

高等学校试用教材

金属物理性能分析

(修订本)

哈尔滨工业大学 宋学孟 编

GAODENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

TG113.22
1=2

高等学校试用教材

金属物理性能分析

(修订本)

哈尔滨工业大学 宋学孟 编

112/66/77



机械工业出版社



B 683537

前 言

《金属物理性能分析》是金属材料及热处理专业一门必修的专业课。

本书系根据 1983 年原高等工业学校机电类金属材料及热处理专业教材分编委会制订的“金属物理性能分析”课程的教学大纲，在 1981 年出版的《金属物理性能分析》的基础上重新编写的。

全书共分八章，包括热学性能分析，电性分析，热电性分析，磁性分析，膨胀分析，弹性及内耗分析，核物理分析方法和物理性能分析的综合应用。

金属及合金的物理性能与成分、组织和结构等内部因素之间的关系，以及温度、应力、电场和磁场等环境因素之间的关系是本课程的基础。为了认识金属及合金的物理性能与内部和环境因素的内在联系，本书对各种物理性能的本质进行了基本的阐述，重点讨论了常用的一些测量方法的原理，物理性能分析在金属学和热处理、材料学等方面研究中的应用。

与 1981 年版本相比，在内容上增加了核物理方法一章，删去了物理检验及物理探伤一章；重点对物理性能本质方面的内容作了必要补充，对理论公式的繁琐推导过程和资料性的内容做了适当删减；对于影响物理性能的内部及环境因素的内容有进一步充实和加强。考虑到物理性能分析与应用方面近年来的进展情况，补充了测量方法和在金属材料研究中应用的实例以及对各种物理分析方法的横向比较和选择原则等内容。

本书物理量均采用法定计量单位。

本书由华南工学院郑正毅教授主审并经专业教学指导委员会属金属物理性能分析课程审稿会议评审。在编写过程中得到许多同志的支持和帮助，在此一并表示衷心感谢。由于编者水平所限，不妥之处在所难免，望批评指正。

编者

1989 年 7 月

目 录

第一章 热学性能分析	1	§ 5-3 影响膨胀性能的因素	75
§ 1-1 金属的热焓与热容	1	§ 5-4 膨胀的测量	78
§ 1-2 影响热容的因素	4	§ 5-5 膨胀分析的应用	81
§ 1-3 热焓与比热容的测量	7	参考文献	87
§ 1-4 热学性能分析的应用	11	第六章 弹性及内耗分析	88
参考文献	15	§ 6-1 金属的弹性	88
第二章 电阻分析	16	§ 6-2 影响弹性模量的因素	90
§ 2-1 金属的导电性	16	§ 6-3 弹性模量的测量及应用	92
§ 2-2 影响电阻的因素	19	§ 6-4 金属的内耗	93
§ 2-3 电阻的测量	26	§ 6-5 内耗机制	96
§ 2-4 电阻分析的应用	27	§ 6-6 内耗的测量	104
参考文献	31	§ 6-7 内耗分析的应用	107
第三章 热电性分析	32	参考文献	110
§ 3-1 金属的热电性	32	第七章 核物理方法及其应用	111
§ 3-2 影响金属热电势的因素	34	§ 7-1 原子核的组成与性质	111
§ 3-3 热电势的测量	36	§ 7-2 放射性衰变与放射性同位素的应用	112
§ 3-4 热电性分析的应用	37	§ 7-3 穆斯堡尔效应及其应用	114
参考文献	39	§ 7-4 核磁共振及其应用	121
第四章 磁性分析	40	§ 7-5 正电子湮没及其应用	125
§ 4-1 磁性的基本概念及基本量	40	§ 7-6 中子散射及其应用	128
§ 4-2 金属的抗磁性与顺磁性	42	参考文献	130
§ 4-3 金属的铁磁性	47	第八章 各种物理性能分析方法的综合	
§ 4-4 影响金属铁磁性的因素	55	评述	132
§ 4-5 铁磁性的测量	60	§ 8-1 各种物理性能分析方法的总结和	
§ 4-6 铁磁性分析的应用	66	比较	132
参考文献	71	§ 8-2 试验方案及测量方法的选择	134
第五章 膨胀分析	72	§ 8-3 各种物理性能分析方法的综合	
§ 5-1 金属的热膨胀及其物理本质	72	应用	135
§ 5-2 膨胀与其它物理性能的关系	74	参考文献	137

第一章 热 学 性 能 分 析

金属及合金的组织发生变化时,都会产生一定的热效应,从热效应可以确定出组织转变的类型、转变温度和进行的情况。热分析是材料研究中常用的方法之一。近些年来,出现了高度自动化的差热分析仪,从而使热分析技术的应用范围不断扩大。

§ 1-1 金属的热焓与热容

一、热焓与热容的定义

一个物体温度升高或降低要吸热或放热。在等压过程中,将一个质量为 m 的物体从 0 K 升高到 T 所需要的热量称为该物体的热焓。

$$\delta Q = dH$$

热焓用 H 表示,单位为焦(符号 J)。它和温度的关系是

$$H = m\bar{c}T \quad (1-1)$$

式中 $\bar{c}$ 为从 $0\text{ K} \sim T$ 温度区间的平均比热容。质量为 1 kg 的物质在没有相变和化学反应的条件下升高 1 K 所需要的热量称为平均比热容,它与物质的本性有关,通常用 c 来表示,单位为 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

每种物质均有两种比热容,即定压比热容 c_p 和定容比热容 c_v 。由于定压比热容中含有膨胀功,所以 $c_p > c_v$ 。对金属来说, c_v 不能直接测量,只有 c_p 可用实验方法直接测得,因此,后面所用的比热容测量值都是指的 c_p 。

将质量为 m 的物体从温度 T_1 升高到 T_2 , 它的热量则由 Q_1 增加到 Q_2 , $T_1 \sim T_2$ 温度范围内的平均比热容便可由式 (1-2) 求得

$$\bar{c}_p = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{m} \quad (1-2)$$

物质的真实比热容是随着温度而变化的,为了得到某温度下物质的真实比热容,测量时,要把温度范围 $T_2 - T_1$ 减小到无限小,即

$$c_p = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{m} \quad (1-3)$$

在金属材料的研究中,还常用到摩尔热容。一摩尔物质在没有相变和化学反应的条件下升高 1 K 所需要的热量称为摩尔热容,用 C_m 表示,单位为 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。摩尔热容也有定压和定容摩尔热容之分,它和比热容有如下的关系。

$$C_{p,m} = c_p M; \quad C_{v,m} = c_v M \quad (1-4)$$

式中 M 为摩尔质量。

测得定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 之后,通过热力学关系式便可求得 $C_{v,m}$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{\alpha_p^2 V_m T}{K} \quad (1-5)$$

