

# 金 属 结 构 与 抗 蚀

胡 德 昌 编著

宇 航 出 版 社

## 内 容 简 介

本书运用组织结构观点阐述金属抗蚀性能，把抗蚀与金属结构紧密结合起来，弥补了普通金属学在这方面的不足。全书共3篇19章：(1)扼要讨论了晶体结构、缺陷及其对金属腐蚀的影响；扩散理论及其在金属腐蚀中的应用；合金相及相图原理。(2)论述了钢的固态相变理论，热处理与抗蚀的关系。(3)分析了现代工程合金的抗蚀性能及其与成分、组织结构的有机联系。全书始终贯穿着“化学成分——组织结构——抗蚀性能——实际应用”这样一条线，突出“结构与抗蚀”。此外还介绍了金属学的最新发展以及非晶合金的抗蚀问题。

本书可作为高等院校腐蚀与防护等专业教材，亦可供金属材料、冶金和热加工专业的科技人员参考。

### 金 属 结 构 与 抗 蚀

胡德昌 编著

责任编辑：林茂燕



宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

通县向阳印刷厂印刷



开本：787×1092 1/16 印张：26.25 字数：600千字

1987年12月第1版第1次印刷 印数：1—3500册

统一书号：15244·0234 定价：5.50元

ISBN 7-80034-057-0/TG·001

# 前　　言

长期以来作者在湖南大学为腐蚀与防护专业讲授金属学。逐年累积起来的讲稿和教学笔记，以及本人在科研机构的多年工作实践，构成了本书的基本材料。本书是根据湖南大学及部分院校《腐蚀与防护》专业金属学教学大纲编写的。在试用多年的基础上对教材内容进行了精选，并作了较大的修改、调整和补充。

针对《腐蚀与防护》专业的特点，本书先从金属学原理出发，进而分析金属的抗蚀性能与组织结构及成分的关系，从而建立化学成分——组织结构——抗蚀性能——应用的有机联系。

为适应新技术革命和材料科学发展的需要，本书加强了金属学的基本理论，第一篇阐述金属结构及其最新发展；第二篇讨论钢的固态相变；第三篇分析金属材料及其抗蚀性能。在内容上增加了一般金属学所没有的章节，例如晶体缺陷与金属的腐蚀，扩散理论在金属腐蚀中的应用，热处理与金属腐蚀及防腐的关系等。在金属材料部分重点分析不锈钢、耐热钢、抗氢蚀钢、低温用钢和抗蚀非晶合金的抗蚀性能及其与合金成分、组织结构的关系，常用合金的应力腐蚀断裂、晶间腐蚀、点蚀、氢腐蚀与金属结构的联系。

为帮助读者自学和思考，本书在各章开头有内容提要，在结尾有简短的结论和习题。

本书可供高等院校腐蚀与防护专业师生以及从事腐蚀与防护专业和金属材料专业的工程技术人员、科研人员阅读。作者希望本书能对我国民用工业和国防建设中正确选用金属材料有所帮助，对广大科技人员开拓材料科学知识领域稍有裨益。

