

金相学概論

К. П. 布 宁 著

高等教育出版社

金相学概論

К. П. 布宁 著

周惠久 王小同 譯

冶金工业出版社

3302265

本書系根据苏联黑色及有色冶金科技書籍出版社 (Металлургиздат) 1954 年出版的 К. П. 布宁等所著的“金相学概論” (Введение в металлографию) 一書譯出。書中敘述了現代金相学原理。着重闡明了金屬及合金的結晶机构和它們在固态时的組織变化。研究了鉄碳合金的結晶和組織轉变現象。

本書为金屬学工程师之用,对冶金高等学校的学生也有参考价值。

金 相 学 概 論

К. П. 布宁 著

周憲久 王小同 譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺 7 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

商务印書館上海厂印刷 新华書店發行

統一書号 16010·675 开本 850×1168 1/32 印張 5 14/16 字數 140,000 印數 1—3,000

1958 年 7 月第 1 版 1958 年 7 月上海第 1 次印刷 定价 (10) 洋 0.90

序

金屬學是研究金屬和合金的成分、性質、結構以及它們的相互关系的科学。在最近时期,金屬学的个别部分已經發展成为独立的学科,其中包括金相学(討論金屬合金的結構的科学),X射綫学,金屬材料力学等等。因此,不久以前还通用的“金相学”一名詞已經不能認為是“金屬学”的同义詞。不过,金屬学的基础还是金相学。

現代金相学在分析金屬及合金中进行的过程时,广泛地运用了热力学和分子动力学的分析方法。关于金相学的问题,已經出版了很多教科書、教学参考書及專論,其中若干种已經列入本書末的参考書目中。在这些出版物中,有許多关于金相学研究方法問題的巨著,也有詳細討論金屬及合金的組織和性能的实验数据的著作。但是还缺乏簡明叙述現代金相学基础的書籍。著者希望本書能在某种程度上补足这个空白点。

本書着重討論了金屬及合金的結晶以及金屬及合金在固态时組織变化的分子动力学景像。

在第一篇里討論金屬及合金的原子結構,晶核在液体中的形成与生長,合金中固溶体与化合物的結晶,共晶結晶与包晶結晶。

在第二篇里討論金屬及合金在固态时的組織变化:再結晶,同素异晶轉變,固溶体中因組元溶解度改变而引起的組織变化,因合金成分的扩散改变而引起的組織变化以及因变形而引起的組織变化。

在第三篇里,作为二元合金系的实例,簡短地討論了鉄碳合金

的結晶和鉄碳合金在固态时的組織变化。

在討論金屬及合金的相变时,运用了过冷相或过热相的介稳定界这个概念。

В. И. 丹尼洛夫 (Данилов) 及其学生^①已經用实验数据証实了某些金屬物質和許多非金屬物質的介稳定界的存在,并确定了介稳定界依熔体純度及过热温度而定的位置。Я. В. 格萊其芮 (Гречный)^②把介稳定界的概念推广于合金,并且测定了几个与金屬体系結晶相类似的二元系的介稳定界的位置(他研究了帶有共晶、包晶、化合物、組分在固态时的溶解度、共析轉变以及同素异晶轉变的二元系)。

运用介稳定界的概念,就容易分析金屬合金結晶与再結晶的过程,并且可能解釋其生成組織的許多特点。

在本書中对所有类型的合金系研究合金的結晶与再結晶时,都采用了介稳定界这一概念。

虽然对于許多情形,現在还没有介稳定界的直接实验数据,然而引用这个概念就是为了鼓励实验研究以测定介稳定界。

在討論石墨的析出过程(第三篇)时,考虑到这些現象不但与碳原子向生長着的石墨体的移动有密切关系,也与金屬基体中鉄原子的撤出有密切关系。

Я. В. 格萊其芮和 Н. М. 达尼尔琴科 (Данильченко) 兩位同志在稿件付印前的討論和准备工作中給予著者巨大帮助,特致以深切的感謝。

① Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, 1949
Сборники научных работ ЛМФ АН УССР, № 3, 1952 и № 4, 1953.

