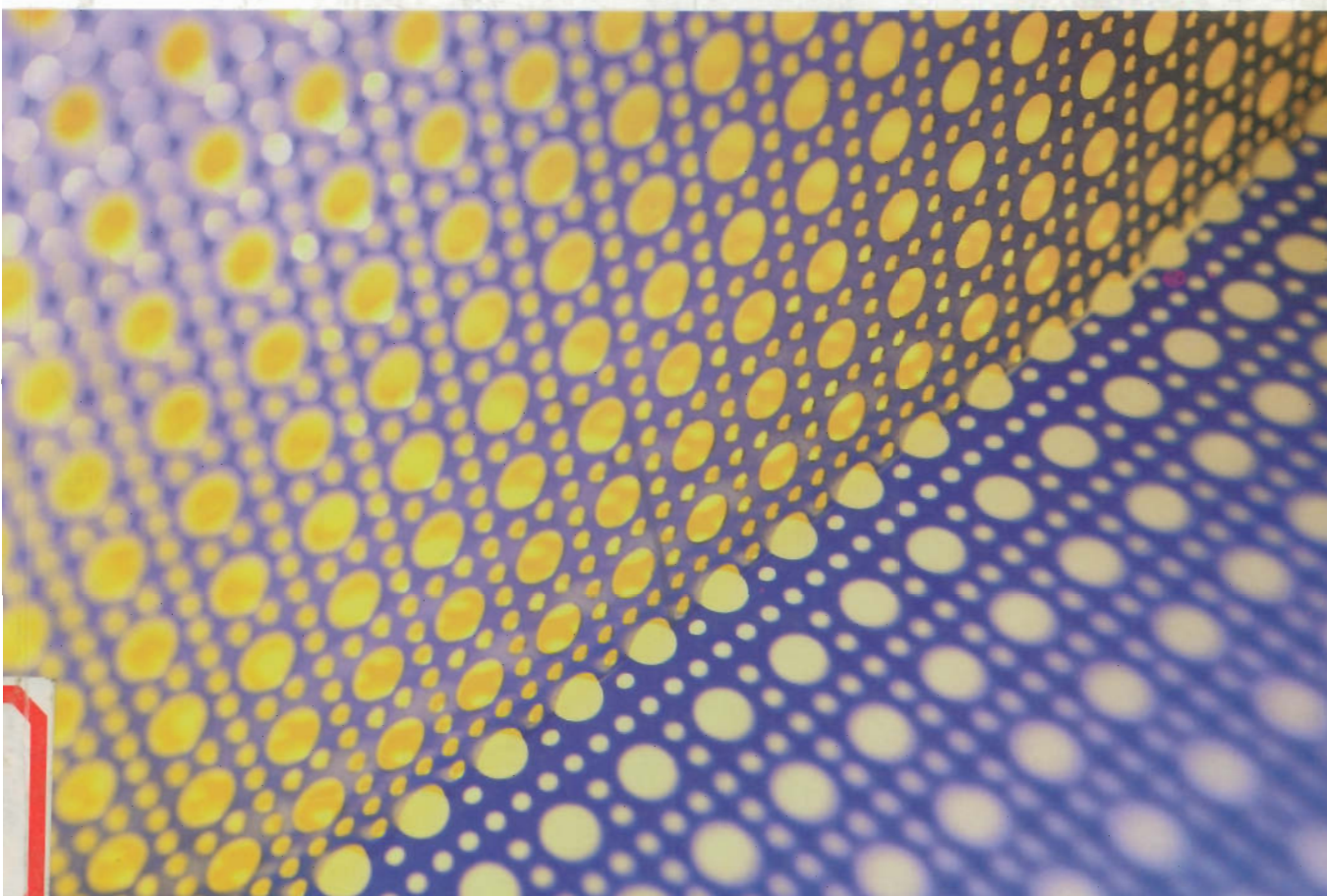


材料

的结构与性能

吴月华 杨 杰 编著

中国科学技术大学出版社



0404815

材料的结构与性能

吴月华 杨 杰 编著



A0404815

中国科学技术大学出版社
2001·合肥

内 容 简 介

本书系统地介绍了金属材料、陶瓷材料、高分子材料等固体材料所共有的结构特征与性能特征。

主要内容包括:单相材料的结构;多相材料的结构;热处理基础;马氏体相变;材料的机械性能;材料的物理性能及材料的化学性能。

本书可作为大学材料学科、材料力学学科以及机械学科的本科生和研究生试用教材,也可以作为相关学科领域的研究者及技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料的结构与性能/吴月华,杨杰编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2001.12
ISBN7-312-01252-3

I. 材… II. ①吴… ②杨… III. ①工程材料-结构 ②工程材料-性能 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 03464 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本:787×1092/16 印张:9.75 字数:256 千

2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

印数:1—3000 册

ISBN7-312-01252-3/TB·5 定价:16.00 元

前 言

随着科学技术的迅猛发展,各学科领域之间的界限已经越来越模糊,学科交叉、学科融合已经成为科学技术前沿的共同特征。材料科学同样如此。传统的金属材料与非金属材料之间的特征界限越来越模糊,纳米材料的出现更使金属材料的特征与非金属材料的特征发生很大的变化。从这一意义上说,了解与把握材料的微观共性,才能更加深刻地把握不同条件下材料的宏观个性。

不论是金属材料还是陶瓷材料、高分子材料等,从微观结构分析,原子结构、晶体结构、固溶结构以及相变的微观组织变化等都存在着共性。这是这本教材的主要特征。对新一代的大学生、研究生应该从一开始就使他们对材料的共性有一个好的把握。

在编著本教材时,参考了很多文献和专著,诸如黄波先生主编的《固体材料及其应用》,余宗森、田中卓先生主编的《金属物理》,刘智恩主编的《材料科学基础》,经黄波先生同意,在磁性能一节的磁特性和磁性材料的种类节选自《固体材料及其应用》,在此向这些著作者表示衷心感谢。

由于水平有限,时间仓促,不足与错误之处在所难免,恳请读者多加指教。

编 著 者

2001 年 10 月

目 次

1 单相材料的结构	(1)
1.1 原子	(1)
1.2 原子的结合	(4)
1.3 结晶	(6)
1.4 晶格缺陷	(10)
1.4.1 0 维缺陷	(10)
1.4.2 1 维缺陷	(11)
1.4.3 2 维缺陷	(17)
1.5 非晶质	(19)
2 多相材料的结构	(21)
2.1 固溶体和混合物	(21)
2.1.1 固溶体的形成与结构	(21)
2.1.2 影响固溶体结构形式和溶解度的因素	(23)
2.2 非均质平衡	(25)
2.3 形核与结晶	(31)
2.4 状态图的应用	(33)
3 热处理基础	(34)
3.1 扩散	(34)
3.1.1 概述	(34)
3.1.2 扩散的微观机构	(38)
3.2 回复与再结晶	(39)
3.2.1 概述	(39)
3.2.2 回复过程中性能的变化	(42)
3.3 非晶质的形成	(43)
3.4 相变与析出	(44)
4 马氏体相变	(47)
4.1 一般马氏体相变	(47)
4.1.1 概述	(47)
4.1.2 马氏体相变的一般特征	(48)
4.1.3 马氏体相变的热力学特征	(51)
4.1.4 马氏体相变机制的几个晶体学经典模型	(52)
4.2 热弹性马氏体相变	(56)
4.2.1 概述	(56)
4.2.2 热弹性马氏体相变的一般特征	(57)

4.2.3	热弹性马氏体相变的热力学特征	(60)
4.2.4	热弹性马氏体相变的晶体学特征	(63)
4.3	应力诱发马氏体相变及相变伪弹性	(68)
4.3.1	概述	(68)
4.3.2	应力诱发马氏体相变	(69)
4.3.3	马氏体之间的应力诱发相变及其多台阶相变伪弹性	(74)
5	材料的机械性能	(81)
5.1	应力与弹性	(81)
5.2	晶体塑性与拉伸试验	(84)
5.2.1	塑性的宏观机制	(84)
5.2.2	塑性的微观机制	(87)
5.3	蠕变	(91)
5.4	破坏与疲劳	(95)
5.4.1	概述	(95)
5.4.2	破坏机制	(97)
5.5	内应力	(102)
5.6	橡胶弹性	(103)
5.7	粘性	(104)
5.8	粘弹性	(105)
5.9	工程试验方法	(107)
6	材料的物理性能	(111)
6.1	电性能	(111)
6.2	热传导率	(117)
6.3	磁性能	(118)
6.3.1	概述	(118)
6.3.2	磁性材料的磁特性	(120)
6.3.3	磁性材料的种类	(130)
6.4	光学性能	(133)
6.4.1	概述	(133)
6.5	热膨胀	(135)
7	材料的化学性能	(138)
7.1	表面反应	(138)
7.2	电化学腐蚀	(138)
7.3	应力腐蚀破裂	(142)
附录		(144)
附录一	物理学基本常数	(144)
附录二	一些元素的资料表	(145)
附录三	相关工程材料的性质	(147)
附录四	各种物质的腐蚀液	(149)

1 单相材料的结构

1.1 原子

所有的物质均由原子组成,原子是由带正电荷的原子核和包围在原子核周围的电子云所组成,原子核的直径约为 10^{-5} nm,电子距原子核为 $0.1\sim 0.5$ nm,原子核占据了原子的绝大部分质量,其质量体积比仅是原子的 10^{-10} 。

元素周期表中各元素的原子序数是按该元素原子核中质子所带有的正电荷数的顺序排列的。

原子量是原子的全部质量,除了质子外,与中子数紧密相关,由于同位素的存在,原子量未必随元素序号的顺序而增加,原子量 N_A 等于 6.02×10^{23} 个原子的质量。(N_A 为阿伏加德罗数,是一个摩尔的原子数。)原子量单位是 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,一个原子的质量为

$$\frac{A}{N_A} = \frac{A}{6.02 \times 10^{23}} = \left(\frac{\text{g/mol}}{\text{mol}} = \text{g} \right) \quad (1.1)$$

原子量还与原子核的结合能相关,结合能越大,质量损失就越大,同时表现出对核裂变的稳定性越高,图 1.1 为原子量与原子核结合能的相关的实测值与理论值,这里,假设了核聚变中质量无损失,从图中可以看到,最稳定的元素是原子量处于中间位置的元素,原子量很大,即元素序号很大的元素,相对于核裂变的稳定性就非常小,就原子反应堆用材料而言,结构材料要使用原子核稳定的材料,核燃料要使用原子核最不稳定的材料。

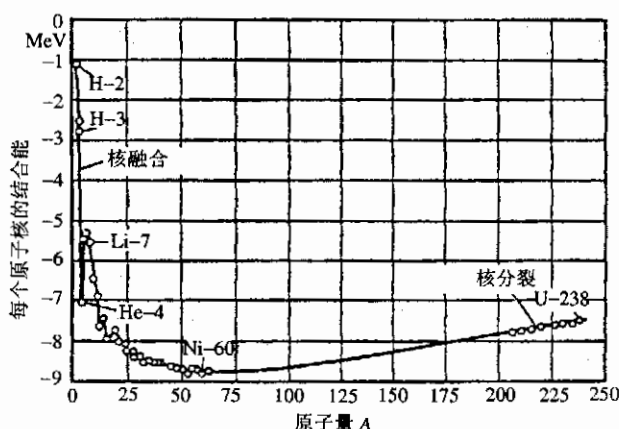


图 1.1 原子量与原子结合能关系

除此而外,材料的性能几乎均取决于原子核周围的电子行为,特别是外层电子的影响非常大,诸如材料的化学反应性能、机械强度、电导率、磁性能、光学性能等均由电子与原子核的结合方式决定。

量子理论指出,原子核外存在有一系列电子运动的轨道,这些电子轨道按离原子核距离的远近分层,用主量子数 $n=1,2,3\cdots 7$ 或字母 $K,L,M\cdots Q$ 来表示,各层中可容纳的电子为

$$Z_e = 2n^2 \quad (1.2)$$

例如第一层为 2 个,第二层为 8 个,第三层为 18 个,主壳层又分为 s,p,d 和 f 支壳层,它们分别具有 1,2,3,7 个轨道,每个轨道可容纳两个电子。

周期表上元素原子的电子结构归纳于表 1.1 中。

表 1.1 元素的电子结构

周期	元 素	Z	K			L			M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s			
			(2)	(2)	(6)	(2)	(6)	(10)	(2)	(6)	(10)	(14)	(2)	(6)	(10)	(14)	(2)	(6)	(10)	(2)			
1	H→He	1→2	1→2																				
2	Li→Be	2→4	2	1→2																			
	B→Ne	5→10	2	2	1→6																		
3	Na→Mg	11→12	2	2	6	1→2																	
	Al→Ar	13→18	2	2	6	2	1→6																
4	K→Ca	19→20	2	2	6	2	6	—	1→2														
	Sc→Ni	21→28	2	2	6	2	6	1→10	0.1,2														
	Cu→Zn	29→30	2	2	6	2	6	10	1→2														
	Ga→Kr	31→36	2	2	6	2	6	10	2	1→6													
5	Rb→Sr	37→38	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1→2										
	Y→Pd	39→46	2	2	6	2	6	10	2	6	1→10	—	0.1,2										
	Ag→Cd	47→48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1→2										
	In→Xe	49→54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1→6									
6	Cs→Ba	55→56	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1→2						
	La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2						
	Ce→Lu	58→71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1→14	2	6	0.1	—	2						
	Hf→Pt	72→78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1→10	—	0.1,2						
	Au→Hg	79→80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1→2						
	Tl→Rn	81→86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1→6					
7	Fr→Ra	87→88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1→2			
	Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2			
	Th→Md	90→101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1→12	2	6	1,2	2			

注: (1) 括号内的数字, 表示该支壳层允许有的电子数。

(2) 箭头(→)指出, 该支壳层按本表第二列所列元素顺序填充。

每个电子态具有一定的能量, 原子的总能是轨道上 Z 个电子能量的总和, 按照量子理论, 原子中的电子态需要四个量子数 n, l, m_l, m 来确定, 根据 Pauli 不相容原理, 每个电子态只能容纳一个电子, 也就是说, Z 个电子不可能都处于最低能态, 它们只有在可能的能态中分布成原子总能最小。

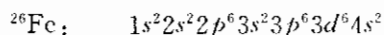
元素周期表总结了元素的原子价和性能随原子序数的增加而表现出周期性变化的规律, 这种周期性变化规律又与原子的电子结构有关。

表 1.2 为元素周期表, 左上角数字为元素的原子序数, 右上角为已经搞清楚的该元素的晶体类别。

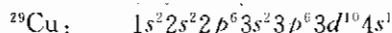
从周期表中可以发现, 原子序号较大的元素中存在着许多内层电子未被填满时却已开始填充外层的现象, 这一类元素被称为过渡族元素。

表 1.2 元素周期表(1971)

例如第四期的 Fe 元素,其电子结构为:



在 3d 能位上本可以填充 10 个电子,但在填充 6 个电子后,却填充到 4s 轨道上,直到 Cu 元素才将 3d 轨道的 10 个电子填满,Cu 元素的电子结构是:



这样,同在第四周期上的 K 元素和 Cu 元素的最外层电子数相同,根据原子的内层电子是否被填满而分类为主族元素和亚族元素。

从第四周期到第七周期均包含很多过渡族元素,由于过渡族元素电子结构的特殊性,表现出许多特殊的性能,例如强磁性、不规则的熔融温度,弹性系数、化学结合能力等。

孤立原子的电子只能处于系列稳定状态中,每一个稳定状态和一定的能量相对应,在稳定状态中的电子不辐射能量,只有当电子从一个能态过渡到另一能态时才吸收或发射能量,也就是说,电子可吸收外界能量,由低能态跃到高能态,如果低能态未被电子占有,处于高能态的电子也会过渡到低能态,同时辐射出能量。

不同能态的能位差为

$$E_1 - E_2 = hc/\lambda = h\nu \quad (1.3)$$

式中 E_1 为高能态能位, E_2 为低能态能位, h 为普朗克常数, c 为光速, ν 为发射频率, $h\nu$ 为被释放电子的光量子。因此电子的能量不能连续变化,也不能连续发射,只能发射出一个个光量子。

1.2 原子的结合

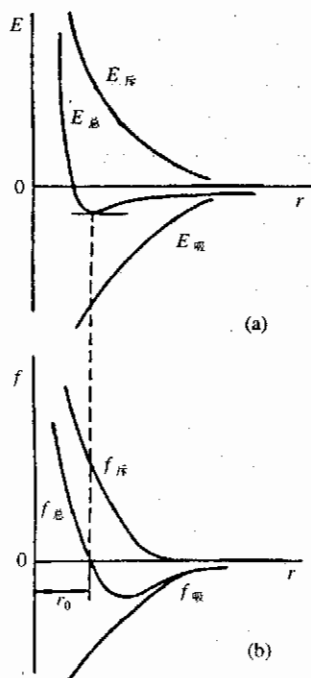


图 1.2 原子间的相互作用
(a) 相互作用能; (b) 相互作用力

固体材料是由同种或异种原子结合而成,结合时各原子外壳中的电子会相互作用而产生原子之间的作用力,电子之间的相互作用存在有若干种不同的方式,这种方式决定了原子之间结合的强度,也决定了结合而成的材料的一些宏观性能,如机械性能、电性能、化学性能等。

电子间的相互作用可以分成两类,即吸引作用和排斥作用。吸引作用源于异性电荷之间的库仑引力,这个力是长程的,也就是异性电荷的距离比原子间距大得多的情况下会产生吸引作用,如果异性电荷相距为 r ,则静电能 $E_{\text{吸}}$ 为

$$E_{\text{吸}} = -\frac{e^2}{r} \quad (1.4)$$

金属的总能 E 是势能和动能的和, $E_{\text{吸}}$ 是势能项中的主要部分。以 $r \rightarrow \infty$ 时势能为零处作为能量的零点,两个原子逐渐移近,引力越来越强,原子是在引力作用下移近的,系统对外界做功,所以势能降为负值。以 r 为变量的势能函数曲线如图 1.2 (a) 所示,作用力定义为能量随距离的改变的负值,则吸力 $f_{\text{吸}}$ 为

$$f_{\text{吸}} = -\frac{dE_{\text{吸}}}{dr} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (1.5)$$

斥力来源于同性电荷之间的库仑斥力和 Pauli 排斥作用,前者是势能项,后者是动能项,斥力是短程的,只有两原子的距离在接近原子间距时,才能显示其重要性,如果原子间距进一步减小,斥力的增长速度将大于吸力。总能 E 为

$$E = E_{\text{吸}} + E_{\text{斥}} \quad (1.6)$$

当

$$\frac{dE}{dr} = \frac{dE_{\text{吸}}}{dr} + \frac{dE_{\text{斥}}}{dr} = 0 \quad (1.7)$$

时,原子间距 $r=r_0$ 为原子平衡间距。这时总能函数曲线处于一极小值,系统能量最低,见图 1.2(a)

当 $r < r_0$ 时,斥力大于吸力,总的作用力为斥力, $f(r) > 0$;

当 $r > r_0$ 时,吸力大于斥力,总的作用力为吸力, $f(r) < 0$;

当 $r = r_0$ 时,斥力与吸力平衡, $f(r_0) = 0$ 如图 1.2(b) 所示。

表 1.3 列出了在原子间距为 r_0 时的结合能及结合方式。

表 1.3 原子间距和结合能

结合	原子间距 r_0 nm	结合能 I_{B} kJ · mol ⁻¹	结合方式
Li—Li	0.404	111	金属结合
Na—Na	0.371	75	
K—K	0.463	55	
Rb—Rb	0.488	52	
Cs—Cs	0.525	45	
C—C	0.154	347	共价结合
Si—Si	0.235	176	
Ge—Ge	0.245	158	
C=C	0.135	610	
C≡C	0.121	832	
C—H	0.108	413	主要是共价结合
C—F	0.136	485	
C—O	0.143	351	
C—Cl	0.194	339	
C—Si	0.193	301	
Na—F	0.185	447	主要是离子结合
Na—Cl	0.236	410	
Na—Br	0.250	307	
O—H ... O	氢结合	<24	分子结合

原子的结合方式主要有以下几种:

1. 离子结合(离子键)

这种结合是异种元素的结合方式,特别是最外层电子几乎未被填上的 A 族元素和几乎全部填上的元素之间就会形成离子结合。例如 Na 和 Cl 反应,Na 的 3s 轨道电子跑到 Cl 的 3p 轨道上,使两元素的最外层轨道都成为填满状态。由于 Na 失去一个电子形成 Na⁺具有氖的电子结构,Cl 得到了一个电子形成 Cl⁻,具有氩的电子结构,Na⁺和 Cl⁻ 因带有异性电荷而互相吸

引,这种结合方式即称为离子结合,键合类型称为离子键。

一般情况下,离子结合体具有高的熔点、强度和硬度、热膨胀系数较低,这些性质表明其原子间结合力很强,由于所有的电子都束缚在各个原子的电子轨道上,不能对导电性有所贡献,因而离子结合体是绝缘体。但是,在熔化状态,则可以借离子迁移来导电。

2. 共价结合(共价键)

稳定的满的 $ns+np$ 支壳层也可以通过两个原子共享它们之间的电子来实现,氢是最简单的例子,两个氢原子共享它们之间的两个电子,形成氢分子,氯原子也可以共享它们之间的两个电子而形成氯分子,两原子间的这种结合称共价结合。键合类型称为共价键 双原子分子,如 O_2 、 H_2 、 N_2 、 F_2 、 Cl_2 等都是共价结合。

共价结合体中,如果原子形成了有规则的空间格子,它就被称为晶体,最硬的物质金刚石就是共价结合晶体。

完全由共价键结合的晶体具有高的熔点、高的硬度和强度,共价结合的结合力很强,全部外层电子被束缚于共价键,所以它也是绝缘体,而且在液态下也不能导电。

3. 分子结合(范德瓦耳斯结合)

离子结合和共价结合的结合力都很强,在稳定的分子之间、或 VIIB 族元素的两个分子之间也可以实现一种弱结合,结合成分子晶体,这种结合称为分子结合,键合类型称为范德瓦耳斯键,其原子间或分子间的结合力称为范德瓦耳斯力,这个力是分子或原子之间的瞬间偶极矩引起的。

大部分有机化合物的晶体及 CO_2 、 H_2 、 O_2 等在低温下形成的晶体都是分子晶体,分子晶体的电子也被束缚在 $ns+np$ 支壳层,所以也是绝缘体,分子晶体的晶体结构主要取决于几何因素,所以趋向于密堆。范德瓦耳斯力很弱,所以分子晶体的熔点很低,硬度也很低。

4. 金属结合(金属键)

金属的结合均为金属键结合。金属结合后均形成晶体。金属结合的特点是金属原子的价电子脱离原来的原子,为整个晶体所共有。

元素周期表中 I II III 族元素的原子在满壳层外有一个或几个价电子,当大量的原子相互接近并聚集为固体时,其中大部分或全部原子会丢失价电子,并为全体所共有,这些公有化的电子叫做自由电子,它们在正离子之间自由运动,形成所谓电子云,正离子和电子云之间的库仑作用力使全部离子结合起来,同时又为 pauli 斥力所平衡,这种结合即为金属结合,键合类型称为金属键。

由于金属晶体中的价电子弥漫在整个体积内,可以自由运动,于是就使金属具有区别于其它晶体的特性,如导电性、导热性、可塑性等。

1.3 结 晶

物质在自然界中只有四种状态存在:等离子体、气体、液体和固体,按此顺序,物质的原子排列有序度增加,有序度越高,在低温下越容易生成。高温下,由于热能的关系,容易形成无序态。

等离子体状态是在大于 $5000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下才能存在,等离子体状态下原子中的中子或者全部或者一部分已完全不受原子核的约束进行运动。等离子体在材料技术领域已经有等离子体表面强化工艺及电焊弧工艺等应用,气体状态下,电子依然受到原子核的制约,原子及分子

可以自由运动,是完全处于独立运动状态的理想气体。

液体,非晶质玻璃及晶体的共同特点是密度较高,原子与分子的相互影响较强,不同的是液体的原子与分子的排列从整体看是无序的,而晶体却是排列规则性很强,同原子构成的三维晶格周期性地一直排列到晶体表面。

晶体学中常常用单个或多个由原子组成晶胞来描述晶体,晶体的结构随其结合方式,原子半径而变化,分子晶体还随分子的形状而变化。在掌握晶体结构中,要建立配位数的概念,所谓配位数,是指某一个原子的周围邻接的原子数,在共价晶体中,配位数 K 可以下式表示

$$K = 8 - W \tag{1.8}$$

式中的 W 是外层电子数,也即原子价,此式说明最稳定的最外层需要有 8 个电子。最好的例子是 IVB 族碳原子的 $W=4$,如果碳原子为四面体配置,则 $K=4$ 。由两种不同种类原子组成的化合物,则配位数 K 的表达式为:

$$K = 8 - \frac{W_A + W_B}{2} \tag{1.9}$$

例如 A 为 In 元素, B 为 Sb 元素, A 和 B 的化合物的 InSb 的二者原子比为 1:1,则 $W_{in}=3$, $W_{sb}=5$,配位数 $K=4$ 。又如 ZnS 也是 1:1 原子比组合而成, $W_{zn}=2$, $W_s=6$,同样配位数 $K=4$,因此,上述两化合物的晶体结构与金刚石都很相似,在电子器件中都是很重要的材料。

离子晶体的配位情况比较复杂,离子晶体的配位数不是单一的,存在有多种可能性,它与两种离子的半径比有着密切关系,表 1.4 是根据经验得到的离子晶体的配位数与离子半径比的关系。它是在一定的方向上结合才得到的结果,在这种情况下晶体几乎不受填充密度的影响。

表 1.4 离子半径比(V)与配位数(K)的关系

K	V	物质	离子半径 nm
4	<0.225	SiO ₂	Si ⁴⁺ ; 0.041; O ²⁻ ; 0.140
6	<0.414	MgO	Mg ²⁺ ; 0.065
8	<0.732	CsCl	Cs ⁺ ; 0.169; Cl ⁻ ; 0.181

金属的晶体结构中填充密度是变化的,几乎所有的金属都是最密填充方式的晶体,即 $K=12$ 。这就意味着原子都像球一样在平面上排列堆积起来的状态,这种堆积方法简单地可以用下面两种可能性表示:

- ABCABCABC...: 面心立方晶格(fcc)
- ABABABABABA...: 密排六方晶格(hcp)

实际上以 fcc 方式堆积的金属晶体为多。

此外,有相当种类金属以 $K=8$ 的配位数组组合而成,体心立方晶格(bcc)的配位数就是 8。IA 族金属、IV 族和 VIII 族的过渡元素金属就是这一堆积方式。现在普遍推测其原因是:过渡金属中 d 准位没有填满电子,它有一点接近于共价晶体结合,IA 族的碱金属在高温下 $K=8$,在低温下又变成 $K=12$ 结构。

单胞是表示一定数量的原子配置情况,如果将单胞在三维晶格中反复堆积就成为晶体,这时,可以用一种坐标系,根据多晶轴间的角度和各晶轴的单位长度给各种晶体冠以一定的特征,所有的晶体类型均可归纳在 7 种坐标系之中,如表 1.5 所示。

表 1.5 7 种晶格形式

轴 角	轴 比	名 称
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b=c$	立方
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b\neq c$	正方
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a\neq b\neq c$	斜方
$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	$a=b=c$	菱面
$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$a_1=a_2\neq c$	六方
$\alpha\neq\beta\neq\gamma=90^\circ$	$a\neq b\neq c$	单斜
$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	$a\neq b\neq c$	三斜

原子的位置可以用位置矢量来表示,即

$$\mathbf{r}_{mn} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

式中 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 是多轴的单位矢量,相当于晶格常数, u, v, w 是单胞中原子的位置矢量的各坐标值, u, v, w 均为小于 1 的数。

立方晶系中 $a=b=c$, 并且, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 很多金属是这种结构, 如金、铜、铝等。

进一步用位置矢量来表示晶体中的原子序列的方向, 为此先将 u, v, w 最小整数化, 并用方括号表示, 例如一个单胞的对角线方向可表示为 $[1\ 1\ 1]$, 两个单胞的对角线方向即为 $[1\ 1\ 2]$ 。用这个方式可以表示出原子的线密度。 $[1\ 1\ 1]$ 或 $[1\ 1\ 2]$ 称为晶向指数, 例如 fcc 晶格的面对角线 $[1\ 1\ 0]$ 的 $a_{110} = a\sqrt{2}/2$, $[1\ 0\ 0]$ 的 $a_{100} = a$, $[1\ 1\ 1]$ 的 $a_{111} = a\sqrt{3}$ 。因此可看出, $[1\ 1\ 0]$ 方向的原子间距最短, 也就是原子线密度最高。

立方晶系的面对角线有不同方向的 6 根, 加上反方向的 6 根共 12 根, 它们的原子间距全部相同, 用尖括号统一表示, 如 $\langle 110 \rangle$, 称为晶向族指数。

图 1.3 为立方晶格的几个晶向指数。

晶面是采用晶面与晶轴相截值的倒数来表示的。倒晶格的单位矢量如取为 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$, 则有 $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$ 。由此可知, 倒晶格的 $\mathbf{a}^*$ 轴与实际晶格的 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{c}$ 垂直。这样就可以用下式来表示某一平面群。

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (1.10)$$

将所取倒数最小整数化来表示晶面, 称为晶面指数, 也称密勒 (Miller) 指数。表示特定某一晶面用圆括号, 如 (hkl) 。表示等价的所有晶面时用大括号 $\{hkl\}$ 。

图 1.4 表达了若干个晶面指数。

原子列有原子密度最大的晶轴, 原子面也有单位面积原子数最多的面。在面心立方晶格中, 原子密度最大的面是 $\{111\}$ 面, 其次是 $\{100\}$ 面, 晶面与晶面之间的间隔为 d_{hkl} , 立方晶系可用下式表示,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.11)$$

式中 a 为晶格常数, 立方晶系以后的晶体结构, 从几何学角度归纳比较复杂。

历来将晶体大致分为两种, 一种是由一种原子或二种以上原子组成的晶体, 原子间有很强的结合力, 如原子晶体。另一种是原子之间结合力形成分子, 分子间结合力很弱, 即所谓的分子

Figure 10 shows a 3D coordinate system with axes X, Y, and Z. A rhombic prism is centered at the origin. The prism is shaded with diagonal lines. The top face is labeled (623) and the bottom face is labeled (623-bar). The prism is oriented such that its edges are parallel to the X and Y axes. The Z-axis is vertical, and the X and Y axes are horizontal. The origin is at the center of the prism. The axes are labeled X, Y, and Z. The top face is labeled (623) and the bottom face is labeled (623-bar). The prism is shaded with diagonal lines. The top face is labeled (623) and the bottom face is labeled (623-bar). The prism is oriented such that its edges are parallel to the X and Y axes. The Z-axis is vertical, and the X and Y axes are horizontal. The origin is at the center of the prism. The axes are labeled X, Y, and Z. The top face is labeled (623) and the bottom face is labeled (623-bar). The prism is shaded with diagonal lines. The top face is labeled (623) and the bottom face is labeled (623-bar).

$$g_I = 6a^x + 2b^x + 3c^x$$

$$g_{II} = 6a^x - 2b^x + 3c^x$$

结合力很弱,在与C轴相垂直的方向上很容易使其变形及破裂。由于这个特点,人们把石墨及与其相似晶体结构的硫化钼等常用作润滑剂。具有这样类型堆垛结构的还有云母、高陵石、滑石粉等,这些晶体都是 $[\text{SO}_2]^{-4}$ 四面体结构。另外,还有一类晶体是只在某一方向上有很强结合力的纤维结构,称为纤维状晶体。火山岩石中的角闪石即为一例。其为 $[\text{SO}_2]^{-4}$ 的四面体,互相连锁在一起,结合力很强,一旦破裂,成为毛絮形状,即生成石棉,这种材料常用于纤维强化或用于不燃织品。

归纳一下关于材料的结合理论。

(b)金属 原子核通过电子云相连接,金属绝大部分是单元素晶体,如 Cu、Fe 等(含有一定量固溶原子)。除此,有不遵循价电子法则的金属间化合物,如 Ni_3Al 、 CuZn 、 NiTi 等,也有金属与非金属组成的化合物,如 Fe_3C 、 TiC 、 Fe_4N 、 FeSi 等。

上述三种材料不论哪一种均可以以晶体、非晶态,或两者混合的方式存在。

1.4 晶格缺陷

单胞在三维方向上整整齐齐地排列起来形成的晶体称为理想晶体,但是这种理想晶体在自然界是不存在的,不论什么晶体,都含有相当数量的各种缺陷,晶体中的各种缺陷可以归纳如下:

- (1) 0 维缺陷,亦称点缺陷:空位、晶格间隙原子、着色中心、异种原子;
- (2) 1 维缺陷,亦称线缺陷:位错;
- (3) 2 维缺陷,亦称面缺陷:晶界、双晶界、层错、逆相位晶界。

这些缺陷各由不同的原因而形成,其中有些缺陷是晶体结构中的一个组成部分,例如钢被氧化时,形成铁的氧化物,它不是形成 FeO 而是形成 $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$,它不是氧原子进入空缺的 Fe 原子的位置,而是晶体在电荷平均化后形成的空位,称为阳离子空位,这在晶体结构上对稳定化有重要作用,所以这种结构缺陷称为结构空位。这种结构缺陷对金属的塑性和强度,半导体的导电率,永久磁铁、超导体的磁滞、晶体陶瓷材料的高温强度和低温导热率等都有很大影响。

1.4.1 0 维缺陷(点缺陷)

点缺陷即为晶格结点上原子的空缺,为了生成一个空位,就得把一个原子从结点上搬走,搬走一个结点原子所需要的能量称为空位能,金属的空位能的大小几乎和气化热成正比。离子晶体的空位能随离子不同有所差异。将晶体加热,空位处于热力学平衡状态,空位浓度

可以表示为

$$X_L = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{h_L}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h_L N_A}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{H_L}{RT}\right) \quad (1.12)$$

式中 n 为空位个数, N 为晶格结点数, k 为波尔茨曼常数, R 为气体常数, T 为绝对温度值, h_L 对金属而言为 $0.8 \sim 2\text{eV}$ ($\sim 210\text{kJmol}^{-1}$), 因此,金属到熔点温度之下, $X_L \leq 10^{-4} = 10^{-2}\text{at}\%$ 。一般而言,空位浓度低,对热处理影响很大。

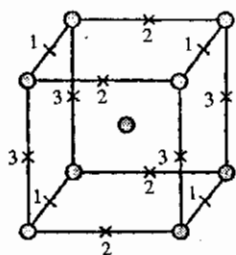


图 1.5 体心立方晶格中
侵入原子的位置
1、2、3 为 Fe 中的 C

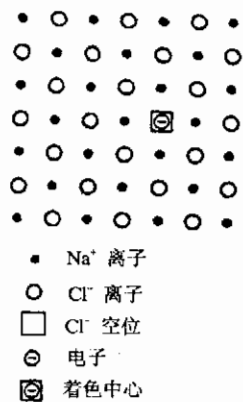
在原子反应炉中的空位常常因为原子受中子影响产生弹跳而形成,这时,在空位的附近将产生间隙原子,这种情况称为照射损伤,在面心立方晶格中,适宜容纳间隙原子的位置是立方体的重心处以及与此等价的位置。空位与间隙原子成对形成的缺陷叫弗兰克尔缺陷,除此,因溶体中也会形成间隙原子,这种情况下,为了使溶质原子处于母相晶格的间隙处,必须是溶质原子小于溶剂原子。一个典型的例子是 α 铁的体心立方晶格中的碳原子,碳原子可能溶入的位置如图 1.5 所示,铁的晶格中由于固溶有碳原子,所以会产生局部形变,这就是钢之所以很硬的原因。

离子结合的晶体中点缺陷必定与电荷相关,点缺陷实际就是因为失去了阳离子或阴离子而形成,所以分别被称为阳离子空位和阴离子空位,点缺陷形成后就会出现电荷不足或电荷过剩。如果用不同原子价的离子互相替代,例如用 Al^{3+} 替代 Si^{4+} ,也会出现电荷的失衡。总之离子晶体一旦形成点缺陷,在晶格中就会出现局部电荷的偏多或偏少。

除了空位与间隙原子外还有一种点缺陷。由于阴离子空位处电子不足,其邻近周围就形成

局部的电荷平均分布,这就是所谓的着色中心,如图 1.6 所示,由实验已经知道,用 X 射线照射 NaCl 晶体,晶体带黄色,而 KCl 晶体带绿色,这种颜色的变化就是由于晶体内形成点缺陷而造成的结果。图 1.6(a)中,在 NaCl、 Cl^{-1} 处一旦形成离子空位,该位置上的一个电子空缺就会由周围补给。因这类点缺陷构成的晶体就会变成彩色,被称为着色中心。

如果对碱金属盐进行长时间的照射,也会生成着色中心,同样如果将电磁波或可见光射入 AgCl 或 AgBr 等卤化银,也会生成点缺陷。当 Ag^{+} 成为间隙原子时,它因极具活性,在显影过程中,在 Ag^{+} 处开始发生还原反应,在感光乳剂中的微晶体就变成了银,一旦变为金属,它是不透明的,所以变成黑色。这就是因为晶体中存在有缺陷而引起的变化。照片的显影是以点缺陷存在为前提的,卤化银晶体只要遇上能量较低的电磁波,就会如同遇上可见光一样生成点缺陷,而其它离子晶体却大不一样。平时所用感光红或感红外光的高感度胶片中,因添加有 AgS, AgS 也是离子晶体,因此在很低的能量作用下就会产生点缺陷。



1.4.2 1 维缺陷(线缺陷)

位错是晶体中的原子由排列错乱而形成的线状结构缺陷。位错线常常延续到晶体的表面,或者在晶体与其它缺陷相遇时中断,有时也会形成环状线。金属材料在塑性变形过程中会产生大量位错,在陶瓷材料与塑料材料中也能发现位错,但不像金属那么重要,位错的结构形式从几何学角度看,可以看成是插入晶面或抽去晶面而形成。当然,在原子错排很严重的区域,位错线的形式比较复杂,会形成由若干直线或曲线相连的发团形。

图 1.6 因点缺陷形成的着色中心

1. 位错的概念

当一块单晶体发生范性形变时,在它的表面出现一些线状痕迹,经放大观察,发现它们是晶体相邻部分彼此相对滑动在表面上造成的小台阶,这些痕迹被称为滑移线。进一步分析和测量表明,晶体滑移总是沿着某一滑移系统(即一个滑移面和其上的一个滑移方向)的切应力达到一定的临界值时,滑移才开始进行,这个必要的应力被称为临界分切应力。对于退火状态的纯金属单晶体如铜、铝、锌等,临界分切应力经常在 $10\sim 100\text{g/mm}$ 。

从原子角度来理解滑移过程,最简单的设想是以理想完整晶体模型为出发点,假定滑移时

滑移面两侧的晶体像刚体一样,所有原子同步平移,即表现为所谓的刚体滑移。曾经按照刚体滑移模型计算了为使晶体开始滑移所必要的应力,如图 1.7 所示。图中 τ 是加于晶体的与变形相平衡的切应力,其大小随滑移面两侧晶体相对位移量变化,最终决定于滑移面两侧原子间的相互作用。由于晶格的周期性,它应该是切位移的周期函数。考虑到当 $x=0$ 即变形尚未开始时, $\tau=0$; 当 $x=b$, 即两晶面相对移动一个原子间距,原子的排列又恢复变形前的起始状态时, $\tau=0$; 而且,当 $x=b/2$ 时, τ 也等于 0, 这是因为此时原子处于对称位置。

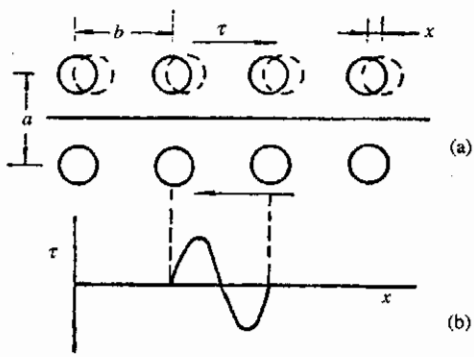


图 1.7 计算理论切变强度所依据的模型

每个原子所受的来自其它原子的使它向左和向右的作用力互相抵消。所以,作为近似处理,可以假定切应力是切位移的正弦函数,如图 1.7(b)所示。

$$\tau = \tau_m \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (1.13)$$

式中 τ_m 是正弦曲线的振幅, b 是周期。在位移值很小的情况下,上式简化为

$$\tau = \tau_m \frac{2\pi x}{b} \quad (1.14)$$

与此同时,晶体在变形很小的时候应该满足虎克定律,即

$$\tau = \mu \gamma = \mu \frac{x}{a} \quad (1.15)$$

其中 μ 为切变模量, γ 为切应变。从式(1.14)和(1.15),可得到最大切应力

$$\tau_m = \frac{\mu}{2\pi} \frac{b}{a} \quad (1.16)$$

若 $a=b$,则

$$\tau_m = \frac{\mu}{2\pi} \quad (1.17)$$

最大切应力 τ_m 即所谓的理论切变强度,亦即理论临界分切应力,因为当外加应力达到之后,理想完整晶体就开始发生滑移变形。

与晶体的实际强度相比, $\mu/2\pi$ 显得太大了。差值的一个来源是由于对原子间相互作用力所作的正弦曲线近似。然而,即使采取更切实际的原子间作用力规律来代替上面所用的正弦关系,也仅仅把 τ_m 减小到 $\mu/30$ 左右,它仍比临界分切应力的实验值高出 3~4 个数量级。也就是说,实际晶体在比(1.17)式给出的理论值小一千到一万倍的应力作用下就开始滑移变形。

理论切变强度与实际切变强度之间的巨大差异最终要求从根本上否定刚性相对滑移的假设,换句话说,必须承认滑移首先从晶体中的局部薄弱地区开始,然后再逐渐扩大到整个晶面,这种被称为逐步滑移的要领提示了已滑移区的和未滑移区边界的一种特殊原子排列形式,它具有能在微小应力作用下运动并导致范性形变的性质。1934 年第一次有人提出,在未变形的晶体中本来就包含有这种形式的晶格缺陷,并称之为位错。

2. 位错的形态

前面已经提到,位错是晶体中原子排列发生紊乱而形成的线状结构的一种缺陷,实质上是原子的一种特殊组态。本节主要是介绍两种最基本的,也是最重要的位错形态:刃型位错和螺型位错,同时也介绍一下两种类型位错同时存在的混合型位错。

(1) 刃型位错

理想晶体应该是由原子面或离子面一层一层紧密堆积而成,如果在堆积过程中其中一个原子面发生中断,这样在其中断处就出现了原子组态的缺陷,即位错缺陷。

如前所述,位错是晶体中已滑移区和未滑移区边界的一种原子特殊排列形式,下面来了解一下位错的结构及其原子组态。

图 1.8 表示一块单晶体,其中 $ABCD$ 为滑移面, $ABEF$ 为已滑移区, $ABEF$ 上边的晶体相对下边向左移动一个原子间距, $EFCD$ 为未滑移区, EF 是已滑移区和未滑移区的边界,在现有情况下它与滑移方向垂直。

为了弄清 EF 线周围的原子排列状态,想象地把晶体放大到能看见其中的原子,如图 1.9 所示。图中右下侧表示滑移面上已经发生滑移的部分,上下相对移动一个原子间距,而左半晶体尚未滑移,结果在晶体内部出现了一个多余的半原子面,多余半原子面与滑移面的交线即滑移区边界 EF 。显然沿着 EF 线原子失掉了正常的相邻关系,因而是一种晶格缺陷。由于它位于多余半原子面边缘,好像刀刃,所以称为刃型位错。在图 1.10 中画出了包含位错并与滑移面垂直的一组原子面,通过它可以进一步看清与刃型位错相联系的多余半原子面。习惯上把多余半原子在滑移面上边的刃型位错称为正刃型位错,反之称为负刃型位错。

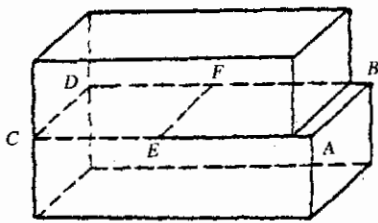


图 1.8 含有刃型位错的晶体

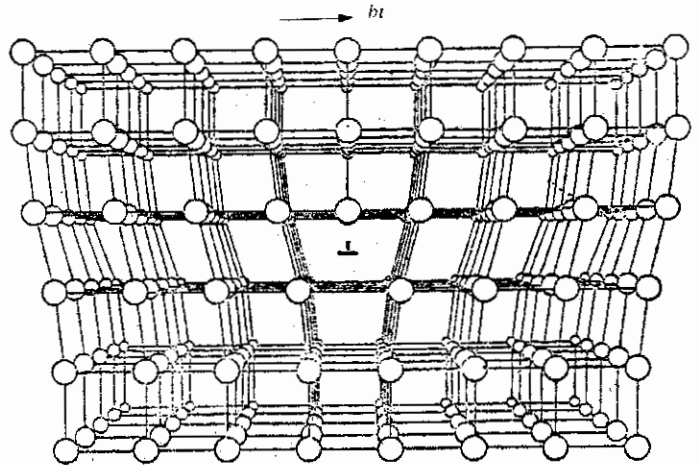


图 1.9 刃型位错的原子组态

刃型位错在晶体中可引起畸变。在多余半原子面这一边,原子间距缩小,受到压缩变形;在另一边原子间距增大,受到膨胀变形。位错两侧的晶面稍有倾斜,形成剪切变形。畸变在位错中心处最大,随着距离的增大逐渐减小。一般把原子错排严重到失掉正常相邻关系的区域称为位错核心,从微观看,这是一个细长的管形区域。而其它地方,除了弹性畸变外,原子排列接近于完整晶体,仍然可视为晶体的好区。

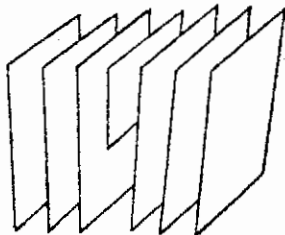


图 1.10 与刃型位错相联系的多余半原子面

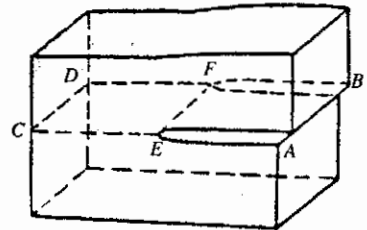


图 1.11 含有螺型位错的晶体

(2) 螺型位错

和分析刃型位错一样,从简单立方晶体入手。如图 1.11,晶体在滑移面的一部分 $ABEF$ 上相对滑移了一个原子间距,在另一部分 $CDEF$ 上没有滑移。与刃型位错所不同的是,局部滑移区边界 EF 与滑移的方向是平行的。

为了分析 EF 线附近的原子排列,取出滑移面上下相邻的两个晶面,并且投影到与它们平

行的平面上,如图 1.12 所示。图中小圆圈代表上层晶面的原子,小黑点代表下层晶面的原子。

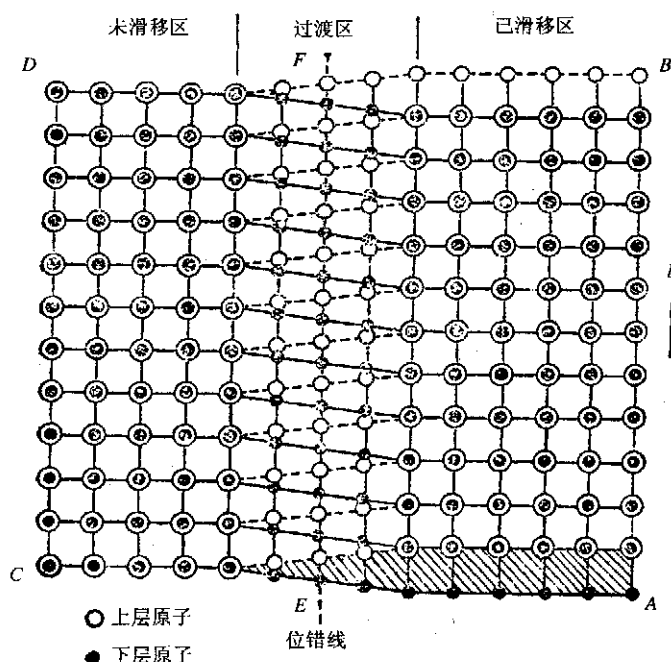


图 1.12 螺型位错的原子组态

添加原子,台阶将绕 E 点转动,每转一周,晶体表面增加一层原子,但台阶本身永远不会被填平。从气相或溶液生长晶体,如果按照完整晶体的方式,即每长满一层晶面之后,要等到在它上面形成二维核心后方能继续生长新的一层晶面(图 1.14),根据理论上的分析,为了得到可观察的生长速度所需要的过饱和度应该达到 50%。实际上,在仅有 1% 过饱和度的情况下晶体就

不难看出 EF 线周围的原子也失掉了正常的相邻关系,它们围绕着 EF 线连成了一个螺旋线,而被 EF 线所贯穿的一组原来是平行的晶面则变成了一个以 EF 为轴的螺旋面(见图 1.13)。鉴于原子排列的这种特点,此种晶格缺陷被称为螺型位错。根据旋进方向,螺型位错分为左旋的与右旋的,图 1.11 中的螺型位错是右旋的。螺型位错只引起剪切畸变,而不引起体积的膨胀和收缩。同样,随着距离的增大,畸变逐渐减小。

从图 1.11 可以看到,在晶体表面上,与螺型位错露头点 E 连接着一个台阶 EA ,这是螺型位错固有的特点。如果沿着 EA 向晶体表面

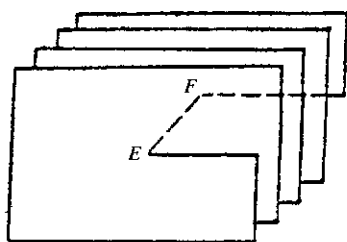


图 1.13 被螺型位错所贯穿的一组晶面

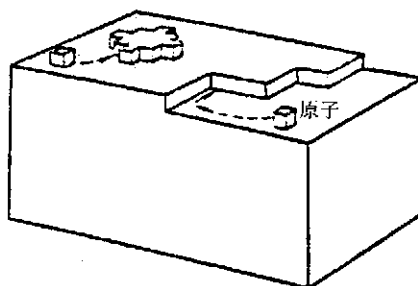


图 1.14 完整晶体的生长

能以显著的速度长大。这个现象可以用螺型位错来解释。由于在螺型位错露头处有一个表面台阶,它能够起晶体生长前沿的作用,而且随着晶体长大,这个台阶永不消失,这就免除了每生长一层晶面之后重新产生二维饱和度。在均匀介质中,台阶上各点接受原子的机会相同,前进的线速度相同,然后角速度却是近位错端大于远位错端,于是台阶最后变成如图 1.15 的蜷线形状,并称为生长蜷线。在很多天然和人工生长的晶体表面都发现了生长蜷线,蜷线台阶的高度恰好等于晶面间距或其整数倍,说明它们的确是螺型位错露头引起的。

(3) 混合型位错

刃型位错和螺型位错都是直线的,位错线与滑移方向形成特殊的垂直与平行关系,实际上

的位错线常常是曲线状的。如图 1.16 所示,晶体中的滑移面 $ABCD$ 上的 AEF 部分发生了局

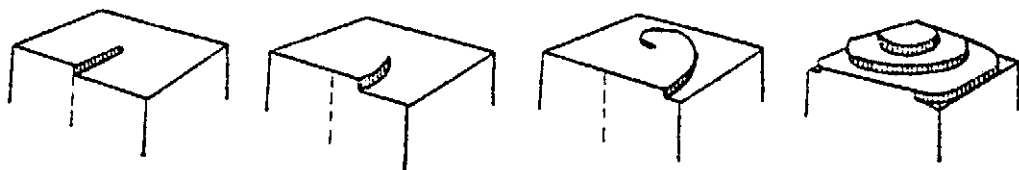


图 1.15 螺型位错露头处生长蜷线的形成

部滑移,滑移区的边界 EF 是一条曲线。采取与螺型位错相同的方法分析 EF 线附近的原子排列,即取出与滑移面相邻的两个原子面,并把它们投影到平行的平面上,如图 1.17 所示。从图 1.17 可以看出,在 E 处,由于曲线与滑移方向平行,原子排列与图 1.11 相同,是纯螺型位错;在 F 处,由于曲线与滑移方向垂直,原子排列与图 1.9 相同,是纯刃型位错,不过现在是垂直于滑移面而不是沿着位错线观看。图中 F 端附近有三列小圆圈与两列小黑点相配合,中间一列小圆圈即相当于多余半原子面边缘。在 EF 上的其它各点,曲线与滑移方向既不平行也不垂直,原子排列介于螺型位错与刃型位错之间,所以称为混合型位错。

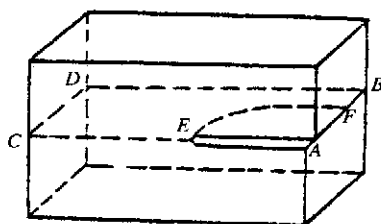


图 1.16 含有混合型位错的晶体

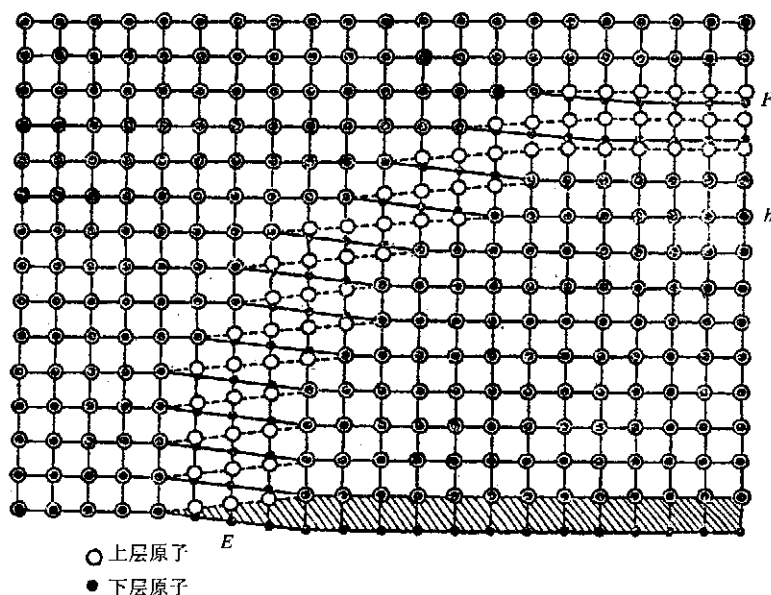


图 1.17 混合位错的原子组态

3. 位错的结构特征

位错的结构特征是由位错的方向与大小来表示,位错的方向与大小用柏格斯(Burgers)矢量 b 来表征,柏氏矢量 b 的确定方法是先围绕位错作一闭合回路,每一步均连接相邻同类原子,然后在完整无位错晶体中作一对应的参考回路,并以相同方向作相同步数的回路,两者就形成了行程差,如图 1.18 所示,柏氏矢量 b 可用位错矢量来表述。在立方晶格中 $b = a/n$

$[uvw]$ 。 b 和位置矢量相等时为完全位错。否则即为部分位错,在面心立方晶格中,完全位错可以用下式表达:

$$b_1 = \frac{1}{2}[110], b_2 = a[100], b_3 = a[111], \dots$$

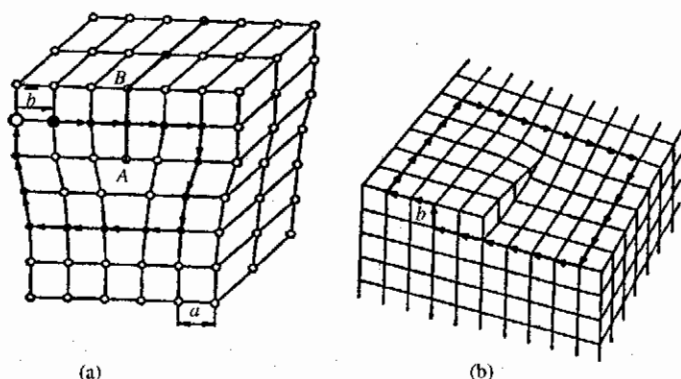


图 1.18 以回路方法确定刃型位错的柏格斯矢量

位错能 u_v 是和柏氏矢量的 2 次方成正比的,所以柏氏矢量小的位错最容易存在。

上面提到,柏氏矢量是由晶格常数加上晶向指数来表示的,但是晶体结构是否规则晶格会对最小的柏氏矢量产生差错。比如 MgO 是单纯的六方晶格,如果把柏氏矢量取为 $b = a[100]$,就会发现按这一矢量得到的晶格结点上的原子不是同类原子,要得到同类原子最近处也得是 2 倍的距离处。因此,这种情况下,应该是 $b = 2a[100]$ 才是正确的。

表示位错特征的一个更重要的量是位错线方向(线矢量 s)和柏氏矢量 b 的夹角。

在刃型位错中,位错线与柏氏矢量垂直,在螺型位错中位错线与柏氏矢量平行。当位错线是环状时,如图 1.19 所示,柏氏矢量在位错环面内,表示了 $b \perp s$ 和 $b \parallel s$ 两种特殊情况,图中画 $\odot$ 记号的表示位错与纸面垂直,相当于刃型位错,画 $\times$ 记号的相当螺型位错,同时包含刃型位错和螺型位错的称为混合位错。

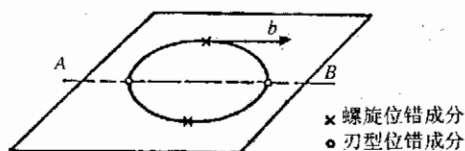


图 1.19

位错在晶体中会发生反应,位错反应的几何学条件可以用下式表示:

$$b_1 + b_2 = b_3 \quad (1.18)$$

体心立方晶格中位错反应为:

$$a[100] = \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[11\bar{1}] \quad (1.19)$$

大小相等、符号相反的两个位错反应,双方均消失,即

$$(b_1) + (-b_1) = 0 \quad (1.20)$$

位错反应方向根据反应前后的能量状态决定的,因为位错能与 b^2 成正比,所以对于位错反应在 $b \rightarrow b_2 + b_3$ 究竟向右还是向左进行,决定条件为

$$b_1^2 < b_2^2 + b_3^2 \quad (1.21)$$

位错单位长度的能量只能求得近似值,在 $r = r_0$ ($r \approx 1nm$, 几个原子距离大小)以内部分称为位错核心,在位错核心处线性弹性理论是不成立的,因此无法计算能量。位错造成晶体畸变,

晶格应变变量与 r^{-1} 成正比, 离位错越远, 则晶格应变变量越小, 应变能也越小, 因此计算能量时, 可以对从 $r_0 \sim r_1$ 的位置求积分。

铜晶体中, 一个原子间距位错能值要比一个空位值能大 ($b_v \cong 1\text{eV} \cong 310\text{kJmol}^{-1}$)。当存在直径为 10nm 位错环时, 其位错能为 $10^4 \sim 10^5\text{kJ}$ 。

评价半导体或金属材料特性时, 很重要的一项即为晶体内部含位错的数量, 一般以位错密度 ρ 来表示, 位错密度是指单位面积的位错线的根数, 或者单位体积中位错线的全长。如果位错线的平均间隔为 $\bar{a}_v$, 从几何学分析就有 $\sqrt{\rho} = \bar{a}_v$ 。

1.4.3 2 维缺陷 (面缺陷)

层错缺陷是晶面堆垛顺序发生错乱而造成的缺陷, 当层错缺陷没有波及到晶体表面时, 不完全位错状态如图 1.20 所示。图中由完全位错 b_1 分解而生成二个部分位错 b_2 和 b_3 , 因为部分位错的柏氏矢量与晶格的位置矢量不等, 所以一发生分解, 晶面的堆垛就发生错乱, 部分位错就成为层错缺陷的境界线。

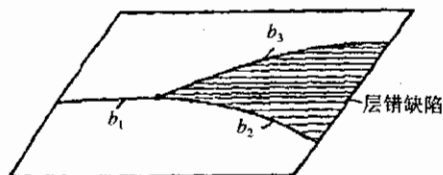


图 1.20 不完全位错状态

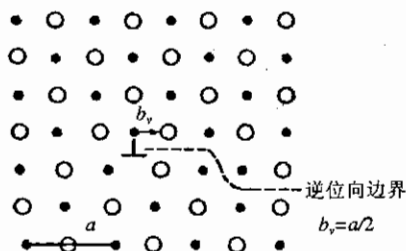


图 1.21 2 类原子组成的晶格中的位错及逆位相边界

层错缺陷能否形成, 除了和位错反应能相关, 也和因为形成层错缺陷而造成的表面能的变化相关。

单位面积的层错缺陷能 γ_s 是每个晶体的固有值, 如果该值为负值, 那么堆垛顺序将面心立方的顺序变为密排六方的顺序, 这是在 420°C 下所看到的情况。

从力的均衡考察, 部分位错之间的间隔宽度 X 是和层错缺陷能成反比的。因此, 层错缺陷能一旦增大, 夹在两根部分缺陷之间的层错缺陷的宽度将变窄, 面心立方晶体的层错缺陷能很小, 所以部分位错的间隔就很宽, α 黄铜或奥氏体钢中即可看到这种现象。

异种原子按一定的规则排列的规则晶格中存在有逆位相边界, 这也是一种面缺陷, 和层错十分相似, 逆位相边界不引起晶格类型的变化, 它可能是平面, 也可能是曲面。这种面缺陷对晶体的机械性能有着显著的影响, 图 1.21 表示的是 2 种原子组成的规则晶格中的位错及逆位相边界。

晶界是所有材料中被认为最重要的面缺陷。几乎所有的材料都是多晶体, 晶体由多个晶粒组成, 晶粒之间又有晶界相隔, 晶界的结构可以用刃型位错列来说明, 如图 1.22 所示。