式中 α_p 为体膨胀系数,单位为 K^{-1} ; V_m 为摩尔体积,单位为 m^3/mol ; K 为三向静力压缩系数,单位为 m^2/N 。

后面所用 $C_{v,m}$ 的实验值,实际是指用实验测得的 $C_{p,m}$ 值再通过式(1-5)换算获得的 $C_{v,m}$ 值。

二、热容随温度变化的实验规律

热容是随着温度而变化的。在不发生相变的条件下,对多数金属摩尔热容测量的结果表明, C_v 和温度的关系与热容有相似的规律,见图1-1 a图中曲线变化特点是:在高温区, C_v 的变化很平缓;低温区, $C_v \propto T^3$;温度接近0 K时, $C_v \propto T$;0 K时, $C_v = 0$,见图1-1 b。实验曲线所以如此复杂,要从金属内部的结构来分析。

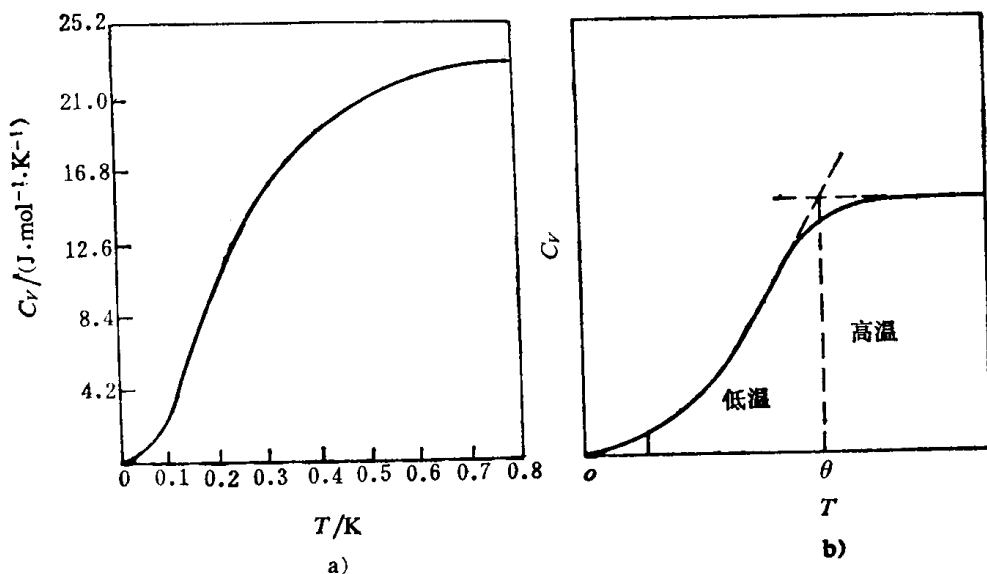


图1-1 金属热容随温度变化曲线

a) 实验曲线 b) 曲线特征

金属的热容来源于受热后点阵离子的振动加剧和体积膨胀对外做功,此外还和电子的贡献有关,后者在温度极高(接近熔点)或极低(接近0 K)的范围内影响较大,在一般温度下则影响很小。金属吸收的热量主要是用于离子的振动和体积膨胀。为了弄清热容 C_v 随温度变化的实质,下面简要介绍金属的热容理论。

三、热容理论

热容理论的发展经过了一个过程,即从经典热容理论发展成为热容的量子理论。

(一) 杜隆-珀替定律

杜隆-珀替(Dulong-Petit)把金属晶体中的原子(离子)看成是完全孤立的,如同金属蒸气。从这种观点出发,将气体热容理论直接应用于金属。

从气体动力学可知,1 mol 单原子的气体,一个自由度的平均动能为 $\frac{1}{2}RT$,单原子理想气体有三个自由度,所以总的动能为 $\frac{3}{2}RT$ 。由此得到,单原子气体的热容为

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad (1-6)$$

对金属来说,加热时所吸收的热量,不仅使原子的动能增加,而且振动原子的位能也要增加。原子的振动和摆的特性相似,即动能和位能不断地相互转换,平均动能等于平均位能,因此金属的热容是气体的两倍,即

$$C_V = 3R \quad (1-7)$$

式(1-7)称为杜隆-珀替定律。它的结论是,金属的定容热容是一个与温度无关的常数,其值为 $3R$ 。与 C_V 的实验曲线相比,这个定律只有在高温范围内(室温以上)对一部分金属是正确的,而在低温区,则偏差很大。这是因为,以气体动力学概念确定热容时,认为运动着的质点在一定范围内能量的变化是连续的,可有任意数值。把这种认识用于金属中振动着的离子,特别是在低温范围是不合适的。

(二) 热容的量子理论

为了解决理论与实验所存在的矛盾,阐明原子振动的特性和规律,爱因斯坦首先在金属热容理论中引入了布朗克假设。他认为,晶体点阵中的原子作相互无关的独立振动,振动能量是量子化的,并且所有的原子振动频率都一样。从这种看法出发,所得到的理论曲线与实验相比,高温部分符合得较好,但低温部分仍存在着一定的偏差。

在热容理论的发展中,德拜(Debye)的理论获得了成功。他认为,晶体中的原子之间存在着很强的相互作用,因此每个原子不能孤立地振动,而是在做相关振动。于是,他把晶体中原子的振动看成是各向同性连续介质中传播的弹性波,弹性波的振动能量是量子化的,具有量子的不连续性。他还假定,原子振动的频率是不同的,分布于零到最大频率 ν_m 之间,在低温时,参与低频振动的原子较多,随着温度的升高,参与高频振动的原子逐渐增多,当温度高于德拜特征温度 θ_D 时,几乎所有的原子均以 ν_m 的频率振动。

从上述的认识出发,得到

$$C_V = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3 \frac{\theta_D}{T}}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right] \quad (1-8)$$

式中的 $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$, 这里 h 为普朗克常数; k 为玻耳兹曼常数; $x = \frac{h\nu}{kT}$, 这里 ν 为原子振动的频率。

根据式(1-8),高温时 ($T \gg \theta_D$), 得到 $C_V \approx 3R$, 亦即与杜隆-珀替定律一致;低温时 ($T \ll \theta_D$), 得到

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1-9)$$

式(1-9)表明, $C_V \propto T^3$, 与实验曲线接近, 它被称为德拜三次方定律。通过上述讨论可见, 德拜的热容理论比爱因斯坦理论更前进了一步, 而且说明金属温度的升高, 所吸收的热量主要用于增强点阵离子的振动。

还应看到, 金属中的自由电子对热容也有影响。电子的热容与温度成正比, 即 $C_V^e = \gamma T$ 。系数 γ 的数量级为 10^{-4} 。通过实验途径所得到的 C_V , 实际上是由两部分组成的, 即

$$C_V = C_V^l + C_V^e \quad (1-10)$$

式中 C_V^l 为点阵离子振动的热容。由于在一般温度下电子的热容比离子振动所产生的热容小得多, 所以只考虑离子振动的热容就够了, 但在温度很高或很低的情况下, 电子热容的贡献就不可忽视。受电子热容的影响, 高温时, C_V 随着温度的升高, 继续增大, 并不停留在 $3R$ 处; 当温度接近 0K 时, C_V 沿着直线随温度缓慢地下降。