② Доклады АН СССР, т. LXXIV, № 2, 1950. Доклады АН СССР, т. LXXXIV, № 1 и 3, 1952. Доклады АН СССР, т. LXXXVI, № 5, 1952.

目 录

序

I. 金属与合金的结晶	1
§ 1. 金属的状态图和原子结构	1
§ 2. 合金的原子结构和状态图	14
§ 3. 金属凝固时晶核的形成	30
§ 4. 金属凝固时晶体的生长	37
§ 5. 固溶体和化合物的结晶	54
§ 6. 共晶结晶	68
§ 7. 包晶结晶	87
II. 金属与合金在结晶状态的組織变化	93
§ 8. 金属与合金的再结晶	93
§ 9. 金属与合金中的同素异晶转变	99
§ 10. 由于組元在固态时的有限溶解度而發生的合金組織的变化	114
§ 11. 借扩散而改变成分时的重结晶	124
§ 12. 金属与合金在变形时組織的变化	181
III. 鉄碳合金的組織	145
§ 13. 鉄碳合金状态图及各相的原子結構	145
§ 14. 鉄碳合金的结晶	152
§ 15. 鉄碳合金在固态时組織的变化	168
参考書目	181

I. 金屬与合金的結晶

§ 1. 金屬的状态圖和原子結構

在全部化学元素中,差不多有四分之三是金屬。金屬和其他元素一样,可能以固体状态、液体状态或气体状态存在。金屬以那一个状态存在的条件,可以用状态圖 (диаграмма состояния) 的形式表示出来,状态圖一般是根据实验数据做出来的。在状态圖上表示出金屬在平衡状态下由压力 P 、体积 V 和温度 T 等状态参变数 (параметр) 所决定的相状态的各个区域。在圖 1 上就繪出这样的状态圖的等容切面。

当压力和温度相当于 BOB 綫以下的区域时,金屬在气体状态具有最低自由能 (свободная энергия) (等温等容位—изохорно-

изотермный потенциал), 所以在这些条件下气体状态將是稳定的。在 AOB 区域内,液体状态將是稳定的。而在 BOA 左面的区域内,則晶体状态將是稳定的。

OB , OA , OB 三綫表示二相平衡。

当温度和压力相当于 OB 綫时,金屬在液体+气体 ($K+I$) 的二相状态可能是稳定的;在 OA 綫,晶体+液体 ($K+K$) 的二相状态可能是稳定的,而在 OB 綫則晶体+气体 ($K+I$) 的二相可能是

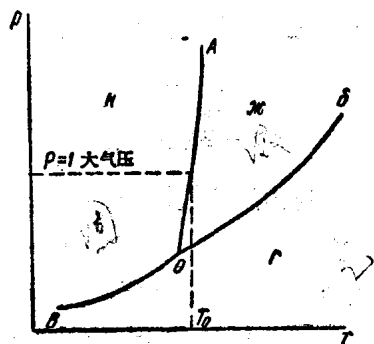


圖 1. 金屬的相状态圖。

平衡的。

当温度与压力相当于 O 点时, 金屬可能是 $K + \mathcal{K} + \Gamma$ 的三相状态。

在所有上述平衡状态中, 金屬都具有最低自由能。在压力 P

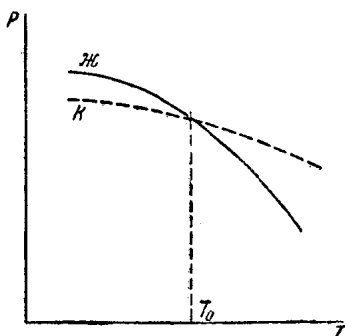


圖 2. 金屬的自由能随温度而改变:
Ж—液体状态的;
К—晶体状态的。

和体积 V 一定时, 金屬在液体状态及晶体状态的自由能随温度的升高而变化的情形示于簡圖 2 中。

在每个單相区域中, 金屬都有两个热力学的自由度, 那就是說, 在每一个区的范围内, 可以独立地改变两个状态参变数 (例如温度 T 和压力 P) 而不改变相 (фаз) 的数目。

自由度的数目决定于著名的相律 (правило фаз):

$$C = K + 2 - \Phi,$$

式中 C —自由度的数目;

