.7}{.87} = 8.85$$

$\cos \theta = \frac{r_{\text{晶}}}{r_{\text{晶}} + r_{\text{核}}}$

杂质与晶体之间的界面能  $\sigma_{\text{晶核}}$  越小, 它对形核的催化效能越高。

- 。点阵匹配原理：结构相似，尺寸相当。
- 。静电作用理论

## (二) 晶体生长

- ### 1、长大的热力学条件

长大的驱动力为体系总自由能随长大过程而降低, 移动中的液-固界面, 在界面上有两种情况的原子迁移,

- 1 固—液, 2 液—固 速度分别为

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s \quad \& \quad \left(\frac{dn}{dt}\right)_M$$

$$T_1 = T_m \left( \frac{dn}{dt} \right)_M = \left( \frac{dn}{dt} \right)_S$$

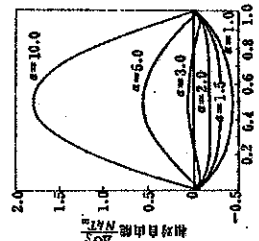
## 液固两相平衡共存

$$T_1 < T_n \quad \left( \frac{dn}{dt} \right)_M < \left( \frac{dn}{dt} \right)_S$$

界面温度是实现从液体到固体的净原子输送所必须的, 提供了长大的驱动力。

如果在光滑界面上任意增加原子, 即界面粗糙化时, 界面自由能的相对变化  $\Delta G_S$  可表示为:

$$\frac{\Delta G_S}{N_1 kT} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$



其中 $N_T$ :界面上可能具有的原  
子位置数;  $K$ :玻尔兹曼常数;  
 $T_M$ :熔点;  $X$ :界面上被固相原  
子占据位置的分数;

粗糙界面  $\alpha \leq 2$

平滑型界面

混合型  
 $\alpha=2\sim 5$ 

一般金属和某些有机物呈粗糙界面

### (3) 基底性质及形状对非均匀形核的影响

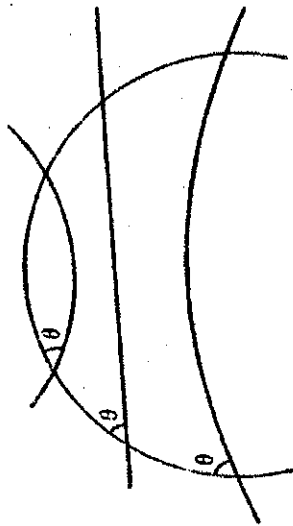


图 2-12 基底表面形态对形核的影响

动态过冷度 ( $\Delta T_K$ ) : 晶核长大所必需的界面过冷度。

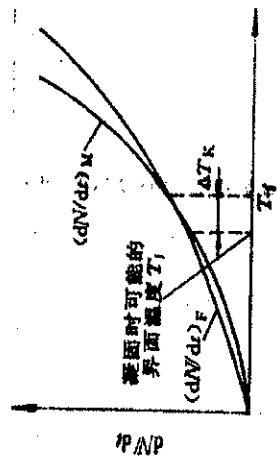


图 2-19 温度对熔化和凝固速度的影响

- 3、晶体长大方式
- 指液态原子以什么方式添加到固相上去。

(1) 粗糙界面

垂直式长大,  $\Delta T_k=0.01-0.05^\circ\text{C}$ , 成长速度很快

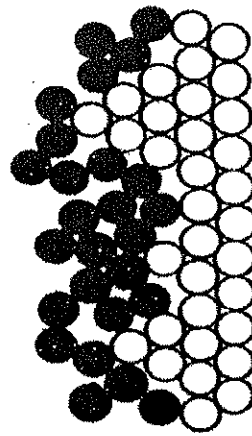


图 2-15 固液相界面微观结构示意图

(2)、光滑界面 台阶式成长  $\Delta T_k = 1.2^\circ\text{C}$

界面上反复形核——二维晶核，罕见。

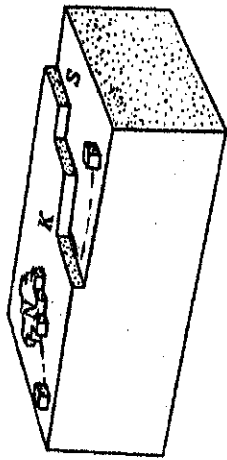


图 2-20 在晶体的密排晶面上形成二维晶核而长大  
N—二维晶核；S—台阶；K—弯结

(1) 正温度梯度下的成长界面形状——平直界面

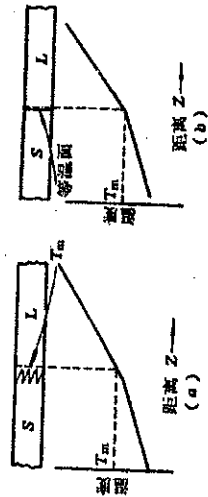


图 2-23 在正温度梯度下，纯金属凝固时的两种固/液界面形态  
(a) 平滑界面；(b) 粗糙界面

● 树枝晶生长时，伸展的晶轴都有其特定的晶体学方向：fcc  $\langle 100 \rangle$ ，bcc  $\langle 100 \rangle$ ，hcp  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

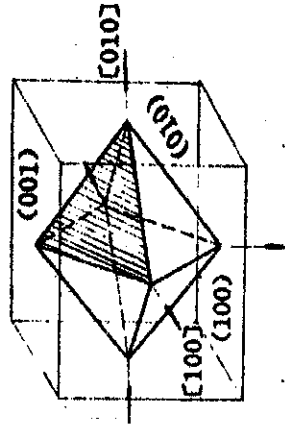


图 2-27 面心立方金属的树枝轴成长方向  $\langle 100 \rangle$ ，锥面  $\langle 111 \rangle$ ，柱面  $\langle 110 \rangle$

(3)、依靠晶体缺陷长大——永不消失的台阶，速度较慢

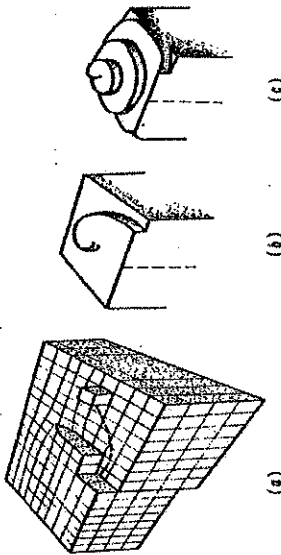


图 2-21 晶体的缺陷形台阶生长示意图

(2) 负温度梯度下的成长界面形状

● A. 粗糙型界面成长为树枝晶（枝晶）

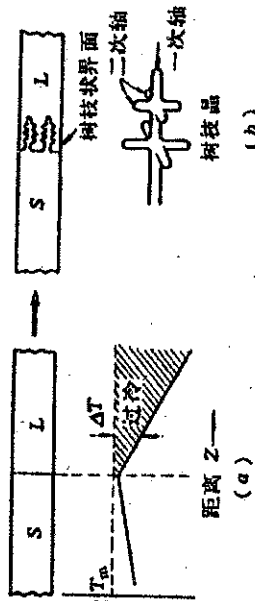


图 2-24 负温度梯度时的过冷情况 (a) 及在负温度梯度下成长的树枝状结晶 (b)

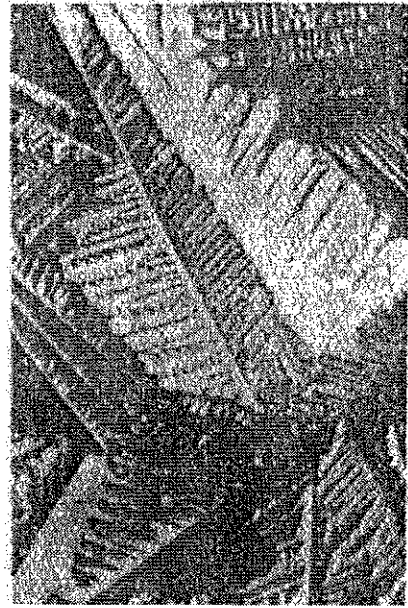


图 2-26 铸锭表面的树枝状晶形貌， $\times 100$

## 4、晶体生长的形态

- 形核之后晶体生长成什么形态，取决于固-液界面的微观结构和界面前沿液体中的温度分布情况。
- 固液界面前沿液体中的温度梯度有两种情况：正温度梯度和负温度梯度

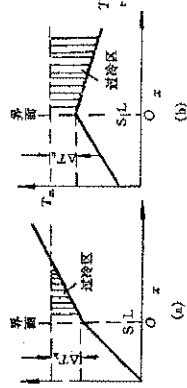


图 6-13 界面前沿液相内正温度梯度和负温度梯度  
(a) 正温度梯度 (b) 负温度梯度

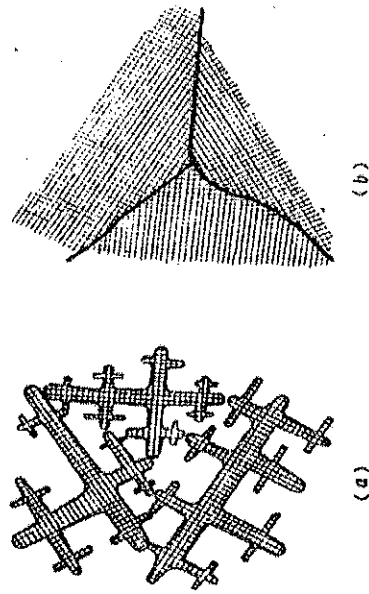


图 2-25 由树枝状晶长成晶粒

(2) 负温度梯度下的成长界面形状

B. 光滑型界面

$\alpha$  值较小的形成树枝晶

$\alpha$  值较大的呈现平滑界面



## 第二节 固溶体合金的结晶

### 一、非平衡结晶

1、平衡结晶：指合金从液态很缓慢地冷却，使合金在相变过程中有充分时间进行组元间的互相扩散，每个阶段都能达到平衡，达到平衡相的均匀成份。

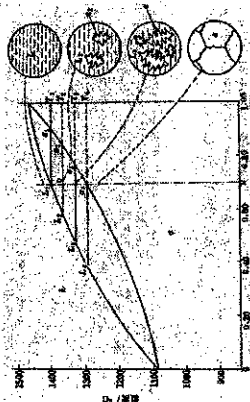


图 3-3 固溶体合金结晶时成分变化示意图

### (1) 晶内偏析 (枝晶偏析)

定义：晶粒内部出现的成份不均匀现象。  
通过扩散退火或均匀化退火，使异类原子互相充分扩散均匀，可消除晶内偏析。

### (2) 影响晶内偏析的因素

- a、冷却速度
- b、元素的扩散能力
- c、相图上液相线与固相线之间的水平距离
- d、线之间的水平距离

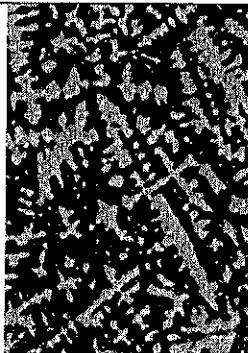


图 3-4 Cu-Ni 合金 (w<sub>Cu</sub> = 80%, w<sub>Ni</sub> = 20%) 铸态组织

### 正常凝固过程

在讨论金属合金的实际凝固问题时，一般不考虑固相内部的原子扩散，即把凝固过程中先后析出的固相成份看作没有变化，而仅讨论液相中的溶质原子混合均匀度问题。以下讨论的均为正常凝固过程。

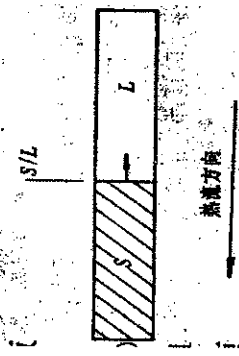


图 3-9 水平单向凝固示意图

与纯金属相比，固溶体合金凝固过程有两个特点：

- (1)、固溶体合金凝固时析出的固相成分与原液相成分不同，需成份起伏。

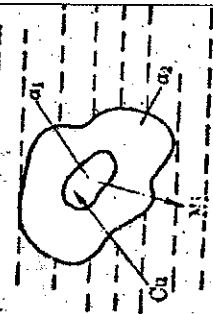


图 4-1 固溶体合金凝固时析出原子扩散示意图

- (2)、固溶体合金凝固时依赖于异类原子的互相扩散。

### 二、固溶体合金结晶时溶质的重新分布

#### 1、讨论条件

铸锭凝固后将产生宏观成分的不均匀(宏观偏析)，造成铸锭内先后结晶部位的组织、性能有明显差异。为探讨这一现象先假定以下条件：  
(1) 平衡凝固时各温度下两相溶质都达到均匀化；  
(2) 不考虑非平衡冷却，液、固相界面处始终保持局部平衡。  
(3) 合金元素在液相中的扩散系数是固相中的 $10^3$ 倍多，因此不考虑固相内的扩散。

### 2、液相内溶质可充分均匀混合

冷却和凝固的速度均较慢，液相内溶质通过对流、搅拌和扩散可使溶液成分均匀，在冷却过程中液相成分沿液相线变化。

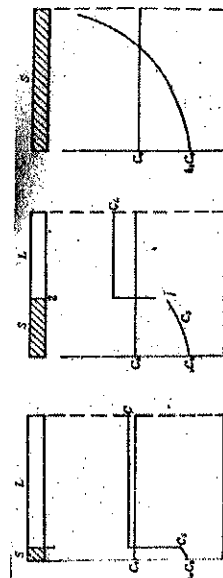


图 3-12 液相中溶质完全混合时液相成分变化示意图

## 2. 非平衡结晶

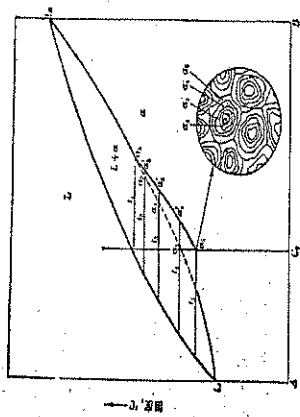


图 4-7 固溶体非平衡结晶示意图

固相平均成份线  $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \alpha_5$

- 平衡分配系数：一定温度下，固/液两平衡相中溶质浓度之比值  $K_0 = C_s / C_L$   
 $C_s$ 、 $C_L$ ：固、液相的平衡浓度

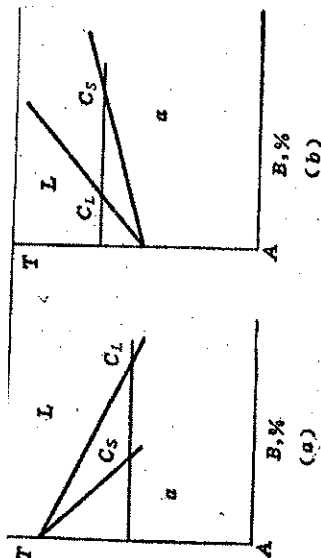


图 3-12  $k_0 < 1$  的相图 (a) 及  $k_0 > 1$  的相图 (b)

固棒从左端至右端的宏观范围内的成分不均匀现象，称为宏观偏析。

固棒离左端距离 X 处的溶质浓度：

$$C_s(x) = K_0 C_0 (1 - X/L)^{K_0 - 1}$$

剩余液相的平均浓度：

$$C_L(x) = C_0 (1 - X/L)^{K_0 - 1}$$

其中 L：合金棒长度

$C_0$ ：合金的原始浓度

### 3. 液体中溶质仅靠扩散混合

$$K_e = 1 \quad \therefore C_s = C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right)^{1-1} = C_0$$

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{RX}{D}\right)\right]$$

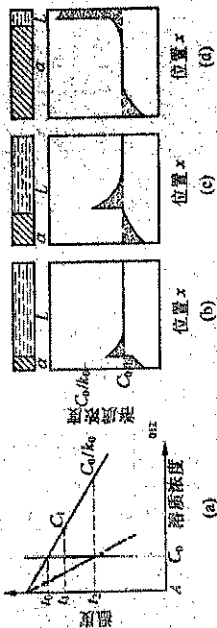


图 3.17 液相中只有扩散的单向结晶过程

$$K_s = \frac{(C_s)_i}{(C_L)_B} = \frac{K_0}{K_0 + (1-K_0)e^{-R\delta/D}} = \text{常数}$$

式中 R: 凝固速度  $\delta$ : 边界层厚度 D: 扩散系数

- A. 当凝固速度非常缓慢时,  $R\delta/D \rightarrow 0$ ,  $K_e \rightarrow K_0$  即为液体中溶质完全混合的情况。
- B. 当凝固速度非常大时,  $e^{-R\delta/D} \rightarrow 0$ ,  $K_e \rightarrow 1$ , 为液体中溶质仅靠扩散而混合的情况。
- C. 当凝固速度介于上面二者之间,  $K_0 < K_e < 1$ , 液体中溶质部分混合的情况。

### Ke 方程图解

$$T_L = T_A - mC_L \quad (m \text{ 为斜率的绝对值}) \quad (2)$$

(1) 式代入 (2) 式:

$$T_L = T_A - mC_0 \left[1 + \frac{1-K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{RX}{D}\right)\right] \quad (3)$$

而界面温度:  $T_i = (T_L)_{x=0} = T_A - mC_0/K_0$  (4)  
若自液-固界面开始的温度梯度为 G, 则距界面 X 处液体实际温度为  $T = T_i + Gx$  (5)

将 (4) 式代入 (5) 式:  $T = T_A - mC_0/K_0 + Gx$  (6)  
当液体实际温度  $T < T_L$  (7), 产生成分过冷, 成分过冷是由于界面前沿液相中成分差别与实际温度分布两个因素共同决定的。

将 (3)、(6) 式代入 (7) 式, 得到成分过冷的条件:

$$T_A - mC_0/K_0 < T_A - mC_0 \left[1 + \frac{1-K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{RX}{D}\right)\right] \quad (8)$$

$$\text{化简得: } \frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \frac{1-K_0}{K_0}$$

临界过冷度  $G_1$ , 成分过冷消失

### 3. 液体中溶质部分混合

#### ① 固液边界层的溶质聚集对凝固圆棒成分的影响

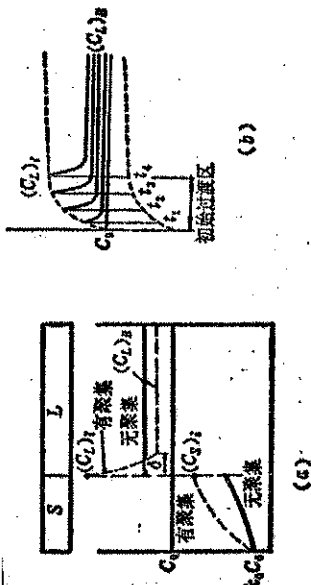


图 3-14 凝固过程中溶质的聚集现象

(a) 固液边界层的溶质聚集对凝固圆棒成分的影响, (b) 初始过渡区的建立

● 圆棒离左端距离 X 处的溶质浓度:

$$C_s(x) = K_0 C_0 (1 - X/L)^{K_0-1}$$

● 液体中溶质完全混合

$$C_s = C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right)^{1-1} = C_0$$

● 液体中仅借扩散而混合

$$C_s = K_e C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right)^{K_e-1}$$

● 液体中溶质部分混合

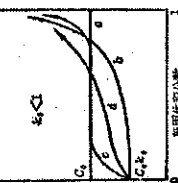


图 3-13  $C_0$  合金凝固后的溶质分布曲线  
a: 水平凝固, b: 垂直凝固, c: 垂直凝固中溶质聚集, d: 垂直凝固中溶质扩散, e: 垂直凝固中溶质部分混合

### 2. 成分过冷形成的条件和影响因素

条件:  $G/R < mC_0(1-K_0)/Dk_0$   
合金固有参数:  $m, k_0$ ;  
实验可控参数:  $G, R$ 。

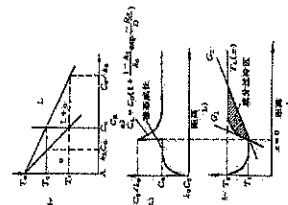


图 3-15 成分过冷对凝固圆棒成分的影响  
a: 初始过渡区, b: 初始过渡区, c: 初始过渡区, d: 初始过渡区

### ② 初始过渡区的建立

- 当从固液界面输出溶质的速度等于溶质从界面层扩散出去的速度时, 则达到稳定状态, 从凝固开始至建立稳定的边界层这一段长度称为“初始过渡区”, 达到稳定状态后的凝固过程, 称为稳态凝固过程。
- 在稳态凝固过程中, 固溶体溶质分布方程为:

$$C_s = K_e C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right)^{K_e-1}$$

其中  $K_e$  为有效分配系数,

$$K_e = \frac{(C_s)_i}{(C_L)_B} = \frac{K_0}{K_0 + (1-K_0)e^{-R\delta/D}} = \text{常数}$$

式中 R: 凝固速度  $\delta$ : 边界层厚度 D: 扩散系数

### 三、合金凝固过程的成分过冷

- 1. 成分过冷: 与液体内部溶质浓度相关的过冷。  
热过冷: 与液体内部实际温度分布的过冷。

设一个  $K_e < 1$  的合金  $C_0$  在圆棒形铸模中自左向右作定向凝固, 假定溶质仅依靠扩散而混合

$$C = C_0 \left[1 + \frac{1-K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{RX}{D}\right)\right] \quad (1)$$

由相图, 可得界面前沿液相温度曲线  $T_L(x)$  假定相图的液相线为直线, 斜率为  $m$ , 则液相线随温度变化的温度:

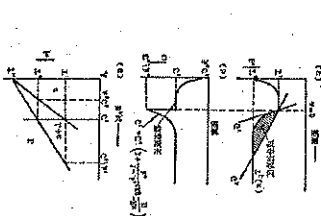


图 3-16 合金凝固时的成分过冷  
a: 初始过渡区, b: 初始过渡区, c: 初始过渡区, d: 初始过渡区

### 四、界面稳定性与晶体生长

#### 1. 界面稳定性

保持界面稳定性的判别式:  $G/R \geq m_L C_0 (1-K_0) / D K_0$

#### 2. 成分过冷对生长形态

(正温度梯度下)  $G$  越小, 成分过冷越大—生长形态: 平面状—胞状—树枝状。

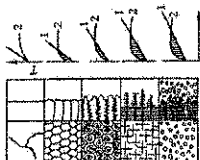
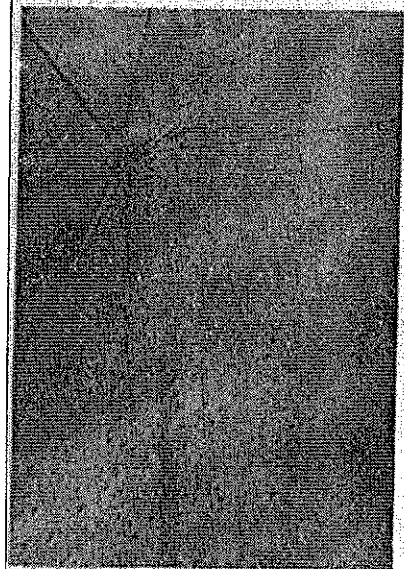


图 3-17 成分过冷对凝固圆棒成分的影响  
a: 初始过渡区, b: 初始过渡区, c: 初始过渡区, d: 初始过渡区



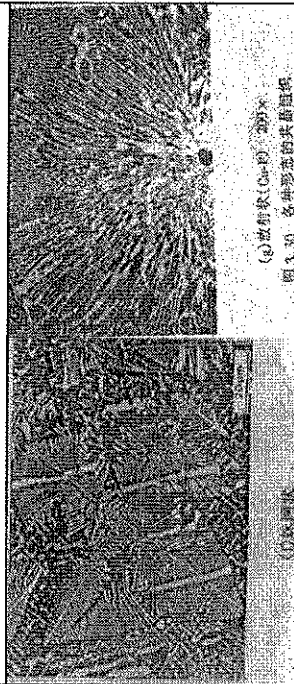
(a) 平面晶

图 3.22 Al-Cu 合金的三种晶粒组织

### 第三节 共晶合金结晶

#### 1、共晶转变机制

- (1)：共晶晶核的形成 先生成领先相，然后在领先相表面上形成受领先相的核心。从而形成了共晶晶核。
- (2)：共晶体的长大 典型共晶体形态有层片状和棒条状。



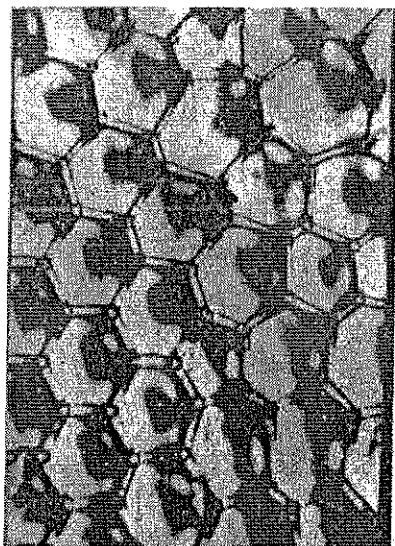
(a) 层片状 (Al-Cu) 200×

(b) 棒状

(c) 树枝状 (Al-Cu) 200×

#### (2) 共晶组织形态——按组成相的 $\alpha$ 值大小分类

- 金属-金属型 (粗糙-粗糙界面)
- 金属-非金属型 (粗糙-光滑界面)
- 非金属-非金属型 (光滑-光滑界面)

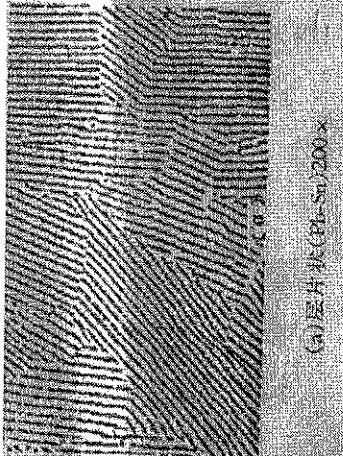


(b) 胞状晶

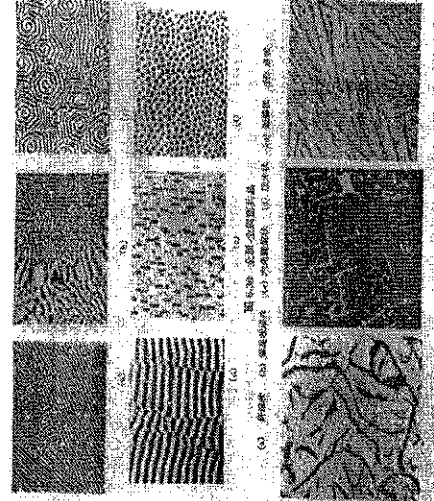
图 3.22 Al-Cu 合金的三种晶粒组织

#### 2、共晶组织形貌

- (1) 按微观特征分类可分为规则共晶和非规则共晶两种，前者的典型形貌为片层状、棒条状、螺旋状等；后者的典型形貌有针状、树枝状、骨骼状等。



(a) 层片状 (Al-Si) 200×



(b) 胞状晶 (Al-Si) 200×

(c) 树枝状 (Al-Si) 200×

(d) 骨骼状 (Al-Si) 200×

(e) 螺旋状 (Al-Si) 200×

(f) 针状 (Al-Si) 200×

(g) 针状 (Al-Si) 200×

(h) 针状 (Al-Si) 200×

(i) 针状 (Al-Si) 200×

(j) 针状 (Al-Si) 200×

(k) 针状 (Al-Si) 200×

(l) 针状 (Al-Si) 200×

(m) 针状 (Al-Si) 200×

(n) 针状 (Al-Si) 200×

(o) 针状 (Al-Si) 200×

(p) 针状 (Al-Si) 200×

(q) 针状 (Al-Si) 200×

(r) 针状 (Al-Si) 200×

(s) 针状 (Al-Si) 200×

(t) 针状 (Al-Si) 200×

(u) 针状 (Al-Si) 200×

(v) 针状 (Al-Si) 200×

(w) 针状 (Al-Si) 200×

(x) 针状 (Al-Si) 200×

(y) 针状 (Al-Si) 200×

(z) 针状 (Al-Si) 200×

(aa) 针状 (Al-Si) 200×

(ab) 针状 (Al-Si) 200×

(ac) 针状 (Al-Si) 200×

(ad) 针状 (Al-Si) 200×

(ae) 针状 (Al-Si) 200×

(af) 针状 (Al-Si) 200×

(ag) 针状 (Al-Si) 200×

(ah) 针状 (Al-Si) 200×

(ai) 针状 (Al-Si) 200×

(aj) 针状 (Al-Si) 200×

(ak) 针状 (Al-Si) 200×

(al) 针状 (Al-Si) 200×

(am) 针状 (Al-Si) 200×

(an) 针状 (Al-Si) 200×

(ao) 针状 (Al-Si) 200×

(ap) 针状 (Al-Si) 200×

(aq) 针状 (Al-Si) 200×

(ar) 针状 (Al-Si) 200×

(as) 针状 (Al-Si) 200×

(at) 针状 (Al-Si) 200×

(au) 针状 (Al-Si) 200×

(av) 针状 (Al-Si) 200×

(aw) 针状 (Al-Si) 200×

(ax) 针状 (Al-Si) 200×

(ay) 针状 (Al-Si) 200×

(az) 针状 (Al-Si) 200×

(ba) 针状 (Al-Si) 200×

(bb) 针状 (Al-Si) 200×

(bc) 针状 (Al-Si) 200×

(bd) 针状 (Al-Si) 200×

(be) 针状 (Al-Si) 200×

(bf) 针状 (Al-Si) 200×

(bg) 针状 (Al-Si) 200×

(bh) 针状 (Al-Si) 200×

(bi) 针状 (Al-Si) 200×

(bj) 针状 (Al-Si) 200×

(bk) 针状 (Al-Si) 200×

(bl) 针状 (Al-Si) 200×

(bm) 针状 (Al-Si) 200×

(bn) 针状 (Al-Si) 200×

(bo) 针状 (Al-Si) 200×

(bp) 针状 (Al-Si) 200×

(bq) 针状 (Al-Si) 200×

(br) 针状 (Al-Si) 200×

(bs) 针状 (Al-Si) 200×

(bt) 针状 (Al-Si) 200×

(bu) 针状 (Al-Si) 200×

(bv) 针状 (Al-Si) 200×

(bw) 针状 (Al-Si) 200×

(bx) 针状 (Al-Si) 200×

(by) 针状 (Al-Si) 200×

(bz) 针状 (Al-Si) 200×

(ca) 针状 (Al-Si) 200×

(cb) 针状 (Al-Si) 200×

(cc) 针状 (Al-Si) 200×

(cd) 针状 (Al-Si) 200×

(ce) 针状 (Al-Si) 200×

(cf) 针状 (Al-Si) 200×

(cg) 针状 (Al-Si) 200×

(ch) 针状 (Al-Si) 200×

(ci) 针状 (Al-Si) 200×

(cj) 针状 (Al-Si) 200×

(ck) 针状 (Al-Si) 200×

(cl) 针状 (Al-Si) 200×

(cm) 针状 (Al-Si) 200×

(cn) 针状 (Al-Si) 200×

(co) 针状 (Al-Si) 200×

(cp) 针状 (Al-Si) 200×

(cq) 针状 (Al-Si) 200×

(cr) 针状 (Al-Si) 200×

(cs) 针状 (Al-Si) 200×

(ct) 针状 (Al-Si) 200×

(cu) 针状 (Al-Si) 200×

(cv) 针状 (Al-Si) 200×

(cw) 针状 (Al-Si) 200×

(cx) 针状 (Al-Si) 200×

(cy) 针状 (Al-Si) 200×

(cz) 针状 (Al-Si) 200×

(da) 针状 (Al-Si) 200×

(db) 针状 (Al-Si) 200×

(dc) 针状 (Al-Si) 200×

(dd) 针状 (Al-Si) 200×

(de) 针状 (Al-Si) 200×

(df) 针状 (Al-Si) 200×

(dg) 针状 (Al-Si) 200×

(dh) 针状 (Al-Si) 200×

(di) 针状 (Al-Si) 200×

(dj) 针状 (Al-Si) 200×

(dk) 针状 (Al-Si) 200×

(dl) 针状 (Al-Si) 200×

(dm) 针状 (Al-Si) 200×

(dn) 针状 (Al-Si) 200×

(do) 针状 (Al-Si) 200×

(dp) 针状 (Al-Si) 200×

(dq) 针状 (Al-Si) 200×

(dr) 针状 (Al-Si) 200×

(ds) 针状 (Al-Si) 200×

(dt) 针状 (Al-Si) 200×

(du) 针状 (Al-Si) 200×

(dv) 针状 (Al-Si) 200×

(dw) 针状 (Al-Si) 200×

(dx) 针状 (Al-Si) 200×

(dy) 针状 (Al-Si) 200×

(dz) 针状 (Al-Si) 200×

(ea) 针状 (Al-Si) 200×

(eb) 针状 (Al-Si) 200×

(ec) 针状 (Al-Si) 200×

(ed) 针状 (Al-Si) 200×

(ee) 针状 (Al-Si) 200×

(ef) 针状 (Al-Si) 200×

(eg) 针状 (Al-Si) 200×

(eh) 针状 (Al-Si) 200×

(ei) 针状 (Al-Si) 200×

(ej) 针状 (Al-Si) 200×

(ek) 针状 (Al-Si) 200×

(el) 针状 (Al-Si) 200×

(em) 针状 (Al-Si) 200×

(en) 针状 (Al-Si) 200×

(eo) 针状 (Al-Si) 200×

(ep) 针状 (Al-Si) 200×

(eq) 针状 (Al-Si) 200×

(er) 针状 (Al-Si) 200×

(es) 针状 (Al-Si) 200×

(et) 针状 (Al-Si) 200×

(eu) 针状 (Al-Si) 200×

(ev) 针状 (Al-Si) 200×

(ew) 针状 (Al-Si) 200×

(ex) 针状 (Al-Si) 200×

(ey) 针状 (Al-Si) 200×

(ez) 针状 (Al-Si) 200×

(fa) 针状 (Al-Si) 200×

(fb) 针状 (Al-Si) 200×

(fc) 针状 (Al-Si) 200×

(fd) 针状 (Al-Si) 200×

(fe) 针状 (Al-Si) 200×

(ff) 针状 (Al-Si) 200×

(fg) 针状 (Al-Si) 200×

(fh) 针状 (Al-Si) 200×

(fi) 针状 (Al-Si) 200×

(fj) 针状 (Al-Si) 200×

(fk) 针状 (Al-Si) 200×

(fl) 针状 (Al-Si) 200×

(fm) 针状 (Al-Si) 200×

(fn) 针状 (Al-Si) 200×

(fo) 针状 (Al-Si) 200×

(fp) 针状 (Al-Si) 200×

(fq) 针状 (Al-Si) 200×

(fr) 针状 (Al-Si) 200×

(fs) 针状 (Al-Si) 200×

(ft) 针状 (Al-Si) 200×

(fu) 针状 (Al-Si) 200×

(fv) 针状 (Al-Si) 200×

(fw) 针状 (Al-Si) 200×

(fx) 针状 (Al-Si) 200×

(fy) 针状 (Al-Si) 200×

(fz) 针状 (Al-Si) 200×

(ga) 针状 (Al-Si) 200×

(gb) 针状 (Al-Si) 200×

(gc) 针状 (Al-Si) 200×

(gd) 针状 (Al-Si) 200×

(ge) 针状 (Al-Si) 200×

(gf) 针状 (Al-Si) 200×

(gg) 针状 (Al-Si) 200×

(gh) 针状 (Al-Si) 200×

(gi) 针状 (Al-Si) 200×

(gj) 针状 (Al-Si) 200×

(gk) 针状 (Al-Si) 200×

(gl) 针状 (Al-Si) 200×

(gm) 针状 (Al-Si) 200×

(gn) 针状 (Al-Si) 200×

(go) 针状 (Al-Si) 200×

(gp) 针状 (Al-Si) 200×

(gq) 针状 (Al-Si) 200×

(gr) 针状 (Al-Si) 200×

(gs) 针状 (Al-Si) 200×

(gt) 针状 (Al-Si) 200×

(gu) 针状 (Al-Si) 200×

(gv) 针状 (Al-Si) 200×

(gw) 针状 (Al-Si) 200×

(gx) 针状 (Al-Si) 200×

(gy) 针状 (Al-Si) 200×

(gz) 针状 (Al-Si) 200×

(ha) 针状 (Al-Si) 200×

(hb) 针状 (Al-Si) 200×

(hc) 针状 (Al-Si) 200×

(hd) 针状 (Al-Si) 200×

(he) 针状 (Al-Si) 200×

(hf) 针状 (Al-Si) 200×

(hg) 针状 (Al-Si) 200×

(hh) 针状 (Al-Si) 200×

(hi) 针状 (Al-Si) 200×

### 3、初生相形态

取决于液-固界面的微观结构

1. 粗糙界面 一般呈树枝状
2. 光滑界面 一般具有较规则的外形

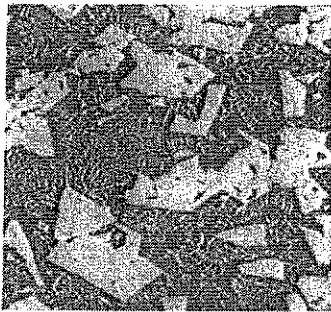


图 3-34  $w_{\text{Sn}}=70\%$  的 Pb-Sn 合金显微组织  $500\times$

### (2) 离异共晶

- 离异共晶：两相分离的共晶组织。
- 形成原因
- 平衡条件下，成分位于共晶线上两端点附近。
- 不平衡条件下，成分位于共晶线外两端点附。
- 消除：扩散退火。