由于作者水平有限，加以时间仓促，错误与缺点在所难免，敬希读者批评指正。

本书由清华大学郑明新副教授审阅，谨致诚挚的谢意。曹军同志为本书绘制全部插图，湖南师范大学生物系曾国英同志为本书制作与拍摄全部金相图片。特此向她俩致谢。

胡德昌

1985年4月于长沙岳麓山

## 主要符号及其含义说明

$A$ —奥氏体	$C$ —组元数	$\Delta G^*$ —均匀成核功
$A'$ —残余奥氏体	$C$ —浓度	$\Delta G_{\text{非}}^*$ —非均匀成核功
$\dot{A}$ —埃( $10^{-8} \text{ cm}$ )	$C_p$ —比热	$G$ —晶体长大率
$Ac_1$ —加热下临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$D$ —直径( $\text{mm}$ )	$G$ —石墨
$Ac_m$ —过共析钢加热上临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$D_0$ —临界淬透直径	$G$ —剪切模量
$Ac_3$ —亚共析钢加热上临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$D_0$ —扩散常数(频率因子)	$G$ —气体
$A_1$ —临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$D$ —扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$g$ —克
$A_3$ —临界点( $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ )	$d$ —晶粒直径	$H$ —高度
$A_4$ —临界点( $\gamma \rightleftharpoons \delta$ )	$d_{hkl}$ —晶面间距	$H$ —热焓
$Ar_1$ —冷却下临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$E^o$ —电极电位(V)	$H_c$ —矫顽力
$Ar_3$ —亚共析钢冷却上临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_c^o$ —阴极反应的平衡电位	$HB$ —布氏硬度
$A_2$ —铁的居里点( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_A^o$ —阳极反应的平衡电位	$HRC$ —洛氏 C 标度硬度
$Ar_m$ —过共析钢冷却上临界点( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_p$ —钝化电位	$HRN$ —表面硬度
$As$ —马氏体逆转变为奥氏体开始温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_B$ —击穿电位	$HM$ —显微硬度
$A_f$ —马氏体逆转变为奥氏体终了温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_F$ —Flade 电位	$HC$ —维氏硬度
$a$ —点阵常数( $\text{\AA}$ )	$E$ —弹性模量	$h$ —时间单位(小时)
$a$ —活度	$E_B$ —单位晶界面的能量	$h$ —高度
$a_k$ —冲击韧性(梅氏试样) ( $\text{MJ/m}^2$ )	$e$ —自然对数之底	$hcp$ —密排六方结构
$a_o$ —冲击韧性(夏氏, $\text{MJ/m}^2$ )	$F$ —铁素体	$I$ —电流密度
$A_K$ —击断试样所作的功	$F'$ —高铬铁素体	$i_c$ —钝化的临界电流密度
$atm$ —大气压	$F$ —自由能(等温等容位)	$i_p$ —钝化后的电流密度
$B$ —贝氏体	$F_0$ —试样原始截面积 ( $\text{mm}^2$ )	$J$ —扩散通量( $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ )
$B$ —磁感应强度	$f$ —逸度	$J$ —焦耳
$B_s$ —贝氏体转变开始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$f$ —自由度数	$K$ —致密度
$B_f$ —贝氏体转变终了温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$f$ —频率(Hz)	$K_{t,c}$ —断裂韧性 ( $\text{MN/m}^{3/2}$ )
$B_r$ —剩磁	$fcc$ —面心立方点阵	$K_{t,s,c}$ —应力腐蚀条件下材料的断裂韧性
$b$ —点阵常数( $\text{\AA}$ )	$G$ —自由能(等温等压位)	$(\text{MN/m}^{3/2})$
$b$ —柏氏矢量	$\Delta G$ —体系状态改变时自由能变化值	$\text{kg}$ —公斤
$bcc$ —体心立方点阵	$\Delta G_v$ —固液两相单位体积自由能之差	$L$ —长度
$C$ —碳化物	$\Delta G_{\text{总}}$ —系统总自由能变化	$L$ —液相

# 目 录

## 绪 论

## 第一篇 金 属 结 构

### 第一章 金 属 的 晶 体 结 构

第一节 金属的概念.....	( 5 )
第二节 晶体学基础.....	( 6 )
第三节 金属的晶体结构.....	( 14 )
第四节 点缺陷——晶体缺陷之一.....	( 19 )
第五节 位错——晶体缺陷之二.....	( 23 )
第六节 界面——晶体缺陷之三.....	( 35 )
第七节 晶体缺陷与金属的腐蚀.....	( 38 )
简短的结论.....	( 41 )
习 题.....	( 41 )

### 第二章 金 属 的 结 晶

第一节 液态金属的结构.....	( 43 )
第二节 金属结晶的基本规律.....	( 44 )
第三节 金属结晶的热力学条件.....	( 46 )
第四节 晶核的形成.....	( 47 )
第五节 晶体的长大.....	( 52 )
第六节 晶粒大小的控制.....	( 55 )
简短的结论.....	( 57 )
习 题.....	( 57 )

### 第三章 金 属 中 的 扩 散

第一节 扩散概论.....	( 59 )
第二节 扩散定律.....	( 60 )
第三节 扩散机理.....	( 62 )
第四节 影响扩散的因素.....	( 65 )
第五节 扩散理论在金属腐蚀中的应用.....	( 67 )
简短的结论.....	( 73 )
习 题.....	( 73 )

### 第四章 二 元 合 金

第一节 合金相结构.....	( 74 )
第二节 合金相图概论.....	( 83 )
第三节 匀晶相图.....	( 87 )

第四节	共晶相图	(91)
第五节	包晶相图	(96)
第六节	其他类型的二元相图	(99)
第七节	合金的性能与相图的关系	(101)
	简短的结论	(103)
	习题	(103)

## 第五章 铁碳合金

第一节	铁碳合金的基本相	(104)
第二节	Fe- $Fe_3C$ 相图	(105)
第三节	铁碳合金的平衡结晶	(108)
第四节	铁碳合金的成分与组织性能的关系	(116)
第五节	碳钢	(117)
第六节	碳钢的抗蚀性能	(119)
	简短的结论	(121)
	习题	(121)

