

• 全国硕士研究生入学考试专业课讲义 •

西安理工大学

《816材料科学基础》强化精讲

主讲老师：杨亮



关注考试点官方微博：

<http://weibo.com/kaoshidian>

意见及建议也可发送邮件至：service@kaoshidian.com



客服电话请拨打：

400-6885-365

周一至周日：8:00-24:00

第 1 讲 材料的结构

1.1 材料的结合方式

离子键

1. 形成

当两种电负性相差很大(如元素周期表相隔较远的元素)的原子相互结合时,其中电负性较小的原子失去电子成为正离子,电负性较大的原子获得电子成为负离子,正、负离子靠静电引力结合在一起而形成的结合键。

2. 特性

无方向性,无饱和性,结合力很大。

共价键

1. 形成

元素周期表中的ⅣA、ⅤA、ⅥA 族大多数元素或电负性不大的原子相互结合时,原子间不产生电子的转移,以共价电子形成稳定的电子满壳层的方式实现结合。这种由公用电子对产生的结合键称为共价键。

2. 特性

方向性,饱和性,结合力很大。

金属键

1. 形成

金属原子结构的特点是外层电子少,原子容易失去其价电子而成为正离子。当金属原子相互结合时,金属原子的外层电子(价电子)就脱离原子,成为自由电子,为整个金属原子所共有。这些公有化的自由电子在正离子之间自由运动形成所谓电子气(或电子云)。这种由金属正离子与电子气之间相互作用而结合的方式称为金属键。

2. 具有共价键物质的特性

①良好的导电性及导热性。

②正的电阻温度系数,即随温度升高电阻增大。

③良好的强度及塑性。

- ④具有金属光泽。

范德华键

1. 形成

有些物质的分子具有极性,其中分子的一部分带有正电荷,而分子的另一部分带有负电荷,一个分子的正电荷部位和另一分子的负电荷部位间,以微弱静电引力相引,使之结合在一起称为范德华键(或分子键)。

2. 特性

结合力较弱。

3. 具有共价键物质的特性

硬度低、沸点低,绝缘性。

1.2 晶体学基础

1. 晶体

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

2. 非晶体

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

1.2.2 空间点阵

1. 空间点阵

实际晶体中,质点在空间的排列方式是多种多样的. 为了便于研究晶体中原子、分子或离子的排列情况,近似地将晶体看成是无错排的理想晶体,忽略其物质性,抽象为规则排列于空间的无数几何点。这些点代表原子(分子或离子)的中心,也可是彼此等同的原子或分子群的中心,各点的周围环境相同。这种点的空间排列称为空间点阵,简称点阵,这些点叫阵点。

2. 晶胞

从点阵中取出一个仍能保持点阵特征的最基本单元叫晶胞。

3. 晶格

将阵点用一系列平行直线连接起来,构成一空间格架叫晶格。

a. 晶胞选取的条件

- (1)晶胞几何形状充分反映点阵对称性。
- (2)平行六面体内相等的棱和角数目最多。
- (3)当棱间呈直角时,直角数目应最多。
- (4)满足上述条件,晶胞体积应最小。

b. 14 种空间点阵, 布拉菲点阵

1.2.3 晶向指数与晶面指数

晶向指数和标定

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

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

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

晶面指数的标定

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

(2) 找出待定晶面在三轴的截距, 如果该晶面与某轴平行, 则截距为无穷大。

(3) 取截距的倒数, 将其化为一组互质的整数, 加圆括号. 得到晶面指数 $(h\ k\ l)$ 。

1.3 材料的晶体结构

一、刚球模型 (rigid/hard sphere model)

原子看成是刚球。

最近邻原子彼此都是相切的。

二、三种典型的晶体结构

1. FCC:

面心立方 Face-Centered Cubic

贵金属 (precious metals)、Cu、Al、Ni、 γ -Fe (912 - 1394℃) 等。

2. BCC:

体心立方 Body-Centered Cubic

碱金属 (alkali metals)、难熔金属 (refractory metals, V、Nb、Cr、Mo、Ta、W 等)、 α -Fe (<912℃) 等。

3. HCP:

密排六方结构 (CPH)

Hexagonal Close-packed

Zn ($c/a = 1.86$)、Cd (1.89);

Co、Mg (1.62);

Be (1.59)、Ti、Zr、Hf (1.59);

石墨 (2.6)

$c/a \uparrow$, 层间结合力由金属键 \rightarrow 范德华力。

三、典型晶体结构的几何特征(geometrical features)

每个晶胞中的原子数(Number of atoms/unit cell)

配位数(C. N.)(coordination number, 或 ligancy): 每一个原子周围最近邻且等距离的原子数。

堆积密度(k)(packing density)

间隙(interstices)

1. FCC 面心立方

每个晶胞中的原子数:

点阵常数:

配位数:A 面、B 面、C 面上各 4 个等同点, $4 \times 3 = 12$

堆积密度:

2. BCC 体心立方

每个晶胞中的原子数:

点阵常数:

配位数:C. N. = 8

堆积密度:

3. HCP 密排六方

每个晶胞中的原子数:

配位数:C. N. = $6 + 3 \times 2 = 12$

堆积密度: $k = 0.74$ (问题 1: 请同学们自己回去算一算)。

1.4 典型的晶体结构中的间隙

Introduction:

目的、意义

两种主要间隙——四面体间隙 tetrahedral interstices

八面体间隙 octahedral interstices

(1) FCC 面心立方

1. 八面体间隙

此处的八面体间隙是正八面体(形状对称, 棱边长度完全相等)。

2. 四面体间隙

位置: 体对角线的 $1/4$ 处(靠近顶点)或: 用三组相互垂直的面将晶胞分成八个小立方体, 每个小立方体的体心。

问题 1: 请大家写出其位置坐标?

(形状对称, 棱边长度完全相等)。

(2) BCC 体心立方

1. 八面体间隙

此处的八面体间隙不是正八面体(形状不对称,棱边长度不完全相等)。

2. 四面体间隙

此处的四面体间隙不是正四面体(形状不对称,棱边长度不完全相等)。

(3) HCP 密排六方结构

1. 八面体间隙

2. 四面体间隙

Summary: 典型的晶体结构的几何特征

1.5 晶体的堆垛方式

一、堆垛方式和堆垛次序

Stacking modes and stacking order

在钢球模型的基础上,晶体可以看成是由某些(hkl)晶面(或层)在空间按一定次序(堆垛次序)一个挨一个堆垛而成。

1. 简单立方(single cubic)

简单立方是(010)面沿[010]方向按 AAA 次序堆垛而成。

相邻两层沿[010]方向没有相对错动或相对错动了 a 。

2. 面心立方(FCC)

3. 密排六方结构(HCP)

二、FCC 和 HCP 在堆垛方式上的对比(I)

位置 A: 第三层投影与第一层种位置重叠

位置 C: 第三层投影与第一层种位置不重叠

HCP 结构: ABAB...

FCC 结构: ABCABC...

看清楚: 第三层的球有两种位置!

第三层原子占 A 位情况的立体侧视图

第三层原子占 A 时——密排六方

三、堆垛层错(stacking fault)

FCC:

ABCABCABCABC.....

ABCABABCABC.....1 层层错——可以认为出现一排 HCP

ABCABABABCABC……2 层层错——可以认为出现两排 HCP
金属学中的马氏体相变(martensite phase transformation)就是如此
HCP:

ABABABABAB……

ABACBABABAB……出现 AC、CB 两层位错

总结:

空间点阵 – 晶胞 – 点阵常数

晶系 – 点阵类型 – 14 种 Bravis 点阵

典型的晶体结构(FCC、BCC、HCP) – 几何特征(N、C. N.、k、间隙)

晶面、晶向指数 – 三指数、四指数(常见的高对称性的晶系要熟练 – 快速记忆法)

晶体的堆垛模式 – 堆垛次序 – FCC、HCP – 堆垛层错

常见的晶体学方程 – 晶带、晶面距、夹角(面、向),立方晶系要求记住。

第2讲 晶体缺陷(一)

本讲的内容:

- 2.1 点缺陷引言
- 2.2 点缺陷
- 2.3 线缺陷

材料中的缺陷

宏观缺陷 空洞,裂纹,腐蚀,氧化,杂质等

微观缺陷 晶体缺陷 非晶体缺陷

缺陷对材料性能影响很大,但未必都有害!!!

2.1.1 晶体缺陷的定义

Imperfection or defect

任何偏离原子周期性排列的区域,都称为晶体缺陷。实际晶体原子不断振动,可能产生微区不规则性和微区不完整性,即晶体缺陷。

晶体缺陷对晶体的性能有很大的影响。

2.1.2 缺陷的分类

点缺陷 Point defects: 零维(zero dimensional)

空位(vacancy)或间隙原子(interstitials)

线缺陷 Linear defects: 1 维(one dimensional)

位错(dislocation)

面缺陷 Planar defects: 2 维(two dimensional)

晶界、层错、相界、界面

体缺陷 Bulk/Volume defects: 3 维(three dimensional)

亚晶粒(subgrains)、亚结构(substructure)、层错四面体(faulted tetrahedron)

按照晶体缺陷的几何形态以及相对于晶体的尺寸,或其影响范围的大小,可将其分为以下几类:

1. 点缺陷:

其特征是三个方向的尺寸都很小,不超过几个原子间距。如:空位、间隙原子和置换原子。除此

以外,还有空位,间隙原子以及这几类缺陷的复合体等均属于这一类。这里所说的间隙原子是指应占据正常阵点的原子跑到点阵间隙中。

2. 线缺陷:

其特征是缺陷在两个方向上尺寸很小(与点缺陷相似),而第三方向上的尺寸却很大,甚至可以贯穿整个晶体,属于这一类的主要是位错。

3. 面缺陷:

其特征是缺陷在一个方向上的尺寸很小(同点缺陷),而其余两个方向上的尺寸很大。晶体的外表面(external surfaces)及各种内界面如:一般晶界、孪晶界、亚晶界、相界及层错等均属于这一类。

2.2 点缺陷

2.2.1 点缺陷的形成、结构与能量

1. 形成:

原子的热运动并存在能量起伏

2. 结构:

零维的缺陷,如空位、间隙原子等

点缺陷团(Cluster of point defects):

空位片

挤塞子(crowdion)

3. 能量:

点缺陷周围的点阵畸变,能量升高(点缺陷形成能)

2.2.2 两类典型的点缺陷

肖脱基缺陷(Schottky defects)

只有空位,而没有间隙原子

弗兰克尔缺陷(Frankel defects)

空位-间隙原子对(pairwise)

2.2.3 点缺陷的平衡浓度

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的点缺陷状态。

即在平衡浓度情况下,自由能最低。

从热力学上晶体中的平衡浓度

ΔE_v ——形成一个空位时的能量变化(形成能)

k——波耳兹曼常数 $13.8 \times 10^{-24} \text{ J}/(\text{原子} \cdot \text{K})$

A——取值1

讨论：

点缺陷是一种热力学平衡的缺陷,在平衡浓度下晶体的 Gibbs 自由能最低,因而最稳定。

$T \uparrow \Rightarrow C \uparrow$, 成指数上升

例如, Au, 在 1000K 时, $C \approx 10^{-4}$, 绝对值 $C \cdot N_A = 10^{19}$

C 表示在晶体中发现一个点缺陷的几率。

过饱和点缺陷的形成 (Supersaturated point defects)

1. 淬火 Quenching

可以通过淬火实验测定空位的生成焓

2. 冷加工 Cold working

产生空位, 位错的割阶、攀移等

3. 辐照 Radiation

高能粒子的轰击

2.2.4 点缺陷对晶体性能的影响

1. 电阻率升高

2. 强度增大

3. 体积膨胀, 密度降低

形成空位要膨胀, 形成间隙原子要收缩

4. 有利于扩散

例题：

1. 若 Cu 中每 500 个原子就会失去 1 个原子, 其晶格常数为 0.3615nm, 试求 Cu 的密度。

2. 在某晶体的扩散实验中发现, 在 500℃ 时, 10^{10} 个原子中有 1 个原子具有足够的激活能, 可以跳出其平衡位置而进入间隙位置; 在 600℃ 时, 此比例会增加到 10^9 。

求: (1). 此跳跃所需要的激活能;

(2). 在 700℃ 时, 具有足够能量的原子所占的比例为多少?

2.3.1 前 言

位错 (dislocation) 是晶体中的一维缺陷, 即线缺陷

但从原子尺度上看, 它不是一条线, 而是一个直径为 3 ~ 5 个原子间距的管状原子畸变区, 管内原子排列是混乱的。

位错的存在对晶体的生长、形变、扩散、再结晶等一系列行为, 以及对物理、化学等性质都有着十分重要的影响。

什么是位错——局部滑移模型 Local slip model

位错: 在滑移面上已滑移区和未滑移区的边界线。(具有普遍性)。

在滑移面上已滑移区和未滑移区的边界线。

在滑移面上已滑移区和未滑移区边界是一个过渡区,其两边的原子的相对位移是从1个原子间距逐渐减小至0。

位错的提出——理论与实验的分歧以及生活与实验现象

晶体的实际强度(临界分切应力,实测的)约为 $10^{-4} \sim 10^{-8}G$, G - 晶体的剪切模量。

根据刚性滑移模型推算的晶体的理论强度,约为 $0.1G$,远高于实际强度。

2.3.2 位错的基本类型

Types of dislocations

一、刃(型)位错 edge dislocation

刃(型)位错:附加的半原子面与滑移面的交线. 其形状类似于晶体中插入一把刀刃而得名。

附加的半原子面位于滑移面上方

正刃位错(\perp) 负刃位错(\neg)

显然,正刃型和负刃型并没有本质的区别

刃位错的特性:

已滑移区域与未滑移区域的分界线。

刃位错有额外半原子面,额外半原子面刃口处的原子列称为位错线。

刃位错位错线可以是直线、折线或曲线。

位错线必垂直于滑移矢量,滑移面是唯一的。

刃位错周围的晶体产生畸变,上压下拉(正刃),半原子面是对称的。位错线周围畸变大,位错线远处畸变小。

位错线周围的畸变区只有2-5个原子间距宽。一般点阵畸变程度大于正常原子间距的 $1/4$ 的区域宽度,定义为位错宽度。

分正刃和负刃。

二、螺(型)位错 screw dislocation

螺位错的特征:

- 1) 位错线也是已滑移区与未滑移区的边界线。
- 2) 无额外半原子面,位错区原子错排是轴(位错线)对称的。
- 3) 位错线与滑移矢量平行,且为直线。
- 4) 位错线运动方向与滑移矢量垂直。
- 5) 螺位错也是包含几个宽度的线缺陷。
- 6) 分左螺位错和右螺位错。

两种螺位错类型:

右旋螺位错(right-hand screw dislocation)

左旋螺位错(left-hand screw dislocation)

注意:对于右旋和左旋螺位错是有本质的区别的,二者无法相互转换。

三、混合型位错 Mixed dislocation

纯刃位错和螺位错的位错线均为直线,但混合型位错的位错线可能是直线、曲线或封闭曲线。

位错环 dislocation loop

2.3.3 柏氏回路和柏氏矢量

Burger's circuit and Burger's vector

一、柏氏回路和柏氏矢量的确定

柏氏回路:在有缺陷的晶体中围绕缺陷区将原子逐个连接而成的封闭回路。

柏氏矢量:是完整晶体中对应回路的不封闭段。

刃型位错柏氏矢量的求法

(1)确定位错线的正向(由里向外)绕螺型位错线周围右旋做一封闭回路——柏氏回路

(2)将同样的回路置于完整晶体中——不能闭合

(3)补一矢量(终点指向起点)使回路闭合——柏氏矢量

螺型位错柏氏矢量的求法

(1)确定位错线的正向(由里向外)绕螺型位错线周围右旋做一封闭回路——柏氏回路

(2)将同样的回路置于完整晶体中——不能闭合

(3)补一矢量(终点指向起点)使回路闭合——柏氏矢量

\vec{b} 是在有缺陷的晶体中沿柏氏回路晶体的弹性变形(弹性位移)的叠加。

二、柏氏矢量的表示方法——晶向指数

柏氏矢量的方向晶向指数表示,大小(位错强度)用其模表示。它表示该位错线移出晶体(或扫过滑移面)后,晶体沿该晶向的位移量(原子间距)。

$$\vec{b} = \frac{a}{n} [u \ v \ w] \text{ (立方晶系)} \quad \text{模} = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

全位错:柏氏矢量的模(大小)等于该晶向上原子的间距的位错,也称单位位错。

$$\text{对 FCC, } \vec{b} = \frac{a}{2} [110]$$

$$\text{对 BCC, } \vec{b} = \frac{a}{2} [111]$$

$$\text{对 HCP, } \vec{b} = \frac{a}{3} [11\bar{2}0]$$

不全位错:柏氏矢量的模(大小)小于该晶向上原子的间距的位错,也称单位位错。

对 FCC, $\vec{b} = \frac{a}{6}[112]$

三、柏氏矢量与位错类型的关系

位错线的表示法:正向用箭头表示。

1. 刃位错的柏氏矢量

规定: $\vec{l} \times \vec{b}$ 指向附加的半原子面

图位错线方向、柏氏矢量方向和 半原子面方向之间的关系

2. 螺位错的柏氏矢量

三种位错柏氏矢量的特点总结

位错类型	柏氏矢量与位错线关系	畸变应力场
垂直	刃位错	主要是正应力
螺位错	平行	纯剪应力
混合位错	一定角度	复杂

四、柏氏矢量的特性

唯一性:一条位错线只能有一个柏氏矢量,各处相等。

连续性:只能中止于晶体表面或界面,不能中止于晶体内部;在晶体内部它只能封闭成环线或与其它位错相交于结点。

守恒性:如果若干条位错线交于一点(称为节点),那么“流入”节点的位错线的柏氏矢量之和必然等于“流出”节点的位错线的柏氏矢量之和。即: $\sum (\vec{b}_{in})_i = \sum (\vec{b}_{out})_j$

可以分解或合成

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3 \quad \vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = 0$$

五、柏氏矢量的意义

(1)反映了位错周围点阵畸变的总积累(包括大小和方向)。

(2)该矢量的方向表示位错线运动导致晶体上、下两部分相对滑动的方向,该矢量的模表示点阵畸变的程度,称为位错的强度,反映了晶体上、下部分相对滑动的量(程度)。

2.3.4 位错密度 Dislocation density

一、定义和估算 estimate

1. 定义:

单位体积中位错线的总长度,

2. 估算:

假定所有的位错线都是直线, N 条位错线, 则,

即单位面积上有多少位错线的露头数(emergence), 如蚀坑(etch pits)

在高度冷加工的金属中, ρ 为 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ mm}^{-2}$

在充分退火的金属中, ρ 为 $10^4 \sim 10^6 \text{ mm}^{-2}$

在精细生长的半导体晶体中, ρ 为 $\sim 0.1 \text{ mm}^{-2}$

二、位错密度对晶体的强度的影响

位错密度较低时, 位错密度越低, 晶体强度越高

在位错密度较高时, 位错越高, 晶体强度越高。但冷加工提高晶体强度有局限性。

提高晶体强度 τ_c 的方法:

将晶体拉得很细(如晶须)

增加合金元素和热处理

非晶态材料

第3讲 晶体缺陷(二)

本讲的内容:

- 2.4 线缺陷-位错
- 2.5 位错的应力场与应变能
- 2.6 位错之间的交互作用
- 2.7 位错的增殖、塞积与交割

2.4.1 作用于位错上的力及位错的运动

一、作用于位错上的力

τ 晶体变形 一个力 F 作用与位错上 位错的运动
 F 是一个虚构的力,并不是作用在位错中心区各原子上的力。
 F 来源于晶体中的内外的应力场。

只要存在内、外的应力场,即使静止的位错也受到 F 的作用
——它使位错有运动趋势

如何求 F ?

外力 τ 导致晶体移动做的功 W_{Mac}

假想力 F 导致位错线移动所做的功 W_{Mic}

晶体发生塑性变形时,外力 τ 对晶体做的功

外力 τ 使长为 l 的位错移动了 ds , τ 作功 W_{Mac}

$$W_{Mac} = (\tau L ds) b$$

假想力 F 导致位错线移动所做的功

$$W_{Mic} = F ds$$

$$W_{Mac} = W_{Mic}$$

$$(\tau L ds) b = F ds$$

长度 L 位错线上的力: $F = \tau b L$

单位长度位错线上的力: $F_d = \tau b$

讨论

$$F_d \propto \tau, F_d \propto b$$

$F_d \perp$ 位错线, 指向未滑移区

F_d 为假象力, 其方向与 τ 不一定一致。(如螺位错 $F_d \perp \tau$)

二、位错的运动 Movement of dislocation

(一) 刃型位错的运动

两种运动方式: 滑移和攀移

1. 滑移 glide

刃位错滑移的规律:

运动面:

运动量:

即, 位错扫过整个滑移面时, 整个晶体(或滑移面两边的原子)的相对位移量为 \vec{b} 。

讨论:

(1) 位错运动与晶体滑移的关系?

晶体的滑移: 就是位错在滑移面上运动的结果;

位错运动的方向 \vec{v} : 就是晶体滑移的方向;

但晶体滑移的量(宏观)并不等同于位错运动的量。

即位错运动的距离与晶体运动(宏观)的距离是两码事。

(2) 位错运动与晶体中原子位移的关系?

位错的运动并不代表原子的运动, 它只代表缺陷区或已滑移区—未滑移区边界(附加半原子面的边缘)的运动; 位错的运动距离远大于原子的位移。原子的实际位移远小于原子间距滑移 就是它在滑移面上的运动。

位错的运动类似于机械波的运动。

位错具有一定的宽度, 位错滑移一个 b 时, 位错中原子各移动一小距离。宽位错线易滑移!!!

2. 攀移 climb

在高温下原子的扩散或外加应力的作用下, 位错的半原子面扩大或缩小, 导致位错线沿滑移面法线方向的运动。

两类攀移:

负攀移 negative climb

正攀移 positive climb

正攀移导致半原子面减小, 负攀移导致半原子面增大

拉应力引起负攀移, 压应力引起正攀移

攀移的特点:

(1) 扩散需要热激活, 受温度影响大, 比滑移需要更高的能量。

(2) 纯剪应力不能引起体积变化, 对攀移不起作用。

(3) 过饱和空位的存在有利于攀移进行。

(二) 螺型位错的运动

只有滑移,没有攀移

说明滑移面不定,从几何学上讲,包含位错线的任何面都可以称为滑移面,但从晶体学上讲,滑移面还要受晶体学条件的限制。

小结——位错的基本几何性质

1. 晶体中的线缺陷,实际上是管状缺陷,区内原子严重错排或错配。

2. 可看成是局部滑移或局部位移的边界线。

3. 柏氏矢量 \vec{b} 表征位错。

根据柏氏矢量与位错线的相对位向

柏氏矢量的大小决定位错区中心的原子“错配度”和周围晶体的变形,从而决定能量的大小。

4. 位错线必须是连续的,它或者起止于表面(或晶界),或形成封闭回路(位错环),或在结点处与其它位错相连。

5. 柏氏矢量的守恒性

推论:一条位错线只能有一个 b

6. 位错密度

7. 关于位错的运动

运动方式:滑移、攀移等

运动面:

运动方向:

例:位错环 ABCDA 和 \vec{b} 如图所示

求:①位错环各边是什么位错?

②如何通过局部滑移才能得到这个位错环?

③在右图所示的剪应力 τ 的作用下,位错环如何运动?

④在如图所示的拉应力 σ 的作用下,位错环如何运动? 将变成什么形状?

问题:请大家考虑此时 ABB'C'CDD'A'A 这个空间位错环的各段位错各是什么位错?

2.5 位错周围的应力场

Stress field around dislocation

引言

研究方法:弹性力学的方法

完全弹性体,服从虎克定律

各向同性

连续介质,可以用连续函数表示

对位错线周围 r_0 以内部分不适用——畸变严重,不符合上述基本假设

1. 应力场的表示方法简介

应力的表示方法:

工程标注法($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yx}, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{zy}$)

张量标注法:(坐标轴 $x_1, x_2, x_3, \sigma_{ij}$)

(1) 直角坐标法(笛卡儿坐标)

(2) 柱坐标法

六个独立的应力分量:

$\sigma_\theta, \sigma_r, \sigma_z$

$\tau_{\theta r}, \tau_{\theta z}, \tau_{rz}$

2. 螺位错的应力场

讨论:

仅有 z 方向的切应力, 无正应力。

切应力与 θ 无关, 随 r 增大而减小。

2.6 位错之间的交互作用

Interaction between dislocations

一、相互平行的位错之间的交互作用

异号位错:

异号位错合并, 抵消或 b 减小

异号位错相吸

体系能量下降

计算位错间交互作用力的依据是: 位错的应力场公式和位错的受力公式。

二、两个平行螺型位错之间的作用力

讨论:

同号时, 取“+”, 排斥力;

异号时取“-”, 吸引力;

力的方向为矢径的方向;

满足牛顿第三定律。

两个平行平面内 $\perp - \perp$ 的作用力

位错 2 受到的滑移力

讨论:

$X=0, x=y$ 时, 受到的滑移力为 0, 但 $x=y$ 时, 是亚稳定状态。

晶体变形过程中同号刃位错力图排成一列($X=0$),形成位错墙(dislocation wall)。

位错2受到的攀移力

讨论:

若 $y>0$ (位错2在位错1之上),则位错2向上攀移;反之, $y<0$,则位错2向下攀移。

同号刃位错是相斥的,排成一列的各同号刃位错力图远离。

2.7 位错的增殖、塞积与交割

一、位错的增殖

1. 问题的提出:

2. 弗兰克-瑞德源(F-R提出的U型位错增长机制)

(1)增殖过程

二、位错的塞积(pile-up)

1. 什么是位错塞积?

—列位错在滑移面上运动时被障碍物阻挡而停止运动。

受力分析:

外力对塞积群的作用力 $n\tau b$,促使位错运动,并靠拢。

位错之间的作用力,使位错分散。

障碍物对塞积群的作用力 τ' ,仅作用于领先位错。

近程力 short-range force——应力随距离迅速衰减。

2. 障碍物对位错塞积群的作用力如何计算?

研究对象:位错塞积群

$$n\tau b = \tau' b \quad \therefore \tau' = n\tau$$

位错塞积越多,障碍物对位错塞积群(尤其是领先位错)的作用(阻)力越大。

3. 位错塞积可能造成的后果?