由于过渡族金属中的 s 层电子和 d 或 f 层电子对热容都有贡献, 因此在所有的金属中,

过渡族金属的电子热容贡献为最大。正因为如此,过渡族金属的定容热容远比简单金属的大。

(三) 德拜特征温度和熔点的关系

德拜特征温度 Θ_D 与原子间结合力有关,它可相对地表示原子间结合力的强弱。原子间结合力强的金属 Θ_D 高,尤其是原子质量小的金属更为突出。金属的 Θ_D 可根据 C_V 值,通过式 (1-8) 计算得到。由于 C_V 和温度有关,为了便于比较,一般限定用 $T > \frac{\Theta_D}{3}$ 的热容来确定 Θ_D 值。

若认为在金属的熔点 T_m 处,原子振动的振幅达到了晶格被破坏的数值,则最大振动频率与 T_m 之间存在着如下的数值关系。

$$\nu = 2.8 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_m}{A_r V^{2/3}}} \quad (1-11)$$

式中, A_r 为元素的相对原子质量; V 为摩尔体积,单位为 cm^3/mol 。式 (1-11) 称为林德曼 (Lindlman) 数值方程式,由此式可得到

$$\Theta_D = 137 \sqrt{\frac{T_m}{A_r V^{2/3}}} \quad (1-12)$$

式 (1-12) 表明,通过测量金属的熔点也可以确定出 Θ_D 值,根据 T_m 和 Θ_D 值便可以对原子间结合力进行定性的估计。

§ 1-2 影响热容的因素

一、合金成分对热容的影响

以上所述关于金属热容的概念和变化规律均适用于合金。合金元素加入后能生成不同的相与组织,因此合金的热容取决于组成相的性质。

(一) 低温下合金相的热容

在低温时几乎所有的化合物、固溶体和中间相的热容

$$C_V = C_V^L + C_V^e = \alpha T^3 + \gamma T \quad (1-13)$$

式中, C_V^L 和 C_V^e 分别代表点阵离子振动热容和电子的热容; α 和 γ 为热容系数。

式 (1-13) 表明,温度很低时, γT 对热容的贡献不可忽视,其影响的大小取决于系数 γ 。不同的相中原子间结合的性质不同。由于键结合是通过电子实现的,所以形成合金相后主要是影响电子热容。虽然在低温时几乎所有化合物和中间相的热容都服从于式 (1-13),但系数 α 和 γ 因组元不同而异。一般组成化合物,相的形成热较多时, γ 的变化比 α 大。

图 1-2 表明,在镍的基体中加入元素周期表中的 4~6 周期的金属元素时,以加入铬、铝、铁, γ 的变化为最大。镍的电子热容系数为 $73.9 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ 。若加入 $r_{\text{Cr}} \ominus = 1.5\%$ 时,则 γ 的变化量 $\Delta\gamma$ 等于 $6.3 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$; 镍的点阵离子振动热容系数为 $0.21 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^4)$, $\Delta\alpha$ 为 $0.04 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^4)$ 。当合金元素的含量较低时,电子热容呈单调变化;含量较高时, γ 的变化可能出现极值^[1],见图 1-3。对于低温能转变为超导状态,并具有 β -W 结构 (金钢石结构) 的金属化合物 γ 值为最大。生成共价和离子键的化合物时,使电

$\ominus r_{\text{Cr}}$ 为溶质 Cr 的物质的量比 (即原子百分数), 后同。

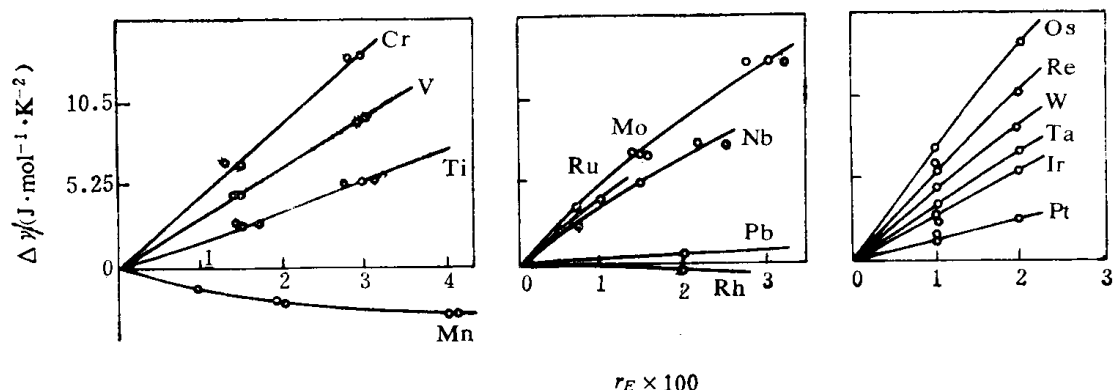


图1-2 4~6周期中过渡族金属对镍电子热容系数的影响

子热容下降，而且 γ 的变化十分显著。应当指出，结合能的变化不仅影响电子的热容，而且对点阵离子振动热容也有影响。

组元和化合物结合能的差别可根据形成热来判断。形成热可视为形成温度下化合物热焓和组元热焓之间的差值。大量实验结果表明，合金相形成热的规律如下：离子键化合物的形成热为最高，约为42~176kJ/mol；共价键化合物的形成热次之，约为13.4~15.3kJ/mol；中间相和具有金属键的化合物形成热较低，固溶体的形成热为最低。

(二) 高温下合金的热容

尽管形成合金相时总的能量可能增大，高温时，仍可粗略的认为，合金中每个原子的热振动能与纯金属中的情况基本一样。从这种观点出发，合金的原子热容服从于奈曼-考普 (Neuman-kopp) 定律

$$C_p = mC_{m1} + nC_{m2} \quad (1-14)$$

式中， m 和 n 分别为组元所占的物质的量比； C_{m1} 和 C_{m2} 为组元的摩尔热容，单位为J/(mol·K)。

在高于 θ_D 温度时，用式(1-14)计算出的热容值与实测结果相差不超过4%。该定律具有一定的普遍性，它不仅适用于金属化合物、金属与非金属的化合物，并能准确地适用于中间相和固溶体及它们所组成的多相合金，但对铁磁合金不适用。对不同合金、不同组织状态的适用性表明，热处理虽然能改变合金的组织，但对合金高温下的热容没有明显的影响。

二、组织转变对热焓及热容的影响

金属及合金组织发生转变时还会产生附加的热效应，由此使热焓和热容出现异常的变化，按其特征可分为四种情况。

(一) 熔化和凝固

在一定的压力下，加热金属所需要的热量随温度的变化如图1-4所示。在加热温度低于熔点或高于熔点时，加热所需的热量随温度缓慢地上升，而在熔点 T_m 处，由于熔化金属需要大量的熔化热 q_s ，热焓曲线产生拐折并陡直上升。液态和固态金属的热量变化曲线 L 和 S 相比，曲线 L 的斜率比 S 的大，它

