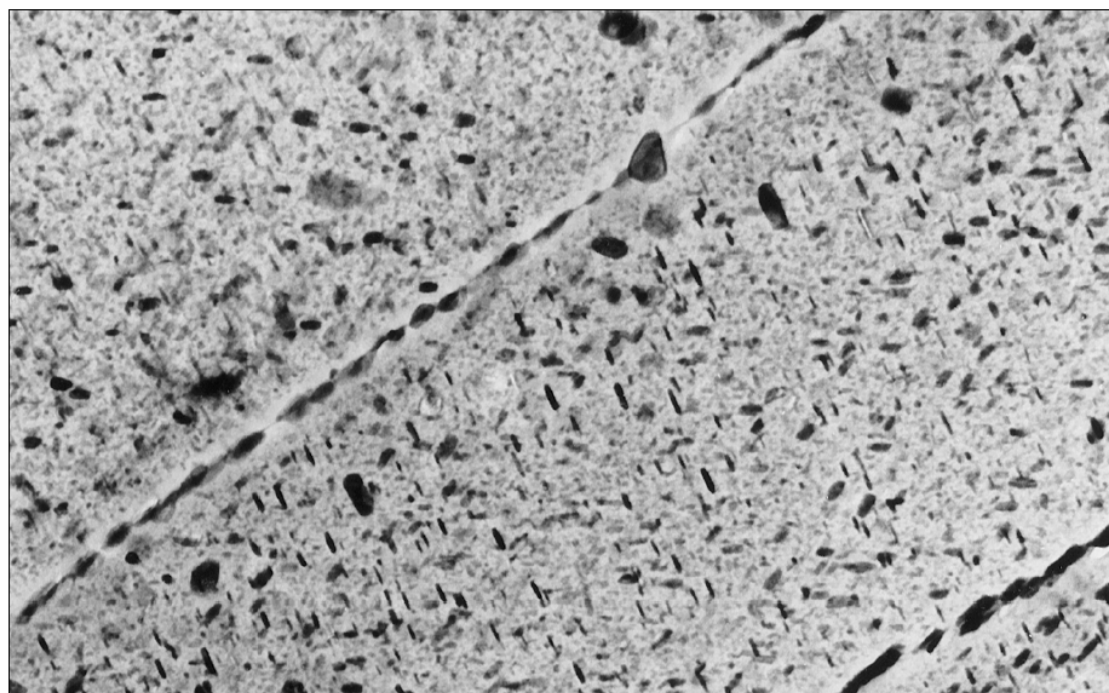
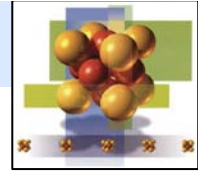


## 第十一章 相變化

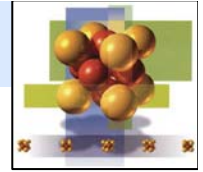
上圖：飛行中之波音 (Boeing) 767 客機(照片由Boeing Commercial Airplane Company提供)。下圖：經析出硬化 7150-T651鋁合金( 6.2 鋅、2.3銅、2.3鎂、0.12鉛，其餘為鋁 )之穿透式顯微照片。此種鋁合金用於上圖波音 767 客機之上翼表面、部份機翼內部結構以及部份機身。照片中淺色基質相是鋁固溶體，小板狀的黑色析出顆粒主要是過度的  $\eta'$  相，其餘析出顆粒為平衡組成的  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) 相。注意圖中的晶界「鑲嵌」(decorated) 著析出顆粒。放大 80,475倍 (此電子顯微照片由服務於Boeing Commercial Airplane Company之 G.H. Narayanan 與 A.G. Miller 提供)。



# 本章章節



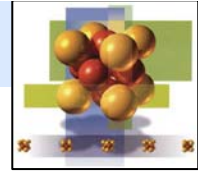
- 11.1 簡介
- 11.2 基本概念
- 11.3 相變化動力學
- 11.4 介穩與平衡狀態
- 11.5 恆溫相變化圖 ↓
- 11.6 連續冷卻相變化圖
- 11.7 鐵－碳合金的機械行為
- 11.8 回火麻田散鐵
- 11.9 鐵－碳合金相變化回顧
- 11.10 熱處理
- 11.11 硬化機構
- 11.12 其他考量
- 11.13 結晶化
- 11.14 熔融
- 11.15 玻璃相轉變
- 11.16 熔點及玻璃相轉變溫度
- 11.17 影響熔點與玻璃相轉變溫度的因素



# 爲什麼要研習相變化？

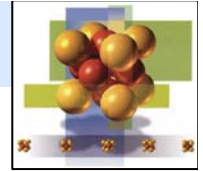
想要獲得所需機械性質，一般要實施熱處理，使材料進行相變化。時間、溫度與相變化的關係可以從改良的相圖中清楚看出，因此必須了解如何利用這些相圖設計熱處理程序，以獲得理想的室溫機械性質。例如不同熱處理條件的共析鋼 (含碳 0.76wt% )，其抗拉強度介於 700MPa ( 100,000psi ) 與 2,000MPa ( 300,000psi ) 之間。

# 11.1 簡介 (Introduction)



- 顯微組織影響機械及其他性質，而顯微組織是相變化的結果。
- 本章首先討論相變化的基本原理，其次說明相變化在鐵—碳合金顯微組織的演進過程中所扮演的角色，以及顯微組織的改變對機械性質的影響。
- 最後將探討高分子的結晶、熔點與玻璃相轉變溫度。

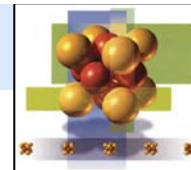
# 11.1 簡介 (Introduction)



## 金屬的相變化 (Phase Transformations in Metals)

- 金屬使用普遍的一個原因是具有廣泛的機械性質，而不同的機械性質可由各種不同手段獲得。第八章已討論了強化機構，包括晶粒細化、固溶強化、應變硬化。除此之外，改善機械性質也可以由改變顯微組織著手。
- 單相或雙相合金的顯微組織發展通常牽涉到某種類型的相變化—相的特性以及相個數的改變。本章第一部份將探討固相相變化的基本原理。因為大部份的相變化並非在瞬間完成，所以必須考慮反應發展與時間的關係，此稱為相變化相變化速率 (transformation rate)。接著討論鐵—碳合金中雙相顯微組織的發展，並介紹一些改良式的相圖，從這些相圖可以了解獲得特定顯微組織所需的熱處理程序。最後將介紹波來鐵以外的顯微組成，並討論其機械性質。

## 11.2 基本概念 (Basic Concepts)

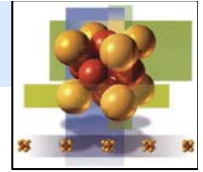


### 相變化分爲三類

- 第一類是牽涉擴散的簡單相變化，其中相的成份與數量均無改變。屬於這類的相變化包括純金屬的相變化、同素異形相變化以及再結晶與晶粒成長（見 8.13 節和 8.14 節）。
- 第二類的相變化也與擴散有關，其中相的成份及相的數量會改變，最終的顯微組織通常有兩個相，10.19 式所描述的共析反應就屬此類。11.5 節將進一步探討此種反應。
- 第三種相變化在發生時並無原子擴散，所產生的是一準安定相。某些鋼中產生麻田散鐵即爲此類相變化，11.5 節將會討論麻田散鐵。



# 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



## 成核 ( Nucleation )

- 成核有兩種：均質成核與異質成核。
- 兩者的區別在於成核的位置；均質成核中核粒均勻出現在母相中，而異質成核時核粒偏好產生在結構不均勻處，如容器表面、未溶解的顆粒界面、差排與其他位置。因為均質成核比較簡單，我們將先討論均質成核，接著將其理論延伸至異質成核。

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

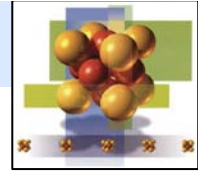
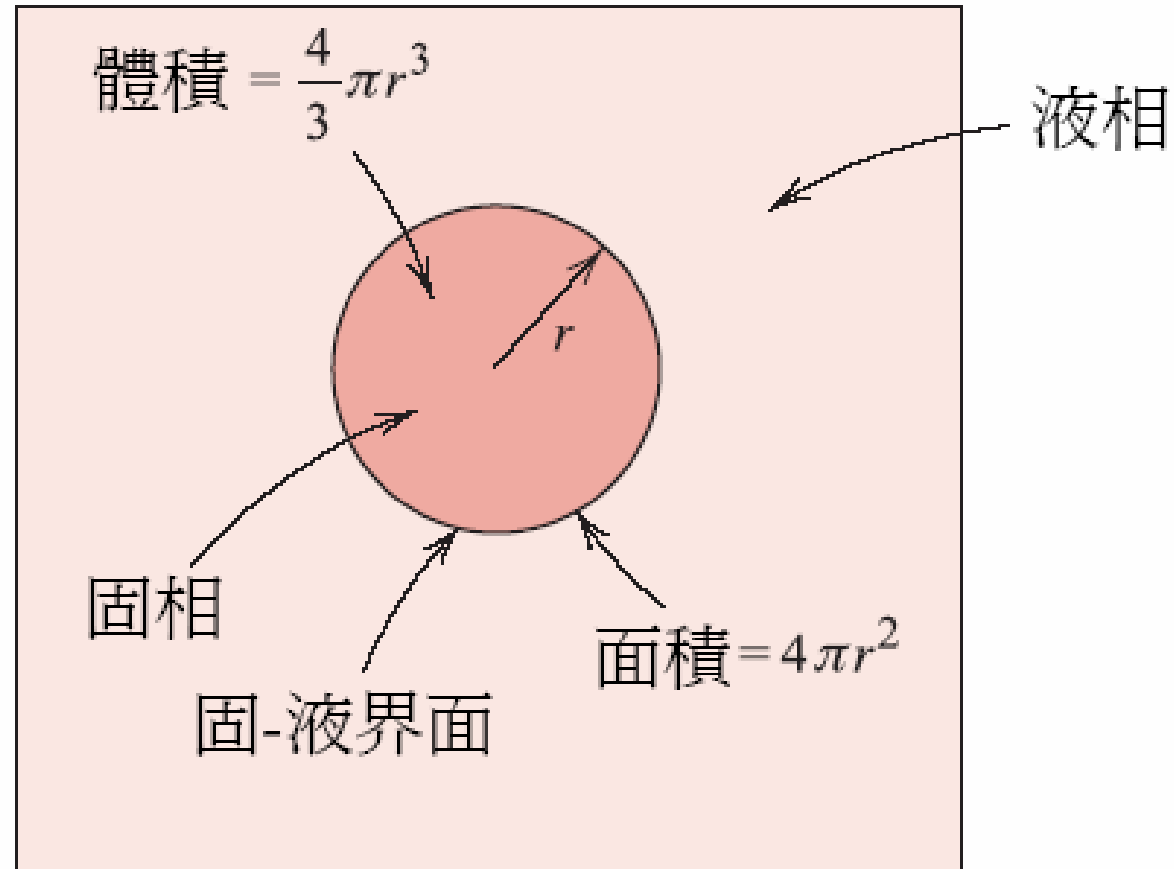
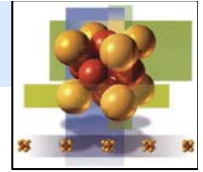


圖 11.1 液體中  
固相球體顆粒  
成核的示意  
圖。





## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



### 均質成核 ( Homogeneous Nucleation )

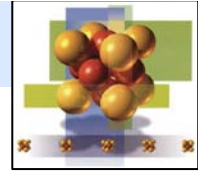
- 整體自由能的變化量為兩者的和，亦即

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (11.1)$$

因為  $r^*$  與  $\Delta G^*$  出現在自由能—半徑關係曲線上的極大值 (圖11.2*b*)，求出此兩參數將十分簡單，將  $\Delta G$  表示式 (11.1 式) 對半徑  $r$  進行微分，並令結果為零，再求解  $r$  ( $= r^*$ )：

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3} \pi \Delta G_v (3r^2) + 4 \pi \gamma (2r) = 0 \quad (11.2)$$

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



由此可得下面結果

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (11.3)$$

接著將  $r^*$  的表示式代入11.1式，則可獲得下面  $\Delta G^*$  的表示式：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (11.4)$$

$\Delta G_v$  為溫度的函數，可以表示為：

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} \quad (11.5)$$

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

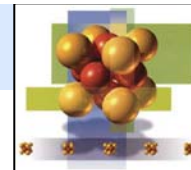
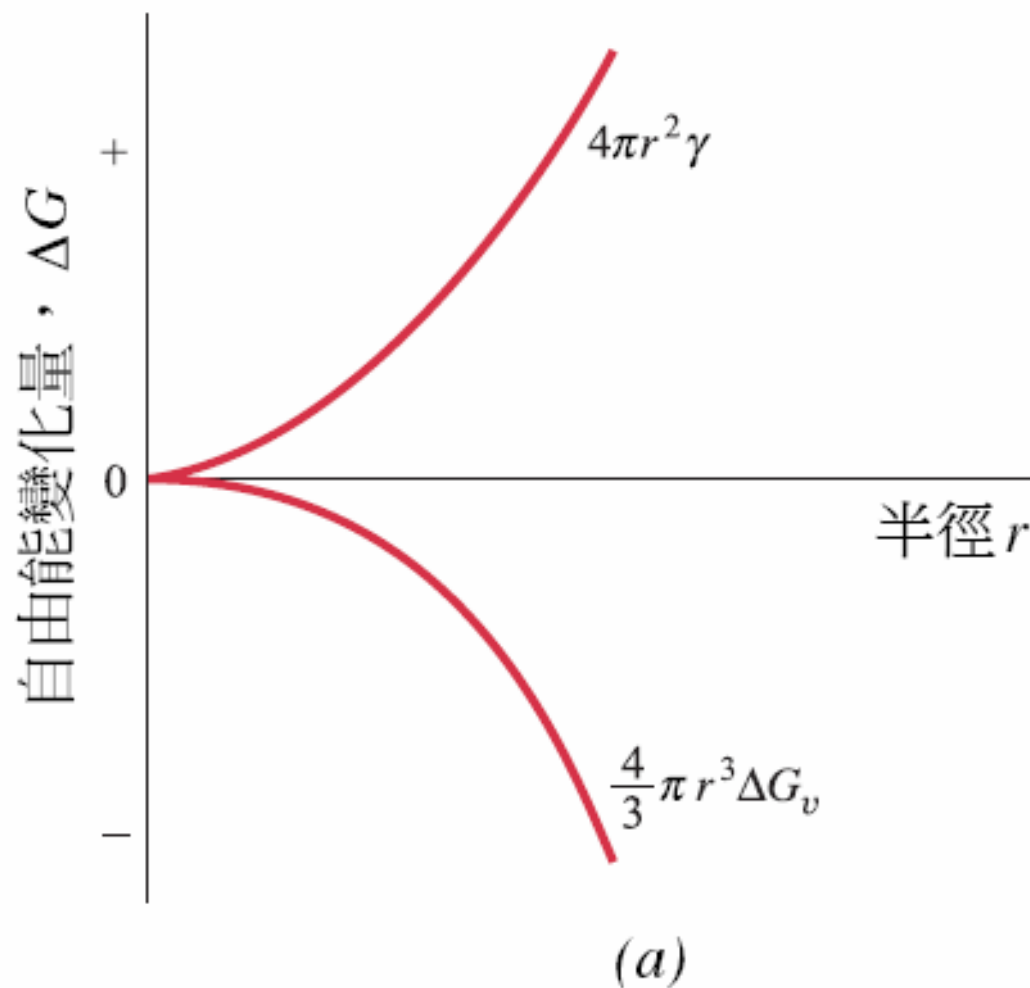


圖 11.2 (a) 凝固過程中，經由成核產生球體孕核 / 核粒時，體積自由能與表面自由能貢獻於整體自由能的示意圖。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

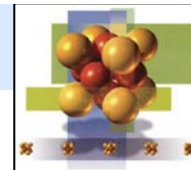
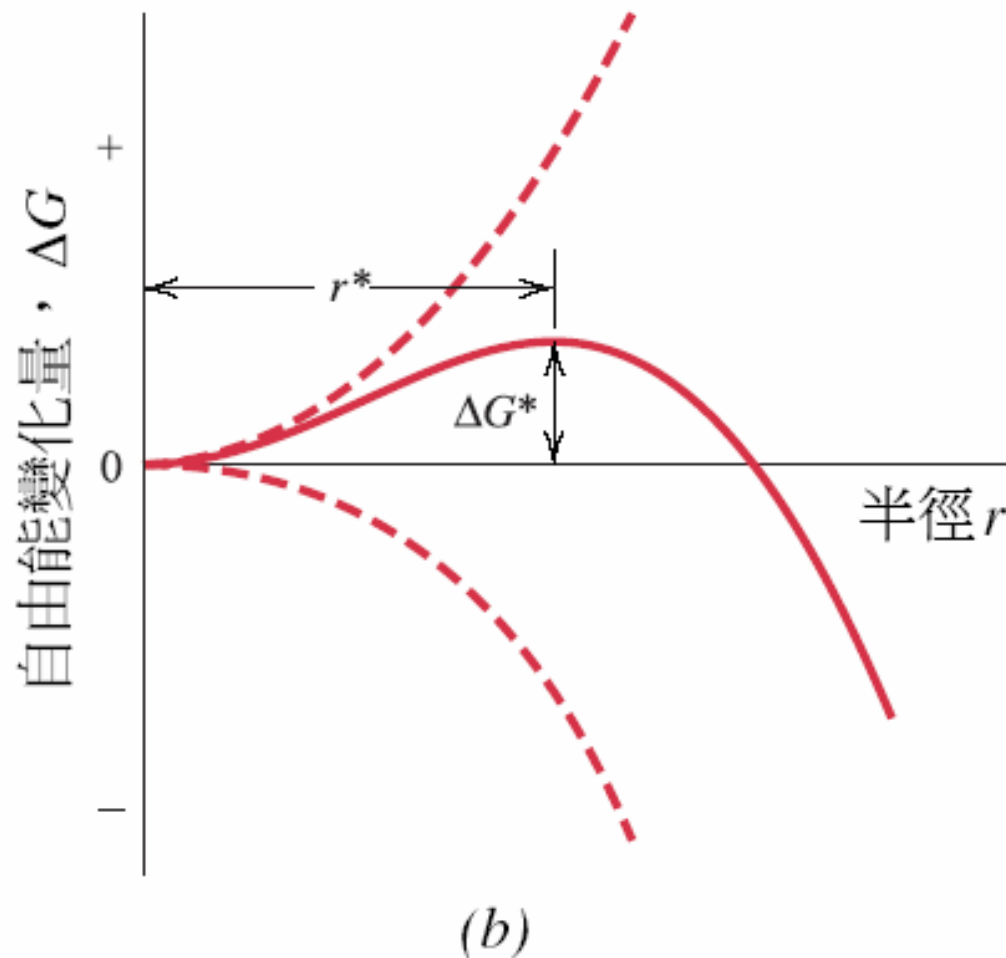


圖 11.2 (b) 凝核 / 核粒半徑與自由能關係的示意圖，圖中並顯示臨界自由能變化量 ( $\Delta G^*$ ) 與臨界核粒半徑 ( $r^*$ )。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

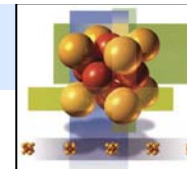
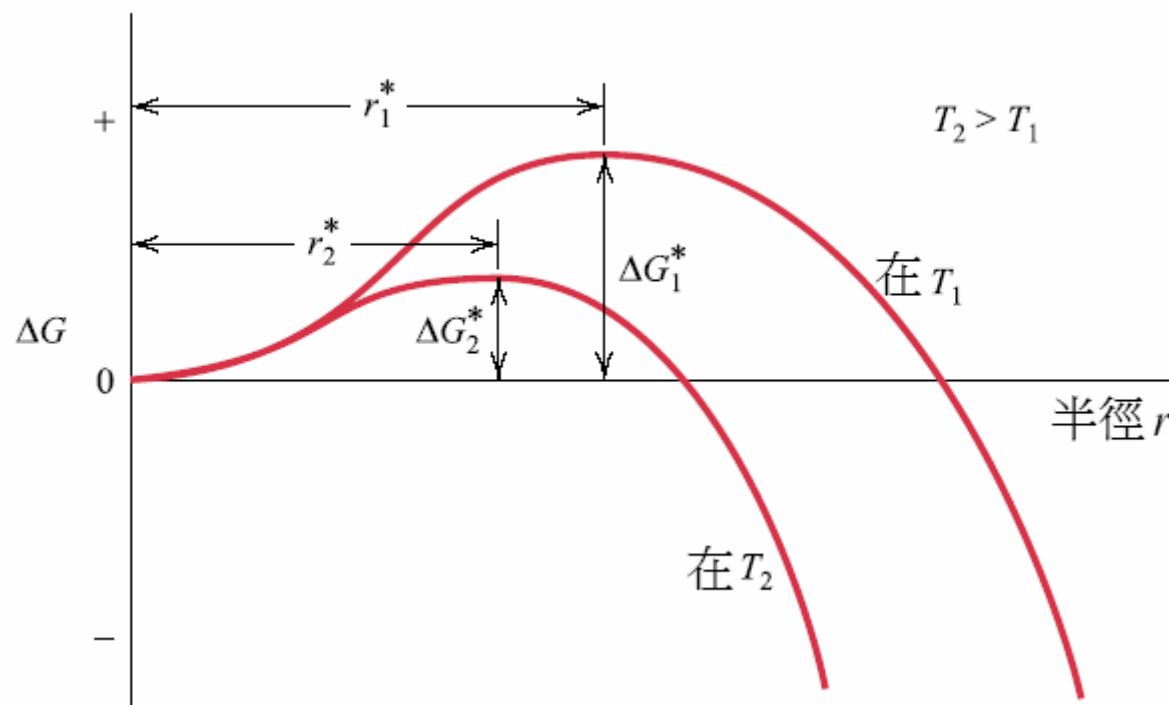
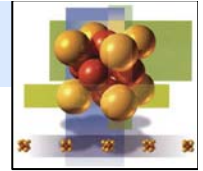


圖 11.3 兩個不同溫度下，自由能-凝核/核粒半徑關係的示意圖。圖中並顯示各溫度的臨界自由能變化量 ( $\Delta G^*$ ) 與臨界核粒半徑 ( $r^*$ )。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



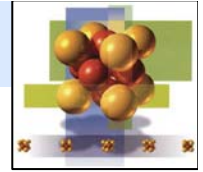
其中  $\Delta H_f$  熔解潛熱（亦即凝固時所釋放出的熱），而  $T_m$  與溫度  $T$  的單位為克氏溫度  $K$ 。將此  $\Delta G_v$  的表示式代入 11.3 式與 11.4 式後可得：

$$r^* = \left( -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left( \frac{1}{T_m - T} \right) \quad (11.6)$$

與

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi \gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2} \quad (11.7)$$

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



安定核粒（半徑大於  $r^*$ ）的數量為溫度的函數：

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (11.8)$$

擴散效應影響原子由液相附著於固相的頻率（ $v_d$ ），溫度對於  $v_d$  的影響與對於擴散係數相同，亦即：

$$v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \quad (11.9)$$

此數值與  $n^*$ （11.8式）與  $v_d$ （11.9式）成正比，亦即：

$$\dot{N} = K_3 n^* v_d = K_1 K_2 K_3 \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right] \quad (11.10)$$



# 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

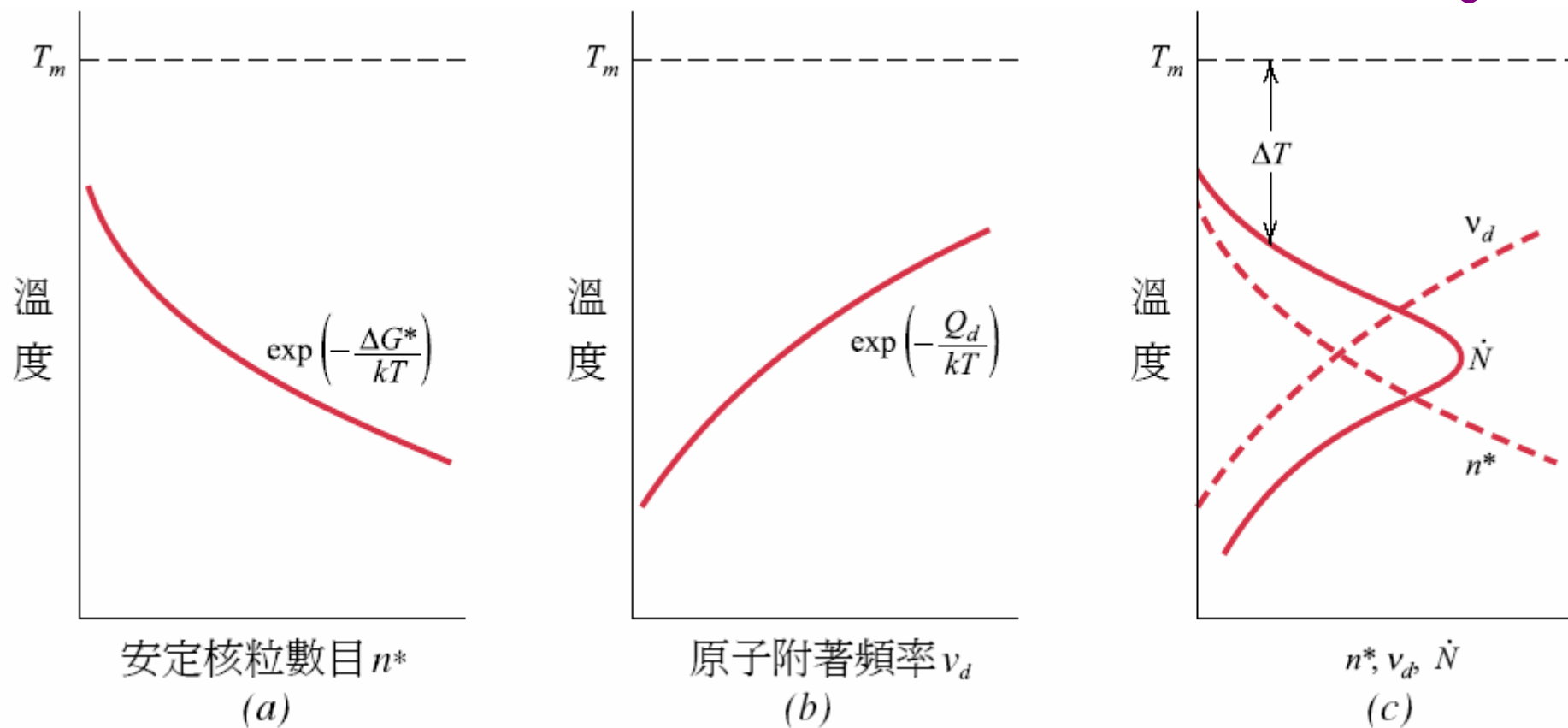
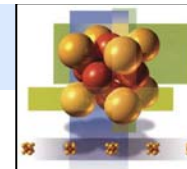