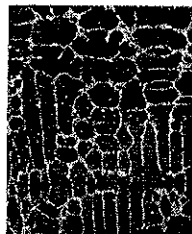
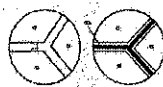


图 3-32  $T_{\text{Sn}}=5\%$  的 Pb-Sn 合金显微组织(铸态)  $600\times$

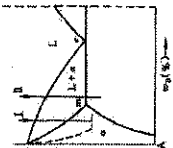


图 3-31 不平衡共晶



$\frac{1}{3}\times$

图 1-11

合金牌号 T2  
工艺条件 半连续铸造  
浸蚀剂 硝酸水溶液  
组织说明 边缘有发达的柱状晶，中心为细等轴晶。

### 4、(1) 伪共晶

- 伪共晶：由非共晶成分的合金所得到的完全共晶组织。
- 形成原因：不平衡结晶；成分位于共晶点附近。
- 不平衡组织
- 由非共晶成分的合金得到的完全共晶组织。
- 共晶成分的合金得到的亚、过共晶组织。(伪共晶区偏移)

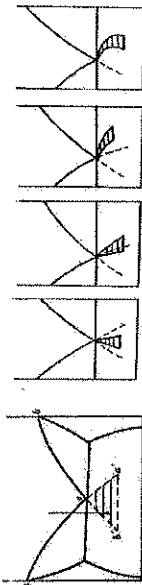


图 3-28 伪共晶区

图 3-29 伪共晶区(铸态)

## 第四节 铸锭组织的形成与控制

### 一、铸锭三晶区及形成机理：三层典型组织

1. 激冷层(表面细晶区)
2. 柱状晶区
3. 中心等轴晶区

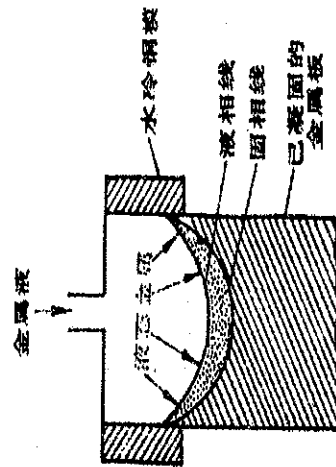
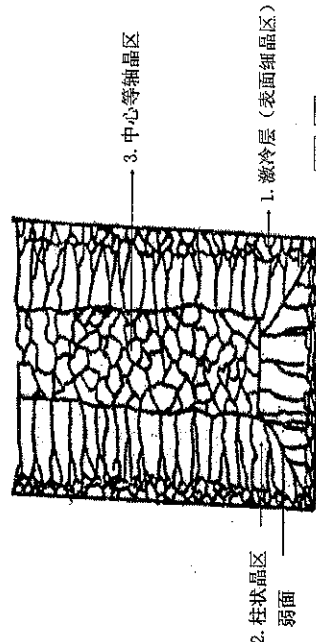


图 2-35 半连续铸锭示意图

### 不平衡共晶

- 不平衡共晶：位于共晶线以外成分的合金发生共晶反应而形成的组织。
- 原因：不平衡结晶。成分位于共晶线以外端点附件。

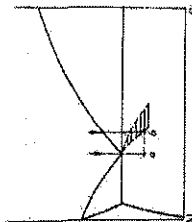


图 3-30 Al-Si 合金基体析出区

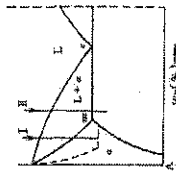
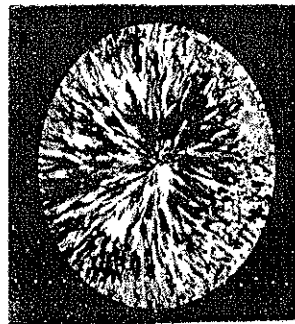


图 3-31 不平衡共晶



$\frac{1}{4}\times$

图 1-54

合金牌号 QAl7  
工艺条件 半连续铸造  
浸蚀剂 硝酸水溶液  
组织说明 铝青铜结晶品间有较窄，故柱状晶较发达。

### 一、铸锭(铸件)的宏观组织控制：特殊情况下可得到全部为柱状晶和等轴晶

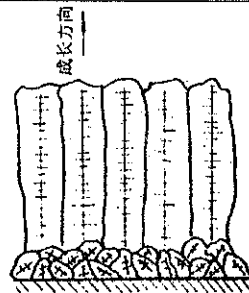
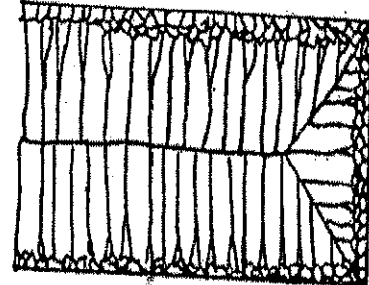


图 2-31 由激冷层晶粒发展成柱状晶

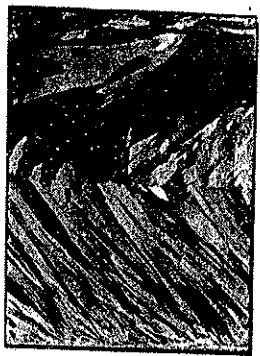


图 0-20



图 0-21

## 第五节 凝固技术

- 一、定向凝固 定向凝固是使铸件全部沿同一方向生长, 由此产生合相同取向的柱状、片层状及棒状所构成的单相或双相纤维状组织, 它的纵向性能明显高于横向性能。

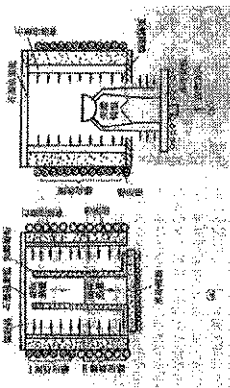


图 5-41 定向凝固的两种方法  
(A) 下移法 (B) 热交换法

## 三、区域提纯

- 根据固溶体合金定向凝固时 溶质再分布原理, 使水平试样左端与右端一个溶质富化一个溶质富聚。

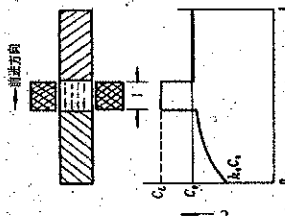


图 5-16 区域熔炼溶质分布

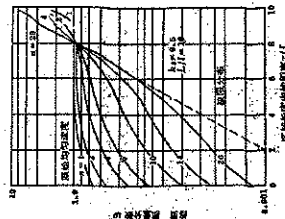


图 5-17  $k_s \sim 0.5$  时, 溶质的分布与  
凝固速度、凝固距离的关系

## 一、铸锭 (铸件) 的宏观组织控制: 特殊情况下可得到全部为柱状晶和等轴晶

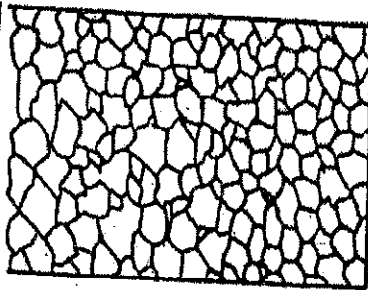


图 2-35

## 二、单晶的制取——1、垂直提拉法

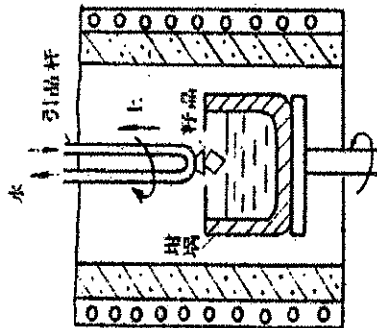


图 2-36 拉制单晶的原理图

## 四、急冷凝固技术

### ● 急冷凝固技术

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

急冷凝固方法按工艺原理可分为三类, 即模冷技术、雾化技术和表面快冷技术。

图 2-37

- 中心等轴粗晶晶区的形成机理主要有两种  
(1): 成分过冷理论  
(2): 籽晶成核

## 二、单晶的制取——2、尖端形核下移法

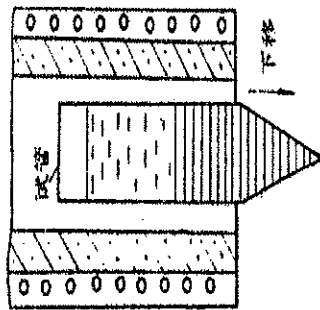


图 2-37 下移法制造单晶原理图

## 模冷技术

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

### 雾化技术

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

由模冷技术和雾化技术所得的制品多为薄片、线体、粉末。

- 要得到尺寸较大得急冷凝固材料的制品用于制造零件, 还需将粉末等利用固结成型技术如冷热处理、粉末压实法等使在保持快冷的微观组织结构条件下, 制成致密的制品。



## 四、急冷凝固技术——表面快热技术

### ● 表面快热技术

即通过高密度的能束如激光或高能电子束扫描工件表面使工件表面熔化，然后通过工件自身吸热散热使表层得到快速冷却。

也可利用高能电子束加热金属粉末使之熔化变成熔滴喷射到工件表面，利用工件自冷，熔滴迅速冷却沉积在工件表面上，如等离子喷涂沉积法。

## 第七节 聚合物的凝固

- 聚合物从液态转变为固态的过程主要由其大分子链的结构决定。巨型分子的运动不像金属原子可单独行动，它牵涉到几百个原子。

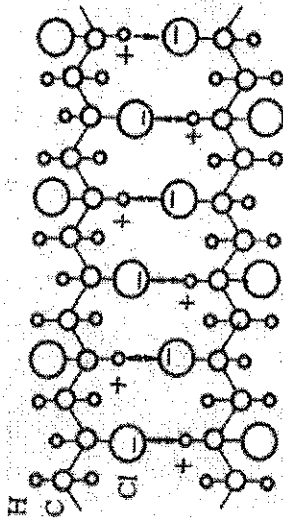


图 3-35 聚氯乙烯大分子链

- 经冷却而不结晶的聚合物，最后会达到一点 $T_g$ ，此时，聚合体会变得相当硬而脆。在比体积-温度曲线（图3-37）上，曲线斜率会出现不连续性。此斜率改变的点 $T_g$ 称为玻璃点，或玻璃化温度，这是所有玻璃的典型特征。在低于 $T_g$ 时，非结晶态的聚合物为一玻璃态，变得很坚硬，其它性质，也有明显改变。

## 第六节 陶瓷的凝固

### ● 陶瓷的凝固过程：

比金属材料凝固过程复杂，但是结晶基本规律与金属相同。结晶时要有过冷度，也是晶核形成和长大的过程。结晶过程中组织的变化规律与合金相似，要用相图说明，如图。

- 熔融液的凝固过程很缓慢，而且分子内结合键在液体和固体中都是特定的，使液体分子不容易组合成晶体排列。无序的分子、具有边块分子及链分枝的分子、有弧形基体的分子（图）结晶可能性都很低。
- 只有结构上是规则的分子才能形成晶体。

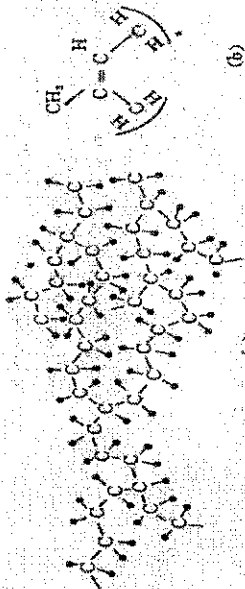


图 3-36 链分枝及具有弧形基体的分子

(a) 链分枝(聚乙烯)；(b) 聚合物的网状二烯(天然橡胶)

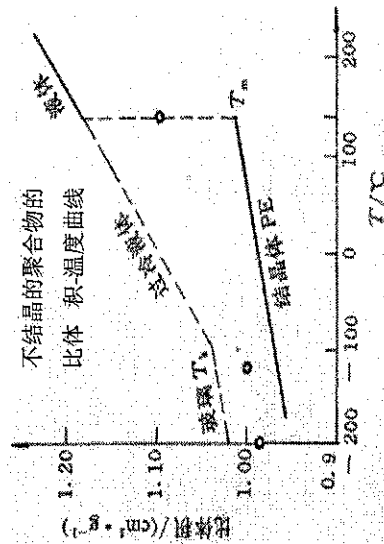


图 3-37 聚乙烯比体积随温度的变化

### 聚合物的凝固

- 液体的原子或分子的无规则排列是连续的，剪应力作用下液体流动，分子间因这种流动性引起的占据自由空间增大，使堆积密度减少。
- 温度降低时，热扰动减少，原子的自由空间及振幅降低，致使体积连续减少，在凝固点以下，进入过冷液体范围，但是仍保持液体的结构，此时由于温度降低使粘度增大，且分子之间的自由空间减少，使流动不容易。
- 对于完全没有结晶能力的聚合物，从液态冷至 $T_g$ 后，就凝固成非晶态固体，其玻璃化温度随冷却速度的增大而降低。
- 对于易结晶的聚合物，从液态冷至 $T_m$ 和 $T_g$ 之间的任一温度都为均匀形核和非均匀形核。均匀形核是由液体中大分子链段经热运动而形成有序排列的链束；非均匀形核是外来杂质、容器壁等吸附液体中大分子链段作有序排列而形成晶核。晶核形成与长大速率也随温度的降低而增大，并分别在某一温度时出现极大值。

- $T_g$ 对聚合物而言，尤其重要。如聚苯乙烯的 $T_g$ 大约是 $100^\circ\text{C}$ （见表），故在室温时，它呈玻璃状且很脆；而橡胶的 $T_g$ 为 $-73^\circ\text{C}$ ，故在最严寒的冬天，仍是柔软且易变形的。几种聚合物的玻璃化转变温度如表3-4所示。

### ● 表3-4 线性聚合物的玻璃化温度

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$ (非晶性的)	$T_m/^\circ\text{C}$ (如果结晶时)
聚乙烯	-120	140
聚丁二烯	-70	*
聚丙烯	-15	175
尼龙6/6	50	265
聚苯乙烯	85	210
聚苯乙烯	100	240

# 第七讲 晶态固体材料的界面

- 第一节 晶体表面
- 第二节 晶界结构
- 第三节 晶界的能量
- 第四节 晶界平衡偏析
- 第五节 晶界迁移
- 第六节 相界面
- 第七节 界面能与显微组织形貌

- 理想表面：结构与晶体内部结构完全相同的表面。
- 清洁表面与理想表面的区别：
- (1) 表面结构的弛豫
- 表面晶体结构与体内基本相同但点阵参数略有不同

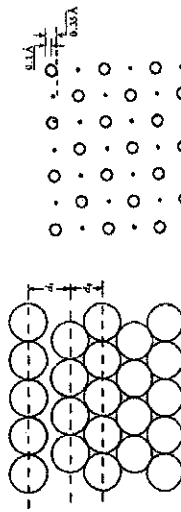


图 7-2 L.F.F.(001)面的弛豫结构

- 2、表面吸附可分为物理吸附和化学吸附两种
- 物理吸附是反应分子靠范德华力吸附在固体表面上；
- 化学吸附类似化学反应，吸附剂和吸附物的原子和分子间发生电子转移，改变吸附分子的结构，主要作用力是静电库仑力。
- 物理吸附和化学吸附的不同之处：
  - ① 吸附热不同；
  - ② 吸附和脱附的速率不同；
  - ③ 吸附的选择性不同 化学吸附固有高的选择性，而物理吸附则无选择性；
  - ④ 吸附层的厚度不同。化学吸附总是限于单原子层或单分子层，而物理吸附在低压下是单层，在高压下会变成多层；
  - ⑤ 吸附态的光谱不同。

- 晶体材料中的界面可分为两种：同相界面和异相界面。
- 同相界面是相同晶体结构及相同化学成分的晶粒之间的界面，它包括晶界、孪晶界、畴界和堆垛层错等。
- 异相界面是具有不同晶体结构、化学成分也可能不同的区域之间的紧密界面。
- 相界：异相界面两侧的区域属于不同相的界面。
- 表面：固体与气体之间的分界面。

- (2) 表面重构
- 表面层的晶体结构与体内有本质的不同，通常表现表面超结构的出现。

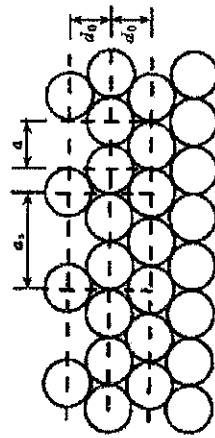


图 7-3 重构表面示意图

## Gibbs 吸附方程

$$\Gamma = -x/RT \left( \frac{\sigma}{x} \right) T$$

$\Gamma$ : 吸附量  $x$ : 溶质原子在晶体中平衡体积浓度  $R$ : 气体常数  
 $T$ : 绝对温度  $\left( \frac{\sigma}{x} \right) T$ : 一定温度下比表面能随溶质原子浓度的改变率  
 $\left( \frac{\sigma}{x} \right) T < 0, \Gamma > 0$ , 增加溶质浓度, 表面能降低, 正吸附表面偏聚  
 $\left( \frac{\sigma}{x} \right) T > 0, \Gamma < 0$ , 则为负吸附, 溶质在表面贫化

## 第一节、晶体表面

- 一、表面的结构
- 表面：在晶体最表面大约几个原子层的物质，其结构、性质与晶体内部均不相同。
- 表面原子一侧没有固体原子与之键合，有较高能量，几个原子层厚，与周围气相或液相接触的面结构、性能与晶体内部不相同。

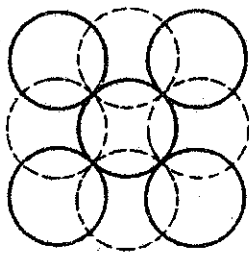


图 7-1 面心立方 (100) 面上的原子排列

## 二、表面吸附

- 表面原子结合键不饱和
- 通过吸附可达到平衡状态，吸附层几个原子层厚
- 正吸附：吸附原子浓度高于其在晶内浓度，反之负吸附
- 驱动力：表面自由能的降低
- 1、表面偶电层

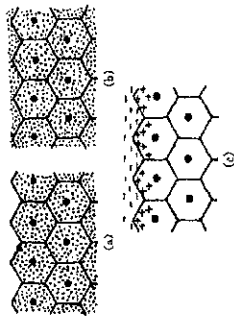


图 7-4 表面偶电层的示意图

- 三、表面能
- 晶体表面原子与周围原子键合数减少，多余的未结合的键使内能增加
- 表面能
- $V (J/m^2) = dw/dA$ , 即为增加单位表面积所作的功。





3. 亚晶界——每个晶粒中直径10-100 μm的晶块（亚晶粒）之界面

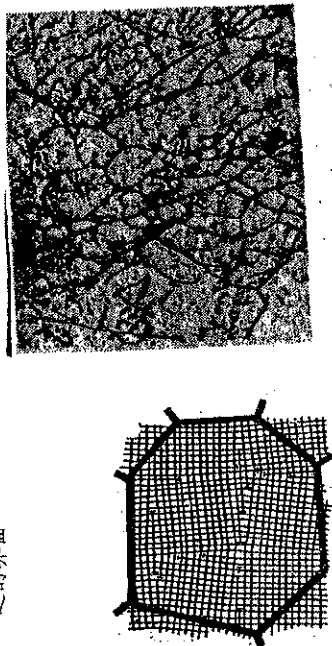


图 1.56 金属晶粒内的亚晶结构示意图

图 7-13 Fe-Si 合金中的亚晶界，×1250

晶界能——实线测量值、虚线计算值  
小于15-20° 两者符合很好。E<sub>B</sub>在小角时与位向敏感，大角度时为常数

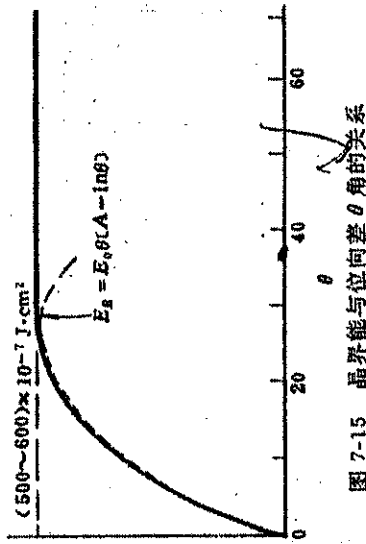


图 7-15 晶界能与位向差 θ 角的关系

1. 晶界偏聚——平衡偏聚

- (1) 平衡偏聚公式  $C_B = C_0 \exp(dE_B/RT)$   
C<sub>B</sub>: 晶界上溶质原子浓度, C<sub>0</sub> 晶内溶质原子浓度, dE<sub>B</sub> 晶界、晶内能量差
- (2) 平衡偏聚特点
- 由公式可见一定溶质浓度在一定温度下对应一定偏聚量
  - 温度升高时, 偏聚量迅速下降, 至一定温度后, 偏聚消失
  - 溶质原子分布悬殊, 偏聚时晶界浓度可比晶内高10-1000倍
  - 平衡偏聚层只1-2个或几个原子间距宽, 与晶层厚相当

亚晶界——溶质原子优先聚集和第二相优先析出的地方可阻碍位错运动, 影响材料力学性能

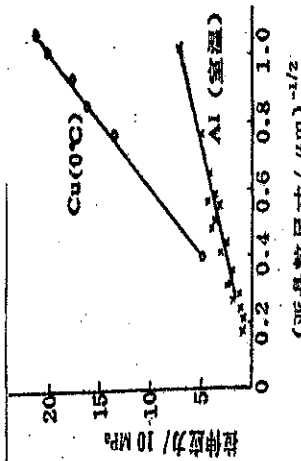


图 7-14 亚晶粒直径对金属屈服强度的影响

晶界能——三个晶界平衡时有  
 $E_1/\sin\phi_1 = E_2/\sin\phi_2 = E_3/\sin\phi_3$

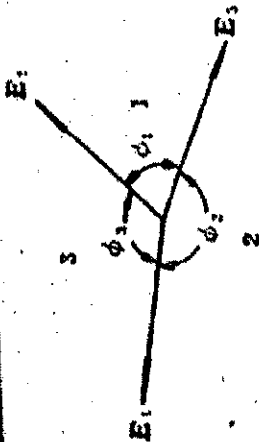


图 7-16 晶界能与界面角的关系

1. 晶界偏聚——非平衡偏聚

由于空位的存在, 促使溶质原子向晶界迁移的偏聚, 辐射或加热时产生大量空位在冷却时向晶界迁移并消失, 同时拖着溶质原子运动, 溶质原子富集在晶界。

(1) 非平衡偏聚特点:

- 偏聚范围大, 在晶界上形成一定宽度偏聚带, 达几微米, 偏聚带两侧有溶质原子贫化区。
- 非平衡偏聚在适当冷却速度下发生
- 一定冷却下, 淬火温度升高, 由于空位增多, 偏聚及贫化宽度增加

### 第三节 晶界的能量

晶界上非正常结点位置原子引发晶格畸变, 使能量升高。

1. 小角度晶界能E<sub>B</sub>: 可由位错模型计算

$$E_B = E_0 \theta \quad (A = \ln \theta), \quad E_0 = Gb/4\pi(1-\gamma),$$

$$A = E_0/4\pi(1-\gamma)/Gb^2$$

E<sub>0</sub>为位错中心能量, 金属晶界能与晶粒位向差 θ 的关系

### 第四节 晶界平衡偏析

晶界偏析: 溶质原子在晶界处的浓度偏离平均的现象。

1. 平衡偏聚

平衡条件下由于溶质与溶剂原子尺寸相差很大, 溶质原子在晶内、晶界的畸变能差很大, 造成溶质原子在晶界富集  
如Cu-15%Sn合金, Sn的偏析, Sn的原子半径比Cu大9%, 发生严重点阵畸变。当Sn处于晶界时畸变能明显降低

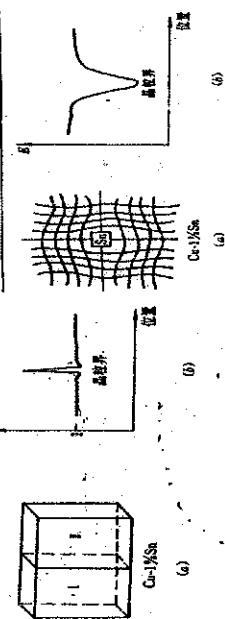


图 7-19 铜锡合金中的晶界平衡偏析

图 7-20 畸变能与晶粒位向差的变化

(2) 晶界偏聚意义

对强韧性、晶间腐蚀、应力腐蚀、蠕变断裂强度、钢回火脆性, 钢淬透性有重要影响:

- 纯铁中氧含量增至0.057%, 由于氧在晶界偏聚降低晶界结合力, 脆性转变温度提高至300℃以上, Ni-Cr合金钢经250-350℃回火后脆性增大, 是因为P(磷)在奥氏体化时在晶界偏聚。
- Ni3Al金属间化合物加入0.1%B后, B在晶界偏聚提高Ni3Al室温塑性
- 中、低碳钢中加入0.0005-0.003%B可提高淬透性, 即是硼(B)偏聚在晶界降低奥氏体晶界能, 抑制奥氏体分解时的先共析铁素体形成

## 2、影响晶界偏析的因素

- (1) 晶界溶质浓度;
- (2) 温度;
- (3) 畸变能和溶质原子的固溶度
- (4) 溶质元素引起的界面变化

## 第六节 相界面——2. 半共格相界

与小角度晶界类似，错配区为界面上位错，如两种结构相同的晶体，点阵参数或夹角有少量差异

- a. 相界上只存在点阵参数差异在界面上引进刃型位错，使位错在单位距离内造成的等于相界上点阵平移的相对差值，松弛晶格中共格弹性畸变
- b. 相界上原子排列成斜方网络时，若界面上原子仍呈平行，可用刃型位错描述，若相界两侧原子排列夹角上有差异，则可用螺型位错描述。

## 第七节 界面能与显微组织形貌

- 一、单相多晶体中的晶粒形状
- 多晶体的堆积规律:
  - (1) 两个晶粒相遇于1个面(晶面);
  - (2) 3个晶面相遇于1条线(晶棱);
  - (3) 4个晶粒相遇于一林(晶粒角隅)。

## 第五节 晶界迁移

- 一、晶界迁移速度
  - 晶界上受到的力  $F = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\lambda} = -\frac{\Delta\mu}{\lambda}$
  - 晶界迁移率  $v_{\text{晶界}} = B \frac{\Delta\mu}{\lambda}$
- 二、晶界迁移驱动力
- (1) 变形储存能 (2) 界面曲率

## 半共格相界位错模型

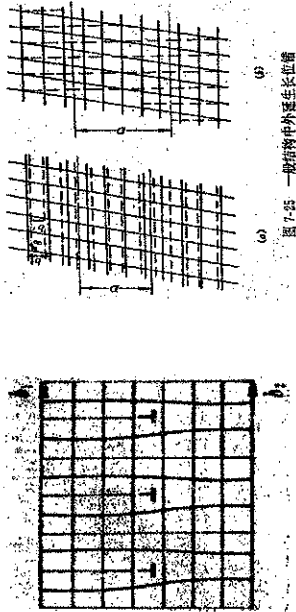


图 7-45 一般相界中位错生长位置

## 二、复相组织中的第二相

- 1、晶粒内部的第二相
  - 与基体完全不共格或完全共格，呈球状
  - 与基体只有一个共有晶面，为减少界面能，第二相呈圆盘状或片状

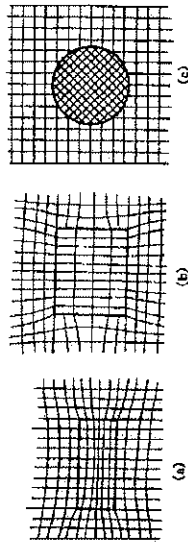


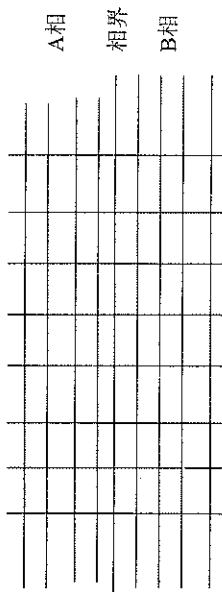
图 7-49 具有共格、部分共格和非共格的析出物的析出结构示意图  
(a) 共格 (b) 部分共格 (c) 非共格

## 第六节 相界面

不同结构的两固相界面，有共格，半共格，非共格

### 1. 共格相界:

界面完全有序，无错配区域，界面是两相点阵的共有点阵面，仅在少数情况下出现，如钴相变中fcc相与hcp相的相界。



### 第六节 相界面——3. 非共格相界:

与大角晶界相似，界面基本无序

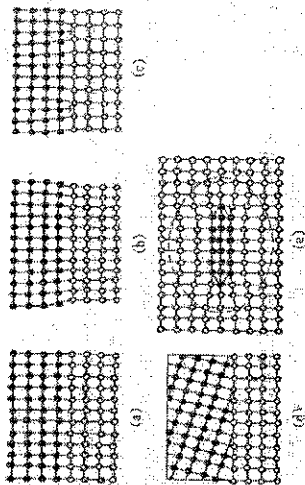


图 7-51 不同失配度值的界面上原子排布示意图

(a) 完全共格 (b) 弹性应变状态 (c) 半共格 (d) 非共格  
(e) 相邻两晶面错开，由表面原子层错向上点阵错开而不断所造成

## 2、晶界上的第二相

平衡时界面能的关系:  
 $\gamma_{\alpha\beta} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta / 2$ ;  
 界面能  $\gamma_{\alpha\beta} / \gamma_{\alpha\beta}$   
 比值的大小决定第二相  
 相角形状  
 $\theta = 180^\circ$   
 $\theta = 0^\circ$   
 $0 < \theta < 180^\circ$ , 可形成不同形状第二相

