



青年科学家著作丛书

刘志林 著

合金价电子结构与成分设计

吉林科学技术出版社

TG131

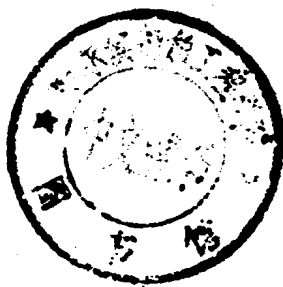
350277

L77

青年科学家著作丛书

合金价电子结构与成分设计

刘志林 著



吉林科学技术出版社

青年科学家著作丛书

合金价电子结构与成分设计

刘志林 著

责任编辑：张瑛琳

封面设计：杨玉中

出版 吉林科学技术出版社 850×1168 毫米 32 开本 9.25 印张

插页 4 218 000 字

1990 年 5 月第 1 版 1990 年 5 月第 1 次印刷

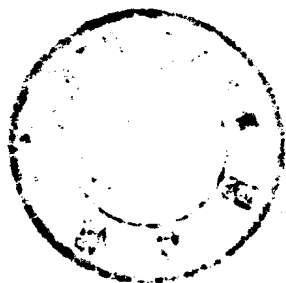
发行 吉林省新华书店 印数：1—1180 册 定价：5.30 元

印刷 长春市第二印刷厂 ISBN 7-5384-0521-6/O·30

内 容 提 要

本书用“余氏理论”建立了合金奥氏体、合金马氏体的价电子结构；阐述了合金相价电子结构导致的 C-Me（金属原子）偏聚以及 C-Me 偏聚对合金相变动力学、组织形态学和强韧性的影响；最后介绍了合金成分的理论设计。

本书可供从事材料科学研究和合金成分设计的科学工作者使用。也可做高等院校热加工专业教师、研究生和材料物理专业的教学参考书。



祖国的希望 未来的曙光

——寄语青年科技工作者

王大珩

翻开吉林科学技术出版社送来的《青年科学家著作丛书》书目及作者名单,一个个自强好学,勇于探索创新的青年人仿佛就在眼前,使我欣慰,感到后生有望。所以在《丛书》编辑出版之际,我很乐于借此机会,同广大青年科技工作者讲几句共勉的话。

这些年来,一大批在五星红旗下诞生,成长起来的年轻科技工作者崭露头角,在面向国民经济主战场的应用研究和在基础科学以及高技术研究等诸多方面取得优异成就,有的居于国际领先地位,或达到国际先进水平,有的填补国内空白,这些成果对推动科学技术进步,发展国民经济起到了重要作用。为鼓励青年科技工作者的科学研究和发明创造,中国科学技术协会、中国科学院分别设立了青年科技奖和青年科学家奖,规定每两年评选一次。首届青年科技奖评出 94 名首届青年科学家奖评出 25 名,他们是从全国数以百万计的青年科技工作者中层层遴选出的佼佼者。

在此基础上,经过中国科协和中国科学院的推荐,吉林科学技术出版社编辑出版首届部分获奖者的著作,并获得长白山学术著作出版基金的资助,这对广大青年

科技工作者是很大的鼓舞。出版社关心青年科技工作者的成长是难能可贵和值得赞扬的。

当今，在激烈的国际竞争中，重要的是看一个国家的综合国力，而其中重要的一个方面是科学技术的进步，所以各国都把科学技术作为推动经济发展和社会进步的重要手段。我们是一个拥有十一亿人口的大国，经济还很落后。但是我们有志气、有能力振兴中华，立于世界民族之林。实现这样的宏愿，要靠我们几代人的艰苦奋斗。中国科学技术的兴旺发达要靠我们老中青科技工作者团结合作，但归根到底要靠你们青年人。长江后浪推前浪，一代更比一代强。党和人民把国家的前途、民族命运寄托在你们青年人身上，正如江泽民同志所说：“你们是祖国希望所在，是中国未来的曙光”。

我们这些人都已年愈古稀，要你们接好班。要有理想、有志气。一个人也好，一个民族也好，都要有一点精神，要有使命感，要有民族自强心，要为国家、为民族争口气，奋发向上，勇于进取；作为优秀的青年科技人才，除业务上有突出成就外，还要不计名利、无私奉献的高尚精神，现在尤其要提倡这种精神，还要有求实的科学态度，尊重知识，尊重他人的劳动；你们还要发扬中华民族的美德，那就是要有集体主义精神，要团结协作自力更生，艰苦奋斗，不折不扣地去拼搏，满怀希望，开拓未来！