圖 11.4 凝固過程中 (a) 安定核粒數目-溫度 (b) 原子附著頻率-溫度，與 (c) 成核率-溫度 (含 a 與 b 中的曲線) 關係的示意圖。

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

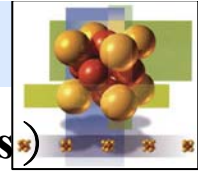


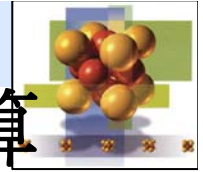
表 11.1 數種金屬均質成核的過冷度 ( $\Delta T$ )

金屬	$\Delta T$ (°C)
錫	135
鍺	227
銀	—
臨界核粒半徑與活化自由能的計算	
金	230
銅	236
鐵	295
鎳	319
鈷	330
鈹	332

## 例題 11.1 臨界核粒半徑與活化自由能的計算



- (a) 純金凝固時，若為均質成核，試計算核粒半徑  $r^*$  與活化自由能  $\Delta G^*$ 。熔解潛熱與表面自由能分別為  $-1.16 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  與  $0.132 \text{ J/m}^2$ ，並採用表 11.1 中的過冷度。
- (b) 計算臨界核粒中所含有的原子數目。假設在熔點時，固態金的晶格常數為  $0.413 \text{ nm}$ 。

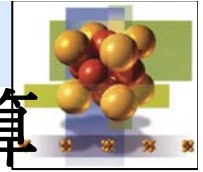


## 例題 11.1 臨界核粒半徑與活化自由能的計算

解：

- (a) 計算臨界核粒大小，必須運用 11.6 式，金的熔點為  $1064^{\circ}\text{C}$ ，假設過冷度為  $230^{\circ}\text{C}$ （表 11.1），且  $\Delta H_f$  為負值。  
因此：

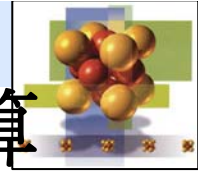
$$\begin{aligned} r^* &= \left( -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left( \frac{1}{T_m - T} \right) \\ &= \left[ -\frac{(2)(0.132 \text{ J/m}^2)(1064 + 273 \text{ K})}{-1.16 \times 10^9 \text{ J/m}^3} \right] \left( \frac{1}{230 \text{ K}} \right) \\ &= 1.32 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.32 \text{ nm} \end{aligned}$$



## 例題 11.1 臨界核粒半徑與活化自由能的計算

計算活化能，必須利用 11.7 式。因此：

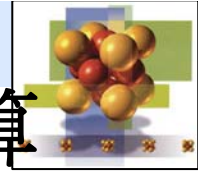
$$\begin{aligned}\Delta G^* &= \left( \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2} \\ &= \left[ \frac{(16)(\pi)(0.132 \text{ J/m}^2)^3 (1064 + 273 \text{ K})^2}{(3)(-1.16 \times 10^9 \text{ J/m}^3)^2} \right] \left[ \frac{1}{(230 \text{ K})^2} \right] \\ &= 9.64 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$



## 例題 11.1 臨界核粒半徑與活化自由能的計算

- (b) 計算臨界核粒中所含有的原子數目（假設核粒為球體且半徑為  $r^*$ ），必須先求出核粒中含有多少個單位晶胞，再乘以每個單位晶胞中的原子數目。核粒中含有的單位晶胞數，為核粒與單位晶胞的體積比。因為金為 FCC 的結晶構造（且為立方單位晶胞），其體積為  $a^3$ ， $a$  為晶格常（亦即為單位晶胞的邊長），其值為 0.413 nm（已知）。因此，核粒中含有的單位晶胞數為：

$$\begin{aligned}\text{單位細胞} / \text{核粒} &= \frac{\text{臨界核粒體積}}{\text{單位晶胞體積}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^{*3}}{a^3} \quad (11.11) \\ &= \frac{\left(\frac{4}{3}\right)(\pi)(1.32 \text{ nm})^3}{(0.413 \text{ nm})^3} = 137 \text{ 單位晶胞}\end{aligned}$$

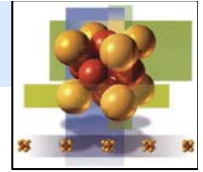


## 例題 11.1 臨界核粒半徑與活化自由能的計算

- 由於每個 FCC 單位晶胞中含有 4 個原子（3.4節）
- 每個臨界核粒中含有的原子數目為  
(137單位晶胞 / 臨界核粒) (4原子 / 單位晶胞) = 548  
原子 / 臨界核粒



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



### 異質成核 ( Heterogeneous Nucleation )

- 建立平面上表面張力的平衡式，可得下面的表示式：

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (11.12)$$

- 接著必須進行稍微複雜的推導，然而與上述均質成核類似，

$$r^* = - \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (11.13) \quad \text{J表示式：}$$

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \right) S(\theta) \quad (11.14)$$

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

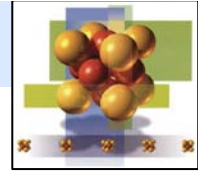
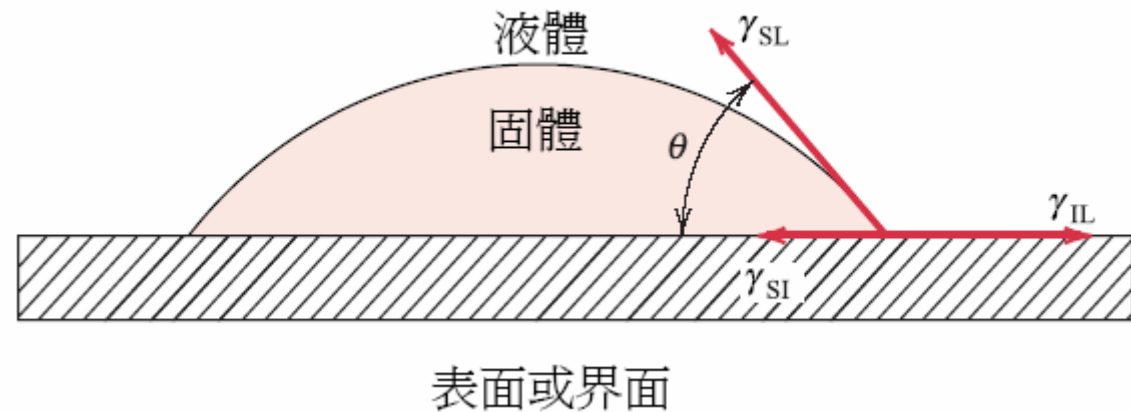


圖 11.5 在液體中，經由異質成核而產生固體。固體-表面 ( $\gamma_{SI}$ )、固體-液體 ( $\gamma_{SL}$ ) 與液體-表面 ( $\gamma_{IL}$ ) 間的表面能以向量表示，圖中亦顯示潤濕角 ( $\theta$ )。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

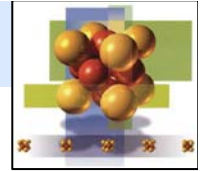
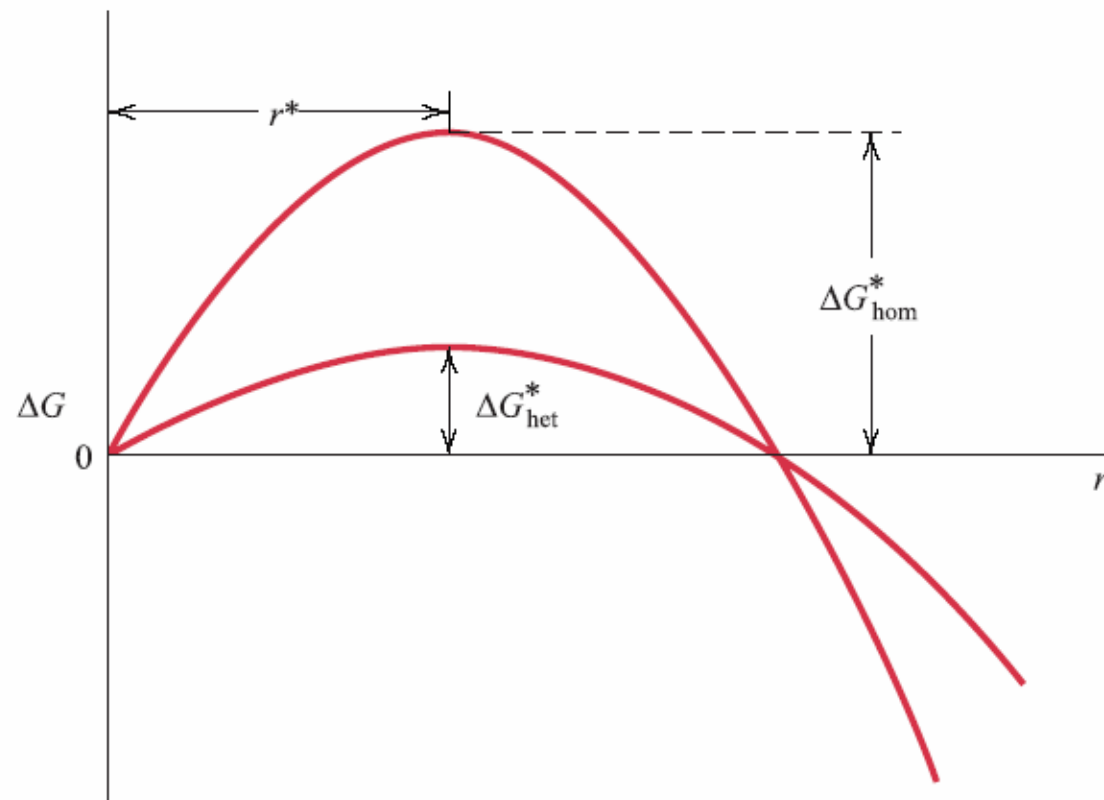
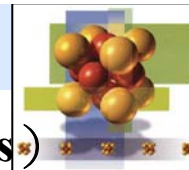


圖 11.6 均質成核與異質成核時，自由能-凝核/核粒半徑關係的示意圖。圖中亦顯示臨界自由能變化量與臨界核粒半徑。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



- 由 11.14 式可以清楚看出異質成核的活化能障遠低於均質成核（11.4 式），此差異為  $S(\theta)$  的函數：

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* S(\theta) \quad (11.15)$$

- 圖 11.6 為這兩種成核方式的  $\Delta G$  與核粒半徑的關係，並也可以看出  $\Delta G_{\text{het}}^*$  與  $\Delta G_{\text{hom}}^*$  的差異，此外圖中也顯示  $r^*$  為一定值；然而異質成核的  $\Delta G^*$  較低，這表示異質成核比均質成核容易，因此異質成核比較快速（11.10 式）

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

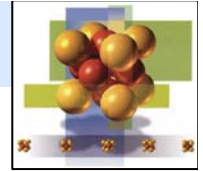
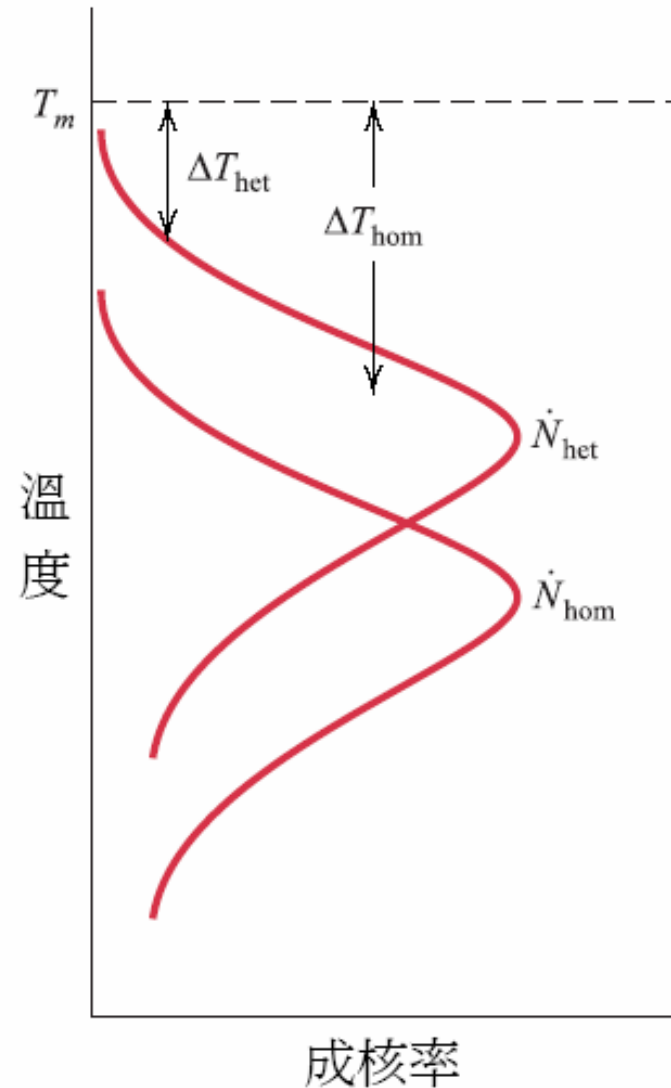
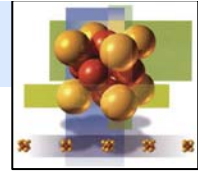


圖 11.7 均質成核與異質成核時，成核率與溫度關係的示意圖，圖中亦顯示過冷度 ( $\Delta T$ )。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



### 成長 (Growth)

- 顆粒藉由長程擴散而成長，這需要幾個步驟，例如擴散通過母相、跨過相界，最後進入核粒中。因此，成長率 $\dot{G}$ 可由擴散率求出，其與溫度的關係與擴散係數相同（6.8式），亦即：

$$\dot{G} = C \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (11.16)$$

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

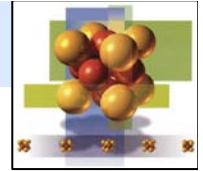
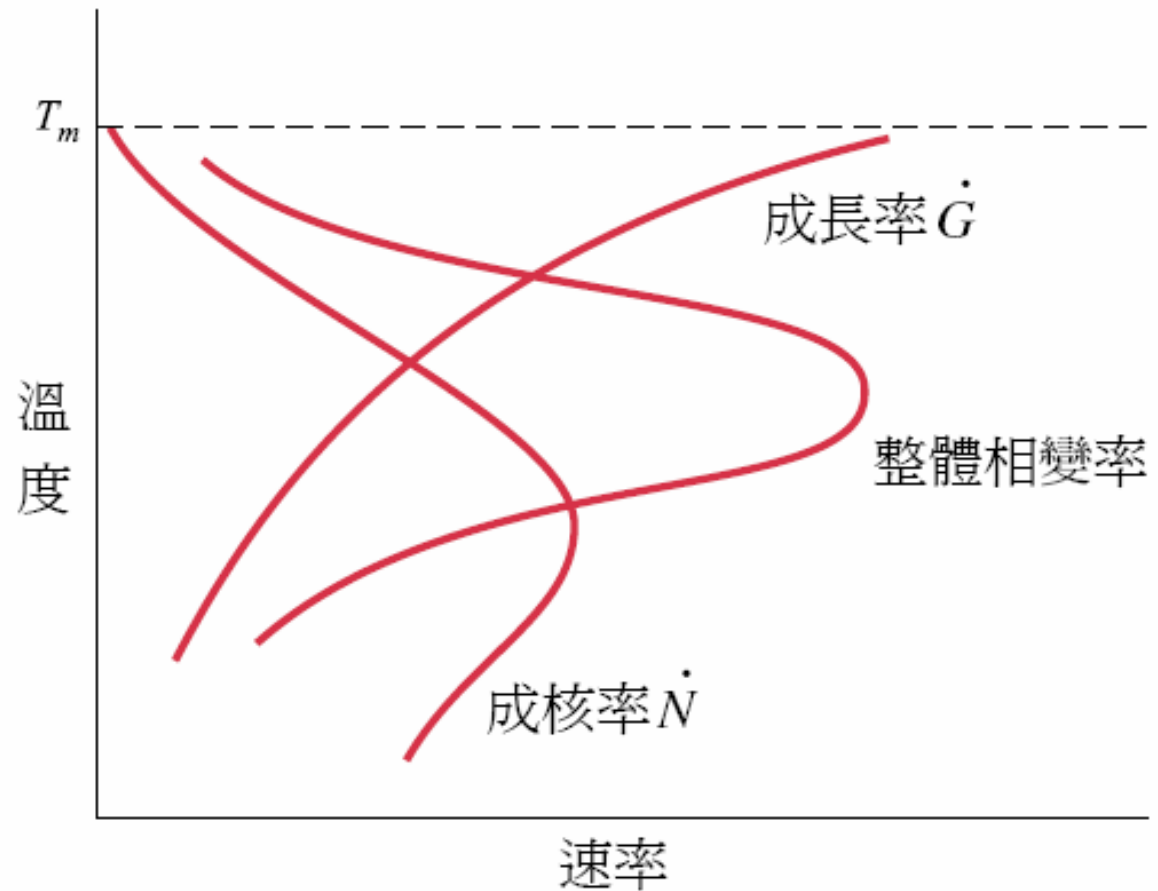
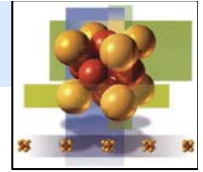


圖 11.8 成核率( $\dot{N}$ )、  
成長率( $\dot{G}$ )、整體相變  
率與溫度關係的示意  
圖。





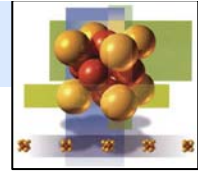
## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



### 固態相變化動力行為的考量

- 前一節的討論集中在成核、成長、相變率與溫度的相依性；然而時間的相依性也十分重要，通常稱為相變化的動力行為（kinetics），尤其在進行熱處理時。
- 此外，因為材料科學家與工程師所關注的相變化，經常只牽涉到固相而已，因此以下的討論將專注在固態相變化的動力行為。

## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)



- 圖 11.10 顯示固態相變化的動力行為，其相變化分率  $y$  為時間  $t$  的函數，兩者關係可表示如下：

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (11.17)$$

式中  $k$  與  $n$  為一特定反應過程中與時間無關之常數。上式通常稱為 Avrami 方程式。

習慣上，相變化速率  $r$ ，為完成一半反應所需時間（ $t_{0.5}$ ）之倒數，或表示成

$$\text{速率} = \frac{1}{t_{0.5}} \quad (11.18)$$

# 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

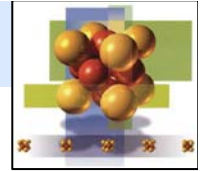
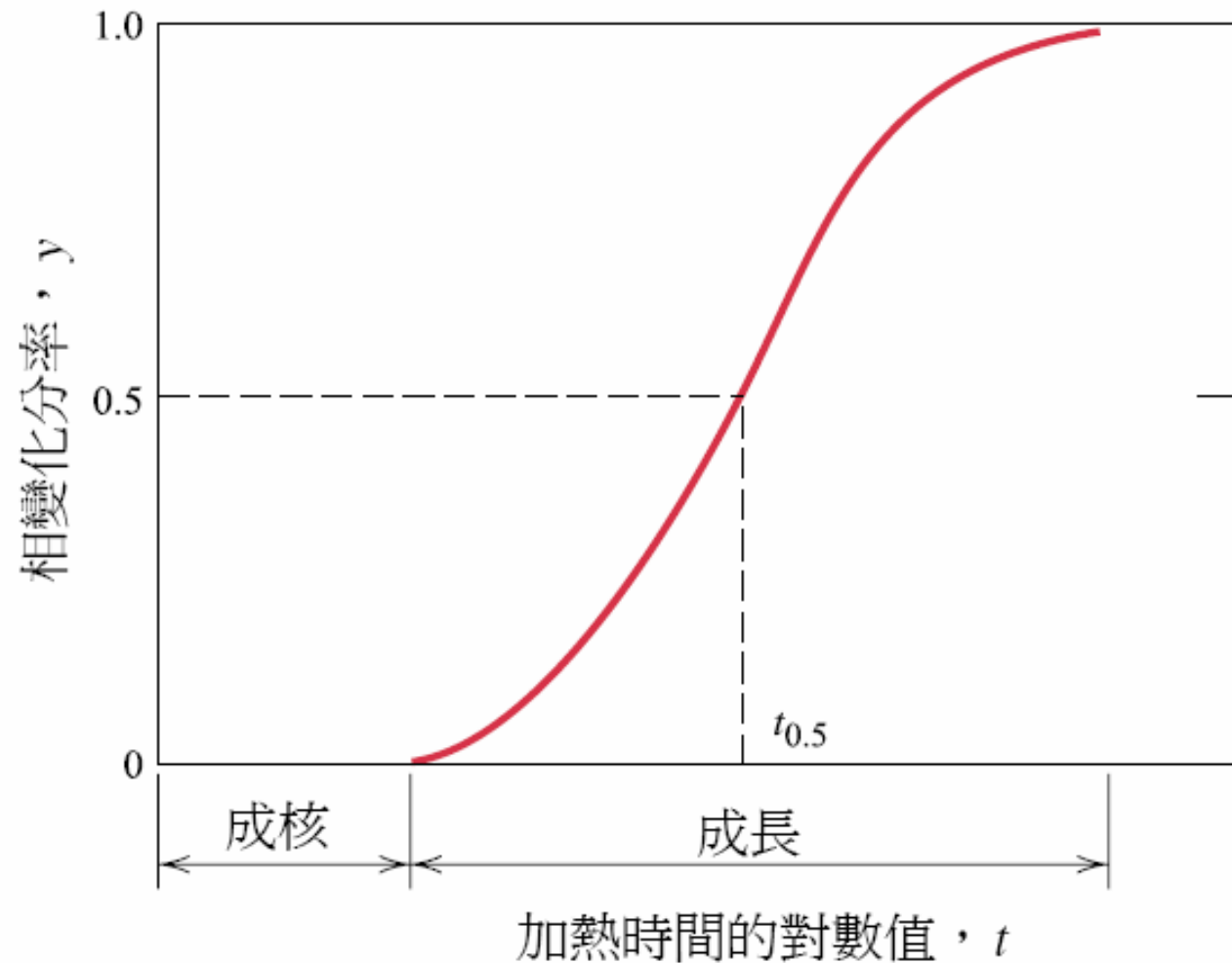


圖 11.10 許多固態相變化過程中，相變化分率對時間對數之典型曲線；圖中反應發生在固定溫度下。



## 11.3 相變化動力學 (The Kinetics of Phase Transformations)

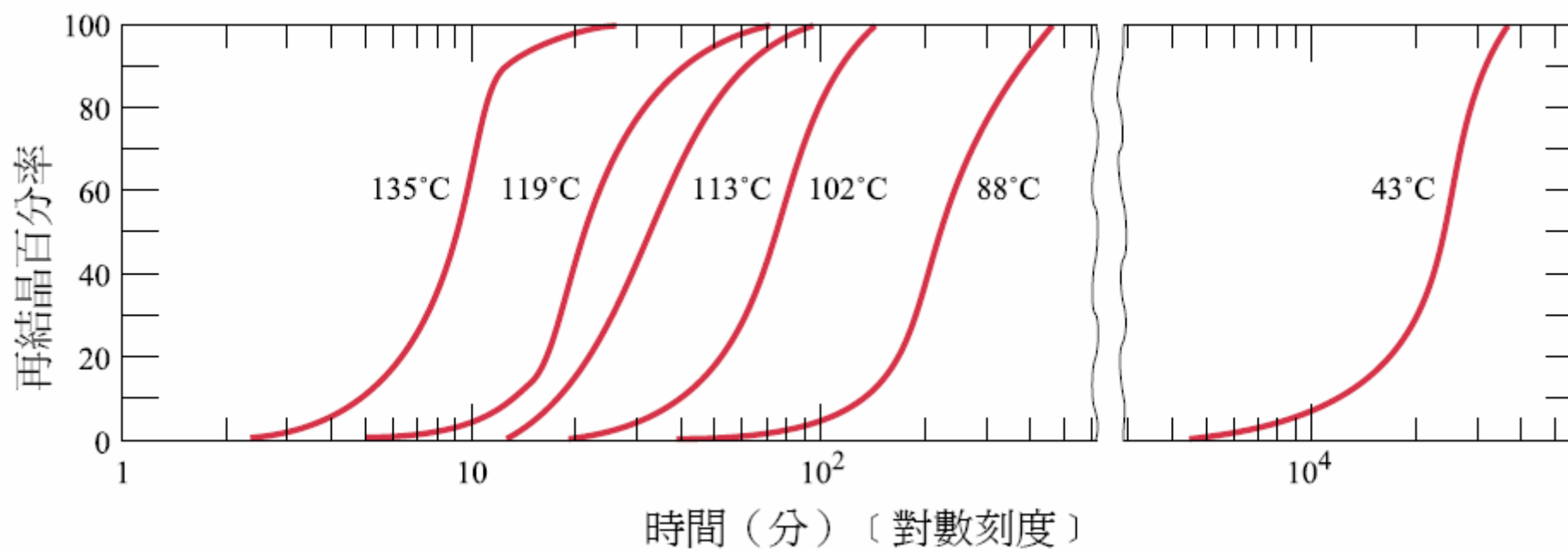
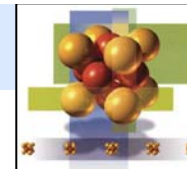
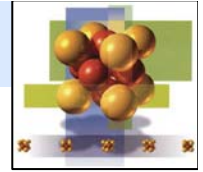


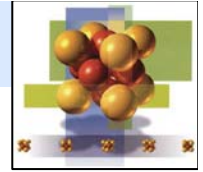
圖 11.11 在固定溫度下，純銅再結晶百分率對時間之 S 曲線

## 11.4 介穩與平衡狀態 (Metastable versus Equilibrium States)



- 在合金系統中，相變化可藉由溫度、成份與外在壓力的改變而達成，其中變化溫度以產生相變化最為簡單。改變一已知成份材料的溫度相當於在溫度—成份的相圖中跨越相界。
- 過冷或過熱的程度視溫度改變率而定，當快速的冷卻或加熱時過冷或過熱度將會增加。例如在正常冷卻速率之下，鐵—碳共析反應通常低於平衡相變化溫度  $10\sim 20^{\circ}\text{C}$  ( $18\sim 36^{\circ}\text{F}$ )。