K —体系內組元 (компонент) 的数目;

Φ —相的数目。

在上述情况中, 因为 $K=1$ 和 $\Phi=1$, 所以 $C=2$ 。

假使金屬处于二相状态 ($\mathcal{K} + \Gamma$, $K + \Gamma$ 或 $K + \mathcal{K}$), 那么根据相律, 自由度的数目就等于一。在这种情况下, 要不改变金屬的相态, 就只能独立地改变一个参变数——温度或压力。此时, 另外一个参变数則决定于二相平衡綫 OB , OB 和 OA (参看圖 1) 上相当的点子。

金屬在三相状态的情况下, 自由度的数目等于零 (無变数平衡)。体系的相态不变时, 温度和压力都不能改变。

因此只有当压力和温度相当于 O 点时, $G+H+K$ 的三相共存平衡才是可能的。参变数离开 O 点就会使金屬从三相状态改变为二相或單相状态。

單晶体(монокристалл)的原子結構

气态的金屬是由單个的中性原子構成的,他們之間的相互作用只有在热騷动中原子足够接近时才能显示出来。

气体原子間的平均距离决定于压力,并且一般地大大超过原子本身的大小。未經离子化的金屬气体,像任何其他气体一样,不能傳导电流。

金屬的特性只有在凝聚状态(固体或液体)才呈現出来。

具有金屬性質的元素,其原子帶有小量与原子核松懈地連系着的价电子。这些价电子比較容易与原子核脫离。原子失去了价电子之后,就会变为具有稳定电子外層的帶正电荷的离子。这种离子的电場具有球面对称性。金屬原子結構的这种特点也就是液态金屬和固态金屬的結構和性能的特点。

假使以提高压力或降低温度的方法使气态金屬的中性原子互相接近,那么当原子接近到某一不大的距离而达到原子本身的大小($\sim 10^{-8}$ 公分)时,原子之間就發生很大的相互作用力。結果气体就凝結为液体或晶体。

金屬在結晶状态的特性是:有很大的导电性、导热性、可塑性及特別的金屬光澤。

在晶体中,原子間結合力(更正确地說,結合能)的大小,决定于凝結热或升华热,而在液体中則决定于蒸發热。液体中的結合能与晶体中結合能之差就是熔化热。

各元素在結晶状态时的結合能数值示于圖 3。

在液态和固态的金屬中,与原子核連系微弱的价电子在某种

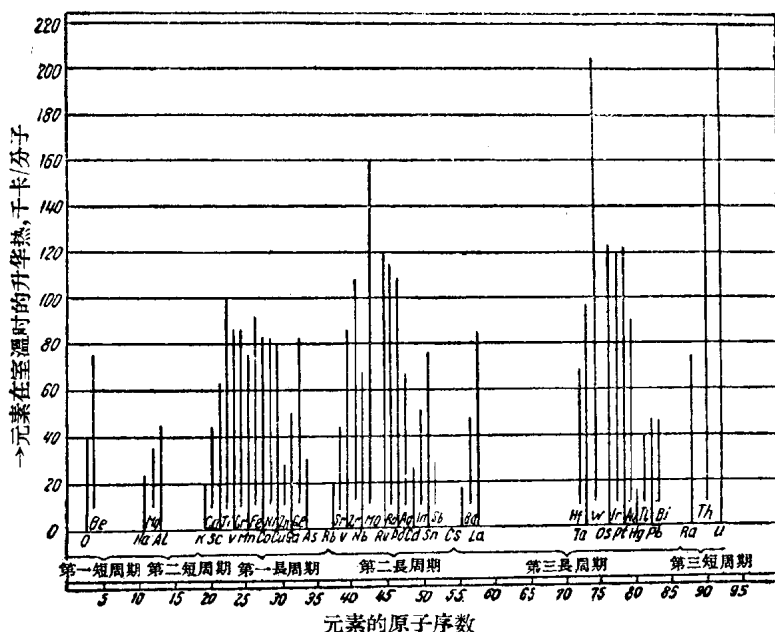


圖 3. 金屬的升华热。

程度上不再是單个的原子：它們集体化了，形成对整个液体或固体來說是統一的量子化电子体系，通常就称为电子气 (электронный газ)。集体化电子也称为自由电子。