1990年2月

序

根据材料所需要的性能指标，能从理论上给出确定的成分和合成工艺，这是发展材料科学的宗旨。国内外众多学者为实现这一目标做了大量的、不同层次的研究和探讨，为逼近材料成分的理论设计积累了许多有益的结果。越来越多的学者开始注意电子理论在材料成分设计中的作用。钱学森、Pauling、Seitz、Cahn 等著名科学家也指出，要逼近这一目标，材料科学的研究必须深入到电子结构的层次。

应该说，电子理论首先是在以金属材料为对象的研究中建立起来的。接着才在材料科学和其它领域，特别是在半导体材料中获得了广泛的应用，卓有成效地促进了许多新材料和新工艺的发展。然而现在令人忧虑的是电子理论在金属材料的研究中处于进展相对缓慢的状态。目前，人们对金属与合金许多问题的研究还没有冲出原子排布及其变化规律的框架，对合金元素在钢中作用行为的研究还没有摆脱实验、测试、总结规律的经验格局，耗资巨大的“炒菜式”尝试法仍是合金成分设计的主要方法。不能不说造成这种局面的一个主要原因就是材料科学的研究还没有深入到电子结构的层次，凝聚态原子价电子结构与合金成分、结构、性能之间的这种本质的关系还未被揭示出来。

电子理论在金属材料研究中的相对缓慢也有其特殊性。金属与合金是个复杂的体系，从理论上进行严格的处理还存在着许多困难。正如美国加州大学 Maradudin 教授指出的那样，由于实际金属材料是个极为复杂的多体系，企图从第一原理出发进

行严格处理“是一种不可能的尝试”。所以，从实验事实出发，采用理论与实验相结合的方法，探讨材料科学的电子理论，可能是一种简便而有效的途径。

“固体与分子经验电子理论”——简称“余氏理论”，就是依据上述思想，在量子力学、Pauling 理论、能带理论的基础上通过对 78 种元素和上千种化合物实验资料的分析、归纳、总结后提出的处理复杂体系的“经验电子理论”。1978 年这个理论发表之后，吸引了许多人，特别是从事材料科学基础研究和应用研究的科学工作者的兴趣。近年来，国外也开始了这方面的探索工作。

目前，我国已有多所大专院校、科研单位及工厂的 30 多位科技工作者利用“经验电子理论”从事新材料的基础和应用研究工作。他们不仅在金属中原子的电子结构描述、性质的计算和预测等基本理论方法方面取得了重要进展，而且在揭示金属材料性质的本质、相转变的规律以及合金成分设计等方面也取得了可喜成果。这些工作已在理论本身不断发展的同时，显示出电子理论在材料科学研究发展中的巨大威力。尤其是对材料的微观物理图象的认识和对材料性质的理解方面的许多突破性进展，已经引起国外同行学者和著名研究单位的兴趣。年青的刘志林教授撰写的这部专著就是上述研究中的一部分。这部专著应时而出，正反映了我国学者就此在国际上的领先特色。

纵观材料科学的发展史会发现，这部专著冲破了国内外历来以原子排列特征及扩散为相变基础的理论骨架，在固态偏聚结构的价电子结构深度上揭示了合金成分、结构、性能之间的关系。作者利用“经验电子理论”建立了合金奥氏体、马氏体的价电子结构，从价电子结构导致的 C-Me（金属原子）短程有序出发，印证了固相合金中的 C-Me 偏聚及价电子引起的微观固态反应。利用 n_s 、 n_p 等价电子结构信息把合金相变动力学 C-曲线的形成、组织形态的变异、强韧性机制等追溯到合金相的

价电子结构，并为合金成分的理论设计做了有意义的探讨。书中的计算均以实验数据为准，以价电子理论进行的预测均为大量的实践和实验所证实。理论和实际的较好符合显示了“经验电子理论”在材料科学研究和应用中的价值。

