

绪论

能源、信息和材料被认为是现代国民经济的三大支柱。其中材料更是各行各业的基础。可以说，没有先进的材料，就没有先进的工业、农业和科学技术。无怪乎历史学家将材料作为文明社会进步的标志，将历史划分为石器时代、陶器时代、青铜器时代、铁器时代等等。从世界科技发展史看，重大的技术革新往往起始于材料的革新。例如，本世纪 50 年代镍基超级合金的出现，将材料使用温度由原来的 700°C 提高到 900°C 从而使得超音速飞机问世；而高温陶瓷的出现则促进了表面温度高达 1000°C 的航天飞机的发展。反过来，近代新技术（如原子能、计算机、集成电路、航天工业等）的发展又促进了新材料的研制。目前已涌现出了各种各样的新材料，以致有人将我们的时代称为精密陶瓷时代、复合材料时代、塑料时代或合成材料时代等等。不管叫什么名称，这反映了当代材料的多样化。

各种材料可以从不同角度分类。例如，根据材料的组成，可以将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料（聚合物）和复合材料（有人将它们称之为固体材料的四大家族）。根据材料的特性和用途，可将它分为结构材料和功能材料两大类。结构材料主要是利用它的力学性能，用于制造需承受一定载荷的设备、零部件、建筑结构等。功能材料主要是利用它的特殊物理性能（电学、热学、磁学、光学性能等），用于制造各种电子器件、光敏元件、绝缘材料等。此外，还可以根据材料内部原子排列情况分为晶态和非晶态材料；根据材料的热力学状态分为稳态和亚稳态材料；根据材料尺寸分为一维（纤维及晶须）、二维（薄膜）和三维（大块）材料等等。

今后材料研究的方向应该是充分利用和发掘现有材料的潜力，继续开发新材料以及研究材料的再循环（回收）工艺。

在利用现有材料和开发新材料方面，人们预计，不仅在目前，而目在今后一个时期内，结构材料仍然是材料的主体部分，而且今后 30 年可能是复合材料的世界。在功能材料方面，人们预计，在今后 20 年，需重点发展应用于计算机、集成电路、激光技术等方面的电子材料。关于材料再循环的研究，则不仅是为了节约原材料，而且是减少能耗、保护环境的急需。

人们研究材料，主要是为了更有效地使用材料。要达到这个目的，就必须了解影响材料性能的各种因素，掌握提高其性能的途径。材料的各种性能是其化学成分和组织结构等内部因素在一定外界条件下的行为表现。

《材料科学基础》是本专业的第一门专业基础课，其中心内容就是阐明材料的性能和行为与其成分及内部组织结构之间的关系。

第一章 晶体学基础及材料结构

无论是金属材料还是非金属材料，通常都是晶体。因此，作为材料科学工作者，首先要熟悉晶体的特征及其描述方法。本章将扼要的介绍晶体学的基础知识，并了解材料结构。

1-1 晶体

一、晶体与非晶体

固态物质按其原子（或分子）的聚集状态而分为两大类：晶体与非晶体。虽然我们看到自然界的许多晶体具有规则的外形（例如：天然金刚石、结晶盐、水晶等等），但是，晶体的外形不一定是规则的，这与晶体的形成条件有关，如果条件不具备，其外形也就变得不规则。所以，区分晶体还是非晶体，不能根据它们的外观，而应从其内部的原子排列情况来确定。在晶体中，原子（或分子）在三维空间作有规则的周期性重复排列，而非晶体就不具有这一特点，这是两者的**根本区别**。应用 X 射线衍射、电子衍射等实验方法不仅可以证实这个区别，还能确定各种晶体中原子排列的具体方式（即晶体结构的类型）、原子间距以及关于晶体的其他许多重要情况。

显然，气体和液体都是非晶体。在液体中，原子亦处于紧密聚集的状态，但不存长程的周期性排列。固态的非晶体实际上是一种过冷状态的液体，只是其物理性质不同于通常的液体而已。玻璃就是一个典型的例子，故往往将非晶态的固体称为玻璃体。从液态到非晶态固体的转变是逐渐过渡的，没有明显的凝固点（反之亦然，无明显的熔点）。而液体转变为晶体则是突变的，有一定的凝固点和熔点。非晶体的另一特点是沿任何方向测定其性能，所得结果都是一致的，不因方向而异，称为**各向同性或等向性**；晶体就不是这样，沿着一个晶体的不同方向所测得的性能并不相同（如导电性、导热性、热膨胀性、弹性、强度、光学数据以及外表面的化学性质等等），表现出或大或小的差异，称为**各向异性或异向性**。晶体的异向性是其原子的规则排列而造成的。

非晶体在一定条件下可转化为晶体。例如：玻璃经高温长时间加热后能形成晶态玻璃；而通常呈晶体的物质，如果将它从液态快速冷却下来也可能得到非晶体。金属因其晶体结构比较简单，很难阻止其结晶过程，故通常得不到非晶态固体，但近些年来采用了特殊的制备方法，已能获得非晶态的金属和合金。

由一个核心（称为**晶核**）生长而成的晶体称为**单晶体**。在单晶体中，原子都是按同一取向排列的。一些天然晶体如金刚石、水晶等都是单晶体；现在也能够人工培育制造出多种单晶体，如半导体工业用的单晶硅和锗。激光技术中用的红宝石和钽铝石榴石，以及金属或合金单晶等。但是金属材料通常是由许多不同位向的小晶体所组成，称为**多晶体**。这些小晶体往往呈颗粒状，不具有规则的外形，故称为**晶粒**。晶粒与晶粒之间的界面称为**晶界**，图 2.9 为纯铁的显微组织，可看到晶粒和晶界。多晶体材料一般不显示出各向异性，这是因为它包含大量的彼此

位向不同的晶粒，虽然每个晶粒有异向性，但整块金属的性能则是它们性能的平均值，故表现为各向同性，这种情况称为**伪各向同性**或**假等向性**。在某些条件下，如定向凝固、特定的轧制退火等，使各晶粒的位向趋于一致。则其异向性又会显示出来。

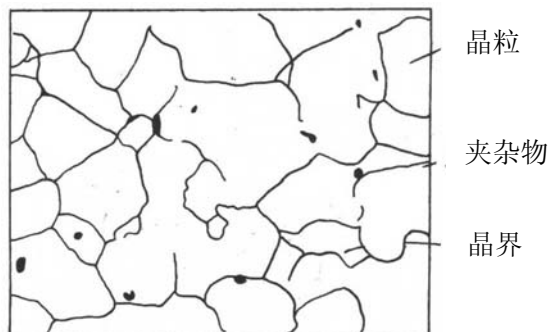


图 2.9 工业纯铁的显微镜组织

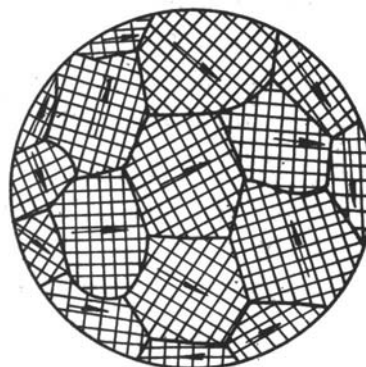


图 2.10 各晶粒位向示意图

二、晶体结构的基本概念

如前所述，所谓**晶体**，是指其内部原子（分子或离子）在三维空间作有规则的周期性重复排列的物体。晶体中原子（分子或离子）在空间的具体排列方式称为**晶体结构**（**crystal structure**）。材料的许多特性都与晶体中原子（分子或离子）的排列方式有关，因此分析材料的晶体结构是研究材料的一个重要方面。

为了便于研究和描述晶体内部原子（分子或离子）的排列规律，通常把原子（分子或离子）视为刚性小球，并把不停地热振动的原子（分子或离子）看成在其平衡位置上静止不动，且处在振动中心，如图 2.1(a)所示。把晶体中的原子（分子或离子）抽象为规则排列于空间的几何点，即可得到一个由无数几何点在三维空间排列而成的规整的阵列，这种阵列称为**空间点阵**（如图 2.1(b)所示），这些几何点称为**阵点或结点**（**lattice point**）。这些阵点可以是原子（分子或离子）的中心，也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心，但各阵点的周围环境都必须相同。用一系列平行直线将阵点连接起来，形成一个三维的空间格架，称为**晶格**（**crystalline lattice**）或**空间格子**，如图 2.1(b)所示。

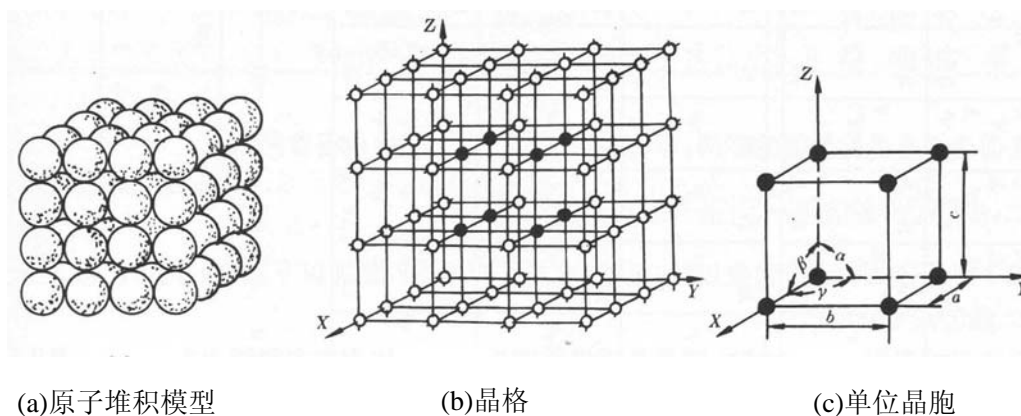


图 2.1 晶体中的原子排列示意图

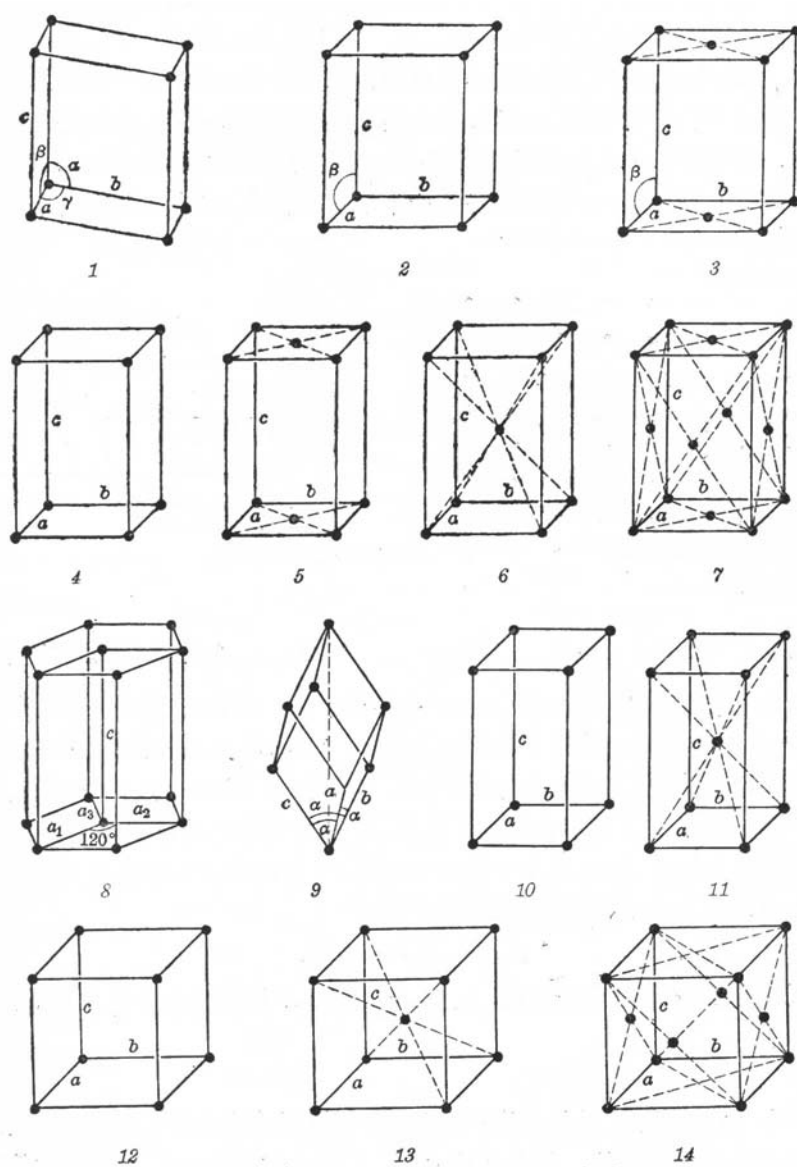
由图 2.1 (b)可见，晶体中原子排列具有周期性的特点，因此，为了方便，可以从晶格中选取一个能够完全反映晶格特征的最小几何单元来研究晶体结构，这个最小的几何单元称为**单位晶胞**（unit cell），如图 2.1(c)所示。为了描述单位晶胞的大小和形状，以单位晶胞角上的某一阵点为原点，以该单位晶胞上过原点的三个棱边为三个坐标轴 X、Y、Z（称为**晶轴**），则单位晶胞的大小和形状就由这三条棱边的长度 a、b、c（称为**晶格常数**或**点阵常数**（lattice constant））及棱边夹角 α 、 β 、 γ （称为**轴间夹角**）一共六个参数完全表达出来。习惯上，X、Y、Z 轴分别以原点的前、右、上方为轴的正方向，反之为负方向。通常 α 、 β 和 γ 分别表示 Y-Z 轴、Z-X 轴和 X-Y 轴之间的夹角。

三、七大晶系与十四种布拉菲点阵

自然界中的晶体有成千上万种，它们的晶体结构各不相同。根据单位晶胞中上述六个参数（a、b、c、 α 、 β 、 γ ）将晶体进行分类，分类时只考虑 a、b、c 是否相等， α 、 β 、 γ 是否相等以及它们是否呈直角等方面的特征，而不涉及单位晶胞内原子的具体排列情况，这样就将晶体划分成七种类型即**七个晶系**（crystal system），所有的晶体均可归纳在这七个晶系中。布拉菲（A.Bravais）1948 年根据“每个阵点具有相同的周围环境”的要求，用数学分析方法证明晶体中的阵点排列方式只有 14 种，这 14 种空间点阵就叫做**布拉菲（Bravais）点阵**，它们分别属于七个晶系，如表 2.1 所示。

表 2.1 布拉菲点阵与七个晶系

布拉菲点阵	晶系	棱边长度及夹角关系	举例
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
简单单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
底心单斜			
简单正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S, Ga, Fe_3C
底心正交			
体心正交			
面心正交			
简单六方	六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, Ni, As
菱形（三角）	菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
简单四方	四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn, TiO_2
体心四方			
简单立方	立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au
体心立方			
面心立方			



- | | | | |
|-----------|----------|----------|---------|
| 1. 简单三斜 | 2. 简单单斜 | 3. 底心单斜 | 4. 简单正交 |
| 5. 底心正交 | 6. 体心正交 | 7. 面心正交 | 8. 简单六方 |
| 9. 菱形（三角） | 10. 简单四方 | 11. 体心四方 | |
| 12. 简单立方 | 13. 体心立方 | 14. 面心立方 | |

图 2.2 14 种布拉菲点阵的单位晶胞

1-2 典型的晶体结构

一、晶向指数和晶面指数

在晶体中，由一系列原子所构成的平面称为**晶面**（lattice plane），任意两个原子之间连线所指的方向称为**晶向**（lattice directions）。为了便于研究和表述不同晶面和晶向的原子排列情况及其在空间的位向，需要确定一种统一的表示方法，称为**晶面指数**和**晶向指数**。国际上通用的是**密勒指数**（Miller index）。

1. 晶向指数

确定晶向指数的步骤如下：

第一步：以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位；

第二步：如图 2.3 所示，过原点 O 作一直线 OP ，使其平行于待定晶向 AB ；

第三步：在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P ，确定 P 点的三个坐标值；

第四步：将这三个坐标值化为最小整数 u, v, w ，加上方括号， $[uvw]$ 即为待定晶向的晶向指数。如果 u, v, w 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $[\bar{1}10]$ ， $[1\bar{2}1]$ 等。

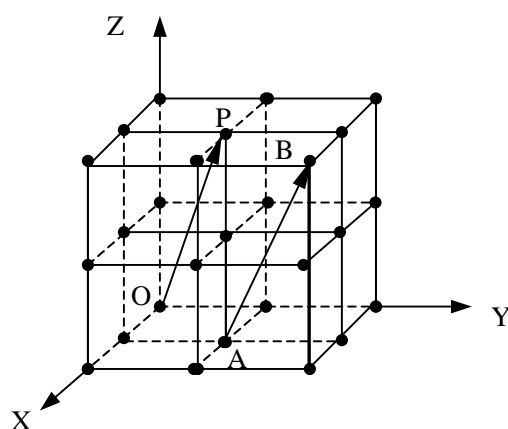


图 2.3 晶向指数的确定

显然晶向指数表示着所有相互平行、方向一致的晶向。若晶体中两晶向相互平行但方向相反，则晶向指数中的数字相同，符号相反，例如 $[11\bar{1}]$ 与 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 。

由于晶体的对称性，有些晶向上原子排列情况相同，因而性质也相同。晶体中原子排列情况相同的一组晶向称为**晶向族**（family of lattice directions），用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如立方晶系中 $[111]$ ， $[\bar{1}11]$ ， $[1\bar{1}1]$ ， $[11\bar{1}]$ ， $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ， $[\bar{1}1\bar{1}]$ ， $[1\bar{1}\bar{1}]$ ， $[\bar{1}\bar{1}1]$ 八个晶向是立方体中四个体对角线的方向，它们的原子排列完全相同，属于同一晶向族，用 $\langle 111 \rangle$ 表示。同理， $\langle 100 \rangle$ 包含 $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$ ， $[\bar{1}00]$ ， $[0\bar{1}0]$ ， $[00\bar{1}]$ 六个晶向。如果不是立方晶系，改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等同的，例如，对于正交晶系， $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$ 这三个晶向上的原

子间距不等，分别为 a 、 b 、 c ，因而这三个晶向上原子排列情况不同，晶体性质也不相同，因而不能归属于同一晶向族。

2. 晶面指数

确定晶面指数的步骤如下：

第一步：以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位，注意不能将坐标原点选在待定晶面上；

第二步：求出待定晶面在坐标轴上的截距，如果该晶面与某坐标轴平行，则截距为 ∞ ；

第三步：取三个截距的倒数；

第四步：将这三个倒数化为最小整数 h 、 k 、 l ，加上圆括号， (hkl) 即为待定晶面的晶面指数。如果 h 、 k 、 l 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $(\bar{1}10)$ ， $(1\bar{2}1)$ 等。

所有相互平行的晶面，其晶面指数相同，或数字相同而正负号相反，例如 (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 代表平行的两组晶面。

在晶体中，有些晶面的原子排列情况相同，面间距完全相等，其性质完全相同，只是空间位向不同。这样的一组晶面称为**晶面族**，用 $\{hkl\}$ 表示。例如，在立方晶系中：

$$\{100\}=(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$$

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

$$(0\bar{1}1), (10\bar{1}), (\bar{1}01), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$$

如果不是立方晶系，改变晶面指数的顺序所表示的晶面可能不是等同的，例如，对于正交晶系， (100) ， (010) ， (001) 这三个晶面上的原子排列情况不同，晶面间距不等，因而不能归属于同一晶面族。

此外，在立方晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直，即 $[hkl] \perp (uvw)$ 。但是此关系不适用于其它晶系。

3. 六方晶系的晶向指数和晶面指数

六方晶系的晶面指数和晶向指数同样可以应用上述方法确定，但这样可能会出现同一晶面族中一些晶面的指数不一样的情况，因而很不方便，晶向也是如此。所以对于六方晶系，一般都采用另一种专用于六方晶系的指数标定方法。

根据六方晶系的对称特点，对六方晶系采用 a_1 、 a_2 、 a_3 及 c 四个晶轴， a_1 、 a_2 、 a_3 之间的夹角均为 120° ，如图 2.4 所示。这样，其晶面指数和晶向指数就分别以 $(hkil)$ 和 $[uvtw]$ 四个指数来表示。采用这种标定方法，可以使等同晶面与等同晶向各具有同一组指数。

根据几何学，三维空间独立的坐标轴最多不超过三个，而应用上述方法标定的指数形式上是四个指数，但是不难看出，前三个指数中只有两个是独立的，它们之间有以下关系：

$$i = -(h + k)$$

$$t = -(u + v)$$

图 2.4 中举出了六方晶系中一些晶面和晶向的指数。

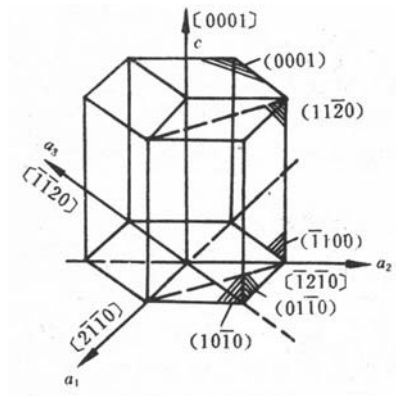


图 2.4 六方晶系的晶向和晶面

二、三种典型的晶体结构

在金属晶体中，金属键使原子（分子或离子）的排列趋于尽可能地紧密，构成高度对称性的简单晶体结构。最常见的金属晶体结构有三种类型，即面心立方结构（face-centered cubic，简称为“fcc”）、体心立方结构（body-centered cubic，简称为“bcc”）和密排六方结构（hexagonal closed-packed，简称为“hcp”），前两种属于立方晶系，后一种属于六方晶系。除了少数例外，绝大多数金属属于这三种结构。

(1) 面心立方结构

面心立方结构的单位晶胞如图 2.5 所示，除单位晶胞的八个角上各有一个原子外，在各个面的中心还有一个原子。具有面心立方晶格的金属有 γ -Fe, Al, Cu, Ni, Au, Ag, β -Co, Pb 等。

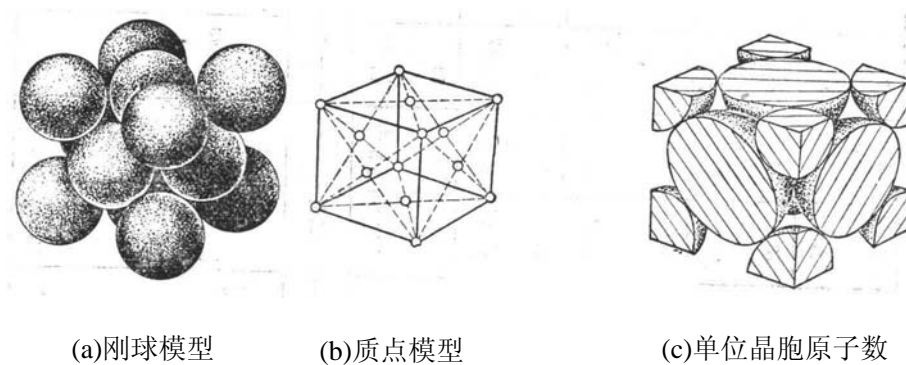
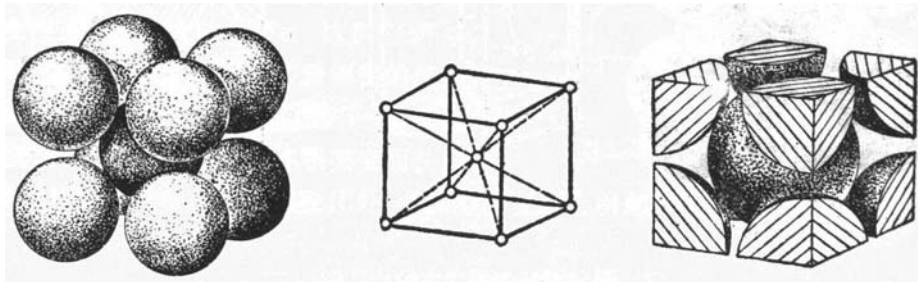


图 2.5 面心立方结构的单位晶胞

(2) 体心立方结构

体心立方结构的单位晶胞如图 2.6 所示，除单位晶胞的八个角上各有一个原子外，在中心还有一个原子。具有体心立方晶格的金属有 α -Fe, Cr, W, V, β -Ti, Mo 等。



(a)刚球模型

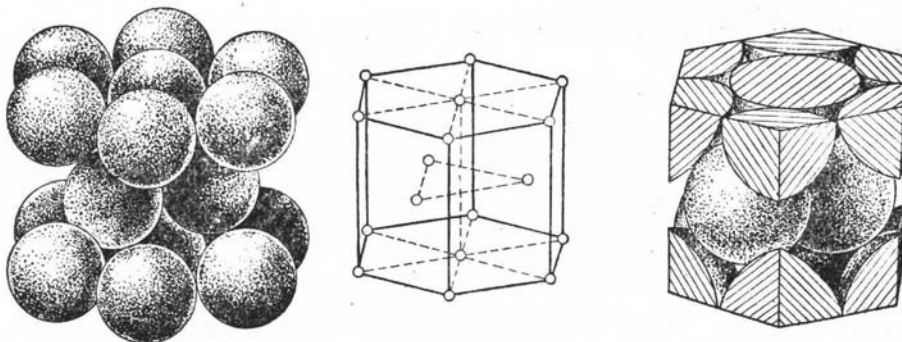
(b)质点模型

(c)单位晶胞原子数

图 2.6 体心立方结构的单位晶胞

(3) 密排六方结构

密排六方结构的单位晶胞如图 2.7 所示，在六方单位晶胞的十二个角上以及上下底面的中心各有一个原子，单位晶胞内部还有三个原子。具有密排六方晶格的金属有 α -Ti, α -Co, Mg, Zn, Be, Cd 等。



(a)刚球模型

(b)质点模型

(c)单位晶胞原子数

图 2.7 密排六方结构的单位晶胞

下面从几个方面来进一步分析这三种晶体结构的特征。

(1) 单位晶胞中的原子数

单位晶胞中的原子数是指一个单位晶胞内所包含的原子数目。由图 2.5(c)、图 2.6 (c)、图 2.7 (c)可知，单位晶胞顶角处的原子为几个单位晶胞所共有，而位于单位晶胞面上的原子则为两个相邻的单位晶胞所共有，只有位于单位晶胞内部的原子才为一个单位晶胞所独有。这样，金属中常见的三种晶体结构中每个单

位晶胞所占有的原子数 n 分别为：

面心立方晶格	$n=4$
体心立方晶格	$n=2$
密排六方晶格	$n=6$

(2) 原子半径

如果把金属原子视为半径为 r 的刚性球，则 r 与晶格常数有一定的关系。面心立方结构单位晶胞中原子相距最近的方向是面对角线，所以原子半径

$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ ；体心立方结构单位晶胞中原子相距最近的方向是体对角线，所以原子

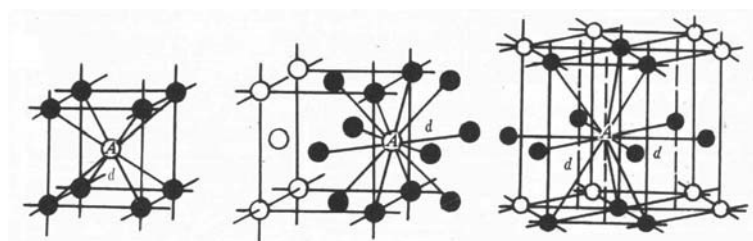
半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ ；密排六方结构单位晶胞中原子相距最近的方向是上下底面的对角

线，所以原子半径 $r = \frac{1}{2}a$ 。

(3) 配位数 (coordination number) 和致密度 (packing factor)

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关。为了定量地表示原子排列的紧密程度，采用配位数和致密度两个参数。

配位数是指晶体结构中，与任一原子最近邻并且等距的原子数。配位数越大，则原子排列的紧密程度越高。由图 2.8 可见体心立方晶格的配位数为 8，面心立方晶格和密排六方晶格的配位数都是 12。



(a)体心立方晶格 (b)面心立方晶格 (c) 密排六方晶格

图 2.8 金属三种典型晶格配位数示意图

应当指出，在密排六方晶格中，只有当 $c/a=1.633$ 时，配位数才为 12。如果 $c/a \neq 1.633$ ，则有 6 个最近邻原子（同一层的 6 个原子）和 6 个次近邻原子（上、下层的各 3 个原子），其配位数应记为 6+6。

若把金属晶体中的原子视为直径相等的刚球，原子排列的紧密程度可以用刚球所占空间的体积百分数来表示，称为**致密度**。如以一个单位晶胞来计算，致密度 K 就等于单位晶胞中原子所占体积与单位晶胞体积之比，即：

$$\text{致密度} = \frac{\text{单位晶胞中原子所占有的体积}}{\text{单位晶胞的体积}}$$

因此，金属中常见的三种晶体结构的致密度分别为：

面心立方晶格 致密度=0.74

体心立方晶格 致密度=0.68

密排六方晶格 致密度=0.74

由上面的结果可见，密排六方晶格的配位数与致密度均与面心立方晶格相同，这说明两者单位晶胞中的原子具有相同的紧密排列程度。

(4)最密排面

面心立方晶格 (111)

体心立方晶格 (110)

密排六方晶格 (0001)

三、晶体结构中的原子堆垛

从图 2.5、图 2.6、图 2.7 可看出，三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方向，它们分别是面心立方结构 $\{111\}<110>$ ，体心立方结构的 $\{110\}<111>$ 和密排六方结构的 $\{0001\}(11\bar{2}0)$ 。这些原子密排面在空间一层一层平行地堆垛起来就分别构成上述三种晶体结构。

从上述得知，面心立方和密排六方结构的致密度均为 0.74，是纯金属中最密集的结构。因为在面心立方和密排六方点阵中，密排面上每个原子和最近邻的原子之间都是相切的；而在体心立方结构中，除位于体心的原子与位于顶角上的 8 个原子相切外，8 个顶角原子之间并不相切，故其致密度没有前者大。

进一步观察，还可发现面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面和密排六方结构中 $\{0001\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同，如图 2.30 所示。若把密排面的原子中心连成六边形的网格，这个六边形的网格又可分为六个等边三角形，而这六个三角形的中心又与原子之间的六个空隙中心相重合。从下图 2.31 可看出这六个空隙可分为 B, C 两组，每组分别构成一个等边三角形。为了获得最紧密的堆垛，第二层密排面的每个原子应坐落在第一层密排面(A 层)每三个原子之间的空隙(低谷)上。不难看出，这些密排面在空间的堆垛方式可以有两种情况，一种是按 ABAB…或 ACAC…的顺序堆垛，这就构成密排六方结构；另一种是按 ABCABC…或 ACBACB…的顺序堆垛，这就是面心立方结构。

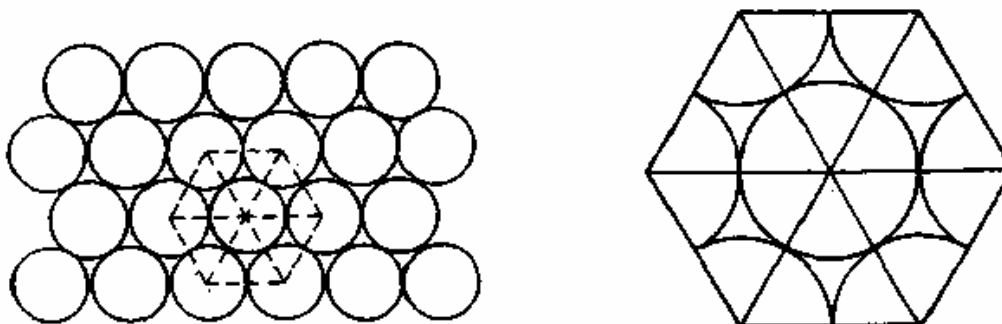


图 2.30 密排六方点阵和面心立方点阵中密排面上的原子排列

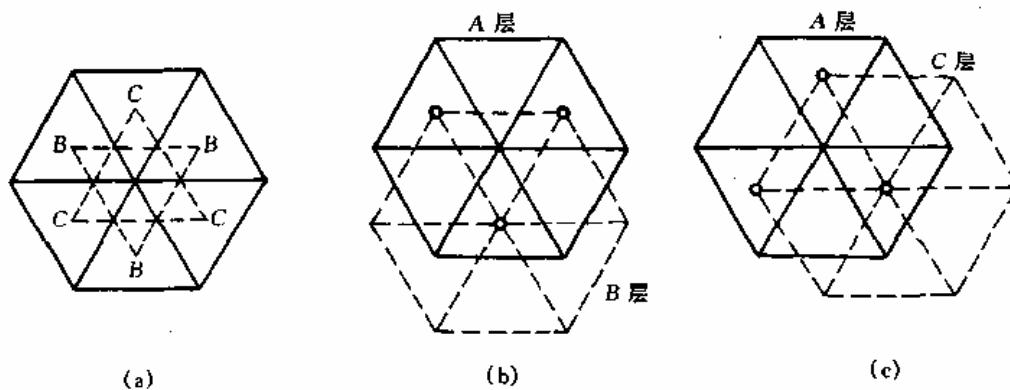


图 2.31 面心立方和密排六方点阵中密排面的分析

四、晶体中原子间的间隙

从晶体中原子排列的刚球模型和对致密度的分析可以看出，金属晶体存在许多间隙，这种间隙对金属的性能、合金相结构和扩散、相变等都有重要影响。

图 1.40、图 1.41 和图 1.42 为三种典型金属晶体结构的间隙位置示意图。其中位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为**八面体间隙**，而位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为**四面体间隙**。图中实心圆圈代表金属原子，令其半径为 r_A ；空心圆圈代表间隙，令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径(见图 2.18)。

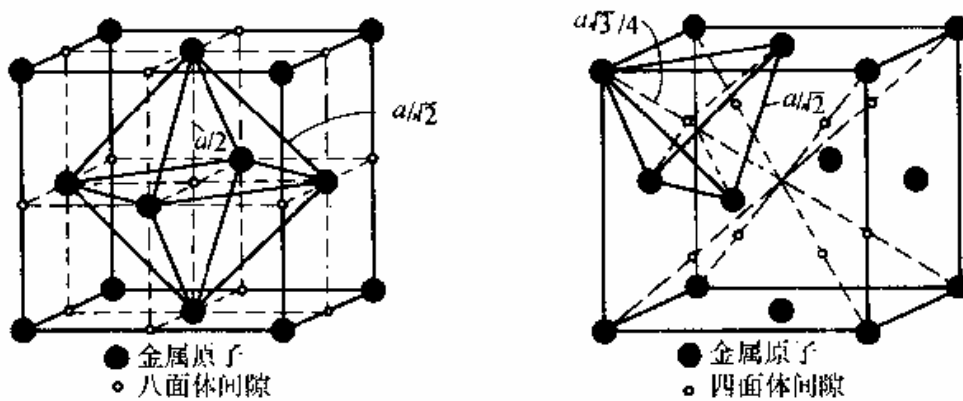


图 1-40 面心立方结构中的间隙

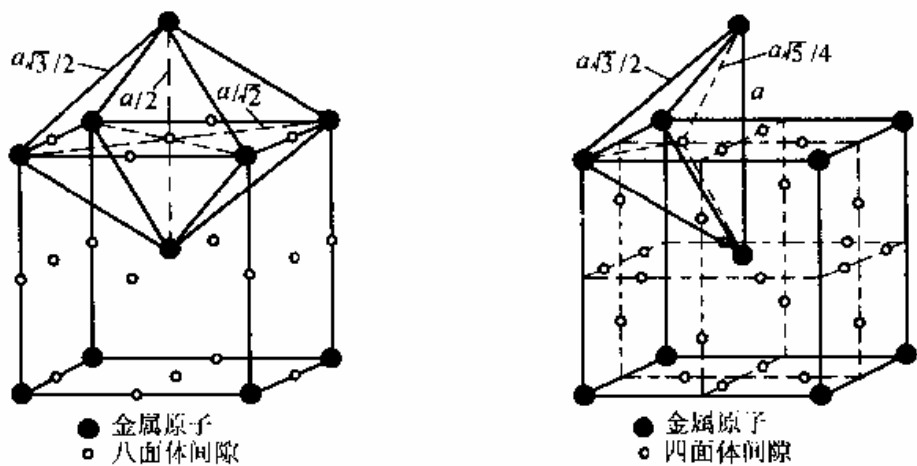


图 1-41 体心立方结构中的间隙

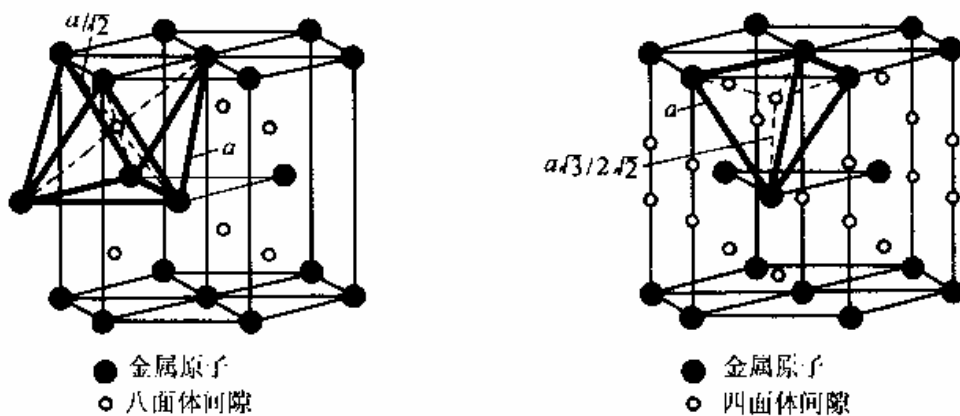


图 1-42 密排六方结构中的间隙

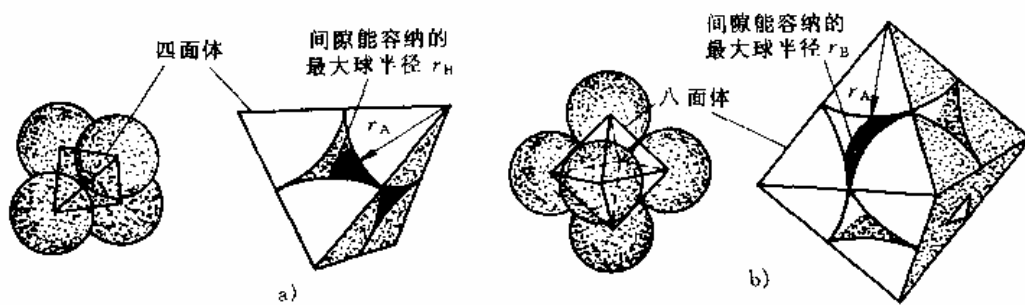


图 2-18 面心立方结构中间隙的刚球模型

a) 四面体间隙 $\frac{r_A}{r_B} = 0.225$ b) 八面体间隙 $\frac{r_A}{r_B} = 0.414$

利用几何关系可求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的数目和尺寸大小，计算结果如表 1.5 所列。

表 1-5 三种典型晶体结构中的间隙

晶 体 结 构	间 隙 类 型	r_B/r_A
体心立方结构	四面体间隙	0.29
	八面体间隙	0.15
面心立方结构	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414
密排六方结构	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414

由上三图和表可见，面心立方结构中的八面体间隙及四面体间隙与密排六方结构中的同类型间隙的形状相似，都是正八面体和正四面体，在原于半径相同的条件下，两种结构的同类型间隙的大小也相等，且八面体间隙大于四面体间隙。而体心立方结构中的八面体间隙却比四面体间隙小，且二者的形状都是不对称的，其棱边长度不完全相等。

五、同素异晶转变

在周期表中，大约有 40 多种元素具有两种或两种类型以上的晶体结构。当外界条件(主要指温度和压力)改变时，元素的晶体结构可以发生转变，把金属的这种性质称为**多晶型性**。这种转变称为**多晶型转变**或**同素异构转变**。例如铁在 912℃以下为体心立方结构，称为 α —Fe；在 912~1394℃之间为面心立方结构，称为 γ —Fe；当温度超过 1394℃时，又变为体心立方结构，称为 δ —Fe；在高压下(150kPa)铁还可以具有密排六方结构，称为 ϵ —Fe。锡在温度低于 18℃时为金刚石结构的 α 锡，也称为“灰锡”；而在温度高于 18℃时为正方结构的 β 锡，也称为“白锡”。碳具有六方结构和金刚石结构两种晶型。具有多晶型性的其他金属还有 Mn, Ti, Co, Sn, Zr, U, Pu (不) 等。当晶体结构改变时，金属的性能(如体积、强度、塑性、磁性、导电性等)往往要发生突变。钢铁材料之所以能通过热处理来改变性能，原因之一就是因其具有多晶型转变。

1-3 合金相

一、合金与相的概念

1. 合金

虽然纯金属在工业上获得了一定的应用，但由于其性能的局限性，不能满足各种使用场合的要求。以强度为例，纯金属的强度一般都很低，如铁的拉伸强度约为 200MN/m²，而铝还不到 100 MN/m²，显然都不适合用作结构材料。如何改变和提高金属材料的性能？实践证明，合金化是最主要的途径。因此，目前应用的金属材料绝大多数是合金。

由两种或两种以上的金属、或金属与非金属，经熔炼、烧结或其它方法组合

而成并具有金属特性的物质称为**合金 (alloy)**。例如，应用最普遍的碳钢和铸铁就是主要由铁和碳所组成的合金，而黄铜则是由铜和锌组成的合金。

组成合金的最基本的、独立的物质称为**组元 (component)**，或简称为**元**。一般来说，组元就是组成合金的元素，黄铜的组元是铜和锌，铁碳合金的组元是铁和碳。由两个组元组成的合金称为**二元合金**，由三个组元组成的合金称为**三元合金**，由三个以上组元组成的合金则称为**多元合金**。

由给定组元可以配制成一系列成分不同的合金，这些合金组成一个合金系统，称为**合金系 (alloy system)**，两个组元组成的为**二元系**，三个组元组成的为**三元系**，更多组元组成的称为**多元系**。

2. 相

所谓“**相 (phase)**”，是指金属或合金中具有同一聚集状态、同一结构和性质，并与其它部分有明显界面分开的均匀组成部分。合金在固态下可以形成均匀的**单相合金**，也可能是由几种不同的相所组成的**多相合金**。

二、合金相的晶体结构

在液态下，大多数合金的组元均能相互溶解，成为均匀的液体，因而只具有一个液相。在凝固后，由于各组元的晶体结构、原子结构等不同，各组元间的相互作用不同，在固态合金中可能出现不同的**相结构 (phase structure)**，主要有**固溶体 (solid solution)**和**金属化合物 (intermetallic compound)**两大类。

1. 固溶体

如果合金的组元在固态下能彼此相互溶解，则在液态合金凝固时，组元的原子将共同地结晶成一种晶体，晶体内包含有各种组元的原子，晶格的形式与其中一组元相同，这样，这些组元就形成了固溶体。晶格与固溶体相同的组元为固溶体的**溶剂 (solvent)**，其它组元为**溶质 (solute)**。由此可见，固溶体是溶质原子溶入固态的溶剂中，并保持溶剂晶格类型而形成的相。

根据溶质原子在溶剂晶格中所占据的位置，可将固溶体分为**置换固溶体 (substitutional solid solution)**与**间隙固溶体 (interstitial solid solution)**。

(1) 置换固溶体

溶质原子位于溶剂晶格的某些结点位置而形成的固溶体，如同在这些结点上的溶剂原子被溶质原子所置换，所以称为置换固溶体，如图 5.1 所示。

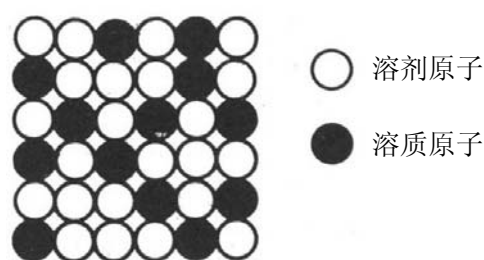


图 5.1 置换固溶体示意图

(2) 间隙固溶体

当溶质原子比较小时，如碳、氢、氮、硼等，它们插入晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体，如图 5.2 所示。