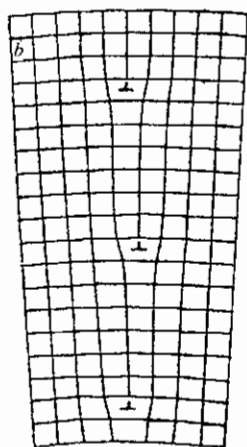


图 1.22 由刃型位错列组成的小角度晶界

图中表示的是小角度晶界, 各位错的上半部分因插入了多余的平面, 位错线的左右晶体以 α 角倾斜, 如位错间距为 A , 那就可以得到

下式:

$$\tan \alpha = b/A \quad (1.22)$$

这样的结构, A 可以达到 $A \geq 10b$ 。倾斜角变大后就成为大角度晶界, 大约在 0.5nm 宽的范围里原子的排列十分混乱, 只有双晶的边界, 它既包含有大角度晶界, 原子又以一定的角度规则排列, 大角度晶界与双晶边界的原子排列情况如图 1.23(a)(b) 所示。

多晶材料的性质是受晶体与晶界两者的影响, 合金的屈服强度、破坏韧性或者是耐热合金的蠕变特性等都受到晶粒大小的影响, 板材等的轧制、拉拔加工时, 都要注意晶粒粒径, 一般金属材料都希望得到细小晶粒, 硅钢板却是晶粒越大越好。

除了晶界结构之外, 多晶体的晶体位向和晶界的关系也十分重要。比如一块薄板材, 其晶体是处于平行于某一方向的状态还是处于完全无序分布的状态, 这是极重要的。

通过立体投影了解晶体位向及其频率是很方便的, 尤其适宜于表示薄板、丝状材料的晶体位向。图 1.24 是用 2 维模型来说明向密勒指数面(hkl)投影的几何学原理, 但实际应用中需要的是三维构成情况, 下面简单介绍

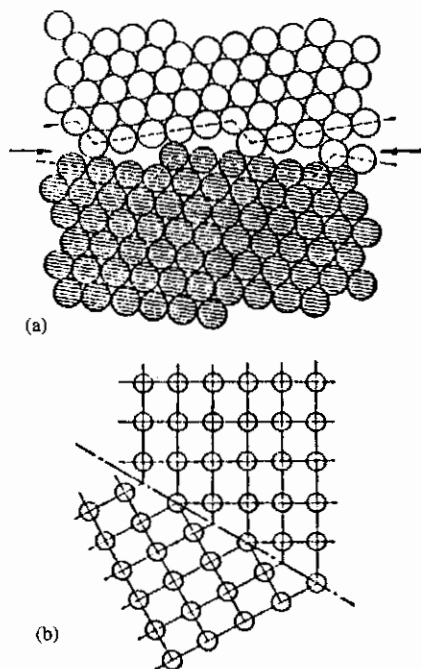


图 1.23 (a) 大角度晶界
(b) 双晶晶界成镜像关系

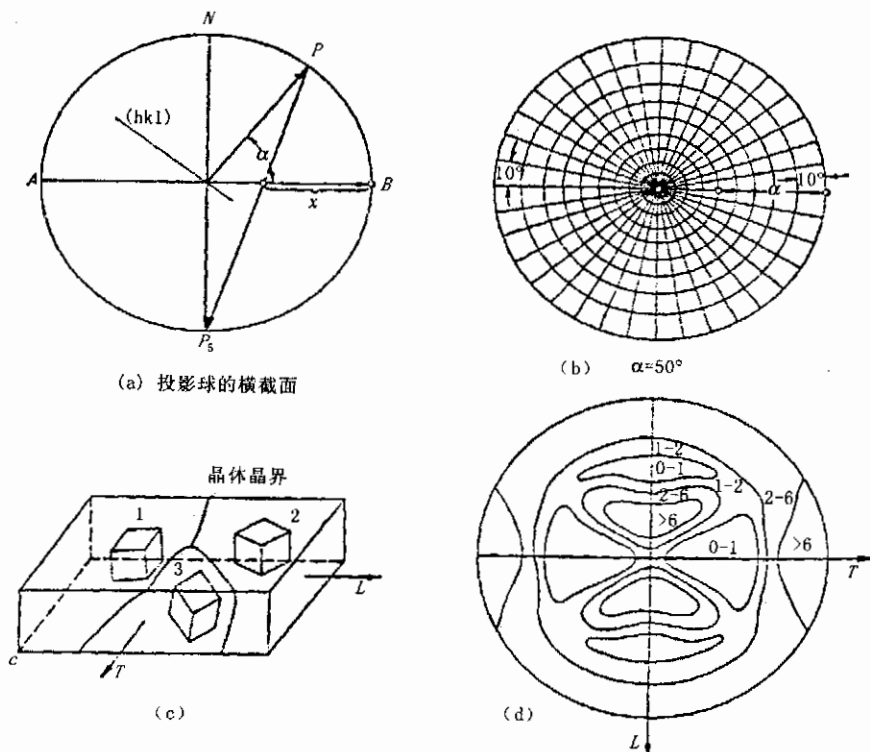


图 1.24 立体投影几何学原理

其方法概要。

设一基准球,基北极为 N , 向过 N 的一个平面作立体投影。首先将 (hkl) 面置于球的中心部,从球心作其垂线,垂线与基准球交于 P (极点),从南极 P_s 向 P 作一条连线,其于投影面的交点即表示 (hkl) 面,图 1.24(a)即为 (hkl) 向 P 的 P_s 之间的投影面 (AB) 进行投影的结果。

投影面是可以根据试样的外形进行选择,在板材情况下,一般使压延面和投影面一致,这时,按压延方向及与其垂直的方向投射在投影面上,如果是丝材,使丝的轴通过投影的中心,与北极平行放置。但是假使立方晶的 $[011]$ 方向和丝轴方向一致,那么丝轴的特征就会清晰地被投影出来,由此而获得的投影称为标准投影。

在某一决定的晶面方向上出现的频率被记录于立体投影图上,这称为极点图,用极点图可以表示多晶材料的集合组织,图 1.24(c)中是压延板中三个晶体位向不同的晶粒,图(c)是表示了压延方向与投影坐标的关系,以及 $\{111\}$ 面出现的频度。 L 为压延方向, T 为直角方向。图中表示的数字 $0\sim 1$ 为平均频率之下, $1\sim 2$ 为平均频率, >2 为平均频率以上。

1.5 非 晶 质

非晶质和晶体相同,也是由原子、原子群或分子组成,从抽象概念可看作无定形固体,液体通过激冷可以得到非晶质,也可以通过蒸发、电解得到非晶质,非晶质与晶体之间还有准晶体存在。 $Al-12at\%Mn$ 即为准晶体,它是 20 面体结构,非晶质可以看成是固体材料,含有大量的各种结构缺陷。原则上,任何材料都可以制成非晶态,金属及纯离子结合晶体不用激冷的方法得不到非晶态,得到后在高温下也是不稳定的。容易获得非晶质的材料是具有强共价结合晶体或者由非对称性的线状分子组成的晶体,因此陶瓷材料、高分子材料容易形成非晶质。

非晶质结构中最简单的是不规则的网目状,结合状况如图 1.25 所示,是由 C^- 、 Si^- 、 SiO_4^- 的构成元组成的 4 面体。(a)图是石英玻璃, SiO_4 面体不规则地互相连接,符号 $\cdot$ 为 Si , $\bigcirc$ 为 O 。 B_2O_3 玻璃拥有 $[BO_3]^-$ 基,其配位数不是 4 而是 3,大多工业用玻璃是由诸如 SiO_2-Na_2O 这样的氧化物固溶体构成,这种情况下只能构成网状体。

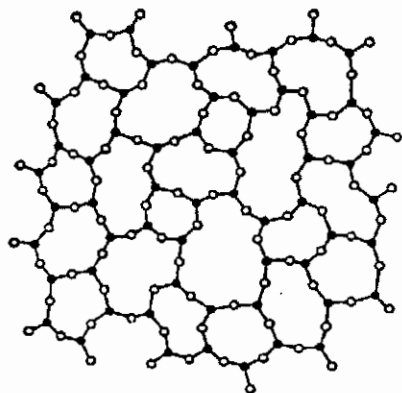


图 1.25 不规则网目状非晶质结构

高分子塑料非晶质是最简单地无序穿织而成,分子相互接触处的结合力很弱。在常温下具有弹性的高分子合成橡胶也是非晶质结构,分子链不规则地绕成网状,如果增加其结合力或

减少其结合力, 可以做成硬质橡胶或软质橡胶, 如图 1.26 所示。

最近几年, 无定形金属作为一种材料被广为开发, 无定形金属中一种复杂的固溶体, 例如有 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{FeC}_{15}\text{B}_6$ 、 $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$ 等。无定形金属作为一种电磁材料正在走向实用。无定形金属的结构与陶瓷不同, 它不是无规则的网目状, 原子虽然是不规则排列, 但互相的配置却很紧密。

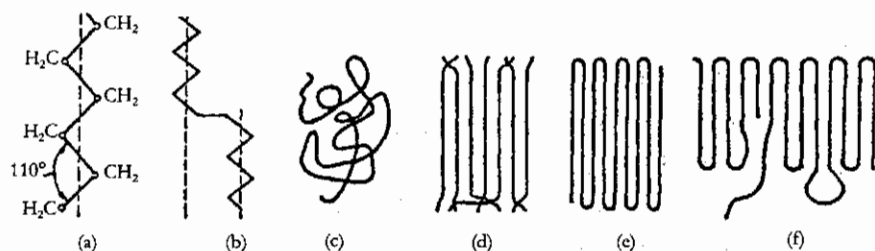


图 1.26 高分子材料的各种分子配列示意图

2 多相材料的结构

2.1 固溶体和混合体

2.1.1 固溶体的形成与结构

材料都是由原子组成,或是晶体,或是非晶质玻璃,而塑料是原子结合成分子,分子成为材料的构成要素,晶体中又分单晶和由多个晶粒构成的多晶,绝大部分材料均属多晶。

材料中化学组成与组合方式相同,并用界面与周邻的其它部分相区分的地域称为相,相与相之间的界面称为相界,其中种类不同的晶体之间的相界是最重要的。在陶瓷材料与塑料中还存在有非晶结构与晶体结构之间的相界,另外,有很多种玻璃中也共存有 2 种非晶结构,构成了非晶态—非晶态的相界。材料表面是一种特殊相界,其第二相为包围它的气体。相的概念也用于电子结构领域,即使晶体结构相同,也有强磁性区域与非强磁性区域, P 传导区域与 n 传导区域之分。

主要的材料都存在多个相,如钢、水泥、木材、时效硬化型铝合金,几乎所有的塑料和橡胶等都是多相材料。材料的特性一般与构成相的微观配置有关,要制造出高质量高性能的材料,必须决定相的状态。

相的种类有:

- (1)单晶 几乎都是金属键结合的金属晶体;
- (2)两种以上原子结合的价电子晶体 其组成方式有离子结合或共价结合;
- (3)分子晶体 由范德瓦耳斯力结合而成;
- (4)玻璃 由原子或分子构成的不规则网。

在上述固相中溶入了其它种类的原子或分子就形成了固溶体或固溶玻璃,在溶剂中溶质无序分布形成的是理想固溶体。固溶体几乎都是多相混合状态。

形成固溶体是有条件的,最基本的条件是溶解焓要很小。

形成固溶体的条件有以下几个方面:

(1)气体在大气压下都能均匀混合。晶体原则上要有固溶度才能形成固溶体。高温比低温容易溶解,液体及玻璃的溶解度比晶体大。

(2)晶体的固溶度很大的前提条件是,各成分的晶体类型必须相同。

(3)晶格常数或原子半径的差应尽可能小,如果这个差超过 15%,那么固溶度就变得非常之小。

(4)间隙型固溶体是一种特殊固溶体,在这种固溶体中,尺寸很小的溶质原子处于溶剂晶格的间隙,这种固溶体的前提条件是原子半径比不超过一定值。

(5)不论哪一种溶解,在化学条件上都是可成立的,这样就必须考虑溶剂原子和溶质原子之间外层电子的相互作用。只有在理想情况下,可以用原子半径的几何学关系来说明溶解度。

(6)由于玻璃的结构是无秩序的,所以大大缓和了几何学方面的条件。玻璃的溶解度是由

化学相互作用决定的,所以远远大于晶体的溶解度。

固溶体的组成是通过原子、分子含有率 X 来表示(at%),工业中常以重量百分比 wt% 来表示,这是因为原料可以直接称出来,比较方便。 n 为摩尔数, m 为质量,则 $m=nA$, 原子百分比与重量百分比的换算方法:

$$\frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{x_A A_A \times 100}{x_A A_A + x_B A_B} = W_A(\text{wt}\%) \quad (2.1)$$

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{W_A/A_A \times 100}{W_A A_A + W_B A_B} = X_A(\text{at}\%) \quad (2.2)$$

已知:

$$x_A + x_B + \dots + x_1 = \sum_{n=1}^{n-1} x_n = 100\%$$

固溶体的表示中使用希腊字母,比如在 B 相中的 A 原子用 β ,分子混合时不用原子量而用分子量。

以体心立方晶体为例考察一下固溶体的结构。

溶质原子溶入溶剂时不是替换晶格结点的原子就是插入到晶格的间隙,前面已提到过,溶质原子无序分布的固溶体是理想固溶体,其形成条件为两原子间的结合能 h 不起作用。而实际上,异种原子间总会产生排斥或吸引,同种原子间的相互作用能为 h_{aa} 、 h_{bb} ,异种原子间的值为 h_{ab} ,那么形成理想固溶体的条件是

$$h_{aa} + h_{bb} - 2h_{ab} = 0 \quad (2.3)$$

当异种原子间作用能小于同种原子间作用能时,即

$$h_{aa} + h_{bb} - 2h_{ab} > 0 \quad (2.4)$$

则容易形成化合物,如 h_{ab} 很大,就形成规则晶格,如图 2.1 所示,这种情况下,还存在有原子完全有规律配置和无规律配置,这两者之间,根据相互作用能和温度的不同,还存在有中间状态。如果用 s 表示固溶体的规则度,则有

$$s = \frac{p_a - x_a}{1 - x_a} \quad (2.5)$$

式中 x_a 是在完全规则的相中 a 原子所占有的晶格结点数, p_a 为实际上 a 原子所占的比率, s 在 0 与 1 之间,0 为固溶体,1 为完全规则相,即化合物。

与此相反,在固溶体中同种原子容易邻接的情况下,以下式表示

$$h_{aa} + h_{bb} - 2h_{ab} < 0 \quad (2.6)$$

在这种情况下, A 、 B 两原子不是无序地混合、而是具有彼此分离各自占有一个区域的倾向,这样,固溶体 μ 因两相分开其能量下降。在极端情况下,会造成只有纯物质 A 和 B 共存,(从理论上讲这种情况只有在 0K 时才有可能)。即

$$\mu \rightarrow a + b \quad (2.7)$$

把这种固体溶体称为 2 相分离或 2 相混合,在晶体中、在玻璃中都能看到。

同样固体状态的原子或分子在低温下混合时有可能出现如下现象

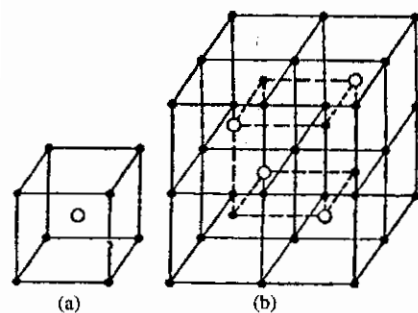


图 2.1 体心立方规则晶格
(a) FeAl, CuZn (β 黄铜)
(b) FeAl, ● 铁 ○ Al

固溶体 $\begin{cases} \nearrow \text{规则晶格, 化合物} \\ \searrow \text{2 相混合} \end{cases}$

原子混合的三种形态如图 2.2 所示。

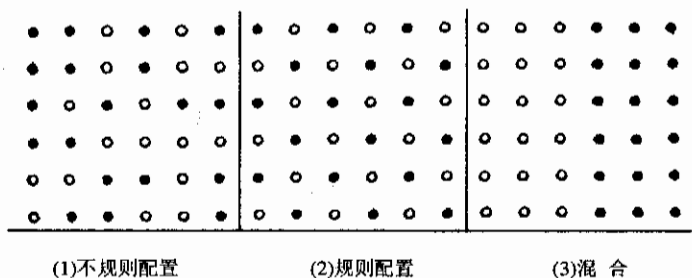


图 2.2 原子混合的三种状态

(1) 不规则配置(固溶体) (2) 规则配置(化合物) (3) 混合(2 相分离)

2.1.2 影响固溶体结构形式和溶解度的因素

在固态下,几乎所有的金属或化合物都能或多或少地溶解于其他元素之中形成固溶体。溶质原子在固溶体中的量称为溶解度,固溶体的性能随溶解度的大小而变化。溶解度的极限就称为最大固溶度。

固溶度的大小与多种因素有关。有的元素之间的固溶度有一定的限制,形成有限固溶体,有的元素之间的固溶度没有限制,可以无限相溶,形成无限固溶体。

根据溶质原子在晶体中的位置可分为置换固溶体、间隙固溶体或缺位固溶体。

1. 尺寸因素

纯金属的原子间距以可能的最小趋近距离为原子直径。如果组成合金组元的原子尺寸超过 14%~15% 时,其固溶度一定很小,当相互的原子尺寸差小于 15% 时,尺寸因素就成为影响固溶度的次要因素。这就是著名的 15% 规律。

如果溶质原子比溶剂原子大,那么固溶体形成后的晶格结构就会发生如同 2.3(a) 的畸变,称为正畸变。如溶质原子相对较小,就会形成如图 2.3(b) 的畸变,也称为负畸变。毫无疑问,固溶两元素之间的尺寸相差越大,畸变就越大,固溶体晶体结构的稳定性就越差。

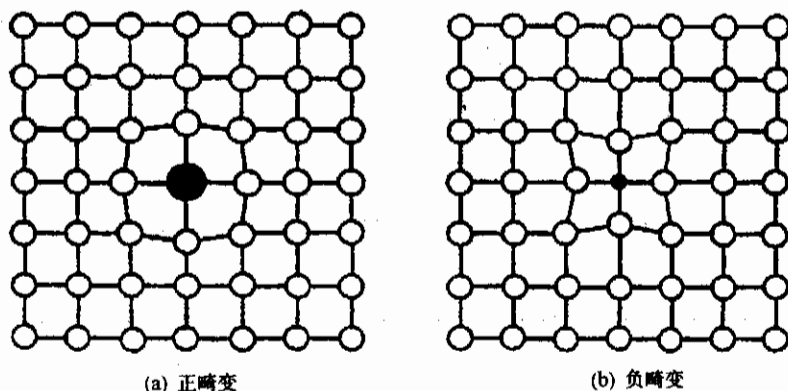


图 2.3 形成置换固溶体的晶格畸变

表 2.1 周期表中部分元素的晶体结构、原子直径及核外电子分布总表

表 2.1 周期表中部分元素的晶体结构、原子直径及核外电子分布

形成间隙固溶体时只能引起固溶体晶格产生正畸变。溶质原子的尺寸愈小,间隙固溶体就愈容易形成,其溶解度也就愈大。反之,愈不易形成间隙固溶体,最后会在溶质原子的相对尺寸大于某一临界数值时,使间隙固溶体的溶解度下降至零,即完全不能形成间隙固溶体。

利用连续介质弹性力学可以对固溶体的尺寸因素影响进行估算。如果将一个半径为 r_{at} 的溶质原子填入半径为 r 的溶剂原子空位,晶格将发生畸变,此时可以以弹性能近似固溶体的形成能,得到形成固溶体的尺寸条件为

$$\frac{|r_2 - r_1|}{r_2} < 0.15 \quad (2.8)$$

2. 负电性因素

两种元素在周期表中的位置相距愈远,其负电性(即这些元素的原子自其它原子夺取电子而变为负离子的能力)相差愈大,它们之间的化学亲和力愈强,就愈倾向于形成化合物,而不利于形成固溶体,所形成的固溶体的溶解度也就愈小。

负电性因素的作用也是极为重要和普遍存在的,例如硫和铝同铁原子尺寸差别很相近(见表 2.1),但铝在铁中的溶解度却比硫大得多,其主要原因就在于它们之间的负电性较接近。

3. 电子浓度因素

合金化以后,合金相的稳定性以及这些相的性能都和自由电子浓度有着密切的关系。当合金化后的固溶体中溶质原子和溶剂原子的价电子贡献数不同,因溶质原子的溶入使晶格中的电子浓度及电子云结构产生变化。溶解度越高,电子浓度的改变也就越大。当电子浓度达到某一临界值时,形成的固溶体晶格就不再稳定。

换句话说,稳定的固溶体是有一定的电子浓度范围的,浓度范围的大小又与晶格形式相关。如溶剂为一价的金属固溶体,晶格为面心立方时,稳定固溶体的电子浓度极限值为 1.36,晶格是体心立方时则为 1.48。

2.2 非均质平衡

系统的能量随着相的混合而减少,相的混合情况可以从(2.6)式预测到,然而即使不满足这一条件,相的混合也是可能的。如果根据烧结法、加压法或是复合材料制作方法,几乎所有的相都可以结合。也正是采用这些方法,许多新的多相材料问世。即便是单晶,当在熔融温度晶体与熔液共存状态下将其激冷,也能做出晶体与玻璃混合的 2 相材料。

这样做成的材料,因为不处于平衡状态、所以一有机会就会有变化的倾向,如产生结晶和相分离,或者是形成化合物。而平衡状态下的固溶体和混合体则不发生变化,材料显微组织都是在平衡状态下表示的。因此,了解物质的平衡条件十分重要,在平衡中既有均质平衡,又有非均质平衡,非均质平衡与包含多相的物质有关。

平衡的定义方法很多,力学平衡是指物体的各部分静止,势能总和最小。图 2.4(a)中的小球满足这一条件,即处于稳定平衡状态。图 2.4(b)中的小球虽然静止,但它的能量一旦激活,就会要求变得更低,所以是准稳定平衡状态。图 2.4(c)

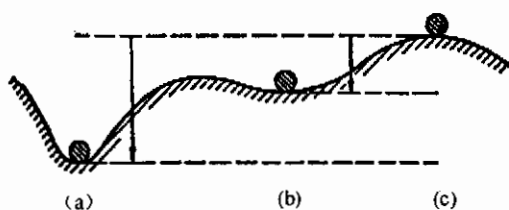


图 2.4 类似于力学平衡的热力学平衡示意图

(a) 稳定平衡, (b) 准稳定平衡, (c) 不稳定平衡

中的小球,只要稍稍摇动一下能量即会减少,这是不稳定平衡。讲到热平衡,就意味着不认可物质内部还有温度梯度,讲到化学平衡,就是指化学反应不再进行,也即正逆反应速度相等。

所谓热力学平衡,不论是力学的、热学的、还是化学的都是指物质达到平衡状态下的最终状态。表示物质的量是:压力 P , 温度 T , 体积 V , 表示组成的是 X , 它不随时间变化, 外部条件具备时, 例如在某一温度下, 物质的最终状态是由热力学平衡条件决定的, 平时使用的淬火钢、各种玻璃以及塑料, 都没有到达热力学平衡状态, 了解这些材料的最终状态是很必要的。

热力学平衡定义为自由能或自由焓最小的状态, 材料放在一定压力下, 其自由能 G 为

$$G = H - TS$$

式中 H 为一定压力下的焓, S 为具有一定熵的物质尺度, 在体积一定时, 根据亥姆霍兹定理, 其自由能 F 为

$$F = U - TS \quad (2.9)$$

式中 U 为内能、内能与焓的关系是

$$H = U + PV \quad (2.10)$$

比热随温度而变化, 所以 V 、 H 、 S 、 G 、 F 等都与温度 T 成非线性函数关系, G 和 F 在绝对温度 $0K$ 最大, 对于确定了相, 函数 $G(T)$ 随温度上升而减小, 而且焓越大减小得越多, 熵是表示物质无序度的量, 物质在不同三态时的熵的关系是:

$$S_s < S_l < S_g \quad (2.11)$$

某一物质在不同集合状态下自由能的变化如图 2.5 所示。显然, 自由能最低时是最稳定状

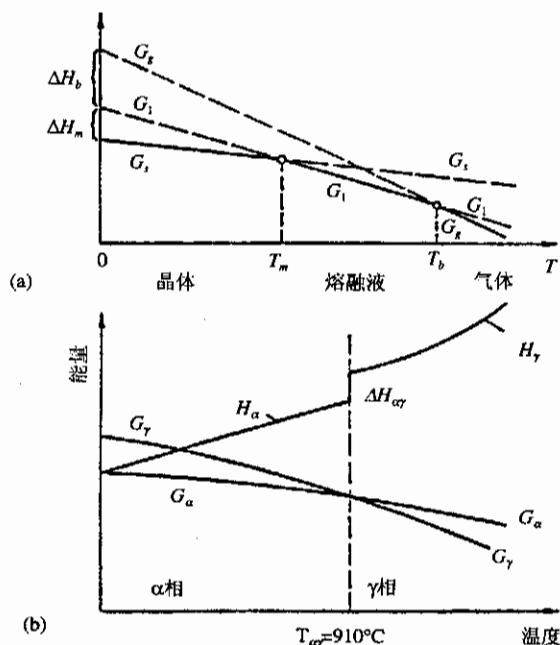


图 2.5 热力学多相平衡, 自由能是温度的函数

(b)图是铁的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变曲线 $\Delta H_{\alpha\gamma}$ 是相变焓

态。从图中可知, 当 $0K < T < T_m$ 时为晶体状态, 当 $T_m < T < T_b$ 时为液体状态, 当 $T_b < T$ 时为气体状态。在 $0K$ 、 T_m 及 T_b 时物质具有各态的最低自由能, 也是各态的稳定状态, 从图上还可知, 同种原子或同种分子组成的物质, 在熔点温度 T_m 和气化温度 T_b 这两个特殊温度点是 2

相平衡共存的,各相都有各自的 $G(T)$ 关系,但相的稳定性不能以此而定。

晶体与溶液平衡时各相的自由能分别为

$$G_l = H_l - S_l T \quad (2.12)$$

$$G_s = H_s - S_s T \quad (2.13)$$

温度区域很小时,比热可以看作不变,这样 H 是线性的, S 如不随温度变化,在 T_m 熔点温度下有

$$G_l = G_s \quad (2.14)$$

即

$$H_l - S_l T_m = H_s - S_s T_m \quad (2.15)$$

$$H_l - H_s = (S_l - S_s) T_m \quad (2.16)$$

由上式可知,熔解热 $\Delta H = H_l - H_s$, 熔解熵 $\Delta S = S_l - S_s = (H_l - H_s) / T_m$, 在气化或升华时也一样, 升华热 $\Delta H = H_g - H_s$, 这是孤立原子与晶体点阵中原子间的能量差, 这个能量越大, 气化温度则越高。气体温度与升华热成正比。同样道理, 熔解热越大, 则熔点温度越高。 ΔS 的值随晶体类型不同有很大的差别, 其实验结果为 $8 \sim 24 \text{ kJ K}^{-1}$ 。

温度在 T_m 上下变动时, $G_l \neq G_s$, 虽然在熔点温度 T_m 以下液体也可能存在, 但不是处于稳定平衡, 与平衡状态之间的自由能差为 $\Delta G_m = G_l - G_s$ 。从图 2.5 是可以得到:

$$G_l - G_s = (H_l - H_s) - (S_l - S_s) T \quad (2.17)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - \Delta S_m T \quad (2.18)$$

将 ΔS 代入, 则有

$$\Delta G_m = \Delta H_m - \frac{\Delta H_m}{T_m} T \quad (2.19)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_m} \quad (2.20)$$

从上式可知, 熔融液体的过冷度越大越不稳定, 玻璃在过冷度很大时, 即使 $T < 0.5 T_m$, 熔液依然存在。事实上从 (2.20) 式中都可以看出, 如果 $G_l(T)$ 和 $G_s(T)$ 都是线性变化, ΔT 不可能大过一定范围。

相的稳定性的能量条件并不说明相的变态只限于溶体与晶体之间, 有若干种物质, 随着温度的变化, 晶体类型就会发生变化, 称为同素异构转变。

工业上最重要的是铁的同素异构转变, 低温下具有体心立方晶格 bcc 的铁是稳定的, 超过 910°C 即发生相变, 晶体结构变为面心立方晶体 fcc, 继续升温, 在 $1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 之间, fcc 结构又回到了 bcc 结构, 形成 δ 铁。

表 2.2 归纳了几种会出现同素异构转变物质的相变温度与晶体类型。

由单一成分构成的物质称为一元系, 由 2 种原子或分子构成的物质称 2 元系, K 种成分构成的称 K 元系。下面主要对 2 元系的基本情况进行探讨。

为了具体掌握 2 元系的平衡条件, 必须知道 2 元系的温度-组成的平衡状态图, 下面用图 2.6 来说明 2 元系相平衡的考虑方法。

从 (a) 图可知, 同种原子彼此相邻, 自由能低, 容易达到相平衡, 在温度 T_1 得到均一的固溶体。 $G(x)$ 曲线单调下垂形状, 这是因为 A 相和 B 相无序混合而形成固溶体, 混合熵虽然增加, 自由能下降了。温度高于 T_1 , 则 $G(x)$ 曲线位置更低, 当温度在 T_2, T_3 时, 在 $x_a < x < x_b$ 处, 自

表 2.2 固体中的相变

物质	变态温度/°C	结晶型
α -Fe	<910	bcc
γ -Fe	<1390	fcc
δ -Fe	>1390	bcc
α -Ti	<885	hcp
β -Ti	>885	bcc
α -U	<600	斜方
β -U	<775	正方
γ -U	>775	bcc
Sn(白色)	>13	正方
Sn(灰色)	<13	立方, 金刚石结构
$-\text{[C}_2\text{F}_4]_n-$	>19	斜方
"	<19	六方
SiO_2	<870	α 石英
"	>1470	环形石

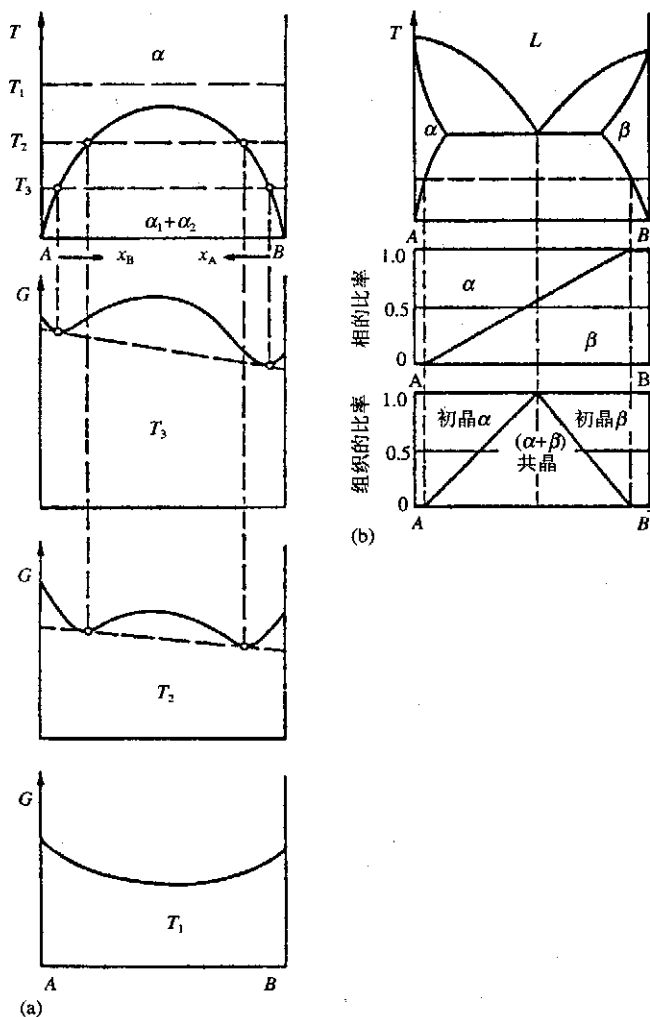


图 2.6 (a) 2 元平衡状态图

(b) 2 元共晶状态图和组织图

由能曲线有最大值,在这一范围内,形成的是分解后得到的 α 固溶体和固溶体的混合,这样比形成均一固溶体自由能低,且更稳定,从图中可看出,在 $G(x)$ 曲线即固溶度曲线的外侧是稳定相区域,内侧是2相混合区域。

在某一温度下达到平衡的2相组成 x_α, x_β ,从图2.6中可以求得

$$\frac{dG_\alpha}{dx_\alpha} = \frac{dG_\beta}{dx_\beta} = \frac{G_\alpha - G_\beta}{x_\alpha - x_\beta} \quad (2.21)$$

在由2相混合的区域内可以求得各项的量的比例,这个比例可以是重量比,也可是原子比,即摩尔比。根据质量守恒定律,物质总量 $x_\alpha + x_\beta$ 不变,在成分为 x 处的两相之比为

$$\frac{x_\alpha}{x_\beta} = \frac{x_\beta - x}{x - x_\alpha} \quad (2.22)$$

x_α 和 x_β 表示的是平衡时的量, x 犹如支点,见图2.7,这和物理学上的杠杆定理极为相似。

式(2.21)和式(2.22)适合于任何2相区,温度低,固溶度也小,在0K时固溶度为零,固溶度对温度的依存性可以用下式表示:

$$\frac{x_\alpha}{1 - x_\alpha} = x_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad \left(\begin{array}{l} \text{固溶能} \\ \text{热能} \end{array}\right) \quad (2.23)$$

当 $x_\alpha \ll 1$ (或者 $x_\alpha \ll 100\%$),即为极稀薄溶体时,上式即为

$$\ln x_\alpha = \ln x_0 - \frac{\Delta H_L}{RT} \quad (2.24)$$

式中 ΔH_L 为摩尔固溶热, x_0 为无量纲常数,大小约为1(x 用%表示时为100%),所谓固溶能是让1mol原子固溶所需的活性能。式(2.24)所表达的关系在很多物质中得到了验证。正确的 x_0 值由实验获得。例如在Ni中固溶Al,可得下式

$$\ln x_{Al} = \ln 32.6 - \frac{8120J}{RT} = \ln 32.6 - \frac{0.084eV}{RT} \quad (2.25)$$

在21at%Al、1380℃时,有固溶度最大值。化合物 Ni_3Al 处于稳定平衡。在Si中加入Au固溶时的关系式为

$$x_{Au} = 119 \exp\left(-\frac{242kJ}{RT}\right) = 119 \exp\left(-\frac{2.5eV}{RT}\right) \quad (2.26)$$

这时固溶热 ΔH_L 很大,浓度即使很低,溶质原子对材料的稳定平衡有着极大的影响。半导体的杂质即为这种情况。

式(2.3)、(2.4)、(2.6)中的能量条件及熔点温度是随成分不同而变化的,因此会出现各种状态图。状态图的构成及解读是非常有用的,这是基于热力学的重要法则。如成分组元数为 K 时的相数 P 和作为外部变量的压力 P 、温度 T 以及化学组成 x (或者 w)之间存在以下关系:

$$V = K - P + 2 \quad (2.27)$$

变量 V 为组成系的自由度。一般材料是考虑处在一个大气压下,所以自由度仅减少1。则

$$V = K - P + 1 \quad (2.28)$$

将此相律用于具有固溶曲线的状态图,因为是二元系,所以 $K=2$,均一单相区域 $P=1$,混合相区域 $P=2$ 。因此,单相区 $V=2$,混合相区 $V=1$ 。由此可以认为:在均一固溶体区域中,温度和组织即便分别发生变化,相的状态不变,在混合相区域,因为自由度只有1,如果温度变化了,各相的组成也必须跟随变化,也就是说,只有一个独立变量的组成严格地为固溶度曲线所决定,不论什么状态图,这一法则都是成立的。

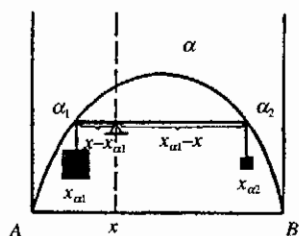


图2.7 杠杆定量示意图

图 2.8 表示了下述全部状态图的基本形状。

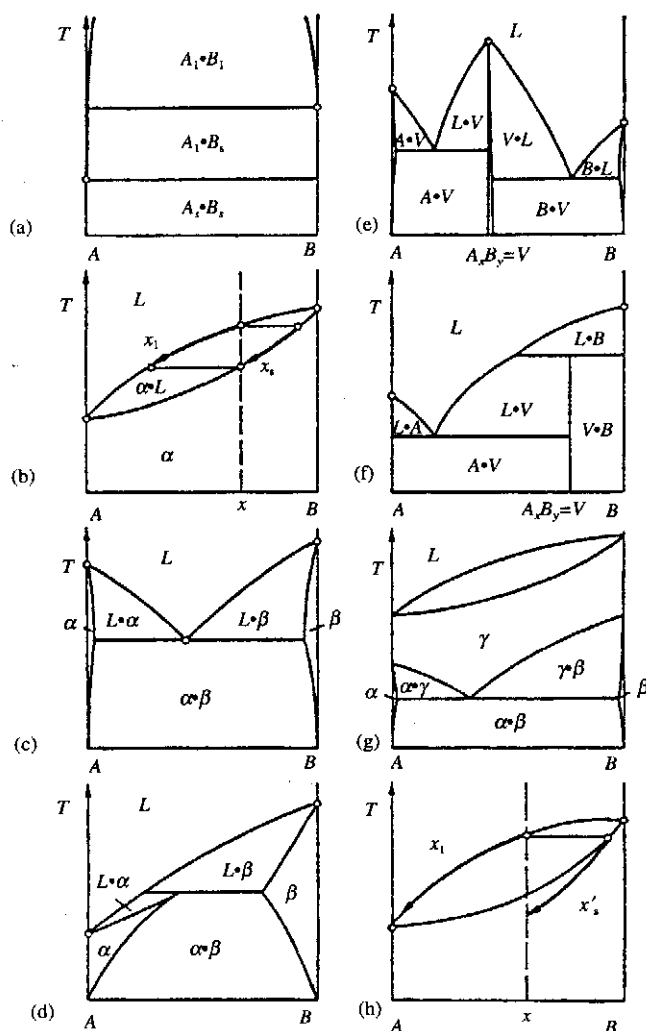


图 2.8 2 元平衡相图的基本形态

(1) 不论是液态或固态,几乎完全分离。如 Fe-Pb 等,各成分的熔融温度及气化温度只有用水平线来描述,一开始在气态下就可互相熔合。这种状态图中的各组元素不发生反应,例如用铁坩埚熔化铅,白金坩埚熔化石英玻璃,两物质间是不会互相熔合的。

(2) 不论是固态或液态,完全互相熔合。固溶体的熔融温度是由构成的成分决定的,更确切地说,固溶体的熔融是在一定的温度范围内进行的,这是因为液相与固相的同一组成的自由能最小值是不同的,如图 2.8(b)中,组成为 x 的固溶体,从液态冷却后,首先在 x_1 处形成晶核,随着温度的下降,组成变至 x_2 ,与此同时,液态的组成由 x 向 x_1 变化,两相的相对重量比遵循(2.22)式的关系,奥氏体不锈钢、 α 黄铜以及 Al-Mg 合金等均属于这一固溶体材料。

(3) 在液态下完全互溶,在固态下只有一部分互溶。这种情况下成分 A 和 B 的熔融温度几乎相等,两成分混合后的熔融温度会变低(A 和 B 不生成化合物),两组元的液相线的交叉

点为共晶点,共晶点是三相平衡点,即 α 、 β 和液相 L 共存,组成为 x_E 液态,经冷却至 T_E 时发生如下反应,同时生成 α 和 β 。



液态组成在 x_E 的左侧或右侧,首先生成 α 或 β 晶体,剩下的液体当到达 x_β 成分,同样会产生共晶反应,由相律关系式可知,3 相平衡区的自由度 $V=0$,因此,相图不仅决定了共晶反应温度 T_E ,而且也完全决定了 x_1 、 x_α 、 x_β 的组成,且两固溶体的组成也分别按照式(2.23)至式(2.26)发生变化。

具有共晶体的材料中铸造合金是十分重要的。这种合金的长处在于熔融温度低,组成共晶体的混合相晶粒微细。例如 Al-Si 合金、铸铁。

另外,3 相平衡温度可能处于两组元熔融温度中间的位置,当两组元的熔点温度有较大差别时出现的这样一种 3 相平衡被称为包晶。液态冷却后,首先结晶出固溶体,形成两相平衡,当温度到达 T_p 时,两相发生反应,生成 α 固溶体。



其组成如为 x_p 则反应即完成。当 $x > x_p$,则 β 相有剩余,黄铜青铜的固溶体,在冷却凝固时主要发生包晶反应。冷却速度加快,则不能完成固态时的组织平均化,固溶体中局部出现晶体偏析。

(4) 生成化合物。两组元素反应后生成别的新相,新相的稳定性以熔融温度为标准,化合物 A_xB_y 的熔融温度介于两成分的熔融温度之间,每一成分只有极少量形成固溶体时,可以将状态图看成 $A-A_xB_y$ 和 A_xB_y-B 两个部分组成,如图 2.8(e)。

熔点低的化合物其稳定性也低,在结晶途中会发生分解。如图 2.8(f),初晶 B 和熔液会发生反应生成 V ,



图 2.8(g)是结晶过程形成的 γ 固溶体,在低温下发生共析反应生成了别的相,例如 $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ 。

图 2.8(h)和(b)相同,两组元素互相完全相溶,但因为在固溶体中扩散速度很小,不能达到平衡状态。

2.3 形核与结晶

从图 2.5 中可以看出,当液相冷却到 T_m 温度以下时成为不稳定状态,这是因为在结晶状态下的自由能比液相时的小。实验可知,当液相冷却到凝固温度或达到相变温度时,并不马上发生凝固或相变,而要达到一定的过冷后才会发生。为了形成新相,在过冷状态下会形成晶核,晶核是具有一定大小的、稳定的微小片状,它随自由能减小而长大。在铸造中可观察到两种形核方式,一种是在过冷的液体内部形核,称为自发形核,另一种是在铸壁面上形成晶核,称为非自发形核。

下面对形核给予一个定量的说明。

形核与二项能量项有关,一项是相变能 ΔG_1 ,另一项是界面能 γ_1 , ΔG_1 在相形成时成为驱动力,在 T_m 温度下符号变为负(见式(2.20)),并随着过冷而减少,这时的计算单位不是摩尔,而是单位体积,即 $\Delta g_1 = \Delta G_1/V_m$ 。 γ_1 与晶核表面积相关,它是晶核长大的阻力项,也就是说,相

变能是晶核的体积函数,界面能是晶核的表面积函数,在 T_m 以下的全部能量 ΔG 为

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{1s} + \Delta \pi r^2 \gamma_{1s} \quad (2.32)$$

等式右侧第一项为体积项,第二项为表面积项。

假设形成的新相是半径为 r 的微小球体, Δg_{1s} 是温度的函数,而 γ_{1s} 几乎与温度无关,自由能为极大值时的 r 为临界核半径 r_k ,则 $d\Delta G/dr=0$ 的条件为

$$r_k = \frac{2\gamma_{1s}}{\Delta g_{1s}} \quad (2.33)$$

为了形核,必须得到一定的能量,以跨越这一势垒,把形核所需要的能量称为活化能,用 ΔG_k 标记,则

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\gamma_{1s}^3}{3(\Delta g_{1s})^2} \quad (2.34)$$

当 $r > r_k$ 时,随着晶核的长大,自由能减少,形成稳定的晶核;

当 $r < r_k$ 时,一旦形成的晶核又被熔化,(2.34)式也同样适用于同素异构转变。这时,式(2.17)至式(2.20)中的相变热与界面能之外,还有第三个能量项,即晶核周围产生机械性应变而产生的应变能。

均质形核时,可以认为,在过冷相的原子配列会产生起伏,根据波尔茨曼分布原则,这种起伏的概率依存于自由能 ΔG 。如果原子总数为 N ,在半径为 r_k 时波动数为 n_k ,则有

$$n_k = N \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{PT}\right) \quad (2.35)$$

因此,可以形成晶核的数量,随 ΔG_k 的减少或随着过冷度的增加会急剧增长,在平衡温度下 $\Delta G_k \rightarrow \infty$,所以 $n_k \rightarrow 0$,这也就意味着,要形成新相,必须要有过冷度,为了得到微细晶粒,凝固时要尽量增加形核数。因此,增加过冷度是十分重要的,与此相反,在制作电子半导体晶体材料、镍合金单晶材料时,要尽量减少过冷度,使 $n_k \cong 1$ 。

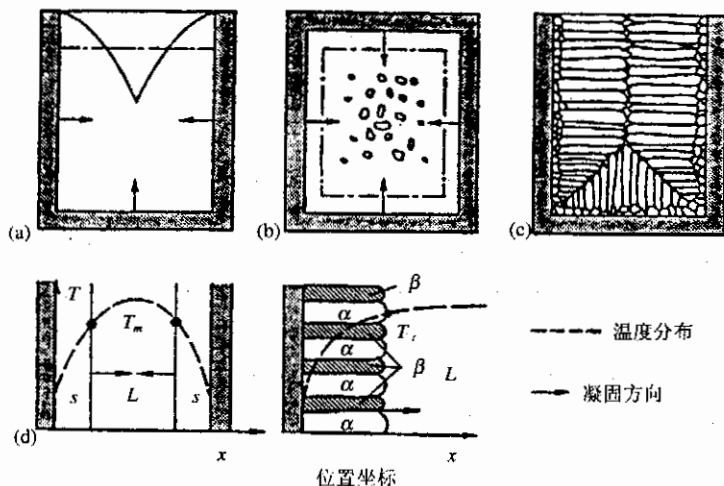


图 2.9 铸造过程的凝固现象

非自发形核时,界面能很小,最简单的情况是,在过冷的溶液中混入 $r > r_k$ 的微粒,这样可立即形成为晶核。一般来说,被注入容器的内壁处,有杂质存在,则容易形核。同素异构转变时,

在晶界、位错或有其它晶格缺陷处容易形核。自发形核时,由于晶核的生成存在有起伏,所以是无规则的,而非自发形核则是取决于杂质存在与否,所以形核是可以调节的。但是非自发形核时其晶核密度很高,因此可以推断其晶核尺寸很小。铸造时,因为模壁处过冷度大,非自发形核首先从模壁开始,然后向内部扩展,在模壁处形成的晶核最容易向与模壁垂直的方向长大,形成柱状晶。图 2.9 描述了铸造中的几种凝固现象,(a)表示在凝固后体积减少,表面形成缩孔。(b)是表示凝固过程从四个方向同时进行,体积减小,在内部形成气孔。(c)是上模壁非自发形核开始形成柱状晶。(d)表示的是一种共晶凝固,两个相同时形成层状组织,如果是单方向凝固,可以制成复合材料。

2.4 状态图的应用

状态图是了解物质在什么样状态下处于平衡的一个指南,它在材料技术上的应用很广。

(1)组成。各组元素处于怎样的配比其熔融温度最高(产生化合物)或最低(发生共晶反应)。

(2)温度区域。在对材料加热时,根据状态图可以注意到同素异构转变、熔出或分离等。

(3)相。 α 、 β 两相之间形成的相,从状态图中可以了解到。参考状态图,可以准确地选择材料。

(4)相的数量及各相的重量比可以从相图上作出预测。

(5)对铸造合金可以知道单方向凝固是否能做成纤维强化材料。

(6)可以知道析出硬化合金的最佳组成。

(7)冷却到低温,是否发生相变。

3 热处理基础

3.1 扩 散

3.1.1 概 述

人们常常为了达到技术上的目的,对材料进行热处理,与平衡状态相关的热处理如淬火、软化退火、消除应力退火等,也有使材料达到一定晶粒度或达到某一组织的热处理,如对钢材的渗碳、渗氮。

热处理使材料的晶体结构及组织发生变化,这种变化是固体状态下的一种反应,几乎所有这种反应都是以原子扩散为前提的,原子处于晶体结点处以稳定位置为中心产生热振动,原子之间存在着活化能势垒,原子越过这一势垒即产生移动,即所谓的扩散。原子热振动的振幅随着温度上升而增大,在熔点温度 T_m , 原子振幅约为晶格常数 a 的 12%。本章中所涉及的固体反应中,其反应速度与热能相关,也就是随温度 T 而变化。1 摩尔的热能为 RT , 1 原子热能为 KT (R 为气体常数, K 为玻尔茨曼常数)。

马氏体相变是例外,它是无扩散相变,由晶格的切变引起,其机制与塑性变形相关。

在绝对零度,不论是否处于热力学平衡状态,原子及分子都不会改变其位置,在高温下,不论是晶体还是玻璃结构,其原子均会移动,这种现象称为扩散。在单体中发生的扩散称自扩散,与此相对,原子 B 扩散到由原子 A 构成的结构中去称为互扩散,互扩散产生的前提是 B 原子能固溶于 A 晶格之中。产生互扩散的结果必定是系统自由能减少。

一旦达到了平衡状态,扩散过程也即结束。 B 原子扩散到晶体 A 中,两原子混合在一起形成固溶体,在晶体或玻璃中的这种分布只有通过扩散才会实现。在液体、气体中是通过流动实现的,所以,这种混合要快得多。

最简单的扩散是原子向晶格的空位处移动,这在金属中很容易看到,离子晶体中的扩散,因为原子带电,通常是小的离子向由大的离子构成的晶格中移动,例如 FeO 中的 Fe^{2+} 的扩散即是如此。

在玻璃、高分子中, H_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 一类小分子最容易扩散,但是在晶体中,这些元素是作为原子一样存在、运动,高分子中的分子,在固体状态下分子形状发生了变化,不可能产生分子的整体运动。塑料中只有靠近表面的原子才能发生扩散,在玻璃中,因为有无数的空隙,原子很容易向空隙处移动,所以要比在晶体中的扩散快。

原子的扩散都是朝着浓度或温度的坡度方向进行,但在电场或磁场中扩散也会进行。由于扩散的存在,在固体状态下也可能发生分解,或形成化合物。

从微观来看,就是要搞清楚哪一种类的原子在晶体结构或玻璃结构中怎样进行移动,从宏观来看,扩散取决于浓度、温度和时间,因此,可以决定进行表面处理和热处理的最佳条件。例如, α 铁中的 H 、 C 或 N 等间隙原子的扩散,只要能越过晶体的能量势垒,就可以移动到别的位置上,越过势垒的能量来自于热振动。随温度上升,热振动加大,移动频率也增大,原子移动

时必须克服的势垒叫活化能,用 H_w 表示,原子总是优先朝有利于能量下降的邻接位置扩散。

置换原子的扩散除了要跨越活化能势垒外,还必须在邻接处的结点上有空位。因此,扩散也取决于晶格中原子空位的数量。在包含缺陷的晶体或玻璃中,因位错、晶界及玻璃结构中存在有空穴,因而扩散很容易进行, H_w 很低,即使是一个完全理想晶体,在高温下,由于原子的热运动,总会生成空位,扩散依然是可能的。

图 3.1 示意性地表示各种扩散情况。

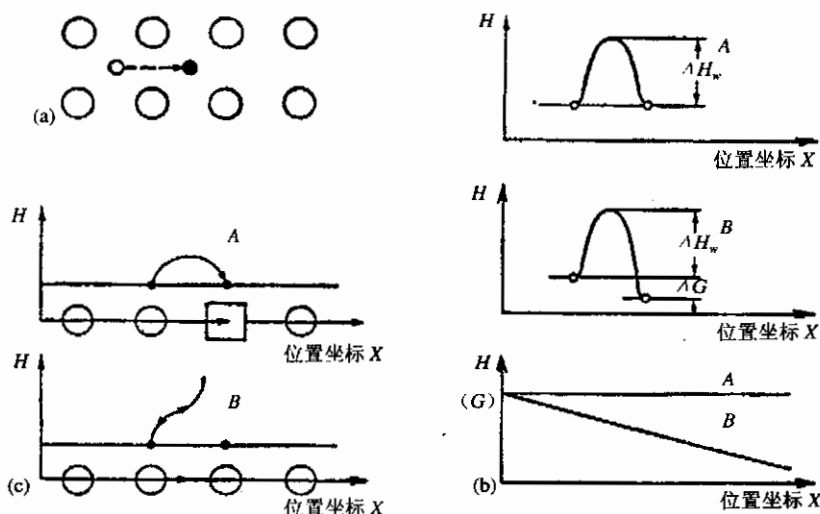


图 3.1 各种不同原子结构的原子扩散情况

图中(a)为间隙原子扩散,(b)表示能量变化,A 是浓度一定的情况、B 是有浓度差的情况,(c)是置换固溶体中的原子扩散与能量变化,A 为有空位存在的情况,B 为无原子空位,扩散很难。

从扩散原子的固溶度考虑,很显然,扩散是最容易从浓度高的一侧向浓度低的方向进行。假设在一容器壁为 Δx 圆筒的内外两侧分别配置浓度为 c_1 和 c_2 的固溶体,并使 $c_2 < c_1$,来考察原子透过容器壁进行扩散的情况。这一现象与热传导过程相同,透过横截面为 A 的原子速度,即 t 时间透过的原子数 n 为

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{c_1 - c_2}{\Delta x} \quad (3.1)$$

式中 D 为扩散系数,如图 3.2 所示。图中假设在 c_1 和 c_2 之间为线性关系。因为 Δx 是有限厚度,浓度变化实际并非线性。得到一般式为

$$\frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{A} = -D \text{grad} C \quad (3.2)$$

D 的量纲从(3.1)式可知为

$$\frac{\text{原子数}/m^2}{s} = \frac{D \times \text{原子数}/m^3}{m} \quad (3.3)$$

则

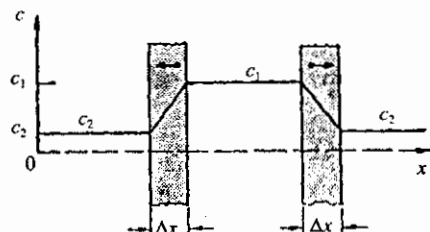


图 3.2 通过壁厚 Δx 圆柱容器的扩散情况

$$D = m^2 s^{-1} \quad (3.4)$$

D 与温度的关系从活化能 H_w 可以计算得到。根据能量分布玻尔茨曼关系式可以得到具有 H_w 能的原子个数与原子总数的比例为

$$\frac{nH_w}{N} \sim \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) \sim \left(-\frac{\text{活化能}}{\text{热能}}\right) \quad (3.5)$$

由此扩散系数与温度的关系为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.6)$$

式中 Q 为扩散中的全部活化能, 间隙原子的扩散与空位无关, 所以 $Q=H_w$ 置换原子的扩散与空位相关, 应包含与空位相关项, 则有

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) x_L \quad (3.7)$$

空位有两种, 一种是结构空位, 与温度无关, 另一种是热空位, 与温度相关, 在金属中热空位很普通, 也很重要, 这时, 扩散系数与空位形成能关系为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) \exp\left(-\frac{H_R}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{H_w + H_R}{RT}\right) \quad (3.8)$$

也就是说 $Q=H_w+H_R$ 。空位的数量是根据热力学平衡情况而确定的, 经过照射或激冷的材料, 其空位浓度高, 因此 D 也大幅度增长。

表 3.1 与表 3.3 表示了各种金属的扩散系数, 从表中可看出: 自扩散的活化能与熔点温度近似正比关系; 间隙原子扩散速度最大; 在低温下, 沿晶界或沿位错扩散比在晶内扩散要快得

表 3.1 自扩散活化能和熔融温度

	Q kJmol ⁻¹	T_m K	Q/T_m
Cu	196	1356	0.14
Ag	184	1234	0.15
Au	222	1336	0.17
Co	280	1760	0.16
α Fe	240	1810	0.14
W	594	3680	0.16

表 3.2 扩散系数

母格子	扩散原子	*	D_0 m ² s ⁻¹	Q kJmol ⁻¹
α Fe	Fe	S	5×10^{-5}	240
α Fe	H	I	3	12
α Fe	C	I	2×10^{-8}	75
γ Fe	Fe	S	2×10^{-5}	270
Al	Cu	S	8×10^{-6}	136
Cu	Ni	S	6×10^{-9}	125
Ni	Cu	S	1×10^{-7}	150
W	W	S		590
WC	W	S		585
Co	WC(溶解)	S		730

* I: 侵入型原子, S: 置换型原子

表 3.3 晶粒内扩散(G)与晶界扩散(KG)的扩散系数

	D_{0KG}	D_{0G}	Q_{KG} kJmol ⁻¹	Q_G kJmol ⁻¹
Ag	0.09	0.7	90	188
Fe*	8.8	18	167	280
Zn	0.14	0.4	59	96

* 99.7%Fe

多,扩散系数与 $1/T$ 成正比关系。图 3.3 是反映了扩散系数与温度的关系,图 3.4 为浓度分别为 C_α 和 C_β 两棒平面接合,其扩散系数为 D ,经过时间 t 相互扩散后的浓度分布。 α 和 β 是浓度不同的 2 相, B 向晶格 A 中扩散, A 向晶格 B 中扩散,其扩散速度相同,即 $D_A = D_B$ 。假定 D 与浓度无关,则经过很长时间后,可达到 $C_m = (C_\alpha + C_\beta)/2$ 的浓度组成。

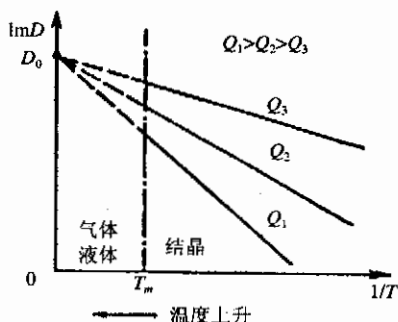


图 3.3 扩散系数与温度的依存关系

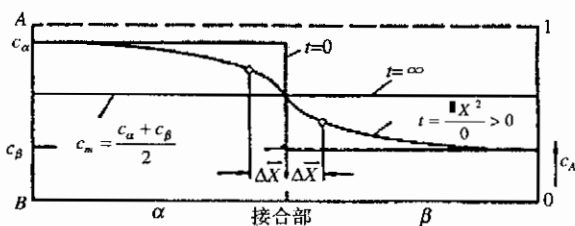


图 3.4 两棒结合后的浓度分布

当 $0 < t < \infty$ 时,将(3.2)式对距离 x 微分,可以得到反映浓度随时间变化的微分方程式

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.9)$$

在两根很长的棒的端面互相接触时,原子扩散系统 D 可根据边界条件 C_α 和 C_β 求解,得到下式

$$c(x) = \frac{c_\alpha + c_\beta}{2} - \frac{c_\alpha - c_\beta}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{Dt}} \exp(-\xi^2) d\xi \equiv \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.10)$$

$f(\xi)$ 是高斯误差函数或为概率积分。(3.10)式是描述接合部位周围的浓度分布,预测扩散过程的近似式。它对决定热处理的温度、时间等也起很大作用。在离开接合部 $\Delta \bar{x}$ 处(见图 3.3),浓度差 $(c_\alpha - c_\beta)$ 将减半,即

$$\bar{c}_\alpha = c_\alpha - \frac{c_\alpha - c_\beta}{4}, \quad \bar{c}_\beta = c_\beta + \frac{c_\alpha - c_\beta}{4} \quad (3.11)$$

这样当得到扩散系数和时间后,原子的平均扩散深度可以按下式算出:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{Dt} \quad (3.12)$$

这在材料表面处理中应用很广。在铁中渗碳、渗氮可使钢的表面硬化,这时钢的表面处于高温,渗碳剂(如 CO)渗氮剂(如 NH_3)等与表面接触,通过调节加热温度和时间,可改变其侵入深度。

(3.9)式和(3.12)式同样适用于有温度坡度和电场坡度的扩散情况,例如在切削加工中会发生温度坡度的扩散,这是因为切削表面的温度高于内部温度,浓度发生了变化,在固态下的

扩散要比在气态液态下的扩散慢很多。最明显的例子是从熔化的液体中开始得到初晶的组成为 x_1 , 剩下的液体由于对流和液体扩散很快, 而固态下的扩散却很慢, 所以, 实际冷却中晶体的组成是偏离平衡状态的组成, 晶体中心部仍为 x_1 , 而周围的组成为 x_2 , $x_1 > x_2$, 其平均组成如图 2.8(h) 一样, 出现枝晶偏析, 这样的材料特性很差, 常常进行调质处理, 使原子均匀分布。

图 3.5 表示了在 α 铁中各种元素的扩散系数和单位扩散时间。所谓单位扩散时间是指一个原子扩散到相邻原子位置所需要的时间。在 γ 铁中, 这些值将减少到只有百分之一。

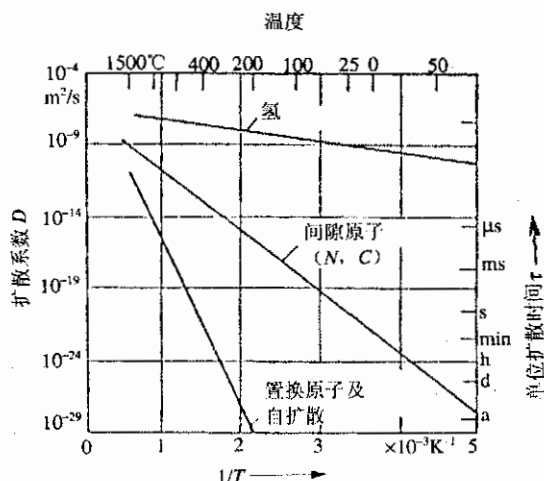


图 3.5 各元素的扩散系数和单位扩散时间

3.1.2 扩散的微观机构

扩散可以沿金属表面进行, 也可以沿金属内部的面缺陷(晶界或相界)、线缺陷(位错)进行, 或者通过晶体点阵进行, 后者称为体扩散。目前已提出了许多机构来描述体扩散中单个原子迁移的可能方式。

1. 交换机构

相邻两原子对调位置, 使附近晶格发生强烈畸变, 这种机构在理论上和实验上都没有得到支持。

2. 间隙机构

间隙原子由一个间隙位置迁移到邻近的间隙位置。它适用于间隙固溶体, 钢中的碳就是通

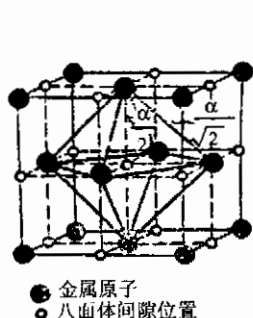


图 3.6 面心立方结构

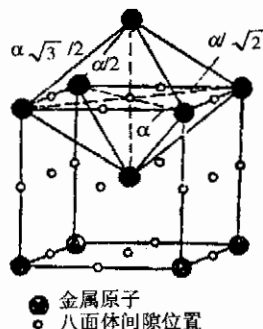


图 3.7 体心立方结构

过这种机构迁移的。碳在 α Fe 和 γ Fe 中的间隙位置(八面体间隙)如图 3.6 和图 3.7 所示。

如果较大的原子进入间隙位置,例如辐照后形成的缺陷,它的可能运动方式是1占有2的格点,将2推入间隙位置(图 3. 8),这种方式称为 Interstitialcy 机构,Ag 在 AgBr 中的扩散就是如此。

