



“91” 国优教材

高等学校试用教材

# 金属学与热处理

(铸造、焊接专业用)

哈尔滨工业大学 崔忠新 主编

机械工业出版社

## 前 言

本书是根据1984年4月高等工业学校机械工程材料和物理化学教材编审小组于南京召开的编委扩大会议制订的“金属学与热处理”(铸造、焊接专业用)教学大纲编写的。

“金属学与热处理”是铸造、焊接专业的技术基础课,着重阐述金属与合金的化学成分、结构、组织与性能之间的内在联系以及在各种条件下的变化规律,比较全面系统地介绍金属与合金的晶体结构、金属与合金的相图与结晶、塑性变形与再结晶、固态金属相变与扩散的基本理论,强化材料的基本工艺方法以及常用的金属材料。本书结合实例,从组织结构角度出发来阐明问题,重点放在与金属材料科学有关的基本现象、基本概念、基本规律和基本方法上,以便为合理选择使用金属材料和制订热加工工艺规程、获得优质零构件打好必要的理论基础,并为从事金属与合金的研究提供理论依据和线索。

本书内容分三部分,即金属学、热处理原理和工艺以及金属材料。金属学部分包括第一章金属的晶体结构,第二章至第五章金属与合金的相图与结晶,第六章和第七章塑性变形与再结晶以及第八章扩散等内容。由于金属学是这门课程的基础,它对于生产、使用和发展金属材料起着重要的指导作用,因此在教材内容上作了必要的充实和更新。第九章和第十章是钢的热处理原理和工艺部分,着重阐述钢在不同工艺条件下的组织转变规律,介绍基本的、成熟的和有用的相变理论。金属材料部分包括第十一章工业用钢、第十二章铸铁和第十三章有色金属及合金,注意运用金属学与热处理原理等方面的基本知识,分析、认识和研究金属材料发展的内在规律,指出提高材料强韧性的途径,并对不同种类材料的合金化问题分别进行了阐述,目的在于使学生掌握如何根据零构件的服役条件和对性能的要求,正确地选择材料和合理地制订工艺。对于一些难以理解的基本概念和基本理论,在教材编写时注意讲清问题的来龙去脉,指明思路,并进行归纳总结,叙述上力求由浅入深,深广适中,循序渐进,便于教学,注意理论联系实际,阐明各种现象的物理本质,避免作过多的数学推导。为了使学生会总结归纳所学知识并训练学生分析问题和解决问题的能力,各章均安排了一定量的习题和作业,书末提供了进一步学习的参考文献。本书第十一、十二、十三章中的一些表格和数据仍沿用旧标准,由于时间关系未作改动,请读者查阅更新国标。例如GB221—79、GB700—79、GB5676—85、GB1348—88。

根据教学大纲的规定,本教材的讲课时数为100学时,实验20学时,课堂讨论6学时。考虑到各院校对本课程的具体学时安排不尽相同,在使用本教材时可对有关内容根据实际情况作适当的增删和调整。

本教材共十三章,其中第九章、第十章、第十一章的第五节和第六节、第十二章和第十三章由李仁顺编写,铸钢由欧阳社旺编写,其余部分由崔忠圻编写,金相照片由张玉兰摄制并整理。全书由崔忠圻主编,河北工学院王健安教授和西安交通大学饶启昌副教授主审。在成稿和修改的全过程中,始终得到了两位老师的具体指导和帮助。参加本书审稿工作的还有南京工学院戴枝荣副教授和洛阳工学院吴磊讲师。本书在编写过程中得到了哈尔滨工业大学金属材料及工艺系,尤其是金属学、金属材料和热处理两教研室很多教师的关怀和指导,其



中特别是张吉人教授，没有他的帮助、鼓励和鞭策，本书就不可能按时脱稿并出版，姚枚教授对部分章节的编写大纲提出了十分有益的意见，并对断裂部分的初稿进行了修改。此外，洛阳工学院吴磊同志、东北重型机器厂陈启堂、齐齐哈尔钢厂吕世春和关晋峰高级工程师、长春第一汽车制造厂陈言立等同志提供了许多珍贵资料和照片。对这些同志的热忱支持和帮助，在此一并表示衷心地感谢。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中难免存在某些缺点和错误，敬希读者批评指正。

1988年8月



1109/28 07





## 作者简介:

崔忠圻 1936年9月生，河北行唐人，汉族。1961年哈尔滨工业大学金属材料及热处理专业本科毕业，1964年研究生毕业，现为哈尔滨工业大学金属学教研室副主任，副教授。曾从事合金理论、金属的应力腐蚀和氢脆，以及金属超塑性等方面的研究工作，其中高强度钢弹性件的电镀氢脆、直升飞机作动筒铰链接头超塑成形等研究成果获得国家科技进步二等奖、航天部科技进步一等奖和航天部科技进步三等奖，发表研究论文30余篇，本教材于1992年评为全国优秀教材。

2008/08

# 目 录

第一章 金属的晶体结构 .....	1	习题 .....	61
§ 1-1 金属 .....	1	第三章 二元合金的相结构与结晶 .....	62
一、金属原子的结构特点 .....	1	§ 3-1 合金中的相 .....	62
二、金属键 .....	2	一、相的分类 .....	63
三、结合力与结合能 .....	2	二、影响相结构的因素 .....	63
§ 1-2 金属的晶体结构 .....	4	§ 3-2 合金的相结构 .....	64
一、晶体的特性 .....	4	一、固溶体 .....	64
二、晶格与晶胞 .....	4	二、金属化合物 .....	69
三、3种典型的金属晶体结构 .....	5	§ 3-3 二元合金相图的建立 .....	72
四、晶向指数和晶面指数 .....	14	一、二元相图的表示方法 .....	72
五、晶体的各向异性 .....	18	二、二元合金相图的测定方法 .....	72
六、多晶型性 .....	19	三、相律及杠杆定律 .....	73
§ 1-3 实际金属的晶体结构 .....	19	§ 3-4 匀晶相图及固溶体的结晶 .....	75
一、点缺陷 .....	20	一、相图分析 .....	75
二、线缺陷 .....	21	二、固溶体合金的平衡结晶过程 .....	75
三、面缺陷 .....	27	三、固溶体的不平衡结晶 .....	79
习题 .....	31	四、区域偏析和区域提纯 .....	80
第二章 纯金属的结晶 .....	33	五、成分过冷及其对晶体成长形状和铸锭 组织的影响 .....	83
§ 2-1 金属结晶的现象 .....	33	§ 3-5 共晶相图及其合金的结晶 .....	87
一、结晶过程的宏观现象 .....	33	一、相图分析 .....	87
二、金属结晶的微观过程 .....	34	二、典型合金的平衡结晶及其组织 .....	87
§ 2-2 金属结晶的热力学条件 .....	35	三、不平衡结晶及组织 .....	93
§ 2-3 金属结晶的结构条件 .....	37	四、比重偏析和区域偏析 .....	95
§ 2-4 晶核的形成 .....	38	§ 3-6 包晶相图及其合金的结晶 .....	96
一、均匀形核 .....	38	一、相图分析 .....	96
二、非均匀形核 .....	42	二、典型合金的平衡结晶过程及组织 .....	97
§ 2-5 晶核长大 .....	46	三、不平衡结晶及组织 .....	99
一、固液界面的微观结构 .....	47	四、包晶转变的实际应用 .....	99
二、晶体长大机制 .....	48	§ 3-7 其它类型的二元合金相图 .....	100
三、固液界面前沿液体中的温度梯度 .....	49	一、组元间形成化合物的相图 .....	100
四、晶体生长的界面形状——晶体形态 .....	50	二、偏晶、熔晶和合晶相图 .....	101
五、长大速度 .....	53	三、具有固态转变的二元合金相图 .....	103
六、晶粒大小的控制 .....	54	§ 3-8 二元相图的分析和使用 .....	105
§ 2-6 金属铸锭的组织与缺陷 .....	56	一、相图分析步骤 .....	105
一、铸锭三晶区的形成 .....	56	二、应用相图时要注意的问题 .....	106
二、铸锭组织的控制 .....	58	三、根据相图判断合金的性能 .....	107
三、铸锭缺陷 .....	59	习题 .....	109

第四章 铁碳合金 .....	111	一、组元在固态完全不溶的共晶相图 .....	143
§ 4-1 铁碳合金的组元及基本相 .....	111	二、组元在固态有限溶解, 具有共晶转变的相图 .....	149
一、纯铁 .....	111	§ 5-5 三元相图总结 .....	155
二、渗碳体 .....	113	一、三元系的两相平衡 .....	155
§ 4-2 Fe-Fe <sub>3</sub> C相图分析 .....	114	二、三元系的三相平衡 .....	155
一、相图中的点、线、区及其意义 .....	114	三、三元系的四相平衡 .....	156
二、包晶转变 (水平线 <i>HJB</i> ) .....	114	四、相区接触法则 .....	159
三、共晶转变 (水平线 <i>ECF</i> ) .....	115	§ 5-6 三元合金相图应用举例 .....	159
四、共析转变 (水平线 <i>PSK</i> ) .....	115	一、Fe-C-Si 三元系变温截面 .....	159
五、三条重要的特性曲线 .....	116	二、Fe-C-Cr 三元系等温截面 .....	160
§ 4-3 铁碳合金的平衡结晶过程及组织 .....	117	三、Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图 .....	161
一、 $w_C = 0.01\%$ 的工业纯铁 .....	118	习题 .....	162
二、共析钢 .....	118	第六章 金属及合金的塑性变形与断裂 .....	165
三、亚共析钢 .....	119	§ 6-1 金属的变形特性 .....	165
四、过共析钢 .....	120	一、应力-应变曲线 .....	165
五、共晶白口铁 .....	121	二、真应力-真应变曲线 .....	166
六、亚共晶白口铁 .....	121	三、金属与合金的弹性变形 .....	167
七、过共晶白口铁 .....	122	§ 6-2 单晶体的塑性变形 .....	169
§ 4-4 含碳量对铁碳合金平衡组织和性能的影响 .....	123	一、滑移 .....	169
一、对平衡组织的影响 .....	123	二、孪生 .....	176
二、对机械性能的影响 .....	124	§ 6-3 多晶体的塑性变形 .....	178
三、对工艺性能的影响 .....	125	一、多晶体的塑性变形过程 .....	179
§ 4-5 钢中的杂质元素及钢锭组织 .....	127	二、晶粒大小对塑性变形的影响 .....	179
一、钢中的杂质元素及其影响 .....	127	§ 6-4 合金的塑性变形 .....	181
二、钢锭的组织及其宏观缺陷 .....	129	一、单相固溶体的塑性变形 .....	181
习题 .....	133	二、多相合金的塑性变形 .....	182
第五章 三元合金相图 .....	135	§ 6-5 塑性变形对金属组织和性能的影响 .....	184
§ 5-1 三元合金相图的表示方法 .....	135	一、塑性变形对组织结构的影响 .....	184
一、成分三角形 .....	135	二、塑性变形对金属性能的影响 .....	187
二、在成分三角形中具有特定意义的直线 .....	136	三、残余应力 .....	189
§ 5-2 三元系平衡相的定量法则 .....	137	§ 6-6 金属的断裂 .....	189
一、直线法则和杠杆定律 .....	137	一、断裂分类 .....	190
二、重心法则 .....	138	二、微孔聚集型断裂 .....	192
§ 5-3 三元匀晶相图 .....	139	三、解理断裂 .....	193
一、相图分析 .....	139	四、沿晶断裂 .....	194
二、三元固溶体合金的结晶过程 .....	139	五、影响材料断裂的基本因素 .....	194
三、等温截面 (水平截面) .....	140	六、断裂韧性及其应用 .....	196
四、变温截面 (垂直截面) .....	141	习题 .....	198
五、投影图 .....	142	第七章 金属及合金的回复与再结晶 .....	200
§ 5-4 三元共晶相图 .....	143		

§ 7-1 形变金属与合金在退火过程中的变化.....200	第九章 钢的热处理原理 ..... 236
一、显微组织的变化 .....200	§ 9-1 概述 .....236
二、储存能及内应力的变化 .....201	一、热处理的作用 .....236
三、机械性能的变化 .....201	二、热处理与相图 .....236
四、其它性能的变化 .....201	三、固态相变的特点 .....238
五、亚晶粒尺寸 .....202	四、固态相变的类型 .....240
§ 7-2 回复.....202	§ 9-2 钢在加热时的转变.....240
一、退火温度和时间对回复过程的影响 .....202	一、共析钢奥氏体的形成过程 .....240
二、回复机理 .....202	二、影响奥氏体形成速度的因素 .....242
三、亚结构的变化 .....203	三、奥氏体晶粒大小及其影响因素 .....244
四、回复退火的应用 .....204	§ 9-3 钢在冷却时的转变.....243
§ 7-3 再结晶.....205	一、概述 .....243
一、再结晶晶核的形成与长大 .....205	二、共析钢过冷奥氏体的等温转变曲线 .....249
二、再结晶温度及其影响因素 .....206	三、影响过冷奥氏体等温转变的因素 .....251
三、再结晶晶粒大小的控制 .....208	四、珠光体转变 .....253
§ 7-4 晶粒长大.....209	五、马氏体转变 .....259
一、晶粒的正常长大 .....209	六、贝氏体转变 .....270
二、晶粒的反常长大 .....212	七、过冷奥氏体连续冷却转变曲线及其应用 .....276
三、再结晶退火后的组织 .....213	§ 9-4 钢在回火时的转变.....280
§ 7-5 金属的热加工.....214	一、淬火钢的回火转变及组织 .....280
一、金属的热加工与冷加工 .....214	二、淬火钢在回火时性能的变化 .....285
二、动态回复与动态再结晶 .....215	三、回火脆性 .....286
三、热加工后的组织与性能 .....216	四、淬火后的回火产物与奥氏体直接分解产物的性能比较 .....288
习题 .....218	习题 .....289
第八章 扩散 .....219	第十章 钢的热处理工艺 ..... 290
§ 8-1 概述.....219	§ 10-1 钢的退火与正火 .....290
一、扩散现象和本质 .....219	一、退火目的及工艺 .....290
二、扩散机理 .....221	二、正火目的及工艺 .....294
三、固态金属扩散的条件 .....223	三、退火和正火的选择 .....295
四、固态扩散的分类 .....224	§ 10-2 钢的淬火与回火 .....295
§ 8-2 扩散定律.....226	一、钢的淬火 .....295
一、菲克第一定律 .....226	二、钢的回火 .....305
二、菲克第二定律 .....226	三、淬火加热缺陷及其防止 .....306
三、扩散应用举例 .....227	§ 10-3 其它类型热处理 .....308
§ 8-3 影响扩散的因素.....231	一、钢的形变热处理 .....308
一、温度 .....231	二、钢的表面淬火 .....310
二、晶体结构 .....232	三、钢的化学热处理 .....312
三、固溶体类型 .....232	习题 .....317
四、晶体缺陷 .....233	第十一章 工业用钢 .....319
五、化学成分 .....234	§ 11-1 钢的分类和编号 .....319
习题 .....234	

一、钢的分类 .....	319	§ 12-2 常用普通铸铁 .....	393
二、钢的编号 .....	320	一、灰铸铁 .....	393
§ 11-2 合金元素在钢中的作用 .....	322	二、可锻铸铁 .....	396
一、合金元素在钢中的分布 .....	322	三、球墨铸铁 .....	399
二、合金元素与铁和碳的相互作用 .....	322	四、蠕墨铸铁 .....	402
三、合金元素对相变的影响 .....	324	§ 12-3 特殊性能铸铁 .....	404
四、合金元素对钢强韧性的影响 .....	328	一、耐磨铸铁 .....	404
§ 11-3 构件用钢 .....	331	二、耐热铸铁 .....	405
一、概述 .....	331	三、耐蚀铸铁 .....	406
二、构件用钢的机械性能特点 .....	331	习题 .....	407
三、合金元素对构件用钢性能的影响 .....	333	第十三章 有色金属及合金 .....	408
四、常用的构件用钢 .....	335	§ 13-1 铝及铝合金 .....	408
五、铸钢 .....	338	一、铝及铝合金的性能特点及分类编号 .....	408
§ 11-4 机器零件用钢 .....	339	二、铝及铝合金的强化 .....	409
一、概述 .....	339	三、变形铝合金 .....	412
二、机器零件用钢的合金化特点 .....	340	四、铸造铝合金 .....	416
三、渗碳钢 .....	343	五、耐热铝合金 .....	419
四、调质钢 .....	346	§ 13-2 钛及钛合金 .....	422
五、弹簧钢 .....	350	一、纯钛 .....	422
六、滚动轴承钢 .....	354	二、钛的合金化 .....	422
§ 11-5 工具钢 .....	356	三、工业用钛合金 .....	423
一、概述 .....	356	四、钛合金的热处理 .....	426
二、刃具钢 .....	357	§ 13-3 铜及铜合金 .....	428
三、模具钢 .....	366	一、纯铜 .....	428
四、量具钢 .....	371	二、黄铜 .....	429
§ 11-6 特殊性能钢 .....	372	三、青铜 .....	431
一、不锈钢 .....	372	§ 13-4 轴承合金 .....	433
二、耐热钢 .....	379	一、轴承合金的性能要求 .....	433
三、耐磨钢 .....	384	二、锡基轴承合金 .....	434
习题 .....	385	三、铅基轴承合金 .....	434
第十二章 铸铁 .....	387	四、铝基轴承合金 .....	435
§ 12-1 概述 .....	387	习题 .....	436
一、铸铁组织的形成 .....	387	参考文献 .....	436
二、石墨与基体对铸铁性能的影响 .....	391		

# 第一章 金属的晶体结构

金属材料的化学成分不同，其性能也不同。但是对于同一种成分的金属材料，通过不同的加工处理工艺，改变材料内部的组织结构，也可以使其性能发生极大的变化。由此可以看出，除化学成分外，金属的内部结构和组织状态也是决定金属材料性能的重要因素。这就促使人们致力于金属及合金内部结构的研究，以寻求改善和发展金属材料的途径。

金属和合金在固态下通常都是晶体。要了解金属及合金的内部结构，首先必须了解晶体的结构，其中包括晶体中原子是如何相互作用并结合起来的；原子的排列方式和分布规律；各种晶体的特点及差异等。

## § 1-1 金 属

在着手研究金属时，首先应回答：什么是金属？传统的回答是：金属是具有良好的导电性、导热性、延展性（塑性）和金属光泽的物质。在化学元素周期表中，已发现的化学元素有 105 种，其中有 83 种是金属元素。在这些金属元素中，有些元素，例如铋，并不具有良好的延展性，铋、锑的导电性还不如某些非金属元素（例如石墨）好。显然这一定义没有揭示出金属与非金属之间差别的本质。比较严格的定义是：金属是具有正的电阻温度系数的物质，而所有的非金属的电阻都随着温度的升高而下降，其电阻温度系数为负值。为了搞清楚金属与非金属这一区别的本质，应当从金属的原子结构及原子间的结合方式入手进行研究。

### 一、金属原子的结构特点

原子结构理论指出，孤立的自由原子是由带正电的原子核和带负电的核外电子所组成。原子的尺寸很小，为  $10^{-8}\text{cm}$  数量级，原子核的尺寸更小，为  $10^{-12}\text{cm}$  数量级。原子核中又包括质子和中子，质子与中子的质量相等。质子具有正电荷，每个质子所带电荷与一个电子所带电荷相等，但符号相反。每个原子中的质子数与核外电子数相等。核外电子按能级不同由低至高分层排列着。内层电子的能量低，最为稳定。最外层电子的能量高，与核结合得弱，这样的电子通常称为价电子。原子中的所有电子都按着量子力学规律运动着。

金属原子的结构特点是，其最外层的电子数很少，一般为 1 ~ 2 个，最多不超过 4 个。由于这些外层电子与原子核的结合力弱，所以很容易脱离原子核的束缚而变成自由电子，此时的原子即变为正离子。因此，常将这些元素称为正电性元素。非金属元素的原子结构与此相反，其外层电子数较多，最多 7 个，最少 4 个，它易于获得电子，此时的原子即变为负离子。因此，非金属元素又称为负电性元素。过渡族金属元素，如钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍等，它们的原子结构，除具有上述金属原子的特点外，还有一个特点，即在次外层尚未填满电子的情况下，最外层就先填充了电子。因此，过渡族金属的原子，不仅容易丢失最外层电子，而且还容易丢失次外层 1 ~ 2 个电子，这就出现过渡族金属化合价可变的现象。当过渡族金属的原子彼此相互结合时，不仅最外层电子参予结合，而且次外层电子也参予结合。因此，过渡族金属的原子间结合力特别强，宏观表现为熔点高、强度高。由此可见，原子外层

参与结合的电子数目,不仅决定着原子间结合键的本质,而且对其化学性能和强度等特性也具有重要影响。

## 二、金属键

由于金属与非金属的原子结构不同,因而使原子间的相互结合产生了很大差别。现以食盐(氯化钠)、金刚石(碳)和铜为例进行分析。当正电性元素钠和负电性元素氯相接触时,由于电子一失一得,使它们各自变成正离子和负离子,二者靠静电作用结合起来,氯化钠的这种结合方式称为离子键。碳的价电子数是4个,得失电子的机会近似,既可形成正离子,也可形成负离子。事实上,虽然它偶而也能与别的元素形成离子键,但它本身原子之间多以共价键方式结合。所谓共价键,即相邻原子共用它们外部的价电子,形成稳定的电子满壳层。金刚石中的碳原子之间即完全以共价键结合。铜原子之间的结合,既不同于离子键,也不同于共价键。根据近代物理和化学的观点,认为:处于集聚状态的金属原子,全部或大部将它们的价电子贡献出来,为其整个原子集体所公有,称之为电子云或电子气。这些价电子或自由电子,已不再只围绕自己的原子核转动,而是与所有的价电子一起在所有原子核周围按量子力学规律运动着。贡献出价电子的原子,则变为正离子,沉浸在电子云中,它们依靠运动于其间的公有化的自由电子的静电作用而结合起来,这种结合方式叫做金属键,它没有饱和性和方向性。图1-1示意地绘出了金属键模型。

在金属及合金中,主要是金属键,但有时也不同程度地混有其它键。

根据金属键的本质,可以解释固态金属的一些特性。例如,在外加电场作用下,金属中的自由电子能够沿着电场方向作定向运动,形成电流,从而显示出良好的导电性。自由电子的运动和正离子的振动使金属具有良好的导热性。随着温度的升高,正离子或

原子本身振动的振幅加大,可阻碍电子的通过,使电阻升高,因而金属具有正的电阻温度系数。由于自由电子很容易吸收可见光的能量,而被激发到较高的能级,当它跳回到原来的能级时,就把吸收的可见光能量重新辐射出来,从而使金属不透明,具有金属光泽。由于金属键没有饱和性和方向性,所以当金属的两部分发生相对位移时,金属的正离子始终被包围在电子云中,从而保持着金属键结合。这样,金属就能经受变形而不断裂,使其具有延展性。

## 三、结合力与结合能

在固态金属中,众多的原子依靠金属键牢固地结合在一起。但是,原子的聚集状态如何,即金属中原子的排列方式如何尚未述及。下面进一步从原子间的结合力与结合能来说明,沉浸于电子云中的金属原子(或正离子)为什么象图1-1所示的那样规则排列着,并往往趋于紧密地排列。

为简便起见,首先分析两个原子之间的相互作用情况(即双原子作用模型)。当两个原子

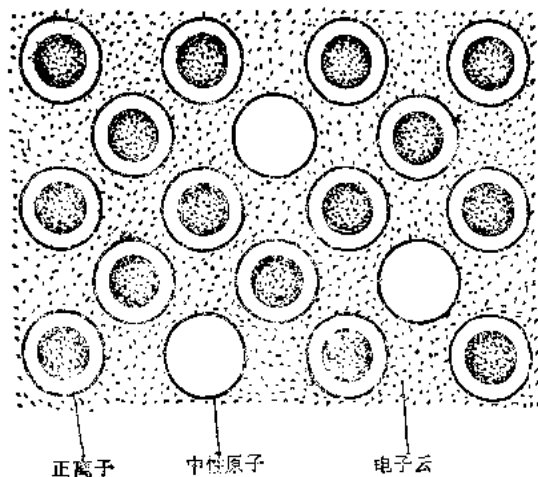


图1-1 金属键模型

相距很远时，它们之间实际上不发生相互作用，但当它们相互逐渐靠近时，其间的作用力就会随之显示出来。分析表明，固态金属中两原子之间的相互作用力包括：正离子与周围自由电子间的吸引力，正离子与正离子以及电子与电子之间的排斥力。吸引力力图使两原子靠近，而排斥力却力图使两原子分开，它们的大小都随原子间距离的变化而变化，如图 1-2 所示。上图为  $A$ 、 $B$  两原子间的吸引力和排斥力曲线，两原子结合力为吸引力与排斥力的代数和。吸引力是一种长程力，排斥力是一种短程力，当两原子间距较大时，吸引力大于排斥力，两原子自动靠近。当两原子靠近至使其电子层发生重叠时，排斥力便急剧增长，一直到两原子距离为  $d_0$  时，吸引力与排斥力相等，即原子间结合力为零，好象位于原子间距  $d_0$  处的原子既不受吸引力，也不受排斥力一样。 $d_0$  即相当于原子的平衡位置，原子既不会自动靠近，也不会自动离开。任何对平衡位置的偏离，都立刻会受到一个力的作用，促使其回到平衡位置。例如当距离小于  $d_0$  时，排斥力大于吸引力，原子间要相互排斥；当距离大于  $d_0$  时，吸引力大于排斥力，两原子要相互吸引。如果把  $B$  原子拉开，远离其平衡位置，则必须施加外力，以克服原子间的吸引力。当把  $B$  原子拉至  $d_c$  位置时，外力达到原子结合力曲线上的最大值，超过  $d_c$  之后，所需的外力就越来越小。可见，原子间的最大结合力不是出现在平衡位置，而是在  $d_c$  位置上。这个最大结合力就对应着金属的理论抗拉强度。金属不同，则原子的最大结合力值也不同。此外，从图上可以看出，在  $d_0$  点附近，结合力与距离的关系接近直线关系。

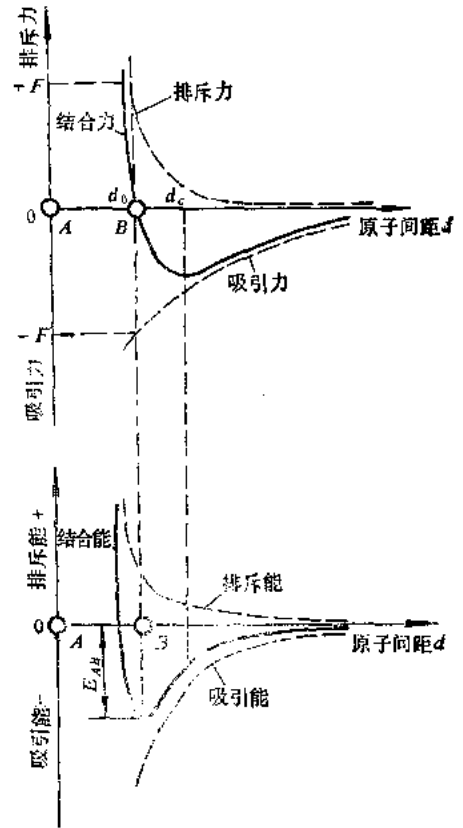


图1-2 双原子作用模型

图 1-2 的下半部分是吸引能和排斥能与原子间距离的关系曲线，结合能是吸引能与排斥能的代数和。当形成原子集团比分散孤立的原子更稳定，即势能更低时，那么，在吸引力的作用下把远处的原子移近所做的功是使原子的势能降低，所以吸引能是负值。相反，排斥能是正值。当原子移至平衡距离  $d_0$  时，其结合能达到最低值，即此时原子的势能最低、最稳定。任何对  $d_0$  的偏离，都会使原子的势能增加，从而使原子处于不稳定状态，原子就有力图回到低能状态，即恢复到平衡距离的倾向。这里的  $E_{AB}$  称为原子间的结合能或键能。同样，金属不同，则其结合能的大小也不同。

将上述双原子作用模型加以推广，不难理解，当大量金属原子结合成固体时，为使固态金属具有最低的能量，以保持其稳定状态，大量原子之间也必须保持一定的平衡距离，这就是固态金属中的原子趋于规则排列的重要原因。

如果试图从固态金属中把某个原子从平衡位置拿走，就必须对它做功，以克服周围原子对它的作用力。显然，这个要被拿走的原子周围近邻的原子数越多，所需要作的功便越大。由此可见，原子周围最近邻的原子数越多，原子间的结合能（势能）越低。能量最低的状态是

最稳定的状态，而任何系统都有自发从高能状态向低能状态转化的趋势。因此，常见金属中的原子总是自发地趋于紧密的排列，以保持最稳定的状态。

当原子间以离子键或共价键结合时，原子达不到紧密排列状态，这是由于这些结合方式对原子周围的原子数有一定的限制之故。

最后，应当指出，所有的离子和原子在各自的平衡位置上并不是固定不动的，而是各自以其平衡位置为中心作微弱的热振动。温度越高，则热振动的振幅越大。

## § 1-2 金属的晶体结构

从双原子作用模型已经了解到，金属中原子的排列是有规则的，而不是杂乱无章的。人们将这种原子在三维空间作有规则的周期性重复排列的物质称为晶体，金属一般均为晶体。在晶体中，原子排列的规律不同，则其性能也不同，因而必须研究金属的晶体结构，即原子的实际排列情况。为了方便起见，首先把晶体当作没有缺陷的理想晶体来研究。

### 一、晶体的特性

谈到晶体，人们很容易联想到价格昂贵的钻石和晶莹剔透的各种宝石。这些的确是晶体，并且这些天然的晶体往往都具有规则的几何外形。事实上，在人们周围，各种晶体物质比比皆是，例如，人们吃的食盐，冬天河里结的冰，天上飞舞的雪花，各种金属制品如门锁、钥匙以及汽车、火车和飞机上各种金属构件等等。这些金属制品与天然晶体的主要差别是，它们一般都不具有规则的几何外形，但是经过人们深入细致的研究，证明这些金属制品内部的原子确实是呈规则排列着。可见，晶体与非晶体的区别不在外形，主要在于内部的原子排列情况。在晶体中，原子按一定的规律周期性的重复排列着，而所有的非晶体，如玻璃、木材、棉花等等，其内部的原子则是散乱分布着，至多有些局部的短程规则排列。

由于晶体中的原子呈一定规则重复排列着，这就造成晶体在性能上区别于非晶体的一些重要特点。首先，晶体具有一定的熔点（熔点就是晶体向非结晶状态的液体转变的临界温度），在熔点以上，晶体变为液体，处于非结晶状态。在熔点以下，液体又变为晶体，处于结晶状态。从晶体至液体或从液体至晶体的转变是突变的。而非金属则不然，它从固体至液体，或从液体至固体的转变是逐渐过渡的，没有确定的熔点或凝固点，所以可以把固态非晶体看成为过冷状态的液体，它只是在物理性质方面不同于通常的液体而已，玻璃就是一个典型的例子。故往往将非晶态的固体称做玻璃体。

晶体的另一个特点是在不同的方向上测量其性能（如导电性、导热性、热膨胀性、弹性和强度等）时，表现出或大或小的差异，称之为各向异性或异向性。非晶体在不同方向上的性能则是一样的，不因方向而异，称之为各向同性或等向性。

由此可见，晶体与非晶体之间存在着本质的差别，但这并不意味着两者之间必然存在着不可逾越的鸿沟。在一定条件下，可以将原子呈不规则排列的非晶体转变为原子呈规则排列的晶体，反之亦然。例如，玻璃经长时间高温加热后能形成晶态玻璃；用特殊的设备，使液态金属以极快的速度冷却下来，可以制出非晶态金属。当然，这些转变的结果，必然使其性能发生极大的变化。

### 二、晶格与晶胞

为了研究原子的排列规律，假定理想晶体中的原子都是固定不动的刚球，那么晶体即由

这些刚球堆垛而成，图 1-3 a 即为这种原子堆垛模型，从中可以看出，原子在各个方向的排列都是很规则的。这种模型的优点是立体感强，很直观，缺点是每个刚球密密麻麻地堆集在一起，很难看清内部排列的规律和特点，不便于研究。为了清楚地表明原子在空间排列的规律性，常常将构成晶体的实际质点（原子、离子或分子）忽略，而将它们抽象为纯粹的几何点，称之为阵点或结点。这些阵点可以是原子或分子的中心，也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心，各个阵点的周围环境都相同。为了观察方便起见，可以做许多平行的直线将这些阵点连接起来，构成一个三维的空间格架，如图 1-3 b 所示，这种用以描述晶体中原子（离子或分子）排列规律的空间格架称为空间点阵，简称为点阵或晶格。

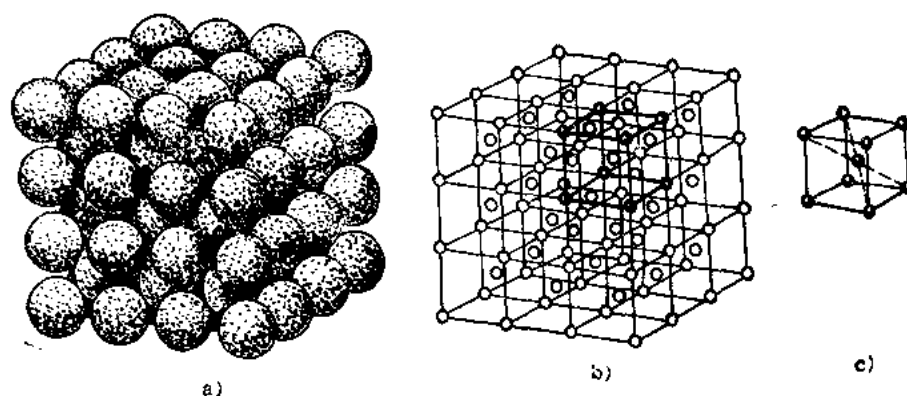


图1-3 晶体中原子排列示意图

a) 原子堆垛模型 b) 晶格 c) 晶胞

由于晶格中原子排列具有周期性的特点，因此，为了简便起见，可以从晶格中选取一个能够完全反映晶格特征的最小的几何单元，来分析晶体中原子排列的规律性，这个最小的几何单元称为晶胞（见图 1-3 c）。晶胞的大小和形状常以晶胞的棱边长度  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及棱边夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  表示，如图 1-4 所示。图中沿晶胞三条相交于一点的棱边设置了三个坐标轴（或晶轴） $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 。习惯上，以原点的前、右、上方为轴的正方向，反之为负方向。晶胞的棱边长度一般称为晶格常数或点阵常数，在  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  轴上分别以  $a$ 、 $b$ 、 $c$  表示。晶胞的棱间夹角又称为轴间夹角，通常  $Y-Z$  轴、 $Z-X$  轴和  $X-Y$  轴之间的夹角分别用  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  表示。

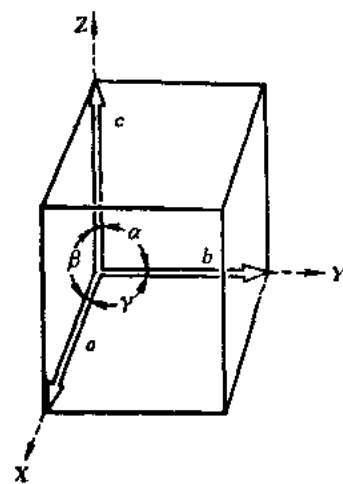


图1-4 晶胞的晶格常数和轴间夹角表示法

### 三、3 种典型的金属晶体结构

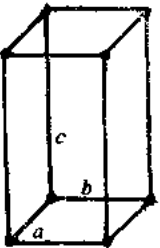
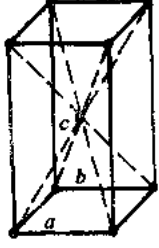
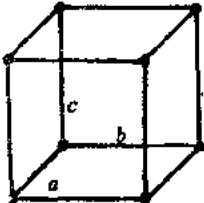
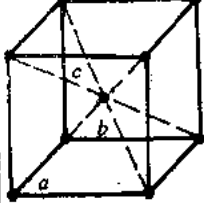
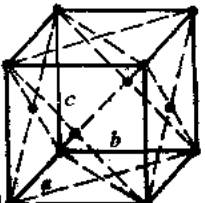
自然界中的晶体有成千上万种，它们的晶体结构各不相同，但若根据晶胞的三个晶格常数和三个轴间夹角的相互关系对所有的晶体进行分析，则发现可把它们的空间点阵分为 14 种类型。若进一步根据空间点阵的基本特点进行归纳整理，又可将 14 种空间点阵归属于 7 个晶系，如表 1-1 所示。

由于金属原子趋向于紧密排列，所以在工业上使用的金属元素中，除了少数具有复杂的晶体结构外，绝大多数都具有比较简单的晶体结构，其中最典型、最常见的金属晶体结构有 3 种类型，即体心立方结构，面心立方结构和密排六方结构，

表1-1 7个晶系和14种点阵

晶系和实例	点 阵 类 型			
	简 单	底 心	体 心	面 心
三斜晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $K_2CrO_7$				
单斜晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $\beta - S$				
正交晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\alpha - S, Fe_3C$				
六方晶系 $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $Zn, Cd, Mg$				
菱方晶系 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $As, Sb, Bi$				

(续)

晶系和实例	点阵类型			
	简单	底心	体心	面心
四方晶系 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\beta\text{-Sn, TiO}_2$				
立方晶系 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $\text{Fe, Cr, Ca, Ag}$				

前两种属于立方晶系，后一种属于六方晶系。

#### (一) 体心立方晶格

体心立方晶格的晶胞模型见图 1-5。晶胞的三个棱边长度相等，三个轴间夹角均为 $90^\circ$ ，构成立方体。除了在晶胞的八个角上各有一个原子外，在立方体的中心还有一个原子。具有体心立方结构的金属有 $\alpha\text{-Fe}$ 、Cr、V、Nb、Mo、W等约30多种。

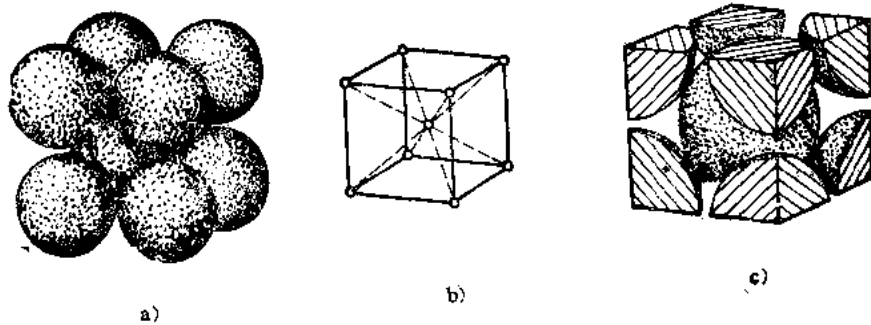


图1-5 体心立方晶胞

a) 刚球模型 b) 质点模型 c) 晶胞原子数

#### 1. 原子半径

在体心立方晶胞中，原子沿立方体对角线紧密地接触着，如图 1-5 a 所示。设晶胞的点阵常数（或晶格常数）为  $a$ ，则立方体对角线的长度为 $\sqrt{3}a$ ，等于 4 个原子半径，所以体心立方晶胞中的原子半径  $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ 。

#### 2. 原子数

由于晶格是由大量晶胞堆垛而成，因而晶胞每个角上的原子是同属于与其相邻的八个晶

胞所共有，故只有  $1/8$  个原子属于这个晶胞，晶胞中心的原子完全属于这个晶胞，所以体心立方晶胞中的原子数为  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ，如图 1-5 c 所示。

### 3. 配位数和致密度

晶胞中原子排列的紧密程度也是反映晶体结构特征的一个重要因素，通常用两个参数来表征，一个是配位数，另一个是致密度。

(1) 配位数 所谓配位数是指晶体结构中任一个原子最近邻、等距离的原子数目。显然，配位数越大，晶体中的原子排列便越紧密。在体心立方晶格中，以立方体中心的原子来看，与其最近邻等距离的原子数有 8 个，所以体心立方晶格的配位数为 8。

(2) 致密度 若把原子看做刚性圆球，那么原子之间必然有空隙存在，原子排列的紧密程度可用原子所占体积与晶胞体积之比表示，称为致密度或密集系数，可用下式表示：

$$K = \frac{nV_1}{V}$$

式中， $K$  为晶体的致密度， $n$  为一个晶胞实际包含的原子数， $V_1$  为一个原子的体积， $V$  为晶胞的体积。

体心立方晶格的晶胞中包含有 2 个原子，晶胞的棱边长度（晶格常数）为  $a$ ，原子半径为  $r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ ，其致密度为：

$$K = \frac{nV_1}{V} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{3}}{4} a \right)^3}{a^3} \approx 0.68$$

此值表明，在体心立方晶格中，有 68% 的体积为原子所占据，其余 32% 为间隙体积。

### (二) 面心立方晶格

面心立方晶格的晶胞如图 1-6 所示。在晶胞的八个角上各有一个原子，构成立方体，在立方体六个面的中心各有一个原子。 $\gamma$ -Fe、Cu、Ni、Al、Ag 等约 20 种金属具有这种晶体结构。

