



第四讲

材料的强韧化机制



一、金属材料的强韧化

金属材料的强化机制

- 固溶强化
- 细晶强化
- 第二相粒子强化
- 形变强化

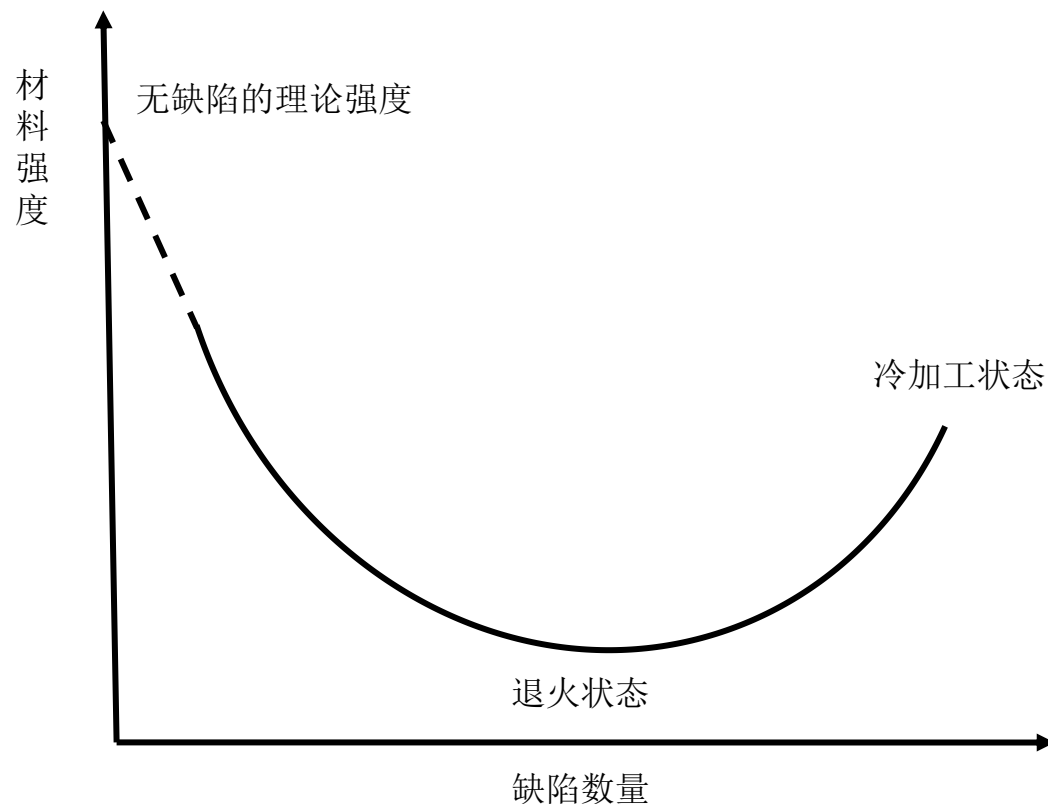


一些材料的理论强度与实际强度

金属	临界分切应力 τ_m (MPa)		金属	临界分切应力 τ_m (MPa)	
	实验值	理论值		实验值	理论值
Al	1.2-1.4	4.3	Mn	0.8	2.8
Cu	1.0	7.3	Zn	0.9	6.0
Ag	0.6	4.7	Bi	2.2	2.2
Au	0.9	4.5	β -Sn	1.4	2.7
Ni	5.8	12.4	Cd	1.6	4.2



材料强度与缺陷数量的关系





1. 固溶强化：利用点缺陷对位错运动的阻力 使金属基体获得强化的方法。

根据溶质原子在基体金属晶格中占据的位置，分填隙式和替代式两种不同方式

(1) 填隙原子对金属强度的影响可用下面的通式表示

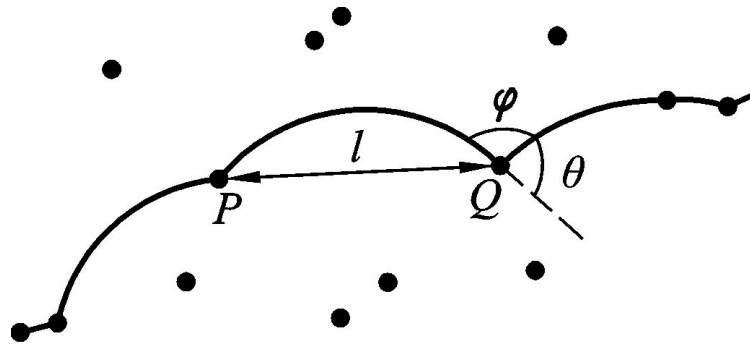
$$\Delta \sigma_{ss} = 2 \Delta \tau_{ss} = k_i C_i^n$$

强化机理：碳、氮等填隙式溶质原子嵌入金属基体的晶格间隙中，使晶格产生不对称畸变造成的强化效应以及填隙式原子在基体中与刃位错和螺位错产生弹性交互作用，使金属获得强化。

(2) 替代式溶质原子在基体晶格中造成的畸变大都是球面对称的，因而强化效果要比填隙式原子小，但在高温下，替代式固溶强化变得较为重要

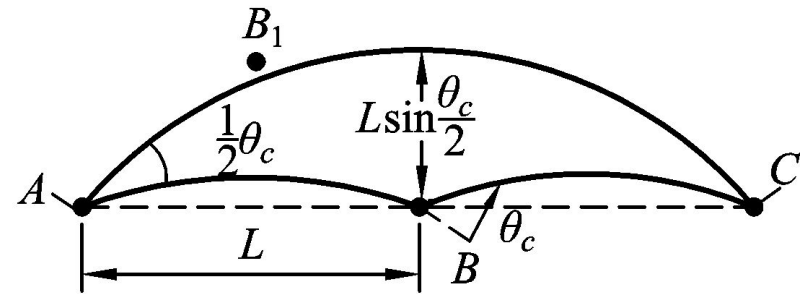


Friedel与Fleischer理论



(a)

位错被随机分布的点状障碍阻挡示意图



(b)

在障碍处位错弯曲的角度为 θ ，平衡时障碍对位错的作用力 F 与位错线张力 T 之间有关系： $F=2 \cdot T \cdot \sin(\theta/2)$

外力 τ 增大， θ 达到临界值 θ_c (F 也增大到峰值 F_m)，挡不住位错的运动，此时所对应的切应力是晶体的屈服应力 τ_c ， $\tau_c = F_m / (L \cdot b) = (2 \cdot T) / (L \cdot b) \sin(\theta_c/2)$

L 为位错线上障碍的平均间距





当位错能够弯过很大的角度时（ F_m 很强）， L 应接近于1；但当障碍较弱， θ_c 很小的情况下， L 将大于1，设位错为一系列间距为 L 的障碍所阻，通过严格的计算，可以得到临界切应力的表示式 $\tau_c = F_m^{3/2} \cdot (c/\mu)^{1/2} / b^3$



- 在金属基体中固溶的溶质原子除可提高金属强度之外，还会影响金属塑性
- 钢中马氏体组织充分利用了间隙原子的固溶强化作用。马氏体间隙溶碳量增至0.4%时其硬度猛升到60HRC，塑性指标 ψ 低到10%，继续提高碳量，如 $w_t(C)=1.2\%$ ，硬度为68HRC，而 ψ 则低于5%。可见随着固溶C原子的增加，在提高强度的同时塑性损失较大
- Ni添加到 α -Fe中形成固溶体，已成为改善塑性的主要手段

Ni改善塑性的原因是促进交滑移，特别是基体金属在低温下易于发生交滑移

加入Pt、Rh、Ir和Re改善塑性。其中Pt的作用尤其具吸引力，它不但改善塑性，也有相当大的强化效应。关于Pt等元素的改善塑性的机制还没有确切的解释。而Si和Mn对铁的塑性损害较大，且固溶量越多，塑性越低



2. 细晶强化:

- 细化晶粒可以提高金属的强度
- 1.晶界对位错滑移的阻滞效应

位错在多晶体中运动时，由于晶界两侧晶粒的取向不同，加之这里杂质原子较多，增大了晶界附近的滑移阻力，因而一侧晶粒中的滑移带不能直接进入第二个晶粒

- 2.晶界上形变要满足协调性，需要多个滑移系统同时动作，这同样导致位错不易穿过晶界，而是塞积在晶界处，引起强度的增高

晶粒越细小，晶界越多，位错被阻滞的地方就越多，多晶体的强度就越高



霍尔-配奇 (Hall-Petch) 关系式

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y \cdot d^{-1/2}$$

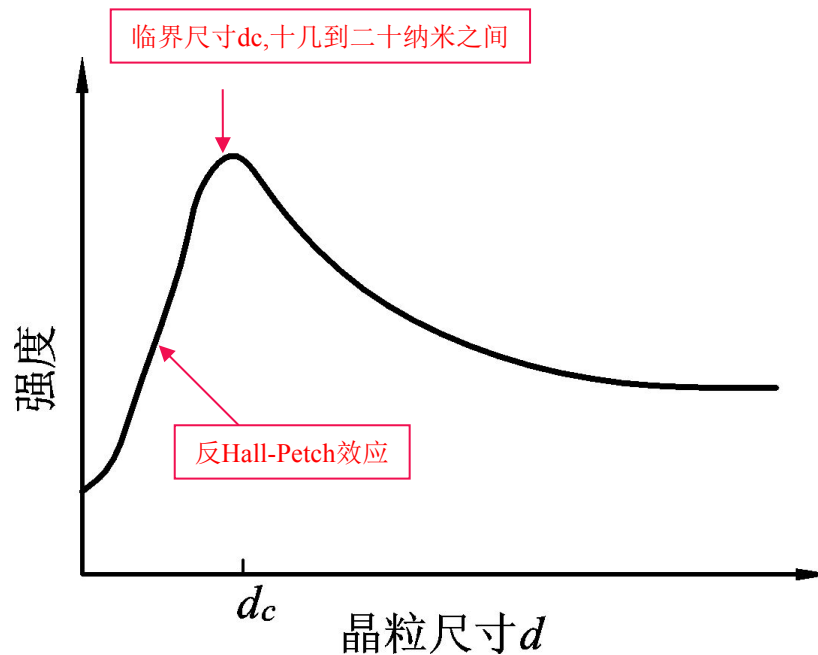
σ_i 和 k_y 是两个和材料有关的常数， d 为晶粒直径

可知多晶体的晶粒越细，强度越高；多晶体强度高于单晶体

- 常规的多晶体（晶粒尺寸大于100nm）中，处于晶界核心区域的原子数只占总原子数的一个微不足道的分数（小于0.01%）
- 纳米微晶体材料（晶粒尺度在1-100nm间）中，如果晶粒尺寸为数个纳米，晶界核心区域的原子所占的分数可高达50%，这样在非晶界核心区域原子密度的明显下降，以及原子近邻配置情况的截然不同，均将对性能产生显著影响



在低于100nm的纳米晶中Hall-Petch关系仍然有效
理论模拟的结果显示存在一个临界尺寸 d_c ，Cu的
临界尺寸 $d_c \approx 19.3\text{nm}$ ，Pa的 $d_c \approx 11.2\text{nm}$





细晶强化是常温下一种有效的材料强化手段

高温时晶界滑动导致材料形变，细晶材料比粗晶材料软

增加金属材料高温强度要增大晶粒尺寸

镍基高温合金利用定向凝固方法获得较大晶粒尺寸甚至单晶，减少晶界对高温强度不利影响，提高高温下的强度



3. 第二相粒子强化

第二相粒子强化比固溶强化的效果更为显著

①通过相变热处理获得的，称为析出硬化、沉淀强化或时效强化

②通过粉末烧结或内氧化获得的，称为弥散强化

第二相粒子的强度、体积分数、间距、粒子的形状和分布等都对强化效果有影响

按粒子的大小和形变特性，分成：

①不易形变的粒子，包括弥散强化的粒子以及沉淀强化的大尺寸粒子

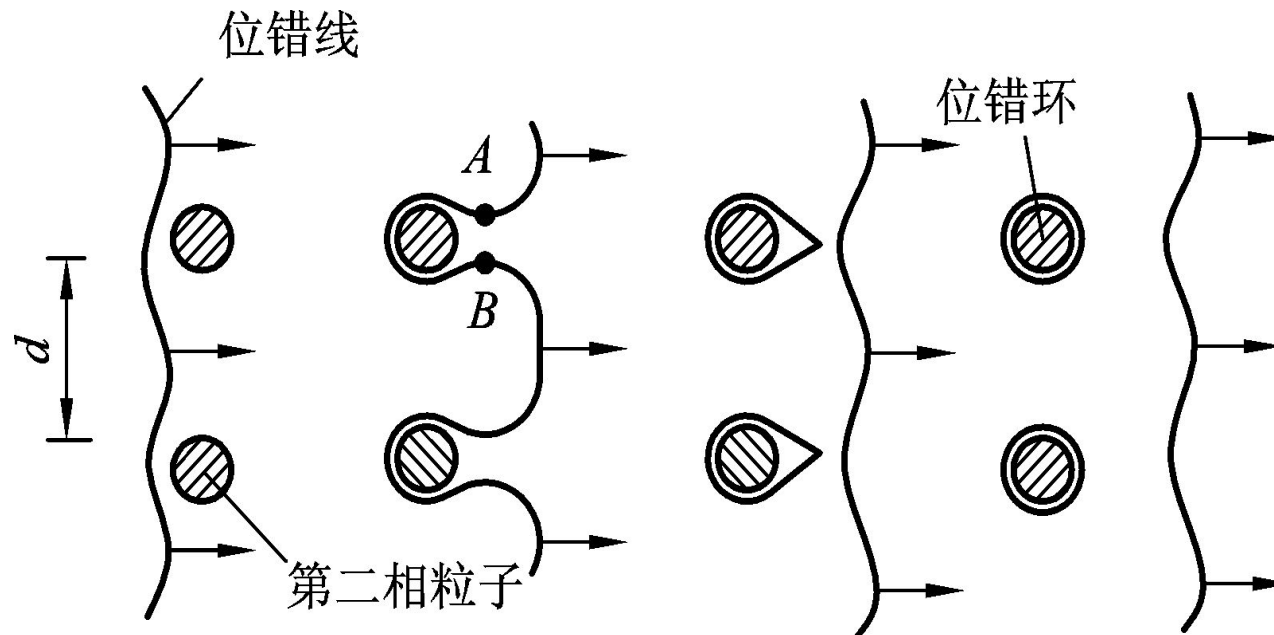
②易形变的粒子，如沉淀强化的小尺寸粒子





奥罗万机制 (Orowan机制)