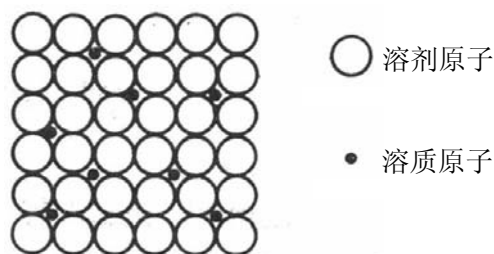


图 5.2 间隙固溶体示意图

(3) 固溶体的溶解度

溶质原子溶入固溶体中的数量称为固溶体的浓度，在一定的温度和压力等条件下，溶质在固溶体中的极限浓度称为**溶质在固溶体中的溶解度**。

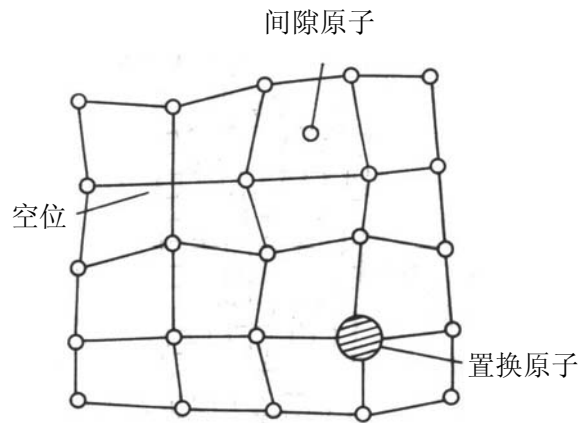
通常，溶解度不可能是 100%，即溶解度有一定限度，这种固溶体称为**有限固溶体**；但是某些元素之间可以任意比例形成固溶体，即不存在极限浓度的限制，称为**无限固溶体**或**连续固溶体**。

在置换固溶体中，溶质在溶剂中的溶解度主要取决于两者原子直径的差别、它们在周期表中相对位置和晶格类型。一般来说，溶质原子和溶剂原子直径差别越小或两者在周期表中位置越靠近，则溶解度越大，如果上述条件能很好地满足，而且溶质与溶剂的晶格类型也相同，则可能形成无限固溶体。

间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关，也与溶剂晶格中的间隙形状和大小等因素有关。而且在间隙固溶体中，由于间隙的数量总是有限的，因此间隙固溶体只能是有限固溶体，而且其溶解度也不可能很大。

(4) 固溶体的性能

形成固溶体时，虽然仍保持溶剂的晶体结构，但由于溶质原子的大小与溶剂不同，形成固溶体时必然产生**晶格畸变**（或称**点阵畸变**），如图所示。在形成间隙固溶体时，晶格常数总是随溶质原子的溶入而增大。形成置换固溶体时，若溶质原子比溶剂原子大，则溶质原子周围晶格发生膨胀，平均晶格常数增大；反之，若溶质原子较小，则溶质原子周围晶格发生收缩，使固溶体的平均晶格常数减小。溶质原子溶入造成的晶格畸变使塑性变形抗力增加，位错移动困难，因而使固溶体的强度、硬度提高，塑性和韧性有所下降，这种现象称为**固溶强化**（solid solution hardening）。固溶强化是提高金属材料机械性能的重要途径之一。



固溶体中的晶格畸变

2. 金属化合物

在合金中，当溶质含量超过固溶体的溶解度时，除了形成固溶体外，还将形成晶体结构不同于任一组元的新相，称为金属化合物。金属化合物可有多种类型，但它们在二元状态图上所处的位置总是在两个固溶体区域之间的中间部位，所以通常又把这些合金相总称为**中间相**。

(1)中间相的特点及分类

1)晶体结构

不同于组成元素。组元原子在中间相中各占一定的点阵位置，呈有序排列；

2)中间相多数是金属之间或金属与类金属之间的化合物，其结合是以金属键为主，因此它们多具有金属性，其性能不同于组元，往往有明显的改变；

3)中间相通常是按一定的或大致一定的原子比结合起来,可用化学分子式来表示。但是也有相当一部分中间相，其成分可在一个范围内变化。因此化学式只表示其大致成分。

4)中间相的分类

金属化合物的类型很多，分类也不一致，主要包括：服从原子价规律的**正常价化合物**（normal valence compound），决定于电子浓度的**电子化合物**（electron compound），小尺寸原子与过渡族金属之间形成的**间隙型化合物**（interstitial compound）等等。

(2)正常价化合物

正常价化合物服从原子价规律，即具有一定的化学成分，并可用化学分子式来表示。

- 形成条件：通常由金属与周期表中 IVA、VA、VIA 族一些元素形成。如 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 Mg_2Si 、 MnS 等。组元之间电负性差别较大，周期表上相隔较远。组元电负性相差越大，组成的化合物就越稳定。

- 特点：

- ✧ 正常价化合物符合化合价规律；

- ✧ 组元原子间的结合往往含有金属结合的成分；
- ✧ 正常价化合物的分子式一般有 AB 、 AB_2 、(或 A_2B)、 A_3B_2 等类型；
- ✧ 正常价化合物具有较高的硬度和脆性。

(3)电子化合物

电子化合物不遵循原子价规律,而是按照一定的电子浓度组成一定晶体结构的化合物。所谓**电子浓度**,是指化合物中价电子数与原子数的比值,即 e/a , 设溶剂的原子价为 A , 溶质的原子价为 B , 溶质原子在合金中的含量为 $x\%$ (原子百分数), 则合金的电子浓度为:

$$\frac{e}{a} = \frac{A(100-x) + Bx}{100} \quad (5.1)$$

在计算电子浓度时,需要确定金属元素的原子价,通常是对应于它们在周期表中的族数而依次变化,如 Cu 为 1 价, Zn 为 2 价, Ga 为 3 价, 等等。但过渡族金属元素的原子价较难确定,是一个有争议的问题,在计算电子浓度时通常定为零价,这是因为其原子的 d 壳层未被填满,故在合金中虽可贡献出最外层电子,却又要吸收电子来填充 d 壳层,实际上的作用为零。

表 5.1 常见的电子化合物及其结构类型

合金系	电 子 浓 度		
	$\frac{3}{2} \left(\frac{21}{14} \right) \beta$ 相	$\frac{21}{13} \gamma$ 相	$\frac{7}{4} \left(\frac{21}{12} \right) \varepsilon$ 相
	晶 体 结 构		
	体心立方晶格	复杂立方晶格	密排六方晶格
Cu-Zn	CuZn	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
Cu-Sn	Cu_5Sn	$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Sn
Cu-Al	Cu_3Al	Cu_9Al_4	Cu_5Al_3
Cu-Si	Cu_5Si	$Cu_{31}Si_8$	Cu_3Si
Fe-Al	FeAl		
Ni-Al	NiAl		

- 形成条件: 由 IB 族或过渡族元素与 IIB、IIIA、IVA、VA 族元素所组成
- 特点:
 - ✧ 电子化合物的电子浓度和晶体结构有明确的对应关系, 如表 5.1 所示;
 - ✧ 原子间结合的性质是金属键, 故电子化合物具有明显的金属特性;
 - ✧ 有很大的溶解度, 以 β 、 γ 、 ε 相称;
 - ✧ 无序分布;
 - ✧ 电子化合物虽然可用化学分子式表示, 但实际上它的成分是在一个范围内变化着, 因此其电子浓度实际上也是一个范围;
 - ✧ 其性能与固溶体接近, 强度不高。

(4)间隙型化合物—间隙相和间隙化合物

间隙型化合物一般是由原子半径较大的过渡族金属元素 Fe、Cr、Mo、W、V 等与原子半径较小的非金属元素 H、C、N、B 等组成，其特点是半径较大的过渡族元素的原子占据新晶格的正常位置，而半径较小的非金属元素的原子则有规律地嵌入晶格的空隙中。间隙型化合物又分为两类：**间隙相**和**间隙化合物**。

当非金属原子半径与金属原子半径的比值小于 0.59 时，形成具有简单晶格的间隙型化合物，称为间隙相，如 TiC、TiN、ZrC、VC、NbC、Mo₂N、Fe₂N 等。间隙相具有极高的硬度和熔点，是硬质合金和高温金属陶瓷材料的重要组成部分。

当非金属原子半径与金属原子半径的比值大于 0.59 时，形成复杂结构的间隙型化合物，称为间隙化合物。如碳钢中的 Fe₃C、合金钢中的 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 和 Mn₃C 等，均属于这类化合物。这类化合物在熔点、硬度和稳定性方面均较间隙相差。

形成条件：

一方：过渡族金属（大原子）

另一方：H、N、C、B（小原子）

结构特点：

取决于非金属原子半径与金属原子半径的比值：

当非金属原子半径与金属原子半径的比值小于 0.59 时，化合物的晶体结构为简单、密排，称为间隙相，包括一些氢化物、氮化物、碳化物；

当非金属原子半径与金属原子半径的比值大于 0.59 时，化合物的晶体结构很复杂，称为间隙化合物，包括一些碳化物、硼化物。

间隙固溶体：保留基体金属的晶体结构

间隙型化合物：晶体结构与基体不同

成分特点：

间隙型化合物成分可变，有一定的成分范围

性能特点：

高硬度、高熔点

1-4 高分子材料的结构

一、概述

现代工业的发展使人们对工程材料的研究和开发进入了一个新的时期。高分子材料以其特有的性能：重量轻、比强度高、比模量高、耐腐蚀性能好、绝缘性好，而被大量地应用于工程结构中。从本世纪初开始，绝缘材料、橡胶制品、合成纤维以及后来发展起来的油漆、胶粘剂等各种合成高分子材料比其他传统材料发展得更快更迅速。

高分子材料就是以高分子化合物为主要成分的材料，其分子量很大，通常每个分子可含有几千至几十万个原子。一般情况高分子化合物分子量在 5000 以上。

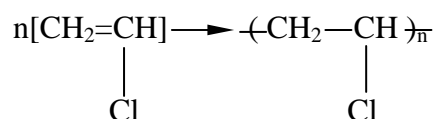
高分子化合物有天然的和人工合成的。天然的高分子化合物有松香、纤维素、

蛋白质、天然橡胶等；人工合成的高分子化合物有各种塑料、合成橡胶、合成纤维等。而工程中使用的高分子材料主要是人工合成的。

二、高分子化合物的组成

高分子化合物是由一种或几种简单化合物聚合而成，合成的方法有两种：加成聚合反应（简称加聚反应）和缩合聚合反应（简称缩聚反应）。

高分子化合物的分子量虽然很大，但其化学组成并不复杂，都是由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成，这种由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成的链称为**分子链**。用于聚合形成大分子链的低分子化合物称为**单体**，它是人工合成高分子材料的原料。大分子链中重复的结构单元称为**链节**，链节的重复次数即链节数称为**聚合度**。例如：聚氯乙烯分子是由几个氯乙烯分子打开双键彼此连接起来形成的大分子链，即：



其中氯乙烯为单体， $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)-}$ 为链节， n 为聚合度，聚合度反映了大分子链的长短和分子量的大小。可见高分子的分子量（ M ）是链节分子量（ M_0 ）与聚合度的乘积 $M=M_0 \times n$ 。

高分子材料是由大量的大分子链聚集而成，每个大分子链的长短并不一致，其数值呈统计规律分布。所以，高分子材料的分子量是大量大分子链分子量的平均值。

三、高分子化合物的结构

高分子材料的应用状态各式各样，性质各异。而其性质不同的主要原因是成分及结构不同。高分子化合物的结构比常见的低分子化合物复杂得多。

1. 高分子链的近程结构

高分子链的近程结构是指结构单元的化学组成、空间构型、键接方式与序列等。

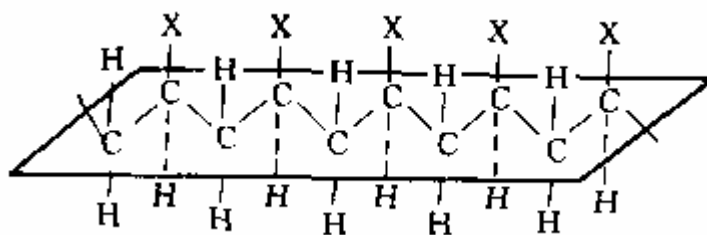
(1) 高分子链的组成

只有在元素周期表中处于 IIIA、IVA、VA、VIA 的金属和非金属元素 B、C、Si、N、P、O、S 等能组成高分子链，其中以碳链高分子产量最大，应用最广。由于高聚物中常见的 C、H、O、N 等元素都是轻元素，使高分子材料都具有密度小的特点。高分子链内组成元素不同，则性能不同。这主要是由于高分子链中原子间以共价键结合，不同元素间的结合力大小不同。

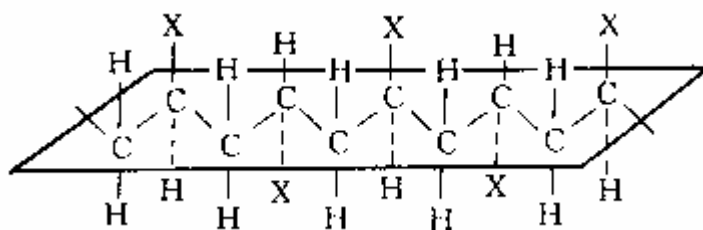
(2) 高分子链的构型

这是指高分子链中原子或原子团在空间的排列方式，即链结构，每个高分子通常含有不同的取代基，根据取代基位置不同，就有不同的立体构型。如乙烯类高分子链，一般可以见到以下三种立体构型（如图所示）：

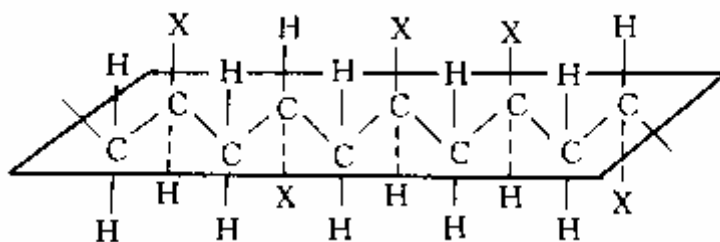
1) 全同立构：取代基 X 全部处于主链一侧；



2)间同立构：取代基 X 相间地分布在主链两侧；



3)无规立构：取代基 X 在主链两侧不规则分布。



2. 高分子链的远程结构

高分子链的远程结构是指高分子的大小与形状。

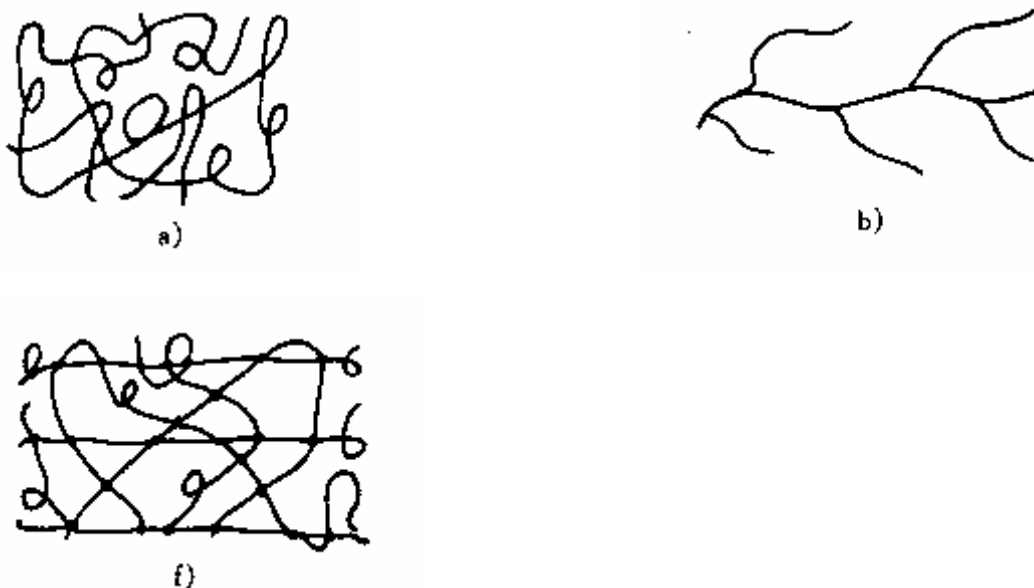
(1) 高分子链的形态

高分子链可以呈不同的几何形状，一般可分为以下三种：

1)线型分子链(如图(a))：由许多链节组成的长链，通常是卷曲成团状，这里高分子化合物的弹性、塑性好，硬度低，是典型热塑性材料的结构；

2)支链型分子链(如图(b))：在主链上带有支链，这类高聚物的性能和加工都接近于线型分子链高聚物；

3)体型分子链(如图(f))：分子链之间由许多链节互相交联，这类高聚物的硬度高、脆性大、无弹性和塑性，是典型的热固性材料的结构，这种形态也成为网状结构。



(2) 高分子链的构象及柔顺性

高分子链的主链都是以共价键连接起来的，它有一定的键长和键角。如 $\text{C}-\text{C}$ 键的键长为 0.154nm ，键角为 $109^\circ28'$ 。在保持键长和键角不变的情况下它们可以任意旋转，这就是**单键的内旋转**，如图 3-6 所示。单键内旋转的结果，使原子排列位置不断变化，而高分子链很长。每个单键都在内旋转，且频率很高（室温下乙烷分子可达 $10^{11}\sim10^{12}\text{Hz}$ ），这必然造成高分子的形态瞬息万变。这种由单键内旋转引起的原子在空间占据不同位置所构成的分子链的各种形象称为高分子链的**构象**。高分子链的空间形象变化频繁、构象多，就像一团任意卷在一起的钢丝一样，对外力有很大的适应性，受力时可表现出很大的伸缩能力。高分子这种能由构象变化获得不同卷曲程度的特性称为高分子链的**柔顺性**。

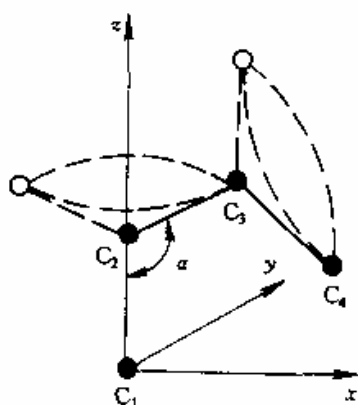


图 3-6 单键内旋示意图

高分子链的柔顺性与单键内旋转难易程度有关。 $\text{C}-\text{C}$ 键上总带有其他原子或基团，这些原子和基团之间存在着一定的相互作用，阻碍了单键的内旋转；另外单键的内旋转是彼此受到牵制的，一个键的运动往往要牵连到邻近键

的运动；所以高分子链运动往往是以相连接的有一定长度的链段运动来实现。**链段**是指具有独立运动能力的链的最小部分，它一般包括十几到几十个链节，这样高分子链就可以看作是若干能独立运动的链段所组成。通常高分子链柔顺性越大，链段越短。

3. 聚合物聚集态结构

高分子化合物的性能除了受高分子链的组成、形态、链接方式、构型、构象影响外，还受高分子的分子量（高分子链间的作用力）及高聚物的聚集状态的影响。

高分子链是由许多原子以共价键连接而成，这种共价键力称为主价力；而高分子链之间的范德华力和氢键力为次价力。虽然相邻两个高分子链间每对链节所产生的次价力很小，只为主价力的 $1/10 \sim 1/100$ ，但大量链节间的次价力之和却比主价力大得多，因此聚合物在拉伸时常先发生分子键的断裂而不是分子链之间的滑脱。分子间的作用力对聚合物的物理性能（熔点、沸点、气化热、熔化热等）和聚集状态有很大影响。如乙烯呈气态，聚乙烯是固态，其中低密度聚乙烯为部分结晶态，高密度聚乙烯基本为结晶态。且分子量越大，分子间引力也越大，强度越高，如分子量超过 100 万的超高分子量聚乙烯的抗拉强度（ 400MN/mm^2 ）比分子量为 50 万的聚乙烯高一倍。

高聚物的**聚集态结构**是指高聚物本身内部高分子链之间的几何排列和堆砌结构，也称为**超分子结构**。根据分子在空间排列的规整性可将高聚物分为结晶型（分子键在空间规则排列）、部分结晶型（分子链在空间部分规则排列）、和非晶态（分子链在空间无规则排列）三类。通常线型聚合物在一定条件下可以形成晶态或部分晶态，而体形聚合物为非晶态。

通常结晶度越高，分子间作用力越强，高分子化合物的强度、硬度、刚度和熔点越高。耐热性和化学稳定性也越好，而与链有关的性能，如弹性、伸长率、冲击强度则越低。聚合物的结晶度一般为 30%—90%，特殊情况下可达 98%。

1-5 无机非金属材料的晶体结构

一、概述

无机非金属材料又称硅酸盐材料，主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四类。他们的主要原料是天然的硅酸盐矿物和人工合成的氧化物及其他少数化合物，他们的生产过程与传统陶瓷的生产过程相同，需要经过原料处理——成型——煅烧三个阶段。在这四类材料中，陶瓷是最早使用的无机材料，因此，无机非金属材料又常常被统称为“陶瓷”。

工程中应用的陶瓷材料种类很多，范围很广，像玻璃、水泥、混凝土、磨料、瓷器、砖石、高温耐火材料以及电介质的绝缘材料、非金属的磁性材料等等。近十几年来，特别是一些陶瓷材料能用来制作发动机、汽轮机上的一些结构零件和刀具，代替了金属材料，更是令人瞩目。这些材料假如要用一个定义以概括其基本特性的话，只能说它们是金属（或类金属）和非金属之间形成的化合物。这些化合物之间的结合是离子键或共价键。例如， MgO 是金属镁和非金属氧形成的

离子键化合物；SiC 是类金属硅和非金属碳形成的共价键化合物。这些化合物可以是结晶型的，例如 MgO, Al₂O₃, ZrO₂ 和 SiC, Si₃N₄ 等，也可以是非晶型的，如玻璃，甚至有些化合物在一定条件下可从非晶型转变为晶型，这就是玻璃陶瓷。

由于陶瓷材料的原子结合是离子键或共价键，即使是晶体陶瓷，它也和金属晶体有很大的不同。首先是晶体结构复杂，原子排列不紧密，配位数较低；其次是难以变形，变形要破坏离子键或共价键。由于没有大量的自由电子，它们一般是不导电的绝缘体，是透明的。化学稳定性很高。但是，正因为陶瓷是金属（类金属）和非金属之间的化合物，化合物的结构与性能多变，所以不易像金属或非金属那样好概括。比如上面所说的性能特点，我们也可以看到有半导体的陶瓷，不透明的陶瓷等等。

二、陶瓷的晶体结构

陶瓷的晶体结构可分为两大类型：一种是按离子键结合的陶瓷，如 MgO, ZrO₂, Al₂O₃ 等金属氢化物；一种是按共价键结合的陶瓷，如 SiC, Si₃N₄, 纯 SiO₂ 的高温相等。

1. 离子晶体结构

离子晶体陶瓷的结构很多，这里只介绍工程上最常见的几种类型。

有几百种化合物都属于 NaCl 型结构，例如 MgO, NiO, FeO 和 MnS 等。NaCl 结构可以看成是两个面心立方结构（如图 1-54 所示），一个是钠离子的，一个是氯离子的，相互穿插而成，其中每个钠离子被 6 个氯离子包围，反过来氯离子也被相等数量的钠离子包围。这种结构从空间点阵来说，属于面心立方布拉菲点阵，每一个阵点包含两个离子，一个是钠离子，一个是氯离子。故单胞的离子数为 8，即 $4\text{Na}^+ + 4\text{Cl}^-$ 。在金属的面心立方结构中，曾常谈到八面体间隙和四面体间隙位置，对 NaCl 结构，钠离子处于八面体间隙中。

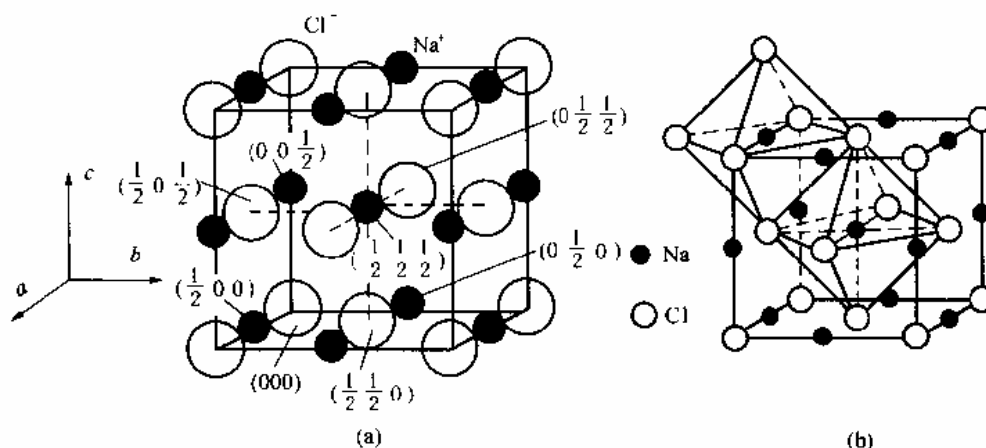


图 1-54 NaCl 晶体的立方晶胞结构

此外，图 1-55 为钙钛矿晶体型结构。

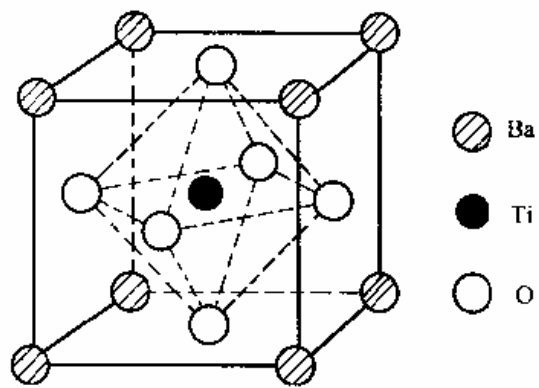


图 1-55 BaTiO_3 (钙钛矿型)晶体结构

2. 原子晶体结构

原子晶体陶瓷多属金刚石结构或由其派生出的结构。如图 1-44 的单晶硅、图 1-47 的立方 ZnS 结构等。

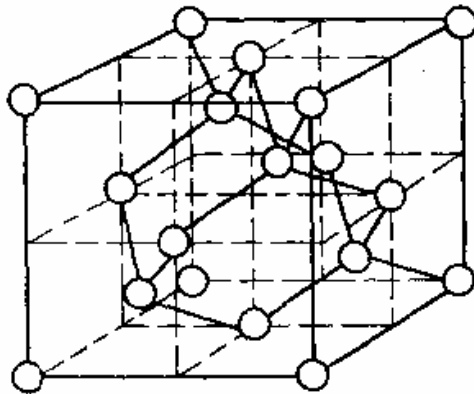


图 1-44 硅晶体的单位晶胞

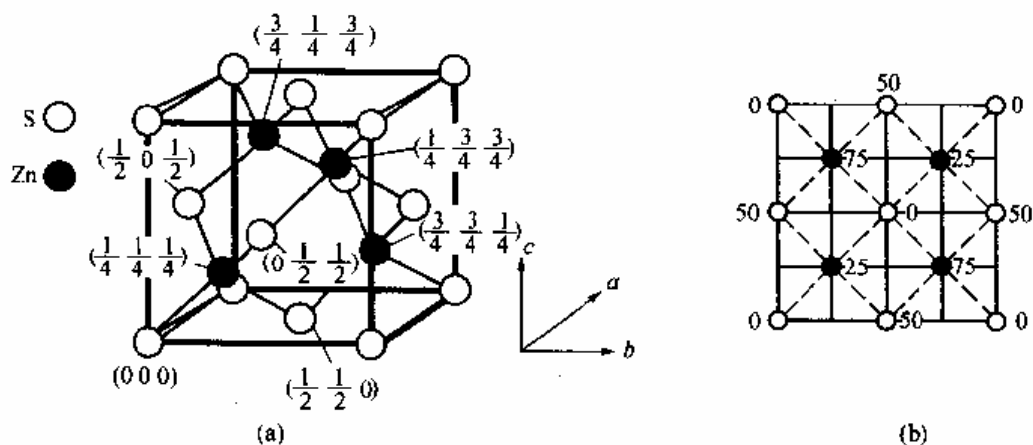


图 1-47

(a) 立方 ZnS 晶胞结构；(b) 立方 ZnS 晶胞的 (001) 晶面

3. 硅酸盐晶体结构

许多陶瓷材料是含有硅、氧原子（离子）并以不同方式配置在一起的硅酸盐结构。例如粘土、长石、云母等也是硅酸盐。因为硅和氧是地壳中最丰富的两种元素。许多硅酸盐由于成本低和具有特殊性能而成为有用的工程材料。对于工程建筑材料中的玻璃、硅酸盐水泥、砖等，硅酸盐结构特别重要。许多重要的电绝缘材料也是用硅酸盐制成的。许多成分复杂的硅酸盐，其基本结构的原子排列极为简单，又有规则。与此同时，许多硅酸盐结构的细节却相当复杂。

硅酸盐的基本结构单元是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，如图 1-59 所示。在这个结构单元中，四个氧原子围绕位于中心的硅原子。硅氧四面体通常以共顶的方式相联结（硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 顶角上的氧与相邻硅氧四面体共用，如图所示），偶尔共棱（相邻两个硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 有两个顶角上的氧是共用的）。

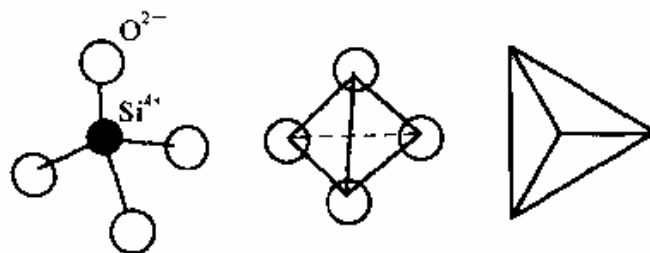
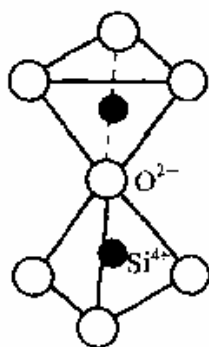


图 1-59 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 多面体结构示意图



共顶联接

根据硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 与相邻硅氧四面体共顶的情况，在空间排列形成 4 种常见的硅酸盐结构形式。

(1) 岛状结构硅酸盐

硅氧四面体间不共顶，相互之间不联结而各自孤立存在（相邻硅氧四面体不共用顶角上的氧）。如图 1—61(a)所示。

(2) 环状结构硅酸盐

硅氧四面体共用两顶（硅氧四面体中有两个顶角上的氧分别与其它硅氧四面体共用）。

(3) 单链状结构硅酸盐

硅氧四面体共用两顶，其联结在一维方向上无限延伸。如图 1—61(b)所示。

(4) 双链状结构硅酸盐

硅氧四面体共用两个半顶。如图 1—61(b)所示。

(5) 层状结构硅酸盐

硅氧四面体共用三顶。如图 1—61(c)所示。

(6) 网状结构硅酸盐

硅氧四面体共用四顶。如图 1—61(d)所示。

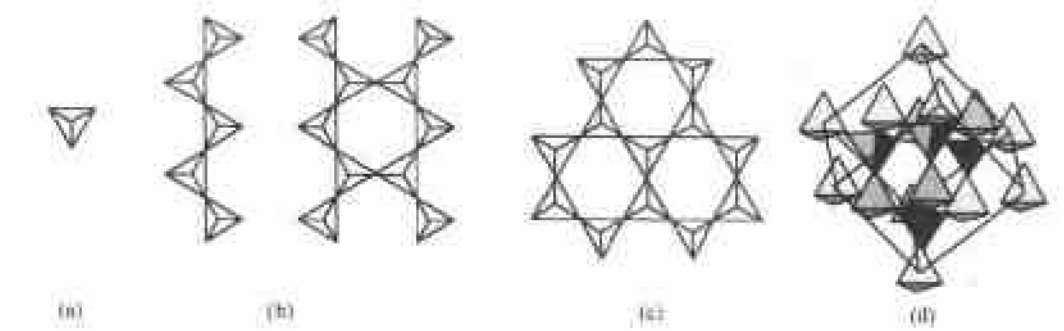


图 1—61 氧化硅四面体的排列方式
(a) 岛状；(b) 单链及双链；(c) 层状；(d) 三维骨架结构

1-6 非晶态

一、材料的非晶态

固态物质除了上述讨论的各类晶体外，还有一大类称为非晶体。从内部原子(或离子、分子)排列的特征来看，晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列，即存在长程有序；而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点。

在通常的冷却条件下，金属凝固后形成晶体，而另一些材料，最典型的如玻璃，冷却后则呈非晶态。有很多材料常常可以是晶态也可以是非晶态。例如，金属在凝固时是很难过冷的，过冷度不会超过 20°C ，要想阻止金属结晶是很困难的。可是如果以极快的冷速（对纯金属冷速要达到约 10^{10}K/s ，对一些合金冷速可降至 10^6K/s ）将液体金属冷却，则可形成非晶体金属也叫金属玻璃。另一方面像 SiO_2 可以结晶形成晶体，但很容易形成非晶态。纯 SiO_2 的熔点在 1700°C 左右，但即使在这样高的温度下，粘度还是相当高的，约 10^6 泊($\text{Pa}\cdot\text{s}$)，多数金属在熔点附近其粘度只有 $10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右，粘度竟相差 10^{10} 级别，可见熔融的 SiO_2 原子的扩散十分困难，扩散所需克服的激活能是很高的，所以很容易形成非晶态。

许多物质像氧化物 SiO_2 ， B_2O_3 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， As_2O_5 等都易于形成非晶态，硅酸盐，硼酸盐和磷酸盐也是如此；元素中像 S，Se，Te，还有许多有机物都易形成非晶态。至于什么样的物质容易形成非晶态，它们在结构上应具备怎样的条件，似乎还不能作出一般性的结论，但对于能形成非晶态的氧化物应具备的条件，有人作过详尽的分析总结。指出这些氧化物应该是：1）正离子的原子价不得小于 3，亦即正离子的周围必须有 3 个或 4 个氧离子与其共价结合；2）正离子在氧离子所包围的多面体中，正离子尺寸愈小，愈易形成非晶态。当正离子尺寸大于 0.15nm 时，就不能形成非晶态；3）正离子的负电性在 $1.5\sim 2.1$ 之间；4）在结构上是以共价键为主的，比较空旷不紧密的网状结构。看来，最后一个条件对其他非晶态物质也有普遍意义。也有人从动力学上粘性流动的激活能大小来划分晶态和非晶态，认为每摩尔超过 $25RT_m$ (R 为气体常数， T_m 为绝对熔化温度)的粘性流动的激活能，一般是易形成非晶态的物质。例如： SiO_2 约为 $30RT_m$ ，甘油约为 $25T_m$ ，链状分子硫和硒的激活能远大于 $25T_m$ ，而一般金属其粘性流动的激活能只 $3RT_m$ 。

材料的非晶态是一新的研究领域，主要是因为材料呈非晶态后具有一些特殊的物理化学性能。例如，将一定成分的金属液快速冷凝成金属玻璃薄片，是很好的软磁材料，用它制作变压器铁芯，其内部涡流损耗只有常用硅钢片的 $1/3$ 。在美国已投入商业生产，在我国已试制成 50kVA 的变压器。晶体硅、锗是常用的半导体材料，而非晶态的 Si、Ge 以及非晶态的半导体化合物 As_2S_3 ， As_2Se_3 ， As_2Te_3 则是用作太阳能的光电池材料。另外，以 Se 为基底的非晶态材料，是常用的光电静电复印材料。

二、常用的非晶态材料

通常将材料按材料的结构分为金属，陶瓷和高分子三类。金属材料冷凝后皆为晶体，在陶瓷中则有玻璃(硅酸盐类)属于工程上常用的非晶态材料，而在高分子材料中热固性塑料和橡胶属于非晶态类，热塑性塑料中有些为非晶态，有些为部分晶态。

第二章 纯金属的凝固

物质从液态到固态的转变过程称为**凝固**。绝大多数材料的生产或成形都经历熔化、浇注、冷却过程，凝固为固态得到铸件，再经过其他加工成材。凝固过程中由于外界条件的差异，所获得铸件的内部组织会有所不同，它们的物理、化学和力学性能也会因之而异，对随后的加工工艺或使用带来很大的影响。

了解材料的凝固过程，掌握其有关规律。对控制铸件质量，提高制品的性能等都是很重要的。

如果固态下，材料的结构为晶体，凝固过程是晶体从液态中的生成过程，也称为**结晶过程**。结晶过程是一相变过程，了解结晶过程也为了解相变过程及相变的普遍规律提供重要的基础。

2-1 金属结晶的现象

一、过冷现象

人们常用**热分析法**（thermal analysis）来研究纯金属的结晶过程，即将纯金属加热熔化成液态，然后缓慢冷却下来，记录下如图 3.1 所示的温度随时间变化的曲线，称为**冷却曲线**（cooling curve）。从冷却曲线上可以看出，纯金属自液态缓慢冷却时，随着冷却时间的不断增加，热量不断地向外界散失，温度也连续下降；当温度降到理论结晶温度 T_0 时，液态纯金属并未开始结晶，而是需要继续冷却到 T_0 以下某一温度 T_n 时，液态金属方开始结晶，这种现象称为**过冷现象**。理论结晶温度与实际结晶温度之差称为**过冷度**（super cooling degree），即有 $\Delta T = T_0 - T_n$ 。

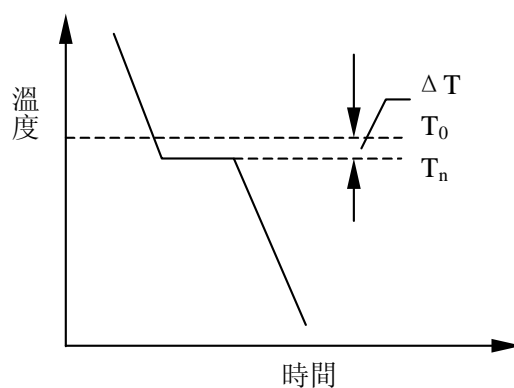


图 3.1 纯金属的冷却曲线

如图 3.1 所示，当液态纯金属的温度降到实际结晶温度 T_n 开始结晶后，冷却曲线上会出现一个平台，这是由于液态纯金属在结晶时产生的结晶潜热(latent

heat) 与向外界散失的热量相等的原因, 这个平台一直延续到结晶过程完毕, 纯金属全部转变为固态为止, 然后再继续向外散热直至冷却到室温, 相应的冷却曲线呈连续下降。

一般来讲, 实际结晶温度总是低于理论结晶温度, 但是在极其缓慢的冷却速度条件下, 两者相差甚微 (约 0.02°C 左右)。过冷度随金属的本性和纯度的不同, 以及冷却速度的差异可以在很大的范围内变化。金属种类不同, 过冷度的大小也不同; 金属的纯度越高, 则过冷度越大。当以上两个因素确定之后, 过冷度的大小主要取决于冷却速度。在实际工程应用中, 液态金属冷却速度总是比较快, 冷却速度越快, 则过冷度越大, 实际结晶温度越低。

二、形核与长大过程

人们通过实验证明, 结晶过程是形核与长大的过程。结晶时, 首先在液体中形成具有某一临界尺寸的**晶核** (nucleus of crystallization), 然后这些晶核再不断地凝聚液体中的原子继续长大。形核过程与长大过程既紧密联系又相互区别。图 3.3 示意地表示了液态金属的结晶过程。当液态金属过冷至理论结晶温度以下的实际结晶温度时, 晶核并未立即产生, 而需要经过一定时间以后才开始出现第一批晶核; 结晶开始前的这段停留时间称为**孕育期**。随着时间的推移, 已形成的晶核不断长大, 与此同时, 液态金属中又产生第二批晶核; 依此类推, 原有的晶核不断长大, 同时又不断产生新的第三批、第四批……晶核, 就这样液态金属中不断形核, 形成的晶核不断长大, 使液态金属越来越少, 直到各个晶体相互接触, 液态金属耗尽, 结晶过程进行完毕。由一个晶核长成的晶体, 就是一个晶粒。由于各个晶核是随机形成的, 其位向各不相同, 所以各晶粒的位向也不相同, 这样就形成一块多晶体金属; 如果在结晶过程中只有一个晶核形成并长大, 则形成一块单晶体金属。

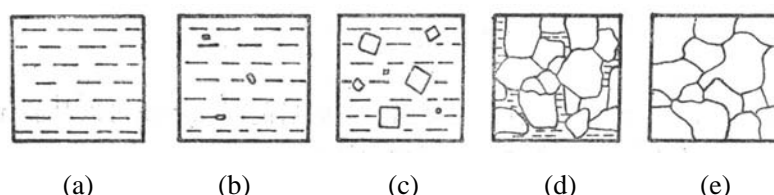


图 3.3 金属结晶过程示意图

总之, 结晶过程是由形核和长大这两个过程交替重叠在一起进行的, 对于一个晶粒来说, 可以严格地区分其形核和长大这两个阶段, 但就整个金属来说, 形核和长大是互相交替重叠进行的。

2-2 金属凝固的热力学条件

为什么液态金属在理论结晶温度还不能开始结晶, 而必须在一定的过冷条件下才能进行呢? 这是由热力学条件决定的。热力学第二定律指出, 在等温等压条件下, 物质系统总是自发地从自由能较高的状态向自由能较低的状态转变。这就

说明，对于结晶过程而言，结晶能否发生，就要看液态金属和固态金属的自由能孰高孰低。图 3.2 是液态、固态纯金属自由能随温度变化的示意图，由图可见，液态和固态金属的自由能都随着温度的升高而降低，液态金属自由能曲线的斜率比固态金属的大，所以液态金属的自由能降低得更快一些，两条曲线的斜率不同必然导致两条曲线必然在某一温度相交，此时的液态和固态金属的自由能相等，这意味着此时两者共存，处于热力学平衡状态，这一温度就是理论结晶温度 T_0 。由图 3.2 可知，只有当温度低于 T_0 时，固态金属的自由能才低于液态金属的自由能，液态金属可以自发地转变为固态。因此，液态金属要结晶，其结晶温度一定要低于理论结晶温度 T_0 ，即要有一定的过冷度，此时的固态金属的自由能低于液态金属的自由能，两者的自由能之差构成了金属结晶的驱动力。

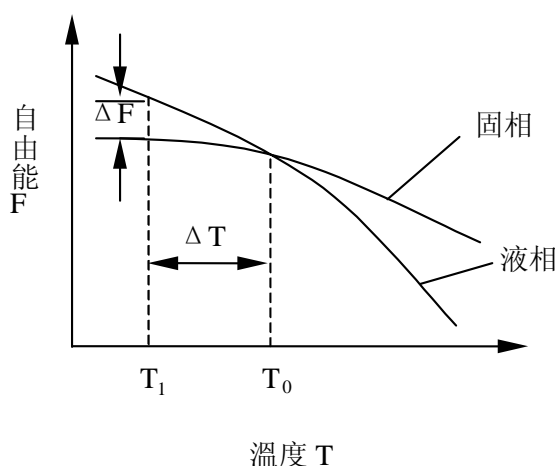


图 3.2 液态、固态纯金属自由能随温度变化的示意图

2-3 形核

在过冷液体中形成晶核时，可能有两种形核方式：一种是**均匀形核**（homogeneous nucleation），一种是**非均匀形核**（heterogeneous nucleation）。

液态纯金属的内部原子排列从整体来看是不规则的，但在某些局部会存在一些尺寸大小不同的有规则排列的小原子集团，它们是不稳定的，时起时伏，直至温度过冷到实际结晶温度并停留一段时间以后，这些在一定尺寸以上的原子小集团就会稳定下来，即形成晶核并开始慢慢长大。这种由液体结构内部自发长出的晶核称为自发晶核，这种形核方式称为**均匀形核**，又称**均质形核**或**自发形核**。

在实际铸造中，均匀形核现象很少，通常金属液中总是存在着各种固态杂质颗粒，液态金属的原子常常依附于这些固态杂质颗粒（包括铸模型壁）上形核，这种形核方式称为**非均匀形核**，又称**非自发形核**。实际金属的结晶主要是按非均匀形核的方式进行。

实验证明均匀形核所需的形核功较大，需要很大的过冷度才能形核，而实际金属中不可避免地存在着杂质颗粒，这些杂质促进了非均匀形核的进行，因此实

际工程应用中的金属铸件结晶时的过冷度一般都在 20℃ 以下。

一、均匀形核

1. 均匀形核时的能量变化

当温度降到熔点以下时，在液态金属中存在结构起伏，即有瞬时存在的有序原子集团，它可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚。晶胚中的原子组成晶态的规则排列，而其外层原子却与液态金属中求规则排列的原子相接触而构成界面。当过冷液体中出现晶胚时，一方面由于在这个区域中原子由液态的聚集状态转变为固态的排列状态，体系内的吉布斯自由能降低，但另一方面，由于晶胚构成新的界面、又会引起表面吉布斯自由能的增加，因此体系总的吉布斯自由能的变化为：

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma \quad (6-7)$$

式中 ΔG_v 是液、固两相单位体积吉布斯自由能之差，为负值； γ 是晶胚单位面积表面能，为正值； V 和 A 分别是晶胚的体积和表面积。为减少表面积，设晶胚为球形，其半径为 r ，则式(6—7)可写成：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (6-8)$$

式(6—8)右端的第一项为与半径 r 的立方值成正比的负值，第二项为与半径 r 的平方值成正比的正值。在一定的温度下，设 ΔG_v 和 γ 为确定的常数，得到 ΔG 随 r 变化的曲线如图 6—5 所示。