无论从 20 世纪后半叶起新型材料怎样飞速发展，在可望的将来，在实际应用中，金属材料的主体地位似乎还难以改变。这就向材料科学工作者提出了严峻的挑战，能否集中地投入较大的力量，从电子结构的层次对金属中的单质、合金相、某些特殊金属间化合物、表面、介面、缺陷等基本问题进行较为系统的研究，提出新概念、新思想、新方法，初步建立价电子结构与物性之间的定量关系，逐步形成较为深入、完整的材料科学电子理论，这是材料科学工作者的神圣使命，也需要新一代的材料科学工作者去开拓、去完成。为此，我殷切地希望青年科学家们为实现这一宏伟目标而奋斗！

余瑞璜 1989 年 6 月

(中国科学院学部委员，吉林大学教授)

前 言

对于单个的原子来说，内壳层排满电子后，与外界相当于屏蔽的作用，原子的性质主要由外层价电子结构所决定。当大量的原子聚合成材料时，材料的性质也将主要由凝聚态原子的价电子结构所决定，这是材料成分、结构、性能关系的本质反映。但是，过去的固体量子力学理论未能给出建立凝聚态原子价电子结构的有效方法。因此，材料成分、结构、性能间关系的这种本质联系长期未充分揭示。人们对材料科学的研究主要局限于原子排布及其变化规律的半微观尺度，许多金属学基本问题也长期得不到满意的解释。

余瑞璜教授的“固体与分子经验电子理论”问世使得凝聚晶态原子的价电子结构计算成为可能。在余瑞璜教授及其助手张瑞林教授的指导下，作者的研究项目获得了“国家教委优秀年轻教师基金”和“国家自然科学基金”的资助。作者在余瑞璜教授及张瑞林教授建立的Fe-C奥氏体、Fe-C马氏体价电子结构的基础上，进行了合金奥氏体、合金马氏体价电子结构建立的有关研究，并致力于寻找合金奥氏体、合金马氏体的价电子结构与合金强韧性的关系。研究表明，奥氏体、马氏体的价电子结构，通过C-Me（金属原子）共价键上的共用电子对导致的C-Me短程偏聚对合金相变动力学、组织形态学及强韧性产生影响。据此，可将合金相变动力学C-曲线、组织形态的成因及强韧性机制追溯到合金相的价电子结构。

1988年12月，在由国家教委主持的国家教委优秀年轻教师基金项目评审会上，专家们认为作者所进行的研究工作——

“低合金超高强度钢的价电子结构及其对力学性能的影响”(也是本书的主要观点)是对“余氏理论”的引申,它突破了国内外历来以原子排列特征和扩散为相变基础的理论框架,在固溶态偏聚结构的价电子理论深度揭示了合金成分、结构和性能之间的关系,把目前材料科学中广泛使用的原子理论深入到电子理论,属一项开创性的理论研究,达国际领先水平。同时也认为作者的研究将打破国内外历来靠实验、测试、总结规律来研究合金元素在钢中作用的格局,提出了合金成分理论设计的途径。

本书的宗旨就是以介绍上述研究为主,同时介绍国家自然科学基金项目——“合金的价电子结构及其对固态相变的影响”研究题目中的研究成果。

本书能作为长白山学术著作出版基金首批资助的著作出版,作者衷心感谢长白山学术著作出版基金会和吉林科学技术出版社的大力支持和辛勤工作。这部专著也是集体智慧的结晶。余瑞璜教授和张瑞林教授在上述两项研究中始终给予理论上的指导,并为价电子结构的计算提供了全部原子状态杂化表。戴天时副教授承担了本书全部计算并为读者提供了全部奥氏体、马氏体计算程序。王斌高级工程师承担了本书的电子显微分析工作。

为了方便读者对“余氏理论”的理解,作者将参考文献[1~5]归纳为第1章加以介绍,因为这是阅读本书的基础。由于同样理由,作者也把文献[1~5]中关于 α -Fe、 γ -Fe、Fe-C晶胞的价电子结构建立在2.1、2.2、5.1、5.2节中直接引述。借此,作者也向参与上述两项研究工作的有关同志表示感谢!