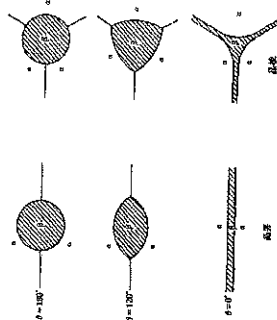


图 7-52 二面角为: 种不同相时晶界与晶粒上第二相的形貌

## 附：复合材料

**复合材料：**由两种或以上在物理和化学上性质不同的物质组合起来得到的一种多相固体材料，由基体、增强体和基体与增强体的界面组成。

### 复合材料的发展：

原始的复合材料：几千年前，砌墙的麻、泥土和草  
20世纪50年代：玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）  
20世纪60年代：碳纤维、碳纤维增强树脂  
现在：金属基、陶瓷基、C/C复合材料、混杂复合材料、功能复合材料。

### 复合材料特征：

- 1、性能的可设计性：根据构件要求选择基体、增强体及其含量，选择复合工艺及增强体排列方式
- 2、各向异性
- 3、结构一次成型性

### 复合材料分类：

#### 1、按复合效果：

结构复合材料与功能复合材料。结构复合材料具有高的比强度和比模量，疲劳性能好，减震性能好，高温性能好等，用于工程结构中的受载构件。

功能复合材料：有独特的物理性能，用于功能器件。

#### 2、按基体类型：

树脂基或聚合物基复合材料RMC (Resin Matrix Composite)，金属基复合材料MMC，(Metal Matrix Composite)，和陶瓷基复合材料CMC，(Ceramic Matrix Composite)等。

#### 3、按增强体的形态与分布方式：

颗粒增强复合材料，连续纤维增强复合材料，短纤维或晶须增强复合材料，单向纤维复合材料、三向及多向编织复合材料、混杂复合材料。

把颗粒尺度为 $1\sim 50\mu m$ 的称为颗粒增强复合材料， $0.01\sim 1\mu m$ 的称为分散强化（弥散强化）复合材料。亚微米至纳米粒子增强的称为精细复合材料。

### 复合效应：

- 复合材料具有复合效应，使材料在基本保持原有组分的性能基础上，增添原组分没有的性能。

### 复合效应分为：

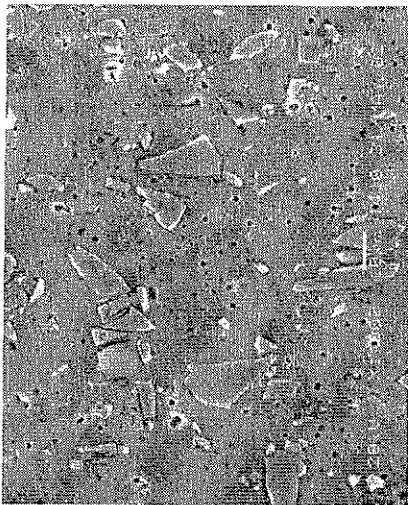
- 线形效应，非线形效应，界面效应，尺寸效应及各向异性效应。
- 线形效应可分为：
  - 平均效应，平行效应，相补效应，相抵效应。
- 非线形效应可分为：
  - 乘积效应，系统效应，诱导效应，共振效应。

## 复合材料性能

基体合金	SiC的体积百分数 (%)	弹性模量 E/GPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	抗拉强度 $\sigma_b$ /MPa	延伸率 $\delta$ %
6061	0	68.9	275.8	310.3	12.0
	15	96.5	400.0	455.1	7.5
	20	103.4	413.7	496.4	5.5
	25	113.8	427.5	517.1	4.5
	30	120.7	434.3	551.6	3.0
	40	144.8	448.2	586.1	2.0

### ● 增强体的性能

- 要求高强度，高模量，增强体直径小，含有缺陷几率小，用于航空航天结构的复合材料的增强体密度小。



Al/SiC复合材料的组织

表 9-1 增强体的性能参数

生产厂家	商品名称及牌号	直径 $\phi$ /mm	密度 $\rho$ /cm <sup>3</sup>	抗拉强度 $\sigma_b$ /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa
日本东丽	碳纤维纤维	9~15	2.6	3 532	72
日本东丽	T-300碳纤维纤维	7	1.78	3 540	270
日本东丽	T-1000碳纤维纤维	5	1.82	7 040	364
日本东丽	M40J碳纤维纤维	6	1.94	3 830	538
3M公司	Nicalon 401 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纤维	10~12	3.05	1 275	276
日本东丽(株)	Nicalon SLC纤维	10~15	2.55	2 450~2 545	267~275
美AWCD	SCS-BSiC纤维	140	3	>4 000	400
法SNPE	B/C 纤维增强碳纤维纤维	140	2.5	3 700	407
美	Kevlar-49 芳纶纤维	12	1.44	1 740	62
东德	APMOC 芳纶纤维		1.43	5 040	150
	W 纤维	10	16.4	4 000	467
	碳纤维	13	2.71	4 120	193
	$\beta$ -SiC 纤维	0.1~1	3.83	~70 000	>6 000
美杜邦公司	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纤维	20	3.65		379

- 相补效应（协同效应）和相抵效应（不协同效应）往往共存的。
- 通过原料的选择、设计和工艺尽量得到相补效应，避免相抵的情况。
- 混杂复合材料：由两种或以上增强体增强同一基体，或者可以认为是两种或以上单一复合材料混杂复合而成的材料。最能体现相补效应（协同效应）和相抵效应（不协同效应）。
- 混杂效应：混杂复合材料的某些性能偏离按混合规则计算结果的现象，向增加方向偏离（性能改善）的情况称为正混杂效应（相补效应），协同效应，而向减低方向偏离（性能下降）的情况称为负混杂效应（相抵效应，不协同效应）。
- 一般某些性能出现正混杂效应，某些性能出现负混杂效应。
- 我们需要的性能出现正混杂效应，而负混杂效应在容忍范围内可认为材料设计是成功的。

- 平均效应，又称加和效应（Mean Properties），反映为复合材料的混合定则（Rule of Mixture）。

- $P_c = f_1 p_1 + f_2 p_2 + f_3 p_3 + f_4 p_4 + \dots$
- $P_c$ ：复合材料的某一性质，如强度，模量，热导率等。
- $p_i$ ：组成复合材料的基体或增强体的某性质
- $F_{ii}$ ：体积分数， $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + \dots = 100\%$
- $n$ ：常数，由实验确定，范围为  $-1 \leq n \leq 1$ 。

- 非线性效应中乘积效应 (Product Properties) 又称传递特性, 交叉耦和效应。
- 如材料输入X, 材料性能输出为Y, 而Y又作为另外一种材料输入, 另外一种材料输出为Z, 两种材料复合得出一种新的材料。乘积效应对于开发新型功能材料指出了方向, 可获得很高的性能, 还可创造出任何单一材料不可能存在的功能效应。如把钴铁氧体 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 的微粒和钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>) 铁电微粉复合, 利用钴铁氧体 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 的磁场中的磁致伸缩产生应力传递到钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>) 铁电微粉上, 通过钛酸钡的压电效应把应力转变为电势, 完成磁和电之间的转换, 这种复合材料的磁电效应是目前最好的单晶体材料的100倍。
- 传递过程不仅适用于上述的二重过程, 还适用于三重和三重以上的过程。

### 复合材料的界面效应

- 1 阻断效应: 可阻断裂纹扩展, 中断材料破坏, 减缓应力集中等。
- 2 不连续效应: 在界面上引起物理性质不连续性和界面摩擦出现的现象, 如电阻, 介电特性, 磁性, 尺寸稳定性等。
- 3 散射和吸收效应: 光波, 声波, 热弹性波, 冲击波等在界面产生的散射和吸收, 如透射性, 隔热性, 隔音性, 耐冲击性。
- 4 感应效应: 增强物的表面结构使基体与增强物接触的物质结构由于诱导作用而改变, 如弹性, 热膨胀性, 抗冲击性和耐热性的改变等。
- 5 界面结晶效应: 基体结晶时, 易在界面上形核, 界面成核诱发基体结晶。
- 6 界面化学效应: 基体与增强体之间的化学反应, 官能团、原子、分子之间的作用。
- 界面效应与界面结合状态, 形态和物理、化学等特性有关, 还与界面两侧材料的浸透性, 相容性, 扩散性等密切相关。正是由于界面效应的存在, 导致复合材料之间出现协同效应。

### 弥散增强型复合材料的增强原理

- 金属基体加入硬质颗粒, 如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, SiC等。硬质颗粒有效阻碍位错的运动, 强化机理与脱溶沉淀绕过机制类似, 质点尺寸越小, 体积分数越高, 强化效果越好。
- 如SPA合金 (也称ODS合金, oxide disperse strengthen alloy), 粉末经过真空退火, 脱脂, 冷压, 烧结和热挤压压制。Al+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TD Ni, TD NiCr 合金 (Ni, Ni-Cr 合金中加入20~35nm的氧化钒)。

### 复合材料的传递特性

表 9-2 复合材料传递特性实例

Y/X (状态1)	Z/Y (状态2)	传递特性 (Z/X)
磁致/压力	电阻变化/磁致	压力电阻效应
电致/压力	光致/电致 (电光效应)	压力光亮度
磁致/温度	电致/磁致	磁电效应
应变/磁致	电阻变化/应变	磁电阻效应
应变/电致	电阻变化/应变	磁致电阻效应
磁致/光	磁致/应变	磁致光效应
电致/光	应变/电致	应变光效应
电致/光	光/电致	波长变换
同位素	导电性/光	放射线屏蔽电导

### 复合材料增强原理

- 复合思想
- 1、仿生思想
- 仿效天然的复合材料, 如木材, 竹子, 骨骼, 贝壳, 牙齿等。
- 2、绿色材料思想
- 考虑是否可以回收, 是否环境污染等
- 3、充分利用协同效应
- 两种或多种因子组合作用效果大于单独作用效果之和。
- 4、智能材料思想
- 材料本身对外界激励做出智能反应, 如光纤, 形状记忆合金, 功能陶瓷等。
- 5、其它
- 功能梯度思想, 混杂概念, 纳米级复合。

### 粒子增强型复合材料的增强原理

- 加入的颗粒尺寸为1~50μm, 体积分数为0.05~0.5。基体承担主要载荷, 通过粒子约束基体变形达到强化。
- 粒子增强型复合材料的性能与增强体和基体的比例有关, 某些性能只取决于各组成物质的相对数量和性能, 材料的密度可用混合定律精确描述。
- 模量变化:
- 粒子增强型复合材料和纤维复合材料的弹性模量随体积积分数的变化如图。

- 非线性效应中系统效应, 诱导效应, 共振效应。
- 系统效应
- 机理不清楚, 但存在, 如彩色胶片由红、黄、兰三种感光层复合, 结果是五彩缤纷的画面, 复合涂层使材料表面硬度大幅度提高, 超过按混合定则的计算值。
- 诱导效应
- 实验发现增强体的晶形会通过界面诱导基体结构改变而形成界面层相。
- 共振效应: 两个相邻物体在一定条件下发生共振。

### 复合材料增强原理:

- 基体用于固定和粘附增强体, 将所受载荷通过界面传递到增强体上, 本身承受少量载荷, 隔断裂纹及损伤的传播, 保护增强体免受环境的化学和物理损伤;
- 增强体具有高强度, 高模量, 主要用来承担载荷。
- 界面协调基体和增强体之间的变形, 将基体的应力传递到增强体上。基体和增强体的结合力过大使复合材料韧性下降, 结合力小起不到传递应力的作用, 容易在界面处开裂。
- 增强体、基体和界面共同作用下可以改变复合材料的韧性, 抗疲劳性, 抗蠕变性, 抗冲击性和其它性能。
- 先进陶瓷基复合材料有足够的强度, 但脆, 应该增韧补强, 金属基和树脂基复合材料应该增强补强。

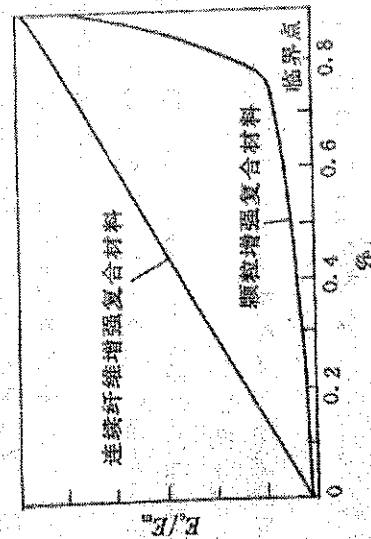


图 9-2 颗粒增强复合材料与连续纤维增强复合材料的模量比较

## 纤维增强型复合材料的增强原理

- 1、连续纤维增强原理
- 可以用混合定则很好地描述和预测复合材料的性能。
- $P_c = f_1 P_1 + f_2 P_2 + f_3 P_3 + f_4 P_4 + \dots$
- $P_c$ : 复合材料的某一性质, 如强度, 模量, 热导率等。
- $P_i$ : 组成复合材料的基体或增强体的某性质
- $f_i$ : 体积分数,  $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + \dots = 100\%$
- $n$ : 常数, 由实验确定, 范围为  $1 \leq n \leq 1.5$ 。
- 增强体的高强, 高模提高了复合材料的强度和模量, 是增强的主要原因。
- 另外复合效应, 即受力时纤维和基体的变形互相牵制, 使纤维和基体都得到强化也是强化原理。

## 复合材料的界面

- 界面: 基体和增强体之间化学成分有显著变化的, 彼此结合能传递载荷作用的区域。
- 界面的层次: 相界, 晶界, 亚晶界, ...
- 不是简单的几何面, 是一个过渡区域, 厚度很小, 几个nm到几百个nm。
- 界面的性质, 结构, 完整性对复合材料的性能影响很大。
- 界面结合力: 物理结合力 (范德华力, 包括偶极定向力, 诱导偶极定向力, 色散力), 化学结合力 (在界面上产生共价键和金属键)

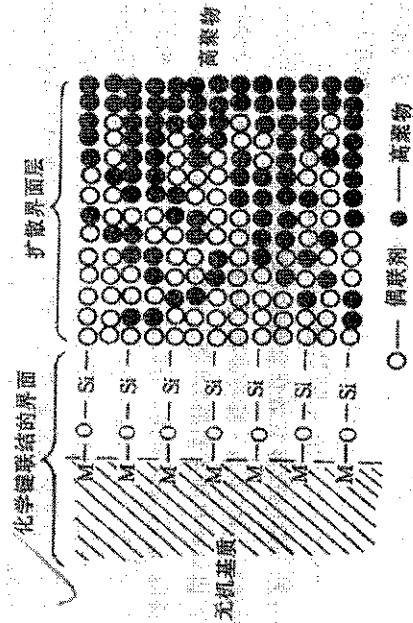


图 9-9 界面扩散层模型

## 纤维增强型复合材料的增强原理

- 2、短纤维和晶须增强复合材料
- 增强效果不如连续纤维增强复合材料, 但成本低, 各向异性程度小。
- 增强原理: 受力时, 基体和纤维由于紧密结合, 纤维限制基体的变形, 在界面产生剪应力, 通过剪应力将复合材料承受的载荷分配在纤维和基体上, 纤维受到比基体更大的拉应力。

## 复合材料的界面 金属基和陶瓷基复合材料界面结合类型

- 机械啮合  
基体表面粗糙多孔, 靠收缩应力包紧增强体, 固体间摩擦结合。
- 溶解和浸润结合  
基体润湿增强体, 发生扩散和溶解而结合, 如C/Ni之间的结合。
- 反应结合  
基体表面与增强体发生化学反应, 可能形成化合物层。如B纤维增强Ti合金, 反应生成TiB<sub>2</sub>。
- 氧化结合  
增强体表面吸附空气, 带来氧化或氧化物纤维与基体结合, 如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强Ni时, 氧化形成NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层。
- 混合结合: 以上各结合方式的组合, 常见而重要。

## 界面改善对性能的影响

- 复合材料界面承担由机体向增强体传递载荷的作用, 要求界面有足够的强度, 以有效传递载荷, 但是强度太高导致韧性下降。金属基和陶瓷基复合材料界面还要考虑使用时的物理不稳定性化学不稳定性。
- 物理不稳定性 高温下增强体与基体存在化学位梯度, 纤维可向基体溶解、扩散, 造成界面不稳定, 复合材料强度降低。如W丝增强Ni基合金, W溶入镍合金损失强度。
- 化学不稳定性 复合材料制造和使用中, 界面通过扩散产生基体与增强体的化学反应, 生成脆性化合物, 使复合材料强度大幅度降低。

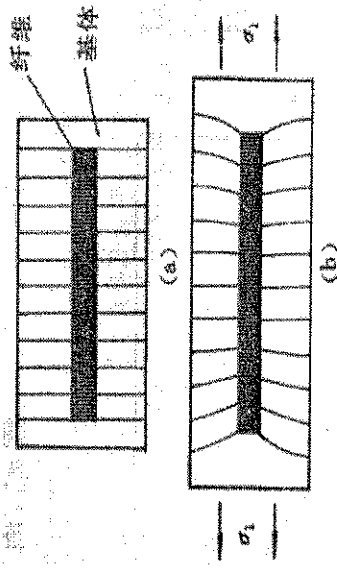


图 9-5 一根纤维埋入基体受力前后的变形示意图  
(a) 受力前; (b) 受力后

## 复合材料的界面

### 树脂基复合材料界面结合类型

- 1、化学键合
- 机体表面上的官能团与增强物表面上的官能团发生化学反应, 形成共价结合的界面区。
- 2、浸润—吸附结合
- 增强材料被机体浸润, 产生物理吸附的界面结合。
- 3、机械结合
- 4、静电结合
- 5、两相物质对电子的亲合力和相比较大时, 在界面区产生接触电势形成双电层。
- 6、扩散结合
- 7、界面扩散作用使原有平衡状态破坏, 形成界面模糊区, 如图。

## 复合材料界面改善的方面

- 1、降低界面残余应力
- 界面残余应力由于基体和增强体导热性、弹性模量、热膨胀系数不同, 增强体诱导基体结晶、基体相变、偏析引起残余应力。
- 残余应力引起裂纹的产生, 使强度下降, 对树脂基复合材料引起界面受环境的氧和水的作用, 使材料早期破坏。
- 减少残余应力的办法: 对纤维表面梯度涂层, 使弹性模量逐渐变化, 降低制造中的温度等。

# 复合材料界面改善的方面

- 2、基体改性
- 3、选择合理的复合工艺和使用条件
- 基体改性和改进复合条件可有效改变界面结合状态和断裂破坏的特征。使断裂出现在基体中，如铝合金中加入强碳化物形成元素，Zr, Nb, Mo, Cr, Ti, V等，可改进对碳纤维的润湿性，对纤维影响很小，减少Al4C3有害化合物的形成。
- 4、纤维表面处理 and 涂层 (表面改性)
- 纤维表面处理和涂层可改善纤维表面性能，增加与基体的浸润性，防止界面不良反应，改善界面结合情况。如碳纤维增强铝基复合材料中，纤维表面能很低，一般不能被铝浸润，用化学气相沉积 (CVD) 在纤维表面形成TiB2并含有氧化物，可大大改善浸润能力，还遏止了C/Al界面不良反应。

三种基本变化:

- ① 晶体结构的变化。  
纯金属的同素异构转变、固溶体的多形性转变、马氏体转变
- ② 化学成分的变化。  
只有成分转变而无相结构的变化
- ③ 有序程度的变化。  
合金的有序化转变，以及与电子结构变化相关的转变

弹性应变能: 大  
界面能: 小

(a) 共格界面

(b) 半共格界面

(c) 非共格界面

## 第八讲 固态相变

- 第一节 固态相变总论
- 第二节 成分保持不变的相变
- 第三节 过饱和固溶体的分解
- 第四节 共析转变
- 第五节 马氏体转变

1、相界面 不同相晶体晶粒的界面。按界面原子的排列特点，可分为共格界面、半共格界面、非共格界面。

(1) 共格界面: 两相晶格在界面上彼此完全衔接，错配度  $\delta = (a_\beta - a_\alpha) / a_\alpha < 0.05$ ;

(2) 半共格界面  $\delta$  大到一定程度时，相界面不能继续维持完全共格学要一系列调位错配度调节,  $0.05 < \delta < 0.25$ ;

(3) 非共格界面 由于  $\delta (\delta > 0.25)$  界面处两相原子无法配合。

二、固态相变的分类

1、按热力学分类

(1) 一级相变 由  $\alpha$  相转变为  $\beta$  相时，  
 $G^\alpha = G^\beta$   $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，但自由焓的一阶偏导数不相等，有体积V和熵S的突变

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$S^\alpha \neq S^\beta, V^\alpha \neq V^\beta$$

## 第一节 固态相变

相变: 指当外界条件如温度、压力等发生变化时，物相在某一特定条件下发生的突变。

相变表现为:

- 1) 从一种结构转变为另一种结构。
- 2) 化学成分的不连续变化。
- 3) 物质物理性能的突变。

- 2、界面能 固-固相界面能比液-固相界面能高，一部分同类键异类键的结合强度和数量变化引起的化学能，另一部分是由界面原子不匹配产生的点阵畸变能。
- 3、应变能 应变能包括共格应变能和体积应变能。
- 4、取相关系 固态相变时，为了降低母相与新相之间的界面能，新相的某些低指数晶面与母相的某些低指数晶面平行。
- 5、惯习面 固态相变时，为了降低界面能和维持共格关系，新相往往在母相的一定晶面上开始形成，这个与所生成新相的主平面或主轴平行的母相晶面称为惯习面。
- 6、晶体缺陷 晶态固体中的空位、位错、晶界等缺陷周围因点阵畸变而储存一定的畸变能。新相极易在这些位置非均匀形核，它们对晶核的长大过程也有一定影响。

## (2) 二级相变

由  $\alpha$  相转变为  $\beta$  相时，  
 $G^\alpha = G^\beta$   $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，  
自由焓的一阶偏导数相等，但自由焓的二阶偏导数不相等，无体积效应和热效应

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_p = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha$$

● 2、按原子迁移情况分类，可将固态相变分为扩散型相变和非扩散型相变

(1) 扩散型相变 依靠原子（或离子）的扩散的相变，例如脱溶沉淀、调幅分解、共析转变等；

(2) 非扩散型相变 原子（或离子）仅作有规律的迁移使点阵发生改组的相变。

### ● 三、固态相变的形核

晶核的形成可分为均匀形核和非均匀形核

(1) 均匀形核 固态相变的驱动力是新相与母相间的自由焓之差，阻力包括界面能和应变能。形成半径  $r$  的晶核时，系统自由焓的变为：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_a + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_E$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v + \Delta G_E) + 4\pi r^2 \gamma_a$$

形核率： $I = \dot{n} \exp(-\Delta G^*/kT)$

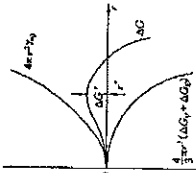


图 8-1 晶核形成功与临界半径

### ● (2) 沿位错形核

位错沿位错形核后，位错消失而释放出畸变能，为形核提供能量。



图 8-7 沿位错线形核示意图

表 8-1 固态相变的特征

固态相变的类型	相变特征
多晶材料相变 (同素异构转变)	晶格类型改变时，由一种晶体结构变为另一种晶体结构，是一个重新形核、长大的过程，如 $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ ， $\alpha\text{-Cu} \rightarrow \beta\text{-Cu}$ ，以及 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ ， $\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$ 等。
共析转变	一种相变成为两种相，成分不同的两相，如 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \alpha\text{-Fe}$ ，此析晶过程是片状。
包析转变	一种相变成为两种相，成分不同的两相，如 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \gamma\text{-Ag}$ ，转变一般不能进行到底，组织中留有未反应物。
马氏体转变	相变时，新旧相成分不变，不需要原子扩散，原子只作有规则的短程移动（短程），新旧相之间的界面是共格界面，并发生共格，在晶体学面上可观察到孪晶。
块状转变	金属合金中发生晶体结构转变时，新旧相成分不变，转变具有界面能、长大特点，只进行少量扩散，在生长过程中，新旧相界面能起阻碍作用，形成块状产物，在铁基、镍基、铜基、铝基、 $\text{Cu-Al}$ 合金、 $\text{Ti-Al}$ 合金等合金中发生块状转变。
贝氏体转变	发生于钢中，成分不同的两相，新旧相成分不变，转变具有界面能、长大特点，只进行少量扩散，在生长过程中，新旧相界面能起阻碍作用，形成片状产物，在铁基、镍基、铜基、铝基、 $\text{Cu-Al}$ 合金、 $\text{Ti-Al}$ 合金等合金中发生块状转变。
调幅分解	为连续相变过程，固溶体分解成两相，新旧相成分不同（在一定范围内连续变化），两相成分连续变化。
有序化转变	合金元素原子从无序排列到有序排列，但结构不发生变化。

### ● 2、非均匀形核

(1) 晶界形核 界面形核时自由焓的变化

$$\Delta G = V\Delta G_v + A\sigma\gamma_a + V\Delta G_E - A\sigma\gamma_a$$

$$r^* = -2\gamma_a / (\Delta G_v + \Delta G_E)$$

$$\Delta G_{\text{非}} = \Delta G_{\text{均}} \cdot f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$$

$f(\theta)$  形状因子的表达式

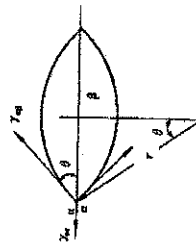


图 8-3 晶核形核示意图

图 8-4 晶界形核示意图

图 8-5 相对于均匀形核过程，θ 对界面、晶界、界面形核速度的影响

由图 8—5 可知，晶核最易在晶界形成，其次是界面，最后是界面。

● 3、按相变方式分类可将固态相变分为有核相变和无核相变：

(1) 有核相变：通过形核——长大两个阶段进行的相变；

(2) 无核相变：通过扩散偏聚方式进行的相变。

### ● 四、晶核的长大

● 1、晶核的长大方式

● 按原子的运动规律可分为：

● (1) 非协同型长大 原子移动无序

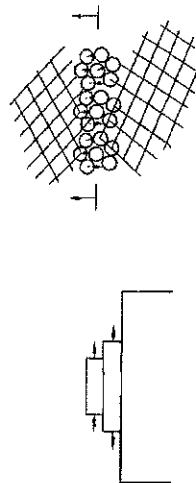


图 8-8 非协同型长大示意图



## (2) 协同型长大 母相原子有规则的向新相运动

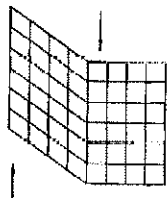


图 8-9 切变方式的协同型长大

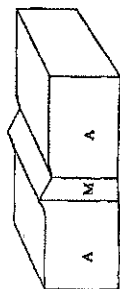


图 8-10 马氏体转变的表面侧视图

(2) 过冷度较大时,  $\Delta G_v \propto kT$ ,  $\exp(-\frac{\Delta G_v}{kT}) \approx 0$   

$$v = \delta v \exp(-\frac{Q}{kT})$$

随温度降低, 界面迁移速率减小, 新相长大速率随之下降。

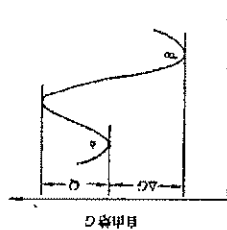


图 8-11 原子在α相和β相中的自由能

## 第二节 成分保持不变的相变

### 一、多型性转变

多型性转变即同素异构转变, 转变前后无成分变化, 是通过形核、长大方式进行的, 新相优先在过冷或过热母相的晶界等缺陷处形核;

### 二、块状转变

固溶体及纯金属可在快速冷却过程中以很快的速率转变成与母相成分相同而结构相异的块状新相;

### 三、有序-无序转变

某些合金随温度的变化由无序状态变到有序状态的一个原子交换位置过程。

### 2、晶核长大的控制因素

根据晶核的长大方式及母相和新相的化学成分的变化情况, 可将固态相变长大分为4类:

- ①成分不变协同型长大;
- ②成分不变非协同型长大;
- ③成分改变协同型长大;
- ④成分改变非协同型长大。

### ● 晶核长大的控制因素依相变温度和扩散类型而定:

- (1) 相变温度较高时, 原子扩散速率较快, 但过冷度和相变驱动力较小, 晶核长大速率的控制因素是相变驱动力;
- (2) 相变温度较低时, 过冷度和相变驱动力较大, 原子的扩散速率将成为晶核长大的控制因素。

### ● 五、固态相变动力学

#### ● 固态相变速度决定于新相的形核率和长大速度:

- (1) 设均匀形核的形核率及受点阵重构控制的长大速度在恒温转变时均为常数, 相变动力学方程:

$$f(\tau) = 1 - \exp(-K_1 u^3 \tau^4 / 4) \quad \text{• Johnson-Mehl 方程}$$

- (2) 非均匀形核的形核率及受扩散控制的长大速度随时间而变化, 相变动力学方程:

$$f(\tau) = 1 - \exp(-B \tau^n) \quad \text{• Avrami 方程}$$

### ● 1、有序度参量

#### (1) 长程有序

$$\omega = 2p - 1$$

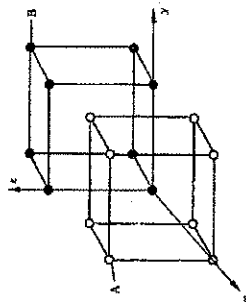


图 8-16 由A、B原子构成的α、β亚点阵示意图

### ● 3、受界面过程控制的晶核长大

界面迁移速率  $v = \delta v \exp(-\frac{Q}{kT}) [1 - \exp(-\frac{\Delta G_v}{kT})]$

- (1) 过冷度较小时, 两相的自由能差极小

$$\Delta G_v \propto kT \quad v = \frac{\delta v \Delta G_v}{kT} \exp(-\frac{Q}{kT})$$

界面迁移速率与两相的自由能差成正比, 随温度降低, 两相的自由能差增大, 新相长大速率增加;

### 等温转变动力学图-TTT图

在某一温度下转变量达到f所需的时间  $\tau_f$

转变开始温度: 转变量f=0.05的时间  $\tau_{0.05}$

转变中止温度:

转变量f=0.95

的时间  $\tau_{0.95}$

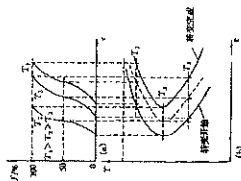


图 8-13 等温转变动力学图的建立  
(a) 转变动力学曲线 (b) 等温转变动力学图

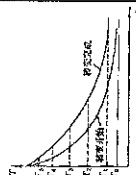


图 8-14 相变热力学示意图  
转变动力学图

### ● (2) 短程有序 $\sigma = 2q - 1$

- 2、有序化过程: 有序化过程需要原子的迁移, 但不引起宏观的成分改变, 仅仅是邻近亚点阵上原子的换位。

- 有序畴: 点阵上的原子交换位置, 形成有序排列的微小区域。

- 反相畴界: 有序畴相遇时, 若它们原子占据的亚点阵在各自的有序区域中恰好相反交界面。



### 第三节 过饱和固溶体的分解

- 脱溶沉淀：固溶体的溶解度随温度变化，在晶界处脱溶出一种物价在晶界形成沉淀。
- 控制脱溶沉淀的方法：
  - ① 沉淀相的体积分数和弥散度由冷却速度控制。
  - ② 先进行固溶处理，然后重新加热至两相区保温(时效)使沉淀相得以析出，沉淀相的体积分数和弥散度由时效温度和保温时间控制。

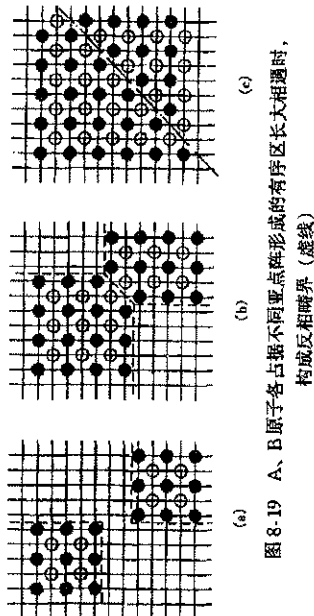


图 8-19 A、B 原子各占据不同重点形成的有序区长大相遇时，构成反相畴界（虚线）  
● A 原子 ○ B 原子

- 2、不连续沉淀：析出相和母相之间的溶质浓度变化不连续。

特点：常在晶界形核，一侧母相保持取向关系，具有共格或半共格界面，而另一侧母相不共格。形核较为困难，一旦成核，其生长速率很快。

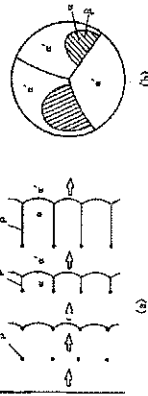


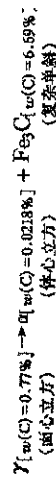
图 8-30 不连续沉淀  
(a) 不连续沉淀示意图 (b) 不连续沉淀出两个晶状物

