

第3章 材料的微观结构与固溶强化

不同的金属材料具有不同的性能,即便是同一种材料,在不同条件下它的性能也不相同。金属材料之所以具有不同的性能,与它的晶体结构有密切的关系。纯金属的性能特点是强度、硬度低,塑性、韧性好。为了深入地研究材料的改性,提高其强度,需研究金属的晶体结构,以便理解纯金属是如何被强化的。

3.1 纯金属的结构

3.1.1 晶体、晶格、晶胞

固态物质一般都是由原子组成的。按照原子在空间的排列方式,分为晶体和非晶体。原子在三维空间呈规则排列的固体称为晶体,如正常状态下的金属、食盐、单晶硅等。原子在空间呈无序排列的固体称为非晶体,如普通玻璃、石蜡、松香等。晶体具有固定的熔点,原子排列有序,其各个方向上原子密度不同,因而具有各向异性。非晶体无固定的熔点,原子排列无序,具有各向同性。

为了便于描述晶体内部原子排列的规律,人为地把组成晶体的原子(或离子、分子)看作是刚性的球体,那么晶体就是由这些刚性球体按一定规律周期性地堆垛而成,如图 3-1(a)所示。不同晶体的堆垛规律不同。为研究方便,假设将刚性球体缩为处于球心的点,称为结点。由结点所形成的空间点的阵列称为空间点阵。用假想的直线将这些结点连接起来所形成的三维空间格架称为晶格,如图 3-1(b)所示。晶格直观地表示了晶体中原子(或离子、分子)的排列规律。从微观上看,晶体是无限大的。为便于研究,常从晶格中选取一个能代表晶体原子排列规律的最小几何单元来进行分析,这个最小的几何单元称为晶胞,如图 3-1(c)所示。晶胞在三维空间中重复排列便可构成晶格和晶体。

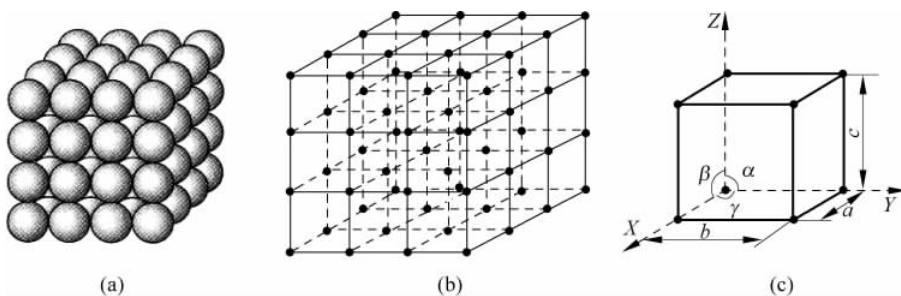


图 3-1 简单立方晶体示意图
(a) 晶体中的原子排列; (b) 晶格; (c) 晶胞

晶胞各边的尺寸 a, b, c 称为晶格常数, 又称晶格尺寸。晶胞的大小和形状通过晶格常数 a, b, c 和各棱边之间的夹角 α, β, γ 来描述。

3.1.2 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 3 个晶格常数和 3 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 3-1 所示。

表 3-1 7 种晶系的晶胞参数

晶系	棱边长度与夹角关系	举例
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta-S, CaSO_4 \cdot 2H_2O$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha-S, Ga, Fe_3C$
六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$Zn, Cd, Mg, NiAs$
菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta-Sn, TiO_2$
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au

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, 即体心立方晶格、面心立方晶格和密排六方晶格。前两者属于立方晶系, 后者属于六方晶系。

1. 体心立方晶格

体心立方晶格的晶胞如图 3-2 所示, 为一个立方体。在立方体的 8 个顶角上各有一个与相邻晶胞共有的原子, 立方体中心还有一个原子。晶格常数 $a=b=c$, 因此只用一个参数 a 表示即可。具有体心立方结构的金属有 $\alpha-Fe, Cr, W, Mo, V, Nb, Ta$ 等 30 多种。