3. 空位机构

晶体中存在着空位,在一定温度下,有一定的平衡空位浓度。如果晶体从高温快速淬冷,还可以保持更多的空位,但是这种非平衡空位寿命不长,它们在运动过程中遇到晶体缺陷(如位错的尾部)就沉没了。空位对原子迁移起很重要的作用,图 3. 9 中原子可以从位置 1 迁入空位 2,这时,划影线的四个原子必然偏离平衡位置。

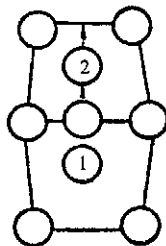


图 3. 8 Interstitialcy 机构

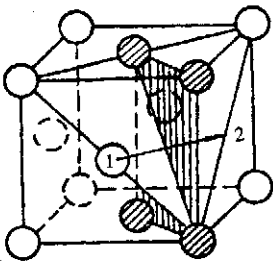


图 3. 9 面心立方结构中的空位扩散机构

亨丁顿(Huntington)和赛兹(Seitz)计算了铜的自扩散激活能(表 3. 4)。激活能 Q 包括两个部分,即空位机构扩散原子近邻位置形成空位(或 Interstitialcy 机构形成间隙原子)的形成能 ΔH_f 和扩散原子的移动能 ΔH_m 。通过实验求得 $Q=47.1$ 千卡/克分子,从表 3. 4 可以发现空位机构的计算值和实验值比较接近。

表 3. 4 铜的自扩散激活能(千卡/克分子)

扩 散 机 构	空位或间隙原子形成能	扩散原子移动能	$\Delta H_f + \Delta H_m = Q$	说 明
	ΔH_f	ΔH_m		
交换机构	—	240	240	计算值
Interstitialcy 机构	210	4.6	214.6	"
空位机构	30	23	53	"

至于稀薄的间隙固溶体的间隙原子扩散激活能,由于邻近的间隙位置是空的。 $\Delta H=0$, Q 值也是比较小的。

3. 2 回复与再结晶

3. 2. 1 概 述

不是处于热力学平衡下的晶格缺陷,当 $T>0K$ 时,都有恢复到无缺陷正常状态的倾向,这样的缺陷,或者是由高温下快速冷却造成,或者由原子反应堆照射或冷加工造成。另外凝固时在晶界处也会产生。一个极端的情况,可以把玻璃看作是包含有密度很高各种缺陷的固体,一旦消除这些缺陷,就如同玻璃发生结晶一样。

由于缺陷使材料的性质受到损害,使它们回到原来正常的状态,即回复是十分重要的技术。例如照射损伤和加工硬化,可以通过退火来消除,照射损伤通过退火,主要是由照射造成的空位与间隙原子反应得到消除,加工硬化通过退火,主要是由符号相反的位错反应来消除,如

图 3.10 所示,当 $T > 0$ 时,随时都会发生上述反应。缺陷数量 x_D 随时间的变化可以应用化学

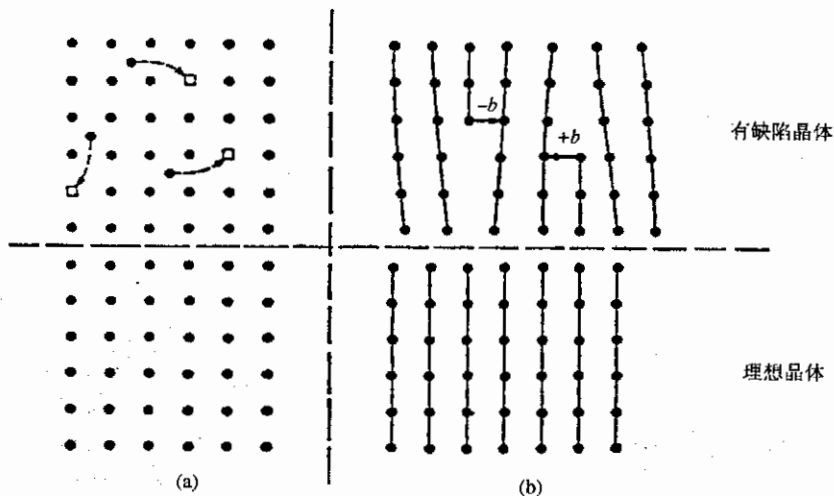


图 3.10 晶格缺陷的消失

(a) 间隙原子与空位反应 (b) 符号相反的刃型位错反应

反应速度公式。

$$\frac{dx_0}{dt} = -Cx_D^2 \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) - Cx_D^2 \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) \quad (3.13)$$

式中 Ω 是反应的次数、两种缺陷相反应, $\Omega=2$, H_w 为在反应中相关原子空位的移动能,由原子反应堆照射生成的很多缺陷的 H_w 值很小,所以在低于室温很多时就已经回复; $H_w \leq 300R$ 。

图 3.11 是位错上升运动的示意图。在刃型位错处,空位一旦侵入后,位错即朝着与柏格斯矢量相垂直的方向移动,金属材料的蠕变就是这个机制。

符号相反的两个位错互相吸引共同消失,根据这些现象,材料可回复到无缺陷的正常性质。

除了上述回复现象外,还有一种不是消除缺陷,而是使缺陷形式发生变化。如图 3.12 所示。(a)图表示空位浓缩变成位错;(b)图表示同符号的位错再配置形成小角度晶界;(c)图表示大量位错的集合形成大角度晶界。

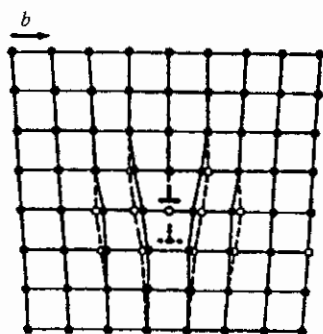


图 3.11 位错上升运动示意图

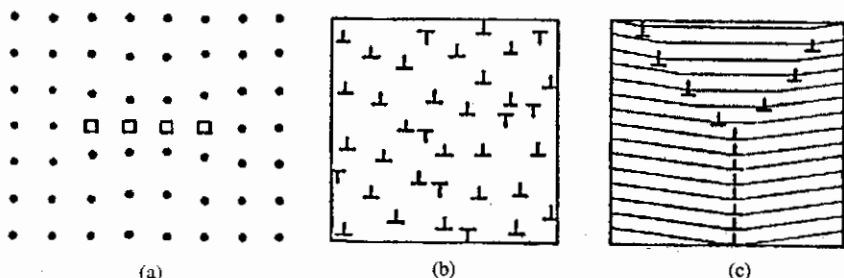


图 3.12 缺陷的再配置

不论哪一种情况,缺陷的数量都有所减少,并且都形成一种新的缺陷类型。

大角度晶界在金属再结晶中起了很重要的作用,图 3.13 是再结晶机制,缺陷密度是 $\rho_0 \gg \rho_1$, (a) 图的再结晶是从原来晶界处缺陷密度高的地方开始的, (b) 图表示所形成的晶界向存在缺陷的晶体中移动,再结晶后,无缺陷的新晶体可在大角度晶界处形成。

基于有无缺陷造成的晶体的能量差,对再结晶起作用的力如下式所示:

$$f_R = - \frac{dG}{dV} = - \frac{1}{A} \frac{dG}{dx} \sim \rho_0 - \rho_1 \quad (3.14)$$

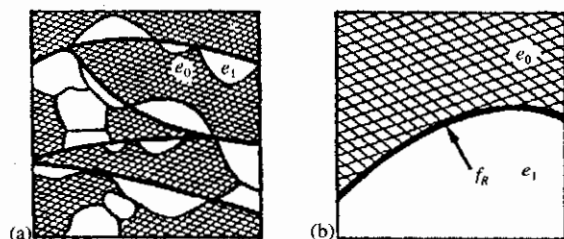


图 3.13 再结晶机制 ($\rho_0 \gg \rho_1$)

这个力和再结晶前的位错密度差成正比,再结晶的晶界移动速度为:

$$V = m_{KG} f_R \quad (3.15)$$

式中 m_{KG} 为晶界的易动度,再结晶的晶核形成与位错分布有关。

再结晶的开始时间与温度的关系是

$$t_R = t_0(\rho) \exp\left(\frac{H_R(\rho)}{RT}\right) \quad (3.16)$$

式中 H_R 是再结晶的活化能,位错密度越高, H_R 越小,图 3.14(a) 即表示了 70% 冷加工后 Ni-2.4wt%Al 固溶体的再结晶开始时间 t_{RB} 和终了时间 t_{RE} 和温度的关系。(b) 图为在一定温度下回复,再结晶过程中再结晶率和屈服强度的变化;(c) 图是表示出各种材料的再结晶温度与熔点温度几乎成正比。

再结晶的晶粒度与原来的位错密度有关,与加工度有关。位错密度低,则晶界移动障碍少,晶粒就变得非常大,为了形成再结晶晶核需要有一定的位错密度。加工率越大,晶粒越细,最小可达 0.5 μm 。通过这种方法也可以控制金属材料的晶粒大小。

图 3.15 是纯铝(99.6%Al)的再结晶图,表示了加热时间一定时加工度、加热温度与晶粒度的关系。加工度大,加热温度高的地方,可发现二次再结晶,二次再结晶的晶粒都比较粗大。

再结晶不只限于金属材料,石墨在

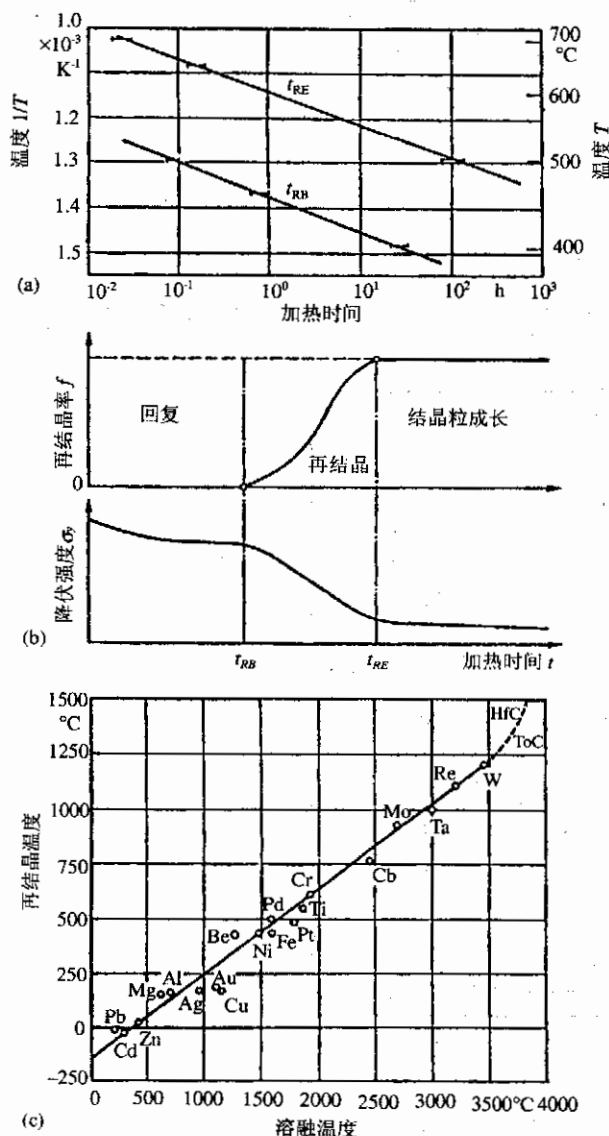


图 3.14 固溶体再结晶时间与温度的关系

原子反应堆中长时间受到照射后,缺陷密度会增大,并发生再结晶,在由蒸着法制作的半导体膜中,在变形后塑料中也都包含缺陷,加热后也会产生再结晶。

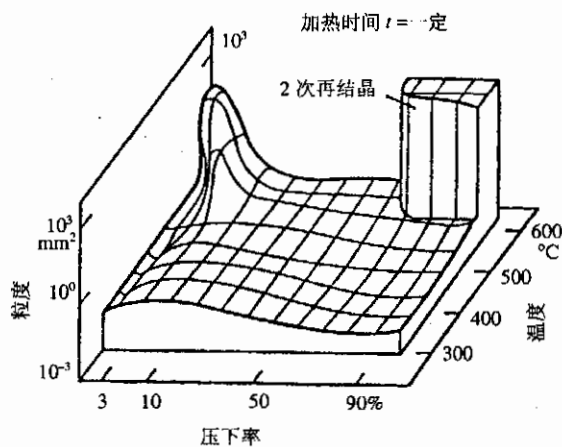


图 3.15 纯铅再结晶图

3.2.2 回复过程中性能的变化

下面来探讨回复时某些物理性能的变化。

图 3.16 是多晶体镍丝经过扭曲变形后在加热过程中一些物理性能的变化。从图中曲线可

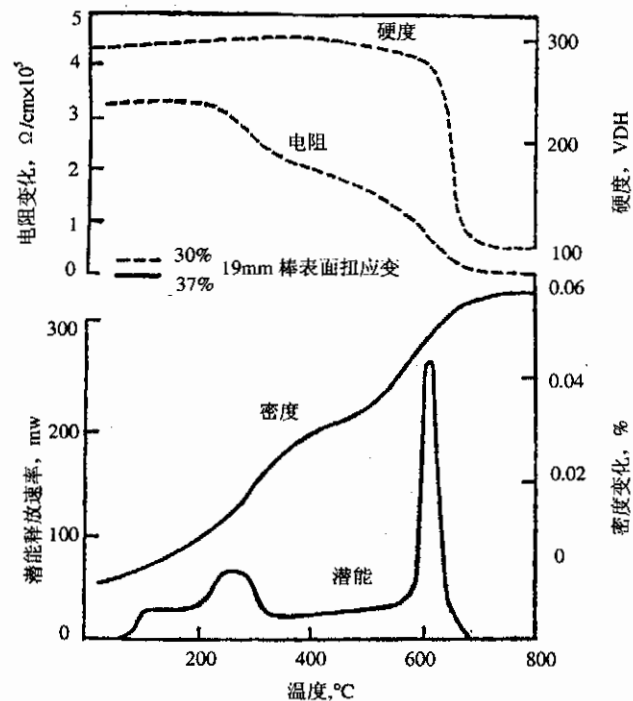


图 3.16 99.6%纯镍冷加工后加热时物理性质的变化

以看到,电阻和密度在较低温度下就出现变化,随着温度上升,电阻由缓慢上升到明显下降,密

度是从一开始就不断上升,硬度是在温度达到 600℃以上时才开始出现下降。潜能释放速率曲线则出现两个平台和两个峰。潜能是潜藏在材料内部的能量,它反映材料存在的畸变,也反映材料内部缺陷的数量。这一曲线在 100℃~200℃及 350℃~590℃时有一基本不变的平台,在 260℃处有一个小峰,在 610℃有一个大峰。之所以会出现这样的变化,至今没有一致的认识。一部分人认为,在加热到较低温度时,是材料内部空位运动过程所造成的,即空位运动到与位错处相遇而消失。点位错的减少,使得电阻下降,密度升高。另有一部分人认为,上述现象的出现是因为空位在加热过程中逐渐聚集在一起而造成,由于空位的相对集中能更有效地阻碍位错运动,因而在一定温度之下会出现硬度不但下降,反而略有上升。260℃的小潜能峰是由于空位过程引起的。高温 610℃时的潜能释放峰是由于回复和再结晶过程所引起的,在回复与再结晶中主要是位错的消除。硬度对空位的变化敏感性较低,只有到高温时,因为出现位错消除而硬度才下降。

3.3 非晶质的形成

非晶质的结晶和晶体的再结晶是不同的,非晶质结晶时的形核需要活化能 $-\Delta G_k$ 。过冷度越大,需要的活化能就越小。结晶开始后,与温度的关系是:

$$t_k = t_0 \exp \left(\frac{\Delta G_k(T)}{RT} + \frac{Q}{RT} \right) = t_0 \exp \frac{\Delta G_k(T) + Q}{RT} \quad (3.17)$$

过冷度大, ΔG_k 就很小,(3.17)式与(3.16)式是一致的,对于容易形成非晶质的物质,因为其 Q 非常小,在过冷的熔融液体中几乎不发生扩散,所以结晶过程十分缓慢。

Q 可以看作是缺陷移动能,它使原子、分子重新配列,形成晶核。对于共价结合的、网目结构和非对称分子,为了取得结晶配列,需要的活化能很大, Q 值也非常之大。因此能形成非晶质的除硅、盐、硼化物以外,还有 Ge、Si、P、S 以及高分子聚合物。图 3.17 表示的是时间-温度相变曲线,为了形成玻璃,冷却速度要非常快(如图中点划线),由于金属的结晶很快,所以只有特殊的合金才可能形成非晶质,即便形成,其厚度也在 100μm 以下。

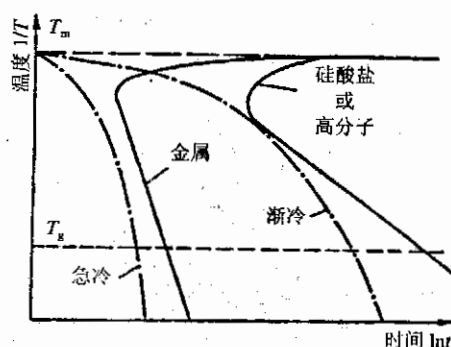


图 3.17 时间-温度相变曲线

很多材料,像塑料、瓷器、玻璃陶瓷,是非晶质与晶体的混合体,非晶质金属只有在极其快速的冷却中才能得到。为了制得非晶质,必须将液体的结构冻结,其最重要的是冷却速度 $\dot{T} = dT/dt$ 。

3.4 相变与析出

由固体到固体的相变有以下三种情况

(1) $\alpha \rightarrow \beta$ 。晶体 α 相变为 β ，如 Fe、SiO₂、C 等；

(2) $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 。 α' 和 α 晶体结构相同，只是其组成是由过饱和状态向平衡状态变化，同时生成另一相 β 。这种反应发生在随温度下降固溶度变小的情况下，称之为析出。

(3) $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ 。由 α 相同时生成 2 种新相，这种相变与共晶凝固很类似，所以称为共析。

不论上述哪一种情况都很难达到热力学平衡，析出肯定与反应生成物有关，所以必须以原子形成的结构来考虑，而不是从空位的角度考虑。原子的扩散是为了达到平衡状态，降温至开始析出反应的时间取决于温度。

任何情况下，形核都很重要，在单体变态中，原子的移动是依靠自扩散，在析出与共析态中原子的移动靠的是相互扩散，在特殊情况下，当析出相和母相的晶格整合得很好，则界面能 $\gamma_{\alpha\beta}$ 变得非常之小。这时，由均匀形核形成非常微细的析出物，这种情况常被用于开发飞机上的时效硬化铝合金和透平叶片中的镍基合金。另一方面，由于共析反应同时生成晶体结构不同的 2 相，其晶格比较紊乱，有很多的位错与晶界，这使得非自发形核优先生成，由界面能与应变能得到的活化能也因缺陷的存在而减小，因此，它不会像自发形核那样形成相同的晶格结构，而且形成相的分布反映了缺陷的分布。

图 3.18 中(a)图为晶粒内部的晶界析出，(b)图为不连续析出，析出的两相 α 和 β 为层状组织，其晶界向过饱和固溶体 α' 内移动。(c)为母相晶格 α 和析出相 β 的整合关系，左图为非整合结构，中图为半整合结构，右图为整合结构。

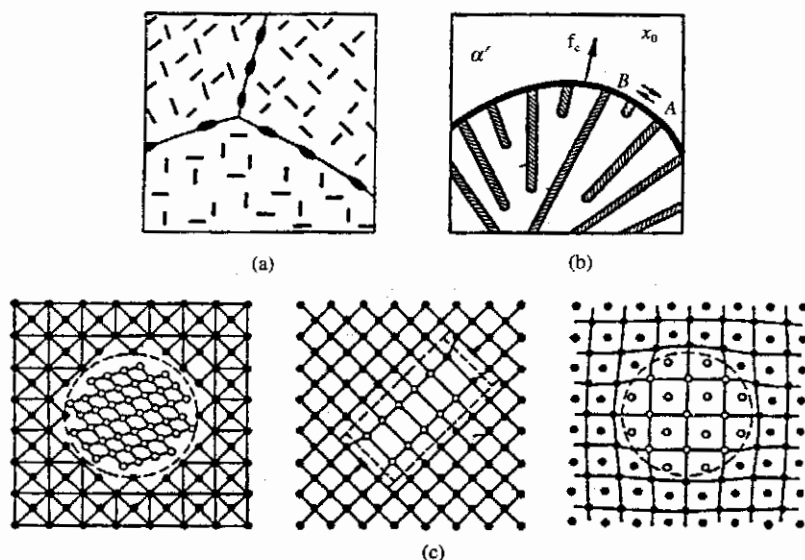


图 3.18 (a) 晶粒内部晶界析出 (b) 晶界的不连续析出

(c) 析出粒子与母晶格的整合关系 从左至右为非整合、半整合和整合

析出的浓度随时间而变化，也随形核条件和长大时的扩散条件而变化，当球状晶半径为 r_T 时，其随时间的变化为

$$r_T = \alpha(DT)^{1/2} \quad (3.18)$$

式中 D 为晶核长大所必须的扩散系数, α 为由浓度条件决定的常数。

γ 铁向 α 铁相转变时, 首先从 γ 铁的晶界处开始, 为了使 α 铁晶体长大, 铁原子只需跨越两相相界即可, 不需有大范围的扩散。因此, 这种相变中的活化能比起自扩散所需的活化能要小, 析出过程中充分利用了晶界处原子的高的易动性, 当界面向过饱和晶体中推进时, 界面前后因浓度差造成推进力 F_c 也不同, 其关系为

$$F_c \approx \frac{1}{V_m} RT x_0 \ln \frac{x_0}{x_1} \quad (3.19)$$

式中 V_m 是摩尔体积, x_0 和 x_1 分别为界面前后固溶体中溶质原子的含有量。

假设相变中的扩散系数 $D_{KG} \gg D$, 且始终如此, 则晶界的移动速度为

$$v = F_c \frac{D_{KG} \delta}{d^2} \quad (3.20)$$

式中 d 为层间距, δ 为晶界厚度, δ 的厚度约在 0.5nm 量级, 扩散流可以从中通过, 这种反应可以用于得到微细相分布的复合材料。

铁碳合金中, 共析反应是最重要的一种反应, 固溶体 γ 几乎同时生成不能固溶的 α 铁和渗碳体。即



这一反应无疑始于 γ 固溶体的晶界, 并在层状的混合相长大, 这时, 碳原子移动并非从 α - γ 相界优先开始, 而是在扩散系数较大的 αFe 中产生, 反应前界面的速度为

$$v = F_c \frac{D_a}{d} \quad (3.22)$$

推进的前界面与别的晶核推进的前界面相遇时长大停止。

从式(3.20)和式(3.22)可看出, 界面推进速度不仅与扩散系数有关, 而且与层间距 d 有关。因为 d 与平衡共析温度下的过冷度成反比, 存在的关系为 $d \sim (T_K - T)^{-1}$ 。因此过冷度越大, 形成相界所需要的能量也越大, αFe 和 Fe_3C 层状相间的混合相叫做珠光体。也是因为用显微镜下观察的表面犹如真珠那样有辉光而取此名。

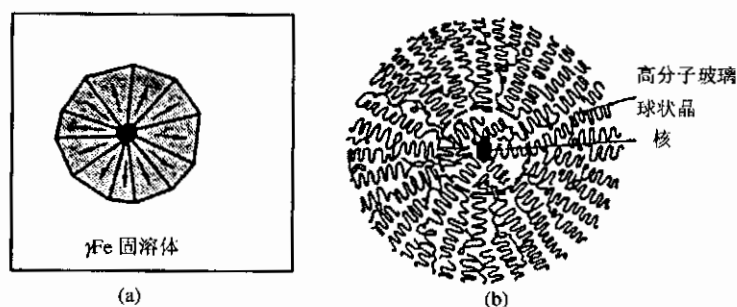


图 3.19 球状晶示意图

在过冷的液体、玻璃或缺陷密度很高的晶体中, 一旦反应不连续进行就有可能形成球状晶体。非自发形核容易在晶界前面长成球面状并长成球状晶体, 像高分子塑料, 其在不是很高的温度下, 要使晶体晶界面的分子链弯曲需要很大的能量, 所以它在成长到一定程度后就停止。

长大,诸如聚乙烯一类重要的塑料,常常是形成部分晶体。

此外,球状晶体特别需要给以关注,例如球状石墨分布于铁基中的可锻铸铁,在玻璃基体中的球状晶混杂玻璃塑料等,这些有球状晶体的材料都是很重要的材料。球状晶体不是单晶而是多晶体,如图 3.19(a)所示,显示的是石墨球状晶,周围是 γ 铁,箭头表示石墨 6 方晶的 c 轴方向。图 3.19(b)所示的是在热可塑性塑料中能看到的聚合物球状晶。

4 马氏体相变

4.1 一般马氏体相变

4.1.1 概 述

由于骤冷,常常可以把非平衡态冻结起来,这时扩散几乎不可能发生,这一反应的驱动力来源于稳定相 α 和不稳定相 γ 之间的自由能差,即 $\Delta G_{\alpha\gamma} = G_{\alpha} - G_{\gamma}$,它也随过冷度增大而增大。结晶过程中,稳定性变低的晶体结构可以因发生剪切变形而变成稳定结构,最简单的例子是由面心立方变为六方结构。在这一变化中, $\{111\}$ 面的堆垛顺序并不发生变化,只是向 $\langle 112 \rangle$ 方向发生切变,图 4.1 展示了马氏体相变的形态特征。(a)图是产生了剪切变形,在非 $\{111\}$ 面上堆垛顺序由 $ABAB\cdots$ 变为 $CABC\cdots$,由剪切变形而产生相变的晶体结构,其几何关系比较复杂,一般是在晶格内部产生,如图 4.1(b)(c)(d),如果整个晶体块一起发生切变,那就会产生很大的形状变形,因此也会产生很大应力。而事实上,观察到的相变情况是小板条状的结构相互发生塑性滑移,这样,相变生成物的形状大体上仍然维持母相晶格的形状。

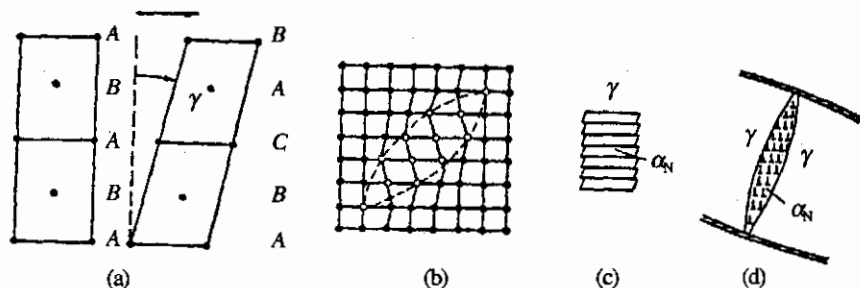


图 4.1 马氏体相变的形态特征

在晶体内部产生变形,晶体内部位错密度就会提高,因此相变后生成的晶体的硬度将变大。如果内部的塑性变形继续发生,那么,相变温度马氏体相变的开始温度 M_s 就不仅与热力学平衡状态有关,而且与晶体本身的力学因素有关。当温度在 T_0 点, $G_{\alpha}=G_{\gamma}$ 时,相变按理应该开始,但由于形核与内部发生塑性变形,所以必须要有一定的过冷,即存在 $\Delta T = T_0 - M_s$,相变才会发生,进一步过冷,则马氏体将继续形成,如设定从 γ 相向 α 相转变时的切变角为 γ_{ra} ,则切应力 $\Delta\tau_u$ 与过冷度 $(T_0 - T)$ 的比例关系如下式:

$$\Delta\tau_u = \frac{\Delta G_{\gamma\alpha}}{\gamma_{ra}} \sim (T_0 - T) \quad (4.1)$$

$T = M_s$ 是形核与产生塑性变形所必要的条件,当母相中有位错时, M_s 点将会很低,而当加上切应力后,相变温度将上升。

由 fcc 转变成 bcc 的马氏体相变,像钢的淬火那样,在技术上是十分重要的。为了产生马氏体相变,当奥氏体相急冷时,必须要阻止扩散引起的共析反应,这是一个前提。奥氏体充分过

冷,在 M_s 温度下就开始无扩散相变。即使因切应而产生塑性变形,因为无原子扩散,新形成的晶格的组成将不会有变化。

Fe-C 固溶体的马氏体相变,其组成的变化也是极其微小的。 γ 铁中固溶的大量的碳元素不断进入体心晶格之中,造成固溶硬化,而内部变形生成的位错又造成相变硬化,固溶硬化与相变硬化就是 Fe-C 合金经淬火后硬度提高的根本原因。

马氏体相变的另一个典型应用例子是产生形状记忆效应。具有体心立方配列的晶体如 CuZn、TiNi、AlNi 等,在室温附近即可产生马氏体相变,其逆相变与正相变温度差仅为 20°C 左右即可发生,而铁金属的逆相变却需要几百度的过热才能进行。形状记忆效应最早在 CuZn 中发现,现在已在工业中广泛应用。

4.1.2 马氏体相变的一般特征

1. 无扩散性相变

前面已经提到,马氏体相变应该从马氏体相变的过程特征来认识。这个过程特征中最根本的特征就是无扩散性。马氏体相变过程的无扩散性是有充分的实验事实作为依据的。

(1) LiMg 合金在 -200°C 下发生了马氏体相变。在 -200°C 这样的低温下,原子的扩散是不可能的。

(2) FeC 合金和 FeNi 合金在 $-20^\circ\text{C} \sim -195^\circ\text{C}$ 之间,马氏体形成的时间约为 $0.05 \sim 0.5\mu\text{s}$,在 -200°C 以下以同样的速度形成马氏体。

(3) CuAl 合金中,从母相到马氏体相的转变,有序结构保持不变。根据有序母相的 CuAl 的原子位置及其取向关系,可以计算出形成马氏体超结构 X 射线相变图,结果与实验一致,说明马氏体型相变过程只有原子位置的移动(小于一个原子间距),而没有原子位置的调换。

(4) FeC 合金中,C 原子和 Fe 原子的间隙位置,在奥氏体和马氏体中都保持不变,并导致马氏体的四方性。

(5) 马氏体相变前后没有任何化学成分的改变,马氏体相成分和原母相成分完全一致,固溶于母相的溶质浓度和固溶于马氏体相的溶质浓度完全相同。

所有这些实验结果都充分地证明,马氏体相变过程是无原子扩散的。

2. 切变性相变

马氏体相变过程的另一重要特征是,从母相到马氏体相的转变过程是以切变方式进行的,是靠母相和新相界面上的原子以协同的、集体的、定向的和有次序的方式移动,实现从母相到马氏体相的转变。

实验有力地证明了马氏体相变的切变性。

(1) 预先磨抛抛光好的试样,当激冷发生马氏体相变后,在试样表面能观察到宏观的倾斜的隆起,如图 4.2(a) 所示,图中虚线为相变前试样表面,实线是马氏体相变后形成的表面浮凸。

(2) 在发生马氏体相变前,在试样上刻上一条直线,发生马氏体相变后,刻痕直线受折,有的时候会被折成几段,但直线仍然保持连续。这说明,马氏体相变并没有使新旧相交界面发生应变或转动,如图 4.2(b) 所示,预先刻制的直线 XY 被折成了 XY'。

在切变过程中,母相和马氏体相之间始终保持着严格的位向关系。研究还发现,切变过程是很复杂的,切变过程除了改变晶格点阵结构外,还会在马氏体内部产生滑移和孪生。这就是马氏体内部会形成各种复杂亚结构的原因。

马氏体相变时晶格改组的原子迁动过程,曾假设过用2次切变过程来完成的模型。第一次是宏观切变,第二次是微观切变。宏观切变在试样表面产生表面浮凸,但这次切变后的原子排列仍不同于马氏体晶格,微观切变是以滑移方式或孪生方式发生的不均匀切变,以形成位错亚结构,或孪晶、层错亚结构。

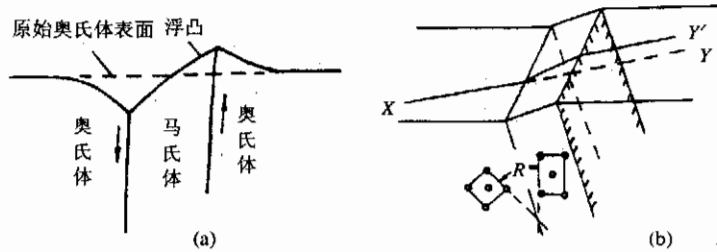


图 4.2 切变性相变示意图

- (a) 马氏体形成时产生表面浮凸;
- (b) 宏观切变引起表面倾动及形状改变(R 表示点阵总应变)

马氏体相变的切变造成了表面浮凸,也就是发生了形状变化。这种宏观形状变化是由点阵变形积累而成。图 4.3 即为几种变形模式。(b)图为宏观均匀切变,(c)图为点阵变形和点阵不变变形的结合,没有造成宏观变形,(d)图为孪生切变变形,(e)图为不同点阵变形的结合,没有宏观变形。

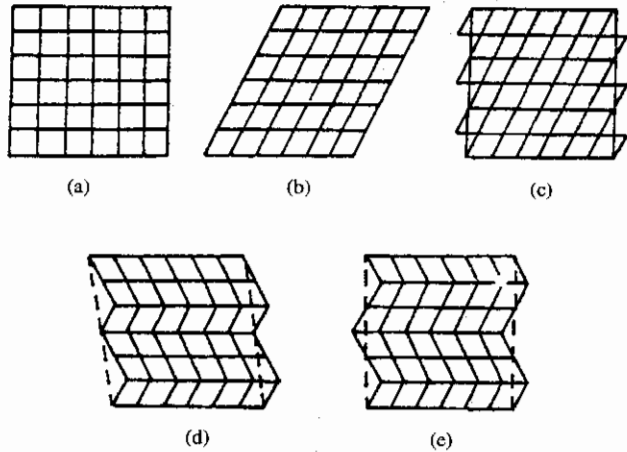


图 4.3 马氏体相变的变形

- (a) 未变形晶块;(b)点阵变形;(c)点阵变形和点阵不变的变形结合,没有形状变形;
- (d) 不同的点阵变形引起形状变形;(e) 不同的点阵变形不引起形状变形

(b)图和(d)图的切变模式是解释形状记忆效应的重要模式。

3. 共格性相变

前面曾经提到,马氏体相变过程中原子的移动不超过一个原子间距,同时也提到,母相晶格点阵和马氏体晶格点阵有着……对应的关系。一些合金的马氏体相变的速度是在瞬间即完成的。这就说明,整个相变过程中,除了无原子扩散,由切变过程完成转变外,母相和马氏体相之间一定还有一种结构上的紧密联系。这种结构上的联系就是共格性,也就是说,相界面上的原子既属于母相,也属于马氏体相。共格界面的模型如图 4.4 所示。

图(a)中的OZ平面既属于母相奥氏体,又属于新相马氏体。OZ是完全共格晶界,(b)图是马氏体滑移切变后的共格示意图。在OZ平面上分布着若干螺旋位错,因而OZ实际上是半共格晶界。

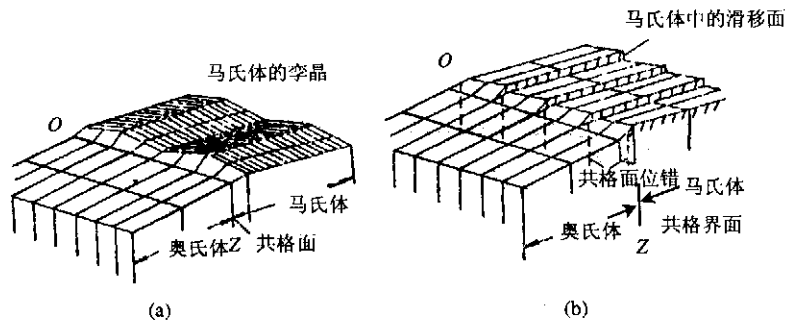


图 4.4 马氏体和奥氏体间的共格界面模型

(a) 往复孪生切变的共格界面; (b) 滑移切变的半共格界面

在马氏体相变中,马氏体总是沿着母相的某一晶面开始产生。这个晶面在马氏体相变的全过程中,既不发生畸变,也不发生转动。这样的晶面就称为惯习面(Habit Plane)。惯习面也是两相的交界面。

图 4.5 是马氏体相变中惯习面示意图。

一般来说,每一种金属或合金在形成马氏体时都有自己确定的惯习面。比如,含 C 量 < 0.4% 的低碳钢马氏体形成的惯习面为 $\{111\}_\gamma$, 含 C 量为 0.5%~1.4% 的钢,其马氏体形成时的惯习面为 $\{225\}_\gamma$, 含 C 量在 1.5%~1.8% 的高碳钢的惯习面为 $\{259\}_\gamma$ 。但是,同一种金属的马氏体在不同形成温度下会有不同的惯习面,比如,高碳钢在 120℃ 以上形成马氏体的惯习面为 $\{225\}_\gamma$ 而在 20℃ 形成时为 $\{259\}_\gamma$ 。

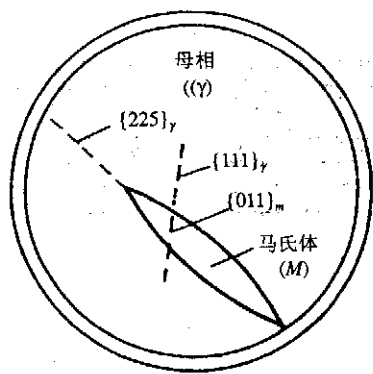


图 4.5 惯习面及位向关系示意图

惯习面以母相的晶面指数来表示,大多情况下为无理数指数面。

1. 晶体缺陷与相变可逆性

马氏体相变的主要过程特征是前面所述的无扩散性、切变性和共格性。此外,马氏体相变还有一些共同特征如下:

(1) 马氏体内一定有晶体缺陷存在。在马氏体组织内出现的组织结构即称为亚结构,亚结

构是一种晶体缺陷。高碳钢马氏体的亚结构是孪晶,低碳钢马氏体的亚结构是高密度位错,有色金属的马氏体亚结构表现为层错或孪晶,形状记忆合金的马氏体亚结构基本上都是层错结构或孪晶结构。

相变造成的位错、层错及孪晶等缺陷都能从电子显微镜下观察到。

(2) 相变可逆性。马氏体相变具有可逆性,也就是说,在冷却中形成的马氏体,经过加热后可以通过马氏体逆相变回到母相状态。例如 Co,高温时为面心立方 β 相,低温时为密排六方 ϵ 相,FeNi 合金高温时为面心立方 γ 相,激冷后为体心立方 α' 相,加热后,Co 回到了 β 相,FeNi 合金回到 γ 相,像这样经加热直接回到母相的金属或合金是很多的。

FeC 合金加热后一般不出现马氏体逆相变,并不是 FeC 合金的马氏体相变不存在可逆性,而是因为在加热过程中出现了回火转变,回火转变代替了逆转变。如果快速加热,含 C 量为 0.8 的钢,经过每秒上升 5 千度的速度加热,那么在 $590^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 之间就会发生马氏体逆相变。

综上所述,马氏体相变的基本特征是:

- (1) 相变过程无原子扩散,原子的迁移不超过一个原子间距。
- (2) 相变过程是以切变方式进行的,伴随有表面浮凸、宏观形状变化。
- (3) 相变过程中新旧相存在共格界面或半共格界面,新旧相的晶格位向有严格的对应关系。
- (4) 相变过程存在惯习面,惯习面不应变、不转动,晶面指数多为无理数。
- (5) 马氏体内有晶体缺陷,马氏体亚结构多为位错、层错或孪晶。
- (6) 马氏体相变具有可逆性。

4.1.3 马氏体相变的热力学特征

根据相变的一般规律,相变得以进行的条件是相变前后系统总的自由能改变必须小于零,新旧两相化学自由能相等的温度 T_0 就是两相平衡的理论温度。由于相变中都需要一定的相变驱动力,因此,冷却时发生的马氏体相变,必须在低于 T_0 的某一温度下才能进行。也就是需要一定的过冷度。对于马氏体相变,过冷度为 $T_0 - M_s$,如图 4.6 所示。

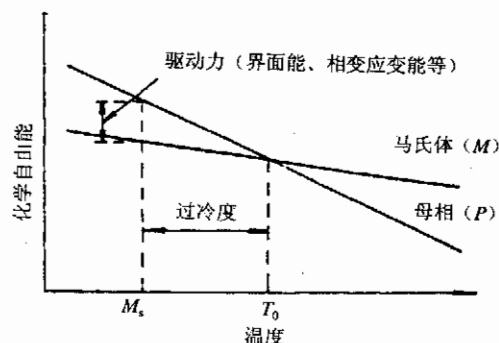


图 4.6 母相和氏体的自由能与温度的关系及与相变的关系

马氏体相变时需要较大的驱动力,这主要是由于相转变时的切变过程需要很高的塑性变形能,用以产生浮凸,产生高密度位错或孪晶等。同时,为了维持两相的共格,以及因体积的变化会引起晶格的弹性畸变,导致较大的能量提高。所以,马氏体相变的驱动力主要是为了克服

相变时的切变阻力和变形阻力,包括弹性变形和塑性变形。

从热力学角度考虑,相变驱动力来自于新旧两相的自由能差。

在 T_0 温度时,母相和马氏体相处于热力学平衡状态,这时,马氏体相变并不发生,只有到了 M_s 点,即有了一定的过冷度,才会造成两相的自由能差,推动马氏体相变的进行。

在 M_s 点,两相自由能差为

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = G^M - G^P \quad (4.2)$$

常常将马氏体近似为透镜状,设其半径为 r ,平均厚度为 $2t$,而且 $r \gg t$,那么,马氏体形成时的界面能 G_i 可用下式表示

$$G_i^{P \rightarrow M} = 2\pi r^2 \sigma \quad (4.3)$$

式中, σ 为单位面积界面能。

在相变过程中,弹性变形能 G_e 为

$$G_e^{P \rightarrow M} = V \cdot \left(A \frac{t}{r} \right) \quad (4.4)$$

式中, A 为弹性应变因子, $A(t/r)$ 为单位体积弹性应变能, V 为马氏体的近似体积, $V = \pi r^2 t$, 于是有

$$G_e^{P \rightarrow M} = \pi r t^2 A \quad (4.5)$$

在马氏体相变中会产生晶格不变变形的滑移或孪生变形等,它需要有塑性变形能量。塑性变形不仅在马氏体中会发生,在马氏体周围的母相中也会发生。假设塑性变形只在马氏体中发生,那么,塑性变形能就可取弹性变形能的形式,即

$$G_d^{P \rightarrow M} = \pi r t^2 B \quad (4.6)$$

式中, B 为塑性应变因子。

由于弹性振动能很小,可以忽略不计,于是发生马氏体相变需要的能量为

$$G_m^{P \rightarrow M} = G_i^{P \rightarrow M} + G_e^{P \rightarrow M} + G_d^{P \rightarrow M} \quad (4.7)$$

马氏体相变中的全自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G^{P \rightarrow M} &= \Delta G_i^{P \rightarrow M} + \Delta G_m^{P \rightarrow M} \\ &= \pi r^2 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A + B) \end{aligned} \quad (4.8)$$

G_c 为化学自由能, G_m 为非化学自由能, Δg_c 为单位体积内的化学自由能变化。

当等式右边第一项大于后边两项之和时,马氏体晶核就长大,相变可以进行。由此可见,相变驱动力的大小取决于非化学自由能的大小。新旧两相之间的结构变化越大,需要的非化学自由能就越大,要求的相变驱动力也就越大。要求大的驱动力,就等于要求大的过冷度。

相界面如是由弗兰克位错环组成,则单位面积的界面能估计为 $\sigma = (1.2 - 2.4) \times 10^{-5}$ cal/cm²。在 25℃ 时,单位体积的弹性应变能 $A(t/r) = 500$ cal/cm³。塑性应变能中 B 的值至今还不清楚。实际上,相变产生的过冷度依存于 σ 和 $(A+B)$,两相之间的结构变化越大,过冷度越大。

铁碳合金材料的马氏体相变过冷度一般均在 200℃ 以上,而形状记忆合金的马氏体相变过冷度通常在 30℃ 以内,甚至只有几度即可。

4.1.4 马氏体相变机制的几个晶体学经典模型

从贝茵(Bain)开始,对马氏体相变的机制做了种种设想,早期提出的一些机制虽然不完善,甚至不够确切,但是,某些设想至今仍然是分析马氏体相变的基础,早期的一些测定值,现在还作为经典数据在使用。早期对马氏体相变机制的设想对解释形状记忆合金的热弹性马氏

体相变机制,仍不失为是一个重要的出发点。所以,将几个经典模型介绍如下。

1. Bain 转变模型

1924 年, Bain 就提出,把高碳钢的面心立方点阵看作是一个轴比 $c/a = \sqrt{2}$ 的体心四角点阵,并且认为,稳定的体心立方铁素体也可以看成体心四角点阵,如图 4.7 所示。在马氏体相变过程中,面心立方点阵只是沿图中 x_3 轴(即 c 轴)均匀压缩,而垂直于 x_3 轴的另一两个轴均匀拉长,于是可将马氏体的晶轴调整为 $c/a = 1$,即成为体心立方点阵,如(c)图那样。这一机制使原子产生很小的相对位移就完成相变过程。

含 C 量 1% 的钢在转变中, c 轴方向压缩了 20%, a 轴方向伸长了 12%, 晶轴比由 $\sqrt{2}$ 变为 1.05。Fe-30%Ni 合金转变过程中, c 轴压缩了 20%, a 轴伸长了 14%, 晶轴比由 $\sqrt{2}$ 变为 1。

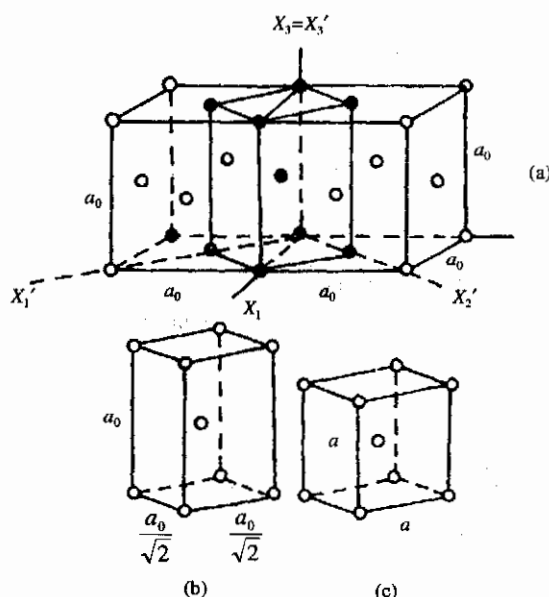


图 4.7 面心立方点阵转变成体心立方点阵的 Bain 机制

(a) 面心立方结构中的四角结构;

(b) 体心四角结构, $\frac{c}{a} = \sqrt{2}$;

(c) 体心立方点阵, $\frac{c}{a} = 1$

这一机制从晶体结构上给出了相变前后两相之间对应的原子面和方向。但是,它不能解释宏观切变,即表面浮凸,也不能解释不应变平面、惯习面的存在。

2. K-S 转变模型

30 年代初, 库尔久莫夫和萨克斯用 X 光极图法确定了含碳量 1.4% 的钢中奥氏体(γ)和马氏体(α')相之间的位向关系,即

$$\{011\}_{\alpha'} // \{111\}_{\gamma}$$

$$\langle 111 \rangle_{\alpha'} // \langle 101 \rangle_{\gamma}$$

按照这样的位向关系,马氏体在母相中可有 24 个不同的取向,这样的位向关系就称为 K-

S 关系。

库氏等提出,马氏体相变中原子的迁动模式如图 4.8 和图 4.9 所示,图 4.9 是表示面心立方点阵、体心四角点阵($c/a=1.06$)和体心立方点阵中原子排列的投影图。图中●表示底层原子,⊕表示中间层原子,○表示顶层原子。转变分三步进行。

(1)在 $\{111\}_\gamma$ 面上沿 $[\bar{2}11]_\gamma$ 方向发生切变。 $\otimes$ 层原子移动 $0.57\text{\AA}$, $\circ$ 层原子移动 $1.14\text{\AA}$,切变角约为 $15^\circ 15'$,更高各层的移动按比例增加。不含碳时,切变角约为 $19^\circ 28'$ 。

(2)在 $\{211\}_\alpha$ 面上的 $[1\bar{1}1]_\alpha$ 方向发生第 2 次小的切变。原来标有 60° 的夹角变成了 69° ,不含碳时将变成 $70^\circ 32'$ 。

(3)最后做一些小的线性调整,使晶面间距符合实际测到的结果。

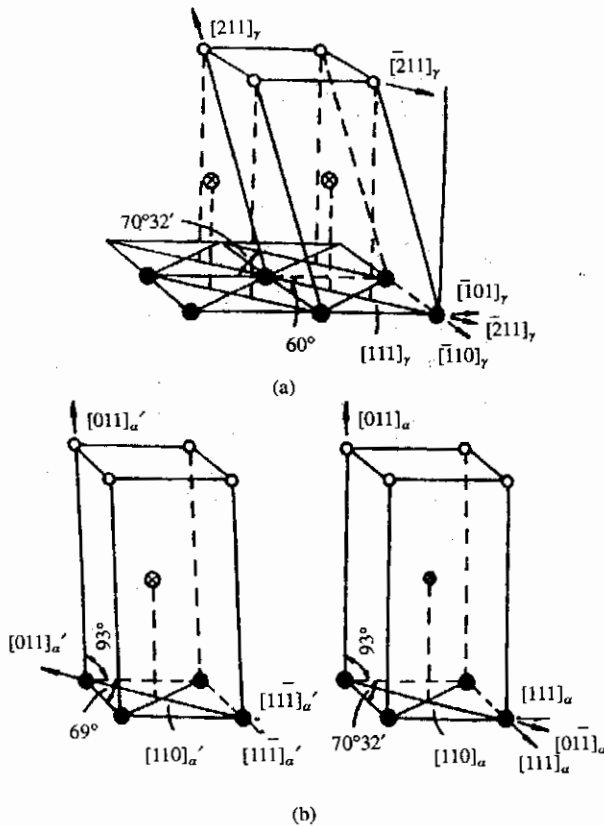


图 4.8 K-S 模型

图 4.9 中(a)图是面心立方奥氏体在 $\{111\}_\gamma$ 面上投影后的原子排列情况,(b)图是第一次切变后的投影情况,(c)图是第二次切变后的情况,(d)图是经过调整后成为四角点阵马氏体的投影情况,投影面为 $\{110\}_\alpha$, $c/a=1.06$, (e)图是体心立方点阵铁素体在 $\{110\}_\alpha$ 面上投影的原子排列情况。

在 $\{111\}_\gamma$ 面上形成铁素体时,有 6 种可能的 $\langle 111 \rangle$ 取向,在立方点阵中又有 4 种 $\langle 111 \rangle_\gamma$ 面,因此,在奥氏体中总共可有 24 种可能的马氏体取向。

K-S 转变模型和 Bain 转变模型一样,解释了新旧两相之间的位向关系,但是,也不能解释

表面浮凸现象和惯习面的存在。

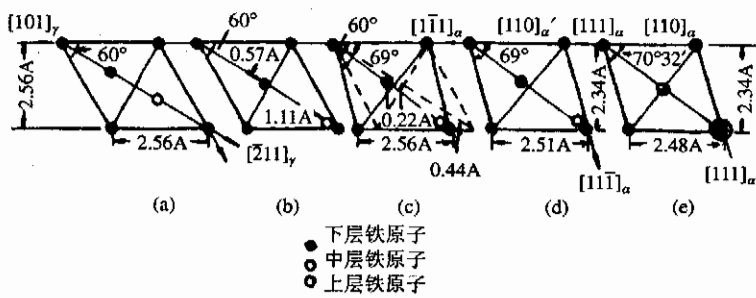


图 4.9 K-S 转变机制

(a)面心立方奥氏体在 $\{111\}_\gamma$ 面上投影的原子排列;(b)第一次切变后的投影;(c)第二次切变后的投影;(d)经过调整后形成四角点阵马氏体, $c/a=1.06$,投影面 $\{110\}_\alpha$;(e)体心立方点阵铁素体在 $\{110\}_\alpha$ 面上投影的原子排列。碳原子均未表示出来

3. 西山转变模型

30 年代中期,西山发现,在 Fe-30%Ni 合金的单晶中发生马氏体相变时,母相 P 和马氏体相 M 两相之间存在的位向关系是

$$\begin{aligned} \{111\}_\gamma &\parallel \{110\}_\alpha \\ \{211\}_\gamma &\parallel \{011\}_\alpha \end{aligned}$$

这就是西山关系。

西山提出的切变模型如图 4.10 所示,第一次切变是母相在 $\{111\}_\gamma$ 面上的 $\langle 211 \rangle_\gamma$ 方向发

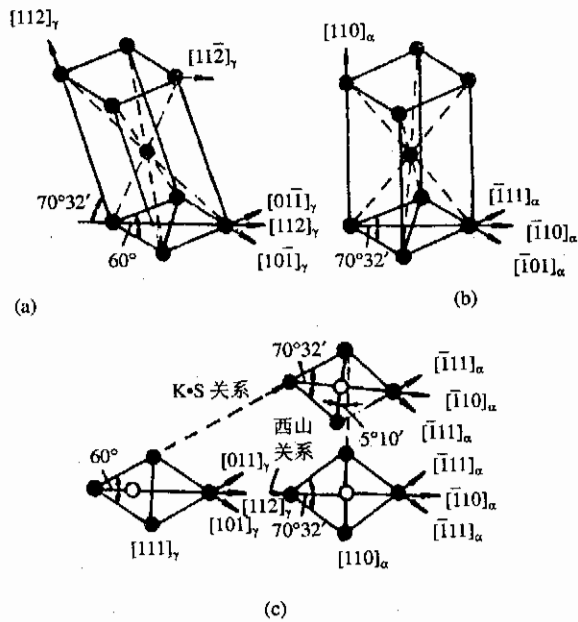


图 4.10 西山模型

生,切变角为 $19^\circ28'$,和 K-S 模型的第一次切变相同。第二步是使底角 60° 增大到 $70^\circ32'$,第三步是调整晶面间距,使与实际相符,最后得到的是体心立方点阵马氏体。

从图 4.10(c)图可以看到,西山模型和 K-S 模型相差 $5^{\circ}16'$,根据西山提出的新旧相位向关系,马氏体在母相中只有 12 种可能的取向。

西山转变模型也和 K-S 转变模型、Bain 转变模型一样,解释了母相和马氏体相之间的位向关系,却没有考虑宏观倾动和惯习面的取向问题。

4. G-T 转变模型

Greninger 和 Troiano 对 Fe-22%Ni-0.8%C 合金奥氏体单晶中马氏体的位向关系、惯习面和切变量进行了测量,测得的位向关系为

$$\begin{aligned}\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha & \quad \text{差 } 1^{\circ} \\ \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha & \quad \text{差 } 2^{\circ}\end{aligned}$$

测得的平均切变角为 $10^{\circ}45'$ 。他们提出的相变机制就是前面切变性相变中提到的双切变模型,也称为 G-T 模型。他们试图建立前面几个转变模型都不曾解决的、既能解释新旧相位向关系,又能解释表面宏观倾动的模型。双切变转变模型如图 4.11 所示。转变步骤如下。

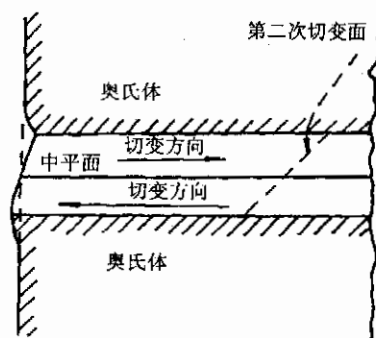


图 4.11 G-T 机制

(1)相变首先在接近于 $\{259\}_\gamma$ 晶面上发生均匀切变,切变产生了全部宏观形变,使试样表面出现浮凸。但是,第一次切变后并没有得马氏体的点阵。

(2)在 $\{112\}_\alpha$ 的 $\langle 111 \rangle_\alpha$ 方向发生 $12^{\circ} \sim 13^{\circ}$ 的 2 次切变,第二次切变对第一次切变所产生的表面浮凸没有影响,产生的是不均匀切变,这时,点阵结构变成了马氏体结构。

(3)在 2 次切变后进行微小调整,使晶面间距离更符合实验的要求。

G-T 转变模型解释了表面倾动效应,也解释了惯习面的位向、马氏体的位向以及结构改变,但是,它没有解决惯习面的不应变和不转动现象。

4.2 热弹性马氏体相变

4.2.1 概述

热弹性马氏体相变是马氏体相变的一种类型。

关于马氏体相变的分类,可以依据不同的方式。例如,按照相变过程所需驱动力的大小分类。马氏体相变在两相平衡温度点 T_0 处并不进行,只有到达 M_s 温度点,当两相自由能差 $\Delta G^{P \rightarrow N} = G^M - G^P < 0$ 时,相变才可能进行,在 4.1.3 中已对马氏体相变的热力学特征作了介绍,这里所说的相变驱动力,就是相变过程中两相自由能差。有一类金属或合金,其相变要求的驱

动力很大,大到几百 cal/克原子。马氏体一旦形核,即迅速长大,直到被结构位垒阻止。这时继续降温,推动力虽然增加,马氏体却不会再长大,马氏体的形成量取决于形核率,而与成长率无关。另一类合金的相变驱动力很小,只需几十 cal/克原子,甚至只需几 cal/克原子。马氏体晶核也是突然生成,并且爆发式地长到一定的大小,这时如继续降温,马氏体将会随之再长大。

还可以按照马氏体的形成方式分类,一类是在变温条件下形成马氏体,而且,马氏体的生成量是温度的函数,被称为变温马氏体转变。变温马氏体转变又分两种形式,一种是随着温度的改变,马氏体片的数目增加,另一种是随着温度的改变,马氏体片的尺寸增加。另一类是在等温条件下形成马氏体,也就是在一定的温度条件下,马氏体的生成量是时间的函数,被称为等温马氏体转变。等温马氏体转变需要一定的孕育期,而且,等温转变一般是马氏体晶核形成后立即长大到最后大小的尺寸,和变温马氏体转变中的第 1 种形式颇为相近。

马氏体相变根据其正逆相变的温度滞后大小分成热弹性马氏体相变和非热弹性马氏体相变。

马氏体正逆相变中温度滞后(A_s-M_s)的大小和相变驱动力的大小是一致的。温度滞后大,相变驱动力也大,反之,相变驱动力就小。

热弹性马氏体相变从形成方式看,是属于变温马氏体转变中的第 2 种,它的相变特征、热力学特征以及晶体学特征都和非热弹性马氏体相变有所不同。下面分别介绍热弹性马氏体相变在这些方面的主要特征。

4.2.2 热弹性马氏体相变的一般特征

1. 马氏体量是温度的函数

早在 30 年代就已经在实验中发现,CuZn 合金在加热与冷却过程中,马氏体会出现收缩与长大的现象,以后在 InTi、CuAlNi 等很多合金中都发现有这样的现象。具有热弹性马氏体相变的合金,当温度下降时,不论是快速下降还是缓慢下降,只要达到相变温度 M_s 点,马氏体晶核就会生成,并且急速长到能观察到的一定大小。但是,它不是最终大小,随着温度的进一步下降,已生成的马氏体会继续长大,同时还可有新的马氏体形核并长大,温度下降快,马氏体长大快,温度下降慢,马氏体长大慢,温度下降停止,马氏体长大也停止。下降到 M_f 温度后,马氏体长到最终大小。这时再继续冷却,马氏体不再长大。反之,当试样处于全部马氏体状态后加热,温度上升到 A_s 点后,马氏体开始收缩,收缩的速度也同样是随着升温速度而变化,升温快则快,升温慢则慢,升温停止,收缩也停止。加热到 A_f 温度点,还处于可以观察到的大小的马氏体突然完全消失。

不仅如此,当冷却到 M_s-M_f 温度之间,或者加热到 A_s-A_f 之间,然后给以反向变温,使之加热或冷却,马氏体同样会出现收缩或者长大,也就是说,马氏体的量只是温度的函数,在相变过程中,马氏体片的大小和某一温度相对应。如果重复实验,几乎都能得到完全一致的对应关系。马氏体的量与温度的关系如图 4.12 所示。