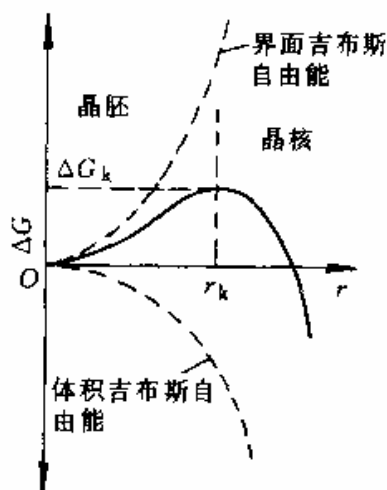


图 6-5 晶核半径与 ΔG 的关系

2. 临界晶核

ΔG 在半径为 r_k 时达到最大值。可见 $T < T_m$ 时，也不是所有晶胚都稳定而能成为晶核，如果晶胚 $r < r_k$ ，则其生长将导致体系吉布斯自由能的增加，故这种晶胚不稳定，会重新熔化，即在起伏中消失；若 $r > r_k$ ，晶胚便能生长，体系的吉布斯自由能随 r 的增大而降低，此时晶胚就成为晶核；若 $r = r_k$ ，该晶胚即可能成长

也可能重新熔化。半径为 r_k 的晶核叫做**临界晶核**，而 r_k 称为**临界晶核半径**。

使 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 可以得出 r_k 值：

$$r_k = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (6-9)$$

3. 临界形核功

将式 (6-9) 代入式 (6-8) 得：

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (6-11)$$

式中 ΔG_k 称为**临界晶核形成功**，简称**形核功**，即形成临界晶核时要有 ΔG_k 的增加。由此可见，临界晶核尺寸除与 γ 有关外，主要决定于过冷度 ΔT ，过冷度越大，临界晶核的尺寸变小，形核功也大大减少，这意味着形核的几率增大。当温度等于熔点， $\Delta T=0$ ， $\Delta G_v=0$ ， $r_k=\infty$ ，这就是说任何晶胚都不能成为晶核，凝固不可能进行。

由于临界晶核的表面积 $A_k = 4\pi(r_k)^2 = \frac{16\pi\gamma^2}{(\Delta G_v)^2}$ ，因而

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \cdot \gamma \quad (6-13)$$

即临界晶核形成时的吉布斯自由能增高量等于其表面能的 $1/3$ ，这意味着液—固相之间的吉布斯自由能差可以补偿临界晶核所需表面能的 $2/3$ ，而另外 $1/3$ 则依靠液体中存在的能量起伏来补足。综上所述，形核要在一定的过冷条件下才可能，这时在液体中客观存在的结构起伏和能量起伏，瞬间满足了晶核的尺寸和形核功时，这个晶胚就不再消失，而成为晶核且不断长大。

4. 形核率

当温度低于 T_m 时，单位体积液体内在单位时间所形成的晶核数(**形核率**)受两个因素的控制，即形核功因子 $\left(\exp\left(\frac{-\Delta G_k}{kT}\right)\right)$ 和原子扩散的几率因子

$\left(\exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)\right)$ 。因此形核率为

$$N = K \exp\left(\frac{-\Delta G_k}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

式中， K 为比例常数； ΔG_k 为形核功； Q 为原子越过液、固相界面的扩散激活能 k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度。形核率与过冷度之间的关系如图 6.7 所示。因中出现峰值，其原因是在过冷度较小时，形核率主要受形核率因子控制，随着过冷度增加，所需的临界形核半径减小，因此形核率迅速增加，并达到最高值；

随后当过冷度继续增大时，尽管所需的临界晶核半径继续减小，但由于原子在较低温度下难于扩散，此时，形核率受扩散的几率因子所控制，即过峰值后，随温度的降低，形核率随之减小。

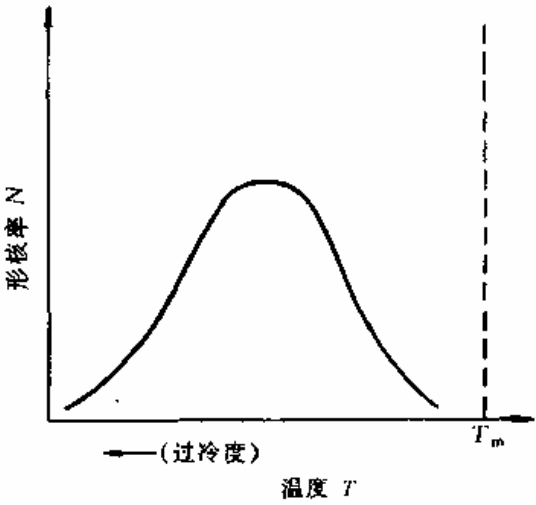


图 6.7 形核率与温度的关系

对于易流动液体来说，形核率随温度下降至某值 T_k 突然显著增大。此温度 T_k 可视为均匀形核的有效形核温度。随过冷度增加，形核率继续增大，未达图 6.7 中的峰值前，结晶已完毕。从多种易流动液体的结晶实验研究结果表明，对大多数液体观察到均匀形核在相对过冷度 $\Delta T_k / T_m$ 为 0.15 至 0.25 之间，其中 $\Delta T_k = T_m - T_k$ ，或者说有效形核过冷度 $\Delta T_k \approx 0.2T_m$ (T_m 用绝对温度表示)，见图 6.8。

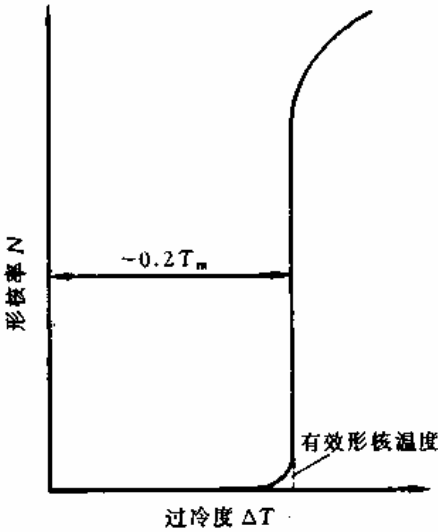


图 6.8 金属的形核率 N 与过冷度 ΔT 的关系

对于高粘滞性的液体，均匀形核速率很小，以致常常不存在有效形核温度。

二、非均匀形核

1. 非均匀形核的临界晶核及形核功

除非在特殊的试验室条件下，液态金属中不会出现均匀形核。如前所述，液态金属或易流动的化合物均匀形核所需的过冷度很大，约 $0.2T_m$ 。例如纯铁均匀形核时的过冷度达 295°C 。但通常情况下，金属凝固形核的过冷度一般不超过 20°C ，其原因在于非均匀形核，即由于外界因素，如杂质颗粒或铸型内壁等促进了结晶晶核的形成。依附于这些已存在的表面可使形核界面能降低，因而形核可在较小过冷度下发生。

设一晶胚依附于型壁平面上形成，如图 6.9(a)所示，并且该晶胚是曲率半径为 r 的球冠， θ 为该晶胚与型壁表面的接触角（又称浸润角）。可求得

$$r_{\text{非k}} = \frac{-2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_v}$$

式中， γ_{SL} 为晶核与液相之间的界面的单位面积界面能。由上式可见，不均匀形核时，临界球冠的曲率半径是与均匀形核时临界球形晶核的半径相等的。

而求得的

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{非k}} &= \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{\gamma_{\text{SL}}^3}{(\Delta G_v)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \\ &= \Delta G_{\text{均k}} \cdot \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)\end{aligned}$$

当 $0 < \theta < 180^\circ$ 时，由于 $\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)$ 恒小于 1，因此， $\Delta G_{\text{非k}} < \Delta G_{\text{均k}}$ 。

形成非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功，故过冷度较均匀形核时小。

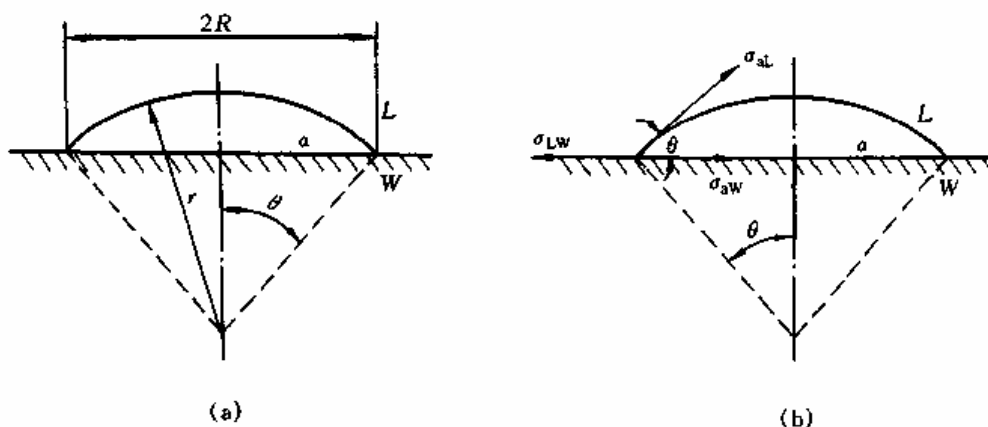


图 6.9 非均匀形核示意图

a 为晶核; L 为液相

2. 非均匀形核的形核率

图 6.10 示意地表明非均匀形核与均匀形核之间的差异。由图可知，最主要的差异在于其形核功小于均匀形核功，因而非均匀形核在约为 $0.02T_m$ 的过冷度时，形核率已达到最大值。另外，非均匀形核率由低向高的过渡较为平缓；达到最大值后，结晶并未结束，形核率下降至凝固完毕。这是因为非均匀形核需要合适的“基底”，随新相晶核的增多而减少，在“基底”减少到一定程度时，将使形核率降低。

总之，非均匀形核比均匀形核容易，大大地降低了凝固开始的临界过冷度，在同样过冷度的条件下，因形核功小而大大提高形核率。

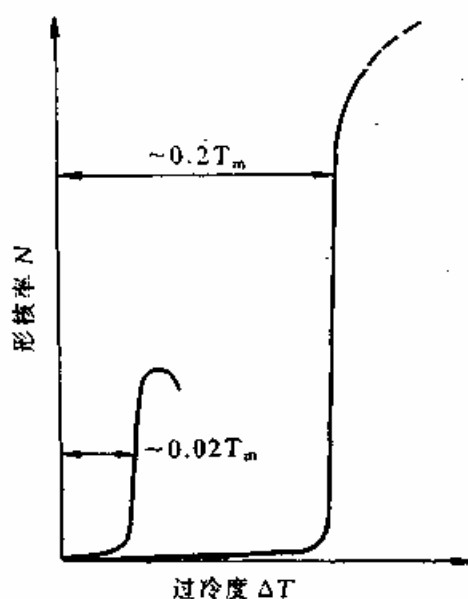


图 6.10 均匀形核率和非均匀形核率
随过冷度变化的对比(示意图)

2-4 长大

晶核一旦形成便开始长大。

一、液—固界面处的温度梯度

液—固界面处的温度分布使晶体生长时所要考虑的一个重要因素，它可分为正梯度和负梯度两种。

一般液态金属在铸型中凝固，其热量是通过型壁传导散出，故靠近型壁温度最低，凝固最早发生，而越靠近熔液中心，温度越高，即具有**正的温度梯度**，如图所示(a)所示。故在凝固晶体前沿的过冷度是随离界面距离的增加而减小。

另一种是具有**负的温度梯度**情况：过冷度随离界面距离的增加而增大，如图(b)所示。此时，相界面上产生的结晶潜热既可通过固相也可通过液相而散出。

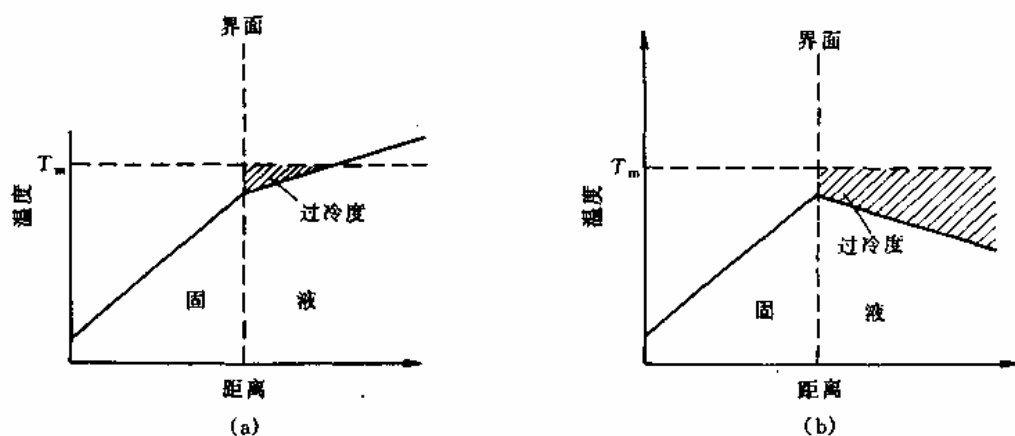


图 6.21 两种温度分布方式
(a) 正梯度 (b) 负梯度

二、液—固界面的微观结构

经典理论认为，晶体长大的形态与液、固两相的界面结构有关。晶体的长大是通过液体中单个并按照晶面原子排列的要求与晶体表面原子结合起来。按原子尺度，把相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两类，如图 6.13 所示。

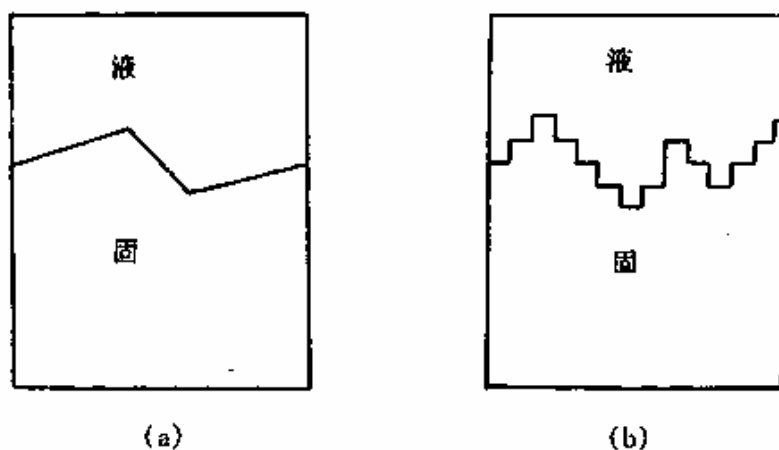


图 6.13 液—固界面示意图
(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

如图 6.13(a)所示。在光滑界面以上为液相，以下为固相，固相的表面为基本完整的原子密排面，液、固两相截然分开，所以从微观上看是光滑的，但宏观上它往往由不同位向的小平面所组成，故呈折线状，这类界面也称小平面界面。

所谓粗糙界面，如图 6.13(b)所示，可以认为在固、液两相之间的界面从微观来看是高低不平的，存在几个原子层厚度的过渡层，在过渡层中约有半数的位

置为固相原子所占据。但由于过渡层很薄，因此从宏观来看，界面显得平直，不出现曲折的小平面。

三、晶核长大机制

1. 垂直生长

对于粗糙界面，由于界面上约有一半的原子位置空着，故液相的原子可以进入这些位置与晶体结合起来，晶体便连续地向液相中生长，故这种生长方式为垂直生长。垂直长大时只须克服原子间结合力，而无其他能量障碍，而且在添加位置方面没有限制，长大速度很快。

2. 二维晶核

二维晶核是指一定大小的单分子或单原子的平面薄层。若界面为光滑界面，二维晶核在相界面上形成后，液相原子沿着二维晶核侧边所形成的台阶不断地附着上去，使此薄层很快扩展而铺满整个表面(见图 6.16)，这时生长中断，需在此界面上再形成二维晶核，又很快地长满一层。如此反复进行。晶核以这种机制长大时，每形成一个二维晶核都需一定的形核功，这使晶核只能以较低的速度长大。

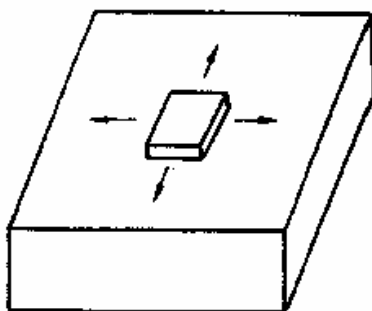


图 6.16 二维晶核机制示意图

3. 藉螺型位错生长

若光滑界面上存在螺型位错时，垂直于位错线的表面呈现螺旋形的台阶，且不会消失。因为原子很容易填充台阶，而当一个面的台阶被原子进入后，又出现螺旋型的台阶。如图所示。晶核以这种机制长大时，没有附加的能量障碍，但界面上的缺陷所能提供的、向界面上添加原子的位置甚为有限，所以长大速度比垂直长大时低。

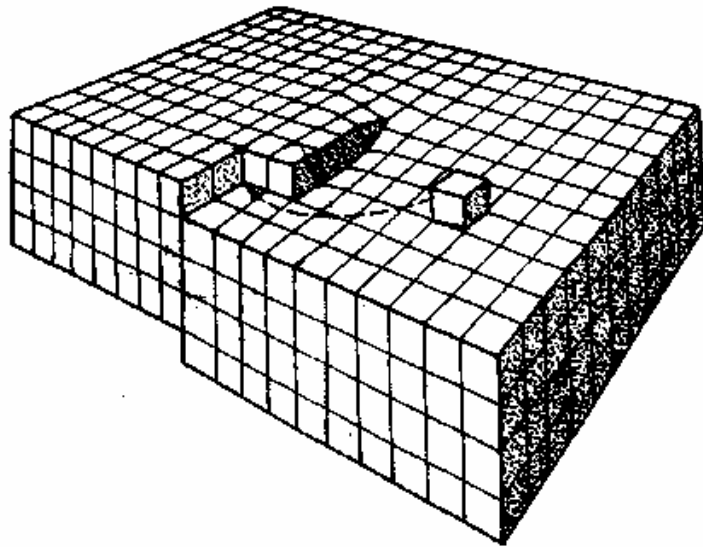


图 6.17 螺型位错台阶机制示意图

四、纯金属凝固时的生长形态

纯金属凝固时的生长形态，取决于液—固界面的微观结构和界面前沿液相中的温度分布情况。

1. 正温度梯度下纯金属结晶的平面生长

正的温度梯度下，结晶潜热只能通过固相而散出，相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体的生长是以接近平面状向前推移，其形态按界面的微观结构不同，有两种类型：

(1)若是光滑界面结构的晶体，其生长形态呈台阶状，组成台阶的平面（前述的小平面）是晶体的一定晶面，如图 6.22(a)所示。液—固界面自左向右推移，虽与等温面平行，但小平面对与熔液等温面呈一定的角度。

(2)若是粗糙界面结构的晶体，其生长形态呈平面状，界面与液相等温而平行，如图 6.22(b)所示。

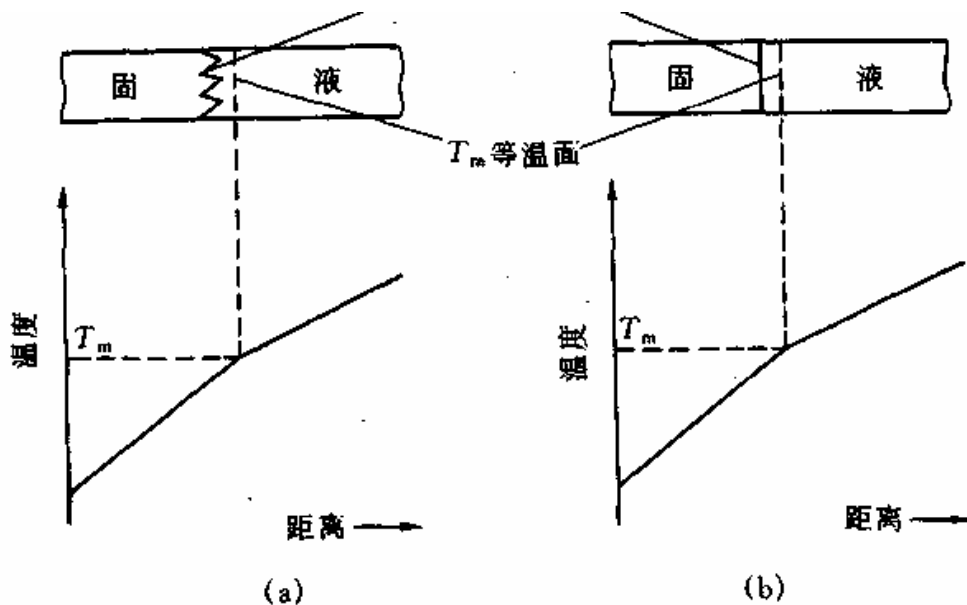


图 6.22 在正的温度梯度下观察到的两种界面形态
(a) 台阶状(光滑界面结构的晶体) (b) 平面状(粗糙界面结构的晶体)

2. 负温度梯度下纯金属结晶的树枝状生长

负的温度梯度下, 相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。相界面的推移不只由固相的传热速度所控制, 在这种情况下, 如果部分的相界面生长凸出到前面的液相中, 则能处于温度更低(即过冷度更大)的液相中, 使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。在这种情况下液—固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝(沿一定晶向), 同时在这些晶枝上又可能会长出二次晶枝, 在二次晶枝再长出三次晶枝, 如图 6.23 所示。晶体的这种生长方式称为树枝生长或树枝状结晶。树枝状生长时, 伸展的晶枝轴具有一定的晶体取向, 这与其晶体结构类型有关, 例如:

面心立方 $\langle 100 \rangle$

体心立方 $\langle 100 \rangle$

密排六方 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

树枝状生长在具有粗糙界面的物质(如金属)中表现最为显著, 而对于具有光滑界面的物质来说, 在负的温度梯度下虽也出现树枝状生长的倾向, 但往往不甚明显, 而仍保持其小平面对称特征。

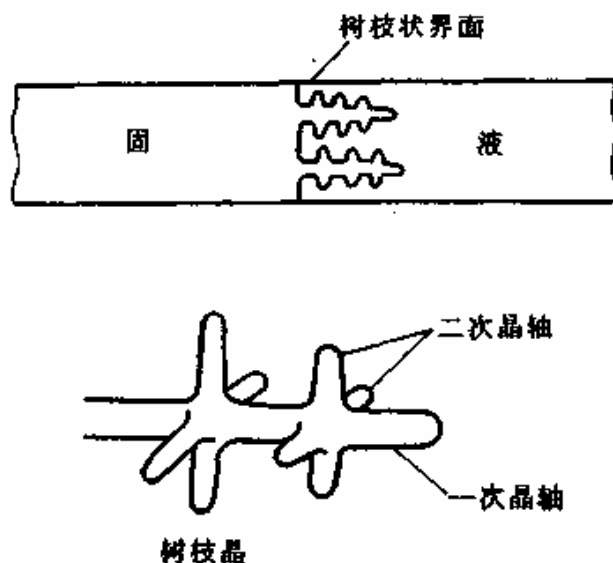


图 6.23 树枝状晶体生长示意图

2-5 凝固理论的应用—细化晶粒

一、晶粒度

实际金属结晶后，获得由大量晶粒组成的多晶体，每个晶粒的大小称为**晶粒度**，通常采用晶粒的平均面积或平均直径来表示。

金属材料的晶粒大小(或单位体积中的晶粒数)对材料的性能有重要的影响。例如，其强度、硬度、塑性和韧性都随着晶粒细化而提高，因此，控制材料的晶粒大小具有重要的实际意义。应用凝固理论可有效地控制结晶后的晶粒尺寸，达到使用要求。

金属结晶时，每个晶粒都是由一个晶核长大而成的，晶粒的大小取决于形核率和长大速率的相对大小。形核率越大，则单位体积中的晶核数目越多，每个晶核的长大余地越小，因而最后长成的晶粒越细小。同时，长大速度越慢，则在长大过程中将会形成越多的晶核，因而晶粒越细小。反之，形核率越小，长大速度越快，则晶粒越粗大。因此，晶粒度取决于形核率 N 与长大速度 G 之比，比值 N/G 越大，晶粒越细小。根据分析计算，单位体积中的晶粒数目 Z_v 为：

$$Z_v = 0.9 \left(\frac{N}{G} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (3.1)$$

而单位面积中的晶粒数目 Z_s 为：

$$Z_s = 1.1 \left(\frac{N}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

因此，凡能促进形核，抑制长大的因素，都能细化晶粒。反之，凡能抑制形核，促进长大的因素，都使晶粒粗化。

二、控制晶粒度的方法

在工程上，为了细化晶粒度以提高铸件及焊缝的性能，可以采用以下几种方法。

(1) 控制过冷度

金属结晶时，形核率和长大速度都取决于过冷度，但是，随着过冷度的增大，两者的变化率并不相同，如图 3.5 所示。在一般金属结晶时的过冷范围内，过冷度越大，则比值 N/G 越大，因而晶粒越细小。所以可以通过增大过冷度来细化晶粒。

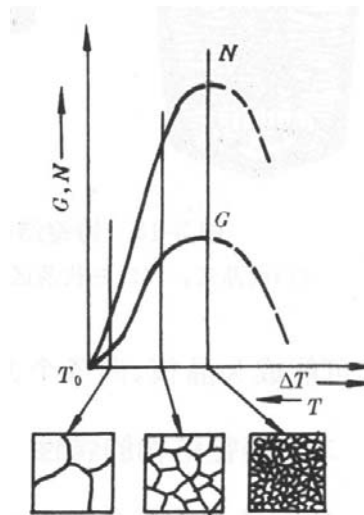


图 3.5 金属结晶时的形核率、长大速度
以及获得的晶粒大小与过冷度的关系

增加过冷度主要可以通过提高液体金属的冷却速度和过冷能力来达到。在铸造中可以用金属型铸造代替砂型铸造，以及改变铸造工艺，包括采用提高金属熔化温度，降低浇注温度和慢速浇注等措施，以提高铸件的冷却速度，获得较大的过冷度。

(2) 变质处理

对于厚大铸件来说，很难获得较大的冷却速度，即使可以冷却得很快，也会因各部位冷却不均匀而产生较大的内应力，导致铸件变形甚至开裂，这时就要采用变质方法或物理方法来细化晶粒。

变质处理（**modification**）就是在液态金属中加入某些物质（称为变质剂），使它在金属液中形成大量的固体质点，起非自发形核的作用，促进形核，抑制长大，从而达到细化晶粒，改善性能的目的。如在铝或铝合金中加入微量钛，钢中加入微量钛、铝等，就是变质处理的典型例子。

(3) 振动、搅拌处理

在液态金属结晶时，采用机械振动、超声波振动或电磁搅拌处理等方法，可获得细小的晶粒。振动、搅拌的细化作用是通过两个方面进行的：一是使正在生长的枝晶破碎，从而增加了更多的晶核，使结晶后的晶粒变细；二是由于振动、搅拌提供了能量，促使自发晶核的形成，因而也提高了形核率，细化了晶粒。

第三章 二元相图及合金的凝固

3-1 二元相图概论

如前所述,合金的组织要比纯金属复杂,为了研究合金的组织与性能间的关系,必须了解合金的结晶过程,了解合金中各种组织的形成及变化规律。

状态图 (state diagram)表明了合金系中合金的状态与温度、成分间的关系,表示合金系在平衡条件(即缓慢加热或冷却条件)下,不同温度、成分下的各相的关系,因此又称为**平衡图 (equilibrium diagram)**、**相图**。

利用相图,我们可以了解不同成分的合金,在不同温度时的平衡条件下的状态,由哪些相组成,每个相的成分及相对含量等,还能了解合金在加热冷却过程中可能发生的转变。因此,相图是进行微观分析,制定铸造、锻造、热处理工艺的重要依据。

在常压下,二元合金的相状态决定于温度与成分,因此二元合金相图可用温度—成分坐标系的平面图来表示。

一、相律

相律是描述系统的组元数、相数和自由度间关系的法则。相律有多种,其中最基本的是**吉布斯(Gibbs)相律**,其通式如下:

$$f = C - P + 2$$

式中, **C** 为系统的组元数, **P** 为平衡共存的相的数目, **f** 为自由度, **自由度**是在平衡相数不变的前提下,给定系统中可以独立变化的、决定体系状态的(内部、外部)因素的数目。自由度 **f** 不能为负值。

利用相律可以判断在一定条件下系统最多可能平衡共存的相数目。从上式可以看出,当组元数 **C** 给定时,自由度 **f** 越小,平衡共存的相数便越多。由于 **f** 不能为负值,其最小值为零。取其最小值 **f=0**, 从上式可以得出:

$$P = C + 2$$

若压力给定,应去掉一个自由度,上式可写为

$$P = C + 1$$

上式表明:在压力给定的情况下,系统中可能出现的最多平衡相数比组元数多 1。例如:

一元系 **C=1, P=2**, 即最多可以两相平衡共存。如纯金属结晶时,其温度固定不变,同时共存的平衡相为液相和固相。

二元系 **C=2, P=3**, 最多可以三相平衡共存;

三元系 **C=3, P=4**, 最多可以四相平衡共存;

依此类推, **n** 元系, 最多可以 **n + 1** 相平衡共存。

应当注意,相律具有如下限制性:

1) 相律只适用于热力学平衡状态。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必须相同(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) 自由度的值不得小于零。

二、相图的表示方法

对于二元系，若外界压力保持不变，则二元相图需用两根坐标轴来表示：纵坐标表示温度，横坐标表示成分。如果合金由 A、B 两组元组成，横坐标一端表示纯组元 A，而另一端表示纯组元 B，那么任一成分的合金都可在横坐标上找到相应的一点。

合金的成分一般用重量百分数 (wt%) 或原子百分数 (at%) 来表示。两者可以进行换算。除特别注明外，一般均用重量百分数表示。

任一成分的合金在任一温度下，都能在温度—成分坐标图中找出相应的一点，据此可以从相图上得知此合金在一定温度下存在的相及各相的成分。

三、相图的建立

建立相图的首要步骤是测定给定合金系中若干成分不同的合金的平衡凝固温度和固态相变温度。具体方法有热分析法 (thermal analysis)、金相分析法 (metallographic method)、硬度测定法 (hardness method)、X 射线衍射分析法 (X-ray diffraction method)、膨胀试验法 (dilatometry method)、电阻试验法 (electrical resistivity method) 等，这些方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础的。这里简要介绍热分析法。

合金凝固释放的凝固潜热一般较大，用热分析法测定合金的凝固温度比较方便。这里以 Cu-Ni 合金系为例，介绍采用热分析法建立二元相图的步骤：

(1) 首先，配制一系列成分的铜镍合金。如：合金 I：纯 Cu；合金 II：75%Cu+25%Ni；合金 III：50%Cu+50%Ni；合金 IV：25%Cu+75%Ni；合金 V：纯 Ni；

(2) 将这些合金熔化后，分别测出它们的冷却曲线；

(3) 根据冷却曲线上的转折点确定各合金的凝固温度；

(4) 将上述数据引入以温度为纵坐标、成分为横坐标的坐标系中；

(5) 连接意义相同的点，得到相应的曲线；

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

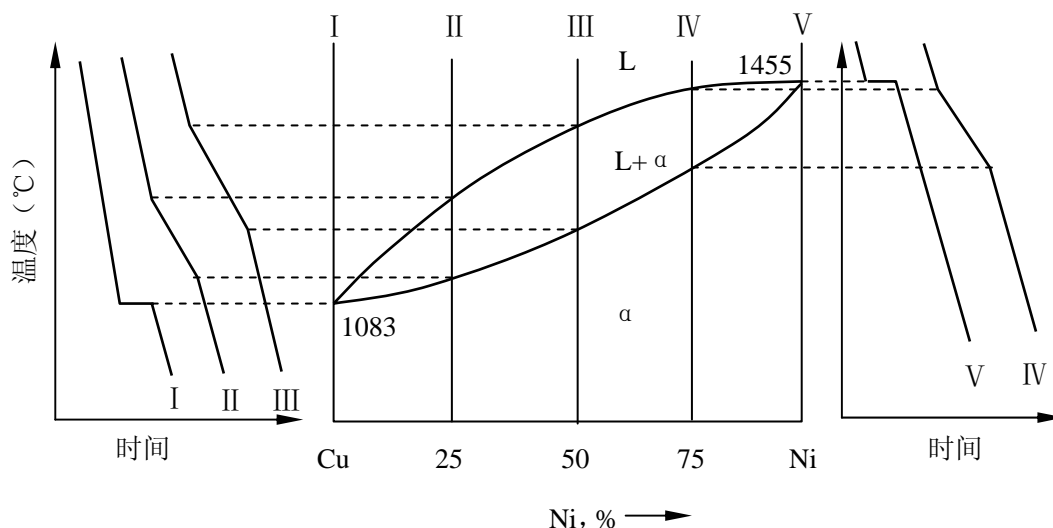


图 5.3 用热分析法建立 Cu-Ni 相图的示意图

图 5.3 表明了铜镍合金相图的建立过程。所配制的合金数目越多，所用金属的纯度越高，测温技术越先进，冷却速度越缓慢（一般应为 $0.5 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ），所测得的相图越精确。

四、杠杆定律

在二元合金相图的两相区内，温度一定时，两相的重量比是一定的。如图 5.4 所示，过指定温度 T_1 作水平线，使之与两侧的相区边界线相交，由交点的成分坐标即可确定这两个平衡相的成分。若合金的成分为 b ，则两相的重量比可用下式表达：

$$\frac{W_L}{W_\alpha} = \frac{bc}{ab} \quad (5.2)$$

式中， W_L 为 L 相的重量， W_α 为 α 相的重量。这个式子与力学中的杠杆定律相似，因而亦被称为**杠杆定律**（lever rule）。

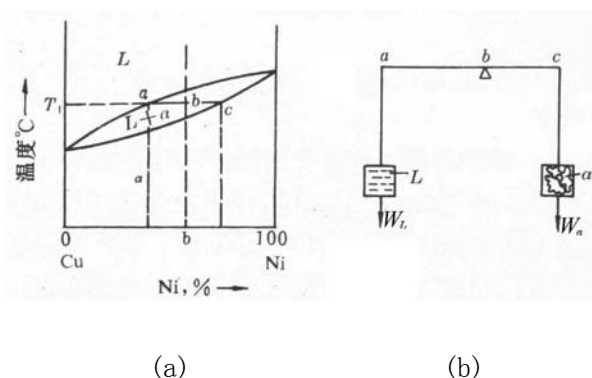


图 5.4 杠杆定律示意图

运用杠杆定律时应注意，它只适用于相图中的两相区，并且只能在平衡状态下使用。杠杆定律的两个端点为给定温度时两相的成分点，而支点为合金的成分点。

3-2 匀晶相图

两组元在液态、固态均无限互溶的合金状态图称为**匀晶合金**（isomorphous alloy）相图，如 Cu-Ni、W-Mo、Fe-Ni、Fe-Cr 等合金的相图均为匀晶相图。

一、相图分析

图 5.5 是 Cu-Ni 二元合金相图。图中上面一条曲线为**液相线**（liquidus），下面一条曲线为**固相线**（solidus），温度高于液相线时，合金完全处于液态，以 L 表示；温度低于固相线时，合金处于固态，由单相的 α 固溶体（即 Cu、Ni 互溶形成的置换固溶体）组成，以 α 表示；在这两条曲线之间为液、固两相平衡区，以 $L + \alpha$ 表示。

点 —— 左：纯 Cu 的熔点； 右：纯 Ni 的熔点

线—— 上：液相线（liquidus）；下：固相线（solidus）

区—— L：液相区； $L + \alpha$ ：液—固两相区； α ：固相区

任意成分的 Cu-Ni 合金，在结晶时都会由液相中结晶出单相的 α 固溶体，即 $L \rightarrow \alpha$ 。

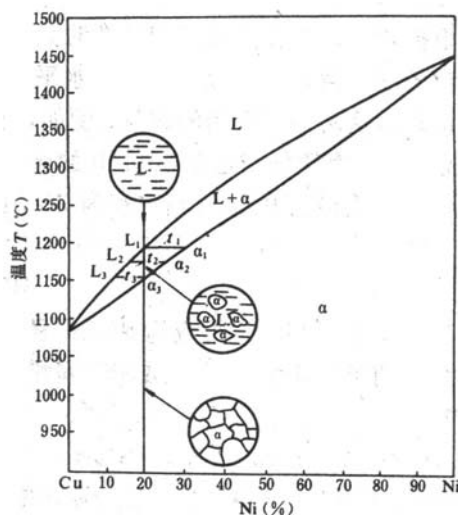


图 5.5 Cu-Ni 合金相图及 $w_{\text{Ni}}=20\%$ 合金平衡凝固过程

二、合金的平衡凝固过程

平衡凝固是指冷却极为缓慢而使凝固过程中的每个阶段都能达到平衡。现以 80%Cu-20%Ni 合金为例来分析匀晶相图中的合金的平衡凝固过程。

如图 5.5 所示,

(1) 液态合金自高温冷却至与液相线相交的 L_1 点 (对应 t_1 温度) 时开始结晶, 开始从液相中凝固出 α 固溶体, 此时合金的相平衡关系为 $L_1 \rightarrow \alpha_1$ 。根据杠杆定律, $W_L \approx 100\%$, $W_\alpha = 0$ 。这表明, 在温度 t_1 时, 仅仅是刚要开始凝固, 实际固相尚未形成。

(2) 当缓冷至 t_2 温度时, 合金的相平衡关系为 $L_2 \rightarrow \alpha_2$ 。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 温度时调整至与 α_2 相同的成分; 与此同时, 液相成分也由 L_1 沿液相线变至 L_2 。 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 、 $L_1 \rightarrow L_2$ 都是通过原子的扩散实现的。根据杠杆定律可以算出, 与 t_1 温度时比较, t_2 温度时合金中的液相 L 减少了而 α 固溶体则增多了。

(3) 当缓冷至与固相线相交的 α_3 点 (对应 t_3 温度) 时, 合金的相平衡关系为 $L_3 \rightarrow \alpha_3$, 合金全部凝固完毕, 得到与原液相成分相同的单相均匀固溶体。

图 5.5 中还示意地表示了该合金平衡凝固过程中的组织变化过程。

这种在一定温度范围内不断由液相中凝固出固溶体, 液相、固相成分不断随温度的下降而分别沿液相线和固相线变化的过程, 就称为**匀晶转变**。

小结:

(1) 凝固得到的固相成分与液相不一致, 如 L_2 和 α_1 , L_2 和 α_2 等, 先凝固的也与后凝固的固相成分不一致, 如 α_1 和 α_2 , α_3 等, 称为“**选分 (择) 结晶**”, 先凝固出来的固相含有较多的高熔点组元。

(2) 尽管先凝固的成分与后凝固的成分不一致, 但平衡时固相、液相的成分是均匀的, 即平衡过程包含了成分的扩散过程。

(3) 固溶体的凝固过程也包括形核与长大两个阶段。纯金属的凝固过程中, 形核依靠能量起伏, 而匀晶转变时固相成分与液相不同, 如 L_1 不同于 α_1 , L_2 不同于 α_2 等等, 所以形核时除有能量起伏外还需要一定的成分起伏 (由于原子热运动的结果, 在任一瞬间, 液相中总会有某些微小体积偏离液相的平均成分, 这种在微观体积内高于或低于平均成分的现象, 称为**成分起伏**。)

三、不平衡凝固

固溶体的凝固依赖于组元的扩散, 要达到平衡凝固, 必须有足够的时间使扩散进行充分。但在工业生产中, 合金溶液浇铸后的冷却速度较快, 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**。

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就大得多, 它成为非平衡凝固过程中的主要矛盾。图 7.17(a)是非平衡凝固时液、固两相成分变化的示意图。如图所示:

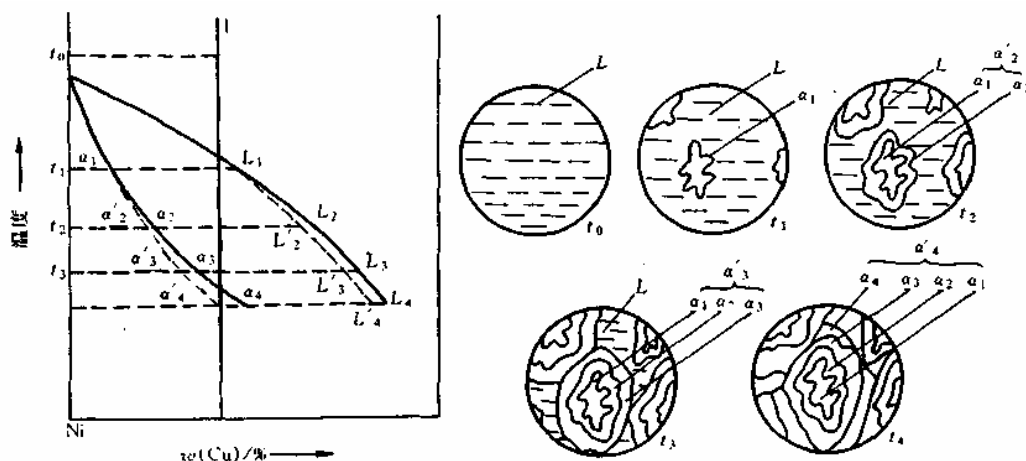


图 7.17 固溶体在不平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

(1) 由于冷速较快,合金要过冷到较低温度 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,因其含铜量远低于合金的原始成分,故与之相邻的液相含铜量势必升高至 L_1 。

(2) 冷却到 t_2 温度,固相的平衡成分应为 t_2 ,液相成分则改变至 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-固界面处维持 $L_2 \rightarrow \alpha_2$,而固相内部成分仍低于 α_2 ,甚至保留为 α_1 ,从而出现成分不均匀现象。此时,整个结晶固体的平均成分 α'_2 应在 α_1 和 α_2 之间,而整个液体的平均成分 L'_2 应在 L_1 和 L_2 之间。

(3) 冷却到 t_3 温度,结晶后的固体平衡成分应变为 α_3 ,液相成分应变为 L_3 ,同样因扩散不充分而达不到平衡凝固成分。此时整个结晶固体的实际成分为 α_1 、 α_2 和 α_3 的平均值 α'_3 ; 整个液体的实际成分则是 L_1 、 L_2 和 L_3 的平均值 L'_3 。

(4) 到达下交点时,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) 合金冷却到 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点连接起来,则分别得到图 7.17(a) 中的虚线 $\alpha_1 \alpha'_2 \alpha'_3 \alpha'_4$ 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。液、固两相的成分及组织变化如图 7.17(b) 所示。

小结:

(1) 非平衡凝固的凝固开始与终了温度都较理论值低。

(2) 由相图只可知体系在某一温度下凝固出来的固相成分,但不可知固相中的平均成分。

由此,添加一条固相平均成分线 ($\alpha_1 \alpha'_2 \alpha'_3 \alpha'_4$) 和液相平均成分线 ($L_1 L'_2 L'_3 L'_4$),它们分别偏离相图的固相线和液相线。液体因其原子扩散较快,故偏离较少。固相线与固相平均成分线的意义不同,固相线的位置与冷速无关,而固相平均成分线的位置却与冷速有关,冷速越快,它偏离固相线越远;当冷却极缓慢时,则与固相线重合。

- (3) 杠杆定律只能用于平衡态。
 (4) 不平衡凝固过程只能建立局部（液—固界面处）的相平衡。

四、枝晶偏析

在实际工程应用条件下，合金溶液的冷却速度比较快，原子扩散不充分，不能按上述平衡过程进行结晶，故合金成分来不及均匀化，先结晶的树枝晶枝干含高熔点组元较多，后结晶的树枝晶枝间含低熔点组元较多。结果造成在一个晶粒内部化学成分分布不均。这种现象称为**晶内偏析**或**枝晶偏析**（**dendrite segregation**），如图 5.6 所示。枝晶偏析是不平衡凝固的结果，是一种不稳定的组织，如果设法使原子进行较充分的扩散，就能消除枝晶偏析。枝晶偏析对材料的机械性能、抗腐蚀性能、工艺性能都不利，工程上为了消除其影响，一般是将合金加热到高温（低于固相线 100~200℃），进行较长时间的保温，使原子充分扩散，以获得成分均匀的固溶体。这种处理方法称为**扩散退火**或**均匀化退火**。

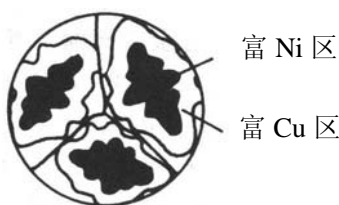


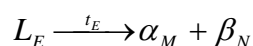
图 5.6 Cu-Ni 合金枝晶偏析示意图

3-3 共晶相图

两组元在液态无限互溶，在固态相互有限溶解或不溶解且发生共晶（**eutectic**）转变的状态图，称为**共晶相图**，如 Pb-Sn、Pb-Sb、Ag-Cu、Al-Si 等二元系的相图都属共晶相图。