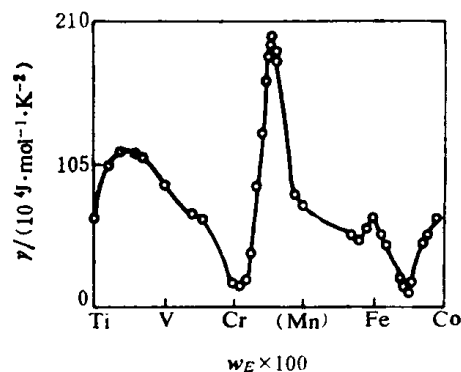


图1-3 过渡族金属固溶体成分对电子热容系数的影响

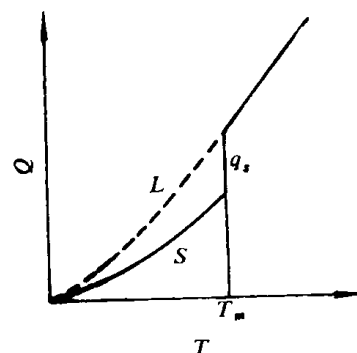


图1-4 金属熔化时热焓与温度的关系

说明，液态金属的热容比固态的大。

(二) 一级相变和二级相变

固态的多型性转变属于一级相变（第一类转变），如珠光体转变、铁的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变等。这类转变热焓与热容的变化如图 1-5 a 所示。加热至临界点 T_c 时热焓曲线出现跃变，热容曲线发生不连续变化，这种转变的热效应即为曲线跃变所对应的热焓变化值。

二级相变（第二类转变）是在一个温度范围内逐步完成的，这种转变的热效应与第一类转变的特点不同，见图 1-5 b。由图可见 Q 随着温度的升高逐渐地增大，当接近于临界点 T_c 时，由于转变的数量急剧增多， Q 的变化加剧，与此相对应的热容则达到最大值。转变的热效应相当于图中阴影所示的面积，可用内插法求得。属于这种转变的有磁性转变及 bcc 点阵的有序-无序转变等。从图 1-5 不难看出，有序-无序转变的温度范围愈窄，即转变愈集中，就愈接近一级相变的特征，所以有些有序-无序转变究竟属于那一类转变还要作具体分析。

铁在加热过程中的热容变化如图 1-6 所示，图中实线为实测曲线，虚线为 γ -Fe 热容的计算曲线。可以看到，温度高于 500 K，由于磁性转变的影响，热容的变化逐渐加剧，并于 A_2 点热容达到最大值，明显地表现出二级相变（第二类转变）的特征。而 A_3 、 A_4 及熔点的热容都产生跃变，它们均为一级相变

（第一类转变）。

(三) 亚稳态组织转变

上述的组织转变均属可逆性转变，所以转变的热效应也是可逆的。此外，在合金的研究中还常常遇到不可逆转变，如过饱和固溶体的时效、马氏体和残余奥氏体回火转变、形变金属的回复与再结晶等。它们的组织结构变化因为是不可逆的，所以伴随着转变产生的热效应也是不可逆的。通常认为，温度在室温以上某一范围内，如不发生相变，合金的热容和温度之间呈线性关系；如发生相变，则热容偏离直线规律。由于亚稳态固溶体的能量比较高，从亚稳态转变为稳定态时要放出热量，因此试样温度升高所需要的热量比无相变时要少，从而导致热容曲线要向下拐折。

铁磁性的 Ni_3Fe 合金有序-无序转变的温度范围比较窄，比较接近一级相变的特征，见图 1-7 中曲线 1。如将高温无序状态的合金快速冷却，将无序状态保留下来，这种亚稳态合金比有序结构的能量高，将这种合金加热，如果它一直保持无序状态，比热容将沿着图中的虚线 2 连续地变化。实际上，无序态合金从 350°C 便开始了向有序转变，无序转变为有序要放出潜热，因此使曲线发生了向下的拐折。转变潜热的大小正比于阴影部分的面积。有序结构在高温时是不稳定的，它于 470°C 又开始向无序转变，这种转变需要吸热，所以热容的变化高于虚线。这一过程一直继续到 590°C 合金转变为完全无序为止，这时虚线和实线便完全重合在一起。图 1-7 曲线 1 是稳定有序状态转变的热容变化曲线，虚线是有序的 Ni_3Fe 相由铁磁转变为顺磁性所产生的比热容变化曲线。在 590°C 以前由磁性转变引起的热容变化比较小。

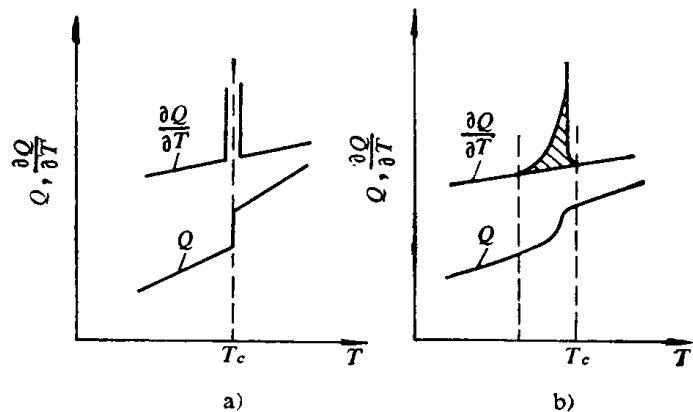


图1-5 热焓和热容与加热温度的关系

a) 一级相变 b) 二级相变

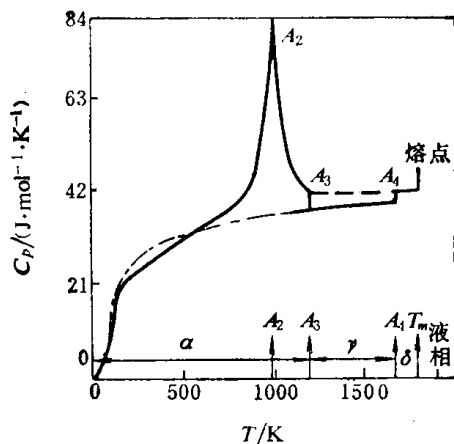
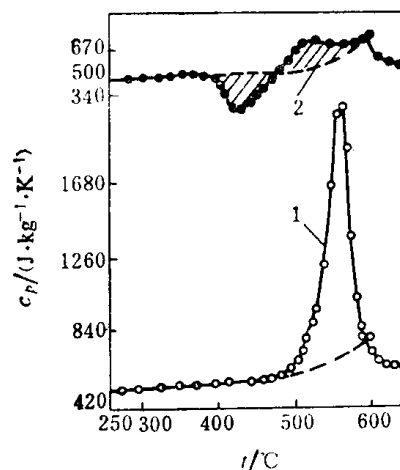


图1-6 加热过程中铁的热容变化

图1-7 Ni₃Fe合金比热容随温度的变化^[2]