位错运动的阻力增大,如要继续滑移,则需要增加应力,即产生加工硬化。

若塞积的位错是刃型的,则 n 足够大时,会出现微裂纹。

若障碍物是晶界,则可能引发邻近晶粒内的F-R源开动,发生塑性变形。

若位错是螺型的,障碍物是沉淀颗粒,则可能引起交滑移。

若位错是刃型的,障碍物是沉淀颗粒,变形温度高,则可能引起位错的攀移。

交滑移和攀移都使塞积应力下降,导致晶体软化。

4. 位错通过障碍物的几种方式

(1)障碍物切开(cut-through)

当沉淀物强度较低时,运动的位错可能使障碍物切开。

(2) 绕过障碍物 (go-round / make-detour)

运动的位错遇到障碍物时, 会绕过障碍物, 留下一个位错环。

(3) 跨过障碍物 (stride over)

运动的位错遇到障碍物时, 可能会通过攀移(刃位错)或双交滑移(螺位错), 跨过障碍物。

三、位错的交割 (Intersection with other dislocations)

考察对象:

位于两个不同滑移面上的位错相互交割后, 位错的形状及运动特点的变化。

判断依据: 右手定则 + 相对运动原理

四、关于割阶 (jog)

基本割阶 (elementary jog):

割阶的长度为一个原子间距。对位错运动没有影响。

超割阶 (superjog): 割阶长度大于一个原子长度

1) 短割阶 (short jog): 长度为几个原子间距

2) 长割阶 (long jog): 长度为几十个原子间距

3) 中割阶 (medium jog): 长度介于短割阶和长割阶之间

3. 刃位错的应力场

没有轴向应变, 只有径向位移属于二维 (平面应变问题)

刃位错的应力场为:

既有正应力, 也有切应力。

与 z 轴有关的切应力均为零。

位错的弹性能和线张力

1. 弹性能 Elastic energy

$$E_{\text{total}} = E_{\text{core}} + E_{\text{elastic}}$$

E_{total} —— 位错引起的总的畸变能或应变能

E_{core} —— 位错中心区引起的畸变能, 无法计算

E_{elastic} —— 位错中心区以外的区域, 由于原子的微小位移引起的弹性能。

位错弹性能的计算: 弹性能密度积分法

$$\frac{1}{2} \sigma \epsilon = \text{弹性能密度}$$

2. 线张力 Line tension

定义: 增加单位长度的位错, 所引起的位错弹性能的变化。

所以, 由于线张力的作用, 弯曲的位错尽可能伸直 (缩短长度) 类似于液体的表面张力。

第4讲

晶体缺陷(三)

合金中的相结构(一)

本讲的主要内容

- 2.8 面缺陷
- 3.1 合金相结构概述
- 3.2 固溶体
- 3.3 中间相

2.8.1 晶界

1. 晶界——晶体内点阵相同而取向不同的两个晶粒之间的相邻边界。
2. 晶界对合金的形变、相变过程,化学变化以及相关性能有极重要的影响,在金属和合金的冶炼及热处理过程中,对晶界及晶粒度的控制十分重要。
3. 根据两相邻晶粒位向差大小分:小,大。

一、小角度晶界($<10^\circ$)

1. 类型

根据两相邻晶粒位向差的性质分为:

(1) 对称倾侧晶界

相邻晶粒各转 $\theta/2$

同号刃位错垂直排列

(2) 不对称倾侧晶界

相互垂直的两组刃位错垂直排列

(3) 扭转晶界

两组螺位错构成

2. 小角度晶界特点

$\theta < 10^\circ$

由位错构成

位错密度 \uparrow —— 位向差 \uparrow —— 晶格畸变 \uparrow —— 晶界能 \uparrow 。

注：

位错密度 —— 决定位向差与晶界能

位错类型与排列方式 —— 决定小角晶界的类型

二、大角度晶界— 10° 以上,一般在 $30^\circ \sim 40^\circ$

相邻晶粒阵点外延 + 小角度旋转

↓

形成部分阵点重合的新点阵

重合位置点阵模型

2.8.2 亚晶界

在多晶体中,即使在一个晶粒内,原子排列也不是十分规整,其中会出现位向差很小(通常小于 1°)的亚结构。各亚结构之间的交界称为亚晶界。

2.8.3 孪晶界与相界

一、孪晶界

两晶粒沿公共晶面形成镜面对称关系(互为孪晶区域)的界面。

根据孪晶界两侧原子匹配程度分:

共格孪晶界——孪晶界点阵完全重合。

半共格孪晶界——孪晶界点阵基本重合(部分共格 + 位错)。

非共格孪晶界——孪晶界点阵完全不重合。

二、相界

晶体中两个相邻固相之间的界面

根据相界两侧原子匹配程度分:

共格相界——点阵完全重合

半共格相界——点阵基本重合(部分共格 + 位错)

非共格相界——点阵完全不重合

2.8.4 晶界能

由于晶界上原子排列不规则,产生点阵畸变,引起能量升高,这部分能量称为界面能。用单位面积的能量表示, J/m^2 , 类似于表面张力。

界面能的存在对新相的形核、长大及相变产物的组织形貌均有重要影响。

晶界特点:

- 1) 晶界——畸变——晶界能——向低能量状态转化——晶粒长大、晶界变直——晶界面积减小
- 2) 阻碍位错运动—— $\sigma_b \uparrow$ ——细晶强化
- 3) 位错、空位等缺陷多——晶界扩散速度高
- 4) 晶界能量高、结构复杂——容易满足固态相变的条件——固态相变首先发生地
- 5) 化学稳定性差——晶界容易受腐蚀
- 6) 微量元素、杂质富集

层错

晶体中原子面的正常堆垛顺序发生错误的面缺陷称为堆垛层错,简称层错。形成层错时几乎不发生晶格畸变,但由于电子发生反常的衍射效应,故使体系能量有所增加,这部分能量称为堆垛层错能。金属中出现层错的几率与层错能有关,层错能越高,则几率越小。在孪晶界面、Shockley 分位错扫过的区域、Frank 分位错扫过的区域、FCC /HCP 马氏体相变相界畴,都会发生层错。

表面——材料与外界物质相接触的界面

(1) 理想表面——理想的结构完整的二维点阵的界面。

忽视晶体内部周期势场在晶体表面中断的影响;

忽视表面上原子的热运动以及出现的缺陷和扩散现象;

忽视表面外界环境的物理和化学作用等内外因素。

(2) 清洁表面

由于晶体的周期势场在表面中断,引起表面原子的驰豫和重排,由于表面缺陷的存在等,使晶体表面偏离理想的二维点阵的界面。

如果在真空中解理晶体,并排除可能的污染,则可得到清洁表面(一般为密排面,密排面的表面能最小),清洁表面上不存在吸附原子。

(3) 实际表面

当解理面暴露在大气中,或在一定气压的某些元素气氛中,解理面将出现吸附、催化、分凝等物理化学过程,使表面结构复杂化。

实际表面主要表现为吸附覆盖曾的表面结构,从热力学和动力学角度看,表面能和表面张力对晶体外形和表面形貌、表面润湿与铺展、表面吸附和表面偏析等均有重要作用。

小结

1. 实际晶体中存在各种晶体缺陷,根据几何特征可分为点缺陷、线缺陷及面缺陷。

2. 晶体中点缺陷的类型有空位、间隙原子及异类原子,通常晶体中的空位及间隙原子是由热运动产生的,因此它们在热力学上是稳定的,其平衡浓度是随温度升高呈指数关系上升。晶体经冷变形、高温淬火或辐射等可以产生非平衡的点缺陷。晶体中点缺陷的运动是原子扩散的内部原因。

3. 位错是晶体的线缺陷,位错的存在解释了晶体理论强度和实际强度的差异。根据位错的建立模型可以将位错看成晶体中已滑移区与未滑移区的边界。位错的基本类型有刃型位错和螺型位错。位错的柏氏矢量很好地描述了位错的畸变特征及滑移效果,是一个十分重要的物理量。位错的主要运动方式是滑移,滑移所施加的。

4. 切应力方向及滑移台阶的方向及大小可由位错的柏氏矢量确定。刃型位错可在正应力作用下发生攀移。

5. 位错具有高的应变能,单位长度的位错线的应变能与的柏氏矢量的模的平方成正比,在降低体系能量的驱动力作用下,位错有力图缩短及拉直的趋势,这就是位错的线张力。位错的应变同时就形成了应力场,刃位错与螺位错的应力场不同。位错能与其他位错交互作用。

合金中的相结构(一)

3.1 合金相结构概述

一、基本概念

合金——由金属和其它一种或多种元素通过化学键而结合的具有金属特性的材料。

组元——组成合金的每个元素(包括金属、非金属)。

合金系:根据合金组元种类的不同,可将合金分为:

单元系(mono/single-component)(纯金属)

二元系(binary)

三元系(ternary)……

多元系合金(multi-components) alloy

相:具有相同的(或连续变化的)成分、结构和性质的部分(或区域)。不同相之间有界面分开。

组织:在一定的外界条件下,一定成分的合金可以由若干不同的相组成。这些相的总体称为合金的组织。

组元 i 的摩尔分数 X_i :

组元 i 的质量分数 w_i :

二、合金相的分类

按照晶体结构,可以将合金相分为固溶体和化合物两类。

固溶体:一种组元(溶质)溶解在另一组元(溶剂,一般为金属)中,其特点是溶剂(或称基体)的点阵类型不变,溶质原子或是代替溶剂原子而形成置换式固溶体,或是进入溶剂组元点阵的间隙中而形成间隙固溶体。一般来说,固溶体都有一定的成分范围。

溶质在溶剂中的最大含量(即极限溶解度)称为固溶度(solid solubility)

化合物:由两种或多种组元按一定比例(一定成分)构成的新点阵,它既不同于溶剂的点阵,也不同于溶质的点阵。化合物通常可以用一个化学式(如 A_xB_y)表示,但许多化合物,往往或多或少有一定的成分范围。(但比固溶体的成分范围小得多)。

3.2 固溶体 (solid solution, S. S.)

一、固溶体的三大基本特征

(1) 溶质和溶剂原子占据一个共同的布拉菲点阵,且点阵类型和溶剂的点阵类型相同。例如 Cu-Zn 合金的固溶体。

(2) 由于成分范围可变,故不能用一个化学式表示。

(3) 具有比较明显的金属性质,例如,具有一定的导电和导热性,一定的塑性,正的温度系数。这表明,固溶体中的结合键主要是金属键。

二、固溶体分类

固溶体可以从不同角度来分类:

(1) 根据溶质原子在溶剂点阵中的位置

置换式固溶体

其溶质原子位于晶格点阵节点上、替代了部分溶剂原子。一般金属与金属形成的固溶体都是置换固溶体。

间隙式固溶体。

其溶质原子位于晶格点阵间隙位置形成的固溶体。一般金属与非金属 H、N、B、C 形成的固溶体都是间隙固溶体。

如何判断一个固溶体是置换式还是间隙式?

(2) 根据固溶度

有限固溶体,其固溶度小于 100%, 如 Cu-Zn 系、Fe-C 系。

无限/连续固溶体,由两个(或多个)晶体结构相同的组元形成的,任一组元的成分范围均为 0 ~ 100%。

如 Cu-Ni 系;Cr-Mo 系、Mo-W 系;Ti-Zr 系等。

(3) 根据各组元原子分布的规律性

无序固溶体 (disordered S. S.)

溶质原子位于溶剂晶格中任何可能的位置。

有序固溶体 (ordered S. S.)

溶质原子以适当比例并依一定顺序和一定方向围绕在溶剂原子周围,而形成有规律的排列。其中各组元原子分别占据各自的布拉菲点阵——称为分点阵,整个固溶体就是由各组元的分点阵组成的复杂点阵——也称超点阵或超结构 (super-lattice or -structure)。

例如,低温 FeAl,一种原子(如 Fe 原子)占据晶胞的顶点,另一原子(如 Al 原子)占据体心。此时顶点和体心不再是等同点,因而 FeAl 合金就不再是体心立方点阵,而是由两个分别被铁原子和铝原子占据的简单立方分点阵穿插而成的复杂点阵,即超点阵。

三、溶解度和 Hume-Rothery 规则

为了预计置换式固溶体的固溶度, Hume-Rothery 提出了如下经验规则:

- (1) 尺寸因素(15% 规则): 如果 $\Delta r/r > 15\%$, 则固溶度极为有限。
- (2) 电负性因素: 如果 Δx 相差太大($\Delta x > 0.4$), 则固溶度极小, 易形成化合物。
- (3) 晶体结构因素: 两组元形成无限(或连续)固溶体的必要条件是它们具有相同的晶体结构。
- (4) 价电子浓度因素:

相对价效应。两个给定组元的相互固溶度与它们各自的原子价有关, 且高价组元在低价组元(Cu、Ag、Au 等 I B 族金属)中的固溶度大于低价组元在高价组元中的固溶度。例如, Zn 在 Cu 中的最大固溶度可达 30%, 而 Cu 在 Zn 中的固溶度则很小。

原子价效应。II B、III A、IV A、V A 族溶质元素在 I B 族溶剂元素中的电子浓度相同——约为 $e/a = 1.36$, 而与具体的元素种类无关。这表明在这种情况下, 价电子浓度 e/a 是决定固溶度的一个重要因素。

例如 Zn、Ga、Ge、As 等 2~5 价元素在 Cu 中的最大固溶度(摩尔分数)分别为 38%、20%、12%、7%, 即同一溶剂金属中, 溶质的原子价越高, 固溶度越小。而相应的极限电子浓度分别为 1.38、1.40、1.36 和 1.28。

价电子浓度 e/a ——合金中每个原子平均的价电子数

对二元合金系:

注意: 这里的原子价是形成合金时, 每个溶质原子平均贡献出的公用电子数(或参与结合键的电子数), 此数值与该元素在化学反应时表现出的价数不近一致。

贵金属元素的原子价取 1, 过渡族元素的原子价取 0。

注意: 极限电子浓度与溶剂的晶体结构有关。例如, 面心立方的一价金属, 极限电子浓度为 1.36; 体心立方的一价金属, 极限电子浓度为 1.48。

三、固溶体的微观结构特点

(1) 保持了溶剂的点阵结构不变, 但会发生点阵畸变

(2) 从微观上看, 固溶体呈现不均匀性

完全无序: B 周围出现 A 的几率等于出现 B 的几率。

短程有序: B 周围出现 A 的几率大于出现 B 的几率。异类原子结合力大于同类原子结合力, 倾向于以异类原子为邻。

B 偏聚: B 周围出现 A 的几率大于出现 B 的几率。异类原子结合力小于同类原子结合力, 倾向于以同类原子为邻。

(3) 在合适条件下, 短程有序结构会转变为长程有序固溶体(或超结构)

温度合适。例如, Cu_3Au 型 390℃ 有序化

T_c 以上, V_c 合适。

化学成分合适。例如, CuAu 合金的 Cu: Au = 3:1 或 1:1

四、固溶体的性能特点

1. 力学性能——固溶强化

概念:由于溶质原子的固溶而引起的强化效应,称为固溶强化。

机理: a. 溶质原子的引入使溶剂晶格畸变能升高,阻碍位错移动。

b. 溶质原子与位错交互作用,形成柯氏气团,钉扎位错。

效果:

(1) 间隙式溶质原子的强化效果 > 置换式。

(2) $\Delta r \uparrow$ 、 $C \uparrow$, 则固溶强化越明显, 硬度 \uparrow , 强度 \uparrow 。

(3) 有序状态的固溶强化效果更为明显, 硬度增加, 强度增大, 而塑性、韧性变差。有序强化。

2. 物理化学性能

(1) 电阻率 \uparrow 、导磁率 \uparrow 、电极电位 \uparrow

(2) 有序化的影响: 电阻率 \downarrow 、导磁率突变(居里温度点)

以对电阻率的影响为例:

溶质原子的溶入,破坏了纯溶剂的周期性势场,在溶质附近的电子波受到强烈散射,使电阻率增加。

五、固溶体在合金中的作用

(1) 由单相固溶体组成的合金,塑性好,易于压力加工;

(2) 硬度小,强度低,一般作为合金中的基体相,是固溶体是合金组织的重要组成部分。

3.3 中间相 (Intermediate phase)

一、引言

1. 定义:

金属与金属,或金属与准金属之间所形成的化合物称为金属间化合物 (Intermetallic compounds) 又称为中间相。

为什么叫金属间化合物或中间相? 具有哪些特征?

构成合金的各组元之间除了形成固溶体外,还可发生化学反应,形成晶体结构不同于组元元素的新相。

这些新相种类繁多,但它们往往位于合金相图的之间部位,所以通称为中间相,又称为金属间化合物。

结合键:一般都具有金属键或具有金属键的性质,也可能存在一定的离子键和共价键的特性。

典型成分的中间相可以用化学式来表示,但不少中间相的成分可以在一定范围内变化。例如,

CuZn , Fe_3C

2. 性质和用途

金属性——金属键(或金属键 + 其它键)

硬而脆——结合键复杂,有离子键和共价键成分

合金中的增强相

特殊性能——超导材料(Nb_3Sn)

核反应堆材料(Zr_3Al)

形状记忆合金(NiTi)

具有电学、磁学、声学性质等,可用于半导体材料、形状记忆材料、储氢材料等。

3. 分类(按中间相的形成和晶体结构的主导影响因素)

正常价化合物——电负性差 normal valence compounds

电子化合物——电子浓度 e/a electron compounds

尺寸化合物——原子尺寸 size compounds

复杂化合物——多因素影响 complex compounds

二、正常价化合物 normal valence compounds

金属元素与 IV、V、VIA 族元素组成的化合物,即属于此类。 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$ 、 $\text{Mg}_3(\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ 、 $\text{Mg}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 、 MnS 、 AlN 等。

价电子都是键合电子,符合化学价规律。

$$A_m B_n \quad me_A = n(8 - e_B)$$

M 个正离子 A 的价电子数必须恰好补足 n 个负离子 B 的 8 电子壳层。

正常价化合物的特征:结合键主要是离子键和(或)共价键,故这类化合物主要呈现非金属性或半导体特性。

键型和结构稳定性主要取决于电负性差的大小

离子键(如 Mg_2Si)→共价键(SiC)→金属键(如 Mg_2Pb)

晶体结构对应于同类分子式的离子化合物

AB NaCl 型或 ZnS 型结构

A_2B (或 AB_2) 反 CaF_2 型或 CaF_2 型结构

A_3B_2 反 Al_2O_3 型结构

三、电子化合物 electron compounds

具有一定(或近似一定)的电子浓度值而结构相同或密切相关的化合物,也称为电子相。

1. 组成、结构、性能特点与形成规律

受组元原子的电子浓度作为主要控制条件,或者说,电子浓度主要决定了晶体结构。

第 IB 族($\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)或过渡族金属与 IIB(Zn, Cd)、IIIA(Al, Ga)、IVA($\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$)族金属元素形成的化合物。

可以用化学式表示,但其成分可在一定范围内变化。

如 Cu-Zn: β 相 36 ~ 55% (mol)、 γ 相 57 ~ 70% (mol)、 ϵ 相 78 ~ 86% (mol)

金属键为主,具有明显的金属特性,熔点、硬度高,脆性较大。

不符合化学价规律,而符合电子浓度 e/a 规律。凡具有相同的电子浓度,则具有相同类型的晶体结构。

电子浓度与电子化合物晶体结构的关系

电子浓度为 21/12 时,大多具有密排六方结构,简称 ϵ 相。CuZn₃

电子浓度为 21/13 时,大多具有复杂立方结构,简称 γ 相。Cu₅Zn₈

电子浓度为 21/14 时,一般具有体心立方结构,简称 β 相。CuZn

个别具有复杂立方结构的 β -Mn 相,简称 μ 相。Cu₅S 或密排六方结构,简称 ϵ 相。Cu₃Ga

电子浓度为 21/14 的化合物典型规律:

对于电子浓度为 21/14 的化合物,该类化合物的晶体结构主要受电子浓度因素影响,但还受原子尺寸、电负性、溶质原子价和温度等的影响。

尺寸差较小倾向于密排六方结构(γ 相),尺寸差较大倾向于体心立方结构(β 相);电负性差较大倾向于复杂立方及密排六方结构;B 族元素的价越高、尺寸越小、温度越低等,均不利于形成 β 相,而有利于形成 μ 相或 ϵ 相。

四、尺寸化合物(Size compounds)

(一)影响因素

由受组元原子的相对尺寸作为主要控制条件而形成化合物(中间相)。或者说,原子尺寸主要决定了晶体结构。

(二)尺寸化合物的分类

由原子半径较大的过渡族金属元素(M)和原子半径较小的非金属元素($X = H, B, C, N, O$ 等)形成的间隙化合物。根据 R_x/R_M 大小又可分为称为简单间隙化合物($R_x/R_M < 0.59$)和复杂间隙化合物($R_x/R_M > 0.59$)。

尺寸大小相当的金属组元原子间相互配合时,如金属和金属之间,可以形成配位数和致密度都较高的密排相(close-packed phase)。

(三)间隙化合物

1. 间隙化合物的结构

(1)简单间隙化合物($R_x/R_M < 0.59$)的结构

具有简单晶体结构,其中的金属原子以典型的金属结构形式构成晶格(bcc、fcc、hcp),非金属原子处于这些结构的间隙中。间隙相与各组元的结构均不相同。

根据 R_x/R_M 大小,晶体结构存在以下两种情况:

$R_x/R_M < 0.414$: 非金属原子进入简单晶体结构的四面体间隙。

$0.414 < R_x/R_M < 0.59$: 非金属原子进入简单晶体结构的八面体间隙。

根据非金属原子在过渡族金属点阵中的位置或非金属原子和过渡族金属原子在化合物点阵

中所占的比例,间隙化合物还可细分为以下四种类型:

(2)复杂间隙化合物($R_x/R_M > 0.59$)的结构

具有复杂晶体结构,其中的金属原子不再以典型的金属结构形式构成晶格(bcc、fcc、hcp).一个晶胞中含有几十~上百原子。

M_3C :如 Fe_3C ——渗碳体(Cementite)

$R_x/R_M = 0.63$,属于正交晶系。

属于正交晶系, $a = 0.4524nm$, $b = 0.5089nm$, $c = 0.6743nm$ 。

每个晶胞原子数 16 个(12 个 Fe,4 个 C)。

Fe—Fe 呈金属键; Fe—C 既有金属键,也有离子键。

2. 间隙化合物的特性

有一定的成分范围(虽然可用化学式表示 M_4X , M_2X , MX , MX_2)一定的化学式对应于一定的晶体结构。

混合键: $M-M$ 金属键, $M-X$ 共价键

性质:金属特性明显;高熔点($2500 - 4000^\circ C$)、高硬;耐磨;脆。

物化性能:具有电学、磁学、声学性质等,可用于超导材料、形状记忆材料、储氢材料等。

第 5 讲

合金中的相结构(二)

凝固(一)

本讲的内容:

- 3.3 中间相
- 3.4 陶瓷晶体相
- 3.5 玻璃相
- 4.1 金属结晶的基本过程
- 4.2 结晶的三个基本条件
- 4.3 形核

3.3 中间相

(三)间隙化合物

1. 间隙化合物的结构

(1)简单间隙化合物($R_x/R_M < 0.59$)的结构

具有简单晶体结构,其中的金属原子以典型的金属结构形式构成晶格(bcc、fcc、hcp),非金属原子处于这些结构的间隙中。间隙相与各组元的结构均不相同。

根据 R_x/R_M 大小,晶体结构存在以下两种情况:

$R_x/R_M < 0.414$: 非金属原子进入简单晶体结构的四面体间隙。

$0.414 < R_x/R_M < 0.59$: 非金属原子进入简单晶体结构的八面体间隙。

根据非金属原子在过渡族金属点阵中的位置或非金属原子和过渡族金属原子在化合物点阵中所占的比例,间隙化合物还可细分为以下四种类型:

(2)复杂间隙化合物($R_x/R_M > 0.59$)的结构

具有复杂晶体结构,其中的金属原子不再以典型的金属结构形式构成晶格(bcc、fcc、hcp)。一个晶胞中含有几十~上百原子。

M_3C : 如 Fe_3C ——渗碳体(Cementite)

$R_x/R_M = 0.63$, 属于正交晶系。 $a = 0.4524nm$, $b = 0.5089nm$, $c = 0.6743nm$ 。

每个晶胞原子数 16 个(12 个 Fe, 4 个 C)。

Fe—Fe 呈金属键; Fe—C 既有金属键,也有离子键。

2. 间隙化合物的特性

有一定的成分范围(虽然可用化学式表示 M_4X, M_2X, MX, MX_2) 一定的化学式对应于一定的晶体结构。

混合键: $M-M$ 金属键, $M-X$ 共价键。

性质: 金属特性明显; 高熔点 ($2500-4000^\circ\text{C}$)、高硬; 耐磨; 脆。

物化性能: 具有电学、磁学、声学性质等, 可用于超导材料、形状记忆材料、储氢材料等。

超导材料: $NbC_{0.3}N_{0.7}$ 。

半超导材料: $Pd, Pd-Ag$ 和 $Pd-Cu$ 在加入间隙元素 H 而形成。

过渡族金属的硼化物和磷化物可通过快冷而成为非晶态材料。

四、拓扑密排相—几何密排相和拓扑密排相

几何密排相 (GCP: geometrically close-packed phase)

在钢球模型的基础上, 讨论等径钢球和原子的排列方式。

密排结构: FCC、HCP

配位数 12, $\xi=0.74$ (最大)

存在着两种间隙: 四面体间隙和八面体间隙

拓扑密排相 (TCP: Topologically close-packed phase): 在合金中, 由于各组元原子大小不同, 大小直径的原子之间相互配合, 可以得到全部或者主要以四面体形式堆垛的密排 (复杂) 结构, 称为拓扑密排结构或 TCP 结构。

拓扑密排相的结构特点:

大小原子适当配合, 由四面体间隙构成的晶体点阵。

四面体不止一种类型, 不同种类的原子所占的四面体的大小和形状各不相同。

配位数 CN 可以为 12、14、15、16。

配位多面体: 把晶体点阵由一个原子周围最近邻原子的中心彼此用直线连接起来所形成的多面体。

特点: 凸出的面, 呈三角形; 每个顶角至少连接 5 个三角形。

3.4 陶瓷晶体相

一、氧化物陶瓷结构

二、硅酸盐结构

1. AB 型

(1) NaCl 型 (岩盐型) rock salt structure

(2) CsCl 型

简单立方点阵

可以看成是两个简单立方点阵穿插而成的超点阵,沿 $1/2 \langle 111 \rangle$ 方向平移

$$\text{CN}^+ = \text{CN}^- = 8, \text{Cl}(0,0,0), \text{Cs}(1/2,1/2,1/2)$$

类似的结构有:CsBr、CsI、TlCl、NH₄Cl 等

2. AB₂ 型

(1) 萤石型(CaF₂) 结构 fluorspar/Fluorite structure

FCC 点阵。

Ca²⁺ 占据结点, F⁻ 占据所有的四面体间隙。

Ca²⁺ 位于 F⁻ 的八面体中心。

$$\frac{r^+}{r^-} = 0.75 \Rightarrow \text{CN}^+ = 8 \Rightarrow \text{CN}^- = \frac{Z^-}{Z^+} \text{CN}^+ = 4$$

CaF₂ 熔点低,在陶瓷材料中可用作助熔剂。

类似的晶体:ThO₂、UO₂、CeO₂、BaF₂、PbF₂、SrF₂ 等。

(2) 金红石型结构(TiO₂) Rutile

简单正方(四方)点阵。

两个 Ti⁴⁺: (0,0,0)、(1/2,1/2,1/2)。

四个 O²⁻: (u,u,0)、(1-u,1-u,0)、(1/2+u,1/2-u,1/2)、(1/2-u,1/2+u,1/2) u=0.31。

$$\frac{r^+}{r^-} = 0.48 \Rightarrow \text{CN}^+ = 6 \Rightarrow \text{CN}^- = \frac{Z^-}{Z^+} \text{CN}^+ = 3$$

三、硅酸盐结构(structure of silicates)

硅酸盐矿物在自然界中分布极为广泛,已知的硅酸盐矿物有 600 多种,约占已知矿物种的 1/4,占地壳岩石圈总质量的 85%。

陶瓷、建材、电绝缘体等原料。

硅酸盐工业:玻璃、水泥、陶瓷、搪瓷等。

3.5 玻璃相

玻璃相的概念:结构与液体连续的非晶态固体,也称过冷液体。

影响玻璃相形成的因素:黏度(内因),冷却速度(外因)。

玻璃相的结构特点:短程有序,无衍射斑点和条纹,热力学不稳定状态,属亚稳定材料,在合适条件下发生结构转变。

玻璃相的应用:

陶瓷中的玻璃相

金属玻璃:极快速冷却(10⁵ - 10¹⁰K/s),得到的非晶态合金。

小 结

合金相:概念、分类、影响结构的因素(r,x,e/a)

固溶体:特点、类型

金属间化合物:基本特征、正常价化合物、电子化合物、尺寸化合物、间隙相

离子晶体:基本特征(Pauling 规则)、典型的离子晶体的结构(AB 、 AB_2 、 A_2B_3 、 ABO_3 、 AB_2O_4 型)

硅酸盐结构:结构特征、分类

玻璃相:概念、结构与应用

4.1 金属结晶的基本过程

金属材料均需经历 $L \rightarrow S$ 的过程;

如:冶炼、铸造、焊接

对后续加工的工艺性能的影响;

如:轧制、锻压、热处理

对材料的组织与性能有决定性的作用;

目的:控制材料的结晶过程与组织。

4.1.1 结晶的现象

1. 宏观现象

a 过冷现象(supercooling 或 undercooling):要获得结晶过程所必需的驱动力,一定要使实际结晶温度低于理论结晶温度,才能满足结晶的热力学条件。理论结晶温度 T_0 与开始结晶温度 T_n 之差叫做过冷度,用 ΔT 表示。 $\Delta T = T_0 - T_n$

b 结晶过程伴随着潜热的释放(latent heat of crystallization)从冷却曲线上可以见到一个结晶温度平台,这说明在该时间段内,金属内部有热量释放弥补了热量的散失,我们把这个热量称为结晶潜热。冷却曲线上结晶平台的温度称为实际结晶温度 T_0 。

液体金属在结晶时的温度-时间曲线称为冷却曲线。纯金属恒温结晶。

热分析法测冷却曲线

金属结晶难以直接观察,可借助于热学性能的变化间接获取,热分析是常用的方法。

2. 微观现象(纯金属结晶过程)

a 形核(nucleation)

b 长大(crystal growth)

4.1.2 液态结构

液态结构(structure of melt):由 X-ray 衍射分析测定

液态结构特征:

(1) 近程有序(Short range order),原子间距、配位数、体积与固体有差别。液态金属是由游动的原子团构成。

(2) 由于液态原子处于能量起伏之中,原子团是时聚时散,时大时小,此起彼伏的,存在结构(相)起伏(Structural undulation)。液态金属中的原子热运动强烈,原子所具有的能量各不相同,且瞬息万变,这种原子间能量的不均匀性,即在液态金属中存在着能量起伏(Energy undulation)。对于多元素

液态金属而言,同一种元素在不同原子团中的分布量不同,也随着原子的热运动瞬息万变,这种现象称为成分起伏。

温度降低,这些近程有序的原子集团(又称为晶胚(Embryo),尺寸会增大;当具备结晶条件时,大于一定尺寸的晶胚就会成为晶核(Nucleus)。晶核的出现就意味着结晶开始了。

4.2.1 热力学条件

按定义: $G_L = H_L - TS_L$

结晶引起的自由能变化为: $\Delta G = G_s - G_L = \Delta H - T\Delta S$

假设: T 在 T_m 附近, ΔH 、 ΔS 不随 T 变化,即

$\Delta H \approx \Delta H_m = -L_m$ ΔH_m — 结晶潜热 < 0

$\Delta S \approx \Delta S_m = -L_m/T_m$ L_m — 熔化潜热 > 0

代入上式得:

(摩尔自由能或体积自由能表示)

其中: $\Delta T = T_m - T$ — 过冷度

讨论:

$T > T_m$, $\Delta G > 0$, 液相稳定,不能结晶。

$T = T_m$, $\Delta G = 0$, 两相平衡,若有新相出现,会产生表面能, $\Delta G_{\text{总}} = \Delta G + \Delta G_{\text{表}} > 0$,难以结晶。

$T < T_m$, $\Delta G < 0$, ΔG 为结晶驱动力,自发结晶。

过冷为金属结晶的必要条件

大分子结构的高分子和无机材料,因 S_L 与 S_s 相差很小,即使在很大的过冷度下,也难以获得足够的相变驱动力,因此难以结晶。

4.2.2 能量条件——能量起伏

液态自由能 G_L 是液态平均能量的宏观描述。但从微观来讲,液体中各个微区的能量是不等的,有 high 有 low,服从麦克斯威尔—玻尔兹曼分布。

就一个区域来讲,由于原子热运动等原因,不断交换着能量,而出现时高时低的局面。

从整体来讲,就出现此起彼伏的局面,称为能量起伏。

N —微区总数

n —具有某一能量的微区数

基本观点:

液体金属中,各微区能量大小不同;

微区内,通过热运动和热交换,能量时高时低,但总体平衡;

各微区能量此起彼伏的局面,称为能量起伏。

粘性材料能量起伏较小,能量可沿分子链传递。

4.2.3 结构条件——结构起伏(相起伏)

问题:金属结晶的过程是形核—长大的过程,与液态金属的结构有关!

