



普通高等教育“十二五”规划教材

# 材料科学与工程导论






杨瑞成 张建斌 陈 奎 居春艳 编著



科学出版社



## 普通高等教育“十二五”规划教材

-  阐述材料科学基本原理与材料行为、性质的密切联系
-  按材料结构层次展开介绍，将大类材料共性和个性有机结合
-  注重工程实践和材料科学原理的应用，具有普适性、广泛性
-  设置18篇“扩展阅读材料”，体现新颖性、时代性和趣味性
-  可提供免费电子课件和习题解答，供教学参考

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

ISBN 978-7-03-034996-5



定价: 38.00 元

高等教育出版中心 工科分社  
联系电话: 010-64019257  
E-mail: gk@mail.sciencep.com



普通高等教育“十二五”规划教材

# 材料科学与工程导论

杨瑞成 张建斌 陈 奎 居春艳 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书试图从 21 世纪发展的角度看待材料问题(材料与人类文明、材料的可持续发展等)。在体现材料科学与工程领域大背景(第 1 章)及概述主要类型材料(第 2 章)的基础上,从材料的性能要求出发(第 3 章),按材料结构层次来设章展开,从材料的原子结构与结合键、材料的原子排列结构与缺陷、材料的热力学状态与动力学过程,以及如何改善、提高材料性能等方面(第 4~8 章),讲述了材料科学与工程的基本原理。第 9 章介绍各类材料和现代特殊材料的制备方法。各章有小结、思考题与习题,章末还特别设置了扩展阅读材料共 18 篇,以体现新颖性、时代性和趣味性,可供教师讲课时穿插选用和学生课后阅读。

本书可作为材料科学与工程、冶金工程、应用物理等相关专业本科生的教材,多数章节可供跨学科或公共选修课程选用,也可供相关专业研究生、教师和工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料科学与工程导论/杨瑞成等编著. —北京:科学出版社,2012  
普通高等教育“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-03-034996-5

I. ①材… II. ①杨… III. ①材料科学—高等学校—教材 IV. ①TB3  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 135055 号

责任编辑:毛 莹 / 责任校对:钟 洋  
责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中新伟业印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2012 年 8 月第一次印刷 印张:19 1/2

字数:404 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



## 前 言

本书是编者多年来从事材料科学与工程的教学、教改和精品课程建设以及相关科研工作的积累和总结。其前身为哈尔滨工业大学出版社出版的同名教材《材料科学与工程导论》(2002,多次重印),曾被国内多所院校使用,包括工科院校的材料类专业、理科院校的应用物理专业等。鉴于此书的适应性和广泛性,既可以作为材料科学与工程(MSE)专业的学科基础课教材,也可以用于材料成型、冶金工程等专业的导论性课程,还可以作为相关专业的跨专业选修课和全校性各专业的公共选修课的参考书等。长期以来,此书已成为多所院校考研(硕、博)的主要参考书之一。

本书在保持原版教材特色和普适性的基础上,作了较大幅度的修改。数章(第1、2、3、8、9章)重新编写,其他章全面修订,并更新、添加了一些内容。在各章末还特别增设了与相应章节内容密切相关的具有拓展、提高性质的扩展阅读材料共18篇(超级钢、生态环境材料、耗散结构、软物质材料、相变效应与“锡疫”、钨合金和穿甲弹、石墨烯、芳纶纤维等),以体现新颖性、时代性和趣味性,可供教师讲课时穿插选用和学生课后阅读。这些扩展阅读材料也在一定程度上体现了近年来多学科的交叉和材料科学与工程的发展,以及如何不断地从基础学科和相关学科汲取营养、拓展创新,如同几十年前MSE本身的创立一样。

类似名称的教材国外已有多册,其体系、内容、深度等均存在很大差异。国内自20世纪90年代以来,相继出版的几本相关教材基本按几大类材料(金属、陶瓷、高分子等)分成几大块,分别予以论述,并多以金属材料为主体。本书的思路与体系则有所不同,其指导思想是试图从21世纪发展的角度看待材料问题,体现材料与社会、人及自然相合一的思想,把材料与人类文明及生存,材料、能源、环境及材料的可持续发展等结合起来。在体现材料科学与工程领域大背景(第1章)及概述主要类型工程材料及其应用(第2章)的基础上,从材料的工程性能要求出发(第3章),按照材料结构层次的较新观点设置章节并展开,用5章的篇幅(第4~8章),从材料的原子结构与结合键、材料的原子排列结构与缺陷、材料的热力学状态(相和组织等)和动力学过程(原子激活、扩散运动及相关材料行为),以及如何改善、提高结构材料的性能等方面,讲述了材料科学与工程的主要原理。试图将大类材料的共性与个性有机地结合起来,注重材料科学与材料工程的交叉联系,并注意将学生学过的力学、物理、化学,尤其是物理化学的知识运用到材料系统中来,强调材料科学原理的应用,并与材料性质、行为相联系(如第4~7章每章的后二、三节)。第9章介绍了各类工程材料的主要制备方法与原理,以及现代一些特殊材料(单晶、非晶合金和纳米材料)的制备。每章有小结和思考题与习题。本书适用学时为24~48学时,教师使用本书时,可按各校的专业面向、课程性质及大纲要求选取相应的内容。

本书以材料科学与工程的基本概念、原理为基础,注重整体内容的系统性和工程实用性,并对新材料、新技术及材料新领域进行了适当介绍。使学生初步建立以材料的构成—原子结合(键)—组织结构—工艺—性能与行为的主线去学习和处理材料问题的思路,对工程材料的总貌与特性及制取加工等有一定程度的掌握与了解,并为后续课程的学习奠定基础 and 提供导引。希望本书有助于我国材料类、材料加工类专业和其他相关专业高级应用型人才的培养和卓越工程师计划的实施。其效果如何,敬请广大读者不吝指教。

本书是多校合作的结果,由杨瑞成担任主编(确定大纲、统稿定稿)并编写第4~7章和10篇扩展阅读材料,其他编者为张建斌(第1、2章和3篇扩展阅读材料)、陈奎(第8、9章和5篇扩展阅读材料)、居春艳(第3章)。对本书的完成作出贡献的还有郭铁明、南雪丽、刘芬霞、舒俊、孟威、杨娟、王彬、成佳辉、靳塞特、牛绍蕊、胡天雷、李杰、毕海娟、陈华、申鹏、吴量、张安明、夏渊、杨海歌、杨钊、杨新星等。

本书得到兰州理工大学规划教材建设基金的资助,特此致谢。

杨瑞成  
2012年5月



# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 材料与人类</b> .....	1
1.1 材料与人类文明.....	1
1.2 材料科学与工程兴起.....	5
1.3 材料科学与工程的内涵.....	6
1.4 材料设计与材料选择.....	9
1.5 材料循环 .....	11
本章小结.....	13
思考题与习题.....	13
扩展阅读材料 1: 超级钢 .....	14
扩展阅读材料 2: 生态环境材料 .....	15
<b>第 2 章 工程材料概述</b> .....	18
2.1 金属材料 .....	18
2.2 陶瓷材料 .....	27
2.3 高分子材料 .....	32
2.4 复合材料 .....	35
2.5 功能材料 .....	38
本章小结.....	40
思考题与习题.....	41
扩展阅读材料 3: 高性能轻合金 .....	41
扩展阅读材料 4: 高温结构材料 .....	44
<b>第 3 章 工程材料的基本性能</b> .....	47
3.1 概述——材料性能的基本特征 .....	47
3.2 工程材料的力学性能 .....	50
3.3 工程材料的物理性能 .....	67
3.4 工程材料的化学性能 .....	74
3.5 不同类型材料的主要性能比较 .....	77
本章小结.....	84
思考题与习题.....	84
扩展阅读材料 5: 超硬材料 .....	84
扩展阅读材料 6: 钨合金和穿甲弹 .....	86

<b>第4章 材料的原子结构和原子间结合键</b>	89
4.1 材料的结构与结构层次	89
4.2 孤立原子的特性	92
4.3 原子间作用力和结合能	96
4.4 原子间的结合键——一次键	99
4.5 原子间的结合键——二次键	103
4.6 原子间结合键与材料性质Ⅰ——材料类型及一些原子参数	106
4.7 原子间结合键与材料性质Ⅱ——弹性模量及其他相关性质	112
本章小结	115
思考题与习题	116
扩展阅读材料 7: 高分子材料的结构层次	116
扩展阅读材料 8: 材料结构层次的耦合和脱耦	118
<b>第5章 固体材料中原子的排列与缺陷</b>	121
5.1 聚集态与原子排列	121
5.2 固体材料中原子的周期排列结构	124
5.3 无机非金属材料(陶瓷)的结构	130
5.4 有机聚合物的原子排列	136
5.5 晶体材料的结构不完整性	139
5.6 原子排列与材料行为及性能Ⅰ: 材料密度、各类材料的性能	145
5.7 原子排列与材料行为及性能Ⅱ: 晶体滑移、各向异性和同素异构	147
本章小结	150
思考题与习题	151
扩展阅读材料 9: 准晶体	151
扩展阅读材料 10: 石墨烯、富勒烯和纳米碳管	153
<b>第6章 固体材料热力学状态: 自由能、相图、相与组织</b>	156
6.1 材料系统的熵、自由能与相平衡	156
6.2 材料系统影响自由能的因素	162
6.3 材料中的相组成	167
6.4 材料中的热力学Ⅰ: 自由能曲线与材料相图	173
6.5 材料中的热力学Ⅱ: 金属和陶瓷的一元相图与二元相图	176
6.6 材料中的热力学Ⅲ: 显微组织形貌及其对材料性能的影响	181
本章小结	188
思考题与习题	188
扩展阅读材料 11: 橡胶的熵致弹性	189
扩展阅读材料 12: 相变效应与“锡疫”	191



<b>第 7 章 固体材料动力学过程:激活与扩散及相关材料行为</b>	193
7.1 材料状态的改变、过程与激活能	193
7.2 玻尔兹曼分布与阿伦尼乌斯定律及其应用	196
7.3 金属材料中的原子扩散过程	199
7.4 离子晶体、共价晶体和聚合物中的扩散	204
7.5 材料中的动力学 I:扩散有关的几个材料行为	206
7.6 材料中的动力学 II:材料的相变与相变动力学特征	210
7.7 材料中的动力学 III:高聚物的结晶	219
本章小结	222
思考题与习题	222
扩展阅读材料 13:软物质材料	222
扩展阅读材料 14:材料中的耗散结构	225
<b>第 8 章 工程材料强化与韧化的主要途径</b>	229
8.1 晶体中的位错与材料强度	229
8.2 金属材料强化的基本途径	234
8.3 金属材料的断裂与韧化途径	242
8.4 陶瓷材料的强韧化	251
8.5 高分子材料的强韧化	254
8.6 材料表面强化及表面改性处理技术	258
本章小结	263
思考题与习题	263
扩展阅读材料 15:芳纶纤维	264
扩展阅读材料 16: $\text{ZrO}_2$ 陶瓷的相变增韧	266
<b>第 9 章 工程材料的制备</b>	268
9.1 金属冶炼概述	268
9.2 钢铁的冶炼	270
9.3 有色金属冶炼和粉末冶金介绍	278
9.4 高聚物材料的制备	280
9.5 陶瓷材料的制备	283
9.6 复合材料的制备	287
9.7 现代特殊材料的制备简介	291
本章小结	296
思考题与习题	297
扩展阅读材料 17:碳纤维及其制备	297
扩展阅读材料 18:极端条件下的材料制备	299
<b>主要参考文献</b>	302

# 第 1 章 材料与人类

材料是人类文明、社会进步和科学技术发展的物质基础和技术先导。材料,尤其是新材料的研究、开发与应用反映出一个国家的科学技术和工业的总体水平。

本章阐述材料与人类文明的关系、材料科学与工程的内涵、材料循环以及材料设计与材料选择等方面的总体思路与战略考虑。

## 1.1 材料与人类文明

### 1.1.1 人类发展史上最伟大的材料事件

2006 年 9 月,美国《金属杂志》(Journal of Metals, JOM)发起了旨在弘扬材料科学在人类历史发展进程中的影响力的“最伟大的材料事件”(the Greatest Materials Moments)活动,表 1-1 为按其重要性大小顺序排列的部分“最伟大材料事件”及其意义。“最伟大的材料事件”被定义为:一项人类的观测或者介入,导致人类对材料行为的理解产生标志性进展的关键或决定性事件,它开辟了材料利用的新纪元,或者产生了由材料引发的社会经济重大变化。可以据此来描述材料及其相关科学与技术的发展对人类文明、社会进步和科学技术发展所作出的巨大贡献。

在“最伟大的材料事件”中,有新材料、新器件和先进仪器的发明,有材料的新原理、新规律与揭示新结构的提出,有材料制备技术及工艺的发展,等等。中国古代开发的铁铸造工艺和使用高岭土制备首批精细陶瓷,榜上有名。

表 1-1 最伟大的材料事件

排序	年代	材料事件	意义、贡献
1	1864 年	门捷列夫(D Mendeleev)设计出元素周期表	成为材料科学家和工程师普遍使用的参考工具
2	公元前 3500 年(推测)	埃及人首次熔炼铁(或许是铜精炼的副产品),微量的铁主要用于装饰或礼仪	揭开了钢铁成为世界主导冶金材料的第一个制备秘密
3	1948 年	巴丁(J Bardeen)、布拉顿(W Brattain)和肖克利(W Shockley)发明晶体管	成为所有现代电子学的基石和微芯片与计算机技术的基础
4	公元前 2200 年(推测)	伊朗西北部人发明了玻璃	成为第二种伟大的非金属材料(继陶瓷之后)
5	1668 年(推测)	列文虎克(A Leeuwenhoek)制出超过 200 倍的光学显微镜	能够研究肉眼无法看到的自然世界及其结构
6	1755 年	斯米顿(J Smeaton)发明了现代混凝土(水凝水泥)	成为当代的主导建筑材料

续表

排序	年代	材料事件	意义、贡献
7	公元前 300 年(推测)	南印度的金属业劳动者发展了坩埚炼钢	生产出几百年后成为著名的“大马士革”刀的“乌兹钢”(wootz),激发了数代工匠和冶金学家
8	公元前 5000 年(推测)	在土耳其周边发现可以从孔雀石和蓝铜矿中萃取液体铜以及熔融的金属,可铸成不同的形状	成为冶金提取术——开发地球矿物宝藏的手段
9	1912 年	劳厄(M Laue)发现晶体的 X 射线衍射	创建表征晶体结构方法,启发布拉格父子发展晶体衍射理论,深化对晶体结构与材料性能关系的理解
10	1856 年	贝西默(H Bessemer)申请了底吹酸性炉炼钢过程专利	引领出廉价、大吨位炼钢时代,为运输业、建筑物和通用工业带来巨大进步
11	1876 年	吉布斯(J W Gibbs)发表《论非均相物质之平衡》著名论文	成为现代热力学和物理化学的基础
20	1913 年	玻尔(N Bohr)发表了原子结构模型的理论	提出电子环绕原子核做轨道运动,较外层电子数决定了元素的化学性质

1864 年门捷列夫所设计的元素周期表,在表 1-1 的“最伟大的材料事件”中排名第一。此后,元素周期表成为材料科学家和材料工程师普遍使用的参考工具。

元素的物理性质、化学性质随原子序数逐渐变化的规律称为元素周期律。即随着原子序数的增加,元素的许多性质呈周期性的递变规律,如图 1-1 所示。最初,门捷列夫周期表中仅有 66 种元素,截至 2012 年,共包含 118 个确认的化学元素。

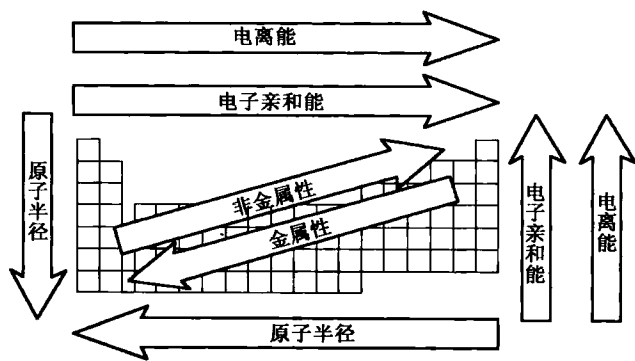


图 1-1 元素周期表的规律性(箭头表示增大的方向)

材料是由元素之间相互作用构成的。可以认为,元素周期表及其基本规律是材料科学的主要基础之一。以上主要由周期表所得的启示,无论是对材料构成的本质和材料行为与特征的认识,还是研制和开发新材料,都具有不可估量的价值(参见 4.2 节)。



### 1.1.2 材料与物质

我们周围到处都是材料,那么,究竟什么是材料呢?美国材料科学与工程调查委员会将材料定义为:在机器、结构件、器件和产品中因其性能而成为有用的物质。

可见,材料(materials)和物质(substance)是既紧密联系又含义不同的两个概念。材料是物质,但不是所有物质都可以成为材料,材料总是和一定的应用场合相联系的。材料可由一种物质或若干种物质构成;同一种物质由于制备方法或加工方法的不同,可成为用途迥异的不同类型材料,如单晶体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成为宝石或激光材料,而多晶体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可制作集成电路的放热基板或高速切削工具。

国内普遍认同的材料定义为:材料是人类社会所能接受的、可经济地用于制造有用器件的物质,是人类赖以生存和发展的物质基础。

上一定义内含肖纪美院士论述的判断物质是否为材料的5条判据:资源、能源、环保、经济性及性能。即:

①“人类社会所能接受的”,反映资源、能源、环保的考虑与要求,为战略性判据;

②“可经济地”,反映了经济性指标,经济效益与社会效益,为经济性判据;

③“有用器件”,反映了各种性能要求,如力学性能、物理性能、化学性能等,为质量性判据。

因此,材料与物质间的关系可归纳为以下三方面内容,即材料是有用的并能用来制造物品(件)的物质;材料一般指固态的、可用于工程上的物质;作为材料科学的研究对象,主要是那些制造器件或物品的人造物质。

### 1.1.3 材料是人类文明的里程碑和社会发展的基础

历史上,人们将石器、铜器、铁器等材料的发展水平作为时代的标志(断代),称为石器时代(史前~公元前10000)、青铜器时代(公元前4000~公元前1000)、铁器时代(公元前1000~公元1620)。在近代,材料的种类繁多,各种新材料不断涌现,很难用一种材料来代表当今时代的特征,因此一般认为是铁器时代的延续。

100万年以前,人类获得的材料数量非常有限,通常使用的是天然材料,主要以石头为工具,还用木材、动物皮毛、黏土等,称为旧石器时代。在新石器时代,人类已经知道使用天然的金和铜,但因其尺寸较小、数量也少,不能成为大量使用的材料。后来,人类在找寻石料的过程中认识了矿石,在烧制陶器过程中又还原出金属铜,创造了炼铜技术,生产出各种青铜器物,从而进入青铜器时代。中国在商周(公元前17世纪初~公元前256)进入了青铜器的鼎盛时期,在技术上达到了当时世界顶峰。

公元前3500年,埃及人首次熔炼铁(或许是作为铜精炼的一种副产品),揭开了钢铁成为世界主导冶金材料的第一个制备秘密。由于铁比铜更易得到、更好利用,人类从此由青铜器时代进入铁器时代,一直延续到现在。由于铁便宜,大量开采和冶炼,铁成为“平民材料”,从而被普遍使用。公元前8世纪已出现用铁制造的犁、锄等农具,使生产力提高到一个新的水平。中国在春秋(公元前770~公元前476)末期,冶铁技术有很

大的突破,遥遥领先于世界其他地区,如利用生铁经过退火制造韧性铸铁以及生铁制钢技术的发明,标志着中国生产力的重大进步,这成为促进中华民族统一和发展的重要因素之一。这些技术从战国至汉代相继传到朝鲜、日本、西亚和欧洲地区,推动了整个世界文明的发展。

公元前 300 年,南印度的金属业劳动者发展了坩埚炼钢,生产出几百年后成为著名的“大马士革”刀的“乌兹钢”,激发了数代工匠、铁匠和冶金学家。1856 年贝西默(H Bessemer)申请了底吹酸性炉衬炼钢过程的专利,引领出廉价、大吨位炼钢时代,为运输业、建筑物和通用工业带来巨大进步。

第一次产业革命的突破口是推广应用蒸汽机,但只有在开发了铁和铜等材料之后,蒸汽机才得以使用并逐步推广;第二次产业革命以石油开发和新能源广泛使用为突破口,大力发展飞机、汽车和其他工业,支持这个时期产业革命的是当时合金钢、铝合金以及各种非金属材料的相继开发。从而金属材料在 20 世纪中占据了材料的主导地位。20 世纪 30 年代,人工合成高分子材料问世,并发展迅速,如今其世界年产量在 1 亿吨以上。应该指出,有些应归于非金属材料范畴的传统材料如木材、砖瓦、石料、水泥及玻璃等一直占有十分重要的位置。这些材料资源丰富,性能价格比在所有材料中最有竞争力。20 世纪 50 年代,通过合成化工原料或特殊制备方法,制造出一系列的先进陶瓷。由于其资源丰富、比重小、耐高温,很有发展前途,成为近三四十年来研究工作的重点之一。

随着科学技术的发展,与以上结构材料相对应,功能材料越来越重要,特别是半导体材料单晶硅的出现和对其属性的认识,促进了现代文明的加速发展,开启了信息时代。1948 年巴丁(J Bardeen)、布拉顿(W Brattain)和肖克利(W Shockley)发明了晶体管,成为所有现代电子学的基石和微芯片与计算机技术的基础。10 年后又研制成功集成电路,使计算机的功能不断提高、体积不断缩小、价格不断下降,加之高性能的磁性材料不断涌现、激光材料与光导纤维的问世,使人类社会真正进入了“信息时代”。

近、现代历史表明,材料与社会经济发展、地区开发乃至国家振兴是休戚相关的。英国和美国早在 1830 年就尝试以蒸气为动力并用于铁路运输,然而当时的铁轨仅仅是软钢带钉在厚木板上,故急需一种便宜、具有所需性能的金属。倘若没有 KELLEY(美国)和 BESSEMER(英国)制钢技术的发展,铁路事业不可能发展,那么美国就不可能开发西部,英国也不可能工业化。反过来,若无工业、农业对交通运输的需求,那么就缺乏对钢铁工业发展的刺激以及资本投入,当然钢铁制造技术进步的机会也就失去。

材料与经济之间密切关联的另一个例子涉及硅材料。经济上,它触发了一个数百亿美元的工业。从助听器到全球性的遥测技术,通信已十分便利,并且通过文化娱乐、各种私人计算机的出现与使用,人们的日常生活发生了巨大变化。

人类进入 21 世纪后,世界各发达国家都把材料科学和工程作为重大科学研究领域之一,并且根据材料及其在各领域的应用划分为以下几大部分:

——与信息的获取、传输、存储、显示及处理有关的材料即信息功能材料;

——与宇航事业的发展、地面运输工具的要求相适应的高温、高比刚度和高比强度的高性能工程结构材料及先进的陶瓷材料；

——与能源领域有关的能源结构材料、功能材料与含能材料；

——以纳米材料为代表的作为当前材料科学技术前沿的低维材料；

——与医学、仿生学以及生物工程相关的生物材料；

——与信息产业相关的智能化材料；

——与环境工程相关的环境材料，也称绿色材料。

纵观人类利用材料的历史，可以清楚地看到，每一种重要材料的发现和利用，都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的水平。给社会生产力和人类生活带来巨大的变化，把人类物质文明和精神文明向前推进一步。因此，材料是人类赖以生存的基础，材料的发展和进步伴随着人类文明发展和进步的全过程。

## 1.2 材料科学与工程兴起

### 1.2.1 材料学科形成的科学基础

材料科学是一门科学，它致力于材料本质的发现、解析，其目的在于提供材料结构的统一描绘或给出其模型，并解释这种结构与材料的性能之间的关系。

“材料科学”的形成是1960年代初及之后相关科学技术发展的结果。

第一，固体物理、无机化学、有机化学、物理学等相关基础学科对物质结构和物性的深入研究，促进了人们对材料本质的了解；同时，冶金学、金属学、陶瓷学、高分子科学等相关应用学科的发展也大大加强了对材料本身的研究，从而对材料制备、结构与性能以及它们之间的相互关系的研究也越来越深入，为材料科学的形成打下了比较坚实的基础。

第二，在材料科学这个名词出现以前，金属材料、高分子材料与陶瓷材料都已自成体系，目前复合材料也正在形成学科体系。它们之间存在着颇为相似之处，不同类型的材料可以相互借鉴，从而促进本学科的发展。如马氏体相变本来是金属学家提出来的，作为钢材热处理的理论基础，后来在氧化锆陶瓷中也发现了马氏体相变现象，并用来作为陶瓷增加韧性的一种有效手段。又如材料制备方法中的溶胶—凝胶法，是利用金属有机化合物的分解得到纳米级高纯氧化物粒子，现在成为改进陶瓷性能的有效途径。复合材料更需要借鉴其他材料的基础知识和制备方法。

第三，各类材料的研究设备与生产手段有颇多共同之处，如光学显微镜、电子显微镜、表面测试及物理性能与力学性能测试设备等。材料生产的许多加工装置也是通用的，如挤压机，既可以用于金属材料成形及冷加工以提高强度，也能用于某些高分子材料的挤压成丝，可使有机纤维的比强度、比刚度大幅度提高。研究与生产装备的通用不但可以节约资金，而且可以相互启发和借鉴，加速材料的发展。

第四，许多不同类型的材料可以相互代替和补充，能更充分发挥各种材料的长处，

达到物尽其用的目的。长期以来,金属、高分子及无机非金属材料相互分割,自成体系。由于互不了解,各分支的人员习惯只在本身的“小领域”内考虑问题,思路难以开阔。设计人员“因循守旧”,对采用异种类型材料持怀疑态度,这既不利于新材料的推广,又有碍于使用材料的行业的发展。显然,材料使用的综合而互补式思路是有益的。

第五,复合材料大多是不同类型材料的组合,如果不同类型材料没有一个全面的了解,作为新材料发展之一的复合材料的研究开发必然受到影响。

可见,材料科学是研究材料共性的一门科学。它是以固体物理、固体力学、热力学、动力学、量子力学、晶体学等为其理论基础的交叉应用学科,运用光学显微镜、电子显微镜、X-射线衍射、电子探针、离子探针以及热分析等各种精密仪器和技术手段,探讨材料的组成、结构、制备工艺和加工使用过程以及与其力学、物理、化学性能之间的规律。

### 1.2.2 材料科学与材料工程

材料工程是工程的一个领域,它的目的在于采用经济的而又能为社会所接受的生产工艺、加工工艺,控制材料的结构、性能和形状以达到使用要求。

材料科学和材料工程之间的区别主要在于着眼点的不同,它们当中并没有一条明确的分界线。材料科学着重于发现材料的本质,并由此对其结构与组成、性质、使用性能之间的关系作出描述与解释;而材料工程则是应用材料科学的理论和知识,对材料进行控制并实现其具体应用。材料科学或材料工程是一个多学科领域,涉及物质的性质及其在各个科学和工程领域的应用。

## 1.3 材料科学与工程的内涵

材料科学与工程(materials science and engineering, MSE)就是研究各种材料的成分/结构、制备/加工、性能以及使用性能之间关系的科学。近年来国内外材料界都把材料的成分/结构(composition/structure)、制备/加工(synthesis/processing)、性质(或性能, properties)以及使用性能(或使用效能, performance)称为材料科学与工程的四个基本要素,将它们连接在一起,便形成一个四面体,如图 1-2 所示。

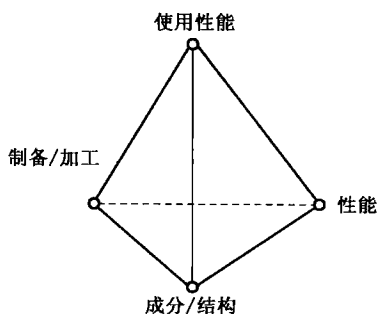


图 1-2 材料科学与工程的四要素与四面体

能, performance)称为材料科学与工程的四个基本要素,将它们连接在一起,便形成一个四面体,如图 1-2 所示。

### 1.3.1 成分与结构

成分与结构包括了决定材料性质和使用性能的原子类型和排列方式。

成分是指材料的化学组成及其所占比例。结构指组成材料的原子或离子在不同尺度上的排列,如宏观、微观的组织结构。

每种特定的材料都含有一个从原子、电子尺度到宏观尺度的结构体系。对于大多

数材料,所有这些结构尺度上的组成和分布是三维变化的,这是制造该种特定材料所采用的具体合成和加工方法的结果。而材料内部结构上多层次的丰富内容和复杂变化(参见4.1节)同样会引起与此相应的一系列复杂的材料性质。因此,在各种尺度上对材料的组成与结构的深入了解是材料科学与工程的主要方面。

### 1.3.2 制备与加工

本质上制备与加工是获得原子特定排列的方法和过程。具体来讲,就是指通过一定手段构建原子、分子及其聚集体的新排列,是在从原子尺度直到宏观尺度的所有尺度上对结构进行控制以及高效而有竞争力地制造材料和零件的演变过程。

制备的作用包括合成新材料、用新技术合成已知的材料或将已知的材料合成为新的形式以及将已知材料按特殊用途的要求来合成这样三个方面。

加工指将材料成形为有用产品或改变其性能。除了上述为生产出有用材料对其原子和分子的构成与状态进行控制外,加工还包括材料在较大尺度上的改变,有时也包括材料制造等工程方面的问题。材料加工涉及许多学科,是科学、工程以及经验的综合,是制造技术的一部分,也是整个技术发展的关键一步。一个国家保持先进的、强有力的材料加工技术,对各个工业部门实现高质量、高效率至关重要。

对于金属材料,一般而言是先合成制备(冶炼,如炼钢)再后续加工(如轧制、机械加工等)。但对一些材料,合成和加工之间的区别已变得越来越模糊了。高分子材料制造中的反应注射成形就是典型的一例,它是将单体快速混合、充模、聚合反应和最终成形融于一体,在瞬间完成。

合成和加工包括一系列各不相同的技术和工艺,如钢板的轧制、锻造、挤压、冲压成形,机械加工或切削成形,材料的热处理或表面改性(涂层等)处理,陶瓷粉末的压制和烧结合成,精细陶瓷粉末的溶胶-凝胶生产,半导体材料砷化镓晶体的生长,聚合物改性,混凝土的浇注,聚合物的化学反应制备以及层叠式复合材料的铺层,等等。

### 1.3.3 性质(性能)

性质也称为材料的固有性能,材料的性能是由组成原子及其排列(结构)决定的,它赋予材料的价值和可应用性,包括材料本身具有的力学性能(如强度、塑性、韧性等)、物理性能(如电、磁、光、热等性能)和化学性能(如抗氧化和抗腐蚀性、高聚物的降解等)。

性质是材料功能特性和效用(电、磁、光、热、力学等性质)的定量度量和描述。任何一种材料都有其特征的性能和由之而来的应用。例如,金属材料具有刚性、强度和硬度,可以用作各种结构件;金属还具有延性,可以加工成导电或受力用的线材(如导线和钢丝);一些特种合金,如不锈钢、形状记忆合金、超导合金等,分别可以用作耐蚀材料、智能材料和超导材料等。陶瓷有很高的熔点、高的硬度和化学惰性,可用作高温发动机和金属切削工具等;而具有压电、介电、电导、半导体、磁学等特征的特种陶瓷,可在相应的领域发挥作用。利用金刚石的耀度和透明性,可制成光灿灿

目的宝石和高性能光学涂层,而利用其硬度和导热性,可用作切削工具和传导材料。高分子材料以其独特的性能(易加工、便宜、一定强度以及绝缘性能等)可在各种不同的产品上发挥作用,如汽车等各类交通工具的内饰件、外装件、功能件等,还有建筑材料、电子电器材料等。

#### 1.3.4 使用性能

使用性能又称效能或服役性能。使用性能是在考虑经济、社会成本和收益的基础上,材料在实际使用中有用性的度量。使用性能通常指材料做成零件或产品后在最终使用状态时的行为,是把材料固有性质与产品设计、工程应用能力和人类需要三方面相联系、相融合在一起的一个要素。度量使用性能的指标包括有效寿命、速度(器件或车辆的)、能量利用率(机器或运载工具的)、安全可靠程度和成本及寿命费用等,其他还有能量转换效率(如太阳能电池)、灵敏度(如传感元件),等等。

应指出的是,使用性能与材料的性能既紧密联系又相互区别。材料的性能(质)是在元器件或零件组装的设备实现预期的使用性能后而得到利用的。材料的性能是其使用性能的基础。显然,若无一定的强度水平,就无法保证所做成的构件(如吊车钢丝绳、飞机起落架等)具有所需的如承载能力等这样的使用性能;同样,没有绝缘性能,就无法保证泡沫塑料等所制成的保温层性能。但元器件、零件或设备的使用性能又不简单地等同于材料的性能。一方面,一般而言,材料的性能多系实验室条件下的简单性能(如单向拉伸、压缩等),带有很大的人为规定性(如拉伸速度、试样尺寸及标距规定等),且一般是统一按国家标准进行测试并取得结果的;而使用性能多系在实际使用环境或工况下元器件、零件或设备考核出的复杂性能,如上述的使用寿命、可靠性等,带有很强的客观性和针对性(对应一定使用条件的)。另一方面,应注意和重视元器件、零件或设备在使用过程中其所用材料内部组织结构和性能的变化情况,这最终会对其使用性能产生重要影响。通常,产品供货状态的材料具有一整套满足实际设计要求的性能指标——强度、硬度、导电性、密度、色彩等。倘若在使用过程中,材料的内部结构没有变化,那么它将永远保持这些性能指标。但是,如果产品遇到使材料内部结构发生变化的使用情况,那么,可以肯定地说材料的性能与行为也会发生相应的变化。这就解释了为什么当橡胶暴露在阳光和空气中时会逐渐地硬化;为什么铝不能用在超音速飞机中;为什么金属在周期性的载荷作用下会产生疲劳;为什么普通钢的钻头不能像高速钢钻头那样飞快地切削;为什么磁体在射频场中会失去它的磁性;为什么半导体在核辐射下会损坏;等等。因此,不仅要考虑初始条件(具有一定材料性能的初始状态),而且还要考虑那些将使材料内部结构发生变化,并导致材料性能发生变化的使用条件(还要考虑材料的使用特性)。

总之,材料科学与工程包含四个要素——成分与结构、制备与加工、性能以及使用性能,它们是材料科学与工程的核心所在。四要素之间密切关联、相互作用形成了一个整体(MSE),构筑成了一个系统(材料系统),形成了一个领域(材料学科与材料世界)。因此,材料工作者的任务就是研究这四个要素以及它们之间的相互关系(这正是本书后



续各章的主线索),并在此基础上创造新材料和挖掘现有材料的潜力,满足各工程领域的要求,推动社会发展。

## 1.4 材料设计与材料选择

在材料科学与工程四要素的基础上,我国的材料工作者认为成分和结构是不同的两个参量,提出了五要素的六面体模型,如图 1-3 所示。在六面体的中心位置加入理论、材料设计与工艺设计;在性能和使用性能的基础上,分别衍生出材料选择和材料优化。这些发展无疑赋予材料科学与工程更为全面而丰富的内涵。

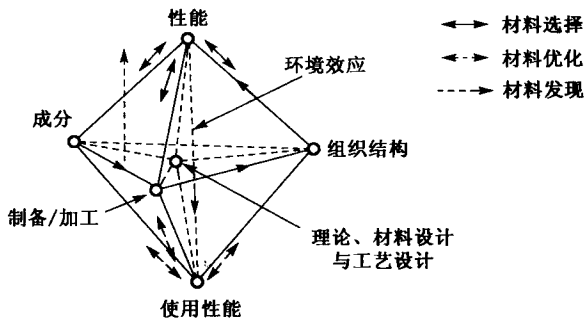


图 1-3 MSE 五要素、六面体以及材料设计与选择示意图

### 1.4.1 材料设计

材料设计是应用已知的材料信息、科学知识和实践经验,通过控制成分并提出其制备合成方案,预报和开发满足特殊要求的新材料的一种活动过程,其目的是改进已有的材料和开发新材料。

目前,材料设计可根据设计对象所涉及的空间尺度划分为材料性能层次、微观结构层次、原子分子层次和电子层次的设计,以及综合考虑各个层次的多尺度材料设计。所对应的相关学科如图 1-4 所示。分子动力学法与蒙特卡罗法、有限元等方法以及工程模拟等方法和技术是相应的研究工具。

材料设计的最关键步骤是建立物理模型与数学模型。依据材料科学基本原理和相关学科知识,考虑所设计的材料系统各组分的基本特征以及各主要成分的合金化特性等建立相应物理模型,通过有限个小型试样的试验、分析,建立各性能指标与成分之间的数学回归方程,并建立起相应的数学模型。在此基础上进行优化设计,经过计算,建立起可以预见的合金成分,再经过有限个实验确定出其成分—结构—合成与加工—性能—使用效能关系的最佳材料成分,然后经过扩大的实验室试验—半工业化生产阶段—工业化生产阶段,而每个阶段都必须进行工况条件下的应用研究、性能实验,最终达到工程上所需要的材料设计。

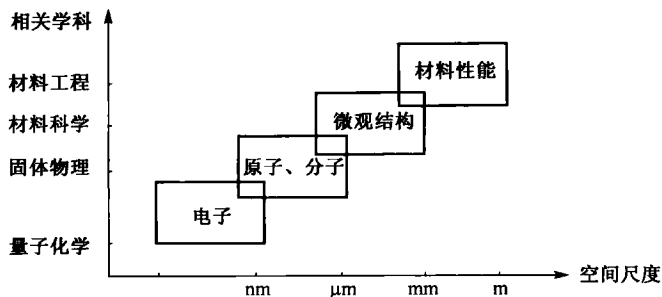


图 1-4 材料设计的层次(尺度)和相关学科

### 1.4.2 材料选择

近年来,材料界已达共识:材料选择是材料科学与材料工程的重要使命之一,是材料器件化、产品化的必经之路,也是材料工作者的职责所在。

材料的选择具有相当的复杂性和非唯一性。所幸的是大多数情况下,所设计的产品有先例可以借鉴,采用相似的材料和工艺生产相似的产品或零部件,即使材料选择不完全得当,一般也不会出现太大的差错。但是,要科学而合理的选材,不仅是不容易的,而且是意义重大的。如果产品是没有先例的,材料选择就更显得特别重要了。

选材中的理想结果是只有一种材料满足设计要求,但工程实际中往往有许多候选材料,而每种材料都可能只是在不同程度上满足其要求。

尽管产品设计选材时往往面临着多种可能的选择,但选材有其基本原则:

- ① 胜任某一特定功能;
- ② 综合性能比较好;
- ③ 材料性能差异的定量化,主要指性能指标波动的程度;
- ④ 成本,经济效益与社会效益;
- ⑤ 与资源、能源及环境尽可能地协调,即对环境尽可能友好。

要实施这些基本原则,重要的问题是材料参数的定量化。对于十分重要的数个参数,必须按重要性的先后次序排列,进行选材评判,或者考虑其相对权重进行定量分析。此时选材问题实际上变为在几种候选材料中选优。一个好的材料选用,应是设计—选材—工艺—用户(效果)最佳组合的结果。

此外,选材中也可能出现现有材料都不能满足规定的性能要求,或者由于价格高、不易购得、环境关系等原因,无法合理选材。在这种情形下,可以通过重新设计、降低要求或者研制新材料来解决。

在近年兴起和提倡的绿色设计中,要求设计人员选材时不仅要考虑产品的使用条件和性能要求,还要考虑环境约束准则、材料对环境的影响以及环境友好性原则。绿色设计对材料的要求是:

- ① 选用的材料应是资源丰富的、市场可得的材料;

- ② 应是(材料制备中)能耗少、成本低、少污染或无污染的材料;
- ③ 材料容易被加工并在加工中无污染或少污染;
- ④ 应是易回收、易处理、可重用、可降解的材料。

根据绿色设计选材的要求,理想的材料称为绿色材料(或环境协调材料、生态材料)应具有如下三个显著特征:良好的使用性能;较高的资源利用率;对生态环境无副作用(环境负荷值最小)。

## 1.5 材料循环

### 1.5.1 材料的循环过程

人类从地球上通过采矿、钻探、挖掘、采集等得到矿石、矿物、煤、原油、天然气、石头、沙子、木头、生橡胶等原材料,这些原材料通过冶炼或其他初加工被制成工业用原料(金属坯料、化学产品、纤维、橡胶、电子晶体等),然后进一步加工成工程材料(合金或型材、玻璃或陶瓷、半导体、塑料、合成橡胶、混凝土、建筑材料、纸、复合材料,等等)。这些工程材料通过完成相应设计要求的加工制造,组成结构件、机器、装置和其他社会需要的产品,为人类所使用(军用、民用)。当这些由工程材料制成的产品被人类使用一定期限后,或因服役后失效,或到了工程要求的服役(或寿命)期,或完成了某一规定使用周期,人们通常把它废弃,这些废弃物又回到大地中去,如图 1-5 所示材料循环模式中的外环。

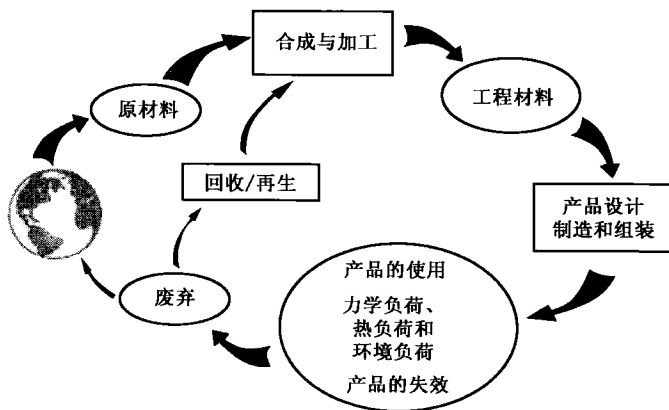


图 1-5 材料循环示意图

以上即是人们长期以来所形成的传统思维或传统产业的“资源开采—生产加工—消费使用—废物丢弃”的物质单向运动模式,这必然会带来地球有限资源的紧缺和破坏,同时带来能源浪费,并且造成人类生存环境的污染。

审视 20 世纪过程工业的发展历程,人们开始认识到现有的“消耗资源能源—制造产品—排放废物”这一单向生产模式已无法持续下去,而应当代之以仿效自然生态过程

物质循环的模式,建立起废物能在不同生产过程中多次循环、多产品共生的工业模式,即所谓的双向循环模式(或理论意义上的闭合循环模式)。即废弃物通过回收利用,经过某种再生、加工过程,又回到工程材料的状态,重新进行材料的循环过程(如图 1-5 的内环),如此不断进行下去。最易于回收利用的是金属材料,迄今钢铁构件和铝制品等的回炉非常成功,纸张的回收造纸也是人们的传统作法。废旧塑料的回收利用是最不成功的。一是由于不同塑料混杂后无法区分,而混杂塑料的性能是十分低劣的;二是由于某些塑料是不可再加工的,如聚苯乙烯泡沫包装材料。橡胶轮胎也属于不可再加工的物品,至今只能以高成本进行低温粉碎或焚烧发电。聚合物的回收利用问题在全世界已显得日益紧迫。所幸的是人们已发明出利用超临界状态使聚酯(饮料瓶所用材料)回到聚合前的对苯二甲酸和乙二醇酯单体的技术,这是一个可喜的信号。如果塑料都能回到聚合前的状态,白色污染的问题今后将不再困扰负担过重的自然界。

### 1.5.2 材料的可持续发展战略

国际材料界在审视材料发展与资源和环境关系时发现,过去的材料科学与工程是以追求最大限度发挥材料的性能和功能为出发点的,而对资源、环境问题没有足够重视,没有充分考虑材料的环境协调性问题。在全球经济必须可持续发展的今天,人们在理解和认识材料科学与工程的内涵时应予以拓宽,这主要是:

①在尽可能满足用户对材料性能要求的同时,必须考虑尽可能地节约资源与能源,尽可能地减少对环境的污染,要改变片面追求性能的观点。

②在研究、设计、制备和加工材料以及使用、废弃材料产品时,一定要把材料及其产品整个寿命周期内对环境的协调性作为重要评价指标,改变过去那种只管生产、不顾使用和废弃后资源再利用及环境污染的观点。

③这个定义的拓宽将涉及多学科的交叉,且具有更宽的知识基础和更强的实践性,不但要追求科学技术效益、经济效益,还要追求社会效益,最终把材料科技与产业的具

体发展目标和各国、各地区可持续发展的大目标结合起来。

材料的可持续发展战略是一个需要多学科、多部门联合作战的复杂系统工程,最重要的思想就是建立“生态工业园区”。所谓“生态工业园区”就是实施生态工业的系统工程基础,其目标是通过多种产业的综合协调发展,使某一个产业的副产物或废料成为另一个企业的原料并加以利用,进而形成物流的“生态产业链”或“生态产业网”,形成能流的多次梯级利用,使在一定界区内的多行业、多产品联合发展,由此不仅可使物质资源在产业链中得到充分利用或循环利用,而且可使能量资源和信息资源同时得到充分利用。

生态环境材料是人类从环境保护的角度出发,重新认识和评价过去人类研究材料、开发材料和使用材料的活动后提出来的。

生态环境材料(又称环境友好型材料、绿色材料)是指同时具有优良的使用性能和最佳环境协调性的一大类材料。这类材料对资源和能源的消耗少、对生态和环境的污染小,再生利用率高或可降解化和可循环利用,而且要求从材料制造、使用、废弃直到再生利用的整个寿命周期中,都必须具有与环境的协调共存性。

近年来,围绕生态环境材料这一主题,国际上开展的广泛研究,可以划分为材料的环境协调性评价和具体的生态环境材料设计、研究与开发两大主题。

生态环境材料的评价必须以材料的完整寿命周期为研究范围。全寿命周期评价 LCA(life cycle assessment)是 20 世纪 70 年代初至 90 年代发展起来的理论,即对产品从最初的原材料采掘到原材料生产、产品制造、产品使用以及产品用后处理的全过程进行跟踪和定量分析与定性评价。自 1998 年起,国家 863 计划支持了首项“材料的环境协调性评价研究”,开始对钢铁、铝、水泥、塑料、陶瓷、建筑涂料等量大面广的几大类主要基础材料进行初步的评价、分析。到目前为止,已经完成了各类材料基本数据的调研和初步分析,初步建立了相应的 LCA 数据库和评估软件。

发展生态环境材料也包括材料性能或使用寿命的明显提高,从而大幅度减少原材料及能源等的消耗。如世纪之交世界上兴起和发展的超级钢计划,目标是主要钢铁材料品种的实际使用强度、使用寿命提高一倍,并降低总成本,降低对环境的污染度。详见本章扩展阅读材料 1。关于生态环境材料的细节内容及其进展,参阅扩展阅读材料 2。

## 本章小结

材料、信息、能源是现代文明的三大支柱,而材料又是人类文明、社会进步和科学技术发展的物质基础和技术先导。人类进入 21 世纪后开始认真思考材料、能源和环境的密切关系,越来越重视材料的可持续发展。

材料科学着重于发现材料的本质,并由此对其结构与组成、性质、使用性能之间的关系作出描述与解释;而材料工程则是应用材料科学的知识,对材料进行控制并实现其具体应用。材料科学与工程是一个整体,是一个多学科领域,涉及材料的性质及其在各个科学和工程领域的应用。

材料科学与工程包括四个要素——成分与结构、制备与加工、性能以及使用性能,四者之间密切关联,它们是材料科学与工程的核心所在,它们相互作用形成了一个四面体整体(MSE)。在此基础上,将成分和结构分开,提出了六面体模型,衍生出材料选择和材料优化,这些发展无疑赋予材料科学与工程更为全面而丰富的内涵。

在材料的“资源开采—生产加工—消费使用—废物丢弃”传统单向循环过程中加入多次“回收利用”即形成材料充分利用的闭环循环。生态环境材料是可持续发展的,应贯穿于人类开发、制造和使用材料的整个过程。

## 思考题与习题

1. 试选“最伟大的材料事件”中的某一项阐述材料与人类的关系。
2. 试阐述材料科学兴起的科学基础。何为材料科学与工程?
3. 说明材料科学与工程四个要素与四面体的概念。
4. 材料设计的目的是什么?

5. 以杯子、窗框用材为例,说明材料选择的原则和绿色选材。
6. 举例说明什么是材料循环。
7. 说明可持续发展、生态环境材料和全寿命周期评价的概念。

## 扩展阅读材料 1: 超级钢

超级钢(super steel)是指具有组成单元(晶粒)超细化、化学成分(杂质)超洁净、显微组织超均质的结构特征,以及高强度、高韧性的力学特征的新一代钢铁材料,也称超细晶粒钢。

### 1. 超级钢的研究开发背景

自工业革命以来,钢铁一直是人类使用的主要结构材料,人类社会的每一点进步都与钢铁工业的发展紧密相连。虽然 1960 年代后不断涌现的高技术先进结构材料使钢铁在材料中的地位受到了严重的挑战,但钢铁在资源、能耗、成本、环保和性能诸方面,仍具有明显的综合优势。与此同时,钢铁材料本身又如何在性能、寿命、技术经济指标和节能、环保等方面获得跨越式的提升,甚至成倍的提高? 所以,以质补量,研究开发性能更好的新一代钢铁材料,成为 20 世纪 90 年代国际材料界、钢铁行业反复思考、研究和大力开发的热点。

研究表明:在超细晶粒范围内铁基材料屈服强度( $\sigma_s$ )与晶粒尺寸( $d$ )的关系仍符合  $\sigma_s \propto d^{-1/2}$  的 Hall-petch 关系(参见 8.2 节)。当晶粒从  $20\mu\text{m}$ (当前工业细晶粒尺寸)细化到亚微米( $0.26\mu\text{m}$  左右)后,屈服强度  $\sigma_s$  可从  $200\text{MPa}$  升达  $1.4\text{GPa}$ 。

### 2. 国内外超级钢计划、目标

日本钢铁界 1997 年出台了超级钢研究工程项目,10 年期限的目标(表 1)是主要钢铁材料品种的“实际使用强度提高 1 倍,结构的寿命提高 1 倍,降低总成本,降低对环境的污染度”。此举措被认为是对世界上最重要的工程结构材料——钢铁的再认识,是“第二次铁器时代”来临的前期征兆,吹响了“向钢铁进军”的新号角。韩国 1997 年也启动“21 世纪高性能结构钢发展”的 10 年项目。相应地,在国际钢铁协会主持下,1998 年由欧洲和北美 35 家钢厂和汽车厂联合发起的“超轻钢车身”项目启动,其目标是车身强度提高 80%,车重减轻 25%。

在日、韩、欧美对超级钢(以达到  $1\mu\text{m}$  的铁素体晶粒尺寸为目的)研究的热潮中,我国 1998 年末在国家重大发展规划中,启动了由翁宇庆教授主持的 973 项目“新一代钢铁材料重大基础研究”,并将超级钢思路发展成“超细晶粒钢”。到 2001 年后,全球范围的先进钢铁结构材料研发工作已蓬勃发展开,陆续取得了阶段性成果与成效(开发出原型钢、进行中试等)。

表 1 日本新世纪结构材料(超级钢铁材料)研究课题与目标

两大研究主题	四项研究课题	研究目标
结构材料高强度化的研究	以铁素体为基体的一般焊接结构用钢的高强度化研究	开发 800MPa 级(用于土木、造船等)的一般焊接结构用钢及其焊接工艺
	1500MPa 级超级高强度钢的高性能化研究	开发 1500MPa 级(超长大桥、轻型化汽车、新建筑用)不易疲劳破坏与延迟破坏的超强钢;同时开发新的高刚性化技术
结构材料长寿命化的研究	利用长时间组织稳定化实现铁素体系耐热钢的高性能化研究	开发可长时间使用的高 Cr 铁素体系耐熟火力发电所用的大直径厚壁主蒸汽管
	提高结构用钢在海洋环境下的耐久性的研究	开发海滨用免防腐层(裸使用)低合金耐蚀钢与耐海水腐蚀不锈钢及耐腐蚀涂层



近几年,国内外的超级钢项目主要以高强度化与长寿寿命化为研究主题,以 800MPa 高强度钢、1500MPa 级超高强度钢、耐热钢和耐蚀钢为研究对象。

### 3. 超细晶粒化方法

#### 1) 加工热处理

利用塑性加工+相变来细化组织的原理,归纳为三方面。

①通过增大相变时形核位置的密度来细化晶粒。这需要依靠母相奥氏体的晶粒细化,以及用塑性加工向奥氏体晶粒内导入位错结构(促进形核)来实现。

②通过相变驱动力的增大,使临界晶核尺寸减小和形核速度增大。这主要靠奥氏体快速冷却,导致很大的过冷度来实现。

③通过抑制所生成的细晶组织的长大与粗化。最有效的方法是使细小第二相弥散析出,发挥其对晶界的钉扎效果。

各种奥氏体晶粒超细化的特殊加工热处理方法研究表明:通过在  $A_3$  点稍上的温度和室温之间快速加热、冷却,反复进行铁素体(或马氏体)/奥氏体相变,可得到  $2\sim 3\mu\text{m}$  的超细奥氏体晶粒。将低、中碳钢的回火马氏体进行 80% 的冷轧后,再奥氏体化,可将奥氏体晶粒细化到  $0.9\mu\text{m}$ 。另外,将奥氏体不锈钢在室温加工,得到近 100% 的加工诱导马氏体组织后再进行逆相变,可得到  $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$  的超细晶粒奥氏体。

#### 2) 强应变加工

普通塑性加工无法给予特大应变,难以使金属材料的晶粒超细化到  $1\mu\text{m}$ 。高压扭转法、等通道角挤压或通道角压制法等虽是实验室条件下进行强应变加工、实现晶粒超细化的好方法,但不适合于大型材料的连续生产。

目前,主要采用累积叠轧合法进行大型材料轧制的强应变加工。即将承受 50% 轧制后的材料按纵向一分为二,叠合后返回到原来尺寸(厚度),再轧制等变形加工,如此反复。为轧制时使两片材料相互结合良好,在叠前对钢板表面进行脱脂、刷洗等表面处理。此外,为了减小轧制载荷,常加热到再结晶温度以下的中温区域进行轧合加工。

用强应变加工使晶粒超细化的机理与通常成核、长大型的再结晶不同。随着应变量增大,塑性变形诱导大角晶界的密度上升,晶粒被分割为亚微米尺寸。应变诱导晶界具有很大的位向差,通过回复转化为具有较平衡结构的晶界,形成清晰的晶粒超细组织。由于这一过程并没有伴随着大角度晶界的长距离移动(新晶粒的生长),因而使得它与由形核长大产生的不连续再结晶有区别,被称为“原位再结晶”或者“连续再结晶”。

(杨瑞成、陈奎撰写)

## 扩展阅读材料 2: 生态环境材料

### 1. 生态环境材料的提出

1992 年,日本东京大学山本良一教授提出一个全新的研究领域“环境材料”(environmental conscious materials 或 ecological materials)。生态环境材料是充分考虑材料与人类、社会、自然三者相互关系的前提下提出的新概念,它代表了 21 世纪材料科学的一个新的发展方向。

生态环境材料是指那些具有良好的使用性能和优良的环境协调性的材料(图 1)。

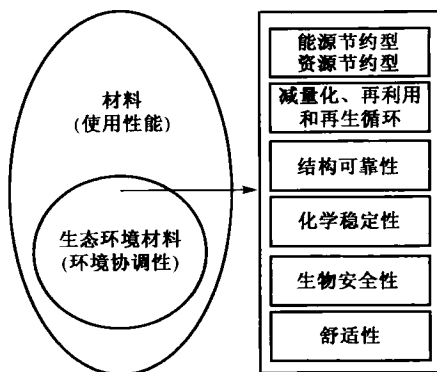


图1 生态环境材料的概念图

材料的循环可借鉴解决环境问题的三个原则,即 3R: 一是减量(reduce),其特点就是尽可能减少材料生命周期各阶段排放的废弃物;二是再利用(reuse),其特点就是将废弃物中材料或零件不进行再加工和分离,直接作为产品使用;三是再生循环(recycle),其特点就是对废弃物进行加工处理,作为原料来使用(再资源化)。

生态环境材料主要包括:环境相容材料(如纯天然材料的木材、石材等)、仿生物材料(如人工骨、人工脏器等)、绿色包装材料(如绿色包装袋、包装容器等)、生态建材(如无毒装饰材料等)、环境降解材料(如生物降解塑料等)、环境工程材料(如环境修复材料等)、环境净化材料(如分子筛、离子筛材料)、环境替代材料(如无磷洗衣粉助剂)等。

本篇仅以与生态环境材料相关的合金成分设计的环境协调性、通用合金和简单合金、可降解塑料的开发应用为例做一简单介绍。

## 2. 合金成分设计的环境协调性考虑

材料的环境协调性评价(materials environmental life cycle assessment, MLCA),是评价材料的环境表现和环境性能,即将 LCA 的原则和方法应用到对材料全寿命周期的评价中去。

环境协调性合金的成分设计原则之一是尽量不使用环境协调性不好的合金元素。包括地球中即将枯竭性元素以及对生态环境特别是对人体有较大毒害作用的元素,对人体有较大毒害作用的元素有 Cr、As、Pb、Ni、Hg 等。表 1 列出了欧盟制定的环境保护限制措施中与材料相关的条例(RoHS、PPW 和 ELV),可见 Pb、Cd、Hg、Cr(6 价)和 Br 的元素含量是需要严格控制的。

铅表面在空气、土壤及水中容易起反应,形成一层保护性的不溶无机铅化合物,这些全被归为危险毒性物质。铅用于橡胶、染料、印刷、陶瓷、铅玻璃、焊锡、电缆及铅管等的生产,会产生含铅废水和废弃物。另外,汽车排气中的四乙基铅是剧毒物质。在人体中铅会影响中枢神经系统及肾脏。若长期曝露使血液铅浓度超过  $60\mu\text{g}/\text{dl}$ ,就会造成临床铅中毒。无铅钎焊合金就是成功研制的环境协调性合金的典型例子。

铬用于不锈钢、电镀(如汽车零件、手用工具等)、制革、油漆颜料、染料、防锈处理、合金化等。六价铬为吞人性毒物/吸入性极毒物,皮肤接触可能导致过敏,更可能造成遗传性基因缺陷,吸入可能致癌,对环境有持久危险性。金属铬、三价或四价铬并不具有这些毒性,目前国内外汽车业电镀推行三价铬替代六价铬,未来发展应是完全不含铬的方式,如合金或复合电镀。

表1 欧盟制定的环境保护限制措施

名称	限制内容
RoHS (The Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) 电气电子设备中限制使用某些有害物质指令	2006年7月1日起电器产品零组件禁用铅、汞、镉、六价铬及特定的溴系难燃剂(多溴联苯 PBB、多溴二苯醚 PBDE 等)
PPW(Packaging and Packaging Waste) 包装和包装废弃物指令	包装材料使用铅、汞、镉、六价铬的含量限制在0.01%以下, 2008年12月31日起,包装废弃物总重55%~80%应能再利用、60%应可回收或能源回收
ELV(End of Life Vehicle) 汽车回收指令	2003年7月1日起汽车零、组件禁用铅、汞、镉、六价铬; 添加前述物质时镉限制在0.01%以下,其他为0.1%以下

### 3. 通用合金和简单合金

以往总是针对不同用途开发不同的材料,使材料种类一直在增加(达数十万种)。种类繁多的材料混杂在一起,使废料的再生循环利用变得非常困难。因此,从提高金属材料的再生循环性能出发,出现了通用合金和简单合金的概念。

通用合金,又称泛用型合金,就是使用合金元素种类最少且能满足对材料要求的通用性能(如较高强度、耐腐蚀性和耐热性等)的标准合金系。具体应用中的性能要求主要是通过不同的热处理来控制显微组织以及调整成分配比来实现的,现在已发展了 Fe-Cr-Ni 钢、Fe-Cr-Mn 钢、Fe-Cr-Mo 钢、Ti-Al-V 系等几种通用合金。

简单合金就是其组元组成简单的合金系。其合金设计的思路是省合金化或最小合金化。即合金组元简单,再生循环过程中易于分选;原则上不加入目前尚不能用精炼方法去除的元素;尽量不使用环境协调性不好的合金元素。因此,在设计、开发此类合金时,一方面在维持合金较好性能的前提下,尽量减少合金的组元数;另一方面在获得合金性能时,以控制显微组织作为加入合金元素的替代方法。与通用合金的用途不同,简单合金主要是替代大量消费的金属结构材料。简单合金的代表是 Fe-C-Si-Mn 系低碳合金钢,通过适当的组分配比和热加工工艺,可以获得大范围变化的显微组织和力学性能,而且简单的组元和类似的化学成分能保证再生循环过程中回收的废钢具有大致相同的成分,易于再生循环。这一合金系成功范例是日本开发的 SCIFER 钢 (Fe-0.15C-0.8Si-1.5Mn, Fe-0.10C-1.0Si-1.2Mn),其合金元素总量低于 2.5%,通过形变强化可使这种钢的强度达 500MPa 以上,同时还保持较高的塑性。

### 4. 可降解塑料

塑料可以用化石原料或可再生原料进行生产。可再生原料主要是利用植物类或动物类天然高分子,其中植物类有纤维素和木质素、淀粉、植物蛋白质、天然橡胶等。可降解塑料是指使用后能在自然界微生物或光的作用下最后完全分解成二氧化碳、水及其他低分子化合物,使之成为自然界中碳循环的一个组成部分的一类高分子材料。如生物降解性塑脂 Ecovio 的成分是 Ecoflex 和 PLA(聚乳酸),前者是基于石油化工产品生产的生物降解性塑脂,后者则由可再生原材料——玉米制成。

可生物降解塑料具有广阔的应用市场,如医疗领域的手术缝合线、手术衣以及药物缓释的载体;农业材料中的地膜、花盆和控释化肥封装;包装材料中的手提袋、垃圾袋、食品包装和容器等。

(张建斌撰写)

## 第 2 章 工程材料概述

解决不同工程用途所需要的材料称为工程材料。按物理化学属性将其分为四大类:金属材料、陶瓷材料、高分子(聚合物)材料和复合材料。

工程材料按其工作时的主要性能指标可分为结构材料 and 功能材料。结构材料是以力学性能(强度、塑性等)和化学性能(腐蚀、磨蚀等)为主要指标,用于承力、腐蚀或磨蚀等环境的构件;功能材料是以物理性能(电学、磁学、热学、光学、声学等)及生物功能为主要指标,用于制造各种功能元器件。

本章分 4 节介绍金属材料、陶瓷材料、高分子(聚合物)材料、复合材料 4 种工程结构材料;第 5 节介绍功能材料。

### 2.1 金属材料

金属材料包括黑色金属和有色金属两大类。黑色金属主要是指钢铁和其他以铁为基的合金,以及铬、锰及其合金;以其他金属为基的合金,则称为有色金属或称为非铁合金。

#### 2.1.1 钢铁

##### 1. 钢铁及其牌号表示

钢铁是钢和铸铁的统称。钢是以铁为主要元素、含碳质量分数小于 2.11%(一般在 1.3% 以下),并含有其他元素的合金;铸铁是指含碳质量分数大于 2.11%(一般为 2.5%~4%),并含有较多 Si、Mn 及杂质元素 S、P(与钢相比)的多元铁碳合金。

按化学组成钢可分为碳钢和合金钢。合金钢是在碳钢基础上,特意添加某些合金元素,用以保证较高的性能与组织要求以及相应的生产和加工技术的钢材。

按用途钢可分为结构钢、工具钢和特殊性能钢三类。结构钢又分为工程结构用钢和机械制造用钢,结构钢强调强度和塑性、韧性的合理配合。工具钢又分为刃具钢、量具钢和模具钢,工具钢强调高硬度、耐磨性以及热(红)硬性、尺寸稳定性和热疲劳性等。特殊性能钢包括耐蚀钢、耐磨钢、耐热钢和某些特殊物理性能钢等。

钢铁产品牌号通常采用汉语拼音字母、化学元素符号和阿拉伯数字相结合的方法表示。为了便于国际交流和贸易的需要,也可采用大写英文字母或国际惯例的表示符号。表 2-1 列出了常用钢铁产品牌号表示方法。

表 2-1 钢铁产品牌号表示方法(GB 221—2008)

钢类	钢号举例	表示方法说明
结构钢	碳素结构钢和低合金结构钢	代表屈服强度的拼音字母“Q”+强度值(以 N/mm <sup>2</sup> 或 MPa 为单位); 必要时标出钢的质量等级(A、B、C、D、E等); 必要时标出脱氧方式,即沸腾钢、半镇静钢、镇静钢、特殊镇静钢分别以“F”、“b”、“Z”、“TZ”表示; 必要时标出产品用途、特性和工艺方法的标识符号
	低合金高强度结构钢	低合金高强度结构钢的牌号表示方法同碳素结构钢; 也可用二位阿拉伯数字(表示平均含碳量,以万分之几计)加元素符号; 必要时顺次加代表产品用途、特性和工艺方法的表示符号
	优质碳素结构钢	以二位阿拉伯数字表示平均碳含量(以万分之几计); 较高含锰量碳素工具钢必要时标出“Mn”; 高级优质钢、特级优质钢也可分别以 A、E 表示,优质钢不标(下同); 必要时标出脱氧方式表示符号,即沸腾钢、半镇静钢、镇静钢分别以“F”、“b”、“Z”表示,但镇静钢表示符号通常可以省略; 必要时标出产品用途、特性或工艺方法的标识符号,如保证淬透性钢表示符号“H”
	合金结构钢	以二位阿拉伯数字表示平均碳含量(以万分之几计)。 合金元素含量,以化学元素符号及阿拉伯数字表示。平均含量小于 1.50%,一般不标明含量;平均含量为 1.50%~2.49%、2.50%~3.49%...则相应数字为 2、3... (下同)。 必要时加产品用途、特性或工艺方法的表示符号,如“R”代表锅炉和压力容器用钢
工具钢	碳素工具钢	T 代表碳素工具钢; 阿拉伯数字表示平均碳含量(以千分之几计); 较高含锰量的碳素工具钢标出“Mn”
	合金工具钢	平均碳含量小于 1.0% 时,采用一位数字表示碳含量(以千分之几计); 平均碳含量不小于 1.0% 时,不标明含碳量数字
	高速工具钢	表示方法与合金结构钢相同,但在牌号头部一般不标明表示碳含量的阿拉伯数字。在牌号头部加“C”表示高碳高速工具钢
不锈钢和耐热钢		

## 2. 碳钢

碳钢又称碳素钢。一般认为,除了铁和碳以外,还含有少量脱氧元素 Mn、Si、Al, 杂质 P、S 及气体 N、H、O 等元素的钢统称为碳钢。其组织和性能主要受碳元素的质量分数和硫、磷等杂质元素的质量分数的影响。

碳钢具有较好的力学性能和工艺性能,且产量大、价格较低,因此它是机械工程上应用十分广泛的金属材料。碳钢的用途与碳含量密切相关(图 2-1),据此碳钢可分为

低碳钢 ( $w_C < 0.25\%$ )、中碳钢 ( $0.25\% \leq w_C \leq 0.60\%$ )、高碳钢 ( $w_C > 0.6\%$ ) 和超高碳钢 ( $w_C > 1.2\%$ )。

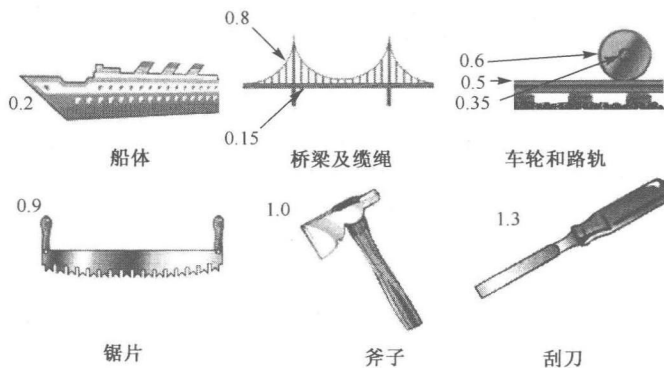


图 2-1 常用金属零构件及其碳含量(图中数字为质量百分数)

### 1) 低碳钢

低碳钢因其强度、硬度低而柔软,故又称软钢。它包括大部分普通碳素结构钢和部分优质碳素结构钢。

低碳钢一般通过轧制加工,制成角钢、槽钢、工字钢、钢管、钢带、钢板等型材,具有良好的焊接性,用于制作各种建筑构件、容器、箱体、炉体和农机用具等。优质低碳钢轧成薄板用于制作汽车驾驶室等深冲制品;轧成棒材用于制作强度要求不高的机械零件。

低碳钢在使用前一般不经热处理,有的经渗碳或碳氮共渗处理,用于要求表层硬度高、耐磨性好的轴、轴套、链轮等零件。

### 2) 中碳钢

中碳钢可不经热处理,直接使用热轧或冷拉材,亦可经热处理后使用。中碳钢经淬火、回火后具有良好的综合力学性能。中碳钢的热加工性能及切削性能良好,强度、硬度比低碳钢高,而塑性和韧性低于低碳钢。同时因含碳量比低碳钢高,焊接性能变差。在中等强度水平的各种用途中,中碳钢得到最广泛的应用,除作为建筑材料外,还大量用于制造各种机械零部件。

### 3) 高碳钢

高碳钢通过淬火硬化和低温回火,主要用于制造工模具。随碳含量的升高;高碳钢在硬度升高的同时变脆,焊接性能很差。锤、撬棍等由含碳量 0.75% 的钢(如 T8A)制造;切削工具如钻头、丝攻、铰刀等由含碳量 0.90%~1.00% 的钢(如 T10A)制造。

### 4) 超高碳钢

超高碳钢通过热机械处理(也称为形变热处理)以获得超细、近球形的等轴晶粒以及非连续碳化物颗粒的显微组织,可具有高的超塑性能和良好的综合力学性能。超高碳钢可被加工成锭、薄板和棒,并代替部分高碳钢应用于耐磨件、工模具、汽车和铁轨等领域。



### 3. 合金钢

合金钢按合金元素含量可分为低合金钢(合金元素总量 $\leq 5\%$ )、中合金钢( $5\% < \text{合金元素总量} \leq 10\%$ )和高合金钢(合金元素总量 $> 10\%$ )。

合金钢中加入的主要合金元素有锰、镍、铬、钼、钒、钛、铌、铝、硼等,合金元素的加入,克服了碳钢淬透性低、回火稳定性差、不能满足特殊性能要求等缺点。因此,制造高强度、大尺寸的重要零件时离不开合金钢。

合金钢的品种多,下面主要介绍低合金高强度钢、工具钢和不锈钢。

#### 1) 低合金高强度钢

低合金钢是指在低碳钢中加入少量(一般不大于 $5\%$ )合金元素,由于合金元素的强化作用,低合金钢具有较高强度和韧性,且耐腐蚀、耐低温,其焊接性、成形性等工艺性能较好,生产成本较低。

低合金高强度钢的供货状态通常为热轧或控制轧制状态,用户在使用时通常均不进行热处理。低合金高强度钢的显微组织通常为铁素体+珠光体(F-P),其屈服强度约为 $460\text{MPa}$ 。若要求更高强度和韧性的配合,就需要考虑选择其他类型组织的低合金钢,因而发展了F-M双相钢(在软相铁素体基体上分布着一定量的硬质相马氏体)、针状铁素体、低碳贝氏体和低碳马氏体钢。

加入强碳氮化物形成元素V、Ti、Nb,以及少量Al(形成AlN)主要起细晶强化和析出强化作用,得到微合金化钢,如 $15\text{MnVN}$ 等。

添加少量Cu、P、Cr和Ni等,使其在金属表面上形成保护层,以改善钢材耐大气腐蚀性能,得到在大气和海洋气氛中锈蚀缓慢的耐候钢,如 $09\text{CuPTi}$ 、 $12\text{MnPRE}$ 等。

低合金高强度钢常用于铁路、桥梁、船舶、汽车、压力容器、焊接结构件和机械构件等,图2-2所示为低合金高强度钢在南京长江大桥和国家体育场“鸟巢”建筑中的典型应用。

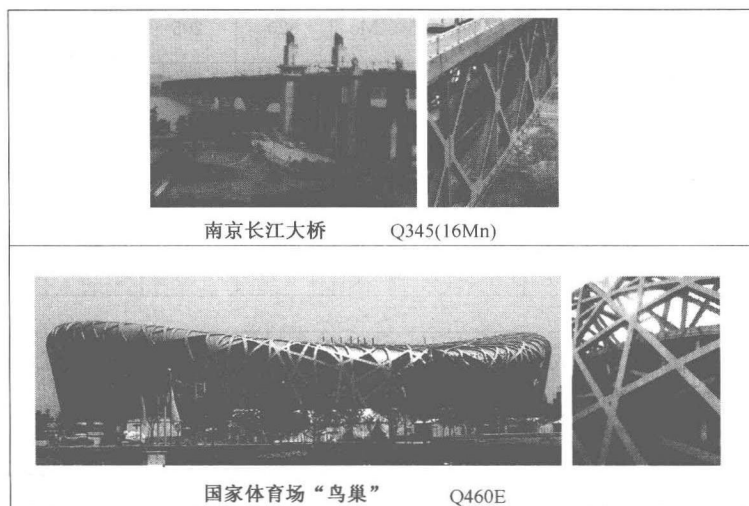


图 2-2 低合金高强度钢的典型应用

2)合金工具钢

合金工具钢是指用于制造切削工具、量具、模具及抗高温软化弹簧、各类轴承和一些耐磨零件等的高碳合金钢。工具钢的分类较多,如按用途分为刃具钢、模具钢和量具钢(但在实际使用中并无严格界限)。常用如 9Mn2V、9SiCr、CrWMn、Cr12MoV 以及高速工具钢 W6Mo5Cr4V2 等。

合金工具钢具备以下基本性能:高硬度(必须超过被切削或被成形材料的硬度)、高红硬性(高温长时间下仍能保持高硬度的能力,它需要高的抗回火性)、耐磨性(在承受高应力和高摩擦工况下能有最低的磨损)、足够的塑性和韧性(在受冲击或震动时防止刀具断裂)。

3)不锈钢

不锈钢是以不锈、耐蚀性为主要特性,且铬含量至少为 10.5%、碳含量(通常<0.1%)最大不超过 1.2%的钢。近 10 年来随不锈钢的进步,其应用越来越广泛。

不锈钢钢种多、性能差异大。按国际通用方法可将不锈钢分成五类:奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、奥氏体-铁素体双相不锈钢和沉淀硬化不锈钢。这五类不锈钢的牌号、主要成分和性能的简单比较如表 2-2 所示。

表 2-2 常用不锈钢的主要成分与性能(GB/T 20878—2007,GB/T 1220—2007)

不锈钢	C/%	Cr/%	Ni/%	其他 元素	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	断后伸 长率/%	状态
奥氏体不锈钢(2××系列:铁-铬-低镍-锰;3××系列:铁-铬-镍)								
201 (12Cr17Mn6Ni5N)	0.15	17	5	6.5% Mn	520	275	40	固溶处理
304 (06Cr19Ni10)	0.08	19	10		520	205	40	固溶处理
316 (06Cr17Ni12Mo2)	0.08	17	12	2.5% Mo	520	205	40	固溶处理
铁素体不锈钢(4××系列:铁-铬-低碳)								
430 (10Cr17)	0.12	17			450	205	22	退火
409 (06Cr11Ti)	0.08	11		(6×C) %Ti				
马氏体不锈钢(4××系列:铁-铬-高碳)								
410 (12Cr13)	0.15	13		0.6% Mo	540	345	22	淬火+回火
440A (68Cr17)	0.68	17						
奥氏体-铁素体双相不锈钢								
2205(022Cr23Ni5Mo3N)	0.03	23	5	3.0% Mo	655	450	25	固溶处理
沉淀硬化不锈钢(6××系列或××-×PH;铁-铬-低碳-沉淀元素)								
630 (17-4PH) (05Cr17Ni4Cu4Nb)	0.07	17	4	0.4% Nb	1310	1180	10	固溶+ 480℃时效

### (1) 奥氏体不锈钢。

奥氏体不锈钢指基体以面心立方晶体结构的奥氏体组织( $\gamma$ 相)为主,无磁性,可通过冷加工使其强化(并可能导致一定的磁性)的不锈钢。

奥氏体不锈钢具有优异的低温韧性、可焊性、耐蚀性和耐热性,其应用范围非常广泛。304和316是使用最多的两种奥氏体不锈钢。304即18-8型不锈钢,316与304相比,因添加钼元素而具有更好的抗氯化物腐蚀能力。此外,近年来节镍型的2××系列不锈钢因其价格优势得到世界各国的重视和开发、推广应用。

### (2) 铁素体不锈钢。

铁素体不锈钢指基体以体心立方晶体结构的铁素体组织( $\alpha$ 相)为主,有磁性,一般不能通过热处理硬化,但冷加工可使其轻微强化的不锈钢。

铁素体不锈钢一般不含镍,碳含量低于0.2%,铬含量为10.5%~27%。430是通用性铁素体不锈钢,适于腐蚀/装饰场合,如用于汽车饰件。409L是产量最大和廉价的铁素体不锈钢,主要用作汽车排气管和催化器外壳。

### (3) 马氏体不锈钢。

马氏体不锈钢指基体为马氏体组织、有磁性,通过热处理可以明显强化的不锈钢。

马氏体不锈钢为获得马氏体而特意添加大量碳,可通过淬火和回火热处理调整其力学性能,主要用于制作涡轮机组叶片、餐具和刀片等。410S马氏体不锈钢耐磨性好,抗腐蚀性较差。440C(原9Cr18)最常见的应用就是“剃须刀片”。

### (4) 双相不锈钢。

双相不锈钢指基体兼有奥氏体-铁素体两相(较少相的含量大于15%),有磁性,经过冷加工使其强化的不锈钢。主要用于加工工业和海水应用领域。双相不锈钢较奥氏体不锈钢具有更好的强度和应力腐蚀开裂抗力,2205是最常用的双相不锈钢。

### (5) 沉淀硬化不锈钢。

沉淀硬化不锈钢指基体为马氏体或奥氏体组织,并能通过沉淀硬化(又称时效硬化)处理使其硬(强)化的不锈钢。沉淀硬化不锈钢在航空与运动领域有广泛的应用。630是最常用的沉淀硬化不锈钢型号,通常也称为17-4PH钢即17%Cr、4%Ni。

## 4. 铸铁

铸铁的力学性能通常比钢低得多,特别是塑性、韧性甚差,但铸铁生产工艺简单,具有优良的铸造性能、可切削加工性能,以及良好耐磨性及吸震性等优点。因此,铸铁广泛地用于机械制造、冶金、矿山及交通运输等工业部门。

按碳在铸铁中主要存在形式分为:白口铸铁(碳以化合状态的渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}$ 形式存在)和灰口铸铁(碳呈游离状态的石墨G形式);根据石墨形态的差异,又可将灰口铸铁分为四类:灰铸铁(片状石墨)、可锻铸铁(团絮状石墨)、球墨铸铁(球状石墨)和蠕墨铸铁(蠕虫状石墨)。图2-3是五类铸铁组织示意图。此外,还有用于某些特殊场合的合金铸铁。

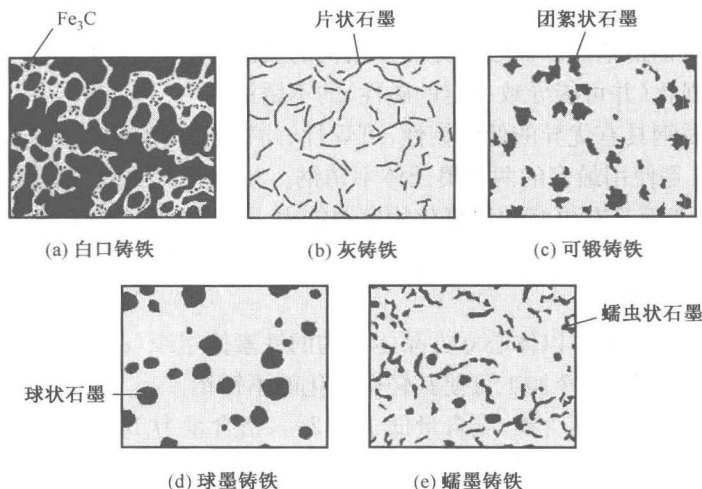


图 2-3 五类铸铁组织示意图

### 1) 白口铸铁

白口铸铁中的碳全部或绝大部分以化合物渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  的形式存在,断口呈银白色,故称白口铸铁。普通白口铸铁的性能硬而脆,且难于加工,故没有多大实用价值,仅用于犁铧等农具和喷砂用喷砂嘴等少数耐磨场合。

### 2) 灰铸铁

灰铸铁中的主要化学元素有 C、Si、Mn,以及杂质元素 P、S 等,化学成分范围:  $2.7\% \sim 3.6\% \text{C}$ ,  $1.0\% \sim 2.5\% \text{Si}$ ,  $0.5\% \sim 1.3\% \text{Mn}$ ,  $\leq 0.3\% \text{P}$ ,  $\leq 0.15\% \text{S}$ 。灰铸铁中碳主要以片状石墨形式存在,割裂基体、力学性能很低,但具有十分优良的铸造性能和切削加工性能。灰铸铁件主要用于制造各种形状比较复杂的低强度要求的机器零部件,如底座、机架、机身、齿轮箱体、阀体及内燃机的汽缸体、汽缸盖等。

### 3) 可锻铸铁

可锻铸铁是由含碳、硅量不高的白口铸铁件经长时间石墨化退火(获得团絮状石墨)而制得的。可锻铸铁的化学成分范围一般为:  $2.2\% \sim 2.8\% \text{C}$ ,  $1.0\% \sim 1.8\% \text{Si}$ ,  $0.4\% \sim 1.2\% \text{Mn}$ ,  $\leq 0.2\% \text{P}$ ,  $\leq 0.18\% \text{S}$ 。可锻铸铁的力学性能优于灰铸铁,并接近同类基体的球墨铸铁。可锻铸铁常用于制作一些截面较薄而形状复杂,工作时受振动而强度、韧性要求较高的零件。常用来制作汽车、拖拉机的后桥外壳、低压阀门、管接头、农具等承受冲击、振动和扭转载荷的零件。

### 4) 球墨铸铁

与灰铸铁相比,球墨铸铁的成分特点是碳和硅的含量高,锰含量较低,磷、硫含量低,并含有一定量的稀土与镁。球墨铸铁的化学成分范围一般为:  $3.6\% \sim 4.0\% \text{C}$ ,  $2.0\% \sim 2.8\% \text{Si}$ ,  $0.6\% \sim 0.8\% \text{Mn}$ ,  $\leq 0.1\% \text{P}$ ,  $\leq 0.04\% \text{S}$ ,  $\leq 0.03\% \sim 0.05\% \text{RE(残)}$ 。球墨铸铁的石墨呈球状,基体的力学性能得以较充分发挥,可以代替部分钢材用来制造

一些受力复杂,强度、韧性和耐磨性要求较高的零件,如具有高强度与高耐磨性的珠光体或贝氏体球墨铸铁常用来制造中小功率拖拉机或柴油机中的曲轴、连杆、凸轮轴、各种齿轮,机床的主轴、蜗杆、蜗轮,轧钢机的轧辊、大齿轮及大型水压机的缸套、活塞等;具有较高韧性的铁素体球墨铸铁常用来制造受压阀门、机器底座、汽车的后桥壳等。

#### 5) 蠕墨铸铁

蠕墨铸铁的化学成分与球墨铸铁相似。蠕墨铸铁是在一定成分的铁液中加入适量的蠕化剂进行蠕化处理和孕育剂进行孕育处理(获得蠕虫状石墨)后获得的。蠕墨铸铁具有较良好综合性能,主要应用在一些经受热循环载荷的铸件(如钢锭模、玻璃模具、柴油机缸盖、排气管、刹车件等)和要求组织致密的零件(如一些液压阀的阀体、各种耐压泵的泵体等)以及一些结构复杂而设计又要求较高强度的零件。

#### 6) 合金铸铁

前述的这些铸铁统称为普通铸铁。类似于合金钢,在普通铸铁中,加入一定量的合金元素( $>3\%$ ),使之具有某些特殊性能(通常以耐蚀、耐高温和耐磨损等为目的),提高其适应性和扩大其使用范围,这类铸铁称为合金铸铁,有时也称为特殊用途铸铁。合金铸铁主要有:耐蚀铸铁(加入 Si、Al、Cr、Ni、Cu 等)、耐热铸铁(加入 Si、Al、Cr 等)和耐磨铸铁(加入 P、Cr、Mo 等)等。

耐蚀铸铁广泛用于化工部门,用来制造管道、阀门、泵类、反应锅及盛贮器等。

耐热铸铁可用来代替耐热钢制造复杂形状的耐热零件,如加热炉底板、热交换器、坩埚等。

耐磨铸铁包括减摩铸铁和抗磨铸铁两类。减摩铸铁应用于机床导轨、活塞、汽缸套及轴承等;抗磨铸铁应用于制动器盘、离合器片、轧辊、犁铧、抛丸机叶片、球磨机衬板和磨球等。

### 2.1.2 有色金属

有色金属是指除钢、铸铁,其他铁合金和锰、铬合金之外的金属材料。有色金属材料种类繁多,具有很多黑色金属所不具备的特性,已成为现代工业生产中不可缺少的材料。

#### 1. 铝及其合金

与钢相比,低的密度和高的比强度是铝合金用作结构材料的关键因素。工业纯铝(99%)因强度低(约 65MPa)不适于制造结构件和机器零件,主要用于制作导线和熔炼铝合金的原料。铝通过冷塑性变形即加工硬化后强度升高( $\sigma_b$  可达 150~200MPa),但塑性明显降低。

铝和铝合金在力学性能、物理性能和化学性能方面具有独特的优点。即:

低的密度和高的比强度,铝的密度为  $2.70\text{g/cm}^3$ ,约为铁的  $1/3$ ,铁为  $7.87\text{g/cm}^3$ 。

高的热导率与电导率。纯铝的热导率约为  $237\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,电阻率为  $28.2\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ 。

良好的耐大气腐蚀性。铝可与氧气迅速作用,在表面生成一层紧密附着的极薄氧化膜,保护内部的材料不受环境侵蚀。

铝及铝合金具有良好的焊接性、易加工成形和易回收并重复使用的特性。

铝和铝合金的缺点是硬度低(纯铝 15~25HB)、易磨损;熔点低(约 660℃),不宜在高温下工作;会在低应力下疲劳破坏;一些铝合金具有应力腐蚀开裂倾向;具有汞脆。

铝合金分为变形铝合金和铸造铝合金两大类。变形铝合金又分为可热处理强化和不可热处理强化两类。铝合金中添加的合金元素含量一般不超过 15%,常见的主加元素有 Cu、Mn、Si、Mg、Zn 等,辅加元素有 Cr、Ni、Ti、Zr 等。

铝合金主要应用于电气工程、建筑结构、汽车工业、航空工业、海洋运输、石化工业和包装材料等领域。

## 2. 铜及铜合金

铜的密度为  $8.94\text{g/cm}^3$ ,属重金属,熔点  $1084^\circ\text{C}$ 。铜具有诸多优异性能:极高的热导率与电导率,抗磁。纯铜的热导率约为  $404\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,电阻率约为  $16.78\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ 。铜具有高塑性和耐蚀性。铜容易冷热成形,铸造铜合金铸造性能好。铜还具有高的弹性极限和疲劳强度以及好的循环再利用性。

同铝类似,纯铜强度低,主要用于制作电导体及配制合金,不宜作为结构材料使用。纯铜通过冷塑性变形来强化,强化以后塑性会明显降低。工业上常对纯铜作合金化处理,加入 Zn、Ni、Sn、Al、Mn 等合金元素,以获得强度和韧性都满足要求的铜合金。

铜合金分为铸造铜合金和变形(加工)铜合金。铜及铜合金按主加合金元素的不同,分为纯铜(牌号为 T,即紫铜)、黄铜(牌号为 H)、白铜(牌号为 B)和青铜(牌号为 Q)。纯铜表面形成氧化铜膜后,外观呈紫红色;黄铜的颜色随成分变化(锌含量低于 20%为红色,高于 20%为黄色);白铜为银色。

黄铜是以 Zn 为主加合金元素的铜合金,在此基础上也可添加 Fe、Al、Ni、Si 等辅加元素。前者称为普通黄铜,后者称为复杂黄铜。各种黄铜合金由于成分不同,其力学性能和成形性、机加工性、铸造性、耐蚀性等也各异。因此,黄铜的使用范围很广。

白铜是以 Ni 为主加合金元素的铜合金。铜与镍无限互溶,故白铜为单相  $\alpha$  固溶体。白铜具有优异的海水腐蚀抗力和应力腐蚀开裂抗力,可用作海船上耐蚀结构体。

按照传统定义,青铜是以 Sn 为主加合金元素的铜合金。现在,青铜是除黄铜(铜-锌)和白铜(铜-镍)以外的其他铜合金的总称。其中含锡元素的称为普通青铜(锡青铜),不含锡元素的称为特殊青铜(也叫无锡青铜)。青铜具有极其优良的弹性性能、减摩性能和铸造性能,故可制作仪器仪表中的弹性元件、涡轮以及中国古代的青铜器具。

## 3. 其他有色金属及合金

### 1) 钛及钛合金

与钢相比,钛材优异的耐蚀性、高的比强度是其用作重要结构材料的关键因素。

钛的密度为  $4.5\text{g/cm}^3$ ,熔点为  $1668^\circ\text{C}$ ,具有低的热导率(约为  $21.9\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )和低的热膨胀系数(约为  $8.6\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )。

钛合金的主要应用是航空航天领域。由于钛合金的密度、强度和使用温度介于铝

和钢之间,比强度高并具有优异的抗海水腐蚀性能、生物相容性和超低温性能,因此,钛合金的应用范围越来越广,如可用于海洋、化工、高尔夫球头、人体关节置换等。

### 2) 锌及锌合金

纯锌密度为  $7.14 \text{ g/cm}^3$ ,熔点为  $419^\circ\text{C}$ ,具有一定的强度及耐蚀性,主要以合金状态使用以及用作其他合金原料。

锌合金熔点低,液态流动性好,价格低,有一定耐磨性及耐蚀性,常用于制造日用五金方面产品及部分机器零件。

### 3) 镁及镁合金

镁的密度为  $1.74 \text{ g/cm}^3$ ,熔点为  $650^\circ\text{C}$ 。虽然镁很低的密度使人们对其期望甚高,但其差的耐蚀性和低的抗氧化性使镁作为结构材料的应用目前比例不高。镁主要用作铝合金、球墨铸铁等中的合金元素和炼钢中的除硫剂。

镁合金可分为两类:含铝的镁合金和含锆的镁合金(铝和锆在镁中不能共存)。含铝的镁合金具有高的强度和塑性,良好的耐大气腐蚀性;含锆的镁合金中添加稀土元素,适于在  $300^\circ\text{C}$  以下的环境使用,再添加锌元素具有良好的强度和塑性。

镁合金又可分为变形镁合金和铸造镁合金。鉴于现代结构轻量化要求和地球上镁资源的丰富,镁合金是世界上正在大力开发、利用的新型结构材料。

### 4) 镍及镍基合金

镍在密度、弹性模量、熔点、热导率等物理性能上与铁极为相近,镍与铁、铜能无限互溶,因而成为 Fe 基合金(如不锈钢、合金钢和铸铁)、铜合金(如白铜)和硬质合金中的常用合金元素,加之其地球上的资源总量有限,被称为战略元素。

结构材料用镍基合金分为两类:镍基高温合金和镍基耐蚀合金。按制造工艺镍基合金分为变形合金、铸造合金和粉末高温合金。镍基耐蚀合金按主要合金元素分为 Ni-Cu、Ni-Cr、Ni-Mo、Ni-Cr-Mo 和 Ni-Cr-Mo-Cu 等合金。镍基高温合金兼具高温强度和抗氧化等性能,主要用于航天航空和石化领域,如制作航空发动机的关键零件叶片、涡轮盘;镍基耐蚀合金兼具高耐蚀性和高强度,主要用于不锈钢不能胜任的要求较高强度的苛刻腐蚀场合,如石油化工、污水处理和超临界水溶液等环境。

## 2.2 陶瓷材料

陶瓷材料是由陶瓷粉料经过成形、高温烧结制成(烧成)的一类无机非金属材料,主要分为传统陶瓷材料和新型陶瓷材料。

### 2.2.1 传统陶瓷和新型陶瓷

陶瓷材料是由地球上最丰富的元素所构成的,它们的原料可以说取之不尽,用之不竭,不存在其他材料原料枯竭的问题。因此,陶瓷是一种极有发展前途的工程材料。

传统陶瓷材料中用量最大的是硅酸盐材料。硅酸盐材料是地壳中含量最大的三种



元素(硅、铝、氧,占地壳各元素总量的 90%)所形成的以硅酸盐为主要组成的无机材料。人们比较熟悉的普通陶器瓷器、玻璃、水泥、耐火材料都是典型的硅酸盐材料。这类材料由于原料来源丰富(用的是天然原料,黏土、铝土矿、高岭土等),其成本低廉,制备工艺相对成熟,而被广泛用于化工、电气、建筑等行业以及生活日用品。

传统陶瓷虽然具有耐高温、抗腐蚀等突出优点,但其所使用的天然原料成分不稳定,含有较多杂质,不可能严格控制制品的组成和结构,也就无法控制制品的性能,因而很难满足更高的要求。后来,人们采用化工原料或人工合成原料,即向着采用化学方法制备高纯度或纯度可控制的人造原料方向发展,制取新型陶瓷。

新型陶瓷材料主要以高纯、超细人工合成的无机化合物为原料,采用精密控制工艺烧结而成,其成分主要为氧化物、氮化物、硼化物和碳化物等。相对于传统硅酸盐陶瓷材料,新型陶瓷不仅有更加优异的力学、化学性能,而且具有某些特殊的物理功能。

陶瓷材料的突出特点是有极好的耐热性、化学稳定性和高硬度、高模量。这些性能使得陶瓷材料能够胜任一些苛刻环境,如氧化铝陶瓷、二氧化锆陶瓷用于制造刀具;氮化硅陶瓷可用于陶瓷球轴承,火箭发动机燃烧室内壁、喷嘴、鼻锥,原子能反应堆材料等。但陶瓷的最大缺点是韧性差,脆性极大,抵抗内部裂纹扩展的能力很低。例如,几种材料的薄板都承受 700MPa 的应力时,高强度钢表面在存在 2.5mm 尖锐裂纹的情况下也不会断裂,而玻璃板表面只要存在 0.0025mm(2.5 $\mu$ m)的划痕就会断裂。所以,通过各种途径提高陶瓷材料的韧性(第 8 章)和发展新型的制备技术(第 9 章)是非常重要的,这方面研究的深入将推动陶瓷材料在工程中的广泛应用。

传统陶瓷按用途又可分为日用陶瓷、建筑陶瓷等,新型陶瓷材料按性能和应用范围又可分为结构陶瓷、工具陶瓷、功能陶瓷等。本节主要介绍新型陶瓷材料中典型的结构陶瓷和工具陶瓷。

## 2.2.2 结构陶瓷材料

### 1. 氧化铝陶瓷

#### 1) 性能

它是一种以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要成分(45%以上)的陶瓷。其主晶相是一种  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的刚玉晶体,熔点为 2050℃,莫氏硬度为 9,具有很高的机械性能和介电性能,耐化学腐蚀。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分的增加,其组成中刚玉晶体的比例增加,氧化铝陶瓷的性能也越来越好。

氧化铝陶瓷的机械强度大大高于普通陶瓷,一般是它们的 2~3 倍,高者可达 5~6 倍。氧化铝陶瓷硬度高,仅次于金刚石、立方氮化硼、碳化硼和碳化硅而居第五位。氧化铝陶瓷具有可贵的耐高温性能,含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高的刚玉瓷一般能在 1600℃ 的高温下长期使用,而且高温蠕变量很小。由离子键结合起来的刚玉晶体是一种非常稳定的结构,能耐酸、碱和其他化学药品的腐蚀,高温下也不会氧化。

氧化铝有优良的电绝缘性能,特别是高频下的电绝缘性能好。它每毫米厚度可耐

电压 8kV 以上,只有 1/3 头发直径的厚度就可耐 220V 的电压。这种陶瓷的缺点是脆性大,不能承受冲击载荷;且抗热震性差,不能承受突然的环境温度变化。

### 2) 应用

氧化铝很早就用于纺织用的导线器及火箭用的导流罩,现在还广泛用于氩弧焊机的气体罩、喷砂用的喷嘴等。利用氧化铝的耐高温性能和耐腐蚀性能,可用作高温实验的仪器、熔化金属用的坩埚以及高温热电偶套管等,可以制作化工用泵的密封滑环、叶轮等。利用氧化铝的高温电绝缘性能制作火花塞,取代普通瓷而取得垄断地位。

## 2. 氮化硅陶瓷

### 1) 性能

氮化硅是六方晶系的晶体,有  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  两种。反应烧结的氮化硅常以  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  为主晶相;热压烧结的氮化硅以  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  为主晶相。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  是键强很高的共价化合物,具有良好的化学稳定性。除了氢氟酸外,能耐各种无机酸(如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸和王水)和碱溶液的腐蚀,也能抵抗熔融非铁金属(如铅、铝、锡、锌、镍、银、黄铜等)的浸蚀。氮化硅的硬度高,有良好的耐磨性,摩擦系数小,只有 0.1~0.2,同加油的金属表面差不多。而且本身具有自润滑性,可以在没有润滑剂的条件下使用,是一种优良的耐磨材料。氮化硅的热膨胀系数小,有比其他陶瓷优越的抗高温蠕变性能和抗热振能力,在陶瓷中名列前茅。此外,氮化硅还有优异的电绝缘性能。

在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的基础上添加一定数量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,构成 Si-Al-O-N 系统陶瓷,命名为赛伦(Sialon)。赛伦陶瓷的物理性能与  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相似,热膨胀系数小,化学性能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相近,抗氧化性能高。这类材料可以用常压烧结的方法达到或接近热压氮化硅材料的性能,并有优越的化学稳定性、耐磨性以及良好的热稳定性,是一种正在发展中的陶瓷材料。

### 2) 应用

氮化硅耐高温,又兼有优良的抗热震性能和耐磨性能,可用于制作高温轴承。因它耐熔融有色金属浸蚀,金属对其不润湿,是测量铝液温度的热电偶套管理想材料。

氮化硅陶瓷在冶金工业和热加工领域已有广泛的应用。热压氮化硅用于制作拉拔不锈钢管的浮动芯棒,由于其摩擦系数小,不需要昂贵的润滑系统。另外,氮化硅可用于制作非铁金属熔炼和铸造时的铸模、坩埚、马弗炉炉膛、燃烧嘴等;也可用于制作燃气轮机转子的叶片,由于耐高温,可以提高进口燃气的温度和压力,从而提高发动机的功率,又降低了燃料消耗。氮化硅的密度只有合金钢的三分之一左右,可以大大减轻发动机的自重,因此业已开始用氮化硅制作燃气轮机零件。

## 3. 碳化硅陶瓷

### 1) 性能

碳化硅最大的特点是高温强度大,它的抗弯强度在 1400℃ 高温下仍可保持 500~600MPa 的水平。热压碳化硅是目前高温强度最高的陶瓷。碳化硅的常温硬度也很高,莫氏硬度达 9.2,耐磨性好。此外,它的耐蚀性强,与各种酸都不起作用。

## 2) 应用

碳化硅是温度高于 1500℃ 时的良好结构材料,如用于制作火箭尾喷管的喷嘴、浇注金属用的喉嘴以及热电偶套管、炉管等高温零件。此外,它也适用于制作燃气轮机的叶片、轴承等零件。由于碳化硅热传导能力高,故也可用作高温下热交换器的材料、核燃料的包封材料等。碳化硅也是一种耐磨材料,常用于制作各种泵的密封圈。

## 4. 六方氮化硼

### 1) 性能

六方 BN 属于六方晶系,它的结构和性能酷似石墨,故又有“白石墨”之称。六方 BN 具有良好的导热性,导热系数与不锈钢相当,而且热稳定性好。六方 BN 还具有良好的电绝缘性,高温介电强度高,到 2000℃ 仍是绝缘体。另外它还具有良好的化学稳定性,绝大多数液态金属和熔融玻璃对它不润湿也不发生化学反应。同石墨一样,六方 BN 硬度低,有自润滑作用,故可以通过机械加工得到精度很高的零件。

### 2) 应用

六方 BN 是理想的高温电绝缘和散热材料,常用它制作热电偶套管和半导体散热绝缘零件。利用六方 BN 的耐热、耐腐蚀性,可以制成高温构件,例如火箭燃烧室内衬,宇宙飞船的热屏蔽材料,磁流体发电机的耐蚀件,钢液连续浇注的分流环,高温轴承,玻璃制品的成形模具等。粉状六方 BN 可作为耐高温、高载荷、耐腐蚀的润滑剂,在玻璃和金属成形中做脱模剂。

## 2.2.3 工具陶瓷

### 1. 硬质合金

硬质合金又称黏结碳化物,它是由碳化物硬质相和金属黏结相组成的粉末冶金材料,也属于复合材料。其中硬质相主要成分是 WC、TiC,其次是 TaC、NbC、VC 等。黏结金属常用铁族金属及其合金,以钴为主。硬质合金综合了碳化物的高硬度、耐磨性和黏结金属的抗机械冲击和热冲击性能,广泛用于制作切削刀具和其他工模具。

#### 1) 成分与性能

含 WC 的硬质合金(YG 类)是发展最成熟、应用最广泛的硬质合金。WC 硬质相是硬质合金的骨架,起坚硬耐磨的作用;Co 作为黏结相,使材料具有一定的强度和韧性,且随含 Co 量的增加,硬度下降,而强韧性增加。三种普通硬质合金的比较是:YT 类硬质合金中的 TiC 能在刀具表面形成一层薄膜,能减少切屑与刀具表面的黏附,但是强韧性要比 YG 类差,故 YT 类适宜加工韧性材料,而 YG 类适宜加工硬脆材料;YW 类硬质合金中含有 TaC、NbC 等,可以改善合金的抗弯强度,既可以加工脆性材料(如铸铁和某些有色金属),又能加工钢件等韧性材料,故称为万能硬质合金(或通用硬质合金)。

与工具钢相比,各种普通硬质合金在室温下的硬度可达 87~91HRA(相当于 69~81HRC),热硬性好,可达 1000℃ 左右,耐磨性优良。使用硬质合金刀具,切削速度可比高速钢刀具提高 4~7 倍,寿命提高 5~8 倍。由于硬度太高,性脆,很难对其进行机械加工,因而普通硬质合金常制备成刀片,镶焊在刀体上使用。

## 2) 应用

作为刀具材料:低钴( $\leq 10\% \text{Co}$ )普通硬质合金主要用于制作车刀、镗刀、铣刀、钻头 and 铰刀等的刀片。

用于矿山工具:中钴( $10\% \sim 25\% \text{Co}$ )普通硬质合金主要用于制作中硬和硬岩冲击回转钻进用钻头;低钴硬质合金用于制作地质和石油钻探中的旋转钻进用钻头。

模具和量具:中钴普通硬质合金用于制作拉伸模、拉拔模等;高钴硬质合金可用于制作冲击负荷较大的挤压模、冷镦模、冲压模等。

硬质合金除了用于制作刀具、模具、量具外,还可用来制作要求高硬度耐磨的构件,如喷嘴、衬套、轴承、耐磨轨道、轧辊、顶尖、密封环等;在尖端技术方面,它用于制作火箭头、人造卫星返回大气层防燃烧的遮板等。

## 2. 金刚石

天然金刚石(钻石)过去只是名贵的装饰品,而在现代,由于人工合成金刚石的出现,金刚石已在工业上有着广泛的应用。

## 1) 性能

金刚石是自然界中硬度最高的材料,同时又具有极高的弹性模量。金刚石的导热率是已知材料中最高的,室温(300K)下金刚石的导热率是铜的5倍,在液氮温度(77K)下是铜的25倍。金刚石是极好的绝缘体,室温电阻率高达 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。金刚石中掺入硼后其电子和空穴的迁移率都很高,成为半导体。金刚石还具有热敏、透红外光等物理性质以及良好的抗腐蚀性能。超硬材料金刚石的性质列于表2-3。

表 2-3 金刚石和立方氮化硼的性质

性质	金刚石	立方氮化硼	性质	金刚石	立方氮化硼
理论密度/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.51	3.48	比电阻/( $\Omega \cdot \text{m}$ )	$3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{10}$
显微硬度 /( $\times 9.8 \text{N}/\text{mm}^2$ )	8600~10000	7000~10000	弹性模量 /( $\times 9.3 \text{N}/\text{mm}^2$ )	$9 \times 10^6$	$7.1 \times 10^6$
导热率/( $\text{W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ )	20	13	抗压强度 /( $\times 9.8 \text{N}/\text{mm}^2$ )	(多晶体) 312~562	230~500
比热/(卡/(克 $\cdot ^\circ\text{C}$ ))	0.12	—	解理面	(111)	(110)
热膨胀系数 /( $^\circ\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$ )	0.8~4.8	3.5	化学性质	耐酸、 与碱作用慢	耐酸、 与碱作用缓慢
热稳定性/ $^\circ\text{C}$	~900	~1400			
熔点/ $^\circ\text{C}$	3700~4000	3000	对铁族元素的 化学惰性	差	好

## 2) 应用

金刚石的高硬度使它被广泛用于制作钻头、刀具、磨具、拉丝模、修整工具。金刚石颗粒镶在钻头工作部位,用于地质钻探中,其效率高、寿命长,已在取代硬质合金钻头。金刚石刀具可进行超精密加工,易达到镜面光洁度。

金刚石刀具的热稳定性较差,与铁族元素亲和性大,故不适合加工铁、镍基合金,只

适宜加工对碳不活泼的有色金属和非金属(胶木、硬橡胶、陶瓷、玻璃、复合材料、耐火材料、石棉、水泥等)。广泛用于陶瓷、玻璃、石料、混凝土、宝石、玛瑙、半导体的磨削和切割加工。作砂轮使用时,其切割能力是碳化硅砂轮的 10000 倍。

除了做刀具和工具外,金刚石还可做结构材料和功能材料。例如用做超高压装置的结构件、高压顶头、窗口材料散热片等。金刚石薄膜的出现,扩大了金刚石的应用范围。已开发应用的有:在工具上镀金刚石薄膜,寿命可提高几倍到几十倍;计算机集成电路基板薄膜;高保真扬声器振动膜;红外增透膜和光学窗口保护膜等。

### 3. 立方氮化硼

立方氮化硼(CBN,具有立方晶体结构)是 20 世纪 70 年代迅速发展起来的超硬材料。CBN 在制备、结构与性能上与金刚石也有相似之处。CBN 的硬度仅次于金刚石,但其热稳定性和化学稳定性好。CBN 工具在淬火钢、耐磨铸铁、热喷涂材料和镍等难加工材料的加工中,显示出它的优越性。

立方氮化硼的性质也见表 2-3。CBN 具有很高的硬度、抗压强度、热稳定性和极好的导热性。CBN 的抗氧化性和化学惰性比金刚石和硬质合金好。金刚石在  $500\sim 700^{\circ}\text{C}$  开始氧化,而立方氮化硼晶体表面能形成氧化硼的固体保护膜,使它在  $\leq 1300^{\circ}\text{C}$  不会继续氧化。金刚石在  $700^{\circ}\text{C}$  开始溶解于铁,WC-Co 合金在加工钢时,在  $600\sim 700^{\circ}\text{C}$  开始同钢黏结,而 CBN 在  $1150^{\circ}\text{C}$  以上才开始同钢发生反应;同镍的反应温度超过  $1100^{\circ}\text{C}$ ,同铝开始反应的温度为  $1050^{\circ}\text{C}$ 。

CBN 的重要应用是刀具、磨具,也可制成拉丝模、散热片以及中子遮蔽窗口。

其他工具陶瓷尚有氧化铝和氧化锆、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  陶瓷、 $\text{ZrO}_2$  增韧氧化铝以及氮化硅及碳化硼,从综合性能上及工程应用的广泛性上均不及上述三种工具陶瓷。

## 2.3 高分子材料

高分子(高聚物)材料是指具有非常大分子量的化合物,是由基本结构单元或单体经聚合反应所合成的材料。

### 2.3.1 高聚物材料的分类及特点

一般将高聚物按工艺性质或用途分为五类,即塑料、橡胶、纤维、涂料和黏合剂。

橡胶的特性是在室温下弹性高,即在很小的外力作用下,能产生很大的变形(可达 1000%),外力去除后,能较快恢复形状,弹性模量小( $10^5\sim 10^6\text{N/m}^2$ )。常用橡胶有天然橡胶(异戊橡胶)、丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶等。

纤维的弹性模量大,为  $10^9\sim 10^{10}\text{N/m}^2$ ,受力时变形较小,一般只有百分之几到二十。纤维大分子沿轴向作一定的规则排列,在较广的温度范围内( $-50\sim +150^{\circ}\text{C}$ ),机械性能变化不大。常用合成纤维有尼龙、涤纶、腈纶、维尼纶等。

塑料的弹性模量介于橡胶和纤维之间,为  $10^7\sim 10^8\text{N/m}^2$ 。温度稍高时,受力变形可达百分之几十到几百,部分变形是可逆的,部分则是永久变形。黏度、延展性和弹性

模量都与温度有直接关系,反映出其塑性行为。常用塑料品种有:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚甲基丙烯酸甲酯(即有机玻璃)、环氧树脂等。

黏合剂(胶黏剂)和涂料是在使用前和使用过程中处于黏流态,使用后发生固化的一类高分子材料。

目前,高聚物材料的发展方向是:性能上要提高强度、刚度和耐热性;品质和寿命上要提高抗老化能力;生产和使用过程中要解决环境不被污染、保持生态平衡问题。

### 2.3.2 塑料

#### 1. 塑料的组成

塑料是以大分子量的合成树脂(即高分子化合物)为主要组分,加入适当添加剂,经加工成形的塑性(柔韧性)材料,或固化交联形成的刚性材料。

塑料的常用添加剂及其作用如下。

①填充剂:包括粉状填料和纤维状增强材料,它们的作用是提高塑料的力学性能,获得或改善塑料的某些物理性能,并降低成本;

②增塑剂:提高塑料的可塑性和柔软性;

③稳定剂:提高塑料在加工和使用中对热、光和氧的稳定性,延长制品使用寿命;

④着色剂:赋予塑料制品的各种色泽;

⑤润滑剂:提高塑料在加工过程中的流动性和脱模性;

⑥固化剂:在热固性塑料成形时促使线型分子链交联成三维网状结构。

#### 2. 塑料分类和一般特性

塑料按其热性能和加工性能可分为热塑性塑料和热固性塑料两类。

热塑性塑料是指加热后软化、可塑,冷却后硬化,再加热后又复软化的塑料,即加热及冷却过程中,其在液态与固态之间产生可逆的物理变化。因而,原则上只要温度不超过高聚物的分解温度,热塑性塑料可多次反复成形加工。主要的热塑性塑料有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯和ABS塑料等。

热固性塑料是指加热固化后具有不可溶解、不融化特性的塑料,这种塑料只可以成形一次。热固性塑料再加热时不能软化流动,温度过高时会发生焦化分解,所以热固性塑料不能回收再加工。主要的热固性塑料有酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂、不饱和聚酯和有机硅塑料等。

塑料按应用范围又可分为通用塑料、工程塑料、功能塑料三类。

通用塑料是指产量大、用途广、价格低的一类塑料。主要包括六大品种:聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、酚醛塑料和氨基塑料。它们的产量占塑料总产量的75%以上,构成了塑料工业的主体。

工程塑料常指在工程技术中作结构材料的塑料。这类塑料的强度、刚性等较高,或具备耐高温、耐腐蚀等特殊性能,因而可代替金属作某些机械构件,应用于机械、仪表、电子等工业和交通运输等方面,在航空航天工业中也占有重要地位。常用的工程塑料是尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、ABS、聚砜、聚苯醚、聚乙苯二甲酸、丁二醇酯等。

功能塑料又称特种塑料,是具有特殊功能,能满足特殊使用要求的塑料,如医用塑料、导电塑料和耐高温塑料等。

随着塑料应用范围的不断扩大,工程塑料和通用塑料之间的界限变得难以划分了,例如聚氯乙烯作为耐腐蚀材料,被大量应用于化工机械上。

塑料具有密度小,化学稳定性好,良好的电绝缘性能,优良的耐磨、减摩和自润滑性能,优良的吸振、消音性能以及较好的透光性和着色性等许多优良的实用性能。然而作为工程材料,它有不足之处,如强度低,不易加工成精密零部件。这是由于它易吸湿、线胀系数大、导热性差等,使其尺寸稳定性差。塑料还有一个明显的缺点是工作温度低、耐热性差,一般只能在  $100^{\circ}\text{C}$  左右工作,少数可达  $200^{\circ}\text{C}$  以上。易老化也是塑料作为工程材料的突出弱点。

### 2.3.3 橡胶、合成纤维、胶黏剂及涂料

#### 1. 橡胶

橡胶是以生胶为主并加入适量配合剂以及骨架材料而组成的高聚物弹性体。

橡胶(生胶)按其来源或制成方式,可分为天然橡胶和合成橡胶两大类。天然橡胶的生胶是来自橡胶植物(橡胶树、橡胶草)的乳汁,是一种有弹性的碳氢化合物异戊二烯聚合物,经过凝固、洗涤滚压、干燥等工序,加工成片状生胶(胶片)。合成橡胶是各种单体经过加聚或缩聚反应合成的高聚物。合成橡胶主要有顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等。

按性能和用途又可分为通用合成橡胶和特种橡胶两类。凡是物理、力学性能和加工性能较好,被广泛用来制造工业和日常生活用品的合成橡胶,称为通用橡胶,如丁苯橡胶、顺丁橡胶等;凡是具有特殊性能,专供制作耐热、耐寒、耐化学介质、耐油、耐辐射等制品的合成橡胶,称为特种橡胶,如硅橡胶、氟橡胶等。

#### 2. 合成纤维

合成纤维是由一类能被高度拉伸的高聚物制成的,纤维能在较宽的温度范围能满足高强度、耐磨、耐酸碱、耐溶剂、耐日光和阻燃等基本性能要求。

各类合成纤维的性能除了与高分子的化学结构有关外,还与纺丝过程中拉伸所造成的聚集态结构的变化有关。纺丝一般包括两个阶段:第一阶段是纺,将熔融的高聚物通过一个多孔的喷丝头,通过每个小孔的熔体冷却时形成一根丝,丝的结晶度与冷却速度有关;第二阶段是牵伸,将从喷头出来的丝进行轴向拉伸,使晶片和分子链沿纤维方向单轴取向排列,经过牵伸的纤维其轴向强度大大提高。

能做纤维的高聚物品种很多,目前真正得到工业化实际生产的主要是聚酰胺、聚酯和聚丙烯腈,这三种树脂的纤维占世界合成纤维总量的 90% 以上。

#### 3. 胶黏剂

通过黏附作用把两个固体表面黏结在一起的物质称为胶黏剂,又称为“黏合剂”、“黏结剂”或“胶”。

天然胶黏剂很早就被人类使用,如淀粉、松香、虫胶、骨胶等,但这些天然胶的强度

不高,耐热性、耐介质性也较差,在应用上受到限制。后发展了以高聚物为基础的人工合成胶黏剂,具有胶接强度高、耐久性好、综合性优良等特点。

合成胶黏剂是以富有黏结性的合成树脂为基料,并加入各种配合剂,如固化剂、溶剂、稀释剂、增韧剂和填料等混合组成的。合成胶黏剂按树脂类型可分为环氧树脂胶、酚醛-丁腈胶、聚氨酯胶、橡胶胶黏剂、塑料胶黏剂、无机胶黏剂等共10类。

#### 4. 涂料

涂料是一种有机高分子胶体的混合液体,也称为油漆。它涂在物体表面上能干结成膜,起到保护作用,避免物件受外力损伤,或防止介质(如大气、水、土壤等)的腐蚀;它也可起装饰作用,使其制品表面光亮美观(如建筑物涂料等),或起到某些特殊作用(如管线、气瓶、贮罐、交通标志牌等)。舰船及海洋钻井平台用油漆主要是防止微生物附着,保证船体光滑,减少阻力。另外,还有绝缘涂料、导电涂料、抗红外线涂料、吸收雷达波涂料、示温涂料等。

涂料由黏结剂、颜料、溶剂及其他辅助材料组成。常用涂料如下:酚醛树脂涂料,主要有清漆、绝缘漆、地板漆等;氨基树脂涂料,广泛应用于机电产品及日常生活用品,如电风扇、仪表仪器、玩具等;醇酸树脂涂料,保光性强、耐久性好,多用做金属底漆或用作绝缘涂料;聚氨酯涂料,具有良好的耐磨性和耐蚀性,用作列车、地板、舰船甲板、航空飞机外壳等;有机硅涂料,具有高温性能好、耐老化及大气腐蚀等特点,主要用于相对温度较高环境下的器件。

近年来用物理和化学方法对上述涂料进行改性,研制出了各种复合涂料,提高了使用性能。其中功能高分子涂料是发展最快的涂料,应用于通信、国防等部门,如空军、海军用的隐身涂料、吸收雷达波的吸波涂料,已广泛应用于作战飞机和水面舰船。

## 2.4 复合材料

复合材料是两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多组分固体材料。复合材料由基体和增强剂两个组分构成,其结构通常以一个组分为主构成连续相,称为基体;而另一组分是以独立的形态分布在整个基体中的(分散相),这种分散相的性能优越,会使材料的性能显著改善和增强,称为增强剂(增强相、增强体)。增强剂(相)可以是纤维状、颗粒状或弥散状。增强剂(相)与基体之间存在着明显的界面。

### 2.4.1 复合材料的分类及特点

#### 1. 复合材料的分类

复合材料的分类方法较多。通常按基体和增强剂(相)的类型分类,如可分为聚合物基、陶瓷基、金属基等复合材料,以及颗粒增强、晶须增强或纤维增强和层状复合材料等,如图2-4所示。

#### 2. 复合材料的特点

现以纤维增强复合材料为例说明复合材料的性能特点。



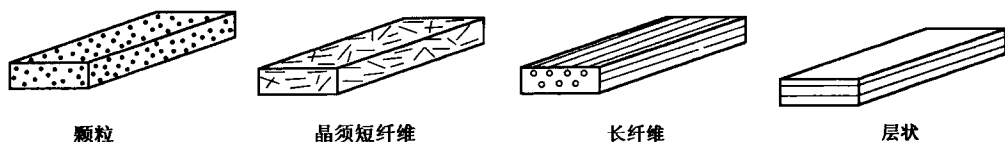


图 2-4 复合材料按增强剂分类

### 1) 具有高的比强度和比模量

复合材料具有比其他材料高得多的比强度(强度极限与密度之比)和比模量(弹性模量与密度之比)。采用比强度和比模量高的材料,可大大提高动力设备的效率。这对宇航和交通领域的意义重大。据计算,当用复合材料制成与高强钢具有相等强度和刚度的零件时,其重量可减轻 70% 左右。

### 2) 良好的抗疲劳性能和破损安全性

疲劳是在循环应力作用下材料内部裂纹不断扩展的过程。由于复合材料是多组分的多相体系,组成相之间有明显的性能差别,加之材料中存在着大量的相界面,这些结构特点会使裂纹不断改向和钝化,阻碍裂纹的扩展。如多数金属材料的疲劳极限是其抗拉强度的 40%~50%,而碳纤维增强复合材料的疲劳强度则达到了 70%~80%。

### 3) 减振性能好

构件的自振频率除了与其本身结构有关外,还与材料比模量的平方根成正比。纤维增强复合材料的比模量大,因而它的自振频率很高,在通常加载速度或频率条件下不容易出现因共振而快速断裂的现象。同时复合材料是一种非均质的多相体系,相界面对振动有反射和吸收作用,对振动的高阻尼会使振动很快衰减。试验表明,对相同尺寸和形状的梁进行同一振动,轻合金梁需 9s 才能停止,碳纤维复合材料梁只需 2~3s。

### 4) 高温性能得到改善

多数增强材料有较高的耐热性,如铝合金 400℃ 时的强度不到室温强度的 10%,而用碳纤维或硼纤维增强铝,400℃ 的强度与弹性模量几乎与室温时相同。

### 5) 独特的设计与制造

纤维增强复合材料的一个突出特点是各向异性,那么,可以根据工程结构的载荷分布及使用条件的不同,选取相应的原材料及铺层设计来满足既定的要求。利用这一点可以实现制件的优化设计,做到安全可靠、经济合理。

多数复合材料构件可一次成形,很少进行二次加工。对一些复杂的大型构件也可能一次成形,减少了零件、紧固件和接头数目,降低了应力集中,节省了大量原材料,缩短加工周期。另外,通过适当“复合”,还可以获得其他一些特殊性能。

复合材料目前还存在一些问题:抗冲击性能低,横向强度和层间剪切强度较差,一些成形方法属手工操作,生产率低且工艺质量不稳定,性能分散,成本价格高等。

下面仅介绍比较成熟且应用最广的聚合物基复合材料。

## 2.4.2 聚合物基复合材料

聚合物基(树脂基)复合材料是研究最早、发展最快的一类复合材料。它主要指纤

维增强塑料(FRP),现在已成为一个很大的材料体系。按增强纤维分类,有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、芳纶纤维等;按树脂基体特性分类,有热固性树脂基复合材料和热塑性树脂基复合材料。

### 1. 玻璃纤维树脂基复合材料

玻璃纤维增强的树脂基复合材料又称为玻璃钢。

玻璃纤维是应用最早,用量最大,价格最便宜的一种增强纤维。玻璃纤维的性能特点是具有高的抗拉强度,但弹性模量较低。因此用它增强的树脂基复合材料刚度也不够高;耐热性低,在 250℃ 以上逐渐软化;通常不适合增强金属基体和陶瓷基体。但玻璃纤维的化学稳定性好,除氢氟酸和浓碱外,对大多数化学介质都有较好的稳定性。

玻璃纤维增强的热固性树脂主要是环氧、聚酯、酚醛和有机硅,增强的热塑性树脂主要有尼龙、聚苯乙烯、ABS 等。它们所构成的复合材料分别称为热固性玻璃钢和热塑性玻璃钢。目前,热固性玻璃钢占这类材料的 70% 左右,热塑性玻璃钢尚处在发展阶段。玻璃钢主要用于制作耐磨、耐蚀、无磁、绝缘、减摩场合的一般机械零件,以及管道、泵阀、汽车及船舶壳体、容器等。

### 2. 碳纤维树脂基复合材料

碳纤维有以下特点:①密度小而弹性模量高。密度为 1.5~2.0,拉伸模量比玻璃纤维高好几倍,可达  $2.8 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$  MPa,故其比模量值高。②高低温力学性能好。在惰性气体中,随温度增高其强度非但不降低反而略有升高,在高于 1500℃ 时强度才略有下降;在 -180℃ 低温下亦不增加脆性。③具有抗酸碱、耐油、抗放射、导电以及吸收有毒气体和低的摩擦系数等特点。碳纤维不足之处是抗氧化能力差、怕打结,与树脂基体的结合性比玻璃纤维差,通常要用表面预氧化处理或上胶来改善其同基体的结合性。

目前应用的碳纤维增强树脂复合材料主要还是碳纤维与热固性塑料即聚酯、酚醛和环氧树脂的复合制品。

碳纤维树脂基复合材料在性能的许多方面超过了玻璃钢。第一,由于碳纤维的特点使这类复合材料有高的强度和弹性模量,加上其密度小于玻璃钢,它是目前比强度和比模量最高的复合材料之一。第二,它具有优良的抗疲劳性能,碳纤维与基体的不完善结合,反而有利于传播的裂纹前部变钝,加上柔软的基体所具有的迟滞和阻碍作用,使脆性裂纹不会继续扩展。第三,它减摩、耐磨性突出,因碳纤维的摩擦系数小,掺入到聚合物中可使其耐磨性成倍提高。第四,抗冲击性能高,在潮湿或高温条件下的强度损失要比玻璃钢小。但因碳纤维与基体的结合较差,反映在承受非纤维纵向的负荷能力差,亦即层间剪切强度不高,同时抗压性能较低,使它的应用受到一定的限制。

碳纤维复合材料在航空航天、原子能等工业中用于制作压气机叶片、发动机壳体、轴瓦、齿轮、机翼等。

### 3. 其他纤维树脂基复合材料

#### 1) 硼纤维树脂基复合材料

与玻璃纤维相比,硼纤维具有许多优点。其模量几乎为玻璃纤维的 5 倍。熔点、硬

度等都比玻璃高得多。至于钢、钛、铝材等,无论在比强度还是比模量上均比碳纤维差得多。这对要求高刚度的结构件来说,是一种有吸引力的增强体材料。研究较多的是碳纤维环氧复合材料,这种材料具有优越的弹性模量、较高的强度,并具有一定的耐热性。碳纤维复合材料的各向异性非常明显,其纵向与横向的抗拉强度、弹性模量相差高达几十倍,故碳纤维复合材料多采用多向层叠形式。碳纤维复合材料的主要缺点是抗冲击性能差。另外,碳纤维制取工艺复杂,成本昂贵,限制了它的应用与发展。碳纤维树脂基复合材料目前主要用于航空航天方面,碳/环氧复合材料已在高性能的飞机上用来制造垂直尾翼、机翼部件、起落架门以及一些型材等。

## 2) Kevlar 纤维增强材料

美国杜邦公司所生产的 Kevlar(芳纶)纤维强度最高可达 5000MPa,模量最高可达  $1.3 \times 10^5$  MPa 以上,密度仅  $1.43 \sim 1.46 \text{g/cm}^3$ ,比玻璃纤维和碳纤维为小,比强度约比钢高 5 倍。这种纤维有良好的高低温性能,在  $180^\circ\text{C}$  时不降低室温下的所有特性,在  $-196^\circ\text{C}$  的低温也不发脆。Kevlar 可与大多数热塑性和热固性树脂黏结。另外 Kevlar 纤维的原料易得、成本不高,价格只有高性能碳纤维的  $1/3$ ,由于这些特点,使 Kevlar 纤维有强大的生命力。Kevlar-29 多用做增强橡胶制品的帘子线,用于制作汽车轮胎以及防弹衣等。Kevlar-49 则用于制造树脂基复合材料,常用环氧、聚酯和其他树脂作为基体。这类复合材料又称为芳纶增强复合材料,可比玻璃纤维复合材料减轻质量 30% 左右。

## 2.5 功能材料

功能材料以电学、磁学、热学、声学、光学等物理性能和生物功能为主要指标,用于制造各种功能元器件。功能材料种类繁多,研发进展日新月异,本节仅做简单介绍。

按与结构材料类似的方式分类,即划分为功能金属材料、功能陶瓷材料、功能聚合物材料、功能复合材料四大类。

实际应用中又常以主要性能进行命名,对应于电学材料、磁学材料、光学材料、声学材料、热学材料和生物材料等。下面侧重介绍陶瓷功能材料。

### 2.5.1 电学陶瓷材料

材料的电学性能(参见 3.3.1 节)大致上包括导电性、超导电性、介电性、磁电性、热电性、接触电性、热释电性、压电性和光电性,等等。

#### 1) 半导体陶瓷

传统陶瓷是良好的绝缘材料,这几乎人所共知。但在现代陶瓷中,不仅有良好的绝缘体,也有电子导体、离子导体、半导体及其他导电材料。

半导体陶瓷主要是由离子键合的金属氧化物制备的。离子键氧化物一般属于绝缘体,不具备导电性。如果在其中加入少量电价不同的其他金属,为了保持陶瓷中离子电荷的中性,就会形成许多氧离子空位,这些空位在加热时便成为电荷的载流子,起着导

电作用,使陶瓷表现出半导体的特性。因此,陶瓷可以通过掺杂或者使其偏离化学计量比而生成晶格缺陷等方法来成为半导体材料。

半导体陶瓷的共性是其导电性随环境而变化。例如当温度或电压改变时,或者当其暴露于气体和水分中时,电阻就发生变化。因此,半导体陶瓷广泛用做传感器材料。例如钛酸钡陶瓷( $\text{BaTiO}_3$ )中加入微量稀土元素 La、Sn、Ce 等,可制成对温度变化敏感的热敏陶瓷(又称为热敏电阻),用于温度测定,线路温度补偿、稳频、等温发热体和空调加热器等。氧化锡、氧化钛、氧化锌等半导体陶瓷可做成气敏元件,当气体通过其多孔表面时,陶瓷的电阻值等物性会发生变化,可检测不同场合的气体浓度,如对煤矿中瓦斯的控制和检测。另外,半导体陶瓷还可做湿敏材料、压敏材料、光敏材料等。

### 2) 电容器陶瓷

电容器陶瓷在电子陶瓷中用量最大。近年来随着电路的小型化,推动了大容量的微型电容器的研制。大容量电容器几乎都由高介电常数的陶瓷材料做成,例如,钛酸钡陶瓷本身介电常数很高,如果再掺入约 10% 的锆酸钙和 1% 的锆酸镁,介电常数可提高到 5000;掺入 10% 的锆酸钙和 10% 的锆酸锶,介电常数可提高到 9000。强介电陶瓷电容器在集成电路和微波技术中已经得到广泛应用。

### 3) 压电陶瓷

压电陶瓷是一种可以使电能和机械能相互转换的特殊陶瓷材料。具体说,压电陶瓷受到机械应力时,会引起极化现象,而且极化值与应力成正比;相反,在电场作用下,会产生与电场强度成正比的应变(变形)。压电晶体产生压电效应的机理可用图 2-5 来说明。当晶体不受外力作用时,晶体中的正负电荷中心相互重合,晶体的总电矩为零,晶体对外不显现极性(图 2-5(a))。当沿某一方向施以机械力时,晶体会由于变形导致正、负电荷重心分离(图 2-5(b)),这时晶体的总电矩不再为零,对外显现出极性,同时引起晶体表面荷电现象。反之,如将一块压电晶体置于外电场中,也会引起晶体的极化,正、负电荷重心的位移将导致晶体变形(图 2-5(c))。晶体的压电效应只能出现在构造上不存在对称中心的异极晶体中。

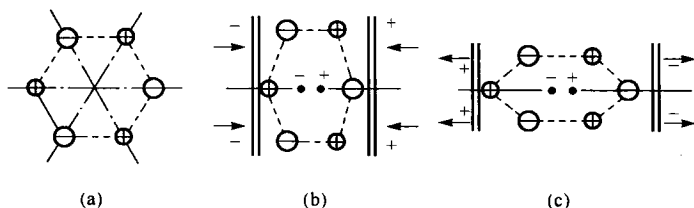


图 2-5 压电晶体产生压电效应的机理

压电陶瓷材料主要有钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅(PZT)等。压电陶瓷制造工艺简单,价格低廉,并可方便制成各种复杂形状的元器件,因此在工程技术方面应用非常广泛。例如作为换能器用在拾音器、传声器、电视机遥控器、声呐、超声探伤仪中,作为振

子用做振动器、延迟转换器等。压电陶瓷还是一种理想的高压电源,广泛用于点火、触发和引爆,如用钛锆酸铅压电陶瓷做成的“火石”,可“打火”100万次以上。

### 2.5.2 磁学材料——铁氧体磁性陶瓷

铁氧体是含有正三价铁离子而且显示铁氧体磁性的氧化物陶瓷的总称,通常通过烧结制成各种磁性元器件。它的化学表达式为  $\text{MeFeO}_3$ , 其中 Me 代表镁、镍、钴、锌、锰、镉等正三价的阳离子。铁氧体产生磁性原因主要是由电子自旋引起的磁矩造成的。

铁氧体分为软磁铁氧体和硬磁铁氧体。前者有锰铁氧体、镍铁氧体以及它们和锌铁氧体(一种非磁性铁氧体)的固溶体。与金属磁性材料相比,铁氧体软磁材料的一个突出优点是电阻率很高,是金属材料的  $10^6$  倍以上,因此其涡流损耗非常小,可忽略不计。利用这一优异特性可以制作各种高频磁芯元件。硬磁铁氧体中有钴铁氧体、钡铁氧体等许多种。硬磁铁氧体的矫顽力  $H_c$  (参考第3章)较大,在充磁后保持其磁化状态的能力强。另外铁氧体的体积密度比金属小,制备方便,成本低廉。硬磁铁氧体用做各种扬声器、录音磁头等电声器件和各种电子仪表控制器件以及微型电机的磁芯等。

除了烧结体外,铁氧体还可制成磁性薄膜。其中应用广泛的是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  细粉末与树脂混合,涂敷在塑料胶片上可用做磁记录材料。

### 2.5.3 光学材料——透明(光)陶瓷

过去的光学材料大部分是玻璃或单晶体。但玻璃不能承受高温;单晶体易解理开裂,且难于制造尺寸大、形状复杂的制品。陶瓷材料可以克服上述缺点,在高温、磨蚀环境中,透明(光)陶瓷可以发挥自身特长。例如,透明(光)陶瓷可作为高温观察窗、光学棱镜和透镜,透过红外线的窗口以及特定波长和高折射率的透射镜等。

陶瓷作为一种多晶材料,它的组织结构很复杂,结构中常存在气孔、异相和晶界等散射中心,这些对陶瓷的透光性能有很大影响。要制备透明陶瓷的三个必要条件是:第一,原料要有很高的纯度;第二,原料应选择光学异性小的晶格结构的晶体;第三,采用使光散射减至最小的生产控制工艺。现在已制造出各种各样的透明(光)陶瓷。其中,氧化物系列有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$  等,非氧化物有  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{GaAs}$  等。

## 本章小结

工程材料分为结构材料和功能材料。金属材料、陶瓷材料、有机高分子材料和复合材料四类工程结构材料各具特点。

金属材料包括钢铁材料和有色金属。钢铁材料主要包括碳钢、合金钢、工具钢、不锈钢及铸铁材料,以成分为主线介绍了钢铁材料中钢和铸铁的分类、性能和应用。简要介绍了常用有色金属  $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ni}$  及其合金的类型和应用。

陶瓷材料主要分为传统陶瓷材料和新型陶瓷材料。陶瓷属于脆性材料,陶瓷作为

结构材料主要用于高温及磨损、腐蚀等工作条件。典型的新型结构陶瓷有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  等。陶瓷刀具可以加工钢制刀具无法加工的硬质工件材料。

高分子材料也常称为高聚物材料。塑料、橡胶、合成纤维、胶黏剂和涂料总称为五大类合成聚合物材料。工程塑料是应用最广的高分子材料,工程上可作为一般承力构件。由于塑料密度小,化学稳定性好,具有良好的电绝缘性、耐磨性及其他性能,故广泛应用于航空、船舶、机电、生活日用品中。

复合材料是两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。复合材料由基体和增强剂两个组分构成。简述了树脂基复合材料的一般概况、主要种类、特征及其应用特点。

功能材料是以物理性能(电学、磁学、光学、声学、热学等)和生物功能为主要指标,主要用于制造各种功能元器件。介绍了电学、磁学和光学功能陶瓷。

### 思考题与习题

1. 何为结构材料? 何为功能材料?
2. 含碳量对碳钢的性能和应用有何影响?
3. 简述不锈钢的定义和分类。根据奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢和马氏体不锈钢的定义,如何区分这三类不锈钢?
4. 铸铁材料是怎样分类的? 应用时怎样选择?
5. 铝及其合金在力学性能、物理和化学性能方面有何独特的优点? 其在哪些方面可以与钢相媲美?
6. 根据铜及铜合金的特殊色泽和主加元素,对其进行分类。
7. 钛合金在哪些方面可以与钢相媲美? 钛合金主要应用在哪些领域?
8. 简述陶瓷材料的定义和分类。
9. 何为结构陶瓷、工具陶瓷、功能陶瓷? 试列举各自典型材料及主要应用。
10. 简述塑料中的常用添加剂类型及其作用。
11. 简述热塑性塑料和热固性塑料的特性和主要品种。
12. 复合材料是怎样分类的? 复合材料的主要特点有哪些?
13. 树脂基复合材料有哪些性能? 玻璃钢的应用有哪些特点?