位错绕过不易形变的粒子 (Orowan, 奥罗万机制)



运动位错线在不易形变粒子前受阻、弯曲

外加切应力的增加使位错弯曲，直到在A、B处相遇

位错线方向相反的A、B相遇抵消，留下位错环，位错增殖

位错线绕过粒子，恢复原态，继续向前滑移



使位错线继续运动的临界切应力的大小为：

$$\Delta \tau \approx G \cdot b / d$$

较复杂的分析可得：

$$\Delta \tau \propto \frac{Gbf^2}{r} \ln\left(\frac{2r}{r_0}\right) \approx \alpha f^{\frac{1}{2}} r^{-1}$$

常数 α 对刃型位错是0.093，对螺型位错是0.14； f 是粒子的体积分数
粒子半径 r 或粒子间距 d 减小，强化效应增大；当粒子尺寸一定时，体积分数 f 越大，强化效果亦越好

位错每绕过粒子一次留下一个位错环，使粒子间距减小，
后续位错绕过粒子更加困难，致使流变应力迅速提高



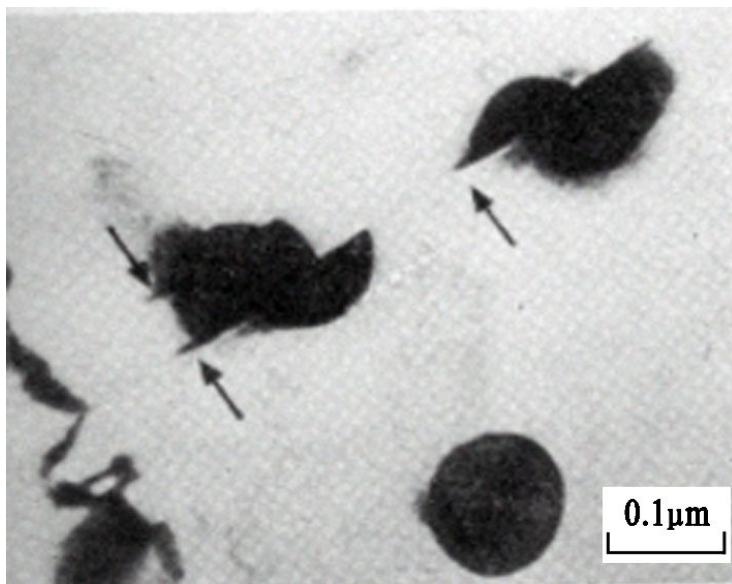
内氧化铜合金临界切应力实验值与理论值的比较

含有非共格的沉淀相或弥散相粒子的合金的屈服强度均可以用上述的机制来解释，实验结果也基本上符合理论的预期

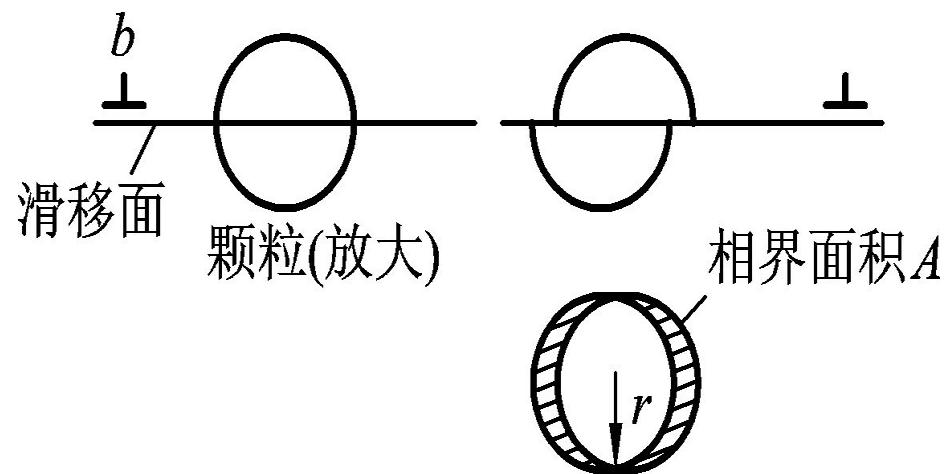
合金	粒子大小 /nm	粒子间距 /nm	20℃		77K	
			τ (计算值) 10MPa	τ (实验值) 10MPa	τ (计算值) 10MPa	τ (实验值) 10MPa
0.3%Si	48.5	300	3.08	2.5	3.3	3.4
0.25%Al	10	90	10.5	6.4	11.2	8.0
0.34%Be	7.6	45	19.4	11.2	20.7	15.7



位错切过易形变粒子



Ni-19% Cr-6% Al合金中位错切过Ni₃Al粒子的透射电子显微像



位错切过粒子的示意图



位错切过粒子引起强化的机制

1. 短程交互作用（位错与颗粒交互作用间距小于 $10b$ ， b 为柏氏矢量的模）

主要与相界面能、畴界面能、粒子体积分数和粒子半径有关，增大粒子尺寸或增大体积分数，都有利于提高可形变粒子的短程强化效果

①位错切过粒子形成新的表面积 A ，增加了界面能

②位错扫过有序结构时形成错排面或叫做反相畴，产生反相畴界面能

③粒子与基体的滑移面不重合时，会产生割阶，以及粒子的派-纳力 τ_{P-N} 高于基体等，都会引起临界切应力增加

2. 长程交互作用（作用距离大于 $10b$ ）

由于粒子与基体的点阵不同（至少是点阵常数不同），导致共格界面失配，从而造成应力场



位错切过粒子增加界面能

为克服界面能，应增加的临界切应力为：

$$\Delta\tau = \frac{1.1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\sigma^{3/2} f^{1/2}}{Gb^2} r^{1/2}$$

α 是位错线张力的函数，等于 $a \ln(d/r_0)$ ， a 对刃型位错，取0.16，对螺型位错，取0.24； σ 是界面能



形成反相畴产生反相畴界面能

- 对共格析出物，一般共格界面能为：

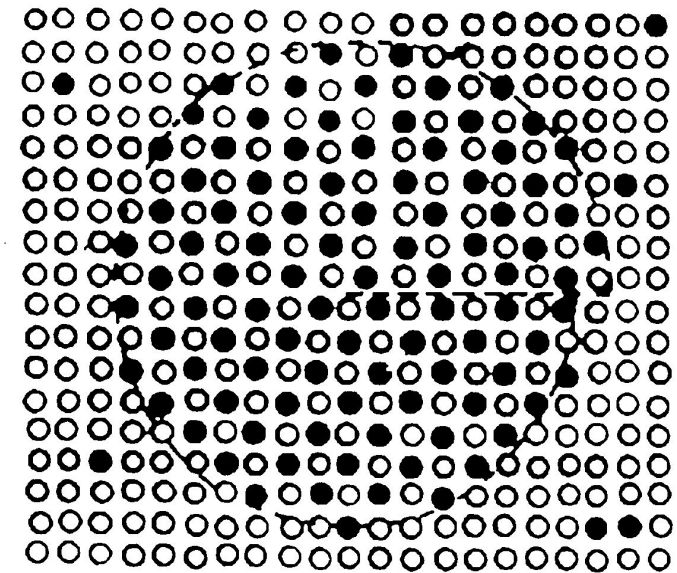
$$(10-30) \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$$

- 反相畴界面能 σ_A 约为：

$$(100-300) \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$$

- 由于形成反相畴界所增加的临界切应力值为：

$$\Delta \tau = 0.28 \frac{\sigma_A^{3/2} f^{1/3}}{\sqrt{Gb^2}} r^{1/2}$$



在Ni(O)Al(●)基体中，全位错切割有序Ni₃Al粒子产生反相畴界





割阶以及派-纳力 τ_{P-N}

- 粒子与基体的滑移面不重合时会引起临界切应力增加
- 会产生割阶
- 粒子的派-纳力 τ_{P-N} 高于基体等



长程交互作用引起的临界切应力的增量

- 作用距离大于 $10b$
- 长程交互作用引起的临界切应力的增量为：

$$\Delta \tau_{\text{长程}} = \left[\frac{2.74 E^3 \varepsilon^3 b}{\pi T (1 + \nu)^3} \right]^{\frac{1}{2}} f^{\frac{5}{6}} r^{\frac{1}{2}}$$

E为杨氏模量；T为位错线张力； ν 为泊松比； ε 是错配度 δ 的函数

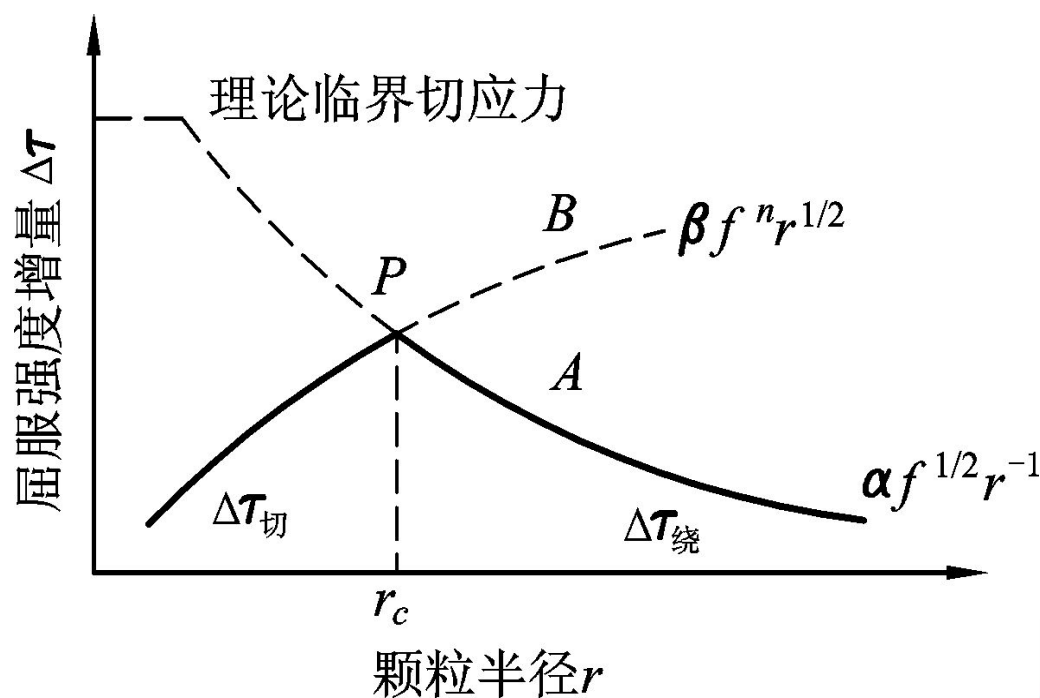
- 当粒子的体积分数 f 一定时，粒子尺寸越大，强化效果越显著，并按 $\gamma^{1/2}$ 变化
- 当粒子尺寸一定时，体积分数 f 越大，强化效果越高，并按 $f^{1/2-5/6}$ 变化



第二相粒子强化的最佳粒子半径

- 综合考虑切过、绕过两种机制，估算出第二相粒子强化的最佳粒子半径：

$$r_c = (G \cdot b^2) / (2 \cdot \sigma s)$$





时效合金在时效过程中强度的变化作解释

- 粒子半径可通过控制粒子的体积分数 f 和粒子

半径 r ，即控制位错与粒子交互作用的机制，来获得最佳强度

- 时效合金在时效过程中强度的变化作解释

- 1.最初合金的强度相当于过饱和固溶体
- 2.开始阶段的沉淀相和基体共格，尺寸很小，位错可以切过沉淀相，对温度比较敏感，屈服应力决定于切过沉淀相所需要的应力，包括共格应力、沉淀相的内部结构和相界面的效应等
- 3.沉淀相体积含量 f 增加，切割粒子所需要的应力加大
- 4.位错绕过粒子所需要的应力会小于切割粒子，Orowan绕过机制起作用，屈服应力将随粒子间距的增加而减小





4. 形变强化

- 金属材料具有加工硬化的性能，形变后流变应力得到提高
- 形变强化是因为金属在塑性变形过程中位错密度不断增加，使弹性应力场不断增大，位错间的交互作用不断增强，因而位错的运动越来越困难
- 引起金属加工硬化的机制有：位错的塞积、位错的交割（形成不易或不能滑移的割阶、或形成复杂的位错缠结）、位错的反应（形成不能滑移的固定位错）、易开动的位错源不断消耗等等