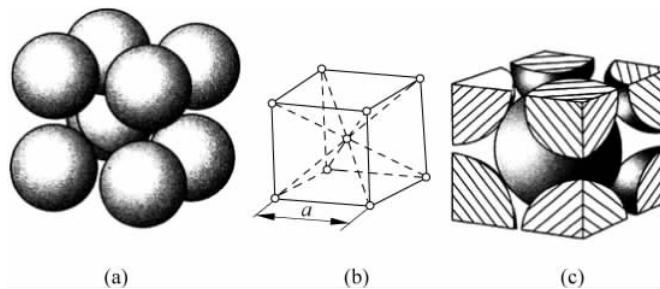


图 3-2 体心立方晶格的晶胞示意图

(a) 模型; (b) 晶胞; (c) 晶胞原子数

1) 原子半径

晶胞中原子密度最大方向上相邻原子间距的一半尺寸称为原子半径。在体心立方晶格

中,原子半径为体对角线(原子排列最密的方向)上原子间距的一半,即 $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ 。

2) 原子数

一个晶胞内所包含的原子数目称为晶胞原子数。体心立方晶格中,由于立方体顶角上的原子为8个晶胞所共有,而立方体中心的原子为该晶胞所独有,因而晶胞原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

3) 配位数

所谓配位数是指晶体结构中与任一个原子最近邻且等距离的原子数目。显然,配位数越大,晶体中的原子排列便越紧密。体心立方晶胞中的任一原子(以立方体中心的原子为例)与8个原子接触且距离相等,因而体心立方晶格的配位数为8。

4) 致密度

若把原子看成刚性圆球,那么原子之间必然有间隙存在,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:

$$K = \frac{nV_1}{V} \quad (3-1)$$

式中, K ——晶体的致密度;

n ——一个晶胞实际包含的原子数;

V_1 ——一个原子的体积;

V ——晶胞的体积。

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

$$K = \frac{nV_1}{V} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \approx 0.68$$

2. 面心立方晶格

面心立方晶格的晶胞如图3-3所示。除在立方体的8个顶角上各有一个与相邻晶胞共有的原子外,在6个面的中心也各有一个共有的原子。 γ -Fe、Ni、Al、Cu、Pb、Au、Ag等约有20种金属具有这种晶体结构。

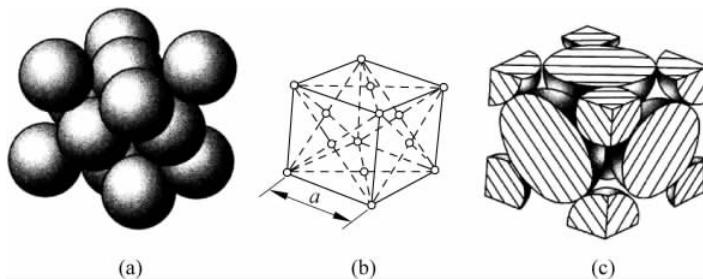


图3-3 面心立方晶格的晶胞示意图

(a) 模型; (b) 晶胞; (c) 晶胞原子数

与体心立方晶格一样,晶格常数也是只用一个参数 a 表示。原子半径为面的对角线(原子排列最密的方向)上原子间距的一半,即 $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ 。由于立方体顶角上的原子为 8 个晶胞所共有,面上的原子为两个晶胞所共有,因而晶胞原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 。面心立方晶格中每一个原子(以面的中心原子为例)在三维方向上各与 4 个原子接触且距离相等,因而配位数为 12,其致密度为

$$K = \frac{nV_1}{V} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \approx 0.74$$

3. 密排六方晶格

密排六方晶格的晶胞如图 3-4 所示,是一个正六棱柱体。在六棱柱的 12 个顶角及上、下底面的中心各有一个与相邻晶胞共有的原子,两底面之间还有 3 个原子。具有密排六方结构的金属有 Mg、Zn、Be、Cd 等。