### 扩展阅读材料 3: 高性能轻合金

铝、镁和钛的密度分别为  $2.70\text{g/cm}^3$ 、 $1.74\text{g/cm}^3$  和  $4.51\text{g/cm}^3$ , 被称为轻金属。相应地, 铝合金、镁合金和钛合金称为轻合金。质量小这一特性, 把轻合金与交通运输, 特别是与航空航天用材紧密联系在一起, 是近年来大力开发、高速发展的高性能结构材料。

#### 1. 高性能铝合金

##### 1) 铝合金的发展

铝合金具有比强度和比刚度高、导热性好、易于成形、价格低廉等优点, 是一种较年轻的金属材料。20 世纪初铝合金才开始实现工业应用, 1906 年发现了时效强化现象并研制成功硬铝(duralu-

min,即杜拉铝),不久用于飞机结构件;随后开发出的 Al-Cu-Mg 系合金,如 2014 和 2024,其抗拉强度为 350~480MPa,至今仍在使用。第二次世界大战期间,铝合金主要用于制造军用飞机,二战后转入民用。后来一系列新合金(尤其是 7000 系,如 7050、7010、7475 和 7055 等)研制成功。这些铝合金除了强度不断提高外,在耐应力腐蚀、断裂韧性以及抗疲劳性能方面也得以改善。目前,铝、铝合金已广泛用于航空航天、交通运输、轻工建材等部门,是应用最广、用量最多的轻合金,成为仅次于钢铁的第二大金属材料。

## 2) 铝合金的新进展

①Al-Cu-Mg 合金系。进一步降低 2219 铝合金中的 Fe、Si 杂质含量,提高 Cu 含量,使之超过固溶度极限以上,开发出韧性更高的 2419、2021 及 2004 等合金;美国研制出的新合金 2524,其断裂韧性和抗疲劳能力明显优于 2024,已广泛用于 B-777 客机的机身。

②Al-Zn-Mg-(Cu)合金系。通过调整成分和工艺,获得既有 T6 处理(系通常的固溶热处理后进行人工时效)的强度,又具有 T73 处理(固溶+特定的时效热处理)的抗应力腐蚀性能的 7049、7050、7150 和 7033 等合金;采用 T77 处理工艺(一种明显改变产品特性的特定工艺处理的状态)开发的 7055-T7751,用于 B-777 客机的上机翼翼面,使其重量减少了 635kg。

③Al-Li 合金系。其研究方向主要是超强、超韧、超低密度和提高热稳定性。美国在 20 世纪 90 年代开发的 Weldalite-210 型合金,它的拉伸强度超过了 760MPa,几乎是 2219 铝合金的 2 倍,屈服强度达到 740MPa,是目前所有铝合金中强度最高的,并且有良好的断裂韧性(约为  $33.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ )。目前正在研制锂含量为 3.5%~5.0%的超低密度 Al-Li 合金,与 7000 系合金相比,其密度降低 13%~17%,模量增加 24%~30%,而其他性能则相当。

## 2. 镁合金及其进展

### 1) 镁合金的基本特性

与铝合金相比,目前镁合金的研究和发展还很不充分,产量只有铝合金的 1%。但镁合金是实际应用中最轻的金属结构材料,具有密度小,比强度、比刚度高,阻尼性、减振性、切削加工性、减振性和导电导热性好,电磁屏蔽能力强,尺寸稳定,资源丰富,易回收,无污染等优点。因此,在汽车工业、通信电子工业和航空航天工业等领域,镁合金正得到日益广泛地开发和应用,近年来全世界镁合金产量的年增长率高达 20%,显示出极为强劲的应用前景。

### 2) 镁合金加工处理中存在的问题与对策

同纯镁类似,大多数镁合金只有在温度高于 200℃时塑性才显著提高。所以,镁合金多在 300~500℃进行挤压、轧制和锻造加工成形,在 230~350℃可进行温加工。镁在高温下极易氧化,其氧化膜非但无保护性,反而促使进一步氧化。熔炼镁合金都在 650℃以下进行,温度高则氧化加速。添加 Be、Zr、Ca 及稀土,可以降低镁合金的活性。

鉴于镁的化学活性,铸造零件时为防止镁合金的氧化燃烧,以及其与造型材料以及其中所含的水分发生相互作用,除严格控制造型材料中的含水量外,熔炼时要用惰性气体或保护熔渣(碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物的熔流体)。还必须在造型材料中添加适量的阻化剂,以阻止这种反应的产生。常用的阻化剂有氟化物、硫黄、硼酸、烷基磺酸钠等。镁合金熔体不得与水接触,否则易于引起燃烧或爆炸;热处理时也必须保护气氛中进行。生产中加热镁合金制品时,常采用同时装入适量的硫铁矿或菱铁矿(并要密封),也可直接通入惰性气体或  $\text{SO}_2$  气体,以达到保护的目的。

### 3) 镁合金的新进展

①耐热镁合金。耐热性差是阻碍镁合金广泛应用的主要原因之一。当温度升高时,它的强度和

抗蠕变性能会大幅度下降,使它难以作为关键零件(如发动机零件)的材料。稀土和硅是用来提高镁合金耐热性能的重要元素,含稀土的镁合金 QF22 和 WE54 具有与铝合金相当的高温强度,但高成本是其被工程应用的一大阻碍。采用压铸工艺可改善 Mg-Al-Si 的蠕变强度。

②耐蚀镁合金。普通镁合金的耐蚀性低,提高其耐蚀性可通过两个途径来解决:

严格限制镁合金中 Fe、Cu 和 Ni 等杂质含量。例如,高纯 AZ91HP 镁合金盐雾试验的耐蚀性大约是 AZ91C 的 100 倍,超过压铸铝合金 A380,比低碳钢还好得多。

镁合金表面处理。选择化学表面处理、阳极氧化处理、有机物涂覆、电镀、化学镀和热喷涂等,满足不同耐蚀性要求。例如,经化学镀的镁合金,其耐蚀性超过了不锈钢。

③阻燃镁合金。采用熔剂和二氧化硫、二氧化碳或其他惰性气体保护,是阻止镁合金在熔炼浇注中剧烈氧化燃烧的行之有效的阻燃方法。但环境污染严重,并使合金性能降低。在镁合金中添加适量的低氧位合金元素(如 Ca、Be),改变合金液表面的氧化膜结构,将镁合金的燃烧点温度提高到 760℃ 以上,从而开发出阻燃镁合金。已成功研制出阻燃镁合金手机壳体、MP3 壳体等电子产品外壳。

④快速凝固镁合金。传统熔铸镁合金的强度较低、耐蚀性差。采用“快速凝固(RS)+粉末冶金(PM)+热挤压工艺”开发的镁合金,其晶粒细小,晶界被弥散或沉淀的质点钉扎,使合金的塑性和高、低温强度都得到提高;同时因合金成分的高度均匀,使耐蚀性大为改善。其结果使强度接近高强铝,而耐蚀性接近高纯镁,并有高的断裂韧性,因此,也称为超高强度镁合金。用此法生产的镁铝钎锌合金  $\sigma_{0.2}=428\text{MPa}$ 、 $\sigma_b=469\text{MPa}$ 、 $\delta=14\%$ ,超强的 MgAl8Ca2Zn1 室温下  $\sigma_{0.2}=518\text{MPa}$ 、 $\sigma_b=646\text{MPa}$ 、 $\delta=1.2\%$ 、 $E=48\text{GPa}$ 。它们多应用于 150℃ 以下场合。

### 3. 高性能钛合金

工业纯钛的室温拉伸强度虽然只有 350~450MPa,但高强度  $\beta$  型钛合金高达 1300~1500MPa。钛合金的比拉伸强度为高强度结构钢的 1.26 倍,高强度铝合金的 1.38 倍。在 400~550℃ 温度范围内,钛合金的比持久强度、比蠕变强度和比疲劳强度指标,都明显优于耐热不锈钢。同时,钛的无磁性、钛钎合金的超导性、钛铁合金的储氢能力等特性,使得钛合金在尖端科学和高技术方面发挥着极其重要的作用。

#### 1) 钛合金的发展

1954 年美国研制成功了第一个实用化的钛合金 Ti-6Al-4V,由于它的强度、塑性、韧性、耐热性和耐蚀性,以及成形性、可焊性和生物相容性等均良好,成为钛合金工业中的王牌合金,该合金使用量已占全部钛合金的 75%~85%。20 世纪 50~60 年代,主要是发展航空发动机用的高温钛合金和机体用的结构钛合金,1970 年代开发出一批耐蚀钛合金。1980 年代以来,耐蚀和高强钛合金得到进一步发展,耐热钛合金的使用温度从 20 世纪 50 年代的 400℃ 提高到 1990 年代的 600~650℃。目前,世界上已研制出数百种钛合金,结构钛合金正向高强、高塑、高强高韧、高模量和高损伤容限方向发展。

根据平衡和亚稳定状态下的相组成,钛合金可以划分为三类: $\alpha$  型(如 Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo),其强韧性一般、焊接性能好,抗氧化强,蠕变强度较高; $\alpha+\beta$  型(Ti-6Al-4V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo),其强韧性中上,可热处理强化,可焊,疲劳性能好; $\beta$  型(Ti-13V-11Cr-3Al、Ti-8Cr-5Mo-5V-3Al),其强度高,热处理强化能力强,可锻性及冷成形性良好。

#### 2) 钛合金的新进展

①高温钛合金。采用快速凝固/粉末冶金技术和纤维或颗粒增强方法,可使钛合金的使用温度



提高到 650℃ 以上。美国麦道公司采用前者成功地研制出一种高纯度、高致密性钛合金,在 760℃ 下其强度相当于目前室温下使用的钛合金强度。

② 高强高韧  $\beta$  型钛合金。美国钛金属公司研制出的新型抗氧化、超高强钛合金 Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.2Si,可制成厚度为 0.064mm 的箔材;日本钢管公司研制的 Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe,强度高,超塑延伸率高达 2000%,且超塑成形温度比 Ti-6Al-4V 低 140℃,可取代 Ti-6Al-4V 用于各种航空航天构件。

③ 阻燃钛合金。美国和俄罗斯 90 年代初分别研制成功阻燃钛合金。其中,美国研制出对持续燃烧不敏感的阻燃钛合金 Ti-1720(50Ti-35V-15Cr),已用于 F119 发动机;俄罗斯研制的阻燃钛合金 BTT-1 和 BTT-3,具有相当好的热变形工艺性能,可用其制成复杂的零件。

④ 医用钛合金。纯钛及其合金以其与骨骼相近似的弹性模量,良好的生物相容性以及生物环境下优良的抗腐蚀性等,在临床上得到了越来越广泛的应用。医学领域中早期广泛使用的 Ti-6Al-4V 合金(主要用作外科修复材料,如髋关节、膝关节等),会析出极微量的钒和铝离子,可能对人体造成危害。20 世纪 80 年代中期以 Nb 和 Fe 取代毒性元素 V,两种新型  $\alpha+\beta$  型钛合金 Ti-5Al-2.5Fe 和 Ti-6Al-7Nb 在欧洲得到了发展;针对仍含有 Al 问题,日本已开发出一系列具有优良生物相容性的  $\alpha+\beta$  钛合金,其腐蚀强度、疲劳强度和抗腐蚀性能均优于 Ti-6Al-4V ELI 合金。

(杨瑞成、陈奎撰写)

## 扩展阅读材料 4: 高温结构材料

### 1. 发展背景

高温结构材料起源于 20 世纪 40 年代军用飞机发展的需要,目前已成为军用和民用高温燃气轮机等不可代用的关键性材料。高温结构材料要求在高温下具有高强度,以保证发动机的高效率(高速、低油耗);要求其具有很强的抗腐蚀能力,以保证其在高温燃气的冲刷及腐蚀介质的侵蚀下保持高性能;还要求能长期、安全可靠地工作,以保证现代飞机的失效率下降到最低限度。除此以外,高温结构材料对于比强度和比刚度这两个性能指标也有很高的要求,以利减轻飞机的重量,提高飞机的综合性能。

目前,高温结构材料主要是指耐热钢、高温合金、金属间化合物和高温结构陶瓷(如碳化硅陶瓷、氮化硅陶瓷、氧化铝陶瓷,它们具有优异的耐高温性能,但极大的脆性仍是其扩大应用的主要障碍,参见 2.2.2 节)。本专题介绍高温合金和金属间化合物。

### 2. 高温合金

高温合金是指在 600~1200℃ 下能承受一定应力并具有抗氧化或抗腐蚀能力的合金。按照基体组元的不同,高温合金可分为铁基高温合金、镍基高温合金和钴基高温合金。为达到高温苛刻条件下的多种性能要求,高温合金的组织结构和化学组成相当复杂,常见的合金元素有铝、钛、铌、碳、钨、钼、钴、锆、硼、铈、铜等。

#### 1) 铁基高温合金

广义来讲,铁基高温合金是指那些用于 600~850℃,以铁为基体的奥氏体型耐热钢和高温合金。其合金元素作用如下:加入铝、钛、铌等能大大强化面心立方基体,还能通过适当的热处理从基体中析出金属间化合物相  $\gamma'$  和  $\gamma''$ ,使合金得到沉淀强化。

铁基高温合金主要用于制作普通航空发动机和工业燃气轮机上的涡轮盘,也可制作导向叶片、涡轮叶片、燃烧室,以及其他承力件、紧固件等。另一用途是制作柴油机上的废气增压涡轮。由于沉淀强化型铁基合金的组织不够稳定,抗氧化性较差,高温强度不足,因而铁基合金不能在更高温度条件下应用。

## 2) 镍基高温合金

镍基高温合金是以镍为基体(含量一般大于50%),在650~1050℃范围内具有较高的强度和良好的抗氧化、抗燃气腐蚀能力的高温合金材料。

钴、铁、铬、钼、钨、钒、铝、钛在基体 $\gamma$ 相中有一定溶解度,这些元素与镍的原子半径之差为1%~13%,能起固溶强化作用。其中,铬还能形成抗氧化和抗腐蚀的表面 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 保护层。要使合金具有良好的抗腐蚀性,当量铬应在15%以上。

镍基高温合金的高温强度主要取决于合金中 $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ )的总量。铝、钛是 $\gamma'$ 相的主要形成元素,通过 $\gamma'$ 相在基体( $\gamma$ 相)内弥散分布强化合金。铝还可以强化高温合金基体,以及铝在合金表面形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 致密层,提高合金抗氧化性。

镍基高温合金可用于制作高温下承受应力较高的部件,如燃气轮机的涡轮叶片、涡轮盘等。此外,也可用做航天器、火箭发动机、核反应堆、石油化工和能源转换设备等的高温部件。在现代飞机发动机中,涡轮叶片几乎全部采用镍基合金制造。

## 3) 钴基高温合金

钴基高温合金是含钴量40%~65%、含铬(>20%)以及含Ni、W的奥氏体合金。与镍基合金比较,钴基高温合金的高温强度、使用温度和耐热腐蚀性能都优于镍基合金。钴基合金的不足是:价格昂贵,低、中温(200~700℃)屈服强度较低,只有镍基合金的50%~75%;密度比镍基合金高约10%。这在不同程度上影响了钴基高温合金的广泛应用。

钴基高温合金适于制作航空喷气发动机、工业燃气轮机、舰船燃气轮机的导向叶片和喷嘴导叶以及柴油机油泵的喷嘴等。

## 3. 金属间化合物

### 1) 金属间化合物概况

金属间化合物是指金属/金属或金属/类金属元素之间形成的化合物材料。其原子间的键合兼有金属键和共价键的性质,这就使得金属间化合物通常具有高熔点、高强度和较低韧性的特点。

金属间化合物是最有希望的新一代高温结构材料,可能代替部分耐热钢和高温合金。在众多的金属间化合物中,取得很大进展并极有可能成为未来高温结构材料的主要是Ni-Al、Fe-Al、Ti-Al三体系的 $\text{A}_3\text{B}$ 和AB型铝化物,其中 $\text{A}_3\text{B}$ 型化合物为 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 和 $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,而AB型化合物的则为NiAl、FeAl和TiAl等。这些金属间化合物具有一系列特殊的优点:

①极好的高温组织稳定性,在熔点以下一直保持单相或不变的复相组织;

②铝和硅的含量都很高,铝和硅原子的原子质量小,半径又比较大,使得它们的密度都较小,其质量比耐热钢或高温合金至少轻10%以上;

③铝和硅都易形成致密的表面氧化膜,使得它们具有耐氧化的特点。

目前已开发出约300种金属间化合物。除了作为高温结构材料以外,金属间化合物的其他功能也被相继开发,如稀土化合物永磁材料、储氢材料、超磁致伸缩材料、功能敏感材料等相继问世。金属间化合物材料的应用,极大地促进了当代高新技术的进步与发展,促进了结构与元器件的微型化、轻量化、集成化与智能化。

### 2) 金属间化合物的三个主要性能特征(弱点)和对策

对高温金属间化合物来说,室温下的延性、高温时的强度和抗氧化性是它的三个有待进一步完善的主要性能指标。

①室温下的延性。延性低(室温延性<3%)是金属间化合物的弱点。为便于零件加工和延长使

寿命,必须提高其延性。通过控制化合物的微观结构,是获得良好延性的有效途径。如将具有稳定 $B_2$ 相(为立方对称结构)的镍、钼、钒等加入到 $Ti_3Al$ 中,可改善 $Ti_3Al$ 的延性。此外,氧( $<0.03\%$ )、氢含量越低,化合物的延性越好。

②高温强度。多数金属间化合物的屈服强度随温度的升高而提高,但达到一峰值后下降,称为 $R$ 现象。通过加入第三合金元素,或引入其他结构的金属间化合物相可起到高温强化作用。例如,通过放热反应合成工艺在 $Al-Ti$ 基金属间化合物中形成 $0\sim 30\%$ 的 $TiB_2$ ,可明显地提高材料的抗高温变形能力。

③高温时的抗氧化性能。目前改进其抗氧化性的主要方法是加入合金元素。如 $Nb$ 和 $Cr$ 的加入能够产生致密而稳定的表面氧化层,显著提高 $TiAl$ 的抗氧化性。

### 3) 几种典型的金属间化合物材料

目前研究最多、前景较好的是 $Ni_3Al$ 、 $NiAl$ 、 $Ti_3Al$ 、 $TiAl$ 和 $MoSi_2$ 。

$Ni_3Al$ 具有高温结构材料所希望的优点:熔点高、抗高温氧化性好、高温强度和蠕变抗力高以及比强度大等。其缺点是韧性低,这是晶界本身弱化引起的,也称“本质脆性”。硼能有效地阻止 $Ni_3Al$ 沿晶断裂倾向,并可极大地提高 $Ni_3Al$ 的室温塑性,美国已批准五家公司使用 $Ni_3Al(B)$ 金属化合物开发发热元件、内燃机组件以及其他特殊场合应用的元器件。

$TiAl$ 不仅具有耐高温、抗氧化和低密度的特性,而且其弹性模量、抗蠕变性能均比钛合金好得多,与镍基高温合金相当,而其密度还不到后者的一半。将其用在发动机上,可显著减少发动机的质量并改善其性能。 $TiAl$ 的主要缺点是室温韧性差,其原因是塑性变形时能开动的滑移系数目有限,滑移困难。可通过裂纹连接和曲折增生这两个途径来强化 $TiAl$ 。此外,苛刻的成形工艺条件使 $TiAl$ 金属间化合物部件的造价高于现用高温结构材料。试验发现,微量镁可改善 $TiAl$ 金属间化合物的热加工性能。目前, $TiAl$ 材料制作的叶片、轴承密封件、气体涡轮发动机部件等已投入生产。

$MoSi_2$ 以其足够高的熔点( $T_m=2030^\circ C$ )、极好的高温抗氧化性(抗氧化温度可达 $1700^\circ C$ )和优异的导电、导热性,而被认为是目前最有前途的高温结构材料。可是 $MoSi_2$ 的低温脆性和高温强度低两大弱点限制了其实际应用。通过与其他材料复合可极大地改善 $MoSi_2$ 材料的断裂韧性。 $1200^\circ C$ 时,纯 $MoSi_2$ 高温弯曲强度仅为 $250MPa$ ,添加 $20\%$   $SiC$ 可提高至 $310MPa$ ,添加 $20\%$   $TiB_2$ 可提高到 $380MPa$ 。 $SiC$ 、 $WSi_2$ 和 $Si_3N_4$ 增强体的加入使 $MoSi_2$ 的抗蠕变能力也有较大的改善。除了用作电热元件外(已工业化), $MoSi_2$ 的应用前景是航空、汽车燃气轮机的高温部件、气体燃烧器、喷管、高温过滤器以及火花塞等。

(杨瑞成、陈奎撰写)

## 第3章 工程材料的基本性能

### 3.1 概述——材料性能的基本特征

#### 3.1.1 材料性能的实用意义

从工程角度来看,工程技术人员的责任是不断改善他所设计或制造的产品性能,开发具有更好功能的产品,以及研制适用的新材料。电气工程师要使集成电路正确地运行、使用,计算机中的开关应能瞬时做出反应,即使在最恶劣的条件下,所用的绝缘材料也要能承受高的电压;建筑工程师希望建造高强、可靠、耐腐蚀,而同时又有美感的建筑物,需要使用高性能的新型建筑材料;石油化工工程师要求钻头和输送管道能在磨损或腐蚀条件下长时间工作,特殊的耐磨、耐蚀材料不可或缺;汽车工程师除了希望采用轻质材料之外,还希望所用材料具有高强度并能经久耐用;宇航工程师则要求得到在高温和外层空间的冷真空情况下能顺利完成任务的轻质材料;冶金、陶瓷和高分子材料的工程技术人员希望生产和加工更便宜的、同时又具有优良性能的材料;等等。

因此,材料科学与工程(MSE)同各工程领域联系的纽带就是性能,材料是通过它所具备的各种性能服务于各工程领域、服务于人类的。从工程和社会意义上说,材料和材料工程的核心就是材料的性能以及如何去达到所希望的优良性能。而且,各领域、各行业对材料的性能提出了不同的要求。

机械工业:以力学性能为主;

石油化工:力学性能+耐蚀、耐热性等;

航空航天:比强度、比刚度等;

.....

如第1章所述,所谓性能或使用性能是指材料本身或制成零件或产品后,在试验或使用过程中能够适应或抵抗外界对它的力、化学、电磁、温度等作用而必须具有的能力。材料的性能(性质)又可分为:力学性能,包括各种强度、塑性、韧性、硬度以及断裂韧性等;物理性能,包括密度、熔点、导电、导热、磁性以及膨胀系数等;化学性能,包括抗氧化、耐腐蚀性能等,以及工艺性能。所谓工艺性能是指在制造工艺过程中材料适应加工的性能,如金属材料的工艺性能包括铸造性能、锻造性能、焊接性能、切削加工性能和热处理工艺性能等。

本章从工程设计、制造与应用的角度,介绍材料的力学行为与主要的力学性能,物理性能及化学性能,最后进行不同类型材料的性能比较。

### 3.1.2 材料性能的几点属性

#### 1) 材料性能是对各种负荷作用的响应

材料的性能是在一定过程中材料行为的集中而又具体的体现,也就是说,材料的性能是材料对于各种负荷作用的响应。这里的负荷是广义负荷,包括力学负荷,即各种外力、能量的作用;热学负荷,即温度、热量的作用,有时还有温度梯度、加热与冷却速度的影响;电、磁负荷,即电场与磁场的作用;还有其他理化负荷,即化学介质作用、各种其他物理作用,如辐射等。这些广义负荷有个作用类型、作用时间与作用范围的问题。因此,对应着各种各样的负荷作用过程,如拉伸过程、蠕变过程、疲劳过程、磁化过程、导电过程、腐蚀过程、应力腐蚀断裂过程等。在这些负荷作用的过程中表现出材料的各种行为,如力学性能、物理性能、化学性能等。比如,通过分析材料在外力作用下室温拉伸中的应力-应变曲线,采用屈服、颈缩和断裂等力学行为的判据,定义出材料的屈服强度、抗拉强度和断裂强度等力学性能。又如,通过对材料在外磁场下磁化和退磁化行为中的磁滞回线的分析,定义出材料的矫顽力、磁导率等磁学性能。

#### 2) 材料性能指标的条件性

其一,在不同的外界条件下,同一种材料也会有不同的性能。如材料的断裂强度,有常规的光滑试样断裂时的抗拉强度或断裂应力,有作为裂纹体试样的断裂力学性能指标,有在高温下的蠕变断裂强度,还有交变载荷下的疲劳断裂强度;以及化学介质中的应力腐蚀断裂强度,等等,它们是大不相同的。

其二,材料的性能指标具有相对意义,具有条件性。在不同的试验规范下,相同的材料也会有不同的性能指标。还是材料的断裂强度,若不注明外界条件,其含义是含混的,是不可比较的。例如,含 30%Zn 的黄铜的室温抗拉强度是 320MPa,从工程观点来看,这个性能指的试验条件为:室温、(周围)空气介质、拉伸负荷以及工业标准规定的拉伸速度和计算方法。再如,某材料高温力学性能  $\sigma_{10^{-5}}^{500} = 100\text{MPa}$ ,则表示此材料在 500℃ 温度下、10 万小时后伸长为 1% 的蠕变极限为 100MPa。

#### 3) 材料性能的参量化

性能必须参量化,即材料的性能需要定量地加以表述。多数的性能都有单位,通过对单位的分析,可以加深对性能的理解。如材料强度的单位为 MPa(N/m<sup>2</sup>),表示单位面积上承受的力;又如冲击韧性的单位为 J/cm<sup>2</sup>,其名义上表示缺口试样在冲击载荷下单位面积上所消耗的功。

#### 4) 环境对材料性能的影响

材料的性能在使用条件下(环境中)会发生变化。比如,普通钢材在高温下其强度明显下降,而低温下会变脆、韧性下降。再如,普通不锈钢(304 等)在硫酸等氧化性介质中因为能够发生钝化而耐蚀,但在盐酸等还原性介质中则因处于活化状态(不能形成保护性的钝化膜),其耐蚀性能明显变差。

#### 5) 材料性能的多样性及评价

任何一种材料都具有一定数值的各种性能指标,如强度、塑性、导电性、耐蚀性,等

等。在工程上,甚至日常生活中,经常听到议论:什么材料最好,什么材料不好。其实,在进行材料的具体评价时,是有一定背景或针对性的。事实上,一方面,如果要求某一种材料其各种性能均最佳,这是不可能的;另一方面,“好”与“不好”是相对的,看其用在什么场合,用其什么性能。

比如材料的力学性能,当要对材料进行加工成形时,希望软一些好(强度要低、塑性要好),如软钢、有色金属及高分子材料的加工性能很好;当用某种材料做加工工具时,希望其尽可能硬一些,由之发展了高速工具钢、硬质合金及超硬陶瓷等工具材料;而当要对材料进行破碎时(如通过机械粉碎法欲得到粉末即粉体材料),希望其脆一些好……所以,不能简单地认为某类结构材料的强度越高越好,或反之,塑性越高越好。再如,用作电子、电器元件或器件的材料,需考虑其电学性能。当其用作输电线等导电用途时,显然材料的电阻越小越好,铜、铝、银已得到广泛应用,而且开发无电阻的超导材料展现了美好的应用前景;而当用作电绝缘材料时,便不允许电流通过,要求材料的电阻率特别大,故塑料、橡胶和陶瓷材料最为适合。

### 3.1.3 非结构敏感性能与结构敏感性能

从与材料内部组织结构的联系上,材料的性能还可分成两类:非结构敏感性能和结构敏感性能。

#### 1) 非结构敏感性能

长期以来发现:对于一些物理参量可以相当准确的计算出来,比如材料的热容,就可以根据固体晶格振动的量子理论(如爱因斯坦理论、德拜理论)计算出来;杨氏模量可以在金属电子理论上根据其晶体结构计算出来,等等。而且所得结果与实验值相当吻合。但是对于另外一些量,尤其是力学参量则不然。尽管19世纪以来,X射线的发现为研究金属结构提供了新的手段,但在相当长的一段时间内,人们对于金属力学参量的计算,无论屈服强度还是断裂强度,仍然无能为力。例如,实际材料的屈服强度只有其理论值的千分之一左右。这种情况说明了材料的力学参量有别于其他物理量,此问题直到查明了前者是结构敏感量,而后者是非结构敏感量,问题才得以澄清。

材料的非结构敏感性能有弹性模量、密度、热容量等。其特征之一是:对于同一种材料的不同试样(甚至通过不同的处理而获得不同的状态,如钢材淬火得到马氏体,退火得到珠光体等),进行测量的结果差别不大;特征之二是:实验值也和将材料视为理想的完整晶体的理论计算结果基本符合。绝大部分纯物理参量均属于这一类。

#### 2) 结构敏感性能

材料的结构敏感性能,除屈服强度、断裂强度外,还有疲劳强度、蠕变强度,以及材料的塑性和韧性,等等。这些力学量对于同一种材料的不同状态试样测得的结果,往往差异很大,而且与根据理想完整晶体计算得出的理论值相比,也存在着十分显著的差异。

工程结构材料所主要依据的力学性能,正是结构敏感性能,而且是高度结构敏感性的。目前材料的力学性能实验值,与其理论值之间往往有1~3个数量级的巨大差别。

这不仅给结构材料的工程应用(包括加工处理)带来深刻的影响,而且更给材料工作者如何按照人们的意愿改善材料的力学性能,提供了很大的空间、机会,也提出了巨大的挑战。业已知晓,材料的化学组成即成分(如低碳钢与高碳钢)、制备和加工工艺(如退火状态与淬火状态的钢材)以及外界(使用)环境(如温度等)等因素都对材料的性能有着重要的影响。事实上,多年来材料工作者正是运用材料科学与工程的原则、知识,通过各种途径和手段,改变材料的化学组成、组织结构,不断提高已有材料的性能,并不断研制出高性能的新材料来的。

## 3.2 工程材料的力学性能

### 3.2.1 材料的主要力学性能

材料的力学性能是表征材料在外加力学负荷或力学负荷和环境因素联合作用下表现出的变形、损伤与断裂的行为、规律及其物理本质和评定方法。

一般而言,工程构件或机械零件都应具有一定的承载能力,也就是具有一定的强度等力学性能。材料的力学性能既取决于材料的化学成分、组织结构、冶金质量等内在因素,又取决于如负荷性质(静负荷、冲击负荷、交变负荷)、应力状态(拉、压、弯曲、剪切、扭转等)、温度、环境介质等外在因素。

材料的力学性能指标是材料在负荷和环境因素作用下抵抗变形和断裂行为的量化因子,是评定结构材料质量的基本依据,也是结构设计、选材和优选工艺的主要依据,具有极重要的工程实际意义。材料的主要力学性能指标主要有:

(1)弹性。材料在外负荷作用下保持其固有形状和尺寸的能力,以及在外力去除后恢复固有形状的能力。表征材料弹性的指标有弹性模量、切变模量、弹性极限等。

(2)强度。材料对塑性变形和断裂的抗力。主要指标有屈服强度、抗拉强度、抗弯强度、疲劳强度、持久强度、断裂强度等。

(3)塑性。材料在外力下发生永久变形的能力,如延伸率、断面收缩率。

(4)韧性。材料断裂前吸收塑性变形功和断裂功的能力,如冲击韧性、断裂韧性。

(5)硬度。材料的软硬程度。主要指标有布氏硬度、洛氏硬度、维氏硬度、肖氏硬度、显微硬度等。

(6)耐磨性。材料抵抗磨损的能力。主要指标有质量磨损量、体积磨损量等。

(7)疲劳抗力。材料在变动载荷作用下抵抗疲劳断裂的能力。主要指标有疲劳极限(疲劳强度)、抗疲劳过载能力以及疲劳缺口敏感度等。

(8)高温力学性能。材料在高温下的力学性能。主要指标有蠕变极限、持久强度极限、应力松弛稳定性、高温疲劳强度、高温短时拉伸强度等。

除特殊情况外,经常使用的强度、塑性等力学性能指标,是在室温、空气中进行静拉伸测试的,即常规力学性能。以下进一步介绍几种常用力学性能指标的含义和应用。

### 3.2.2 材料拉伸的应力-应变曲线

静载荷拉伸试验一般使用光滑圆柱形试样或板状试样(主要用于板材),试样的工作长度(标距长) $l_0=5d_0$ 或 $l_0=10d_0$ , $d_0$ 为原始直径。将试样装夹在材料试验机上,室温下在轴向缓慢加载条件下进行拉伸变形(图 3-1)。记录或绘制试样所受载荷( $P$ )与试样伸长量( $\Delta L$ )之间关系的曲线称为拉伸曲线或  $P-\Delta L$  曲线。若将纵坐标以应力 $\sigma$  ( $\sigma=P/A_0$ ,  $A_0$ 为试样原始截面积)表示,横坐标以应变 $\epsilon$  ( $\epsilon=\Delta L/L_0$ ,  $L_0$ 为试样标距)表示,则变换得到应力-应变曲线( $\sigma-\epsilon$  曲线,与试样的尺寸无关,其形状与  $P-\Delta L$  曲线相似),也称为名义应力-应变曲线或工程应力-应变曲线。通过拉伸试验可以揭示塑性材料在静负荷作用下材料的力学行为,即弹性变形、塑性变形、断裂三个基本过程(对于脆性材料,只有弹性变形、断裂两个过程),还可以确定材料的最基本的力学性能指标-强度与塑性。图 3-2 为退火低碳钢的圆柱拉伸试样以及拉伸(工程)应力-应变曲线。

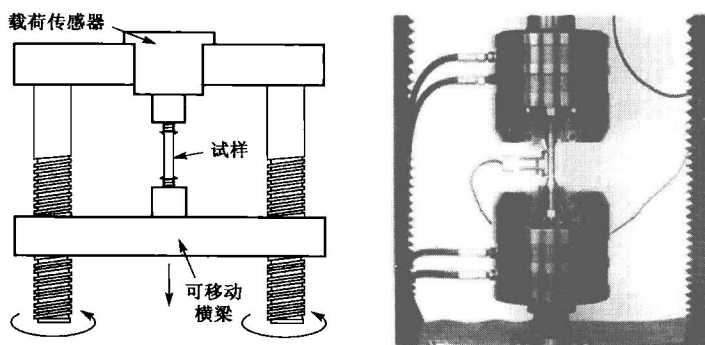


图 3-1 拉伸试验装置和试样

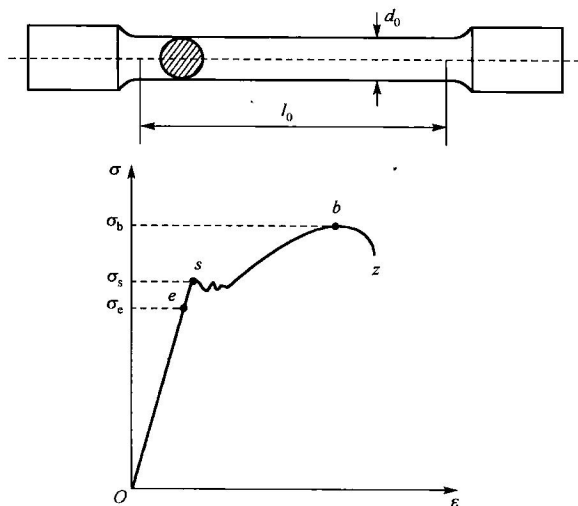


图 3-2 退火低碳钢的  $\sigma-\epsilon$  曲线



### 3.2.3 材料的弹性行为与弹性模量

#### 1) 弹性变形的特点

材料在受拉伸、压缩、扭转、剪切和弯曲负荷作用时,都会产生弹性变形,由正应力引起的弹性变形称为正弹性应变,由切应力引起的弹性变形称为切弹性应变,等等。

弹性变形是一种可逆变形,是原子自平衡位置产生可逆位移(偏离、复位)的反映。

大多数弹性变形具有单值性的特点。在弹性变形过程中,无论是加载还是卸载,其应力和应变之间都保持着单值性关系。

金属等材料弹性变形的变形量很小。材料弹性变形主要发生在弹性变形阶段,但在塑性变形阶段,也还伴随发生一定量的弹性变形。即使这样,两个变形阶段的总弹性变形量仍很小,一般不超过 1%,处于小变形(小应变)范畴内。

总之,大多数材料的弹性变形具有可逆性、单值性和变形量很小的三个特点。

#### 2) 弹性模量

材料在弹性变形阶段,应力( $\sigma$ )与应变( $\epsilon$ )呈正比关系,即满足胡克定律,两者的比值,即图 3-2 中  $\sigma$ - $\epsilon$  曲线直线阶段的斜率,称为弹性模量,记为  $E$ ,有

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3-1)$$

弹性模量表征了材料对弹性变形的抗力。 $E$  值越大,在相同的应力作用下材料的弹性变形越小,故而,工程上也称  $E$  为材料的刚度。材料的刚度主要取决于材料的本性,反映了材料内部原子间结合键的强弱,而与材料的显微组织类型无多大的直接关系。应指出的是,材料的刚度和零件的刚度不是一回事,零件刚度除了与材料刚度有关外,还与零件的截面形状、尺寸以及载荷作用的方式有关。

从原子结合键的本质看(参见 4.3 节),弹性模量也是表征原子间结合能大小的一个物理量。具有强化学键结合的陶瓷、金属材料的弹性模量高,而分子间仅以弱范德华力结合的高分子材料弹性模量很低。

在结构件的选材和设计中,金属材料的刚度是十分重要的,例如,内燃机、离心机等曲轴要有足够的刚度,以避免工作时产生过大振动;精密机床和压力机对主轴、床身和工作台都有刚度要求,需要按刚度条件进行设计、选材,以保证加工精度。

#### 3) 弹性比功

弹性比功又称弹性应变能密度,指材料吸收变形功而不发生永久变形的能力。它标志在开始塑性变形前,材料单位体积所吸收的最大弹性变形功,它亦具有韧性指标的属性(吸收变形功)。如图 3-3(a)中,阴影线所示面积即代表这一变形功的大小,即

$$W_e = \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_e}{\epsilon_e} \right) = \frac{\sigma_e^2}{2E} \quad (3-2)$$

弹簧是典型的弹性构件,主要起减震、储能和驱动等作用。既要吸收大量变形功又不允许发生塑性变形。因此,弹簧材料应尽可能具有最大的弹性和弹性比功。

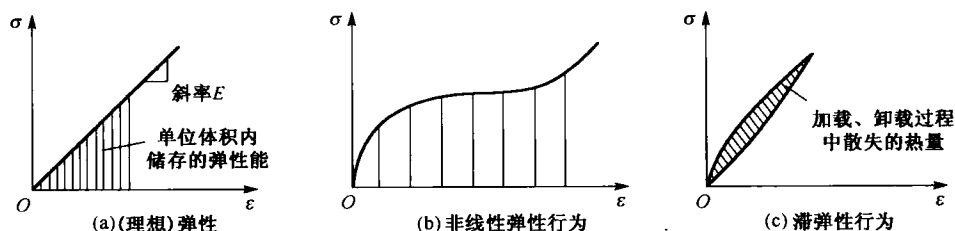


图 3-3 材料的弹性行为

由于弹性模量是一个很稳定的力学性能指标,对材料组织变化不甚敏感。因此,由式(3-1)、式(3-2)可知,只能通过提高其弹性极限 $\sigma_e$ 的方法来提高材料的弹性。对于金属弹簧,一般采用合金化、热处理和冷变形强化等方法提高其弹性极限和弹性比功。例如,硅锰弹簧钢含碳量为0.5%~0.7%,加入Si、Mn,强化铁素体基体并提高其淬透性,再经淬火、中温回火,获得回火屈氏体组织,可达到最高的弹性极限,从而获得最佳的弹性性能。

#### 4) 弹性变形的不完整性

理想的弹性变形是单值、可逆的小变形,加载时立即变形,卸载时立即恢复原状,变形与时间无关,加载曲线和卸载曲线重合一致。但实际使用的材料往往是多晶材料,存在各种晶体缺陷,弹性变形时,并不是完全弹性的,会出现包申格效应、弹性后效和弹性滞后(滞弹性)等现象。

理想和不完全性(非理想)弹性变形的应力-应变曲线如图3-3所示。图3-3(a)是理想的线弹性行为,卸载时沿着直线可逆地回到原点,同时释放全部弹性功。几乎所有的固体材料在小应变范围内( $<0.1\%$ ),都具有线弹性的变形特征。

橡胶之类材料的弹性伸长可达400%~500%以上,但其应力-应变行为完全偏离了线性关系(图3-3(b)),称为非线性弹性行为。然而,仍保持弹性的基本性质,卸载时沿着同样的途径退回到原点,并向环境释放变形时吸收的弹性能。

聚合物及某些软金属如铅等,则表现出明显的弹性滞后现象,即加载和卸载曲线都稍稍偏离了直线,且两者不相重合,形成一个封闭的环形(图3-3(c)),说明变形过程中应变跟不上应力,因此称为滞弹性行为。显然,在这样的加载与卸载循环中,一部分弹性功(阴影区所示的面积)被材料本身吸收,最终以“热”的形式向环境散失。这一现象在工程上有重要意义。对于工作时受到振动的零件,滞弹性相当于阻尼作用,它赋予材料优良的消振和吸收噪音的能力。如对于机器底座之类的部件,为了减少工作时的振动和降低噪声,应该选择具有明显滞弹性行为的材料,如灰铸铁。而对于大多数装备,如弹簧、音叉、钟表、仪表和精密机械等,在选用重要传感元件的材料时,应该力求避免滞弹性损失。严格地说,大多数工程材料都在一定程度上具有滞弹性行为,只是当材料的弹性极限较高,而使用的应力水平又较低时,滞弹性行为可以不予考虑。

### 3.2.4 材料的强度与塑性

#### 1. 强度

##### 1) 屈服强度

原则上,材料的屈服强度应理解为开始塑性变形时的应力值。但对于工程中发生连续屈服的多晶材料,其各晶粒的位向不同,不可能同时开始塑性变形。当少数晶粒发生塑性变形时,在应力-应变曲线上难以察觉出来;只有当较多晶粒发生塑性变形时,才能造成宏观塑性变形的效果。因此,工程上采用规定一定的残留变形量的方法,确定材料的屈服强度,主要有以下三种(包括比例极限和弹性极限在内)。

比例极限  $\sigma_p$ : 图 3-2 中应力-应变曲线上符合线性关系的最高应力值(图中  $e$  点稍下点所对应的应力),超过  $\sigma_p$  时,即认为材料开始屈服。

弹性极限  $\sigma_e$ : 试样加载后再卸载,以不出现残留的永久变形为标准,材料能够完全弹性恢复的最高应力值为弹性极限(对应图 3-2 曲线上的  $e$  点)。弹性极限虽然有明确的物理意义,但在实际测量时却难以精确测定,它的值取决于仪器的灵敏度(灵敏度越高,测量值越低)。为了统一起见,工程上定义发生 0.01% 残留塑性变形时的应力值为条件弹性极限,表示为  $\sigma_{0.01}$ 。

比例极限和弹性极限并非完全等同,通常,对于同一种试验材料,其  $\sigma_e$  要稍高于  $\sigma_p$ ,但其差别很小。工程上之所以要区分它们,是因为有些设计,如火炮筒材料,要求有高的比例极限;而另一些情况,如弹簧材料,则要求有高的弹性极限。

屈服极限(屈服应力)  $\sigma_s$ : 在拉伸过程中,出现载荷不增加而试样还继续伸长的现象称为屈服(即不连续屈服或物理屈服,图 3-2 中  $s$  点及之后的一小阶段),材料开始屈服时所对应的应力(物理屈服点)称为屈服应力或屈服极限,以  $\sigma_s$  表示。屈服极限表征材料发生明显塑性变形时的抗力。但由于多数工程材料没有明显的屈服现象(即发生连续屈服),因此,工程上定义发生某一残留塑性变形时的应力为条件屈服强度。根据零构件使用时所允许的残留变形量,条件屈服极限有  $\sigma_{0.01}$ 、 $\sigma_{0.1}$ 、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{0.5}$  等。对于大多数机器零件如轴、机座等多用  $\sigma_{0.2}$ ,即产生 0.2% 残余伸长所对应的应力作为条件屈服极限。在某些特殊高要求时,如为保证容器的气密性(高压容器和紧固螺栓等)应该采用  $\sigma_{0.01}$  或  $\sigma_{0.001}$  作为设计依据。

屈服强度不仅是工程结构设计中使用的一个非常重要的数据,同时也是材料加工中必须考虑的一项材料基本指标。如果用变形方法制造具有某种形状的部件,那么,所施加的应力必须超过所用材料的屈服极限,才能使材料的形状发生永久的变化。

##### 2) 抗拉强度

抗拉强度  $\sigma_b$ : 表示材料的极限承载能力。对于韧性材料而言,抗拉强度即是拉伸时材料开始发生“颈缩”的应力,相当于应力-应变曲线的极大值(图 3-2 中  $b$  点),对于不发生颈缩的材料,就相当于断裂时的应力。抗拉强度容易测出,因此手册上常可以查到。抗拉强度在比较材料的力学性能方面是很有用的,它允许我们对其他较难测出的

一些性能进行估计。如某些结构钢  $\sigma_b$  与疲劳极限  $\sigma_{-1}$  之间就存在着一定的关系,可以用前者估计后者。

### 3) 实际断裂强度

拉伸断裂时载荷与原始截面面积的比值称为实际断裂强度  $\sigma_f$ 。对于发生颈缩的材料,实际断裂强度(亦以名义应力或工程应力表示)略小于其抗拉强度;对于不发生颈缩的材料,二者相等。

## 2. 塑性

材料断裂前发生塑性变形(永久变形)的能力称为塑性。衡量材料拉伸时的塑性指标有延伸率( $\delta$ )和断面收缩率( $\psi$ )。

### 1) 延伸率(断后伸长率) $\delta$

$$\delta = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中,  $L_0$  为试样的原始标距长度;  $L$  为试样断裂后标距的长度。同一材料的试样长短不同,测得的延伸率略有不同。长试样 ( $L_0 = 10d_0$ ,  $d_0$  为试样原始直径) 和短试样 ( $L_0 = 5d_0$ ) 测得的延伸率分别记作  $\delta_{10}$  (常简写成  $\delta$ ) 和  $\delta_5$ , 而且  $\delta_5 > \delta_{10}$ 。

### 2) 断面收缩率 $\psi$

$$\psi = \frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\% \quad (3-4)$$

式中,  $A_0$  为试样原始截面积;  $A_f$  为试样断裂处截面积。

相对而言,延伸率是材料塑性“伸长”的度量,而断面收缩率却是塑性“收缩”的度量。

### 3) 塑性指标的工程意义

按塑性指标可衡量材料的韧、脆性状态:

$\delta < 3\% \sim 5\%$       低塑性或脆性材料,难以进行塑性加工成形,如铸铁、陶瓷。

$\delta > 15\%$           高塑性材料,压力加工性能好,如 Cu、Al 等软金属,低碳钢,塑料。

$5\% < \delta < 15\%$     一般塑性材料,如高强钢等其他材料。

设计零件时,不但要依据受力情况和零件几何尺寸进行强度计算,从而对材料提出强度要求,同时还要提出对材料塑性的要求。如汽车齿轮箱的传动轴,选用中碳钢调质处理,要求  $\sigma_{0.2}$  为 600~700MPa,同时还要求  $\delta$  不小于 6%。这里对塑性的要求是出于安全考虑。零件工作过程中,难免偶然过载,或者应力集中部位的应力水平超过材料屈服强度。这时,材料如果具有一定的塑性,则可用局部塑性变形松弛或缓冲其集中应力,避免断裂,保证安全。

金属塑性变形能力还是金属压力加工和冷成型的基础,如冷弯、冲压、拔丝工艺等。轧机等成形机械应该配备多大的动力装置,也可根据材料吸收塑性功的大小去估算。

### 3.2.5 材料的真应力-真应变曲线

在上述工程应力-应变曲线上,当应力达到最大值后转而发生下降,其原因是工程

应力的定义造成的。计算工程应力时使用的是原始截面积  $A_0$ ，而实际上在拉伸过程中试样的截面积是不断缩小的。尤其当应力达到  $\sigma_b$  以后，试样产生颈缩，细颈部分所承受的应力比工程应力所反映的数值大得多。为了理解试样真实的应力与应变状态，就必须使用真应力与真应变，这两个量可定义如下：

$$\text{真应力} \quad \sigma_t = \frac{P}{A} \quad (3-5)$$

$$\text{真应变(对数应变)} \quad \epsilon_t = \int \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (3-6)$$

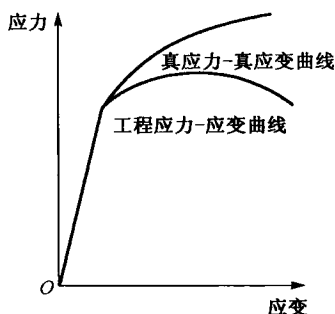


图 3-4 真应力-真应变曲线与工程应力-应变曲线的对比

式中， $A$  为真实的或瞬时的试样截面积。图 3-4 为金属材料真应力-真应变曲线与工程应力-应变曲线的比较。从图中可以看出，真应力-真应变中的应力在颈缩发生后仍持续上升。这是因为此时塑性变形时所需的外力虽然变小了，但试样的截面积急剧减小，应力却一直增长，直至断裂。变形过程中材料真应力的不断升高对应着材料内部组织结构的变化，即金属塑性变形一位错等晶体缺陷增加且相互阻碍—材料强度升高—发生加工硬化现象(位错等概念参见 5.5 节)。表 3-1 给出真应变(对数应变)与条件应变的比较。

对于真应力-真应变曲线与工程(条件)应力-应变曲线二者之间的关系及其各自的适用性必须予以足够重视。其一，很明显，真应力  $\sigma_t$ -真应变  $\epsilon_t$  曲线较之条件应力-应变曲线真实、科学；其二，在小应变范围( $\leq 0.1$ )内条件应变  $\epsilon$  与真应变  $\epsilon_t$  基本相等，那么，机械零件工作时由于不允许明显变形(属小应变)，所以常用条件应变和工程应力-应变曲线；其三，大应变时二者差异很大，故必须用真应变(能反映材料的真实变形程度)，如金属材料的塑性成形加工。

表 3-1 真应变(对数应变)与条件应变数值的比较

$\epsilon (\epsilon_t)$	0.01	0.10	0.20	0.50	1.00	4.0	$\epsilon \leq 0.1$
$\epsilon (\delta)$	0.01	0.105	0.22	0.65	1.72	53.6	$\epsilon \approx \epsilon_t$

### 3.2.6 材料的韧性

#### 1) 材料韧性的意义

前述的几种拉伸力学性能指标，都是以光滑试样作为研究对象，在实际工程设计中存在着一定的局限性。人们发现，在某些结构件的设计中，虽然避免了过量的弹性变形和塑性屈服，但仍然可能以快速断裂方式造成灾难性的失效。研究表明，这是由于传统的结构设计方法是按强度或刚度设计的，认为该构件是光滑的，没有考虑实际构件中存在缺口甚至裂纹的情况，也没有参考材料的韧性，即断裂的难易程度。

韧性是材料断裂时所需要的功或消耗能量的度量。它与强度、塑性明显不同，强度是使材料变形或断裂所需要应力的度量，塑性是材料变形能力的度量。能量是力和距

离的乘积,是材料的强度与塑性高低的综合反映,用焦耳(J)来表示,它与应力-应变曲线下的面积有密切关系。在强度相等的情况下,塑性材料断裂时所需要的能量比脆性材料大得多,因此,其韧性也比脆性材料高得多。

当需要考虑材料在承受冲击载荷而不发生断裂的能力时,韧性就具有工程重要性。还有就是限制材料塑性发挥的场合,如低温以及三向应力状态、应力集中等场合。

评定材料韧性高低的方法,最常用的有两种:一种是用冲击试验所得的冲击韧性,另一种是用断裂力学方法测得的断裂韧性。

## 2) 冲击韧性

许多机器在服役时往往受到冲击载荷的作用,如汽车行驶通过道路上的凹坑,飞机起飞、降落时起落架在跑道上受到的剧烈震动、冲击,还有金属压力加工(锻造、冲压)时,锤杆等经受的多次冲击,等等。冲击试验的方法有许多种,国际上多用夏氏冲击试验。而且,带V形缺口的试样能够在一定程度上衡量材料的缺口效应以及对裂纹传播的抗力。

图3-5示意地说明夏氏冲击试验的原理。一只重摆锤从高度 $h$ 开始沿着弧形轨迹自由落下,冲击砧座上放置的试样(属三点弯曲受力状态)并打断后,达到一个比较低的高度 $h'$ (试样尺寸及缺口参数均已标准化)。知道摆锤的初始高度和最终高度,算出势能差别就是试样在断裂过程中所吸收的冲击能 $A_k$ (冲击总功)。如果除以缺口处试样的截面积,即得材料的冲击韧性,用 $\alpha_k$ 表示,单位为 $J/cm^2$ 。试验温度可取室温或其他任何感兴趣的温度。

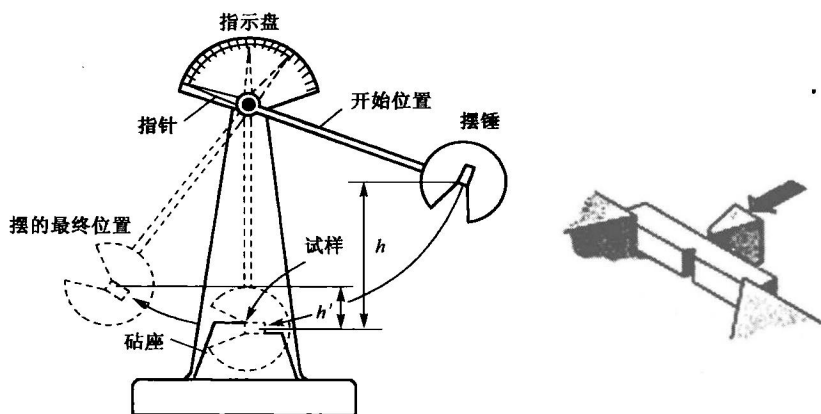


图 3-5 夏氏冲击试验示意图

除了测定室温或某个特定温度下的韧性外,夏氏冲击试验传统上还用来评定材料的延性-脆性转化倾向。有些材料(如低强度钢),在较高温度下试样吸收较大的能量才能断裂,此时材料呈延性状态;而在低温下,材料仅消耗很少的能量就会断裂,此时材料是脆性的,在断裂时观察到的塑性变形量也很小,即显示出低温脆性来。

随着能源开发、海洋工程等近代工业的发展,人类的生产活动扩大到寒冷地带,大量的野外作业机械和工程结构曾发生低温脆性断裂事故,造成重大的经济损失和人员伤亡。例如,1912年泰坦尼克(Titanic)号游轮首航就发生在大西洋冰海沉船的悲剧。泰坦尼克号全长约 269.06m、宽 28.19m,吃水线到甲板的高度为 18.4m,注册吨位 46328t(净重 21831t),排水量达到了规模空前的 66000t! 船上有 891 名船员,可以运载 2200 名以上乘客。海难中泰坦尼克号上 2208 名船员和旅客中,只有 705 人生还。

这艘偌大的游轮为什么会沉于海底呢?! 由于技术上的原因,直至 1991 年科考队通过水下残骸考察以及金属残骸碎片的分析,终于解开了巨轮“泰坦尼克号”罹难之谜。当时的造船工程师只考虑到要增加钢的强度,而没有想到要保证其韧性。把残骸的金属碎片与如今的造船钢材作了对比试验,发现在“泰坦尼克号”沉没地点(加拿大纽芬兰岛海域)当时冰海的水温下,如今的造船钢材在受到撞击时可弯成 V 形(大量塑性变形后的韧性断裂断口,参见图 3-6),而残骸钢材则因韧性不够而发生脆性断裂(几无塑性变形的平断口)。由此表明了残骸钢材的冷脆性,即在一 40~0℃ 的低温下,钢材的力学行为由韧性变成脆性,再加之低劣的焊接结构及与冰山的碰撞,从而导致灾难性的低温脆性断裂。

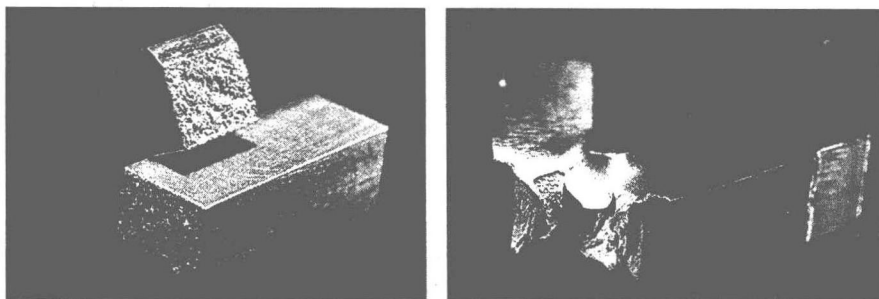


图 3-6 泰坦尼克号钢板(左)与现代船用钢板(右)冲击断口对比

体心立方金属以及一些聚合物和陶瓷材料都有较明显的延脆转变温度(材料由延性断裂转变为脆性断裂的温度  $T_c$ ,如图 3-7 所示),在  $T_c$  以下材料呈现脆性。通常面心立方金属具有高的冲击韧性,并且对温度不敏感。因此,其在低温工程中得到广泛使用。

夏氏冲击试验能够简单、迅速地评定材料的韧性,至今仍然被广泛地沿用。但需要指出的是,它有很多局限性,必须用断裂韧性作为补充。在一些场合,甚至在设计中进行选材时,只能以断裂韧性作为依据。夏氏冲击试验的主要缺点是:其一,由于是缺口试样,所以不能真实地反映带裂纹构件的脆断情况;其二,对于评价材料的温度脆化倾向,冲击韧性只能用于具有明显延性-脆性转折的材料;其三,由于加载速度、试样或工件几何因素等的影响,冲击试验只能用于材料的比较和选择,而不能作为设计的标准。

### 3) 断裂韧性

材料抵抗裂纹失稳扩展(断裂)的能力称为断裂韧性。

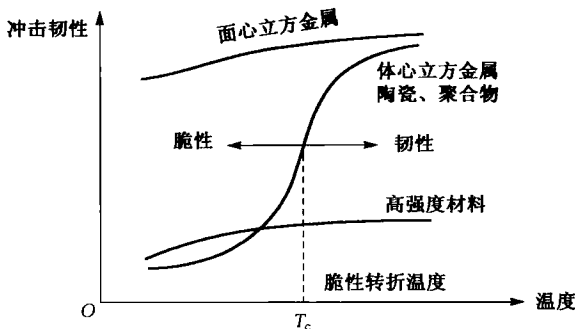


图 3-7 冲击韧性与温度关系曲线示意图

多年的经验教训表明：高强、超高强度钢结构件，中低强度钢的大型、重型结构件（如火箭壳体、大型转子、船舶、桥梁、压力容器等），经常在屈服应力以下发生低应力脆性断裂。例如，1950年美国北极星导弹固体燃料发动机壳体在试发射时发生了爆炸。壳体材料是超高强度钢 D6AC，屈服强度为 1400MPa，常规性能都符合设计要求，事后检查发现，壳体破坏是由深度为 0.1~1mm 的裂纹引起的。正是因为裂纹的存在破坏了材料的均匀连续性，改变了材料内部应力状态和应力分布，构件的结构性能不再等同于无裂纹试样的性能。

材料（结构件）的断裂过程可作如下描述：断裂是裂纹的产生和发展的过程，即先有预存（或萌生）裂纹，然后在力的作用下扩展，当裂纹达到一定尺寸（或称某临界尺寸）时就会失稳而快速扩展，导致构件的完全断裂。

裂纹的产生有许多来源。裂纹可能在材料制备时就存在，也可在铸造、锻造、焊接、冷加工、热处理等各种工艺过程中，以及在疲劳、蠕变、应力腐蚀等使用条件下产生。而且，这些裂纹往往不能被完全地检验出来。因此，材料或构件常常是在有裂纹（故称之为裂纹体）的情况下工作的。已经有的裂纹是否能扩展以及扩展的快慢，还有裂纹到多大尺寸便会失稳扩展而断裂，这些均与材料的性质以及它们所处的状态有关。

根据裂纹体所受载荷与裂纹间的关系，可将裂纹分为张开型裂纹（Ⅰ型裂纹）、滑开型裂纹（Ⅱ型裂纹）和撕开型裂纹（Ⅲ型裂纹）。其中，张开型裂纹的外加正应力垂直于裂纹面（图 3-8），在应力作用下裂纹顶部张开，扩展方向和正应力垂直。压力筒体中的轴向裂纹属于张开型裂纹。

张开型裂纹最为危险，工程上最为重视，其断裂力学的处理简述如下。

设有一无限大的板件，内有一长为  $2a$  的贯通裂纹，受垂直裂纹面的外力拉伸时（图 3-8），在裂纹尖端的延长线上（ $x$  轴上，裂纹尖端为坐标轴原点，参见图 3-9）某点垂直于裂纹面的应力  $\sigma_y$ （内应力）与其坐标  $x$  的关系为

$$\sigma_y = \frac{K_I}{Y(2x)^{1/2}} \quad (3-7)$$

式中， $Y$  是与裂纹形状、加载方式及试样形状尺寸有关的量，可查相关手册得到（本例情



况下  $Y=\pi^{1/2}$ )。式(3-7)表明,裂纹尖端延长线上各点的应力除了决定于该点与原点的距离以外,还与因子  $K_I$  有关。对于某一确定的点,其应力由  $K_I$  决定。因此,  $K_I$  的大小直接决定了应力场的大小;  $K_I$  越大,则应力场各点的应力也越大。这样,  $K_I$  就可以用来表征裂纹前沿应力场的强弱程度,故称  $K_I$  为应力场强度因子。

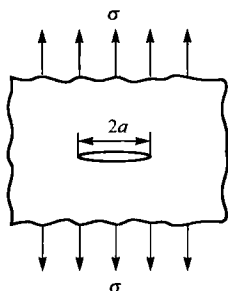


图 3-8 含中心穿透裂纹的无限大板的拉伸

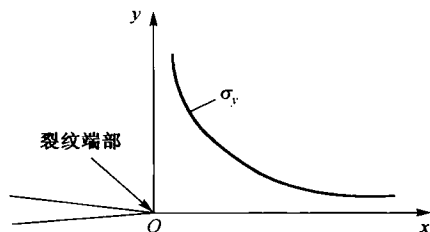


图 3-9 裂纹尖端前沿  $\sigma_y$  的分布

按线弹性断裂力学的分析,裂纹尖端应力场强度因子  $K_I$  的一般表达式为

$$K_I = Y\sigma a^{1/2} \quad (\text{MN}/\text{m}^{3/2}) \quad (3-8)$$

式中,  $\sigma$  为外加应力,  $a$  为(图 3-8)裂纹长度的一半(m)。

由式(3-8)可知,  $K_I$  是一个决定于  $\sigma$  和  $a$  的复合力学参量,不同的  $\sigma$  和  $a$  的组合可以获得相同的  $K_I$ 。  $a$  不变时,  $\sigma$  增大可使  $K_I$  增大;  $\sigma$  不变时,增大  $a$  也可使  $K_I$  增大;  $\sigma$  和  $a$  同时增大时更可使  $K_I$  增大。当  $\sigma$  和  $a$  单独或共同增大,使  $K_I$  增大到某一临界值时,就能使裂纹前沿某一区域内的内应力  $\sigma_y$  大到足以使材料分离,导致裂纹扩展,可使试样断裂。裂纹扩展的临界状态所对应的应力场强度因子称为临界应力场强度因子,用  $K_{IC}$  表示。单位为  $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$  或  $\text{MPa m}^{1/2}$ ,它表征了材料的断裂韧性。

必须指出,断裂韧性  $K_{IC}$  是材料本身的特性,是由材料的成分、组织状态决定的,与裂纹的尺寸、形状以及外加应力的大小无关;而应力场强度因子  $K_I$  则与外应力大小有关,也同裂纹尺寸有关。当  $K_I > K_{IC}$ , 裂纹失稳扩展,可导致断裂发生。据此,按式(3-8),当裂纹尺寸  $2a$  一定时,外加应力  $\sigma > K_{IC}/Y a^{1/2}$  时,裂纹将失稳扩展。当外加应力  $\sigma$  一定时,则裂纹半长  $a > (K_{IC}/Y\sigma)^2$  时,裂纹也将失稳扩展。

对于具有确定成分、组织状态的某种材料,断裂韧性  $K_{IC}$  具有确定的数值。  $K_{IC}$  可通过国际上已标准化的实验来测定。对于实际构件,  $a$  的大小由探伤获知。这样,运用式(3-8),不仅能对构件的安全性作出评价,也能算出构件所能承受的极限应力  $\sigma$ ,由此可对有裂纹的构件进行强度设计。从这个意义上说,  $K_{IC}$  既是韧性指标又是强度指标。

综上所述,结合断裂力学分析,断裂韧性完全可以用于重要工程结构的安全评估和防断设计。常用材料的断裂韧性值见表 3-2,足可见不同材料  $K_{IC}$  值存在极大的差异。

表 3-2 常用材料的断裂韧性值( $K_{IC}$ )

材料	$K_{IC}(\text{MN}/\text{m}^{3/2})$	材料	$K_{IC}(\text{MN}/\text{m}^{3/2})$
纯塑性金属 (Cu, Ni, Al 等)	96~340	木材(纵向)	11~14
转子钢	192~211	聚丙烯	~2.9
压力容器钢	~155	聚乙烯	0.9~1.9
高强钢	47~149	尼龙	~2.9
低碳钢	~140	聚苯乙烯	~1.9
钛合金(Ti6Al4V)	50~118	聚碳酸酯	0.9~2.8
玻璃纤维复合材料	19~56	有机玻璃	0.9~1.4
铝合金	22~43	聚酯	~0.5
碳纤维复合材料	31~43	木材(横向)	0.5~0.9
中碳钢	~50	$\text{Si}_3\text{N}_4$	3.7~4.7
铸铁	6~19	SiC	~2.8
高碳工具钢	~19	MgO 陶瓷	~2.8
钢筋混凝土	9~16	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷	2.8~4.7
硬质合金	12~16	水泥	~0.1
		钠玻璃	0.6~0.8

### 3.2.7 材料的硬度

硬度是衡量材料软硬程度的一种力学性能指标,其一般定义为在给定的载荷条件下,材料对形成表面压痕(划痕)的抵抗能力。

硬度试验方法有很多种,按加载方式基本分为压入法和划痕法两大类十几种。通常采用压入法,即用一个硬压头(淬火钢球或金刚石锥体)以一定的压力压入被测材料表面,然后测量材料表面留下的压痕尺寸。显然,压痕面积越大或压痕越深,材料的硬度就越低。最常用的方法有布氏硬度试验法、洛氏硬度试验法和维氏硬度试验法。

#### 1) 布氏硬度

布氏硬度试验应用最久、最广泛,如图 3-10 所示。布氏硬度多以淬火钢球作为压头,硬度值的符号以 HBS 表示,它的值等于载荷值除以压痕的总面积。布氏硬度的优点是具有较高的测量精度,因其压痕面积大,能比较真实地反映出材料的平均性能,但一般不适合测试高硬度材料。

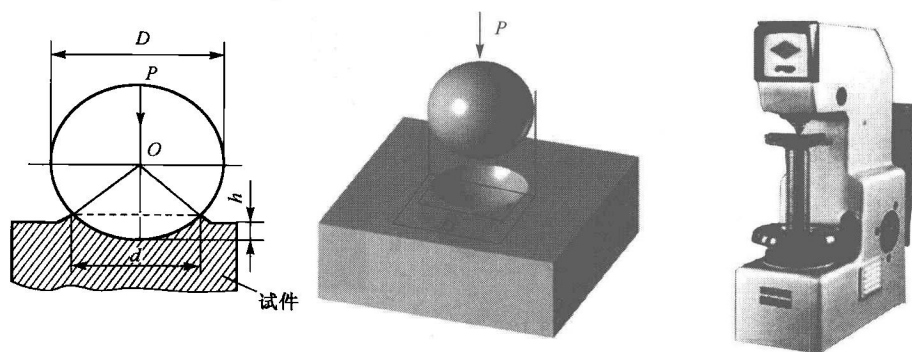


图 3-10 布氏硬度试验

## 2) 洛氏硬度

测定洛氏硬度时以  $120^\circ$  的金刚石圆锥作为压头, 加载、卸载后压头压入材料表面的深度, 经过转换为洛氏硬度值, 如图 3-11 所示。洛氏硬度因所用压头和载荷不同, 分别用 HRC(最常用)、HRB、HRA 等符号表示, 使用极为方便, 故在工厂里应用广泛。洛氏硬度试验操作迅速、简便, 可由表盘上直接读出硬度值。由于其压痕小, 可测量较薄工件的硬度。

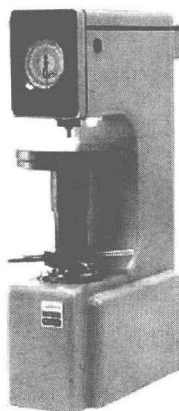
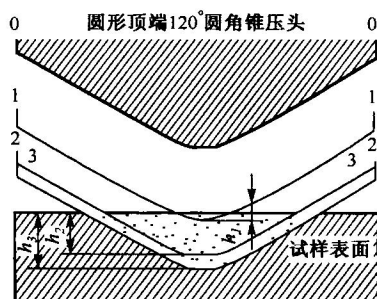


图 3-11 洛氏硬度试验

## 3) 维氏硬度

维氏硬度以锥角为  $136^\circ$  的金刚石棱锥体为压头, 以 HV 表示维氏硬度的符号, 它的值等于载荷值除以压痕的总面积, 如图 3-12 所示。维氏硬度试验所用压力可根据试样大小、厚薄等条件来选择, 可测定很软到很硬的各种材料。由于所加压力小, 压入深度较浅, 故可测定薄材料和各种表面渗层的硬度, 且准确度高。但维氏硬度试验时需测量压痕对角线的长度, 测试手续较繁(现已有数显的)。

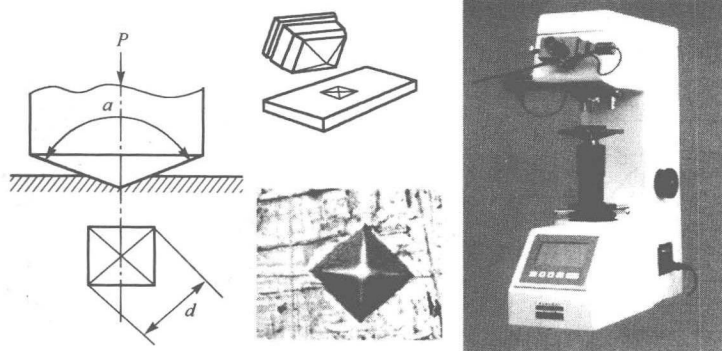


图 3-12 维氏硬度试验

除了上述三种最常用的硬度表示方法以外,还有显微硬度、肖氏硬度、莫氏硬度等。

硬度试验具有无损检测的特点,实际上不需要制备试样(只需表面磨光),它的压痕很小,不至于损伤整体材料,且试验设备简单,使用方便,广泛用做工程上的常规力学性能检测。也可通过硬度大致估计材料的强度。如在中低硬度范围,布氏硬度与抗拉强度之间存在经验关系: $\sigma_b(\text{MPa}) \approx (1/3 \text{ HB}) \times 9.8$ 。

### 3.2.8 材料的磨损与耐磨性

#### 1) 摩擦、磨损与耐磨性

当两个相互接触的机件表面做相对运动(滑动、滚动或滑动+滚动)时就产生摩擦,继而产生磨损。材料对磨损的抗力即为材料的耐磨性。磨损是降低机器和工具的效率、精确度甚至使其报废的重要原因,也是造成金属材料损耗和能源消耗的重要原因。据不完全统计,在机械零件的三种主要失效方式(磨损、断裂和腐蚀)中,磨损失效占60%~80%。

耐磨性是材料抵抗磨损的性能,这是一个系统性质。通常用磨损量来表示材料的耐磨性,磨损量越小,耐磨性越高。磨损量既可用试样摩擦表面法线方向的尺寸减小(即深度)来表示,也可用试样体积或质量损失来表示。前者称为线磨损,后者称为体积磨损或质量磨损。此外,还广泛使用相对耐磨性的概念,即标准试样的磨损量与被测试样磨损量的比值。在一定条件下摩擦系数越低,材料的耐磨性就越高;反之亦然。

#### 2) 磨损类型

按照磨损机理,可将磨损分为6种基本类型:黏着磨损、磨料(粒)磨损、疲劳磨损、腐蚀磨损、微动磨损和冲蚀磨损。其中,黏着磨损和磨粒磨损为最主要的磨损形式。

当两个表面相对滑动时,由于从一个表面(通常是较软的表面)上拉掉一些材料(颗粒)而黏附于另一个表面上,这就造成黏着磨损。对于克服或减轻这一类型的磨损,润滑措施非常有效。如果其中某些颗粒发生氧化并散落在两个表面之间,或是环境中的外来硬质点介入摩擦面之间(这几乎是不可避免的),由于氧化物颗粒或外来硬颗粒通常比金属硬,它们就造成磨料磨损(形成三体磨损);另一种磨料磨损的方式是坚硬又粗糙的表面擦伤、划伤摩擦副较软的另一表面(二体磨损)。这样会使软材料的颗粒散落在两个表面之间,如果这些颗粒发生了氧化,它们也将引起严重的三体磨料磨损。

在实际的磨损现象中,通常是几种形式的磨损同时存在,而且一种磨损发生后往往诱发其他形式的磨损。图3-13、图3-14所示齿轮与轴的磨损,兼有黏着磨损和磨料磨损。

金属材料尤其软金属材料自身配对时摩擦系数很大,最易发生黏着磨损。因此,在非完全润滑的重要机械摩擦副中,尽量不用同种材料配对已经成为一条基本原则。如蜗轮与蜗杆,蜗轮多用青铜合金,而蜗杆则用钢材制造。为抵抗各种类型的磨损,已经发展了多种耐磨与抗磨材料,如高锰钢、高铬铸铁等材料,也可对材料表面进行耐磨处理等。



图 3-13 齿轮磨损

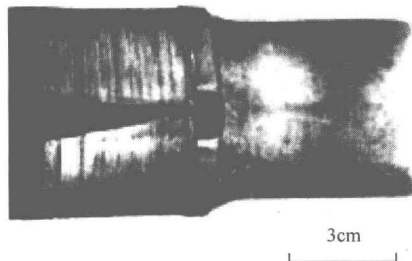


图 3-14 轴的磨损

### 3.2.9 材料的疲劳强度

#### 1) 材料疲劳破坏的基本特征

工程中很多机件和构件都是在变动载荷(交变应力)下工作的,如曲轴、连杆、齿轮、轴承、叶片、弹簧等零件。此时,虽然零件所承受的应力一般要低于材料的屈服强度,但如果工作的时间足够长,材料也会发生断裂,这种现象就称为疲劳断裂。

按照断裂寿命的长短和应力的不同,可分为高周疲劳(也称应力疲劳,  $\sigma_{\text{I}} < \sigma_s$ )和低周疲劳(也称应变疲劳,局部应力  $\sigma_{\text{I}} \geq \sigma_s$ ),高周疲劳最常见。

与静负荷或一次冲击加载断裂相比,(高周)疲劳断裂具有如下特点:

(1)疲劳断裂是低应力脆性断裂,其断裂应力往往低于材料的屈服强度。断裂是突然的,没有预先征兆,看不到宏观塑性变形,危害性比较大。

(2)疲劳破坏是长期的损伤积累过程。损伤是从局部区域开始的。在交变应力的作用下,金属材料往往要经过几次,甚至几百万次循环后才能产生破坏。

(3)疲劳破坏对缺陷(缺口、裂纹和其他表面缺陷以及显微组织缺陷)十分敏感。

大体上可把疲劳失效过程分为三个阶段——疲劳裂纹的形成、发展及最终的突然断裂。裂纹一旦萌生,就会在周期应力作用下逐渐横越零件表面,这个阶段会在宏观断面上产生“贝壳”或“沙滩”花样,微观上常可观察到疲劳辉纹,如图 3-15 所示。最后,当剩余截面无法再承受负荷时,就会发生完全断裂。

#### 2) 材料的疲劳极限

材料疲劳性能主要有疲劳极限(疲劳强度),以及抗过载能力,疲劳缺口敏感度等。

疲劳极限表示材料经受无限多次循环而不断裂的最大应力。

根据加载应力的情况分为对称应力疲劳极限  $\sigma_{-1}$  (如大多数旋转轴类零件,如图 3-16 所示)和非对称应力疲劳极限  $\sigma_r$ 。疲劳极限可通过测定材料的疲劳曲线(S-N 曲线)获得。通常采用旋转弯曲试验,试样在旋转时交替承受大小相等的交变拉、压应力,经过足够数量的循环之后,试样就会断裂。试验时用多组试样,在不同水平的交变应力( $\sigma$ )

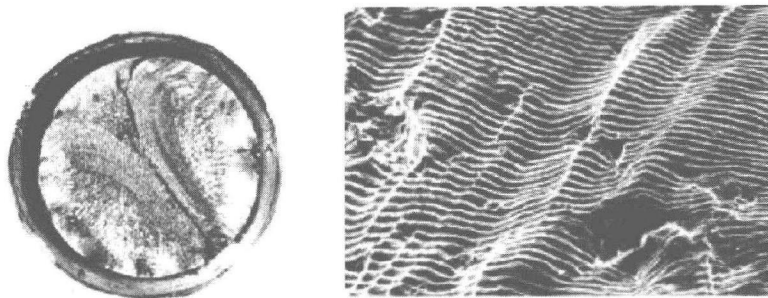


图 3-15 轴的宏观疲劳断口(左)和(微观)疲劳辉纹(右,扫描电镜照片)

下测定试样断裂前的循环次数( $N$ ),然后绘制 $\sigma-N$ 曲线,如图 3-17 所示。经验表明,材料如果承受应力循环  $10^7$  周次还不断裂,则可认为是承受无限次循环也不会断裂。所以,常用  $10^7$  周次作为测定疲劳极限的基数,从这个意义上说,无限寿命疲劳极限是有“条件”的。对钢铁材料和有机玻璃等,当应力降到某值后, $\sigma-N$  曲线趋于水平直线,此直线对应的应力即为疲劳强度。大多数有色金属及其合金和许多聚合物,其疲劳曲线上没有水平直线部分,工程上常规定  $N=10^8$  次时所对应的应力作为条件疲劳强度。

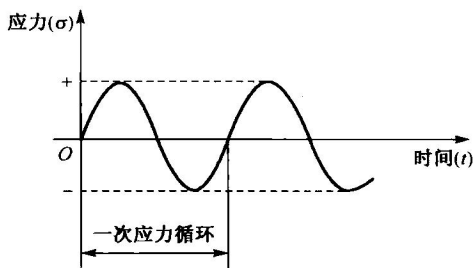


图 3-16 对称循环交变应力图

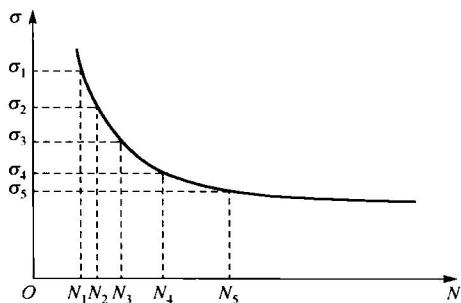


图 3-17 疲劳曲线示意图

### 3.2.10 材料的高温力学性能

#### 1. 蠕变现象

材料在恒应力长期作用下,即使应力水平低于弹性极限,也会发生缓慢的塑性变形,这种现象称为材料的蠕变。金属材料当  $T > 0.3T_m$  (K) 时,蠕变现象比较明显。如高压蒸汽锅炉、汽轮机、燃气轮机、航空发动机以及化工炼油设备中的很多部件。

材料不同,发生蠕变的温度也不同,如铅、锡等低熔点金属在室温就会发生明显的蠕变现象,而碳钢要在  $400^\circ\text{C}$  左右、高温合金在  $700^\circ\text{C}$  以上才出现蠕变现象。陶瓷材料在高温时具有良好的耐热性和化学稳定性,其蠕变温度在  $0.5T_m$  以上(一般  $>1000^\circ\text{C}$ )。高分子材料室温下就会发生蠕变,例如,一根软聚氯乙烯丝(含增塑剂)下吊着一定质量的砝码,就会慢慢地伸长。

材料的蠕变过程可用蠕变曲线来描述,典型的蠕变曲线如图 3-18 所示。图中 AB

段为第一阶段,称减速蠕变阶段。这一阶段开始蠕变速率大,随着时间的延长,蠕变速率逐渐减小。 $BC$ 段为第二阶段,称为恒速蠕变阶段。通常蠕变速率就以这一阶段的变形速率来表示。 $CD$ 段是第三阶段,称为加速蠕变阶段,至 $D$ 点发生蠕变断裂。同一种材料的蠕变曲线随应力的大小和温度的高低而不同。当应力较小或温度较低时,蠕变第二阶段持续时间较长,甚至可能不产生第三阶段。相反,当应力较大或温度较高时,蠕变第二阶段很短,甚至完全消失,试样在很短时间内就会发生蠕变断裂。

综上所述,必须同时考虑温度与时间这两个因素,研究温度、应力、应变与时间之间的关系( $\epsilon=f(\sigma, t, T)$ ),才能建立评定材料高温力学性能的指标(蠕变性能指标)。

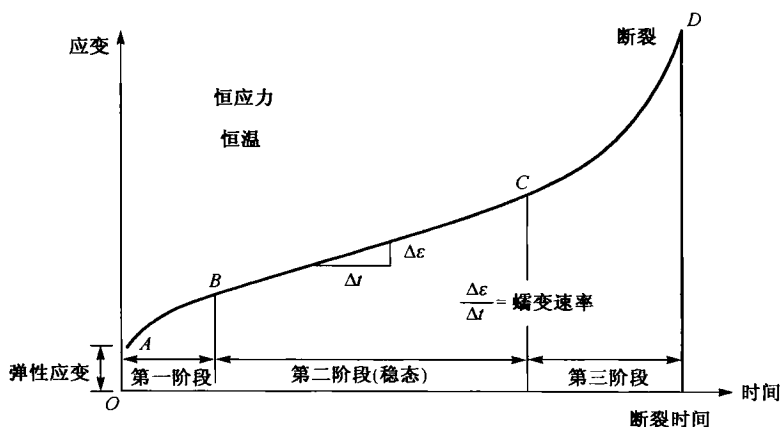


图 3-18 典型蠕变曲线

## 2. 金属高温力学性能指标

常用的蠕变性能指标主要有蠕变极限和持久强度,此外,还有(应力)松弛稳定性。

### 1) 蠕变极限

为保证在高温长时载荷作用下的机件或构件不致产生过量蠕变,要求金属材料具有一定的蠕变极限。与常温下的屈服强度相似,蠕变极限是金属材料在高温长时载荷下的塑性变形抗力指标。

材料的蠕变极限有两种表示方法。一种是在规定温度下,第二阶段内的稳态蠕变速率( $\dot{\epsilon}=d\epsilon/dt$ )不超过规定值的最大应力,以符号 $\sigma_{\dot{\epsilon}}^T$ (MPa)表示。在电站锅炉、汽轮机和燃气轮机制造中,规定的蠕变速率大多为 $1 \times 10^{-5} \%$ /h或 $1 \times 10^{-4} \%$ /h。例如 $\sigma_{1 \times 10^{-5}}^{900} = 600 \text{ MPa}$ 表示在 $900^\circ\text{C}$ 的条件下,稳态蠕变速率为 $1 \times 10^{-5} \%$ /h的蠕变极限为 $600 \text{ MPa}$ 。另一种是在给定温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 下和在规定的试验时间 $t(\text{h}, \text{小时})$ 内,使试样产生的蠕变总伸长率( $\delta, \%$ )不超过规定值的最大应力,以符号 $\sigma_{\delta/t}^T$ (MPa)表示。例如 $\sigma_{0.3/500}^{700} = 350 \text{ MPa}$ 表示材料在 $700^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ h}$ 内,产生 $0.3 \%$ 变形量的应力为 $350 \text{ MPa}$ 。其试验时间及蠕变伸长量的具体数值是根据零件的工作条件来规定的。

以上两种蠕变极限都需要试验到稳态蠕变阶段若干时间后才能确定,这两种蠕变

极限与伸长率之间有一定的关系。在使用过程中究竟选择哪种表示方法应视蠕变速率与服役时间而定。若蠕变速率大而服役时间短,可选择第一种表示方法;反之,服役时间长,则选择第二种表示方法。

### 2) 持久强度极限

金属材料的持久强度极限(与常温下的抗拉强度相似),是在规定温度  $T(^{\circ}\text{C})$  下,达到规定的持续时间  $t(\text{h})$  而不发生断裂的最大应力,以  $\sigma_t^T(\text{MPa})$  表示。例如,某高温合金的  $\sigma_{1000}^{800} = 700\text{MPa}$ ,表示该合金在  $800^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ h}$  的持久强度极限为  $700\text{MPa}$ 。试验时,所规定的持续时间常以机组的设计寿命为依据的。例如,对于锅炉、汽轮机等,机组的设计寿命为数万至数十万小时,而航空喷气发动机则为一千或几百小时。

对于某些在高温运转过程中不考虑变形量大小,只考虑在承受给定应力下使用寿命的机件(如锅炉过热蒸汽管)来说,耐热钢的持久强度极限是极其重要的性能指标。

## 3.3 工程材料的物理性能

在许多工程及实际应用中,与力学性能一样,材料的物理性能是非常重要的,甚至有些零部件、装置的设计本身就是以某一物理性能为基础的。近些年来,超导材料、压电材料、磁致伸缩材料、导电高分子材料等,已在航空航天、医疗、通信等领域取得了大量创新成果。例如,以  $\text{NbTi}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$  为代表的实用超导材料已实现了商品化,在磁共振人体成像(NMRI)、超导磁体以及大型加速器磁体等多个领域获得了应用。

材料的物理性能含义广泛,电、光、声、磁、热、弹性、内耗、熔点以及密度等都属于物理性能范畴。以下介绍材料的电学性能、磁学性能以及热学性能。

### 3.3.1 材料的电学性能

表征材料电学性能的物理量主要有:电阻( $R$ )、电阻率( $\rho$ )、电导率( $\sigma$ )和电阻温度系数( $\alpha_r$ )以及其他电性质。

#### 1) 电阻和电阻率

电阻  $R$  与被测试样的几何面积及尺寸的关系为:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3-9)$$

电阻率的单位是  $\Omega \cdot \text{m}$ 。电阻率  $\rho$  只与材料特性有关,而与材料形状、尺寸无关。因此,电阻率  $\rho$  是评定材料导电性能的基本参数。电阻率  $\rho$  与电导率  $\sigma$  互为倒数,后者也可以作为材料导电性的参数。

金属的电阻率从银的  $1.46 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  到锰的  $2.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 。导电性能最佳的材料(银、铜)和导电性最差的材料(如聚苯乙烯和金刚石)之间电阻率差别达 23 个数量级。因此,不同材料电阻率  $\rho$  或电导率  $\sigma$  是材料的所有性能中差别最大的一个性能。

按电阻率  $\rho$ (或导电性)的不同,可将材料分为超导体、导体、半导体和绝缘体。

超导体:  $\rho \rightarrow 0$ ;



导体:  $\rho = 10^{-8} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ ;

半导体:  $\rho = 10^{-5} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ ;

绝缘体:  $\rho = 10^7 \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ 。

## 2) 导体的电学性质

对金属导电性物理本质的认识经历了三个重要的阶段。最早提出的是经典自由电子理论,后来随着量子力学的发展,发展了量子自由电子理论和稍后的能带理论。

通过研究价电子在周期势场作用下的能量分布,能带理论很好地解释了金属、半导体以及绝缘体三者很不同的导电特性。

作为工业上应用的导电材料(电线、电缆),既要求有良好的导电性,又要求必要的力学性能。银的导电率最好,但由于成本太高,应用受到限制。铜是应用最广泛的导电材料,尤其是氧和其他杂质含量特别低的高纯铜。铝也是常用的导电材料之一,纯度为 99.6%~99.8% 的铝,其相对导电率为 61%,居第四位(仅次于 Ag、Cu、Au),但密度只有 Cu 的 1/3。出于资源方面的考虑,以铝代铜是个长期的方向。目前国际上通用的铝线为硬铝线,主要用做送电线、配电线。160kV 以上的高压线可用钢丝增强的铝电缆、合金增强铝线和全铝合金导线,都是用铝材代替铜线做配电线的典型例子。

有时某些应用要求材料兼顾较高的强度和良好的导电性,可是提高强度常用的方法如固溶体合金化和冷加工强化,都不可避免地要降低材料的导电性。为了求得力学性能和电性能之间的平衡,在很多情况下是加入对导电率影响不大的第二相,例如将铜铍合金进行沉淀硬化处理。但即便这样,合金材料的导电率也只有纯铜的 1/5。

对于另一些应用,如各种工业炉及家用电器内的电加热元件,希望材料能导电但具有较高电阻率,使导体内流动电子的散射(损耗)的能量转变为热能。这类材料具有较高电阻率的同时,还应有高熔点、耐腐蚀的特性,多采用镍铬合金、铁铬铝合金材料。

## 3) 半导体的电学性质

20 世纪中叶,单晶硅和半导体晶体管的发明及其硅集成电路的研制成功,导致了电子工业革命。

在半导体材料中,温度越高,电阻率反而越低,这一点与金属电阻率对温度的依赖性正好相反。其原因是温度升高使半导体内载流体的数目增加。半导体材料可以分为本征半导体和非本征半导体两类。本征半导体包括元素本征半导体(如 Si、Ge)和化合物本征半导体(如 InSb、ZnTe 等),非本征半导体是杂质在本征半导体材料中的固溶体,杂质浓度一般为  $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 。

本征半导体是指纯净的、基本无结构缺陷的半导体单晶。在 0K 和无外界影响的条件下,半导体的空带中无运动的电子,但当温度升高或受光照射时,半导体受热激发,其共价键中部分价电子从外界获得了足够大的能量后就可以挣脱束缚,进入空带而成为自由电子。本征半导体的电阻率  $\rho$  与温度  $T(\text{K})$  之间的关系可表示为

$$\ln \rho = \frac{E_g}{2kT} - C \quad (3-10)$$

式中,  $E_g$  为禁带能量宽度,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $C$  是与温度无关的常数。将本征半导体的  $\ln\rho$  对  $1/T$  作图, 可得直线的斜率为  $E_g/2k$ 。  $E_g$  越大, 电阻率对温度变化越敏感。

根据掺入元素的不同, 非本征半导体分为 n 型(五价, 磷、砷、锑)半导体和 p 型(三价, 硼、铝、镓、铟)半导体两种。非本征半导体的电阻率主要取决于其杂质(掺杂)的性质和数量。这是因为掺入元素顶替原硅(或锗)晶格中的一个四价元素原子, 并与周围的四个硅(或锗)原子组成四个共价键时, 必然多余或缺少一个价电子, 使载流子(自由电子或空穴)的浓度增加, 因而导电能力也显著增加。

#### 4) 超导电性

1911 年, 荷兰物理学家昂纳斯(H. K. Onnes)在实验中发现: 水银的电阻在 4.2K 温度附近突然下降到无法测量的程度, 即电阻降为零, 如图 3-19 所示。之后人们又发现许多金属和合金冷却到足够低的温度时电阻也突然降为零。这种在一定的低温条件下材料电阻突然失去的现象称为超导电性。使超导体的电阻变为零的温度称为临界温度, 以  $T_c$  表示。此后, 直到 1973 年, 人们发现的最高的  $T_c$  才达到 23.2K ( $Nb_3Ge$ , 1973)。

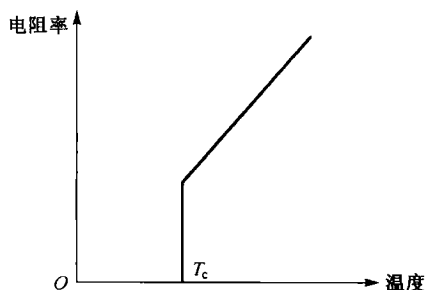


图 3-19 电阻率与温度关系曲线示意图

1986 年瑞士物理学家 K. A. 米勒和联邦德国物理学家 J. G. 贝德诺尔茨发现了氧化物陶瓷材料的超导电性, 并将  $T_c$  提高到 35K。之后仅一年时间, 新超导材料的  $T_c$  已提高到 100K 左右。这种突破为超导材料的应用开辟了广阔的前景, 米勒和贝德诺尔茨也因此荣获 1987 年诺贝尔物理学奖金。1990 年发现一种新的不含铜的钒系复合氧化物,  $T_c$  高达 132K。据悉 2009 年 10 月 10 日, 美国科学家合成一种新物质( $Tl_4BaBa_2Ca_2Cu_7O_{13}^{+}$ ), 已将超导温度提高到 254K, 距离冰点仅 19℃。

至今, 人们已发现了上千种超导体, 可以说超导体的存在是一种普遍现象, 例如铅、锡、铌钛、铌锆等金属、合金和金属间化合物都具有超导性。超导材料的应用主要有: ①利用材料的超导电性可制作磁体, 应用于电机、高能粒子加速器、磁悬浮运输、受控热核反应、储能等; ②可制作电力电缆, 用于大容量输电(功率可达 10000MVA); ③制作通信电缆和天线, 其性能优于常规材料; ④利用约瑟夫逊效应(即电子能通过两块超导体之间薄绝缘层的量子隧道效应)可制作一系列精密测量仪表以及辐射探测器、微波发生器等; ⑤用约瑟夫逊结作计算机的逻辑和存储元件, 其运算速度是高性能集成电路的 10~20 倍, 功耗只有 1/4。

#### 5) 绝缘体的电学性能

由于大的能量禁带宽度(能隙)等原因, 材料内部没有能够自由移动的电子或者离子, 便成为不能够导电的绝缘体。工程上绝缘体一般是指电阻率大于  $10^{10} \Omega \cdot m$ 、用来限制电流流动(如电机、电器、电缆中的绝缘)的材料。另外, 还有利用其“介电”特性建

立电场以储存电能(如电容)的材料,这种绝缘材料往往还起着灭弧、防火、防潮、防辐射和保护导体的作用。

绝缘材料可分气体、液体、固体三大类。常用的气体绝缘材料有空气、氮气、六氟化硫等。液体绝缘材料主要有矿物绝缘油、合成绝缘油(硅油、十二烷基苯、聚异丁烯、异丙基联苯、二芳基乙烷等)两类。固体绝缘材料可分有机、无机两类。有机固体绝缘材料包括绝缘漆、绝缘胶、绝缘纸、绝缘纤维制品、塑料、橡胶、漆布漆管及绝缘浸渍纤维制品、电工用薄膜、复合制品和胶带等。无机固体绝缘材料主要有云母、玻璃、陶瓷及其制品。相比之下,固体绝缘材料品种多样,也最为重要。

绝缘材料在电工产品中是必不可少的材料,按我国发电设备装机容量及与之配套的电工设备的绝缘材料消耗定额,平均为  $65\text{t}/10\text{MW}$ 。例如一台  $300\text{MW}$  汽轮发电机就需绝缘漆  $10\text{t}$ 、云母制品  $8\text{t}$ 、层压板  $5\text{t}$ 、漆布和薄膜约  $1\text{t}$ ;一台  $3200\text{kW}$  的变压器所需绝缘材料占其总质量的  $34\%$ 。

### 3.3.2 材料的磁学性能

#### 1. 磁化现象与磁性的基本物理量

磁性材料在磁场的作用下,会使其固有的或感生的磁偶极子的排列取向趋于一致,这种现象称为磁化,通常把能被磁化的物质称为磁介质。磁偶极子主要是由于原子中环绕原子核运动的电子造成的。为了描述材料磁性的强弱和磁化状态,常用磁化强度  $M$  来表示,即单位体积内的总磁矩(材料内部所有电子自旋磁矩、轨道磁矩之和)。磁化强度  $M$  和磁场强度  $H$  的比值称为磁化率,记为  $\chi$ 。磁感应强度  $B$  与磁场强度  $H$  的比值称为磁导率,记为  $\mu$ 。定义  $\mu_r = \mu/\mu_0$  为相对磁导率(其中  $\mu_0$  为真空磁导率)。相对磁导率  $\mu_r$ 、磁化率  $\chi$  和磁化强度  $M$  都是描述材料磁性的参数。磁化强度  $M$  可由下式定义:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (3-11)$$

即  $M$  为在外磁场  $H$  的作用下,材料中因磁矩沿外场方向排列而使磁场强化的量度。据此可给出磁化率与相对磁导率之间的关系式

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (3-12)$$

上述磁学量的单位目前有国际单位制和高斯单位制两种,可查阅有关资料。

#### 2. 材料的磁性分类

##### 1) 抗磁体

材料的磁化率  $\chi$  为很小的负数,其绝对值在  $10^{-6}$  数量级,它们在磁场中受微弱斥力,使磁场减弱。金属中约有一半是抗磁体。根据  $\chi$  与温度的关系,抗磁性又可分为:“经典”抗磁体,它的  $\chi$  不随温度变化,如铜、银、金、汞、锌等;反常抗磁体,它的  $\chi$  随温度变化,且其大小是前者的  $10\sim 100$  倍,如铋、镓、锑、锡、铟等。

##### 2) 顺磁体

材料的磁化率  $\chi$  为正值,为  $10^{-6}\sim 10^{-3}$ 。它在磁场中受微弱吸力,使磁场略微增

强。根据  $\chi$  与温度的关系可分为:正常顺磁体,其  $\chi$  与温度成反比关系,金属钼、铂、奥氏体不锈钢、稀土金属等属于此类; $\chi$  与温度无关的顺磁体,如锂、钠、钾、铷等金属。

### 3) 铁磁体

在较弱的磁场作用下,就能产生很大磁化强度的材料。其  $\chi$  是很大的正数,且磁化强度  $M$  或磁感应强度  $B$  与外磁场强度  $H$  成非线性关系变化,如铁、钴、镍等铁磁体。铁磁体在温度高于某临界温度后即变成顺磁体,此临界温度称为居里温度或居里点,常用  $T_c$  表示。几种铁磁体纯金属的居里点分别为:Fe 770℃,Co 1131℃,Ni 358℃。

### 4) 亚铁磁体

类似于铁磁体,但  $\chi$  值没有铁磁体那样大,如磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、铁氧体等。铁氧磁体大部分是亚铁磁体。

### 5) 反铁磁体

物质的磁化率  $\chi$  是较小的正数,在温度低于某温度时,它的磁化率随温度升高而增大,高于这个温度,其行为像顺磁体,如氧化镍、氧化锰等。

图 3-20 示意给出了不同磁性材料的磁感应强度  $B$  与磁场强度  $H$  的关系曲线。

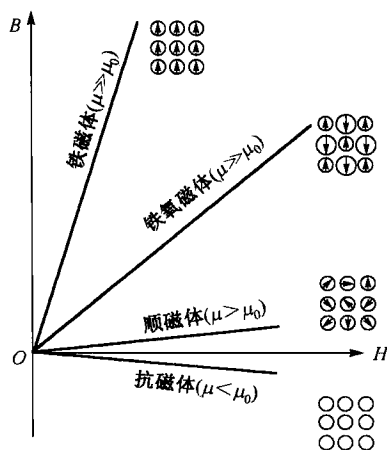


图 3-20 不同材料磁感应强度  $B$  与磁场强度  $H$  的关系曲线

## 3. 磁化曲线与磁滞现象

研究表明,未磁化的铁磁性和亚铁磁性体在外磁场作用下磁化强度会不断增大,其变化规律如图 3-21 中曲线  $OA$ 。当磁场强度  $H$  增至  $H_s$  时(从 1→2→3),磁化强度达到饱和值  $M_s$ 。如果此后减小磁场,磁化强度将缓慢地减小(沿曲线  $AB$  变化,从 3→4),这个过程称为退磁过程,当  $H$  减小到零时, $M$  仍未下降为零,而保持一定的数值,称为剩余磁化强度  $M_r$ ,表示材料在无外磁场时仍然保持了一定的磁化。如果要使  $M=0$ ,则必须加上一个反向的磁场  $H_c$ (从 4→5), $H_c$  称为矫顽力。退磁过程  $M$  的变化落后于  $H$  的变化,这种现象称为磁滞现象,其本质是磁畴壁在运动中受到阻力。

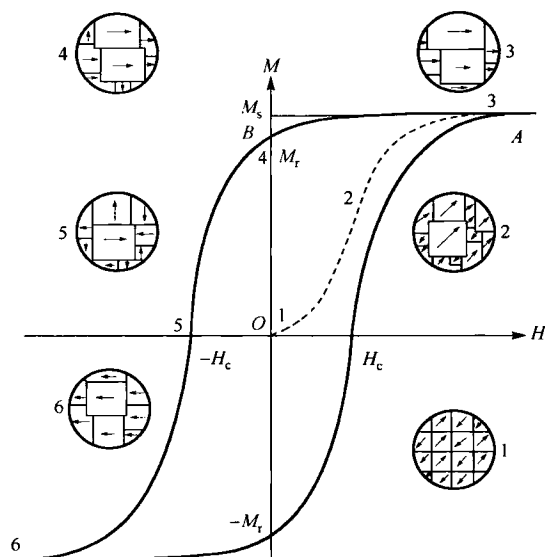


图 3-21 磁性材料磁滞回线示意图

#### 4. 磁性材料

磁性材料为铁磁性和亚铁磁性体,按其磁滞特性可分为软磁材料和硬磁材料两种。

##### 1) 软磁材料

软磁材料的特性是有较高的磁导率、较高的饱和磁感应强度、较小的矫顽力和较低的磁滞损失。这种材料在磁场的作用下非常容易磁化,而取消磁场后又很容易退磁化。软磁材料主要用于制造磁导体,如变压器、继电器的磁芯(铁芯),电动机转子和定子,磁路中的连接元件、磁极头、感应圈铁芯,电子计算机的开关元件和存储元件。此外,还要求软磁材料的电阻率比较高,以减少因磁场变化在磁性材料中产生的电流-涡流的能量损失。因此,常用的软磁材料除工业纯铁外,多用固溶体合金,如铁-硅、铁-镍合金和陶瓷铁氧体材料。生产中用得最多的软磁材料是 Fe-3%Si,这是因为与纯铁相比, Si 增加了磁化强度,也大大减少了涡流损耗。软磁材料的最近发展就是制作金属玻璃(通过急冷获得的非晶态)的薄片,叠加起来形成一个大的铁芯。非晶态材料除了具有很高的强度和抗蚀能力外,还有很好的磁性能,如 Fe-20%B、Fe-10%B-8%Si 等。

##### 2) 硬磁材料

硬磁材料(又称永磁材料)是指那些难于磁化又难于退磁化的材料。它具有较大的矫顽力( $H_c \approx 10^4 \sim 10^6$  A/M,而软磁材料的  $H_c \approx 1$  A/M)和剩磁。硬磁材料是用于制造各种永久磁铁的磁性材料,可用于各类电表、电话、录音机和电视机中,以及利用磁性牵引力的举重器、分料器和选矿器中。如前所述,矫顽力的大小取决于磁畴壁在磁场变化时是否容易运动,一切阻碍磁畴壁运动的结构因素都将提高矫顽力。大多数永久性磁铁都是铁磁体,钢中加钨或铬的合金已经得到广泛的应用。这是因为钨和铬在适合的

热处理条件下很容易和钢中的碳结合成钨、铬的碳化物沉淀颗粒,能有效地阻碍磁畴壁的运动,从而提高矫顽力,保持其永久磁性。

### 3.3.3 材料的热学性能

固体材料加热时,有三个最重要的热效应,即吸热、热膨胀和传热。可用三个相应的特征参数——热容、线膨胀系数和热导率分别予以描述。

#### 1) 热容、摩尔热容和比热容

任何一个物体,每升高一度所需要的热量称为该物体热容  $C$ ,其单位为  $\text{J/K}$ :

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3-13)$$

热容与升温过程的条件有关,定压热容( $C_p$ )和定容热容( $C_v$ )的数值不同,气体的差别较为显著。但金属因受热后体积变化很小,其  $C_p$  和  $C_v$  几乎相等。

摩尔热容是  $1\text{mol}$  的材料温度升高  $1^\circ\text{C}$  或  $1\text{K}$  所需的热量。实验表明,任何材料在较高温度时其  $C_v$  都趋于一个恒定值,约为  $25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。金属通常在室温以上其  $C_v$  就很快接近恒定值,而陶瓷要在  $1000^\circ\text{C}$  左右才趋于这一数值。

在工程计算时,通常采用比热容(或称比热),即单位质量物质的热容( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ):

$$C_b = \frac{dQ}{m dT} \quad (3-14)$$

材料的比热容属于非结构敏感的性能,因此,位错密度、晶粒大小、空位数量等对材料的比热容都几无影响。

值得注意的是,在一般情况下,材料的热容是随着温度连续变化的,但是一旦发生物态变化(如相变),热容的改变会不连续。如纯金属的三态变化、同素异构转变、合金的共晶与共析转变等。这是由于在相变温度下,热焓发生突变,热容为无限大。某些物态变化如非磁性—磁性转变,是在一个温区内逐步完成的,热焓亦明显变化,但并非突变,其热容在转变温度附近也有较剧烈变化,但为有限值。例如,铁在居里点温度的比热容非常高,这是由于低温下原来整齐排列的磁矩忽然变得无规则了。

相变对热容的影响是材料研究中经常使用的热分析技术的基础。

#### 2) 热膨胀

当温度从  $T_1$  变化到  $T_2$  (其增量为  $\Delta T$ ),试样的长度相应地由  $L_1$  变化到  $L_2$  时(其增量为  $\Delta L$ ),定义材料在该温度区间的平均线膨胀系数(也称为工程膨胀系数)为

$$\alpha_m = \frac{\Delta L}{L_1} \frac{1}{\Delta T} \quad (3-15)$$

在温度  $T$  下,温度变化  $1^\circ\text{C}$  相应的线性热膨胀值,定义为该温度下材料的热膨胀率

$$\alpha_t = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_t} \quad (3-16)$$

热膨胀率也称为瞬间线膨胀系数或物理膨胀系数(单位为  $^\circ\text{C}^{-1}$ )。

大多数固体材料都会随着环境温度的升高而发生膨胀。研究表明,膨胀的原因是

原子受热后其能量增大,发生了偏离平衡位置的振动(非线性振动),导致了原子间距离的增加,从而使材料在宏观上表现出体积或线尺寸的增大。

材料的热膨胀性能常用其线膨胀系数表示。原子间结合力越大(强键),原子间的平衡间距随温度的升高变化越小。因此,以共价键和离子键为主的陶瓷材料的热膨胀性最小,金属居中,而具有范德瓦尔斯键的聚合物热膨胀性最大。不同晶体结构类型的金属由于其原子间的结合能不同,因而也具有不同的膨胀系数。

工程制造的许多情况下,材料的热膨胀性必须给予考虑。如相互配合的柴油机活塞与缸套之间的间隙很小,既要允许活塞在缸套内往复运动又要保证其气密性,因此,除了配合精度外,还要求活塞与缸套材料的热膨胀性要相近,才能避免二者卡住或漏气;还有精密仪器、设备上的各种零件常需选用膨胀系数很小的材料来制造,以免失去其精密可靠性。

### 3) 热导率

一块物体各部分温度不均匀或两个温度不同的物体相接触,就会发生热能从高温区向低温区的传输,这种现象称为导热(热传导)。由傅里叶定律可知:一根两端温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  的各向同性材料棒,在单位时间内通过单位横截面(垂直于热流方向的截面)上的热流量(热流密度) $q$  正比于棒的温度梯度  $dT/dx$ ,数学表达式为

$$q = -\lambda dT/dx \quad (3-17)$$

式中,比例系数  $\lambda$  称为热导率(又称导热系数),单位为  $W/(m \cdot K)$ ;负号表示热能从高温向低温传输。需要说明的是,式(3-17)只适用于稳态热流,即热流量不随着时间而变的情况。热导率是表征材料传输热量的能力, $\lambda$  值越大,材料的导热性越好。

固体材料的热传递主要靠自由电子和声子(晶格振动的能量子)。对于纯金属而言,以电子导热为主,合金中声子导热的作用有所增强。因为金属材料导热的主要载流子是自由电子,因此,金属热导率与电导率之间有一定的比例关系,遵从魏德曼—弗兰兹定律。在固体材料中,金属的热导率较大,并且随着温度的增加而缓慢减小,大多数金属在室温下的热导率大约为  $10^2 W/(m \cdot K)$  数量级。非金属材料中,由于缺少自由电子,声子是热传导的主要载流子,但由于声子易受晶格缺陷的散射,故热传导的效率远远低于自由电子。因此,像陶瓷,尤其是高聚物之类的非金属材料,大都是热的不良导体。其热导率通常比金属小一至几个数量级。

材料的导热性是工程上选择保温、绝热或热交换材料的重要依据之一,也是零件进行热处理或其他热加工时计算时间的一个重要参数。

## 3.4 工程材料的化学性能

大多数材料在外界环境介质(如大气、海水、土壤、光辐射、高温等)作用下,其性能会逐渐劣化,甚至完全失效。对金属与陶瓷来说,称为腐蚀;对高分子材料来说,习惯上称为老化。材料的化学性能主要是指材料抵抗各种介质作用的能力,包括溶蚀性、耐腐

蚀性、抗渗人性、抗氧化性等,可归结为材料的化学稳定性。此外,与材料的化学性质有关的问题还有催化性、离子交换性等。

下面简要介绍金属材料的腐蚀与高分子材料的老化现象。

### 3.4.1 金属的腐蚀

#### 1. 腐蚀的类型

材料在周围介质的作用下,使其基体遭受破坏的现象称为腐蚀,材料抵抗腐蚀的能力称为耐蚀性。通常根据腐蚀原理的不同,可分为化学腐蚀和电化学腐蚀和物理溶解三大类;根据腐蚀形式的不同,又可分为全面腐蚀和局部腐蚀,局部腐蚀主要有晶间腐蚀和点蚀等。图 3-22 为点蚀的工程示例。