一、相图分析

图 5.7 为 Pb-Sn 合金相图。图中，AEB 为液相线，AMENB 为固相线。 α 和 β 是该合金系在固态时的两个基本组成相， α 是 Sn 溶入 Pb 的固溶体， β 是 Pb 溶入 Sn 的固溶体。MF 和 NG 线分别表示 α 固溶体和 β 固溶体的**饱和溶解度曲线**（**solubility curve**），也称**固溶线**。MEN 为 L、 α 、 β 三相共存的水平线。成分相当于 E 点的液相（ L_E ），当冷却到这条水平线所对应的温度时，将发生共晶转变，即同时从液相中结晶出成分为 M 点的 α_M 及 N 点的 β_N 两个固溶体相，反应式为：



这种由一种液相在恒温下同时结晶出两种固相的反应称为**共晶反应**（**eutectic**）。

reaction), 所生成的两相混合物称为**共晶体**, 反应温度称为**共晶温度** (eutectic temperature), E 点称为**共晶点** (eutectic point), MEN 称为**共晶线** (line of eutectic)。发生共晶反应时有三相共存, 它们各自的成分是确定的, 反应在恒温下平衡地进行, 凡是成分在 MN 之间的合金平衡结晶时都会发生共晶反应。

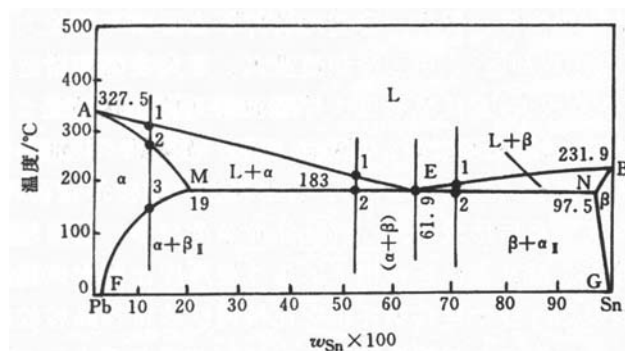


图 5.7 Pb-Sn 合金相图

二、典型合金的平衡凝固过程分析

现以 Pb-Sn 合金为例, 分析不同成分合金的平衡凝固过程。

(1) 含 Sn 量小于 19% 的合金

由图 5.7 可知, 含 Sn 量小于 19% 的合金从液相缓慢冷却到 1 点时, 从液相中开始结晶出以 Pb 为基的 α 固溶体。随着温度的降低, α 固溶体的量不断增多, 液相不断减少, 液相的成分沿 AE 液相线变化, 而 α 固溶体的成分沿着 AM 固相线变化。当冷却到 2 点时, 合金便凝固成单相 α 固溶体。这一结晶过程与具有匀晶相图的合金的平衡凝固过程相同。

在 2~3 点之间的温度范围内, α 固溶体不发生任何变化。当温度冷却到 3 点以下时, Sn 在 α 固溶体中呈过饱和状态, 因此多余的 Sn 就以 β 固溶体的形式从 α 固溶体中析出, 随着温度的降低, β 固溶体的量不断增多, 而 α 和 β 的平衡成分将分别沿着 MF 和 NG 固溶线变化。这种由 α 固溶体中析出的 β 固溶体称为**次生(secondary) β 固溶体**, 以 β_{II} 表示, 以区别于从液相中直接结晶出的**初晶(primary crystal) β 固溶体**。

在显微镜下观察时, 该合金的组织为 $\alpha + \beta_{II}$, 其中 β_{II} 晶体经常分布在 α 晶粒的晶界上, 有时也在 α 晶粒内析出。

图 5.8 为含 Sn 量小于 19% 的合金平衡凝固过程示意图。所有成分位于 M 和 F 点之间的合金, 平衡凝固过程都与上述合金相似, 凝固至室温后均由 α 和 β_{II} 组成, 只是相对量不同而已。成分位于 N 和 G 点之间的合金, 平衡凝固过程与上述合金相似, 但凝固后的室温组织由 β 和 α_{II} 组成。

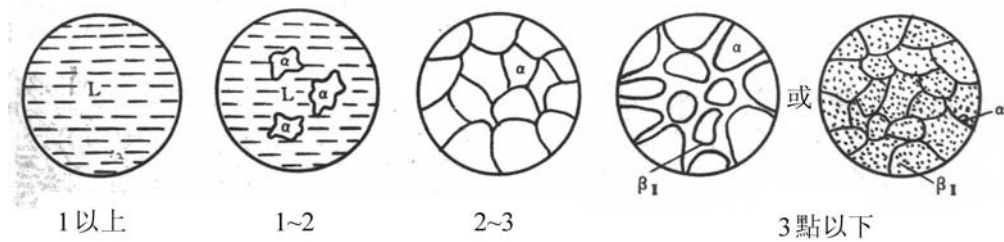
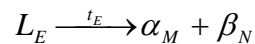


图 5.8 含 Sn 量小于 19% 的合金平衡凝固过程示意图

(2) 共晶合金 (eutectic alloy)

含 61.9%Sn 的合金为共晶合金。图 5.9 为这一合金平衡凝固过程示意图。如图 5.7 所示，该合金从液态缓冷至 183℃ 时，液相 (L_E) 同时为 Pb 和 Sn 所饱和，在液相中同时结晶出成分为 M 点的 α_M 及 N 点的 β_N 两个固溶体相，即发生共晶转变：



这一过程在恒温下一直进行到凝固完毕，此温度的共晶体由 α_M 及 β_N 两个固溶体相组成。它们的相对量可用杠杆定律计算如下：

$$\alpha_M = \frac{EN}{MN} \times 100\%$$

$$\beta_N = \frac{ME}{MN} \times 100\%$$

当合金继续冷却时，固溶体的溶解度随温度降低而减小，从 α 和 β 中将分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。由于共晶体中析出的次生相常常与共晶体中同类相合在一起，所以在显微镜下难以辨别出来。

因此，共晶合金的室温组织为 $(\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$ 。图 5.10(a) 为 Pb-Sn 共晶合金的显微组织，黑色为 α 相，白色为 β 相。

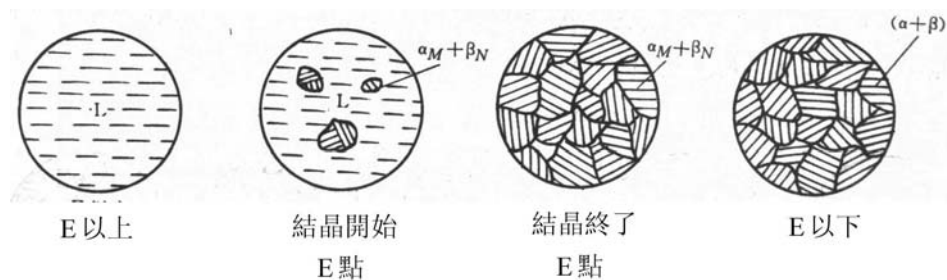
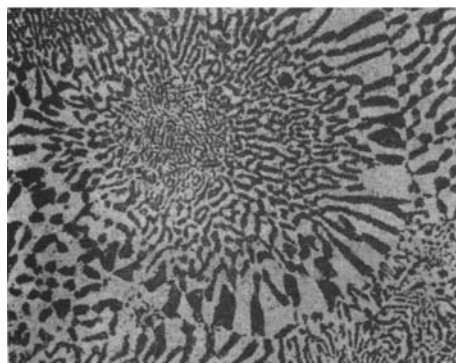


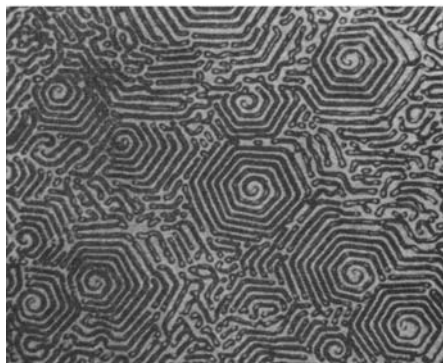
图 5.9 共晶合金平衡凝固过程示意图

共晶组织虽然是交错分布的两相机械混合物，但其分布形态（片状、树枝状、点球状或针状等）决定了合金的性能。此外，组织的粗细（如片间距的大小）与合金的冷却速度有关，冷却速度越大，获得的组织越细。图 5.10 为几种典型共

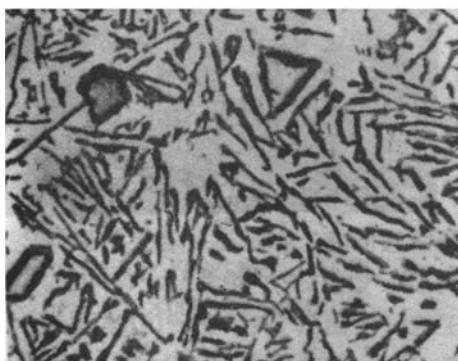
晶合金的显微组织。



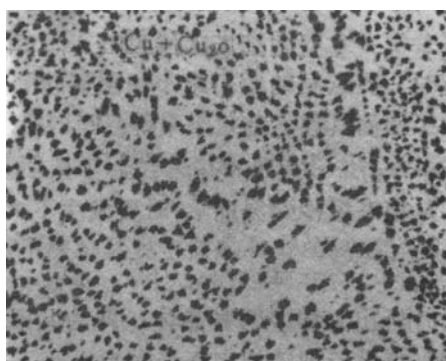
(a)放射状共晶体



(b)螺旋状共晶体



(c)针状共晶体

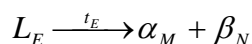


(d)点状共晶体

图 5.10 共晶合金的几种典型显微组织

(3) 亚共晶合金 (hypoeutectic alloy)

在图 5.7 中，成分位于共晶点 E 以左，M 点以右的合金称为**亚共晶合金**。图 5.11 为这类合金平衡凝固过程示意图。这类成分的合金由液态缓冷至 1 点时，从液相中开始结晶出 α 固溶体。随着温度的降低， α 固溶体的量不断增多，液相不断减少，液相的成分沿 AE 液相线变化，而 α 固溶体的成分沿着 AM 固相线变化。当冷却到 2 点时，剩余液相的成分到达 E 点，此时便发生共晶反应：



这一过程在恒温下一直进行到液相全部形成共晶体为止。合金由初晶 α 固溶体及共晶体组成。

当合金继续冷却时，固溶体的溶解度随温度降低而减小，从 α （包括初晶和共晶体中的 α ）和 β （共晶体中的 β ）中将分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。由于 α_{II} 和 β_{II} 析出量不多，除了初晶 α 固溶体中可看到 β_{II} 之外，共晶组织的特征保持不变。

因此，合金的室温组织为初晶 α 固溶体 + β_{II} + 共晶体 ($\alpha + \beta$)。图 5.12 为 Pb-Sn 亚共晶合金的显微镜组织，黑色枝晶为初生 α 相，黑白相间者为 ($\alpha + \beta$) 共晶体。

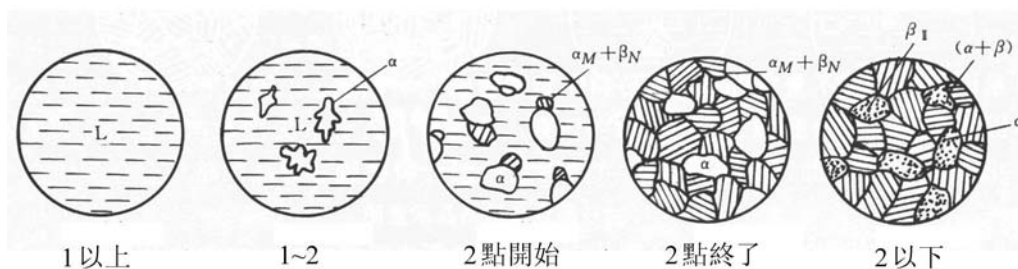


图 5.11 亚共晶合金平衡凝固过程示意图

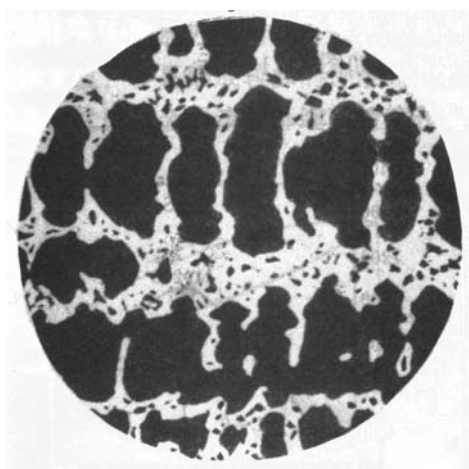


图 5.12 Pb-Sn 亚共晶合金的显微组织 100×

(4) 过共晶合金 (hypereutectic alloy)

图 5.7 中，成分位于共晶点 E 以右，N 点以左的合金称为**过共晶合金**。其平衡凝固过程及组织与亚共晶合金类似，只是初晶为 β 固溶体而不是 α 固溶体。室温组织为初晶 β 固溶体 + α_{II} + 共晶体(α + β)。

由以上的分析可见，尽管不同成分合金的组织有所不同，但室温时都是由 α 和 β 两个相构成，因此对这类合金来说，α 和 β 为其“**组成相**”。在微观分析时，通常将初晶 α、初晶 β、α_{II}、β_{II}、共晶体(α + β)等也作为显微镜组织中的一种“**组成体**”来对待，称为“**组织组成物**”。组织组成物不仅指明了平衡组织种类，还指出了大致形貌，因而更符合实际情况，分析合金时也更方便。合金中组织组成物的相对量也可以用杠杆定律来计算。例如，含 50%Sn 的亚共晶合金在 183℃（共晶转变结束后）的组织组成物的相对量可以分别求得如下：

$$\text{初晶 } \alpha : \quad W_{\alpha} = \frac{2E}{ME} \times 100\% = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19.5} \times 100\% \approx 28.1\%$$

$$\text{共晶体}(\alpha + \beta): \quad W_{(\alpha+\beta)} = 1 - W_{\alpha} \approx 71.9\%$$

根据对上述不同成分合金的组织分析表明, 尽管不同成分的合金具有不同的显微组织, 但在室温下, **FG** 范围内的合金组织均由 α 和 β 两个基本相构成。所以, 两相合金的显微组织实际上是通过组成相的不同形态, 以及其数量、大小和分布等形式体现出来的, 由此得到不同性能的合金。

三、不平衡凝固

1. 伪共晶

在平衡凝固条件下, 只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而, 在非平衡凝固条件下, 某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织, 这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为**伪共晶**。

对于具有共晶转变的合金, 当合金熔液过冷到两条液相线的延长线所包围的影线区(见图 7.27)时, 就可得到共晶组织, 而在影线区外, 则是共晶体加树枝晶的显微组织, 影线区称为**伪共晶区**或**配对区**。随着过冷度的增加, 伪共晶区也扩大。

从热力学上分析, 伪共晶区位于两条液相线的延长线之间, 从动力学上分析, 它比热力学规定的要小。

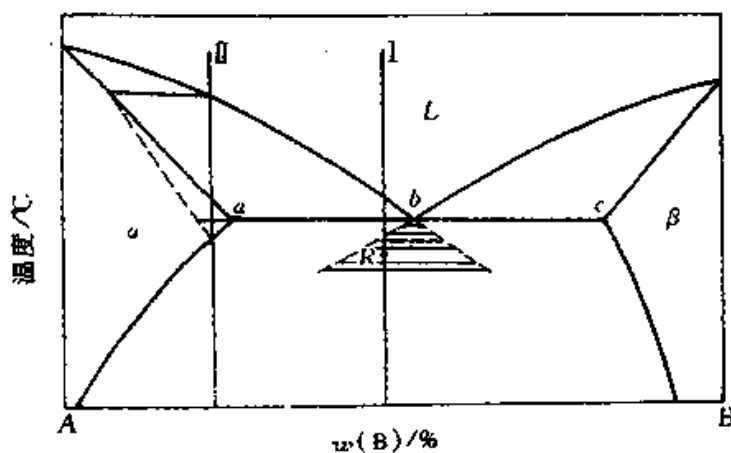


图 7.27 共晶系合金的不平衡凝固

2. 离异共晶

某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体, 在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体, 如图 7.27 中。a 点以左或 c 点以右的合金。图中合金 II 在非平衡凝固条件下, 固溶体呈枝晶偏析, 其平均浓度将偏离相图中固相线所示的成分。图 7.27 中虚线表示快冷时的固相平均成分线。该合金冷却到固相线时还未结晶完毕, 仍剩下少量液体。继续冷却到共晶温度时, 剩余液相的成分达到共晶成分而发生共晶转变。由此产生的非平衡共晶组织分布在 α 相晶界和枝晶间, 这些均是最后凝固处。非平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能, 应该消除。这种非

平衡共晶组织在热力学上是不稳定的,我们可在稍低于共晶温度下进行扩散退火来消除非平衡共晶组织和固溶体的枝晶偏析,得到均匀单相 α 固溶体组织。

由于非平衡共晶体数量较少,通常共晶体中的 α 相依附于初生 α 相生长,将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处,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**。

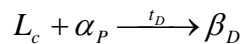
应当指出,离异共晶可通过非平衡凝固得到,也可能在平衡凝固条件下获得。例如固溶度极限的亚共晶或过共晶合金,如图 7.27 中 **a** 点右边附近或 **c** 点左边附近的合金的特点是初生相很多,共晶量很少,因而可能出现离异共晶。

3-4 包晶相图

两个组元在液态无限互溶,在固态形成有限固溶体并发生包晶(peritectic)转变的相图,称为**包晶相图**,如 Pt-Ag、Sn-Sb、Cr-Sn、Cu-Zn 等二元系的状态图都属包晶相图。

一、相图分析

图 5.13 为 Pt-Ag 相图。图中 ACB 是液相线, APDB 是固相线, PE 和 DF 分别是 Ag 在 Pt 中的 α 固溶体和 Pt 在 Ag 中的 β 固溶体的溶解限度曲线。水平线 PDC 就是包晶转变线,所有成分在 PC 范围内的合金在此温度都将发生三相平衡的转变:



这种在恒温下,一定成分的液相和一固相反应形成另一种固相的结晶过程称为**包晶转变**。这也是一个恒温转变,D 点称为**包晶点**。

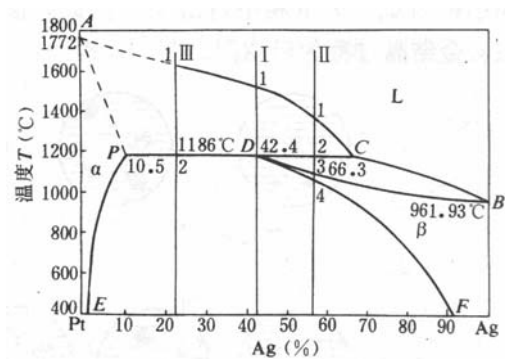


图 5.13 Pt-Ag 相图

二、典型合金的平衡凝固过程分析

(1) 含 42.4%Ag 的 Pt-Ag 合金 (合金 I)

由图 5.13 可知,合金自液态缓冷至 1 点时,从液相中开始结晶出初晶 α 相。

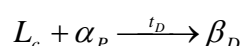
随着温度的降低， α 固溶体的量不断增多，液相不断减少，液相的成分沿 **AC** 液相线变化，而 α 固溶体的成分沿着 **AP** 固相线变化。

当冷却到 **2** 点时，剩余液相的成分到达 **C** 点，初晶 α 相的成分到达 **P** 点，它们的相对量可由杠杆定律求出：

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{PD}{PC}$$

$$\frac{W_\alpha}{W_0} = \frac{DC}{PC}$$

式中， W_0 、 W_L 、 W_α 分别表示合金、液相和固相的重量。此时便发生包晶转变：



在进行包晶转变时， β 相依附于初晶 α 的表面形核，并消耗液相和 α 相而生长。该合金在包晶转变结束后，液相和 α 相正好全部转变为 β 固溶体。

在继续冷却时，由于 **Pt** 在 β 固溶体中的溶解度随温度降低而沿 **DF** 线减小，将不断地从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温组织是由 $\beta + \alpha_{II}$ 所组成。图 5.14(a) 为该合金平衡凝固过程示意图。

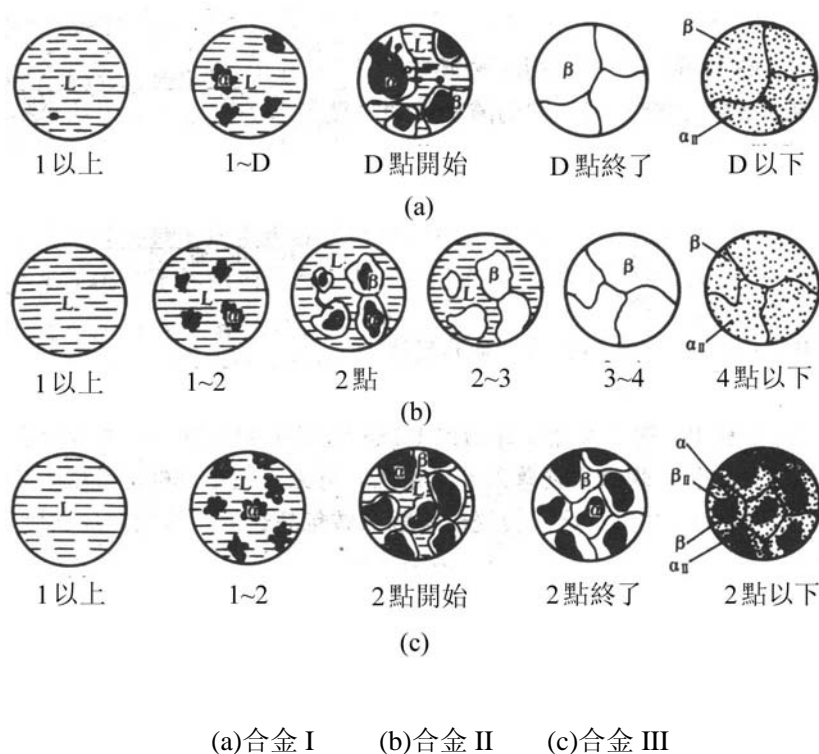
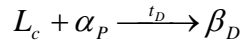


图 5.14 包晶系合金平衡凝固过程示意图

(2) 42.4%<Ag%<66.3%的 Pt-Ag 合金（合金 II）

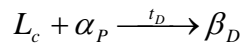
合金 II 冷却到 **1** 点时，开始结晶出初晶 α 相。在 **1~2** 点之间，液相中不断结晶出 α 相。当冷却到 **2** 点时，发生包晶转变：



用杠杆定律可以算出，包晶转变开始前，合金 II 中液相的相对量大于包晶转变所需值，所以包晶转变结束后，合金 II 中除了新形成的 β 相外，还会有剩余的液相存在。在 2~3 点之间，上述剩余液相在继续冷却过程中，将继续结晶出 β 固溶体，故 β 固溶体的成分沿 DB 线变化，直到 3 点全部凝固完成，合金全部转变为与合金成分相同的 β 固溶体。在 3~4 点之间为单相的 β 固溶体，不发生任何变化。4 点以下，随着温度的降低，由于固溶体的溶解度随温度降低而减小，将不断地从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温组织是由 $\beta + \alpha_{II}$ 所组成。图 5.14(b) 为该合金平衡凝固过程示意图。

(3) 10.5%<Ag%<42.4%的 Pt-Ag 合金（合金 III）

合金 III 冷却到 1 点时，开始结晶出初晶 α 相。在 1~2 点之间，液相中不断结晶出 α 相。当冷却到 2 点时，发生包晶转变：



用杠杆定律可以算出，包晶转变开始前，合金 III 中 α 相的相对量大于包晶转变所需值，所以包晶转变结束后，合金 III 中除了新形成的 β 相外，还会有剩余的 α 相存在。在 2 点以下，随着温度的降低，由于固溶体的溶解度随温度降低而减小，将不断地从 α 固溶体中析出 β_{II} ，并从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温组织是由 $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ 所组成。图 5.14(c) 为该合金平衡凝固过程示意图。

三、不平衡凝固

如前所述，包晶转变的产物 β 相包围着初生相 α ，使液相与 α 相隔开，阻止了液相和 α 相中原子之间直接地相互扩散，而必须通过 β 相，这就导致了包晶转变的速度往往是极缓慢的，显然，影响包晶转变能否进行完全的主要矛盾是所形成新相 β 内的扩散速率。

实际生产中的冷速较快，包晶反应所依赖的固体中的原子扩散往往不能充分进行，导致包晶反应的不完全性，即在低于包晶温度下，将同时存在未参与转变的液相和 α 相，其中液相在继续冷却过程可能直接结晶出 β 相或参与其他反应，而 α 相仍保留在 β 相的心部，形成包晶反应的非平衡组织。

另外，某些原来不发生包晶反应的合金，如图 7.36 中的合金 I，在快冷条件下，由于初生相 α 凝固时存在枝晶偏析而使合金冷却至包晶线时仍有剩余的液相存在，剩余的 L 和 α 相发生包晶反应，出现某些平衡状态下不应出现的相。

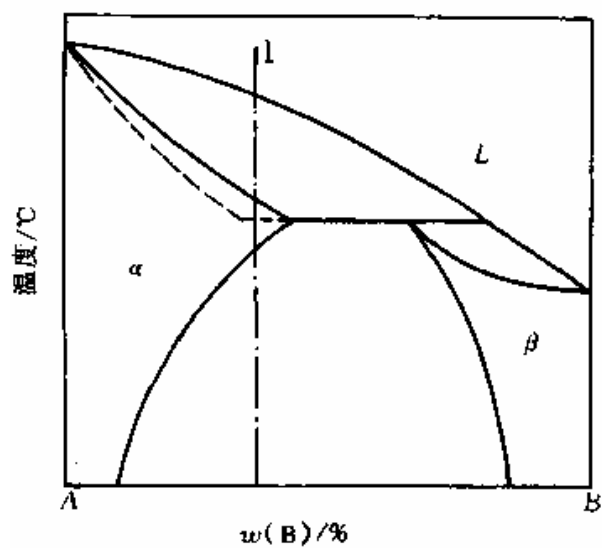


图 7.36 因快冷而可能发生的包晶反应示意图

与非平衡共晶组织一样，包晶转变产生的非平衡组织也可通过扩散退火消除。

3-5 二元相图的分析及应用

一、分析

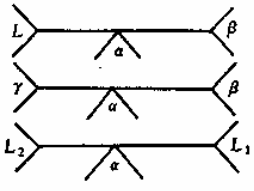
1. 三相共存水平线

找出三相共存水平线，分析这些恒温转变的类型。表 7.1 列出了二元系各类三相恒温转变的图型。

表 7.1 二元系各类恒温转变图型

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

续表

恒温转变类型	反应型	图型特征
包晶式	包晶转变 包析转变 合晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$ 

2. 形成稳定化合物的相图

所谓**稳定化合物**是指在熔化前不发生分解的化合物。图 5.16 所示的 Mg-Si 合金相图就是含有稳定化合物的相图,其中 Mg_2Si 为稳定化合物,其熔点为 1087°C 。 Mg_2Si 在状态图中是一条垂直线,可视为一个组元,所以可以将此相图看成是由两个简单的共晶相图 $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Si}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Si}$ 组成的。可分别按各自的共晶相图进行分析。

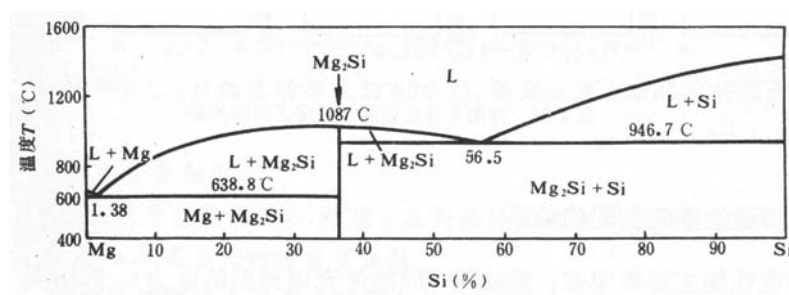


图 5.16 形成稳定化合物的 Mg-Si 合金相图

二、应用

1. 分析凝固的过程、组织
2. 判断热处理的可能性
3. 判断决定热处理温度、热加工温度
4. 判断合金的性能

相图既可以表明合金成分与组织间的关系,又可以反映不同合金的结晶特点。合金的机械性能和物理性能决定于它们的成分和组织,合金的某些工艺性能则取决于其结晶特点。因此,在相图、合金成分、合金性能之间有着一定的联系,利用这些规律,可以根据相图大致判断不同合金的性能,作为开发和选用合金的参考。

(1) 合金机械性能与相图的关系

图 5.17 示意地表明了相图与合金机械性能的关系。由图可知，当合金由两相组成时，这些性能是组成相性能的计算平均值，即与合金成分呈直线关系。固溶体的机械性能与合金成分呈曲线关系；对应化合物在曲线上出现奇异点。事实上双相合金的机械性能还与各相的分散度有关，组成相越细小分散，其强度、硬度越高，如图中虚线所示。

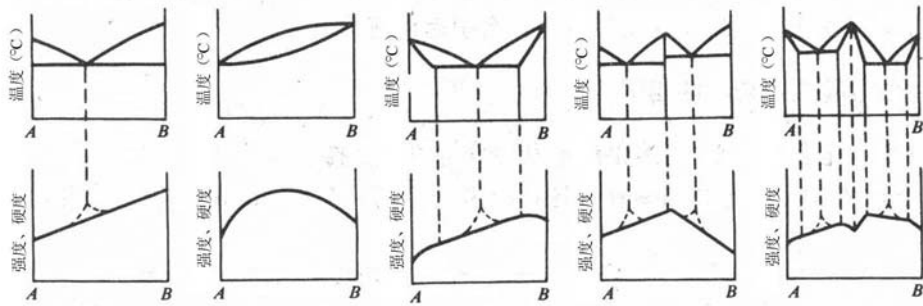


图 5.17 相图与合金硬度、强度之间的关系

(2) 合金铸造性能与相图的关系

合金的铸造性能主要表现在：流动性（即液体充填铸型的能力）、缩孔、偏析及热裂倾向等方面。从状态图来看，合金的铸造性能首先是决定于液相线与固相线间的水平距离及结晶的温度间隔（液相线与固相线间的垂直距离）。试验表明，液相线与固相线间的水平距离及垂直距离越大，则固溶体的枝晶偏析越大，合金的流动性越差，如图 5.18 所示。

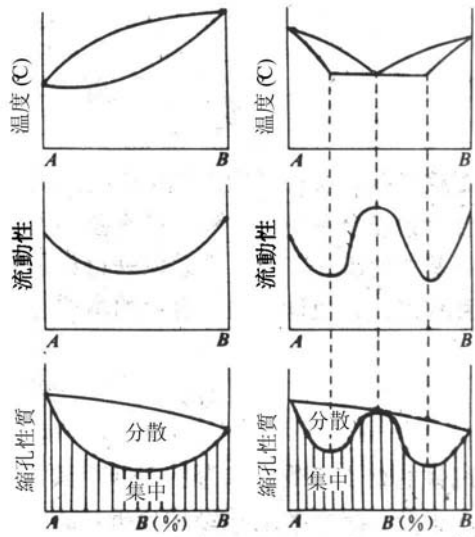


图 5.18 相图与合金流动性、缩孔性质之间的关系

图 5.18 还表明，形成固溶体的合金流动性不如纯金属，而且在液相线和固

相线的最大间隔处达到最低点。在具有共晶转变的合金系中，靠近共晶成分的合金流动性最好，因为此处液相线与固相线的间隔最小，而且这里的合金熔点最低。

结晶温度区间的大小还影响到缩孔的性能。液相线与固相线距离越大，枝晶就越发达，因而在枝晶间隙中形成的疏松（即分散缩孔）越多；反之则分散缩孔越少而集中缩孔越多。

此外，结晶温度区间大的合金，铸造时有较大的热裂倾向。如果不考虑其它因素，则结晶区间越小，合金热裂倾向也越小。

3-6 合金凝固时溶质的分布

由两种或两种以上组元组成的材料，熔体的结晶过程较单一组元构成的材料复杂得多，它们与对应的相图有直接关系，平衡时固相成分与液相成分不同，在形核时不仅需要过冷、相起伏和能量起伏，而且还需要成分起伏。所谓**成分起伏**是指材料内微区中因原子的热运动引起瞬间偏离熔液的平均成分，出现时起起伏、此起彼伏状态的现象。并且在晶体长大过程中伴随原子扩散过程。下面以二元系为例讨论凝固过程及其规律。

一、固溶体的平衡凝固

固溶体凝固的特征为平衡的液相和固相之间有成分差别，在凝固时要发生溶质的重新分布。在一定温度下，固—液两平衡相中溶质浓度的比值 k_0 称为**溶质的平衡分配系数**。即：

$$k_0 = C_S / C_L$$

式中 C_S ， C_L 分别为固、液相的平衡浓度，如果假定液相线和固相线均为直线，则 k_0 为常数。

如果随溶质浓度增加，液相线和固相线下降，如图 6—16a 所示，则 $k_0 < 1$ ；反之如图 6—16b 所示，则 $k_0 > 1$ 。以下以 $k_0 < 1$ 的相图为例进行讨论。

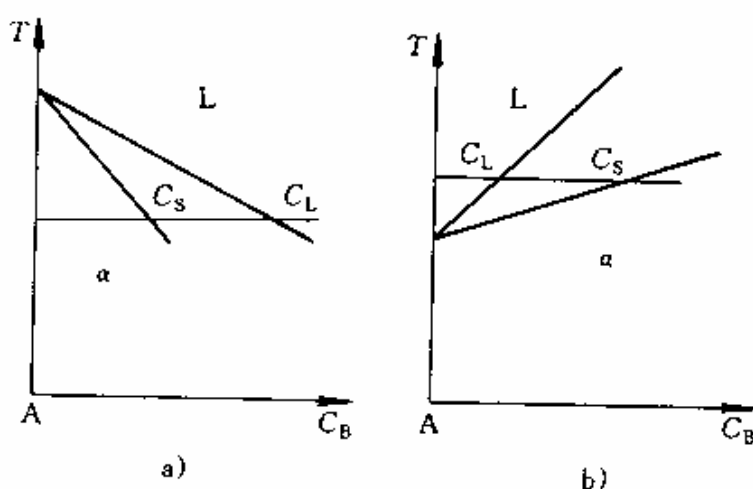


图 6-16 $k_0 < 1$ 的相图(a)及 $k_0 > 1$ 的相图(b)

为了便于研究,假定水平圆棒自左端向右端逐渐凝固,并假设固—液界面保持平面。冷却极为缓慢,达到了平衡凝固状态,即在凝固过程中,在每个温度下,液体和固体中的溶质原子都能充分混合均匀,虽然先后凝固出来的固体成分不同,但凝固完毕后,固体中各处的成分均变为原合金成分 C_0 ,不存在溶质的偏析(参看图 6—18a)。

二、稳态凝固

实际上要达到平衡凝固是极困难的,特别是在固相中,成分的均匀是靠原子扩散来完成,所以溶质在大范围内是不可能达到均匀的,在讨论实际凝固问题时,把凝固过程中析出的固相成分看作不再变化,仅讨论液相中溶质原子混合均匀程度的问题,液相中溶质原子混合均匀有两种机制:扩散和液体的流动(自然对流或搅拌)。通常称这样的凝固过程为**稳态凝固过程**,又称为**正常凝固过程**。合金的稳态凝固大致可归纳为以下几种情况:

1. 凝固速度非常缓慢

视液体中溶质完全混合均匀。凝固后溶质分布曲线如图 6—18b 线所示。

这种情况下,在圆棒的一端和另一端产生显著的浓度差异,通常把这种宏观范围的浓度不均匀性称为**宏观偏析**。当 $k_0 < 1$ 时, k_0 越小则凝固后溶质原子宏观偏析的程度越严重;当 $k_0 > 1$ 时, k_0 越大则凝固后溶质原子宏观偏析的程度越严重。

2. 凝固速度很大

则液体中溶质仅有通过扩散来混合,且无对流和搅拌作用。凝固后溶质分布曲线如图 6—18c 线所示。这种情况下,凝固后溶质的宏观偏析程度比第一种轻微。

3. 一般条件下,凝固速度介于以上二者之间

这时依靠扩散和对流作用只能达到部分均匀。凝固完毕后溶质分布曲线示于图 6—18d。这种情况下,凝固后溶质的宏观偏析程度介于前两者之间。

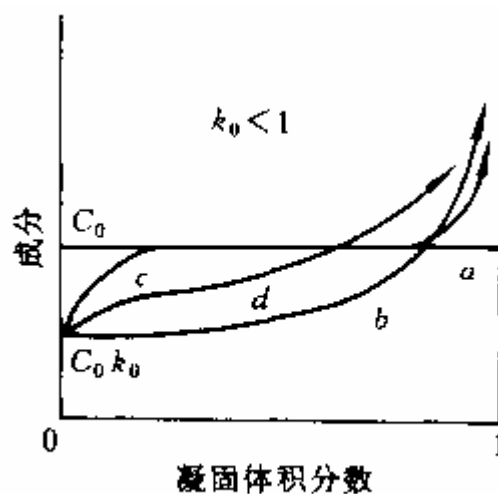


图 6-18 合金凝固后的溶质分布曲线

三、区域熔炼

如前所述，对于 $k_0 < 1$ 的情况，合金铸锭凝固后，溶质富集于右端，因此左端得以纯化。人们应用这个原理发展了区域熔炼技术，获得了极好的提纯效果。

区域熔炼不是把材料的棒料全部熔化，而是将棒料从一端顺序地进行局部熔化，例如用感应圈使合金棒加热熔化一段并从左端逐步向右端移动，凝固过程也随之顺序地进行。当熔化区走完一遍之后，对于 $k_0 < 1$ 的材料，溶质杂质富集到右端，如图 6—31 所示。

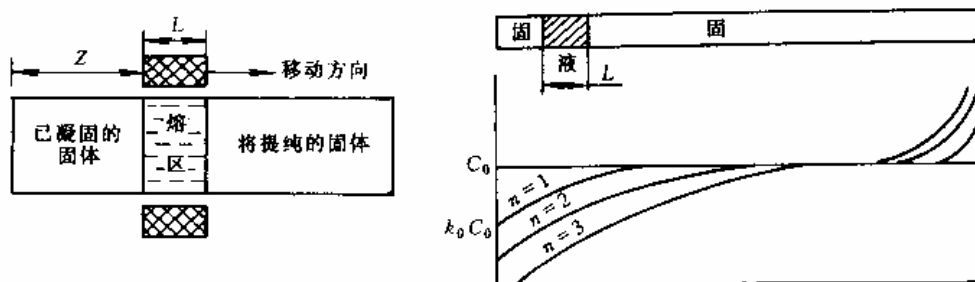


图 6-31 区域熔炼获得的成分变化

区域熔炼一次的效果虽然比正常凝固的效果为小，但是可以反复进行多次，最后可以获得很高纯度的材料。例如，对 $k_0 < 0.1$ 的杂质，只需反复进行五次区域熔炼，即可将棒的前半部分中的杂质平均含量降低约 1000 倍，区域熔炼对去除 $k_0 < 0.5$ 的杂质元素非常有效，已广泛应用于需要高纯度的半导体、金属、金属化合物及有机物等的提纯。

3-7 合金中的成分过冷

一、成分过冷的概念

以 $k_0 < 1$ 成分为 C_0 的合金为例，从左向右作定向凝固，当左端温度降到 T_0 时，开始析出 $k_0 C_0$ 成分的固体，随着温度降低，界面处液相和固相的浓度分别沿液相线和固相线变化，溶质仅靠扩散混合，达到稳态凝固时，固—液界面温度降至固相的 T_i 维持不变，参看图 6—20b，这时界面上固相成分为 C_0 ，液相成分为 C_0 / k_0 ，而远离界面的液体成分仍为 C_0 。界面前沿液体中溶质浓度变化区如图 6—20b 所示，距界面 x 处溶质浓度可用式 6—31 表示。

$$C_L(x) = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (6-31)$$

式中， R 为凝固速度， D 为扩散系数。

从相图可知，液相线是随溶质浓度增加而降低，如果将界面前沿不同溶质浓度所对应的液相线的温度绘于 $T-x$ 坐标中，则如图 6—20c 中 $T_L(x)$ 线所示。若

再将液体的实际温度也绘在该图中为 G_2 对应斜线，可以看出，在 $x=0$ 处固液平衡温度与 T_i 相同，基本无过冷度，而在稍前方的液体，虽然实际温度比固-液界面处高，但却在 $T_L(x)$ 线之下，表明存在一定的过冷度。这种过冷度完全是由于界面前沿液相中的成分差别所引起的，故称为成分过冷。

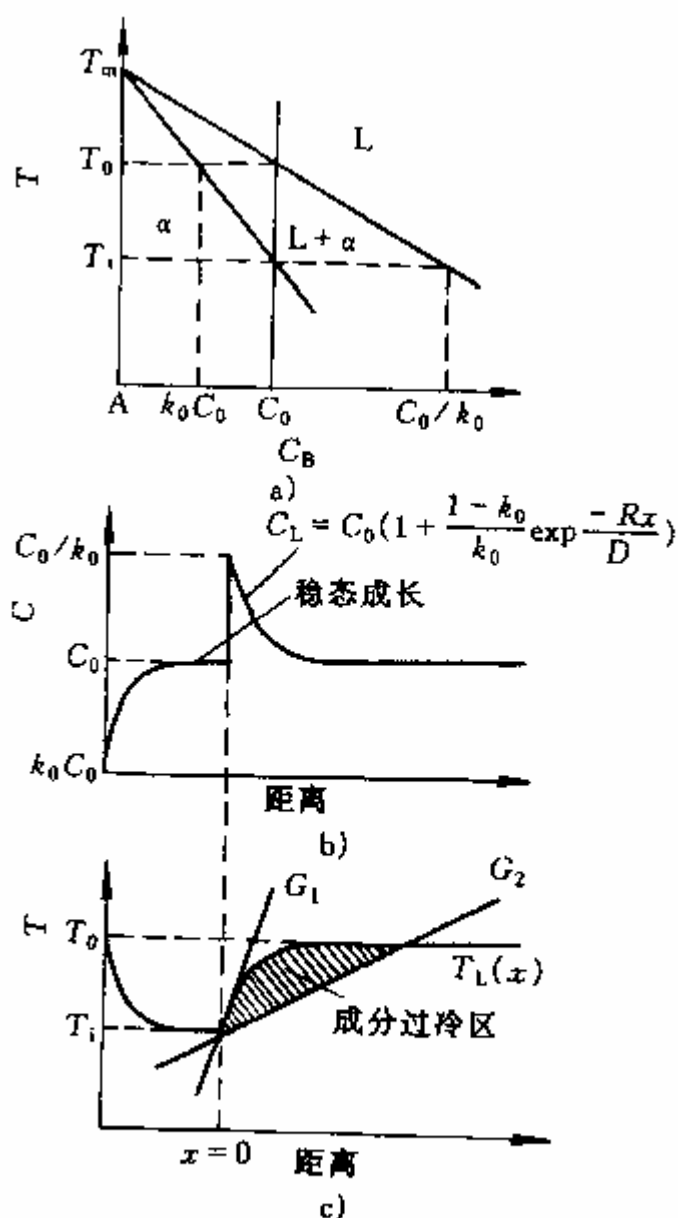


图 6-20 成分过冷的产生示意图

a) 相图 b) 成分分布 c) 成分过冷区

二、出现成分过冷的临界条件

对图 6—20 所示情况作出定量的数学估计，假定相图的液相线为直线，其

斜率为 m (相当于每 1% 溶质浓度所降低的温度), 则液相线可表示为:

$$T_L = T_m - mC_L \quad (6-33)$$

式中 T_m 为纯 A 的熔点。将式 (6-31) 代入, 得

$$T_L = T_m - mC_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (6-34)$$

此即界面前沿各点浓度所对应的液相线温度方程。 C_0 成分的材料在稳态凝固时, 界面温度 T_i 为:

$$T_i = T_m - mC_0 / k_0 \quad (6-35)$$

将式 (6-35) 代入式 (6-34), 得

$$T_L = T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right) \quad (6-36)$$

而界面前沿液体的实际温度分布可表示为:

$$T = T_i + Gx \quad (6-37)$$

式中 G 为温度梯度, 它随冷却速度的不同而具有不同的斜率, 由图 6—20 表明 G 增大到 G_1 时, 成分过冷消失, 产生成分过冷的必要条件为 $T < T_L$, 即:

$$T_i + Gx < T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right) \quad (6-38)$$

对液体而言, D 较大, $\frac{Rx}{D}$ 较小, 则 $\exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \approx 1 - \frac{Rx}{D}$, 所以有:

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0} \quad (6-39)$$

式(6—39)即为产生成分过冷的临界条件。从中可以看出, 液体的温度梯度小, 成长速度大, 组元的扩散能力弱, 液相线陡峭以及液相线和固相线之间的距离大, 这些因素都有利于产生成分过冷。

