

| | |
|------------------------------|-----|
| 9.1 高分子材料 | 256 |
| 9.2 陶 瓷 | 272 |
| 9.3 复合材料 | 277 |
| 本章小结 | 281 |
| 思考与练习 | 282 |
| 10 工程材料的选用与典型零件的工艺路线分析 | 283 |
| 10.1 选择材料的一般原则和过程 | 283 |
| 10.2 典型零件选材及工艺路线 | 291 |
| 本章小结 | 299 |
| 思考与练习 | 299 |
| 参考文献 | 301 |

2 纯金属的结构与结晶

本章提要

本章首先介绍金属的晶体结构，提出晶格、晶胞、晶面、晶向等晶体学的一些基本概念，重点分析典型的3种晶体结构的特征参数，说明晶面指数和晶向指数的确定方法；然后介绍实际晶体的结构和3种晶体缺陷；最后介绍金属结晶的现象、结晶的热力学条件、结晶的过程、形核和长大的规律、晶粒大小及其控制方法、铸锭组织，重点阐述金属的结晶过程和晶粒细化方法。

在外界条件固定的情况下，材料的性能取决于材料内部的构造。这种构造便是组成材料的原子种类和含量，以及它们的排列方式和空间分布。通常将前者叫作成分，后者叫作组织结构。金属的结构与其结晶过程密切相关。研究金属的结构和结晶规律，是了解金属材料的性能、正确选用金属材料、开发新材料的基础。

2.1 纯金属的晶体结构

2.1.1 晶体与非晶体

自然界中的固态物质，虽然外形各异、种类繁多，但都是由原子（离子、分子）堆积而成的。按其内部原子的堆积情况，可将物质分为晶体和非晶体两大类。

晶体是原子（离子、分子）在三维空间做有规则的周期性排列的物体。非晶体中这些质点则呈无规则排列，与处于液体的原子排列类似，故非晶体有液态固体之称。

自然界中绝大多数固体都是晶体，如常用的金属材料、半导体材料、磁性薄膜及光学材料等，而玻璃、松香、沥青等无机材料是非晶体。晶体和非晶体在一定条件下可以相互转化。例如，金属通常是晶体，但液态金属在激冷的情况下，也可变成非晶体。

由于晶体内部原子排列的规律性，有时某些晶体物质也有规则的外形，如水晶、结晶盐、天然金刚石等，但实际金属晶体一般看不到规则的外形。

晶体和非晶体还有许多差别。晶体具有固定的熔点，比如铁的熔点是 1538°C ，铜的熔点是 1083°C ，晶体还具有各向异性（指单晶），即在不同方向具有不同的性能，这是晶体内部原子规则排列的一种体现。非晶体则没有固定的熔点，而是在一个温度范围内逐渐熔化，各个方向上原子密度大致相等，表现为各向同性，即沿任一方向的性能都是相同的。

2.1.2 金属的特征

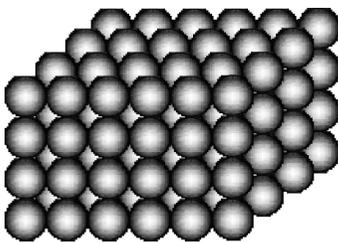
金属原子间依靠金属键结合形成金属晶体。金属键的基本特点是电子共有化。在金属原子相互紧密接近时，由于原子间的相互作用，金属原子的价电子便从各个原子中脱离出来，成为自由电子，为整个金属所共用，形成“电子云”。金属正离子与自由电子间的静电作用，使金属原子结合起来，形成金属晶体，这种结合方式称为金属键。除铋、锑、锗、镓等亚金属为共价键结合外，绝大多数金属都以金属键形成金属晶体。

金属呈一定的晶体状态，具有良好的导电性、导热性、塑性，并呈现特有的金属光泽，具有正的电阻温度系数，这些特性都与金属键有关。良好的导电性，是由于金属在电磁力作用下，自由电子可做定向加速运动而形成电流。正的电阻温度系数是金属和非金属的本质区别。对于金属，当温度升高时，正离子的热振动加剧，阻碍了自由电子的运动，使金属电阻随温度的升高而升高，体现出正的电阻温度系数。良好的导热性，是离子的热振动以及自由电子的运动都能传递热量之故。优良的塑性，是由于金属在外力作用下发生塑性变形后，正离子与自由电子间仍能保持金属键结合。自由电子容易吸收可见光的能量，随后又将吸收的可见光能量辐射出去，从而金属不透明并且有金属光泽。呈晶体状态，是电子和离子间、离子与离子间或电子与电子间的引力和斥力相平衡的结果。

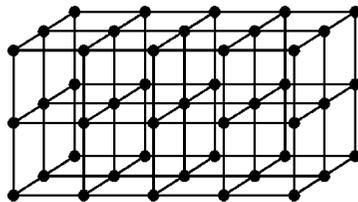
2.1.3 晶体结构

2.1.3.1 晶格、晶胞

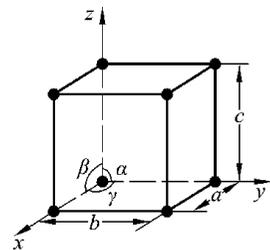
晶体是内部原子规则排列的物体，但排列的方式有多种。晶体中原子（分子、离子）在空间的规则排列的方式称为晶体结构。为便于研究和分析晶体中原子排列的规律性，通常用几何抽象的方法。首先把晶体中的原子看成刚性球体，则晶体就是由许多刚球按一定的规律堆垛在一起的，如图 2.1 (a) 所示。然后，将原子抽象为一个几何点，其位置代表原子的中心位置，这些点的空间排列称为空间点阵，将这些几何点用假想直线连接起来，构成一个三维空间的几何格架。这种形象描述原子在晶体中的排列方式的空间几何格架，称为晶格，如图 2.1 (b) 所示。晶格中各连线的交点称为结点或阵点。



(a) 晶体



(b) 晶格



(c) 晶胞

图 2.1 晶体、晶格、晶胞示意图

由于晶体周期性重复排列，因此，可在晶体中选取一个能代表原子在空间排列规律的最小几何单元进行分析，这种组成晶格的、能反映晶格特征的最基本的几何单元称为晶胞，如图 2.1 (c) 所示，通常为平行六面体。晶胞的大小和形状可用晶胞的棱边长度 a 、 b 、 c 和棱边夹角 α 、 β 、 γ 等 6 个参数来表示，其中晶胞的棱边长度称为晶格常数或点阵常数。在立方晶格中 $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，这时 a 就是能完全表征它的几何参数。晶胞在三维空间的重复堆积就构成了晶格，利用晶胞的结构就可以描述晶格和晶体结构。

2.1.3.2 典型金属的晶体结构

金属中由于原子间通过较强的金属键结合，原子趋于紧密排列，构成了少数几种高对称性的简单晶体结构。在金属元素中，约有 90% 以上的金属晶体结构都属于下列 3 种晶格形式。