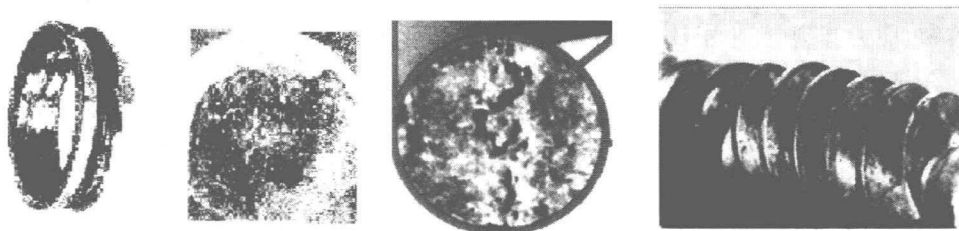


图 3-22 轴承及蜗杆的点蚀破坏

#### 1) 化学腐蚀

化学腐蚀是材料与环境介质直接发生化学反应而引起的腐蚀。热轧钢材表面生成的氧化皮,加热时的过烧、脱碳,金属在酒精、石油等有机介质中的腐蚀,陶瓷在高温熔盐中的腐蚀等,均为化学腐蚀。化学腐蚀的特点是材料/介质之间仅进行化学作用而不产生电流,腐蚀产物沉积在材料表面。

金属在干燥空气中或非电解质溶液中存放较长时间后,便因发生化学腐蚀而生锈,即在金属表面形成一层氧化物薄膜。此种膜较疏松、不稳定,与金属基体的结合不牢固,易脱落,故工件不断被腐蚀耗损。如果在金属表面形成的氧化物膜很稳定、致密,并与基体结合较牢固,则此种膜可使金属表面与介质隔开,从而阻止腐蚀的发展,起保护作用,这种膜称为“钝化膜”。如含合金钢材表面氧化生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ , 铝材表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。

#### 2) 电化学腐蚀

金属与周围酸、碱、盐等导电的电解质溶液接触时发生电化学作用而引起的腐蚀,称为电化学腐蚀。它与化学腐蚀不同之处是腐蚀过程有电流产生。当两种电极电位不同的金属同时处在一个电解质溶液中时,将形成原(微)电池,使电极电位较低的金属成为阳极并不断被腐蚀(溶解)。在同一合金中,因化学成分、组织结构、能量状态以及应力应变状态等种种的不均匀性,也有可能产生电化学腐蚀。同样,如果腐蚀生成物很稳定、组织致密且牢固附于基体上,或者金属表面产生了含氧粒子的吸附层,则对表面有保护作用或钝化作用(亦成为钝化膜)。



金属材料常见的电化学反应形态有均匀腐蚀、电偶腐蚀、小孔腐蚀(点蚀)、缝隙腐蚀、晶间腐蚀等,此外,还有应力腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、氢损伤(氢腐蚀)等。

电化学反应是金属腐蚀中最常见、最普遍的腐蚀类型,可以说大多数金属的腐蚀都具有电化学反应性质。例如,钢中珠光体由铁素体和渗碳体两相组成,前者的电极电位较低,当存在电解质溶液时,铁素体便成为阳极而被腐蚀。奥氏体不锈钢的晶间腐蚀,也是典型的电化学反应。含碳量越高,晶间腐蚀倾向性越大。这是由于在晶界上析出富 Cr 的  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,使其周围基体产生贫铬区,从而形成小阳极-大阴极的腐蚀原电池而造成的。

### 3) 物理腐蚀(溶解)

物理腐蚀是指材料在环境介质作用下,发生单纯的物理溶解过程而产生的腐蚀,如金属零件在熔盐中、液态金属中的腐蚀。最常见发生物理腐蚀的是高分子材料,有溶胀和溶解、应力开裂(产生银纹等)和渗透破坏三种形式。

### 2. 腐蚀速度的常用表示方法

可用多种方法测定金属均匀腐蚀的速度。最简单的方法是测定一块试样在腐蚀性介质中暴露一段时间后的质量变化,以单位时间内单位面积的质量变化表示腐蚀速率

$$V = \frac{(W_1 - W_0)}{St} = \frac{\Delta W}{St} \quad (3-18)$$

式中,  $W_0$ 、 $W_1$  分别为试样腐蚀前、后的质量(g);  $S$  为试样的表面积( $\text{m}^2$ );  $t$  为试样经受腐蚀的时间(h);  $V$  为腐蚀速度 [ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ]。质量的变化可以是失重也可以是增重。

对于工程结构,腐蚀破坏的深度对其使用寿命往往具有更重要意义,故也常用单位时间内的腐蚀深度  $V_L$  来表示腐蚀速度。我国多用  $\text{mm/a}$  ( $a$  代表年)表示。

腐蚀速率  $V$  与腐蚀深度  $V_L$  之间的换算关系为( $\rho$  为试样密度,单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$$V_L = \frac{8.76V}{\rho} \quad (3-19)$$

改善金属材料(如钢材)耐腐蚀性的途径,有添加 Cr、Ni、Mo 等的合金化、合理的结构设计、表面防护涂层以及阴极保护等。

### 3.4.2 高分子材料的老化

老化是指高分子材料制品在加工、储存和使用过程中,由于受内外因素的综合作用,其性能逐渐变坏,以致最后丧失其使用价值的现象。例如,农用薄膜经日晒雨淋,发生变色、透明度下降和变脆、破碎;塑料凉鞋、雨衣或其他制品穿用久了发生变色、开裂和长霉;有机玻璃手表的表面用久后透明度下降并出现银纹;玻璃钢制品长期暴露在大气中,其表面逐渐露出玻璃纤维(起毛)、变色、失去光泽并发生强度下降;汽车轮胎和自行车轮胎在储存或使用中发生龟裂;家用热水袋用久后发黏或变硬、变脆;油漆涂层经一段时期后失去光泽甚至粉化、龟裂、起泡和剥落;纤维制品用久后退色和强度下降;等等。

可以说没有一种高分子材料是不发生老化的。发生老化的内在原因主要是由于其内部具有易引起老化的结构或组分弱点,如不饱和双键、支链、羰基、末端上的羟基,等等。如此,大分子链在外在的环境因素,包括物理因素(热、光、电、高能辐射和机械应力

等的作用),化学因素(如氧、臭氧、水、海水、盐雾、二氧化碳和硫化氢等工业气体以及酸碱等作用)和生物因素(包括真菌、细菌等微生物和昆虫的作用)等的作用下发生了降解或交联反应。降解反应导致分子链断裂,相对分子质量下降,从而使材料变软、发黏并丧失机械强度;交联则使高分子材料变脆或失去弹性。

在上述环境因素的作用下,各类高分子材料的老化倾向与其大分子的结构有关。例如,杂链高聚物容易在化学因素作用下发生老化,而碳链高聚物对化学试剂一般是稳定的,但容易在物理因素和氧的作用下老化。

改善高分子材料抗老化能力的途径:改变高分子的结构(如不含双键的完全饱和的耐臭氧、耐化学品、耐高温的乙丙橡胶)、添加防老剂(防止氧气或臭氧老化的抗氧化剂,添加紫外光稳定剂、热稳定剂、防霉剂等)以及物理防护的方法(如涂漆、镀金属、浸涂防老化剂溶液等)。

### 3.5 不同类型材料的主要性能比较

在以上各节基础上,本节对不同类型工程材料的一些主要性能进行比较,以使读者对4大类材料的性能及其差异有一总体(表观)的了解和对比认识。

#### 3.5.1 材料的密度

各类固态材料的密度见图3-23。可见,各类材料密度在一个相当宽广的范围内变化,变化幅度高达几十倍到数百倍。除了少数轻金属之外,大多数金属具有较高的密度;高聚物材料密度很小。陶瓷材料中氧化物、碳化物等的密度也比较小,但硬质合金及WC的密度较大,这是由于含多量较重的过渡族元素W及Co之故。

#### 3.5.2 材料的弹性模量

固体材料的弹性模量随材料类别而异,陶瓷和金属材料的弹性模量值甚高,而且处于较窄的范围内,大多为30~300GPa。其中金刚石最高,达1000GPa。聚合物的弹性模量在很宽的范围内变化,且比金属低得多,即使是最软的金属铅,其 $E$ 值也几乎比所有聚合物为高。此外,复合材料的模量也很高,远高于其中的基体相(树脂或金属)。

各类材料的弹性模量见图3-24。对比弹性模量与密度的图表可发现:二图形并非相对应、亦步亦趋的,说明密度与弹性模量是不同的性质,材料密度大并不能保证其弹性模量高。相反,图中所列金属中,尽管铅的密度很大,但其弹性模量却最低。

金属材料中,合金的弹性模量主要取决于基体金属的性质。如所有的铁基材料,包括铁素体钢、奥氏体钢、软钢及铁基高温合金等,它们的弹性模量甚为接近,约200GPa(Fe为196GPa,铁基高温合金为193~214GPa、铁素体钢与低合金钢为200~207GPa、奥氏体不锈钢为190~200GPa、软钢为196GPa)。这与其他性质不同,如铁基材料的屈服极限,可随合金成分、加工状态以及热处理工艺的不同在很大范围内变化(可差两个数量级)。由此可见,弹性模量是一个比较稳定的材料性质(非结构敏感性能),它仅取决于材料的基本组成,对添加合金元素(合金化)及加工状态不敏感。

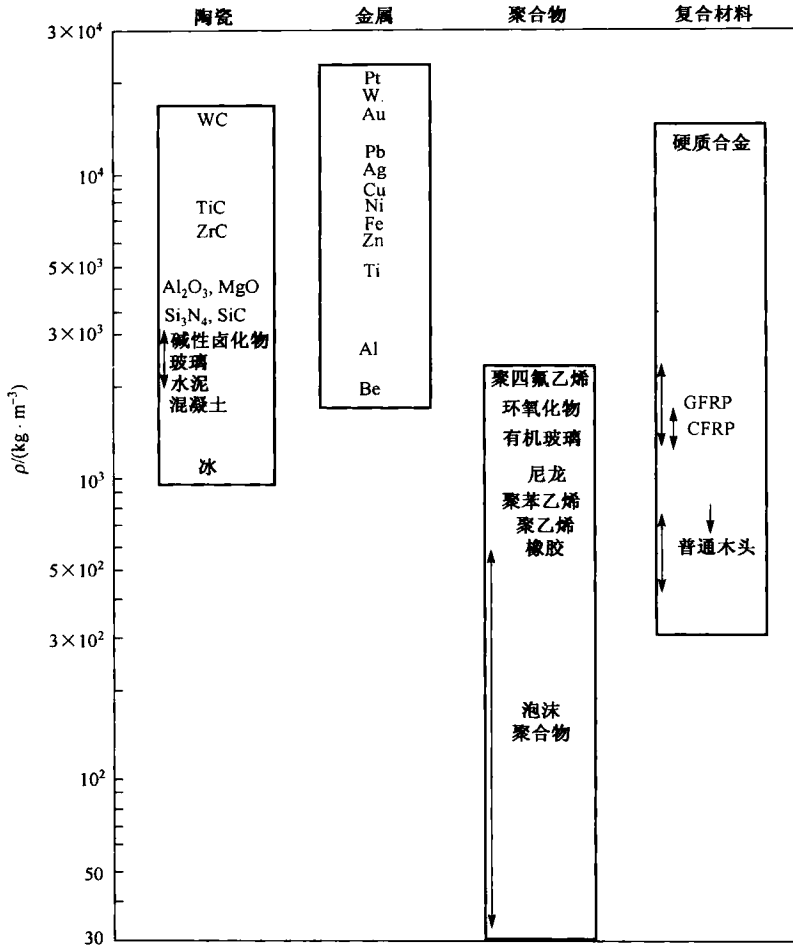


图 3-23 各类固体材料的密度范围

### 3.5.3 材料的强度与塑性

各类材料的屈服强度范围表示于图 3-25 中。

很明显,从屈服强度最高的金刚石(约  $10^5$  MPa, 为压缩屈服强度)到最低的聚苯乙烯泡沫材料(0.1 MPa),工程材料的屈服强度可在  $10^5 \sim 10^6$  的数量级范围内变化,这也暗示人们根据不同用途,可以在很宽的范围内选择合适的工程材料。

常见工程陶瓷的(压缩)屈服强度都很高, SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及各种碳化物的(压缩)强度值高于所有金属,但它们塑性极低,其拉伸断裂应变值几乎为零。

纯金属的屈服强度很低,且其强度随着材料纯度及合金成分的不同可在很大范围内变化。超纯金属的屈服强度仅为  $1 \sim 20$  MPa,而工业纯金属的强度可提高一个数量级,加入合金元素后强度又可再提高一个数量级,采取各种强化手段后强度更高(参见 8.3 节)。与陶瓷不同的是,金属常具有良好的延性,这一优点既为材料的

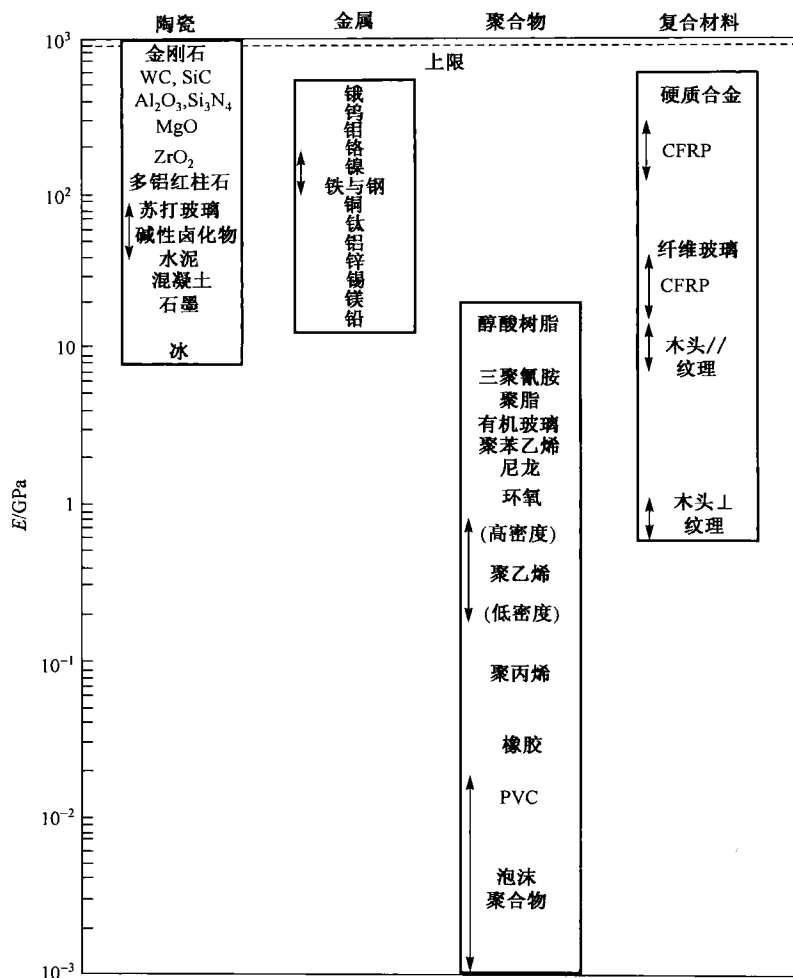


图 3-24 各类工程材料的弹性模量

冷成形提供了必要条件，而冷成形时的加工硬化又为显著提高金属材料的强度带来了可能。此外，不少金属还可以进行热处理，也能大幅度改变材料的强度和塑性。上述优良性能使金属问世以来，一直受到人们的青睐，迄今为止，金属仍是工程材料中最为重要的材料。

聚合物的强度一般比金属低得多。除了特殊制备的丝材（如芳纶纤维）外，即使是强度最高的聚合物，仍低于金属中强度较低的铝合金。然而，用聚合物制成复合材料后，其强度可大幅度地提高，如用碳纤维增强的聚合物（CFRP），其强度已经明显地超过铝合金的水平，若以比强度来考虑，复合材料更优于金属，故聚合物基（或称树脂基）复合材料是很有发展前途的材料。

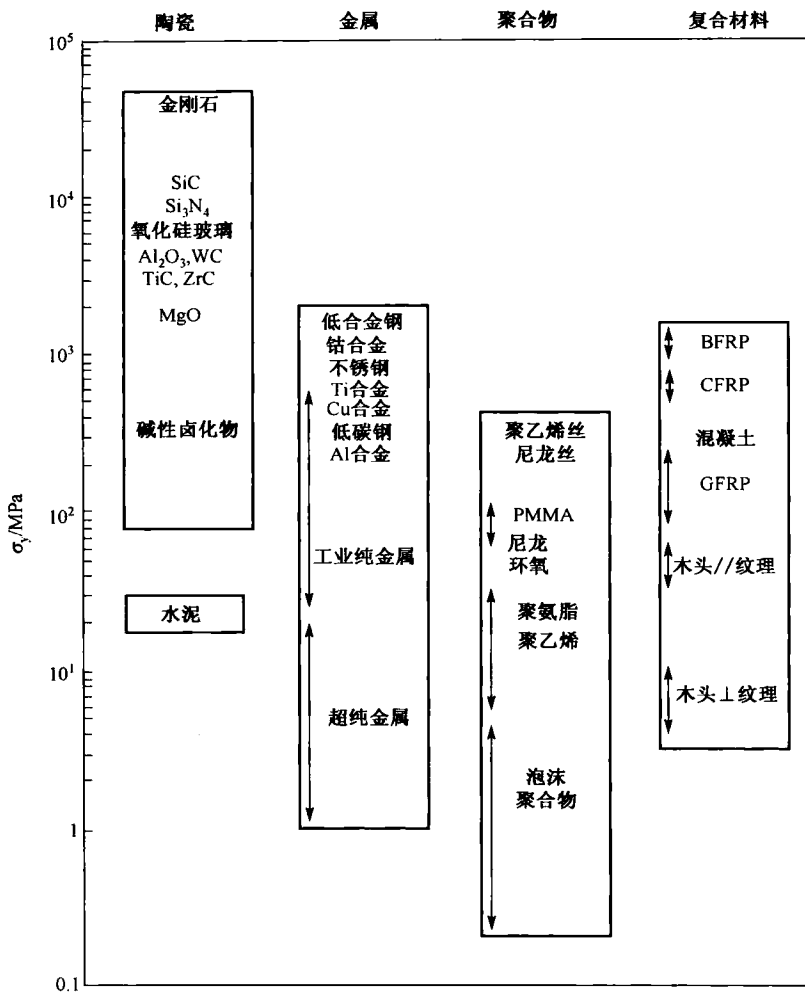


图 3-25 各类材料的屈服强度范围

### 3.5.4 材料的熔点或软化温度

材料的熔点或软化温度的数据见表 3-3。

表 3-3 各种材料的熔点或软化温度

材料	$t / \text{K}$	材料	$t / \text{K}$
金刚石、石墨	4000	Si	1683
W	3680	碱金属卤化物	800~1600
Ta	3250	U	1405
SiC	3110	Cu	1356
MgO	3073	Au	1336
Mo	2880	Ag	1234

续表

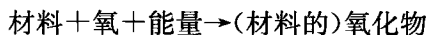
材料	$t/K$	材料	$t/K$
Nb	2740	SiO <sub>2</sub> 玻璃	1100
BeO	2700	Al	923
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2323	Mg	923
Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2173	苏打玻璃	700~900
Cr	2148	Zn	692
Zr	2125	聚酰亚胺	580~630 <sup>①</sup>
Pt	2042	Pb	600
Ti	1943	Sn	505
Fe	1809	聚酯	450~480 <sup>①</sup>
Co	1768	密胺	400~480 <sup>①</sup>
Ni	1726	聚碳酸酯	400 <sup>①</sup>
金属陶瓷	1700	高密度聚乙烯	300 <sup>①</sup>
低密度聚乙烯	360 <sup>①</sup>	玻璃纤维	340 <sup>①</sup>
泡沫塑料	300~380 <sup>①</sup>	碳纤维增强聚合物	340 <sup>①</sup>
环氧树脂	340~380	聚丙烯	330
尼龙	340~380 <sup>①</sup>	冰	273
聚氨酯	365 <sup>①</sup>	水银	235
聚乙烯	350 <sup>①</sup>		

①凡带此注的为软化温度。

表中金属和陶瓷给出的是熔点(金刚石、石墨为升华温度),高分子多是软化温度。大多数金属及陶瓷具有较高的熔点,故而它们在远高于室温的温度时才开始蠕变(晶体材料一般在  $0.3 \sim 0.5 T_M$  以上发生蠕变),这也是与弹性变形、塑性变形相比,材料的蠕变行为曾长期不为人们所熟知的原因。然而,金属铅的熔点才 600K,室温正好是其一半,铅在室温便会发生蠕变。多数高分子材料不是晶体,没有确定的熔点,重要的是玻璃化温度  $T_g$ (多低于 500K),高于  $T_g$  时高分子材料呈橡胶态(高弹态),在载荷作用下室温附近便会发生蠕变变形,因此,塑料之类的高聚物不能制作要求精密尺寸的零部件。

### 3.5.5 材料的氧化性能

材料与氧反应形成氧化物的过程伴随着能量的变化。因此,氧化反应可由下式表示:



此能量称为氧化物的形成能(或氧化能),它的值可在实验室测得,通常定义为 1mol 氧分子与材料化合所需要的能量。氧化能的大小表示材料与氧作用的倾向。氧化能为正值时,材料不发生或只能在外加作用协助下才发生氧化反应;如氧化能为负值,则反应放出能量,氧化反应自发进行。

图 3-26 示出了 4 大类材料的氧化物形成能范围。由图可知:除了少数碱性卤化物、金、氧化物以及有机玻璃的氧化物形成能为正值外,其余工程材料氧化物均为负值。

因此,在自然界中,NaCl、KCl 这类卤化物大量存在(不会发生氧化),纯金也可在天然矿物中发现,而其他金属都要与空气作用发生氧化,故它们的自然状态(矿石)大都是氧化物。陶瓷的原料如氧化铝、氧化硅及其他氧化物,因为本身已处于氧化状态,所以是稳定状态。大多数聚合物的形成能也是负值,故它们在高温下会快速氧化。

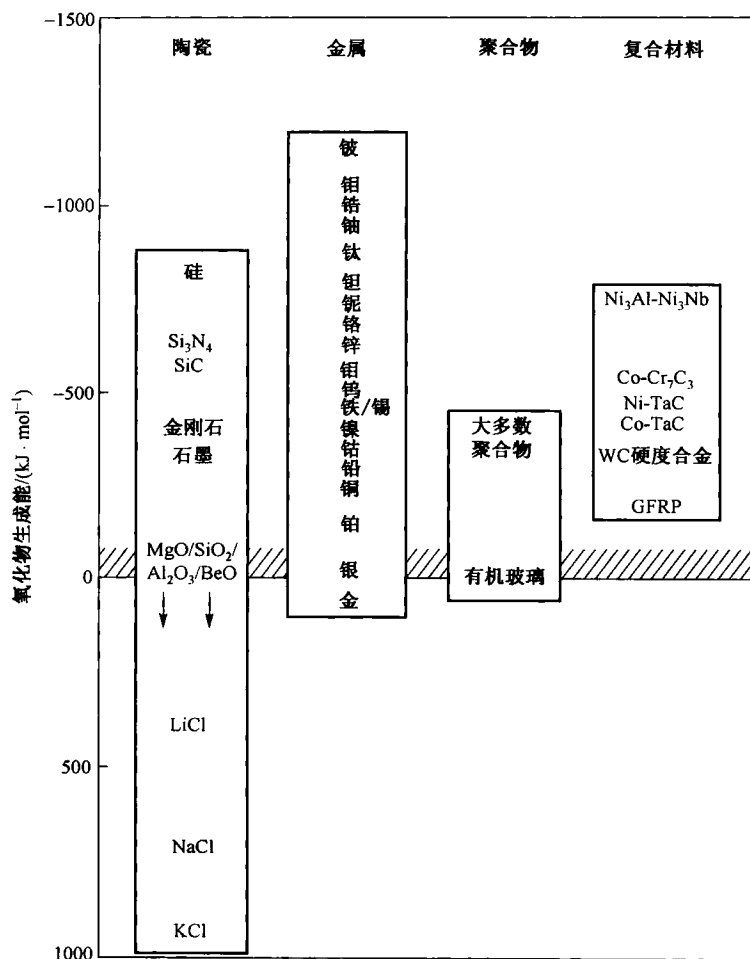


图 3-26 各类材料在 273K 下的氧化形成能

### 3.5.6 材料性能的综合比较

在结束本章时作一简短回顾。工程材料所涉及的性能是很广泛的,它包括力学的、物理的、化学的,以及制造工艺的,甚至是(光泽等)美学等方面的各项性能。故而,可以满足人们的广泛需求和不同工程领域的应用。

结合第 2 章,将各大类材料所具有的主要性能及优缺点作一简表,加以总体比较,是有指导和启发意义的,见表 3-4(以结构材料的力学性能为主)。当然,各大类材料的

性能可在很大范围内变化,表中给出的数据只是取其平均值或典型值。但作为从数量级上对各类材料进行的大致比较,还是有益的,可以对其性能有一个笼统而概括的初步了解。表3-4也为人们在工程设计制造中进行的如何依据性能来选材用材提供了基本的认识。

表 3-4 各类材料的性能

材 料	优 点	缺点(及改进措施)
金 属 ( $E, K_{IC}$ 高) ( $\sigma_y$ 较低)	刚度好( $E \approx 100\text{GPa}$ ) 塑性好( $\epsilon_l \approx 20\%$ ),可成形 韧性好( $K_{IC} > 50\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 熔点高( $T_m \approx 1000^\circ\text{C}$ ) 耐热冲击( $\Delta T > 500^\circ\text{C}$ )	易屈服(超纯金属 $\sigma_y \approx 1\text{MPa}$ )→合金化 硬度低( $H \approx 3\sigma_y$ )→合金化 疲劳强度较低( $\sigma_{-1} \leq 0.5\sigma_b$ ) 腐蚀抗力差→合金化;镀层
陶 瓷 ( $E, \sigma_y$ 高) ( $K_{IC}$ 低)	刚度好( $E \approx 200\text{GPa}$ ),中等密度 很高的熔点( $T_m \approx 2000^\circ\text{C}$ ) 很高的硬度 耐腐蚀	拉伸断裂抗力低 脆性大( $K_{IC} \approx 2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )→增韧 耐热冲击抗力差( $\Delta T \approx 200^\circ\text{C}$ ) 难成形→粉末烧结
高分子 ( $K_{IC}, \sigma_y$ 低) ( $E$ 低)	塑性好、可成形 耐磨蚀 密度低	刚度低( $E \approx 2\text{GPa}$ )→加增强体 屈服强度低( $\sigma_y \approx 2 \sim 100\text{MPa}$ )→同上 玻璃化温度低,易蠕变( $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ ) 韧性较低( $K_{IC} \approx 1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )→同上
复合材料 ( $E, \sigma_y, K_{IC}$ 高) (但成本高)	刚度好( $E > 50\text{GPa}$ ) 强度好( $\sigma_y \approx 200\text{MPa}$ ) 韧性好( $K_{IC} > 20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 疲劳抗力高 耐腐蚀 密度低	成形性较差 成本高 高分子基体易蠕变

具体而言,在通常情况下,典型材料性能顺序的比较如下(由大到小或由高到低)。

密度: 钢铁>陶瓷>铝>玻璃纤维增强复合材料>塑料;

耐热性: 陶瓷>钢铁>铝>玻璃纤维增强复合材料>塑料;

拉伸强度: 钢铁>玻纤复合材料>铝≈陶瓷>玻璃>塑料;

比拉伸强度: 玻纤复合材料>铝>钢铁>塑料>玻璃>陶瓷;

韧性: 钢铁≈铝合金≈玻纤复合材料>塑料≈陶瓷>玻璃;

导热性: 铝>钢铁>陶瓷>玻璃>玻纤复合材料>塑料;

线膨胀率: 塑料>铝≈玻纤复合材料>钢铁>玻璃≈陶瓷;

导电性: 铝>钢铁>陶瓷>玻纤复合材料>玻璃>塑料;

.....

因此,各类材料的性能大不相同。在(拉伸)强度方面,以金属材料最好,特种陶瓷和纤维增强工程塑料(复合材料)次之;在比强度方面,以金属铝(钛合金更优)和增强工程塑料(新型复合材料如碳/碳更佳)最好;冲击韧性以金属、复合材料为好;在耐热性方



面,以陶瓷最好、金属次之;密度以塑料(还有木材)最轻;线膨胀系数以塑料最大、陶瓷最小;导热导电性则以塑料(还有木材)最小,玻璃、陶瓷次之,金属最大,如此等等。

## 本章小结

工程生产实际根据具体用途对材料提出了各种性能的要求。本章主要介绍工程材料的基本性能,包括力学性能、物理性能及化学性能。材料正是通过其所具备的性能,作为 MSE 与工程领域联系的核心(纽带),服务于工程、服务于人类的。

通过本章的学习,要知道材料的主要性能(与指标)的具体含义及数值范围。各类材料的性能是很不相同的,正因为彼此巨大的差异,使得它们分别应用于不同的场合。至于不同材料千差万变性能的来由,需要从本质上,从材料的内在因素上去找寻,这正是下面几章要分别详述的内容。

## 思考题与习题

1. 试述材料性能的实用意义,试论述材料性能的几点属性。
2. 什么是非结构敏感性能? 什么是结构敏感性能? 各自的含义如何?
3. 工程材料都有哪些主要性能?
4. 试说明以下符号的意义:

$$\sigma_e; \sigma_s(\sigma_{0.2}); \sigma_b; \sigma_l; \delta; \psi; \alpha_K; \sigma_{-1}; K_{IC}$$

5. 材料弹性模量  $E$  的工程含义是什么? 它和零件的刚度有何关系?
6. 试述材料的强度、塑性指标的含义以及工程应用的意义。
7. 试论述材料的韧性与其强度、塑性的关系。断裂韧性和冲击韧性这两个韧性指标一样吗? 各自的含义和适用场合是什么?
8. 试比较布氏、洛氏、维氏硬度的共同点与不同点以及各自应用范围,并简述各自优缺点。
9. 与静负荷破坏相比,(高周)疲劳断裂有何特点? 试述材料的疲劳极限的含义。
10. 评定材料高温力学性能的常用指标有哪些? 如何表示它们?
11. 材料的主要磨损形式有哪些? 通过哪些途径可以提高材料的耐磨性?
12. 试述金属、半导体以及绝缘体的不同导电特性。超导电性是什么?
13. 试述金属材料、陶瓷材料、高分子材料以及复合材料的性能的主要特征。

## 扩展阅读材料 5: 超硬材料

在结构材料的诸多性能中,硬度是关系到工具和磨料的加工性能、机件耐磨性等的最重要、最基本的指标。超硬材料是指维氏硬度超过 40GPa,或莫氏硬度达到或接近 10 的材料,其硬度远高于其他材料。超硬材料适于用来制造加工其他材料的工具,尤其是加工硬质材料。

### 1. 超硬材料的发展

1954 年美国通用电器公司的 H. T. 霍尔在石墨中添加含铁物质(陨硫铁),首先合成了金刚石,引起全世界的关切。但金刚石材料的成分是碳,其热稳定性较差,在空气中加热到 600℃ 就会发生氧

化。而且,金刚石与铁系材料有较大的亲和力,在高温下与 W、Ta、Ti、Zr、Fe、Ni、Co、Mn、Cr 和 Pt 等都会发生反应,在加工中与黑色金属(铁碳合金)会发生化学磨损。所以,合成制备硬度接近金刚石的其他超硬材料就十分必要。

1957 年,物理学家温托夫利用类似于合成金刚石的高温高压技术,研制成功另一种人造超硬材料——立方氮化硼(CBN)。CBN 的分子结构、物理性能等都与金刚石十分相似,硬度仅次于金刚石,而热稳定性和化学稳定性均优于金刚石,适于加工铁族金属。1989 年 Liu 和 Cohen 从理论上计算发现, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有大于金刚石的弹性模量及硬度,此后 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的研究也日益受到重视。

## 2. 硬度、弹性模量和超硬材料

硬度表征了固体材料抵抗(压入式)弹性和塑性变形的能力。一般,固体材料的摩尔体积越小,体(积)弹性模量越大;共价键成分越强,材料的硬度就越大。在某种程度上,体弹性模量可作为表征材料硬度高低的主要特征参量。例如,共价材料的体弹性模量  $B(\text{GPa})$  与键长  $d(\text{\AA}=0.1\text{nm})$  的依赖关系为

$$B = \frac{1761}{d^{3.5}} \quad (1)$$

考虑到诸如  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等非四面体配位化合物及化合物的离子性,引入原子平均配位数  $N_c$  和化合物的离子性经验常数  $\lambda$ ,可用下式表示,即

$$B = \frac{N_c(1971 - 220\lambda)}{4d^{3.5}} \quad (2)$$

对于第IV族非极性固体, $\lambda$ 取0;对于III-IV、III-V及II-VI族极性化合物,分别取 $\frac{1}{2}$ 、1和2。很明显,材料的离子性越强,其体弹性模量越小。

实验上,体弹性模量可以通过测量晶格常数和体积随压力的变化而获得。由式(2)可以看出,要得到体弹性模量  $B$  大(因而硬度高)的材料,则要求材料的键长  $d$  和离子性经验常数  $\lambda$  应尽可能小。组成物质的原子半径越小,则意味着  $d$  越小。元素周期表中的第二周期元素 B、C、N,其共价键性特别强,原子半径分别为 0.087nm、0.077nm 和 0.070nm。由其所组成的共价化合物( $\lambda$ 小)是超硬材料的最佳候选对象。因此,新型的超硬材料将可能在图1所示的 B-C-N 三元系相图中产生。

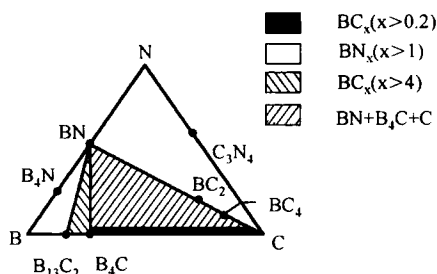


图1 B-C-N 三元系相图

目前已知的大部分超硬材料,如金刚石、CBN 和碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ ),以及理论上最硬的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ,均位于 B-C-N 组成的三元相图中。

## 3. 超硬材料的分类及应用

### 1) 碳基超硬材料——金刚石

金刚石材料主要分为天然金刚石、人造单晶金刚石、人造聚晶金刚石和金刚石膜。

天然金刚石是一种各向异性的单晶体,是自然界中最硬的物质(9000~10000HV)。它耐磨性极好,制成的刀具在切削中可长时间保持尺寸的稳定,故而有很高的寿命。但天然单晶金刚石材料韧性很差,抗弯强度很低,仅为 0.2~0.5GPa;热稳定性差,温度达到 700~800℃时就会失去其原有硬度。天然金刚石最重要的用途在于高速超精加工有色金属及其合金。此外,还可制作眼科和神经外科手术刀。

人造单晶金刚石的硬度略逊于天然金刚石,其他性能都与天然金刚石不相上下。

人造聚晶金刚石是在高温高压下将金刚石微粉加熔剂聚合而成的多晶体材料。其硬度比天然金刚石虽低(6000HV 左右),但抗弯强度、抗冲击和抗震性能比天然金刚石高很多。与工业硬质合金相比,人造聚晶金刚石的硬度高出 3~4 倍,耐磨性和寿命高 50~100 倍,切削速度可提高 5~20 倍。故用来制作刀具时,切削效率高、加工精度稳定。人造聚晶金刚石刀具主要用于加工有色金属及非金属材料,如铝、铜、锌、金、银、铂及其合金,还有陶瓷、碳纤维、橡胶、塑料等。另一大应用是加工木材和石材。

金刚石膜是采用化学气相沉积(简称 CVD)的方法,由石墨通过蒸凝制备出来的一种多晶纯金刚石材料,它呈膜状附着于基体表面。CVD 金刚石膜的制备成本远远低于大颗粒的天然单晶金刚石,且可以大面积化和曲面化,其厚度可按需要从不足  $1\mu\text{m}$  直至数毫米。金刚石膜刀具在汽车发动机、航空发动机的铝、铝硅合金等轻质高强度部件的加工方面得到广泛应用。同时,它的出现为拉丝模行业带来新的活力。

除了无与伦比的硬度外,金刚石还具有其他极为优异的物理化学性质,如宽的(能)带间隙、高的击穿场强、最大的电子饱和速度、最低的介电常数、高的热导率和良好的透光性等。因此,金刚石材料在热学、电子学和光学领域都有极广泛的应用前景。

## 2) 硼基超硬材料

以金刚石为代表的碳基超硬材料最主要的缺点是热稳定性和化学稳定性差,这极大地限制了其应用。硼基的二元或三元体系(如 B/N, B/O, B/C 或 B/C/N),能弥补碳基超硬材料的这一缺点。如立方氮化硼(CBN)在空气中抗氧化温度达到  $1100^{\circ}\text{C}$ 。正在开发、应用的硼基超硬材料除 CBN 涂层、聚晶外,还有立方氮化硼烧结体、碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ )等。

(杨瑞成、陈奎撰写)

## 扩展阅读材料 6: 钨合金和穿甲弹

1916 年 9 月 15 日,第一次世界大战期间法国索玛河畔的战场上,英、德两军用猛烈的炮火相互射击。突然,从英军阵地发出一阵隆隆怪声,许多大铁盒似的庞然大物冲向德军阵地,炮弹不断从它的两侧飞出。德军连忙向它射击,可子弹一碰上去就反弹回来。这种能攻能防又能迅速跑动的怪物就是坦克(当时报刊上根据其形状就称它为 tank,即“大箱子”形状的怪物,从而沿用至今)。以厚钢板作为装甲的坦克一出现就在战场上显示出巨大威力。但不久所向披靡的英国坦克就被德国一种特殊炮弹击穿了。英方分析了其成分,发现里边含有钨这种元素。从此,钨合金作为穿甲弹(图 1)用材料登上了战争舞台。

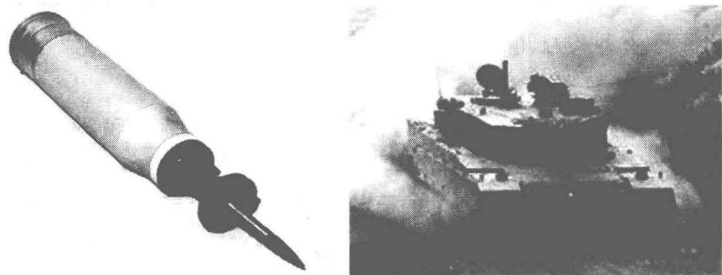


图 1 钨合金穿甲弹和坦克

## 1) 钨合金制作穿甲弹材料的原因

材料的密度是影响穿甲弹侵彻(穿透、贯穿)能力的关键因素。理论研究证明,穿甲弹芯侵彻装甲的深度与其所用材料密度的平方成正比。增大弹芯材料的密度就等于增加弹芯的动量、动能( $P=mv$ 、 $E=1/2mv^2$ ),提高弹芯侵彻能力;此外,钨还与钢中的碳相结合,生成极硬的碳化钨(WC,  $\geq 70\text{HRC}$  或  $2000\text{HV}$ ),加之钨的密度很大( $19.25\text{g/cm}^3$ ,对比:Fe 才  $7.87\text{g/cm}^3$ ),因此,用这种材料制成的炮弹既坚硬动量又大,其穿透力极强,所以能摧毁坦克。加之从经济可行性的角度考虑,目前可用于穿甲弹材料的重金属只有钨合金和贫铀合金(表1为钨合金和贫铀合金弹芯材料的力学性能和穿甲性能)。

表1 钨合金和贫铀合金弹芯材料的力学性能和穿甲性能

弹芯材料	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	硬度 HRC	抗拉 强度 /MPa	延伸率 /%	不同长径 比弹丸的 临界穿甲 速度/( $\text{m/s}$ )		备注
					长径 比 10	长径 比 15	
90W-7Ni-3Fe	17.1	41	1270	7	1495	1350	液相烧结,锻造变形 20%
93W-4.9Ni-2.1Fe	17.6	41	1197	13	1461	1338	液相烧结,锻造变形 18%
97.1W-1.4Ni-0.7Fe-0.8Co	18.6	44	1208	4	1430	1318	液相烧结,锻造变形 15%
U-3/4Ti	17.2	24	830	4	—	1268	烧结态
U-3/4Ti	18.6	40	1440	20	1322	1221	淬火后,350℃时效 16h

高密度钨合金是以钨为基(含钨量为 80% ~ 97%),并添加 Ni、Fe、Mn、Co、Cu、Mo、Cr 等的合金,不但密度高( $16.5 \sim 19.0\text{g/cm}^3$ ,约为钢的两倍),而且抗压抗变形能力也好,这为减小弹芯直径提供了可行性。直径减小了,自然提高了单位面积上的作用力,从而使穿甲弹的侵彻威力大大提高。与贫铀合金相比,钨合金具有无毒性、无放射性污染等优点(不违背战争公约),成为当今世界各国装备的主要穿甲材料。

## 2) 穿甲弹用高密度钨合金的研究进展

随着装甲防护技术水平的不断提高,对穿甲弹用钨合金的要求越来越高。穿甲弹侵彻装甲板时容易发生断裂,不利于对付多层或间隔装甲,如何提高高密度钨合金的强度和韧性一直是研究重点。经多年探索,已取得不少成果,主要表现在以下几方面。

①形变强化研究。目前用粉末冶金方法制备的高密度钨合金(烧结态)的抗拉强度一般达 900 ~ 1000 MPa,伸长率 20% ~ 30%;经塑性变形加工后,产生了形变强化,其强度可超过 1400 MPa,伸长率保持在 10% 左右。

②强化机理研究。钨合金的强化机制有固溶强化、弥散(沉淀)强化和界面强化等。Mo、Ta、Re、Nb、Hf、V 和 Cr 等元素与 W 的晶体结构,都是体心立方晶格,它们既可以固溶于 W,也可以在一定程度上固溶于黏结相中,从而达到对钨合金材料的固溶强化。其中,Hf 强化效果最明显,其次为 Ta、Nb 和 Re。

弥散强化包括直接强化和间接强化。直接强化主要来源于位错与弥散颗粒的相互作用,间接强化则主要通过高密度位错网组成的亚晶粒的相互作用提高合金的强度。

界面强化主要是优化晶界(提高晶界强度或减少杂质在晶界的偏聚),若在界面上形成固溶体(而不是大量的硬质相析出),则可增强界面结合力和提高材料强度。

上二者强化具有一定的关联性。其中,抑制沉淀相析出是改善和提高钨合金性能的有效方法,一般采用固溶+淬火的热处理工艺来避免沉淀相的晶界析出,同时抑制杂质元素的界面偏聚,以获得较洁净的钨/基体界面。

③细化晶粒研究。细化钨晶粒成为当前高密度钨合金研究的一个新热点。以机械合金化法(MA)、冷凝干燥法、化学气相沉积法、喷雾干燥法、溶胶-凝胶法等方法制备预合金粉,再用适当工艺制得非常细的粉末。另外,采用喷雾反应工艺可一步合成细晶粒、多成分、预合金化的钨合金粉,该粉可在远低于黏结相熔点的温度下烧结,实现全密度的钨合金材料。可明显提高钨合金的穿甲性能。

④杂质的影响。钨合金中主要杂质元素 H、O、P、S、Si 和 Na 等的原子半径小,有很强的扩散能力,容易在晶界、相界等位置发生偏聚,甚至生成脆性相,从而降低钨合金的性能。其中,主要分布在黏结相和钨/黏结相界面上的 H 容易引发氢脆,危害较大,通过保护性气氛( $N_2$ 、Ar)或真空热处理可避免之。此外,容易偏析到钨/黏结相界面上,使合金脆化、冲击韧性明显下降的 P 以及与 P 伴生的 S,是对钨合金危害较大的另两种元素。Si 和 Na 是原料钨粉中的另两种常见杂质元素,通常以  $SiO_2$  和  $NaSiO_3$  的形式存在,使合金的密度、抗拉强度、延伸率、颈缩率等均明显下降。

### 3) 高密度钨合金穿甲弹芯的研究

为满足侵彻复合装甲、多层或间隔装甲的需要,目前已研制成功一类变性能或变密度或两者兼而有之的新型钨合金穿甲弹芯,即沿弹芯长度上用不同材料、不同工艺制成在密度或性能上有变化的弹芯。例如,一种穿甲弹芯,其头部、中间部和尾部分别使用硬—软—较硬的不同钨合金组成的变性能弹芯;再如,另一种穿甲弹芯,头部用 94~95W 锻造态,强度极限为 1227MPa,塑性 11%,中间和尾部用 91W,但分别使用锻造态和真空热处理态,形成从头至尾不同成分、不同工艺、不同性能的钨合金弹芯,可在不同坦克装甲场合下使用。

(陈奎撰写)

## 第 4 章 材料的原子结构和原子间结合键

人们要有效地使用材料及开发高性能的新材料,就必须了解影响材料性能的各种因素,其中最基本的因素就是材料的内部结构,材料的性能由其内部组织结构所决定。从本章开始的以下 4 章,将讨论材料内部的种种构成,这些构成的特性以及材料组成单元(原子等)的运动方式及其影响,尤其是对材料行为和性能的影响。

### 4.1 材料的结构与结构层次

#### 1) 材料的结构与性能

材料的内部结构可随其化学组成、制备加工工艺和外界条件等的变化而改变,从而也改变了材料的性能。结构是材料成分的具体存在形式或状态;而合成、制备与加工是通过改变材料的各种结构从而对性能产生影响的。

材料的内部结构包括原子、原子在晶体中(或分子中)与其临近原子的结合方式、运动方式,以及显微组织等。材料工作者必须切实地洞悉它们(包括原子本质,原子间相互作用、排列及运动方式等),从而抓住事物的本质。这样,不仅能掌握已有材料的特性,也为开发新材料奠定坚实基础。

例如,化学组成即成分的影响。以含碳量低于 0.25% 的低碳钢为例,如一般的钢板、钢筋。低碳钢的塑性很好,能够冲压成形或其他加工成形,可以方便地用钢板冲压制成从日用的洗脸盆到汽车的覆盖件等各种类型的成形件。低碳钢高塑性的来源就是其显微组织基本上是由一种称为铁素体的相(其强度低、塑性高及较软)所构成的。而高碳钢( $w_c$  达 0.6%~1.2%),由于含有较多珠光体(甚至马氏体)组织,能达到高强度、高硬度,所以可用于制造弹簧和加工工具(如铰刀、锯条等)。

又如,工艺的影响。同样材料的高碳钢但不同的状态其性能会截然不同。退火状态(为一般供货时的状态)时比较软,其洛氏硬度为 15HRC,而淬火状态(800℃左右加热后水冷)却变得非常硬,洛氏硬度可达 62HRC 以上。前者很容易被加工,而后者可以作为切削工具使用。原因在于它们的组织结构明显不同,前者为球粒状珠光体,而后者为很硬的马氏体。

再如,外界(使用)环境的影响。钢材高温下强度明显下降(如常温下抗拉强度为 420MPa 的 20 号低碳钢,在 450℃ 时的短时强度为 330MPa),而低温下会变脆、韧性下降。这是由于材料在高温下原子活动性大大加强并且会发生蠕变等现象,导致材料软化;低温下原子活动性大大削弱,对材料塑性变形负责的结构即位错变得难以运动。

因此,掌握材料的成分、组织结构与性能之间的种种关系,以及材料在制备加工、处

理和使用过程中其内部组织结构的变化规律是很重要的,也是贯穿本教材的主线索之一。

## 2) 材料的结构层次

固体材料按其原子(或分子)的聚集状态可分为晶态(晶体)和非晶态(非晶体)两大类。自然界的天然金刚石、结晶盐、水晶等均是晶体,它们具有规则的外形;但也有不少晶体,因形成条件不具备,外形就不规则,失去特征的宏观形状,如通常的金属。区分晶体与非晶体,主要是从内部的原子(分子)的排列情况来确定,而不是其外形。晶体中原子在三维空间作有规则的、周期性的重复排列,而非晶体不具有这一特点。应用 X 射线衍射、电子衍射等实验方法,可以证实这个区别,并且能确定各种晶体中原子的排列方式,原子间距及其他重要情况。非晶体的结构亦能确定,但较为困难。

实际上,材料结构的涵义是比较丰富、广泛的,不只是原子的排列情况,可以分成若干个结构层次。对于金属材料,(从材料学角度)从宏观到微观,其内部结构按研究的尺度可分为 4 个层次——宏观组织结构、显微组织结构、原子(分子)排列结构和原子中的电子结构。

金属的宏观组织结构是人们用肉眼或放大镜所能观察到的粗大晶粒或相的集合状态,其尺度为 mm 到 m 量级,有时也包括放大倍率为 20~100 倍以下所观察到的组织。例如,纯金属液体浇铸入金属型(图 4-1(a))和冷却后,得到一个铸锭,然后将其剖开和磨平,再用某种酸溶液进行浸蚀,可显示出类似图 4-1(b)所示的宏观组织结构。

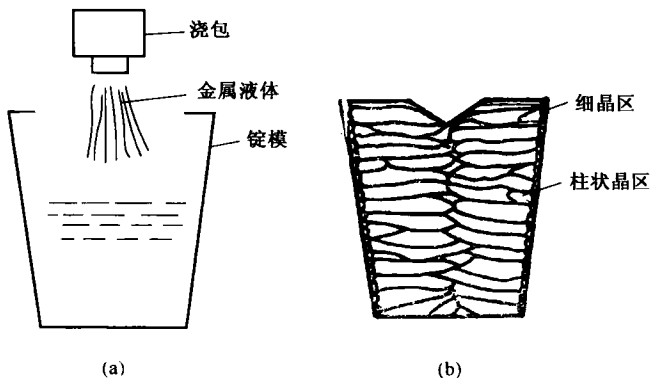


图 4-1 静止锭型浇铸(a)和某种纯金属铸锭组织(b)的示意图

金属的显微组织结构是借助光学显微镜和电子显微镜观察到的晶粒或相的集合状态,其尺度为  $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{m}$  (典型为  $\mu\text{m}$  量级)。例如,金属铸锭经压力加工或热处理后,晶粒(或相)变细,用肉眼和放大镜已观察不清楚,而需要用显微镜。由于金属不透明,故需先制备金相试样,包括样品的截取、磨光和抛光等步骤,把欲观察面制成平整而光滑如镜的表面,然后经过一定的腐蚀剂浸蚀,在金相显微镜下观察其显微结构(组织)。

图 4-2 是工业纯铁的显微组织,图中每一个多边形是一颗晶粒。晶粒之间的交界

面称为晶界。由两颗以上晶粒所组成的材料称为多晶体材料,晶粒的典型尺寸为 $50\mu\text{m}$ ,粗大的晶粒如铸态金属晶粒可达到肉眼可见的 $1\text{mm}$ 左右。实际上显微镜下所看到的晶粒只是其截面(图4-3)。光学显微镜以可见光作为光源,波长为 $400\sim 700\text{nm}$ ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ),分辨极限最小为 $200\text{nm}$ ,有效放大倍数最大为1600倍左右,用这种显微镜可以观察到金属晶粒的形状和大小,较粗大的夹杂物和杂质粒子、晶界以及沿晶界分布的杂质薄膜等,但不能观察到许多更细节的东西(精细结构),此时需要提高显微镜的分辨能力。由于电子束波长比可见光波长短得多,所以用电子束作为光源的电子显微镜近几十年来得到了很大发展。目前电子显微镜的分辨极限可小于 $0.3\text{nm}$ 。除观察显微组织外,不同装备的电镜(扫描电镜、电子探针等)还能观察材料的破断面,即断口的形貌与细节,还能用来分析微小区域的化学成分及相结构等。晶体缺陷(5.5节)中的位错亚结构(如位错胞)尺寸也在这一层次的范畴。

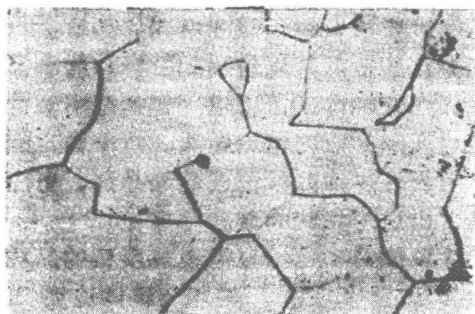


图4-2 纯铁显微组织(4%硝酸酒精溶液浸蚀)

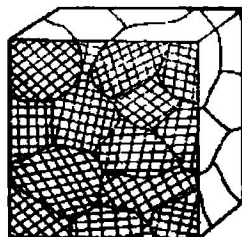


图4-3 金属内部晶界示意图

金属材料中,比显微组织结构更细的层次是原子(或分子)排列结构。对晶体来说,其原子排列结构(排列方式及空间配置)称为晶体结构,尺度约为 $10^{-10}\text{m}$ ( $0.1\text{nm}$ 量级)。晶体材料的具体结构可以用X射线衍射的分析方法来判别。这一层次还包括晶体中原子排列的种种不完整性,主要有空位、间隙原子、位错以及(晶粒间界等)各种界面。

金属材料的电子结构是指原子和金属中电子的运动状态和分布规律。这种结构的尺度更小,约为 $10^{-4}\text{nm}$ 。当众多的原子聚集成固体时,必须考虑这些原子的电子之间的相互作用(其结果之一是形成各种类型的结合键),这将对材料的物理性能与力学性能产生极其重要的影响。电子结构应分为两部分进行研究,即金属元素(孤立原子)的电子结构和固体金属中原子聚合体的电子结构。

通过对不同层次结构情况的分析可以阐述材料的各种结构特征及其影响。作为基础,从电子尺度出发——原子中的电子状态和运动规律,与固体材料的结构和性质有着密切的关联,而原子间相互作用和聚集状态则进一步决定着材料的行为与性能。这二层较深入的定量处理,需要运用量子力学、量子化学和固体物理等方面的理论,本书及本章只作初步的简略介绍。



## 4.2 孤立原子的特性

### 4.2.1 原子结构

材料(物质)是由一种或多种元素的原子结合而成的。元素以单原子状态孤立存在时称为该元素的自由原子,自由原子由电子及其所围绕的原子核所组成,原子核内有中子和带正电的质子,因此原子核带正电。电子、质子和中子都是基本粒子。通过静电吸引,带负电荷的电子被牢牢地束缚在原子核周围。原子中电子和原子核中质子的数目相等,所以,整体说来,原子是电中性的,每个电子和质子所带的电荷  $q$  都为  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ (库仑)。

原子的半径为  $10^{-10} \text{m}$  数量级,而原子核很小,其半径不超过  $10^{-14} \text{m}$ 。原子核内中子和质子这样的基本粒子(核子)间的结合是非常牢固、紧密的。使核子聚在一起的是一种强相互作用力或核力,它比万有引力大 40 个数量级,但作用范围却十分小(约  $10^{-6} \text{nm}$ ),当超过几个核半径之外,核力的影响就几乎消失了。

### 4.2.2 量子力学的几个基本概念

#### 1) 波粒二象性和测不准原理

人们发现,对于原子尺度内微小粒子的运动状态,经典力学已不再适用,要用量子力学来说明原子的行为。量子力学是 20 世纪最伟大的三大科学发现之一。

首先,微观粒子具有波粒二象性。

1905 年爱因斯坦提出光子理论,认为电磁辐射是由光子组成。光子能量  $E$  和动量  $P$  为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (4-1)$$

$$P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar K \quad (4-2)$$

式中,  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  和  $\lambda$  分别是辐射的频率和波长;  $\omega$  为圆频率,  $\hbar$  为  $\frac{h}{2\pi}$ ;  $K$  是波矢量,其值为  $\frac{2\pi}{\lambda}$ ;  $c$  是光速。后来人们发现,不仅光具有波粒二象性,而且静止质量不为零的电子、质子、中子、介子和分子等微观粒子都具有这种性质。

德布罗意假定(4-1)和(4-2)式也适用于各种微观粒子,即

$$\omega = E/\hbar \quad (4-3)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ 或 } \vec{p} = \frac{h}{\lambda} \cdot \vec{n} = \hbar \vec{K} \quad (4-4)$$

这二式称为德布罗意关系式,  $\vec{n}$  为单位矢量。可见,微观粒子能量  $E$  和动量  $P$ , 与(自由粒子对应的)平面波频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  之间的关系,就像光子与光波的关系一样。

其次,微观粒子遵循测不准原理。海森堡提出:对于微观粒子,要同时确定其位置

和动量,原则上是不可能的。若将其中的一个量测量到任何的准确程度,则对另一个量的测量准确度就会相应降低。设最小测不准量分别为  $\Delta x$  和  $\Delta p$ , 则得

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (4-5)$$

能量  $E$  和时间  $t$  也存在类似的关系, 则有

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (4-6)$$

这就是著名的海森堡测不准(不确定)原理。该原理表明了量子力学的一个基本特点: 人们不能决定某一物理量的确切数值, 而只能从大量的测量中得到其几率分布, 如果要使这个几率分布范围极窄, 则只有牺牲该体系中要测量的其他变量的精度才能达到。这与经典力学有着本质的区别。对于宏观物体的运动, 由于其测不准量极小, 无需考虑; 但对于电子这样的微观粒子的运动状态的描述, 测不准原理是一个重要的限制。如设粒子速度远小于光速  $c$ ,  $P=mv$ , 代入式(4-5)得到  $\Delta x \cdot \Delta v \approx \hbar/(2\pi m)$ , 对于原子中的电子,  $\hbar/m \approx 7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ , 原子线度为  $10^{-10} \text{ m}$ , 故电子速度的测不准量  $\Delta v \approx 10^6 \text{ m/s}$ , 可见此时用经典方法描述电子的速度是不行的。

## 2) 微观粒子的运动方程——薛定谔方程

描述微观粒子运动规律的方程是薛定谔方程。由以上可知, 按照量子力学的概念, 微观粒子具有波动性, 并且是一种统计意义上的几率波。它是位置和时间的函数  $\Psi(x, y, z, t)$  或  $\Psi(r, t)$ , 称为波函数。几率波的强度与  $|\Psi(r, t)|^2$  成正比, 微观粒子在空间中各点出现的几率总和应等于 1, 故粒子在空间各点出现的几率只取决于波函数在空间各点强度的比例, 而不取决于强度的绝对大小。微观粒子的运动状态用波函数  $\Psi(r, t)$  描述, 当时间改变时粒子的运动状态(波函数)将按照薛定谔方程进行变化, 即

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (4-7)$$

式中,  $U(r, t)$  是粒子在外电场中的势能,  $m$  是粒子的质量,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  是拉氏算符。由于  $|\Psi(r, t)|^2 d\tau$  表示瞬间  $t$  时在体积元  $d\tau = dx dy dz$  内找到粒子的几率, 因此这个函数必须满足归一化条件(即空间的总几率为 1)

$$\int |\Psi|^2 \cdot d\tau = 1 \quad (4-8)$$

此积分是对整个空间的。如果  $U$  与时间  $t$  无关, 通过分离变量推导,  $\Psi$  可表示为

$$\Psi = \psi(\vec{r}) \exp [-i(E/\hbar)t] \quad (4-9)$$

式中,  $E$  为常数, 那么仅与空间坐标有关的  $\Psi(r)$  满足方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (4-10)$$

具有式(4-9)形式的波函数所描述的状态为定态, 此时电子的几率密度  $|\Psi(r, t)|^2$

与时间  $t$  无关。式(4-10)称为定态薛定谔方程。原则上,只要给定了势函数  $U(r)$ ,用一定的边界条件求解这个方程,便可以求出可能的  $E$  及它们对应的波函数  $\Psi(r)$ 。分析表明,此时粒子的总能量就是  $E$ (可得一系列分立的能量,通常也称为能级)。

### 4.2.3 核外电子

#### 1) 核外电子的特征

原子中电子的分布和运动是一个微观问题,需要用量子力学的方法进行研究。尽管测不准原理表明电子在原子中的位置不能被严格地予以确定,但是理论和实验都能提供电子在原子核势场的作用下所处的一些特定能量状态——能级和在某处出现的几率。因此,对电子绕核作高速运动的描述,已放弃经典理论中具体的“轨道”概念,而是按电子所具有的能量和在空间各点出现的几率(宛如有疏有密的云雾一样,故称为电子云)来说明。如果仍沿用“轨道”或“壳层”这个惯用词,则仅是代表电子的一种能量状态或某一波函数。

最简单的情况是氢原子,它由一个带正电的质子(构成氢核)和一个带负电的电子组成。其势能  $U$  仅取决于两电荷间的距离  $r$ ,即

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (4-11)$$

式中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数。将此式代入式(4-10),经推导可求出方程的解

$$E_n = [(-me^4)/(8\epsilon_0^2 h^2)] \cdot (1/n^2) = -13.6(1/n^2) \quad (4-12)$$

式中,  $n$  称为主量子数,可为 1、2、3、…。由此可见,电子在原子核势场作用下只能处在这样不连续的系列能量状态,其值由主量子数  $n$  决定,与  $n^2$  的倒数成正比,称之为能量的量子化。 $n$  越大,能级间距离越小,当  $n = \infty$  时,电子的能量为零,电子就不受束缚,即为自由电子状态。 $E_\infty$  与电子基态( $n=1$ )能量  $E_1$  之差称为电离能。氢原子的电离能为  $-E_1 = me^4/(8\epsilon_0^2 h^2) = 13.6\text{eV}$ 。

在多电子的原子中,电子的能量也是不连续的,它们分布在不同能级上。这种按“层”分布称为电子壳层,以主量子数  $n$  来标定。 $n$  为 1 时,电子距核最近,受核引力最大,  $E$  值最负,故能量最低,习惯上称为  $K$  壳层。 $n$  为 2 时,距核稍远,能级较高,称为  $L$  壳层。余类推( $M$ 、 $N$ 、 $O$ 、…),  $n$  越大,能级越高。

电子绕核运动不仅具有一定能量,而且也具有一定的角动量。量子力学证明,这种角动量  $P_l$  也是量子化的,即  $P_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ 。 $l$  为角量子数,按光谱学上的习惯,将  $l=0,1,2,3,4$  的状态分别称为  $s, p, d, f, g$  状态。具有不同  $l$  的电子,在空间各方向上的分布形态不同。对同一个主量子数  $n$ ,  $l$  的可能值为  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。不同  $l$  的“壳层”称为支壳层。例如  $n=1$  时,  $l$  只能为 0,处于这种状态的电子称为  $1s$  电子;  $n=2$  时,可以有  $l=0, 1$  两种状态,分别称为  $2s, 2p$  电子。

如果在磁场( $Z$  方向)中进行实验,则电子轨道运动角动量不仅在数值上不能任意,而且相对于磁场方向的取向也不能任意。量子力学证明,  $P_l$  沿磁场方向的分量  $P_z$  也是量子化的:  $P_z = m_l(h/2\pi)$ ,其中  $m$  称为磁量子数,它决定了轨道角动量  $P_z$  在空间的

方位。对同一个角量子数  $l, m$  的可能值为  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , 共有  $2l+1$  个不同值。例如 s 电子 ( $l=0$ ) 只有一个状态,  $m_l=0$ , 波函数为球形对称。p 电子 ( $l=1$ ) 则有  $2l+1=3$  个不同空间分布的状态, 对应于  $m_l=0, \pm 1$ , 其波函数非球形对称, 有一定的空间取向。

电子除绕核运动外, 还有自旋运动, 并且自旋运动仍是量子化的, 其自旋角动量  $P_s$  只允许是  $m_s(h/2\pi)$ 。其中  $m_s$  值为  $1/2$  或  $-1/2$ , 称为自旋量子数。

综上所述, 电子在原子中的某一运动状态是由  $n, l, m_l$  和  $m_s$  四个量子数确定的, 分别称为主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数, 对应着一个特定的波函数  $\Psi_{nlm}$ 。因此, 电子在原子内部占据着不连续的“状态”与“能级”, 每个电子具有一个特定的能量。

## 2) 核外电子排布与周期表及其应用

研究指出, 在多电子的原子中, 电子在核外电子层上的分布必须遵从熟知的泡利不相容原理, 能量最低原理和最多轨道原理(即洪特规则)。

如此可按原子序数依次将元素的电子结构建立起来。但是, 进一步研究发现, 多电子原子的电子之间由于交互作用(包括相互屏蔽等), 使其核外电子能级之高低常有交叉现象, 而且其具体情况与原子序数  $Z$  有关, 具有中间大小的  $Z$  值时, 能级次序较乱。具体说来, 按主量子数和次量子数这种序列排列的规律性, 被几个系列的过渡元素所间断。在这些元素中, 当一个或两个电子已经进入更外面的一层轨道后(如 4s 轨道), 再增加的电子却进入较里面的一层轨道(如 3d)。因此, 第一系列过渡元素(即第三周期从 Sc 到 Ni 的 8 个元素)的电子排布如表 4-1 所示。这是因为这一系列过渡元素中 4s 电子的能量低于(但接近于)3d 电子的能量。第四、五周期类似。这种情况引起重大影响, 不仅使这些元素的原子价是可变的, 而且当发生原子凝聚、化合等过程时, 其 d 层电子也参与结合等作用。其结果使过渡族元素晶体的结合能特别大、弹性模量特别高, 而且这一现象也引起材料合金化时其性质的显著变化, 因为在过渡元素的合金中原子间相互作用很容易使电子的能态发生变化。

表 4-1 第一过渡金属系原子的电子排布

原子	原子序数	电子组态			
氩	18	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup>	
钾	19	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup>	(4s) <sup>1</sup>
钙	20	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup>	(4s) <sup>2</sup>
钪	21	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>1</sup>	(4s) <sup>2</sup>
钛	22	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>2</sup>	(4s) <sup>2</sup>
钒	23	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>3</sup>	(4s) <sup>2</sup>
铬	24	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>5</sup>	(4s) <sup>1</sup>
锰	25	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>5</sup>	(4s) <sup>2</sup>
铁	26	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>6</sup>	(4s) <sup>2</sup>
钴	27	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>7</sup>	(4s) <sup>2</sup>
镍	28	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>8</sup>	(4s) <sup>2</sup>
铜	29	(1s) <sup>2</sup>	(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup>	(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> (3d) <sup>10</sup>	(4s) <sup>1</sup>

各元素中电子组态变化的近似规律,导致这些元素在许多性质上具有同样的近似规律性。人们熟悉的周期表,是符合以上元素电子组态规律的。因此,周期表能告诉我们材料中关于元素行为的某些线索。周期表中的“行”对应于电子壳层,即主量子数;“列”给出最外层  $sp$  能级中的电子数(列中元素也称为族),并对应于最常见的原子价。每列中的元素由于最外层电子的排列基本相同,一般说来,它们有着类似的性质和行为。因此,属于同族的元素在合金中往往可以彼此适当地取代。例如,通常硫是用以提高钢材切削性的元素,同一族的硒或碲在不锈钢和非铁合金中也成功地用于同一目的。再如,在高温下用以提高钢的抗软化性的钨可用同一族的钼来代替,或者用铬来代替(效果稍差)。在周期表中具有这种情况的情况是非常多的。为此,周期表常用于材料发展和研究之中。

周期表中 100 多种元素,由于其电子结构与排布的特点,大致可分为金属与非金属两大类。大部分金属元素位于周期表左侧,占周期表的大部分。右侧的一小部分为非金属元素。实际上,金属与非金属区域的分界线边缘处有过渡的情况,通常把 B、Si、Ge、As、Sb、Te、At 等元素看成半金属或类金属元素,它们具有一定的导电性,但塑性差。处于周期表上左端的元素(金属)易于电离,成为正离子;周期表右上方的元素(非金属)则更加易于接受电子或共有电子,成为负离子。因此,不同元素的原子在材料中的行为与性质是大不相同的。

## 4.3 原子间作用力和结合能

### 4.3.1 原子聚集态特点

除了在某些特殊条件下,元素难得以原子态存在,基本上均以分子态或液态、固态存在,后者统称为凝聚态。凝聚态之所以能成为物质常见的存在状态,说明原子间存在着把它们束缚在一起的相互作用力,或称它们之间存在结合键。不同材料内部存在着不同类型的结合键,据此可以理解材料的许多物理性质和行为。

首先,根据结合键的不同状态,可把凝聚态分成表 4-2 所示的 5 大类。表中同时列出了相应的弹性模量的相对比较。

表 4-2 物质的凝聚态

物质状态	结合键状态	弹性模量	
		体积模量 $K$	切变模量 $G$ 和 杨氏模量 $E$
1 液态	熔化	大	0
2 液晶	熔化	大	接近于 0
3 橡胶态	二次键熔化,一次键固化	大	小( $E \ll K$ )
4 玻璃态	固化	大	大( $E \sim K$ )
5 晶态	固化	大	大( $E \sim K$ )

液体的体积模量  $K$  很大,但其剪切模量  $G$  却为零。这是由于液态内部结合键已经熔化、崩溃,原子处于无序运动中,故虽能承受压力,但经不起剪切力的作用。液晶的情况基本与液态相似。另外三种状态则为固态。其中晶态和玻璃态的结合键均处于固化状态,故体积模量及弹性模量很大。橡胶态的情况有所不同,其体积模量很大,但线弹性模量却很小,这是由于材料内大量二次键(分子键等)已经基本熔化所致。不仅弹性模量,材料的许多性质与行为均直接或间接地与材料内部的结合特征密切相关。

其次,从普通意义上来说,当多个原子结合成分子时,原子间必须有某种结合键(如  $H_2$  等)。同样,在原子结合成材料(固体)时,原子或分子间也必然存在一定的结合键。各种性质的结合键与组成原子的原子结构密切相关。

下面先讨论结合键的普遍性质(共性),下节再介绍不同类型原子之间所具有的不同性质的结合键(个性)。

### 4.3.2 聚集态原子间相互作用的一般规律

#### 1) 原子间互作用的双原子模型

不同类型的固体有着不同性质的结合键,但它们在定性上具有共同的规律,这可用双原子模型来说明。在原子间距很大时,此二原子间的相互作用可以忽略不计;当原子相接近时,彼此之间产生作用力。这些作用力有两种类型:吸引力与排斥力。每一种力的大小均是原子间距离的函数。引力  $F_A$  总体来说是异类电荷之间的库仑吸引力;斥力  $F_R$  的来源有二:同性电荷之间的排斥力和泡利不相容原理所引起的排斥力。泡利斥力是主项,它是两个原子的闭壳层(即核外排满电子的壳层)开始重叠后所产生的强烈的排斥作用。总作用力  $F_N$  即是二者之和,即

$$F_N = F_A + F_R \quad (4-13)$$

图 4-4(b) 表示原子间相互作用力随原子间距离  $r$  的变化规律。当两原子相距无限远时,相互作用力为零。两原子靠近时,原子间产生引力和斥力,起先是引力大于斥力,并均随  $r$  减小而增大,但在很靠近时斥力急剧增大。即吸引力是长程作用力,而排斥力是短程作用力。当  $r = r_0$  时,  $F_A$  和  $F_R$  达到平衡,则有

$$F_A + F_R = 0 \quad (4-14)$$

对于许多原子,  $r_0$  约为 0.3nm。一旦对于这个位置有所远离,则它们之间的引力对抗任何企图分离的作用;同时欲使它们更靠近,则它们之间的排斥作用与之相对抗。

往往用势能代替力的作用更为方便,图 4-4(a) 即表示相互作用势能随原子间距的变化规律。 $r = \infty$  时,  $E = 0$ ; 原子相互靠近时,引力增大并做了功,势能下降,为负值;  $r = r_0$  时  $E$  为最低值;  $r < r_0$  时,排斥力迅速增大,原子反抗斥力做功,势能上升。

力学上,能量( $E$ )是力( $F$ )的函数,可写成

$$E = \int F dr \quad \text{或} \quad F(r) = -\frac{\partial E(r)}{\partial r} \quad (4-15)$$

对于原子系统

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R \quad (4-16)$$

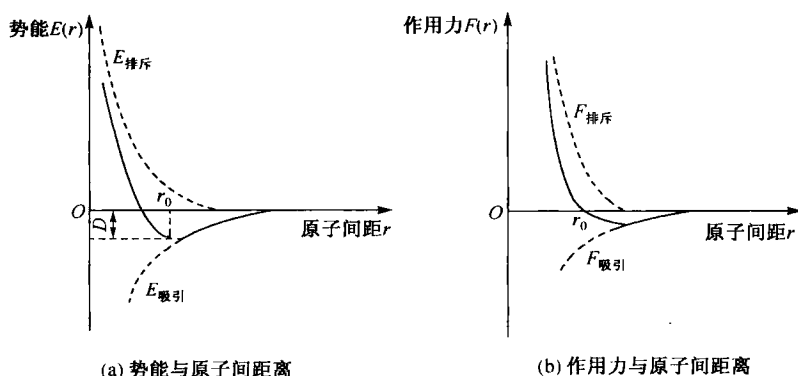


图 4-4 势能及作用力与原子间距离的关系

其中,  $E_N$ 、 $E_A$  和  $E_R$  相应是总作用势能、吸引能和排斥能。当  $r = r_0$  时, 有

$$F(r_0) = - \left. \frac{\partial E(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (4-17)$$

对应着势能最小值附近, 即势能谷。对于双原子模型, 势能曲线最低点的能量数值(图 4-4(a) 中  $D$ ) 就是这两个原子的结合能  $E_0$ , 它表示把这两个原子分开到无穷远处(无相互作用时)所需的能量, 或需要做的功。 $r_0$  即平衡时的原子间距, 亦对应着材料 0K 恒定的体积。

## 2) 固体材料的结合能

以上双原子模型的处理可以推广到整个固体材料。虽然相类似, 但是要复杂得多, 因为要考虑许多原子间的相互作用力与相互作用能。尽管如此, 类似以上的  $E_0$ , 可以得到与每种原子有关的结合能。需要指出地是, 结合能的大小以及势能曲线的形状是随材料的类型而变化的, 这二者都取决于原子间结合的性质。固体物质的结合能很大(因而能形成固态, 保持固定形状, 并可在常温附近很宽广的温度范围内存在), 气态结合能很小, 而液态的结合能位于其间。一般, 固体材料的熔化温度(熔点)以及后述的结合键性质就反映了结合能的大小。

多数固体材料都是晶体。晶体的结合能可定义为

$$E_B = E_N - E_0 \quad (4-18)$$

式中,  $E_0$  为晶体的总能量,  $E_N$  为组成该晶体的  $N$  个原子在自由状态时的总能量。一块晶体处于稳定状态时的总能量低于组成该晶体的各原子在自由状态时的总能量, 二者之差就是结合能  $E_B$ 。对它的研究, 有助于了解组成晶体的粒子间相互作用之本质。

一些晶体的结合能可粗略地表示为

$$E(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (4-19)$$

式中,  $A$ 、 $B$ 、 $m$ 、 $n$  为常数。右边第一项为吸引能(为负), 第二项为排斥能(为正)。对于一些离子晶体,  $m=1$ ,  $n=9$ ; 而一些金属,  $m=1$ ,  $n=3$ 。不同类型的材料, 有不同的  $m$  和  $n$  数值(但总有  $m < n$ ), 这既说明不同晶体的结合和原子间相互作用在定性上具有共同的普遍性质, 又表明它们之间在定量上、在细节上却是有所区别的。这涉及材料中所存在的各种类型的结合键以及各自的具体特性。

## 4.4 原子间的结合键——一次键

### 4.4.1 材料的结合键概述

在自然界, 单个原子往往是不能存在的, 通常都是原子结合成集团, 再组成物质或材料。固体材料中原子之间存在着结合力, 也就是上节原子间吸引作用的体现。好像有很多小弹簧把一个一个的原子连接起来, 使材料保持一定的几何形状, 这种结合力又称为结合键(化学上称为化学键)。原子间结合力的大小对材料的性质有着显著影响。根据结合力的强弱, 可把结合键分成一次键和二次键两大类。

最简单的固体是处于固化态的惰性气体, 它们存在于极低温(0 K 附近), 温度稍高就会液化并随后再汽化变成气态。这些元素的原子因其外壳电子层已经完全填满, 故有非常稳定的排布, 具有最高的电离能。通常, 惰性气体原子之间的结合键非常微弱, 只有当惰性气体处于很低的温度, 才会液化和凝固。这种结合键称为范德瓦尔斯键, 除惰性气体之外, 在许多分子之间也可通过这种键结合成固体。例如甲烷( $\text{CH}_4$ ), 分子内部有很强的键合, 但分子之间依靠范德瓦尔斯键维系, 此时的结合键又称为分子键。还有一种特殊的分子间作用力——氢键, 它可把氢原子与其他原子结合起来, 构成某些氢的化合物。氢键和范德瓦尔斯键均为二次键, 二次键广泛存在于高分子材料的大分子链之间。

大多数元素的原子其最外电子层没有填满电子, 参与化学反应或结合时, 都有相互争夺电子成为惰性气体那样稳定结构的倾向, 即形成“八电子层( $ns$ )<sup>2</sup>( $np$ )<sup>6</sup>”那样最普遍、最常见的稳定电子结构。由于不同元素有不同的电子排布, 导致了不同的键合方式, 本质上是代表实现八电子层的不同方式。例如, 氯化钠固体通过离子键而结合, 硅是共价键结合, 而铜则是金属键结合。此三种材料都有很高的熔点, 表明这三种键都很强, 都属于一次键, 也称为化学键或主价键, 都存在电子的交换。陶瓷和金属材料完全靠一次键把原子结合在一起。

### 4.4.2 离子键与离子晶体

正、负离子经库仑静电引力相互结合起来的结合键称为离子键, 所结合而成的固体称为离子固体。氯化钠是离子键结合的典型例子, 其余的碱性卤化物(如  $\text{LiBr}$ )、氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ )、水泥的组成物(碳酸盐的水化物及氧化物)则全部或部分地由离子键结合而成。



以氯化钠为例,钠原子的原子序数为 11,电子壳层结构为 $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$ ,最外层电子数为 1;氯原子的原子序数为 17 $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5)$ ,最外壳层电子数为 7。当两种原子接近时,为使系统的能量下降,钠的最外层电子转移至氯原子的最外壳层上,都成为八电子层的电子壳层结构,分别形成正离子和负离子,离子键力正是来源于带正、负电荷粒子之间的互相吸引。根据两个相反点电荷之间相互作用的库仑定律,正、负离子的间距缩小,将引起系统能量的不断降低。然而,它们并不会在吸引能的作用下无限接近,而是保持一定的平衡距离,这是由于随着正、负离子的进一步接近,它们内部的满壳层电子轨道开始重叠,所产生的泡利排斥作用使系统的能量重新升高。于是,两种离子在某一平衡距离下,系统的总能量最低,形成稳定的离子键结合(图 4-5)。由离子键结合的物质,在溶液中因水化作用而离解成离子。

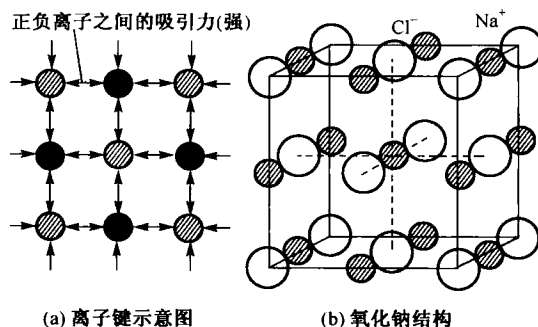


图 4-5 离子键和离子晶体

除了 I-VII 族外(如 Na 与 Cl), II-VI 族化合物如 CdS、ZnS 等亦可视为离子晶体。通常形成离子键的一方是金属元素,另一方是非金属元素,它们分别位于周期表的水平两侧,金属元素放弃它们的价电子给非金属元素,在这个过程中,所有原子变得稳定了,取惰性气体元素的电子构型,并得到电荷而成为正、负离子,如钠离子取氖的电子构型 $(1s^2 2s^2 2p^6)$ ,它的一个 3s 电子转移到氯原子上变成氯离子,使之具有与氩元素的原子同样的八电子构型 $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ ,如此,其电子分布都是满壳层了,因此其电子云是球形对称的。

对于两个孤立的正、负离子,吸引能  $E_A = -A/r$ ,排斥能  $E_R = B/r^n$ 。 $A$ 、 $B$  和  $n$  为常数,其值取决于特定的离子系统, $n$  的值大约为 8。

离子电荷(满壳层的球形对称分布)引起的力并不限制在单一方向上,故离子键不具有方向性,即其键的大小在环绕离子的所有方向上都相等。故而,所有正离子必须在 3 个方向有最近邻的负离子,反过来,负离子也一样,如此漫延下去,离子键材料才是稳定的。这就是说,任何一个离子都可以吸引几个电荷相反的离子,如此结合下去形成了大分子,例如 $(KCl)_n$ ,当  $n$  很大时,就形成了固体——离子晶体。显然,这种固体一般具有高度对称性。

离子晶体的结合能相当大,一般为  $600 \sim 1500 \text{ kJ/mol}$ 。例如,  $25^\circ\text{C}$  时, LiF 为

849kJ/mol, NaCl 为 640kJ/mol, MgO 为 1000kJ/mol,  $\text{CaF}_2$  为 1548kJ/mol。因此, 这些晶体具有结构稳定、熔点高、硬度高、脆性大和膨胀系数小等特性。另外, 一般地说, 离子晶体没有自由电子, 故为电和热的绝缘体, 但在高温下可借离子本身在晶体中运动而导电。再有, 离子键结合中, 由于外壳电子被比较牢固地束缚在所属离子的外围, 可见光的能量一般不使其外层电子被激发, 因而不吸收可见光, 所以典型的离子晶体往往是无色透明的(如大颗粒的 NaCl 盐粒晶体)。

#### 4.4.3 共价键与共价晶体

如果相邻原子共同占有其部分价电子, 使每个原子的最外层电子处于满壳层状态, 并将相邻原子结合起来, 这种结合键称为共价键。典型的例子是  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等。在  $\text{CH}_4$  中, 每个氢原子当分享碳原子的一个电子时, 它就具有氦的电子结构(两个 1s 价电子), 而碳原子可与其周围的 4 个氢原子分享 4 个添加的电子, 总共 8 个电子, 即为氖的电子结构(亦八电子层结构)。化学上惯用电子对或键线的形式来表达共价键, 但电子不可能精确地定位, 不具有确定性(测不准原理所限制)。最好的表达是量子力学的几率分布, 即配对的原子之间存在电子浓度较大的高几率地区, 从而相互作用、相互吸引, 产生共价结合。

不光非金属的元素分子( $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$  等, 参见图 4-6(a)), 异种原子间的分子(如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{HF}$  等)也可共价结合。而且这种类型的键也在元素固体中发现, 如金刚石(碳)、硅和锗, 以及出现在其他位于周期表右侧的元素组成的化合物中, 如 GaAs、InSb 以及 SiC 等。

共价键具有以下两个特点, 并对共价键晶体的结构特征和结合能产生深刻影响。

①饱和性。量子力学指出, 两个自旋方向相反电子的结合可使它们的自旋能量之和为零, 达到稳定状态。于是, 已成对的电子不能再与其他原子中的电子结合成对, 即共价结合的原子所能形成键的数目有一最大值, 如对氯为 1, 4 价的硅则可最多形成 4 个共价键(即化学上熟知的(8-N)法则), 以形成闭合的电子壳层。

②方向性。共价键是借共享电子结合的, 按量子力学观点, 共价键的形成是靠相邻原子外层未满壳层电子云的重叠, 电子云在两核中间重叠的密度最大。电子云重叠越多, 所形成的共价键就越稳定, 故电子云将按其密度( $\propto |\psi|^2$ )最大的方向重叠。这就说明各个共价键之间有确定的相对取向。

对于离子键的库仑引力来说, 只要空间允许, 它将使尽可能多的不同离子成为近邻。但共价键与其不同, 它只在特定的原子之间与特定的方向上形成, 而不是被可能的空间所限制。金刚石是一个典型的例子(图 4-6(b))。因为碳原子有 4 个价电子, 可以和周围 4 个碳原子建立 4 个公用电子轨道(其实是 s、p 轨道组合而成的杂化轨道  $\text{sp}^3$ )。这些电子轨道所占有的区域在空间构成一个以碳为中心的正四面体, 每一轨道从中心指向顶角, 夹角为  $109^\circ$ , 高度对称的轨道形状使金刚石的共价键带有明显的方向性。其他材料的共价键也表现出不同的方向性特点, 它取决于公用电子对的数目, 或更正确地说, 取决于其波函数的特性。这种共价结合的方向性也决定了晶体中原子排列的特征(后述)。

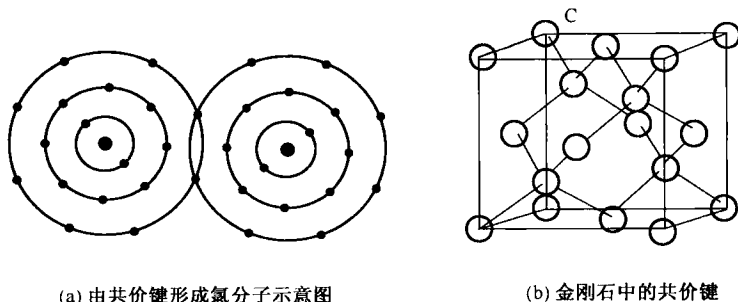


图 4-6 共价键和共价晶体

共价键的结合能数值的变化范围较大。共价键可以很强,如金刚石,其 C—C 键很强大且三维高度对称,故而极其坚硬,熔点非常高( $> 3550^{\circ}\text{C}$ )、弹性模量非常大(1000GPa);共价键也可以很弱,如主要靠共价结合的铋,在  $270^{\circ}\text{C}$  左右即熔化。共价键的强度还随着原子中参与键合的电子数增多而增强,故而二重键合强于单键合,三重键合又比二重键合牢固。此外,键合强度还与键长有关,一般键长越短、结合越强。

共价键的结合形式在材料中很普通。金刚石、硅、镓以及碳化硅等都是以单一的共价键结合而成的(共价晶体)。在硅酸盐玻璃和传统陶瓷中(包括石头、瓷器、陶器,砖、普通玻璃及水泥的组成物),共价键起着支配的作用。一些难熔金属如钨、钼、钽等也含有部分共价键的结合。高分子聚合物中的长链分子本身也是由共价键结合而成。当然,在聚合物中,还含有大量结合力很弱的二次键(下述)。

#### 4.4.4 金属键与金属晶体

最后一种一次键即是熟知的金属键,它是金属及合金中的主要结合键,第一、二族及贵金属元素都是典型的金属晶体。固态(或液态)金属中外壳层电子的能量最高(不稳定),而且最外层电子一般仅为 1~2 个或最多 3 个。由于原子间的相互作用,这些电子倾向于离开自身原子成为公有化的自由电子,而其原子外层则成为八电子层的金属正离子了。例如,铝失掉它外层的 3 个价电子后,剩下只有原子核和内层电子组成的核心,便成为带 3 个正电荷的离子。其失去并公有化的价电子不再与任何一个特定的原子有特殊的关系,而是在金属正离子(或称离子实)之间自由地运动,成为与若干离子实相关的电子,并把所有的金属原子结合起来。这就是金属键。

总之,用以上简单的模型,金属的价电子并不束缚于固体中的任何特定原子,或多或少地能在整个金属中游荡。可以认为,它们属于整个金属,形成一种“电子海洋”或“电子云”,其余的非价电子和原子核形成所谓的离子实,离子实具有与每个原子的总价电子等量大小的总正电荷。用量子力学语言,自由电子波函数的分布遍及金属,金属中到处均有其自由电子出现的几率。这样,自由电子云就像“胶”一样将离子实“黏”成一体(图 4-7)。

金属键没有饱和性和明显方向性,将原子维持在一起的电子并不固定在一定的位

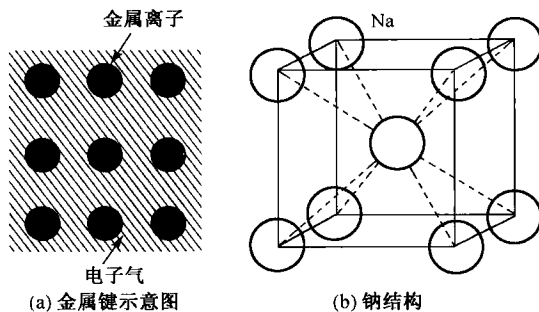


图 4-7 金属键和金属晶体

置上,故金属键结合的金属晶体一般以密堆积方式排列。金属键也使金属有良好的导电、导热性能。一般,金属的结合能比离子晶体和共价晶体低一些,但过渡族金属的结合能则较大。如 25℃时,Na 为 108kJ/mol, Mg 为 149kJ/mol, Al 为 324kJ/mol, Cu 为 339kJ/mol, W 则为 849kJ/mol。正因为不同金属的结合能相差颇大,因此,各种金属的强度、熔点等相差也很大。

以上讨论的三种主键(离子键、共价键、金属键)都牵涉原子外层电子的重新分布,这些电子在键合后不再仅仅属于原来的原子,因此,此三种键又称为化学键。

在结束有关主价键即一次键(或强的吸引力)的讨论之前,应该看到:虽然一种材料的原子可以由单一的键结合而成,但更多的则是由两种以上的键力结合而成(混合键)。一方面,事实上,很少有化合物呈现“纯”的离子键或“纯”的共价键结合。例如, ZnS 中的共价键里就含有约 30% 的离子键的成分。陶瓷材料和矿物至少部分是靠离子键结合的,一般还有共价键的成分。另一方面,许多材料,甚至某些金属材料,都是以三种主要键合机制的复杂组合方式结合的。总体上,化合物中离子键与共价键所占的程度,可以从它们的组成原子在周期表中的相对位置来判断,相距越远(水平位置——相对于 IV A 族——和垂直位置),则离子键合的成分越多,原子(元素)位置越靠近,则共价结合的程度越大。

## 4.5 原子间的结合键——二次键

二次键包括分子键或范德瓦尔斯键,以及氢键。二次键又称物理键或次价键,要比一次键弱得多。在二次键键合过程中不存在电子的交换,是电子在外界因素的影响之下产生电子分布的不均匀而引起原子或分子之间的极性结合。二次键合的大小直接影响物质(材料)的许多物理化学性质,如熔点、沸点、溶解度、表面吸附等。

### 4.5.1 范德瓦尔斯键

惰性气体的原子和某些饱和分子在一定条件下可以凝聚成固体,此时其原子或分子是借助范德瓦尔斯力相互结合起来的,这种结合键也称为分子键。由分子键结合起来的固体称为分子固体,如足够低的温度下惰性气体、氧、氮、甲烷的晶体等。

范德瓦尔斯键最弱。例如,下列物质在熔点时的结合能:Ar 为 7.5kJ/mol; $O_2$  为 7.5kJ/mol; $CO_2$  为 25kJ/mol; $CH_4$  为 18kJ/mol。尽管如此,它仍是材料键合的重要组成部分。事实上,这种键在所有原子与分子中均存在,只不过当存在任何一次键时,范德瓦尔斯键就会被遮盖、忽略了。

二次键的作用对于具有稳定电子结构的惰性气体,以及以共价键键合的分子之间的结合(凝聚)是很明显的。它是气体在很低温度下能凝聚成液体和固体的原因,凝聚态的某些物理性质如沸点、熔点、熔化热、表面张力和黏度等,都会受到这种引力的影响。除了分子晶体外,在离子晶体中亦有这种引力,其能量有时可占晶体能量的 10% 左右。分子键对许多聚合物的结构是相当重要的因素,它使聚合物(如聚乙烯)的大分子链相互结合起来成为固态,这也正是聚乙烯具有良好可塑性的内部原因。甲烷分子在低温下正是靠分子键而固化、凝结成晶体的。若没有二次键,水在  $-80^{\circ}C$  就会沸腾,地球上所有生命也就不再存在了。

范德瓦尔斯键是以弱静电吸引的方式使分子或原子团连接起来的。它有 3 个来源:

(1)偶极间的静电力(葛生力)。这是由极性分子(其内部正、负电荷的中心不重合,参图 4-8(a))的固有偶极矩产生的,如 HCl 分子。

(2)诱导力(德拜力)。这是由诱导偶极矩产生的,当体系中同时含有极性分子和非极性分子时,极性分子的偶极必使邻近的非极性分子极化,即非极性分子的电子云与其核发生了相对位移,分子发生变形使原先重合的正、负电荷彼此分离,成为诱导偶极。

(3)色散为(伦敦力)。这是由非极性分子中电子位置的瞬时偏离(永远存在!)所引起的瞬时偶极矩产生的。惰性气体原子或饱和分子( $CO_2$ 、 $CH_4$  等)虽是非极性的,但由于电子的运动,可在原子核和分子内部发生短暂的极化(变形),从而导致吸引作用(图 4-8(b))。

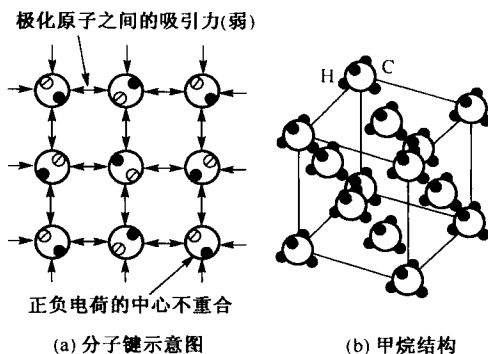


图 4-8 分子键和分子晶体

以上三种分子键力因素中,色散力最弱,德拜力次之。葛生力不涉及诱导偶极,其键能大于其他两种力。分子中这三种力各占的比例要看相互作用的分子其极性和变形

性而定。极性越高,葛生力的作用越重要;变形性越大,伦敦力的作用越重要;德拜力则与这二者均有关。显然,无论如何,范德瓦尔斯吸引力很弱,且随分子间距离的增大而迅速下降。液氮在 $-198^{\circ}\text{C}$ 保持液态正是靠其共价结合的氮分子之间的范德瓦尔斯力,若将液氮倒在地面上,室温下的热扰动就足以破坏这一键力,液氮便即刻转化为气体(氮气)。由此可见,这种键力之微弱。然而,如果没有这种键,大部分气体就不能液化,人们就不能从大气中分离出工业用气体来。

#### 4.5.2 氢键

这是一种特殊的分子间作用力:氢原子同时与两个负电性很大而原子半径较小的原子(O、F、N等)相结合。例如 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ , $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 等,式中实线为共价键,虚线即表示氢键。水、冰中都含有氢键,化工材料硼酸就是典型的氢键晶体。由于氢键,才使水分子 $\text{H}_2\text{O}$ 之间发生缔合而呈凝聚态(范氏力也起部分作用),从而使冰比干冰(固态 $\text{CO}_2$ )稳定得多,熔点也高得多。

氢键的形成机理如下。氢原子虽属第I族,但其第一电离能为 $13.6\text{eV}$ ,比同族Li、Na、K要大得多,故难以失去电子形成离子键;同时氢原子核很小,核外仅有一个电子,当与负电性很大的原子形成共价键后,氢的电子被强烈地引向大负电性原子的一边,使氢原子核向另一边“暴露”出来。这一在 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{F}-\text{H}$ 或 $\text{N}-\text{H}$ 键端所暴露出来的质子是没电子屏蔽的,所以这个荷正电的氢原子(实际为质子)可以吸引相邻原子的价电子,与另一个负电性较大的原子(如F、O、N)相结合,形成一个附加键。这一氢原子在两个荷负电的原子之间起桥键的作用(氢桥),产生了一种库仑型的键,从而形成氢键。此时若有第三负离子再要与该氢核结合,就要受到已与该氢核结合的两个负离子的排斥,故而不能实现,使氢键具有饱和性。

氢键比范氏键强,氢键的最大能量约为 $30\text{kJ/mol}$ 。氢键实质上是极性分子的一种特殊情况。它是次价键中最强的,而且比较普遍,所以应该受到特别的注意,并给予专门的名称。

#### 4.5.3 固体材料中分子的概念

现在有必要讨论固体中分子的概念,以便将其化学含义与物理含义统一起来。

一个分子可以定义为以强大的一次键结合起来的一组原子,即分子是一个牢固结合起来的原子团,但它与别的同样原子团之间的结合是相当弱的。这个原子团可大可小,小到一、二个原子,大到含有巨大原子数目的整块材料。

一方面,对于共价键为主的许多物质,如双原子分子( $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等),以及许多化合物( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4$ 等),其他还有如甲醇、乙醇、氨、苯、乙烯、尿素、氯乙烷这样的小分子。这些分子也就是通常化学意义上的分子。在每一种这些分子中,原子由强吸引力将其结合在一起,虽然有时也有离子键成分,但通常却多为共价键。当这些物质凝聚成液体和固体时,分子之间的键就是很弱的二次键。因此,每个分子或多或少地能自由地独立起作用。

另一方面,由离子键、金属键结合起来的整块样品可以看成单个分子。如离子晶体就是为数极多的正、负离子的集合体,晶体中并不存在有化学意义上的单个分子,其化学式(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ )只是反映晶体中的化学组成。再如聚合物,它们是由许多巨大分子构成的分子材料(以大分子链形式),故又称高分子材料。室温下它们以固态存在,但它们的性能强烈地依赖于大分子链间范氏键及氢键的存在。其他材料,例如,金属、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  陶瓷和某些聚合物,则具有空间相互连接、漫延的连续三维主价键结构,那么整块材料就是一个巨大的“分子”。不过,这些无机固体材料与那些有机分子型聚合物材料(如聚乙烯塑料)在结构上是不同的,这种结构上的差别造成二者性能很不相同。这些不同点将在第 5 章及以后章节中讨论。

## 4.6 原子间结合键与材料性质 I——材料类型及一些原子参数

可以概括地说,材料是原子的聚集态,如金属通常是排列成某种晶体结构的原子聚集体。因此,材料的性质不仅取决于组成原子的本性,而且也取决于原子聚合的方式。业已证明,材料的许多性能都是结构敏感的,即取决于结合键的类型、原子或分子的排列、所含杂质的类型和数量等。可以认为,不同元素的原子形成不同的结合键,而原子间的结合方式就直接、间接地决定或影响着材料的许多重要性质,如材料类型、材料中的原子参量以及材料的弹性模量及其他物理性质。本节试图将它们联系起来,以求有助于对材料本质的总体理解。

### 4.6.1 原子间结合键与材料类型

尽管将工程材料区分为金属、陶瓷和高分子聚合物,是三种比较理想化的分类,但就它们每一类型的典型材料来说,其原子的结合方式具有很大差异,甚至截然不同,从而也决定了此类材料的基本属性。

#### 1) 金属键合及其基本特征

金属键是金属及其合金的基本键合方式。正如前面已介绍过的,当金属或合金的每一个原子都贡献出它们的价电子而形成由整个固体金属所共有的“电子云”时,这种键合类型就是金属键。金属材料的基本特性是具有高的热传导率和电传导率,它们是不透明的,并且通常可进行抛光而使其具有高的光泽,金属通常(但并不总是)比较重而且易于形变,等等。怎样说明上述共性与特征呢?最简单的回答是金属的这些行为归于下列事实,即金属中有些电子是非局域的,并且可在三维方向移动,因此它们能够很快地输运电荷和热能。金属的不透明性和反射性(故具有光泽)是由这些非局域电子对光频电磁振动的响应而引起的,这也是某些电子部分地独立于母体原子的另一结果。此外,金属键的特征是每一个离子实都是等同的,因此,在应力作用下金属可表现出塑性。因为,在某一局部地区,一群离子实一旦在破坏了它们的键合后滑移到一个新的位置上,又可重新与周围无处不在的自由电子键合起来。因此,金属材料一般都可以接受锻造、冲压等变形加工,即可以发生相当程度的永久形变而不破碎。

### 2) 陶瓷键合及其基本特征

简单来说,陶瓷是包含金属和非金属元素的化合物。许多典型的陶瓷材料如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等,主要以离子键结合的。由于离子键的强大,因此所有这类材料都相当的硬和脆,在承受应力时,这种陶瓷晶体倾向于沿某些原子面解理(劈开破裂),而不像具有自由电子的金属那样发生塑性变形。事实上,高硬度和高脆性是陶瓷的一般属性,除此之外,它们往往比金属和聚合物更耐高温和更能抵抗恶劣环境,这些特性的基础仍是组分原子的电子行为。根据组成元素的自然倾向,金属元素放出外层电子给非金属原子,并保留在其中,这就是离子键合基本特征。其结果是电子不再能自由活动了,所以典型的陶瓷材料既是良好的电绝缘体,又是良好的热绝缘体。同样重要的是:金属正离子(失去电子的原子)与非金属负离子(获得电子的原子)相互之间产生了强的吸引力。每个正离子被负离子所包围,反过来也一样,为了使正、负离子分离,通常需要相当大的能量(因而需要相当大的力)。因此,陶瓷材料能抗机械力(硬度高)、抗热(熔点高)和抗化学作用(惰性大、极耐腐蚀)是不奇怪的。

有些陶瓷材料,它们是由性质相差不大的非金属元素或类金属元素构成,如  $\text{SiC}$  及硅酸盐等,还有某些这类元素的单质,如金刚石、 $\text{Si}$  和砷等,这些材料完全或主要是共价键结合。共价键本身是很强大的,以这种方式结合起来的材料,其延性和导电性都很差。加力弯曲共价晶体如  $\text{Si}$  棒,如果硅原子永久地改变彼此之间的相互位置,明显偏离了固定的键角( $\text{Si}$  的四面体结构中,每个共价键之间的夹角为  $109^\circ 28'$ ),那么硅的键必定会破坏。此外,为了使电子运动及产生电流,也必须突破强大的共价键联(因为其  $p$  电子云或  $sp$  电子云是在特定方向上高几率分布和相互重叠的),这就要求施加高温或高电压。因此,共价键材料的力学行为是脆性的,其电学行为如同绝缘体而不是导体。在工程材料中,许多陶瓷材料是完全地或部分地通过共价键结合的,这就解释了玻璃掉到地上会破碎,以及砖是良好绝缘材料的原因。归根溯源,以上种种行为是由于以共价方式结合的材料其内部价电子分布的方向性以及局域于特定电子对上之缘故。

### 3) 高分子材料键合及其基本特征

只含有非金属元素的材料可通过共有电子而形成大分子,成为工程上的高分子材料。这类材料是非金属化合物,通过聚合反应生成的。这些高分子含有靠共价键构成的许多重复单元(称链节),由此得到聚合物这个名词。塑料因其密度较低和用作热和电的绝缘材料而引起人们的注意。它们对光的反射较差,往往是透明的或半透明的(至少在薄的断面时)。这类材料通常不耐热。还有,某些聚合物是柔性的,能够承受变形,在对其加工制作时就利用了这一特性。

这类聚合物材料与上述具有某些迁移电子的金属不同,它们的重要组成原子是周期表右上方的非金属元素,具有吸引或共有额外电子的亲合力,每个电子都与特定原子(或原子对)相联系。塑料的导电性和导热性很有限,就是因为不存在可流动的自由电子(不能导电),全部热能必须依靠原子振动从热区传到冷区,这比金属中发生的由电子传导能量的过程要缓慢得多(导热性差)。一般以为,既然聚合物通常具有共价键,则可



预料它们是很脆的,但是它们的共价键仅反映在主链内,而链与链之间的结合则是范德瓦尔斯键。必须再次强调指出:范德瓦尔斯键可在很大程度上改变材料性质。前面介绍过,与一次键相比,范德瓦尔斯键是很弱很弱的二次键力。因此,只要在大分子链彼此滑动时,范德瓦尔斯键逐步发生局部破裂(此时大分子链内的共价键并不破坏),随后又可重新构建,就可使聚氯乙烯产生很大的变形。同样,一定程度的热扰乱,尽管尚未对链内的共价主键产生损伤,却会破坏整个分子链间的范德瓦尔斯键合,因此聚合物通常不耐高温。

最后应指出,正如 4.4 节结尾时所强调的,虽然一种材料一般主要存在一种类型的主价键,但也可能存在其他类型的键,所以混合键是普遍的,这样也必然会对材料性质产生影响。例如,4 价的锡,即使具有某些金属性能时,却具有明显的共价键晶体的特性(如以灰锡形式存在),即较大的脆性。又如,目前已认为,虽然过渡族金属铁以金属键为主,故能导电导热,但因含有相当比例的共价键组分,所以导电性远不如铜。此外,其部分共价键合的性质也是过渡族金属及其合金普遍具有高弹性模量的原因。再如,硅主要是共价键结合,其中也有部分金属键存在,一定条件下能激发电子,因此可用作为半导体材料。

#### 4.6.2 材料中原子参量及原子空间配置(配位)

在双原子分子的情况下只有两个原子参与键合,只涉及这两个原子相互间的位置配合,但材料是由许多原子相互配备、相互结合而成的整体结构。原子间距(原子尺寸)和原子的空间配置(原子配位)这两个因素很重要。

##### 1. 原子尺寸参量

###### 1) 金属中的原子半径

金属材料中的原子间距就是其平衡距离,它是各个原子间总引力和总斥力之间平衡的结果。通常,固体材料中的最近邻原子间距等于原子直径,即其原子半径的 2 倍。例如,在金属铁中,室温时([111]方向上)两个原子中心间的平均距离为 0.2482nm,既然它们完全相同又相互接触,那么铁原子的半径就是 0.1241nm。但是,对离子键材料来说,由于原子间距是两种不同离子半径的和,就不能采用这种办法。

###### 2) 影响原子(离子)半径的三因素

有几种因素能改变原子或离子的尺寸及原子中心之间的距离。

第一个因素是温度。温度升高,原子热振动加剧,原子间的平衡距离增大,其原子半径随之增大。原子间平衡距离的增大对应着材料的热膨胀(参见 3.3.3 节)。

第二个因素是离子半径与原子半径的不同以及离子价数的影响。一般金属原子结合时由于失去外层电子,所以其离子半径小于中性原子半径。如铜的原子半径为 0.1278nm,离子半径(一价)为 0.096nm;而得到电子的元素的离子半径则增大,氯原子半径 0.0905nm,其负离子半径 0.181nm;氧原子半径 0.060nm,而氧离子半径 0.132nm。

而且,离子价也会影响原子间距。二价铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )的半径为 0.074nm,它小于铁原子半径,由于铁离子已经失去了 2 个外层价电子,余下的 24 个电子将被仍保持 26

个正电荷的核拉得更紧。当再失去一个电子而成为三价离子( $\text{Fe}^{3+}$ )时,可以看到原子间距将进一步减少, $\text{Fe}^{3+}$ 的半径为0.064nm,即只有金属铁原子半径(0.1241nm)的一半。相反,负离子半径大于相应的原子半径,则是由于围绕核的电子数多于核中的质子数,因此,核对附加电子的吸引不像对原有电子那样紧密。

影响离子(原子)大小的第三个因素是相邻原子的数目。纯铁中,当铁原子与8个相邻铁原子接触时(这是室温下的正常排列),铁的原子半径为0.1241nm,如果原子重新排列,使一个铁原子与另外12个铁原子接触(高温下则有这种情况),此时最近邻的原子多了,原子间的(吸引)键力有所分散,原子间距变大了,则每个原子的半径将略增至0.1269nm。

### 3) 共价键长

共价键合的材料中,通常不用原子半径这一名称。因为电子云分布可以完全不是球形的,而且由于键的方向性,原子间相互配合的限制因素不是原子的大小,而是可能的电子对数目。此种情况下,常用的参数是键距的一半( $1/2$  键长),从而也可用来比较某些原子的间距。在具有C—C单键的乙烷中,核与核的间距是0.154nm;而某些材料中对应的C=C(双键)的间距为0.130nm和C $\equiv$ C(叁键)为0.120nm。即随着共价键数增多,其原子间距或半距(半键长)有所减小。这种变化是可以预料的,因为复键的键能较大(C—C键能为370kJ/mol,C=C、C $\equiv$ C键能相应为680、890kJ/mol)。

## 2. 原子配位

材料中的大量原子是如何通过一个一个原子之间的相互作用形成整个晶体的呢?原子与其周围的原子如何在空间进行排列布置,即相互配位的呢?

### 1) 配位数

前面讲到原子间结合键时,常仅涉及两个原子。事实上在凝聚态内,各个原子是与它们的周围邻居密切联系着的。在分子内的原子尺度上就是如此, $\text{H}_2\text{O}$ 中的氧原子的行为与运动不可能独立于它的两个氢原子邻居,它们必须协同起来热振动; $\text{CH}_4$ 中碳、氢原子同样必须相互协调。既然大部分工程材料含有许多原子组成的单元(或称配位团),并由这些单元堆积而成,因此,必须将注意力集中在其基本构成单元即这种多原子团上。所以,当分析材料中的原子如何聚集时,要用配位数这个参量。

简单地讲,配位数(CN)是一个原子所具有的第一近邻数。甲烷中碳的配位数为4,而氢原子只有一个最近邻,所以它的配位数就是1。

### 2) 共价配位

原子的配位数受两方面因素控制,首先是共价因素。具体地说,围绕一个原子的共价键数取决于原子的价电子数目,也可称为共价配位,其结果可形成共价键晶体。金刚石中每个碳原子与4个邻近的碳原子共价结合,这是因为碳有4个价电子。从量子化学角度, $\text{sp}^3$ 杂化轨道能容纳总数为8的电子(4对),那么,碳就限制为4条共价键。同样,元素氮有5个价电子,它的最大配位数为3,符合(8-N)的规律。因此,对于共价结合的碳,其最大配位数(即最近邻原子数)是4,Si也是4,N为3,S和O为2,而Cl、F、H

为 1。如果出现双键或多键,则较低的配位也是可能的,如氧可以通过双键只与一个其他原子配位。

### 3) 离子配位

影响配位数的另一个因素是原子的有效堆积。正、负离子通过库仑引力结合的材料,它们的配位数受与上述共价配位不同的原则所支配,多数陶瓷材料(离子键晶体)便是这样。只要空间允许,正离子(一般尺寸较小)与尽可能多的、较大的负离子发生键合。这是由于带异种电荷的离子互相接近时将放出能量,使系统稳定。因此,离子化合物通常具有较高的配位数,即近邻尽可能多,只要不引起同号电荷离子间的强相互排斥力,其限制因素是离子半径。最大的配位数由半径比值( $r/R$ )所规定的。 $r$ 为较小者,通常是正离子的半径, $R$ 是较大的负离子的半径。( $r/R$ )最小值的简单几何计算可参图 4-9,此时负离子直接接触,它们之间强大的排斥力开始作用。计算表明:配位数为 3 时,  $(r/R)_{\min}=0.155$ , 6 重配位时,  $(r/R)_{\min}=0.414$ 。

因此,在共价键合配位时,限制因素是最大配位数;离子键合配位时,则是最小半径比。但有时也出现小于理论上的最大近邻数的情况,那是为了电荷的平衡(呈电中性)。

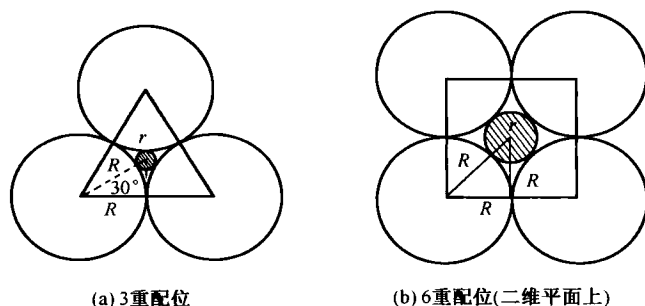


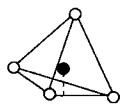
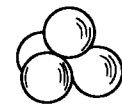
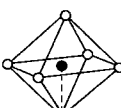

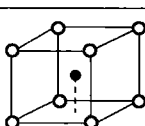
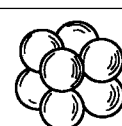
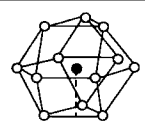

图 4-9 原子配位的计算

表 4-3 是总结的离子半径比,配位数与负离子配位多面体的形成,很有查询、参考价值。 $Mg^{2+}$  的半径为  $0.066\text{nm}$ ,  $O^{2-}$  离子的半径为  $0.14\text{nm}$ ,  $(r/R)=0.471$ 。查表可知,其值足以允许有 6 个氧离子( $R=0.14\text{nm}$ )包围它,而负的氧离子之间不会互相直接“接触”,因为允许 6 个近邻而彼此互不干涉的最小半径比( $r/R$ )为  $0.414$ (表 4-3)。离子化合物中最常见的配位数即为 6( $CN=6$ )。而在  $SiO_2$  中 Si 的 CN 为 4,因为  $Si^{4+}$  离子太小,不能占有 6 个配位氧离子。Si/O 的半径比( $r/R$ )近似为  $0.3$ ,这也与表 4-3 相符。

表 4-3 离子半径比( $r/R$ ),配位数与负离子配位多面体的形成

$r/R$	正离子配位数	负离子配位多面体的形状		
$0 \rightarrow 0.155$	2	哑铃状		
$0.155 \rightarrow 0.255$	3	三角形		

续表

$r/R$	正离子配位数	负离子配位多面体的形状		
0.255→0.414	4	四面体		
0.414→0.732	6	八面体		
0.732→1.00	8	立方体		
1.00	12	最密堆积		

## 4) 金属中原子配位的特征

金属键由于球形对称,且金属键不太挑剔对象,溶入的合金元素原子只要能给出自由电子,同样能结合得很好。所以,金属及其合金都尽量达到最密集的排列。对于纯金属,其半径比  $r/R=1$ , CN 数达到最大值 12。其实从几何角度,这也是等径球体最密堆积的结果。

## 5) 原子配位与材料(物质)结构

以上配位的概念对材料内结合键联的每个原子都适用,因此,各个方向扩展开去,就构成了三维空间结构。1 克拉(0.2g)金刚石含有  $10^{22}$  个碳原子,共  $2 \times 10^{22}$  个键。这些强大的一次共价键在空间扩展,形成了规则的原子周期性排列。所以,从材料角度,金刚石不认为是分子,而是具有一定晶体结构的固体。同样,离子键虽然常出现在化合物中,但正、负离子各自配位亦形成三维空间结构,成为离子晶体。事实上,正是键的方向性(有无)与配位数(多少)决定了物质的具体状态,也决定了实用材料内部原子或原子集团排列的特征。

以单质为例。ⅦA 族卤素的  $CN=1$ ,原子成对地呈共价键结合,故常以双原子的气态( $Cl_2$ 、 $F_2$ )存在;ⅥA 族元素在形成单键时,每个原子能与两个相邻原子形成共价键,这就可能形成长链状的共价键合,在某种形态的硫中能看到此种结构;ⅤA 族元素可能形成层状结构,在平面内每个原子与 3 个相邻原子呈共价键结合,层与层之间由范德瓦尔斯键保持弱的联系;ⅣA 族元素则多呈立体结构,如金刚石结构的碳与硅,这种晶体为纯共价键晶体。离子键结合的 NaCl 晶体,由于离子差别很大,  $CN=6$ ,形成正、负离子相间的空间结构(面心立方,见第 5 章);而 CsCl 由于  $Cs^+$  与  $Cl^-$  的大小几乎相

等,配位数达到其最大值的 8,形成另一种空间结构(简单立方)。最后,纯金属的铁,由于限制因素很小,可形成配位数为 8 的结构(体心立方,室温及附近)以及配位数为 12 的结构(面心立方,高温)。

## 4.7 原子间结合键与材料性质 II

### ——弹性模量及其他相关性质

#### 4.7.1 金属、陶瓷和聚合物的弹性模量

##### 1) 材料弹性模量的微观表达式

弹性模量是材料的一个极为重要的性质,既具有重要的工程价值,又能反映材料的本质,其内涵深刻,怎么强调也不过分。现在作进一步分析。

由表 4-2 已大体看出,材料的弹性模量与材料内部的结合键密切相关。弹性模量的物理本质可以通过原子之间的相互作用来探知。金属材料 and 陶瓷材料都是晶体,原子之间保持恒定的距离,此时晶体处于最低的能量状态,原子间距的弹性变形(拉长或缩短)都会引起系统能量的升高,这就是晶体结合或结合键的内在实质。将之比喻为弹簧,则晶体中原子面之间的结合是由一系列小弹簧的弹性力连接起来的,弹簧在外力作用下的伸长与压缩都引起能量(弹性应变能,即势能)的升高,并在内部产生一个内力与外力相平衡,外力消除后,弹簧立即恢复原长,其势能又回到最低。显然,材料弹性变形的难易程度取决于其作用力——原子间距曲线的斜率  $S_0$ (图 4-4(b))。

$$S_0 = dF(r)/dr \approx d^2E(r)/dr^2 \quad (4-20)$$

由于实际材料的弹性变形量大都很小(金属一般小于 0.1%),即原子间距只在平衡距离  $r_0$  附近变化,故可把这小段的斜率  $S_0$  看成常数,于是弹性变形所需外力  $F$  为(对于一对原子)

$$F = S_0(r - r_0) \quad (4-21)$$

这就是虎克定律的基本形式, $S_0$  的物理意义为结合键的刚性(相当于弹簧的弹性常数)。对于实际晶体材料,还必须考虑单位面积中键的数目  $N$ ,应把上式改写为

$$\sigma = NS_0(r - r_0) \quad (4-22)$$

$N$  与晶体中原子排列的特征有关,粗略地看, $N = 1/r_0^2$  ( $r_0^2$  可看做原子的平均面积),再把位移量  $(r - r_0)$  以应变  $\epsilon = (r - r_0)/r_0$  来表达,则上式成为

$$\sigma = (S_0/r_0) \cdot \epsilon \quad (4-23)$$

对比胡克定律( $\sigma = E \cdot \epsilon$ ),因此,弹性模量  $E = S_0/r_0$ 。

表 4-4 给出根据各类结合键能量曲线及材料中原子排列特征推算出来的弹性模量,把上述理论值与第 3 章的测量值比较后,发现金属与陶瓷的计算值和实验值吻合较好,说明上述关于弹性变形内部过程的分析是基本正确的。这也就表明了晶体的弹性

模量只代表原子间结合键的刚性,是一个仅反映材料内原子间的结合性质和结合能大小的指标,是材料的一个本征参量,故它是稳定的材料性质。

## 2) 金属、陶瓷和高聚物的弹性模量

影响金属材料弹性模量的主要因素有晶体中原子的本性、温度以及晶格类型等。

在常用金属中,铁的弹性模量较高,仅次于钨、钼、钽等难熔金属。过渡族金属的高弹性模量是因其 d 层电子参与键合以及部分共价键引起较大结合力的缘故,这也是铁等过渡族元素在工程上广泛应用的主要原因之一。温度升高,晶格常数(相当于  $r_0$ )就增大,原子的结合变弱,故金属的弹性模量都随温升而减小。试验表明:如每升高  $100^{\circ}\text{C}$ ,铁的  $E$  值约下降 4%。另外,金属等晶体的弹性模量是一种对材料内部显微组织不大敏感的性能。加工方法、热处理状态以及加入少量合金元素都不能显著地改变其晶格常数,因此也不能使金属等晶体的弹性模量发生明显变化。

再看包括陶瓷在内的无机非金属材料的弹性模量。显然,金刚石极高的  $E$  值是由其空间高度对称的三维强大共价键结合所决定的。硅酸盐材料一般也具有较高的弹性模量,在应力作用下变形非常小,在常温下的塑性变形更小,也就是一直到了断裂之前只有微小的弹性变形,可以看成是弹性体。其原因在于硅酸盐材料的结合键主要是共价键和离子键,故键合力大。

影响陶瓷材料弹性模量的因素有气孔率、晶体相类型以及玻璃相的比例,等等。如果组成相同,则弹性模量随气孔率增加而成正比地减小。混凝土是用水泥将骨料胶结起来的,是硅酸盐材料中的重要复合材料,其弹性性质依骨料种类和性质有很大不同。

最后,讨论高聚物的弹性模量。高聚物的弹性模量很低,且在相当大的范围内变化,这也与其结合键的性质有关。研究指出:高聚物受力时,长链分子之间会发生相对滑动,因此长链分子之间的极弱的分子键对弹性模量起支配作用,所以高聚物的弹性模量很低。然而,有时长链分子间存在的部分共价键交联结合(见第 5 章)会对其弹性模量值产生重要影响,随着交联数的增加,高聚物弹性模量迅速升高。

## 4.7.2 结合键与其他材料性质

### 1) 结合键与材料密度、熔点、电导率等性质

材料的密度由其组成原子的原子量、原子半径和配位数所控制。结合键性质和结合方式(配位)所决定的配位数是一个重要参数,因为它控制着原子的堆积系数(致密度)。显然,原子量大、原子半径小且配位数大的材料,其密度也大。

材料熔点的高低对应着原子间结合力的大小,熔点和沸点也与双原子模型的能谷深度(图 4-4(a))有关。在绝对零度时,原子具有最小的能量(在谷底)。温度升高,能量

表 4-4 各类结合键典型的弹性模量数值

结合键类型	计算的 $E$ 值/GPa
共价键(C—C 键)	1000
纯离子键(Na—Cl 键)	30~70
纯金属(Cu—Cu 键)	30~150
氢键( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ )	8
范德瓦尔斯键(石蜡、多种聚合物)	2

增加、间距加大,直至足够高温下原子摆脱能谷、互相分离。显然,能谷越深,其熔点和沸点越高。

强度、硬度受双原子模型合力曲线的影响。当考虑到横截面积时,这个力就决定了分开原子所需的应力(后面章节将看到,材料可以通过不是将原子直接分开而代之以切变的过程发生形变,但使其剪切形变所需要的切应力仍然要受原子间作用力的支配)。由于较大的原子间吸引力意味着势能曲线上较深的能谷,因此,对比图 3-25 与表 3-3,高熔点的材料常常是较硬、较强的材料:如金刚石、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}$  等。相反,在结合键较弱的材料中,其柔软性与低熔点常常联系在一起,如铅、塑料、冰和油脂。但当存在一种以上的键时,可发生与通则不符的明显例外,如石墨和黏土。

原子堆积系数(亦致密度)相似的材料,其熔点越高,热膨胀系数就越小。存在这种间接关系是因为高熔点材料的能谷较深且更对称。因此,在给定的热能作用下,平均间距的增加较小。由此可以推断,主要以离子键合的陶瓷材料的热膨胀系数最小,大分子链间以分子键结合的高聚物的热膨胀系数最大。熔点与热膨胀系数关系的推断符合实验数据,现举几个金属的例子如下。 $\text{Hg}$  熔点为  $-39^\circ\text{C}$ ,线膨胀系数为  $40\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\text{Pb}$  为  $327^\circ\text{C}$  及  $29\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\text{Al}$  为  $660^\circ\text{C}$  及  $22\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\text{Cu}$  为  $1084^\circ\text{C}$  及  $17\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\text{Fe}$  为  $1538^\circ\text{C}$  及  $12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\text{W}$  为  $3387^\circ\text{C}$  及  $4.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

电导率、热导率都与原子键的性质密切相关。离子键和共价键合的材料都是极不良导体,因为其电子不能自由地离开它们所属的原子。相反,金属的非局域(或称非定域)电子却很容易沿电位梯度运动。半导体材料的电导率也是受电子运动的自由程度所控制的。金属键材料的热导率高,因为非局域电子既是电能的有效载体,也是热能的有效载体。无非局域电子的陶瓷和高聚物之类非金属材料基本都是热的不良导体(陶瓷热传导率  $2\sim 50\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,金属则为  $20\sim 400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )。三大类材料中,高聚物的热导率最低,约为  $0.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,其中结晶高聚物的热导率要比无定形高聚物的高一些。反过来,高聚物材料是良好的绝热材料,而且可以通过引进小孔隙使绝热效果更佳,熟知的泡沫塑料或泡沫橡胶已被广泛用于绝热系统中(包括日常生活)。

这里没有讨论原子结构与原子结合性质对材料化学性能的影响,因为元素间的化学差别主要取决于价电子数,所有的化学反应都是键的破坏和重构。就工程材料而论,腐蚀反应可能是最明显的化学反应。在电化学腐蚀时,作为阳极的金属原子发生离子化进入腐蚀介质(形成腐蚀产物如氧化物、氢氧化物等),将涉及原子外层价电子的移去(流向阴极)和它的电离势。

## 2) 碳材料金刚石与石墨的对比

最后,以碳的两种自然形态(石墨与金刚石)说明键合方式的差异是如何直接反映到材料性质上来的。

第一,如前所述,金刚石是纯共价键晶体,为三维立体结构(图 4-10),具有极高硬度,对电的绝缘性很好。石墨同是纯碳元素的固态形式,却具有层状结构,为六方排列的层(或片)。见图 4-11,石墨层片内的每一个碳原子都以 3 个电子与其邻近的 3 个碳

原子发生共价键结合,而另一个价电子则为该层内所有碳原子所共有。故而,石墨的碳原子层具有非局域电子,电子在层内是容易移动的,形成金属键;然而电子在片层与片层之间却不易流动,石墨层间则以范氏键相互作用。因此,石墨具有一定的金属性质,当然石墨的导电性是沿层间进行的,具有明显的各向异性。

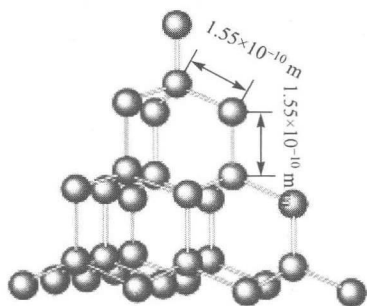


图 4-10 金刚石结构,强大碳键呈立体交联、三维对称,价电子高度局域化

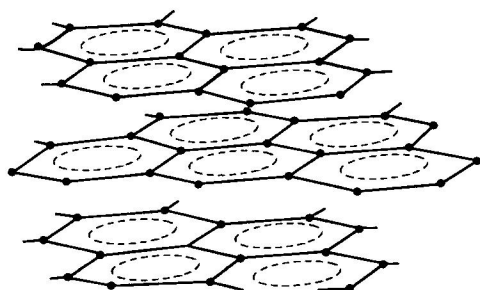


图 4-11 石墨结构,层内存在非局域电子,平行方向的传导率比垂直方向大 100 倍

第二,由于键合方式的不同带来它们使用性能的巨大差异。金刚石的三维强大且高度对称的碳键立体结构,使其成为世界上最硬的物质,可作为刀具材料。石墨的六方片层内尽管有强大共价键,但层与层间的结合却是很弱的范德瓦尔斯键,而且层间距大(0.335nm),所以层与层间极易相对滑动,故可用做润滑材料。

第三,纯共价键结合的金刚石的性质十分纯粹、非常典型,然而,石墨晶体正因为其具有多种类型的结合键,从而使得石墨表示出固态物质的多种性质:质地柔软光滑、容易磨碎,比重轻、熔点高,不透明、有光泽,导电率高,等等。

在钢铁材料中,石墨的自然形态为片状(如灰铸铁中),就是上述层状结构在一定工艺条件下在空间外延生长造成的。如欲改善性能,使石墨片球化(成为球墨铸铁),可加球化剂降低其生长小核心(晶核)的表面能,抑制其方向性长大,但并不改变石墨的结合性质和电子结构。

## 本章小结

材料具有多种层次的结构。本章介绍的电子结构和原子间的结合(键)这二结构层次实质上均属于电子层次的内容,都涉及材料的本质。简单来说,原子的电子结构可以用 4 个量子数描述的每个电子所处的能级和出现的几率来表征。元素周期表符合元素的核外电子层结构规律。电子能量对材料的各种物理性能起着重要影响。

材料内部原子之间存在相互作用使材料处于聚集态,材料具有一定体积,以及存在平衡原子间距等,都是来自组分原子之间吸引与排斥作用的抗衡。业已发现,元素的电子结构对于决定原子间的键合方式起着决定性作用,而且,正是结合键的方向性和原子



配位的方式,决定了材料内部原子排列的特征,形成了(晶体等)材料的具体排列结构。因此,可以根据电子结构和原子结合性质来确定每种类型材料的一般性质。典型金属存在三维方向移动的非局域电子,它们与离子实之间形成金属键,因而具有较强的结合及良好的延性和导电性。由于陶瓷和许多高聚物的电子分布局域化和具有共价键和离子键结构,它们的延性和导电性都不好。陶瓷材料结合强,性质硬但很脆;许多高聚物具有延性是因为其大分子链间的范德瓦尔斯键的极弱结合。

这样,材料的许多性质都可以与其组成原子之间的结合特征、结合类型及其电子结构联系起来,同时也要注意有明显例外,那是因为许多材料中结合键具有综合性质。

### 思考题与习题

1. 材料结构的具体涵义是什么?可分为哪几个结构层次?其尺度、内容如何?
2. 从原子外层电子相互作用角度,说明各种结合键的具体特征。
3. 原子间有哪两种相互作用?试绘出双原子模型的相互作用能和相互作用力曲线。分析二者相互作用的性质和特征。
4. 试分析材料为何具有一定的体积。
5. 试说明三大类材料的键性及其与性质的关系。
6. 试分析控制原子配位二因素的具体内容和它们对原子的空间排列所产生的影响。
7. 试分析弹性模量  $E$  的微观表达式的含义及其意义。
8. 试对比金刚石与石墨,为何它们的性质如此截然不同?