三、影响成分过冷的因素

从式(6—39)可以看出, 液体的温度梯度小, 成长速度大, 组元的扩散能力弱, 液相线陡峭以及液相线和固相线之间的距离大, 这些因素都有利于产生成分过冷。

注意, 上述推导是假定液体中只有扩散所造成的溶质混合, 如果考虑稳态凝固的其他情况, 就要进行修正计算。

四、成分过冷对液—固界面形貌的影响

固溶体凝固时, 在正温度梯度下,

- 当不出现成分过冷时，如单组元一样，依然保持平面状发展，但是由于固溶体先凝固部分和后凝固部分的溶质不同，产生宏观成分偏析。
- 当成分过冷较小时，形成所谓胞状界面，如图 6—21 所示，造成了微区的胞状偏析，但材料的宏观偏析较小。
- 当成分过冷区进一步增加时，胞状组织变得不规则，逐渐发展成胞状树枝晶和树枝晶，主干和分支之间有枝晶偏析，但宏观偏析也较小。

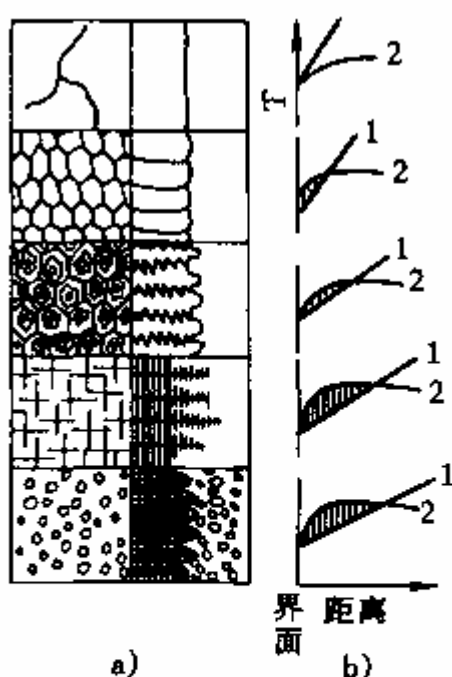


图 6-21 成分过冷大小对固液
界面形状的影响

a) 生长形态 b) 温度分布

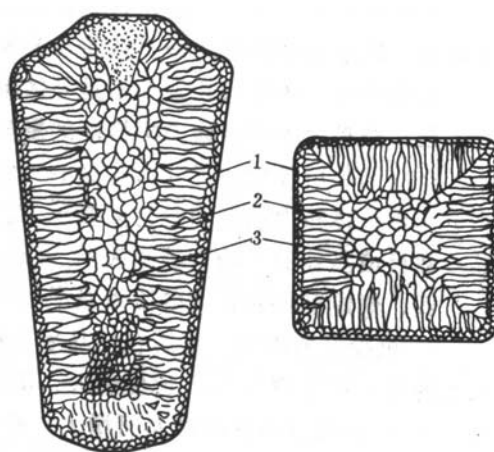
1—实际温度分布 2—开始凝固温度

3-8 合金铸件的组织与缺陷

一、铸锭组织的形成

在实际工程应用中，液态金属是在铸锭模或铸型中结晶的，虽然其结晶过程均遵循结晶的普遍规律，但是由于其冷却条件的复杂性，因而使铸锭或铸件的结晶过程及结晶组织具有其自身的特点和复杂性。

金属铸锭的宏观组织通常由三个晶区组成，即外表层的**细晶区**、中间的**柱状晶区**和心部的**等轴晶区**，如图 3.6 所示。根据浇注条件的不同，铸锭中存在的晶区数目和它们的相对厚度可以改变。



1. 细晶区 2. 柱状晶区 3. 等轴晶区

图 3.6 铸锭组织示意图

1. 表层细晶区

铸锭的最外层是一层很薄的细小等轴晶粒（**equiaxed grain**）区，各晶粒的取向是随机的。当金属液注入铸模后，由于模壁温度较低，表层金属液受到模壁的强烈过冷，形成大量晶核，同时，模壁及金属液中的杂质有非均匀形核的作用，因而形成细晶组织。

2. 柱状晶区（**columnar zone**）

柱状晶区由垂直于模壁的粗大的柱状晶构成。在细晶区形成的同时，模壁温度升高，金属液冷却减慢。此外，由于细晶区结晶潜热的释放，使细晶区前沿液体的过冷度减小，形核率大大下降，此时各晶粒可较快成长，它们的生长方向是任意的，但只有那些一次晶轴垂直于模壁的晶体，因与散热方向一致而优先生长，从而长成柱状晶粒，而另一些晶轴倾斜于模壁的晶体的生长则受到阻碍而不能继续生长。

3. 中心等轴晶区

随着柱状晶的发展，经过散热，铸锭中心部分的液态金属的温度已比较均匀，全部降至熔点以下，再加上液态金属中的杂质等因素的作用，满足了形核时对过冷度的要求，于是在整个剩余液体中同时形核。由于此时的散热已经失去了方向性，晶核在液体中可以自由生长，在各个方向上的长大速度差不多相等，于是就长成了等轴晶。当它们长到与柱状晶相遇，全部液体凝固完毕后，就形成了明显的中心等轴晶区。

二、铸锭组织的特性

表层细晶区的晶粒十分细小，组织致密，机械性能很好。但由于细晶区的厚度一般都很薄，有的只有几个毫米厚，所以没有多大的实际意义。

在柱状晶区中，晶粒彼此间的界面比较平直，组织比较致密。但当沿不同方

向生长的两组柱状晶相遇时，其接触面会富集较多的杂质、气泡等，因而是铸锭的脆弱结合面，当压力加工时，易于沿这些脆弱面开裂。对塑性差的金属或合金，如钢铁和镍合金等，应力求避免形成发达的柱状晶区，否则往往导致热轧开裂而产生废品；而对塑性好的金属或合金，即使全部为柱状晶组织，也能顺利地进行热轧而不至开裂。此外，柱状晶区的性能有方向性，沿柱状晶晶轴方向的强度较高。

与柱状晶区相比，等轴晶区的各个晶粒在长大时彼此交叉，枝杈间的搭接牢固，裂纹不易扩展。另外，等轴晶区不存在明显的脆弱界面，各晶粒的取向各不相同，其性能也没有方向性。这是等轴晶区的优点。但其缺点是等轴晶的树枝状晶比较发达，分枝较多，因此组织不够致密，但对性能的影响不大。因此，一般的铸锭，尤其是铸件，都要求得到发达的等轴晶组织。

三、铸锭的缺陷

在铸锭或铸件中，经常存在一些缺陷，常见的缺陷有**缩孔**（shrinkage cavity）、**气孔**（gas hole）及**夹杂物**（inclusion）等。

1. 缩孔

大多数金属的液态密度小于固态密度，因此结晶时要发生体积收缩，使原来填满铸型的液态金属，凝固后就不再填满，此时如果没有液体金属继续补充的话，就会出现收缩孔洞，称为缩孔。缩孔分为**集中缩孔**和**分散缩孔**（又称**疏松**）。

金属铸锭由表及里地顺序结晶时，先结晶部分的体积收缩可以由尚未结晶的液态金属来补充，而最后结晶部分的体积收缩则得不到补充，因此整个铸锭结晶时的体积收缩都集中到了最后结晶的部分，形成了集中缩孔。集中缩孔破坏了铸锭的完整性，并使其附近含有较多的杂质，在以后的轧制过程中随铸锭整体的延伸而伸长，并不能焊合，造成废品，所以必须予以切除。

大多数金属结晶时是以树枝晶方式长大的，在柱状晶和粗大的中心等轴晶形成过程中，由于树枝晶的充分发展以及各晶枝间相互穿插和相互封锁作用，使一部分液体被孤立分隔于各枝晶之间，凝固收缩时得不到液体的补充，于是在结晶结束之后，便在这些区域形成许多分散的显微缩孔，称为疏松。疏松使铸锭的致密度降低，在一般情况下，疏松处没有杂质，表面也未被氧化，在压力加工时可以焊合。

2. 气孔

在液态金属中总会或多或少地溶有一些气体，而气体在固体中的溶解度往往比在液体中小得多，因此，当液态金属凝固时，其中所溶解的气体将逐渐富集于结晶前沿的液体中，最后在液固界面上的有利位置形核并长大，形成气泡，或称气孔。另外，气泡也可由于液体中的某些化学反应所产生的气体而形成。如果气体在结晶完毕时还来不及逸出，就会保留在铸锭内部，形成气孔。气孔在轧制过程中大多可以焊合，但表面氧化的气孔，会造成微细裂纹和表面起皱现象，严重影响金属的质量，所以在冶炼和铸造过程中，应严格控制可能产生气孔的各种因素。

3. 夹杂物

铸锭中的夹杂物，根据其来源可分为两类，一类称为**外来夹杂物**，如在浇注

过程中混入的耐火材料等；另一类称为**内生夹杂物**，它是在液态金属冷却过程中形成的，如金属与气体（如氧、氮等）形成的金属氧化物或其它金属化合物，有时会残留在铸锭内。夹杂物的存在对铸锭的性能会产生一定的影响。

第四章 铁碳合金相图

碳钢与铸铁是使用最为广泛的金属材料，是铁和碳组成的合金，不同成分的碳钢和铸铁，组织和性能也不相同。在研究和应用钢铁材料、制定其热加工和热处理工艺以及分析工艺废品的原因时，都需要应用铁碳相图。

在铁碳合金中，根据结晶条件不同，组元碳可具有碳化物 Fe_3C （渗碳体）和石墨两种形式，渗碳体在热力学上是一个亚稳定相（meta-stable phase），而石墨是稳定的相。在通常情况下，铁碳合金是按 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 系进行转变，本章我们讨论的铁碳相图实际上就是 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图。

4-1 铁碳合金的组元

一、纯铁

纯铁的熔点为 1538°C ，其冷却曲线如图 7.1 所示。

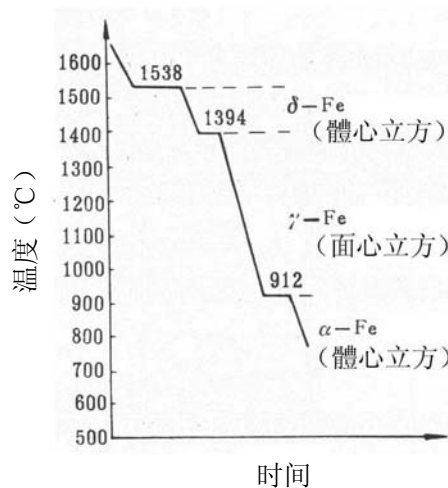
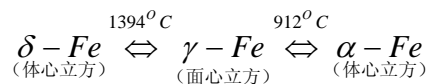


图 7.1 纯铁的冷却曲线及晶体结构的变化

纯铁由液态结晶为固态后，继续冷却到 1394°C 及 912°C 时，先后发生两次晶格类型的转变。金属在固态下发生的晶格类型的转变称为同素异晶转变（allotropic transformation）。同素异构转变伴有热效应产生，因此在纯铁的冷却曲线上，在 1394°C 及 912°C 处出现平台。铁的同素异晶转变如下：



温度低于 912°C 的铁为体心立方晶格，称为 $\alpha\text{-Fe}$ ；温度在 $912\sim 1394^\circ\text{C}$ 间的铁为面心立方晶格，称为 $\gamma\text{-Fe}$ ；温度在 $1394\sim 1538^\circ\text{C}$ 间的铁为体心立方晶格，称为 $\delta\text{-Fe}$ 。

工业纯铁的机械性能特点是强度、硬度低，塑性好，其机械性能大致如下：

拉伸强度 σ_b	$18 \times 10^7 \sim 28 \times 10^7 \text{N/m}^2$
屈服强度 $\sigma_{0.2}$	$10 \times 10^7 \sim 17 \times 10^7 \text{N/m}^2$
延伸率 δ	30~50%
断面收缩率 ψ	70~80%
冲击值	160~200J/cm ²
布氏硬度 HB	50~80

二、碳在铁中的固溶体

碳的原子半径较小，在 α -Fe 和 γ -Fe 中均可进入 Fe 原子间的空隙而形成间隙固溶体。

碳在 α -Fe 中形成的间隙固溶体称为**铁素体**(ferrite)，常用符号 **F** 或 α 表示，其最大溶解度为 **0.0218wt%C**，发生于 **727℃**，碳多存在于体心立方 α 结构的八面体空隙。铁素体与 α -Fe 在居里点 **770℃** 以下均具有铁磁性。

碳在 γ -Fe 中形成的间隙固溶体称为**奥氏体**(austenite)，常用符号 **A** 或 γ 表示，其最大溶解度为 **2.11wt%C**，发生于 **1148℃**，碳多存在于面心立方 γ 结构的八面体空隙。奥氏体与 γ -Fe 均具有顺磁性。

三、铁碳化合物

当铁碳合金中碳含量超过它在铁中的溶解限度时，多余的碳主要以碳化物 **Fe₃C** 的形式存在。

Fe₃C 称为**渗碳体**，是一种具有复杂结构的间隙化合物，其中含碳 **6.69wt%**，其硬度很高，塑性几乎为零。

4-2 Fe-Fe₃C 相图分析

Fe-Fe₃C 相图如图 7.2 所示。

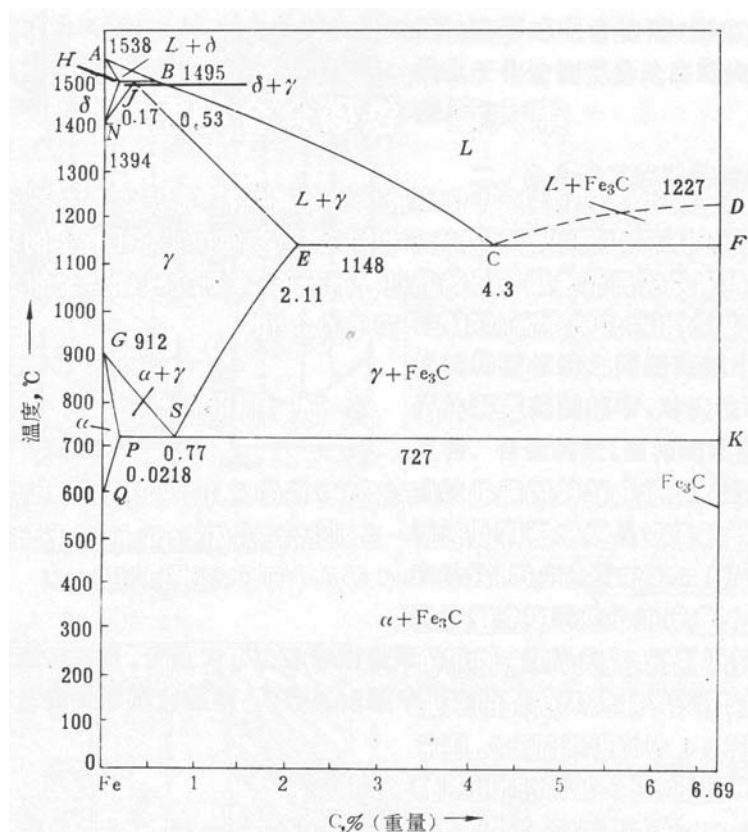
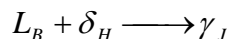


图 7.2 Fe-Fe₃C 相图

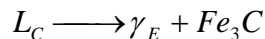
图中 ABCD 为液相线，AHJECF 为固相线。整个相图主要由包晶、共晶和共析三个恒温转变所组成：

(1) 在 HJB 水平线（1495℃）发生包晶转变：



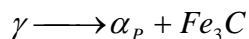
转变产物是 γ。此转变仅发生在含碳 0.09~0.53%的铁碳合金中。

(2) 在 ECF 水平线（1148℃）发生共晶转变：



转变产物是 γ 和 Fe₃C 的机械混合物，称为**莱氏体**（ledeburite），用符号 **Ld** 或 **Le** 表示。含碳 2.11~6.69%的铁碳合金都发生此转变。

(3) 在 PSK 水平线（727℃）发生共析转变：



转变产物是 α 和 Fe₃C 的机械混合物，称为**珠光体**（pearlite），用符号 **P** 表示。所有含碳量超过 0.0218%的铁碳合金都发生这个转变。共析转变温度通常称为 **A₁ 温度**。

此外，Fe-Fe₃C 相图中还有三条重要的固态转变线：

- (1) GS 线： γ 中开始析出 α 或 α 全部溶入 γ 的转变线，常称此温度为 **A₃ 温度**。
- (2) ES 线：碳在 γ 中的溶解度线。常称此温度为 **Acm 温度**。低于此温度时， γ 中将析出 Fe₃C，称为**二次渗碳体 Fe₃C_{II}**，以区别于从液体中经 CD 线结晶出的一次渗碳体 Fe₃C_I。
- (3) PQ 线：碳在 α 中的溶解度线。 α 从 727℃ 冷却下来时，也将析出 Fe₃C，称为**三次渗碳体 Fe₃C_{III}**。

表 7.1 中还列出了相图中各特性点的温度、碳含量及其含义。

表 7.1 Fe-Fe₃C 相图中各特性点的温度、碳含量及其含义

符号	温度 (°C)	碳含量 (wt%)	含 义
A	1538	0	纯铁的熔点
B	1495	0.53	包晶转变时液态合金的成分
C	1148	4.30	共晶点 $L_C \longrightarrow \gamma_E + Fe_3C$
D	1227	6.69	Fe ₃ C 的熔点
E	1148	2.11	碳在 γ -Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69	Fe ₃ C 的成分
G	912	0	$\alpha - Fe \Leftrightarrow \gamma - Fe$ 同素异晶转变点 (A ₃)
H	1495	0.09	碳在 δ -Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17	包晶点 $L_B + \delta_H \longrightarrow \gamma_J$
K	727	6.69	Fe ₃ C 的成分
N	1394	0	$\gamma - Fe \Leftrightarrow \delta - Fe$ 同素异晶转变点 (A ₄)
P	727	0.0218	碳在 α -Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77	共析点 (A ₁) $\gamma \longrightarrow \alpha_P + Fe_3C$
Q	600 (室温)	0.0057 0.0008	600℃ (或室温) 时碳在 α -Fe 中的溶解度

4-3 典型铁碳合金的平衡凝固

通常按有无共晶转变来区分碳钢和铸铁，即含碳量小于 2.11% 为**碳钢**，大于 2.11% 为**铸铁** (cast iron)，按 Fe-Fe₃C 系结晶的铸铁，称为**白口铸铁** (white cast iron)。

根据组织特征，可参照 Fe-Fe₃C 相图 (图 7.3) 将铁碳合金按含碳量划分为七种类型：

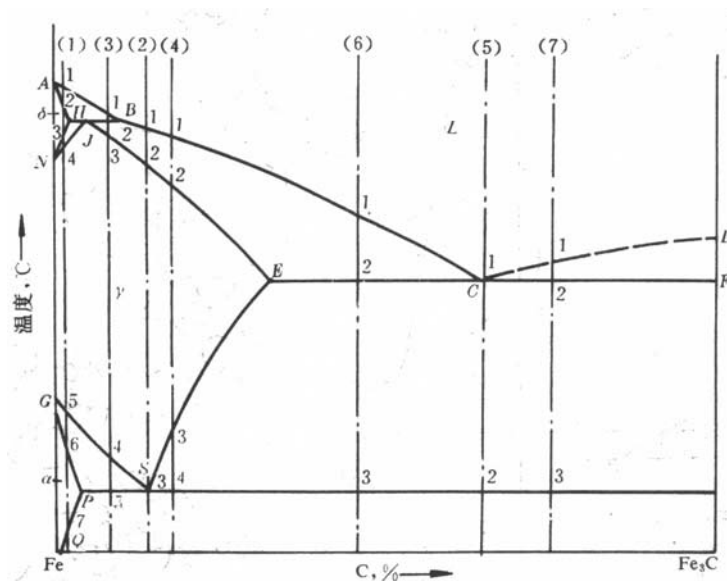


图 7.3 典型铁碳合金在 Fe-Fe₃C 相图中的位置

- | | |
|---|---------------|
| (1) 工业纯铁 (pure iron) | <0.0218%C |
| (2) 共析钢 (eutectoid steel) | 0.77%C |
| (3) 亚共析钢 (hypoeutectoid steel) | 0.0218~0.77%C |
| (4) 过共析钢 (hypereutectoid steel) | 0.77~2.11%C |
| (5) 共晶白口铸铁 (eutectic white cast iron) | 4.30%C |
| (6) 亚共晶白口铸铁 (hypoeutectic white cast iron) | 2.11~4.30%C |
| (7) 过共晶白口铸铁 (hypereutectic white cast iron) | 4.30~6.69%C |

下面分别对每种类型的合金平衡凝固时的转变过程和室温组织进行分析。

一、工业纯铁

图 7.4 为工业纯铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

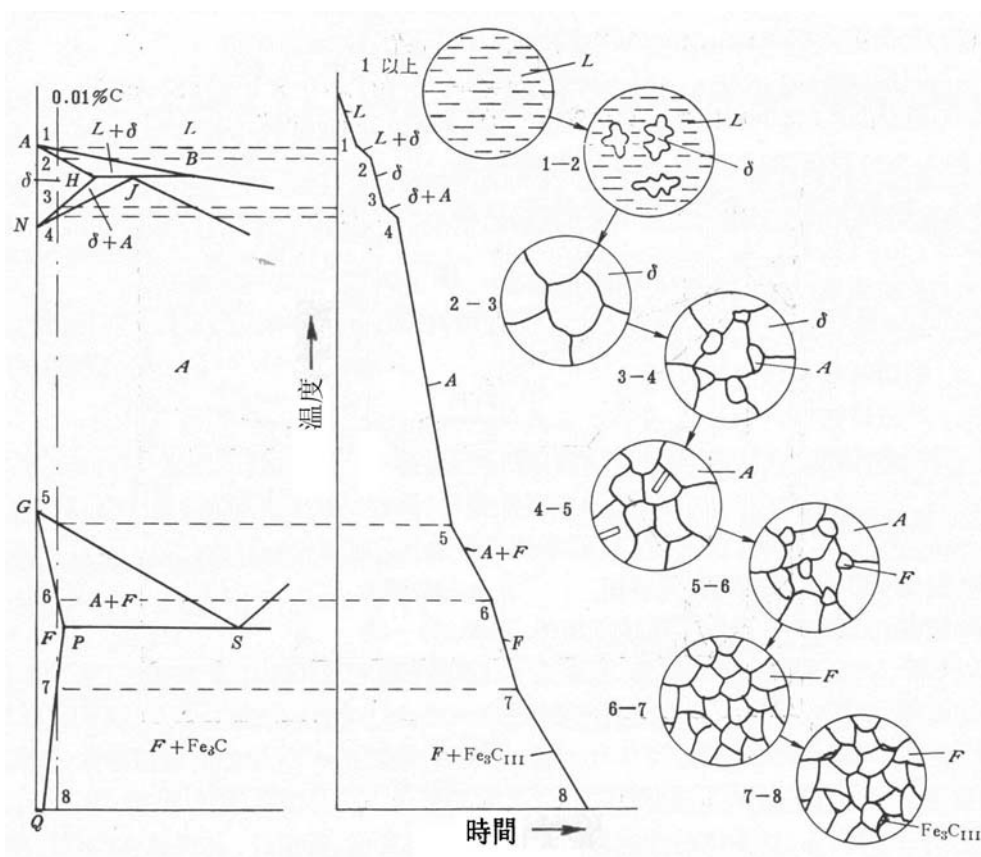


图 7.4 工业纯铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

合金溶液在 1~2 点温度区间结晶出 δ 固溶体。冷却至 3 点时，开始发生固溶体的同素异构转变 $\delta \rightarrow \gamma$ 。这一转变在 4 点结束，合金为单相 γ 。冷至 5~6 点之间又发生同素异构转变 $\gamma \rightarrow \alpha$ ，6 点以下全部为 α 。冷却至 7 点时，碳在 α 中的溶解度达到饱和，在 7 点以下，将从 α 中析出三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 。因此工业纯铁的室温组织为 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ ，如图 7.5 所示。

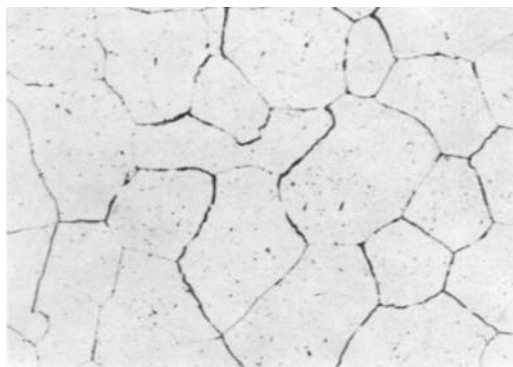
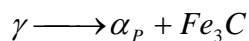


图 7.5 工业纯铁的室温平衡组织 250×

二、共析钢

图 7.6 为共析钢的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

合金溶液在 1~2 点温度区间结晶出 γ 固溶体，在 2 点凝固完毕，合金为单相 γ 。冷至 3 点（727℃）时，在恒温下发生共析转变：



转变产物为珠光体，即 P，是 α 和 Fe_3C 的层片状细密混合物，如图 7.7 所示。P 中的 Fe_3C 称为共析渗碳体。因此共析钢的室温组织为 P，如图 7.7 所示。

P 中的 α 和 Fe_3C 的相对量可用杠杆定律求得：

$$\alpha(\%) = \frac{6.69 - 0.77}{6.69} \times 100\% \approx 88\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C}(\%) = 1 - 88\% = 12\%$$

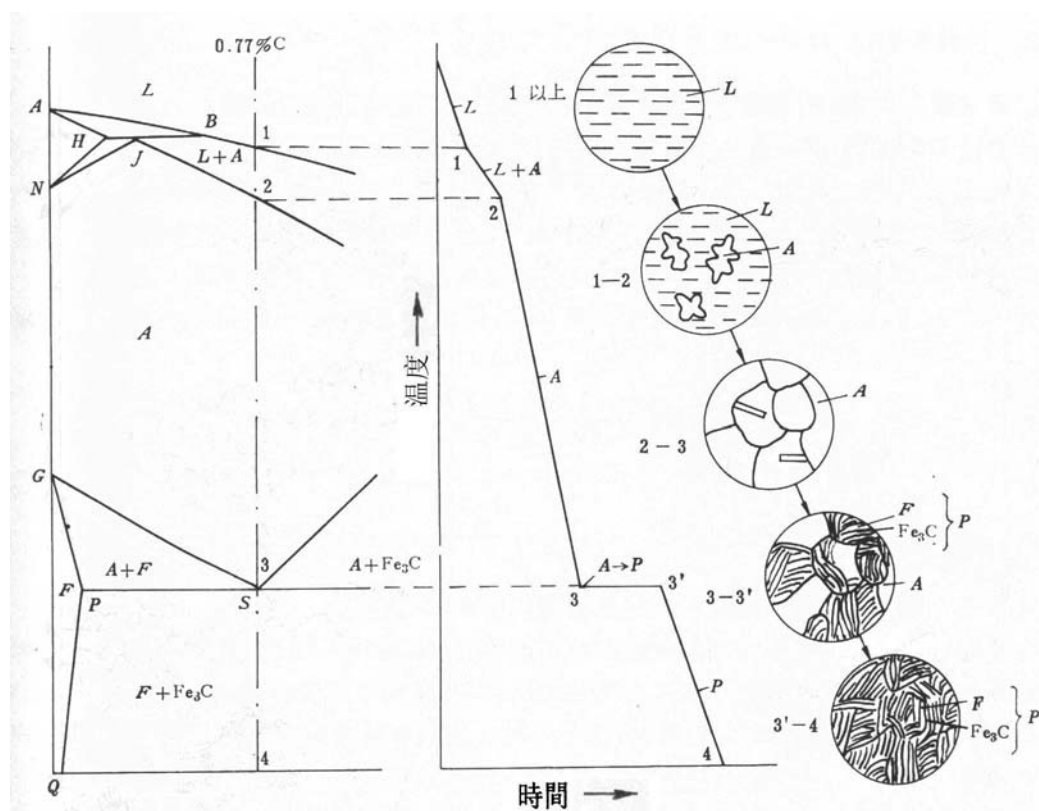


图 7.6 共析钢的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

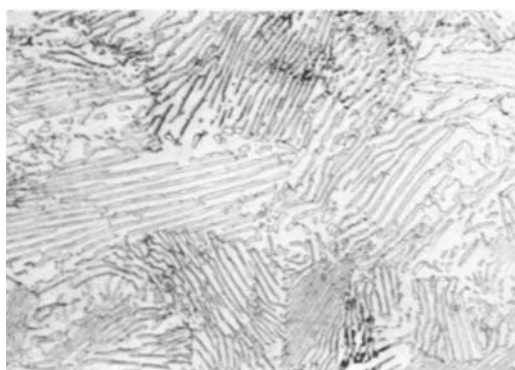


图 7.7 共析钢的室温平衡组织 1000×

三、亚共析钢

图 7.8 为亚共析钢的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

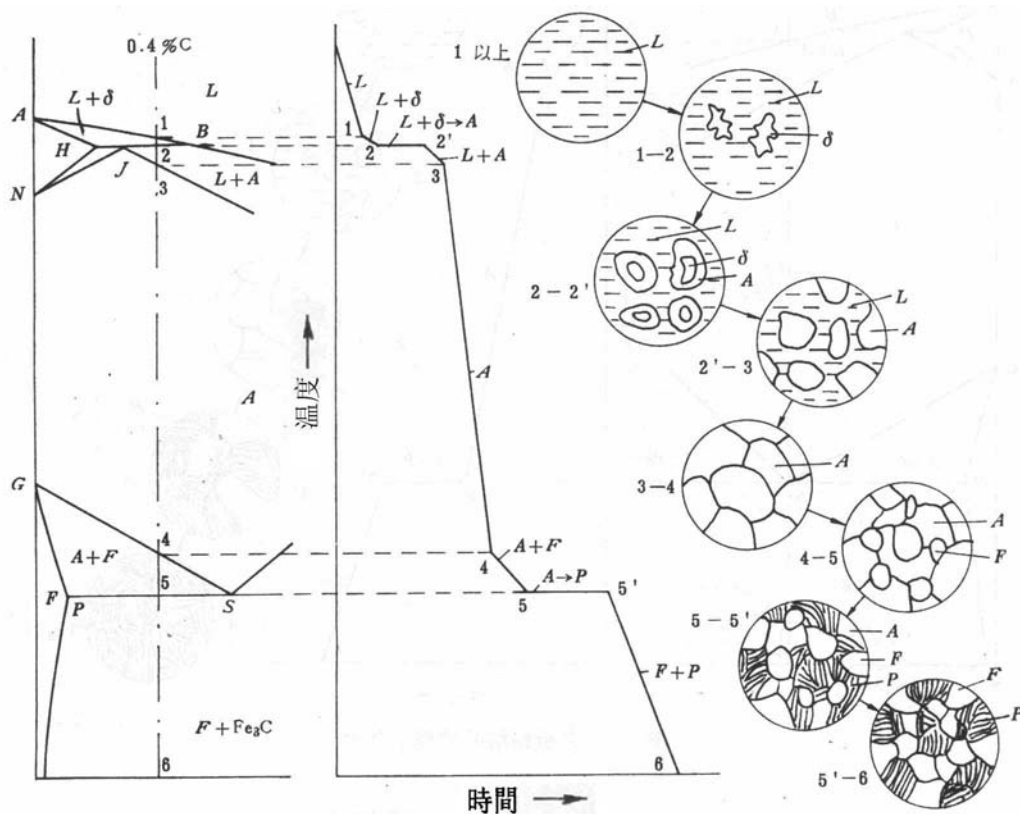
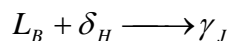


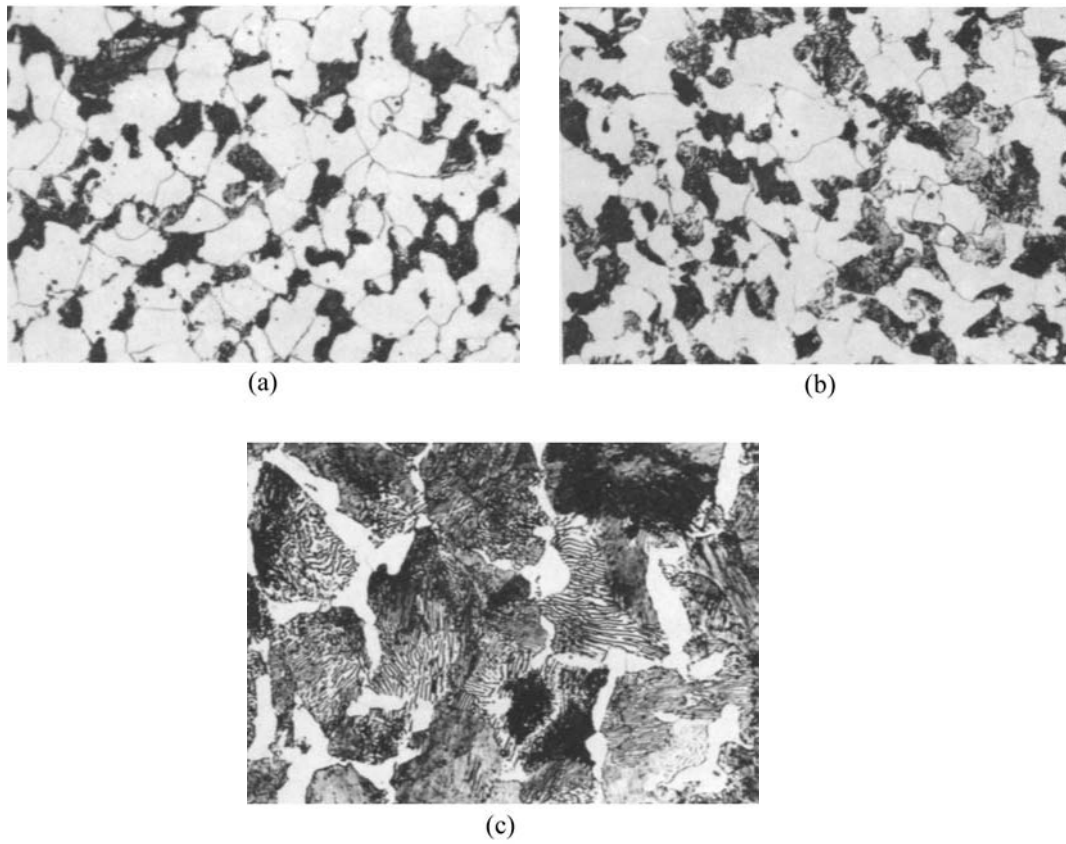
图 7.8 亚共析钢的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

合金溶液在 1~2 点温度区间结晶出 δ 固溶体。冷却至 2 点 (1495°C) 时， δ 固溶体的含碳量为 0.09%，液相的含碳量为 0.53%，此时液相和 δ 相发生包晶转变：



由于图 7.8 中的合金碳含量大于 0.17%，所以包晶转变终了以后，还有过剩的液相存在。在 2'~3 点之间，液相中继续结晶出 γ ，所有 γ 固溶体的成分均沿 JE 线变化。冷却至 3 点时，合金全部由 γ 组成。冷至 4 点时，开始从 γ 中析出 α ， α 的含碳量沿 GP 线变化，而剩余 γ 的含碳量沿 GS 线变化。当冷却至 5 点 (727°C) 时，剩余 γ 的含碳量达到 0.77%，在恒温下发生共析转变成珠光体。在 5' 点以下，先共析铁素体中将析出三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ ，但因其数量少，一般可忽略。

因此亚共析钢的室温组织为 $P + \alpha$,如图 7.9 所示。由图(a)(b)(c)可见，亚共析钢的碳含量越高，室温组织中的 P 含量越多。



(a)0.20%C 410× (b)0.45%C 400× (c)0.60%C 300×

图 7.9 亚共析钢的室温平衡组织

四、过共析钢

图 7.10 为过共析钢的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

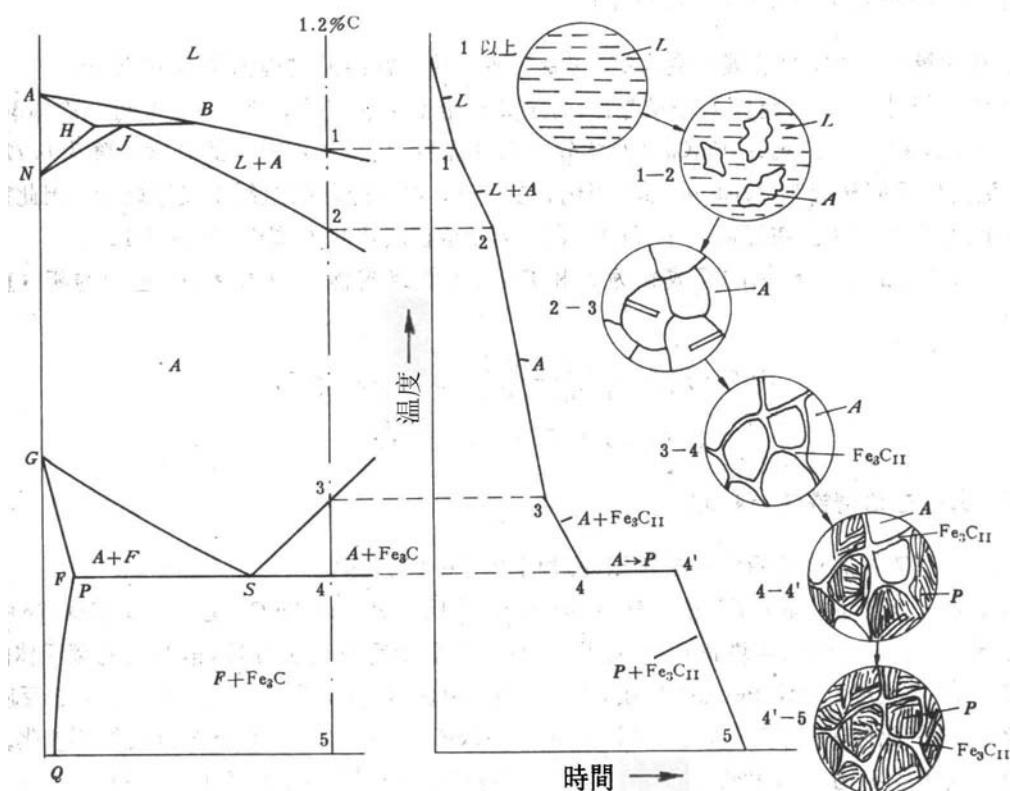


图 7.10 过共析钢的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

合金溶液在 1~2 点温度区间结晶出 γ 固溶体，在 2 点凝固完毕，合金为单相 γ 。冷至 3 点开始从 γ 中析出二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ ，直到 4 点为止。这种先共析 Fe_3C 多沿 γ 晶界呈网状分布，量较多时还在晶内呈针状分布。温度降到 4 点 (727°C) 时，剩余 γ 的含碳量达到 0.77%，在恒温下发生共析转变成珠光体。

因此过共析钢的室温组织为 $\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ ，如图 7.11 所示。

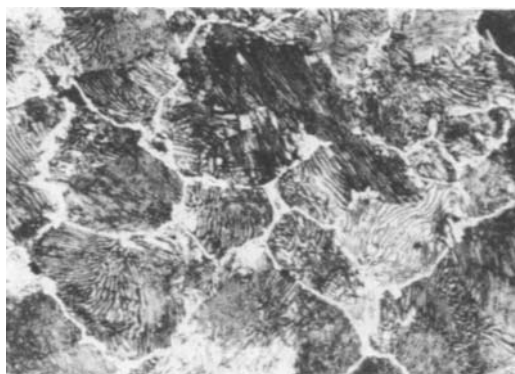


图 7.11 过共析钢的室温平衡组织 500×

过共析钢的碳含量越高，室温组织中的 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 含量越多。

五、共晶白口铸铁

图 7.12 为共晶白口铸铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

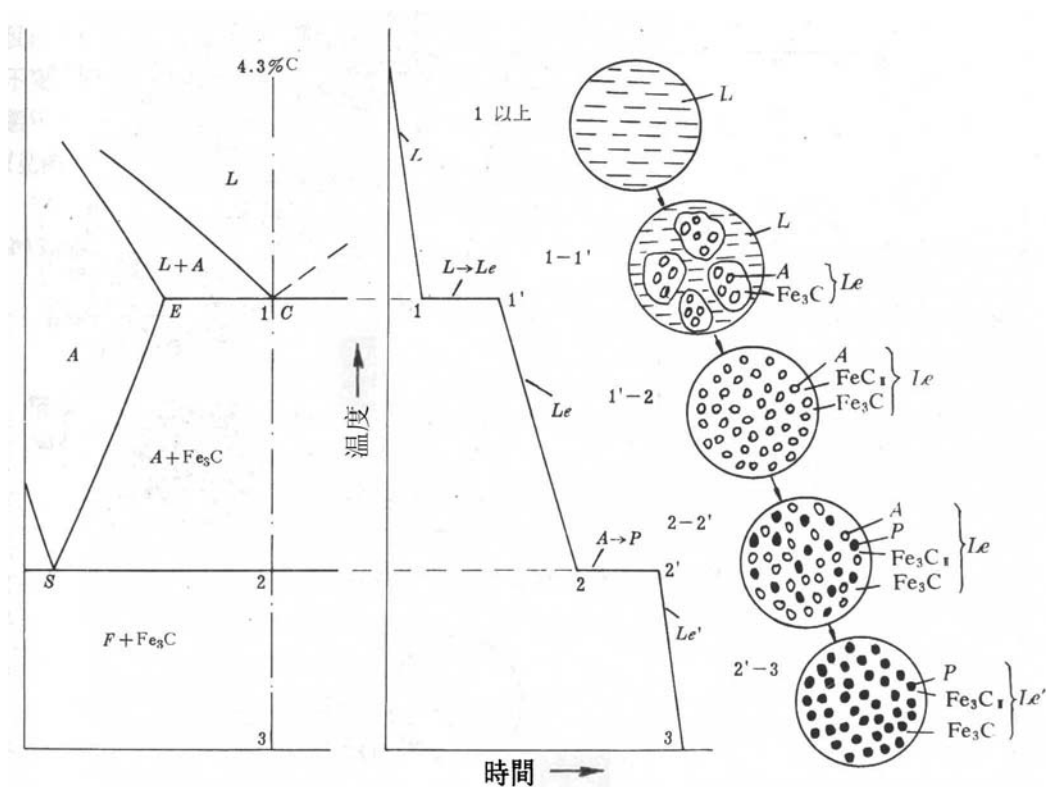


图 7.12 共晶白口铸铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

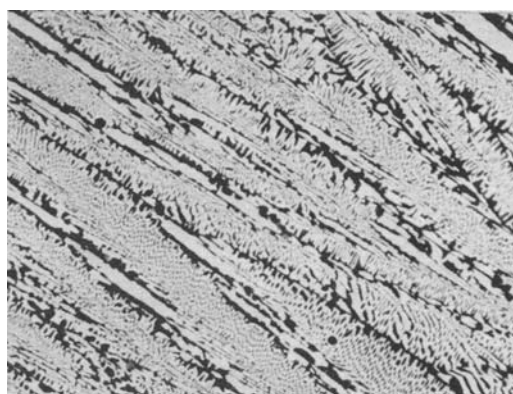
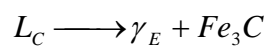


图 7.13 共晶白口铸铁的室温平衡组织 100×

合金溶液冷却至 1 点 (1148°C) 时，在恒温下发生共晶转变：



转变产物为 γ 和 Fe_3C 的机械混合物，即莱氏体 Ld ，其形态为短棒状的 γ 分布在 Fe_3C 基体上。冷至 1 点以下，共晶 γ 中不断析出二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ ，它通常依附于共晶 Fe_3C 上而不能分辨。温度降到 2 点（727℃）时，共晶 γ 的含碳量达到 0.77%，在恒温下发生共析转变成珠光体。最后得到的组织由 P 分布在共晶 Fe_3C 上所组成，如图 7.13 所示。这种室温下的组织保留了高温下共晶转变产物 Ld 的形态特征，但组成相 γ 已发生了转变，因此称为变态莱氏体，用符号 Ld' 表示。