§ 1-3 热焓与比热容的测量

测量热焓及热容的方法很多，这里仅将研究金属及合金时常用的一些测量方法介绍如下。

一、量热计法

确定比热容的经典方法是量热计法，这种方法在普通物理的学习中已经熟悉，此处只作简要介绍。

为了确定温度 T 时金属的比热容，要把试样加热到这个温度，经保温后，放入装有水或其它液体的量热计中去。根据试样的温度 T 和量热计最终的温度 T_f ，由试样转移到量热计介质中的热量 Q ，以及试样的质量 m ，可用式 (1-15) 求出比热容

$$c_p = \frac{Q}{T - T_f} \times \frac{1}{m} \quad (1-15)$$

这种方法是把加热的试样放入具有较低温度的量热计中进行测量，称为正向量热计法。若把未加热的试样放入具有较高温度的量热计中，利用试样被加热来进行测量，称为反向量热计法。这种方法曾经有效地应用于研究淬火钢的回火及冷加工金属的再结晶过程。

在低温和中温确定比热容最方便的方法是电加热法。这个方法是把试样放在电阻为 R (Ω) 的螺旋管中，螺旋管的电阻丝通入 I (A) 的电流，如加热时间为 t (s)，把质量为 m (kg) 的试样从温度 T_1 加热到 T_2 ，若散入空气中的热损失不计，则

$$C_p = \frac{I^2 R t}{m (T_2 - T_1)} \quad (1-16)$$

这样得到的是平均比热容，若使物体所得到的热量和温度变化都很小时， C_p 可以接近真实热容。

二、撒克司法

撒克司法是高温下测量比热容的方法，所用装置的主要部分如图 1-8 a。该部分有试样 1，箱子 2，电阻丝 3 以及测量箱子温度用的热电偶与测量试样和箱子之间温差的示差热电偶。试样和箱子都是由筒状基座和盖所组成。

根据热量和加热温度的关系可以写出

$$\frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT_s}{dt}$$

因此

$$c_p = \frac{W}{m (dT_s/dt)} \quad (1-17)$$

式中, $W = \frac{dQ}{dt}$, 即电阻丝 3 的加热功率; m 为试样的质量; dT_s/dt 为试样的温度变化速度。

若试样与箱子的温度相等, 即 $T_s = T_B$, 则可用式 (1-17) 确定热容。 W 可用安培和伏特计测出, 实现测量的关键是确定 dT_s/dt 。在实际测量时, 如果用炉子加热箱子, 然后通过箱子再加热试样, 试样的温度必定落后于箱子, 这样便不能满足 $T_s = T_B$ 的条件。为了保证 $T_s = T_B$, 在试样中加进一个螺旋状的电阻丝, 电阻丝交替通电或断电, 使试样的温度 T_s 在 T_B 上下很小的范围内波动, 见图 1-8 b。 T_B 随着时间作单调变化。

因此, 将试样温度变化速度用箱子温度变化速度来代替式 (1-17) 中的 dT_s/dt , 便可写为

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_B}{dt} + \frac{d}{dt}(T_s - T_B) \quad (1-18)$$

等式右侧中的第一项用接于 $A_1 B_1$ 上的热电偶测量; 第二项用接于 $A_2 A_3$ 上的示差热电偶测量, 见图 1-8 c。

三、斯密特法^[3]

斯密特法用于测量金属及合金的比热容与转变潜热。这个方法所用设备的主要部分如图 1-9 所示。将直径为 19mm, 长为 38mm 的试样 1 放于由耐热材料制成的容器中, 用耐火材料盖子将容器封闭, 中间插入测温热电偶 2, 再由示差热电偶 3 测量容器壁内外的温差 $\delta\theta$ 。

此法的要点是在测量过程中要使 $\delta\theta$ 保持不变, 如认为容器的导热系数是常数, 则由容器传给试样的热流 Φ 也应当是常数。在 Φ 和 $\delta\theta$ 均保持不变的条件下, 把容器于 Δt_b 时间内加热升温 $\Delta\theta_b$ 所需要的热量为

$$\begin{aligned} \Phi \Delta t_b &= \Delta\theta_b c_b m_b \\ \Phi &= \frac{\Delta\theta_b}{\Delta t_b} c_b m_b \end{aligned} \quad (1-19)$$

式中 m_b 及 c_b 分别是容器的质量和比热容; $\frac{\Delta\theta_b}{\Delta t_b}$ 可看成是容器由温度 θ 加热到 $\theta + \Delta\theta_b$ 的加热速度, 即容器的加热速度。当把试样放入容器后, 为了保持同样的 Φ 和 $\delta\theta$, 则需要用另一个速度加热装有试样的容器, 亦即容器装入试样后的 $\Delta\theta_s$ 和 Δt_s 与 $\Delta\theta_b$ 和 Δt_b 不同。

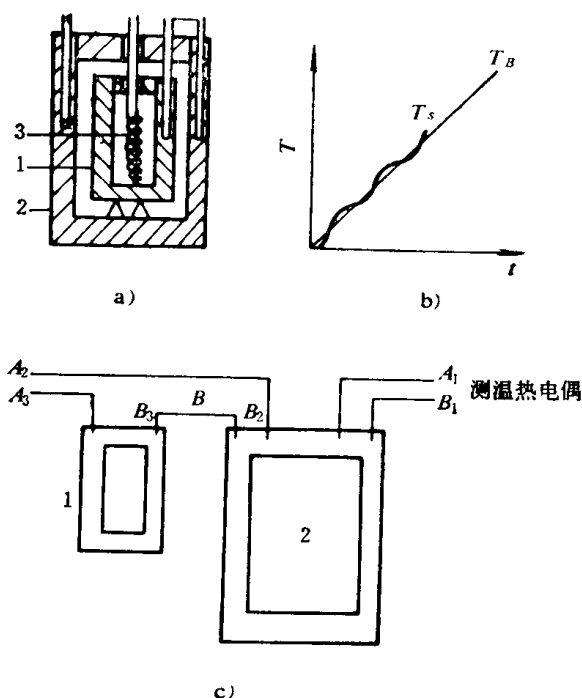


图1-8 撒克司法测量原理图

此时

$$\Phi = \frac{\Delta\theta_s}{\Delta t_s} (c_s m_s + c_b m_b) \quad (1-20)$$

式中 c_s 和 m_s 分别为试样的比热容及质量。

如容器的 c_b 及 m_b 为已知，则用式 (1-20) 便能求得 c_s 。为此采用具有已知热容的标准样求出 $c_b m_b$ 的乘积，这时式 (1-20) 可写为

$$\Phi = \frac{\Delta\theta_r}{\Delta t_r} (c_b m_b + c_r m_r) \quad (1-21)$$

式中 c_r , m_r 分别表示标准样的比热容和质量

将式 (1-19), (1-20) 和 (1-22) 联立求解, 得到

$$\frac{c_r m_r}{c_s m_s} = \frac{(\Delta t / \Delta\theta)_r - (\Delta t / \Delta\theta)_s}{(\Delta t / \Delta\theta)_s - (\Delta t / \Delta\theta)_b} \quad (1-22)$$

式中 $\frac{\Delta t}{\Delta\theta}$ 为试样或标准样加热速度的倒数。标准样的热容为已知, 则在具有固定的容器壁温度梯度时, 量出容器、带有试样的容器及带有标准样的容器的加热速度, 便可利用式 (1-22) 确定出比热容。