## 第六章 三元合金相图

第一节	三元相图成分表示法	(122)
第二节	三元系中的杠杆定律和重心法则	(124)
第三节	三元匀晶相图	(125)
第四节	三元共晶相图	(128)
第五节	固态下有限溶解的三元共晶相图	(134)
第六节	实际三元合金相图应用举例	(135)
	简短的结论	(140)
	习题	(140)

## 第七章 金属的塑性变形

第一节	金属的变形	(141)
第二节	单晶体的塑性变形	(144)
第三节	多晶体的塑性变形	(148)
第四节	合金的塑性变形	(150)
第五节	塑性变形对金属组织和性能的影响	(152)
第六节	冷变形金属在加热时的变化	(154)
第七节	金属的超塑性	(157)
第八节	金属的应力腐蚀断裂	(162)
	简短的结论	(165)
	习题	(165)

## 第二篇 钢的固态相变

### 第八章 金属及合金中的固态相变

第一节	固态相变的特点	(169)
第二节	固态相变的分类	(172)

简短的结论 ..... (174)

习 题 ..... (174)

## 第九章 钢的固态相变理论

第一节 钢在加热时的转变(奥氏体的形成) ..... (175)

第二节 钢的过冷奥氏体等温转变图 ..... (182)

第三节 过冷奥氏体连续冷却转变图 ..... (186)

第四节 钢的珠光体相变 ..... (188)

第五节 钢的马氏体相变 ..... (195)

第六节 钢的贝氏体相变 ..... (209)

第七节 钢在回火时的转变 ..... (212)

简短的结论 ..... (218)

习 题 ..... (218)

## 第十章 钢的热处理工艺

第一节 钢的退火与正火 ..... (220)

第二节 钢的淬火 ..... (223)

第三节 钢的回火 ..... (229)

第四节 钢的表面淬火 ..... (230)

第五节 钢的化学热处理 ..... (233)

第六节 热处理与金属腐蚀及防腐的关系 ..... (241)

简短的结论 ..... (244)

习 题 ..... (244)

# 第三篇 金属材料及其抗蚀性能

## 第十一章 低合金抗蚀钢

第一节 合金元素在钢中的作用 ..... (247)

第二节 合金钢的分类与编号 ..... (255)

第三节 低合金高强度钢 ..... (257)

第四节 抗海水腐蚀钢 ..... (263)

简短的结论 ..... (268)

习 题 ..... (269)

## 第十二章 低温用钢

第一节 低温韧性 ..... (270)

第二节 低温用钢 ..... (274)

简短的结论 ..... (276)

习 题 ..... (276)

## 第十三章 抗氢蚀钢

第一节 氢腐蚀概论 ..... (277)

第二节 影响氢腐蚀的因素 ..... (278)

第三节 抗氢蚀钢 ..... (282)

第四节 抗高温高压氢、氮用钢 ..... (283)

简短的结论 ..... (285)

习 题 ..... (286)

## **第十四章 合金结构钢**

第一节 超高强度钢.....	(287)
第二节 机械制造用合金结构钢.....	(295)
简短的结论.....	(300)
习 题.....	(300)

## **第十五章 不锈钢**

第一节 金属腐蚀基本知识.....	(301)
第二节 金属的钝化.....	(301)
第三节 提高金属抗蚀性的途径.....	(305)
第四节 铁素体不锈钢.....	(307)
第五节 马氏体不锈钢.....	(311)
第六节 奥氏体不锈钢.....	(313)
第七节 复相不锈钢.....	(325)
简短的结论.....	(327)
习 题.....	(327)

## **第十六章 耐热钢**

第一节 钢的高温氧化.....	(328)
第二节 蠕变极限与金属结构.....	(329)
第三节 耐热钢与耐热合金.....	(334)
简短的结论.....	(338)
习 题.....	(338)

## **第十七章 铸铁及其抗蚀性能**

第一节 铸铁的石墨化.....	(339)
第二节 普通铸铁及其抗蚀性能.....	(341)
第三节 抗蚀铸铁.....	(348)
简短的结论.....	(353)
习 题.....	(353)

## **第十八章 有色金属材料及其抗蚀性能**

第一节 铜及铜合金的抗蚀性能.....	(354)
第二节 铝及铝合金的抗蚀性能.....	(359)
第三节 钛及钛合金的抗蚀性能.....	(371)
简短的结论.....	(374)
习 题.....	(375)

## **第十九章 抗蚀非晶合金**

第一节 非晶合金概论.....	(376)
第二节 非晶合金的形成及其稳定性.....	(376)
第三节 非晶合金的力学性能和电磁性能.....	(380)
第四节 非晶合金的抗蚀性能.....	(382)
第五节 非晶合金的应用及其展望.....	(384)
简短的结论.....	(387)
习 题.....	(387)