因此共晶白口铸铁的室温组织为 Ld' ，如图 7.13 所示。

六、亚共晶白口铸铁

图 7.14 为亚共晶白口铸铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

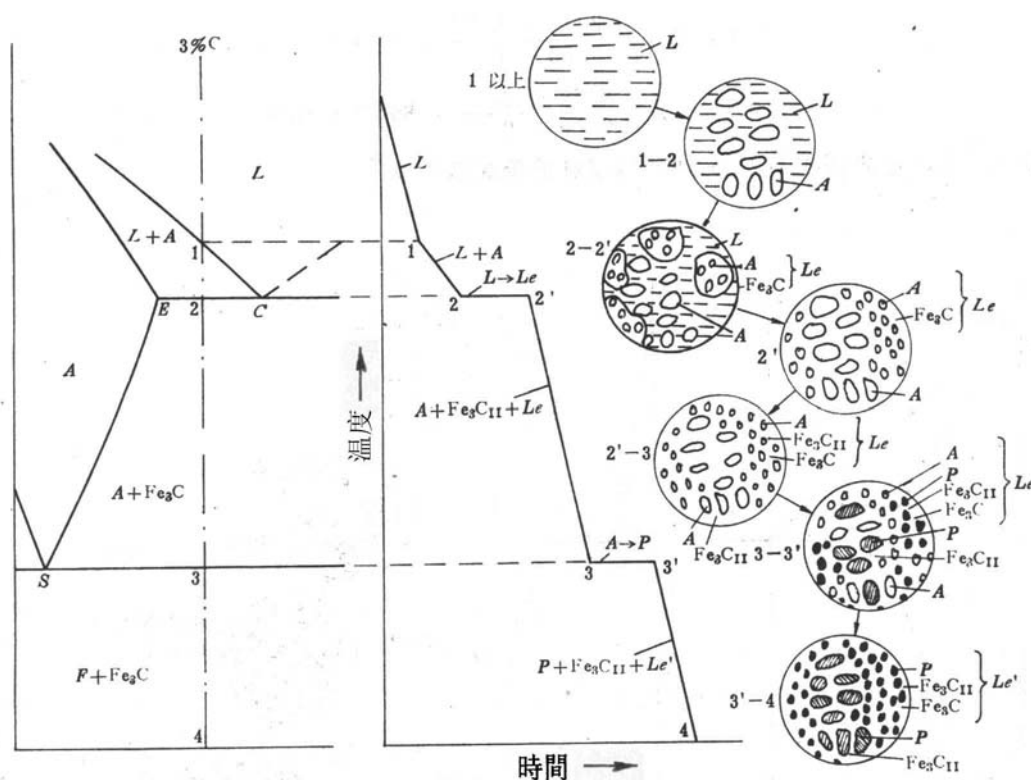


图 7.14 亚共晶白口铸铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

合金溶液在 1~2 点温度区间结晶出 γ 固溶体，此时液相成分沿 BC 线变化，而 γ 固溶体的成分沿 JE 线变化。冷却至 2 点（1148℃）时，剩余液相的成分达到共晶成分，在恒温下发生共晶转变，形成 Ld 。在 2 点以下，初晶 γ 和共晶 γ 中都析出二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。随着 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 的析出， γ 固溶体的成分沿 ES 线降低。温度降到 3 点（727℃）时，所有 γ 都发生共析转变成珠光体。

因此亚共晶白口铸铁的室温组织为 $\text{Ld}'+\text{P}+\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ ，如图 7.15 所示。

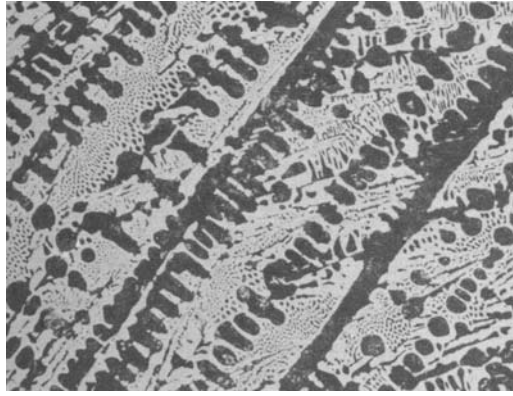


图 7.15 亚共晶白口铸铁的室温平衡组织 100×

七、过共晶白口铸铁

图 7.16 为过共晶白口铸铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图。

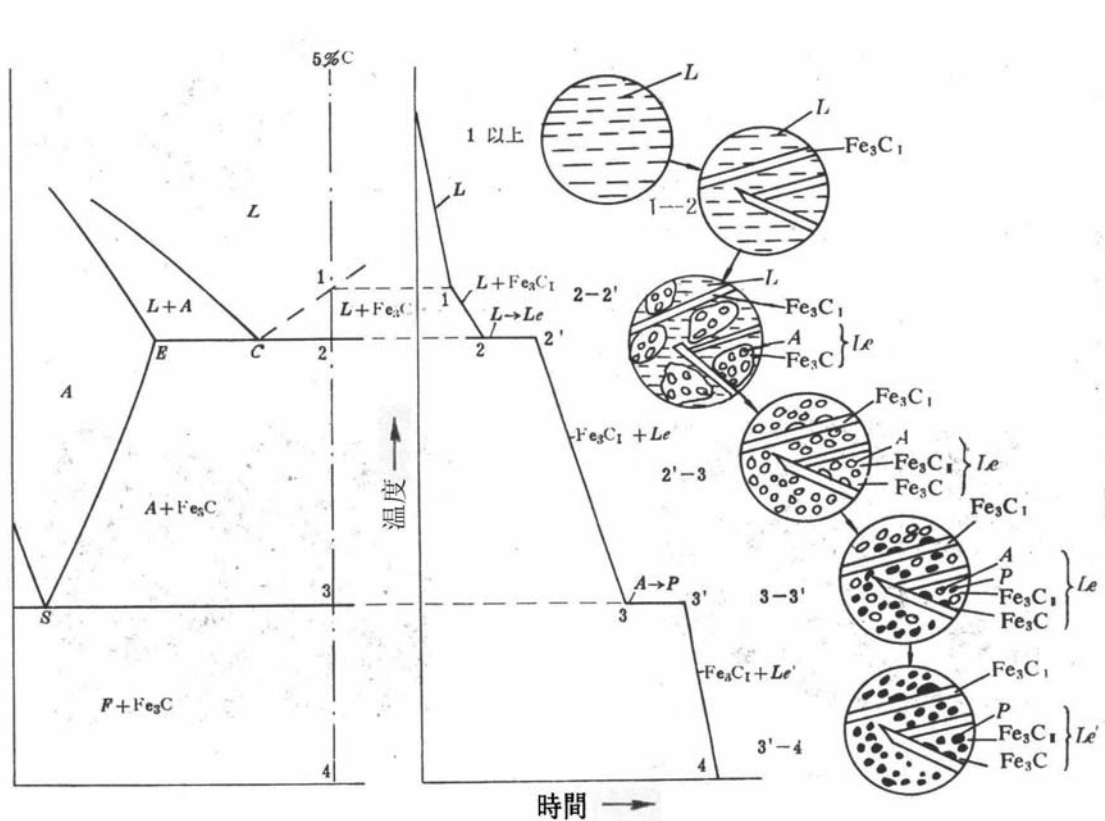


图 7.16 过共晶白口铸铁的冷却曲线和平衡凝固过程示意图

过共晶白口铸铁平衡凝固时，初晶相是 Fe_3C ，其余的转变同共晶合金。过共晶白口铸铁的室温组织为 $\text{Ld}' + \text{Fe}_3\text{C}_1$ ，如图 7.15 所示，初晶 Fe_3C_1 呈板片状。

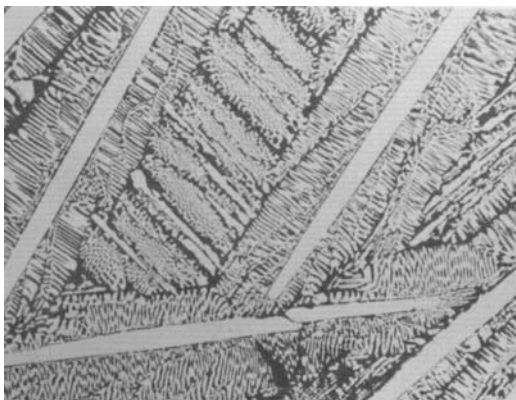


图 7.17 过共晶白口铸铁的室温平衡组织 100×

4-4 含碳量对铁碳合金的组织与性能的影响

一般说来，铁碳合金的成分决定其组织，而组织（包括数量、形态和分布等）又决定了铁碳合金的性能。

一、含碳量对铁碳合金室温平衡组织的影响

根据上一节的结晶过程分析并运用杠杆定律计算的结果，可把铁碳合金的成分与组织的关系总结如图 7.18。

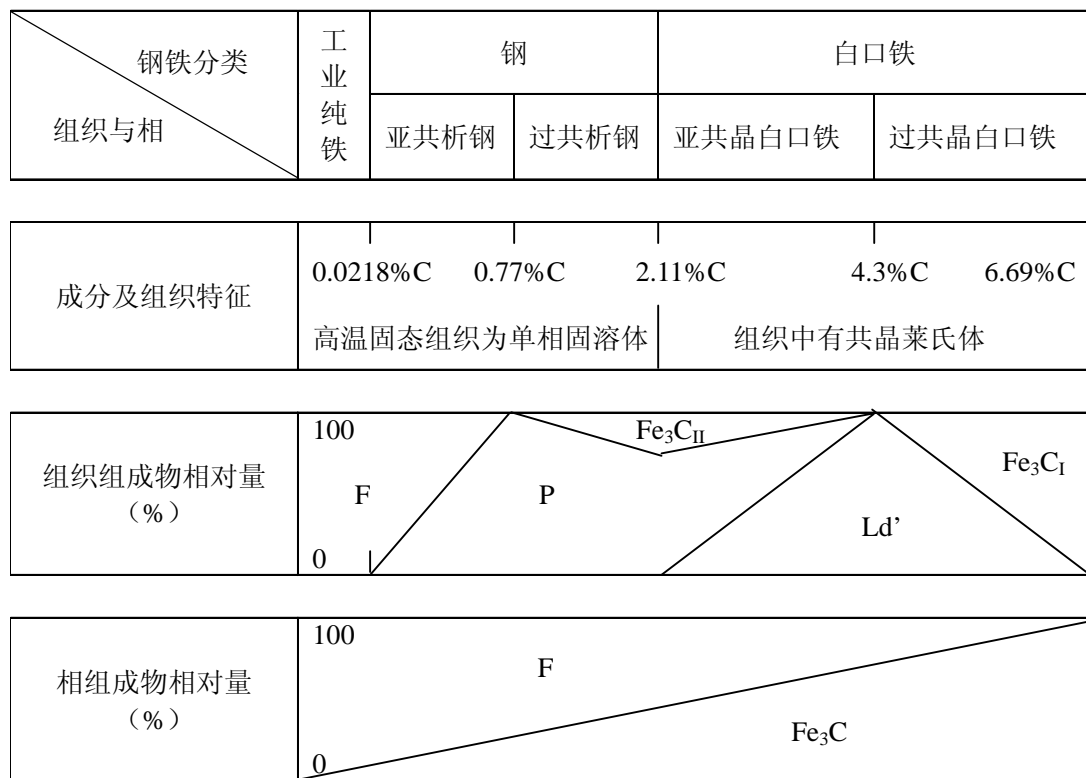
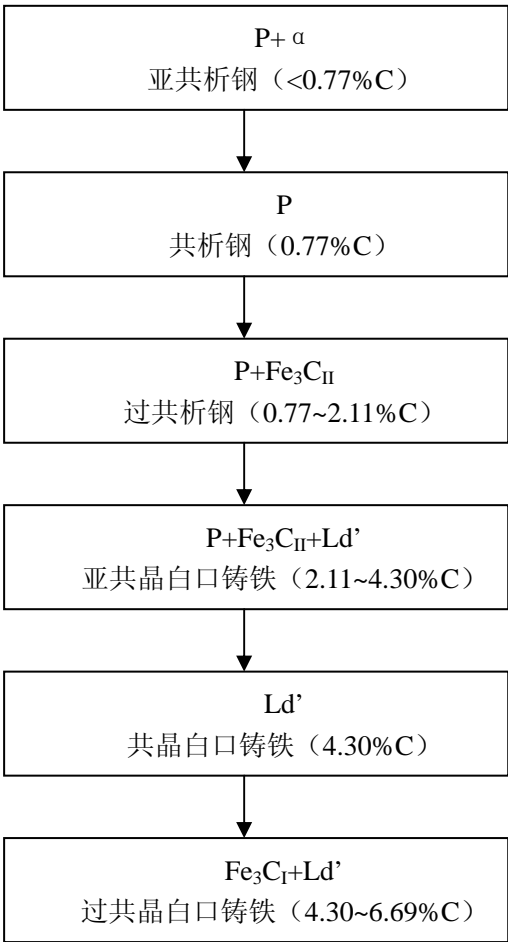


图 7.18 铁碳合金的成分与相组成物及组织组成物之间的关系

由图 7.18 可见，随含碳量的增加，合金室温组织变化如下：



当含碳量增高时，组织中不仅 Fe_3C 的数量增加，而且 Fe_3C 的存在形式也在变化，由分布在 α 的基体内（如 P ），变为分布在 γ 的晶界上（ $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ ），最后当形成 Ld 时， Fe_3C 已作为基体出现。可见，不同含碳量的铁碳合金具有不同的组织，而这也正是决定它们具有不同性能的原因。

二、含碳量对铁碳合金机械性能的影响

由前面的分析可见，铁碳合金的室温平衡组织均由 α 和 Fe_3C 两相组成，其中 α 是软韧的相，而 Fe_3C 是硬脆相。它们的机械性能大致如下：

α :		
拉伸强度 σ_b		100~240MN/m ²
屈服强度 $\sigma_{0.2}$		100~180MN/m ²
延伸率 δ		30~50%
断面收缩率 ψ		70~80%
布氏硬度 HB		50~80

Fe_3C :

布氏硬度 HB	800
延伸率 δ	0

因此, Fe_3C 是个强化相。如果合金的基体是 α , 则若 Fe_3C 的量越多, 分布越均匀, 材料的强度就越高。但是当这种硬脆的 Fe_3C 相分布在晶界, 特别是作为基体时, 材料的塑性和韧性就将大大下降。这也正是高碳钢和白口铁脆性高的原因。

图 7.19 表示了含碳量对碳钢的机械性能的影响。

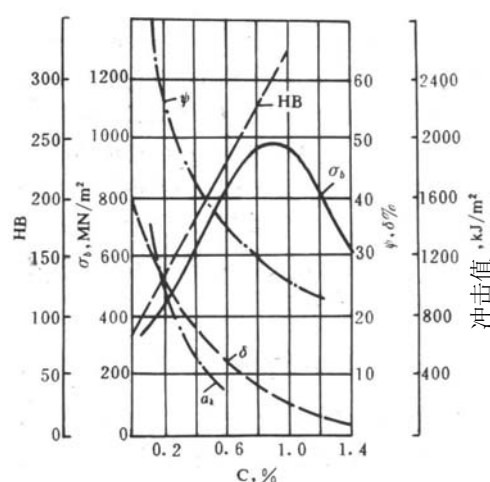


图 7.19 碳钢的机械性能与含碳量的关系

由图 7.19 可见, 含碳量很低的纯铁, 由于是由单相 α 构成, 因此其性能就是 α 的性能, 即塑性好, 硬度和强度都很低。

亚共析钢的组织是由不同数量的 α 与 P 组成的。随着含碳量的增加, 组织中 P 的数量相应地增加, 钢的硬度、强度直线上升, 而塑性指标 (δ 、 ψ 、冲击值) 相应降低。

共析钢的缓冷组织是由片层状的 P 构成。由于 Fe_3C 是一个强化相, 它以细片状分散地分布于软韧的 α 基体上, 起到了强化作用, 因而使 P 具有较高的强度和硬度, 但塑性较差。

过共析钢缓冷后的组织由 P 和 Fe_3C_{II} 所组成。随着含碳量的增加, Fe_3C_{II} 的数量逐渐增加。当含碳量不超过 1.0% 时, 由于在晶界上析出的 Fe_3C_{II} 一般还不连成网状, 故对性能影响不大。当含碳量大于 1.0% 以后, 因 Fe_3C_{II} 数量的增多并呈连续网状分布, 故使钢具有很大的脆性, 塑性很低, 强度也随之降低。

第五章 三元合金相图

工业上所使用的金属材料，如各种合金钢和有色合金，大多由两种以上的组元构成，这些材料的组织、性能和相应的加工、处理工艺等通常不同于二元合金，因为在二元合金中加入第三组元后，会改变原合金组元间的溶解度，甚至会出现新的相变，产生新的组成相。

因此，为了更好地了解和掌握金属材料，除了使用二元合金相图外，还需掌握三元甚至多元合金相图，由于多元合金相图的复杂性，在测定和分析等方面受到限制，因此，用的较多的是三元合金相图，简称三元相图(Ternary Phase Diagram)。

5.1 三元相图基础

5.1.1 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、三相区均占有一定空间，是变温转变，四相区为恒温水平面。

5.1.2 三元合金相图的成分表示法

成分三角形（又称浓度三角形）(Concentration/ Composition Triangle)
(等边、等腰、直角坐标)

- (1) 已知点确定成分；
- (2) 已知成分确定点。

如图 5.1 所示，浓度三角形的三个顶点代表 A, B, C 三个纯组元，各边表示二元合金的成分，AB 边代表 A-B 二元合金的成分，BC, AC 边分别代表 B-C, A-C 二元合金的成分。三角形内任一点 O, 代表一定成分的三元合金。

一般均沿着顺时针(或者逆时针)一个方向标注组元的浓度。

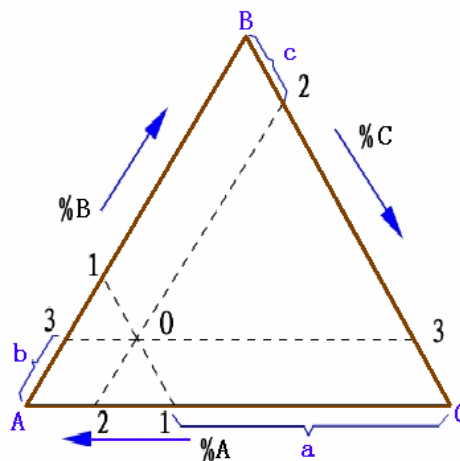


图5.1 等边三角形成分坐标表示法

当三元系中某一组元含量较少，而另两组元含量较大时，合金成分点将靠近等边成分三角形的某一边。为了使该部分相图清晰的表示出来，常采用等腰三角形，即将两腰的刻度放大，而底边的刻度不变，如图 5.2 所示。

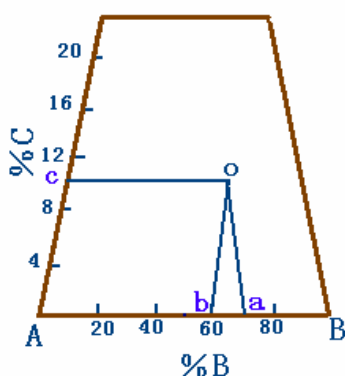


图5.2 等腰成分三角形

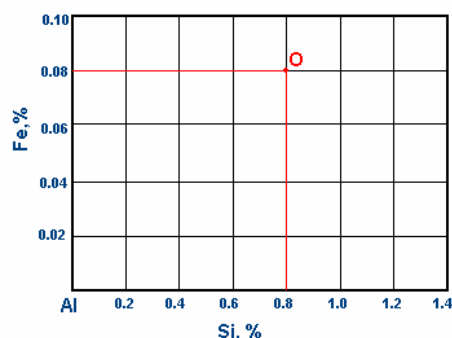


图5.3 直角成分三角形

如图 5.3 所示，当三元系成分以某一组元为主，其他两个组元含量很少时，合金成分点将靠近等边三角形某一顶点。若采用直角坐标表示成分，则可使该部分相图更为清楚的表示出来，一般用坐标原点代表高含量组元，而两个互相垂直的坐标轴代表其他两个组元的成分。

5.1.3 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，如图 5.5 所示。
- (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。

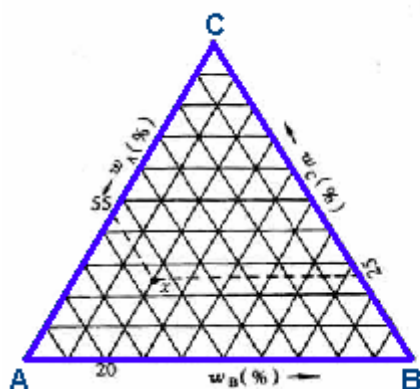


图 5.4 利用三角形网络标定合金成分

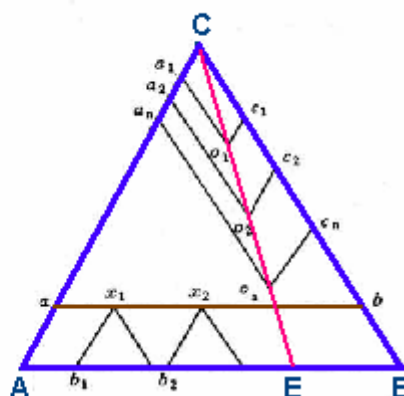


图 5.5 成分三角形中两条特殊直线

5.1.4 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： $L_0 + \alpha_a + \beta_b \xrightarrow{T} \gamma_c$
- (3) 包共晶转变： $L_0 + \alpha_a \xrightarrow{T} \beta_b + \gamma_c$

此外还有偏共晶、共析、包析、包共析转变等。

5.1.5 共线法则与杠杆定律

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

(1) 共线法则（直线定律）

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的同一条直线上。（由相律可知，此时系统有一个自由度，表示一个相的成分可以独立改变，但另一相的成分随之改变。）

(2) 杠杆定律：用法与二元相同。

1) 如图 5.6 所示，由 P、Q 成分的合金合成的合金 R 位于连线 PQ 上，且

$$RQ/PR = W_p/W_q$$

2) 如图 5.7 所示, 由 R 成分的合金分解的 α 、 β 新相必定与 R 在同一直线上, 且

$$W_{\alpha}/W_{\beta} = R\beta/R\alpha$$

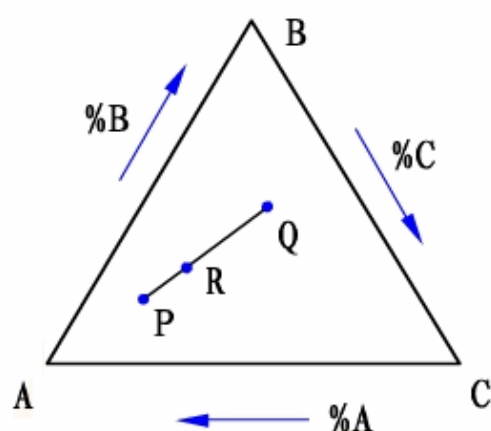


图 5.6 由两种合金合成一种合金的成分

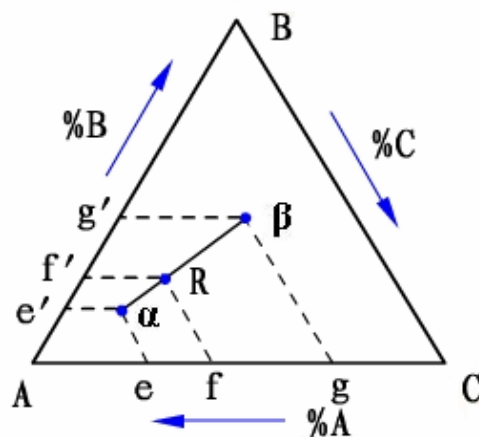


图 5.7 由一种合金分解成两种合金成分

由直线法则和杠杆定律可推出以下规律:

- 当温度一定时, 若已知两平衡相的成分, 则合金的成分必位于两平衡相成分的连线上;
- 当温度一定时, 若已知一相的成分及合金的成分, 则另一平衡相的成分必位于两已知成分点的连线的延长线上;
- 当温度变化时, 两平衡相的成分变化时, 其连线一定绕合金的成分点而转动。

5.1.6 重心定律

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**。(由相律可知, 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。)

当一个相完全分解成三个新相, 或是三个成分的合金熔配在一起, 研究它们之间的成分和相对量的关系, 则须用重心定律。

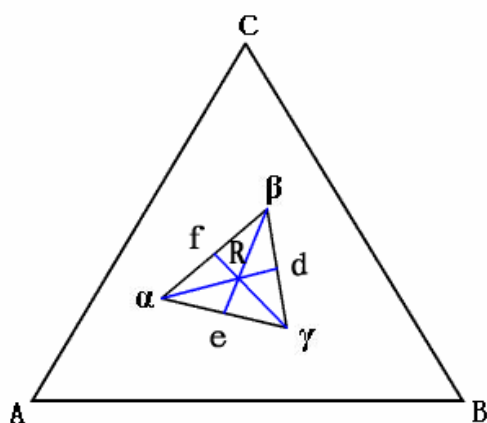


图 5.8 三元相图中的重心定律

如图 5.8 所示, R 合金的重量与三个相的重量有如下关系

$$W_R \cdot Rd = W_{\alpha} \cdot \alpha d \quad W_{\alpha} = \frac{S_{\Delta R\beta\gamma}}{S_{\Delta \alpha\beta\gamma}} = \frac{Rd}{\alpha d}$$

$$W_R \cdot Re = W_\beta \cdot \beta e \quad W_\beta = \frac{S_{\Delta R\alpha\gamma}}{S_{\Delta\alpha\beta\gamma}} = \frac{Re}{\beta e}$$

$$W_R \cdot Rf = W_\gamma \cdot \gamma d \quad W_\gamma = \frac{S_{\Delta R\alpha\beta}}{S_{\Delta\alpha\beta\gamma}} = \frac{Rf}{\gamma d}$$

5.1.7 相区接触法则

相接触相区相的数目差等于 1。相邻相区指在立体相图中彼此以面为界的相区。在等温截面图和垂直截面图上彼此以线为界的区。

5.2 三元匀晶相图

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

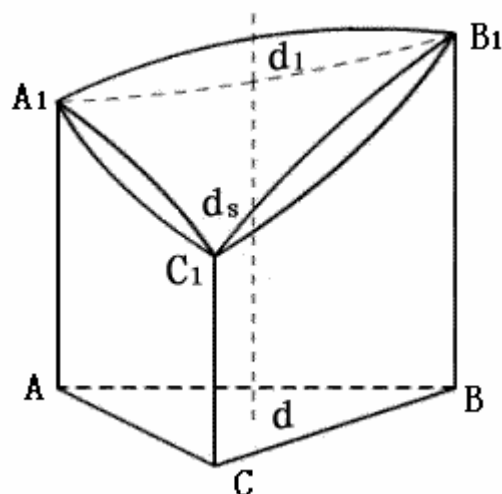


图 5.9 三元匀晶相图

5.2.1 相图分析

立体图形 (tridimensional diagram): 三元相图的空间模型，如图 5.9 所示。

点：三个纯组元的熔点；

面：液相面、固相面；

区：液相区、固相区、两相区。

5.2.2 结晶规律

液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，**投影图呈蝶形规律变化**。相图中平衡相成分点的连线称为**共轭线**。

三元匀晶相图中合金的结晶过程与二元匀晶合金的结晶过程相似。只是在结晶时其液相和固相的浓度随温度的变化是两条空间曲线，它们的平衡关系在成分三角形上的投影图就像一个蝴蝶，所以称为**蝴蝶型变化规律**，如图 5.10 所示。

其结晶过程： $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha$

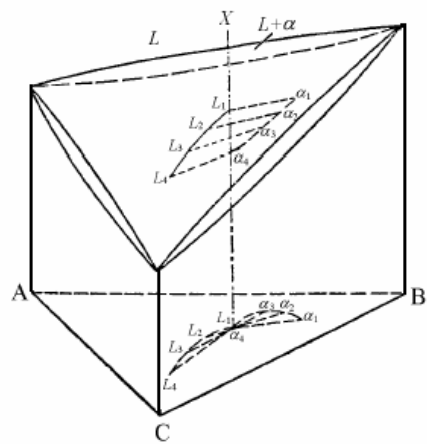


图 5.10 蝴蝶型变化规律

5.2.3 等温截面（水平截面）

等温截面（isothermal section）是由表示温度的水平面与空间模型中各个相界面相交得到交线投影到成分三角形中得到的，又称**水平截面**（horizontal section），它表示三元系合金在某一温度下的状态。如图 5.11 所示。

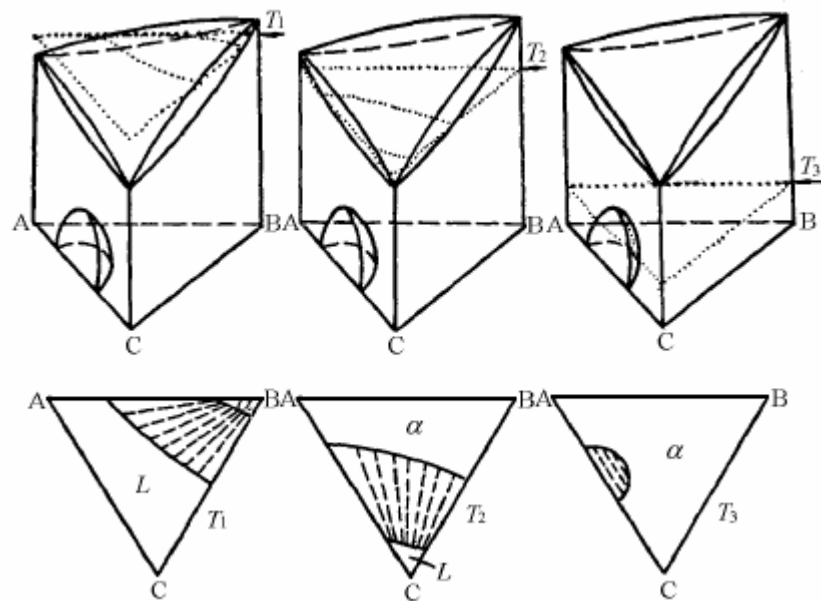


图 5.11 等温截面

等温截面的作用：

- 确定该温度下三元合金的状态；
- 杠杆定律计算平衡相的相对量；
- 反映液、固相面走向和坡度，确定熔点、凝固点。

图 5.12 是三元匀晶相图的投影图，若相邻等温线的温度间隔一定，则等温线距离越密，

表明相界面的坡度越陡；越疏，相界面的高度随成分变化的趋势越平缓。

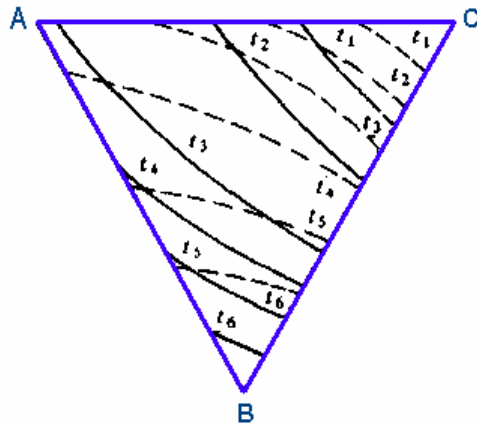


图 5.12 三元匀晶相图的投影图

5.2.4 变温截面（垂直截面）

垂直截面图（vertical section）是以垂直于成分三角形的平面去截三元立体相图所得到的截面图。利用这些垂直截面我们可以分析合金发生的结晶过程（相转变）及其温度变化范围、结晶过程中的组织变化。

图 5.13 是两种常用变温截面：

- （1）通过浓度三角形的顶角，使其他两组元的含量比固定不变；
- （2）固定一个组元的成分，其他两组元的成分可相对变动。

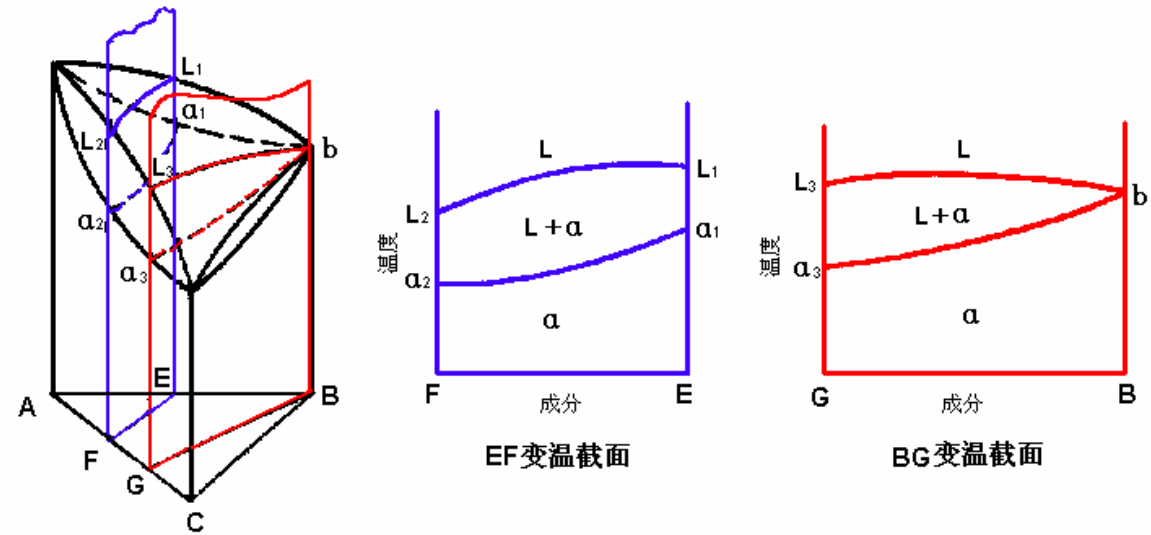


图 5.13 三元匀晶相图的变温截面

变温截面的用途：某合金不同温度下状态分析及合金的相变过程。

- 注意：**
- （1）成分轴的两端不一定是纯组元；
 - （2）液、固相线不一定相交；

(3) 不能运用杠杆定律（液、固相线不是成分变化线）。

5.2.5 投影图

水平截面和垂直截面均有局限性。

投影图（projection drawing）有两种：

- 单变量相投影图：把三元相图中所有曲线的交线都垂直投影到成分三角形中，就得到了三元相图的投影图。利用它可以分析合金在加热和冷却过程中的转变。
- 等温线投影图：把一系列不同温度的水平截面中的相界面投影到浓度三角形中，并在每一条投影上标明相应的温度所得到的图形。它能够反映空间相图中各种相界面的高度随成分变化的趋势，还可以分析特定合金进入或离开特定相区的大致温度。

5.3 三元共晶相图

5.3.1 固态互不溶解的三元共晶相图

三个组元在液相均无限互溶，在固态互不溶解，且其中任两个组元具有共晶转变。

(1) 空间模型，如图 5.14 所示。

点：熔点；二元共晶点；三元共晶点。

线 e_nE ：两相共晶线；液相面交线；两相共晶面交线；液相单变量线；液相区与两相共晶面交线。

面：3 个初晶液相面；3 组两相共晶面；1 个三相共晶面。

区：3 个两相区；4 个单相区；4 个三相区；1 个四相区。

图 5.15 是三相平衡区与两相平衡面，图 5.16 是简单三元共晶相图及空间各相区示意图。

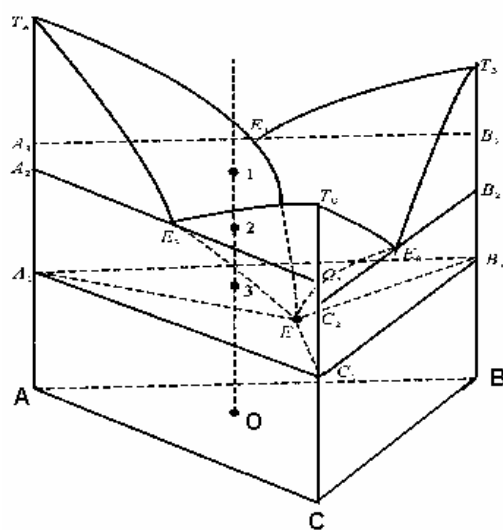


图 5.14 三元共晶相图

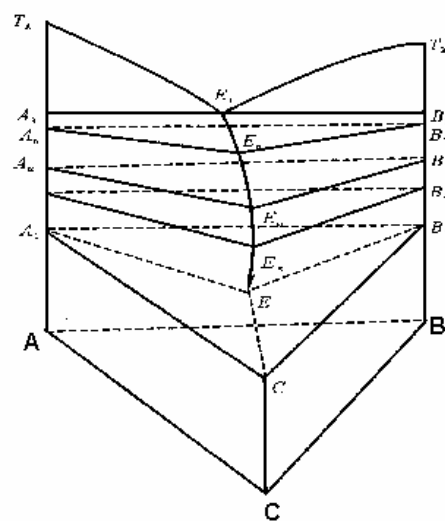


图 5.15 三相平衡区与两相平衡面

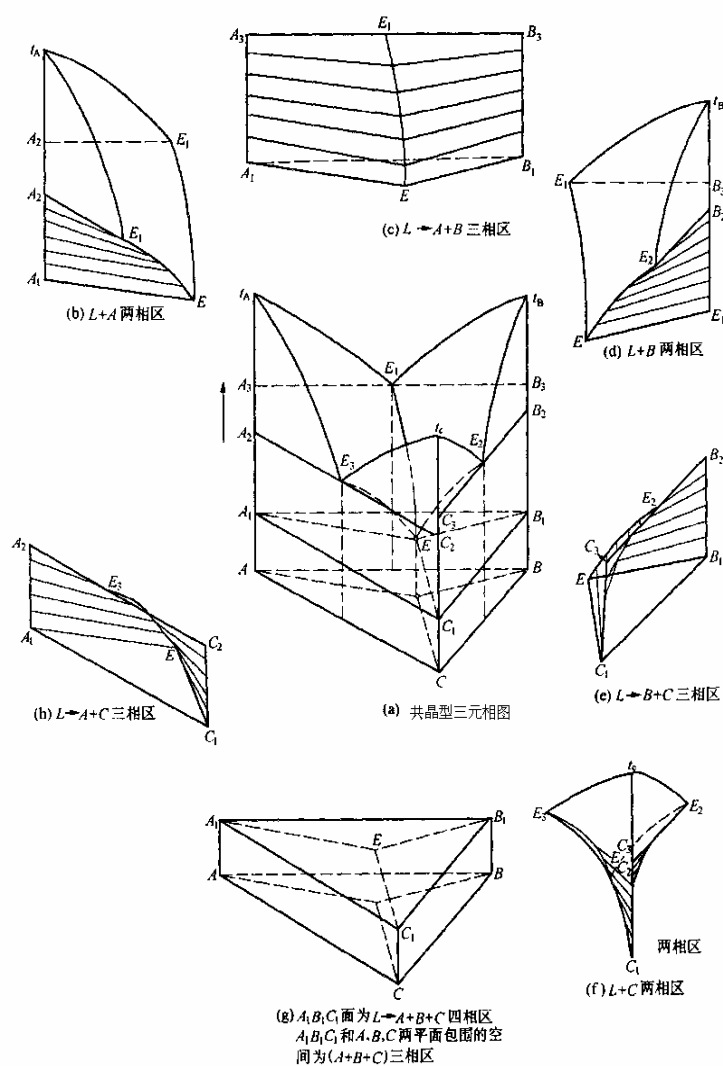


图 5.16 简单三元共晶相图及空间各相区示意图

(2) 截面图

图 5.17 是简单三元共晶相图的两垂直截面图，图 5.18 是简单三元共晶相图的水平截面图。

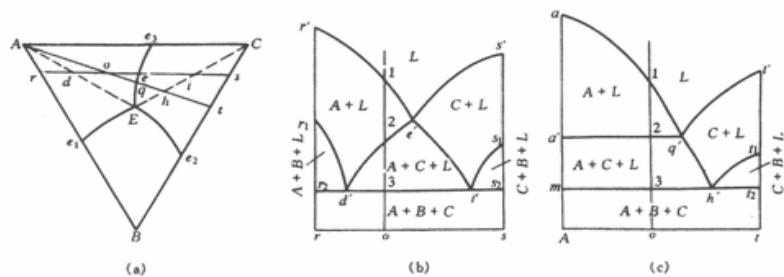


图 5.17 简单三元共晶相图的两垂直截面

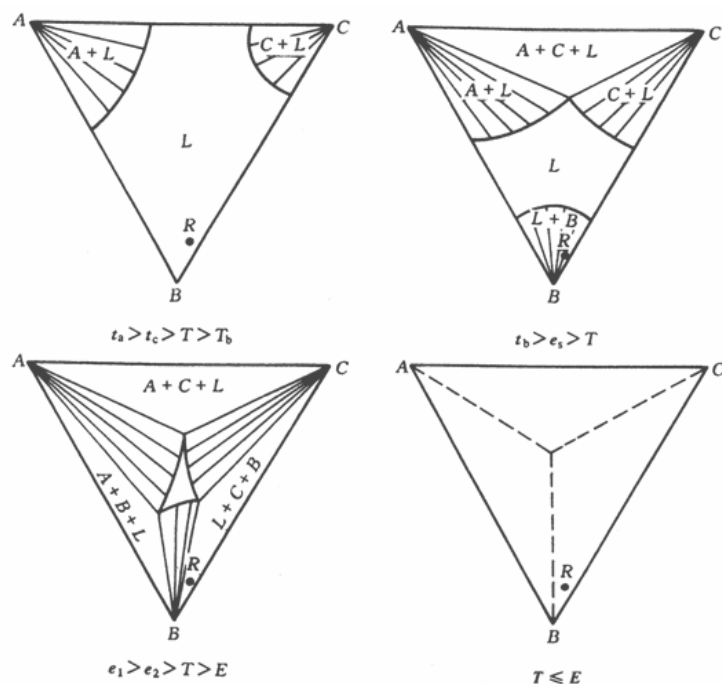


图 5.18 简单三元共晶相图的水平截面图

(3) 投影图

投影图有两种。一种是把空间相图中所有相区间的交线部投影到浓度三角形中，借助对立体图空间构造的了解，可以用投影图来分析合金的冷却和加热过程。另一种是把一系列水平截面中的相界线投影到浓度三角形中，在每一条线上注明相应的温度，这样的投影图叫等温线投影图。等温线相当于地图上的等高线，可以反映空间相图中各种相界面的变化趋势。等温线越密，表示这个相面越陡。图 5.19 是简单三元共晶相图的投影图，表 5.1 中列出了投影图中各区域的平衡室温组织。

以图 5.19 中合金 O 为例，可定量计算其室温平衡组织的各组织组成物的相对含量。

$$W_A = \frac{oq}{Aq} \times 100\%$$

$$W_L = \frac{Ao}{Aq} \times 100\%$$

$$\frac{W_{(A+C)}}{W_0} = \frac{Eq}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%$$

$$\frac{W_{(A+B+C)}}{W_0} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%$$

图 5.20 是合金 o 的室温组织示意图。

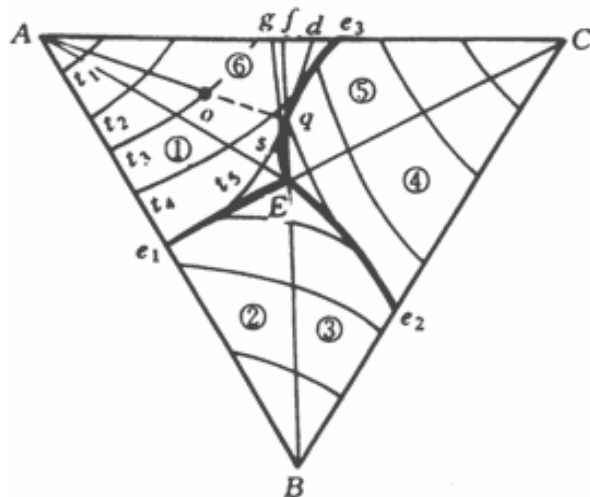


图 5.19 简单三元共晶相图的投影图

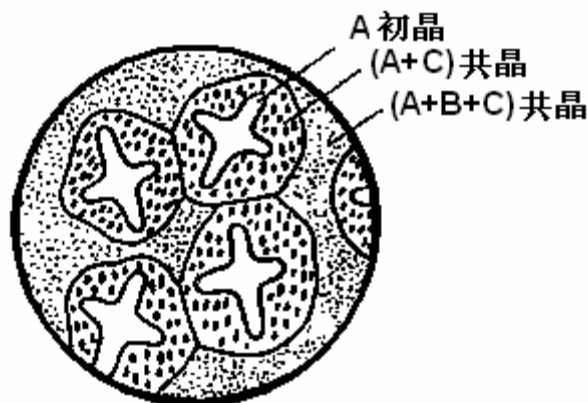


图 5.20 合金 O 的室温组织示意图

表 5.1 简单三元共晶相图投影图中各区域的平衡室温组织

区 域	室 温 组 织
1	$A + (A+B) + (A+B+C)$
2	$B + (A+B) + (A+B+C)$
3	$B + (B+C) + (A+B+C)$
4	$C + (B+C) + (A+B+C)$
5	$C + (A+C) + (A+B+C)$
6	$A + (A+C) + (A+B+C)$
AE 线	$A + (A+B+C)$
BE 线	$B + (A+B+C)$
CE 线	$C + (A+B+C)$
e_1E 线	$(A+B) + (A+B+C)$
e_2E 线	$(B+C) + (A+B+C)$
e_3E 线	$(A+C) + (A+B+C)$
E 点	$(A+B+C)$