- 五、调幅分解：
  - 通过自发的成分涨落和上坡扩散，使溶质成分的波幅不断增加，分解成结构均与母相相同，但成分不同的两种固溶体的分解过程。

- 3、沉淀过程中的显微组织的变化
  - (1) 连续均匀沉淀加局部沉淀：沉淀开始时先在晶界、滑移带局部沉淀，接着发生晶内均匀沉淀；
  - (2) 连续沉淀加不连续沉淀：晶内发生连续沉淀，而在晶界发生不连续沉淀，随时效过程的发展，胞状组织不断扩大，同时沉淀相粗化并球化；
  - (3) 不连续沉淀：核在晶界形成后长成胞状组织，不断增大(包括伴生的再结晶)扩展至整体，与此同时，沉淀相逐步粗化并球化。

### 第四节 共析转变

- 一、概述
  - 共析转变与共晶转变相似，但它是从固溶体母相中以相互协作的方式生长出来，结构、成分均不相同于母相的两个新固相，表达式为：  
 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$
  - 珠光体的形成是一个共析转变过程：



### 二、沉淀方式

- 1、连续沉淀：沉淀过程中邻近沉淀物的母相溶质浓度连续变化。

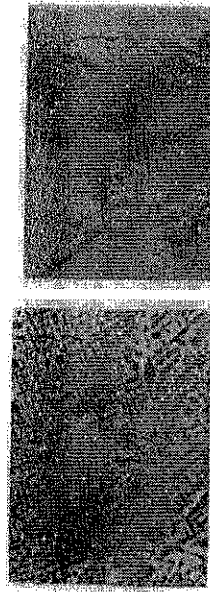


图 8-28 连续沉淀形成的魏氏组织  
S-Mn-Al 合金从 880℃ 时效，×1500

图 8-29 在晶界上的局部沉淀  
N-20Co-1Al 合金，×500

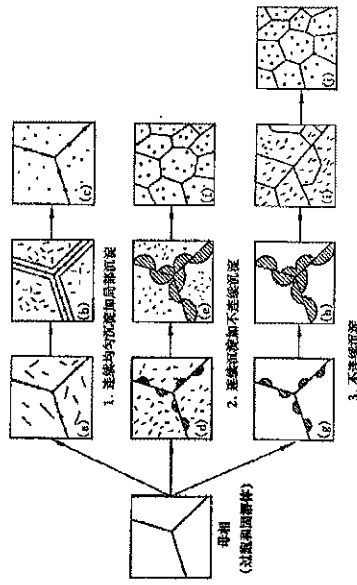


图 8-31 过饱和固溶体脱溶沉淀所得组织的变化示意图

- 珠光体：铁素体、渗碳体交替分布的片层状共析组织。
- 珠光体的形成过程：
  - (1) 碳的扩散；
  - (2) 晶体点阵重构
- 珠光体团：珠光体片层方向大致相同的区域。

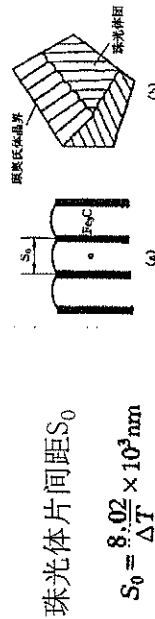


图 8-42 片状珠光体的片层间距和珠光体团示意图  
(a) 珠光体的片层间距 (b) 珠光体团

珠光体片间距  $S_0$

$$S_0 = \frac{8.02}{\Delta T} \times 10^3 \text{ nm}$$

- 不同的温度形成的珠光体片层间距不同:
- 在温度区间 ( $A_1 \sim 650^\circ\text{C}$ ):  $S_0$  大约为  $400\text{nm}$ ;
- 在温度区间 ( $650^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ):  $S_0$  大约为  $400\text{nm} \sim 200\text{nm}$ , 称为索氏体;
- 在温度区间 ( $600^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ):  $S_0$  小于  $200\text{nm}$ , 称为托氏体 (或屈氏体)。

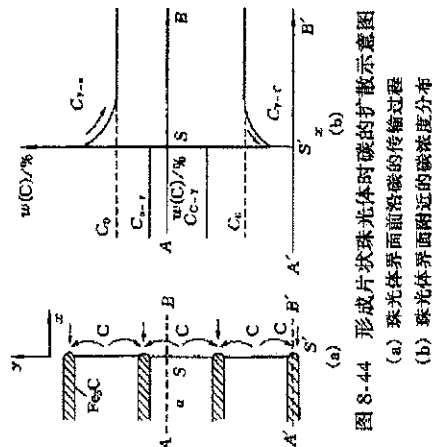


图 8-44 形成片状珠光体时碳的扩散示意图  
(a) 珠光体界面附近碳的传输过程  
(b) 珠光体界面附近的碳浓度分布

- 2、共析转变动力学图  
从动力学图中可以知道其三个特点:
- ① 共析转变有一段孕育期, 即从等温开始至开始发生转变的时间。
- ② 等温温度从  $A_1$  逐渐下降时, 孕育期逐渐缩短, 降至某一温度孕育期最短, 温度继续降低则孕育期反而增长, 降低至一定温度时共析转变将放抑制。
- ③ 等温转变初期, 随着时间的延长, 共析转变速度增大, 转变量超过 50% 时, 转变速度又逐渐降低, 直至转变完成。

二、共析转变的热力学分析:  
共析转变的动力仍是自由焓之差。

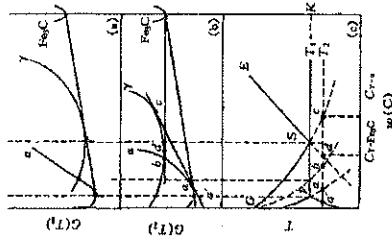


图 8-43 铁碳合金中  $\alpha$ 、 $\gamma$  及  $\text{Fe}_3\text{C}$  相在  $T_1$ 、 $T_2$  温度的自由焓—成分曲线

#### ● 四、共析转变动力学

1、影响形核率  $I$  和长大速度  $\mu$  的因素有过冷度的大小和等温时间。

过冷度对形核率  $I$  和长大速度  $\mu$  的影响:  
随着过冷度的增大先增后减:

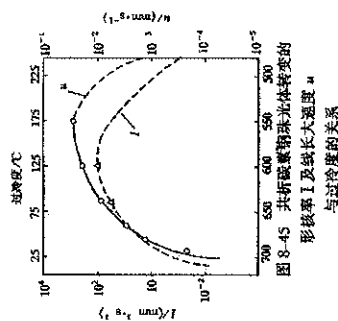


图 8-45 共析碳素钢珠光体转变的形核率  $I$  及长大速度  $\mu$  与过冷度的关系

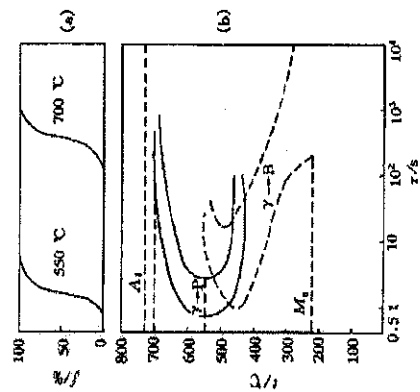


图 8-47 共析碳素钢的球光体转变动力学图

#### ● 三、珠光体的形成过程

- 1、形核 共析转变过程与共晶转变过程相似, 先要形成一个领先相。珠光体首先在晶界形核, 领先相是  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 随着  $\text{Fe}_3\text{C}-\gamma$  界面处碳的贫化, 促使  $\alpha$  的形成, 如此相互协作便形成了珠光体晶核。
- 2、长大 珠光体晶核形成以后, 由于碳的浓度不同和扩散, 使晶核不断长大。

#### ● 等温时间对形核率的影响:

等温时间  
对晶核长大  
速度无明显  
影响

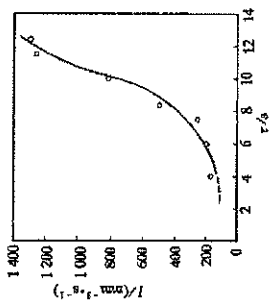


图 8-46 共析碳素钢在  $680^\circ\text{C}$  时珠光体转变形核率  $I$  与等温时间的关系

#### ● 五、先共析转变及伪共析转变

先共析转变: 亚共析钢或过共析钢从单相奥氏体区冷却到双相区时, 首先析出铁素体或渗碳体的现象。

伪共析转变: 当亚 (过) 共析钢从奥氏体区以较快速度冷却, 先共析铁素体 (或渗碳体) 来不及析出, 直接形成铁素体与渗碳体的混合物。

- 六、珠光体的组织特点及力学性能

根据渗碳体的形状，可将珠光体分为两种：一种是片状珠光体，另一种是粒状珠光体。

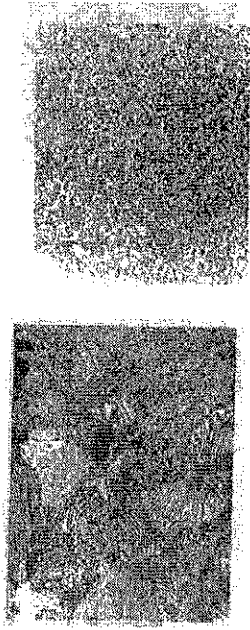


图 8-51 片状珠光体  $\times 500$

图 8-52 粒状珠光体  $\times 500$

## 第五节、马氏体转变

- 一、马氏体转变的基本特征
- 1、转变不需要扩散

马氏体转变只有点阵改组而无成份变化，转变时原子做有规律的整体迁移，每个原子移动的距离不超过一个原子间距，且原子之间的相对位置不发生变化。

1、一些具有有序结构的合金发生马氏体转变后有序结构不发生变化；

2、Fe-C合金奥氏体向马氏体转变后，C原子的间隙位置保持不变；

3、马氏体转变可以在相当低的温度范围内进行，且转变速度极快。例如：Fe-C、Fe-Ni合金，在 $-20 \sim -196^\circ\text{C}$ 之间一片马氏体形成的时间约 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ 秒

- 3、转变时的动力学和生成相形貌转变过程中产生的弹性应变能控制

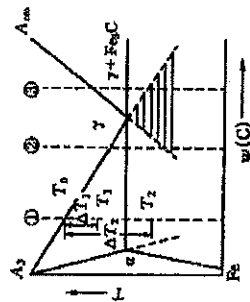


图 8-48 先共析转变及伪共析转变的过冷度示意图

- 2、切变主导型点阵畸变式转变

点阵畸变式转变：通过均匀的应变把一种点阵转变称为另一种点阵。

- 点阵畸变方式有以下几种：

- (1) 简单切变；
- (2) 简单膨胀和压缩；
- (3) 既有膨胀、又有切变
- 马氏体转变以第三种为主。

- 二、马氏体转变的晶体学

- 1、表面浮凸现象和惯习面

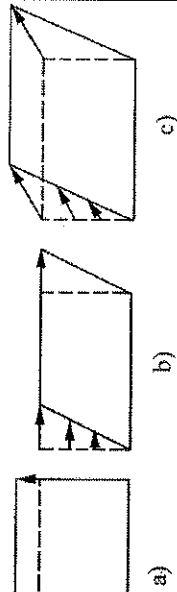
马氏体转变时能在预先磨光的试样表面上形成有规则的表面浮凸。这说明马氏体的形成与母相奥氏体的宏观切变密切相关。

奥氏体转变为马氏体时，新旧两相之间保持着严格的晶体学位向关系，马氏体的不变平面被称为马氏体的惯习面，以平行于此面的母相的晶面的晶面指数表示。

- 转变温度、片层间距与硬度值之间的关系：转变温度越低珠光体的片层间距越小，硬度越高

组织类型	形成温度/ $^\circ\text{C}$	片层间距 $S/\mu\text{m}$	硬度 HRC
珠光体	$A_1 \sim 650$	$> 0.4$	$5 \sim 27$
索氏体	$650 \sim 600$	$0.4 \sim 0.2$	$27 \sim 38$

组织类型	形成温度/ $^\circ\text{C}$	片层间距 $S/\mu\text{m}$	硬度 HRC
托氏体	$600 \sim 500$	$< 0.2$	$38 \sim 43$



三种不变平面应变，虚线为变形前形状，实线为变形后形状，箭头表示变形方向，底为不变平面  
a) 膨胀（或压缩） b) 切变 c) 切变加膨胀

显然，界面上的原子排列规律既同于马氏体，也同于奥氏体，这种界面称为共格界面。但不变平面可以是相界面，也可以不是相界面。

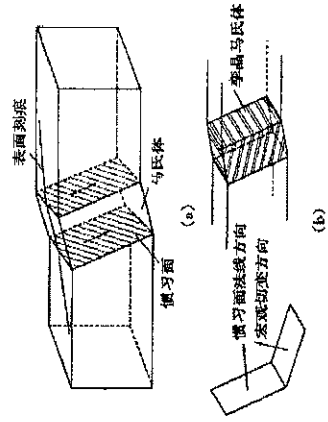


图 8-55 马氏体片示意图

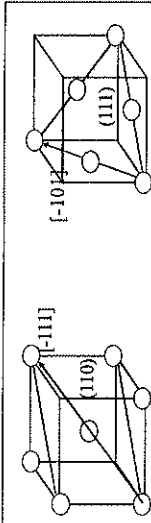
(a) 孪晶在基体相(奥氏体)中的单个马氏体片  
(b) 内部孪晶化结构、惯习面和孪晶面的位置

## 2、晶体取向关系

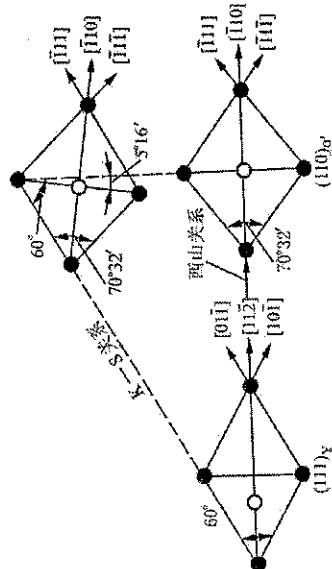
马氏体转变的晶体学特征是马氏体与母相之间存在着一一定的位向关系。在钢中已观察到的有K—S关系、西山关系和G—T关系。

### (1) K—S关系

$$\{110\} \alpha' \parallel \{111\} \gamma; \langle 111 \rangle \alpha' \parallel \langle 110 \rangle \gamma$$



### • K—S关系与西山关系的比较

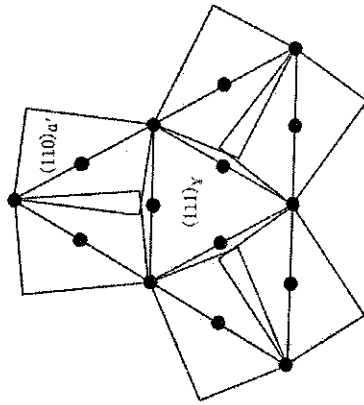


西山关系和K—S关系的比较

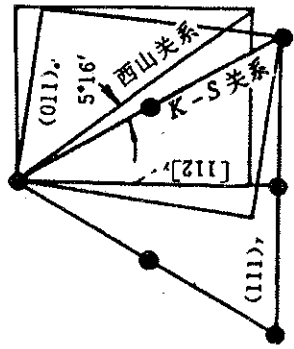


12Cr1MoV钢 1100°C水冷 400×

## • 按K—S关系，马氏体在奥氏体中共有24种不同的空间取向。



钢中马氏体在奥氏体(111)面上形成时可能的取向



### (3) G—T关系

$$\{110\} \alpha' \parallel \{111\} \gamma \text{ 差 } 1^\circ$$

$$\langle 111 \rangle \alpha' \parallel \langle 110 \rangle \gamma \text{ 差 } 2^\circ$$

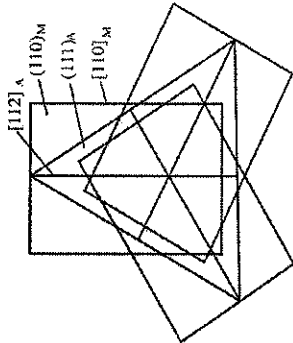


图 1-30 硝酸酒精溶液侵蚀

400×

## (2) 西山关系

$$\{110\} \alpha' \parallel \{111\} \gamma; \langle 110 \rangle \alpha' \parallel \langle 112 \rangle \gamma$$



按西山关系，马氏体在奥氏体中只有12种不同的空间取向。

钢中马氏体在奥氏体(111)面上形成时可能的三种不同的西山取向

## • 3、马氏体的组织形态及亚结构

根据马氏体的形状，可将马氏体分为板条状马氏体和片状马氏体。

### (1)、板条状马氏体

板条马氏体是低、中碳钢，马氏体时效钢，不锈钢等铁系合金中形成的一种典型的马氏体组织。低碳钢中的典型马氏体组织如下图：

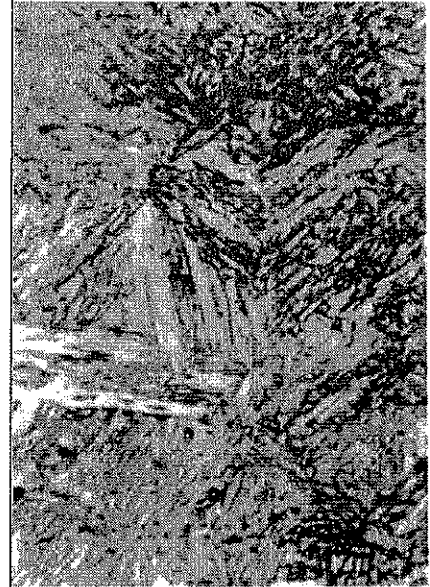
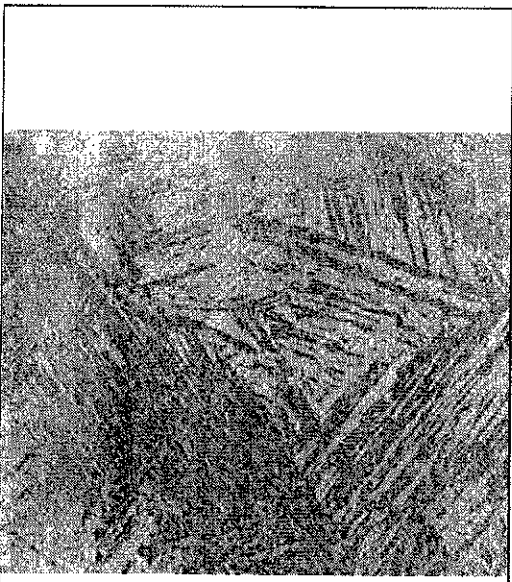


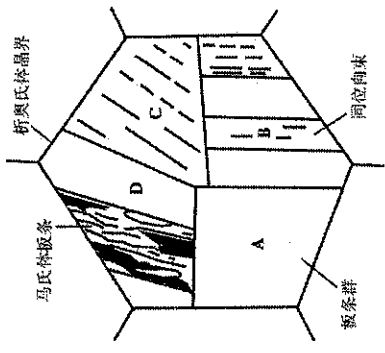
图 1-28 硝酸酒精溶液侵蚀

500×



### 晶体学特征

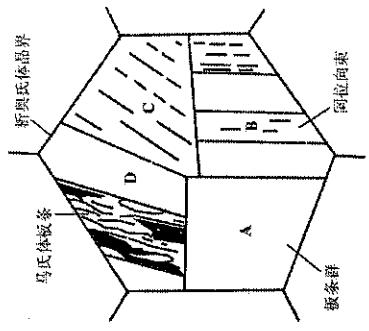
惯习面为(111) $\gamma$ ，晶体学位向关系符合K-S关系。由平行排列的板条马氏体组成的较大区域称为板条群。在一个原奥氏体晶粒内可以包含几个这样的板条群，通常为3—5个。一般情况下奥氏体晶粒尺寸的变化，对板条群的数目无影响，只能改变板条群的尺寸。



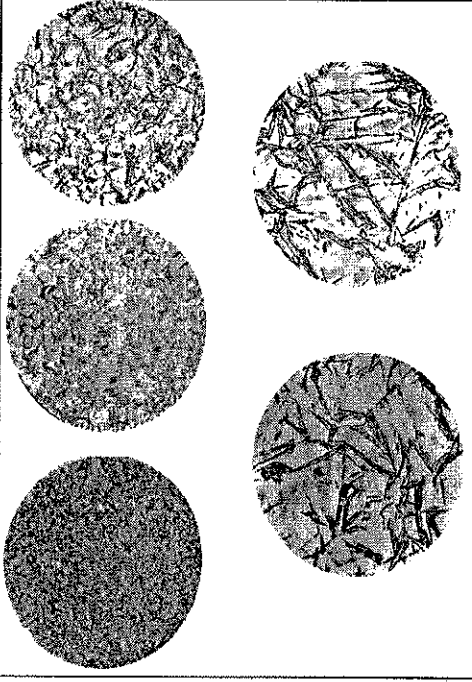
板条马氏体显微组织的晶体学特征示意图



同色调区是由位向相同的马氏体板条组成的，称为同位向束。同位向束内马氏体板条是以小角度晶界相间的，而同位向束之间则是以大角度晶界相间的。



板条马氏体显微组织的晶体学特征示意图



### 显微组织:

马氏体呈板条状，一束束排列在原奥氏体晶粒内。对某些钢因板条不易浸蚀显现出来，而往往呈块状，所以有时也称为块状马氏体，又因为这种马氏体的亚结构主要为位错，也常称之为位错型马氏体，这种马氏体是由许多板条群组成的，也称为群集状马氏体。

在一个板条群内各板条的尺寸大致相同，这些板条呈大致平行且方向一定的排列。

### 亚结构

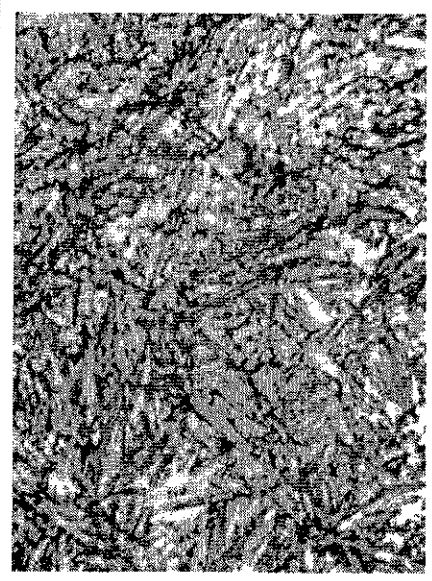
亚结构主要是高密度的位错缠结构成的位错胞，位错密度可高达 $0.3 \sim 0.9 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ ，板条边缘有少量孪晶。从亚结构对材料性能而言，孪晶不起主要作用。

### (2)、片状马氏体

常见于淬火高、中碳钢及高Ni的Fe-Ni合金中，是铁系合金中出现的另一种典型的马氏体组织。

### 显微组织

典型的马氏体组织形态见下图所示:

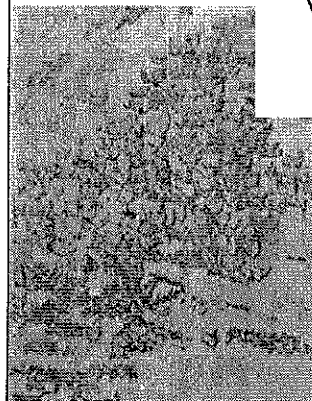


T8钢820℃淬火 针状M+残余A 500×



惯习面(225)  $\gamma$  位向关系为K—S关系  
惯习面(259)  $\gamma$  位向关系为西山关系, 可以爆发形成, 马氏体片有明显的中脊。

片状马氏体的主要亚结构是孪晶, 这是片状马氏体的重要特征。孪晶的间距大约为 $50\text{\AA}$ , 一般不扩展到马氏体片的边界上, 在马氏体片的边缘则为复杂的位错组列。一般认为, 这种位错是沿 $[111]_a'$ 方向呈点阵状规则排列的螺型位错。片状马氏体内的相变孪晶一般是 $(112)_a'$ 孪晶, 也发现 $(110)_a'$ 孪晶和 $(112)_a'$ 孪晶混生的现象, 方向为 $[11-1]_a'$ 。

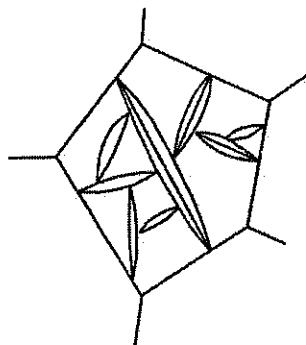


蝶体状马氏的立体形状

- 三、马氏体转变热力学
- 1、临界驱动力和转变温度
- 马氏体转变的临界化学驱动力

$$\Delta G_{T=M_s}^{\text{tot}} = \Delta S (T_0 - M_s)$$

- **形变诱发马氏体：**对奥氏体施加外力，在奥氏体发生塑性变形的同时形成的马氏体。



片状马氏体显微组织示意图

不平,时,逐形体小。  
大小角,晶,形,决。  
大间美形体晶片体氏,取大。  
片片定氏氏马割。大小粒的。  
体体氏氏奥马,即分用的是晶  
氏氏马个,有作片体  
马马,互片整成小,具有的体  
一,第顺后渐成晶马子。  
行,一穿形变时,粒氏奥  
能看于上,尚不  
能关于目前

(3)、其它类型的马氏体

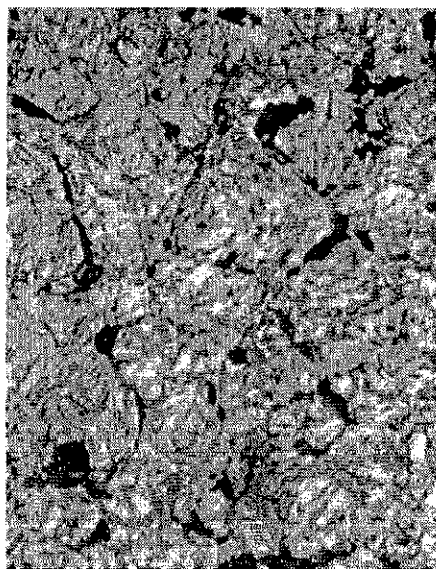
## ①蝶状马氏体(人字形或角状马氏体)

本世纪六十年代初首先在Fe-30%Ni的合金中发展的,近年在Fe-C合金中也观察到了这种形态马氏体。立体外形呈V形柱状,横截面呈蝶状,两翼之间的夹角一般为 $136^\circ$ ,两翼的惯习面为 $\{225\}$   $\gamma$ 而两翼相交的结合同为 $\{100\}$   $\gamma$ 。与奥氏体的位向关系为K-S关系,亚结构为高密度的位错,无孪晶。形成温度介于板条马氏体与片状马氏体之间,形态特征和性能也介于两者之间。



图 8-66 薄片状马氏体 (TEM)

X 40 000



T8钢820°C淬油 400×

- 不同的片状马氏体内部亚结构是不同的,可以将其分为以中脊为中心的相关变晶区和无变晶区。孪晶区所占比例与马氏体的形成温度有关,形成温度越低,相关变晶区所占比例越大。



②薄板状马氏体

这种马氏体是在 $M_s$ 点低于 $-100^\circ\text{C}$ 的Fe-Ni-C合金中观察到的，是一种厚度约为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 的薄板形马氏体，三维单元形貌很象方形薄板，与试样磨面相截得到宽窄一致的平直带状，带可以相互交叉，呈现曲折、分枝等特异形态。

惯习面为(259) $\gamma$ ，位向关系为K-S关系，亚结构为(112) $\alpha'$ 孪晶，无位错，无中脊。

随转变温度降低, 转变进行时, 即有新马氏体的不断形成, 同时也有旧马氏体的不断增厚。

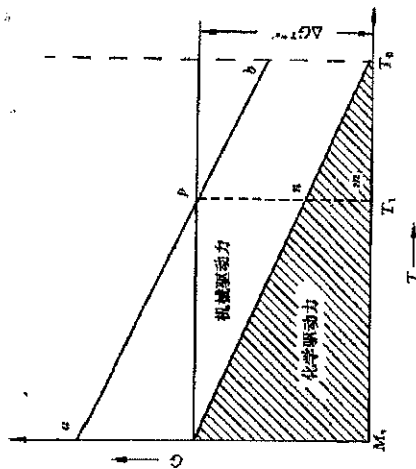


图 8-69 形变诱发马氏体转变热力学条件示意图



图 8-72 爆发式形成的 Z 形马氏体  
x500

## 过冷奥氏体等温转变动力学图 (TTT 图)

等温转变: 将奥氏体的试样迅速冷却至临界温度以下的一定温度, 进行等温, 在等温过程中所发生的转变。

过冷奥氏体等温转变曲线 (TTT, Time Temperature Transformation): 用来描述转变开始和转变终了时间、转变产物和转变量与温度、时间之间的关系曲线, 又叫 C 曲线、TT 图。

研究目的: 对相变机理、相变动力学以及影响因素进行研究; 为工艺的制订提供理论基础。

## 2、形核

马氏体转变有形核、长大阶段。

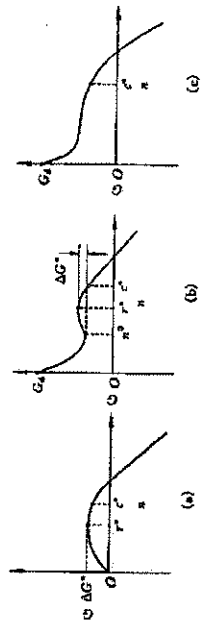


图 8-70 马氏体形核自由能曲线示意图  
(a) 均匀形核 (b) 非均匀形核 (c) 无缺陷形核

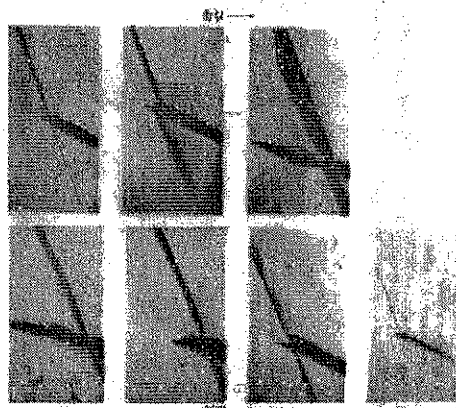


图 8-73 Ag-Cd 合金中马氏体的热弹性行为

- (一) TTT 图的建立
- 测量转变的介法很多, 如金相法、硬度法、膨胀法、磁阻法、电阻法、热分析法等。
- 通常用金相硬度法和膨胀法配合使用, 利用过冷奥氏体转变产物的组织形态或物理性能的变化进行测定。

## 四、马氏体转变动力学

- 1、变温马氏体转变: 当奥氏体被过冷到  $M_s$  以下某一温度时, 在该温度下能够形成的马氏体在其核形成的瞬间即可形成, 而新核的继续形成则需依靠进一步的降温。
- 马氏体的生长有“热弹”型和“爆发”型;

## 2、等温马氏体转变

- 晶核的形成有孕育期, 形核率随过冷度的增加而先增后减。
- 核形成后的长大速率仍极快, 且长大到一定尺寸后同样不再长大, 这种转变的动力学同样取决于形核率而与长大速率无关。马氏体转变量随等温时间的延长而增多, 其等温转变动力学曲线也呈 S 形即该转变量是时间的函数, 并与等温温度有关。
- 随等温温度的降低, 转变速度先增后减。起初的增加归结于新马氏体片的自催化形核, 而随后的减小则是因为过冷奥氏体不断地被已生成的马氏体片分隔为越来越小的区域, 在这些区域中形核的几率下降。

试样制备:  $\phi 10-15\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ , 具有粗晶的原始组织

奥氏体化: 在粗晶条件下进行奥氏体化, 要求奥氏体的化学成分均匀一致。

等温转变: 将奥氏体试样在选定温度的等温熔盐 (或金属) 中保温一系列不同时间, 进行等温转变。

淬火: 将保温后的试样迅速取出, 淬入盐水中。

绘图: 画出给定等温温度、等温时间下的转变产物类型、转变产物的百分数, 并将结果绘制成等温转变动力学曲线 (如图 8-110a)。再转换成等温转变动力学图 (如图 8-110b)。

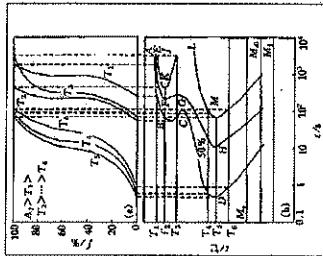
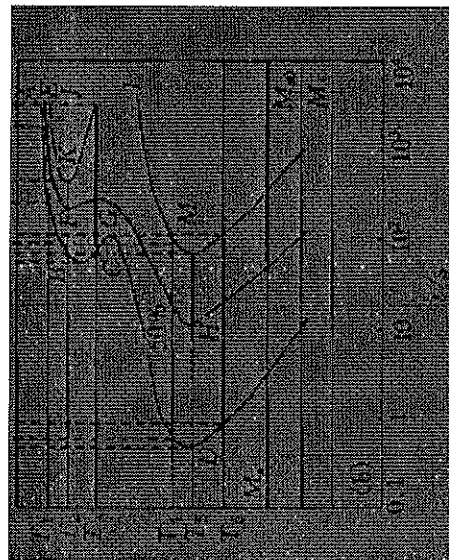