## **附录一 各国钢号表示法**

(一) 美国钢号表示法.....	(388)
(二) 苏联钢号表示法.....	(389)
(三) 日本钢号表示法.....	(390)
(四) 西德钢号表示法.....	(390)
(五) 英国钢号表示法.....	(392)
<b>附录二 合金工具钢.....</b>	<b>(393)</b>
<b>附录三 国际单位制(SI).....</b>	<b>(399)</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>(402)</b>

# 绪 论

《金属结构与抗蚀》是研究金属的化学成分、组织结构和抗蚀性能之间的关系及其内在规律的科学。《金属结构与抗蚀》在其本身的发展中是以化学、物理学、结晶学、物理化学等学科为基础的，它是从生产实践中发展起来的，而又直接为生产服务。这门学科的形成和发展是与研究工具和基础理论的应用紧密联系的。

人类使用金属材料已有悠久的历史。远在四千以前，我国劳动人民就将自然红铜锻打或熔铸成器件，并能冶炼青铜等铜合金。我国古代青铜铸造技术还有许多独特的创造，例如能铸出精密和大型的铸件，弯曲的羊角，复杂的龙头，链条的套环，多层的花纹，中空的器腔，缕空的扉边等。河南安阳殷墟出土的“司母戊”大鼎<sup>[1]</sup>，是当今世界上最大的出土青铜文物<sup>①</sup>。商代的“四羊尊”<sup>②</sup>，工艺精巧，结构复杂。经过商周长期冶铸青铜的实践，对青铜成分的配比逐渐形成了规律性的认识，《考工记》<sup>③</sup>中记载：“金有六齐：六分其金而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金而锡居一，谓之戈戟之齐；三分其金而锡居一，谓之大刃之齐；五分其金而锡居二，谓之削杀矢之齐；金锡半谓之鉴燧之齐。”据大量分析统计观察，除最后一条之外，其余五条大致符合实际情况。这是世界上最早的关于合金化的规律——“六齐”规则<sup>[2]</sup>。

我国劳动人民在公元前六世纪就掌握了人工冶铁技术，并先后发展了四个生铁品种，即白口铁、灰口铁、麻口铁和可锻铸铁。有趣的是在河南南阳等地出土的汉代铁器中，发现了球状石墨。现代球墨铸铁是1948年左右才在欧美开始研制出来，当人们探索这项新工艺时，却不知我国汉魏铁器中球铁已在地下埋没了一千多年！

伴随着社会的发展，我国古代人民先后共创造了多种炼钢工艺<sup>[1][2]</sup>：一、块炼铁渗碳钢（战国时期）；二、百炼钢（西汉中期）；三、炒钢（东汉前期）；四、铸铁脱碳钢（西汉时期）；五、灌钢（南北朝）。这几种主要的炼钢工艺，表现了我国古代冶金的杰出成就。

在热处理方面，我国古代人民也有很大贡献。如西汉刘胜佩剑和书刀，不仅经过了淬火，而且使用了刃部局部淬火的技术。《汉书·王褒传》<sup>④</sup>中所说：“巧冶铸干将之朴，清水淬其锋。”正与上述文物相印证。三国时期，诸葛亮在出师的征途中，令工匠蒲元在斜谷造刀，蒲元对淬火工艺已有较深刻的理解，他掌握了不同水质对淬火后钢的质量的影响规律，凡经他淬火的钢刀，削铁如削泥，故命名神刀。南北朝时的綦毋怀文，在组织炼制“宿铁刀”时，用“五牲之溺”和“脂”来淬火，这种刀能“斩甲过三十札”<sup>[2]</sup>。这些说明他们已懂得了不同淬火介质的冷却特性，从而改变了淬火钢的性能。直到今天，淬火介质还是用水、油和水溶液，