形变流变应力位错间作用解释

- 形变流变应力和位错密度有依赖关系，即流变应力 τ 与位错密度 ρ 之间符合培莱-赫许 (Bailey-Hirsch) 关系：

$$\tau = \tau_0 + \alpha \cdot \mu \cdot b \cdot \rho^{1/2}$$

α 为一系数， μ 为切变模量， b 为位错的强度

用量纲分析的方法来解释位错间的相互作用得到这个结论



形变强化不利方面

- 1) 由于金属在加工过程中塑性变形抗力不断增加，使金属的冷加工需要消耗更多的功率
- 2) 由于形变强化使金属变脆，因而在冷加工过程中需要进行多次中间退火，使金属软化，才能够继续加工而不致裂开
- 3) 有的金属（如铌）尽管某些使用性能很好，但由于解决不了加工问题，其应用受到很大限制



形变强化有利方面

1) 有些加工方法要求金属必须有一定的加工硬化

用金属板材冲压成杯子时只有板材发生硬化，才能使塑性变形不断进行直至最后冲压成杯，金属的拉伸过程（如拉丝）也要求金属线材在模口处能迅速硬化

2) 可以通过冷加工控制产品的最后性能

- 某些不锈钢冷轧后的强度可以提高一倍以上
- 冷拉的钢丝绳不仅强度高，而且表面光洁
- 工业上广泛应用的铜导线，由于要求导电性好，不允许加合金元素，加工硬化是提高其强度的唯一办法



形变硬化的局限

- 形变硬化不是工业上广泛应用的强化方法，它

受到两个限制

- (1) 使用温度不能太高，否则由于退火效应，金属会软化
- (2) 由于硬化会引起金属脆化，对于本来就很脆的金属，一般不宜利用应变硬化来提高强度性能



金属材料的韧化原理

- 断裂韧性是材料在外加负荷作用下从变形到断裂全过程吸收能量的能力，所吸收的能量愈大，则断裂韧性愈高
- 增加断裂过程中能量消耗的措施都可以提高断裂韧性
- 断裂韧性是材料的一项力学性能指标，是材料的成分和组织结构在应力和其他外界条件作用下的表现，在外界条件不变时，只有通过工艺改变材料的成分和组织结构，材料的断裂韧性才能提高



金属材料的韧化工艺

- 熔炼铸造
- 压力加工
- 热处理





熔炼铸造韧化工艺

①成分控制

- 实际情况成分波动和存在一定的杂质是不可避免的
- 从提高韧性出发，提高合金纯度是有效的途径

②气体和夹杂物

- 控制气体（氢、氧、氮）和夹杂物（主要是氧化物和硫化物等）是冶炼和铸造工艺的重要问题某些不锈钢冷轧后的强度可以提高一倍以上
 - a. 氢是有害气体，引起白点和氢脆，材料强度愈高，危害性愈大
 - b. 氮易于引起低碳钢的蓝脆，是一种有害气体；在普通低合金钢中若有钒存在形成氮化物，则能提高强度；在奥氏体不锈钢中，它能够代替一部分镍，氮是有益的合金元素
 - c. 氧以氧化物类型的夹杂物存在，使韧性降低
 - d. 夹杂物是脆性相，一般夹杂物含量愈多，则韧性愈低



压力加工韧化工艺

- 依靠压力加工控制晶粒大小和取向，可改变材料韧性
- 细化晶粒是重要的韧化措施
- 热加工时，变形和再结晶同时进行，终轧温度和终轧后冷却速度会影响晶粒大小

对钢材而言有以下几条规律：

- ① 在较低温度，连续而较快地施加大变形量，可以获得细晶
 - ② 高温停留时间愈长，则奥氏体晶粒愈大
 - ③ 快速通过 $Ar_3 \sim Ar_1$ 区，可获得较细的铁素体晶粒
 - ④ 快速冷却，可防止铁素体晶粒长大
- 采用愈来愈低的终轧温度，如在 Ar_3 以上、 $\gamma + \alpha$ 区及低于 Ar_1 温度连续轧制，由于晶粒细化和位错胞块细小而使热轧钢板的强度和韧性提高
 - 连续轧制时，终轧温度愈低及变形量大，则板材的 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 织构愈强，韧性愈高



热处理韧化工艺

- 热处理是改变金属材料结构，控制性能的重要工艺
- 以淬火、回火和时效以及形变热处理为例，讨论提高断裂韧性的一些概念和思路

① 超高温淬火

对于中碳合金结构钢，采用比一般淬火温度高300多度的1200~1255℃超高温奥氏体化处理，虽然奥氏体晶粒从7~8级提高到1~0级，但 K_{IC} 却提高70~125%

原因可能是由于合金碳化物完全溶解，减少了第二相在晶界的形核，减少了脆性，提高了韧性



热处理韧化工艺

②临界区淬火

当钢加热到 $Ac_1 \sim Ac_3$ 临界区，淬火回火后可以得到较好的韧性，这种热处理叫临界区热处理，或部分奥氏体化处理

临界区处理的作用

- a. 组织和晶粒细化： 临界区处理时，在原始奥氏体晶界上形成细小奥氏体晶粒，并且复相区内形成的 α / γ 界面比一般热处理的奥氏体晶界面积大10~50倍，较大的晶界及相界面使杂质偏析程度减小
- b. 杂质元素在 α 及 γ 晶粒的分配： P(Sn、Sb)等杂质可富集在 α 晶粒， α 晶粒这种清除杂质的作用，对于降低回火脆性有利
- c. 碳化物形态： 临界区热处理后的碳化物要比一般热处理的粗大，如 V_4C_3 的沉淀析出可作为回火时形核中心，从而减少晶界碳化物的沉淀



热处理韧化工艺

③ 回火和时效

- 钢材的回火是一种时效过程，是过饱和固溶体—马氏体的脱溶沉淀过程
- 合金结构钢有两种回火脆性，即高温回火脆性和低温回火脆性
- 高温回火脆性
由**Sb、Sn、As、P**等杂质偏聚在奥氏体晶界引起。选用**Sb、Sn**和**As**低的废钢及降低钢中**P**量，添加抑制回火脆性的合金元素可减少回火脆性倾向
- 提高钢的纯度，控制碳化物析出，可减少低温回火脆性
如**Si**含量增加使**Fe₃C**开始形成温度上升，减少了脆化倾向，**Mn、Cr**能大量溶于**Fe₃C**中，增加**Fe₃C**的稳定性，增加脆化倾向
- 铝合金：时效组织对合金断裂性能有重大影响，一般获得均匀弥散的共格或半共格沉淀相比较适宜，粗大的非共格沉淀相，如晶界沉淀相，对断裂十分不利
为此铝合金淬火加热温度应尽可能高，保温时间充分，使强化相最大限度地溶入基体，淬火速度要快，以避免在晶界析出第二相

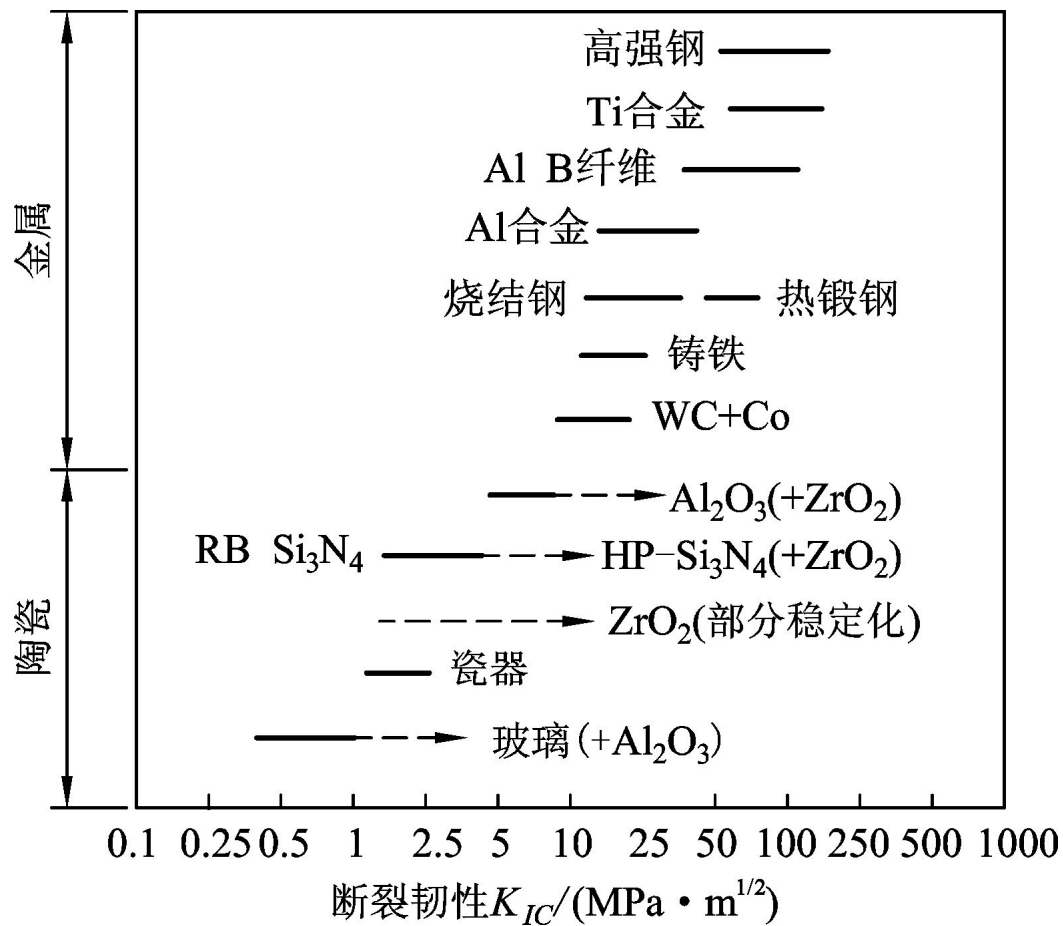


热处理韧化工艺

④ 形变热处理

- 将压力加工和热处理两种工艺巧妙结合起来的形变热处理可以进一步提高材料的韧性
- 如使结构钢在亚稳定奥氏体区变形，不仅可提高强度，还可同时提高韧性
- 提高强度主要是由于形变增加位错密度和加速合金元素的扩散，因而促进了合金碳化物的沉淀
- 塑性的提高也正是由于这种细化弥散的沉淀，降低了奥氏体中的碳及合金元素含量，淬火时形成没有孪生的、界面不规则的细马氏体片，回火时马氏体片间的沉淀物也较小

二、陶瓷材料的增韧补强





克服陶瓷的脆性和提高其强度的关键

1) 提高陶瓷材料抵抗裂纹扩展的能力，提

高

陶瓷材料的断裂能，提高断裂能相当于

为

裂纹扩展设置较高的势垒，在裂纹扩展

过

程中，任何为断裂能的提高做出贡献的

能

量耗损机制都有助于提高材料的韧性

中南大学





陶瓷增韧补强进展

- 陶瓷已经得到强度约1GPa，断裂韧性 $6\sim 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的氮化硅
- 微粒稳定氧化锆和四方多晶氧化锆的断裂韧性和强度已可分别达到 $6\sim 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $0.6\sim 1\text{GPa}$
- 具有金属韧性的易延展陶瓷（金属的体积百分含量不超过30%）显示出更高的断裂韧性（ $10\sim 15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ）
- 利用纤维增强的复合材料则因为其复合结构能在材料发生断裂前吸收大量的断裂功，有更加惊人的韧性，标准



陶瓷的应用

- 陶瓷增韧使陶瓷材料增加了许多新的在结构方面的应用，如：
 - 1) 氮化硅在汽车部件（涡轮压缩机转子等）及高温汽轮机上的应用
 - 2) 形变增韧多晶氧化锆及其复合材料在大范围的低温条件下的应用
 - 3) 纤维状或须状纤维增强的玻璃、玻璃状陶瓷和多晶陶瓷在发动机部件、切割工具、轴承等许多方面的应用



陶瓷的增韧补强途径与机理

- 第二相颗粒增韧补强
- 纤维与晶须增韧补强





第二相颗粒增韧补强

根据第二相颗粒的性质、大小、来源等情况，可以将第二相颗粒强韧化分为相变第二相颗粒、非相变第二相颗粒、表面改性第二相颗粒、纳米第二相颗粒、原位合成第二相颗粒等增韧补强。



相变第二相颗粒增韧补强

材料的断裂过程要经历弹性变形、塑性变形、裂纹的形成与扩展，整个断裂过程要消耗一定的断裂能。因此，为了提高材料的强度和韧性，应尽可能提高其断裂能。对金属而言，塑性功是断裂能的主要组成部分，由于陶瓷材料主要以共价键和离子键键合，多为复杂的晶体结构，室温下可动位错的密度几乎为零，塑性功很低或为零，需寻找其他的强韧化途径，相变第二相颗粒增韧补强即是途径之一。



从高温到室温， ZrO_2 经历：立方(c)→四方(t)→单斜(m)，体积也发生变化，t→m发生5%的膨胀。

一般情况下发生c→t的相变温度为2600K，t→m的相变温度需1400K，当加入其它稳定剂后，可使相变温度大大降低，如果适当控制原料粒径、加热和冷却等因素，则可使其高温相部分地亚稳于室温，形成部分稳定的 ZrO_2 ，即PSZ。这种部分稳定的氧化锆及氧化锆弥散陶瓷遇到外力作用时，在裂纹尖端应力场的作用下再发生相变以消耗能量，则可以大幅度地提高强度和韧性。这就是应力诱发相变SIPT和相变韧化PTT或相变诱发韧性PTIT。