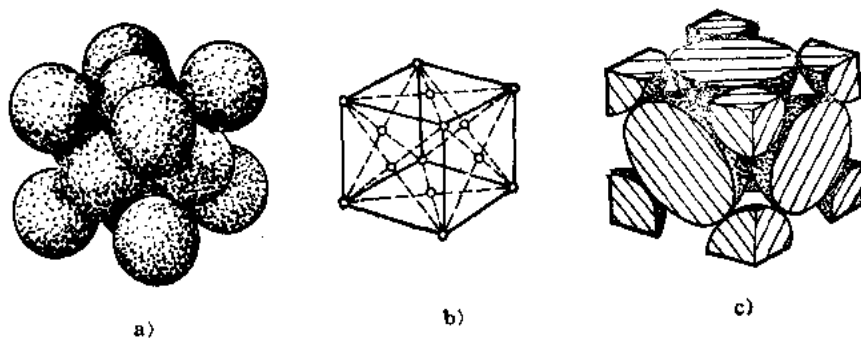


图 1-6 面心立方晶胞

a) 刚球模型 b) 质点模型 c) 晶胞原子数

由图 1-6 c 可以看出，每个角上的原子属于 8 个晶胞所共有，每个晶胞实际占有该原子的  $1/8$ ，而位于六个面中心的原子同时属于相邻的两个晶胞所共有，所以每个晶胞只分到

面心原子的  $1/2$ ，因此面心立方晶胞中的原子数为： $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 。

在面心立方晶胞中，只有沿着晶胞六个面的对角线方向，原子是互相接触的，面对角线的长度为  $\sqrt{2}a$ ，它与4个原子半径的长度相等，所以面心立方晶胞的原子半径  $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ 。

从图 1-7 可以看出，以面中心那个原子为例，与之最邻近的是它周围顶角上的四个原子，这五个原子构成了一个平面，这样的平面共有三个，三个面彼此相互垂直，结构形式相同，所以与该原子最近邻等距离的原子共有  $4 \times 3 = 12$  个。因此面心立方晶格的配位数为12。

由于已知面心立方晶胞中的原子数和原子半径，因此可以计算出它的致密度：

$$K = \frac{nV_1}{V} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^3}{a^3} \approx 0.74$$

此值表明，在面心立方晶格中，有74%的体积为原子所占据，其余26%为间隙体积。

### (三) 密排六方晶格

密排六方晶格的晶胞如图 1-8 所示。在晶胞的12个角上各有一个原子，构成六方柱体，上底面和下底面的中心各有一个原子，晶胞内还有三个原子。具有密排六方晶格的金属有 Zn、Mg、Be、 $\alpha$ -Ti、 $\alpha$ -Co、Cd 等。

晶胞中的原子数可参照图 1-8 c 计算如下：六方柱每个角上的原子均属六个晶胞所共有，上、下底面中心的原子同时为两个晶胞所共有，再加上晶胞内的三个原子，故晶胞中的原子数为： $1/6 \times 12 + 1/2 \times 2 + 3 = 6$ 。

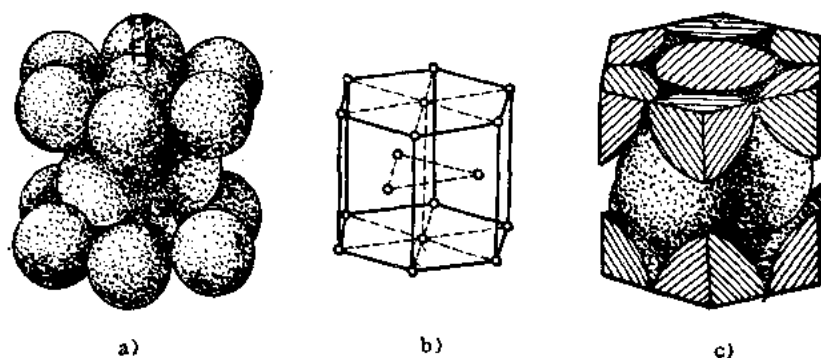


图1-8 密排六方晶胞

a) 刚球模型 b) 质点模型 c) 晶胞原子数

密排六方晶格的晶格常数有二个：一是正六边形的边长  $a$ ，另一个是上下两底面之间的距离  $c$ ， $c$  与  $a$  之比  $c/a$  称为轴比。在典型的密排六方晶格中，原子刚球十分紧密地堆积排列，现以晶胞上底面中心的原子为例，它不仅与周围六个角上的原子相接触，而且与其下面的三个位于晶胞之内的原子以及与其上面相邻晶胞内的三个原子相接触（图 1-9），故配

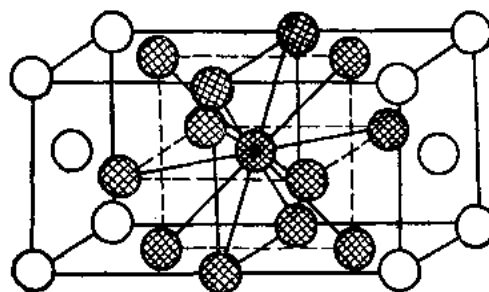


图1-7 面心立方晶格的配位数

位数为12, 此时的轴比  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$ , 但是, 实际的密排六方晶格金属, 其轴比或大或小地偏离这一数值, 大约在1.57~1.64之间波动。

对于典型的密排六方晶格金属, 其原子半径为  $a/2$ , 致密度为:

$$K = \frac{nV_1}{V} = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \sqrt{\frac{8}{3}} a} = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3\sqrt{2} a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

密排六方晶格的配位数和致密度均与面心立方晶格相同, 这说明两者晶胞中的原子具有相同的紧密排列程度。

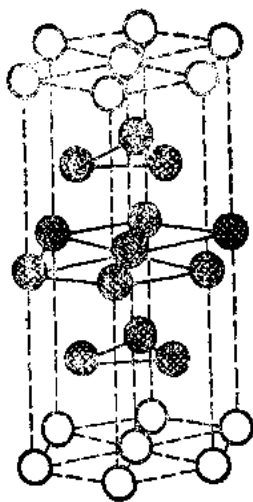


图1-9 密排六方晶格的配位数

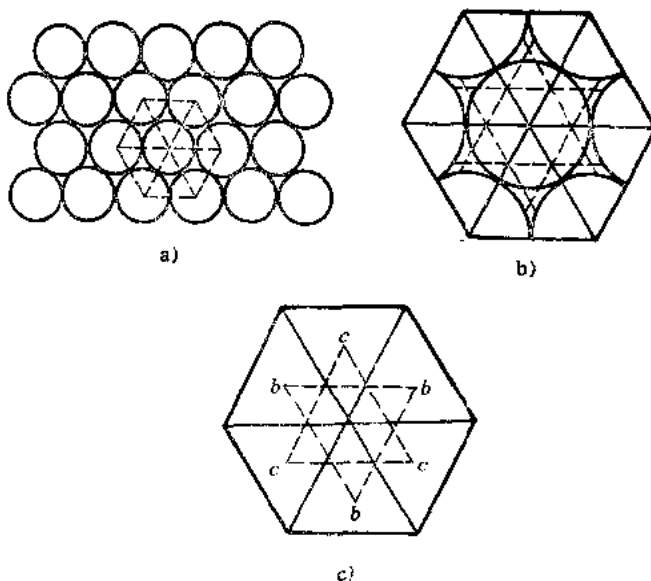


图1-10 最密排面上原子排列示意图

#### (四) 晶体中的原子堆垛方式及间隙

##### 1. 晶体中的原子堆垛方式

对各类晶体的配位数和致密度进行分析计算的结果表明, 配位数以12为最大, 致密度以0.74为最高。因此, 面心立方晶格和密排六方晶格均属于最紧密排列的晶格。为什么两者的晶体结构不同而却会有相同的密排程度? 为了回答这一问题, 需要了解晶体中的原子堆垛方式。

现仍采用晶体的刚球模型, 图1-10 a 为在一个平面上原子最紧密排列的情况, 原子之间彼此紧密接触。这个原子最紧密排列的平面(密排面), 对于密排六方晶格而言是其底面, 对于面心立方晶格而言, 则为垂直于立方体空间对角线的对角面。可以把密排面的原子中心连结成六边形网格, 该六边形网格又可分为六个等边三角形, 而这六个三角形的中心又与原子的六个空隙中心相重合(图1-10 b)。从图1-10 c 可以看出, 这六个空隙可分为  $b$ 、 $c$  两组, 每组分别构成一个等边三角形。为了获得最紧密的排列, 第二层密排面( $B$ 层)的每个原子应当正好座落在下面一层( $A$ 层)密排面的  $b$  组空隙(或  $c$  组)上, 如图1-11所示。关键是第三层密排面, 它有两种堆垛方式: 第一种是第三层密排面的每个原子中心正好对应第一层

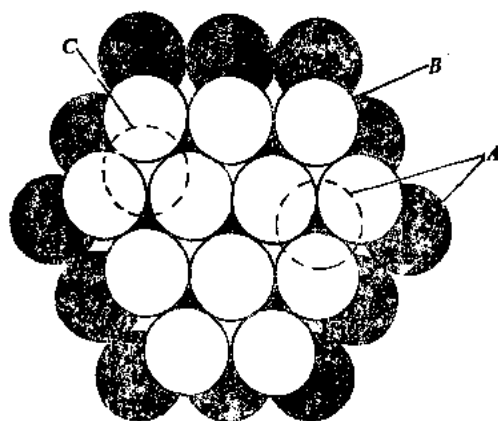


图1-11 面心立方晶格和密排六方晶格的原子堆垛方式

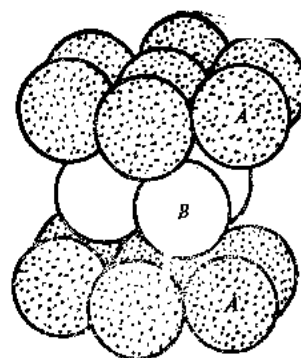


图1-12 密排六方晶格密排面的堆垛方式

(A层)密排面的原子中心,第四层密排面又与第二层重复,以下依次类推。因此,密排面的堆垛顺序是  $ABABAB\cdots$ , 按照这种堆垛方式,即构成密排六方晶格,如图1-12所示。第二种堆垛方式是第三层密排面(C层)的每个原子中心不与第一层密排面的原子中心重复,而是位于既是第二层原子的空隙中心,又是第一层原子的空隙中心处。之后,第四层的原子中心与第一层的原子中心重复,第五层的又与第二层的重复,照此类推,它的堆垛方式为  $ABCABCABC\cdots$ , 这就构成了面心立方晶格,如图1-13所示。由此可见,两种晶格的堆垛方式虽然不同,但其致密程度显然完全相等。

在体心立方晶胞中,除位于体心的原子与位于顶角的八个原子相切外,八个顶角上的原子彼此间并不相互接触。显然,原子排列较为紧密的面相当于连结晶胞立方体的两个斜对角线所组成的面,若将该面取出并向四周扩展,则可画成如图1-14 a所示的形式。由图可以看出,这层原子面的空隙是由四个原子所构成,而密排六方晶格和面心立方晶格密排面的空隙由三个原子所构成,显然,前者的空隙较后者大,原子排列的紧密程度较差,通常称其为次密排面。为了获得较为紧密的排列,第二层次密排面(B层)的每个原子应座落在第一层(A层)的空隙中心上,第三层的原子位于第二层的原子空隙处并与第一层的原子中心相重复,依此类推。因而它的堆垛方式为  $ABABAB\cdots$ , 由此构成体心立方晶格,如图1-14 b所示。

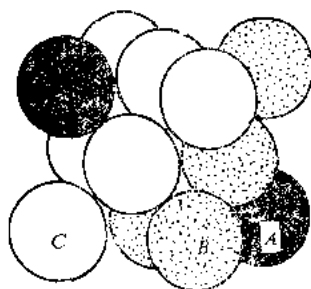
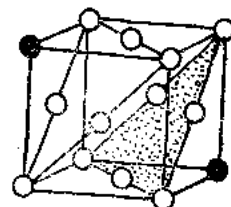


图1-13 面心立方晶格密排面的堆垛方式



## 2. 晶体中的间隙

不管原子以哪种方式进行堆垛,在原子刚球之间都必然存在间隙,这些间隙对金属的性能以及形成合金后的晶体结构等都有重要的影响。

体心立方晶格有两种间隙,一种是八面体间隙,另一种是四面体间隙,如图1-15所示。由图可见,八面体间隙是由六个原子所围成,四个角上的原子中心至间隙中心的距离较远,

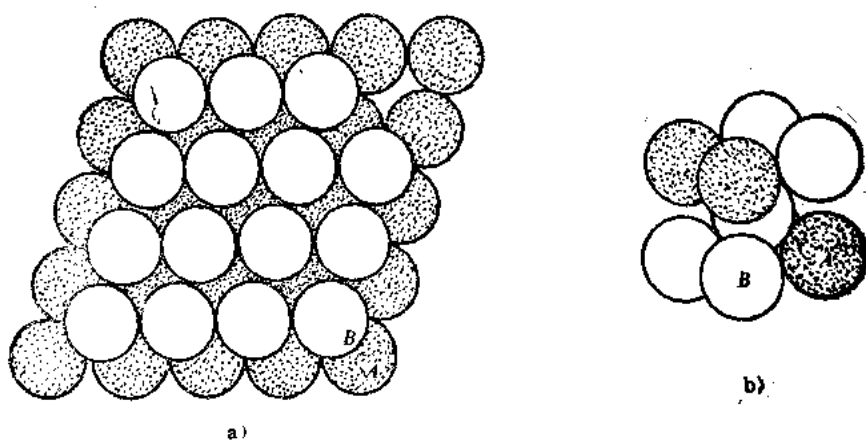


图1-14 体心立方晶格原子的堆垛方式

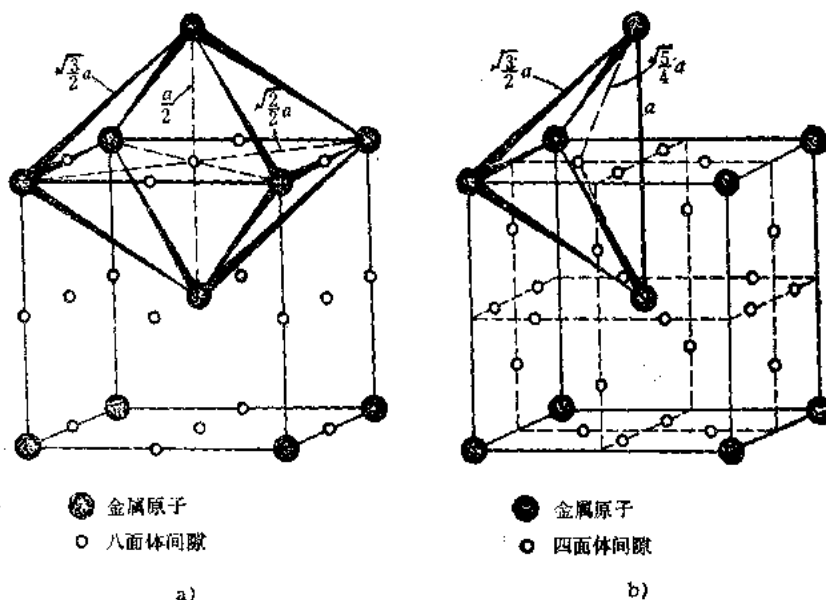


图1-15 体心立方晶格的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

为  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ ，上下顶点的原子中心至间隙中心的距离较近，为  $\frac{1}{2}a$ 。间隙的棱边长度不全相等，是一个不对称的扁八面体间隙，间隙半径为顶点原子至间隙中心的距离减去原子半径： $\frac{1}{2}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{2 - \sqrt{3}}{4}a \approx 0.067a$ 。间隙中心位于立方体各面的中心及棱边的中点处。

四面体间隙由四个原子所围成，棱边长度不全相等，也是不对称间隙。原子中心到间隙中心的距离皆为  $\frac{\sqrt{5}}{4}a$ ，因此间隙半径为  $\frac{\sqrt{5}}{4}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a \approx 0.126a$ 。显然四面体间隙比八面体间隙大得多。立方体的每个面上均有四个四面体间隙位置。

面心立方晶格也存在两种间隙，即八面体间隙和四面体间隙。由于各个棱边长度相等，

各个原子中心至间隙中心的距离也相等，所以它们属于正八面体间隙和正四面体间隙。图1-16中标出了两种不同间隙在晶胞中的位置。

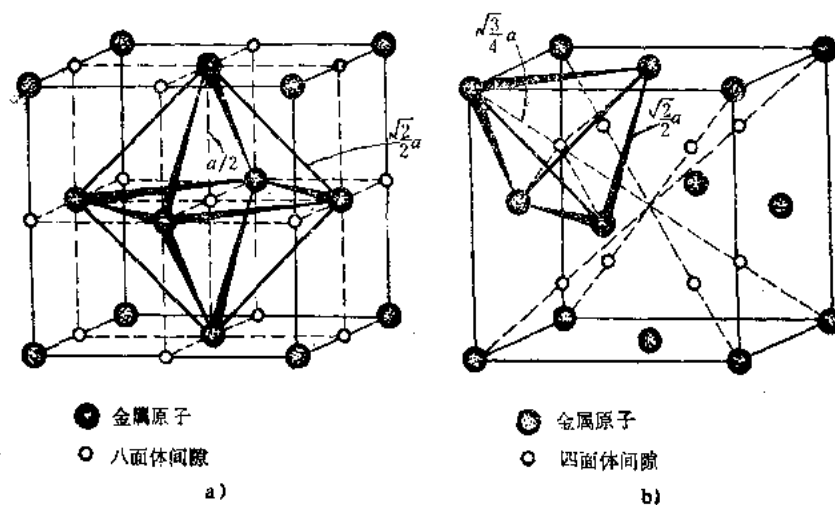


图1-16 面心立方晶格的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

八面体间隙的原子至间隙中心的距离为  $\frac{1}{2}a$ ，原子半径为  $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ ，所以间隙半径为  $\frac{1}{2}a - \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{2 - \sqrt{2}}{4}a \approx 0.146a$ 。四面体间隙的原子至间隙中心的距离为  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ ，所以间隙半径为  $\frac{\sqrt{3}}{4}a - \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{4}a \approx 0.06a$ 。可见，在面心立方晶格中，八面体间隙比四面体间隙大得多。

密排六方晶格的八面体间隙和四面体间隙的形状与面心立方晶格的完全相似，当原子半径相等时，间隙大小完全相等，只是间隙中心在晶胞中的位置不同，如图1-17所示。

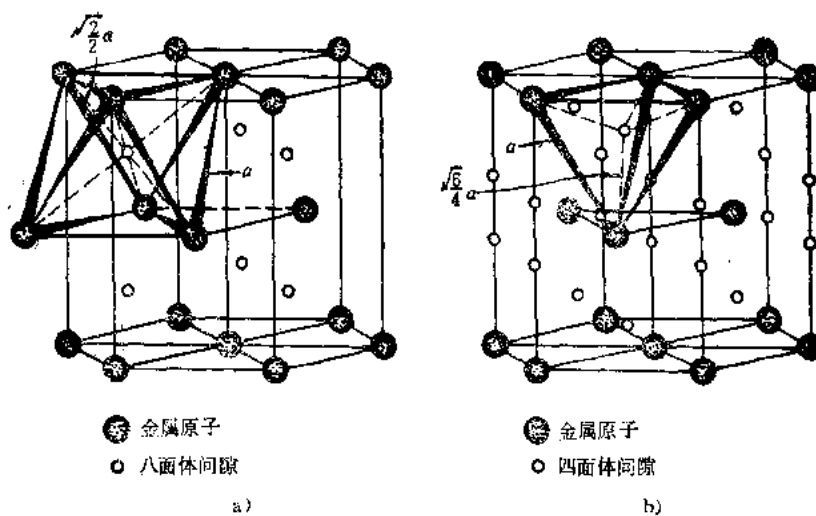


图1-17 密排六方晶格的间隙位置

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

#### 四、晶向指数和晶面指数

在晶体中,由一系列原子所组成的平面称为晶面,任意两个原子之间连线所指的方向称为晶向。为了便于研究和表述不同晶面和晶向的原子排列情况及其在空间的位向,需要有一种统一的表示方法,这就是晶面指数和晶向指数。

##### 1. 晶向指数

晶向指数的确定步骤如下:

(1) 以晶胞的三个棱边为坐标轴  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ , 以棱边长度 (即晶格常数) 作为坐标轴的长度单位;

(2) 从坐标轴原点引一有向直线平行于待定晶向;

(3) 在所引有向直线上任取一点 (为了分析方便, 可取距原点最近的那个原子), 求出该点在  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  轴上的坐标值;

(4) 将三个坐标值按比例化为最小简单整数, 依次写入方括号  $[\ ]$  中, 即得所求的晶向指数。

通常以  $[u\ v\ w]$  表示晶向指数的普遍形式, 若晶向指向坐标为负方向时, 则坐标值中出现负值, 这时在晶向指数的这一数字之上冠以负号。

现以图1-18  $AB$  方向的晶向为例说明。通过坐标原点引一平行于待定晶向  $AB$  的直线  $OB'$ ,  $B'$  点的坐标值为  $-1, 1, 0$ , 故其晶向指数为  $[\bar{1}\ 1\ 0]$ 。

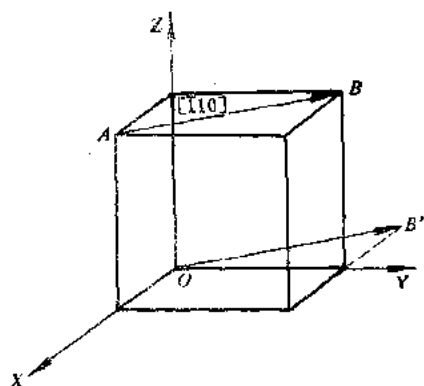


图1-18 确定晶向指数的示意图

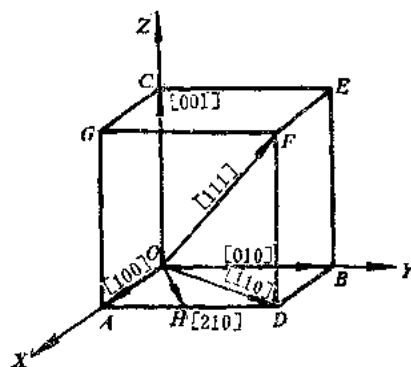


图1-19 立方晶系中一些常用的晶向指数

应当指出, 从晶向指数的确定步骤可以看出, 晶向指数所表示的不仅仅是一条直线的位向, 而是一族平行线的位向。即所有相互平行的晶向, 都具有相同的晶向指数。

立方晶胞中一些常用的晶向指数示于图1-19, 现加以扼要说明。如  $X$  轴方向, 其晶向指数可用  $A$  点表示,  $A$  点坐标为  $1, 0, 0$ , 所以  $X$  轴的晶向指数为  $[1\ 0\ 0]$ , 同理,  $Y$  轴的晶向为  $[0\ 1\ 0]$ ,  $Z$  轴的晶向为  $[0\ 0\ 1]$ 。  $D$  点的坐标为  $1, 1, 0$ , 所以  $OD$  方向的晶向指数为  $[1\ 1\ 0]$ 。  $F$  点的坐标  $1, 1, 1$ , 所以  $OF$  方向的晶向指数为  $[1\ 1\ 1]$ 。  $H$  点的坐标为  $1, \frac{1}{2}, 0$ , 所以  $OB$  方向的晶向指数为  $[2\ 1\ 0]$ 。

同一直线有相反的两个方向, 其晶向指数的数字和顺序完全相同, 只是符号相反。它相当于用  $-1$  乘晶向指数中的三个数字, 如  $[1\ 2\ 3]$  与  $[\bar{1}\ \bar{2}\ \bar{3}]$  方向相反,  $[1\ \bar{2}\ 0]$  与  $[\bar{1}\ 2\ 0]$  方向相反等等。

原子排列相同但空间位向不同的所有晶向称为晶向族, 以  $\langle uvw \rangle$  表示。在立方晶系中,  $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$  以及方向与之相反的  $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$  共六个晶向上的原子排列完全相同, 只是空间位向不同, 属于同一晶向族, 用  $\langle 100 \rangle$  表示。同样,  $\langle 110 \rangle$  晶向族包括  $[110]$ 、 $[101]$ 、 $[011]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{1}01]$ 、 $[0\bar{1}1]$  以及方向与之相反的晶向  $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}0\bar{1}]$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 、 $[10\bar{1}]$ 、 $[01\bar{1}]$  共 12 个晶向。 $\langle 111 \rangle$  晶向族包括  $[111]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、 $[11\bar{1}]$  以及  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$  八个晶向。

应当指出, 只有对于立方结构的晶体, 改变晶向指数的顺序, 所表示的晶向上的原子排列情况完全相同, 这种方法对于其它结构的晶体则不一定适用。

## 2. 晶面指数

晶面指数的确定步骤如下:

(1) 以晶胞的三条相互垂直的棱边为参考坐标轴  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ , 坐标原点  $O$  应位于待定晶面之外, 以免出现零截距;

(2) 以棱边长度 (即晶格常数) 为度量单位, 求出待定晶面在各轴上的截距;

(3) 取各截距的倒数, 并化为最小简单整数, 放在圆括号内, 即为所求的晶面指数。

晶面指数的一般表示形式为  $(hkl)$ 。如果所求晶面在坐标轴上的截距为负值, 则在相应的指数上加一负号, 如  $(\bar{h}kl)$ 、 $(h\bar{k}l)$  等。

现以图 1-20 中的晶面为例予以说明。该晶面在  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  坐标轴上的截距分别为  $1$ 、 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{2}$ , 取其倒数为  $1$ 、 $2$ 、 $2$ , 故其晶面指数为  $(122)$ 。

在某些情况下, 晶面可能只与两个或一个坐标轴相交, 而与其它坐标轴平行。当晶面与坐标轴平行时, 就认为在该轴上的截距为无穷大  $\infty$ , 其倒数为  $0$ 。

图 1-21 为立方晶体中一些晶面的晶面指数。其中  $A$  晶面在三个坐标轴上的截距分别为  $1$ 、 $\infty$ 、 $\infty$ , 取其倒数为  $1$ 、 $0$ 、 $0$ , 故其晶面指数为  $(100)$ 。 $B$  晶面在坐标轴上的截距为  $1$ 、 $1$ 、 $\infty$ , 倒数为  $1$ 、 $1$ 、 $0$ , 晶面指数为  $(110)$ 。 $C$  晶面在坐标轴上的截距为  $1$ 、 $1$ 、 $1$ , 其倒数不变, 故晶面指数为  $(111)$ 。 $D$  晶面在坐标轴上的截距为  $1$ 、 $1$ 、 $\frac{1}{2}$ ,

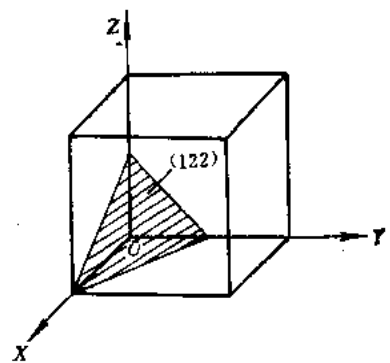


图 1-20 晶面指数表示方法

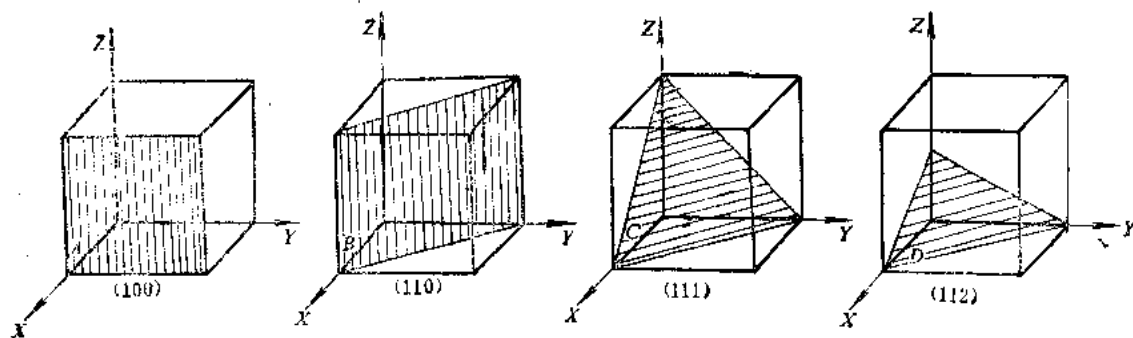


图 1-21 立方晶系的  $(100)$   $(110)$   $(111)$   $(112)$  晶面

取倒数为1、1、2，晶面指数为(112)。

与晶向指数相似，某一晶面指数并不只代表某一具体晶面，而是代表一组相互平行的晶面，即所有相互平行的晶面都具有相同的晶面指数。这样一来，当两个晶面指数的数字和顺序完全相同而符号相反时，则这两个晶面相互平行。它相当于用-1乘以某一晶面指数中的各个数字。例如(100)晶面平行于( $\bar{1}$ 00)晶面，( $\bar{1}$ 11)与(1 $\bar{1}$  $\bar{1}$ )平行等。

在同一种晶体结构中，有些晶面虽然在空间的位向不同，但其原子排列情况完全相同，这些晶面均属于一个晶面族，其晶面指数用大括号{h k l}表示，例如在立方晶系中：

$$\{100\} = (100) + (010) + (001)$$

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1})$$

$$\{110\} = (110) + (101) + (011) + (\bar{1}10) + (\bar{1}01) + (0\bar{1}1)$$

$$\{112\} = (112) + (121) + (211) + (\bar{1}12) + (1\bar{1}2) + (11\bar{2}) + (\bar{1}21) + (1\bar{2}1) + (12\bar{1}) + (\bar{2}11) + (2\bar{2}1) + (21\bar{1})$$

从上面的例子可以看出，在立方晶系中，{h k l}晶面族所包括的晶面可以用h、k、l数字的排列组合方法求出，

但这一方法不适用于非立方结构的晶体。图1-22、图1-23和图1-24分别为立方晶系的{100}、{110}和{111}晶面族。

此外，在立方结构的晶体中，当一晶向[u v w]位于或平行于某一晶面(h k l)时，必须满足以下关系：

$$hu + kv + lw = 0$$

当某一晶向与某一晶面垂直时，则其晶向指数和晶面指数必须完全相等，即u = h，v = k，w = l。例如，[100] ⊥ (100)，[111] ⊥ (111)，[110] ⊥ (110)。

### 3. 六方品格的晶向指数和晶面指数

密排六方品格的晶向指数和晶面指数也可以上述方法进行确定，但一般采用四个参考坐标轴，如图1-25所示。其中的 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 三个坐标轴位于同一底面上，并互成120°，

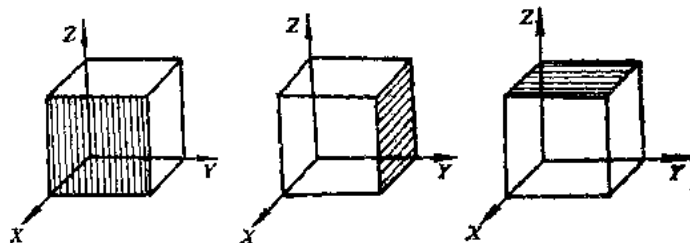


图1-22 立方晶系的{100}晶面族

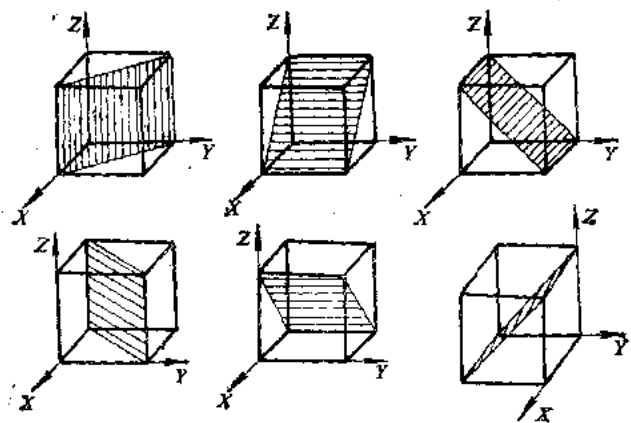


图1-23 立方晶系的{110}晶面族

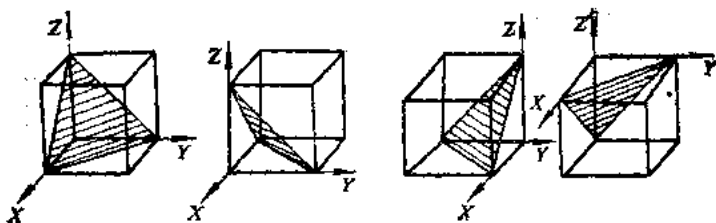


图1-24 立方晶系的{111}晶面族

轴上的度量单位为六角底面的棱边长度,即晶格常数 $a$ 。另一个 $Z$ 轴垂直于底面,其度量单位为棱边高度,即晶格常数 $c$ 。由于采用了四个坐标轴,所以晶向指数和晶面指数也由四个数字组成,其普遍表示形式分别为 $[u\ v\ t\ w]$ 和 $(h\ k\ i\ l)$ ,它们分别表示一组某种方位的相互平行的晶向和一组相互平行的晶面。现以图1-25中的 $OA$ 晶向和画有影线的晶面为例,说明其晶向指数和晶面指数的确定方法。

由于 $OA$ 晶向通过坐标原点,所以只要求出 $OA$ 直线上任一点在 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 和 $Z$ 轴上的坐标值,化为最小简单整数,即为晶向指数。此处 $A$ 点的坐标值为 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{2}$ 、 $-1$ 、 $0$ ,化为最小简单整数 $1$ 、 $1$ 、 $-2$ 、 $0$ , $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ 即为 $OA$ 晶向的晶向指数。

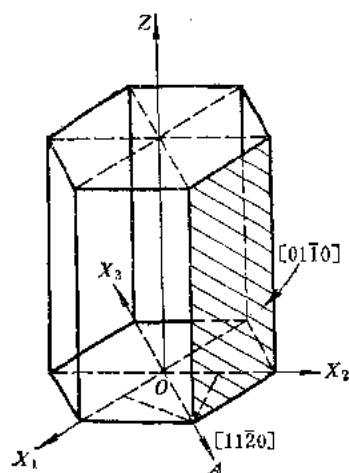


图1-25 六方晶格的晶向及晶面指数确定方法

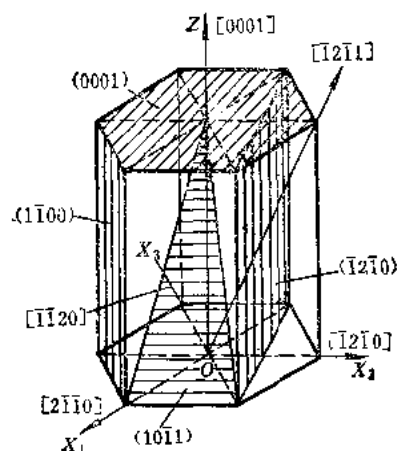


图1-26 六方晶格的一些晶向及晶面指数

同样,影线所表示的晶面在 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 和 $Z$ 轴上的截距分别为 $\infty$ 、 $1$ 、 $-1$ 、 $\infty$ ,其倒数为 $0$ 、 $1$ 、 $-1$ 、 $0$ ,则 $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$ 即为其晶面指数。

图1-26列出了六方结构晶体的一些主要晶面、晶向及其指数。从图中可以看出,六方晶胞底面的晶面指数为 $(0\ 0\ 0\ 1)$ ,六个侧面的晶面指数可用 $(1\ \bar{1}\ 0\ 0)$ 、 $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ 、 $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$ 表示,虽然它们在空间的位向不同,但其原子排列情况相同,属于同一晶面族,可用 $\{1\ \bar{1}\ 0\ 0\}$ 表示。

$X_1$ 轴的晶向指数为 $[2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0]$ , $X_2$ 轴为 $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 0]$ , $X_3$ 轴为 $[\bar{1}\ \bar{1}\ 2\ 0]$ ,再加上方向与之相反的晶向 $[\bar{2}\ 1\ 1\ 0]$ 、 $[1\ \bar{2}\ 1\ 0]$ 、 $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ ,它们属于同一晶向族,可用 $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$ 表示。 $Z$ 轴的晶向指数为 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 。

应当指出,在采用四轴坐标时,由于 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 坐标轴之间夹角均为 $120^\circ$ ,所以在晶面指数 $(h\ k\ i\ l)$ 中,前三个指数存在以下关系:

$$i = -(h + k)$$

或

$$h + k + i = 0$$

同样,在晶向指数 $(u\ v\ t\ w)$ 中,也存在以下关系:

$$t = -(u + v)$$

或

$$u + v + t = 0$$

在立方晶格中判断晶向垂直于晶面、或平行于晶面的关系式，在六方晶格中仍然适用。例如 $[0001] \perp (0001)$ 、 $[11\bar{2}0] \perp (11\bar{2}0)$ ， $[11\bar{2}0]$ 晶向位于或平行于 $(0001)$ 晶面等。

### 五、晶体的各向异性

如前所述，各向异性是晶体的一个重要特性，是区别于非晶体的一个重要标志。

晶体具有各向异性的原因，是由于在不同晶向上的原子紧密程度不同所致。原子间的紧密程度不同，意味着原子之间的距离不同，则导致原子间结合力不同，从而使晶体在不同晶向上的物理、化学和机械性能不同，即无论是弹性模量、断裂抗力、屈服强度，还是电阻率、磁导率、线膨胀系数以及在酸中的溶解速度等方面都表现出明显的差异。例如具有体心立方晶格的 $\alpha$ -Fe单晶体， $\langle 100 \rangle$ 晶向的原子密度（单位长度的原子数）为 $\frac{1}{a}$ （ $a$ 为晶格常数）， $\langle 110 \rangle$ 晶向为 $\frac{0.7}{a}$ ，而 $\langle 111 \rangle$ 晶向为 $\frac{1.16}{a}$ ，所以 $\langle 111 \rangle$ 为最大原子密度晶向，其弹性模量 $E = 290000 \text{ MN/m}^2$ ， $\langle 100 \rangle$ 晶向的 $E = 135000 \text{ MN/m}^2$ ，前者是后者的二倍多。同样，沿原子密度最大的晶向的屈服强度、磁导率等性能，也显示出明显的优越性。



图1-27 纯铁的显微组织

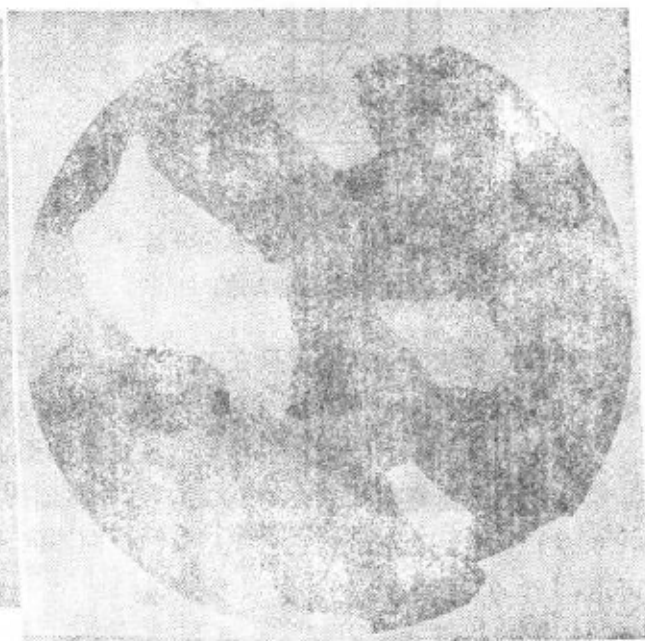


图1-28 纯铜的显微组织

在工业用的金属材料中，通常却见不到这种各向异性特征。如上述 $\alpha$ -Fe的弹性模量，不论方向如何，其弹性模量 $E$ 均在 $210000 \text{ MN/m}^2$ 左右。这是因为，一般固态金属均是由很多结晶颗粒所组成，这些结晶颗粒称为晶粒。图1-27为纯铁的显微组织，图1-28为纯铜的显微组织，图中的每一颗晶粒由大量的位向相同的晶胞组成，晶粒与晶粒之间存在着位向上的差别，如图1-29所示。凡由两颗以上晶粒所组成的晶体称为多晶体，一般金属都是多晶体，只有用特殊的方法才能获得单个的晶体，即单晶体。由于多晶体中的晶粒位向是任意的，晶粒的各向异性被互相抵消，因此在一般情况下整个晶体不显示各向异性，称之为伪各向同性。