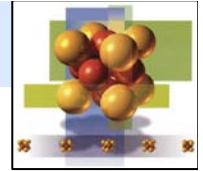
## 11.4 介穩與平衡狀態 (Metastable versus Equilibrium States)



### 鐵－碳合金中顯微組織與性質的改變

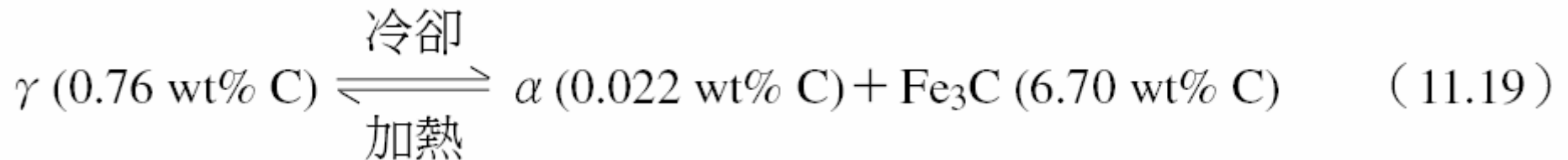
- 現在將一些固態相變化動力學的基本原理擴展至鐵－碳合金，以表示熱處理、顯微組織發展與機械性質之間的關係。
- 在此選擇鐵－碳合金作為討論對象，這是因為該合金具有多樣的顯微組織與廣泛的機械性質。

## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)



### 波來鐵 ( Pearlite )

- 再一次考慮鐵－碳化鐵之共析反應



在冷卻過程中，含有中碳含量的沃斯田鐵相變化為低碳含量的肥粒鐵及高碳含量的雪明碳鐵。波來鐵為此相變化產生相（含肥粒鐵與雪明碳鐵），如圖 10.29 所示。波來鐵之相變化機構已於 10.19 節討論，並以圖 10.30 說明。



# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

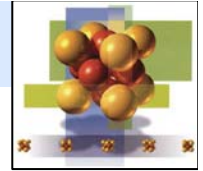
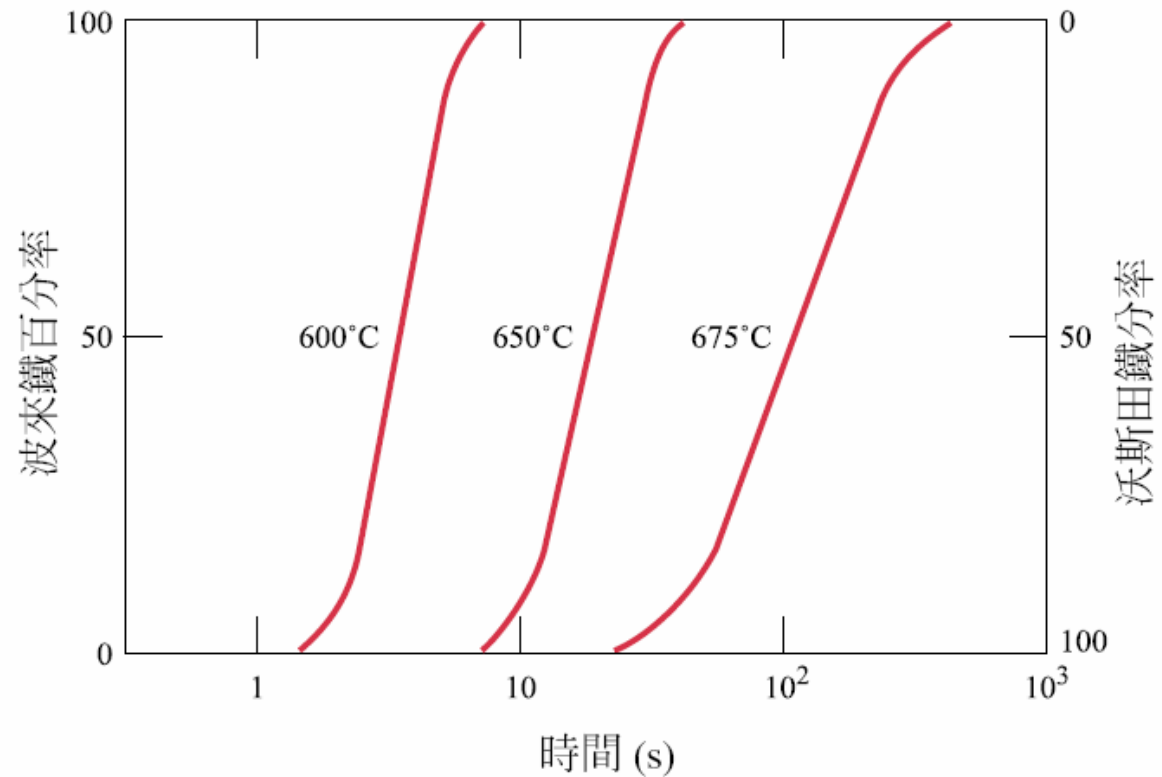


圖 11.12 共析成份  
(0.76wt% C) 鐵－碳  
合金沃斯田鐵－波來  
鐵之恆溫相變化，縱  
軸、橫軸分別代表相  
變化百分率及時間對  
數。



# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

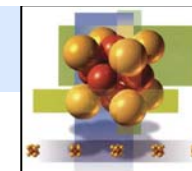
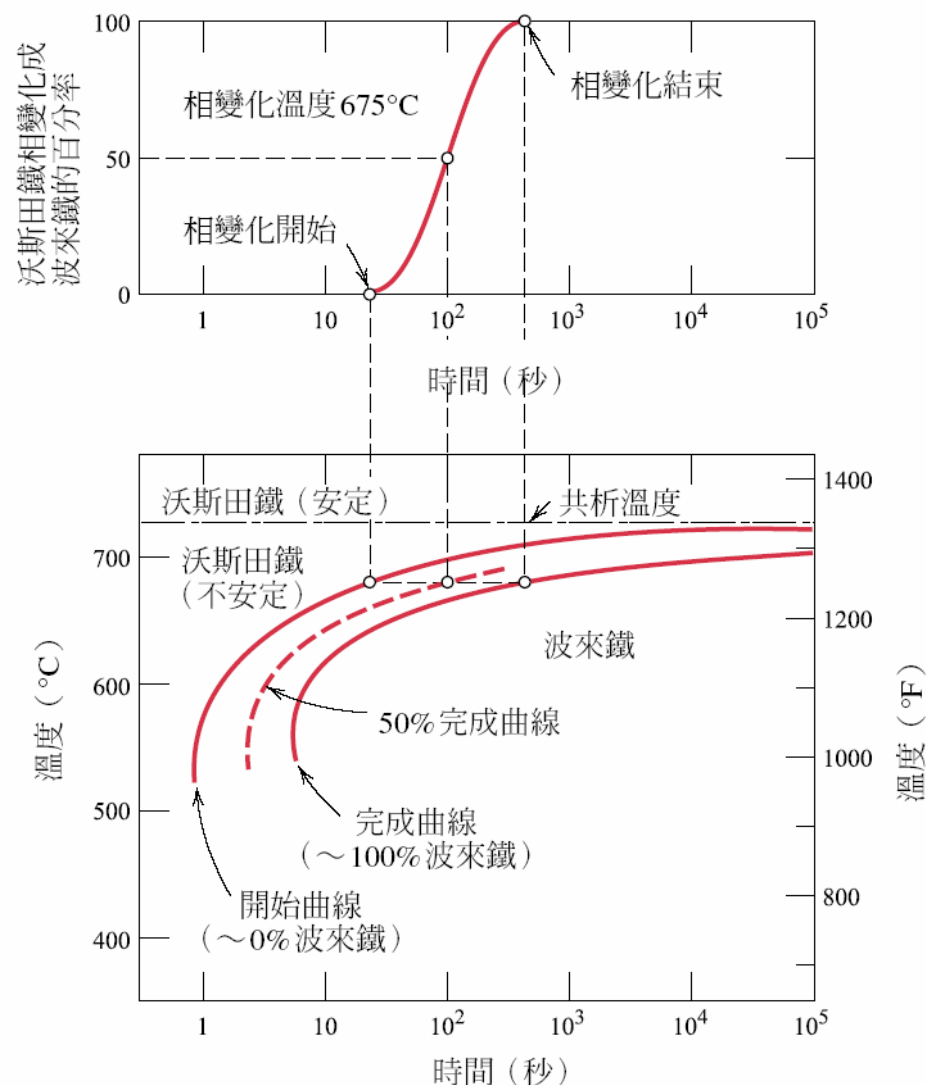


圖 11.13 由恆溫相變化圖(下)轉換成相變化百分率-時間對數圖(上)的方法。



溫度 (°C)

溫度 (°F)

1秒 1分鐘 1小時 1天

727°C

沃斯田鐵 (安定)

共析溫度

粗波來鐵

α 肥粒鐵

Fe<sub>3</sub>C

細波來鐵

沃斯田鐵 → 波來鐵 相變化

指相變化正在進行

時間 (秒)

## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

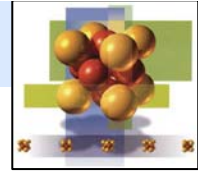
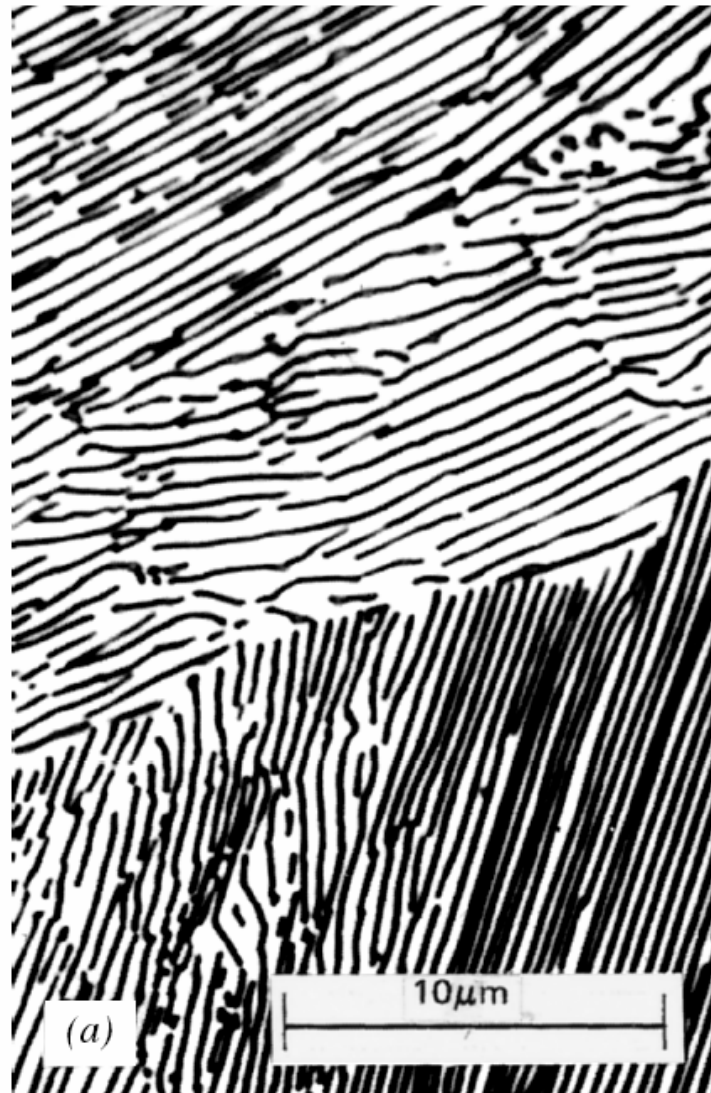


圖 11.15 (a) 粗波來鐵



## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

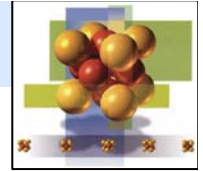
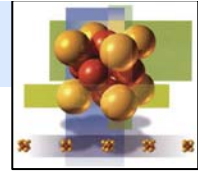


圖 11.15 (b) 細波來鐵  
的金相照片



# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)



## 變韌鐵 ( Bainite )

- 沃斯田鐵的相變化產物除了波來鐵之外，尚有其他的顯微組成，其中一種稱為變韌鐵 ( bainite )
- 變韌鐵的顯微組織中包括肥粒鐵與雪明碳鐵，因為此相變化過程牽涉到原子擴散，依相變化溫度不同，變韌鐵有針狀與板狀之分。變韌鐵組織很細，因此須使用電子顯微鏡才能清楚觀察。

# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

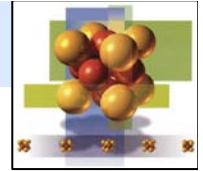
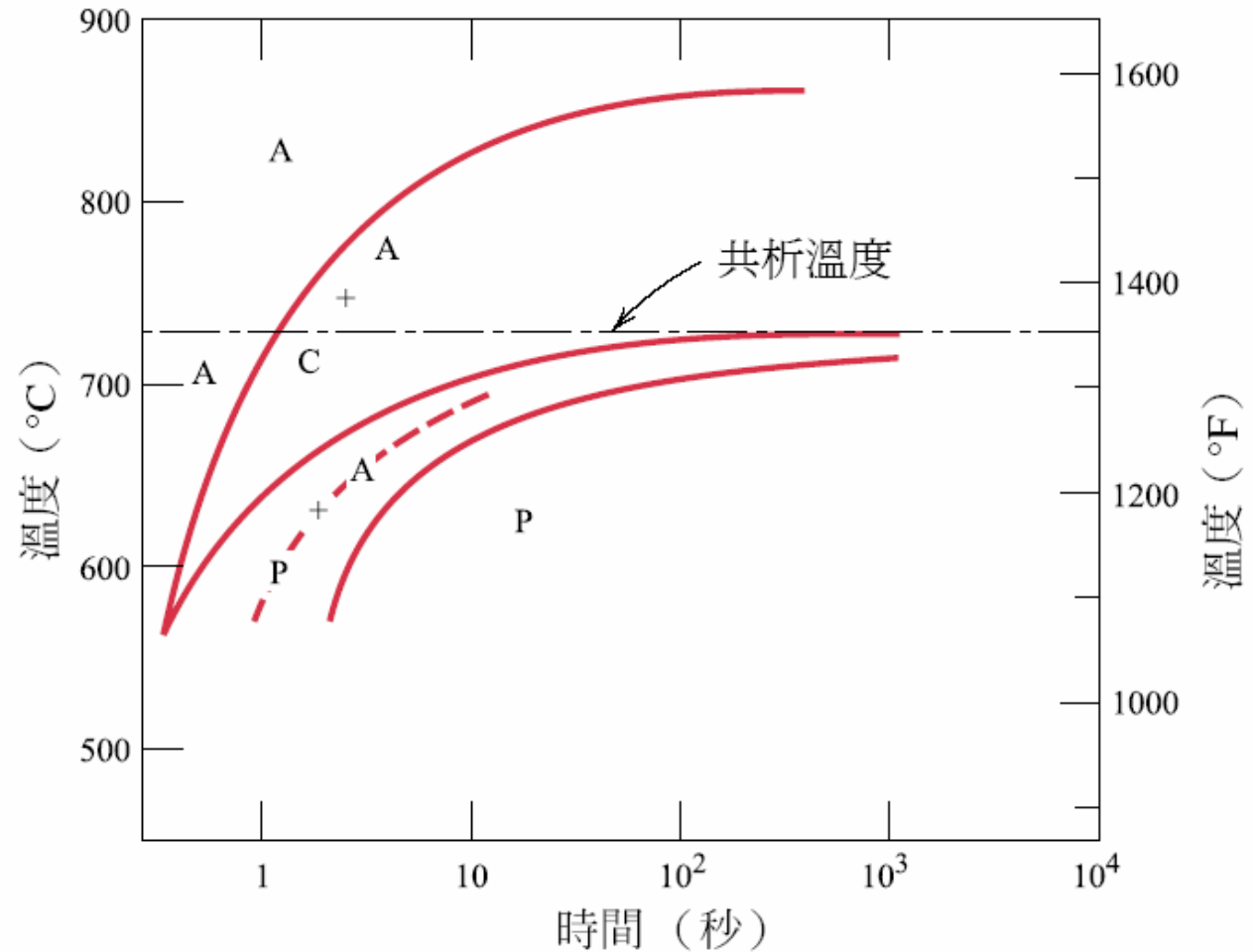


圖 11.16 含碳量  
1.13 wt% 之鐵-碳  
合金恆溫相變化  
圖：A，沃斯田  
鐵：C，初析雪  
明碳鐵：P，波  
來鐵





## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

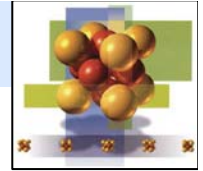
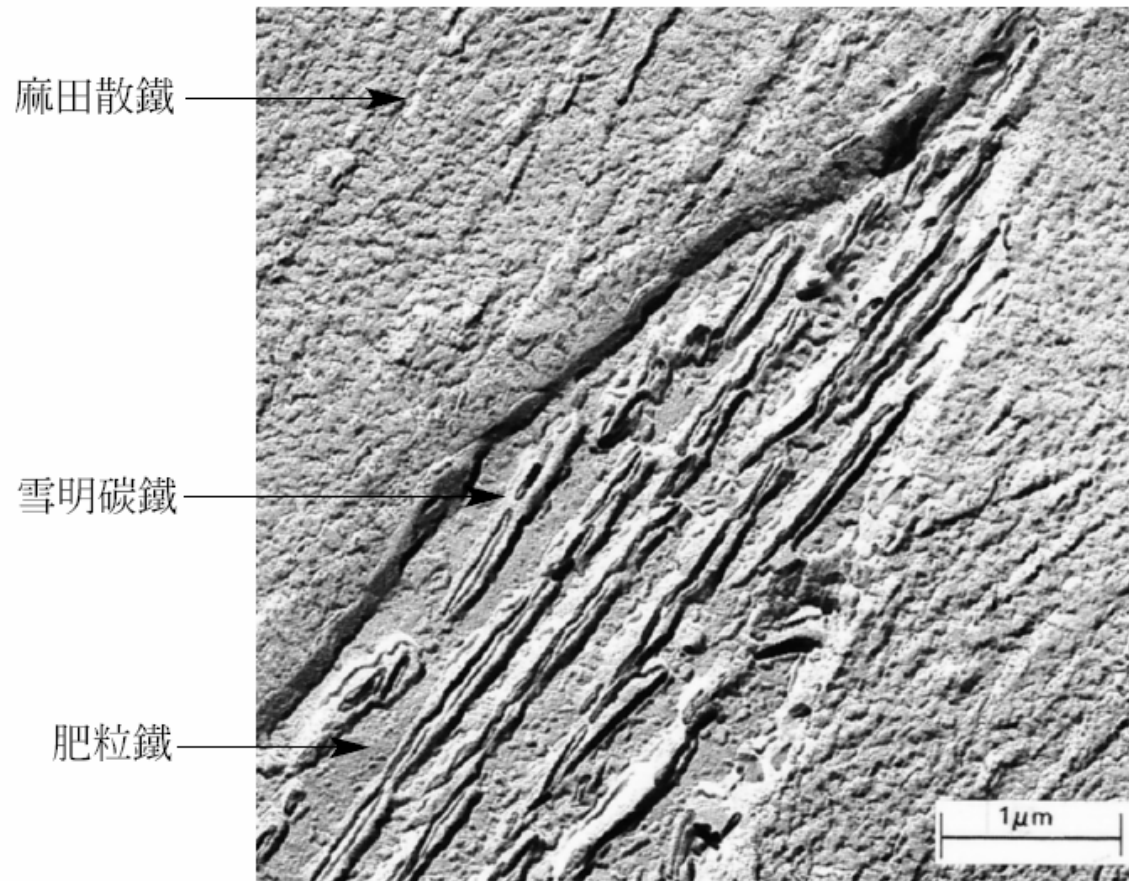


圖 11.17 穿透式顯微鏡之複印膜照片顯示變韌鐵組織。一變韌鐵束由左下向右上延伸，其中有肥粒鐵基質及散佈其間長條型、針狀的  $\text{Fe}_3\text{C}$  顆粒。變韌鐵四周為麻田散鐵





# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

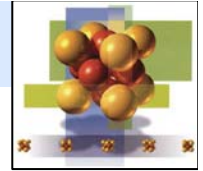
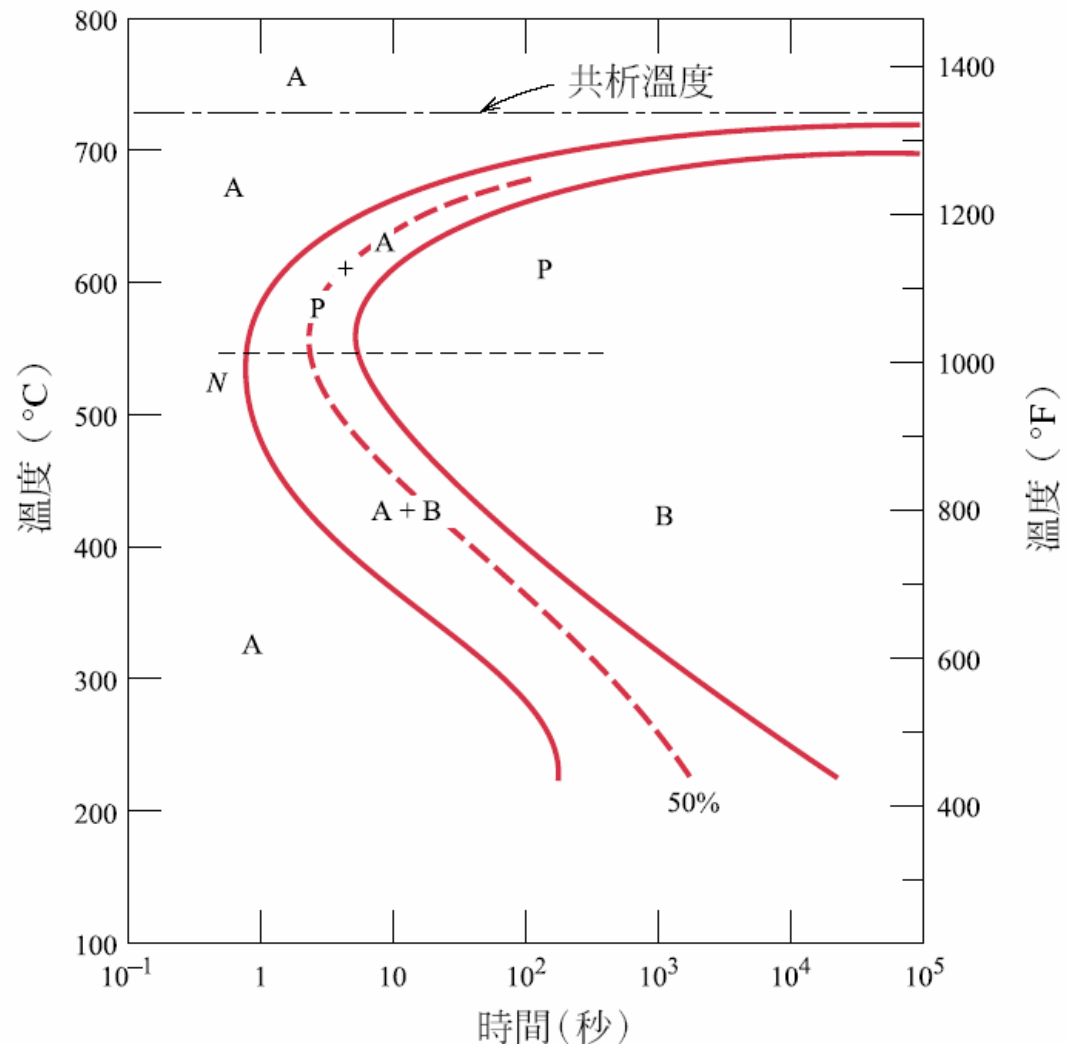
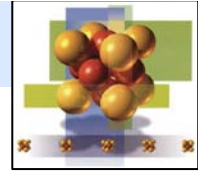


圖 11.18 共析成份  
鐵-碳合金之恆溫  
相變化圖，包括  
沃斯田鐵-波來鐵  
(A-P) 以及沃斯田  
鐵-變韌鐵 (A-B)  
的相變化



## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)



### 球化鐵 ( Spheroidite )

- 若一鋼鐵具有波來鐵或變韌鐵的顯微組織，將其加熱至低於**共析的溫度**，並保持足夠長的時間，例如 700°C (1300°F)，保持 18 到 24 小時，將產生另一種顯微組織，稱為球化鐵 ( spheroidite ) ( 圖11.19 )
- 圖 11.20 金相照片顯示一部份相變化為球化鐵的波來鐵。此相變化的驅動力在於降低  $\alpha - \text{Fe}_3\text{C}$  的相界面積。球化鐵形成的動力行為沒有包括在恆溫相變化圖中。

## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

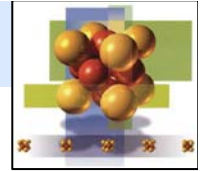
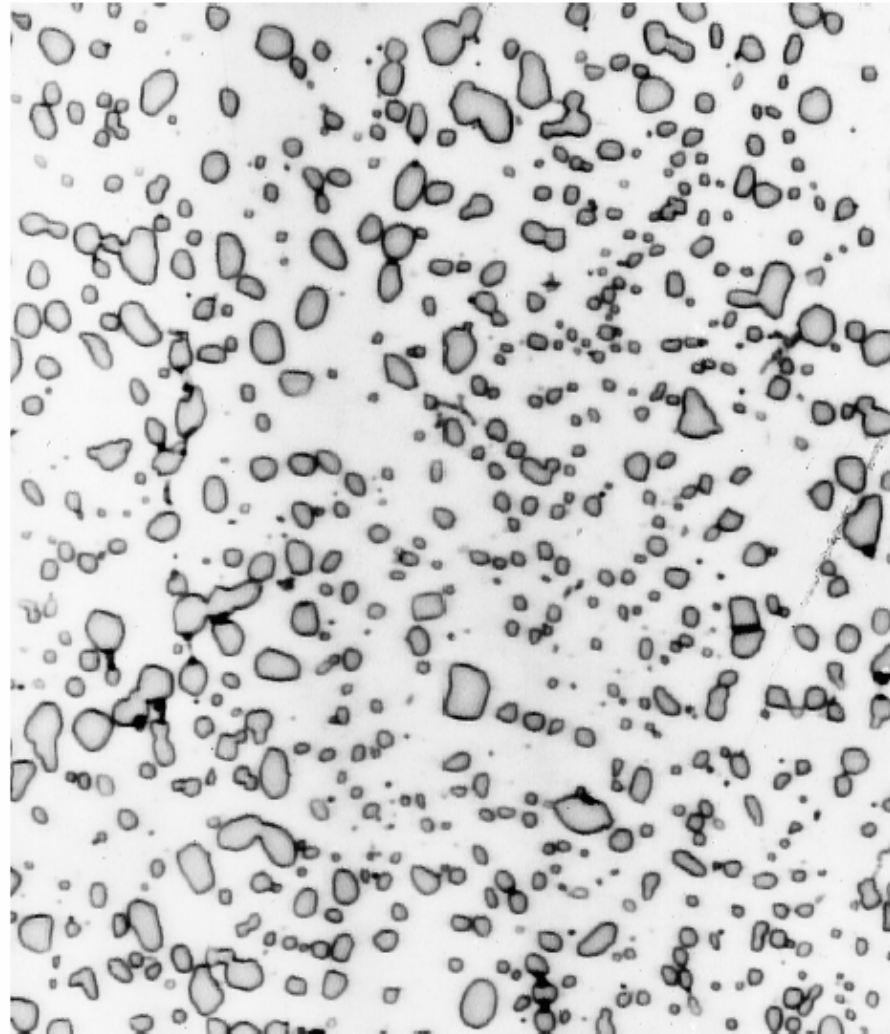