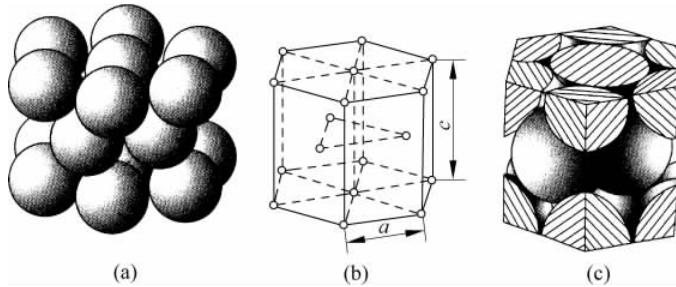


图 3-4 密排六方晶格的晶胞示意图

(a) 模型; (b) 晶胞; (c) 晶胞原子数

由图 3-4 可以看出,六棱柱顶角原子为 6 个晶胞共有,底面中心的原子为两个晶胞共有,两底面之间的 3 个原子为晶胞所独有,因而晶胞原子数为 $\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3 = 6$ 。密排六方晶格的晶格常数用六棱柱底面的边长 a 和高 c 表示, c 与 a 之比 c/a 称为轴比。由于密排六方晶格中每一个原子(以底面中心的原子为例)与 12 个原子(同底面上周围有 6 个,上下各 3 个)接触且距离相等,因而配位数为 12,此时的轴比 $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$ 。对于典型的密排六方晶格金属,原子半径为底面边长的一半,即 $r = \frac{a}{2}$,其致密度为

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

3.1.3 立方晶系的晶面和晶向表示方法

晶体中各方位上的原子面称为晶面,各方向上的原子列称为晶向。为便于研究,人们通常用符号来表示不同的晶面和晶向。表示晶面的符号称为晶面指数,表示晶向的符号称为

晶向指数。下面简单介绍立方晶系的晶面指数和晶向指数的确定方法。

1. 晶面指数

晶面指数的确定步骤如下。

(1) 以任一原子为原点(注意原点不要放在待确定晶面上),以过原点的3条棱边为坐标轴,以晶格常数为测量单位建立坐标系。

(2) 求出待定晶面在3个坐标轴上的截距。

(3) 取3个截距值的倒数并按比例化为最小整数,加一圆括弧,即所求晶面的指数,其形式为 (hkl) 。如果是负指数,则应将负号“-”放在相应指数的上方。

例如,求截距为 $1, \infty, \infty$ 晶面的指数时,取3个截距值的倒数为 $1, 0, 0$,加圆括弧成为 (100) ,即所求晶面的指数。再如,要画出晶面 (221) ,则取3个指数的倒数 $1/2, 1/2, 1$,即该晶面在X、Y、Z三个坐标轴上的截距。

(hkl) 代表的是一组互相平行的晶面。那些原子排列完全相同,只是空间位向不同的各组晶面称为晶面族,用 $\{hkl\}$ 表示。立方晶系常见的晶面为 $\{100\}$ (包括 (100) 、 (010) 、 (001) 3个晶面)、 $\{110\}$ (包括 (110) 、 (101) 、 (011) 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1})$ 、 $(0\bar{1}1)$ 6个晶面)、 $\{111\}$ (包括 (111) 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 4个晶面),其中 (100) 、 (110) 、 (111) 3个晶面如图3-5(a)所示。