如果用特殊的加工处理工艺,使组成多晶体的每个晶粒的位向大致相同,那么就将表现出各向异性,这点已在工业生产中得到了应用。

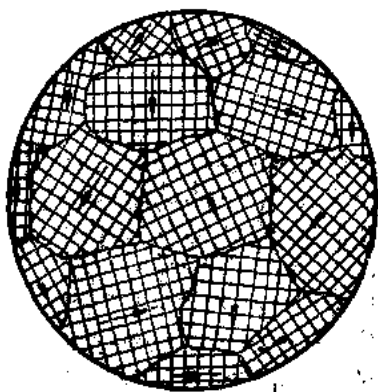


图1-29 多晶体金属中晶粒位向示意图

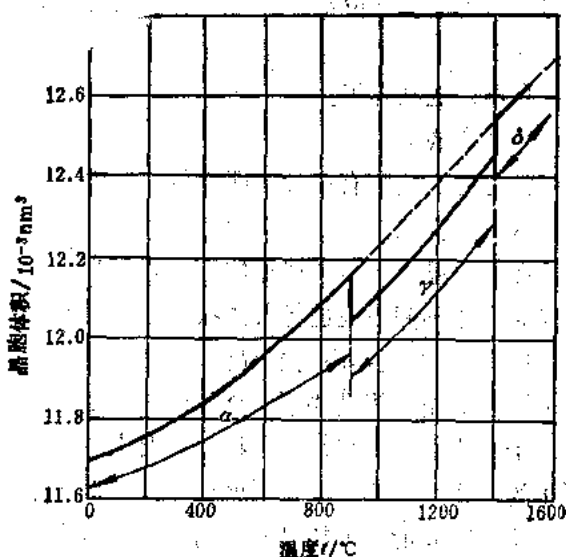


图1-30 纯铁加热时的膨胀曲线

## 六、多晶型性

大部分金属只有一种晶体结构,但也有少数金属如Fe、Mn、Ti、Co等具有两种或几种晶体结构,即具有多晶型。当外部条件(如温度和压强)改变时,金属内部由一种晶体结构向另一种晶体结构的转变称为多晶型转变或同素异构转变。如Fe在912°C以下为体心立方晶格,称为 $\alpha$ -Fe,在912~1394°C,具有面心立方晶格,称为 $\gamma$ -Fe,而从1394°C至熔点,又转变为体心立方晶格,称为 $\delta$ -Fe。由于不同的晶体结构具有不同的致密度,因而当发生多晶型转变时,将伴有比容或体积的突变。图1-30为纯铁加热时的膨胀曲线, $\alpha$ -Fe的致密度小, $\gamma$ -Fe的致密度大, $\delta$ -Fe的致密度又小,所以在912°C由 $\alpha$ -Fe转变为 $\gamma$ -Fe时体积突然减小,而 $\gamma$ -Fe在1394°C转变为 $\delta$ -Fe时体积又突然增大,在曲线上出现了明显的转折点。除体积变化外,多晶型转变还会引起其它性能的变化。

## § 1-3 实际金属的晶体结构

在实际应用的金属材料中,总是不可避免地存在着一些原子偏离规则排列的不完整性区域,这就是晶体缺陷。一般说来,金属中这些偏离其规定位置的原子数目很少,即使在最严重的情况下,金属晶体中位置偏离很大的原子数目至多占原子总数的千分之一。因此,从总的来看,其结构还是接近完整的。尽管如此,这些晶体缺陷不但对金属及合金的性能,其中特别是那些对结构敏感的性能,如强度、塑性、电阻等产生重大的影响,而且还在扩散、相变、塑性变形和再结晶等过程中扮演着重要角色。由此可见,研究晶体的缺陷具有重要的实际意义。

根据晶体缺陷的几何形态特征,可以将它们分为以下三类:

- (1) 点缺陷 其特征是三个方向上的尺寸都很小,相当于原子的尺寸,例如空位、间

聚原子等。

(2) 线缺陷 其特征是在两个方向上的尺寸很小, 另一个方向上的尺寸相对很大。属于这一类的主要是位错。

(3) 面缺陷 其特征是在一个方向上的尺寸很小, 另外两个方向上的尺寸相对很大, 例如晶界、亚晶界等。

### 一、点缺陷

常见的点缺陷有三种, 即空位、间隙原子和置换原子, 如图1-31所示。

#### (一) 空位

在任何温度下, 金属晶体中的原子都是以其平衡位置为中心不间断地进行着热振动。原子的振幅大小与温度有关, 温度越高, 振幅越大。在一定的温度下, 每个原子的振动能量并不完全相同, 在某一瞬间, 某些原子的能量可能高些, 其振幅就要大些; 而另一些原子的能量可能低些, 振幅就要小些。对一个原子来说, 这一瞬间能量可能高些, 另一瞬间可能反而低些, 这种现象叫能量起伏。根据统计规律, 在某一温度下的某一瞬间, 总有一些具有足够高的能量, 以克服周围原子对它的约束, 脱离开原来的平衡位置迁移到别处, 其结果, 即在原位置上出现了空结点, 这就是空位。

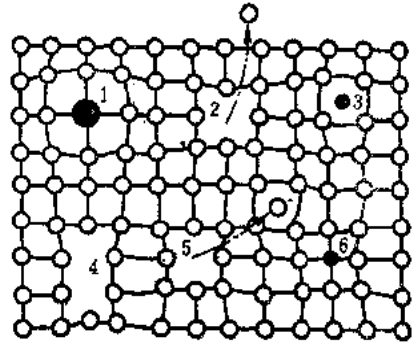


图1-31 晶体中的各种点缺陷

1—大的置换原子 2—肖脱基空位 3—异类间隙原子 4—复合空位 5—弗兰克尔空位 6—小的置换原子

脱离平衡位置的原子大致有三个去处: 一是迁移到晶体的表面上, 这样所产生的空位叫肖脱基空位 (图1-32 a); 二是迁移到晶格的间隙中, 这样所形成的空位叫弗兰克尔空位 (图1-32 b); 三是迁移到其它空位处, 这样虽然不产生新的空位, 但可使空位变换位置。

空位是一种热平衡缺陷, 即在一定温度下, 空位有一定的平衡浓度。温度升高, 则原子的振动能量提高, 振幅增大, 从而使脱离其平衡位置往别处迁移的原子数增多, 空位浓度提高。温度降低, 则空位的浓度即随之减小。但是, 空位在晶体中的位置不是固定不变的, 而是处于运动、消失和形成的不断变化之中

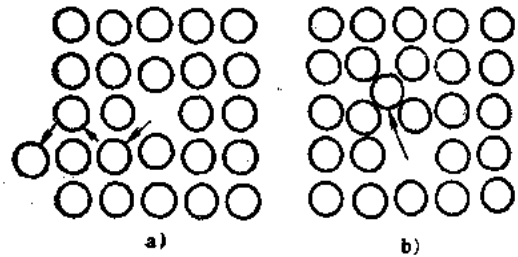


图1-32 肖脱基空位

a) 和弗兰克尔空位 b)

(图1-33)。一方面, 周围原子可以与空位换位, 使空位移动一个原子间距, 如果周围原子不断与空位换位, 就造成空位的运动; 另一方面, 空位迁移至晶体表面或与间隙原子相遇而消失, 但在其它地方又会有新的空位形成。

空位的平衡浓度是极小的, 例如, 当铜的温度接近其熔点时, 空位的平衡浓度约为 $10^{-5}$ 数量级, 即在十万个原子中才出现一个空位。形成肖脱基空位所需能量比弗兰克尔空位要小得多, 所以在固态金属中, 主要是形成肖脱基空位。尽管空位的浓度很小, 在固态金属的扩散过程中却起着极为重要的作用。此外, 空位还会两个、三个或多个聚在一起, 形成复合空位。

由于空位的存在，其周围原子失去了一个近邻原子而使相互间的作用失去平衡，因而它们朝空位方向稍有移动，偏离其平衡位置，这就在空位的周围出现一个涉及几个原子间距范围的弹性畸变区，简称为晶格畸变。

通过某些处理，例如高能粒子辐照、从高温急冷以及冷加工等，可使晶体中的空位浓度高于平衡浓度而处于过饱和状态，这种过饱和空位是不稳定的，当温度升高时，原子具有了较高的能量，空位浓度便大大下降。

(二) 间隙原子

处于晶格间隙中的原子即为间隙原子。从图1-32 b 可以看出，在形成弗兰克尔空位的同时，也形成一个间隙原子，硬挤入很小的晶格间隙中后，会造成严重的晶格畸变。异类间隙原子大多是原子半径很小的原子，如钢中的氢、氮、碳、硼等，尽管原子半径很小，但仍比晶格中的间隙大得多，所以造成的晶格畸变远较空位严重。

间隙原子也是一种热平衡缺陷，在一定温度下有一平衡浓度，对于异类间隙原子来说，常将这一平衡浓度称为固溶度或溶解度。

(三) 置换原子

占据在原来基体原子平衡位置上的异类原子称为置换原子。由于置换原子的大小与基体原子不可能完全相同，因此其周围邻近原子也将偏离其平衡位置，造成晶格畸变。置换原子在一定温度下也有一个平衡浓度值，一般称之为固溶度或溶解度，通常它比间隙原子的固溶度要大得多。

综上所述，不管是那类点缺陷，都会造成晶格畸变，这将对金属的性能产生影响，如使屈服强度升高、电阻增大、体积膨胀等。此外，点缺陷的存在，将加速金属中的扩散过程，因而凡与扩散有关的相变、化学热处理、高温下的塑性变形和断裂等，都与空位和间隙原子的存在和运动有着密切的关系。

二、线缺陷

晶体中的线缺陷就是各种类型的位错，它是在晶体中某处有一列或若干列原子发生了有规律的错排现象，使长度达几百至几万个原子间距、宽约几个原子间距范围内的原子离开其平衡位置，发生了有规律的错动。虽然位错有多种类型，但其中最简单、最基本的类型有两种：一种是刃型位错，另一种是螺型位错。位错是一种极为重要的晶体缺陷，它对于金属的强度、断裂和塑性变形等起着决定性的作用。这里主要介绍位错的基本类型和一些基本概念，关于位错的运动、位错的增殖和交割等内容将在第六章中讲述。

(一) 刃型位错

刃型位错的模型如图1-34所示。设有一简单立方晶体，某一原子面在晶体内部中断，这个原子面中断处的边缘就是一个刃型位错，犹如用一把锋利的钢刀将晶体上半部分切开，沿切口硬插入一额外半原子面一样，将刃口处的原子列称之为刃型位错线。

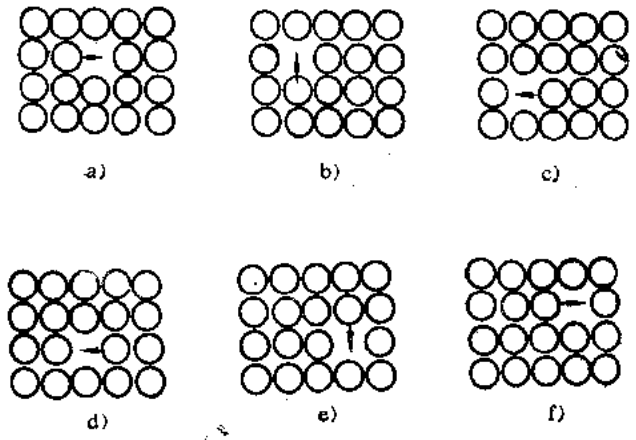


图1-33 空位的移动

刃型位错有正负之分，若额外半原子面位于晶体的上半部，则此处的位错线称为正刃型位错，以符号“ $\perp$ ”表示。反之，若额外半原子面位于晶体的下半部，则称为负刃型位错，以符号“ $\dashv$ ”表示。实际上这种正负之分并无本质上的区别，只是为了表示两者的相对位置，便于以后讨论而已。

事实上，晶体中的位错并不是由于外加额外半原子面造成的，它的形成可能由于多种原因，例如晶体在塑性变形时，由于局部区域的晶体发生滑移即可形成位错，如图1-35所示。设想在晶体右上角施加一切应力，促使右上部晶体中的原子沿着滑移面 $ABCD$ 自右至左移动一个原子间距（见图1-35 a），由于此时晶体左上角的原子尚未滑移，于是在晶体内部就出现了已滑移区和未滑移区的边界，在边界附近，原子排列的规则性遭到了破坏，此边界线 $EF$ 就相当于图1-34中额外半原子面的边缘，其结构恰好是一个正刃型位错。因此，可以把位错理解为晶体中已滑移区和未滑移区的边界。

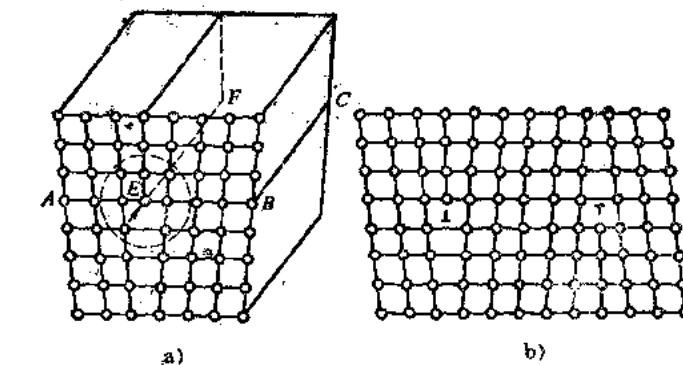


图1-34 刃型位错示意图

a) 立体示意图 b) 垂直于位错线的原子平面

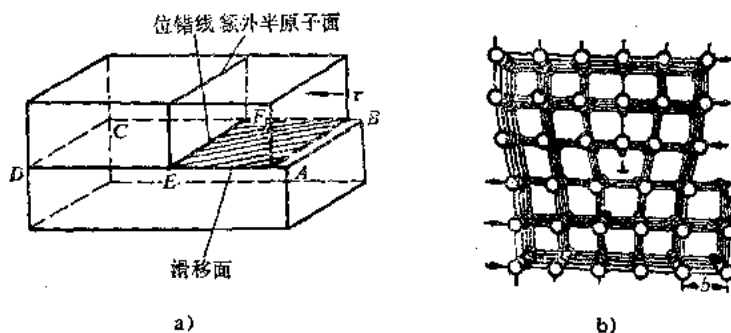


图1-35 晶体局部滑移造成的刃型位错

从图1-35 b 可以看出，在位错线周围一个有限区域内，原子离开了原来的平衡位置，即产生了晶格畸变，并且在额外半原子面左右两边的畸变是对称的。就好像通过额外半原子面对周围原子施加一弹性应力，这些原子就产生一定的弹性应变一样，所以可以把位错线周围的晶格畸变区看成是存在着一个弹性应力场。就正刃型位错而言，滑移面上边的原子显得拥挤，原子间距变小，晶格受到压应力；晶格下边的原子则显得稀疏，原子间距变大，晶格受到拉应力；而在滑移面上，晶格受到的是切应力。在位错中心，即额外半原子面的边缘处，晶格畸变最大，随着距位错中心距离的增加，畸变程度逐渐减小。通常把晶格畸变程度大于其正常原子间距 $1/4$ 的区域称为位错宽度，其值约为 $3 \sim 5$ 个原子间距。位错线的长度很长，一般为数百到数万个原子间距，相形之下，位错宽度显得非常小，所以把位错看成是线缺陷，但事实上，位错是一条具有一定宽度的细管道。

刃型位错的应力场可以与间隙原子和置换原子发生弹性交互作用。各种间隙原子及尺寸较大的置换原子，它们的应力场是压应力，因此与正刃型位错的上半部分的应力相同，二者相互排斥，但与下半部分的应力相反，因而二者相互吸引。所以这些点缺陷大多易于被吸引而跑到正刃型位错的下半部分，或者负刃型位错的上半部分聚集起来。对于尺寸较小的置换

原子来说,则易于聚集于刃型位错的另一半受压应力的地方。这样一来,就会使位错的晶格畸变降低,同时使位错难于运动,从而造成金属的强化。

从以上的刃型位错模型中,可以看出其具有以下几个重要特征:

(1) 刃型位错有一额外半原子面;

(2) 位错线是一个具有一定宽度的细长晶格畸变管道,其中既有正应变,又有切应变。对于正刃型位错,滑移面之上晶格受到压应力,滑移面之下为拉应力。负刃型位错与此相反;

(3) 位错线与晶体滑移的方向相垂直,即位错线运动的方向垂直于位错线。

## (二) 螺型位错

如图1-36 a 所示,设想在立方晶体右端施加一切应力,使右端上下两部分沿滑移面  $ABCD$  发生了一个原子间距的相对切变,于是就出现了已滑移区和未滑移区的边界  $BC$ ,  $BC$  就是螺型位错线。从滑移面上下相邻两层晶面上原子排列的情况可以看出 (见图 b), 在  $aa'$  的右侧,晶体的上下两部分相对错动了一个原子间距,但在  $aa'$  和  $BC$  之间,则发现上下两层相邻原子发生了错排和不对齐的现象。这一地带称为过渡地带,此过渡地带的原子被扭曲成了螺旋形。如果从  $a$  开始,按顺时针方向依次连接此过渡地带的各原子,每旋转一周,原子面就沿滑移方向前进一个原子间距,犹如一个右旋螺纹一样 (见图1-36 c)。由于位错线附近的

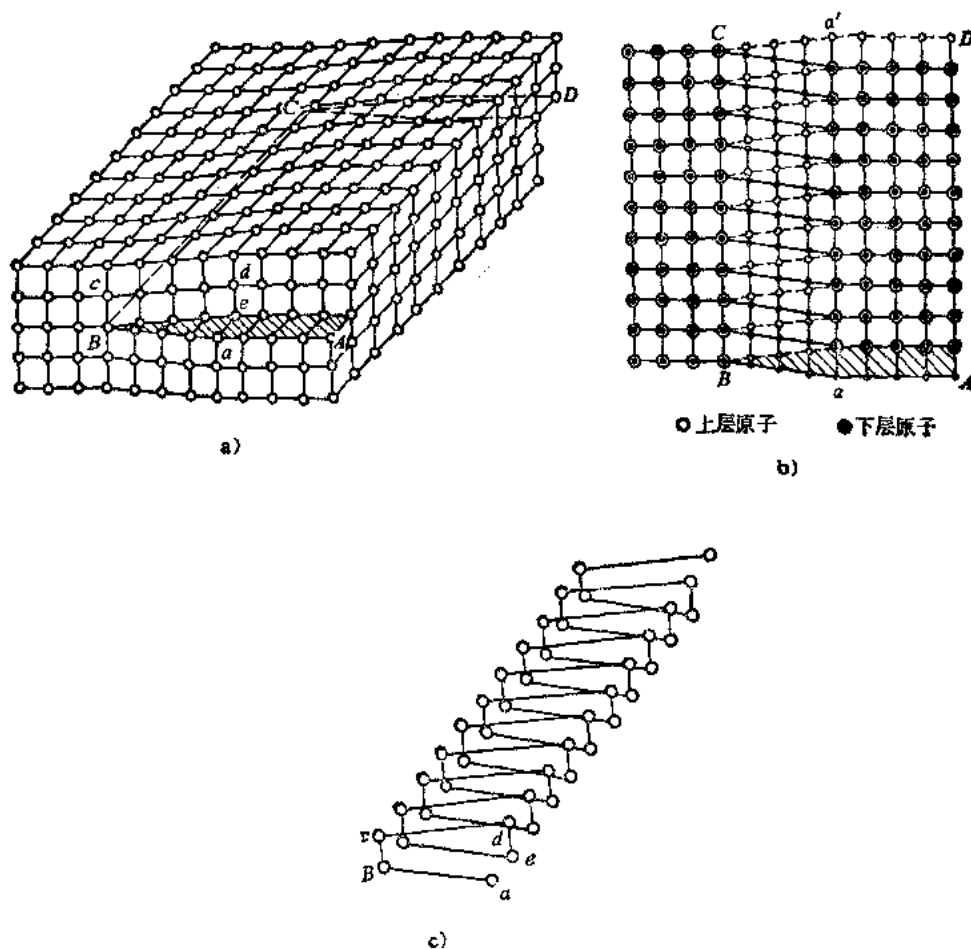


图1-36 螺型位错示意图

原子是按螺旋形排列的，所以这种位错叫做螺型位错。

根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向的不同，螺型位错可分为左螺型位错和右螺型位错两种。通常用拇指代表螺旋的前进方向，而以其余四指代表螺旋的旋转方向。凡符合右手法则的称为右螺型位错，符合左手法则的称为左螺型位错。

螺型位错与刃型位错不同，它没有额外半原子面。在晶格畸变的细长管道中，只存在切应变，而无正应变，并且位错线周围的弹性应力场呈轴对称分布。此外，从螺型位错的模型中还可以看出，螺型位错线与晶体滑移方向平行，但位错线前进的方向与刃型位错相同，即与位错线相垂直。

综上所述，螺型位错具有以下重要特征：

- (1) 螺型位错没有额外半原子面；
- (2) 螺型位错线是一个具有一定宽度的细长的晶格畸变管道，其中只有切应变，而无正应变；
- (3) 位错线与滑移方向平行，位错线运动的方向与位错线垂直。

### (三) 柏氏矢量

从上面介绍的两种基本类型的位错模型得知，在位错线附近的一定区域内，均发生了晶格畸变，位错的类型不同，则位错区域内的原子排列情况与晶格畸变的大小和方向都不相同。人们设想，最好能有一个量，用它不但可以表示位错的性质，而且可以表示晶格畸变的大小和方向，从而使人们在研究位错时能够摆脱位错区域内原子排列具体细节的约束，这就是所谓的柏氏矢量。现以刃型位错为例，说明柏氏矢量的确定方法（图1-37）。

(1) 在实际晶体中（图1-37 a），从距位错一定距离的任一原子  $M$  出发，以至相邻原子为一步，沿逆时针方向环绕位错线做一闭合回路，称之为柏氏回路。

(2) 在完整晶体中（图1-37 b）以同样的方向和步数做相同的回路，此时的回路没有封闭。

(3) 由完整晶体的回路终点  $Q$  到始点  $M$  引一矢量  $\mathbf{b}$ ，使该回路闭合，这个矢量  $\mathbf{b}$  即为这条位错线的柏氏矢量。

从柏氏回路可以看出，刃型位错的柏氏矢量与其位错线相垂直，这是刃型位错的一个重要特征。有了位错线和柏氏矢量，就可以确定位错线的正负。通常先人为地规定位错线的方向，然后用右手食指表示位错线的方向，中指表示柏氏矢量的方向，当拇指向上时为正刃型位错，向下时为负刃型位错，如图1-38所示。

螺型位错的柏氏矢量，同样可用柏氏回路求出。与刃型位错一样，也是在含有螺型位错

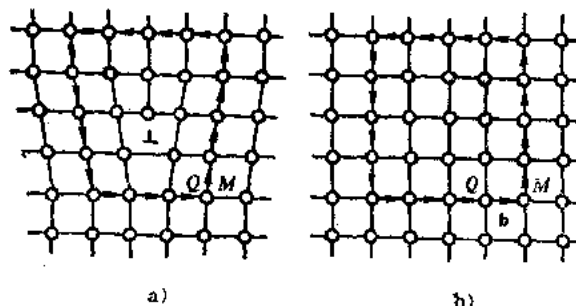


图1-37 刃型位错柏氏矢量的确定

a) 实际晶体的柏氏回路 b) 完整晶体的相应回路

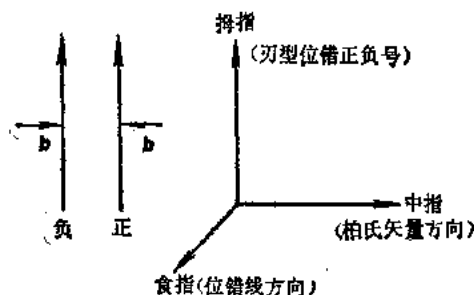


图1-38 刃型位错正负号与柏氏矢量和位错线方向间的关系

的晶体中做柏氏回路（图1-39），然后在完整晶体中做相似的回路，前者的回路闭合，后者的回路则不闭合，自终点向始点引一矢量 $\mathbf{b}$ ，使回路闭合，这个矢量就是螺型位错的柏氏矢量。螺型位错的柏氏矢量与其位错线相平行，这是螺型位错的重要特征。通常规定，柏氏矢量与位错线方向相同的为右螺型位错，相反者为左螺型位错。

柏氏矢量是描述位错实质的一个很重要的标志，它集中地反映了位错区域内畸变总量的大小和方向，现将它的一些重要特性归纳如下：

（1）用柏氏矢量可以判断位错的类型，不需要再去分析晶体中是否存在额外半原子面等原子排列的具体细节。如位错线与柏氏矢量垂直就是刃型位错，位错线与柏氏矢量平行，就是螺型位错。

（2）用柏氏矢量可以表示位错区域晶格畸变总量的大小。位错周围的所有原子，都不同程度地偏离其平衡位置，位错中心的原子偏移量最大，离位错中心越远的原子，偏离量越小。通过柏氏回路将这些畸变迭加起来，畸变总量的大小即可由柏氏矢量表示出来。显然，柏氏矢量越大，位错周围的晶格畸变越严重。因此，柏氏矢量是一个反映位错引起的晶格畸变大小的物理量。

（3）用柏氏矢量可以表示晶体滑移的方向和大小。已知位错线是晶体在滑移面上已滑移区和未滑移区的边界线，位错线运动时扫过滑移面，晶体即发生滑移，其滑移量的大小即柏氏矢量 $\mathbf{b}$ ，滑移的方向即柏氏矢量的方向。

（4）一条位错线的柏氏矢量是恒定不变的，它与柏氏回路的大小和回路在位错线上的位置无关，回路沿位错线任意移动或任意扩大，都不会影响柏氏矢量。

（5）刃型位错线和与之垂直的柏氏矢量所构成的平面就是滑移面，刃型位错的滑移面只有一个。由于螺型位错线与柏氏矢量相平行，所以包含柏氏矢量和位错线的平面可以有无限个，螺型位错的滑移面是不定的，它可以在更多的滑移面上进行滑移。

前面所描述的刃型位错线和螺型位错线都是一条直线，这是一种特殊情况。在实际晶体中，位错线一般是弯曲的，具有各种各样的形状，但是由于一根位错线具有唯一的柏氏矢量，所以当柏氏矢量与位错线既不平行又不垂直而是交成任意角度时，则位错是刃型和螺型的混合类型，因而称为混合型位错，它是晶体中较常见的一种位错线。

从图1-40 a 可以看出，晶体的右上角在外力的作用下发生切变时，其滑移面 $ACB$ 的上层原子相对于下层原子移动了一段距离（其大小等于 $b$ ）之后，就出现了已滑移区与未滑移区的边界线 $\widehat{AC}$ ，这条边界线就是一条位错线。若它的柏氏矢量为 $\mathbf{b}$ ，那么可以看出，位错线上的不同线段与柏氏矢量具有不同的交角，如图1-40 b所示，在 $A$ 点附近，位错线与柏氏矢量平行，所以是螺型位错， $C$ 点附近与柏氏矢量垂直，所以是刃型位错，其余部分与柏氏矢量斜交，因而是混合型位错。它可以分解为刃型位错分量和螺型位错分量，它们分别具有刃型位错和螺型位错的特征。图1-41给出了混合位错滑移面上、下层原子的排列情况。

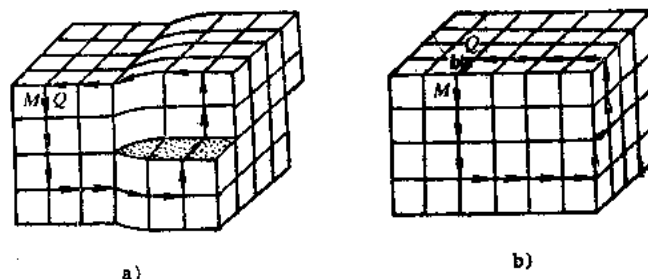


图1-39 螺型位错柏氏矢量的确定  
a) 实际晶体的柏氏回路 b) 完整晶体的相应回路

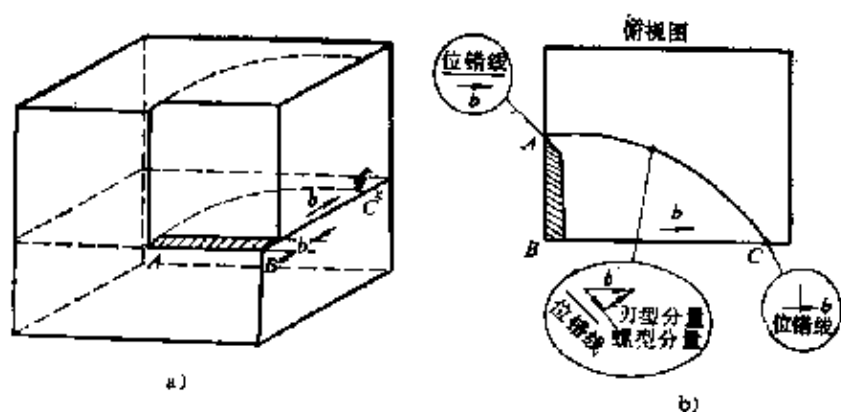


图1-40 混合位错的产生

#### (四) 位错密度

应用一些物理的和化学的实验方法可以将晶体中的位错显示出来。如用浸蚀法可得到位错腐蚀坑，由于位错附近的能量较高，所以位错在晶体表面露头的地方最容易受到腐蚀，从而产生蚀坑。位错蚀坑与位错是一一对应的。此外，用电子显微镜可以直接观察金属薄膜中的位错组态及分布，还可以用X射线衍射等方法间接地检查位错的存在。

由于位错是已滑移区和未滑移区的边界，所以位错线不能中止在晶体内部，而只能中止在晶体的表面或晶界上。在晶体内部，位错线一定是封闭的，或者自身封闭成一个位错圈，或者构成三维位错网络，图1-42是晶体中三维位错网络示意图，图1-43是晶体中位错的实际照象图。

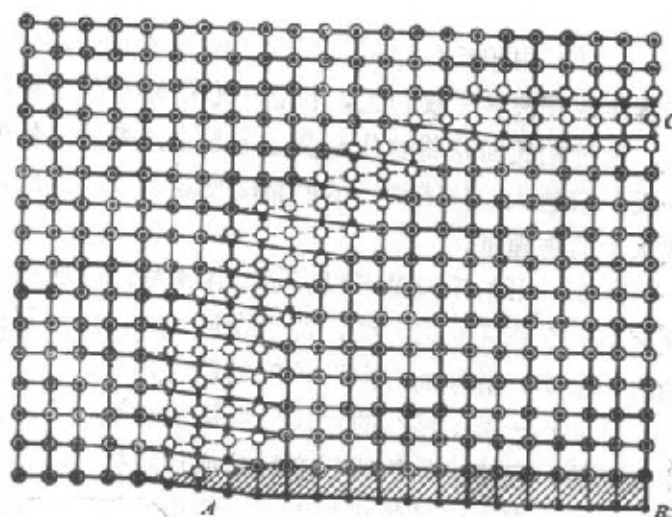


图1-41 混合位错的结构

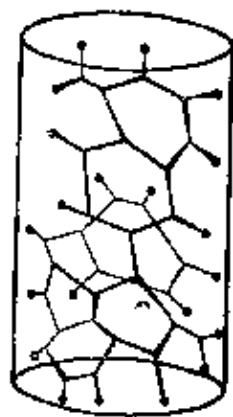


图1-42 晶体中的位错网络示意图

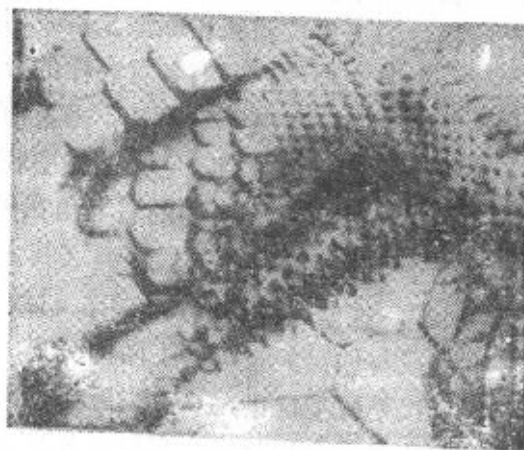


图1-43 实际晶体中的位错网络 20000×

在实际晶体中经常含有大量的位错, 通常把单位体积中所包含的位错线的总长度称为位错密度, 即:

$$\rho = \frac{L}{V}$$

式中,  $V$  是晶体体积,  $L$  为该晶体中位错线的总长度,  $\rho$  的单位为  $\text{m}^{-2}$ 。位错密度的另一个定义是: 穿过单位截面积的位错线数目, 单位也是  $\text{m}^{-2}$ 。一般在经过充分退火的多晶体金属中, 位错密度达  $10^{10} \sim 10^{12} \text{m}^{-2}$ , 而经剧烈冷塑性变形的金属, 其位错密度高达  $10^{15} \sim 10^{18} \text{m}^{-2}$ , 即在  $1 \text{cm}^3$  的金属内, 含有千百万公里长的位错线!

位错的存在, 对金属材料的机械性能、扩散及相变等过程有着重要的影响。如果金属中不含位错, 那么它将有极高的强度, 目前采用一些特殊方法已能制造出几乎不含位错的结构完整的小晶体——直径约为  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、长度为  $2 \sim 10 \text{mm}$  的晶须, 其变形抗力很高, 例如直径  $1.6 \mu\text{m}$  的铁晶须, 其抗拉强度竟高达  $13400 \text{MN/m}^2$ , 而工业上应用的退火纯铁, 抗拉强度则低于  $300 \text{MN/m}^2$ , 两者相差 40 多倍。不含位错的晶须, 不易塑性变形, 因而强度很高, 而工业纯铁中含有位错, 易于塑性变形, 所以强度很低, 如果采用冷塑性变形等方法使金属中的位错大大提高, 则金属的强度也可以随之提高。金属强度与位错密度之间的关系如图 1-44 所示。图中位错密度  $\rho_m$  处, 晶体的抗拉强度最小, 相当于退火状态下的晶体强度, 当经过加工变形后, 位错密度增加, 由于位错之间的相互作用和制约, 晶体的强度便又上升。

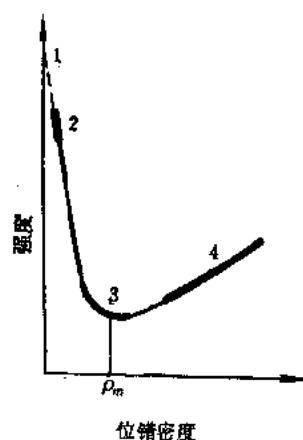


图1-44 晶体的塑性变形

抗力与位错密度的关系

1—理论强度 2—晶须强度 3—未强化的纯金属强度 4—合金化、加工硬化或热处理后的合金强度

### 三、面缺陷

晶体的面缺陷包括晶体的外表面（表面或自由界面）和内界面两类，其中的内界面又有晶界、亚晶界、孪晶界、堆垛层错和相界等。

#### （一）晶体表面

晶体表面是指金属与真空或气体、液体等外部介质相接触的界面。处于这种界面上的原子, 会同时受到晶体内部的自身原子和外部介质原子或分子的作用力。显然, 这两个作用力不会平衡, 内部原子对界面原子的作用力显著大于外部原子或分子的作用力。这样, 表面原子就会偏离其正常平衡位置, 并因而牵连到邻近的几层原子, 造成表面层的晶格畸变。

由于在表面层产生了晶格畸变, 所以其能量就要升高, 将这种单位面积上升高的能量称为比表面能, 简称表面能, 它与表面张力同数值、同量纲, 单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$  或  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

影响表面能的因素主要有:

(1) 外部介质的性质。介质不同, 则表面能不同。外部介质的分子或原子对晶体界面原子的作用力与晶体内部原子对界面原子的作用力相差越悬殊, 则表面能越大, 反之则表面能越小。

(2) 裸露晶面的原子密度。实验结果表明, 表面能的大小随裸露晶面的不同而异, 当裸露的表面是密排晶面时, 则表面能最小, 非密排晶面的表面能则较大, 因此, 晶体易于使其密排晶面裸露在表面。

(3) 晶体表面的曲率。表面能的大小与表面的曲率有关, 表面的曲率越大, 则表面能越大。即表面的曲率半径越小, 则表面能越高。

此外, 表面能的大小还和晶体的性质有关, 如晶体本身的结合能高, 则表面能大。结合能的大小与晶体的熔点有关, 熔点高, 则结合能大, 因而表面能也往往较高。

## (二) 晶界

晶体结构相同但位向不同的晶粒之间的界面称为晶粒间界, 或简称晶界。当相邻晶粒的位向差小于  $10^\circ$  时, 称为小角度晶界; 位向差大于  $10^\circ$  时, 称为大角度晶界。晶粒的位向差不同, 则其晶界的结构和性质也不同。现已查明, 小角度晶界基本上由位错构成, 大角度晶界的结构却十分复杂, 目前尚不十分清楚, 而多晶体金属材料中的晶界大都属于大角度晶界。

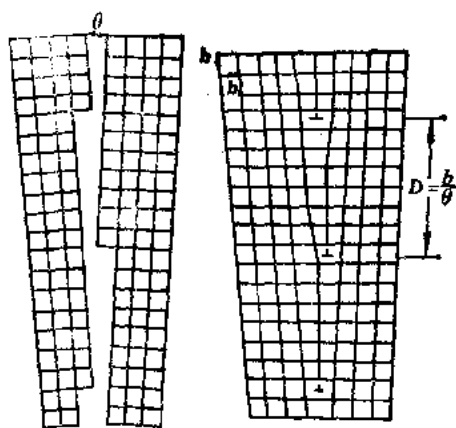


图1-45 对称倾侧晶界

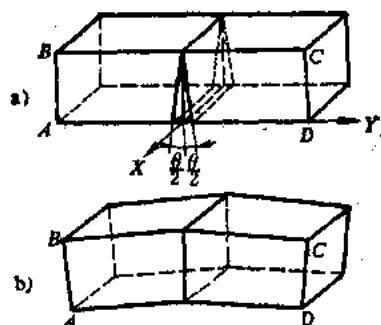


图1-46 对称倾侧晶界的形成

a) 倾侧前 b) 倾侧后

### 1. 小角度晶界

小角度晶界的一种类型是对称倾侧晶界, 如图 1-45 所示, 它是由两个晶粒相互倾斜  $\theta/2$  角 ( $\theta < 10^\circ$ ) 所构成 (图 1-46)。由图 1-45 中可以看出, 对称倾侧晶界是由一系列相隔一定距离的刃型位错所组成, 有时将这一列位错称为“位错墙”。

小角度晶界的另一种类型是扭转晶界, 图 1-47 示出了扭转晶界的形成模型, 它是将一个晶体沿中间平面切开 (图 1-47 a), 然后使右半晶体沿垂直于切面的 Y 轴旋转  $\theta$  角 ( $\theta < 10^\circ$ ), 再与左半晶体会合在一起 (图 1-47 b), 结果使晶体的两部分之间形成了扭转晶界。该晶界上的原子排列如图 1-48 所示, 它由互相交叉的螺旋型位错网络所组成。

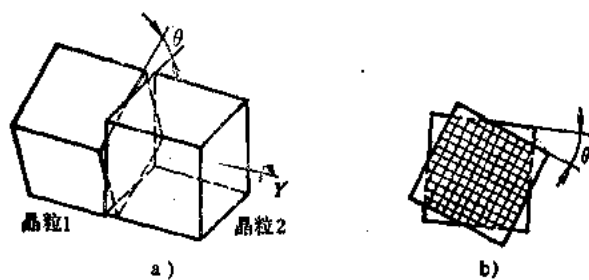


图1-47 扭转晶界形成模型

a) 晶粒 2 相对于晶粒 1 绕 Y 轴旋转  $\theta$  角 b) 晶粒 1、2 之间的螺旋型位错交叉网络

小角度晶界的位错结构已经实验证明, 图 1-49 表示  $\text{PbMoO}_4$  单晶亚晶界上腐蚀坑的分布。

对称倾侧晶界和扭转晶界是小角度晶界的两种简单型式, 前者的晶界结构由刃型位错组

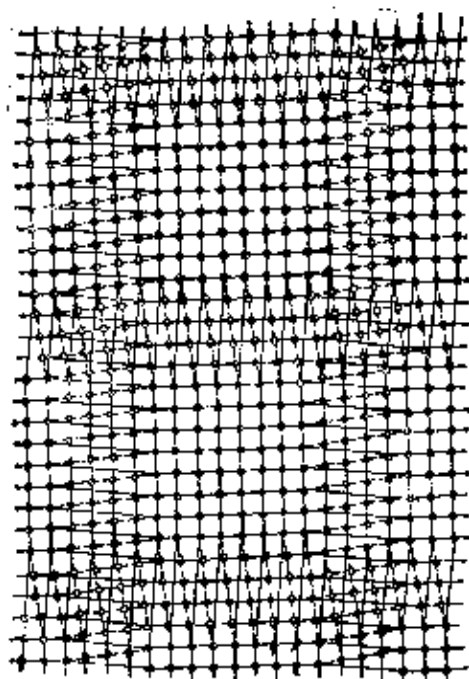


图1-48 扭转晶界的结构

(小黑点代表晶界下面的原子, 小圆圈代表晶界上面的原子)

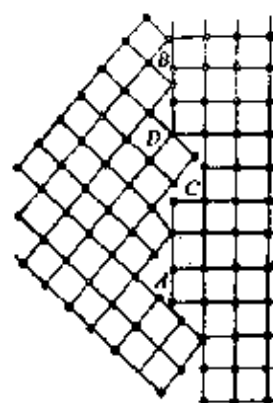
图1-49  $\text{PbMnO}_4$  单晶的位错蚀坑  $100\times$ 