刘志林

1989年6月

目 录

第 1 章 固体与分子经验电子理论简介	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 原子的状态杂化	(2)
1.3 等效价电子假设	(4)
1.4 共价键距	(6)
1.5 键距差(BLD)分析法	(7)
1.6 键距差分析中的几个问题	(13)
第 2 章 合金奥氏体的价电子结构	(16)
2.1 γ -Fe 的价电子结构	(16)
2.2 含碳晶胞价电子结构的计算	(20)
2.3 Fe-C 奥氏体的价电子结构	(25)
2.4 Fe-C-Me ⁺ 奥氏体价电子结构	(28)
2.5 Fe-C-Me ⁺ -Me ⁺ 奥氏体价电子结构	(34)
2.6 Fe-C-Me ⁺ -Me ⁺ -Me ⁺ 奥氏体价电子结构	(43)
第 3 章 奥氏体中的 C-Me 偏聚	(45)
3.1 C-Si 偏聚的实验发现	(45)
3.2 C-Si 偏聚假说	(49)
3.3 C-Si 偏聚的理论计算	(52)
3.4 奥氏体中的 C-Me 偏聚	(58)
3.5 C-Me 偏聚的表示法	(59)
3.6 n_c^0 值	(64)
3.7 固相合金中的 C-Me 偏聚理论	(64)
第 4 章 合金的价电子结构与相变动力学	(68)
4.1 “Bay”的价电子理论模型	(68)

4.2	Fe-C-Cr 合金 C -曲线	(69)
4.3	Fe-C-Mo、Fe-C-V 合金 C -曲线	(75)
4.4	Fe-C-Mn(Si、Ni、W)合金 C -曲线	(78)
4.5	Fe-C-Me'-Me' 合金 C -曲线	(82)
4.6	Fe-C-Me'-Me'-Me' 合金 C -曲线	(89)
4.7	多元合金 C -曲线	(95)
第5章 马氏体的价电子结构		(111)
5.1	α -Fe 价电子结构的建立	(111)
5.2	Fe-C 马氏体价电子结构的计算	(115)
5.3	Fe-C 马氏体的价电子结构分析	(120)
5.4	Fe-C-Me' 马氏体的价电子结构	(123)
5.5	Fe-C-Me'-Me' 马氏体的价电子结构	(132)
5.6	Fe-C-Me'-Me'-Me' 合金马氏体	(140)
第6章 C-Me 偏聚对中温转变的影响		(147)
6.1	珠光体的价电子结构	(147)
6.2	典型贝氏体的价电子结构	(148)
6.3	C-Me 偏聚对粒状组织的影响	(150)
6.4	上贝氏体变态	(154)
6.5	下贝氏体变态	(160)
6.6	孪晶贝氏体	(177)
6.7	中脊贝氏体	(183)
6.8	C-Me 偏聚对贝氏体形态的影响	(184)
第7章 马氏体的价电子结构对回火转变 与性能的影响		(190)
7.1	回火稳定性	(190)
7.2	马氏体的强度	(193)
7.3	马氏体的塑性	(197)
7.4	马氏体的弹性	(202)
7.5	马氏体的热强性	(209)
7.6	回火马氏体的红硬性	(211)
7.7	马氏体的价电子结构对回火过程的影响	(214)

第 8 章 合金成分的理论设计	(220)
8.1 合金成分理论设计的参数	(220)
8.2 奥氏体的价电子结构与合金化的关系	(222)
8.3 马氏体的价电子结构与合金化的关系	(229)
8.4 合金成分理论设计的基本思想	(233)
8.5 合金成分理论设计举例	(234)
附录 键距差(BLD)分析程序及使用说明	(245)
参考文献	(278)

第 1 章

固体与分子经验电子理论简介

1.1 引 言

根据量子力学的能带理论，当两个原子在固体中相互接近时，原子的能级会逐步变宽成为能带。当原子的能带加宽高度超过某些激发态的能级很多时就构成了原子状态的重叠^[1]。这种状态的重叠，Mott 和 Jones 1936 年就提出过。Pauling 在 1949 年称它为杂化状态。

1978 年，余瑞璜在 Pauling 金属电子理论的基础上，发展了一个“固体与分子经验电子理论”。这个理论以确定晶体内各类原子的杂化状态为基础描述晶体的价电子结构。原子的杂化状态给定了原子的共价电子数、晶格电子数、磁电子数、哑对电子数等，由此可确定已知晶体中的键络。这些价电子结构信息为金属的性能、固态相变等许多重要课题的讨论提供了一定的基础。这个理论问世以来，我国的一些科学工作者在金属结构

材料的研究中,正不断地开辟一个新的研究领域,将合金成分、结构、性能关系的研究由原子层次深化到电子层次。本章的内容就是在聚合态原子的价电子结构深度上揭示合金成分-结构-性能与合金相价电子结构关系的必备知识。