### 扩展阅读材料 7: 高分子材料的结构层次

材料结构层次是客观实在的,也是普遍的,但各种类型材料的结构层次各有其不同的内涵和特点。基于其组成和分子长链的结构,高分子材料的结构层次尤具特征。

#### 1) 高分子材料(高聚物)的多层次结构

高分子材料的结构包括大分子本身的结构(大分子链内结构)和大分子之间的排列(聚集态结构)这两方面。前者是一个分子链中原子或基团的几何排列,即高分子的链结构,它包含一次(即一级)结构和二次(二级)结构两个层次。后者即大分子链之间的结构,是单位体积内许多分子链之间的几何排列,也称超分子结构,包含三次(三级)结构以上的各个层次。因此,大分子可敛集成不同层次的结构组织,高分子材料是由大分子通过若干层次的排列、堆砌、聚集而构成的。在光学或电子显微镜中可观察到这些不同层次结构组织的形状和内部结构。高分子材料的二级、三级结构如图 1 所示。

#### 2) 高分子的一次结构(化学结构,近程结构)

一次结构(一级)即第一层次结构,是构成高分子最基本的微观结构。包括高分子基本结构单元的化学结构和立体化学结构,可总称为化学结构,一般延伸范围为数个或数十个原子,是限于一个大分子内一个结构单元或几个结构单元间的关系,故而也称为近程结构。一次结构研究高分子的组成和构型二方面,具体涉及大分子链的化学组成,连接方式、空间构型、序列结构以及大分子链的几何形状。

按照主链的化学组成,可分为碳链大分子、杂链大分子(除 C 外,共价主键上还有 O、N、S 等存

## 二级结构

## 三级结构

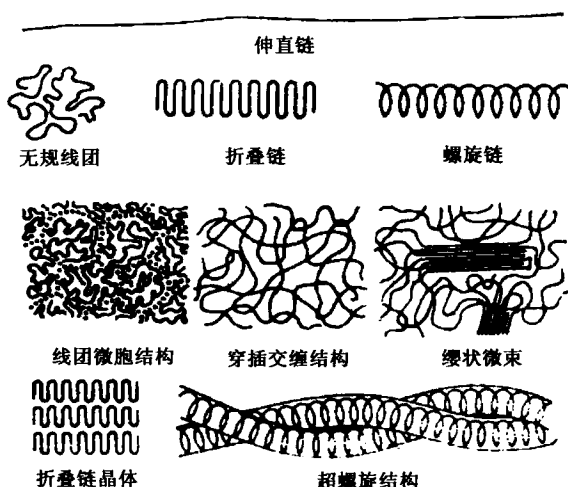


图1 高分子的二级和三级结构示意图

在)、元素有机大分子(如有机硅)。此外,某些聚合物因其不对称碳原子上取代基 R 的排列方式,可以得到三种空间立构(构型),即全同立构、间同立构和无规立构。由两种或两种以上结构单元构成的共聚物都有一定的序列结构,即按各个结构单元在主键上排列的规则性情况,有无规共聚、交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚。大分子链骨架的几何形状可分为线型、支链型、网型(三维交联)和梯形等几种类型。

高分子的一次结构是构成宏观聚合物最原始的基础(如同一般物质中的分子那样),是反映高分子各种特性的最基本的结构层次。一次结构直接影响着聚合物的某些性能,如熔点、密度、溶解性、黏度、黏附性等,也对其他大多数性能有影响。例如,支链和网型交联链的存在使得大分子不易整齐排列,因而结晶度和密度下降。再如,有规立构的大分子由于其取代基在空间的排列规则,大都能结晶,强度和软化温度也较高。

### 3) 高分子的二次结构(远程结构,主要为物理结构)

二次结构又称为远程结构,指单个高分子的分子量和在空间的形态(构象)。

高分子的分子量大,可达数十万乃至数百万,长度可达  $10^2 \sim 10^3$  nm,而一般低分子物的分子量不超过数百,分子长度不超过数 nm。分子量的巨大差别反映出从低分子到高分子在性质上的飞跃(如从几无强度到具有相当的强度)。

一般高分子的直径与长度之比可达 1:1000 以上,因此高分子链具有相当程度的卷曲特征(柔性)。高分子链的柔性来自其内旋转能力(室温下乙烷内旋可达  $10^{11} \sim 10^{12}$  次/s),这是 C—C 单键的  $\sigma$  键性质( $\sigma$  电子云对键轴的对称分布)的结果。这样,大分子链可采取各种可能的形态(构象),构象数越多的分子链,其熵值就越大;位能越低的分子链形态,在能量上越稳定。大分子链的实际形态就取决于这两个基本因素的竞争,其结果就产生了伸直链、折叠链、螺旋形链和无规线团这几种基本类型的链形态。大多数合成的线型聚合物在熔融态或溶液中都呈无规线团状,这是较为典型的大分子链二次结构形态;蛋白质和核酸最主要的构象是螺旋形链;折叠链是构成结晶高分子的主要形式之一。

### 4) 高分子的三次结构(聚集态结构)和更高次结构

三次结构又称为高分子的聚集态结构,是大分子链在分子间力作用下相互敛集在一起所形成的

组织结构。三次结构受二次结构的影响很大,是大分子与大分子之间的几何排列。高分子的聚集态结构是由微观结构向宏观结构过渡的状态。对聚合物材料,一次结构和二次结构只是间接地影响其性能,而分子聚集态结构才是直接影响其性能的主要因素。

聚合物的聚集态结构分为晶态结构和非晶态(无定形)结构两种类型。一次和二次结构规则的、简单的,以及分子间作用力强的大分子易于形成晶态结构;一次结构比较复杂和不规则的大分子链聚集态则往往是无定形的,即形成非晶态结构。

聚合物的聚集态结构有两个不同于低分子物质聚集态(如金属等)的明显特点。第一,聚合物的晶态总是包含一定量的非晶相,100%结晶的情况很罕见;第二,其聚集态结构不但与大分子本身的结构有关,而且强烈地依赖于外界条件。例如,同一种尼龙6在不同条件下所制备的样品,其形态结构会截然不同,可以是非晶态的球状结构,也可以是晶态的层片结构,还能得到微丝结构、枝状或钢丝状结构。聚合物非晶态结构是其玻璃态、橡胶态、黏流态(或熔融态)以及结晶高聚物中非晶区的结构组成,目前主要有无规线团模型和折叠链缨状胶束粒子模型。晶态聚合物中大分子链的堆砌方式有缨状胶束模型(适用于低、中结晶度情况)和折叠链模型(高结晶度情况)两种基本模式,根据结晶条件的不同,聚合物可以生成单晶体、树枝状晶体、球晶以及其他形态的多晶聚集态,基本上都是片状晶体的聚集态。

以上的高分子聚集态通过一定的成形方法达到更高一级的宏观聚集态层次而成为聚合物产品(高次结构)。高分子聚集态也可以和其他的添加物(如填料、增塑剂、稳定剂、色料等)配合制成具有特定性能的聚合物材料,如复合材料、泡沫塑料、增强材料、人造皮革、合成纤维纺织品等。如果将两种或多种高分子聚合物混合、成形加工,则得到具有特殊性能的高分子混合物(如高分子合金,ABS树脂就兼具了其三种组分丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的优点),也属于高次结构。

因此,高分子结构是包括了各个结构层次的综合的完整的体系,高分子聚合物所显示的性能正是其各个结构层次对性能影响的综合表现和结果。

(杨瑞成撰写)

## 扩展阅读材料 8:材料结构层次的耦合和脱耦

已经知道,按所研究的尺度材料可分为若干个层次,更广义地,就物质而言,从微观(如基本粒子)到宏观(物体),其结构层次更加繁多、更加复杂(图1)。

不同结构层次之间如果存在关联,就称为耦合(coupling),反之称为脱耦(uncoupling)。是否存在耦合,对理解材料(物质)以及探求其行为和性能的本质至关重要。

### 1)多粒子系统的合作效应

较宏观层次的行为、性质并不等同于较微观层次的行为、性质,这是因为材料(物质)内部存在合作效应(cooperation effects)。

材料的基本组成即原子、离子或分子,它们之间并非如同一堆砂子那样的机械结合。从本质意义上说,一切固体(及液体)的属性都是以大量的电子及原子核之间的相互作用为基础的,因此,材料(物质)是多粒子系统,其组成粒子之间的相互作用导致了合作现象,这是孤立的单个原子等所不具备的。在这种现象中,最简单的是固体结晶面上有规则排列的原子或离子点阵,这样就构成晶体,就具有与单个原子不同的性质了。最典型的如晶体的衍射现象、晶体的各向异性,以及自然晶体的规则外形,等等。属于此效应的还有固相和液相间的热力学转变即相变(相变必是大量原子等的协同过程和集体行为),磁性、超导性、声波以及金属—绝缘体转变等固体的合作现象。

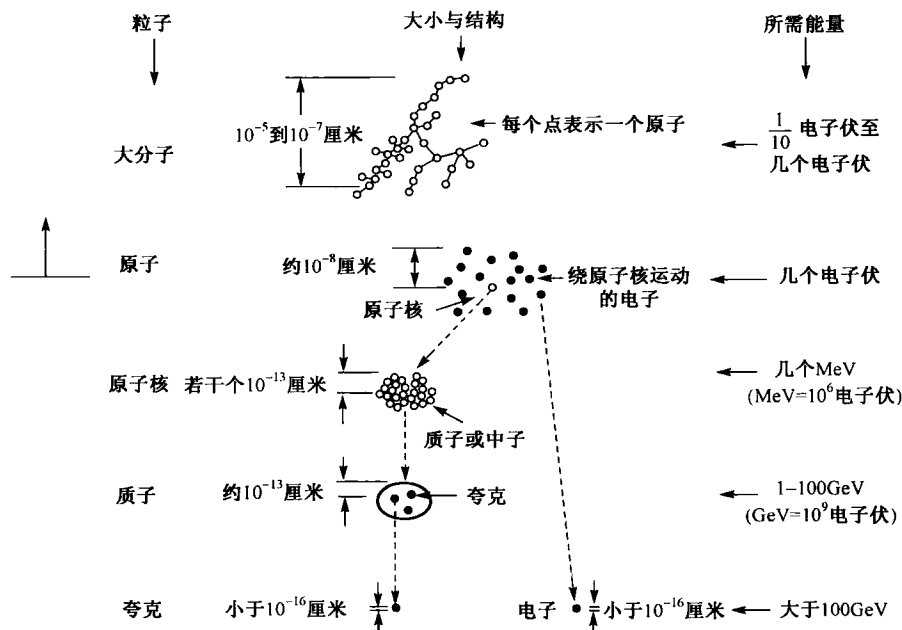


图1 物质结构的层次

## 2) 多层次结构之间的耦合与交互作用

广义上,物质结构的不同层次之间是有关联的、有耦合的。

首先,更深层次的组成及其交互作用往往决定着较高(较宏观)层次的构成与性质。

人们常常需要从更深的层次上去理解物质(材料)的一些规律。例如,作为生命现象基本问题的遗传规律,显然与遗传物质的结构有关。最关键的一步是1952年生物学家华森和晶体学家克里克在英国卡文迪什实验室辨认出DNA分子结构(双螺旋模型,获1962年诺贝尔奖),表明了遗传规律与DNA分子结构中某些单元的排列顺序有关,即分子结构中存在的密码规定了遗传情况。由此可看到分子结构和遗传物质这两个不同层次之间存在耦合。再如,固体的电导率与电子在固体中的行为密切相关,搞清电子在价带、导带和禁带的状态和运动规律,就可以解释金属为什么会导电,以及半导体、绝缘体等问题,在工程上利用这些现象研制出晶体管、集成电路,以及超导元件(约瑟夫逊结等)。

在材料领域,其不同结构层次之间的相互关联非常紧密。例如结合键类型对材料的性质、材料的原子排列都具有异常重要的影响,由此可知离子键晶体(主要构成陶瓷材料)和金属键晶体(主要构成金属材料)之间的巨大差异,而材料结合键类型又是受更深一级层次结构,即其组成的原子结构(主要是外层价电子)直接影响的。又如,材料中不同的相具有不同的晶体结构,在显微镜下看到的是显微组织(层次),这些其实就是实际的晶体结构或相在一定制备和工艺条件下的具体存在形式,是特定的原子排列(层次)方式在三维空间延伸的结果。

再如,著名的晶粒尺寸(直径 $d$ )与其屈服强度( $\sigma_y$ )之间的Hall-Petch关系( $\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-1/2}$ )。起初,这一关系仅是显微组织层次的晶粒大小与宏观层次的材料强度之间的经验关系, $\sigma_i$ 、 $K_y$ 仅为经验参数,并无物理意义。接着,发现 $\sigma_i$ 、 $K_y$ 是材料常数,因材料类型和组织状态而变;后来,基于材料科学的晶体缺陷理论,采用位错塞积群模型、晶界“坎”模型和晶界区硬化模型等均可求得Hall-Petch

方程。这一方面说明 Hall-Petch 关系是一个可靠的经验关系式,另一方面,又可从更深层次上揭示其本质与机理。如式中的  $\sigma_0$  称为摩擦阻力,它是基体对位错运动的阻力,既与原子间的键力有关,也同运动着的位错与其他位错、点缺陷以及第二相粒子的交互作用等有关。 $K_y$  为 Petch 斜率,主要反映了位错摆脱钉扎(脱钉)的难易程度或产生新位错所需应力的大小。而且, Hall-Petch 关系可进一步指导工程应用,促进了细晶强化工艺(控制轧制、循环热处理以及形变热处理等)的发展以及超细晶粒材料的开发。近年来,还探讨 Hall-Petch 关系对于纳米材料的适用性问题。可见,以上 Hall-Petch 关系及其应用,至少体现了原子间键合作用—晶体结构与缺陷—显微组织—材料力学性能 4 个层次的关联以及在较深层次上揭示其本质与机理的积极作用,并能指导材料工程,最终体现到材料性能上。

其次,材料的不同结构层次之间是相互穿插、相互渗透的,显微组织与晶体结构(缺陷)二层次之间就是如此。例如,低碳钢的板条马氏体组织内具有密集的位错亚结构(可缠结成位错胞),而高碳马氏体组织内分布着精细孪晶亚结构。又如,多晶体不同位向的晶粒(组织层次)之间过渡地带的 2~3 层原子的不规则排列构成了晶界(晶体结构层次的面缺陷)。断裂物理的研究已表明:晶体结构层次上的位错与宏观层次上的裂纹之间有着多方面的紧密联系。位错的特殊排列组态本身就可以认为是裂纹;位错反应可以形成裂纹(如 Cottrell 位错反应);位错塞积群前端存在的拉应力一旦超过材料解理应力即萌生微裂纹;裂纹尖端也可以发射位错,等等。近些年有人通过计算得出刃型位错的存在导致铁中电子结构的简并量子态分裂、Fermi 能级移动,从而发生电子流动、电荷重新分布,会产生多种现象。

### 3) 材料(物质)多层次结构之间的脱耦现象

冯端先生在阐述物质结构层次时曾指出:不同层次之间也存在脱耦现象,即下一个层次(较深层次)的现象对上个层次(较宏观层次)未必有重要关系。例如上世纪后期物理领域内发现的顶夸克对于粒子物理学是一件大事,但是尚未发现顶夸克对固体物理或凝聚态物理的影响,即顶夸克对理解相隔了好几个层次的物质现象和行为却丧失了重要性。再如,一般来说原子核的结构对遗传也看不出有太大的影响。

另外,应该看到:大量复杂的基本粒子(包括原子)的集体,并不等于几个粒子性质的简单外推。也就是说,知道两三个或四五个粒子的规律,并不能说明  $10^{20}$  或  $10^{24}$  个粒子(如 1mol 原子)的集体的规律,大量粒子构成的体系往往有新的规律。即“整体大于部分之和”,这亦体现出“合作效应”的存在。就是说,在每一种复杂的层次上会有完全新的性质、新的规律出现,这些规律往往不能从所谓更基本的规律推导出来。所以,一定要认识到物质的各个层次之间既存在耦合现象,又存在脱耦现象。

可以认为,就广义的物质系统的构成,从顶夸克到宏观物质,其层次众多、复杂,某些层次之间存在脱耦是必然的。尤其是那些已经自成“封闭”层次内的细微粒子(如原子核内顶夸克),它们对相隔数层次之外的比较宏观的现象可能几无影响,容易发生脱耦。但是并不能以此来否定层次之间的耦合,从总体上,可能耦合是主要的,否则就构成不了周围五彩缤纷的大千世界。尤其是对于通常的材料系统,其有意义的微观层次只到原子实与外层电子(非满壳层电子),即图 1 箭头所指的原子以上的层次。一般不会涉及封闭壳层的内层电子,更不用说原子核和基本粒子了。而且,正是这些众多的不同的原子实与外层电子以及它们之间的相互作用(耦合),构筑起整个材料框架与材料系统。当然,也要注意可能存在的某些脱耦现象。尤其是工艺条件造成的比较宏观层次的现象,如粗大的铸态组织,零件的缺口与表面加工裂纹等,似乎与原子、电子不存在紧密的联系。这也表明,材料各个层次上都有其特征的现象与规律,都有工作可做。

(杨瑞成撰写)

## 第 5 章 固体材料中原子的排列与缺陷

作为原子尺度的结构层次,固体材料中原子排列方式对其微观结构和行为起着重要作用。在金属材料中,某些原子排列方式可使金属得到极好延性,而另外一些则使之得到较高强度。陶瓷材料的力学性能及物理性能同样与原子排列有关。高聚物,如橡胶、聚乙烯和环氧树脂的种种行为,都与其不同的原子排列密切相关。本章将描述不同类型材料原子排列的具体特征,以及原子排列中的各种缺陷。最后,将固体的原子排列与材料的行为与性能联系起来。

### 5.1 聚集态与原子排列

#### 5.1.1 原子排列的秩序:无序、短程有序和长程有序

假如忽略各种缺陷,物质的原子排列有三种类型(图 5-1):无序、短程有序和长程有序。

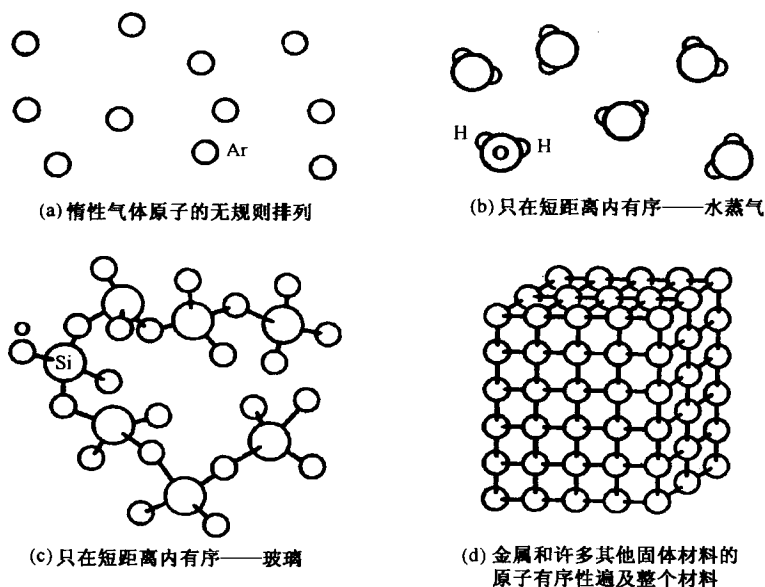


图 5-1 物质中原子排列的秩序

#### 1) 原子排列的无序

在氦气等单原子惰性气体中,其原子排列是完全无序的,氦原子随机地充满在封闭的空间(如容器)中,见图 5-1(a)。作为凝聚态,固体材料不会处于这种完全无序的状态。

### 2) 原子排列的短程有序

假如材料中原子的某种规则排列只延伸至该原子的最邻近区域,则材料具有短程有序性。此时,原子仅在很小的范围(几个原子尺度)内呈一定的规则排列,为短程有序。见图 5-1(b),水蒸气的氢原子和氧原子之间是共价键,即每个氧原子与两个氢原子连接,键之间的夹角大约为  $104.5^\circ$ ,且具有一定的键距。但是,很显然各个水分子之间没有特殊排列,而是随机地充满于其所占有的空间。

固态的原子排列也可具有类似的情况。非晶玻璃中,4 个氧原子与 1 个硅原子组成共价键,由于共价键的方向性,从而形成短程有序排列(图 5-1(c))。硅原子和氧原子之间形成  $109^\circ$  的夹角,在空间构成四面体。然而,这种四面体单元却以随机方式连接在一起,故仅具有短程有序性。与非晶玻璃非常相似,大多数高聚物具有短程有序的原子排列。例如,聚乙烯由碳原子链构成,每个碳原子与周围的两个氢原子之间为共价键,同样,共价键的方向性使得碳、氢原子构成短程有序的单元,它们在空间的随机分布即构成了高分子材料的大分子链。

### 3) 原子排列的长程有序

在金属、许多陶瓷以及某些高聚物中,原子排列表现为长程有序(图 5-1(d))。就是说原子在很大的范围内均是按一定规则排列的。这种类型的特殊原子排列可以遍及整个材料内部,此时原子形成有规则的,重复性的格子状模型。其时原子排列既是短程有序,又是长程有序。

## 5.1.2 晶体与非晶体

### 1) 晶体与非晶体的基本特征

前已述,按固体材料中原子排列的规则与否,可将材料分为晶体和非晶体两大类。

原子的取向和位置都具有长程有序排列的材料即为晶体材料。金属、半导体以及大部分陶瓷均为晶体材料,某些高聚物(如等规聚丙烯、尼龙)也可是晶体。原子的规则排列有时也影响到晶体的外观形状,例如六角形的雪花就是最常见的例子。宝石、石英( $\text{SiO}_2$ )晶体,甚至普通大颗粒食盐平的表面就是它们内部结晶排列的外观表现。即使晶体的外表面发生变化时,其内部的原子规则排列仍保持不变。例如,当石英晶体表面经磨损而成为类似海滩上圆的砂粒时,它的内部结构特征仍如旧(晶态)。

将晶体熔化成液体后,晶体所存在的原子位置和取向的两种长程序都消失了,具有无序性和非定域性(不像晶体的原子基本都各在其平衡位置即晶格格点附近)。

如果再对液体进行快速冷却,就有可能获得一种特殊的非晶态,即玻璃态或玻璃。因此,玻璃态实质上是一种过冷液体,其结构特征是原子排列的短程有序,而长程无序。注意,此处所指的玻璃态或玻璃具有广泛的科学意义,是原子排列方式上缺乏长程有序性的材料的总称,部分高分子材料和陶瓷材料属于非晶体。当然,普通玻璃就是一种最常见的非晶材料。利用特殊的工艺方法,也可获得非晶态金属合金或非晶半导体材料。

金属及其合金、大多数矿物等自液态凝固后一般都以晶态存在,这种凝固称为结晶

过程。但是在一定条件下,例如,对熔体进行足够快的冷却(约  $10^6$  K/s),可避免结晶而凝固成非晶态固体,可称为固化过程或玻璃化。目前,除了少数金属元素以外,几乎所有元素和化合物都可以用熔态淬火的方法来制备玻璃态。相反,一些非金属物质如某些硅酸盐等,由于溶液的黏度很大、原子活性性差,并且其晶体结构较复杂,故熔液在一般的冷却速率下冷却时就足以避免结晶,而形成非晶体固体。以  $\text{SiO}_2$  为主要成分的普通玻璃是最典型的例子。

与普通的晶态金属相比,非晶态金属具有优良的磁性、耐腐蚀性、高强度和超导性等性能特征,有很高的应用前景。

## 2) 工程材料的结晶倾向

熔液冷凝成晶体和非晶体的情况如图 5-2 所示。

图中  $T_m$  代表结晶温度,  $T_g$  代表转变成玻璃态的温度(玻璃化温度)。  $T_g$  的具体数值与冷速等因素有关。液体凝固变为晶态或非晶态的难易程度可从  $T_m$  与  $T_g$  的相对大小看出。  $T_m$  与  $T_g$  间隔越小,越容易转变为非晶态。例如,  $\text{SiO}_2$  的  $\Delta T = T_m - T_g = 393^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$  较易变为非晶态;金属的  $\Delta T$  间隔甚大,极易结晶,例如,纯钽的  $\Delta T = 1275^\circ\text{C}$ ,故金属钽不易变为非晶态而转变为晶体。

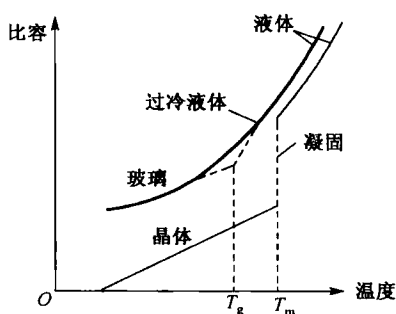


图 5-2 熔液冷凝成晶态或非晶态时固体的体积变化

同一成分的材料在不同条件下既可形成晶体也可形成非晶体。例如二氧化硅有水晶和石英玻璃两种状态。图 5-3(a)为水晶的二维原子排列情况,黑圈表示硅原子,白圈代表氧原子,总体为长程有序结构。与此相反,石英玻璃内部原子的有序排列仅局限于几个原子范围,而总体(长程)来看是一种无序排列,属于非晶态(图 5-3(b))。高分子材料是以长链状分子作为组成单位的,此种链甚长,且易弯曲和互相缠结,很难规则排列,大多形成非晶态结构(图 5-4(a)),部分可形成晶态(图 5-4(b)、(c)、(d))。

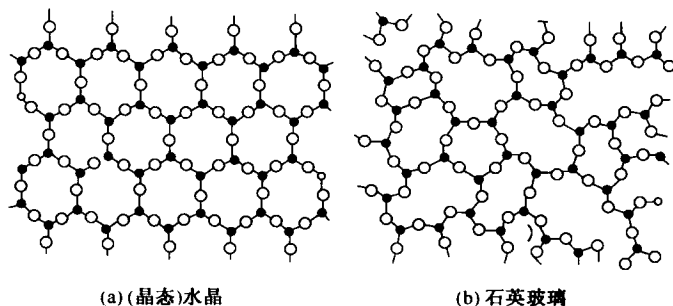


图 5-3 二氧化硅的两种状态



除了原子排列的长程无序外,非晶态晶体结构的另一特征是亚稳定性,即处于热力学上的亚稳定状态。在较高温度下退火要发生晶化(转变成最低能量状态的最稳定的晶体),较低温度下退火则发生结构松弛(原子排列进行局部调整使自由能降低到较低值)。

玻璃态的非晶固体材料已经在许多领域中获得了应用,除了窗玻璃,如计算机记忆元件、太阳能电池、变压器铁芯等。下面着重讨论工程上更为常见的晶体材料。

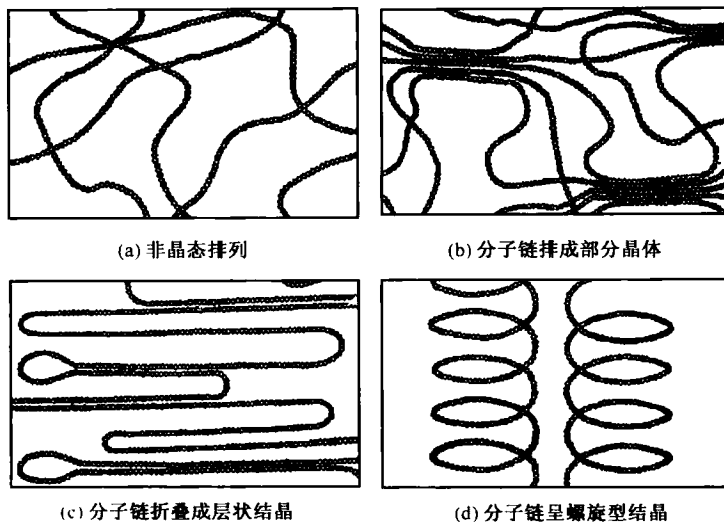


图 5-4 聚合物的分子链排列

## 5.2 固体材料中原子的周期排列结构

晶体材料中原子以一定方式规则排列,都在相当大的尺度范围内,原子具有重复周期性排列的基本特征。但不同材料中原子的排列方式各异,构成了不同的晶体结构。

### 5.2.1 晶体结构的构成

#### 1) 影响晶体原子排列方式的几个因素

如上章所述,晶体内这种许多原子间距范围内的长程有序排列取决于其原子键合的性质,是由材料内的原子配位所造成的。其晶体结构将由以下几个因素决定。

首先,原子的键合方式,尤其倘若原子间以共价键合时(共价配位),对邻近原子的几何要求——排列方位与距离,即键角与键长,能够施加影响。化合物中不同荷电性质原子的相对大小可以决定其原子堆积的类型,以便使引力增加而斥力减小(离子配位)。

其次,有时晶体结构还必须满足组成原子的化合价要求,如氧化物陶瓷的结构,其不同价位的正、负离子的配位(包括可能出现的缺陷),要保持电中性。

最后,某些键合(如金属键和离子键)无方向性,多倾向于密堆积以降低系统能量,其结果堆积成比较简单的结构。在任何情况下,某一确定的原子排列方式可延伸到很

远的距离(在给定的方向上或许有一百万个原子排成一列),并以在晶体中不同方向上具有不同的性质(各向异性)为其特征。

### 2) 硬球模型

实验证明,金属和许多离子晶体中的原子或离子都具有或接近球体形状。例如,在金属晶体中,正离子周围分布着自由电子,各方向上的结合力相同,原子相互结合时不受价电子数目的限制,金属键又较强,故可将这些原子或离子实看成是难以变形的球体在晶体中排列或堆积。这种键合类型的最重要结果之一是,正离子(离子实)将以最密堆积的各种几何形状聚集在一起。但是,原子之间还是存在空间的,纯元素金属晶体中至少存在 26% 的空隙。原子之间的空间是由原子间的斥力(泡利斥力)引起的,这就限制了最密堆积的程度。

实际上,在金属材料或陶瓷材料中,可以把其离子想象成为不可压缩的硬球,那么就可以将其晶体结构(简化)看成等径硬球或不等径硬球的堆积,这就是原子硬球模型。

### 3) 原子(离子)堆积与密排结构

金属离子很小,直径只有零点几个纳米,即  $10^{-9}$  m 量级。 $1\text{cm}^3$  的金属大约包括  $10^{23}$  个原子。固态金属中的离子不是任意排列的,而是以一种极有规则的方式堆积在一起的。在大多数金属中,离子堆积方式,是使金属占据最小的体积,对应着能量最低状态。

对于一切金属,包括那些离子不是密堆积的金属及某些陶瓷材料在内,离子实的排列都遵从某种特定的样式。只要做一个简单的实验即可验证,将一个部分装填着相同刚性球(例如乒乓球或玻璃球)的盒子加以搅动,就容易观察到两种可能的紧密堆积方式。在二维平面中唯一的密堆积的排列方式可用三角形或六角形的结构单元表示,如图 5-5(a)所示,对六角形单元中心球体的分析表明,在这种排列中每一个球都有 6 个球与它接触,即有 6 个最邻近的球,这样原子排列的二维几何在晶体学上称为密排面,密排晶体就是由这些密排晶面在空间一层层平行地堆垛而成的。密排面上(如 A 球所在的面,图 5-5(b))每 3 个相邻原子之间就有一个凹谷位置(空隙),原子球体间空隙有 B 和 C 两种类型,如果继续向空间堆积,则最紧密的堆积方法有两种(图 5-5(b)、(c)),分析如下:

①相邻的密排面(垂直方向上重叠排列)上的原子,必须坐落在上述凹谷位置上,这样才能使晶体真正紧密地排列。这些凹谷位置也是能量低谷位置,这也是金属键键合的必然结果。因为如此排列原子配位数最大,而且原子间距最小,系统能量最低,最为稳定。这也是二维晶面逐层堆垒的基本原则。

②当第二层球放于 B 位置紧密排列,第三层与第一层相同,第四层又与第二层相同,依次下去,即按 ABABA……方式密堆积。这种晶体属六方晶系,故又称密排六方。

③第一层与第二层球体排列同②,但第三层放于 C 位置紧密排列,即按 ABCAB-CA……方式堆积。这种晶体属立方晶系。

这两种排列方式正是金属晶体中最常见的两种密排晶体结构。

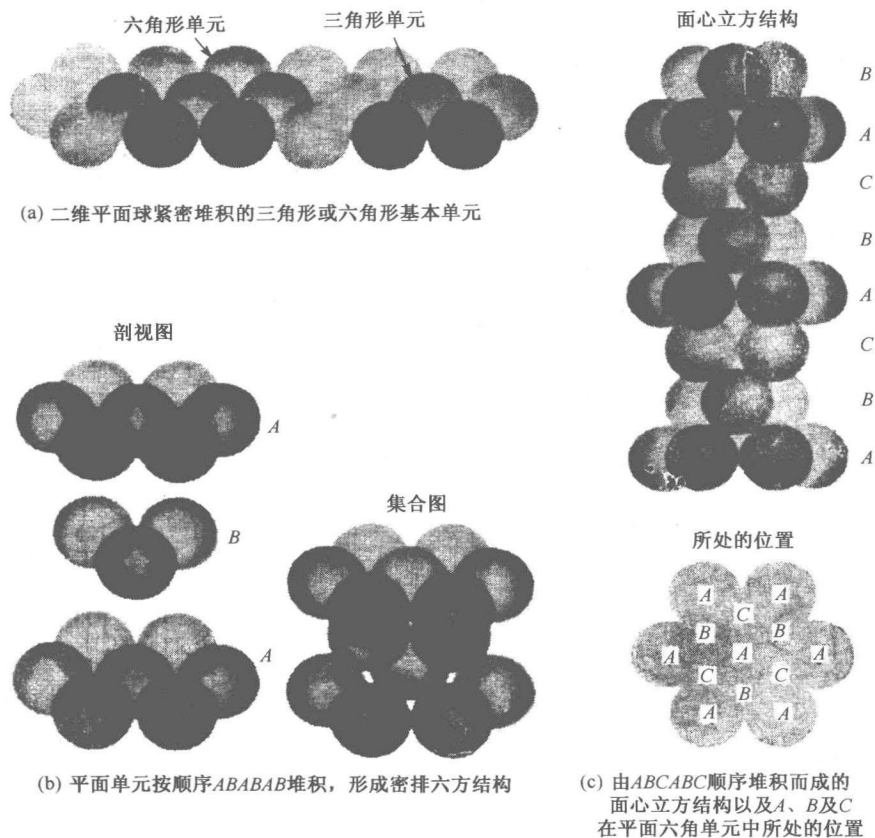


图 5-5 三维空间中两种球体最紧密堆积的类型:密排六方及面心立方

### 5.2.2 晶体的几何描述

#### 1) 空间点阵

空间点阵是材料晶体结构的几何抽象和概括性的描述。

在探讨晶体结构时,可以将其设想为在所有方向上都能延伸到无穷远处(当了解到一个晶粒内含有  $10^{18}$  个原子时,就不会怀疑这一说法了!),并且以几何点代替具体的粒子(1 个或多个原子、分子),就构成空间点的阵列。如果每一个阵点(或所代表的原子、分子等)都具有相同的环境,那么,这些阵点在三维空间的分布就构成了一个空间点阵。

空间点阵的几何表示见图 5-6(b)。虽然空间点阵本身基本上是点在空间中的一种分布,但为了方便起见,可用线(轴)把这些点联系起来,并且用这些线所构成的几何图形来描绘空间点阵(也可称晶格)。这样就可用一系列的基本单元及参数(晶胞、点阵常数等)来表示空间点阵的类型及几何尺寸。

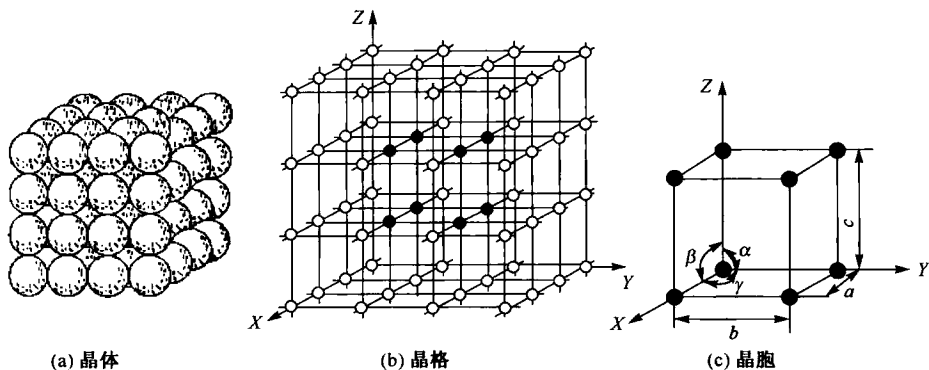


图 5-6 晶体、晶格和晶胞示意图

2) 晶胞

晶胞是仍能保持整个点阵全部特征的最小单元,晶胞大小与几何特征由点阵参数来描述。相同晶胞的叠加或晶胞在三维方向的平移就构成了整个点阵。因此,晶体具有平移对称性。

图 5-6(b)中的实心点所连线即勾画了点阵的晶胞。业以证明,总共只有 14 种类型的晶胞,即 14 种布拉菲空间点阵,它们又分属于 7 大晶系(表 5-1)。

表 5-1 空间点阵按晶系的分类

晶系	轴长及轴间夹角	空间点阵
立方	互成直角的三个相等的轴 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方
正方	三轴互成直角,三轴中两轴相等 $a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正方 体心正方
正交	互成直角的不相等的三轴 $a\neq b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正交 体心正交 底心正交 面心正交
斜方	三轴相等,三夹角相等但不是直角 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	简单斜方
六方	两轴相等,夹角 $120^\circ$ ,与第三轴成直角 $a=b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	简单六方
单斜	三轴不等,两轴夹角不是直角 $a\neq b\neq c, \alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	简单单斜 底心单斜
三斜	三轴不等,三夹角不是直角且互不相等 $a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	简单三斜

点阵参数是描述晶胞尺寸和形状的参数,它包括晶胞各棱边的长度和夹角。晶体

内长程有序排列的重复距离称为点阵常数,它表示晶胞的大小。对立方晶系来说,因其各棱边的夹角都是  $90^\circ$ ,故只需要知道立方体一棱边的长度,就可以完全描述晶胞的特征,这一长度就是点阵常数,一般用纳米作单位。为了确定复杂晶胞的尺寸和形状,需要知道几个点阵参数。对于正交晶胞,必须定出晶胞所有的三条边  $a$ 、 $b$  和  $c$  的长度。对于六方晶胞,需要知道  $a$  和  $c$  两个长度,各  $a$  轴之间的夹角为  $120^\circ$ 。最复杂的晶胞,需要知道三个长度和三个夹角才能加以确定(图 5-6(c))。

根据具体的阵点数可以确定晶胞的类别和晶胞的原子数。如立方晶胞,若仅在角偶有原子,则为简单立方;尚在面心有原子,则称面心立方;若除角偶外,体心还有原子,则称体心立方。计算属于每个晶胞的阵点数时,必须考虑到阵点可由几个晶胞共享。一个晶胞角偶上的阵点由本身及 7 个近邻晶胞共享。那么每个角只有  $1/8$  点,每个面给出  $1/2$  点,而体心位置给出 1 个整点。每个晶胞的原子数是每个阵点实际分享的原子数和每个晶胞的阵点数之积。在大多数金属中,每个阵点是一个原子,所以晶胞所含原子数等于所属的阵点数。在比较复杂的结构中,特别是化合物和陶瓷材料中,每个阵点可能有几个甚至几百个原子,从而形成非常复杂的晶胞。

### 3) 原子半径、配位数及堆积因子(致密度)

原子半径、配位数以及堆积因子(致密度)表示了原子大小、原子间(近邻)的相互关系以及原子排列的紧密程度。

对较简单结构,特别是每个阵点只有一个原子的结构,可以计算出原子的尺寸和晶胞尺寸之间的关系。首先,必须确定晶胞内原子相接触的方向,这些都是密排方向。接着从几何上确定与点阵常数相关方向的长度,然后沿着该密排方向将原子半径数相加,去除此方向相应的长度,就可得到所要求的关系。例如,对面心立方金属,很容易求得其原子半径  $r = (\sqrt{2}/4) \cdot a$ ,  $a$  则为此晶胞的晶格常数。

与特定原子(也称为参考原子或中心原子)相接触的原子数,即最邻近的原子数,就是晶体结构中原子的配位数(参见 4.6.2 节),它是晶体内原子堆积在一起的紧密程度和有效性的指标。对于每个阵点只有一个原子的简单晶体结构而言,其原子配位与点阵结构有关。观察图 5-6 中的晶胞,就会发现简单立方点阵中每个原子的配位数为 6,而体心立方点阵中每个原子有 8 个最邻近的原子。面心立方与密排立方点阵中每个原子的配位数为 12,这是最大的配位数。

堆积因子(致密度)就是原子占据空间的分数。一般表达式为:堆积因子=(原子数/晶胞)(每个原子的体积)/晶胞体积。在金属中,面心立方晶胞的堆积因子为 0.74,这是可能达到的最有效堆积,体心立方为 0.68,而简单立方只有 0.52。由于不同类型的原子相互键合的缘故,即受共价配位或离子配位的限制,很多材料可能具有较低的堆积因子。对于具有混合键的金属来说,其晶胞的堆积因子可以低于最大值(0.74)。

### 4) 晶向和晶面

晶向和晶面是对材料晶体性的具体描述,也体现了晶体其长程有序排列的各向异性。

晶胞中某几个方向特别重要。例如,金属塑性变形就是沿着原子排列最紧密的方向进行的。晶体结构的方向密勒指数是描述这些方向的简写符号。确定晶向指数的步骤如下:

①使用右手坐标系,定出该方向上两个点的坐标;

②从“末”点坐标减去“始”点坐标,就可得到沿该坐标系各轴方向所移动的点阵参数的数目;

③去掉分数,并约成最小整数;

④用方括号 $[\ ]$ 将数字括起来。若有负号则在数字上面加一横线。示例见图 5-7。

有些方向是等价的,主要是由于构成坐标的方位不同,如图 5-8 立方晶胞的几条棱所表示的方向 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ ,就完全等同,称为方向族,一般以 $\langle 100 \rangle$ 表示。

晶体中有些原子晶面是重要的。例如,金属材料在切应力的作用下会沿着最密排的原子晶面发生永久的切变变形的。晶面也用密勒指数表示。步骤如下:

①仍用右手坐标系,按照点阵参数的数目定出晶面与 X、Y 和 Z 坐标轴相交的各点。若晶面通过原点,则必须移动坐标轴的原点。

②取这些相交点的倒数,消除分数,但不化为最小整数。

③将最终数放入圆括号 $()$ 内。

例子见图 5-8。同样,空间取向不同的同类晶面是等价的,称为晶面族,以符号 $\{ \}$ 表示,如 $\{100\}$ 表示 $(100)$ 、 $(010)$ 及 $(001)$ 晶面。

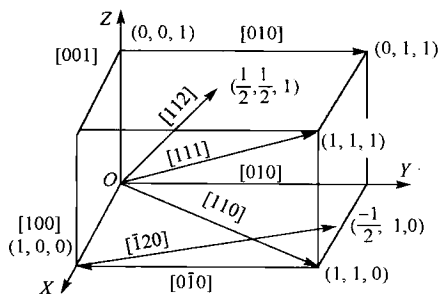


图 5-7 正交系中一些点的坐标和晶向指数

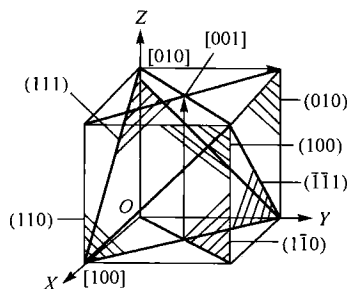


图 5-8 立方系常用晶面指数

### 5) 三种简单的晶体结构

面心立方、体心立方及密排六方是晶体的三种简单的结构类型(图 5-9),也是高对称性晶体如金属晶体中最常见的晶胞类型。这三种结构之间是有区别的。面心立方和密排六方晶胞中至少各有一组密排晶面。在密排六方结构中,密排面是 $(0001)$ 和 $(0002)$ 晶面(注:六方晶体的晶面常用 4 轴参数来描述,即水平互成  $120^\circ$  的三轴与 1 条垂直轴;有时也可用三轴参数描述),它们专称为基面。由这二面堆垛就构成密排六方晶胞与整个晶体(堆积方式:ABABA... )。

在面心立方结构中,密排面具有 $\{111\}$ 的形式,堆积方式为 ABCABCA...。其实,对于面心立方与密排六方,不管它们密排面的密勒指数表示上的不同,正如图 5-5 所表明的,

二者的密排面本质上是一样的,但它们密排面的堆积方式是不同的。尤其要强调指出的,与密排六方晶胞不同,在面心立方晶胞内有 4 组非平行的密排晶面, $(111)$ , $(11\bar{1})$ , $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 。面心立方和密排六方晶胞之间的这种差别,即是否具有相交的密排晶面,明显地影响着具有这些结构的金属的行为(如塑性的好坏和塑性变形的阻力等)。

图 5-9(b)的结构除了立方体顶角上有原子外,立方体的中心还有一个原子,故称体心立方。这种晶体在体对角线方向上的原子是密排的,但找不到一个原子完全紧密排列的原子面,所以它的原子排列密集程度不如面心立方和密排六方,是非密排结构。当然与非金属材料相比,也还算是一个比较密排的晶体。常见的简单晶体结构的密排面和方向见表 5-2。

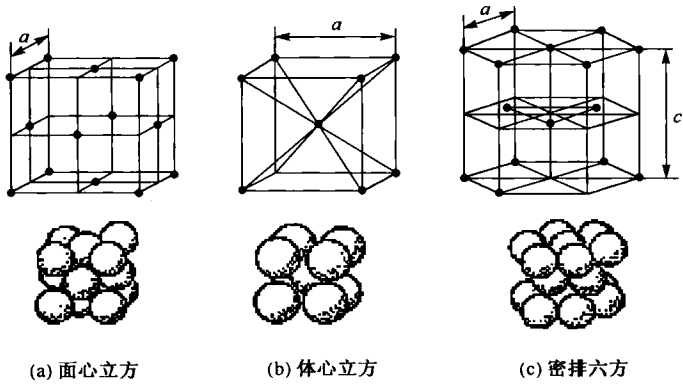


图 5-9 常见的金属晶格

表 5-2 常见简单晶体结构的密排方向与密排晶面

结构	密排方向	密排晶面
简单立方	$\langle 100 \rangle$	无
体心立方	$\langle 111 \rangle$	无
面心立方	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$
密排六方	$\langle 1120 \rangle$ 或 $\langle 100 \rangle$ , $\langle 110 \rangle$	$(0001)$ , $(0002)$

### 5.3 无机非金属材料(陶瓷)的结构

上节所介绍的 3 种典型晶体结构(面心立方、体心立方和密排六方)都比较简单,而且是典型金属常见的结构。这是由于金属键的无方向性,且每个阵点只有一个原子的缘故。但是,对共价键材料、离子键材料和金属间化合物来说,为了适应键型、离子尺寸差别和原子价等引起的种种限制,往往会具有较复杂的结构。本节介绍这类结构的几个实例,以期与金属作一对照,并对各种材料的晶体结构获得概括和全面的了解。

#### 5.3.1 陶瓷结构的基本特征

通常,陶瓷材料至少由两种元素所组成,常常含有更多元素,因此,它们的晶体结构

的类型及复杂程度一般都超过金属材料。大多数陶瓷材料都是主要由离子键构成的离子晶体(如  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等),也有主要由共价键构成的共价晶体(如  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ )。构成离子晶体基本质点之一的非金属元素的原子半径大,它们的原子排列可以是各种不同的晶系(如简单立方、面心立方、密排六方),从而组成离子晶体的“骨架”;金属原子的直径小,它嵌藏在非金属原子的间隙之中。这样它们(最近邻)之间可形成配位四面体或八面体(图 5-10)。例如氧化铝晶体中,铝原子则处于氧原子的八面体间隙中。这些配位多面体在空间以不同方式的排列、堆砌,便形成了具体的陶瓷结构。

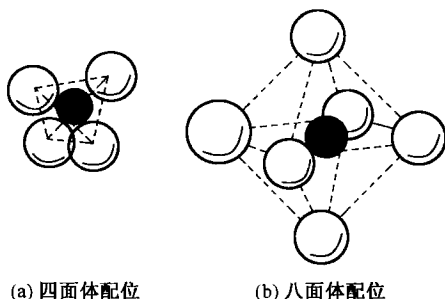


图 5-10 陶瓷的配位单元

应强调指出的是,上述配位四面体、八面体并不是陶瓷晶体的晶胞,仅是组分原子的配位单元,表示了不同类型原子之间的近邻配合与排列关系。一般而言,配位四面体、八面体未必能满足作为晶体结构的基本重复单元——晶胞的诸如对称性等的要求,其晶胞往往还要复杂。

### 5.3.2 较为简单的陶瓷晶体结构

许多无机新材料是由人工方法合成的化合物,如氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、氟化物等组成,通常具有较为简单的晶体结构。例如,氧化物是许多陶瓷和单晶材料的基础。最简单的陶瓷就是把数量相等的氧原子和金属原子排列堆积在一起而成的,如  $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  等。尽管原子比例相同(属 AX 型化合物),但因离子配位的具体影响(遵从表 4-3),其情况却有差别。在  $\text{BeO}$  中,每个铍原子被 4 个氧原子所包围,同时每个氧原子也如此,配位数是 4,构成四面体单元。 $\text{MgO}$  每个原子有 6 个相邻的原子,配位数为 6,构成八面体单元。可见,在这种简单的陶瓷结构中,原子排列的方式在很大程度上取决于离子化原子的相对尺寸,从而形成不同的空间结构。

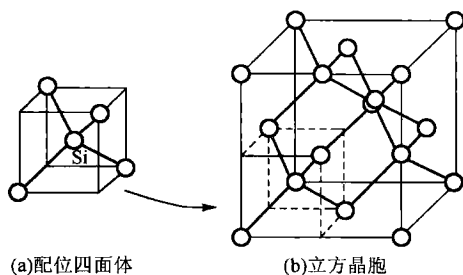


图 5-11 金刚石的晶体结构(形成此敞开型结构是共价键要求的)

#### 1) 金刚石型立方结构

有些元素(包括半金属),如硅、锗、锡和碳,具有金刚石结构形式。它们的原子通过 4 个立体分布、高度对称的共价键结合在一起,形成 1 个四面体,每个硅(或碳)原子的配位数是 4,见图 5-11(a)。这些四面体群联合在一起时,就构成一种大型立方结构(图 5-11(b))。但是应当注意,其晶胞内只有 4 个立方体包含有硅的配位四面体,其他 4 个立方体则空着。整个大型立方体就是金



金刚石型立方晶胞,或称 DC 晶胞,其点阵是特殊的面心立方结构。含有四面体的小立方体角上的原子为每个规整的面心立方阵点提供了原子;但是,其中心的原子成为金刚石型立方晶胞中的 4 个附加原子。因此,金刚石型点阵可认为是每个阵点上有两个原子的面心立方点阵,每个晶胞内应当是 8 个原子,可算出其致密度为 0.34。这是一种由方向性共价键所导致的典型的敞开型结构。

## 2) 氯化钠和氯化铯结构

这些离子键化合物的晶体结构必须确保电中性,又能使不同尺寸的离子有效的堆积在一起。如上章所述,离子半径比的大小决定了配位数的多少,并显著影响其晶体结构。

钠离子半径是 0.097nm,氯离子半径则是 0.181nm。其半径比为 0.536。这表明 NaCl 中的离子配位数应当为 6(表 4-3)。氯化钠的晶体结构必定是每个钠离子被 6 个氯离子包围,反之亦然。图 5-12(a)表示了这种氯化钠型(岩盐型)结构,该结构可以被认为是在每个阵点上含有两个离子的面心立方结构——1 个正离子(如钠或镁)和 1 个负离子(如氯或氧)。氯(或氧)离子位于面心立方的正常阵点上,而钠(或镁)离子位于立方体的棱边上和体心。

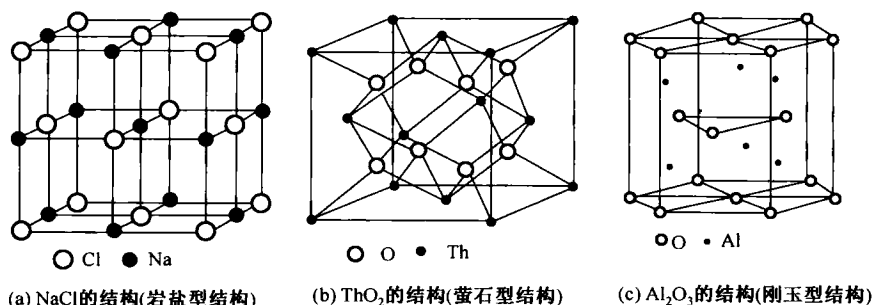


图 5-12 几种典型氧化物的结构

铯离子的半径 0.167nm。铯离子与氯离子的半径比为 0.922。这表明配位数应该是 8。氯化铯晶体结构是简单立方,每个阵点有 2 个离子,1 个铯离子和 1 个氯离子。具有此结构的晶体不多,除 CsCl 外,还有 CsBr、CsI。

大多数氧化物的结构就是在氧离子近似密堆积的基础上形成的,而正离子位于适当的间隙之中。数量相等的氧离子和金属离子组成的氧化物(AX 型),由于离子半径一般差别大,如 MgO、BeO、CaO 等碱土金属氧化物和碱金属卤化物,都具有 NaCl 型结构。当氧离子数量多于金属离子时,氧离子密堆积结构的间隙未被金属离子全部填满,则结构复杂了,如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>型化合物)具有刚玉型结构,属于菱方晶系(图 5-12(c))。氧离子按密排六方排列,铝离子则位于六方结构的八面体空隙中,但只有 2/3 的八面体空隙中有铝离子,因此形成了较为复杂的结构。此外 AX<sub>2</sub>型的萤石结构(图 5-12(b)),氧离子呈简单立方排列,阳离子填充 1/2 立方体空隙,如 TnO<sub>2</sub>、CaO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等。

### 3) 晶态氧化硅

在  $\text{SiO}_2$  的多种结晶形式(参见第6章)中,有一种是部分共价键和部分离子键组成的晶态陶瓷结构。硅和氧的离子半径分别为  $0.042\text{nm}$  和  $0.132\text{nm}$ , 半径比为  $0.38$ , 那么,配位数是  $4$ , 相互组成配位四面体。晶态氧化硅是一种复杂的面心立方结构,即  $\beta$  方石英(水晶),其实也是晶胞内的更小组成单元——硅氧四面体在三维空间规则排列的结果(图 5-13)。如若四面体仅能保持短程序的排列,就是说其原子有序只在硅氧四面体内体现,不能规则地向周围空间延伸而形成周期结构,则为前述的非晶态(石英玻璃)。

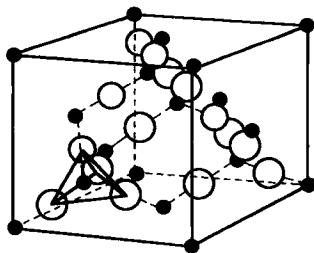


图 5-13  $\text{SiO}_2$  的复杂面心立方结构

### 5.3.3 更复杂的结构——硅酸盐结构

地壳由于富含  $\text{Si}$  和  $\text{O}$ , 硅酸盐材料在自然界中大量存在, 约占已知矿物的  $1/3$ 。许多无机非金属材料都含有硅酸盐, 一方面是因为硅酸盐丰富而便宜, 另一方面则是因为它们具有在工程上有用的某些独特性能。如普通水泥、传统陶瓷、玻璃和耐火材料。

在化学上, 硅酸盐指的是一类含二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的化合物。硅和氧的结合是各种硅酸盐的基础。在许多硅酸盐材料中存在着  $[\text{SiO}_4]$  类型的  $\text{Si}-\text{O}$  单元(硅氧四面体), 此时硅的  $4$  价虽被满足, 但氧的两价未被满足(仅一半)。因此,  $\text{Si}-\text{O}$  单元经常以离子键与金属原子结合, 即负的硅酸盐离子  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  与正的金属离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等结合, 形成晶体结构, 也可形成非晶态结构。例如, 用作耐火材料的  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  是由  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  的离子相键合的。此外, 硅氧四面体角隅上的氧原子也可与另  $1$  个硅原子结合, 即这个氧原子为  $2$  个邻近的硅氧四面体所共有, 形成  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  离子, 彼此相连, 组成多个四面体配位群, 共用的氧称为氧桥。以上情况参见图 5-14 与图 5-15。

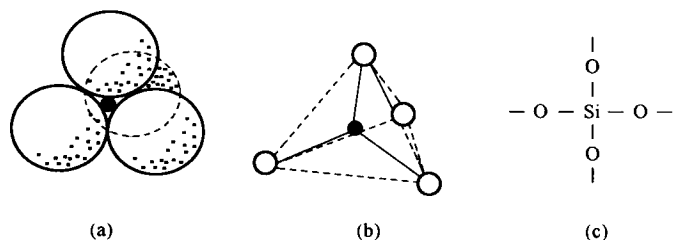
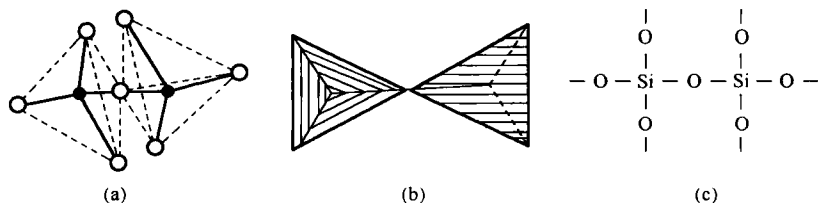


图 5-14  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  离子的四面体排列(图中白球为氧原子, 黑点为硅原子)

与单纯的二氧化硅晶体相比, 复杂的硅酸盐结构具有以下特点。

①构成各种硅酸盐结构的基本单元是硅和氧组成的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , 即硅氧四面体。其结合键是离子键和共价键的混合键(各占  $50\%$ ), 因此,  $\text{Si}-\text{O}$  四面体的结合很牢固。但是, 不论是离子键或共价键机制, 每个四面体中心的硅原子的电子外壳层已得到满

图 5-15  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  型结构(图中白球为氧原子,黑点为硅原子)

足,但氧原子外层只有 7 个电子而不是 8 个,因此,可通过种种方式与其他带正电的离子或集团相连而形成各种结构,以达到比较稳定的状态。

② $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体有各种连接方式(图 5-16)。但每个氧最多只能被两个硅氧四面体所共有。

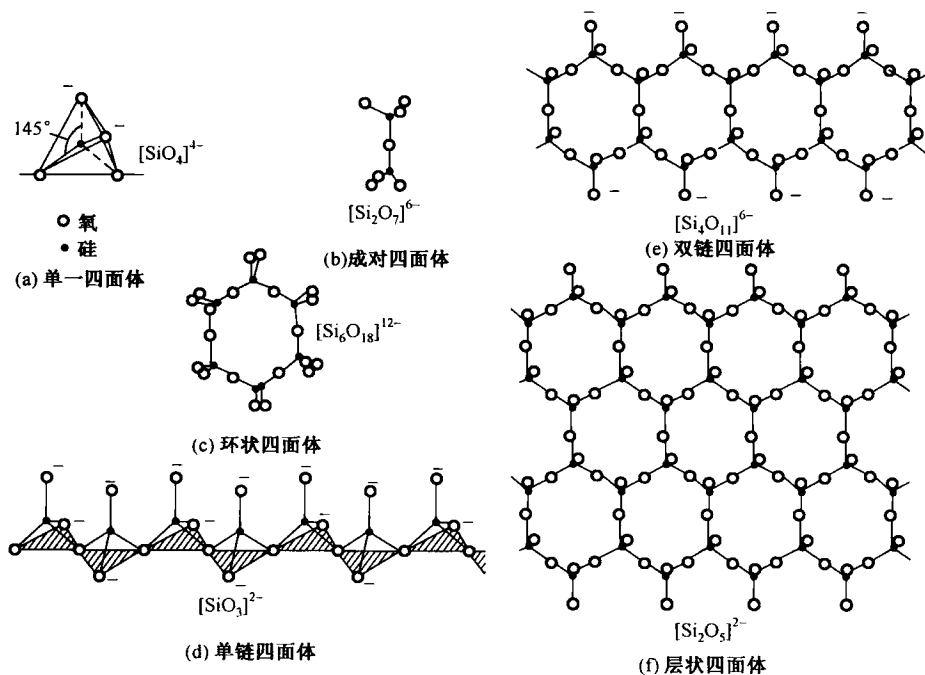


图 5-16 组成各种结构的硅氧四面体

③ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的 Si—O—Si 键联不呈直线,而是呈结合键角为  $145^\circ$  的折线。

④ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体未饱和的氧离子和金属正离子结合后,可以独立地存在于结构中,也可以通过共用四面体顶点彼此连接成单链,双链或呈层状(平面)、网状(立体三维)的复杂结构。

所以,硅酸盐是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 结构单元以不同方式相互连成的复杂结构。按照上述硅—氧四面体的不同组合,硅酸盐结构可分岛状、链状、层状及骨架状四大类不同结构与性能特征的材料。

岛状硅酸盐(图 5-16(b)和(c))的化学组成一般可表示为  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ , R 表示金属离子。电能优异的镁橄榄石( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  即  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ )就是这种结构的代表。石棉类矿物( $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )都具有双链结构(图 5-16(e)),石棉呈细长纤维状的根本原因是由于其链状结构的存在。层状结构中,层与层之间的结合力比层内的 Si—O 键合力要小得多,故这种结构的材料可以沿层与层之间劈开成薄片,并很容易在层之间产生滑移。属于层状硅酸盐结构(图 5-16(f))的典型材料有高岭石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、云母、滑石等。骨架硅酸盐是由  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体构成的三维无限网络结构,具有高的硬度,实际上它是分子式为  $(\text{SiO}_2)_n$  的巨大分子。前述的石英晶体( $\text{SiO}_2$ )就具有这种结构,它是非常重要的陶瓷材料,且由于硅氧四面体连接方式不同,石英有几种同素异构体(从低温到高温有  $\alpha$ -石英、 $\beta$ -石英、 $\beta$ -磷石英、 $\beta$ -方石英,参见图 6-2)。此外,许多长石类矿物如钠长石、钙长石,以及常作为分子筛材料的沸石也具有这种立体结构。

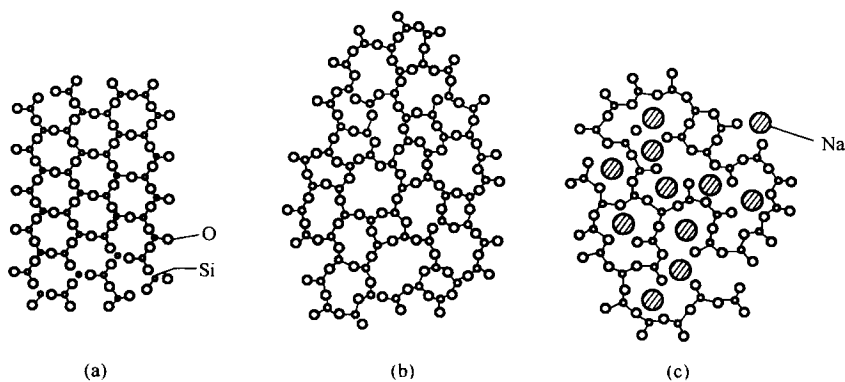


图 5-17 玻璃结构

### 5.3.4 玻璃结构

大多数无机玻璃(工业玻璃)是以  $\text{SiO}_2$  或各种硅酸盐为基础的,玻璃是无定形的,即非结晶的。它可看成是处在过冷状态的一种黏度极高的液体。

图 5-17(b)为石英玻璃结构(图 5-17(a)为晶态,以作对比)。玻璃中各个硅酸盐四面体彼此只是共用顶角氧,结成网状结构,但四面体的排列方式并无规则。钠硅酸盐玻璃的原子排列也类似,只是钠离子处在二维不规则多边形网络的中心,并有更多的网络不封闭(图 5-17(c))。除  $\text{SiO}_2$  外,  $\text{BeF}_2$  和  $\text{GeO}_2$  两者也有四面体结构单元,而  $\text{Be}_2\text{O}_3$  具有几乎是三角形的结构单元。它们在一定条件下都可以以玻璃态存在。

当只存在  $\text{SiO}_2$ ,且每个氧原子都是氧桥时,玻璃是很硬的。由于原子间强结合的特征,强大的共价键使其在  $1000^\circ\text{C}$  以上仍为固态,石英玻璃甚至当其进入真液体的温度范围内,它也是很黏的(因它的结构是高度交联的)。石英玻璃在某些方面是十分有用的,因为它的热膨胀系数很低,但是其高黏性使其很难成形。大部分工业玻璃是在硅酸盐玻璃中加入各种添加剂,称网络调节剂。它们给玻璃结构提供阳离子的氧化物,例

如各种窗、板(建筑)、容器及灯泡玻璃中均加有  $\text{CaO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$ 。此时,  $\text{Na}$  或  $\text{Ca}$  离子会位于四面体之间(图 5-17(c)), 而将部分氧离子隔开。这些非氧桥的存在使熔化玻璃流动时的原子运动所需的能量(激活能, 见第 7 章)减小。结果软化温度从  $1000^\circ\text{C}$  降至  $700^\circ\text{C}$ , 这种玻璃在高温下是热塑性的, 其流动性明显改善, 能够制成如灯泡、窗玻璃和玻璃纤维等各种形状的制品, 它们经冷却后就变硬、成形。

现在有成千上万种的工业玻璃, 这是因为玻璃中可能含有一打以上的各种组分, 它们可按不同比例加入玻璃之中, 从而形成特有的性能: 如不同的折射系数, 色散或黏性等。其中最著名的玻璃类型列于表 5-3 中。

表 5-3 普通工业玻璃的类型

类型	主要组元的重量存在分数						备注
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	
窗	72	14	10	1		2	长寿命
板(建筑)	73	13	13	1			长寿命
容器	74	15	5	1		4	易加工, 耐化学的
灯泡	74	16	5	1		2	易加工
纤维(电)	54		16	14	10	4	低碱
耐热玻璃	81	4		2	12		低的热膨胀, 低离子交换
石英玻璃	99						极低的热膨胀

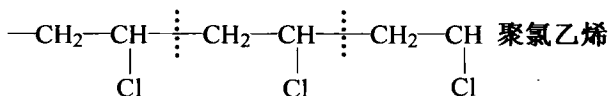
## 5.4 有机聚合物的原子排列

高聚物的结构要比金属、陶瓷复杂得多, 故高聚物表现出非常特殊和多变的力学性能, 例如, 橡皮的高弹性以及聚乙烯的高成形能力, 都与其原子的特殊排列有关。

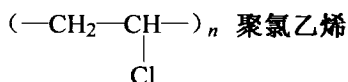
### 5.4.1 有机聚合物的组成

有机化合物是以碳为主要元素, 多是与氢、氧, 也有与氯、硫、磷、氮、氟、硅等任一种或两种以上元素结合而成的。在一般化合物中, 每个分子只包含几个、几十个至多二、三百个原子, 而高分子化合物的每个分子可以含有几千、几万个原子, 也就是说它的分子量特别大。通常高分子的分子量在  $5000 \sim 10000$  以上。

高分子物的分子量虽很大, 但化学组成较为简单, 分子结构也较有规律。大多数高分子是由许多相同的结构单元(链节)重复排列而成, 故称为高聚物或聚合物。例如:



或写成如下形式:



各分子式括号内表示聚合物的结构单元,即链节。一个聚合物的链节数称为聚合度( $n$ )。设  $M$  为聚合物的分子量,  $M_0$  为结构单元或链节的分子量,则  $n=M/M_0$ , 高分子的聚合度一般都在 100 以上。

### 5.4.2 大分子链结构

高聚物的链结构包括链的组成、键联及形态等,即分子内结构。

聚合物的链结构是由一个大的链状分子所组成,主干链上的原子常以共价键结合,大多数主链上的原子为碳(后来又合成硅基聚合物)。碳(硅)位于周期表中间位置,故能适应各种不同的键合方式以及形成几何上多变的分子。

典型的高聚物是聚乙烯。其对应的单体乙烯  $C_2H_2$  分子中的双键很不稳定,其中一个键容易断开与其他原子或原子团相结合,故乙烯具有活泼的化学性质。在一定条件下,乙烯分子双键中的一个键断开后会相互联结成很长的链,形成一种包含 1000 个以上碳原子的高分子物,即聚乙烯。在工业上聚乙烯是通过催化聚合作用将乙烯聚合构成大分子的。像乙烯这样能够聚合成高分子化合物的简单化合物叫做单体。同样,聚苯乙烯是由苯乙烯聚合而成。

聚合物的长分子链并非简单的呈直线状,一般均是扭曲的(如蛇蜿蜒状),而且高聚物并非一条链,而是许多链的复合体。如前述章节已讲过,在聚合物中链与链之间多为范德瓦尔斯键,即大分子链是靠次价力“凝聚”在一起的。因此,聚合物的破坏通常是通过链与链之间的分离而发生的。有些聚合物在碳原子之间有不饱和的碳键、双键,这些键可能破裂(打开),可以与相邻的链以共价键横向联结起来,即产生交联。即便没有交联,大部分聚合物在它们的主链上存在侧链,交联与侧链均会改变高聚物的力学特征。可见,高分子链结构有各种形式,大致可区分为线型(带有支链、侧链)和体型(交联)等几种结构模型,如图 5-18 所示。在温度较高时,分子键熔化(破坏),交联便是高聚物分子链之间结合的主要方式。

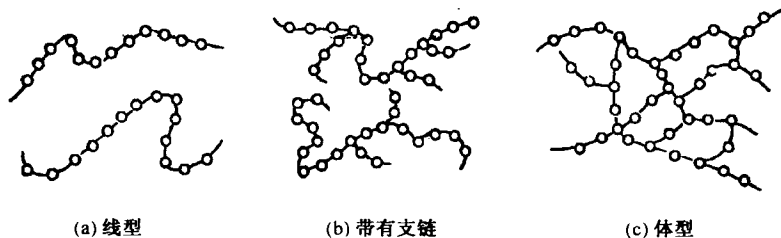


图 5-18 高分子化合物的结构示意图

因此,高分子材料是由大量的大分子链集聚在一起组成的。当大分子链之间距离足够近( $0.3\sim0.5\text{nm}$ )时,分子间产生范德瓦尔斯力,发生相互吸引。单体小分子之间的范德瓦尔斯力很小,只有  $8\sim20\text{kJ/mol}$ ,为链内共价键主价力的  $1/100\sim1/10$ 。大分子链内大量链节之间的范德瓦尔斯力就是各单体分子间范德瓦尔斯力的简单加和。一

般高聚物的聚合度都高达几千、几万。所以大分子之间的作用力(次价键力)亦很可观,甚至会超过分子链内主价力的数值。可见在高聚物中,分子间力有着特殊的重要性。一般讲,高聚物的分子量越大,分子间力也越大,强度也越高。例如,分子量超过百万的超高分子量聚乙烯的抗拉强度可达 40MPa,是分子量为 50 万的聚乙烯的两倍,可作纺织机上飞速运动的纺梭。

### 5.4.3 大分子链的聚集态结构

高聚物的聚集态结构是指其内部大分子链之间的几何排列和堆垛结构,即分子间结构。

高聚物分子间作用力的大小不仅和分子量有关,还和大分子链之间的排列情况有直接联系。图 5-4 表示了聚合物分子是如何堆成实际材料的。根据长链分子在材料内的排列特征,可以把聚合物分为晶态和非晶态两大类。长链分子规则地反复折叠或排列就构成了晶态聚合物,而任意折叠的或混乱排列者则为非晶态聚合物。

晶态聚合物要求分子链结构规整或能结晶。但高聚物实现结晶要比金属困难得多,因此,大多数聚合物都是非晶态的,即便是晶态聚合物(如聚乙烯、聚四氟乙烯、涤纶和尼龙等)中通常也存在一些非晶区。也就是说所谓的晶态聚合物仅能以部分晶态与非晶态混合的形式出现(图 5-4(b)),很难得到单一的晶态聚合物。可以看到有些区域因分子链排列规整而形成晶态,在其周围则因分子链排列杂乱而形成非晶区。工程上使用的大多数聚合物主要以非晶态存在,即晶区所占比例很小,或者不存在晶区。这种材料有聚苯乙烯、有机玻璃、丁苯橡胶等。

组成各种晶区有序结构单元的分子链结构主要是两种,一种是折叠链结构;另一种是伸直链结构,如图 5-19 所示。随高聚物性质、结晶条件和处理方法的不同,晶区的有序结构单元或晶体的形态是不一样的,可以生成片状晶体(片晶)、球状晶体(球晶)、线性晶体(串晶)、树枝状晶体(枝晶)等,与金属的晶体形态相似。

所以,高聚物的材料中大分子链的聚集状态主要有三种结构:

①完全无规则排列的非晶态结构。大分子链为无规线团的非晶体,同液体结构类似,近程有序而远程无序。大多数合成的线型聚合物在熔融态或溶液中其大分子链都是无规线团状。

②折叠链片晶结构。大量片晶分子呈横向有序排列,形成多晶聚集体,在偏光显微镜下为典型的“球晶”组织。聚乙烯单晶、聚甲醛中的一些大分子链就是折叠链结构。

③伸直链晶体结构。多条大分子链平行排列,呈现纵向有序伸直链。在切应力或高压下结晶时易形成此类结构,也可由折叠链片晶通过加压热处理获得。拉伸条件下结晶的聚乙烯大分子是伸直链的典型例子。

任何一种实际高聚物材料,都是这三种结构的复合体。只不过是不同高聚物中各结构单元的相对量、形状、分布有所不同。图 5-20 为高聚物结构组成示意图。



图 5-19 晶态高聚物的分子链结构示意图

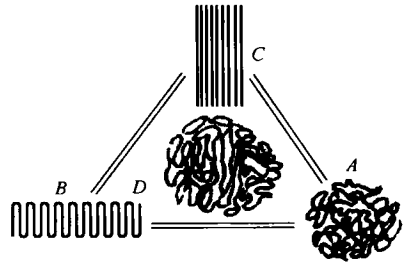


图 5-20 高聚物结构组成示意图

A—无定形结构；B—折叠链结构；  
C—伸直链结构；D—实际高聚物的混合结构

## 5.5 晶体材料的结构不完整性

### 5.5.1 晶体结构的不完整性及其影响

前面在讨论晶体材料的几何结构时,认为整个晶体是绝对完整的理想晶体,也就是说整个晶体都具有能用晶胞描述的规则、周期性排列的结构,而且,所有原子都固定在平衡位置即点阵结点位置。实际上,每一种晶体都有大量的与理想原子排列情况的轻度偏离存在。就是说,实际晶体总不是完整无缺的,而是包含了结构不完整性,形成了各种缺陷。有的是与理想点阵结构发生偏离;有的涉及区域化学成分的差异,等等。总之,由于多种因素的影响,晶体中存在多种类型的不完整性的结构缺陷,就这些结构缺陷(通常又称为晶体缺陷)在空间延伸的线度和范围,分为以下4类:

①点缺陷。在三维空间各方向上的尺寸都很小,故又称零维缺陷,如空位、间隙原子、杂质原子、色心等。

②线缺陷。在三维空间两个方向上的尺寸很小,而另一方向上尺寸较大,故又称一维缺陷,位错就是这种缺陷。

③面缺陷。在三维空间一个方向上的尺寸很小,另两个方向尺寸较大,故又称二维缺陷,如晶界、亚晶界、相界、层错、孪晶界、有序畴界、生长层、(位错)胞壁、磁畴界等。

④体缺陷。在三维空间三个方向上的尺寸较大,故又称三维缺陷,如沉淀相、夹杂物、空洞等。鉴于体缺陷已进入显微组织的范畴,晶体缺陷一般指前三者。

这些缺陷对材料的行为与性能(主要是对结构敏感的行为与性能,如力学性能)有着极重要的影响。而且,晶体缺陷与晶体的凝固、固态相变、扩散等过程都有重大关系,特别是对塑性变形、强度和断裂等行为起决定性作用。由于晶体缺陷的影响十分复杂,具体问题需作具体分析。例如,金属材料的导电性因晶体缺陷的存在和数量增加而下降,而陶瓷材料却可用晶体缺陷来提高它的导电性(如杂质导电);又如,正是由于缺陷的存在(点缺陷可作为某些透明晶体的色心),才使蓝宝石具有迷人的色彩;再如,也正



是由于缺陷的存在,才使原子在钢材的热处理过程中发生运动,并形成新的结构,从而达到改善材料性能的目的。

晶体的点缺陷、线缺陷和面缺陷属于微观缺陷,它们并非静止或稳定不变的,而是随着各种条件的改变在不断地变动,可以产生、发展、运动和相互作用,其运动方式和规律相当复杂,将在某些后续课程作进一步的学习,本节对这些缺陷只作初步的、概念性的介绍。下面先介绍一种特殊的、永远存在的结构不完整性——原子热振动,然后再依次介绍点、线、面缺陷。

### 5.5.2 热振动导致的无序

材料中的原子只有在  $0\text{K}(-273^{\circ}\text{C})$  时才是基本静止的(尚有些微的零点振动)。此时,原子在近邻原子之间处于最低能量的状态,即基本固定在其平衡位置处。随着温度的升高,能量不断增加,原子便发生围绕此平衡位置的来回摆动(即振动),使原子间距或长或短。热振动是永恒存在的,热振动引起了材料一系列的热现象与热性质(如热容、热传导、热膨胀和红外吸收等)。由于振动,甚至在一个完全规则性的原子点阵中也有些原子偏离其理想位置。表 5-4 的数据表明了室温下这种效应的大小。可以想象每一瞬时的原子图像:原子排列并非完全规则,而是存在一定程度的杂乱。这种在平衡位置附近原子因热振动引起的微小位移所带来的不规则性又称热无序。

表 5-4 典型纯金属室温热振动的数据

金属	振动频率/ $\text{s}^{-1}$	振动的平均幅/nm
钠	$4 \times 10^{12}$	0.05
铝	$7 \times 10^{12}$	0.02
铜	$6 \times 10^{12}$	0.015
钨	$7 \times 10^{12}$	0.01

原子的振动频率几乎与温度无关,但其振幅却随温度的上升而增加。对于铜,接近室温时的振幅大约为熔点附近振幅数值的一半,但却为  $0\text{K}$  附近振幅数值的 2 倍。此外,由于原子间相互制约、相互关联,它们倾向于同步振动,即有点像海洋中的波浪那样,一组原子倾向于沿同一个方向运动,形成了所谓的“格波”。

的波浪那样,一组原子倾向于沿同一个方向运动,形成了所谓的“格波”。

### 5.5.3 点缺陷:杂质原子(溶质原子)

一般认为的纯材料,实际上都含有某些杂质。许多情况下,其他元素是有意加入的,目的在于改变某些材料性能。合金材料一般是由两种或两种以上的金属或其他元素(如钢中的碳)结合而成的,这种结合可以是两种不同晶体的混合,也可以是一种固溶体(后两章进一步阐述)。溶质原子,不管它们是杂质还是有意添加的,都会使晶体发生局部的结构扰乱。溶质(杂质)原子是一种相当重要的点缺陷,所以单独加以讨论。

固态金属由于其金属键合上的特点(不太挑剔与之相结合的对象),通常可以作为溶剂,并且对于大多数元素至少能微量溶解。外来原子或者占有溶剂原子的位置,如图 5-21(c)、(d)所示,或者占有溶剂原子之间的间隙位置,如图 5-21(b)所示。前一种情况,合金原子代替了一个基体原子;后一种情况则是间隙地溶解。金属晶体中原子是紧密堆积的,外来原子所能占据的原子之间的间隙位置的空间是有限的,因而只有像 H、C、N 和 O 这样的小原子才能以间隙方式溶解在金属中。即使对于这些小原子,溶

入后在间隙位置附近也产生明显的晶格畸变(胀大晶格)。事实上,所有以上这些点缺陷都不同程度地扰乱了周围原子的完整排列。值得指出的是,对于过渡族金属(如Fe),即使含有非常少的间隙原子,对其力学性能和电学性能也有显著的影响。

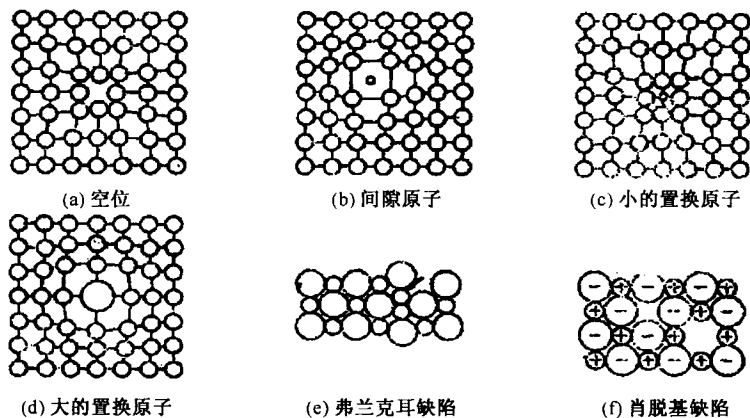


图 5-21 点缺陷

共价晶体中的置换杂质,通常引起并存的电子缺陷,从而明显地改变材料的导电性。例如,半导体材料锗(四价)中含有五价的砷时,因为锗的金刚石型立方结构的键合中只需要4个电子,所以每个As原子剩下一个多余的电子。如果锗中含有镓(三价)而不是砷,则缺少一个键合电子,因而在键合轨道中造成一个电子空穴。由于这两类电子缺陷都可以运动,因此这两种掺杂锗晶体的电导率都由于杂质原子的存在而增加。

离子晶体也允许置换杂质,但条件是保持电中性。阳离子杂质较为普遍,当阳离子杂质所具有的电荷与基体阳离子不同时,这种置换会造成别的缺陷。例如,当 $\text{Ca}^{2+}$ 置换NaCl晶体中的 $\text{Na}^{+}$ 时,如果相邻的 $\text{Na}^{+}$ 阳离子是空位,就能够保持电中性。换句话说, $\text{Ca}^{2+}$ 实际上置换了两 $\text{Na}^{+}$ 离子,却只占据一个位置。于是,这种杂质创造了另一种称为阳离子空位的缺陷。它对离子晶体的电学性质有影响,加电场时,阳离子空位会反复地与相邻阳离子交换位置而产生电流(即带正电的阳离子反向移动而导电)。

将间隙原子或置换原子有目的地加入到结构材料中,就构成了固溶强化的基础。这将在第8章中介绍。

#### 5.5.4 点缺陷:空位与自间隙原子

空位是晶体中没有被占据的原子位置(图5-21(a)),自间隙原子是晶体本身的原子(溶剂原子)占据了间隙位置。除了强烈中子辐照等极端情况,自间隙原子难得出现。

产生空位的主要原因在于晶体中原子的热振动,一些原子的动能大大超过了给定温度下原子的平均动能而离开原来的位置,造成原位置原子的空缺。温度的升高使原子动能增大,空位浓度也增加。此外,材料凝固过程,塑性变形以及高能粒子辐射等也促进空位的形成。

当一个原子离开点阵正常位置(从而产生一个空位)并挤入一个间隙位置时所产生的点对缺陷称为弗兰克尔缺陷。这一缺陷在离子晶体中常见,这是因为在离子晶体中点缺陷的存在受到晶体必须保持电中性的约束。带有正、负电荷的点缺陷能以多种形式保持电平衡而存在于晶体中,即弗兰克尔缺陷由相同数量的同电荷离子空位和自间隙离子组成(图 5-21(e));与此对应,肖脱基缺陷由相同数量的正、负离子空位组成(图 5-21(f));此外,还有正、负自间隙原子呈电中性的点缺陷组态,这样共三种形式。

在热平衡状态下,空位或间隙原子的浓度  $C$  为

$$C = n/N = A \exp\left(\frac{-E}{KT}\right) \quad (5-1)$$

式中,  $N$  是晶体中的原子总数,  $n$  为空位或间隙原子数,  $T$  为绝对温度,  $E$  为空位或间隙原子的形成能,  $A$  为系数, 为  $1 \sim 10$ ,  $K$  为玻尔兹曼常数。这一指数关系说明随温度升高, 空位的平衡浓度增加很快。晶体中自间隙原子形成能  $E_I$  比空位形成能  $E_V$  要高得多, 故在同一温度下, 自间隙原子浓度远比空位浓度低。例如铜,  $E_I = 3\text{eV}$ ,  $E_V = 1\text{eV}$ 。由上式得到空位浓度  $C_V$  与自间隙原子浓度  $C_I$  之比为  $C_V/C_I = e^{-11.6}/e^{-34.6} = 10^{10}$ , 可见在热平衡条件下, 自间隙原子是非常稀少的, 而主要是空位。但是, 在特殊情况下, 如在核反应堆中, 晶体经高能粒子(如中子)辐射后会产生相等数量的空位和自间隙原子, 此时两种点缺陷都起重要作用。

由上述关系式可以计算在一定温度下的平衡空位浓度。计算表明: 即使在接近金属的熔点时, 空位浓度也只达到  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  量级。当然空位如果不是由热激活, 而是由其他途径产生的话, 则能大大超过其平衡浓度, 如上述高能粒子辐照的情况。

尽管实际晶体中点缺陷的浓度很低, 但在任何一种情况下, 影响面都是很大的。点缺陷周围的点阵畸变(图 5-21)提高了金属材料的强度, 其他材料(如半导体材料)的点缺陷直接影响其导电等性质。另外, 点缺陷(如空位)的一个非常重要的特点是它们能够与相邻原子交换位置而运动, 这提供了一种手段, 使得原子在较高温度时可以在固态中进行迅速迁移, 即进行扩散(参见第 7 章)。

### 5.5.5 线缺陷(位错)

位错学说最早是 20 世纪 30 年代在对晶体塑性变形的研究中逐步确立的。自 1950 年代直接观察到位错之后, 这个理论得到了很大发展, 并用来解释了许多现象。由于位错涉及一些较为深入的理论以及弹性力学的处理等, 本节以及在以后的章节内只作初步的入门性介绍。

位错概念可以通过不同的方法引入。从晶体塑性变形角度, 在切应力作用下当晶体的一部分相对于另一部分进行相对运动或滑移时(称局部滑移), 晶体的已滑移部分与未滑移部分的交界线即为位错。

晶体中最简单的位错(亦基本类型)是刃型位错和螺型位错。设想有一原子平面中断在晶体内部, 这个中断处的边沿附近就是一条刃型位错线(图 5-22)。如果原子平面沿一根与其相垂直的轴线盘旋上升, 每绕轴线一周, 原子平面上升一个晶面距离。在中

间轴线处即为一个螺型位错,它没有中断的原子平面(图 5-23),由一组螺旋蠕面所构成。此外,还有位于刃型与螺型位错之间的混合型位错。

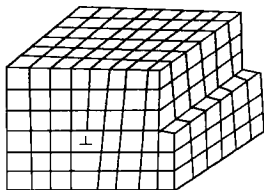


图 5-22 刃型位错

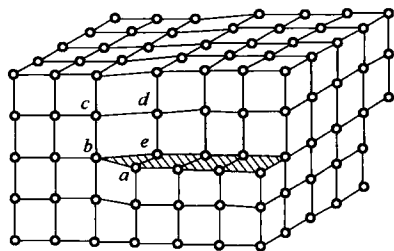


图 5-23 螺型位错

除了塑性变形过程,材料内部的其他过程同样可以产生数目众多的位错。例如,在晶体结晶时,两种类型的位错都会产生。晶体生长时相邻部分的位向稍有失配,就会产生刃型位错;而螺型位错的存在使晶体容易生长,因为增加的原子和晶胞能够顺着螺旋和“台阶”往上添加,结果生长台阶绕螺旋轴转动而使晶体长大(参看图 5-23 中螺型位错模型阴影区的前表面台阶,正好为原子的沉积提供了条件)。

无论是哪一种类型位错,都将在环绕位错周围及更远区域内产生一定程度的晶格畸变,即原子在不同程度上偏离原来的平衡位置,位错周围(中心区)晶格畸变最大,较远处晶格畸变逐渐减小。所以,位错是由于晶体内部原子排列的规律性错乱而形成的一种线性缺陷(称位错线)。相比较而言,位错对材料性能和行为的影响比点缺陷更大,对金属材料力学性能的影响尤甚,它是金属强度理论的基础。如大量位错在金属的某些晶面上的滑动就引起金属的塑性变形,而对位错的产生、增殖和运动设置障碍就强化了金属。此外,位错还对晶体材料的许多现象与行为,如金属的相变、扩散、再结晶、蠕变与断裂等,起着重要作用。

晶体中位错线的数量常用位错密度表示。单位体积中所包含的位错线总长度称为位错密度,即  $\rho = S/V$ 。式中  $V$  是晶体的体积,  $S$  为该晶体中位错线的总长度。 $\rho$  的单位是  $\text{cm}/\text{cm}^3$  或  $1/\text{cm}^2$ 。位错密度可用 X 射线衍射和透射电子显微镜衍衬法来测定。一定条件下所生长出来的金属单晶,其位错密度为  $10^5 \sim 10^7 \text{ cm}/\text{cm}^3$ ,而在严重形变的金属中,  $\rho$  高达  $10^{11} \sim 10^{13} \text{ cm}/\text{cm}^3$ ;如果把形变金属加热到高温,其  $\rho$  会降到  $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}/\text{cm}^3$ 。因此,退火热处理时可消除部分位错。

最后,要指出的是,各种晶体中都有位错,然而非金属晶体中的位错能量通常要比金属中的高得多,因此,其位错密度很低。这与位错的存在会对共价晶体和离子晶体的结构引起较大的扰动有关,过多的位错会使其失去稳定性。此外,表征位错的特征矢量即柏氏矢量  $\vec{b}$  (它集中反映了位错所引起的点阵畸变的大小,  $\vec{b}$  大意味着位错引起的点阵畸变大,晶体应变能高,处于更加不稳定的状态),在非金属晶体和金属化合物中其位错的柏氏矢量通常要比金属中大得多。这些因素和其他几何上的局限性,使位错在

非金属固体和许多化合物中的运动受到极大限制。因此,这些材料在室温下直到破坏都只有很少的塑性形变,表现出很高的硬度和极大的脆性来。

### 5.5.6 面缺陷

某种具有特定晶体结构的材料,如果以此结构并按某个特定的空间方位(位向)排列下去,直到形成宏观尺寸的材料,那么就称之为单晶体。但是,一块工业用的晶体材料一般并不是由一个巨大的单晶所构成,而是由大量的外形不规则的小块晶体(称晶粒)所组成的,即它是多晶体(参见图 4-2、图 4-3)。每个晶粒基本上可视为单晶体,不同晶粒的原子排列方式即结构相同,但其位向各不相同。那么从一个晶粒到相邻晶粒不可能连续过渡,它们之间的分界面即为晶粒间界(简称晶界),晶界处原子的排列极为混乱。晶粒的晶轴取向(位向)从一个晶粒到另一个晶粒通常要相差  $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ ,形成所谓的大角度晶界。所以,晶界可以看做一个狭窄的过渡区域,其厚度为  $1\sim 3$  个原子间距,越过它则原子要从一个晶粒的点阵取向变到另一个晶粒的点阵取向。

考虑到晶界的各种情况,一般将相邻晶粒的晶格位向差(即此二晶粒相同晶向之间的交角)在  $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$  以下的晶界称为小角度晶界。实际工业合金多晶体之间的晶界多为大角度晶界,图 5-24 表示了三个晶粒的概貌,每个晶粒内的原子排列是一样的,但是取向不同,晶界面上原子排列很异常,很不规则。

晶粒也并非严格意义上的单晶。晶粒是由许多位向差很小的所谓亚晶粒和之间的亚晶界组成。亚晶粒之间的位向差只有几秒或几分,最多不超过  $1^{\circ}\sim 2^{\circ}$ 。与晶界相比,亚晶界一般具有较规则的结构,例如,可由刃位错垂直排列成的位错墙构成(图 5-25)。

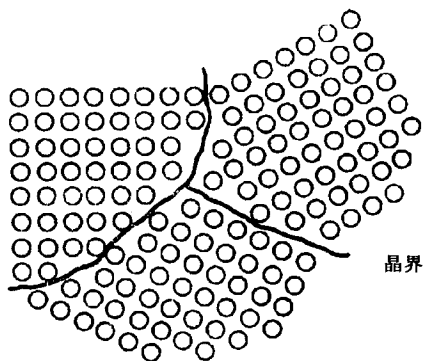


图 5-24 多晶体结构及晶粒取向

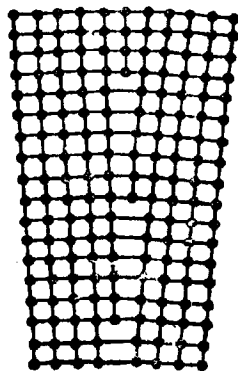


图 5-25 亚晶界的结构

晶体中的面缺陷还包括不同组成物(或称相)之间的相界,还有孪晶界、堆垛层错、有序畴界等各种界面(有的将在后面或后续课程介绍)。此外,材料的外表面就是一种最明显的界面,它是气相与固相材料之间的分界面。与晶体内部各原子的配位相比,表面上的原子配位是不完全的,表面的原子只有一侧有近邻原子。因此,表面原子的能量较高(多出的部分即表现为表面能),表面上原子的结合弱于内部原子。当外来原子沉

积到表面上时,就会释放出能量,正像两个单个原子结合时一样。此外,表面吸附现象也是表面与晶体内部能量有差别的又一证据。

无论哪一种类型面缺陷处的原子排列都很不规则,处于较高的能量状态,对晶体材料的性能及许多过程均有极重要的作用。细化晶粒、增大界面的总面积是金属材料、陶瓷材料重要的强化、韧化手段(详见第8章)。界面往往是相变的起源地;界面与表面又是原子扩散的快速通道等。晶界对于透明陶瓷的透光性能有很大影响,晶粒细小均匀、晶界处无杂质是透明陶瓷获得高透光性的重要条件。近来,在复合材料的研究中,十分重视界面问题,即界面性质、界面结构、界面反应、界面与基体交互作用等。界面与表面问题一直是材料科学与工程学科最为活跃的领域之一。

## 5.6 原子排列与材料行为及性能 I: 材料密度、各类材料的性能

我们已逐渐有所认识,原子排列与缺陷对固体材料的微观结构和行为起着重要作用。本节就不同类型材料的原子排列特点(限于理想结构,缺陷的影响将在以后三章再涉及),结合材料的某些重要性质作为示例,以达到进一步理解的目的。

### 5.6.1 固体材料的密度与原子排列

图3-23曾对4大类材料的密度作过初步对比,现通过其原子排列等特征作进一步分析。常用材料的密度数据见表5-5。可见,不同材料的密度差别达数倍到数十倍。

表 5-5 固态材料的密度

材料	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	材料	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
铂	21.4	氧化铍	3.0
钨及其合金	13.4~19.6	铝合金	2.6~2.9
金	19.3	玻璃	2.5~2.6
钽及其合金	16.6~16.9	混凝土/水泥	2.4~2.5
碳化钨	14.0~17.0	玻璃纤维增强聚合物	1.4~2.5
钼及其合金	10.0~13.7	碳纤维	2.2
钴/WC 硬质合金	11.0~12.5	硼纤维/环氧	2.0
铅及其合金	10.7~11.3	铍及铍合金	1.8~2.1
银	10.5	石墨(高强度)	1.8
镍合金	7.8~9.2	玻璃纤维	1.8
钴及其合金	8.1~9.1	碳纤维增强聚合物	1.5~1.6
铜	8.9	聚酯	1.1~1.5
黄铜及青铜	7.2~8.9	环氧	1.1~1.4
铁	7.9	聚氨酯	1.1~1.3
碳化钛 TiC	7.2	有机玻璃	1.2
锌及其合金	5.2~7.2	尼龙	1.1~1.2
碳化锆 ZrC	6.6	聚苯乙烯	1.0~1.1
钛	4.5	聚乙烯(高密度)	0.94~0.97

续表

材料	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	材料	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
钛合金	4.3~5.1	冰	0.92
氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$	3.9	天然橡胶	0.83~0.91
碱性卤化物	3.1~3.6	聚乙烯(低密度)	0.91
氧化镁	3.5	聚丙烯	0.88~0.91
碳化硅 $\text{SiC}$	2.5~3.2	普通木材	0.4~0.8
氮化硅 $\text{Si}_3\text{N}_4$	3.2	泡沫塑料	0.01~0.6
多铝红柱石	3.2	泡沫聚氨酯	0.06~0.2

密度反映了材料组成原子的质量和大小(直径),以及原子堆垛的紧密程度。大多数金属有高的密度,这是由于金属原子很重而且密集排列。典型金属晶体结构大多为面心立方、密排六方以及体心立方,它们的配位数分别为 12 以及 8,堆积密度 0.74 以及 0.68,均属密集的堆积方式。聚合物及许多陶瓷材料(氧化物、卤化物及硅酸盐等)的密度较小,这是由于它们的组成原子较轻(C、H、O 等)且堆积又不太紧密,这也是具有方向性的共价键合的一个结果。

另外,几大类材料的密度范围有相当的重叠(图 3-23)。这主要是金属大类中的碱金属及碱土金属原子质量小(尽管它们一般均为密堆积结构),必然密度较小;而过渡金属及某些重金属与其他元素的陶瓷类化合物如 WC(尽管它们一般为非密堆积),必然密度较大。对于复合材料,除某些特殊的金属基复合材料,如硬质合金(以 Co 为基,以 WC、TiC 等为硬质相)外,一般密度均较小,这也是此类材料的一大特点。

### 5.6.2 各类材料的性能与原子排列

通过前面章节的介绍,已经知道金属材料、陶瓷材料和高分子材料的性能是大不相同的。各个微观结构层次(电子结构、结合键、原子排列与晶体结构、显微组织等)对其性能均有影响。但是,对不同的性能及不同的情况,它们各自的作用程度是不同的。就不同类型的晶体材料而言,在离子和共价晶体(主要对应陶瓷材料)中,结合键的性质常常对力学性能起着关键的作用,而原子排列的影响较为次要。金属晶体中,晶体结构因素则对其力学性能起着重要作用,这从下面将要介绍的塑性变形行为可以看出。高聚物的性能尚与其具体的链结构密切相关。下面首先讨论非金属材料,然后再分析晶体材料塑性变形的基本特征。

#### 1) 高聚物的原子排列与性能

首先,高聚物与低分子物质(如它们的单体)在性能上有显著差别,最主要的是高分子物质具有一定的机械强度,这是众多原子聚合成大分子,众多大分子又结合、排列的结果。巨大的分子量使高聚物具有一定的强度,通常分子量达一万以上这样的原子聚集体才能具备高分子物的特性。

其次,高聚物多链性的特征影响了其性能。尽管主干链上的原子是以共价键结合的,纵向延伸即成长链,但单条长链分子犹如面条,是柔软的,可以任意弯折。多条长链

聚合起来情况就不同了,由于各条长链的排列、堆砌以及它们之间的相互作用,使得强度提高、柔性下降,故高聚物才能作为一般结构材料使用。

再次,就是具体聚集态结构的作用。虽然结晶聚合物与非结晶聚合物在化学结构上没有多大差别,但二者物理、力学性能的差别却很大。例如,结晶聚合物大分子间由于紧密接触,产生较大的引力,使弹性模量与强度值得到提高。聚乙烯与聚甲醛,它们的  $T_g$  很低,分别为  $-68^{\circ}\text{C}$ 、 $-50^{\circ}\text{C}$  (一般  $T_g$  越低,链的柔顺性越好,刚度强度差),但它们都能高度结晶化,因此也具有相当的强度水平。再如,聚乙烯因是结晶高聚物,随着其结晶度增加它在矿物油中的溶解度减小,提高了耐油性。

最后,高聚物主链结构交联性的作用。由于大多数聚合物都是非晶态,相邻的分子链是靠范德瓦尔斯力而“凝固”在一起的,显然很弱,所以熔点、强度等性能很低。但是有时链与链之间也会形成共价键合,即交联成立体网络结构,其性能会明显不同。共价交联越多,聚合物的硬度越高,相应地,脆性会变大。环氧树脂的高硬度正是内部结构大量的共价交联所致。

## 2) 硅酸盐材料的原子排列与性能

如前所述,硅酸盐材料能以链状结构、层状结构、网状结构或玻璃态结构存在,它们的基本组成单元均是硅—氧四面体。但是,  $\text{Si}-\text{O}$  单元的空间排列及它们之间的联系不同,则性能迥异。

链状结构硅酸盐的链内离子键结合(如硅—氧复合体的负离子与金属正离子如  $\text{Ca}^{2+}$  相结合)使材料具有较高的硬度和强度。但是链与链之间的结合远没有链内原子间的结合那样强,故受力后容易在链间发生断裂,即平行于硅酸盐链方向的破坏。有时链间是由分子链和离子键共同结合的,常呈细长纤维状形态,则易以纤维状进行分离。

层状结构的硅酸盐,由于层与层之间结合很弱(分子键),很容易发生层间劈裂。云母易剥裂成片,滑石具有润滑性,它们都与这种结构排列有关。

网状结构则是硅—氧四面体以三维方向相互结合的结果,实际上它是分子式为  $(\text{SiO}_2)_n$  的巨大分子。其共价键的空间立体网络状规则排列,具有极高硬度,因为这些结构破坏时需切断强大的  $\text{Si}-\text{O}$  键,这从石英的性质可见一斑。

最后,若为原子随机排列的玻璃态,则硅酸盐材料也会具有非晶的一些性质,如各向同性等。

## 5.7 原子排列与材料行为及性能 II: 晶体滑移、各向异性和同素异构

### 5.7.1 晶体的塑性变形行为与滑移系统

滑移是在切应力作用下晶体的一部分相对于另一部分沿一定晶面(滑移面)和晶向(滑移方向)发生的相对滑动,从而产生永久变形(图 5-26,很类似一叠扑克牌的推开)。滑移是晶体材料最基本的塑性变形方式。滑移的微观机制是位错及位错的运动(参见



第 8 章),位错线的柏氏矢量方向就是滑移方向。在滑移过程中,位错线要扫过的这一发生塑性变形的晶面,即滑移面。大量位错在滑移面上运动就造成了材料宏观塑性变形。除金属外,某些陶瓷和聚合物材料中也可能出现滑移。

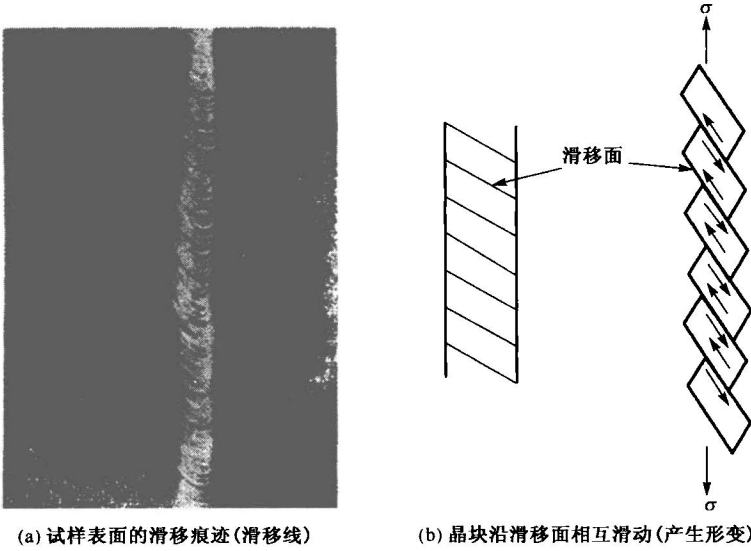


图 5-26 锌单晶体的滑移引起塑性形变

晶体中每一种滑移面与其上的一种滑移方向就构成一个滑移系统(或简称滑移系)。滑移系不是任意的,只要有可能,滑移方向总是晶体的密排方向,而滑移面则是晶体的密排面。这是因为位错在密排面上沿着密排方向运动时,需要克服的晶面之间由原子间键力所产生的点阵阻力最低。尽管如此,陶瓷材料由于其键合特点,位错阻力特别大,因此陶瓷材料既硬又脆,塑性变形十分困难。金属材料中的位错一般容易运动,但其滑移面与滑移方向也不是任意的,而且不同晶体结构也并不相同,充分体现了原子排列与结构特征的影响(表 5-6)。

表 5-6 一些金属晶体的滑移系统

金属	晶体结构	滑移面	滑移方向	滑移系数目
$\alpha$ -Fe	体心立方	$\{110\}\{112\}\{123\}$	$\langle 111 \rangle$	48
Mo, Nb	体心立方	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$	12
$\gamma$ -Fe, Cu, Ag, Au, Ni, Al	面心立方	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$	12
Zn, Cd	密排立方	$\{0001\}$	$\langle 110 \rangle$	3

5.7.2 晶体和各向异性

一些物质和单晶体的物性取决于性能测量所取的晶体学方向(位向),例如立方晶系材料在 $[100]$ 和 $[111]$ 方向上,其弹性模量和电导率可以具有不同数值。那么,如果材料性能与被测材料的晶体学方向有关,则称这种材料是各向异性的。如果性能在晶体

的各个方向上是相同的,则材料是各向同性的。

表 5-7 列出几种材料弹性模量的各向异性行为。可见各向异性是晶体材料比较普遍的现象,例如铜单晶的  $E_{[111]}/E_{[100]} \approx 2.8$ , 铝单晶的  $E_{[111]}/E_{[100]} \approx 1.2$ 。各向异性起因于晶体内部不同晶面和晶向上原子排列的不同,那么性能也随方向而改变。这一行为与不同晶体学方向上的原子或离子间距的变化有关。材料各向异性效应的程度与大小是晶体结构对称性的反映,晶体结构对称性下降,则各向异性程度上升,故三斜结构通常各向异性特别显著,立方晶系则差异要小一些。

表 5-7 弹性模量随晶体方向变化的情况,  $E/\text{GPa}$

材料	[100]	[110]	[111]	随机取向
Al	63.5	72.5	75.9	69.0
Cu	66.9	130.4	191.8	124.9
Fe	131.8	210.5	278.8	207.0
Nb	151.8		81.4	102.8
W	408.5	408.5	408.5	408.5
MgO	245.6		336.0	310.5
NaCl	43.5		32.4	36.6

对于多晶体材料,每个晶体的晶体学位向总体上是随机的,在这种情况下,即便每个晶粒是各向异性的,而包含大量晶粒聚集体的试样却是各向同性的。因此,试样所测的性能数值表示了各个晶粒的方向性数值的某种平均。在生产和加工多晶材料的过程中,如果发生晶粒的择优取向,材料在某种程度上又会显示出各向异性来。现在技术上已能做到使多晶材料达到某种特殊的晶体学取向,从而用来获得所需要的方向性性能(如通过定向凝固技术制造涡轮机叶片)。

### 5.7.3 同素异构现象

另一个与原子排列类型密切相关的重要现象就是同素异构或多形性。

某些金属以及非金属,可以具有不止一种晶体结构,这一现象称为多形性。如果这一现象在元素晶体中发生,常称为同素异构。材料以何种结构出现取决于温度和外部压力。这些成分相同而晶体结构不同的物质,其性质也可能因结构的差异而迥然不同。最熟知的例子是石墨和金刚石都属于碳,但因它们的晶体结构不同而具有显著不同的性质。石墨是室温下碳的稳定结构形式,金刚石则在极端高的压力下才能形成(图 6-13)。

材料具有多形性(转变)尤其是温度多形性的原因如下。已经知道不同的金属可具有不同的晶体结构,任何材料都是选择各自能量最低的结构作为其稳定存在的状态。在大多数情况下,金属取密排或较密排的结构,但在少数情况下,非密排结构也能使金属具有最低能量。当金属具有多形性而能以不同结构存在时,它们在能量上的差别往往很小,而且不同结构的能量(更正确地说,是自由能,参见第 6 章)随温度的变化率并不相同。这种(变化率)差别导致材料在冷却或加热时不同结构的能量的相对高低发生变化,引起晶格类型的转变,也就是从这个结构到那种结构的同素异构转变(或称多形性转变)。

业已知道,金属中共有 37 种元素具有同素异构性,表 5-8 为某些金属的同素异构体。多形性现象的典型例子是铁。工程上之所以能对钢铁材料进行热处理(即一定的加热—冷却的工艺过程),大幅度地改变它的性能,正是基于下述事实:铁在 1 个大气压下,低于 912℃ 为体心立方结构( $\alpha$ -Fe),加热到 912~1394℃ 为面心立方结构( $\gamma$ -Fe),高于 1394℃ 又变为体心立方结构( $\delta$ -Fe)。而且,这种变化在温度降低时是可逆的。因此,人们可以根据需要改变温度获得不同的晶体结构,以改变材料的性能。

表 5-8 某些金属的同素异构体

元素	室温下结构	其他温度下的结构	元素	室温下结构	其他温度下的结构
Ca	fcc	bcc(447~840℃)	Ti	hcp	bcc(883~1672℃)
Co	hcp	fcc(427~1494℃)	Zr	hcp	bcc(872~1865℃)
Hf	hcp	bcc(>1742℃)	Sn	正方	金刚石型(<13.0℃)
Fe	bcc	fcc(912~1394℃)	U	正交( $\alpha$ -U)	正交( $\beta$ -U 668~776℃)
		bcc(1394~1538℃)			bcc( $\gamma$ -U 776~1133℃)
Li	bcc	hcp(<-193℃)			

这种固态下的多形性转变给材料带来一些特殊的行为。锡在较高温度下为金属键为主的白锡,具有较好塑性,但低温下会发生晶体结构转变,低温下的锡晶体(共价键为主的灰锡)性质极脆。因此,由于转变产生的应力(因转变时两种结构体积的差异而产生),可使低温下的锡晶体破碎为粉末(发生“锡疫”),这一现象曾给 1912 年的南极探险队带来灾难性的后果,他们的燃料全部从燃料箱的焊锡处渗漏,以至全队覆灭在南极(详见本书扩展阅读材料 12)。

多形性或同素异构转变时,除体积、热效应发生变化外,还会有其他性质如磁性的改变。如熟知的室温附近的体心立方的  $\alpha$ -Fe 是铁磁性的,912℃ 以上的面心立方结构  $\gamma$ -Fe 却是无磁性的。除金属外,许多陶瓷材料,如  $\text{SiO}_2$  也具有温度多形性转变的特点(图 6-2)。含有  $\text{MgO}$  等稳定剂的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷冷却过程中通过相变温度时发生正方结构向单斜相的转变,需要消耗大量的功并产生对周围体积压缩的效应,使材料的断裂韧性大为提高,这种利用相变增加韧性已是结构陶瓷材料提高韧性的一个重要途径(参见 8.4.2 节及扩展阅读材料 16)。

本章小结

固体材料中的原子排列不是短程有序,就是长程有序的。非晶体(无定型材料)和许多聚合物材料,只具有主要由共价键作用造成的配位多面体范围内的短程有序,而这些配位多面体之间即在长程尺度上是无序的。晶体材料,包括金属和许多陶瓷材料,兼有短程有序和长程有序。晶体结构及其相关参数就是描述这些材料中的长程周期性规律的。金属、陶瓷和高聚物的结构和原子排列是很不相同的,它们对于材料的多种行为与性能(尤其力学性能)产生直接的重大影响。

晶体材料内所存在的原子排列的点阵缺陷有点缺陷、线缺陷(位错)和面缺陷三种类型。必须记住,这些缺陷只代表对于理想原子排列的局部偏离,并不意味着材料本身是有缺陷的。我们已经看到以及将进一步看到,这些缺陷尽管绝对数量很少,却对材料的许多过程及行为产生不可低估的甚至令人意外的影响。

### 思考题与习题

1. 材料(物质)中按原子排列的秩序,共有哪三种情况?试讨论与聚集态材料的对应情况。
2. 绘出示意图说明材料从液体→固体的凝固方式有哪两种。其实际方式的主要影响因素及主要判据是什么?
3. 三大类材料的结晶倾向如何?原因何在?
4. 晶体的周期性结构如何进行几何描述?试论述晶体结构与空间点阵的相互关系。
5. 三大类材料原子空间排列的主要倾向如何?并简要分析其原因。
6. 掌握三种最简单晶体结构的特征(晶胞原子数、致密度、配位数、密排面与密排方向等)。
7. 陶瓷材料的结构特性是什么?它们是如何构造起来的?了解陶瓷材料比较简单的几种晶体结构。
8. 试归纳高聚物原子排列的主要特征。
9. 晶体中存在哪几种结构不完整性?它们的主要意义何在?
10. 举例说明材料中的原子排列是如何影响材料的行为与性能的。

### 扩展阅读材料9:准晶体

#### 1. 准晶体(quasicrystal)的发现和基本特征

##### 1) 准晶体的发现

准晶体是准周期性晶体的简称,也常称为准晶。准晶体是一种介于晶体和非晶体之间的固体,具有完全有序的结构,然而又不具有晶体所应有的平移对称性,却具有晶体所不允许的某些宏观对称性(如5次和6次以上的旋转对称)。

1982年,以色列科学家丹·舍特曼(Dan Shechtman)和同事在研究高强度铝合金时,想通过急冷使铝中固溶较多的Mn、Cr、Fe等元素以产生更为显著的固溶强化,无意之中在急冷的铝锰合金中发现了一种新的金属相,其明锐的电子衍射斑具有明显的五次旋转对称性。这篇文章于1984年发表在Phys. Rev. Lett.杂志上,标题为“一种长程有序但不具有平移对称性的金属相”(Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and no Translational Symmetry),Shechtman提出准周期(quasiperiodic)材料的概念。几乎同时,Levine和Steinhardt从理论上计算出5次衍射图,并称这种具有5次及其他取向序而无(晶体那样的)周期平移序的物质为准晶,在Phys. Rev. Lett.上发表了“准晶:有序结构的新类型”(Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures),第一次提出准晶“quasicrystal”的术语。以上理论与实践的完美结合充分肯定了五次旋转对称的客观存在,在固体科学界和材料界产生了很大的震动,立即成为热点研究课题,此后的5年间发表了近千篇论文。

2011年,丹·舍特曼因“发现准晶体”而获得诺贝尔化学奖。这主要因为,与此前人们认为的原子在晶体内呈对称模式分布的理论不同,舍特曼揭示出原子的堆积形态可以不重复,而是取向对称。这一发现“彻底改变了化学家们对固体物质的看法”。

彭罗斯拼图、斐波纳契数列和黄金分割是与准晶体相关的3个概念。

## 2) 准晶体结构的彭罗斯拼图

众所周知,晶体可用晶胞的重复排列而构成。由于不存在平移对称性,一种典型的准晶体结构是如同拼砌花砖方式的三维空间的彭罗斯(Penrose)拼图,其二维空间彭罗斯拼图是如图1所示的由一胖一瘦的两种菱形(其内角分别为 $36^\circ$ 、 $144^\circ$ 和 $72^\circ$ 、 $108^\circ$ )组成,其边长都为 $a$ ,能够无缝隙无交叠地排满二维平面。这种拼图没有平移对称性,但是具有长程的有序结构,并且具有一般晶体所不允许的五次旋转对称性。

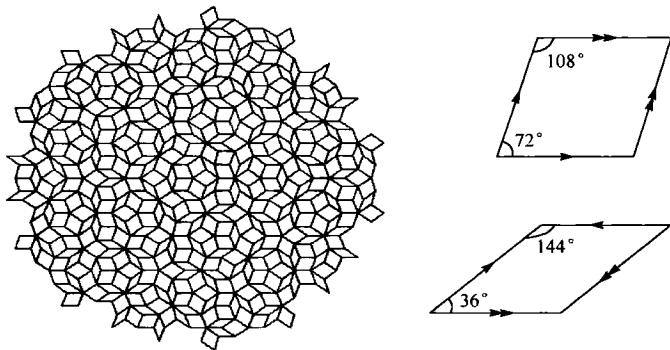


图1 准晶的二维空间彭罗斯拼图模型

## 3) 斐波纳契数列(Fibonacci Sequence)与黄金分割

在数学上,斐波纳契数列以递归的方法定义:

$$F_0=0, F_1=1, \dots, F_n=F_{n-1}+F_{n-2}$$

用文字来说,斐波纳契数列就是由0和1开始,之后就由之前的两数相加。斐波纳契数列从第零项开始为0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, 610, 987, 1597, 2584, 4181, 6765, 10946, ...。从第3项开始,斐波纳契数列前、后两项之比 $1/2, 2/3, 3/5, 5/8, 8/13, 13/21, 21/34, \dots$ ,也组成了一个数列,这个数列越往后,两个相邻数字的比值就越接近黄金分割。即

$$\frac{f_{n+1}}{f_n} \approx a = \frac{1}{2}(1+\sqrt{5}) = \varphi \approx 1.618\dots$$

黄金分割比值 $\varphi$ 应用时一般取0.618或1.618,其奇妙之处在于其倒数为自身减1,即:1.618的倒数为 $0.618 = 1.618 - 1$ 。科学界早已知晓,黄金分割具有严格的比例性、艺术性、和谐性,蕴藏着丰富的美学价值。在自然界中,这个数值和一些事物的生长形态有着神奇的联系,比如仔细观察向日葵盘上种子的分布就是以由黄金分割角发散呈现的,还有海螺的生长线也遵循了这一规律。准晶中原子之间的距离亦图1中两个宽、窄菱形面积之比也往往趋近于 $\varphi$ (黄金比值)。