图1-50 大角晶界模型

成, 后者的晶界结构则由螺型位错组成, 对于一般的小角度晶界则由刃型位错和螺型位错组合构成。

## 2. 大角度晶界

当相邻晶粒间的位向差大于  $10^\circ$  时, 晶粒间的界面属于大角度晶界。一般认为, 大角度晶界可能接近于图 1-50 所示的模型, 即相邻晶粒在邻接处的形状是由不规则的台阶所组成。界面上既包含有不属于任一晶粒的原子  $A$ , 也含有同时属于两晶粒的原子  $D$ , 既包含有压缩区  $B$ , 也包含有扩张区  $C$ 。总之, 大角度晶界中的原子排列比较紊乱, 但也存在一些比较整齐的区域。因此可以把晶界看做是原子排列紊乱的区域 (简称为坏区) 与原子排列较整齐的区域 (简称为好区) 交替相间而成。晶界很薄, 纯金属中大角度晶界的厚度不超过三个原子间距。

### (三) 亚晶界

在多晶体金属中, 每个晶粒内的原子排列并不是十分整齐的, 其中会出现位向差极小的 (通常小于  $1^\circ$ ) 亚结构 (或亚组织), 在亚结构之间就具有亚晶界, 如图 1-51 所示。

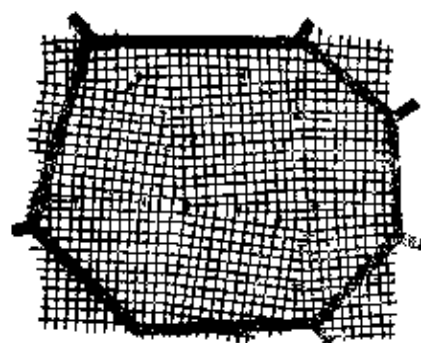


图1-51 金属晶粒内的结构示意图

亚结构和亚晶界的涵义是广泛的, 它们分别泛指尺寸比晶粒更小的所有细微组织和这些

细微组织的分界面。它们可在凝固时形成，可在形变时形成，也可在回复再结晶时形成，还可在固态相变时形成，如形变亚结构和形变退火时（多边形化）形成的亚晶和它们之间的界面均属于此类。亚晶界为小角度晶界，这点已被大量实验结果所证明。

#### （四）堆垛层错

在实际晶体中，晶面堆垛顺序发生局部差错而产生的一种晶体缺陷称为堆垛层错，简称层错，它也是一种面缺陷。在讨论金属的晶体结构时曾经指出，晶体结构可以看成由许多密排晶面按一定顺序堆垛而成，如面心立方晶格是以密排面 $\{111\}$ 按 $ABCABC\cdots$ 顺序堆垛的，密排六方晶格则是以密排面 $\{0001\}$ 按 $ABABAB\cdots$ 顺序堆垛的。也可以用另一种符号表示堆垛顺序，如用 $\Delta$ 表示 $ABBCCA\cdots$ 顺序，用 $\nabla$ 表示 $BACBCB\cdots$ 顺序。于是，面心立方晶格的堆垛顺序为 $\Delta\Delta\Delta\Delta\cdots$ ，密排六方晶格的堆垛顺序为 $\Delta\nabla\Delta\nabla\cdots$ 。如果晶体的堆垛顺序发生局部差错，譬如从面心立方晶格中抽掉一层 $C$ ，就变为：

$ABCABABC\cdots$

$\Delta\Delta\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta\cdots$

这样一来，就破坏了晶体的周期性完整性，引起能量升高。通常把产生单位面积层错所需的能量称为层错能，表1-2列举了一些金属的层错能。金属的层错能越小，则层错出现的几率越大，如在奥氏体不锈钢和 $\alpha$ 黄铜中，可以看到大量的层错，而在铝中则根本看不到层错。

表1-2 某些金属及合金的层错能

金 属	Ni	Al	Cu	Au	Ag	黄铜 ( $r_{Zn} \approx 10\%$ )	不锈钢
层错能/ $(10^{-7} \text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$	400	200	70	60	20	35	15

#### （五）相界

具有不同晶体结构的两相之间的分界面称为相界。相界的结构有三类，即共格界面、半共格界面和非共格界面。所谓共格界面是指界面上的原子同时位于两相晶格的结点上，为两种晶格所共有。界面上原子的排列规律既符合这个相晶粒内的原子排列规律，又符合另一个相晶粒内原子排列的规律。图1-52 a) 是一种具有完善共格关系的相界，在相界上，两相原子匹配得很好，几乎没有畸变，虽然，这种相界的能量最低，但这种相界很少。一般两相的晶体结构或多或少地会有所差异，因此在共格界面上，两相晶体的原子间距存在着差异，从而必然或多或少地存在着弹性畸变，即使

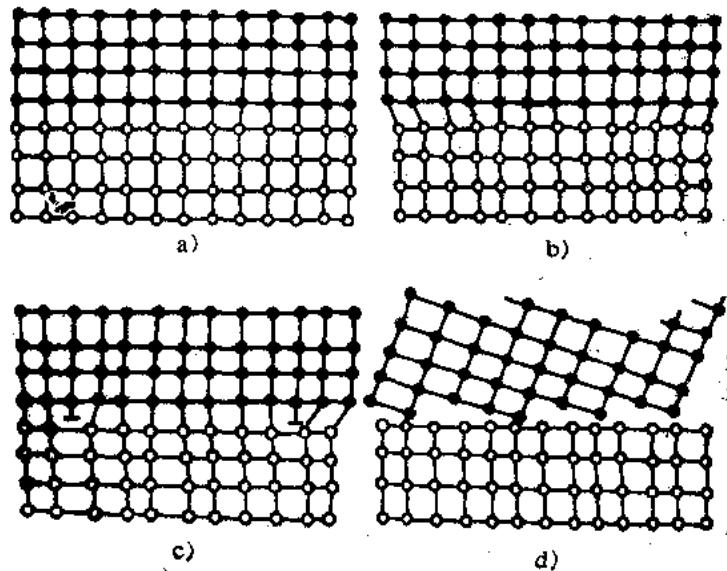


图1-52 各种相界面结构示意图

- a) 具有完善共格关系的相界    b) 具有弹性畸变的共格相界  
c) 半共格相界    d) 非共格相界

相界一侧的晶体（原子间距大的）受到压应力，而另一侧（原子间距小的）受到拉应力（图 1-52 b）。界面两边原子排列相差越大，则弹性畸变越大，这时相界的能量提高，当相界的畸变能高至不能维持共格关系时，则共格关系破坏，变成一种非共格相界（图 1-52 d）。介于共格与非共格之间的是半共格相界（图 1-52 c），界面上的两相原子部分地保持着对应关系。其特征是沿相界面每隔一定距离即存在一个刃型位错。非共格界面的界面能最高，半共格界面的界面能次之，共格界面的界面能最低。

#### （六）晶界特性

由于晶界的结构与晶粒内部有所不同，就使晶界具有一系列不同于晶粒内部的特性。首先，由于晶界上的原子或多或少地偏离了其平衡位置，因而就会或多或少地具有界面能或晶界能。界面能（晶界能）越高，则晶界越不稳定。因此，高的界面能就具有向低的界面能转化的趋势，这就导致了晶界的运动。晶粒长大和晶界的平直化都可减少晶界的总面积，从而降低晶界的总能量。理论和实验结果都表明，大角度晶界的界面能远高于小角度晶界的界面能，所以大角度晶界的迁移速率较小角度晶界大。当然，晶界的迁移是原子的扩散过程，只有在比较高的温度下才有可能进行。

由于界面能的存在，当金属中存在有能降低界面能的异类原子时，这些原子就将向晶界偏聚，这种现象称为内吸附。例如往钢中加入微量的硼（ $w_B < 0.005\%$ ），即向晶界偏聚，这对钢的性能有重要影响。相反，凡是提高界面能的原子，将会在晶粒内部偏聚，这种现象叫做反内吸附。内吸附和反内吸附现象对金属及合金的性能以及相变过程有着重要的影响。

由于晶界上存在着晶格畸变，因而在室温下对金属材料的塑性变形起着阻碍作用，在宏观上表现为使金属材料具有更高的强度和硬度。显然，晶粒越细，金属材料的强度和硬度便越高。因此，对于在较低温度下使用的金属材料，一般总是希望获得较细小的晶粒。

此外，由于界面能的存在，使晶界的熔点低于晶粒内部，且易于腐蚀和氧化。晶界上的空位、位错等缺陷较多，因此原子的扩散速度较快，在发生相变时，新相晶核往往首先在晶界形成。

### 习 题

- 1-1 作图表示出立方晶系  $(1\ 2\ 3)$ 、 $(0\ \bar{1}\ 2)$ 、 $(4\ 2\ 1)$  等晶面和  $(\bar{1}\ 0\ 2)$ 、 $(2\ 1\ 1)$ 、 $(3\ 4\ 6)$  等晶向。
- 1-2 立方晶系的  $\{1\ 1\ 1\}$  晶面构成一个八面体，试作图画出该八面体，并注明各晶面的晶面指数。
- 1-3 某晶体的原子位于正方晶格的结点上，其晶格常数  $a = b \neq c$ ， $c = \frac{2}{3}a$ 。今有一晶面在  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  坐标轴上的截距分别为 5 个原子间距、2 个原子间距和 3 个原子间距，求该晶面的晶面指数。
- 1-4 体心立方晶格的晶格常数为  $a$ ，试求出  $(1\ 0\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 1)$  晶面的面间距大小，并指出面间距最大的晶面。
- 1-5 已知面心立方晶格的晶格常数为  $a$ ，试求出  $(1\ 0\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 1)$  晶面的晶面间距，并指出面间距最大的晶面。
- 1-6 试从面心立方晶格中绘出体心正方晶胞，并求出它的晶格常数。
- 1-7 证明理想密排六方晶胞中的轴比  $c/a = 1.633$ 。
- 1-8 试证明面心立方晶格的八面体间隙半径  $r = 0.414R$ ，四面体间隙半径  $r = 0.225R$ ；体心立方晶格的八面体间隙半径： $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  晶向的  $r = 0.154R$ ， $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  晶向的  $r = 0.633R$ ，四面体间隙半径  $r = 0.291R$ ，（ $R$  为原子半径）。
- 1-9 a) 设有一刚球模型，球的直径不变，当由面心立方晶格转变为体心立方晶格时，试计算其体

积膨胀。b) 经X射线测定, 在912℃时 $\gamma$ -Fe的晶格常数为0.3633nm,  $\alpha$ -Fe的晶格常数为0.2892nm, 当由 $\gamma$ -Fe转变为 $\alpha$ -Fe时, 试求其体积膨胀, 并与a)相比较, 说明其差别的原因。

1-10 已知铁和铜在室温下的晶格常数分别为0.286nm和0.3607nm, 求1cm<sup>3</sup>中铁和铜的原子数。

1-11 一个位错环能否各部分都是螺型位错或各部分都是刃型位错, 试说明之。

1-12 在一个简单立方的二维晶体中, 画出一个正刃型位错和一个负刃型位错, 并

(1) 用柏氏回路求出正负刃型位错的柏氏矢量。

(2) 若将正负刃型位错反向时, 其柏氏矢量是否也随之改变?

(3) 具体写出该柏氏矢量的方向和大小。

1-13 试计算体心立方晶格 $\{1\ 0\ 0\}$ 、 $\{1\ 1\ 0\}$ 、 $\{1\ 1\ 1\}$ 等晶面的原子密度和 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 等晶向的原子密度, 并指出其最密晶面和最密晶向。(提示: 晶面的原子密度为单位面积上的原子数, 晶向的原子密度为单位长度上的原子数)

1-14 当晶体为面心立方晶格时, 重复回答上题所提出的问题。

1-15 有一正方形位错线, 其柏氏矢量及位错线的方向如图1-53所示。试指出图中各段位错线的性质, 并指出刃型位错额外半排原子面所处的位置。

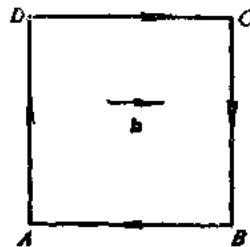


图 1-53

## 第二章 纯金属的结晶

金属由液态转变为固态的过程称为凝固，由于凝固后的固态金属通常是晶体，所以又将这一转变过程称之为结晶。一般的金属制品都要经过熔炼和铸造，也就是说都要经历由液态转变为固态的结晶过程。金属在焊接时，焊缝中的金属也要发生结晶。金属结晶后所形成的组织，包括各种相的晶粒形状、大小和分布等，将极大地影响到金属的加工性能和使用性能。对于铸件和焊接件来说，结晶过程就基本上决定了它的使用性能和使用寿命，而对于尚需进一步加工的铸锭来说，结晶过程既直接影响它的轧制和锻压工艺性能，又不同程度地影响其制成品的使用性能。因此，研究和控制金属的结晶过程，已成为提高金属机械性能和工艺性能的一个重要手段。

此外，液相向固相的转变又是一个相变过程。因此，掌握结晶过程的基本规律将为研究其它相变奠定基础。纯金属和合金的结晶，两者既有联系又有区别，显然，合金的结晶比纯金属的结晶要复杂些，为了便于研究问题，这里先介绍纯金属的结晶。

### § 2-1 金属结晶的现象

结晶过程是一个十分复杂的过程，尤其是金属不透明，它的结晶过程不能直接观察，更给研究带来了困难。为了揭示金属结晶的基本规律，这里先从结晶的宏观现象入手，进而再去研究结晶过程的微观本质。

#### 一、结晶过程的宏观现象

利用图 2-1 所示的实验装置，先将纯金属放入坩埚中加热熔化成液态，然后插入热电偶以测量温度，让液态金属缓慢而均匀地冷却，并用 X-Y 记录仪将冷却过程中的温度与时间记录下来，便获得了图 2-2 所示的冷却曲线。这一实验方法称为热分析法，冷却曲线又称热分析曲线。从热分析曲线可以看出结晶过程的两个十分重要的宏观特征。

##### (一) 过冷现象

从图 2-2 可以看出，金属在结晶之前，温度连续下降，当液态金属冷却到理论结晶温度  $T_n$  (熔点) 时，并未开始结晶，而是需要继续冷却到  $T_n$  之下某一温度  $T_s$ ，液态金属才开始结晶。金属的实际结晶温度  $T_s$  与理论结晶温度  $T_n$  之差，称为过冷度，以  $\Delta T$  表示， $\Delta T = T_n - T_s$ 。过冷度越大，则实际结晶温度越低。

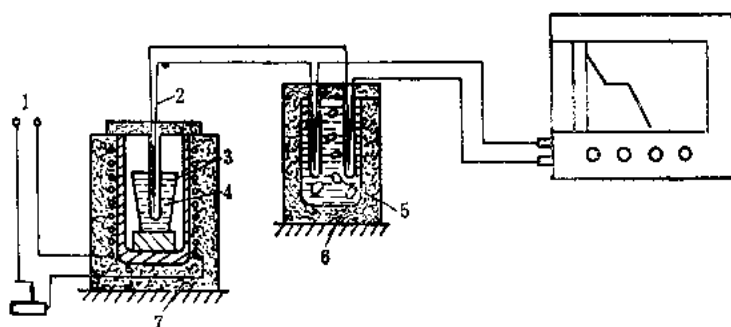


图2-1 热分析装置示意图

1—电源 2—热电偶 3—坩埚 4—金属 5—冰水（0℃）  
6—恒温器 7—电炉

过冷度随金属的本性和纯度的不同,以及冷却速度的差异可以在很大的范围内变化。金属不同,过冷度的大小也不同;金属的纯度越高,则过冷度越大。当以上两因素确定之后,过冷度的大小主要取决于冷却速度,冷却速度越大,则过冷度越大,即实际结晶温度越低。反之,冷却速度越慢,则过冷度越小,实际结晶温度越接近理论结晶温度。但是,不管冷却速度多么缓慢,也不可能在理论结晶温度进行结晶,即对于一定的金属来说,过冷度有一最小值,若过冷度小于这个值,结晶过程就不能进行。

## (二) 结晶潜热

一摩尔物质从一个相转变为另一个相时,伴随着放出或吸收的热量称为相变潜热。金属溶化时从固相转变为液相是吸收热量,而结晶时从液相转变为固相则放出热量,前者称为熔化潜热,后者称为结晶潜热,它可以由图 2-2 冷却曲线上反映出来。当液态金属的温度到达结晶温度  $T_c$  时,由于结晶潜热的释放,补偿了散失到周围环境的热量,所以在冷却曲线上出现了平台,平台延续的时间就是结晶过程所用的时间,结晶过程结束,结晶潜热释放完毕,冷却曲线便又继续下降。冷却曲线上的第一个转折点,对应着结晶过程的开始,第二个转折点则对应着结晶过程的结束。

在结晶过程中,如果释放的结晶潜热大于向周围环境散失的热量,温度将会回升,甚至发生已经结晶的局部区域的重熔现象。因此,结晶潜热的释放和散失,是影响结晶过程的一个重要因素,应当予以重视。

## 二、金属结晶的微观过程

结晶过程是怎样进行的?它的微观过程怎样?为了搞清这一问题,本世纪 20 年代,人们首先研究了透明的易于观察的有机物的结晶过程,结果发现,无论是非金属还是金属,在结晶时均遵循着相同的规律,即结晶过程是形核与长大的过程。结晶时首先在液体中形成具有某一临界尺寸的晶核,然后这些晶核再不断凝聚液体中的原子继续长大。形核过程与长大过程既紧密联系又相互区别。图 2-3 示意地表示了微小体积的液态金属的结晶过程,图 2-4 为氯化铵形核和长大过程的照片图。当液态金属过冷至理论结晶温度以下的实际结晶温度时,晶核并未立即出生,而是经过一定时间后才开始出现第一批晶核。结晶开始前的这段停留时间称为孕育期。随着时间的推移,已形成的晶核不断长大,与此同时,液态金属中又产生第二批晶核。依次类推,原有的晶核不断长大,同时又不间断产生新的第三批、第四批……晶核,就这样液态金属中不断形核,不断长大,使液态金属越来越少,直到各个晶体相互接

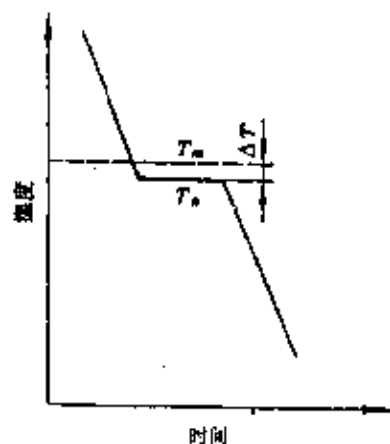


图 2-2 纯金属结晶时的冷却曲线示意图

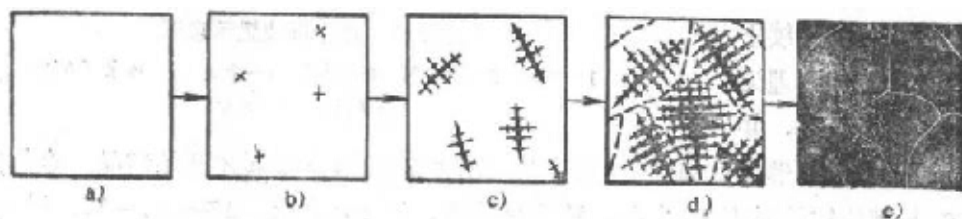


图 2-3 纯金属结晶过程示意图

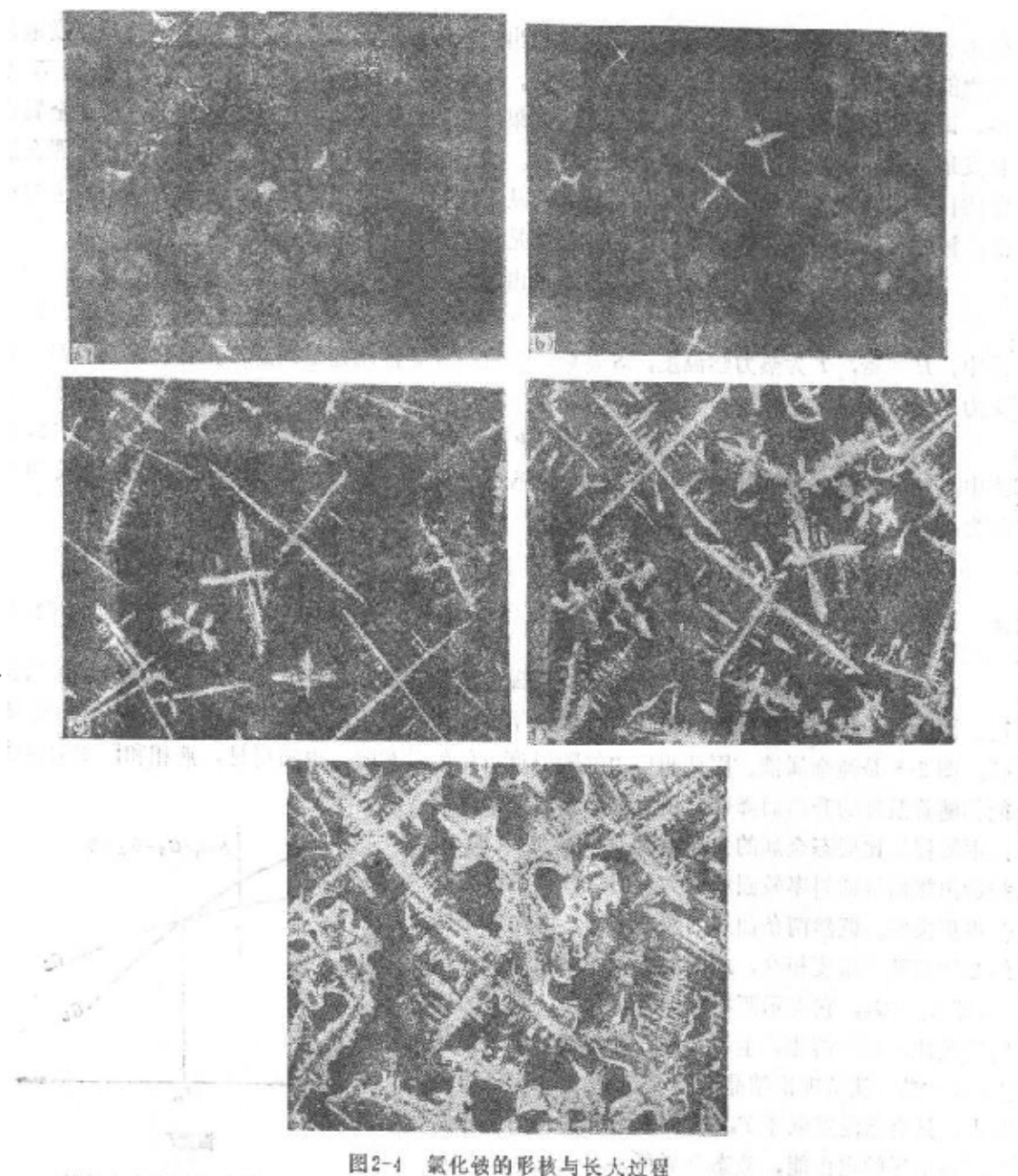


图2-4 氧化铍的形核与长大过程

触，液态金属耗尽，结晶过程便告结束。由一个晶核长成的晶体，就是一个晶粒。由于各个晶核是随机形成的，其位向各不相同，所以各晶粒的位向也不相同，这样就形成一块多晶体金属。如果在结晶过程中只有一个晶核形成并长大，那么就形成一块单晶体金属。

总之，结晶过程是由形核和长大两个过程交错重叠在一起的，对一个晶粒来说，它严格地分为形核和长大两个阶段，但从整体上来说，两者是互相重叠交织在一起的。

## § 2-2 金属结晶的热力学条件

为什么液态金属在理论结晶温度不能结晶，而必须在一定的过冷条件下才能进行呢？这

是由热力学条件决定的。热力学第二定律指出：在等温等压条件下，物质系统总是自发地从自由能较高的状态向自由能较低的状态转变。这就说明，对于结晶过程而言，结晶能否发生，即看液相和固相的自由能孰高孰低。如果液相的自由能比固相的自由能低，那么金属将自发地从固相转变为液相，即金属发生熔化。如果液相的自由能高于固相的自由能，那么液相将自发地转变为固相，即金属发生结晶，从而使系统的自由能降低，处于更为稳定的状态。液相金属和固相金属的自由能之差，就是促使这种转变的驱动力。

热力学指出，金属的状态不同，则其自由能也不同。状态的自由能可用下式表示：

$$G = H - TS \quad (2-1)$$

式中， $H$ 为焓， $T$ 为热力学温度， $S$ 是熵。无论金属是液态还是固态，其自由能均随温度和压力的变化而变化，即：

$$dG = Vdp - SdT \quad (2-2)$$

式中， $V$ 为体积， $p$ 为压力。由于结晶一般在等压条件下进行，即  $dp = 0$ ，所以上式可以写为：

$$dG = -SdT$$

或

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (2-3)$$

熵的物理意义是表征系统中原子排列混乱程度的参数。温度升高，原子的活动能力提高，因而原子排列的混乱程度增加，即熵值增加，系统的自由能也就随着温度的升高而降低。图 2-5 是纯金属液、固两相自由能随温度变化的示意图，由图可见，液相和固相的自由能都随着温度的升高而降低。由于液态金属原子排列的混乱程度比固态金属的大，即  $S_L > S_S$ ，也就是液相自由能曲线的斜率较固相的大，所以液相自由能降低得更快些。既然两条曲线的斜率不同，因而两条曲线必然在某一温度相交，此时的液、固两相自由能相等，即  $G_L = G_S$ ，它表示两相可以同时共存，具有同样的稳定性，既不熔化，也不结晶，处于热力学平衡状态，这一温度就是理论结晶温度  $T_m$ 。从图 2-5 还可以看出，只有当温度低于  $T_m$  时，固态金属的自由能才低于液态金属的自由能，液态金属可以自发地转变为固态金属。如果温度高于  $T_m$ ，液态金属的自由能低于固态金属的自由能，此时不但液态金属不能转变为固态，相反地固态金属还要熔化成液态，因为只有这样自由能才能降低，过程才可以自动进行。由此可见，液态金属要结晶，其结晶温度一定要低于理论结晶温度  $T_m$ ，此时的固态金属的自由能低于液态金属的自由能，两相自由能之差构成了金属结晶的驱动力。

现在分析当液相向固相转变时，单位体积自由能的变化  $\Delta G_V$  与过冷度  $\Delta T$  的关系。

因为  $\Delta G_V = G_L - G_S$ ，所以由 (2-1) 式可知

$$\Delta G_V = H_L - TS_L - (H_S - TS_S) = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S) \quad (2-4)$$

式中的  $H_L - H_S = L_m$  即熔化潜热。当结晶温度  $T = T_m$  时， $\Delta G_V = 0$ ，即

$$L_m = T(S_L - S_S) = T\Delta S \quad (2-5)$$

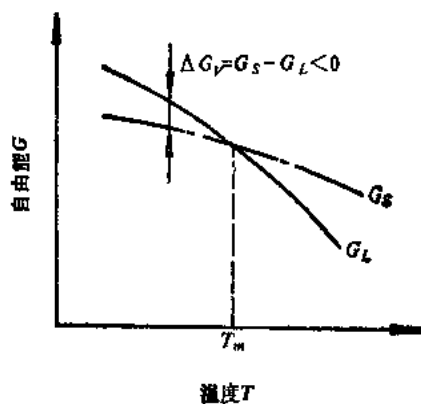


图 2-5 液相和固相自由能随温度变化示意图

当  $T < T_*$  时, 由于  $\Delta S$  的变化很小, 可以视为常数, 将式 (2-5) 代入式 (2-4), 即得

$$\Delta G_v = L_* - T \frac{L_*}{T_*} = L_* \left( 1 - \frac{T}{T_*} \right) = L_* \left( \frac{T_* - T}{T_*} \right) = L_* \frac{\Delta T}{T_*} \quad (2-6)$$

由此可见, 两相自由能之差  $\Delta G_v$  与过冷度  $\Delta T$  成正比, 即  $\Delta G_v$  随过冷度  $\Delta T$  的增大而呈直线增加, 在  $\Delta T$  等于零时,  $\Delta G_v$  也等于零。

要获得结晶过程所必需的驱动力, 一定要使实际结晶温度低于理论结晶温度, 这样才能满足结晶的热力学条件。过冷度越大, 液、固两相自由能的差值越大, 即相变驱动力越大, 结晶速度便越快。这就说明了金属结晶时为什么必须过冷的根本原因。

### § 2-3 金属结晶的结构条件

金属的结晶是晶核的形成和长大的过程, 而晶核是由晶胚生成的, 那么, 晶胚又是什么呢? 它是怎样转变成晶核的? 这些问题都涉及到液态金属的结构条件, 因此, 了解液态金属的结构, 对于深入理解结晶时的形核和长大过程十分重要。

由于液体具有良好的流动性, 所以人们曾经认为, 液态金属的结构与气体相似, 是以单原子状态存在的, 并进行着无规则的热运动。但是大量的实验结果表明, 液态金属的结构与固态相似, 而与气态金属根本不同。例如:

金属熔化时的体积增加很小 (3 ~ 5 %), 说明固态金属与液态金属的原子间距相差不大;

液态金属的配位数比固态金属的有所降低, 但变化不大, 而气态金属的配位数却是零;

金属熔化时的熵值较室温时的熵值有显著增加, 这意味着其原子排列的有序程度受到很大的破坏;

液态金属结构的 X 射线研究结果表明, 在液态金属的近邻原子之间具有某种与晶体结构类似的规律性, 这种规律性不象晶体那样延伸至远距离。

根据以上的实验结果, 可以勾画出液态金属结构的示意图, 如图 2-6 所示。可见, 在液体中的微小范围内, 存在着紧密接触规则排列的原子集团, 称为近程有序。但在大范围内原子是无序分布的, 而在晶体中大范围内的原子却是呈有序排列的, 称之为远程有序。

应当指出, 液态金属中近程规则排列的原子集团并不是固定不动、一成不变的, 而是处于不断地变化之中。由于液态金属原子的热运动很激烈, 而且原子间距较大, 结合较弱, 所以液态金属原子在其平衡位置停留的时间很短, 很容易改变自己的位置, 这就使近程有序的原子集团只能维持短暂的时间即被破坏而消失。与此同时, 在其它地方又会出现新的近程有序的原子集团。前一瞬间属于这个近程有序原子集团的

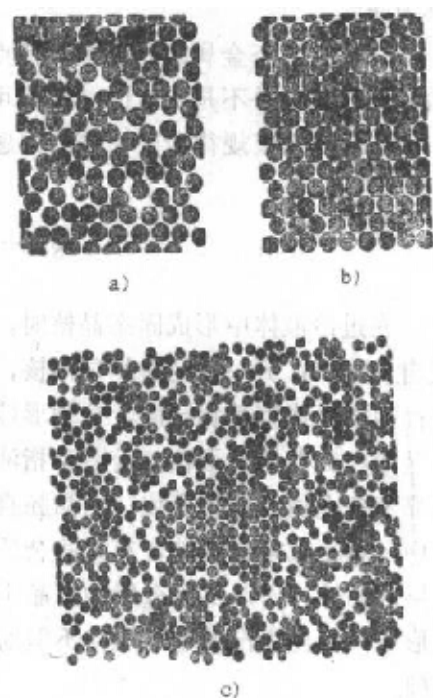


图2-6 液体 a)、晶体 b) 和液体中的相起伏 c) 示意图

原子，下一瞬间可能属于另一个近程有序的原子集团。液态金属中的这种近程有序的原子集团就是这样处于瞬间出现，瞬间消失，此起彼伏，变化不定的状态之中，仿佛在液态金属中不断涌现出一些极微小的固态结构一样。这种不断变化着的近程有序原子集团称为结构起伏，或称为相起伏。

在液态金属中，每一瞬间都涌现出大量的尺寸不等的相起伏，在一定的温度下，不同尺寸的相起伏出现的几率不同，如图 2-7 所示。尺寸大的和尺寸小的相起伏出现的几率都很

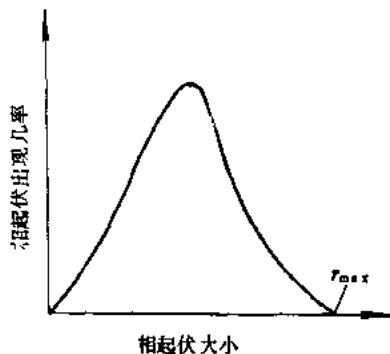


图2-7 液态金属中不同尺寸的相起伏出现的几率

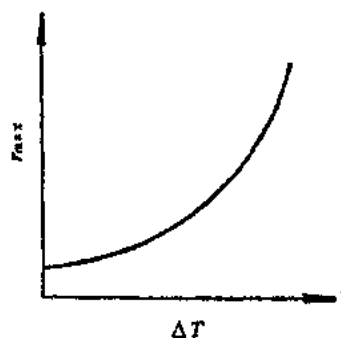


图2-8 最大相起伏尺寸与过冷度的关系

小，在每一温度下出现的尺寸最大的相起伏存在着一个极限值  $r_{max}$ ， $r_{max}$  的尺寸大小与温度有关，温度越高，则  $r_{max}$  尺寸越小，温度越低，则  $r_{max}$  尺寸越大（图 2-8），在过冷的液相中， $r_{max}$  尺寸可达几百个原子的范围。根据结晶的热力学条件可以判断，只有在过冷液体中出现的尺寸较大的相起伏才有可能在结晶时转变成成为晶核，这些相起伏就是晶核的胚芽，称为晶胚。

总之，液态金属的一个重要特点是存在着相起伏，只有在过冷液体中的相起伏才能成为晶胚。但是，并不是所有的晶胚都可以转变成成为晶核。要转变成成为晶核，必须满足一定的条件，这就是形核规律所要讨论的问题。

## § 2-4 晶核的形成

在过冷液体中形成固态晶核时，可能有两种形核方式：一种是均匀形核，又称均质形核或自发形核；另一种是非均匀形核，又称异质形核或非自发形核。若液相中各个区域出现新相晶核的几率都是相同的，这种形核方式即为均匀形核；反之，新相优先出现于液相中的某些区域称为非均匀形核。前者是指液态金属绝对纯净，无任何杂质，也不和型壁接触，只是依靠液态金属的能量变化，由晶胚直接生核的过程。显然这是一种理想情况，在实际液态金属中，总是或多或少地含有某些杂质，因此晶胚常常依附于这些固态杂质质点（包括型壁）上形成晶核，所以实际金属的结晶主要按非均匀形核方式进行。为了便于讨论，首先研究均匀形核，由此得出的基本规律不但对研究非均匀形核有指导作用，而且也是研究固态相变的基础。

### 一、均匀形核

#### （一）形核时的能量变化和临界晶核半径

前面曾经指出, 在过冷的液体中并不是所有的晶胚都可以转变成为晶核, 只有那些尺寸等于或大于某一临界尺寸的晶胚才能稳定的存在, 并能自发地长大。这种等于或大于临界尺寸的晶胚即为晶核。为什么过冷液体形核要求晶核具有一定的临界尺寸, 这需从形核时的能量变化进行分析。

在一定的过冷度条件下, 固相的自由能低于液相的自由能, 当在此过冷液体中出现晶胚时, 一方面原子从液态转变为固态将使系统的自由能降低, 它是结晶的驱动力; 另一方面, 由于晶胚构成新的表面, 形成表面能, 从而使系统的自由能升高, 它是结晶的阻力。若晶胚的体积为  $V$ , 表面积为  $S$ , 液、固两相单位体积自由能差为  $\Delta G_V$ , 单位面积的表面能为  $\sigma$ , 则系统自由能的总变化为:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + \sigma S \quad (2-7)$$

式 (2-7) 右端的第一项是液体中出现晶胚时所引起的体积自由能的变化, 如果是过冷液体, 则  $\Delta G_V$  为负值, 否则为正值。第二项是液体中出现晶胚时所引起的表面能变化, 这一项总是正值。显然, 第一项的绝对值越大, 越有利于结晶; 第二项的绝对值越小, 也越有利于结晶。为了计算上的方便, 假设过冷液体中出现一个半径为  $r$  的球状晶胚, 它所引起的自由能变化为:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2-8)$$

由式 (2-8) 可知, 体积自由能的变化与晶胚半径的立方成正比, 而表面能的变化与半径的平方成正比。总的自由能是体积自由能和表面能的代数和, 它与晶胚半径的变化关系如图 2-9 所示, 它是由式 (2-8) 中第一项和第二项两条曲线叠加而成的。由于第一项即体积自由能随  $r$  的三次方而减小, 而第二项即表面能随  $r$  的平方而增加, 所以当  $r$  增大时, 体积自由能的减小比表面能增加得快。但在开始时, 表面能项占优势, 当  $r$  增加到某一临界尺寸后, 体积自由能的减小将占优势。于是在  $\Delta G$  与  $r$  的关系曲线上出现了一个极大值  $\Delta G_K$ , 与之相对应的  $r$  值为  $r_K$ 。由图可知, 当  $r < r_K$  时, 随着晶胚尺寸  $r$  的增大, 则系统的自由能增加, 显然这个过程不能自动进行, 这种晶胚不能成为稳定的晶核, 而是瞬时形成, 又瞬时消失。但当  $r > r_K$  时, 则随着晶胚尺寸的增大, 伴随着系统自由能的降低, 这一过程可以自动进行, 晶胚可以自发地长大成稳定的晶核, 因此它将不再消失。当  $r = r_K$  时, 这种晶胚既可能消失, 也可能长大成为稳定的晶核, 因此把半径为  $r_K$  的晶胚称为临界晶核,  $r_K$  称为临界晶核半径。

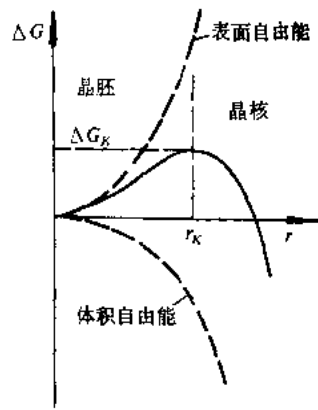


图2-9 晶粒半径与 $\Delta G$ 的关系

对式 (2-8) 进行微分并令其等于零, 就可以求出临界晶核半径  $r_K$ :

$$r_K = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (2-9)$$

由式 (2-9) 可知, 临界晶核半径与晶核的单位表面能  $\sigma$  成正比, 而与单位体积自由能  $\Delta G_V$  成反比。因此, 只要设法增加  $\Delta G_V$ , 减少  $\sigma$ , 均可使临界晶核半径减小。

如何增加  $\Delta G_V$ ? 从式 (2-6) 可以看出, 液、固两相自由能之差与过冷度  $\Delta T$  成正比, 过冷度越大, 则  $\Delta G_V$  也就越大。将式 (2-6) 代入式 (2-9) 可得:

$$r_K = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (2-10)$$

晶核的临界半径  $r_K$  与过冷度  $\Delta T$  成反比, 过冷度越大, 则临界半径越小, 如图 2-10 所示。

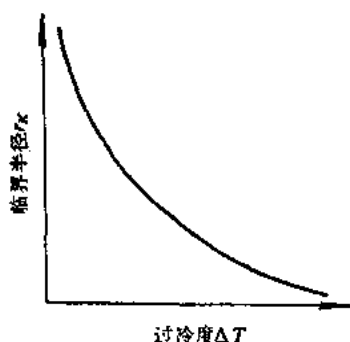


图2-10 临界晶核半径随过冷度的变化情况

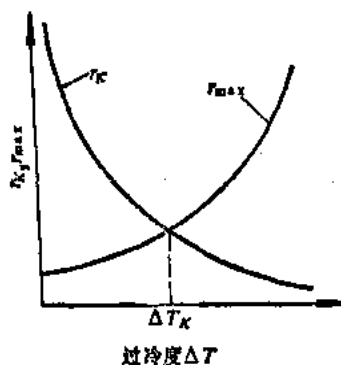


图2-11 最大晶胚尺寸  $r_{max}$  和临界晶核半径  $r_K$  随过冷度的变化

此外, 在过冷液体中所存在的最大相起伏尺寸  $r_{max}$  与过冷度的关系曾示于图 2-8, 现将图 2-10 和图 2-8 结合起来, 可得图 2-11。从此图中可以看出, 两条曲线的交点所对应的过冷度  $\Delta T_K$  就是临界过冷度。显然, 当  $\Delta T < \Delta T_K$  时, 在过冷液体中存在的最大晶胚尺寸  $r_{max}$  小于临界晶核半径  $r_K$ , 不能转变成成为晶核; 当  $\Delta T = \Delta T_K$  时,  $r_{max} = r_K$ , 正好达到临界晶核半径, 这些晶胚就有可能转变成成为晶核; 当  $\Delta T > \Delta T_K$  时, 无论是最大尺寸的晶胚, 还是较小尺寸的晶胚, 其半径均达到或超过了  $r_K$ , 此时液态金属的结晶过程易于进行。

由此可见, 液态金属能否结晶, 液体中的晶胚能否出生成为晶核, 很重要的一点就是看晶胚的尺寸是否达到了临界晶核半径的要求。而要满足这一点, 就必须使液体的过冷度达到或超过临界过冷度, 只有此时, 过冷液体中的最大晶胚尺寸才能达到或超过临界晶核半径  $r_K$ , 过冷度越大, 则超过  $r_K$  的晶胚数量越多, 结晶越易于进行。

为了用实验方法测出均匀形核的过冷度大小, 需要采用特殊的方法。这是因为一般金属中总是含有杂质, 不符合均匀形核的条件。为避免这些杂质的影响, 设法将液体分成直径为  $10 \sim 15 \mu m$  的极微小的液滴, 这样每个液滴中含有杂质的几率大大下降。用这种方法测出的一些常见金属均匀形核的过冷度如表 2-1 所示。有人曾用数学方法进行过计算, 得出金属结晶时均匀形核的过冷度  $\Delta T$  大约为  $0.2T_m$  ( $T_m$  用热力学温度表示), 这与实验结果基本相符。在这样大的过冷度下, 晶核的临界半径  $r_K \approx 10^{-10} m$ , 这样尺寸大小的晶核, 约包含 200 个原子。

## (二) 形核功

从图 2-9 已知, 当晶胚半径大于  $r_K$  时, 随着  $r$  的增加, 系统的自由能下降, 过程可以自动进行, 即晶胚可以转变成成为晶核。但是, 晶核半径在  $r_K \sim r_0$  范围内时, 系统的自由能  $\Delta G$  仍然大于零, 即晶核的表面能大于体积自由能, 阻力大于驱动力, 这与  $r > r_0$  时的情况不同, 此时的  $\Delta G < 0$ , 这种晶核肯定是稳定的。那么, 尺寸在  $r_K \sim r_0$  范围内的晶核能够成为稳定晶核吗?