1. 体心立方晶格

体心立方晶格也称 B.C.C. 晶格 (Body-Centered Cubic Lattice)，如图 2.2 所示。在体心立方晶格的晶胞中，立方体的 8 个角上各有一个原子，在立方体的中心排列一个原子。

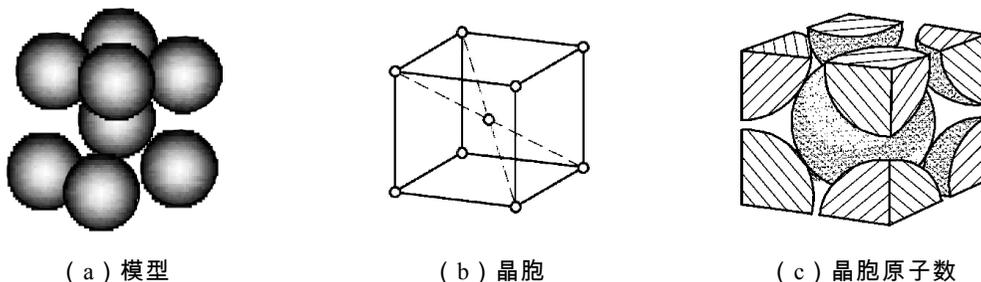


图 2.2 体心立方晶胞示意图

体心立方晶格具有如下特征：

- ① 晶格常数： $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。
- ② 晶胞原子数：体心立方晶胞每个角上的原子为相邻的 8 个晶胞所共有，因此实际上每个晶胞所含原子数为 $(1/8 \times 8 + 1)$ 个 = 2 个，如图 2.2 (c) 所示。
- ③ 原子半径：因其体对角线方向上的原子彼此紧密排列，如图 2.2 (a) 所示，显然体对角线长度 $\sqrt{3}a$ 等于 4 个原子半径，故体心立方晶胞的原子半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ 。
- ④ 配位数：晶体结构中任何一原子周围最邻近且等距离的原子数目。配位数越大，原子排列得越紧密。显然，体心立方晶格的配位数为 8。
- ⑤ 致密度：晶胞中原子所占的体积与该晶胞体积之比，它也可表示晶胞中原子排列的紧

密程度。体心立方晶胞中原子所占的体积为 $\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2$ ，晶胞体积为 a^3 ，故其致密度为

$$\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2\right) / a^3 = \left[\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 \times 2\right] / a^3 = 0.68$$

即在体心立方晶格金属中，有 68% 的体积被原子所占据，其余 32% 的体积为空隙。

⑥ 间隙半径：晶格空隙中能容纳的最大球体半径。晶胞中有两种间隙：一种是八面体间隙，如图 2.3 (a) 所示，其间隙半径为 $0.15r$ ；另一种是四面体间隙，如图 2.3 (b) 所示，其半径为 $0.29r$ 。

属于体心立方晶格的金属有 α -Fe、Cr、Mn、Mo、W、V、Nb、 β -Ti 等。

2. 面心立方晶格

面心立方晶格也称 F.C.C. 晶格 (Face-Centered Cubic Lattice)，如图 2.4 所示。在晶胞 8 个角及 6 个面的中心各分布着一个原子。每个面心位置的原子同时属于两个晶胞所共有，故每个面心立方晶胞中仅包含 $(1/8 \times 8 + 1/2 \times 6)$ 个 = 4 个原子。在面对角线上，面中心的原子与该面 4 个角上的各原子相互接触，紧密排列，其原子半径 $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ ，配位数为 12，致密度为

$$\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4\right) / a^3 = \left[\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3 \times 4\right] / a^3 = 0.74$$

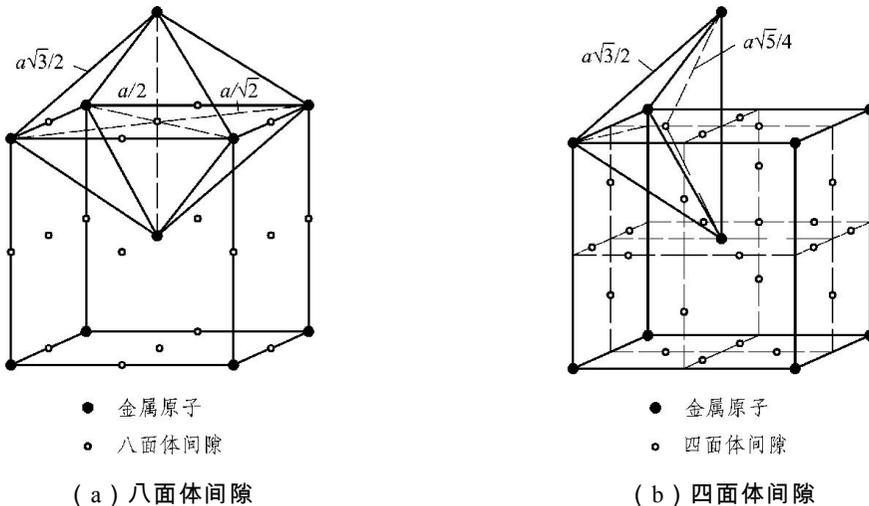
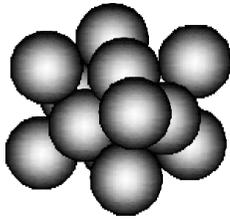
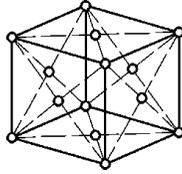


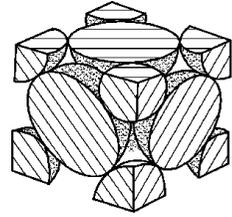
图 2.3 体心立方晶格中的间隙



(a) 模型



(b) 晶胞



(c) 晶胞原子数

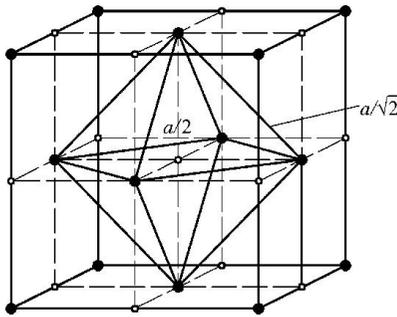
图 2.4 面心立方晶胞示意图

四面体空隙半径为 $0.225r$ ，八面体空隙半径为 $0.414r$ ，如图 2.5 所示。

具有面心立方晶格的金属有 γ -Fe、Al、Cu、Ni、Au、Ag、Pt、 β -Co 等。

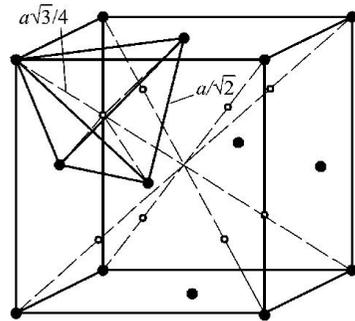
3. 密排六方晶格

密排六方晶格又称 H.C.P. 晶格 (Hexagonal Close-Packed Lattice)，如图 2.6 所示。密排六方晶格的晶胞是六方柱体，它是由 6 个呈长方形的侧面和 2 个呈六边形的底面组成的，所以要用两个晶格常数表示：上、下底面间距 c 和六边形的边长 a ，在紧密排列情况下