图 4.13 是用高速摄影方法记录到的 CuAlNi 合金热弹性马氏体在加热时逐渐收缩、消失的一组照片,在光学显微镜下可以清楚地看到马氏体消长的晶界推移。如果施

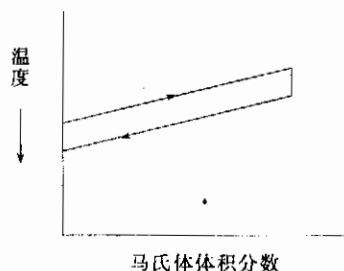


图 4.12 热弹性马氏体的形成与消失

加应力破坏热平衡,同样也可以看到马氏体长大或收缩的现象,这时,马氏体的变化速度就取决于应力的大小及应力的变化速度,这种应力诱发马氏体相变在下一节中将详细介绍。

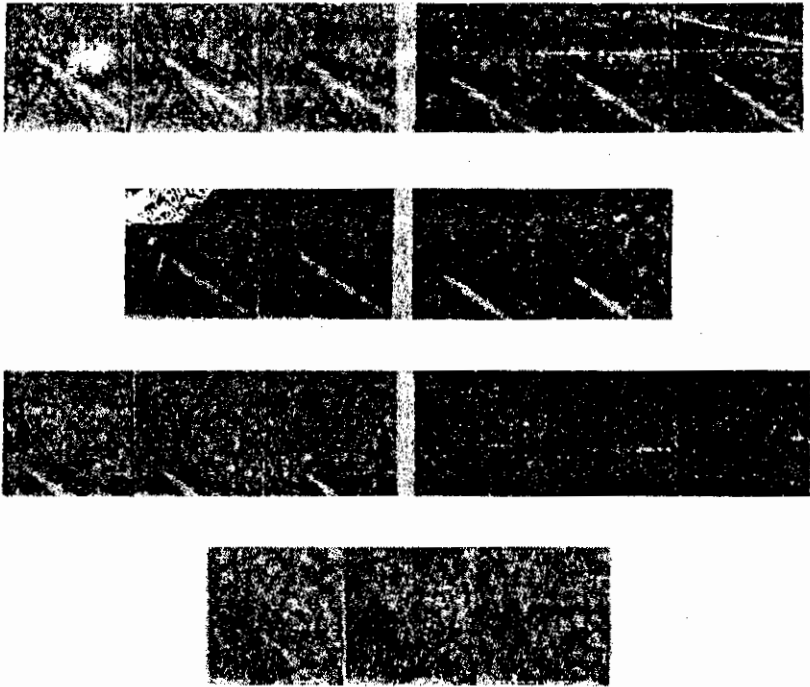


图 4.13 用高速摄影方法记录的 CuAlNi 合金热弹性马氏体
在加热时逐渐收缩、消失的一组照片

用高速摄影方法记录 CuAlNi 合金的相变过程实验中曾经发现,马氏体的消长过程并非完全连续的,呈现出明显的台阶状,或者说是跳跃式地长大与收缩。

2. 相变温度滞后小,相变驱动力小

图 4.6 是相变前后母相和马氏体相的化学自由能 G 和温度 T 的相关曲线(G - T 曲线),在恒压力下,应该有

$$\left. \begin{aligned} G &= H - TS, \\ H &= U + PV, \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

式中, G 为自由能, H 为焓, T 为温度, S 为熵, U 为内能, P 为压力, V 为体积。

母相与马氏相的 G - T 曲线在平衡温度 T_0 处相交,如前面所述,只有当温度到达 M_s 点以后,马氏体相变才会进行。在 M_s 点两相的化学自由能差 ΔG_c^{P-M} 为

$$\Delta G_c^{P-M} = G^M - G^P \quad (4.10)$$

这里的 ΔG_c^{P-M} 就被称为相变化学驱动力,或者简单地称为驱动力。

在相变温度 M_s 点有不连续的体积变化,这一变化称为一次相变。一次相变意味着相变的开始,表示在已相变区域和未相变区域形成了明确的相界面,表现为体积、熵、焓等在 M_s 点的不连续跳跃,因为马氏体相变是固态相转变,在已经相变的区域周围发生变形,不论是弹性变形还是塑性变形,相界面的形成以及变形的发生都需要能量,这个能量称为非化学自由能。

相变需要过冷度,以得到一定的相变驱动力,就是为了克服这样的非化学自由能。所以在

相变温度 M_s 点, 应该有

$$\Delta G_c^{P \rightarrow M} + \Delta G_{nc}^{P \rightarrow M} = 0 \quad (4.11)$$

热弹性马氏体相变区别于非热弹性马氏体相变的重要特征之一, 就是相变驱动力很小, 也就是要克服的非化学自由能 $\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}$ 很小, 所以在不少著书中用相变温度滞后小, 相变驱动力小来定义热弹性马氏体相变。

图 4.14 是热弹性马氏体相变和非热弹性马氏体相变的比较曲线。AuCd 合金曲线反映的就是热弹性马氏体相变。其温度滞后在 20°C 以下, 按照(4.3)式和(4.6)式求得的界面能 G_c 和塑性应变能 G_d 都很小, 小到可以忽略的程度, 于是 AuCd 合金在相变中的全部能量变化为

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r^2 t A \quad (4.12)$$

这里就剩下化学自由能和弹性能两项, 化学自由能项反映了相变过程的热效应, 弹性能项反映相变的弹性效应。在温度变化过程中, 热效应和弹性效应之间不断取得平衡, 又不断地失去平衡, 平衡时, 马氏体相就中止, 平衡失去时, 相变进行, 热弹性马氏体相变就是由此而得名。

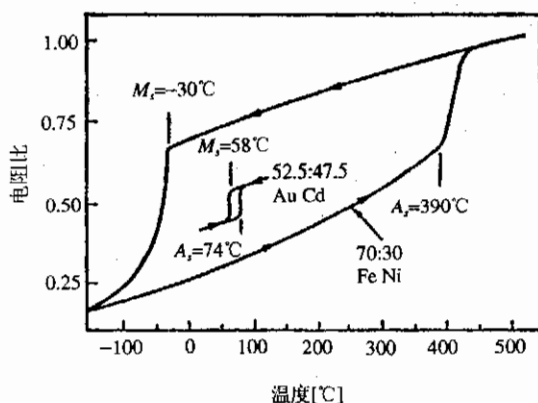


图 4.14 热弹性(AuCd)和非热弹性(FeNi)马氏体相变温度滞后的比较

当 FePt 合金的母相为有序点阵结构时, 它就表现出热弹性马氏体相变, 饱和非化学自由能为 99cal/克原子 , 而当合金的母相为无序点阵结构时, 就表现为非热弹性马氏体相变, 饱和非化学自由能达到 905cal/克原子 。

由此可知, 凡是具有热弹性马氏体相变的合金母相都是有序结构, 母相的内能很低, 在相变中只释放很小的潜热, 所以相变驱动力就很小。

在本章及以后的章节中将进一步从热力学、晶体学及其它方面进行深入分析和考察。

3. 相界面和马氏体晶界有良好的协调性

马氏体相变过程中, 马氏体片随着温度的升降表现出弹性式消长现象, 说明热弹性马氏体相变中母相晶体和马氏体都是产生弹性变形, 而且两相界面始终保持着良好的协调性。非热弹性马氏体相变时, 母相晶体产生的是塑性变形, 两相界面不具有协调性。

目前还没能用实验手段来证实相变过程中相界面的协调性。但是, 相界面的变形情况可以设想为如图 4.15 所示。(a)图是热弹性马氏体相变时的概念图, 母相晶体发生弹性变形, 母相-马氏体相界面保持有可动性。(b)图是非热弹性马氏体相变时的概念图, 相变过程中母相晶体发生塑性变形, 为了缓和这种塑性变形, 致使母相-马氏体相界面丧失可动性。

如果形成马氏体的惯习面在母相晶格中的密勒指数为 $\{hkl\}$, 形状记忆合金的母相为六方晶系, 那么在六方晶系的母相中, 晶体学等价的 $\{hkl\}$ 面共有 24 个, 因此, 某一位向的母相晶体

中,一般也就能生成 24 个晶体学等价的惯习面马氏体。所有 24 个马氏体的晶体结构都相同,只是位向各异。这些晶体结构相同,位向各异的马氏体变体,在相变过程中始终保持协调动作。

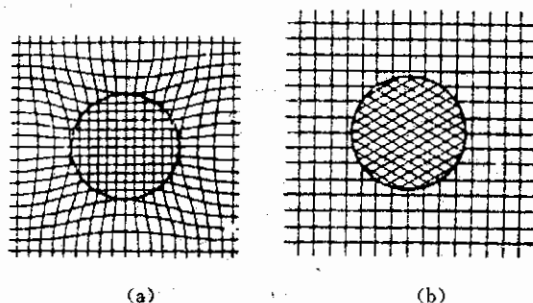


图 4.15 协调界面(a)和非协调界面(b)的概念

4.2.3 热弹性马氏体相变的热力学特征

1. 两类弹性马氏体相变

非热弹性马氏体相变的特征之一是,马氏体一旦形核,在 10^{-7} s 的瞬间即长成最终状态,并且不再随温度下降而长大,所以在马氏体逆相变时也不会出现马氏体逐渐收缩回到母相的现象,并和马氏体相变一样,需要一定的过热度,使母相在马氏体中形核并迅速长大。开始逆转温度 A_s 总是高于 M_s ,因为逆相变驱动力 $G^{M \rightarrow P}$ 和 $G^{P \rightarrow M}$ 几乎相等,于是 $G^{M \rightarrow P}$ 和 $G^{P \rightarrow M}$ 为零时的平衡温度都为 T_0 ,则有 $T_0 - M_s = A_s - T_0$,也就是说,当近似地认为过冷度和过热度相等时,平衡温度 T_0 为

$$T_0 = \frac{1}{2}(A_s + M_s) \quad (4.13)$$

但是,热弹性马氏体相变时,马氏体是随温度的变化而消长,所以其热力学行为和非热弹性马氏体相变的热力学行为是不相同的。最明显的是如图 4.16(b)所示的热弹性马氏体相变,逆相变开始温度 A_s 低于 M_s 点,而且 $A_s < M_s < T_0$,显然,(4.13)式就完全不适用了。

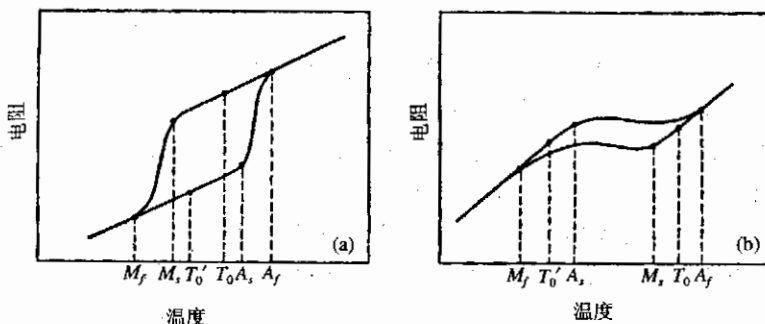


图 4.16 两类热弹性马氏体相变

(a) 第一类热弹性马氏体相变; (b) 第二类热弹性马氏体相变

Dunne 和 Wayman 等把热弹性马氏体相变分成两类,一类是 $M_s - M_f$ 的间隔温度小,而且 $A_s > M_s$,如图 4.16(a)所示。另一类是 $M_s - M_f$ 的间隔温度大,而且 $A_s < M_s$,如图 4.16(b)所示。并提出在热弹性马氏体相变中存在两个特征温度 T_0 和 T_0' ,这里的 T_0 的定义依然是 $\Delta G_c^{P \rightarrow M} = 0$ 时的温度, T_0' 定义为逆相变中 $\Delta G_c^{M \rightarrow P} + \Delta G_{nc}^{M \rightarrow P} = 0$ 时的温度。他们把具有图

4.16(a)特征的相变称为第一类热弹性马氏体相变,具有图4.16(b)特征的称为第二类热弹性马氏体相变。从图中可以看到,第一类热弹性马氏体相变中各相变温度点和 T_0 、 T_0' 的关系是

$$A_f > A_s > T_0 > T_0' > M_s > M_f \quad (4.14)$$

而第二类热弹性马氏体相变则为

$$A_f > T_0 > M_s > A_s > T_0' > M_f \quad (4.15)$$

2. 两个特征温度关系式的证明

从(4.14)式和(4.15)式可以看到,两类热弹性马氏体相变中的特征温度都满足

$$M_s < T_0 < A_f \quad (4.16)$$

$$M_f < T_0' < A_s \quad (4.17)$$

下面在热力学范围内,用数学形式来证明(4.16)和(4.17)式。

在热弹性马氏体相变中,从马氏体开始形成到相变结束,全部自由能的变化为

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T) = \Delta G_c^{P \rightarrow M}(T) + \delta(\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s^{P \rightarrow M} \quad (4.18)$$

在热弹性马氏体逆相变中则为

$$\Delta G^{M \rightarrow P}(T) = \Delta G_c^{M \rightarrow P}(T) + \delta(\Delta G_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s^{M \rightarrow P} \quad (4.19)$$

式中, ΔG_c 为化学自由能的变化, $\delta(\Delta G_{nc})$ 为非化学自由能的增量, Δg_s 为相转变时存在的相变阻力,相变阻力既存在于冷却转变中,也存在于加热逆转变中。

在 $P \rightarrow M$ 相变中,当 $T < M_s$ 时,

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T) < 0 \quad (4.20)$$

当 $T = M_s$ 时,

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T) = 0 \quad (4.21)$$

在 $M \rightarrow P$ 的逆相变中,当 $T < A_f$ 时

$$\Delta G^{M \rightarrow P}(T) < 0 \quad (4.22)$$

当 $T = A_f$ 时

$$\Delta G^{M \rightarrow P}(T) = 0 \quad (4.23)$$

假定正逆相变的驱动力相等,从(4.18)式和(4.19)式可得到以下各关系式

$$\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T) = -\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T) \quad (4.24)$$

$$\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0) = \Delta G_c^{M \rightarrow P}(T_0) = 0 \quad (4.25)$$

$$\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M} = -\Delta G_{nc}^{M \rightarrow P} \quad (4.26)$$

$$\Delta g_s^{P \rightarrow M} = \Delta g_s^{M \rightarrow P} = \Delta g_s \quad (4.27)$$

将 $\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T)$ 在 T_0 展开,得

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = \Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0) + \frac{d\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s \quad (4.28)$$

$\Delta T = T - T_0$,由(4.25)式可知 $\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0) = 0$,所以,在 $T = M_s$ 时,

$$\frac{d\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s = 0 \quad (4.29)$$

$$\Delta T = -\frac{d(\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s}{\frac{d\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT}} \quad (4.30)$$

当马氏体体积很小时, $\delta(\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M})$ 项很小,于是(4.30)式近似为

$$\Delta T \cong \frac{-\Delta g_s}{\frac{d\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT}} \quad (4.31)$$

因为在正相变过程中,化学自由能随温度呈正梯度变化,

$$\frac{d\Delta G_c^{P \rightarrow M}}{dT} > 0 \quad (4.32)$$

所以

$$\Delta T < 0$$

又因为

$$T = M_s = T_0 + \Delta T \quad (4.33)$$

于是知道

$$M_s < T_0$$

这就是相变的条件。

同样,将逆相变时的 $\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T)$ 在 T_0 展开。 $T = A_f$ 时,

$$\frac{d\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta G_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s = 0 \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= - \frac{\Delta g_s + \delta(\Delta G_{nc}^{M \rightarrow P})}{\frac{d\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT}} \\ &\cong - \frac{\Delta g_s}{\frac{d\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

因为 $\Delta g_s > 0$, 且在逆相变中,化学自由能随温度呈负梯度变化,

$$\frac{d\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT} < 0 \quad (4.36)$$

所以可得

$$\Delta T > 0$$

又因为

$$T = A_f = T_0 + \Delta T > T_0$$

就得到

$$A_f > T_0$$

于是有关系式

$$A_f > T_0 > M_s \quad (4.37)$$

当 $(A_f - M_s)$ 很小,过冷度又近似等于过热度时,可以得到关系式

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (4.38)$$

以上证明了 T_0 的关系式,用类似的方法可以证明 T_0' 的关系式 $T_0' = \frac{1}{2}(M_f + A_s)$ 。

在相变开始前,只有化学自由能的变化才是系统能量的变化。所以在 $T = T_0$ 时,有

$$\Delta G_c^{P \rightarrow M} = \Delta G_c^{P \rightarrow M} = 0 \quad (4.39)$$

随着相变的进行, $\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}$ 增加,在 M_f 温度达到饱和值。因此,此时若发生逆相变,除了考虑化

学自由能的改变,还必须考虑非化学自由能的变化,也就是

$$\Delta G^{M \rightarrow P} = \Delta G_c^{M \rightarrow P} + \Delta G_{nc}^{M \rightarrow P} = 0 \quad (4.40)$$

一定存在 T_0' , 使(4.40)式成立。

和证明 T_0 一样, 将 $\Delta G_c^{M \rightarrow P}(T)$ 和 $\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T)$ 在 T_0' 展开, 对于 $T=M_f$ 和 $T=A_s$, 如果给出类似(4.21)式和(4.23)式的条件, 经过相同的计算, 可以得到

$$M_f < T_0' < A_s \quad (4.41)$$

也和求 T_0 时一样, 可以得到

$$T_0' = \frac{1}{2}(A_s + M_f) \quad (4.42)$$

图 4.14 中的 AuCd 合金以及 CuAlNi 等合金的相变属于第一类热弹性马氏体相变, Fe₃Pt, InTl, AuZn, CuZn, AgCd, NiAl 等合金的相变则属于第二类热弹性马氏体相变。

第一类热弹性马氏体相变中测得的电阻-温度曲线, 除了温度滞后的大小而外, 相变特征温度和各相变温度的关系和非热弹性马氏体相变一样, 仍可用 $(A_s - M_s)$ 来表示温度滞后, 第二类热弹性马氏体相变的温度滞后就不能用 $(A_s - M_s)$ 来表示, 而需用 $(A_f - M_s)$ 来表示。

4.2.4 热弹性马氏体相变的晶体学特征

1. 具有晶体学可逆性

热弹性马氏体相变中, 合金的母相与马氏体相的相界面随着温度的升降表现出弹性式的推移, 推移的位置和温度相对应, 这说明热弹性马氏体相变具有晶体学可逆性。这种晶体学可逆性不仅表现为马氏体晶体结构在逆相变中回复到了原来母相的晶体结构, 而且表现为在晶体位向上也得到了完全的回复。

迄今为止发现的具有形状记忆效应或具有相变伪弹性的合金都产生热弹性马氏体相变。形状记忆效应和相变伪弹性效应的本质就是这些合金在相变中存在着晶体学可逆性。在表 4.1 所列的、具有形状记忆效应的合金中, 几乎所有的合金都是有序结构, 这并不是偶然的, 母相的有序化可以提高母相的弹性极限, 避免在相变中由于马氏体的形成而产生局部的塑性变形。而且, 高度有序的母相有利于马氏体向母相转变时回复到原形。这种晶格有序结构保证了相变中的晶体学可逆性。但是, InTl 合金是无序结构, 可是它的马氏体相变也是热弹性型的。所以, 母相的有序结构是产生热弹性马氏体相变的充分条件, 而不是必要条件。

从表 4.1 还可以看到, 不论哪一种合金, 伴随相变所产生的体积变化的绝对值非常的小, 热弹性相变时, 由于马氏体的形成而产生的形状变化并不使母相产生塑性变形, 相变中造成的形状变形原本是超过了母相弹性应变的范围, 可是, 在热弹性马氏体相变中, 由于在特定的位向生成了马氏体变体, 并且若干个马氏体又形成了一个片群, 它们互相之间协同动作, 将各自产生的剪切变形抵消了, 所以作为整体平均, 应变几乎为零。

热弹性马氏体相变的体积变化大多为负, 那是因为, 在高温下, 其熵很大, 熵给予自由能的影响造成了较粗大的晶体结构比较稳定。在低温下, 熵给予自由能的影响很小, 这时致密的晶体结构比较稳定。因此, 由高温到低温的结构转变造成的体积变化一般为负。通常的铁合金在马氏体相变中的体积变化为正。

在已经发现的形状记忆合金中, InTl, FePd, MnCu 合金的母相是面心立方结构, FePt 合金的母相基本上是面心立方结构, 有序化之后的 FePt 合金的母相呈现 L1₂ 结构, 除了上述 4 种合金之外, 其它的形状记忆合金母相全部都是体心立方结构, 特别把这样一类合金取名为 β

相合金。

表 4.1 具有完全形状记忆效应合金的成分组成、相变温度滞后、晶体结构、是否有序结构及体积变化一览表

合金	组成 (at%)	晶体结构 变化	温度滞后 (°C)	是否 有序	体积 变化
AgCd	44~49Cd	$B2 \rightarrow M2H^*$	~15	有序	-0.16
AuCd	46.5~50Cd	$B2 \rightarrow M2H$	~15	有序	-0.41
CuZn	38.5~41.5Zn	$B2 \rightarrow 9R, M9R$	~10	有序	-0.5
CuZnX (X=Si, Sn, Al, Ca)		$B2 \rightarrow 9R, M9R$	~10	有序	
CuAlNi	14~14.5Al 3~4.5Ni	$DO_3 \rightarrow 18R, M18R$	~35	有序	-0.30
CuSn	~15Sn	$DO_3 \rightarrow 2H, 18R$	—	有序	
CuAuZn	23~28Au 45~47Zn	$h\text{cusler} \rightarrow 18R$	~6	有序	-0.25
NiAl	36~38Al	$B2 \rightarrow M3R$	~10	有序	-0.42
TiNi	49~51Ni	$B2 \rightarrow$ 单斜 $B2 \rightarrow$ 斜方	~30	有序	-0.34
InTl	18~23Tl	$FCC \rightarrow FCT$	~4	无序	-0.2
InCd	4~5Cd	$FCC \rightarrow FCT$	~3	无序	
MnCu	5~35Cu	$FCC \rightarrow FCT$	—	无序	
FePt	~25Pt	$L1_2$ -有序 BCT	小	有序	0.8~-0.5
FePd	~30Pd	$FCC \rightarrow FCT$	小	无序	
FeNiCoTi	33%Ni, 10%Co, 4%Ti(wt%)	$FCC \rightarrow BCT$	小	无序	
FeNiC	31%Ni, 0.4%C, (wt%)	$FCC \rightarrow BCT$	大	无序	
FeMnSi	~30%Mn~5%Si (wt%)	$FCC \rightarrow HCP$	大	无序	
FeCrNiMnSiCo	~10%Cr, <10%Ni, <15%Mn, <7%Si, <15%Co(wt%)	$FCC \rightarrow HCP$	大	无序	

下面主要叙述 β 相合金的母相和马氏体相在相变过程中的晶体结构特征。

2. β 相合金的晶体结构特征及其分类

β 相合金根据其晶体结构可分成 3 类，一类是成分配比约为 50 : 50，形同 CsCl 的 $B2$ 型有序结构，如图 4.17 所示；另一类是成分配比约 75 : 25，形同 Fe_3Al 的 DO_3 型有序结构，如图

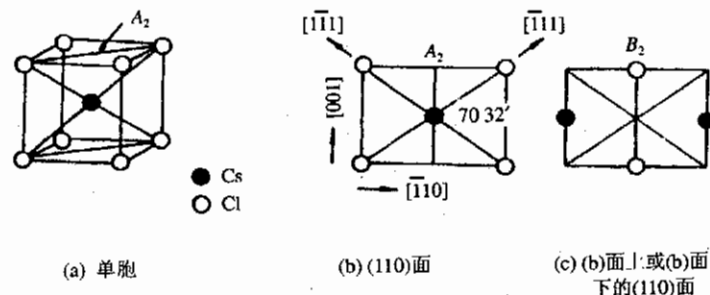


图 4.17 CsCl 形 $B2$ 有序点阵 (β_2 母相) 的晶体结构

4.18 所示；第三类是有序化以后的 FePt 合金母相呈 $L1_2$ 型有序结构，如图 4.19 所示。将 DO_3

结构的母相标以 β_1 , $B2$ 结构的母相标以 β_2 , 由 β_1 母相得到的马氏体相标以 β_1' , 由 β_2 母相得到的马氏体相标以 β_2' 。此外, 根据马氏体的晶体结构的不同, 也有标以 γ_2' 或 α_2' , γ_1' 或 α_1' 的。

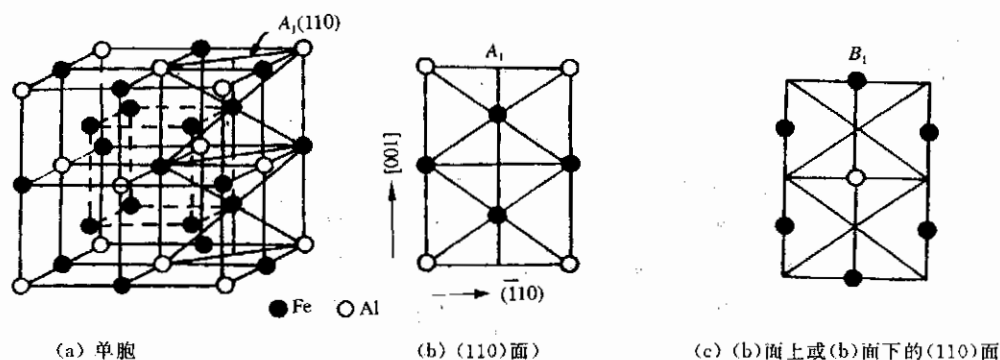


图 4.18 Fe_3Al 形 DO_3 有序点阵 (β_1 母相) 的晶体结构

图 4.17 和图 4.18 中的(a)图均为三维晶体结构, (b)为(110)面内的原子配置, (c)图是在(110)面的上面一层或下面一层的原子配置。(a)图的体心立方晶格是由(b)图和(c)图所示的原子面交替堆垛而成的。

母相中的有序晶格的形成过程是随合金不同而有所不同。有的合金为了阻止分解, 采用淬火的方法生成有序晶格, 但有的合金并不需要淬火, 炉冷也能生成很好的有序晶格。

3. 马氏体相的周期堆垛结构

β 相合金的马氏体相变可以这样来考虑, 相变中的晶格转变是通过(110)面自身的变形和沿着(110)面的 $[110]$ 方向产生切变来完成的。于是, β_2 合金生成的马氏体晶体结构有 A, B, C 三种密集原子面, 如图 4.20 所示, 而 β_1 合金生成的马氏体相晶体结构有 A, B, C, A', B', C' 6 种密集原子面, 如图 4.21 所示。

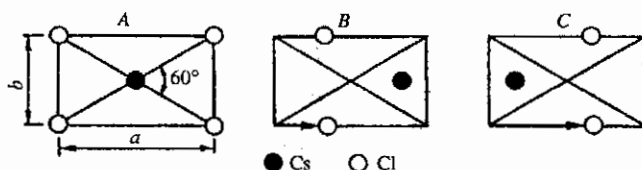


图 4.20 由 CsCl 形 β_2 母相生成的马氏体的 3 种密集堆垛面

这些密集原子面都按不同的顺序很有规律地堆垛起来, 构成了周期堆垛结构。各种长周期堆垛的马氏体基面与母相的 $\{110\}$ 面对应, 母相和马氏体相的晶格对应为

$$\langle 110 \rangle_F \rightarrow [100]_M$$

$$\langle 001 \rangle_F \rightarrow [010]_M$$

按照不同的堆垛顺序, 可以得到如图 4.22 所示的各种周期堆垛结构, 由 β_2 母相生成的 A, B, C 3 个密集面堆垛而成的马氏体结构为 3R 和 9R, 由 β_1 母相生成的 6 个密集面堆垛而成的马氏体结构为 6R 和 18R, 2H 堆垛结构的马氏体可以由 β_1 母相形成, 也可以由 β_2 母相形成。 α_2' , β_2' 和 γ_2' 马氏体分别为 3R, 9R 和 2H 结构。不同周期堆垛结构的顺序是:

$$3R: A B C A B C \cdots;$$

6R: $AB'CA'BC'$;

9R: $ABCBCACAB \dots$;

18R: $AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB' \dots$;

或: $AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB' \dots$;

2H: $ABABAB \dots$ 。

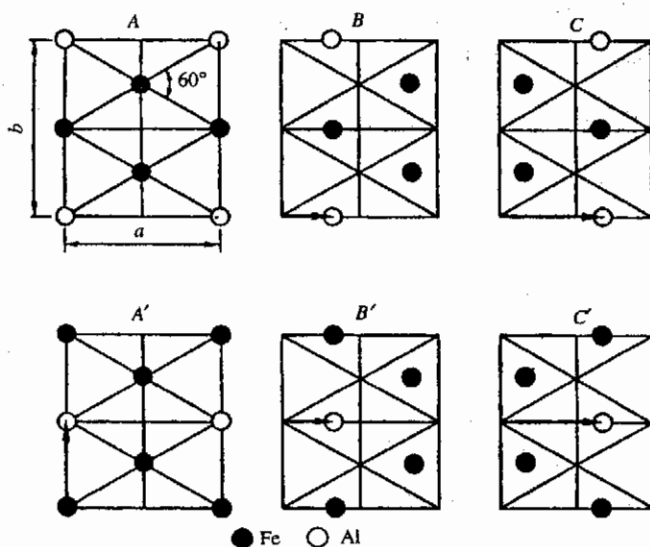


图 4.21 由 Fe_3Al 形 β_3 母相生成的马氏体的 6 种密集堆面

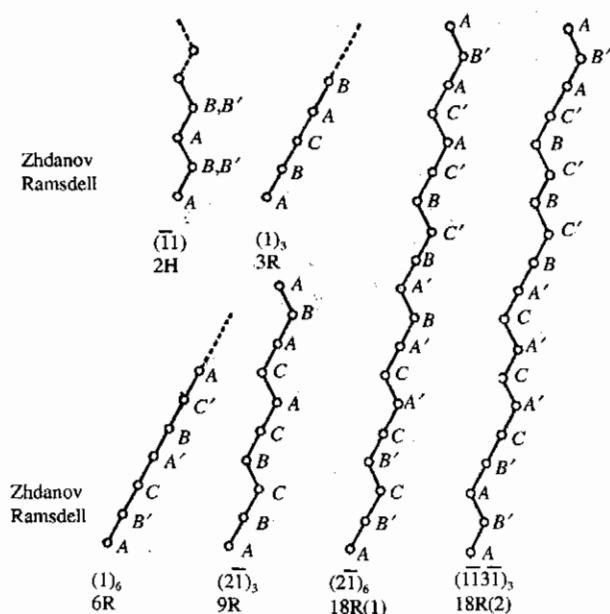


图 4.22 各种周期堆垛结构图中带'的堆垛面
表示其母相为 Fe_3Al 形有序品格

图 4.22 有两种标记符号,一种是 (11) , $(1)_3$ 等,叫 Zhdanov 记号,另一种是上面写的 2H,

3R 等,叫 Ramsdell 记号,这些记号在表示周期堆垛结构时经常使用,符号 H 和 R 都是表示堆垛面垂直方向的对称性,H 是指六方对称,R 是指菱面对称,都是取它们的第一个字母,图 4.22 中有两种 18R 的原子面堆垛顺序,说明了 Ramsdell 标记不能完全反映原子面堆垛顺序,而 Zhdanov 记号分别可用 $(21)_6$ 和 $(1131)_3$ 来表示。由于 Ramsdell 标记比较方便,所以使用比较普遍。

图中所示的堆垛结构除了 3R 以外,都是斜方晶系, $(a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$, 而 3R 为立方晶系。

当图 4.20 中 3 种密集原子面和图 4.21 中 6 种密集原子面的原子是以正六边形配置时,其第一层和第二层的堆垛位置是沿着母相的 $[110]$ 方向,也就是沿着马氏体相的 $[100]$ 方向,相对于底面而言,在 $\frac{1}{3}a$ 和 $\frac{2}{3}a$ 的位置上,于是,在 9R 结构中可取 9 层,在 18R 中可取 18 层作为 C 轴的单位晶胞长度。因为 C 轴和底面垂直,所以这些长周期堆垛结构一般表现为斜方晶格。

一般来说,构成有序晶格的两种原子的半径是不同的。所以,严格地说,长周期堆垛结构的密集面总是稍稍有些偏离密集结构。换句话说,密集面内的原子配列并不形成正六边形,各层原子相对于底面,逐渐地稍稍有些偏离。

CuZn β 相合金的 β_2' 马氏体相是 9R 结构,按正常 9R 结构,其晶格常数应为 $a = 0.416\text{nm}$, $b = 0.267\text{nm}$, $c = 0.193\text{nm}$, 是斜方晶,如图 4.23(a) 图所示。实际上 C 轴与底面并不

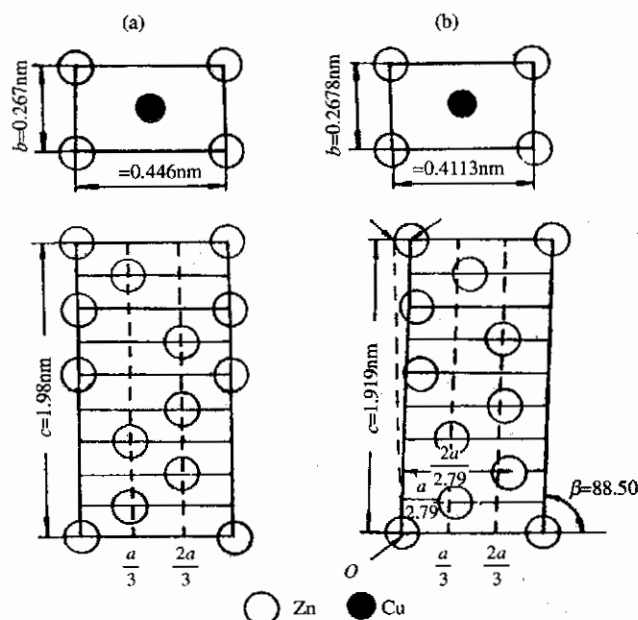


图 4.23 9R 型马氏体相晶体结构模型

(a) 斜方晶模型; (b) 单斜晶模型

成直角,而相交为 88.50° ,形成了略有倾斜的单斜晶格,第一层和第二层原子的堆垛位置稍稍偏离了底面 $\frac{1}{3}a$ 和 $\frac{2}{3}a$ 的位置,而堆垛在 $\frac{1}{2.79}a$ 和 $\frac{2}{2.79}a$ 处。如图 4.23(b) 所示。晶格常数为 a

$a=0.4412\text{nm}$, $b=0.2678\text{nm}$, $c=0.919\text{nm}$ 。 β 相合金形成的长周期堆垛结构马氏体几乎都不是斜方晶,而是单斜晶。为了区别于斜方晶,在单斜晶前加上 M ,如 $M2H$, $M9R$ 等,也有的在斜方晶前加上 N 字母的。

4.3 应力诱发马氏体相变及相变伪弹性

4.3.1 概 述

图 4.24 是发生热弹性马氏体相变的 CuZnSn 合金单晶试样在各种温度下受到拉伸应力时的应力应变曲线。

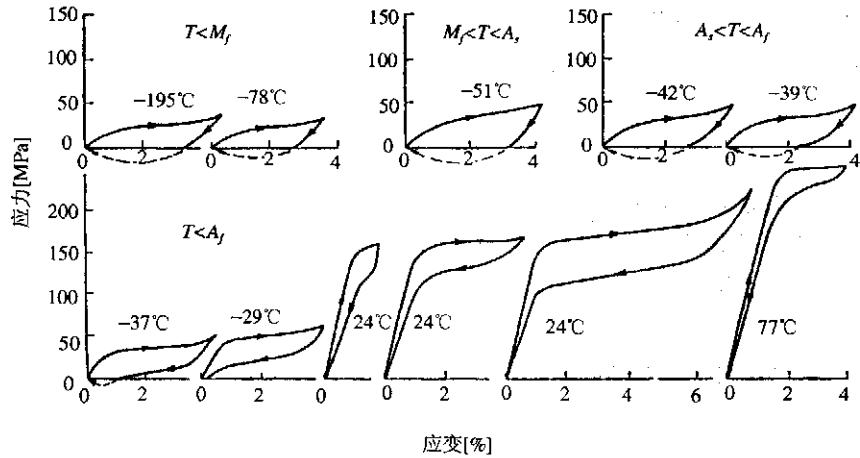


图 4.24 Cu-34.7 Zn-3.0Sn(wt%)合金单晶的应力-应变曲线
($M_s=-52^\circ\text{C}$, $M_f=-65^\circ\text{C}$, $A_s=-50^\circ\text{C}$, $A_f=-38^\circ\text{C}$)

当 $T > A_f$ 时得到的应力-应变封闭曲线就是相变伪弹性的特征。这种金属材料中的相变伪弹性行为,最早是在 AuCd 合金、InTi 合金和 CuAlNi 合金中发现的。随着对热弹性马氏体相变的形状记忆效应研究的深入进行,逐渐发现,具有形状记忆效应的合金几乎都具有相变伪弹性效应。

相变伪弹性和热弹性马氏体相变有关。相变伪弹性和形状记忆效应的区别仅仅在于一个是应力诱发相变,一个是热诱发相变。形状回复的原因都是因为发生了马氏体逆相变。热诱发和应力诱发产生的马氏体晶体结构有所不同,有时连马氏体形态也相异,应力诱发产生的马氏体相变,不仅可能是从母相 $\rightarrow$ 马氏体相的转变,也可能发生在一种马氏体相 $\rightarrow$ 另一种马氏体相的转变,出现多阶段相变伪弹性效应,应力诱发马氏体相变所产生的伪弹性,粗略地可以分成两类,一类是和马氏体相变相关连,称为相变伪弹性,另一类是和孪晶界面的可逆运动相关连,称为孪晶伪弹性,孪晶伪弹性又可分成若干不同的类型,由于孪晶伪弹性的机制尚有诸多问题有待搞清,这里主要介绍相变伪弹性。

顺便提一下伪弹性这个概念,伪弹性是相对于弹性而言,一般金属材料中弹性变形这一概念是指应力-应变曲线是直线,且加载与卸载时的直线是重合的。而伪弹性是指应力-应变曲线是非线性的,加载和卸载时的曲线不重合,有滞后现象。严格地说,所有的材料只能有上述概念下的伪弹性,只是形状记忆合金的伪弹性表现得十分明显,而一般金属材料在“弹性变形”阶段的非线性与滞后现象非常微小,以至可以把它看作完全弹性变形。

4.3.2 应力诱发马氏体相变

1. 相变伪弹性

Otsuka 等在研究 Cu-14.1, Al-4.2, Ni(wt%)合金单晶的 $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_1'$ 相变伪弹性行为时,在光学显微镜下拍摄了一组照片,它对解释相变伪弹性提供了有力的依据。

图 4.25(B)图即为上述合金单晶的一组照片。(A)图是相变过程的应力-应变曲线。(A)图曲线上的 a, b 等字母符号和(B)图中的 a, b 等字母符号是相对应的,首先看 b 点,从曲线上可以看到,到 b 点的变形是属于母相的弹性变形, b 点意味着相变开始,在 b 这一临界点上,如照片的 b 所示。试样上已经开始出现板状生成物。通过中子衍射和光学显微镜观察,这些板状生成物就是应力诱发产生的 18R 形 β_1' 马氏体。从 b 点到 d 点,试样的应变增加,这个应变量的增加是伴随着 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 应力诱发马氏体相变产生的。到了 d 点,试样近乎于 β_1' 马氏体的单晶。 d 点到 e 点的变形被认为是 β_1' 的弹性变形。到 e 点后,去除负载应力,这时,试样首先表现出弹性回复。由 e 点回到 a' 点,然后发生 $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ 的逆相变,由 a' 点到回 e' 点,从 e' 点开始,是母相的弹性应变回复,使试样完全回到了最初状态。卸去负载应力后,试样自动发生逆相变的原因,是因为由应力诱发而形成的马氏体,只有在维持应力的状态下才能稳定存在,应力一旦去除,马氏体就处于完全不稳定状态,由相变可逆性进一步发现,试样在正、逆相变时的 β_1' 惯习面是相同的。

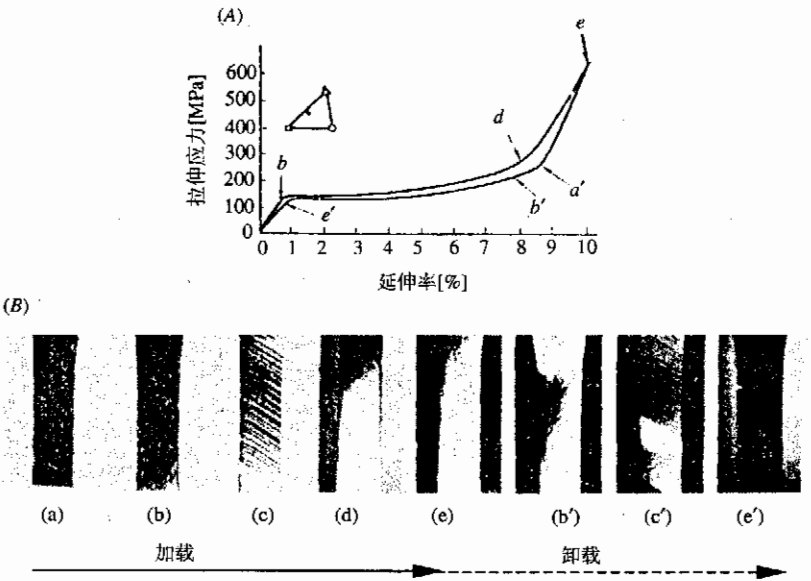


图 4.25 Cu-14.1 Al-4.2Ni(wt%)合金单晶的 $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_1'$ 相变伪弹性行为
(A) 应力-应变曲线; (B) 和(A)相对应的试样组织变化。

迄今为止的研究已经证实,表 4.1 所列出的形状记忆合金几乎都表现有相变伪弹性效应。形状记忆效应和相变伪弹性的出现条件如图 4.26 所示。这是个定性模式图。如果滑移变形的临界应力很低,如图中虚线(B)所示,那么受到负载应力后首先将发生滑移而不可能产生伪弹性,如果滑移变形的临界应力较高,如图中上侧实线(A)所示,则滑移变形不易发生,就能得到相变伪弹性效应。滑移变形是难是易,受到晶体结构、晶粒大小、时效析出等诸多因素的

影响。

为了充分利用相变伪弹性效应,提高材料的滑移临界应力是十分必要的,这将在下一节具体叙及。

图 4.26 中以 M_s 点为起点向右上方画出的直线是应力诱发产生马氏体相所必须的临界应力。该直线的斜率 $d\sigma/dT$ (σ 为临界应力, T 为温度), 根据热力学 clausius-Clapeyron 公式, 可以由相变热 ΔH , 温度 T 和相变应变变量 $\Delta\epsilon$ 表示, 在应力诱发相变中, 所能产生的相变应变, 和前一章中已经提到的, 在 M_s 温度点以下变形时, 24 种变体最终成为单一位向变体时的变形量一样, 只要知道母相和马氏体相的晶体结构和试样位向, 这个最大变形量可以通过计算得到, 事实上, 计算得到的 $\Delta\epsilon$ 值和实际测得的值十分吻合。

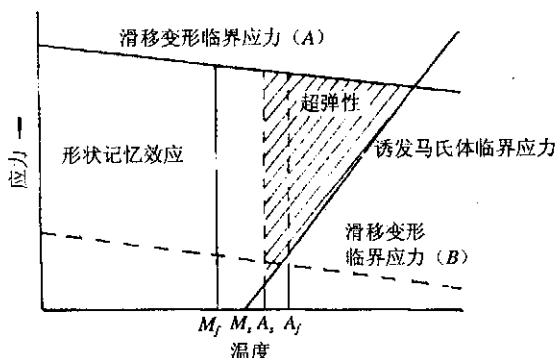


图 4.26 形状记忆效应和相变伪弹性效应产生条件的模式图

2. 应力诱发马氏体相变热力学

现在已经知道, 在 A_s 温度点以上对试样施以应力, 会产生应力诱发马氏体相变, 而在 M_s 温度点以上同样会产生应力诱发马氏体相变, 这种能引起马氏体相变的应力效应, 实际上还是热力学相关的效应。

伴随着惯习面变体的生成, 会产生一定的形状变形。因此, 在外力作用下如果发生马氏体相变, 那么外力所做的功为

$$\Delta G^* = m_1^* \tau + m_2^* \sigma_n \quad (4.43)$$

式中, τ 为负载应力在惯习面平行方向的分量, σ_n 为惯习面垂直方向的分量, m_1^* 和 m_2^* 分别为变形量在惯习面平行和垂直方向的分量。当 ΔG^* 为正时, 外力是在用于发生相变的方向起作用。当 ΔG^* 为负时, 则会抑制相变进行。相对于拉伸应力, σ_n 为正, 相对于压缩应力时, σ_n 为负。从表 4.1 可以看到, 除了铁基合金外, 大体上体积变化均为负。因此, (4.43) 式右边第二项的符号是随着应力状况而变化的。当试样受到外加负载应力时, 不论是拉伸应力还是压缩应力, 为了缓和负载应力, 总是选择性地诱发形成 Shimid 因子最大, 即处于最有利位置的惯习面变体。因此, 不是产生拉伸变形就是产生压缩变形, 结果是, (4.43) 式右边第一项总是正的, 也就是说, 负载应力在惯习面的剪切分量总是在有助于相变的方向起作用, 而法线分量的作用随负载应力和体积变化的符号而发生变化。

用负载应力大小和惯习面位向表示轴向应力所做的功 ΔG^* , 则有

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} |\sigma_a| \{ m_1^* \sin 2\varphi \pm m_2^* (1 + \cos 2\varphi) \} \quad (4.44)$$

式中, σ_a 为负载应力, φ 为试样的轴位向和惯习面法线方向的夹角。右边括号内的正负号是表示负载应力方向, 拉伸应力时为正, 压缩应力时为负。通常情况下, $|m_1^t| \gg |m_1^a|$, 另外夹角 φ 在 $\frac{\pi}{4}$ 附近, 有 $\sin 2\varphi \cong (1 + \cos 2\varphi)$, 这样就可以看到, 起主导作用的是右边括号内的第一项, 也就是说, 外加负载应力的切向分量对 ΔG^* 有最大贡献, 那么, 不论应力符号如何, ΔG^* 总是为正, 事实上也证明, 外加应力总是在有利于相变的方向起作用。

图 4.27 是表示相变驱动力 $\Delta G^{P \rightarrow M}$ 对 ΔG^* 贡献的热力学效应模式图。当 $\sigma_a = 0$ 时, $\Delta G^{P \rightarrow M} - T$ 曲线如图所示, 为左边倾斜直线, 当 $\sigma_a = \sigma_1$ 时, 曲线整体往下偏移。因此, 如果认为马氏体形核时所需要的驱动力与温度和应力无关, 那么从图上就可清楚, 应力作用下的 $M_s(\sigma_1)$ 要高于无应力作用的 $M_s(0)$ 。现在已经确认, 大多数形状记忆合金由于负载应力的作用, M_s 是上升的。

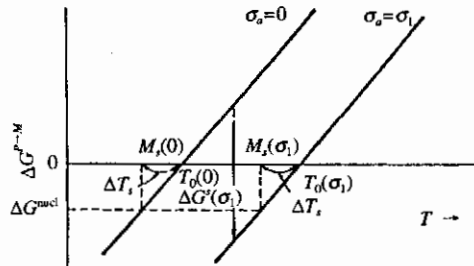


图 4.27 马氏体相变中应力热力学效应模式图

图 4.28 表示了 CuZnSn 合金多晶试样受拉伸应力后诱发产生马氏体相变的临界应力和相变温度 M_s 、 A_s 的关系, 由图可知, 由于轴向应力作用, M_s 点的上升是应力热力学效应, 如果把应力作为一个独立的状态变量来处理, 并用一般热力学进行分析的话, 就可以知道应力和 M_s 点之间的具体关系。

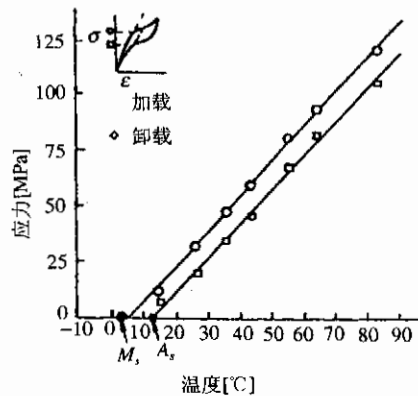


图 4.28 拉伸应力作用下诱发马氏体相变的临界应力与温度的关系

表述应力作用下变形晶体的状态时, 常常使用焓 H 和自由能 G , 引入状态函数 H^* 和 G^* 就可得

$$H = U + PV \tag{4.45}$$

$$H^* = U + PV - Fl = H - F \tag{4.46}$$

$$G = U + PV - TS \quad (4.47)$$

$$G^* = U + PV - TS - Fl = G - Fl \quad (4.48)$$

式中, F 是试样受的力, l 为试样长度, 其它符号与一般热力学符号含义相同, 应力作用下晶体的热力学平衡状态和无应力作用时晶体的情况相类似, 都和 G^* 的极小值相对应。

如果在应力作用下, 母相状态的自由能为 G^{*P} , 马氏体状态的自由能为 G^{*M} , 那么当两相处于平衡状态时就有

$$G^{*P} = G^{*M} \quad (4.49)$$

也就等于表示

$$\Delta G^* = G^{*M} - G^{*P} = 0 \quad (4.50)$$

由此, 可以得到关系式

$$\frac{\Delta H^*}{T_0(F)} = \Delta S \quad (4.51)$$

式中, $T_0(F)$ 是 F 力作用时的两相平衡温度, ΔH^* 和 ΔS 分别为 T_0 温度下母相与马氏体相之间的 H^* 差和 S 差。

根据热力学第一定律和第二定律, 可以得到这样的关系式

$$dG^* = VdP - SdT - l dF \quad (4.52)$$

如果压力恒定, (4.52) 式即为

$$dG^* = -SdT - l dF \quad (4.53)$$

(4.53) 式表示, 在恒定压力的作用下, 晶体的自由能 G^* 可以用温度 T 和力 F 这两个独立变量来叙述。当试样在温度 T 和力 F 条件下处于平衡状态, 然后在不破坏平衡状态的前提下, 使 T 和 F 发生变化, $T \rightarrow T + dT$, $F \rightarrow F + dF$, 这时, 发现 T 和 F 这两个变量并不是独立的。

由于

$$\Delta G^{*P} = \Delta G^{*M} \quad (4.54)$$

所以 T 和 F 这两个变量的变化量受到下式制约

$$-S^P dF - l^P dF = -S^M dT - l^M dF \quad (4.55)$$

于是可以得到

$$\frac{dT}{dF} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\Delta l^{P \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(F) \Delta l^{P \rightarrow M}} \quad (4.56)$$

取晶体的截面积为 A , 有 $F/A = \sigma$, 再令 $\Delta l/l = \epsilon$, (4.56) 式就可以写为

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\epsilon^{P \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(\sigma) \epsilon^{P \rightarrow M}} \quad (4.57)$$

式中 ΔH 和 ΔS 均取单位体积值。

(4.57) 式和表示一级相变中压力和温度关系的 Clausius-Clapeyron 关系式十分相似, 只是把压力换成轴应力 σ , 等式右边的符号由正变负, 所以可以把 (4.57) 式看成是在轴应力下一级相变的 Clausius-Clapeyron 关系式。

因此, 由外力对马氏体相变所产生的效应, 经过热力学分析, 可以用如同 (4.57) 式那样给出具体的描述。对照图 4.28 再分析一下 (4.57) 式中各个变量之间的关系。假设 (4.57) 式中的相变应变 $\epsilon^{P \rightarrow M}$ 近似地看作不变的某一定值, 那么, 从图 4.28 中就可清楚, 相变时熵的变化量 ΔS 在相当宽的应力和温度范围内也是不变的一定值, ΔS 为一定值的本身就说明在合金中

发生应力诱发的相变的必然性。从(4.51)式可知, ΔS 不变也意味着 ΔH^* 随应力发生变化, 所以根据(4.57)式可以求出各种应力诱发相变中的 ΔS 值和 ΔH^* 值。当然, 在求 ΔS 和 ΔH^* 之间, 必须首先知道相变应变 ϵ^{P-M} 的值。

3. 应力诱发马氏体相变中的试样位向关系

母相状态的单晶试样如果冷却到相变温度 M_s 点以下, 一般情况下将会有 24 个位向不同的惯习面变体生成。而在应力诱发产生马氏体相变时, 这 24 种惯习面变体中的某些特定的变体将会优先生成, 由于外力的作用, 应力诱发马氏体相变是伪剪切变形。

如果对母相单晶试样的某一方面施以应力 σ_a , 某个特定惯习面变体的形状变化方向的单位矢量为 d_i , 与惯习面平行的分量为 d_i^p , 于是在 d_i^p 方向上 σ_a 的剪切分量为 τ

$$\tau = \sigma_a \cos \varphi \cos \lambda \tag{4.58}$$

式中 φ 和 λ 分别为试样轴与惯习面法线以及试样轴与 d_i^p 方向所成的夹角, 等号右边为取向因子, 也称为 Schmid 因子, 其最大值为 0.5, 假若给试样的应力 σ_a 从零逐渐增加, 当达到临界应力 σ_c 时, 相变就开始发生, 也可以这么说, 24 个惯习面变体中最优先生成的变体具有最大的 Schmid 因子。

CuAlNi 合金在发生 $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ 相变时的 Schmid 因子可以计算得到, 图 4.29 就是用立体图形表示计算得到的 CuAlNi 合金相变的 Schmid 因子的一个例子。这里的 Schmid 因子和惯习面 P_1' 内 d_i^p 方向上的剪切变形相对应。图的中间部分用粗实线表示的立体三角形内的位向上, Schmid 因子最大。

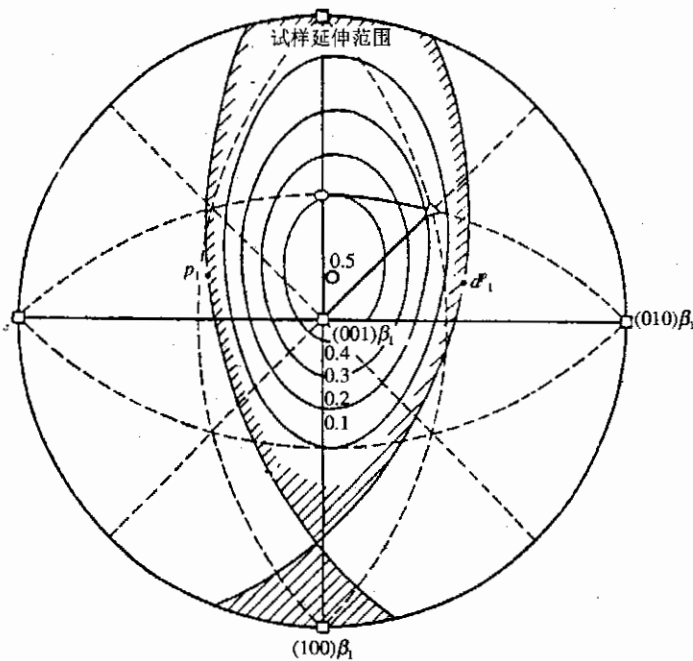


图 4.29 Schmid 因子计算结果的立体表示

图 4.25 中应力-应变曲线上从 b 点到 d 点的应变就是应力诱发 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 相变所产生的。这个相变应变依存于试样位向, 如果相变应变为 ϵ 的话, 那么 ϵ 就可以表示为

$$\epsilon = \sqrt{(m_1^f \sin \varphi)^2 + 2m_1^f \sin \varphi \cos \lambda + 1} - 1 + m_1^f \sin \varphi \quad (4.59)$$

通常的滑移变形或者孪生变形中,根据 Schmid 关系式和 Boas 关系式可以由剪切应变求得试样的延伸量。(4.59)式和通常计算式的区别在于,是用形状变形的剪切成分 m_1^f 代替剪切应变,进而用其法线成分 m_1^n 表示对延伸的贡献。由(4.59)式计算得到的 CuAlNi 合金 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$

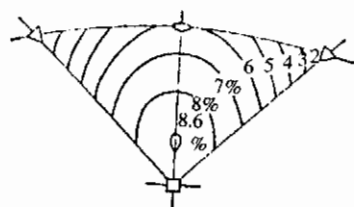


图 4.30 CuAlNi 合金 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 相变中延伸率计算结果的立体表示

相变延伸值如图 4.30 立体图形所示,这仅是相变应变与试样位向依存关系的一例,计算结果和实验结果吻合得很好,但是,实际测量得到的延伸量总是比计算值稍稍大一些。其原因在于(4.59)式中的 ϵ 只包含着特定惯习面变体的生成产生的形状变形所带来的延伸,事实上,试样中具有孪晶缺陷的单一惯习面变体会进一步变为单一的对应变体,这时试样也得到延伸。换句话说,(4.59)式没有包含晶格不变变形带来的延伸量,所以计算值总比实验值小一点。这里所说的

晶格不变变形对试样延伸的贡献又和晶体内的缺陷类型有关,层错缺陷情况下的贡献要比孪晶缺陷的小。

一般情况下, $(m_1^f \sin \varphi)^2 \ll 1$, $|m_1^n| \ll m_1^f$, 所以相变应变可以近似为

$$\epsilon \cong m_1^f \sin \varphi \cos \lambda \quad (4.60)$$

也就是可以认为,相变应变基本上是由形状变形沿惯习面的剪切成分和 Schmid 因子贡献的。

通过上述的计算方法或者用实验方法可以求得相变应变 $\epsilon^{f \rightarrow M}$, 相变应变知道了,根据(4.57)式,由应力诱发相变时的临界应力和温度的关系,就可以求得熵和焓的变化量 Δs 和 ΔH^* 。临界应力和温度的关系从实验中可以测得,关于临界应力和温度的依存关系将在下面一节中介绍。

4.3.3 马氏体之间的应力诱发相变及其多台阶相变伪弹性

1. 多台阶相变伪弹性

外界应力对马氏体相变的效应不仅仅是使相变温度发生偏移,正如前面曾提到的,外力还可以使某一状态的马氏体转变成另一状态的马氏体。Cu-14.0Al-4.2Ni(wt%)合金单晶试样在各种试验温度下,进行拉伸时的应力-应变曲线如图 4.31 所示。拉伸方向大体在母相的 $\langle 001 \rangle_{\beta_1}$ 方向上,图中应力应变曲线的特征在于,试验温度虽然各不相同,但是,曲线都出现了两个台阶或者多个台阶。每一个台阶都如图中已标注的那样,是马氏体相变造成的。这一点已经通过中子衍射实验和 X 射线衍射实验得到证实。图中所标注的 γ_1' , β_1' , β_1'' 和 α_1' 等是具有不同晶体结构的马氏体,这些不同的晶体结构如图 4.31(b)和(c)图,它们的晶格常数等参数归纳于表 4.2 中。

以图 4.31 中(e)图为例。看一下在外界应力作用下诱发相变的过程。最开始的倾斜直线是母相的弹性变形,然后出现了一个台阶,这是由母相受应力诱发产生马氏体相变,由 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$, 这个台阶的右侧终止点意味着试样在拉伸应力下成为 β_1' 单晶,如果继续再拉伸,在曲线上又出现一条倾斜直线,这是 β_1' 单晶试样的弹性变形。到了第二个台阶,这时在应力诱发下又产生了由 $\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ 的相变,这时如果去除应力,首先发生的是 $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ 的逆相变,接着是 β_1' 的弹性回复,然后发生由 $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ 的逆相变,最后是 β_1 的弹性回复,完全回复到受应力前的母相状态。值得注意的是,在应力作用下产生 18% 的应变可以得到完全回复。这就十分清楚地说明,

外界应力在适当的条件下,使母相诱发产生马氏体相之后,还会诱发引起一种马氏体向另一种马氏体的相变。

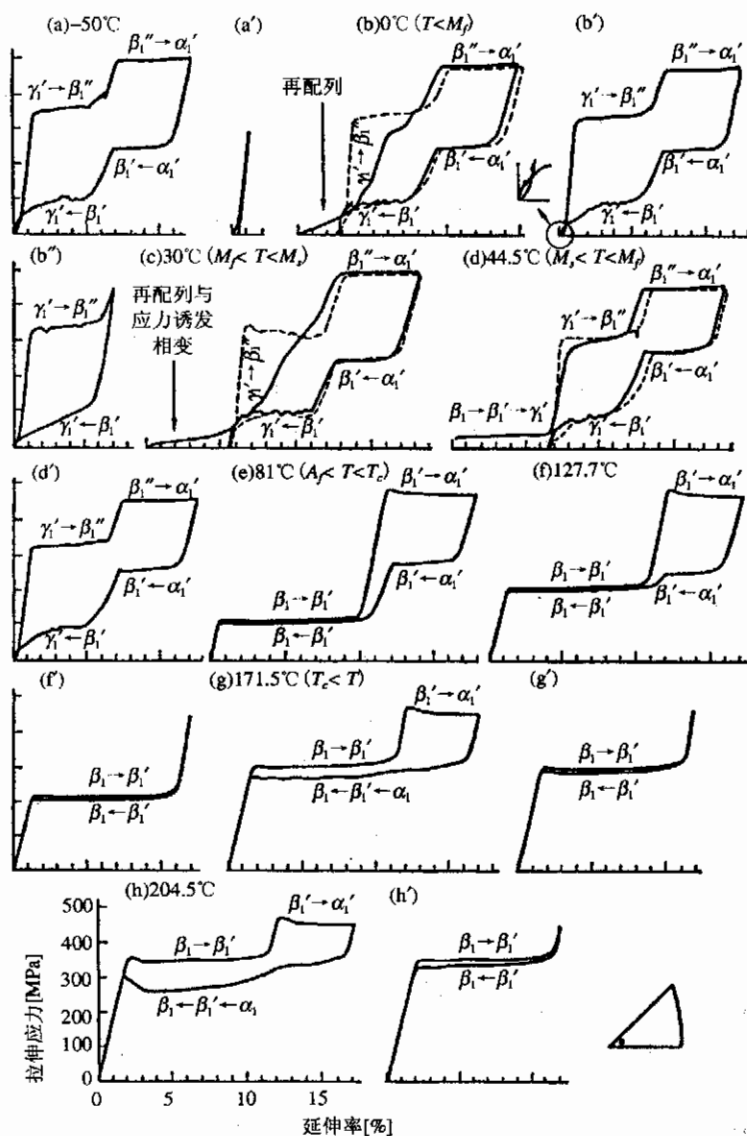


图 4.31 CuAlNi 合金中依次应力诱发相变及其逆相变表现为多台阶伪弹性的应力-应变曲线

表 4.2 CuAlNi 合金各种应力诱发马氏体的晶体结构

相	γ_1'	β_1' ($\beta_1 \rightarrow \beta_1'$)	β_1'' ($\gamma_1' \rightarrow \beta_1'$)	α_1'	
				($\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$)	($\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$)
空间群	Pnmm	A2/m	P2 ₁ /m	A2/m	
应力 [MPa]	100	150	400	500	500
晶格常数 [nm]					
a	0.4418	0.4430	0.4437	0.4503	0.4500
b	0.5344	0.5330	0.5301	0.5239	0.5235
c	0.4242	3.819 (0.4243 × 9)	3.814 (0.4238 × 9)	1.277 (0.4257 × 3)	1.276 (0.4253 × 3)