## 2. 准晶的形成

除了少数准晶(如 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ 、 $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{10}\text{Pd}_{15}$ 等)为稳定相外,大多数准晶均属亚稳态产物,主要通过快冷方法形成的。在1984~1985年,准晶几乎同时在美、加、法和中国的几个实验室经急冷凝固后生成、发现的,所用的合金不尽相同。此外,离子注入或气相沉积等途径也能形成准晶。与一般晶体相类似,准晶的形成过程亦包括形核和生长两个过程,故而采用快冷法时其冷速要适当控制。这是因为从动力学上,同一组分材料的不同结构形式是相互竞争的,冷速过慢则不能抑制结晶过程而会形成晶体,冷速过大则准晶的形核、生长也被抑制而形成非晶。应指出,并非所有合金都能形成准晶。

遵从热力学原理,亚稳态的准晶在一定条件下会转变为自由能最低的平衡相——晶体。且准晶转变也是热激活过程,加热(退火)促进准晶向晶体的转变,其晶化激活能与原子扩散激活能相近。相应地,准晶也可能由非晶转化而形成,如 Al-Mn 合金经快速凝固形成非晶后,在一定的加热条件下会转变成准晶,这表明相对于非晶态,准晶态是热力学较为稳定的亚稳态。此外,通过长期时效可在 Al-Li-Cu-Zr 等铸造合金的晶界处析出准晶颗粒(约  $3\mu\text{m}$ )。

### 3. 准晶的性能及其应用

迄今,尚难制成大块的准晶态材料,最大也仅只几毫米直径,故而对准晶性能的研究测试甚少。目前,已获得的准晶都很脆,难以直接用作结构材料;但准晶硬度高、耐腐蚀,作为表面改性材料可能有意义。已开展了用真空镀膜、离子注入、激光处理、电子轰击、电镀等方法制备准晶膜的研究。近年应用方面的进展报道如下。

准晶体材料具有极高硬度、低摩擦系数和不黏的特性,其潜在用途极广。基于准晶体的第一种应用是不黏涂层,用于煎锅和炊具。如同广泛使用的聚四氟乙烯(Teflon,商标名特氟龙)涂层炊具,准晶体涂层炊具煎蛋时不会黏附。但特氟龙很软,用刀、铲刻划很容易使特氟龙受损,失去其涂层的保护作用,而准晶不黏涂层则不会如此。再有,如将准晶体粉体嵌入塑料,可制成齿轮、鼓风机和扇片。瑞典山特维克公司(Sandvik)生产一种利用准晶体颗粒强化的沉淀硬化不锈钢,它可用于任何接触皮肤的物件,例如剃须刀片或手术工具(图2)。

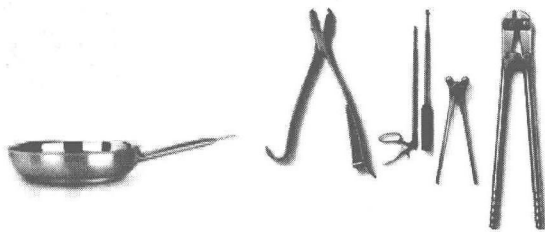


图2 准晶体材料的应用——煎锅、手术工具

准晶的密度低于其晶态但高于非晶态,其比热容较晶态大(如,同成分的 Al-Mn 合金高约 13%),准晶合金的电阻率甚高而电阻温度系数则甚小。部分准晶体的热导性非常低,几乎是绝热体,可用于隔热材料。有人还发现锆基准晶体有很高的储氢能力。

总之,对准晶合金的性能目前还了解甚少,但准晶这一新兴领域,不仅具有鲜明的科学意义,而且具有潜在的应用价值,有关方面的研究正方兴未艾。

(张建斌撰写)

## 扩展阅读材料 10: 石墨烯、富勒烯和纳米碳管

### 1. 碳家族的多种存在形式

碳是非金属元素,位于周期表的第二周期ⅣA族,碳原子能形成多种形式的共价键,这种特性在元素中是独一无二的,预示着碳能以多种结构形式而广泛存在。

碳的物理和化学性质取决于它的晶体结构,人们所熟知的极高硬度金刚石和柔软滑腻的石墨是碳的两种常见结构。碳因其位于周期表中间位置的特征,其原子之间可存在不同的组合和结构方式,造就了多种同素异构体(图1):石墨、金刚石、无定形碳以及近些年发现的富勒烯、碳纳米管和石墨烯。

众所周知,石墨和金刚石都是碳的三维结构的晶体,但因成键方式不同(参见 4.7.2 节)而具有截然相反的特性。1985 年发现的足球状富勒烯,1991 年发现的空心圆柱碳纳米管和 2004 年发现的二维材料石墨烯,极大地拓展了碳的同素异构体的数目,激起了科学家们的想象力。物理学家被其超常的电子特征所吸引;化学家被其纳米结构管的潜力所吸引;材料学家被其惊人的强度、刚度和弹性所吸引。

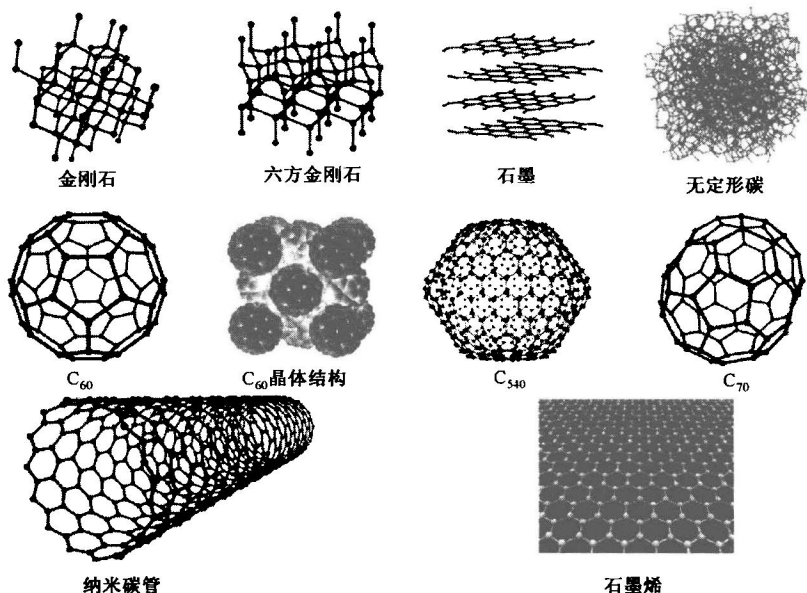


图 1 碳的多种存在形式

## 2. 富勒烯(Fullerene)和纳米碳管(CNTs)

富勒烯(Fullerene)是完全由碳组成的中空球形、椭球形、柱形或管状分子的总称,是碳的第三种同素异构体。球形的富勒烯也称为巴基球;管状的称为碳纳米管或巴基管。富勒烯在结构上与石墨很相似,石墨是由六元环的层状结构堆积而成的,而富勒烯是不仅含有六元环还有五元环,偶尔还有七元环镶嵌构成的中空笼形状。

1985 年,英国科学家克罗托(H Kroto)、吉尔(R Curl)和美国科学家史沫莱(R Smalley)等在氦气流中通过激光汽化蒸发石墨实验,首次制得由 60 个碳原子簇组成的球笼状零维结构分子——富勒烯  $C_{60}$  (巴基球, Bucky ball)。富勒烯的主要发现者受建筑学家富勒(B Fuller)所设计的建筑作品——1967 年加拿大蒙特利尔世界博览会美国万国博览馆的拱形圆顶薄壳建筑结构的启发,认为富勒烯  $C_{60}$  可能具有类似球体的结构,为了表达对 Fuller 的敬意,因此将其命名为巴克明斯特·富勒烯,简称富勒烯。除  $C_{60}$  外,富勒烯还有  $C_{24}$ 、 $C_{36}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{84}$ 、 $\cdots$ 、 $C_{540}$ , 其中  $C_{60}$  具有完美的球形对称结构,表现出异常的稳定性。1996 年,克罗托、吉尔和史沫莱三人因富勒烯的发现获诺贝尔化学奖。

大量低成本地制备高纯度的富勒烯是其研究和开发、应用的基础。目前,较为成熟的制备方法主要有电弧法、热蒸发法、燃烧法和 CVD 法等。燃烧法是工业中生产富勒烯的主要方法。该工艺是将苯、甲苯在氧气作用下通过不完全燃烧,其炭黑中就含有  $C_{60}$  或  $C_{70}$ , 通过调整压强、气体比例等可以控制  $C_{60}$  与  $C_{70}$  的比率。经过 20 多年的研究,富勒烯已被应用于电子学、生物医学、太阳能电池、激光科学以及大气和水处理领域。

1991年,日本筑波 NEC 实验室的物理学家饭岛澄男(S Iijima)使用高分辨率分析电镜,从电弧法生产的碳纤维中发现了一种针状的一维管形结构的碳单质——纳米碳管,于2008年获得卡弗里纳米科学奖。碳纳米管子的半径方向非常纤细,只有纳米尺度,但其长度可以达到 $1\mu\text{m}$ 甚至 $1\text{mm}$ 。几万根碳纳米管合并起来也只是一根头发丝宽,纳米碳管的名称也因此而来。通常纳米碳管是终端封闭的。

理论预言,纳米碳管具有超常的强度、热导率、磁阻等,且性质会随结构的变化而变化,可由绝缘体转变为半导体、由半导体变为金属。纳米碳管的结构决定了它具有独特的机械、物理、化学性质,在工程材料、催化、吸附-分离、储能器件等诸多领域具有重要的应用前景。例如,纳米碳管的强度是同体积钢材的强度的100倍,重量却只有后者的 $1/7\sim 1/6$ ;纳米碳管由于巨大的长径比(一般1000:1以上),是理想的高强度纤维材料,可用于复合材料的增强体。用纳米碳管增强的塑料其力学性能优良、导电性好、耐腐蚀、屏蔽无线电波;纳米碳管增强陶瓷复合材料的强度高,抗冲击性能好,等等。

### 3. 石墨烯(Graphene)

石墨烯(Graphene)的命名来自 graphite(石墨) + -ene(烯类结尾),顾名思义,石墨烯与石墨有紧密的联系。从图1可见,石墨是由一层又一层的平面碳原子网络有序堆叠而形成的。由于层间的结合力很弱,石墨层间很容易互相剥离,形成薄的石墨小片,这也正是铅笔能在纸上留下痕迹的原因。如果将石墨进行单层剥离,即形成只有一个碳原子厚度的单层石墨(二维晶体),这就是石墨烯——“完美的原子晶体”。

石墨烯一直被认为是假设性的结构,无法单独稳定存在。直至2004年,英国曼彻斯特大学的盖姆和诺沃肖罗夫(K Novoselov)成功地从石墨中分离出石墨烯,证实它可以单独存在。石墨烯是由单层碳六元环紧密排列、连续外延而成的二维蜂窝状结构,石墨烯的发现使我们能够从一个多维、多尺度的高度来认识从零维到三维的碳材料。具有二维平面结构的石墨烯可以看做是组成碳材料家族其他成员的结构基础。例如,将石墨烯一层一层地堆叠起来,可以得到三维石墨;将石墨烯卷曲成圆筒状,可以得到一维碳纳米管;将石墨烯卷曲成球状或椭球状,可以得到零维的富勒烯。鉴于在石墨烯的发现、开创性实验以及对后续研究工作的重大引领作用,在石墨烯材料的制备成功后才6年,盖姆(A Geim)和诺沃肖罗夫就获得了2010年诺贝尔物理学奖。石墨烯的出现带来了众多出乎人们意料的新奇特性,使它成为继富勒烯和碳纳米管后又一里程碑式的新材料。

二维石墨烯在原子尺度上的结构非常特殊,必须运用相对论量子物理学才能描绘。石墨烯是迄今世界上最薄、最强硬的材料。石墨烯中强的碳-碳键使其具有优异的比强度。假设用石墨烯做成 $1\text{m}^2$ 的吊床,可以支撑4kg的猫,而其重量(0.77mg)比猫的胡须还轻。此外,石墨烯有可能作为添加剂应用于新型高强度复合材料之中。

石墨烯还是热和电的优良导体,即使经过多次的剥离,石墨烯中碳-碳键的二维晶体结构依然相当完整,这保证了电子能在石墨烯平面上畅通无阻的迁移,其迁移速率为传统半导体硅材料的数十至上百倍。这一优势使得石墨烯很有可能取代硅成为下一代超高频率晶体管的基础材料,广泛应用于高性能集成电路和新型纳米电子器件之中。石墨烯具有特高的表面积对质量的比例(即比表面积),可以作为导电电极用于超级电容器,使其储存能量密度会大于现有的电容器。

至今,碳材料为人类勾画出一幅点、线、面、体(从零维到三维)相结合的奇妙的完美图画。其特殊结构的科学意义、重大的研究价值,独一无二的性能以及极其广泛的适用范围和极具潜力的应用价值,吸引了全世界科学家的关注,展示出诱人的应用前景。

(张建成撰写)



## 第 6 章 固体材料热力学状态：自由能、相图、相与组织

热力学与动力学是材料科学与工程的主要理论基础之一。在研究材料中的相、相变及其他现象，即材料所处的状态、状态变化及有关过程时，经常涉及两个问题：

- ①材料系统中某个转变或过程的可能性、方向及限度；
- ②材料系统中转变或过程进行的快慢，即反应速度、反应机理及其影响因素。

第一个问题须运用热力学原理来解决，而第二个问题则涉及动力学范畴。

本章在简要温习热力学基本概念与规律的基础上，具体阐述材料所处的热力学状态的特点，集中讨论材料系统自由能的变化、相平衡与所处状态的图解，即材料相图的一般规律，以及晶体材料中的相与组织及性能的关系。

材料系统中的反应及种种过程相关的反应速度与机理等问题，涉及物质内部的微观结构以及具体的原子过程，这类问题将在下章探讨。

### 6.1 材料系统的熵、自由能与相平衡

#### 6.1.1 材料系统的热力学描述

##### 1) 材料系统的热力学基本特征

热力学把所选择的研究对象或物体本身称为系统(或称体系)，在系统之外的，而与系统有密切联系的其余部分称为环境。依据系统与环境之间是否有能量及物质交换，可将系统分为三类：既有物质交换，又有能量交换，这样的系统称为敞开(开放)系统；只有能量交换，而无物质交换，称为关闭(封闭)系统；既无能量交换，又无物质交换，称为隔离系统(孤立系统)。

若将材料本身(或制成的物件)作为系统，那么，所研究的材料问题必定与外界(周围环境)有功和能、应力和应变以及物质传递等这样、那样的联系。因此，隔离的材料系统几乎不可能，只是用做理论分析上的一个极端情况或某种特殊情况下的近似。例如，欲研究炼钢炉内的钢水(钢铁材料的一种高温凝聚状态)情况，则钢水是体系，炉渣、炉气、炉体等都是环境，显然它们之间，既有热的交换，又有化学反应引起的物质交换，所以钢水是敞开系统。又如，钢材热处理时在炉中加热以及随后的冷却，主要涉及热的传递和钢材温度的变化，基本上可视作关闭系统。

在材料问题的热力学分析中，习惯上所选取的典型体系是一个摩尔的特定材料。如  $1\text{mol Cu}(0.7\text{mol})\text{-Zn}(0.3\text{mol})$  系统，余下的物质系统是周围环境。当然，有时根据需要也将具有一定尺寸、体积的材料整体作为研究对象。

## 2) 材料系统的功、能变化

材料系统所处的状态各种各样,这些状态具有多种相应的性质(强度性质与广度性质)。所涉及的功有许多形式,如机械功、膨胀功、表面功、电功、相变过程的形核功等。这些功的表达式有一个共性,即功是强度性质与广度性质(或称容量性质)的乘积,如  $P$ 、 $T$ 、 $V$  气体系统中的  $P$  与  $V$  以及膨胀功  $PdV$ 。与力学中功等于力与距离的乘积相对应,有时将强度性质及广度性质分别称为广义力及广义位移。例如,传热是材料冷加工、热加工、热处理、烧结及材料成形中涉及的普遍过程,此时强度因素是温度  $T$ ,容量因素是熵  $S$ ,所涉及的“功”是无序功即热量  $Q$  ( $\delta Q = TdS$  或  $Q = T\Delta S$ )。对于其他材料系统,如金属丝的拉长,强度性质为拉力  $F$  或单位面积上的应力  $\sigma$ ,广度性质为位移  $l$  或应变  $\epsilon$ ,所做的机械功(可转化为材料的应变能)为  $W = \int Fdl$  或  $E = \int \sigma d\epsilon$ 。

关闭系统的能量变化可用传热和做功的多少来衡量。若不考虑外力场的作用,仅考虑材料系统内能  $U$  的变化,则有

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W \quad (6-1)$$

系统吸热,环境对系统做功,则  $Q$  及  $W$  为正,反之为负。式(6-1)即热力学第一定律,它是能量关系,即表明内能和热、功之间的转换关系。

在体积不变的条件下,体系做功  $\delta W$  为零,故有

$$\Delta U = Q_V \quad \text{或} \quad dU = \delta Q_V \quad (6-2)$$

而对恒压下的可逆反应,其功  $W$  可由压力  $P$  与体积变化  $dV$  给出(对外做膨胀功),  $\delta W = -PdV$ ,则有

$$\delta Q_P = dH \quad \text{或} \quad \Delta H = Q_P \quad (6-3)$$

函数  $H(\equiv U + PV)$  即为热焓或焓,用来表述恒压下系统能量的变化是很有用的,即恒压条件下系统的热效应等于系统本身的焓变。

系统的热效应有物理热效应与化学热效应,前者又分为潜热和显热。潜热是材料在相变过程中吸收或放出的热量;显热是材料在没有相变和化学反应条件下随温度变化的热效应,常用热容  $C$  来表示,  $C = \delta Q/dT$ 。在恒容过程及恒压过程的热效应分别是

$$\delta Q_V = C_V dT, \quad \delta Q_P = C_P dT \quad \text{及} \quad Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (6-4)$$

由式(6-3)可得

$$dH = \delta Q_P = C_P dT, \quad C_P = \frac{dH}{dT} \quad (6-5)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad \text{或} \quad H - H_{298} = \int_{298}^{T_2} C_P dT \quad (6-6)$$

即计算的系统焓变是某温度时的焓  $H$  与室温( $25^\circ\text{C}$ )时  $H_{298}$  的差值。 $C_P$  是温度的函数,一般有下列经验关系式:

$$C_P = a_0 + b_0 T + c_0 T^{-2} \quad (6-7)$$

式中,  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  为经验常数可测得。将式(6-7)代入式(6-6)即可求出  $\Delta H$ 。

### 6.1.2 材料系统中的熵

#### 1) 热力学熵

热力学第一定律为能量平衡关系,表达了功与能的互换。但根据此定律并不知道某反应能否进行,不能说明过程的方向与限度,故必须考虑热力学第二定律。它常常简单地叙述为:一切自发过程都是不可逆的。例如,钢铁冶金过程中热量从高温到低温的散热是自发进行的,若要反向进行,外界必须对系统做功,如(电冰箱等的)制冷过程。还有,由矿物提纯金属、炼钢等均是自发的不可逆过程。那么,可以想象:在自发过程中必定伴随有一些物理量也是单向变化的,熵就是其中一个。熵的表达式如下:

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} \quad \text{或} \quad dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (6-8)$$

熵是可逆过程的热温熵,在可逆过程中,系统的熵变和外界(环境)的熵变之和为零。可以证明,隔离系统的熵值总是单方向地趋于增大,这个过程一直进行到该系统的原温差消失为止,此时  $\delta Q=0$ ,  $\Delta S=0$ , 系统达到平衡状态。

归纳起来,就可以用状态函数熵来表达热力学第二定律:

$$\text{隔离系统 } \Delta S \geq 0 \text{ 或 } dS \geq 0 \quad (6-9)$$

式中,“ $>$ ”表示自发过程;“ $=$ ”表示达到平衡态。对于实际的不可逆过程,系统的熵变总是正值(熵增大原理),此时,系统的熵也可由恒压热容  $C_p$  求出,  $S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$ , 式中  $S_0$  为系统 0K 时的熵值。

将式(6-8)改写成  $\delta Q_r = TdS$ , 其中  $T$  是强度性质,  $dS$  代表系统传热的容量性质之变化。从另一角度来看,当系统吸热时,材料内部粒子的热运动加剧,粒子的混乱程度增大,而由式(6-8)可知,此时熵是增大的。因此,也可用熵表示材料系统内部大量粒子的混乱程度(无序度)。另外,记住熵是状态函数,并且具有容量性质,系统内各部分熵之和就是整个系统的熵。

#### 2) 材料系统中熵的内涵

对于材料系统,熵具有明显而丰富的物理意义。热力学的熵对应着材料内微观粒子(原子、分子、电子等)的空间分布,以及粒子种种运动形式的分布,即能量单元或“准粒子”(声子、光子、磁子)分布的贡献。由统计力学可求得重要的波尔兹曼公式

$$S = K \ln W \quad (6-10)$$

式中,  $K$  是玻尔兹曼常数,  $W$  是热力学几率,表示组成某宏观系统时可能出现的微观状态数目。因此,  $S$  的绝对值可通过此式求出,并恒为正值。

材料中熵的形式多种多样,材料内部粒子(包括“准粒子”)的每一种分布状态和每一种运动形式都会对其熵作出贡献。例如,由于原子的振动方式及其改变产生的振动熵(振动无序),多组元固溶体内由于原子排列配置产生的混合熵(混合无序或配置无序、组态无序),以及铁磁性材料和反铁磁性材料因电子自旋及其自旋方向的变化而引起的磁熵(磁无序),等等。具体熵的形式视所研究的材料体系及所处的状态而定。

此外,实际晶体材料都包含着缺陷。这些缺陷的类型、分布和数量的改变,都会引起材料系统相应熵的变化。如点缺陷的存在虽然引起系统内能或焓值的上升(表现为形成能),但少量点缺陷所对应的显著熵变( $\Delta S \gg 0$ ),却使得点缺陷(如空位)能够稳定存在,不同温度对应着一个平衡的点缺陷(空位)浓度。

### 6.1.3 材料系统中的自由能

#### 1) 基本关系式

毫无疑问,熵可以用来判断隔离系统中过程的方向和限度。对于非隔离系统,必须考虑环境的熵变,这类计算是复杂的,甚至不可能。因此,希望找到只与系统有关而不必考虑环境的热力学状态函数,以用于实际过程的判据,其中最常用的就是自由能。

热力学 I 律与 II 律分别指出,  $dU = \delta Q + \delta W$  及  $\delta Q \leq TdS$ , 合并得

$$dU - TdS \leq \delta W \quad (6-11)$$

$$\text{恒温时} \quad d(U - TS) \leq \delta W \quad (6-12)$$

$$\text{定义亥姆赫兹自由能} \quad F \equiv U - TS \quad (6-13)$$

$$\text{则} \quad dF \leq \delta W \quad \text{或} \quad \Delta F \leq W \quad (6-14)$$

由于  $U$ 、 $T$  和  $S$  都是体系的状态性质,所以  $F$  也是体系的状态性质。

若体系的体积保持不变(不做膨胀功),则  $\delta W = 0$ , 故有

$$d(U - TS)_{T,V} \leq 0 \quad \text{或} \quad dF \leq 0 \quad (6-15)$$

“ $<$ ”表自发过程,这表明在恒温恒容条件下,任何系统中唯有使  $F$  减小的过程才能自发进行,当  $F$  达到最小值( $dF=0, d^2F > 0$ )时,系统就达到平衡。

同理,可引出恒温恒压条件下的吉布斯自由能

$$G \equiv H - TS$$

$$dG \leq 0 \quad \text{或} \quad \Delta G \leq 0 \quad (6-16)$$

“ $<$ ”和“ $=$ ”分别对应自发过程和平衡过程,表明在恒温恒压条件,任何系统中唯有使系统  $G$  减小的过程才能自发进行,当  $G$  达到最小值( $dG=0, d^2G > 0$ )时系统就到达平衡状态。以上结论通常称为最小自由能原理。 $G$  和  $F$  也可统称为热力学势(位)。

#### 2) 材料系统的自由能

针对材料系统,对其自由能及其应用作几点说明。

第一,固体及液体均属于凝聚态系统,多数过程都是在等压下进行的,所以讨论平衡或相的稳定性时通常采用吉布斯自由能  $G$ 。另外,在包含凝聚相的大多数反应中, $\Delta G$  表达式中的  $P\Delta V$ (或  $PdV$ )项小到可以忽略不计,所以  $dG(\Delta G)$  和  $dF(\Delta F)$  基本上是相同的,可以通用。当然,从物理意义上是有区别的。在各种理论推导中采用  $F$  往往更为方便,但手册表格中记载的一般都是  $G$ (因为等温等压实验更易实现)。所以在材料问题的热力学处理中,这两个状态函数都使用。

第二,与材料系统自发进行的过程(或反应)相对应,处于某一定状态的金属(其可能状态有金属态  $Me$ , 离子态  $Me^{n+}$  或氧化态  $Me_2O_n$  等)能否自发发生反应转化为另一状态,其先决条件是反应的发生是否伴随着能量的释放。这很有助于问题的分析判断。

第三,作为应用示例,考虑纯金属的凝固,能更进一步理解自由能表达式中各项的意义。根据包含在自由能定义中的所有量都属于系统(而不是周围环境)的事实,现具体考虑式(6-16)中  $G$  的两部分在  $\Delta G$  必须为负的实际自发过程中是怎样相互作用的。凝固(或称液—固相变)时,涉及固体和液体两种状态(或称相),固体状态如金属的晶体点阵的原子,显然比液体中的原子排列规整,具有更低的能量。因此,结晶过程中焓  $H$  (或内能  $U$ ) 减小了;但原子的分布变得更有秩序了,所以熵减小,而  $(-TS)$  项的数值增加了。在平衡凝固温度  $T_m$ ,这两个因素正好平衡,所以  $\Delta G=0$ 。但是,在温度低于  $T_m$  时,伴随着结晶过程而出现的焓的减小大于  $(-TS)$  的增加,因而  $\Delta G$  为负值。即在较低温度下金属由原子排列不规则、高内能高混乱度的液体状态转变为原子的周期性规则排列、低内能同时低熵值的晶体状态,液体凝固成固体(或称结晶)。反之,则是金属的熔化,此时熵值的增加引起的自由能下降  $(-T\Delta S)$  起主导作用。总之,系统总是向减少总能量(自由能)的方向移动。这里,对于具体状态的变化、稳定相的出现,温度是其最主要的控制参量。

#### 6.1.4 材料系统的化学势(位)

材料通常是多元(组元)体系。除了外界因素  $T$ 、 $P$  外,更为重要的是所含组元的种类、性质与数量,以及它们对系统热力学性质的影响。这涉及一个变量——成分,它是材料内所含各个组元的相对含量。另外,应对化学热力学、化学变化及化学反应的理解要广义一些。例如,熟知的典型气相化学反应



中含有  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$  及  $\text{CO}_2$  三组分,需要研究一个气相中 3 个组元相对含量及其变化的问题。

又如,在以下钢铁材料的固态(固相)共析反应中:



系统含有  $\text{Fe-C}$  合金的奥氏体( $\gamma$  相)、铁素体( $\alpha$  相)及渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  三种状态(3 个相),涉及  $\text{Fe}$  及  $\text{C}$  二组元,需要研究两个组元在三个相中的分配问题。

再如, $A$  及  $B$  原子组成的二元合金凝固时,涉及两种组元在液、固两相中的平衡问题: $A(\text{液态}) \rightleftharpoons A(\text{固态})$  以及  $B(\text{液态}) \rightleftharpoons B(\text{固态})$ 。

以上三个例子的处理必须借助化学势的概念。

多元系与单元系不同之处在于系统多了一个成分(浓度)变数。因此,在讨论多元系时还需引入另一个强度性质——化学势(位)。设一多元系含  $n_1$  摩尔的组元 1,  $n_2$  摩尔组元 2, …… , 各组元含量的变动会引起系统性质的变化,必有  $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$ , 对其微分并结合  $G \equiv H - TS$  和  $H \equiv U + PV$ , 可得

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (6-19)$$

表示由组元含量改变而引起系统自由能的变化。其中  $\mu_i$  是组元  $i$  的偏摩尔自由能,也就是组元  $i$  的化学势,定义为

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \Sigma n_j} \quad (6-20)$$

化学势代表材料系统内物质传递的驱动力。如果各组元在各相中的化学势相等,那么就没有净的物质迁移现象,系统处于平衡状态。化学势的引入使得热力学不仅可以处理隔离系统或封闭系统的问题,也可以处理粒子不守恒的开放系统。由此使热力学能得心应手地处理有关化学、冶金学及材料学等方面的问题。

### 6.1.5 材料系统的热力学平衡与相平衡

首先,重温热力学平衡的概念。平衡是自然界的一个重要状态。当合力为零时,系统处于力学平衡状态;当温差消失,系统达到热平衡状态;当各区域(或各子系统)偏摩尔自由能即化学势相等时,组元浓度不再变化,系统就达到化学平衡。

在材料系统中,如果同时达到以上这三种平衡,则该系统就达到热力学平衡状态。不同过程自发进行以及达到平衡的条件是不同的,归纳各种过程的方向和平衡条件:

$$(dS)_{U,V} \geq 0; (dU)_{S,V} \leq 0; (dH)_{S,P} \leq 0; (dF)_{T,V} \leq 0; (dG)_{T,P} \leq 0 \quad (6-21)$$

这些条件用于含有成分变数的材料系统时,都需增加一项  $\sum \mu_i dn_i$  (类似方程(6-19)),都得到以下重要关系式:

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (6-22)$$

式中“<”表示过程进行或反应的方向;“=”表示平衡条件。材料系统各相之间的平衡是化学平衡的一种情况。

现分析等温等压下两相平衡条件,这种两相平衡的实际情况很多。例如,双相黄铜中 $\alpha$ 黄铜和 $\beta$ 黄铜的平衡,碳钢中含碳的铁基固溶体( $\alpha$ 相或 $\gamma$ 相)和渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}$ 的平衡。由于温度和压力是恒定的,因而系统已处于热平衡及力学平衡。若 $dn_i$ 个摩尔的 $i$ 组元从 $\alpha$ 相迁入 $\beta$ 相,则 $\alpha$ 相中 $i$ 组元减少 $dn_i$ , $\beta$ 相中增加 $dn_i$ ,代入式(6-22):

$$-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i \leq 0 \quad \text{即} \quad \mu_i^\alpha \geq \mu_i^\beta$$

如果 $\alpha$ 相与 $\beta$ 相处于化学平衡状态,则必有

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (6-23)$$

如上述的物质迁移能够自发地进行,则必有

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \quad (6-24)$$

即物质从化学势高的 $\alpha$ 相自发地迁入化学势低的 $\beta$ 相,以减少系统的自由能,直到两个子系统( $\alpha$ 相与 $\beta$ 相)的化学势相等,从而保证 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的体积不变,不存在热流或粒子流。这一结果可以推广到更多数量的相互接触的系统,也可以推广到 $K$ 元系中含有 $p$ 个相的复杂材料系统之中。作为化学势梯度导致物质迁移、流动的一个最明显最简单的材料行为就是成分不均匀固溶体中的原子扩散现象,详见7.3节。

## 6.2 材料系统影响自由能的因素

自由能受多种因素影响,对于材料系统,主要因素一为温度,二为成分。

### 6.2.1 自由能随温度的变化

材料从某状态(某相)转变为另一状态(另一相),称为相变。考虑某一晶体所具有的能量,或者考虑某材料不同存在状态的稳定性以及在某温度范围内出现多次状态转变,即相变的可能性。在这些情况下,需要研究晶体自由能的绝对数值随温度变化的方式与规律。从图 6-1 可以清楚地看出这种变化。

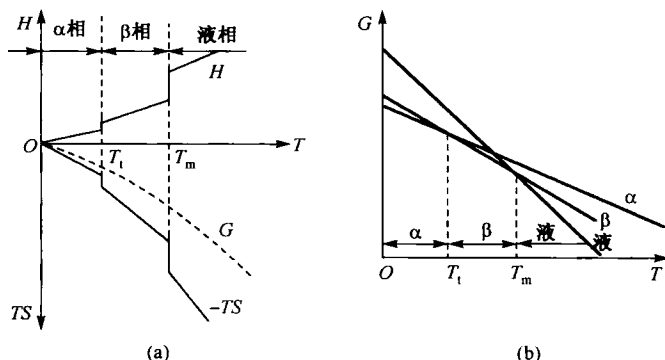


图 6-1  $\alpha$  相、 $\beta$  相和液相的自由能—温度曲线(示意图)

在图 6-1(a)中,自由能  $G$  中的二项  $H$  与  $-TS$  是作为温度的函数表示出的。相变温度( $T_1, T_m$ )下,焓的改变  $\Delta H$  等于潜热  $L$ (相变的反应热),而熵的变化  $\Delta S = L/T$ ,那么相变时有  $\Delta H = L = T\Delta S$ 。因此,材料系统的自由能  $G = H - TS$  的曲线(图中虚线)在转变温度  $T_1$  或  $T_m$  时并没有表现出明显的突变,只有斜率的不连续变化。另外,对于所研究的三个相( $\alpha$  相、 $\beta$  相和液相),它们的  $G-T$  曲线如图 6-1(b)所示。

在任一温度范围内,具有最低自由能的相是稳定相。自由能数值的相对大小决定了任一相的稳定性。可以看出,在任何温度下某相的自由能又由两个因素决定:①温度为 0K 时的  $G$  值( $G_0$ );② $G-T$  曲线的斜率,即自由能与温度的关系。这两个因素又都受不同状态材料热容的影响,可以用以下定量的数学关系来说明。

当材料的温度由  $T$  上升到  $T+dT$ ,那么,系统自由能的改变  $dG$  为(由  $G=H-TS$ ):

$$dG = dH - TdS - SdT = C_p dT - T(C_p dT/T) - SdT = -SdT$$

$$\frac{\partial G(T)}{\partial T} = -S \quad (6-25a)$$

注意, $G(T)$  随温度的变化率为熵的负值( $-S$ ),且熵值越大(如液相),自由能  $G$  的下降越甚, $G-T$  曲线的斜率就越大。那么,由式(6-25a),温度  $T$  时系统的自由能为

$$G = G_0 - \int_0^T SdT \quad (6-25b)$$

温度为 0K 时,自由能  $G_0$  等于  $H_0$ , 因此有

$$G = H_0 - \int_0^T S dT \quad (6-25c)$$

将  $S$  用  $\int_0^T \frac{C_p}{T} dT$  代替, 上式变为

$$G = H_0 - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (6-26)$$

公式表明,随着温度上升,某一相的比热(或热容)越大,其自由能减少得越快。所以如图 6-1(b)所示,由于低温相(如  $\alpha$  相、 $\beta$  相及液相三者比较)具有比高温相更小的比热,因此产生了自由能—温度曲线的交点( $T_i$  与  $T_m$ )。但在低温时,式(6-26)中的第二项相对地变得不重要,稳定相是具有最低  $H_0$  值的相,即与原子的强键合有关的最密堆积结构( $\alpha$  相)。另外,结合强的相一般具有较小的热容,如金刚石的原子热容明显小于一般金属(Al、Ag 及 Pb 的热容依次增大)。这样,结合较弱的结构,即低温时具有较高  $H_0$  的相,在较高的温度下很可能作为稳定相而出现。这是因为高温下第二项变得重要起来,对于  $\int_0^T \frac{C_p}{T} dT$  即熵  $S$  为最大值的相,  $G$  随着温度升高而迅速下降(如图中的液相)。最终,从低温到高温,稳定相依次是  $\alpha$  相、 $\beta$  相以及液相。

一般说来,无论是考虑某种结构或相的稳定性,还是考虑发生相变的时候,较密堆积的结构因结合强、能量低,通常存在于低温,而非密堆积的结构甚至无序结构将存在于高温。从这个观点可以得出,不具有长程有序的液相有着比任何固相更高的能量和熵值。所以,一方面相对于固相,同一金属的液相只能在高温存在;另一方面,一切金属在足够高的温度下都必然熔化,即当自由能公式中的  $TS$  项超过  $H$  项的时候,将会发生熔化。但以上规律对于固态下具有多种结构转变的材料也有例外,例如低温下铁具有体心立方结构( $\alpha$ -Fe, 为非密堆积结构),在高温下却为最密堆积的面心立方结构( $\gamma$ -Fe),人们认为体心立方结构的低温稳定性与它的铁磁性有关。

以上这种由于自由能随温度变化的不同规律所导致同素异构或多形性转变的现象,在材料领域具有相当普遍的意义。作为陶瓷材料的  $\text{SiO}_2$  常压下的  $G$ - $T$  曲线示意图如图 6-2(a)所示(对应图 6-2(b)中的虚线所示的常压情况)。图 6-2(a)中所标注的各稳定相在各自存在温度区间自由能最小,此时若尚有其他结构的固相存在,则会发生相变—陶瓷系统的同素异构转变。

### 6.2.2 单元系的相变自由能

仍以同素异构转变为例。由上面已了解到:在  $T_i$  以上,如果一种材料发生了从  $\alpha$  相至  $\beta$  相的结构变化,这是由于超过这一温度,  $\beta$  相的自由能  $G_\beta$  变得比  $\alpha$  相的自由能  $G_\alpha$  更低的缘故。因此,自由能曲线必须以图 6-3(a)所示的方式随温度而变化(负斜率,且  $\beta$  相的斜率更陡)。在温度  $T_i$ ,  $G_\alpha = G_\beta$ ,  $\Delta G = 0$ ,  $T_i$  是平衡相变点,材料领域又称之为(相变)临界点或临界温度。



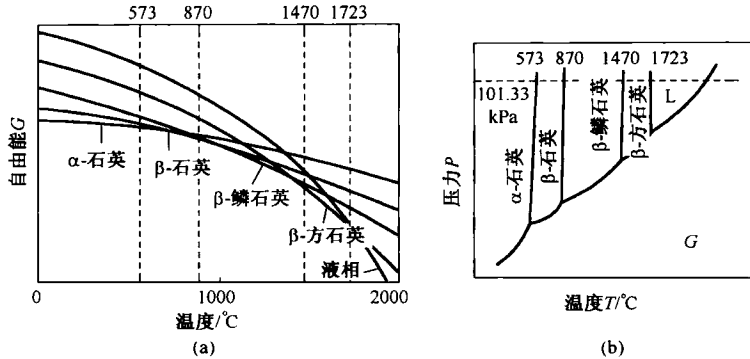


图 6-2  $\text{SiO}_2$  的  $G$ - $T$  与  $P$ - $T$  示意图

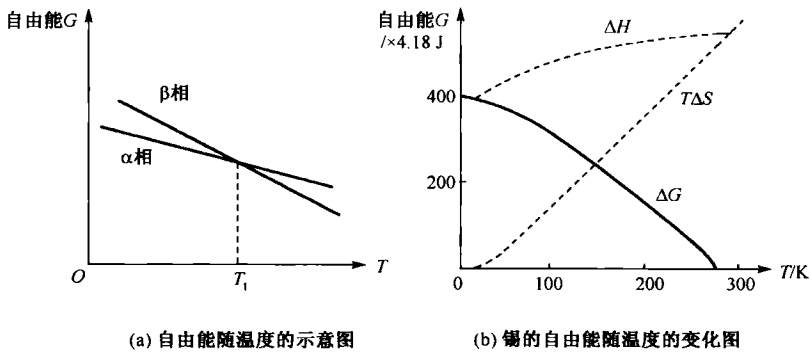
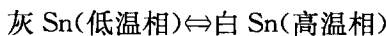


图 6-3 自由能随温度的变化

为进一步说明这个问题,研究纯金属锡相变的简单例子。锡按照下式发生相变:



由于各种晶型的自由能是和温度有关的,所以这个反应的自由能也是随温度而变化的。这样,在任何温度下都可以写出

$$\Delta G = G(\text{白}) - G(\text{灰}) = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_0^T \Delta C_p d\ln T$$

式中,  $\Delta H_{298}$  是 298K(25°C)的转变热,  $\Delta C_p$  是白锡与灰锡间的热容差。用此式获得的灰 Sn-白 Sn 相变的焓、熵与自由能的改变值如图 6-3(b) 所示。

由图可见,在 286K(13°C)时  $\Delta G=0$ ,此温度就是平衡相变点。超过这一临界温度,这一反应的  $\Delta G$  变为负的,锡应以白 Sn 形式存在;低于 286K,则应以灰 Sn 形式存在,在两种情况下它们各自具有较低的自由能。

那么,一般而言,在  $T_i$  时,由于恰好  $\Delta G=0$ ,是无法进行相与相之间的转变的,实际上相变均在与临界温度有一个差值  $\Delta T$  (过冷度或过热度) 下才能进行。此时,母相与新相的自由能之差  $\Delta G(>0)$  就是相变驱动力,提供了必要能量以克服相变过程中所需的种种能量消耗,如形成小晶体(形核)的形核功以及维持核的长大所需能量等。因此,

与以上热力学分析同等重要的是,虽然  $\Delta G$  的值可以指出在什么温度下将可能发生相变,但是,实际相变的进行还取决于过程的动力学和晶核的产生等因素。实际上,锡的两种晶体形式(低温为金刚石结构的灰 Sn,高温为正方结构的白 Sn)可以在低于  $T_i$  以下的适当温度长期地存在(共存)。相变的这种特点将在下章述及。

### 6.2.3 自由能与成分的关系

二元系以上的多组元系统,自由能不但随温度变化,而且随成分的变化而变化。这里以二元合金为例来讨论合金相自由能随成分的变化规律。

设 A-B 二元系中的某相  $\alpha$ (例如合金固溶体),根据吉布斯自由能定义式(6-16),可写出 A、B 组元在温度  $T$  混合成固溶体时的自由能变化值

$$\Delta G_m = G - G^0 = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (6-27)$$

式中, $\Delta G_m$  简称为混合自由能, $G^0$  和  $G$  分别为混合前后的自由能总和, $\Delta H_m$  为混合热, $\Delta S_m$  为混合熵。因此,在  $T$  时固溶体  $\alpha$  的自由能可表示为

$$G^\alpha = G^0 + \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (6-28)$$

如果 A、B 二组元理想混合,形成理想固溶体,则  $\Delta H_m = 0$ ,且二组元原子因能够随机排列(理想混合)而产生混合熵  $\Delta S_m$ ,对于一摩尔物质,可求得

$$\Delta S_m = -R(x_A^0 \ln x_A^0 + x_B^0 \ln x_B^0) \quad (6-29)$$

式中, $R$  为气体常数,那么,将  $\Delta H_m$  及  $\Delta S_m$  代入式(6-28):

$$G^\alpha = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (6-30)$$

式中, $G_A^0$ 、 $G_B^0$  分别为纯组元 A、B 的摩尔自由能, $x_A$  及  $x_B$  为相应组元的摩尔百分数。

一般情况下,实际的固溶体都不是理想溶体, $\Delta H_m \neq 0$ 。因此,其自由能也不能按上述的简单公式来描述。通常是在上式中加入过剩能  $G^{ex}$ (亦  $\Delta H_m$ )

$$G^{ex} = x_A \cdot x_B \cdot \Omega_{AB} \quad (6-31)$$

式中, $\Omega_{AB}$  为  $\alpha$  相中 A 与 B 的互作用能,也称组元之间互作用参数。对固溶体,可近似地认为  $\Omega_{AB}$  与近邻各原子对的互作用能  $\epsilon_{AB}$ 、 $\epsilon_{AA}$ 、 $\epsilon_{BB}$  之间满足下面关系式:

$$\Omega_{AB} = ZN_0 \left[ \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right] \quad (6-32)$$

式中, $Z$  为配位数, $N_0$  为阿佛伽德罗常数。当 A 与 B 原子相互吸引时, $\Omega$  为负值,反之为正值;若  $\Omega = 0$ ,则为无序的理想固溶体。可近似地认为  $\Omega_{AB}$  不随温度和成分变化而取定值。那么,结合以上式(6-31)与式(6-30),又将  $T(K)$  时  $\alpha$  相中 A、B 组元的摩尔自由能表示为  $\mu_A^0$  和  $\mu_B^0$ ,则得到

$$G = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + x_A x_B \Omega + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (6-33)$$

可见,只要确定  $\Omega_{AB}$  值,便能计算出  $\alpha$  相的自由能  $G$ 。

由于  $G$  是  $G^0$ 、 $\Delta H_m$  和  $-T\Delta S_m$  三项综合的结果,是与成分有关的函数,故可按不同性质的  $\Omega$  分别作出恒温下固溶体的“自由能-成分”曲线( $G$ - $X$  图),如图 6-4 所示。图 6-4(a)为  $\Omega < 0$  的情况,在整个成分范围内曲率  $d^2G/dx^2$  均为正值,曲线具有 U 形,只有一个极小值。图 6-4(b)是  $\Omega = 0$  的情况,曲线也为 U 形。这两情况下,混合后自由

能下降,形成固溶体是有利的。图 6-4(c)是  $\Omega > 0$  的情况,曲线有两个极小值,即  $E$  和  $F$ ,  $E$  和  $F$  的两侧仍为稳定的固溶体。在拐点( $d^2G/dx^2=0$ ) $q$  和  $r$  之间的成分范围内曲率为负值( $d^2G/dx^2 < 0$ ),曲线呈  $\cap$  形。那么,在  $E$  和  $F$  之间的成分范围内的合金,都将分解成两个成分不同的固溶体,即固溶体存在有一定的溶解度间隙。

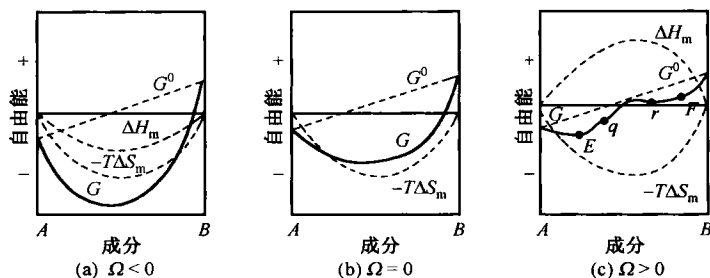


图 6-4 某温度下固溶体的自由能—成分曲线示意图

## 6.2.4 多相合金的自由能

如果多相合金中界面上的原子数相对于相内(即晶粒本体)来说要少得多,在计算材料系统自由能时,则可近似地忽略界面的影响。此时,多相合金的自由能就等于各相自由能的总和。

设由  $A$ 、 $B$  组元形成  $\alpha$  和  $\beta$  的两相合金。两相的摩尔数分别是  $n_1$  和  $n_2$ , 摩尔自由能分别用  $g_1$  和  $g_2$  表示。两相中  $B$  组元含量分别为  $x_1$  和  $x_2$ 。合金的总自由能是  $G$ , 则合金的摩尔自由能为

$$g = \frac{G}{n_1 + n_2}$$

而

$$G = n_1 g_1 + n_2 g_2$$

代入上式得

$$n_1(g - g_1) = n_2(g_2 - g) \quad (6-34)$$

由于合金的  $B$  组元含量  $x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$ , 或写成

$$n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x) \quad (6-35)$$

由上二式可得

$$\frac{g - g_1}{g_2 - g} = (x - x_1)(x_2 - x) \quad (6-36)$$

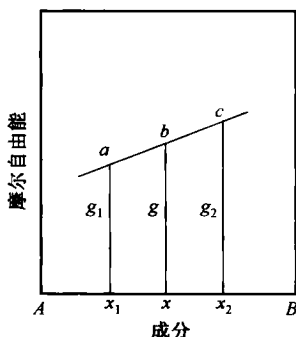


图 6-5 多相合金自由能的图示法

按此式将摩尔自由能对应于浓度( $B$  含量)作图, 则两相合金点( $g, x$ )是处在连接( $g_1, x_1$ )和( $g_2, x_2$ )点的直线上。也就是说, 在某温度时, 两相合金系统的总自由能与两组成相的自由能都在同一直线  $ac$  上, 其数值可由代表这个合金成分的垂线与上述直线的交点  $b$  所决定, 如图 6-5 所示。

## 6.3 材料中的相组成

### 6.3.1 材料的显微组织层次及其作用

实际晶体材料几乎都是由很多小晶体(小晶粒)组成的多晶体,其相邻的晶粒在交界处形成晶界。用光学显微镜能观察到材料内部晶粒结构的细节(图4-2),因此,把材料内部晶粒的组成(相),它们的种类、数量、大小及其形状与分布称为显微组织或金相组织。前面章节讨论的晶体结构与晶体缺陷是一个晶粒范围以内(或单晶体)的微观结构。在实际研究和应用中的金属材料 and 陶瓷材料,在光学显微镜下通常所看到的是由晶粒或比晶粒更大的结构单元构成的,称为显微组织。这种材料的显微组织层次,与结合键、晶体结构及晶体缺陷等层次同等重要地决定着晶体材料的性能。而且,相比原子间的结合键及其原子排列方式,材料的显微组织更容易随成分及加工工艺而变化,是一个影响材料行为与性能的极为敏感而重要的因素。

此外,实际得到的材料组织,既可以是平衡组织,又可以是非平衡组织,后者更为常见。本节主要述及平衡组织及近似平衡组织的情况。

### 6.3.2 材料组成的几个相关概念

首先,把前面所陆续提到的相关概念作一归纳,即组元、相、组织及合金等。

#### 1) 组元

通常把组成热力学系统(亦材料系统)的最基本的,能够独立存在的物质称为组元。

组元可以是纯元素,也可以是热力学上稳定的化合物。业已熟知,金属材料的组元多为纯元素,如纯铁单元系、Cu-Ni 二元系等。但是,如果在所研究的范围内,某种稳定化合物具有高度的热力学稳定性,即既不分解也不发生任何化学反应,则也可作为组元,例如在一定范围内渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  可视为铁碳合金的一个组元(形成  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  系)。陶瓷材料的组元多为化合物(如  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系的组元是  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZrO}_2$ )。

#### 2) 相

材料中具有同一化学成分且结构相同的均匀部分称为相。

可以讲,“相”这个术语用来表示材料中结构均匀的部分,相即是材料所处的状态(热力学状态,通常材料科学中不用“状态”,而用专用名称“相”)。相与相之间有明显的分界面,即相界面,简称相界。典型的例子是,冰浮在水面上形成气、固、液三种相,尽管化学组成均是  $\text{H}_2\text{O}$ 。若材料是由成分、结构相同的同种晶粒构成的,尽管晶粒之间有界面(晶界)隔开,但它们仍属于同一种相(单相多晶体);若材料是由成分、结构都不同的几种晶粒构成的,则它们属于几种不同的相。例如,纯金属是单相材料(图4-2 为纯 Fe 的单相多晶组织,  $\alpha\text{-Fe}$ );钢在室温下是由铁素体和渗碳体两相混合物构成,普通陶瓷则含有晶相与玻璃相(非晶相)等。

图6-6 表示了典型的相的例子:50%Fe-50%Cu 及 50%Zn-50%Pb 的合金系统。

①气相(纯气体或气体混合物)。其组元(气态金属原子)无规则运动、相距较远,其内部原子(或分子)的排列没有规则,为均匀的气态单相体系,如图 6-6(d)所示。

②液相(液体)。在某种意义上像是高度压缩了的气体。不过,使液体在熔点和沸点之间得以稳定的原子间力(或分子间力)却促使液态中出现局部有序。在这种情况下,一个原子(或一个分子)与其近邻之间的空间关系在任何瞬间都是有规则的,但随时间而不断变化,并且质点运动的激烈程度足以阻止形成长程有序(图 6-6(b))。而且,与气体不同,液体可以形成分立的相(图 6-6(c)),而不是永远互相混合。油和水,或是水银和水放在一起就形成两个相,它们之间被一个相界面所隔开;而酒精和水则能互相完全溶解而形成单相,就是说,它们在原子尺度上密切地“混合”了起来。金属材料 and 陶瓷材料在液态也可由两种(或更多种)相组成,如后面偏晶相图(图 6-14(d))所示。

③固相(固体)。既能以单相又能以多相存在(如图 6-6(a)的  $\alpha$  与  $\beta$  相)。某些固体,例如晶态石英( $\text{SiO}_2$ )、方铅矿( $\text{PbS}$ )、冰( $\text{H}_2\text{O}$ )以及像窗玻璃那样的非晶态固体都是单相物质;而其他像花岗石、木材和混凝土则为多相物质。钢铁材料在高温下可以以奥氏体(A)的单相固相存在,奥氏体是钢铁热塑性加工(轧制、锻造等)所用的材料状态;纯铁在  $912^\circ\text{C}$  与室温之间以铁素体单相存在,也是我们常见到的普通钢板的主要状态。然而,含一定碳量的钢材常温下则更常常以多相状态出现,如建筑螺纹钢由铁素体与渗碳体两相构成。

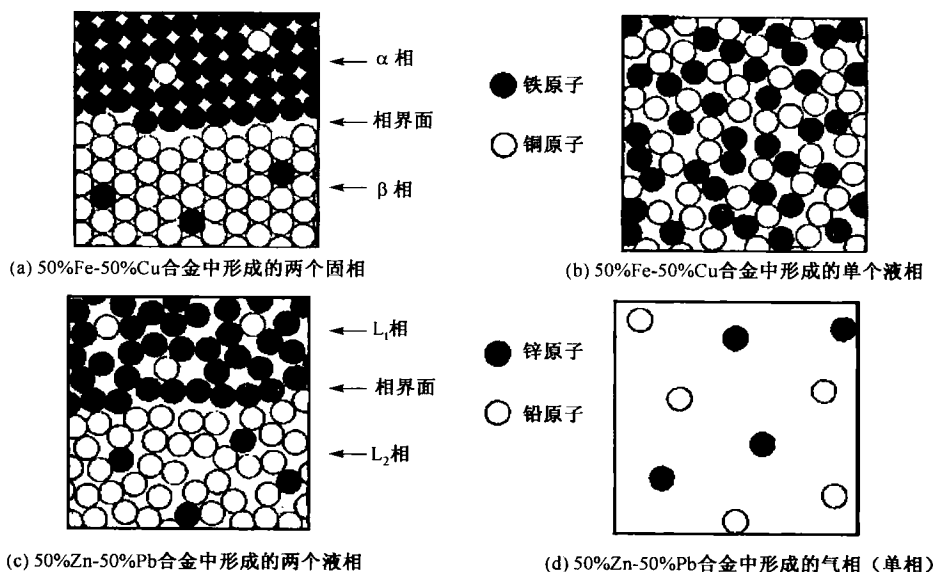


图 6-6 在合金的固相、液相和气相中原子的分布(示意图)

### 3) 组织

材料内部组成物的宏观与微观形貌称为组织。其中,晶体材料如金属的显微组织一般可借助分析仪器直接观察到,如金相显微镜、电子显微镜等。

组织与相是有密切联系的两个概念,材料的显微组织实际上是指各个晶粒或各种相所形成的具体形态或形貌。在不同工艺条件下,相的晶粒大小、数量、形态及其分布会有所不同,从而材料内部会呈现不同的微观形貌。因而,同样的相可以形成不同的组织。如钢铁材料中出现的5种渗碳体:共析 $\text{Fe}_3\text{C}$ (由共析反应生成,多片层状)、共晶 $\text{Fe}_3\text{C}$ (由共晶反应生成,多骨骼状或树枝状)、一次 $\text{Fe}_3\text{C}$ (由液相中直接析出的,多粗大片状)、二次 $\text{Fe}_3\text{C}$ (由 $\gamma$ 相即奥氏体中析出的,多呈网络状)和三次 $\text{Fe}_3\text{C}$ (由 $\alpha$ 相即铁素体中析出的,多呈晶界条状或颗粒状),它们本质上都是同一种相,但却是不同的组织。因为它们是在不同温度经不同固态反应所形成的,其大小、形态及分布很不相同,在显微镜下完全可以予以区分,对钢铁的行为和性能的影响也大不相同。

只含一种相的组织称为单相组织,如钢中的铁素体或奥氏体;反之,称为复相组织或多相组织,如钢材共析反应所得的珠光体( $\text{F}+\text{Fe}_3\text{C}$ )为两相组织。

组织是材料性能的决定性因素之一。成分相同时,材料的性能却会随其组织的不同而显著变化。例如,通过控制和改变钢的组织,可以使其硬度很低(如共析钢的退火状态,得到球粒状的珠光体)或很高(如共析钢的淬火状态,得到马氏体组织)。

#### 4) 合金

通常的金属材料均是合金,即从热力学上是二元系或多元系组成。所谓合金是由两种或两种以上的金属元素或金属元素与非金属元素组成的具有金属特性的物质。如黄铜是Cu和Zn组成的二元合金,硬铝可以是Al、Cu、Mg组成的三元合金。就力学性能而言,合金的强度数倍乃至数十倍高于纯组元金属。因此,用金属制作重要工程结构零件,几乎毫无例外地使用合金材料(如合金钢)。当然,特殊场合也用陶瓷,实用陶瓷材料一般也是多组元化合物或几种化合物的混合物,故也属于广义的“合金”范畴。

### 6.3.3 金属材料中存在的相

固溶体与化合物是固态金属材料中的两类基本组成相(晶体)。

#### 1) 固溶体

众所周知,溶液是溶质(如食盐)溶入溶剂(如水)中形成的单相液体。固体材料也有极相似的情况,溶质组元进入溶剂组元的晶格中所形成的单相固体称为固溶体(从热力学角度,也可称其为溶液)。固溶体的结构保持溶剂组元的晶格类型,如C溶入 $\alpha\text{-Fe}$ 中,形成以 $\alpha\text{-Fe}$ 为基的固溶体,晶格仍为体心立方结构。

按照溶质原子在溶剂晶格中的位置不同,固溶体分为置换固溶体与间隙固溶体。

①置换固溶体。溶质原子取代溶剂晶格某些结点上的溶剂原子而形成的固溶体。当溶质原子与溶剂原子的直径、电化学性质等较为接近时,一般形成置换固溶体。金属元素之间常以置换方式进行固溶。

置换固溶体可以是有限固溶体,抑或无限固溶体。如均一的液态Cu-Ni合金凝固并冷却到室温,只能形成一个固体相。凝固之后,Cu和Ni的原子并不分离出来,而是在面心立方点阵的阵点上随机排列(恰好Cu、Ni各自均是面心立方结构,无论成分如何变动,都不影响合金的原子按同一晶格类型进行排列)。在这一固体相内,组织、性能

和成分都是均匀的,Cu原子和Ni原子之间没有界面存在。但Cu-Zn合金则不然。液态还是单相,而且若低于40%Zn,可形成具有面心立方的单一固溶体;但当更多的Zn加入,过量的Zn原子就同一些Cu原子化合,形成Cu-Zn化合物,这时就有两种固体相共存——含约40%Zn的饱和固溶体,加上Cu-Zn化合物。因此,Zn在Cu中的溶解度是有限的。

②间隙固溶体。溶质原子进入溶剂晶格中的间隙位置而形成的固溶体。当溶质原子直径远小于溶剂原子时,一般形成间隙固溶体。C、N、B以及H、O等元素原子直径小,因而它们在许多金属的点阵中形成间隙固溶体。

③固溶度。固溶体的溶解度(固溶度)是一个极其重要的参数。置换固溶体中,如果组元之间在原子大小(尺寸因素)、化学亲和力(电负性因素)以及原子价(电子浓度因素)三方面的差异都比较小时,可以获得较大的固溶度,甚至相互之间能无限溶解,如Cu-Ni、Au-Ag、Fe-Ni、W-Mo等。间隙固溶体只能是有限固溶体,即获得有限的溶解度,通常不超过10%,其溶解度一般也明显小于置换固溶体的溶解度。这是由于间隙原子溶入后给溶剂晶格造成极其严重的歪扭,所以固溶度很小。如Fe-Fe<sub>3</sub>C系中, $\gamma$ -Fe溶碳不超过2.1%,而 $\alpha$ -Fe溶碳极少。另外,间隙原子较置换原子能更显著地影响金属的性能。例如,碳在铁中的极度过饱和间隙固溶体(马氏体)是使钢材淬火硬化的基础;在酸浸(洗)、电镀或焊接过程中进入钢中很少量的氢,将使材料的延展性剧烈下降,称为氢脆;间隙氮不仅在材料表面的氮化处理中 useful,而且可以生产无Ni或少Ni的奥氏体不锈钢。

固溶体的强度、硬度高于其溶剂组元,产生了强化效果(固溶强化,详见8.2节),同时其塑性、韧性变化不大。因而固溶体具有较好的综合力学性能(一定的强度和很好的塑性),良好的塑性成形性能,常作为金属结构材料中的基本组成相(基体)。

## 2) 化合物

前已述及,陶瓷材料的组元多为某种化合物。在金属材料中,化合物则是组元之间相互作用而生成的新相,其晶体结构与溶剂、溶质均不同。

除了金属原子与某些非金属原子碳、氮、硼等形成相应的化合物,如Fe<sub>3</sub>C、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、WC、TiC、VC、Fe<sub>2</sub>N、Fe<sub>3</sub>N及FeB、Fe<sub>2</sub>B、MnS等外,还有一大类是组元金属之间形成的化合物,称为金属间化合物。例如,Al与Cu均为面心立方晶格,在Al-Cu合金中形成的 $\theta$ 相(CuAl<sub>2</sub>)是具有正方晶格的化合物。

金属间化合物又称中间相,这种叫法与它有时处于相图(如二元系)的中部位置有关(参见6.5节)。实际情况是,当合金元素以超过溶解度的量加入时,第二相将同固溶体(如 $\alpha$ )一起出现。这个第二相可能是以另一组元为溶剂的固溶体(如 $\beta$ ),Al-Si系及Pb-Sn系就是这种现象的例子。这类固溶体又可称为边际固溶体,因为它们的位置处在相图的左、右二端。与此相对应,更经常出现的第二相是中间相,如Al-Cu系中的 $\theta$ 相,Pb-Mg系中的Mg<sub>2</sub>Pb化合物以及Cu-Zn系中的 $\beta$ 、 $\gamma$ 及 $\epsilon$ 相(参见6.5节)等。

金属材料中出现的化合物按其结构又可分为间隙化合物(如上述C、N的化合物)、

正常价化合物(遵循化合物规律,如  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Pb}$  和  $\text{AlSb}$  等)以及电子相(又称电子化合物,它的类型比较特殊,取决于电子浓度,如  $\text{Cu-Zn}$  系中的  $\beta$ 、 $\gamma$  和  $\epsilon$  相)。

一般而言,化合物的熔点、硬度较高,脆性大。这是因为除部分金属键外,它们之中主要含有高比例的离子键或共价键。在金属材料中,如果化合物以较少数量与韧性的固溶体基体相互适当搭配时,可以作为强化相。因此,合理控制合金中化合物的数量、尺寸、形状和分布,可以极大地改善合金的性能。 $\text{Al-Cu}$  合金利用  $\theta$  相的弥散分布进行强化是这方面的典型例证(即沉淀强化,详见第8章)。

合金系中形成化合物的条件、数量均可根据相图(参见6.5节)并结合动力学条件(温度、冷却速度、过冷度等)来确定。

### 6.3.4 陶瓷材料中存在的相

各类陶瓷的结构组成各不相同,但都由晶相、玻璃相、气相(气孔)三部分组成。

#### 1) 晶体相

晶体相(晶相)是陶瓷的基本组成部分。

组成陶瓷晶相的晶体主要有三类:一类是氧化物,如氧化铝、氧化钛等;另一类是含氧酸盐,如硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐等;第三类是非氧化物,主要为金属碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等,它们是特种陶瓷材料特别是金属陶瓷的主要组成物。

陶瓷的晶相有时不止一个,常将晶相进一步分为主晶相、次晶相、第三晶相等。决定陶瓷材料物理化学性质的主要是主晶相。如长石瓷是含  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  或  $\text{Ca}^{++}$  的无水铝硅酸盐,属于熔剂或助熔剂原料,它的晶相是以  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  为主要成分的莫来石晶体,次晶相为石英晶体。刚玉瓷的主晶相是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,其结构紧密,具有机械强度高、耐高温、耐腐蚀等特性。

#### 2) 玻璃相

玻璃相是陶瓷粉料高温下烧结时各组成物和杂质之间发生一系列的物理化学反应后,所生成的较低熔点的液相经冷却后而形成的。玻璃相虽是非平衡相,但在陶瓷材料中常常是存在的。玻璃相的主要成分为氧化硅和其他氧化物。玻璃相为非晶态,多为无规网络的硅酸盐结构,即由硅氧四面体通过共顶连接,并向三维空间发展而形成的无序排列网络结构。

玻璃相是一种低熔点固体,玻璃相的含量一般为  $20\% \sim 40\%$ 。陶瓷中玻璃相的作用主要为:将分散的晶体相颗粒黏结起来;降低烧结温度与改善工艺性;抑制陶瓷相晶粒的长大以及提高陶瓷材料的致密程度等。玻璃相对陶瓷的性能也产生不利的影响:因组成不均匀而使材料的物化性质不均匀;玻璃相的强度和热稳定性低于晶相,在较低温度下便开始软化;玻璃相过多会使陶瓷的熔点降低等。因此,应根据陶瓷材料的具体性能要求,对玻璃相的数量和组成予以控制。

#### 3) 气相

气相(气孔)是指陶瓷孔隙中的气体,也就是陶瓷粉粒经制坯、烧结后在组织内部残留下来的孔洞。一般陶瓷制品中气孔总是存在的(想到日常生活中的砂锅,自然明



了!)。气相的形成过程复杂,主要是由于材料和工艺方面的原因造成的。陶瓷材料没有金属材料致密,其实际强度远低于其相应晶体相的理论强度,主要原因之一就是其显微结构中存在着比金属多得多的缺陷——气孔。

一般常规烧结的陶瓷气孔率达5%~10%或更多,特种陶瓷在5%以下,金属陶瓷则要求低于0.5%。热等静压(HIP)工艺条件下进行烧结可以接近或达到理论密度。除力学性能外,陶瓷材料许多电性能、热性能也随着气孔率、气孔尺寸及分布的不同可在很大范围内变化。合理控制陶瓷中气孔数量、形态和分布是非常重要的。

### 6.3.5 高分子材料和复合材料中的相

以上“相”、“合金”及“组织”的概念也可以移植到高分子材料中来。

如前所述,高聚物中也可以发生部分结晶。室温下线性聚合物的分子既可以完全紊乱地相互缠绕、无规则的分布,以完全非晶态存在;也可能在某些区域内局部分子链规则排列,呈现结晶状态,这些结晶区域的直径约 $0.1\mu\text{m}$ 。通常高聚物的结晶度( $\theta$ ,晶态区域的质量百分数)为0~80%。结构简单的聚合物(直链型或很少的侧链)易发生结晶,严重交联的聚合物一般不出现结晶。

固体聚合物很少是完全结晶的,那么,鉴于其晶区与非晶区的性质是不同的,可以看成是不同的“相”,整个高聚物的组织通常由晶区与非晶区混合构成。高分子材料的相组成与组织,就是指晶区的有无、晶区的数量以及晶区内大分子链规则排列的方法,即聚集态结构(参见5.4.3节)。其具体组织构成取决于高聚物的结构类型,也与熔体冷却速度有关。

金属材料中惯用的“合金化”的方法也已进入高分子材料领域。利用现有聚合物品种通过简单工艺过程制备新的聚合物——高聚物混合物,显示出特有的优越性,形成了许多合成材料新品种。由于共混高聚物与金属合金有许多相似之处,因而被形象地称为“高分子合金”或“聚合物合金”,其组成物可视为不同的“相”,这些“相”互相混杂形成机械混合物的“组织”,类似于钢铁材料中的珠光体(由铁素体相和渗碳体相通过共析反应混合而成)。塑料就可以制成这样的“合金”,即把不同品种和性能的塑料溶合起来,或者将不同单体通过化学共聚或接枝等方法结合起来,它们可看成聚合物中的合金化,用来改善塑料的性能。例如,ABS塑料就是苯乙烯、丙烯腈和丁二烯三元共聚的“塑料合金”,兼顾三组分(“相”)的共同性能,具有“坚韧,质硬,刚性好”的特点。

复合材料的结构通常是以一个相为连续相,构成基体材料;另一个相是不连续相,以独立的形态分布在连续相中,构成增强相(增强体),也称为分散相。将这两种性质截然不同的相进行有目的的混合、制备,达到性能互补、相得益彰,使整个复合材料获得优异的性能,显著优于其组成相的性能。如先进复合材料是以碳纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维、晶须等高性能增强体(相)与耐高温树脂、金属、陶瓷和碳(石墨)等基体相构成的复合材料,用于各种高技术领域中性能要求特别高的场合。

## 6.4 材料中的热力学 I:自由能曲线与材料相图

### 6.4.1 材料系统多相平衡的自由能曲线

前面曾阐述过多相平衡的条件。现仍假定二元合金中存在  $\alpha$ 、 $\beta$  两相,则两相平衡的条件为组元 A 与 B 在  $\alpha$ 、 $\beta$  两相中的化学势相等:

$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ ; 即  $dG/dn$  相等,也就是说两相的自由能对浓度变化的斜率相等。那么,作两相自由能曲线的公切线,就满足了多相平衡的条件,而且切点成分表示了两平衡相的成分(图 6-7)。这就是公切线法则。

图 6-8 是一个示例。画出液、固两相在某温度  $T$  时的自由能—成分曲线,作这两曲线的公切线,两切点所对应的成分  $x_\alpha$  和  $x_L$  分别是  $\alpha$  和 L 相的平衡成分。

可见,当合金成分  $x \leq x_\alpha$  时,  $\alpha$  固溶体具有最小的自由能,为稳定相;当  $x \geq x_L$  时,溶液 L 为稳定相;若成分在  $x_\alpha$  与  $x_L$  之间,则由成分为  $x_\alpha$  的固溶体和成分为  $x_L$  的液相所组成的两相混合物具有最低自由能,故合金由 ( $\alpha$ +L) 的两相混合物组成。如果合金成分在  $x_\alpha \sim x_L$  范围变动,此时两个平衡相的成分不变(因其自由能曲线和公切线依旧),只是其相对量做相应的改变,具体可由物理化学中给出的杠杆定理确定。图 6-9 表示二元合金出现三相(L、 $\alpha$ 、 $\beta$ )平衡时的情况。二元合金只在某特定温度下( $T=T_c$ )才出现三相平衡,此时三个相的自由能—成分曲线有一条公切线,其切点所示的成分,分别表示 L、 $\alpha$ 、 $\beta$  相平衡时的成分。

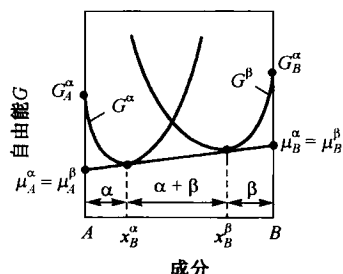


图 6-7 自由能曲线的公切线

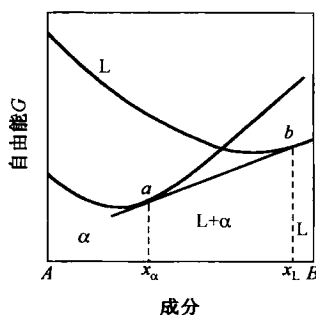


图 6-8 二元系中的两相平衡

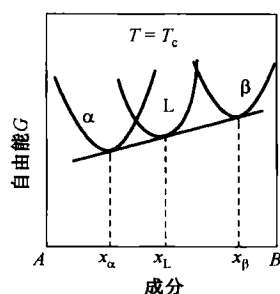


图 6-9 二元系中三相平衡

### 6.4.2 材料相图与自由能—成分曲线之间的关系

#### 1) 相律再回顾

多相系统中,如果每一组元在各相中化学势相等,那么就没有物质的净迁移(从微观来看,物质原子是有迁移的,只是两个相反的迁移过程以相等速度进行)。由于多相

平衡条件(6-22)的约束,处于平衡状态的多元系中可能存在的相数就有一定的限制,这就是吉布斯相律。即多相系统的自由度  $f$  与其组元数  $n$ 、相数  $p$  关系的表达式为

$$f = n - p + 2 \quad \text{或} \quad f = n - p + 1 \quad (6-37)$$

用文字叙述为:在只受外界温度和压力影响的材料系统中,平衡时它的自由度等于系统的组元数与相数之差再加上 2。在讨论不含气相的凝聚系统时(仅含固体与液体,材料问题通常如此),多数情况下都是等压过程,或通常压力的改变对平衡的影响极小,可略去不计,此时自由度减少 1 个。

吉布斯相律虽很简单,但浸透了热力学的原理,是材料相图以及其中的相区、相界线及其交点必须遵循的基本法则。

## 2) 材料相图与自由能-成分曲线

材料相图是在外界条件(主要是温度  $T$ )下,不同组成的某材料(如合金)系统所能出现的平衡相的汇集。材料相图与该材料的自由能-成分( $G$ - $X$ )图有着密切的关系,即原则上由已知的不同温度下的  $G$ - $X$  曲线可以将相图作出来。因此,搞清两者之间的关系对讨论金属材料和各种陶瓷的相平衡及其相变具有重要作用。

首先,通过热力学计算作出各温度下该材料各相的自由能-成分曲线;然后,根据上述的公切线法则,找出平衡相的成分;最后,综合画在一张温度-成分坐标图上,即得到相图。下面针对典型相图作定性分析。

图 6-10 给出共晶平衡相图及与其相对应的 4 个温度下的  $G$ - $X$  图。因是两个组元的系统,由相律可知最多出现 3 个相,即液相  $L$  与固相  $\alpha$  及  $\beta$ ,并且  $\alpha$  与  $\beta$  具有不同的晶体结构。现将典型温度下相图与  $G$ - $X$  图间的关系阐述如下。

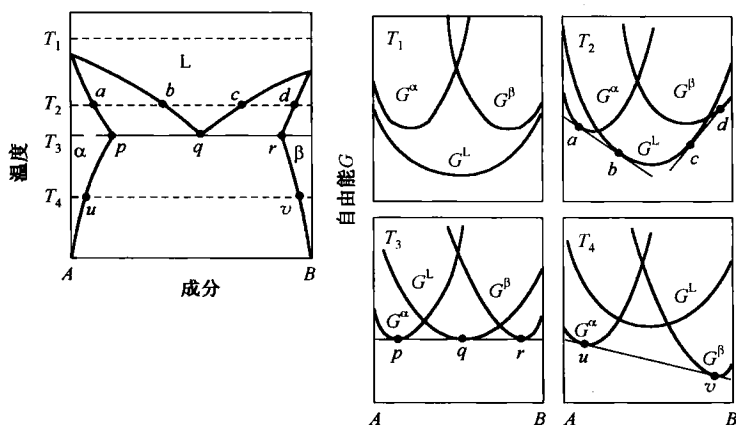


图 6-10 二元共晶平衡状态图与自由能-成分图

$T_1$  温度:在全成分区域内 3 个相中都是  $L$  相的自由能最低,所以在整个范围内都是液相处于稳定状态,相图上  $T_1$  温度下合金为液相。

$T_2$ 温度:在  $G-X$  图上得到  $G^\alpha$  与  $G^L$  及  $G^L$  与  $G^\beta$  二公切线的切点处的成分  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及  $d$ 。位于  $a$  与  $b$ 、 $c$  与  $d$  之间成分的合金,其自由能取其公切线上的值。按照相平衡的原理和分析结果,对应相图上示出成分从  $A$  到  $a$  区域的  $\alpha$  单相区, $a$ 、 $b$  之间的  $(L+\alpha)$  双相区, $b$ 、 $c$  之间的  $L$  单相区, $c$ 、 $d$  之间的  $(L+\beta)$  双相区及  $d$ 、 $B$  之间的  $\beta$  单相区。

$T_3$ 温度:此时, $G^L$ 、 $G^\alpha$  及  $G^\beta$  三条自由能曲线具有一条公切线,其切点  $p$ 、 $q$  及  $r$  所对应成分即分别是  $\alpha$ 、 $L$  及  $\beta$  三个相的平衡成分。对应地,相图上  $L$  与  $\alpha$ 、 $\beta$  三相共存,反应式应为  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ ,  $T_3$  温度即共晶温度。从高温冷却通过  $T_3$  即发生从  $L$  同时结晶出两个固相  $\alpha$  与  $\beta$  的相变,即共晶反应。

$T_4$ 温度:在  $G-X$  图上, $G^\alpha$  与  $G^\beta$  有公切线,其切点  $u$  与  $v$  对应的成分即是  $\alpha$  相与  $\beta$  相的平衡成分。与之对应,相图上不再出现液相,只有从  $A$  到  $u$  之间的  $\alpha$  单相区, $u$ 、 $v$  之间的  $(\alpha+\beta)$  双相区及从  $v$  到  $B$  之间的  $\beta$  单相区。

对其他各种类型的相图,同样存在对应的  $G-X$  图,可作类似的分析。 $G-X$  图还可用来判断和估算与各种反应相对应的自由能变化。最后,应该指出,目前由于多种原因,多数相图还难以完全从理论上精确导出,即主要由实验来测定,但是上述的基本原则仍是适用的,也是重要的。

### 6.4.3 材料相图的意义

#### 1) 材料相图的表示和内涵

相图亦称为状态图或平衡图,是用几何(图解)的方式来描述处于热力学平衡状态下材料的成分、相和外界条件之间的相互关系。原则上,相图可以用成分和任何外界条件的变量来绘制,但是,在一般情况下只有温度和压力对多相平衡有显著影响,其他如电场、磁场等的影响很小。因此,相图是以成分、温度和压力为变量来绘制的。并且,工业上许多反应过程是在恒压条件下进行的,故除单元系外,材料的相图通常仅以成分和温度为变量(坐标)来绘制和给出的。因此,简单地说,材料相图是某材料系统不同温度下的平衡相的汇集,也是该材料系统的热力学相平衡的表征,很直观、很实用。

相图主要用于金属材料与陶瓷材料领域。相图是研究这些材料中各种微观结构(组成相)及其变化规律的有效工具,它简练地描绘了平衡条件下的材料状态,为冶金及材料工作者提供了有益的资料。相图也是材料系统的热力学图示:相域(或相区)标明各相的存在范围;相界线必须满足相平衡的条件;相律规定了组元数、相数与自由度之间的关系,是相图必须遵循的基本原则,也在相图中得以充分体现。杠杆定律是质量守恒定律在相图中的应用。

相图的表示如下。对于单元系,在  $T-P$  坐标系中表明气、液、固的相域和相区界线;对于二元系,一般是在恒压下用温度—成分坐标系表明相域和相线;对于三元系,是在恒压条件下,用恒温截面的成分等边三角形来表示相域和相线;对于更复杂的合金系,一般是采用局部的或近似的方法,如溶解度积法、当量法等。

## 2) 材料相图的适用性和局限性

实际材料很少是纯元素的,而是由多种元素组成。这样就要弄清楚组元间的相互作用和相组成的规律,要了解什么成分在什么条件下形成什么相。因而,相平衡关系的研究就成为使用和研制材料的理论基础。以合金材料来说,其在结晶之后既可能得到单相的固溶体或中间相(在相图中部位置的单一相区内存在),也可能得到包含纯组元相与各种合金相的多相组织,等等。那么,某一成分的合金在某一温度下会形成什么样组织呢?利用合金相图可以回答这一问题。另外,合金在许多加工、处理之后的组织状况也可用相图作为分析依据。因此相图是研制新材料、正确选择材料,制定合金的熔炼、铸造、压力加工和热处理工艺,陶瓷材料的烧结工艺,以及对材料各种状态进行金相分析的重要工具。例如,材料铸造时必须确定其熔化及浇注的温度,合金锻造时必须确定合理的加热温度及始锻、终锻温度;再如,材料进行热处理的可能性,如何制定合理的热处理工艺,等等。这些问题都可以在合金相图中找到一定的理论依据和参考。

但是,相图一般只描述材料系统的平衡状态,有一定的局限性。不能完全说明生产中经常遇到的亚稳定和不稳定状态的相和组织,对于固态合金及其相变尤为如此。

由于原子活动性和扩散等方面的困难,固态合金难于达到整体的稳定平衡,常常可以长期地、局部地处于亚稳定状态,其亚稳相的出现是相当普遍的。例如,相对于石墨来说,渗碳体是亚稳相,常用的铁碳状态图实际上是  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  相图,就是亚稳平衡的问题。所以,说到底,相图是平衡条件下材料系统其组成相状态的图解,不能完全适用于非平衡状态。为此,还需要其他方面的知识,互相配合,共同解决问题,尤其是材料动力学方面的资料与研究结果(参见第 7 章)。

## 6.5 材料中的热力学 II: 金属和陶瓷的一元相图与二元相图

### 6.5.1 材料的一元相图

由单一成分构成的系统(单元系),其相图可用如图 6-11 所示的压力-温度( $P$ - $T$ )图来描述。固相在低温高压下稳定,气相在高温低压下稳定,而液相存在于两者之间。

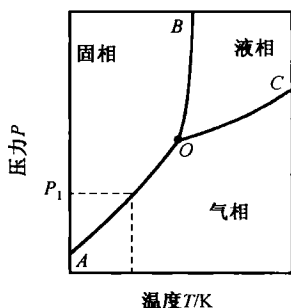


图 6-11 单一成分系的  $P$ - $T$  相图

根据相律,对于单元系  $f = n - p + 2 = 3 - p$ ,由于自由度不能为负数,故  $p \leq 3$ ,也就是在外界条件数为 2( $T$  与  $P$ )的情况下,单元系中最多只有三相平衡共存。同时也说明:在单相区即  $p=1$  时,系统有两个自由度,即在单相区内压力和温度可自由选择,其存在状态不变,这与图 6-11 中液、固、气相区中各单相均可在一定的温度和压力范围内存在是相一致的。与此相对应,两相共存区为图中的  $AO$ 、 $BO$  及  $CO$  线,在这些实线上固/气、固/液及液/气处于平衡状态,这些线称为相区界线或者称相界。由相律可知,单元系两相

平衡时自由度为 1, 此时的温度或压力, 只有一个是可以选择的。选择其一, 另一个就随之而定了。如图 6-11 中, 若系统在  $P_1$  压力下达到平衡状态, 则温度必须是  $T_1$ , 别无选择。图中的  $O$  点为三相点, 此时气相、液相和固相三相平衡、共存,  $f=0$ , 因此, 温度、压力都已确定而不能任意选择。

图 6-12 是纯铁相图, 大致情况同上。只是在固态有同素异构转变, 在相图上将增加相应的线。如果外界压力保持在 101.3kPa, 则单元系相图只需用一个温度轴来表示 (图 6-12(b))。此时, 由于压力恒定, 在单相区可算得  $f=1$ , 故温度可在一定范围内变动, 而不改变原来的相数和状态。在熔点和沸点处, 两相平衡共存,  $f=0$ , 所以温度不能改变, 相变为恒温过程。显然, 恒压条件下单元系内平衡相的数目不能多于 2。

图 6-13 为碳的  $P$ - $T$  图, 表示出三个固相区和一个液相区, 石墨在低压下稳定, 而金刚石则在比石墨为高的压力和温度下稳定。因此, 在高温高压下有可能由普通的石墨粉人工合成昂贵的金刚石颗粒, 事实上这早已成功并已工业化生产 (须在 Ni 等金属催化剂作用下)。图 6-2(b) 为石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 的  $P$ - $T$  图, 图 6-2(a) ( $\text{SiO}_2$  的  $G$ - $T$  图) 正好对应于图 6-2(b) 的虚线部分 (101.33kPa 恒压)。此陶瓷相图展现了  $\text{SiO}_2$  中可能出现的几个相的平衡关系及各自存在的范围。

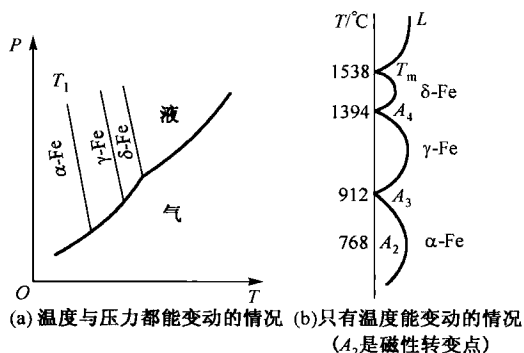


图 6-12 纯铁的相图

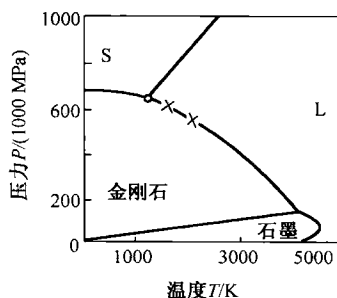


图 6-13 碳的平衡状态图

### 6.5.2 材料的二元相图

涉及固-液、固-固反应的二元系相图大都是在 101.325kPa 即 1 个大气压下的温度-成分图。成分 (横坐标) 通常用质量分数 (wt%) 或原子百分数 (at%) 表示。二元相图也是根据系列成分材料的临界点或不同状态的转变温度绘出的, 测定临界点的方法很多, 如热分析法、硬度法、金相分析、X 射线衍射、磁性法、膨胀法、电阻法等。目前最常用的是热分析法、金相法和 X 射线衍射法, 并且互相配合使用。

#### 1) 二元相图的基本类型

二元相图种类很多, 有的简单, 有的复杂, 但复杂相图都可看成是由一些基本类型的相图组合起来的。掌握基本类型相图, 就容易分析任何复杂的相图。考虑某些后续课程的内容, 本书仅对金属及陶瓷的基本类型相图作一概括简介, 以液-固反应为主。

图 6-14 是 5 种二元系代表性相图。图中 L 表示液相,  $\alpha$ 、 $\beta$  表示固相(固溶体)。

图 6-14(a)中两组元之间的固相状态完全互溶,称为全互溶型(匀晶)相图。高温侧的相界线称为液相线,低温侧的称为固相线。某一成分的熔体从液相线开始凝固,在固相线凝固结束,获得均匀的固溶体,转变反应式  $L \leftrightarrow L + \alpha \leftrightarrow \alpha$ 。匀晶相图中 A、B 组元必具有相同的晶体结构,而且热力学性质也很相似。金属材料的 Cu-Ni、Au-Ag、Fe-Ni 等合金系,陶瓷材料中的 FeO-MgO、MgO-NiO、TiC-TiN 等二元系均为这种类型。除图示的标准类型外,此类相图中还有在中间成分范围出现最低点和最高点的形式,如 Mn-Ni、Al-Mn 系。

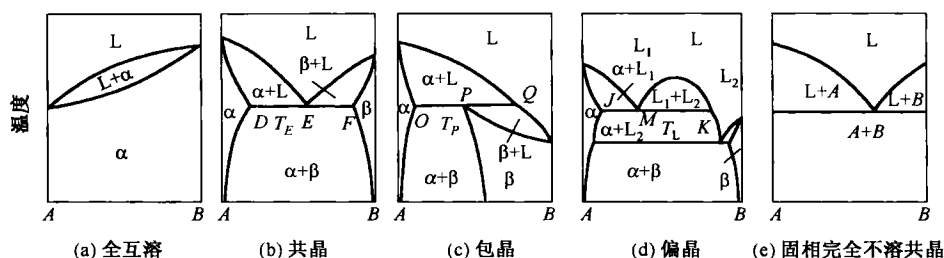


图 6-14 二元系状态图的基本类型

图 6-14(b)为共晶型相图。具有这种形式相图的二元系,固相分离成富 A 组元的  $\alpha$  相和富 B 组元的  $\beta$  相。由相律可推知,在恒压条件下,二元系最多是三相平衡共存。在共晶温度  $T_E$  下,具有共晶成分为 E 的液相、成分为 D 的  $\alpha$  相及成分为 F 的  $\beta$  相三相平衡共存,此时,三个相的成分和反应温度都固定不变,自由度为零,属恒温反应,反应式为  $L_E \leftrightarrow \alpha_D + \beta_F$ ,称共晶反应。具有共晶反应相图的二元系有 Al-Si、Pb-Sb、Pb-Sn、Fe-C 以及 CaO-MgO、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ - $TiO_2$ 、MnO- $Al_2O_3$ 、CaO-NiO 等。图 6-14(b)中,若液相 L 被固相(S)所代替,则发生类似的反应  $S_E \leftrightarrow \alpha_D + \beta_F$ ,即在某恒定温度下由成分一定的一种固相转变成完全不同的另外两种固相(亦成分一定)的反应,称共析反应。在钢铁材料中,共晶反应和共析反应都是十分重要的相转变。此外,如果二元系在液相时全互溶,而在固相时完全不互溶,共晶相图则变成图 6-14(e)图的形式。

图 6-14(c)为包晶相图。在包晶温度  $T_P$  下,成分为 O 的固相  $\alpha$ 、成分为 P 的固相  $\beta$  及成分为 Q 的液相 L 三相共存,反应式:  $\alpha_O + L_Q \leftrightarrow \beta_P$ ,即恒温下由一种固相和一种液相(都成分固定)转变为另一种成分固定的固相,称为包晶反应。同样,如液相 L 换成固相 S 时,发生类似的反应  $\alpha_O + S_Q \leftrightarrow \beta_P$ ,称包析反应。包晶相图的例子有 Fe-C、Cu-Sn、Al-Ti、Pt-Ag 及 FeO-MnO 系等;包析如 Cu-Sn 二元系等。

由以上可知,一般情况下,在液相状态 A、B 两组元之间的互溶比固态下要容易。这是由于液相原子间结合力弱、间距较大、长程无序,熵值很大且原子扩散快的缘故。在图 6-14(a)~(c)的三个相图中都可以看到:在液相状态下,A、B 两组元完全互溶而形成均匀的单相。但有些二元系即使在液态下也不相互溶解,图 6-14(d)中从很高温的

液态单相区冷却到较低温( $L_1 + L_2$ )两相区时,将发生反应  $L \rightarrow L_1 + L_2$ , 均匀液态  $L$  分离成不同的两种液相  $L_1$  和  $L_2$ 。这种类型的反应并不常见,当液相中  $A, B$  组元间相互排斥,产生很大的正的相互作用能( $\Delta H_m \gg 0$ )时,易发生这种双相分离。此时液相的自由能  $G$  曲线中央部分向上凸起(类似图 6-4(c)的  $qr$  之间部分)。与  $\text{SiO}_2$  有关的二元相图,其液相分离的较多。这种双相分离在固相比较常见,金属系的  $\text{Fe-Cr}$ , 陶瓷系中的  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  及  $\text{TiC-ZrC}$  等在固态时即可分离成结构相同而成分不同的两相。图 6-14(d)中,在温度  $T_L$  时,成分为  $M, K$  的二液相  $L_1, L_2$  与成分为  $J$  的  $\alpha$  相三相共存平衡,此时发生反应:  $L_1(M) \leftrightarrow \alpha(J) + L_2(K)$ , 称偏晶反应,如  $\text{Co-S}, \text{Ca-O}, \text{Ca-Cd}, \text{Co-Pd}$  等二元系。

### 2) 其他情况

除了上述基本反应类型外,还应注意某些相,尤其含有不止一种元素的固相(固溶体)会随温度的降低其溶解度有所变化,一般均为固溶度降低,同时从这一原有固相(即母相)中析出成分不同、常常结构也不同的另一固相,它可以是固溶体,也可以是化合物等,如图 6-14(b)、(c)、(d)图中  $\alpha$  相与  $\beta$  相均有此现象(对应相图上的溶解度线)。

有些二元系组元间可以形成化合物,那么只要将化合物看成如同元素一样的“组元”,则分析方法同上。如  $\text{Fe-C}$  相图中就是将  $\text{Fe}_3\text{C}$  视为组元,取其含碳小于 6.69% 的实用部分而得到  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  相图。还有许多二元系,固态下可发生多形性转变,磁性转变以及有序—无序转变等,有的在一定成分范围和温度下转变为中间相;另外还有三组元构成的三元相图等。在后续课程中将进一步学习,这里不再赘述。

### 3) 材料二元相图实例

$\text{Pb-Sn}$  合金相图(图 6-15)是典型的金属系二元共晶相图。除共晶反应  $L = \alpha + \beta$  外,在  $183^\circ\text{C}$  以下随温度降低其固溶体中溶质的溶解度降低,富含  $\text{Pb}$  的  $\alpha$  固溶体和富含  $\text{Sn}$  的  $\beta$  固溶体在冷却过程中分别析出部分  $\beta$ (称二次  $\beta, \beta_{II}$ ) 和部分  $\alpha_{II}$ 。

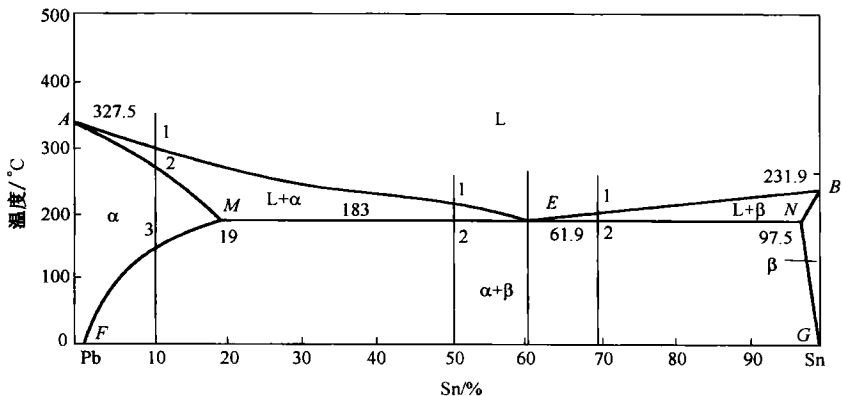


图 6-15  $\text{Pb-Sn}$  相图

金属材料中最重要、最实用的相图当算  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  相图(图 6-16),它是由三个基本类型相图组成的。从高温到低温发生三种恒温三相反应:即  $1495^\circ\text{C}$  的包晶反应  $L + \delta = \gamma$ , 由



液相与体心立方的  $\delta$ -Fe 相转变成面心立方的奥氏体相( $\gamma$ 相);在 1148℃ 发生共晶反应  $L=\gamma+\text{Fe}_3\text{C}$ ,由液相中同时析出奥氏体与化合物渗碳体( $\text{Fe}_3\text{C}$ ),即得到莱氏体组织(即共晶白口铸铁);再就是在 727℃ 时奥氏体发生共析反应  $\gamma=\text{F}+\text{Fe}_3\text{C}$ ,转变成含极少量碳的体心立方  $\alpha$ -Fe(铁素体 F)和渗碳体的机械混合物(称珠光体,为螺纹钢的主要组织)。

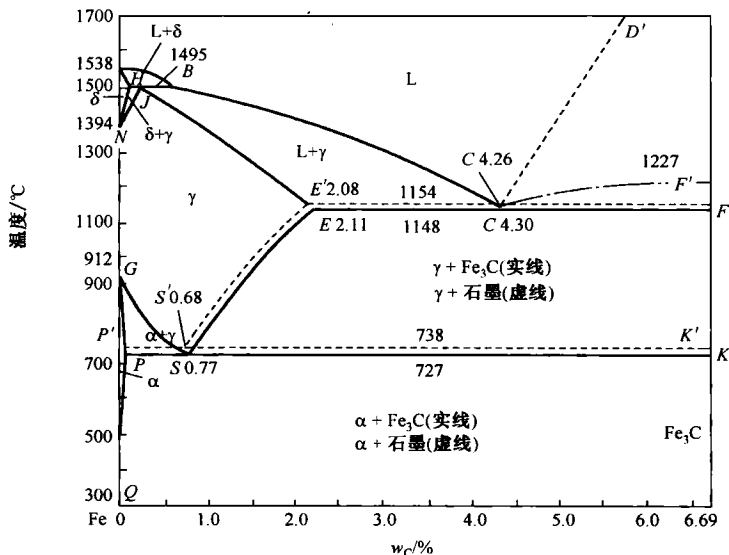


图 6-16 铁碳双重相图

图 6-17 为陶瓷材料的  $\text{NiO-MgO}$  二元匀晶相图,与金属系中的  $\text{Cu-Ni}$  相图等很类似。图 6-18 为  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图。 $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  几乎不相互溶解,此二元系在 1828℃ 发生包晶反应  $L+\text{Al}_2\text{O}_3(\text{固})\rightarrow\text{莫来石(Mullite)}$ ,莫来石的成分约为  $\text{SiO}_2\text{-}60\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此二元系又在 1587℃ 发生共晶反应  $L\rightarrow\text{SiO}_2(\text{固})+\text{莫来石(固)}$ 。图 6-18 初看起来似乎是很复杂的相图,实际上只不过是图 6-14 中给出的基本型相图的组合。

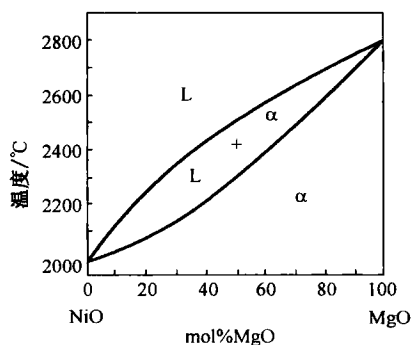
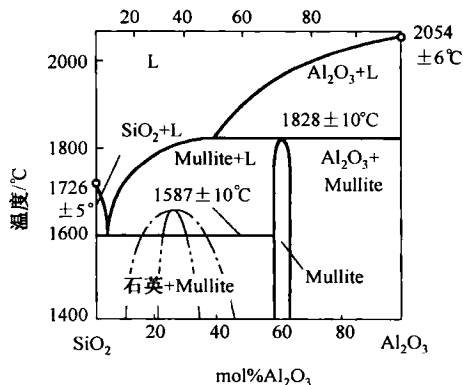
图 6-17  $\text{NiO-MgO}$  相图图 6-18  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系相图

图 6-19 的 Cu-Zn 相图中则从左到右、由高温到低温出现了 5 个包晶反应和 4 个成分在一定范围可变的 Cu-Zn 化合物——中间相  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ ，以及在中间成分区域发生  $\beta$  相的有序—无序转变(456~468℃)。

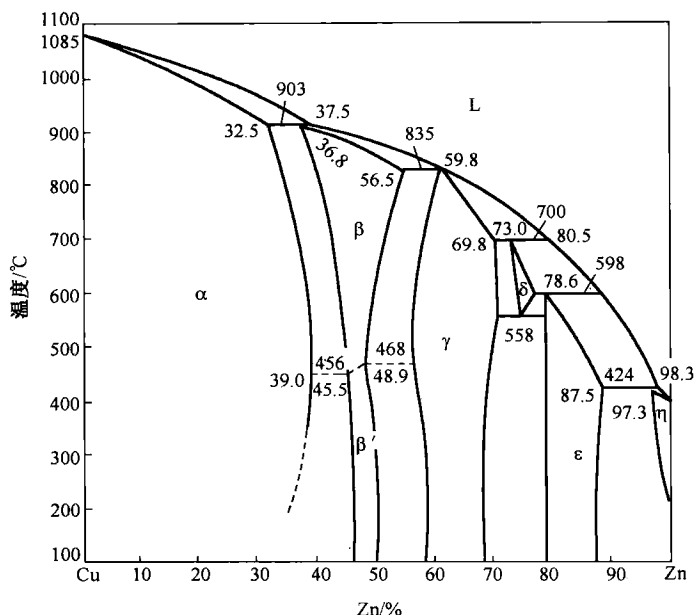


图 6-19 Cu-Zn 合金相图

## 6.6 材料中的热力学Ⅲ:显微组织形貌及其对材料性能的影响

前已述及,(金属与陶瓷)材料性能与其内部的显微组织密切相关,材料的显微组织是其热力学因素(生成的可能性,要满足  $\Delta G < 0$ )和动力学因素(实际的形成条件,如原子能否迁移、活动能力大小等)共同作用的结果。作为本章主要内容——相和组织的层次的应用,本节介绍材料工程中重点控制的单相与多相组织形貌的特征以及对材料性能的影响。

### 6.6.1 单相多晶体的组织与性能

#### 1. 单相固溶体的性能

许多广泛应用的金属是单相的。它们可以是只有一种组分的工业纯金属,例如,导线铜、镀于钢材表面的锌以及器具用工业纯铝等等;也可以是人为地加入第二种或更多种组分(合金元素)以改进它们的性能的合金的形式。那种通过匀晶反应生成的固溶体,或者不超过固溶极限的固溶体也是单相合金。黄铜(低于 39%Zn 的单相  $\alpha$ )、青铜(Cu 和 Sn 的单相合金)和白铜(铜镍合金)都是典型例子。

合金的性能与其组成的纯金属的性能是不同的,如图 6-20 所示的铜镍固溶体(在

所有成分范围完全互溶)。可见,随着第二组元(如 Ni)的加入,固溶体的性质都是连续变化的。它们在强度和硬度上都有所增加,这是由于溶质质子的存在阻碍了塑性变形过程中晶体内位错的运动(第 8 章进一步述及);溶质原子会降低金属的电导率,是因为外来原子导致晶体点阵中的势场产生了不均匀性,因此使电子的运动发生了更多的偏斜或反射,这也就使电子运动的平均自由程变小了,等等。

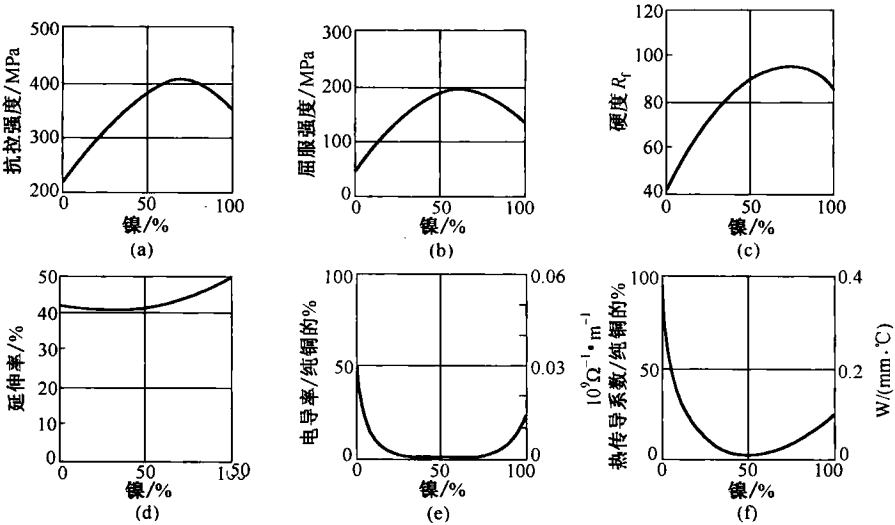


图 6-20 退火铜镍合金的力学性能和物理性能

2. 单相多晶体的组织参数及其影响

单相金属通常是多晶体,它的显微组织随晶粒的大小、形状和方位取向的不同而变化(图 6-21)。当然,这几个方面不是完全独立的,因为晶粒的大小、形状都是晶粒生长的结果,而晶粒的形状通常又取决于长大过程中的结晶取向。

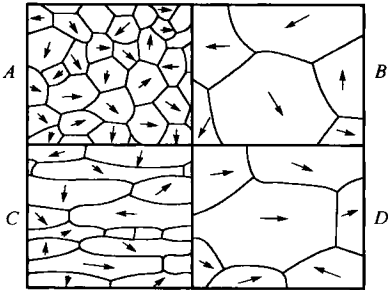


图 6-21 单相金属的显微组织特征

(A 与 B 的比较)晶粒尺寸;(A 与 C 的比较)晶粒形状;(B 与 D 的比较)择优取向

1) 晶粒的形状

晶粒的大小通常用直径来表示,但单相金属中呈球形的晶粒却极少。更确切地说,

晶粒必须完全填满空间而同时又要力求保持最小的晶界总面积,这样形成的多面体晶粒称为等轴晶(图 6-21 中 A),因为其在三个坐标方向上晶粒的尺寸几乎相等。除了等轴晶外,其他常见的晶粒形状有片状的(图 6-21 中 C,即单方向拉长的)、柱状的或枝状的(即树枝状的);这些形状的晶粒都是不同加工条件的结果。等轴晶的性能是各向同性的,片状等晶粒会造成一定程度的各向异性,如经大变形的冷轧钢板,其纵向性能明显优于横向性能。

### 2) 晶粒的大小(尺寸)

单相多晶体材料的晶粒尺寸是一个十分重要的冶金参数,晶粒细小的材料有较高的强度,同时还有较好的塑性和韧性(比较图 6-21(A)与(B))。因此,人们常采取各种工艺措施来细化金属和陶瓷的晶粒(详见第 8 章有关部分)。反之,若尽量减少晶粒的数目,晶粒可以长得很大,甚至得到只有一颗晶粒的单晶体(这需要特殊的制备技术)。单晶体一般只作为功能材料,如半导体中的硅片等。

工程上,对晶粒大小常用参照标准图片评级的方法,即国际上通用的 ASTM 晶粒度评级法,其数学关系如下。根据放大 100 倍的金相照片测出每平方吋内的晶粒数  $N$ ,代入  $N=2^{n-1}$ ,则 ASTM 晶粒度数值  $n$  便可计算出来。ASTM 晶粒度数字大,则表明晶粒数目多,也就是晶粒细。对钢材而言,通常把 5~10 级晶粒度的钢,称为细晶粒钢,把 10 级以上的称为超细晶粒钢。

细化晶粒的方法对于提高陶瓷材料的性能同样有效果,微晶刚玉( $\leq 5\mu\text{m}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的强度要比一般刚玉( $\geq 100\mu\text{m}$ )的强度要高出 5 倍之多。

### 3) 晶粒的取向

通常,金属内各晶粒的取向是完全任意的(图 6-21(a)),但也有例外。晶粒单方向排列的取向会造成性能的方向性(图 6-21(d)),也是一种各向异性,尽管其晶粒的形状是等轴的)。从工程角度来看这点是很重要的,例如,铁在[100]方向上比其他方向有着更高的磁导率。因而,如果将变压器的硅钢片加工成具有一定的择优取向,以使各晶粒的[100]方向与磁场方向一致,这样变压器的磁性能就得到显著的提高,因而在电力损耗方面每年可节省上百亿美元(仅美国)。

最后,需要指出的是,合金固溶体的组织特征与纯金属完全一样,显微镜下无法区分二者的差别,只有用其他化学或物理的方法才能显示出其合金元素的存在。

## 6.6.2 多相材料的组织与性能

如前述,如果合金元素的含量超过了它在基体金属中的溶解度,就会形成第二相。第二相可以是一种新的固溶体(以另一组元金属为基),也可能是由两组元组成的化合物或中间相。此时,合金组织至少由两个相所组成,这样便成为多相组织。多相组织的材料是最常见的,6.5 节介绍的共晶、共析和包晶等反应的产物都是两相混合物。工程上绝大多数的钢铁材料以及许多有色金属材料都是多相合金;毫无疑问,陶瓷材料也是晶相、玻璃相及气相的多相系统。

同样,多相合金中,各组成相也可以具有不同的大小、形状和取向。此外,还有每个

相的数量变化,以及相的各种各样的分布。那么,对于两相合金,其显微组织就是指该合金的二组成相的类型与性质、各相的相对量、第二相的形状及分布特征等。

### 1) 两相合金的性质、组织状态与性能

概括地说,两相合金是由基体相(体积分数占 50%以上)和第二相所构成。其第二相的形状与分布常常千姿百态,且与其数量有关,归纳起来有下面几种可能性(图 6-22)。

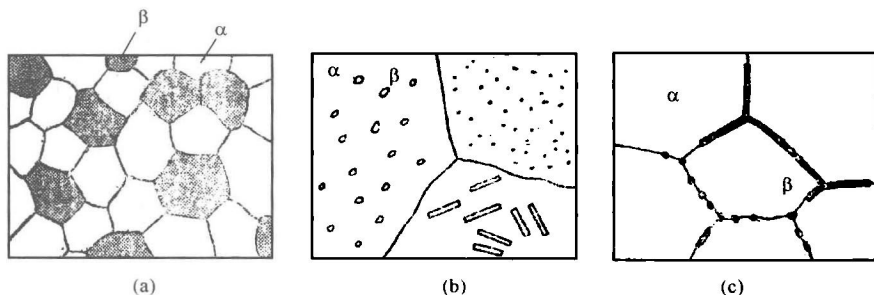


图 6-22 两相合金分布的几种情况

图 6-22(a)是两个相(或两种组织)都为等轴晶粒的情况。这一般是在两个相均是固溶体且数量比较相当的情况下产生的,这时两者均匀地相互混合、分布在一起,合金的力学性能是两个相或两种“组织”性能的加权平均值,合金总的性能通常是具有一定的强度和较好的塑性、韧性。

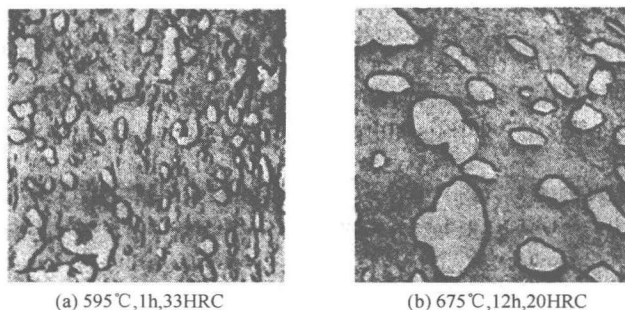
如果第二相是化合物,一旦其体积百分数较大,则会使合金显示出极大的脆性,甚至无工业应用价值。在更多的情况下,是较少数量( $\leq 20\%$ )的第二相以球状、点状或短片状等均匀地分布在固溶体的晶粒内(图 6-22(b))。这时尽管化合物的数量并不很多,但它将起强化基体相的作用,从而能较显著地提高材料的强度,工业中很多常用的合金往往利用这一组织特点来强化材料(第 8 章)。但与此同时,材料的塑性、韧性必将下降。适当增加第二相的数量或使第二相变细都会大幅度地改善材料的性能,这常常是金属材料进行热处理的目的。

下面进一步讨论第二相的大小、形状、分布与数量对材料力学性能的影响。

### 2) 第二相大小(尺寸)对性能的影响

图 6-23 是所观察到的不同尺寸第二相对性能影响的一个例子。

同成分的共析碳钢(0.8%C)都先经加热转变为奥氏体,再快冷得到马氏体(一种高硬度的非平衡组织)。紧接着在两种不同温度高温回火,形成含有铁素体(F)和渗碳体( $\text{Fe}_3\text{C}$ )的回火组织。此两个试样的成分相同,因此具有差不多相同数量的铁素体与渗碳体,其不同点在于渗碳体的颗粒大小。具有较细渗碳体颗粒的钢是在  $595^\circ\text{C}$  下只回火 1 小时,另一个试样在  $675^\circ\text{C}$  下回火 12h,后者有时间使渗碳体颗粒聚集成较大(但较少)的颗粒。硬的渗碳体颗粒能限制软而有延性的铁素体基体的塑性变形,其约束的大小直接正比于两相之间的接触程度——即单位体积内铁素体与渗碳体之间的相界面

图 6-23 共析钢回火马氏体( $\times 11000$ ), 都先淬火到最大硬度(65HRC)

积。因而,(前者)细小的渗碳体颗粒对延性铁素体基体的强化作用比(后者)大颗粒的渗碳体更大(正如铺路时很细的砂子对沥青的强化作用要比同样体积的卵石更加有效一样)。其结果是前者的硬度、强度明显高于后者。

在图 6-24 中对于含有粗大珠光体和细小珠光体的钢,也可观察到同样的结果。此时的珠光体是从高温奥氏体化后连续冷却得到的,珠光体组织( $F + Fe_3C$ )中的渗碳体呈层片状。因此,用铁素体和渗碳体的厚度表示珠光体的粗细。从奥氏体 $\rightarrow$ 珠光体需要 Fe、C 原子的扩散,因而,与慢冷(如静止空气冷却)相比,较快的冷却(如风冷甚而油冷)得到较细的珠光体(也称索氏体、屈氏体)和较高的硬度。图 6-25 表示了珠光体片层的尺寸与屈服强度的更加定量的关系。珠光体片层越薄,单位面积内的相界面积就越大,对铁素体的变形约束也越大,那么强度就会增大。

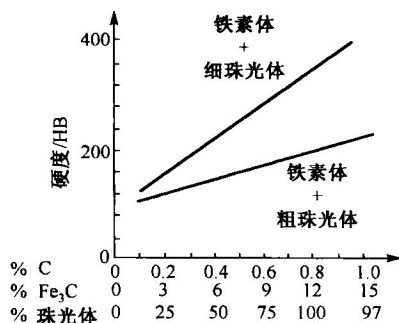


图 6-24 显微组织的尺寸对钢硬度的影响

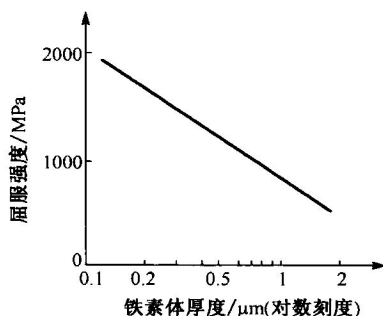


图 6-25 强度与珠光体中铁素体厚度的关系

### 3) 第二相形状对性能的影响

组成相的形状对材料性能具有重大影响。

对于共析成分的碳钢可以看到两种截然不同的相的形状和分布。如图 6-26(a)所示的珠光体是铁素体和渗碳体的片层状混合物,它通过具有共析成分的奥氏体直接分解而得;图 6-26(b)是通过球化退火处理得到的球状(粒状)珠光体,其渗碳体为球形颗粒,弥散在铁素基体内(因此得名)。尽管两者具有相同的铁素体和渗碳体的体积百分

数,但是却有着明显不同的力学性能(图 6-27)。片状渗碳体对于铁素体形变的阻力(塑性约束)要强于球状渗碳体,且非球形组织中单位体积内所具有的相界面积也较大,因此,综合效果是球状珠光体的硬度、强度要比片状珠光体的低(图 6-27(a)),但它的韧性较高(图 6-27(b))。

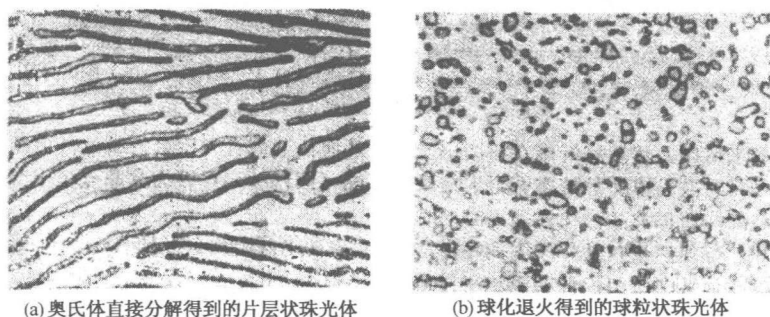


图 6-26 共析钢(0.8%C)的显微组织

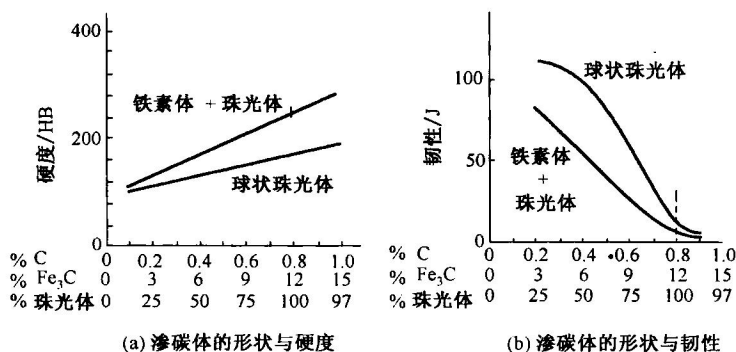


图 6-27 珠光体的硬度和韧性与渗碳体形状的关系

#### 4) 第二相分布对性能的影响

少量第二相,尤其是化合物,它们的分布对于材料性能往往是至关重要的。

第一种情况:第二相呈晶界网络分布。材料在高温析出(或缓慢冷却)的情况下,析出相易在晶界上出现,因此形成晶界网络状的新相,这已在图 6-22(c)中示意地表现出来了。这是第二相在固溶体中的一种常见组织分布特征,它将对材料的性能带来明显不利的影响。当硬脆的第二相沿着晶界连续分布时,就为断裂提供了捷径,那么不管基体相的性能如何,材料将完全表现为脆性。如果第二相的熔点低于材料的热变形温度,那么材料热变形时,将由于晶界第二相的熔化使各晶粒失去联系,这种现象称为热脆性。例如,钢中含硫量较高时,在 Fe 晶界上会形成低熔点的 FeS 薄膜;铜中含有微量铋时( $<0.005\%$ ),低熔点铋也分布于晶界,呈薄膜状。它们都表现出一定的热脆性。

第二种情况:少量第二相呈晶内颗粒状分布。与上述相反,冷速较快、转变在较低

温度进行时,析出颗粒为细小的弥散体(参见图 6-22(b)的右上角)。这种组织状况不会使材料的韧性过多削弱,反倒由于在延性的基体内弥散着许多细小的硬颗粒,得到一种极有利的情况,那就是细小硬颗粒限制了塑性变形,因而强化了显微组织中的基体。同时,延性的基体又具有韧性,裂纹的扩展通过基体相时需要消耗较多能量,这就使整个材料既有较高强度,又有较好的韧性。这也是钢材先经过加热奥氏体化,再行淬火及中温回火( $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ ,得到回火屈氏体)或高温回火( $550\sim 650^{\circ}\text{C}$ ,回火索氏体)后所具有的组织与性能状态。因此,可用以制作诸如汽车上的板簧、各种弹簧以及重要轴类等结构零件。许多弥散硬化合金也属于这一类型。

#### 5) 第二相数量对性能的影响

相的数量是影响材料组织与性能的又一要素。

已熟知,材料可通过“掺杂”或加入“填料”而强化,工程上比比皆是。例如,橡胶中加入碳粒;黏土中掺入砂子;砂子加到沥青或柏油中;木屑加到塑料中;金属间化合物颗粒加到软金属中以增加其抗变形的能力,等等。对于第4个例子,酚醛树脂本身虽有较大的强度,但在应力下易于剪切破坏,第二相木屑颗粒的加入阻碍了树脂的滑移,增加了抗变形的能力;另外,木屑(或锯末)本身的强度几乎为零,加入酚醛树脂后其作用如同黏结剂,使细小的木屑黏结在一起,成为强度、硬度都较好的俗称电木或胶木的工程材料。试验表明:由于伴随着相的混合而产生的强化作用,当其成分居中或相当时,将得到最高强度。

已经研究得比较透彻的钢中珠光体提供了关于显微组织和力学性能之间关系的定量例子。图 6-28、图 6-29 给出了钢的硬度、强度、延性和韧性与其含碳量之间的关系。钢中含碳量高低可以用渗碳体相( $w_c$  为 6.69%)的百分数来表示,或者根据显微组织也可以用珠光体( $w_c$  为 0.77%)的百分数来表示。0.4%C 的 40 钢具有近 50% 的珠光体,其余是先共析铁素体; T8 钢(0.80%C)具有差不多 100% 的珠光体。很明显, $w_c$  越高,两相间的界面越多,片状渗碳体限制延性铁素体变形的塑性约束作用越强。因此,图 6-28 中曲线的斜率是正

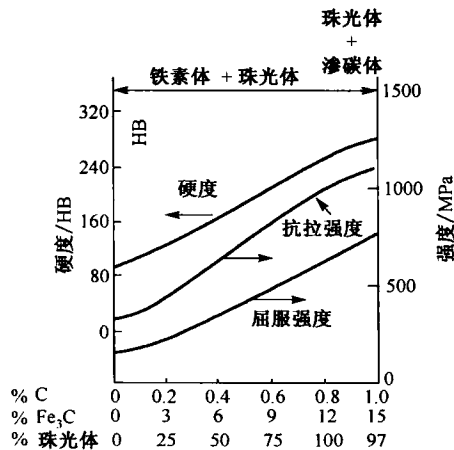


图 6-28 退火碳钢的硬度、强度与含碳量的关系

值。基于同样理由,图 6-29 中曲线的情況正好相反。具体地说,当基本无延性的渗碳体含量越多时,断裂前发生的塑性变形就越少,这样不仅材料的延性越差,而且其韧性也越低。也能根据显微组织的特征来说明:随着含碳量增加,珠光体量增多,沿着渗碳体片的脆性路径接近连续,那么裂纹也就容易扩展,从而使材料发生一定程度的脆化。

气相也是陶瓷材料的组成相之一,随着气相数量增加,其性能明显下降。气孔率  $\rho$



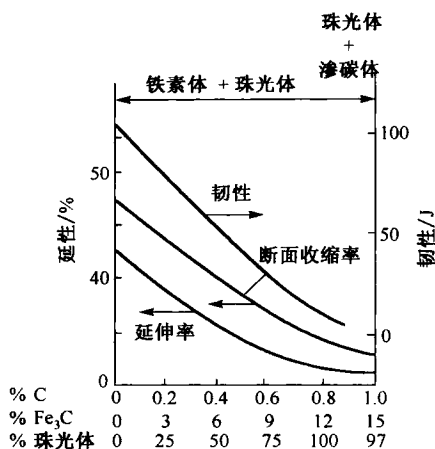


图 6-29 退火碳钢的韧性、延性与含碳量的关系

对陶瓷弹性模量  $E$  的影响可用下式表示:

$$E = \frac{E_0(1-\rho)}{1+2.5\rho} \quad (6-38)$$

式中,  $E_0$  为无孔隙时( $\rho=0$ )陶瓷材料的弹性模量。

对于气孔率  $\rho$  与陶瓷强度  $\sigma$  的关系, 最常用的是 Ryskewitsch 提出的经验公式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha\rho) \quad (6-39)$$

式中,  $\sigma_0$  为无气孔时的强度,  $\alpha$  为常数, 其值为 4~7, 许多试验数据与此式接近。据此关系式可推断: 当气孔率  $\rho=10\%$ , 陶瓷的强度就下降到无气孔时的一半。

## 本章小结

在简要回顾物理化学中的热力学基本概念与基本定律的基础上, 加深了对材料系统中重要热力学参量  $G$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $H$  等材料学内涵的理解与应用。进一步讨论了材料的成分和所处的温度对于自由能的影响, 以及多相材料系统自由能的确定方法。不同温度的自由能—成分曲线的一个重要应用就是建立材料相图, 并分别介绍了金属材料、陶瓷材料和高分子材料中所出现的相的类型、性质以及常用的材料相图的类型。最后, 作为应用, 表明了材料中相的特征和存在状态, 即显微组织状态(组成相的性质、数量、形状、取向、大小与分布)对材料的性能起着极其重要的影响。

## 思考题与习题

1. 分析熵的热力学意义及在材料系统中的统计意义, 以及熵对于材料系统平衡态的巨大作用(可举例说明)。
2. 影响材料系统自由能的两大因素是什么? 对于材料系统产生什么具体影响?
3. 试分析自由能—成分曲线与材料相图的关系。
4. 分析材料相图的含义和工程意义。
5. 试分析相与组织二者概念上的差异以及相互间的联系。
6. 陶瓷材料、金属材料和高分子材料都有哪些主要组成相? 说明它们的性质与作用。
7. 归纳单相、多相组织的形貌特点以及对材料性能的影响。
8. 分析材料中第二相的情况以及对材料性能的具体影响。

### 扩展阅读材料 11: 橡胶的熵致弹性(熵弹性, entropy elasticity)

橡胶的通俗概念是“施加外力时发生大的形变,外力除去后形变可以恢复的弹性材料”。然而,一般人未必都了解,橡胶的高弹性却是来自熵,即“熵致弹性”。

#### 1) 熵致弹性的现象和性质

(1) 现象。软橡胶类材料是典型弹性体(图1)。它们虽然具有一定的形状(如一根自由状态的橡皮绳),但是,只需施加很小的力(如手拉)就可使它产生很大的弹性变形,一旦卸去外力(一松手)则橡皮绳基本回到原来状态。而且,在一较宽的温度范围内,某类橡胶的弹性行为保持不变。尽管橡胶的弹性行为也是可逆的,但其高弹性性质完全不同于金属或陶瓷材料。研究表明:橡胶其高弹性回复的驱动力并非来自其分子间的弱键合能,而是橡胶内部绳状分子状态变化的配置熵(组态熵,也属于混合熵范畴)。

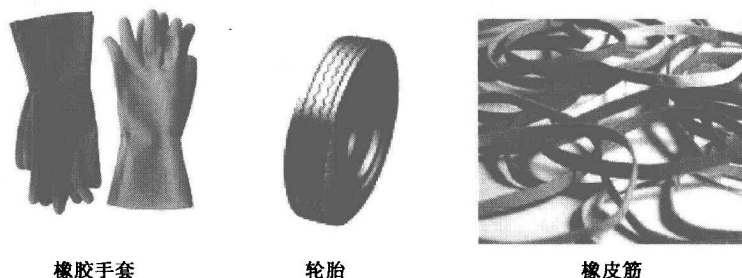


图1 橡胶高弹性的利用

(2) 性质。如 6.1 节所述,当材料系统内分子(或原子)排列有序度降低、混乱程度增加时,系统的熵也增大。所以,当橡胶受外力变形时,若无内能变化(可忽略),则其抵抗变形的收缩力(弹力)完全是由熵的变化( $-T\Delta S$ )而产生的,这种由于系统熵变而引起的弹性称为熵致弹性,或称熵弹性。

#### 2) 材料的二类弹性形变

物体(材料)受力作用后发生的可逆(弹性)形变,主要有两种:

(1) 能量弹性( $\leq 0.1\%$ )。由固态低分子物(金属、陶瓷等)或某些高分子物在外力短期作用下所呈现。此类弹性变形的数值很小(多低于  $0.1\%$ ),其变形的特征是所需要的力大,弹性模量很高(金属、陶瓷的弹性模量达到  $30\text{GPa}$  以上),应力—应变呈线性关系。其弹性变形是由其特征物理量——弹性模量所控制的。

金属中每个原子都被原子间力保持在晶格中,使金属变形的功是用来改变原子间的距离,引起内能的变化(参见图 4-4 的  $E(r)-r$  曲线)。因而其弹性称为“能弹性”。其弹性变形的范围比橡胶中主要由于体系中熵的变化而产生的“熵弹性”要小得多。

(2) 熵致弹性或高弹性( $100\%\sim 1000\%$ )。表现最明显的是具有交联链的高聚物(如理想橡胶)。在玻璃化温度以上,理想橡胶在应力作用下体积并无变化,而其链段从杂乱排布变成较规则的排布,随即熵值减少。因此,回弹力完全是由于大分子链段取得杂乱的排列后有使熵值达到最大的倾向所造成的(符合热力学第二定律的熵增原理)。这种形变的弹性模量比能弹性中的弹性模量小得多,而且,在一般的使用范围内,橡胶的应力—应变曲线是非线性的,因此橡胶的弹性行为不再能简单地以杨氏模量来确定。

### 3) 高聚物的高弹态与熵弹性

玻璃态或高度结晶态的高聚物在屈服之前所发生的小形变是可恢复的,称为普弹形变,其原因是由高分子的键长、键角变化引起的。非晶态聚合物在玻璃化温度  $T_g$  和黏流温度  $T_f$  之间所处的物理状态称为高弹态(high elastic state),高弹态是基于链段运动而特有的力学状态,其主要特征就是受较小的力就可以发生很大的可逆形变(100%~1000%)。高弹态的弹性模量仅约  $10^6$  Pa(而玻璃态高达  $10^9$  Pa),高弹性形变是外力下链段运动使链分子发生伸展运动、卷曲运动的宏观表现,因此,高弹态即是一种“熵弹性”。

熵弹性的结构本质是高聚物形变时需要克服的分子链构象变化的势垒。橡胶在室温下就处于高弹态,受力时橡胶的内能几乎不变,但分子链由卷曲到伸展,分子成为更有序的排列甚至结晶,熵值(混乱度)由大变小( $\Delta S < 0$ ),使系统的自由能升高(此时,有  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx -T\Delta S > 0$ )。因而,这一变化的终态是不稳定的。一旦卸去外力,橡胶分子即受到弹性回缩力,有自发恢复到初态的倾向。所以,高弹形变是可以回复的,橡胶被拉伸和回复的整个过程都是熵变起作用,内能几乎不变。根据橡胶弹性热力学方程的分析,可进一步说明其弹性力起源于由形变引起的橡胶的构象熵随伸长而变化(熵变化),表明橡胶类高弹性材料其热力学的本质为熵弹性。

橡胶的熵致高弹性是由其基本结构特征(玻璃化温度  $T_g$  低于室温,分子链柔软、高度可动,分子间部分交联等)所决定的,由熵致弹性可以完满解释橡胶的高弹形变。

其一,大的形变。这是大分子链在外力作用下,由于熵的变化可伸展开来的分子长度是其原态(无规线团)均方(根)末端距的 100~1000 倍;

其二,形变可逆。这是(自然状态)卷曲链——(外力作用下)伸展链(熵值降低,不稳定)——(外力去除)卷曲链(熵值升高,稳定)的循环过程;

其三,热效应。对于恒温可逆过程,  $\Delta Q = TdS$ 。拉伸时,  $dS < 0$ , 熵减过程,  $\Delta Q < 0$ ; 回缩时,  $dS > 0$ , 熵增过程,  $\Delta Q > 0$ 。即橡胶形变时有明显的热效应:当把橡胶试样快速拉伸(绝热过程)时温度会升高(放热),这正对应着熵值的减小(链段从无序到有序),此外还可能有分子链的结晶放热和分子内的摩擦生热;卸力回缩时温度会降低(吸热),对应着熵值的增大。而金属材料变形时却与之相反。

### 4) 熵致弹性的工程意义

高聚物的熵致弹性使橡胶成为应用最为广泛的弹性材料。此外,利用聚合物熵弹性的例子还有:弹性记忆材料(热收缩膜、管)、阻燃应用上的防滴落、塑料增韧改性等。熵弹性引起故障或缺陷的例子有:纤维的出口膨胀,挤出成形时熔体畸变和破裂。

高聚物的熵弹性是基于链段运动的一种力学状态(高弹态),可通过玻璃化转变而达到。但只有在相应的温度范围内其熵弹性才展现出来。高于一定温度,橡胶会因老化(发生黏性流动)而失去弹性,低于一定温度时,橡胶会由于发生玻璃化(变脆)而失去弹性。如何改善橡胶的耐热性和耐寒性,即扩大其使用温度范围是十分重要的。改善橡胶耐热性的成功范例是硫化橡胶,其具有交联的网状结构,除非分子链断裂或交联键破坏,橡胶是不会流动的,从而使其耐热性大为提高。提高橡胶耐热性的另一途径是其主链上应不含或少含双键,因双键易被环境中的臭氧破坏而裂解。降低橡胶的玻璃化温度  $T_g$  或避免结晶,都可明显改善橡胶的耐寒性。业已明了:导致高聚物玻璃化的主要原因是其大分子链互相接近、分子间作用力加强,使链段运动被冻结的结果。对应的主要措施是加增塑剂、采用共聚法,以及降低高聚物的结晶能力等。如线性聚乙烯(PE)的分子链很柔、 $T_g$  很低,但因其主链规整度高,易结晶,所以不能作为橡胶材料;引入体积较小的非极性取代基(甲基)破坏其规整性,从而大大削弱其结晶性,这就是乙烯与丙烯共聚橡胶,其  $T_g$  温度低至  $-60^\circ\text{C}$ 。

(杨瑞成撰写)

## 扩展阅读材料 12:相变效应与“锡疫”(tin pest)

### 1) 相变及其效应

相变是在一定条件下物质(材料)从某一相到另一相的结构转变。

要使相变能进行,必须使温度低于(或高于)其平衡温度(即需要一定程度的过冷),如一个大气压下水必须在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下才会结冰。下章将述及:相变的一般过程是形核和长大。除过冷外,母相中有晶核存在也是结晶的必要条件,且一般都是非自发形核。作为生活中的现象:人工降雨、冬天窗户结冰时窗花多自窗框发生、发展,都是其例。

相变过程引起材料结构变化的同时必然带来一系列的性质变化,甚至是突变,如体积的变化,各种性能的变化等。最典型的即是金刚石与石墨:高温高压下,可由六方层状结构的石墨制备立方结构的金刚石,前者特软,可作润滑材料,且可导电;后者最硬,可作切削工具,是绝缘体。同样含碳量为0.8%的高碳钢锯条、铣刀,一旦经高温加热随后水中快冷(淬火)的工艺,发生奥氏体向马氏体的结构相变后,其硬度数倍于热处理前的退火状态(组织结构为珠光体)。

### 2) “锡疫”与传奇

材料的相变还会带来一些想象不到的奇异现象与结果,甚至发生灾难,锡疫(tin pest)便是其例之一。

锡是大名鼎鼎的“五金”——金、银、铜、铁、锡之一。早在远古时代,人们便发现并使用锡了。在我国古墓中常发掘到一些锡壶、锡烛台之类的锡器。据考证,我国周朝时锡器的使用已十分普遍。国外在埃及的古墓中,也发现有锡制的日常用品。

锡疫,简单来说就是锡也会生病。是指锡在低温下失去原来的塑性,崩碎成粉末的现象。而且,未染上“锡疫”的锡板,一旦和有“锡疫”的锡板接触,也会产生灰色的斑点逐渐“腐烂”掉,即此现象会因相互接触而蔓延。因此,人们称这种现象为锡“疫”。

1912年,英国一支5人探险队,在探险南极途中,遭遇了罕见的超低温天气,可是用于取暖的煤油却漏光了,寒冷、饥饿……探险队员全部冻死在南极冰原。原来,装煤油的铁桶是用锡焊接的,而焊缝的锡却莫名其妙地化成灰尘,煤油泄漏了……

19世纪的一个寒冬,俄国彼得堡的天气异常寒冷。官兵们发现所有新发的军大衣都没有纽扣。传说沙皇听了勃然大怒,下令要严惩监制军装的大臣。但经调查,军装入库时是有扣子的,钉扣子的线没有被割断的痕迹,只是在每个钉扣子的地方有一小堆灰色粉末,军装上原来钉的是锡做的纽扣。“为什么锡扣子在仓库里变成灰色粉末了呢?”大臣们百思不解,找到了彼得堡科学院,科学家们为此绞尽了脑汁。后来,一位科学家说锡纽扣变成粉末是天冷冻的,沙皇不相信,非要他拿出证据不可。据说,此科学家要了一把锡酒壶放到花园里的一个石头桌子上,几天后科学家和大臣们陪同沙皇一起到花园去观察锡壶(图1)。一看,锡壶仍旧放在那里,沙皇、大臣不约而同地怒视科学家。但科学家胸有成竹地走到锡壶跟前,轻轻地用手指一捅,锡酒壶就像沙子堆似的塌了下来,变成一堆粉末。科学家解释说,因为那年冬天天气特别冷,军大衣上的锡纽扣就和锡酒壶一样被“冻”后变成锡粉末了。

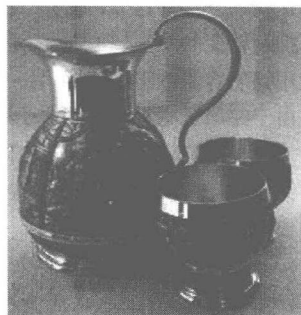


图1 锡制品

无独有偶,1867年冬天,俄国彼得堡海军仓库的大批锡砖,一夜之间不翼而飞,留下了一堆泥土

一样的灰色粉末。传说几十年以前,某国一辆军用列车运载一批急需锡锭到某地,在严寒的原野奔驰之后,这批白色的金属锡全变成了灰色无用的粉末。

以上种种的奇怪现象,似乎金属白锡受寒也会伤风感冒一样,瞬时蔓延、彻底毁灭,人们称之为“锡瘟”或“锡疫”。其原因何在呢?