L 态与 S 态配位数和原子间距相差无几,与 g 态相差很大。

金属熔化时体积变化很小,约膨胀 3 - 5%,少数体积收缩。

熔化潜热 L_m 只有气化潜热 L_g 的 $1/27$,说明熔化时结合键破坏并不严重。

结论:液态金属的结构与固态比较接近。

液态金属的结构特点

长程无序,短程有序(有序区结构接近于固态);

有序区不稳定,出现“此起彼伏”的局面;

在一定温度下,宏观上有序区的大小和数量处于动态平衡。

这种有序区称为结构起伏或相起伏,也称为晶胚。当 $T < T_m$ 时,晶核的形成就由晶胚发展而来。

区别:晶胚 — 尺寸小,瞬时存在,不能稳定生长。

晶核 — 尺寸较大,能稳定生长。

总之:液态金属的重要特点是,存在能量起伏和结构起伏,当液态金属过冷时,晶胚可变成能稳定生长的晶核,这就是结晶的开始。

过冷、能量起伏、结构起伏是纯金属结晶的三个基本条件。

4.3 形核

凝固的过程包括形核(nucleation)和长大(growth)两个基本过程

形核方式分为:

(1)均匀形核(homogeneous nucleation):从液态内部由金属本身原子自发长出结晶核心的过程叫做自发形核,形成的结晶核心叫做自发晶核。

(2)非均匀形核(heterogeneous nucleation):非自发形核 依附于杂质而生成晶核的过程叫做非自发形核,形成的结晶核心叫做非自发晶核。

一、均匀形核

1. 热力学分析

2. 形核率

二、非均匀形核

均匀形核的主要障碍是表面能 ΔG_s 的增高,如果液体中有现成的基面,晶胚依附在上面形核,阻力减小,形核容易。

1. 非均匀形核的 r_c^* 和 ΔG_c^*

2. 非均匀形核率 N_c 及其影响因素

由于非均匀形核功较小,所以可在较小的过冷度下获得较高的形核率。

两者形核功只相差一个 K 。所以,凡影响均匀形核的因素,对非均匀形核也有影响。此外: K 和形核位置也有影响。

杂质质点越多、越细小、表面越粗糙,与液态金属接触面积越大,形核位置越多,过热将使现有质点熔化减少,不利于形核。

总 结

金属结晶有如下特点:

- (1) 必须在过冷条件下进行。 $T < T_m, r > r^*$ 。
- (2) r^* 与 σ 呈正比,与 ΔT 成反比。
- (3) 均匀形核需结构起伏、能量起伏。是液体本身的自然现象。
- (4) 晶核形成需要扩散,是在一定温度下进行。
- (5) 工业生产中液态金属常以非均匀形核方式进行

金属结晶的条件

- (1) 热力学条件: $\Delta T > 0, \Delta G_v < 0$, 只有过冷。
- (2) 动力学条件:液固界面前沿液体的温度 $T_i < T_m$, 存在动态过冷。
- (3) 能量条件:由 $\Delta G^* = 1/3(A \cdot 6)$, 当形成一个临界晶核时还有 $1/3$ 的表面能必须由液体中的能量起伏来提供。
- (4) 结构条件:液体中存在结构起伏是产生晶核的基础。

第 6 讲

凝固(二)

相图(一)

本讲的内容:

- 4.4 长大
- 4.5 凝固动力学及晶粒大小的控制
- 5.1 相图的基本知识
- 5.2 二元匀晶相图

4.4 长大

晶体长大(crystal growth)的过程是液体中原子迁移到晶体表面,即液固界面向液体中推移的过程,这个过程是通过液体中单个原子并按照原子面排列的要求与晶体表面原子结合在一起。它主要与液固界面结构及其液固界面前沿液相中的温度分布有关。

晶体长大的条件:

- (1)要求液相能继续不断地向晶体扩散供应原子(温度要高)
- (2)要求晶体表面能不断牢靠地接纳这些原子。

晶体接纳原子各处不相同,多少与结构有关,并符合结晶过程热力学条件,即 $\Delta G_v > \sigma_s$,即要求同样在过冷液体中进行,只是 ΔT 小一些而已。一般而言,(1)要求易满足,(2)中决定晶体长大方或及长大速度与晶核晶面结构及界面处温度分布、结晶潜热及逸散条件有关,这些决定了晶体长大后形态。(又决定其后组织,所以要重视)。

核心问题:长大速度、长大方式和形态。

一、晶体长大的条件

长大速率 G —单位时间 L/S 界面向前推进的距离。

从微观来看:原子总是存在相向跃迁。

L 原子向 S 表面跃迁 — 凝固

S 原子向 L 跃迁 —— 熔化

在不同温度下以上速度不等!

当 $L \rightarrow S$ 时,原子跃迁频率为:

其中: ν 为原子的振动频率

Q 为扩散激活能

当 $S \rightarrow L$ 时:其中: $\Delta G_{S-L} = G_S - G_L$ 相变驱动力

二、L/S 界面结构

分类:

三、晶体长大的机制

晶体的长大方式分为:垂直长大和横向长大

1. 垂直长大方式(连续长大)

对于理想的粗糙界面,为了维持晶体在生长过程中界面处于稳定状态,液相原子将随机地垂直进入 L/S 界面,使晶体连续地垂直界面生长。

$$\text{长大速度: } \dot{G} = \mu_1 \frac{D_1}{D_2} \Delta T_k$$

D_1 — 液体原子在 $T^\circ\text{C}$ 下的扩散系数

D_2 — 液体接近 T_m 时的扩散系数

ΔT_k — L/S 界面前沿的过冷度(动态过冷度)

1. 液固界面的构造

液固界面的结构有两种形态:小平面对称和非小平面对称

晶体长大过程需在液固界面前沿液体中有一定的过冷度(称为动态过冷),其值小于临界过冷度,这是晶体长大的条件。

按原子尺寸把液固界面分为:

(1) 光滑界面(smooth interface):液固界面上的原子排列比较规则,界面处液固两相截然分开。从微观上是光滑的,宏观上是由若干个小平面所组成,呈锯齿状的折线状。图 6.13(a)属于光滑界面的有:无机化合物,亚金属,如 Ga、As、Sb、Si、Se。

(2) 粗糙界面(rough interface):液固界面上的原子排列比较混乱,原子分布高低不平,存在几个原子层厚的过渡层,在过渡层上液固原子各占一半,宏观上是平直的图 6.13(b)属于粗糙界面的有:金属,如 Fe、Al、Cu、Zn、Ag。

2. 横向长大方式

对于光滑界面结构:为了维持晶体在长大过程中,平面界面结构不至于破坏,需以二维晶核和螺型位错长大机制。

对于二维晶核长大,首先需要在光滑的二维平面上形核,然后核心横扫长大。

形核是整个过程的控制环节,需一定过冷度。因此,长大速度直接取决于形核速度。

B— 形核功

对于螺型位错长大,主要取决于螺位错数目,它与 ΔT_k 成正比。

四、晶体长大的形态

晶体长大的形态一方面决定于 L/S 界面结构,另一方面还受 L/S 界面前沿液相一侧温度梯度的影响。

1. 正、负温度梯度

正温度梯度 负温度梯度

2. $dT/dx > 0$ 时晶体生长形态

粗糙界面

L/S 界面向前推移,若有偶然的凸出,其前沿 ΔT_k 下降, $G \downarrow$, 其余部分将赶上来,凸出部分消失。界面将垂直于散热方向平面推移。

光滑界面

光滑界面材料,有严格保持晶体学特征的倾向,由于密排面能量最低,L/S 界面将尽量保持密排面。当密排面与散热方向不垂直时,将以锯齿状界面向前推移。

3. $dT/dx < 0$ 时的晶体生长形态

在负的温度梯度下,L/S 界面一旦有偶然的凸起,其前沿 $\Delta T_k \uparrow$, $G \uparrow$, 结果形成伸向液体的结晶轴,其上还可生成二次、三次晶轴。— 树枝晶。

晶轴方向随结构而异:

4.5 凝固动力学及晶粒大小的控制

一、金属凝固动力学

液体金属过冷至 T_m 以下,经孕育期后,结晶开始,速度逐渐增大,到 50 % 时达最大值,然后减缓。

提高过冷度,可以使整个过程加快。如 T_2 、 T_3 曲线左移,加快。

$$T_1 > T_2 > T_3$$

二、晶粒大小的控制

在均匀形核时,凝固后的晶粒大小,可由 Johnson-Mehl 方程导得:

在一般凝固条件下,提高 ΔT , 可使晶粒细化。

细化晶粒的途径:

①提高过冷度。

②加入有效形核剂,作为非均匀形核的核心。

③用机械、电磁或超声波振动,使晶核破碎成多个核心。

④合金化,降低 L/S 界面能,提高 \dot{N} , 阻碍原子远程扩散,降低 \dot{G} 。

第五章 相图(一)

5.1 相图的基本知识

一、合金与相

1. 合金

组元

二元合金 三元合金 多元合金 合金系

二元系 三元系 多元系

2. 相

单相合金

多相合金

二、相变与相平衡

1. 相变:

物质在加热或冷却过程中,相与相要发生转变,这种转变称为相变。包括结晶(凝固)和固态相变。

2. 相平衡:

相变过程中,若停止加热或冷却,并维持充分时间,则系统中各相再不相互转化,处于平衡状态,这种平衡称为相平衡。

根据热力学规律,相平衡就是指各组元在各相中的化学位彼此相等,因此相平衡时,材料系统内部不存在原子的迁移现象。

三、相图

描述系统的状态、温度、压力及成分之间的关系图形,又称平衡图或状态图。

二元相图是研究二元体系在热力学平衡条件下,相与温度、压力及成分之间的有力工具。

根据相图可以了解不同成分的材料在不同的温度下组成相的种类、各相的相对量、成分及温度变化时可能发生的变化。

仅在热力学平衡条件下成立,不能确定相结构、分布状态和具体形貌。

四、相律及其应用

1. 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。

表达式: $f = c - p + 2$;

压力一定时, $f = c - p + 1$ 。

2. 应用

确定系统中可能存在的最多平衡相数。单元系最多几个相平衡数？二元系？三元系？ $(n+1)$

解释纯金属与二元合金的结晶差别。

应当注意,相律的局限性:

1) 相律只适合热力学平衡状态。平衡状态下各相的温度应相等(热量平衡);各相的压力应相等(机械平衡);每一组元在各相中的化学位应相等(化学平衡)。

2) 相律只能表示体系中组元和相的数目,不能指明组元或相的类型和含量。

3) 相律不能预告反应动力学(速度)。

4) 自由度不能小于零。

五、相图的表示与建立

1. 状态与成分表示法

1) 状态表示:温度与成分坐标系

2) 成分表示:质量分数或摩尔分数

任一成分的合金在任一温度下,都能在温度——成分坐标图上找到相应的一点,据此可以在相图上得知此合金在一定温度下存在的相和各相的成分。

2. 相图的建立

步骤:配制合金 测冷却曲线 确定转变温度

填入坐标 绘出曲线。

建立相图的首要步骤是给定合金系中若干成分不同的合金的平衡凝固温度和固相相变温度。重要的任一成分的合金在任一温度下,都能在温度——成分坐标图上找到相应的一点,据此可以在相图上得知此合金在一定温度下存在的相和各相的成分。

方法:热分析法、金相分析法、硬度测定法、X 射线衍射分析法、膨胀试验法、电阻试验法。

以上方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础的。

5.2 二元匀晶相图

一、匀晶相图及其分析

(1) 匀晶转变:由液相直接结晶出单相固溶体的转变。

(2) 匀晶相图:两组元在液态和固态均无限互溶的相图

(3) 形成匀晶相图的条件:

晶体结构相同;尺寸半径相差不超过 15%;

具有相同的原子价和电负性。

(3) 相图分析(相图三要素)

两点:纯组元的熔点;

两线:L,S 相线;

三区:L(液相线以上), α , $L + \alpha$ 。

注意:

Cu - Ni 二元合金液态无限互溶,固态无限互溶。

固溶体以 α 表示。

二、固溶体合金的平衡结晶

(1)平衡结晶:无限缓慢冷条件下,组元间充分相互扩散,以达到平衡相的成分,这样,冷却极为缓慢而使凝固过程中的每个阶段都能达到平衡。

(2)凝固过程与组织

1)冷却曲线、相转变与相平衡

液相合金缓慢冷却至与液相线的上交点时(T_1),开始从液相中析出固溶体,此时的相平衡关系为 $L_1 \rightarrow \alpha_1$ 。

当缓慢冷却至 T_2 时,相平衡关系为液相合金冷却至与液相线的上交点时,开始从液相中析出固溶体,此时的相平衡关系为 $L_2 \rightarrow \alpha_2$ 。为了实现这种转变,除了在 T_2 温度从 L_2 中直接凝固出 α_2 外,在较高温度下形成的 α_1 的成分也沿固相线变化,在 T_2 温度也调整为 α_2 的成分;与此同时,液相的成分也沿液相线变为 L_2 。 $L_1 \rightarrow L_2$ 、 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 都是通过扩散实现的。

当液相合金缓慢冷却至冷却至与液相线的下交点时(T_3),合金的相平衡关系为 $L_3 \rightarrow \alpha_3$,合金全部凝固结束,得到与原液相成分相同的单相均匀固溶体。

2)固溶体的成分变化与两平衡相的相对量

固溶体平衡结晶过程中,固相成分沿固相线变化,液相成分沿液相线变化。

3)在每一温度下固溶体平衡凝固的过程

在每一温度下,平衡凝固实质包括三个过程:

液相内的扩散过程;

固相的继续长大;

固相内的扩散过程。

固溶体长大机制的主要特征:

直到该温度下液故两相建立完全平衡,停止长大。

4)两平衡相的相对量计算

杠杆定律:在二元相图的两相区内,温度一定时,两相的重量比是一定的。因与力学中的杠杆定律相似而得名。

合金中镍的浓度为 C_0 ,总重量为 W_0 ,在 T 温度时,由液相和固相组成,液相中镍的浓度为 C_L ,液相的重量为 W_L ,固相中镍的浓度为 C_α ,固相重量为 W_α 。

运用:

确定两平衡相的成分(浓度)。

确定两平衡相的相对量。

注意:

只适用于两相区,而且只能在平衡状态下使用。

三点(支点和端点)要选准。

三、固溶体的非平衡凝固与微观偏析

非平衡凝固:

固溶体的凝固依赖于组元的扩散,要达到平衡凝固,必须有充分的时间使扩散进行充分。但在工业生产中,合金溶液浇注后的冷却速度很快,在每一温度下不能保持足够的扩散时间,使凝固过程偏离平衡条件,称为非平衡凝固。

非平衡组织:非平衡凝固得到的组织。

在非平衡凝固中,液、固两相的成分将偏离平衡相图中的液相线和固相线,由于固相内组元扩散较液相内组元扩散慢得多,故偏离固相线的程度要大得多,它成为非平衡凝固的主要矛盾。

(1) 由于冷速较快,合金要冷却到较低的温度 T_1 (比上交点低) 才能开始凝固,此时合金结晶出成分为 α_1 的固相。

(2) 冷却至 T_2 温度,固相的成分应为 α_2 ,液相的成分则改变为 L_2 。但由于冷却较快,液相和固相,尤其是固相中的扩散不充分,因此只能在液-固界面上维持 $L_2 \rightarrow \alpha_2$,而固相内部仍低于 α_2 ,甚至保留为 α_1 ,从而形成成分不均匀现象。此时,整个固体的平均成分 α_2' 应在 α_1 与 α_2 之间,而整个液体的平均成分 L_2' 应在 L_1 与 L_2 之间。

(3) 冷却至 T_3 温度,结晶出固相的成分应为 α_3 ,液相的成分应变为 L_3 。同样因扩散不充分而达不到平衡凝固成分,也只能在液-固界面上维持 $L_3 \rightarrow \alpha_3$ 。此时,整个固体的平均成分应为 α_1 、 α_2 、 α_3 的平均值 α_3' ,而整个液体的平均成分应为 L_1 、 L_2 、 L_3 的平均值 L_3' 。

(4) 达到下交点时,若平衡凝固,则此时应凝固完毕在不平衡凝固下,此时凝固不能结束。

(5) 合金冷却至 T_4 温度才凝固结束。此时固相的平均成分从 α_3' 变到 α_4' ,即原合金的成分。

若把每一温度下的固相和液相的平均成分连接起来,则分别得到图中的虚线 α_1' 、 α_2' 、 α_3' 、 α_4' 和 L_1' 、 L_2' 、 L_3' 、 L_4' ,分别称为固相平均成分线和液相平均成分线。

四、非平衡凝固与平衡凝固的比较

(1) 原因:冷速快,每一温度下不能保持足够的扩散时间,使凝固过程偏离平衡条件。

(2) 结晶过程特点

① 液相、尤其固相成分按平均成分线变化(但每一温度符合相图),冷却速度越快,偏离平衡液、固相线越严重。

② 结晶的温度范围增大;凝固开始和终结温度低于平衡结晶时的温度。

③ 成分偏析,晶内偏析(或枝晶偏析)。

(3) 杠杆定律只能适合于平衡态。

(4) 非平衡凝固过程只能建立局部(液-固界面处)的相平衡。

固溶体非平衡结晶时,由于先后结晶出来的固相成分不同,结果使得一个晶粒内部化学成分不均

匀的现象,称为晶内偏析。

由于固溶体一般以树枝状方式结晶,枝晶轴(干)含有高熔点组元多,而枝晶间含有低熔点组元多,导致先结晶的枝干和后结晶的枝间成分不均匀,故称为枝晶偏析。枝晶偏析属于晶内偏析。

影响枝晶偏析的因素:

冷却速度:冷速较大,偏析严重,但得到的枝晶较小。

偏析元素的扩散能力:扩散能力小,偏析严重。

相图形状:液固相相线的间距(凝固温度区间)大,偏析严重。

消除工艺:扩散退火(均匀化退火)。加热至固相线温度以下 100-200℃ 长时间保温,可得到成分均匀的固溶体组织。

五、二元固溶体合金的凝固理论

固溶体凝固的特征之一——合金凝固时溶质的分布:

液态合金的凝固过程除了遵循纯金属的一般规律外,由于合金中第二组元的加入,溶质原子要在液、固两相中重新分布,这对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生重要影响,而且会引起宏观偏析和微观偏析。

1. 平衡凝固——液、固相内容质完全混合

平衡分配系数:一定温度下,固相平衡浓度与液相平衡浓度的比。 $k_0 = C_s/C_L$

若液相线和固相线均为直线,则 K_0 为常数。

2. 非平衡凝固

(1) 较慢速凝固——正常凝固(固相内容质无扩散,液相内容质能完全均匀化)。

正常凝固过程中,液、固两相溶质成分和相对量的变化可作如下推导:

非平衡凝固的 4 个假设条件:

①液-固界面为平面

②液-固界面处维持局部平衡,即在界面处满足 K_0 为常数

③固相内容质无扩散

④液体和固体的密度相同

在 $K_0 < 1$ 的情况下,凝固后固体试样的成分沿长度方向变化,左端纯化,右端富集溶质组元, K_0 越小,这个效应越显著。利用正常凝固的溶质重新分配,发展了区域熔炼技术,可对金属进行提纯。

区域熔炼是以感应加热方法将金属逐渐熔化,金属棒从一端到另一端进行局部熔化,凝固过程也随之逐步进行。熔化区从始端到终端,杂质元素就富集于终端,重复移动多次,金属棒纯度大大提高。

(2) 较慢速凝固(固相内容质无扩散,液相内容质部分混合)

稳态凝固:从液-固界面输出溶质速度等于溶质从边界层扩散出去速度的凝固过程,即液相中界面和内浓度比值保持不变。

(3) 快速凝固(固相内无扩散,液相内容质原子只有扩散混合)

由于界面上液相浓度的提高,固相浓度也作相应提高,使 C_s 随距离变化变陡。

C_s 趋近于 C_0 , C_L 趋近于 C_0/k_0 时建立稳定状态。

凝固结束后,固相内溶质沿整个棒长度的变化。

2. 成分过冷及其对晶体生长形态的影响

(1) 成分过冷

在不平衡凝固时,液相中溶质分布不均匀,可能出现界面前液体的温度 T_L 低于平衡液相线温度 T_L 的情况。在正温度梯度下,界面前就有过冷区域存在,如图所示。这种由成分分布不均匀引起的过冷称为成分过冷。

成分过冷——固溶体合金液体在凝固过程中,由于界面前沿液体的熔点随浓度的变化而变化,这种由于溶质浓度变化引起的过冷称为成分过冷。

热过冷——纯金属凝固时由于其熔点是固定的,界面前沿液体的过冷区形态和性质取决于液体内的实际温度分布,这种由于负温度梯度形成的过冷称为热过冷。

(2) 成分过冷形成的条件和影响因素

成分过冷形成的条件: $G < (dT_L/dx)_{x=0}$

有利于成分过冷的条件

此条件式的左边是工艺参数,右边是凝固金属体系参数。有利于成分过冷的条件:

1. 液体中的温度梯度 G_L 小;
2. 长大速度 R 高;
3. 液相线曲线陡;
4. 合金元素含量高(用不同参数的代表性数据可以证明,通常在 $C_0 \geq 0.2\%$ 时存在着成分过冷);
5. 液相中扩散系数小;
6. $k_0 < 1$ 时, k_0 值很小; $k_0 > 1$ 时, k_0 值很大。

(3) 成分过冷对生长形态的影响

无成分过冷:平面状。

成分过冷区小:胞状。

成分过冷区大:树枝状(胞状树枝状、柱状树枝状、等轴树枝状)。

第7讲 相图(二)

本讲的内容:

- 5.3 二元共晶相图
- 5.4 二元包晶相图
- 5.5 其它类型二元相图
- 5.6 二元相图的分析和使用
- 5.7 相图的热力学基础

5.3 二元共晶相图

共晶转变(反应):由一种液相在恒温下同时结晶出两种固相的转变(反应)。

共晶反应的产物称为共晶体。

共晶反应的温度称为共晶温度。

共晶点:E点。三相共存(平衡)点。

共晶线:水平线。成分位于共晶线区间的合金都有机会发生共晶反应。

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,且发生共晶反应

液态无限互溶、固态完全不溶,且发生共晶反应

液态无限互溶、固态一组元内有限互溶,另一组元内完全不溶,且发生共晶反应

一、相图分析(相图三要素)

(1)点:纯组元熔点;共晶转变特征点(共晶点,共晶转变产物成分点),室温各相的溶解度点。

(2)线:液相线,固相线,共晶线,溶解度曲线。

(3)区:个单相区;个两相区;个三相区。

二、共晶合金的平衡凝固和组织(以Pb-Sn相图为例)

(1)端部固溶体合金($W_{Sn} < 19\%$ 的合金)

冷却曲线:

相变:匀晶转变——脱溶转变(固溶体中析出另一固相的过程)

室温组织及其相对量的计算:

室温组织中 β_{II} 的相对量: $\beta_{II} \% = f_{t_4}/f_g \times 100\%$

(2) 共晶合金

冷却曲线:

相变: 共晶转变

室温组织及其相对量的计算:

室温组织 $(\alpha + \beta)_{共晶}$

共晶组织中 β 的相对量: $\beta \% = (61.9 - 19)/(97.5 - 19) \times 100\% = 54.6\%$

(3) 亚共晶合金

冷却曲线:

相变: 匀晶转变

——共晶转变

——脱溶转变

室温组织及其相对量的计算: 室温组织 $[\alpha_{初} + \beta_{II} + (\alpha + \beta)_{共晶}]$

分析显微组织时, 要区分组织组成物和相组成物的区别!