续表 4.2

相	γ_1'	β_1' ($\beta_1 \rightarrow \beta_1'$)	β_1'' ($\gamma_1' \rightarrow \beta_1'$)	α_1'	
				($\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$)	($\beta_1' \rightarrow \alpha_1'$)
晶格常数[nm] β	90.2°	89.0°	89.2°	89.3°	89.2°
Ramsdell 符号	2H	18R ₁	18R ₂	6R	
Zhdanov 符号	11	(21) ₈	(1131) ₃	(1) ₆	
堆垛顺序	AB'	AB' CB' CA' CA' BA' BC' BC' AC' AB'	AB' AB' CA' CA' CA' BC' BC' BC' AB'	AB' CA' BC'	

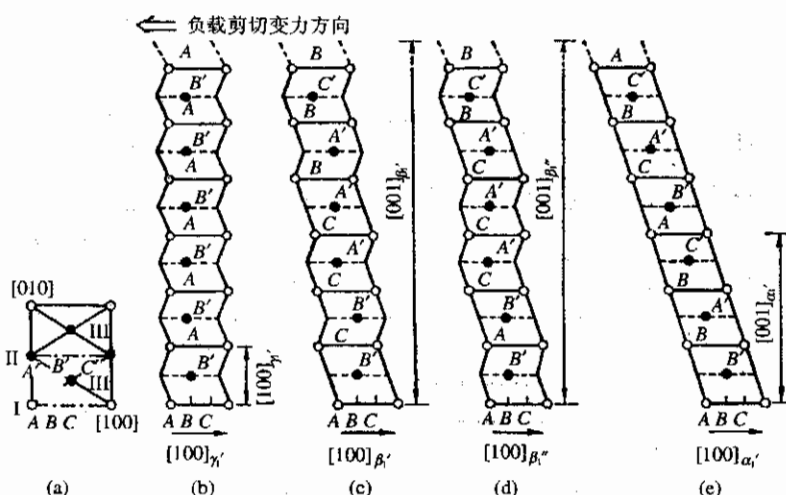
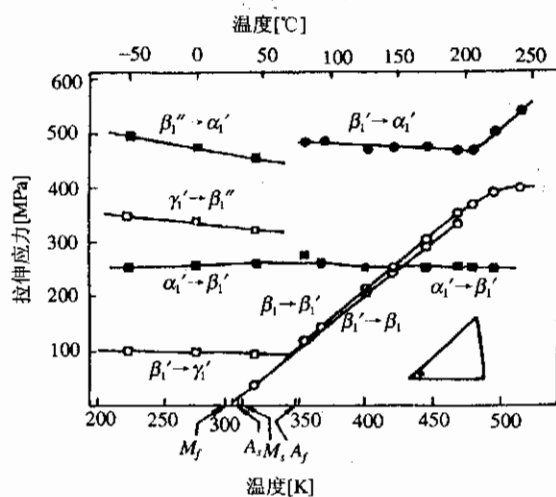
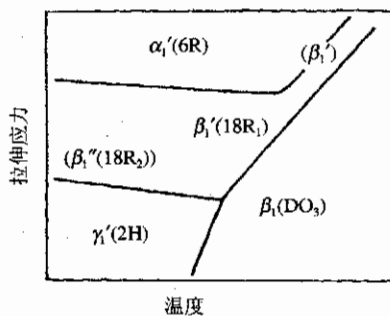


图 4.32 CuAlNi 合金中各种应力诱发马氏体的晶体结构

(a) 图为各种不同结构的共同的底面

将图 4.31 中各个台阶反映出来的临界应力和温度的关系加以整理, 得到图 4.32 所示的

图 4.33 各种应力诱发马氏体相变中的
临界应力与温度的关系图 4.34 CuAlNi 合金的应力-温度状态
图带括号的相为亚稳相

结果, 临界应力是温度的函数。如果把加载时的临界应力和卸载时的临界应力的中点取为两相的平衡应力, 并把这平衡应力和温度的函数关系重新给以整理, 就可得到应力-温度空间平衡

状态图。如图 4.34 所示,图中带括号的相为亚稳定相。这是因为两个稳定相之间的转变比较困难,所以出现亚稳定相。比如, $\gamma_1' \rightarrow \beta_1''$ 相变相比于 $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'$ 相变,从转变机构上考虑,前一种转变要容易。另外,因为马氏体相变存在有不变平面应变,这样就不能由 β_1 相直接转变成 α_1' 相,而要从 β_1 相经过 β_1' 相,再相变成 α_1' 相,这在转变机制上是可能实现的。从图 4.34 可以帮助理解图 4.31 的复杂的应力-应变曲线。

2. 马氏体之间应力诱发相变热力学

如同前面所分析的,在适当的条件下,试样受到拉伸应力作用,发生 $\gamma_1' \rightarrow \beta_1' (\beta_1'') \rightarrow \alpha_1'$ 相变,从图 4.32 所示,也可以把上述逐次相变看作是各自晶体结构的马氏体对负载应力的依次屈服现象。但是,这种看法并不能解释应力去除后一定会发生逆相变。不论卸载时的应力方向是否和加载时的应力方向相同,一旦卸载,发生逆相变是客观事实。逆相变存在的本身就意味着,上述各个相都在一定的应力范围内才能稳定存在,下面从一般热力学角度探讨一下各种相在应力作用下的相对稳定性问题。

压力和温度一定的条件下,(4.52)式就可以写成

$$\Delta G^* = -l dF \quad (4.61)$$

因此,在外力作用下,晶体的自由能 G^* 为

$$G^*(F) = G^*(0) - \int_0^F l dF \quad (4.62)$$

式中 $G^*(0)$ 表示外力为零时的自由能,如果把等号右边第二项看作是 l 的弹性变形的话,则有

$$\int_0^F l dF = \int_0^F l_0 \left(1 + \frac{F}{AE} \right) dF = l_0 F \left(1 + \frac{F}{2AE} \right) \quad (4.63)$$

式中 E 为纵弹性系数, A 为截面积, l_0 为无应力作用时的长度,如果试样尺寸为 $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$, F 的最大值为 500 N ,从图 4.31 中估计 E 为 5000 Mpa ,那么可以知道, $F/2AE \cong 0.05 \ll 1$,因此(4.62)式就成为

$$G^*(F) \cong G^*(0) - l_0 F = G - l_0 F, \quad (4.64)$$

式中的 G^* 和外力 F 是成比例减少的。 l_0 越大,减少得越明显。从图 4.31 和图 4.32 可以知道,各个不同马氏体相的长度关系是 $l_0^{\gamma_1'} < l_0^{\beta_1'(\beta_1'')} < l_0^{\alpha_1'}$,于是,根据(4.64)式就能知道各个马氏体相的 G^* 的相对大小是 F 的函数。这一函数关系的模式如图 4.35 所示。现在就很容易理解各个相在应力作用下的相对稳定性。图 4.35 中的 F_1 和 F_2 值可以从实际得到的应力-应变曲线中求得。因此,由(4.64)式可得到两种马氏体之间在无应力作用下的自由能差 $\Delta G^*(0) = \Delta G$,实际上得到的值为

$$\Delta G^{\beta_1' - \gamma_1'} = \Delta G^{\beta_1' - \gamma_1'}(0) = 75.2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^{\alpha_1' - \beta_1'} = \Delta G^{\alpha_1' - \beta_1'}(0) = 276 \text{ J/mol}$$

上述值是在设定了 β_1' 和 β_1'' 的自由能相同的前提下求得的。

表 4.3 列出了各种相变的熵与焓的变化,这些变化值可以通过图 4.33 并用 Clausius-clapeyron 关系式和(4.57)式得到。实际上,从图 4.32 中即可预想到,马氏体-马氏体相变时熵和焓的变化是非常小的。

从上面的热力学考察可知,马氏体之间的应力诱发相变并非 CuAlNi 合金才有,只要诱发相变的临界应力比滑移临界应力和破坏临界应力小,其它 β 相合金也能产生应力诱发相变。

除了 CuAlNi 合金之外,还有 CuZn 合金, CuZnAl 合金, CuZnGa 合金, AuCd 合金, AuAgCd 合金等也都发现在马氏体之间产生应力诱发相变,并伴随应力诱发相变表现出多台阶相变伪弹性。以后还可能会发现更多的合金具有这种类型的应力诱发相变。但是,多台阶相变伪弹性不可能在多晶试样中出现。

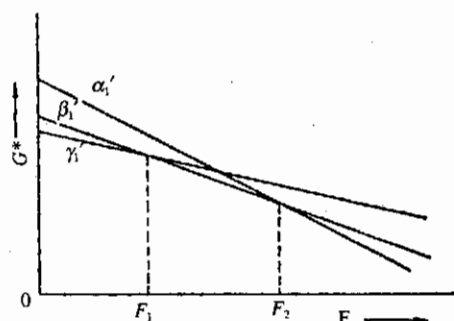


图 4.35 CuAlNi 合金的自由能和各马氏体相的负载或应力的关系

3. 马氏体之间应力诱发相变晶体学

多台阶伪弹性中各种马氏体相的晶体结构都是共有同一底面的长周期堆垛结构,如图 4.32 所示,因此,它们之间仅仅是堆垛顺序各异,而且,它们之间的相变,是从一种马氏体单晶转变为另一种马氏体单晶,所以,在应力作用下马氏体-马氏体相变过程的晶体学是比较单纯的。

Cu-13.8Al-4.0Ni(wt%)合金单晶在 M_s 温度点附近受拉伸应力作用后的应力-应变曲线如图 4.36 所示,图 4.37 是和应力-应变曲线上标注的各点相对应的试样表面组织的一组光学显微镜照片。

表 4.3 CuAlNi 合金在各种应力诱发相变中熵和焓的变化

相变的种类	$\frac{d\delta}{dT}$ [Mpa/K]	ϵ_0	ΔS [J/mol · K]	ΔH^* [J/mol]		T [°C]
				[J/mol]	[cal/mol]	
$\gamma_1' \rightleftharpoons \beta_1''$	-0.206	0.056	0.086	17.3	4.1	-73
$\beta_1' \rightleftharpoons \alpha_1'$	-0.139	0.112	0.117	46.7	11.2	127
$\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ $\beta_1' \leftarrow \alpha_1'$	-0.174	0.145	0.145	36.4	8.7	-23
$\beta_1 \rightleftharpoons \beta_1'$	2.04	0.085	-1.30	-389	-93.0	27

与试样最初状态相对应的图 4.37(a)是由 γ_1' 单一惯习面变体组成,对试样施以应力后, γ_1' 内的孪晶缺陷逐渐消失,最终成为如(b)图所示的 γ_1' 单晶,继续施加应力,在应力-应变曲线上就出现第一个台阶,也就是开始产生 $\gamma_1' \rightarrow \beta_1''$ 相变。 β_1'' 的惯习面为 $(1,0,13)_{\gamma_1'}$,其内部存在有 $(1,0,10)_{\beta_1''}$ 孪晶缺陷。但是,到了这个台阶的终点,孪晶缺陷也消失。试样如同图 4.37(d)那样成了 β_1'' 单晶。受到应力作用, β_1'' 发生弹性变形,接着出现第二个台阶,这就如(c)图所示,出现了 $\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ 相变。 α_1' 的惯习面为 $(001)_{\beta_1''}$, $\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ 相变结束后就成了 α_1' 单晶,如(f)图所示,这时去除应力, α_1' 在 $(001)_{\alpha_1'}$ 惯习面上生成 β_1' ,如(g)图。接着 β_1' 单晶((h)图)生成 γ_1' ((i)图),这时的 γ_1' 具有 $(1,0,29)_{\beta_1'}$ 惯习面,内部有 $(101)_{\gamma_1'}$ 孪晶缺陷,继续卸载,最终变成

了和一开始位向完全相同的 γ_1' 单一惯习面变体。从(a)到(f)的变形过程产生了 10%左右的应变,在逆相变中,10%应变全部回复。

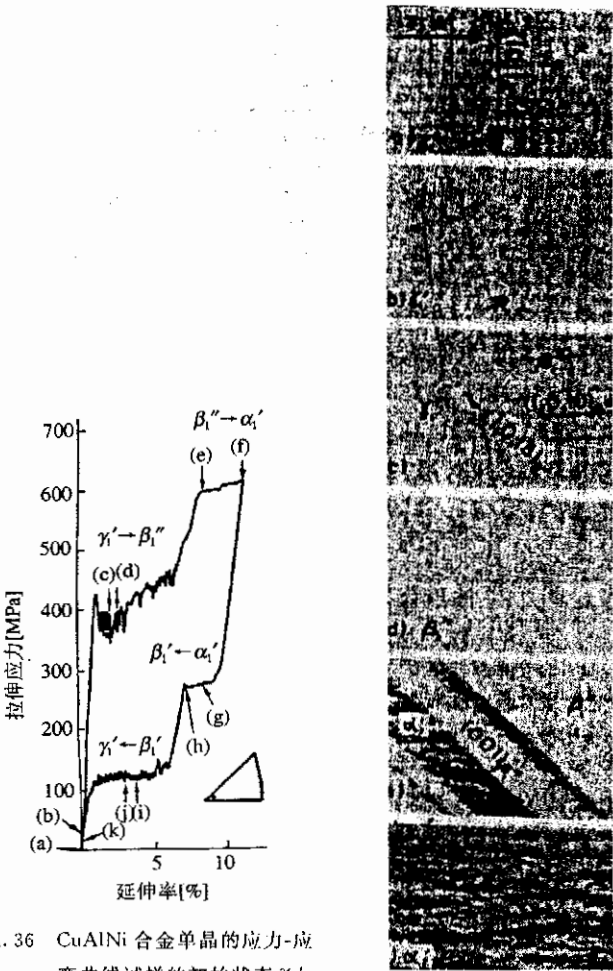


图 4.36 CuAlNi 合金单晶的应力-应变曲线
变曲线试样的初始状态 γ_1'
马氏体由单一变体组成

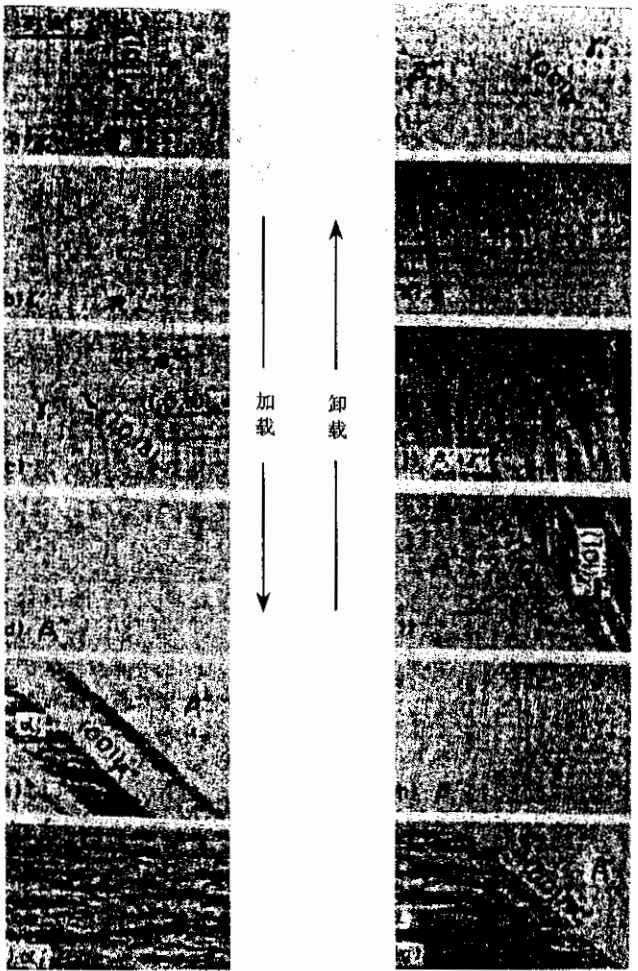


图 4.37 和图 4.36 应力-应变曲线相对应的试样组织变化

X 射线衍射实验确认了应力诱发产生的 γ_1' , β_1'' , α_1' 和 β_1' 马氏体之间的晶体位向几乎没有变化。同时,在发生 $\beta_1'' \rightarrow \alpha_1' \rightarrow \beta_1'$ 相变时,生成相的惯习面平行于底面。这就可能意味着,马氏体之间的依次相变是由部分位错的运动所引起的。这些位错的 Burgers 矢量为各自底面的 $\pm 1/3[100]$ 。图 4.38 就是表示了这种相变机制,也就是说,马氏体之间的依次相变是由于底面的部分位错形核及长大而发生的,相变伪弹性的实验结果至今一直是以这样的模式加以说明的。

但是,这种说明对于图 4.37 中(c)、(i)及(j)图中能看到的是孪晶缺陷就有点问题。前面曾经提到过,惯习面成为不变平面就必然会导入马氏体内的孪晶缺陷。可是,现在的情况是,相变时的晶格变形实际是在相变前后共有底面上的剪切变形,只要惯习面平行于底面,那么它成为不变平面的条件总是能得到满足,没有必要导入孪晶缺陷。事实上,在 $\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ 和 $\alpha_1' \rightarrow \beta_1'$ 相

变时,生成相的惯习面是平行于底面的,其内部没有孪晶缺陷。那么在(c)、(i)及(j)图中的孪晶缺陷的生成原因是什么呢?这个问题现在还没有一个满意的解释。

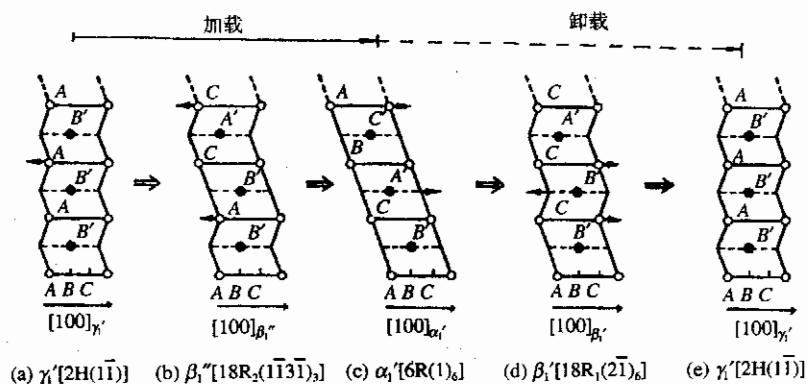


图 4.38 CuAlNi 合金多台阶应力诱发相变机制

5 材料的机械性能

5.1 应力与弹性

结构材料的品质首先取决于材料自身的机械性能,通过对标准试样的规范化测试,得到材料的弹性率(弹性系数)、拉伸强度、疲劳极限、蠕变寿命等,并以此对材料的品质作出评价。但是规范化的测试只能得到其机械性能的结果,却无法得到改善其机械性能的方法,也不能得到材料存在缺陷的原因,所以就有必要从微观角度来解释通过测试所得到的机械性能。

在机械应力作用下,材料的变形一般表现为弹性变形、粘弹性变形、晶体塑性变形或者是玻璃塑性变形。塑性变形是永久变形,晶体塑性变形与玻璃塑性变形又有不同,前者主要发生在金属材料中,而后者发生在塑料和高温下的玻璃中,弹性变形是在较低温度下在所有材料中都能发生的一种变形。

在评价材料的机械性能时,必须要考虑外部条件的影响,诸如外部应力的的大小,应变速度、加载时间、化学氛围等,因此试验条件必须根据材料的不同使用条件加以选择。在材料的机械性能评价中,各向异性是一个很重要的指标,多晶材料的机械性能是各向同性的,单晶材料则表现为各向异性,由优先位向结晶而生成的多晶材料,由优先位向分子链组成的塑料等也表现出各向异性的机械性能。

固体材料如果承受一不变载荷,那么原子的变位就和应力大小成正比:

$$C = \frac{\Delta \Sigma F}{\Delta r} \quad (5.1)$$

式中比例常数的大小由势能曲线的斜率决定。当弹性变形大于1%时,其势能曲线将偏离线性状态。橡胶一类材料从一开始就不是线性的,因为在加载中其势能的大小并不依存于相邻原子的相互作用,而依存于分子链的延伸和截面变形。

应力与应变的关系由虎克定律来描述。作用于某一固体上的应力与应变的关系一般来说都符合虎克定律。作用于某一物体上的力可以分解成9个分量成分,如图5.1所示。其中3个分量为正应力分量,即 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$,其它6个分量为切应力分量,这6个分量中,因为 $\tau_{ij} = \tau_{ji}$,所以仅有3个分量是独立的,根据虎克定律,可以用以下式子来表示这6个独立的应力分量。

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= C_{11}\epsilon_{xx} + C_{12}\epsilon_{yy} + C_{13}\epsilon_{zz} + C_{14}\gamma_{xy} + C_{15}\gamma_{xz} + C_{16}\gamma_{yz} \\ \sigma_{yy} &= C_{21}\epsilon_{xx} + C_{22}\epsilon_{yy} + C_{23}\epsilon_{zz} + C_{24}\gamma_{xy} + C_{25}\gamma_{xz} + C_{26}\gamma_{yz} \\ \sigma_{zz} &= C_{31}\epsilon_{xx} + C_{32}\epsilon_{yy} + C_{33}\epsilon_{zz} + C_{34}\gamma_{xy} + C_{35}\gamma_{xz} + C_{36}\gamma_{yz} \\ \tau_{xy} &= C_{41}\epsilon_{xx} + C_{42}\epsilon_{yy} + C_{43}\epsilon_{zz} + C_{44}\gamma_{xy} + C_{45}\gamma_{xz} + C_{46}\gamma_{yz} \\ \tau_{xz} &= C_{51}\epsilon_{xx} + C_{52}\epsilon_{yy} + C_{53}\epsilon_{zz} + C_{54}\gamma_{xy} + C_{55}\gamma_{xz} + C_{56}\gamma_{yz} \\ \tau_{yz} &= C_{61}\epsilon_{xx} + C_{62}\epsilon_{yy} + C_{63}\epsilon_{zz} + C_{64}\gamma_{xy} + C_{65}\gamma_{xz} + C_{66}\gamma_{yz} \end{aligned} \quad (5.2)$$

一共有36个弹性常数,因为 $C_{ij} = C_{ji}$,所以剩下21个常数。又因为晶体的对称性,大部分常数均可消去,于是像金属立方晶中,相关连的常数只有3个,其它均为零。只有 C_{11}, C_{12} 和 C_{44}

是存在的,对于各向同性材料的弹性行为分析,只要两个常数就足以表示。

所谓弹性系数,是在同一位向上轴应力与应变之比,它应该与应力应变曲线中弹性变形部分的斜率相等,如图 5.2 及图 5.5 所示,即

$$E = \sigma / \epsilon \quad (5.3)$$

在单晶中,晶体的位向不同,其弹性系数均不相同(见表 5.1 和表 5.2),常用下式表示弹性各向异性的大小。

$$E_{\max} / E_{\min} \geq 1 \quad (5.4)$$

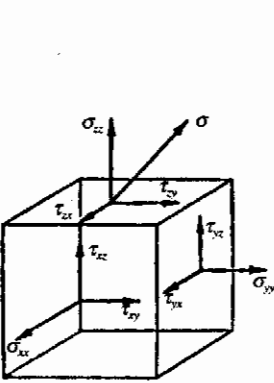


图 5.1 作用于物体上应力分量示意图

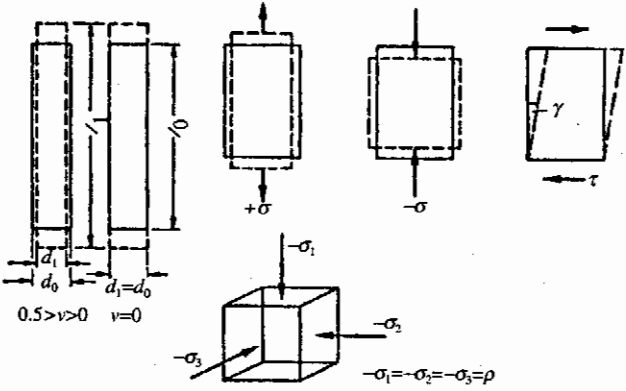


图 5.2 弹性系数的定义

+σ: 拉伸应力, -σ: 压缩应力, τ: 剪切应力; ρ: 静水压应力

表 5.1 准各向同性材料的弹性系数

材 料	$E \times 10^3 \text{ Nmm}^{-2}$	$G \times 10^3 \text{ Nmm}^{-2}$	ν
W	360	130	0.35
αFe, 钢	215	82	0.33
Ni	200	80	0.31
Cu	125	46	0.35
Al	72	26	0.34
Pb	16	5.5	0.44
磁器	58	24	0.23
石英玻璃	76	23	0.17
燧石玻璃	60	25	0.22
柔性玻璃	4	1.5	0.35
聚苯乙烯	3.5	1.3	0.32
硬质橡胶	5	2.4	0.2
橡胶	0.1	0.03	0.42

表 5.2 金属晶体弹性系数的各向异性 (Nmm^{-2})

	$E_{(111)}$	$E_{(100)}$	$G_{(100)}$	$G_{(111)}$	E^*	G^*
Cu	194 000	68 000	74 000	31 000	125 000	46 000
Al	77 000	64 000	29 000	25 000	72 000	27 000
αFe	290 000	120 000	118 000	61 000	215 000	84 000

刚性率是切应力与切应变之比:

$$G = \tau/\nu \quad (5.5)$$

泊松比(断面收缩系数)是横向应变 ϵ_2 与轴向应变 ϵ_1 之比,见表 5.1 和表 5.2,即

$$\nu = \epsilon_2/\epsilon_1 \quad (5.6)$$

泊松比是材料塑性的可塑指标,塑性优良的材料冷压成形性能好,这对于受力零件而言是十分重要的。

一般情况下, $\nu = 0.1$ 即可满足大多数零件的要求,而大多数材料的泊松比在 $0.2 < \nu < 0.35$ 之间。

也常用断面收缩率反映材料的塑性,断面收缩率为

$$\Psi = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \times 100\% \quad (5.7)$$

式中 F_0 为试棒原来的截面积, F_1 为试棒拉断后细颈处的截面积,断面收缩率同样不受试样标距长度的影响。

当材料受到轴向拉伸应力,在拉伸方向上的原子间距会增大,而截面方向上的原子会靠近,所以程度不同地会产生一定的体积变化。只有软质橡胶一类的材料,受到应力作用后仍能保持体积不变。

体积弹性率 K 是这样定义的:材料在静水压作用下,压力 P 与相对体积应变值之比称为体积弹性率,即

$$K = -P(\Delta V/V) \quad (5.8)$$

压缩率 k 则为

$$k = (1/V)(\partial V/\partial P) \quad (5.9)$$

在一定的温度下,压缩率 k 与体积弹性率 K 成反比。

在完全各向同性的材料中,只有 2 个弹性常数,其间的关系是:

$$K = E/[3(1 - 2\nu)] \quad (5.10)$$

$$G = E/[2(1 + \nu)] \quad (5.11)$$

$$E/G = 9/[3 + (G/K)] \quad (5.12)$$

只有当泊松比 $\nu = 0.5$ 时, $K = \infty$, 大多数材料的 (E/G) 值接近 2.6。

弹性系数与原子间的结合强度有关。原子间相互作用距离的平均值随温度的升高而增大,所以弹性系数则会随温度的升高而减少,如图 5.3 所示。

相比较而言,金属和陶瓷材料的弹性系数随温度变化较小,而塑料如从 20°C 上升到 60°C ,其弹性系数将减少一个数量级。只有橡胶是例外,它在高温与低温下弹性系数都下降,仅仅在中间温度区域,其 E 值才会增大。

由原子及分子组成的材料,根据其是形成固溶相还是形成化合物还是形成混合物,材料的弹性系数会有所不同。图 5.4 是 Mg-Sn 合金的状态图与所测得的弹性系数 E 的关系曲线。从图中可以看出,含 Sn 为 72% 左右时其弹性系数 E 值最大。在含量为 72% 左右时,形成的是金属间化合

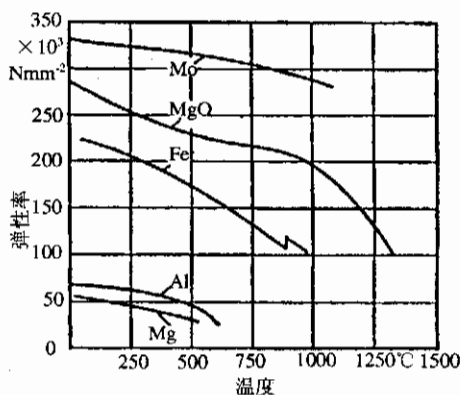


图 5.3 弹性系数与温度的关系

物,同样,硼化物、碳化物、氧化物等非常稳定的高熔点化合物的弹性系数也很高。

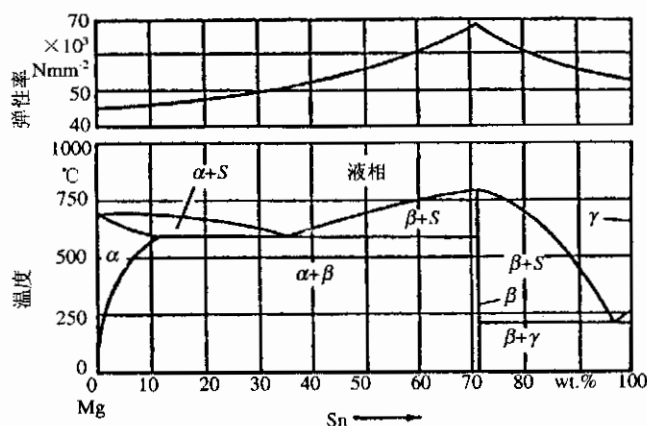


图 5.4 Mg-Sn 合金的弹性率与状态图关系

在建筑材料与航空材料中,材料的重量很重要。所以在这些材料的特性评价时要考虑材料密度。表 5.3 列出了若干种材料的 E/ρ 值。

表 5.3 弹性系数与密度之比

材 料	E $\text{MNm}^{-2} \times 10^3$	ρ kgm^{-3}	E/ρ	材 料	E $\text{MNm}^{-2} \times 10^3$	ρ kgm^{-3}	E/ρ
C(金刚石)	1 200	2.26	53 100	Al	72	2.70	2 700
SiC	500	3.2	14 100	PE	2	0.95	200
Si_3N_4	320	3.2	10 000	EP	5	1.2	400
W	360	19.3	1 900	橡胶	0.1	1.5	10
Fe	215	7.86	2 700				

5.2 晶体塑性与拉伸试验

5.2.1 塑性的宏观机制

对于受单轴静载荷作用的材料,通常采用拉伸试验和压缩试验来研究其塑性变形行为,由此而得到的应力-应变曲线会因材料的不同差异很大。应力-应变曲线有三个重要阶段:

- $\sigma \geq 0$ 弹性变形开始
- σ_y 处 塑性变形开始
- $\sigma > \sigma_y$ 试样破坏

当 $\sigma_y = \sigma_B$ 时,材料将完全破断,当 σ_y 保持为一个定值并始终作用于材料之上,材料会表现出粘性流动式的变形。

在测定某一材料的应力-应变曲线时,如果是拉伸试验,试样的截面积将会减小,如果是压缩试验,则截面积会增大。因此,在获取试样的应力-应变曲线时,需要同时测量载荷-延伸曲线上各点的试样截面积,当试验发生微小变形,取截面积为初始截面积,其误差很小,在允许的范围之内,也就是说在这一范围内的公称应力 $\sigma_{\text{nom}} = F/A_0$,这种近似在材料使用中普遍采用。但是当对材料进行塑性加工时,因为发生了较大的变形,就必须考虑截面积的变化。所以真

应力

$$\sigma_{\text{true}} = F/A_0(1 + \Delta L/l_0)$$

在材料发生较大塑性应变时,对应变值的评价同样要考虑截面积变化。应变值的计算方法是:

$$\begin{aligned}\varphi &= \int_{l_0}^{l_1=l_0+\Delta L} dl/l = \ln(l_1/l_0) = \ln(1 + \Delta L/l_0) = \ln(1 + \epsilon) \\ \varphi &= \ln(l_1/l_0) = \epsilon - \epsilon^2/2 + \epsilon^3/3 - \epsilon^4/4 + \dots \\ d\varphi &= dl/l = d\epsilon/(1 + \epsilon)\end{aligned}\quad (5.13)$$

拉伸时, $\varphi > 0$, 压缩时, $\varphi < 0$, 只有当 $\varphi \ll 1$ 时, $\varphi = \epsilon$ 。

在结构设计中 ϵ 是常用的参数,而在塑性加工学中 φ 显得十分重要。 φ 为负值时为压缩状,即 $l_1 < l_0$ 。

形变功可以从应力-应变曲线求得,形变能 h_e 等于应力-应变曲线下的面积:

$$h_e = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon = h_{el} + h_{pl} [\text{Jm}^{-3}] \quad (5.14)$$

形变能一般由弹性能、塑性变形而造成的晶格缺陷能和热能所构成。

脆性材料断裂时,可以只考虑弹性断裂拉伸应变 ϵ_R 时的应变能即可,于是就有

$$h_{el} = \sigma_R \epsilon_R / 2 = E \epsilon_R^2 / 2 = \sigma_R^2 / 2E \quad (5.15)$$

显然, $\sigma_R = E \epsilon_R$ 是成立的。

在这种情况下可以不考虑塑性应变 h_{pl} , 塑性应变可以在试样卸载后测定,因为它已不会回到初始状态。

最初得到残余应变的应力称为屈服应力。在材料试验中,一些特定残余应变(0.2%, 0.1%等)的应力值是一定要测定的,如图 5.5 所示,特定残余应变量的应力值是 σ_y 或者是 σ_e , 图 5.5 中(a)图表示了 σ 与 σ_{true} 的关系,显然, $\sigma_{\text{true}} > \sigma$ 。(b)图表示了屈服应力 σ_y 以上会发生塑性变形,卸载后有不可恢复的残余变形。(c)图是说明在塑性变形中材料有加工硬化的特性,所以屈服应力上升,用 ϵ_{pl} 表示。(d)图说明了大多数金属材料在拉伸或压缩应力作用下表现出类似的机械性能。(e)图说明陶瓷及铸铁在压缩应力作用下的强度,比在拉伸应力作用下明显地高很多。(f)图表示了根据式(5.16)~(5.20)来决定开始出现截面收缩时的应变值,(g)图表明真应变与载荷 F 及真应力 σ_{true} 的函数关系。

前面已经提到,拉伸试验中,当变形量较大时必须考虑试样在延伸过程中截面积的变化,拉伸试验机的载荷上升时,材料强度的上升率必须超过截面积的减少率,如果不是这样,就会因试样塑性不稳定而产生破裂,也就是说在试样的截面积收缩区域会形成塑性不稳定。应变与力的变化式为

$$dF/d\varphi = (d\sigma/d\varphi)A + (dA/d\varphi)\sigma \quad (5.16)$$

式中 $A d\sigma$ 表示由于强度增加而载荷也随之增加的量, σdA 表示由于截面积收缩导致载荷下降的量。在 $dF/d\varphi = 0$ 时,由于力学不稳定而产生局部收缩,这时候的应力称为拉伸强度,可通过下式计算得到:

$$F = F_{\text{max}} \text{ 时,}$$

$$0 = (d\sigma/d\varphi)A + (dA/d\varphi)\sigma$$

$$(d\sigma/d\varphi)A = - (dA/d\varphi)\sigma$$

$$d\sigma/\sigma = -dA/A = dl/l = d\varphi$$

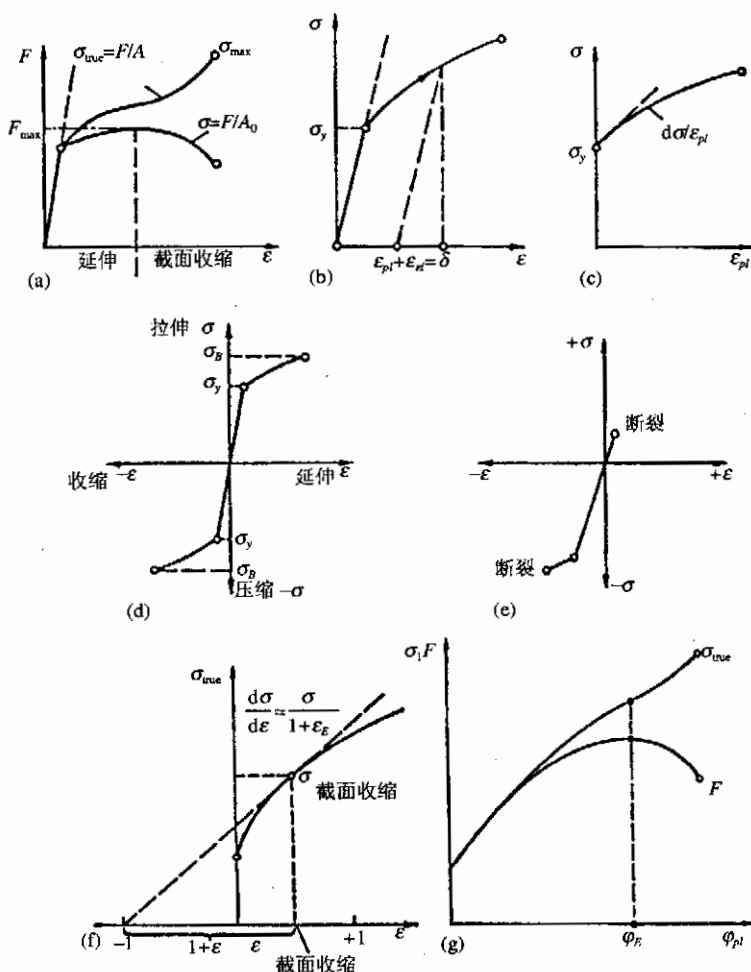


图 5.5 各种不同类型的应力-应变曲线

一旦真应力与加工硬化系数相等,立即就会形成最终破裂的截面收缩,即

$$d\sigma/d\varphi = \sigma \quad (5.17)$$

发生大塑性变形的材料行为通常是根据连续体力学来表示,因此一些由经验得到的特性值是很有用的。在这样的关系式中,金属材料的弹性变形可以被忽略。当 $\varphi = \varphi_{pl}$ 时,应力 σ 与应变 φ 是相关连的,这种方法最适合于屈服应力非常小的材料,其关系式可简化为

$$\sigma - \sigma_y = A\varphi^n, \quad \sigma \approx A\varphi^n \quad (5.18)$$

式中的 n 为加工硬化指数($n < 1$),非加工硬化材料($n = 0$)可看作完全塑性体。

(5.18)式可以在材料截面开始减小时用于评价其变形量。例如它可以表示为深纹用材料的变形量极限值,这是一个非常重要的材料特性。因为 $d\varphi = d\varepsilon/(1 - \varepsilon)$,式(5.13)就可以表示为:

$$d\sigma/d\varepsilon = \sigma/(1 + \varepsilon) \quad (5.19)$$

基于式(5.19),从 $\sigma - \varepsilon$ 曲线可以评价截面开始收缩时的变形量 φ_n , (见图 5.5),发生截面收

缩时的加工硬化指数 n 和真应变 φ_E 的关系可以从下式求得:

当 $\sigma \approx 0$ 时,

$$A\varphi_E^n = nA\varphi_E^{n-1}$$

$$n = \varphi_E / \varphi_E^{n-1} = \varphi_E \quad (5.20)$$

当试样整体均匀伸长的现象结束后,就会出现局部的截面收缩。对于深纹用材料,它期望的是不出现局部截面变化,却期望有较大的变形量,也期望有很高的加工硬化指数,α 黄铜和奥氏体钢的深纹性良好,就是因为满足了上述两个要求。

5.2.2 塑性的微观机制

在材料发生塑性变形时,材料的内部结构究竟发生了什么变化?这是人们感兴趣并要搞清楚的问题。下面先详细地考察一下在载荷作用下某一个晶体内部所发生的变化。

图 5.6 表示了铁单晶体拉伸试验的结果。这一结果是所有可发生塑性变形晶体的特征,包括金属和高温下的陶瓷晶体。

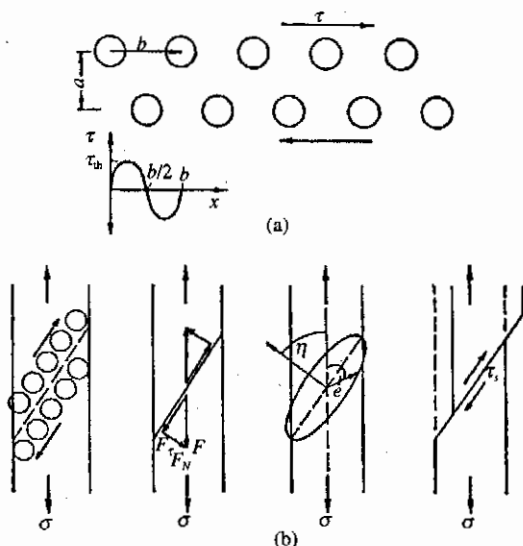


图 5.6 铁单晶拉伸试验结果

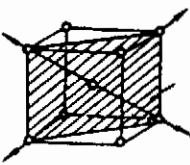
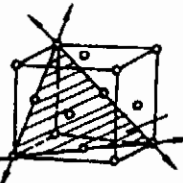
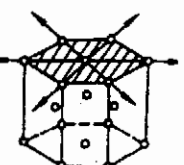
(a) 理想晶格中 2 原子面产生 b 剪切变形的应力变化

(b) 在滑移系统中达到临界应力 τ 开始滑移

变形是在晶体内特定晶面上进行滑移的结果。实验已经发现,所谓的特定晶面就是那些具有很高原子密度的面,这些晶面被称为滑移面。在 fcc 晶格及在金刚石晶格中,滑移面是 $\{111\}$ 面,在 bcc 晶格及 NaCl 类晶格中其滑移面为 $\{110\}$ 。在层状晶格中,滑移自然会在某一层面上发生。除了滑移面之外,滑移还存在着往哪个方向进行的问题。很显然,滑移总是以原子密度最高的方向为优先滑移方向。fcc 晶格,金刚石晶格以及 NaCl 类晶格中,其滑移方向是 $\langle 110 \rangle$,而在 bcc 晶格中则为 $\langle 111 \rangle$ 。

一个滑移面与一个滑移方向组成一个滑移系统,在 bcc 晶格中,原子密度最大的 $\{111\}$ 面共有 6 个不同的位向,而在 $\langle 111 \rangle$ 晶向上又有 2 个方向,所以就构成了 12 个滑移系统。同样的分析,fcc 晶格中有 4 个滑移面和 3 个滑移方向,也构成了 12 个滑移系统,金刚石结构的晶格只有 3 个滑移系统。见表 5.4。

表 5.4 金属三种常见晶格的滑移系

晶格	体心立方晶格		面心立方晶格		密排六方晶格	
滑移面	$[110] \times 6$		$[111] \times 4$		$[0001] \times 1$	
滑移方向	$(111) \times 2$		$(110) \times 3$		$(11\bar{2}0) \times 3$	
滑移系	$6 \times 2 = 12$		$4 \times 3 = 12$		$1 \times 3 = 3$	

滑移面越多,发生滑移的可能性越大,塑性也就越好。在滑移过程中,滑移方向比滑移面起的作用更大,所以 bcc 结构和 fcc 结构的滑移系统虽然相同,但是 fcc 结构的晶体材料的塑性更好。

晶体在滑移系中发生塑性变形时,肯定存在一个切应力 τ ,这已为诸多实验所确认。在截面积为 A 的圆棒试样上加载 F ,使试样产生塑性变形的切应力 τ 为

$$\tau = F/A_0 \cos \rho \cos \eta = \sigma \cos \rho \cos \eta \quad (5.21)$$

式中 ρ 为滑移方向与试样载荷轴向夹角, η 是试样轴与滑移面法线方向的夹角,如图 5.6(b)所示。当 $\rho = \eta = 45^\circ$ 时, τ 有最大值。在纯金属中发现,产生塑性变形的临界切应力非常之低,离子晶体中的临界切应力要大一些,在共价结合的晶体中最大, $\tau_c > G \times 10^{-2}$ 。图 5.7 表现了晶体发生塑性变形的几种类型。

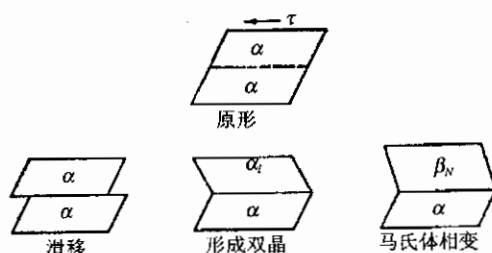


图 5.7 晶体发生塑性变形的几种类型

机械性能中强度是材料最重要的特性,那么怎样才能使材料具有必要的强度呢?对纯金属来说,其 σ_s 值很低,显然不适宜充当结构材料,如图 5.6 所示,在 0 和 b 处,其切应力为 0 ,当上侧原子处于下侧原子的正上方时,其切应力也为 0 。所以,切应力与滑移量的关系可以用正弦函数来表示,即

$$\tau = \tau_{th} \sin(2\pi x/b) \quad (5.22)$$

在发生微小变位时,适用虎克定律,则用式(5.22)对于微小变位可推导出下式:

$$Gx/a = \tau_{th} \sin(2\pi x/b) \approx \tau_{th} (2\pi x/b) \quad (5.23)$$

$$\tau_{th} \approx Gb/(2\pi a) \quad (5.24)$$

如果不是塑料晶体或层状晶体, $b/a \approx 1$ 。在 α 铁中,理想切应力 $\tau_{th} \approx 8400 \text{ Nm}^{-2}$,纯铁晶体中, $\tau_c \approx 10 \text{ Nm}^{-2}$ 。因而可以看到,贯穿整个晶体晶面同时发生的剪切变形机制并不需要有理想

切应力才会发生。在很多 fcc 结构的金属中, τ_{th} 和 τ_c 之间的差相当得大, 这一事实证明, 在晶体内的滑移面上存在有位错, 在滑移方向上只要有柏氏矢量存在, 其滑移就变得极其容易。位错的移动会伴随有晶面产生大约为 b 大小的滑移, 这个时候, 并不需要晶面上的全体原子同时产生移动。见图 5.8。

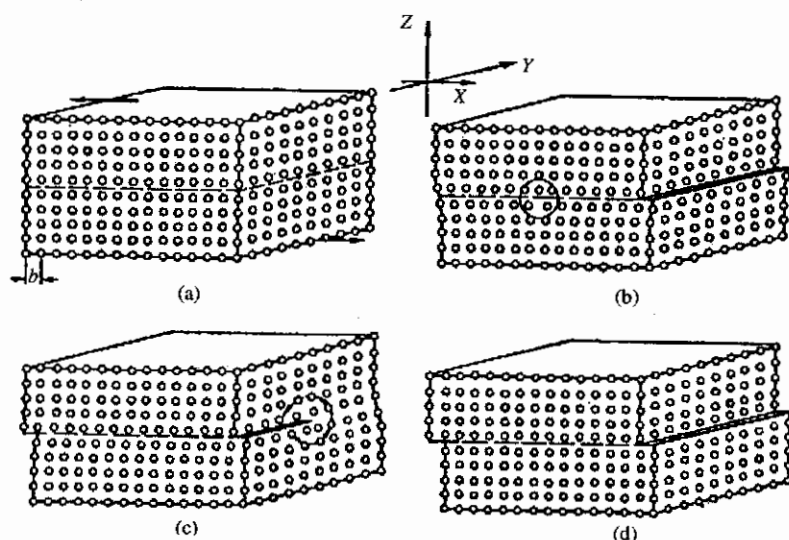


图 5.8 位错与滑移的关系
(b)图为刃型位错, (c)图为螺型位错, (d)为变形后晶体

临界切应力的实际测量值与对位错移动进行计算得到的应力值具有很好的一致性。共晶结构的晶体的临界切应力很高, 那是因为位错在移动时必须冲破具有很强的方向性的结合。例如在离子晶体中, 具有同种电荷的原子必定要伴随着位错一起移动, 所以临界切应力就很高。只有金属, 它是原子结构, 不具方向性, 也不产生离子, 所以位错很容易发生移动。

位错是在什么地方产生的呢? 宏观的滑移是通过位错密度 ρ 及其平均移动距离 $\bar{x}$ 表示:

$$\gamma = b\rho\bar{x} \quad (5.25)$$

可以认为, 在凝固或再结晶时, 晶体中的位错是处于停滞状态。其中只有一小部分是属于可动滑移位错, 并且最终这些可动位错却移到了晶体之外, 一旦如此, 材料就不能再发生塑性变形。而事实上又不会出现这样的情况, 这就不得不考虑并引进位错源的问题。

考虑一下, 当可动位错线某一部分有两点被固定住了, 这时最为简单的位错源就产生了。受到剪切应力后, 被固定两点之间的如同弦一般的位错就会向外鼓胀成弧状, 鼓胀后弧的曲率半径与应力成反比。

图 5.9 是经典的弗兰克-瑞德位错源模型的动作过程。

金属材料在弹性范围内使用时, 要求屈服应力尽可能大, 为了提高材料强度, 第一是制作无位错晶体, 这样就可以得到式(5.24)的理论应力强度。这种晶体就是须晶, 须晶可以用来制作纤维强化材料。但是, 即使是无位错须晶, 其晶体的某一处一旦达到了理论应力强度, 在材料内部自然就会产生位错, 这是这一材料的不足之处。一旦出现位错, 其强度会突然大幅下降, 因此须晶常常被镶嵌在其它材料中, 如塑料、软的轻金属。另一种提高材料屈服应力的方法是把尽可能多的障碍物设置在位错移动的路径上, 位错为了能移动, 它一定会在障碍物处鼓出来,

其曲率半径越小,材料的屈服应力就越大。障碍物同晶格缺陷一样可以分类。见表(5.5)。

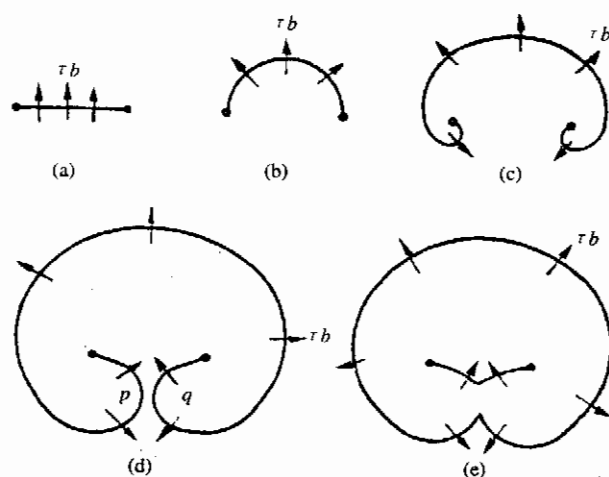


图 5.9 弗兰克-瑞德位错源模型的动作过程

表 5.5 障碍物强化机制分类

维次	障 碍 物	机 制
0	固溶元素	固溶体强化 $\Delta\sigma_M$
1	轴位	加工硬化 $\Delta\sigma_V$
2	晶界	晶界强化, 微细晶粒强化 $\Delta\sigma_{KG}$
3	析出粒子	析出强化 $\Delta\sigma_F$
	第 2 相粒子	分散强化
—	晶体各向异性	集合组织强化
—	组织各向异性	纤维强化

屈服应力是多晶材料的重要参数,由规则分布的单晶组成的晶体集团的屈服应力可以从临界切应力得到:

$$2\tau_s \approx \sigma_y \quad (5.26)$$

多晶材料的强度依存于 $\sigma_{\perp}$ 值,存在少量可动位错的纯金属的屈服应力也是依存于 $\sigma_{\perp}$ 。在各种障碍物都起作用的情况下,材料的总的屈服应力可以考虑由各应力项相加而得:

$$\sigma_y = \sigma_{\perp} + \Delta\sigma_M + \Delta\sigma_V + \Delta\sigma_{KG} + \Delta\sigma_F \quad (5.27)$$

当位错被强制弯曲时,就如同得到机械强化值 $\Delta\sigma_V$ 和粒子强化值 $\Delta\sigma_{\perp}$ 一样,可以通过计算得到与 $\Delta\sigma$ 的预测值十分一致的结果。

$$\Delta\sigma = \left[\sum_i^n (\Delta\sigma_i)^2 \right]^{1/2} \quad (5.28)$$

例如有

$$\Delta\sigma = (\Delta\sigma_V^2 + \Delta\sigma_F^2)^{1/2}$$

如果各个强化机制都能被正确解释,就能够估算出屈服应力的上升值,下面所列出的是应力与障碍物密度的关系。

$$\Delta\sigma_M = 2GX^{1/2} \quad (5.29)$$

$$\Delta\sigma_V = 2Gb\rho^{1/2} \quad (5.30)$$

$$\Delta\sigma_{KG} = KD^{-1/2} \quad (5.31)$$

$$\Delta\sigma_T = \alpha GbD^{-1} = \alpha Gf^{1/2}d^{-1} \quad (5.32)$$

式中的 G 是刚性率(即横弹性系数), b 是柏氏矢量的大小, α 表示原子的比强化效应, 随基体原子与固溶原子半径差的增大而增大。 x 是固溶原子的浓度。对于固溶原子的间距来说, $x^{1/2}$ 正比于 D^{-1} , ρ 是位错密度, $\rho^{1/2}$ 正比于 D^{-1} , 在式(5.31)中 D 是晶粒直径, 在式(5.32)中 D 是晶格中分散粒子的间距, 是其体积分数, d 是其直径。从式(5.29)到式(5.32)可以看到, 要想获得高的屈服应力, 固溶元素的浓度要高, 晶粒的大小或分散粒子的间距要小。

位错强化有其特有的作用, 位错强化在材料开始塑性变形时就产生影响, 位错密度随塑性变形的增大而增大, 位错的运动常常在晶界处或者其它有位错的地方受到阻挡, 有的位错就停留在材料中, 有的位错运动会发生变化, 根据式(5.30), 屈服应力随塑性应变值 φ_p 的增大而上升, 由此也使应力-应变曲线上升。这一现象称为加工硬化, 加工硬化系数为 $d\sigma/d\varphi_p$, 在变形过程中, 位错密度增加得越大, 加工硬化系数也增加得越大。例如像奥氏体不锈钢或者 α 黄铜这一类层错能很低的合金, 加工硬化系数随位错密度提高非常明显。

变形时, 停留在材料中的位错的一部分会被分割, 而且不会复原。由于这一原因, 因塑性变形而产生的强化效果就更加显著。但是, 当材料达到某一温度($T > 0.4T_m$)时, 会产生位错消除或者出现再结晶, 这样加工硬化就会部分消失, 甚至完全消失。在 $T < 0.4T_m$ 下的加工称为冷加工, 在 $T > 0.4T_m$ 下的加工称为热加工, T 的大小与材料的熔点有关。

对于冷加工材料, 可以在能消除位错的某一温度下退火, 这种情况下, 材料的屈服强度将按式(5.30), 随位错密度的下降而下降, 不论是晶界强化还是粒子分散强化, 其屈服强度都会因退火而下降。同时, 晶粒尺寸以及粒子间距会因此而增大, 如式(5.31), 式(5.32)。图 5.10 示意了钢铁材料在有障碍物存在时控制应力-应变曲线的可能性。

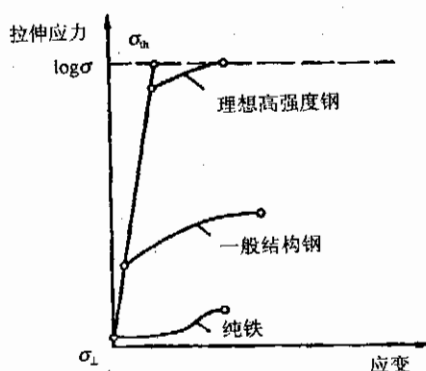


图 5.10 钢铁材料在有障碍物存在时对应力-应变曲线可控性示意图

5.3 蠕 变

材料在不同条件下会表现出不同的行为特征。拉伸试验所反映的行为特征并非是材料受应力作用后的全部特征。除拉伸试验外还有两种不同的力学试验方法。一种试验方法是：在一

定温度下,对材料施加的应力不随时间而改变,而材料的应变会随时间而缓慢增加,这种现象称为蠕变。金属、高分子材料等在一定条件下均有蠕变性质。另一种试验方法是:相对于时间给试样施加正弦波应力,当试样断裂时可以测到施加应力的周期数,这一试验可测得材料的疲劳极限,下一节将进行专门介绍。

蠕变和疲劳极限都是材料在受力状态下的重要的行为特征。

在蠕变和应力变动试验中,试验所持续的时间是很重要的参数。但是在疲劳试验中,在小振幅及低温条件下,金属材料的疲劳与施加应力的频率和时间不存在依存关系。

蠕变试验与拉伸试验一样,物理实验方法和工程实验方法有所不同。在物理蠕变试验时,要求整个试验期间对试样施加的应力是恒定的,这就要求有很高的实验技术,且实验成本也很高。在工程蠕变试验中是直接或通过连杆向试样传递一定的载荷。显然,试样的截面积和所受的应力大小在试验过程中是变化的。尽管如此,工程蠕变试验方法更接近实际的应力状况。图 5.11 是奥氏体不锈钢(18%Cr8%Ni)在 700°C 93N/mm^2 作用下的蠕变曲线,曲线 B 中, $\sigma = F/A = \text{常数}$,所以截面积减小后,载荷也会减小。图 5.12 展示的是蠕变试验曲线的模式图。

蠕变就像扩散、回复及再结晶一样,是热活性化过程。蠕变过程中有位错的攀移运动及晶界滑移。位错可以在无热活性状态下在柏氏矢量的方向上移动,而蠕变时,由于有位错攀移,就会在柏氏矢量的垂直方向上移动。所以,在高温下,很低的应力就能使材料产生塑性变形,在低

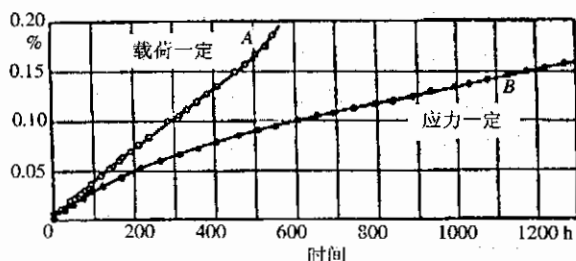


图 5.11 奥氏体不锈钢蠕变曲线

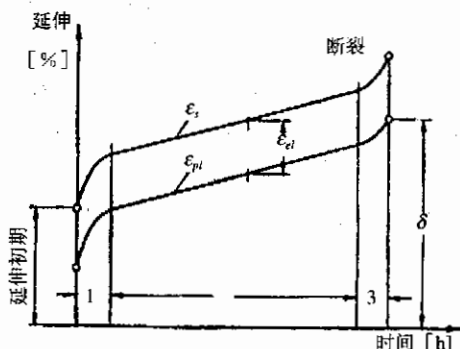


图 5.12 蠕变试验曲线模式图

温下,由于位错的关系,变形受到阻抗,蠕变速度 $d\varphi/dt$ 与外部应力 σ 、温度 T 、时间 t 及材料组织之间存在函数关系,即 $\varphi = f(\sigma, T, t, \text{组织})$,因剪切速度 $\dot{\gamma} \approx 2\dot{\varphi}$,从式(5.25)可以得到:

$$d\varphi/dt = \dot{\varphi} = b\rho\bar{v} \quad (5.33)$$

蠕变速度与位错密度为 ρ 的位错运动的平均速度成正比,由于位错有攀移运动,空位必须移动。所以蠕变速度与自扩散系数有依存关系。 $\bar{v} = \gamma_0 \exp(Q/RT)$ 表示了对温度的依存性。其中 γ 又与作用在材料上的 σ 成正比,位错密度 ρ 随应力增加而增大。用半径试验公式可以表示蠕变速度:

$$\dot{\varphi} = C\sigma^{1/m} \exp(-Q/RT), \quad 1 < 1/m < 4 \quad (5.34)$$

当变形速度完全取决于位错的攀移时,蠕变对温度的依存性就取决于自扩散的活性能(也叫蠕变活性化能),这一依存性将随外部载荷的增加而相应减小。为了能大体估计出在什么温度下会产生蠕变,根据已有报道,蠕变与熔融温度有关,当 $T > 0.3T_m$ 时,蠕变可能产生。例如 α 铁,大约在 300°C 左右有蠕变发生,铅在 -70°C 就可产生蠕变,蠕变速度 $\dot{\varphi}$ 一定时,材料的塑性应变量 φ 与试验时间成正比,即

$$\varphi = \dot{\varphi} t \quad (5.35)$$

材料在达到破坏应变值 φ_B 前一直可以发生变形, 因此寿命和蠕变速度可以表示为

$$\varphi_B = \dot{\varphi} t_B \quad (5.36)$$

$$t_B = \varphi_B \dot{\varphi}^{-1} \quad (5.37)$$

所有材料的延伸-时间曲线的形状都是随温度而变化的。在很低的温度下(大多数材料在 $T < 0.3T_m$) 蠕变将随时间而变慢, 就如同位错密度随变形的增大而增大一样, 可以用对数函数来表示。

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha \ln t \quad (5.38)$$

式中 φ_0 是施加应力初始时的变形量, α 与温度相关, 在蠕变过程中形成, 并由位错情况而决定。一般来说, 在蠕变曲线的中间部分 ($m=1$), 一定的蠕变速度对应于一定的试样组织, 也就是对应于一定的位错密度、一定的晶粒大小。蠕变速度在变形开始阶段的增长是呈直线状, 缓慢增加 ($m < 1$), 在变形结束时也呈直线状, 但随时间急剧增加 ($m > 1$)。在变形的中间区域 ($0.3T_m < T < 0.8T_m$) 时, 蠕变可以由下式表示:

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha t^m \quad (5.39)$$

随温度的上升, 晶体的晶界随塑性变形而逐渐粗大, 蠕变速度则随晶粒尺寸的增大而明显减小。因此, 耐热材料总是由大晶粒组成。

在工程蠕变试验中可以确定蠕变极限及蠕变破坏强度。蠕变极限是在一定时间内(例如 10000h) 试样达到一定的应变值 ϵ_R 时的应力来表示的。比如用达到 0.2% 应变量时的应力来表示:

$$\sigma_{0.2}/10000 = 100 \text{ Nmm}^{-2}$$

另外温度也是必要的参数。在一定时间后材料发生破断时的应力 $\sigma_B/10000 = 170 \text{ Nmm}^{-2}$ 就是其蠕变极限。蠕变试验常常采用以公称应力 F/A_0 为参数的 $\varphi(t)$ 的对数曲线图, 如图 5.13, 该图中的参数是应变和应力, 这个图在特定温度 T 下才有效。