### 3)“锡疫”本质与材料科学

锡有三种晶体结构:白锡、灰锡和脆锡,都是锡的同素异构体。在  $13^{\circ}\text{C}$  以上时,是常见的亮晶晶的块状白锡( $\beta$  锡),其可塑性很好,可制作高贵的装饰品或表壳、酒壶以及茶壶等。但是如果温度低于  $13^{\circ}\text{C}$ ,白锡就不再稳定了,开始转变为它的同素异构体灰锡( $\alpha$  锡),晶体也就会渐渐崩裂粉碎。但这一相变的滞后很明显,转变速度很慢,故而,一般在  $0^{\circ}\text{C}$  附近金属锡并未“变质”。但一旦降温至  $-33^{\circ}\text{C}$  以下时,这种转变的速度最快:白锡就失去光泽,变成暗灰色,最后碎裂成粉末状物质(灰锡)。事实虽如此,但奥秘何在,其本质是什么呢?

原来,锡在较高温度下是金属状态的白锡(金属键结合),具有良好塑性;而在低温下具有非金属特征的灰锡(共价键),却是稳定的。白锡的密度为  $7.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,而灰锡的密度只有  $5.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。鉴于转变的过冷现象,在  $-30\sim-40^{\circ}\text{C}$ ,只要稍微振动,或白锡上有灰锡斑点,就会立即发生从白锡到灰锡的转变。而且,一旦开始就会一直进行到底,像传染病一样,使一堆白锡全部发“瘟”而破碎。

从材料科学角度,一是锡发生的同素异构相变存在着较大的体积变化(体积增大约 20%);二是低温下的灰锡(共价晶体的本性)性质极脆。由于转变产生的拉应力(转变时两种结构体积的差异而产生),可使低温下的锡晶体破碎为粉末(发生“锡疫”)。正是这一现象给 1912 年的南极探险队带来灾难性的后果,以及上述其他怪事的发生。此外,由于白锡→灰锡的转变伴随着键型和密度的显著变化,其相变的阻力甚大,故而过冷很大、相变滞后明显。因而,白锡可在  $0^{\circ}\text{C}$  附近长期不发生转变,而以亚稳状态存在;还有,“锡疫”的“传染”、“蔓延”问题,那是因为已(转变)存在的灰锡作为非自发形核的衬底,起类似触媒、催化剂的作用,大大促进了完好的白锡锡板向灰锡粉末的转变。

应说明的是,从灰锡到白锡的逆向相变也是会发生的。当达到足够的过热度,温度回升到  $100^{\circ}\text{C}$  时, $\alpha$  锡将又会迅速回复到  $\beta$  锡,因此,粉末状灰锡可重熔成为块状白锡。

“锡疫”能否预防?材料工作者多年的实践和研究表明,锡中所含的少量铝、铜、镁、锰、锌等杂质,可加速白锡→灰锡这一转变;然而所含的铋、铅、锑、银、金等杂质可使转变减慢,含量增到一定量时,甚至可抑制转变的发生。故而,为避免“锡疫”的发生,一方面,锡在储运过程中的温度不可太低,寒冷地区不能用锡质容器或锡焊容器;另一方面,科学家们已经找到了预防“锡疫”的物质,其中的一种就是铋。那是由于铋原子中有多余的电子可提供给白锡,使其结构状态稳定化,完全消除了产生“锡疫”的可能性。

此外,锡不仅怕冷,而且怕热。在  $161^{\circ}\text{C}$  以上,白锡又会转变成具有斜方晶系结构的斜方锡。斜方锡很脆,一敲就碎,展性很差,称为“脆锡”。所以,锡虽好、用处多多,但使用锡时,要注意它对温度的要求。

(杨瑞成撰写)

## 第7章 固体材料动力学过程： 激活与扩散及相关材料行为

材料工程领域的材料制备、处理过程中的速率和相关的机理等问题，均属于动力学范畴。本章在上一章的基础上，作为材料问题的另一个重要方面，介绍与材料有关的动力学问题，然后讨论固体材料中原子或分子依靠热运动从一个位置迁移到另一个位置（超过晶体的原子间距），进行质量传输的过程，即扩散过程。最后，作为应用示例，就几个与扩散相关的现象（晶粒长大、扩散焊、烧结、蠕变等）以及相变过程、高聚物的结晶等具有工程价值的材料动力学问题作一概要讨论。

### 7.1 材料状态的改变、过程与激活能

#### 7.1.1 材料的状态改变与过程

##### 1) 材料系统进行自发过程的条件

一个材料系统，如果自发的发生某种变化，它必将趋向更稳定的状态，最终达到某个平衡状态。如果它不自发发生变化，那么就可以说该材料处于相对稳定的平衡状态。但外界条件一旦改变，例如温度、浓度或压力的任何变化都有可能改变其平衡状态，并且会在新的外界条件下引起自发的状态变化。

在等温和等压条件下，自发变化的热力学判据是体系的自由能随着某些参数的变化而同时降低（ $\Delta G < 0$ ）。在这种情况下， $-\Delta G$ ，即过程自由能变化的负值，通常称为反应或者过程的推动力（驱动力）。随着过程的进行， $\Delta G$ 下降，直到 $\Delta G = 0$ 。但是，需要强调指出的是，自由能仅仅是一个用来度量系统中发生变化可能性的有用的量。尽管 $\Delta G < 0$ 是某一过程将要进行的必要条件，但不是充分条件。例如，虽然氢和氧生成水的反应能够降低自由能，但是氧和氢的气体混合物却可以作为亚稳体系而无限地保持于室温。因此，还需要具体地研究过程的性质、亚稳态及其存在或转变的条件等。

##### 2) 材料过程的三原理

自然界有各式各样的状态，由一种状态到另一种状态，需要经历一种或一系列的过程。这些过程有的是短暂的，例如原子核裂变的某个中间阶段；有的是漫长的，如铝合金的天然时效，放射性元素的衰变过程。过程有三个共性问题：方向、途径和结果。

在材料的状态发生变化时，常存在不同过程的相互竞争，导致产物“适者生存”的现象，这就是过程的结果。例如，过共析钢（如 Fe-1.2%C）退火时，其显微组织中的层片状  $\text{Fe}_3\text{C}$  既有球化而降低界面能的（可能）过程，也有分解为稳定相——石墨而降低化学自由能的（可能）过程。控制其退火工艺可使适者生存，各得其所。材料系统所发生

的过程总是在特定的环境条件下进行的,只有那种最适于相应环境的过程(对应一定的材料结构的生成)才是最容易发生的。为此,必须具体地分析过程的方向和途径。

已经反复强调过,无论物理变化、力学运动或化学反应,这些过程无一例外地遵循热力学基本原理,都是从能量(或自由能)高的状态趋向于能量(或自由能)低的状态,并且易于沿着阻力较小的途径进行。属于材料领域的矿物界,只有极少数的金属如黄金、白金等是以游离的状态存在,其余的都是以化合物状态存在的。因此,金属材料基本都是从天然矿石经过熔炼等方法制备而来的,它们有一种向原矿物质“回归”的倾向,铁生锈即为其例。在生锈过程,钢铁变为  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等的化合物,如氧化物和氢氧化物(铁锈),这些化合物类似于磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、褐铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )。一个典型例子为镁合金制的飞机轮子碎片曾掉落海底,28年后完全变成了晶态镁矿石。人类耗费了大量的能源,将金属从矿石中还原出来,这便是冶金工作者的任务;而金属裸露于大自然之中产生氧化、锈蚀、剥落等自发的失去现象,这便是自然的腐蚀过程,金属腐蚀工作者的任务便是研究这种过程。金属的腐蚀就是遵循能量降低的方向、沿着阻力最小的途径进行的,比如高能量的晶界、某些电极电位低的相以及部件的某些特殊环节结构处(如应力集中部位及缝隙等处)的优先腐蚀,奥氏体不锈钢在某些介质中引发沿晶界发展的晶间腐蚀问题和钢材在硫化物等夹杂物处出现严重的点腐蚀问题,等等。

不管是材料的制备、加工和处理的过程,还是合金性能表征的过程(如力学性能测试),或者是使用材料的过程,人们都自觉或不自觉地接受了化学动力学观点,即激活能(活化能)最小的途径为最可能的反应途径。这个观点也与物理过程中阻力最小途径的概念相符合,因为阻力最小,则过程进行最快;而激活能量最小,则反应速度最大,也就是过程进行最快。两者的含义是相同的。

综上所述,材料中过程的进行遵循三条原理:①沿着能量降低的方向发生;②遵循阻力最小的途径进行;③过程的结果是适者生存。

### 7.1.2 亚稳状态与激活能

#### 1) 亚稳态的普遍性

如前所述,系统的吉布斯自由能  $G$  越小,就越稳定。那么,材料中的种种变化过程都是趋向于稳定的平衡状态。然而,由于种种原因,许多材料系统实际上并不处于  $G$  最小的平衡状态,而是亚稳定状态。上面曾提到室温下作为亚稳态的氧与氢的混合气体,可以长期存在,并不自动化合、生成最稳定的存在形式(水)。

在材料领域,亚稳态的例子比比皆是。钢经过淬火得到的马氏体组织是不稳定的,然而古代淬硬的钢经过一千多年至今仍能保持这种组织;再有,钢材对应的  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图本身就是亚稳相图,因为相比于石墨, $\text{Fe}_3\text{C}$  属于亚稳相,等等。这种亚稳状态或亚稳平衡组织并不是个别的现象,而是合乎规律的。这也正是金属热处理淬火技术的基础。当然,亚稳态的存在是有条件的,一般随着温度的升高,就更加容易达到平衡态。

#### 2) 亚稳态的性质与力学比拟

亚稳态可以定义为:在热力学上虽然不稳定,但由于某种原因而能暂时或长期存在

的状态。它要转入稳定的状态,必须获得必要的附加的能量来越过一定的能垒(能峰)。为了更好地说明这一较为抽象而重要的问题,作一力学比拟,如图 7-1 所示方块的几种力学状态。图 7-1(a)的方块处于亚稳态,若将它改变到图 7-1(c)的最稳定状态,就必须先用外力把它推至图 7-1(b)的不稳定状态,然后才能自动地变为图 7-1(c)的稳定状态。这一概念对于材料系统完全适用。材料中各种结构的形成,包括原子的运动,都涉及类似上述比拟的能量状态的变化。

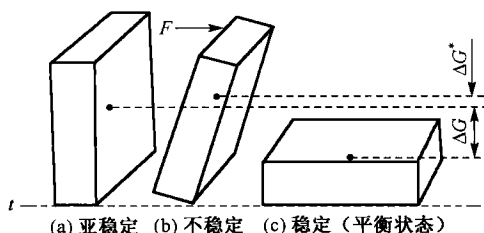


图 7-1 方块的几种状态(示意图)

有许多原因可以产生亚稳性。如上所述,金属腐蚀是自发过程,但并不总是如期发生或如期进行。金属与腐蚀介质接触时,反应的迟缓是由于将反应物的原子及分子碰到一起所遇到的困难。它们只能在金属表面相遇,因此,在任何时候,只有金属表面的一小部分材料参加反应;而且,如这个表面为反应产物所阻塞,或为不起化学反应的钝性膜所保护,除非原子(或分子)能够穿过保护层,否则不能相遇及发生化学变化。

### 3) 亚稳态的转变与激活能

在材料生产和应用中,许多过程都牵涉原子在固体中的运动及运动速率。在这些过程中原子自发地重新排列,进行固态下的反应,形成新的更稳定的结构等。为从不进行反应的状态过渡到能够进行反应的状态,参与反应的原子需具有足够的能量来克服能垒,这一过程便称为激活或活化。它是材料的亚稳态能够实际存在以及造成各种反应速度快慢不同的重要原因之一。

材料系统一旦处于亚稳状态,其稳定性的大小即发生转变的可能,就取决于上述过程阻力(激活能)的大小和温度等条件。激活能或活化能就是所需的超过原子平均能量的附加能量。图 7-2 表达了这种对于固态下的反应过程特别重要的亚稳性,原子要从 A 到达 C 位置,必须获得必要的附加能量  $Q$  而先到达 B 位置(亦称鞍点位置),然后再自动地到达 C。 $Q$

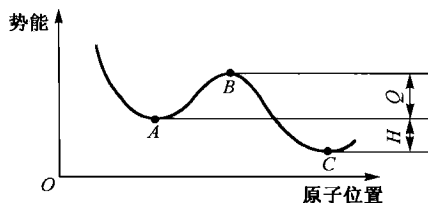


图 7-2 原子由 A 转到 C 时所需克服的位垒  $Q$ (示意图)

就是激活能,对于图 7-1 的方块比拟,对应  $Q$  的即是  $\Delta G^*$ 。那么,从 B 到达 C 时释放的总能量已不是  $Q$ ,而是  $Q+H$ ,其中  $H$  为始态与终态的能量之差,称为反应热,它以热、光、声等各种能量形式表现出来。此图同样适用于热激活过程,即 A 态获得所需的额



外热能  $Q$  后,到达激活状态  $B$ ,进行反应(或进行某个材料过程)最终到达  $C$  状态,这样表示的反应是放热反应,放出热量  $H$ 。

## 7.2 玻尔兹曼分布与阿伦尼乌斯定律及其应用

本节进一步讨论有关材料动力学范畴的反应途径、固体中原子的热能分布以及反应速率(包括激活能)三方面问题。

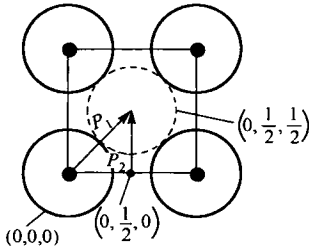


图 7-3 面心立方晶体中空位迁移的途径

### 7.2.1 反应途径

考虑在面心立方铜晶体中空位的迁移。如图 7-3 所示,假设有一个空位位于面心上,空位的迁移可由在  $(0,0,0)$  位置的原子与在  $(0,1/2,1/2)$  位置的空位之间互换位置而实现。进行这个反应过程有两种可能的途径:

$P_1$  途径—在  $(0,0,0)$  位置的原子直接(一步)移动至  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  空位的位置;

$P_2$  途径—从  $(0,0,0)$  位置移至  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  间隙位置,再移至  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  位置。

上述原子离开  $(0,0,0)$  平衡(或亚稳平衡)位置需要克服势垒的两种情况见图 7-4 与图 7-5。显然,  $P_2$  途径的能垒较大,  $P_1$  途径的能垒较小。反应总是按最容易的途径进行,其反应的速率最快。因此,对所讨论的情况,反应途径为  $P_1$ ,其相应的阻力(或激活能  $Q$ )最小。只有那些激活能量级超过  $Q$  的原子(空位)才能进行迁移,此时,这些空位或原子处于激活(或活化)态。原子具有激活态的几率或具有激活态的原子分数可由下述的玻尔兹曼分布规律来决定。

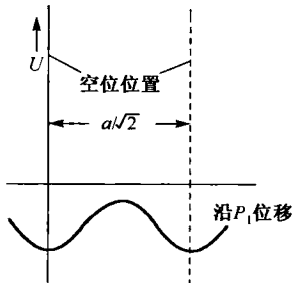


图 7-4 原子沿  $P_1$  途径的势能变化

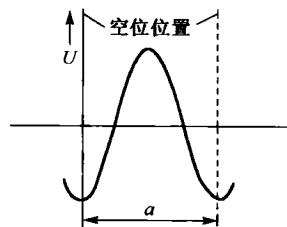


图 7-5 原子沿  $P_2$  途径的势能变化

### 7.2.2 原子、分子的热能分布与玻尔兹曼定律

#### 1) 平均动能与热能分布

由物理学或物理化学,  $1\text{mol}$  气体的总平均动能  $E_K$ , 随温度  $T$  成正比例增加, 即

$$E_K = \frac{3}{2}RT \quad (7-1)$$

$R$  是气体常数,为  $8.364\text{J/mol} \cdot \text{K}$ 。若单个气体分子,则为

$$E_K = \frac{3}{2}KT \quad (7-2)$$

然而,这并不意味着空间中所有的气体分子都具有这一相同的能量。实际上,在给定的温度下,对于任意给定的时刻,所有气体分子的能量并不完全相同。更确切地说,各分子的能量分布在一个范围内,这个范围可以从零到很高的数值。当然,大部分原子的能量都在其平均值附近。对应地,在一定的时间间隔内,某一特定分子的能量也可从接近零到非常高的数值范围内变化,当然,在大部分时刻,它的能量是处于平均值附近的。这样就形成一个能量分布即能谱,能谱内气体分子的具体能量是按统计规律分布的。

以上述及的气体分子的动能分布,对于液体和固体中的原子(或分子)的能量分布也是适用的,如材料内原子振动的能量分布。

人们感兴趣的是那些具有高能量的原子,还常常要了解原子的能量高于某一指定能量的几率。材料内部有大量原子,它们在热波动下具有各种能量,有些原子在瞬间可具有足够高的能量处于激活态,能够克服能垒进行某种过程或反应,从一种状态进入另一种状态。这就是说材料的反应速率取决于任一时刻下能量具有等于和大于激活能  $Q$  的原子数目,这个数目是由下述材料的能量分布来决定的。

## 2) 麦克斯韦—玻尔兹曼定律

材料在热力学平衡时具有一定的能量分布,它遵循麦克斯韦—玻尔兹曼定律:在某一温度  $T$  时,具有能量  $E$  到  $E+dE$  的原子数目为  $dN = A \exp(-E/KT)dE$ 。其中  $A$  是一个常数,  $K$  为玻尔兹曼常数。将其画成分布曲线,如图 7-6 所示。

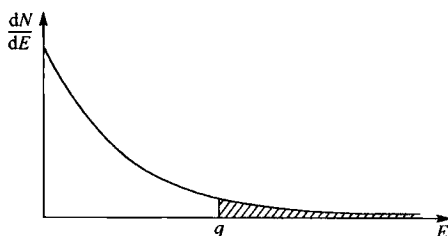


图 7-6 麦克斯韦—玻尔兹曼分布定律的图示,阴影面积为能量大于  $q$  的原子数

设  $N_T$  是材料中原子的总数,由以上热能分布的分析,可求得

$$N_T = \int_0^{\infty} A \exp\left(\frac{-E}{KT}\right) dE = AKT \quad \text{或} \quad A = \frac{N_T}{KT}$$

设  $N$  为具有能量大于  $q$  的原子数目,可得

$$N = \int_q^{\infty} A \exp\left(\frac{-E}{KT}\right) dE = \int_q^{\infty} \frac{N_T}{KT} \exp\left(\frac{-E}{KT}\right) dE = N_T \exp\left(\frac{-q}{KT}\right)$$

$$\text{或 } \frac{N}{N_T} = \exp\left(\frac{-q}{KT}\right) \quad (7-3)$$

可见材料中具有大于  $q$  能量的原子数  $N$  与总原子数  $N_T$  之比等于  $\exp\left(\frac{-q}{KT}\right)$ 。显然,温度越高, $N/N_T$  越大; $q$  越小, $N/N_T$  也越大。

### 7.2.3 阿伦尼乌斯定律及其在材料中的应用

#### 1) 反应速率的 Arrhenius 定律

从麦克斯韦—玻尔兹曼定律可以推知,对于激活能为  $Q$  的反应,具有足够能量而能克服势垒的原子数目应与  $\exp\left(-\frac{Q}{KT}\right)$  成正比,因此反应速率可表示为

$$V = A \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \quad (7-4)$$

这就是用公式表示的 Arrhenius 定律。式中,  $A$  为与温度无关的速度常数。 $Q$  的单位是 J/at(原子),若以 kJ/mol 为单位,则表示 1 摩尔原子克服能垒所需要的能量。此时要用气体常数  $R$  来代替上式中的  $K$  ( $R = N_A K$ ,  $N_A$  为阿佛伽德罗常数),式(7-4)写成

$$V = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-5)$$

这二式都说明,在许多情况下,原子间的反应速率取决于参与反应的原子中能量为  $Q$  或更高数值的活化原子数目。

#### 2) Arrhenius 定律在材料中的应用

材料领域中的许多固态反应速率也都服从 Arrhenius 定律,公式(7-5)在材料科学与工程中非常重要,因为它描述了许多材料过程的动力学,同时它也表明了温度对于反应速率的重大影响。激活能  $Q$  是材料中许多反应或过程非常重要的动力学特征参数,有助于揭示反应或过程的机理,分析相关的动力学问题。如前人的试验和研究已表明,对于材料中的扩散问题,不同的原子迁移路径其激活能  $Q$  很不相同,表面扩散、晶界扩散、位错扩散与点阵扩散(体扩散)激活能的比值大致为:

$$Q_{\text{表面}} : Q_{\text{晶界}} : Q_{\text{位错}} : Q_{\text{点阵}} = 1 : 2 : 2 : 4.5$$

相应地,其扩散速度迥异(相互之间有数量级之差)。因此,如果知道某个反应或过程的激活能数值大小,就可以推知其反应或过程进行的途径、机理。

为了在实验上测定激活能  $Q$ ,需要在不同的温度下测量相应的反应速率。通常将式(7-5)改写成为对数的形式

$$\ln V = \ln A - \frac{Q}{RT} = \text{常数} - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (7-6)$$

$$\text{或 } \log V = \log A - \frac{Q}{2.3RT} = \text{常数} - \frac{Q}{2.3R} \frac{1}{T} \quad (7-7)$$

可见,  $\ln V$  或  $\log V$  与  $\frac{1}{T}$  呈线性关系。如果实验测得不同温度  $T$  下的某反应对应的

系列速度  $V$ , 其对数 ( $\ln V$  或  $\log V$ ) 与  $\frac{1}{T}$  作图呈直线关系 (图 7-7), 那么这个反应即是热激活的一种。该直线的斜率为  $-\frac{Q}{R}$  (或  $-\frac{Q}{2.3R}$ ), 由此可求得激活能  $Q$ 。

如上例中铜晶体中空位运动所需的激活能  $E_m$ 。

阿伦尼乌斯定律适用于材料科学与工程领域内任何热激活的反应或过程, 其速度取决于  $Q$  与  $T$ 。能垒  $Q$  的重要影响是显而易见的, 除了  $Q$  之外,  $T$  的影响也很大。

温度对于反应速度的显著影响是上述公式中指数函数的结果。例如, 金属材料中许多反应的  $Q$  大约为  $167.4 \text{ kJ/mol}$ , 由式 (7-5) 可计算出, 在  $1000 \text{ K}$  时的反应速度为  $300 \text{ K}$  时的  $10^{29}$  倍。这表明, 如果  $1000 \text{ K}$  时反应需要  $1 \text{ s}$ , 则在常温条件下需要  $10^{29}$  秒, 即大约  $3 \times 10^{12}$  年! 这说明这种反应在常温下近乎停止了。前述的古代淬火钢, 其内部组织 (马氏体) 尽管很不稳定, 但经过  $1000$  多年仍能保持下来, 就是这个原因。

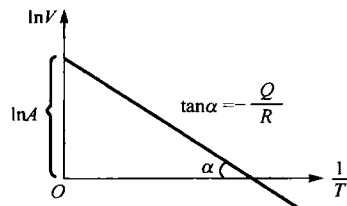


图 7-7 热激活反应的  $\ln V$  与  $\frac{1}{T}$  的关系

### 7.3 金属材料中的原子扩散过程

扩散是指原子 (离子或分子) 因热运动而发生的迁移, 从而在气体、液体和固体中产生的物质传输过程。材料中的原子扩散过程的处理是 Arrhenius 定律的典型应用。

原子在气态的运动是相当迅速的, 例如烹调时味道的迅速传播。液态中原子的运动一般要比气态时慢一些, 但还是很快的, 例如染料在水中的漫延。对流、混合和其他现象也有助于原子在气态、液态中的扩散。固态中也发生扩散, 只是因为平衡位置处原子键合的强约束作用, 使原子在固体中的迁移因受到很大的牵制而进行得缓慢。然而, 实验和理论研究都早已表明, 固体中原子的热运动的确使有些原子是可以迁移的。

材料的许多性质, 特别是较高温度下的行为与性质, 与扩散现象密切相关, 如凝固、相变、蠕变、再结晶、氧化、烧结、扩散焊、均匀退火、化学热处理等。工程上对材料进行的各种处理与加工, 基本上就是以原子能够运动为依据的, 如金属材料的热处理、陶瓷材料的烧成、铸件的凝固成形、晶体管和太阳能电池的制造, 等等。总之, 固体材料的很多物理与化学过程中, 扩散是控制其反应速率的主要步骤。

#### 7.3.1 扩散现象与规律

##### 1. 扩散现象

扩散是材料内部的原子迁移, 它起源于原子的热运动。然而, 由热运动引起的原子迁移是无一定方向的, 但在一定条件下, 即存在某种梯度 (浓度梯度、电场梯度或应力梯度等) 时, 原子可以发生定向净迁移。最常见的是, 当材料内部存在成分差别, 即具有浓度梯度时, 总体上原子就要进行有规律的定向运动, 经常发生顺向扩散, 使各区域的成分趋于均匀, 这是从高浓度处移到低浓度处的原子数目大于其反向运动的原子数目的结果。这种扩散称为下坡扩散, 简称扩散。

实际上并非所有的扩散都是下坡扩散。在某些特殊情况也会发生逆向扩散(上坡扩散),反而使固体内的成分趋于不均匀。例如,某些均匀固溶体内发生的 spinodal(调幅)分解,Al-Cu 合金过饱和固溶体时效时 GP 偏聚区的形成。当电压或外力作用在材料上时,也可迫使原子作类似的(上坡)迁移运动。这些现象说明扩散的驱动力不能简单地理解为浓度梯度,正确地讲,应是化学势梯度,或更广泛地,扩散是原子运动的过程,仍然依据自由能降低的基本原则。当然,就材料中发生的许多扩散现象,浓度梯度与化学梯度往往是一致的。

事实上,在没有浓度差别或外场作用时,金属中的原子也是在作随机运动的。就是说,即使在绝对纯的固态材料中,原子还是会从一个点阵位置移到另一个点阵位置。这一过程称为自扩散,但它对材料的行为并无多大的影响。

伴随有浓度变化的扩散可以总称为互扩散或异扩散。在金属合金和陶瓷材料中,就存在着异类原子的扩散现象。如在一定温度下将一块光制的 Ni 板和 Cu 板紧密连接在一起,Ni 原子就会通过扩散过程逐渐地进入铜板中,反过来也一样。足够长时间后镍和铜就会均匀地分布在金属材料中,成为均匀材料,其各个部位的铜镍原子的浓度都是相同的(图 7-8),此时,浓度差消失,系统达到平衡状态。

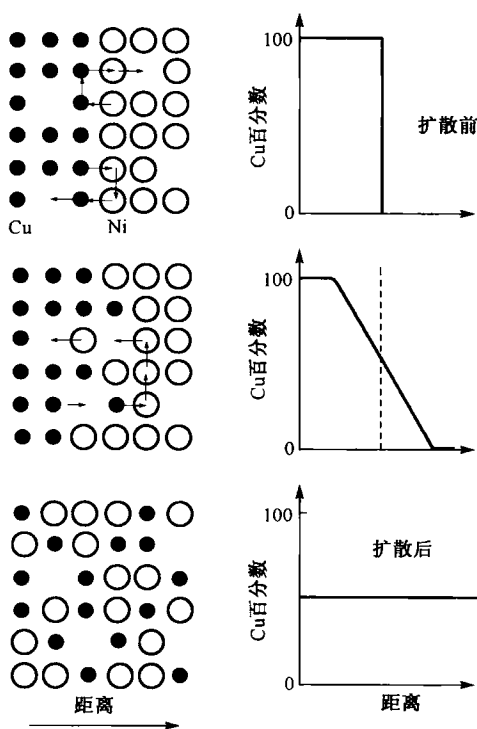


图 7-8 铜原子与镍原子互相扩散的过程

## 2. 菲克(Fick)定律及其应用

扩散的速率和数量可由 Fick 定律作定量的描述。

### 1) Fick 第一、第二定律

材料中的扩散速率可以用通量  $J$  测量。通量定义为:单位时间内通过垂直于扩散方向上单位面积的原子数目(或物质流量)。菲克第一定律指出了扩散的净通量:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7-8)$$

即扩散通量  $J$  与该截面处的浓度梯度成正比。 $D$  为扩散能力,常称扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$  或  $\text{cm}^2/\text{s}$ ),负号表示扩散从高浓度向低浓度进行(以使通量  $J$  恒为正值)。 $C$  为体积浓度( $\text{kg}/\text{m}^3$  或  $1/\text{m}^3$ ),也就是单位体积扩散物质的量。扩散通量  $J$  的单位是  $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 、 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  或  $1/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 。

菲克第一定律适用于扩散系统内各区域浓度不随时间而改变情况下所发生的扩散(称稳态扩散或稳定扩散)。一般扩散问题都是非稳态扩散(又称动态扩散),即材料内部各区域的浓度是随着时间变化的。菲克指出,在非稳态扩散的条件下,浓度随时间的变化率  $\partial C/\partial t$  将遵循以下规律(菲克第二定律):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7-9)$$

如果扩散的系数  $D$  与浓度无关,则变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7-10)$$

可见,非稳态扩散条件下,浓度随时间的变化正比于浓度梯度的变化,而不是浓度梯度本身。由此可推知,在开始扩散时,浓度梯度变化较大,故浓度随时间的变化较快;越到后来,这个变化就越来越慢。这说明材料要通过扩散而达到成分的均匀化,必须花费很长很长的时间。

### 2) Fick 定律的工程应用

菲克定律在材料科学与工程中有多种应用。其中,菲克第二定律要按特定问题的初始条件和边界条件来求解,得出  $C=f(x,t)$  的具体关系式。各种过程的条件不同,方程的解亦不同。如对于低碳钢材表面(平试样)气体渗碳的情况,其解是

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7-11)$$

式中,  $C_s$  是钢材表面处扩散原子的恒定浓度(与周围环境的渗碳介质的气氛即碳势相平衡),  $C_0$  是材料内部扩散原子的初始均匀浓度(即低碳钢的碳含量),而  $C_x$  则是通过时间  $t$  之后,距离表面  $x$  处扩散原子的浓度。 $\text{erf}$  是误差函数,可以在数学手册中查到。那么,结合不同的具体问题(如  $C_0$ 、 $C_s$ , 试样几何等)及扩散系数  $D$  的数值,通过所得的解就能求得任意时刻扩散元素的浓度分布来。在工业应用时,往往截面上某个元素的浓度分布正是欲求的目标。例如,将低碳钢通过渗碳达到某个较高碳浓度水平,或将带有成分偏析的铸件处理到某一相对比较均匀的程度。此外,在不同的条件下也可

以计算达到相同的浓度分布(一般只要在不同温度下,调整相应的扩散系数  $D$  与扩散时间  $t$  即可)所需要的时间,这使人们能确定在完成扩散工艺(化学热处理)时渗碳温度对所需时间的影响,从而制定出科学而合理的工件渗碳工艺。

### 7.3.2 扩散机制、扩散激活能与扩散途径

#### 1. 扩散机制与扩散激活能

##### 1) 空位机制

固体材料中的扩散是通过原子或分子的相对位移来实现的。在晶体点阵内,任何原子或分子要从一个位置移动到另一个位置,必须克服一定的能垒以及要到达的位置应是空着的(图 7-2、图 7-3)。这就需要两个条件:一是由热激活获得能够越过位垒的能量;二是晶体内有点阵空位或其他缺陷。迄今,已提出多种原子扩散的机制。

前面已经指出,空位是晶体材料中的平衡缺陷。扩散的空位机制是:扩散原子跳入空位,同时有空位移动与之相配合。图 7-9(a)中,晶面上的一个原子跳入空位后,原来的位置就形成了新的空位,接着其他临近原子又跳入新的空位,如此不断重复,空位就会连续的运动,而原子也将沿着与空位运动相反的方向移动。因此,实现空位机制的基本条件是扩散原子的近邻应当有空位,同时空位周围欲迁移的原子还必须具有超过能垒的能量。这种扩散方式的激活能由空位形成能和原子跳动激活能两部分(两项)组成。在体心立方、面心立方、密排六方的纯金属(自扩散)和置换固溶体合金(互扩散)中,空位机制扩散占主导地位。此外,在离子化合物和氧化物中也常有这种机制的扩散。

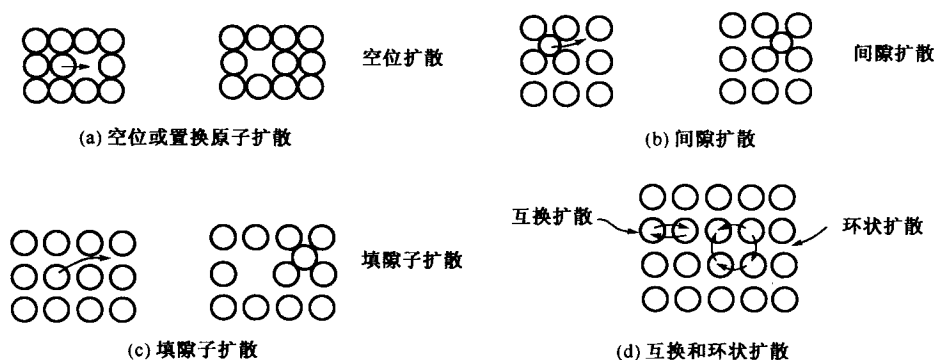


图 7-9 材料中的扩散机制

表 7-1 列出一些纯金属及置换固溶体的扩散激活能。由这些数据可以看出,随着金属熔点的提高,自扩散激活能也提高(如 Pb、Al、Au、Ag、Cu、Fe 的熔点分别是 327℃、660℃、1063℃、960℃、1083℃及 1538℃)。这是由于金属的熔点越高,其原子间的结合能也越高。那么,原子间束缚加大,扩散所需克服的能垒变高,原子扩散也就变得困难。

表 7-1 部分金属的扩散数据

扩散对	$Q(4.18\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	扩散对	$Q(4.18\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$
<b>间隙扩散</b>			<b>自扩散(续)</b>		
C在面心立方 Fe 中	32900	0.23	Mg	32200	1.0
C在体心立方 Fe 中	20900	0.011	Zn	21800	0.1
N在面心立方 Fe 中	34600	0.0034	Ti(密排六方)	22900	0.4
N在体心立方 Fe 中	18300	0.0047	Fe(体心立方)	58900	4.1
H在面心立方 Fe 中	10300	0.0063	<b>互扩散</b>		
H在体心立方 Fe 中	3600	0.0012	Ni在Cu中	57900	2.3
<b>自扩散</b>			Cu在Ni中	61500	0.65
Au	43800	0.13	Zn在Cu中	43900	0.78
Al	32200	0.10	Ni在面心立方 Fe 中	64000	4.1
Ag	45000	0.80	Au在Ag中	45500	0.26
Cu	49300	0.36	Ag在Au中	40200	0.072
Fe(面心立方)	66700	0.65	Al在Cu中	39500	0.045
Pb	25900	1.27			

2) 间隙机制

在间隙固体中,晶体结构内存在着间隙原子,这些溶质原子尺寸小而易动,它们从一个间隙位置跳到另一个间隙位置的扩散即为间隙扩散(图 7-9(b))。这一机制不需要空位,而且,相比之下溶剂原子的扩散运动(仍为空位机制)可以忽略。例如钢铁材料中 C 在  $\alpha\text{-Fe}$  或  $\gamma\text{-Fe}$  中就是通过这种机制进行扩散的。

间隙扩散时,溶质原子必须挤开溶剂原子才能进入相邻的空缺间隙位置,其扩散激活能就是溶质原子发生跳动时所需的额外能量(仅一项即可),因而,必然要比空位机制要小得多(图 7-10)。实验结果也表明,空位扩散激活能大于间隙扩散激活能。例如,C 在  $\gamma\text{-Fe}$  中  $Q$  值为  $140\text{kJ/mol}$ ,而  $\gamma\text{-Fe}$  的自扩散激活能则为  $280\text{kJ/mol}$ 。

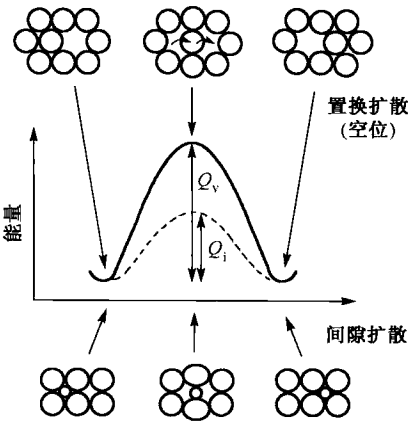


图 7-10 扩散的原子彼此挤压,需要高能量的激活能  $Q$ ,  
一般置换原子所需能量比间隙原子的大



其他可能的扩散机制尚有互换位、环行换位和填隙子机制(图 7-9(c)、(d))。但在大多数情况下,空位和间隙机制比较符合实际情况,对于扩散起着决定性作用。

## 2. 扩散途径

从扩散途径来分析,可以有体扩散(又称晶格扩散,即上述诸情况)、表面扩散、晶界扩散和位错扩散 4 种。后三者扩散都比第一种快得多,又称短路扩散。在实际过程中,这 4 种扩散途径是同时进行的,有相似的规律。但一般情况下,体扩散是最基本最主要的扩散方式,因其所占的比例或数量大大超过其他(局部化的)方式。

### 7.3.3 温度对扩散的影响

扩散涉及原子的运动,扩散是一个热激活过程。因此,材料中原子扩散的速度方程应该与 Arrhenius 定律有相仿的形式。扩散系数  $D$  表征了扩散速度的大小,它与温度  $T(K)$ 、扩散激活能  $Q$  有下列关系:

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-Q}{RT} \right) \quad (7-12)$$

式中,  $D_0$  为比例常数,又称扩散常数,包括了所有与温度无关的因素,单位与  $D$  相同。实验结果也表明许多扩散系统都遵循这一公式。此式还表明,温度以及能够改变  $D_0$  和  $Q$  的因素都影响着扩散过程。

温度越高,  $D$  值越大,即扩散速度越大。对于材料相关问题,如查得某材料扩散激活能  $Q$  和扩散常数  $D_0$  的数值,就可以计算其扩散系数  $D$ ,从而进一步应用。例如,已知 C 在  $\gamma$ -Fe 中扩散时,  $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 140 \text{ kJ/mol}$ 。若要知道  $927^\circ\text{C}$  (对应钢材渗碳温度)时扩散系数的值,可将以上参数值带入上式,得出  $D_c(927^\circ\text{C}, \gamma\text{-Fe}) = 1.32 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

与前面反应速率的普遍公式(7-6)与式(7-7)相仿,式(7-12)也可改写成对数形式,并进而求出  $Q$  及  $D_0$  值。读者可自行推导并计算,便可知道温度对扩散的巨大影响。

## 7.4 离子晶体、共价晶体和聚合物中的扩散

### 7.4.1 离子晶体与共价晶体中原子的扩散

#### 1) 离子晶体中的扩散

金属和合金中,原子可以运动并进入附近的任何点阵空位或间隙位置,这是金属键合对周围的原子类型不太挑剔的结果。但是在离子键材料中,扩散离子只能进入具有同样性质电荷的位置。为了达到那个位置,离子必须尽力挤过相邻结合甚强的离子,经过带相反电荷的离子区,并且要移动一个比较长些的距离(图 7-11)。因而,与金属相比,离子材料的扩散激活能高、扩散速率低,而且其扩散过程远比金属中复杂。还发现阳离子的扩散能力比阴离子大,因为阳离子的尺寸一般比较小,因而比具有较大尺寸的阴离子更容易扩散。例如,在氯化物中,氯离子的扩散激活能大约是钠离子的两倍。

在离子型材料中,影响扩散的晶体缺陷来自两个方面:

①本征点缺陷。例如肖脱基缺陷(非规则排列的阳—阴离子空位对)和弗兰克耳缺陷(阳离子空位—间隙阳离子),其数量取决于温度。

②掺杂点缺陷。它来源于价数与溶剂离子价数不同的杂质离子。

前者引起的扩散与温度的关系类似于金属中的自扩散,后者则类似于金属中间隙原子的扩散。值得注意的是,离子晶体的导电率直接与扩散系数有关,因为离子是载流子,离子迁移的同时就伴随有电荷的流动。那么,电的传导也相应于外加电压引起的离子定向扩散。对于这类材料,测量导电率即可获得扩散速率。

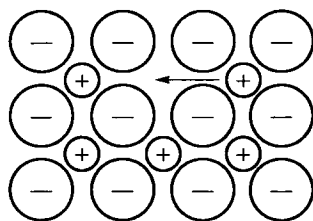


图 7-11 离子化合物中的扩散。

阳离子只能进入其他阳离子位置

## 2) 共价晶体中的扩散

虽然大多数共价固体具有比较疏松的晶体结构(起因于方向键),比金属和离子型固体具有较大的间隙位置,但其扩散和互扩散仍以空位机制为主。例如,在金刚石立方结构中(图 5-11),间隙位置的体积与原子位置的体积大体相同。然而,正是方向性的键合,使共价晶体的自扩散激活能通常高于熔点相近金属的激活能(金属的自扩散激活能和熔点的关系为: $Q=32T_m$ )。例如,虽然 Ag 和 Ge 的熔点仅仅相差几度,但是主要为共价键合的锗自扩散的  $Q$  高达 290kJ/mol,而银却仅 186kJ/mol。

半导体的掺杂是扩散的工业应用之一例。将杂质(他种)元素扩散进入硅晶片中以改变其导电特性是生产现代集成电子线路的一个重要环节。一个具体方法是将硅晶片放在约 1100℃ 石英炉中,硅晶片表面不希望渗入的部分必须遮盖住。与钢件的气体渗碳一样,扩散进入硅表面的杂质浓度随着离表面深度的增加而减小,改变扩散时间也会改变杂质的浓度分布。在 1100℃ 扩散 3h 后,在纯硅片 3.17 $\mu\text{m}$  深度处的镓浓度达  $10^{22}$  原子/ $\text{m}^3$ ,从而可较大幅度地改变半导体硅的导电性能。

## 7.4.2 高聚物与非晶体材料中的扩散

### 1) 高聚物中的扩散

总的来讲,高聚物由于其分子的尺寸太大且分子链内碳、氢等原子之间的牢固结合,因此高聚物本身的扩散显著迟缓,尤其是较高的聚合度(相应的分子较大)导致较低的扩散速率。另外应指出,在这类材料中,自扩散还包括分子链本身的运动,并且与材料的黏滞流动的行为密切相关。

在工艺上,比较重要的高聚物扩散情况是外来分子的扩散。许多高聚物的性能和工艺方法要求其长链间允许有小分子扩散,因为这关系到聚合物所呈现的渗透和吸收等性能。在吸收时,较小的分子进入聚合物引起肿胀,或许还会引起化学反应,这二者都会影响聚合物的力学性能和物理性能;而在渗透时,较小的分子扩散通过(穿越)聚合物。小分子的扩散比大分子的扩散快得多,并且只有那些可溶的,而又基本上不与聚合

物起化学反应的原子和分子才比较容易扩散、通过聚合物。

列举几个工程应用或生活中的例子。为使染料能够均匀地进入许多合成聚合物的内部就需要染料分子的扩散；高聚物(醋酸纤维素和芳香聚酰胺)膜片的选择性扩散可用于海水淡化,此时,水分子可以通过聚合物膜片,而盐的离子却被挡住;如果空气通过用于贮存食物的塑料包皮,食物就可能变质。

## 2) 非晶体材料中的扩散

由上述可知,与大分子链完全呈玻璃态或结晶态的高聚物本身自扩散相比较,无长程有序的无定形高聚物中外来原子或分子容易扩散。扩散的通道几乎总是通过聚合物内的非晶区,因为对于外来小分子的迁移,大分子链整齐排列的结晶区对其阻碍大得多。因此,其扩散速度不仅决定于扩散物质本身,而且还与高聚物的形态以及大分子链的易动性有关,低于玻璃化温度时的扩散要比高于玻璃化温度时的扩散缓慢得多。

类似的情况也适用于无机玻璃(非晶态)中的扩散。在硅酸盐玻璃中,硅原子与邻近氧原子的结合非常牢固,因而,即使在高温下它们的扩散系数也是很小的。在这种情况下,实际要移动的是 Si-O 四面体单元,当然相当困难,另外,硅酸盐网络中有一些相当大的孔洞,像氢和氦那样的小原子可以很容易地渗透并通过;此外,这类原子对于玻璃组分在化学上是惰性的,这增加了它们的扩散率。这就说明了氢和氦对于玻璃有明显的穿透力,指出了玻璃在某些高真空应用中的局限性。钠和钾离子由于其尺寸比较小,也容易扩散穿过玻璃,但它们的扩散率明显低于氢和氦,因为这些阳离子受到 Si-O 网络中化合价未饱和的氧原子的静电吸引(参见 5.3.3 节)。尽管如此,钠和钾离子要比硅原子所受到的约束小得多,因而具有相当的扩散能力,已成功用于玻璃的化学钢化处理(参见 8.4.2 节)。即把加热的含碱(钠)玻璃浸于熔融钾盐中处理,以半径较大的  $K^+$  离子置换半径较小的  $Na^+$  离子,正是通过  $K^+$  离子与  $Na^+$  离子的互扩散实现了玻璃与熔盐的离子交换,改变玻璃表面的化学组成,使得玻璃表面形成压应力层,达到玻璃的增韧增强。

# 7.5 材料中的动力学 I: 扩散有关的几个材料行为

## 7.5.1 晶粒长大与扩散

多晶材料含有大量的晶界。由于晶界处原子排列疏松、堆积密度很低,因而晶界是一个高能量区。如果由于晶粒长大而使晶界面积减小,则材料中的总能量就会降低。因此,高温下的晶粒长大是一种自发过程。

晶粒长大涉及晶界的迁移运动。某些晶粒靠消耗(吞并)其他晶粒而得以长大,从而使平均晶粒尺寸增大。晶粒长大过程要求原子穿过晶界(图 7-12)进行扩散。因此,晶界的长大与晶界扩散的激活能和扩散系数有关。

某温度下长大后晶粒的平均直径  $d$  与时间的关系可用 Beck 方程描述

$$d = kt^n \quad (7-13)$$

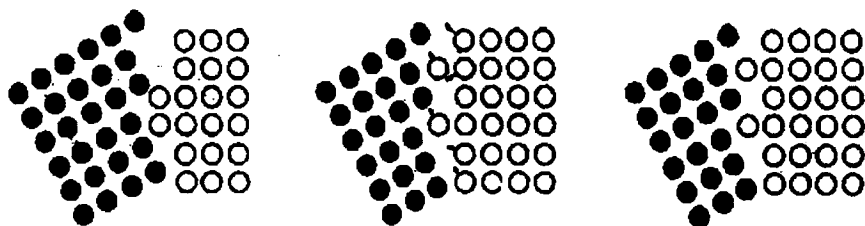


图 7-12 原子从一个晶粒(左)越过晶界向另一个晶粒(右)的扩散导致晶粒的长大

式中,  $t$  是晶粒长大的时间,  $n$  常小于 0.5。  $k$  是取决于温度和扩散系数等的常数。高温或低激活能使  $k$  值增大, 因而使晶粒尺寸增大。Hillert 模型给出了不同温度下晶粒长大的动力学方程

$$d^2 - d_0^2 = C \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)t \quad (7-14)$$

可见, 亦基本遵循 Arrhenius 关系。其中  $d_0$  为原始晶粒尺寸,  $C$  为常数,  $Q$  为晶粒长大激活能(kJ/mol),  $T$  为温度(K),  $t$  为保温时间(h)。

工程上为避免晶粒过分长大而损害材料的性能, 尤其是韧性, 必须控制金属的各种热处理制度, 包括在高温下的保温时间。在晶界处引入障碍物可产生对于晶粒长大的“阻力”, 获得较细的晶粒。晶粒尺寸与障碍物数目、尺寸之间的一种简要关系如下:

$$R = \frac{4r}{3f} \quad (7-15)$$

式中,  $R$  是晶粒的半径,  $r$  是障碍物的半径,  $f$  是障碍物的体积分数。用各种方法向材料中加入微粒(细小弥散第二相或冶炼时产生的非金属夹杂物 AlN 等), 从而控制材料在高温下加工时或使用时的晶粒长大, 已经是一项比较成熟的工业技术。如近些年来已工业化的控轧控冷低合金高强钢因所析出的细小弥散的特殊碳化物 NbC、TiC 等的细化晶粒作用以及沉淀强化等作用, 达到强度和韧性的二者兼得。

### 7.5.2 扩散焊

扩散焊是一种连接材料的方法, 分以下三步(图 7-13)。

第一步: 将两个表面在高压下压在一起, 使表面变平, 从而产生原子与原子高度贴和的面(图 7-13(b))。一般是在高温下加压, 此时金属较软, 更容易紧密贴合。

第二步: 当两个表面在高温下被压合在一起时, 原子沿着界面向剩下的空间扩散, 而后原子聚集, 使接触界面上空间的尺寸减小(图 7-13(c))。因为界面扩散速度高, 第二步也进行的很快, 而且, 长大的晶粒最后会把剩下的空隙包围在晶粒内部。

第三步: 空隙的最终消除必须通过晶内的体扩散(图 7-13(d)), 这是一个比较缓慢的过程。这样, 通过接触界面两边原子的相互运动、迁移连接, 就形成了扩散焊接头。

扩散连接工艺通常用于某些比较稀有的合金, 如钛合金。还可用于连接异种金属和材料, 甚至用于连接陶瓷材料。

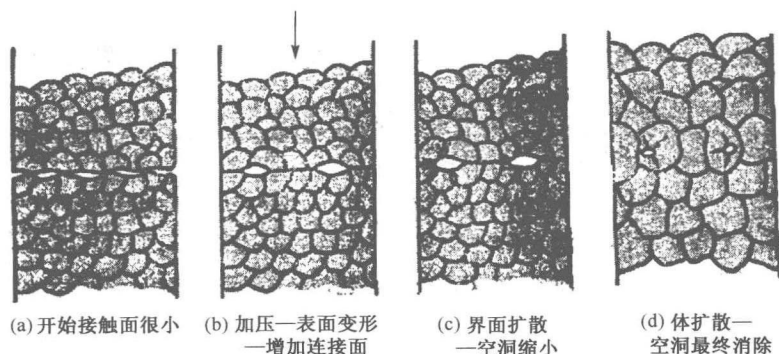


图 7-13 扩散焊步骤

### 7.5.3 粉末烧结与扩散

#### 1) 粉末烧结过程

烧结是一种高温处理方法,是材料微粒连接在一起并且逐渐减小它们之间孔隙体积的过程。烧结是制造陶瓷元件常用的方法,也是粉末冶金方法生产金属零件的常用工艺。

将粉末材料( $\mu\text{m}$  大小)在模型里制成一定形状后,粉粒在很多部位上彼此接触,但微粒之间存在着大量的孔隙。为了降低表面能,高温下原子向边界(表面)扩散,使微粒连接在一起,最终使孔隙缩小。进行长时间烧结,就可以消除孔隙,并使材料变得致密(密实化)。在较高温度烧结,由于原子的扩散加快,密实化的速度也增加。

粉末烧结过程中曲率半径小的表面生长迅速。这是因为在此接触点的部位半径最小、能量最高,因而首先生长。原子向这些点扩散,而空位则通过晶界从界面上扩散出去。空位的迁出使粉粒更加紧密地连接在一起(图 7-14),使孔隙尺寸减小、密度增加。烧结的速率取决于扩散的温度、激活能和扩散系数以及粉粒的原始尺寸。

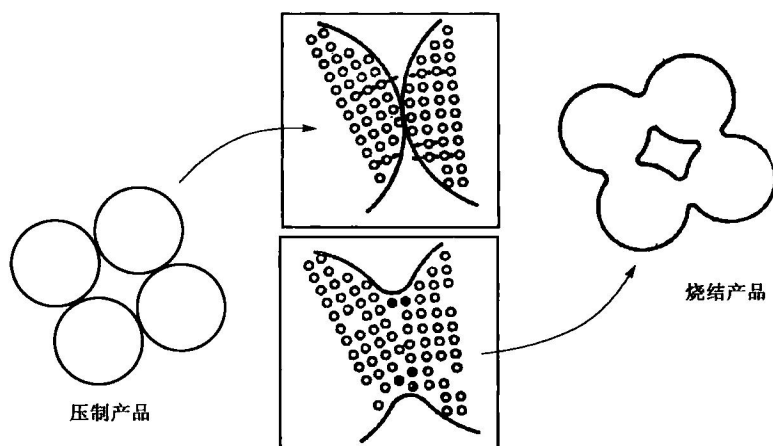


图 7-14 烧结和粉末冶金过程中的扩散:原子向接触点扩散—产生桥结—最终填满孔隙

## 2) 烧结速率与扩散

高温下的长时间烧结虽然加快烧结速率,并对产品致密度有好处,但也带来晶粒长大的不利的一面。一般烧结后的晶粒尺寸总比原始颗粒的晶粒尺寸大的多。作为另一个主要因素,粉末的粒度影响甚大。颗粒越细,表面积越大(因而驱动力越大),扩散距离越小,烧结速率越快。在其他条件都相同的情况下,达到一定致密度的烧结时间和颗粒尺寸的三次方成正比,即如果颗粒尺寸增加一倍,烧结时间就增长了8倍。

如以烧结件密实化的速率来衡量烧结速率,它和温度的关系恰似扩散系数和温度的关系一样,符合 Arrhenius 定律。具体可由下式表达:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{c}{a^n} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-16)$$

式中, $\rho$  为密度, $a$  为颗粒尺寸, $c$  和  $n$  均为常数。当颗粒为规则的圆形时, $n=3$ ;  $Q$  为烧结的激活能,通常以晶界扩散的激活能代替。

## 7.5.4 蠕变与扩散

### 1) 工程材料蠕变行为

蠕变是材料的一种力学行为(参见 3.2.10 节)。蠕变过程是以恒定的应力长时间地加于材料时所产生的缓慢范性流变过程。许多零构件,特别是那些与能量转换有关的构件,像锅炉、汽轮机、化工厂中的反应容器等都是在高温下工作的。温度升高时,那些在常温下卸载不发生永久性变形的材料,开始蠕变了。

在同样的实验条件下,不同材料的蠕变行为很不一样。材料开始明显蠕变的温度  $T$  取决于其熔点  $T_m(K)$ 。一般来说,大致有以下规律:

金属  $T > 0.3 \sim 0.4 T_m$ ; 陶瓷  $T > 0.4 \sim 0.5 T_m$ ; 高聚物  $T \sim$  室温。

用作灯丝的钨,熔点  $3000^\circ\text{C}$  以上,对它来说,室温算是低温;但若钨丝在  $2000^\circ\text{C}$  下工作,会因蠕变而最终烧坏。灯丝的失效就是蠕变的结果:灯丝在其自重下因蠕变变形逐渐下垂,直到线圈接触而烧毁。铅的熔点为  $600\text{K}$ ,室温恰为熔点的一半,它在室温下就会产生蠕变。金属中加入合金元素能提高其蠕变温度,如耐热钢中加 Mo、W、V 等。

### 2) 蠕变速率与扩散

恒定温度下在双对数坐标上对蠕变第二阶段的稳态蠕变速率  $\dot{\epsilon}_{ss}$  与应力作图得到

$$\dot{\epsilon}_{ss} = B\sigma^n \quad (7-17)$$

$n$  为蠕变应力指数,通常在 3 与 8 之间。这种蠕变称为幂定律蠕变。当对  $\dot{\epsilon}_{ss}$  取自然对数并与绝对温度倒数  $1/T$  作图时,可以发现蠕变速率也满足 Arrhenius 关系

$$\dot{\epsilon}_{ss} = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-18)$$

式中, $Q$  为蠕变激活能,一般温度增加  $20^\circ\text{C}$ ,蠕变速率就会增加一倍。如同时考虑应力和温度对蠕变速率的影响,则由上面二式得

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-19)$$

式中,  $A$  为蠕变常数,  $A$ 、 $n$ 、 $Q$  的数值因材料而异, 必须由实验确定。

表 7-2 蠕变激活能  $Q_c$  与自扩散激活能  $Q_D$

	$Q_c/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$Q_D/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Al	140	138
Cu	196	194
ln	72	75
$\alpha$ -Fe	305	289
$\gamma$ -Fe	299	293
Mg	117	134
Zn	88	90

值与金属材料基体的自扩散激活能十分接近, 详见表 7-2 的数据。

这说明控制金属材料蠕变速率的过程是扩散, 蠕变现象可看做是在应力作用下金属原子的扩散, 于是蠕变速率  $\dot{\epsilon}_{ss}$  的公式完全可用扩散系数表达, 即

$$\dot{\epsilon}_{ss} = cD\sigma^n \quad (7-20)$$

这表明在某一温度和应力作用下, 蠕变速度和材料的扩散系数成正比。扩散系数小的材料, 抗蠕变能力强。作为旁证, 考察体心立方和面心立方置换固溶体合金的蠕变行为。它们原子扩散的机制都是空位迁移, 但在体心立方金属中, 由于原子排列不够紧密, 空位容易运动,  $D$  较大。所以, 与面心立方金属相比, 体心立方金属的蠕变速率较大, 这已是被实践证明了的正确结论。因而, 奥氏体耐热钢的抗蠕变性能要明显好于珠光体耐热钢和马氏体耐热钢。

蠕变现象及产生的后果是普遍存在的, 按幂定律产生的后果, 可知:

(1) 在恒定应力下, 应变随时间而累积增加。高温设备或构件(如反应容器、汽轮机中的金属和陶瓷)会发生缓慢的变形; 高分子材料在室温或室温以上就会发生畸变等。

(2) 在恒定位移下, 应力随着时间而松弛, 所以汽轮机中的缸盖螺栓等必须经常紧固。

材料蠕变是逐渐积累的损伤过程, 积累到一定程度, 或因过量变形, 或因断裂而导致机件的失效。

## 7.6 材料中的动力学 II: 材料的相变与相变动力学特征

在材料生产和加工处理的每一阶段, 几乎都涉及材料中相的类型和存在状态的变化, 即发生了相变, 也大幅度地改变了材料的性能, 金属材料尤其如此。液态到固态的转变决定了铸造合金的性质; 热加工(锻造、轧制等)时会不断发生变形的合金向退火合金的转变(动态再结晶); 钢材的淬火、回火和铝合金的硬化都与合金从亚稳态转变到比较稳定的状态有关, 能最显著地改变材料的性能, 等等。同样, 陶瓷材料也有类似金属的种种相变类型; 某些高聚物在一定条件下可以发生晶化的状态转变。本节讨论晶体材料相变的一般特点、主要类型与其动力学基本特征。

### 7.6.1 材料相变的一般机制与特点

#### 1) 材料相变特征与基本过程

相变的结果,产生了一个与起始相(母相)性质大为不同的相(或相的混合物),所产生的相通常具有与原始相不同的晶体结构。然而,在一些情况下,生成相与起始相只是在化学成分上(如在固溶体的调幅分解中)、表面能数量上(金属粉末的烧结)、界面数量上(晶体的长大)或应变能数量上(冷加工合金的再结晶)不同。后三者有时称为转变,也可认为属于广泛的相变,它们都具有大致相同的动力学特征。

应用材料热力学原理(6.2节)很容易解释金属及陶瓷中随着温度变化而出现的转变。然而,平衡相图只表明在平衡条件下材料系统中可能存在的相和相变,不能提供有关转变速率以及非平衡相变的资料,为此必须要研究这些相变的机制和动力学特点。

考虑某一特定成分合金的相变过程。如果加热或冷却过程进行得非常缓慢,那么相变就在相图上表明的平衡温度附近发生。即使如此,转变的发生和继续仍要求相变对于平衡温度( $T_c$ )有一些微小的过热或过冷,分别称为过热度或过冷度  $\Delta T (= |T_c - T|)$ 。在较快的加热或冷却这样的非平衡条件下,过热或过冷程度会变大。

$\Delta T$  的存在与相变的基本过程——生核和长大密切相关。初始相到生成相的转变并非全体积地一下子同步完成的,而是一个逐步的过程。生核就是生成相的微小颗粒由母相中形成,长大就是生核过程所得微粒(核心或晶核)的尺寸增大。两者都要求相应的自由能变化为负值。因此,相变需要过热或过冷。也就是说,不可能恰好在平衡转变温度时发生转变,因为根据定义,在平衡温度时,新、旧相的自由能相等( $\Delta G = 0$ )。

除了必须  $\Delta G < 0$  之外,对于大多数相变,还有两个影响转变速率的基本障碍。

第一,各种转变都涉及原子的重排。这是由于生成相和初始相的成分变化以及晶体结构的差异,或两者兼而有之。这样就需要原子突破原有的键合,并运动到新的位置,组成新的键合方式以形成新相的晶体结构或组织。这些原子的重排需要时间,通常是通过原子的扩散运动来完成的,所以扩散的快慢就限制了重排的速率。在大多数情况下,生核速率和长大速率都要受到扩散的限制。

第二,转变的另一个障碍较为微妙一些,就是生成相的微小颗粒在生核时所遇到的困难。主要在于生核的新相与母相的界面存在着表面能以及固态相变时新、旧相的体积差异等所附加的应变能。这就使得自由能局部升高,而不是如预期的那样降低。这一方面说明相变的困难,也说明更大过冷度的需求,尤其是在固态相变时。

生核和长大的动力学往往由热激活所控制,这与控制化学反应速率的方式大致相同。图 7-15 表示相变期间一个原子由  $\beta$  相点阵运动到更有利的  $\alpha$  相点阵的情况。在晶体内部,原子的能量随其位置而变,移动过程中需要克服能垒,只有能量大于能垒的原子才能发生跃迁。图中的过程激活能  $Q_{\beta \rightarrow \alpha} = \Delta G^*$ , 而  $Q_{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta G^* - \Delta G (\Delta G < 0)$ ,  $|\Delta G|$  就是  $\beta \rightarrow \alpha$  转变的反应热。

因此,在以生核和长大的方式进行的大多数相变过程中,偶然的(但永远存在的)热波动提供了少量原子具有足以逸出基体(旧相结构)的激活能,并且形成了新相的小



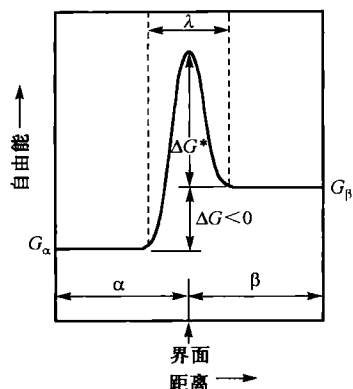


图 7-15 相变时  $\alpha$ - $\beta$  界面附近的自由能变化和能垒(界面向右推进)

晶粒。然后,新相的小晶核靠着消耗旧相而不断生长,直至整个结构全部发生相变为止。

### 2) 材料相变的生核方式

生核主要有两种方式:均匀形核(自发形核)与不均匀形核(非自发形核)。

均匀形核是晶核在母相各处的微小体积中直接地自发形成。由于生核过程中能量上的不利因素,尤其是上述表面能带来的阻碍,实际的结晶过程很少是均匀形核。一般液态金属均匀形核的过冷度高达  $0.2T_m$ ,例如,纯铁均匀形核时的过冷度可达到  $295^\circ\text{C}$ ,而一般在生产条件下,钢铁铸件形核时的过冷度最高不超过  $20^\circ\text{C}$ 。因此,实际结晶主要是不均匀形核,这种方式是晶

核在母相中依附于型壁或未溶的杂质表面而形成的。这样可以减少相变部分的界面能,因而在能量上大为有利。在较小的过冷条件下(约  $0.02T_m$ ),当均匀形核的速率还微不足道时,不均匀形核的速率已经相当可观。工程上,人们常用不均匀形核的原理来细化铸件的晶粒,改善其性能。例如,在浇注前向不锈钢溶液中加入少量铬粉,可使铸件的晶粒显著细化。

### 3) 材料中固态相变的特点

绝大多数材料是固态物质,固态相变的基本过程仍然是生核与长大。此时,由于母相为原子规则排列的固态,所以上述特征更加明显,而且还带来以下某些新的特点:

(1) 固态中原子的键合比液态中更加牢固,所以即使在熔点附近,其原子的扩散还比液态中慢约 10 万倍。那么,固态反应必然更缓慢得多,并经受较大的热滞后(即过冷或过热,尤其产生大的过冷度),实际上材料中的固态相变很少真正达到平衡状态。

(2) 在非自发形核方面,除了外来颗粒以外,母相固态结构上的特点给形核带来催化作用,如点缺陷、线缺陷及面缺陷,以及局部的高应变区,都是有利的形核地点。

(3) 固态相变时的总能量项中,除了表面能项,还要包括应变能项。它或者是由总的体积变化所引起(若新、旧相比容不同),或者是由于相界面上原子键合(或原子排列)的局部不相适应所引起。

(4) 新旧相之间的晶体结构倾向于具有一定的位向关系,以降低形核和长大过程中的表面能和应变能。

(5) 由于动力学方面的竞争,允许转变过程经过一个或多个亚稳相,因而常形成过渡相(点阵)等。这也符合材料过程三原理之一——遵循阻力最小的途径进行。

## 7.6.2 材料固态相变的主要类型与特征

除结晶(即液态 $\rightarrow$ 固态的相变)外,工程上重要的固态反应有以下几类。

## 1) 晶粒长大

晶粒长大是自发过程,其驱动力是晶界面积(晶界界面能)的减少。

晶粒长大的基本特征:原子运动跨越晶界,其典型迁移距离在  $1\text{nm}$  之内,晶体结构不变,没有新的晶粒生成,由大晶粒吞并小晶粒而不断长大。它不需要生核时间,因为这时原子是从原先的晶粒越过晶界运动到另一个晶粒内的(图 7-12)。很显然,其反应速率对温度十分敏感;它也是晶界曲率的函数,随着晶粒长大,反应速率降低。

## 2) 再结晶

生成新的、更完善的晶粒,其驱动力是储存在晶体内部的应变能。

再结晶的基本特征:经冷塑性变形的晶体加热到一定温度( $0.35\sim 0.5T_m$ )后即发生再结晶,生成无应变的新晶粒。再结晶过程中仅需局部的原子重排( $\ll 1\text{nm}$ ),成分不变,晶体结构不变。这个反应虽然不生成新相,但新晶粒的形成必须形核。

传统理论认为,新晶粒是在原先变形晶粒的塑性变形区(滑移带)内首先形成。现在,在 TEM 观察的基础上建立的低能区形核的理论认为:再结晶核心是在邻接畸变最严重区域的无畸变或低畸变区形成的,且多由回复时所产生的亚晶发展而来的。这是因为再结晶转变的驱动力很小,不大可能满足形成具有高能量的大角度晶界的新晶粒的需求。

再结晶过程为原子扩散所控制,而原子扩散过程又取决于激活能,所以再结晶所需时间(如以完成  $50\%$  再结晶的时间来识别)与再结晶温度遵从阿伦尼乌斯规律。

## 3) 多晶型转变

多晶型转变(相变)的驱动力来自新旧相之间的体积自由能之差。

多晶型转变的基本特征:通过局部的原子重排( $\ll 1\text{nm}$ )来完成,有新相生成。这种转变通常也只需要很小范围内的原子运动,因为反应物和生成物之间的成分相同,但仍需要破坏原先的结合键,使原子重新排列而成新的结构。

## 4) 固溶与析出

固溶与析出的驱动力同样来自新旧相之间的体积自由能之差。

基本特征:固溶是将一个本来存在的相,溶解在母相之中(消失),需要原子大量地扩散( $\gg 1\text{nm}$ )。析出则是一个新相从过饱和固溶体中分离出来,同样需要原子长距离的大量扩散( $\gg 1\text{nm}$ ),这两个反应是彼此相反的,它可用图 7-16、图 7-17 来表达。一种成分为  $90\%\text{Pb}$  和  $10\%\text{Sn}$  的合金,在温度低于  $150^\circ\text{C}$  时  $\alpha$  相对于  $\text{Sn}$  过饱和了,将从  $\alpha$  相中析出  $\beta$  相,此时合金成为  $\alpha$  和  $\beta$  两个相的混合物。反过来,在温度超过  $150^\circ\text{C}$  后,固相  $\beta$  就溶解在固相  $\alpha$  中(发生了固溶)。当合金经过  $150^\circ\text{C}$  以上的固溶处理后再冷却到  $(\alpha+\beta)$  的双相温度区时,就又发生固相析出。这种析出对于各种时效硬化合金极为有用。

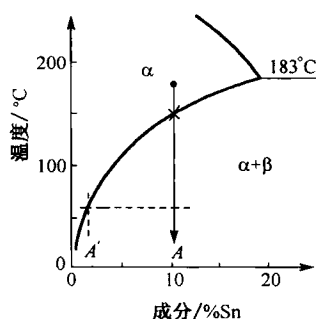


图 7-16 固溶处理和析出  
( $90\%\text{Pb}-10\%\text{Sn}$  合金)

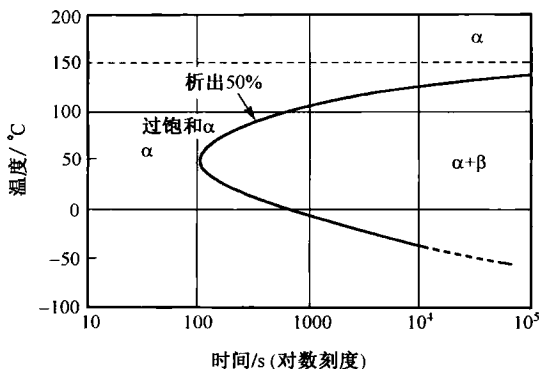


图 7-17 等温析出(90%Pb-10%Sn)

在二元合金中,可用下式作一般性表示。

固溶处理(加热):  $\alpha' + \beta \rightarrow \alpha$

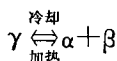
析出(冷却):  $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$

每种情况下都只包含两个相,而且冷却时一旦越过固溶温度极限(固溶线),由基体  $\alpha$  相中析出新相  $\beta$  后,固溶体  $\alpha$  的成分便从图示的  $A$  变为  $A'$ ,当然其晶格类型不变。显然,上述反应需要原子的明显扩散。

### 5) 共析转变

共析转变的驱动力仍然是新旧相之间的体积自由能之差。

基本特征:共析转变是由一个相(在冷却时)分解成不同的两个相,原子大量地扩散( $\gg 1\text{nm}$ )。共析反应相当普遍,其一般形式为



冷却时此反应将一个中间成分的单相( $\gamma$ )变为结构、成分都不同的另外两个相( $\alpha$ ,  $\beta$ ),这两个相的化学成分位于共析成分的两侧。如钢材的共析成分(母相奥氏体  $A$ )为 0.77% C,在 727°C 共析转变为几乎不含碳的铁素体  $F$  和含碳为 6.69% 的渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$ 。假如固体  $\gamma$  的成分偏离共析成分,则冷却时有一个相在另一个相之前开始析出,称先共析,如亚共析钢的先共析铁素体,然后再发生共析反应。

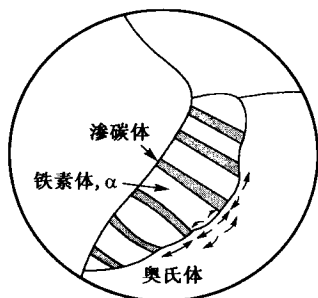


图 7-18 珠光体的形成

共析反应的最典型例子就是钢中奥氏体的等温分解生成珠光体( $A \rightarrow P(F + \text{Fe}_3\text{C})$ )。珠光体的生长包括铁素体  $F$  和渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  的同时形成、相互促进,它开始于奥氏体的晶界(晶界处非自发形核),两相的薄片向母相奥氏体晶内生长。与此同时,碳就像图 7-18 中箭头所示的那样进行迁移。假如冷却速率是缓慢的,则碳将扩散较大的距离,并形成粗大的珠光体(较厚的片层状);假如冷却速度加快,则扩散就

局限于较短的距离,因此有更多(且更薄)的层片形成,将得到较细珠光体。

以上所列出的几种典型的常见固态相变具有一个共同点,就是转变时需要原子的扩散,尤其是对于成分改变的反应更是如此,可以称它们是扩散型相变(转变)。在凝聚系中,达到平衡的速率往往是相当慢的,以致在固体中经常观察到非平衡的或接近平衡的结构。例如,粗珠光体要比细珠光体更接近平衡状态,因为细珠光体具有更多的相界面,能量较高。这是较快的冷速(亦较大的过冷度)使奥氏体在较低的温度发生共析转变而造成的。极端条件下,根据扩散控制的生核和长大性质,高温的固溶体往往可以通过快冷(淬火)而保留到室温,也就是淬火时的速度相当快(如将钢件从 800℃ 以上的高温很快放入室温的水或油中),因此不会发生明显的扩散过程,并能抑制任何扩散型的转变。其结果或使高温相保留,作为亚稳相存在,如高碳(合金)钢淬火组织中出现的残余奥氏体;或是发生一类特殊转变:马氏体转变。

#### 6) 马氏体转变与回火转变

马氏体转变是由于一个或多个原子面(晶面)相对于其相邻晶面的剪切而造成的多晶型变化,基本无扩散发生。正如以上所表示的,按相图钢中共析成分的奥氏体应分解为铁素体和渗碳体,这是假设碳有足够的时间进行扩散,它能离开铁素体并集中到渗碳体相中去。假如使奥氏体迅速冷却,这时反应不遵循正常路线,而会走一条曲折路线。这另一条路线是先通过极端非平衡冷却生成过渡相马氏体。这个铁的多晶型相是不稳定的,一有机会它就要转变成稳定相组织( $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ )。因此,在 Fe-Fe<sub>3</sub>C 平衡相图中,并未出现马氏体。但是,对于钢铁的使用组织,马氏体是一个很重要的相。

马氏体的形成温度比共析温度低得多(但一般仍高于室温),在此温度下,奥氏体的面心立方结构变得很不稳定,而此时原子的扩散过程又基本被抑制,结果它就以一种特殊的方式自发地变成新的结构。这种转变不包含扩散,而是由于特殊晶面之间的切变作用造成的。所有原子同时移动,且单个原子偏离它以前邻近原子的距离不大于十分之一纳米。由于没有扩散,这种转变是很快的,原先的碳原子仍留在固溶体中,所得到的结构是体心正方(bct)而不是体心立方,它与铁素体(基本不含碳)是明显不同的。由于马氏体不是立方结构,且大量的碳原子被迫挤在点阵中,造成严重的晶格歪扭和畸变,使滑移很不容易发生,因此马氏体又硬又脆。图 7-19 把马氏体的硬度和珠光体钢的硬度与含碳量的关系分别做了比较。这一硬度的极大提高具有十分重要的工程意义,它使钢具有极高的耐磨损和抗变形的能力,这正是工程上对钢材进行淬火热处理的依据。

马氏体是碳极度过饱和的体心正方结构的固溶体,它是亚稳定相。在低于共析温度再加热时,只要有足够的时间,马氏体将继续向更稳定的铁素体和渗碳体转变: $M(\text{马氏体}) \rightarrow \alpha + \text{碳化物}$  K(回火马氏体)。这个过程工业上称为回火。所得到的( $\alpha + K$ )显微组织不像先前观察到的片层状的珠光体(图 6-26(a)),而是在  $\alpha$  相上分布着许多弥散的碳化物颗粒(图 6-23(a))。这种回火马氏体比亚稳马氏体的韧性高得多,这使得它成为更符合需要的材料(尽管可能稍微软一些),在工业上得到极其广泛的应用。

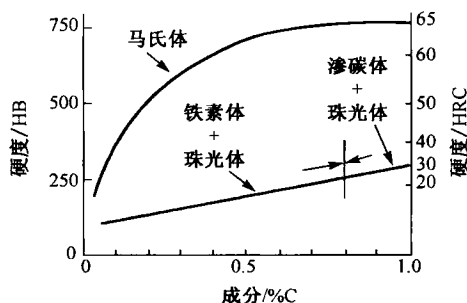


图 7-19 退火态组织( $\alpha$ +渗碳体)和淬火态马氏体的硬度比较

以上虽未包括所有的固相反应,但却为理解金属材料及其热处理以及由此而得到的显微组织和性能提供了基础。其他反应尚有贝氏体转变、调幅分解以及有序化转变等。

### 7.6.3 相变的动力学曲线、C 曲线与转变组织的特征

#### 1) 转变速率与动力学曲线

如上所述,相变由生核和长大两个基本过程组成,所以决定相变速率的因素是:

(1) 生核速率  $\dot{N}$ , 即单位时间单位体积内形成的晶核数目;

(2) 长大速率  $\dot{G}$ , 即晶核的尺寸(半径)随着时间增大的速率。

那么反应速率  $R$  则是  $\dot{N}$  与  $\dot{G}$  乘积的函数:  $R = f(\dot{N}, \dot{G})$ 。另外,晶核长大需要原子从自由能高的母相到自由能低的新相有净的扩散流,也就是相界面迁移速度可表示为在某一温度下转变发生时相变驱动力  $\Delta G_v$  或  $\Delta g_v$  (每摩尔或每原子自由能差)和扩散系数  $D$  两者的函数。

分析表明,  $\dot{N}$  与  $\dot{G}$  均与过冷度相关,随着  $\Delta T$  的增大,它们的变化是非单调的。均先随  $\Delta T$  增加,  $\dot{N}$ 、 $\dot{G}$  都有很大增加,各自在某一温度达到最大值,然后下降,并且峰值温度一般并不一致。这可以综合热力学因素与动力学因素进一步予以说明(图 7-20)。

过冷度增大时,相变驱动力  $\Delta g_v$  增加而扩散系数  $D$  降低。当转变温度较高,即  $\Delta T$  小时,此时原子具有较大的扩散能力,那么,  $\Delta g_v$  对相变进程起控制作用,原子从旧相  $\rightarrow$  新相的转变速率随着过冷度的增大而增大。而当温度降低甚多时,由于原子活动能力剧降、 $D$  值显著减小,则扩散因素对相变进程占主导地位,从而转变速率随着过冷度增大而减小。因此,形成图 7-21 的新旧相界面迁移速率与转变温度的关系曲线,以及由形核速率与长大速率二者共同决定总转变速率与转变温度的关系曲线(图 7-22)。

工程上,往往测定在不同温度时从转变开始到结束以及达到不同转变量所经历的时间,作成“温度-时间-转变量”曲线,简称 TTT 曲线(由其形状,俗称 C 曲线),如图 7-23 所示。为便于测定,通常以一定的转变量(如 1%)作为开始转变线,而在其之前所经历的时间称为孕育期。由图可见,在高的和低的转变温度范围,孕育期很长,故需用对数时间坐标;而在中间温度转变时间最短,转变速度最快。

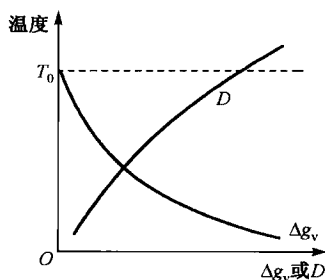
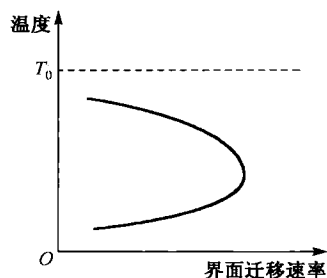
图 7-20  $\Delta g_v$  和  $D$  与转变温度的关系

图 7-21 界面迁移率与温度的关系

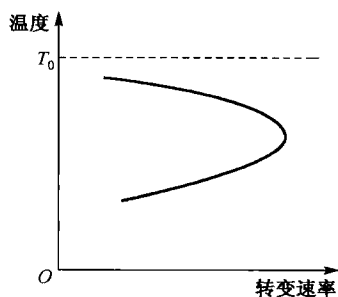


图 7-22 转变速率与温度的关系

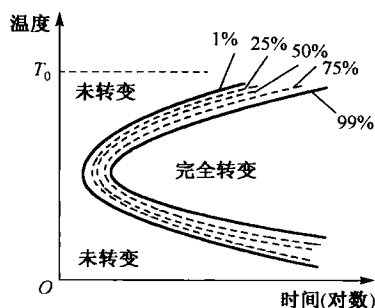


图 7-23 扩散型相变的等温转变曲线

## 2) 多晶体组织的形成

单相金属通常之所以具有等轴多晶粒的组织特征,是与其组织形成过程有关的。

当液态金属冷却到熔点  $T_m$  以下向固态转变时,总是先形成很多小晶核,这些核心逐渐长大直至相互接触,充满整个容器,凝固过程也就结束了。

各个晶核的晶体结构在空间的取向(如某一晶向)是任意的,所以长大后各晶粒中的原子排列方位各不相同。此外,材料内小晶核向各个方位的生长条件接近。故大多数条件下,长大晶粒的形状为等轴状,即晶粒在空间三维方向的尺寸大致相等,最终为比较均匀的多晶体的等轴晶组织。当然在特定的条件下,有时也能得到在某一维方向上的长度明显超过其他二维长度的拉长晶粒的形状(如柱状晶,见图 4-1(b))。若在凝固时,晶体一直只获得单方向的生长条件,那么就得到工程上称为定向凝固的长条形的晶粒组织。

另外,转变进行的细节也对所生成组织的其他方面产生影响。例如,转变可以在长大迅速而生核缓慢的情况下发生,也可以在相反的情况下发生,而这些情况极大地影响到所得组织的特征。当过冷度较小( $\Delta g_v$  也小)时,一般生核缓慢,而长大迅速,结果得到比较粗大的晶粒;当过冷度较大时,生核率很大,则得到比较细的晶粒。

## 3) C 曲线与转变组织的特征

材料动力学转变曲线的 C 型特征(图 7-23)具有普遍的意义。

前述 Pb-Sn 合金过饱和  $\alpha$  固溶体析出的实例中(图 7-17),在等温析出曲线的拐点

(约  $50^{\circ}\text{C}$ , 俗称鼻尖)上方, 原子扩散速率相当快(对 Pb-Sn 合金,  $50^{\circ}\text{C} \approx 0.6T_m$ ), 此时限制因素来自新相  $\beta$  生核所需要的时间, 在  $\alpha$  相的边界处(晶界上)新核最容易形成(图 7-24(b), 非均匀形核), Sn 原子运动到这些位置要越过许多原子间距。

在拐点下方, 由于温度较低, 析出速度受 Sn 原子扩散的限制。此外, 因低温下过饱和度很大, 因此新相  $\beta$  粒子将在凡是可能生核的地点(例如空位等点缺陷, 或沿着位错线和杂质附近)生核, 这将发生在整个晶体内部, 即均匀形核, 所得组织(第二相  $\beta$ )比较弥散而细小, 而前一种情况第二相集中于晶界及附近, 容易形成比较粗的组织。因而, 由于转变温度的不同, 看到了不同的显微组织(图 7-24(b)与(c))。

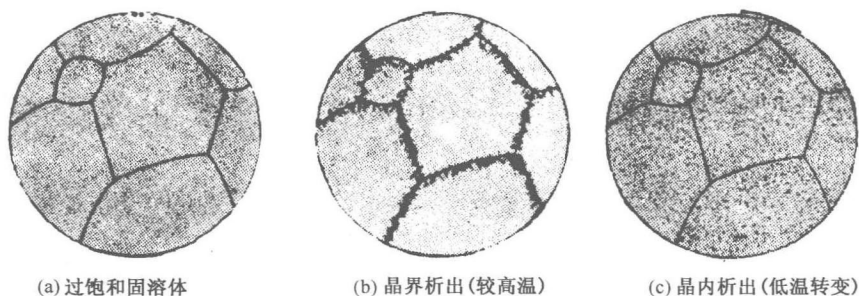


图 7-24 90%Pb-10%Sn 合金固相析出示意图

图 7-25 表示共析钢(0.80%C)中奥氏体分解的时间—温度的关系。此图表明, 无论是在高温下(接近共析温度,  $\geq 700^{\circ}\text{C}$ )还是在低温下( $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ), 奥氏体转变都是极其缓慢的。同样, 这是因为高温下没有足够的过冷度, 相变驱动力小, 新相不易很快生核; 而在低温下则是由于扩散速率太小, 因而碳从固溶体中分离出来形成碳化物的过程缓慢。在中间温度( $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ )时, 生核快, 原子的迁移运动也快, 因而能迅速地开始和完成共析反应。

图 7-25 中  $727 \sim 550^{\circ}\text{C}$  高温区的转变产物为由片层状渗碳体和铁素体所组成的机械混合物(珠光体, 参见图 7-18);  $550^{\circ}\text{C} \sim M_s$  的中温区, 由于碳原子只能做短距离扩散, 以及碳不能完全析出, 所以转变为由含碳的过饱和铁素体与碳化物(或渗碳体)所组成的两相混合物(贝氏体)。在以极快的速度冷却(剧烈淬火)时, 常常可能躲过开始转变曲线的“拐点”, 使钢并不形成铁素体和碳化物, 而直接冷却到室温, 即抑制了扩散性相变。最终, 在  $M_s \sim M_f$  的低温区范围内以无扩散方式形成马氏体。事实上, 这正是钢材常规热处理操作中使钢材淬火的目的。

#### 7.6.4 陶瓷材料相变的特点

陶瓷材料相图的基本类型与金属材料相图基本相同, 因此相变类型也大致相同。但是与金属相比, 陶瓷材料的晶体结构比较复杂, 陶瓷相图的组元通常是氧化物或其他稳定化合物, 甚至其中的相实际上也可以是非晶相。由于这些复杂性以及陶瓷材料中使原子结合在一起的键强度较大, 从而使陶瓷材料中的转变过程或反应进程非常缓慢,

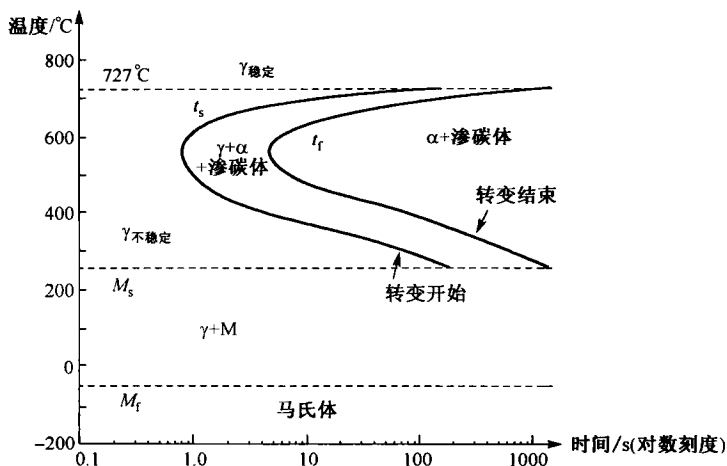


图 7-25 奥氏体分解的等温转变曲线(SAE 1080)

热滞后(尤其过冷现象)现象更为显著,某些反应更容易被抑制。因此,实际得到的陶瓷材料的组织大都是非平衡组织。甚至,在正常冷却速度下,都没有充分时间使其重排为复杂的晶体结构,所以某些组分在室温下可长期地保持为过冷液体,即在组织中以非晶体相即玻璃相的形式存在(参见 6.3.4 节)。

陶瓷材料在制备或使用过程中,在受到一定应力或电场等的作用时,其晶体结构也会变化,而发生结构相变。最典型的是氧化锆陶瓷晶体通过温度诱导和应力诱导而达到相变增韧,大大改善了氧化锆陶瓷的脆性(参见第 8 章以及扩展阅读材料 16)。

## 7.7 材料中的动力学Ⅲ:高聚物的结晶

### 7.7.1 高聚物结晶的困难

由第 5 章已经知道:大多数有机聚合物由长的柔性链分子组成,当这些分子并排集中成束时就形成带有晶态结构的规则排列。与小分子物质(如金属)一样,高聚物的结晶也是生核和核心长大的过程。但是,高聚物大分子链结构和链间结合键的特征(大分子链的柔软性、大分子的空间形态即构象的多变性和分子链间范德瓦尔斯键结合的软弱性),决定了其在一般条件下只能产生部分的结晶(形成晶区),而且并非所有的高聚物都可能结晶。总之,高聚物的结晶要比金属的结晶困难得多、复杂得多,而且一般不能将结晶的过程完善地进行到整个体积,即晶区面积小于 100%。

高聚物制品结晶程度的大小称为结晶度,定义为试样中晶区部分的质量百分数或体积百分数,可用密度法、x 射线分析法、红外光谱分析法等测定。高聚物结晶度的大小和结晶的形态既与高聚物本身的结晶能力有关,也与实际结晶的条件有关。



### 7.7.2 高聚物的结晶能力

显然,只有当高聚物的大分子链的空间结构具有高度的规整性时,才有可能在主链中心轴方向(称C方向)上具有严格的周期性,才能成为晶态排列。

首先,如果大分子链的结构简单、规整度高,对称性与柔性好,分子间的作用力大(链上如有极性基团,则作用力大,如聚酰胺等),都有利于结晶。例如,聚乙烯和聚四氟乙烯的分子结构高度对称,就很容易结晶,甚至将它们的熔体在液氮( $-196^{\circ}\text{C}$ )中淬冷还能结晶。相反,如果高分子的主链上有不对称的碳原子(如聚氯乙烯、聚苯乙烯等),则这类高聚物一般不能结晶。

其次,当大分子间存在强烈的相互作用时,特别是有氢键存在时,将有利于结晶,如聚酯、尼龙和聚乙烯醇等都有结晶能力。

再次,显然分子链越长(即分子量越大),其柔软性越大,则结晶越困难。

最后,一切破坏高分子链对称性和规整度的结构因素,如支化、交联、无规立构和无规共聚等,都将使高聚物降低或丧失其结晶的能力。例如,支化聚乙烯的结晶能力不如线性聚乙烯,交联程度较高的热固性塑料无一例外地没有结晶能力。

### 7.7.3 结晶条件与高聚物的晶体形态

有结晶能力的高分子只有在合适的条件下才能结晶。结晶速率的大小和结晶的形态与结晶温度、结晶过程中所受到的应力和杂质等因素有关。

#### 1) 温度

(具有结晶能力的)高聚物的结晶温度范围在其熔点  $T_m$  与玻璃化转变温度  $T_g$  之间(图5-2),在比  $T_g$  高出数度时即停止进行。在  $T_g$  以下,已经结晶的部分成为晶区,未结晶的部分成为非晶区。

高聚物的结晶速率对温度非常敏感。有时结晶温度相差  $1^{\circ}\text{C}$ ,结晶速率可能相差几倍至几十倍。每种高聚物都存在一个结晶速度最大的温度  $T_K$ ,实验表明,  $T_K \approx 0.8T_m$ 。因此多在  $T_K$  附近对(可结晶的)高聚物退火,使结晶过程充分进行,也预防高聚物在使用过程中因缓慢结晶造成性能的变化。

#### 2) 应力

应力对高聚物结晶过程的影响包括两个方面。

一是影响结晶形态。高聚物熔体在无应力状态下结晶时,形成对称的球晶(下面进一步说明);在应力作用下结晶时,则形成椭球状晶、柱晶或纤维状晶体。应力越大,伸直链晶体的比例越大。

二是影响结晶速率。应力的作用总是加速结晶过程。例如,天然橡胶在常温和无应力作用时,要几十年才能结晶;但在高度拉伸下,只要几秒钟就能结晶。牵伸工序使无规排列的分子链沿牵伸方向取向,使大分子间作用力增大,结晶容易进行。

#### 3) 高聚物的结晶组织形态

高聚物结晶后的组织状态有其特殊性。

首先,正如前面曾提到的,高聚物的结晶不可能进行到底,在结晶的高聚物中必定同时存在晶区和非晶区两部分,高聚物晶区的比例(质量百分数)一般为0%~80%。

描述这种部分结晶高聚物的较好的结构模型如图7-26所示。其中规整排入晶格的伸直链或链段组成晶区,而不规整的排列,包括未排入晶格的分子链和链段、链的末端和空穴、空位等构成非晶区。

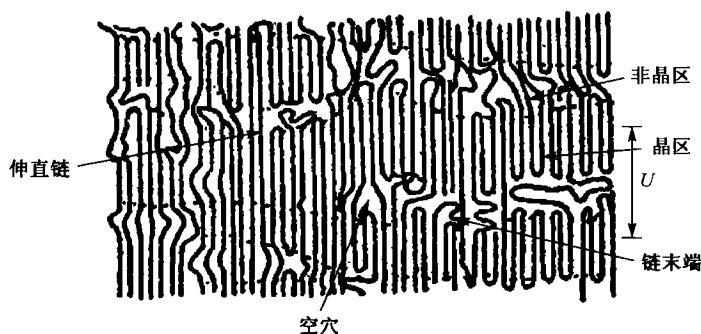


图7-26 部分结晶高聚物的两相模型

其次,晶区的晶体形状则受结晶条件的影响。高聚物从熔体冷却过程中,在施加拉伸等工艺时,可以得到伸直链晶区(参见图5-19)。如果不受应力的作用或所受的应力很小,一般形成球晶。球晶是从晶核开始,许多折叠链晶片以相同的速率自中心晶核向外辐射状生长而形成的球状多晶聚集体。当一个球晶长到与周围邻近的球晶相碰时,就停止这个方向上的生长。体系中晶核越少,球晶相碰的机会就越少,每个球晶将能长得很大。相反,如果系统中有许多晶核,则球晶难以长大。在一个充满了球晶的系统中,每个球晶都与周围若干个球晶相割,其结果呈多面体形状。那么,联系到结晶温度(过冷程度)与形核率的关系,人们就可以获得不同的高聚物球晶组织,即当结晶温度较低时,形核率大,可以得到小球晶。高分子材料生产中,正是利用这一原理,通过控制冷却速率来控制制品中的球晶尺寸,以获得所需要的不同性能。

#### 7.7.4 结晶对高聚物性能的影响

有机聚合物的组织结构中,如果晶态结构占优势,则具有较高的强度、硬度以及耐热和抗熔的性能。这是由于大分子链结晶时,链的排列变得规整紧密,分子间力增大,链运动变困难的缘故。结晶度越高,高聚物的熔点、密度和强度等指标的提提高越多;相反,一些决定于分子链活动能力的弹性、延伸率和韧性等性能,都将随着结晶度的增加而降低。

球晶的大小对聚合物的力学性质有很大影响。例如,具有小球晶结构的聚丙烯呈现硬而韧的性质,而具有大球晶结构的聚丙烯则是硬而脆的。

高聚物的结晶在工程上具有实际意义。天然橡胶的脆化温度  $T_K$  为  $-24^{\circ}\text{C}$ ,若橡胶轮胎在低于  $T_K$  的温度下工作时,则轮胎将因发生结晶而丧失弹性。另外,控制冷却速度,调整晶区和非晶区的比例,以及控制结晶部分晶粒的大小,都可以改变高聚物的性能。

## 本章小结

材料中的原子通常处在稳定或亚稳状态,从一个状态到另一状态,或材料内部的微观过程都需要激活能——引起特定反应或状态变化的能量。材料中原子扩散的激活能与使原子从一个阵点或间隙位置运动到另一个位置所需的能量有关。描述热激活过程反应速度的阿伦尼乌斯定律在材料科学与工程中具有普遍意义。

根据扩散理论,当存在浓度梯度时,原子就会在固体材料中发生迁移运动,特别在高温时更是如此。晶体材料(金属、陶瓷等)中的扩散主要是通过空位机制和间隙机制进行的。许多材料加工方法以及许多材料现象、行为都涉及原子迁移,因此,原子扩散与运动(包括高聚物链段的运动)具有头等重要性。扩散也对材料相变类型、相变机制以及相变动力学(C曲线等)产生巨大的影响。

材料的相变过程一般都是形核与长大;不同类型的材料(金属、陶瓷及高分子)由于本质的差异,其相变特征是很不一样的,所得结果也大为不同。与金属材料不同,陶瓷材料和高分子材料的相变阻力很大,难以得到完全的晶态产物;然而,即便金属材料也可用快冷的方法,抑制原子的扩散,获得诸如马氏体、过饱和固溶体之类的非平衡产物,而这些非平衡组织的特殊性能往往具有极其重要的工程价值。

## 思考题与习题

1. 动力学方法可在材料中处理哪几方面问题? 材料动力学过程的三原理是什么?
2. 何为亚稳定态? 举例分析亚稳态的性质。
3. 写出玻尔兹曼分布和阿伦尼乌斯定律的表达式。分析决定反应速度的主要因素。
4. 写出 Fick 第一定律与第二定律。说明如何进行一般的工业应用。
5. 原子扩散的主要机制是什么? 各自的应用范围、激活能大小及扩散的快慢如何?
6. 扩散系数  $D$  与激活能  $Q$  及温度  $T$  的关系如何? 与阿伦尼乌斯定律有何关系? 并举二、三例说明扩散的工业应用。
7. 试分析离子晶体、共价晶体和聚合物中扩散的特点。
8. 说明材料相变发生的条件、生核方式及固态相变的一般特点。
9. 归纳固态相变的主要类型及各自特点。
10. 分析相变动力学曲线(C曲线)的形状特征,并分析其原因。
11. 分析材料中的等轴晶粒是如何形成的,其他形状晶粒有无可能形成? 条件如何?

## 扩展阅读材料 13: 软物质材料(软物质, softmatter)

### 1) 从材料(物质)的硬与软谈起

材料的硬与软,通常是以其压入式硬度(即以金刚石等硬压头压入试样表面)值的高低来衡量,如洛氏、布氏和维氏硬度(参 3.2)。按硬软程度,可将材料分类如下。

A类材料:硬度很高、很脆,很难变形。仅在  $T > 0.5T_m$  的高温下才表现出一定程度的塑性来,如金刚石、SiC、 $Al_2O_3$  等陶瓷材料。

B类材料:很软、很容易加工,且在所有温度下均低强度,如 Cu、Ag、Au 等纯金属。

C类材料:介于 A 类、B 类之间,兼具此二类材料的优点,但低温下 ( $T < 0.15T_m$ ) 屈服强度显著升高,表现出(低温)脆性来,如钢材、硬铝等,是广泛使用的工程结构材料。

D类材料:为近年新定义的软物质或软物质材料,也称软凝聚态物质。非常柔软,其形态位于固体和理想流体之间。

在日常所说的材料“软”和“硬”的概念里,“软”的主要特征其实就是容易形变。在软物质这个名词里也有类似的含义。

## 2) 软物质的久远追溯和相关的现代实验

(1)印第安人的橡胶靴子。远古时代,亚马逊河流域的印第安土著就懂得将白色的橡胶树乳汁涂在脚上,20min 后就凝固成为一双靴子,这是 2500 年前的发明。乳汁的凝固是由于空气中氧的作用,后来发现了橡胶的硫化就使其应用到了新阶段。橡胶硫化是一种极其微弱的化学反应,但已足以使物质从液态变到固态,从流体变成橡胶。

(2)中国墨汁。中国墨汁的主要原料为炭烟(炭黑)、胶料(骨胶)、添加剂(稳定剂、渗透剂、湿润剂、防腐剂、芳香剂等)和溶液(水)等,炭黑用水调了就可用来写字,但放置后炭黑就会沉降,先秦祖先解决的办法是加一点胶在水中,墨汁就稳定了。

(3)“大小球”位置的实验—1998 年《物理评论快报》上发表了宾夕法尼亚大学 A. D. Dinsmore 等的一个有趣实验。先将一个直径只有  $0.474\mu m$  的“大球”放到一个梨形小容器里。通过长时间多次光学摄影的方法,看到这个大球在这个容器中任何一处都可以出现(图 1(a))。然后又放进很多更小的球(半径  $0.042\mu m$ ),这时候似乎存在一个推动使大球基本上只能待在边上了(图 1(b)、(c))。

那么,印第安土著的橡胶靴子为何能凝固成形?加一点胶为何能使墨汁稳定?“大球”靠边的推动力是什么?这三方面又有什么关联?这涉及软物质及其基本特征。

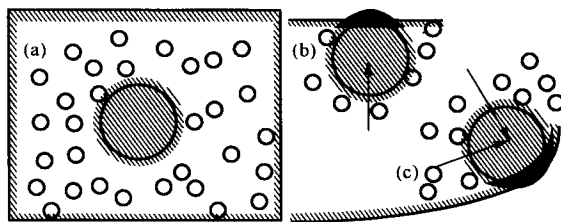


图 1 “大小球”位置的实验

## 3) 软物质及其基本特征

“软物质”是被誉为当代牛顿的法国科学家 P. G. 德热纳在 1991 年诺贝尔物理奖颁奖会上所作演讲的题目(他因在“超导体、液晶和聚合物研究”方面的成就而获奖)。软物质是指处于固体和理想液体之间的一种复杂态物质,一般是由大分子和基团组成,在自然界和生产中广泛存在,如液晶、聚合物、胶体、膜、泡沫、表面活性剂和颗粒物质等。生物体基本上由软物质组成,如细胞、蛋白质、DNA 等。软物质也与我们的日常生活紧密联系在一起,如橡胶、洗涤剂、牛奶、化妆品等。2008 年,国家自然科学基金委组织的“双清论坛”的主题就是“软物质材料”。软物质的许多新奇行为、丰富的内涵和应用背景引起越来越多研究人员的兴趣。软物质(材料)或称软凝聚态物质(soft condensed matter)是近几年来新兴的一个前沿学科和研究领域。

软物质具有复杂性和柔软性两个表现上的特点。与通常的固体(金属、陶瓷)相比,这类材料缺少硬的结构,所以称为软物质。但是,“软”并不是这类物质的主要特征。软物质材料的基本特性是对外界微小作用的敏感性和非线性响应、自组织行为和空间缩放对称性。软物质在一定条件下显示出其奇异特性:弱力引起强变化,或小的影响(产生)大的效果。与固体硬物质相比,软物质其形状极易发生变化。一方面容易受温度的影响,熵的作用特别重要,即软物质相的有序程度的改变特别明显;另一方面易受外力的影响,其结构或聚集体在外力作用下会发生奇特的变化,从而导致材料性质发生根本的变化。如墨汁中加一点胶就能使之稳定时间大大延长,一点红卤就能使豆浆变成豆腐,几滴洗洁精会产生一大堆泡沫,等等。

软物质所体现出的“弱作用强变化”的特性,与其组成的分子和结构密切相关。

与日常的简单液体(如水、普通溶液,均非软物质)不同,软物质材料在其柔软的背后存在着复杂的、有结构的特征。软物质大多来自于有机物质,其结构常常介于固体和液体之间,虽然宏观尺度上没有像晶体结构那样的周期性,但在温度(熵)作用或力作用下呈现有秩序的介观结构,表现出与固体和液体不同的特性:一方面决定流体特征的热涨落和动力学相互作用支配着软物质系统的行为,另一方面介观尺度下受约束的(有序)结构显示出类似于固体的行为。二者共同作用支配和操纵了软物质独特的性质。

2500年前印第安土著的橡胶乳汁靴子只能穿一天——由于空气的持续氧化,纯天然的橡胶很快就破碎了。直到1839年,美国人固特异发明了橡胶硫化处理技术,才使橡胶成为坚固耐用的材料,橡胶也就成了第一个实现工业化生产的聚合物。其原因是,空气中的氧使橡胶长链分子断裂,而与氧同族的硫比氧的化学活性略差,却能使长链分子结合得更好,橡胶靴子变结实了。德热纳指出,天然橡胶的每200个碳原子中,只有1个原子与硫发生反应。尽管化学作用如此微弱,却足以使物质的物理性质发生从液态到固态的巨大变化,胶汁变成了橡胶。这就体现了软物质的奇异特性:弱力引起强变化。

水中加一点胶就能稳定墨汁——因为胶中的长链糖分子聚透明质酸,附着在碳粒的几个点上,阻挡了碳粒的彼此接近、凝集,不会沉降了。德热纳说:“中国的墨汁发明了4000多年后,10年前因为了解了聚合物的稳定机制才获得完满的解释……”

从表象上看,图1中大球靠边——是躲避效应的结果。当碰到容器壁时,大球会发现靠着容壁的一边再不会受撞击了,所有的撞击都来自另一边,就迫使它靠在容器的边缘上了。进一步从物理本质上,一个封闭的体系总是要趋向于熵最大,即对应于自由度大的情况。图1(a)中阴影部分是小球中心不能去的地方,而图1(b),图1(c)中黑的部分为墙和大球的阴影部分的重叠,重叠的结果使小球可以去的地方即活动空间就变大了一些,那么体系的自由度也就变大了。其实,这样的结果是由于熵的作用,大球由于受这个规律的制约就跑到容器边缘上。从统计的角度看,好像大球受到了一个力的作用,把它推到了墙边上,这个由于统计的原因而得出来的力就称为“熵力”。

液晶的奇妙,得益于其分子是由软、硬截然不同性质的结构所组成的。用做液晶显示器工作介质的丝状相液晶分子,是一类长形有机分子,它由一个硬性中间部分与两个分别处于端部的柔性碳氢链组成。如果全由中间硬性部分组成,就无法成为液晶(在常温下将会形成十分坚固的固态晶体,而不会成为液体)。分子的中间硬性部分使液晶体现晶体的各向异性,如光和介电的各向异性。把软、硬截然不同的部分融入一个分子之中,是软物质具有对弱力作用产生强烈变化的物理原因。

总之,与一般金属、陶瓷等硬物质材料的运动、变化规律有许多本质区别,软物质中的变化主要

是由熵(热涨落)引起的。软物质在外界驱动或熵作用下,通过分子自身的自组装,在空间区域形成一种相干的有序结构,即空间自组织结构,常见的有空间取向或周期有序结构(如液晶)和具有空间自相似结构(如柔性聚合物在溶液中自由伸展所形成的自相似结构),展示出特殊的,甚至奇异的行为和性能来。

#### 4)21 世纪与软物质材料

20 世纪的物理学开拓了对物质世界的新认识,相对论和量子力学起了支配作用,在此基础上,深入认识了“硬物质”(如金属、半导体及各种功能材料),对技术和社会产生了巨大推动作用。然而,却存在另一类型的物质,其运动规律和行为主要不是由量子力学和相对论的基本原理直接导出的。软物质就是这样的领域,其自组织行为和标度(缩放)对称性等是由其内在特殊相互作用和随机涨落而引起。科学家经过几百年艰苦研究才逐渐在科学层面上对它们统一刻画,蕴含着对其的真正了解和深刻认识。软物质的许多新奇行为、丰富的物理内涵和广泛的应用背景引起国际上广泛的兴趣,既是多学科交叉的一个新的前沿学科,又是具挑战性和迫切性的重要研究方向。其实,在 20 世纪的后半叶,软物质这门学科已经悄悄兴起,并将成为 21 世纪科学的主流之一。

21 世纪被认为是生命科学的世纪,从以材料(物质)断代、划分的角度来看,这也应是软物质材料的世纪。如果没有软物质,生命便不复存在。任何生物结构(包括 DNA、蛋白质、细胞和生物膜)都是建筑在软物质的基础上。从生物材料到纳米结构材料技术的研究,证明软物质不但是生命本身重要的基石,在人类未来科技发展中也扮演重要角色。软物质在介观尺度( $10\sim 10000\text{nm}$ )范围内,通过相互作用可形成从简单的时空有序到复杂生命体一系列的结构体和动力学系统。

信息时代是硬物质材料(硅半导体)与软物质材料(液晶)巧妙结合的时代。把液晶的分子按螺旋方式排列在几微米厚的玻璃盒中,用几伏的低电压就可以控制和改变盒内液晶分子的排列(当然也改变其光学性质),这就是“扭曲丝状相液晶显示器”的基本工作原理。这种显示器消耗的能量微乎其微,这是软物质对当前信息时代的巨大贡献,由此手持电话、笔记本电脑、移动式电脑终端以及车载卫星定位器才成为可能。

软物质材料是 21 世纪大力研究和进一步开发、应用的新型材料,对软物质材料的深入研究和开发,将对生命科学、化学化工、医学、药物、食品、材料、环境、工程等领域以及人们的日常生活产生越来越大的广泛影响。

(杨瑞成撰写)

### 扩展阅读材料 14:材料中的耗散结构(dissipative structure)

肖纪美先生曾从材料的结构设计角度将材料划分为 6 个层次:电子结构、原子或分子结构、晶体结构及相、晶体缺陷、显微组织以及耗散结构。那么,何为耗散结构?其意义何在?