因此，凝聚状态的金屬是正电荷离子的总体，而正电荷离子又是由高速运动于离子間的集体化电子团聚起来的。金屬中的总結合能决定于正离子与集体化电子間的吸引能，和正离子相互之間与电子相互之間的排斥能。当原子中心間距离很小时，排斥能开始超过吸引能；而距离繼續縮短时，排斥能增加得这样的快，以至施以巨大的外压力也不能再使原子之間的距离显著地縮短。距离加大时，排斥能减少得比吸引能快些，当距离为某一定数值 r_0 时，原子之間的相互作用能量最小(圖 4)。

为了使原子(更正确地說，离子)間的距離大于平衡距离 r_0 或

者小于 r_0 , 就需要消耗一定量的能。因此, 在平衡条件下, 晶体中的原子 (离子) 以这样的規則排列, 即原子間的最短距离都相等。这个距离就是原子直徑。

某些元素的 r_0 值示于圖 5。在平衡条件下, 金屬离子的分布是这样的, 即通过离子的中心, 可以联成一条直綫与平面。假使通过离子平衡位置的中心, 想像地向三个不同方向引出直綫, 則它們就構成空間点陣 (пространственная решётка)。点陣的結点 (узел) 就相当于晶体中原子 (离子) 的平衡位置。通常就利用这种点陣作为晶体中原子空間排列的模型。在一个晶体的范围之內, 空間

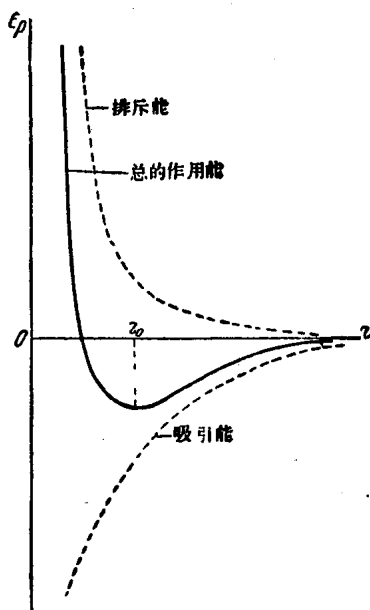


圖 4. 两个原子間互相作用的位能。

点陣取向相同; 原子^①按这个空間点陣的結点規則地排列, 是晶体內原子堆积的基本特征, 通常称为原子排列中的長程序 (дальний порядок)。

由于正离子电場的球面对称性, 金屬的晶体具有很大的对称性而其中原子堆积具有很大的紧密性: 每个原子都由許多 (12 或 8) 等距而鄰近的原子包圍着。包圍的原子数称为配位数 (координационное число)。

大多数金屬晶体內的原子堆积属于下列三个类型之一: 体心立方的 (кубическая пространственно центрированная) (圖 6, в), 面

① 在以后的叙述中, 將有条件地用“原子”代替“离子”。在討論中性原子时, 將予以特別說明。

心立方的 (кубическая гранецентрированная) (圖 6, *a*) 及密排六方的 (плотная гексагональная) (圖 6, *b*)。每一种堆积各有其一定数目的等距而鄰近的原子 (配位数)。第一种堆积的配位数等于 8, 第二种和第三种都是 12。

