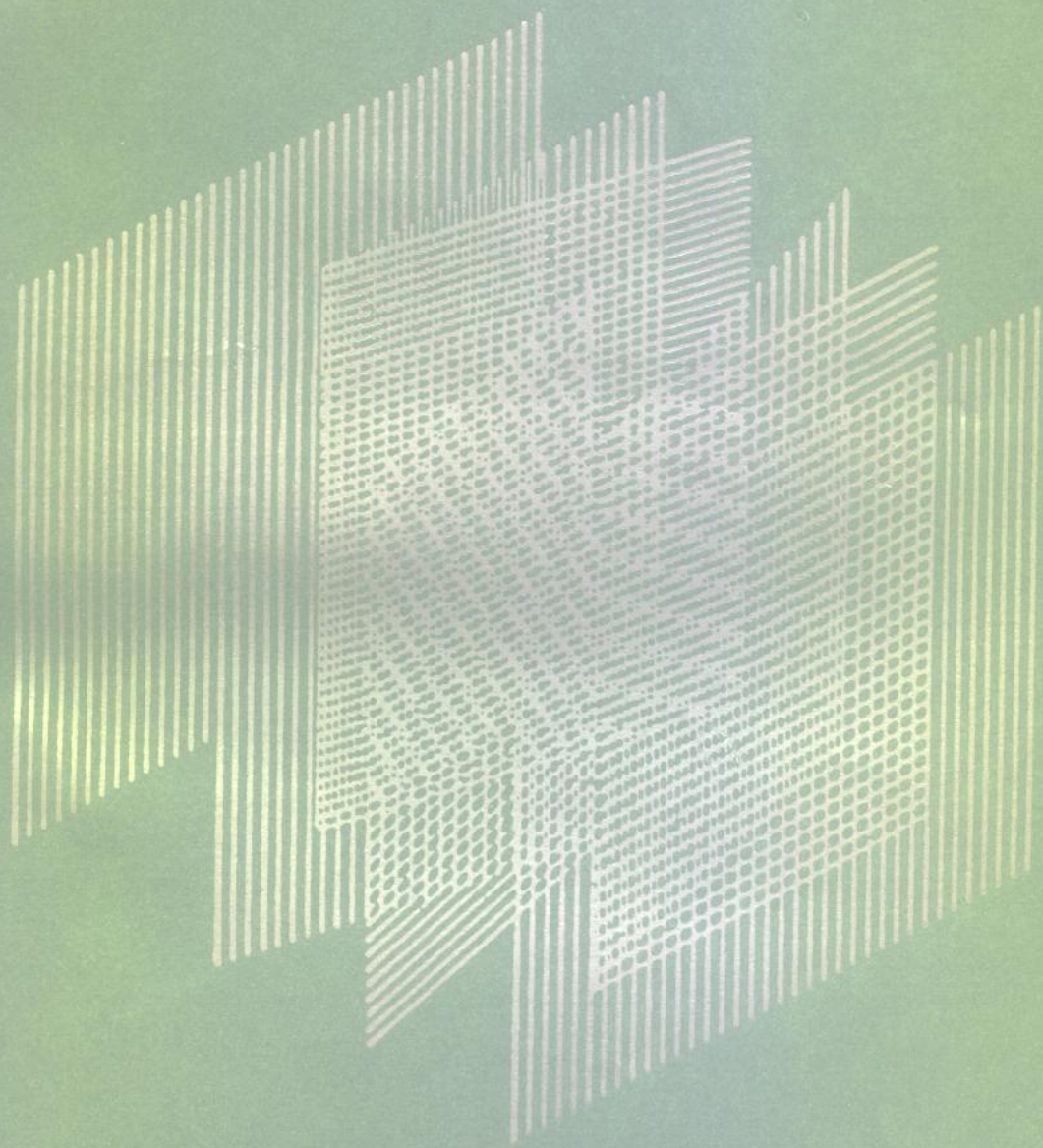


高等学校教材

金属学原理

李 超 主编



哈尔滨工业大学出版社

高等学校教材

金属学原理

李超主编

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书主要包括纯金属的晶体结构及其结晶；合金中的相结构及二元、三元合金相图；铁碳合金；合金的凝固和铸件组织；金属及合金中的扩散；晶体中的结构缺陷；金属及合金的塑性变形与回复、再结晶等有关金属科学的基本理论和基础知识。