图 8-120 过冷奥氏体等温转变动力学曲线的建立

(a) 不同冷却速率下的等温转变动力学曲线

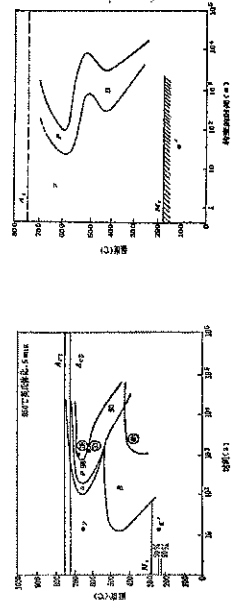
(b) 过冷奥氏体等温转变动力学曲线



(2) 双C字形曲线（两个鼻子在时间和温度轴上都不相同，P与B部分重叠）。

1) P转变曲线右移比较显著，20Cr、40Cr、35CrMn2等。

2) B转变曲线右移较为显著，GCr15、9Cr2、CrMn等。



第2类

## (二) 奥氏体等温转变图的特点

开始线以左部分为过冷奥氏体区，转变终了线以右区域为P或B区，两条线之间为转变过渡区（A+P或A+B），水平线 $M_s$ 为马氏体转变开始温度， $M_s$ 以下为马氏体区。

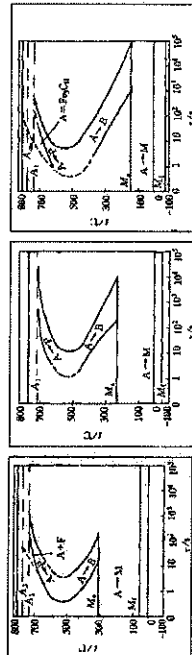
1. 过冷奥氏体在不同温度等温分解都有一个孕育期。

孕育期的长短随等温温度而变，鼻子点处的孕育最短，即，在此温度奥氏体最不稳定、最易分解。鼻子点的出现是因为转变的形核及长大均受C原子及Fe原子扩散的控制。

## (三) 奥氏体等温转变图的常见类型

等温转变曲线形状主要取决于珠光体、贝氏体和马氏体的转变曲线是重叠的还是明显分开的，以及它们与纵轴间的相对位置。

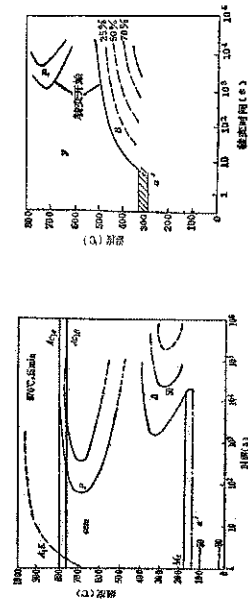
### 1. 碳钢的基本类型



## (3) P与B转变曲线完全分开

1) B转变曲线右移，Cr12、Cr12、VW18Cr4V等。

2) P转变曲线右移，5CrNiMo、3Cr2W8、35CrNi3Mo等。



第3类

## 1. 等温温度对转变产物的影响

### (1) 珠光体转变区

$A_1$ ~鼻子温度为P转变区，一般为片状，片间距随温度降低而减小，屈服强度升高。

### (2) 贝氏体转变区

鼻子温度~ $M_s$ 为贝氏体转变区，分上贝氏体和下贝氏体区。贝氏体转变终了线以右不能得到单一的贝氏体组织，而是贝氏体+残余奥氏体。

### (3) 马氏体转变区

$M_s$ 以下为马氏体转变区，直到 $M_f$ 。

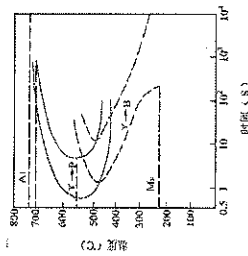
### (4) 珠光体与贝氏体、贝氏体与马氏体可能重叠

这样在某一温度等温，将得到P+B或B+M混合组织。

## 2. 合金钢C曲线的常见类型

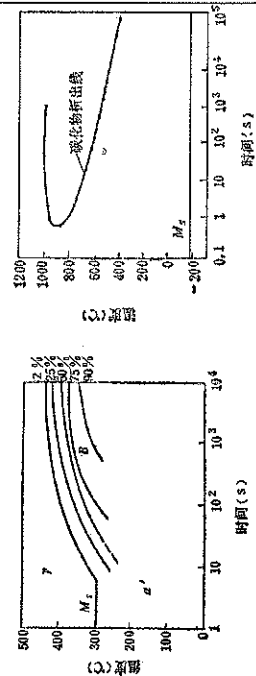
归纳起来大体上可以分为五种类型。

(1) 单一C字形曲线，即P与B转变重叠（与碳钢相似）。除碳钢以外，含有Si、Ni、Cu、Co等合金元素（非碳化物形成元素）的钢均属此类。



(4) 只有P转变区而无B转变区（4Cr13）或只有B转变区而无P转变区（18CrNiV）。

(5) 只有一条碳化物析出线，无P和B转变区（奥氏体钢都具有这类曲线）。



第4类

第5类



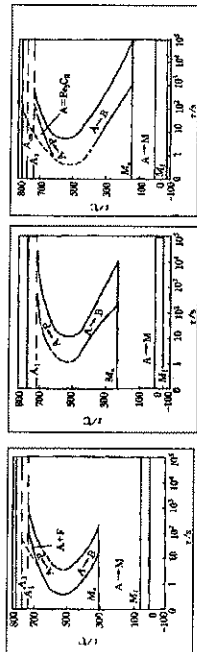
#### (四) 影响奥氏体等温转变图的因素

## 1. 化学成分

### (1) 碳含量的影响

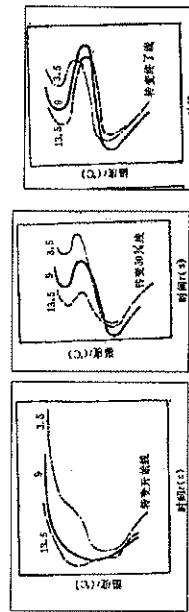
对珠光体部分：亚共析钢，随碳含量的增加C曲线右移。

过共析钢，随碳含量的增加C曲线左移。



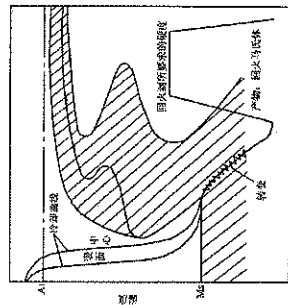
## 2. 奥氏体晶粒尺寸的影响

A晶粒愈细小,等温转变的孕育期愈短,加速过冷A向P的转变;对B转变有相同的作用,但不如对P的作用大;Ms降低。



#### 四、III图的应用举例

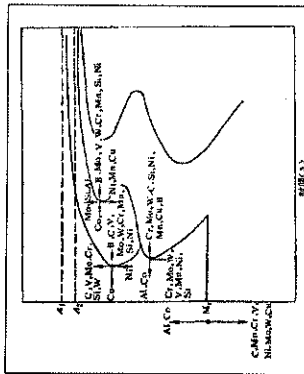
### 1. 分級淬火: 表面和心部溫度一致。



说明分级淬火与典型TT图关系的示意图

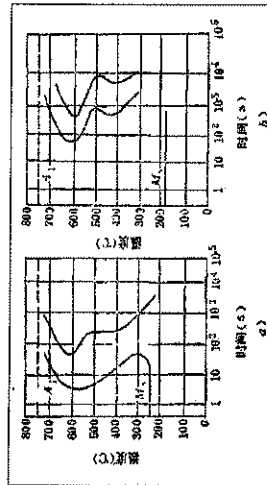
### ● (2) 合金元素的影响

● 一般规律:除 $C_{60}$ 以外,常用的合金元素的溶入(前提)均增加过冷奥氏体的稳定性,推迟转变和降低转变速度,使TTT曲线右移,并且可能对P和B转变有分离作用。(合金元素的影响见下图)



### ● 3、加热温度和保温时间的影响

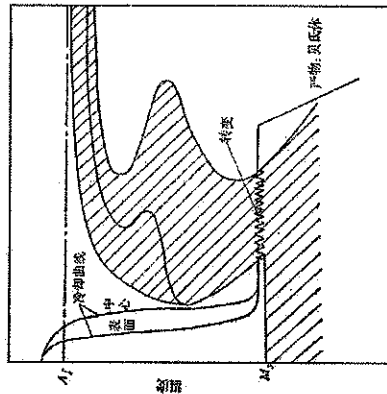
当原始组织相同时, 提高A化温度, 延长保温时间, 将促进碳化物溶解, 也会使C曲线右移。



2) 843.5°C 奥氏体化, 晶粒度 No9

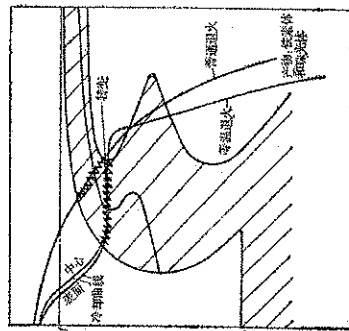
b) 1065.6 °C 奥氏体化, 晶粒度 No3

## 2. 等温淬火：获得下贝氏体。



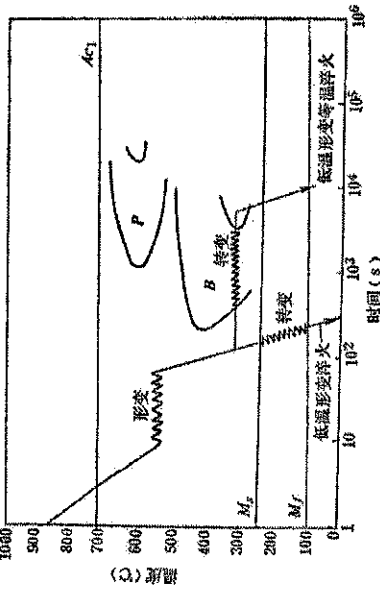
说明等温淬火与典型 TTT 图关系的示意图

### 3、退火和等温退火：珠光体转变。



说明新退火和等温退火工艺与 TTT 图关系的示意图

#### 4. 形变热处理：将形变强化和热处理强化结合。



低温形变淬火和低温形变等温回火工艺示意图

- 材料在外力的作用下发生形变，根据材料变形的特征可分为三类：弹性变形、塑性变形和粘性变形。不同材料的应力-应变曲线一般不相同。

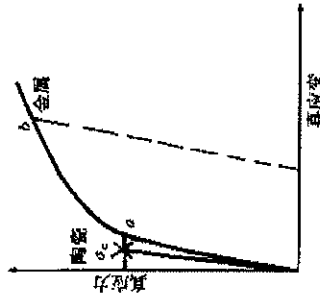


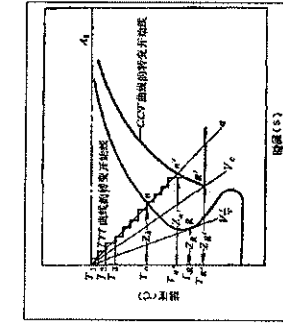
图 9-1 多晶体的应力-应变曲线

表 9-1 一些材料的弹性参数

材料	E/MPa	G/MPa	泊松比 ν
铸钢	110	51	0.17
铜	207~215	82	0.26~0.33
铝	110~125	44~46	0.35~0.36
镁	70~72	25~26	0.33~0.34
镍	200~215	80	0.30~0.31
钨	360	130	0.35
材料	E/MPa	G/MPa	泊松比 ν
金	78	27	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷	373	120	0.23
有机玻璃	4	1.5	0.35
橡胶	0.1	0.03	0.42
尼龙	2.8		0.4

#### 5. 利用 TTT 曲线估算临界冷却速度 V<sub>c</sub>

利用 TTT 图，通过经验公式估算钢的临界冷却速度 V<sub>c</sub>



#### 第一节 材料的弹性变形

- 1、弹性：物体在外力作用下产生了变形，当外力除去后能恢复原来形状的能力；
- 材料的弹性可分为两类：
  - (1) 普弹性 特点：
    - ① 应力与应变间符合线性关系即满足虎克 (Hooke's Law) 定律；
    - ② 加上或去除应力时，应变都能瞬时达到平衡。
  - (2) 高弹性 特点：
    - 弹性模量小、变形量大、有明显的热效应和松弛现象

- 3、滞弹性 在弹性范围内应变落后于应力的现象。

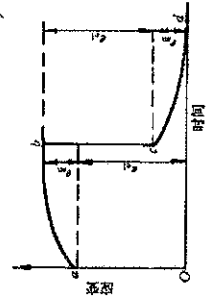


图 9-3 恒应力下应变和时间的关系

#### 第九讲 材料的变形与再结晶

- 第一节 材料的弹性变形
- 第二节 单晶体的塑性变形
- 第三节 多晶体的塑性变形
- 第四节 高分子的塑性变形
- 第五节 塑性变形对材料组织性能的影响
- 第六节 晶体的断裂
- 第七节 冷变形金属的内应力和储存能
- 第八节 冷变形金属的回复
- 第九节 冷变形金属的再结晶
- 第十节 晶体的高温变形

- 2、广义及弹性参数
- 虎克定律

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \epsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \epsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{\mu} \tau_{xy} \\ \gamma_{yz} &= \frac{1}{\mu} \tau_{yz} \\ \gamma_{zx} &= \frac{1}{\mu} \tau_{zx} \end{aligned}$$

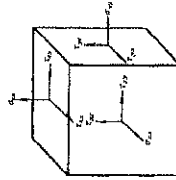


图 9-2 单元体应力分布

#### 第二节 单晶体的塑性变形

- 1、滑移 1. 滑移的显微观察

由大量位错移动而导致晶体的一部分相对于另一部分，沿着一定晶面和晶向作相对的移动，即晶体塑性变形的滑移机制。

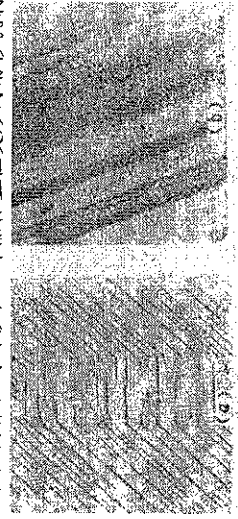


图 9-2 结晶后光镜下再拉伸，表面出现的滑移带 (a) ×100; (b) ×12500

## 单晶体的塑性变形——滑移

·滑移变形是不均匀的，常集中在一部分晶面上，而处于各滑移带之间的晶体没有产生滑移，首先移带的发展过程，后来才出现细滑移线，而且，滑移线的数目随应变程度之增大而增多，它们之间的距离则在缩短。

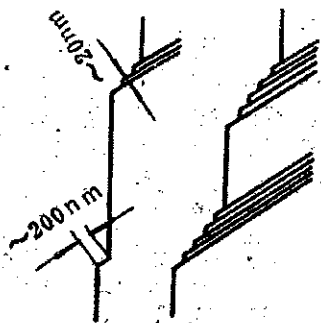
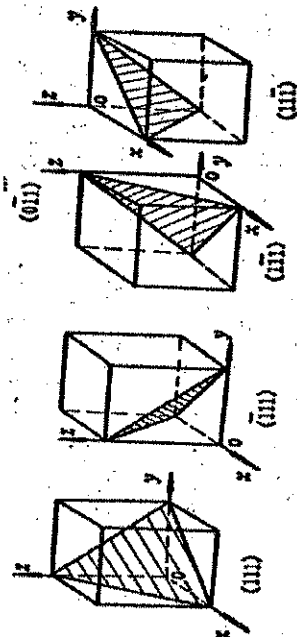


图 8-3 滑移带示意图

### (1) fcc滑移系

滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ ，滑移面一般为 $\{111\}$ 面心立方结构共有四个不同的 $\{111\}$ 晶面，每个滑移面上有三个 $\langle 110 \rangle$ 晶向，故共有 $4 \times 3 = 12$ 个滑移系。



### (3) bcc

滑移方向为 $\langle 111 \rangle$ ，可能出现的滑移面有 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、 $\{123\}$ 如果三组滑移面都能启动，则潜在的滑移系数目为：

$$6 \times 2 + 12 \times 1 + 24 \times 1 = 48 \text{ (个)}$$

$$\frac{\{110\}}{\{112\}} \frac{\{123\}}$$

## 2. 滑移的晶体学特征

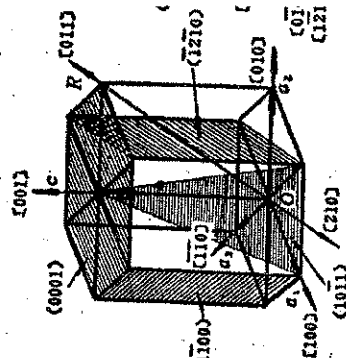
·滑移面 晶体的滑移通常是沿着一定的晶面发生的，此组晶面称为滑移面；  
·滑移方向 滑移是沿着滑移面上一定的晶向进行的，此晶向称为滑移方向。  
·滑移面与滑移方向大致是最密排面和最密排方向，因此此时派纳力最小。

$$\tau_p = \frac{2G}{1-\gamma} \exp \left[ -\frac{2\pi a}{(1-\gamma)b} \right]$$

b: 柏氏矢量 G: 切变模量  $\gamma$ : 泊松比 a: 滑移面的间距  
·一个滑移面和此面上的一个滑移方向组成一个滑移系

### (2) hcp滑移系

滑移方向恒为 $\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$ ，滑移面为 $\{0001\}$ 或棱柱面 $\{1, 0, -1, 0\}$ 、圆锥面 $\{1, 0, -1, 1\}$



## 3. 临界分切应力

(1) 最大分切应力正好落在与外力轴成 $45^\circ$ 角的晶面以及与外力轴成 $45^\circ$ 角的滑移方向上。

假设对一个单晶圆柱体试样作拉伸试验  
滑移面的面积  $Q = \frac{A}{\cos \phi}$

作用在此滑移面上的应力

$$\sigma = \frac{F}{Q} = \frac{F}{A} \cos \phi$$

3. 临界分切应力  
应力与外力F方向相同，可分解为两个分应力，一个为垂直于滑移面的分正应力，另一个为分切应力。分切应力 $\tau$ 作用在滑移方向使晶体产生滑移，其大小为：

$$\tau = \sigma \cos \lambda = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda$$

( $\cos \phi \cos \lambda$  取向因子越大，则分切应力越大。

对于任一给定的 $\phi$ 值，取向因子的最大值出现在 $\lambda = 90^\circ - \phi$ 时：

$$\cos \phi \cos \lambda = \cos \phi \cos (90^\circ - \phi) = \frac{1}{2} \sin 2\phi$$

当  $\phi = 45^\circ$  时，得到最大分切应力。

表 8-1 几种常见金属的滑移面和滑移方向

点阵类型	金属	温度/°C	滑移面	滑移方向
面心立方	Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pb, Zn	20	{111}	$\langle 110 \rangle$
	Al	>450	{100}	$\langle 110 \rangle$
体心立方	Fe, V, Mo, Nb, Ta, Cr, Ti, Zr, Hf	20	{110}, {112}, {110}, {112}, {110}, {112}, {110}	$\langle 111 \rangle$ , $\langle 112 \rangle$ , $\langle 111 \rangle$ , $\langle 112 \rangle$ , $\langle 111 \rangle$ , $\langle 112 \rangle$
密排六方	Zn, Cd, Mg, Co, Mg+少量Li, e-Ti, e-Ti, Be	20, >225, 20, 20, 室温, 20	{0001}, {10-10}, {0001}, {10-10}, {10-10}, {10-10}	$\langle 11-20 \rangle$ , $\langle 11-20 \rangle$ , $\langle 11-20 \rangle$ , $\langle 11-20 \rangle$

### (2) hcp滑移系

a. 当滑移面为 $\{0001\}$ 时，晶体中滑移面只有一个，此面上有三个 $\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$ 晶向，故滑移系数目为 $1 \times 3 = 3$ 个。  
b. 当滑移面为 $\{10-10\}$ 时，晶体中滑移面共有3个，每个滑移面上一个 $\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$ 晶向，故滑移系数目为 $3 \times 1 = 3$ 个。  
c. 当滑移面为圆锥面 $\{1, 0, -1, 1\}$ 时，此时滑移面共有6个，每个滑移面上一个 $\langle 1, 1, -2, 0 \rangle$ 晶向，故滑移系数目为 $6 \times 1 = 6$ 个。

由于hcp金属滑移系数目较少，密排六方金属的塑性通常都不太好。

(2) 能使晶体滑移的力是外力在滑移系上的分切应力。通常把给定滑移系上开始产生滑移所需分切应力称为临界分切应力。

(3) 在拉伸时，可以粗略认为金属单晶体在外力作用下，滑移系一开动就相当于晶体开始屈服，此时，对应于临界分切应力的外加应力就相当于屈服强度  $\sigma_s$

$$\tau_k = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda = \sigma_s \cos \phi \cos \lambda$$

$$\therefore \sigma_s = \frac{\tau_k}{\cos \phi \cos \lambda}$$

单晶体的屈服强度随取向因子而改变  
 $\phi=45^\circ$ 时， $\cos \phi \cos \lambda = \frac{1}{2}$ ，取向因子达到最大值，产生拉伸变形的屈服应力最小。  
 $\phi=90^\circ$ 或 $0^\circ$ 时， $\sigma_s = \infty$ ，晶体不能沿该滑移面产生滑移。

#### 4. 拉伸和压缩时晶体的转动

##### (1) 拉伸

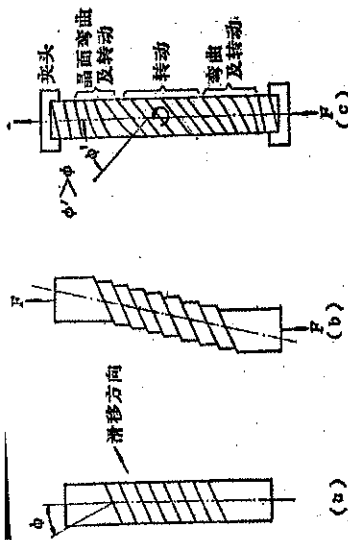


图 7-9 单晶体拉伸变形过程

##### (2) 压缩

压缩时晶体的滑移面，力图转至与压力方向垂直的位置。

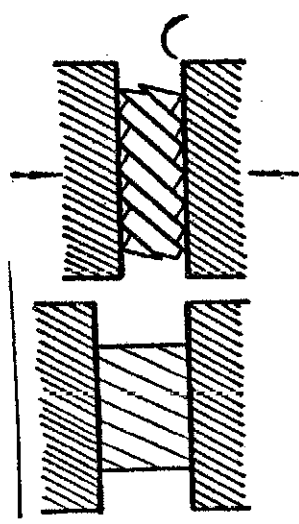


图 7-12 压缩时晶体转动示意图

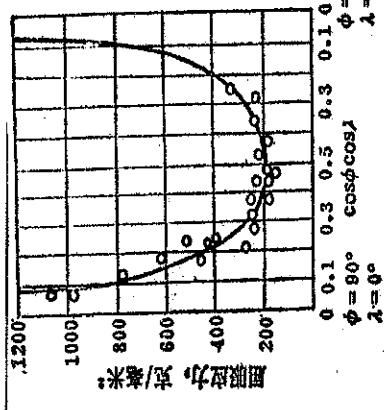


图 7-8 拉伸时，Mg单晶体的取向因子与屈服应力的关系

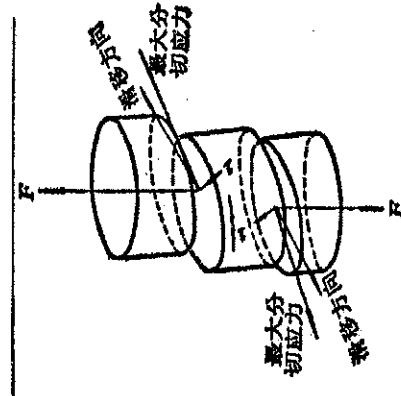


图 7-11 晶体旋转示意图

#### 3) 几何硬化与几何软化

几何硬化：如果晶体滑移面原来是处于其法线与外力轴夹角接近 $45^\circ$ 的位向，经滑移和转动后，就会转到此夹角越来越远离 $45^\circ$ 的位向，从而使滑移变得越来越困难。

几何软化：经滑移和转动后，一些原来角度远离 $45^\circ$ 的晶面将转到接近 $45^\circ$ ，使滑移变得容易进行。

#### 3. 临界分切应力---

(4) 硬取向：晶体中有些滑移系与外力取向偏离 $45^\circ$ 很远，需要较大的 $\sigma_s$ 值才能滑移，称为硬取向。

软取向：晶体中有些滑移系与外力的取向接近 $45^\circ$ 角，处于易滑移的位向，具有较小的 $\sigma_s$ 值，称为“软取向”。通常是软取向的滑移系首先滑移。

拉伸作用在中间一层金属上下两面的作用力 $\sigma$ 可分为两个分应力：

##### A 分正应力 ( $\sigma_1, \sigma_2$ )

垂直于滑移面，构成力偶，使晶块滑移面朝外力轴方向转动。

##### B 分切应力

当外力分解到滑移面上的最大分切应力与滑移方向不一致时，又可分解为平行于滑移方向和垂直于滑移方向的两个分力。前一分力是产生滑移的有效分切应力，后一分力将构成一对作用在晶块上下滑移面上的力偶，力图使滑移方向转至最大分切应力方向。

$\therefore$  拉伸时，在产生滑移的过程中，晶体的位向在不断改变，不仅滑移面在转动，而且滑移方向也在改变位向。

#### 二、滑移的位错

##### (1) 单滑移

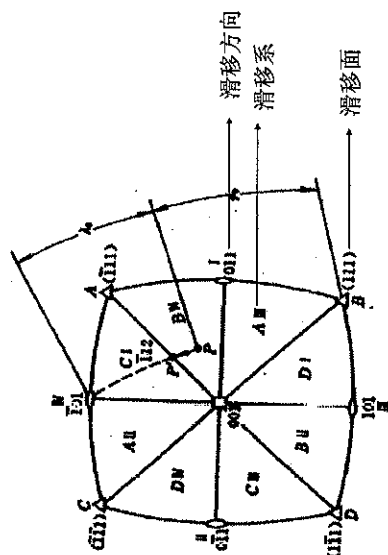
单滑移：只有一个特定的滑移系处于最有利的位向而优先开动时，形成单滑移。

##### (2) 多系滑移：

由于变形时晶体转动的结果，有两组或几组滑移面同时转到有利位向，使滑移可能在两组或更多的滑移面上同时进行或交替地进行，形成“双滑移”或“多滑移”。

此时，外力对两个滑移系的取向因子完全相同。

·复滑移：  
由于第二滑移系所与第一滑移系滑移方向不同，当第一滑移系滑移完成后，第二滑移系开始滑移，这种滑移称为“复滑移”。



·如果发生双滑移或多系滑移，会出现交叉形的滑移带

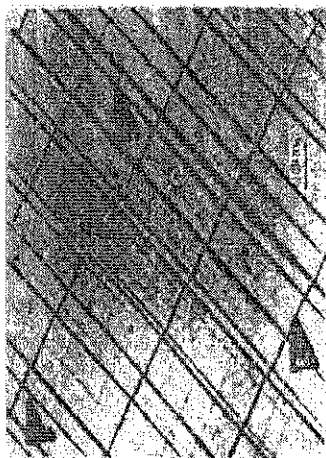


图 6-17 在双滑移时产生的交叉形滑移带

### ·交滑移

是纯螺位错的运动，当螺位错分解为扩展位错时，欲交滑移，必须先束集为全螺位错，此过程与层错能有关（层错能越低，越难束集，难以发生交滑移），还可因热激活而得到促进。

Cu不易交滑移，无波纹状滑移带

Al易交滑移，产生波纹状滑移带



图 6-15 铜的平面滑移带

图 6-16 铜的螺旋位错

## 交叉形的滑移带



图 6-8 奥氏体钢中的交叉滑移带

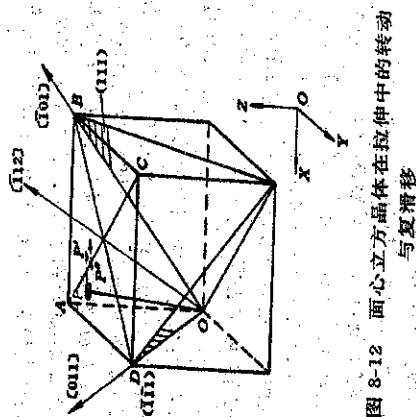
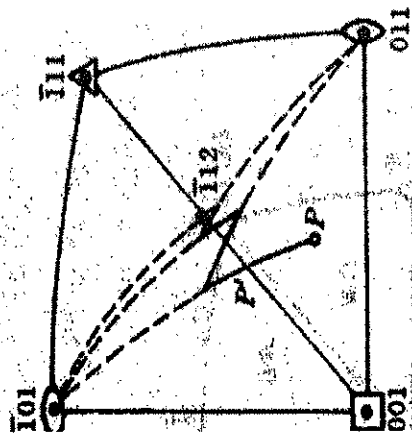


图 8-12 面心立方晶体在拉伸中的转动与复滑移

## 超越现象



### (3) 交滑移

·交滑移是指两个或多个滑移面共同沿着一个滑移方向的滑移。交滑移的实质是螺位错在不改变滑移方向的情况下，从一个滑移面滑到交线处，转到另一个滑移面的过程。

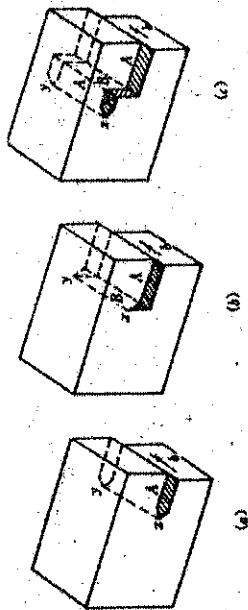


图 8-14 螺型位错交滑移

(a) 滑移面为 A 面；(b) 交滑移到 B 面；(c) 再次交滑移到 A 面

## 四、孪生

### 1. 孪生的晶体学

孪生是以晶体中一定的晶面（称为孪晶面）沿着一定的晶向（孪生方向）移动而发生的。在切变区域内，与孪晶面平行的各层晶面的相对位移是一定的。

·晶体的孪晶面和孪生方向与其晶体结构类型有关。

bcc  $\{112\} \langle 1, 1, -1 \rangle$

fcc  $\{111\} \langle 1, 1, -2 \rangle$

hcp  $\{1, 0, -1, 2\} \langle -1, 0, 1, 1 \rangle$

## 三、扭折

扭折是不均匀塑性变形的一种形式，它是在滑移和孪生难以实现，或者在变形受到某种约束时才出现的。在扭折带中，晶体位向有突变，有可能使该区域内的滑移系处于有利的位置，从而产生滑移。

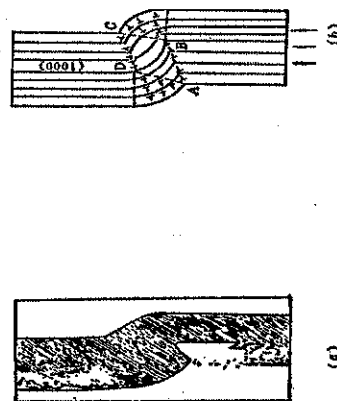


图 7-21 单晶铜在拉伸时的扭折 (a) 扭折过程 (b) 扭折示意图

FCC中, 每层(111)面都相对于其邻晶沿[1, 1, -2]方向位移了 $1/3d_{[1, 1, -2]}$ 。

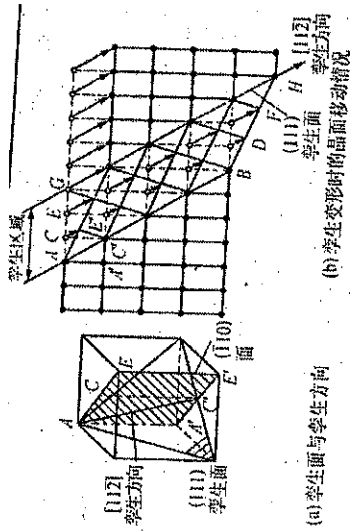


图 6.15 面心立方晶体的孪生变形过程示意图

## 2. 孪生的特点

(1) 孪生是一部分晶体沿孪晶面相对于另一部分晶体作切变, 切变时原子移动的距离是孪生方向原子间距的分数倍; 孪生是部分位错运动的结果; 孪晶面两侧晶体的位向不同, 呈镜面对称; 孪生是一种均匀的切变; 孪晶侵蚀后有明显的衬度, 经抛光与侵蚀后仍能重现。