① 司母戊大鼎高1.33米，重875公斤，属于商朝（公元前1652～公元前1066年）的青铜器。

② 尊是一种古代的盛酒器，湖南出土的商代四羊尊，高58.3厘米，口边长52.4厘米，重34.5公斤。因尊的四角各有一只羊头而得名。

③ 《考工记》是战国时（公元前403～公元前221年）齐国的著作。

④ 详见东汉时期班固的著作《汉书》。

而我们的祖先早在一千多年以前对淬火介质的认识就已达到了这样的深度和广度。

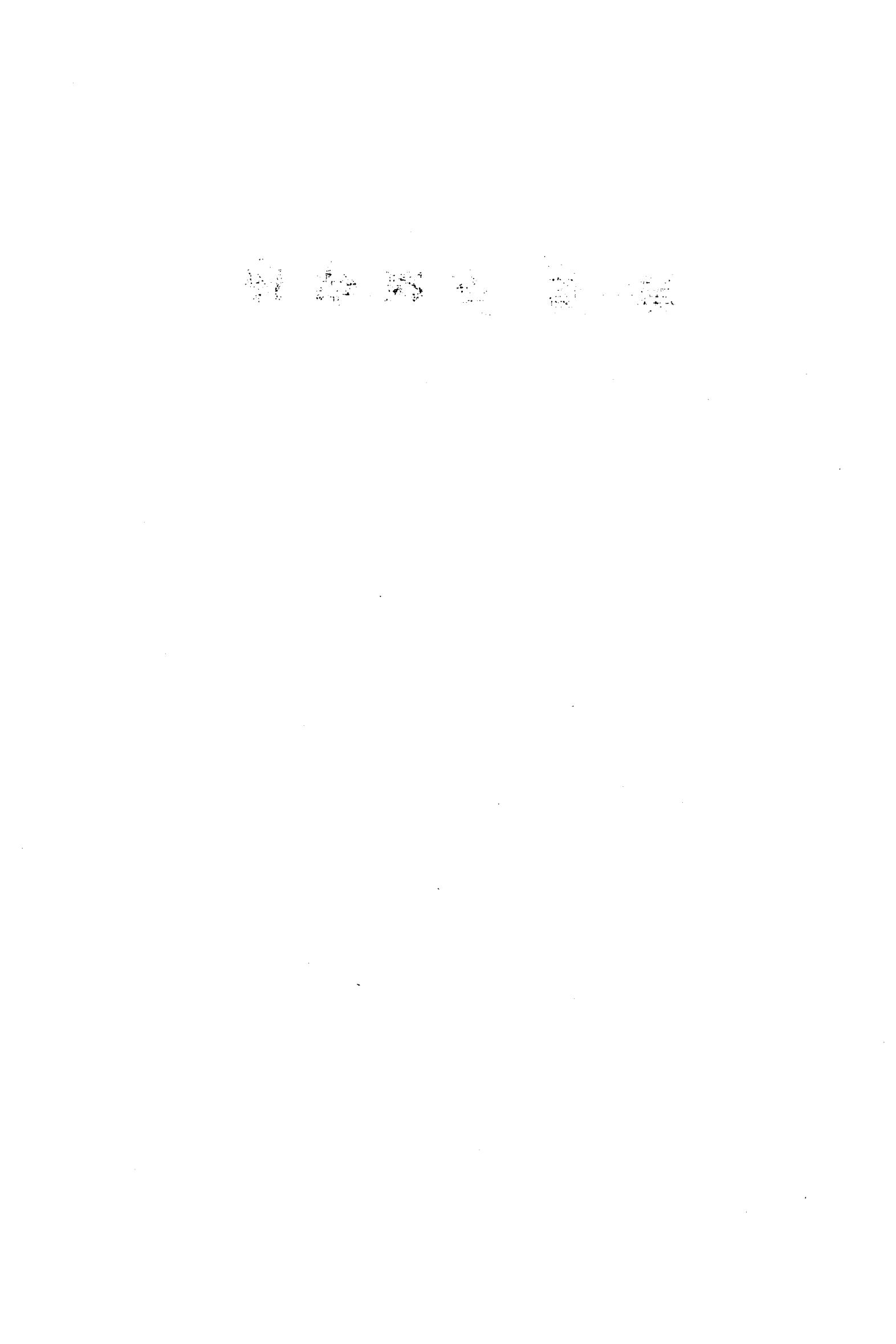
在金属防腐方面，早在秦汉时期，有一种青铜防蚀技术，直到最近才被发现。陕西临潼秦始皇陵陶俑坑出土的青铜剑和镞，至今未锈蚀。经检验揭示了青铜镞和剑不锈之谜。在镞的表面上发现了一层薄薄的氧化膜，由于这层膜非常致密，起着良好的保护作用。经电子探针检验：氧化膜中约含有2% 铬。我国古代不少青铜兵器，例如越王剑、吴王剑等，虽在地下埋葬了二千多年，至今光彩夺目，花纹清晰，毫无锈痕，刀口锋利。这对于研究金属防腐是很有启发的。