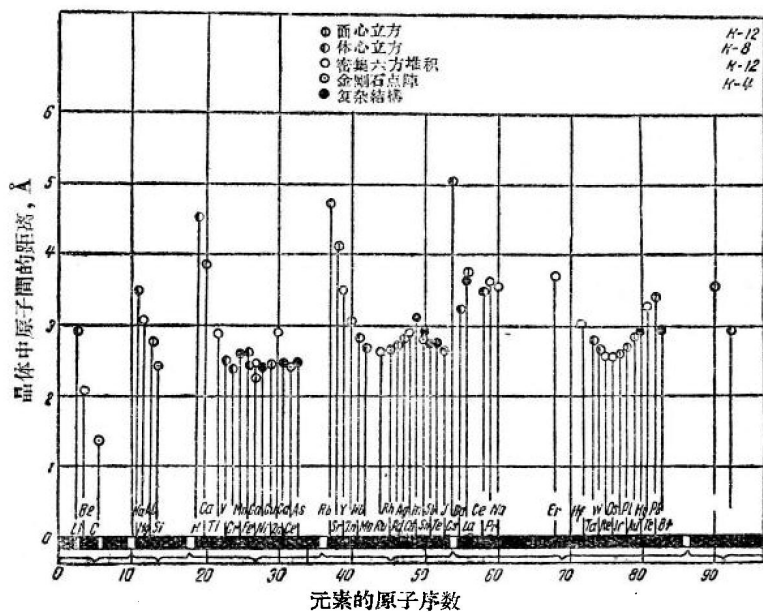


圖 5. 晶体中的原子間距离。

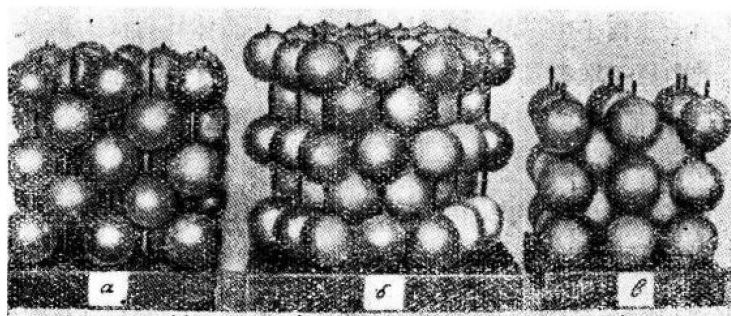


圖 6. 在金屬晶体中原子堆积的基本类型。

鹼金屬(鋰、鈉、鉀、銣、鉍)及一些過渡族金屬(鉻、錒、鉬、鎢、鈮)有體心立方的原子堆積(配位數為8)。

銅、金、銀、鎳、鈮、鉑、鋁、鎳、鉛有面心立方的堆積(配位數為12)。鋁、鎂、鈷、鋅有六方的堆積。

一些金屬(鐵、錳、鈷、鈣、鎳、錫、鈦)具有同素異晶性(полнморфизм): 當外在條件(溫度與壓力)不同時, 在平衡狀態下其原子堆積各不相同。

在 Д. И. 門捷列夫(Менделеев) 周期表中排列在與非金屬交界處的金屬元素, 其原子堆積與上述三個典型的金屬堆積不同, 而以較小的配位數 2—4 為其特徵。

只有在理想情形下, 在一個晶體的範圍內, 才能有完全符合於上述某一堆積類型的原子規則排列。在實際晶體中, 則或多或少地與理想堆積有顯著的出入。

例如: 在晶體的表面, 由於原子間的作用力不能互相抵消, 所以原子的排列有一些扭曲。在表面上的原子比較內部的原子位能要高些。在晶體表面上原子間相互作用力的不能抵消, 正如在液體表面上的情形一樣, 表現為表面張力的存在, 表面張力的大小, 則決定於單位表面面積上所有的超額表面能。

原子在一個晶體內排列的整齊程度決定於溫度。在絕對零度時, 在平衡條件下, 原子堆積有最完整的秩序。此時原子只有極輕微的振盪, 這種振盪與熱運動無關, 而是由正離子與集體化電子之間的作用力引起的, 即使在絕對零度時, 電子的運動速度也和室溫時差不多一樣大小。

金屬加熱時, 其原子發生熱振動, 溫度愈高, 振動愈烈, 所以溫度就是原子熱運動平均動能的宏觀特徵。在任何高於絕對零度的溫度, 由於熱騷動, 有些原子的動能顯著地高於平均能量。溫度愈高, 這種原子的數量也愈大。因此, 即使在比較不大的加熱後, 與

平均振幅加大的同时,还观察到原子平衡位置改变的情形,那就是說,具有較高动能的原子从一个平衡位置轉移到別的位置上去。此时,轉移的原子和它原来相鄰原子的結合破坏了,而建立起它和新的相鄰原子的結合。