本书经审定为高等工业院校金属材料及热处理专业通用教材，也可供从事金属材料及工艺各专业研究与生产的科学技术人员参考。

金属材料原理

主编

哈尔滨工业大学出版社出版

新华书店首都发行所发行

哈尔滨市外文印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张22.875 字数450 000

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数 1—5 000

ISBN 7-5603-0141-X/TG·8 定价3.70元

前 言

本书系根据全国高等工业院校金属材料及热处理专业教材分编委会扩大会议（1983年11月于西安）修订的金属学原理课程教学大纲和分编委会评审扩大会议（1984年10月于武汉）的确定进行编写的。

作为一本通用教材，本书在编写过程中参考了近年来国内外出版发行的同类教材和历届全国金属学教学研讨会的意见，本着加强必要的基础理论和基础知识的原则，力图在内容上保证一定的深度和广度，同时考虑了本课程教学大纲规定的总学时及其在各章中的分配。

全书共分十一章，包括纯金属的晶体结构；纯金属的结晶；合金相的晶体结构；二元合金相图；三元合金相图；铁碳合金；合金的凝固和铸件的组织；金属及合金中的扩散；晶体中的结构缺陷；金属及合金的塑性变形；回复、再结晶和金属热加工。其中第五章和第十一章部分内容由哈尔滨工业大学安希靖编写，其余全部由哈尔滨工业大学李超编写并担任主编。

本书承蒙上海交通大学徐祖耀教授和陕西机械学院陈仁悟教授担任主审，在此谨致谢意。

由于编写者学识水平所限，书中不足之处在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

1988年2月于哈尔滨

目 录

绪 论	(1)
第一章 纯金属的晶体结构	(3)
§1-1 金属晶体中原子间的结合	(3)
一、周期表中元素的金属性与非金属性	(3)
二、金属原子间的结合	(4)
三、金属的晶体性	(7)
§1-2 晶体学基础	(9)
一、晶体中的空间点阵	(9)
二、晶向指数和晶面指数	(13)
三、晶体的极射投影图	(17)
§1-3 纯金属的晶体结构	(20)
一、三种典型的金属晶体结构	(20)
二、金属的多型性	(23)
三、金属晶体结构中的原子堆垛	(23)
四、金属晶体结构中的间隙	(25)
五、金属晶体结构中的原子半径	(27)
六、亚金属晶体结构的特点	(29)
习 题	(36)
参考文献	(37)
第二章 纯金属的结晶	(38)
§2-1 金属结晶的基本规律	(38)
一、金属的结晶过程	(38)
二、金属结晶时的过冷现象	(38)
三、金属结晶的能量条件——热力学分析	(39)
四、金属结晶的结构条件——液态金属的结构特征	(41)
§2-2 晶核的形成	(43)
一、均质形核	(43)
二、非均质形核	(47)
§2-3 晶体的长大	(49)
一、晶体生长时液-固相界面上原子迁移的动力学条件	(49)
二、液-固相界面的微观结构	(51)
三、晶体生长机制和生长速率	(52)

§2-4	金属结晶过程的动力学	(55)
§2-5	金属结晶时的生长形态	(57)
	一、液-固相界面前沿液体中的温度梯度	(57)
	二、正温度梯度下纯金属结晶的平面生长	(58)
	三、负温度梯度下纯金属结晶的树枝状生长	(58)
§2-6	金属结晶后的晶粒大小及其内部的结构缺陷	(59)
	一、结晶后晶粒大小及其控制	(59)
	二、结晶过程中晶体缺陷的形成	(61)
	习 题	(63)
	参考文献	(63)
第三章	合金相的晶体结构	(64)
§3-1	合金中的相	(64)
	一、合金中组成元素间的相互作用	(64)
	二、影响合金相结构的主要因素	(65)
§3-2	固溶体	(66)
	一、固溶体的分类	(66)
	二、溶固体结构的特点	(67)
	三、固溶体的溶解度	(69)
	四、有序固溶体(超点阵)	(74)
§3-3	中间相—金属间化合物	(79)
	一、中间相的分类及其特点	(79)
	二、正常价化合物	(79)
	三、电子化合物	(81)
	四、间隙相	(82)
	五、拓扑密堆结构	(86)
	六、金属间化合物的特殊性能及其应用简介	(90)
	习 题	(91)
	参考文献	(91)
第四章	二元合金相图	(92)
§4-1	相平衡与相图	(92)
	一、单元系相图	(92)
	二、合金相平衡的热力学条件	(92)
	三、相 律	(94)
	四、二元系合金相图	(94)
§4-2	匀晶相图及其合金组织的形成	(97)
	一、匀晶相图	(97)
	二、固溶体合金的平衡结晶及其组织	(97)
	三、固溶体合金的非平衡结晶及其组织	(99)