#### 1)耗散结构的实例

贝纳德(Benard)对流水花——上帝之手编制的美丽图案:空间有序结构。

对内盛薄层水的平锅缓慢加热(图 1)。开始锅内出现不规则运动的小气泡,随热量增加气泡增多,上下温差达到临界值  $\Delta T$  时,原无规运动的气泡突然变成了有规则的、呈六角形翻转的花纹,这些花纹又组成美丽的图案,这就是著名的贝纳德水花(图 2)。

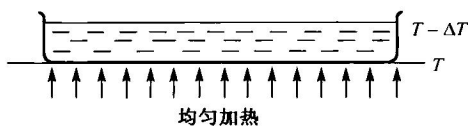


图1 贝纳德水花实验

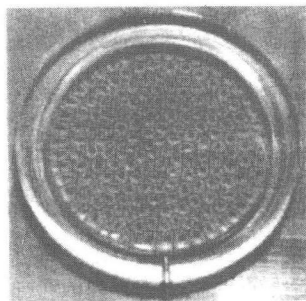


图2 贝纳德对流图案

云街——气象地理中的自组织。

通常,天空中云团的运动是杂乱无章的,如小说中描写的:蓝蓝的天上白云飘(不停地流动、飘浮、散逸),或者是白云翻滚(亦无规运动)……但在一定条件下,无规则的云团突然会像步兵排队一样,形成整齐的“队列”,蓝天和白云会形成蓝白相间的条纹,称为“天街”或“云街”,这是一种云的空间有序结构。图3为著者不久前拍摄到的情景。



图3 东海普陀山海滨的云街

现代生物种群——生物界的自组织。

就从我们周围的生物体来看——它是一个“时间有序、空间有序和功能有序”的自组织系统,这是毫无疑问,比比皆是的。例如:

人体——心律、血压、脉搏的规律性;

动植物——树叶、花朵和动物皮毛的规则性(如斑马的皮色、芦荟的茎叶)。

其他耗散结构——

化学钟——B-Z反应:周期化学反应现象(时-空有序);激光:时间有序结构。

## 2) 耗散结构理论与普里高津

耗散结构是指一个远离平衡态的非线性开放系统(不管是物理的、化学的、生物的,乃至社会的、经济的系统),通过不断地与外界交换物质和能量,在系统内部某个参量的变化达到一定的阈值时,通过涨落,系统可能发生突变即非平衡相变,由原来的混沌无序的状态转变为一种在时间上、空间上或功能上的有序状态。

耗散结构理论是由比利时科学家普里高津(I. Prigogine, 1917~2003)创立的。普里高津把一切远离平衡态的条件下,因体系与环境间不断地进行物质和能量交换而形成和维持的有序结构称为耗散结构。从热力学的观点,耗散结构是指远离平衡态的非平衡条件下可能出现的一种稳定化的有序结构。从深度和广度上,几乎可以说没有任何一门科学理论能够像耗散结构理论那样跨越了如此多的学科,并从研究对象的起源到无穷的演化过程进行研究。有人认为它代表了下一轮的次科学革命。

耗散结构理论对于整个自然以至社会科学产生的划时代的重大影响,远远超出了一次诺贝尔奖的价值。科学史家认为:近代自然科学史上,矗立着三块举世瞩目的丰碑:与科学巨人牛顿的名字联系在一起的经典力学;与现代物理学的奠基人爱因斯坦的名字联系在一起的相对论;与玻尔、海森堡等人的名字联系在一起的量子力学。几十年来,全世界在仰望科学顶峰的同时,都在企盼着另一块

超越巨人的丰碑矗起……1977年,当被科学界誉为现代热力学奠基人、著名统计物理学家普里高津,以其创立的耗散结构理论把当年诺贝尔化学奖的桂冠举过头顶时,这一伟大时刻终于到来。

### 3) 耗散结构的形成条件

耗散结构是系统自发地从无序状态进入到有序状态。其自组织行为的条件如下。

①必须是开放系统(必要条件)。对于开放系统来说,由于通过与外界交换物质和能量,可以从外界获取负熵用来抵消自身熵的增加,从而使系统随着熵值的降低,实现从无序到有序、从简单到复杂的演化。

②必须处于远离平衡的状态。开放系统在外界作用下远离平衡态,其开放程度逐渐加大,外界影响也逐渐变强,能够将系统从近平衡的线性区推向远离平衡的非线性区,只有这时,才有可能形成有序结构。

③系统内部存在非线性相互作用和正反馈机制。组成系统的子系统之间或多组分多层次的各个要素之间存在着非线性相互作用,这些相互作用不满足简单的叠加原理。正因为这样,会涌现出新的性质(突变)。正反馈可以看成自我复制、自我放大的机制,而只有存在非线性相互作用才有可能使各个要素之间产生相干效应和协调动作,才能产生正反馈的自动催化作用,最终通过突变产生新结构。

④系统从无序向有序的演化通过随机涨落来实现。“在耗散结构里,亦不稳定之后出现的宏观有序是由增长最快的涨落决定的。因此,这个新型的有序可称为‘通过涨落的有序’”(I. Prigogine)。像大海波涛一样,系统内的随机涨落是普遍存在的、时起时落的。重要的是,对于远离平衡态的非平衡态系统,某个随机小涨落有可能迅速被放大,使系统由不稳定状态跃迁到一个新的有序状态,从而形成耗散结构。

### 4) 材料领域中的耗散结构、启示和分析

后来,结合更多领域的研究结果,I. Prigogine 已将耗散结构泛指为:从环境输入能量或(和)物质,使系统转变为新型的有序形态,称为耗散结构。因此,不仅开放系统,封闭系统与环境有能量交换时也可有能出现这种结构。

无论是材料制备,还是材料表征或使用中,面对材料系统的实际情况(开放性、非平衡性),都应重视远离平衡态材料系统的行为,重视材料系统/环境之间的交互作用和出现自组织行为的可能性。肖纪美院士等在材料界引入耗散结构的概念、相关理论,强调材料系统也能发生自组织行为,指出材料中几种形式的耗散结构(表1)。

表1 材料的耗散结构实例

例	材 料	环 境	耗 散 结 构
1	高锰钢	力的摩擦	加工硬化及相变,马氏体和大量层错
2	不锈钢	含氧的化学介质	钝化膜
3	TRIP 钢	外力	相变结构,裂纹尖端形成马氏体提高韧性
4	ZrO <sub>2</sub> 陶瓷	外力	相变结构,同上
5	发汗材料	热(使某些组元气化)	蒸发气,提高材料耐热性
6	消振材料	声(机械能)	消振结构,引起内界面大量移动而减振
7	钢铁	水介质及外加电流	阴极保护结构,表面富集电子阻止阳极溶解

以上耗散结构的概念和理论激发了材料界进行深刻的思考:如能自觉运用自组织行为,善于利用环境与材料之间的交互作用以及耗散结构的概念,在材料使用过程中从环境中消耗能量或(和)物



质,并且同时生成耗散结构,使材料的性能由于形成耗散结构而改善,提高材料的环境适应性,最终可使材料性能的提升,材料达到进化。

如高锰钢,使用过程中(如重型挖掘机的斗齿、铁路道岔)受到强烈冲击和剧烈摩擦后,其表层在高应变下诱发马氏体以及产生了堆垛层错亚结构,获得极大的加工硬化效果(硬度从 200HB 突升至 500HB 以上),显示出极高的耐磨性和优异的韧性。

如不锈钢,在氧化性和含氧中性介质中表现出优良的耐蚀性,可以尝试用耗散结构理论简要解析不锈钢的腐蚀和钝性行为。

控制参量(外参量):电位。

远离平衡态的程度: $\Delta E$  衡量,即  $E_{T,M} \sim E_{CR}$  为线性区; $E > E_{CR}$  为远离平衡态; $E_{CR}$ 、 $i_{CR}$  为其阈值(图 4)。

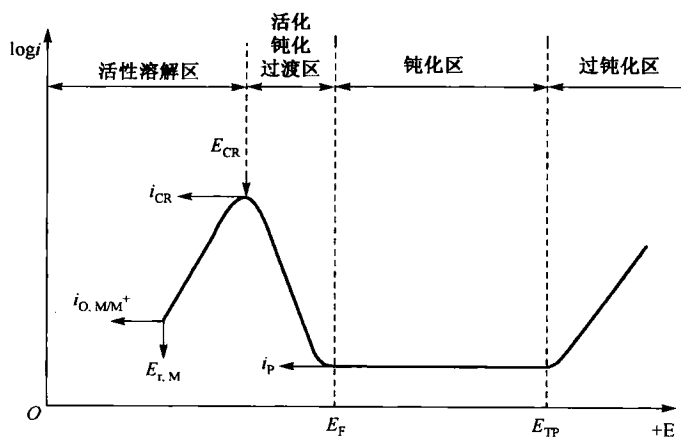


图 4 不锈钢阳极极化-钝化曲线

熵变:原态为高熵态(溶液中的离子态、溶解氧、固溶体中原子态等),钝化膜为特殊结构的低熵态以及存在放热反应的热量散逸(负熵流)。

$i_{\text{维持}}$  ( $i_p$ ):动平衡状态,环境的低输入维持钝态以及所形成的钝化膜(耗散结构)。

自组织行为(方式):为形成有序结构钝化膜,不锈钢中 Cr 等自材料内向外(表层)上坡扩散和溶液中氧向材料表面附集——形成表面有序结构:钝化膜,以及金属阳离子和所失去电子的分流、阴极反应与阳极反应的共轭,阴极反应加速阳极的溶解(腐蚀)等。

(杨瑞成撰写)

# 第 8 章 工程材料强化与韧化的主要途径

提高结构材料的强度和韧性可以节约材料、降低成本,增加材料在使用过程中的可靠性和延长服役寿命。因此,人们总是希望所使用的结构材料既有足够的强度,又有较好的韧性,但往往二者不可兼得。三大类材料中,金属材料与高分子材料通常韧性较好,但是强度不高,特别是高分子材料,一般仅为几个到几十兆帕;陶瓷材料虽然其硬度、强度(主要是指抗压强度)高,但韧性差,易脆断。因此,需要寻找办法来弥补不同类型材料各自的缺点,这就是材料的强化与韧化所要解决的问题。

本章针对开发高性能结构材料对材料科学及材料工程提出的要求,讨论材料的理论强度与实际强度,材料强化的基本机制与途径,以及材料的断裂方式与韧化途径。最后,概述材料表面强化与表面改性技术。

## 8.1 晶体中的位错与材料强度

本节通过介绍晶体材料的塑性形变与位错的关系,揭示提高材料强度的途径。

### 8.1.1 材料的弹性变形与塑性变形

如第 3.2 节所述,材料在受到外力作用而发生断裂前都要产生某种形式的变形,这种断裂前的变形主要分为弹性变形和塑性变形两种。

大部分材料(如金属、陶瓷)弹性变形的主要特点是:变形可逆;服从胡克定律,应力 $\sigma$ 和应变 $\epsilon$ 呈线性关系,即 $\sigma=E\epsilon$ 。弹性模量 $E$ 代表原子离开平衡位置的难易程度,是表征原子间结合力强弱的物理量。不同类型材料的弹性模量差别很大:陶瓷材料(纯共价键,如金刚石) $>$ 陶瓷材料(离子键为主,如氧化物、碳化物) $>$ 金属材料(金属键和部分共价键,如过渡族陶瓷) $>$ 金属材料(金属键,如碱、碱土金属) $\gg$ 高分子材料(分子间范德瓦尔斯键,如塑料、橡胶)。

表 8-1 为各类典型材料的弹性模量。断裂前只发生弹性变形的材料是脆性材料,如铸铁、大多数陶瓷。

表 8-1 常见材料的弹性模量

材料	金刚石	SiC	钢铁	铝合金	聚丙烯	橡胶
弹性模量 /GPa	1000	450	~200	~70	~1.35	0.00784

材料塑性变形的主要特点是:卸载后材料会留下一定的残余变形或永久变形;应力和应变不再呈线性关系。塑性变形缘于材料的范(塑)性流变(流动)。流动是材料中的质点在切应力作用下替代其相邻质点(位置)的切变过程。

塑性形变有两种最重要的类型:晶体的塑性流动和非晶态物质的黏性流动。塑性流动的主要机理是滑移,滑移是晶体的一部分相对于另一部分沿一定晶面、晶向发生的相对滑动。黏性流动一般发生于流体,是原子或分子小集团自由置换其相邻集团的位置。非晶质材料以及高分子材料也以黏性流动方式产生永久变形,而在晶体中一般不存在这种置换的自由。

### 8.1.2 材料的理论强度与实际强度

人们在对晶体进行理论分析和实验研究时发现,晶体的理论强度远大于其实际强度。所谓晶体的实际强度就是实验测得的单晶体的临界分切应力,而理论强度则是按完整晶体刚性滑移模型计算出的强度。

金属单晶体的塑性变形多数情况下是以滑移为主,图 8-1 为拉伸时的塑性变形。外力  $P$  在一定晶面上分解为平行于该晶面的切应力  $\tau$  和垂直于该晶面的正应力  $\sigma$ 。正应力只能引起晶格的弹性伸长,或进一步把晶体拉断(发生脆性断裂),切应力则使晶格在发生弹性变形后进一步滑移(发生沿滑移面的晶体上下两部分永久的滑动)。通过大量的晶面滑移,使试样产生塑性变形、拉长变细,最终滑断(发生延性或韧性断裂)。

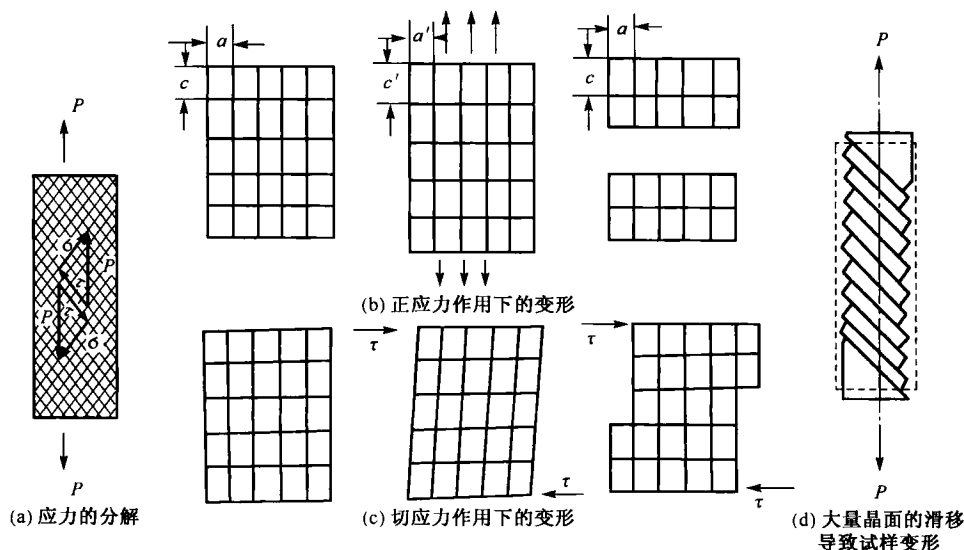


图 8-1 拉伸时金属单晶体的塑性变形

按照晶体刚性滑移模型(即假设晶体是理想完整的,在切应力作用下晶体上下两部分发生沿着滑移面  $A-A$  的相对刚性滑动,且滑移距离为原子间距的整数倍,如图 8-2 所示),可以推导出晶体发生整体刚性滑移所需的临界分切变应力,即理论剪切强度  $\tau_c$ :

$$\tau_c = \frac{G}{2\pi} \quad (8-1)$$

式中,  $G$  为切变模量。因此,完整晶体的剪切强度约为切变模量的  $1/6$ , 这比实际材料的

测量值大 2~4 个数量级。这说明实际晶体的结构并非完整、理想,而是存在缺陷的(如位错)。而且,晶体的实际滑移过程不是原子面之间整体同步地发生相对位移,而是一部分先发生位移,然后另一部分再发生位移,如此循序渐进。即是逐步滑移的过程(图 8-3)。

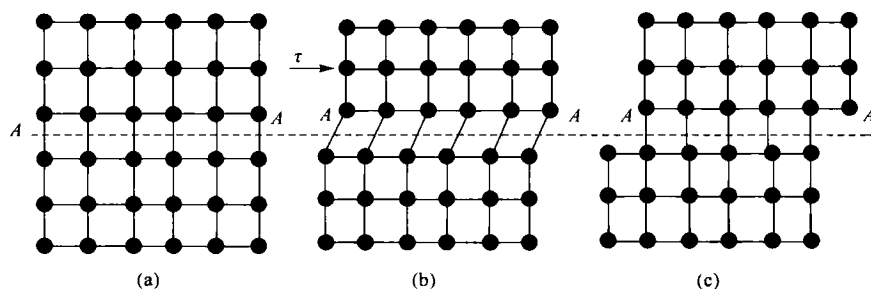


图 8-2 晶体的刚性滑移

上述实际的逐步滑移要比刚性滑移容易进行得多,从而造成晶体的实际强度远低于其理论强度。例如 Fe 的  $G$  为 80000MPa,则理论剪切强度  $\tau_c$  可达 12000MPa,与此相对应的抗拉强度  $\sigma_b$  为 24000MPa,比现在任何钢材所能达到的实际强度都高得多;使铜单晶发生刚性滑移的理论最小切应力为 15400MPa,而实际测定值仅为 1MPa。金属的理论强度大大高于实际测定值的现象,一方面促使人们去探明这一巨大差异的原因,另一方面也说明材料(尤其金属材料)存在非常大的强度潜力可以挖掘。

### 8.1.3 位错与晶体的塑性变形

1934 年,泰勒等人为了解释上述晶体理论强度与实际强度的巨大差异,提出了塑性变形的位错机制理论,后来人们通过透射电镜等实验手段证实了位错确实是实际晶体中存在的一种缺陷。位错的存在圆满地解释了晶体塑性变形的各种现象以及金属的强化问题,并在材料的相变、扩散、断裂等许多领域得到应用。下面就位错运动与晶体的逐步滑移作简要说明。

图 8-3 为有位错参与的滑移过程。位错(在上半晶体的多余半原子平面的下方,以符号  $\perp$  表示)在切应力  $\tau$  作用下向右逐步滑动过程中,只需沿滑移面 A-A 上下附近的少数原子稍稍改变其位置即可实现。因此,实际晶体的滑移过程不是整体的刚性滑移,而是借由位错的运动来实现的逐步滑移。位错从材料内部运动到材料表面,就是位错逐一地从一个位置移到相邻的另一位置,每移动一次为一个原子间距,直至在晶体的外部产生一个台阶(图 8-3(c))。这样,随着位错不断地从材料内部发生(根据位错理论,要通过滑移面上的位错源来增殖位错)并运动到表面而消失,即可实现连续塑性形变所需的晶面间滑移。与上述整体刚性滑移所需的同时切断滑移晶面上下所有原子之间的键联相比,位错滑移仅需逐一地破坏位错线附近少数原子的键合。因此,所需外加剪切应力大大降低,金属的实际强度也就远低于其理论强度了。

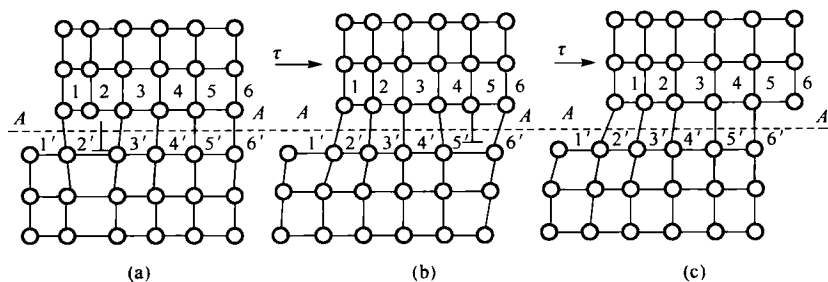


图 8-3 位错参与的逐步滑移过程

### 8.1.4 位错与晶体材料强度的关系

根据以上分析,晶体材料的塑性变形以滑移为主,是通过晶体内部的位错运动实现的。由此似乎可以得出结论:实际晶体中位错密度越低,晶体抵抗变形的能力越强,即强度越高。但人们还发现另外一种现象,即位错的密度越高,晶体的强度也越高。例如,冷变形金属的强度比退火金属强度高得多。因此,工程实际中要想获得高强度的材料,可以采取两条完全相反的途径:尽量减少位错密度,或尽量增大位错密度。

#### 1) 制备接近于完整晶体的无缺陷晶体

无缺陷的完整晶体的实际强度即为理论强度。工程实际中已以晶须的形式制得接近于完整无缺陷的晶体,晶须有很高的强度。例如,铁晶须 $[111]$ 、 $[100]$ 方向的 $\sigma_b$ 约分别为 G/15、G/30,与铁的理论强度值相近。这是因为晶须中几无位错,或者只包含极少量在形变过程中不能增殖的位错。其他类型材料的晶须也能达到极高的强度,如石墨晶须的 $\sigma_b$ 为 20400MPa,蓝宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )的 $\sigma_b$ 为 51000~61200MPa。

必须指出,晶须的强度与其直径有关。随着晶须的长大,位错数目迅速增多,强度很快降低。只有直径小于 0.001mm 时,晶须的实际强度才接近理论强度。目前,制造可供工业应用的大尺寸的接近于理论强度的完整晶体材料,还很困难。但将晶须与金属、塑料等结合构成复合材料,就有可能制成供工业应用的高强度材料,如以金属 Ni 或 Al 为基体,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  或 SiC 晶须作增强纤维制成的金属基复合材料。

#### 2) 增加晶体中位错运动的阻力

当大量位错克服阻力开始运动时,晶体就发生了屈服。所以,晶体的强度直接取决于位错运动的阻力。给运动着的位错设置阻碍以及抑制位错源的活动就可以大幅度地提高晶体材料的强度。

位错运动阻力的大小主要受下述诸多方面的影响。

(1) 晶格阻力。对于超纯材料,位错运动的主要阻力就是晶格阻力(又称点阵摩擦阻力),晶格阻力取决于结合键的性质。共价键的结合力很强,所以共价键材料具有很高的晶格阻力。例如,工程上作为磨料和切削工具的金刚石、碳化物、氮化物、氧化物和硅酸盐都是共价键晶体,具有极高的强度与硬度。金属键晶体,尤其是软金属的晶格阻力很低。首先是由于金属键本身的结合力较弱,其次是金属晶体的原子排列方式简单

而且对称,位错滑移动后不会改变晶体的结构类型及相邻的原子环境。因此,金属中的位错极易滑移,其强度和硬度都较低。

(2)位错密度。晶体中存在很多位错,它们之间相互作用、相互阻碍(如同大城市繁忙路口的“塞车”一样),所以位错的运动会因其他位错的存在而受到阻碍。电镜等观察结果表明,未经过塑性变形的单晶体,位错密度  $\rho \approx 10^6/\text{cm}^2$ ,而塑性变形后  $\rho > 10^{10}/\text{cm}^2$ 。随着位错密度的增加,不仅产生相互平行的位错,而且在各晶面及晶向上均产生相互交叉的位错,如图 8-4 所示。这些高密度的位错纠缠在一起,使彼此的运动阻力显著增加,从而导致材料强度的显著升高。

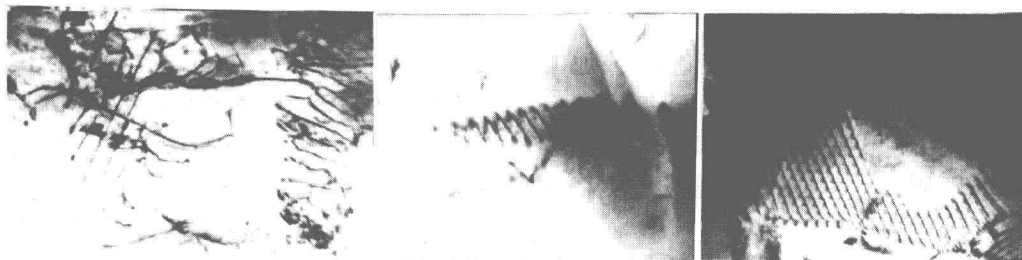


图 8-4 各种位错结构(组态)

(3)晶体结构类型。就金属材料而言,面心立方的晶格阻力较低,而体心立方的则较高。这是由于面心立方晶格滑移系中的滑移方向多于体心立方晶格,而且,面心立方晶格的对称性也高于体心立方晶格。因此,Cu、Ag、Au 等面心立方晶格金属的屈服强度很低,而  $\alpha\text{-Fe}$ 、Cr 等体心立方晶格金属的强度较高一些。

(4)其他。如晶体中的晶界、高度弥散的质点或元素的不均匀性(如原子偏聚)等也都会阻碍位错的运动。

在大多数金属材料中,来自结合键类型和晶体结构类型的阻力往往被位错密度、其他晶体缺陷(包括杂质原子)等的作用所掩盖,可忽略不计。但对于共价键为主的陶瓷材料,其强大的晶格阻力成为主项。

图 8-5 反映的就是位错密度与金属强度之间的关系。由图可见,在位错密度增加的初期,金属的实际强度是下降的,在这个范围内,降低位错密度可提高金属的强度,如前述的晶须。当位错密度增加到一定值( $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$ )后,随着位错密度的继续增大,则金属晶体强度又开始上升,在这个范围内,只有增加位错密度才能提高金属的强度,这就是工程中常用的金属材料强化的方法。

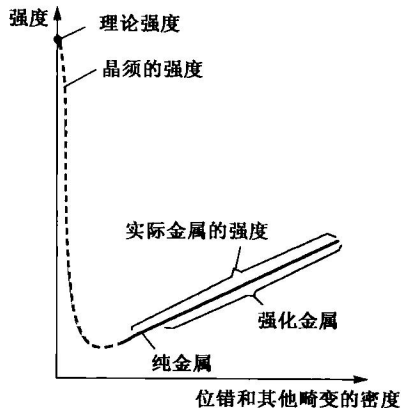


图 8-5 位错密度与强度的关系

## 8.2 金属材料强化的基本途径

金属的屈服强度可在很大范围内变化,它对金属的纯度、成分及热处理状态的变化非常敏感。根据前面的分析,实际生产中强化金属主要是通过增大位错阻力实现的,其具体途径包括加工硬化、固溶强化、细晶强化以及第二相强化等。有效地综合利用这些强化手段,也可以显著地提高金属材料的强度。

### 8.2.1 冷变形强化(加工硬化)

金属材料在再结晶温度以下塑性变形(冷塑性变形)时强度和硬度升高,而塑性和韧性降低的现象,称为冷变形强化或加工硬化。

图 8-6 为金属拉伸曲线与形变强化过程。其中  $\sigma_s$  为材料的屈服极限。如果施加应力  $\sigma_1 > \sigma_s$ ,则卸载后的再次拉伸,其屈服强度会提高到  $\sigma_1$ ,而塑性有所下降。若重复上述过程,则试样的屈服强度会不断提高,而塑性不断下降。

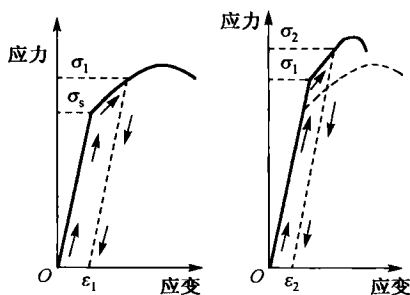


图 8-6 金属的形变强化过程

冷变形强化的原因非常复杂,简单来说位错运动受到阻碍的结果。金属在塑性变形过程中,晶粒破碎、晶格扭曲的程度不断加重,位错密度不断增加,使得弹性应力场不断增大,位错间的交互作用不断增强。因而,位错运动的障碍越来越多、阻力越来越大,导致位错的运动越来越困难,这时需要更大的力才能克服障碍而使位错运动或产生新的位错,从而使材料的强度、硬度增加。

大多数金属中维持塑性流动所需的分切应力  $\tau$  与位错密度  $\rho$  之间存在下述关系(Bailey-Hirsh 公式):

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2} \quad (8-2)$$

式中,  $\tau_0$  为其他因素阻碍位错运动所需要的切应力;  $\alpha$  为强化系数(约为 0.5),  $G$  为切变模量,  $b$  为位错的强度(柏氏矢量的模)。从式中可以看出,流动应力  $\tau$  和位错密度  $\rho$  呈  $1/2$  次方的关系,这可以用位错间的相互作用来解释。 $\alpha\text{-Fe}$  在退火状态下的  $\rho$  为  $10^7/\text{cm}^2$ ,经 10% 冷变形后,上升至  $5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ,强度达  $G/200$ ,变形量再增加时  $\rho$  继续增大,直到达到极限值  $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$  左右为止,此时强度增加到  $G/50$ (约 1500MPa)。

显然,冷变形强化会给金属的进一步加工带来困难。如钢板在冷轧过程中越轧越硬,乃至轧制开裂。因而需在其加工过程中安排中间退火工序,通过加热消除其加工硬化现象,这一过程称为“再结晶退火”。退火后的低碳钢钢板内部重新具有与变形前类似的铁素体等轴晶粒,位错密度也大大降低,基本恢复到变形前的状态,材料的塑性得到完全的复原,就可以对钢板继续进行轧制。

冷变形强化虽然会给金属的进一步加工造成困难,但它却是强度一般很低的工业

纯金属唯一的强化方法,如冷拉铝线、铜线等;也是那些不能用热处理强化的合金极为重要的强化手段之一。即使是能用热处理方法强化的金属,有的也可进行冷变形加工使其强度进一步提高。如冷拉高强度钢丝、冷卷弹簧、冷轧不锈钢等。

工业上有许多将形变强化与金属制品的成形加工相结合的例子。例如,钢板的轧制、铜丝的拉拔等。除了整体冷变形强化外,还可对金属材料进行表面冷变形强化,如航空工业广泛应用的滚压、喷丸,不仅能强化金属表层,而且使工件表面层产生很高的残余压应力(达 500~1000MPa),有效地提高了零件的疲劳强度。

### 8.2.2 固溶强化

合金元素溶于金属基体中形成固溶体而使其强度、硬度升高,塑性、韧性下降的现象,称为固溶强化。金属材料合金化的主要目的之一就是产生固溶强化。纯金属的强度很低,不能用于制造承载零件,如纯铜在工业上只用作导体,但在铜中加入一定量的锌,形成铜锌合金,则可显著提高强度,成为常用的结构材料黄铜;纯铁中加入碳、硅等元素,成为应用广泛的钢铁材料。这些都与固溶体在材料中所起的强化作用有关。

试验指出:定量评定合金铁素体的强化,可以基于个别元素对 Fe 的  $\alpha$  固溶体性能的影响,再相叠加的效果。这样,同时用若干种(4~5 种)合金元素合金化铁素体时,其对强化的贡献可以用下式表达:

$$\Delta\sigma_{ss} = 2\Delta\tau_{ss} = \sum K_i C_i \quad (8-3)$$

式中, $\Delta\sigma_{ss}$ 为屈服强度增量; $\Delta\tau_{ss}$ 为临界分切应力的增量; $C_i$ 为第  $i$  种合金元素溶于铁素体的质量百分浓度; $K$  是 1% (质量百分数)的第  $i$  种合金元素固溶以后,引起屈服强度增加的铁素体强化系数。 $K$  与合金元素原子和基体性质相关,不同合金元素溶于铁素体后的强化系数见表 8-2。

表 8-2 合金元素对于铁素体的强化系数

元 素	C+N	P	Si	Ti	Al	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	V
$K_i/100\text{MPa}$	4670	690	85	80	60	40	35	30	30	10	3

可见,C、N 和 P 有最大的强化效果。

固溶强化的原因主要有两方面。一是溶质原子的溶入使溶剂金属的晶格发生畸变,从而产生附加的应力场,阻碍位错的运动;二是溶质原子常常被吸附在位错线的附近,降低了位错的能量,阻碍其运动。

溶质原子溶入晶体后成为点缺陷,其局部应力场与位错周围的弹性应力场交互作用,致使溶质原子移向位错线附近。小于基体原子的置换原子移向位错周围的受压区(如正刃型位错的上方),大于基体原子的溶质原子以及小的间隙原子移向受拉区(正刃型位错的下方),从而形成溶质原子与位错的特殊排列组态,此即称为柯氏(cottrell)气团,如图 8-7 所示。位错若要运动,就需克服气团的“钉扎”,从而使金属强度提高。此外,位错运动还需克服基体内随机分布的溶质原子对其的摩擦阻力。

固溶强化的效果取决于下述因素:



(1)溶剂原子与溶质原子的直径、电化学特征等的差异。差异越大,原始晶体结构受到的干扰就越大,位错滑移就越困难,相应地强化效果越明显,如图 8-8 所示。

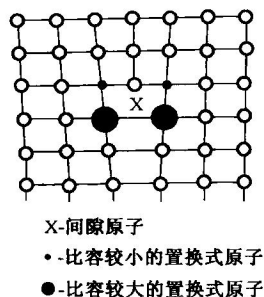


图 8-7 溶质原子在位错附近分布图

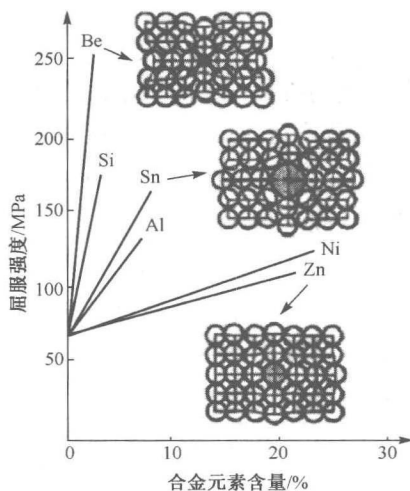


图 8-8 溶质对铜屈服强度的影响

(2)固溶体的类型。形成间隙固溶体的合金一般比形成置换式固溶体的合金强化效果好,如钢中碳、氮的强化作用非常显著。

(3)溶质的加入量。在固溶体的溶解度范围内(若超过溶解度,则涉及另一种强化机制,第二相强化),溶质的加入量越多,浓度越大,强化效果越明显。这与滑移面上溶质原子的间距有关,间距越小,滑移面越粗糙,对位错滑移的阻碍越大。假定溶质原子在固溶体内均匀分布,那么,可求得滑移面上溶质原子的间距与溶质原子浓度的平方根成反比,所以屈服强度的增量与溶质原子浓度之间的较精确关系曲线应呈抛物线状。

不同元素的固溶强化效果是不同的。值得指出的是,间隙式溶质原子在基体中与刃位错、螺位错产生的弹性交互作用,以及间隙固溶产生的不对称晶格畸变,都使其强化效果特别明显,如碳、氮原子对  $\alpha$ -Fe 的强化远甚于对  $\gamma$ -Fe 的强化。有人根据实验数据推算:每溶解 1% 的 C、N(原子百分数),大约相当于  $\alpha$ -Fe 强度提高 450MPa。但在一般情况下,这种强烈的固溶强化效应很难得以充分应用,因为能形成间隙溶解的溶质原子在基体中的溶解度常常很低。只有通过特殊的处理工艺(如淬火)才能迫使较多原子过饱和地固溶于基体中,获得显著强化。钢材经淬火处理的马氏体强化就是一个典型的例子。

固溶强化是一种很好的强化方式,几乎所有对综合力学性能要求较高的结构材料都是以固溶体作为最主要的相组成物。但是,单纯的固溶强化所达到的强化效果还有限,常不能满足要求,加上固溶强化还会引起塑性、韧性的下降(如钢中马氏体溶碳量增至 0.5% 时,虽然硬度升到 60HRC,但塑性指标  $\psi$  低至 10% 以下,继续提高碳量至 1.2% 时,硬度可达 65HRC 以上,而  $\psi$  则低于 5%)。因而,必须将固溶强化与其他强化方式(如细晶强化、弥散强化等)相结合使用。

### 8.2.3 细晶强化

细晶强化是指通过减小材料的晶粒度来提高金属强度的方法。值得注意的是,晶粒细化后不仅能比较显著地提高材料的强度,而且还能同时提高(至少是不降低)其塑性和韧性,这是其他强化方法所不具备的。因此,在金属材料的所有强化手段中,细化组织方法最受重视,在生产中被广泛应用。

细晶强化缘于晶界是位错运动的强大障碍。晶体在外力作用下产生变形时,外力在滑移面上有一分切应力,位错将在这一分切应力作用下产生滑移。多晶体内各晶粒的空间取向不同,外力在各晶粒滑移面上的分切应力值必然不同,所以滑移不可能在各个晶粒内同时发生。那些滑移面上分切应力较大的晶粒(称处于软位向)将优先滑移,然后,外力继续加大,滑移逐步转移到其他晶粒。因此,少数晶粒的滑移并不等于整体屈服。另外,晶界上原子排列不规则,富集杂质,并有大量位错等缺陷,这些都妨碍位错运动,使材料强度升高。

因此,不同取向的相邻晶粒之间的晶界,便成为位错运动的强障碍,位错只能在晶界附近堆积,它们形成一个阻止其他位错继续向晶界移动的反向应力,故多晶体的整体屈服应力要比单晶体屈服应力高。而且,晶粒越细,晶界越多,这一阻碍作用越强,多晶体的强度就越高。实验证明,大多金属的屈服强度 $\sigma_s$ 与晶粒直径 $d$ 的关系满足 Hall-petch 关系式:

$$\sigma_s = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (8-4)$$

式中,  $\text{petch}$  斜率  $K_y$  是与材料有关,与晶粒大小无关的常数,  $\sigma_0$  是位错在晶体中运动的摩擦阻力(晶界之外的其他阻力),也与晶粒大小无关。Hall-petch 关系式不仅可用于金属材料,也可用于陶瓷材料;不仅可用于屈服应力,还可用于流变应力,甚至断裂应力。总之,它在大多数情况下可以定量的反映材料的组织参数与强度的关系。图 8-9 为纯铁的屈服强度和晶粒尺寸之间的关系。

应该指出,常规多晶体(晶粒尺寸甚大于 100nm)中,处于晶界核心区域的原子数小于原子总数的 0.01%,外力作用时,晶界对位错滑移的阻滞效应起主导作用,此时 Hall-petch 关系式成立。但如果晶粒尺寸为数个纳米,那么晶界核心区域的原子所占的分数可高达 50%,此时,非晶界区域(晶内)的原子比例明显下降,外力作用时,晶界附近的形变起主导作用。因此,此时晶粒越小则反倒越容易发生形变,会出现所谓的反 Hall-petch 效应,如图 8-10 所示。因此, Hall-petch 关系式适用的晶粒尺寸有一个下限值  $d_c$ ,有理论模拟的结果显示:金属的  $d_c$  在十几到二十纳米之间,如 Cu 的临界尺寸  $d_c \approx 19.3\text{nm}$ , Pa 的  $d_c \approx 11.2\text{nm}$ 。

细晶强化除了受晶粒尺寸限制外,还有温度要求。一般来说,温度高于  $\frac{1}{2} T_{\text{再}}$  时,晶界滑动成为材料形变的重要组成部分。晶粒越细,单位体积内晶界的面积越多,越容易滑动,这就导致了高温下细晶材料比粗晶材料软,与常温时的细晶强化效应相反。因此,高温合金一般希望获得粗晶组织。如镍基高温合金利用定向凝固方法按一定位向获得较大尺寸晶粒甚至单晶,以减少高温时晶界的不利影响,提高材料的高温强度。

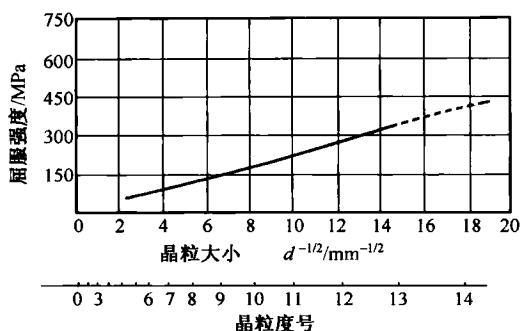


图 8-9 纯铁强度与晶粒大小的关系

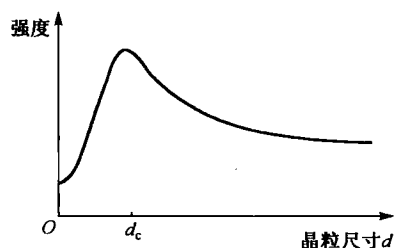


图 8-10 晶粒尺寸与强度的关系

生产中可通过许多途径来细化晶粒。例如,对铸态使用的合金,可通过合理控制合金的熔炼和铸造工艺来细化晶粒,如增大过冷度、加入变质剂、进行搅拌或振动凝固等;对热轧或冷变形后退火使用的合金,可通过控制变形度、再结晶退火的温度和时间来细化晶粒;对热处理状态使用的合金,可通过控制加热和冷却工艺参数,利用相变重结晶来细化晶粒。

#### 8.2.4 第二相强化(分散强化)

通过基体中分布细小弥散的第二相粒子(质点)而产生强化的方法,称为第二相强化或分散强化。对一般合金来说,第二相粒子强化比固溶强化的效果更为显著,但会对材料的塑性、韧性产生较大的损害。实际使用的高强度合金,大多数含有第二相粒子,这些第二相往往是碳化物、氮化物、氧化物、金属间化合物或亚稳定中间相,要比金属基体硬得多。

第二相强化的机理可由绕过机制(图 8-11)和切过机制(图 8-12)来说明。当运动着的位错与第二相粒子相遇时,受到粒子的阻挡,位错线会产生弯曲,随切应力加大,位错线受阻部分的弯曲加剧,最终绕过第二相粒子,形成包围粒子的位错环,位错线的其余部分则继续向前移动。随着位错线不断绕过第二相粒子,粒子周围的位错环数逐渐增加,粒子间距不断减小,后续位错绕过粒子更加困难,致使合金强度迅速提高。这就是绕过机制。当位错与第二相粒子之间的阻力较小时,位错线直接切过第二相粒子,硬

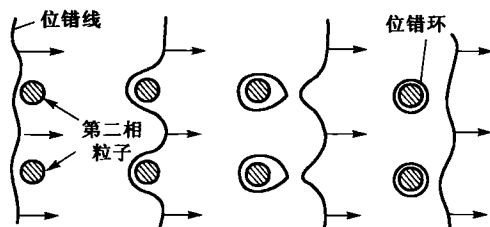


图 8-11 位错绕过第二相粒子

粒子被切成上下两部分,并在切割面上发生位移、产生新界面,这需要做功。此外,由于第二相与基体结构不同,位错扫过第二相粒子必然引起局部原子错排,这也会增加位错运动的阻力,从而使金属强化。这就是切过机制。

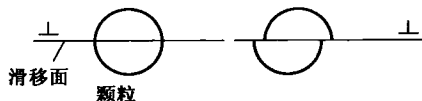


图 8-12 位错切过第二相粒子

对应于绕过机制和切过机制,分别有关系式(8-5)(如图 8-11 的情况)与式(8-6)(见图 8-12,考虑化学强化即切过时表面积的增加):

$$\Delta\tau_{\max} = \frac{Gb}{L} \quad (8-5)$$

$$\Delta\tau_{\max} = \frac{3f\gamma_s}{\pi R} \quad (8-6)$$

式中,  $\Delta\tau_{\max}$  为所需切应力的增量,  $G$  为切变模量,  $b$  为柏氏矢量的模,  $f$  为粒子的体积分数,  $\gamma_s$  为相界面能,  $L$  为粒子间距,  $R$  为粒子半径。

第二相的形状和分布状况不同,对材料性能的影响也不同,具有良好第二相强化效果的合金必须具有下述微观特征(图 8-13):

(1) 基体具有较低的硬度和良好的塑性,而分散相具有较高的硬度。硬的分散相可强烈阻碍基体中位错的移动,而软的基体则保证合金具有较好的塑性。

(2) 第二相粒子(分散相)呈弥散状分布于基体中。若分散相呈连续分布,则易形成应力集中,造成裂纹,导致断裂;分散相呈弥散分布,则分散相与基体之间的界面可有效阻止裂纹的扩展。

(3) 小而多的分散相能更有效地抑制位错的滑动。粒子数量越多,强化效果越好。

(4) 分散相最好为球状,而不是针状或其他有尖锐边角的形状。因为后者易于引发裂纹,或其本身就具有类似于缺口的作用。

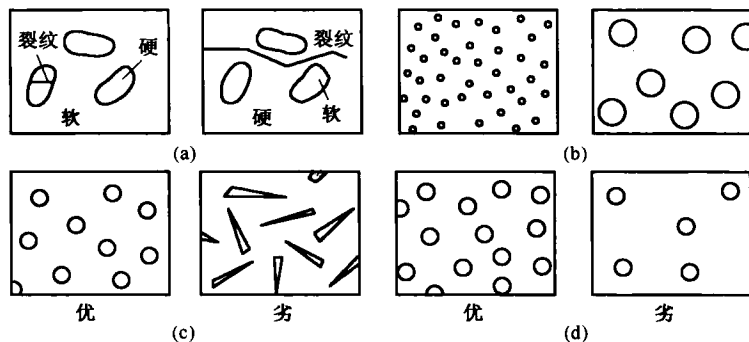


图 8-13 第二相强化型合金的微观特征

从以上分析可以看出,第二相强化要求第二相硬粒子必须呈细小弥散状分布于基体之中。除金属材料外,聚合物中的第二相粒子(如填料),也是一种分散强化。

工程上金属材料常用下列两种方法在晶体中引入第二相。

### 1) 过饱和固溶体的脱溶析出

该方法通过时效处理实现强化,是铝合金和高温合金的主要强化手段,其基本条件是溶质在基体中的固溶度随温度下降而明显降低。工业用含 4%Cu 的 Al-Cu 合金是这一强化方法的典型实例,具体过程分为三个步骤,如图 8-14 所示。

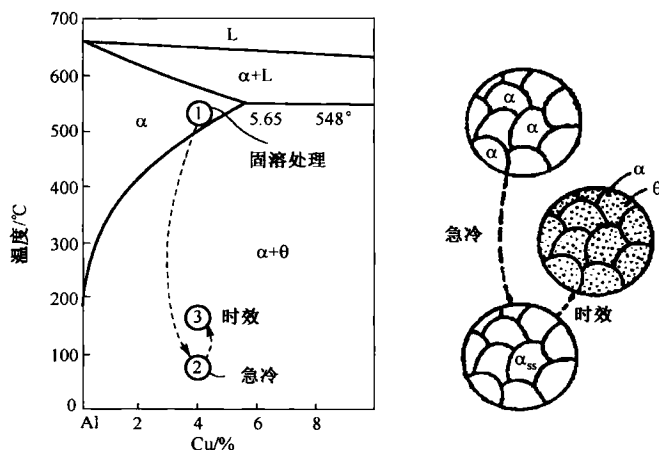


图 8-14 Al-0.4%Cu 合金的时效强化与弥散强化

①固溶。首先将合金加热至  $\alpha$  单相区进行保温,以获得均匀的  $\alpha$  固溶体。

②急冷。将  $\alpha$  固溶体急冷至室温,新相来不及在冷却时析出,得到含过饱和 Cu 的  $\alpha$  单相固溶体( $\alpha_{ss}$ )。这是一种非平衡组织结构。

③时效。过饱和固溶体在室温下停留或加热到大大低于溶解度曲线的某一温度进行保温,即时效。前者称为自然时效,后者称为人工时效。时效时原子可进行短距离扩散,会逐渐在基体中析出极为细小、分布很密的第二组( $\theta$ 相),因而可起到强化基体的作用,经过这样处理的铝合金,其强度可达到普通碳素钢的水平。

除了 Al-Cu、Al-Si-Mg 等 Al 合金外, Ni 基高温合金及铍青铜等材料也都可采用这一方式进行强化。这种第二相强化的方式又称为析出强化或沉淀强化。

析出强化的缺点是析出的第二相不大稳定。如果使用温度较高或时间过长,第二相聚集长大,就会失去强化效应。这种现象称为过时效,使用时应该注意避免。

### 2) 粉末冶金

把互不相溶的弥散颗粒(如氧化物)和金属粉末均匀混合后压实,再在高温下烧结,可得到强化的两相合金。如在 Al 基体上分布  $Al_2O_3$  细小颗粒,在 Ni 基体上分布  $Y_2O_3$  小颗粒等,这类两相合金不仅具有高的屈服强度,且在高温下有好的稳定性。这种第二相强化的方式又称弥散强化。

### 8.2.5 复合强化措施与钢的马氏体强化

上面介绍了金属材料 4 种主要的强化方法。实际工程中,大多数材料的强化是几种强化机制的共同作用,以充分发挥强化能力。例如,在普通低合金钢中,加入少量强碳化物形成元素 Nb、V、Ti 等,就可析出大量细小的碳化物,它们本身起了第二相强化(沉淀强化)的作用,同时碳化物又阻碍了晶粒的长大,得到了细化晶粒的强化效果。又如,含 4%Cu 的 Al-Cu 合金,一般主要靠  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ 相)第二相的析出强化,但如在末道工序低温时效前进行轧制或拉拔,引入加工硬化,其强化效果会显著提高。

钢材的马氏体强化是高强度钢和超高强度钢复合强化的典型例子,马氏体的高强度就是几种强化机制复合叠加的结果。马氏体的转变特点(参见 7.6.2 节)决定了马氏体强化的主要原因有这样几个方面:第一是碳对马氏体的固溶强化作用,过量碳使  $\alpha$ -Fe 发生晶格畸变,形成马氏体的正方晶格,阻碍了位错的运动,从而使强度、硬度提高;第二是由于马氏体内存在亚结构,不同含碳量的马氏体中会不同程度的存在高密度的位错或细微的孪晶,这些都会使位错移动困难,造成强化和硬化;第三是由于马氏体中碳及合金元素容易向位错和其他晶体缺陷处偏聚或析出,造成时效强化效果。

通常淬火马氏体塑性、韧性差,必须经回火才能使用。回火时过饱和的碳原子以碳化物微粒析出,当回火温度较低时,碳化物尺寸很细,它的弥散强化作用使回火马氏体仍保持很高的强度,同时改善了其韧性。因此,对钢铁材料进行淬火加回火操作,以获得回火马氏体组织,成为最常用、最有效的强化手段。

表 8-3 列出了纯铁及用各种方法强化的钢铁材料的强度,可作比较。其中强化机制应用特别成功的就是索氏体化的冷拔钢丝制成的琴钢丝。琴钢丝要求有非常高的强度。先使高碳钢获得极细的珠光体,再将其进行大量的拉拔变形。经该工艺处理之后,珠光体内弥散分布着极细的渗碳体,本身起了弥散强化的作用;更为重要的是,拉拔产生的大量位错堆积在渗碳体与铁素体的界面上,排列成难以切割的复杂组态(位错胞壁),其作用就如同直径为 100nm 的极细晶粒,使位错失去自由运动的可能性。因此,琴钢丝的强度可高达 3000~4000MPa,成为实用金属工程材料之首。

表 8-3 钢铁的强度/MPa

材料	屈服强度	最大剪切强度	占 $G$ 的分数
多晶铁的切变模量		80000	$G$
Fe 的理论强度	10600	5300	$G/15$
Fe 晶须[111]	12000	6000	$G/15$
Fe 晶须[100]	6000	3000	$G/30$
冷拔钢丝	3000	1500	$G/60$
形变热处理钢	2500	1250	$G/70$
马氏体钢	2000	1000	$G/80$
调质钢	1000	500	$G/160$
高强度(热轧)	500	250	$G/300$
低碳钢	200	100	$G/800$
纯 Fe	40	20	$G/4000$

### 8.3 金属材料的断裂与韧化途径

韧性表示材料在断裂前单位体积所吸收的变形能和断裂能,即材料断裂过程中外力所做的功(参见 3.2.6 节)。所吸收的能量越大,则断裂韧性越高。因此,凡增加断裂过程中能量消耗的措施都可以提高材料的断裂韧性。韧化就是从材料角度去提高其抗断裂,尤其是抗脆性断裂的能力。为此,首先需要了解断裂的类型、特征及微观机制。

#### 8.3.1 断裂的类型和过程

晶体材料承受的载荷达到其断裂强度时材料将发生断裂。根据材料静拉伸试验中

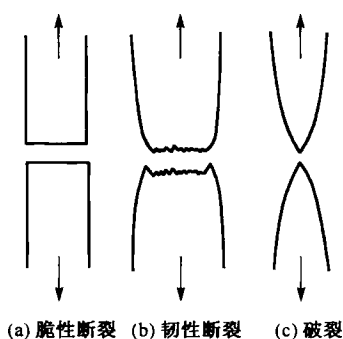


图 8-15 材料表现的拉伸断裂类型

发生断裂时的塑性大小以及断口的宏观特征,可将断裂分成脆性断裂与韧性断裂两大类。断裂前不发生明显的塑性变形(变形量小于 5%),称为脆性断裂;断裂前发生显著的塑性变形,称为韧性断裂(或塑性断裂)。脆性断裂没有或只伴随着少量断面收缩,如图 8-15(a)所示;而韧性断裂可以观察到可量测的永久断面收缩,也称为“缩颈”,如图 8-15(b)所示。韧性断裂的一种特殊情况是破裂(rupture),如图 8-15(c)所示,断裂点的断面收缩率基本上达到 100%。

##### 1) 韧性断裂

韧性断裂通常发生在具有良好塑性的金属上,在断裂部件上可以观察到大量的变形,包括颈缩现象。通常,韧性断裂起因于单纯的过载,即材料受到了过高的应力。

微孔的形核长大和聚合是韧性断裂的主要过程。典型的韧性断裂分为三个阶段:

(1)(无缺口的光滑)试样拉伸产生明显塑性变形之后,在某处出现颈缩,缩颈部位产生三向拉应力,最大轴向拉应力位于试样中心。在此拉应力作用下,试样中心开始产生微孔[通常位于夹杂物或第二相微粒所在处,图 8-16(b)],即韧性断裂的裂纹在杂质颗粒处萌生。假使可以制成一块极纯的无杂质的金属试样,可以预料,拉伸试样可以表现出 100%的断面收缩率,即发生所谓的破裂。

(2)微孔在试样中心长大和聚合,从而在中心形成圆片状裂纹(图 8-16(c)),这裂纹沿着垂直于拉应力作用的方向往外放射(扩展)。

(3)裂纹到试样边缘以大约和拉伸轴成  $45^\circ$  的方向迅速扩展,直到剪切断开,造成剪切唇(图 8-16(d)),完成了拉应力作用下形成杯锥状断口的韧性断裂全过程。

与断裂的三个阶段相对应,光滑试样拉伸的断裂面(常称为断口)由纤维区、放射区和剪切唇区三个明显不同的区域构成(图 8-17)。中心的纤维区呈暗灰色,无金属光泽,表面粗糙,呈纤维状,是裂纹源区;周围的放射区其宏观特征是表面呈结晶状,有金

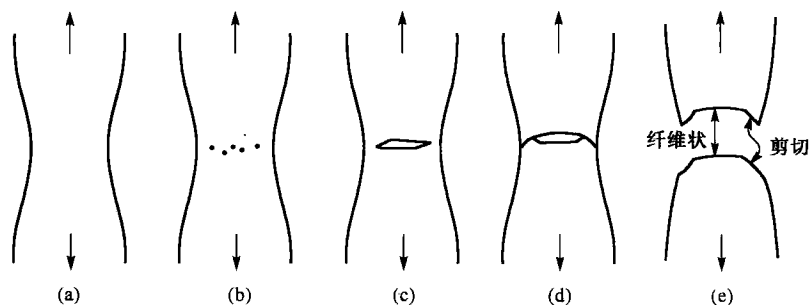


图 8-16 拉伸韧性断裂的各个阶段

属光泽,并具有放射状纹路,纹路的放射方向与裂纹扩展方向平行,而且这些纹路逆指向裂源;剪切唇区的宏观特征是表面光滑,断面与外力大致呈  $45^\circ$ ,位于试样断口的边缘部位,相应于最大剪切应力的方向。这三个区域实际上是裂纹形成区、裂纹扩展区和剪切断裂区,通常称它们为断口三要素。各区域的大小取决于材料韧性、应力条件、温度、加载速度等。例如,对于同一种材料,其他条件一定时,加载速率越大、温度越低,则裂纹快速扩展区(即放射区)所占的比例也越大。对于不同的材料,其他条件一定时,放射区越小,材料韧性越好。

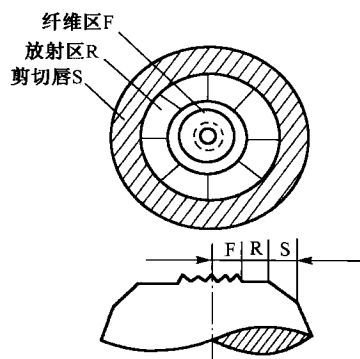


图 8-17 典型韧性断裂的断裂面

低碳钢等大多数金属和合金的断裂呈韧性断裂;处于玻璃化温度以上的高聚物、无机玻璃,韧性很好的单相金属(如金、铅、锡等软金属),以及某些金属和合金在高温时的断裂会取破裂的形式。

## 2) 脆性断裂

脆性断裂往往发生在高强金属和塑性、韧性极低的金属及其他材料中。另外,在低温、粗大截面、高应变率(如冲击)条件下,或当裂纹起重要作用时,金属都会以脆性方式断裂。特别是对于冲击负荷导致材料破坏,脆性断裂是经常见到的失效形式。典型的脆性断裂,从宏观上看是正断,是与最大正应力垂直的断裂。

研究发现,脆性断裂的实际断裂强度要比理论断裂强度低很多。Griffith 指出,造成这一现象的原因是固体内部本来就存在着某种微裂纹。例如,玻璃固化时,由于热应力的作用会产生固有的裂纹;陶瓷粉末在压制烧结时也不可避免地会残存裂纹;金属由于变形不均匀以及变形、收缩受到阻碍时产生很大的(拉伸)应力集中,也容易产生微裂纹。特别在铸造和焊接过程中,合金经历了从高温到低温的凝固和收缩过程,极易产生微裂纹。另外,金属材料中的各种冶金和加工缺陷,如气孔、片状石墨、夹杂物等,均可视为裂纹或准裂纹。



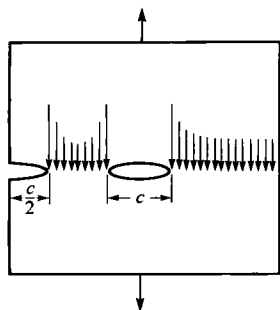


图 8-18 裂纹引起脆性断裂的 Griffith 模型

裂纹的形成与随后的扩展是脆性断裂的主要过程。对于垂直方向受拉的中心椭圆状裂纹(图 8-18),设裂纹长度为  $2a=c$ ,在外应力  $\sigma$  的作用下,当裂纹端部的曲率半径为  $\rho$  时,则裂纹端部的局部最大应力  $\sigma_m$  可近似表达为

$$\sigma_m \approx \sigma \left( \frac{4a}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8-7)$$

从上式可以看出,由于裂纹的存在,即使整个材料在相当低的外应力  $\sigma$  的作用下,  $\sigma_m$  也有可能达到材料的理论断裂强度,使裂纹扩展,从而大大降低构件的承载能力。因此,实际断裂应力与裂纹尺寸之间存在着必然的联系,实际(名义)断裂应力为

$$\sigma = \sigma_f = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8-8)$$

式中,  $\gamma_s$  为断裂表面能。上式表示的就是晶体的实际断裂强度,它表明断裂应力与裂纹尺寸的平方根成反比。

上述处理也适合刚性网络聚合物与表现为宏观脆性的玻璃态长链聚合物。有人对玻璃态聚合物人为地引进各种尺寸的裂纹,实验结果表明式(8-8)所表达的断裂强度与裂纹尺寸的函数关系正确。但就一般材料而言,当裂纹扩展时,两侧附近总要产生一定的永久变形并消耗一定的能量(对玻璃态高聚物,即为黏性流动功;对金属则是塑性变形功)。这一永久变形能力导致裂纹钝化,因此裂纹扩展要求更高的应力。相应地,Griffith 公式中的  $\gamma_s$  用  $(\gamma_s + \gamma_p)$  来代替(对于金属材料,  $\gamma_p$  为塑性功,且  $\gamma_p \gg \gamma_s$ )。这样,在一个宏观脆性的金属内部,裂纹端部有一局部塑性区域,该处的局部应力基本上等于屈服强度,要比按公式(8-7)算得的应力  $\sigma_m$  小得多。

通过上述介绍可以看出,脆性断裂与材料内裂纹的大小、形状和分布密切相关,其断裂过程就是在拉应力作用下裂纹迅速扩展直至断裂的过程。裂纹扩展的平面与拉应力的方向垂直,因此,脆性断口总是垂直于拉应力方向。从公式(8-8)还可以看出,脆性断裂没有确定的断裂强度,它取决于裂纹的形状和尺寸;另外,脆断发生前,没有预兆,裂纹一旦开始扩展,就会加速进行,约为音速的  $1/3$ 。因此,脆性断裂过程十分突然,具有极大的破坏性和危险性。铸铁、淬火后低温回火的高碳钢、大多数陶瓷材料、室温下的无机玻璃、云母、低于玻璃化温度的长链聚合物(如聚乙烯等)和网络聚合物(如电木等),在断裂时都呈脆性断裂性质。

### 8.3.2 断裂的机制

为了阐明断裂的全过程和本质,人们以断口的微观形态为基础,根据断裂方式、性质及其同环境和时间因素的关联,提出了下述几种主要的断裂机理。

#### 1) 晶间断裂

晶间断裂又称沿晶断裂,是沿着多晶体不同位向晶粒之间的晶界所发生的脆性断

裂。根据断裂能量消耗最小原理,裂纹的扩展路径总是沿着原子键合力最薄弱的表面进行。室温以及不高温度的情况下,晶界通常不会开裂,但当微量有害杂质元素(如P、S等)在晶界上偏聚或脆性相在晶界析出,或由于环境介质的作用损害了晶界(如氢脆、应力腐蚀等)时,会使晶界强度低于晶内强度,发生了沿晶断裂。沿晶断裂的断口类似于冰糖块的堆集(图8-19)。沿晶分离面平滑、干净,无微观塑性变形特征。

## 2) 解理断裂

解理断裂是沿一定的晶面(即晶体的解理面)所发生的脆性断裂,属于穿晶断裂(穿过晶粒的断裂)。解理面一般是表面能最小的晶面,且往往是低指数的晶面,在正应力下优先开裂。解理断裂是材料在正应力作用下其塑性变形发生困难时(特别是在低温、截面大、加载速度快等条件下,变形速度远远跟不上断裂速度时)引起的断裂。在一定条件下,体心立方、密排立方结构都会产生解理断裂,面心立方金属通常不发生解理断裂。当氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 的解理面处集聚时,会产生钢铁材料的氢致解理断裂。

解理断口最主要的特征是有解理台阶和“河流花样”(图8-20),断裂在若干个相互平行的位于不同高度上的解理面(解理小面)处发生,在交界处形成台阶,随着裂纹的扩展,台阶不断汇合,形成“河流花样”。其台阶的汇合方向代表裂纹的扩展方向。

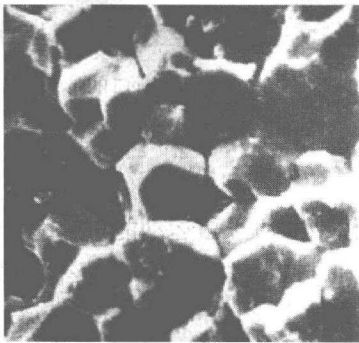


图 8-19 沿晶断口的形貌

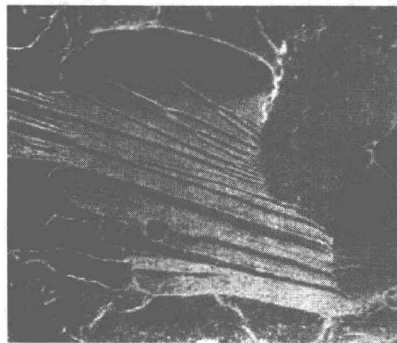


图 8-20 解理断口的形貌

## 3) 准解理断裂

准解理断裂是介于解理断裂和韧窝断裂之间的一种过渡断裂形式,通常属于脆性断裂。准解理断裂也基本以解理方式进行,但最终以后塑性方式撕裂,所以其断口(图8-21)既存在一些类似的河流花样,也存在一些撕裂岭。准解理断裂首先在回火马氏体等复杂组织的钢材中发现。就大多数合金钢(如Ni-Cr、Ni-Cr-Mo钢等)而言,如果发生断裂的温度刚好在延性—脆性转变温度的范围内,也常出现准解理断裂。

准解理断口与解理断口的不同之处在于:① 准解理断裂起源于晶粒内部的空洞、硬质点,而解理断裂的断裂源多在晶粒边界或相界面上;② 准解理断口有撕裂岭(多系细小韧窝构成的韧窝带);③ 准解理断口的局部区域存在韧窝,但其断裂的主要机制仍然是解理,且其宏观表现是脆性的。

#### 4) 韧窝断裂

韧窝断裂是由空洞核的形成、长大和相互连接导致的韧性断裂。其断口宏观形貌呈纤维状,微观形态呈蜂窝状(图 8-22),是由一些细小的窝坑构成,窝坑的中心为夹杂物或第二相粒子。在这些微粒处萌生微裂纹,然后扩展。窝坑实际上是长大了的空洞核,通常称为韧窝(微孔),韧窝是金属塑性断裂的主要微观特征。它是材料在微区范围内塑性变形产生的显微空洞,经形核、长大、聚集,最后相互连接而导致断裂后在断口表面留下的痕迹。一般在断裂条件相同时,韧窝尺寸越大、越深,表示材料的塑性越好。

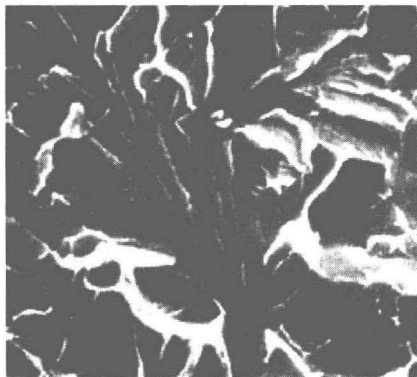


图 8-21 准解理断口的形貌

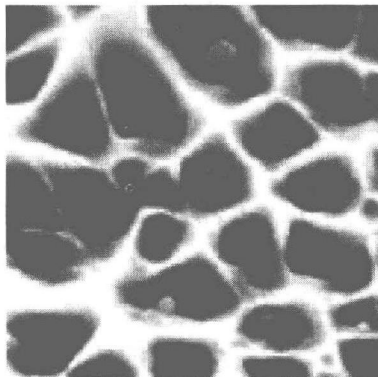


图 8-22 韧窝断口的形貌

### 8.3.3 影响脆性断裂的因素

#### 1) 温度

温度对材料的脆性影响很大。温度越高,晶体中的原子热运动能量越大,位错源放出位错、移动越容易,韧性越好,反之则韧性越差、材料越脆。金属材料在温度为零下的条件下塑性大大下降,此时对脆性断裂的失效更为敏感(尤其是体心立方金属)。对于低碳钢,试样在冲击条件下从韧性状态转变为脆性状态是在一个非常狭窄的温度下发生的,如图 8-23 所示,这一温度即所谓延性-脆性转变温度  $T_c$ 。需要指出的是,对于某一种钢,  $T_c$  并不是一个完全确定的温度,它要根据所用的实验方法、材料形状甚至尺寸而定。某种钢在一定温度下,当其为薄板状时多半是韧性的,但以较厚的板的形式存在时,则可能是脆性的。这是因为前者处于二向应力的平面应力状态,材料容易发生塑性变形;而后者则易处于三向拉应力的平面应变状态,很难塑形变形,发生脆性断裂。

当试样从韧性状态转变为脆性状态时,冲击破坏试样所需能量明显下降,拉伸试样的延伸率、断面收缩率急剧减少,断口上粗糙纤维区面积明显减少,至完全消失。

#### 2) 化学成分

化学成分降低材料韧性主要表现在两个方面:一是人们利用加入合金元素来提高金属材料的强度的同时会降低其塑性、韧性,强化效果越显著,塑性、韧性下降越多,脆性断裂的可能性越大;二是杂质元素、气体以及夹杂物等会显著增加金属的脆性。

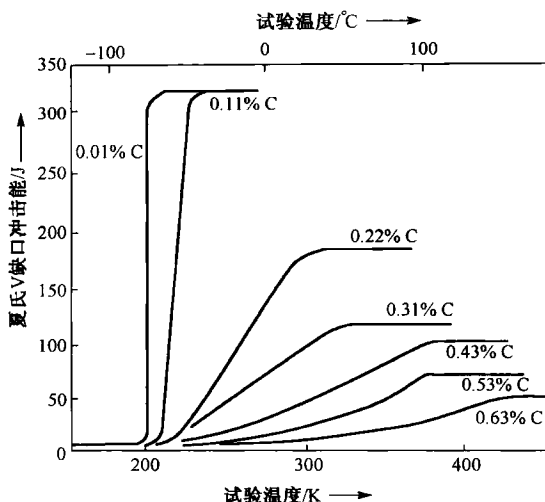


图 8-23 各种碳钢的夏氏 V 缺口冲击能随温度的变化

例如，随着含碳量的增加，普通碳钢的强度提高，但塑性下降、脆性增加，即提高了材料的脆性转变温度  $T_c$ ，降低了在脆性转变温度以上破坏时材料所吸收的能量（上平台能），且延性-脆性转变温度的范围变宽。如图 8-23 所示。硫、磷是普通碳钢中严格控制的有害杂质。硫在钢中形成的  $\text{FeS}$  能与  $\text{Fe}$  形成熔点为  $985^\circ\text{C}$  的共晶体分布在晶界上，在高温（ $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ ）时，因共晶体熔化，容易导致热加工开裂（热脆）；磷在钢中的含量即使只有千分之几，也会因析出脆性化合物  $\text{Fe}_3\text{P}$  而使钢的脆性增加，这在低温时特别明显（冷脆）。钢在冶炼过程中，不可避免地会吸收一些气体，这些气体不利于钢的韧性。特别是氧和氢，形成夹杂物或偏析于晶界处，使脆性大大增加。此外，钢在冶炼过程中带入的一些夹杂物是脆性相，含量越多，材料越脆。

### 3) 显微组织与晶粒度

不同的组织结构对材料脆性的影响不同。一般来说，脆性相（韧性比基体差的第二相，如钢中的氧化物、硫化物、碳化物、氮化物、金属间化合物等）增加材料的脆性，韧性相提高材料的韧性。例如，普通碳钢随着珠光体含量的增加，其塑性、韧性下降；随着铁素体含量的增加，其塑性、韧性提高。

根据前述分析，晶界的作用有两个方面。一方面是位错运动的阻碍，另一方面它又是位错聚集的地点。所以，晶粒越细小，则晶界面积越多，位错密度也增大，从而强度升高。同时，与细晶伴生的晶内滑移带较短，位错塞积群的应力集中效应不如粗晶显著；此外，晶界还可阻碍裂纹的扩展；再者，随着晶界数量的增多，同样的变形量可分散在更多的晶粒中，故较之粗晶粒，细晶粒金属的变形不均匀现象有所缓和等。这些均有助于韧性的改善。实验发现，金属的脆性转变温度与晶粒度平方根的对数之间呈线性关系。因此，细晶粒组织在提高强度的同时，其塑性和韧性也随之提高，这是其他强化方式所不能比拟的。所以，细化晶粒、细化显微组织是提高材料性能最好的手段之一。

## 4) 环境

零件所处的环境和介质对材料的断裂行为有很大的影响。例如,有些零件工作在特殊的环境或介质中,则会增加脆性断裂的敏感性,使其在较低载荷下发生了脆断。大多数环境效应导致的破坏都可以认为是一种应力腐蚀开裂,即在应力和腐蚀介质联合作用下的断裂。

例如,将金属零件的局部高应力区与一定浓度的氢氧化钠溶液相接触,则易发生电化学晶间腐蚀脆化(即苛性脆化,又称为碱脆)现象。很多金属和合金都容易发生类似的脆化,即裂纹在应力与腐蚀介质的共同作用下形成和成长,当裂纹达到相当尺寸后,发生断裂。表 8-4 为使金属和合金产生应力腐蚀的某些环境。

表 8-4 使金属和合金产生应力腐蚀的某些环境

合金类型	环 境
铝合金	氯化钠-过氧化氢溶液,氯化钠-水溶液,水蒸气
铜合金	氨蒸汽和溶液,胺,水和水蒸气
镁合金	氯化钠-铬酸钾溶液
铁素体钢	氢氧化钠溶液,硝酸钙、硝酸铵和硝酸钠溶液,硫酸-硝酸混合物,酸性硫化氢溶液,海水
不锈钢	酸性氧化物溶液,氯化钠-过氧化氢溶液,海水,硫化氢,氢氧化钠-硫化氢溶液
钛合金	盐溶液
金合金	氯化铁溶液,醋酸-盐溶液

氢在钢中过饱和时,会在裂纹、缺陷和晶粒的边界处发生聚集和偏析,导致钢材严重脆化,甚至在室温也可能发生脆性断裂,这种现象称为氢脆。因此,可导致氢溶解到钢中的环境对钢的性能特别有害,高强度铁素体钢的氢脆特别值得注意。在对铁素体钢进行加工时(如铸造、焊接、酸洗或电镀等加工),氢很容易溶解到钢中,超过常温的溶解度,继而随着温度的下降发生过饱和、在缺陷处聚集,导致钢的严重脆化。氢脆表现为材料的塑性显著下降,并有在静载荷作用下经过一定时间之后发生(延迟)破坏的趋势。钢发生氢脆的温度范围为 $-130\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

## 5) 应力分布

外载荷作用时,人们常把材料上一点的最大拉应力分量 $\sigma_{\max}$ 与最大剪应力分量 $\tau_{\max}$ 的比值作为是否容易发生脆性断裂的根据。 $\sigma_{\max}$ 与 $\tau_{\max}$ 的比值越大,材料越易处于脆性状态,即越容易发生脆性断裂;反之,则越容易发生塑性变形,越易发生韧性断裂。

需要指出的是,生产实际中,在单向拉伸载荷作用下呈完全韧性的钢,当其为复杂结构的零件时,可能呈完全脆性。这是因为,即便所受的是简单外力(如拉伸、弯曲),大型的、厚截面或复杂形状零件其内部往往是在复合应力作用下工作的。零件的形状设计不合理、结构不均匀,如在截面尺寸变化大、表面有槽、表面或内部有裂纹或缺陷等情况下,都有可能造成局部 $\sigma_{\max}$ 与 $\tau_{\max}$ 的比值增大,导致材料脆性断裂倾向大大上升。

## 6) 应变速率

应变速率的影响类似于温度。增加应变速率相当于降低温度,使材料脆性增加。

### 8.3.4 金属材料的韧化途径

韧化的目的是改善材料的韧性、防止脆性断裂。必须牢记:一般情况下,随着材料强度的提高,韧性往往下降,脆性断裂的倾向增大(图 8-24)。作为现代工程材料,在不断提高材料强度的同时有必要探索其韧化的途径,以获得良好的强韧性,有效地防止构件的脆断。

通过上节讨论,可以知晓:在外界条件不变的情况下,通过提高冶金质量、控制化学成分、热处理等手段来降低钢中有害元素的含量,减少气体、夹杂物的含量,改变材料的成分和组织结构(包括细化晶粒和组织、改善基体和强化相形态、引入或增加韧性相、减少或消除脆性相等),可有效地提高金属的韧性。

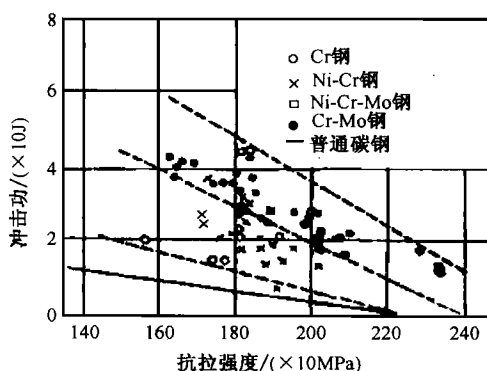


图 8-24 钢材抗拉强度与冲击功的关系 (200℃ 回火)

#### 1) 细化晶粒

已多次强调,细化晶粒可提高材料强韧性,降低其脆性转变温度。因此,细化晶粒、细化显微组织是金属材料重要的韧化途径之一。例如,孕育铸铁、铝硅基铸造铝合金都是采用专门的处理方法(如孕育或变质处理等),通过增加结晶过程中的非自发生核数目或促使液体过冷来细化组织的;合金渗碳钢(如 20CrMnTi)、合金工具钢(如 Cr12MoV、W18Cr4V)则是通过加入强烈碳化物形成元素(V、W、Ti 等),以阻止加热时晶粒长大,从而获得细晶组织。生产中,对机床主轴等重要结构件常采用淬火加高温回火的热处理工艺(调质处理),就是通过回火来进一步细化晶粒、细化组织,降低淬火钢的脆性,使钢获得高强度与高韧性的良好配合。

#### 2) 提高冶金质量、控制化学成分

钢材随着碳、氮等元素的增加,强度提高,脆性增加;随着硫、磷、氢、氧等有害杂质含量增加,偏析、白点、夹杂物、微裂纹等缺陷增加,冲击韧性下降,脆性转变温度升高,脆性增加。钢中加入 Ni 和少量 Mn 可提高韧性,并降低脆性转变温度。

#### 3) 热处理工艺的调整、控制

热处理是利用金属材料在加热和冷却过程中发生相变,从而改变内部的组织结构,使材料的性能(强度、硬度、塑性和韧性)发生改变的一种重要的金属加工工艺。

在热处理过程中,通过优化加热温度、保温时间和冷却方式,控制钢的组织转变,达到钢材强度和韧性的最佳配合。这方面的工作很多,下面仅以细小铁素体、残余奥氏体等韧性相的控制、利用进行说明。例如,经过正常淬火或调质预处理的结构钢( $w_c \leq 0.4\%$ )再进行亚温淬火,即通过在(F+A)两相区加热时,得到适量细小铁素体和细晶奥氏体,最终再经淬火和较高温度回火后的组织,对改善钢的韧性、降低脆化转变温度和抑制可逆回火脆性具有明显的效果。再如,通过调整淬火加热温度、冷却规范(包括等温处理的温度和时间)以及回火工艺等,可以在很大程度上控制残余奥氏体的形态、分布、数量和稳定性。40CrNiMo 等中碳合金钢经超高温淬火后可得到板条马氏体+板条间分布的奥氏体薄膜( $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mm}$ 厚),大大改善此类超高强度钢的断裂韧性;轴承钢 GCr15 采用不同淬火介质冷却后残余奥氏体量可在 0~15%变化,此钢的接触疲劳强度随残余奥氏体量增多而明显提高。

#### 4) 形变热处理

形变热处理是把钢加热到一定温度后进行塑性变形(锻、轧等),变形后立即淬火并回火的一种工艺。这一工艺把压力加工(塑性变形)与热处理(淬火)紧密地结合在一起,使金属受到形变和相变,可同时发挥形变强化和热处理强化的作用,获得单一强化所得不到的综合力学性能。形变热处理可以十分显著地提高材料强度,而且并不损害其韧性,这十分难得。因此,可以认为形变热处理是一种不降低钢材韧性的强化工艺。

形变热处理提高钢的强韧性的原因是多方面的,高温形变热处理由于动态再结晶,可以细化奥氏体晶粒,因而细化了淬火后的马氏体,使强度和韧性都提高;低温形变热处理除了细化奥氏体晶粒外,还可增加位错密度,促进合金碳化物弥散析出,降低奥氏体含碳量和增加细小板条马氏体的数量等,因而使强度和韧性都得到提高。

#### 5) 低碳马氏体强化

钢中处于过饱和固溶状态的碳、氮等元素或者当它们以碳化物、氮化物形式作为强化相析出时,在提高钢的强度的同时,均对韧性起着很有害作用。如果降低这些元素的含量或用适当的置换型合金元素代替碳、氮,形成某种特定的组织结构,在获得高强度的同时还会得到高韧性,低碳马氏体就是这样一种组织。

低碳马氏体是将含碳量小于 0.3% 的钢材加热到临界点以上进行奥氏体化,然后快速冷却至  $M_s$  点以下,发生马氏体转变而得到的一种组织。从金相组织看,低碳马氏体是板条状的组织形态。因此,低碳马氏体又称板条状马氏体。

板条状马氏体的亚结构具有很高的位错密度,由于碳浓度低,再加上有自回火作用,所以晶格的正方度( $c/a$ )很小或者没有,淬火应力也小,而且不存在显微裂纹。因此,板条状马氏体具有相当好的塑性和韧性,同时强度、硬度也足够高。

低碳(合金)钢通过热处理获得位错板条马氏体组织,是钢材强韧化的重要途径。例如,极低碳的马氏体时效钢(0.03%C, 18%Ni 及 7%~9%Co 和 3%~5%Mo 等),在获得体心立方结构的  $\alpha$  相(马氏体)板条组织的同时,又主要以金属间化合物强化,能获得最好的强韧性( $\sigma_s$  为 1720MPa, (缺口)  $\sigma_b$  为 2420MPa, 以及  $\psi$  为 53%,  $\delta$  为 10.5%)。

## 8.4 陶瓷材料的强韧化

与金属材料基本为完全晶体相的组成不同,陶瓷材料一般由晶体相、玻璃相和气相组成(参见 6.3.4 节),其性能主要取决于这三种相的相对含量、形状和分布。此外,还与其表面状况、制备工艺等因素有关。因此,陶瓷在提高强度、改善韧性的方式上尽管与金属存在相通之处,但亦具有自身的特色。

### 8.4.1 陶瓷的强度与韧性

#### 1. 陶瓷材料强度与韧性的基本特征

陶瓷的晶体相一般由共价键和离子键构成,共价键有明显的方向性和饱和性,而离子键的同性离子接近时斥力很大,所以陶瓷的滑移系很少。大多数陶瓷室温拉伸时无塑性变形,完全是脆性断裂(这是陶瓷作为工程材料应用的致命弱点)。而且,陶瓷材料的断裂强度具有以下特点。

(1)由于陶瓷内部存在许多不同大小、形状和分布的微裂纹、气孔等缺陷,其断裂强度的实测值与理论值相差很大(一般比理论值低 2~3 个数量级)。

(2)共价键和离子键的键能大,决定了陶瓷材料具有很高的抗压强度和硬度。但由于陶瓷拉伸时在裂纹尖端和气孔处很容易产生很高的应力集中,加上其裂纹扩展抗力很低,裂纹很快扩展,发生脆性断裂。导致陶瓷的抗拉强度比抗压强度低很多,其差别程度大大超过金属材料。

(3)陶瓷的高脆性极大地限制了其强大结合键所应有的固有(断裂)强度的发挥。

#### 2. 陶瓷强度和韧性的影响因素

##### 1) 晶粒大小

陶瓷在制备加工时形成的微裂纹尺寸对其强韧性影响很大,孔隙连接形成的缺陷、较大的微裂纹(多沿晶界分布)可以是影响陶瓷强度的主要因素。细化陶瓷材料的晶粒不仅可以降低裂纹尺寸,而且增加的晶界还能阻碍裂纹的扩展,加上晶粒尺寸的减小可弱化应力集中现象,因此,细化晶粒不仅对金属的强韧化有效,对陶瓷材料同样有效。如微晶刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )由于组织细化,强度要比一般刚玉高出很多倍(表 8-5)。

表 8-5 刚玉瓷( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )晶粒尺寸与机械强度的关系

晶粒平均尺寸/ $\mu\text{m}$	抗弯强度/MPa	晶粒平均尺寸/ $\mu\text{m}$	抗弯强度/MPa
193.7	75	8.7	484
90.5	140	6.7	485
54.3	209	3.2	552
25.1	311	2.1	579
11.5	431	1.8	581

##### 2) 气孔率(密度)

陶瓷材料的强度和韧性随气孔率的增加(密度的下降)而下降。这一方面是由于气孔的存在,降低了承载面积,导致实际应力增大;另一方面是由于气孔引起应力集中,加剧脆性断裂。实验发现,多孔陶瓷的强度随气孔率的增加近似按指数规律下降。



### 3) 温度

大多数陶瓷耐高温性能较好,这也是离子键、共价键强有力的键能决定的。通常,在 800℃ 以下,温度对陶瓷的强度影响不大;但高温时,与其他材料一样,大多数陶瓷的强度会随温度的升高而下降。高温下低熔点物质的软化,使晶界产生滑移,从而使陶瓷(如 MgO)表现出一定程度的塑性,加上晶界强度的大幅度下降,使宏观承载能力下降。因此,高温下大多数陶瓷材料是沿晶断裂。因此,要提高陶瓷的高温强度,则应尽量减少低熔点类玻璃相和杂质的比例。

### 8.4.2 陶瓷的强韧化途径

韧性差是陶瓷材料最致命的缺陷,陶瓷的强韧化中,人们更为关注的是韧化途径,通过增韧就能达到陶瓷的增强,达到陶瓷固有强度的充分发挥。

#### 1) 制造微晶、高密度、高纯度的陶瓷

尽量减少组织中的各种杂质和缺陷、提高晶体的完整性,制造颗粒细、致密度高、均匀、高纯度的陶瓷,不仅是陶瓷增强的重要方式,也是其韧化的有效途径之一。这主要通过改善制备工艺来实现。例如,采用热压烧结制成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷气孔率极低,其密度与强度接近理论值。表 8-6 列出一些陶瓷纤维和晶须的抗拉强度。可以看出,将块体陶瓷制成细纤维,强度大约提高一个数量级,而制成晶须则提高两个数量级,与理论强度的大小同数量级。晶须提高强度的主要原因之一就是大大提高了陶瓷晶体的完整性。

表 8-6 几种陶瓷材料的块体、纤维及晶须的抗拉强度

材料	抗拉强度/MPa		
	块体	纤维	晶须
$\text{Al}_2\text{O}_3$	280	2100	21000
BeO	140(稳定化)	—	13333
ZrO <sub>2</sub>	140(稳定化)	2100	—
$\text{Si}_3\text{N}_4$	120~140(反应烧结)	—	14000

#### 2) 预加压应力

陶瓷的脆性断裂通常是由拉应力引起的。设法在陶瓷表面制造一压应力层,便可抵消部分拉应力。这样便提高了材料承受拉应力的能力,从而起到强韧化作用。常见预加应力的方法有热韧化法、离子交换法等。

通过一定加热、冷却制度在表面人为引入残余压应力的方法称为热韧化法或物理钢化。钢化玻璃(如汽车、飞机的门窗,眼镜用玻璃)是成功应用这一方法的范例。工艺过程如下:首先把玻璃加热到退火温度(即能够发生塑性变形的)范围,然后用流动空气或油激冷表面,使表面冷却、收缩,而内部仍处于可塑的软化状态,因而不产生应力。随后的冷却过程中,内部将比表面以更大速率收缩,使已经变硬的表面受压,内部受拉,最终在表面形成残留压应力。玻璃钢化的原理与金属表面喷丸硬化十分相似。

若表面残余压应力的要求较高,热韧化法难以实现,此时可采用离子交换法(亦称化学钢化)。就是采用离子交换技术将材料表面原来的小离子置换为大离子,从而使材

料表面具有压应力的方法。下面还以钢化玻璃的制备展开介绍:将玻璃浸入到高温熔盐中,玻璃表面的碱金属离子(较小离子,如  $\text{Na}^+$ )与熔盐中的碱金属离子(较大离子,如  $\text{K}^+$ )因扩散而发生相互置换,冷却后,由于大离子的嵌挤作用使玻璃表面层的致密度大于中心层,使玻璃表面产生压缩应力,从而提高玻璃的强度。

### 3) 消除表面缺陷

陶瓷材料的脆性断裂往往是从表面或接近表面的缺陷处开始。消除表面缺陷可有效提高陶瓷的强韧性,如机械或化学抛光、激光表面处理等是改善陶瓷表面状态、提高韧性的方法。对于非氧化物陶瓷,可通过控制表面氧化技术来消除表面缺陷。另外,表面退火处理、离子注入表面改性等技术都可在不同情况下消除表面缺陷,达到提高强韧性的目的。

### 4) 复合增韧

以氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅等作为基体,碳化硅晶须、碳化硅纤维、碳纤维等作增韧(强)体,采用化学气相渗透法、溶胶-凝胶法、聚合物热解法等方法制备陶瓷基复合材料,是陶瓷增韧的主要途径之一。复合增韧的机理表明,影响裂缝增长的主要因素是基体微观结构与增韧体的几何形状。图 8-25 是增韧体几何形状对韧性的影响。可以看出,与金属材料中对第二相硬粒子的要求不同(图 8-13),增韧体的形状偏离球形越远,增韧效果越好。因此,陶瓷的复合增韧多以纤维为增韧体,使之均匀分布于基体中。材料受到载荷的作用时,纤维不仅可承担一部分的载荷,减轻了陶瓷本身的受力,更重要的是还可阻止或抑制裂纹的扩展,有效地改善陶瓷材料的韧性。图 8-26 是连续纤维的增韧机理,主要包括纤维拔出、纤维拉断、纤维与基体结合的解离(脱黏)三机理,且第一种是最主要的。例如,碳化硅纤维增强的碳化硅,断裂韧性达到  $30\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。当然,复合化不仅可提高陶瓷的韧性,还可使其强度得到提高。

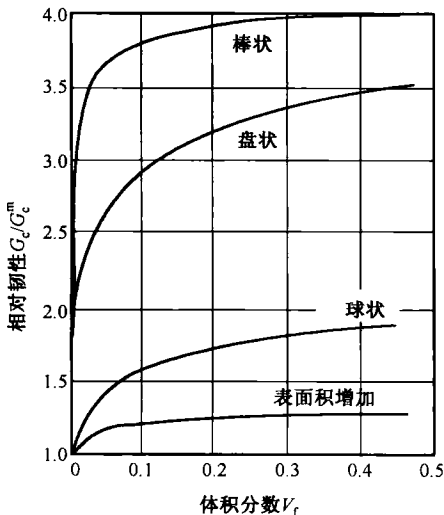


图 8-25 增韧体几何形状对韧性的影响

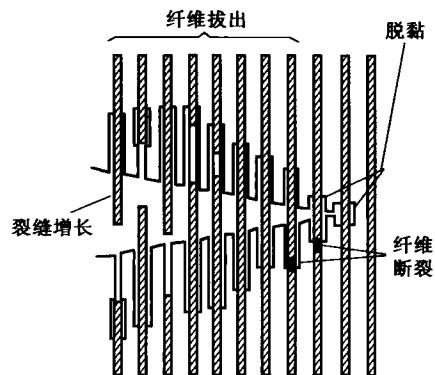


图 8-26 连续纤维增韧机理

这里要注意,对于复合增韧而言,纤维强韧化的效果不仅取决于纤维和基体各自本身的性质,还和它们之间性能的对比关系以及界面的结合状态密切相关。因此,要想获得好的增韧效果,应该选择相容性好的纤维与陶瓷基体。如果条件无法满足,可通过对基体性能进行调整或者在纤维表面进行适当的处理来改善相容性。

#### 5) 相变增韧

将相变作为陶瓷的增韧手段并取得显著效果,是从部分稳定的  $\text{ZrO}_2$  提高陶瓷材料抗热震性的研究开始的。 $\text{ZrO}_2$  的相变增韧,是利用  $\text{ZrO}_2$  从正方相到单斜相的马氏体型转变过程中,体积发生膨胀对周围基体的压缩等效应来实现的。其增韧机理主要有应力诱导相变增韧和相变诱导微裂纹增韧两种。具体细节参见本章末的扩展阅读材料 16。

至今为止,利用部分稳定  $\text{ZrO}_2$  (PSZ) 的相变增韧成为陶瓷材料最为成功的增韧方法之一,目前已成功制备出 PSZ、TZP、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、莫来石/ $\text{ZrO}_2$  等增韧陶瓷。虽然相变增韧陶瓷的研究取得了很大进展,但由于许多脆性材料不一定具备这种有利于增韧的相变,且相变受温度的影响较大。所以,这种增韧方法的应用目前只局限于常温或低温下使用的  $\text{ZrO}_2$  增韧陶瓷。

通过以上种种努力,陶瓷材料的韧性在某几种陶瓷系统中已有了很大的提高。以应力诱发相变为增韧机制的部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷,其断裂韧性可达到  $8\sim 9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  左右或更高( $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ),这个韧性值已很接近铸铁和淬火高碳工具钢(铸铁的  $K_{\text{IC}}$  为  $6\sim 20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )。尽管还远低于一般结构金属材料(中碳钢  $K_{\text{IC}}$  为  $51\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,高强度钢  $50\sim 154\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ),但对于本质硬而脆的陶瓷材料来说,这已经是了不起的进步。研究表明,如欲要求更高的韧性,则必须发展金属基陶瓷的复合材料。

## 8.5 高分子材料的强韧化

### 8.5.1 高分子材料的力学行为

#### 1. 高分子材料力学行为的基本特征

高分子材料的弹性变形是大分子链在外力作用下偏离其(分子的)平衡位置,卸载时又逐渐回到原来的平衡位置;高分子材料塑性变形的内部过程也是在外力作用下以大分子链之间的“滑移”等方式进行的。

然而,高分子材料由于具有巨大的分子量及内部结构的多样性等特点,使得其变形行为显得十分复杂,目前对它的研究还远不如金属那样深入。但业已确定:由于高聚物中分子链排列不规则,内部含有大量杂质、空穴和微裂纹,外力作用下,空穴聚合成微裂纹,而微裂纹不断扩展形成宏观裂纹(又称银纹),导致最后断裂。因此,与金属、陶瓷一样,高聚物的实际强度比理论强度小得多(为  $0.001\sim 0.01$ )。不仅如此,与金属、陶瓷相比,高分子材料的弹性模量及强度值要低得多,而且在很宽的范围内变化。例如,大多数金属的弹性模量为  $50\sim 300\text{GPa}$ ,工程陶瓷的弹性模量在  $300\text{GPa}$  以上,数值高且

分布范围较窄。高分子材料的弹性模量从橡胶的  $0.01 \sim 0.1 \text{ GPa}$  到硬塑料的约  $5 \text{ GPa}$ , 数值低且在  $2 \sim 3$  个数量级范围内变化。即使是同一种高分子材料, 其弹性模量也因生产方式和加工工艺而变化。这与金属材料明显不同, 因此, 弹性模量不再是高分子材料稳定的性能指标。最后, 应指出的是, 尽管如此, 因高聚物的相对密度甚小, 故其比强度、比模量较高, 这在作为轻质材料的工程实际应用中颇具意义。

## 2. 高分子材料的变形特征

### 1) 非晶态高聚物的变形

非晶态高聚物力学性能的温度敏感性十分明显, 呈玻璃态、高弹态和黏流态三种不同性质的力学状态, 形变—温度曲线如图 8-27 所示。

处于玻璃态的高聚物, 由于温度低, 分子运动的能量不足以克服分子内旋转的势垒, 大分子链的运动被冻结, 只有很小的运动单元可以作局部运动, 使整个大分子失去柔顺性, 力学性质几与玻璃相类似, 故称为玻璃态。玻璃态高聚物具有普弹性变形特性, 即受力时, 其链段可作瞬时的微量伸缩和微小的键角改变, 外力去除后, 立即回复原状。常温下处于玻璃态的高聚物称为塑料。

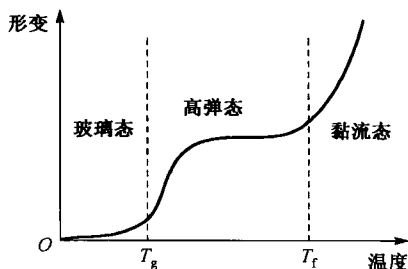


图 8-27 非晶态高聚物的形变—温度曲线

处于高弹态的高聚物, 分子的动能较大, 允许小的分子链段作内旋转, 但各分子链之间还不能相互移动。宏观表现为受力时产生缓慢形变, 去除外力后又会缓慢地恢复原状。高弹态高聚物分子链的自由状态呈卷曲状, 外力作用时卷曲链沿外力方向舒展拉直, 产生很大的弹性变形(可达  $100\% \sim 1000\%$ ), 外力去除后分子链又回缩到原来的卷曲状态, 弹性变形消失。常温下处于高弹态的高聚物称为橡胶。

处于黏流态的高聚物, 分子的动能足以使链段和整个分子链都大幅度运动起来, 聚合物成为流动的黏稠液体。外力作用下, 黏流态高聚物的大分子链之间发生相对滑动, 产生不可逆永久变形。黏流态是高聚物成形加工的状态。常温下处于黏流态的高聚物属于流动性树脂。

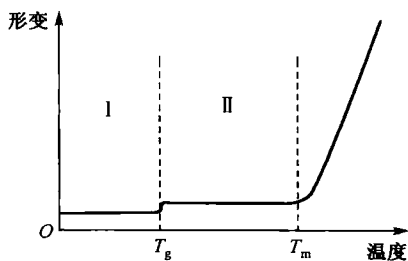


图 8-28 结晶性高聚物的形变—温度曲线

### 2) 晶态高聚物的变形

与低分子物的晶体不同, 由于长链状高分子不可能完全规整, 难免会局部弯曲、紊乱, 故在晶态高聚物中总有非晶区存在, 且一条大分子链可以同时跨越几个晶区和非晶区。晶态高聚物的变形特征与结晶度有关, 其与非晶态高聚物力学行为的区别主要在中间温度区段。一定结晶度的高聚物(图 8-28), 在非晶态部分

高聚物的玻璃化温度  $T_g$  到晶态部分高聚物的熔点  $T_m$  之间(图中Ⅱ区),非晶态区处于高弹态,具有一定的柔韧性,而晶态区具有高强度和硬度,两者复合组成既韧又硬的皮革态。随着结晶度的增加,高弹性变形不断变小,高聚物越来越坚硬,直至完全晶态的高聚物,无高弹态。

### 3. 高聚物强韧性的影响因素

#### 1) 链结构

(1) 极性、氢键。理想高聚物的强度主要来源于分子链上的化学键(主价力)和分子链之间的相互作用力(次价力)。因此,增加大分子的极性或产生氢键(即增加次价力)都可使材料强度提高,但这会降低高分子链段的活动性,迫使高弹形变发生困难、韧性下降(如表 8-7 所示,其中,聚氯乙烯含有极性基团、尼龙含有氢键),过密的极性基团甚至导致材料脆化。

表 8-7 几种常用塑料的力学性能

材料	拉伸模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(J/m) *
高密度聚乙烯	170~280	9.0~14.5	100~650	不断
聚氯乙烯	2400~4100	41~52	40~80	21~1070
尼龙 66	—	76~83	60~300	43~110

\* 悬臂梁缺口冲击,试样厚度为 3.2mm。

(2) 链刚性。虽然相邻两个大分子链间的每对链节所产生的次价力很小,只为主价力的  $1/100 \sim 1/10$ ,但大量链节间的次价力之和却有可能比主价力还大得多。因此,聚合物在拉伸时通常先发生分子键的断裂,而不是分子链之间的滑脱。所以,增加主链刚性(如引入芳杂环),使主价力增大,可使聚合物的强度和模量得以提高,如芳香尼龙的强度就比普通尼龙高得多。增加主链刚性也会阻碍高分子链段的活动性,迫使高弹形变发生困难,但主链刚性高的高聚物,链段都比较长。温度低于  $T_g$  时,虽然整个分子链的运动被冻结,但小于链段的运动单元还具有一定的运动能力,脆化温度( $T_b$ ,玻璃态时能发生强迫高弹形变的最低温度)远低于  $T_g$ ,甚至远低于室温,因此,在  $T_b$  到  $T_g$  之间韧性良好。因此,新型工程塑料的主链大多含芳杂环结构。

(3) 聚合度(分子量)。只有聚合度达到某一数值(临界聚合度)后,聚合物才能获得有实用价值的强度。聚合度对强度的影响是通过增大分子链之间的作用力来体现的,但聚合度足够大时,分子链间的作用力基本不再变化(图 8-29)。

(4) 交联程度。初始分子量很低的热固性树脂必须通过化学交联,形成三维网络结构才能具有应用所需的强度和刚度。适度的交联可有效增加分子链间的作用力,使高聚物的强度及高温稳定性明显改善。但交联密度过高时,交联点分布容易不均匀,外力作用时,容易在少数网链处发生应力集中,强度反而迅速下降(图 8-30)。此外,交联的同时会引起材料的脆化,例如,热固性树脂的断裂应变通常很低。

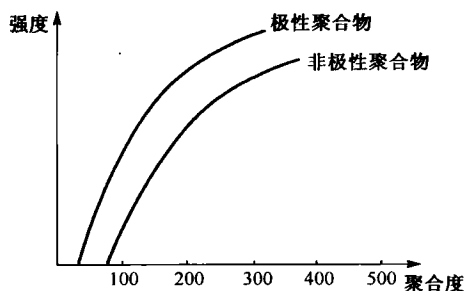


图 8-29 高聚物的聚合度对强度的影响

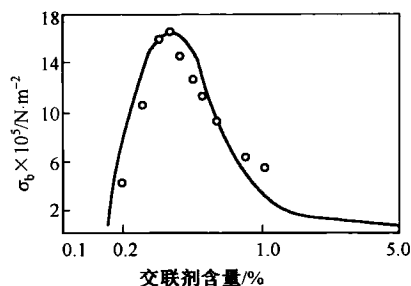


图 8-30 丁苯橡胶的拉伸强度与交联剂含量的关系

## 2) 聚集态

(1) 结晶度。部分结晶高聚物按其中非晶区在使用条件下处于高弹态(图 8-28 中 II 区)还是玻璃态(I 区),可分为韧性塑料和刚性塑料。韧性塑料随着结晶度的提高,其强度、刚度提高,而韧性下降;刚性塑料由于非晶区的玻璃态模量和晶态模量的差别比较小,结晶度对刚度的影响不大,但韧性随结晶度的提高会明显下降(明显脆化),强度也会随之下降。

(2) 取向。生产薄膜或纤维时,外力作用下高聚物分子链形成取向结构,即链沿着力场方向规则排列(图 8-31),这一结构产生明显的各向异性,沿长度方向的强度和模量明显高于垂直方向。这对于高强度纤维及薄膜有重要意义。例如,尼龙的拉伸强度一般为 70~80MPa,而经过拉伸工艺后,尼龙纤维的强度高达 470~570MPa。

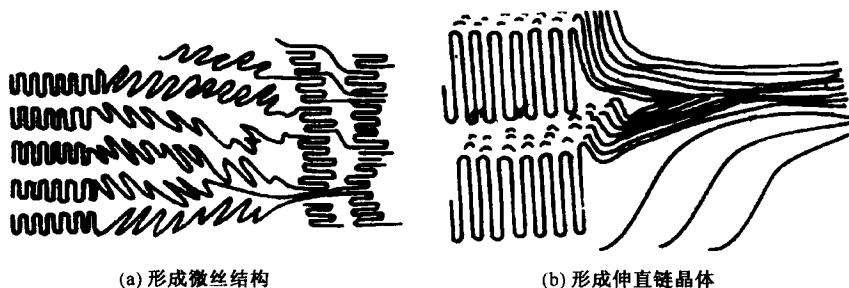


图 8-31 结晶高聚物在拉伸取向中的结构变化

## 3) 外界条件

由前述可知,高聚物的存在状态、力学性能对温度十分敏感。低温时(呈玻璃态)表现为脆性断裂的高聚物,高温时(高弹态)可呈韧性断裂。此外,高聚物的强度还与应变速率有关,脆化温度随应变速率的增加而提高。许多在一定温度下慢速拉伸时表现为韧性断裂的高聚物,快速拉伸时呈脆性断裂。

### 8.5.2 高分子材料强韧化途径

在外界条件不变的情况下,除了通过增加高聚物的聚合度、极性与氢键,引入芳香

环,以及使高聚物适度交联等化学改性方法调整高聚物的链结构,通过提高结晶度和形成取向结构等物理改性方法改变高聚物的聚集态之外,高分子材料还有下述三种常用的强韧化途径。

### 1)合金化(共聚与共混)

金属材料“合金化”的思路也可用于改善高分子材料的性能。常用的方法是在主链内加入其他品种的单体,由两种或两种以上单体共同聚合(共聚),构成高分子“合金”共聚物,共聚物的微观结构仍然属于单相状态,如同金属材料的固溶体。通过“合金化”还可形成具有两种或两种以上相组织的聚合物(共混),相当于金属材料两相或多相状态的混合物组织。例如,单纯的聚苯乙烯硬而脆,而聚丁二烯柔性大,所以用苯乙烯和丁二烯共聚,可以获得工程强度高、柔性又大的“二元”共聚物,即丁苯橡胶;若再添加丙烯腈,则提高其耐蚀性能。再如,在苯乙烯-丙烯腈共聚物中加入丁二烯,得到微观结构为共聚物基体上分布着数量很多“第二相”的丁二烯橡胶微粒,从而明显改善了聚合物的冲击强度,具有“坚韧,质硬,刚性好”的特点。

共聚与共混是高分子改性的重要手段,改性的效果与各组成物的化学组成和结构、分子量、含量、粒径、交联率等因素有关,也与相之间的相互作用力有关。

### 2)添加增塑剂、填料及各种纤维

在高聚物成形中添加增塑剂、填料以及各种纤维,都会明显改变聚合物的强韧性。

通常,增塑剂的分子量较低,其加入后会削弱主链间的相互作用力,导致模量与强度的下降,但塑性得到改善。填料的目的是影响比较复杂,有些填料的添加只是为了降低成本;有的填料可赋予材料特殊的物理性能,如导电、导磁等;有些填料则可显著提高材料的强度,如在丁苯橡胶中加入炭黑,拉伸强度可由 3.5GPa 提高到 20~25GPa。此外,塑料生产中大量采用纤维来增强,如环氧等热固性塑料与玻璃纤维或织物复合制成的玻璃钢,以及用各种短纤维增强的热塑性塑料等,它们的模量和强度均可大幅度提高。事实上,它们已经形成一大类新型材料——纤维增强树脂基复合材料。

### 3)淬火

淬火是提高结晶性高分子材料冲击韧性的有效方法。例如,三氟氯乙烯是常用的涂层材料,若将三氟氯乙烯从其塑化温度 270℃ 缓慢冷却(尤其是在其最佳结晶温度 190~200℃ 长时间停留),得到高结晶度(可达 80%~90%)大晶粒(球晶)的浑浊体,其性质硬且脆,冲击强度仅为 4~6kJ/m<sup>2</sup>;但如将熔融状态的三氟氯乙烯涂层迅速投入水中,使之尽快通过最佳结晶温度区域,就能得到结晶度低(25%~30%)且晶粒细小的透明体,这种涂料坚韧而且富于弹性,冲击强度甚至可达 100~200kJ/m<sup>2</sup>。

## 8.6 材料表面强化及表面改性处理技术

工程实际中,经常出现对工件的表面和心部具有不同要求的现象。例如,在扭转和弯曲等静载以及交变、冲击载荷作用下工作的机械零件,其表面承受着比心部高得多的

应力。因此,对零件的表面层就提出了强化的要求,使其表层具有高的强度、硬度和疲劳极限,而心部仍保持足够的塑性和韧性。若是在腐蚀介质作用下工作,该零件的表面层还要求具有耐蚀性,而心部则无此要求。此外,还有零件表面经受摩擦磨损等工况。这些情况下,就需要用到表面强化和表面改性处理技术。

材料表面强化及表面改性处理技术(也可拓宽称为表面技术与表面工程),就是利用各种物理、化学或机械等手段,改变材料表面的形貌、化学成分、相组织、微观结构、缺陷状态及应力状态,或者给材料表面施加各种覆盖层,从而使机件表面获得希望的成分、组织结构和性能。其中,钢铁的表面处理更是历史悠久、成效显著,且新工艺、新技术层出不穷。相对金属材料而言,其他材料的表面处理则主要起防护和装饰作用。

### 8.6.1 表面化学热处理

表面化学热处理是将工件放在含有欲渗入元素的特定介质中,通过加热、保温、冷却的方法,使介质中的某些元素渗入工件表面并向内扩散,以改变表层的化学成分和组织,从而使工件表面具有与内部不同的特殊性能的一种表面强化及表面处理方法。工业上习惯将它归入热处理的范畴。

化学热处理包括分解、吸收和扩散三个基本过程。

(1)分解是在一定的温度和压力下,由介质中分解出欲渗元素的活性原子的过程。如用煤油的滴注式渗碳,煤油直接滴入 930℃ 的炉内分解出活性碳原子。

(2)吸收是活性原子被金属表面吸附并溶入形成固溶体或化合物的过程。吸收的强弱主要取决于渗入元素的性质和金属表面的化学成分、组织结构、表面状态。如 930℃ 渗碳时可得到饱和的含碳奥氏体和碳化物。

(3)扩散是渗入的原子由表面向内部扩散迁移的过程。温度越高,表面渗入元素浓度越高,则扩散速度越快。如低碳钢材的渗碳数小时能形成 0.5~2mm 的渗碳层。

化学热处理种类很多,各自具有不同的功能。如渗碳、碳氮共渗可提高工件的表面硬度、耐磨性和疲劳强度,渗氮(氮化)、渗硼、渗铬可显著提高工件表层硬度、耐磨性和耐蚀性;渗硫可提高表面减摩性,渗硅改善耐酸性,渗铝可提高耐热、抗氧化性等。

化学热处理常用于钢铁材料,其中气体渗碳应用最广。渗碳钢一般都是含碳量在 0.1%~0.25% 的低碳钢,渗碳时工件在含碳介质(煤油、丙烷、天然气等)中加热到  $A_{C3}$  以上,呈单相奥氏体状态,介质分解出来的碳的活性原子为钢表面吸收并向内扩散。高温下碳原子扩散速度很快,加上碳在奥氏体中的溶解度高(最高达 2.11%),可使工件表层达到很高的含碳量,从而得到表层为高碳,心部仍为低碳的工件。随后,经淬火回火,使工件表层组织为高碳回火马氏体,有很高的强度与硬度,而心部仍保持较高塑性、韧性以及一定的强度,实现表面与内部性能的良好配合。

### 8.6.2 铸渗和铸镶复合技术

铸渗是将一定成分的渗剂粉末调成涂料或预制成块,涂刷或放在铸型特定的部位——需要提高表面性能的部位,通过浇注时金属液浸透涂料(或预制块)的毛细孔隙,



使渗剂粉末溶解、融化,并与基体金属融合,从而在铸件表面形成一层铸渗层。影响铸渗层质量的因数很多,主要有基材和渗剂的组成、铸渗工艺因素等。

基体金属除了需要有足够的强韧性,还要对渗剂粉末有良好的润湿性和一定的溶解度,以保证界面呈冶金结合,提高结合强度,如铸钢、铸铁。渗剂通常选用耐磨性好、硬度高且粒度适中的陶瓷或金属粉末,如 WC、B-Fe 等。影响渗层质量的铸造工艺因素主要有浇注温度、涂料层厚度、外力场等。

镶铸是根据铸件的使用工况,通过液态母材金属浇注成形时在其不同部位镶嵌不同材质的铸造工艺。耐磨合金(如高铬白口铁、钢结硬质合金)是常用的镶嵌物,其重量一般不超过液态金属(母材)重量的 10%~20%。母材金属应有高的韧性,良好的流动性,与镶嵌物的热膨胀系数接近,热处理工艺相匹配等特点。铸镶复合工艺可充分发挥不同材质各自的优异性能,延长制品的使用寿命,在生产中得到广泛应用。如竖井钻机铸镶楔齿滚刀、挖掘机铸镶复合斗齿、风扇磨煤机铸镶复合冲击板等。

### 8.6.3 表层快速加热淬火强化

表层快速加热淬火是以很快速度将钢件(如中碳结构钢)表层加热到  $A_{C3}$  以上奥氏体化,而心部温度仍在  $A_{C1}$  以下,然后将其急冷淬火,得到表层转变为马氏体组织的表面强化工艺,其心部仍为铁素体与珠光体(不变)的混合组织。表层的马氏体回火后可得到高的强度与硬度,而心部的混合组织有较高的塑性与韧性。

根据加热方法的不同,表层快速加热淬火的方法主要有感应加热、火焰加热、激光加热、电子束加热以及电接触加热表面淬火等。

其中,感应加热表面淬火是工业生产中应用非常广泛的一种表面强化工艺。将工件放入特制的感应器内,根据电磁感应的原理,通入感应器的交变电流产生交变磁场,交变磁场在工件内感生同频率的感应电流。感应电流的集肤效应使得工件表层电流密度极大,心部电流密度很小。电能转化为热能,工件表层被迅速加热(几秒钟即可使温度上升至 800~1000℃,心部仍接近室温)至淬火加热温度后,立即断电喷水冷却(合金钢浸油淬火),使工件表层淬硬。不同的淬硬层要求是通过改变感应电流的频率达到,频率越高、加热深度越浅,即淬硬层越薄。感应加热表面淬火产品质量好,生产率高,淬硬层深度易控制,便于实现机械自动化,但形状复杂零件的感应器不易制造。

### 8.6.4 表面形变强化

冷变形强化机理已如前述,其强化效果主要表现为加工硬化。冷变形强化还用于提高金属材料的表面性能,成为工件提高疲劳强度、延长使用寿命的重要措施。目前常用的有滚压、喷丸等工艺。

滚压是利用滚压工具向工件表面施加强大压力,使表层金属发生形变强化。除了实现表层形变强化,滚压还可将工件表面的微观不平度碾平,同时不切断金属纤维。滚压还在表层形成有利的残余压应力,从而提高工件的疲劳强度。例如,滚压螺纹(铰丝)比车制螺纹提高生产率 10~30 倍,抗拉强度提高 20%~30%,疲劳强度提高 50%左

右。喷丸是将小弹丸(铸钢、铸铁或玻璃丸)以压缩空气喷出或离心式喷丸机借离心力甩出,利用弹丸对金属表面的冲击作用使零件表层发生形变强化。与滚压一样,喷丸处理产生较高的表层残余压应力,因而零件具有优良的疲劳强度和抗应力腐蚀性能。喷丸已广泛用于重要弹簧、航空部件的表面强化处理。

### 8.6.5 电镀、化学镀、热喷涂(焊)和气焊与电焊法

#### 1) 电镀和化学镀

电镀是利用电化学原理在金属表面镀上一层其他金属或合金的过程。其工作原理:在含有欲镀金属的盐类溶液中,以待镀工件为阴极,镀层金属作为阳极,通入直流电,(阳极镀层金属失去电子进入)溶液中的欲镀金属阳离子在阴极还原(得到电子)成原子并积聚在待镀工件表层。镀层从几微米到几十微米。电镀可使工件获得具有保护性、装饰性以及其它功能的表面层,还可以修复磨损和加工失误的工件。常用的欲镀金属有铬、铜、镉、锌、锡、铅、铁、银、金以及一些合金。除了金属材料(如铸铁、钢),非金属(如ABS塑料、聚丙烯、酚醛塑料)经特殊的敏化处理也可作为电镀的基体材料。

化学镀是在没有外加电流通过的情况下,根据氧化还原反应原理,将溶液中的金属离子还原为金属而沉积在工件表面,从而形成镀层的技术。控制溶液成分、pH和反应温度(均在100℃以下),可实现不同的沉积速率和镀层效果。化学镀虽然起步晚,但因其优异的性能(与电镀相比,化学镀镀层均匀,外观好,晶粒细,无孔,耐蚀性更好)和独特的工艺特点(废液排放少,对环境污染小以及成本较低),发展很快,现在不仅可在工件表面镀镍、金、铜、钴、镍等纯金属,还可以实现二元、三元化学镀,如镍磷、镍铜磷、镍铁磷等。与电镀一样,化学镀的基体材料可以是金属与非金属。

#### 2) 热喷涂(焊)

热喷涂是以燃烧火焰、电弧、等离子弧或激光等作热源,将粉末状、丝状或棒状的金属与合金、金属陶瓷以及陶瓷材料加热到熔融或半熔融状态,借助于火焰推力或压缩空气使之雾化,然后喷射、沉积到预处理过的工件表面,形成附着牢固的喷涂层的技术。若将喷涂层再用火焰或感应加热的方法重熔,使之与工件表面熔合,则称为热喷焊。根据所喷涂(焊)的材料,这两种技术可使工件表面具有各种不同的性能,如耐磨、耐热、耐腐蚀、抗氧化等。热喷涂技术工艺灵活,喷涂层的厚度可控制为0.5~5mm,喷涂后基体材料的组织和性能基本不受影响,基体材料基本不受限制,故用途广泛。

#### 3) 气焊与电焊法

以可燃气体(乙炔、液化石油气等)与助燃气体(氧气)混合燃烧生成的火焰为热源(气焊)或以电能产生的电弧热作为热源(电焊),在金属材料或零件的表面熔焊上某种材料,起到保护或修复零件的作用,或制成双金属零件,使零件表面具有某种特殊的性能(如耐磨、耐蚀)。该方法最大的优点是节约材料(特别是贵金属)、降低成本。

### 8.6.6 激光表面改性

除前述激光淬火外,激光表面改性还有激光熔覆、激光合金化、激光表面熔凝等。

激光熔覆是通过激光束扫描,将选定材料熔化到工件表面,形成具有硬度高、耐磨性好、抗腐蚀等特性的涂覆层。该技术避免了火焰喷涂、等离子喷涂等方法的涂层容易含有较多的气孔、熔渣和微裂纹等缺陷的不足,大大提高了涂层质量。如在镍基合金制造的航空发动机涡轮叶片上熔覆钴基合金,提高了涡轮叶片的耐热性和耐磨性。

激光表面合金化是利用激光束将涂敷在工件表面的材料与工件表层快速熔化、合金化,形成表面合金层。激光表面合金化与激光熔覆有许多相似之处,但激光熔覆所得表面涂覆层基本无基体成分融入,而激光表面合金化形成的表面层是涂敷材料与基体共同形成的混合层。Ti、Nb、V、Cr等合金元素都可通过该方法渗入材料表层,从而大幅度改善材料的硬度、耐磨性和耐蚀性。

激光表面熔凝是利用激光使材料表层快速熔化和凝固,从而获得极细的晶粒或非晶态结构,实现强化、硬化等效果。

### 8.6.7 气相沉积和离子注入

#### 1) 化学气相沉积(CVD)

化学气相沉积是使挥发性化合物气体分解或通过化学反应在工件上沉积形成固态薄膜的技术。通过气体热分解或化学合成等化学反应,可得到不同的金属、非金属或化合物沉积层。化学气相沉积早期主要用于刀具涂层(如碳化钨为基材的硬质合金刀具经化学气相沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TiC 及 TiN 后,切削性能明显提高)和半导体生产(是超纯多晶硅唯一的生产方式),现在也用于金属(碳钢、不锈钢、工具钢等)表面涂层,涂层成分一般为难熔金属化合物、氧化物、氮化物或它们的混合物。

#### 2) 物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积是在真空条件下,利用物理方法(如蒸发、溅射等),使镀膜材料汽化在基体表面,沉积成覆盖层的方法,分为真空蒸镀、离子镀和溅射镀等。发展到目前,物理气相沉积技术不仅可沉积金属膜、合金膜、还可以沉积化合物、陶瓷、半导体、聚合物膜等,成为表面强化、表面改性技术的重要组成部分。

物理气相沉积涂层的特点是附着力强,均匀、快速,质量好,公害小,选材广,可以得到全包覆的表面改性层。它能制备各种表面强化耐磨膜(如 TiN、TiC、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、耐腐蚀膜(如 Al、Cr、Ni)、润滑膜(如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、石墨、 $\text{CaF}_2$ )、磁性膜,光学膜以及其他功能性薄膜。PVD 在机械制造、航天、原子能、电器等部门得到广泛的应用。

#### 3) 离子注入(ion implantation, II)

离子注入是从 20 世纪 70 年代发展起来的一种表面改性技术。该方法不使用加热元件,而是使欲加元素在离子发生器中发生电离,然后在几万到几十万伏电压的加速系统中加速并获得高能量后入射到工件表层。入射的离子可在工件表层形成各种过饱和固溶体、非晶态和亚稳定结构以及某些化合物,有效地提高工件的表面硬度、耐磨性、耐腐蚀性和疲劳强度等,大幅度延长工件的使用寿命。

离子注入可注入各种元素,且不受固溶度的限制,可在工件表面形成不同于平衡结构的特殊物质。另外,离子注入还可获得多层性能不同的复合层,注入层与基体无明显

的界面、结合牢固,注入层薄,工件尺寸基本不变。上述独特而突出的优点,使得该技术在半导体材料掺杂,金属、陶瓷、高聚物等的表面改性上获得了极为广泛的应用。

## 本章小结

挖掘结构材料的性能潜力,提高结构材料的强度与韧性是多年以来材料研究的核心问题之一,而掌握材料强韧行为的物理本质,是合理运用和发展材料强韧化方法、制备高性能材料的基础。工程实践和理论研究表明,材料的实际强度与理论强度之间存在着巨大差异,促使人们研究和应用各种方法来提高工程材料的强度,以满足现代工业对材料的更高要求。但是,在改善材料强度的同时往往使其韧性下降、脆性增加,因此,工程材料的强化与韧化(强韧化)需要共同关注。

晶体材料,尤其是金属材料的塑性变形和强化与位错等缺陷有着密切的关系。消除位错可提高材料强度。另一方面,当位错密度超过一定值后,随着位错密度的增加,材料的强度也会增加。在一定的位错密度(对应于金属的退火状态)条件下,减少和增加位错密度都可提高材料强度。生产实际条件下,往往以增加位错密度和增加位错运动阻力的方式来提高材料强度,这是金属材料几种强化方法的理论基础。

脆性是影响材料性能发挥和使用的主要因素,脆性断裂是一种危害严重的材料失效行为。其主要原因是材料内部存在的种种缺陷,导致断裂。韧化就是通过调整成分、构造有益的组织结构单元、细化组织、改善应力分布等途径,阻碍裂纹的萌生和扩展。

对于金属材料已获得多种行之有效的强化和韧化途径。也给其他类型材料提供了重要启发和参考。陶瓷材料具有高脆性,主要是如何增韧的问题,通过增韧达到增强;高分子材料则主要通过改变链结构及聚集态结构等途径来有效地提高其强度。

工程材料,尤其是金属材料的表面强化与各种表面改性处理,是提高材料(工件)使用性能的一大重要而活跃的领域。

## 思考题与习题

1. 晶体和非晶体材料塑性变形的机理有什么不同?
2. 材料的理论强度与实际强度之间有什么差别? 分析造成这种差别的原因。
3. 分析位错与晶体强度的关系。
4. 指出金属材料的基本强化途径。
5. 比较固溶强化与第二相强化的机理有什么不同。
6. 用 Griffith 理论解释发生脆性断裂时,实际断裂强度低于理论断裂强度的原因。
7. 影响脆性断裂的因素主要有哪些?
8. 细化晶粒在提高材料强度的同时也提高韧性,为什么? 在生产中有哪些实际的应用。
9. 指出提高陶瓷材料强度及增韧的主要途径。
10. 指出提高高分子材料强度的主要途径。

11. 金属材料、陶瓷材料和高分子材料的强化、韧化的基本思路有何不同? 试分析其原因。
12. 比较表面化学热处理与表面淬火热处理在金属材料表面强化和表面改性方面的作用机理。
13. 综合分析和论证工程材料强化和韧化的意义、可行性、主要途径和机理。

### 扩展阅读材料 15: 芳纶纤维

芳纶纤维(Aramid fiber, Kevlar)是一种新型高科技合成纤维, 芳纶的发现被认为是材料界一个非常重要的历史进程。与普通高聚物的低强度低模量不同, 芳纶纤维具有高的强度、模量以及比强度、比模量。芳纶纤维是芳香族聚酰胺纤维的通称, 是已工业化的高性能增强纤维中唯一的一种有机纤维, 也是在高性能复合材料中用量仅次于碳纤维的增强纤维。主要品种有聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(结构见图 1(a))和聚间苯二甲酰间苯二胺纤维(结构见图 1(b))。前者于 1972 年由美国杜邦公司实现工业化生产, 其商品名为凯芙拉(Kevlar); 后者也是杜邦公司开发、工业化生产的(1967 年), 商名为 Nomex。Nomex 的强度、模量较低, 主要用做耐高温绝缘材料和耐高温的蜂窝结构, 不能用做结构复合材料, 所以, 目前强韧化芳纶纤维主要以 Kevlar 为主。我国于 20 世纪 80 年代初研制出聚对苯二甲酰对苯二胺纤维, 命名为芳纶 1414(芳纶 I)。

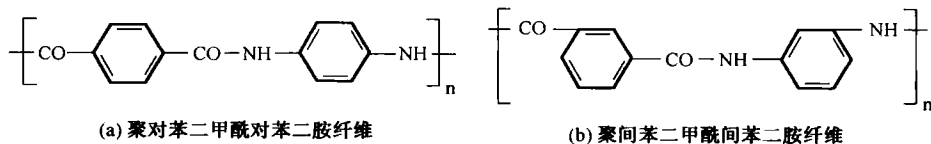


图 1 芳纶纤维主要品种的结构

#### 1) 芳纶纤维的特性

(1) 力学性能。芳纶纤维具有优异的力学性能, 特别是凯芙拉具有拉伸强度高、弹性模量大、断裂伸长率小的特点, 加上相对密度小(1.44~1.45), 使其具有高的比强度、比模量, 成为重要的增强增韧材料。例如, 加入 4% 芳纶纤维可使环氧树脂的断裂韧性提高 50% 以上; 加入 20% 芳纶纤维可使热塑性聚氨酯的拉伸强度提高 50% 以上。