- 金属原子
- 八面体间隙

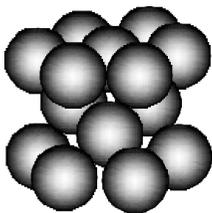
(a) 八面体间隙



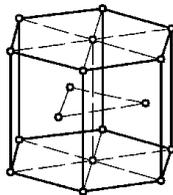
- 金属原子
- 四面体间隙

(b) 四面体间隙

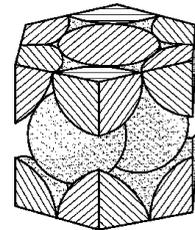
图 2.5 面心立方晶格中的间隙



(a) 模型



(b) 晶胞



(c) 晶胞原子数

图 2.6 密排六方晶胞示意图

$c/a = 1.633$ 。在密排六方晶胞中，在六方柱体的 12 个角上和上、下底面的中心各排列着一个

原子，在晶胞中间还有 3 个均匀分布的原子。每个角上的原子为相邻的 6 个晶胞所共有，上、下底面中心的原子为 2 个晶胞所共有，晶胞内部 3 个原子为该晶胞独有，所以密排六方晶胞中原子数为 $(12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3)$ 个 = 6 个。密排六方晶胞的原子半径为 $r = \frac{a}{2}$ ，配位数为 12，致密度为 0.74。四面体空隙半径为 $0.225r$ ，八面体空隙半径为 $0.414r$ ，如图 2.7 所示。

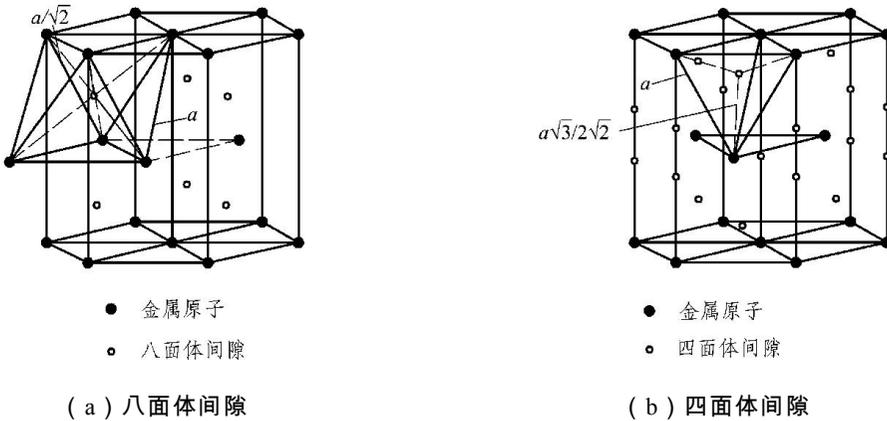


图 2.7 密排六方晶格中的间隙

具有密排六方晶格的金属有 Mg、Zn、Be、Cd、 α -Co、 α -Ti 等。

在晶体中，由于不同晶面和晶向上原子排列的方式和紧密程度不相同，不同方向上原子结合力的大小也就不同，所以金属晶体在不同方向上的力学、物理及化学性能也有一定的差异，此特性称为晶体的各向异性。

2.1.3.3 晶面、晶向

在晶体中，通过晶体中原子中心的平面称晶面，任一通过晶体中原子中心的直线为原子列，其所代表的方向称为晶向。晶面和晶向可分别用晶面指数和晶向指数来表达。

1. 立方晶系的晶面指数的确定方法

(1) 设定一个空间坐标系，原点应在所求晶面之外。

(2) 以晶格常数 a 为长度单位，写出欲定晶面在 3 条坐标轴上的截距，所求晶面与坐标轴平行时，截距为 ∞ 。

(3) 将所得 3 个截距之值变为倒数。

(4) 再将这 3 个倒数按比例化为最小整数。

(5) 将 3 个整数写在圆括号内即为晶面指数。晶面指数的一般标记为 (hkl) 。截距为负数时，在指数上加“-”号。

在立方晶格中，最重要的 3 种晶面是 (100) 、 (110) 、 (111) ，如图 2.8 所示。但应注意，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。

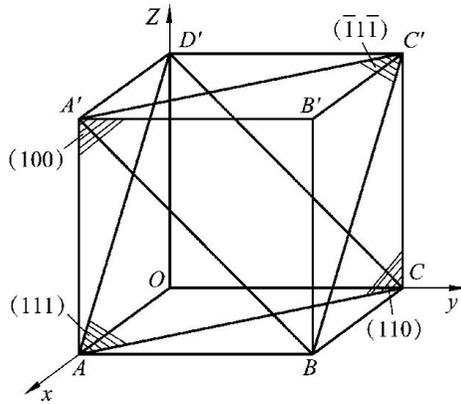


图 2.8 立方晶胞中主要晶面

在同一种晶格中，有些晶面虽然在空间的位向不同，但其原子的排列情况完全相同，这些晶面均属于一个晶面族，其晶面指数用大括号 $\{hkl\}$ 表示。例如，在立方晶胞中 (100) 、 (010) 、 (001) 同属一个晶面族 $\{100\}$ ，可以表示为