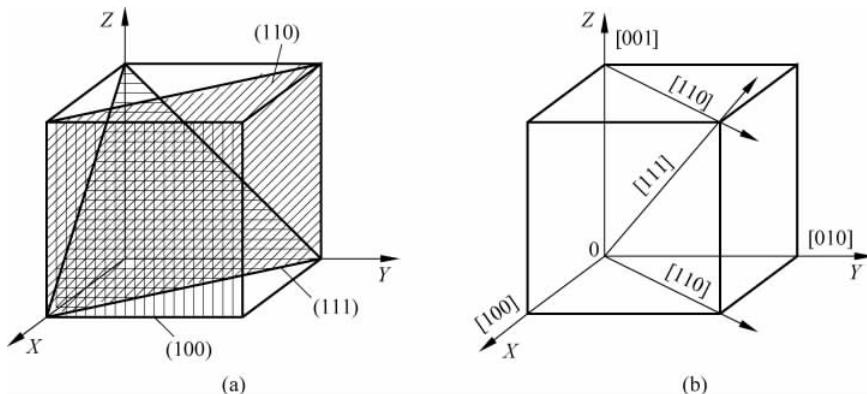


图3-5 立方晶系的常见晶面和晶向

(a) 常见晶面; (b) 常见晶向

2. 晶向指数

晶向指数的确定步骤如下。

(1) 建立坐标系(方法同上),过原点作所求晶向的平行线。

(2) 求该平行线上任一点的3个坐标值并按比例化为最小整数,加一方括弧即所求晶向的指数,其形式为 $[uvw]$ 。

例如,过原点某晶向上一点的坐标为 $(1, 1.5, 2)$,将这3个坐标值化为最小整数并加方括弧,所得的 $[234]$ 即该晶向的指数。又如,要画出 $[110]$ 晶向,需要找出 $(1, 1, 0)$ 坐标点,连接原点与该坐标点的直线即所求晶向。

与晶面指数类似, $[uvw]$ 代表的是一组互相平行、方向一致的晶向。那些原子排列完全相同,只是空间位向不同的各组晶向称为晶向族,用 $\langle uvw \rangle$ 表示。立方晶系常见的晶向为

$\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$,如图3-5(b)所示。值得指出的是,在立方晶系中,指数相同的晶面和晶向是互相垂直的。

3.2 纯金属的实际晶体结构

3.2.1 单晶体与多晶体的基本概念

1. 单晶体

晶体内部晶格位向(即原子排列方向)完全一致的晶体称为单晶体,如图3-6(a)所示。单晶体具有各向异性的特征。常见的单晶体有单晶硅、单晶锗等。

2. 多晶体

实际使用的金属材料,即使体积很小,其内部仍含有许多小晶体。由于这些晶格位向基本相同的小晶体外形不规则,且呈颗粒状,故称晶粒。晶体由许多颗晶格排列方位不相同的晶粒组成,故称多晶体,如图3-6(b)所示。一般金属材料都是多晶体。多晶体材料中相邻晶粒的界面称为晶界。由于多晶体由许多位向不同的晶粒组成,其性能是位向不同的晶粒的平均性能,故可认为金属(多晶体)是各向同性的。

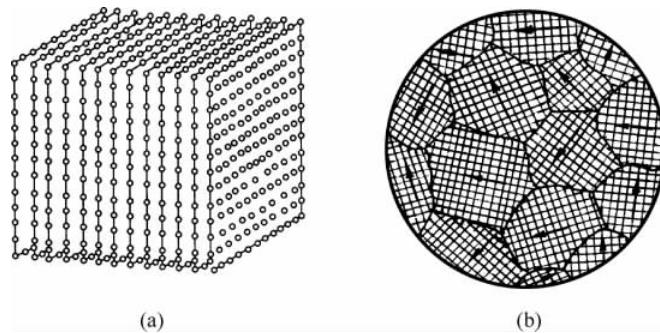


图3-6 单晶体和多晶体示意图

(a) 单晶体; (b) 多晶体

3.2.2 晶体缺陷

实际金属的晶体结构不像理想晶体那样规则和完整,由于各种因素的作用,晶体中不可避免地存在着许多不完整的部位,这些晶格不完整的部位称为晶体缺陷。晶体缺陷对金属的性能有着重要影响。根据几何特征,可将晶体缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷4种类型。