相变增韧

在裂纹尖端应力场的作用下，弥散于基体中的 t - ZrO_2 粒子发生 $t \rightarrow m$ 转变而吸收能量，从而提高断裂韧性和强度。

a. 微观理论： t - ZrO_2 粒子发生 $t \rightarrow m$ 相变引起残余

松弛裂纹尖

应力强度，

应力而抑制裂纹张开，

端的应力集中，改变其

使应力强度因子降低。



室温条件下一些陶瓷材料中 ZrO_2 粒子的相变临界直径 D_C 值

陶瓷系统	ZrO_2 的体积分数	ZrO_2 的临界直径 $D_C / \mu m$
Al_2O_3	16%	0.52
Al_2O_3	15%	0.3
莫来石	22%	1.0
尖晶石	17.5%	0.3~1.0
Si_3N_4	15%	<0.1
ZrO_2 -MgO	2%(摩尔分数)	0.32
ZrO_2 - Y_2O_3	3.1%(摩尔分数)	0.1~0.2

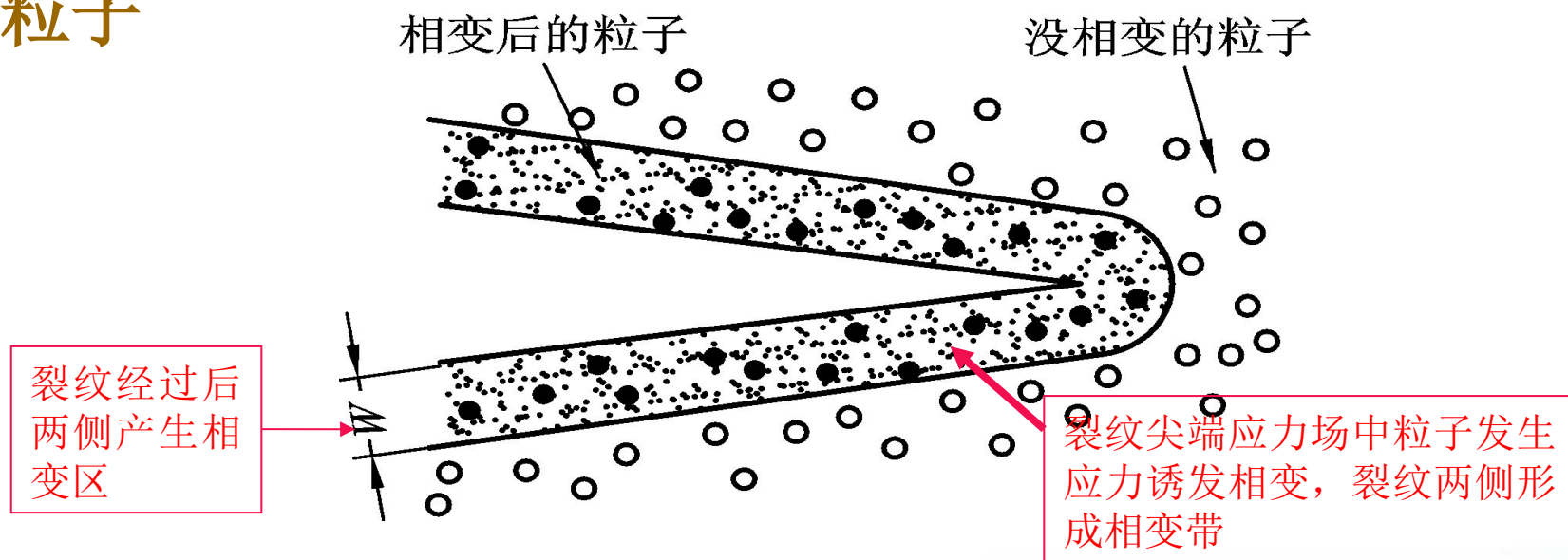


• 在室温下含有四方结构的 ZrO_2 粒子的陶瓷中产生裂纹时，裂纹尖端附近由于应力集中而高于临界值时，裂纹尖端附近的四方 ZrO_2 粒子会因应力诱发而进行马氏体相变，马氏体相变的存在使裂纹扩展从纯脆性变为具有一定塑性。

1. 相变消耗大量功，四方 ZrO_2 向单斜的 ZrO_2 马氏体转变使裂纹尖端应力松弛，阻碍裂纹的进一步扩展；
2. 马氏体相变体积膨胀，使基体受压，裂纹闭合；
3. 相变伴随产生微裂纹，微裂纹消耗能量的机理类似于相变，材料得到韧化，就是所谓的应力诱发相变和相变韧化，或称相变诱发韧性。



- 相变区 W 越宽则增韧效果愈好
- ZrO_2 粒子的尺寸如果超过 D_C ，则室温下的 ZrO_2 已经相变为单斜相的粒子，不存在相变增韧的作用
- 从最好的增韧效果出发， ZrO_2 应是尺寸略小于 D_C 的粒子





相变增韧效果

- ZrO_2 粒子相变增韧效果的定量计算

相变前后的两相必然存在一个吉布斯自由能差 ΔG_m 靠裂纹尖端处的应力做功来提供的，相当于裂纹扩展能提高了 ΔG_m

- 相变增韧使材料断裂韧性的增加值 K_{ICT} 计算式：

$$K_{ICT} = C_2 \varepsilon_T (V_p W)^{1/2}$$

E 是弹性模量； W 是相变区宽度； ε_T 是相变应变值，为3~5%； V_p 是 ZrO_2 的体积分数； C_2 是一个粒子几何形状常数，通常取值为0.2



微裂纹增韧

不同的 ZrO_2 颗粒各有其相应的相变温度TMS，并有其相应的膨胀程度。 ZrO_2 颗粒愈大，其相应的相变温度愈高，膨胀也愈大。这种体积膨胀可以在主裂纹尖端过程区诱发弹性压应变能或激发产生显微裂纹，从而提高断裂韧性和强度。

- a. 微观理论：在微裂纹发生时，伴随着弹性模量
和应力场强度因子的变化，
即使仅

中发生不伴随相变区的前沿

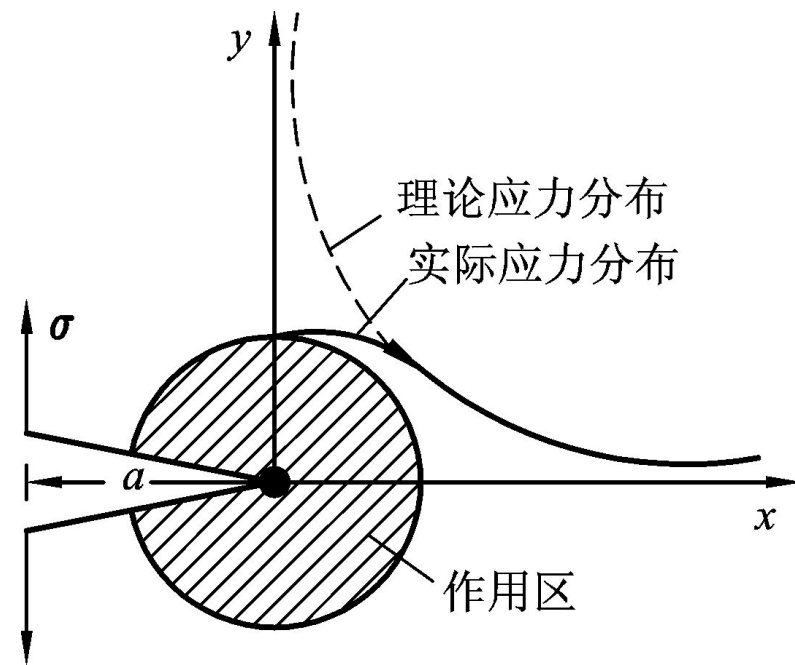


b. 控制原则:

- ①控制 ZrO_2 弥散粒子的尺寸D。
- ②控制 ZrO_2 颗粒的分布状态
- ③最佳的 ZrO_2 体积分数和均匀的 ZrO_2 弥散程度
- ④陶瓷基体和 ZrO_2 粒子热膨胀系数的匹配
- ⑤控制 ZrO_2 基弥散粒子的化学性质
- ⑥控制 ZrO_2 相变温度



- ZrO_2 陶瓷由正方相向单斜相转变过程中体积膨胀而产生微裂纹或裂纹扩展过程中在其尖端区域形成的应力诱发 ZrO_2 相变导致微裂纹
- 微裂纹分散主裂纹尖端能量的作用，提高了断裂能，称为微裂纹增韧





微裂纹增韧作用估算

- 脆性材料中大尺寸裂纹对材料断裂强度十分有害，微裂纹可以使主裂纹扩展迟缓，对材料起增韧作用
- 微裂纹增韧机制的作用估算：

1. 由于热膨胀错配应变值 ($\Delta \alpha \Delta T$) 在主裂纹扩展过程中释放错配应变值，提高断裂韧性值 K_{ICC} ，得出

$$K_{ICC} = C_2 \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot E \cdot (V_p \cdot W)^{1/2}$$

$\Delta \alpha$ 是粒子与基体线热膨胀系数差； ΔT 是从高温到常温的温差

2. 由于微裂纹的存在，使裂纹尖端处弹性模量降低为 E_0 ，使裂纹扩展变缓，使断裂韧性值改变， K_{ICC} 的计算式应修正为： $K_{ICC} = C_2 \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot (E^2 \cdot /E_0) \cdot (V_p \cdot W)^{1/2}$

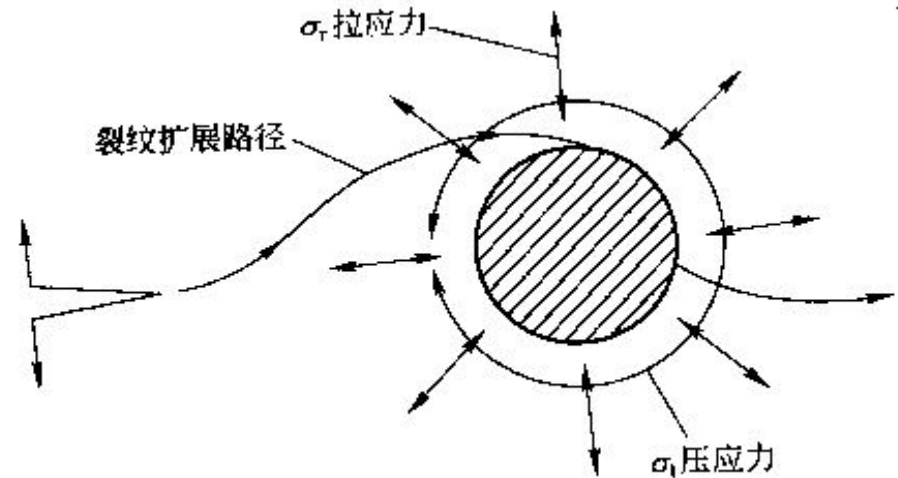


非相变第二相颗粒增韧补强

固体中裂纹扩展的临界条件是弹性应变能释放率等于裂纹扩展单位面积所需的断裂能。因此，凡影响这一平衡的因素均可改变材料的强度和韧性。在第二相颗粒与基体间不存在化学反应的前提下，第二相颗粒增韧补强作用主要源于颗粒与基体间存在的线膨胀系数 α 和弹性模量 E 之失配。



• 当 $\Delta \alpha > 0$ 时 ($\Delta \alpha = \alpha_p - \alpha_m$), $\sigma_r > 0$ (σ_r 为基体中形成的径向正应力), $\sigma_t < 0$ (σ_t 为基体中形成的切向正应力), 第二相颗粒处于拉应力状态, 基体处于拉伸状态, 切向处于压缩状态, 裂纹倾向于绕过颗粒继续扩展前进。反之, 裂纹倾向于在颗粒处钉扎或穿过颗粒。 $\Delta \alpha$ 的存在所产生的应力与第二相颗粒的粒径无关, 但当粒径大于某一临界值时, 才会产生切向微开裂 ($\Delta \alpha > 0$) 或自发径向微开裂 ($\Delta \alpha < 0$)。



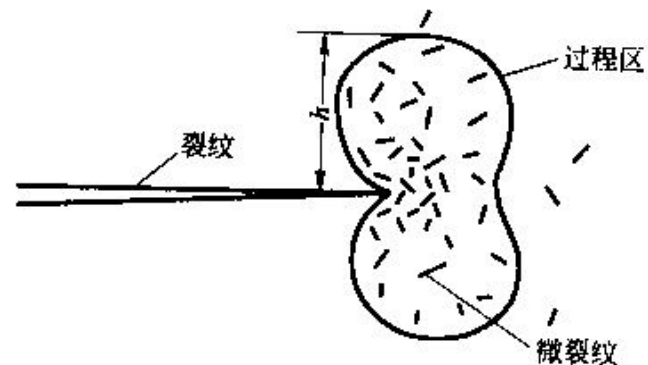


应力诱发微开裂增韧

- 当 $\Delta \alpha > 0$, $d < d_c$ 时, 在宏观裂纹的尖端由于外加应力的作用将出现一个微开裂过程区, 如图。

产生应力诱发调到开裂时第二相颗粒存在最大粒径 d_c 和最小粒径 d_{\min} , 当 $d > d_c$ 时材料在从烧结温度冷却到室温 T_R 时将产生自发开裂, 当 $d < d_{\min}$ 时, 外加应力不能在裂纹尖端诱发微开裂。