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

如图 2.9 所示。

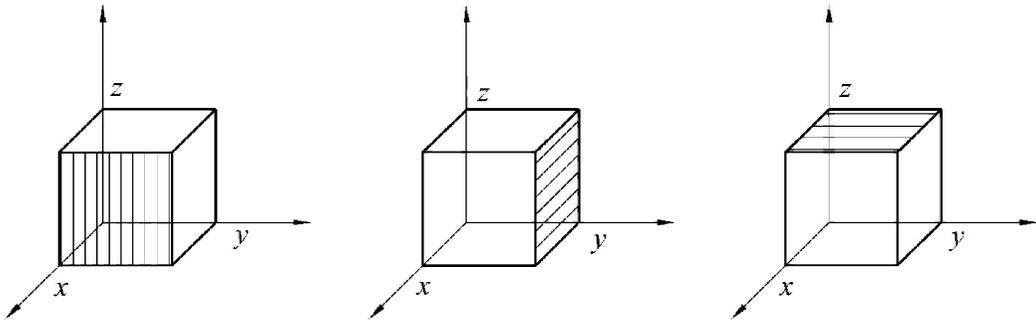


图 2.9 立方晶系的 $\{100\}$ 晶面族

同理， $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 晶面族可表示为

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

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

如图 2.10 和图 2.11 所示。

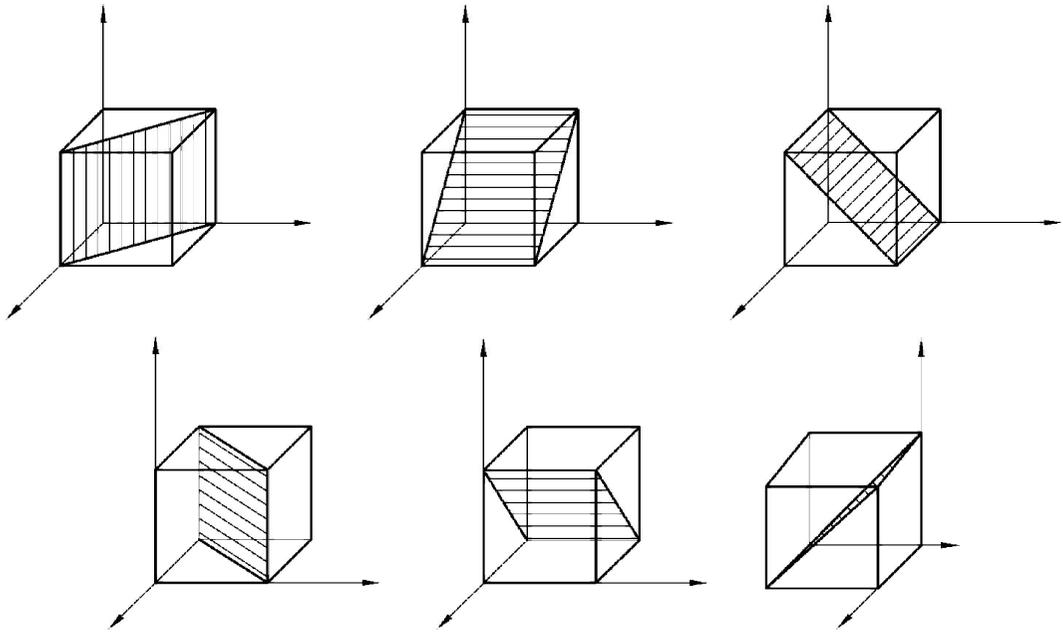


图 2.10 立方晶系的 $\{110\}$ 晶面族

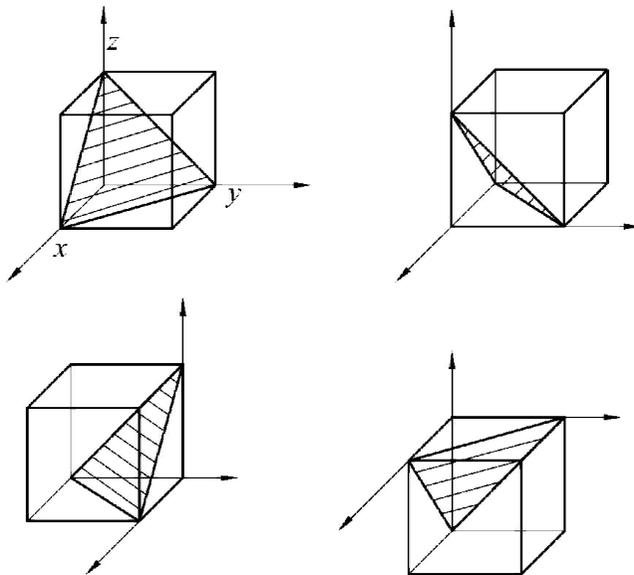


图 2.11 立方晶系的 $\{111\}$ 晶面族

2. 立方晶系的晶向指数的确定方法

- (1) 设定一个空间坐标系，通过坐标原点引一条直线，使其平行于所求的晶向。
- (2) 求出该直线上任意一结点的 3 个坐标值。
- (3) 将坐标值按比例化为最小整数。
- (4) 将化好的整数记在方括号内即为所求的晶面指数。晶向指数的一般形式为 $[uvw]$ 。

坐标为负数时，在指数上加“-”号。

立方晶格中，最重要的3种晶向为 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ ，如图2.12所示。但应注意，晶向指数所表示的不仅仅是一条直线的位向，而是表示一组原子排列相同的平行晶向，即所有相互平行的晶向，都具有相同的晶向指数。

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。例如，在立方晶胞中， $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 同属一个晶向族 $\langle 100 \rangle$ ，可表示为

$$\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001]$$

在立方晶系中，一个晶面指数与一个晶向指数数值和符号相同时，则该晶面与该晶向互相垂直，如 $(111) \perp [111]$ ，如图2.13所示。

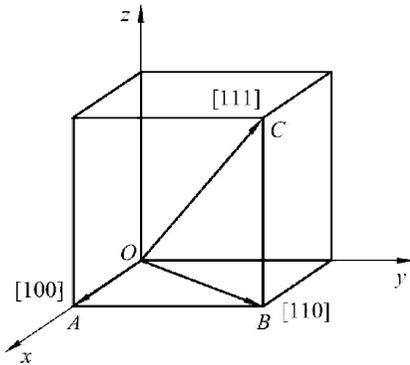


图 2.12 立方晶胞中的主要晶向

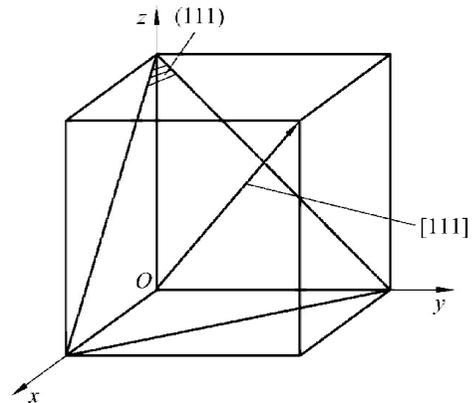


图 2.13 晶面和晶向相互垂直

3. 六方晶系晶面和晶向指数的确定

用上述方法确定六方晶系的晶面和晶向指数时，从其各晶面指数和晶向指数中，却反映不出原子排列情况相同而空间位向不同的各等同晶面和各等同晶向之间的关系。

六方晶系采用四指数法表示晶面和晶向。水平坐标轴选用相互成 120° 夹角的三坐标轴 a_1 、 a_2 、 a_3 ，再加上垂直轴 c ，构成4个坐标轴系。这样确定出的六方晶系的晶面和晶向指数，就能较好地反映出各原子排列情况相同，而空间位向不同的各等同晶面和晶向之间的关系。这时可用 $(hkil)$ 表示晶面指数，用 $[uvw]$ 表示晶向指数。由于在二维平面最多只有两个独立的坐标，存在下列关系：

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

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

用4个坐标轴确定六方晶系的晶面指数的方法，与用3个坐标轴时相同，只需多确定出在 a_3 轴上的截距。它也可以先用3个坐标确定，再根据 $i = -(h+k)$ 的关系，加上第4个指数。