组织组成物: 在结晶过程中形成的、有清晰轮廓的独立组成部分, 例如 $\alpha_{初}$ 、 β_{II} 、 $(\alpha + \beta)_{共晶}$

相组成物: 组成显微组织的基本相, 它有确定的成分及结构, 但没有形态上的概念, 例如 α 和 β 相。所以共晶合金都是由 α 和 β 相组成的机械混合物。

亚共晶组织中相组成物的相对量为:

$$\alpha \% = t_3g/f_g \times 100\%$$

$$\beta \% = f_{t_3}/f_g \times 100\%$$

亚共晶组织中组织组成物的相对量为:

$$\alpha_{初} \% = t_2e/me \times 100\%$$

$$(\alpha + \beta)_{共晶} \% = mt_2/me \times 100\%$$

$$\beta_{II} \% = m'/f_g \times t_2e/me \times 100\%$$

(3) 过共晶合金

冷却曲线:

相变: 匀晶转变

共晶转变

脱溶转变

室温组织相对量的计算:

组织组成物的相对量为:

$$\beta_{初} \% = t_2e/en \times 100\%$$

$$(\alpha + \beta)_{共晶} \% = t_2n/en \times 100\%$$

$$\alpha_{II} \% = gn'/f_g \times t_2e/en \times 100\%$$

过共晶组织中相组成物的相对量为:

$$\alpha \% = t_3g/f_g \times 100\%$$

$$\beta \% = f_{t_3} / f_g \times 100\%$$

(4) 组织组成物与组织图

组织组成物:在结晶的各个阶段中形成的、有清晰轮廓的独立组成部分,或者说是组成材料的中各个不同本质和形态的部分。

组织图:用组织组成物填写的相图。

三、共晶组织及其形成机理

1. 共晶体的形核与长大

(1) 形核

具备形核的必要条件;

领先相析出;

成分互惠 - 交替形核

(2) 长大

纵向长大

α 相界面前沿液相浓度 C_3 , β 相界面前沿液相浓度 C_2 , 它们前沿液相内暂时形成浓度梯度 $C_3 - C_2 \rightarrow$ 短程扩散 \rightarrow 破坏了 L/α 与 L/β 相界平衡 \rightarrow 相界移动, 共晶体中 α 相与 β 相协同生长。

横向长大

当新的一层 α 相形成前, 在原先一层 α 相上存在着突出部位, 这个突出部位通过 β 相层显露出来, 露头部位就有利于新的片层 α 相的生长。这个突起的部位相当于“桥”

2. 共晶体的形态

共晶体的形态基本特征为两相交替排列。

(1) 粗糙 - 粗糙界面 (金属 - 金属型): 层片状、棒状、纤维状等。

影响形貌的因素:

组成相的体积分数 (体积分数 \uparrow , 纤维状 \rightarrow 棒状 \rightarrow 片层状 ($>27.6\%$ 时))。

两相的界面能 ($\sigma \uparrow$, 片层间距大)。

冷却速度 (冷速 \uparrow , 片层间距小)。

(2) 粗糙 - 平滑界面 (金属 - 非金属): 具有不规则或复杂组织形态 (球状、针状、螺旋状等)

Al - Si 合金系, Fe - C 合金系

粗糙界面凝固要求的动态过冷度为 $0.01 - 0.05^\circ\text{C}$, 而光滑界面则要求 $1 - 2^\circ\text{C}$, 因此在共晶体的两相中, 金属相超前于非金属任意长大, 由于长大的各向异性, 迫使滞后长大的非金属只能在余下的空间发生枝化或停止, 有时会在中心形核再继续长大, 从而得到球状 (短棒状)、针状 (片状)、花瓣状 (树枝状) 共晶体, 即非金属相以孤立的片状或针状分布在金属的基体上。

另外, 非金属与液相成分差别大, 生长时排出另一组元的溶质量很大, 导致更大的成分过冷加速了非金属相生长, 而使动态过冷度占的分量很小, 而非金属相的枝晶发展又受其明显的各向异性的影响而呈现复杂的组织形态。

3. 共晶(体)合金的特殊性质:

比纯组元和固溶体的熔点低,简化了熔化和铸造的操作;

比纯金属具有更好的流动性,在其凝固中阻止了阻碍液体流动的枝晶形成,从而改善铸造性能;

恒温转变(无凝固温度区间)减少了铸造缺陷,例如偏析和缩孔;

共晶凝固可获得多种形态的显微组织,尤其是通过定向凝固,控制凝固条件(G/R),可以获得两相规则排列的(具有一定方向和间距)棒状或纤维状共晶组织,成为原位复合材料,可以大大提高材料的室温和高温性能。

四、共晶系合金的非平衡凝固和其组织

1. 伪共晶

①概念:由非共晶成分的合金所得到的完全共晶组织。

②形成原因:凝固速度快;成分位于共晶点附近。

③不平衡组织: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亚共晶或过共晶组织。

2. 离异共晶

①概念

由于共晶体数量较少,通常共晶体中的 α 相依附在初生 α 相生长,而把共晶体中另一相 β 推向最后凝固的晶界或枝晶处,从而使共晶体两组成相相间的组织特征消失,这种两相分离的共晶体称为离异共晶。

②形成原因:共晶两相未配合长大

先共晶量过大(平衡条件下,成分位于共晶线上两端点附近;

非平衡条件下,成分位于共晶线外两端点附近);

共晶点偏离中心;

两相结构差异太大。

③消除:扩散退火

④意义:

在金相分析时,往往容易将枝晶间的共晶体误认为次生相,从而将铸造工艺状态错判为退火状态。

不平衡共晶的组织形态在生产上也有重要意义,因为在金相分析时,往往容易将端部固溶体合金误判为亚共晶合金。

5.4 二元包晶相图

包晶转变:由一个特定成分的固相和液相生成另一个特点成分固相的转变。

一、相图分析

点:熔点(a, c),包晶转变点(p, d, b),室温溶解度(f, g)

线:液相线(abc),固相线(adpc),包晶反应线(dpb),溶解度变化线(df,pg)

区:单相区(?),双相区(?)

$$L_p + \alpha_d \beta_b$$

二、平衡结晶过程及其组织

(1)包晶点(o点)成分合金的结晶

包晶转变开始时,反应相L和 α 的相对量为:

$$W_L\% = dp/db \times 100\%$$

$$W_\alpha\% = pb/db \times 100\%$$

包晶转变结束时,反应相L和 α 均无剩余。

室温组织相对量计算

(2)成分在dp之间合金的结晶

包晶转变开始时,反应相L和 α 的相对量为:

$$W_L\% = dt_2/db \times 100\%$$

$$W_\alpha\% = t_2b/db \times 100\%$$

包晶转变结束时, α 剩余。

(3)成分在pb之间合金的结晶

包晶转变开始时,反应相L和 α 的相对量为:

$$W_L\% = dt_2/db \times 100\%$$

$$W_\alpha\% = t_2b/db \times 100\%$$

包晶转变结束时,L剩余。

三、不平衡凝固过程及其组织

1. 不平衡组织:

包晶转变不彻底(部分 α 保留);包晶反应生成的 β 相、剩余液相在低温发生匀晶转变直接析出的 β 相的成分均匀(包晶偏析);出现在平衡状态下不应该出现的相(异常包晶相)。

2. 形成原因:

包晶转变的产物 β 相包围着初生相 α ,使液相与固相隔开,阻止了液相和 α 相中原子之间直接地相互扩散,而必须经过 β 相,导致转变的速率缓慢。

包晶转变能否进行完全取决于原子在新相 β 中的扩散速率。

3. 消除:

扩散退火

5.5 其它类型二元相图

一、具有化合物的二元相图

在某些二元系中,可形成一个或多个化合物,化合物一般位于相图的中间位置,又称为中间相(intermediate phase)。根据两组元间形成化合物的稳定性,可分为稳定化合物和不稳定化合物。

1. 形成稳定化合物的相图

相图特征:化学成分固定或在一定范围内,图形上有确定的、独立的熔点,在熔点前不分解,而且化合物熔点一般高于其组元熔点。这种相图可将化合物 $AmBn$ 看作独立组元,而将相图一分为二,分成 $A - AmBn$ 和 $AmBn - B$ 两部分。

2. 形成不稳定化合物的相图

不稳定化合物:加热时没有明显的熔点,在熔点以下先发生分解。

相图特征:化学物加热到一定温度会发生分解,形成一个液相和一个固相, $AmBn \rightarrow L + \gamma$ 。而在冷却结晶时,不稳定化合物通过包晶反应形成,其反应式为 $L + \gamma \rightarrow AmBn$ 。包晶反应形成的中间相均属于不稳定化合物。它们不能视为独立组元而把相图划分为简单相图。例如 $K - Na$, $Mg - Ni$, $Au - Sb$, $Al_{2O_3} - SiO_2$ 相图。

二、具有其它恒温转变的二元相图

(1) 偏晶转变

$$L_1 = L_2 + \delta$$

(2) 合晶转变

$$L_1 + L_2 = \delta$$

(3) 熔晶转变

$$\delta = L + \alpha$$

(4) 共析转变

$$\gamma = \alpha + \beta$$

(5) 包析转变

$$\gamma + \alpha = \beta$$

3. 复杂二元系统相图分析

(1) 分析方法(步骤)

①先看相图中是否存在稳定的化合物,如果有稳定的化合物,则可将稳定化合物作为一个独立的组元把相图分为若干部分来分析研究。

②根据相区的接触法则,弄清各个相区。

相邻相区的相数差 1(点接触除外)

③找出三相共存水平线及与其接触的 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确定各点、线、区的意义。

⑤分析典型合金随温度改变而发生的转变和变化规律。

注:虚线、点划线的意义 - 尚未准确确定的数据、磁学转变线、有序 - 无序转变线。

5.6 二元相图的分析和使用

一、二元相图中的几何规律

①相邻相区的相数差 1 (点接触除外) - 相区接触法则;

②三相区的形状是一条水平线,其上三点是平衡相的成分点;

③若两个三相区中有 2 个相同的相,则两水平线之间必是由这两相组成的两相区;

④单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区。

二、相图分析步骤

①以稳定的化合物分割相图;

②确定各点、线、区的意义;

③分析具体合金的结晶过程及其组织变化。

注:虚线、点划线的意义 - 尚未准确确定的数据、磁学转变线、有序 - 无序转变线。

三、相图与合金性能的关系

①根据相图判断材料的力学和物理性能

②根据相图判断材料的工艺性能

铸造性能:根据液固相线之间的距离 X

X 越大,成分偏析越严重(因为液固相成分差别大);

X 越大,流动性越差(因为枝晶发达);

X 越大,热裂倾向越大(因为液固两相共存的温区大)。

塑性加工性能:选择具有单相固溶体区的合金。

热处理性能:选择具有固态相变或固溶度变化的合金。

5.7 相图的热力学基础

1. 固溶体的自由能——成分曲线

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = f(x_A, x_B)$$

$$G_0 \quad \Delta H_m \quad -T \Delta S_m \quad (\text{式 5-20})$$

其中: $\Omega = NZ[V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2]$

(为 A, B 原子间相互作用参数,与原子间结合能有关;V - 原子间的结合能。)

2. 化学位与相平衡条件

(1) 化学位: 偏摩尔吉布斯自由能。用 μ 表示。

化学位的确定: 在自由能—成分曲线上, 过成分点的切线与两纵轴的交点。

(2) 相平衡的条件: 两组元在各相中的化学位分别相等。

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \dots\dots$$

在自由能—成分曲线上, 表现为各曲线间有公切线。

第 8 讲 相图(三)

5.8.1 组元和相

(1)组元:

铁-石墨相图:Fe,C;

铁-渗碳体相图:Fe-Fe₃C。

(2)相:L,δ,A(γ),

F(α),Fe₃C(K)。

(其定义)

铁碳合金组元及基本相

(1)纯铁

(2)铁素体与奥氏体

铁素体:碳溶解于高温 δ-Fe 中的间隙固溶体,具有体心立方晶格,塑性好,表示为 δ。

铁素体:碳溶解于 α-Fe 中的间隙固溶体,具有体心立方晶格,塑性好,铁磁性,表示为 F 或 α。

奥氏体:碳溶解于 γ-Fe 中的间隙固溶体,具有面心立方晶格,塑性好,表示为 A 或 γ。

比较分析 F 和 A 的溶碳能力?

(3)渗碳体

渗碳体:铁与碳形成的间隙化合物,正交晶系,晶体结构复杂,一个渗碳体晶胞含有 12 个铁原子和 4 个碳原子,写成 Fe₃C,含碳量 6.69%。硬而脆,一定的铁磁性。

(4)石墨

石墨:100%的碳,具有六方晶格,硬度极低,塑性为零,表示为 G 或 C。

5.8.2 相图分析

1. 点:

14 个。熔点;纯铁的同素异构转变点;包晶点;共晶点;共析点;单相特殊成分点(单相固溶体的最大溶解度点)。

线:液相线;固相线;等温转变线;溶解度变化曲线;磁性转变线。

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。

2. Fe-Fe₃C 相图分析

3 个重要转变(3 相区)

$$\delta_{0.09} + \text{L}_{0.53} = \gamma_{0.17}$$

$$\text{L}_{4.3} = \gamma_{2.11} + \text{Fe}_3\text{C}$$

$$\gamma_{0.77} = (\alpha_{0.0218} + \text{Fe}_3\text{C})$$

5.8.3 铁碳合金分类

工业纯铁

碳钢

亚共析钢

共析钢

过共析钢

铸铁

亚共晶白口铸铁

共晶白口铸铁

过共晶白口铸铁

5.8.4 铁碳合金平衡结晶过程及其组织

(1) 工业纯铁($<0.0218\%$)

$w_c = 0.01\%$ 的工业纯铁结晶过程示意图

工业纯铁中三次渗碳体最大含量?

$$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}} \text{ 最大 } \% = (0.0218 - 0.001) / (6.69 - 0.001) \times 100\% = 0.3\%$$

工业纯铁退火组织 $\text{F} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$

(2) 共析钢(0.77%)

(3) 亚共析钢($0.0218 \sim 0.77$)

图 不同含碳量亚共析钢的室温显微组织 $500 \times$

相组成物与组织组成物含量的计算?

相组成物的相对量:

$$\alpha \% = (6.69 - 0.4) / (6.69 - 0.001) \times 100\% = 94\%$$

组织组成物的相对量:

$$\alpha_{\text{初}} \% = (0.77 - 0.40) / (0.77 - 0.0218) \times 100\% = 49.45\%$$

$$\text{P} \% = (0.40 - 0.0218) / (0.77 - 0.0218) \times 100\% = 50.55\%$$

(4) 过共析钢($0.77 \sim 2.11\%$)

T_{12} 钢退火组织 $\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 苦味酸钠水溶液腐蚀

T_{12} 钢球化退火组织 $\text{F} + \text{Fe}_3\text{C}$

过共析钢中二次渗碳体的最大含量计算?

$$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} \text{ 最大}\% = (2.11 - 0.77) / (6.69 - 0.77) \times 100\% = 22.6\%$$

(5) 共晶白口铁结晶过程(4.3%)

莱氏体: Ld

低温莱氏体: Ld'

(6) 亚共晶白口铁结晶过程

$(\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + \text{Ld})$

(7) 过共晶白口铁

5.8.5 含碳量对平衡组织和性能的影响

(1) 含碳量对平衡组织的影响

(2) 含碳量对铁碳合金力学性能的影响

强度、硬度升高, 塑韧性下降

(3) 对工艺性能的影响

适合锻造: $\text{C}\% < 2.11\%$, 可得到单相组织。

适合铸造: $\text{C}\% \sim 4.3\%$, 流动性好。

适合冷塑变: $\text{C}\% < 0.25\%$, 变形阻力小。

适合热处理: $0.0218 - 2.11$, 有固态相变。

第9讲 相图(四)

5.9 铸件组织与控制

一、铸件的宏观组织

激冷晶区的晶粒细小。

柱状晶区的晶粒垂直于型壁排列,且平行于热流方向。

内部等轴晶区的晶粒较为粗大。

图5-2 几种不同类型的铸件宏观组织示意图

(a)只有柱状晶 (b)表面细等轴晶加柱状晶

(c)三个晶区都有 (d)只有等轴晶

柱状晶的特点是各向异性,对于诸如磁性材料、发动机和螺旋桨叶片等这些强调单方向性能的情况,采用定向凝固获得全部柱状晶的零件反而更具优点。

如何在技术上有效地控制铸件的宏观组织十分重要。因此有必要学习各晶区组织的形成机理。

大多数工业应用情况下,希望铸件宏观组织获得各向同性的等轴细晶粒组织。为此,应创造条件抑制晶体的柱状长大,而促使内部等轴晶的形成和等轴晶细化。

就断裂而论,裂纹最易沿晶界扩展(特别是存在着溶质及杂质偏析时)。柱状晶相碰的地带溶质及杂质聚积严重,造成强度、塑性、韧性在柱状晶的横向方向大幅度下降,对热裂敏感,腐蚀介质中易成为集中的腐蚀通道。

二、铸件宏观组织的形成

1. 表面激冷区的形成

2. 柱状晶区的形成

3. 内部等轴晶的形成机理

(一)“成分过冷”理论

(二)激冷等轴晶型壁脱落与游离理论

(三)枝晶熔断及结晶雨理论

(1)“成分过冷”理论

(2)激冷等轴晶型壁脱落与游离理论

a) 晶体密度比熔体小的情况;

b) 晶体密度比熔体大的情况

图 5-6 晶体与型壁交会处产生“脖颈”促使晶体发生脱落而游离

图 5-7 游离晶体的生长、局部熔化与增殖

(3) 枝晶熔断及结晶雨理论

“枝晶熔断”理论:

“结晶雨”理论:

三、铸件宏观结晶组织的控制

思路: 晶区的形成和转变乃是过冷熔体独立生核的能力和各种形式晶粒游离、增殖或重熔的程度这两个基本条件综合作用的结果, 铸件中各晶区的相对大小和晶粒的粗细就是由这个结果所决定的。

凡能强化熔体独立生核, 促进晶粒游离, 以及有助于游离晶的残存与增殖的各种因素都将抑制柱状晶区的形成和发展, 从而扩大等轴晶区的范围, 并细化等轴晶组织。

1. 合理地控制浇注工艺和冷却条件

2. 孕育处理

3. 动力学细化

1. 合理的浇注工艺

浇注温度: 合理降低浇注温度是减少柱状晶、获得及细化等轴晶的有效措施。但过低的浇注温度将降低液态金属的流动性, 导致浇不足和冷隔等缺陷的产生。

浇注方式: 通过改变浇注方式强化对流对型壁激冷晶的冲刷作用, 能有效地促进细等轴晶的形成。但必须注意不要因此而引起大量气体和夹杂的卷入而导致铸件产生相应的缺陷。

铸型中间浇注 单孔上注 沿型壁六孔浇注

图 5-8 不同浇注方法引起不同的铸件凝固组织

冷却条件的控制

控制冷却条件的目的是形成宽的凝固区域和获得大的过冷, 从而促进熔体生核和晶粒游离。小的温度梯度 G_L 和高的冷却速度 R 可以满足以上要求。但就铸型的冷却能力而言, 除薄壁铸件外, 二者不可兼得。

对薄壁铸件, 可采用高蓄热、快热传导能力的铸型。

对厚壁铸件, 一般采用冷却能力小的铸型以确保等轴晶的形成, 再辅以其他晶粒细化措施以得到满意的效果。

悬浮浇注法可同时满足小的 G_L 与高的 R 的要求。

悬浮浇注法是在浇注过程中将一定量的固态金属颗粒加入到金属液中, 从而改变金属液凝固过程, 达到细化组织、减小偏析、减小铸造应力的目的的一种工艺方法。

悬浮浇注法的特点

1) 显著细化铸件组织, 提高力学性能, 改善铸件厚大断面力学性能均匀性;

2) 减小凝固收缩, 使冒口减小 15~35%;

- 3)减少缩松,提高铸件致密性;
- 4)减小铸造应力,减小铸件热裂倾向;
- 5)改善宏观偏析;
- 6)提高凝固速度,改善铸型受热状况;
- 7)可以实现浇注过程合金化。

技术原理:通过加入金属颗粒与金属液的物理化学、晶体学和热作用,强制金属液生核,并改变铸型中金属液的温度分布,从而改变金属凝固方式。

适用范围:各种铸钢件、铸铁件、及有色合金件。不需要特殊设备,仅要求简单辅助工装。

2. 孕育处理

孕育处理是浇注之前或浇注过程中向液态金属中添加少量物质以达到细化晶粒、改善宏观组织目的的一种工艺方法。

孕育(Inoculation)主要是影响生核过程和促进晶粒游离以细化晶粒;而变质(Modification)则是改变晶体的生长机理,从而影响晶体形貌。变质在改变共晶合金的非金属相的结晶形貌上有着重要的应用,而在等轴晶组织的获得和细化中采用的则是孕育方法。

孕育剂作用机理的两类观点

孕育剂含有直接作为非自发生核的物质

孕育剂能与液相中某些元素反应生成较稳定的化合物而产生非自发生核

在液相中造成很大的微区富集而迫使结晶相提前弥散析出而生核

通过在生长界面前沿的成分富集而使晶粒根部和树枝晶分枝根部产生缩颈,促进枝晶熔断和游离而细化晶粒。

3. 动力学细化

- (1)铸型振动
- (2)超声波振动
- (3)液相搅拌
- (4)流变铸造

5.10 铸件中的偏析

偏析——材料中成分偏离平衡状态的现象

1. 微观偏析:

短程偏析,晶粒内部或晶界等微区内成分不均匀现象,是不平衡凝固造成的。

(1)枝晶偏析

a. 机理

b. 影响因素

(2)晶界偏析

概念:

成因:

危害:

凝固时的冷却条件:

合金元素:

(3)微观偏析的消除措施

固相线下 100 ~ 200℃ 长时间扩散退火(均匀化)

热轧或热锻也可改善

2. 宏观偏析

宏观偏析为长程偏析,是发生于区域之间的成分差别(区域偏析)。

液态金属沿枝晶间的流动对宏观偏析的产生有着重要的影响。

正常偏析(正偏析)

反偏析(逆偏析)

比重偏析(重力偏析)

(1)正偏析

概念:铸件外层溶质(杂质)含量低,内部溶质含量高、集中的区域偏析为正常偏析。

机理:冷速较慢,低熔点组元充分向内部聚集。

危害:铸件性能不均匀;但可借此对金属提纯。

防止:扩散退火无效,提高冷速有效,如降低浇注温度、加速铸件凝固。

(2)反偏析

成分特点:外层溶质元素含量反而高于内层的含量。

形成特点:不常见,易发生于凝固温度区间宽、凝固收缩大、冷却缓慢、枝晶粗大、液体金属中含气量较高等情况下。

机理:由于铸件表层枝晶间以及内部的低熔点液体,在液体金属静压力和析出气体压力的作用下,通过树枝晶之间收缩产生的空隙渗出到表面,在表面形成的一种含有较多低熔点组元和杂质的偏析层。如 Cu - 10% Sn 合金铸件表面 Sn 含量有时可高达 20% - 25%。

(3)比重偏析

一种由于固相和液相之间的比重差别较大引起的上下成分不一致的现象。

a. 机理

合金凝固时有初生相(过共晶或亚共晶),且初生相和液相之间的比重差别较大(过共晶铸铁石墨上浮)。

个别合金液相比重不同导致分层,凝固后比重偏析(Cu - Pb 合金上部富 Cu)。

b. 防止快速凝固

在合金中加入第三种能形成熔点较高、比重与液相接近的化合物相,在凝固过程中首先从液相中析出,形成树枝状骨架,阻止偏析相的沉浮。

如在 Pb - 17% Sn 合金中加入 1.5% Cu,可形成 CuPb 骨架,起到减轻或消除比重偏析的作用。

(4)宏观偏析的消除

扩散退火无效

改善加工工艺

第 10 讲 三元相图

本讲的内容：

- 6.1 相图基本知识
- 6.2 三元匀晶相图
- 6.3 三元共晶相图
- 6.4 三元相图总结

二元相图与三元相图的关系：

6.1 相图基本知识

1. 三元相图的主要特点

- (1) 是立体图形, 主要由曲面构成;
- (2) 可发生四相平衡转变;
- (3) 一、二、三相区为一空间。

2. 成分表示法—成分三角形(等边、等腰、直角三角形)

- (1) 已知点确定成分;
- (2) 已知成分确定点。

1. 等边三角形

以三个纯组元 A、B、C 作为顶点(顺时针), 构成等边三角形;

AB、BC、CA 三边构成三个二元系合金, 对应的成分坐标依次为 $W_B\%$ 、 $W_C\%$ 、 $W_A\%$ (顺时针)。

(1) 浓度的确定

- 1) 过 O 作 A 角对边的平行线
- 2) 求平行线与 A 的成分坐标(A%)的截距得组元 A 的含量
- 3) 同理求组元 B、C 的含量

确定 O 点的成分

例 1: 确定合金 I、II、III、IV 的成分

I 点:

$$A\% = 60\%$$

$$B\% = 30\%$$

$$C\% = 10\%$$

例 2: 标出 50% A + 20% B + 30% C 的合金

3. 成分三角形中特殊的点和线

(1) 三个顶点: 代表三个纯组元;

(2) 三个边上的点: 二元系合金的成分点;

(3) 平行于某条边的直线: 其上合金所含由此边对应顶点所代表的组元的含量一定。

(4) 通过某一顶点的直线: 其上合金所含由另两个顶点所代表的两组元的比值恒定。

1) 与某一边平行的直线

2) 过某一顶点的直线

过一顶点的直线上的成分特点: 含另两个顶点组元的比值恒定。

4. 四相平衡转变的类型

(1) 共晶转变: $L_0 \xrightarrow{T} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$;

(2) 包晶转变: $L_0 + \alpha_a \xrightarrow{T} \beta_b + \gamma_c$;

(3) 包共晶转变: $L_0 + \alpha_a \xrightarrow{T} \beta_b + \gamma_c$; 还有偏共晶、共析、包析、包共析转变等。

5. 共线法则与杠杆定律

(1) 共线法则: 在一定温度下, 三元合金两相平衡时, 合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的同一条直线上。

(由相率可知, 此时系统有一个自由度, 表示一个相的成分可以独立改变, 另一相的成分随之改变。)

(2) 杠杆定律: 用法与二元相同。

—— 适用于两相平衡

两条推论

(1) 给定合金在一定温度下处于两相平衡时, 若其中一个相的成分给定, 另一个相的成分点必然位于已知成分点连线的延长线上。

(2) 若两个平衡相的成分点已知, 合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

6. 重心法则

在一定温度下, 三元合金三相平衡时, 合金的成分点为三个平衡相的成分点组成的三角形的质量重心。(由相率可知, 此时系统有一个自由度, 温度一定时, 三个平衡相的成分是确定的。)

平衡相含量的计算: 所计算相的成分点、合金成分点和二者连线的延长线与对边的交点组成一个杠杆。合金成分点为支点。计算方法同杠杆定律。

6.2 三元匀晶相图

—— 匀晶转变:

由液相直接结晶出单相固溶体的转变(相变)

—— 形成匀晶相图的条件

组元在液相、固相均可完全互溶

(组元晶体结构相同、原子尺寸、电负性相似)

1. 三元匀晶相图形貌分析

(1) 点: a, b, c 三个纯组元的熔点; $T_c > T_a > T_b$

(2) 面

液相面 ($T > T_c$)

上凸的曲面, 由液相线演化而来, 其上为液相, 是液相区与双相区的分界面。 ($T_b < T_a < T_c$)

固相面 ($T < T_b$)

下凹的曲面, 由固相线演化而来, 其下为固相, 是双相区与固相区的分界面。 ($T_b < T_a < T_c$)

(3) 区

单相区: $T > T_c$ 时: 液溶体 L

$T < T_b$ 时: 固溶体 α

双相区: $T_b < T < T_c$: $L + \alpha$

($T_b < T_a < T_c$)

2. 三元匀晶合金的结晶过程

(1) 三元匀晶合金结晶相变及冷却曲线

($T_b < T_a < T_c$)

(2) 三元匀晶合金结晶过程平衡相的成分变化规律

立体图中, 结晶过程中液、固成分变化

投影图中, 液、固相成分的变化呈蝴蝶形的双弯线

3. 垂直截面图、等温截面图

(1) 垂直(变温)截面图

类型一: 沿过某一组元顶点的成分特性线做垂直截面获得。

($T_b < T_a < T_c$)

类型二: 沿平行一边的成分特性线做垂直截面获得

液、固相线不一定相交; 成分轴的两端也不一定是纯组元; 液、固相线不是成分变化线, 不能运用杠杆定律。

利用垂直截面图, 可直观分析成分特性线上任一三元合金的结晶过程。

(2) 水平(等温)截面图

利用水平截面图, 可以分析某一温度不同成分三元合金的相状态;

根据直线法则, 可以确定两平衡相的成分及其相对量;

根据杠杆定律, 可以确定两平衡相的成分及其相对量。

6.3 三元共晶相图

两相共晶转变——液相同时结晶出两个固相。

$C=2, P=3, f=0$ 。恒温结晶, 3 相成分固定。

$C=3, P=3, f=1$ 。变温结晶, 3 相成分变化。

三相共晶转变——液相同时结晶出三个固相。

$C=3, P=4, f=0$ 。恒温结晶, 4 相成分固定。

二元共晶相图的两种基本类型:

二组元在液态无限互溶, 在固态相互不溶解。

二组元在液态无限互溶, 在固态相互有限溶解。

三元共晶相图的两种基本类型:

三组元在液态无限互溶, 在固态相互不溶解。

三组元在液态无限互溶, 在固态相互有限溶解。

一、三组元在固态互不相溶的三元共晶相图

(1) 立体相图分析

点: 熔点(T_c, T_b, T_a); 二相共晶点(E_1, E_2, E_3); 三相共晶点(E)。

E_1E

E_1E, A_3A_1, B_3B_1 分别代表了 3 个平衡相的成分随温度的变化规律, 因此称为“单变量线”。

$E < E_2 < E_3 < E_1 < T_c < T_b < T_a$)

面: 3 个液相面: $T_A E_1 E E_3 T_A$ (析出 A), $T_B E_2 E E_1 T_B$ (析出 B), $T_C E_3 E E_2 T_C$ (析出 C)

1 个固相面: 三相共晶平面 $A_1 B_1 C_1$

6 个两相共晶曲面:

$A_1 A_3 E_1 E A_1, B_1 B_3 E_1 E B_1,$

$B_1 B_2 E_2 E B_1, C_1 C_2 E_2 E C_1$

$C_1 C_3 E_3 E C_1, A_1 A_2 E_3 E A_1$

(2) 垂直截面分析——形态特征

1) 垂直截面与三相共晶面的交线为一水平线;

2) 通过一顶点 A 所取的垂直截面与两相共晶线的交线也为一水平线;

3) 平行于 B 角对边所取的垂直截面与两相共晶线相交于一点, 垂直截面图中, 两相共晶转变区为尖角向上的曲边三角形, 且上方的尖角与反应相相接。

(3) 投影图分析

利用投影图分析 O 点合金的凝固过程, 确定室温组织。

温度 T_3 : L A 开始 (液相成分沿 AO 连线箭头方向变化)

温度 T_5 (即液相成分与两相共晶线成分线相交于 q): L (A + C)_{共晶} (此时系统处于三相平衡, 自由度为 1, 故温度继续下降, 液相成分沿两相共晶沟线 e3E 变化, 在变温中发生两相共晶反应)

d 点为 q 点切线与 AC 边的交点, 即两相共晶转变开始形成的 (A + C)_{共晶} 的成分点。

T_E 点 (液相成分到达 E): L (A + B + C)

$T < T_E$: 不发生相变

室温组织: A + (A + C) + (A + B + C)

计算室温组织组成物的相对量。(杠杆定律与重心法则)

$$W_{A \text{ 初晶}} = Oq/Aq$$

$$W_{(A+B) \text{ 共晶}} = Eq/Ef \cdot AO/Aq$$

$$W_{(A+B+C) \text{ 共晶}} = qf/Ef \cdot AO/Aq$$

f 点为 E 点切线与 AC 边的交点,即两相共晶转变最后形成的 $(A+C)_{\text{共晶}}$ 的成分点。

6.4 三元相图总结

组元在固态有限溶解的共晶相图

2. 三相平衡

立体图:三棱柱,棱边是三个平衡相单变量线。

等温图:直边三角形,顶点是平衡相成分点。

垂直截面:曲边三角形,顶点不代表成分。

3. 四相平衡

(1) 立体图中的四相平衡

共晶转变

类型:包共晶转变

包晶转变

相区邻接(四相平衡面)

与 6 个两相区线接触;

与 4 个单相区点接触;

与 4 个三相区面接触。

(2) 变温截面中的四相平衡

四相平衡区:上下都有三相区邻接。

条件:邻接三相区达 4 时;

判断转变类型

类型:共晶、包共晶、包晶。

(3) 投影图中的四相平衡

根据 12 根单变量判断;

根据液相单变量判断。

三元相图分析要点

一、相区接触法则

相邻相区的相数差 1(各种截面图适用)

相邻相区的接触(点、线、面) $n = C - \Delta P$

四相区与其它相区的接触:

四相区与单相区的接触:(四个)点接触,四个平衡相的成分点。

四相区与两相区的接触:四个平衡相,两两相接可连接六根共轭连线,每根连线表示对应的两相区在四相平衡温度时与四相平面的接触线。所以四相平衡平面可与六个两相区相衔接。

四相区与三相区的接触:共轭三角形面接触。

接触方式有三类:

二、相区形状

对于垂直截面图:四相区为水平线,其余形状不规则

对于水平截面图或水平投影图:

单相区:形状不规则。

双相区:四边形,其中的两条边是一对共轭曲线,与三相区衔接的边是直线。

三相区:共轭三角形,顶点衔接单相区。

四相区:四相平衡平面。多个共轭三角形共存。

三、相转变分析

垂直截面图:根据形状判断(下图);根据相邻相区相的变化和各相的成分变化进行推断。

液相面投影图:根据液相面的形状判断初生相的析出;根据降温时液相单变量线的交汇点箭头方向,确定四相平衡相变(三相共晶、三相包共晶、三相双包晶)。

第 11 讲 塑性变形(一)

本讲的内容:

7.1 基本知识

7.2 单晶体的塑性变形

7.1 基本知识

一、固体材料在外力作用下的响应

1. 拉伸曲线(Tension Curve)

A:脆性材料 brittle materials

B:有色金属或合金 nonferrous metals & alloys

C:钢铁及所有 BCC 结构的金属 Ferrous metals

D:弹性体或高分子 Elastomers

以 C 类为例,弹性变形 - 塑性变形 - 断裂

2. 弹性变形过程(Elastic Deformation)

定义:可恢复的变形 reversible,通常应变很小($\varepsilon < 1\%$)

特性:服从虎克定律(Hook law):

E 和 G 它反映材料对弹性变形的抗力,代表材料的“刚度”。

实质:晶格发生了伸长(缩短)或歪扭。原子的相邻关系还未发生改变。

3. 塑性变形过程——屈服

(1)屈服:材料开始发生塑性变形。

(2)屈服现象:即使外力不再增加,试样也会继续变形,这种变形属于塑性变形,在拉伸曲线上会出现锯齿状的平台。这是部分材料所具有的特征。

(3)屈服强度:表示材料对开始发生微量塑性变形的抗力,也称为屈服极限,用 σ_s 表示。对具有屈服现象的材料用屈服现象发生时对应的应力表示;对屈服现象不明显的材料,则以所产生的塑性应变 $\varepsilon = 0.2\%$ 时的应力值表示。

4. 塑性变形(Plastic Deformation)

定义:永久变形

特性:是指材料能发生塑性变形的量或能力。

延伸率($\delta\%$): $\Delta l/l$

断面收缩率($\psi\%$): $\Delta A/A$

实质:材料内部原子相邻关系已经发生改变,故外力去除后,原子回到另一平衡位置。

5. 塑性变形过程—均匀变形—应变硬化(strain hardening)

(1)均匀变形:在屈服后的变形阶段,试样整体进行均匀的塑性变形。如果不再增加外力,材料的变形将不能继续下去。

(2)原因:维持材料均匀变形的原因是材料发生了加工硬化。已经发生变形处的强度提高,进一步变形困难,即变形要在更大的应力作用下才能进行。下一步的变形发生在未变形或变形相对较小的位置,达到同样变形后,在更大的应力作用下发生变形。

6. 塑性变形过程——颈缩

(1)颈缩:试样将开始发生不均匀的塑性变形,产生了颈缩,即塑性变形集中在一局部区域进行。

(2)特点:颈缩发生后,宏观表现为外力在下降,工程应力在减小,但颈缩区的材料承受的真实应力依然在上升。

(3)极限强度:材料开始发生颈缩时对应的工程应力 σ_b ,这时试样出现失稳,颈缩真实应力依然在上升,但能承受的总外力在下降。

7. 断裂

(1)断裂:变形量大至K点,试样发生断裂。

(2)实质:断裂的实质原子间承受的力超出最大吸引力,原子间的结合破坏而分离。

(3)韧性断裂:在断裂前有明显塑性变形后发生的断裂叫“韧性断裂”。在晶体构成的材料中,内部的晶粒都被拉长成为细条状,断口呈纤维状,灰暗无光。

(4)脆性断裂:断裂前因并未经过明显塑性变形,故其断口常具有闪烁的光泽,这种断裂叫“脆性断裂”。脆性断裂可沿晶界发生,称为“晶间断裂”,断口凹凸不平;脆性断裂也可穿过各个晶粒发生,称为“穿间断裂”,断口比较平坦。

变形可逆:应力应变呈线性关系

弹性模量:原子间结合力的反映和度量。

晶体的弹性与材料的微观组织(或结构)关系不大,而塑性(和强度)则对微观组织(结构)十分敏感。

二、研究晶体塑性变形的途径和方法

1. 宏观途径(力学、机械学的任务)

运用弹、塑性理论和断裂力学理论,建立应力—应变关系和断裂准则(本构方程)。

2. 微观途径

微观模型、机理、显微结构与力学性能的关系。

塑性变形的形式

材料在外力作用下发生塑性变形,依材料的性质、外界环境和受力方式不同,进行塑性变形的形式也不相同,通常发生塑性变形的形式有:滑移、孪生、蠕变、流动。

其中滑移是晶体材料塑性变形的的基本方式。而非晶体材料原子为无规则堆积,像液体一样只能以流动方式来进行,衡量变形的难易程度的参数为粘度。

7.2 单晶体的塑性变形

从微观上看,单晶体的塑性变形基本方式有:

滑移 slip

孪生 twinning

二者都是晶体在外力(剪应力)作用下,一部分相对于另一部分沿着特定的晶面和晶向发生平移。

问题 1:从宏观上看,材料的塑性变形方式有哪些?

一、滑移变形(Slip deformation)

(一)滑移的概念与本质

1. 概念:

在剪切应力作用下,晶体两部分沿着特定的晶面和晶向发生相对滑动,滑移后晶体各部分的相对取向不改变,即不在晶体内部引起位向差。这些特定的晶面称为滑移面,特定的晶向称为滑移方向。

在切应力的作用下,先使晶格发生弹性外扭,进一步将使晶格发生滑移。外力去除后,由于原子到了一新的平衡位置,晶体不能恢复到原来的形状,而保留永久的变形。大量晶面的滑移将得到宏观变形效果,在晶体的表面将出现滑移产生的台阶。

作用在晶格上的正应力只能使晶格的距离加大,不能使原子从一个平衡位置移动到另一平衡位置,不能产生塑性变形;正应力达到破坏原子间的吸引力,晶格分离,材料则出现断裂。

材料在正应力作用下,在应力方向虽然不能发生塑性变形,但应力的分解在另一方向就有切应力,可使晶格沿另外的方向上发生滑移。

2. 滑移的实质——位错的运动

(二)滑移系(Slip system)

S. S. 一个滑移面和该面上一个滑移方向的组合。

S. S. 取决于晶体结构,但也和温度、合金元素等有关。

S. S. 数:滑移面数 \times 每个面上所具有的滑移方向的个数。

$(hkl)[uvw], \{hkl\} \langle uvw \rangle$

S. S. 表示:晶体滑移在密排面之间,沿密排方向进行。

1. FCC 晶体的滑移系统(室温下)

FCC 晶体的 S. S. : $\{111\} \langle 110 \rangle$

一共 12 个 S. S.

但并非一个(111)与任一个[110]方向均可构成一个 S. S.

2. HCP 晶体的滑移系统(室温下)

HCP 晶体的 S. S. : $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$

c/a 较大,因为密排面间距大,易滑移

但对 c/a 较小的晶体:

因为 $\{0001\}$ 与 $\{10\bar{1}0\}$ 面原子密度差不多。

3. BCC 晶体的滑移系统(室温下)

BCC 晶体的 S. S. : $\{110\} \langle 111 \rangle$

$\{112\} \langle 111 \rangle$ 、 $\{123\} \langle 111 \rangle$

滑移面不一定是密排面,但原子密度相对还是较高的。

典型晶格的滑移系

(三) Schmid 定律

分切应力: Shear stress, τ

作用在滑移面上,沿着滑移方向的剪应力

σ_0 - 拉应力 tensile stress; m - orientation factor

单晶试棒的拉伸试验结果:

取向(m 值)不同,但开始滑移时的分切应力都相同。

即发生滑移的初始条件:

即: $\tau = \tau_c$ 时,才能发生滑移。

τ_c - 临界分切应力: 当外力在某个滑移面的滑移方向上的分切应力达到某一临界值时,这个滑移系开始出现滑移,材料开始发生塑性变形,这个切应力值叫临界分切应力。

讨论:

Schmid 定律讨论的是滑移开始的条件。

τ_c 是材料常数,与外加应力或晶体的取向无关。

单晶体的屈服极限表现为各向异性

软取向—— m 值大的取向 $\varphi, \lambda = 45^\circ$ 时, σ_s 最小,极易滑移。

硬取向—— m 值小的取向 φ 或 $\lambda = 90^\circ$ 时, $\sigma_s = \infty$, 不能滑移。

2. Schmid 定律的应用

首开滑移系: 在某一外力作用下,取向因子最大的滑移系将有最大的分切应力,外力加大,它将首先达到临界分切应力,开始发生滑移,所以把取向因子最大的滑移系称为这个外力下的首开滑移系。

等效滑移系: 在某一外力作用下,取向因子相同的滑移系将有相同分切应力,外力加大,它将同时达到临界分切应力,开始发生滑移,所以把取向因子相同滑移系称为这个外力下的等效滑移系。

(四) 滑移方式

1. 单滑移:

多组滑移系统中,只有一个滑移系处于最有利位置(m 值大),分切应力达到临界值分切应力,便进行滑移,即单滑移。

2. 双滑移:

多组滑移系统中,有两个滑移系同时处于最有利位置(m 值大),同时或交替发生滑移,即双滑移。

3. 多滑移:

多组滑移系统中,有多个滑移系同时处于最有利位置(m 值大),同时或交替发生滑移,即多滑移。

4. 交滑移:

交滑移是因为一个滑移系统受到阻碍,而转到另一个滑移系统中滑移,两个滑移系统具有相同的滑移方向。

交滑移:螺位错从一个滑移面转移到与之相交的另一滑移面的过程,即晶体在两个或多个不同滑移面上沿同一滑移方向进行的滑移。

双交滑移:交滑移后的螺位错再转回到原滑移面的过程。

(五) 滑移过程中晶体的转动(Rotation of crystal during slip)

当单晶试样在进行力学试验(拉伸或压缩)时,因为试验机夹头对样品的约束,样品的轴向必须保持一条直线上,所以样品在发生滑移的同时,要发生转动。

拉伸试验:(tensile)

拉伸时轴向要求不能变,滑移方向朝拉伸轴方向转动。

1. 转动的原因

当外力作用于单晶体试样上时,它在某些相邻层晶面上所分解的切应力使晶体发生滑移,而正应力和垂直滑移方向的另一分切应力因滑移错开组成一力偶,使晶体在滑移的同时向外力方向发生转动。转动的趋势为滑移面趋于平行拉力方向,滑移方向也趋于平行拉力方向。

2. 转动的规律

拉伸时轴向要求不能变,滑移面趋于平行拉伸轴方向,滑移方向也趋于拉伸轴方向。

压缩时端面不能变,滑移面朝压缩面(端面)转动。

3. 转动的后果

(1) 滑移过程中试样变形抗力的变化

滑移 \Rightarrow 晶体位向变化 \Rightarrow 变形抗力变化

几何硬化(Geometrical hardening)

滑移 $\Rightarrow m \downarrow \Rightarrow$ 变形抗力 \uparrow

几何软化(Geometrical softening)

滑移 $\Rightarrow m \uparrow \Rightarrow$ 变形抗力 \downarrow

(2) 滑移过程中试样的滑移模式的变化

滑移 \Rightarrow 晶体位向变化 \Rightarrow 滑移模式转变

单滑移 \Rightarrow 双滑移 \Rightarrow 最终达到稳定取向

(六) 滑移变形的表面形貌(Surface morphology)

1. 滑移线(slip line)

由滑移引起的表面台阶,是滑移面与样品表面的交线。

2. 滑移带(slip bands)

滑移带 由许多相邻的滑移线组成滑移带。

滑移线 滑移带之间的台阶较大。

图 滑移带与滑移线的结构示意图

(图见视频)

可以看出,晶体的滑移不是均匀分布的,即集中在某些晶面上,可连续滑动很长距离。

(7)滑移变形的特点

1. 滑移只能在切应力的作用下发生。
2. 滑移常沿晶体中原子密度最大的晶面和晶向发生。

这是因为只有在最密晶面之间的面间距最大,原子面之间的结合力最弱,沿最密晶向滑移的步长最小,因此这种滑移所需要的外加切应力最小。

3. 滑移时晶体的一部分相对于另一部分沿滑移方向的距离为原子间距的整数倍,滑移的结果会在晶体的表面上造成台阶。

4. 滑移的同时必然伴随有晶体的转动。
5. 滑移变形在晶体表面形成的滑移线。

二、孪生变形(twinning deformation)

1. 概念:

在切应力作用下,晶体的一部分相对于另一部分沿一定的晶面和晶向发生均匀切变,已变形的晶体部分与未变形的晶体部分构成镜面对称,形成孪晶。每层晶面的移动距离与该面距孪晶面的距离成正比,即相邻晶面的相对位移量相等。

孪生系(Twinning system, T. S.) : $(hkl)[uvw], \{hkl\} \langle uvw \rangle$

讨论

- (1) 孪生并不改变晶体的结构——孪晶与基体具有相同的结构
- (2) 孪生改变了位向——孪晶与基体之间有一个确定的位向差
- (3) 平行于孪生面的同一层原子的位移都相同,正比于该层到孪生面的距离。

(4) 相邻的两层间原子的相对位移为: $\frac{1}{6}[\bar{1}1\bar{2}]$

2. 表面形貌

孪晶台阶之间的距离恰好是孪生面的晶面距($\sim 0.1\text{nm}$),台阶高度都相等。

孪晶区表面出现浮突,变形前的直线在变形后变为折线。

孪晶在显微镜下呈带状或透镜状,浮突磨去后腐蚀仍能观察到。

三、滑移和孪生的比较

1. 相同方面

- 1) 宏观上,二者都是晶体在剪应力作用下的剪切变形
- 2) 微观上,二者都是塑性变形的最基本方式
- 3) 二者都是晶体在特定的晶面上,沿着特定的晶向进行平移

4) 二者都不改变晶体的结构

5) 从变形机制上看,二者都是位错运动的结果

2. 不同方面

1) 滑移不改变晶体的位向(不导致位向差),而孪生改变了晶体的位向,并且基体和孪晶部分呈晶面对称关系,有一个固定的位向差。

2) 原子的运动

在孪生时,原子运动距离小于孪生方向上的原子间距;在滑移时,原子运动距离是滑移方向上的原子间距的整数倍。

从微观上看,孪生是微观均匀变形(在原子尺度上)滑移是微观不均匀变形,但从宏观上看,二者都是均匀变形。

孪生往往是突然发生的,而滑移则比较平缓。

3) 滑移有确定的临界分切应力 τ_c ,而孪生没有。但一般来说,孪生需要的分切应力要更大。

4) 形貌(morphology)

孪晶线往往比较粗,滑移线比较细,但滑移带通常也比较粗(平行的)

区分滑移带和孪晶带的方法:

①将样品表面抛光,则在显微镜下看到的图象都是平的,没有区别。

②选用适当的腐蚀剂腐蚀表面,孪晶带可看到形貌(因为有位向差,衬度不同),而滑移则看不到痕迹(无位向差)。

5) 变形的条件

高对称晶体结构、高温、低应变速率的条件下,有利于滑移。

低对称晶体结构、低温、高应变速率的条件下,有利于孪生。

孪生变形与滑移变形异同点总结

四、单晶体的应变硬化(或加工硬化)

1. 定义

应变硬化(strain hardening)和加工硬化(work hardening)是一回事,但与合金硬化不同,也即前文中所述的几何硬化。

硬化 τ_h :为流变应力 τ (flow stress)和临界分切应力 τ_c 的差值,即 $\tau_h = \tau - \tau_c$ 。

硬化率或硬化系数(hardening rate or coefficient of hardening) $d\tau/d\gamma$ 。

2. 单晶体的硬化曲线

($\tau-\gamma$ 曲线)

第 12 讲 塑性变形(二)

7.3.1 多晶体基本特征

一、单晶和多晶 (Single crystal and polycrystal)

1. 定义:

单晶——晶体中的取向(晶向和晶面)在各处是一致的。

多晶——晶体中的取向(晶向和晶面)在各处是混乱分布的。

2. 多晶体是有很多的小晶体或晶粒组成的

小晶体(crystallites)或晶粒(grains)晶界(grain boundary)。

晶界处原子排列的周期性被破坏,能量高——显微镜观察晶界、晶粒的原理。

3. 单晶体是各向异性(anisotropic),

多晶体是伪各向同性的(pseudoisotropic)。

严格地讲,只有非晶态材料才是真正的各向同性(isotropic)。

二、晶界 (Grain boundary, G. B.)

1. 什么是晶界?

2. 晶界与晶粒的相对强度

3. 晶界在多晶体塑性变形中的作用

1) 协调作用 coordinate deformation

2) 阻碍作用 impede slip

3) 促进作用 Induce deformation

4) 起裂作用 Induce cracking

三、多晶体塑性变形的特点

1. 多方式

2. 多滑移

3. 不均匀性(inhomogeneity)

4. 其它

产生内应力(internal stress)

加工硬化(work hardening)

形成纤维组织(fibrous structure)

择优取向 preferred orientation(织构 texture)

7.3.2 晶粒度、内应力

一、晶粒度对力学性能的影响(Effect of grain size on mechanical properties of polycrystals)

Hall-Petch 公式:

解释:晶粒度主要影响了晶界的数量和体积,晶界效应。

σ_0 和 k 皆为常数

晶粒越细,强度越高 ——(细晶强化)

原因:晶粒越细,晶界越多,位错运动的阻力越大。

晶粒越细,塑性提高

原因:晶粒越多,变形均匀性提高,应力集中导致的开裂机会减少,可承受更大的变形量,表现出高塑性;细晶粒材料中,应力集中小,裂纹不易萌生;晶界多,裂纹不易传播,在断裂过程中可吸收较多能量,表现出高韧性。

二、内应力(Internal Stress)

1. 定义:

材料在卸载后仍然保持在材料内部的应力,也称残余应力(residual stress)。

2. 成因

3. 分类

4. 例子——宏观内应力

例:金属圆棒的弯曲试验

宏观内应力:

轧制:Roll compaction

轧材表面层形变(延伸)量大于内部时,表面残留压应力,内部残留拉应力。

挤制:Extrusion

金属丝在挤制(拔丝)时,外圆形变量小于心部,外圆残留张应力,内部残留压应力。

弯曲:Bending

金属弯曲后,在伸长的一侧残留压应力,在压缩侧残留拉应力。

总之,形变量较小(或受压)的部分,最终受残留张应力;形变量较大(或受拉)的部分,最终受残留压应力。

4. 例子——微观内应力

例:陶瓷材料中含有不同膨胀系数的第二相夹杂体

陶瓷材料在烧结后冷却到室温的过程中,因 A、B 相的热膨胀系数不同,在材料内部将要产生内应力(残余热应力)。

如果 $\alpha_B > \alpha_A$

则在冷却过程中,颗粒 B 受径向拉应力,而基体 A 则受压应力。这种情况有利于材料强度的提高。

如果 $\alpha_B < \alpha_A$

则在冷却过程中,颗粒 B 受径向压应力,而基体 A 则受拉应力。这种情况不利于材料强度的提高。

5. 内应力的作用

(1) 不利的一面

(2) 有利的一面

7.3.3 择优取向(或织构)

一、现象

如果材料中大部分(或全部)的晶粒的一些特定的晶向 $\langle uvw \rangle$ 或晶面 $\{hkl\}$ 平行于某些参考方向或参考面,那么这种材料就具有择优取向(preferred orientation)或织构(texture)。

线材的冷拔(或冷拉)过程也会产生择优取向或织构。

多晶体某一晶向在空间择优取向,而其它的晶向可以是任意的。

二、分类

1. 根据晶体学特性
2. 根据择优晶面 $\{hkl\}$ 或晶向 $\langle uvw \rangle$ 的个数
3. 按照零件的外形
4. 按照加工方法、织构形成的原因

三、表征和描述 Characterization and description

本质上就是描述内部因素与外部因素的关系

理想的取向,可用晶面(向)指数表示

四、织构的成因

1. 滑移
2. 滑移 + 孪生

五、织构的后果

伪各向同性 → 各向异性、不均匀性

1. 不利方面

(1) 脆性 Brittleness

(2) 制耳 Earing

(3) 热循环或辐照生长

2. 有利方面

变压器用的硅钢片

硅钢片: Fe-3% Si sheet——变压器 transformer。

变压器的磁损很大, 电能损失多。

起初主要考提高 Fe 的纯度来提高磁化率, 但很有限后来发现, 有织构时, 能大大提高磁化率。Fe-3% Si 钢片在 $\langle 100 \rangle$ 方向上磁化率最大。

7.3.4 合金的塑性变形

一、固溶体的塑性变形特点

1. 固溶强化

(1) 固溶强化: 固溶体材料随溶质含量提高其强度、硬度提高而塑性、韧性下降的现象。

溶质原子的浓度越高, 强化作用越大, 但不保持正比, 低浓度时的强化作用更为显著。

溶质原子与基体(溶剂)原子的尺寸相差越大, 强化作用也越大。

形成间隙固溶体的合金元素一般要比形成置换间隙固溶体的合金元素的强化效果好。

溶质原子与基体原子的价电子数相差约大, 则固溶强化作用越强。

(2) 强化机制

固溶强化的主要原因是: 溶质原子与位错的弹性交互作用, 阻碍了位错的运动。由于溶质原子的溶入造成了点阵畸变, 其应力场将与位错的应力场发生弹性交互作用, 置换固溶体中比溶剂原子大的溶质原子往往扩散到刃型位错下方受拉应力的部位, 而比溶剂原子小的溶质原子, 则扩散到位错线上方受压应力的部位; 在间隙固溶体中溶质原子则总是扩散到刃型位错下方受拉应力的部位, 也就是说, 溶质原子与位错弹性交互作用的结果, 使溶质原子趋于聚集在位错的周围, 好象形成了一个溶质原子的“气团”, 称为柯氏气团。

柯氏气团的形成, 减小了点阵畸变, 降低了体系的畸变能, 使其处于更稳定的状态。显然, 柯氏气团对位错有“钉扎”作用, 为使位错挣脱“气团”而运动就必须施加更大的外力, 因此固溶体合金的塑性变形抗力要比纯金属大。

(3) 屈服和应变时效

已屈服的试样, 卸载后立即加载不出现屈服现象。(由于位错已挣脱出“气团”的“钉扎”)

卸载后, 若放置一段时间或稍经加热(时效处理)后, 再进行加载时, 由于溶质原子已经通过扩散而重新聚集到位错周围形成了气团, 故屈服现象又重复出现, 且提高了屈服应力。这种现象称为应变时效。

(4) 固溶强化的影响因素

溶质原子含量越多,强化效果越好;

溶剂与溶质原子半径差越大,强化效果越好;

价电子数差越大,强化效果越好;

间隙式溶质原子的强化效果高于置换式溶质原子。

二、多相合金的塑性变形特点

软基体 + 硬而脆的第二相

1. 第二相网状分布于塑性相的晶界(二次渗碳体)上

因塑性相的晶粒被脆性相所包围分割,从而使其变形能力无从发挥,晶界区域的应力集中,也难以松弛,合金的塑性将大大下降。经很少量变形后,即在脆性相网络处产生断裂,这时脆性相的数量越多,网越连续,合金的塑性越差。强度也随之下降。

2. 两相呈层片状分布(珠光体)

这种分布不致使钢脆化,而且由于塑性基体的变形受到阻碍,位错的移动被限制在第二相片层之间的很短距离之中,增加了继续变形的阻力,故提高了强度。珠光体越细,片层间距越小,其强度越高。

3. 第二相呈颗粒状分布

球状第二相颗粒对塑性基体的变形阻碍作用大大降低,故强度降低,塑性、韧性显著提高。

4. 第二相呈细小弥散的微粒分布在基体上,可显著提高合金的强度。(过饱和时效析出沉淀物)。

弥散强化:位错绕过第二相粒子(粒子、位错环阻碍位错运动)。

沉淀强化:若第二相粒子可变形,则位错切过第二相粒子。(表面能、错排能、粒子阻碍位错运动)

7.3.5 塑性变形对材料组织和性能的影响

一、对组织结构的影响

2. 形成变形组织

(1) 形变组织:多晶体材料由塑性变形导致的各晶粒择优取向的组织。

(2) 常见类型

丝织构:某一晶向趋于与拔丝方向平行。(拉拔时形成)

板织构:某晶面趋于平行于轧制面,某晶向趋于平行于主变形方向。(轧制时形)

(3) 对性能的影响(各向异性)

力学性能:利:深冲板材变形控制;弊:制耳。

物理性能:硅钢片 <100> 织构可减少铁损。

3. 形成位错胞

变形量增大——位错缠结——位错胞(大量位错缠结在胞壁,胞内位错密度低。)

二、对性能的影响

1. 对力学性能的影响

(1) 加工硬化(形变强化、冷作强化): 随变形量的增加, 材料的强度、硬度升高而塑韧性下降的现象。

(2) 利弊

强化金属的重要途径;

提高材料使用安全性;

材料加工成型的保证。

变形阻力提高,

动力消耗增大;