耐热材料一般是氧化物及碳化物一类的高熔点材料, 还有像 W 和 Mo 这样的高熔点金属, 这些材料的重要特征都是由特殊的相混合物组成, 这些相混合物在基体中是由那些被分割的微小相所构成, 它会阻碍位错的移动, 使用温度即使上升也不会溶解。

钢是可以在高温下使用的材料, 钢中的相混合物作为第 2 相存在。因为有第 2 相, 在不同温度下几乎不发生任何变化的合金碳化物有碳素钢 ($< 200^\circ\text{C}$), Cr 合金钢 ($< 350^\circ\text{C}$), Mo 合金钢 ($< 550^\circ\text{C}$), 奥氏体钢 ($< 750^\circ\text{C}$)。

对于高温材料, 除了考虑其蠕变强度之外, 常常必须考虑其耐热性, 材料的高蠕变强度和良好的耐氧化性组合在一起, 在工程应用中所表现出的特性值需要很好地了解和把握。良好的耐氧化性还可以和其它特性相组合。电阻线发热体除了需要有耐氧化性, 同时还必须具有特定的电阻性, 具有耐热冲击性。

一般来说, 材料的蠕变是一个有害的过程, 长时间的变形就会产生龟裂, 造成材料的破坏。在热加工时, 特别是在超塑性加工时, 有意识地使材料产生依存于时间的变形, 这时就能使材料产生一种如同粘性流动体似的机械行为, 这样, 材料不仅不会出现缩颈现象, 而且能够采用如同吹玻璃那样的加工工艺, 得到非常高的加工度。这一结论从由 50% 的微细晶粒的 fcc 及 hcp 固溶体组成的合金中得到证实。微细晶粒构成的 ($\alpha + \beta$) 型黄铜、合金、($\alpha + \beta$) 型钛合金及 ($\alpha + \gamma$) 型铁合金等也可以进行超塑性加工。

在宏观加工法中,下列指数可以有效判断是否适用于超塑性加工:

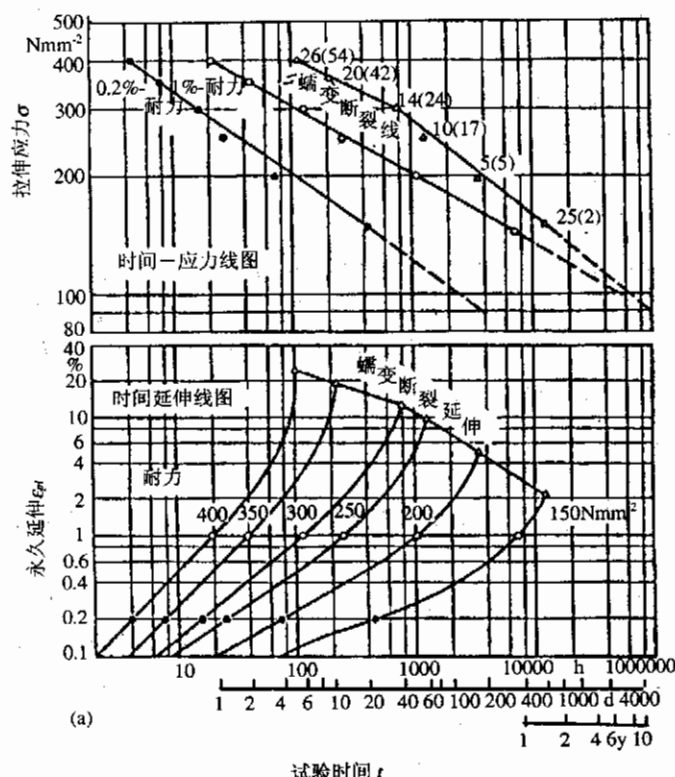


图 5.13 蠕变试验曲线的例子

$$m = d \ln \sigma / d \ln \dot{\epsilon} \quad (5.40)$$

在准粘性流动体中,超塑性合金的值应该大于 0.6。

应力缓和与蠕变试验非常类似,也就是当试样产生了一定的应变 ϵ ,这个应变会在试验中保持不变,即

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p = \text{一定} \quad (5.41)$$

$t > 0$ 时,试样开始蠕变,也就是塑性变形项增加,为了减少弹性变形项,就要减小应力,就有

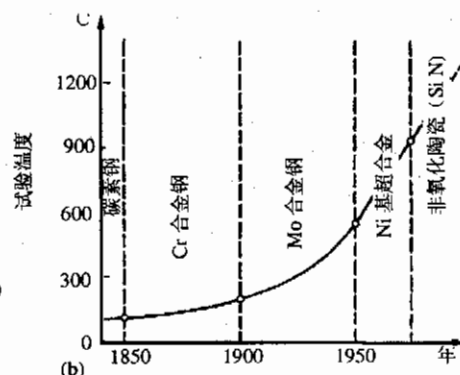
$$\sigma(t) = E[\epsilon - \epsilon_p(t)] \quad (5.42)$$

在对数蠕变温度区域内,应力减小可用下式表达:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_0) \quad (5.43)$$

式中 σ_0 是对应于 $t=0$ 时的应力, τ_0 是缓和时间,它被定义为将初应力下降到所需要的时间。在金属材料中,应力缓和成为蠕变过程的基础,蠕变过程始终伴随着位错的攀移。

混凝土中的蠕变现象就很难像金属那样解释,其原因在于混凝土中的蠕变是起因于新形成的氢化物及添加剂相界上的滑移过程,应力缓和是在预应力混凝土中的钢筋中实现的。在这种情况下,因为应力在很长的时间内保持不变,所以会产生非常微量的蠕变。为了使应力缓和更有效,钢筋的初期应力值应该设置得高一些。



5.4 破坏与疲劳

5.4.1 概 述

破坏过程可以分为快速、不稳定龟裂成长和缓慢、稳定龟裂成长。见表 5.6。实际上稳定龟裂成长总是产生于不稳定龟裂成长之前。龟裂成长的速度上限是音速。下面来探讨一下龟裂成长的机制和材料的韧性特性。在这一基础上,可以定义材料的强度即为抗塑性变形及抗龟裂成长的能力。

机械结构材料和土木建筑材料是只在其弹性区域被使用,在使用过程中因静载荷而造成的材料的破坏,不论是因为稳定龟裂成长所造成还是材料缺陷所造成,或者是超负载所造成的。都是不希望发生的特例。

强韧性材料在屈服与破坏之间存在有塑性变形区域。塑性变形能的大小通过拉伸试验可以从破坏应变中求得。试样破断后,破坏时的长度可以测定,公称破坏应变以及真应变可以从下式求得:

表 5.6 裂纹造成破坏的过程

1. 龟裂的发生	腐蚀 磨损 表面凹凸 脆性晶界 轴向位错堆积 固溶气体反应
2. 龟裂稳定生长	静应力下的龟裂成长 蠕变条件下 环境影响(如应力腐蚀)
3. 龟裂不稳定生长	疲劳 脆性破坏 局部无缩颈延性破坏 伴随局部缩颈的延性破坏

$$\frac{l_B - l_0}{l_0} \times 100\% = \delta_n [\%]$$

或者

$$\ln(A_0/A_B) = \varphi_B$$

破坏前出现缩颈的材料,其破坏延伸是通常延伸加上缩颈后的局部延伸,即 $\delta_B = \delta_G + \delta_E$ 。

$\delta=0$ 的材料是很脆的,但是这样的材料在一定的载荷下是否也会有延伸呢? 还是因为急剧的加工硬化后产生了极大的脆性? 目前尚未搞清楚。所以这种材料的延伸特性无法用延伸值来表示。为此,在拉伸试验中,就要求进一步降低屈服比,屈服比定义为 $\sigma_y/\sigma_B \times 100\%$, σ_B 为破坏应力,或者称为拉伸强度,载荷-应变曲线上 $dF/d\varphi=0$ 点被测定后,可以得到破坏应力的定义,即

$$F_{\max}/A_0 = \sigma_B, F_R/A_R = \sigma_R = \sigma_{\max} \quad (5.44)$$

在 F 为 $F_{\max}$ 时,截面积 A_0 是变化的,所以这里的 σ_B 并非真正的真应力,真正的破坏应力 σ_R 也称为破坏强度,它是由试样破断时的载荷(并非是缩颈开始时的 $F_{\max}$)以及破断时的截面积 A_R

来评价的。

过去用拉伸试验的结果和蠕变试验的结果来评价试样破坏。现在确定的若干个关于破坏形态的一般基准很重要,在试样发生破坏时,是否先有塑性变形来区别是延性破坏还是脆性破坏。大多数 fcc 结构的金属在所有温度区域内都表现出延性破坏。bcc 结构的钢材在一定的温度以下由延性破坏变为几乎完全的脆性破坏。所有的塑料与玻璃,虽然原因各异,但表现出的行为是相同的,晶体化的陶瓷材料在熔融温度下表现出极其微小的延性。如图 5.14 示意了微裂纹的形成机制,表示了在脆性晶界上位错的二重堆积和单纯堆积。图 5.15 示意了在无裂纹状态、受拉伸应力作用下的几种破坏形态,图(a)示意了拉伸试验中的剪切应力和公称应力,图(b)是应力作用下形成的分离型破坏,图(c)是应力作用形成的剪切破坏,图(d)是缩颈后的破坏。

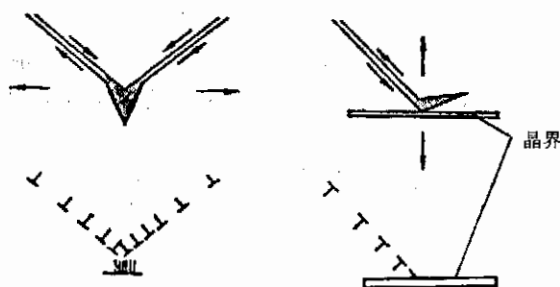


图 5.14 微裂纹的形成机制

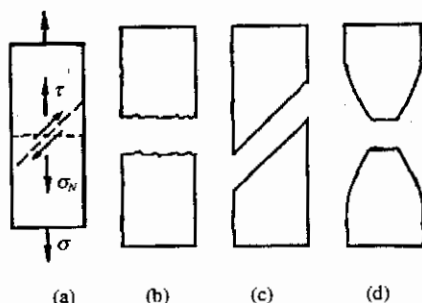


图 5.15 无裂纹状态下的几种破坏形态

要搞清楚破坏机制必须从宏观和微观两个方面来进行分析,在破坏发生之前,材料中因存在有破坏核,或者说是微观龟裂纹,在应力作用下逐渐扩展而造成的贯穿整个截面的破坏,造成这种破坏的必要条件是在材料的某一局部或者表面有比外部应力更大的应力在起作用,这一大的应力有可能是材料内部造成位错堆积而产生。当位错不在滑移面上时以及有障碍物堆积在晶界处时,一旦有 n 个位错堆积在一起,其应力为

$$\sigma_{pile up} = n\sigma \quad (5.45)$$

完整的两个晶格要从晶面分离,如同式(5.24)表示的,其必须具有的拉伸应力 σ_{th} 可以由下式算出:

$$\sigma_{th} = E_{(hkl)} / (5 \sim 10) \quad (5.46)$$

对于不同的晶格结构,存在最小分离强度的晶面,像云母,它本来就是层状晶体,这很容易理解,像 α 铁和食盐,其最小分离强度的晶面是 $\{100\}$ 面。图 5.14 表示了破坏是如何在 2 组堆积位错的 $\{001\}$ 面产生的。

晶界处破坏的形成除了位错堆积之外,脆晶界的存在也是必要的。脆晶界是因为由不纯元素优先汇集于晶界(即偏析,如 αFe 中的 P)而产生的。换句话说,偏析会造成脆晶界,因为偏析,即使由于位错堆积对晶界造成较大的应力,但是仍然阻止其塑性变形,这样,材料只有沿着分离面的晶界形成破坏。在微观领域,破坏区分为晶粒内破坏(即穿过晶粒)和晶界破坏(即沿着晶界),搞清楚破坏机制,对获得材料的高韧性,控制其生成组成是十分重要的,因此,在材料的制作中,必须要考虑到避免形成位错堆积和脆晶界。

玻璃钢目结构的破坏应力和式(5.46)所列的一样大小,玻璃的破坏并不伴随位错堆积产生塑性变形的过程,而且玻璃在 $\sigma \ll \sigma_{th}$ 时就很容易发生破坏,发生破坏的原因,肯定是玻璃内

产生了应力集中。对于各向同性材料,无疑是材料内部产生了微裂纹或者出现了表面缺陷。

5.4.2 破坏机制

假设在材料内部存在着与外部应力相垂直的小椭圆形裂纹,如图 5.16 所示,裂纹如周围存在着复杂的应力分布,最大的拉伸应力 σ_k 比裂纹端部的外部应力还大,有

$$\sigma_k = \sigma(1 + 2a/l) \quad (5.47)$$

裂纹非常尖锐的地方,因应力高度集中,会引起大范围的破坏。对玻璃而言,不一定在内部要有微裂纹才会引起破坏,只要玻璃表面有伤痕,引起的应力集中就足以造成材料的破坏,如果是表面非常光滑、无任何疵伤的玻璃纤维,它就会如式(5.46)那样达到最大破坏应力,这种纤维材料常被用于制造高强度的复合材料。

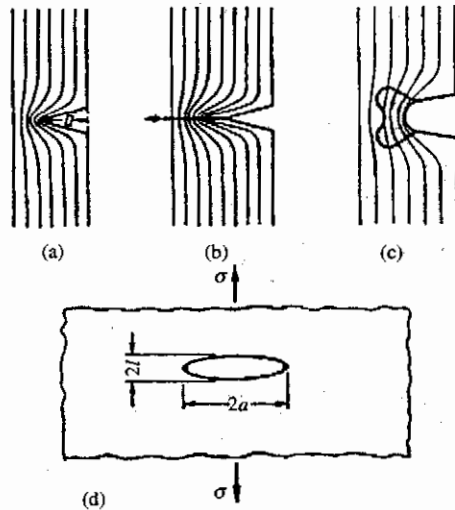


图 5.16 裂纹的不同形态

(a)(b) 表示裂纹封闭,不会扩展

(c) 塑性变形中裂纹发生钝化

(d) 微裂纹形状

材料究竟是表现出脆性破坏还是延性破坏,了解材料的刻痕与微观变形的相互作用行为是十分重要的。对于不能产生任何形式塑性变形的材料,一旦裂纹在刻痕的基础上得以形成,原来刻痕底部的应力集中就被释放了,而在裂纹底部的局部应力却上升极快,裂纹高速传递,试样很快破坏。如果是在能够产生粘性流动的延性材料中具有同样的刻痕;那么在最初形成应力集中时,刻痕底部就会产生塑性变形,它使得刻痕底部的曲率半径变大,应力集中也因此而得以缓解。处于上述两种极端情况之间的塑性变形会存在于一些稍有滑移行为的材料中,这时刻痕底部半径变大所产生的应力缓和的效果显然比不上微细滑移所产生的效果。

从微观塑性变形行为看,材料可分为对刻痕敏感和不敏感两类。所有的玻璃和晶体化陶瓷都对刻痕有很高的敏感性,从微观分析,滑移分布均匀,屈服强度低的金属材料对刻痕的敏感性就很低,因此在材料设计时,对于刻痕敏感度高的材料就一定要对其表面所有的小的曲率半径进行应力缓和,根据使用情况,也可对表面进行硬化处理。相反,如果是对刻痕敏感度低的材料,即使有锋锐的尖角也无关紧要。

完全脆性材料在什么样的应力作用下会形成贯穿材料的裂纹源,并导致材料的破坏?简单

地说,当刻痕底部直径与原子间距 a_0 相当的时候最容易形成裂纹源。

无刻痕试样的破坏应力 σ_{th} 应为

$$\sigma_{th} = \sqrt{\gamma_0 E / (\pi a_0)} \approx E / 10 \tag{5.48}$$

式中 γ_0 为破坏面的形成能。当裂纹长度为 a_0 或其长度为 $2a$, 在低应力 σ_{BK} 作用下产生破坏时, 则有

$$\sigma_{BK} = \sqrt{\gamma_0 E / (\pi a)} \tag{5.49}$$

并有

$$\sigma_{BK} / \sigma_{th} \approx \sqrt{a_0 / a} \tag{5.50}$$

当材料中有 10^{-2} 长度的裂纹存在, 玻璃或脆性晶体的破坏强度要低于没有裂纹时的 $1/100$ 。

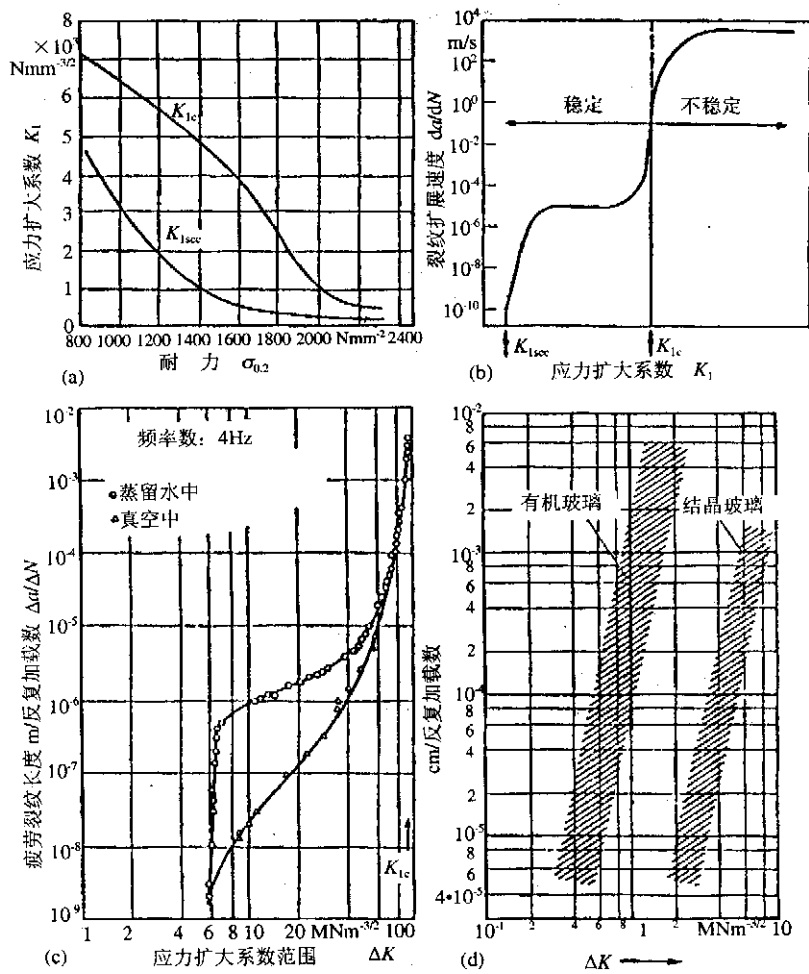


图 5.17 破坏机制中各种数据与 K 值的关系

材料有塑性变形的情况下, 通常其破坏应力会更高, 在破坏力学中, 式(5.49)中的 γ_0 由裂

纹扩张力替换,在完全脆性材料中,在塑性材料中,根据测定值,裂纹端部的应力扩大系数为

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \leq \sqrt{EG_{IC}}[N_m^{-3/2}] \tag{5.51}$$

式中的 σ 为外部应力,在已经有裂纹或刻痕的端部,一旦某一特定的局部应力超过了某一界限,就会产生不稳定,也就是产生力学意义上的裂纹成长。临界应力扩张系数用 K_{IC} 表示,下脚标 I 表示开口型裂纹, C 表示临界, K_{IC} 是材料的固有值,也称为破坏韧性。 K 这一材料固有值不仅能明确材料的脆性裂纹和延性裂纹的扩张,也能清楚地知道材料在疲劳和蠕变条件下的破坏。

图 5.17 是示意性地表示了破坏机制中各种数据与 K 值的关系。图(a)是在空气中测试得的普通高强度钢破坏韧性值 K_{IC} 和在 3.5%NaCl 溶液中测得的应力腐蚀破裂时的极限应力扩大系数 K_{ISCC} ,图(b)是关于裂纹稳定成长和不稳定成长中应力扩大系数影响模式图,图中标出了破坏韧性值 K_{IC} 和应力腐蚀破裂极限应力扩大系数 K_{ISCC} ,当扩大系数大于 K_{IC} ,裂纹是以相当于力学弹性波的扩展速度在传播。图(c)表示了高强度钢疲劳裂纹成长速度与反复应力扩大系数之间的函数关系曲线,图(d)表示了反复应力扩大系数 ΔK 与塑料的疲劳裂纹成长速度的

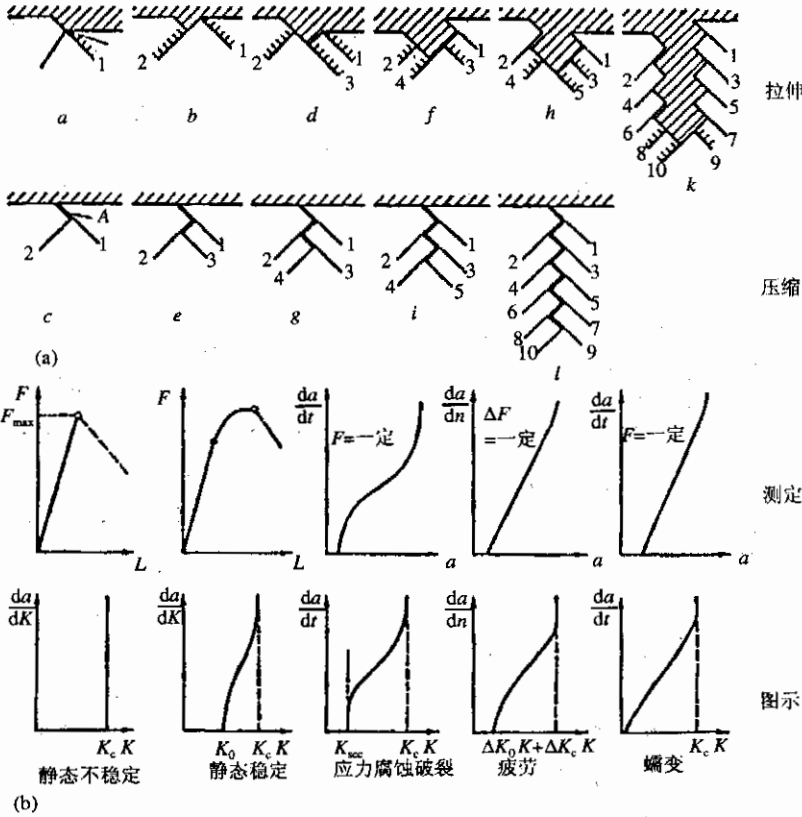


图 5.18 裂纹成长示意图

关系。图 5.18 中图(a)表示在二个滑移系上因滑移而形成的疲劳裂纹成长,此图是对材料裂纹成长的概要证明。上面一组(a)图是实验测量结果图。下面一组(b)图表示裂纹成长与上一组测定结果之间的函数关系。表 5.7 列出了若干结构材料的破坏韧性。

表 5.7 结构材料的破坏韧性

材 料	G_{IC}	$K_{IC} = (G_{IC}E)^{1/2}$
	kJm^{-2}	$\text{MNm}^{-3/2}$
Al 合金, 延性破坏	7~16	22~33
Ti 合金, 延性破坏	10~40	30~120
非合金结构钢, 延性破坏	500~900	300~400
高强度钢, 延性破坏	5~130	30~150
非合金或低合金结构钢, 脆性破坏	0.6~60	10~100
聚碳酸酯, 延性破坏	50~60	1.1
聚碳酸酯, 脆性破坏	7	0.4
环氧树脂	0.2	0.8
合成橡胶分散环氧树脂	2.6	3.9
与沉积面平行的石灰岩	0.06	1.1
与沉积面垂直的石灰岩	0.23	24
玻璃	0.002~0.01	0.3~0.6
与纤维轴平行的美洲松材	0.03	0.3
与纤维轴垂直的美洲松材	0.22	0.4

A) 疲劳

疲劳试验中, 试样要受到周期性变化应力的作用, 通过这样的试验可以测出材料的疲劳极限。

$$\sigma = \sigma_a \sin \omega t \quad (5.52)$$

$$\epsilon = \epsilon_a \sin \omega t \quad (5.53)$$

在各种振幅的 σ_a 应力作用下, 试样破坏时的应力反复次数 N 可以被测出来, 它可以用 Whöler 曲线 $\sigma_a = f(N)$ 来描述, 如图 5.19 和图 5.20。

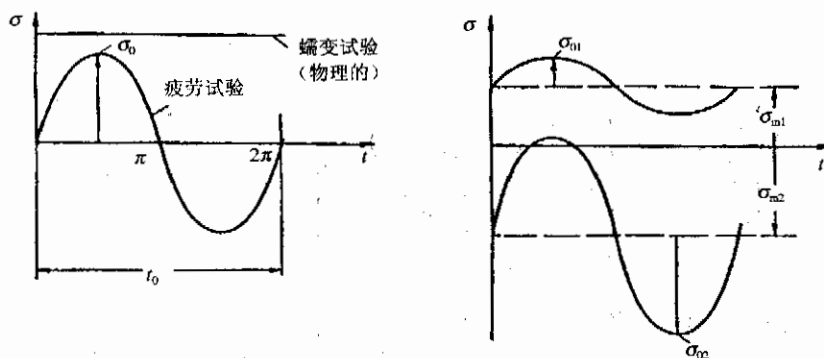


图 5.19 测定疲劳极限时的应力状况

由此, 材料设计者可以直接读取在一定应力反复次数下的允许应力值, 疲劳极限用 σ_w (Nmm^{-2}) 表示, 对金属而言, 通常 $N=10^7$ 。

一般来说, 由单一试样所测定得到的结果并不适用于复杂形状结构的材料。因此, 疲劳试验几乎不能得到一般性结论, 只是在特别的情况下得到一些有用的数据。

为了评价试样在受到不同载荷时的各变量关系, 疲劳试验一般都是在静拉伸及静压缩载荷叠加的状态下进行的。图 5.20(b) 和 (c) 表示了疲劳试验与拉伸试验的关系, 疲劳极限 $\pm\sigma$ 由对角线给出。如果 $\pm\sigma=0$, $\sigma_m=\sigma_H$, 即为拉伸强度, 从外表观察, 破坏似乎并不伴随有变形产生,

但是事实上,在疲劳过程中,局部裂纹的形成及其成长总会有微小的塑性变形产生。

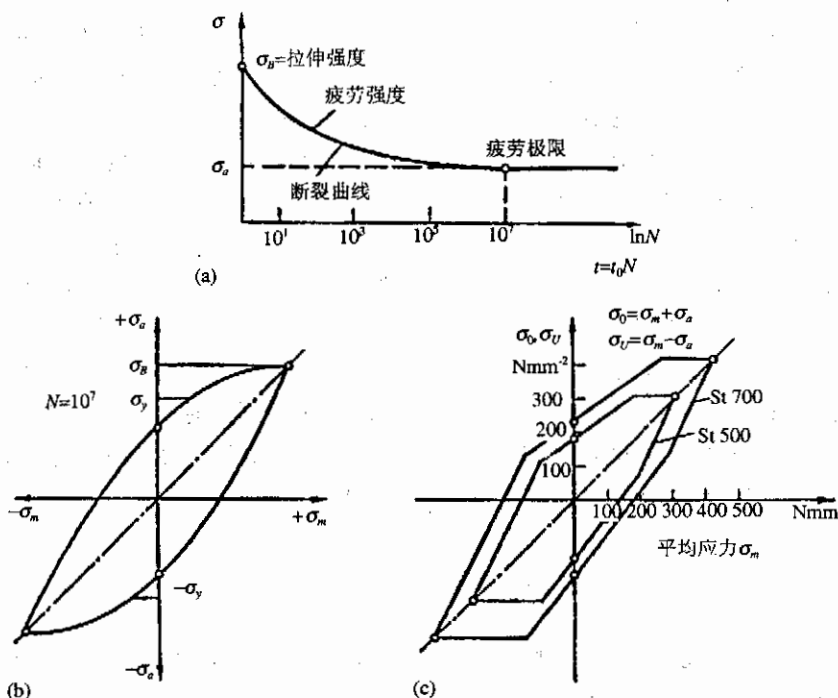


图 5.20 应力振幅与疲劳极限关系

(a) 在 σ 时, 应力反复次数可大于 10^7

(b) 平均应力增加, 允许振幅下降

(c) 2 种结构钢的平均应力与两振幅应力简略图

从微观来分析, 试样表面经过研磨以后再进行试验的结果, 可以得到这样的结论, 即晶体中滑移段的粗大分布是裂纹形成的必要条件, 并成为金属材料寿命过短的原因, 如果材料的组织使得滑移段形成微细分布, 它就能够抑制裂纹的形成。

材料的屈服应力 σ_y 和疲劳极限之间没有必然的联系。然而根据经验, 大致有

$$0.2 < \sigma_m / \sigma_y < 1.2$$

对于 fcc 结构的纯金属接近上限, 对于耐高温 Ni 合金及铝合金则接近下限, 如果是反复施加应力的情况下, 上式不可用。

试样或者实际使用材料进行了表面处理, 那么它对在疲劳条件下的寿命会产生重要影响, 疲劳裂纹是从试样表面开始成长的, 试样表面越粗糙, 其刻痕或裂纹的成长速度就越快, 如果在制造过程中能尽量避免出现小的曲率半径部分, 则在经受机械振动时的寿命就会明显地延长, 材料在发生宏观形状变化时的疲劳行为也是依存于微观的晶体塑性变形行为, 也即依存于微观的滑移行为, 钢一旦进行表面喷丸处理或者表面渗氧处理, 其寿命得到显著改善。

在 K_{Ic} 以下存在有多种裂纹成长方式, 换句话说, 应力腐蚀破裂是在疲劳及蠕变时的裂纹成长方式。应力腐蚀破裂对材料而言是非常有害的。它是来自外部的介质和敏感材料相互作用而产生的, 有很多这样的实例, 如钢和水, 高强度铝合金和潮湿空气, 铝合金和水银, 高强度钛合金和食盐水, 黄铜和阿摩尼亚气体等。

从图 5.17(b)和(c)可以清楚看到, K_{IC} 和 K_{ISCC} 都和传播速度存在有很强的依存关系。相反, 裂纹呈现稳定成长的中间区域, 裂纹的传播速度与应力之间的依存关系又不那么密切, 经过一定时间之后, 裂纹已被认为不再成长了。这时 K_{ISCC} 为 10^{-10} m/s, 这个值被定义为 K_I 的极限值, 由 K_{ISCC} 可以得到裂纹长度与应力之间的关系, 所以在工程上十分有用, 即使是有缺陷的材料, 又处于腐蚀环境中, 它也不可能得到以上的破坏速度。

迄今尚无法表示出适用于所有材料的 K_{IC} 和 K_{ISCC} 之间的关系。这两者都取决于材料的成分, 材料的组织以及材料周围的介质, 但都无从用一定的形式来表示这种关系。大多数高强度钢可以用图 5.17 表示其 K_{IC} 和 K_{ISCC} 对于屈服应力依存性的特性值, 由图可知, 屈服应力越高, K_{IC} 和 K_{ISCC} 值就越小, 根据很多材料出现意外破损的实例可以知道, 决定某种金属材料承载能力的是 K_{ISCC} , 而不是 $\sigma_{0.2}$ 和 K_{IC} 。

疲劳裂纹的传播也可以视为稳定裂纹成长的一个特例。只要稍微减小应力扩大系数范围 ΔK , 其裂纹成长就会接近极限值 ($da/dn = 10^{-9}$ m/反复次数), 到这时就认为裂纹不再成长。疲劳裂纹的成长与材料所处环境及四周的介质之间存在着不可分割的依存关系, 也就是存在腐蚀疲劳, 而图 5.20 的曲线都是包含了裂纹发生及裂纹成长的全部信息。

5.5 内 应 力

到现在为止所讨论的材料应力都是指来自外部加载的应力, 换句话说, 只要卸载, 材料就处于无应力状态, 显然这是不对的。在卸载以后, 材料内部会存在残余应力, 称为内应力。例如, 一根具有正热膨胀系数的棒状试样经过急冷, 外部已经冷却收缩变硬, 不能再产生塑性变形, 而试样的内部仍然是高温, 试样的中心部分在冷却过程中要产生塑性变形而收缩, 这样试棒的外部就会受到弹性压缩应力, 试棒的内部将产生塑性压缩应变。因为材料的内部应该达到力的平衡, 冷却结束后, 试棒的中心部存在拉伸残余应力, 试棒的外表部存在压缩残余应力, 如图 5.21 所示。材料表面的压缩应力会随着表面裂纹形成而下降, 因此在实际使用材料时, 要对其

内部应力的分布给予认真的分析并努力加以利用。

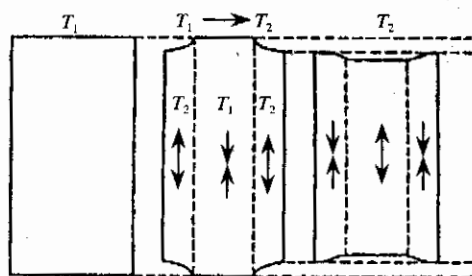


图 5.21 具有正膨胀系数材料在温度下降时内部应力的发生

玻璃在急冷时也会产生内应力, 急冷后的玻璃的疲劳强度会明显提高。在具有负膨胀系数的材料中, 或者在发生固态相变时伴随有体积增加的材料会出现内应力的逆分布。比如钢材, 急冷处理后表面先冷却, 随后产生塑性变形的中心部分在体积增加的情况下发生相变, 于是就在材料的表面产生了拉伸应力, 这种

应力是钢材在热处理时产生烧裂的原因。

内应力的大小和处理后材料内部的温度梯度都与材料的形状、处理时的冷却速度以及材料的热传导率有着密切的关系, 对于延性材料而言, 通常由塑性变形而受到的应力是均匀分布的, 所以比起内应力就不会太大。对于具有高膨胀系数和小的热传导率的脆性材料, 在处理时要特别小心, 它很容易产生大的内应力而使材料破损。大多数陶瓷材料以及很低温度下的塑料材料都属这一类, 而石英玻璃等因其热膨胀系数很低, 所以产生的内应力也很小。

注塑成形的塑料制品的内应力形成是另外一种机制,在流动过程中,链状分子整齐排列,然后凝固,但是链状分子在稍为高一点的温度下,为了保持平衡,就有一种向线卷状那样的复杂形状移动的倾向,所以会产生注塑成形制品的变形。

内应力可以通过测定材料的变形量给予评价。例如对存在压缩应力的铁材料的外表进行切削加工,中心部分为适应新的力的平衡而产生延伸,这时,由于晶格常数在弹性变形的方向上发生了变化,通过 X 衍射方法可以测定其晶格常数,然后测定其内应力。

5.6 橡胶弹性

钢在塑性变形开始之前会表现出远远小于 1% 应变量的弹性变形。但是,橡胶会在非常小的力的作用下产生塑性变形,或者产生百分之几百的弹性变形而材料并不会被破坏。这一现象的出现是因为和 C-C 结构一样,所有的分子链都可以在其位置上作可逆变形。与此相反的极端例子是金刚石,它属于橡胶类,它的 C-C 结合极为牢固,只有 C-C 结合才能得到应变,所以金刚石和其它材料相比,有最高的弹性系数。

橡胶并非在所有温度下都表现出橡胶弹性,如图 5.22(a)所示,弹性系数 E 在低温下较高,对刻痕的感受性也非常之高。室温下橡胶的弹性系数 E 非常小,仅为 -70°C 以下时弹性系数的 $10^{-3} \sim 10^{-4}$,从 -40°C 开始,随着温度的上升,弹性系数稍稍有一点上升的趋势。一般来说,材料的弹性系数是随温度的上升而下降的,而橡胶恰恰是相反。橡胶的弹性区域一直延伸到高温状态,温度再上升,橡胶处于半流动状态或者出现化学分解,这时弹性区域就终止了。

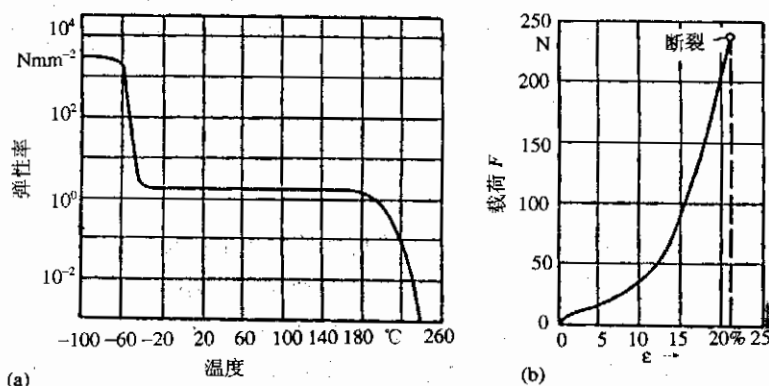


图 5.22 (a) 橡胶弹性率对温度的依存关系
(b) 橡胶的应力应变曲线

橡胶所表现出的弹性行为的温度区域在非晶质材料或部分晶体化的塑料中同样能够见到,但是大多数塑料材料的曲线上却见不到如同橡胶那样的弹性区域。

橡胶的弹性行为可以从其分子结构上得到明确的解释。分子的线卷状态本身是一热稳定状态,在低应力作用下,折叠部分会沿着分子链移动,使得试样伸长。应力继续加大,橡胶有可能被横向切断,因为橡胶的分子链只可能在 C-C 结合处直接被切断。但是随着应力的上升。各个分子链在被撕断之前逐渐地转化成与外部应力相平行的配置状态。弹性系数 E 作为延伸的函数,对 E 值的上升从图 5.22(b)中可以得到说明。在低温下,由于分子链的折叠部分不能移动,难以产生弹性变形,所以橡胶的弹性系数大大上升。但是,随着橡胶弹性的增加, E 值继续上升,这一现象

就难以解释。在高温下的橡胶分子之间趋于不规则的倾向大大加强,这时要将此不规则结构截断,显然需要更大的外界应力。

5.7 粘 性

当晶体材料中的位错在作攀移运动,或者其滑移晶界还处于高温条件下,晶体材料的塑性变形才会表现出对时间的依存关系。而非晶体材料的变形总是与时间存在依存关系。总之,材料在低温条件下对时间的依存关系非常小,小到可以忽略的程度,在室温下的无机玻璃的特性已经可以证明这一结论,塑料在比室温更低的温度下也证明了这一结论。

粘性系数 η 是阻止流动能力的一个量。粘性系数定义为剪切应力与流动速度之比,即 $\eta = \tau \dot{\varphi}^{-1}$, 则有

$$\tau = \eta(d\varphi/dt) = \eta\dot{\varphi} \quad (5.54)$$

η 的单位是 $\text{Nm}^{-2}\text{s} = \text{Pas}$ 。粘性依存于时间、温度和流动速度,并由一系列试验机来分别测定。比如说流动时间的评价方法是:测定一定量通过标准化毛细管所需要的时间。塑料粘性的测定方法是:在确定塑料的熔融指数后,测定 10 分钟内通过标准化喷嘴的流量。

粘性之所以引起关注,主要是两方面的原因。一是关心在应力作用时的温度条件下,塑料或者玻璃是否有可能产生变形,第二是因为熔融体的粘性对玻璃吹气成形或塑料注塑成形工艺都是非常重要的参数,熔融金属的粘性在铸造工艺上也是很重要的参数。温度越低、分子量越大,溶液中巨大分子的浓度越增加,粘度也随之增大。

流动速度与应力大小成正比时,被称为牛顿流体,而高分子一般不表现出牛顿行为。粘性 η 不仅依存于温度,同时依存于应力,换句话说,高分子流动时,其粘性 η 与流动速度 $\dot{\varphi}$ 之间存在函数关系,即:

$$\tau = \eta(T, t) d\varphi/dt \quad (5.55)$$

实际上在表达这样的流动时,往往采用经验公式,即:

$$\tau = K(d\varphi/dt)^m \quad (5.56)$$

式中的 K 和 m 都是经验所得常数,一般高分子材料的粘性随着流动速度 $\dot{\varphi}$ 而变化,在分子表现出很强的方向性之前都是连续减小。高分子晶体的粘性 η 的减小是在很有限的范围内产生的,因此,可以利用流动使分子位向得以新的配置,达到提高材料强度的目的。

粘度对温度的依存性和在一定应力条件下扩散系数对温度的依存性相似,可以用指数函数表达:

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta H_v/RT) \quad (5.57)$$

粘性流动的活性能和其自身的自扩散能的大小一样,但是,这两者的关系多少与应力及流动速度相关连。

利用粘性可以界定液体与气体的界面。气体在室温下的粘性约为 10^{-3}Pas ,而流动的金属和水则为 10^{-1}Pas 。流动性很好的焦油的粘性则为 10Pas ,非晶固体的粘性要大于 10^{15}Pas 。迄今为止未发现比该值更高的粘性流体。

当在一定的雷诺数以上时,流动行为会由层流向乱流变化。而高分子塑料在较低的雷诺数时即会出现这种变化,层流向乱流的变化一旦发生,对于注塑成型来说,产品中就会出现不希望有的缺陷,而对于焊接金属来说,则反而会提高焊接性。

5.8 粘 弹 性

虎克定律是做了这样的假设:材料的弹性延伸与时间无关。可是牛顿液体在低应力作用下,其延伸却依存于时间。材料的粘弹性对时间的依存性说明了该材料具有充分的可逆变形,这样的材料被称为粘弹性体。这种特性在材料的蠕变中(σ_y 一定),或者在应力弛豫试验中(ϵ 一定),或者随外界应力方向的反转时都会发生。

延伸的全过程可以分为两部分,一部分延伸依存于时间,另一部分延伸不依存于时间,但它们都是可逆的,如图 5.23 所示。(a)图中表示了弹性应变中的非时间依存项 $\epsilon(0)$ 和时间依存项 $\epsilon(t)$ 。(b)图表示了动应力作用下的材料在发生与时间依存的弹性变形中 σ 及 ϵ 之间的位相差, (c)图是用复数表示弹性系数 E , E 由实数项 E' 和虚数项 E'' 组成, E' 是获得系数, E'' 是损失系数。

依存于时间的延伸,比如橡胶的延伸是由分子中折叠部分的移动而形成的。这种现象有时在晶体中也能看到,例如固溶于铁中的间隙碳原子在遇到外力作用时将优先向发生了应变的位置飞出。应力发生正负反转,应力为负的反转与应力为正时的经历相同,这也再一次证明了对时间的依存性。

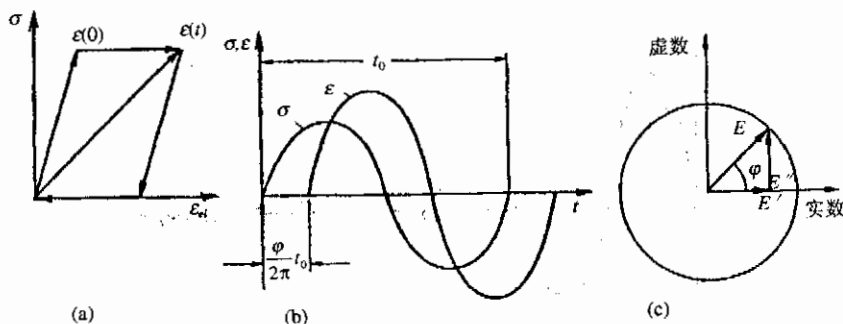


图 5.23 延伸过程与时间的关系

在应力的反复作用下,粘弹性的应力-应变曲线会出现迟滞现象,这说明在这一过程中有能量的丢失、振动的衰减。在工程学上一般是希望有振动衰减,振动中具有良好衰减能的材料主要是橡胶、铸铁和强磁性合金。衰减能的测定,特别是塑料衰减能的测定对表示材料的机械性能是非常有用的。为此,常常由外部激励,产生有一定频率的强制振动,在很宽的温度区域内来测定材料的弹性系数和衰减。

在疲劳试验中,外部应力表示为

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_a \sin \omega t = 2\pi/t \quad (5.58)$$

当材料表现出粘弹性时,材料的应变 ϵ 是在时间上看与位相角 φ 几乎都是错位的。在这样的试验中常常采用振幅非常微小的振动,于是有

$$\epsilon = \epsilon_m + \epsilon_a \sin(\omega t - \varphi) \quad (5.59)$$

位相角 φ 值从弛豫时间 t_R 与振动时间 t_0 的比值得到,即

$$\varphi = 2\pi t_R/t_0 \quad (5.60)$$

弛豫时间是材料的特性之一,它与活性能相关,对温度有依存性,也就是 $t_R \propto \exp(-Q/RT)$,在弹性材料中 $\varphi = 0$,在粘性材料中 $\varphi = \pi/2$,损失率 d 定义为

$$d = \tan\varphi = E''/E' \quad (5.61)$$

动态系数随着时间依存性的增加而减小。

$$E' = \sigma_a/\epsilon_a \cos\varphi \quad (5.62)$$

$$G' = \tau_a/\nu_a \cos\varphi \quad (5.63)$$

扭曲振动法是较为容易的测量方法,最常见的是用扭曲振动法测定塑料的刚性率。为了表示粘弹性材料的机械特性,经常采用下面的复数形式:

$$\sigma = \sigma_a \exp(i\omega t) \quad (5.64)$$

$$\epsilon = \epsilon_a \exp[i(\omega t - \varphi)] \quad (5.65)$$

复数中的实数部分是获得系数 E' 和 G' ,虚数部分是损失系数 E'' 和 G'' ,把两部分合成一个函数为:

$$E^* = E' + iE'' = |E^*| \exp(i\varphi) \quad (5.66)$$

$$G^* = G' + iG'' = |G^*| \exp(i\varphi) \quad (5.67)$$

损失率 $d = \tan\varphi$,是虚实两成分的比值,衰减能的 $D(\text{J}/\text{m}^3)$,是每一振动周期的能量损失,它与迟滞回线的面积相等。

$$D = \pi \epsilon_a \sigma_a \sin\varphi \quad (5.68)$$

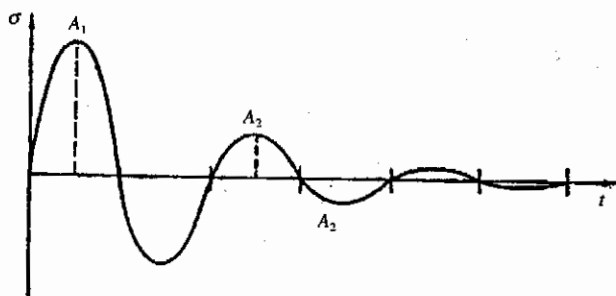


图 5.24 强衰减材料在自由振动时的应力历程

在解析复数弹性系数时,必须认为该系数不仅与温度相关,而且与频率数相关,塑料的刚性率及能量衰减可以根据自由扭曲振动法测定得到。这种试验方法也可用于确定玻璃的弹性、橡胶的弹性状态的温度范围等,能量衰减的对数减小量也能由下式得到测定(见图 5.24):

$$\ln A_1/A_2 = \Delta \quad (5.69)$$

式中 A_1 和 A_2 ,为二个振动的振幅, Δ 和位相角 φ 之间有下列关系:

$$\tan\varphi = d = \Delta/[\pi(1 + \Delta/4\pi^2)] \quad (5.70)$$

刚性率是通过频率、振子的质量惯性矩、试样大小,以及通过测定自由振动得到的能量衰减以及重力修正项等计算得到。图 5.25 是两种塑料的刚性率和对数衰减率 Q 的温度依存性试验结果。

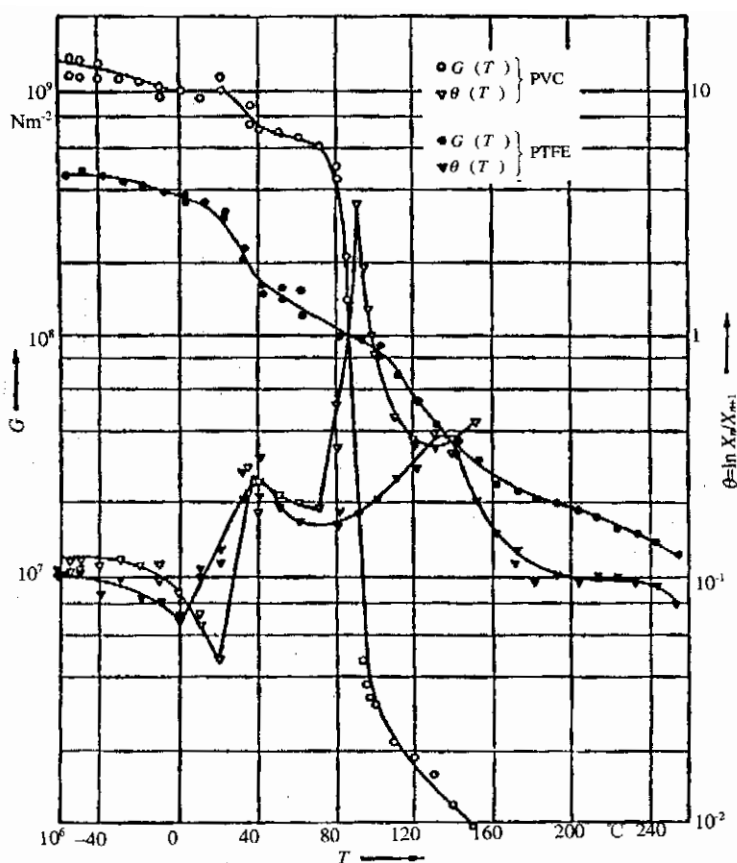


图 5.25 两种塑料的刚性率和对数衰减率与温度的关系

5.9 工程试验方法

各种工程试验方法均不可能得到物理意义十分明确、能直接用于决定工程中所需部件大小的物性值,但是工程试验方法对材料的选用却是极为有用的。

最常用的工程试验是测定硬度,硬度所表示的材料特性从物理意义上是不能给出正确的定义,但是在严格遵守标准化试验后,可以得到相对比较的结果。

硬度是材料对侵入其内部的一种抵御能力,布氏硬度试验法中,用球体压入材料光滑的表面,然后测定其压痕的直径。压痕的深度显然与屈服应力的大小及材料加工硬化的程度紧密相关。但是材料应变的程度因试验中球体大小不同有很大的差异。在压坑的边缘是否出现裂纹可以推断该材料是脆性材料还是延性材料,如果压痕不是圆形,则说明该材料存在有各向异性。对于特定的材料,例如钢材,大体上可以通过硬度来较好地评价材料的屈服应力或者是拉伸强度。

金属和陶瓷材料的硬度都是在卸载后通过测量其压痕的尺寸得到的。在测定材料硬度时的必要条件是材料必须具有塑性应变能。橡胶就没有塑性变形,所以不能用这种试验法得到其硬度。橡胶的硬度是在其弹性变形的状态下测定的。

硬度试验法有很多种,有球体压子(布氏硬度)、圆锥压子(洛氏硬度)和角锥压子(维氏硬

度),各种试验法都是通过测定压痕面积或压痕深度来标定其硬度。

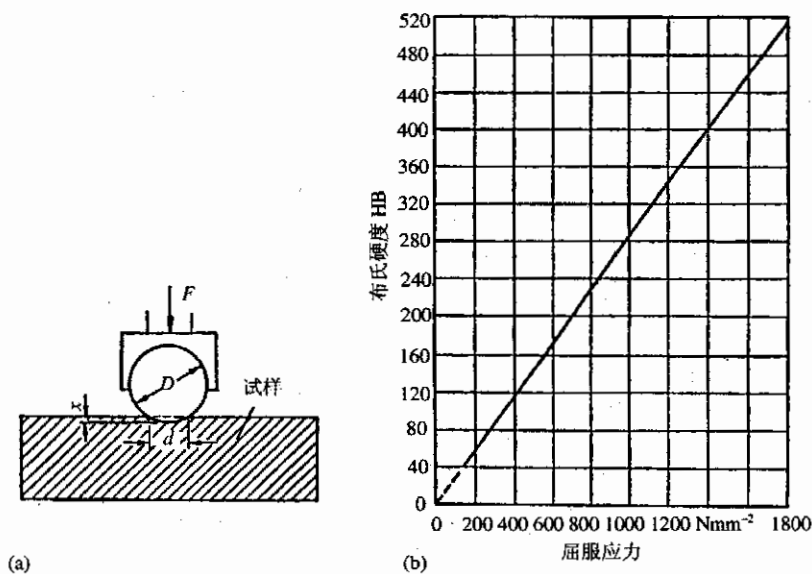


图 5.26 (a)布氏硬度测量示意图
(b)布氏硬度与屈服强度近似换算法(钢)

布氏硬度法如图 5.26 所示,用 HB 表示。它采用的压子为球形,规定的直径是 10mm,5mm 和 2.5mm 的淬火钢球,以一定的载荷将压子压入所测材料表面,结果在材料表面压出一球面压痕。布氏硬度值是所加载荷 P 与压痕面积 S 之比,即

$$HB = P/S = P/\pi Dh(\text{kgf/mm}^2) \tag{5.71}$$

洛氏硬度法采用金钢石锥体或淬火钢球作为压子压入金属表面,原理如图 5.27,通常载荷分 60kgf,100kgf 和 150kgf。根据所用压子种类和所加的载荷,洛氏硬度又分为 HRC,HRA,HRB 和 HRF。如表 5.8 所示。

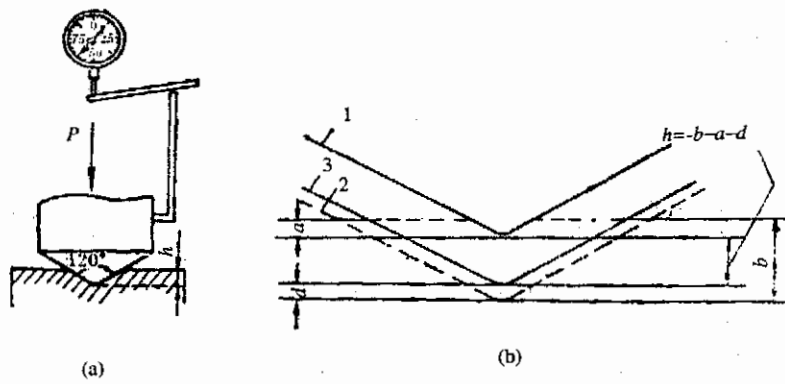


图 5.27 洛氏硬度法原理图
1--加初载荷 10kgf 2--加主载荷后 3--卸除主载荷后

表 5.8 洛氏硬度及其应用范围

洛氏硬度标尺	压 头	总载荷(N)	测量范围	应 用
HRC	120 金刚锥	1500	HRC20~67	淬火钢等硬件
HRA	120 金刚锥	600	HRA70 以上	渗碳层、表面淬火层及硬质合金等
HRB	$\frac{1}{16}$ " 钢球	1000		软钢、铜合金等
HRF	$\frac{1}{16}$ " 钢球	600	HRF15~100	铝合金、镁合金等

洛氏硬度是选用一常数 K 减去所测量压痕深度 h 的差作为计量指标,同时又规定每 0.002mm 压痕深度为 1 洛氏单位,于是有

$$HR = \frac{K - h}{0.002}$$

维氏硬度法是为了更准确测量材料表面硬度或为测量硬度很高的材料时所用的方法,通常用 HV 表示。

维氏硬度法同样采用金刚石锥体,但采用的是正棱角锥形,其原理示意图如图 5.28 所示。

载荷 P 根据试样而选用。一般取 10~1000N 载荷在试样表面压出正方形压痕,测量压痕的对角线平均长度 d ,用下式算出硬度值:

$$HV = \frac{P}{A_v} 1.18544 P / d^2$$

材料的屈服强度一般可通过 HV 值近似地估计出来,即

$$\sigma_s = \frac{HV}{3} (0.1)^n$$

式中 n 为材料的硬化系数,高强度的材料 $n \approx 0$ 。

不论是钢材还是塑料,冲击能都是经常要测定的一个性能值,它和材料的韧性是通用的。在试验中,对试样要求很严,它必须要有标准化的裂纹,然后测定使其破坏所必须的能量,这一能量与应力所施加的面积 $A(\text{mm}^2)$ 有关,可表示为:

$$a_k = \int_0^{\epsilon_k} \sigma d\epsilon / A = H_B / A [\text{Jmm}^2] \quad (5.72)$$

新的标准中,冲击能与面积无关,用焦耳(J)表示即可。这时对试样的尺寸要求很严,这种试验法可以在很宽的温度区域内进行,可以确定材料由延性向脆性的迁移,对脆性材料而言,破坏时几乎不需要消耗造成塑性变形的能量,相反,对延性材料,在破坏之前先要有塑性变形,它将吸收很大的能量。

切削性是在切削加工中材料的特性之一。切削过程是由塑性剪切和破坏两个因素复杂地相互作用而形成,见图 5.29。切削的条件显然要求车刀要比切削材料硬得多,刀具与被切削材料接触部分仅是 V 字形的边缘,在高速切削中,边缘部分的温度将会非常之高,所以刀具的材料必须是耐高温的,且在高温下强度仍然很高,如高速钢、超硬合金等。

所谓切削技术,即要求材料在切削后不发生大的塑性变形。铸

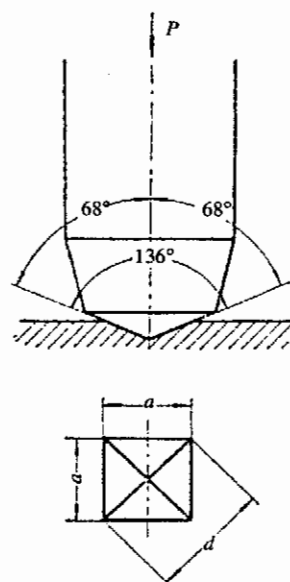


图 5.28 维氏硬度试验压头及压痕示意图

铁的切削性极差,因为它太硬太脆,同样粘性金属的切削性也不好,塑料的切削加工性能一般都比较 好。

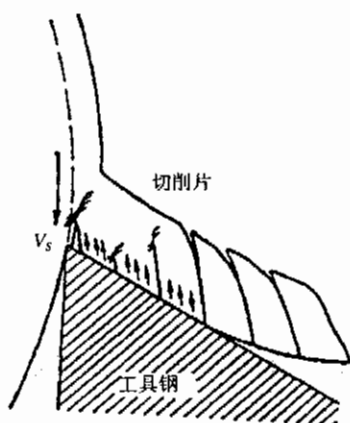


图 5.29 切屑的形成

在材料的切削性能试验中,标准化刀具的使用寿命与切削速度有关。刀具的品质可以用使用寿命与切削速度的乘积来表示。

6 材料的物理性能

6.1 电 性 能

本节主要围绕电子材料概述其电性能。这里不讨论基本机械材料的电性能和磁性能,显然并非其不重要。金属的电传导率和热传导率是成正比的,塑料部品会出现低传导率,若干种强磁性合金表现出特殊的衰减行为和很低的膨胀系数,电传导率对解释腐蚀过程很有意义。

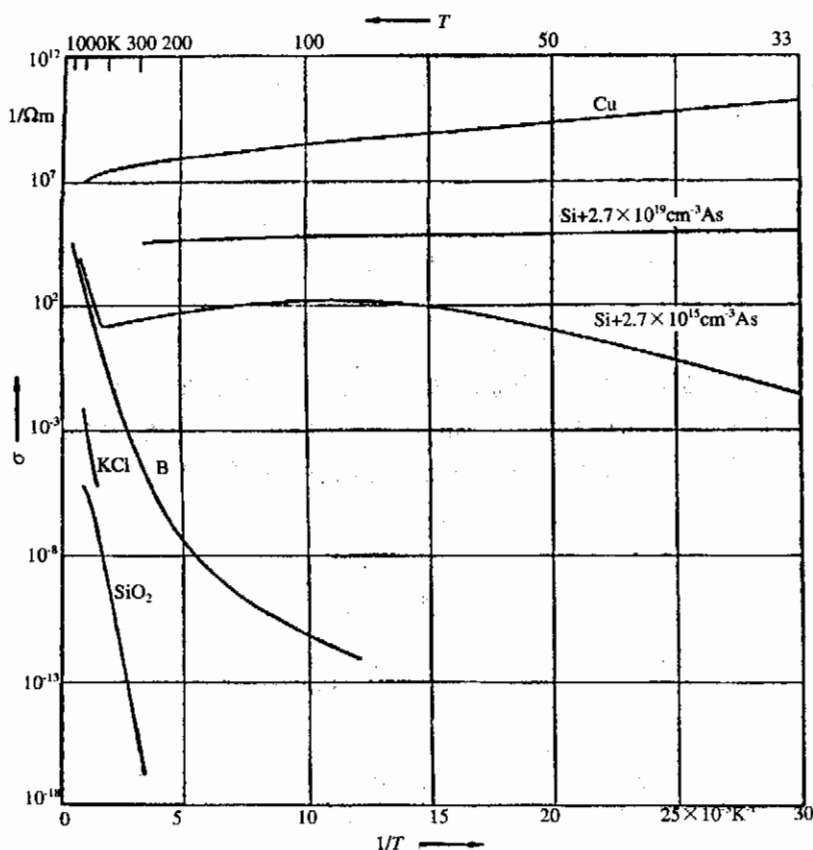


图 6.1 绝缘体、半导体及金属的电导率和温度的关系

电磁场与电子或电磁场与离子的相互作用会产生电传导性和绝缘体的感应电极。由于存在电传导率 σ ,材料中的电荷就可能发生移动,比电阻 ρ 与传导率 σ 成反比,材料的比电阻在 10^{-4} 附近加以区分,见图 6.1 和表 6.1。比电阻按其大小可分成 4 类

- (1) 超导体 $\rho_s = 0$
- (2) 导体, $10^{-8}\Omega\text{m} < \rho_c < 10^{-6}\Omega\text{m}$ 如金属、锌

- (3) 半导体, $10^{-5}\Omega\text{m} < \rho_{sc} < 10^{+6}\Omega\text{m}$ 如锗、硅
 (4) 绝缘体, $10^{+7}\Omega\text{m} < \rho_l < 10^{+16}\Omega\text{m}$ 如高分子、陶瓷