1. 点缺陷

点缺陷是指空间三维尺寸都很小的缺陷,如空位、间隙原子、置换原子等(见图3-7)。

空位是指晶格中某些缺排原子的空结点,空位的产生是由于某些能量高的原子通过热振动离开引起的。某些挤进晶格间隙中的原子称为间隙

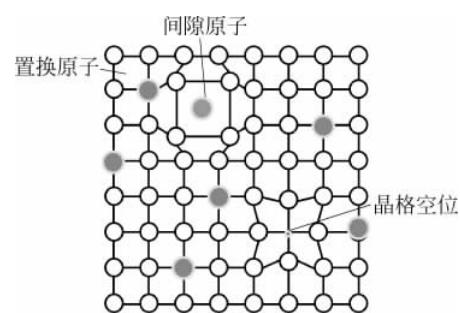


图3-7 点缺陷示意图

原子,间隙原子可以是基体金属原子,也可以是外来原子。如果外来原子取代了原来结点上原子的位置,这种原子称为置换原子。

点缺陷的存在,破坏了原子的平衡状态,使晶格发生扭曲(称为晶格畸变),从而引起性能变化,使金属的电阻率增加,强度、硬度提高,塑性、韧性下降。

2. 线缺陷

线缺陷就是晶体中的位错。当晶格中一部分晶体相对于另一部分晶体沿某一晶面发生局部滑移时,滑移面上滑移区与未滑移区的交界线称为位错。常见的位错有螺型位错和刃型位错两种,如图 3-8、图 3-9 所示,这里主要介绍刃型位错。

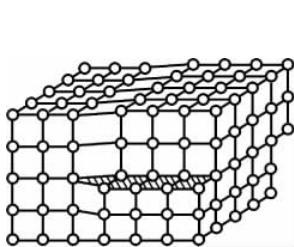


图 3-8 螺型位错示意图

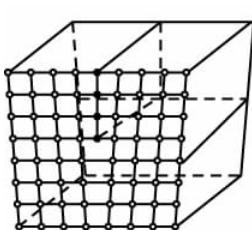
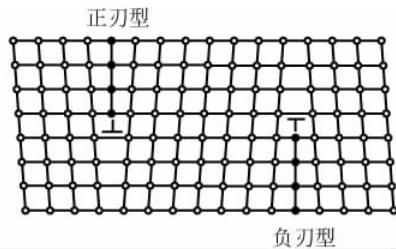


图 3-9 刃型位错示意图



假设在一个完整晶体的上半部插入一多余的半原子面,它终止于晶体内部,好像切入的刀刃一样,这个多余半原子面的刃边就是刃型位错,如图 3-9 所示。多余半原子面在滑移面上方的称为正刃型位错,用符号“上”表示,多余半原子面在滑移面下方的称为负刃型位错,用符号“下”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。

应用一些物理和化学的试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。位错腐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(见图 3-14)。还可以用 X 射线衍射等方法间接地检查位错的存在。在实际晶体中通常含有大量的位错,通常把单位体积内所包含的位错线总长度称为位错密度 ρ ,即 $\rho=L/V$ (式中,L 为位错线总长度,V 为体积),单位为 cm/cm^3 或 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。

3. 面缺陷

晶体中一维尺寸很小、另二维尺寸很大的缺陷称为面缺陷,主要包括晶界和亚晶界。

1) 晶界

晶粒与晶粒之间的交界面称为晶界,如图 3-10 所示。晶界的宽度为 5~10 个原子间距,晶界两侧晶粒的位向差一般为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 。晶界是两个晶粒的过渡部位,原子排列不规则。晶界对运动位错有阻碍作用,是金属中的强化部位。金属的晶粒越细,晶界总面积就越大,金属的强度也越高,因而实际使用的金属材料力求获得细晶粒。晶界的能量比晶内高,因而晶界熔点低、耐蚀性差、原子扩散快。晶界的缺陷比晶内多,因而外来原子易在晶界