斯密特方法可以测定转变潜热, 为此, 把式 (1-19) 中的 $c_b m_b$ 代入式 (1-20) 中, 则得

$$\Phi = \frac{c_s m_s}{[(\Delta t / \Delta\theta)_s - (\Delta t / \Delta\theta)_b]} \quad (1-23)$$

知道了转变温度下的 Φ 后, 测出恒温转变的时间 Δt , 从 $\Delta H m_s = \Phi \Delta t$ 即可确定出转变的潜热。

此外, 还可利用脉冲^[2]和差热分析仪^[3]测定热容。

四、热分析测量法

热分析测量有两种: 简单热分析与示差热分析。

简单热分析是利用加热或冷却过程中热效应所产生的温度变化和时间关系的一种分析技术。为了研究固态相变热分析时常采用带有中心孔的圆棒试样, 热电偶的热端放在试样的中心孔中, 并与试样焊在一起, 在加热或冷却过程中同时记录温度和时间, 所得到的温度-时间关系曲线称为热分析曲线, 见图 1-10。图 a) 中的曲线表示转变是在 $t_1 \sim t_2$ 的温度范围内进行的, 如合金的凝固。转变在恒温下进行, 热分析曲线的形状如图 1-10 c 所示, 如纯金属的凝固、合金的共晶转变等。一般转变都是在一定的过冷情况下发生的, 故实际测得的曲线均为图 b) 和 d) 所示的形状, 图中的虚线表示没有相变试样的冷却曲线。与实线相比, 由于相变热效应的影响, 在转变区间试样的温度比没有相变的高, 转变终了时, 两者之间的温度差达到最大值。这种热分析法优点是简单易行, 但测量的灵敏度较低。为了提高测量的灵敏度和精确度, 常利用示差热分析法。

示差热分析法 (Differential Thermal Analysis 即 DTA) 是利用在相同条件下加热或冷却时, 试样和标准样的温度差与温度或时间关系, 对组织结构进行分析的一种技术。示差热分析与简单热分析不同的是, 它测量的是试样和标准样的温度差。标准样和试样均做成圆柱形, 并开有中心孔, 见图 1-11 a。研究钢时, 一般采用铜和镍作标准样。将标准样与试

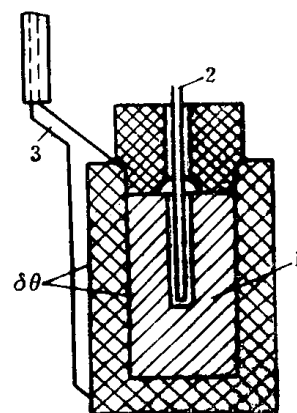


图1-9 斯密特装置
测量原理示意图

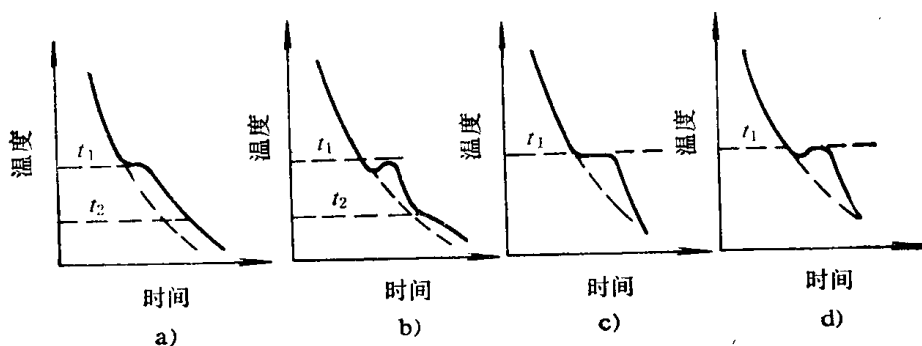


图1-10 冷却曲线示意图

样放在一起，中间用石棉隔开，用示差热电偶测量试样与标准样的温度差。示差热电偶是由两个热电偶反接而成，见图 1-11 b。图中 T_0 表示冷端温度。

热电偶的热端分别插入试样和标准样的中心孔中并焊接于试样和标准样上，由于仪表指示的是试样和标准样的温度差 ΔT ，在试样未发生转变的温度区间它等于 0。只有在试样发生组织转变时 ΔT 才大于 0，因此示差热分析时仪表所指示的温度变化范围比简单热分析时要小得多，从而可选用小量程、高灵敏度的仪表进行测量，以提高测量的精度。

组织转变所引起的典型曲线，如图 1-12 所示。在没有组织转变时曲线偏离零线，是由于试样与标准样的比热容和导热性存在着一定的差别造成的，但 DTA 曲线仍然随着温度增高以直线向前延伸，直到发生组织转变时才产生向上拐折。一般广为采用的方法是，取峰的 AB 边最大斜率的延长线和基线 AC 的交点 D 作为转变的起始温度^[3]，所以 DTA 曲线最重要的是开始偏离基线的部分。DTA 峰所包含的面积与该峰的热焓成正比^[4]。确定峰的面积有切割称重法，积分仪法和装有机机械和电子积分仪的笔式记录仪法^[4]。

现代先进的热分析仪一般都具有多种功能，用它不仅可进行示差热分析，而且还可以进行差动扫描量热 DSC (Differential Scanning Calorimetry)。所谓差动扫描量热是指用差动方法测量加热或冷却过程中，将试样和标准样的温度差保持为零时，所需要补充的热量与温度的关系。用热分析仪进行 DTA 和 DSC 所用的试样和标准样都很小，一般试样的尺寸是直径小于 5 mm，厚度小于 2 mm 的圆片；质量约 10~20 mg。示差热电偶不仅用于指示试样和标准样之间的温度差，同时还是试样的支架，如图 1-13。图中 S_x 为待测试样， S_r 为标准样（参比物）。