脆断危险性提高。

2. 对物理、化学性能的影响

导电率、导磁率下降, 比重、热导率下降; 结构缺陷增多, 扩散加快; 化学活性提高, 腐蚀加快。

三、残余应力(约占变形功的 10%)

1. 分类

第一类残余应力(σ_I): 宏观内应力, 由整个物体变形不均匀引起。

第二类残余应力(σ_{II}): 微观内应力, 由晶粒变形不均匀引起。

第三类残余应力(σ_{III}): 点阵畸变, 由位错、空位等引起。80 – 90%。

2. 利弊

利: 预应力处理, 如汽车板簧的生产。

弊: 引起变形、开裂, 如黄铜弹壳的腐蚀开裂。

3. 消除

去应力退火。

本章小结

一、单晶体的滑移

滑移; 滑移系统; Schmid 定律; 如何确定滑移时启动的滑移系统

滑移时转动: 原因、规律、后果

单晶体的硬化曲线

双滑移和交滑移的区别

二、孪生

概念; 孪生系; 原子排列的特点

三、滑移和孪生的比较

相同方面

不同方面

四、多晶体的塑性变形的特点

晶界;晶界的特点;作用

多晶体塑性变形的特点

晶粒度对力学性能的影响——Hall - Petch 公式

内应力:概念;成因;分类;作用

加工硬化:概念;原因;影响因素;作用

织构:概念;分类;描述方法;形成机理;后果

第 13 讲 回复与再结晶

本讲的内容：

- 8.1 冷变形金属在加热时的变化
- 8.2 回 复
- 8.3 再结晶
- 8.4 再结晶后的晶粒长大
- 8.5 金属的热变形
- 9.1 扩散的基本知识
- 9.2 扩散定律
- 9.3 扩散的微观机理与现象
- 9.4 影响扩散的主要因素
- 8.1 冷变形金属在加热时的变化

一、组织与性能的变化

1. 储存能：

存在于冷变形金属内部的一小部分(~10%)变形功。(其它以热形式耗散)

2. 存在形式

- (1) 晶格畸变能(3 ~ 12%)——回复和再结晶的驱动力
- (2) 位错(80 ~ 90%)
- (3) 点缺陷

3. 储存能的释放：

原子活动能力提高,迁移至平衡位置,储存能得以释放。

8.2 回 复

一、回复过程中微观结构的变化机制

回复:经冷塑性变形的金属在低温加热时,其显微组织无可见变化,但其物理、力学性能却部分恢复到冷变形以前的变化过程。

回复的驱动力:弹性畸变能的减小。

1. 低温回复—— $0.1 \sim 0.3T_m$ (K)

2. 中温回复—— $0.3 \sim 0.5T_m$ (K)

(3) 高温回复 ($\geq 0.5T_m$)

两个重要后果:

形成亚晶(界);

吸收或放出大量空位。这有利于晶体内原子通过空位 机制进行扩散。

刃位错攀移与滑移 位错垂直排列(亚晶界) 多边化(亚晶粒) 弹性畸变能降低(但位错密度降低不多)

3. 回复退火的应用

去应力退火:降低应力(基本保持加工硬化效果),防止工件变形、开裂,提高耐蚀性。

二、回复动力学

回复动力学的基本特征

(1) 没有孕育期;

(2) 开始变化快,随后变慢;

(3) 长时间处理后,性能趋于一平衡值。

8.3 再结晶

一、再结晶的概念

冷变形金属被加热到适当温度时,在变形组织内部,新的无畸变的等轴晶粒逐渐取代变形晶粒,而使形变强化(加工硬化)效应完全消除的过程。

再结晶的驱动力:弹性畸变能的减小。

与固体中的大多数相变相似,再结晶也包括形核和核长大过程。但再结晶没有晶体结构和化学成分的变化,因此,从本质上说,再结晶属于相变。

二、再结晶动力学

开始时再结晶速度很小,在体积分数为 0.5 时最大,然后减慢。

三、再结晶温度及影响再结晶的温度

1. 再结晶温度:

经严重冷变形(变形量 $> 70\%$)的金属或合金,在 1h 内能够完成再结晶的(再结晶体积分数 $> 95\%$)最低温度。

再结晶温度经验公式

高纯金属: $T_{\text{再}} = (0.25 \sim 0.35)T_m$ (K)

工业纯金属: $T_{\text{再}} = (0.35 \sim 0.45) T_m$

合金: $T_{\text{再}} = (0.4 \sim 0.9) T_m$

2. 影响再结晶的温度

(1) 温度。温度越高,再结晶的速度越大。

(2) 变形量。给定温度下,变形量越大,发生再结晶的温度越低;随变形量增大,再结晶温度趋于稳定;变形量低于一定值,再结晶不能进行。(能够发生再结晶所需要的最小变形度,通常称临界变形度)。

(3) 原始晶粒尺寸。原始晶粒细小,驱动力大,有利于形核(再结晶温度降低),再结晶晶粒细化。

(4) 合金元素和杂质。阻碍位错和晶界的运动,不利于再结晶。

(5) 第二相的分散程度。间距和直径都较大时,提高了畸变能,并可作为形核核心,促进再结晶;直径和间距很小时,提高了畸变能,但阻碍晶界迁移,阻碍再结晶。

(6) 再结晶过程刚结束后,晶粒大小主要取决于变形度,变形度越大,再结晶后的晶粒越细。温度影响相对较弱。

四、再结晶的应用

再结晶退火

恢复变形能力

改善显微组织

消除各向异性

提高组织稳定性

再结晶温度: $T_{\text{再}} + 100 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

8.4 再结晶后的晶粒长大

长大方式:正常长大和异常长大(二次再结晶)

一、晶粒的正常长大

(1) 概念:再结晶后的晶粒随温度和时间的增长而均匀连续的长大。

(2) 驱动力:界面能差。

曲率半径越小,界面能越大,驱动力越大。

(3) 长大方向:指向曲率中心。

(4) 晶粒的稳定形状

晶界趋于平直;

晶界夹角趋于 120° ;

二维坐标中晶粒边数趋于 6。

(5) 影响晶粒正常长大的因素

- 1) 温度。温度越高,晶界易迁移,晶粒易粗化。
- 2) 第二相粒子。阻碍晶界迁移,降低晶粒长大速率。
晶粒稳定尺寸 d 和第二相质点半径 r 、体积分数 φ 的关系: $d = 4r/3\varphi$
- 3) 杂质与合金元素。降低界面能,阻碍晶界移动。
- 4) 晶粒位向差。小角度晶界的界面能小于大角度晶界,因而前者的移动速率低于后者。

二、异常长大(二次再结晶)

(1) 概念:少数再结晶晶粒的急剧长大现象。

(2) 机制

钉扎晶界的第二相溶于基体

再结晶组织中位向一致晶粒的合并

大晶粒吞并小晶粒

8.5 金属的热变形

一、金属的加工的分类

冷加工:在再结晶温度以下的加工过程。

发生加工硬化

热加工:在再结晶温度以上的加工过程。(硬化、回复、再结晶。)

二、热加工温度:

$$T_{\text{再}} < T_{\text{热加工}} < T_{\text{固}} \sim 100 \sim 200^{\circ}\text{C}。$$

三、金属热加工(热轧制、热挤压、热锻)后的组织与性能

组织致密(与铸态组织相比)

呈流线/带状分布(变形量很大时)

强度和韧性等力学性能优良,

适合制作重要机器零件(轴、齿轮、连杆等)。

形成带状组织

形成:两相合金变形或带状偏析被拉长。

影响:各向异性。

消除:避免在两相区变形、减少夹杂元素含量、采用高温扩散退火或正火。

热加工的优点

- (1) 可持续大变形量加工。
- (2) 动力消耗小。
- (3) 提高材料质量和性能。

四、动态回复与动态再结晶

1. 动态回复:

在塑变过程中发生的回复。

2. 动态再结晶:

在塑变过程中发生的再结晶。

包含亚晶粒,位错密度较高。

特点:反复形核,有限长大,晶粒较细。

应用:采用低的变形终止温度、大的最终变形量、快的冷却速度可获得细小晶粒。

五、热加工引起组织、性能的变化

(1)改善铸态的组织缺陷。

气泡焊合、破碎碳化物、细化晶粒、降低偏析。提高强度、塑性、韧性。

(2)热变形形成流线,出现各向异性

组织:枝晶、偏析、夹杂物沿变形方向呈纤维状分布。

性能:各向异性。沿流线方向塑性和韧性提高明显。

(3)形成带状组织

(4)热变形后的组织控制

六、超塑性

1. 超塑性:

某些材料在特定变形条件下呈现的特别大的延伸率。

2. 条件:

晶粒细小(5 ~ 10 微米以下、温度范($0.5 \sim 0.65T_m$)、应变速率小($1 \sim 0.01\%/s$)。

3. 本质:

多数观点认为是由晶界的滑动和晶粒的转动所致。

9.1 扩散的基本知识

1. 扩散的现象与本质

(1)扩散:热激活的原子通过自身的热振动克服束缚而迁移它处的过程。

(2)现象:柯肯达尔效应。

(3)本质:大量原子无序跃迁的统计结果。(不是原子的定向移动)。

扩散的概念:扩散是由于大量原子的热运动引起的物质的宏观迁移。

2. 扩散的分类

(1)根据有无浓度(concentration)变化

互扩散:

自扩散(self-diffusion):

(2)根据扩散方向

下坡扩散:

上坡扩散:

(3)按扩散路径来分

体扩散(bulk diffusion):

表面扩散(surface diffusion):

晶界扩散(grain boundary diffusion):

(4)根据是否出现新相

原子扩散:扩散过程中不出现新相。

反应扩散:由之导致形成一种新相的扩散。

3. 固态扩散的条件

(1)温度足够高;

(2)时间足够长;

(3)扩散原子能固溶;

(4)具有驱动力:化学位梯度。

9.2 扩散定律

1. Fick 第一定律(Fick' First Law)

讨论:

原子运动的方向与浓度降低的方向一致;

D 反映了扩散系统的特性,并不仅仅取决于某一种组元的特性;

J、D 受温度影响,随温度升高而增大。

不仅适用于扩散系统的任何位置,而且适用于扩散过程的任一时刻。

Fick 第一定律主要描述的是稳态扩散(steady-state diffusion),即 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为常数,但也适用于非稳态扩散。

稳态扩散(Steady-state diffusion)

定义:在扩散系统中,若对于任一体积元,在任一时刻流入的物质质量与流出的物质质量相等,或任一点的浓度不随时间而变化, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$,这种状态称为稳态扩散。

简单地说,稳态扩散是指扩散通量 J 不随时间而变化的扩散。

在稳态扩散的情况下, $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{常数}$

2. Fick 第二定律(Fick's second Law)

非稳态扩散(Non-steady-state diffusion): $C(x, t)$,即 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 不是常数

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

Fick 第二定律描述的是在扩散过程中,某点的浓度随时间的变化率,与浓度分布曲线在该点的二阶导数成正比。

若 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} > 0$, 则曲线在该点附近为凹型,该点的浓度随时间的增加而增加;

若 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} < 0$, 则曲线在该点附近为凸型,该点的浓度随时间的增加而降低。

3. 扩散第二定律的应用

(1) 误差函数解

适用条件:无限长棒和半无限长棒。(恒定扩散源)

例:在渗碳条件下: C : x, t 处的浓度;

C_s : 表面含碳量; C_0 : 钢的原始含碳量。

此时方程的初始、边界条件应为

$$t = 0 \text{ 时, } x > 0 \quad C = C_0$$

$$t \geq 0 \text{ 时, } x = 0 \quad C = C_s$$

$$x = \infty \quad C = C_0$$

满足以上初始、边界条件的解为:

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}(\beta) \text{ (半无限长棒)}.$$

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$$

称为高斯误差函数 (Gauss error function), 或叫超越函数, 不可积, 只有在 $\pm \infty$ 时才可积, 但可以查表。

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Kirkendall 效应

定义: 在置换式固溶体的扩散过程中, 放置在原始界面上的标志物朝着低熔点元素的方向移动, 移动速率与时间成抛物线关系。

简言之:

(1) 标志物会移动

(2) 朝着低熔点组元跑

(3) 移动的距离 $\Delta l \propto t^{1/2}$

主要原因:

低熔点组元扩散快, 高熔点组元扩散慢, 这种不等量的原子交换造成了 Kirkendall 效应。

在 Cu - Sn、Cu - Ni、Cu - Au、Ag - Au、Ag - Zn、Ni - Co、Ni - Cu、Ni - Au 等置换式固溶体中都会发生 Kirkendall 效应。

Kirkendall 效应的理论和实际意义

揭示了扩散的宏观规律与微观机制的内在联系, 具有普遍性。

1. 否定了置换式固溶体扩散的直接换位机制, 支持了空位机制低熔点组元与空位的亲和力大, 易换位;

2. 在扩散系统中,每一中组元都有自己的扩散系数

3. 副效应(side effect)

收缩不完全、Kirkendall 孔洞不可避免

后果:

引起电子器件断线、击穿、性能劣化、或失效

无法达到烧结致密化

4. 分扩散系数(partial diffusion coefficients)

扩散分两个过程:

本征扩散(intrinsic diffusion)

点阵膨胀或收缩、标志物移动

9.3 扩散的微观机理与现象

1. 扩散机制

间隙-间隙;

(1) 间隙机制 平衡位置-间隙-间隙:较困难;

(2) 空位机制 条件:原子近旁存在空位。

(3) 换位机制

2. 扩散的驱动力与上坡扩散

(1) 扩散的驱动力

(2) 扩散的热力学因子

(3) 上坡扩散

4. 反应扩散

(1) 反应扩散:

(2) 相分布规律:

三元扩散偶中可以存在两相区,不能形成三相区。

9.4 影响扩散的主要因素

1. 温度

2. 固溶体的类型

扩散机制不同。

3. 晶体结构

扩散系数、溶解度、各向异性等。

4. 晶体缺陷

晶内、晶界、表面的扩散系数不同;

位错有利于扩散,也可减慢扩散。

5. 化学成分

结合键的强度、溶质浓度、第三组元等。

6. 应力的作用

第 14 讲 钢的热处理(一)

10.1 热处理基本知识

一、热处理的定义与作用

1. 定义:

三个基本过程:

2. 热处理工艺曲线

四个重要参数:

3. 作用:

①消除毛坯中缺陷,改善其工艺性能。

②显著提高钢的力学性能,充分发挥钢材的潜力。

二、热处理工艺方法分类

三、热处理的条件

(1)有固态相变→固态金属或合金在温度或压力改变时组织结构发生变化。

(2)加热时溶解度显著变化的合金。

10.2 钢在加热时的转变

一、奥氏体形成的机理

1. 奥氏体组织结构和性能

①定义:C 及合金元素固溶于面心立方结构的 γ -Fe 中形成的固溶体。

C 溶于 γ 相八面体间隙中,

$R_{\text{间隙}} = 0.535 A < R_c = 0.77A \rightarrow \gamma$ 晶格畸变,并非所有晶胞均可溶碳, $1148^\circ\text{C} \rightarrow 2.5$ 个晶胞溶一个 C 原子。

②性能:顺磁性;比容最小;

塑性好;线膨胀系数较大。

2. 奥氏体化中成分组织结构的变化

以共析钢为例

	F	+	Fe ₃ C	→	A(727℃)
成分(C%)	0.0218		6.69		0.77
结构	体心立方		复杂斜方		面心立方

说明奥氏体化中须经过两个过程:

①C 成分变化:C 的扩散

②铁晶格改组:Fe 扩散

3. 奥氏体形成的热力学条件:

相变热力学条件:组织转变的推动力是新相与旧相之间的自由能差。

$$\Delta G = G_r - G_p < 0 \quad T > A_1$$

——存在过热度 $\Delta T: T_{\text{实际}} - T_{\text{理论}}$

影响过热度主要因素: $V_{\text{加热}}$

$V_{\text{加热}} \uparrow$, 过热度 $\Delta T \uparrow$;

二、钢的奥氏体化过程

1. 奥氏体晶核的形成

A 的晶核优先在 α 和 Fe₃C 的相界面上形成, A 中含碳量介于 α 和 Fe₃C 之间, 具有最大的能量起伏和结构起伏, 故在两相的相界面上, 为 A 形成提供了良好形核的条件。

任何固态相变均需形核与长大过程

* 形核需要“三个起伏条件”:

成分起伏、结构起伏、能量起伏

——故晶界或缺陷处易形核

2. 奥氏体晶粒的生长

A 形核后, 由于 A 与 Fe₃C 晶界处的含 C 量不同。将引起 A 中 C 的扩散。通过 Fe、C 原子的扩散和 Fe 原子的晶格改组, A 向 α 和 Fe₃C 两个方向长大。

3. 残余 Fe₃C 的溶解

在 A 形成过程中, α 比 Fe₃C 先消失, 因此奥氏体形成之后, 还残存未溶渗碳体。这部分未溶的残余渗碳体将随着时间的延长, 继续不断地溶入奥氏体, 直至全部消失。

4. A 成分的均匀化

渗碳体完全溶解后。开始时奥氏体中碳浓度分布不均匀, 原先是渗碳体的地方碳浓度高, 原先是铁素体的地方碳浓度低。必须继续保温, 通过碳的扩散, 使奥氏体成分均匀化。

亚共析钢和过共析钢在加热时的转变过程与共析钢略有不同。即在 P 向 A 转变完成后, 还有未转变的 α 和 Fe₃C。因此, 只有分别继续加热到 Ac₃ 和 A_{cm} 后才能完全 A 化。

共析钢中奥氏体形成示意图

三、影响 A 化的因素

1. 温度 T 的影响 $T \uparrow$, A_化 的速度 \uparrow 。

2. 加热速度的影响

加热速度 \uparrow , 奥氏体形成温度 \uparrow (Ac_1 越高), 形成所需的时间缩短。

3. 原始组织的影响

原始组织越细, 相界面越多, 形成奥氏体晶核的位置越多, 奥氏体转变就越快。

4. 化学成分的影响

随着钢中含碳量增加, 铁素体与渗碳体相界面总量增多, 有利于奥氏体的形成。

奥氏体晶粒长大是一个自发的过程。

四、奥氏体晶粒度及影响因素

1. 奥氏体晶粒度概念

奥氏体晶粒度表示奥氏体晶粒大小, 工业上一般分为 8 级。

1-4 级为粗晶, 5-8 级细晶, 8 级以上超细晶;

计算式: $n = 2^{N-1}$

N: 晶粒度级别

n: 1 平方英寸视场中所包含的平均晶粒数 (100X)。

奥氏体有三种不同概念的晶粒度

(1) 初始晶粒度: 奥氏体转变刚结束时的晶粒大小。

——通常极细小

(2) 实际晶粒度: 具体加热条件下获得的奥氏体晶粒大小

①与具体热处理工艺有关:

热处理温度 \uparrow , 时间 \uparrow , 晶粒长大 \uparrow

②与晶粒是否容易长大有关

——引入本质晶粒度概念

(3) 本质晶粒度

指钢在特定的加热条件下, 奥氏体晶粒长大的倾向性, 分为本质粗晶粒度和本质细晶粒度

2. 影响 A 晶粒长大的因素

(1) 加热温度和保温时间

$T \uparrow, t \uparrow$, A 晶粒长大; T 的影响远大于 t。

(2) 加热速度

——常规加热速度下影响不大。

——快速加热, 短时保温的超细化工艺如高频加热, 激光加热等。

(3) 成分

强烈阻碍: Al、V、Ti、Zr、Nb

原因: 机械阻碍理论

——形成难溶碳、氮化物

中等阻碍: Cr、W、Mo

促进长大:Mn、P、溶入 A 的 C

└降低铁原子的结合力,促进铁的扩散

10.3 钢在冷却时的转变

一、过冷奥氏体的等温转变

1. 过冷 A 等温转变曲线

①过冷 A:不稳定的,暂时存在的 A。

②C 曲线:综合反映 A 在不同温度下等温时,转变开始和终了时间与转变产物及转变量之间关系的曲线。

过冷奥氏体等温转变曲线通常采用金相法,硬度法,膨胀法,磁性法等方法建立。

2. 共析钢的等温转变 C 曲线(金相法)

测定方法:

①制成许多小试样($\Phi 10 \times 1.5$);

②加热到 A_{c1} 以上 A 化;

③取出投到 A_{c1} 以下某一温度等温;

④每隔一定时间取出一个下试样淬火;

⑤在金相显微镜下进行金相分析;

⑥观察组织,凡在等温时未转变的 A 水冷后变成马氏体和残余 A,在组织中呈白亮色,而等温转变产物在水冷后被原样保留下来。以转变产物量为 1%,作为转变开始,转变产物量为 99% 时作为转变终了。

3. 要点:

①不同温度下转变产物不同;

高温转变产物($A_1 \sim 550^\circ\text{C}$):珠光体(P)—扩散型。

中温转变产物($550^\circ\text{C} \sim \text{MS}$):贝氏体(B)—半扩散型。

低温转变产物($\text{MS} \sim \text{Mf}$):马氏体(M)—非扩散型。

②存在孕育期

——过冷奥氏体等温分解所需的准备时间。

——代表 $A_{\text{过冷}}$ 稳定性。

③存在鼻点:

——孕育期最短, $A_{\text{过冷}}$ 最不稳定。

④ $T_{\text{转}} \downarrow$, 产物硬度 \uparrow 。

⑤马氏体是过冷奥氏体连续冷却中的一种转变组织,非等温转变产物。将其画入,使过冷奥氏体等温转变曲线更完备、实用。

4. 过冷奥氏体等温转变曲线的分析

过冷奥氏体开始转变点的连线称为转变开始线;过冷奥氏体转变结束的连线称为转变结束线,水

平线 A_1 表示奥氏体与珠光体的平衡温度。在 A_1 线以上是奥氏体稳定存在的区域, A_1 线以下, 转变开始线以左是过冷奥氏体区, 转变线结束线以右是转变产物区, 转变开始线和转变结束线之间是过冷奥氏体和转变产物共存区。

二、影响 C 曲线的因素

与奥氏体状态有关

1. 化学成分

(1) 含碳量:

理论: 奥氏体中 $C\% \uparrow$, C 曲线右移。

F 相难析出, 珠光体转变难进行,

实际: 亚共析钢: $C\% \uparrow$, C 曲线右移;

过共析: $C\% \uparrow$, 左移; 未溶 $Fe_3C \uparrow$ 。

(2) 合金元素

①除 Co、Al ($W_{Al} > 2.5\%$) 外, 其它合金元素随 $Me\% \uparrow$, C 曲线右移——须溶入 A 中。

非碳化物形成元素: 只改变 C 曲线位置

Co, Al, Ni, Cu, Si

强碳化物形成元素 W, Mo, V, Ti, Nb 等的影响: 改变 C 曲线位置和形态

②碳化物形成元素改变 C 曲线位置和形状

Cr, W, Mo, V, Ti, Nb, Zr 等;

③对 Ms 点的影响:

Co, Al 使 $M_s \uparrow$

其它合金元素使 $M_s \downarrow$

2. 奥氏体组织:

愈细, 成分及组织愈不均匀, 未溶第二相愈多——左移。

$T \uparrow$, $t \uparrow$, 晶粒粗大, 成分、组织均匀, A 稳定性 \uparrow ——右移。

其它: 应力和塑性变形。

三、钢的珠光体转变 ($A_1 \sim 550^\circ\text{C}$)

1. 珠光体的组织形态

片状珠光体与球(粒)状珠光体

(1) 片状珠光体

$A_1 \sim 680^\circ\text{C}$ 粗珠光体 P $S_0 > 0.4\mu\text{m}$

$680 \sim 600^\circ\text{C}$ 索氏体 S $S_0 = 0.4 - 0.2\mu\text{m}$

$600 \sim 550^\circ\text{C}$ 屈氏体 T $S_0 < 0.2\mu\text{m}$

转变温度 \downarrow (即过冷度 $\Delta T\uparrow$),片层间距(S_0) \downarrow 。

P 片层间距 \downarrow ,相界面 \uparrow ,塑性变形抗力 \uparrow ,故强度和硬度 \uparrow 。塑性、韧性 \uparrow 。

2. 珠光体的性能

珠光体的性能取决于:

Fe_3C 形态分布; F/ Fe_3C 相界面多少

$P_{\text{粒}}$ 的 HB 、 $\sigma_b < P_{\text{片}}$; $P_{\text{粒}}$ 的 ψ 、 $\delta > P_{\text{片}}$

3. 伪共析组织

通过加快钢冷却速度,可获得强硬度较好的伪共析组织。

(1)定义:偏离共析成分的 $A_{\text{过冷}}$ 形成的珠光体。

(2)形成条件:下图红线区。

四、贝氏体类型转变($550^\circ\text{C} \sim M_s$)

贝氏体一是由含碳过饱和的铁素体与碳化物组成的非层状两相组织。

其转变过程也是在固态下形核和长大的过程。

1. 贝氏体的组织形态

上贝氏体($550^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$)

组织构成: $\alpha(\text{C}) + \text{Fe}_3\text{C}$

铁素体:

碳过饱和(0.03%);

成束、板条状平行排列;

位错($10^8 - 10^9 \text{cm}^{-2}$);

渗碳体:粒状或短杆状分布在 F 板条之间。

下贝氏体($350^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$)

组织: $\alpha(\text{C}) + \text{Fe}_x\text{C}$

铁素体:

碳过饱和(0.3%)

针、片状,互不平行;更高密度位错。

渗碳体:粒状或短杆状平行分布在 F 相内部。

2. 贝氏体的机械性能

(1)强度和硬度

铁素体:取决于晶粒大小、C 及 Me 固溶强化、位错密度

碳化物:取决于弥散度、数量

$$\sigma_s(B_{\text{上}}) < \sigma_s(B_{\text{下}})$$

(2)韧性

$$a_k(B_{\text{下}}) > a_k(B_{\text{上}})$$

原因: $B_{\text{上}}$ 中碳化物分布条间,有明显方向性,尺寸较大;

B_{\perp} : 强度低, 韧性差, 无实用价值

B_{\parallel} : 强度高, 硬度与耐磨性好, 具有良好的塑性和韧性。

五、马氏体转变

$V > V_k$ 转变式:

$A(f. c. c, 0.77C\%) \rightarrow M(b. c. c \text{ or } b. c. t, 0.77C\%)$

— 只有晶格改组而无成分变化

1. 马氏体晶体结构

马氏体: C 在 $\alpha - Fe$ 中的过饱和固溶体。

2. 马氏体组织特征

(1) 板条状马氏体

① 单元体 (单晶体)

板条状

2. 组合特征:

一些位向相同的板条晶构成马氏体束;

原奥氏体晶粒中含 3 ~ 5 个位向不同的 M 束

一块状马氏体

(2) 片状马氏体

组织形态及特点:

① 单元体: 片状,

中间厚、两边薄—凸透镜状或针状;

② 组合特征:

I 片与片之间不平行, 约呈 60° ;

II 晶粒大小不等, 先大后小, 先形成的 M 片贯穿 A 晶粒。

③ 亚结构:

平行的细小孪晶 —— 孪晶马氏体。

— 形成的温度较低 —— 低温马氏体。

高碳钢中常出现 —— 高碳马氏体。

(3) 工业用钢中淬火马氏体金相形态

低碳钢: $C < 0.2\%$, 全部板条;

中碳钢: $0.3 \sim 0.6\%$, 板 + 片;

高碳钢: $C > 1.0\%$, 片状。

淬火马氏体金相形态影响因素:

实质取决于转变温度:

高于 $200^\circ C$ —— 板条状马氏体;

低于 $200^\circ C$ —— 片状马氏体

因 $C\% \uparrow$, M_s 及 $M_f \downarrow$

→形态与 $C\%$ 关系:

低碳——板条状;

高碳——片状。

3. 马氏体的性能

(1) 硬度和强度

特点:

总体:高硬度、高强度

注意:

I 硬度、强度主要取决于 $C\%$, Me 影响小。

$C\% \uparrow$, 马氏体 HRC \uparrow 。

II 须注意马氏体硬度与钢硬度的差异。

$C\% \uparrow$, 淬火钢 HRC \uparrow , 0.6% C 后基本趋于定值。

钢中马氏体强化机制:

①C 的固溶强化:

②相变强化(亚结构强化):高密度位错、孪晶、层错;

③时效(沉淀)强化:C 向缺陷处扩散偏聚或析出,钉扎位错。

└ 低碳 M “自回火”。

(2) 塑性与韧性

片状 M:硬而脆;

板条 M:强而韧

└ 与亚结构有关

板条 M 塑韧性好的原因:

①含碳量低,过饱和度小;

②淬火内应力小,形成微裂纹的敏感度小。

高碳片状 M 塑韧性差的原因:

①C 过饱和度高,畸变大,

②淬火内应力大,形成微裂纹的敏感度高。

钢中马氏体强化机制:

①C 的固溶强化:

②相变强化(亚结构强化):高密度位错、孪晶、层错;

③时效(沉淀)强化:C 向缺陷处扩散偏聚或析出,钉扎位错。

└ 低碳 M “自回火”。

4. 马氏体转变的特点

①马氏体转变是无扩散型相变。

②马氏体转变的速度极快, $10^{-5} \sim 10^{-7} S$ 。

③马氏体转变发生在一定温度范围内($M_s - M_f$ 之间),存在 A_R , 转变不完全性。

④切变共格性。

⑤马氏体转变可逆性。

5. 残余奥氏体及其控制因素

(1)形成原因

I、比容因素:M 的形成成为体积膨胀过程。

II、淬火温度通常高于 M_f

中高碳钢、合金钢的 $M_f < \text{室温}$ 。

(2)影响 $A_R\%$ 的因素

主要取决于 M_s - 化学成分

$C\% \uparrow, Me \uparrow$,

$M_s, M_f \downarrow$, $A_R \uparrow$;

$\uparrow 1\% C$ 使 $M_s \downarrow$ 约 300°C 。

经验式: $M_s (^\circ\text{C}) = 535 - 317w_c - 33w_{Mn} - 28w_{Cr} - 17w_{Ni} - 11(w_{Si} + w_{Mo} + w_W)$

注:①非简单迭加;②须固溶入 A 中。

(3)残余奥氏体的作用及控制

有害作用:①组织不稳定;

②尺寸不稳定;

③软,耐磨性差。

有益作用:适量 A_R 可一定程度提高韧性。

例如:轴承钢中保留适量 A_R

控制方法:

热处理分解

冷处理转变为 M: $-40^\circ\text{C} \sim -60^\circ\text{C}$

第 15 讲 钢的热处理(二)

10.3 钢在冷却时的转变

六、过冷奥氏体连续冷却转变曲线

(1):P;

(2):M;

(3):P + M

V_c :连续冷却中全部

$A_{\text{过}} \rightarrow M$ 的最小 $V_{\text{冷}}$

——临界淬火速度

——上临界冷却速度

V_c' :连续冷却中全部 $A_{\text{过}} \rightarrow P$ 的最大 $V_{\text{冷}}$

——下临界冷却速度

过冷奥氏体等温转变曲线在连续冷却中的应用

共析钢连续冷却时,根据冷却速度曲线 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 与 C 曲线相交的位置,可估计连续冷却转变的产物。

珠光体、贝氏体、马氏体转变特点比较

10.4 钢的回火转变

淬火:钢加热到 A_{C3} 或 A_{C1} 以上,保温,

$V > V_{\text{临界}}$, M 或 B。

回火:淬火钢加热到低于临界点 A_1 的某温度,保温后以适当方式冷却到室温的热处理工艺。

目的:(1)调整钢强硬度与塑韧性的配合,以获要求的性能;

(2)降低内应力,防止工件变形或开裂;

(3)稳定组织,防尺寸变化。

1. 回火过程中的组织转变

$M + A_R \rightarrow$ 不稳定组织 $\rightarrow C$ 的析出,四个过程:

(1)马氏体分解 ($< 250^\circ\text{C}$);

$\alpha_M \rightarrow \alpha' + \varepsilon(\text{Fe}_x\text{C}, x \approx 2.4)$

└ 过饱和└ 弥散、共格、亚稳

(2) 残余奥氏体分解 ($200 \sim 300^{\circ}\text{C}$) ;

(3) 碳化物类型的转变 ($250 \sim 400^{\circ}\text{C}$) ;

$\varepsilon \rightarrow \chi(\text{Fe}_5\text{C}_2) \rightarrow \theta(\text{Fe}_3\text{C})$

(4) α 相回复与再结晶, 碳化物聚集长大 ($400 \sim 650^{\circ}\text{C}$)

α 相等轴化; θ 相球化

回复态 α 相 + θ 相 (Fe_3C) —— 回火屈氏体

再结晶 α 相 + 球化与聚集长大的 $\theta(\text{Fe}_3\text{C})$

2. 回火钢的机械性能

(1) 硬强度及塑韧性:

回火 $T \uparrow$, 强硬度 \downarrow , 塑韧性 \uparrow ;

但 a_k 有低谷——回火脆性。

强硬度 \downarrow , 塑韧性 \uparrow 的原因:

① C 脱溶, α 相过饱和度 \downarrow

$\alpha' + \varepsilon$ 或 θ

② 位错密度 \downarrow 或孪晶消失;

③ 碳化物的聚集长大;

④ α 相的回复、再结晶

畸变片状晶 \rightarrow 平衡等轴晶

(2) 内应力变化(自学)

(3) 回火脆性

① 定义: 随回火温度提高, 淬火钢韧性在某些温度区间显著下降的现象。

② 分类

第一类回火脆性(低温 \sim): $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$, 不可逆性。

第二类回火脆性(高温 \sim): $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$, 可逆性。

③ 低温回火脆性形成原因及防止方法

形成原因:

片状碳化物沉淀理论; 杂质偏聚。

防止方法: a. 避免在此温度区间回火;

b. 使 $\varepsilon \rightarrow \theta$ 的温度 \uparrow ;

c. 采用等温淬火。

注: 无论碳钢、合金钢, 只要在该温区回火, 就会产生低温回火脆性。

④ 第二类 回火脆性形成原因及防止方法

特点:

a. 与回火后冷却速度有关;

b. 可逆性;

产生原因:

P、Sn、As、Sb 等杂质元素晶界偏聚

防止方法:

a. ↑钢纯度;b. 回火后快冷;c. 加入 Mo、W 等元素。

注:碳钢不产生高温回火脆性,合金钢尤含 Mn、Cr 的合金钢易产生回火脆性。

10.5 钢的退火和正火

一、钢的退火

钢的退火:将(组织偏离平衡状态的)钢加热到适当温度,保温一定的时间,然后缓慢冷却(一般为炉冷至 550℃ 后空冷),以获得接近平衡状态组织的热处理工艺。

(一)退火的目的

1. 细化晶粒(使热加工造成的粗大不均匀组织均匀化、细化)。
2. 使中碳以上的碳钢和合金钢得到接近平衡状态组织,降低硬度,以利于切削加工。
3. 由于冷却速度缓慢,可消除内应力,防止淬火变形与开裂。
4. 为最终热处理(淬火、回火)做好组织上的准备。

(二)退火种类及应用

(完全退火、等温退火、球化退火、扩散退火和去应力退火)

1. 完全退火工艺

又称重结晶退火,一般简称退火。它是把钢加热至 A_{c3} 以上 30 ~ 50℃ ($A_{c3} + 30 \sim 50^\circ\text{C}$),保温一定时间后缓慢冷却,以获得接近平衡组织的热处理工艺。

应用:完全退火主要用于亚共析钢铸、锻件及热轧型材;

组织:退火后的组织为 P + F。

目的:细化组织;HB ↓;消除内应力。

加热温度: $T = A_{c3} + (30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C})$

适用钢种:适用于亚共析钢

优、缺点:工艺简单但生产周期较长,生产效率低

等温退火

一般是将钢件加热到 $A_{c3} + (30 \sim 50)^\circ\text{C}$ (亚共析钢)或 $A_{c1} + (30 \sim 50)^\circ\text{C}$ (过共析钢)保温后,在 A_{r1} 以下某一温度等温,使奥氏体转变为珠光体型组织。

等温退火的目的与完全退火相同。

- 与普通退火相比的优点:1)由于珠光体转变在恒温下完成,易于控制,并能获得均匀的预期组织;
- 2)对于某些奥氏体比较稳定的合金钢,由于等温处理前后可较快冷却,常可大大缩短退火周期。如图 5-22 给出了高速钢的等温退火与普通退火工艺。

组织:P 型组织。

球化退火工艺

定义:为使钢中碳化物球状化的热处理工艺。

目的:碳化物($\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 、P 中的 Fe_3C)球状化,细化晶粒,HB↓利于切削加工。

加热温度: $T = A_{\text{cl}} + (30 \sim 50^\circ\text{C})$

适用钢种:适用于共析及过共析碳钢或合金钢。

退火前的组织状态:细片状的 P。

退火后组织:细小均匀的球状渗碳体分布在连续的铁素体基体上。

扩散退火(均匀化退火)

定义:是将钢加热到略低于固相线的温度,长时间保温(10 ~ 20 h),以消除成分偏析的热处理工艺。

加热温度:略低于固相线温度。

亚共析钢: $T = A_{\text{c3}} + (150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C})$

过共析钢: $T = A_{\text{cm}} + (150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C})$

目的:为了消除晶内偏析,使成分均匀化

实质:使合金元素的原子充分扩散。

适用于:合金钢铸铁和铸锭。

后续处理:保温 10 ~ 20 小时退火后晶粒较粗大,一般还须进行完全退火或正火处理。

去应力退火

又称低温退火,是将钢加热至低于 A_{cl} 的某一温度(一般是 $500 \sim 650^\circ\text{C}$),保温后随炉缓冷至低于 $300 \sim 200^\circ\text{C}$ 出炉空冷的热处理工艺。

目的:不发生相变,常用于消除铸、锻、焊及机加工后工件的残余应力,以稳定尺寸,减少变形。

$T = 200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 保温缓冷弹簧去应力退火。

再结晶退火,用于消除冷变形加工产生的加工硬化现象。其工艺过程是将这类工件加热到再结晶温度以上 $150 \sim 250^\circ\text{C}$,保温后缓慢冷却,其目的是消除残余应力、改善组织、降低硬度和提高塑性。

二、钢的正火

正火:正火是将钢加热到 A_{c3} (对于亚共析钢)或 A_{cm} (对于过共析钢)点以上 $30 \sim 50^\circ\text{C}$,保温一定时间,完全奥氏体化后在自由流动的空气中冷却从而得到珠光体类组织的的热处理工艺。

加热温度

亚共析钢: $T = A_{\text{c3}} + (30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C})$

过共析钢: $T = A_{\text{cm}} + (30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C})$

正火的主要应用

(1)作为预先热处理;可消除中碳结构钢铸、锻、焊等热加工产生的组织缺陷(如晶粒粗大、魏氏组织、带状组织等),细化晶粒,均匀化组织,消除内应力,为后序热处理作组织准备。

(2)改善切削加工性。一般来说,钢的硬度为 $170 \sim 230 \text{ HB}$,组织中无大块铁素体时,切削加工性较好。对于低、中碳结构,正火可得到合适的硬度,改善切削加工性。

(3)作为最终热处理。正火可以细化晶粒,均匀化组织,减少亚共析钢中的铁素体含量,从而增加珠光体含量;而由于冷却较快,正火组织中珠光体片层较细,提高了钢的强度和硬度。因此,对于机械性能要求不高的普通结构钢零件,可以用正火作为最终热处理。

10.6 钢的表面淬火

工业中如齿轮、凸轮、曲轴等对性能的要求为:表面高硬度、高强度及好的耐磨性,而心部高韧性,对这类零件需要进行表面热处理。

表面淬火

通过快速加热,并立即淬火冷却,只强化表面,而心部组织未变的热处理工艺。(只表层奥氏体化)

(一)感应加热表面淬火原理

在感应圈内通一交变电流,于是在感应圈内部和周围同时产生与电流频率相同的交变磁场,在工件中便产生感生电流,由电能转变成热能,使工件表面快速加热然后淬火。

感应加热淬火的特点

加热速度极快,使 $A_{c3} \uparrow \uparrow$,短时获得高温。从而使 $\Delta T \uparrow \uparrow$,达到细化晶粒的目的。

由于晶粒细小,得到隐晶 M,强化了组织。

(1)较高的表面残余压应力,可提高工件的疲劳强度。

(2)氧化和脱碳少,而且由于心部未被加热,淬火变形小

(3)加热温度和淬硬层厚度易于控制,便于实现机械化和自动化。

3. 感应加热表面淬火前、后的热处理

淬火前一般要进行预先热处理,为表面淬火作组织准备,并可获得最终的心部组织。当心部性能要求不高时,一般采用正火;而重要零件如齿轮等,一般采用调质作为预先热处理。

淬火后零件要进行低温回火(180~200℃),以减小淬火应力。

回火后组织:表层为回火马氏体,心部仍为预先热处理组织。

感应加热表面淬火零件的典型加工工艺路线为:锻造→正火或退火→粗机加工→调质→精机加工→感应加热表面淬火→低温回火→精磨。

10.7 钢的淬火

一、钢的淬火

钢的淬火是将工件加热到 A_{c1} 以上一定温度,保温后以大于临界冷却速度(v_K)快速冷却,以获得马氏体或下贝氏体组织为目的的热处理工艺。

1. 淬火的目的是(淬火+回火)

淬火的目的在于提高材料的强度、硬度和耐磨性,与回火配合后可赋予工件最终的使用性能。

1) 提高强度、硬度和耐磨性—采用淬火+低回

组织为 $M_{\text{回}} + \varepsilon$ - 碳化物,用于各种工模具。

2) 提高弹性 - 采用淬火 + 中回;组织为

$T_{\text{回火}}(\alpha + \theta)$,用于各种弹簧。

3) 提高综合性能 - 采用淬火 + 高回;组织为

$S_{\text{回火}}(\alpha + \theta)$,用于各种轴类。

二、淬火温度的选择

亚共析钢: $T_A = A_{c3} + (30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C})$

T 过高晶粒粗大; T 过低欠热,有自由 F 硬度不足。

过共析钢: $T_A = A_{c1} + (30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C})$

(1) T 过高,碳化物溶解, $M_{\text{片}}\% \uparrow$ 易于变形和开裂

(2) 选择 $T_A = A_{c1} + (30 \sim 50^\circ\text{C})$ 温度加热保留部分未熔碳化物,以提高钢的硬度与耐磨性,同时由于降低了 A 中的 C 含量,使基体的 $C\% \downarrow$,使 $M_{\text{条}}\% \uparrow$, $\sigma_b \uparrow$, $\delta \uparrow$, $\alpha_k \uparrow$ 。

合金钢:奥氏体化温度可以适当升高。因为大多数合金元素都能阻碍 A 晶粒的长大,使 A 化温度升高。如:W18Cr4V 钢, $A_{c1} = 860^\circ\text{C} \sim 880^\circ\text{C}$, $T_A = 1280^\circ\text{C}$,晶粒度为 9 级。

3. 加热与保温时间

加热时间包括升温 and 保温两个阶段。

通常以装炉后炉温达到淬火设定温度所需时间为升温时间,并以此作为保温时间的开始。

保温时间则指工件温度均匀并完成奥氏体化所需的时间。

加热与保温时间的长短受钢的化学成分、工件形状和尺寸、加热炉类型等多种因素的影响。保证工件透热、内部组织充分转变的前提下,尽量缩短加热与保温时间。

钢的淬透性

钢淬透性:指钢在同一热处理条件下所测得的淬透层深度的能力。或淬火时形成马氏体的能力。

淬透层深度(δ)

表层(100% M)至半 M 层(50% M)的深度。淬透层深度(δ)越大,钢的淬透性越好。

淬透性与淬透层深度关系:在尺寸、形状均相同的条件下,淬透性大的钢,淬透层深度越深。

影响淬透性的因素

钢的淬透性主要取决于钢的临界淬火速度大小,与工件尺寸、淬火介质无关。

钢的临界淬火速度越小, C 曲线越靠右,钢的淬透性越好。因此凡能提高过冷 A 稳定性,使 C 曲线右移,从而降低临界冷却速度的因素,都能提高钢的淬透性。

(1) 碳含量:在正常加热条件下,亚共析钢的 C 曲线随碳含量的增加向右移,临界冷却速度降低,淬透性增大;过共析钢的 C 曲线随碳含量的增加向左移,临界冷却速度增大,淬透性降低。

(2) 合金元素:除钴以外,大多数合金元素溶入奥氏体后均使 C 曲线向右移,降低临界冷却速度,提高钢的淬透性。

(3) 加热条件:提高加热温度或延长保温时间一方面可使更多的合金元素溶入奥氏体;同时使奥氏体晶粒长大,成分均匀化,从而减少了形核率,二者都能稳定过冷奥氏体,使 C 曲线向右移,提高钢

的淬透性。

(4) 钢中未溶第二相: 未溶入奥氏体的碳化物、氮化物及其它非金属夹杂物, 由于能促进奥氏体转变产物的形核, 减少过冷奥氏体的稳定性, 使淬透性降低。

10.8 钢的回火

定义:

回火目的:

一、淬火钢在回火中的转变

回火时间一般为 1.5 ~ 2 小时。回火后一般空冷, 有第二类回火脆性的钢回火后油冷。

根据转变的过程和形成的组织, 一般把回火转变分为四个阶段:

1. 马氏体分解 ($T < 200^{\circ}\text{C}$)

变化:

回火马氏体:

性能:

2. 残余奥氏体转变 ($200 \sim 300^{\circ}\text{C}$)

性能:

残余奥氏体的转变

碳素钢:

低合金钢:

高合金钢:

3. 形成回火屈氏体 ($250 \sim 400^{\circ}\text{C}$)

针状的铁素体和细粒状的渗碳体组成的机械混合物, 称为回火屈氏体, 用 $T_{\text{回}}$ 表示。

性能: 淬火应力大部分消除, 钢的硬度、强度下降, 塑性、韧性提高。

4. 碳化物的聚集长大 ($> 400^{\circ}\text{C}$)

由多边形的铁素体和粒状渗碳体组成的回火组织称为回火索氏体, 用 $S_{\text{回}}$ 表示。

性能: 在这个阶段, 钢的强度、硬度进一步下降, 塑性、韧性进一步提高。

二、回火的分类和应用

根据回火温度和对淬火钢力学性能的要求, 一般将回火分为三类:

1. 低温回火 ($150 \sim 250^{\circ}\text{C}$)

回火组织:

目的:

应用:

2. 中温回火 ($350^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$)

回火组织:

金相形态:

目的:

应用:

3. 高温回火(500 ~ 650℃)

调质处理:

组织:

金相形态:

性能:

应用:

三、淬火钢在回火时性能的变化

一般情况,淬火钢在回火时随着回火温度的升高,钢的硬度不断下降,塑性、韧性不断升高。

回火 2h 后硬度不再变化,一般回火 1.5h ~ 2h。

第 I 类回火脆性

第 I 类回火脆性:250℃ ~ 400℃ (低温回火脆性)

特点:几乎所有的钢都存在这类脆性。这种回火脆性是不可逆的,一旦产生,无法用回火的方法消除,只能重新加热淬火。

产生原因:一般认为,低温回火脆性与薄片状碳化物沿界面析出以及残余奥氏体的分解等有关。

降低脆性措施:

- 1) 一般应避开该温度区间回火,例如改用较高温度短时间快速回火。
- 2) 在钢中加入少量 Si,则可以提高脆化温度区间。
- 3) 改用等温淬火处理获得贝氏体组织也可提高韧性。

第 II 类回火脆性

450℃ ~ 650℃ (高温回火脆性)

产生钢种:一些合金钢,尤其是含 Ni、Cr、Mn 等合金元素的合金钢,淬火后在 450 ~ 650℃ 之间回火时出现的脆性现象,称为高温回火脆性。

特点:这种回火脆性是可逆的,这些合金钢加热到脆化温度以上慢冷或在脆化温度长时间保温均会出现脆性,但当将已产生脆性的工件重新加热到 600℃ 以上快冷时,又可消除脆性。

产生原因:一般认为高温回火脆性与 Sb、Sn、P 等杂质元素在原奥氏体晶界偏聚有关,钢中的 Ni、Cr、Mn 等合金元素促进杂质的偏聚,而且这些元素也向晶界偏聚,从而加大了这类回火脆性的倾向。

防止办法主要有:

1. 尽量减少钢中杂质元素含量。
2. 对有高温回火脆性的钢,高温回火后快冷来抑制回火脆性。

3. 加入 W、Mo 等能抑制晶界偏聚的合金元素。

淬火、回火时常见的工艺缺陷

1. 氧化和脱碳
2. 变形与开裂
3. 硬度不足与软点
4. 过热与过烧

过热是指晶粒过分长大,致使零件力学性能明显降低的现象。

过烧是指组织中沿晶界产生了氧化或熔化的现象。若加热温度过高或保温时间过长,将引起零件过热或过烧现象。零件一旦产生过烧即成为废品。

10.9 钢化学热处理

一、化学热处理概述

对于某些齿轮类零件,如汽车变速箱齿轮,内燃机凸轮等在工作中承受强烈的摩擦磨损,和较大的交变载荷,冲击载荷。要求表面高硬度、高耐磨和高的接触疲劳强度,一定的韧性;心部具有高的韧性和足够高的强度。对这类材料需要进行表面化学热处理。

化学热处理

化学热处理是将工件置于一定的介质中加热和保温,使介质中的活性原子渗入工件表层,改变表面层的化学成分及显微组织,从而使工件表层获得所需特殊性能的热处理工艺。

钢的渗碳(气体渗碳)

渗碳用钢:渗碳件一般采用低碳钢或低碳合金钢制造,如 20、20Cr、20CrMnTi、20CrMo 等。

渗碳温度:900~950℃。

渗碳时间为:依要求的渗层厚度而定。

渗碳目的:是使工件在热处理后表面具有高硬度和耐磨性,而心部仍保持一定强度以及较高的韧性和塑性。

主要用于:表面将受严重磨损,并在较大冲击载荷、交变载荷,较大的接触应力条件下工作的零件,如齿轮、活塞销、套筒等。

渗碳后的热处理—常用的淬火方法

(1) 直接淬火法

- 1) 渗碳后零件出炉直接进入冷却介质淬火。
- 2) 为了减少变形,渗碳后工件预冷到略高于心部 Ar₃ 的温度后再淬火。

渗碳淬火后热处理及工艺路线

渗碳淬火后要在 150~200℃ 进行低温回火,以消除淬火应力,提高韧性。

渗碳零件的典型工艺路线一般为:锻造→正火→机加工→渗碳→淬火→低温回火→精磨。

渗碳层一般按工件轮廓分布,不需渗碳的部位,如内花键部位,可镀铜防渗。

渗碳钢淬火、回火后的性能

(1) 渗碳件表面为过共析钢, 淬火、低温回火后表层组织为回火马氏体、粒状碳化物和少量残余奥氏体混合组织, 硬度可达 58 ~ 64 HRC; 而心部组织为低碳回火马氏体 (淬透时), 硬度为 30 ~ 45 HRC, 或索氏体或屈氏体、铁素体混合组织 (未淬透时), 硬度为 138 ~ 185 HBS。

因此渗碳淬火工件表面硬度高, 具有良好的耐磨性, 心部具有很好的塑性和韧性。

(2) 表层形成高碳马氏体时, 体积膨胀较大, 结果在表面层形成残余压应力, 因而提高了工件的疲劳强度。

钢的氮化

钢的氮化是对于一些微变形、硬度要求极高 (65 ~ 70HRC) 的零件采用渗氮处理。

氮化钢为中碳钢、中碳合金钢, 一般都采用能形成稳定氮化物的中碳合金钢, 如 38CrMoAlA、38CrWVA1A 等。Al、Cr、Mo、W、V 等合金元素与 N 结合形成的氮化物能起到弥散强化作用, 使氮化层达到很高的硬度。

45 钢、40Cr 钢、38CrMoAlA 钢制零件进行气体氮化的典型工艺路线为: 锻造 → 退火 → 粗加工 → 调质 → 精加工 → 去应力退火 → 粗磨 → 氮化 → 精磨 → 时效 → 研磨。

渗氮温度为 500 ~ 570℃, 渗氮时间长: 最长可超过 72 小时。

钢的碳氮共渗

1. 中温气体碳氮共渗:

由于氮能扩大 γ 相区, 降低钢的临界点, 并能增加碳的扩散速度, 因此共渗温度比渗碳温度低, 渗速也快。

生产中常用的共渗温度一般在 820 ~ 880℃ 范围内, 要求的渗层厚度为 0.2 ~ 1.0 mm, 渗层的氮浓度在 0.2% ~ 0.3% 范围, 碳浓度在 0.8% ~ 1.0% 范围。

2. 低温气体碳氮共渗:

共渗温度在 520 ~ 570℃ 之间, 时间一般为 1 ~ 3 h, 渗层厚度为 0.01 ~ 0.02 mm。常用介质为尿素。在 500℃ 以上尿素发生分解 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 2[\text{N}]$ 和 $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2[\text{C}]$ 。

低温气体碳氮共渗以氮化为主, 又称为气体软氮化。

第 16 讲 工业用钢(一)

11.1 钢的分类及编号

一、钢的分类

1. 按化学成分分

碳素钢

低碳钢 $\leq 0.25\% \text{C}$

中碳钢 $0.25 \sim 0.6\% \text{C}$

高碳钢 $>0.6\% \text{C}$

合金钢

低合金钢 合金元素总量 $<5\%$

中合金钢 合金元素总量 $5 \sim 10\%$

高合金钢 合金元素总量 $>10\%$

2. 按状态图分:亚共析钢、共析钢和过共析钢

3. 按质量分

钢的质量是以磷、硫的含量来划分的。

分为普通质量钢、优质钢、高级优质钢和特级优质钢。

根据现行标准,各质量等级钢的磷、硫含量如下:

4. 按冶炼方法分

按炉别分

平炉钢

转炉钢

电炉钢

按脱氧程度分

沸腾钢:脱氧不充分,浇注时 C 与 O 反应发生沸腾。这种钢成材率高,但不致密

镇静钢:脱氧充分,组织致密,成材率低(镇静钢:介于前两者之间。)

特殊镇静钢

5. 按用途分

结构钢

工程用钢 建筑、桥梁、船舶、车辆

二、钢的编号

1. 碳素结构钢和低合金高强度钢

Q + 最低屈服强度值 + 质量等级符号 + 脱氧方法符号。

Q 表示“屈服强度”；屈服强度值单位是 MPa。

质量等级符号为 A、B、C、D、E。由 A 到 E，其 P、S 含量依次下降，质量提高。

如碳素结构钢牌号表示为 Q₁₉₅、Q₂₁₅

2. 优质碳素结构钢：08、10、15、20、25、30、35、40、牌号用两位数字表示。

这两位数字表示钢平均含碳量的万分之几。

如 45 钢—平均含碳量为 0.45% 的优质碳素结构钢。

如 50A 钢—平均含碳量为 0.5% 的高级优质碳素结构钢。

3. 合金结构钢

4. 工具钢

(1) 碳素工具钢

(2) 合金工具钢

5. 轴承钢

6. 不锈钢和耐热钢

含碳量 + 合金元素符号 + 该元素百分含量 + ……

含碳量以千分之一为单位。

含碳量的表示方法为：

①当平均含碳量 $\geq 1.00\%$ 时不写。

②当 $1.0\% > \text{平均含碳} \geq 0.15\%$ 时，用两位数字表示，如 20Cr₁₃（平均含碳量 0.20%），但当含碳量 $\leq 0.15\%$ 时，用 12Cr₁₃ 表示。

③当 $\leq 0.08\%$ 时，以“06”表示，如 06Cr₁₈Ni₉。

④当含碳量 $\leq 0.03\%$ 时（超低碳），以“022”表示，如 022Cr₁₉Ni₁₀（含碳量上限为 0.03%）。

⑤当含碳量上限 $\leq 0.01\%$ 时（极低碳），以“008”表示，如 008Cr₁₉Ni₁₁（含碳量上限为 0.01%）。

7. 铸钢

ZG + 两位数字

ZG 表示“铸钢”；

两位数字表示平均含碳量的万分之几，如 ZG₂₅

11.2 钢中的杂质及合金元素

一、杂质元素对性能的影响

钢中的杂质一般是指 Mn、Si、P、S。

是由原料带入或脱氧残留的元素。

1. Mn: 有益元素。

作用①强化铁素体;②消除硫的有害作用。

2. Si: 是有益元素。

作用为: 强化铁素体。

3. S: 是有害元素。

常以 FeS 形式存在。易与 Fe 在晶界上形成低熔点共晶(985℃), 热加工时(1150 ~ 1200℃), 由于其熔化而导致开裂, 称热脆性。

钢中的硫应控制在 0.045% 以下。

Mn 可消除硫的有害作用。

4. P:

是有害元素。能全部溶入铁素体中, 使钢在常温下硬度提高, 塑性、韧性急剧下降, 称冷脆性。

二、合金元素在钢中的作用

(一) 对钢中基体相的影响

1. 溶于铁素体, 起固溶强化作用

合金元素都溶于铁素体, 形成合金铁素体。

2. 形成碳化物, 起强化相作用

合金元素与碳的亲合力从大到小的顺序为: Ti、Zr、Nb、V、W、Mo、Cr、Mn、Fe。

(1) Ti、Nb、V 为强碳化物形成元素, 碳化物的稳定性、熔点、硬度、耐磨性高, 如 TiC、VC 等。

(2) W、Mo、Cr 为中碳化物形成元素, 碳化物的稳定性、熔点、硬度、耐磨性较高, 如 W_2C 等。

(3) Mn、Fe 为弱碳化物形成元素, 碳化物的稳定性、熔点、硬度、耐磨性较低, 如 Fe_3C 等。

合金元素在钢中的作用:

1. 合金元素溶于钢的基体中, 使钢的强度和硬度提高, 起到固溶强化作用。

2. 形成合金碳化物, 使钢的晶粒细化, 起细晶强化的作用, WC , Cr_7C_3 , TiC, VC, MoC。

3. 在回火时, 碳化物弥散析出, 起到沉淀强化作用。

4. 合金元素使 C - 曲线右移, 降低临界冷却速度, 提高钢的淬透性, 如除 Co 外所有的合金元素。

5. 使铁碳相图发生变化, 即使 A 区扩大或缩小。当合金元素的加入量提高时, 钢具有特殊的性能, 如耐热性、耐磨性、耐蚀性等, W, Mn, Ni, Cr。

6. 合金元素可提高钢的回火稳定性(红硬性) $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , WC。

7. 防止回火脆性, 如 Mo, W 等防止 P、Sn、Sb 的偏聚。

11.3 结构钢

对结构钢的性能要求为:

使用性能以强韧性为主。

工艺性能以可焊性、淬透性为主。

合金结构钢除少量为中高合金钢外,都是低合金钢。

一、普通碳素结构钢

1. 成分: $<0.4\% \text{C}$, P 、 S 量及非金属夹杂较多。
2. 性能: 可焊性、塑性好。
3. 热处理: 不进行专门热处理, 热轧空冷态下使用。
4. 使用状态下组织: $\text{F} + \text{P}$

二、低合金高强度结构钢

1. 性能要求的韧脆转变温度。
2. 成分特点
 - (1) 低碳: $\leq 0.2\% \text{C}$ 。
 - (2) 合金元素: 主要是 Mn , 还有少量 V 、 Ti 、 Nb 等。
 - ① Mn 的作用是强化铁素体; 增加珠光体的量。
 - ② V 、 Ti 、 Nb 等起细化晶粒和弥散强化作用。
 - ③ 另外加 Cu 、 P 可提高耐蚀性; 加 RE 可提高韧性、疲劳极限, 降低冷脆转变温度。
3. 热处理:

大多数热轧空冷后使用。少数可用正火 + 高温回火处理。
4. 使用状态下组织: $\text{F} + \text{P}$

三、渗碳钢

用于齿轮、轴、凸轮等

制造渗碳零件的钢种。

1. 性能要求
 - (1) 表面具有高硬度、高耐磨性, 心部具有足够的韧性和强度, 即表硬里韧。
 - (2) 良好的热处理性能, 如淬透性和渗碳能力。
2. 成分特点
 - (1) 低碳: $0.1 \sim 0.25\% \text{C}$
 - (2) 合金元素作用:
 - ① 提高淬透性: Cr 、 Mn 、 Ni 、 B
 - ② 强化铁素体: Cr 、 Mn 、 Ni
 - ③ 细化晶粒: W 、 Mo 、 Ti 、 V
3. 热处理特点

渗碳件的加工工艺路线为: 下料→锻造→正火→机加工→渗碳→淬火 + 低温回火。

正火目的为调整硬度, 便于切削加工。

淬火温度一般为 $Ac_1 + 30 - 50^\circ\text{C}$ 。

4. 使用状态下组织

心部: $M_{\text{回}} + F$ 。

表层: $M_{\text{回}} + \text{颗粒状碳化物} + A'(\text{少量})$ 。

四、调质钢

调质后使用的钢种。

1. 性能要求

- (1) 良好的综合力学性能。
- (2) 良好的淬透性。

2. 成分特点

- (1) 中碳: $0.3 \sim 0.5\% \text{C}$
- (2) 合金元素作用:
 - ①提高淬透性: $\text{Mn}, \text{Si}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{B}$
 - ②强化铁素体: $\text{Mn}, \text{Si}, \text{Cr}, \text{Ni}$
 - ③细化晶粒: Ti, V
 - ④防止第二类回火脆性: W, Mo

3. 热处理及组织特点

调质件的加工工艺路线为: 下料→锻造→退火→粗加工→调质→精加工→装配。(表面淬火 + 低温回火)→装配

调质目的: 获得良好综合力学性能

①为表面淬火作组织准备; ②获得最终心部组织。

使用状态下的组织为: $S_{\text{回}}$ 。表面: $M_{\text{回}}$; 心部: $S_{\text{回}}$

为提高表面耐磨性, 调质后可进行表面淬火或氮化。

五、弹簧钢

制造弹簧或类似性能零件的钢种。

1. 性能要求

弹簧是利用弹性变形储存能量或缓和冲击的零件。

- (1) 高的 $\sigma_s, \sigma_s/\sigma_b$; 高的 σ_{-1} ; 足够的韧性。
- (2) 高的淬透性。

2. 成分特点

(1) 中高碳

碳素弹簧钢为 $0.6 \sim 0.9\% \text{C}$

合金弹簧钢为 $0.45 \sim 0.7\% \text{C}$

(2) 合金元素作用

①提高淬透性、强化铁素体: Mn、Si、Cr

②提高 σ_s/σ_b : Si

③细化晶粒: V

3. 热处理及组织特点

(1) 冷成型弹簧: 冷拔→冷成型→定型处理(250 ~ 300℃)。

用于 $\phi 10\text{mm}$ 弹簧。

(2) 热成型弹簧

热成型→淬火 + 中温回火

使用状态下的组织: $T_{\text{回}}$

用于大截面弹簧($> \phi 10\text{mm}$)

六、滚动轴承钢

用于制造轴承套和滚动体的专用钢种。

1. 性能要求

轴承工作时, 承受接触应力(达 3000 ~ 3500MPa)、周期性交变。

载荷(频率达数万次/分)和摩擦。

(1) 高而均匀的硬度和耐磨性。

(2) 高的 σ_b 和接触疲劳强度。

(3) 足够的韧性、淬透性和耐蚀性。

2. 成分特点

(1) 高碳: 0.95 ~ 1.10% C

(2) 合金元素: 以 Cr 为主, 加入 Mn、Si。

Cr、Mn、Si 的主要作用是提高淬透性

Cr 还提高耐磨性(形成合金渗碳体)和耐蚀性。

当 $> 1.65\%$ Cr 时, 会因 A' 增加而使硬度和稳定性下降。

3. 热处理和组织特点

滚动轴承钢是过共析钢。

(1) 热处理: 球化退火 + 淬火 + 低温回火

(2) 组织: $M_{\text{回}}$ + 颗粒状碳化物 + A' (少量)

淬火后进行冷处理(-60 ~ -80℃), 可以减少 A'、稳定尺寸。

11.4 工具钢

一、按用途分为:

刃具钢

模具钢

量具钢

(一)性能要求

1. 高硬度:

(\geq HRC60), 主要取决于含碳量。

2. 高耐磨性:

靠高硬度和析出细小均匀硬碳化物来达到。

3. 高热硬性:

即高温下保持高硬度的能力。

4. 足够的韧性:

以防止脆断和崩刃。

(二)碳素工具钢

共有七个牌号:T7 ~ T13

1. 成分特点

高碳(0.65 ~ 1.35% C)

随含碳量提高,碳化物量增加,耐磨性提高,但韧性下降。

2. 热处理及组织

(1) 热处理:正火 + 球化退火 + 淬火 + 低温回火。

球化退火目的:

①降低硬度,便于加工;

②为淬火作组织准备。

(2) 使用状态下的组织: $M_{\text{回}}$ + 颗粒状碳化物 + A'(少量)。

(三)低合金工具钢

由碳素工具钢基础上加入少量合金元素($\leq 3 \sim 5$)形成。

1. 成分特点:

(1) 高碳:0.75 ~ 1.5% C

(2) 合金元素作用

①提高淬透性:Cr、Mn、Si

②提高耐回火性:Si

③提高耐磨性、细化晶粒:W、V

2. 热处理及组织

同碳素工具钢,只是淬火介质为油(碳素工具钢为水)。

使用状态下的组织为: $M_{\text{回}}$ + 颗粒状碳化物 + A'(少量)。

3. 常用钢号及用途

应用最多的是 9SiCr。用于制造形状复杂、要求变形小的低速刀具,如丝锥、板牙等。

(四) 高速钢(俗称风钢)

制造高速切削刀具用钢。

1. 性能特点:

高热硬性(600°C)、高淬透性

2. 成分特点

(1) 高碳: $0.70 \sim 1.5\% \text{C}$

(2) 合金元素作用

①提高淬透性: Cr

3. 提高热硬性、耐磨性: W、Mo、V

(1) 锻造目的: 打碎粗大的鱼骨状碳化物, 使其均匀分布于基体中。

(2) 退火目的: 降低硬度, 便于切加工; 为淬火作组织准备。退火后组织: S + 颗粒状碳化物。

(3) 淬火目的: 获得高合金元素含量的马氏体。因此淬火温度高 ($>1200^{\circ}\text{C}$)。

淬火后组织: M + 未溶碳化物 ($\sim 10\%$) + A' ($\sim 20\%$)。

(4) 回火目的: 主要为减少 A'。消除内应力、稳定组织。

常用 560°C 三次回火。

回火时的组织变化:

①析出 W、Mo、V 的碳化物, 产生二次硬化。

②碳及合金元素含量下降, M_s 点上升, 回火冷却时, A' 转变为 M。

每次回火加热都使前一次的淬火马氏体回火。

第 17 讲 工业用钢(二)

11.4 工具钢

二、模具钢

用以制造冷热模具的钢种。

(一)冷作模具钢

制造金属冷成型模具钢种。

1. 性能要求

- (1)高硬度和耐磨性。
- (2)足够的强度和韧性。
- (3)良好的工艺性能(淬透性、切削加工性等)。

2. 常用钢种

(1)小尺寸、形状简单、受力不大的模具,可用碳素工具钢和低合金工具钢制造。

(2)截面、受力大的冷模具用 Cr12 型冷作模具钢制造。

①成分特点:高碳(1.4 ~ 2.3% C);高铬(11.5 ~ 13% Cr)

合金元素作用:

Cr 提高淬透性;

Mo、V 提高耐磨性,细化晶粒。

②加工及热处理:Cr12 型模具钢也是莱氏体钢,需进行锻造、退火,目的同高速钢。

最终热处理为:淬火 + 低温回火。

使用状态下的组织: $M_{\text{回}}$ + 颗粒状碳化物 + A' (少量)。

③常用钢号为 Cr12 和 Cr12MoV。用于制造冷冲模、挤压模等。

(二)热作模具钢

制造使加热金属或液态金属成型模具钢种。

1. 性能要求

- (1)高温下良好的综合力学性能。
- (2)抗热疲劳性能。
- (3)高的淬透性和良好的导热性。

三、量具钢

制造各种量具用钢。如千分尺、卡尺、块规、塞规等。

1. 性能要求

量具在使用过程中与被测零件接触,承受摩擦和冲击。

(1) 高硬度和耐磨性。

(2) 高的尺寸稳定性。

(3) 足够的韧性。

2. 量具用钢

(1) 低碳钢渗碳、中碳钢表面淬火。

(2) 碳素工具钢、低合金工具钢。

两者用于尺寸小、形状简单、精度要求不高的量具。

(3) 滚动轴承钢、冷作模具钢。用于制造精密量具。

(4) 不锈钢用于制造接触腐蚀介质的量具。

11.5 特殊性能钢

一、不锈钢

在腐蚀介质中具有耐蚀性能的钢。

(一) 金属的腐蚀

金属的腐蚀分化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀是指金属在非电解质中的腐蚀。

电化学腐蚀是指金属在电解质溶液中的腐蚀,是有电流参与作用的腐蚀。

防止电化学腐蚀的措施:

①获得均匀的单相组织。

②提高合金的电极电位。

③使表面形成致密的钝化膜。

工业发达国家每年金属腐蚀造成的直接经济损失占国民生产总值(GNP)的4%左右。中国每年腐蚀的损失至少400亿元以上。

(二) 不锈钢中合金元素的作用

1. 低碳:

碳高,则降低耐蚀性。

2. Cr:

是提高耐蚀性的主要元素

①形成稳定致密的 Cr_2O_3 氧化膜。②Cr 含量大于13%时,形成单相铁素体组织。③提高基体电

极电位($n/8$ 规律)。

3. Ni:

获得单相奥氏体组织。

4. Mo:

耐有机酸腐蚀。

5. Ti, Nb:

防止奥氏体钢晶间腐蚀。

(三)常用不锈钢

1. 马氏体不锈钢

主要是 Cr_{13} 型不锈钢,钢号为 $1\text{Cr}_{13} \sim 4\text{Cr}_{13}$

随含碳量提高,强度、硬度提高,耐蚀性下降。

(1) 1Cr_{13} 、 2Cr_{13} (12Cr_{13} 、 20Cr_{13})

热处理: 淬火 + 高温回火。

使用状态下的组织: $\text{S}_{\text{回}}$ 。

2. 铁素体不锈钢

典型钢号如 $0\text{Cr}13\text{Al}$ ($06\text{Cr}13\text{Al}$)、 $1\text{Cr}17$ ($10\text{Cr}17$) 等。

(1)成分: 高铬低碳

(2)无 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 相变,不能进行热处理强化。

(3)组织: 单相铁素体

(4)性能特点

耐酸蚀,抗氧化能力强,塑性好。但有脆化倾向:

①475℃脆化: 加热到 450 ~ 550℃ 停留,产生脆化,再加热到 600℃ 快冷可消除。

② σ 相脆化: 在 600 ~ 800℃ 长期加热时,析出硬而脆的 σ 相。

3. 奥氏体不锈钢

主要是 18 - 8 ($18\text{Cr} - 8\text{Ni}$) 型不锈钢。

(1)性能特点: 具有良好的耐蚀性,冷热加工性及可焊性。高的塑韧性,无磁性。

(2)热处理: 采用固溶处理。即加热到 1100℃ 使碳化物溶解后水冷。

组织为单相奥氏体。

二、耐热钢

(一)性能要求

1. 高的抗氧化性:

指钢在高温下对氧化作用的抗力。

钢中加入 Cr、Si、Al 可形成致密稳定的氧化膜,阻碍氧进一步扩散,提高抗氧化性。

2. 高的热强性

热强性是指金属在高温下的强度,指标为蠕变强度和持久强度。

蠕变指金属在高温低于 σ_s 的应力下所发生的极其缓慢的塑性变形。

提高高温强度的途径:

- ①固溶强化;
- ②析出强化;
- ③晶界强化(加入 B、Zr 等降低晶界能量)。

三、耐磨钢

耐磨钢是指在冲击载荷作用下发生冲击硬化的高锰钢,只有 ZGMn₁₃ 一个钢号。

1. 成分特点

- (1) 高碳:1.0 ~ 1.3% C 以保持高耐磨性。
- (2) 高锰:11 ~ 14% Mn 以保证形成奥氏体组织。

2. 热处理及组织

铸态组织为奥氏体 + 碳化物,性能硬而脆。

热处理采用水韧处理。即将钢加热到 1100℃,使碳化物溶入奥氏体,并进行水淬。

12.1 铸铁基本知识

12.1.1 铸铁的特点

成分与组织的特点

铸铁与碳钢相比较,除了有较高的碳、硅含量外,还有较高含量的杂质硫和磷。

由于铸铁中的碳主要是以石墨的形态存在,所以铸铁的组织是由金属基体和石墨所组成的。铸铁的金属基体可以是铁素体、珠光体或铁素体加珠光体,经热处理后还可以是马氏体或贝氏体等组织,它们相当于钢的组织,因此可以把铸铁理解为在钢的组织基体上分布有不同形状、大小、数量的石墨。

铸铁中石墨的形态可分为 6 种:片状、蟹状、开花状、蠕虫状、团絮状和球状。

铸铁的特点和分类

铸铁的性能特点

铸铁的机械性能主要取决于铸铁基体组织以及石墨的数量、形状、大小及分布特点。石墨机械性能很低,硬度仅为 3HB ~ 5HB,抗拉强度为 20MPa,延伸率接近零。石墨与基体相比,其强度和塑性都要小得多。石墨减小铸铁的有效承载截面积,同时石墨尖端易使铸件在承载时产生应力集中,形成脆性断裂。因此,铸铁的抗拉强度、塑性和韧性都要比碳钢低。一般说来,石墨的数量越少,分布越分散,形状越接近球形,则铸铁的强度、塑性和韧性越高。

虽然铸铁的机械性能不如钢,但由于石墨的存在,却赋予铸铁许多为钢所不及的特殊性能:

- ①石墨造成脆性切削,铸铁的切削加工性能优异。
- ②铸铁的铸造性能良好,铸件凝固时形成石墨产生的膨胀,减少铸件体积的收缩,降低铸件中的

内应力。

- ③石墨有良好的润滑作用,并能储存润滑油,使铸件有很好的耐磨性能。
- ④石墨对振动的传递起削弱作用,使铸铁有较好的抗振性能。
- ⑤大量石墨的割裂作用,使铸铁对缺口不敏感。

12.1.2 铸铁的石墨化过程

1. Fe-Fe₃C 和 Fe-G(石墨) 双重相图

铸铁中碳以石墨和渗碳体两种形式出现

Fe₃C 是亚稳相,在一定条件下将发生分解: $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(\text{石墨})$

石墨是碳的单质之一,其强度、塑性、韧性几乎为零。

铸铁中的碳除少量固溶于基体中外,主要以化合态的渗碳体(Fe₃C)和游离态的石墨(G)两种形式存在。

2. 铸铁的石墨化过程

铸铁中的碳原子析出形成石墨的过程称为石墨化。

铸铁中的石墨可以在结晶过程中直接析出,也可以由渗碳体加热时分解得到。

灰口铸铁和球墨铸铁中的石墨主要是从液体中析出;可锻铸铁中的石墨则完全由白口铸铁经长时间退火,由渗碳体分解而得到。

实际是以共析线为界。

第一阶段 G 化决定 G 形态,第二阶段 G 化决定基体组织。

3. 影响石墨化的因素

(1) 化学成分的影响

碳和硅是强烈促进石墨化的元素。

碳、硅含量过低,易出现白口组织,力学性能和铸造性能变差。

碳、硅含量过高,会使石墨数量多且粗大,基体内铁素体量增多,降低铸件的性能。

碳、硅量控制范围:2.5~4.0% C, 1.0~3.0% Si。

Al、Cu、Ni、Co 等元素对石墨化有促进作用。

S、Mn、Cr、W、Mo、V 等元素阻碍石墨化。

磷虽然可促进石墨化,但其含量高时易在晶界上形成硬而脆的磷共晶,降低铸铁的强度,只有耐磨铸铁中磷含量偏高(达 0.3% 以上)。

(2) 冷却速度的影响

化学成分选定后,改变铸铁各阶段冷却速度,可以在很大范围内改变铸态组织。V 冷越缓慢,越有利于按 Fe-C 状态图进行结晶和转变。尤其是共析阶段 G 化,通常情况下,共析阶段的 G 化难以完全进行。

12.1.3 铸铁的分类

工业上使用的铸铁主要是灰口铸铁。

铸铁的组织特点

钢的基体 + G(石墨)

基体组织有铁素体、珠光体和铁素体加珠光体三种。

铸铁的分类与牌号表示方法

铸铁的分类

按照凝固过程中热力学及动力学条件的不同,碳能以化合态渗碳体的形式存在,或者以游离态的石墨存在。工业上广泛应用的铸铁中,碳主要是以游离态的石墨存在。根据铸铁中的碳在结晶过程中的析出状态以及凝固后断面颜色的不同,铸铁可分为以下几类:

①白口铸铁:凝固后断口呈现白亮色,除少量溶于铁素体外,碳的主要存在形式是化合物渗碳体,没有石墨,因此白口铸铁硬度高,性脆,工业上很少应用,只有少数的部门采用,例如农业上用的犁,除此之外多作为炼钢用的原料和生产可锻铸铁,作为炼钢原料时,通常称它为生铁。

②灰铸铁。凝固后断口呈现黑灰色,碳绝大部分以游离态的片状石墨形式存在,根据石墨片的粗细不同,又可将灰口铸铁分为普通灰口铸铁和孕育铸铁两类。

③球墨铸铁。铁液浇注前经过球化处理,碳大部分或全部以球状石墨形态存在。

④蠕墨铸铁。铁液浇注前经过蠕化处理,碳以介于片状石墨和球状石墨之间的蠕虫形态存在。

⑤可锻铸铁。其由白口铸铁经石墨化退火后制成,碳大部分或全部以团絮状形态存在。

⑥特殊性能铸铁。为了改善铸铁的某些特殊性能如耐磨、耐热和耐蚀等,而加入一定的合金元素 Cr、Ni、Mo、Si,所以又把这类铸铁叫合金铸铁。

12.2 常用铸铁

一、灰铸铁

灰铸铁是指石墨呈片状分布的灰口铸铁。其产量约占铸铁总产量的 80% 以上。

1. 组织

灰铸铁的组织是由液态铁水缓慢冷却时通过石墨化过程形成的,其基体组织有铁素体、珠光体和铁素体加珠光体三种。

影响灰铸铁组织和性能的因素

①成分对铸铁的影响

Mn 阻碍石墨化 能溶于铁素体和渗碳体中,增强铁、碳原子间的结合力,扩大奥氏体区,阻止共析转变时的石墨化,促进珠光体基体的形成。锰还能与硫生成 MnS ,减少硫的有害作用。锰质量分数一般为 0.5% ~ 1.4%。

P 促进石墨化 铸铁中磷含量增加时,液相线降低,从而提高了铁水的流动性。在铸铁中,磷质量分数大于 0.3% 时,常常形成二元或三元磷共晶体,其性能硬而脆,降低铸铁的强度,但提高其耐磨性。所以,要求铸铁有较高强度时,要限制磷含量(一般在 0.12% 以下),而耐磨铸铁则要求有一定的磷含量(可达 0.3% 以上)。

S 有害元素 它强烈促进白口化,并使铸铁的铸造性能和机械性能恶化。少量硫即可生成 FeS (或 MnS)。FeS 与铁形成低熔点(约 980℃)共晶体,沿晶界分布。因此限定硫的质量分数在 0.15% 以下。

②冷却速度的影响

在一定的铸造工艺(如浇注温度、铸型温度、造型材料种类等)条件下,铸件的冷却速度对石墨化程度影响很大。随着铸件壁厚增加,冷却速度减慢,依次出现珠光体、珠光体加铁素体和铁素体灰口铸铁组织。

不同 C + Si 含量,不同壁厚(冷却速度)铸件的组织。

变质处理——灰铸铁的强化过程

孕育的目的是:使铁水内同时生成大量均匀分布的非自发核心,以获得细小均匀的石墨片,并细化基体组织,提高铸铁强度;避免铸件边缘及薄断面处出现白口组织,提高断面组织的均匀性。

经孕育处理后的灰铸铁叫做孕育铸铁。

2. 热处理

热处理只改变基体组织,不改变石墨形态。

灰铸铁强度只有碳钢的 30 ~ 50%,热处理强化效果不大。

灰铸铁常用的热处理有:

①消除内应力退火(又称人工时效)

②消除白口组织退火

③表面淬火

①消除内应力退火(又称人工时效)一些形状复杂和尺寸稳定性要求较高的重要铸件,如机床床身、柴油机汽缸等,为了防止变形和开裂,须进行 500℃ ~ 550℃ 消除内应力退火。

②消除铸件白口、降低硬度的退火 灰铸铁件表层和薄壁处产生白口组织难以切削加工,需要退火(850℃ ~ 900℃ 保温 2 ~ 5 h)以降低硬度。退火在共析温度以上进行,使渗碳体分解成石墨,所以又称高温退火。

③表面淬火 有些铸件如机床导轨、缸体内壁等,因需要提高硬度和耐磨性,可进行表面淬火处理,如高频表面淬火,火焰表面淬火和激光加热表面淬火等。淬火后表面硬度可达 50 HRC ~ 55 HRC。

二、可锻铸铁

由白口铸铁通过退火处理得到的一种高强铸铁。它有一定的强度、塑性和冲击韧性,可以部分代替碳钢。可锻铸铁依靠石墨化退火获得。

1. 组织:

基体(F、P) + 团絮状 G

铁素体基体可锻铸铁又称黑心可锻铸铁。

珠光体基体或珠光体与少量铁素体共存的基体加团絮状石墨的可锻铸铁件,它是由白口毛坯经氧化脱碳而得,其断口呈白色,俗称白心可锻铸铁,这种可锻铸铁很少应用。

铁素体基体 + 团絮状石墨的可锻铸铁,它是由白口毛坯经高温石墨化退火而得,其断口呈黑灰

色,俗称黑心可锻铸铁,这种铸铁件的强度与塑性均较灰铸铁的高,非常适合铸造薄壁零件,是最为常用的一种可锻铸铁。

2. 可锻铸铁的牌号、性能特点及用途

可锻铸铁的牌号用“可铁”两字汉语拼音的第一个大写字母“KT”表示,“H”表示“黑心”,“Z”表示珠光体基体,牌号后面两组数字分别表示最低抗拉强度(MPa)和最低伸长率值(%)。

可锻铸铁中的石墨呈团絮状分布,对金属基体的割裂和破坏较小,石墨尖端引起的应力集中小,金属基体的力学性能可较大程度地发挥。

可锻铸铁的力学性能介于灰铸铁与球墨铸铁之间,有较好的耐蚀性,但由于退火时间长,生产效率极低,使用受到限制,故一般用于制造形状复杂,承受冲击、振动及扭转复合的铸件,如汽车、拖拉机的后桥壳、轮壳、转向机构等。

可锻铸铁也适用于制造在潮湿空气、炉气和水等介质中工作的零件,如水暖材料的三通、低压阀门等。

三、球墨铸铁

球墨铸铁的石墨呈球状,使其具有很高的强度,又有良好的塑性和韧性。其综合机械性能接近于钢,因其铸造性能好,成本低廉,生产方便,在工业中得到了广泛的应用。

球墨铸铁的成分和球化处理

球墨铸铁的成分要求比较严格,一般范围是:3.6% ~ 3.9% C, 2.2% ~ 2.8% Si, 0.6% ~ 0.8% Mn, < 0.07% S, < 0.1% P。

球墨铸铁的球化处理为避免白口,并使石墨细小均匀,在球化处理同时还必须进行孕育处理。通常是在铁水中同时加入一定量的球化剂和孕育剂。

我国普遍使用稀土镁球化剂。镁是强烈阻碍石墨化的元素,为了避免白口,并使石墨球细小、均匀分布、一定要加入孕育剂。

常用的孕育剂为硅铁和硅钙合金等。

组织:基体(F、F+P、P) + 球状G。

球墨铸铁的热处理

球墨铸铁可进行各种热处理,如退火、正火、淬火加回火、等温淬火等。

球墨铸铁的热处理特点是:

- ①奥氏体化温度比碳钢高,由于硅含量高;
- ②淬透性比碳钢高;
- ③奥氏体中碳含量可控。

四、蠕墨铸铁

蠕墨铸铁是20世纪60年代发展起来的一种新型铸铁。

它的强度接近于球墨铸铁,并且有一定的韧性、较高的耐磨性;同时又有和灰口铸铁一样的良好

的铸造性能和导热性。

蠕墨铸铁的石墨具有介于片状和球状之间的中间形态,在光学显微镜下为互不相连的短片,与灰口铸铁的片状石墨类似。所不同的是,其石墨片的长厚比较小,端部较钝。

蠕墨铸铁是液态铁水经蠕化处理和孕育处理得到的。

蠕化剂为稀土硅铁镁合金、稀土硅铁合金、稀土硅铁钙合金等。

蠕墨铸铁的组织:基体(F、F+P、P) + 蠕虫状 G。

蠕墨铸铁的强度、塑性和抗疲劳性能优于灰铸铁,其力学性能介于灰铸铁与球墨铸铁之间。