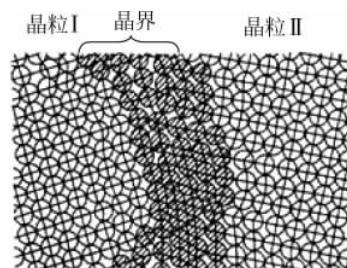


图 3-10 晶界原子排列示意图

上偏聚,其浓度高于晶内,称为内吸附。晶界还是固态相变的优先形核部位。

2) 亚晶界

晶粒本身也不是完整的理想晶体,它是由许多尺寸很小、位向差也很小(小于 $1^{\circ}\sim 2^{\circ}$)的小晶块嵌镶而成的,这些小晶块称为亚晶粒。亚晶粒之间的交界面称为亚晶界。亚晶界实际上是由刃型位错垂直排列形成的位错壁,如图 3-11 所示。亚晶界对金属同样有强化作用。

4. 体缺陷

晶体中三维尺寸较大的缺陷称为体缺陷,主要是沉淀相、晶粒内的气孔和第二相夹杂物等。

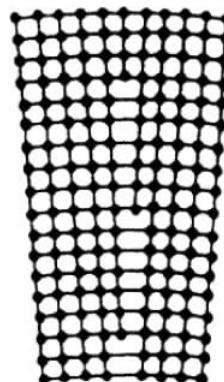


图 3-11 亚晶界结构示意图

3.3 金属材料的强化思路与强化方法

3.3.1 强化思路

在晶体的生长过程中,大量原子完全无误地排列成完整的晶体是不太容易的,当原子堆砌偶尔出现错误时,就形成晶体缺陷。晶体缺陷的产生与晶体的生成条件、晶体中原子的热运动、对晶体进行的加工过程以及其他因素的作用(如辐照)等有关;而且,金属的晶体中虽然有缺陷存在,但从总的来看其结构仍然保持着规律性,仍可以认为是接近完整的;即使在严重塑性变形的情况下,晶体中位置偏移很大的原子数目平均来说至多仅占总原子的千分之一。虽然晶体中的非完整性所占的分数非常小,但对于材料的很多性能来说,起主要作用的是这些非完整性,晶体的完整性只居于次要的地位。缺陷对性能有很大影响,特别是对强度、塑性、扩散等有着决定性的作用。

金属的塑性变形主要是由位错运动引起的,因此,阻碍位错运动是强化金属的主要途径。各种晶体缺陷都会造成晶格畸变,阻碍位错运动,从而使材料强化。

图 3-12 所示为金属强度与位错密度的关系曲线,可以看出,减少或增加位错密度都可以提高金属的强度。因此,有两种途径可以对金属进行强化:一是减少缺陷进行强化,可将

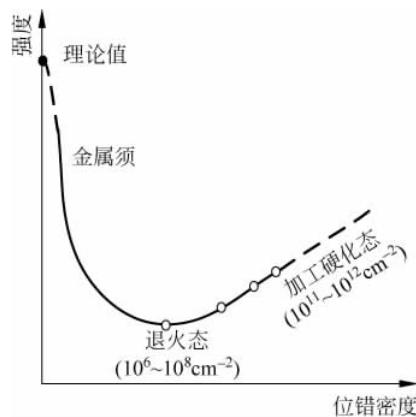


图 3-12 金属强度与位错密度的关系

金属做成晶须,晶体几乎没有缺陷,完全消除材料中的位错,使其发生整体滑移,屈服强度很高,接近理论值,但因尺寸有限,应用受到限制,目前主要用于复合材料中作为强化相。随着工业技术的发展,一旦制成较大尺寸的低位错密度金属,则可以大幅度提高金属强度。二是增加缺陷进行强化,如冷轧制造造成的加工硬化、细晶强化中的晶界增加等强化方法都属于这一类。晶粒细化到一定程度,晶体的不完整性比例增加到一定程度,其性能会有大的突变,如纳米材料。如果在晶体的生长过程中,原子完全不能走到自己的正确位置,原子完全混乱排列就不