进行 DTA 或 DSC 测量时，都是将试样和标准样置于板状热电偶接触点上的坩埚内。

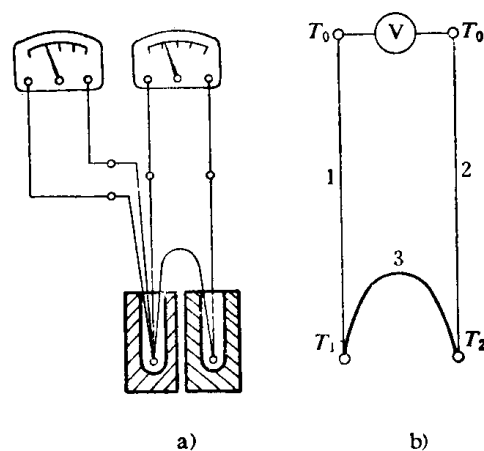


图1-11 示差热分析测量示意图

1, 2—NiCr 丝 3—NiAl 丝

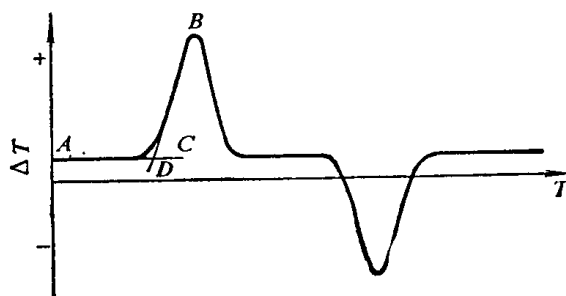


图1-12 DTA曲线和温度的关系

两者不同的是进行 DSC 测量时, 在试样和标准样的下边装有一个差动热量补偿器, 见图 1-13 b。当试样在加热或冷却过程中由于组织转变而产生温差时, 热补偿器中电阻丝的电流立即进行调整。当试样的温度高于标准样时, 补偿器中加热电流 I_R 增大, I_L 减小; 试样温度低于标准样时, 则 I_R 减小, I_L 增大。这样使试样和标准样的温度随时都保持相同, 即温度差为零。将补偿试样和标准样温差所消耗的电功率随着时间或温度的变化记录下来, 即可获得加热或冷却过程中的 DSC 曲线。DSC 曲线与 DTA 曲线的走向和形状相似, 但他们的物理意义不同。DSC 曲线的纵坐标为电功率, 亦即热流速度, 因此峰所包含的面积, 直接表示转变的热效应。由于进行 DSC 测量时, 试样与标准样之间的温度差总保持为零, 没有热量交换, 所以用 DSC 确定组织转变的热效应有较高的精确度。这种方法适合用于 700°C 以下作定量分析。

DTA 方法可以用于更高的温度范围, 但它只能用于定性分析。

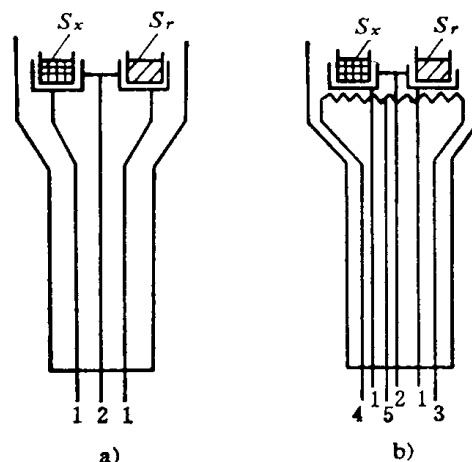


图1-13 热分析仪DTA和DSC测量部分示意图

a) DTA b) DSC 1—镍铬丝 2—镍硅丝
3、4、5—补偿加热电阻丝

§ 1-4 热学性能分析的应用

根据金属及合金组织转变的热效应对热焓热容的影响, 热分析法常用于研究钢加热或冷却过程中的转变、合金亚稳态组织的转变, 有序-无序转变。

一、建立合金的相图

在建立相图方面, 由于它的测量温度范围很宽, 可以达到 2000°C 以上, 可测量任何转变的热效应, 包括液态 $\rightleftharpoons$ 固态相变, 特别是示差热分析法不仅测量方便而且测量的精度较高, 所以用得最多。建立相图首先要确定合金的液相线、固相线、共晶线及包晶线等, 然后再确定相区。例如, 建立一个简单的二元合金相图, 取某一成分的合金, 用差热分析法测定出它的 DTA 曲线, 见图 1-14 a。试样从液相开始冷却, 当到达 x 处时便开始凝固, 由于放出熔化热曲线向上拐折, 拐折的特点是陡直上升, 随后逐渐减小, 直到接近共晶温度时, DTA 曲线接近基线。在共晶温度处, 由于试样集中放出热量, 所以出现了一个陡直的放热峰, 待共晶转变完成之后, DTA 曲线重新回到基线。绘制相图取宽峰的起始点 T_1 和窄峰的峰值所对应的温度 T_2 分别代表凝固和共晶转变温度。按照上述方法测出不同成分合金的 DTA 曲线, 将宽峰的起始点和窄峰的峰值温度分别联接成光滑曲线, 即可获得液态线和共晶线, 见图 1-14 b。按规定测定相图所用的加热或冷却速度应小于 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 并在保护气氛中进行测量。为了消除过冷现象的影响常采用在加热过程中测量 DTA 曲线, 曲线的特征与冷却测量曲线相似, 但拐折方向相反。

一般相图根据热分析法确定之后, 再用金相法进行验证, 以保证相图的准确性。

二、研究 SUJ 2 钢的过冷奥氏体转变^[5]

用热分析法研究过冷奥氏体转变, 获得了良好的效果。

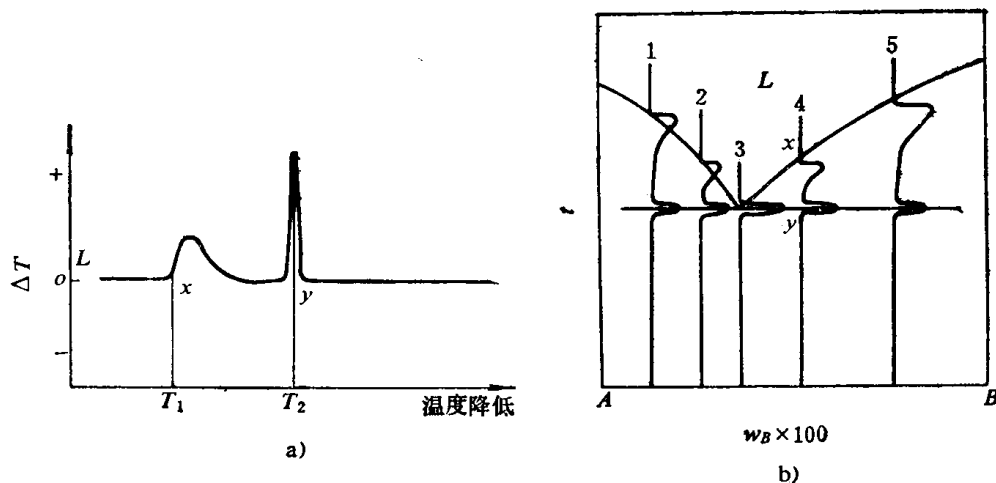


图1-14 示差热分析曲线及合金相图

(一) 测量等温转变曲线

测量等温转变所用仪器的主要测量部分，如图1-15 a 所示。它由加热炉 1；差热测量装置 2 和等温盐浴炉 3 所组成。为了看得清楚，将示差测量部分放大，并示于图1-15 b 中。采用 $w_{Cr} = 10\%$ 的 NiCr 合金制做标准样 4。试样 5 与标准样均为 $\phi = 1 \sim 1.5 \text{ mm}$ ， $L = 10 \sim 15 \text{ mm}$ 的圆柱形，或者采用断面边长为 $1 \sim 1.5 \text{ mm}$ ，长为 $10 \sim 15 \text{ mm}$ 的正方棱柱形。在试样和标准样的中部各焊上一根直径为 1 mm ，长 1 m 的阿留美尔 (Alumel) 线 6，并用一个直径为 0.5 mm ，长为 5 mm 的克罗美尔 (Chromel) 线 7 把试样和标准样联在一起，这样便构成了示差测量结构。把两根阿留美尔线装在直径为 8 mm 的耐热钢管中，试样在炉子中加热时通入氩气以防氧化。试样经 830°C 加热后，迅速地投入事先已加热到规定温度的等温盐浴炉 3 中，由电子仪器自动将温度差(热电势差)记录下来。