圖 11.19 具有球化顯微組織鋼材的金相照片，照片中的小顆粒為雪明碳鐵，而連續相為肥粒鐵。放大 1000 倍



## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

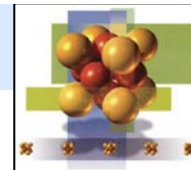
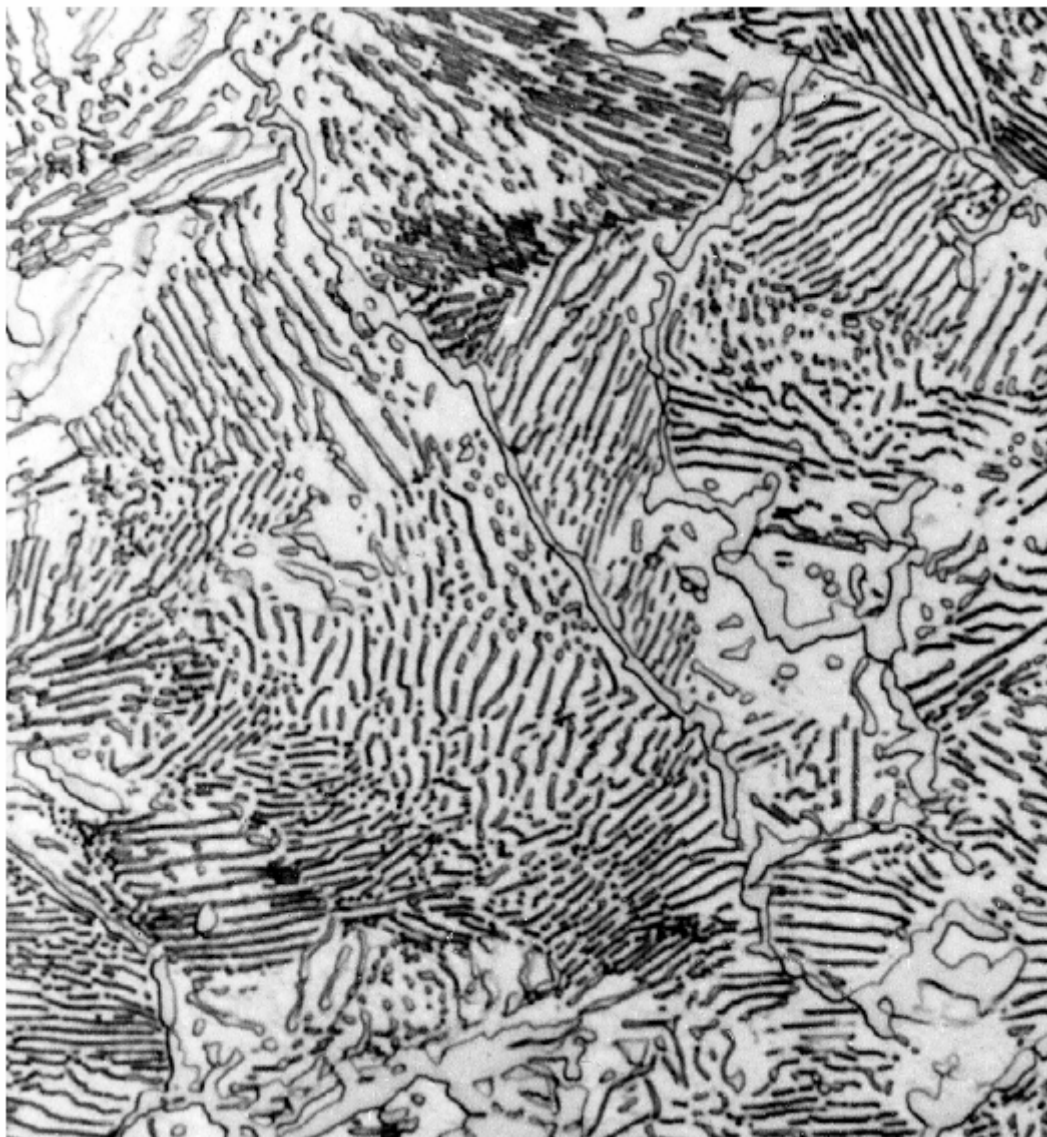
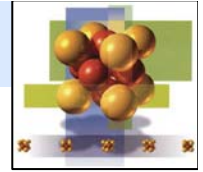


圖 11.20 金相照片顯示一部份相變化為球化鐵的波來鐵組織。放大 1,400 倍



## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)



### 麻田散鐵 ( Martensite )

- 另一種顯微組成或顯微組織稱為麻田散鐵 ( martensite ) ， 當鐵—碳合金沃斯田鐵化後急速冷卻 ( 或稱淬火 ) 至低溫 ( 室溫附近 ) 時將產生麻田散鐵。
- 麻田散鐵的相變化行為雖尚未完全瞭解，可確定的是有許多原子進行合作式的移動，在此移動中相鄰原子的距離改變甚微，這使得面心立方結構 ( FCC ) 沃斯田鐵經由同素變形相變化而成體心正方結構 ( BCT ) 麻田散鐵。



## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

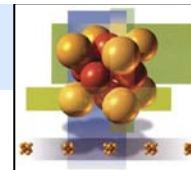
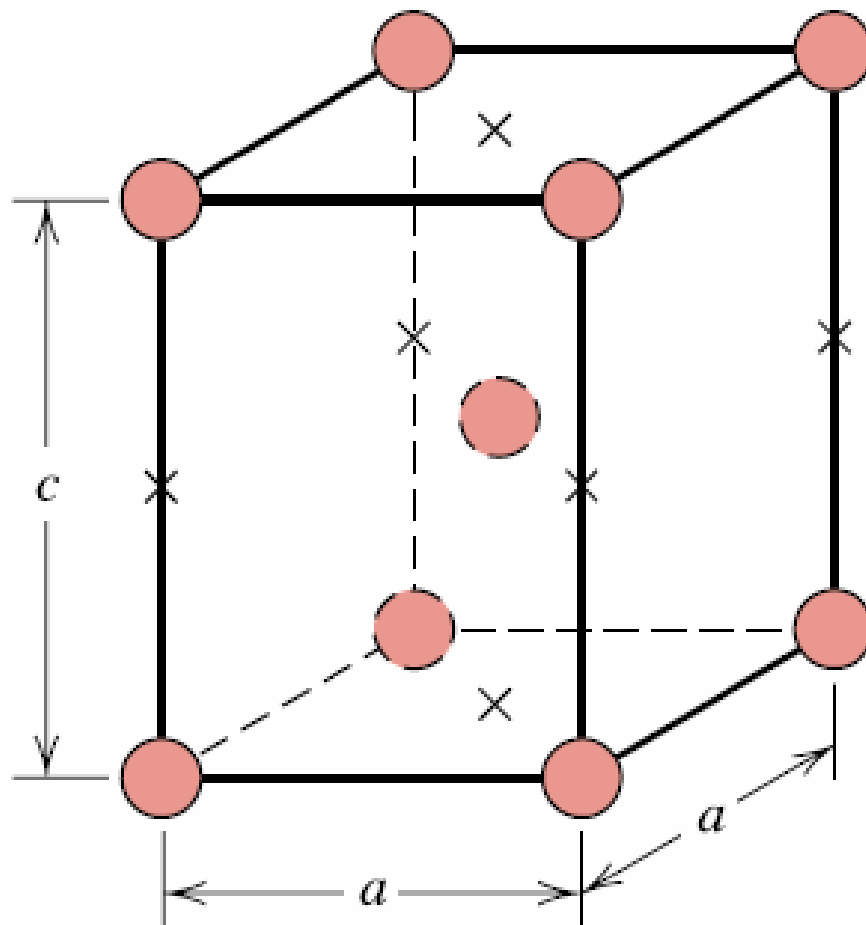


圖 11.21 麻田散鐵之  
體心正方單位晶  
胞，其中圓圈代表  
鐵原子， $\times$  代表碳  
原子。在正方單位  
晶胞中， $c > a$ 。



## 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

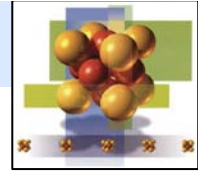


圖 11.22 麻田散鐵組織之金相照片，針狀為麻田散鐵晶粒，白色區域為淬火過程中未經相變化的沃斯田鐵。放大 1,220 倍。



# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

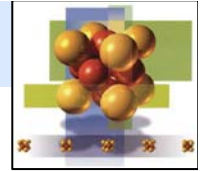
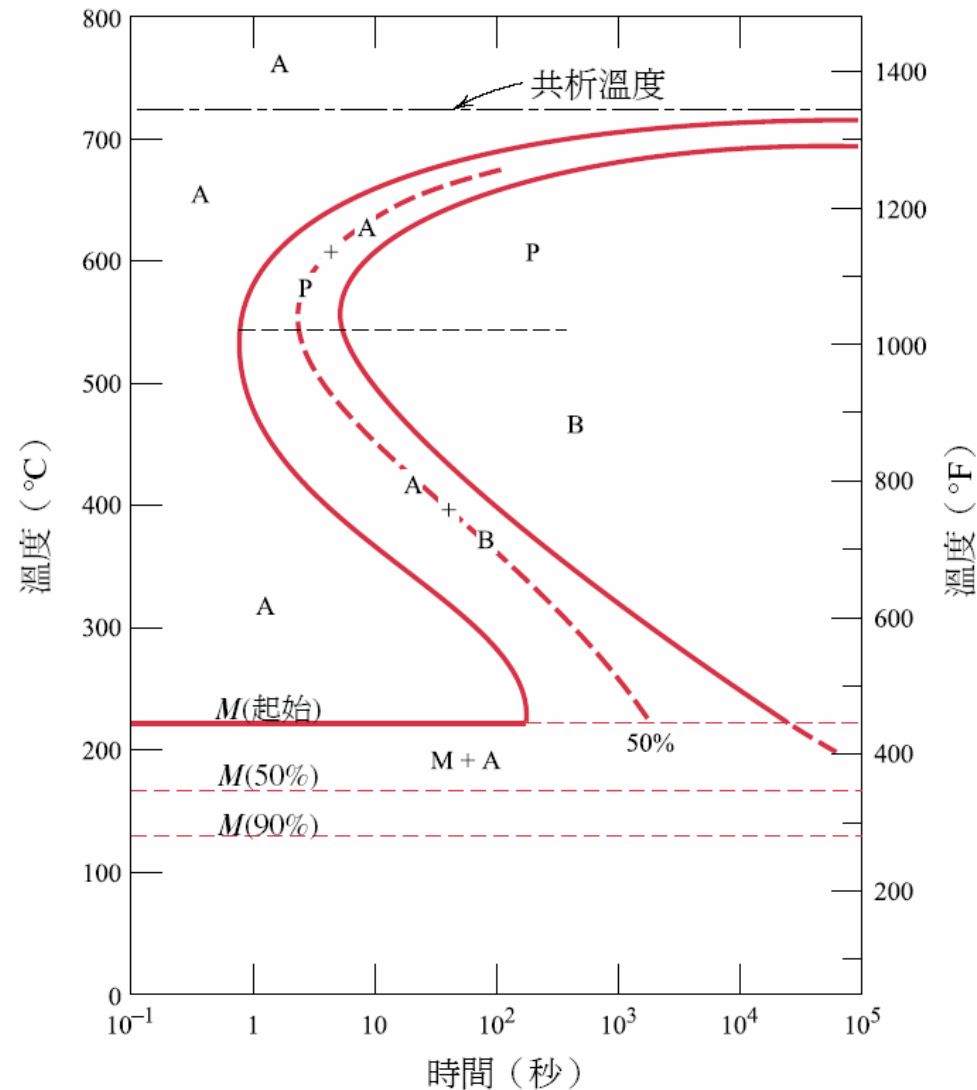


圖 11.23 共析成份鐵-碳合金完整的恆溫相變化圖。A，沃斯田鐵；B，變韌鐵；M，麻田散鐵；P，波來鐵。





# 11.5 恆溫相變化圖 (Isothermal Transformation Diagrams)

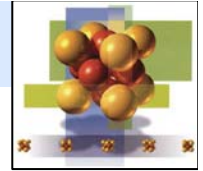
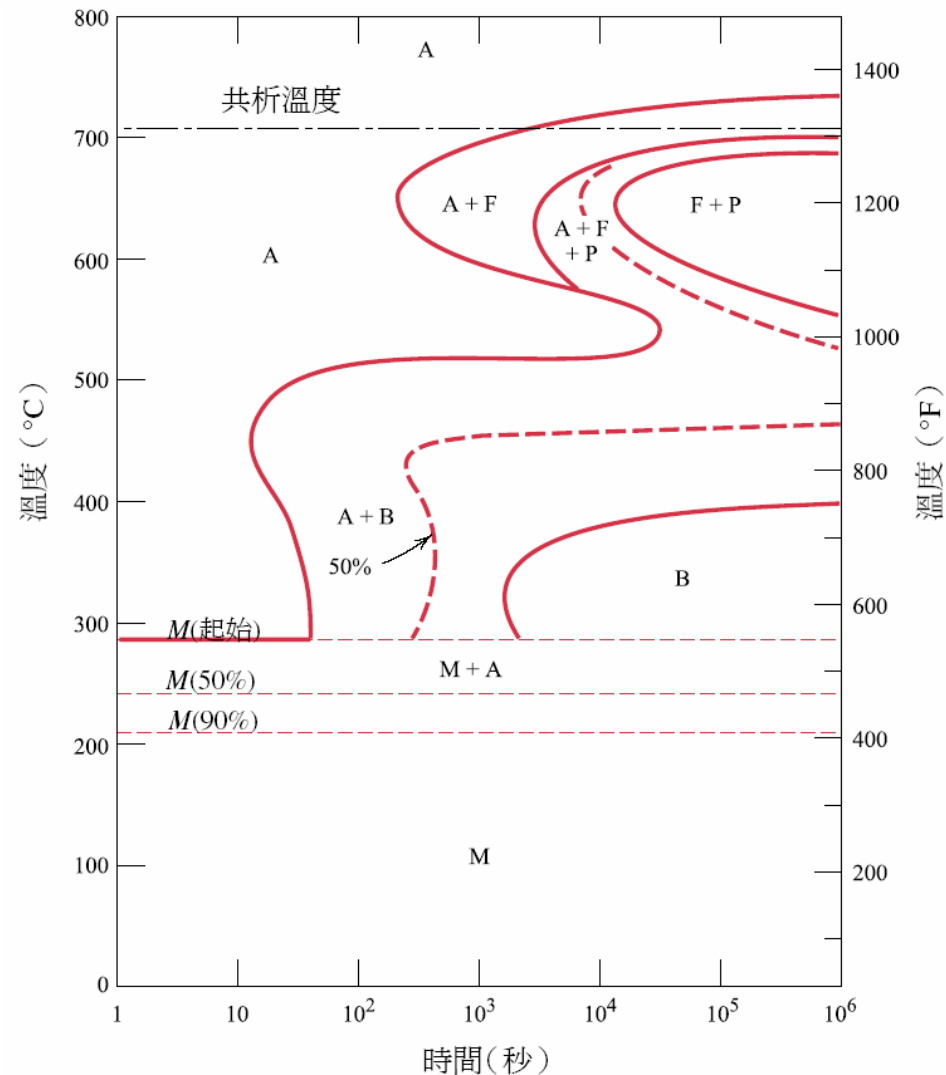


圖 11.24 4340合金  
鋼之恆溫相變化  
圖：A，沃斯田  
鐵；B，變韌鐵；  
P，波來鐵；M，麻  
田散鐵；F，初析  
肥粒鐵



## 13.2 鐵屬合金 (Ferrous Alloys)

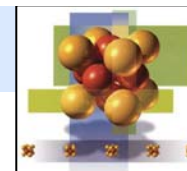


表 13.2a 普通碳鋼與多種低合金鋼的化學組成，及其 AISI／SAE 與 UNS 編號系統

AISI/SAE 規範 <sup>a</sup>	UNS 規範	化學組成的範圍(wt%) (碳以外的其他合金元素) <sup>b</sup>			
		Ni	Cr	Mo	其他
10xx 普通碳鋼	G10xx0				
11xx 易切鋼	G11xx0				0.08—0.33S
12xx 易切鋼	G12xx0				0.10—0.35S, 0.04—0.12P
13xx	G13xx0				1.60—1.90Mn
40xx	G40xx0			0.20—0.30	
41xx	G41xx0		0.80—1.10	0.15—0.25	
43xx	G43xx0	1.65—2.00	0.40—0.90	0.20—0.30	
46xx	G46xx0	0.70—2.00		0.15—0.30	
48xx	G48xx0	3.25—3.75		0.20—0.30	
51xx	G51xx0		0.70—1.10		
61xx	G61xx0		0.50—1.10		0.10—0.15V
86xx	G86xx0	0.40—0.70	0.40—0.60	0.15—0.25	
92xx	G92xx0				1.80—2.20Si

## 13.2 鐵屬合金 (Ferrous Alloys)

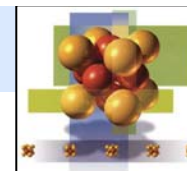
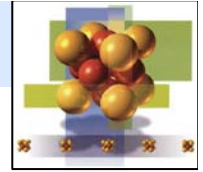


表 13.2b 油淬、回火的普通碳鋼及合金鋼，其機械性質範圍及典型應用實例

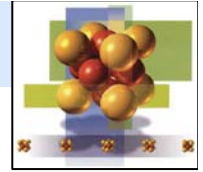
AISI 編號	UNS 編號	抗拉強度 [MPa(ksi)]	降伏強度 [MPa(ksi)]	延性 [% <i>EL in 50</i> <i>mm (2 in.)</i> ]	典型應用實例
普通碳鋼					
1040	G10400	605-780 (88-113)	430-585 (62-85)	33-19	曲柄軸、螺栓
1080 <sup>a</sup>	G10800	800-1310 (116-190)	480-980 (70-142)	24-13	鑿子、鐵鎚
1095 <sup>a</sup>	G10950	760-1280 (110-186)	510-830 (74-120)	26-10	刀片、鋼鋸片
合金鋼					
4063	G40630	786-2380 (114-345)	710-1770 (103-257)	24-4	彈簧、手工具
4340	G43400	980-1960 (142-284)	895-1570 (130-228)	21-11	襯墊、航空器
6150	G61500	815-2170 (118-315)	745-1860 (108-270)	22-7	軸、活塞、齒輪

## 例題 11.2 決定三種恆溫熱處理的顯微組織



- 利用共析成份鐵－碳合金的恆溫相變化圖（圖 11.23），指出一小試片在經歷下述溫度—時間的熱處理之後，最終的顯微組織（以顯微組成的種類及其約略百分率表示）。在每一例中需假設試片在  $760^{\circ}\text{C}$ （ $1400^{\circ}\text{F}$ ）保持足夠久的時間，使其相變化起始的組織為均勻的沃斯田鐵相。
  - (a) 急冷至  $350^{\circ}\text{C}$ （ $660^{\circ}\text{F}$ ），保持 104 秒，然後淬火至室溫；
  - (b) 急冷至  $250^{\circ}\text{C}$ （ $480^{\circ}\text{F}$ ），保持 100 秒，然後淬火至室溫；
  - (c) 急冷至  $650^{\circ}\text{C}$ （ $1200^{\circ}\text{F}$ ），保持 20 秒，然後淬火至  $400^{\circ}\text{C}$ （ $750^{\circ}\text{F}$ ），保持  $10^3$  秒，最後淬火至室溫。

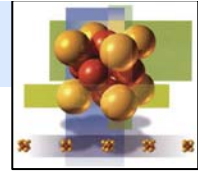
## 例題 11.2 決定三種恆溫熱處理的顯微組織



解：

- 此三種熱處理的時間－溫度路徑示於圖 11.25，各例中冷速皆足以阻止冷卻過程中發生各種相變化。
- (a) 350°C時沃斯田鐵將恆溫相變化成變韌鐵；此反應始於 10 秒之後，在 500 秒時相變化完成。因此，本題所假設的 104 秒時，該試片將成為 100%變韌鐵，即使最後淬火曲線通過麻田散鐵區域，也不會再有更進一步的相變化。
- (b) 在 250°C 時大約需時 150 秒變韌鐵才會開始產生相變化，100 秒時試片中仍含 100% 的沃斯田鐵；而淬火時通過麻田散鐵的區域（約在 215 °C 開始），因此沃斯田鐵隨著溫度降低而快速的相變化為麻田散鐵。

## 例題 11.2 決定三種恆溫熱處理的顯微組織



- **(c)** 恆溫於  $650^{\circ}\text{C}$ ，波來鐵約在 7 秒後形成；20 秒後大約有 50% 的試片相變化為波來鐵；其後的淬火至  $400^{\circ}\text{C}$  期間（由垂直線表示）雖然通過波來鐵及變韌鐵區間，然而如果有沃斯田鐵相變化為波來鐵或變韌鐵，亦僅有少量。在  $400^{\circ}\text{C}$  時，自零時開始計算（如圖 11.25 所示），因此 103 秒後，所剩的 50% 沃斯田鐵將全部相變化為變韌鐵；從淬火至室溫，試片中已經沒有沃斯田鐵存在，最後的淬火將不會有任何的相變化。所以，最後的顯微組織為 50% 波來鐵與 50% 變韌鐵。

# 例題 11.2 決定三種恆溫熱處理的顯微組織

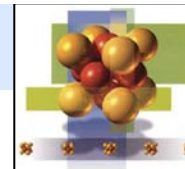
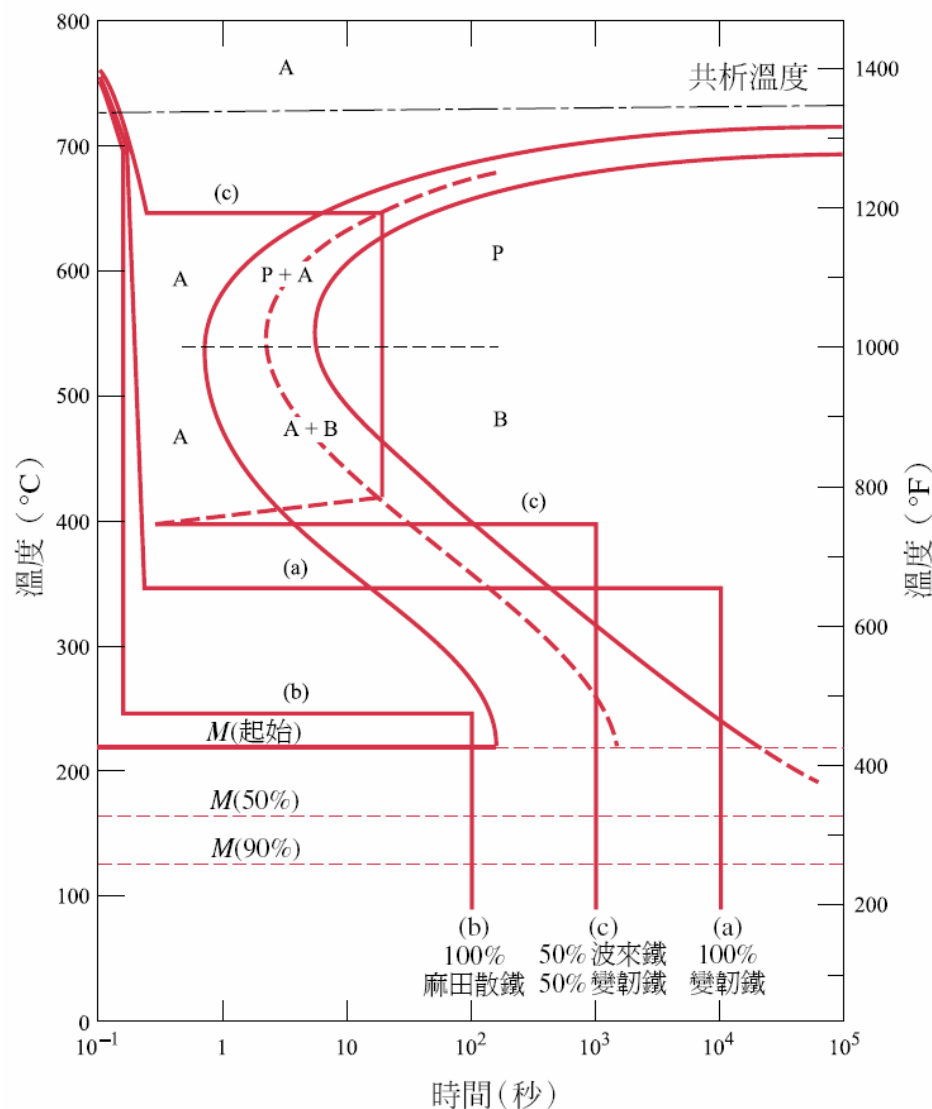
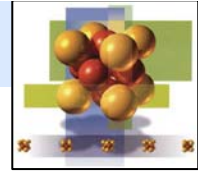


圖 11.25 共析鐵—  
碳合金之恆溫相變化圖及例題 11.2 中  
恆溫熱處理路徑  
(a)、(b) 與 (c)。



## 11.6 連續冷卻相變化圖 (Continuous Cooling Transformation Diagrams)



- 實施恆溫熱處理並非很實際，因為必須將合金由高於共析反應的溫度，急速冷卻，並且維持在高溫。實際上，大部分鋼的熱處理是將鋼材連續冷卻至室溫，恆溫相變化圖只有在固定溫度時才正確，因此溫度持續變化時，必須對恆溫相變化圖加以修正
- 連續冷卻時，反應開始與結束的時間將會延後，因此相變化曲線將偏移至更長的時間與更低的溫度，如圖 11.26 共析成分的鐵-碳系統所示。將反應開始與結束時間修正後的相變化曲線，稱為連續冷卻相變化圖。