§4-3	共晶相图及其合金组织的形成	(101)
	一、共晶相图	(101)
	二、典型合金的平衡结晶及其组织	(102)
	三、共晶组织及其形成机制	(105)
	四、初晶相的形态和离异共晶	(108)
	五、共晶系合金的非平衡结晶及其组织	(109)
§4-4	包晶相图及其合金组织的形成	(111)
	一、包晶相图	(111)
	二、典型合金的平衡结晶及其组织	(111)
	三、包晶系合金的非平衡结晶及其组织	(113)
§4-5	其它类型的二元系合金相图	(114)
	一、具有化合物的二元相图	(114)
	二、具有三相平衡等温转变的其它二元相图	(115)
	三、具有无序-有序转变的相图	(117)
	四、具有中间相转变的相图	(117)
§4-6	二元相图的分析方法与应用	(117)
	一、二元相图的一些几何规律	(117)
	二、二元相图的分析方法	(118)
§4-7	根据相图推测合金的性能	(119)
	一、相图与合金的力学、物理性能	(119)
	二、相图与合金的铸造工艺性能	(120)
	三、相图与合金热处理的可能性	(120)
§4-8	相图的热力学分析	(121)
	一、溶体的自由能	(121)
	二、混合相的自由能	(124)
	三、相平衡的公切线法则	(124)
	四、根据自由能-成分曲线推测相图	(125)
	习 题	(126)
	参考文献	(128)
第五章	三元合金相图	(129)
§5-1	三元合金相图的几何规则	(129)
	一、三元合金相图的成分表示法	(129)
	二、三元合金相图中相成分与相对含量变化规则	(130)
§5-2	三元匀晶相图	(132)
	一、相图的空间模型	(132)
	二、合金的平衡结晶过程	(132)
	三、等温截面图(水平截面图)	(133)
	四、变温截面图(垂直截面图)	(135)

§5-3	固态互不溶解的三元共晶相图	(136)
	一、相图的空间模型	(136)
	二、投影图	(137)
	三、合金的结晶过程及组织	(137)
	四、等温截面图	(139)
	五、变温截面图	(140)
§5-4	固态有限溶解的三元共晶相图	(140)
	一、相图的空间模型	(140)
	二、合金的结晶过程及组织	(144)
	三、等温截面图	(146)
	四、变温截面图	(146)
§5-5	包共晶三元相图	(148)
	一、相图的空间模型	(148)
	二、合金的结晶过程及其组织	(150)
	三、等温截面和变温截面图	(150)
§5-6	其它类型三元相图简介	(152)
	一、四相平衡包晶转变三元相图	(152)
	二、形成稳定化合物的三元系	(153)
§5-7	三元相图中的四相平衡	(155)
	一、四相平衡转变面	(155)
	二、四相平衡转变前后的三相平衡转变	(156)
	三、三种四相平衡在变温截面上的反映	(156)
	四、从液相面投影图判别四相平衡类型	(157)
§5-8	三元相图中的相区接触法则	(157)
§5-9	三元合金相图的实例分析	(158)
	一、Al-Cu-Fe 三元合金相图	(158)
	二、Al-Zn-Mg 三元合金相图	(159)
	三、Fe-C-Si 三元合金相图垂直截面	(162)
	四、Fe-C-Cr三元合金相图垂直截面	(163)
	习 题	(165)
	参考文献	(166)

第六章 铁碳合金 (167)

§6-1	铁碳合金中碳的存在形式	(167)
	一、碳在铁中的固溶体	(167)
	二、铁碳化合物	(167)
	三、石 墨	(169)
§6-2	铁碳合金相图	(170)
	一、铁-渗碳体系相图	(171)