而用四个坐标轴确定晶向指数时，必须从坐标原点出发，沿平行于4个坐标轴的方向依次移动，最后到达所求晶向上的某一结点，并应满足 $t = -(u+v)$ 。六方晶系的几个主要晶面和晶向如图 2.14 所示。

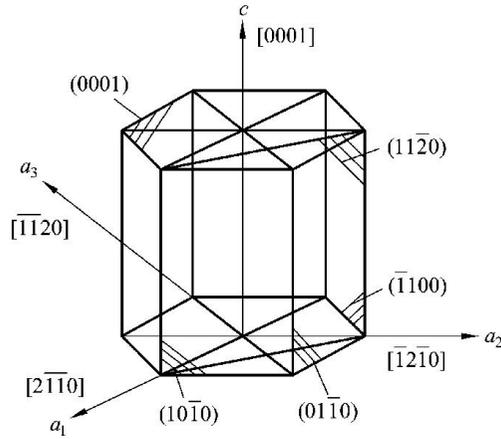


图 2.14 六方晶系的几个主要晶面和晶向

在密排六方晶格中，原子密度最大的晶面族为 $\{0001\}$ ，称为密排面，原子密度最大的晶向族为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，称为密排方向。

4. 密排面和密排方向

不同晶体结构中不同晶面、不同晶向上原子的排列方式和排列密度不一样。晶面上原子排列的紧密程度，可用晶面的原子密度（单位面积上的原子数）表示；晶向上原子排列的紧密程度，可用晶向的原子密度（单位长度上的原子数）表示。原子密度最大的晶面称为密排面，原子密度最大的晶向称为密排方向。由表 2.1 和表 2.2 说明，在体心立方晶格中，密排面为 $\{110\}$ ，密排方向为 $\langle 111 \rangle$ ；而面心立方晶格中，密排面为 $\{111\}$ ，密排方向为 $\langle 110 \rangle$ 。由于不同晶面和晶向上原子排列的方式和密度不同，它们之间的结合力的大小也不相同，因而金属晶体不同方向上的性能不同，这种性质叫作晶体的各向异性。非晶体在各个方向上性能完全相同，这种性质叫非晶体的各向同性。

表 2.1 体心立方、面心立方晶格主要晶面的原子排列和密度

| 晶面指数 | 体心立方晶格 | | 面心立方晶格 | |
|-----------|-----------|--|-----------|--|
| | 晶面原子排列示意图 | 晶面原子密度 (原子数/面积) | 晶面原子排列示意图 | 晶面原子密度 (原子数/面积) |
| $\{100\}$ | | $\frac{4 \times \frac{1}{4}}{a^2} = \frac{1}{a^2}$ | | $\frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{a^2} = \frac{2}{a^2}$ |

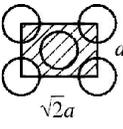
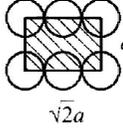
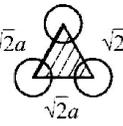
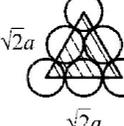
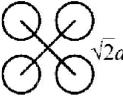
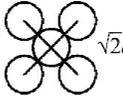
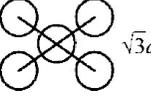
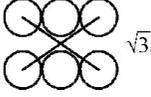
| | | | | |
|-------|---|---|---|---|
| {110} |  | $\frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{\sqrt{2}a^2} = \frac{1.4}{a^2}$ |  | $\frac{4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2}a^2} = \frac{1.4}{a^2}$ |
| {111} |  | $\frac{3 \times \frac{1}{6}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{0.58}{a^2}$ |  | $\frac{3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{2.3}{a^2}$ |

表 2.2 体心立方、面心立方晶格主要晶向的原子排列和密度

| 晶向指数 | 体心立方晶格 | | 面心立方晶格 | |
|-------|--|---|--|--|
| | 晶向原子排列示意图 | 晶向原子密度 (原子数/长度) | 晶向原子排列示意图 | 晶向原子密度 (原子数/长度) |
| <100> |  | $\frac{2 \times \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a}$ |  | $\frac{2 \times \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a}$ |
| <110> |  | $\frac{2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2}a} = \frac{0.7}{a}$ |  | $\frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{2}a} = \frac{1.4}{a}$ |
| <111> |  | $\frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{3}a} = \frac{1.16}{a}$ |  | $\frac{2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{3}a} = \frac{0.58}{a}$ |

2.2 实际金属的晶体结构

2.2.1 多晶体结构

前面介绍的晶体结构是一种理想的结构，可看成是晶胞的重复堆砌，这种晶体称为单晶体，即原子排列的位向或方式均相同的晶体，如图 2.15 (a) 所示。通常使用的金属都是由很多小晶体组成的，这些小晶体内部的晶格位向是均匀一致的，但它们之间的晶格位向却彼此不同，这些外形不规则的颗粒状小晶体称为晶粒。每一个晶粒相当于一个单晶体。晶粒与晶粒之间的界面称为晶界。这种由许多晶粒组成的晶体称为多晶体，如图 2.15 (b) 所示。在多晶体中，虽然每个晶粒都是各向异性的，但它们的晶格位向彼此不同，晶体的性能在各个方向相互补充和抵消，多晶体的性能在各个方向基本上是一致的。这种类似于非晶体的各向同性称为“伪各向同性”。

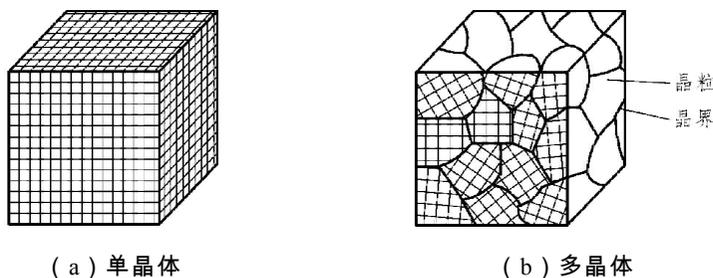


图 2.15 单晶体与多晶体

2.2.2 晶体缺陷

实际金属晶体内部，由于铸造、变形等多种因素的影响，其局部区域原子的规则排列往往受到干扰和破坏，不像理想晶体那样规则和完整。实际金属晶体中原子排列的这种不完整性，通常称为晶体缺陷。根据晶体缺陷在空间的几何形状及尺寸，一般将它们分为以下 3 类：点缺陷、线缺陷和面缺陷。结构的不完整性会对晶体的性能产生重大的影响，特别是对金属的塑性变形、固态相变以及扩散等过程都起着重要的作用。