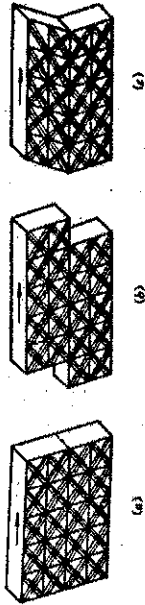


图 8-18 晶体的塑性变形  
(a) 未变形, (b) 滑移, (c) 孪生

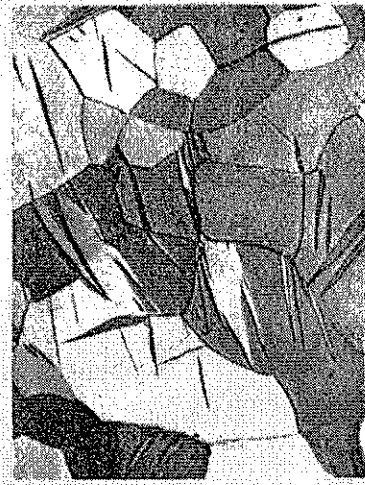


图 6.14 铜中的变形孪晶 100×

变形孪晶也是通过位错的运动来实现的, 可看作是部分位错滑过孪晶面一侧的切变区中各层晶面而进行的。

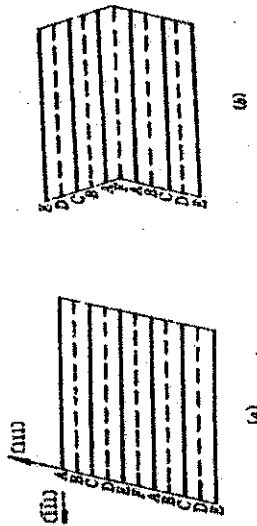


图 7-25 体心立方晶体中的孪晶  
(a) 孪晶的连续滑移; (b) 孪晶的连续滑移

## 孪生的特点 (2)

孪晶的萌生一般需较大的应力, 但随后长大大所必需的应力较小, 其拉伸曲线呈锯齿状。孪晶核心大多是在晶体局部高应力区形成。变形孪晶一般呈片状。变形孪晶经常以爆发方式形成, 生成速率较快。

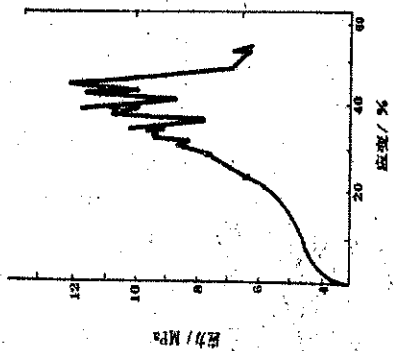


图 8-19 孪生变形时的应力-应变曲线

## 第三节 多晶体的塑性变形

一、晶界阻碍效应和取向差效应  
1. 晶界阻碍效应: 90%以上的晶界是大角度晶界, 其结构复杂, 由约几个纳米厚的原子排列紊乱的区域与原子排列整齐的区域交替相间而成, 这种晶界本身使滑移受阻而不易直接传到相邻晶粒。



图 7-26 经拉伸后晶界处呈竹节状

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

该例中孪生时原子在(111)面沿[1, 1, -2]晶向移动 $1/3d_{[1, 1, -2]}$ 距离, 实质就是一个肖克莱不全位错的移动。

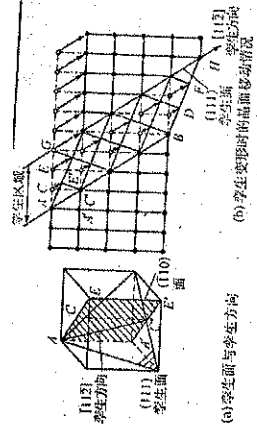


图 6.15 面心立方晶体的孪生变形过程示意图

## 孪生的特点

(3) 形变孪晶常见于密排六方和体心立方晶体(密排六方金属很容易产生孪生变形), 面心立方晶体中很难发生孪生。  
(4) 孪生本身对金属塑性变形的贡献不大, 但形成的孪晶改变了晶体的位向, 使新的滑移系开动, 间接对塑性变形有贡献。

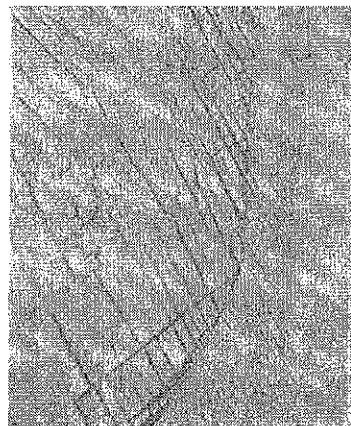


图 8-25 NiAl+0.1% B 合金在形变时, 孪生形变在晶界

## 2. 取向差效应:

多晶体中,不同位向晶粒的滑移系取向不相同,滑移不能从一个晶粒直接延续到另一晶粒中。



图 2-20 不同位向晶粒的滑移系

## 三、晶粒大小对机械性能的影响

1. 晶粒大小对金属室温机械性能的影响

晶粒越细,室温强度,包括 $\sigma_s$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_L$ 较大,塑性较好,称为细晶强化

例: 10#钢 $\sigma_s$ 与晶粒大小的关系

晶粒直径 ( $\mu\text{m}$ )	400	50	10	5	2
下屈服点 ( $\text{KN}/\text{mm}^2$ )	86	121	180	242	345

Hall-Petch公式:  $\sigma_s = \sigma_i + Kd^{-1/2}$

$\sigma_i$ , K: 材料常数

大量实验表明, Hall-Petch公式不仅适用于屈服强度,同时也适用于整个流变范围以至断裂强度。

## 一、热塑性聚合物的变形

1. 热塑性聚合物的应力-应变曲线
  - 图给出了一条聚合物的典型应力-应变曲线。 $\sigma_L, \sigma_y, \sigma_b$ 分别称为比例极限、屈服强度和断裂强度。
  - 当 $\sigma < \sigma_L$ 时, 应力与应变呈线性关系, 主要是由键长和键角的变化引起的普弹变形。
  - 当 $\sigma > \sigma_L$ 后, 链段发生可恢复的运动, 产生可恢复的变形, 同时应力-应变曲线偏离线性关系。
  - 当 $\sigma > \sigma_y$ , 聚合物屈服, 同时出现应变软化, 即应力随应变的增加而减小, 随后出现应力平台, 即应力不变而应变持续增加, 最后出现应变强化导致材料断裂。屈服后产生的是塑性变形, 即外力去除后, 留有永久变形。

## 二、多晶体金属塑性变形的特点

1. 各晶粒变形的不同步性和不均匀性。
2. 各晶粒变形的相互协调性, 需要五个以上的独立滑移系同时动作。
  - 由于晶界阻碍效应及取向差效应, 变形从某个晶粒开始以后, 不可能从一个晶粒直接延续到另一个晶粒之中, 但多晶体作为一个连续的整体, 每个晶粒处于其它晶粒的包围之中, 不允许各个晶粒在任一滑移系中自由变形, 否则必将造成晶界开裂, 为使每一晶粒与邻近晶粒产生协调变形, Von Mises指出: 晶粒应至少能在五个独立的滑移系上进行滑移。
  - fcc和bcc金属能满足五个以上独立滑移系的条件, 塑性通常较好; 而hcp金属独立滑移系少, 塑性通常不好。

## 三、晶粒大小对机械性能的影响

2. 晶粒大小对高温强度的影响

高温下晶界在应力作用下会产生粘滞性流动, 发生晶粒沿晶界的相对滑动; 另外, 还可产生“扩散蠕变”, 所以, 细晶粒组织的高温强度反而较低。

## 二、多晶体金属塑性变形的特点

3. 滑移的传递, 必须激发相邻晶粒的位错源。
4. 多晶体的变形抗力比单晶体大, 变形更不均匀。
  - 由于晶界阻碍效应及取向差效应, 使多晶体的变形抗力比单晶体大, 其中, 取向差效应是多晶体加工硬化更主要的原因, 一般说来, 晶界阻碍效应只在变形早期较重要。
5. 塑性变形时, 导致一些物理、化学性能的变化。
6. 时间性。
  - hcp系的多晶体金属与单晶体比较, 前者具有明显的晶界阻碍效应和较高的加工硬化率, 而在立方晶系金属中, 多晶和单晶试样的应力-应变曲线就没有那么大的差别。

## 第四节 高分子的塑性变形

- 聚合物材料具有已知材料中可变形范围最宽的变形性质, 包括从液体、软橡胶到刚性固体。而且, 与金属材料相比, 聚合物的变形强烈地依赖于温度和时间, 表现为粘弹性, 即介于弹性和粘性流体之间。
- 聚合物的变形行为与其结构特点有关。聚合物由大分子链构成, 这种大分子链一般都具有柔性 (但柔性链易引起粘性流动, 可采用适当交联保证弹性), 除了整个分子的相对运动外, 还可实现分子不同链段之间的相对运动。这种分子的运动依赖于温度和时间, 具有明显的松弛特性, 引起了聚合物变形的一系列特点。

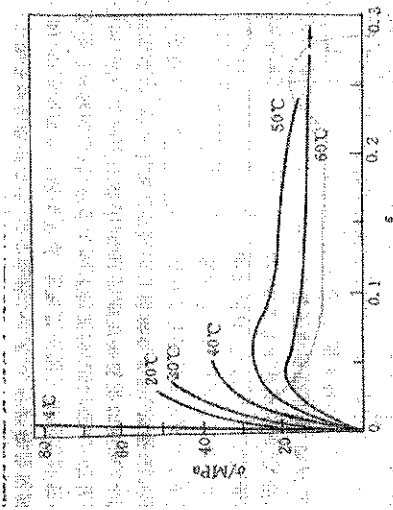


图 7-52 温度对有机玻璃应力-应变行为的影响

图 7-51 典型的应力-应变曲线



- 由于聚合物具有粘弹性，其应力-应变行为为受温度、应变速率的影响很大。图7-52给出了有机玻璃在室温附近几十度温度范围内的一组应力-应变曲线。可见，随温度的上升，有机玻璃的模量、屈服强度和断裂强度的下降，延性增加。在4℃，有机玻璃是其型的刚而脆的材料，而在66℃，已变成典型的刚而韧的材料。一般来说，材料在玻璃化温度T<sub>g</sub>以下只发生弹性变形，而在T<sub>g</sub>以上产生粘性流动。
- 应变速率对应力-应变行为的影响是增加应变速率相当于降低温度。

- 玻璃态聚合物冷拉后残留的变形，表面上看是不可恢复的塑性变形，但只要把试样加热到T<sub>g</sub>以上，形变基本上全能恢复，这说明冷拉中产生的形变属于高弹性范畴，这种在外力作用下被迫产生的高弹性称为强迫高弹性。强迫高弹性产生的原因是在外力作用下，原来被冻结的链段得以克服摩擦阻力而运动，使分子链发生高度取向而产生大变形。
- 部分结晶高聚物冷拉后残留的变形大部分必须在温度升高到T<sub>m</sub>以上才能恢复。这是因为结晶聚合物的冷拉过程伴随着晶片的取向、结晶的破坏和再结晶等。取向导致的硬化使收缩能沿试样扩展而不断裂。取向的晶片在T<sub>m</sub>以下是热力学稳定的。
- 聚合物冷拉成颈过程的真应力-真应变曲线见图54。聚合物的冷拉变形目前已作为制备高模量和高强度纤维的重要工艺。

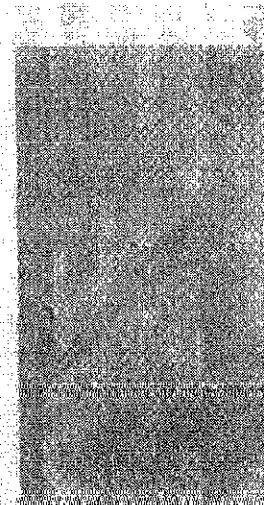


图7-55 聚对苯二甲酸乙二醇酯试样中的剪切带

## 2. 屈服与冷拉

- 由图51、52可知，其一，聚合物的模量和强度比金属材料低得多，屈服应变和断裂伸长比金属材料高得多；其二，屈服后出现应变软化；其三，其屈服应力强烈地依赖温度和应变速率。
- 有些聚合物在屈服后能产生很大的塑性变形，其本质与金属也有很大不同。图53是玻璃态高聚物在T<sub>g</sub>-T<sub>m</sub>之间和部分结晶高聚物在T<sub>g</sub>-T<sub>m</sub>之间的典型拉伸应力-应变曲线及试样形状的变化过程。可见，在拉伸初始阶段，试样工作段被均匀拉伸；到达屈服点时，工作段局部区域出现颈缩，继续拉伸时，收缩区和未收缩颈区的截面都基本保持不变，但颈缩不断沿试样扩展，直到整个工作段均匀变细后，才再度被均匀拉伸至断裂。如果试样在拉伸前卸载，或试样因被拉伸而自动卸载，则拉伸中产生的大变形除少量可恢复外，大部分变形将保留下来，这样一个拉伸过程称为冷拉。

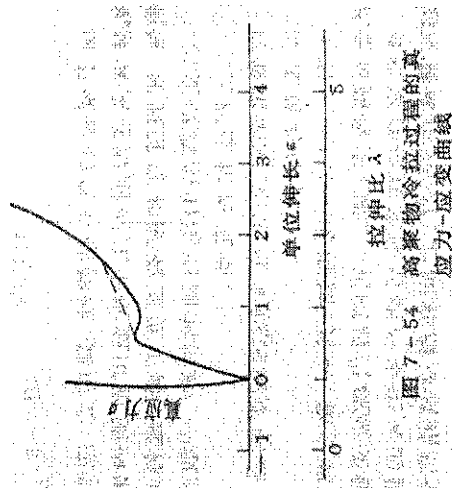


图7-54 高聚物冷拉过程的真应力-应变曲线

## 银纹

- 某些聚合物在玻璃态拉伸时，会出现肉眼可见的微细凹槽，类似于微小的裂纹，如图56所示。它可发生光的反射和散射，通常起源于试样表面并和拉伸轴垂直。这些微细凹槽因能反射光线而看上去银光闪闪，故称之为银纹。
- 银纹不同于裂纹，裂纹的两个张开面之间完全是空的，而银纹面之间由高度取向的纤维束和空穴组成的，仍具有一定强度。银纹的形成是由于材料在张应力作用下局部屈服和冷拉造成。

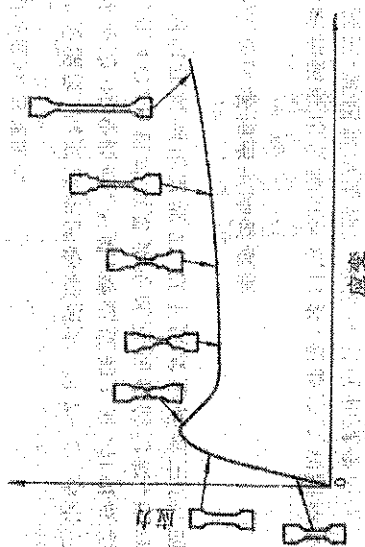


图7-53 冷拉过程的应力-应变曲线和试样形状变化示意图

## 3. 剪切带与银纹

- 聚合物的屈服塑性变形是以剪切滑移的方式进行的。滑移变形可局限于某一局部区域，形成剪切带，如图55所示。剪切带是具有高剪切应变的薄层，双折射度很高，说明剪切带内的分子链高度取向。剪切带通常发生于材料缺陷或裂缝处，或应力集中引起的高应力区。而在结晶相中，除了滑移以外，剪切屈服还可以通过孪生和马氏体转变的方式进行。

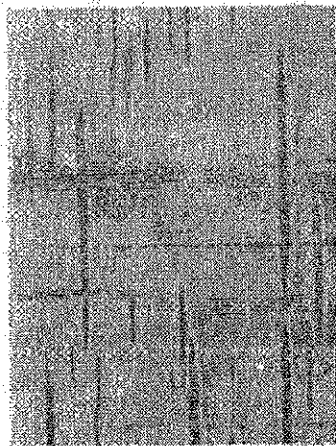


图7-56 高聚物玻璃表面的有序银纹



## 二、热固性塑料的变形

- 热固性塑料是刚硬的三维网络结构，分子不易运动，在拉伸时表现出脆性金属或陶瓷一样的变形特性。但是，在压应力下它们仍能发生大量的塑性变形。
- 图57为环氧树脂在室温下单向拉伸和压缩时的应力-应变曲线。环氧树脂的玻璃化温度为 $100^{\circ}\text{C}$ ，这种交联作用很强的聚合物，在室温下为刚硬的玻璃态，在拉伸时好象典型的脆性材料。而压缩时则易剪切屈服，并有大量的变形，而且屈服之后出现应变软化。环氧树脂剪切屈服的过程是均匀的，试样均匀变形而无任何局部集化现象。



图 6.14 棒中的变形率:  $100 \times$

# 塑性变形对材料组织与性能的影响

## 2. 纤维组织和带状组织

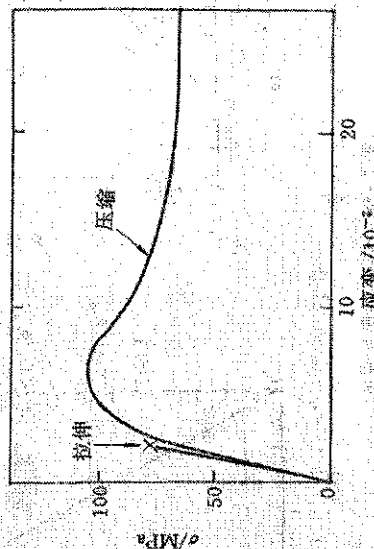
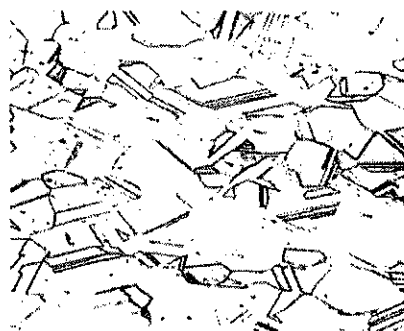


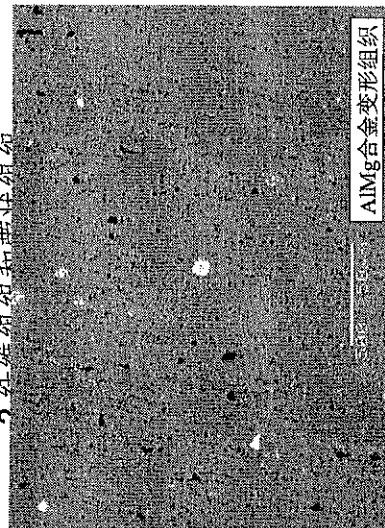
图 7-57 环氧树脂在室温下拉伸和压缩时的应力-应变曲线



120X  
120X

合金牌号: QSn6.5-0.1  
工艺条件 挤压棒  
浸蚀 硝酸-高锰酸钾溶液  
再结晶 是  
状态 退火并完全消除应力  
组织 单相组织

# 塑性变形对材料组织与性能的影响

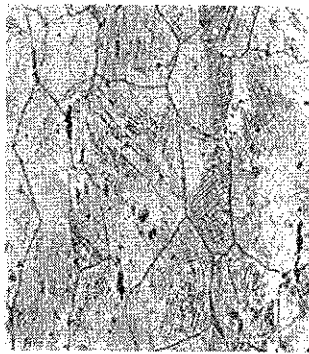


ALM 合金形组织

## 第五节 塑性变形对材料组织与性能的影响

### 一、组织的变化

1. 晶粒内出现大量的滑移带, 进行了孪生变形的金属还出现孪晶带

200X  
 200X

工艺条件 原料及催化剂选择  
反应温度 二氯化铜溶液浓度  
反应时间 品红已变，晶油即须搅拌  
晶体大小 晶体有少量CuIn根。此时  
 $\delta_p = 0.6 \sim 72$  公斤/厘米<sup>2</sup>  
 $\delta_s = 1.13$  公斤/厘米<sup>2</sup>  $\delta_t = 0.5 \sim 0.6$  公斤/厘米<sup>2</sup>



**THE**

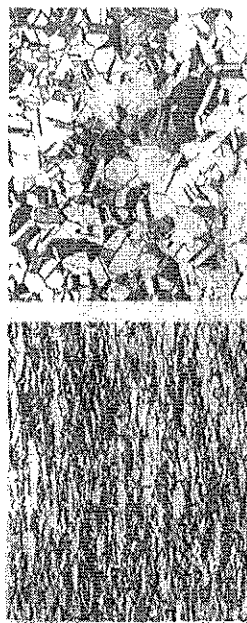


全線番号 0577-1111

### 工艺条件

卷之六  
 六  
 六

國立政治大學圖書館











































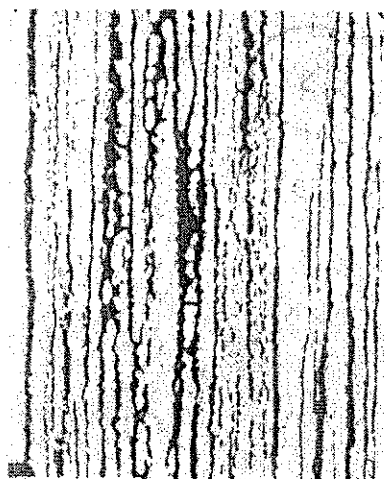

合衆社

工藝美術

**工艺条件**

a. 由5.9毫米冷轧板制， $\delta = 2.74\text{mm}$ ；b. 由6.6毫米冷轧板制， $\delta = 3.06\text{mm}$ ；c. 由5.3毫米冷轧板制， $\delta = 2.84\text{mm}$ ；d. 由5.9毫米冷轧板制， $\delta = 2.74\text{mm}$ 。

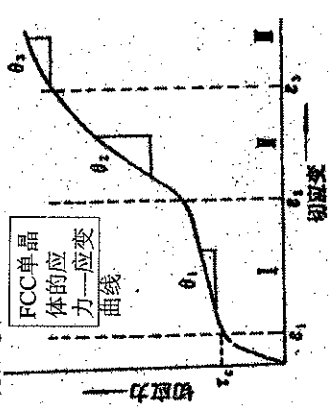
c. 自5.9毫米增至1.0毫米， $\eta = 33\%$ 。1. 为改善性能，随着冷却工率的增长，必须减小长，该坏，必须大量增加，使后翅有翅四段，使通火完全长，



H62黄铜挤压的带状组织  
金属变形后的组织还与观察的截面位置有关

## 二、加工硬化

1. 定义：金属经冷加工变形后，其强度、硬度增加、塑性降低。
2. 单晶体的典型加工硬化曲线： $\tau-\theta$  曲线的斜率 $\theta=d\tau/d\theta$ 称为“加工硬化速率”



## 4. 多晶体的加工硬化

- a. 其应力—应变曲线不出现第一阶段，且加工硬化率明显高于单晶体。

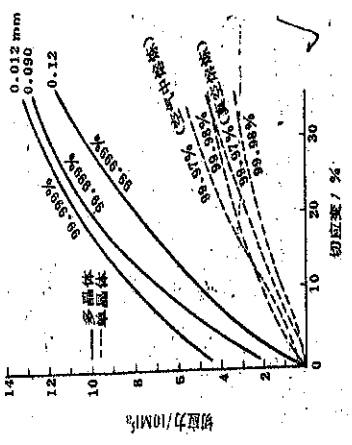


图 8-53 纯铜的应力-应变曲线

## 塑性变形对材料组织与性能的影响

### — 3. 胞状组织

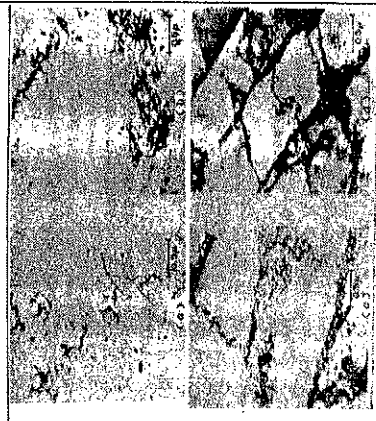


图 7-43 铜于冷变形过程中位错增殖和胞状组织的发展过程  
(a) 压下15%，(b) 压下35%，(c) 压下55%，(d) 压下70%

## 二、加工硬化之 单晶体的典型加工硬化曲线

- I. 曲线明显可分为三个阶段：  
易滑移阶段：发生单滑移，位错移动和增殖所遇到的阻力很小， $\theta_1$  很低，约为 $10^{-4}G$ 数量级。  
II. 线性硬化阶段：发生多系滑移，位错运动困难， $\theta_{II}$  远大于 $\theta_1$ ， $G/100-G/300$ ，并接近于 $\theta_0$ 。  
III. 位错增殖阶段：与位错的多滑移过程有关， $\theta_{III}$  随应变量的增加而降低，应力应变曲线变为抛物线。

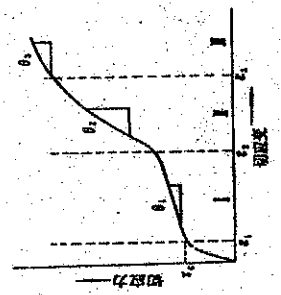
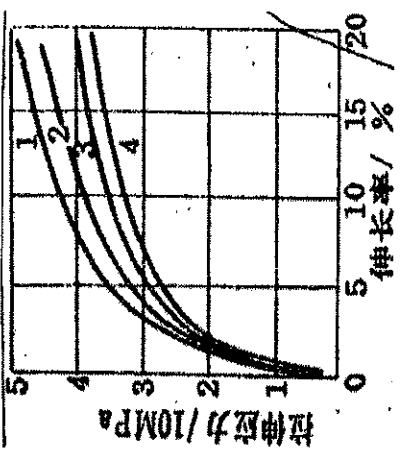


图 8-52 面心立方金属单晶体的典型应力-应变曲线

## 4. 多晶体的加工硬化之一

- b. 细晶粒的加工硬化率一般大于粗晶粒金属



铝的应力应变曲线与晶粒大小的关系  
晶粒直径/mm  
1-0.034mm  
2-0.088mm  
3-0.24mm  
4-0.54mm

## 塑性变形对材料组织与性能的影响—— 3. 胞状组织

胞状组织的形成与下列因素有关：

- 变形量 变形量越大，胞的数量增多，尺寸减小，跨越胞壁的平均取向差也逐渐增加。
- 材料类型 层错能高的金属（如Al、Fe）等，当变形程度较高时，出现明显的胞状组织；低层错能金属，不易形成位错缠结，冷变形后的胞状组织不明显。

## 3. 影响单晶体加工硬化曲线的因素

- 晶体结构类型
- 杂质含量
- 晶体位向

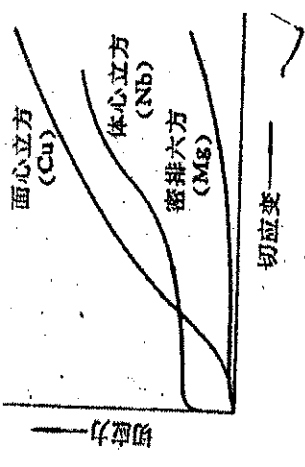
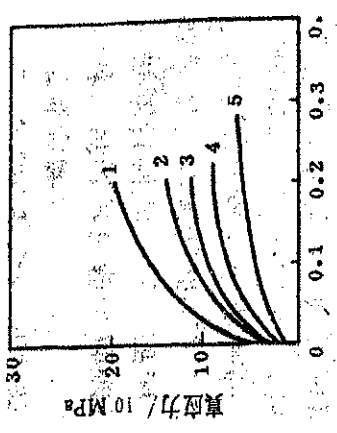


图 8-51 几种典型的金属单晶体的应力-应变曲线

## 4. 多晶体的加工硬化之一

- c. 合金比纯金属的加工硬化率要高，溶质原子的加入，在大多数情况下增大加工硬化率。



Al-Mg合金中Mg含量对加工硬化的影响  
1-3.228%Mg  
2-1.617%Mg  
3-1.097%Mg  
4-0.544%Mg  
5-0%Mg

### 5. 加工硬化的实际意义

- 使金属基体具有一定的抗偶然过载的能力。
- 加工硬化和塑性变形适当配合可使金属进行均匀塑性变形。

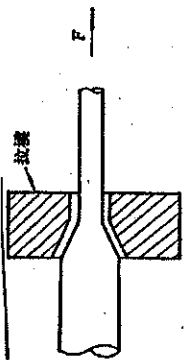


图 7-48 拉伸示意图

·是强化金属的重要手段之一。

例 18-8 不锈钢，变形前  $\sigma_{0.2} = 196\text{MPa}$ ， $\sigma_b = 588\text{MPa}$ ，40% 轧制后  $\sigma_{0.2} = 784-980\text{MPa}$ ， $\sigma_b = 1174\text{MPa}$ ，可降低塑性，改善材料，如低碳钢的切削加工性能。

### 三、变形后金属中的残余应力-----2. 第二类内应力

作用尺度与晶粒尺寸为同一数量级，往往在晶粒内或晶粒之间保持平衡，是由于晶粒或亚晶粒之间变形不均匀而引起的。

第二类内应力使金属更容易腐蚀，以黄铜最为典型，加工以后由于内应力存在，于春季或潮湿环境下发生应力腐蚀开裂。

### 四、形变织构

1. 定义：多晶体中位向不同的晶粒取向变成大体一致，这个过程称为“择优取向”。择优取向后的晶体结构称为“织构”，由变形引起的织构称为变形织构。
2. 丝织构 在拉丝时形成，使各个晶粒的某一晶向转向与拉丝方向平行，以与线轴平行的晶向  $\langle uvw \rangle$  表示。

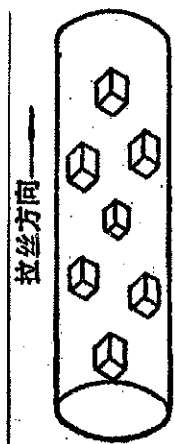


图 7-51 丝织构示意图

### 三、变形后金属中的残余应力

金属塑性变形时，外力所作的功除了转化为热量之外，还有一小部分被保留在金属内部，表现为残余应力。

按照残余应力平衡范围的不同，通常将其分为三类：

1. 第一类内应力，又称宏观残余应力
2. 第二类内应力，属微观内应力
3. 第三类内应力，即晶格畸变应力



图 7-50 板料在轧制时由于变形不均匀而引起宏观的内应力（示意图）  
(a) 轧制后的板料；(b) 内应力的分布

### 形变织构之-3. 板织构

轧制时，使晶粒的某一晶面趋向于与轧制方向平行，某一晶面趋向于与轧制面平行，以与轧面平行的晶面  $\{hkl\}$  和与轧向平行的晶向  $\langle uvw \rangle$  表示，记为  $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ 。

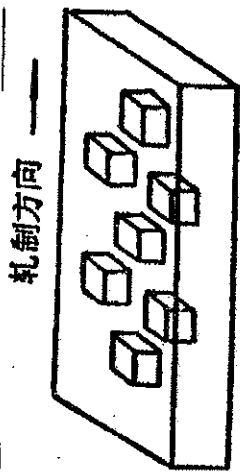


图 7-52 板织构示意图

### 三、变形后金属中的残余应力-----1. 第一类内应力

又称宏观残余应力，作用范围为整个工件，它是由金属材料（或零件）各个部分（如表面和心部）的宏观变形不均匀而引起的。

第一类内应力使工件尺寸不稳定，严重时甚至使工件在受力之下变形产生断裂。

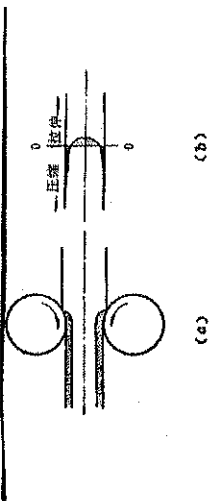


图 7-50 板料在轧制时由于变形不均匀而引起宏观的内应力（示意图）  
(a) 轧制后的板料；(b) 内应力的分布

### 三、变形后金属中的残余应力-----3. 第三类内应力 即晶格畸变应力

属微观内应力。塑性变形时产生大量空位和位错，其周围产生了点阵畸变和应力场，此时的内应力是在几百或几千个原子范围内保持平衡，其中占主要的又是由由于生成大量位错所形成的应力。

第三类内应力是产生加工硬化的主要原因。

### 形变织构之-4.

变形量越大，择优取向的趋势越明显。完全理想的织构，取向如同单晶，实际上，多晶体金属中晶粒取向的集中程度往往不很高。

## 形变织构之--5. 织构利弊

织构的形成使材料的性能出现各向异性。

例1: 制耳

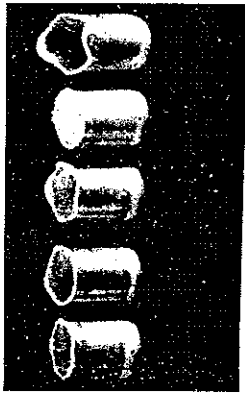


图 0-10 具有不同织构程度的钢板的力学性能

例2: 硅钢片 高斯织构 (110) [001]

立方织构 (100) [001]

这两种织构使其磁化性能得到改善。

## 2、断口形貌

脆性断口为结晶断口，根据不同的断裂机理，结晶状断口可分为两类：

(1) 脆性穿晶断口 在断口面上有许多条纹，称为“河流”。

解理：断口裂纹沿晶粒的一定结晶平面穿晶而发展的现象；

解理面：断裂面的结晶学平面。

(2) 脆性沿晶断裂

出现脆性沿晶断裂的因素：

- ① 晶界存在连续分布的脆性第二相；
- ② 晶界上有微量元素或杂质的偏析；
- ③ 环境损害了晶界，形成丁氢脆、应力腐蚀。

## 三、韧性-脆性转变

介于脆性断裂和塑性断裂的材料称为半脆性材料。此类材料在一些情况下表现为脆性，而在另外一些情况下又表现出韧性。

影响韧性-脆性转变的因素：

- ① 应力状态的影响：切应力分量引起晶体的塑性变形，对材料的韧性有利，而拉应力则会促进断裂的成，不利于韧性；
- ② 温度的影响：升高温度可激活位错源，使位错运动的阻力减小，利于晶体的塑性变形，断裂是韧性的；
- ③ 材料成分的影响：组分的作用视具体材料而定，一般降低材料塑性的元素均使 $T_c$ 升高。
- ④ 晶粒大小的影响：细化晶粒有利于材料塑性的提高，且由于晶界对裂纹扩展的阻碍作用，使其解理断裂强度较高，易于发生微孔聚合型的塑性断裂，因此晶粒尺寸越小，韧脆转化温度越低。