二、铁-石墨系相图·····	(177)
§6-3 碳 钢·····	(178)
一、碳含量对钢(平衡态)的组织与性能的影响·····	(178)
二、杂质元素对钢的组织与性能的影响·····	(179)
习 题·····	(184)
参考文献·····	(185)
第七章 合金的凝固和铸件的组织 ·····	(186)
§7-1 合金凝固时溶质原子的分布·····	(186)
一、合金凝固时溶质在液-固两相中的重新分配·····	(186)
二、溶质在液相中的混合与分布·····	(186)
三、有效分配系数及其表达式·····	(188)
四、合金凝固后溶质分布的数学表达式·····	(190)
五、区域熔炼与提纯·····	(192)
§7-2 合金凝固过程中的成分过冷·····	(193)
一、成分过冷的概念·····	(193)
二、产生成分过冷的临界条件及其影响因素·····	(194)
三、成分过冷对单相合金凝固时液、固界面形貌的影响·····	(196)
四、两相合金凝固时液、固相界面的形貌·····	(199)
§7-3 合金铸锭(件)的组织·····	(202)
一、铸锭(件)的一般组织·····	(202)
二、铸锭(件)组织的影响因素·····	(204)
三、铸锭(件)组织的控制·····	(204)
四、非晶态合金与微晶合金简介·····	(206)
§7-4 铸锭(件)缺陷·····	(208)
一、偏析·····	(208)
二、缩孔与疏松·····	(210)
三、气孔与夹杂·····	(212)
习 题·····	(212)
参考文献·····	(213)
第八章 金属及合金中的扩散 ·····	(214)
§8-1 扩散的基本规律·····	(214)
一、扩散现象·····	(214)
二、扩散第一定律·····	(215)
三、扩散第二定律·····	(215)
四、扩散第二定律的应用·····	(216)
五、柯肯达尔效应·····	(221)
§8-2 扩散的微观机制·····	(221)
一、晶体中原子的跳动与扩散·····	(221)

二、扩散机制	(222)
三、扩散激活能	(225)
§8-3 影响扩散的因素	(226)
一、温度	(226)
二、固溶体类型与晶体结构	(227)
三、晶界	(228)
四、化学成分	(229)
§8-4 扩散的驱动力	(230)
一、化学位梯度的作用	(230)
二、其它因素的作用	(231)
§8-5 反应扩散	(232)
一、反应扩散的特点	(232)
二、反应扩散速度	(233)
习 题	(233)
参考文献	(234)
第九章 晶体中的结构缺陷	(235)
§9-1 晶体中的点缺陷	(235)
一、空位与间隙原子	(235)
二、点缺陷的形成能与迁移能	(236)
三、点缺陷的平衡浓度	(236)
四、点缺陷对金属性能的影响	(238)
§9-2 晶体中的位错观测	(238)
§9-3 位错的基本结构	(239)
一、刃型位错的结构与位错线	(239)
二、螺型位错的结构与位错线	(240)
三、混合位错的结构与位错线	(241)
四、柏氏矢量	(242)
五、晶体中的位错密度与位错的分布形式	(244)
§9-4 位错的运动	(244)
一、位错的滑移	(244)
二、位错的攀移	(246)
三、推动位错运动的力	(247)
§9-5 位错的弹性性质	(248)
一、位错的应力场	(248)
二、位错的应变能	(251)
三、位错的线张力	(252)
四、位错之间的作用力	(253)
§9-6 实际金属晶体中的位错	(254)

一、位错在典型晶体中的柏氏矢量	(254)
二、堆垛层错	(255)
三、不全位错	(257)
四、位错反应与扩展位错	(258)
五、汤普森四面体与位错反应	(260)
§9-7 金属晶体的界面	(261)
一、晶界	(261)
二、孪晶界	(267)
三、相界	(268)
四、外表面	(269)
习 题	(271)
参考文献	(272)
第十章 金属及合金的塑性变形	(273)
§10-1 金属的应力-应变曲线	(273)
一、真应力-真应变曲线	(273)
二、弹性变形与弹性模量	(274)
三、均匀塑性变形的流变应力	(276)
四、金属的断裂	(277)
§10-2 单晶体的塑性变形	(280)
一、滑移	(280)
二、孪生	(285)
三、扭折	(287)
四、滑移的位错机制	(288)
五、孪生的位错机制	(297)
六、单晶体的应力-应变曲线	(298)
§10-3 多晶体的塑性变形	(299)
一、晶粒取向的影响	(299)
二、晶粒间界的影响	(300)
三、多晶体的应力-应变曲线	(302)
§10-4 金属经塑性变形后的组织与性能	(302)
一、显微组织的变化	(302)
二、亚结构的变化	(303)
三、性能的变化	(304)
四、变形组织	(305)
五、残余应力	(306)
§10-5 合金的塑性变形	(306)
一、单相固溶体合金的塑性变形	(307)
二、多相合金的塑性变形	(310)