在热运动中,从一个平衡位置到另一个平衡位置的原子轉移称为自扩散 (самодиффузия) 而發生这种轉移所需的最低超額能量称为自扩散的活化能 (энергия активации) 或点陣松动能。自扩散發生于晶体中,也發生于液体中,它保証其中原子的混和。

假使認為在絕对零度时晶体具有理想的原子規則堆积,那么晶体的加热就会在晶体結構中形成重大的“热源” (тепловое происхождение) 缺陷。首先,点陣結点的空穴 (вакантные узлы) 或“缺位” (вакансии) 和脫位原子 (дислоцированные атомы) 都屬於这类缺陷。苏联的理論物理学家 Я. И. 符蘭克尔 (Френкель) 已經很深入地研究了这些缺陷的本質。

晶体中因活化原子离开其平衡位置造成的点陣中的自由結点称为空穴 (圖7)。此时,由于原子結合力的正常关系受到扰乱,那些环繞于空穴的原子,其排列也受到一些扰乱。

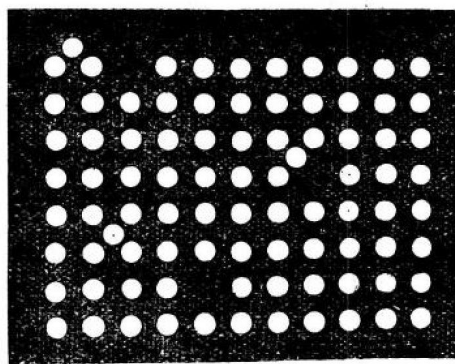


圖7. 晶体平面模型中的空穴及脫位原子。

在环繞于空穴的原子中,迟早总会有一个原子来占据这个空穴,而原来屬於这个原子的平衡位置則变成空穴。就这样,空穴在晶体中移动着(扩散)。

从結晶点陣的結点 (正常的位置) 上轉移到結点間隙 (不正常的位置) 去

的原子称为脫位原子(圖7)。当原子轉移到脫位的状态时,环绕于脫位原子周圍的原子的排列也扭曲了。脫位原子也可能活化而在晶体中扩散,从一个結点間隙轉移到另一个結点間隙,或占据原来在它旁边的空穴。在后一情形中,脫位原子再次与空穴結合起来而不再是脫位的了。

这样,由于晶体中有空穴存在,由于脫位原子在結点間隙中的轉移,原子在晶体中进行着因热运动而引起的轉移。

在晶体中,也可能以相鄰原子交換位置而进行原子轉移。

在原子最密排堆积的(配位数为12)金屬中,原子移向結点間隙会使周圍原子的排列受到强烈的扭曲,也使晶体的自由能大量增加,因此,这种轉移的可能性就比較小。在这种金屬的晶体中,自扩散基本上是因空穴的存在而实现的。晶体中空穴的形成不仅由于活化原子轉移到了結点間隙去,也由于原子移出到晶体表面上去了。

除了上述两种热源缺陷外,在晶体内还可能有所謂錯位(сместивление)或脫节(зацепление或дислокация)的缺陷。这个缺陷的形式可以在晶体平面模型中簡單地表示出来(圖8)。在一定的原子行列中,由于缺少一个原子,就造成脫节。缺一个原子(或多一个原子)將引起大量原子对于其正常平衡位置發生彈性位移(特別在低温时),而空出来的体积將分散在这个原子行列的

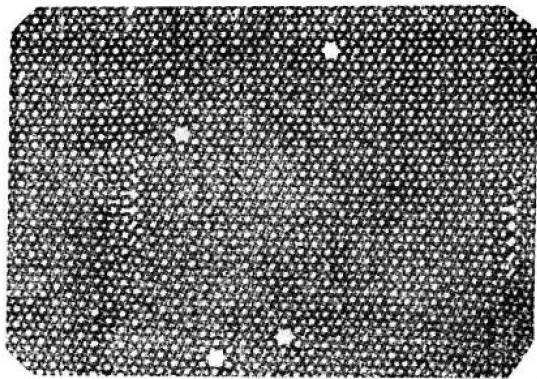


圖8. 晶体平面模型上的脫节和空穴(Брэгга模型)。

某一地段。這種發生了位移的區域，就稱為脫節。

當原子熱運動時，或者當塑性變形時，脫節可能在點陣中轉移，也可能移出到晶體的表面而在那裡消失。脫節還可能在晶體內部消失，其時，脫節或者相互抵消，或者形成空穴，或者形成脫位原子。