增加第二相颗粒的体积含量和粒径可以提高应力诱发微开裂的增韧效果, 但过分增加容易导致微裂纹的连通, 对材料强度不利。





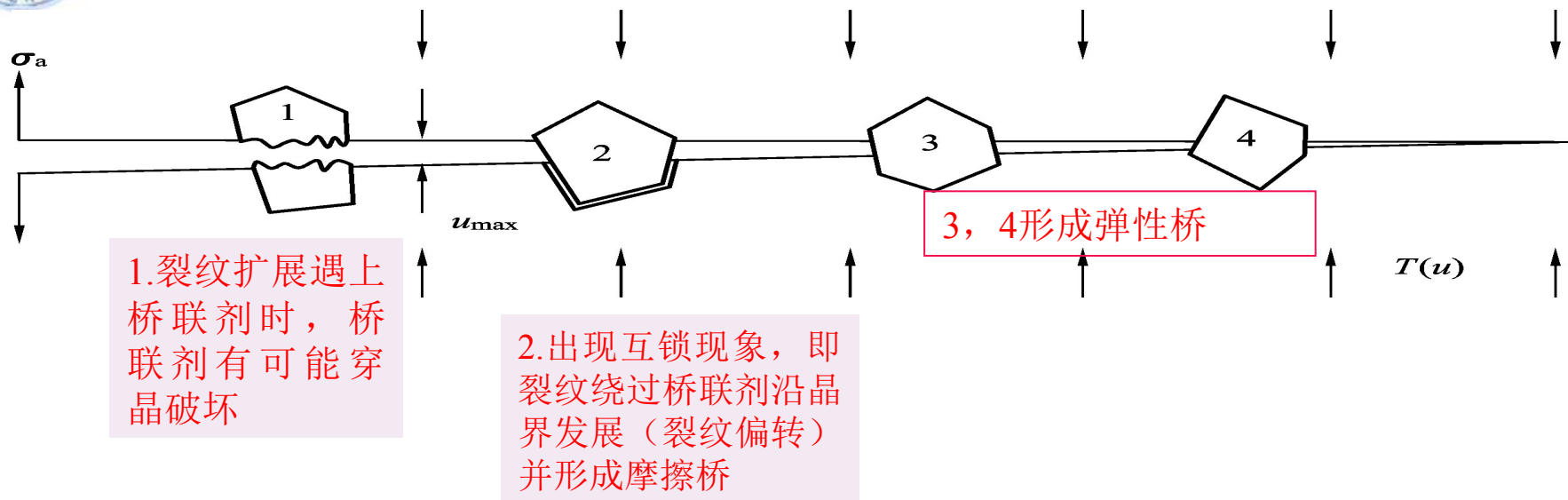
残余应力场增韧

当 $d < d_{\min}$ 时，不能在裂纹尖端诱发微开裂，但裂纹尖端将与颗粒周围应力场相互作用，其裂纹扩展的微观过程如上图中裂纹的偏转。这种由于裂纹与颗粒周围应力场相互作用所导致的裂纹偏转与裂纹直接和颗粒相互作用所导致的裂纹偏转不同。同时，必须注意到，对于残余应力场增韧，第二相颗粒越粗越有利。



裂纹桥联增韧

- 裂纹桥联由未断裂带或伴随裂纹生长的两个相近裂纹面之间的摩擦作用而形成
- 多晶陶瓷在裂纹尖端后面断裂带形成桥联过程被增韧，桥约束了裂纹张开位移，降低了裂尖处的应力，或本身变形时吸收了能量
- 裂纹桥联是一种裂纹尖端尾部效应，发生在裂纹尖端后方，由某显微结构单元(bridging element, 桥联剂)连接裂纹的两个表面并提供一个使两个裂纹面相互靠近的应力 $T(u)$ ，即闭合力，导致应力强度因子 K 随裂纹扩展而增加
- 桥联剂可人为引入（如纤维复合材料、延性粒子补强陶瓷），也可以由于局部非均质性而在裂纹扩展时产生（如弱的或较柔性的晶界区，或由于在工艺过程中所产生的残余应力的变化



• 外加应力强度因子 K_A 与裂纹长度决定的断裂韧性 K_{RC} 相平衡

$$K_A = K_{RC} = K_1 + K_2 = [E (J^C + \Delta J^{cb})]^{1/2}$$

K_1 —裂纹尖端断裂韧性（受裂纹偏转影响）

K_2 —由于裂纹尾部桥联产生的平均闭合应力 $T(u)$ 导致的增韧值

E —复合材料的弹性模量

J^C —复合材料裂纹尖端能量耗散率

ΔJ^{cb} —由于裂纹桥联导致的附加能量耗散率

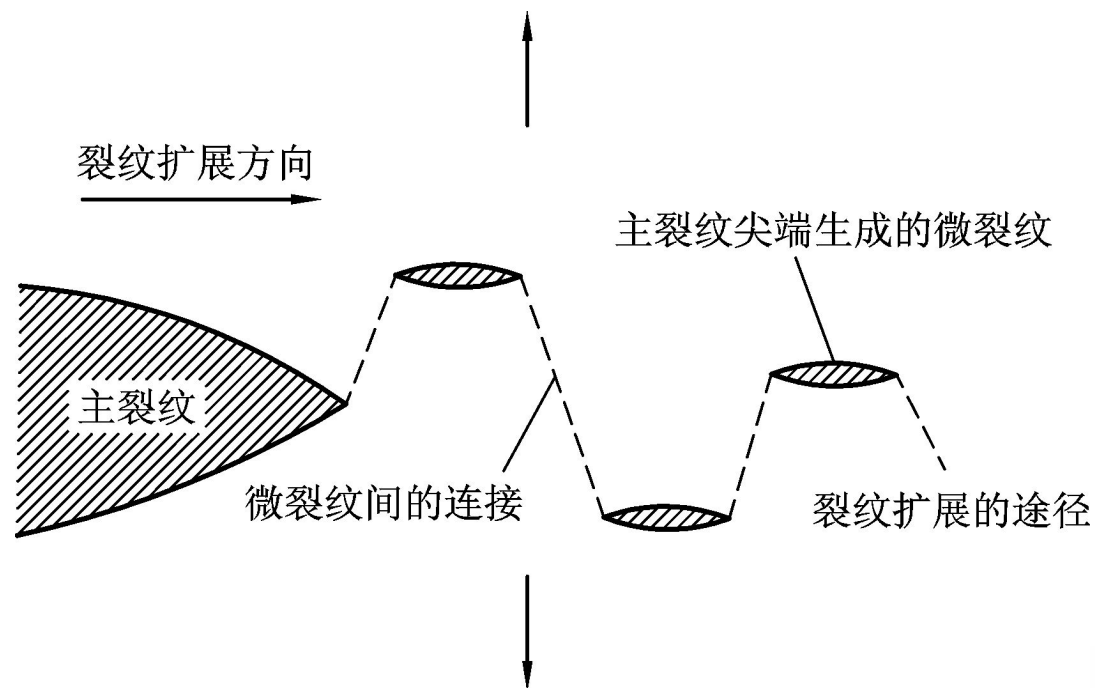


裂纹偏转增韧

- 裂纹偏转是指在裂纹扩展过程中当裂纹前端遇上某显微结构单元（或称偏转剂，deflection element）时发生的倾斜和扭转，即裂纹在材料中呈锯齿状的扩展现象，它是一种裂纹尖端效应
- 发生裂纹偏转的主要原因：第二相与基体弹性模量的差异、界面效应或热错配产生的内应力的影响，特别是内应力的不均匀性和界面等与裂纹的相互作用



- 主裂纹尖端产生微裂纹时，微裂纹会与主应力轴垂直，随后微裂纹间又可能形成连接，断裂后可以观察到裂纹的偏转，并使强度和断裂韧性发生变化





裂纹偏转使断裂韧性提高的原因

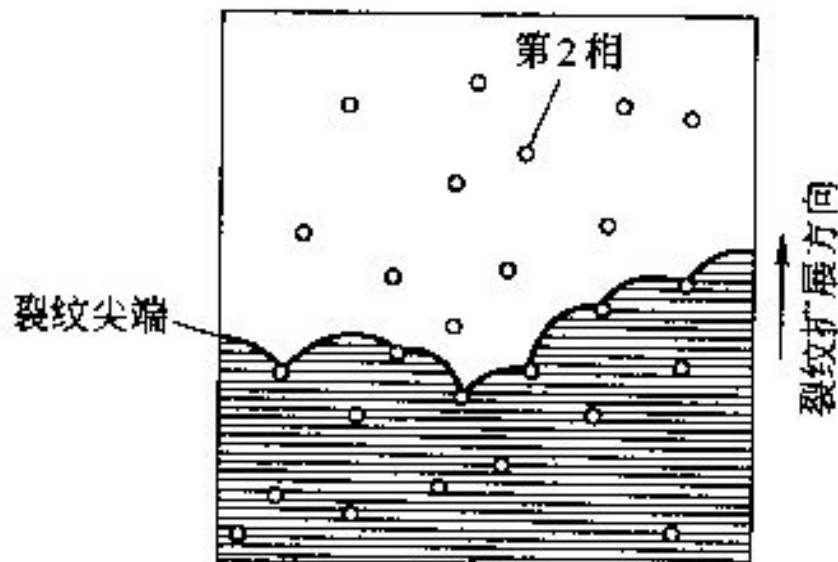
- 由于裂纹以锯齿状扩展时表面积的增加和应力场分布的变化
- 脆性多晶材料的晶粒细化使韧性提高，主要是因为沿晶界进行的裂纹扩展的路途变长，使裂纹转向次数增多，使所需的能量增加的结果



裂纹弯曲增韧

- 当裂纹扩展时，由于遇到强化相的阻碍使尖端路径弯曲，从而提高断裂韧性。

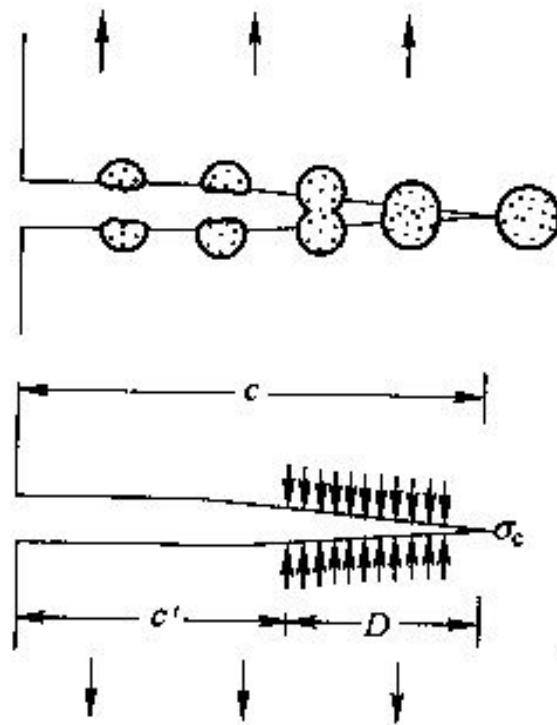
在该机理中，假定由于第二相的存在使在材料中扩展的裂纹尖端由直线变成曲线是韧化的根本所在。由于第二相的存在使裂纹从第二相突出。





延性颗粒增韧

- 在脆性材料基体中加入第二相延性颗粒能够显著提高材料的断裂韧性，其增韧机理包括由于塑性变形区导致的裂纹尖端屏蔽，主裂纹周围微开裂以及延性裂纹桥。





第二相颗粒强韧化复合材料的设计

(1) 第二相颗粒的选择:

- a. 与基体间的化学相容性与共存性
- b. 与基体间的物理匹配与强化
- c. 与晶界相间的匹配性
- d. 第二相颗粒的尺寸与数量

(2) 其他成分的选择



纤维与晶须增韧补强

纤维强韧化是陶瓷强韧化方法中效果最为显著的一种方法，能同时提高材料的韧性和强度，是除细晶强化方法其他强化方法所不及的。

可通过适当的成分设计和工艺控制，某些陶瓷材料在烧结过程中，能在原位(in-suit)形成一些具有针状、条状或板状等有较大长径比的晶粒，类似晶须增韧效应，称为“原位生成纤维(晶须)强韧化”或“自生纤维(晶须)强韧化”。



强韧化机理

纤维增强陶瓷基复合材料(CMC)的断裂过程一般为：基体中出现裂纹、纤维与基体发生界面解离、纤维断裂和拔出。

纤维增韧的机制有纤维桥联、裂纹偏转(或分岔)和纤维拔出等三种方式。



增强作用

- 纤维起着骨架的作用，基体材料仅起着传递力的作用，即利用金属、水泥、橡胶、塑料等基体相的塑性流动，将应力传递给纤维
- 材料的强度主要是由纤维的强度、纤维与基体界面的粘接强度以及基体的剪切强度决定的
- 纤维的长短和纤维在基体相中的排列方式对复合材料的力学性能影响是不一样的