# 11.6 連續冷卻相變化圖 (Continuous Cooling Transformation Diagrams)

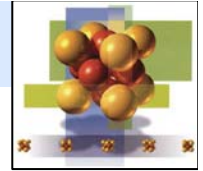
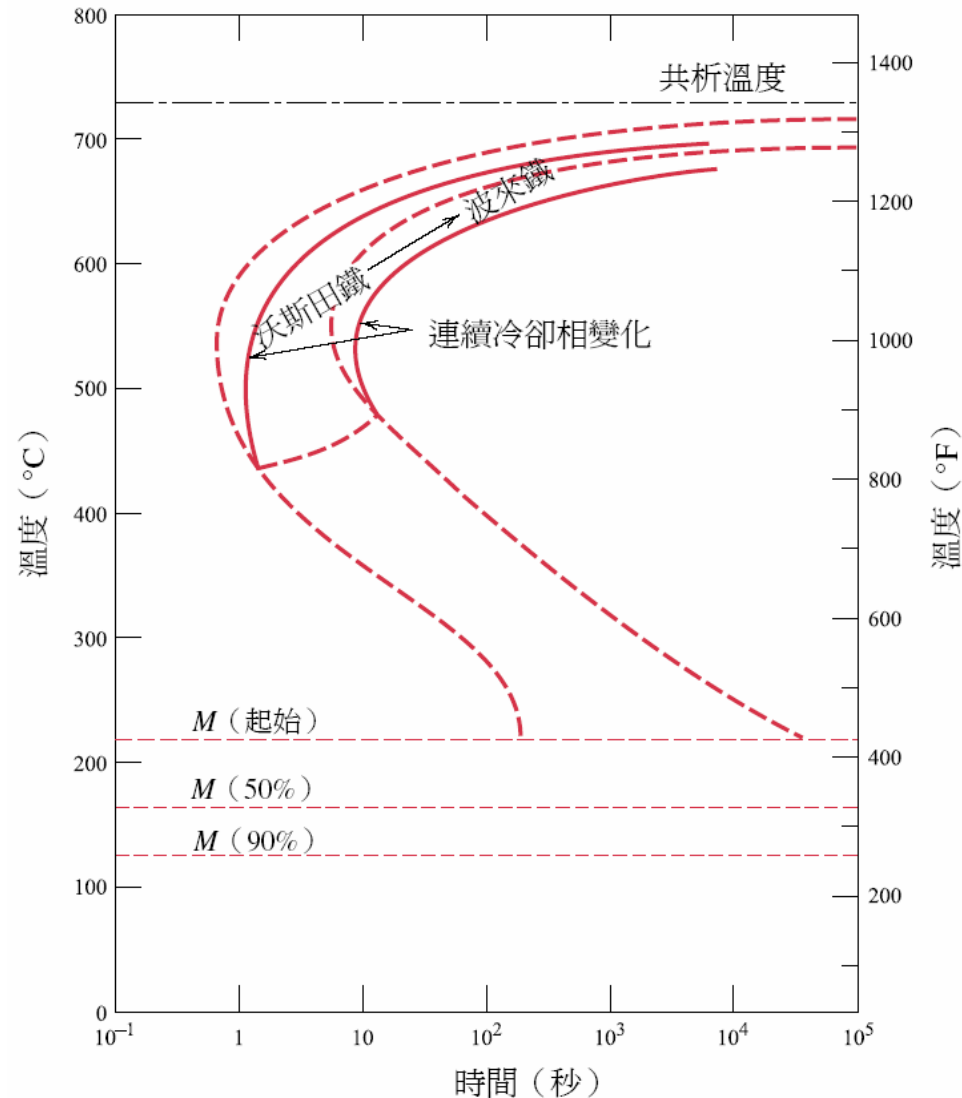


圖 11.26 共析成分鐵-碳合金的  
恆溫相變化圖與  
連續冷卻相變化  
圖相互疊置



# 11.6 連續冷卻相變化圖 (Continuous Cooling Transformation Diagrams)

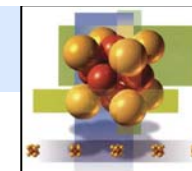
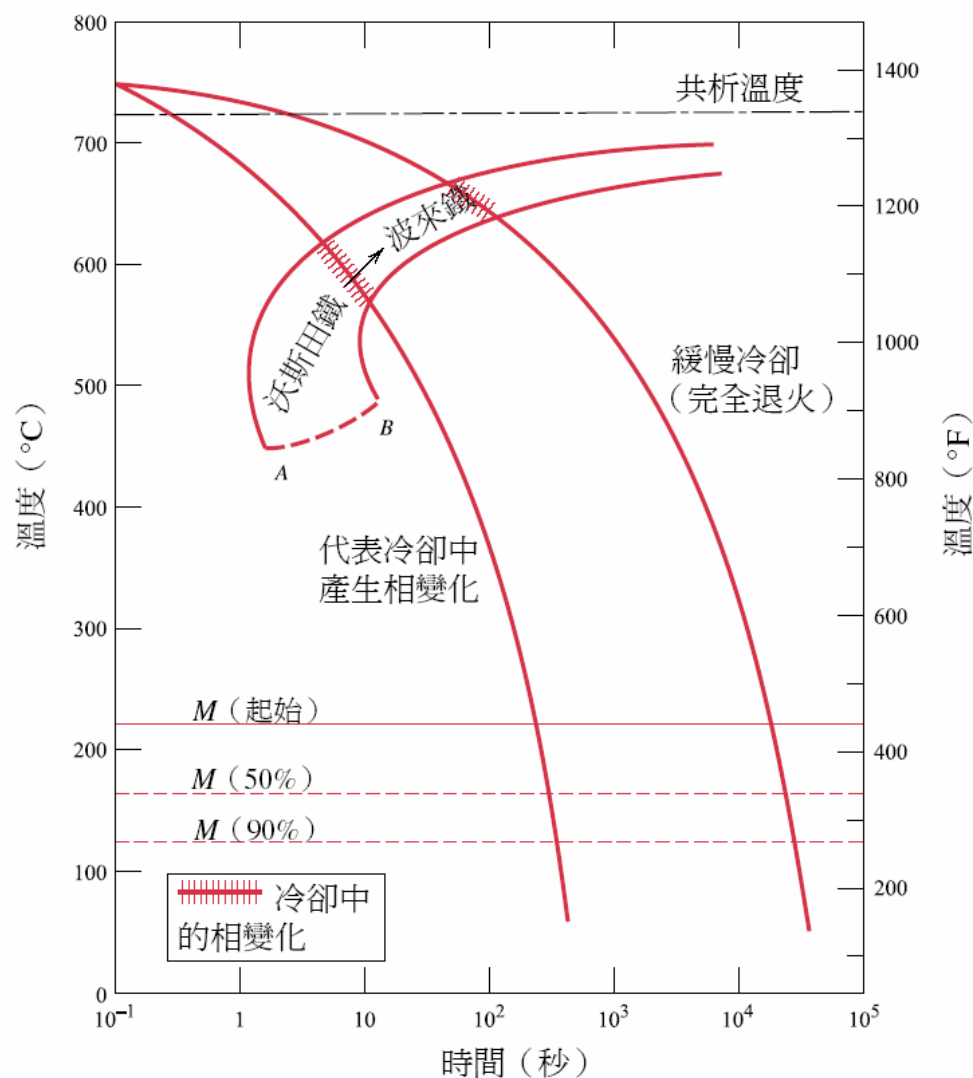


圖 11.27 鐵-碳共析合金的連續冷卻相變化圖中，加上中度與緩慢冷卻速率曲線。



## 11.6 連續冷卻相變化圖 (Continuous Cooling Transformation Diagrams)

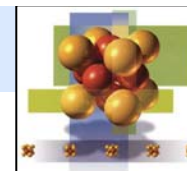
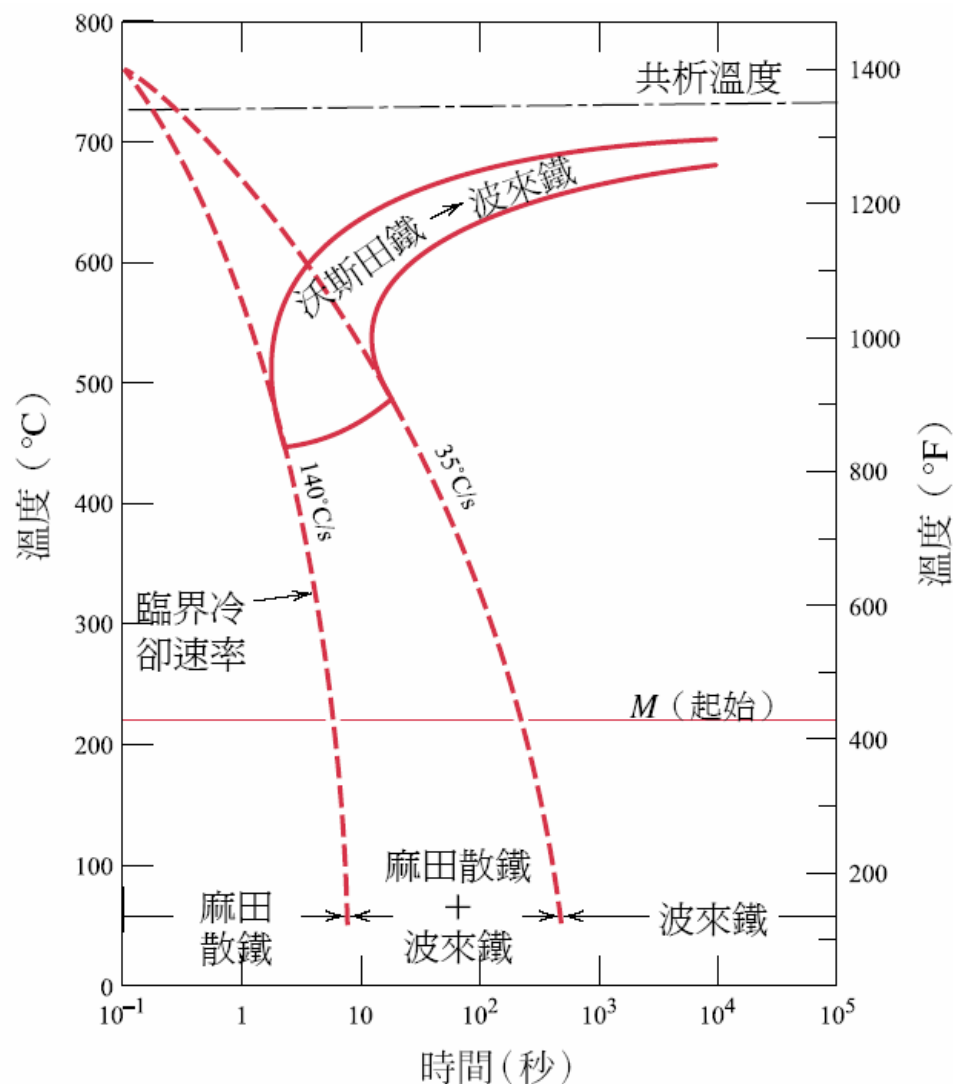


圖 11.28 鐵—碳共析合金的連續冷卻相變化圖中，加上冷卻速率曲線，以說明冷卻中所產生的相變化，對於最後顯微組織的影響。



## 11.6 連續冷卻相變化圖 (Continuous Cooling Transformation Diagrams)

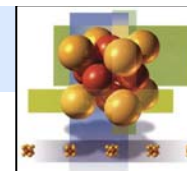
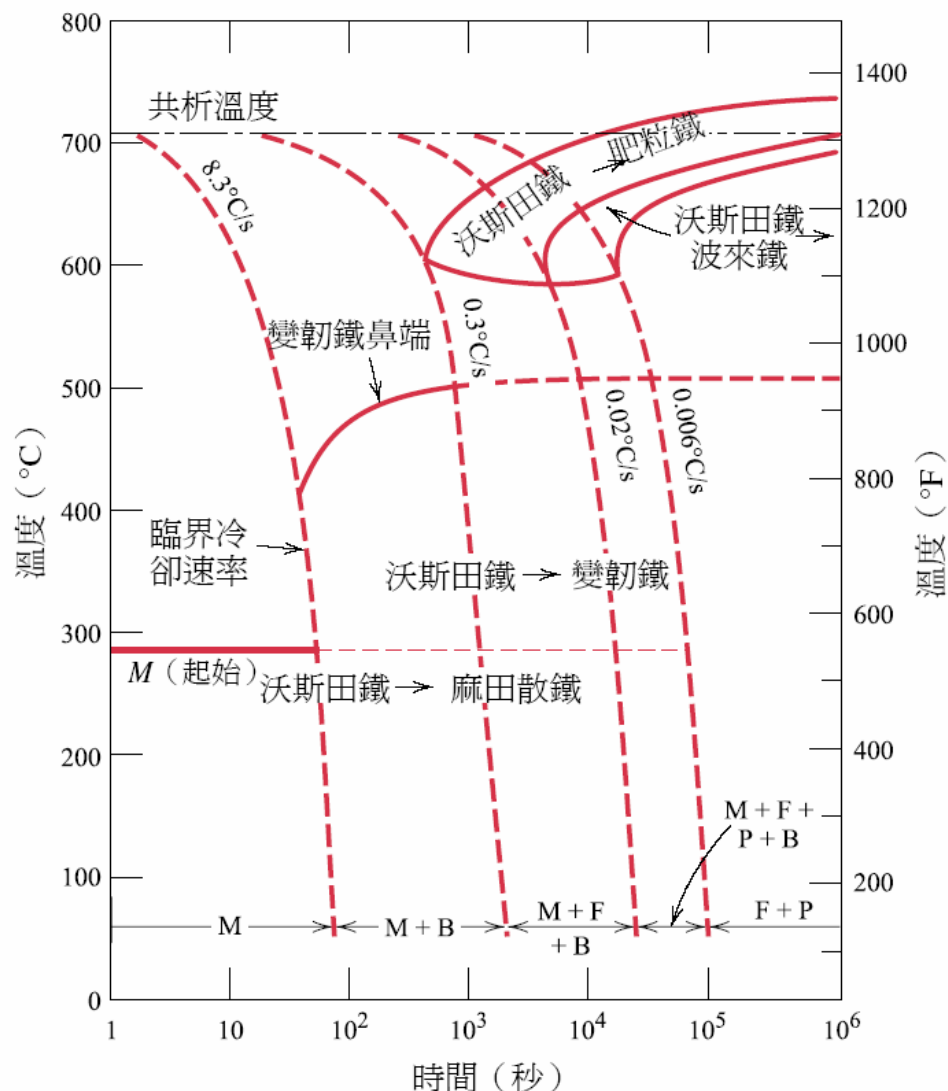
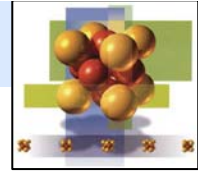


圖 11.29 一種合金鋼（編號 4340）的連續冷卻相變化圖中，加上冷卻速率曲線，以說明此合金在冷卻中所產生的相變化，對於最後顯微組織的影響



# 11.7 鐵－碳合金的機械行為

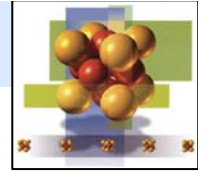
(Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys)



- 在此將討論鐵－碳合金的機械行為，其顯微組織包括上述的細、粗波來鐵與球化鐵、變韌鐵、麻田散鐵。
- 除麻田散鐵外，其他皆含有兩相（如雪明碳鐵與肥粒鐵），以下將探討這些合金顯微組織與機械性質間的關係。

# 11.7 鐵－碳合金的機械行為

( Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys )



## 波來鐵 ( Pearlite )

- 雪明碳鐵比肥粒鐵硬，也比較脆，因此增加顯微組織中雪明碳鐵的含量可增加材料的強、硬度。如圖 11.30a 中所示，一細波來鐵鋼材其抗拉強度、降伏強度與硬度隨碳含量（或是對應的  $\text{Fe}_3\text{C}$  數量）之增加而增加。
- 波來鐵中層狀肥粒鐵與雪明碳鐵的厚度也會影響其機械性質；如硬度對碳含量之關係圖（圖 11.31a）所示，細波來鐵硬度高於粗波來鐵。

# 11.7 鐵—碳合金的機械行為

(Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys)

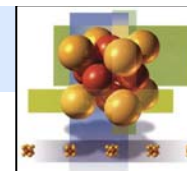
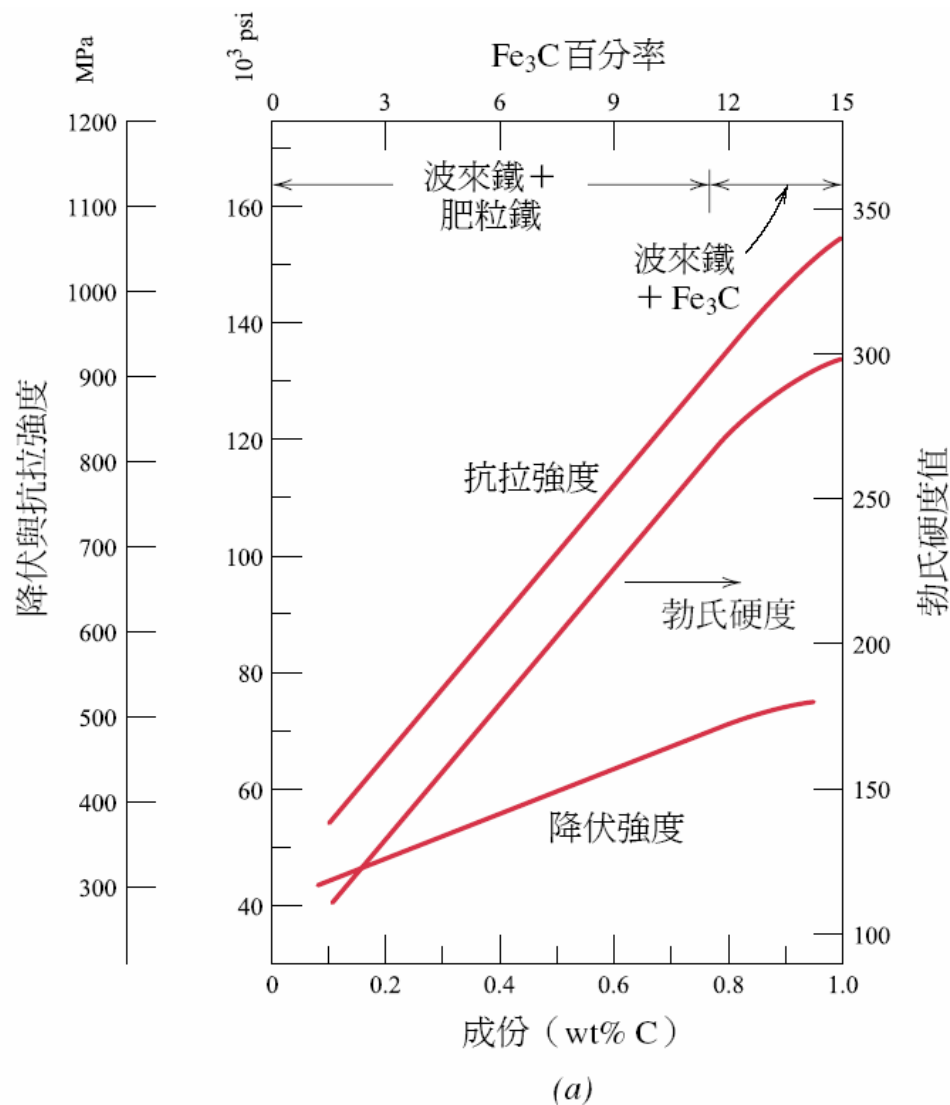


圖 11.30 (a) 具有細波來鐵之普通碳鋼，其碳含量與降伏強度、抗拉強度以及勃氏硬度之間的關係。



# 11.7 鐵－碳合金的機械行為

(Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys)

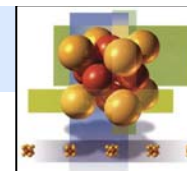
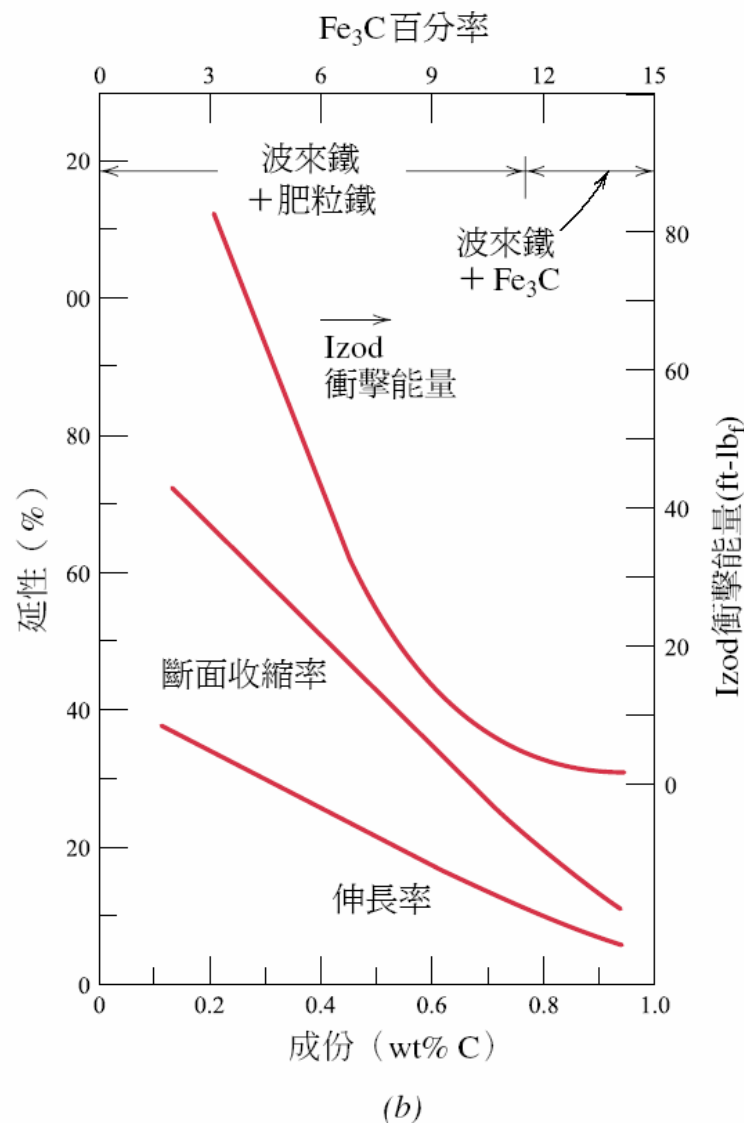


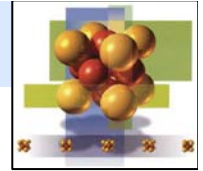
圖 11.30 (b) 具有細波來鐵之普通碳鋼，其碳含量與延性（%EL 與 %RA）以及 Izod 衝擊能量之間的關係





# 11.7 鐵－碳合金的機械行爲

( Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys )



## 球化鐵 ( Spheroidite )

- 顯微組織另一個因素是相的形態與分佈。就這點而言，雪明碳鐵在波來鐵與球化鐵顯微組織中具有不同的形態與分佈（圖 11.15與 11.19）。
- 含有波來鐵組織的合金鋼，其強、硬度均高於球化鐵，這可在圖 11.31*a* 觀察到，圖中比較球化鐵與二種波來鐵在不同含碳量時硬度的變化。

# 11.7 鐵—碳合金的機械行為

(Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys)

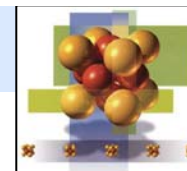
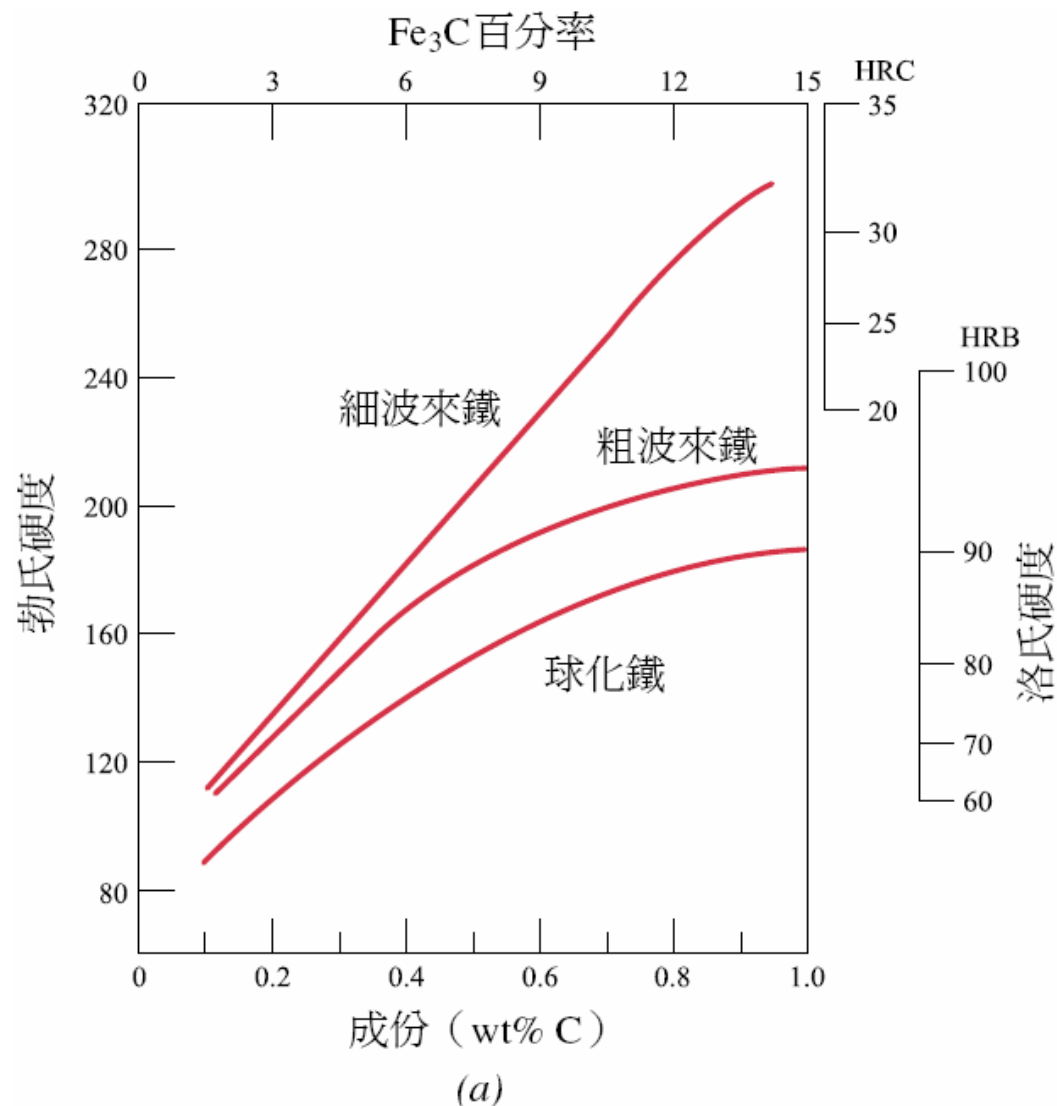