在国外对金属组织结构也进行了研究。1808年奥地利学者冯·魏德曼斯坦(Von.Widmants ten)曾将陨石磨光、浸蚀、放大后显示出它的特殊组织，现在称为魏氏组织。俄国切尔诺夫(Д·К·Чернов)在19世纪60年代曾发现钢的组织影响它的性能，并发现钢在加热和冷却过程中存在组织转变的临界点。金相显微镜的应用促进了金相学的发展，1864年英国索尔拜(H·C·Sorby)、1878年德国马丁斯(A·Martens)先后应用光学显微镜显示钢的微观组织。其后，英国罗伯特·奥斯汀(Robert Austen)和法国奥斯蒙德(F.Osmond)应用相律完成了建立铁碳相图工作，这是合金相图建立的先驱。本世纪以来，X射线理论和技术的发展，为探索金属中原子结构提供了工具。透射电镜、扫描电镜、场离子显微镜以及放射性同位素在金属学上的应用，对研究金属的晶体结构、相变、位错、内耗、扩散等提供了可靠的工具，进一步促进了金属物理、金属化学、金属力学的发展。

随着科学技术的发展，将不断要求具有特殊性能的材料，如耐高温、耐磨损、抗腐蚀材料；高强度高韧性材料；低温材料；原子能材料等。因此，必须更准确地掌握金属组织结构和性能变化规律，为创造新型合金和充分发挥材料潜力，作进一步的努力。

《金属结构与抗蚀》是腐蚀与防护专业的技术基础必修课，其主要目的是使读者获得有关金属结构与钢的固态相变的基本理论，了解金属的抗蚀性能，以便正确选择常用金属材料。本书一方面阐述合金抗蚀性能与其组织结构的关系；另一方面讨论了金属抗蚀合金化的基本途径，并对抗蚀合金化的作用机理进行了综述，所以本书命名为《金属结构与抗蚀》。

# **第一篇 金 属 结 构**



# 第一章 金属的晶体结构

金属材料是现代工业、农业、国防及科学技术的重要物质基础。决定金属性能的基本因素是其内部的微观结构和组织状态。

本章重点讨论金属中原子在空间的排列情况和分布规律，研究金属的主要晶体结构，并且引入某些晶体学和晶体物理的概念。最后讨论晶体微观缺陷及其与金属腐蚀的关系。

## 第一节 金属的概念

### 一、金属的特性

人类应用金属已有几千年的历史。在化学元素中，金属元素约占五分之四。研究金属结构首先要了解金属的定义。金属一词在不同的学科中有不同的含义。在化学中金属是指在化学反应中能形成强碱性的氧化物和氢氧化物，并与酸化合形成盐的一类元素。在金属学中所谓金属是指具有一定金属特性的物质。例如良好的导电性、导热性，不透明性，金属光泽，塑性和正的电阻温度系数，即随着温度的升高，金属的电阻不断增大。

### 二、金属键与结合能

固体的键合方式有四种类型：离子键、共价键、范德瓦尔斯(Kan Der Waals)键与金属键。金属原子结构的特点是价电子数少、而且与原子核的结合力弱，容易摆脱原子核的束缚而变成自由电子。因此，当构成金属晶体时，绝大部分金属原子将失去其价电子而变成正离子，正离子又按照一定几何形式规则地排列起来，并在固定的位置上作高频率的热振动，而所有的价电子则以自由电子的形式，在各离子间作穿棱运动，它们为整个金属所共有，形成所谓电子气。金属晶体就是依靠各正离子与公有化的自由电子间的相互作用(吸引与排斥)而结合在一起，金属原子的这种结合方式称为金属键。图1-1为金属键示意图。

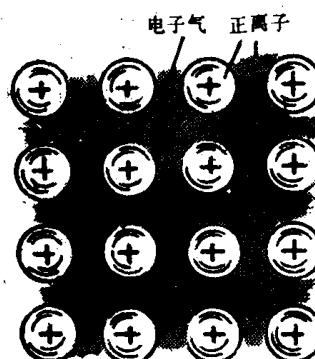


图1-1 金属键示意图

除铋、锑、锗等亚金属为共价结合外，其他的金属都具有金属键。金属键没有方向性<sup>①</sup>和饱和性<sup>②</sup>。了解金属键的这个特征，就可以理解固态金属的特性。

例如，由于金属中存在电子气，在一定电位差下，其自由电子便会作定向运动形成电流，从而使金属显示出良好的导电性。自由电子的运动以及离子本身的振动，使金属具有良好的

① 由于各金属正离子的周围都充满着电子气，各个方向上的结合力相同，故金属键没有方向性。  
② 金属原子相互结合时不受价电子数目的限制，即金属键没有饱和性。因此，金属原子结合在一起时总是趋于结合得更紧凑、更致密。