表 6.1 比电阻

材 料	δ Ωm
Ag	0.017×10^{-6}
Cu	0.018×10^{-6}
Al	0.030×10^{-6}
Fe	0.13×10^{-6}
石墨	1.0×10^{-4}
苯酚树脂	10^8
PA	10^{10}
PVC	10^{12}
PS	10^{15}
PE	10^{15}

在大多数情况下, 电流密度 I/q 与电压 U 成正比, 所以和电场强度也成正比, 这就是欧姆定律

$$R = U/I = \rho l/q \quad (6.1)$$

式中只有 ρ 是材料的特性, l 为材料的长度, q 为材料的截面积, 电流很类似于机械应力作用下的粘性流动, 即比电阻与粘性系数 η 相当。电导率定义为电子密度 n 、电荷 e 及电子易动度 m_e 的乘积, 即

$$\sigma = \rho^{-1} = nem_e \quad (6.2)$$

所谓易动度, 即单位电压下电荷载波电流的速度, 也就是说, 要有导电性, 就必须存在可动电荷。见图 6.2, 6.3, 6.4。材料不同, 其导电性能差异甚大, 金属归类于导体, 几乎所有的陶瓷材料和塑料都归于绝缘体, 在导体与绝缘体之间存在有以共有键结合的 4 价元素 Ge 和 Si, 以及 InSb 结构的化合物, 它们都属于半导体。

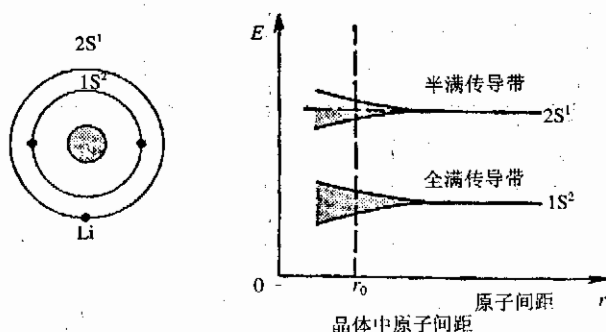


图 6.2 原子间距与能量关系

导电性上存在有这么大的差别, 为了搞清这一问题, 必须考虑各个元素允许的能量能级。各个原子的能级遵循下面法则:

- (1) 电子总是占据着允许的最低能级位置;

(2) 2 个反向旋转电子可以占据同一能级。

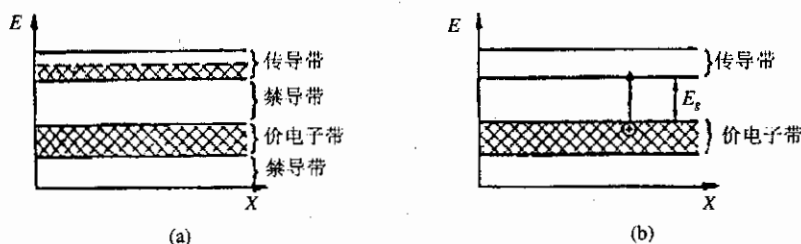


图 6.3 传导带电子与能量



图 6.4 金属原子间的电子

在固体中,原子间距很小,外壳电子存在相互作用,因为一个能级位只能进入 2 个电子,多余的电子就会从原来的能级位向稍有不同的、其它一个不连续的能级位上移动,因此,在物质中存在有不连续能级位构成的能级带。

像 Li, Na, K 这样的一价金属,最外层的 S 层只有一个电子,因此,外侧能带只填满了一半。在这样的金属中,电子自然就易移动。与此不同的是在外侧能带填满电子时,为使电子发生移动,就要有很高的能量,足以使电子可以从现在的能级位向另一个有空位的能级位跃迁,金刚石材料要使电子移动所需要的能量为 $E_g = 6\text{eV}$,所以表现出很大的电阻。这一类材料属于绝缘体。半导体的状况近似于绝缘体,只是完全填满电子的能带与未被填满的能带之间的间隙比较小。如硅的激发跃迁能 $E_g = 1\text{eV}$,表 6.2 给出了绝缘体的 E_g 值,表 6.3 给出了半导体晶体中杂质原子离子化所需的能量。

表 6.2 20℃ 时传导带及价电子间的能量差

物 质	E_g eV
金刚石	6
Si	1.1
Ge	0.7
InSb	0.18
Sn(灰色)	0.08

表 6.3 Si 和 Ge 晶体中杂质原子离子化需要的能量(eV)

杂质元素	Si	Ge	传导方式
P^{3+}	0.045	0.012	n
As^{5+}	0.049	0.013	n
B^{3+}	0.045	0.01	p
Al^{3+}	0.057	0.01	p

金属导体大约每一个原子可以给出一个电子去填充未满能带,这样的电子当晶格发生振动也可能产生移动,金属导体的电阻值在 0K 时最小,随温度上升而增大,不论是金属导体还是半导体,绝缘体,其电阻值都表现出对温度的依存性,图 6.1 中可看到这一明显倾向,外壳电子为奇数的金属,如 Ag、Cu、Au、Na 等,都有很大的电传导率,而二价元素,如 Zn、Cd 等,由于其能带的复杂与重叠等原因,其电传导率就不那么大。表 6.4 列出了室温下若干金属的导电率。

表 6.4 20℃时金属的导电率

金属	$\sigma \times 10^8 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	金属	$\sigma \times 10^8 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
Ag	0.616	Co	0.16
Cu	0.593	Ni	0.14
Au	0.42	Fe	0.10
Al	0.382	Cr	0.08
Mg	0.224	V	0.04
Na	0.218	Ti	0.024
Zn	0.167	Hg	0.011

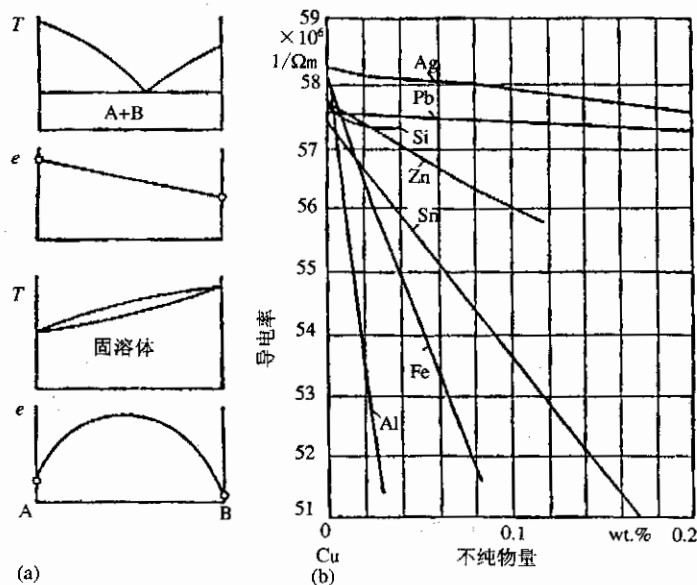


图 6.5 (a) 金属的混合相及固溶相与导电率
(b) 含有微量不纯物的铜的传导率很低

金属的传导电子的易动度并不仅因为晶格振动而会下降,它还会因为存在固溶原子,位错,第 2 相微粒子以及产生较大的晶格扭曲等而造成电阻上升,易动度减小。在温度 T 时,金属的电阻由三部分组成:

$$\rho_T = \rho_0 + \Delta\rho_D + \Delta\rho_T \quad (6.3)$$

ρ_0 是在 0K 时纯金属的电阻, $\Delta\rho_D$ 是由缺陷造成的值,它与温度无依存关系, $\Delta\rho_T$ 与温度相依存,随温度的上升而增大,金属的电阻值因为有固溶原子存在会极显著地上升,这就是铜和铝充当导线时要求其纯度必须非常高的原因。

从图 6.5 可清楚地看到,固溶原子的浓度尽管非常低,但是电阻值的增长却十分显著。

半导体元素在 $T > 0$ 时有较低的导电率,在半导体工业中常用于电阻器,整流器等,工业用半导体的电阻率一般在 $10^{-2} \sim 10^{+2} \Omega\text{m}$ 之间,最重要的半导体元素是 Si,纯 Si 的电阻率为 $10^{+5} \Omega\text{m}$ 。

与 Si 同一周期的邻近原子是 P 和 Al, P 比起 Si,每个原子要多一个电子,而 Al 则是少一个电子, P 和 Al 的传导率都很高,如果在 Si 中添加 P,则负电荷增多,在高温下电荷容易进入传导带,由此引起的导电性称为 n^- 传导,同样如果在 Si 中添加 Al,则将减少电子,就可能发生正电子空位的移动,由此而引起的导电性称为 p^- 传导,如图 6.6 所示。

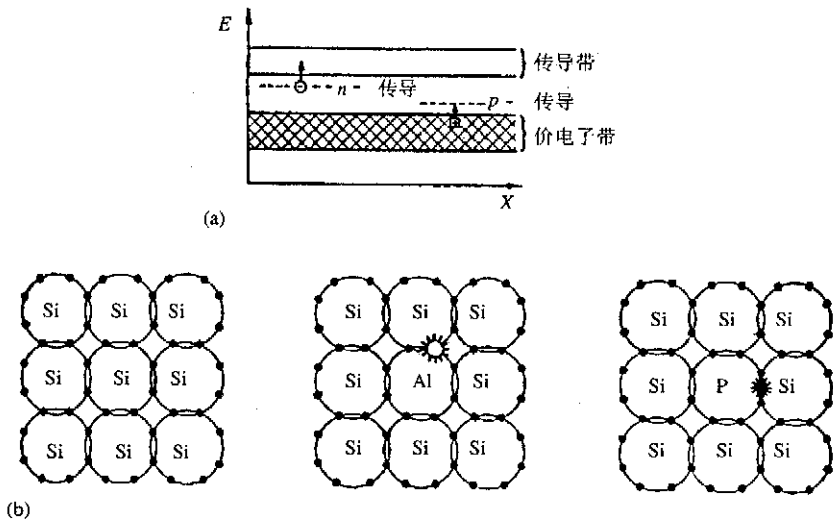


图 6.6 (a) 半导体导电机制
(b) 硅晶体中含杂质 Al 和 P 的模式图

半导体最典型的使用例子就是 $p-n$ 接合的二极管。图 6.7(a)是表示了半导体二极管施加不同方向电场后电流的流向,图(b)表示了半导体三极管的构造。硅晶体材料的一侧为 p^- 传

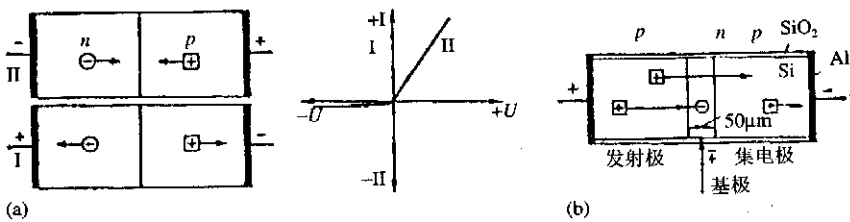


图 6.7 (a) 二极管原理
(b) 三极管构造

导,则另一侧为 n^- 传导,在这样的晶体上可以施加电场。当没有施加电场时,其存在的电荷载流子的平均移动量为 0,一旦施加了电场造成了分极,就会出现图中表示的电荷载流子的两种流向,造成电荷载流子密度低的区域,电流也因此而停止。这种功能可以用于整流器,而图中表示的 $p-n-p$ 结合,可以用第三个电极来控制电流。

在很小的空间内可以容纳很多的电子功能,这就是集成电路,它需要纯度极高、绝缘性良好的单晶硅做成,通过局部的原子蒸着法及后续的扩散处理形成 p^- 和 n^- 传导区域,它的金属引线大体用纯铝,通过蒸着法做成。良好的绝缘薄膜最终是由 Si 经过氧化形成 SiO_2 而得到。

塑料和陶瓷材料属于绝缘体,在工业中的电缆、高空电线以及电容等极板上都用这类绝缘体。几种高分子塑料具有最大的电阻值,但是它们不适宜做绝缘材料,因为它们会带来摩擦生电的现象,而且长时间不消失,有火花放电的危险。

为此,对这种材料要进行反静电处理。在绝缘的塑料中加入一些锌或其它金属粉,这样,材料的导电率就提高了。用这种方法可以制造出半导体塑料。另外,通过表面处理也可以防静电。图 6.8 是没有经过反静电处理和经过反静电处理的放电曲线图。

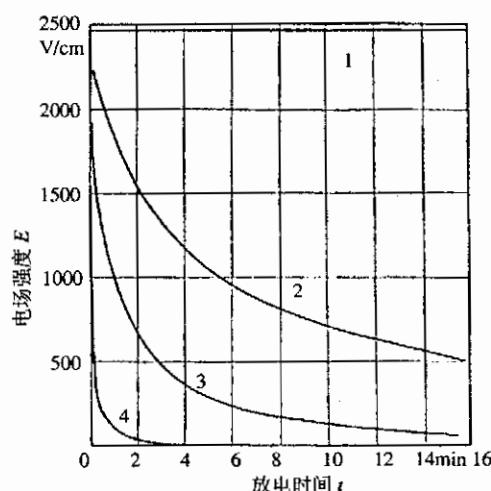


图 6.8 作反静电处理或未处理塑料的放电曲线
1:PS,2:ABS,3 和 4:PS(经反静电处理)

好的绝缘材料有比较高的电阻,同时一定有电容率。在电压为 U ,极间距为 a 时,存在有电场强度 $E=U/a$,此时,材料的电容 C 为

$$C = Q/U = Q/(Ea) \quad (6.4)$$

其电容 C 量的大小决定于极间存在什么材料。如果两极间什么也没有,则电容为最低值,空气和真空差别不大。电容率 ϵ 为特定材料的电容 C_M 和空气中电容 C_A 的比值,也近似于和真空中电容 C_{vac} 的比值。

$$\epsilon = C_M/C_A \approx C_M/C_{vac} \quad (6.5)$$

塑料的电容率 $\epsilon=2\sim5$,陶瓷为 80,塑料的电容率也可以通过控制其气孔含有率使得电容率 ϵ 从 1 开始连续增加,如表 6.5 所示。

表 6.5 几种树脂随分子分极能增加的感应电特性(23℃,1MHz)

物 质	$\tan\delta \times 10^{-4}$	ϵ_r	
PE	0.5	2.3	对称性(非分极性)
PIB	4	2.2	非对称性(分极性)分子
PS	1	2.5	
ABS	200	3.2	
PA	300	3.8	
PVC	400	4.5	

在交流电或高频电缆中的绝缘材料,其感应电损失系数 $\tan\delta$ 也是很重要的参数,由导线,绝缘膜和金属覆盖层组成的电缆就像电容一样在工作,当交流电通过时,或带电或放电造成能量损失,能量损失 $L_w=UI\cos\varphi$,这里的 φ 和电流 I 及电压 U 的位相是不同的。在无能量损失的

电容中 $\varphi = 90^\circ$, $\cos\varphi = 0$ 。在有能量损失的电容中, $\varphi < 90^\circ$, $\cos\varphi \neq 0$, $\varphi' = 90^\circ - \delta$, 如图 6.9 所示。图中(a)表示的是在外部电场作用下绝缘体材料中离子的移动情况, 图(b)表示了感应电损失系统与交流频率的关系。

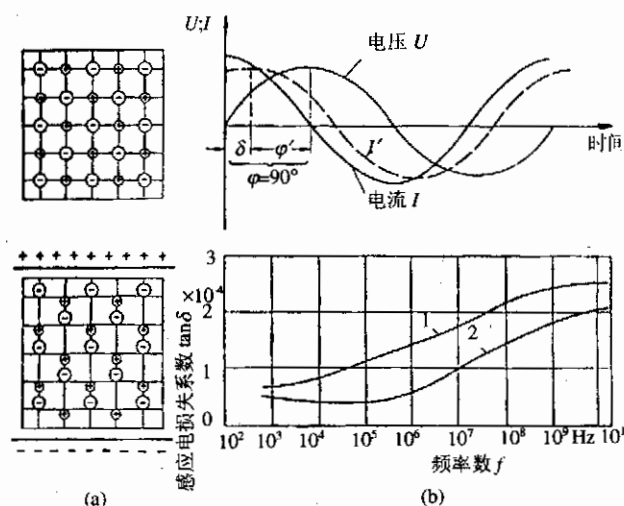


图 6.9 (a) 绝缘体离子在外加电场作用下的移动
(b) 感应电损失系数与交流频率的关系

6.2 热传导率

在金属中, 因导电带中有自由电子存在而产生热传导, 金属的热传导率 $\lambda [\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}]$ 与导电率 σ 成正比:

$$\lambda = C\sigma = C/\rho \quad (6.6)$$

固溶元素浓度很高的固溶体, 例如奥氏体不锈钢, 表现出很低的热传导率, 这样的材料就不适宜用于热交换器, 在热交换器中使用的材料应该满足这样的条件, 即当出现大的温度差时, 材料生成的内应力应当尽可能地小, 所以选材时要特别慎重。表 6.6 列出了部分材料的热传导率。非金属的热传导率机制与金属不同, 不存在热传导率与导电率之间的比例关系, 在非金属材料中, 其热能量是通过晶格振动传递的, 而晶格振动又取决于材料内障碍物的状态, 并且是散乱分布的。因此, 绝缘体的热传导率在低温条件下或在完全晶体状态时为最大, 而导电率是随温度的上升而有显著的增加。

表 6.6 热传导率

材 料	λ $\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
Ag	400
Cu	380
Al	228
Fe	76
XCrNi 18 8	16
SiO ₂ 玻璃	2.0
磁器	1.2
PTFE	0.24
PVC	0.16

高分子材料和陶瓷材料作为隔热材料或绝缘材料使用时,其低热传导率特性就十分重要。像塑料轴承,其滑动面产生的温度要高于金属轴承。同样,在加热或冷却时,塑料和陶瓷材料中产生的内应力也很大,这种特性与破坏韧性很低的陶瓷材料具有低的耐热冲击性是相关连的。

6.3 磁 性 能

6.3.1 概 述

强磁性材料因其自身特性,主要作为电工材料被使用,软磁材料一般用于变压器、发电机、电磁线圈的芯,在通信中也常被使用。永久磁性材料在机械结构中的应用有很好的开发前景,例如制作强磁性膜以减轻滑动轴承的负载,也可以在磁浮运输系统中获得应用。磁性材料以金属最多,陶瓷磁性材料,特别是永久磁性材料的需求在增大。强磁性高分子材料必须在高分子材料中混入强磁性无机材料,像 Fe、Ni、Co 等属于过渡族金属,具有强磁性,这些材料具有较高的机械硬度,所以也表现出很好的软磁性。

强磁性材料大体上由那些在原子壳层没有填满原子的元素组成,最重要的元素群体是在 3d 层未填满的过渡族金属元素,如 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等,其中,Fe、Co 和 Ni 的单体元素就是强磁性的,强磁性一方面基于 3d 层电子的相互作用,另一方面也决定于 4s 层电子的化学结合,所以会有不同结合模式的强磁性体出现。金属和陶瓷材料都有强磁性体,如 α 铁和磁铁矿 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 就是强磁性体。当锰形成 bcc 特定晶体结构的金属间化合物,如 Cu_2MnAl ,铁氧体中就有强磁性体。这些强磁性体都说明,除了电子结构外,原子之间存在着特定的距离是出现强磁性的必要条件。能够构成强磁性材料的第二类元素群体是有 4f 层和 5d 层的稀土元素。

综上所述,原子要表现出强磁性的条件是:有数量较多的电子,但在内层中有电子层未被填满,还要有很强的被填满的能级带结构。

所谓强磁性,就是即使在无外加磁场的情况下仍然有很高磁矩的一种材料特性。这一特性起因于电子的自旋排列。当自旋电子与反向自旋电子组成对之后,对外部不再形成磁性,未组成对的自旋电子优先排列,向材料的外部表现出磁性。电子的这种整齐排列就如同固溶体中原子的规则化排列一样。但是,自旋电子的规则化排列只有在低温条件下才是稳定的。由此可知,只在特定的温度,即在居里温度之下,具有严密结构的晶体材料和玻璃化材料才会有强磁性。各种强磁性材料的居里温度点可参见表 6.7。

表 6.7 强磁性材料的饱和磁化及居里温度 Q_f

物 质	B_s $\times 10^4 \text{T}$	Q_f K
αFe	1707	1043
Co	1400	1400
Ni	485	631
Cu_2MnAl	500	710
MnAs	670	318
CrTe	247	339
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	480	858
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	410	573
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	400	793
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	110	713

强磁性材料可分为硬磁材料和软磁材料两大类,硬磁材料主要用于永久磁铁、录音带和磁性存储器;软磁材料主要用于变压器的铁芯薄板,电磁材料线圈,所有机动电动机及高频电缆的屏蔽材料等,其主要特性见图 6.10~图 6.13,图 6.10 表示了铁晶体在不同位向容易被磁化,在 $[100]$ 方向容易被磁化的特性适用于充当变压器磁芯的硅钢板。图 6.11 表示了软磁材料和硬磁材料的磁化曲线,图 6.12 表示了永久磁铁的特性值:矫顽力 H_c 或最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 。图 6.13(a)表示了用于变压器及电动器具的磁芯结构,图(b)表示了各种软磁材料的磁滞损失。

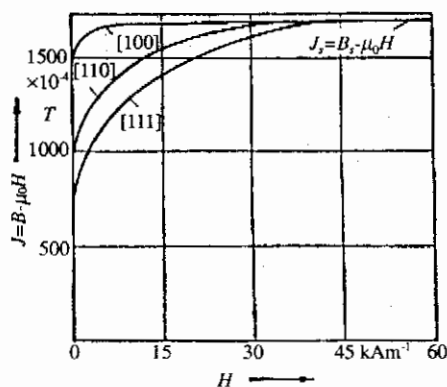


图 6.10 铁晶体不同位相的磁化

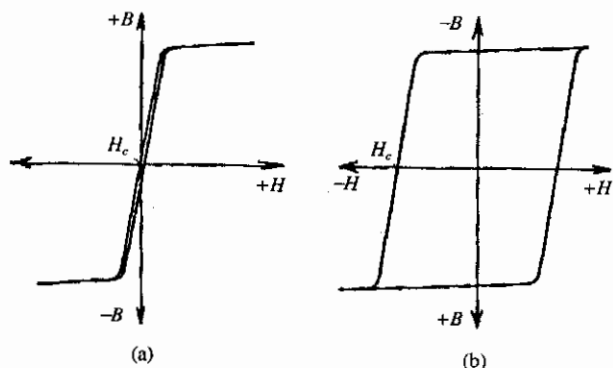


图 6.11 (a) 软磁材料的磁化曲线

(b) 硬磁材料的磁化曲线

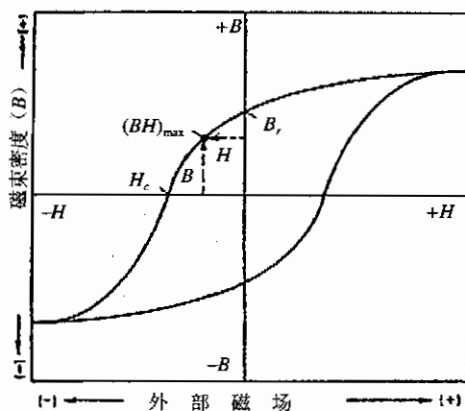


图 6.12 磁石磁化曲线

超导材料的出现是与磁性行为密切相关的,很多金属在非常低的温度下,也就是在某一临界温度以下时的电阻值为 0。当然,超导不会包含具有较高临界温度材料中的良导体。超导元素及其化合物的临界温度列于表 6.8,在表中找不到强磁性材料。也就是说,当材料走向超导状态时,超导体本身就排除了磁场。超导体大体上都是反磁性体。图 6.14 是超导体电缆的结构。

当电流流过超导体时会产生妨碍超导的磁场,因此,超导体材料必须具备即使在强磁场附近也能保持其超导的特性。

开发超导材料的要点是扩大其电流负荷容量和提高其临界温度。比如 Nb-Ti 合金那样的

硬超导体的组织非常类似于硬磁材料,它除了有晶格缺陷之外,还会有小于 30nm 的非超导粒子。超导电缆是将超导材料做成很细的纤维状,埋入在临界温度之上仍有导电性的材料中,这样的材料是通过复合压延或拉拔制成的。

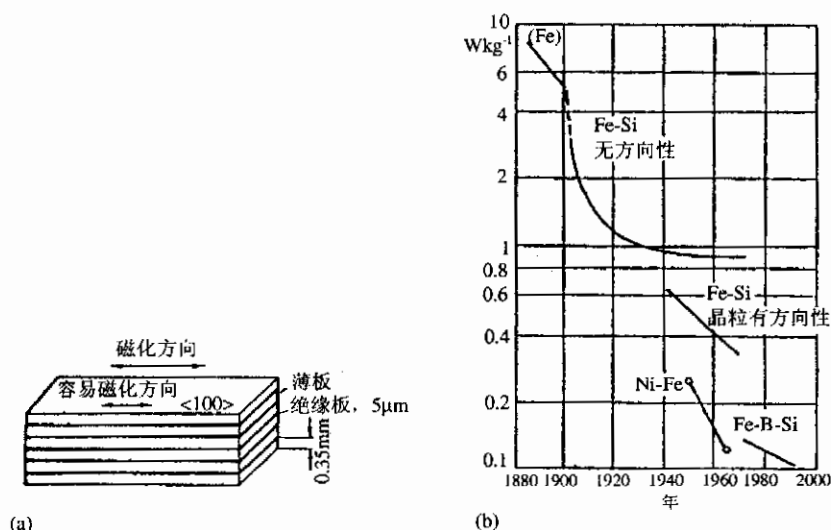


图 6.13 (a) 变压器、电动器具芯的构造
(b) 软磁性材料的磁滞损失

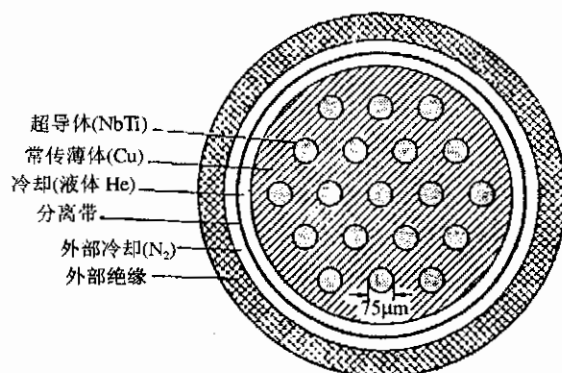


图 6.14 超导电缆的构造

表 6.8 超导元素及化合物的临界温度

物 质	T_c K	物 质	T_c K
$Nb_3(Al, Ge)$	20.7	Nb	9.1
Nb_3Sn	18	Pb	7.2
V_3Si	17	V	5.0
NbN	16	BiNi	4.3
MoN	12	Sn	3.7

6.3.2 磁性材料的磁特性

磁性材料的各种磁特性既是研究磁性材料的基础,也是应用磁性材料的依据。一般根据磁性对材料的掺杂、缺陷和热处理等灵敏与否,分为结构不灵敏磁性和结构灵敏磁性,前者也称

内禀磁性,后者有时称外赋磁性或技术磁性。根据磁性材料所处外磁场的性质,分为直流磁性,交流磁性和共振磁性。共振磁性是指材料在直流场和交流(高频)磁场同时作用下,并且直流磁场强度和低频磁场频率满足一定条件产生磁共振时的磁性。另外,磁性材料在受外磁场或其它物理作用时产生的磁性和物性的变化称为磁效应,本节将按磁性材料的内禀磁性、直流磁性、交流磁性、共振磁性和磁效应分别介绍其物理意义。

1. 内禀磁性

内禀磁性指主要决定于材料的结构和成分,而基本不受材料掺杂、缺陷和热处理等影响的磁性。这里仅讨论饱和磁化强度,居里点和奈尔点,磁晶各向异性和磁致伸缩。

(1) 饱和磁化强度。饱和磁化强度指磁性材料在一定温度下在外加强磁场中磁化到饱和时单位体积具有的合磁矩,用 M_s 表示。从宏观看,磁饱和是磁性材料的磁化强度与外磁场关系的磁化曲线已基本上平行于磁场轴、磁化强度基本上不随外磁场增加而改变的磁状态。严格说,是磁化曲线外推到无穷大磁场时的磁化强度,用 M_∞ 表示。将饱和磁化曲线外推到磁场为零时的磁化强度,称为自发磁化强度,用 M_0 表示。在绝对温度为零度、外磁场为无穷大时的外推磁化强度值,称为绝对饱和磁化强度,用 $M_{0\infty}$ 表示。磁化强度 M 的单位与磁场强度 H 的单位相同,都是安(培)/米(A/m)。磁化强度乘以真空磁导率 μ_0 称为磁极化强度,用 J 表示,即 $J = \mu_0 M$,其单位与磁通密度 B 的单位相同,都是特斯拉(T)。从微观看,磁饱和是磁性材料在强外磁场作用下已不存在磁畴壁的状态。饱和磁化强度是磁性材料单位体积中存储磁能(E_m)的度量($E_m \propto M_s^2$),它是决定磁导率和多种磁效应的重要磁参量。在一般应用中总是要求饱和磁化强度越高越好。常用的测量饱和磁化强度的方法主要有电磁感应法和磁力法,前者如振动样品磁强计法和提拉法等,后者如磁秤法和磁天平法等。

(2) 居里点或奈尔点。居里点或奈尔点指磁性材料中自发磁化强度降低到零时的温度。如是铁磁材料,这一温度称为居里点或居里温度,用 θ_f 表示;如是反铁磁材料,这一温度则称为奈尔点或奈尔温度,用 θ_n 表示;如是亚铁磁材料,因为它宏观上类似于铁磁材料,微观上又类似于反铁磁材料,故称居里点或奈尔点都可以,实际上常采用饱和磁化强度降低到很小的值,以外推法或插入法确定居里点,称为铁磁居里点即 θ_f 。也可采用磁化率倒数($1/\chi$)-温度曲线外推到 $1/\chi \rightarrow 0$ 来确定居里点,称为顺磁居里点 θ_p 。一般情形下, $\theta_f \neq \theta_p$ 。反铁磁材料的奈尔点则是根据磁化率-温度曲线的最大值来确定。居里点是使用磁性材料温度上限,当然希望它越高越好,它也是判断磁性材料温度稳定性的重要判据。因为居里点在微观上是自发磁化和磁有序消失的温度,故它也是交换作用强弱的一种量度。在有的亚铁磁材料中,在居里点以下也可能出现饱和磁化强度减小到零或极小值的现象,称为抵消点 θ_c 。这是由于含有多个磁次晶格的亚铁磁材料(如某些铁氧体)恰好在某一温度发生各磁次晶格的磁化强度互相抵消的现象,外观上类似于居里点,但这时仍存在磁有序。在抵消点上下磁化强度都不为零,因而是与居里点现象完全不同的。常用的测量饱和磁化强度的方法只要加上改变温度的装置都可用来测定居里点和抵消点,同样,测量磁化率随温度变化便可测定奈尔点。测量磁性材料作磁芯的电感线圈电感随温度的变化,由电感的突然陡降也可测量居里点。测量磁性材料的穆斯堡尔谱从六线谱突变为双线谱的温度,能更精确地测定居里点,而且这是直接测量自发磁化(磁有序)消失的温度,而不是由饱和磁化强度来测定。

(3) 磁晶各向异性常数。单晶体的物理性质随方向而不同,并且符合晶体对称性的要求,称为晶体各向异性。磁性单晶体的磁化能随方向而不同,并且符合晶体对称性的要求,称为磁

晶各向异性。需要磁化能最小的方向,称为易磁化方向;需要磁化能最大的方向,称为难磁化方向;在饱和磁化时,难、易磁化方向的磁化能之差称为磁晶各向异性能。磁晶各向异性的来源的理论模型主要有:以能带为基础的巡游电子模型以及以局域电子为基础的单离子模型和双离子模型。磁晶各向异性虽是内禀磁性,但对一些技术磁性,如磁导率、矫顽力和剩磁比等都有重要的影响。测量磁晶各向异性的方法,对于单晶体(准确度高)主要有:转矩磁强计法,难易磁化方向的磁化曲线法,转动样品磁强计法和铁磁共振法等。对于多晶体(准确度较低)主要有:趋近饱和磁化法,磁化曲线拐点法等。

(4) 饱和磁致伸缩系数。磁性材料由于磁化状态改变而引起的变形称为磁致伸缩。决定磁化状态的能量主要有交换能,磁晶各向异性能和静磁能(含外磁场能和退磁能),而这些能量又都与磁性材料的变形状态有关。如果磁性材料的变形能导致其总能量降低,那么这种变形(磁致伸缩)便会自发地(不加外磁场)或诱发地(加外磁场)产生。由交换能引起的变形称为体积磁致伸缩或交换磁致伸缩,它同交换能一样是各向同性的;由磁各向异性能引起的变形称为线性磁致伸缩,它是各向异性的;由退磁能引起的变形称为形状效应,它与材料的形状有关。在磁性材料中,一般讨论的是由外加磁场引起的线性磁致伸缩。单位长度产生的磁致伸缩称为磁致伸缩系数 $\lambda = \Delta l / l$ (l 为长度, Δl 为磁致伸缩引起的长度变化)。磁致伸缩系数 λ 是与材料结构有关的结构灵敏度,而在饱和磁化状态下的饱和磁致伸缩系数 λ_s 才是磁性材料的内禀磁学量。磁致伸缩的来源是由于磁性与弹性的相互作用,其微观机制与磁晶各向异性有相似之处。磁致伸缩的测量方法主要有:应变电阻法(常用的方法),光干涉法,机械光杠杆法,趋近饱和磁化法和铁磁共振法等。

2. 直流磁性

磁性材料在直流(恒定)磁场作用下表现的磁性主要与材料的磁化曲线和磁滞回线有关,它们都属于结构灵敏的磁性,主要有磁导率,矫顽力,剩磁和最大磁能积等。它们也是各种磁性材料分类的一种重要标志。

(1) 磁导率。磁性材料的磁感应强度 B 与磁场强度 H 之比称为绝对磁导率或简称磁导率,用字母 μ 表示, $\mu = B/H$ 。它是单位磁场强度所产生的磁感应强度,即表示对外磁场灵敏度的量度。对磁性材料来说,磁导率既是随外磁场、磁性状态、温度和外力等变化而改变的非常数量,又是与材料的掺杂、缺陷和热处理等密切相关的结构灵敏度。通常使用的是相对磁导率

μ_r ,相对磁导率等于磁性材料绝对磁导率 μ 与真空磁导率 μ_0 之比,即 $\mu_r = \mu / \mu_0$,一般省去下标 r ,也简称磁导率,这时绝对磁导率就不用简称而用全称。抗磁物质的磁导率为常数,顺磁物质在一定温度和离开饱和时的磁导率也是常数,但(强)磁性材料的磁导率却随许多因素而变化,不再是常数。故磁性材料的磁导率因不同条件而分为许多种。例如,在磁化曲线上(见图 6.15 中 oab)磁场趋于零时的磁导率称为起始磁导率 μ_i ,磁导率的最大值称为最大磁导率 μ_m ,磁化曲线上任一点的斜率称为该点的微分磁导率 μ_d ,退磁曲线

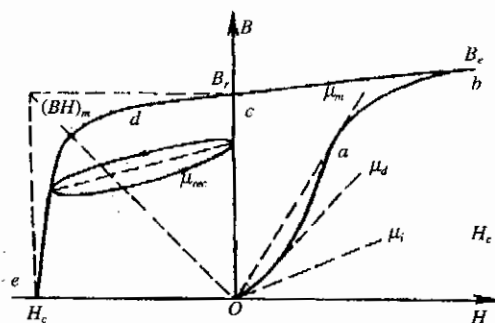


图 6.15 磁性材料的磁化曲线和退磁曲线

(图 6.15 中 *cde*) 上某一工作点的小回复曲线的斜率称为回复磁导率 μ_{rec} , 等等。磁导率是标志多种磁性材料性能的重要磁参量。除直流磁场使用的上述磁导率外, 还有在交变磁场中使用的磁导率和磁共振情况下使用的张量磁导率等。这里介绍的磁导率的测量方法都可在测量磁化曲线和退磁曲线的基础上求得。

(2) 矫顽力。矫顽力指磁滞回线上使磁感应强度 B 为零或使磁化强度 M 为零的反向磁场强度。使 B 为零的反向磁场强度称为矫顽力 H_c , 使 M 为零的反向磁场强度称为内禀矫顽力 H_{ci} 。这两种矫顽力在数值上并不相等, 总是 $H_{ci} > H_c$ 。矫顽力既是永磁材料抵抗外干扰磁场和其它干扰因素、保持剩余磁通能力的量度, 要求矫顽力越大越好。另一方面, 矫顽力又是软磁材料磁滞损耗大小和退磁难易程度的量度, 要求矫顽力越小越好。一般说来, 矫顽力是磁性材料在技术反磁化过程中由不可逆的壁移或(和)不可逆的畴转产生的, 因此要增大或减小矫顽力, 就要尽量增强或减弱这些不可逆反磁化。对具体磁性材料, 这些问题的研究和解决当然是十分复杂的。测量矫顽力的方法一般就是测量磁滞回线的方法, 可采用磁滞回线仪(有直流的和交流的两种回线仪), 也可采用传统的冲击法, 振动样品磁强计法等。另外还有专门测量矫顽力的矫顽力计, 即测量材料的饱和磁化后再使磁通密度或磁化强度为零时的反向磁场强度。

(3) 剩磁和剩磁比。磁性材料闭合磁路的磁滞回线在外加磁场为零时的磁感应强度或磁化强度(两者在这时相等)称为剩磁, 或剩余磁感应强度 B_r , 或剩余磁化强度 M_r 。剩余磁感应强度 B_r 与饱和磁感应强度 B_s 之比 B_r/B_s , 称为磁通剩磁比, 简称剩磁比; 剩余磁化强度 M_r 与饱和磁化强度 M_s 之比 M_r/M_s , 称为磁化剩磁比。有时为工作方便, 亦用约为 5~10 倍矫顽力处磁场的磁感应强度 B_m 或磁化强度 M_m , 代替 B_s 或 M_s 。剩磁比有时也称矩形比或方形比。从应用观点看, 剩磁表示由永磁材料构成的磁路气隙中所能得到的磁场强度的限度。高剩磁比意味着磁存储器会具有高的信号噪声比, 意味着微波锁式旋磁器件的高性能, 也意味着磁记录介质会保留高的记录信号。但是, 低的剩磁比则可使某种脉冲变压器输出高的脉冲电压。这些矛盾的要求说明了决定剩磁比的重要性。在某种意义上说, 剩磁和剩磁比是同各种磁各向异性相联系的。

(4) 最大磁能积和磁滞回线面积。磁滞回线是磁性材料的一个特征。磁性材料经饱和磁化后在第二象限的退磁曲线上, 每一点磁感应强度 B 与退磁场 H 的乘积是单位体积中存储磁能的量度, 称为磁能积(BH), 其中相应于(BH)的最大值, 称为最大磁能积(BH)_m, 是永磁材料的一个重要参量, 表示单位体积中存储的、也可资利用的磁能量度。在退磁曲线上求(BH)_m 点的经验规律是: 在剩磁 B_r 点和矫顽力 H_c 点分别作平行于 H 轴和 B 轴的直线构成一矩形, 连接过原点 O 的对角线, 此对角线与退磁曲线的交点即是磁能积最大的点(BH)_m, 也称最大磁能密度点(见图 6.15)。磁性材料的磁滞回线的面积则是对磁性材料反复磁化一周时磁滞损耗的量度, 因此, 从磁性材料的应用观点看, 永磁材料的磁滞回线面积和其中退磁曲线的突出程度都是越大越好, 这意味着单位体积的磁性材料能得到尽量高的存储能密度, 而软磁材料的磁滞回线面积则是在保持高磁感应强度前提下越小越好, 即要求矫顽力尽量减小, 这意味着单位体积的磁性材料能将交变磁化时的磁滞损耗尽量降低。测量最大磁能积和磁滞回线面积的方法, 常用的有冲击法, 振动样品磁强计法和磁滞回线仪法等。

3. 交流磁性

磁性材料在交变(含低频和高频)磁场作用下表现的磁特性主要有复(数)磁导率, 磁损耗, 磁谱和磁减落等, 它们同直流磁性一样也都属于结构灵敏的磁性, 也是各种磁性材料分类的重要标志。

(1) 复(数)磁导率。各向同性的均匀的磁性材料在直流磁场作用下为静态或准静态磁化,与时间因素无关,故磁导率为一不含时间的标量。但在交变磁场作用下,则因为磁感应强度 B 与外加磁场 H 在时间上不同步而有一相位差,通常 B 滞后于 H ,因此作为 B 与 H 之比的磁导率便不再是与时间无关的标量,而是与时间有关的复(数)量。这样,若设外加磁场 $H = H_0 \cos \omega t$, B 较 H 滞后一相位 φ , 即 $B = B_0 \cos(\omega t - \varphi)$, 写成复数形式为 $H = H_0 e^{j\omega t}$ 和 $B = B_0 e^{j(\omega t - \varphi)}$, 那么复数磁导率为

$$\mu = \frac{1}{\mu_0} \frac{B}{H} = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} e^{-j\varphi} = \mu' - j\mu'' \quad (6.7)$$

其中

$$\mu' = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \cos \varphi$$

$$\mu'' = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \sin \varphi$$

式中 $\omega = 2\pi f$, f 为外加磁场的频率, t 为时间, $j = \sqrt{-1}$, B_0, H_0 为 B 和 H 的振幅; μ' 为复磁导率的实(数)分量, 也称保守分量或弹性磁导率, 表示磁能的存储; μ'' 为复磁导率的复(数)分量, 也称损耗分量或粘(滞)性磁导率, 这种磁损耗既不是一般的涡流损耗, 也不是一般的磁滞损耗, 而是磁化强度对于外加磁场在时间上滞后引起的。从应用的观点看, 复磁导率即是磁性材料对外加交变场敏感程度的量度(μ'), 又是磁性材料在外加磁场中损坏的量度(μ'')。测量复磁导率的方法主要有交流电桥法和共振电路(共振腔)法。两种方法都是将待测磁性材料作成电感元件。电桥法是将这一电感元件作成电桥的一臂, 而测量其阻抗, 在考虑空心线圈电感和铜线损耗后, 可求得磁性材料的电感和损耗, 从而计算出复磁导率。共振法则是将电感元件与一可变电容器组成共振电路, 测量其品质因数 Q 和共振电容, 由此也可求得磁性材料的电感和损耗, 再计算出复磁导率。

(2) 交流磁损耗。磁性材料在外加交变磁场作用下, 一方面产生相应的磁感应强度, 另一方面又产生一定的磁损耗, 前者是存储磁能密度和磁传感灵敏度的量度, 后者则是磁性器件效率的量度, 磁损耗越小则效率越高。一般说来, 磁性器件的损耗包括器件的铜线损耗、介电损耗和磁损耗, 而磁损耗又可分为涡(电)流损耗、磁滞损耗和剩磁损耗三种。涡流损耗是由于磁性材料中交变磁通感生的涡(电)流引起的。降低涡流损耗的方法是提高磁性材料的电阻率, 或将磁性材料制成薄片或细粉后在片间或粉间加绝缘。磁滞损耗是由不可逆磁化过程产生的磁滞回线引起的。减小磁滞损耗的方法主要是减少矫顽力以减小磁滞回线的面积, 而减小回线面积时还必须考虑对剩磁的影响。剩余损耗包括了除经典涡流损耗和磁滞损耗以外的其它磁损耗, 例如畴壁运动的阻尼和磁畴转动的阻尼等各种弛豫过程。测量交流磁损耗的方法: 在弱交变磁场的情形下, 可归结为阻抗和复磁导率的测量, 还可利用在不同频率和不同磁场强度下的测量分开磁损耗中的涡流损耗、磁滞损耗和剩余磁耗, 此种方法称为莱格(Liegg)公式法; 在中等和强磁场的情形下, 可以采用爱泼斯坦(Epstein)方圈-瓦特计法, 磁性材料带(如硅钢带)的连续自动测量法和时间分割乘法器法等。

(3) 磁谱

一般将复磁导率与作用的交变磁场频率的关系曲线称为磁谱。类似地将复电容率(介电常数)与作用的交变电场频率的关系曲线称为介电谱。磁谱和介电谱都是研究和应用磁性材料的

高频行为的重要参量。对于高电阻率的铁氧体及可忽略趋肤效应的金属磁膜(片)和磁微粒,其

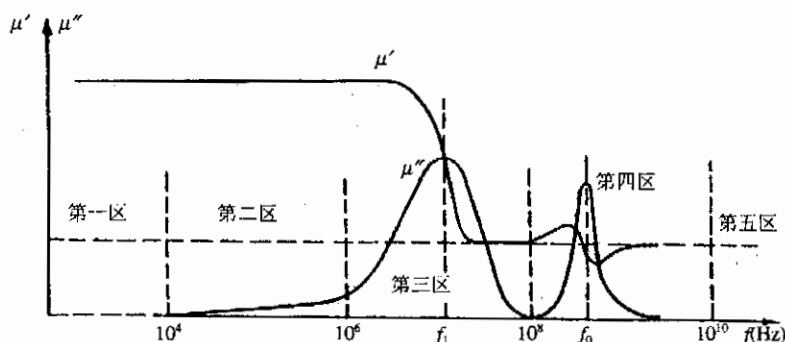


图 6.16 磁性材料(可忽略其趋肤效应)的磁谱图

复磁导率随频率变化的趋势如图 6.16 所示:磁导率实部 μ' 先随频率的升高而缓降,然后急剧降低,在更高频率时可能出现小于 1 甚至负值;而磁导率虚部 μ'' 则是先随频率升高而缓增,然后急剧增大,出现两个峰值,分别相应于 μ' 急降到 $1/2$ 和 $\mu' < 1$ 处,与前一峰值相应的频率为截止频率 f_c ,与后一峰值相应的频率称为自然共振频率 f_0 。一般可将磁性材料(可忽略其趋肤效应时)的磁谱分为 5 个区域:

- 1) 低频区(约 $0 \sim 10^4 \text{ Hz}$), μ' 不变或缓降, μ'' 缓增;
- 2) 中频区(约 $10^4 \sim 10^6 \text{ Hz}$), μ' 缓降, μ'' 缓增,可能出现磁内耗、尺寸共振或磁-力共振,不显著的 μ' 频散和 μ'' 吸收;
- 3) 高频区(约 $10^6 \sim 10^8 \text{ Hz}$), 出现磁畴壁共振或弛豫, μ' 急降, μ'' 剧增, μ'' 峰值为截止频率 f_c ;
- 4) 超高频区(约 $10^8 \sim 10^{10} \text{ Hz}$), 出现磁畴自然共振,较显著的 μ' 频散和 μ'' 吸收;
- 5) 极高频区($> 10^{10} \text{ Hz}$), 一般 μ' , μ'' 已无显著变化,但可能出现自然交换共振。这仅是大约的划分,实际上将因具体磁性材料的不同特点而有差异。

(4) 磁减落。磁性材料在经过退磁以后,其磁导率(一般指起始磁导率)在无磁的、热的和机械的干扰情况下也会随时间而减小,但在重新退磁后,磁导率又会恢复到原值,这种现象称为磁减落,简称减落。它是可逆的变化,与不可逆变化的磁化效应是不相同的。减落 D 和减落系数 d 的定义分别为:

$$D = (\mu_1 - \mu_2) / \mu_1 \quad (6.8)$$

$$d = D / \lg_{10}(t_2 / t_1) \quad (6.9)$$

其中 μ_1, μ_2 分别表示在退磁以后经时间 t_1 和 t_2 测量的起始磁导率。减落是磁性材料的时间稳定性的一种量度。减落现象来源于可逆的弛豫过程。对于铁氧体材料,它可能与材料中空位或其它微结构缺陷的弛豫有关。

4. 磁共振特性

磁性材料在恒定(直流)磁场 H 和频率为 f 的高频磁场同时作用下,当 H 和 f 满足下述条件(对于均匀的球形样品)

$$\omega = 2\pi f = \gamma H \quad (6.10)$$

时,磁性材料将从高频电磁场强烈吸收能量,这一现象称为磁共振,其中 γ 为该材料的旋磁比。铁磁材料,亚铁磁材料,顺磁材料和核磁材料的原子核等都可能产生这样的磁共振,分别称为

铁磁共振,亚铁磁共振,顺磁共振(亦称电子自旋共振)和核磁共振等。各种磁共振既是研究物质微观结构的有力工具,又有多种重要的应用。从经典物理观点看,恒定磁场使磁矩产生拉摩旋进,当其旋进频率与外加高频磁场的频率相等或相近时,磁矩系统便从高频电磁场强烈吸收能量。从量子力学观点看,恒定磁场使磁矩系统能级发生磁分裂,高频电磁场量子的能量与分裂能相等时,便会诱发这些分裂能级间的量子跃迁,因而产生强烈的共振吸收现象。在磁性材料中,最常用的是铁磁共振和亚铁磁共振,而两者在通常情况下又是十分相似的,故这里主要介绍铁磁共振。表征铁磁共振的重要参量是旋磁张量磁导率、铁磁共振线宽、铁磁共振磁场或 g 因数以及高功率(非线性)临界场。

(1) 旋磁张量磁导率。前面已经提到,对于各向同性的均匀的磁性材料,在恒定磁场作用下,磁导率为标量,在交变磁场作用下,磁导率为复量,但在恒定磁场和高频(交变)磁场同时作用下,磁导率就变为反对称的张量,称旋磁张量磁导率,以区别于各向异性材料的张量磁导率。其物理意义是,在恒定磁场作用下,原子磁矩绕这磁场作右旋的旋进运动,因此,在一方向施加高频磁场 h ,可在其它方向产生高频磁感应强度 b ,可表示为

$$b = \mu h \quad (6.11)$$

其中

$$\mu = \begin{vmatrix} \mu & j\mu_a & 0 \\ -j\mu_a & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{vmatrix} \quad (6.12)$$

这里恒定磁场作用在 z 方向, μ, μ_a 是旋磁张量磁导率对角分量和非对角分量, $j = \sqrt{-1}$ 。各磁导率分量均为材料的磁化强度恒定分量 M_0 、旋磁比 γ 、恒定磁场 H 和圆频率 $\omega = 2\pi f$ 的函数, f 为高频磁场的频率。对一定 γ 和 M_0 的磁性材料,在频率一定的高频磁场下, μ_a 为常数。 μ 和 μ_a 随外加恒定磁场 H 的变化如图 6.17 所示。旋磁张量磁导率是微波旋磁应用的重要基础,其测量采用微波共振腔法,甚为复杂。

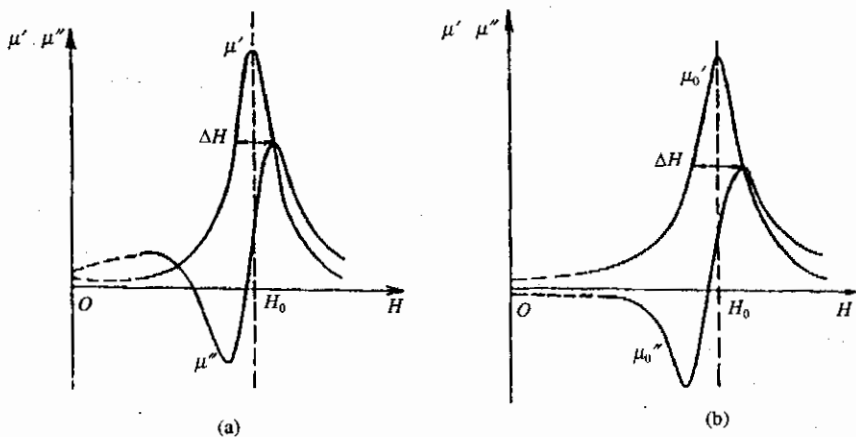


图 6.17 旋磁张量磁导率对角分量的实部 μ' 和虚部 μ'' (a)及非对角分量的实部 μ'_a 和虚部 μ''_a (b)在一定频率时随外加恒定磁场 H 的变化

(2) 铁磁共振线宽。从张量磁导率各分量在固定频率 f 下随外加恒定磁场 H 的变化(图 6.17)或在固定恒定磁场 H 下随高频磁场频率的变化(与图 6.17 相似),可以看出其虚部 μ'' 和

μ'' 。在一恒定磁场 H_0 附近呈现急剧的变化,具有共振性质,称为铁磁共振;其实部 μ' 和 μ'' 在 H_0 附近呈现趋势相反的显著变化,因其显著影响共振频率,称为频散。铁磁共振是铁磁材料对高频电磁场能量的强烈吸收,其吸收功率与 μ'' 或 μ''_0 成正比。 μ'' 或 μ''_0 降到其最大值的 1/2 处的磁场宽度称为铁磁共振线宽。一般涉及的是对角分量 μ'' , 其铁磁共振线宽(简称共振线宽)用 ΔH 表示。共振线宽 ΔH 是磁性材料在旋磁应用时的损耗的量度,也是作滤波器等应用时频带宽度的量度。测量铁磁共振的方法远较测量旋磁张量磁导率简单,常用的有通过式共振腔法、反射式共振型法、波导法和耗合波导法等,后两种方法多用于窄线宽材料。共振线宽为结构灵敏磁参量,是表征微波旋磁材料性能的重要参量。一般说共振线宽越窄,旋磁损耗就越低。

(3) 铁磁共振磁场或 g 因数。铁磁共振吸收最大(μ'' 最大)处的磁场称为共振磁场。对于球形或无限大磁性材料,铁磁共振圆频率 ω 为

$$\omega = \gamma' H_c = \left(\frac{g_a e}{2m} \right) H_c \quad (6.13)$$

$$\omega = \gamma(H_c + H_i) = \left(\frac{g e}{2m} \right) (H_c + H_i) \quad (6.14)$$

其中 H_c 为外加恒定磁场; H_i 为磁性材料内部恒定场(内磁场), γ' 、 g_a 为磁性材料表观旋磁比和表观 g 因数; γ 和 g 为磁性材料(内禀)旋磁比和(内禀) g 因数; m 和 e 为电子的静质量和电子电荷。可以看出,在一定的调频下,材料的旋磁比和 g 因数决定铁磁共振磁场。在未考虑内磁场 H_i 的作用时,表观旋磁比 γ' 和表观 g 因数 g_a 为结构灵敏磁参量,这是因为材料的内磁场 H_i 一般由磁性材料的空隙和异相产生的内部退磁场及晶粒的磁晶各向异性场所引起,它随空隙、异相及晶粒的大小分布的改变而改变。在考虑内磁场后,(内禀)旋磁比 γ 和(内禀) g 因数就是结构不灵敏量了。磁性材料的内磁场 H_i 可由两个或多个频率下的铁磁共振测量而从式(6.14)计算出来。共振磁场或 g 因数是确定微波磁器件,特别是共振式旋磁器件工作磁场的重要磁参量。

(4) 微波临界磁场。磁性材料在高功率微波磁场作用下,会产生磁导率降低,共振线宽增宽和磁损耗显著增加,因而使旋磁器件性能变坏的现象。实验和理论研究判明:这是由于磁性材料在微波磁场超过一定的临界磁场 h_c 后,出现非线性效应引起的。三种非线性效应的临界磁场分别为:

$$h_r = \Delta H \sqrt{\Delta H_i / M_s} \quad (6.15)$$

$$h_c = c_1 \Delta H_k / M_s \quad (6.16)$$

$$h_c = c_2 \Delta H \Delta H_k / M_s \quad (6.17)$$

其中 ΔH 为共振线宽; ΔH_k 为波数为 k 的自旋波共振线宽; c_1, c_2 为与微波频率、交换常数、退磁因子等有关的常数; M_s 为饱和磁化强度。

为了提高磁性材料在旋磁应用中的临界功率,最佳的选择是提高自旋波共振线宽 ΔH_k , 这是因为提高共振线宽 ΔH 会增加损耗,而降低饱和磁化强度 M_s , 又会降低旋磁磁导率和其它旋磁性,如法拉第(Faraday)旋转效应等。微波临界场 h_c 的测量是测量共振线宽 ΔH 或旋磁磁导率或微波磁损耗随微波功率变化的突变点,或由 ΔH_k 、 ΔH 和 M_s 的测量而估计 h_c , 但 ΔH_k 的测量较为复杂,故一般采用直接测量的方法。

5. 磁效应

外加磁场或材料磁性改变引起其它物性的变化,称为磁效应。反之,其它物理作用也可引

起材料磁性的变化,为磁效应的逆效应,广义上也属于磁效应。这里介绍几种主要的磁效应;磁光效应,磁致温差效应,磁场电效应等。

(1) 磁光效应。材料在外磁场作用下或磁状态变化时,对在该材料中传输或发射(吸收)的光特性的影响,称为磁光效应。广义磁光效应还包括磁场对可见光以外的其它电磁波的影响。磁性材料的磁光效应最为显著,但弱磁物质也可表现较弱的磁光效应。最常见和常用的磁光效应有以下几种。

法拉第旋转效应 系指平面偏振光在透过与光传输方向平行的方向磁化的材料时发生偏振面旋转的现象。

克尔(Kerr)磁光效应 系指平面偏振光在受磁化的不透明材料上反射时发生偏振面旋转的现象。又由磁化方向的不同分为极向克尔磁光效应(在垂直反射面方向磁化),纵向克尔磁光效应(在平行于材料反射面和光入射面的方向磁化)和横向克尔磁光效应(在平行于材料反射面但垂直于光入射面的方向磁化)。

科顿-穆顿(Cotton-Mouton)磁双折射效应 系指光通过垂直于光传输方向磁化的强磁材料和顺磁材料时的双折射现象。此时出射光分裂为寻常折射光和反常折射光。

塞曼(Zeeman)效应 系指原子单色光源在外磁场中发光时,单色光分裂为多条光谱线的现象。一些磁性材料在受强光照时,其磁性(如磁各向异性和矫顽力等)会发生变化,称为光磁效应,它是磁光效应的一种逆效应。

法拉第旋转效应和克尔磁效应已在激光技术中获得重要的应用,法拉第旋转效应和科顿-穆顿磁双折射效应也已在微波技术中获得重要应用。

(2) 磁致温差效应。顺磁材料和强磁材料在受外加磁场作用而发生磁化状态变化时,相伴产生的可逆温度变化现象,称为磁致温差效应,又称磁卡(路里)效应或磁热效应。由热力学理论可以证明,当外磁场绝热改变 ΔH 时,在顺磁或强磁材料中引起的可逆温度变化 ΔT 与这材料的定磁场热容 C_H 、定磁场的磁化强度 M 的温度变化率 $(\partial M / \partial T)_H$ 和温度 T 在绝热等熵(S)过程中有下列关系:

$$(\Delta T / \Delta H)_S = -T(\partial M / \partial T)_H / C_H \quad (6.18)$$

根据这一关系,利用绝热退磁方法,即将顺磁或强磁材料在等温过程中外加磁场磁化,然后在绝热过程中去掉外磁场(退磁),便可使材料的温度降低。这一效应在磁相变点附近最为显著。利用强磁或磁有序材料的绝热退磁效应,可获得室温区和低温区的磁致冷却;利用顺磁材料的绝热退磁效应,已经得到毫开(mK)级的超低温,例如,利用 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的绝热退磁已达到 38mK;利用原子核的绝热退磁效应,已经得到微开(μK)级和纳开(nK)级的超低温,例如,利用 Cu 原子核的绝热退磁已达到 2nK。

(3) 磁场电效应。通电流的强磁性和弱磁性金属或半导体在与电流垂直的外加磁场作用下,会在与电流和磁场均垂直的方向上产生电势和温度差,分别称为霍耳(Hall)效应和艾廷豪森(Ettingshausen)效应;也会在电流方向产生电阻变化和热阻变化(温度差),分别称为磁阻效应(亦称汤姆逊(Thomson)效应)和能斯特(Nernst)效应。这四种由磁场和电流相互作用产生的效应统称为磁场电效应,又称电流磁效应。类似地,由磁场和热流产生的相互作用亦有四种,统称为磁场效应,又称热流磁效应。这些效应都是由材料中的载(电)流子(导电电子或空穴)受磁场作用力所引起的。利用这些效应可以制成多种传感器,例如,利用霍耳效应测量磁场的特斯拉计(曾称高斯计),利用磁阻效应的磁记录读出头等。

(4) 其它磁效应。由外加磁场或磁状态变化引起的其它物理性质变化的磁效应及其逆效应是多种多样的。除上述三类磁效应外,一般常研究和应用的还有以下一些磁效应:

磁致伸缩效应 一般指线磁致伸缩效应,即由外磁场引起磁性材料在磁场方向的长度变化。它是由磁性材料中的磁矩(自旋)系统与晶格系统的相互作用引起的。

磁声效应 它是由外加磁场引起磁性材料的声振动或声振动的变化,可以看成是一种广义的磁致伸缩效应。广义的磁声效应还包括声频以外的由外磁场引起的次声频,超声频直到微波频率的机械(力学)振动。这一效应在声换能器等方面已得到重要的应用。

磁电效应 是指在一些磁性材料中可以由外磁场同时产生电极化强度和磁化强度。也可以由外场产生电极化强度和磁化强度。目前已在 Cr_2O_3 , GaFeO_3 , TbAlO_3 , Fe_3O_4 和 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等中观测到较弱和微弱的磁电效应,这为磁控和电控的新的计算机和微波器件等开辟了新的应用前景。

表 6.9 和图 6.18 分别总结了磁性材料的几种重要的磁特性参量和几项主要的磁效应。

表 6.9 磁性材料的几项重要的磁特性参量

磁特性	磁特性参量			
内禀磁性	饱和磁化强度 (M_s)	居里点(θ_f)或 奈尔点(θ_N)	磁晶各向异性常数 (K)	饱和磁致伸缩常数 (λ_s)
直流磁性	磁导率 (μ)	矫顽力 (H_c)	剩磁(B_r)或 剩磁比(B_r/B_s)	最大磁能积(BH) _m 或 磁滞回线面积
交流磁性	复磁导率 ($\mu = \mu_1 - j\mu_2$)	磁损耗 (P)	磁谱特性 ($\mu-f$ 曲线)	磁衰减 (D, d)
磁共振特性	张量磁导率 (μ)	共振线宽 (ΔH)	共振磁场(H_0)或 g 因数(g)	微波临界磁场 (h_c)