由於原子的熱騷動而在晶體某些部位所出現的，可能不是個別的空穴、脫位原子和脫節，而是這些缺陷的聚集，這種聚集使這些部位的原子能量、緊密度及其堆積與整個晶體內的平均數值有較大的偏差。物理量局部地對其統計平均數值的偏差稱為起伏（флюктуации）。

當溫度不同於絕對零度時，熱源缺陷的位置、大小和形狀不斷地改變。隨著溫度的提高，空穴與脫位原子的數量增加了。但是脫節的數量和大小卻隨著溫度的提高而減小，因為脫節是點陣的彈性扭曲，金屬的溫度愈高，脫節的破壞也愈容易，同時也就產生了空穴和脫位原子。

除上述分子規模的缺陷外，實際晶體結構和理想晶體結構還有更大的差別。例如，做晶體的高倍顯微研究時，在許多場合中，發現所謂亞結構（субструктура）或嵌鑲塊結構（блочная структура）的缺陷。原來晶體是由大量的、相互之間位向稍有差別的区域構成的，這些区域就稱為嵌鑲塊（блок）。每個這樣的区域都多少具有完整的原子堆積。在這些区域的邊界上，由於取向的不同，原子堆積受到扭曲。

多晶體（поликристалл）的結構

到現在為止，已經討論了個別晶體或單晶體的結構。但是金屬通常都是多晶的，就是說，是由大量點陣位向相互不同的晶體（晶粒）構成的。

由于相鄰晶体的表面原子間的相互作用,晶界上的原子堆积較之晶体内部要不整齐些。在这个过渡層中,原子占据一些中間的位置,而且,相鄰晶粒的結晶位向差別愈大,原子离开其正常位置愈远。

有的文献中說,晶界过渡層的特性依晶粒間位向的差別而变化。当相鄰晶粒的点陣位向差角較小时(小于 $15-20^\circ$) 这些点陣可能实现彈性的共軛。在这种情况下,晶界的原子層在堆积上不至于有平常所想像那样的不整齐。

当相对的差角較大时,点陣的共軛是不可能的,而晶界原子的堆积則变为不規則的。当差角不大不小时,晶界層可能局部地有共軛性質,局部地作不規則排列,并且共軛区域和不規則区域的相对数量將随差角的大小而不同。晶界層中原子堆积的各种形式示于圖 9。

因为金屬晶体在平衡状态下本来有密排的原子堆积,所以晶界層中原子堆积較之晶体内部更为疏松。由于堆积的扭曲,晶界

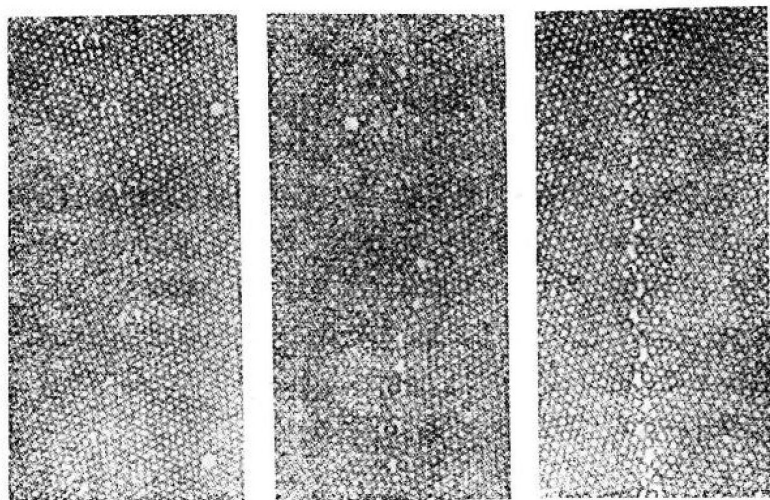


圖 9. 随位向差的增大而發生的兩個晶粒間晶界層結構的变化 (Берра 模型)。