5.3.2 固态有限互溶的三元共晶相图

固态下有限互溶的三元相图是由三对在液态无限互溶，而在固态有限互溶的二元共晶相图所组成，它与固态下互不溶解的三元相图基本相同，只是在相图中增加了三个单相区： α 、 β 和 γ 相区以及与之相对应的溶解度曲面。

(1) 相图分析

图 5.21 是组元在固态有限互溶的三元相图的立体模型。

点：熔点；二相共晶点；三相共晶点。

面：3 个液相面；3 个单相固相面；3 对两相共晶开始面；1 个两相共晶完毕面；1 个三元共晶面；3 对固溶度面。

区：4 个单相区；6 个两相区；4 个三相区；1 个四相区。图 5.22 为固态有限互溶三元共晶相图中空间各相区示意图，图 5.23 是三元共晶相图中三相平衡区和两相共晶面。

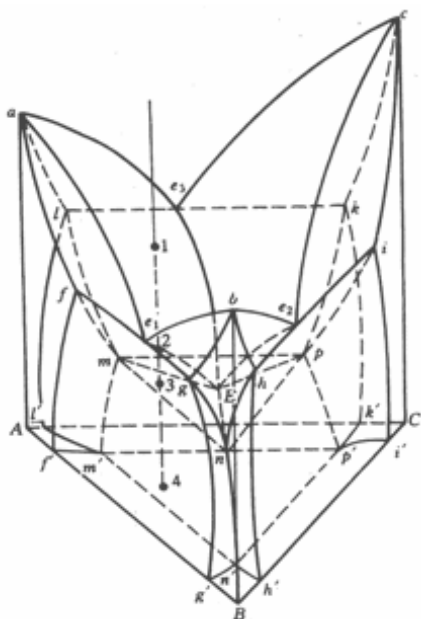


图 5.21 组元在固态有限互溶的三元相图

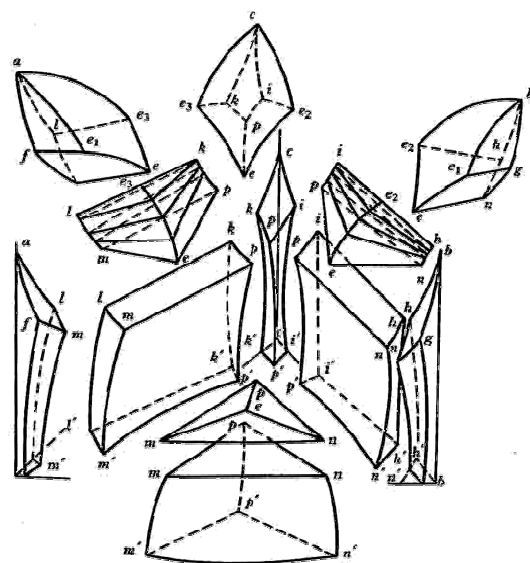


图 5.22 固态有限互溶三元共晶相图中空间各相区示意图。

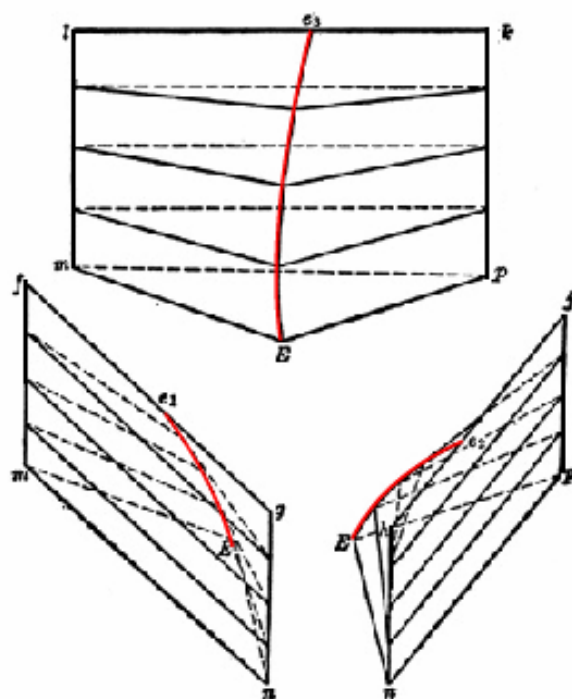


图 5.23 三元共晶相图中的三相平衡区和两相共晶面

(2) 等温截面

图 5.24 是组元在固态有限互溶的三元相图的等温截面示意图。

应用：可确定平衡相及其成分；可运用杠杆定律和重心定律。

相区接触法则：相邻相区的相数差 1；单相区/两相区曲线相接；两相区/三相区直线相接。

三相平衡区的特点：直边三角形；两相区与之线接；单相区与之点接。

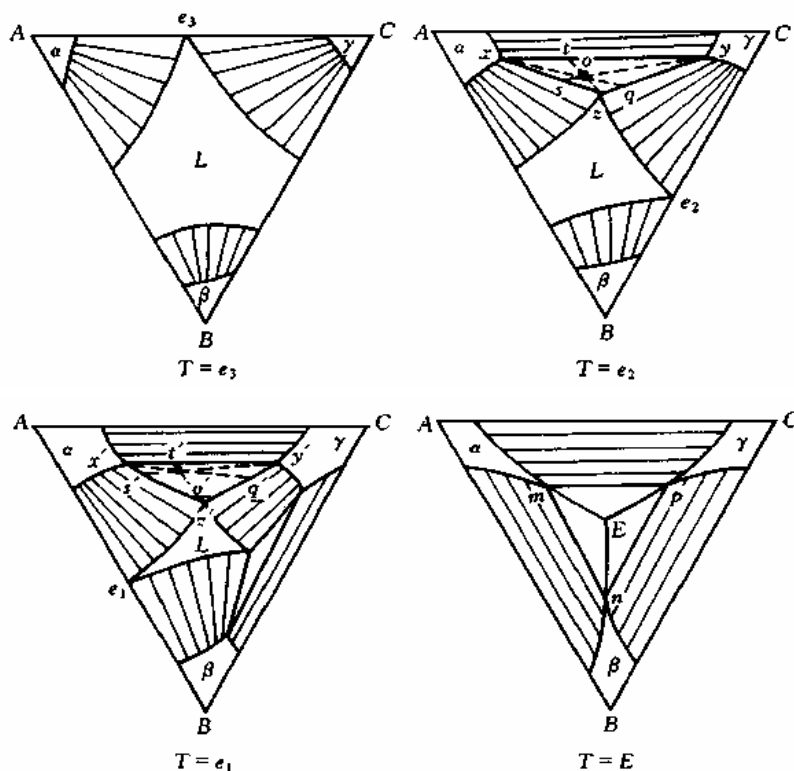


图 5.24 组元在固态有限互溶的三元相图的等温截面示意图

(3) 变温截面

图 5.25 是组元在固态有限互溶的三元相图的变等温截面示意图。

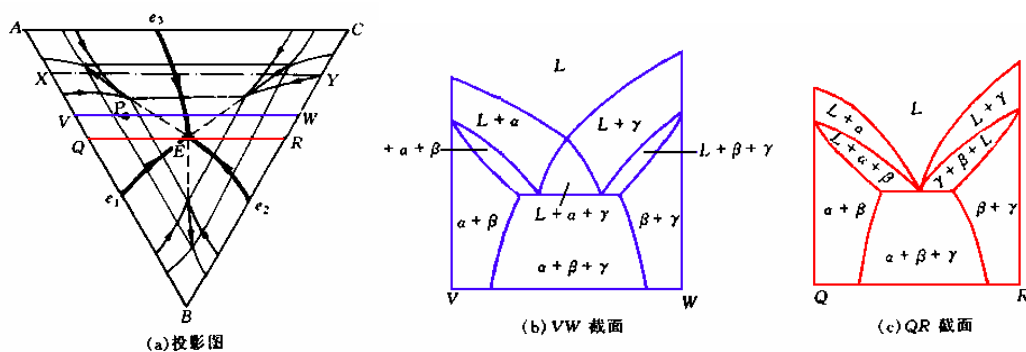


图 5.25 组元在固态有限互溶的三元相图的变等温截面示意图

共晶相图变温截面的特征：水平线以上为 3 个三相区（过 E 点的截面除外）；水平线以下为 1 个三相区。

三相共晶区特征：曲边三角形。

应用：分析合金结晶过程，确定组织变化。例如，图 5.26 中成分点为 O 的合金由液态冷却时将发生的平衡相变过程：

1) $L \rightarrow \alpha$ 匀晶转变

2) $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 三相平衡共晶转变

3) $L_E \xrightarrow{T_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ 四相平衡共晶转变



三相平衡互析过程

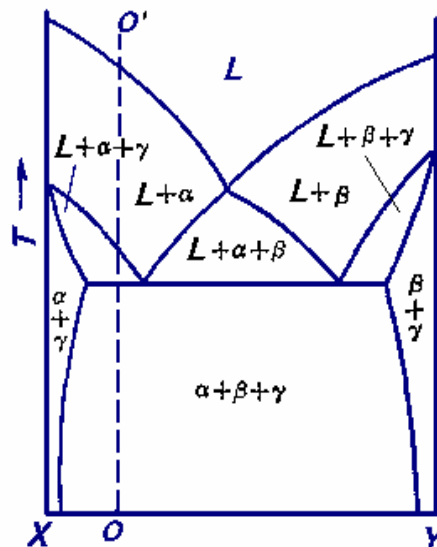


图 5.26 变等温截面中成分点为 O 的合金

局限性：不能分析成分变化（成分在单变量线上，不在垂直截面上）。

(4) 投影图

图 5.27 是组元在固态有限互溶的三元相图投影图。

投影图的作用：

- 合金结晶过程分析；
- 相组成物相对量计算；
- 组织组成物相对量计算。

表 5.2 中列出了各典型区域合金的凝固过程及室温组织。

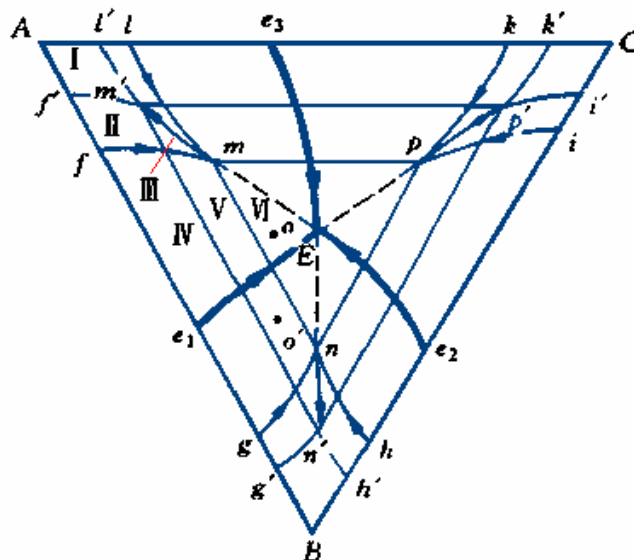





图 5.27 三元共晶相图的投影图

表 5.2 各典型区域合金的凝固过程及室温组织。

区	凝固过程	室温组织
I	$L \rightarrow \alpha$	α
II	$L \rightarrow \alpha, \alpha \rightarrow \beta_{II}$	$\alpha + \beta_{II}$
III	$L \rightarrow \alpha, \alpha \rightarrow \beta_{II}$ 	$\alpha + \beta_{II} + \gamma_{II}$
IV	$L \rightarrow \alpha, L \rightarrow \alpha + \beta, \alpha \leftrightarrow \beta$	$\alpha + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$
V	$L \rightarrow \alpha, L \rightarrow \alpha + \beta, \alpha \leftrightarrow \beta,$ 	$\alpha + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$
VI	$L \rightarrow \alpha, L \rightarrow \alpha + \beta, L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma,$ 	$\alpha + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$

5.3.3 两个共晶二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图

图 5.28 是两个共晶二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图的立体模型、各相区图及等温截面图。

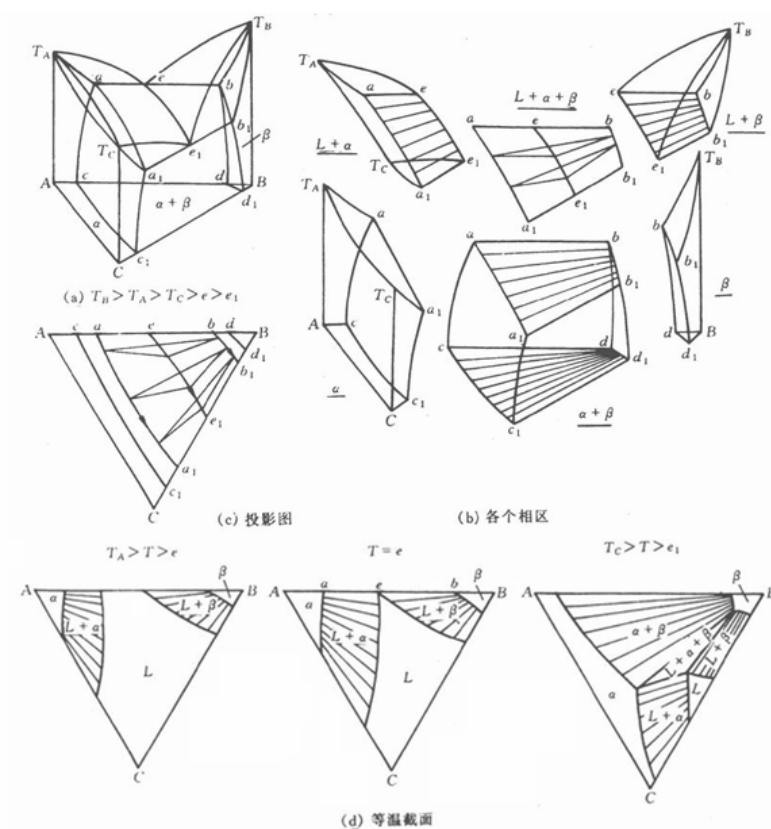


图 5.28 两个共晶二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图的立体模型、各相区图及等温截面图。

5.4 其它三元合金相图

5.4.1 具有四相平衡包共晶反应的三元相图

如图 5.29 所示的立体模型示意图中, 有 4 个液相面, 5 条单变量线, 三相平衡反应开始面与结束面, 2 个水平面, 2 个四相平衡点。

反应式: $L+A \rightarrow M+C$

反应相具有包晶转变的性质;

生成相具有共晶转变的性质。

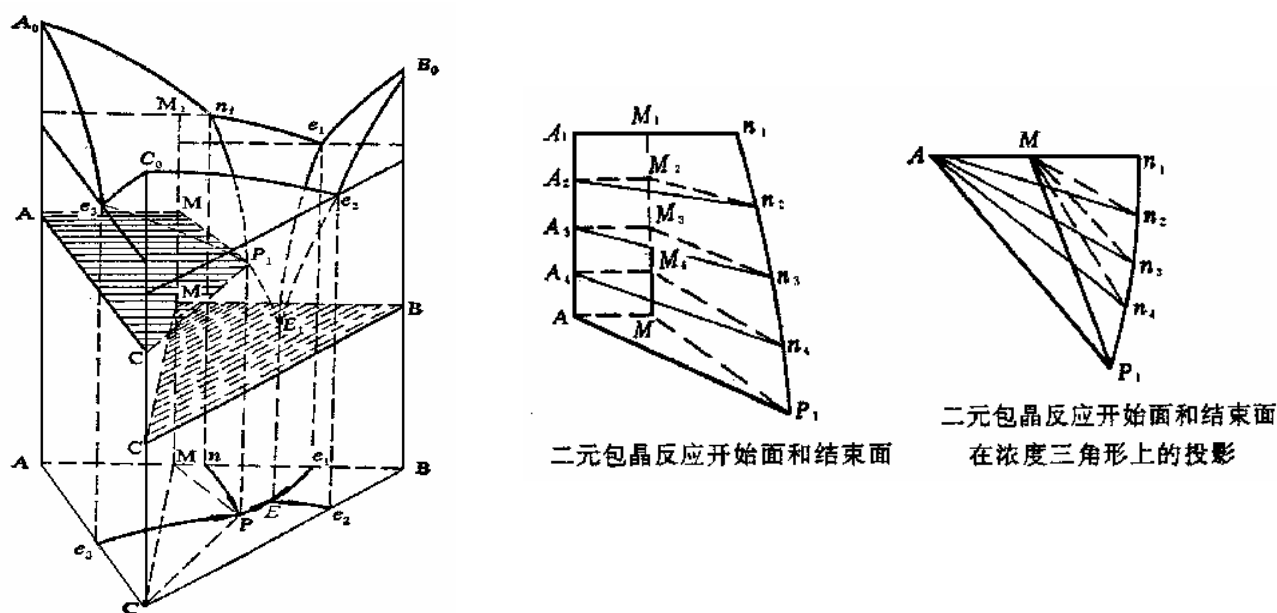
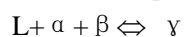


图 5.29 具有四相平衡包共晶反应的三元相图的立体模型及包晶反应面示意图

5.4.2 具有四相平衡包晶转变的三元相图

图 5.30 是具有四相平衡包晶转变的三元相图。A-B 系具共晶转变, A-C 和 B-C 系都具包晶转变, 且 $T_A > T_B > e_1 > p > p_2 > p_3 > T_C$, 在四相平衡温度 T_P 发生包晶转变:



这表明四相平衡包晶转变之前, 存在 $L + \alpha + \beta$ 相平衡。

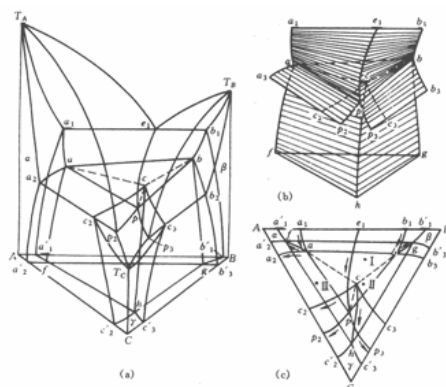


图 5.30 具有四相平衡包晶转变的三元相图

除特定合金外，三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失，也不可能都有剩余。
一般只有一个反应相消失，其余两个反应相有剩余，与生成相 γ 形成新的三相平衡。

5.4.3 形成稳定化合物的三元系相图

在三元系中，如果其中一对组元或几对组元组成的二元系中形成一种或几种稳定的二元化合物，或者三个组元之间形成稳定的三元化合物，分析相图时就可以把这些化合物看作独立组元，如图 5.31 所示。

在 A-D-C 系中，发生四相平衡共晶转变： $L_{E1} \Leftrightarrow A+D+C$ ；

在 B-D-C 系中，发生四相平衡共晶转变： $L_{E2} \Leftrightarrow B+D+C$ 。

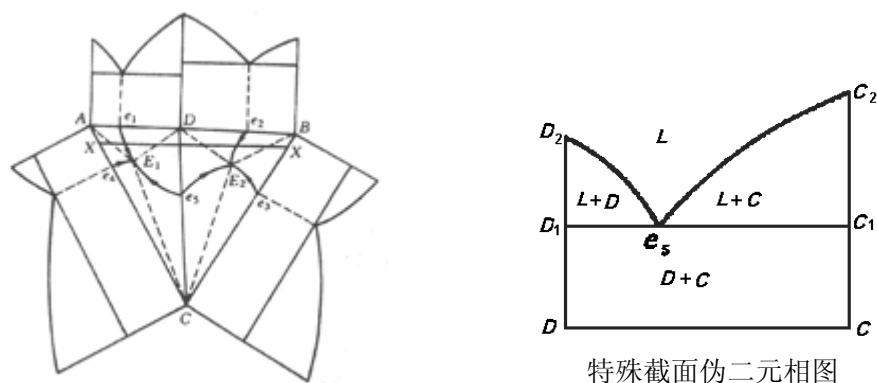


图 5.31 形成稳定化合物的三元系相图

5.5 三元相图分析法总结

三元相图种类繁多，结构复杂，以上仅举几种典型的三元相图为例，说明其主体模型，等温截面，投影图及合金结晶过程的一般规律性，现把所涉及到的某些规律性再进行归纳整理，掌握了这些规律性，就可以举一反三，触类旁通，有助于对其他相图的分析和使用。

从以上这些三元相图可以看出，其平衡相数为 1、2、3、4。

(1) 单相状态： $f=3-1+1=3$

而一个温度变量和两个成分变量之间没有任何相互制约的关系，因此，不论是等温截面还是变温截面，单相区可能具有多种多样的形状。

(2) 两相平衡：

- 立体图：共轭曲面。
- 成分变化：蝶形规则
- 等温图：共轭曲线（可用杠杆定律）
- 变温截面：判定转变温度范围和相转变过程，不能用杠杆定律。

(3) 三相平衡

- 立体图：三棱柱，棱边是三个平衡相单变量线。
 - 共晶型：**随着温度的下降，液相作为领先相跑在前面。
 - 包晶型：**随着温度的下降，液相和一个固相共同作为领先相跑在前面。
- 等温图：直边三角形，顶点是平衡相成分点（可用重心法则）
- 垂直截面：曲边三角形(或多边形)，顶点不代表成分。
- 包、共晶转变判断：居中单相区上共下包。

(4) 四相平衡： $f=3-4+1=0$

表明三元系处于四平衡状态时，平衡温度和平衡成分都是一定的，故四相平衡区在三元相图中是一个水平面，在垂直截面中是一条水平线。

➤ 立体图中的四相平衡

类型：共晶转变、包共晶转变、包晶转变。

相区邻接（四相平衡面）：与 4 个单相区、 6 个两相区、 4 个三相区相接。

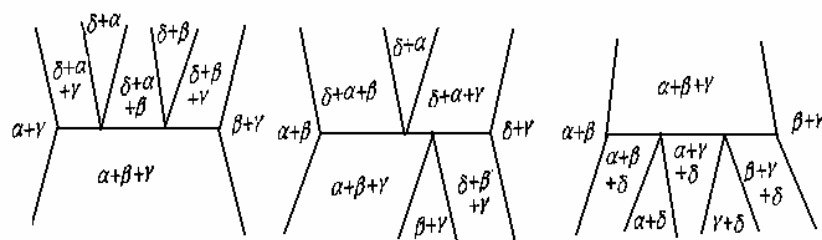
➤ 变温截面中的四相平衡，根据水平线上、下方三相区判断，见图 5.32。

➤ 投影图中的四相平衡

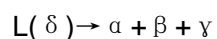
a) 根据 12 根单变量判断，见表 5.3。

b) 根据液相单变量判断：**指向结点的单变量线数为产物数。**

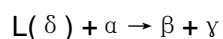
表 5.3 是四相平衡的小结。



三元共晶（析）反应



三元包共晶（析）反应



三元包共晶（析）反应

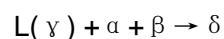


图 5.32 变温截面中的四相平衡

表 5.3 三元系中的四相平衡转变

转变类型	$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$	$L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
转变前的三相平衡			
四相平衡			
转变后的三相平衡			
液相面交线的投影			

第六章 固体中的扩散

扩散是物质中原子（分子或离子）的迁移现象，是物质传输的一种方式。

气态和液态的扩散是人们在生活中熟知的现象，例如在花园中漫步，会感到扑鼻花香；又如，在一杯净水中滴入一滴墨汁，不久杯中原本清亮的水就会变得墨黑。这种气味和颜色的均匀化过程，不是由于物质的搅动或对流造成的，而是由于物质粒子（分子、原子或离子）的扩散造成的。扩散会造成物质的迁移，会使浓度均匀化，而且温度越高，扩散进行得越快。

固态扩散不像气态和液态扩散那样直观和明显，速度也非常慢，但是固态金属中确实同样存在着扩散现象。许多金属加工过程都与固态扩散有关，例如，钢的化学热处理，高熔点金属的扩散焊接等。因此，研究固体扩散具有重要的意义。

6-1 扩散定律

扩散定律是由 A.Fick 提出的，故又称**菲克（Fick）定律**，包括 **Fick 第一定律**和 **Fick 第二定律**。第一定律用于**稳态扩散**，即扩散过程中各处的浓度及浓度梯度不随时间变化；第二定律用于**非稳态扩散**，即扩散过程中，各处的浓度和浓度梯度随时间发生变化。

一、Fick 第一定律

Fick 第一定律是 A.Fick 于 1855 年通过实验导出的。Fick 第一定律指出，在稳态扩散过程中，扩散流量 J 与浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ 成正比：

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

式中， D 称为**扩散系数**，是描述扩散速度的重要物理量，它表示单位浓度梯度条件下，单位时间单位截面上通过的物质流量， D 的单位是 cm^2/s 。式中的负号表示物质沿着浓度降低的方向扩散。

前面已经提到，Fick 第一定律仅适用于稳态扩散，但实际上稳态扩散的情况是很少的，大部分属于非稳态扩散。这就要应用 Fick 第二定律。

二、Fick 第二定律

Fick 第二定律是由第一定律推导出来的。在非稳态扩散过程中，若 D 与浓度无关，则 Fick 第二定律的表达式为：

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

式中的 τ 为时间。这个方程不能直接应用，必须结合具体的初始条件和边界条件，才能求出积分解，以便应用。

6-2 扩散的本质

固态物质中的原子在其平衡位置并不是静止不动的，而是不停地以其结点为中心以极高的频率进行着热振动。原子振动的能量大小与温度有关，温度越高，则原子的热振动越激烈。当温度不变时，尽管原子的平均能量是一定的，但每个原子的热振动还是有差异的，有的振动能量可能高些，有的可能低些，这种现象称为能量起伏。而在固态金属中，原子按一定的规律呈周期性地重复排列着，其所处的晶格间的位能也呈周期性规律变化着的，如图 2.18 所示。原子的每个平衡位置都对应着一个势能谷，在相邻的平衡位置之间都隔着一个**势垒 (energy barrier)**，原子要由一个位置跳到另一个位置，必须越过中间的势垒才行，而原子的平均能量总是低于势垒，所以原子在晶格中要改变位置是非常困难的。但是，由于原子的热振动存在着能量起伏，所以总会有部分原子具有足够高的能量，能够跨越势垒 Q ，从原来的平衡位置跃迁到相邻的平衡位置上去。原子克服势垒所必需的能量称为**激活能 (activation energy)**，它在数值上等于势垒高度 Q 。因此，固态扩散是原子热激活的过程。

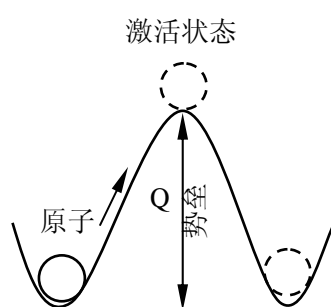


图 2.18 固态金属中的周期势场

固态中原子的移动没有方向性，即向各个方向跃迁的几率都是相等的。但在浓度梯度或应力梯度等扩散推动力的作用下，金属中的特定原子向特定方向跃迁的数量增大，产生该种原子的宏观定向移动。

6-3 扩散机制

所谓**扩散机制**，就是扩散原子在晶体点阵中移动的具体方式。目前人们还不能直接观察到原子的移动方式，但提出了几种扩散模型。

一、间隙扩散机制

小的间隙原子，如钢铁中的碳、氮原子，存在于晶格的空隙中，扩散时就由一个空隙位置跳到另一个空隙位置，如图 2.19 所示。由图可见，间隙原子换位时，必须从金属原子之间挤过去，这就是势垒的成因。扩散激活能就用于克服这

一势垒。

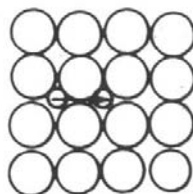


图 2.19 间隙扩散示意图

二、空位扩散机制

在固态金属中，每一温度下都存在一定浓度的空位。由于空位的存在，给原子的迁移提供了一个方便的途径，可以使空位旁边的原子很容易地迁移到空位上去，同时使空位在新的结点上出现，如图 2.20 所示。

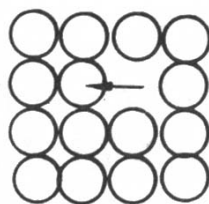


图 2.20 空位扩散示意图

在空位扩散时，扩散原子跳入空位，此时所需的能量不大，但每次跳动必须有空位移动与之配合，即原子进入相邻空位实现一次跳动之后，必须等到一个新的空位移动到它的邻位，才能实现第二次跳动。因此实现空位扩散，必须同时具备两个条件：(1)扩散原子近旁存在空位；(2)邻近空位的扩散原子具有可以超过能垒的自由能。

可见，空位扩散机制的扩散主要是通过空位的迁移来实现扩散，它的扩散激活能由原子跳动激活能与空位形成能两部分组成。

在置换型固溶体中，溶剂原子和溶质原子的迁移也是通过空位机制实现的。柯肯达尔效应有力证明了这一点。

选取具有置换互溶的两种金属铜和镍棒，经对焊构成扩散偶，并在其对焊面上嵌入一些惰性的细钼丝，作为界面的标志，如图 8—5(a)所示。

当试棒经高温加热和长时间保温进行扩散试验时，其中，铜、镍原子将分别越过界面向对方迁移。处理后的试棒经取样化学分析，其各自的成分分布曲线如图 8—5(b)所示。试验结果发现，标记界面的钼丝向扩散偶的镍棒侧移动了一段距离，如图 8—5(c)所示。由于所选金属铜和镍的原子直径差别很小，显然，如果它们分别向对方扩散质量相同，则不可能引起界面标记的明显漂移。因此界面

两侧所产生的原子不等量交换，成为该现象的唯一解释，即由于 $J_{Ni} > J_{Cu}$ 或 $D_{Ni} > D_{Cu}$ ， D_{Cu} 从而使扩散偶的铜侧发生膨胀，镍侧则相应发生收缩。这种由置换互溶原子因相对扩散速度不问而引起标记移动的不均衡扩散现象，首先是由柯肯达尔(E. D. Kirkendall)于 1947 年在铜-镍扩散偶中发现的，故称为柯肯达尔效应。

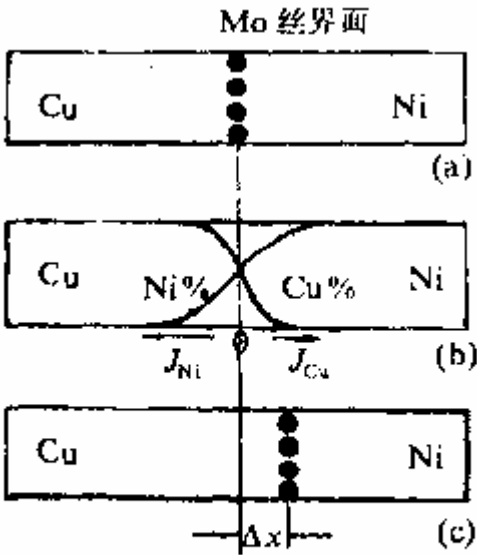


图8-5 铜-镍扩散偶的互扩散和柯肯达尔效应

三、换位扩散机制

有人设想，扩散是以相邻原子交换位置的机理进行的。一种是直接换位机制，即相邻两原子直接交换位置，如图 2.21 所示。但是这种换位方式伴随发生很大的晶格畸变，所需克服的能障很大，因此这种方式的扩散很难实现。还有一种是环形换位机制，即同一平面上的数个原子同时进行环形旋转式交换位置，如图 2.22 所示。显然这种换位方式所引起的晶格畸变要小得多，因此这种扩散机制还是可能的。

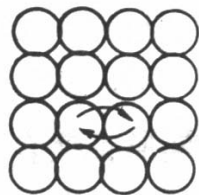


图 2.21 原子直接换位示意图

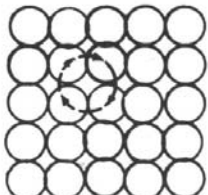


图 2.22 原子环形换位示意图

6-4 影响扩散的因素

一、温度

温度是影响扩散系数的最主要因素。在一定条件下,扩散系数可用下式表示:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.3)$$

式中, D_0 为扩散常数, Q 为扩散激活能, R 为气体常数, T 为热力学温度。 D_0 和 Q 与温度无关, 决定于金属的成分和结构, 因此由此式可知, 扩散系数 D 与温度 T 呈指数关系, 随着温度的升高, 扩散系数急剧增大。这是由于温度越高, 原子的振动能就越大, 因此借助于能量起伏而越过势垒进行迁移的原子几率越大。此外, 温度升高, 金属内部的空位浓度提高, 这也有利于扩散。

二、固溶体类型

在不同类型的固溶体中, 由于扩散机制及其所决定的溶质原子扩散激活能不同, 因而扩散能力存在很大差别。间隙固溶体中溶质原子的扩散激活能一般都比置换固溶体的溶质原子小, 扩散速度比置换型溶质原子快得多。

三、晶体结构

1. 不同的晶体结构具有不同的扩散系数。在致密度大的晶体结构中的扩散系数, 都比致密度小的晶体结构中的扩散系数要小的多, 致密度越小, 原子越易迁移。

2. 结构不同的固溶体由于对扩散元素的固溶度不同以及由此所引起的浓度梯度差别, 也将影响扩散速度。

3. 另外, 晶体的各向异性也影响到扩散的进行, 由其是对一些对称性较低的晶体结构, 扩散的各向异性相当明显。

四、晶体缺陷

金属晶体中的空位、位错、晶界和表面等晶体缺陷, 在扩散过程中起着极重要的作用。增加缺陷密度会加速金属原子和置换原子的扩散, 而对于间隙原子则不然, 一方面会加速其扩散, 另一方面会促使其偏聚, 反而阻碍其扩散, 所以情况较复杂。

五、浓度

无论是置换或是间隙固溶体, 其组元的扩散系数都会随浓度变化而改变。

六、合金元素

在二元合金中加入第三元素时，扩散系数也发生变化，其影响较为复杂。

第七章 晶体缺陷

第一章所述的晶体结构是理想晶体的结构，但是在实际应用的金属中，总是不可避免地存在着不完整性，即原子的排列都不是完美无缺的。实际金属中原子排列的不完整性称为**晶体缺陷**。按照晶体缺陷的几何形态特征，可以将其分为以下三类：

(1)**点缺陷** (point defect) 其特征是三个方向上的尺寸都很小，相当于原子的尺寸，例如空位 (vacancy)、间隙原子 (interstitial atom)、置换原子 (substitutional atom) 等；

(2)**线缺陷** (line defect) 其特征是在两个方向上的尺寸很小，另一个方向上的尺寸相对很大。属于这一类缺陷的主要是位错 (dislocation)；

(3)**面缺陷** (interfacial defect) 其特征是在一个方向上的尺寸很小，另两个方向上的尺寸相对很大，例如晶界、亚晶界 (subgrain boundary) 等。

7-1 点缺陷

常见的点缺陷有三种，即空位、间隙原子和置换原子，如图 2.11 所示。

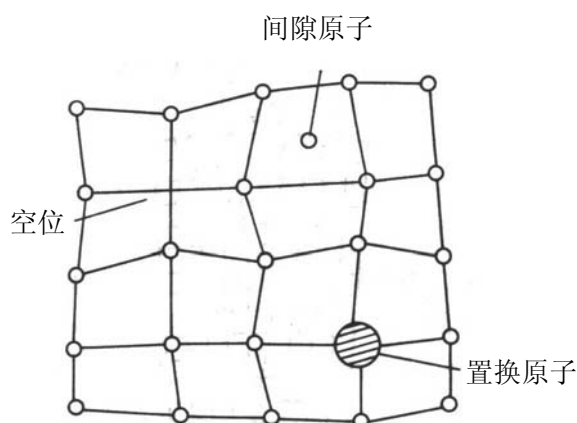


图 2.11 晶体中的点缺陷

一、空位

在实际晶体的晶格中，并不是每个平衡位置都为原子所占据，总有极少数位置是空着的，这就是空位。由于空位的出现，使其周围的原子偏离平衡位置，发生晶格畸变 (distortion)，所以说空位是一种点缺陷。

二、间隙原子

间隙原子就是处于晶格空隙中的原子。晶格中原子间的空隙是很小的，一个

原子硬挤进去，必然使周围的原子偏离平衡位置，造成晶格畸变，因此间隙原子也是一种点缺陷。间隙原子有两种，一种是同类原子的间隙原子，另一种是异类原子的间隙原子。

三、置换原子

许多异类原子溶入金属晶体时，如果占据在原来基体原子的平衡位置上，则称为置换原子。由于置换原子的大小与基体原子不可能完全相同，因此其周围临近原子也将偏离其平衡位置，造成晶格畸变，因此置换原子也是一种点缺陷。

由上可知，不管是哪类点缺陷，都会造成晶格畸变，这将对金属的性能产生影响，如使屈服强度升高、电阻增大、体积膨胀等。此外，点缺陷的存在，还将加速金属中的扩散过程，从而影响与扩散有关的相变化、化学热处理、高温下的塑性变形和断裂等。

7-2 线缺陷

晶体中的线缺陷就是各种类型的位错。**位错**是一种极重要的晶体缺陷，它是在晶体中某处有一列或若干列原子发生了有规律的位错现象，使长度达几百至几万个原子间距、宽约几个原子间距范围内的原子离开其平衡位置，发生了有规律的错动。位错有多种类型，其中最简单、也是最基本的有两种：**刃型位错**（edge dislocation）和**螺型位错**（screw dislocation），如图 2.12 所示。

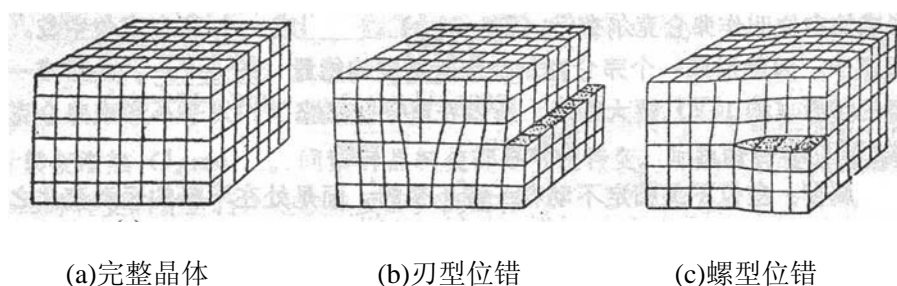


图 2.12 完整晶体和位错

一、刃型位错

刃型位错如图 2.12(b)所示。由图可见，晶体的上半部分已经发生了局部滑移，左边是未滑移区，右边是已滑移区，原子向左移动了一个原子间距。在已滑移区和未滑移区之间，出现了一个多余的半原子面，好象一片刀刃插入晶体，中止在内部。沿着半原子面的“刃边”，晶格发生了很大的畸变，这就是一条刃型位错。如图 2.13 所示，晶格畸变中心的连线就是刃型位错线（图中画“ \perp ”处）。位错线并不是一个原子列，而是一个晶格畸变的“管道”。

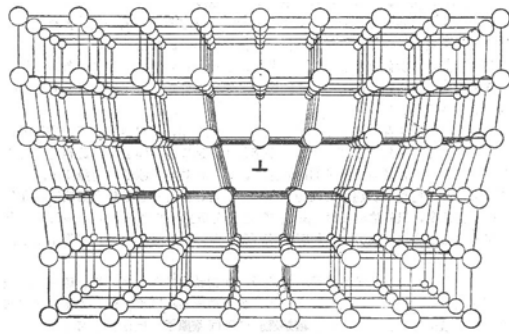


图 2.13 刃型位错

二、螺型位错

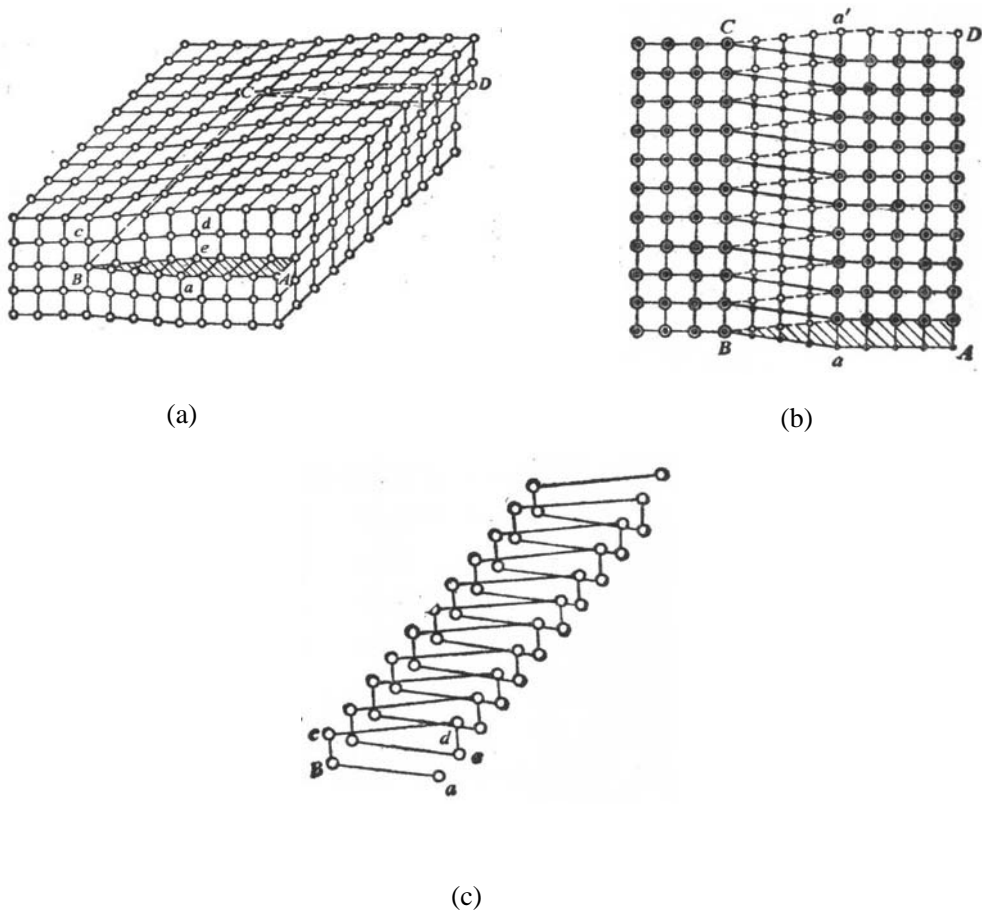


图 2.14 螺型位错

螺型位错如图 2.12(c)所示。由图可见，晶体的上半部分已经发生了局部滑移，左边是未滑移区，右边是已滑移区，原子相对移动了一个原子间距。在已滑

移区和未滑移区之间，有一个很窄的过渡区，如图 2.14 所示。在过渡区中，原子都偏离了平衡位置，使原子面畸变成一串螺旋面。在这螺旋面的轴心处，晶格畸变最大，这就是一条螺型位错。螺型位错也不是一个原子列，而是一个螺旋状的晶格畸变管道。

由上可知，无论是何种位错，都有一个共同点，即：在位错的一边是已滑移区，另一边是未滑移区，位错就是已滑移区和未滑移区在滑移面上的边界线。

位错是一种极为重要的晶体缺陷，它对于金属的强度、断裂和塑性变形等起着决定性的作用。

7-3 面缺陷

晶体中的面缺陷主要有两种：晶界和亚晶界。

一、晶界

多晶体由许多晶粒构成，由于各晶粒的位向不同，晶粒之间存在晶界。当相邻两晶粒位向差小于 15° 时，称为小角度晶界（low-angle boundary）；位向差大于 15° 时，称为大角度晶界（high-angle boundary）。