圖 11.31 (a) 具有細波來鐵、粗波來鐵與球化鐵之普通碳鋼，其碳含量與勃氏、洛氏硬度之關係。



# 11.7 鐵—碳合金的機械行為

(Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys)

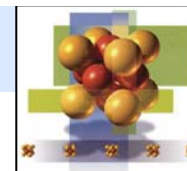
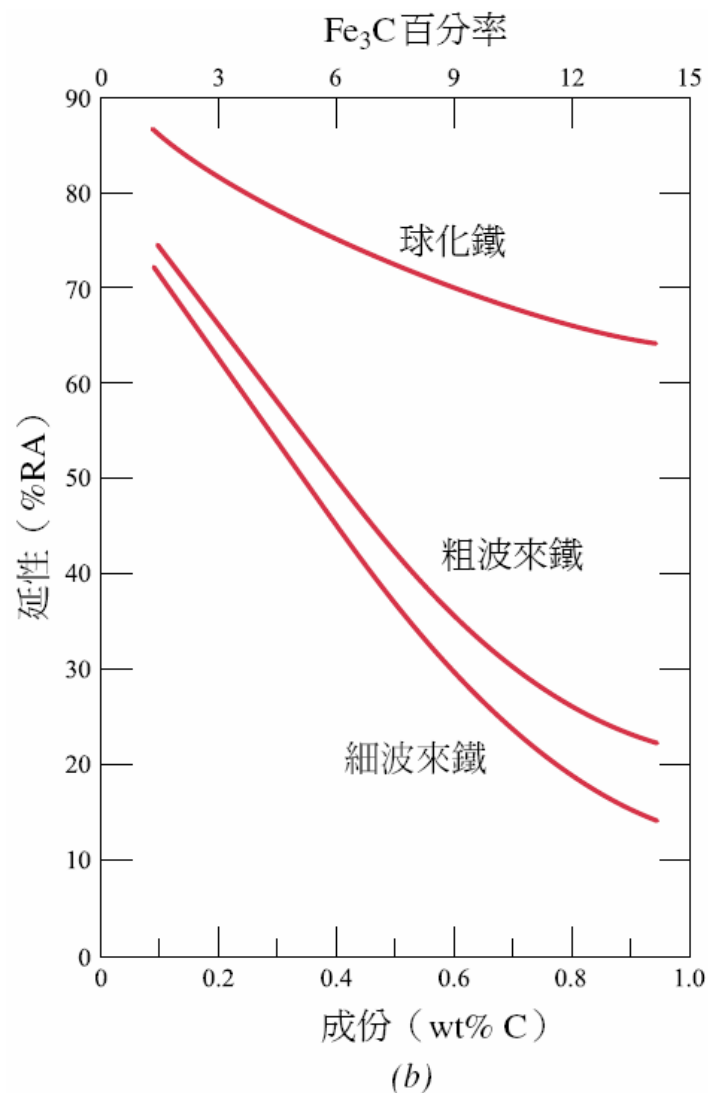
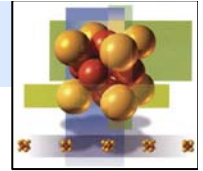


圖 11.31 (b) 具有細波來鐵、粗波來鐵與球化鐵之普通碳鋼，其碳含量與延性 (%RA) 之關係



# 11.7 鐵—碳合金的機械行爲

( Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys )



## 變韌鐵 ( Bainite )

- 因爲變韌鐵中肥粒鐵與雪明碳鐵均較波來鐵爲細，故有較高的強度與硬度，且具有強度與延性的理想組合。
- 圖 11.32 顯示共析成份之鐵—碳合金，其相變化溫度與抗拉強度、硬度間的關係，圖中產生波來鐵與變韌鐵的溫度區間與此合金的恆溫相變化圖（圖 11.18）相同，如圖 11.32 上方所示。

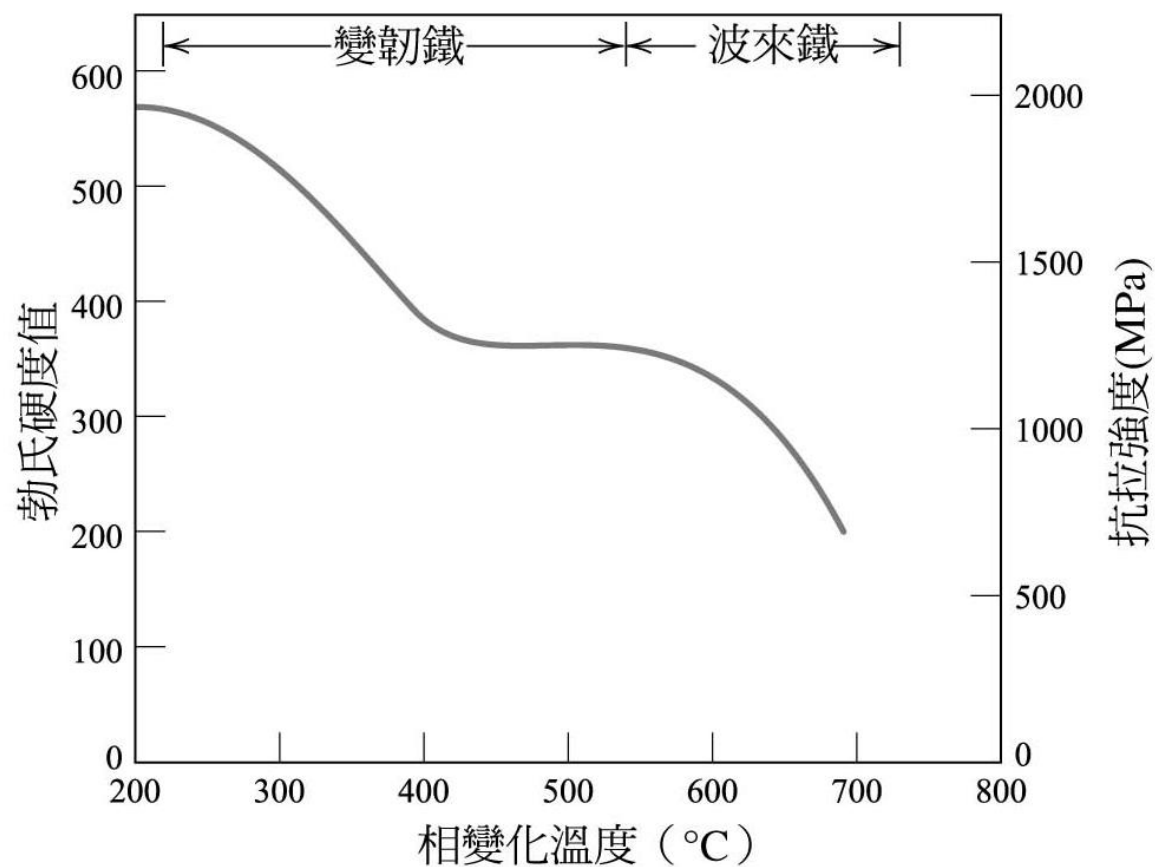
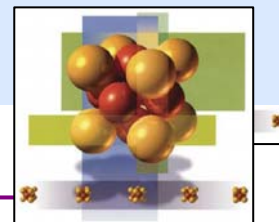
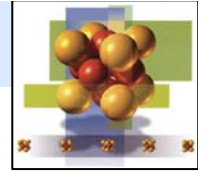


圖 11.32 一共析成份鐵－碳合金之勃氏硬度、抗拉強度與相變化溫度之間的關係；相變化溫度包括變韌鐵與波來鐵生成區間（取自 E. S. Davenport, "Isothermal Transformation in Steels," Trans. ASM, 27, 1939, p. 847. Reprinted by permission of ASM International.授權翻印）。

# 11.7 鐵—碳合金的機械行爲

( Mechanical Behavior of Iron-Carbon Alloys )



## 麻田散鐵 ( Martensite )

- 一鋼鐵所產生的各種顯微組織中，麻田散鐵的硬度最高也最脆。實際上，麻田散鐵幾乎沒有延性可言。其硬度主要來自碳含量，但 0.6wt% 以上就影響不大。
- 圖 11.33 顯示麻田散鐵、波來鐵之硬度與碳含量的關係。麻田散鐵的硬度與其顯微組織關係不大，這一點與波來鐵不大相同。

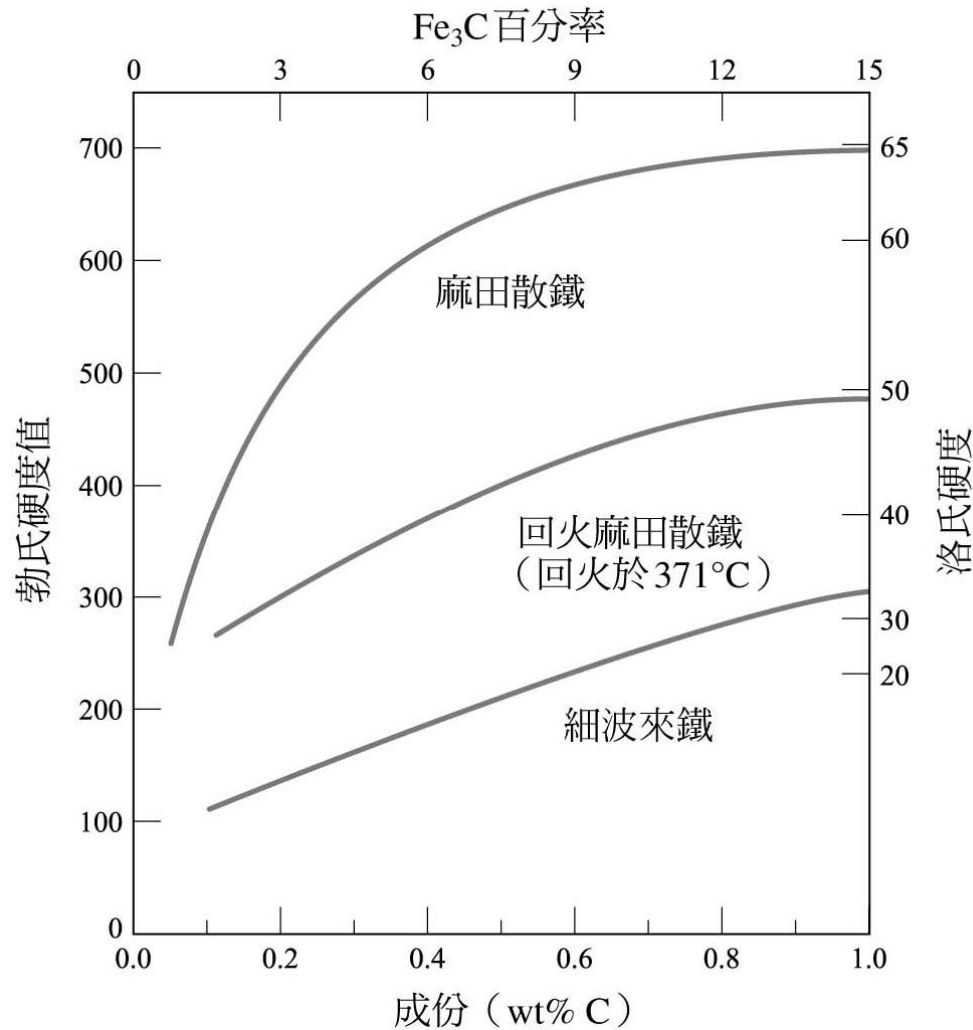
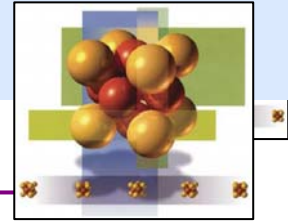
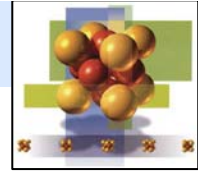
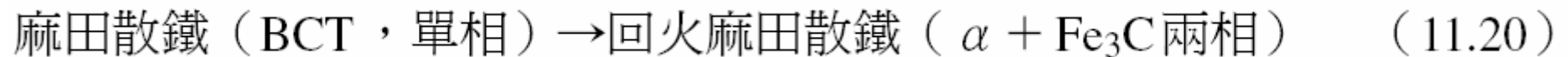


圖 11.33 普通碳鋼之麻田散鐵，回火麻田散鐵〔回火於 371 °C (700 °F)〕與波來鐵各種組織硬度與碳含量的關係（取自 Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 36; and R. A. Grange, C. R. Hribal, and L. F. Porter: Metall. Trans. A, Vol. 8A, p. 1776.）。



## 11.8 回火麻田散鐵 (Tempered Martensite)

- 回火的過程是將含有麻田散鐵組織的鋼材加熱到低於共析溫度之下，並保持適當時間。一般情況下，回火溫度介於 250 至 650 °C 之間（480 到 1200°F），然而只要加熱到 200°C（390°F）就可以消除內應力。
- 回火熱處理乃利用擴散而產生回火麻田散鐵（tempered martensite），下式為回火熱處理之反應式





## 11.8 回火麻田散鐵 (Tempered Martensite)

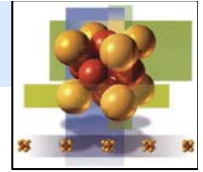
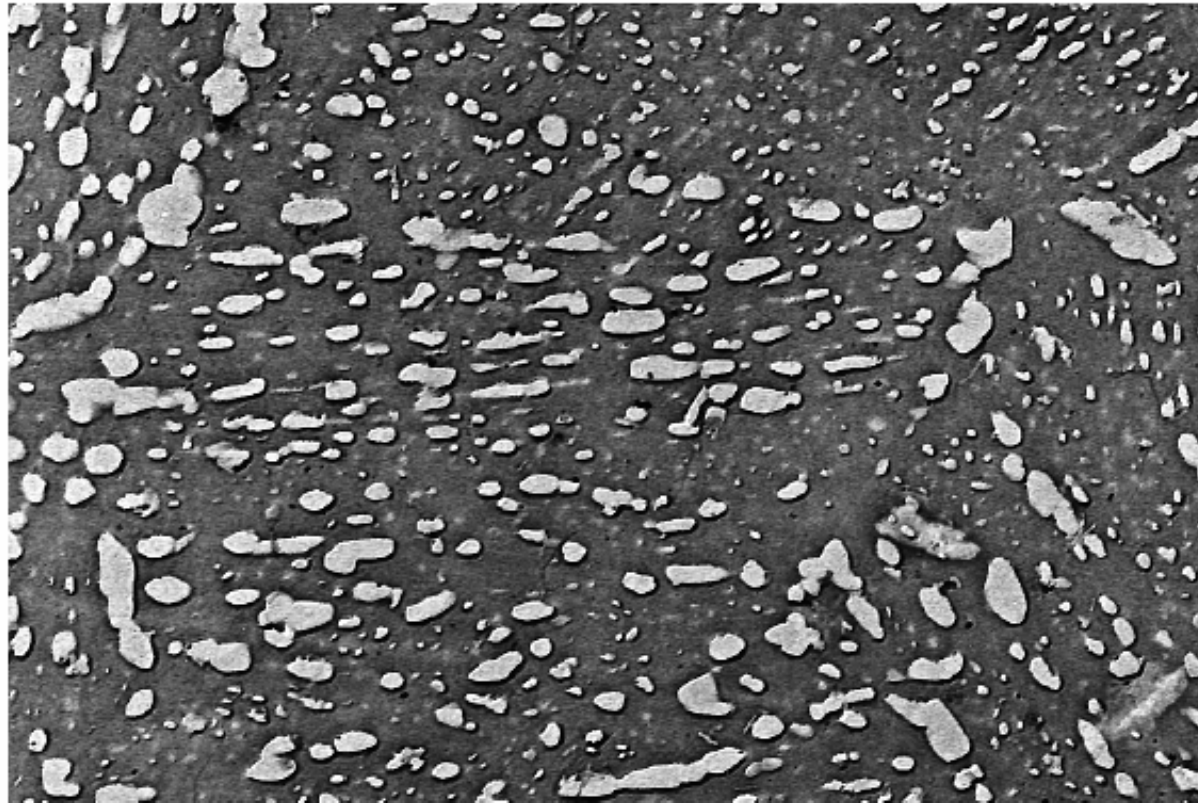


圖 11.34 回火麻田散鐵的電子顯微鏡照片。回火溫度為 594 (1100°F) 。其中小顆粒為雪明碳鐵，基質相為肥粒鐵



## 11.8 回火麻田散鐵 (Tempered Martensite)

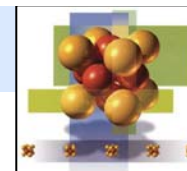
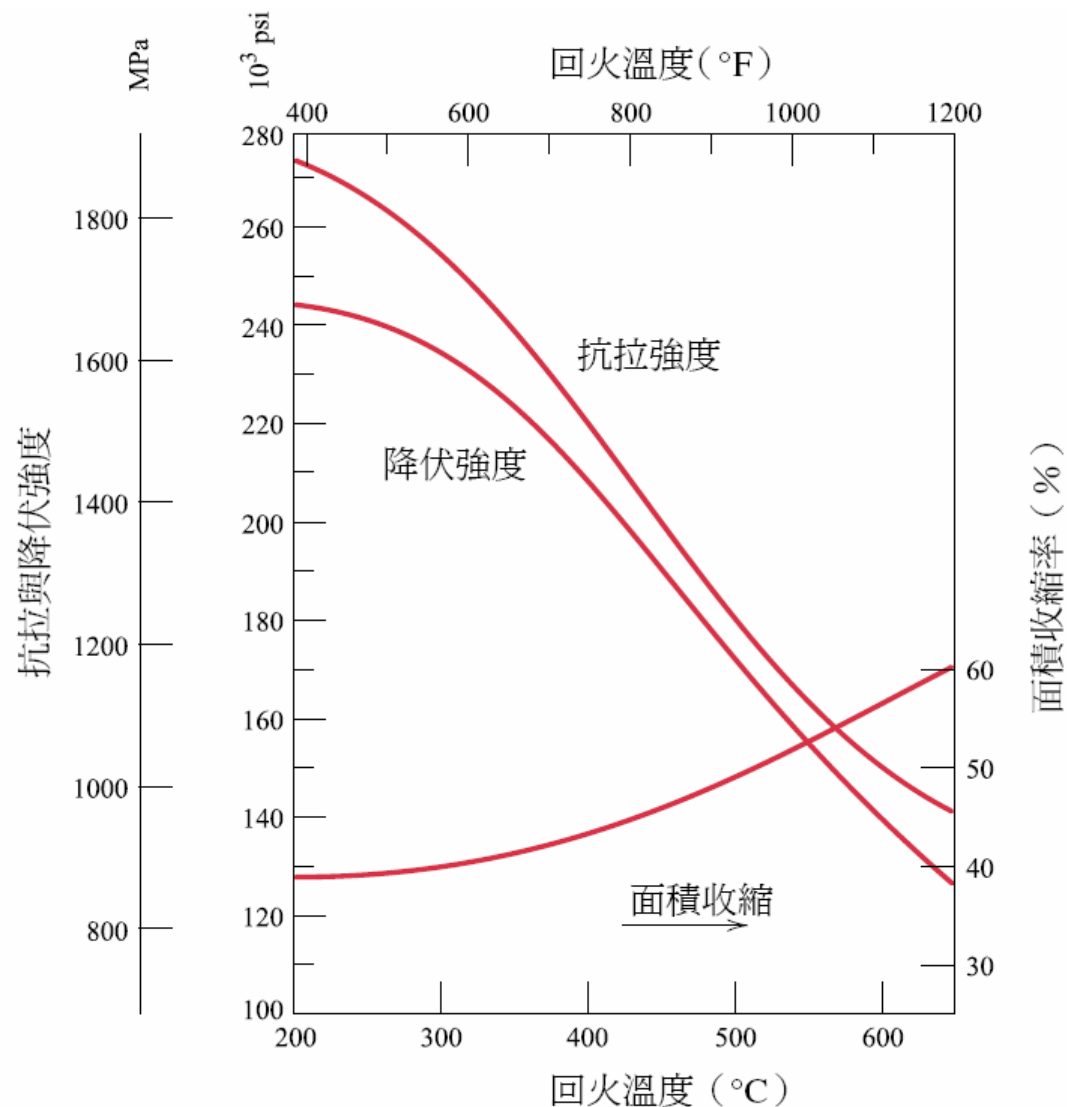


圖 11.35 4340 合金  
油淬後回火溫度與  
抗拉、降伏強度及  
延性間的關係。



## 11.8 回火麻田散鐵 (Tempered Martensite)

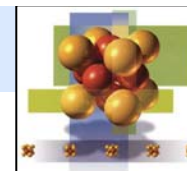
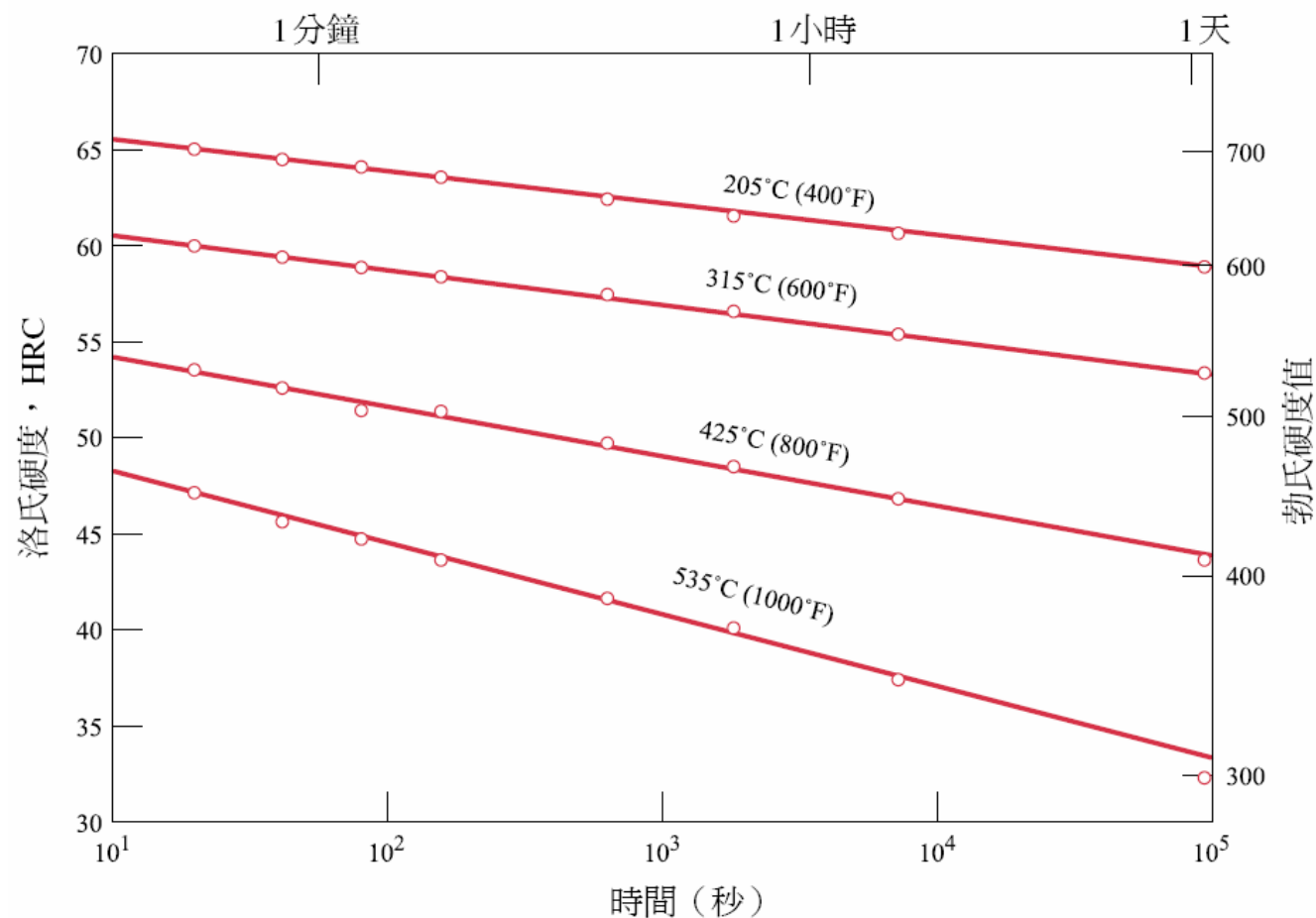
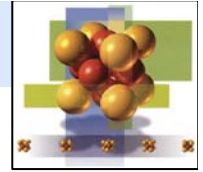


圖 11.36 共析  
成份 1080 普  
通碳鋼水淬  
後，回火時  
間與硬度間  
的關係。



## 11.8 回火麻田散鐵 (Tempered Martensite)

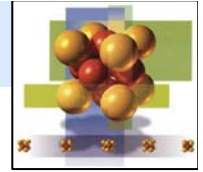


### 回火脆性 (Temper Embrittlement)

- 一些鋼材在回火後衝擊韌性（9.8節）反而降低，這種現象稱為回火脆性（temper embrittlement）。
- 防止回火脆性的方法為：
  - （1）控制成份
  - （2）回火溫度高於  $575^{\circ}\text{C}$  或低於  $375^{\circ}\text{C}$ ，然後急冷至室溫。  
此外，已發生回火脆性的鋼材，提昇韌性的方法為加熱至  $600^{\circ}\text{C}$ （ $1100^{\circ}\text{F}$ ），再急冷至  $300^{\circ}\text{C}$ （ $570^{\circ}\text{F}$ ）以下的溫度。

# 11.9 鐵—碳合金相變化回顧

(Review of Phase Transformations for Iron-Carbon Alloys)