能叫晶体,而叫做非晶态金属。非晶态金属也有很高的强度,当然也不容易获得,实验室快速冷却可以制备出很薄的非晶体。

3.3.2 强化方法

各种晶体缺陷都造成晶格畸变,阻碍位错运动,宏观上使材料强度、硬度提高从而得以强化。根据微观机制的不同,通常有固溶强化、形变强化、细晶强化、第二相强化、相变强化。也可以这么理解,固溶强化是典型的点缺陷强化,形变强化是典型的线缺陷强化,细晶强化是典型的面缺陷强化,而第二相强化可以理解为体缺陷强化,马氏体相变强化是综合强化。

1. 固溶强化

固溶体和纯金属都是单相组织,但是它们的强度不同,固溶体高于纯金属。图 3-13 所示的是碳对 α -Fe 屈服强度的影响,可以看到很少量的碳就使屈服强度由 50MPa 强化到 100MPa,提高了 1 倍。这种加入合金元素形成固溶体而使强度增加的现象叫做固溶强化。简单地说,溶质元素可以使材料得到强化的微观机制在于,无论是间隙式固溶原子还是置换式固溶原子都会使溶剂金属的晶格产生畸变,产生一内应力场,位错在此内应力场中运动会受到阻力。内应力场的大小一方面与溶质原子和溶剂原子的尺寸差别有关,尺寸相差越大,内应力场越强;另一方面也与它们的弹性模量的大小有关。可以说,置换式或间隙式溶质原子对位错的运动起着原子尺寸障碍的作用。

2. 形变强化

从第 2 章图 2-3 所示的应力-应变曲线上可以看出,材料屈服以后,随着形变量的增加,所需的应力是不断增加的,这种现象叫做形变强化,也叫做加工硬化。形变强化手段实际上早为人类所应用,如古代,人们就已采用敲打黄铜块的方法,使其成为具有一定强度和有用形状的物品。现在,人们更是利用这种特性来制造高强度铜丝、钢丝等。另外,形变强化也有不利的一面。因为经过一定变形的材料,它的屈服强度已不是原来的屈服强度,而是提高了,变形量越大,增加得越多,越接近强度的极限值,同时,塑性越来越差。这样的材料使用起来就比较危险,继续变形也很困难。形变强化的实质是晶体变形后位错密度增加。位错密度的增加使塑性变形更加困难,从而造成强化。图 3-14 所示为经 80% 压缩形变后铁素体中的高密度的位错(TEM)。

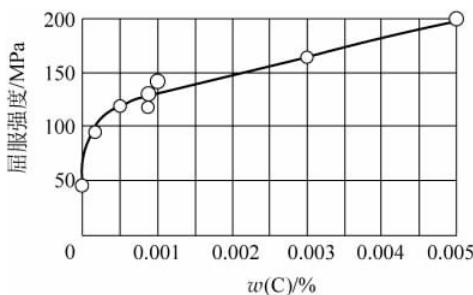


图 3-13 碳对 α -Fe 屈服强度的影响

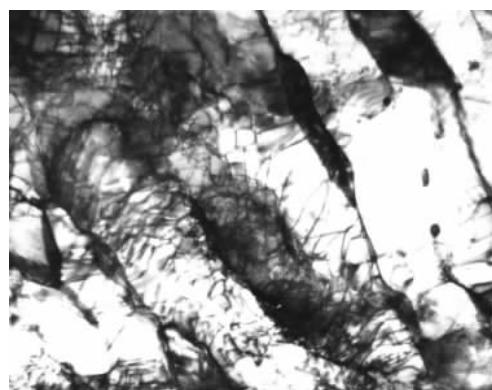


图 3-14 铁素体中的位错(TEM)