导热性。当温度升高，离子振动的振幅加大，阻碍电子的流动，所以金属具有正的电阻温度系数。金属键不仅使金属具有较高的强度，而且也使它具有良好的塑性。当金属在外力作用下产生变形时，正离子与自由电子间的结合键仍保持原来的相对关系，因此，金属能发生较大的永久变形而不致破裂，使金属显示出良好的塑性。金属中的自由电子能吸收可见光的能量，故使金属具有不透明性。当吸收了能量而被激发到较高能级的电子跳回到较低能级时就会产生辐射，所以宏观上表现为金属光泽。综上所述，金属的各主要特性都与它的金属键密切相关。

利用经典的自由电子理论可以粗略地解释金属一般属性。实际上金属中的自由电子并非“完全自由”，根据量子力学的观点，在金属中运动的电子可看成是电子波（即德布罗依物质波），它们在金属中周期性电场的作用下，电子所具有的能量是不连续的，它们是依能带而分布的<sup>[3]</sup>。

固体的键合强度可以用其结合能来标志，它等于将晶体变为等量的中性原子状态所需吸收的能量。范德瓦尔斯键的结合能最低，只有几个 kJ/mol。一般的金属晶体与共价晶体的结合能是同一数量级。过渡族金属的结合能最高，约为 400~840 kJ/mol，这是因为过渡族金属的 d 壳层没有填满，d 层电子对键合有显著的影响。

## 第二节 晶体学基础

### 一、晶体与非晶体

固态物质按其原子（或分子）的聚集状态可分为晶体与非晶体两大类。金属与合金在固态时一般都是晶体。自史前时代晶体就由于其美丽而稀有引起人们的注意。晶体的知识在我国古书中早有记载，如立方体形的岩盐，菱面体形的方解石，六方柱形的水晶等。天然晶体外形上的对称是我们祖先早就发现的。古诗词中就用“雪花飞六出”来描写雪邹晶的对称形态。

晶体与非晶体的根本区别在于，组成晶体的原子（离子或分子）是按照一定几何形式在空间规则地作周期性的重复排列；而非晶体中的原子是无规则地堆积在一起，实际上非晶体是过冷的粘度很大的液体，例如玻璃，故往往将非晶态的固体称为玻璃体。

由于晶体与非晶体中原子排列不同，因此性能也不同。晶体具有一定的凝固点和熔点，非晶体则否。晶体在不同方向上具有不同的性能，例如晶体的弹性模量，晶体的生长速度和晶

表 1-1 铜在不同晶面的相对腐蚀率

介 质	晶 面			
	(111)	(100)	(110)	(120)
0.3N HCl+0.1N H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	0.90	1.0	0.76
0.3N HNO <sub>3</sub> +0.1N H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	0.84	1.0	0.98
0.3N 磷酸+0.1N H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	0.90	0.55	0.32
0.3N 丙酸+0.1N H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	1.28	1.33	0.90

体的腐蚀速度，在不同方向具有不同数值，晶体的这种性质称为各向异性和异向性。例如铁在酸中腐蚀时不同晶向的腐蚀速度不同，当电流密度高时，在(111)晶面上的腐蚀比(100)晶面的腐蚀更快些。铜在不同晶面的相对腐蚀率见表1-1。

晶体具有自发地生长成为一个规则多面体外形的结晶多面体的可能性；即晶体常常能以平面作为与周围介质的分界面，这种性质称为晶体的自范性。非晶体则无此种性质。因此，自发地生长成多面体外形的固体必然是晶体。此外，晶体还具有高度的、明显的对称性。例如岩盐晶体在良好生长环境下往往形成一个端正的立方体。

非晶体在一定条件下可转化为晶体。例如玻璃经高温长时间加热然后缓慢降温， $\text{SiO}_2$ 熔体中的硅和氧由于时间充裕就有可能排列成规律的结构而形成晶态的玻璃。因为非晶体在通常环境下其内部结构处于不稳定状态，终究它将转化为内部结构稳定的晶体。根据地质学证据，古代火山喷出的高温熔体，最初是形成非晶体，但今天我们所见到的火山喷出物，许多已转化成了晶体。而通常呈晶体的物质，如将它从液态快速冷却，也可能得到非晶体。金属因晶体结构比较简单，很难阻止其结晶过程，所以通常得不到非晶态固体。但在本世纪六十年代以来采用超快冷技术( $\geq 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ )，已获得各种类型的非晶合金(详见第十九章)。