表2-1 一些常见金属液滴均匀形核能达到的过冷度

金 属	熔点 $T_m/K$	过冷度 $\Delta T/^\circ C$	$\Delta T/T_m$	金 属	熔点 $T_m/K$	过冷度 $\Delta T/^\circ C$	$\Delta T/T_m$
Hg	234.2	58	0.287	Ag	1233.7	227	0.184
Ga	303	76	0.250	Au	1336	230	0.172
Sn	505.7	105	0.208	Cu	1356	236	0.174
Bi	544	90	0.166	Mn	1493	308	0.206
Pb	600.7	80	0.133	Ni	1725	319	0.185
Sb	903	135	0.150	Co	1763	330	0.187
Al	931.7	130	0.140	Fe	1803	295	0.164
Ge	1231.7	227	0.184	Pt	2043	370	0.181

为了回答这一问题, 首先将晶核半径在  $r_K \sim r_0$  范围内的  $\Delta G$  极大值求出, 显然, 当  $r = r_K$  时,  $\Delta G$  的极大值为  $\Delta G_K$ 。现将式 (2-9) 代入式 (2-8), 求得:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_K &= -\frac{4}{3} \pi \left( \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \right)^3 \Delta G_V + 4\pi \left( \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \right)^2 \sigma \\
 &= \frac{1}{3} \left[ 4\pi \left( \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \right)^2 \sigma \right] \\
 &= \frac{1}{3} 4\pi r_K^2 \sigma = \frac{1}{3} S_K \sigma \quad (2-11)
 \end{aligned}$$

式中  $S_K = 4\pi r_K^2$  为临界晶核的表面积。

由式 (2-11) 可见, 形成临界晶核时自由能的变化为正值, 且恰好等于临界晶核表面能的  $1/3$ 。这表明, 形成临界晶核时, 体积自由能的下降只补偿了表面能的  $2/3$ , 还有  $1/3$  的表面能没有得到补偿, 需要另外供给, 即需要对形核做功, 故称  $\Delta G_K$  为形核功。这一形核功是过冷液体形核时的主要障碍, 过冷液体需要一段孕育期才开始结晶的原因正在于此。

形核功从哪里来? 事实上, 这部分能量可以由晶核周围的液体对晶核做功来提供。在液态金属中不但存在着结构起伏, 而且还存在着能量起伏。在一定温度下, 系统有一定的自由能值与之相对应, 但这指的是宏观平均能量。其实在各微观区域内的自由能并不相同, 有的微区高些, 有的微区低些, 即各微区的能量也是处于此起彼伏, 变化不定的状态。这种微区内暂时偏离平衡能量的现象即为能量起伏。当液相中的某一微观区域的高能原子附着于晶核上时, 将释放一部分能量, 一个稳定的晶核便在这里形成, 这就是形核时所需能量的来源。

由此可见, 过冷液相中的相起伏和能量起伏是形核的基础, 任何一个晶核都是这两种起伏的共同产物。当然, 如若晶胚的半径大于  $r_0$ , 此时的液、固两相体积自由能差值大于晶胚的表面能, 驱动力大于阻力, 那么晶胚就可以转变成稳定晶核, 而不再需要外界提供能量了。

形核功的大小也与过冷度有关, 将式 (2-6) 和式 (2-10) 代入式 (2-8) 中, 可得:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_K &= -\frac{4}{3} \pi \left( \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \right)^3 \frac{L_m \Delta T}{T_m} + 4\pi \left( \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \right)^2 \sigma \\
 &= \frac{16\pi \sigma^3 T_m^2}{3L_m^2} \frac{1}{\Delta T^2} \quad (2-12)
 \end{aligned}$$

上式表明, 临界形核功与过冷度的平方成反比, 过冷度增大, 临界形核功显著降低, 从而使结晶过程易于进行。

### (三) 形核率

形核率是指在单位时间单位体积液相中形成的晶核数目, 以  $\dot{N}$  表示, 单位为  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

形核率对于实际生产十分重要, 形核率高意味着单位体积内的晶核数目多, 结晶结束后可以获得细小晶粒的金属材料。这种金属材料不但强度高, 塑性、韧性也好。

形核率受两个方面因素的控制, 一方面是随着过冷度的增加, 晶核的临界半径和形核功都随之减小, 结果使晶核易于形成, 形核率增加; 另一方面, 无论是临界晶核的形成, 还是临界晶核的长大, 都必须伴随着液态原子向晶核的扩散迁移, 没有液态原子向晶核上的迁移, 临界晶核就不可能形成, 即使形成了也不可能长大成为稳定晶核。但是增加液态金属的过冷度, 就势必降低原子的扩散能力, 结果给形核造成困难, 使形核率减少。这一对相互矛盾的因素决定了形核率的大小。因此形核率可用下式表示:

$$\dot{N} = N_1 N_2 \quad (2-13)$$

式中,  $N_1$  为受形核功影响的形核率因子,  $N_2$  为受原子扩散能力影响的形核率因子, 形核率  $\dot{N}$  则是以上两者的综合。图 2-12 a 为  $N_1$ 、 $N_2$  和  $\dot{N}$  与温度关系的示意图。

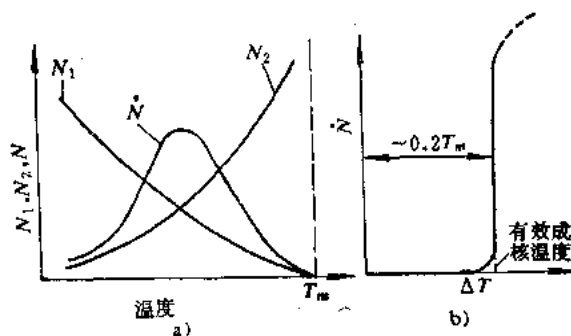


图2-12 形核率与温度及过冷度的关系

a) 与温度的关系 b) 与过冷度的关系

由于  $N_1$  主要受形核功的控制, 而形核功  $\Delta G_k$  与过冷度的平方成反比, 过冷度越大, 则形核功越小, 因而形核率增加, 故  $N_1$  随过冷度的增加, 也即温度的降低而增大。 $N_2$  主要取决于原子的扩散能力, 温度越高 (过冷度越小), 则原子的扩散能力越大, 因而  $N_2$  越大。在由两者综合而成的形核率  $\dot{N}$  的曲线上出现了极大值。从该曲线可以看出, 开始时形核率随过冷度的增加而增大, 当超过极大值之后, 形核率又随过冷度的增加而减小, 当过冷度非常大时, 形核率接近于零。这是因为温度较高、过冷度较小时, 原子有足够高的扩散能量, 此时的形核率主要受形核功的影响, 过冷度增加, 形核功减少, 晶核易于形成, 因而形核率增大; 但当过冷度很大 (超过极大值后) 时, 矛盾发生转化, 原子的扩散能力转而起主导作用, 所以尽管随着过冷度的增加, 形核功进一步减少, 但原子扩散越来越困难, 形核率反而明显降低了。对于纯金属而言, 其均匀形核的形核率与过冷度的关系如图 2-12 b 所示, 这一实验结果说明, 在到达一定的过冷度之前, 液态金属中基本不形核, 一旦温度降至某一温度时, 形核率急剧增加, 一般将这一温度称为有效成核温度。由于一般金属的晶体结构简单, 凝固倾向大, 形核率在到达曲线的极大值之前即已凝固完毕, 看不到曲线的下降部分。但是如果采用极快速的冷却技术, 例如使冷却速度大于  $10^7^\circ\text{C}/\text{s}$ , 那么就可使液态金属过冷至远远超过其极大值, 到达形核率为零的温度, 这时的液态金属没有形核即凝固成固体, 它的原子排列状况与液态金属相似, 这种材料称为非晶态金属, 又称金属玻璃。非晶态金属具有强度高、韧性大、耐腐蚀性能好、导磁性强等优良性质, 引起了人们极大的兴趣和重视, 是一种很有发展前途的金属材料。

## 二、非均匀形核

理论和实验均已证明, 均匀形核需要很大的过冷度。例如纯铝结晶时的过冷度为  $130^\circ\text{C}$ ,

而纯铁的过冷度则高达  $295^{\circ}\text{C}$ 。如果相变只能通过均匀形核实现,那么我们周围的物质世界就要改变样子。例如雨云中只有少数蒸汽压较高的才能凝为雨滴,降雨量将大大减少,人工降雨也无法实现。又如钢铁工业的铸锭和机械工业的铸件,也将在很大的过冷度下凝固,造成其中的偏析严重,内应力很大,甚至在冷却过程中即可能开裂。然而在空气中悬浮着大量的尘埃,它能有效地促进雨云中雨滴的形成。在液态金属中总是存在一些微小的固相杂质质点,并且液态金属在凝固时还要和型壁相接触,于是晶核就可以优先依附于这些现成的固体表面上形成,这种形核方式就是非均匀形核,或称异质形核、非自发形核,它将使形核的过冷度大大降低,一般不超过  $20^{\circ}\text{C}$ 。

#### (一) 临界晶核半径和形核功

均匀形核时的主要阻力是晶核的表面能,对于非均匀形核,当晶核依附于液体金属中存在的固相质点的表面上形核时,就有可能使表面能降低,从而使形核可以在较小的过冷度下进行。但是,在固相质点表面上形成的晶核可能有各种不同的形状,为了便于计算,设晶核为球冠形,如图 2-13 所示。 $\theta$  表示晶核与基底的接触角(或称润湿角), $\sigma_{aL}$  表示晶核与液相之间的表面能, $\sigma_{aB}$  表示晶核与基底之间的表面能, $\sigma_{LB}$  表示液相与基底之间的表面能。表面能在数值上可以用表面张力的数值表示。当晶核稳定存在时,三种表面张力在交点处达到平衡,即

$$\sigma_{LB} = \sigma_{aB} + \sigma_{aL} \cos \theta \quad (2-14)$$

根据初等几何,可以求出晶核与液体的接触面积  $S_1$ , 晶核与基底的接触面积  $S_2$  和晶核的体积  $V$ :

$$S_1 = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (2-15)$$

$$S_2 = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (2-16)$$

$$V = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-17)$$

在基底  $B$  上形成晶核时总的自由能变化  $\Delta G'$  应为:

$$\Delta G' = -V \Delta G_v + \Delta G_s \quad (2-18)$$

总的表面能  $\Delta G_s$  由三部分组成:一是晶核球冠面上的表面能  $\sigma_{aL} \cdot S_1$ ; 二是晶核底面上的表面能  $\sigma_{aB} \cdot S_2$ ; 三是已经消失的原来基底底面上的表面能  $\sigma_{LB} \cdot S_2$ 。于是:

$$\Delta G_s = \sigma_{aL} S_1 + \sigma_{aB} S_2 - \sigma_{LB} S_2 = \sigma_{aL} S_1 + (\sigma_{aB} - \sigma_{LB}) S_2 \quad (2-19)$$

将各有关项代入式 (2-18), 可得

$$\Delta G' = -\frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \Delta G_v + 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{aL} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{aL} - \sigma_{LB})$$

将式 (2-14) 和公式  $\sin^2 \theta = (1 - \cos^2 \theta)$  代入上式, 并整理之, 即得

$$\Delta G' = \left( -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{aL} \right) \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad (2-20)$$

按照均匀形核求临界晶核半径和形核功的方法, 即可求出非均匀形核的临界晶核半径  $r_K'$  和形核功  $\Delta G_K'$ 。

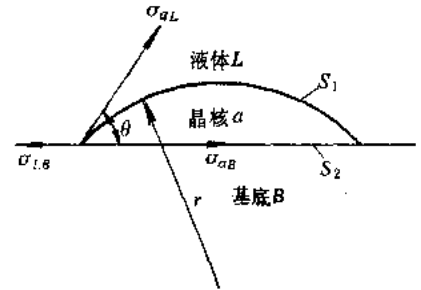


图2-13 非均匀形核示意图

$$r_K' = \frac{2\sigma_{aL}}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma_{aL}T_m}{L_m\Delta T} \quad (2-21)$$

$$\Delta G_K' = \frac{1}{3} 4\pi r_K'^2 \sigma_{aL} \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad (2-22)$$

将式 (2-21) 和式 (2-22) 分别与均匀形核的式 (2-9) 和 (2-11) 相比较, 可以看出, 非均匀形核的临界球冠半径与均匀形核的临界半径是相等的。当  $\theta = 0$  时, 非均匀形核的球冠体积等于零 (图 2-14 a),  $\Delta G_K' = 0$ , 表示完全润湿, 不需要形核功。这说明液体中的固相杂质质点就是现成的晶核, 可以在杂质质点上直接结晶长大, 这是一种极端情况。当  $\theta = 180^\circ$  时, 非均匀晶核为一球体 (图 2-14 c),  $\Delta G_K' = \Delta G_K$ , 非均匀形核与均匀形核所需的能量起伏相同, 这是另一种极端情况。一般的情况是  $\theta$  角在  $0 \sim 180^\circ$  之间变化, 非均匀形核的球冠体积小于均匀形核的晶核体积 (图 2-14 b),  $\Delta G_K'$  恒小于  $\Delta G_K$ 。 $\theta$  越小,  $\Delta G_K'$  越小, 非均匀形核越容易, 需要的过冷度也越小。

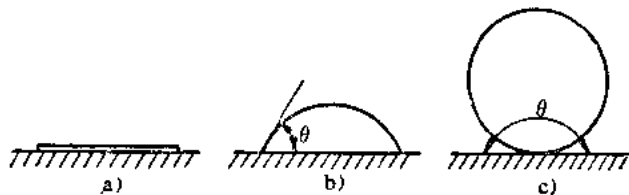


图2-14 不同润湿角的晶核形状

## (二) 形核率

非均匀形核的形核率与均匀形核的相似, 但除了受过冷度和温度的影响外, 还受固态杂质的结构、数量、形貌及其它一些物理因素的影响。

### 1. 过冷度的影响

由于非均匀形核所需的形核功  $\Delta G_K'$  很小, 因此在较小的过冷度条件下, 当均匀形核还微不足道时, 非均匀形核就明显开始了。图 2-15 为均匀形核与非均匀形核的形核率随过冷度变化的比较。从两者的对比可知, 当非均匀形核的形核率相当可观时, 均匀形核的形核率还几乎是零, 并在过冷度约为  $0.02T_m$  时, 非均匀形核具有最大的形核率, 这相当于均匀形核达到最大形核率时, 所需过冷度 ( $0.2T_m$ ) 的十分之一。由于非均匀形核取决于适当的夹杂物质点的存在, 因此其形核率可能越过最大值, 并在高的过冷度处中断。这是因为在非均匀形核时, 晶核在夹杂物底面上的分布, 逐渐使那些有利于新晶核形成的表面减少。当可被利用的形核基底全部被晶核所覆盖时, 非均匀形核也就中止了。

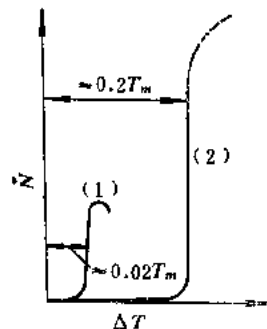


图2-15 非均匀形核率  
(1) 与均匀形核率  
(2) 随过冷度而变化的比较

### 2. 固体杂质结构的影响

非均匀形核的形核功与接触角  $\theta$  有关,  $\theta$  角越小, 形核功越小, 形核率越高。那么, 影响  $\theta$  角的因素是什么呢?

由式 (2-14) 可知,  $\theta$  角的大小取决于液体、晶核及固态杂质三者之间表面能的相对大小, 即:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{LB} - \sigma_{aB}}{\sigma_{aL}}$$

当液态金属确定之后,  $\sigma_{aL}$  便固定不变, 那么  $\theta$  角便只取决于  $\sigma_{LB} - \sigma_{aB}$  的差值。为了获得较小的  $\theta$  角, 应使  $\cos \theta$  趋近于 1。只有当  $\sigma_{aB}$  越小时,  $\sigma_{aL}$  便越接近于  $\sigma_{LB}$ ,  $\cos \theta$  才能越接近

于1。也就是说, 固态质点与晶核的表面能越小, 它对形核的催化效应就越高。很明显,  $\sigma_{ab}$  取决于晶核(晶体)与固态杂质的结构(原子排列的几何形状, 原子的大小、原子间的距离等)上的相似程度。两个相互接触的晶面结构越近似, 它们之间的表面能就越小, 即使只在接触面的某一个方向上的原子排列配合的比较好, 也会使表面能降低一些。这样的条件(结构相似、尺寸相当)称为点阵匹配原理, 凡满足这个条件的界面, 就可能对形核起到催化作用, 它本身就是良好的形核剂, 或称为活性质点。

在铸造生产中, 往往在浇注前加入形核剂, 增加非均匀形核的形核率, 以达到细化晶粒的目的。例如锆能促进镁的非均匀形核, 这是因为两者都具有密排六方晶格。镁的晶格常数为  $a = 0.32022\text{nm}$ ,  $c = 0.51991\text{nm}$ ; 锆的晶格常数为  $a = 0.3223\text{nm}$ ,  $c = 0.5123\text{nm}$ , 两者的大小很相近。而且锆的熔点( $1855^\circ\text{C}$ )远高于镁的熔点  $659^\circ\text{C}$ 。所以, 在液态镁中加入很少量的锆, 就可大大提高镁的形核率。

又如, 铁能促进铜的非均匀形核, 这是因为, 在铜的结晶温度  $1083^\circ\text{C}$  以下,  $\gamma\text{-Fe}$  和  $\text{Cu}$  都具有面心立方晶格, 而且晶格常数相近:  $\gamma\text{-Fe}$  的  $a \approx 0.3652\text{nm}$ ,  $\text{Cu}$  的  $a \approx 0.3688\text{nm}$ 。所以在液态铜中加入少量的铁, 就能促进铜的非均匀形核。

再如, 钛在铝合金中是非常有效的形核剂, 钛在铝合金中形成  $\text{TiAl}_3$ , 它与铝的晶格类型不同: 铝为面心立方晶格, 晶格常数  $a = 0.405\text{nm}$ ,  $\text{TiAl}_3$  为正方晶格, 晶格常数  $a = b = 0.543\text{nm}$ ,  $c = 0.859\text{nm}$ 。不过当  $(001)_{\text{TiAl}_3} \parallel (001)_{\text{Al}}$  时,  $\text{Al}$  的晶格只要旋转  $45^\circ$ , 即  $[100]_{\text{TiAl}_3} \parallel [110]_{\text{Al}}$  时, 即可与  $\text{TiAl}_3$  较好对应(图 2-16), 从而有效地细化铝的晶粒组织。

应当指出, 点阵匹配原理已为大量的实验所证明, 但在实际应用时有时会出现例外的情况, 尚有待于进一步研究。

### 3. 固体杂质形貌的影响

固体杂质表面的形状各种各样, 有的呈凸曲面, 有的呈凹曲面, 还有的为深孔, 这些基面具有不同的形核率。例如有三个不同形状的固体杂质, 如图 2-17 所示, 形成三个晶核, 它们具有相同的曲率半径  $r$  和相同的  $\theta$  角, 但三个晶核的体积却不一样。凹面上形成的晶核体积最小(图 2-17 a), 平面上次之(图 2-17 b), 凸面上最大(图 2-17 c)。由此可见, 在曲率半径、接触角相同的情况下, 晶核体积随界面曲率的不同而改变。

凹曲面的形核效能最高, 因为较小体

积的晶胚便可达到临界晶核半径, 平面居中, 凸曲面的效能最低。因此, 对于相同的固体杂质颗粒, 若其表面曲率不同, 它的催化作用也不同, 在凹曲面上形核所需过冷度比在平面、

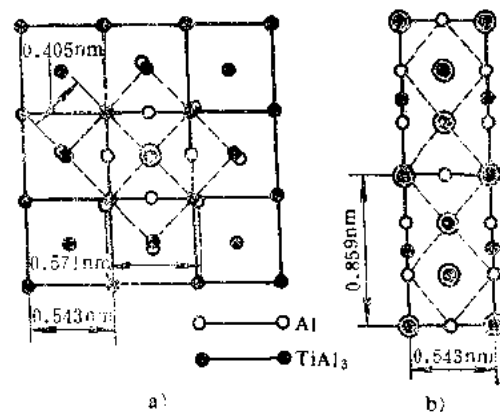


图2-16 Al与 $\text{TiAl}_3$ 晶格对应情况

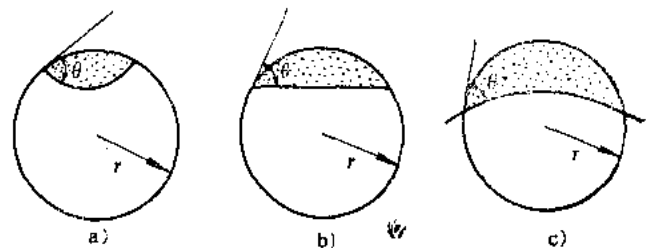


图2-17 不同形状的固体杂质表面形核的晶核体积

凸面上形核所需过冷度都要小。铸型壁上的深孔或裂纹是属于凹曲面情况，在结晶凝固时，这些地方有可能成为促进形核的有效界面。

#### 4. 过热度的影响

过热度是指金属熔点与液态金属温度之差。液态金属的过热度对非均匀形核有很大的影响。当过热度不大时，可能不使现成质点的表面状态有所改变，这对非均匀形核没有影响。当过热度较大时，有些质点的表面状态改变了，如质点内微裂缝及小孔减少，凹曲面变为平面，使非均匀形核的核心数目减少。当过热度很大时，将使固态杂质质点全部熔化，这就使非均匀形核转变为均匀形核，形核率大大降低。

#### 5. 其它影响因素

非均匀形核的形核率除受以上因素影响外，还受其它一系列物理因素的影响，例如在液态金属凝固过程中进行振动或搅动，一方面可使正在长大的晶体碎裂成几个结晶核心，另一方面又可使受振动的液态金属中的晶核提前形成。用振动或搅动提高形核率的方法，已被大量实验结果所证明。

综上所述，金属的结晶形核有以下要点：

(1) 液态金属的结晶必须在过冷的液体中进行，液态金属的过冷度必须大于临界过冷度，晶胚尺寸必须大于临界晶核半径  $r_K$ 。前者提供形核的驱动力，后者是形核的热力学条件所要求的。

(2)  $r_K$  值大小与晶核的表面能成正比，与过冷度成反比。过冷度越大，则  $r_K$  值越小，形核率越大，但是形核率有一极大值。如果表面能越大，形核所需的过冷度也应越大。凡是能降低表面能的办法都能促进形核。

(3) 均匀形核既需要结构起伏，也需要能量起伏，二者皆是液体本身存在的自然现象。

(4) 晶核的形成过程是原子的扩散迁移过程，因此结晶必须在一定的温度下进行。

(5) 在工业生产中，液体金属的凝固总是以非均匀形核方式进行。

## § 2-5 晶 核 长 大

当液态金属中出现第一批略大于临界晶核半径的晶核后，液体的结晶过程就开始了。结晶过程的进行，固然依赖于新品核的连续不断地产生，但更依赖于已有晶核的进一步长大。对每一个单个晶体（晶粒）来说，稳定晶核出现之后，马上就进入了长大阶段。晶体的长大从宏观上来看，是晶体的界面向液相中的逐步推移过程；从微观上看，则是依靠原子逐个由液相中扩散到晶体表面上，并按晶体点阵规律要求，逐个占据适当的位置而与晶体稳定牢靠地结合起来的。由此可见，晶体长大的条件是：第一要求液相能继续不断地向晶体扩散供应原子，这就要求液相有足够高的温度，以使液态金属原子具有足够的扩散能力；第二要求晶体表面能够不断而牢靠地接纳这些原子，但是晶体表面上任意地点接纳这些原子的难易程度并不相同，晶体表面接纳这些原子的位置多少与晶体的表面结构有关，并应符合结晶过程的热力学条件，这就意味着晶体长大时的体积自由能的降低应大于晶体表面能的增加，因此，晶体的长大必须在过冷的液体中进行，只不过它所需要的过冷度远比形核时小得多而已。一般说来，液态金属原子的扩散迁移并不怎样困难，因而，决定晶体长大方式和长大

速度的主要因素是晶核的界面结构和界面附近的温度分布状况，潜热的释放及逸散条件。这两者的结合，就决定了晶体长大后的形态。由于晶体的形态与结晶后的组织有关，因此对于晶体的形态及其影响因素应予以重视。

### 一、固液界面的微观结构

根据用显微镜观察生长着的晶体的界面状况，可以将其微观结构分为两类，即光滑界面和粗糙界面。

#### （一）光滑界面

图 2-18 a 属于光滑界面。从显微尺度来看，光滑界面呈参差不齐的锯齿状，界面两侧的固液两相是截然分开的（上图），在界面的上部，所有的原子都处于液体状态，在界面的下部，所有的原子均处于固体状态，即所有的原子都位于结晶相晶体结构所规定的位置上。这种界面通常为固相的密排晶面。由于这种界面呈曲折的锯齿状，所以又称为小平界面。当从原子尺度观察时，这种界面是光滑平整的（下图）。

#### （二）粗糙界面

图 2-18 b，属于粗糙界面。从显微尺度观察时，这种界面是平整的（上图），当从原子尺度观察时，这种界面高低不平，并存在着厚度为几个原子间距的过渡层。在过渡层中，液相与固相的原子犬牙交错地分布着（下图），所以这类界面是粗糙的，又称为非小平界面。

除了少数透明的有机物之外，大多数材料（包括金属材料）是不透明的，因此不能依赖用直接观察的方法确定界面的性质。那么，如何判断材料界面的微观结构类型呢？

杰克逊（K. A. Jackson）对此进行了深入地

研究。当晶体与液体处于平衡状态时，从宏观上看，其界面是静止的。但是从原子尺度看，晶体与液体的界面并不是静止的，每一时刻都有大量的固相原子离开界面进入液相，同时又有大量液相原子进入固相晶格上的原子位置，与固相连接起来，只不过两者的速率相等。设界面上可能具有的原子位置数为  $N$ ，其中  $N_s$  个位置为固相原子所占据，那么界面上被固相原子占据位置的比例为  $x = N_s / N$ ，为液相原子占据的位置比例则为  $1 - x$ 。如果界面上有近 50% 的位置为固相原子所占据，即  $x \approx 50\%$ （或  $1 - x \approx 50\%$ ），这样的界面即为粗糙界面（图 2-18 b）。如果界面上有近于 0% 或 100% 的位置为晶体原子所占据，则这样的界面称为光滑界面（图 2-18 a）。

界面的平衡结构应当是界面能最低的结构，当在光滑界面上任意添加原子时，其界面自由能的变化  $\Delta G_s$  可以用下式表示：

$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

式中， $k$  为波尔兹曼常数， $T_m$  是熔点， $\alpha$  是杰克逊因子。

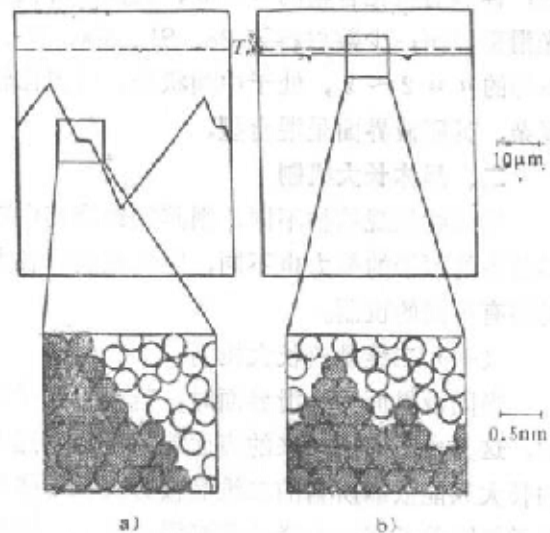


图 2-18 固液界面的微观结构

a) 光滑界面 b) 粗糙界面

$\alpha$  是一个重要的参量, 它决定于材料的种类和晶体在液相中生长系统的热力学性质。取不同的  $\alpha$  值, 作  $\Delta G_s/(NkT_m)$  与  $x$  的关系曲线, 如图 2-19 所示。由此图可得出如下结论:

(1) 当  $\alpha \leq 2$ , 在  $x = 0.5$  处, 界面能处于最小值, 即相当于相界面上的一半位置为固相原子所占据, 这样的界面即对应于粗糙界面;

(2) 当  $\alpha \geq 5$ , 在  $x$  靠近 0 处或 1 处, 界面能最小, 即相当于界面上的原子位置有极少量或极大量为固相原子所占据, 这样的界面正是对应于光滑界面。

一般金属如 Fe、Al、Cu 等和某些有机物的杰克逊因子  $\alpha \leq 2$ , 其固液界面为粗糙型界面; 许多有机化合物的  $\alpha \geq 5$ , 其固液界面为光滑型界面; 少数材料如 Be、Sb、Ga、Ge、Si 等的  $\alpha = 2 \sim 5$ , 处于中间状态, 情况比较复杂, 其固液界面呈混合型。

## 二、晶体长大机制

界面的微观结构不同, 则其接纳液相中迁移过来的原子的能力也不同, 因此在晶体长大时将有不同的机制。

### (一) 二维晶核长大机制

当固液界面为光滑界面时, 若液相原子单个的扩散迁移到界面上是很难形成稳定状态的, 这是由于它所带来的表面能的增加, 远大于其体积自由能的降低。在这种情况下, 晶体的长大只能依靠所谓的二维晶核方式, 即依靠液相中的结构起伏和能量起伏, 使一定大小的原子集团差不多同时降落到光滑界面上, 形成具有一个原子厚度并且有一定宽度的平面原子集团, 如图 2-20 所示。根据热力学的分析, 这个原子集团带来的体积自由能的降低必须大于其表面能的增加, 它才能在光滑界面上形成稳定状态。它好像是润湿角  $\theta = 0^\circ$  时的非均匀形核一样, 形成了一个大于临界半径的晶核。这种晶核即为二维晶核。二维晶核形成后, 它的四周就出现了台阶, 后迁移来的液相原子一个个填充到这些台阶处, 这样所增加的表面能较小。直到整个界面铺满一层原子后, 便又变成了光滑界面, 而后又需要新的二维晶核的形成, 否则成长即告中断。晶体以这种方式长大时, 其长大速度十分缓慢。(单位时间内晶核长大的线速度称为长大速度, 用  $G$  表示, 单位为  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

### (二) 螺旋位错长大机制

在通常情况下, 具有光滑界面的晶体, 其长大速度比按二维晶核长大方式快得多。这是由于在晶体长大时, 总是难以避免形成种种缺陷, 这些缺陷所造成的界面台阶使原子容易向上堆砌, 因而长大速度大为加快。

图 2-21 表示光滑界面出现螺旋位错露头时的晶体长大过程。螺旋位错在晶体表面露头

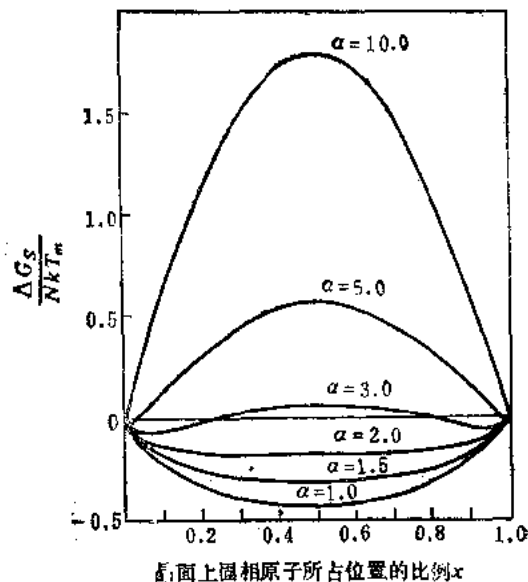


图2-19 取不同的  $\alpha$  值时,  $\frac{\Delta G_s}{NkT_m}$  与  $x$  的关系曲线图

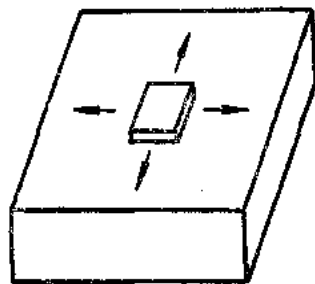


图2-20 二维晶核长大机制

处，即在晶体表面形成台阶，这样，液相原子一个个地堆砌到这些台阶处，新增加的表面能很小，完全可以被体积自由能的降低所补偿。每铺一排原子，台阶即向前移动一个原子间距，所以，台阶各处沿着晶体表面向前移动的线速度相等。但由于台阶的起始点不动，所以台阶各处相对于起始点移动的角速度不等。离起始点越近，角速度越大；离起始点越远，则角速度越小。于是随着原子的铺展，台阶先是发生弯曲，如图 2-22 所示，而后即以起始点为中心回旋起来，这种台阶永远不会消失，所以这个过程也就一直进行下去。台阶每横扫界面一次，晶体就增厚一个原子间距，但由于中心回旋的速度快，中心必将突出起来，形成螺钉状的晶体。螺旋上升的晶面叫做“生长蜷线”。图 2-23 是 SiC 晶体的生长蜷线，是用光学显微镜观察的结果。

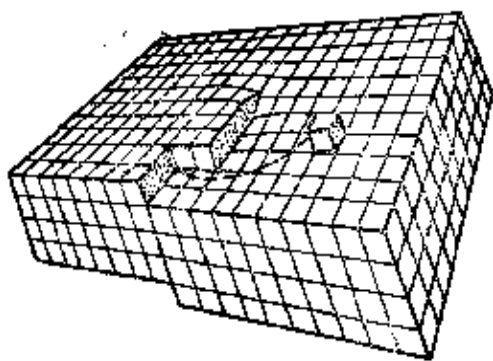


图 2-21 螺旋位错露头



图 2-22 螺旋位错露头处生长蜷线的形成

### (三) 垂直长大机制

在光滑界面上，位置不同则接纳液相原子的能力也不同，在台阶处，液相原子与晶体接合得比较牢固，因而在晶体的长大过程中，台阶起着十分重要的作用。然而光滑界面上的台阶不能自发地产生，只能通过二维晶核产生，这个事实意味着，一方面在光滑界面上生长的不连续性（当晶体生长了一层以后，必须通过重新形成二维晶核才能产生新的台阶）。另一方面表明晶体缺陷（如螺旋位错）在光滑界面生长中起着重要作用，这些缺陷提供了永远没有穷尽的台阶。

但是在粗糙界面上，几乎有一半应按晶体规律而排列的原子位置，正在虚位以待，从液相中扩散来的原子很容易填入这些位置，与晶体连接起来，如图 2-18 b) 所示。由于这些位置接待原子的能力是等效的，在粗糙界面上的所有位置都是生长位置，所以液相原子可以连续、垂直地向界面添加，界面的性质永远不会改变，从而使界面迅速地向液相推移。晶体缺陷在粗糙界面的生长过程中不起明显作用。这种长大方式称为垂直长大。它的长大速度很快，大部分金属晶体均以这种方式长大。



图 2-23 螺旋长大的 SiC 晶体

### 三、固液界面前沿液体中的温度梯度

除了固液界面的微观结构对晶体长大有重大影响外，固液界面前沿液体中的温度梯度也

是影响晶体长大的一个重要因素。它可分为正温度梯度和负温度梯度两种。

### (一) 正温度梯度

正温度梯度是指液相中的温度随至界面距离的增加而提高的温度分布状况。一般的液态金属均在铸型中凝固，金属结晶时放出的结晶潜热通过型壁传导散出，故靠近铸壁处的液体温度最低，结晶最早发生，而越接近熔液中心的温度越高，这种温度的分布情况即为正温度梯度，如图2-24 a)所示，其结晶前沿液体中的过冷度随至界面距离的增加而减小。

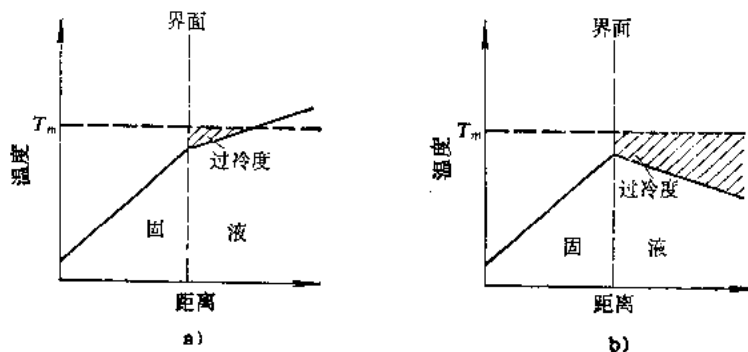


图2-24 两种温度分布方式

a) 正温度梯度 b) 负温度梯度

### (二) 负温度梯度

负温度梯度是指液相中的温度随至界面距离的增加而降低的温度分布状况，如图2-24 b)所示，也就是说，过冷度随至界面距离的增加而增大。此时所产生的结晶潜热既可通过已结晶的固相和型壁散失，也可通过尚未结晶的液相散失。

关于负温度梯度可以这样理解：液态金属在形核时通常要发生若干度甚至数十度的过冷，而晶体长大时，只需要界面处有若干分之一度的过冷度就可以进行。晶核长大时所放出的结晶潜热使界面的温度很快升高到接近金属熔点  $T_m$  的温度，随后放出的结晶潜热就由已结晶的固相流向周围的液体，于是在固液界面前沿的液体中建立起负的温度梯度。此外，实际金属总是或多或少地含有某些杂质，这样，在界面前沿的液相中就会出现随至界面距离的增加而过冷度增大的现象，这种现象即为成分过冷，这将在下一章详细介绍。

## 四、晶体生长的界面形状——晶体形态

晶体的形态问题是一个十分复杂而未能彻底解决的问题。自然界中存在的各式各样美丽的雪晶，就体现了形态的复杂性。晶体的形态不仅与其生长机制有关（螺旋位错在界面的露头处所形成的生长螺旋线令人信服地证明了这一点），而且还与界面的微观结构、界面前沿的温度分布及生长动力学规律等很多因素有关。鉴于问题的复杂性，下面仅就界面的微观结构和界面前沿温度分布的几种典型情况叙述如下。

### (一) 在正的温度梯度下生长的界面形态

在这种条件下，结晶潜热只能通过已结晶的固相和型壁散失，相界面向液相中的推移速度受其散热速率的控制。根据界面微观结构的不同，晶体形态有两种类型。

#### 1. 光滑界面的情况

对于光滑界面的晶体来说，其显微界面为某一晶体学小平面，它们与散热方向成不同的角度分布着，与熔点  $T_m$  交有一定角度，但从宏观来看，仍为平行于  $T_m$  等温面的平直面，如图2-25 a)所示。这种情况有利于形成具有规则形状的晶体，现以简单立方晶体为例进行说明。