3. 细晶强化

晶粒的大小明显影响材料的强度,一般晶粒越细小材料的强度越高。图 3-15 给出了纯铁晶粒尺寸对其屈服强度和抗拉强度的影响,可以看出屈服强度及抗拉强度都与晶粒尺寸的 $-1/2$ 次方成正比,此关系可写成 $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2}$,被称为 Hall-Petch 关系。式中, σ_0 与 k 均为常数; σ_0 表示晶内对变形的阻力,大体相当于单晶体金属的屈服强度; k 表征晶界对强度影响的程度,它与晶界结构有关,与温度关系不大; d 为多晶体中各晶粒的平均直径。这是一个非常有名又有用的关系,因为用这个关系,人们可以从组织参数来推算其性能。近来的研究发现,当晶粒细到纳米尺度时,这个关系不成立。图 3-16 所示为晶粒尺寸与延伸率的关系,可以看出,随着晶粒尺寸的减小,延伸率增加,表明随着晶粒细化,在强度提高的同时,塑性也是提高的,因此,材料的韧性大幅度提高,这是这种强化手段最突出的优点。

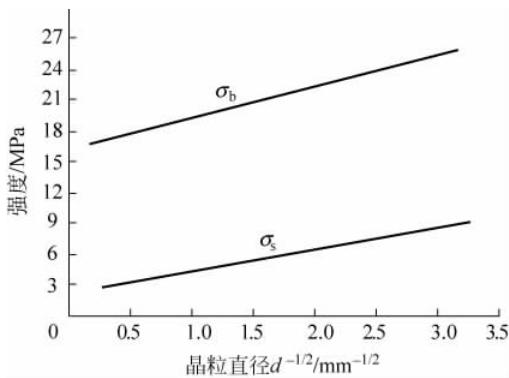


图 3-15 晶粒大小对材料强度的影响

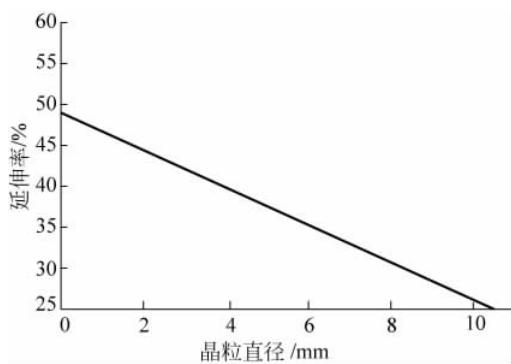


图 3-16 晶粒大小对延伸率的影响

细晶强化也称为晶界强化,它的微观机制在于:对于多晶体来说,位错运动必须克服晶界的阻力。这是由于晶界两侧晶粒的取向不同,所以在某一个晶粒中滑移的位错不能穿越晶界进入相邻的晶粒,只有在晶界处塞积了大量位错后引起应力集中,才可能激发相邻晶粒中已有位错的运动,产生滑移。所以晶粒越细、晶界越多,材料的强度就越高。另外,由于在塑性变形中,晶界起着协调相邻晶粒变形的作用,所以晶粒细、晶界多,塑性也有所改善。

4. 第二相强化

所谓第二相强化是指在金属基体(通常是固溶体)中还存在另外的一个或几个相,这些相的存在使金属的强度得到提高。使金属中有第二相的方法很多,可以在浇铸时的熔融状态下加入异相颗粒制成复合材料,也可以通过合金化使得冷却过程中有第二相析出等。由于主要是第二相和基体的性质决定材料的性能,所以在研究强化机理时不考虑材料的加工过程。

我们主要考察第二相的本性,可以将其分成两类:一类是很硬、很强的第二相颗粒,它不会由于位错线的作用而变形;还有一类是第二相颗粒也参与变形。这两种情况强化的效果不同,微观机制也不一样。

当第二相为硬颗粒时,可以看到当位错运动滑移到此颗粒周围时,由于这个颗粒很硬,不易变形,所以位错是经过它以后再继续运动,周围留下了一个位错环,这个过程的示意图