## 第六节 晶体的断裂

根据材料在断裂前的塑性变形程度，可将断裂分为脆性断裂、韧性断裂和半脆性断裂。

### 一、脆性断裂

#### 1、断裂强度

$$\sigma_m = (E\gamma/a)^{1/2}$$

实际断裂强度：

$\gamma$  为晶体单位表面能； $a$  为平衡位置原子原子的平均距离

● 理论断裂强度： $\sigma_0 = (2E\gamma/\pi c)^{1/2}$

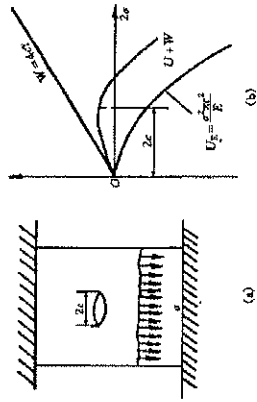


图 9-27 Griffith 裂纹及裂纹长度与长度的关系  
(a) Griffith 裂纹 (b) 裂纹能量与裂纹长度的关系

## 二、韧性断裂 在断裂前有较大的塑性的变形的断裂。

断口多为纤维状或剪切状，在电子显微镜下可观察到许多微坑，称为韧窝。

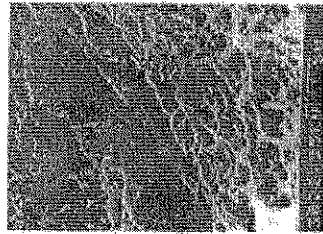


图 9-29 韧性断口

## 第七节 冷变形金属的内应力和储存能

● 一、残余内应力 伴随外力相伴而生，但当外力去除时仍残留在体内的应力；

● 宏观内应力：物质为保持同步变形，边沿对心部的附加压应力；

● 微观内应力：多晶体协调变形时，软取向晶粒对硬取向晶粒的附加拉力。

二、储存能 冷变形所消耗能量的百分之几到百分之十几就以各种不同的形式(残余弹性应变能和结构缺陷能)存在于晶体内部的能量。

● 影响储存能的因素：

- (1) 储存能随形变量的增加而增大。但增速逐渐变缓，最后趋于饱和；
- (2) 加工温度越低，形变速度越大，材料的加工硬化率越大，经受相同变形后的储存能也就越高；
- (3) 加工方式的应力状态越复杂，加工时的摩擦力越大，应力、应变的分布越不均匀，消耗的总能量越高，储存能也就越大；
- (4) 金属的熔点越高，变形越难，经同等程度变形的总功越大，储存能越高；
- (5) 固体中的溶质因其对变形的阻碍作用而使储存能增加；
- (6) 细晶粒中的储存能高于粗晶粒；
- (7) 合金中的弥散第二相可变形，对储存能的影响不大；若第二相不可变形，使位错密度大大增加，则储存能增大。

## 附：陶瓷材料的塑性变形

- 陶瓷材料具有强度高、重量轻、耐高温、耐磨损、耐腐蚀等一系列优点，作为结构材料，特别是高温结构材料极具潜力；但由于陶瓷材料的塑、韧性差，在一定程度上限制了它的应用。本节将讨论陶瓷材料变形特点。

### 一、陶瓷晶体的塑性变形

- (1) 陶瓷晶体的弹性模量比金属大得多，常高出几倍。这是由其原子键合特点决定的。共价键晶体的键具有方向性，使晶体具有较高的抗晶格畸变和阻碍位错运动的能力，使共价键陶瓷具有比金属高得多的硬度和弹性模量。离子键晶体的键方向性不明显，但滑移不仅要受到密排面和密排方向的限制，而且要受到静电作用力的限制，因此实际可移动滑移系较少，弹性模量也较高。

- (4) 陶瓷的理论强度和实际断裂强度相差1-3个数量级。引起陶瓷实际抗拉强度较低的原因是陶瓷中因工艺缺陷导致的微裂纹，在裂纹尖端引起很高的应力集中，裂纹尖端之最大应力可达到理论断裂强度或理论屈服强度（因陶瓷晶体中可动位错少，位错运动又困难，所以，一旦达到屈服强度就断裂了）。因而使陶瓷晶体的抗拉强度远低于理论屈服强度。

- (5) 和金属材料相比，陶瓷晶体在高温下具有良好的抗蠕变性能，而且在高温下也具有一定塑性，如图60所示。

## 一、陶瓷晶体的塑性变形

- 陶瓷晶体一般由共价键和离子键结合，在室温静拉伸时，除少数几个具有简单晶体结构的晶体如KCl, MgO外，一般陶瓷晶体结构复杂，在室温下没有塑性，如图58所示。即弹性变形阶段结束后，立即发生脆性断裂，这与金属材料具有本质差异。和金属材料相比，陶瓷晶体具有如下特点：

- 一、陶瓷晶体的塑性变形
- (2) 陶瓷晶体的弹性模量，不仅与键合有关，而且还与其相的种类、分布及气孔率有关，而金属材料的弹性模量是一个组织不敏感参数。
- (3) 陶瓷的压缩强度高于抗拉强度约一个数量级（图59），而金属的抗拉强度和压缩强度一般相等。这是由于陶瓷中总是存在微裂纹，拉伸时当裂纹一达到临界尺寸就失稳扩展立即断裂，而压缩时裂纹或者闭合或者呈稳态缓慢扩展，使压缩强度提高。

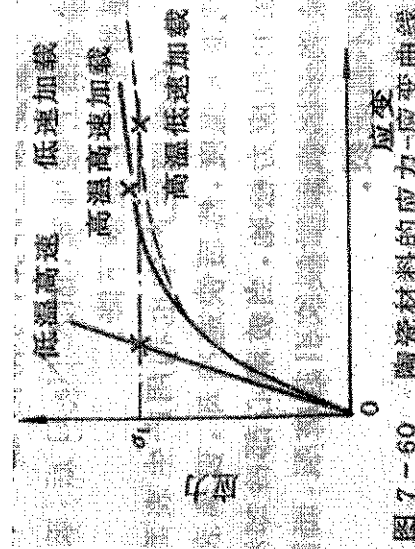


图 7-60 陶瓷材料的应力-应变曲线

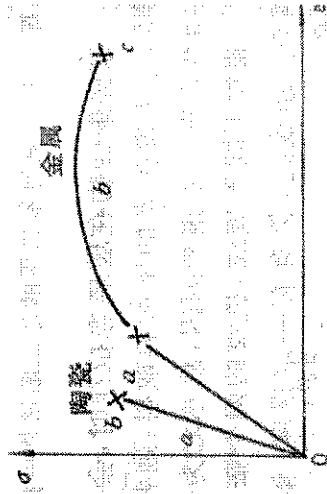
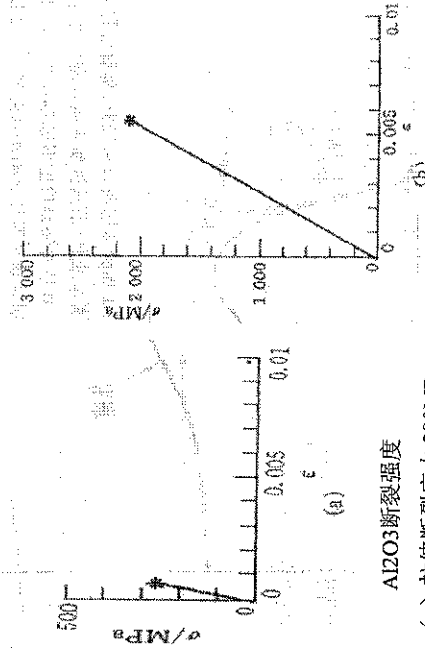


图 7-58 金属材料与陶瓷材料的应力-应变曲线



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 断裂强度

(a) 拉伸断裂应力 280MPa,

(b) 压缩断裂应力 2100MPa

- 一、非晶体陶瓷的变形
- 玻璃的变形与晶体陶瓷不同，表现为各向同性的粘滞性流动。分子链或原子团在应力作用下相互运动引起变形，这些原子团之间的引力即为变形阻力。流阻力与玻璃的粘度  $\eta$  有关。粘度  $\eta$  的大小又与温度有关。

- $\eta = \eta_0 \exp(+Q/\eta RT)$
- 式中  $Q$  —— 粘滞变形的激活能；
- $\eta_0$  —— 常数。

- 需要注意的是， $Q$  前为正号，所以，随温度的升高， $\eta$  总是减小的。温度和成分对玻璃粘度的影响见图61。可见，利用改变玻璃组分，如加入Na<sub>2</sub>O等变质剂会打破网络结构，使原子团易于运动，降低玻璃的粘度。

- 例题：试估算二氧化硅和钙-钠玻璃粘滞流动的激活能。
- 解：由图61可确定两种玻璃曲线的斜率。
- 对 $\text{SiO}_2$ 取两点，
  - $\eta=1010$ ,  $T=1667\text{K}$
  - $\eta=1013$ ,  $T=1429\text{K}$
- 因 $L\eta\eta = L\eta_0 + Q_a/kT$
- 将上述两组数据代入上式，并消去 $\eta_0$ ，可得 $Q_a=251040\text{J/mol}$ 。
- 同样，对钙-钠玻璃，也取两点
  - $\eta=102$   $T=1724\text{K}$
  - $\eta=106$   $T=1053\text{K}$
- 重复以上计算，可得出 $Q_a=87864\text{J/mol}$
- 由上题可知，加入 $\text{Na}_2\text{O}$ 后，玻璃的粘性流动激活能减小了三分之一，而粘性流动系数则呈指数关系急剧下降。

## 第八节 冷变形金属的回复

- 储能是促使冷变形金属加热时的变化的驱动力。观察冷变形金属结构 and 性能的变化, 从储能释放及组织结构的变化和性能的变化来分析, 可分为回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。

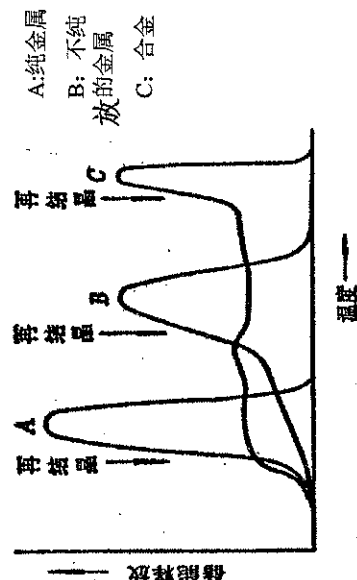


图 7-56 冷变形材料退火时强度随温度

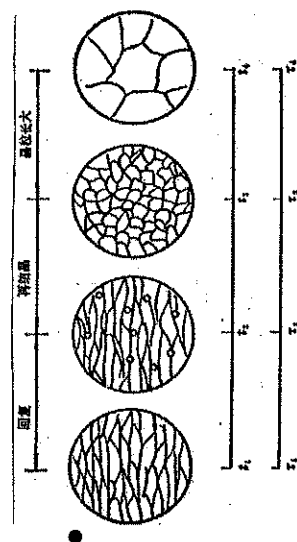
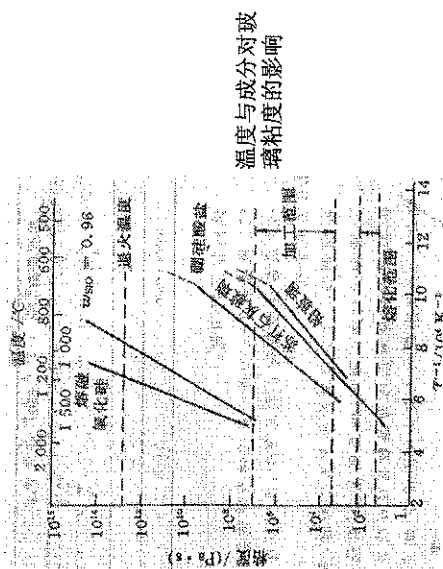


图 7-54 冷态形金属退火时晶粒形状和大小的变化

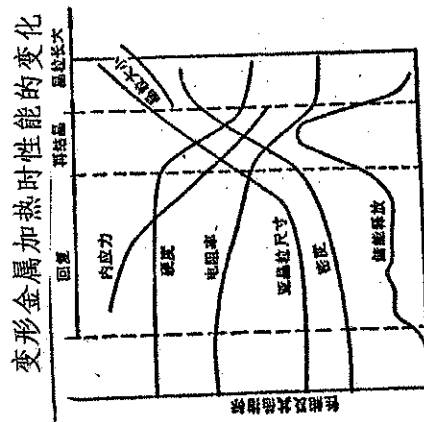
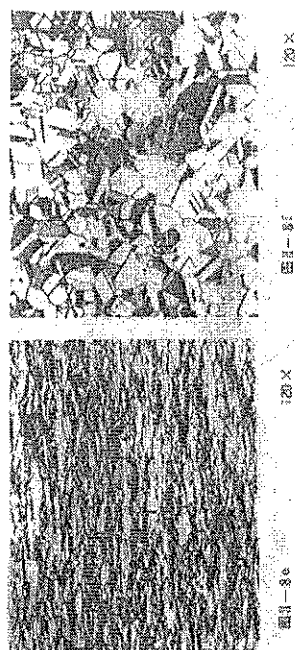


图 7-55 冷变形金属退火时某些性能的变化

●在玻璃生产中也利用产生表面残余应力的办法使玻璃钢化，钢化的是将玻璃加热到退火温度，然后快速冷却，玻璃表面收缩变硬而内部仍很热，流动性很好，将玻璃变形，使表面的拉应力松弛，当玻璃心部冷却和收缩时，表层已刚硬，在表面产生残余应力。因为一般的玻璃多因表面微裂纹引起破裂，而钢化玻璃使表面微裂纹在附加压力下不易萌生和扩展，因而不易破裂。



- ### 一、回复过程中的特征
- (1) 回复过程中组织不发生改变，但经高温回复后，胞状位错缠结转变成的亚晶；
  - (2) 经过回复可完全消除宏观残余内应力，但微观残余内应力仍部分残存；
  - (3) 回复过程中力学性能变化不大；
  - (4) 回复过程对物理性能的影响较大，点缺陷的浓度有明显的降低。



## 二、回复机制

- 一般认为点是缺陷和位错在退火过程中发生运动，从而改变了它们的组态和分布。
- 1. 低温回复：回复的机制主要是过剩空位的消失，趋向于平衡空位浓度。
- 2. 中温回复：其主要机制是位错滑移导致位错重新组合；异号位错会聚而互相抵消以及亚晶粒长大。
- 3. 高温回复：回复机制是包括攀移在内的位错运动和多边化，以及亚晶粒合并。

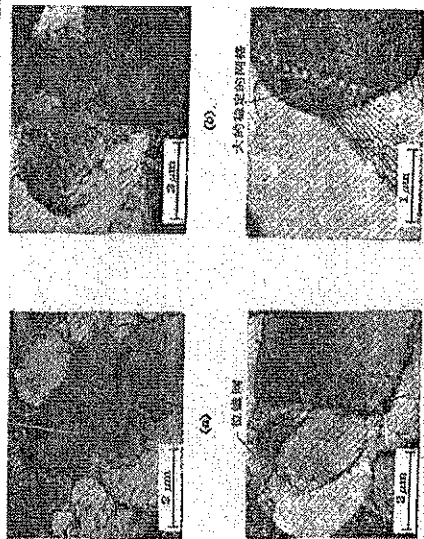


图 9-38 5% 冷轧形变钢 200°C 回复退火不同时间后位错组态的变化

## 2. 回复动力学方程

设  $P$  为冷变形后在回复阶段发生变化的某种性能，如临界切应力， $P_0$  为变形前该性能的值， $\Delta P = P - P_0$  为加工硬化造成的该性能的增量，与晶体中晶体缺陷的体积浓度  $C_p$  成正比。

$$P - P_0 = \Delta P = K C_p \quad (1)$$

将 (1) 式对时间  $t$  求导，得出  $C_p$  与  $P$  随时间的变化率为：

$$\frac{d(P - P_0)}{dt} = K \frac{dC_p}{dt} \quad (2)$$

缺陷的变化是一个热激活的过程，设激活能为  $Q$ ，仿照化学动力学的办法，对一级反应，反应速度与浓度的一次方成比例

$$\therefore \frac{dC_p}{dt} = -A C_p \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\text{则 (2) 式变为: } \frac{d(P - P_0)}{dt} = -K C_p A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\text{将 (1) 式代入: } \frac{d(P - P_0)}{dt} = -K \frac{P - P_0}{K} A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

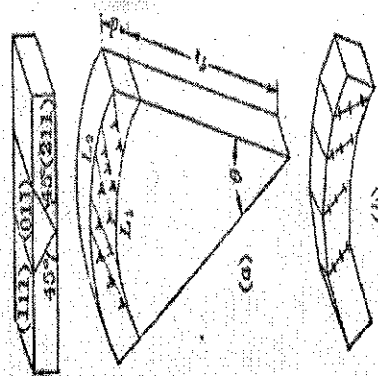


图 9-34 多边化

## 三、回复动力学

### 1. 回复动力学曲线

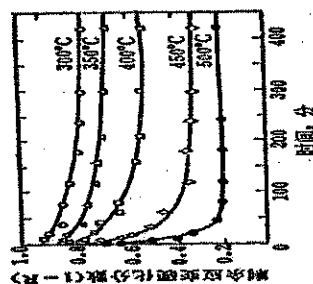


图 9-37 同一变形程度多晶体在不同温度退火时，屈服应力的回复动力学曲线

$$\therefore \frac{d(P - P_0)}{P - P_0} = -A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (3)$$

$$\ln(P - P_0) = -A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t + C \quad (4)$$

由 (4) 式得出：回复阶段性能随时间而衰减，服从指数规律。

如果采用两个不同的温度将同一冷变形金属的性能回复到同样的程度，则

$$A \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) \cdot t_1 = A \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right) \cdot t_2$$

$$\therefore \frac{t_1}{t_2} = \frac{\exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)} = e^{-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

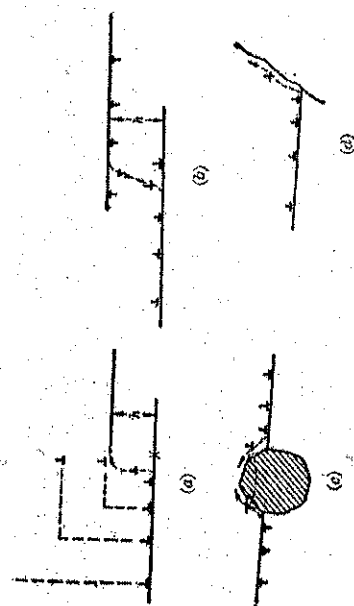


图 9-37 回复中刃位错的攀移

- (a) 攀移形成小角晶界(多边化)；
- (b) 两平行滑移面上异号位错通过攀移相消；
- (c) 同一滑移面上异号位错攀移过来相消；
- (d) 亚晶界的攀移。

## • 回复动力学特点：

- (1) 回复过程没有孕育期，随着退火的开始进行，发生软化。
- (2) 在一定温度下，初期的回复速率很大，以后逐渐变慢，直到最后回复速率为零。
- (3) 每一温度的回复程度有一极限值，退火温度越高，这个极限值也越高，而达到此极限所需时间则越短。
- (4) 回复不能使金属性能恢复到冷变形前的水平。

## 回复动力学方程

例：已知纯单晶的回复激活能  $Q = 20000 \text{ cal/mol}$ ，在  $0^\circ\text{C}$  回复到残留 75% 的加工硬化需 5min，请问在  $27^\circ\text{C}$  和  $-50^\circ\text{C}$  回复到同样程度需多长时间？

$$\text{解: } t_1 = 5e^{-\frac{20000 \times 4.18}{8.31} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{300} \right)} = 0.185 \text{ (min)}$$

$$t_2 = 5e^{-\frac{20000 \times 4.18}{8.31} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{223} \right)} = 18500 \text{ min} \approx 13 \text{ (天)}$$

测量出几个不同温度下回复到相同  $P$  值所需的时间，利用 (4) 式并取对数，得到：

$$\ln t = \text{常数} + \frac{Q}{RT}$$

从  $\ln t - \frac{1}{T}$  关系可求出激活能，利用  $Q$  以推断可能的回复机制。



## 第九节 冷变形金属的再结晶

- 冷变形后的金属加热到一定温度后，在原来的变形组织中产生无畸变的新晶粒，而且性能恢复到变形以前的完全软化状态，这个过程称为再结晶。
- 其驱动力为冷变形时所产生的储能。

### 一、再结晶的形核

- (1) 亚晶粒粗化的形核机制一般发生在冷变形度大时

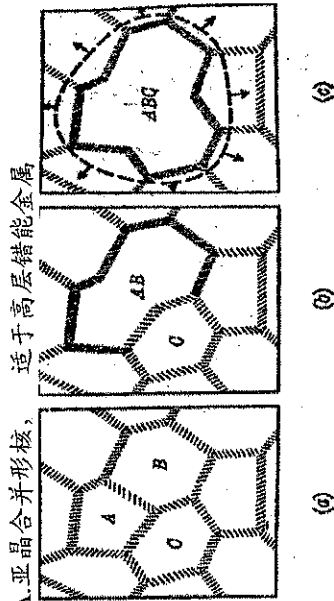


图 9-41 亚晶合并形核示意图

### 二、影响再结晶速率与再结晶温度的主要因素

- 通常把再结晶温度定义为经过严重冷变形的金属 ( $\epsilon > 70\%$ )，加热1小时，再结晶体积占到总体积的95%的温度。另外，有的文献把保温30-60min，开始发生再结晶或完成50%再结晶的温度定义为再结晶温度，因此，引用再结晶温度时，必须注意它的具体条件。
- 对于工业纯金属，其起始再结晶温度与熔点之间存在下列关系：
$$T_{再} = (0.3-0.4) T_{熔}$$
- 1. 退火温度影响形核和长大
- $$N' = N_0 \exp(-Q_N / RT), \quad G = G_0 \exp(-Q_G / RT)$$
- $N_0, G_0$ : 常数  $Q_N, Q_G$ : 形核激活能和长大激活能
- 升高退火温度，将显著提高形核率和G，再结晶速度加快。

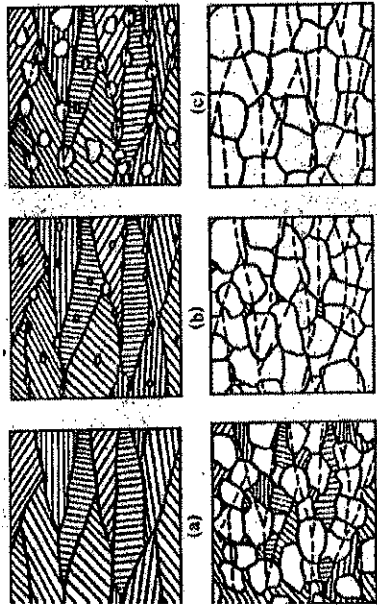


图 6-30 再结晶过程示意图

再结晶的形核亚晶粒粗化的形核之——B. 亚晶粒长大

适于低层错能金属，通过亚晶合并和亚晶长大，使亚晶界与基体间的取向差增大，直至形成大角度晶界，便成为再结晶的形核

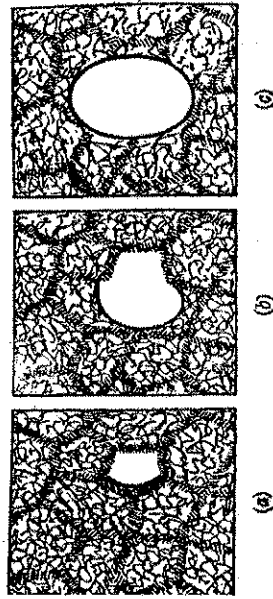


图 9-42 亚晶长大形核示意图

### 影响再结晶速率与再结晶温度的主要因素之

- 2. 变形程度：变形程度增高，再结晶速度加快，再结晶温度降低，并逐步趋于一定值。
- 例1：纯Zr 当面积缩减13%时，557℃完成等温再结晶需40h
- 当面积缩减51%时，557℃完成等温再结晶需16h

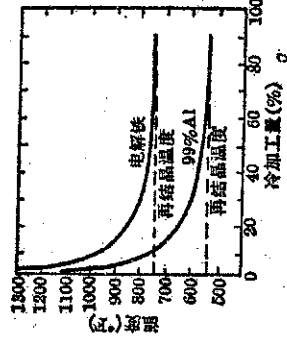
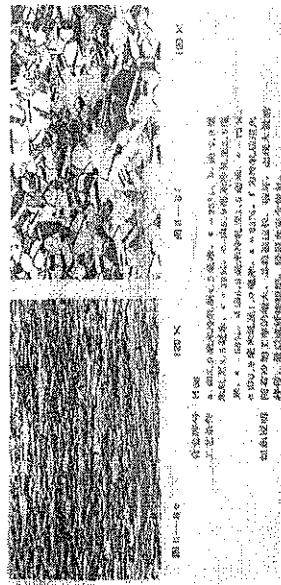


图 9-43 再结晶温度与形变量的关系

- 影响再结晶速率与再结晶温度的主要因素之3. 微量杂质原子或杂质：
- 微量杂质原子或杂质提高金属的再结晶温度，降低再结晶速度

材 料	50%再结晶的温度 (°C)	备 注
光谱纯铜	140	Cu的原子半径为1.28Å
光谱纯铜加入0.01%Ag	205	Ag的原子半径为1.44Å
光谱纯铜加入0.01%Cd	305	Cd 原子半径为1.52 Å



- 再结晶的形核——(2) 原有晶界弓出的形核机制
- 一般发生在形变较小的金属中，变形不均匀，位错密度不同

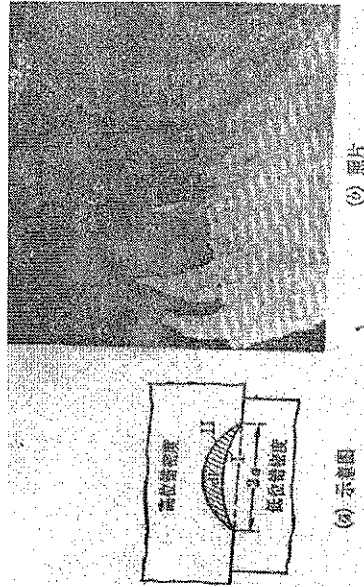


图 9-40 再结晶的凸出形核

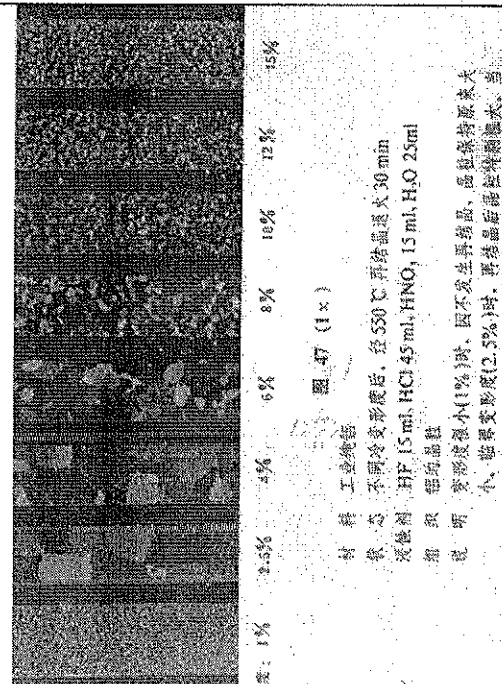
## ● 影响再结晶速率与再结晶温度的主要因素之

- 4. 第二相：第二相可能促进，也可能阻碍再结晶，主要取决于基体上第二相粒子的大小及其分布。
- 设粒子间距为  $\lambda$ ，粒子直径为  $d_i$ ：
- 高再结晶速率： $\lambda > 1\mu\text{m}$ ,  $d_i \geq 0.3\mu\text{m}$  第二相粒子降低再结晶温度，促进再结晶速率
- 低再结晶速率： $\lambda < 1\mu\text{m}$ ,  $d_i < 0.3\mu\text{m}$  第二相粒子提高再结晶温度，降低再结晶速率

合金	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_i$	对再结晶的影响
Cu+Bi <sub>2</sub> C	5	2 $\mu\text{m}$	促进
Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	300Å	阻碍
Cu+Co+SiO <sub>2</sub>	0.5-1.0 $\mu\text{m}$	800Å	阻碍

## ● 再结晶恒温动力学曲线特点

- (1) 具有S形特征，存在孕育期
- (2) 再结晶速率开始时很小，然后逐渐加快，再结晶体积分数约为0.5时，速度达到最大值，随后逐渐减慢
- (3) 温度越高，转变速度越快。



## ● 影响再结晶速率与再结晶温度的主要因素之

- 5. 原始晶粒：原始晶粒细小使再结晶速度增加，再结晶温度降低。
- 6. 加热速度：极快的加热或加热速度过于缓慢时，再结晶速度降低，再结晶温度上升。
- 7. 加热时间：在一定范围内延长加热时间会降低再结晶温度。

● 例：纯Al的加热时间与再结晶温度的关系：

加热时间	1.4天	40小时	6小时	1分钟	5秒
$T_A$ °C	25	40	60	100	150

## ● 再结晶恒温动力学方程

- 2. Johnson-Mehl (约翰逊—梅厄) 方程
- $\Phi = 1 - \exp(-\pi G^3 N^4 / 3)$
- $\Phi$ ：已再结晶体积分数  $N^4$ ：形核速度
- G：长大速度  $\tau$ ：退火保温时间
- 3. Avrami (阿弗瑞米) 方程：
- $\Phi = 1 - \exp(-kt^n)$
- $\Phi$ ：已再结晶体积分数  $k, n$ ：系数
- $t$ ：退火保温时间
- 阿弗瑞米方程较约翰逊—梅厄方程更为适用。

## ● 四、再结晶后晶粒大小的控制之

- 2. 原始晶粒大小：原始晶粒越细，再结晶后晶粒越细。

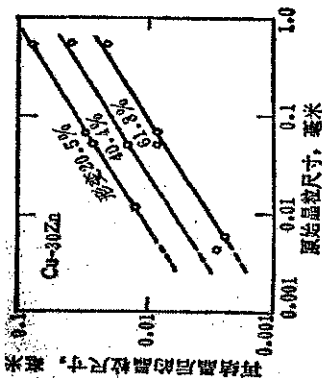
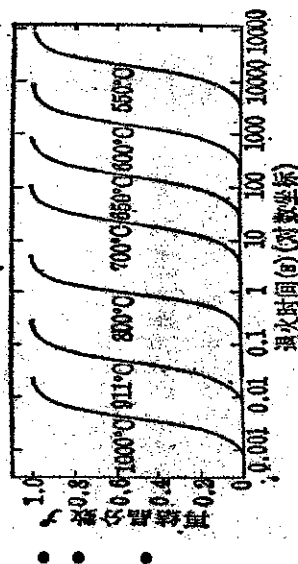
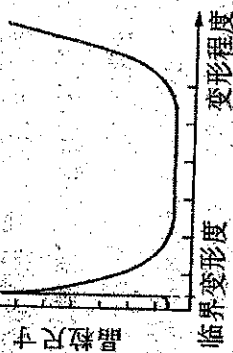


图 7-83 原始晶粒尺寸对再结晶后晶粒大小的影响



## ● 四、再结晶后晶粒大小的控制

- 再结晶后晶粒尺寸  $d$  与  $G$  和  $t$  之间存在下列关系： $d = \text{常数} \times (G/N)^{1/4}$
- 上式表明：增大形核速度  $N$  和减小长大速度  $G$  可使再结晶后晶粒细小。
- 1. 变形程度
- 对应于再结晶后得到特别粗大晶粒的变形程度称为“临界变形度”，一般为2-10%，当变形量超过临界变形度以后，再结晶晶粒变细。
- 图 6.33 金属冷变形程度对再结晶晶粒大小的影响

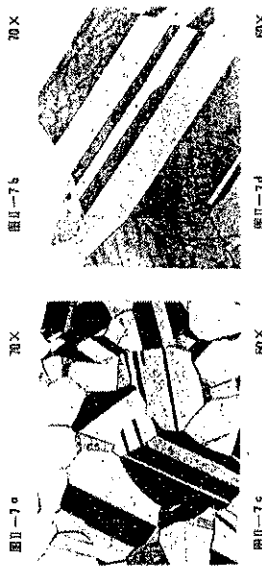
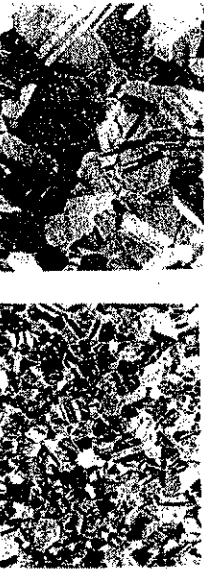