在讨论形核问题时曾经假定，形成一个球形晶核时，其界面上各处的表面能相同。但实际上晶体的界面是由许多晶体学小平面所组成，晶面不同，则原子密度不同，从而导致其具

有不同的表面能。热力学的研究表明，原子密度大的晶面，其长大速度较小；原子密度小的晶面，其长大速度较大。但长大速度较大的晶面易于被长大速度较小的晶面所制约，这个关系可示意地用图2-26来说明。图中实线八角形代表晶体从 $\tau_1$ 开始生长，依次经历 $\tau_2$ 、 $\tau_3$ 、 $\tau_4$ 等不同时间时的截面，箭头表示长大速度。由图可以看出，简单立方晶体的 $\{100\}$ 晶面为密排面， $\{110\}$ 为非密排面，因此 $[101]$ 方向长大速度大， $[100]$ 、 $[001]$ 等方向的长大速度小，非密排面将逐渐缩小而消失，最后晶体的界面将完全变为密排晶面，显然这是一个必然的结果。所以，以光滑界面结晶的晶体，若无其它因素干扰，大多可以成长为以密排晶面为表面的晶体，具有规则的几何外形。例如合金中一些金属间化合物Sb、Si等，在金相显微镜下观察时发现，它们往往具有规则的形状。

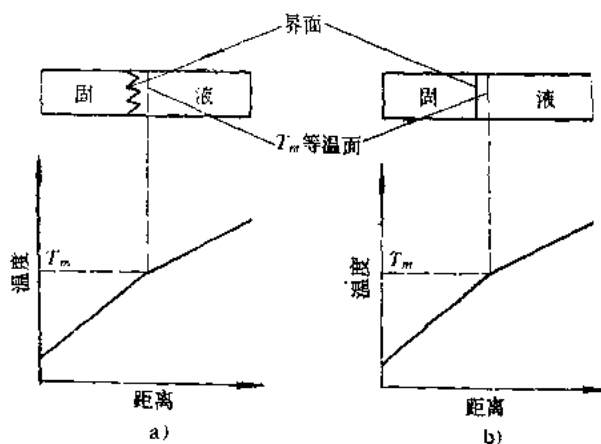


图2-25 在正的温度梯度下，纯金属凝固时的两种界面形态

a) 光滑界面 b) 粗糙界面

## 2. 粗糙界面的情况

具有粗糙界面结构的晶体，在正的温度梯度下成长时，其界面为平行于熔点 $T_m$ 等温面的平直界面，它与散热方向垂直，如图2-25 b所示。一般说来，这种晶体成长时所需的过冷度很小，界面温度差不多与熔点 $T_m$ 相重合，所以晶体在成长时界面只能随着液体的冷却而均匀一致地向液相推移，如果一旦局部偶有突出，那么它便进入低于临界过冷度甚至熔点 $T_m$ 以上的温度区域，成长立刻减慢下来，甚至被熔化掉，所以固液界面始终可以近似地保持平面。在这种条件下，由于晶体界面的移动完全取决于散热方向和散热条件，不管成长有无差别，都要“一刀切”，从而使之具有平面状的长大形态，可将这种长大方式称为平面长大方式。

### (二) 在负的温度梯度下生长的界面形态

具有粗糙界面的晶体在负的温度梯度下生长时，其界面的移动不再为已结晶的固相和型壁的散热条件所控制，也不再以平面方式长大。由于界面前沿的液体中的过冷度较大，如果界面的某一局部发展较快而偶有突出，则它将伸入到过冷度更大的液体中，从而更加有利于此突出尖端向液体中的成长（图2-27）。虽然此突出尖端在横向也将生长，但结晶潜热的散失提高了该尖端周围液体的温度，而在尖端的前方，潜热的散失要容易得多，因而其横向长大速度远比朝前方的长大速度为小，故此突出尖端很快长成一个细长的晶体，称为主干。假如刚开始形成的晶核为多面体晶体，那么这些光滑的小平面界面在负的温度梯度下也是不稳定的，在多面体晶体的尖端或棱角处，很快长出细长的主干。这些主干即为一次晶轴或一次晶枝。在主干形成的同时，主干与周围过冷液体的界面也

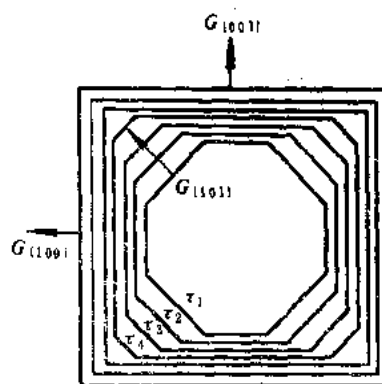


图2-26 晶体形状与各界面长大速度 $G$ 的关系

是不稳定的，主干上同样会出现很多凸出尖端，它们长大成为新的晶枝，称为二次晶轴或二次晶枝。对一定的晶体来说，二次晶轴与一次晶轴具有确定的角度，如在立方晶系中，二者是相互垂直的。二次晶枝发展到一定程度后，又在它上面长出三次晶枝，如此不断地枝上生枝，同时各次枝又在不断地伸长和壮大，由此而形成如树枝状的骨架，故称为树枝晶，简称枝晶，每一个枝晶长成为一个晶粒（图2-28a）。当所有的枝晶都严密无缝地对接起来，并且液相也消失时，就分不出树枝状了，只能看到各个晶粒的边界（图2-28b）。如果金属不纯，则在枝与枝之间最后凝固的地方留存杂质，其树状轮廓仍然可见。如若在结晶过程中，在形成了一部分金属晶体之后，立即把其余的液态金属抽掉，这时就会看到，正在长大着的金属晶体确实呈树枝状。有时在金属锭的表面最后结晶終了时，由于晶枝之间缺乏液态金属去填充，结果就留下了树枝状的花纹。图2-29为在钢锭中所观察到的树枝晶。

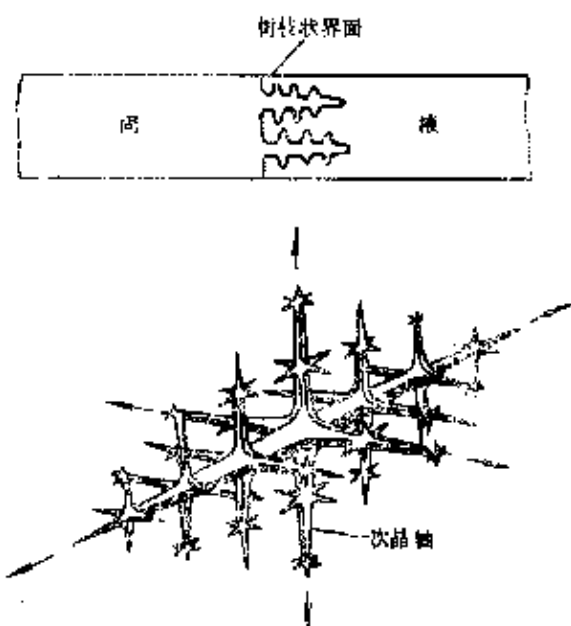


图2-27 树枝状晶体生长示意图

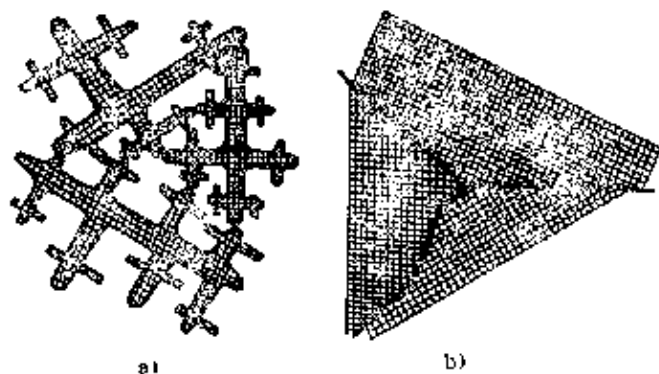


图2-28 由树枝状长成品粒



图2-29 钢锭中的树枝状晶体50×

不同结构的晶体，其晶轴的位向可能不同，如表2-2所示。面心立方品格和体心立方品格的金属，其树枝晶的各次晶轴均沿 $\langle 100 \rangle$ 的方向长大，各次晶轴之间相互垂直。其它不是

表2-2 树枝晶的晶轴位向

金 属	晶 格 类 型	晶 轴 位 向
Ag, Al, Au, Cu, Pb	面心立方	$\langle 100 \rangle$
$\alpha$ -Fe	体心立方	$\langle 100 \rangle$
$\beta$ -Sn ( $c/a = 0.5456$ )	体心正方	$\langle 110 \rangle$
Mg ( $c/a = 1.6235$ )	密排六方	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
Zn ( $c/a = 1.8563$ )	密排六方	$\langle 0001 \rangle$

立方晶系的金属，各次晶轴彼此可能并不垂直。

长大条件不同，则树枝晶的晶轴在各个方向上的发展程度也会不同，如枝晶在三维空间得以均衡发展，各方向上的一次轴近似相等，这时所形成的晶粒叫做等轴晶粒。如果枝晶某一个方向上的一次轴长得很长，而在其它方向长大时受到阻碍，这样形成的细长晶粒叫做柱状晶粒。

树枝状生长是具有粗糙界面物质的最常见的晶体长大方式，一般的金属结晶时，均以树枝状生长方式长大。

具有光滑界面的物质在负的温度梯度下长大时，如果杰克逊因子  $\alpha$  值不太大，仍有可能长成树枝状晶体，但往往带有小平面的特征，例如锡出现带有小平面的树枝状晶体即为此例（图2-30）。但是负的温度梯度较小时，仍有可能长成规则的几何外形。对于  $\alpha$  值很大的晶体来说，即使在较大的负温度梯度下，仍有可能形成规则形状的晶体。



图2-30 纯锡表面的树枝晶

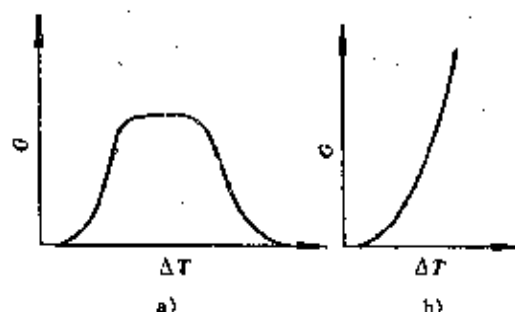


图2-31 晶体的长大速度  $G$  与过冷度  $\Delta T$  的关系  
a) 非金属 b) 金属

## 五、长大速度

晶体的长大速度主要与其生长机制有关，当界面为光滑界面并以二维晶核机制长大时，其长大速度非常小。当以螺型位错机制长大时，由于界面上的缺陷所能提供的、向界面上添加原子的位置也很有限，故长大速度也较小。大量的研究表明，对于具有粗糙界面的大多数金属来说，由于它们是垂直长大机制，所以长大速度较以上两者要快得多。具有光滑界面的非金属和具有粗糙界面的金属，它们的长大速度与过冷度的关系如图2-31所示。该图表明，当过冷度为零时，长大速度也为零。随着过冷度的增大，长大速度先是增大，达到极大值后，重又减小。显然，这也是两个相互矛盾因素共同作用的结果。过冷度小时，固液两相自由能的差值较小，结晶的驱动力小，所以长大速度小。当过冷度很大时，温度过低，原子的扩散迁移困难，所以长大速度也小。当过冷度为中间某个数值时，固液两相的自由能差足够大，原子扩散能力也足够大，所以长大速度达到极大值。但对于金属来说，由于结晶温度较高，形核和长大都快，它的过冷能力小，即不等过冷到较低的温度时结晶过程已经结束，所以其长大速度一般都不超过极大值。

综上所述，晶体长大的要点如下：

(1) 具有粗糙界面的金属，其长大机理为垂直长大，长大速度大，所需过冷度小。

(2) 具有光滑界面的金属化合物、亚金属（如 Si、Sb 等）或非金属等，其长大机理可能有两种方式，其一为二维晶核长大方式，其二为螺型位错长大方式，它们的长大速度都

很慢，所需的过冷度较大。

(3) 晶体成长的界面形态与界面前沿的温度梯度和界面的微观结构有关，在正的温度梯度下长大时，光滑界面的一些小晶面互成一定角度，呈锯齿状；粗糙界面的形态为平行于  $T_e$  等温面的平直界面，呈平面长大方式。在负的温度梯度下长大时，一般金属和亚金属的界面都呈树枝状，只有那些  $\alpha$  值较高的物质仍然保持着光滑界面形态。

## 六、晶粒大小的控制

晶粒的大小称为晶粒度，通常用晶粒的平均面积或平均直径来表示。

晶粒大小对金属的机械性能有很大影响，在常温下，金属的晶粒越细小，强度和硬度则越高，同时塑性韧性也越好。表2-3列出了晶粒大小对纯铁机械性能的影响。由表可见。细化晶粒对于提高金属材料的常温机械性能作用很大，这种用细化晶粒来提高材料强度的方法称为细晶强化。但是，对于在高温下工作的金属材料，晶粒过于细小性能反而不好，一般希望得到适中的晶粒度。对于制造电机和变压器的硅钢片来说，晶粒反而越粗大越好。因为晶粒越大，则其磁滞损耗越小，效应越高。此外，除了钢铁等少数金属材料外，其它大多数金属不能通过热处理改变其晶粒度大小，因此通过控制铸造及焊接时的结晶条件，来控制晶粒度的大小，便成为改善机械性能的重要手段。

表2-3 晶粒大小对纯铁机械性能的影响

晶粒平均直径/ $\mu\text{m}$	抗拉强度/ $(\text{MN}\cdot\text{m}^{-2})$	屈服强度/ $(\text{MN}\cdot\text{m}^{-2})$	延伸率 $\times 100$
9.7	165	40	28.8
7.0	180	38	30.6
2.5	211	44	39.5
0.20	263	57	48.8
0.16	264	65	50.7
0.10	278	116	50.0

金属结晶时，每个晶粒都是由一个晶核长大而成的。晶粒的大小取决于形核率和长大速度的相对大小。形核率越大，则单位体积中的晶核数目越多，每个晶粒的长大余地越小，因而长成的晶粒越细小。同时长大速度越小，则在长大过程中将会形成更多的晶核，因而晶粒也将越细小。反之，形核率越小而长大速度越大，则会得到越粗大的晶粒。因此，晶粒度取决于形核率  $\dot{N}$  和长大速度  $G$  之比，比值  $\dot{N}/G$  越大，晶粒越细小。根据分析计算，单位体积中的晶粒数目  $Z_v$  为：

$$Z_v = 0.9 \left( \frac{\dot{N}}{G} \right)^{3/4}$$

单位面积中的晶粒数目  $Z_s$  为：

$$Z_s = 1.1 \left( \frac{\dot{N}}{G} \right)^{1/2}$$

由此可见，凡能促进形核，抑制长大的因素，都能细化晶粒，相反，凡是抑制形核促进长大的因素，都使晶粒粗化。根据结晶时的形核和长大规律，为了细化铸锭和焊缝区的晶粒，在工业生产中可以采用以下几种方法。

### 1. 控制过冷度

形核率和长大速度都与过冷度有关，增大结晶时的过冷度，形核率和长大速度均随之增

加,但两者的增大速率不同,形核率的增长率大于长大速度的增长率,如图2-32所示。在一般金属结晶时的过冷范围内,过冷度越大,则比值 $\dot{N}/G$ 越大,因而晶粒越细小。

增加过冷度的方法主要是提高液态金属的冷却速度。在铸造生产中,为了提高铸件的冷却速度,可以采用金属型或石墨型代替砂型,增加金属型的厚度,降低金属型的温度,采用蓄热多散热快的金属型,局部加冷铁,以及采用水冷铸型等。增加过冷度的另一种方法是采用低的浇注温度、减慢铸型温度的升高,或者进行慢浇注,这样做一方面可使铸型温度不致升高太快,另一方面由于延长了凝固时间,晶核形成的数目增多,结果即可获得较细小的晶粒。

若将液态金属喷洒在一个吸热能力很强的冷却板上,它所产生的冷却速度可达 $10^6\text{C/s}$ ,此时在液体中形成极大数量的晶核,它们尚未来得及长大便相互碰撞接触了。用这种方法得到的铸件很薄且表面粗糙不平整。最近,曾有人用这种方法生产出晶粒大小为十分之几微米的Al-Cu合金,发现它的强度比用一般铸造方法得到的强度高六倍以上。

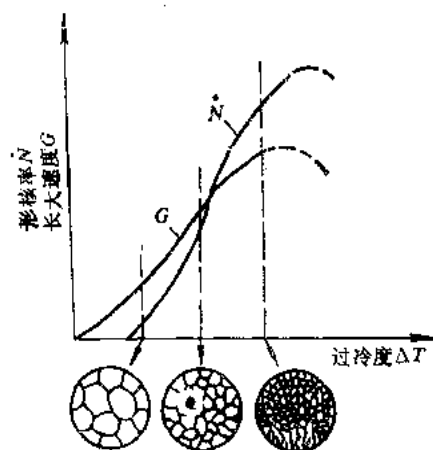


图2-32 金属结晶时形核率和长大速度与过冷度的关系

## 2. 变质处理

用增加过冷度的方法细化晶粒只对小型或薄壁的铸件有效,而对较大的厚壁铸件就不适用。因为当铸件断面较大时,只是表层冷得快,而心部冷得很慢,因此无法使整个铸件体积内都获得细小而均匀的晶粒。为此,工业上广泛采用变质处理的方法。

变质处理是在浇注前向液态金属中加入形核剂(又称变质剂),促进形成大量的非均匀晶核来细化晶粒。例如在铝合金中加入钛和锆,在钢中加入钛、锆、钒,在铸铁中加入硅铁或硅钙合金就是如此。表2-4说明某些铸造铝合金中加入B、Zr、Ti等变质剂后晶粒细化的情况。还有一类变质剂,它虽不能提供结晶核心,但能起阻止晶粒长大的作用,因此又称其为长大抑制剂。例如将钠盐加入Al-Si合金中,钠能富集于硅的表面,降低硅的长大速度,使合金的组织细化。

表2-4 铸造铝合金中加入B、Zr、Ti细化晶粒的情况

材 料	加 入 元 素	1 cm <sup>2</sup> 面积上的晶粒数	铸 模 材 料
铸造铝合金ZL104 ( $w_{Si}=10\%$ , $w_{Mg}=0.2\%$ , $w_{Mn}=0.02\%$ , $w_{Fe}=0.5\%$ )	不加元素	8~12	砂模
	$w_B=0.1\sim0.2\%$	120~150	砂模
	$w_{Ti}=0.05\%+w_B=0.05\%$	180~200	砂模
铸造铝合金ZL301 ( $w_{Si}=0.2\%$ , $w_{Mn}=0.3\%$ , $w_{Mg}=8\sim10\%$ , $w_{Fe}=0.3\%$ )	不加元素	8~10	砂模
	$w_{Cr}=0.1\sim0.2\%$	130~150	砂模

## 3. 振动、搅动

对即将凝固的金属进行振动或搅动,一方面是依靠从外面输入能量促使晶核提前形成,另一方面是使成长中的枝晶破碎,使晶核数目增加,这已成为一种有效的细化晶粒组织的重

要手段。

进行振动或搅动的方法很多，例如用机械的方法使铸型振动或变速转动；使液态金属流经振动的浇铸槽；进行超声波处理；在焊枪上安装电磁线圈，造成晶体和液体的相对运动等等，均可细化晶粒组织。

## § 2-6 金属铸锭的组织与缺陷

在实际生产中，液态金属是在铸锭模或铸型中凝固的，前者得到铸锭，后者得到铸件。虽然它们的结晶过程均遵循着结晶的普遍规律，但是由于铸锭或铸件冷件条件的复杂性，因而给铸态组织带来很多特点。铸态组织包括晶粒的大小、形状和取向，合金元素和杂质的分布以及铸锭中的缺陷（缩孔、气孔……）等。对铸件来说，铸态组织直接影响到它的机械性能和使用寿命；对铸锭来说，铸态组织不但影响到它的压力加工性能，而且还影响到压力加工后的金属制品的组织及性能。因此，应该了解铸锭（铸件）的组织及其形成规律，并设法改善铸锭（铸件）的组织。

### 一、铸锭三晶区的形成

纯金属铸锭的宏观组织通常由三个晶区所组成，即外表层的细晶区，中间的柱状晶区和心部的等轴晶区，如图2-33所示。根据浇注条件的不同，铸锭中存在的晶区的数目和它们的相对厚度可以改变。

#### （一）表层细晶区

当高温的金属液体倒入铸模后，结晶首先从模壁处开始。这是由于温度较低的模壁有强烈地吸热和散热作用，使靠近模壁的一薄层液体产生极大地过冷，加上模壁可以作为非均匀形核的基底，因此在此一薄层液体中立即产生大量的晶核，并同时向各个方向生长。由于晶核数目很多，故邻近的晶粒很快彼此相遇，不能继续生长，这样便在靠近模壁处形成一很细的薄层等轴晶粒区。

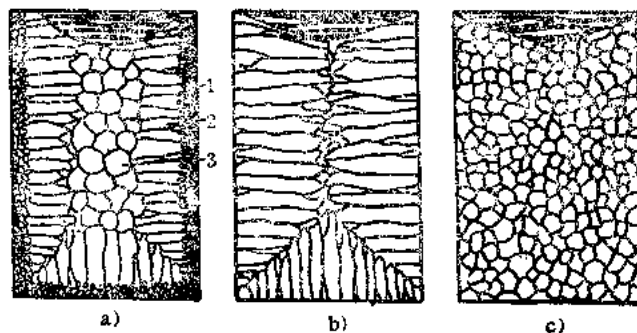


图2-33 铸锭组织示意图

1—细晶区 2—柱状晶区 3—等轴晶区

表层细晶区的形核数目决定于下列因素：模壁的形核能力以及模壁处所能达到的过冷度大小，后者主要依赖于铸锭模的表面温度、铸锭模的热传导能力和浇注温度等因素。如果铸锭模的表面温度低，热传导能力好，以及浇注温度较低的话，便可以获得较大的过冷度，从而使形核率增加，细晶区的厚度即可增大。相反，如果浇注温度高，铸锭模的散热能力小而使其温度很快升高的话，就可大大降低晶核数目，细晶区的厚度也要相应地减小。

细晶区的晶粒十分细小，组织致密，机械性能很好。但由于细晶区的厚度一般都很薄，有的只有几个毫米厚，因此没有多大的实际意义。

#### （二）柱状晶区

柱状晶区由垂直于模壁的粗大的柱状晶所构成。在表层细晶区形成的同时，一方面模壁的温度由于被液态金属加热而迅速升高，另一方面由于金属凝固后的收缩，使细晶区和模壁

脱离，形成一空气层，给液态金属的继续散热造成困难。此外，细晶区的形成还释放出了大量的结晶潜热，也使模壁的温度升高。上述种种原因，均使铸模的温度升高，液态金属冷却减慢，温度梯度变得平缓，这时即开始形成柱状晶区。这是因为：①在结晶前沿液体中有适当的过冷度，这一过冷度很小，使之不能生成新的晶核，但它有利于细晶区内靠近液相的某些小品粒的继续长大，而离柱状晶前沿稍远处的液态金属尚处于过热之中，无法另行生核，因此结晶主要靠晶粒的继续长大来进行。②垂直于模壁方向散热最快，因而晶体沿其相反方向择优生长成柱状晶。晶体的长大速度是各向异性的，一次轴方向长大速度最大，但是由于散热条件的影响，因此只有那些一次轴平行于散热方向，即垂直于模壁的晶粒长大速度最快，迅速地优先长入液体中，而那些主轴斜生的晶粒则被“挤掉”，不能发展，如图 2-34 所示。

由于这些优先成长的晶粒并排向液体中生长，侧面受到彼此的限制而不能侧向生长，只能沿散热方向生长，结果便形成了柱状晶区。各柱状晶的位向都是一次轴方向，例如立方晶系各个柱状晶的一次轴都是 $\langle 001 \rangle$ 方向，结果柱状晶区在性能上就显示出了各向异性，这种晶体学位向一致的铸态组织称为“铸造组织”或“结晶组织”。

由此可见，柱状晶区形成的外因是传热的方向性，内因是晶体生长的各向异性。柱状晶的长大速度与已凝固固相的温度梯度和液相的温度梯度有关，固相的温度梯度越大，或液相的温度梯度越小时，则柱状晶的长大速度便越大。如果已结晶的固相的导热性好，散热速度很快，始终能保持定向散热，并且在柱状晶前沿的液体中没有新形成的晶粒阻挡的话，那么柱状晶就可以一直长大到铸锭中心，直到与其它柱状晶相遇而止，这种铸锭组织称为穿晶组织，如图 2-35 所示。

在柱状晶区中，晶粒彼此间的界面比较平直，气泡缩孔很小，所以组织比较致密。但当沿不同方向生长的两组柱状晶相遇时，会形成柱晶间界。柱晶间界是杂质、气泡、缩孔较富集的地区，因而是铸锭的脆弱结合面，例如在方形铸锭中的对角线处就很容易形成脆弱界面，或简称弱面。当压力加工时，易于沿这些弱面形成裂纹或裂开。此外，柱状晶区的性能有方向性，对塑性好的金属或合金，即使全部为柱状晶组织，也能顺利通过热轧而不致开裂，而对塑性差的金属或合金，如钢铁和镍合金等，则应力求避免形成发达的柱状晶区，否则往往导致热轧开裂而产生废品。

### （三）中心等轴晶区

随着柱状晶的发展，经过散热，铸锭中心部分的液态金属的温度全部降至熔点以下，再加上液态金属中杂质等因素的作用，满足了形核时对过冷度的要求，于是在整个剩余液体中同时形核。由于此时的散热已经失去了方向性，晶核在液体中可以自由生长，在各个方向上的长大速度差不多相等，因此即长成了等轴晶。当它们长到与柱状晶相遇，全部液体凝固完

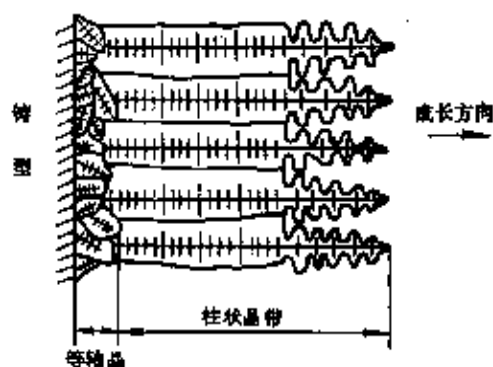


图2-34 由表层细晶区晶粒发展成柱状晶



图2-35 穿晶组织

毕后，即形成明显的中心等轴晶区。

与柱状晶区相比，等轴晶区的各个晶粒在长大时彼此交叉，枝叉间的搭接牢固，裂纹不易扩展；不存在明显的脆弱界面；各晶粒的取向各不相同，其性能也没有方向性。这是等轴晶区的优点。但其缺点是等轴晶的树枝状晶体比较发达，分枝较多，因此显微缩孔较多，组织不够致密。但显微缩孔一般均未氧化，因此铸锭经热压力加工之后，一般均可焊合，对性能影响不大。由此可见，一般的铸锭，尤其是铸件，都要求得到发达的等轴晶组织。

## 二、铸锭组织的控制

在一般情况下，金属铸锭的宏观组织有三个晶区，当然这并不是说，所有铸锭（件）的宏观组织均由三个晶区所组成，由于凝固条件的复杂性，在某些情况下有的只有柱状晶区（图2-33 b），而在另外一些情况下却只有等轴晶区（图2-33 c），即使是具有三个晶区的宏观组织，其三个晶区所占比例也往往不相同。由于不同的晶区具有不同的性能，因此必须设法控制结晶条件，使性能好的晶区所占比例尽可能大，而使所不希望的晶区所占比例尽量减少以至完全消失。例如柱状晶的特点是组织致密，性能具有方向性，缺点是存在弱面，但是这一缺点可以通过改变铸型结构（如将断面的直角连接改为圆弧连接）来解决，因此塑性好的铝、铜等铸锭都希望得到尽可能多的致密的柱状晶。影响柱状晶生长的因素主要有以下几点：

### 1. 铸锭模的冷却能力

铸锭模及刚结晶的固体的导热能力越大，越有利于柱状晶的生成。生产上经常采用导热性好与热容量大的铸模材料，增大铸模的厚度及降低铸模温度等，以增大柱状晶区。但是对于较小尺寸的铸件，如果铸模的冷却能力很大，以致使整个铸件都在很大的过冷度下结晶，这时不但不能得到较大的柱状晶区，反而促进等轴晶区的发展（形核率增大）。如采用水冷结晶器进行连续铸锭时，就可以使铸锭全部获得细小的等轴晶粒。

### 2. 浇注温度与浇注速度

由图2-36可以看出，柱状晶的长度随浇注温度的提高而增加，当浇注温度达到一定值时，可以获得完全的柱状晶区。这是由于浇注温度或者浇注速度的提高，均将使温度梯度增大，因而有利于柱状晶区的发展。

### 3. 熔化温度

熔化温度越高，液态金属的过热度越大，非金属夹杂物溶解得越多，非均匀形核数目越少，从而减少了柱状晶前沿液体中形核的可能性，有利于柱状晶区的发展。

使整个铸件获得全部柱状晶的技术在工业生产中已经获得了应用。如前所述，柱状晶的一个重要特点是其性能具有各向异性，磁性铁合金正好利用这一性质，它的最大导磁率方向是〈001〉方向，而柱状晶的一次轴也

正好是这一方向。又如对于燃气轮机叶片，它的负荷具有方向性，因此要求在某一方向具有较高的性能。对于这样的铸件可以采用定向凝固技术使之得到全部的柱状晶组织。图2-37为浇铸柱状晶气轮机叶片用的定向凝固装置。其外面是一个感应加热的炉体，炉子中间放置一个装凝固金属液的模子，模子下面用水激冷。将铸模预先加热到金属的熔点以上，然后把过热的液体倒入模中。其后将水冷铜板连同铸模一起以一定速度从炉中往下移动，保证从上往

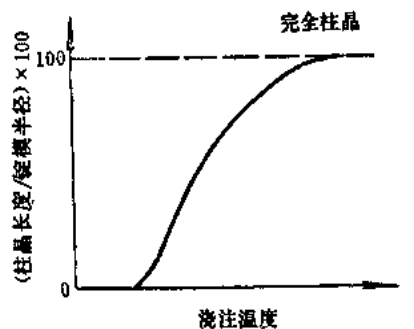


图2-36 柱状晶的长度与浇注温度的关系

下散热并使液体中的温度梯度为正，使侧旁和上方的液体中不另形核成长，结果整个气轮机叶片便可全部获得柱状晶组织。

对于钢铁等许多材料的铸锭和大部分铸件来说，一般都希望得到尽可能多的等轴晶，限制柱状晶的发展，细化晶粒成为改善铸造组织，提高铸件性能的重要途径。为此应设法提高液态金属中的形核率，阻止柱状晶区的发展。常用的方法有：降低浇注温度和浇注速度，减少液体的过热度，以便在液体中保留较多的非均匀形核核心，提高形核率，从图 2-38 可以看出，浇注温度越低，则晶粒尺寸越小；对于小型铸件，可用提高过冷度的方法提高形核率；对于大型铸件进行变质处理是最常用的方法。此外还可采用一些物理方法如振动、搅动等以细化晶粒。

### 三、铸锭缺陷

在铸锭或铸件中，经常存在一些缺陷，常见的缺陷有缩孔、气孔及夹杂物等。

#### (一) 缩孔

大多数金属的液态密度小于固态密度，因此结晶时要发生体积收缩。金属收缩的结果是，原来填满铸型的液态金属，凝固后就不再能填满，此时如果没有液体金属继续补充的话，就会出现收缩孔洞，称之为缩孔。

缩孔是一种重要的铸造缺陷，对性能影响很大，它的出现是不可避免的，人们只能通过改变结晶时的冷却条件和铸锭的形状来控制其出现的部位和分布状况。

缩孔分为集中缩孔和分散缩孔（缩松）两类。

#### 1. 集中缩孔

图2-39为集中缩孔形成过程示意图。当液态金属浇入铸型后，与型壁先接触的一层液体先结晶，中心部分的液体后结晶，先结晶部分的体积收缩可以由尚未结晶的液态金属来补充，而最后结晶部分的体积收缩则得不到补充。因此整个铸锭结晶时的体积收缩都集中到最后结晶的部分，于是便形成了集中缩孔。应当指出，体积收缩不仅在结晶时发生，在结晶之后的冷却过程中仍会发生（固态收缩），其大小与结晶收

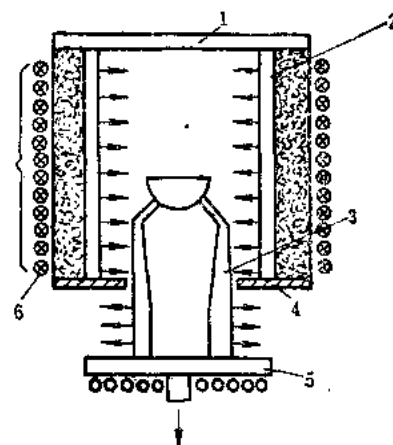


图2-37 定向凝固装置示意图

1—石墨坩埚板 2—石墨传感器  
3—失蜡铸模 4—辐射隔板 5—水冷铜板 6—感应圈

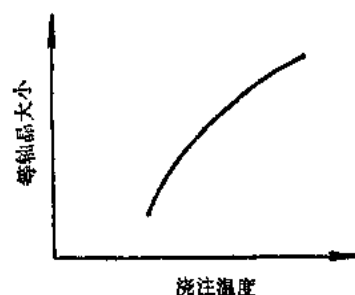


图2-38 等轴晶粒尺寸与浇注温度的关系

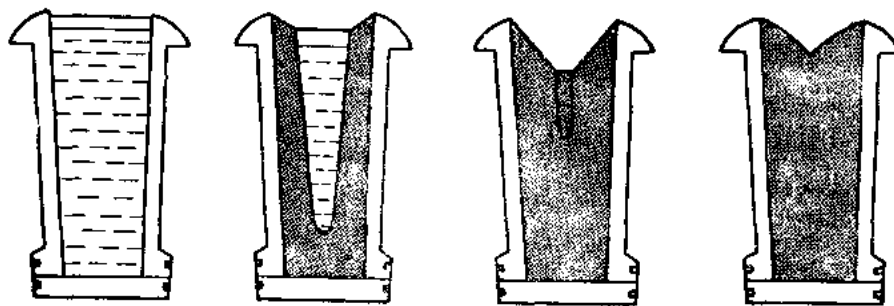


图2-39 集中缩孔形成过程示意图

缩几乎相等,所以人们在室温下所看到的缩孔深度是结晶收缩和固态收缩共同造成的。

缩孔的另一种形式叫二次缩孔或中心线缩孔,如图2-40所示。由于铸锭上部先已基本凝固,而下部分仍处于液体状态,当其凝固收缩时便得不到液体的及时补充,因此便在下部形成缩孔。

集中缩孔和二次缩孔都破坏了铸锭的完整性,并使其附近含有较多的杂质,在以后的轧制过程中随铸锭整体的延伸而伸长,并不能焊合,造成废品,所以必须在铸锭时予以切除。如果铸锭模设计得不当,浇注工艺掌握得不好,则缩孔长度可能增大,甚至贯穿铸锭中心,严重影响铸锭质量。如果只切除了明显的集中缩孔,未切除暗藏的二次缩孔(中心线缩孔),将给以后的机械产品留下隐患,造成事故。

为了缩短缩孔的长度,使铸锭的收缩尽可能地提高到顶部,从而减少切头率,提高材料的利用率。通常采用的方法是:一,加快底部的冷却速度。如在铸锭模底部安放冷铁,使凝固尽可能地自下而上进行,从而使缩孔大大减小;二,在铸锭顶部加保温冒口,使铸锭上部的液体最后凝固,收缩时可得到液体的补充,把缩孔集中到顶部的保温冒口中。此外,还可使铸锭模壁上薄下厚,锭子上大下小,这样也可缩短缩孔长度。

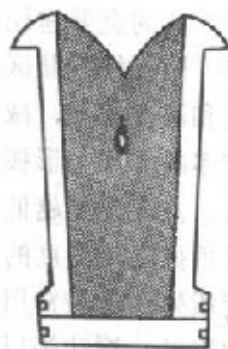


图2-40 铸锭中的二次缩孔示意图

## 2. 分散缩孔(缩松)

大多数金属结晶时,是以树枝晶方式长大的,在柱状晶,尤其是粗大的中心等轴晶形成过程中,由于树枝晶的充分发展以及各晶枝间相互穿插和相互封锁作用,使一部分液体被孤立分隔于各枝晶之间,凝固收缩时得不到液体的补充,于是在结晶结束之后,便在这些区域形成许多分散的显微缩孔,称为缩松。缩松使铸锭的致密度降低,在一般情况下,缩松处没有杂质,表面也未被氧化,在压力加工时可以焊合。

## (二) 气孔(气泡)

在液态金属中总会或多或少地溶有一些气体,而气体在固体中的溶解度往往比在液体中小得多。这样一来,当液体凝固时,其中所溶解的气体将逐渐富集于结晶前沿的液体中,最后在固相和液相界面上的有利位置形核并长大,形成气泡,或称气孔。另外,气泡也可由于液体中的某些化学反应所产生的气体而造成。这些气泡长大到一定程度后便可能上浮,若浮出表面,即逸散到周围环境中,如果气泡来不及上浮,或者铸锭表面已经凝固,则气泡将保留在铸锭内部,形成气孔。

铸锭(件)中的主要气体是氢,其次是氮和氧,气孔的存在不仅减少铸件的有效截面积,而且可于局部造成应力集中,成为零件断裂的裂纹源,尤其是形状不规则的气孔,不仅增加铸件的缺口敏感性,而且可降低零件的疲劳强度。

铸锭内部的气孔在压力加工时一般都可以焊合,而靠近铸锭表层的皮下气孔,则可能由于表皮破裂而被氧化,因而在压力加工时便不能焊合,故在压力加工前必须予以车去,否则易在表面形成裂纹。

## (三) 夹杂物

铸锭中的夹杂物,根据其来源可分为两类,一类称为外来夹杂物,如在浇注过程中混入的耐火材料等;另一类称为内生夹杂物,它是在液态金属冷却过程中形成的。如金属与气体(如氧、氮等)形成的金属氧化物或其它金属化合物,当除不尽时即残留在铸锭内,如铝锭、

铜锭中都可能含有金属氧化物或其它化合物存在,其形状、大小和分布随夹杂物不同而异,通常在光学显微镜下都可以观察到。夹杂物的存在对铸锭(件)的性能会产生一定的影响。

## 习 题

2-1 a) 试证明均匀形核时,形成临界晶核的  $\Delta G_K$  与其体积  $V$  之间的关系式为  $\Delta G_K = \frac{V}{2} \Delta G_V$ ;

b) 当非均匀形核形成球冠形晶核时,其  $\Delta G_K$  与  $V$  之间的关系如何?

2-2 如果临界晶核是边长为  $a$  的正方体,试求出其  $\Delta G_K$  和  $a$  的关系。为什么形成立方体晶核的  $\Delta G_K$  比球形晶核要大?

2-3 为什么金属结晶时一定要有过冷度?影响过冷度的因素是什么?固态金属熔化时是否会出现过热?为什么?

2-4 试比较均匀形核与非均匀形核的异同点。

2-5 说明晶体成长形状与温度梯度的关系。

2-6 简述三晶区形成的原因及每个晶区的性能特点。

2-7 为了得到发达的柱状晶区应该采取什么措施?为了得到发达的等轴晶区应该采取什么措施?其基本原理如何?