1.2 原子的状态杂化

固体与分子经验电子理论认为,每个原子一般由两种状态杂化而成。这两个状态分别叫做 h 态(头态)和 t 态(尾态),其中至少有一个在基态或靠近基态的激发态。两个状态都有它们自己的共价电子数 n_c 、“晶格电子数” n_l 和单键半距 $R(I)$ 。单键半距 $R(I)$ 是 Pauling 首先引入固体与分子理论中的。“晶格电子”是个新概念,它是余瑞璜教授经过经验分析而引进的。对于 $R(I)$ 来说,一般情况要由具体的结构测定,但符合文献[2]附录中的情况时可按经验公式计算。

一般情况下,状态的杂化是不连续的,若 C_t 表示 t 态的成分,那么在多数结构中 C_t 将由下式给出:

$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{\tau' l' + m' + n'}{\tau l + m + n} \sqrt{\frac{l' + m' + n'}{l + m + n}} \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}} \\ C_t &= \frac{1}{1 + k^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

其中 $l, m, n; l', m', n'$ 分别表示 h 和 t 态的 s, p, d 价电子数。当 s 是共价电子时, $\tau=1$, 是晶格电子时, $\tau=0$ 。 τ' 也同样如此。

下面以 C, Si, Ge, Sn, Pb 为例来说明:

C, Si, Ge, Sn, Pb 的杂化双态是:

$$\left. \begin{array}{l} h \text{ 态 } s^2 p^2: \quad s \quad p \\ \quad \quad \quad \phi \quad \dots \\ t \text{ 态 } sp^3: \quad \cdot \quad \dots \end{array} \right\}$$

其中“ ϕ ”表示两个晶格 s 电子, “ $\cdot$ ”表示一个共价电子。 $l, m, n, \tau; l', m', n', \tau' = 2, 2, 0, 0; 1, 3, 0, 1$ 。将它们代入 (1-1) 式得:

$$k = \frac{2(2 \pm \sqrt{6})}{1 \pm 3}, k = \infty, 0. \quad (1-2)$$

其中 $k = \infty, 0$ 分别代表 h 和 t 态。将 (1-2) 式算出的 $2^2 + 2 = 6$ 个 k 值代入 (1-1) 式求得 6 个 C_i 值, 按数值递增的序列排成台阶, 用符号 $\sigma = 1, 2, \dots, 6$ 表示, 这便是 C, Si $\dots$, Pb 的六个杂阶。 C_{σ} 则代表第 σ 个杂阶的含 t 态成分。若用 $n_{\sigma}, n_{h\sigma}, n_{t\sigma}$ 和 $R_{\sigma}(I)$ 分别表示第 σ 杂阶的总价电子, 晶格电子, 共价电子数目和单键半距, 那么它们将由下列方程算出:

$$\left. \begin{array}{l} n_{\sigma} = (l + m + n)C_{h\sigma} + (l' + m' + n')C_{t\sigma} \\ n_{h\sigma} = (1 - \tau)lC_{h\sigma} + (1 - \tau')l'C_{t\sigma} \\ n_{t\sigma} = (\tau l + m + n)C_{h\sigma} + (\tau l' + m' + n')C_{t\sigma} \\ R_{\sigma}(I) = R_h(I)C_{h\sigma} + R_t(I)C_{t\sigma} \\ C_{h\sigma} = 1 - C_{t\sigma} \end{array} \right\} \quad (1-3)$$

其中 $C_{h\sigma}$ 表示第 σ 阶的 h 态成分, $R_h(I)$ 和 $R_t(I)$ 是 h 和 t 态的单键半距。当一个原子状态的价电子是 $s-p$ 或 $s-p-d$ 杂化如 $sp, sp^2, sp^3, \dots, 3d^4s^2, 3d^4s^4p \dots$ 时, 经验表明 $R(I)$ 都是相等的, 不管它的元素在哪个周期。于是有:

$$R_h(I) = R_t(I) = R_{\sigma}(I) \quad (\sigma = 1, 2, \dots, 6)$$

Ge, Sn, Pb 的 $R_{\sigma}(I)$ 是用文献 [2] 附录中的公式计算的。它包含着晶格电子对 $R(I)$ 的影响。C 的 $R(I)$ 是大量有机结构经验分析的平均值。Si 的 $R(I)$ 是 Pauling 从 X-光衍射实验而得并为余