- 依本章所敘述的不同熱處理程序，可在鐵—碳合金中獲得多種的顯微組織。
- 圖 11.37 總結獲得這些顯微組織所需要的熱處理程序，圖中採用連續冷卻熱處理，須注意的是在連續冷卻時變韌鐵只在合金鋼中產生，普通碳鋼則無變韌鐵。

# 11.9 鐵—碳合金相變化回顧

(Review of Phase Transformations for Iron-Carbon Alloys)

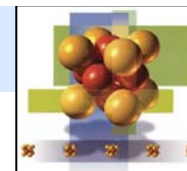
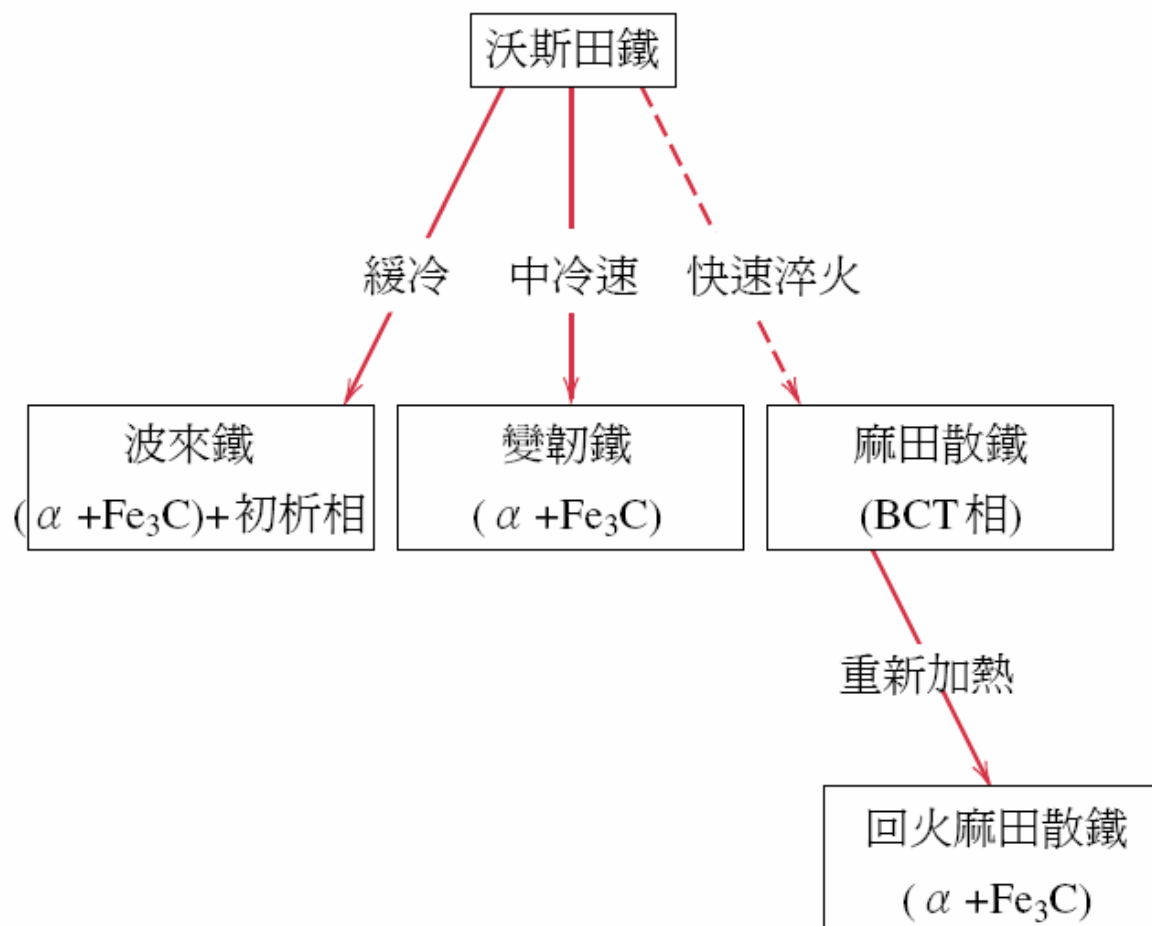
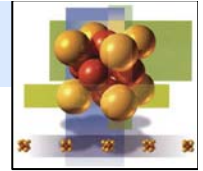


圖 11.37 沃斯田鐵分解時可能發生的各種相變化，實線箭頭表示相變化須經由擴散而完成，虛線箭頭則表示非擴散相變化。



# 11.9 鐵—碳合金相變化回顧

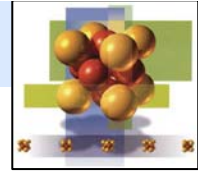
(Review of Phase Transformations for Iron-Carbon Alloys)



## 析出硬化 (Precipitation Hardening)

- 在基質相中產生細緻且均勻分佈的小顆粒（第二相），可同時提高一些合金的強、硬度。要達成此目的，必需實施適當的熱處理以進行相變化；因為新產生的顆粒稱為析出物，故這項熱處理稱為析出硬化。
- 利用這種熱處理提高硬度的合金包括鋁—銅、銅—鈹、銅—錫、鎂—鋁。此外，有些鐵屬合金也可以析出硬化。

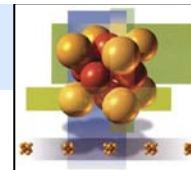
## 11.10 熱處理 (Heat Treatments)



- 由於析出硬化是因爲產生新的顆粒，因此必須利用相圖來說明熱處理的程序。
- 析出硬化型合金的相圖必須有兩個特徵，第一個特徵是：一成份在另一成份中有相當的溶解度，大約數個百分比之多；第二個特徵爲溶解度隨溫度降低而大幅減少。
- 圖 11.38 的假想相圖滿足上述兩個條件，B 在 A 中最大固溶限爲圖中的  $M$  點，且隨著溫度降低，固溶限逐漸由  $M$  降至  $N$  點，此固溶限的變化即爲  $\alpha$  與  $\alpha + \beta$  相界。



## 11.10 熱處理 (Heat Treatments)



### 固溶熱處理 (Solution Heat Treating)

- 析出硬化需經過兩個不同的熱處理，**第一個稱為固溶熱處理**——將所有溶質原子固溶以形成一單相固溶體。考慮一成份為  $C_0$  的合金（圖 11.38），此項熱處理先將合金加熱至  $\alpha$  相區的溫度（ $T_0$ ），保持適當時間以溶解所有的  $\beta$  相，形成  $C_0$  成份的單一  $\alpha$  相。**接著急速冷卻至  $T_1$  溫度。**
- 此外對大部分合金而言，溫度  $T_1$  的擴散率非常低，過飽和的  $\alpha$  相可在此溫度下保持相當久的時間。

## 11.10 熱處理 (Heat Treatments)

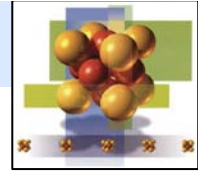
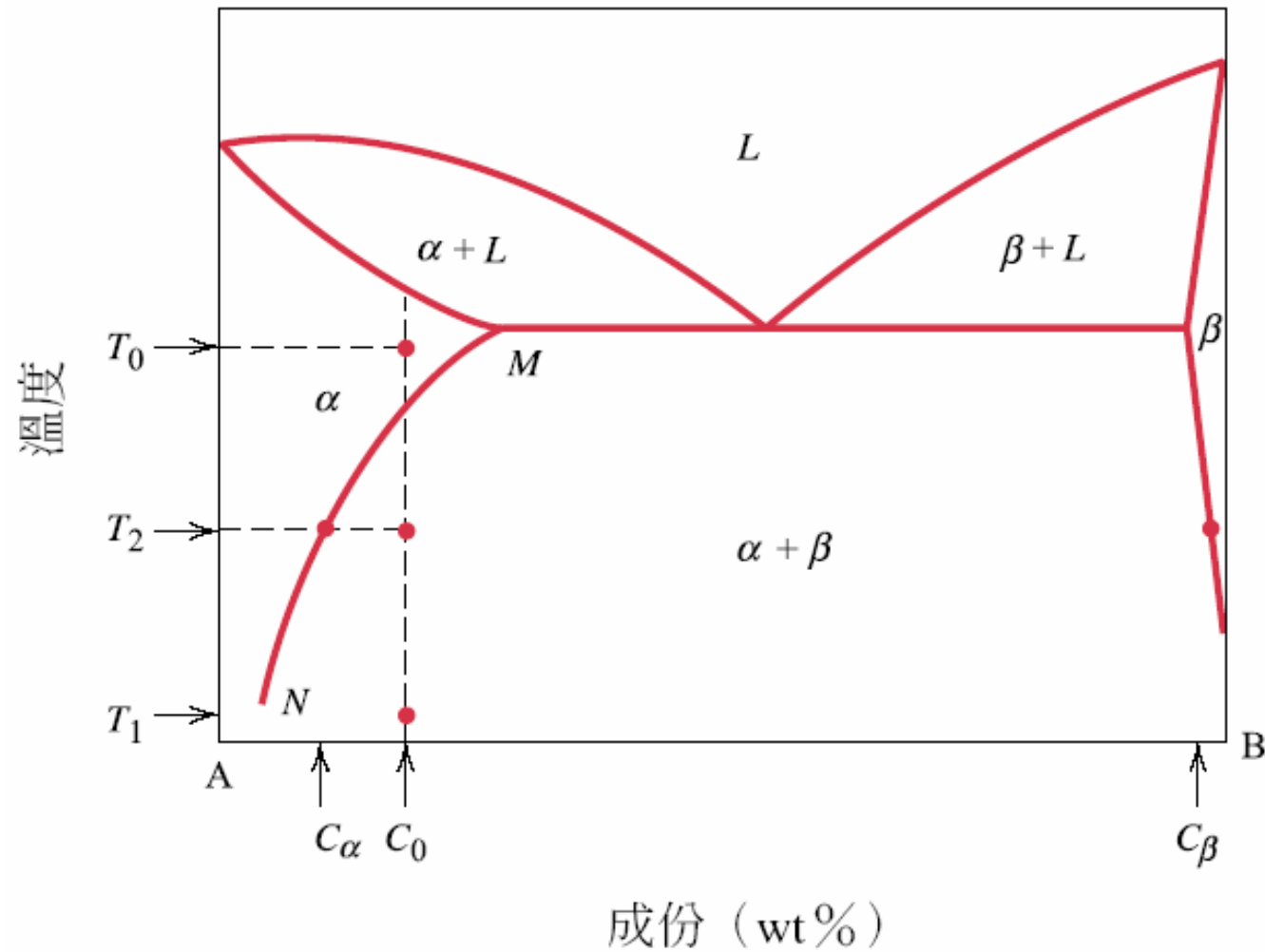
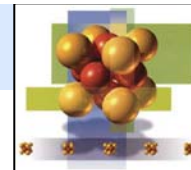


圖 11.38 成份  $C_0$   
之析出硬化型  
合金的假想相  
圖。



## 11.10 熱處理 (Heat Treatments)



### 析出熱處理 (Precipitation Heat Treating)

- 第二項熱處理稱為析出熱處理——將過飽和的  $\alpha$  相加熱至  $\alpha + \beta$  兩相區內，有相當擴散率的中間溫度  $T_2$  (圖 11.38)。
- 隨著時間增加，強、硬度達到最高值，然後逐漸下降，最後在長時間時效後導致強、硬度降低的現象稱為過度時效 (overaging)。將不同溫度的硬化曲線繪於同一圖中，即可瞭解溫度對於析出硬化的影響。

## 11.10 熱處理 (Heat Treatments)

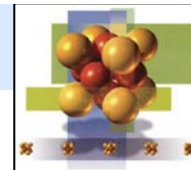
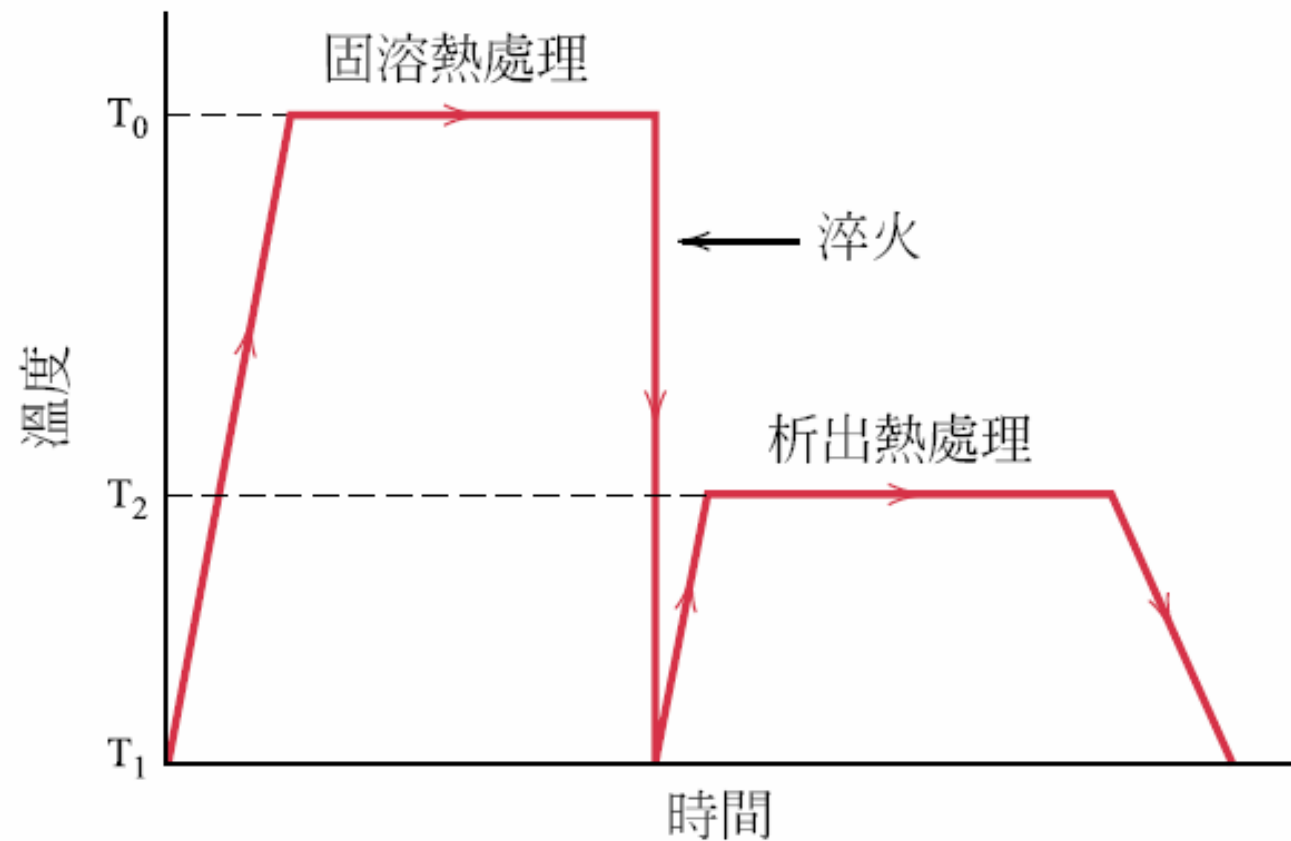
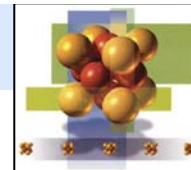


圖 11.39 析出硬化之固溶熱處理與析出熱處理程序、溫度對時間的示意圖。



## 11.11 硬化機構 (Mechanism of Hardening)



- 高強度鋁合金常以析出硬化提高強、硬度。具有此種硬化機構的合金中，有許多不同種類及數量的合金元素，其中對於鋁－銅合金硬化機構的研究最為廣泛。
- 圖 11.40 中時間起始的部份，也就是時效熱處理的初期，銅原子聚集成微小的薄圓盤廣泛析出於  $\alpha$  相中，厚度只有一、二個原子大小，直徑約有 25 個原子。

## 11.11 硬化機構 (Mechanism of Hardening)

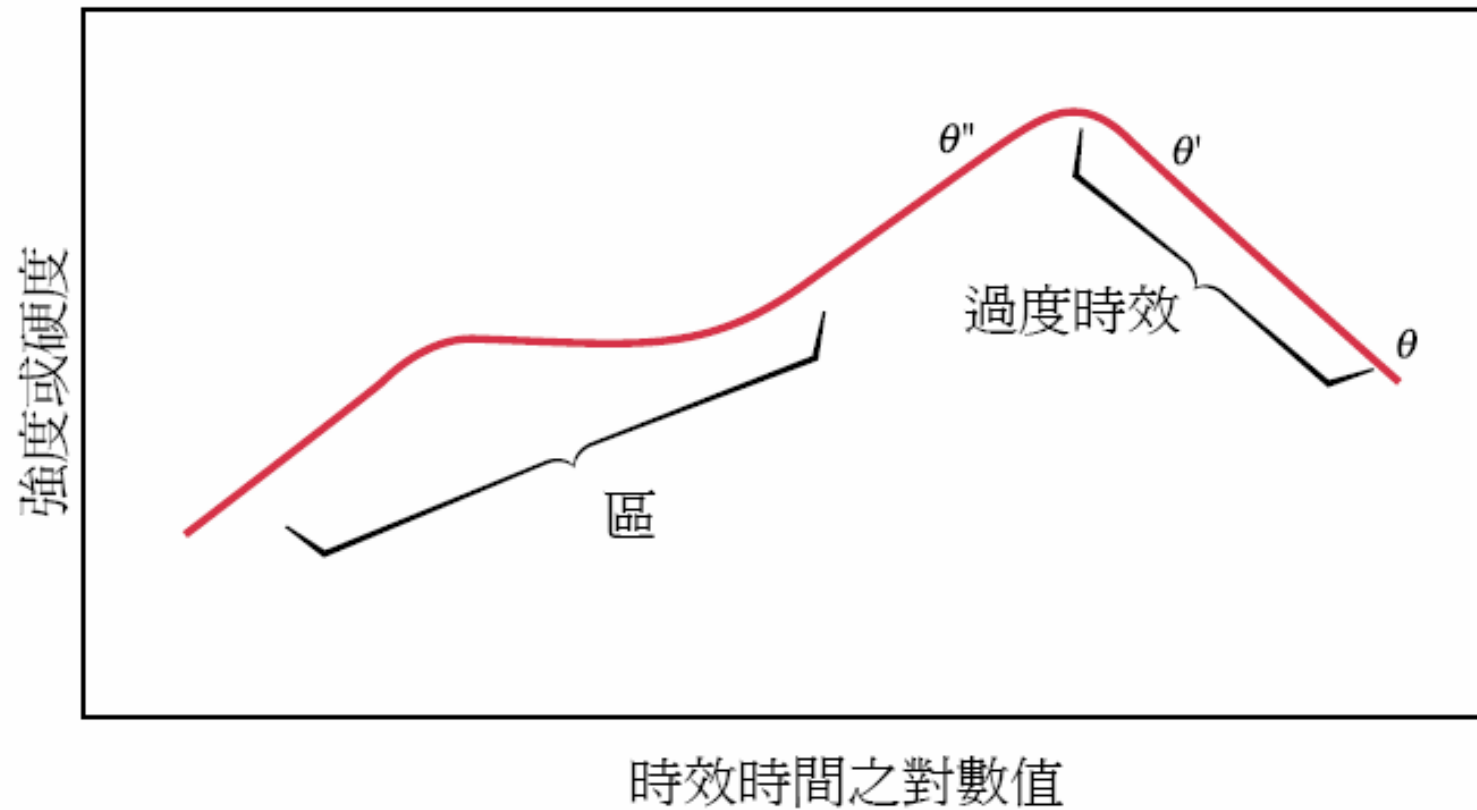
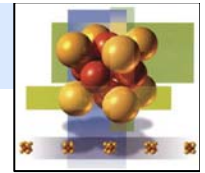


圖 11.40 在固定溫度進行析出熱處理時，時效時間與強、硬度的關係之示意圖。

## 11.11 硬化機構 (Mechanism of Hardening)

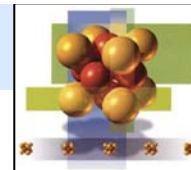
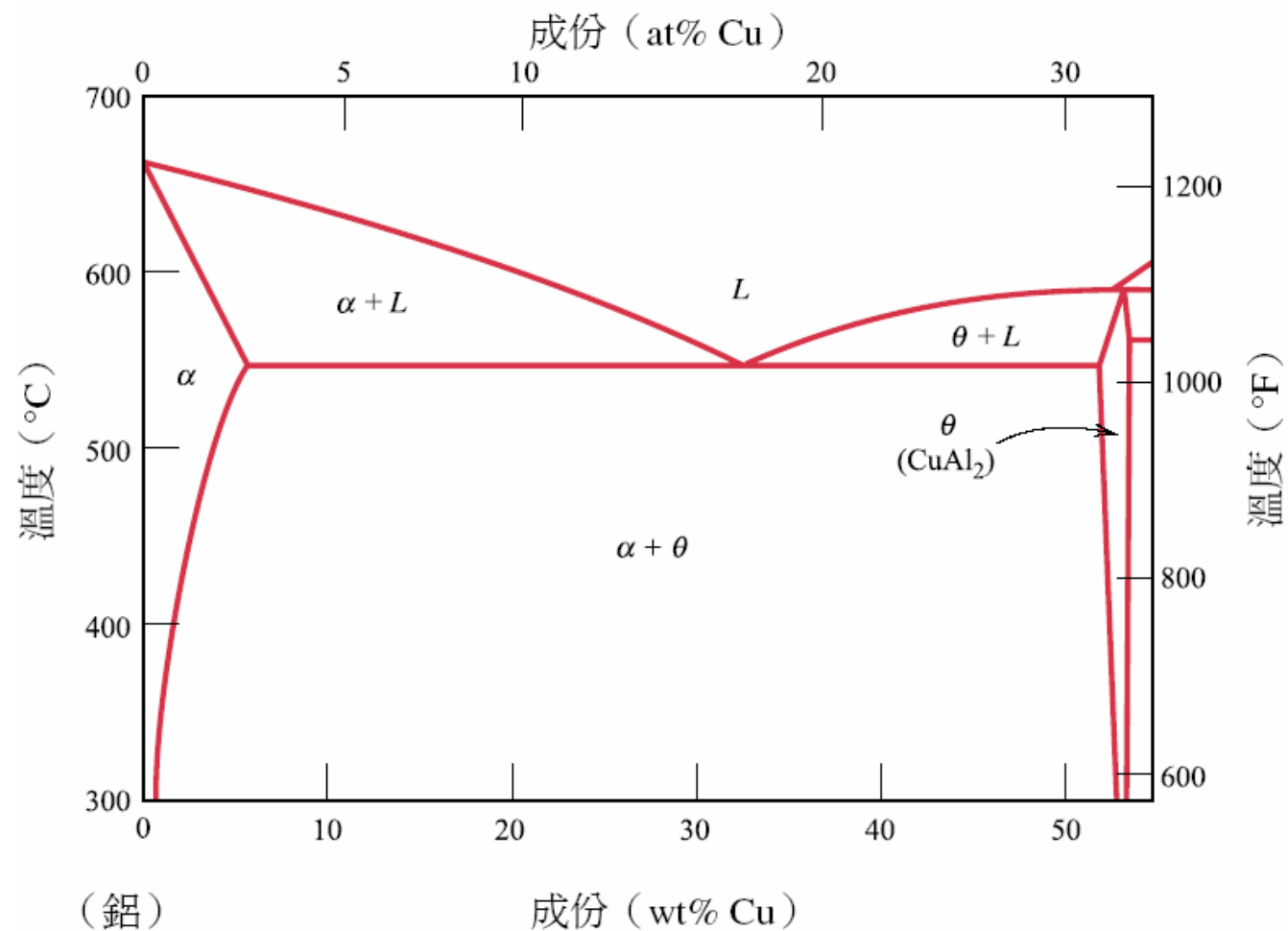


圖 11.41 鋁  
—銅合金相  
圖的富鋁部  
份



## 11.11 硬化機構 (Mechanism of Hardening)

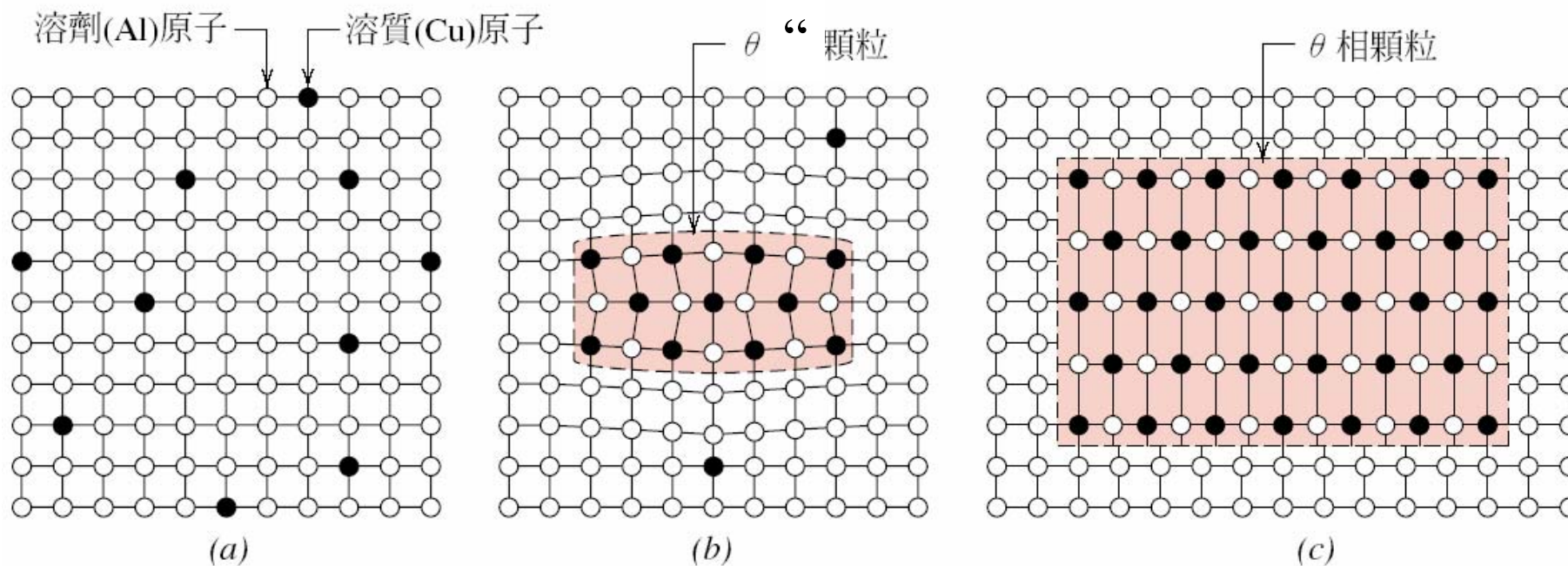
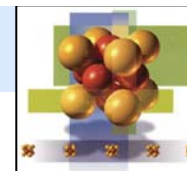