2-8 指出下列各题错误之处,并改正之。

(1) 所谓临界晶核,就是体系自由能的减少完全补偿表面自由能增加时的晶胚大小。

(2) 在液态金属中,凡是涌现出小于临界晶核半径的晶胚都不能成核,但是只要有足够的能量起伏提供形核功,还是可以形核。

(3) 无论温度分布如何,常用纯金属都是以树枝状方式生长。

### 第三章 二元合金的相结构与结晶

虽然纯金属在工业生产上获得了一定的应用,但由于其强度一般都很低,零件远不能满足各种使用性能的要求,因此工业上广泛应用的不是纯金属,而是合金。所谓合金是指两种或两种以上的金属,或金属与非金属,经熔炼或烧结、或用其它方法组合而成的具有金属特性的物质。例如,应用最广泛的碳钢和铸铁是由铁和碳组成的合金,黄铜是由铜和锌组成的合金等等。

要了解合金具有较纯金属性能优良的原因,首先要了解各合金组元彼此相互作用形成哪些合金相,它们的化学成分及其晶体结构如何,然后再研究合金结晶后各组成相的形态、大小、数量和分布状况,即其组织状态,并进一步探讨合金的化学成分、晶体结构、组织状态和性能之间的变化规律。合金相图正是研究这些规律的有效工具。掌握相图的分析和使用方法,有助于了解合金的组织状态和预测合金的性能,并根据要求研制新的合金。在生产实践中,合金相图可做为制订合金熔炼、铸造、锻造及热处理工艺的重要依据。

#### § 3-1 合金中的相

组成合金最基本的、独立的物质叫做组元,或简称为元。一般说来,组元就是组成合金的元素,但也可以是稳定的化合物。例如,黄铜的组元是铜和锌,青铜的组元是铜和锡,碳钢的组元是铁和碳,或者是铁和金属化合物  $\text{Fe}_3\text{C}$ 。由两个组元组成的合金称为二元合金,由三个组元组成的合金称为三元合金,由三个以上组元组成的合金称为多元合金。

由给定的组元可以以不同的比例配制成一系列成分不同的合金,这一系列合金就构成一个合金系统,简称合金系。两个组元组成的为二元系,三个组元组成的为三元系,更多组元组成的为多元系。例如,凡是由铜和锌组成的合金,不论其成分如何,都属于铜锌二元合金系。已知周期表中的元素有一百多种,除了少数气体元素外,几乎都可以用来配制合金。如果从其中取出 80 种元素配制合金,那么,由 80 种元素中任取二种元素组成的二元系合金就有 3160 种,由 80 种元素中任取三种元素组成的三元系合金就有 82160 种。这些合金与组成它的组元相比,除具有更高的机械性能外,有的还可能具有强磁性、耐蚀性等特殊的物理性能和化学性能。同时还可通过调节其组成比例,来获得一系列性能各不相同的合金,以满足各行各业的要求。

当不同的组元经熔炼或烧结组成合金时,这些组元间由于物理的和化学的相互作用,形成具有一定晶体结构和一定成分的相。相是指合金中结构相同、成分和性能均一并以界面相互分开的组成部分。如纯金属在固态时为一个相(固相),在熔点以上为另一个相(液相)。而在熔点时,固体与液体共存,两者之间有界面分开,它们各自的结构不同,所以此时为固相和液相共存的混合物。由一种固相组成的合金称为单相合金,由几种不同固相组成的合金称为多相合金。锌的含量  $\ominus w_{\text{Zn}} = 30\%$  的 Cu-Zn 合金是单相合金,一般称为单相黄铜,它

$\ominus$  某物质的含量及后面将要提到的成分、浓度等概念在没有特别标注的情况下,均指质量分数。

是锌溶入铜中的固溶体。而当  $w_{Zn} = 40\%$  时, 则是两相合金, 即除了形成固溶体外, 铜和锌还形成另外一种新相, 称为金属化合物的相, 它的晶体结构与固溶体完全不同, 成分与性能也不相同, 中间有界面把两种不同的相分开。

### 一、相的分类

不同的相具有不同的晶体结构, 虽然相的种类极为繁多, 但根据相的晶体结构特点可以将其分为两大类。

#### (一) 固溶体

合金的组元之间以不同的比例相互混合, 混合后形成的固相的晶体结构与组成合金的某一组元的相同, 这种相就称为固溶体, 这种组元称为溶剂, 其它的组元即为溶质。由此可见, 固溶体与化学中的溶液相类似, 例如糖溶于水中, 可以得到糖水溶液。其中水是溶剂、糖是溶质。当糖水凝固成冰, 就得到糖在固态中的固溶体。

#### (二) 金属化合物

在合金系中, 组元间发生相互作用, 除彼此形成固溶体外, 还可能形成一种具有金属性质的新相, 即为金属化合物。金属化合物具有它自己独特的晶体结构和性质, 而与各组元的晶体结构和性质不同, 一般可以用分子式来大致表示其组成。金属化合物的种类很多, 这里主要介绍三种, 即正常价化合物、电子化合物、间隙相和间隙化合物。

### 二、影响相结构的因素

不同的组元组成合金时, 是形成固溶体, 还是形成金属化合物, 主要由以下三个因素控制。

#### (一) 负电性因素

负电性因素是指组成合金的组元原子, 吸引电子形成负离子的倾向。越容易吸引电子形成负离子的元素, 则其负电性越强。组元间的负电性相差越小, 则越容易形成固溶体; 组元间的负电性相差越大, 则越不容易形成固溶体, 而易于形成金属化合物相。

#### (二) 原子尺寸因素

原子尺寸因素一般用组元间原子半径之差与其中一组元的原子半径之比表示, 若  $r_A$ 、 $r_B$  分别为  $A$ 、 $B$  两组元的原子半径, 则  $\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A}$  表示原子尺寸因素的大小。当组元间的负电性相差不大时, 则  $\Delta r$  越小, 越容易形成固溶体, 否则, 将增加形成化合物的倾向性。

#### (三) 电子浓度因素

电子浓度是指合金晶体中的价电子数与其原子数之比, 可用下式表示:

$$c_{\text{电子}} = \frac{V_A(100 - r) + V_B r}{100} \quad (3-1)$$

式中,  $V_A$ 、 $V_B$  分别为溶剂和溶质的原子价,  $r$  为溶质  $B$  的物质的量比。根据能带理论, 在一定的金属晶体结构的单位体积中, 能容纳的价电子数 (自由电子数) 是有一定限度的, 超过这个限度, 电子的最大能量将急剧上升, 这将引起其结构的不稳定, 直至发生改组, 转变成其它的晶体结构。因此, 在其它因素相同时, 电子浓度越小, 则形成固溶体的倾向越大, 电子浓度增大, 则固溶体将变得不稳定, 形成化合物的倾向增大。

在金属与合金中, 由于形成条件的不同, 可能形成不同的相, 相的数量、大小及分布状态也可能不同。即可能形成不同的组织。组织是一个与相紧密相关的概念。通常, 可以将直

接用肉眼观察到的或借助于放大境、显微镜观察到的微观形貌图象统称为组织。用肉眼或放大镜观察到的为宏观组织；用显微镜观察到的为显微组织；用电子显微镜观察到的称为电子显微组织。相是组成组织的基本组成部分。但是，同样的相，当它们的大小及分布不同时，就会出现不同的组织。组织是决定材料性能的一个极为重要的因素。在条件相同的条件下，不同的组织使材料表现出不同的性能。因此，在工业生产中，控制和改变合金的组织具有极为重要的意义。

## § 3-2 合金的相结构

### 一、固溶体

固溶体的晶体结构和其基体金属（溶剂）的基本相同。工业上所使用的金属材料，绝大部分是以固溶体为基体的，有的甚至完全由固溶体所组成。例如广泛应用的碳钢和合金钢，均以固溶体为基体相，其含量占组织中的绝大部分。因此，对固溶体的研究有很重要的实际意义。

#### （一）固溶体的分类

根据固溶体的不同特点，可以将固溶体进行不同的分类。

##### 1. 按溶质原子在晶格中所占位置分类

（1）置换固溶体 它是指溶质原子位于溶剂晶格的某些结点位置所形成的固溶体，犹如这些结点上的溶剂原子被溶质原子所置换一样，因此称之为置换固溶体，如图3-1 a所示。

（2）间隙固溶体 溶质原子不是占据溶剂晶格的正常结点位置，而是填入溶剂原子间的一些间隙中，如图3-1 b所示。

##### 2. 按固溶度分类

（1）有限固溶体 在一定条件下，溶质组元在固溶体中的浓度有一定的限度，超过这个限度就不再溶解了。这一限度称为溶解度或固溶度，这种固溶体就称为有限固溶体。大部分固溶体都属于这一类。

（2）无限固溶体 溶质能以任意比例溶入溶剂，固溶体的溶解度可达100%，这种固溶体就称为无限固溶体。事实上此时很难区分溶剂与溶质，二者可以互换。通常以浓度大于50%的组元为溶剂，浓度小于50%的组元为溶质。图3-2为无限固溶体的示意图。由此可见，无限固溶体只可能是置换固溶体。能形成无限固溶体的合金系不很多，Cu-Ni、Ag-Au、Ti-Zr、Mg-Cd等合金系可形成无限固溶体。

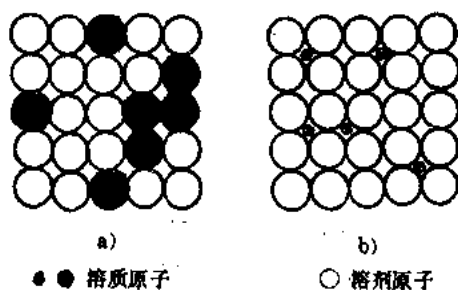


图3-1 固溶体的两种类型

a) 置换固溶体 b) 间隙固溶体

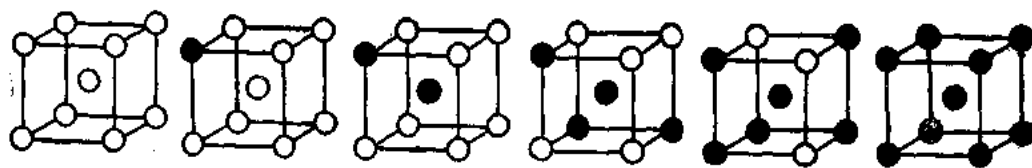


图3-2 无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

### 3. 按溶质原子与溶剂原子的相对分布分类

(1) 无序固溶体 溶质原子统计地或随机地分布于溶剂的晶格中，它或占据着与溶剂原子等同的一些位置，或占据着溶剂原子间的间隙中，看不出有什么次序性或规律性，这类固溶体叫做无序固溶体。

(2) 有序固溶体 当溶质原子按适当比例并按一定顺序和一定方向，围绕着溶剂原子分布时，这种固溶体就叫有序固溶体，它既可以是置换式的有序，也可以是间隙式的有序。但是应当指出，有的固溶体由于有序化的结果，会引起结构类型的变化，所以也可以将它看做是金属化合物。

除上述分类方法外，还有一些其它的分类方法。如以纯金属为基的固溶体称为一次固溶体或端际固溶体，以化合物为基的固溶体称为二次固溶体，等等。

#### (二) 置换固溶体

金属元素彼此之间一般都能形成置换固溶体，但固溶度的大小往往相差十分悬殊。例如铜与镍可以无限互溶，锌仅能在铜中溶解  $w_{Zn} \approx 39\%$ ，而铅在铜中几乎不溶解。大量的实践表明，随着溶质原子的溶入，往往引起合金的性能发生显著的变化，因而研究影响固溶度的因素很有实际意义。很多学者作了大量的研究工作，发现不同元素间的原子尺寸、负电性、电子浓度和晶体结构等因素对固溶度均有明显的规律性影响。

##### 1. 原子尺寸因素

组元间的原子尺寸相对大小  $\Delta r$  对固溶体的固溶度起着重要作用。组元间的原子半径越相近，即  $\Delta r$  越小，则固溶体的固溶度越大；而当  $\Delta r$  越大时，则固溶体的固溶度越小。有利于大量固溶的原子尺寸条件是  $\Delta r$  不超过  $\pm 14 \sim 15\%$ ，或者说溶质与溶剂的原子半径比  $r_{\text{溶质}}/r_{\text{溶剂}}$  在  $0.85 \sim 1.15$  之间。当超过以上数值时，就不能大量固溶。在以铁为基的固溶体中，当铁与其它溶质元素的原子半径相对差别  $\Delta r$  小于  $8\%$  且两者的晶体结构相同时，才有可能形成无限固溶体，否则，就只能形成有限固溶体。在以铜为基的固溶体中，只有  $\Delta r$  小于  $10 \sim 11\%$  时，才可能形成无限固溶体。

原子尺寸因素对固溶度的影响可以作如下定性说明。当溶质原子溶入溶剂晶格后，会引起晶格畸变，即与溶质原子相邻的溶剂原子要偏离其平衡位置，如图 3-3 所示。当溶质原子比溶剂原子半径大时，则溶质原子将排挤它周围的溶剂原子；若溶质原子小于溶剂原子，则其周围的溶剂原子将向溶质原子靠拢。不难理解，形成这样的状态必然引起能量的升高，这种升高的能量称为晶格畸变能。组元间的原子半径相差越大，晶格畸变能越高，晶格便越不稳定。同样，当溶质原子溶入越多时，则单位体积的晶格畸变能也越高，直至溶剂晶格不能再维持时，便达到了固溶体的固溶度极限。如此时再继续加入溶质原子，溶质原子将不再能溶入固溶体中，只能形成其它新相。

##### 2. 负电性因素

如果溶质原子与溶剂原子的负电性相差很大，即两者之间化学亲和力很大时，则它们往往形成比较稳定的金属化合物，即使形成固溶体，其固溶度往往也较小。

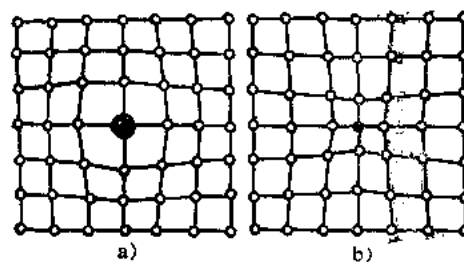


图3-3 固溶体中大 a) 小 b) 溶质原子所引起的点阵畸变示意图

在元素周期表中，在同一周期里，元素的负电性自左至右依次递增；在同一族里，自下而上依次递增。两元素的负电性相差越大，即在元素周期表中的位置相距越远，表示越不利于形成固溶体。若两元素间的负电性相差越小，则越易形成固溶体，其形成的固溶体的固溶度也越大。

### 3. 电子浓度因素

在研究以 I B 族金属为基的合金（即铜基、银基和金基）时，发现这样一个经验规律：在尺寸因素比较有利的情况下，溶质元素的原子价越高，则其在 Cu、Ag、Au 中的溶解度越小。例如，二价的锌在铜中的最大溶解度为  $r_{Zn} = 38\%$ ，三价的镓为  $r_{Ga} = 20\%$ ，四价的锗为  $r_{Ge} = 12\%$ ，五价的砷为  $r_{As} = 7\%$ 。以上数值表明，溶质元素的原子价与固溶体的固溶度之间有一定的关系。进一步的分析表明，溶质原子价的影响实质上是由电子浓度决定的。根据式(3-1)可以计算出以上元素在一价铜中的溶解度达到最大值时所对应的电子浓度值，发现其电子浓度值均为 1.36。由此说明，溶质在溶剂中的溶解度受电子浓度的控制，固溶体的电子浓度有一极限值，超过此极限值，固溶体就不稳定，而要形成另外的新相。由此可见，元素的原子价越高，则其固溶度越小。

极限电子浓度值与固溶体的晶体结构类型有关，面心立方固溶体的极限电子浓度值为 1.36，而体心立方固溶体的为 1.48。

### 4. 晶体结构因素

溶质与溶剂的晶体结构类型是否相同，是它们能否形成无限固溶体的必要条件。只有晶体结构类型相同，溶质原子才有可能连续不断地置换溶剂晶格中的原子，一直到溶剂原子完全被溶质原子置换完为止。如果组元的晶格类型不同，则组元间的固溶度只能是有限的，只能形成有限固溶体。即使晶格类型相同的组元间不能形成无限固溶体，那么，其固溶度也将大于晶格类型不同的组元间的固溶度。

综上所述，原子尺寸因素、负电性因素、电子浓度因素和晶体结构因素是影响固溶体固溶度大小的四个主要因素。当以上四因素都有利时，所形成的固溶体的固溶度就可能较大，甚至形成无限固溶体。但上述的四个条件只是形成无限固溶体的必要条件，还不是充分条件，无限固溶体的形成规律，还有待于进一步研究。一般情况下，各元素间大多只能形成有限固溶体。固溶体的固溶度除与以上因素有关外，还与温度有关，温度越高，固溶度越大。因此，在高温下已达到饱和的有限固溶体，当其冷却至低温时，由于其固溶度的降低，将使固溶体发生分解而析出其它相。

#### （三）间隙固溶体

一些原子半径很小的溶质原子溶入到溶剂中时，不是占据溶剂晶格的正常结点位置，而是填入到溶剂晶格的间隙中，形成间隙固溶体，其结构如图 3-4 所示。形成间隙固溶体的溶质元素，都是一些原子半径小于 0.1nm 的非金属元素，如氢 (0.046nm)、氧 (0.061nm)、氮 (0.071nm)、碳 (0.077nm)、硼 (0.097nm)，而溶剂元素则都是过渡族元素。实践证明，只有当溶质与溶剂的原子半径比值  $r_{\text{溶质}}/r_{\text{溶剂}} < 0.59$  时，才有可能形成间隙固溶体。

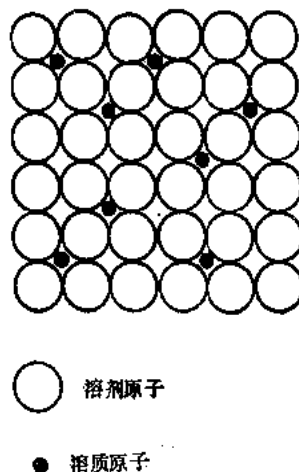


图3-4 间隙固溶体的结构示意图

间隙固溶体的固溶度不仅与溶质原子的大小有关，而且与溶剂的晶格类型有关。当溶质原子（间隙原子）溶入溶剂后，将使溶剂的晶格常数增加，并使晶格发生畸变（图3-5），溶入的溶质原子越多，引起的晶格畸变越大，当畸变量达到一定数值后，溶剂晶格将变得不稳定。当溶质原子较小时，它所引起的晶格畸变也较小，因此就可以溶入更多的溶质原子，固溶度也较大。晶格类型不同，则其中的间隙形状、大小也不同。例如面心立方晶格的最大间隙是八面体间隙，所以溶质原子都位于八面体间隙中。体心立方晶格的致密度虽然比面心立方晶格的低，但因它的间隙数量多，每个间隙的直径都比面心立方晶格的小，所以它的固溶度要比面心立方晶格的小。

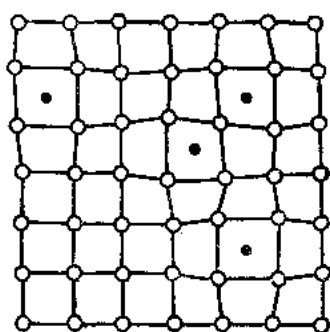


图3-5 间隙固溶体中的晶格畸变

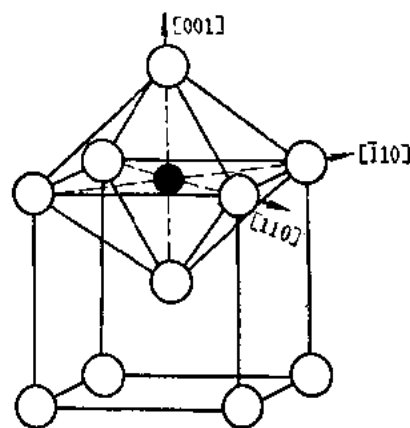


图3-6 间隙原子在体心立方晶格中的位置

碳、氮与铁形成的间隙固溶体是钢中的重要合金相。在面心立方的 $\gamma$ -Fe中，碳、氮原子位于间隙较大的八面体间隙中。在体心立方的 $\alpha$ -Fe中，虽然四面体间隙较八面体间隙大，但是C、N原子仍是位于八面体间隙中。这是因为体心立方晶格的八面体间隙是不对称的，在 $\langle 001 \rangle$ 方向间隙半径比较小，只有 $\frac{a}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.067a$ ，而在 $\langle 110 \rangle$ 方向，间隙半径为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.274a$ ，所以当碳（或氮）原子填入八面体间隙时受到 $\langle 001 \rangle$ 方向两个原子的压力较大，而受到 $\langle 110 \rangle$ 方向四个原子的压力则较小（图3-6）。总的说来，C、N原子溶入八面体间隙所受到的阻力比溶入四面体间隙的小，所以它们易溶入八面体间隙中。由于八面体间隙本身不对称，所以C、N原子溶入后所引起的晶格畸变也是不对称的。此外，溶剂晶格中的间隙位置是有一定限度的，所以间隙固溶体只能是有限固溶体。

#### （四）固溶体的结构

虽然固溶体仍保持着溶剂的晶格类型，但若与纯组元相比，结构还是发生了变化，有的变化还相当大，主要表现在以下几个方面。

##### 1. 晶格畸变

由于溶质与溶剂的原子大小不同，因而在形成固溶体时，必然在溶质原子附近的局部范围内造成晶格畸变，并因此而形成一弹性应力场。晶格畸变的大小可由晶格常数的变化所反映。对置换固溶体来说，当溶质原子较溶剂原子大时，晶格常数增加；反之，当溶质原子较

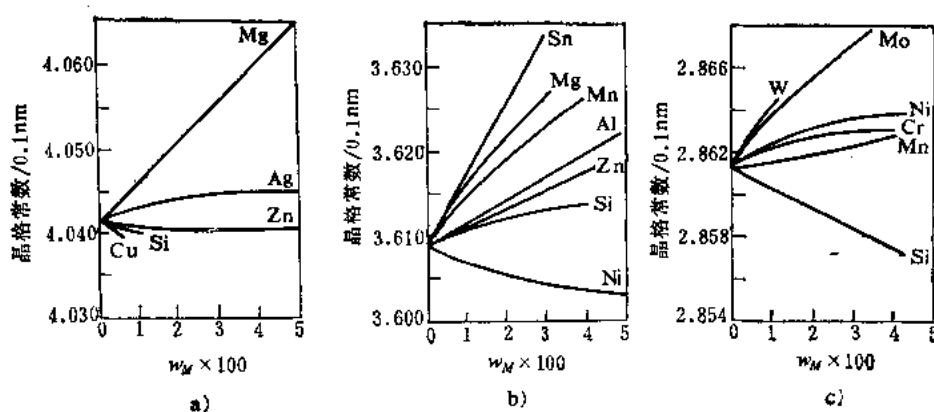


图3-7 各元素溶入铝、铜、铁中形成置换固溶体时的晶格常数的变化

a) Al b) Cu c) Fe M—表示金属元素

溶剂原子小时，则晶格常数减小。形成间隙固溶体时，晶格常数总是随着溶质原子的溶入而增大。工业上常见的以铝、铜、铁为基的固溶体，其晶格常数的变化如图 3-7 所示。

## 2. 偏聚与有序

长期以来，人们认为溶质原子在固溶体中的分布是统计的、均匀的和无序的，如图 3-8 a 所示。但经 X 射线精细研究表明，溶质原子在固溶体中的分布，总是在一定程度上偏离完全无序状态，存在着分布的不均匀性，当同种原子间的结合力大于异种原子间的结合力时，溶质原子倾向于成群地聚集在一起，形成许多偏聚区（图 3-8 b）；反之，当异种原子（即溶质原子和溶剂原子）间的结合力较大时，则溶质原子的近邻皆为溶剂原子，溶质原子倾向于按一定的规则呈有序分布，这种有序分布通常只在短距离小范围内存在，称之为短程有序（图 3-8 c）。

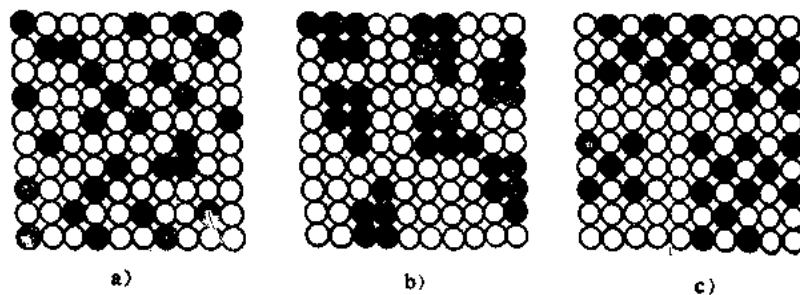


图3-8 固溶体中溶质原子分布情况示意图

a) 无序分布 b) 偏聚分布 c) 短程有序分布

## 3. 有序固溶体

具有短程有序的固溶体，当低于某一温度时，可能使溶质和溶剂原子在整个晶体中都按一定的顺序排列起来，即由短程有序转变为长程有序，这样的固溶体称为有序固溶体。有序固溶体有确定的化学成分，可以用化学式来表示。例如在 Cu-Au 合金中，当两组元的原子数之比（即 Cu: Au）等于 1:1 (CuAu) 和 3:1 (Cu<sub>3</sub>Au) 时，在缓慢冷却条件下，两种元素的原子在固溶体中将由无序排列转变为有序排列，铜、金原子在晶格中均占有确定的位置，如图 3-9 所示，对 CuAu 来说，铜原子和金原子按层排列于 (001) 晶面上，一层晶面

上全部是铜原子，相邻的一层全部是金原子。由于铜原子较小，故使原来的面心立方晶格略变形为  $c/a = 0.93$  的四方晶格。对于  $\text{Cu}_3\text{Au}$  来说，金原子位于晶胞的顶角上，铜原子则占据面心位置。

当有序固溶体加热至某一临界温度时，将转变为无序固溶体，而在缓慢冷却至这一温度时，又可转变为有序固溶体。这一转变过程称为有序化，发生有序化的临界温度称为固溶体的有序化温度。

由于溶质和溶剂原子在晶格中占据着确定的位置，因而发生有序化转变时有时会引起晶格类型的改变。严格说来，有序固溶体实质上是介于固溶体和化合物之间的一种相，但更接近于金属化合物。当无序固溶体转变为有序固溶体时，性能发生突变：硬度及脆性显著增加，而塑性和电阻则明显降低。

#### （五）固溶体的性能

一般说来，固溶体的硬度、屈服强度和抗拉强度等总是比组成它的纯金属的平均值高，随着溶质原子浓度的增加，硬度和强度也随之提高。溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，所引起的晶格畸变也越大，强化效果则越好。由于间隙原子造成的晶格畸变比置换原子的大，所以其强化效果也较好。在塑性韧性方面，如延伸率、断面收缩率和冲击功等，固溶体要比组成它的两个纯金属的平均值低，但比一般化合物要高得多。因此，综合起来看，固溶体比纯金属和化合物具有较为优越的综合机械性能，因此，各种金属材料总是以固溶体为其基体相。

在物理性能方面，随着溶质原子浓度的增加，固溶体的电阻率升高，电阻温度系数下降。因此工业上应用的精密电阻和电热材料等，都广泛应用固溶体合金。

### 二、金属化合物

在合金中，除了固溶体外，还可能形成金属化合物。金属化合物是合金组元间发生相互作用而形成的一种新相，又称为中间相，其晶格类型及性能均不同于任一组元，一般可以用分子式来大致表示其组成。在金属化合物中，除离子键、共价键外，金属键也参予作用，因而它具有一定的金属性质，所以称之为金属化合物。碳钢中的  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、黄铜中的  $\text{CuZn}$ 、铝合金中的  $\text{CuAl}_2$  等都是金属化合物。

由于结合键和晶格类型的多样性，使金属化合物具有许多特殊的物理化学性能，其中已有不少正在开发应用，做为新的功能材料和耐热材料，对现代科学技术的进步起着重要的推动作用。例如具有半导体性能的金属化合物砷化镓 ( $\text{GaAs}$ )，其性能远远超过了现正广泛应用的硅半导体材料，目前正应用在发光二极管的制造上，作为超高速电子计算机的元件已引起了世界的关注。此外，能记住原始形状的记忆合金  $\text{NiTi}$  和  $\text{CuZn}$ ，具有低热中子俘获截面的核反应堆材料  $\text{Zr}_3\text{Al}$ ，能作为新一代能源的储氢材料  $\text{LaNi}_5$  等等。对于工业上应用最广泛的结构材料和工具材料，由于金属化合物一般均具有较高的熔点、硬度和脆性，当合金中出现金属化合物时，将使合金的强度、硬度、耐磨性及耐热性提高（但塑性和韧性有所降低），因此金属化合物已是这些材料中不可缺少的合金相。

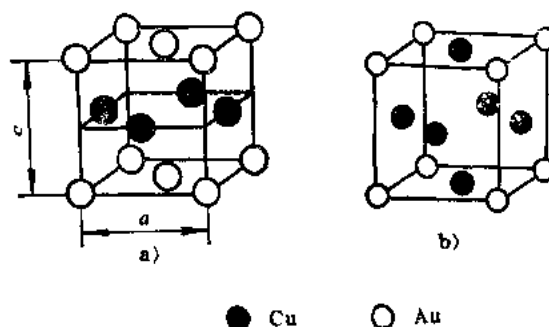


图3-9 有序固溶体的晶体结构

a)  $\text{CuAu}$  b)  $\text{Cu}_3\text{Au}$

影响金属化合物的形成及结构的主要因素有负电性、电子浓度和原子尺寸等因素，每一种影响因素都对应着一类化合物，例如正常价化合物、电子化合物以及间隙相和间隙化合物。下面扼要进行介绍。

### (一) 正常价化合物

正常价化合物通常是由金属元素与周期表中第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族元素组成的。例如  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Pb}$ 、 $\text{MgS}$ 、 $\text{MnS}$  等，其中  $\text{Mg}_2\text{Si}$  是铝合金中常见的强化相， $\text{MnS}$  则是钢铁材料中常见的夹杂物。

正常价化合物具有严格的化合比，成分固定不变，可用化学式表示。这类化合物一般具有较高的硬度，脆性较大。

### (二) 电子化合物

电子化合物是由第Ⅰ族或过渡族金属元素与第Ⅱ至第Ⅴ族金属元素形成的金属化合物，它不遵守原子价规律，而是按照一定电子浓度的比值形成的化合物，电子浓度不同，所形成的化合物的晶格类型也不同。例如电子浓度为  $3/2$  ( $21/14$ ) 时，具有体心立方晶格，简称为  $\beta$  相；电子浓度为  $21/13$  时，为复杂立方晶格，称为  $\gamma$  相；电子浓度为  $21/12$  时，则为密排六方晶格，称为  $\epsilon$  相。表 3-1 列出了一些铜合金中常见的电子化合物。

表3-1 铜合金中常见的电子化合物

合 金 系	电 子 浓 度		
	$\frac{3}{2} \left( \frac{21}{14} \right) \beta$ 相	$\frac{21}{13} \gamma$ 相	$\frac{7}{4} \left( \frac{21}{12} \right) \epsilon$ 相
	晶 体 结 构		
	体 心 立 方	复 杂 立 方	密 排 六 方
Cu-Zn	$\text{CuZn}$	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	$\text{CuZn}_3$
Cu-Sn	$\text{Cu}_5\text{Sn}$	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	$\text{Cu}_5\text{Sn}$
Cu-Al	$\text{Cu}_9\text{Al}$	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$\text{Cu}_5\text{Al}_3$
Cu-Si	$\text{Cu}_5\text{Si}$	$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	$\text{Cu}_5\text{Si}$

电子化合物虽然可以用化学式表示，但其成分可以在一定的范围内变化，因此可以把它看作是以化合物为基的固溶体。电子化合物具有很高的熔点和硬度，但脆性很大。

### (三) 间隙相和间隙化合物

间隙相和间隙化合物主要受组元的原子尺寸因素控制，通常是由过渡族金属与原子半径很小的非金属元素氢、氮、碳、硼所组成。根据非金属元素（以 X 表示）与金属元素（以 M 表示）原子半径的比值，可将其分为两类：当  $r_X/r_M < 0.59$  时，形成具有简单结构的化合物，称为间隙相；当  $r_X/r_M > 0.59$  时，则形成具有复杂晶体结构的化合物，称为间隙化合物。由于氢和氮的原子半径较小，所以过渡族金属的氢化物和氮化物都是间隙相。硼的原子半径最大，所以过渡族金属的硼化物都是间隙化合物。碳的原子半径也比较大，但比硼的小，所以一部分碳化物是间隙相，另一部分则为间隙化合物。

#### 1. 间隙相

间隙相都具有简单的晶体结构，如面心立方、体心立方、密排六方或简单立方等，金属原子位于晶格的正常结点上，非金属原子则位于晶格的间隙位置。间隙相的化学成分可以用简单的分子式表示： $\text{M}_n\text{X}$ 、 $\text{M}_2\text{X}$ 、 $\text{MX}$ 、 $\text{MX}_2$ ，但是它们的成分可以在一定的范围内变动，

这是由于间隙相的晶格中的间隙未被填满，即某些本应为非金属原子占据的位置出现空位，相当于以间隙相为基的固溶体，这种以缺位方式形成的固溶体称为缺位固溶体。

间隙相不但可以溶解组元元素，而且可以溶解其它间隙相，有些具有相同结构的间隙相甚至可以形成无限固溶体，如  $\text{TiC-ZrC}$ 、 $\text{TiC-VC}$ 、 $\text{TiC-NbC}$ 、 $\text{TiC-TaC}$ 、 $\text{ZrC-NbC}$ 、 $\text{ZrC-TaC}$ 、 $\text{VC-NbC}$ 、 $\text{VC-TaC}$  等。

应当指出，间隙相与间隙固溶体之间有本质的区别，间隙相是一种化合物，它具有与其组元完全不同的晶体结构，而间隙固溶体则仍保持着溶剂组元的晶格类型。钢中常见到的间隙相如表 3-2 所示。

表3-2 钢中常见的间隙相

间隙相的化学式	钢 中 的 间 隙 相	结 构 类 型
$M_4X$	$\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Mn}_4\text{N}$	面 心 立 方
$M_2X$	$\text{Ti}_2\text{H}$ 、 $\text{Zr}_2\text{H}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{V}_2\text{N}$ 、 $\text{Mn}_2\text{C}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$	密 排 六 方
MX	$\text{TaC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{VN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{ZrH}$ 、 $\text{TiH}$	面 心 立 方
	$\text{TaH}$ 、 $\text{NbH}$	体 心 立 方
	$\text{WC}$ 、 $\text{MoN}$	简 单 立 方
$\text{MX}_2$	$\text{TiH}_2$ 、 $\text{ThH}_2$ 、 $\text{ZnH}_2$	面 心 立 方

间隙相具有极高的熔点和硬度（表 3-3），具有明显的金属特性，如具有金属光泽和良好的导电性。它们是硬质合金的重要相组成，用硬质合金制作的高速切削刀具、拉丝模及各种冷冲模具已得到了广泛地应用。间隙相还是合金工具钢和高温金属陶瓷的重要组成相。此外，用渗入或涂层的方法使钢的表面形成含有间隙相的薄层，可显著增加钢的表面硬度和耐磨性，延长零件的使用寿命。

## 2. 间隙化合物

间隙化合物一般具有复杂的晶体结构，Cr、Mn、Fe 的碳化物均属此类。它的种类很多，在合金钢中经常遇到的有  $M_3C$ （如  $\text{Fe}_3C$ 、 $\text{Mn}_3C$ ）、 $M_7C_3$ （如  $\text{Cr}_7C_3$ ）、 $M_{23}C_6$ （如  $\text{Cr}_{23}C_6$ ）和  $M_6C$ （如  $\text{Fe}_3W_3C$ 、 $\text{Fe}_4W_2C$ ）等。其中的  $\text{Fe}_3C$  是钢铁材料中的一种基本组成相，称为渗碳体。 $\text{Fe}_3C$  中的铁原子可以被其它金属原子（如 Mn、Cr、Mo、W 等）所置换，形成以间隙化合物为基的固溶体，如  $(\text{FeMn})_3C$ 、 $(\text{FeCr})_3C$  等，称为合金渗碳体。其它的间隙化合物中金属原子也可被其它金属元素置换。

间隙化合物也具有很高的熔点和硬度，但与间隙相比，它们的熔点和硬度要低些，而且加热时也较易分解。这类化合物是碳钢及合金钢中的重要组成相。钢中常见的碳化物的硬度及熔点列于表 3-3。

表3-3 钢中常见碳化物的硬度及熔点

类 型	间 隙 相								间隙化合物	
	NbC	W <sub>2</sub> C	WC	Mo <sub>2</sub> C	TaC	TiC	ZrC	VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fe <sub>3</sub> C
熔点/°C	3770±125	3130	2867	2960±50	4150±140	3410	3805	3023	1577	1227
硬度HV	2050	—	1730	1480	1550	2850	2840	2010	1650	~800

### § 3-3 二元合金相图的建立

纯金属结晶后只能得到单相的固体，合金结晶后，既可获得单相的固溶体，也可获得单相的金属化合物，但更常见的是获得既有固溶体又有金属化合物的多相组织。组元不同，获得的固溶体和化合物的类型也不同，即使组元确定之后，结晶后所获得的相的性质，数目及其相对含量也随着合金成分和温度的变化而变化，即在不同的成分和温度时，合金将以不同的状态存在。为了研究不同合金系中的状态与合金成分和温度之间的变化规律，就要利用相图这一工具。

相图是表示合金系中合金的状态与温度、成分间的关系的图解，是表示合金系在平衡条件下，在不同温度、成分下的各相关系的图解，因此，又称之为状态图或平衡图。利用相图，可以一目了然地了解不同成分的合金在不同温度下的平衡状态，它存在哪些相，相的成分及相对含量如何，以及在加热或冷却时，可能发生哪些转变等，显然，相图是研究金属材料的一个十分重要的工具。

#### 一、二元相图的表示方法

合金存在的状态通常由合金的成分、温度和压力三个因素确定，合金的化学成分变化时，则合金中所存在的相及相的相对含量也随之发生变化，同样，当温度和压力发生变化时，合金所存在的状态也要发生改变。由于合金的熔炼，加工处理等都是在常压下进行，所以合金的状态可由合金的成分和温度两个因素确定。对于二元系合金来说，通常用横坐标表示成分，纵坐标表示温度，如图 3-10 所示。横坐标上的任一点均表示一种合金的成分，如  $A$ 、 $B$  两点表示组成合金的两个组元， $C$  点的成分为  $w_B = 40\%$ ， $w_A = 60\%$ ， $D$  点的成分为  $w_B = 60\%$ ， $w_A = 40\%$  等。

在成分和温度坐标平面上的任意一点称为表象点，一个表象点的坐标值表示一个合金的成分和温度。如图 3-10 中的  $E$  点表示合金的成分为  $w_A = 40\%$ ， $w_B = 60\%$ ，温度为  $500^\circ\text{C}$ 。

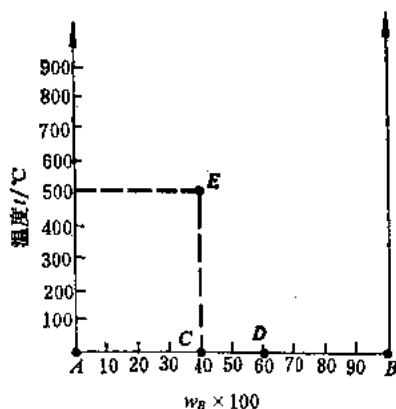


图3-10 二元合金相图的坐标

#### 二、二元合金相图的测定方法

建立相图的方法有实验测定和理论计算两种，但目前所用的相图大部分都是根据实验方法建立起来的。通过实验测定相图时，首先要配制一系列成分不同的合金，然后再测定这些合金的相变临界点（温度），如液相向固相转变的临界点（结晶温度），固态相变临界点，最后把这些点标在温度—成分坐标图上，把各相同意义的点联结成线，这些线就在坐标图中划分出一些区域，这些区域即称为相区，将各相区所存在的相的名称标出，相图的建立工作即告完成。

测定临界点的方法很多，如热分析法、金相法、膨胀法、磁性法、电阻法、X射线结构分析法等。除金相法及X射线结构分析法外，其它方法都是利用合金的状态发生变化时，将引起合金某些性质的突变来测定其临界点的。下面以Cu-Ni合金为例，说明用热分析法测定二元合金相图的过程。

首先配制一系列不同成分的Cu-Ni合金,测出从液态到室温的冷却曲线。图3-11 a 给出纯铜、镍的含量 $w_{Ni}$ 分别为30%、50%、70%的Cu-Ni合金及纯镍的冷却曲线。可见,纯铜和纯镍的冷却曲线都有一水平阶段,表示其结晶的临界点。其它三种合金的冷却曲线都没有水平阶段,但有两次转折,两个转折点所对应的温度代表两个临界点,表明这些合金都是在一个温度范围内进行结晶的,温度较高的临界点是结晶开始的温度,称为上临界点,温度较低的临界点是结晶终了的温度,称为下临界点。结晶开始后,由于放出结晶潜热,以致使温度的下降变慢,在冷却曲线上出现了一个转折点;结晶终了后,不再放出结晶潜热,温度的下降变快,于是又出现了一个转折点。

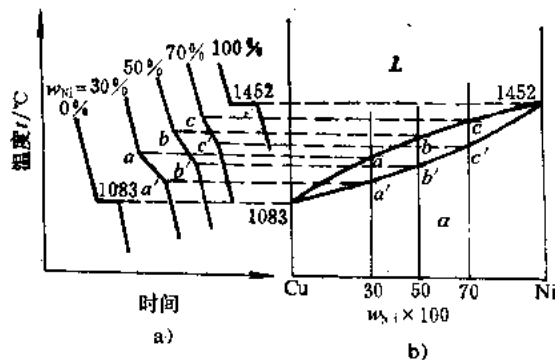


图3-11 用热分析法建立Cu-Ni相图

a) 冷却曲线 b) 相图

然后,将上述的临界点标在以温度为纵坐标,成分为横坐标的平面图中,再将两类临界点连接起来,就得到图3-8 b所示的Cu-Ni相图。其中上临界点的连线称为液相线,表示合金结晶的开始温度或加热过程中熔化终了的温度;下临界点的连线称为固相线,表示合金结晶终了的温度或在加热过程中开始熔化的温度。这两条曲线把Cu-Ni合金相图分成三个相区:在液相线之上,所有的合金都处于液态,是液相单相区,以L表示;在固相线以下,所有的合金都已结晶完毕,处于固态,是固相单相区,经X射线结构分析或金相分析表明,所有的合金都是单相固溶体,以 $\alpha$ 表示;在液相线和固相线之间,合金已开始结晶,但结晶过程尚未结束,是液相和固相的两相共存区,以 $\alpha + L$ 表示。至此,相图的建立工作即告完成。