对 SUJ 2 钢 300°C 等温所测得的曲线如图 1-16 所示。标准样与试样投入盐浴中热电势差开始下降是由于冷却过程中它们的温度不同造成的。经等温停留 52 s 后热电势差值向正向变化，表示奥氏体发生了分解，放出的热量使试样温度比标准样高，而曲线升高，则意味着奥氏体分解的数量随着转变时间的延长不断地增加。当等温时间达到 200 s 时，曲线恢复到正常状态，亦即奥氏体分解已进行完毕，因此可以认为 52 s 即 SUJ 2 钢 300°C 等温转变的孕育期。

曾用这种示差热分析测出了 SUJ 2 钢的 C 曲线，用金相法对 520°C 及 320°C 转变的开始及终了点分别进行了校验，结果表明，曲线偏离基线的时间

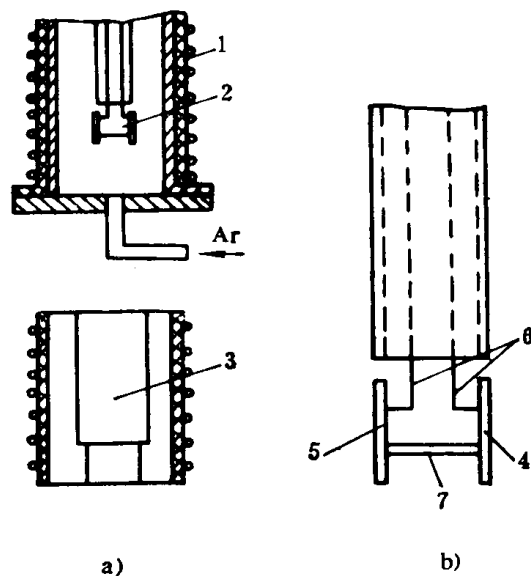
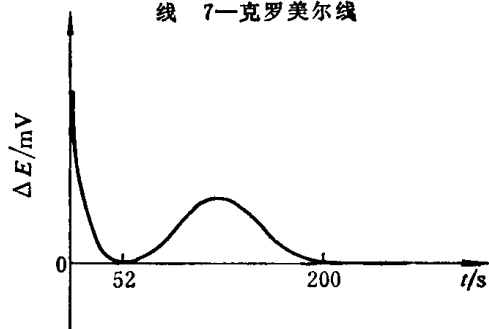


图1-15 热分析仪测量部分示意图

1—加热炉 2—差热测量装置 3—等温盐浴炉 4—标准样 5—试样 6—阿留美尔线 7—克罗美尔线

图1-16 SUJ 2 钢 830°C 加热，奥氏体化 5 min ， 300°C 等温转变的示差热分析曲线

即对应转变开始点，回到基线的时间对应转变終了点。

(二) 测量 M_s 点

马氏体转变的特点是，当试样冷却到 M_s 点以下的温度时，马氏体转变即瞬时完成。根据这一特点，若将盐浴炉的温度取在 M_s 点以下，当试样投入盐浴之后，过冷奥氏体便有一部分转变为马氏体。由于奥氏体转变为马氏体要放出热量，试样的温度将高于标准样，从而导致热电势差向着正向变化，如图1-17所示。图中曲线上的起始电势差为正是由于试样温度偏高引起的，冷却时的电势变负，表示试样冷却较快，它的温度低于标准样。盐浴温度愈接近 M_s 点，马氏体转变量就愈少，热效应愈小，热电势差的变化也愈小。马氏体转变引起的正向电势差所对应的最高温度即为 M_s 点。

(三) 连续冷却转变曲线的测定

测量连续冷却转变用上述同样的装置，不同的是，用直径0.5mm的铂和铂铑线，以1mm的间距焊在试样上做为简单热分析用的测量电偶。试样加热之后可以用不同的速度冷却，为了冷却方便采用炉体可分开式的加热炉。可用炉冷、空冷和通入冷却介质等不同方式进行冷却。

用此方法测量 SUJ 2 钢从 860℃ 随炉冷却曲线，冷却速度为 1.1℃/s 时，其测量结果见图1-18。曲线表明，冷却到 150 s 时曲线出现了拐折，即奥氏体开始了转变，220 s 时恢复到基线，说明转变已结束，转变开始与转变終了所对应的温度分别为 669℃ 和 609℃。取冷却 150 s 和 170 s 时的试样，并立即进行水冷，然后用金相法观察组织，前者没有发现珠光体，后者看到了珠光体。而 190 s 和 200 s 时水冷试样的金相组织中前者约有 5% 的马氏体，后者未见到马氏体。这说明用热分析曲线上拐折点所对应的时间来确定连续冷却时珠光体转变过程中的开始及終了点是可靠的。

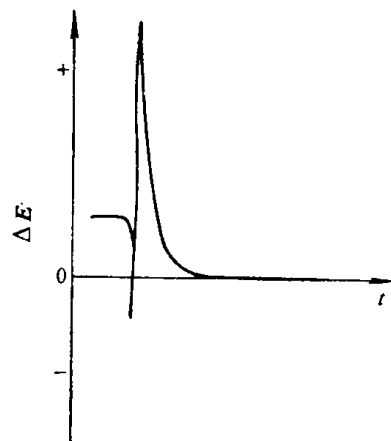


图1-17 盐浴中淬火的示差热分析曲线(SUJ 2 钢 830℃ 加热保温 5 min, 195℃)

三、研究有序-无序转变

当 Cu-Zn 合金的成分接近 CuZn 时，形成具有体心立方点阵的固溶体，它在低温时为有序状态，铜原子在每个单胞的结点上，锌原子在中心，随着温度的升高便逐渐转变为无序。这样的转变为吸热过程，属于二级相变。用比热容测量对 CuZn 合金的有序-无序转变进行了研究，测得的比热容曲线示于图1-19。

若这种合金在加热过程中不发生相变，则比热容随温度变化应沿着 AE 呈直线增大，但是，由于 CuZn 合金在加热时产生了有序-无序转变，故其真实热容不是沿着 AE，而是沿着 AB 曲线增大，随后再沿着 BC 下降到 C 点；温度再升高，CD 曲线则沿着稍高于 AE 的平行线增大。比热容沿着 AB 线上升的过程是有序减少和无序增大的共存状态，曲线上升得愈剧烈，转变为无序状态的数量愈多。

四、研究淬火钢的回火

$w_{C\ominus} = 0.74\%$ 的碳钢淬火组织为马氏体加残余奥氏体，将这种组织以 8~10℃/min 的速度加热进行回火，用撤克司法测量比热容，得到比热容随温度的变化曲线 1，如图1-20所示。从图看到，若不发生组织转变，比热容应该沿着直线变化，但由于加热过程中产生了组织转

⊖ a_C 为碳的质量分数（即重量百分数），后同。