2.2.2.1 点缺陷

点缺陷是指在三维空间各方向上尺寸都很小，约为一个或几个原子间距的缺陷，属于零维缺陷，如空位、间隙原子、异类原子等。

晶格中某个原子脱离了平衡位置，形成空结点，称为空位 [图 2.16 (a)]。位于晶格间隙之中的原子叫间隙原子 [图 2.16 (b)]。材料中总存在着一些其他元素的杂质，即异类原子，当异类原子半径比金属的半径小得多时，容易挤入晶格的间隙中，成为异类间隙原子 [图 2.16 (b)]；当异类原子与金属原子的半径接近或尺寸较大时，便会取代正常结点原子而形成置换原子 [图 2.16 (c) (d)]。在上述点缺陷中，间隙原子最难形成，而空位却普遍存在。

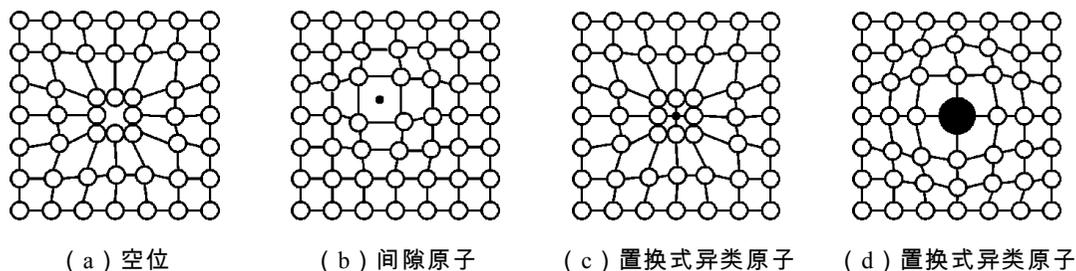


图 2.16 点缺陷的类型

空位的形成主要与原子的热振动有关。当某些原子振动的能量高到足以克服周围原子的束缚时，它们便有可能脱离原来的平衡位置（晶格的结点）而迁移至别处，结果在原来的结点上形成了空位。塑性变形、高能粒子辐射、热处理等也能促进空位的形成。

由图 2.16 可看出，在点缺陷附近，由于原子间作用力的平衡被破坏，使其周围的其他原子发生靠拢或撑开的不规则排列，这种变化称为晶格畸变。晶格畸变将使材料产生力学性能及物理化学性能的改变，如强度、硬度及电阻率增大，密度发生变化等。

2.2.2.2 线缺陷

线缺陷是指二维尺寸很小而三维尺寸相对很大的缺陷，属于一维缺陷。晶体中的线缺陷通常指各种类型的位错。

位错是由晶体原子平面的错动引起的，即晶格中的某处有一列或若干列原子发生了某些有规律的错排现象。位错的基本类型有两种：刃型位错和螺型位错。

1. 刃型位错

图 2.17 所示为刃型位错示意图。晶体的上半部多出一个原子面（称为半原子面），它像刀刃一样切入晶体，其刃口即半原子面的边缘便成为一条刃型位错线，位错线周围会造成晶格畸变。严重晶格畸变的范围约为几个原子间距。距位错线越远，晶格畸变越小，原子排列逐渐趋于正常。

2. 螺型位错

图 2.18 所示为螺型位错示意图。晶体右边的上部原子相对于下部的原子向后错动一个原子间距，即右边上部相对于下部晶面发生错动，若将错动区的原子用线连起来，则具有螺旋型特征，故称为螺型位错。

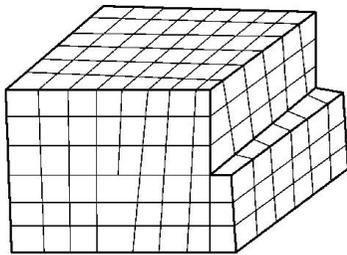


图 2.17 刃型位错

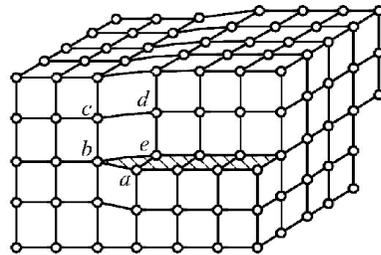


图 2.18 螺型位错

不管是刃型位错还是螺型位错，从微观看都是一个晶格畸变的管道区，其管道的直径较小，只有几个原子间距，而长度较长的有几百到上万个原子间距，故称为线缺陷，可用其中中心线表示。

晶体中位错的多少一般用单位体积晶体中所包含的位错线总长度表示，称为位错密度，用 ρ 表示，单位为 $\text{cm}/\text{cm}^3(\text{cm}^{-2})$ 。在退火态金属中， $\rho \approx 10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ；在大量冷变形或淬火的金属中，位错密度增加到 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。

位错的存在，对金属材料的力学性能、扩散及相变等过程有着重要的影响，金属强度与位错密度之间的关系如图 2.19 所示。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。例如直径为 $1.6 \mu\text{m}$ 的铁晶须，其抗拉强度竟高达 $13\,400 \text{ MN/m}^2$ ，而工业上应用的退火纯铁，抗拉强度则低于 300 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。但制造不含位错的完整晶体是非常困难的。如果采用冷塑性变形等方法使金属中的位错大大提高，则金属强度也可以随之提高。金属在退火状态下位错密度低，晶体的抗拉强度最小，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。实际生产中，采用提高位错密度来提高金属强度的方法更加容易实现。

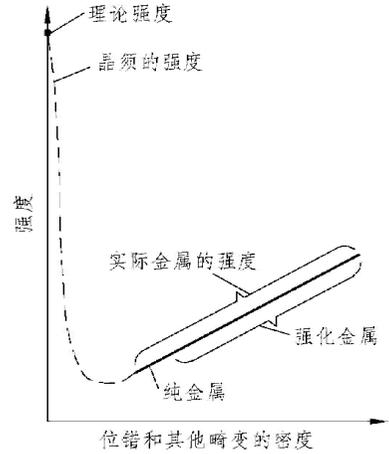


图 2.19 晶体强度和晶体缺陷的关系

2.2.2.3 面缺陷

面缺陷属于二维缺陷，它在两维方向上尺寸很大，第三维方向上尺寸却很小。最常见的面缺陷是晶体中的晶界和亚晶界。

1. 晶界

实际的金属材料是多晶体，如图 2.20 所示，晶界是晶粒与晶粒之间的界面，由于晶界原子需要同时适应相邻两个晶粒的位向，就必须从一种晶粒位向逐步过渡到另一种晶粒位向，成为不同晶粒之间的过渡层。该过渡层有一定的厚度，如图 2.21 所示。晶界处原子排列混乱，晶格畸变程度较大。在多晶体中，晶粒间的位向差大多为 $30^\circ \sim 40^\circ$ ，晶界宽度一般在几个原子间距到几十个原子间距内变动。