为了精确地测定相图,应配制较多数目的合金,采用高纯度金属和先进的实验设备,并同时采用几种不同的方法进行测定。

### 三、相律及杠杆定律

#### (一) 相律及其应用

相律是检验、分析和使用相图的重要工具,所测定的相图是否正确,要用相律检验,在研究和应用相图时,也要用到相律。相律是表示在平衡条件下,系统的自由度、组元数和相数之间的关系,是系统的平衡条件的数学表达式。相律可用下式表示:

$$f = c - p + 2 \quad (3-2)$$

当系统的压力为常数时,则为:

$$f = c - p + 1 \quad (3-3)$$

式中, $c$ 是系统的组元数, $p$ 为平衡条件下系统中的相数, $f$ 为自由度。所谓自由度是指在保持合金系的相的数目不变的条件下,合金系中可以独立改变的、影响合金状态的内部及外部因素的数目。影响合金状态的因素有合金的成分、温度和压力,当压力不变时,则合金的状态由成分和温度两个因素确定。因此,对纯金属而言,成分固定不变,只有温度可以独立改变,所以纯金属的自由度数最多只有一个。而对二元系合金来说,已知一个组元的含量,则合金的成分即可确定,因此合金成分的独立变量只有一个,再加上温度因素,所以二元合金的自由度数最多为二个,依次类推,三元系合金的自由度数最多为三个,四元系为四

个……。

下面讨论应用相律的几个例子。

### 1. 利用相律可以确定系统中可能存在的最多平衡相数

例如对单元系来说，组元数  $c = 1$ ，由于自由度不可能出现负值，所以当  $f = 0$  时，同时共存的平衡相数应具有最大值，代入相律公式 (3-3)，即得

$$P = 1 - 0 + 1 = 2$$

可见，对单元系来说，同时共存的平衡相数不超过二个。例如，纯金属结晶时，温度固定不变，自由度为零，同时共存的平衡相为液、固两相。但这并不是说，单元系中能够出现的相数不能超过二个，而是说，在某一固定的温度下，单元系的各种不同的相中只能有两个同时存在，而其它各相则在别的条件下存在。

同样，对二元系来说，组元数  $c = 2$ ，当  $f = 0$  时， $P = 2 - 0 + 1 = 3$ ，说明二元系中同时共存的平衡相数最多为三个。

### 2. 利用相律可以解释纯金属与二元合金结晶时的一些差别

例如纯金属结晶时存在液、固两相，其自由度为零，说明纯金属在结晶时只能在恒温下进行。二元合金结晶时，在两相平衡条件下，其自由度  $f = 2 - 2 + 1 = 1$ ，说明此时还有一个可变因素（温度），因此，二元合金将在一定温度范围内结晶。如果二元合金出现三相平衡共存时，则其自由度  $f = 2 - 3 + 1 = 0$ ，说明此时的温度不但恒定不变，而且三个相的成分也恒定不变，结晶只能在各个因素完全恒定不变的条件下进行。

### (二) 杠杆定律

在合金的结晶过程中，随着结晶过程的进行，合金中各个相的成分以及它们的相对含量都在不断地发生着变化。对于某一具体合金来说，不但需要了解相的成分，而且还需要了解相的相对含量，杠杆定律正是用来解决这一问题的。在二元系合金中，用杠杆定律确定相的相对含量，主要适用于两相区，因为对单相区来说无此必要，而三相区又无法确定，这是由于在三相恒温线上，三个相可以任何比例相平衡之故。

要确定相的相对含量，首先必须确定相的成分。根据相律可知，当二元系处于两相共存时，其自由度为 1，这说明只有一个独立变量，例如温度可变，那么两个平衡相的成分均随温度的变化而改变，事实上，这是两个平衡相的成分随温度而变化的平衡曲线。当温度恒定时，自由度为零，两个平衡相的成分也随之固定不变。两个相成分点之间的连线（等温线）称为连接线。实际上两个平衡相成分点即为连接线与两条平衡曲线的交点，下面以 Cu-Ni 合金为例进行说明。

如图 3-12 所示，在 Cu-Ni 二元相图中，液相线是表示液相的成分随温度变化的平衡曲线，固相线是表示固相的成分随温度变化的平衡曲线，镍的含量为  $C\%$  的合金 I 在温度  $t_1$  时，处于两相平衡状态，即  $L \rightleftharpoons \alpha$ ，要确定液相  $L$  和固相  $\alpha$  的成分，可通过温度  $t_1$  作一水平线段  $arb$ ，分别与液、固相线相交于  $a$  和  $b$ ， $a$ 、 $b$  两点在成分坐标轴上的投影  $C_L$  和  $C_\alpha$ ，即分别表示液、固两相的成分。

下面计算液相和固相在温度  $t_1$  时的相对含量。设合金的总质量为 1，液相的质量为  $W_L$ ，固体的质量为  $W_\alpha$ ，则有

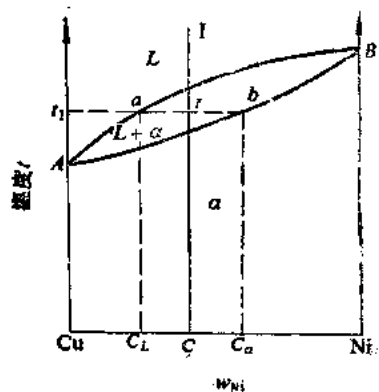


图3-12 杠杆定律的证明

$$W_L + W_a = 1$$

此外, 合金 I 中的含镍量应等于液相中镍的含量与固相中镍的含量之和, 即

$$W_L \cdot C_L + W_a \cdot C_a = 1 \cdot C$$

由以上两式可以得出

$$\frac{W_L}{W_a} = \frac{rb}{ar} \quad (3-4)$$

如果将合金 I 成分 C 的 r 点看做支点, 将  $W_L$ 、 $W_a$  看做作用于 a 和 b 的力, 则按力学的杠杆原理就可得出式 (3-4) (图3-13)。因此将上式称为杠杆定律, 但这只是一种比喻。

式 (3-4) 也可以换写成下列形式:

$$W_L = \frac{rb}{ab} \times 100\%$$

$$W_a = \frac{ar}{ab} \times 100\%$$

这两式可以直接用来求出两相的含量。

值得注意的是, 在推导杠杆定律的过程中, 并没有涉及 Cu-Ni 相图的性质, 而是基于相平衡的一般原理导出的。因而不管怎样的系统, 只要满足相平衡的条件, 那么在两相共存时, 其两相的含量都能用杠杆定律确定。

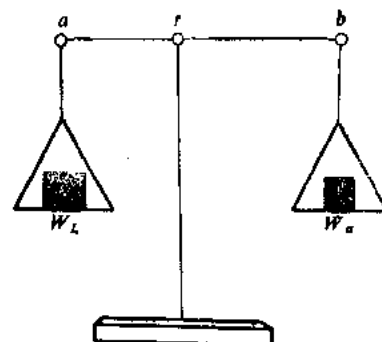


图3-13 杠杆定律的力学比喻

### § 3-4 匀晶相图及固溶体的结晶

两组元不但在液态无限互溶, 而且在固态也无限互溶的二元合金系所形成的相图, 称为匀晶相图。具有这类相图二元合金系主要有: Cu-Ni、Ag-Au、Cr-Mo、Cd-Mg、Fe-Ni、Mo-W 等等。在这类合金中, 结晶时都是从液相结晶出单相的固溶体, 这种结晶过程称为匀晶转变。应该指出, 几乎所有的二元合金相图都包含有匀晶转变部分, 因此掌握这一类相图是学习二元合金相图的基础。现以 Cu-Ni 相图为例进行分析。

#### 一、相图分析

Cu-Ni 二元合金相图如图 3-14 所示。该相图十分简单, 只有两条曲线, 上面一条是液相线, 下面一条是固相线, 液相线和固相线把相图分为三个区域: 即液相区 L、固相区 a 以及液、固两相并存区 L + a。

#### 二、固溶体合金的平衡结晶过程

平衡结晶是指合金在极缓慢冷却条件下进行结晶的过程。下面以  $w_{Ni} = 30\%$  的 Cu-Ni 合金为

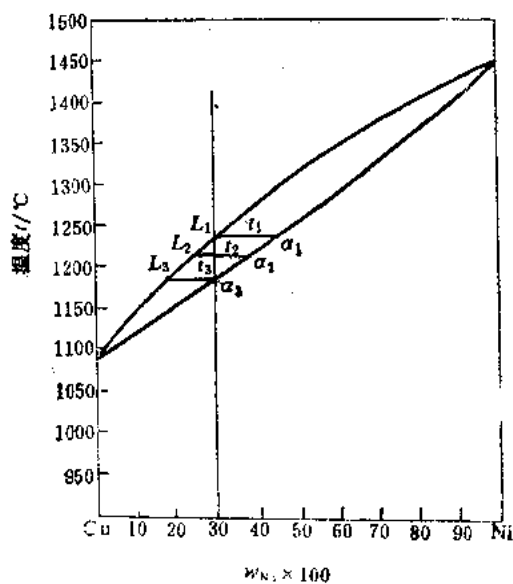


图3-14 Cu-Ni相图及典型合金平衡结晶过程分析

例进行分析。

由图 3-14 可以看出, 当合金自高温缓慢冷至  $t_1$  温度时, 开始从液相中结晶出  $\alpha$  固溶体, 根据平衡相成分的确定方法, 可知其成分为  $L_1$ , 此时的相平衡关系是  $L_1 \rightleftharpoons \alpha_1$ 。由图中可见,  $\alpha_1$  中的镍的含量超过了合金的镍的含量。运用杠杆定律, 可以求出  $\alpha_1$  的含量为零, 说明在温度  $t_1$  时, 结晶刚刚开始, 实际固相尚未形成。当温度缓慢冷至  $t_2$  温度时, 便有一定数量的  $\alpha$  固溶体结晶出来, 此时的固相成分为  $\alpha_2$ , 液相成分为  $L_2$ 。合金的相平衡关系是:  $L_2 \rightleftharpoons \alpha_2$ 。为了达到这种平衡, 除了在  $t_2$  温度直接从液相中结晶出的  $\alpha_2$  外, 原有的  $\alpha_1$  相也必须改变为与  $\alpha_2$  相同的成分。与此同时, 液相成分也由  $L_1$  向  $L_2$  变化。在温度不断下降过程中,  $\alpha$  的成分将不断地沿固相线变化, 液相成分也将不断地沿液相线变化。同时,  $\alpha$  相的数量不断增多, 而液相  $L$  的数量不断减少, 两相的含量可用杠杆定律求出。

当冷却到  $t_3$  温度时, 最后一滴液体结晶成固溶体, 结晶終了, 得到了与原合金成分相同的  $\alpha$  固溶体。图 3-15 示意地说明了该合金平衡结晶时的组织变化过程。

固溶体合金的结晶过程也是一个形核和长大的过程, 形核的方式可以是均匀形核, 也可以是依靠外来质点的非均匀形核。和纯金属相同, 固溶体在形核时, 既需要结构起伏, 以满足其晶核大小超过一定临界值的要求, 又需要能量起伏, 以满足形成新相对形核功的要求。此外, 由于固溶体结晶时所结晶出的固相成分与原液相的成分不同, 因此它还需要成分(浓度)起伏。

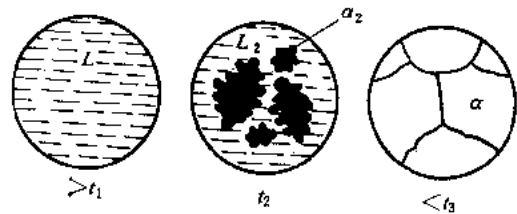


图3-15 固溶体合金平衡结晶过程示意图

通常所说的液态合金成分是指的宏观平均成分, 但是, 从微观角度来看, 由于原子运动的结果, 在任一瞬间, 液相中总会有某些微小体积可能偏离液相的平均成分, 这些微小体积的成分、大小和位置都是在不断地变化着, 这就是成分起伏。固溶体合金的形核地点便是在那些结构起伏、能量起伏和成分起伏都能满足要求的地方。结晶时过冷度越大, 临界晶核半径越小, 形核时所需的能量起伏越小, 同时结晶出来的固相成分和原液相成分也越接近, 即越容易满足对成分起伏的要求。可见, 过冷度越大, 固溶体合金的形核率越大, 越容易获得细小的晶粒组织。

和纯金属不同, 固溶体合金的结晶有其显著特点, 主要表现在以下两个方面:

#### 1. 异分结晶

固溶体合金结晶时所结晶出的固相成分与液相的成分不同, 这种结晶出的晶体与母相化学成分不同的结晶称为异分结晶, 或称选择结晶。而纯金属结晶时, 所结晶出的晶体与母相的化学成分完全一样, 所以称之为同分结晶。既然固溶体的结晶属于异分结晶, 那么在结晶时的溶质原子必然要在液相和固相之间重新分配, 这种溶质原子的重新分配程度通常用分配系数表示。平衡分配系数  $k_0$  定义为: 在一定温度下, 固液两平衡相中的溶质浓度之比值, 即

$$k_0 = C_\alpha / C_L \quad (3-5)$$

式中,  $C_\alpha$  和  $C_L$  为固相和液相的平衡浓度。假定液相线和固相线为直线, 则  $k_0$  为常数, 如图 3-16 所示。当液相线和固相线随着溶质浓度的增加而降低时, 则  $k_0 < 1$ , 如图 3-16 a 所示; 反之, 则  $k_0 > 1$ , 如图 3-16 b 所示。

显然, 当  $k_0 < 1$  时,  $k_0$  值越小, 则液相线和固相线之间的水平距离越大; 当  $k_0 > 1$  时,  $k_0$  值越大, 则液相线和固相线之间的水平距离也越大。 $k_0$  值的大小, 实际上反映了溶质组元重新分配的强弱程度。

## 2. 固溶体合金的结晶需要一定的温度范围。

固溶体合金的结晶需要在一定的温度范围内进行, 在此温度范围内的每一温度下, 只能结晶出来一定数量的固相。随着温度的降低, 固相的数量增加, 同时固相的成分和液相的成分分别沿着固相线和液相线而连续地改变, 直至固相线的成分与原合金的成分相同时, 才结晶完毕。这意味着, 固溶体合金在结晶

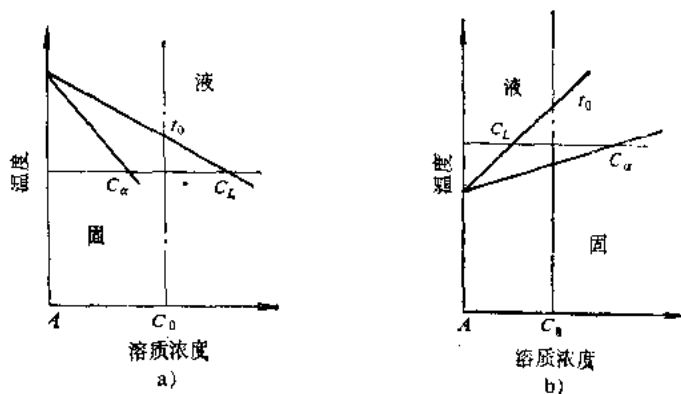


图3-16 分配系数

a)  $k_0 < 1$  b)  $k_0 > 1$

时, 始终进行着溶质和溶剂原子的扩散过程, 其中不但包括液相和固相内部原子的扩散, 而且包括固相与液相通过界面进行的原子互扩散, 这就需要足够长的时间, 才得以保证平衡结晶过程的进行。

由此可见, 固溶体合金在结晶时, 溶质和溶剂原子必然要发生重新分配, 而这种重新分配的结果, 又要导致原子之间的相互扩散, 对此, 下面作进一步的分析说明。

由图 3-17 可知, 假如成分为  $C_0$  的合金在温度  $t_1$  时开始结晶, 按照相平衡关系, 此时形成成分为  $k_0 C_0$  的固溶体晶核。但是由于固相的晶核是在成分为  $C_0$  的原液相中形成, 因此势必要将多余的溶质原子通过固液界面向液相中排出, 使界面处的液相成分达到该温度下的平衡成分  $C_1$ , 但此时远离固液界面处的液相成分仍保持着原来的成分  $C_0$ , 这样, 在界面的邻近区域即形成了浓度梯度, 如图 3-18a 所示。由于浓度梯度的存在, 就必然引起液相内溶质  $B$  和溶剂  $A$  原子的相互扩散, 即界面处的  $B$  原子向远离界面的液相内扩散, 而远处液相内的  $A$  原子向界面处扩散, 结果使界面处的溶质原子浓度自  $C_1$  降至  $C_0$ , 如图 3-18 b 所示。但是, 在  $t_1$  温度下, 只能存在  $L_{C_1} \rightleftharpoons \alpha_{k_0 C_1}$  的相平衡, 界面处液相成分的任何偏离都将破坏这一相平衡关系, 这是不能允许的。为了保持界面处原来的相平衡关系, 只有使界面向液相中移动, 即晶体长大, 而晶体长大所排出的溶质原子使相界面处的液相浓度恢复到平衡成分  $C_1$  (图 3-18 c)。相界面处相平衡关系的重新建立, 又造成液相成分的不均匀, 出现浓度梯度, 这势必又引起原子的扩散, 破坏相平衡, 最后导致晶体进一步长大, 从而以维持原来的相平衡。如此反复, 直到液相成分全部变到  $C_1$  为止, 如图 3-18 d 所示。

当温度自  $t_1$  降至  $t_2$  时, 结晶过程的继续进行, 一方面依赖于在温度  $t_1$  时所形成晶体的继续长大, 另一方面是在温度  $t_2$  时重新形核并长大。

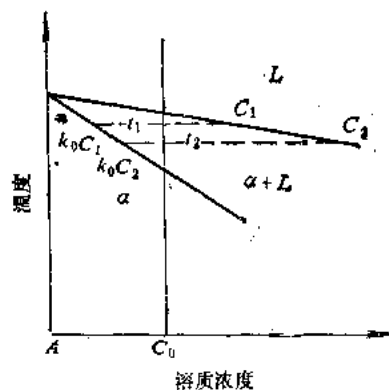
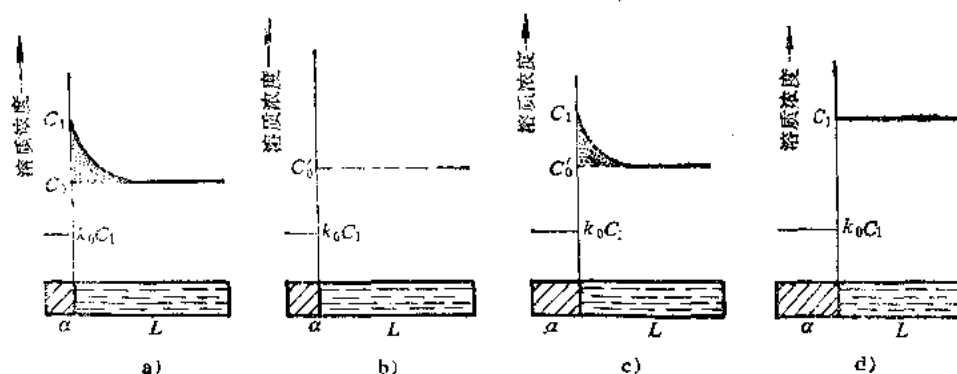
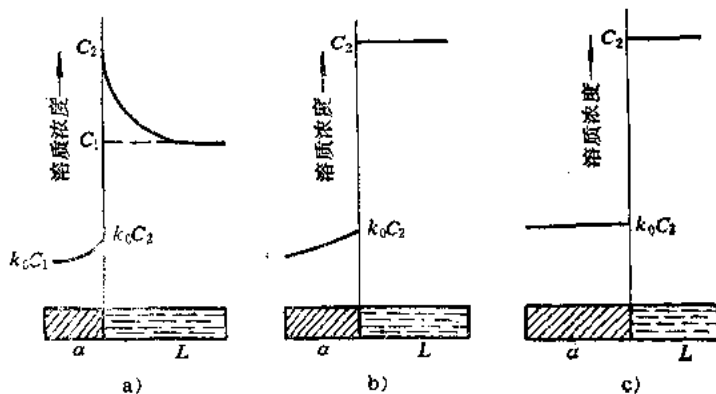


图3-17 固溶体合金的平衡结晶

图3-18 固溶体合金在温度 $t_1$ 时的结晶过程

在 $t_2$ 时的重新形核和长大过程与 $t_1$ 时相似,只不过此时液相的成分已是 $C_1$ ,新的晶核是在 $C_1$ 成分的液相中形成,且晶核的成分为 $k_0C_2$ ,与其相邻的液相成分为 $C_2$ ,建立了新的相平衡: $L_{C_2} \rightleftharpoons \alpha_{k_0C_2}$ ,远离固液界面的液相成分仍为 $C_1$ 。此外,在 $t_1$ 温度时形成的晶体在 $t_2$ 继续长大时,由于在 $t_2$ 时新生长的晶体成分为 $k_0C_2$ ,因此又出现了新旧固相间的成分不均匀问题。这样一来,无论在液相内还是在固相内都形成了浓度梯度。于是,不但在液相内存在扩散过程,而且在固相内也存在扩散过程,这就使相界面处液相和固相的浓度都发生了改变,从而破坏了相界面处的相平衡关系。这是不能允许的。为了建立 $t_2$ 温度下的相平衡关系,使相界面处的液相成分仍为 $C_2$ ,固相成分仍为 $k_0C_2$ ,只有使已结晶的固相进一步长大或由液相内结晶出新的晶体,以排出一部分溶质原子,达到相平衡时所需要的溶质浓度。这样的过程需要反复进行,一直到液相成分完全变为 $C_2$ ,固相成分完全变为 $k_0C_2$ 时,液相和固相内的相互扩散过程才会停止。由于原子在液相中扩散较快,因此液相中的成分较快地达到均匀。固相内不断地进行扩散过程,使固溶体的成分和数量逐渐达到平衡状态所要求的那样,在 $t_2$ 温度下的结晶过程完成。上述过程可以用图3-19示意地表示。

图3-19 固溶体合金在温度 $t_2$ 时的结晶过程

结晶的进一步进行,有待于进一步降低温度。

依此类推,直到温度达到 $t_0$ 时,最后一滴液体结晶成固体后,固溶体的成分完全与合金的成分( $C_0$ )一致,成为均匀的单相固溶体的多晶体组织时,结晶过程即告終了。

综上所述,可以将固溶体的结晶过程概述如下:固溶体晶核的形成(或原晶体的长大),造成相内(液相或固相)的浓度梯度,从而引起相内的扩散过程,这就破坏了相界面处的平衡(造成不平衡),因此,晶体必须长大,才能使相界面处重新达到平衡。可见,固溶体晶体的长大过程是平衡→不平衡→平衡→不平衡的辩证发展过程。

### 三、固溶体的不平衡结晶

由上述固溶体的结晶过程可知，固溶体的结晶过程是和液相及固相内的原子扩散过程密切相关的，只有在极缓慢的冷却条件下，即在平衡结晶条件下，才能使每个温度下的扩散过程进行完全，使液相或固相的整体处处均匀一致。然而在实际生产中，液态合金浇入铸型之后，冷却速度较大，在一定温度下扩散过程尚未进行完全时温度就继续下降，这样就使液相尤其是固相内保持着一定的浓度梯度，造成各相内成分的不均匀。这种偏离平衡结晶条件的结晶，称为不平衡结晶。不平衡结晶的结果，对合金的组织 and 性能有很大影响。

在不平衡结晶时，设液体中存在着充分混合条件，即液相的成分可以借助扩散、对流或搅拌等作用完全均匀化，而固相内却来不及进行扩散。显然这是一种极端情况。由图 3-20 可知，成分为  $C_0$  的合金过冷至  $t_1$  温度开始结晶，首先析出成分为  $\alpha_1$  的固相，液相的成分为  $L_1$ ，当温度下降至  $t_2$  时，析出的固相成分为  $\alpha_2$ ，它是依附在  $\alpha_1$  晶体的周围而生长的。如果是平衡结晶的话，通过扩散，晶体内部由  $\alpha_1$  成分可以变化至  $\alpha_2$ ，但是由于冷却速度快，固相内来不及进行扩散，结果使晶体内外的成分很不均匀。此时整个已结晶的固相成分为  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的平均成分  $\alpha'_1$ 。在液相内，由于能充分进行混合，使整个液相的成分时时处处均匀一致，沿液相线变化至  $L_2$ 。当温度继续下降至  $t_3$  时，结晶出的固相成分为  $\alpha_3$ ，同样由于固相内无扩散，使整个结晶固体的实际成分  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  的平均值  $\alpha'_2$ ，液相的成分沿液相线变至  $L_3$ ，此时如果是平衡结晶的话， $t_3$  温度已相当于结晶完毕的固相线温度，全部液体应当在此温度下结晶完毕，已结晶的固相成分应为合金成分  $C_0$ 。但是由于是不平衡结晶，已结晶固相的平均成分不是  $\alpha_3$ ，而是  $\alpha'_2$ ，与合金的成分  $C_0$  不同，仍有一部分液体尚未结晶，一直要到  $t_4$  温度才能结晶完毕。此时固相的平均成分由  $\alpha'_2$  变化到  $\alpha'_3$ ，与合金原始成分  $C_0$  一致。

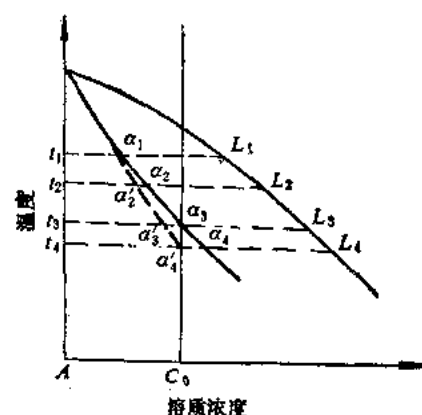


图 3-20 匀晶系合金的不平衡结晶

若把每一温度下的固相平均成分连结起来，就得到图 3-20 虚线所示的  $\alpha_1\alpha'_2\alpha'_3\alpha'_4$  固相平均成分线。但是应当指出，固相平均成分线与固相线的意义不同，固相线的位置与冷却速度无关，位置固定，而固相平均成分线则与冷却速度有关，冷却速度越大，则偏离固相线的程度越大。当冷却速度极为缓慢时，则与固相线重合。

图 3-21 为固溶体合金不平衡结晶时的组织变化示意图。由图可见，固溶体合金不平衡结晶的结果，使前后从液相中结晶出的固相成分不同，再加上冷速较快，

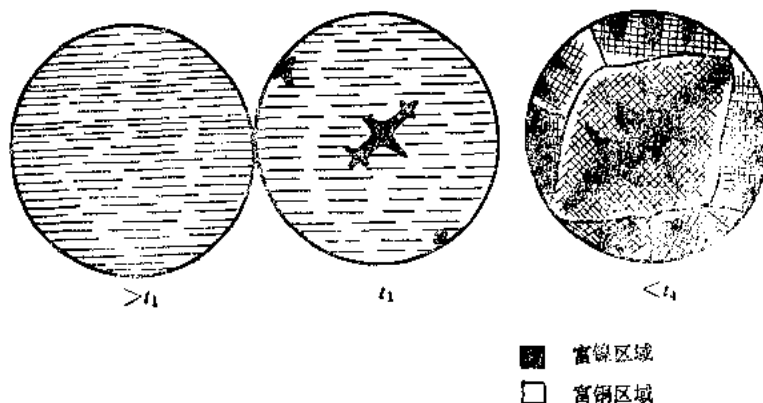


图 3-21 固溶体在不平衡结晶时的组织变化示意图

不能使成分扩散均匀,结果就使每个晶粒内部的化学成分很不均匀。先结晶的含高熔点组元较多,后结晶的含低熔点的组元较多,在晶粒内部存在着浓度差别,这种在一个晶粒内部化学成分不均匀的现象,称为晶内偏析。由于固溶体晶体通常呈树枝状,使枝干和枝间的化学成分不同,所以又称为枝晶偏析。对存在晶内偏析的组织作显微分析,即可对上述分析进行验证。图 3-22 a 为 Cu-Ni 合金的铸态组织,经浸蚀后枝干和枝间的颜色存在着明显的差别,说明它们的化学成分不同。其中枝干先结晶,含高熔点的镍较多,不易浸蚀,呈亮白色。枝间后结晶,含低熔点的铜较多,易受浸蚀,呈暗黑色。图 3-22 b 为电子探针测试结果,进一步证实了枝干富镍、枝间富铜这一枝晶偏析现象。

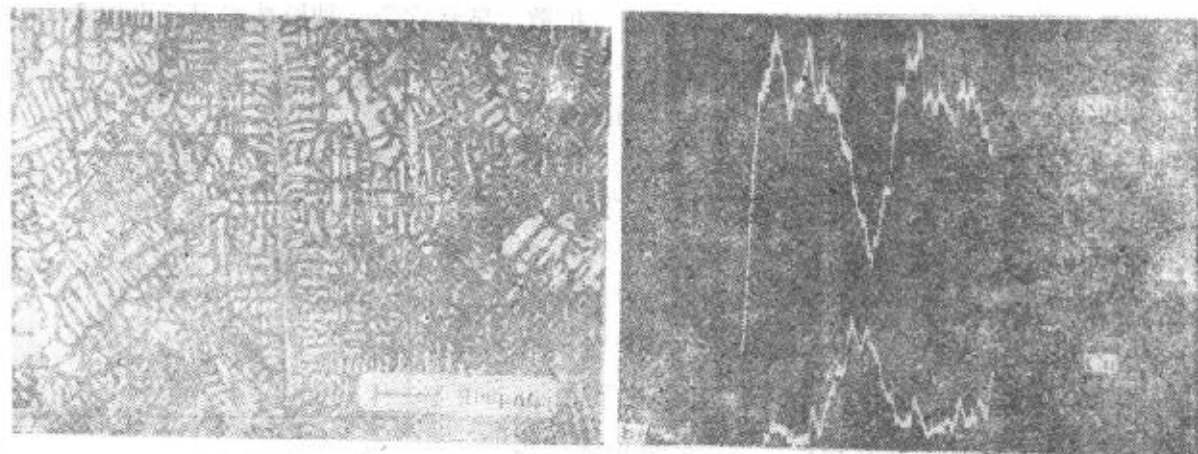


图3-22 Cu-Ni合金的铸态组织与微区分析

a) 铸态组织 b) 微区分析

晶内偏析的大小与分配系数  $k_0$  有关,也即与液相线和固相线间的水平距离或成分间隔有关。在上面所讨论的情况下,偏析的最大程度为:

$$C_0 - C_{s_1} = C_0 - k_0 C_0 = C_0 (1 - k_0)$$

当  $k_0 < 1$  时,  $k_0$  值越小,则偏析越大;当  $k_0 > 1$  时,  $k_0$  值越大,偏析也越大。

溶质原子的扩散能力对偏析程度也有影响,如果结晶的温度较高,溶质原子扩散能力又大,则偏析程度较小,反之,则偏析程度较大。例如钢中的硅的扩散能力比磷大,所以硅的偏析较小,而磷的偏析较大。

冷却速度对偏析的影响比较复杂,一般说来,冷却速度越大,则晶内偏析程度越严重。但是冷却速度大,过冷度也大,可以获得较为细小的晶粒,尤其是对于小型铸件,当以极大的速度过冷至很低的温度(例如图 3-20 的  $t_s$  温度)才开始结晶时,反而能够得到成分均匀的铸态组织。

晶内偏析对合金的性能有很大的影响,严重的晶内偏析会使合金的机械性能下降,特别是使塑性和韧性显著降低,甚至使合金不容易压力加工。晶内偏析也使合金的抗蚀性能降低。为了消除晶内偏析,工业生产上广泛应用扩散退火或均匀化退火的方法,即将铸件加热至低于固相线  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  的温度,进行较长时间保温,使偏析元素充分进行扩散,以达到成分均匀化的目的。图 3-23 为经扩散退火后的 Cu-Ni 合金组织,电子探针分析结果表明,其化学成分是均匀的,枝晶偏析已经予以消除。

#### 四、区域偏析和区域提纯

##### (一) 区域偏析

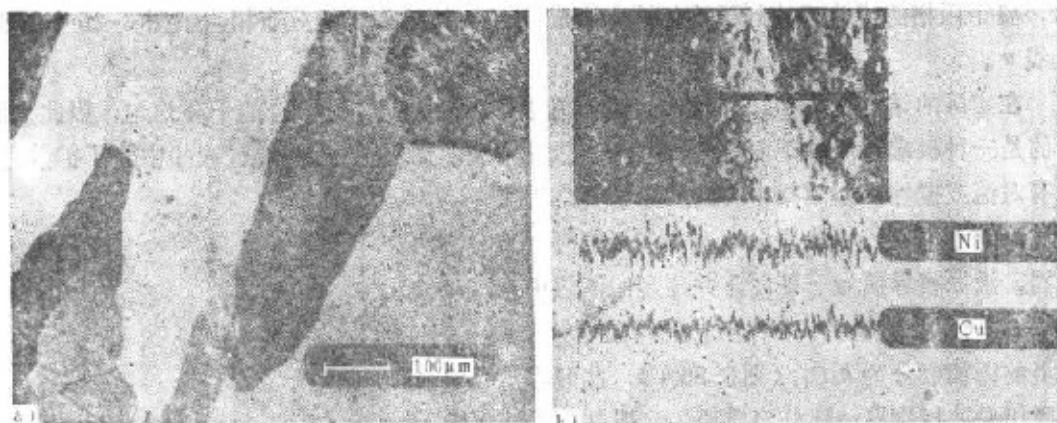


图3-23 经扩散退火后的Ca-Ni合金组织与微区分析

\* a) 扩散退火后的组织 b) 微区分析

固溶体合金在不平衡结晶时所形成的晶内偏析,是属于一个晶粒范围内晶轴与枝间的微观偏析,除此之外,固溶体合金在不平衡结晶时还往往造成宏观偏析或区域偏析,即在大范围内化学成分不均匀的现象。下面仍以固相内无扩散、液相借助于扩散、对流或搅拌,化学成分可以充分混合的情况为例,阐述晶体在长大过程中的溶质原子分布情况,说明造成宏观偏析或区域偏析的原因。

如图3-24所示,假定成分为 $C_0$ 的液态合金在圆管内自左端向右端逐渐凝固,并假设固液界面保持平面。当合金在 $t_1$ 温度开始结晶时,结晶出的固相成分为 $k_0C_1$ ,液相成分为 $C_1$ (图3-24a)晶体长度为 $x_1$ (图3-24b),当温度降至 $t_2$ 时,析出的固相成分为 $k_0C_2$ ,这

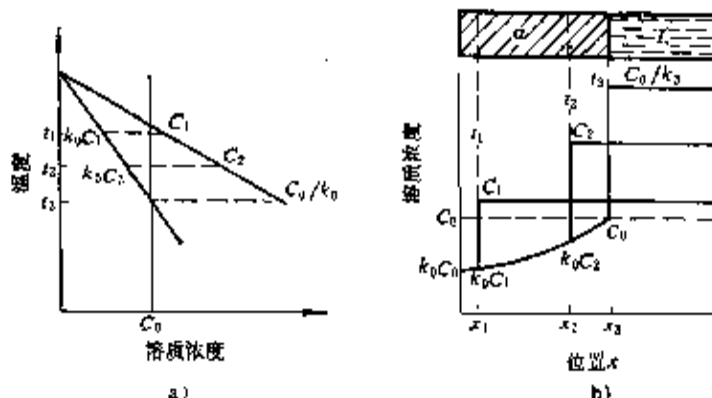


图3-24 区域偏析形成过程

就意味着,在温度 $t_1$ 时形成的晶体长大至 $x_2$ 的位置,由于液相的成分能够充分混合,所以晶体长大时向液相中排出的溶质原子使液相成分整体而均匀地沿液相线由 $C_1$ 变至 $C_2$ 。当温度降至 $t_2$ 时,晶体由 $x_2$ 长大至 $x_3$ ,此时晶体的成分为 $C_0$ ,即原合金的成分,晶体长大时所排出的溶质原子使液相成分变至 $C_0/k_0$ 。由于固相内无扩散,故先后结晶的固相成分依次为 $k_0C_1 \rightarrow k_0C_2 \rightarrow C_0$ 。由图可以看出,尽管此时相界面处的固相成分已达到 $C_1$ ,但已结晶的固相成分的平均值仍低于合金成分,因此仍保持着较多的液相。在以后的结晶过程中,液相中的溶质原子越来越富集,结晶出来的固相成分也越来越高,以至最后结晶的固相成分往往要比原合金成分高好多倍。从左端开始结晶,到右端结晶終了,固相中的成分分布曲线如图3-25中的曲线b所示。由此可见,对于铸锭或铸件来说,这就造成大范围内的化学成分不均匀,即区域偏析。

上述结晶过程若是平衡结晶的话,由于结晶过程十分缓慢,无论是在液相还是在固相内,溶质原子均可以充分进行混合,虽然刚开始结晶出的固相成分为 $k_0C_1$ ,但当结晶至右端

时, 整个固相的成分都达到了均匀的合金成分  $C_0$ , 溶质原子的分布相当于图 3-25 中的水平直线  $a$ 。

在实际的结晶过程中, 液相中的溶质原子不可能时时处处混合的十分均匀, 因此上面讨论的是一种极端情况。下面讨论另外一种极端情况, 即固相中无扩散, 液相中除了扩散之外, 没有对流或搅拌, 即液相中的溶质原子混合得很差。为了讨论问题方便, 仍然假设液态合金于圆管中从单方面凝固, 液固相界面为一平面, 并逐步向液相中推进, 如图 3-26 所示。成分为  $C_0$  的合金在  $t_1$  温度开始结晶, 结晶出的固相成分为  $k_0 C_0$  (图 3-26 a), 此时将从已结晶的固相向液相排出一部分溶质原子。但是由于液相中无对流或搅拌的作用, 不能将这部分溶质原子迅速输送到远处的液体中, 于是在相界面的邻近液相中形成了浓度梯度, 溶质原子只能借助于浓度梯度的作用向远处的液相中输送。但是由于扩散速度慢, 所以使溶质原子在相界面处有所富集。随着温度的不断降低, 晶体的不断长大和相界面向液相中的逐渐推移, 溶质的富集层便越来越厚, 浓度梯度越来越大, 溶质原子的扩散速度也随着浓度梯度的增高而加快 (图 3-26 b)。

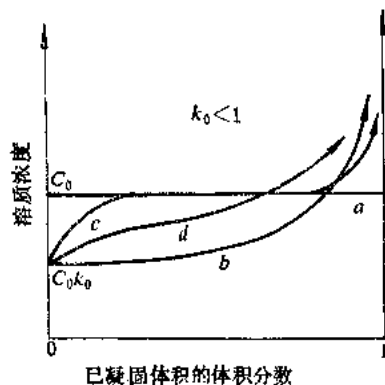


图3-25 单向结晶时的溶质分布

a—平衡凝固 b—液相中溶质完全混合  
c—液相中溶质只借扩散而混合 d—液相中溶质部分地混合

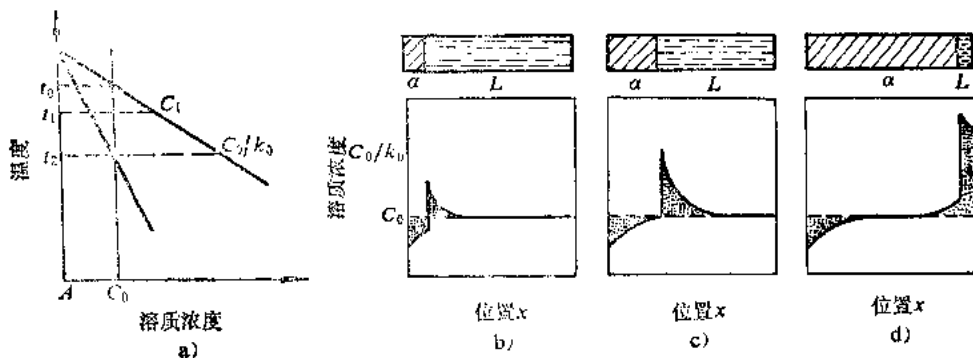


图3-26 液相中只有扩散的单向结晶过程

当温度达到  $t_2$  时, 相界面处液相的成分达到  $C_0/k_0$ , 固相成分达到  $C_0$ , 此时从固相中排到相界面上的溶质原子数恰好等于扩散离开相界面的溶质原子数, 即达到了稳定态, 此时固相成分保持原合金成分  $C_0$ , 界面处的液相成分保持  $C_0/k_0$ , 由于扩散进行得很慢, 远离相界面的液体成分仍保持  $C_0$ , 如图 3-26 c 所示。此后结晶即在  $t_2$  温度下进行。直至结晶临近终了, 最后剩下的少量液体, 其浓度又开始升高 (图 3-26 d)。最后结晶的那一小部分晶体, 其浓度往往较合金的浓度高出许多。溶质浓度沿整个晶体的分布曲线见图 3-25 中的曲线  $c$ 。

实际的不平衡结晶, 既不会像第一种情况那样, 液体中的成分随时都可以混合均匀, 也不会像第二种情况那样, 液体中仅仅存在扩散, 液体的成分很不均匀。大多数是介于以上两种极端的中间情况, 其溶质原子的分布情况如图 3-25 中的曲线  $d$  所示。在分析铸件或铸锭的结晶时, 应当结合凝固的具体条件进行分析。