纤维增强复合材料

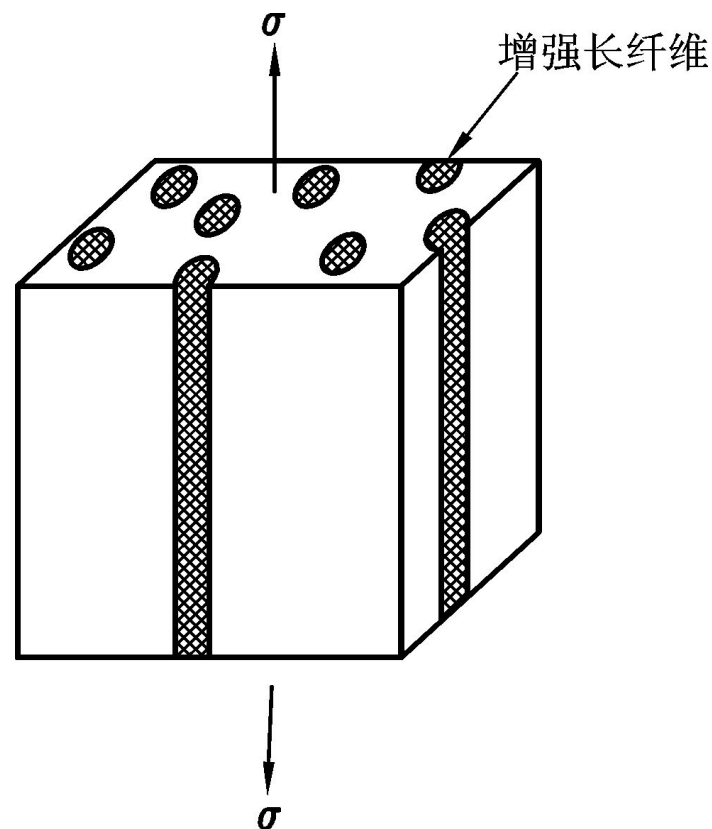
- 复合材料的纵向强度可以由混合原理得到：

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m$$

V_f 是纤维的体积分数， σ_c 、 σ_f 、 σ_m 分别是复合材料、纤维和基体材料的强度

- 复合材料的纵向弹性模量也可由下式计算：

$$E_c = V_f E_f + (1 - V_f) E_m$$





单向纤维排布强化复合材料横向性能

• 单向纤维排布强化复合材料的横向性能

1. 强度

组成材料中基体和纤维强度最低者为整体材料的强度，这样的复合不起强化作用

2. 复合材料的横向弹性模量

$$E_C = \frac{E_f E_m}{V_f E_m + (1 - V_f) E_f}$$

- 为了使复合材料的两方向上都达到强化，可以将纤维交叉布设
- 任何形式的复合材料其强度和弹性模量居间，就是强度和弹性模量最高不会超过纵向计算的结果，而最低不会低于横向情况的计算结果



短纤维强化(晶须强化)

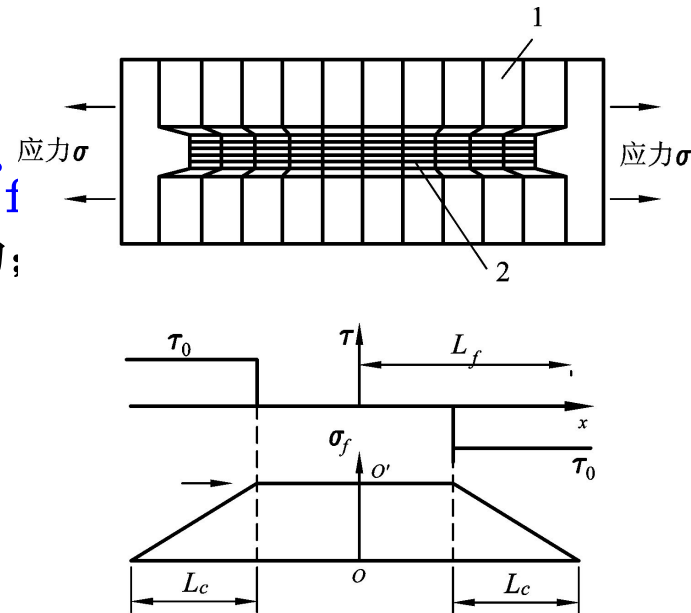
- 长度为 $2L_f$ 的纤维在基体中，从纤维两端向内，长 dx 的纤维上的力平衡为

$$\pi r_f d\sigma_f = -2\pi r_f \tau_0 dx$$

作用 r_f 为纤维的半径； σ_f 为纤维所受的正拉应力； τ_0 为纤维界面上所受的剪切应力

- 上式称为剪切滞后模型
(Shear Lag Theory)

在界面剪切应力的作用下，在纤维长度上，从端头向内的变化就等于纤维长度上所受正拉力的提高，即外加载荷可以通过在纤维两端界面处的摩擦力传递给纤维，强化材料



12-21

短纤维强化复合材料的变形模型
1—基体；2—纤维



短纤维临界长度

- 只有当纤维的长度超过这个值时，才可能充分地将载荷传递给纤维，才能强化材料

- 临界长度 L_c 为： $L_c = (\sigma_f \cdot d) / (2 \cdot \tau_0)$

σ_f 为纤维强度； d 为纤维直径； τ_0 为界面处纤维所受剪切应力，可以近似认为 τ_0 等于基体的剪切强度

- 只要纤维的长度与直径的比大于这个临界值，这样的短纤维的强化效果等于长纤维纵向强化情况；小于临界尺寸的纤维，不能充分强化

- 用来计算短纤维增强复合材料的强度是不可行的，重要的是概念和对机理理解的理论价值



复合材料实际强度近似计算公式

- 广泛使用的是从剪切滞后模型得出的一个短纤维强化

复合材料的强度近似计算公式

$$\sigma_C = \sigma_m \left[\frac{V_f (s + 4)}{4} + (1 - V_f) \right]$$

σ_m 是基体的屈服强度； V_f 是纤维的体积含量分数； s 是纤维的长度与直径比



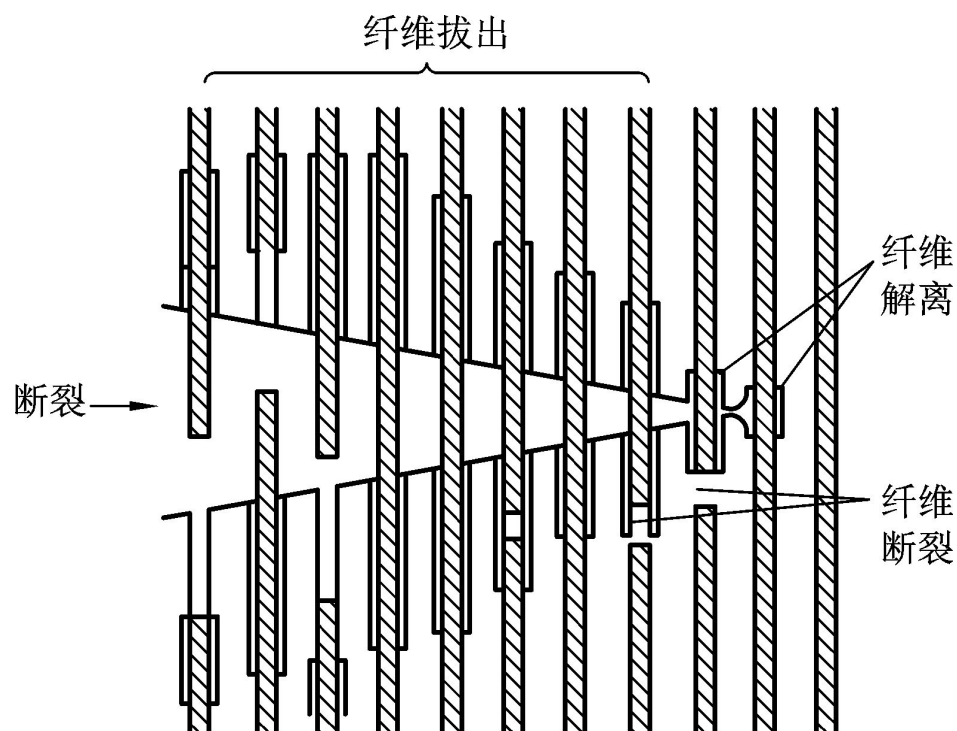
增韧作用

- 纤维增韧的机制有纤维桥联、裂纹偏转(或分岔)和纤维拔出等三种方式
- 纤维强韧化的效果取决于纤维和基体本身的性质、它们之间性能的对比关系以及界面的结合状态
- 要想获得良好的增韧效果，还必须要考虑纤维与基体之间的物理相容性和化学相容性
- 选材时应尽量选择相容性好的纤维与陶瓷基体的组合，若条件无法满足，可通过对基体性能进行调整或对纤维表面进行适当的涂层处理等办法来改善相容性



桥联增韧

- 当基体出现裂纹后，纤维像“桥梁”一样，牵拉两裂纹面，抵抗外力，阻止裂纹进一步扩展，从而提高材料的韧性和强度。此机制是高温增韧补强的重要机制之一。





裂纹偏转增韧

- 当裂纹尖端遇到弹性模量比基体大的纤维时，裂纹偏离原来的前进方向(或分岔)，沿纤维与基体的结合面(引起纤维与基体界面发生分离)或在基体内扩展，这种改变扩展方向的非平面裂纹具有比平面裂纹更大的表面积和表面能，因而可以吸收更多的断裂功，从而起到增韧作用。这也是高温增韧的一种有效方法。



拔出效应

- 拔出效应是指纤维在外力作用下从基体中拔出，靠界面摩擦吸收断裂功而增韧。此效应不随温度的升高而变化，因此也是一种有效的高温增韧机制。
- 库珀 (G. A. Cooper) 推导出纤维从基体中的拔出功 W_p 为：

$$W_p = \frac{V_f \tau D^2}{12R}$$

V_f —纤维的体积分数； τ —纤维与基体之间的剪切应力；

D —纤维上两个缺陷点之间的平均距离； R —纤维半径

- 要提高纤维拔出功，可通过增加纤维的体积分数、减小纤维直径和增大纤维与基体间的剪切应力（即界面结合力或称做界面结合强度）来实现



- 纤维与基体间的结合太弱，稍受力纤维就从基体中拔出，基体无法把外界载荷传递给纤维，纤维不能成为承受载荷的主体，因而强韧化效果差，甚至可能因结合稀松，纤维的存在类似于孔洞，反而会降低强度和韧性
- 纤维与基体的界面结合强度高，则不能发生纤维与基体的界面解离（裂纹偏转的一部分）和纤维的拔出，材料将以灾难性的脆性方式断裂而不是以韧性方式断裂，虽然可以提高强度但不能提高韧性
- 界面强度应适中，不能高于纤维的断裂强度
- 界面脱黏是保证纤维拔出的条件，须满足如下关系：

$$E_i/E_f \leq 1/4$$

E_i —界面断裂能； E_f —纤维的断裂能



纤维与基体界面的相容性

- 界面的物理相容性

纤维与基体间弹性模量和线膨胀系数的关系。

- 界面的化学相容性

在烧结和使用温度下，纤维和基体间不发生化学反应及纤维性能在该温度下不致退化，否则纤维的增强韧补作用要降低，而且还会给出材料带来缺陷导致材料性能下降。



常用的纤维和晶须

目前已有的纤维与晶须有近百种，但性能较好，价格较低，已实现工业化生产的只有碳纤维、碳化硅纤维、氮化硅纤维、氧化铝纤维、碳化硅晶须等。

(1) 碳纤维：

(2) 碳化硅纤维：以碳和硅为主。

(3) 氮化硅纤维：主要组分为氮化硅并含有少量
碳化硅和氧化

硅。

(4) 氧化铝纤维：分长纤维和短纤维。

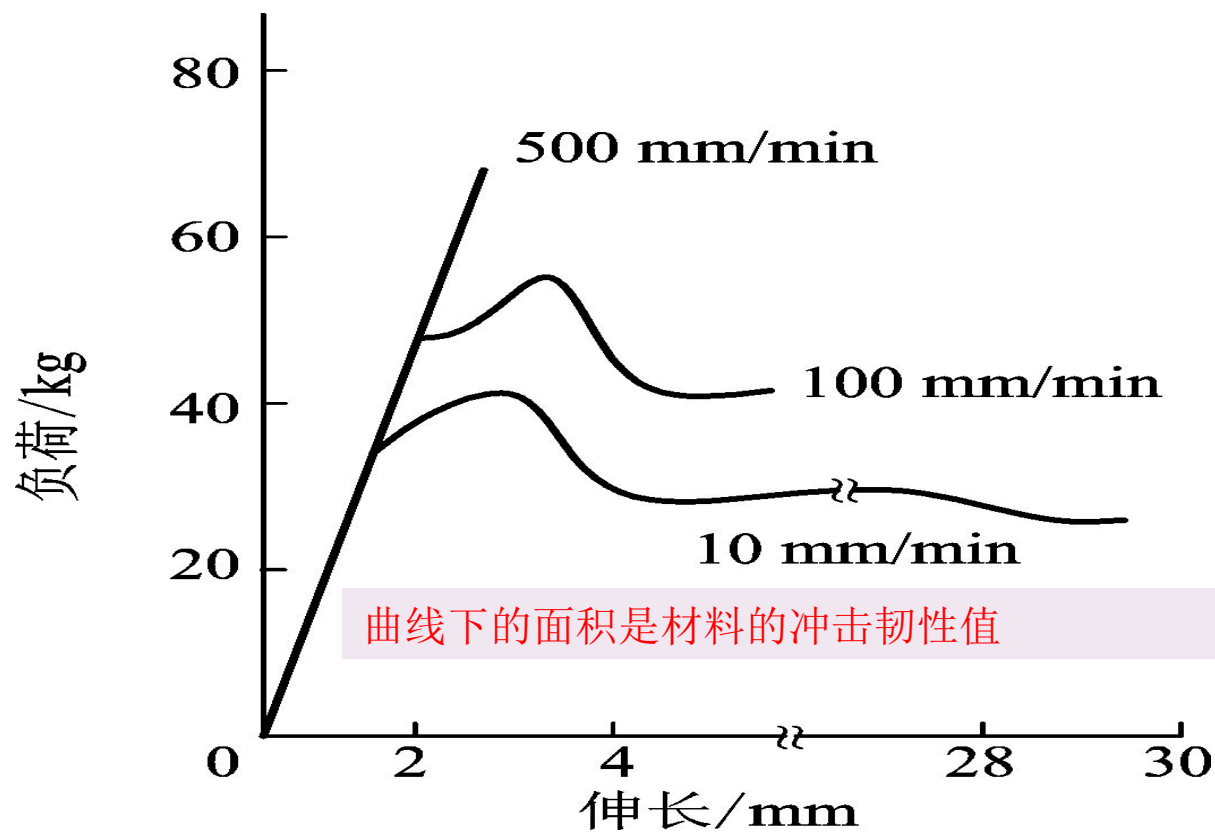
(5) 碳化硅晶须：有 α -SiC 和 β -SiC 两类。

三、高聚物的强韧化

- 高分子材料大分子链的主价键力、分子间力和大分子的柔顺性是决定其强度的主要因素
- 在研究高子材料的力学性能时，必须注意分子间作用力的影响。一般情况下是链段间次价键先断裂，然后应力集中到取向的主链上，导致主链被拉断，最终引起材料的破坏
- 实际高聚物材料总是带有许多缺陷或裂缝的，聚合物材料的强度还与材料中的缺陷（如裂缝、空穴、气泡、杂质等）有关，缺陷引起应力集中
- 对材料强度影响最大的是分布在材料表面的裂缝以及分布在材料中最致命的缺陷