由一个晶核生长而成的晶体称为单晶体。单晶体中原子排列的空间位向是相同的。在自然界中存在的天然单晶如水晶、金刚石等。现在可用人工培育单晶，如单晶硅和锗，掺钕(Nd)钇铝石榴石激光单晶等。在工程技术上使用的金属材料大都属于多晶体，它是由许多位向不同的小晶体所组成的。这些不规则外形的小晶体称为晶粒。凡结构相同但空间位向不同的相邻晶粒之间的界面称为晶界。多晶体材料由于它包含大量彼此位向不同的晶粒，表现为各向同性，或称为伪等向性。

根据组成晶体中的原子或离子间的键合不同，可将晶体分为四种类型：

### (一) 离子晶体

由正离子及负离子以静电吸引作用键合而成。如 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaF}_2$ 等。

表 1-2 各类晶体特性对比

晶体类型	特    性			
	光学性能	电学性能	热学性能	力学性能
离子晶体	透明	离子导电，导电性中等，有负的电阻温度系数。	熔点高，热膨胀系数小。	硬度高，常依解理面断裂。
共价晶体	透明而具有高的折射率或为不透明的类金属。	金刚石为绝缘体；其它类金属导电率低，具有负的电阻温度系数。	熔点高低不一，热膨胀系数小。	硬度极高；但如系类金属，硬度较低。
分子晶体	透明	绝缘性高	中性原子构成的晶体，熔点极低，较重的分子晶体，熔点较高。	硬度很低
金属晶体	不透明	导电性好，以电子导电，具有正的电阻温度系数。	中等到高的熔点，液态期长。	硬度高低不同，塑性较好。

## (二) 共价晶体(同极晶体)

由相邻原公用共价电子结合而成。例如碳原子具有四个价电子与四个相邻原子结合，构成金刚石型的晶体结构。

## (三) 分子晶体

由惰性原子(如氩、氦)或中和的分子靠微弱的范德瓦尔斯键结合而成。

## (四) 金属晶体

如 Fe、Cu、Al、Ni、Cr、Mn 等金属晶体。

上述四类晶体的特性列于表1-2。

# 二、晶体学基础知识

## (一) 空间点阵、晶胞、晶系

晶体的基本特征是原子在三维空间作周期性的规则排列。为了研究晶体中质点排列的规律性，需要进行抽象，将实际存在的原子、离子或原子集团等质点抽象为纯粹的几何点，而完全忽略其物质性，这样抽象出来的几何点称为阵点或结点。阵点或结点在空间周期性的规则排列称为空间点阵。为了方便起见，常常以直线将质点连接起来。就形成了空间格子，简称晶格。空间格子是空间点阵的一种明显的几何形象。在空间点阵中结点的分布具有周期性的规律，因此每个点阵结点的周围邻点的排列是完全相同的，这是空间点阵的重要特征。

从这点出发，我们设想在空间存在着一系列等距离的平行平面，它们和另外一组等距离平行平面相交而得出了许多相互平行的交线，它们再和第三组等距离平行平面相交，产生了许多等同的交点。这些交点在空间的位置具有一定的几何规律。上述的三个平面组将空间划分为一系列的平行六面体，每个平行六面体的形状、大小完全相同，并且相互紧密地排列在一起，形成了上述的空间点阵。而点阵的结点就是三个平面组的交点，如图1-2所示。

同一组的所有平面都相互平行且相隔的距离相等，但是对一般的点阵形式，不同组的平面可以有不同的间距和夹角。只是高对称性的特殊点阵才可能在不同组有特殊的相互关系。连接两相邻结点的矢量，称为点阵矢量，如图1-2中的 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 。

由于空间点阵具有周期性特点，因此可以从点阵中取出一个有代表性的结构单元——平行六面体来研究，这种能完全反映空间点阵特性的最小几何单元称为晶胞。可以认为，整个空间点阵就是由很多大小、形状和位向完全相同的晶胞在空间重复堆积而成的。在同一空间点阵中可因选取的方式不同而得到不同的晶胞(见图1-2)。

晶胞的大小和形状常以晶胞的棱边长度 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、及棱面夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 来表示，如图1-3所示。

图中通过晶胞角上某一结点，沿其三条棱边作三个坐标轴 X、Y、Z，称为晶轴。习惯上以原点O的前、右、上方为轴的正方向，反之为负方向。晶胞的棱边长度称为点阵常数(晶格常数)，其度量单位为埃( $\text{\AA}$ )。晶胞的棱间夹角又称为晶轴间夹角。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 称为晶胞的六个参数。

空间点阵的排列形式要求每个点阵的周围环境相同，布拉菲(Bravais)<sup>[4]</sup>首先用数学方法求出只能有14种空间点阵，人们称为布拉菲点阵 $\Theta$ ，这已被X射线晶体结构分析所证实。

Θ Bravais,A.是法国晶体学家，这是他于1848年的研究结果。