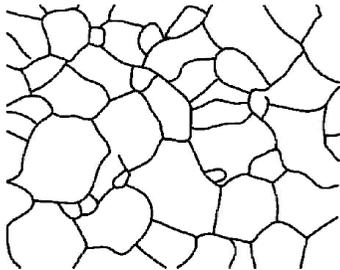


图 2.20 多晶体的晶粒形貌

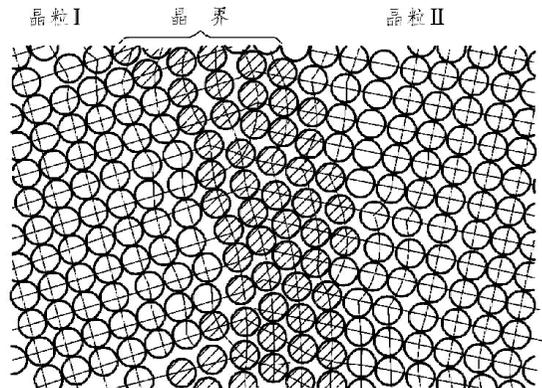


图 2.21 晶界

2. 亚晶界

多晶体里的每个晶粒内部也不是完全理想的规则排列，而是存在着很多尺寸很小（边长为 $10^{-8} \text{ m} \sim 10^{-6} \text{ m}$ ）、位向差也很小（小于 $1^\circ \sim 2^\circ$ ）的小晶块，这些小晶块称为亚晶粒。亚晶粒之间的界面叫亚晶界，它实际上由垂直排列的一系列刃型位错（位错墙）构成，如图 2.22 所示。

晶界和亚晶界均可以同时提高金属的强度和塑性。晶界越多，位错越多，强度越高；晶界越多，晶粒越细小，金属的塑性变形能力越大，塑性越好。

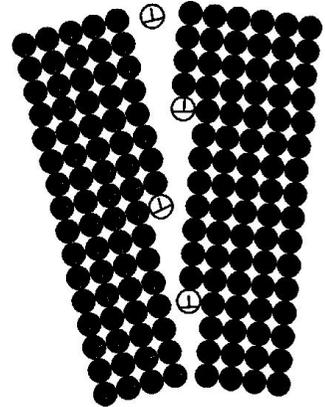


图 2.22 晶界及亚晶界

2.3 金属的结晶

物质由液态转变为固态的过程称为凝固，由于液态金属凝固后一般都为晶体，所以液态金属转变为固态金属的过程也称为结晶。绝大多数金属材料都是经过冶炼后浇铸到铸模和铸模中，获得一定形状的铸锭和铸件。金属结晶过程，对于铸件组织的形成和性能以及零件的最终使用性能，都有非常重要的影响。而且掌握纯金属的结晶规律，对于理解合金的结晶过程和其固态相变也有很大的帮助。

2.3.1 金属的结晶现象

2.3.1.1 结晶过程的宏观现象

研究液态金属结晶最常用、最简单的方法是热分析法，图 2.23 所示为装置示意图。它是将金属放入坩埚中，加热熔化后缓慢冷却，并在冷却过程中，每隔一定时间测量一次温度，然后将记录的数据绘制在温度-时间坐标系中，便得到金属的温度与时间的关系曲线，该曲线称为冷却曲线或热分析曲线，如图 2.24 所示。

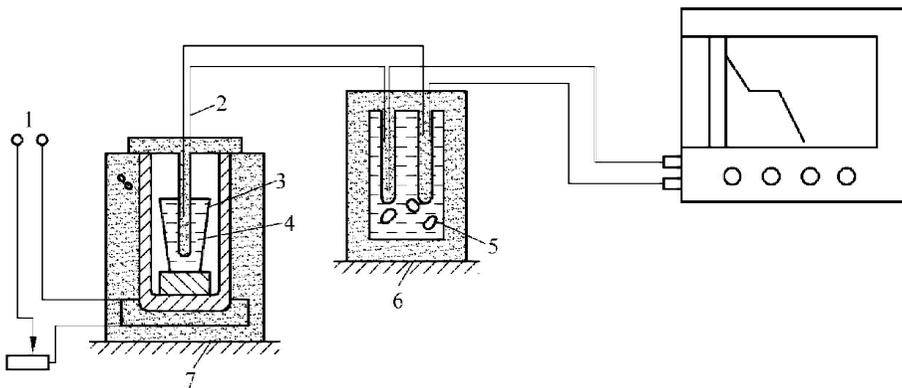


图 2.23 热分析装置示意图

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

由图 2.24 中冷却曲线 1 可知，金属缓慢冷却时，随着热量的向外散失，温度的不断下降，当温度降到 T_m 时，开始结晶。由于结晶时放出的结晶潜热补偿了其冷却时向外散失的热量，故结晶过程中温度不变，即冷却曲线上出现了水平线段，水平线段所对应的温度 T_m 称为理论结晶温度或称为平衡结晶温度，也就是金属的熔点。在此温度时，液体金属与其晶体处于平衡状态，这时液体中的原子结晶为晶体的速度与晶体上的原子熔入液体中的速度相等。结晶结束后，固态金属的温度继续下降，直到室温。

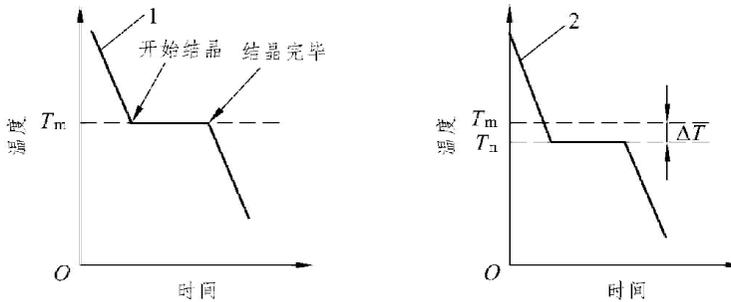


图 2.24 纯金属冷却曲线

从宏观上看，处于平衡结晶温度时金属既不结晶也不熔化，晶体与液体处于平衡状态，只有温度为低于理论结晶温度 T_m 的某一温度时，才能有效地进行结晶。

在实际生产中，金属结晶的冷却速度都很快。因此，金属液的实际结晶温度 T_n 总是低于理论结晶温度 T_m ，如图 2.24 中冷却曲线 2 所示。这种现象称为过冷现象，理论结晶温度与实际结晶温度之差称为过冷度，以 ΔT 表示，即

$$\Delta T = T_m - T_n$$

金属结晶时的过冷度并不是一个恒定值，而与其冷却速度、金属的性质和纯度等因素有关。冷却速度越大，过冷度就越大；一般金属的纯度越高，过冷度也越大，金属的实际结晶温度就越低。

2.3.1.2 金属结晶的微观现象

研究发现，金属的结晶过程包括晶核形成和晶核长大两个基本过程。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 2.25 示意地表示了微小体积的液态金属的结晶过程。当液态金属过冷至理论结晶温度以下的实际结晶温度时，晶核并未立即产生，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，这样就形成了一块多晶体金属。如果在结晶过程中只有一个晶核形成并长大，那么就形成了一块单晶体金属。