拉伸速度对硬聚氯乙烯的 应力—应变曲线的影响





提高高聚物材料断裂能的具体途径

1. 提高断裂强度

2. 提高断裂形变

- 拉伸速度增大断裂强度增大，伸长率减小，冲击韧性下降
- 提高温度，使试验温度高于玻璃化温度 T_g 则断裂强度下降，断裂伸长率增大
- 通常材料冲击韧性随着伸长率增大而增大
- 非晶态高分子链越柔顺，相对分子质量越大，其冲击韧性越高



高聚物材料断裂能

- 玻璃纤维增强热固性树脂是提高断裂强度、克服脆性的一个典型例子
- 将塑料与少量橡胶或其它弹性体共混或者采用接枝共聚的方法均可改善塑料的韧性，提高塑料的断裂变形和断裂能
- 聚苯乙烯的冲击强度为 $12.4 \sim 21.4 \text{ J/m}$ ；高抗冲聚苯乙烯（HIPS）的冲击强度为 $26.7 \sim 427 \text{ J/m}$
- 硬聚氯乙烯冲击强度为 $21.4 \sim 160.2 \text{ J/m}$ ，聚氯乙烯共混物PVC/NBR、PVC/PB/NBR、PVC/CPE等的冲击强度可提高到 $160.2 \sim 1067.6 \text{ J/m}$



影响高聚物实际强度和韧性的因素

1. 与材料本身有关的，包括高分子的化学结构、分子量及其分布、交联、结晶、取向、增塑、填充、共混等
2. 与外界条件有关的，包括温度、湿度、应变速率、流体静压力等



高分子链结构对强度、韧性的影响

- 化学结构的影响
- 分子量的影响
- 交联的影响



化学结构对高分子强度、韧性的影响

- 高聚物的强度来源于主链化学键和分子间的相互作用力，所以增加高分子的极性或产生氢键都可使材料强度提高
- 如低压聚乙烯的拉伸强度只有9~15MPa，聚氯乙烯因有极性基团，拉伸强度达50MPa，尼龙有氢键，拉伸强度可高达60~83MPa，氢键密度越高，强度越高
- 但如果极性基团过密，致使阻碍高分子链段的活动性，则冲击强度减小，材料表现为脆性



化学结构对高分子强度、韧性的影响

1. 主链含有芳杂环的高聚物，其强度和模量都比脂肪族主链的高

如芳香尼龙的强度和模量比普通尼龙的高，聚苯醚比脂肪族聚醚高，双酚A聚碳酸酯比脂肪族聚碳酸酯高

2. 主链含有芳杂环的高聚物脆化温度远远低于玻璃化转变温度，甚至远远低于室温，在很宽的 T_b-T_g 范围内都能出现屈服与冷拉，表现出良好的韧性

如双酚A聚碳酸酯的 $T_g=170^{\circ}\text{C}$ ，脆化温度 $T_b=-200^{\circ}\text{C}$

- 主链含芳杂环的高聚物兼具良好的刚度、强度和韧性，新型的工程塑料大多具有这类主链结构



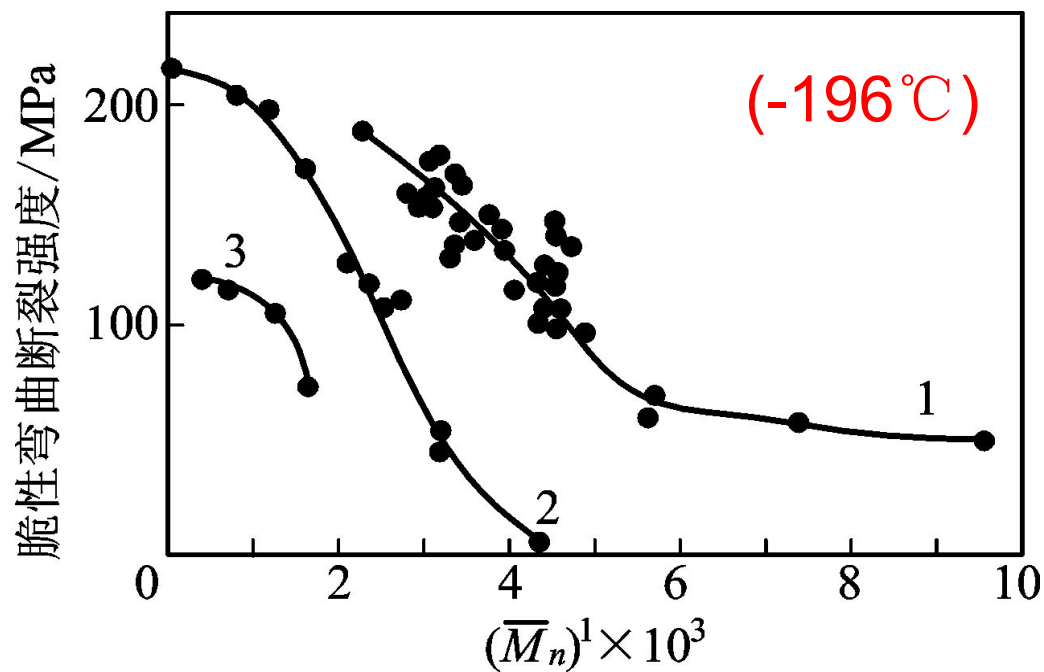
几种常用塑料的力学性能

材 料	密度 (g/cm ³)	拉伸模量 (10 ² MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂 伸长率(%)	冲击强度 (J/m)*
聚乙烯 (高密度)	0.917~ 0.932	1.7~2.8	9.0~14.5	100~650	不断
聚氯乙烯	1.30~1.58	24~41	41~52	40~80	21~1070
尼龙66	1.13~1.15	-	76~83	60~300	43~110

* 试样厚度为3.2mm



聚合物的脆性断裂强度与分子量的关系



1-聚乙烯

2-聚甲基丙烯酸甲酯

3-聚苯乙烯



分子量对高分子强度、韧性的影响

- 同系聚合物分子量较低时，断裂强度随分子量的增加而提高
- 同系聚合物分子量较高时，强度对分子量的依赖性逐渐减弱，分子量足够高时，强度实际上与分子量无关
- 如果材料中存在分子量低于临界分子量的低分子组分，在使用中容易出现开裂现象
- 高聚物的屈服强度与分子量的关系不大
- 材料的断裂强度随分子量的增加而提高，材料的脆化温度逐渐降低；在相同的温度下，材料的韧性提高

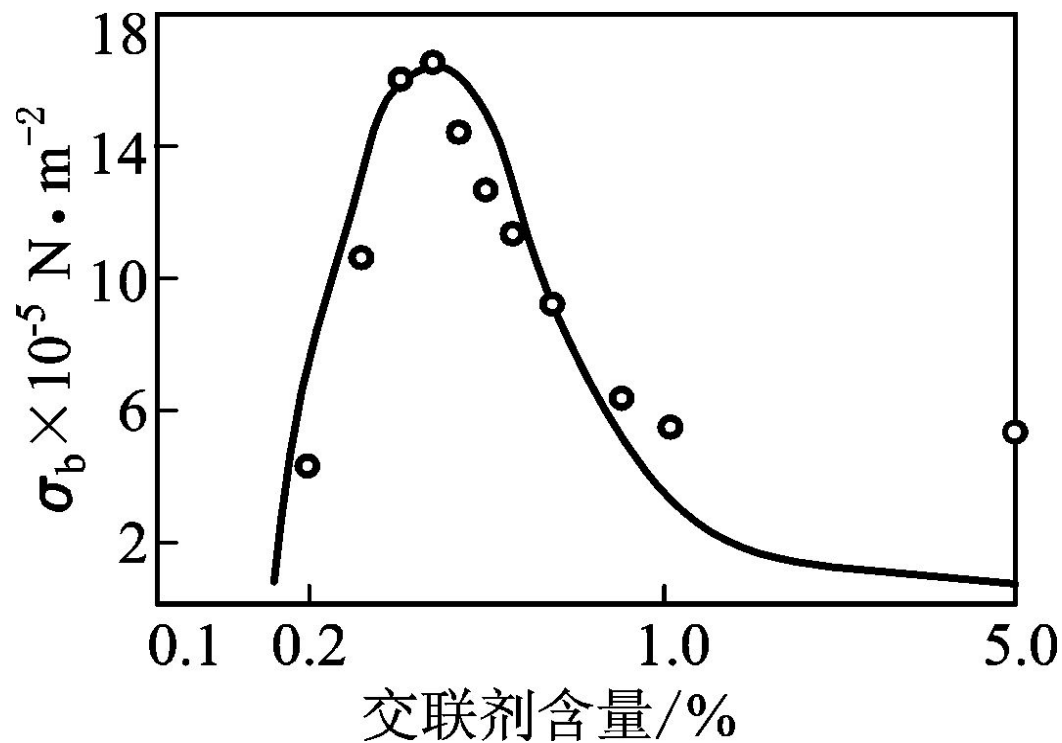


交联对高分子强度、韧性的影响

- 适度的交联可有效地增加分子链间的作用力，使高聚物材料的断裂强度提高
- 对于起始分子量很高的橡胶而言，轻度的交联能大幅度提高它的断裂强度，但交联密度过高，强度反而迅速下降
- 交联密度较高时，交联点的分布不均匀。在外力作用下，应力往往集中在少数网链上，促进橡胶断裂
- 交联对分子量很高的刚性高聚物断裂强度几乎没有影响，但能提高它们的屈服强度，交联使塑料的脆化温度提高



丁苯橡胶的拉伸强度与交联剂含量的关系





高分子聚集态结构对强度、韧性的影响

- 结晶的影响
- 取向的影响
- 增塑剂的影响
- 填料的影响
- 共聚和共混的影响
- 应力集中的影响





结晶对高分子强度、韧性的影响

- 对于韧性塑料，随结晶度的提高，其刚度（或硬度）、强度提高，而韧性下降
- 对于刚性塑料，由于非晶区玻璃态的模量与晶态模量的差别比较小，结晶度对刚度的影响是有限的，但会明显降低材料的韧性，甚至强度也有所下降
- 球晶大小对结晶性高聚物强度与韧性影响
- 在有些情况下球晶大小的影响超过结晶度的影响
- 部分结晶高聚物的强度取决于折叠链晶片间与球晶之间“连结链”的数目，连结链越多，材料的强度越高
- 缓慢冷却中形成大球晶，晶片之间和球晶边界之间成为材料中最薄弱的微区，使材料的强度和韧性降低
- 采取适当的工艺措施，例如加入成核剂，使材料中形成均匀的小球晶或微晶，则由于“连结链”数目多，结构均匀，有可能同时获得良好的刚度、强度和韧性



不同结晶度的聚乙烯的性能

性 能	结 晶 度			
	65	75	85	95
相对密度	0.91	0.93	0.94	0.96
熔 点(°C)	105	120	125	130
拉伸强度(MPa)	14	18	25	40
伸长率(%)	500	300	100	20
冲击强度J/m ²	54	27	21	16
硬度	130	230	380	700



取向对高分子强度、韧性的影响

1. 取向方向上的强度和模量高于垂直于取向方向上的相应值，阻止裂纹沿垂直于分子链的方向扩展

如在橡皮试样拉伸

2. 取向也能使材料屈服强度表现出各向异性，低于对断裂强度的影响

- 随取向程度提高，断裂强度提高，材料的脆化温度下降，未取向时室温下表现为脆性的材料，经拉伸取向后可能转变为韧性材料
- 例子是有机玻璃，未拉伸的普通有机玻璃的 T_b 在室温附近，而双轴拉伸定向有机玻璃 T_b 可低于室温，拉伸度比较高时，可使 T_b 下降到 -40°C