小角度晶界是由一系列位错排列而成的，如图 2.15 所示。大角度晶界的原子排列处于紊乱过渡状态，如图 2.16 所示。

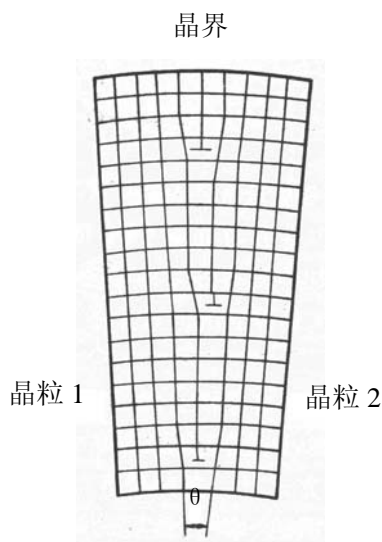


图 2.15 小角度晶界的位错模型

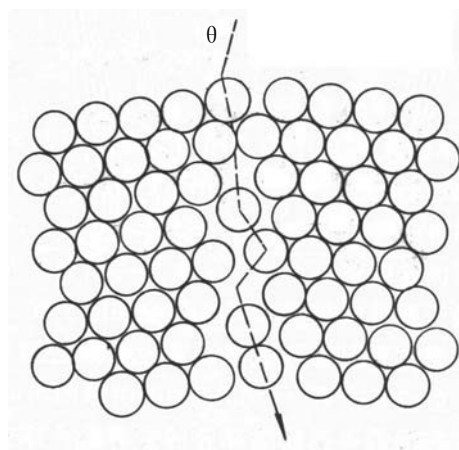


图 2.16 大角度晶界的原子排列示意图

二、亚晶界

即使在一个晶粒内部，原子排列的位向也不完全一致，仍然由许多晶格位向差小于 2° 的小晶块构成。这种小晶块称为亚晶粒（subgrain），亚晶粒的边界

称为**亚晶界**。图 2.17 是 Al-Ni 合金的亚晶粒。

在晶界或亚晶界上，原子的排列偏离平衡位置，晶格畸变较大，位错密度较高，原子处于较高的能量状态，原子的活性较大，所以对金属中的许多过程的进行，具有极为重要的作用。

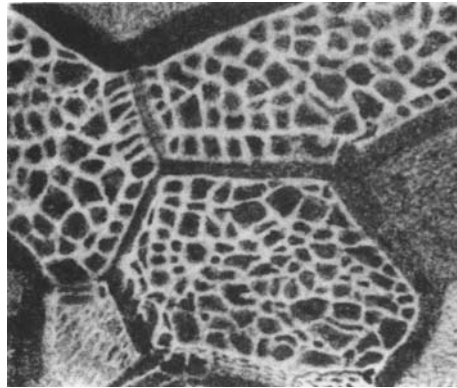


图 2.17 Al-Ni 合金的亚晶粒

第八章 材料的塑性变形

第三章我们介绍了金属的铸态组织。铸态组织往往具有晶粒粗大、组织不均匀、成分偏析以及材质不致密等缺陷，所以金属材料经冶炼浇注后大多数要进行各种压力加工（如轧制、锻造、挤压、拉丝和冲压等），制成型材和工件。金属材料经压力加工（塑性变形）后，不仅外形尺寸发生了改变，而且内部组织和性能也会发生很大的变化。经塑性变形的金属材料绝大多数还要进行退火，退火又会使金属材料的组织和性能发生与形变相反的变化，这个过程称为回复与再结晶。塑性变形、回复与再结晶是相互影响、紧密联系的。讨论这些过程的实质与规律，对于深入了解金属材料各项机械性能指标的本质，充分发挥材料强度的潜力，正确制定和改进金属压力加工工艺，提高产品质量及合理用材等都有重要的意义。本章讨论金属的塑性变形，下一章讨论变形金属的回复与再结晶。

8-1 金属变形的三个阶段

金属在外力（载荷）的作用下，首先发生弹性变形。载荷增加到一定值以后，除了发生弹性变形外，同时还发生塑性变形，即弹塑性变形。继续增加载荷，塑性变形也将逐渐增大，直至金属发生断裂。由此可见，金属在外力作用下的变形过程可以分为三个连续的阶段：弹性变形阶段、弹塑性变形阶段和断裂阶段。

拉伸试验测得的低碳钢的应力—应变曲线如图 4.1 所示。

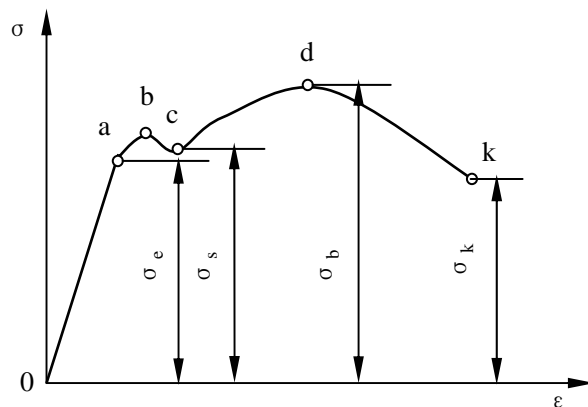


图 4.1 低碳钢的应力—应变曲线

在工程应用中，应力和应变是按照下式计算的：

$$\text{应力（工程应力）} \quad \sigma = \frac{P}{A_0} \quad (4.1)$$

$$\text{应变（工程应变）} \quad \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.2)$$

式中， P 为载荷， A_0 为试样的原始横截面积， l_0 为试样的原始标距长度（gauge length）， l 为试样变形后的长度。这样绘出的 σ - ε 曲线通常称为**工程应力—工程应变曲线**（engineering stress-engineering strain curve），如图 4.1 所示：

σ_e 为材料的**弹性极限**（elastic limit），它表示不发生永久变形的最大应力。当应力低于 σ_e 时，应力与试样的应变成正比，应力去除则变形消失，即试样处于弹性变形阶段，有些零件如枪管、炮筒及精密弹性件等在工作时不允许产生微量塑性变形，设计时应根据弹性极限来选用材料。

但应力超过 σ_e 后，应力与应变之间的直线关系被破坏，如果卸载，试样的变形只能部分恢复，而保留一部分残余变形，即塑性变形，这说明材料的变形进入弹塑性变形阶段。 σ_s 为材料的**屈服强度**（yield strength），表示金属开始发生明显塑性变形的抗力。对于没有明显屈服点的材料，规定以产生 0.2% 残余变形的应力值 $\sigma_{0.2}$ 为其屈服强度。零件的失效，过量塑性变形往往是其主要原因，所以除了少量要求特别严格的零件设计和选材使用弹性极限 σ_e 外，一般零件设计和选材都以屈服强度 σ_s 或 $\sigma_{0.2}$ 为主要依据。

当应力超过 σ_s 后，试样发生明显而均匀的塑性变形，若欲使试样的应变增大，则必须相应地增加应力值，这种随着塑性变形的增大，塑性变形抗力不断增加的现象称为**加工硬化**（work hardening）或**应变硬化**（strain hardening）。当应力达到 σ_b 时，试样的均匀变形阶段即告中止，这个最大的应力值 σ_b 称为材料的**拉伸强度**（tensile strength）或**极限拉伸强度**（ultimate tensile strength），简称为 UTS，它表示材料发生最大均匀塑性变形的抗力，是材料受拉时所能承受的最大载荷的应力，也是机件设计和选材的主要依据。

在 σ_b 以后，试样开始发生不均匀塑性变形并形成**颈缩**（necking），应力下降，最后应力达 σ_k 时，试样断裂。 σ_k 称为材料的**断裂应力**（fracture stress），它表示材料对塑性变形的极限抗力。

上述的 σ_e 、 σ_s 、 $\sigma_{0.2}$ 、 σ_b 和 σ_k 为材料的强度指标，塑性（ductility）指标主要有两种：

δ 为**延伸率**(elongation)，是试样拉断后长度的相对伸长量：

$$\delta = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (4.3)$$

式中 l 为试样拉断后的最后标距长度。

ψ 为**断面收缩率**（reduction of area），是试样拉断后横截面的相对收缩值：

$$\psi = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (4.4)$$

式中 A_0 为试样断口处的横截面积。

δ 和 ψ 反映金属塑性变形的能力，在机件设计中是保证安全性的机械性能指标。

8-2 单晶体的塑性变形

当金属中的应力超过其弹性极限时，金属将产生塑性变形。实验表明，单晶

体的塑性变形主要是通过**滑移**（slip）和**孪生**（twin）两种方式进行的，其中滑移是最主要的变形方式。

一、滑移

单晶体受拉时，外力在任何晶面上都可以分解为正应力和切应力。其中正应力只能引起正断，不能引起塑性变形，而只有在切应力的作用下才能产生塑性变形。在切应力的作用下，晶体的一部分沿一定晶面（**滑移面**（slip plane））的一定晶向（**滑移方向**（slip direction））相对于另一部分发生滑动的现象称为**滑移**，如图 4.2 所示。滑移主要发生在原子排列最紧密或较紧密的晶面上，并沿着这些晶面上原子排列最紧密的方向进行，因为只有在最密排晶面之间的面间距及最密排晶向之间的原子间距才最大，原子结合力也最弱，所以在最小的切应力下便能引起它们之间的相对滑移。晶体中每个滑移面和该面上的一个滑移方向组成一个**滑移系**。晶体中的滑移系越多，意味着其塑性越好。具有体心和面心立方晶格的金属，如铁、铝、铜、铬等，在通常情况下都以滑移方式变形，它们的塑性比具有密排六方晶格的金属好得多，这是由于前者的滑移系多，金属发生滑移的可能性大所致。

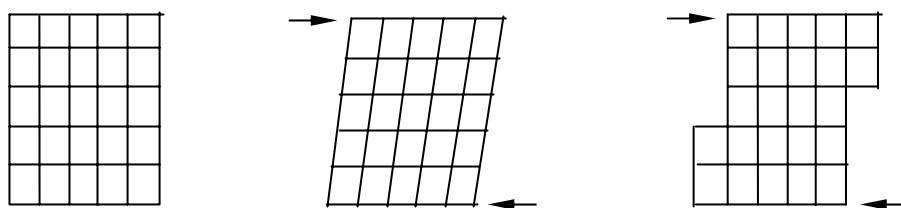


图 4.2 滑移示意图

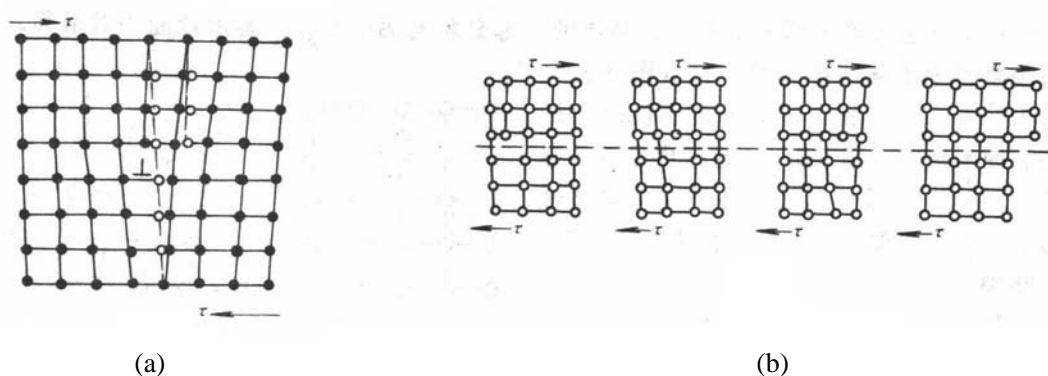


图 4.3 刃状位错运动造成滑移的示意图

最初，人们设想滑移过程是晶体的一部分相对于另一部分作整体的刚性滑移。但是由此计算出的滑移所需最小切应力比实测值要高几个数量级。后来通过大量的研究证明，滑移实际上是位错(**dislocation**)在切应力作用下运动的结果。

图 4.3 示意地表示了这一过程。如图 4.3(a)所示包含位错的晶体在切应力作用下，位错线上的两列原子向右作微量位移至虚线所示的位置，位错线下面的一列原子向左作微量位移至虚线所示的位置，这样就可以使位错向右移动一个原子间距。在切应力的作用下，如位错线继续向右移动到晶体表面时，就形成了一个原子间距的滑移量，如图 4.3(b)所示。结果晶体就产生了塑性变形。

由此可见，晶体通过位错移动而产生滑移时，并不需要整个滑移面上全部的原子同时移动，而只需位错附近的少数原子作微量的移动，移动的距离远小于一个原子间距，因而位错运动所需的切应力就小得多，且与实测值基本相符。这就是“**位错的易动性**”。所以滑移实质上是在切应力作用下，位错沿滑移面的运动。

如果把试样表面抛光后进行塑性变形，用显微镜下可以观察到，在试样表面有很多相互平行的线条，称为**滑移带**，如图 4.4 所示。如果再用分辨率更高的电子显微镜观察，可以看出滑移带是由很多相互平行的**滑移线**（slip line）所构成，如图 4.5 所示。

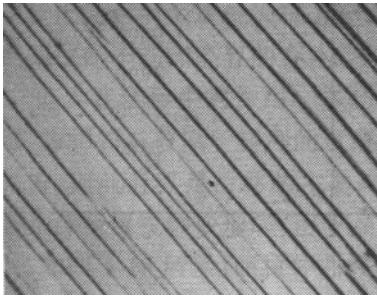


图 4.4 铜变形后出现的滑移带

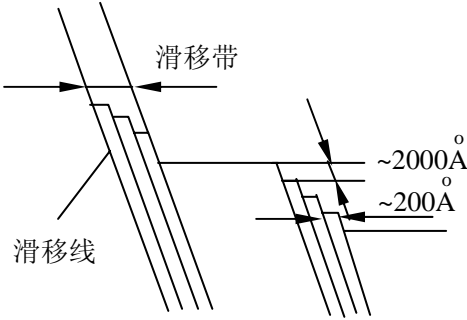


图 4.5 滑移带和滑移线的示意图

二、孪生

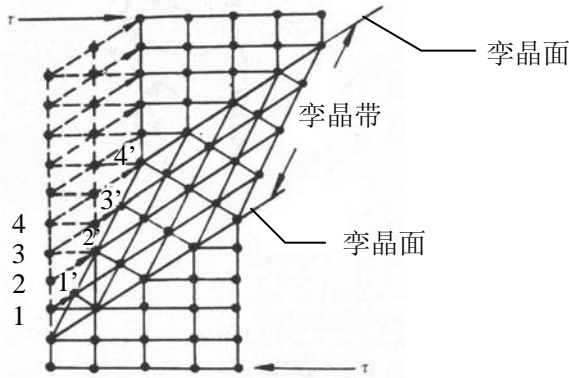


图 4.6 孪生示意图

孪生是晶体的一部分沿一定晶面（**孪晶面**（twin plain））和晶向发生切变，

如图 4.6 所示，产生孪生变形部分的晶体位向发生了改变，它是以孪晶面为对称面与未变形部分相互对称，这种对称的两部分晶体称为**孪晶**；发生变形的那部分晶体称为**孪晶带**（twin band）。

孪生和滑移不同，滑移时变形只局限于给定的滑移面上，滑移后滑移总量是近邻原子间距的整数倍，滑移前后晶体的位向不变；孪生变形时各层原子平行于孪晶面运动，在这部分晶体中，相邻原子间的相对位移只有一个原子间距的几分之一，但许多层晶面累积起来的位移便可形成比原子间距大许多倍（不一定是整数倍）的变形。另外，孪生变形所需的最小切应力比滑移的大得多，因此孪生变形只在滑移很难进行的情况下才发生。面心立方结构的金属一般不发生孪生变形，但少数金属如铜、金、银在极低温度下可能发生；体心立方结构的金属仅在室温或受冲击时才发生；而滑移系较少的密排六方结构的金属如镁、锌、镉等，则比较容易发生孪生变形。

孪生变形会在周围晶格中引起很大的畸变，因此产生的塑性变形量比滑移小得多，一般不超过 10%。但孪生变形引起晶体位向改变，因而能促进滑移发生。

8-3 多晶体的塑性变形

工程上实际使用的金属材料绝大多数是多晶体。多晶体的塑性变形也是通过滑移或孪生变形的方式进行的，但是在多晶体中，晶粒之间的晶界处原子排列不规则，而且往往还有杂质原子处于其间，这使多晶体的变形更为复杂。

一、多晶体塑性变形的特点

1. 变形不均匀

1) 各晶粒的变形先后不一。因为各晶粒位向不同，施加同一外力时，那些受最大或接近最大分解切应力位向的晶粒处于“软位向”状态，而受最小或接近最小分解切应力位向的晶粒处于“硬位向”状态。所以多晶体金属的塑性变形是逐批发生的，软位向的晶粒先变形，硬位向的后变形；

2) 各晶粒的变形量有大有小；

3) 即使在同一晶粒中，变形量亦不相同，晶粒中心变形量小，靠近晶界处的变形量大。

2. 各晶粒间变形协调

多晶体中每个晶粒都处于其他晶粒包围之中，它的变形必然与其邻近的晶粒相互协调配合，不然就难以进行变形，甚至不能保持晶粒之间的连续性，会造成空隙而导致材料的破裂。

3. 晶界对形变过程的阻碍作用

多晶体中，晶界抵抗塑性变形的能力较晶粒本身要大。这是由于晶界附近晶格畸变程度大，加之常常聚集有杂质原子，处于高能量状态，对滑移变形时位错的移动起阻碍作用所致。晶界原子排列越紊乱，滑移抗力就越大。

二、细晶强化

实验和理论分析证明，多晶体的强度随其晶粒细化而提高，晶粒大小（平均直径 d ）与屈服强度（ σ_s ）之间存在以下关系：

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (4.5)$$

式中， σ_0 及 K 均为材料常数。这个公式是由 Hall 和 Petch 提出的，所以称为 **Hall-Petch 公式**。这个公式适用于大多数金属材料，并且也大致适用于次晶粒大小对金属屈服强度的影响。

另一方面，晶粒越细则可能发生滑移的晶粒越多，变形就可以分散在更多的晶粒内进行，故塑性、韧性越好。

工业上通过压力加工和热处理工艺使金属获得均匀细小的晶粒，是目前提高金属材料机械性能的有效途径之一。这种通过细化晶粒以提高金属强度的方法称为**细晶强化**（fine grain size strengthening）。细晶强化在提高材料强度的同时也使材料的塑性和韧性得到改善，这是其它强化方法所不能比拟的。

8-4 合金的塑性变形

工程上使用的金属材料绝大多数是合金。其变形方式，总的说来和纯金属的情况类似，只是由于合金元素的存在，又具有一些新的特点。

按合金组成相不同，主要可分为单相固溶体合金和多相合金，它们的塑性变形又各具有不同特点。

一、单相固溶体合金的塑性变形

和纯金属相比最大的区别在于单相固溶体合金中存在溶质原子。溶质原子对合金塑性变形的影响主要表现在固溶强化作用，提高了塑性变形的阻力，此外，有些固溶体会出现明显的屈服点和应变时效现象。

1. 固溶强化

溶质原子的存在及其固溶度的增加，使基体金属的变形抗力随之提高。图 5.28 为 Cu-Ni 固溶体的强度和塑性随溶质含量变化的曲线，由图可见，随溶质含量的增加，合金的强度、硬度提高，而塑性有所下降，即产生固溶强化效果。比较纯金属与不同浓度的固溶体的应力—应变曲线(见图 5.29)，可看到溶质原子的加入不仅提高了整个应力—应变曲线的水平，而且使合金的加工硬化速率增大。

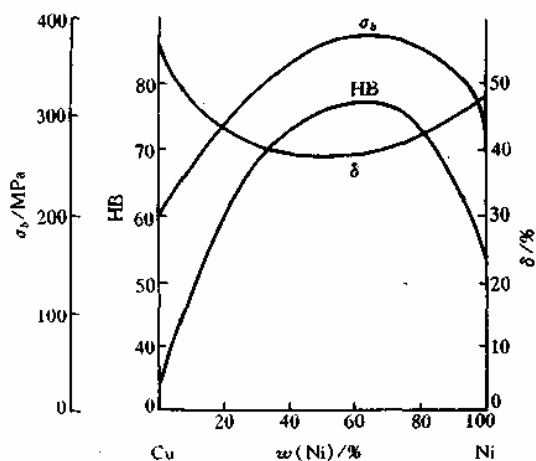


图 5.28 铜镍固溶体的力学性能与成分的关系

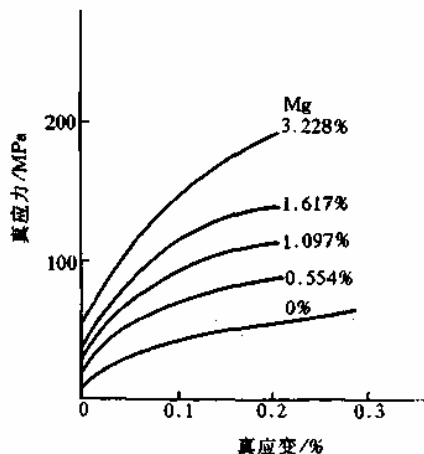


图 5.29 铝溶有镁后的应力 - 应变曲线

2. 产生固溶强化的主要原因

一般认为固溶强化是由于多方面的作用, 主要有溶质原子与位错的弹性交互作用、化学交互作用和静电交互作用, 以及当固溶体产生塑性变形时, 位错运动改变了溶质原子在固溶体结构中以短程有序或偏聚形式存在的分布状态, 从而引起系统能量的升高, 由此也增加了滑移变形的阻力。

3. 影响固溶强化效应的主要因素

不同溶质原子所引起的固溶强化效果存在很大差别。影响固溶强化的因素很多, 主要有以下几个方面:

(1) 溶质原子的原子数分数越高, 强化作用也越大, 特别是当原子数分数很低时的强化效应更为显著。

(2) 溶质原子与基体金属的原子尺寸相差越大, 强化作用也越大。

(3) 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的固溶强化效果, 且由于间隙原子在体心立方晶体中的点阵畸变是非对称性的, 故其强化作用大于面心立方晶体的; 但间隙原子的固溶度很有限, 故实际强化效果也有限。

(4) 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大, 固溶强化作用越显著, 即固溶体的屈服强度随合金电子浓度的增加而提高。

二、多相合金的塑性变形

工程上用的金属材料基本上都是两相或多相合金。多相合金与单相固溶体合金的不同之处是除基体相外, 尚有其他相存在。由于第二相的数量、尺寸、形状和分布不同, 它与基体相的结合状况不一、以及第二相的形变特征与基体相的差异, 使得多相合金的塑性变形更加复杂。

根据第二相粒子的尺寸大小可将合金分成两大类: 若第二相粒子与基体晶粒尺寸属同一数量级, 称为**聚合型两相合金**; 若第二相粒子细小而弥散地分布在基体晶粒中, 称为**弥散分布型两相合金**。这两类合金的塑性变形情况和强化规律有所不同。

1. 聚合型合金的塑性变形

当组成合金的两相晶粒尺寸属同一数量级，且都为塑性相时，则合金的变形能力取决于两相的体积分数。实验证明，这类合金在发生塑性变形时，滑移往往首先发生在较软的相中，如果较强相数量较少时，则塑性变形基本上是在较弱的相中；只有当第二相为较强相，且体积分数大于 30% 时，才能起明显的强化作用。

如果聚合型合金两相中一个是塑性相，而另一个是脆性相时，则合金在塑性变形过程中所表现的性能，不仅取决于第二相的相对数量，而且与其形状、大小和分布密切相关。

2. 弥散分布型合金的塑性变形

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时，将会产生显著的强化作用。第二相粒子的强化作用是通过其对位错运动的阻碍作用而表现出来的。

8-5 塑性变形对金属组织和性能的影响

塑性变形不但可以改变金属材料的外形和尺寸，而且会使金属内部组织和各种性能发生变化。

一、塑性变形对金属组织结构的影响

1. 显微组织的变化

金属晶体经塑性变形后，其外形、尺寸的改变是内部晶粒变形的总和。经加工变形后，其内部晶粒由原先的等轴晶逐渐变为沿变形方向被拉长或压扁的晶粒。当变形量很大时，各晶粒可以被拉成纤维状，称为**纤维组织 (fibre structure)**，如图 4.7 所示。

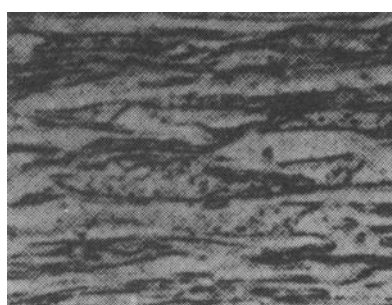


图 4.7 铜的纤维组织（变形量 68%）

2. 亚结构的细化

实际晶体的每一个晶粒存在着许多尺寸很小、位向差也很小的亚结构，塑性变形前，铸态金属的亚结构直径约为 10^{-2}cm ，塑性变形后，位错密度增加，亚结构直径将细化至 $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{cm}$ 。图 4.8 为铜中的形变亚结构，图中白色部分是

低位错密度的亚晶，黑色部分是高位错密度的亚晶界区域。

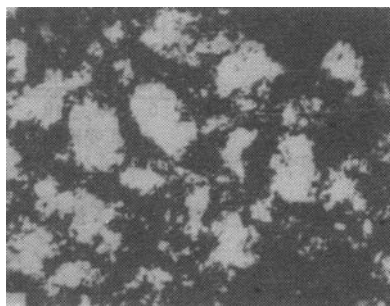


图 4.8 铜中的形变亚结构

形变亚结构的边界是晶格畸变区，堆积有大量位错，而亚结构内部的晶格则相对比较完整，这种亚结构常称为**位错胞**（dislocation cell structure）。

3. 产生形变织构

金属塑性变形量足够大时，还会使晶粒发生转动，即各晶粒的某一晶向都不同程度地转到与外力相近的方向，从而使多晶体中原来任意位向的各晶粒取得接近于一致的位向，形成所谓“**择优取向**”，这种组织称为**形变织构**。根据加工方式的不同，织构分为两种：一种是在拉拔时形成的**丝织构**，其特征是各晶粒的某一晶向与拉拔方向平行或接近平行；另一种是在轧制时形成的**板织构**，其特征是各晶粒的某一个晶面平行于轧制平面，而某一晶向平行于轧制方向。这两种形变织构如图 4.9 所示。

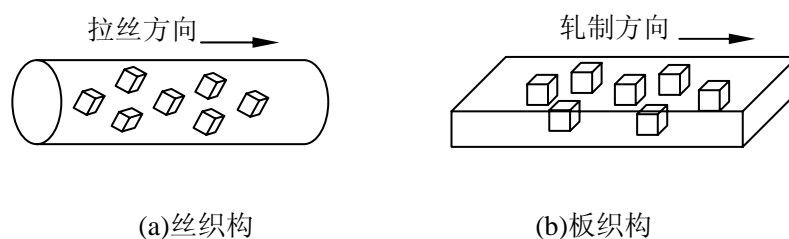


图 4.9 形变织构示意图

织构的形成使多晶体金属出现各向异性，在冲压复杂形状零件（如汽车覆盖件等）时，产生不均匀塑性变形而可能导致工件报废。但在某些情况下，织构也有好处，例如，可以利用织构现象来提高硅钢板的某一方向的磁导率，使其在用于制造变压器铁芯时使变压器的效率大大提高。

二、塑性变形对金属性能的影响

1. 加工硬化

金属经塑性变形，其机械性能将发生明显的变化，即随着变形程度的增加，金属的强度、硬度增加，而塑性、韧性下降，如图 4.10 所示，这一现象称为加工硬化（work hardening）或应变硬化（strain hardening）。

关于加工硬化的原因，目前普遍认为是与位错的交互作用有关。随着塑性变形的进行，位错密度不断增加，位错之间的距离随之减小，位错间的交互作用增强，大量形成位错缠结、不动位错和位错胞等障碍，造成位错运动阻力的增大，引起变形抗力的增加。这样，金属的塑性变形就变得困难，要继续变形就必须增大外力，从而提高了金属的强度。

加工硬化具有很重要的工程意义。首先，它是一种非常重要的强化材料的手段，可以用来提高金属的强度，这对于那些不能通过热处理方法得以强化的合金尤为重要；其次，加工硬化有利于金属进行均匀变形，因为金属的已变形部分得到强化时，继续的变形将主要在未变形部分中发展；第三，它可保证金属零件和构件的工作安全性，因为金属具有应变硬化特性，可以防止短时超载引起的突然断裂，等等。

加工硬化使金属得以强化是以牺牲金属的塑性和韧性为代价的，而且在冷变形加工过程中随着加工硬化现象的产生，要不断增加机械功率，故对设备和工具的强度有较高的要求，而且随着材料塑性和韧性的下降，继续变形可能发生脆性破坏。此外，加工硬化也使冷轧、冷拔、冲压等成形工艺增加能耗。为了消除这种硬化现象以便继续进行冷变形加工，往往需要进行再结晶处理。

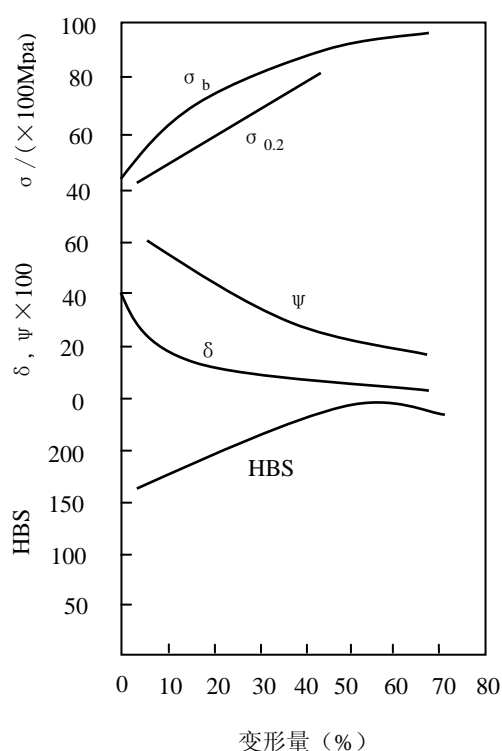


图 4.10 含碳量为 0.3wt% 的碳钢
冷轧后机械性能的变化

2. 塑性变形对金属其它性能的影响

金属经塑性变形后，其物理性能和化学性能也将发生明显变化。如塑性变形使金属的电阻率增加，导电性能和电阻温度系数下降，导热系数也略为下降。塑性变形还使磁导率、磁饱和度下降，但磁滞损耗和矫磁力增大。另外，由于塑性变形使得金属中的缺陷增多，自由能升高，因而导致金属中的扩散加速，金属的化学活性增大，腐蚀速度加快。

三、残余应力

金属在塑性变形时，外力所作的功大部分转化为热能，但尚有一小部分（约10%）保留在金属内部，形成残余应力和晶格畸变。**残余应力**是一种内应力，它在金属中处于自相平衡状态。按照残余应力作用范围的不同，通常将其分为三类：

(1) **第一类内应力**，又称**宏观残余应力**。它在金属的整个体积范围内相互平衡，是由金属各部分的不均匀变形引起的；

(2) **第二类内应力**，又称**微观残余应力**。它在晶粒或亚晶范围内维持平衡，是由于晶粒或亚晶变形不均匀引起的；

(3) **第三类内应力**，又称**晶格畸变**。它所产生的内应力作用范围更小，只在晶界、滑移面等附近不多的原子群范围内维持平衡，是由于金属在塑性变形中产生的大量晶体缺陷（空位、位错、间隙原子等）引起的。这种内应力在总的残余应力中所占的比例很大，达90%以上，是冷变形金属强化的主要原因。

残余应力的存在，除了会使工件及材料变形或开裂外，还会产生应力腐蚀，因此冷塑性变形后的金属材料及工件都要进行去应力退火处理。

第九章 回复、再结晶与金属热加工

金属经过塑性变形，会发生加工硬化现象，而且内部产生残余内应力。为了去除内应力，或者为了消除加工硬化现象以便继续变形，需要对冷变形金属进行加热处理。

由于变形金属内部存在严重的晶格畸变，原子处于不稳定状态，本身就有向稳定状态转变的倾向。加热时，原子的活动扩散能力提高了，促使其向稳定状态转变，并使金属的组织结构和性能发生变化。这种变化可分为**回复**（recovery）、**再结晶**（recrystallization）和**晶粒长大**（grain growth）这三个阶段，如图 4.11 所示。

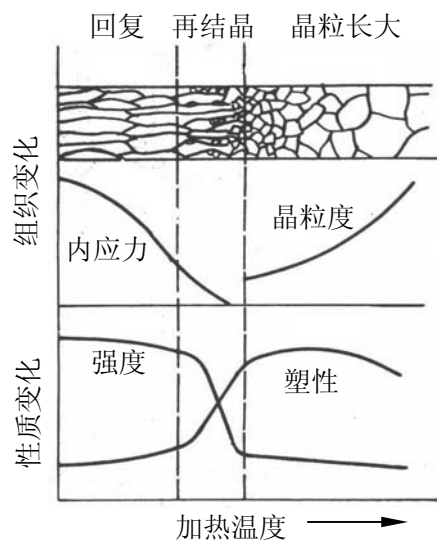


图 4.11 变形金属加热时组织和性能变化的示意图

9-1 回复

回复是指冷变形金属在加热温度较低时，金属中的一些点缺陷和位错的迁移，使晶格畸变逐渐减小，内应力逐渐降低的过程。这时因为原子活动能力不大，所以金属的晶粒大小和形状尚无明显的变化，因而其强度、硬度和塑性等机械性能变化不大，而只会使内应力及电阻率等理化性能显著降低。

工业上，对冷变形后金属要保持其因加工硬化而提高的强度、硬度，又需消除残余内应力的，则可在低温回复阶段加热保温，以基本去除其内应力，这种热处理称为**去应力退火**。例如，用冷拉钢丝绕制弹簧，绕成后应在 $280\sim 300^{\circ}\text{C}$ 消除应力退火使其定形。

9-2 再结晶

冷变形金属的加热温度高于回复阶段以后，当温度继续升高时，由于原子活动能力增大，金属的显微组织发生明显的变化，由破碎拉长或压扁的晶粒变为均匀细小的等轴晶粒。这一过程实质上是一个新晶粒重新形核和长大的过程，故称为“再结晶”。再结晶以后，只是晶粒外形发生了变化，而晶格类型并未变，仍与原始晶粒相同。

再结晶的晶核一般是在变形晶粒的晶界或滑移带及晶格畸变严重的地方形成，晶核形成后，依靠原子的扩散移动，向附近周围长大，直至各晶核长大到相互接触，形成新的等轴晶粒为止。

通过再结晶，金属的显微组织发生了彻底的改变，故其强度和硬度显著降低，而塑性和韧性大大提高，加工硬化现象得以消除，变形金属的所有机械和物理性能全部恢复到冷变形以前的状态。因此，再结晶在工业上主要用于金属在冷变形之后或在变形过程中，使其硬度降低，塑性升高，以便于进一步加工，这样的热处理称为再结晶退火。

9-3 晶粒长大

再结晶完成以后，若再继续升高加热温度或过分地延长加热时间，金属的晶粒便会继续长大。因为通过晶粒长大可减少晶界的面积，使表面能降低，所以晶粒长大是一个降低能量的自发过程。只要温度足够高，使原子具有足够的活动能力，晶粒便会迅速长大。晶粒长大实际上是一个晶界迁移的过程，即通过一个晶粒的边界向另一晶粒的迁移，把另一晶粒中的晶格位向逐步转变为与这个晶粒相同的晶格位向，于是另一晶粒便逐步地被这一晶粒“吞并”，合并成一个大晶粒。如图 4.12 所示。

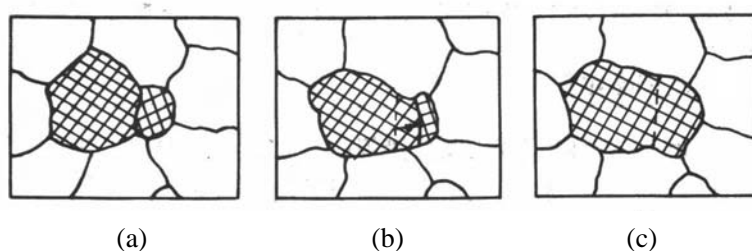


图 4.12 晶粒长大示意图

通常在再结晶后获得细小均匀的等轴晶粒的情况下，晶粒长大的速度并不很大，但如果原来的变形不均匀，经过再结晶后得到的是大小不均匀的晶粒，那么，由于大小晶粒之间的能量相差悬殊，便很容易发生大晶粒吞并小晶粒而愈长愈大的现象，从而得到异常粗大的晶粒，使金属的机械性能显著降低。为了区别于通常的晶粒正常长大，常把晶粒的这种不均匀急剧长大的现象称为“二次再结晶”。

9-4 再结晶温度和再结晶晶粒大小的影响因素

一、再结晶温度及其影响因素

再结晶不是一个恒温过程，而是在一定的温度范围内进行的。工程上规定，大变形量（~70%以上）的冷变形金属经一小时保温，能完成再结晶（>95%转变量）的最低温度，称为该金属的**再结晶温度**。

每种金属的再结晶温度都各不相同，即便是同一种金属，其再结晶温度也不是固定的，而是受到诸多因素影响：

(1)冷变形程度：冷变形程度越大，金属畸变能越高，向低能量状态变化的倾向也越大，因此再结晶温度越低，如图 4.13 所示。当变形达到一定程度之后，再结晶温度将趋近某一最低极限值，称为“**最低再结晶温度**”。

实验证明，工业纯金属的熔点与最低再结晶温度之间有如下关系：

$$T_{\text{再}} \approx (0.35 \sim 0.40)T_{\text{熔}} \quad (4.6)$$

式中温度按热力学温度（绝对温度）计。

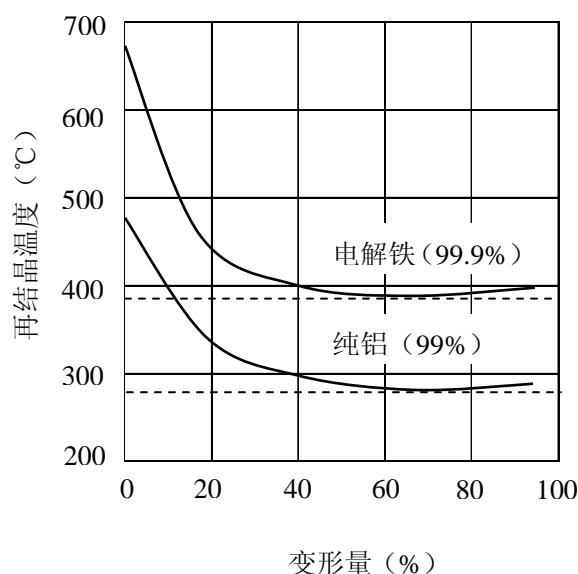


图 4.13 金属的再结晶温度与变形量的关系

(2)保温时间：加热时保温时间越长，原子的扩散移动越能充分进行，再结晶温度就越低。

(3)原始晶粒度：原始晶粒越粗大，变形阻力越小，变形后内能集聚较少，所以再结晶温度较高。

(4)金属纯度及成分：金属中加入的合金元素或所含的杂质元素，常会阻碍原子的扩散与晶界的迁移，推迟再结晶的进行，因此金属的纯度低，可以明显提

高再结晶温度。

考虑到以上各因素的影响，为了缩短退火周期，在工业上选择再结晶退火温度，一般比最低再结晶温度高 100~200℃。

表 4.1 为几种工业上常用的金属及合金的再结晶温度。

表 4.1 几种金属及合金的再结晶温度

材 料	再结晶温度 (℃)	材 料	再结晶温度 (℃)
铜 (99.999%)	120	铜 (无氧铜)	200
铜- 5% 锌	320	铜-5% 铝	290
铝 (99.999%)	80	铝 (99.0%)	290
镍 (99.99%)	370	镍 (99.4%)	600

二、再结晶后晶粒大小的因素

变形金属在再结晶退火后得到的晶粒大小，不仅影响到金属的强度和塑性，还影响到金属的韧性，因此控制再结晶后的晶粒大小是非常重要的。影响再结晶后晶粒大小的因素主要有以下几种：

(1) 退火加热温度：再结晶退火时加热温度越高，金属的晶粒尺寸越大，如图 4.14 所示。当加热温度一定时，时间过长也会使晶粒长大，但其影响不如温度的影响大。

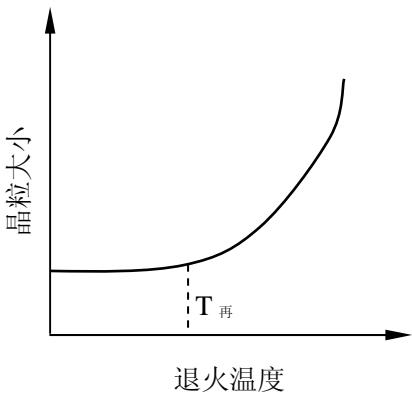


图 4.14 再结晶退火温度与晶粒大小的关系

(2) 冷变形程度：金属的冷变形程度是影响再结晶晶粒大小的另一重要因素。图 4.15 表明再结晶后的晶粒大小与冷变形程度的关系。当金属的冷变形量在 2%~10% 的范围内时，再结晶后的晶粒会异常粗大。通常把再结晶时晶粒异常粗大所对应的冷变形量称为“**临界变形量**”。当变形量超过临界变形量后，随着变形量的增加，再结晶的晶粒逐渐变细。因此，为了获得优良的组织 and 性能，在制定压力加工工艺时，必须避免在临界变形量附近进行冷变形。

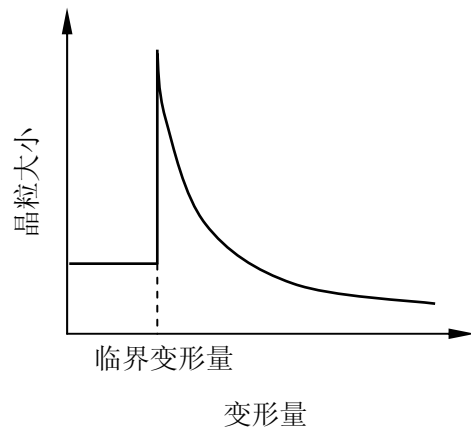


图 4.15 再结晶后的晶粒大小与冷变形程度的关系

为了综合考虑加热温度和冷变形程度对再结晶晶粒大小的影响，常将三者的关系绘在一张立体图中，称为金属的**再结晶图**，作为制定热加工工艺的参考。如图 4.16 所示。

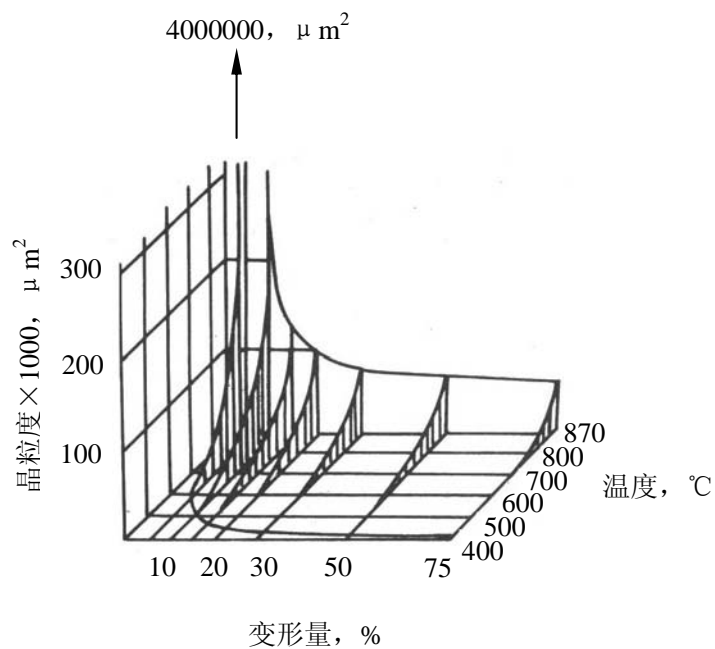


图 4.16 纯铁的再结晶图

9-5 金属的热加工

如前所述，冷塑性变形引起的加工硬化，可以通过加热发生再结晶来加以消除。如果金属在再结晶温度以上进行压力加工，那么塑性变形所引起的加工硬化就可以立即被再结晶过程所消除。在再结晶温度以上的加工称为**热加工**，在再结晶温度以下的加工称为**冷加工**。

在热加工过程中，金属内部同时进行着加工硬化和再结晶软化这两个相反的过程，不过此时的再结晶是在加工的同时发生的，称为**动态再结晶**，它与上一章介绍的冷加工后退火时发生的再结晶是不尽相同的。有时在热加工过程中硬化和软化这两个因素不能刚好全部抵消。

热加工虽然不致引起加工硬化，但也会使金属的组织 and 性能发生很大的变化，如：

(1) 通过热加工，可以使铸态金属中的气孔焊合，从而使其致密度得以提高。

(2) 通过热加工，可以使铸态金属中的粗大枝晶和柱状晶粒破碎，从而使其晶粒细化，机械性能得以提高。

(3) 通过热加工，可以使铸态金属中的枝晶偏析和非金属夹杂的分布发生改变，使它们沿着变形的方向细碎拉长，形成所谓**热加工“纤维组织”**，又称“**流线**”，从而使金属的机械性能具有明显的各向异性，纵向上的性能显著优于横向上的。因此，热加工时应力求工件流线分布合理。图 4.17(a)为锻造曲轴的合理流线分布，它可保证曲轴工作时所受的最大拉应力与流线一致，而外加切应力或冲击力与流线垂直，使曲轴不易断裂；图 4.17(b)为切削加工制成的曲轴，其流线分布不合理，易沿轴肩发生断裂。

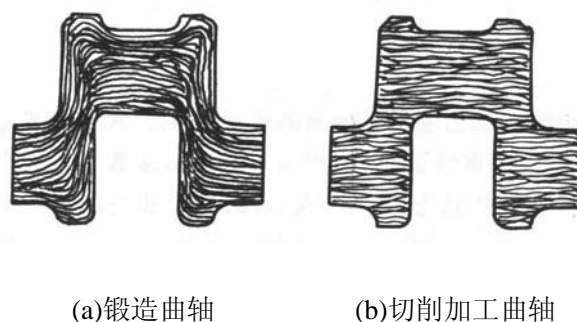


图 4.17 曲轴的流线分布