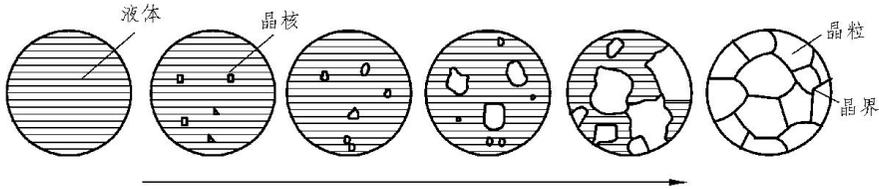


图 2.25 金属的结晶过程示意图

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，它严格地区分为形核和长大两个阶段，但从整体上来说，两个过程是互相重叠交织在一起的。

2.3.2 结晶的热力学条件

金属结晶必须在一定的过冷条件下才能进行，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。也就是说，结晶只有伴随着自由能降低的过程才能自发地进行。对于结晶过程而言，结晶能否发生，要看液相和固相的自由能谁高谁低。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，其自由能也不同。状态的自由能 G 用式 (2.1) 表示

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

式中 H —— 焓；

T —— 热力学温度；

S —— 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 —— 体积；

p ——压力。

由于结晶一般在等压条件下进行，即 $dp=0$ ，所以式 (2.2) 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的混乱程度。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 2.26 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，那么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 2.4 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，液态金属才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。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。

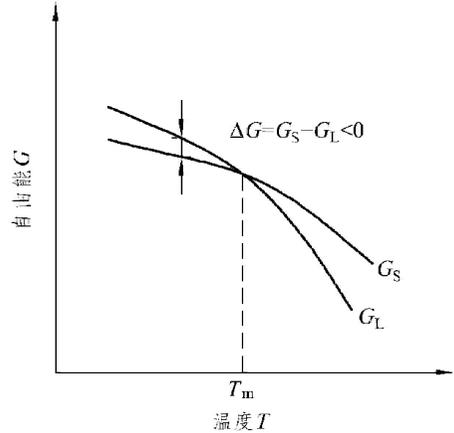


图 2.26 液态金属和固态金属自由能随温度变化示意图

现在我们来分析当液相向固相转变时，单位体积自由能的变化 ΔG_V 与过冷度 ΔT 的关系。

因为 $\Delta G_V = G_L - G_S$ ，所以由式 (2.1) 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， $H_L - H_S = L_m$ 为熔化潜热。

当结晶温度 $T = T_m$ 时， $\Delta G_V = 0$ ，即

$$L_m = T_m(S_L - S_S) = T_m \Delta S \quad (2.5)$$

当 $T < T_m$ 时，由于 ΔS 很小，可以视为常数。将式 (2.5) 代入式 (2.4)，可得

$$\Delta G_V = L_m - T \frac{L_m}{T_m} = L_m \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) = L_m \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = L_m \frac{\Delta T}{T_m} \quad (2.6)$$

由此可见,两相自由能之差 ΔG_V 与过冷度 ΔT 成正比,即 ΔG_V 随 ΔT 的增大而呈直线增加,在 ΔT 等于零时, ΔG_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,即结晶驱动力越大,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。

2.3.3 液态金属的结构

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,这种规律性不像晶体那样延伸至远距离,而只在一个很小的范围内。液态金属结构示意图如图 2.27 所示。液态金属的结构从大范围来看,原子排列是不规则的,但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;而在晶体中大范围内的原子却是呈有序排列的,这称之为远程有序。

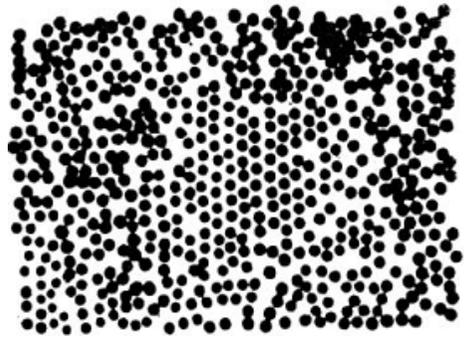


图 2.27 液态金属结构示意图

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,而是处于不断的变化之中。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,在其他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,仿佛是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。在每个温度下,各种大小的相起伏都可能出现,但不同大小的相起伏出现的概率不同,如图 2.28 所示。尺寸大的和尺寸小的相起伏出现的概率都很小,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,过冷度越小,则 r_{\max} 的尺寸越小;温度越低,过冷度越大,则 r_{\max} 尺寸越大,如图 2.29 所示。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为晶核,这些相起伏就是晶核的胚芽,称为晶胚。

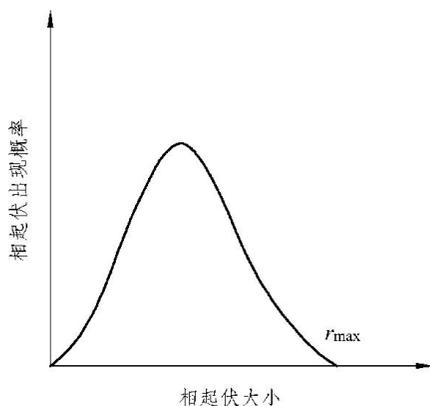


图 2.28 液态金属中不同尺寸的相起伏出现的概率

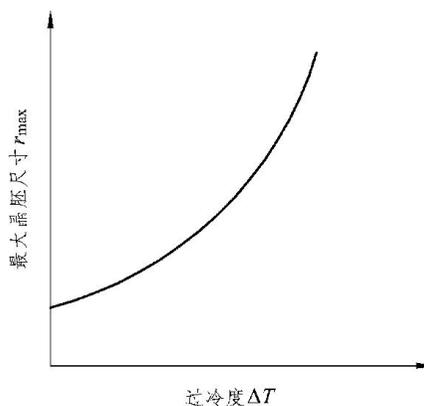


图 2.29 最大相起伏尺寸与过冷度的关系

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为晶核，要转变为晶核，必须满足一定的条件，这就是形核规律所要讨论的问题。

2.3.4 形核及晶核长大的规律

2.3.4.1 晶核的形成

晶核的形成有两种形式：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晶核的概率都是相同的，只是依靠液态金属的能量变化获得驱动力，由晶胚直接成核的过程，这种形核方式即为均匀形核；而晶胚依附于固态杂质质点（包括型壁）成核的过程，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，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，所以实际金属的结晶主要按非均匀形核方式进行。

1. 均匀形核

(1) 形核时的能量变化和临界晶核半径。

前面已经指出，在过冷的液体中并不是所有的晶胚都可以转变成晶核，只有那些尺寸等于或大于某一临界尺寸的晶胚才能稳定地存在，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，这要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 ΔG_V ，单位面积的表面能为 σ ，