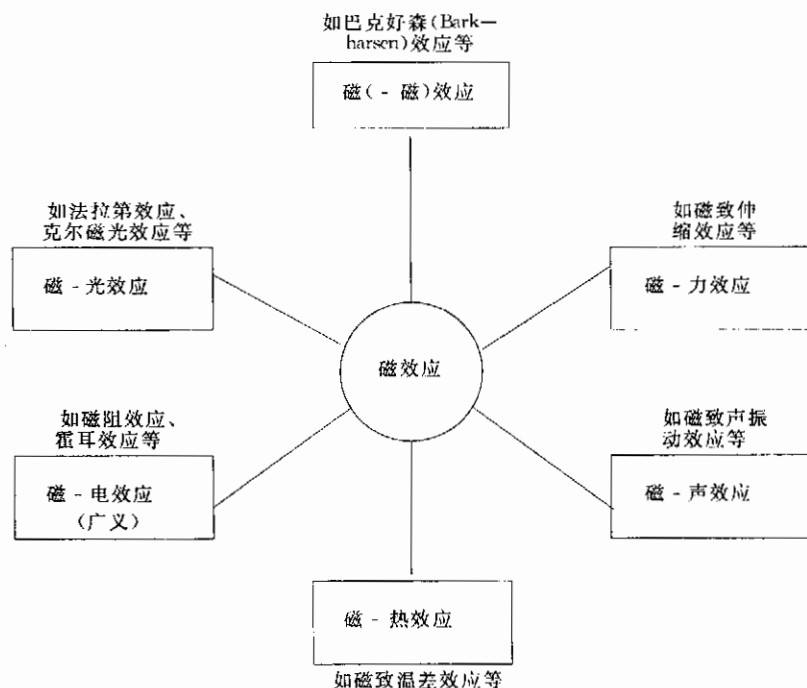


图 6.18 磁性材料的主要磁效应

6.3.3 磁性材料的种类

随着科学研究的深入和高新技术的发展,磁性材料的种类和应用正与日俱增。磁性材料可以按其内禀磁性、组成形态或应用特点等进行不同的分类。这里将根据其磁性和应用的综合特点,把磁性材料分为永磁材料、软磁材料、磁信息材料、微波磁性材料和其它磁性材料几个大类,在每一大类磁性材料中又分为若干小类。

1. 永磁材料

磁性材料中经过磁化以后能长期保留其剩余磁性,并能抵抗外磁场和其它环境因素(如温度和振动等)的干扰者称为永磁材料,又称硬磁材料。永磁是指能长期保留剩磁,硬磁是指能抵抗磁和非磁干扰的高矫顽力。这种磁性硬是与力学强度硬不相同。永磁材料是目前种类甚多、应用甚广的一大类磁性材料,也是历史上发现和应用最早的磁性材料。人类最早发现和最早应用的慈(磁)石,是主要成分为 Fe_3O_4 的磁铁矿,它在一定的特殊形态下可成为永磁材料。在磁性上,对于永磁材料的主要要求是:

- ① 最大磁能积 $(BH)_m$ 高 最大磁能积是单位永磁材料中存储和可利用最大磁能密度的量度;
- ② 矫顽力 H_c 和内禀矫顽力 H_{ci} 高 矫顽力 H_c 和内禀矫顽力 H_{ci} 分别是指使磁感应强度 B 和磁化强度 M 为零的退磁场强度,这是永磁材料抵抗磁的和非磁的干扰的能力的量度;
- ③ 剩余磁感应强度 B_r 高 这是指经饱和磁化后闭合磁路在外磁场为零时所保留的磁感应强度;
- ④ 对温度、振动和时间等的稳定性高 即要求上述三种磁性对这些因素的变率,如温度系数等越小越好。

目前应用的永磁材料一般可分为:稀土永磁材料,金属永磁材料,铁氧体永磁材料和其它永磁材料。

(1) 稀土永磁材料。它是最近新发展起来的、最大磁能积 $(BH)_m$ 最高的一种永磁材料,是主要含稀土和铁族元素或其它元素的金属互化物(又称金属间化合物)。由于它综合了稀土元素高磁晶各向异性和铁族元素高居里点的优点,因而获得当前最佳的永磁性能。从 60 年代以来,已经研究出三代稀土永磁材料,即第一代的 SmCo_5 系,第二代的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系和第三代的 Nd-Fe-B 系。它们称为“系”,是指其组元可以部分或全部用其它相当的元素进行代换,以得最佳的或特定要求(如高矫顽力)的永磁性能。这三代稀土永磁材料中,最大磁能积最高的是 Nd-Fe-B 系。但其居里点较低,因而温度稳定性较差。居里温度最高的是 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系,但含 Co 量高,材料成本高。目前正在进行研究的还有 Sm-Fe-N 系和 $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}(\text{N}, \text{C})_2$ 系等,前者具有与 Nd-Fe-B 系相近的内禀磁性,而居里点比 Nd-Fe-B 系高,但需要解决 N 不失去的问题,后者的实用永磁性还尚待提高。这类永磁材料的一些典型永磁性能见表 6.10,这是指烧结材料的磁性。在制造工艺上,除烧结工艺外,它们各有其特点。就单位质量和体积来说,稀土永磁材料的价格是目前最高的,但其单位磁能积的价格却不一定最高,因此在某些应用中有其特定优势。

(2) 金属永磁材料。这是一大类发展和应用都较早的合金型永磁材料,又称永磁合金,其永磁性能可随合金组元和含量以及制造工艺而有显著变化,大部分具有中等的最大磁能积。目前金属永磁材料主要有两类,一类是 AlNiCo 系,另一类是 Fe-Cr-Co 系。 AlNiCo 系永磁合金的主要成分为 Fe, Ni 和 Al 。再加入 Co, Cu 或(和) Ti 等元素,或经过磁场热处理和定向结晶处

理制成各向异性合金,都可进一步改善其永磁性能。部分 AlNiCo 系铸造永磁合金的典型磁性见表 6.10,对于小型或异型材料,可采用烧结法制造。这类永磁合金硬度高,不能进行通常的机械加工,只能研磨。Fe-Cr-Co 系永磁合金的主要成分为 Fe、Cr 和 Co,通过改变 Co 含量和添加其它元素(如 Ti),亦可改善其永磁性能。这类合金的磁性类似于中等的 AlNiCo 合金,但具有可进行各种机械加工和冷热塑性变形及可制成丝材、片材和管材的优点,其缺点是永磁性能对热处理等敏感,难于获得最佳性能。部分 Fe-Cr-Co 系永磁合金的典型磁性见表 6.10, AlNiCo 系永磁合金铁氧体永磁材料、稀土永磁材料是目前生产和应用最多的三大类永磁材料。

表 6.10 各种永磁材料的典型磁性

种类	材 料	最大磁能积 (BH) _m (kJ/m ²)	剩余磁通密度 B _r (mT)	矫顽力 H _c (kA/m)	内禀矫顽力 H _{co} (kA/m)	居里点 θ _i (℃)
稀土永磁材料	SmCo ₅ 系	110	760	550	680	480
	SmCo ₅ 系(高 H _c)	160	900	700	1120	480
	Sm ₂ Co ₁₇ 系	240	1100	510	530	830
	Sm ₂ Co ₁₇ 系(高 H _c)	180	950	640	800	830
	Nd-Fe-B 系	280	1200	840	920	320
	Nd-Fe-B 系(高 H _c)	230	1090	850	1980	320
	Sm-Fe-N 系(粘结)	100	810	—	880	470
金属永磁材料	AlNiCo 系(各向同性)	13.6	750	45	46	750
	AlNiCo 系(各向异性)	44.0	1280	51	51	820
	AlNiCo 系(柱晶)	72.0	1060	120	120	900
	Fe-Cr-Co 系(各向同性)	24.0	1200	35	35	690
	Fe-Cr-Co 系(各向异性)	44.0	1300	44	44	690
	Fe-Cr-Co 系(柱晶)	76.0	1530	66.5	66.5	690
铁氧体 永磁材料	钡铁氧体(各向同性)	8.0	200	140	240	450
	锶铁氧体(各向异性)(高 H _c)	26.0	380	260	275	450
	锶铁氧体(各向异性)	30.0	400	230	240	450
	(高 B _r , 高 H _c)					
其它	Fe-Co-N 系	24.0	1000	36	36	850
	Pt-Co 系	73.0	640	380	—	750

(3) 铁氧体永磁材料。铁氧体是以 Fe₂O₃ 为基的复合氧化物(强)磁性材料。目前在各类磁性材料中都有铁氧体的应用,其电阻率远高于(约 10⁸~10¹²倍)金属磁性材料,特别适宜在高频条件下应用。目前应用的永磁铁氧体为六方晶系磁铅石型(MFe₁₂O₁₉=M_{0.6}Fe₂O₃, M=Ba, Sr 或 Pb 等)铁氧体,简称 M 型铁氧体。这类永磁铁氧体的特点是剩磁和最大磁能积虽不高,但矫顽力较高,价格远低于金属和稀土永磁材料,适宜于在一般磁性要求不很高的情况下大量使用。故这类永磁铁氧体虽发明于 50 年代初期(AlNiCo 和稀土永磁材料分别发明于 30 年代和 60 年代),但却是当前永磁材料中产量和产值最高的。铁氧体永磁材料有钡铁氧体(M=Ba)和锶铁氧体(M=Sr)两种,它们又各有各向同性和各向异性(在磁场中压制)两种,永磁性能以锶铁氧体的各向异性为好,典型永磁铁氧体的磁性见表 6.10。

(4) 其它永磁材料。在永磁材料的生产和应用中,前面介绍的稀土永磁材料、AlNiCo 系永磁合金和铁氧体永磁材料是主要的,已占 90%以上。其它还有若干种特性各异、但用量较少的

永磁材料,例如可加工永磁材料,半硬磁材料,液态急冷永磁材料,胶塑永磁材料和微粉永磁材料等。

可加工永磁材料是一类力学性能较好、可通过切削、冲压、轧制等方法制成线材、带材、片材或管材而又具有较好永磁性能的材料。除前面已讲过的 Fe-Cr-Co 系永磁合金外,还有 Cu-Ni-Fe 系、Mn-Al-C 系、Fe-Co-V 系、Pt-Fe 系和 Pt-Co 系等永磁合金,其中部分合金的磁性见表 6.10。

半硬磁材料是矫顽力在永磁材料中较低(H_c 在约 0.8~20kA/m 之间)、工作状态常涉及整个磁滞回线并要求高剩磁比的一类永磁材料,如淬火硬化的碳钢、Cr 钢、Co 钢和 W 钢,Fe-Mn-M 系(M=Fe, Ni 或 Co)永磁合金,Fe-Co-M 系(M=Mo 或 W)永磁合金,以及低矫顽力的 AlNiCo 系永磁合金等。

液态急冷永磁材料是采用制造非晶合金工艺制成后经过热处理或磁场热处理的一类永磁材料,常具有强度高硬度大和耐腐蚀等特点,如 Fe-B-Tb-La 系,其它如 AlNiCo 系,Fe-Cr-Co 系,几种稀土系也可采用这种方法制成粘结型永磁材料。

胶塑永磁材料是将永磁粉末同橡胶或塑胶混合制成的粘结型永磁材料,有的还具有弹性,其磁性比纯永磁材料低。

微粉永磁材料是将原为软磁性的材料(例如 Fe 或 Fe-Co 合金)制成单畴微粉(但粒径大于超顺磁性的临界尺寸),然后经粘结工艺制成块状材料,如 Fe 微粉或 Fe-Co 微粉永磁材料,但这类永磁材料因工艺复杂和磁性不突出而很少应用。

2. 软磁材料

磁性材料中矫顽力很低,因而既容易受外加磁场磁化,又容易退磁者称为软磁材料。磁性软是指容易磁化和容易退磁,是与力学性质上的软完全不同的。单纯按矫顽力高低而不考虑其它磁性和物性划分的软磁材料是广义的软磁材料,它除包括狭义的软磁材料外,包括磁泡、磁(记录)头、磁致伸缩和微波磁性材料等。这一小节将只讨论狭义的软磁材料。从磁性上,对于狭义软磁材料(以下略去狭义)的主要要求是:

磁导率 μ 高 一般常指起始磁导率 μ_i 高,即表示对磁场的灵敏度高,可以用较低磁场获得较高磁感应强度;

矫顽力 H_c 低 这样使磁性材料既容易磁化,又容易退磁,还使磁滞回线变窄,降低了磁化功率和磁滞损耗;

饱和磁感应强度 B_s 高 这在低功率(弱电)应用中意味着较易获得高的磁导率和低的矫顽力,在高功率(强电)应用中又意味着单位体积中存储磁能高和能承受较高的能量变换,因而对高功率应用特别重要;

磁损耗 P 低 磁损耗包括与材料电阻率和尺寸及工作频率有关的涡(电)流损耗 P_v 与磁滞回线面积和工作频率有关的磁滞损耗 P_h ,以及 P_v 和 P_h 以外的剩余损耗 P_r ,这就要求软磁材料的电阻率高或使用薄片和细粉材料,也要求磁滞回线面积小(即矫顽力低);

对温度、振动等环境因素和时间的稳定性高 即要求上述四种磁性对这些因素的变率,如温度系数、减落系数等尽量降低。

目前应用的软磁材料一般可分为 Fe-Si 系,Fe-Ni 系,铁氧体,非晶和其它软磁材料等。

(1) Fe-Si 系软磁材料。此材料指含 Si 较低(约 1%~4.5%重量)的 Fe-Si 合金,亦称硅钢(片)或电工钢。在 Fe 中加入 Si 可以降低磁晶各向异性常数和饱和磁致伸缩系数,因而可提高

磁导率和降低矫顽力;可以提高电阻率,因而可降低涡流损耗;可以降低密度和时效现象,价格低于其它软磁合金,但却使材料脆性增加,因而不能加 Si 太多(一般低于 4.5%)。Fe-Si 合金的这些优点使其在本世纪发现后很快得到大量的应用。

(2) Fe-Ni 系软磁材料。指含 Ni 量 30% ~ 90% 的 Fe-Ni 系合金,通过成分和热处理工艺的调整可得到很高起始磁导率和很低矫顽力的软磁合金,即称坡莫合金(Permalloy)。由于 Ni 原料价格高,获得优良磁性的工艺较为复杂,故属于精密合金。从软磁性和含 Ni 量的观点,可以把 Fe-Ni 系软磁合金分为高含 Ni 量(约 80%)的超坡莫合金、中等含 Ni 量(约 45% ~ 58%)的 Fe-Ni 系合金和低含 Ni 量(约 30% ~ 40%)的 Fe-Ni 系合金三种。

(3) 铁氧体软磁材料。这是最早研究和应用的一大类铁氧体材料,亦称软磁铁氧体,同金属软磁材料比较,软磁铁氧体的突出优点是电阻率极高,磁谱特性好,极适合在高频和超高频下应用,但是不足之处是饱和磁化强度较低,难于在低频高功率下应用。铁氧体材料的制造工艺较金属材料简单,原料也较精密合金便宜,故在许多情况下得到广泛应用。在高频下应用的主要有 Mn-Zn 系和 Ni-Zn 系尖晶石型铁氧体,前者(Mn-Zn)磁导率高,但电阻率较低,应用的频率较低;后者(Ni-Zn 系)磁导率较低,但电阻率高,应用的频率更高,频带更宽。在 100MHz 以上应用的有易磁化方向为平面(易面型)的 Y 型($\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_{22}$)和 Z 型(BaCoFeO)六方晶系铁氧体,例如 Co_2Y ($\mu_i = 4$), Ni_2Y ($\mu_i = 6.5$), Mg_2Y ($\mu_i = 10$), Zn_2Y ($\mu_i = 27$), Co_2Z ($\mu_i = 12$), $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Z}$ ($\mu_i = 24$)等。

(4) 非晶软磁材料。采用急冷技术(冷速约 $10^5 \sim 10^6$ °C/s)制成的原子非长程有序的磁性材料称为非晶磁性材料。这是一类在本世纪 70 年代研究制造成功而进入实际应用的新型磁性材料,其特点是制造工艺较晶态金属磁性材料简单、成分变化范围较宽及磁性均匀和各向同性(因无晶粒结构),特别适宜做软磁材料。目前非晶磁性材料已有金属-非金属类(如 Fe-B 系等),金属-金属类(如 Fe-Zr 系等)和金属氧化物类(如 $\text{RIG} = \text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 系等, R 为稀土或 Bi)三大类。金属-非金属非晶磁性材料研究最多也最成熟,已经进入应用。

(5) 其它软磁材料。除上述四类系列较多、用途较广的软磁材料外,还有一些系列和应用都较少的软磁材料。例如,Fe-Co 系软磁合金,Fe-Al 系软磁合金,Fe-Si-Al 系合金,Fe-Ni 合金粉或 Fe-Si-Al 合金粉与高频绝缘树脂混合制成的粘结型软磁材料。

6.4 光学性能

6.4.1 概述

材料有透明材料和不透明材料,还表现出各种颜色。透明材料有硅酸盐玻璃(Na_2SiO_4)和有机玻璃,还有光学显微镜偏光装置所用的方解石(CaCO_3)一类的陶瓷单晶,所有的金属都是不透明的。材料的颜色是吸收了外界特定的波的辐射光或反射光而产生的,锗这一材料因为不吸收可见光中波长较长的光线,根据其透射光,看起来是红色,金属是按照其对可见光的特定波长是否优先反射而表现出颜色特征。金和银的颜色不同,是因为它们反射光的光谱分布明显不同,银是几乎对所有波长的可见光都强烈反射,所以看上去是白色。金是对红光与黄光完全反射,短波区域的光全部吸收。所以显示黄色,图 6.19 是金和银对不同波长可见光的反射率分布。

材料的光学行为与电子的结合方式相关。光线在玻璃或者晶体中,或者发生折射,或者发

生偏振,或者没有变化地通过。由于吸收了入射光,电子会被激励,在绝缘体中,由于禁能带太宽,即使电子被激励也不会导电。但是当绝缘体中含有离子态原子时,有可能受激励而产生一定的能级位,因此而会吸收特定波长的光线,使得绝缘晶体或玻璃会表现出色彩。

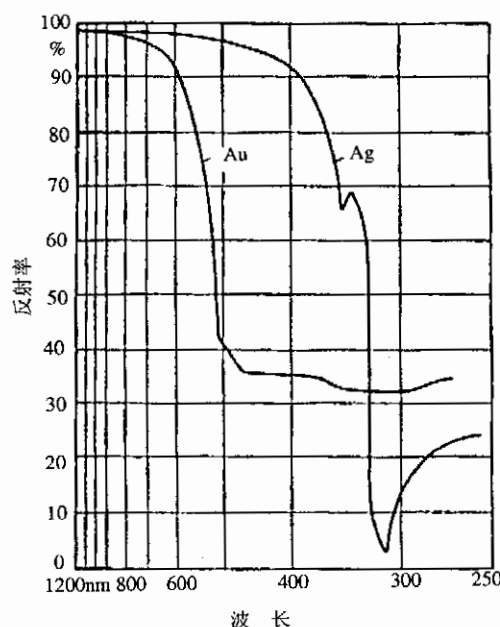


图 6.19 金和银对不同波长可见光的反射率分布

蓝宝石就是其中一例。纯 Al_2O_3 蓝宝石是透明绝缘体,当在 Al_2O_3 晶体中添加一定量的 Al 和添加 Cr 用于置换 Al,就会产生一个吸收带,吸收 Cr^{+3} 离子所能吸收的青光,这样的晶体就会呈红色,也叫红宝石,见图 6.20。葡萄酒瓶之所以不显绿色而显茶色,是因为在玻璃中添加了 Fe^{+2} 或 Fe^{+3} 离子,因此无色透明的玻璃必须采用无铁石英砂。

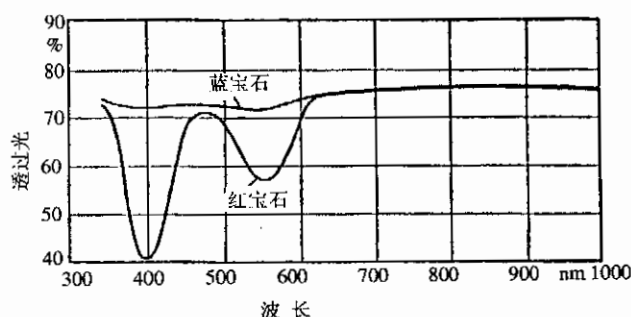


图 6.20 蓝宝石和红宝石光学特性

很短波长的光能够渗入材料表层以下,比如金,其渗入内部的光的波长是 550nm(绿光),绿光被吸收到内部后,极微量发生反射,对大部分金属而言,其反射光是靠近紫外线(300nm)的可见光,所以不显示色彩。

即便是透明玻璃或者是完全的晶体材料,当其缺陷很多,使入射光出现向各个方向散乱反射时,就变为不透明。在形成多晶体时会出现这一现象,典型的例子就是雪,雪是不透明的。玻

璃陶瓷在制造时,由于玻璃的晶体化,当波长与晶体大小相当时,就完全不透明,人们所熟知的磁器或牙膏等材料就会表现出白浊光泽。材料也可以人工着色,例如塑料,水泥或者 Al_2O_3 等,可以混入色素。

6.5 热 膨 胀

固体材料的体积一般是随温度上升而增大,在 0K 及熔化温度范围内,晶体材料的体积变化大约在 7% 左右。体积变化的原因在于温度上升后原子的振动振幅增大,当原子的振幅维持在初始振幅的状态,体积不会发生变化,但是,因为势能的变化是非对称的,当两个原子靠近时的振幅变得更大,两原子间的距离也因此而增大。表 6.11 列出了部分材料的热膨胀系数。

材料的热膨胀特征是用热膨胀系数 α 来表征的。在温度 T_0 时长度为 l_0 的棒材,在温度 T 时其长度为 l_T ,有

$$l_T = l_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= (l_T - l_0) / [l_0(T - T_0)] \\ &= \Delta l(l_0 \cdot \Delta T_0) = dl/(ldT) \\ &= d\varphi/dT \end{aligned} \quad (6.20)$$

表 6.11 热膨胀系数

材 料	$\alpha_0 \sim 50^\circ\text{C}$ $\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$	材 料	$\alpha_0 \sim 50^\circ\text{C}$ $\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$
PE	20	Al	2
UP	12	Cu	2
PA	8	Fe(钢)	1
PVC	7	玻璃	1
PS	7	磁器	0.5
Zn	3	SiO_2 玻璃	0.1

α 值与自身温度有关,对大多数材料而言,当 $T=0\text{K}$ 时, $\alpha=0$, 温度上升, α 值也增大。 α 与 T 的线性关系只适用于很小的温度范围,只有在材料是完全各向同性的条件下,体积变化可以由 α 计算得到,即:

$$V_t = V_0(1 + \beta\Delta T_0) \approx l_0^3(1 + 3\alpha\Delta T_0) \quad (6.21)$$

式中 β 为体膨胀系数,它是线膨胀系数 α 的 3 倍。一般来说, α 的值越小,材料的熔化温度越高,图 6.21 表示了熔化温度与热膨胀系数的关系,可以看出,熔化温度低材料,在特定温度下原子的结合变得非常之弱,其原因就在于这种材料的原子振动的振幅要比高熔化温度的材料大很多。

下面举几种材料的例子加以说明。

当 α 铁向具有更紧密结构的 γ 铁发生相变之前,会随温度的上升而膨胀。一旦相变发生,相变的结果是体积的收缩。钢材在经历了很大的温度区域完成相变后, α 呈现负值。含有 25at%Ni 的合金在室温下 $\alpha=0$,这是因为在温度上升时,通常应产生热膨胀,同时又伴随有消磁而使体积收缩,这样膨胀与收缩相抵消,这种合金也称为恒范钢。在制造计量装置时非常有用。图 6.22 表示了 0°C 时合金膨胀系数出现的异常。图 6.22(a)表示了 0°C 时 Fe-Ni 合金膨胀

系数对温度的依存关系。图(b)表示了 Fe-Ni 合金的热膨胀系数和温度的依存关系。图(c)表示了对耐热钢(Fe-0.22%C-0.34%Si-1.10%Mn-0.94%Cr-0.30%Mo)在 γ 区域从 1040℃ 以 8℃/min 的速度冷却时长度的变化。图中 Fs、Ps、Bs 分别是铁素体,珠光体和贝氏体开始生成的温度。

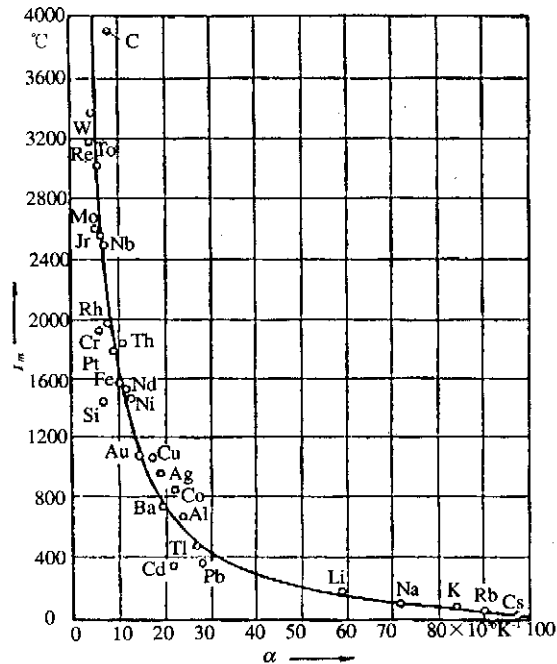


图 6.21 熔化温度与热膨胀系数的关系

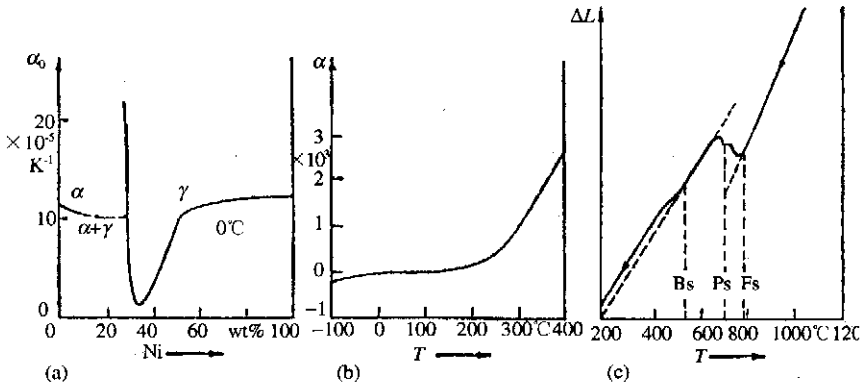


图 6.22 (a) 0℃时 Fe-Ni 合金膨胀系数的异常
(b) Fe-Ni 琥珀合金的热膨胀系数对温度的依存关系
(c) 耐热钢自 γ 领域(1040℃)冷却时长度变化

SiO₂ 玻璃的热膨胀系数 α 值非常小,原因是因为材料中一部分网状结构的[SiO₄]⁴⁻的结合力很强,在玻璃中的 SiO₂ 晶体正好相反。 α 值的大小与内应力的大小直接相关。石英玻璃与其它玻璃不同,它可以在水中急冷,图 6.23 画出了几种材料的热膨胀与温度的关系曲线。晶体

化了的 SiO_2 材料,因为相变会发生很大的体积变化,这也是该材料耐热冲击性较低的原因。

玻璃和立方晶体材料的膨胀系数是各向同性的,对称性低的晶体结构和纤维结构,其应变时的二次张量也是各向同性的,而 α 是各向异性的。在铀的斜方晶结构中, α 值在两个方向上为正,在一个方向上为负。于是,由铀组成的原子核反应堆的燃料在经受温度循环后会出现并不希望的变形。因此,作为核燃烧,应该优先使用类似 UO_2 陶瓷状的铀化合物。

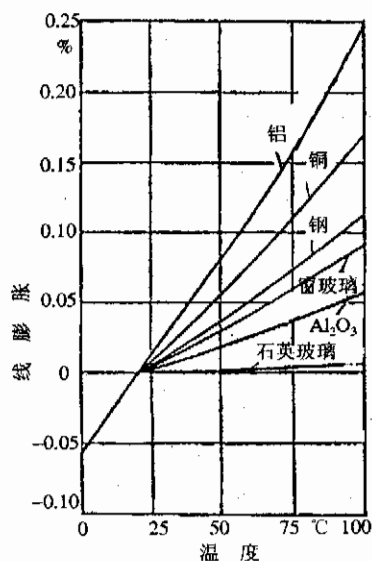


图 6.23 室温以上各种材料的热膨胀

7 材料的化学性能

7.1 表面反应

本节将讨论材料表面的化学反应。氧化过程及单纯的溶解过程是和扩散密切相关的过程,从概念上说,都是与腐蚀及应力腐蚀裂痕这一类电化学反应现象一样,属于表面化学反应过程。所谓化学稳定性是指材料对环境与表面之间发生反应产生破坏的抵御能力。如果材料的化学稳定性不好,器材或仪器的寿命就会变短。

材料出现损伤,以及由此造成的材料的缓慢破坏或突然破坏,可以归纳为破坏、磨损和腐蚀三个基本原因。腐蚀就是环境中的原子或分子与材料表面发生的反应。环境中的原子或分子可以是来自气体、液体,也可以来自固体。例如有 NH_3 或 SO_2 造成的腐蚀,也有水或 Na 造成的腐蚀。

腐蚀是人们不希望发生的一种从材料表面除去原子的化学反应。腐蚀的过程越复杂,就越多会在材料的局部产生影响材料结构相或造成材料内部的缺陷,但是,电解研磨也从材料表面除去一部分原子,这不是腐蚀。

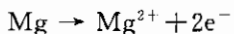
氧化是指在无水的高温下,材料表面和空气中的氧发生的反应,高温气体的腐蚀也是氧化的过程,材料的耐热性是包含着耐氧化及耐蠕变。

氢脆是处于材料表面的原子态氢扩散到材料内部去引起的现象,是腐蚀中的特例。材料表面的氢原子变为材料内部的 H_2 , 或者和氧原子反应生成 H_2O , 这就是广为所知的“白点”, 即微裂纹。氢原子即使处于固溶状态, 在晶界上, 在位错上或在晶格中, 其与金属原子的结合非常弱, 因而会助长脆性破坏。当材料受到来自外部的或是自身内部的应力作用, 由于存在有环境原子或分子的腐蚀, 很多材料都会发生应力腐蚀破裂。

腐蚀过程中诸如腐蚀疲劳, 酸腐蚀等现象, 大多是在氧化的氛围下热力学不稳定的材料中出现, 因此它更容易发生在金属材料中, 塑料是一种耐腐蚀材料, 它对电化学过程的反应速度很慢, 合成橡胶因其分子团对电化学过程的反应速度较高, 所以存在有表面氧化问题。已经被充分氧化了的陶瓷材料完全处于热力学稳定状态, 材料的稳定性最好, 和环境之间不发生任何反应。陶瓷玻璃和高分子玻璃有时会出现 H_2O 分子向内部扩散, 造成表面层软化而大大影响其机械性能。

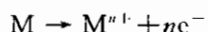
7.2 电化学腐蚀

当金属与电导性流体(即电解液)接触时会出现离子化并且溶解的倾向, 电子的释放过程即称为氧化, 它是从中性原子变成为带正电的离子。





对 n 价的金属 M 而言,则有



金属在形成离子时放出电子,并向电极表面聚集,电子与电子的相互作用形成静电场,并作用于离子的表层,离子化倾向越大的金属,其表面电荷也越多。因此,各种金属与电解液接触时会发生电极电位。

具有不同氧化倾向的两种金属分别独立地放入同一电解液中,两种金属之间也会产生电位差。两金属之间就如同导体连接时会有电流通过一样,Cu 和 Zn 就是一例。如图 7.1 所示。电子将从 Zn 向 Cu 移动,一旦 Zn 电极电子全部消失,为了再次达到平衡状态,Zn 就必须再溶解,同时 Cu 电极处 Cu 离子与获取的电子结合析出铜。供给电子的电极称为阳极。获取电子的电极称为阴极,其发生的反应是:



虽然上述反应与氧无关,但是仍称为氧化。当发生反应为:



这种反应称为还原反应。

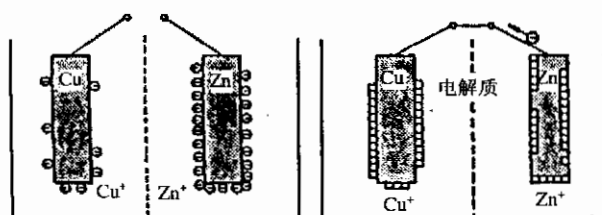


图 7.1 Cu 和 Zn 的不同电极电位

上述过程就是电腐蚀的基本机制,有电解液,在电极间又有电流流动的状况下,在材料的表面一旦形成不同的电位差,就一定会发生由局部氧化造成的腐蚀。空气中的水气提供了电解液,金属就很容易形成电极。因此,在潮湿的环境中金属的抗腐蚀能力较低,在金属表面发生不同电位的地方就有不同的组成相、不同的晶界或位错。

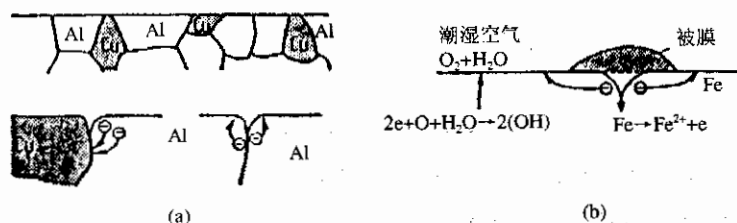


图 7.2 金属表面的腐蚀

(a) 不同电极电位相形成的局部电池

(b) 氧化腐蚀原理

从微观上看,图 7.2 所示的机构被称为局部电池。由于有电池或局部电池的存在,溶解或

析出的物质的量 m , 依照法拉第法则, 可以由电流 I 和时间 t 来表示:

$$m = (A/nF)It \\ = (A/nF)(E_1 - E_2)/(Rt) \quad (7.3)$$

式中 n 是化合价数, A 是原子量或分子量, F 是法拉第常数, $F=96498 \text{ Asmol}^{-1}$ 。

由电解造成的局部溶解就叫做电化学腐蚀, 局部腐蚀的电位强度依存于电位差(即两个组织成分间的电位差 $E_1 - E_2$)和电阻。在金属材料中电子的移动是容易的, 因为材料表面附着有水分, 电流回路被接通, 在材料表面的相界、晶界及潮湿部分被移走的材料的量(即腐蚀量)最多, 在那些部分其电位及导电率最大。

特定材料的电极溶解倾向是通过自由焓 ΔG 的变化来表示, 自由焓又取决于离子反应, 自由焓 ΔG 与电极电位差成正比:

$$\Delta G = nF(E_1 - E_2) \quad (7.4)$$

但是, 至今还没有测定各个电极电位的方法。根据氧化倾向可以将各种金属或合金分类, 把各种金属或合金作为测定电极, 并与电位任意设定为 0 的基准电极相比照, 被测定的电位差就为未知电极的电位。比照电极一般使用氢电极, 用这种方法测到的纯金属的标准电极电位如表 7.1 所示。表 7.1 中列出的元素间标准电极电位为 1.1V。表中远离的两类原子组成的混合物所产生的局部电池的电流 I 应该比相近的两类原子组成的电流大, 因此腐蚀感应性也高。实际证明这一判断是正确的。Al-Zn 合金与 Al-Cu 合金相比, 后者形成的电流大。

表 7.1 25℃时金属离子摩尔溶液中的电极电位

离 子	V	
Li ⁺	+2.96	阳极 
K ⁺	+2.92	
Na ⁺	+2.71	
Mg ²⁺	+2.40	
Al ³⁺	+1.70	
Zn ²⁺	+0.76	
Cr ³⁺	+0.56	
Fe ²⁺	+0.44	
Ni ²⁺	+0.23	
Sn ²⁺	+0.14	
Pb ²⁺	+0.12	
Fe ³⁺	+0.045	
H ⁺	±0.000	
Cu ²⁺	-0.34	 阴极
Cu ⁺	-0.47	
Ag ⁺	-0.80	
Pt ²⁺	-0.86	
Au ⁺	-1.50	

表 7.1 中也表示了各种金属的氧化倾向。但是这一倾向会因材料表层皮膜的形成发生显著的变化, 比如铬和铬不锈钢, 当有氧存在时, 其在电位排列中比铁更靠近阴极, 原因是它发生了氧化反应, 见图 7.3。



这种氧化反应后生成的铬酸离子使表面与环境隔开, 表面的氧化反应会因此而延迟, 这种现象称为表面钝化, 表面钝化现象在许多情况下都具有实用意义。铝、锰、不锈钢、铬、钴、镍、钛及它

们的合金之所以得到广泛使用,正是基于它们会发生表面钝化。硝酸不能放入铁容器中运输,但浓硝酸却可以,这就是因为发生有表面钝化的关系。硫酸与铅之间也会产生表面钝化。

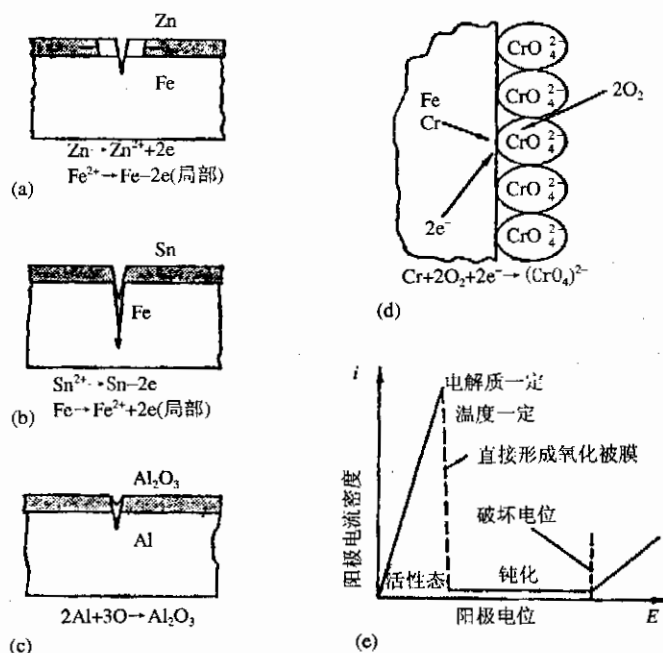


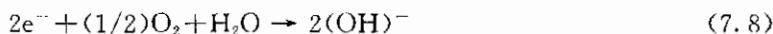
图 7.3 各种腐蚀保护膜

(a) 镀锌的铁; (b) 镀锡的铁; (c) 阳极氧化过的铝
(d) 含有 14wt% 以上 Cr 的钢; (e) 钝化时阳极电流电位曲线模式图

极为重要的一种腐蚀是形成铁锈,铁锈的形成过程是铁的氧化过程。



电子在暴露于潮湿空气的表面会形成氢氧根离子:



当铁表面的锡保护膜中有了裂纹以后,就会产生局部腐蚀,如果氧化充分就会在这一局部产生高的电流密度,因此局部腐蚀就会大大加剧,铁离子和氢氧根离子就会形成氢氧化铁,也就是形成锈。



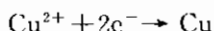
当锡膜或其它保护膜出现了伤痕,上述反应就不可避免了。因此,根据表 7.1 采用具有更高电极电位的金属做保护膜,即使有了伤痕也仍能起到保护作用。用锌电镀在铁的表面做保护膜,当锌膜出现伤痕后,锌作为阳极起作用,于是锌优先溶解,局部形成的铁离子因为有从锌中释放出的电子而析出铁。



在轮船船体,水罐以及埋设地下的电线等的防腐中都应用了这一原理。物体与表面镀的 Mg 或 Zn 组成了电极电路,腐蚀过程中是廉价金属 Mg 或 Zn 先慢慢溶解,以此保护物体

本身。

利用这一防锈原理,开发出了用于建筑材料的褐色结构钢,这种钢材中加入了1%左右的铜,在其表面除了会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之外,还会发生还原反应,将铜析出。



由Cu和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成 $(\text{Cu} + \text{Fe}(\text{OH})_3)$ 的混合相密度要比纯粹的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 密度高得多,在材料表面形成了保护膜,使得材料的氧化腐蚀大大延缓。

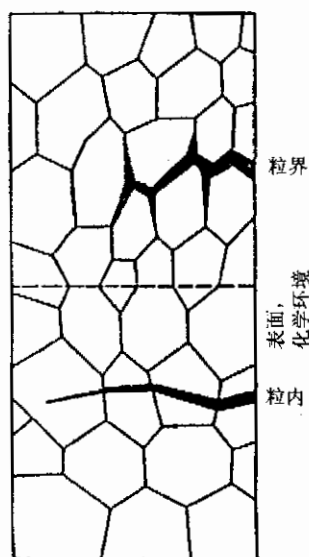
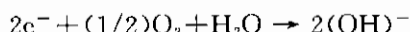


图 7.4 腐蚀裂纹在晶界和晶粒内扩展形态

图 7.4。

两种具有不同电位的金属会形成电流回路,与此相同,当材料周围的电解质浓度局部出现差异,也会发生电位差,形成电流回路,造成局部阳极溶解。当材料表面某一局部有防腐蚀层,那么这一局部相对缺氧,其周围部分将会先发生下列反应:



电子向无防腐层部分流入,并形成氢氧根,而在防腐层部分的下部会优先产生溶解反应:



这一反应过程就造成了铁中点状腐蚀的结果,这是十分不希望出现的一种锈斑,它就是腐蚀裂纹成长的原因之一,裂纹往往是在组织中具有高电位的地方成长,比如沿着晶界成长(即形成晶界腐蚀),由于溶解原子的偏析,当晶界电位下降时,裂纹就不得不从晶粒内部通过,在这种情况下,裂纹会优先选择特定的晶面成长,(即形成晶内腐蚀),在有机械应力作用时,这种现象最容易发生。见

7.3 应力腐蚀破裂

应力腐蚀破裂已经在前面关于裂纹扩散机制中作了叙述,当应力和腐蚀介质同时作用于材料时,大部分金属材料以及若干种塑料中都会发生应力腐蚀破裂。

材料对应力腐蚀破裂的敏感性可以通过应力-时间曲线来表示。在一定的应力作用下,处于腐蚀介质中的试样到破坏所需的时间表示其对应力腐蚀破坏的敏感程度。对于非敏感材料,其敏感性用一条与拉伸强度 σ_B 相当的水平线来表示。当材料和腐蚀介质发生强烈反应时,曲线急剧下斜,见图 7.5,这种实验方法的缺点在于将裂纹的生成与扩展混在了一起,很多情况下需要预知存在微裂纹材料的寿命,或者预知其能够承受载荷的能力。显然,裂纹的成长情况对得到上述预知信息是非常重要的,把握裂纹传播中的破坏力学特性自然就十分的有意义,裂纹的传播速度是用应力扩大系数 K_I 来表示的。环境对应力腐蚀破坏的影响,可以通过材料在其真空中和在腐蚀介质中裂纹的成长情况做出比较。见图 7.6,图 7.7。

到现在为止,材料破坏中最多的还是应力腐蚀破坏。但是,应力腐蚀破坏的机制至今尚不十分明确,搞清楚应力腐蚀破坏的内部机制至今仍然是材料学中一个十分重要的研究领域。

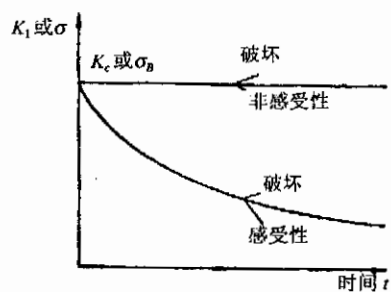


图 7.5 材料应力腐蚀破裂的感受性

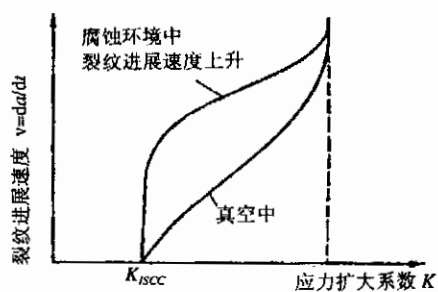


图 7.6 腐蚀环境与真空环境裂纹进展速度比较

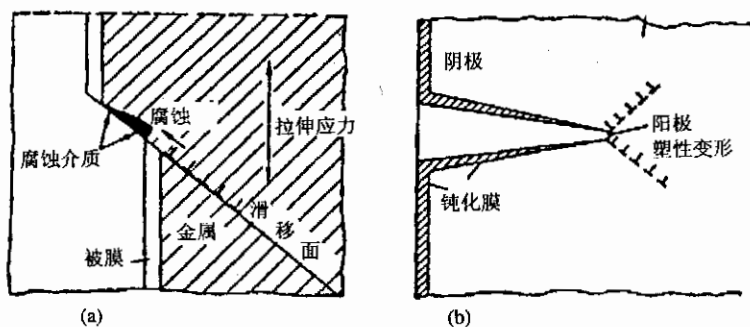


图 7.7 表面塑性变形及腐蚀的相互作用

(a) 裂纹的发生

(b) 裂纹的成长

附录

附录一 物理学基本常数

物理量	符号	数值	误差	SI 单位	Cgs 单位
真空中的光速	C	2.99792458(12) ⁽¹⁾	0.004×10^{-6}	$10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{10} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
万有引力常数	G	6.6720(41)	615×10^{-6}	$10^{-11} \text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$	$10^{-3} \text{dyn} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-2}$
标准重力加速度	g	9.80665		$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	$10^2 \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$
标准大气压	P_0	1.013.25		$10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	$10^6 \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$
冰点温度	T_0	2.731500(1)	0.36×10^{-6}	10^2K	K
理想气体标准状态下的摩尔体积	V_0	2.241383(70)	31×10^{-6}	$10^{-2} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{-4} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
气体普适恒量	R	8.31441(26)	31×10^{-6}	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$10^{-7} \text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
玻耳兹曼常量	k	1.380662(44)	32×10^{-6}	$10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	$10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$
斯忒藩——玻耳兹曼常量	σ	5.67032(71)	125×10^{-6}	$10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^4$	$10^{-3} \text{erg} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
阿伏加德罗常量	N	6.022045(31)	5.1×10^{-6}	10^{23}mol^{-1}	10^{23}mol^{-1}
普朗克常量	h	6.626176(36)	5.4×10^{-6}	$10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$	$10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$
	$\hbar = h/2\pi$	1.0545887(57)	5.4×10^{-6}	$10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$	$10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$
法拉第常量	F	9.648456(27)	2.8×10^{-6}	$10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^3 \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$
		2.8925343(81)	2.8×10^{-6}		$10^{14} \text{esu} \cdot \text{mol}^{-1}$
真空的介电常量	ϵ_0	8.85418782(71)	0.008×10^{-6}	$10^{-12} \text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$	$10^{-23} \text{erg}^{-1} \cdot \text{emu}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$
真空的磁导率	μ_0	$4\pi = 12.5663706144$		$10^{-7} \text{J} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$	$\text{erg} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{emu}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$
原子质量单位	u	1.6605655(86)	5.1×10^{-6}	10^{-27}kg	10^{-24}g
电子的电量	e	1.6021892(46)	2.9×10^{-6}	10^{-19}C	10^{-20}emu
		4.803242(13)	2.9×10^{-6}		10^{-10}emu
电子的静止质量	m_e	9.109534(47)	5.1×10^{-6}	10^{-31}kg	10^{-24}kg
		5.4858026(21)	0.38×10^{-6}	10^{-4}u	10^{-4}u
质子的静止质量	m_p	1.6726485(86)	5.1×10^{-6}	10^{-27}kg	10^{-24}g
		1.007276470(11)	0.011×10^{-6}	u	u
中子的静止质量	m_n	1.6749543(86)	5.1×10^{-6}	10^{-27}kg	10^{-24}g
		1.008665012(37)	0.037×10^{-6}	u	u
电子的荷质比	e/m_e	1.7588047(49)	2.8×10^{-6}	$10^{11} \text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$	$10^7 \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$
		5.272764(15)	2.8×10^{-6}		$10^{17} \text{esu} \cdot \text{g}^{-1}$
里德伯常量	R_∞	1.097373177(83)	0.075×10^{-6}	10^7m^{-1}	10^4cm^{-1}
玻半半径	a_0	5.2917706(44)	0.82×10^{-6}	10^{-11}m	10^{-9}cm

(1)括弧内的数值表示末位数值准确度,即以(12)代替 ± 12 ,下同。

附录二 一些元素的资料表

元素	符号	原子序	相对原子量 Ar	轨 域	熔点 °C	密度(固体) Mg/m ³ (=g/cm ³)	晶体结构 (20°C)	原子近似 半径 nm	价数 (最通常的)	离子近似 半径 nm
				1s						Very
氢	H	1	1.0078	1	-295.4	—	—	0.046	1+	small
氦	He	2	4.003	2	-272.2	—	—	0.176	Inert	—
				2s 2p						
锂	Li	3	6.94	He+1	180.7	0.534	bcc	0.1519	1+	0.068
铍	Be	4	9.01	He+2	1290	1.85	hcp	0.114	2+	0.035
硼	B	5	10.81	He+2 1	2300	2.3	—	0.046	3+	-0.025
碳	C	6	12.011	He+2 2	>3500	2.25	hex	0.077	—	—
氮	N	7	14.007	He+2 3	-210	—	—	0.071	3-	—
氧	O	8	15.999	He+2 4	-218.4	—	—	0.060	2-	0.140
氟	F	9	19.00	He+2 5	-220	—	—	0.06	1-	0.133
氖	Ne	10	20.18	He+2 6	-248.7	—	fcc	0.160	Inert	—
				3s 3p						
钠	Na	11	22.99	Ne+1	97.8	0.97	bcc	0.1857	1+	0.097
镁	Mg	12	24.81	Ne+2	650	1.74	hcp	0.161	2+	0.066
铝	Al	13	26.98	Ne+3 1	660.4	2.699	fcc	0.14315	3+	0.051
硅	Si	14	28.09	Ne+2 2	1410	2.33	—	0.1176	4+	0.042
磷	P	15	30.97	Ne+2 3	44	1.8	—	0.11	5+	-0.035
硫	S	16	32.06	Ne+2 4	112.8	2.07	—	0.106	2-	0.184
氯	Cl	17	35.45	Ne+2 5	-101	—	—	0.101	1-	0.181
氩	Ar	18	39.95	Ne+2 6	-189.2	—	fcc	0.192	Inert	—
				3d 4s 4p						
钾	K	19	39.1	Ar+1	63	0.86	bcc	0.231	1+	0.133
钙	Ca	20	40.08	Ar+2	839	1.55	fcc	0.1976	2+	0.099
钛	Ti	22	47.90	Ar+2 2	1668	4.51	hcp	0.146	4+	0.068
铬	Cr	24	52.00	Ar+5 1	1875	7.19	bcc	0.1249	3+	0.063
锰	Mn	25	54.94	Ar+5 2	1244	7.47	—	0.112	2+	0.080
铁	Fe	26	55.85	Ar+6 2	1538	7.87	bcc	0.1241	2+	0.074
							fcc	0.1269	3+	0.064
钴	Co	27	58.93	Ar+7 2	1495	8.83	hcp	0.125	2+	0.072
镍	Ni	28	58.71	Ar+8 2	1453	8.90	fcc	0.1246	2+	0.069
铜	Cu	29	63.54	Ar+10 1	1084	8.93	fcc	0.1278	1+	0.096
锌	Zn	30	65.38	Ar+10 2	420	7.13	hcp	0.139	2+	0.074
锗	Ge	32	72.59	Ar+10 2 2	937	5.32	*	0.1224	4+	—
砷	As	33	74.92	Ar+10 2 3	816	5.78	—	0.125	3+	—
氪	Kr	36	83.80	Ar+10 2 6	-157	—	fcc	0.201	Inert	—
				4d 5s 5p						
银	Ag	47	107.87	Kr+10 1	961.9	10.5	fcc	0.1444	1+	0.126
锡	Sn	50	118.69	Kr+10 2 2	232	7.17	bcc	0.1509	4+	0.071
锑	Sb	51	121.75	Kr+10 2 3	630.7	6.7	—	0.1452	5+	—

续表

元素	符号	原子序	相对原子量 Ar	轨 域	熔点 °C	密度(固体) Mg/m ³ (=g/cm ³)	晶体结构 (20°C)	原子近似 半径 nm	价数 (最通常的)	离子近似 半径 nm
碘	I	53	126.9	Kr+10 2 5	114	4.93	ortho	0.135	1-	0.220
氙	Xe	54	131.3	Kr+10 2 6	112	2.7	fcc	0.221	Inert	—
				4f 5d 6s						
铯	Cs	55	132.9	Xe+ 1	28.6	1.9	bcc	0.265	1+	0.167
钨	W	74	183.9	Xe+14 4 2	3410	19.25	bcc	0.1367	4+	0.070
金	Au	79	197.0	Xe+14 10 1	1064.4	19.3	fcc	0.1441	1+	0.137
汞	Hg	80	200.6	Xe+14 10 2	-38.86	—	—	0.155	2+	0.110
铅	Pb	82	297.2	Hg+6p ²	327.4	11.38	fcc	0.170	3+	0.120
铀	U	92	238.0	Rn+5f ³ 6d ⁷ s ²	1133	19.05	—	0.138	4+	0.097

* 钻石立方体

元素固体中,最接近之两原子间距离的一半,对于非立方体结构指的是平均原子间距。在 bcp,原子稍微偏向椭圆球体。对于 CN=6 的半径,此外, $0.97R_{CN=6} \approx R_{CN=6} \approx 1.1R_{CN=4}$ 。Ahrens 的模型。

附录三 相关工程材料的性质

材 料	密度 $\frac{\text{Mg}}{\text{m}^3}$ ($=\text{g}/\text{cm}^3$)	传热系数 λ $\text{W}/(\text{mm}^2 \cdot \text{K})$	线胀系数 α_1 K	电阻率 ρ $\Omega \cdot \text{m}$	平均弹性模量 E MPa
金属					
铝(99.9+)	2.7	0.22	22.5×10^{-6}	29×10^{-9}	70 000
铝合金	2.7(+)	0.16	22×10^{-6}	$\sim 45 \times 10^{-9}$	70 000
黄铜(70Cu-30Zn)	8.5	0.12	20×10^{-6}	62×10^{-9}	110 000
青铜(95Cu-5Sn)	8.8	0.08	18×10^{-6}	$\sim 100 \times 10^{-9}$	110 000
铸铁(灰)	7.15	—	10×10^{-6}	—	140 000(±)
铸铁(白)	7.7	—	9×10^{-6}	660×10^{-9}	205 000
铜(99.9+)	8.9	0.40	17×10^{-6}	17×10^{-9}	110 000
铁(99.9+)	7.88	0.072	11.7×10^{-6}	98×10^{-9}	205 000
铅(99+)	11.34	0.033	29×10^{-6}	296×10^{-9}	14 000
镁(99+)	1.74	0.16	25×10^{-6}	45×10^{-9}	45 000
蒙乃尔合金(70Ni-30Cu)	8.8	0.025	15×10^{-6}	482×10^{-9}	180 000
银(史特灵银)	10.4	0.41	18×10^{-6}	18×10^{-9}	75 000
钢(1020)	7.86	0.050	11.7×10^{-6}	169×10^{-9}	205 000
钢(1040)	7.85	0.048	11.3×10^{-6}	171×10^{-9}	205 000
钢(1080)	7.84	0.046	10.8×10^{-6}	180×10^{-9}	205 000
钢(18Cr-8Ni 不锈钢)	7.93	0.015	9×10^{-6}	700×10^{-9}	205 000
陶瓷					
氧化铝	3.8	0.029	9×10^{-6}	$> 10^{12}$	350 000
砖					
建筑	2.3(±)	0.0006	9×10^{-6}	—	—
耐火粘土	2.1	0.0008	4.5×10^{-6}	1.4×10^{-6}	—
石墨	1.5	—	5×10^{-6}	—	—
铺路	2.5	—	4×10^{-6}	—	—
砂土	1.75	0.0008	—	1.2×10^{-6}	—
混凝土	2.4(±)	0.0010	13×10^{-6}	—	14 000
玻璃					
平板	2.5	0.00075	9×10^{-6}	10^{12}	70 000
硼硅酸盐	2.4	0.0010	2.7×10^{-6}	$> 10^{15}$	70 000
砂土	2.2	0.0012	0.5×10^{-6}	10^{18}	70 000
Vycor	2.2	0.0012	0.6×10^{-6}	—	—
木材	0.05	0.00025	—	—	—
石墨(整体)	1.9	—	5×10^{-6}	10^{-5}	7 000
氧化镁	3.6	—	9×10^{-6}	$10^3(1\ 100^\circ\text{C})$	205 000
石英(二氧化矽)	2.65	0.012	—	10^{12}	310 000
碳化矽	3.17	0.012	4.5×10^{-6}	$0.025(1\ 100^\circ\text{C})$	—
碳化钛	4.5	0.030	7×10^{-6}	50×10^{-1}	350 000
聚合物					
密胺甲醛	1.5	0.00030	27×10^{-6}	10^{11}	9 000
酚甲醛	1.3	0.00016	72×10^{-6}	10^{10}	3 500

续表

材 料	密度 Mg/m^3 ($=\text{g/cm}^3$)	传热系数 λ $\text{W}/(\text{mm}^2 \cdot \text{K})$	线胀系数 α_l K	电阻率 ρ $\Omega \cdot \text{m}$	平均弹性模量 E MPa
尿素甲醛	1.5	0.00030	27×10^{-6}	10^{10}	10 300
橡胶(人造的)	1.5	0.00012	—	—	4~75
橡胶(硫化物)	1.2	0.00012	81×10^{-6}	10^{12}	3 500
聚乙烯(低密度)	0.92	0.00034	180×10^{-6}	$10^{13} \sim 10^{16}$	100~350
聚乙烯(高密度)	0.96	0.00052	120×10^{-6}	$10^{12} \sim 10^{16}$	350~1250
聚苯乙烯	1.05	0.00008	63×10^{-6}	10^{16}	2 800
聚偏二氯乙烯	1.7	0.00012	190×10^{-6}	10^{11}	350
聚四氟乙烯	2.2	0.00020	100×10^{-6}	10^{14}	350~700
聚甲基丙烯酸甲酯	1.2	0.00020	90×10^{-6}	10^{14}	3 500
尼龙	1.15	0.00025	100×10^{-6}	10^{12}	2 800

附录四 各种物质的腐蚀液

腐 蚀 液 物 质	其他腐蚀液																				
	HF	HCl(稀)	HCl(浓)	HNO ₃ (稀)	HNO ₃ (浓)	HClO ₄ (稀)	HClO ₄ (浓)	H ₂ SO ₄ (稀)	H ₂ SO ₄ (浓)	H ₃ PO ₄ (稀)	H ₃ PO ₄ (浓)	H ₂ CO ₃	HNO ₃ (浓)+HCl(浓)	C ₂ O ₃ +H ₂ SO ₄	HNO ₂ (浓)+HF	FeCl ₃	SnCl ₂	HgCl ₂	KOH(稀)	KOH(浓)	K ₂ Fe(CN) ₂ +KOH
Be	h	+	+	+	h	+	h	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	h
Mg	h	+	+	+	h	+	h	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Al	+	+	+	h	h	h	h	+	+	h	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti	+	h	+	0	0	0	0	h	+	h	+	h	0	+	0	0	0	0	0	0	0
Zr	+	0	h	0	0	0	0	0	+	0	h	0	+	+	0	h	0	0	0	0	0
Hf	+	0	h	0	0	0	0	0	+	0	h	0	+	+	0	h	0	0	0	0	0
V	+	0	h	+	+	+	+	0	+	0	h	+	+	+	h				0	0	0
Nb	+	0	0	0	0	0	0	0	h	0	0	0	0	+	0	0	0	0	h	+	h
Ta	+	0	0	0	0	0	0	0	f	0	0	0	0	+	0	0	0	0	+	h	0
Cr	+	+	+	0	0	0	0	+	+	0	0	0	h	+	0	+	+	+	0	0	+
Mo	0	0	0	+	h	+	h	0	h	0	0	0	+	+	0	+	0	0	0	+	0
W	0	0	0	0	0	0	0	0	f	0	0	0	h	+	0	0	0	0	0	+	0
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	h
Tc	0	0	0	+	+	+	+	h	h				+	+	h				0	h	h
Re	0	0	0	+	+	+	+	h	h				+	+	h				0	h	h
Fe	+	+	+	+	0	+	0	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	0	h	h
Co	0	+	+	+	0	+	0	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	0		h
Ni	0	h	+	+	0	+	0	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	0		h
Ru	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Os	0	0	0	h	h	0	0	0	0	0	0	0	h	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	+	+	+	h	+	h	+	h	h	0	0	0	+	+	h	+	+	+	0	0	0
Pr	0	0	0	0	0	0	0	0	f	0	0	0	h	0	f	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	h	+	+	+	+	+	0	+	0	h	0	+	+	+	+	+	0	+	+
Ag	0	0	h	+	+	+	+	+	0	+	0	h	0	+	+	+	+	0	0	0	+
Au	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	+
Zn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cd	f	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	h
Pb	0	0	+	+	0	+	0	h	0	h	0	+	+	+	0	+	+	+	+	+	0
Sn	+	h	+	+	0	+	0	h	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	h	h	+
Ge	0	0	0	h	0	h	0	h	h	0	0	+	h	+	+	0	0	0	0	+	+
Si	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	+	+	0
SiO ₄	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂																					
Si ₃ N ₄	h	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	h	0	0	0	0	0	h	h	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0
BeO	+	0	h	0	h			0	0	0	0	0	h	+	0	0	0	0	0	0	0

注: +: 在常温下能够腐蚀;

h: 在 100℃ 的稀溶液或者在 100℃ 以上的浓溶液中能够腐蚀;

f: 在 100℃ 以上的浓溶液的气体中能够腐蚀;

0: 不能够腐蚀。

责任编辑: 于文良
封面设计: 向 欣

材 料 的 结 构 与 性 能

ISBN 7-312-01252-3



9 787312 012525 >

ISBN 7-312-01252-3/TB · 5

定价: 16.00 元