3. 当取向程度很高时，高分子链都高度伸展了，在外力作用下，在取向方向上继续形变的能力很小（模量和屈服强度都很高），材料又会表现出脆性来





增塑剂对高分子强度、韧性的影响

- 加入增塑剂会导致材料的断裂强度下降
- 强度的降低值与加入的增塑剂量约成正比，有些脆性塑料加入增塑剂后强度反而提高
- 加入增塑剂降低材料的屈服强度，从而提高材料的韧性
- 反增塑现象：有些增塑剂可能会抑制高分子链上某些基团的运动，使材料在玻璃态时反而变脆



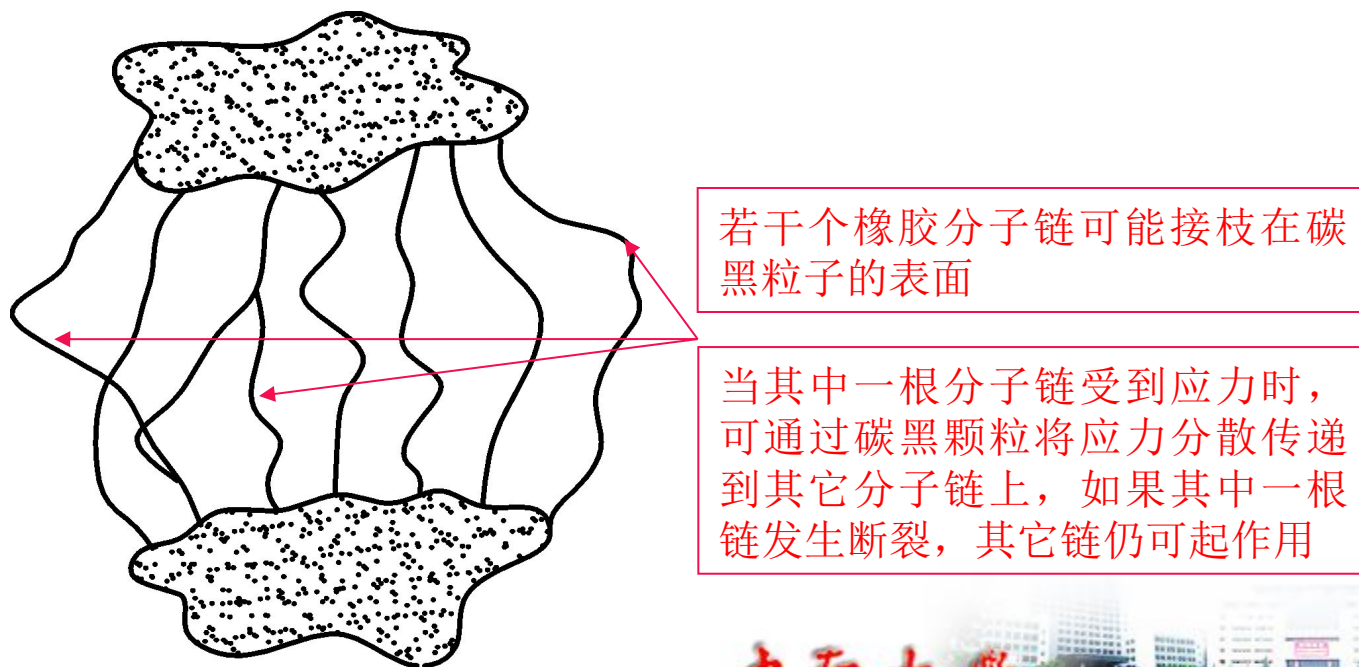
填料对高分子强度、韧性的影响

- 惰性填料：只起稀释作用，降低成本，强度下降
- 活性填料：能提高高聚物材料强度的填料
- 它们对高聚物的增强效果既与填料的性质有关，也与填料与高聚物之间的亲合力有关
- 如天然橡胶中加入20%的胶体碳黑，拉伸强度由原来的16MPa提高到26MPa
- 丁苯橡胶本身的拉伸强度很低，只有3.5MPa，几乎没有实用价值，加入碳黑后，拉伸强度可提高到20~25MPa，与天然橡胶接近
- 酚醛树脂本身是脆性材料，加入木粉后，冲击强度提高几十倍
- 环氧、不饱和聚酯等热固性树脂加入玻璃纤维后，强度可以与钢材相比美（称为玻璃钢）



炭黑增强橡胶机理示意图

- 填料粒子的活性表面能与若干个高分子链相结合，形成一种交联结构
- 粉状填料对橡胶的增强效果较好，而对玻璃态和结晶性刚性塑料的增强效果较差





纤维状填料对高聚物的增强作用

- 纤维增强材料的冲击韧性比纯基体的高得多
- 恰如混凝土中钢筋对水泥的增强作用一样
- 纤维是主要的承力组分，纤维增强高聚物比纯高聚物能承受高得多的应力
- 纤维增强材料断裂时，除了基体和纤维的断裂之外，还包括纤维从基体中拔出的过程，后者需消耗大量的能量



共聚和共混对高分子强度、韧性的影响

- 效果与两相的化学组成和结构、两相的分子量、分散相的含量、粒径、交联度和接枝率等因素有关，也与两相之间的相互作用力有关
- 接枝的效果比共混的效果好得多

接枝与共混改性聚苯乙烯的冲击强度比较

聚 合 物	橡胶相力学损耗 $\text{tg}\delta$	冲击强度(缺口) J/m
聚苯乙烯	-	16
聚苯乙烯+5%丁苯胶(共混)	0.030	21
聚苯乙烯+5%丁苯胶(接枝)	0.080	64
聚苯乙烯+5%顺丁胶(共混)	0.045	16
聚苯乙烯+5%顺丁胶(接枝)	0.110	53



应力集中对高分子强度、韧性的影响

- 应力集中物（裂缝、空隙、缺口、银纹和杂质等）是影响高聚物强度与韧性的主要原因之一
- 裂纹对材料的强度不利，同时材料的强度还与裂缝出现的几率有关
- 减少内应力、裂缝、杂质和气泡是提高塑料制品强度的关键
- 银纹使制品光学透明度降低、抗张强度下降，有害，通常成为断裂裂缝的前奏

所以脆性高聚物中银纹越多，其耐冲击强度反而有所提高
制造一些银纹来改善材料的耐冲击性，如橡胶改性的聚苯乙烯和ABS塑料都具有十分优异的耐冲击性



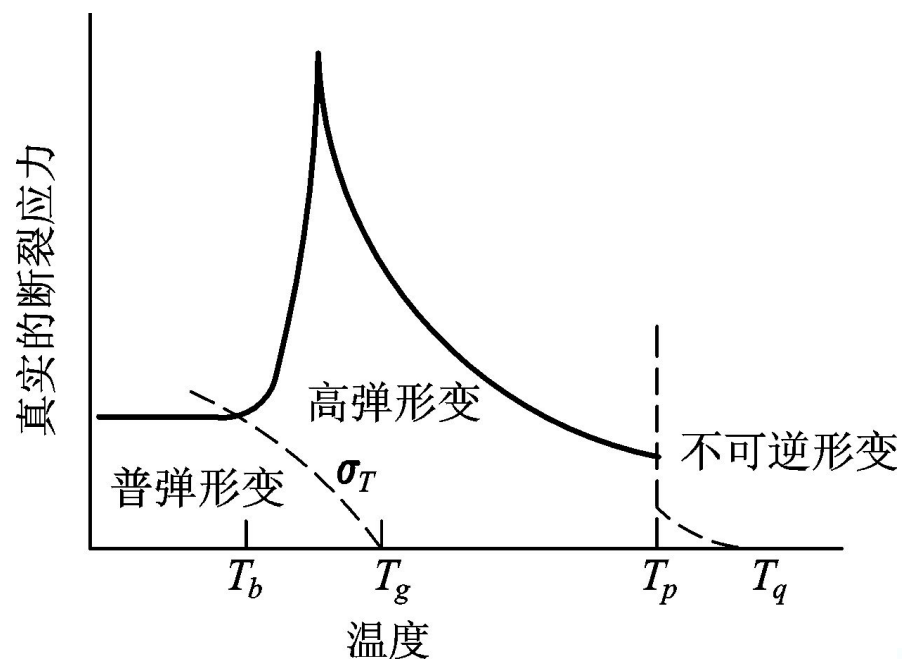
外界条件对强度、韧性的影响

- 温度、应变速率和流体静压力等外界条件对它们的强度和韧性有显著的影响
- 高聚物处于脆性状态时 ($T < T_b$)，其断裂强度受温度的影响不大，温度下降时，强度略有提高



非晶态高聚物的断裂强度与温度的关系曲线

- 非晶态高聚物的断裂强度与温度的关系曲线
- 高弹态高聚物的断裂强度随温度的下降而急剧提高
- 温度略低于 T_g 时，断裂强度达到最大值
- 之后随温度的继续下降，强度又大幅度降低
- 到 $T < T_b$ 时，脆性强度又随温度降低略有提高





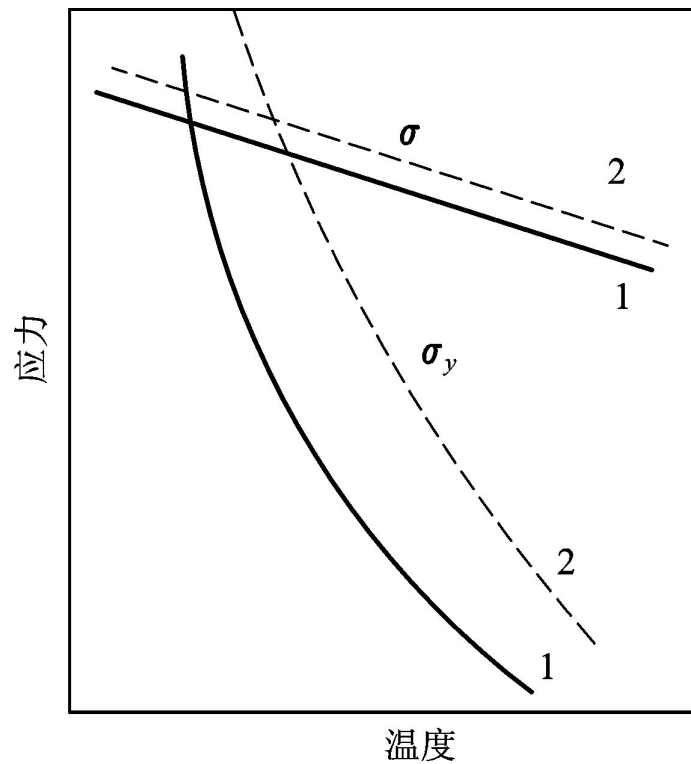
应变速率、流体静压力 对高分子强度、韧性的影响

- 应变速率提高相当于温度下降，即高聚物的脆性断裂强度随应变速率的增加略有提高，屈服强度随应变速率的增加有较大幅度的上升，使材料脆化温度随应变速率的增加而提高
- 许多高聚物在一定的温度下慢速拉伸时表现为韧性断裂，而在快速拉伸时转变为脆性断裂
- 流体静压力对高聚物强度和韧性的影响与应变速率的影响相当

增加流体静压力，使材料的强度提高，韧性下降



应变速率对脆化温度的影响



应变速率按曲



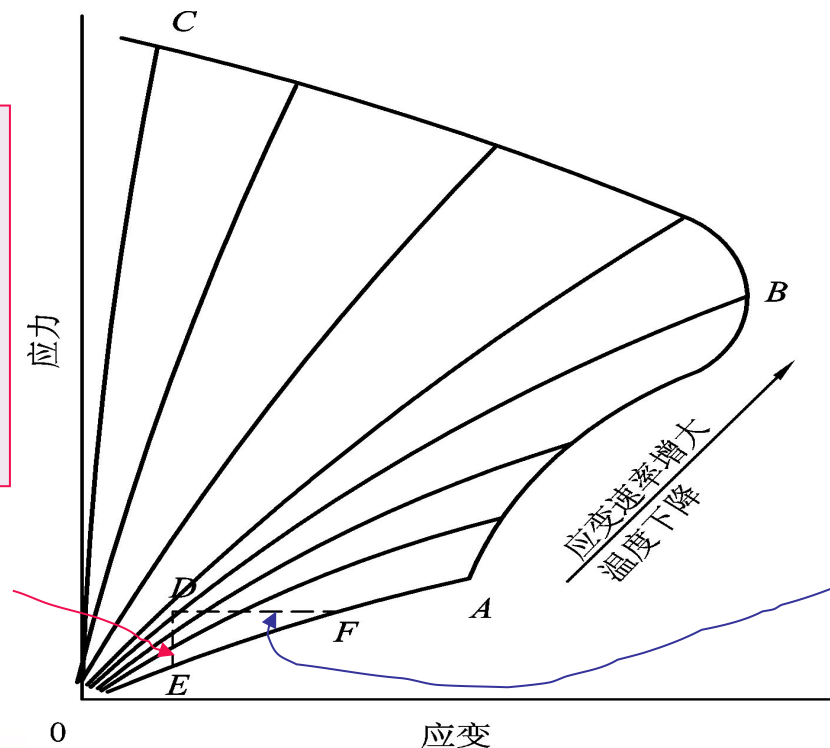


温度和应变速率

对高聚物应力—应变行为影响

- 不同温度和不同应变速率下测定一种高聚物的拉伸应力—应变曲线，将各曲线的断裂点连结起来，得到断裂包络线

材料的应力—应变行为沿OB发展到D，维持应变不变，则材料的应力将随时间逐渐衰减（应力松弛），直到E点断裂。



材料的应力—应变行为沿OB发展到D，然后维持应力不变，则材料的伸长应变将随时间逐渐增加（蠕变），直到F点断裂