## 四、再结晶后晶粒大小的控制之——

### 3. 退火温度

当变形程度和保温时间一定时，退火温度越高，所得到的晶粒越粗大。

如图，H68合金随终轧温度由a至d的提高，再结晶晶粒越大



### 晶粒长大——晶粒长大的方式

- P: 晶界迁移的驱动力,  $\sigma$ : 晶界单位面积的界面能
- R1、R2: 曲面的两个主曲率半径
- 如果空间曲面为球面时,  $R_1=R_2$ ,  $P=2\sigma/R$ ,
- 即: 晶界迁移的驱动力与其曲率半径R成反比, 与界面能成正比。

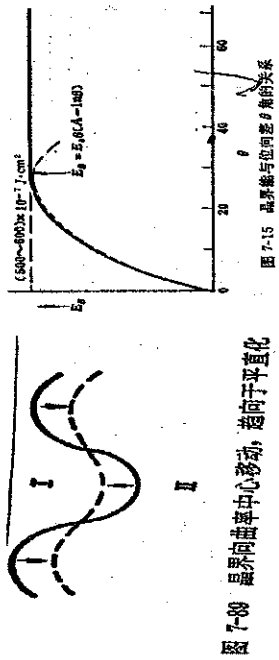


图 7-14 晶界向曲率中心移动, 趋向于平直化

### 晶粒长大——

- (3) 影响晶粒长大 (即晶界迁移率) 的因素
  - ① 温度 温度越高, 晶粒长大速度越快, 晶粒越粗大
  - ② 晶界迁移速度  $G_0$ : 常数  $Q_G$ : 晶界迁移的激活能
  - ③ 第二相 晶粒长大的极限半径  $R=k\tau/f$
  - ④ 常数  $\tau$ : 第二相质点半径  $f$ : 第二相的体积分数
  - ⑤ 第二相质点的数量越多, 颗粒越小, 则阻碍晶粒长大的能力越强。
  - ⑥ 可溶解的杂质或合金元素阻碍晶界迁移, 特别是晶界偏聚现象显著的元素, 其阻碍作用更大。但当温度很高时, 晶界偏聚可能消失, 其阻碍作用减弱甚至消失。

## 四、再结晶后晶粒大小的控制之

- 4. 加热速度
- 加热速度很慢将使晶粒粗化
- 5. 合金元素及第二相
- 在其他条件相同的情况下, 凡延缓再结晶及阻碍晶粒长大的合金元素或杂质均使金属再结晶后得到细晶粒组织。

### 晶粒长大——

- 晶粒长大的方式
  - ① 晶界总是向角度较锐的晶粒方向移动, 力图使三个晶角都等于  $120^\circ$
  - ② 晶界总是向角度较锐的晶粒方向移动, 力图使三个晶角都等于  $120^\circ$
  - ③ 晶界总是向角度较锐的晶粒方向移动, 力图使三个晶角都等于  $120^\circ$
- 当界面张力平衡时:
  - 因为大角度晶界  $T_A=T_B=T_C$ ,
  - 而  $A+B+C=360^\circ$
  - $\therefore A=B=C=120^\circ$

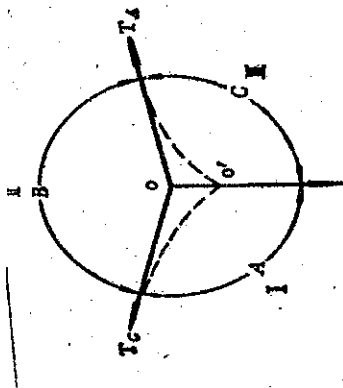


图 7-90 晶界移动使三个夹角趋向于  $120^\circ$

### 晶粒长大——

- 晶粒长大的极限半径公式的推导
  - 设第二相颗粒为球形, 对晶界的阻力为  $F$ , 与驱动力平衡
  - $F = \sigma \cdot 2\pi r \cos \phi$
  - $\cos (90^\circ - \beta)$
  - $= 2\pi r \sigma \cos \phi$
  - $\cos (\alpha - \phi)$
  - $\alpha$  角只取决于第二相颗粒与晶界间的夹角

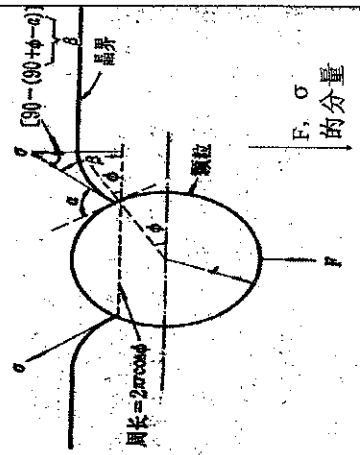


图 9-33 第二相颗粒与迁移中的晶界的交互作用

## 五、晶粒长大

- 晶粒长大的驱动力是晶界能的下降, 即长大前后的界面能差值。
- 1. 晶粒的正常长大
  - (1) 定义: 指晶体中有许多晶粒获得长大条件, 晶粒的长大是连续地, 均匀地进行, 晶粒长大过程中晶粒的尺寸是较均匀的, 晶粒平均尺寸的增大也是连续的。
- (2). 晶粒长大的方式.
  - ① 弯曲的晶界总是趋向于平直化, 即向曲率中心移动以减小界面面积, 同时, 大角度晶界的迁移率总是大于小角度晶界的迁移率。
  - 当晶界为三维空间的任意曲面时, 作用在单位界面上的力  $P$  为:  $P = \sigma (1/R_1 + 1/R_2)$

### 晶粒长大——

- 晶粒长大的方式
  - ① 在二维坐标中, 晶界边数少于6的晶粒, 其晶界向外凸出, 必然逐渐缩小, 甚至消失, 而边数大于6的晶粒, 晶界向内凹进, 逐渐长大, 当晶粒的边数为6时, 处于稳定状态。
  - 在三维坐标中, 晶粒长大最后稳定的形状是正四面体。

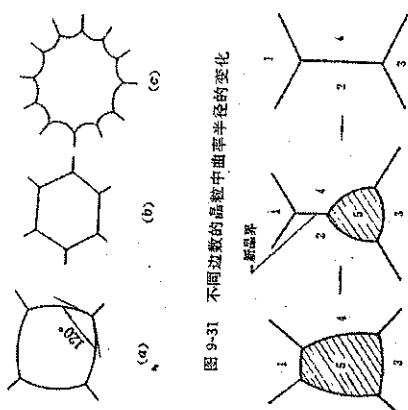


图 9-31 不同边数的晶粒中曲率半径的变化

图 9-32 晶粒边数少于6的晶粒在缩小和消失

### 晶粒长大极限半径公式的推导——

- 现将 (1) 式对  $\phi$  求极大值, 令  $dF/d\phi = 0$ , 可得:
  - $F_{max} = \pi r \sigma (1 + \cos \alpha)$
  - 假设在单位面积的晶界面上有  $N_0$  个第二相颗粒, 其半径都为  $r$ , 则总阻力
    - $F_{\Sigma} = N_0 \pi r \sigma (1 + \cos \alpha)$
    - 设单位体积中有  $N_v$  个质点, 其体积分数为  $f$ ,  $f = (4\pi/3) r^3 N_v / 1$
    - $= (4\pi/3) r^3 N_v$
  - 故,  $N_v = 3f / (4\pi r^3)$

## ● 晶粒长大极限半径公式的推导——

取单位晶界面积两侧厚度皆为 $r$ 的正方体，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，单位面积晶界将与 $1 \times 1 \times 2r \times N_V$ 个颗粒交截。

$$\therefore N_g = 2rN_V \quad (5)$$

将(4)、(5)式代入(3)式，有

$$F_g = [3f\sigma(1+\cos\alpha)] / (2r) \quad (6)$$

这个总阻力与晶界驱动力 $2\sigma/R$ 平衡

$$\therefore 2\sigma/R = [3f\sigma(1+\cos\alpha)] / (2r) \quad (7)$$

$$\text{整理得: } R = (4r/3f)(1+1/\cos\alpha) \quad (8)$$

$$\alpha \text{ 可看作常数, 令 } \bar{K} = 1+1/\cos\alpha$$

$$\therefore R = \bar{K}r/f$$

## 一、热变形

### ● 第十节 晶体的高温变形

将金属或合金加热至再结晶温度以上进行的压力加工工程称为热加工。热加工时，软化过程与硬化过程是同时进行的，故其特征不同，可分为下述五种形式：

- (1) 动态回复
- (2) 动态再结晶
- (3) 亚动态再结晶
- (4) 静态再结晶
- (5) 静态回复
- (3)、(4)、(5)是在变形停止之后，即在无负荷作用下发生的。

## ● 动态回复——

### ● ③动态回复的机制

- 是位错的攀移和交滑移，攀移在动态回复中起主要的作用。
- 层错能的高低是决定动态回复进行充分与否的关键因素。
- 动态回复易在层错能高的金属，如铝及铝合金中发生。

## ● 2、晶粒的异常长大（二次再结晶）

(1) 定义：将再结晶完成后的金属继续加热至某一温度以上，或更长时间的保温，会有少数晶粒优先长大，成为特别粗大的晶粒，而其周围细小的晶粒则逐渐被吞食掉，整个金属由少数比再结晶后晶粒要大几十倍甚至几百倍的特大晶粒组成。



图 9-51 异常晶粒长大

## ● 1、动态回复和动态再结晶

### ● (1) 动态回复

① 真应力——其应变曲线

I. 微应变阶段

II. 动态回复的初始阶段

III. 稳态变形阶段。

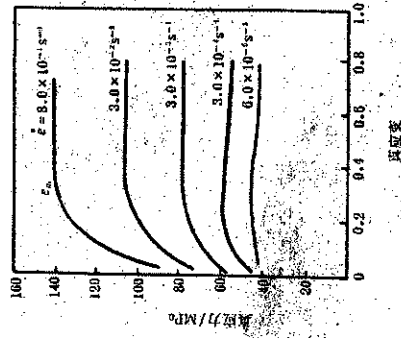


图 9-37 动态回复的应力-应变曲线（应变曲线）

## ● (2) 动态再结晶

① 真应力——其应变曲线

I. 加工硬化阶段 ( $0 < \epsilon < \epsilon_g$ )

II. 动态再结晶的初始阶段 ( $\epsilon_g \leq \epsilon < \epsilon_s$ )

III. 稳态流变阶段 ( $\epsilon \geq \epsilon_s$ )

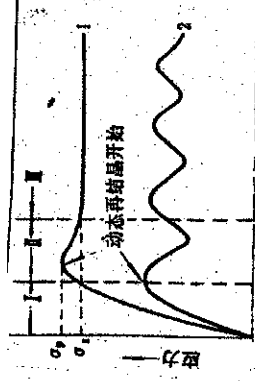


图 9-41 低层错能金属在热加工温度的应力-应变曲线（示意图）

1—连续的快速动态再结晶；2—反复的动态再结晶

## ● 2、晶粒的异常长大

### ● (二次再结晶)

(2) 驱动力：同正常晶粒长大一样，是长大前后的界面能差

(3) 产生条件：正常晶粒长大过程被弥散的第二相质点或杂质、组织等所强烈阻碍。

(4) 对性能的影响：得到粗大组织，降低材料的室温机械性能，大多数情况下应当避免。

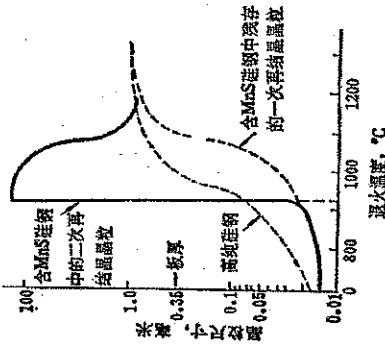


图 7-96 纯的和含 MnS 的 Fe-3Si 合金（冷轧到 0.35 毫米厚， $\epsilon = 50\%$ ）在不同温度退火 1 小时的晶粒尺寸

## ● 动态回复——

### ②组织结构的变化的变化

加工变形，出卷等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。

的形变，如再结晶等，热加工同时发生的组织变化，如再结晶等。



图 9-40 纯的和含 MnS 的 Fe-3Si 合金（冷轧到 0.35 毫米厚， $\epsilon = 50\%$ ）在不同温度退火 1 小时的晶粒尺寸

## 动态再结晶——②组织结构的变化：

晶粒是等轴的，大小不均匀，晶界呈锯齿状，等轴晶内存在被螺位错所分割成的亚晶粒。



图 9-41 低层错能金属在热加工温度的应力-应变曲线（示意图）

● 动态再结晶——

- ③层错能较低的金属，如铜及铜合金，热加工过程中发生的软化过程主要来自动态再结晶。现存的晶界往往是动态再结晶的主要形核之处。形变温度越高，应变速率越大，应变能越大，越有利于动态再结晶。动态再结晶的晶粒大小d主要决定于热变形时的流变应力 $\sigma$ 。

●  $\sigma \propto d^n$       n: 常数 0.1~0.5

● 2、热加工对金属组织和性能的影响

—— (2). 加工流线

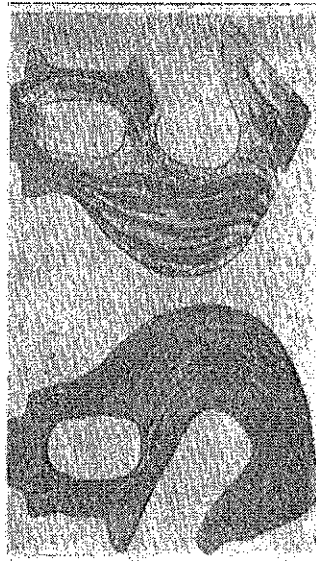
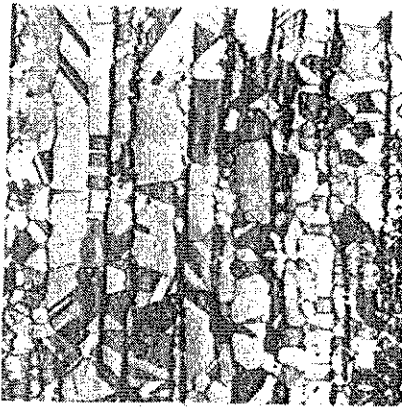


图 D-17

● 2、热加工对金属组织和性能的影响

(3). 带状组织



H62带状组织

动态再结晶——影响因素

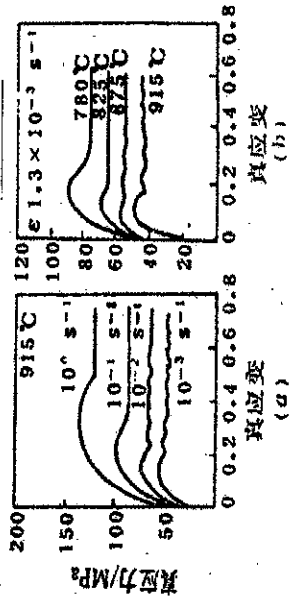


图 9-42 0.68%碳钢在 $\gamma$ 相区加工，其加工温度和变形速率对应力-应变曲线的影响

● 2、热加工对金属组织和性能的影响

—— (3). 带状组织

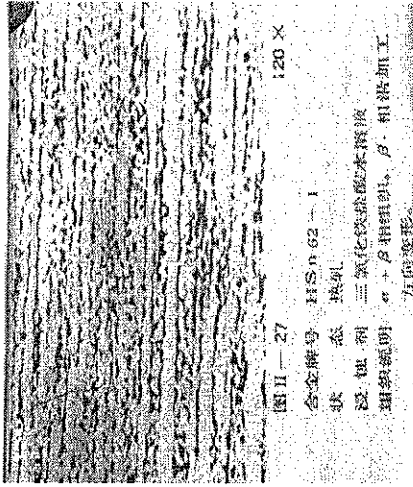


图 II-27

● 2、热加工对金属组织和性能的影响

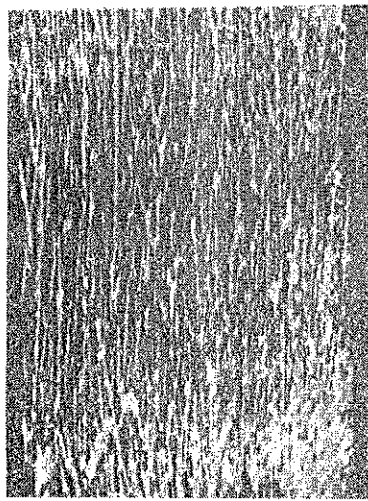
● (4). 显微组织的细化

- 通过动态回复和动态再结晶后，在晶粒内部都形成了亚晶粒，具有这种亚组织的材料，其强度、韧性提高，称为亚组织强化，其屈服强度与亚晶尺寸 $d_s$ 之间满足Hall-petch公式:

●  $\sigma_y = \sigma_0 + K_y d_s^{-1/2}$

● 2、热加工后金属组织和性能

- (1) 消除了某些铸造缺陷，较铸态具有较佳的机械性能。



铸造组织成为变形组织

2、热加工对金属组织和性能的影响

(3). 带状组织

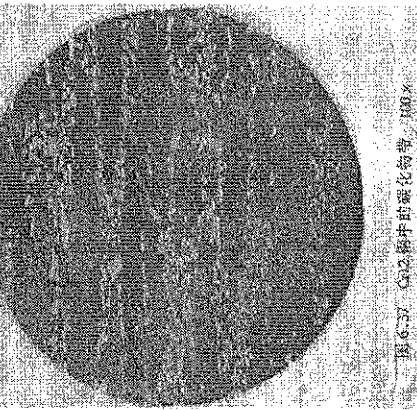


图 6-27 602 钢中的碳化物带 100×

● 二、超塑性

- 某些金属材料，在特定条件下拉伸时，能得到特别高的延伸率，这一现象称为超塑性，按产生超塑性的冶金因素不同，可将其分为两类:

- (1) 微晶超塑性 (组织超塑性)
- (2) 相变超塑性
- 目前研究最多的是微晶超塑性

● 1、超塑性的表示 (力学性能指标)

- 不产生缩颈和获得高延伸率是衡量材料超塑性的两项指标。

(1) 延伸率用  $\delta = (l - l_0) / l_0 \times 100\%$  表示。

- (2) 不产生缩颈的抗缩颈能力用应变速率敏感指数 $m$ 表示。

- $m$ 越高，越有利于获得超塑性。超塑性合金， $m \geq 0.3 - 0.9$



## 超塑性力学性能指标——抗缩颈能力应—

变速率敏感指数m

在温度T, 应变 $\epsilon_T$ 一定的条件下, 真应力 $\sigma$ 与应变速率的关系为:

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m$$

对 (1) 式求导:  $\lg \sigma = \lg K + m \lg \dot{\epsilon}$

$$\therefore m = \left( \frac{918 \dot{\epsilon}}{918 \sigma} \right)^{1/m}$$

$$\therefore \partial \lg \sigma = \partial \lg \dot{\epsilon} \cdot m$$

## 3、组织超塑性变形后的组织变化

- (1) 晶粒保持为等轴状, 但产生粗化
- (2) 有明显的晶界滑动和晶粒转动, 没有明显的晶内滑移, 也没有位错密度的显著升高, 看不到晶内亚结构。
- (3) 不产生织构。

## 1、蠕变可分为三个阶段:

- 第一阶段: 减速蠕变阶段, 在加载的瞬间产生了弹性变形 $\epsilon_0$ , 以后随加载时间的延续变形连续进行, 且变形速率不断降低;
- 第二阶段: 恒定蠕变阶段, 此阶段蠕变变形速率随加载时间的延续而保持恒定, 且为最小蠕变速率;
- 第三阶段: 加速蠕变阶段, 随蠕变过程的进行, 蠕变速率显著增加, 直至最终产生蠕变断裂。

## 超塑性力学性能指标——

- 抗缩颈能力应—变速率敏感指数m
- m即  $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$  关系曲线的斜率

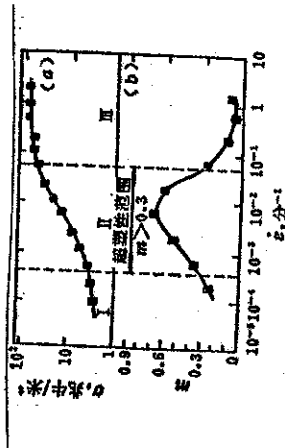
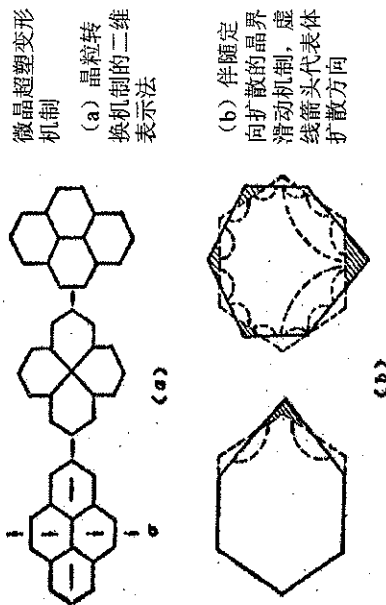


图 7-105 Mg-Al共晶合金在350°C变形时的流变应力 $\sigma$ 和参数m与应变速率的关系 (晶粒尺寸10.6微米)

## 4、组织超塑性变形的机制

目前倾向于认为是晶界滑动和晶粒回转为, 伴有原子的扩散。



## 2、蠕变变形的微观机构:

- (1) 位错滑移;
  - (2) 亚晶形成;
  - (3) 晶界形变。
- 3、蠕变速度  $\dot{\epsilon}$ :
- $$\dot{\epsilon} = A \exp(-Q_c/RT)$$
- A是与温度、应力和组织结构相关的特征常数,  $Q_c$ 为蠕变激活能
- 阿累尼乌斯热激活方程

## 2、实现组织超塑性的条件

- (1). 应变速率较小
- (2). 变形温度较高, 一般 $>0.5T_g$
- (3). 等轴、复相的板细晶粒 ( $d < 10 \mu m$ )

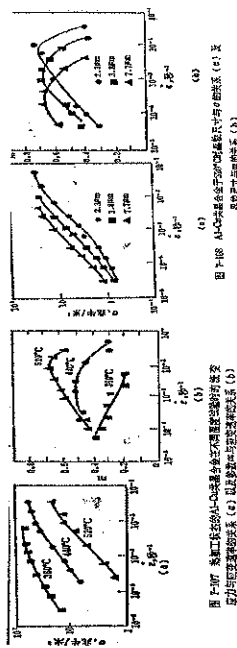


图 7-107 单晶与多晶的流变应力与应变速率的关系 (a) 单晶; (b) 多晶; (c) 多晶中晶界滑动的流变应力与应变速率的关系

## 三、蠕变

- 蠕变: 材料在恒定的小应力及较高的温度 ( $>0.3 \sim 0.4T_m$ ) 下发生的缓慢而连续的塑性流动过程。

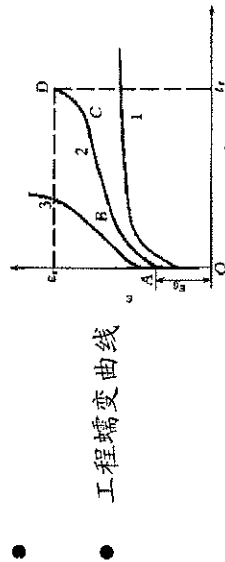


图 9-46 工程蠕变曲线

## 第十讲 材料的强化

- 第一节 材料强化基本原理
- 第二节 材料初化基本原理

韧性是材料变形和断裂过程中吸收能量的能力，它是强度和塑性的综合表现；

强度是材料抵抗变形和断裂的能力，

塑性则表示材料断裂时总的塑性程度。

材料在塑性变形和断裂全过程中吸收能量的多少表示韧性的高低。

金属材料缺口试样落锤冲击试验侧得的韧性指标称为冲击韧性。

高分子材料冲击试验的韧性指标通常称为冲击强度或冲击韧度。

### 3、位错强化

(1) 晶体中的位错达到一定值后，位错间的弹性交互作用增加了位错运动的阻力。可以有效地提高金属的强度。

流变应力  $\tau$  和位错密度的关系：

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2}$$

培莱-赫许公式

### 4、沉淀相颗粒强化

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布在基体相中时，将产生显著的强化作用，通常将微粒分成不可变形的和可变形的两类。

(1) 可变形微粒的强化作用——切割机制  
适用于第二相粒子较软并与基体共格的情形



图 7-40 位错切割粒子的机制

### 第一节 材料强化基本原理

#### 一、金属材料强化原理

1、固溶强化 纯金属经适当的合金化后强度、硬度提高的现象

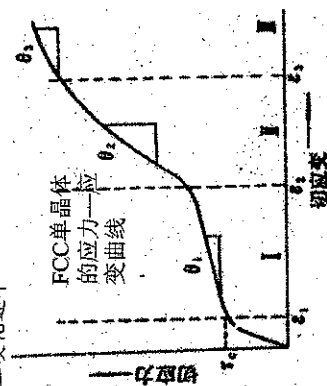
根据强化机理可分为无序固溶体和有序固溶体固溶强化的特点：

- (1) 溶质原子的原子数分数越大，强化作用越大；
- (2) 溶质原子与基体金属原子尺寸相差越大，强化作用越大；
- (3) 间隙型溶质原子比置换原子有更大的固溶强化作用；
- (3) 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大，固溶强化越明显。

### (2) 加工硬化

定义：金属经冷加工变形后，其强度、硬度增加、塑性降低。

单晶体的典型加工硬化曲线： $\tau-\theta$  曲线的斜率  $\theta = d\tau/d\theta$  称为“加工硬化速率”



强化作用主要决定于粒子本身的性质以及其与基体的联系，主要有以下几方面的作用：

- A. 位错切过粒子后产生新的界面，提高了界面能。
  - B. 若共格的粒子是一种有序结构，位错切过之后，沿滑移面产生反相畴，使位错切过粒子时需要附加应力。
  - C. 由于粒子的点阵常数与基体不一样，粒子周围产生共格畸变，存在弹性应力场，阻碍位错运动。
  - D. 由于粒子的层错能与基体的不同，扩展位错切过粒子时，其宽度会产生变化，引起能量升高，从而强化。
  - E. 由于基体和粒子中滑移面的取向不一致，螺旋型位错线切过粒子时必然产生一割阶，而割阶会妨碍整个位错线的移动。
- 在实际合金中，起主要作用的往往是1~2种。  
增大粒子尺寸或增加体积分数有利于提高强度。

### 2、细晶强化

多晶体金属的晶粒通常是大角度晶界，相邻取向不同的晶粒受力发生塑性变形时，部分晶粒内部的位错先开动，并沿一定晶体学平面滑移和增殖，位错在晶界前被阻挡，当晶粒细化时，需要更大外力才能使材料发生塑性变形，从而达到强化的目的。

霍尔-佩奇公式： $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$

曲线明显可分为三个阶段：

I. 易滑移阶段：发生单滑移，位错移动和增殖所遇到的阻力很小， $\theta_1$  很低，约为  $10^{-4} G$  数量级。

II. 线性硬化阶段：发生多系滑移，位错运动距离， $\theta_2$  远大于  $\theta_1$ ，约为  $G/100$ ，并接近于一个常数。

III. 抛物线硬化阶段：与位错的多滑移过程有关， $\theta_3$  随应变增加而增大，应力-应变曲线变为抛物线。

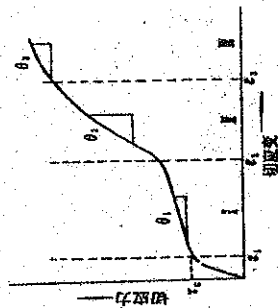


图 8-52 面心立方金属单晶体的

典型应力-应变曲线

(2) 不可变形微粒的强化作用——奥罗万机制（位错绕过机制）

适用于第二相粒子较硬并与基体界面为非共格的情形。

使位错线弯曲到曲率半径为  $R$  时，所需的切应力为  $\tau = Gb / (2R)$

设颗粒间距为  $\lambda$ ，则  $\tau = Gb / \lambda$ ， $\therefore R_{min} = \lambda / 2$

只有当外力大于  $Gb / \lambda$  时，位错线才能绕过粒子。

减小粒子尺寸（在同样的体积分数时，粒子越小则粒子间距也越小）或提高粒子的体积分数，都使合金的强度提高。



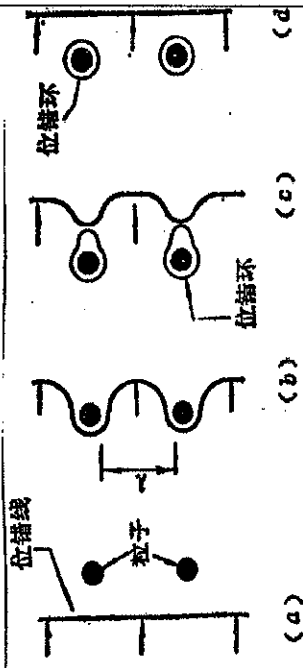


图 7-39 位错经过第二相粒子的机制

## 二、高聚物的强化原理

高聚物的强化方法:

- (1) 引入极性基 链上极性部分越多, 极性越强, 键间作用力越大;
- (2) 链段交联 随着交联程度的增加, 交联键的平均距离缩短, 使材料的强度增加;
- (3) 结晶度和取向 高聚物在高压下结晶或高度拉伸结晶性高聚物, 可使材料的强度增加;
- (4) 定向聚合。

## 2、分子结构、相对分子量与冲击韧性

热塑性塑料的大分子结构及分子间力是决定材料性能的主要因素, 这两个因素若使堆砌密度小。玻璃化温度低时, 则冲击韧性就高, 大分子链的柔顺性好, 可提高结晶性高分子材料结晶能力, 而结晶度高常使冲击韧性下降。

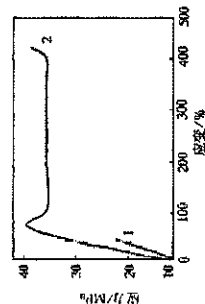


图 10-10 球晶大小对聚丙烯应力-应变的影响  
1—大球晶 2—小球晶



图 6-14 Ni-Al 合金中位错通过 Ni-Al 相的显微照片

## 第二节 材料的初化基本原理

### 一、金属材料的初化原理

改善金属材料韧性断裂的途径是:

- ① 减少诱发微孔的组成相, 如减少沉淀相数量
- ② 提高基体塑性, 从而可增大在基体上裂纹扩展的能量消耗;
- ③ 增加组织的塑性形变均匀性, 这主要为了减少应力集中;
- ④ 避免晶界的弱化, 防止裂纹沿晶界的形核与扩展;
- ⑤ 金属材料的各种强化

提高相对分子量对高聚物冲击韧性的作用会因长分子链的缠结而削弱, 因为分子链的缠结、交联会降低其柔性, 在温度和拉伸速率一定的条件下, 高聚物的相对分子量有一临界值 $M_c$ , 当相对分子量大于 $M_c$ 时高聚物为韧性, 反之则为脆性。

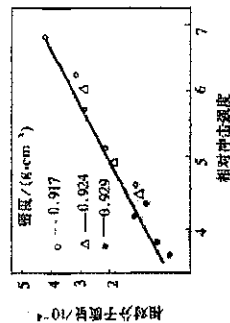


图 10-11 平均相对分子量对低密度聚乙烯冲击强度的影响

## (3) 粗大的沉淀相群体的强化作用

- 由两个相混合组成的组织的强化主要是由于:
  - ① 纤维强化;
  - ② 一个相对另一个相起阻碍塑性变形的作用, 从而导致另一个相更大的塑性形变和加工硬化, 直到未形变的相开始形变为止;
  - ③ 在沉淀相之间颗粒可由不同的位错增殖机制效应引入新的位错。

## 二、高聚物的初化

### 原理

#### 1、增塑剂与冲击韧性

添加增塑剂使分子间作用力减小, 链段以至大分子易于运动, 则使得高分子材料的冲击韧性提高。但某些增塑剂在添加量较少时, 有反增塑作用, 反使冲击韧性下降

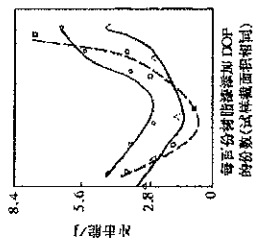


图 10-9 增塑剂浓度对冲击强度的影响  
辛脂(DX) 对冲击强度的影响  
□—聚苯乙烯 ○—聚乙炔-丙二  
乙端共聚物 △—聚乙炔-丙二  
聚乙炔-丙二共聚物

## 三、无机非金属材料初化的机理

陶瓷的主要增韧机制有相变增韧和微裂纹增韧:

### 1、相变增韧

处于陶瓷基体内的 $ZrO_2$ 存在着 $m-ZrO_2$ 与 $t-ZrO_2$ 的可逆相变特性, 晶体结构的转变伴有3%—5%的体积膨胀。 $ZrO_2$ 颗粒弥散分布于陶瓷基体内, 当材料受到外力作用时, 基体对 $ZrO_2$ 的压缩作用得到松弛,  $ZrO_2$ 颗粒即发生四方相到单斜相的转变, 并在基体内引发微裂纹, 从而吸收了主裂纹扩展的能量, 达到提高断裂韧性的效果。

## • 2、微裂纹增韧

基体内的微裂纹使主裂纹的应力场发生改变，使主裂纹的方向发生改变，增加裂纹的途径，从而消耗更多的能量，达到增韧的目的。

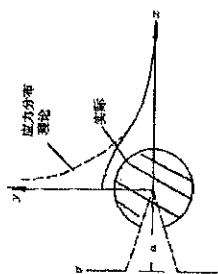


图 10-12 微裂纹区导致主裂纹尖端  
应力重新分布