圖 11.42 平衡析出物  $\theta$  相形成所經過的幾個階段。(a)過飽和  $\alpha$  固溶體；(b)過渡析出物  $\theta''$  相；(c)平衡  $\theta$  相於  $\alpha$  基質中。實際顆粒尺寸大於圖中所示。



## 11.11 硬化機構 (Mechanism of Hardening)

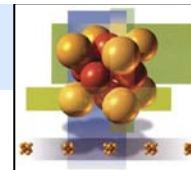
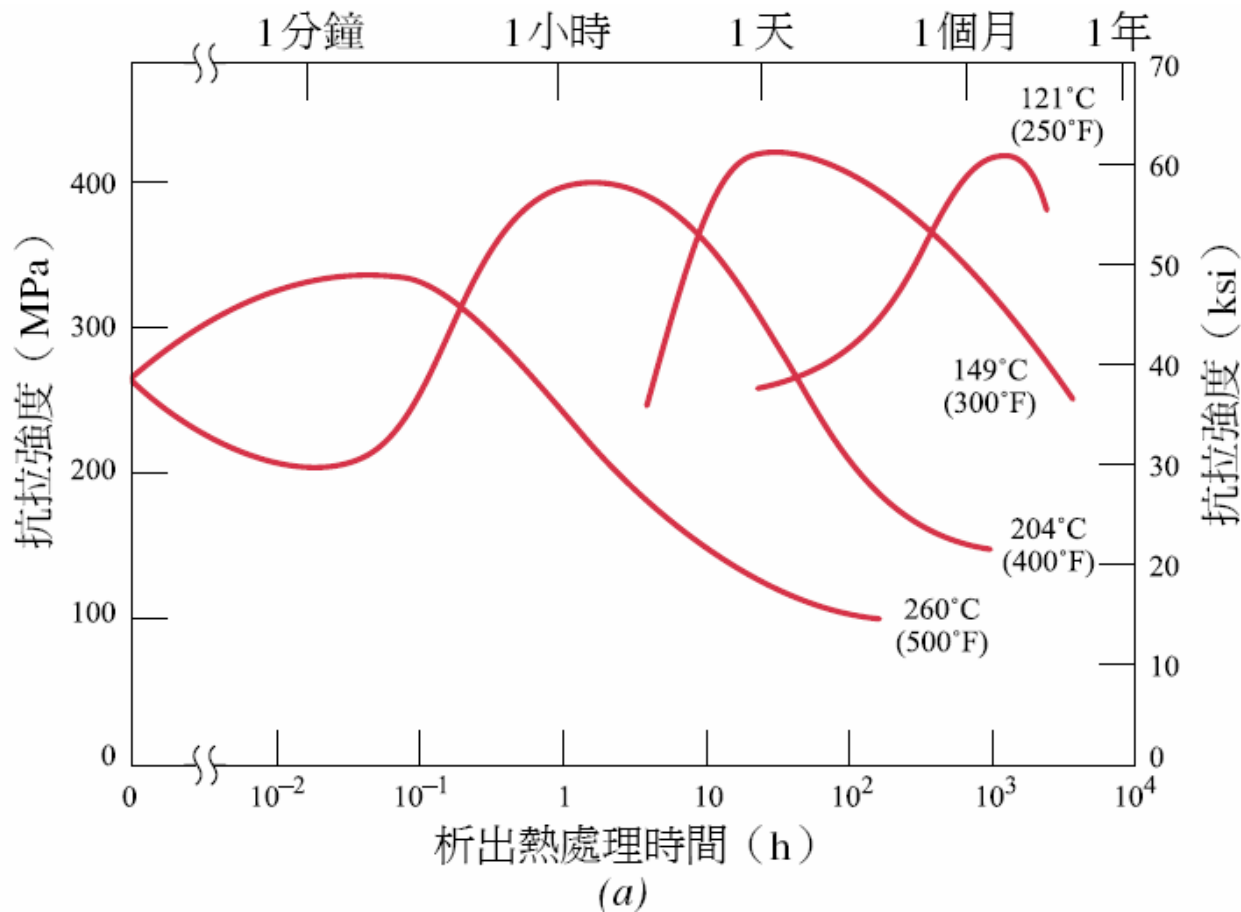


圖 11.43 2014 鋁合金 (0.9 wt%Si, 4.4 wt% Cu, 0.8 wt% Mn, 0.5wt% Mg) 在四個不同溫度進行時效熱處理的析出硬化曲線：(a) 抗拉強度



## 11.11 硬化機構 (Mechanism of Hardening)

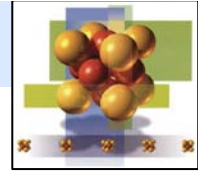
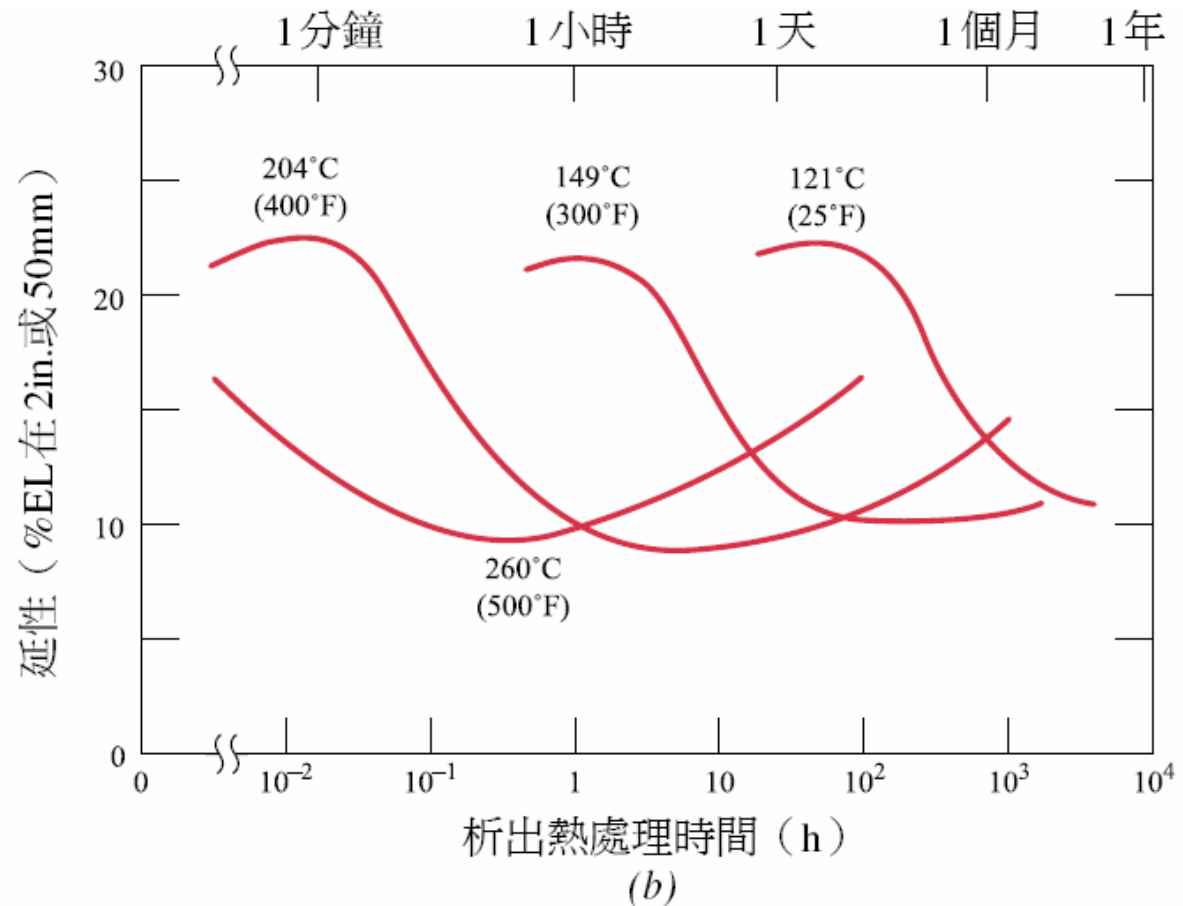
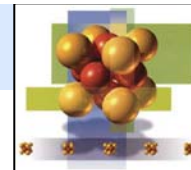


圖 11.43 2014 鋁合金 (0.9 wt%Si, 4.4 wt% Cu, 0.8 wt% Mn, 0.5wt% Mg) 在四個不同溫度進行時效熱處理的析出硬化曲線：(b)延性 (%EL)

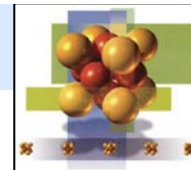


## 11.12 其他考量 (Miscellaneous Considerations)



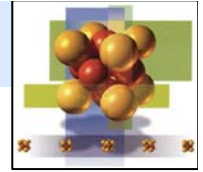
- 高強度合金可同時採取應變硬化與析出硬化，硬化程序對於獲得最佳機械性質有莫大的影響。通常合金先進行固溶熱處理、淬火後，實施冷加工，最後再進行析出硬化熱處理。在最後的析出處理時，再結晶僅造成小量的強度損失；若是先進行析出硬化再實施冷加工，則冷加工需耗費較多的能量；此外，因為冷加工時材料已經硬化，比較容易產生裂紋。
- 大部份的析出硬化型合金不能使用於高溫，因為在高溫下使用會造成過度時效而軟化。

## 11.12 其他考量 (Miscellaneous Considerations)



### 高分子的結晶化、熔融及玻璃相轉變現象

- 在設計及生產高分子材料時，相變化的各種現象至為重要，以下各節將討論高分子中三種相變化：**結晶化、熔融及玻璃相轉變**。
- 結晶化過程是由一具有混亂分子結構的熔融液體，經冷卻後分子結構成為排列規則的（即結晶）固相。熔融則是結晶化的逆化過程，也就是加熱高分子，使之熔融。玻璃相轉變現象，是在熔融液態冷卻過程中經固化後，仍保有液態時不規則的分子結構。結晶化、熔融及玻璃相轉變會改變高分子的物理與機械性質；此外，半結晶高分子的結晶區域會產生熔融（及結晶化），而非結晶區則會產生玻璃相轉換。



## 11.13 結晶化 (Crystallization)

- 高分子的機械性質及熱性質受結晶度影響，因此瞭解其結晶化的機構及動力行為十分重要。
- 聚丙烯在三個不同溫度的結晶化過程示於圖 11.44。在數學上，結晶分率  $y$  是時間  $t$  的函數，依據 Avrami 方程式

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (11.17)$$

## 11.13 結晶化 (Crystallization)

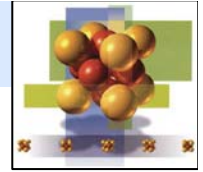
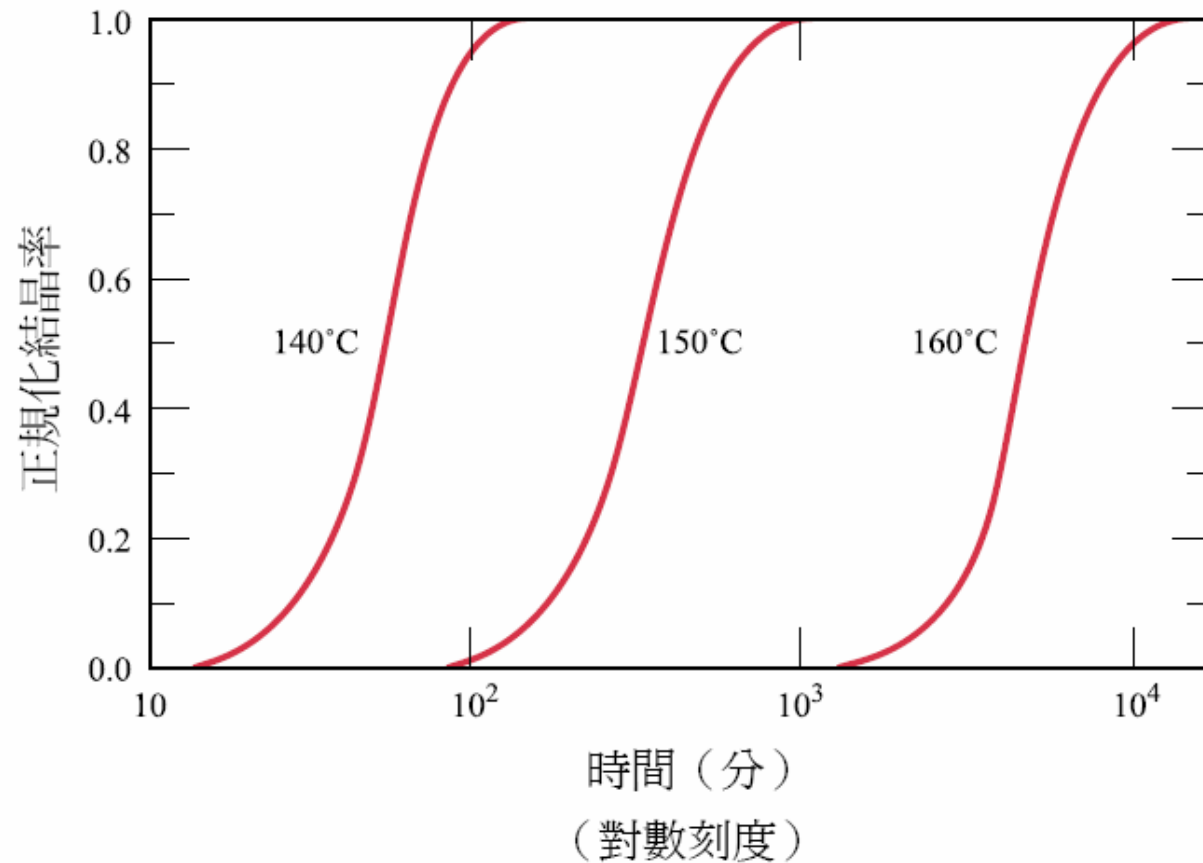
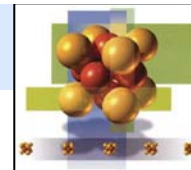


圖 11.44 在三固定溫度  $140^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $160^{\circ}\text{C}$  下，聚丙烯的正規化結晶率與時間對數之間的關係圖

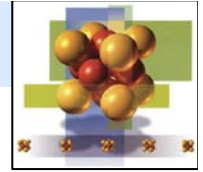


## 11.14 熔融 (Melting)



- 高分子晶體的熔融，相當於將有序結構（排列一致的分子鏈）的固體變相化成爲高度隨機排列的黏滯液體，這現象發生於加熱至熔點  $T_m$  時。
- 如 8.18 節的說明，熱處理會改變高分子材料的結構與性質；將高分子在熔點下方進行退火，將可提高鏈層厚度，因此退火也會提高高分子的熔點。

## 11.15 玻璃相轉變 (The Glass Transition)

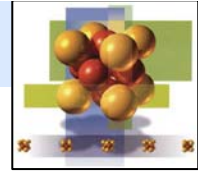


- 玻璃相轉變的現象發生於非晶質（玻璃質）與半結晶的高分子材料。發生原因是在溫度下降時，許多分子鏈的活動性降低。冷卻時，玻璃相轉變即是由液態逐漸變態為橡膠質，最後成為固相。
- 高分子由橡膠材質相變化為固相的溫度稱為玻璃相轉變溫度（glass transition temperature） $T_g$ 。同樣地，當一玻璃質固相在  $T_g$  之下加熱時，上述的相變化順序將逆向發生。此外，玻璃相轉變也會造成其他物理性質大幅改變，例如勁度（圖 7.28）、熱容、熱膨脹係數。



# 11.16 熔點及玻璃相轉變溫度

(Melting and Glass Transition Temperatures)



- 熔點  $T_m$  及玻璃相轉變溫度  $T_g$  是高分子應用上相當重要的參數，兩者分別界定數種應用的溫度上、下限，尤其是半結晶的高分子。
- 玻璃相轉變溫度也是玻璃質的非晶質高分子應用溫度上限，此外  $T_m$  與  $T_g$  也影響高分子及高分子基複合材料的製造程序。這些課題將在其他章節中討論。

# 11.16 熔點及玻璃相轉變溫度

(Melting and Glass Transition Temperatures)

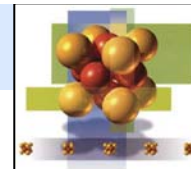
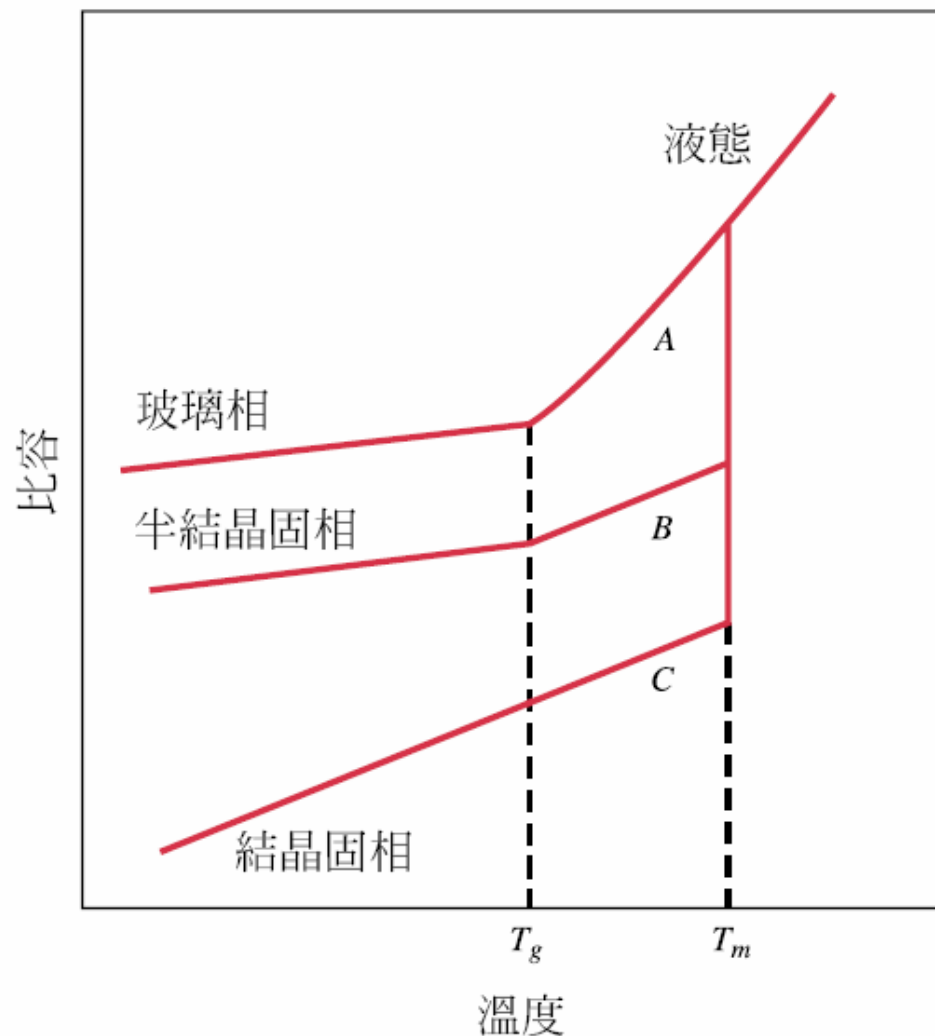


圖 11.45 完全非晶質  
高分子（曲線 *A*），半  
結晶高分子（曲線 *B*），  
及結晶高分子（曲線  
*C*）由熔融液態冷卻時比  
容的變化。



# 11.16 熔點及玻璃相轉變溫度

(Melting and Glass Transition Temperatures)

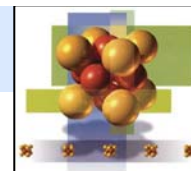
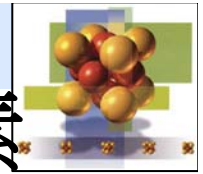


表 11.2 常見高分子材料的熔點及玻璃相轉變溫度

材料	玻璃相轉變溫度[°C(°F)]	熔點[°C(°F)]
聚乙烯（低密度）	− 110 (− 165)	115 (240)
聚四氟乙烯	− 97 (− 140)	327 (620)
聚乙烯（高密度）	− 90 (− 130)	137 (279)
聚丙烯	− 18 (0)	175 (347)
尼龍6,6	57 (135)	265 (510)
聚酯（PET）	69 (155)	265 (510)
聚氯乙烯	87 (190)	212 (415)
聚苯乙烯	100 (212)	240 (465)
聚碳酸酯	150 (300)	265 (510)



## 11.17 影響熔點與玻璃相轉變溫度的因素

### 熔點（Melting Temperature）

- 高分子融化的過程中，必然牽涉到分子的重新排列：分子由有序結構相變化成為無序結構。分子的化學與結構會影響高分子鏈進行這種重新排列的能力，因此也會影響高分子的熔點。
- 高分子是在一溫度範圍產生融化，熔點因此不是一個特定溫度，而是溫度範圍。這是因為熔點與分子量有關，而高分子材料中含有許多不同分子量的分子（4.5 節）。對大部分高分子材料而言，熔點的溫度範圍約為幾度 C，表 11.2 與附錄 E 的熔點為其範圍中的較高值。

## 11.17 影響熔點與玻璃相轉變溫度的因素

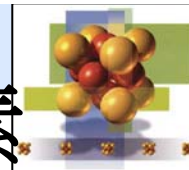
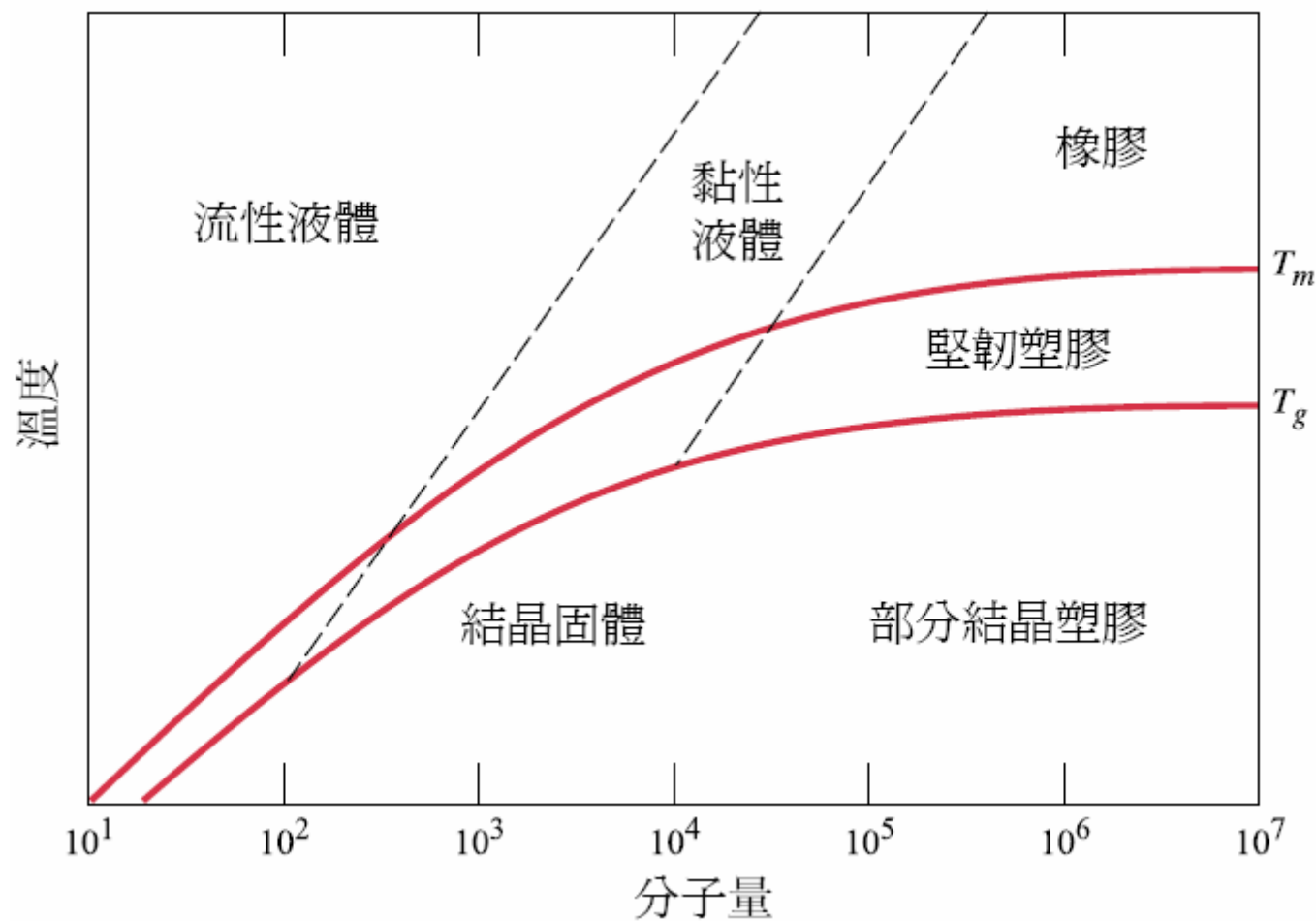
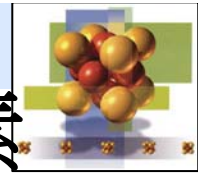


圖 11.46 高分子性質、熔點、玻璃相轉變溫度與分子量的關係。





## 11.17 影響熔點與玻璃相轉變溫度的因素

### 玻璃相轉變溫度（Glass Transition Temperature）

- 加熱非晶質高分子經過玻璃相轉變溫度時，此高分子將成為橡膠質。同時，在低於  $T_g$  溫度時，分子將受冷凍而處於定位，而在高於  $T_g$  時會發生旋轉與平移運動。

1. 分子量增加提高熔點與  $T_g$ 。

2. 分支降低熔點與  $T_g$ 。

下列因素會降低分子鏈撓度與提高熔點與  $T_g$ ：

- 1. 大的側基。由表11.2可知，聚丙烯與聚苯乙烯的  $T_g$  分別為  $-18^\circ\text{C}$  與  $100^\circ\text{C}$ 。
- 2. 極側基或原子基團（group of atoms）：這可由比較聚碳酸酯與聚丙烯的  $T_g$ （ $87^\circ\text{C}$  相對於  $-18^\circ\text{C}$ ）。
- 3. 雙鍵與芳香基往往增加分子主幹（backbone）的勁度。