凯芙拉芳纶纤维优异的力学性能是其自身的链结构和聚集态决定的。其分子链中被苯环分离的酰胺基团与苯环形成大  $\pi$  键共轭结构, 内旋转位能高; 大分子构型为沿轴向伸展的刚性链结构, 分子排列规整, 取向度和纤维结晶度高; 存在很强的分子间氢键。这些因素赋予芳纶纤维超高强度、高模量和耐高温等优良性能, 其强度是钢丝的 5~6 倍, 模量为钢丝或玻璃纤维的 2~3 倍, 韧性是钢丝的 2 倍, 而重量仅为钢丝的 1/5。

(2) 化学性能。芳纶纤维具有良好的抗老化性能和绝缘性能, 具有很长的生命周期。能长时间耐酸、碱、有机溶剂等各种介质的侵蚀, 但易溶解于高浓度的强酸、强碱。此外, 由于芳纶分子结构中存在极性基团酰胺基, 致使其耐水性相对较差。

(3) 热性能。芳纶纤维具有良好的热稳定性, 在 560℃ 时不分解、不融化, 能长期在 180℃ 下使用; 在 -170℃ 亦不发生脆化。芳纶纤维的热膨胀系数很小且为负值, 若能和其他具有正值热膨胀系数的材料复合, 可制成热膨胀系数为零的复合材料。

(4) 摩擦性能。芳纶纤维具有优良的耐磨性能, 尤其是用于增强热塑性基体时, 其润滑性能最佳。表现为复合材料制品的磨损速率随芳纶纤维含量的增加而显著下降, 同时还能降低摩擦偶(对应面)材料的磨损。据此可应用于汽车轮胎、刹车片等耐磨件的制造。

## 2) 芳纶纤维的制备

以凯芙拉为例,介绍芳纶纤维制备的两个阶段:

- (1)用对苯二胺与对苯二甲酸酐缩聚成聚对苯二甲酰对苯二胺;
- (2)将聚对苯二甲酰对苯二胺溶解在溶剂中再进行纺丝,制成纤维。

## 3) 芳纶纤维及其复合材料的应用

作为一种高性能特征的增强材料,尽管价格高昂,使得芳纶纤维在应用上受到限制,但在某些尖端领域其他材料无法取代它。由于合成技术的改进,近年来芳纶纤维的生产成本也在降低。例如,供轮胎使用的 Kevlar49 的价格已降低 50%。

芳纶纤维常与环氧、酚醛、不饱和聚酯、聚酞亚胺等树脂复合。通过缠绕法、手糊法、预浸渍法、真空袋法、加压法以及注射法等方法成形,主要用于下述领域。

(1)航天航空。芳纶纤维树脂基复合材料可制造宇航部件、火箭发动机壳体、压力容器、宇宙飞船驾驶舱等,例如,航天飞机中的 17 个高压容器。可代替超薄钛或锌铬合金制作航天飞机中盛装超低温介质的球形高压容器的衬里,不仅减轻了结构重量,节省燃料,还增加了有效载荷。芳纶纤维复合材料还可制作大型飞机的二次结构材料,如机舱门、窗、整流罩体表面、机翼有关部件。例如, Kevlar49 已成功地用于制作波音 757、767 和协和式飞机的壳体材料、内部装饰件和座椅等,减轻了重量 30%。

(2)防弹材料。芳纶纤维强度高,韧性和编织性好,可用普通织机编织成织物。子弹打在芳纶编织物上,冲击力可被吸收并分散到每根纤维上,因而它可用做防弹材料。国内外已普遍采用芳纶制造防弹背心(图 2(a))和护膝,采用多层芳纶织物增强的酚醛基树脂制成的头盔(图 2(b))代替钢盔,防弹能力可提高 23%,该头盔已在美国陆军中使用。此外,芳纶与钛、铝、陶瓷复合可以用于坦克装甲,防弹水平可提高 50%。

(3)体育用品。芳纶纤维已大量用于制造赛艇、冲浪板、曲棍球棒、高尔夫球棒、标枪、射箭弓、雪橇以及赛车手的安全防护赛车服等。采用凯芙拉 49 聚酯基复合材料制造的帆船壳体,可使船身更轻巧、抗冲击、节省燃料。

(4)轮胎。芳纶兼具高强度、高模量和低变形三大特性,是理想的轮胎骨架材料。如其用于胎体帘布层,比钢丝帘线具有更理想的滞后效果,可防止胎体过热,降低油耗;代替钢丝用于钢丝圈可减重 10% 左右,有利于节约燃油、提高轮胎的接地性和乘坐舒适性。把芳纶纤维切短到 5~10mm,作为增强材料,在轮胎各个部件的胶中掺入 1~3 的份额,可改善轮胎的多项性能,对轮胎减重、降低滚动阻力、耐切割、抗破损以及安全性、舒适性等都有明显的改善。

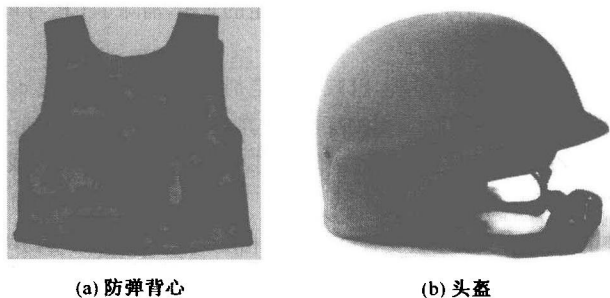


图2 芳纶防弹背心与头盔

(5)其他。芳纶纤维可于充气胶布制品(充气胶船、充气救生筏、充气舟桥等)、耐腐蚀容器和军用燃料油罐,作为骨架材料。用芳纶纤维制作的高强度降落伞,比锦纶降落伞强度大,且耐温高;芳纶纤维强度高、耐腐蚀、断裂伸长小,可用来制作舰船绳缆,海底电缆和光导纤维增强绳缆,等等。

(陈奎撰写)

## 扩展阅读材料 16: $\text{ZrO}_2$ 陶瓷的相变增韧

由于共价键和离子键的基本特征以及大量生产时不可避免的种种缺陷(微裂纹、气孔等),陶瓷的高脆性成为其广泛应用(尤其重要场合)的致命弱点。通过多年不懈努力,作为陶瓷材料最为成功的增韧方法之一,已开发出利用部分稳定  $\text{ZrO}_2$  的相变增韧。

### 1. $\text{ZrO}_2$ 的晶型转变特征及部分稳定 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷的形成

不同温度下,  $\text{ZrO}_2$  晶体有三种结构(图 1), 其晶型转化顺序为:

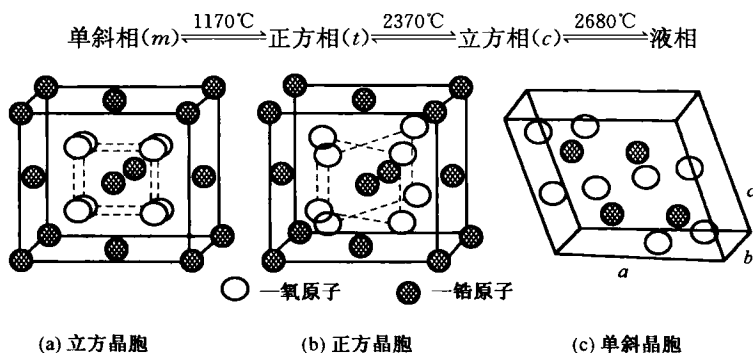


图 1  $\text{ZrO}_2$  的三种晶格结构

$\text{ZrO}_2$  从高温冷却到室温过程中,要经历  $c \rightarrow t \rightarrow m$  的晶型转化。其中  $t \rightarrow m$  转变(实际冷却中大约在  $950^\circ\text{C}$  发生)具有马氏体相变特征,会产生约 7% 的体积膨胀和 8% 的剪切应变。反之,加热时  $m \rightarrow t$  转变发生体积收缩。由于晶型转变引起的体积突变所产生的应力远远超过自身的弹性极限,其材料或制品会立即发生开裂。因此,纯  $\text{ZrO}_2$  制品难以烧成致密的块状陶瓷材料。为防止相变引起的开裂,通常在  $\text{ZrO}_2$  中加入与其结构相似(立方晶型)且阳离子半径与  $\text{Zr}^{4+}$  相近(半径差  $< 4\%$ ) 的氧化物(常用稀土或碱土氧化物,如氧化钙、氧化镁或氧化钇等)作为稳定剂。高温烧结时稳定剂与  $\text{ZrO}_2$  形成置换型立方固溶体,溶解度很大,冷却后仍能保持稳定的 c 相,消除了 t 相与 m 相。但完全稳定的 c 相  $\text{ZrO}_2$  的力学性能很低,且抗热震性能差。

为提高  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的力学性能和热性能,可减少稳定剂的加入量(小于使 c 相完全稳定的量),这样可将高温 c 相部分保留到室温。部分 c 相的存在,对其余  $\text{ZrO}_2$  的  $t \rightarrow m$  相变的体积膨胀和形状改变起约束作用,使得 t 相  $\text{ZrO}_2$  被保存至室温或更低温度,形成部分稳定  $\text{ZrO}_2$ , 或半稳定  $\text{ZrO}_2$  (PSZ)。

### 2. 部分稳定 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷的相变增韧

半稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的相变增韧机理主要有应力诱导相变增韧和微裂纹增韧两种。

#### 1) 应力诱导相变增韧

由部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的形成过程可知,细小高温相 t 相因所残存 c 相的束缚而保留到室温,弥散分布于 c 相中。另外,裂纹扩展经过 t 相时所伴随的高应力作用使得 c 相对 t 相的束缚得到解除, t 相

发生相转变(即应力诱发马氏体相变),形成 m 相。该相变不仅吸收了一部分裂尖的断裂能量,而且相变引起的体积膨胀还会压迫四周的基体,促使裂纹闭合。上述两方面的作用都会阻止裂纹的扩展,提高材料的断裂韧性。图 2 为应力诱导相变增韧的示意图。

### 2) 相变诱导微裂纹增韧

由于大多数情况下陶瓷体内存在裂纹,外力作用或存在应力集中时,裂纹会迅速扩展,使陶瓷受到破坏。因此,为防止裂纹扩展,消除应力集中是提高陶瓷强韧性的关键。

部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷在由 t 相向 m 相转变时,伴随相变出现的体积膨胀也产生微裂纹。这样不论是陶瓷在冷却过程中产生的相变诱发微裂纹,还是裂纹在扩展过程中其尖端区域形成的应力诱发相变导致的微裂纹,都将起到削减应力峰以及分散主裂纹尖端能量的作用,从而阻碍裂纹扩展、提高了断裂能,实现微裂纹增韧,其示意图见图 3。

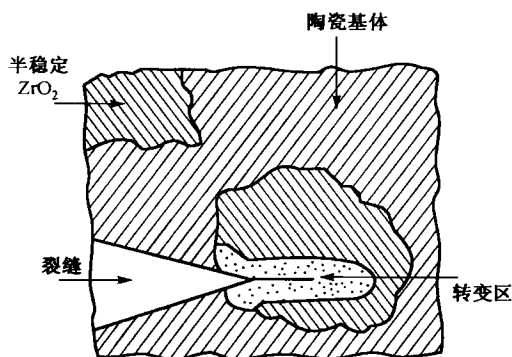


图 2 应力诱导相变增韧示意图

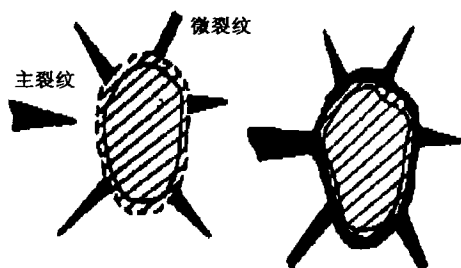


图 3 微裂纹增韧示意图

根据上述机理实现相变增韧的部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷,其断裂韧性( $K_{IC}$ )可达  $8\sim 9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上,已很接近铸铁和淬火高碳钢(铸铁的  $K_{IC}$  为  $6\sim 20\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )。

### 3) 部分稳定 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷相变增韧应用举例

部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷热导率低,强度、韧性好,弹性模量低,抗热冲击性和工作温度( $1100^\circ\text{C}$ )高。用于制造陶瓷发动机、内燃机的零件,具有体积小、重量轻、热效高的优点,是一种有效的节能发动机。在绝热内燃机中,部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷还可用作汽缸内衬、活塞顶、气门导管、进气和排气阀座、轴承、挺杆、凸轮、凸轮随动件和活塞环等零件。陶瓷绝热内燃机的热效率已达到 48%(普通内燃机仅为 30%)。

部分稳定  $\text{ZrO}_2$  陶瓷具有高的硬度和耐磨性,在磨介(研磨介质)和磨具领域中有广泛的应用。例如,磨球和球磨机内部衬里和耐磨部件、拉丝模等。

(陈奎撰写)



## 第9章 工程材料的制备

### 9.1 金属冶炼概述

金属冶炼是从含有金属的矿石和其他原料中提炼出金属并除去杂质的工业过程,所得产物通常作为后续材料制备加工或其他工业生产的原材料。例如,炼铁得到的生铁(铁锭)是炼钢和铸造的原材料,炼钢得到的钢(钢锭)用来轧制成各种型材。

#### 9.1.1 矿石及其预处理

地壳中天然存在的元素或化合物称为矿物,矿石是在经济上和技术上能从中提取金属、金属化合物以及其他有用物质的矿物的集合体。

##### 1. 金属元素的矿物分布

极少数不活泼金属以游离态的形式存在于自然界的矿物中,如自然金、铂、银等,但绝大多数金属元素是以天然化合物的形式形成矿物分布于自然界,如硫化物( $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{ZnS}$ 等)、氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等)、卤化物( $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 等)以及一些含氧盐类,如碳酸盐、硅酸盐、硫酸盐等。这些矿物在地壳中贮量丰富。

##### 2. 矿石的预处理

从矿山开采出来的矿石称为原矿。原矿所含有用矿物的成分往往波动很大,还常伴有大量无价值的矿物,即脉石,而且粒度相差也很悬殊。因此,大部分矿石不宜直接进行冶炼,必须在冶炼前进行各种预处理。预处理的主要作用是提高入炉矿石的品位(金属元素的含量),增加入炉料的熟料比,使高炉多用或全部使用烧结矿或球团矿,保持入炉料干净,缩小原料粒度差距等。

##### 1) 选矿

选矿是把矿石破碎磨细后,利用有用矿物与脉石之间存在的物理和化学方面的差异,采用重力选法、浮选法、磁选法、电选法等,将有用矿物与脉石分开,并使各种共生的有用矿物尽可能相互分离,除去或降低有害杂质,为冶炼提供优质原料(精矿)的过程。其主要工序如下所述。

准备作业:将矿石粉碎,使有用矿物达到单体分离程度,以便进行选别。

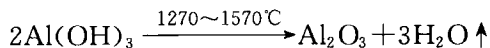
选别作业:根据矿石的物理和化学特性,采用适当方法分离其中的有用矿物。

脱水作业:脱除选矿产品中的水分。

##### 2) 干燥和煅烧

为了节约冶炼工序中的热能,便于矿石的搬运和向炉内供料等作业,防止水分引起的反应性能降低等,要对选出的精矿进行干燥和煅烧。干燥就是除去精矿所附着水分

的操作。煅烧是采用比干燥更高的温度,加热分解氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐,以除掉化学结合水或气体的操作。如氧化铝生产中,在1270~1570℃对氢氧化铝的煅烧:



### 3) 焙烧

焙烧是矿石在高温不发生熔融的条件下进行的反应过程。目的在于改变矿石的化学组成,除去原料中的有害杂质,回收有用元素,同时还可以使矿石组织疏松,便于破碎和提高矿石的还原性。焙烧是矿石冶炼前一种重要的处理方法,主要有氧化焙烧、还原磁化焙烧、氯化焙烧和硫酸化焙烧等。

### 4) 粉矿造块

粉矿造块是将不能直接入炉的金属矿粉进行加工处理,制成人造富矿块的生产工艺。粉矿造块既扩大了冶炼原料的来源,又改善了原料的质量。目前粉矿造块的主要方法有烧结法和球团法两种。

## 9.1.2 冶炼工艺过程及有关概念

冶炼的最终目的就是将原料中的金属从带正电的化合态变为电中性的游离态。从工艺角度看,冶炼可分为火法冶金、湿法冶金和电冶金三类。一种金属的冶炼过程常常包括几种冶炼方法,例如,硫化铜精矿先经火法冶炼,最后还需湿法的电解精炼。

### 1) 火法冶炼

火法冶炼(金)又称为干式冶金,是在高温下进行的冶金过程。钢铁和大多数有色金属冶炼时采用的熔炼、吹炼和精炼等都属于火法冶炼。

①熔炼。熔炼是高温熔化经过预处理的精矿、熔剂和还原剂,通过高温化学反应,使矿石中的金属得到还原并与所产生的熔渣分离,达到提炼金属的目的。熔剂的作用是降低熔渣熔点、增加熔渣流动性,使熔渣与熔融金属分离。还原剂用来还原金属,有固态(如焦炭、活泼金属)和气态(如氢、一氧化碳)两类。

②吹炼。吹炼实质上是一种氧化熔炼过程,是将杂质被鼓入的氧化性气体(如空气、工业纯氧等)氧化成气体(如二氧化硫、二氧化碳)逸出,或氧化成固体(如二氧化硅)造渣,从而实现提炼金属的目的。例如,在钢的冶炼中,向高碳铁水中吹入氧气,使碳氧化成二氧化碳逸出,得到钢。

③蒸馏。蒸馏是利用各组分沸点不同的特性,分离液态组合物的某些组分,或从精矿中提取易挥发金属或金属化合物的方法。例如锌的火法冶炼,就是在高于锌的沸点(906℃)的温度和还原性气氛下,将锌还原出来,并呈蒸气状态进入冷凝器,得到粗锌,而脉石等杂质则留在蒸馏残渣中。

④精炼。精炼就是去除杂质、进一步提纯金属的过程。熔炼所得到的金属往往还含有一定的杂质,需要精炼。精炼常用方法有加剂法、熔析法和真空处理等。加剂法就是向熔融的粗金属中加入某种熔剂,使杂质与熔剂发生作用,生成不溶于金属的稳定化合物,并上浮成渣。熔析法是将粗金属加热熔化后,在冷却过程中,控制温度,利用杂质

与金属相互溶解度和密度的不同,发生分层而达到分离杂质的目的。真空处理是在真空条件下使金属液中的气体逸出、杂质上浮,实现金属净化和提纯的目的。

### 2) 湿法冶炼

湿法冶炼(金)是在接近于常温的条件下进行的,它是利用某种溶剂,借助化学反应(包括氧化、还原、中和、水解及络合等反应),对原料中的金属进行分离和提取的过程。湿法冶炼主要步骤如下:

①浸取。利用溶剂(酸、碱及盐类水溶液)将固态物料(如矿石,精矿,焙砂或其他半成品)中的有用成分转入溶液,得到浸取液,难溶杂质的脉石则作为残渣残留下来。

②净化和富集。浸取得到的溶液往往还要进行净化和富集后才能进行金属的提取。净化和富集的方法主要有化学沉淀、离子沉淀、溶剂萃取等方法。

③提取金属。通过电解、化学置换以及加压氢还原等方法从经过净化和富集的浸取液中提取金属或化合物。

### 3) 电冶金

电冶金是指利用电能从矿石或其他原料中提取、回收、精炼金属的冶金过程。根据电能转化形式的不同,电冶金又分为电热冶金和电化冶金(电解)。

①电热冶金。电热冶金是将电能转变为热能进行金属熔炼的过程。按电能转变为热能的加热方法不同,分为电弧熔炼、电阻熔炼、感应熔炼、电子束熔炼和等离子冶金等。

②电化冶金。电化冶金又称电解,是利用电化学反应,使金属从含金属盐类的溶液或熔体中析出的过程。前者称为溶液电解,温度一般在 100℃ 以下,主要提取重金属;后者称为熔盐电解,必须使金属盐类成为熔体,此时电解是在高温下进行的,主要用于提取轻金属,如铝、镁、钙、钠等。

## 9.2 钢铁的冶炼

钢铁生产过程(图 9-1)总体如下:铁矿石冶炼得到生铁,一部分用于铸造,另一部分进一步冶炼成钢;炼成的钢除少量直接浇注成钢铸件外,绝大部分都铸成钢锭(或连铸),再经轧制、挤压、拉拔等方法制成各种钢材,如线材、板材、管材等。

### 9.2.1 炼铁

炼铁就是从铁矿石中还原铁的过程。现代炼铁绝大部分采用高炉炼铁,即以铁矿石为基本原料,石灰石等为熔剂,焦炭为燃料,按一定比例投入炼铁高炉,经过冶炼生成铸造生铁、炼钢生铁以及铁合金等。

#### 1. 炼铁用原材料

##### 1) 铁矿石

凡是含有可经济利用的铁元素的矿石称为铁矿石。铁矿石是炼铁的基本材料,根据其矿物组成,分为赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿和菱铁矿 4 种。它们的矿物组成和特征见

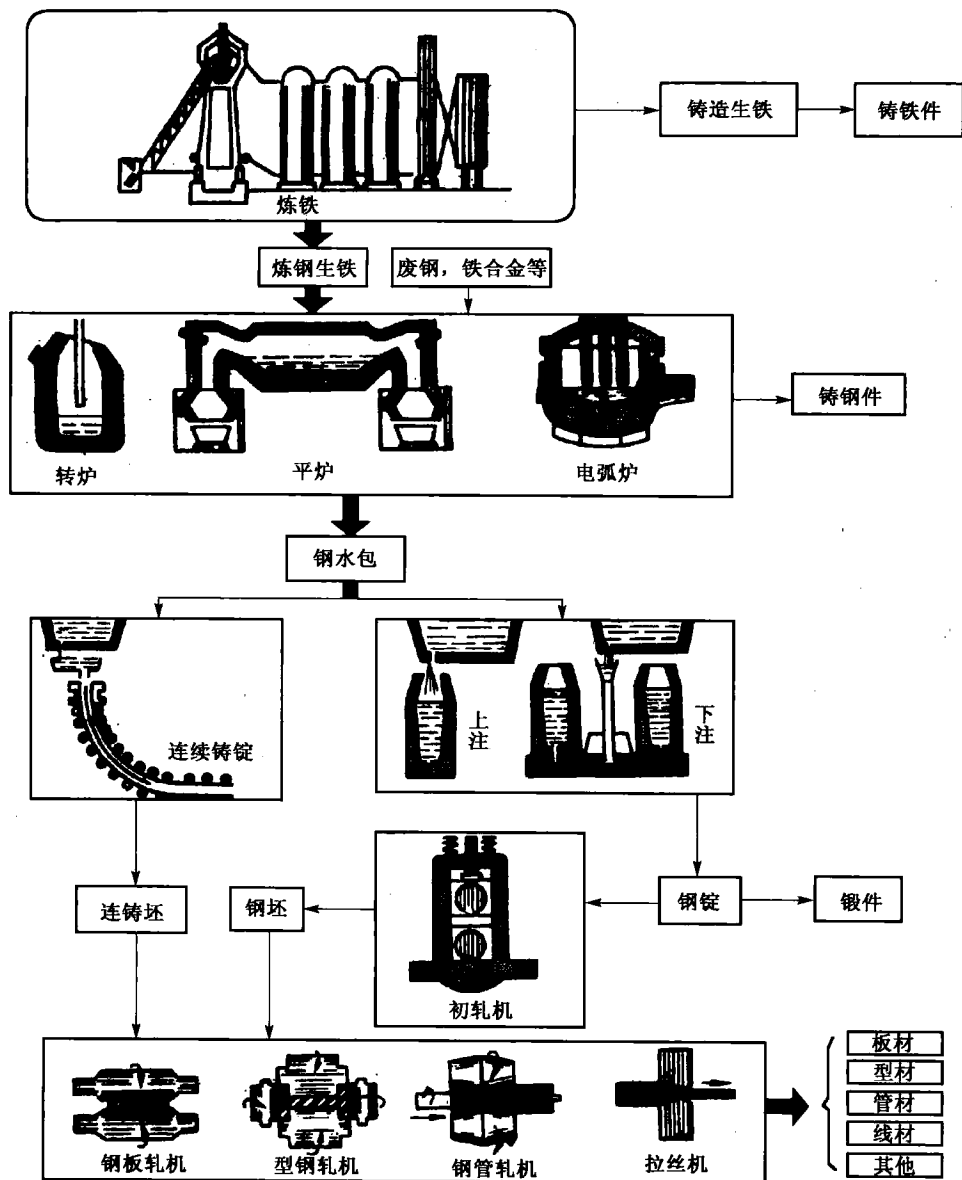


图 9-1 钢铁生产过程示意图

表 9-1。矿石中除铁的氧化物外，还有硅、锰、硫、磷等元素的氧化物杂质，这些杂质即为脉石。矿石中脉石越少，炼铁过程中的消耗就越少，高炉的产量越高。

大部分铁矿石不能直接入炉冶炼，必须经过一定的前述预加工处理才能使用。

表 9-1 铁矿石的矿物组成及特征

名称	化学成分	颜色	冶炼性能		
			含铁量/%	有害杂质	还原性
磁铁矿	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ + 非铁氧化物	黑色	45~70	多	不好
赤铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + 非铁氧化物	红色	55~60	少	好
褐铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ + 非铁氧化物	褐色	35~55	磷少	好
菱铁矿	$\text{FeCO}_3$ + 非铁氧化物	灰色	30~40	少	最好(焙烧后)

2) 熔剂

高炉炼铁过程中加入熔剂的目的是与矿石中的脉石和焦炭中的灰分发生作用,形成低熔点的熔渣,与铁水分离并排出炉外。

铁矿石中的脉石和焦炭中的灰分主要是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等酸性氧化物,所以炼铁时常加入碱性熔剂,最常用的是石灰石( $\text{CaCO}_3$ )。

3) 燃料

焦炭燃烧形成高温,使高炉内的各种化学反应得以顺利进行,并使渣、铁熔化。焦炭在燃烧过程中产生的  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  以及本身所含的碳又是很好的还原剂,把铁还原出来。

炼铁用焦炭的碳含量应尽量高,灰分尽量少,硫、磷含量尽量低,有一定的透气性和强度。冶炼每吨生铁的耗焦量在 500kg 左右。

2. 高炉结构及炼铁过程

高炉是炼铁的基本设备,它是一个外部由钢板焊成,内部砌有耐火材料的圆截面竖炉,如图 9-2 所示。高炉本体自上而下分为炉喉、炉身、炉腰、炉腹和炉缸 5 个部分。除了高炉本体外,高炉炼铁还包括上料系统、送风系统、煤气除尘系统、渣铁处理系统和喷吹系统等附属设备。

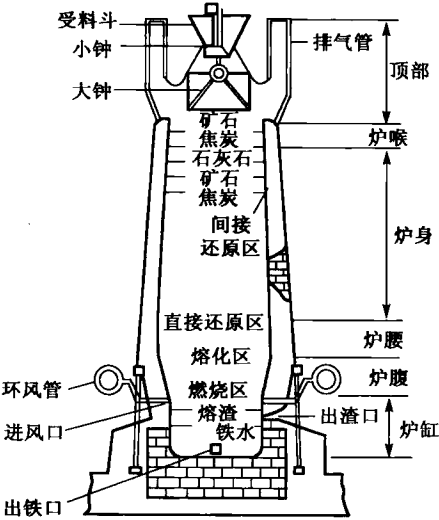


图 9-2 高炉结构

高炉炼铁过程中,炉料由炉顶经炉喉进入高炉,高炉炉腹以下装的都是焦炭,炉腹以上是层层相间的铁矿石、焦炭和石灰石,一直装到炉喉。冶炼过程中,经预热的空气从炉体下部风口鼓入,使焦炭燃烧,产生的高温炉气(主要是  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ) 在向上运动的过程中,与接触到的下行炉料进行一系列物理化学反应,最后从炉顶排出。下行炉料经上述反应,形成铁水和熔渣滴入炉缸,然后分别经出铁口和出渣口定时排出炉外。

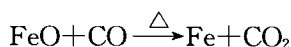
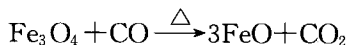
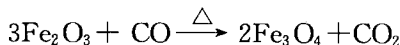
### 3. 高炉炼铁时的主要物理化学过程

#### 1) 燃料的燃烧

焦炭是高炉炼铁的主要燃料。在风口附近焦炭与吹入的热空气中的氧迅速反应,发生完全燃烧:  $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2$ , 在形成  $\text{CO}_2$  的同时释放大热量,炉内温度可达  $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$ 。在炉体上部,当炉气中含氧量较低时,焦炭发生不完全燃烧:  $2\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CO}$ , 同时还有部分  $\text{CO}_2$  在高温下被碳还原成  $\text{CO}$ 。上述反应不仅为冶炼提供了所需的热量,而且为铁的还原创造了气氛。

#### 2) 氧化铁的还原和铁的增碳

高炉冶炼过程中最基本的物化反应是矿石中铁氧化物的还原。还原剂主要是  $\text{CO}$  和赤热焦炭中的碳。上升过程中的  $\text{CO}$  使炉内上下行的铁氧化物不断被还原,剩余未还原的铁氧化物下行到炉内下部时,被碳直接还原。铁氧化物的还原遵循从高价到低价,最终到游离态的铁这一顺序逐级进行,即:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。例如,在高于  $600^\circ\text{C}$  由  $\text{CO}$  气体作还原剂的还原过程是:



铁矿石刚被还原的铁是海绵状夹渣生铁,这种生铁在经过赤热焦炭层时会不断吸收碳,同时熔点下降,融化成液体,铁液向下流动通过焦炭时,继续吸收碳,最终成为含碳量增至 4% 左右的液态生铁水。

#### 3) 其他元素的变化

高炉冶炼条件下,铁矿石中含有的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  等组分被还原为  $\text{Si}$ 、 $\text{Mn}$  和  $\text{P}$  等,进入铁水中。另外焦炭和矿石中的硫也会在冶炼过程中部分转入铁水。因此,冶炼的生铁中除碳以外,还含有 0.5%~3.5%  $\text{Si}$ , 0.5%~1.5%  $\text{Mn}$ , 0.07%~1.0%  $\text{P}$ , 以及 0.03%~0.08%  $\text{S}$  等元素。硅、锰是钢铁所需要的,因此需要保持一定的含量;而磷和硫增加钢铁材料的脆性,是有害元素,应当尽量减少。

#### 4) 造渣

造渣的主要目的是分离还原出来的铁与各种杂质,同时控制生铁成分达到一定要求,特别是保证含硫量合格。造渣对生铁的质量有着决定性的影响。

铁矿石中的脉石和焦炭燃烧后剩余的灰分是高炉炉渣的主要来源,其主要成分是  $\text{SiO}_2$  (30%~40%) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8%~18%), 它们的熔点分别高达 1713℃ 和 2050℃。去除这些高熔点杂质的方法是在炉内加入作为熔剂的石灰石,石灰石在高温下分解生成碱性氧化物  $\text{CaO}$ , 它与  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等酸性氧化物以及灰分结合生成低熔点的硅酸盐液态炉渣,这种炉渣有很好的流动性,而且密度小,浮在铁水上面,可从较上方的渣口排出,使铁渣分离。同时,炉渣中  $\text{CaO}$  具有一定脱硫作用,可减少铁水中的硫含量。

#### 4. 高炉主要产品

##### 1) 生铁

生铁是高炉炼铁的基本产品,是铁和碳以及其他一些元素的合金,根据用途可分为铸造生铁和炼钢生铁两大类。铸造生铁又称灰口铁,约占生铁产量的 10% 左右,主要供机械工厂等重新熔化,生产各种铸件。其主要特点是含硅量较高(一般为 1.25%~4.25%)。硅的存在能促进生铁中碳的石墨化,即将化合碳游离生成石墨碳,增强铸件的韧性和耐冲击性并易于切削加工。炼钢生铁主要用于钢厂的炼钢生产,因含硅量较低(<1.5%),铁中碳主要以  $\text{Fe}_3\text{C}$  形式存在(白口铁),性能脆而硬,除炼钢外极少直接用来制造结构零件。

##### 2) 高炉煤气

高炉煤气是炼铁的重要副产品。冶炼每吨生铁可产生约  $20\text{m}^3$  的高炉煤气,其中含有 20%~25% 的  $\text{CO}$ , 1%~3% 的  $\text{H}_2$ , 还有少量的  $\text{CH}_4$  等可燃气体,经除尘净化(从高炉排出的煤气中含有大量的炉料粉尘),可作为气体燃料,具有很高的经济价值。

##### 3) 炉渣

冶炼每吨生铁大约排出半吨炉渣,炉渣也具有很高经济价值。如碱性炉渣( $\text{CaO}$  含量高)可用来生产水泥,酸性炉渣( $\text{SiO}_2$  含量高)可用来制造渣砖和渣棉,作绝热材料。

### 9.2.2 炼钢

#### 1. 钢和生铁在成分、性能上的区别

钢由生铁冶炼而成,但其力学性能和使用性能均远高于生铁,导致这一现象的根本原因是二者成分不同,主要差别如下:

(1) 生铁的碳含量高达 3.5%~4.0%,这是造成生铁硬且脆的根本原因。钢的碳含量一般低于 2.0%,因此,炼钢的首要任务是脱除生铁中多余的碳;

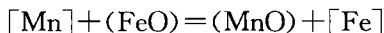
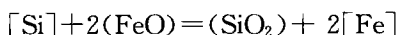
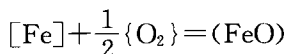
(2) 生铁的硫、磷含量都比较高,较高的含硫量和含磷量分别会使钢产生“热脆”和“冷脆”,因此,炼钢时必须除(减少)硫、磷。

#### 2. 炼钢的实质与基本的物理化学过程

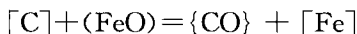
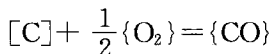
炼钢实质是一个氧化过程,就是用氧化剂(氧气、氧化物等)氧化原料中的各种杂质,使碳、硅、锰、硫、磷等控制在规定的范围内。炼钢时供氧的方法是多方面的,可以直接向铁水中吹入工业纯氧,也可以利用氧化性炉气和铁矿石等氧化物提供氧。

### 1) 氧化和脱碳

氧化和脱碳是炼钢的主要任务。氧进入铁水使 Fe、Si、Mn 等大量氧化,主要氧化反应如下:



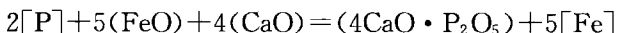
脱碳过程的主要反应如下:



通过以上反应,碳被氧化成 CO,直接从熔液中逸出,使铁水中的含碳量下降,达到规定要求;硅和锰以及其他杂质元素被氧化后,形成比铁液密度小的炉渣从熔池中上浮并被排出,使铁水得到净化。含碳量是炼钢的重要控制指标,冶炼终点由含碳量控制。

### 2) 造渣

造渣主要是为了脱硫、脱磷。所用造渣剂主要是碱性熔剂生石灰(CaO)。脱磷是在碱性氧化性炉渣条件下进行的,其反应如下:



脱硫是在高碱度还原性炉渣条件下进行的,其反应如下:



以上反应生成的脱磷、脱硫产物都将进入熔渣,达到除磷、硫的目的。

### 3) 脱氧出钢

炼钢过程中的氧化脱碳虽然使铁水得到净化,并使含碳量达到钢水成分要求,但却使硅、锰被氧化殆尽,而且剩余相当多的 FeO,这些都对钢的性能不利。因此在出钢前要对钢水进行脱氧,并补充硅、锰含量。钢水脱氧主要是通过向钢水中加入适量的硅铁和锰铁来实现,一则利用硅和锰来还原钢水中的 FeO,二则保证钢中的硅、锰含量,以改善钢的性能。当钢水的脱氧和化学成分达到规定要求后即可出钢,出钢时还常在盛钢桶中冲入少量纯铝,以进一步脱氧。

## 3. 炼钢方法

### 1) 氧气顶吹转炉炼钢法

氧气顶吹转炉炼钢法是以高炉或化铁炉直接供应的高温铁水作为原料,利用从炉口顶部垂直向下吹入的高压纯氧,氧化去除铁水中的硅、锰、碳等元素,在氧化过程中放出大量的热,维持熔炼所需的高温。其冶炼过程主要包括装料、吹炼和出钢三个阶段。

氧气顶吹转炉炼钢的最大特点是吹炼速度快、生产率特别高。氧化过程只需 15~25min,加上放渣、脱氧、出钢水等操作,每炉生产周期 30~45min。另外,氧气顶吹转炉



炼钢品种多、质量好,它可以冶炼全部平炉冶炼的钢种和部分电炉钢种,而且冶炼过程中的原材料消耗少,热效率高,基建投资较少,自 20 世纪 50 年代投入工业生产以来,在世界范围内得到了迅速推广,是现代炼钢的主要方法之一。

### 2) 平炉炼钢法

平炉炼钢一般以煤气或重油为燃料,与预热送风相混合,进行燃烧,产生火焰,直接喷射在炉料上加热和熔化。冶炼过程包括装料、熔化、精炼、脱氧和出钢五个阶段。

虽然平炉炼钢的原料不受限制,化学成分和温度容易控制,所得钢的质量也比较稳定。但平炉炼钢投资浩大、冶炼时间长、生产率较低。随着氧气顶吹转炉和大型超高功率电炉的投产,近年来平炉炼钢已逐渐被取代。日本已于 1977 年取消了平炉;我国截止 2004 年,大型钢厂均已改平炉为转炉或电炉。

### 3) 电炉炼钢法

电炉炼钢主要指电弧炉炼钢,目前世界上电炉钢产量的 95% 以上都是由电弧炉产生的。电炉炼钢是以废钢为主要原料,利用电流通过石墨电极与金属料之间产生电弧的高温来加热、熔化炉料,是生产高合金钢和优质钢的主要方法。冶炼过程一般分为熔化期、氧化期和还原期三个阶段。

与其他炼钢法相比,电炉炼钢具有炉温高且易控制,热效率高,炉内气氛易控制、产品质量高,以及基建投资少、占地面积小等优点,主要缺点是耗电量。但在电能充足和废钢资源多的工业发达地区,除了高合金钢和优质钢,电炉生产的普通碳素钢,也在市场占有日益增大的份额。

## 4. 钢的浇铸

浇铸是将合格钢水铸成后续轧制或锻压加工所需要的形状、尺寸的铸坯(或钢锭)。钢水的浇铸有两种工艺方式:一是模铸法,成品为钢锭;二是连续铸钢法,产品为连铸坯。

模铸法已有一百多年的历史,现在仍占有重要地位。模铸法又分上注法和下注法(图 9-1)。上注法是将钢水直接从钢锭模上口注入,每次只浇铸一个钢锭,此法主要用于浇铸供锻造用的大型钢锭。下注法是将钢水注入中心注管,通过底盘通道流至钢锭模的底部,自下而上的充满钢锭模。下注法一次可浇铸几个到几十个钢锭。

连续铸钢是 19 世纪 50 年代发展起来的一种生产钢坯的方法,是使钢水不断地通过水冷结晶器,凝成硬壳后从结晶器下方出口连续拉出,经喷水冷却,全部凝固后切成坯料的浇铸工艺。结晶器相当于钢锭模,是一个无底水冷铜套。浇铸时用引锭头将结晶器底部先封住,钢水从钢包经中间罐注入结晶器,在结晶器内受到激冷形成表面固化、中间仍处于液态的钢坯(坯壳)。将钢坯从结晶器中拉出,放入二次冷却区,喷水促使钢坯内部的液体全部凝固。按一定长度切断,经翻钢斗和运输辊道将钢坯送去轧制。

与传统的模铸法相比,连续铸钢法具有金属收得率高、成本低、生产率高及劳动条件好等明显优势,并且为炼钢生产的连续化、自动化创造了条件。目前连铸技术还在不断地进步和发展,近终形连铸技术的研究开发,以及连铸-连轧的结合,都已取得成效。

### 5. 钢的炉外精炼

钢水的炉外精炼又称“二次炼钢”或“二次精炼”，是把转炉、平炉或电炉初炼过的钢液转移到钢包或其他专用容器中进一步精炼的过程。炉外精炼使钢液在真空、惰性气体或还原性气氛的容器中实现进一步地脱碳、脱硫、脱氧、去气、去除夹杂物以及成分微调，可以提高钢的冶金质量，缩短冶炼时间，降低成本，优化工艺过程。从精炼方法角度，可将炉外精炼分为真空精炼法、惰性气体稀释法和喷粉精炼法等。

#### 1) 真空精炼法

真空精炼通过降低外界  $N_2$ 、 $H_2$  等有害气体的分压，实现去除钢中有害气体。真空条件不仅能降低钢中有害气体的浓度，还可以通过脱氧反应的发生，使熔池产生搅拌，利于有害气体和有害夹杂物的排出。

#### 2) 惰性气体稀释法

向钢液中吹入不参与冶金反应的惰性气体(泡)，因为每个气泡中的  $N_2$ 、 $H_2$  等有害气体的分压为零，所以当其在钢液中上升时，钢液中的有害气体就会向气泡内扩散，并随之离开钢液，这相当于“气洗”的作用。将其与其他方法相配合，则精炼效果更好。

#### 3) 喷粉精炼法

喷粉精炼法一般是用氩气作载体，向高温钢水内部喷吹特定的合金粉末或精炼粉剂。喷粉精炼可较充分地进一步脱硫和去除夹杂物，并且可改变夹杂物的形态，在精炼的同时还可对钢的成分进行调整，是一种快速的精炼手段。

### 9.2.3 铸铁的熔制

#### 1. 铸铁熔制

铸铁熔制的主要设备冲天炉是竖式圆筒形熔炉。熔炼过程中将一定配比的金属炉料与熔剂等一起从加料口加入炉内，与燃料(焦炭)直接接触，从风口鼓风助燃，使金属炉料熔化如图 9-3 所示。对于质量要求较高的铸铁也可采用感应电炉熔制。目前，冲天炉—感应电炉双联熔炼已成为铸铁生产的发展趋势。

#### 2. 铸铁的生产工艺

冲天炉熔制得到的铁水，往往不满足铸铁组织和性能上的要求，必须进行一定的炉前处理和热处理才能成为合格的铸铁。

##### 1) 孕育铸铁的生产

对于抗拉强度小于 200MPa 的普通灰铸铁，只要冲天炉熔化出的铁水化学成分达

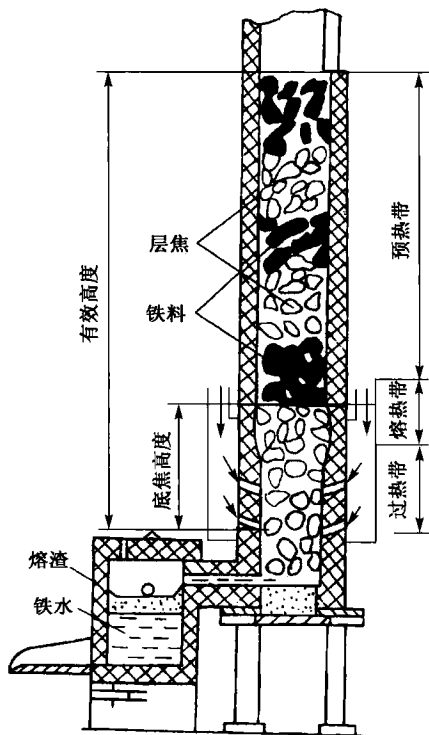


图 9-3 冲天炉工作过程示意图

到要求就可直接浇注铸件。但对于抗拉强度大于 200MPa 的灰铸铁,由于其碳、硅含量较低,容易出现硬、脆的白口组织,使性能下降,因此必须进行孕育处理。即出炉时,在冲天炉炉前向熔制的铁水中加入适量孕育剂(为铁水重量 0.2%~0.6%的硅铁、硅钙、稀土合金等),然后浇注铸件。孕育处理促进石墨的形核和结晶,这样不仅可以防止白口产生,还可以使石墨的结晶显著细化,得到较高强度的孕育铸铁。

### 2) 球墨铸铁的生产

球墨铸铁的生产通过球化处理和孕育处理两个工艺环节来完成。球化处理最常用的方法是冲入法。球化前先将适量球化剂(稀土镁硅铁合金,铁水重量的 1.3%~1.8%)放入专用的铁水包内,然后冲入约 2/3 铁水包容量的含碳、硅量接近共晶成分的铁水,使铁水与球化剂发生剧烈反应。球化反应结束后,扒除表面的熔渣,再补入剩余的 1/3 铁水,同时加入占处理铁水量 0.2%~0.6%的硅铁进行孕育处理。

球化、孕育结束后即可进行浇注,得到具有球状石墨的铸铁,即球墨铸铁。为进一步改善和提高性能,一般还要对得到的球墨铸铁进行相应的热处理,如退火(提高塑性及切削加工性能)、正火加回火(提高强度)、调质(提高强韧性)等。

### 3) 可锻铸铁的生产

可锻铸铁是由白口铸铁在固态下经长时间石墨化退火而得到的具有团絮状石墨的一种铸铁。因此,可锻铸铁的生产首先是利用高温(1400~1450℃)、低碳( $w_C = 2.4\% \sim 2.8\%$ ),熔制浇注后能获得全部为白口组织的优质铁水。为了保证这一点,配料时要加入大量废钢,熔炼用冲天炉的炉缸要比熔炼灰铸铁所用炉缸低,并且必须带有前炉,以防止增碳。制得的白口铸铁再放入退火炉中进行高温(900~950℃)长时间的石墨化退火。在退火过程中,白口铸件中的  $Fe_3C$  发生分解发生石墨化转变,从而得到具有团絮状石墨特征的可锻铸铁。

## 9.3 有色金属冶炼和粉末冶金介绍

### 9.3.1 有色金属冶炼简介

有色金属种类繁多,化学性质相差很大,在矿物中的分布情况也各不相同,因此,有色金属的冶炼方法多种多样。

轻金属往往具有很高的化学活性,不能用一般的火法冶金,常用熔盐电解或真空冶金方法来提炼。重金属的化学性质一般不如轻金属活泼,因此,大多数可以用火法冶金或湿法冶金方法来提炼。稀有金属在自然界中的存在较分散,有的还具有一些特殊的性质,使得其提炼方法比较复杂和苛刻,按照化学性质的不同,可分别用火法冶金、湿法冶金或熔盐电解等方法来提炼。贵金属的化学性质最稳定,除了用一般的冶金方法来提取外,有相当部分的贵金属是从其他有色金属冶炼得到的副产品中再提取出来的。表 9-2 列出了一些主要有色金属的常用冶炼方法。

表 9-2 有色金属冶炼方法概要

金属	原料	预处理	金属还原	金属精炼
Al	氧化矿	碱浸、化学分离( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	熔盐电解	三层液 熔盐电解
Cu	氧化矿 硫化矿	焙烧、冰铜熔炼( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ ) 硫酸浸出( $\text{CuSO}_4$ )	转炉炼铜, 用铁置换,电解	电解
Ti	氧化矿	氯化处理、化学分离( $\text{TiCl}_4$ ) 化学分离( $\text{TiO}_2$ )	镁还原 铝还原	
Cr	氧化矿	精矿 碱焙烧、化学分离( $\text{CrO}_3$ ) 化学分离( $(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ )	铁-硅还原( $\text{Fe-Cr}$ ), 铝还原,电解	氢处理 碘化法
Mo	硫化矿	氧化焙烧、化学分离( $\text{MoO}_3$ )	碳还原( $\text{Fe-Mo}$ )氢 还原	
W	氧化矿	精矿 加碱焙烧、化学分离( $\text{WO}_3$ )	碳还原( $\text{Fe-W}$ )氢 还原	
Mn	氧化矿	精矿 硫酸处理、化学分离( $\text{MnSO}_4$ )	碳还原( $\text{Fe-Mn}$ )电解	
Ni	硫化矿 氧化矿 混合硫化矿	焙烧、冰铜熔炼、焙烧( $\text{NiO}$ )同硫化矿熔 炼、还原焙烧-浸出	碳还原( $\text{Ni, Fe-Ni}$ ), 电解,高压氢还原	电解 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的分解
Co	伴生于镍、 铜矿中	除上述外,硫酸化焙烧、沉淀、溶解分离、溶 剂萃取	高压氢还原	电解
Ag	自然银、硫化银 电解阳极泥粗铅	氰化法( $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ ) 化学分离 利用锌的熔融分离( $\text{Zn-Ag}$ )	用锌置换 灰吹 蒸馏、灰吹	电解
Au	自然金银阳极泥	氰化法( $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ ) 化学分离	用锌置换	电解
Mg	海水、氯化物碳 酸盐矿	化学分离( $\text{MgCl}_2$ ) 煅烧( $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ )	熔盐电解在减压下用 $\text{Fe-Si}$ 还原	

### 9.3.2 粉末冶金简介

粉末冶金是以金属粉末或金属粉末与非金属粉末的混合物为基本原料,加入其他添加剂,经成形、烧结以及其他后续处理,制成各种材料和制品的一种加工工艺方法。

粉末冶金不同于普通的金属熔制技术,其生产过程与人们所熟知的传统陶瓷制品的生产过程类似,所以又称金属陶瓷法。粉末冶金新技术不仅可以制备金属材料,还可制备陶瓷材料以及它们之间的复合材料和其他一些特殊性能的材料。其优点如下。

(1)粉末冶金可以生产普通方法无法生产的具有特殊性能的材料。例如,适当的选择原材料和控制工艺过程,可以生产均匀的多孔材料,广泛地应用于含油轴承;可以使互不相溶的金属与金属或金属与非金属组合在一起,制成如铜-石墨、银-石墨等电工材

料;能生产由难熔化合物和金属组成的硬质合金、金属陶瓷;等等。

(2)粉末冶金技术容易控制材料的组成。能生产出组织均匀、晶粒细小、性能稳定的优质材料,特别适合于生产高合金粉末冶金材料,如粉末高速钢,粉末超合金材料等。

(3)粉末冶金可直接将金属粉末制成成品或接近成品的最终形状、尺寸的零件。因此,粉末冶金是一种少无切削的成形加工方法,材料利用率可达90%以上,而一般切削加工的材料利用率在15%~70%。

(4)粉末冶金的生产率较高。粉末冶金工艺过程并不复杂,对工人技术要求不高,其生产率是普通机械加工的一倍以上。

上述特点使得粉末冶金技术成为解决材料制备等问题的有力方法,在新材料的发展中起着举足轻重的作用,粉末冶金材料和制品应用也越来越广。根据用途,粉末冶金材料的大致分类见表9-3。粉末冶金技术也存在一些缺陷和不足,如只能生产尺寸有限和形状简单的制品,制品中常有残余孔隙,粉末成本较高,烧结制品的韧性较差等。

由于相似性,粉末冶金的具体工艺过程可参见9.5节陶瓷材料的制备。

表9-3 粉末冶金材料和制品分类

类别	材料和制品名称
机械零件和机械材料	减摩材料、机械零件、摩擦材料、多孔材料
工具材料	硬质合金、金刚石—金属组合材料、陶瓷刀具材料、粉末冶金高速钢
磁性材料和电工材料	磁性材料、电接触材料、电热材料、电真空材料
耐热材料	粉末冶金超合金、难熔金属及合金、高温金属陶瓷、弥散强化材料、纤维强化材料
原子能工程材料	核燃料、其他原子能工程材料

## 9.4 高聚物材料的制备

### 9.4.1 高聚物材料合成制备概述

高分子材料的种类很多,原料来源也不同,但其生产过程却基本相同。即以石油、天然气、煤炭等为基本原料,经开采、炼制、基本有机合成,得到制备聚合物的主要原料——单体,再在一定温度、压力和催化剂的作用下,使单体通过聚合反应形成高分子聚合物。这些高聚物具有可塑性,以其为基本原料,通过注射、模压、浇注、吹塑等工艺进行成形加工,即可制成塑料、合成橡胶、合成纤维等制品。

### 9.4.2 单体的提炼

通过反应能制备高分子化合物的物质称为单体。根据来源,当前单体的提炼工艺主要有石油化工工艺、煤炭工艺以及农副产品工艺。

#### 1) 石油化工工艺

以原油炼制得到的汽油、石脑油(轻汽油)、煤油、柴油等馏分和炼厂气作为原料进行高温裂解,得到裂解气与液体。裂解气经分离得到乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯等;液体经加氢后催化重整为芳烃,经萃取分离得到苯、甲苯、二甲苯等芳烃化合物。将上述产物直接作为单体或进一步加工以生产出一系列单体。

石油化工工艺是烃类单体的主要来源,低碳烃主要来自天然气回收的  $C_2 \sim C_4$  烷烃的裂解;高碳烯烃部分来自石蜡裂解,部分来自烯烃齐聚;芳烃主要来自油品的芳构化。较下述煤炭工艺,具有加工工艺简单、投资低、成本低、能耗低、污染轻等优点。

### 2) 煤炭工艺

煤炭工艺是石油化工工艺出现前高聚物单体的主要合成工艺。煤炭在隔绝空气条件下,加热分解成焦炉气、焦炭、煤焦油和粗苯。焦炉气含氢、甲烷、乙烯等;煤焦油经分离可得到甲酚、萘、苯酚等;粗苯经分离可得到苯、甲苯、二甲苯;焦炭与石灰石在电炉中高温反应可得到碳化钙(电石),电石与水反应生成乙炔( $CH \equiv CH$ )。乙炔是重要的基本化工原料,可以合成一系列乙烯基单体或其他有机化工原料。

### 3) 农副产品工艺

农副产品的综合利用已有悠久历史。目前规模较大、已工业化生产的重要单体有糠醛和甲醇、乙醇和丙酮等溶剂。糠醛是以燕麦壳、玉米芯、棉籽皮、稻壳、花生壳、荞麦壳、玉米秆和麦秸等为原料制造的。其中以玉米芯的出醛率较高,理论出醛率为 19%。糠醛除用来制取糠醇外,还可制取顺丁烯二酸酐、乙二酸、四氢呋喃等单体。甲醇等溶剂是以米、麦、高粱、薯类等富含淀粉的物质为原料制取的。

石油、天然气和煤炭资源日益减少,价格不断上涨,加上合成高分子材料很难生物降解,造成环境污染,使传统的合成高分子工业的发展受到制约。而农林副产品等生物资源属再生资源,取之不尽、用之不竭,而且所得制品废弃后容易被自然界中存在的微生物分解成水、二氧化碳和无机小分子,属于环境友好材料。因此,从自然界存在的植物、农副产品中提炼单体的研究及应用开发正在迅速发展。

## 9.4.3 高分子合成

高分子合成即由单体聚合成聚合物。能够发生聚合反应的单体分子应含有不饱和双键,或者含有两个或两个以上能够发生聚合反应的活性官能团或原子。

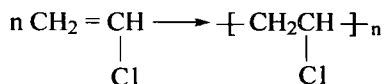
### 1. 聚合反应的分类

聚合反应的种类很多。根据元素组成和结构变化关系,可分为加聚反应和缩聚反应;根据反应机理,可分为连锁聚合反应(用物理或化学方法产生活性中心,活性中心一个个向下传递的连续反应)和逐步聚合反应(具有两个或两个以上反应官能团的低分子化合物相互作用,形成具有新键合基团的聚合物的反应)。

#### 1) 加聚反应

加聚反应是指含有双键的单体在热、光照或化学引发剂的作用下,打开双键,通过共价键相互链接,形成一条很长的大分子链的反应。加聚反应具有下述两个特点:

- (1) 聚合物的结构单元(链节)与单体组成相同,分子量是单体分子量的整数倍;
- (2) 聚合过程无副产物生成。如氯乙烯的加聚反应:

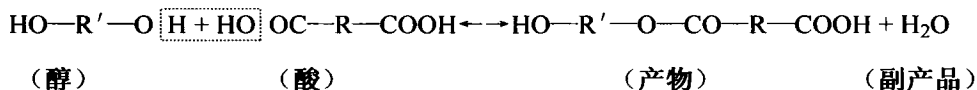


加聚反应是当前高分子合成工业的基础,工业上利用加聚反应制备了约 80% 的高分子材料。加聚反应属于连锁反应机理。根据参加反应的单体种类及高聚物本身的构型,加聚反应可分为均聚合(仅一种单体的聚合反应,产物为均聚物)与共聚合(两种或两种以上的单体一起进行的聚合,生成的分子链中含有两种或两种以上的单体链节,产物为共聚物)。

## 2) 缩聚反应

缩聚反应是具有两个或两个以上官能团的单体,相互反应生成高分子化合物,同时产生低分子副产物(水、醇、卤化氢等)的化学反应。兼有缩合出低分子和聚合成高分子的双重含义,反应的主产物称为缩聚物。

缩聚反应具有下列特征:有低分子副产物;缩聚物的相对分子质量不是单体相对分子质量的整数倍;缩聚物有特征官能团。如醇与酸的缩聚反应:



缩聚反应比加聚反应复杂得多,它是通过单体中官能团之间多次重复的缩合反应进行的。一定条件下,官能团(如—OH、=CO、—COOH、—CHO、—NH<sub>2</sub>、—NO<sub>2</sub>等)之间相互作用,形成新的化学键,使低分子逐步结合成聚合物,并析出简单分子。

缩聚反应属于逐步聚合反应。根据生成聚合物的结构,缩聚反应可分为线型缩聚反应和体型缩聚反应;根据参加缩聚反应的单体,可分为均缩聚反应(只有一种单体进行的缩聚反应)、混缩聚反应(两种不同单体分子间的缩聚反应)和共缩聚反应(在混缩聚中,再加入其他种类单体进行的缩聚反应)。

## 2. 常见聚合方法

加聚反应的聚合方法主要有本体聚合、乳液聚合、溶液聚合和悬浮聚合,缩聚反应的聚合方法主要有熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。采用不同的聚合方法和不同的反应条件,产物的结构、分子量大小及其分布都会有所不同。因此,选择聚合方法时要考虑到聚合方法的特点及适用范围。

### 1) 本体聚合

在不加溶剂或分散介质情况下,只有单体本身在引发剂(有时也不加)或光、热、辐射的作用下进行的聚合。此时,聚合体系的基本组分是单体和引发剂。

本体聚合最大的优点是产物纯净,此外,还具有工艺简单、流程短、投资较少等优点。但本体聚合不易传热,易产生局部过热,尤其在转化率增高后,黏度增大,搅拌和传热就更困难了。本体聚合主要用于制造透明制品以及电绝缘材料,如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯等。

### 2) 乳液聚合

在乳化剂的作用下,借助于机械搅拌,使单体在水中分散成乳状液,由引发剂引发而进行的聚合。聚合体系的基本组分是单体、水、引发剂和乳化剂。乳液聚合是单体溶

入乳化剂所形成的胶束中进行的聚合,反应速度快,分子量大。

以水作为分散介质,不仅生产安全、减少环境污染,而且使得乳液的黏度与聚合物的含量及分子量的相关性小,利于混合、传热和管道输送,可连续生产,所得胶乳可直接使用。但产品中乳化剂难以完全除尽,有损制品性能。乳液聚合的产品有丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚丙烯酸酯乳胶漆、聚醋酸乙烯酯(乳白胶)等。

### 3) 溶液聚合

将单体和引发剂溶解于适当溶剂中进行的聚合。聚合体系的基本组分是单体、引发剂和溶剂。根据溶剂与单体、聚合物相互混溶的情况,可分为均相和非均相溶液聚合(或沉淀聚合)两种。

溶液聚合以溶剂作载热体,依靠强制对流或直接蒸发回流解决了传热和温度控制问题,所以体系黏度较低,混合和传热较容易,所得产物相对分子质量比较均匀,易实现连续化生产。溶液聚合的工业产品主要有聚丙烯腈、涂料、黏结剂等。

### 4) 悬浮聚合

溶有引发剂的单体以液滴状悬浮于水中进行的聚合。聚合体系主要由单体、水、引发剂和分散剂组成。从整体上看,水为连续相,单体为分散相。聚合在每个小液滴内进行,单体在液滴内的反应与本体聚合相同,可看做小珠本体聚合。聚合结束后,单体液滴转变为固体聚合物颗粒。

悬浮聚合体系黏度低、传热和温度控制容易,所以产品分子量及其分布比较稳定。加上后处理工序比较简单,生产成本低等优点,因而应用广泛。悬浮聚合的工业产品主要有聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯等。

### 5) 熔融缩聚

在单体和聚合物的熔点以上进行的聚合,是最简单的一种聚合方法。反应体系中只有单体和少量催化剂,不用溶剂,所以反应物浓度高,产物后处理容易,设备简单。许多重要工业产品如聚酯、聚酰胺、酚醛树脂和不饱和聚酯等都是采用熔融聚合法生产。

## 9.5 陶瓷材料的制备

与金属和高聚物材料相比,陶瓷材料的制备工艺具有下述两个特点:

(1)类似粉末冶金工艺,即陶瓷由粉末原料经成形、烧结等工艺制成。所以,陶瓷制品的最终结构、性能不仅与粉料的性质和特点有关,还与成形、烧结工艺密切相关。

(2)材料制备和零件制备的一体化。因此,陶瓷的显微组织结构的优劣不仅影响材料本身的性能,而且直接影响制品的性能。加上其显微组织基本无法像金属材料那样可通过后续的热处理工艺加以改善,所以陶瓷材料的制备工艺更显得十分重要。

### 9.5.1 陶瓷的制粉

#### 1. 机械法

传统陶瓷是以黏土(具有可塑性和烧结性,在生产过程中起黏结作用)、长石(在坯



料中起熔剂作用,使坯体致密)和石英(高温时可提高液相黏度、防止高温形变,冷却过程中主要起骨架作用)为主要原料,它们在自然界中以矿石(矿物)的形式存在,必须通过机械法制成粉体才能进行后续的固相反应,制成陶瓷。

### 1) 机械粉碎

机械粉碎可进一步细分为冲击粉碎(采用颚式破碎机、球磨机、锤式破碎机和反击式破碎机等)、研磨粉碎和振动粉碎等。

机械粉碎法存在粉末的细度有限(很难小于  $1\mu\text{m}$  而达到亚微米级)且分布宽、易引入杂质、大多对环境有污染等不足,但因操作方便、易于工业化,在工业中应用广泛。

### 2) 气流粉碎

气流粉碎通过压缩空气或过热蒸汽产生的高速(可以达到音速或超音速)气流或热蒸汽对物料进行冲击,使物料相互撞击、摩擦、剪切而迅速破碎,然后自动分级,达到细度的颗粒随气流进入分离器。粗颗粒将进一步循环、粉碎,直至达到细度要求。图 9-4 为管道式气流粉碎机的工作示意图。

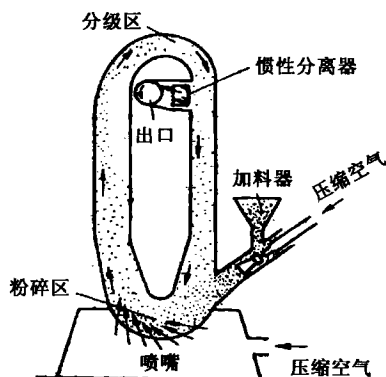


图 9-4 管道式气流粉碎机工作示意图

气流粉碎具有下述优点:不需要任何固体研磨介质,故可以保证物料的纯度;在粉碎过程中,颗粒能自动分级,粒度较均匀;能够连续操作,有利于生产自动化。

不足之处:耗电量大,附属设备多;且干磨时,噪声和粉尘都较大。

### 2. 化学法

新型陶瓷的原料主要有氧化物(氧化铝、氧化镁、氧化铍、氧化锆等)、碳化物(碳化硅、碳化硼等)、氮化物(氮化硅、氮化铝等)等,其粉末主要通过化学法获得。根据起始组分的形态和反应的不同,化学法可分为固相法、液相法和气相法三种类型。

#### 1) 固相法

从固体出发,通过盐类分解或固相物料的化学反应形成粉末。固相法适合于单组分陶瓷粉料的制备,目前主要有热分解法、化合反应法和氧化还原法三类。如将硫酸铝铵在空气中进行热分解,即可制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末;如由  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  化合反应制备钛酸钡粉末;如在通  $\text{N}_2$  条件下,通过  $\text{SiO}_2$  与  $\text{C}$  的还原氮化,制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末等。

#### 2) 液相法

通过物理或化学方法从溶液中析出或聚集成粉末。液相法包括的内容最多,主要有沉淀法、溶胶—凝胶法、醇盐水解法、溶剂蒸发法等,应用也较为普遍,比较适用于氧化物陶瓷粉料的制备。如以  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  为原料用沉淀法制备  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  粉体;采用溶胶—凝胶法制备多种类型的氧化物陶瓷粉末,如  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等;由金属

或者金属卤化物与醇反应合成,它很容易和水反应生成氧化物、氢氧化物和水化物,经煅烧后可以转化为氧化物粉体;

### 3) 气相法

从气相中凝聚析出固态超微粉体的方法,主要有蒸发-凝聚法、气相化学反应法等。

前者是将原料加热至高温、气化,接着在具有很大温度梯度的环境中急冷,凝聚成微粒状物料的方法。适于制备颗粒直径在  $5\sim 100\text{nm}$  的单一氧化物、复合氧化物、碳化物或金属的微粉,如  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  的分解反应制备  $\text{SiC}$  粉体。

后者是挥发性金属化合物通过气相化学反应合成所需粉末的方法。如  $\text{SiCl}_4$  与碳氢化合物反应合成超微碳化硅粉体。

气相反应法除适用于制备液相法难于直接合成的金属、氮化物、碳化物、硼化物等非氧化物外,还适用于制备氧化物。

## 9.5.2 陶瓷的成形

成形是陶瓷生产过程的一个重要步骤,其过程就是将松散的粉料制成具有一定几何形状和强度的块体,也称素坯。成形技术对于制品的性能具有重要影响,其选择主要取决于制品的性能要求和粉料的自身性质(如颗粒尺寸、分布、表面积)。

### 1. 注浆成形

注浆成形是一种古老而传统的陶瓷成形方法,是利用石膏模具的吸水性,将陶瓷粉料配成的具有流动性的泥浆,注入多孔模具内(主要为石膏模),由模具(石膏)的气孔吸出浆料中的液体,在模具中留下坯体(图 9-5)。注浆成形具有工艺简单、成本低、坯体结构均匀等优点。但存在生产周期长、坯体密度小、强度低,模具损耗大,不适合机械化、自动化生产等缺点。为了提高注浆速度和坯体的质量,现已发展了压力注浆、真空脱气注浆和离心注浆等新型注浆成形方法。

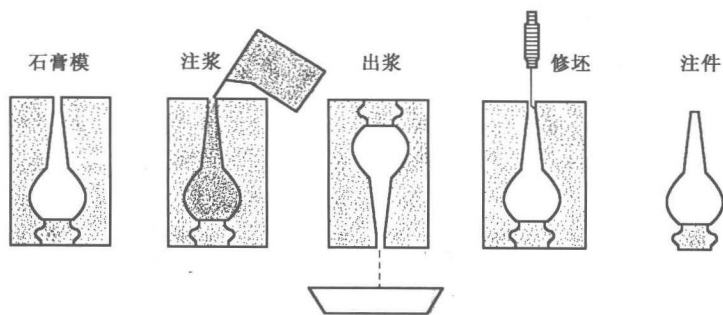


图 9-5 注浆成形

注浆成形的应用极为广泛。凡是形状复杂、不规则、壁薄、体积大且尺寸要求不严的器物都可以用注浆法成形,包括日用陶瓷类的花瓶、汤碗、菜盘、茶壶等,卫生洁具类等,各种形状的工艺瓷器,还有相当一部分工业陶瓷、特种陶瓷产品等。

## 2. 干压成形

干压成形就是将干粉坯料填充入模腔中,施以压力使其成为致密坯体。根据加压方式的不同,分为单向加压,双向加压,四向加压(即等静压成形)等。干压成形包括模具填充、加压成形、脱模等步骤,图 9-6 为单向加压主要过程。

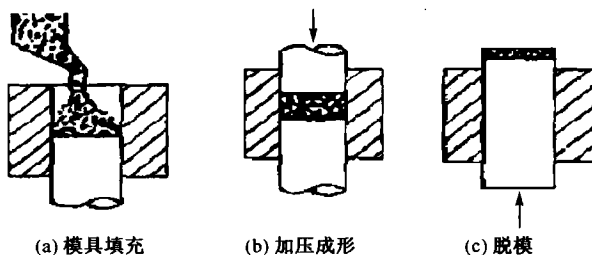


图 9-6 单向加压成形

一般地说,压力越大、加压时间越长,坯体密度越大。就坯体密度均匀性而言,四向加压比双向加压与单向加压好。

干压成形具有生产周期短、制品密度大、适合大批量生产等优点,但存在产品的形状受限制、坯体内部致密性不一致等不足,主要用于制造瓷砖、耐磨瓷片、密封环等。

## 3. 可塑成形

在配料中加入 16%~25% 的水分或热石蜡液,调成具有可塑性的坯料,通过机器挤压或手捏成形。主要有挤压成形、热压铸成形、流延成形、轧膜成形、注射成形等。如各种管状(如高温炉管、热电偶套管)、柱状或板状产品,都可采用挤压法成形;热压铸成形广泛用于制造中小尺寸和结构复杂的结构陶瓷、耐磨陶瓷、电子陶瓷、绝缘陶瓷、耐热陶瓷、密封陶瓷、耐蚀陶瓷等;流延成形主要用以制取超薄型独石电容器、氧化铝陶瓷基片、氧化锌低电压敏电阻及铁氧体磁记忆片等。

### 9.5.3 陶瓷的烧结

烧结(烧成)是坯体在低于主要组分熔点的温度下加热,使颗粒相互黏结,形成具有一定显微组织结构的致密体的工艺。烧结实际上是一个很复杂的过程,是通过溶解、扩散、再结晶、熔焊、化合等一系列复杂的物理化学过程,使坯料进一步致密,成为具有一定结构与性能的制品。烧结直接影响制品的晶粒尺寸、气孔大小及晶界形状和分布,是陶瓷材料制备的关键工序,对最终产品的性能起决定性作用。主要有常压烧结、热压烧结和热等静压烧结。

#### 1) 常压烧结

常压烧结又称无压烧结,即坯体在大气压条件下的烧结,目前应用最普遍。它包括在空气(适用于氧化物陶瓷)或某种特殊气体气氛(氢、氮、氩等,适用于非氧化物陶瓷)条件下的常压烧结。烧结温度为材料熔点的 0.5~0.8 倍。

## 2) 热压烧结

热压烧结是同时加温、加压的烧结,是模压成形与烧结相结合的方法,一般都是单轴向加压。热压技术最早用于碳化钨和钨粉致密件的制备。现已广泛应用于陶瓷、粉末冶金和复合材料的生产。陶瓷热压用模具材料主要为石墨和氧化铝。石墨模具制造简单、成本低,是在 1300℃ 以上(常常达到 2000℃ 左右)进行热压最合适的模具材料,但必须在非氧化性气氛(真空或保护气氛)中使用;氧化铝模具适用于氧化性气氛,可承受 200MPa 压力,但制作困难、成本高。

热压烧结有下述优点:热压时,粉料处于热塑性状态,形变阻力小,易于塑性流动和致密化;所需的成形压力小、气孔率低、致密度高;同时加温、加压,有助于粉末颗粒的接触和扩散、流动等传质过程,降低了烧结温度,缩短了烧结时间,抑制了晶粒的长大。

热压法的缺点:生产率低、成本较常压烧结高。

## 3) 热等静压(HIP)烧结

热等静压烧结是在高温和均衡压力下的烧结。热等静压综合了冷等静压、热压烧结和无压烧结三者优点,以气体作为压力介质,使材料(粉料、坯体或烧结体)在加热过程中经受各向均衡的压力,借助高温和高压的共同作用促进材料致密化。热等静压最初应用于硬质合金的制备,经过近五十年的发展,其应用范围得到不断拓展。目前主要用于金属和陶瓷( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等)的烧结、铸件质量的修复和改善等。

热等静压主要具有下述优点:可在比无压或热压烧结低得多的温度下完成烧结,抑制或避免很多不利的高温反应,如晶粒异常长大、高温分解等;能够在减少甚至无烧结添加剂的条件下,制备出微观结构均匀且几乎不含气孔的致密陶瓷烧结体,显著地改善陶瓷材料的各种性能;能够精确控制产品的尺寸与形状,理想条件下产品无形状改变。

# 9.6 复合材料的制备

## 9.6.1 复合材料的制备概述

复合材料由基体和增强体所复合而成。复合材料的制备方法很多,一般情况下,复合材料的制备工艺首先取决于基体材料的特性。如对于颗粒或短纤维增强复合材料,可采用基体材料相应的制备方法;对于长纤维或连续纤维,考虑其在基体中的分布和排列,则需要采用一些特殊方法。各类树脂在固化前具有一定的流动性且熔点低,增强体材料容易加入,因此,树脂基复合材料成形较方便,通常依靠模具即可形成所需要的形状和尺寸。有的树脂基复合材料甚至不用加热加压即可直接制成大尺寸制品。金属基和陶瓷基复合材料由于基体熔点高,增强体不易与基体实现很好的相容和结合,成形过程比较困难。

除纤维等一些增强材料要预制外,许多复合材料的制备与制品的成形同步完成,复合材料的制备过程也就是复合材料制品的生产过程。在复合材料制品的成形过程中,

增强材料的性状一般变化不大,但基体的性状却有较大改变。同陶瓷材料一样,复合材料的制备工艺直接影响制品本身的性能。

### 9.6.2 增强纤维的制备

材料以很细的纤维状存在时,其内部的裂纹等各种微观缺陷将大大降低,强度可大大提高,甚至于可接近理论值。因此,合成纤维是现代复合材料中最常用的增强材料。表 9-4 中玻璃纤维的直径与拉伸强度的关系充分说明这一点。合成纤维包括有机纤维和无机纤维两大类。有机纤维主要有 Kevlar 纤维、尼龙纤维以及聚乙烯纤维等;无机纤维主要有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维等。制备高质量低成本的纤维材料是复合材料发展和应用的一个关键因素。作为示例,下面介绍玻璃纤维以及晶须的制备,碳纤维及其制备见本章末的扩展阅读材料。

表 9-4 玻璃纤维直径与拉伸强度的关系

纤维直径/ $\mu\text{m}$	4	5	7	9	11	块状
拉伸强度/MPa	3000~3800	2400~2900	1750~2150	1250~1700	1050~1250	20~120

#### 1) 玻璃纤维

玻璃纤维是由含有各种金属氧化物的硅酸盐类物质,经熔融后以极快的速度抽丝得到。生产玻璃纤维的方法主要有坩埚法拉丝和池窑漏板法拉丝两种。图 9-7 是坩埚法拉丝示意图。首先依据性能要求,按一定比例将硅砂、石英、硼酸等原料熔制成一定成分的玻璃球,然后再将玻璃球放入坩埚内熔化成液态,熔化的玻璃(约  $1200^{\circ}\text{C}$ )靠自重由坩埚底部的漏丝板流出,在迅速冷却的同时,以  $1000\sim 3000\text{m/min}$  的高速卷绕拉伸,制成直径为几个微米到二十几个微米的玻璃纤维。池窑法发展较晚,其特点是省去了制球工艺,直接将配料放入池窑内熔融,然后拉丝。

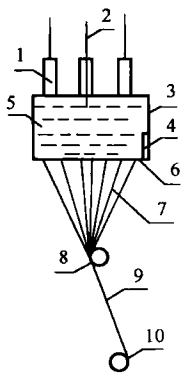


图 9-7 坩埚法拉丝示意图

- 1—加料孔;2—铂针;3—坩埚;  
4—电极板;5—玻璃液;6—漏板;  
7—玻璃纤维单丝;8—集束轮;  
9—玻璃纤维原纱;10—拉丝卷筒

玻璃纤维是目前用量最大的一种增强纤维,其拉伸强度高、弹性系数高、刚度佳、耐蚀、耐高温、品种多,且价格便宜;但不耐磨、易折断、易受机械损伤。

#### 2) 晶须

晶须是一种长径比一般大于 10,截面积小于  $5.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2$  的针状单晶体材料。晶须内部的缺陷极少,强度接近完整晶体的理论强度,因此由晶须增强的复合材料可达到很高的强度。

已开发出的晶须种类很多,如金属晶须、陶瓷晶须(氧化物晶须、氮化物晶须、硼化物晶须等)。晶须的制备方法有化学气相沉积法、溶胶—凝胶法、气液固法、液相生长法、固相生长法和原位生长法等。陶瓷晶须一般用气相沉积法制造,其制造价格很高,目前只有碳化硅晶须可以成吨生产。在金属晶

须中,已批量生产的是铁晶须,它是由五羰基铁  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解并在磁场中结晶得到的。

### 9.6.3 树脂基复合材料的制备

#### 1) 手糊成形

手糊成形的工艺过程:在敞开的模具上涂刷含有固化剂的树脂混合料,再在上面铺一层按要求剪裁好的纤维织物,用刷子、压轮或刮刀压挤织物,使其均匀浸胶并排出气泡,再涂刷树脂混合料和铺第二层纤维织物,反复上述过程直到达到所需厚度为止。最后,固化、脱模、修整,得到复合材料。

手糊成形所用工具和设备简单,不受制品尺寸限制。但其工艺操作技术性强、产品质量不稳定,劳动条件差、生产率低。适用于生产小批量、大尺寸、品种变化多的制品。

#### 2) 喷射成形

喷射成形是为了提高手糊成形效率、减轻劳动强度发展起来的一种半机械化成形工艺,基本原理如图 9-8 所示。它将混有引发剂和促进剂的两种树脂分别从喷枪两侧喷出,同时将切断的短纤维从喷枪的中心喷出,使其与树脂均匀混合,沉积在模具表面上,用手轮压实除去空气,使树脂浸透纤维,然后固化成形。与手糊法相比,喷射法生产率高,可成形形状复杂的制品,但材料浪费大,制品厚度和纤维含量不易精确控制。

#### 3) 模压成形

树脂基复合材料的模压成形与高聚物成形的模压法相类似,但在成形物料中,除树脂外还加入定量的短纤维或直接使用片状模塑料等半成品。图 9-9 为流动模压成形示意图,将剪裁好的片状模塑料按一定方向铺叠,在高于树脂熔点  $10\sim 20^\circ\text{C}$  的条件下短时间预热,放入金属对模中,在高压下熔化的模塑料充满模腔,随即固化成形。模压成形生产效率高,便于自动化生产,制品尺寸精度高,重复性好,表面光洁,能一次成形结构复杂的制品。但模具制造复杂,投资较大。受压机限制,模压成形最适合批量生产中小型复合材料制品。

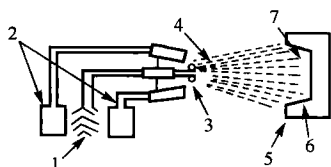


图 9-8 喷射成形示意图

1—连续纤维;2—含催化剂树脂;

3—喷枪;4—短切纤维;

5—模具;6—凝胶涂层;7—复合材料

#### 4) 缠绕成形

将浸渍过树脂胶液的连续纤维(或布带、预浸纱)按一定规律缠绕到芯模上,达到一定厚度后,固化、脱模,得到制品,见图 9-10。缠绕成形能够按制品的受力状况设计缠

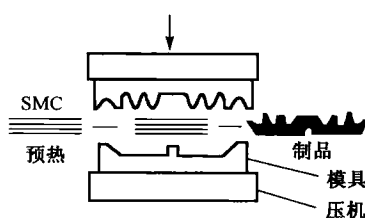


图 9-9 流动模压成形示意图

绕规律,充分发挥纤维的强度,并且制品质量稳定,生产率高,易实现机械化和自动化生产。但缠绕成形适应性小,不能缠任意结构形式的制品,多用于制作承受一定内压的中空回转体,如火箭发动机壳体、导弹发射筒、压力容器等。

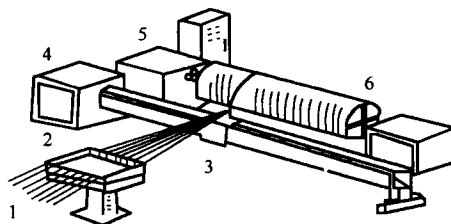


图 9-10 纤维缠绕成形示意图

1—连续纤维;2—树脂槽;3—纤维输送架;  
4—输送架驱动器;5—芯模驱动器;6—芯模

#### 9.6.4 金属基复合材料的制备

##### 1) 固态法

固态法是基体处于固态下制造金属基复合材料的方法,主要有固态扩散和粉末冶金两种方法。

固态扩散法是将固态的纤维与金属基体片,或用经过剪裁预热的二维复合带,按一定方式排列和堆叠,或放在特别设计的模具中,然后在惰性气体保护下加热、加压使它们在界面处相互扩散,紧密地结合成一定形状的制品。

粉末冶金法是将金属粉末充填在排列规整或无规则排列的短纤维、晶须或增强颗粒间隙之中,经压制、烧结成形(通常同时进行)。粉末冶金法主要用来制造非连续体增强复合材料。

##### 2) 液态法

液态法亦称为熔铸法,是基体金属处于熔融状态下与固态的增强材料进行复合的方法。液态法是目前制备颗粒、晶须和短纤维增强金属基复合材料的主要方法。与固态法相比,液态法工艺及设备相对简单易行,与传统金属材料的成形工艺(如铸造、压铸)非常相似,制备成本较低。因此,液态法发展较快。目前主要有压铸法、半固态复合铸造法、液态渗透法等。

除了固态法与液态法之外,还有喷射成形法、原位生长法等。

#### 9.6.5 陶瓷基复合材料的制备

陶瓷基复合材料的增强体有碳纤维、氧化铝颗粒及纤维、碳化硅颗粒及纤维、石墨、细金刚石等,基体主要有氧化铝、氮化硅、碳化硅等,其性质差异很大。因此,相应复合材料的制备工艺也不相同。

##### 1) 粉末冶金法

粉末冶金法也称压制烧结法或混合压制法,是广泛用于制备特种陶瓷及某些玻璃

陶瓷的简便方法。将陶瓷粉末、增强材料、黏结剂和助烧剂等混合均匀后,压制成形,然后进行烧结或直接热压烧结制成陶瓷基复合材料。该方法适用于颗粒、晶须或短纤维增韧的陶瓷基复合材料。

### 2) 浆料浸渍法

将增强材料浸渍含有陶瓷粉末的聚合物溶液,缠绕、切断制成预制件,按要求的形状和尺寸堆叠,加压烧结后得到复合材料制品。在烧结过程中聚合物热分解(外逸、排出)使陶瓷基体成为连续相。

### 3) 熔体浸透法

如图 9-11 所示,在外加压力作用下使熔融的陶瓷基体向纤维或预制件浸透、复合,冷却、脱模,得到陶瓷基复合材料。该方法适用熔点较低的陶瓷基体,如玻璃等。

除了上述方法外,还有泥浆浇注法、化学气相沉积法、溶胶—凝胶法等。

## 9.6.6 共晶复合材料的制备

共晶复合材料是指基体材料成分为共晶或接近共晶成分,增强相以共晶形式从基体中凝固析出而形成的复合材料。共晶复合材料属于原位自生成复合材料,其主要特点是基体与增强相之间的相容性好,结合牢固,不存在基体与增强相之间的润湿和界面反应等问题。

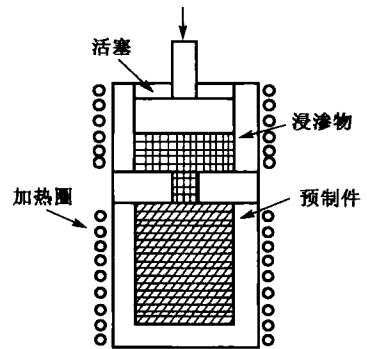


图 9-11 熔体浸透法示意图

最典型的共晶复合材料是金属基定向凝固共晶复合材料。这种复合材料是共晶合金在凝固过程中,通过控制凝固方向,在基体中生长出排列整齐的类似纤维的条状或片状共晶增强体而得到的金属基复合材料。定向凝固共晶复合材料的原位生长必须满足三个条件:有温度梯度的加热方式;满足平面凝固条件;两相的成核和生长要协调进行。生产中定向凝固共晶复合材料的制备方法主要有精密铸造法、连续浇注法、区域熔炼法等。

定向凝固共晶复合材料主要用做高温结构材料,如发动机叶片、涡轮叶片等,也可用于磁、电和热相互作用的功能元器件以及磁阻无触点开关等。

## 9.7 现代特殊材料的制备简介

除了前面所介绍的常规材料(金属、陶瓷、高聚物以及复合材料)之外,某些特殊材料亦因其独特的结构与性能特征,成为现代工业不可或缺的组成部分。例如,单晶体的质点(原子,原子团,离子)按长程有序这一结构特征在三维空间内一致排列,使其在电、磁、光、热等方面表现出优异的性能;非晶体类似于液态金属的短程有序,呈长程无序结构,使其具有优异的软磁性能、耐蚀性能、催化特性、耐辐照特性等;纳米材料作为由宏观世界向微观世界过渡的结构,使得许多传统的物理化学理论在这种非宏观与非微观



的领域不再适用,并表现出一系列纳米效应和奇异特性来。下面就这三种特殊材料的制备作简单介绍。

### 9.7.1 单晶的制备

单晶体是液体结晶时只有一个晶核形成并长大而得到的晶体,如水晶、金刚石、宝石等。单晶体具有均匀性、各向异性、对称性,以及最小内能和最大稳定性等特征,表现出优异的物理性能,特别在电子和激光技术中,单晶体是必须使用的重要材料。表 9-5 列出了单晶材料的典型应用。

表 9-5 单晶材料的典型应用

激光晶体	红宝石、掺钕的钇铝石榴石、NYAB 等单晶为固体激光器的核心材料
非线性光学晶体	磷酸二氢钾、磷酸钛氧钾、偏硼酸钡等单晶材料能实现激光的倍频、和频、差频、光参量放大,为重要的非线性光学晶体,广泛用于激光技术中
半导体	锗单晶、硅单晶以及 IIIA~VA 族化合物单晶均为重要的半导体材料,其中单晶硅为半导体器件的基础材料,优质的单晶硅可用于大规模集成电路
压电晶体	水晶、磷酸二氢铵、钛酸钡等单晶为常用的压电材料,其中用量最大的是水晶,主要用于声电换能器,如超声发生器、水听器、声呐等
热释电晶体	硫酸三甘氨酸(简称 TGS)、铌酸锂、亚硝酸钠等单晶为重要的热释电晶体,主要用于红外检测、红外探测和红外摄像等技术领域中

单晶材料的制备又称晶体生长,是物质的非晶态、多晶态或者能够形成该物质的反应物,通过一定的物理或化学手段转变为单晶状态的过程。其基本原理就是设法使液体在结晶时只有一个晶核形成并长大。这就要求在单晶体的制备过程中,必须严格防止形成多余的晶核。而要达到这一要求必须满足两个条件:一是材料必须有很高的纯度,以免产生非均质(自发)形核;二是要保证在凝固过程中液体达不到可以形核的过冷度。不同的单晶体可采用不同的生长方法,从不同的生长体系中制得。

#### 1. 从熔体中制备单晶

##### 1) 提拉法

提拉法工作原理如图 9-12(a)所示:先将高纯的原料熔化,然后用一定取向的籽晶引提熔体(一边旋转一边按一定速度上升),这样液体就会以籽晶为结晶核心,在上升过程中逐渐凝固结晶成单晶体。提拉法主要用来制备大尺寸的单晶体。

##### 2) 尖端形核法

尖端形核法与提拉法的区别是不使用外来籽晶,其工作原理如图 9-12(b)所示:将原料放入一个尖底的圆柱形坩埚中加热熔化,然后让坩埚缓慢地向冷却区下降,底部尖端的液体首先达到过冷状态,恰当控制各种因素,只形成一个晶核。随着坩埚的继续缓慢下降,晶体不断长大而获得单晶。

#### 2. 从溶液中制备单晶

该方法的制备原理是以晶体原料作为溶质,形成过饱和的溶液,然后引入籽晶,使溶液发生结晶,形成单晶。根据晶体溶解度的不同特点,有不同的制备方法。例如,变

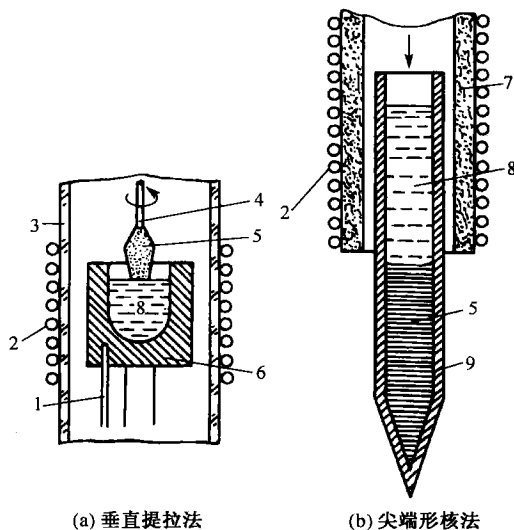


图 9-12 籽晶提拉法单晶制备示意图

1—热电偶;2—感应线圈;3—石英管;4—籽晶;  
5—晶体;6—石墨坩埚;7—绝缘层;8—熔体;9—楔子

温法适用于具有正或负溶解度温度系数的晶体材料;溶剂蒸发法适用于溶解度温度系数在零左右的晶体材料;若晶体的溶解度很小,则可采用凝胶生长法;通常条件下不溶于水的物质可采用水热溶液生长法;高熔点的晶体物质可采用高温溶液生长法。

从溶液中制备的单晶具有很好的光学均匀性,但生长速度较慢。

### 3. 气相生长法制备单晶

气相法是直接从气体中凝固或利用气相化学反应制备单晶体的一种新方法,主要有物理气相沉积法和化学气相沉积法。物理气相沉积法利用物理凝聚,使多晶原料经气相转化为单晶体。化学气相沉积法利用气态物质在固体材料表面进行化学反应,生成单晶物质。

### 4. 固相生长法制备单晶

固相生长法制备单晶是一个晶体的固—固生长过程。目前较有实际意义的方法有应变退火法、烧结法和多形体相变法。应变退火法是将金属材料(如高纯铝)经一定的应变(1%~10%),在一定温度条件下发生晶粒再结晶,此时大晶粒的长大速度快,小晶粒长大速度慢,大晶粒就会不断长大,吞并小晶粒,形成单晶体,如铝、铜和铁单晶体的制备。烧结法常用于制备非金属(如氧化物)晶体材料,将某种(主要是非金属)多晶棒或压实的粉料在低于其熔点的温度下保温数小时,材料中一些晶粒逐渐长大而另一些晶粒则消失,形成单晶体,如在 1450℃ 以上烧结多晶体钇铁石榴石( $Y_3Fe_5O_{12}$ )可得到石榴石单晶体。多形体相变法主要用来使组成相同、结构各异的物质发生转变而形成单晶,如用石墨合成金刚石。

### 9.7.2 非晶(金属)的制备

众所周知,与晶态材料内部原子的周期性规则排列不同,非晶态材料的原子排列处于无规则状态(参见 5.1.2 节)。金属熔化后,内部原子处于活跃状态,一旦金属开始冷却,原子就会随着温度的下降而慢慢地按照一定的晶态规律有序地排列起来,形成晶体。但如果冷却过程很快,原子还来不及重新排列就被凝固,则会产生非晶态合金。鉴于非晶材料优异的性能,自 20 世纪 60 年代用真空蒸发法和电镀法得到非晶合金膜后,非晶金属的组成和制备技术得到了广泛的研究。

#### 1) 非晶合金组成的特征

非晶金属按其成分可分为金属-类金属型(其中类金属约占 20%)和金属-金属型两类。非晶的成分设计要保证其高的形成非晶态的能力(通常将此称为玻璃形成倾向)。对于急冷法而言,由于纯金属的临界冷却速度太高( $v_c$  约为  $10^{10}$  °C/s),技术上难以实现,所以,现在的非晶态金属一般都是合金。通过急冷制造的非晶合金通常为共晶成分附近(熔点低且其临界冷速低,易于获得非晶态)。常见的非晶合金系列有:

过渡族金属或贵金属+10%~30%(原子)的类金属(P、B、Si、C 等)。如  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 、 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  以及  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (应用最广)等。

早过渡族金属(ⅣB、ⅤB 族 Ti、Zr、Nb、Ta)与晚过渡族金属(20%~40%Ⅷ族 Fe、Co、Ni、Pd)。如  $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ 、 $\text{Ti}_{65}\text{Ni}_{35}$  合金等。

含有ⅡA 族(Be、Mg、Ca)元素的非晶合金。如  $\text{AB}_2$  型中间相  $\text{MgZn}_2$ 、 $\text{CaMg}_2$ 、 $\text{CaAl}_2$  等的共晶,B 类元素约占 40%。

#### 2) 非晶合金的制备方法

从微观结构上非晶态材料有序性低,从热力学上自由能高。因此,非晶态是一种亚稳态。基于上述特点,制备非晶态材料必须解决两个问题:一是必须形成原子或分子混乱排序的状态;二是必须将这种热力学上的亚稳态在一定的温度范围内保存下来。

最常见的非晶制备方法是液相急冷法。液相急冷法是将金属或合金加热熔融成液态,然后通过不同途径使其以  $10^5 \sim 10^8$  °C/s 的降温速度高速冷却,使液态的无序结构得以保存下来而形成非晶态。雾化法和单辊法是最为常用的两种液相急冷法。雾化法(图 9-13)主要用来制取非晶态粉材。其原理是通过高速气体流冲击金属或合金液流使其分散为微小液滴,从而实现快速凝固。该方法设备简单,操作方便,易于产业化生产,但与单辊法相比,冷却速率较低,需严格控制原料成分。单辊法(图 9-14)是将金属或合金放入石英坩埚中,在氩气保护下用高频感应加热使其熔化,再用气压将熔融金属从管底部的扁平口喷出,落在高速旋转的铜辊轮上,经快速凝固后形成厚度约几到几十微米的非晶带。该法可以获得  $10^6$  K/s 的冷却速率。

此外,还可以用原子蒸发(沉积)法(电解沉积、化学沉积、真空蒸发沉积等)、离子注入法、机械合金化法、粉末冶金法(由非晶粉末经低于其晶化温度烧结而成,一般低于 600°C)、表面激光处理非晶法以及高压高温淬火处理法等来制备非晶态材料。

即使是固态下互溶性很差的金属元素之间,也可以在很宽的范围内制备出非晶态

合金。与同成分的晶态金属合金材料相比,由于微观结构不同,从而使得二者在性能上产生差异。非晶态合金通常都有非常优异的磁性、耐蚀性、高强度,部分非晶合金还具有超导性能,因此,在电力、电子、机械、能源等方面具有非常广泛的用途。如截至 2006 年年底,全世界挂网运行的非晶变压器的数量为 200 多万台。

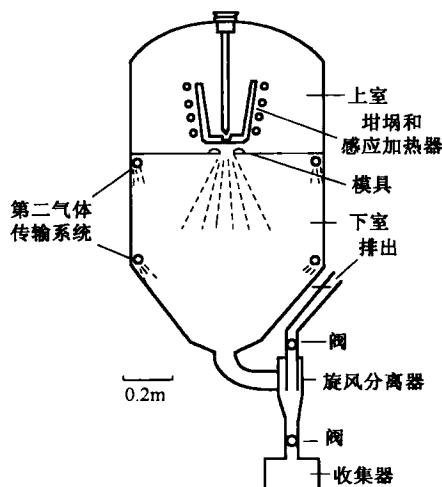


图 9-13 雾化法制备非晶示意图

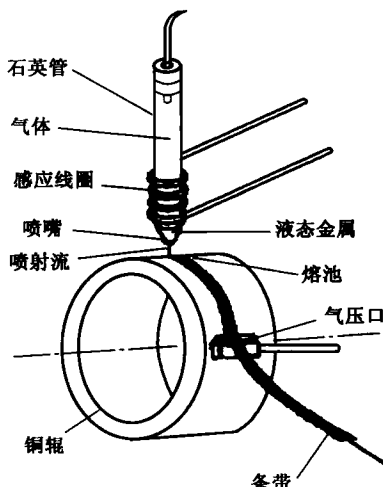


图 9-14 单辊法制备非晶示意图

尽管非晶合金已获得多方面的应用,但是在生产工艺与材料科学两个方面仍存在不少问题。如产品尺寸的局限(至少某一个方向上的尺寸必须小于  $100\mu\text{m}$ ),使用温度不能太高,非晶态结构的稳定性问题以及非晶的各种性能的产生机理等。近年来,块体非晶合金(三个方向上的尺寸都在 mm 级以上)的制备成为国内外研究和开发的热点,如铜模铸造法获得的新型三元  $\text{Fe}_{72}\text{Y}_6\text{B}_{22}$  合金具有优异的软磁性能,显示出很好的工业应用前景。

### 9.7.3 纳米材料的制备

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围( $1\sim 100\text{nm}$ )或由它们作为基本单元构成的材料。大致可以分为纳米粉末、纳米纤维、纳米膜、纳米块体 4 类。其中,纳米粉末开发时间最长、技术最为成熟,是制备其他三类制品的基础。由于纳米材料具有颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大等特点,以及其特有的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,使其表现出一系列优异的物理、化学和力学性能,成为新型材料开发和应用的热点。

常用的纳米材料的制备方法见表 9-6。

目前,纳米材料已在微电子学、生物工程、光电、化工、医学、分子组装等领域得到应用。如工业上以纳米  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  作光催化剂进行废水处理(含  $\text{SO}_3^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的体系),已经取得了很好的效果;纳米  $\text{TiO}_2$  粉体按一定比例加入到化妆品中,则可有效遮

蔽紫外线(只需 0.5%~1%的纳米  $\text{TiC}_2$ );用纳米  $\text{SiO}_2$  微粒可进行细胞分离;用金的纳米粒子可进行定位病变治疗,以减少副作用。另外,以纳米颗粒作为载体的病毒诱导物已经取得了突破性进展,已用于临床动物实验,估计不久的将来即可服务于人类。

表 9-6 纳米材料的制备方法

分类	方法	制备
气相法	气相冷凝法	将金属原料置于真空室内加热蒸发,产生原子雾,并在冷却壁上沉积,形成纳米粒子
	激光诱导化学气相沉积法	利用激光光子的能量加热反应体系,迅速完成反应、成核、凝聚、生长等过程,从而制得相应物质的纳米粒子
液相法	沉淀法	在不同物质的混合液中加入沉淀剂,制备纳米粒子沉淀物,再将此沉淀物进行干燥或煅烧,从而制得相应的纳米粒子
	溶胶-凝胶法	将易水解的金属化合物经过水解与缩聚过程而逐渐胶化,再经干燥、烧结等后续处理,制得相应的纳米材料
固相法	高能球磨法	利用介质和物料之间长时间的相互研磨和冲击使物料粒子粉碎,使粒子尺寸达到纳米级
	非晶晶化法	先将原料制成非晶薄膜,然后控制退火条件,使非晶全部或部分晶化,生成晶粒尺寸保持在纳米级

## 本章小结

金属材料的制备主要是从以化合物形式存在的矿石中提取有用金属的过程,有火法冶金、湿法冶金和电冶金三大类。以钢铁材料为代表的黑色金属主要用火法冶金,有色金属种类多,冶炼方法各不相同。

炼铁的实质是氧化铁的还原过程。炼铁是在高炉内进行的,通过碳的燃烧、氧化铁的还原、石灰石的造渣等一系列物化过程,最终得到生铁。炼钢的实质是氧化、脱碳。通过氧化造渣、脱氧还原等过程,去除生铁中的大部分杂质、降低碳含量,最终得到钢。

高聚物材料制备分两个阶段,先由石油、天然气、煤炭等基本原料制备出低分子材料(单体),再由单体通过聚合反应形成高聚物。陶瓷材料的制备与制品的成形为一体,采用类似粉末冶金的方法来实现。主要工艺步骤包括制粉、成形和烧结,烧结是陶瓷材料制备的关键工序,分为常压烧结、热压烧结、热等静压等。

复合材料的制备不仅考虑基体的性质,还要兼顾增强体材料的分布、排列,以及在制备工艺条件下不同材料之间的物理和化学相容性。因此,复合材料的制备过程要比单一材料制备过程复杂。树脂基体易于成形加工,相应的树脂基复合材料成形方法多种多样;与之相比,金属基和陶瓷基复合材料的成形要困难得多,相应成本也高。

随着科学技术的不断发展,现代特殊工程材料的制备技术越来越受到人们的重视。单晶体是通过控制一定的条件,使液体结晶时只有一个晶核形成并长大而得到的。获得非晶态金属材料最基本的条件就是要保证有足够快的冷却速度。纳米材料可以通过气相法(如气相冷凝)、液相法(如共沉淀法、溶胶-凝胶法)和固相法(如高能球磨法、非晶晶化法)来制备,而且新的、更实用纳米材料制备技术正在不断开发之中。

### 思考题与习题

1. 矿石冶炼前为什么要进行预处理？有哪些预处理方法？作用是什么？
2. 简述钢铁的生产过程。
3. 简要分析炼铁的原理，简述炼铁过程。
4. 简要分析炼钢的原理，简述炼钢过程。
5. 简述钢的炉外精炼的主要方法和原理。
6. 简述高聚物材料的制备过程。
7. 简述陶瓷材料制备的工艺特点。
8. 举例说明复合材料的制备方法。
9. 单晶体有什么特点？举例说明其制备方法。
10. 非晶态材料具有什么特点？如何制备非晶态金属？

### 扩展阅读材料 17: 碳纤维及其制备

碳纤维是碳含量大于 90% 的无机高分子纤维，是纤维状的碳材料，其中碳含量高于 99% 的称为石墨纤维。碳纤维是由沿纤维轴高度取向的二维石墨组成，属于乱层石墨结构。与石墨的较紧密堆积相比，其二维面是不完整的，具有不规则的外形，层与层之间的碳原子没有规则的固定位置，缺乏三维有序，且其层间距 ( $0.336 \sim 0.344 \text{ nm}$ ) 比石墨晶体的 ( $0.335 \text{ nm}$ ) 大；碳纤维的层面内包含有空洞、位错等缺陷。在乱层石墨结构中，石墨层片仍是最基本结构单元，一般由数个到数十个层片组成石墨微晶，这是碳纤维的二级结构单元。由石墨微晶再组成原纤维，其直径为  $50 \text{ nm}$  左右，长度为数百纳米，这是纤维的三级结构单元。最后由原纤维组成碳纤维的单丝，直径一般为  $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 。

#### 1. 碳纤维的优异特性及应用

作为非常重要的军工材料及高档民用材料，碳纤维拥有其他材料无法比拟的性能：

① 密度小。碳纤维的密度为  $1.7 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ ，约为钢的  $1/4$ ，铝合金的  $1/2$ 。

② 强度和模量高。如日本东丽公司 T1000 系列碳纤维，其弹性模量为  $295 \text{ GPa}$ ，拉伸强度达  $7.05 \text{ GPa}$ ；M5J 型碳纤维的弹性模量达  $640 \text{ GPa}$ ，拉伸强度为  $3.62 \text{ GPa}$ 。

③ 耐高温和低温性好。在  $3000^\circ\text{C}$  非氧化气氛下不熔化、不软化，在液氮温度下依旧很柔软，不脆化。

④ 耐骤冷、急热。即使从几千摄氏度的高温突然降到常温也不会炸裂。

除此之外，碳纤维还具有抗化学腐蚀、耐辐射、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异性能。因此，碳纤维既可用做结构材料承载负荷，又可作为功能材料发挥作用，近年来发展十分迅速。截止到 2010 年，世界碳纤维年产量达到 4 万 t 以上。

碳纤维是 20 世纪 50 年代初应火箭、宇航及航空等尖端科学技术的需要而发展的，目前广泛用于航空航天和国防、文体休闲用品、汽车和其他运输、能源开采等领域，图 1 列出了 2007~2013 年全球碳纤维产品的市场份额。

#### 2. 碳纤维的制备

碳纤维是有机纤维或沥青基材料经预氧化、碳化和石墨化等工艺制得的。根据前驱体材料的不

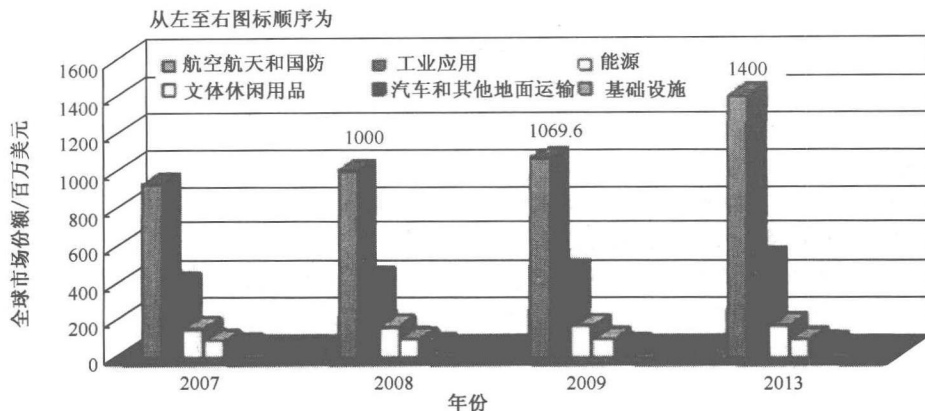


图 1 2007~2013 年全球碳纤维产品市场份额

同,碳纤维可分为聚丙烯腈基、沥青基和黏胶基碳纤维三大类。其中,聚丙烯腈基碳纤维主要用作复合材料中的骨架构件;沥青基碳纤维是航空航天工业中不可缺少的工程材料;黏胶基碳纤维主要用于耐烧蚀材料和隔热材料。下面以产量占碳纤维总产量 80% 以上的聚丙烯腈基碳纤维为例,介绍碳纤维的制备。

### 1) 聚丙烯腈原丝的制备

聚丙烯腈基碳纤维所用聚丙烯腈原丝是由丙烯腈单体经聚合后纺丝得到的。

① 纺丝原液的聚合。聚丙烯腈原丝一般采用二元或三元共聚形式,即加入 2% 以下的第二或第三单体(如甲基丙烯酸、丙烯酰胺)改善聚丙烯腈原丝的氧化性能,多采用溶液聚合。

② 纺丝。聚丙烯腈原丝目前主要采用湿法纺丝制备,以二甲基亚砷为纺丝溶剂的制造工艺最为成熟,生产的原丝产量最大,经碳化后制得的碳纤维性能最稳定。

### 2) 原丝的预氧化处理

通常以空气作为氧化介质,使聚丙烯腈纤维发生环化、氧化、脱氢及交联等反应。

聚丙烯腈原丝氧化稳定化的主要目的是使原丝中热塑性聚丙烯腈线性大分子环化脱氢,转化为耐热的梯形结构,使其在高温下碳化时不熔不燃,保持纤维形态,避免出现熔融及并丝,最后转化为具有乱层石墨结构的碳纤维。

### 3) 预氧化纤维的碳化

碳化过程在惰性气体保护下进行,主要发生脱水、脱氢和脱氮三种反应。

碳化目的是使梯形结构的预氧丝转化为乱层石墨结构。在这一结构转化过程中,较小的梯形结构单元进一步交联、缩聚,且伴随热解,释放出许多小分子副产物,使非碳元素(O、N、P)逐步驱除,碳逐步富集,最终生成含碳量在 90% 以上的碳纤维。

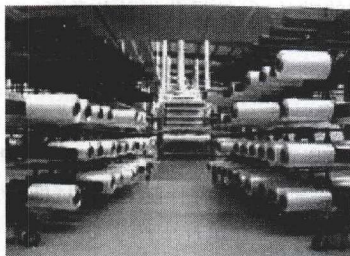
### 4) 碳化聚丙烯腈的石墨化

聚丙烯腈纤维碳化后已具有小微晶结构和杂乱交错的无定型碳,碳纤维中微晶的尺寸和规整度直接决定了其抗拉强度和杨氏模量这两个关键指标。

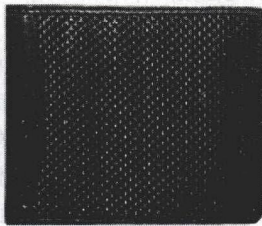
石墨化过程通常在比  $N_2$  更为稳定的惰性气体气氛中进行。处理温度对所得碳纤维的性能影响最大;处理温度为 1500~1900℃ 时,碳纤维的抗拉强度达到 3.5 GPa 以上;处理温度超过 2500℃,碳纤维的杨氏模量超过 300 GPa。在碳化过程中加入一些金属氧化物(如  $V_2O_5$ 、 $MoO_3$  等)或在石墨化时通入硼

蒸汽,都对碳纤维微晶的生长有利,可以使石墨化温度降低。石墨化时使碳纤维通过一定的电流则有利于微晶生长的规整性。

图2为碳纤维生产线、碳纤维编织布以及碳纤维在汽车上的应用。



碳纤维生产线



碳纤维编织布



碳纤维应用

图2 碳纤维的生产与应用

(陈奎撰写)

### 扩展阅读材料 18: 极端条件下的材料制备

工艺简单易行是常规条件(即温和条件)下材料制备的最大优点,但常规条件延长了材料制备的周期、提高了成本,而且很难获得高技术所需要的某些特殊性能的材料。正是基于此,为了获得更佳的性能比以及得到高性能等,研究人员不断地探索材料的最佳制备工艺,由此提出极端条件下材料的制备。

#### 1. 极端条件下材料制备的特征

极端条件是指在实验室或某种特殊环境下人为创造出来的,达到或接近目前技术极限的低温、高温、高压、强磁场、强电场或真空等单项或综合物理条件。极端条件不仅可以缩短材料的制备周期、节约成本,还可以提高材料的纯度,继而提高其性能。更为重要的是,极端条件下还可以制备出常规条件无法制备的特殊材料来。如在太空中的高真空、无重力的情况下,可以制备出没有位错等缺陷的高纯度晶体。

提高温度、缩短材料制备时间的“热锅快炒”式效应是显而易见的。如日常生活中,常压下需要3~4h才能炖好的牛肉,用压力锅炖45min左右即可,而热锅快炒只需1~2min。其理论依据可联系动力学的反应速度与温度的Arrhenius关系(参见7.2.3节),当活化能为50kJ时,在室温及以上,每升高10℃,可使反应速度增加1倍,将大大加速材料制备过程。在超高压下,许多物质的(量子化能级的)禁带宽度及内外层轨道的距离均会发生变化,使元素的稳定价态与通常条件下有所差别。因而,有人认为在超高压下,整个元素周期表要被改写。相应地,物质间的反应、合成行为和结果都随之而改变。

极端条件为创造新物态、合成新材料、发现新现象提供了前所未有的机遇。物质及其所含的成分,可在远离平衡态的条件下进行重构、重组,构成新的材料。众所周知,在一般条件下,层状结构的石墨是稳定相,无论多长时间它绝不会转变为立体结构的金刚石,然而,在高温高压下,经约0.5h的时间却可由普通的、低廉、灰黑的石墨粉末,人工制备出晶莹剔透、昂贵的金刚石来。真可谓达到“化腐朽为神奇”的境界。

下面以高压高温和微重力下材料的制备为例,介绍极端条件下材料的制备。



## 2. 高压高温条件下材料的制备

### 1) 高压高温制备的特点

高压制备主要具有下述优点:①可提高反应速率和产物的转化率,降低反应温度,缩短反应时间;②具有增加产物的密度、对称性、配位数的作用和缩短产物的键长;③较易获得单相物质,可提高结晶度。

高压分为静态高压和动态高压两种类型。利用外界机械加载方式,缓慢、逐渐施加负荷所产生的高压称为静态高压,如微型金刚石对顶砧高压装置(简称 DAC,可产生几十到 300 多 GPa 的高压);利用爆炸、强放电等产生的冲击波在瞬间( $\mu\text{s}\sim\text{ps}$ )产生的高压称为动态高压(可达几十 GPa,甚至几千 GPa)。目前应用较多的是静高压条件。一般来讲,材料的高压制备常伴随着高温,即高压高温。高温可通过直接或间接加热产生,如利用大电流直接通过试样,可在试样中产生  $2\times 10^3\text{K}$  以上的高温;利用激光直接加热,可产生  $(2\sim 5)\times 10^3\text{K}$  的高温;冲击波的作用,可在产生高压的同时产生高温。

从产物的状态变化角度,可将高压高温制备分为两类:一是经高压高温作用,某物质的组成(成分)保持不变,但晶体结构发生了变化,形成新物质;二是经过高压高温作用,发生了元素间或不同物质间的化合,形成新化合物、新物质。下面介绍(静)高压高温条件下材料制备的典型示例。

### 2) 金刚石和立方氮化硼的制备

1962 年,以层状六角结构的质地柔软的层状石墨作为起始材料,不加催化剂,在 12.5GPa 的静态高压和 3000K 左右的高温条件下,使石墨直接转变为具有立体立方结构的金刚石。高压高温使碳元素发生了同素异型相转变。若以铁、钴、镍等作为催化剂,则在较低压力(5~6GPa)和 1300~2000K 条件下,即可实现由石墨到金刚石的转变。

1957 年, Wentorf Jr 等以类似于石墨结构的六角氮化硼作起始材料,添加金属催化剂(Mg 等)在 6.2GPa 和 1650K 的高压高温条件下,制备出立方氮化硼。这是静高压高温催化剂法合成出来的与金刚石有相同结构的新相物质(不用催化剂则需要 11.5GPa, 2000K)。立方氮化硼的硬度仅次于金刚石,与金刚石统称为超硬材料,广泛应用于锯切工具、磨削工具、钻进工具和切削刀具等。

### 3) 柯石英、斯石英和复合双稀土氧化物的制备

1953 年, Coes L 在 3.5GPa 和 2050K 的高压高温条件,使  $\alpha\text{-SiO}_2$  转变成具有更高密度的柯石英(Coesite)。后来 Stishov 等又在 16.0GPa 和 1500~1700K 的条件下将柯石英转变为密度更高的斯石英(Stishovite),为自然界中柯石英和斯石英的形成机制提供了根本依据。

复合金属氧化物具有独特的晶体结构、电磁性质和较高的氧化、还原催化活性,在新催化剂材料开发方面已得到高度重视。以两种稀土倍半氧化物混合料为起始材料,不加催化剂,在 2.0~6.0GPa 和 1100~1750K 的高压高温条件下,可直接制备出复合双稀土氧化物。如仅需 5~10min,即可由  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{Er}_2\text{O}_3$  混合料制备出纯  $\text{LaErO}_3$ 。高压高温不仅可以制备出常规条件难制备的双稀土氧化物,还可以制备出自然界尚未发现的新物质,如  $\text{EuTbO}_3$ 、 $\text{PrTbO}_3$ 、 $\text{PrTmO}_3$  等。

## 3. 微重力条件下材料的制备

### 1) 微重力下材料制备的特征

一般把重力加速度  $g$  接近于零的环境称为微重力环境。理论分析表明,在微重力环境下,由不同物质的密度差异引起的下沉、上浮以及成分偏析等现象几乎消失,重力引起的对流现象几乎消失。这使得具有不同密度的两种或两种以上材料混合均匀,在反应过程中只需给予适当的搅拌就可以减小反应过程的温度梯度,且体系中各物质受到的剪切应力较小,使得最终产物的结构、性能更加优越。

微重力状态可以通过以下三种途径获得:①自由落体状态,如电子管通道的自由落体设备(持续时间3~10s,微重力 $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{g}$ );②与地球距离足够大,使地球引力可以忽略,如火箭发射(10~20min, $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{g}$ )、太空往返航天飞机(几天, $10^{-3}\text{g}$ )、空间站实验(几年, $10^{-3}\text{g}$ );③使用非机械力,如声、电、光、气动、磁力等抵消重力对物体的作用,使之悬浮于空中,这种悬浮状态亦被认为处于微重力状态。

在微重力条件下,已进行了大量材料制备理论和实验的研究,下面进行简单介绍。

### 2) 纳米复合材料的制备

性能优越的纳米复合材料制备的一个关键问题就是纳米化粒子的均匀分布问题。微重力环境可消除重力对复合物的影响,制备均一微观结构的复合材料。例如,声悬浮模拟微重力状态制备的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒—环氧树脂复合材料, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒以纳米尺寸很好分散于环氧树脂中;微重力环境下TiC与镍的复合效果更好,其硬度比重力条件下制作的高两倍,强度由1.3GPa提高到4GPa。

### 3) 特殊合金的制备

正常重力条件下,液态互不相溶或溶解度很小的合金可以采用粉末冶金、共晶凝固等方法制备,但重力的影响往往使某些组元上浮或下沉,导致组织粗大或结构分层。但在微重力条件下则可得到混合均匀的组织。如Pb-Al合金由于其组分密度相差太大(4.2倍),在温度达到液态(658℃)以上时会形成两个相而分层。但是在微重力条件下可混合均匀。美国宇航局已在微重力条件下制出Pb-Al合金,用于发动机防振轴承。

### 4) 多孔泡沫材料的制备

微重力条件下,液态金属中引入的气体或发泡物质,在凝固过程中不会上浮,最终均匀地分布在凝固后的金属中。如在正常重力场条件下,向铝合金液体中通入0.3~0.5Pa压力的氢气,快速凝固,然后在微重力场中重熔并缓慢冷却,结果在铝合金中形成均匀的气泡,这种合金的密度只有原来铝合金的1/3,在消除空气动力噪声方面具有不可替代的优越性,可用作发动机的排气消声器。

(陈奎撰写)

## 主要参考文献

- 阿斯科兰 D R. 1988. 材料科学与工程. 刘海宽等译. 北京: 宇航出版社
- 材料科学技术百科全书编委会. 1995. 材料科学技术百科全书. 北京: 中国大百科全书出版社
- 曹茂盛等. 2001. 材料合成与制备方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社
- 陈骝. 2006. 材料物理性能. 北京: 机械工业出版社
- 陈华辉等. 1998. 现代复合材料. 北京: 中国物资出版社
- 费子文, 徐大铨等. 1999. 中国冶金百科全书(上). 北京: 冶金工业出版社
- 高技术新材料编写组. 1996. 高技术新材料. 北京: 科学技术出版社
- 贡长生, 张克立. 2001. 新型功能材料. 北京: 化学工业出版社
- 顾宜. 2002. 材料科学与工程基础. 北京: 化学工业出版社
- 胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华. 2010. 材料科学基础. 3 版. 上海: 上海交通大学出版社
- 金志浩等. 2000. 工程陶瓷材料. 西安: 西安交通大学出版社
- 李正邦. 1997. 钢铁冶金前沿技术. 北京: 冶金工业出版社
- 励杭泉. 2000. 材料导论. 北京: 中国轻工业出版社
- 刘江龙. 1999. 环境材料导论. 北京: 冶金出版社
- 刘强, 黄新友. 2009. 材料物理性能. 北京: 化学工业出版社
- 罗尔斯 K M. 1982. 材料科学与材料工程导论. 范玉殿等译. 北京: 科学出版社
- 马如璋等. 1999. 功能材料学概论. 北京: 冶金工业出版社
- 潘才元. 2001. 高分子化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社
- 潘金生, 全健民, 田民波. 2000. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社
- 齐宝森等. 2011. 21 世纪新型材料. 北京: 化学工业出版社
- 钱苗根. 1986. 材料科学及其新技术. 北京: 机械工业出版社
- 钱苗根, 姚寿山, 张少宗. 1999. 现代表面技术. 北京: 机械工业出版社
- 石德珂. 2000. 材料科学基础. 北京: 机械工业出版社
- 束德林. 2007. 工程材料力学性能. 2 版. 北京: 机械工业出版社
- 田蔚. 2004. 材料物理性能. 北京: 北京航空航天大学出版社
- 王吉会. 2006. 材料力学性能. 天津: 天津大学出版社
- 王久芬. 2005. 高聚物合成工艺. 北京: 国防工业出版社
- 王磊. 2007. 材料的力学性能. 沈阳: 东北大学出版社
- 王盘鑫. 1998. 粉末冶金学. 北京: 冶金工业出版社
- 王天民, 郝维昌. 2002. 生态环境材料 —— 社会可持续发展的物质基础. 航空学报, 23(5): 459
- 王雅贞, 张岩, 张红文. 2001. 氧气顶吹转炉炼钢工艺与设备. 北京: 冶金工业出版社
- 沃丁柱. 2000. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社
- 夏志东等. 2001. 特种加工手册. 北京: 北京工业大学出版社
- 肖纪美. 1994. 材料学的方法论. 北京: 冶金工业出版社

- 肖纪美. 1999. 材料能量学. 上海:上海科学技术出版社
- 谢希文, 过梅丽. 1991. 材料科学与工程导论. 北京:北京航空航天大学出版社
- 谢希文, 过梅丽. 1999. 材料工程基础. 北京:北京航空航天大学出版社
- 徐恒钧. 2003. 材料科学基础. 北京:北京工业大学出版社
- 杨瑞成等. 2002. 材料科学与工程导论. 哈尔滨工业大学出版社
- 杨瑞成等. 2004. 工程设计中的材料选择与应用. 北京:化学工业出版社
- 杨瑞成等. 2005. 材料科学与材料世界. 北京:化学工业出版社
- 杨瑞成等. 2007. 工程结构材料. 重庆:重庆大学出版社
- 杨瑞成等. 2012. 工程材料. 北京:科学出版社
- 尹芳华, 李为民. 2000. 化学反应工程基础. 北京:中国石化出版社
- 张德庆等. 1999. 高分子材料科学导论. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社
- 张鉴. 1999. 炉外精炼的理论与实践. 北京:冶金工业出版社
- 张留成. 2002. 高分子材料基础. 北京:化学工业出版社
- 张锐. 2007. 陶瓷工艺学. 北京:化学工业出版社
- 赵德仁. 2004. 高聚物合成工艺学. 2 版. 北京:化学工业出版社
- 中国工程院, 中国科学院. 2000. 《中国材料发展现状及迈入新世纪对策》咨询报告. 西安:陕西科学技术出版社
- 周达飞. 2001. 材料概论. 北京:化学工业出版社
- 周光召. 1999. 面向 21 世纪的科技进步与社会发展. 北京:中国科学技术出版社
- 周玉. 1995. 陶瓷材料学. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社
- Ashby M F. 1980. Engineering Materials. Oxford: Pergamon Press
- Ashby M F. 2007. Materials: Engineering, Science, Processing and Design. Oxford: Butterworth-Heinemann
- Askeland D R. 2005. The Science and Engineering of Materials. 5th ed. 北京:清华大学出版社
- Cahn R. 2001. The Coming of Materials Science. Oxford: Pergamon Press
- Callister Jr. W D. 1991. Materials Science and Engineering. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Callister Jr. W D. 2004. Fundamentals of Materials Science and Engineering. 5th ed. 北京:化学工业出版社
- Callister Jr. W D. 2007. Materials Science and Engineering-An Introduction. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Honeycombe R W K. 1981. Steels. London: Edward Arnold
- Neely J E. 2008. Practical Metallurgy and Materials of Industry. 6th ed. 北京:化学工业出版社
- Smith W F. 1991. Principles of Materials Science and Engineering. New York: McGraw-Hill Publishing Co.
- Smith W F. 2011. Foundations of Materials Science and Engineering. 5th ed. 北京:机械工业出版社
- Van Vlack L H. 1985. Elements of Materials Science and Engineering. 5th ed. Upper Saddle River: Addison-Wesley Publishing Company