习 题.....	(313)
参考文献.....	(314)
第十一章 回复、再结晶和金属热加工	(316)
§11-1 变形金属加热时的变化.....	(316)
一、显微组织的变化.....	(316)
二、储存能的变化.....	(317)
三、性能的变化规律.....	(317)
§11-2 回 复.....	(318)
一、回复过程中微观结构的变化机制.....	(318)
二、回复动力学.....	(320)
§11-3 再结晶.....	(321)
一、形核与长大.....	(322)
二、再结晶动力学.....	(325)
三、再结晶温度与再结晶后的晶粒尺寸.....	(328)
四、影响再结晶的主要因素.....	(329)
五、两相合金的再结晶.....	(331)
§11-4 再结晶后晶粒的长大.....	(332)
一、晶粒的正常长大.....	(333)
二、晶粒的异常长大——二次再结晶.....	(338)
§11-5 再结晶退火后的组织.....	(340)
一、再结晶退火后的晶粒大小.....	(340)
二、再结晶组织.....	(340)
三、退火孪晶.....	(341)
§11-6 动态回复与动态再结晶.....	(342)
一、动态回复.....	(342)
二、动态再结晶.....	(344)
三、续(亚)动态再结晶.....	(347)
§11-7 金属的热加工.....	(347)
一、热加工对金属室温力学性能的影响.....	(348)
二、热加工钢的组织与性能.....	(348)
§11-8 金属的超塑性.....	(350)
习 题.....	(353)
参考文献.....	(354)

绪 论

金属学是一门有关金属材料本质与性能方面的科学，其中主要研究金属和合金的成分、组织、结构与性能之间的相互关系及其变化规律。

金属材料作为社会生产的重要物质基础，对人类文明与历史发展曾起到过划时代的推动作用。随着科学技术的不断进步，当今，材料、能源与信息被誉为现代化生产的三大支柱。其中，陶瓷、高分子和复合材料等非金属人工合成材料，虽然日趋得到广泛应用与发展，但是，金属材料仍以其特有的良好综合性能（不同条件下所具有的各种力学、物理、化学等使用性能和不同加工过程中所表现的各种工艺性能）在工业生产以及其它应用领域中占有主要地位。

金属材料的各种性能是其化学成分和组织结构等内部因素在一定外界条件下的行为表现。其中，不同金属由于原子结构、原子间结合以及固态下组成相的结构等不同，决定了各自的性能特点；但对于合金，又由于成分含量与内部组织不同而使其性能在更大的范围内发生明显地变化。例如在钢铁材料中，成分为Fe-0.3%C的碳钢和成分为Fe-3.0%C的生铁相比，两者在显微组织以及由此决定的力学性能与变形加工能力等方面，均表现出很大的区别。又如Fe-0.3%C-1.3%Cr不锈钢所显示出的抗腐蚀能力，主要取决于其中铬及其含量的合金化作用。所以，金属材料的成分（及其纯净度）是决定性能的最根本因素。通常是由冶炼生产来保证的，此外，根据表面性能要求，尚有许多改变材料表面成分的工艺方法。

金属材料的内部组织及其微观结构除受成分制约外，尚与铸造、焊接、变形加工、热处理以及机械加工等工艺过程密切相关，并对工件质量与性能产生不同程度的影响。其中，尤以热处理在改变组织结构与力学、物理及化学性能等方面具有显著作用。例如，同一成分的碳钢，通过不同热处理对显微组织与硬度的影响，既可作为被加工的工件，又可制成加工工具。所以，金属材料的组织结构成为决定性能的最活跃因素。

在金属材料的生产与实际应用中，由于冶金和加工过程所造成的各种缺陷，以及工作条件下的应力状态、周围温度与环境介质等的不同作用，均将成为影响其质量和使用寿命的直接因素。

金属材料的性能及其影响因素是材料科学领域中一个涉及很广的内容。其中，有关金属组织结构的形成与变化规律，同成分、外界条件之间的关系，及其对材料性能的影响，则是金属学学科所研究的主要任务。所以，金属学是以早期出现的金相学为基础，并与组织结构分析和性能测试技术等研究方法的进展，密切相关。

早在人类开始炼制和使用金属材料的青铜器时代，即已初步掌握了有关合金成分配比与性能的经验关系。在冶炼与铸、锻等技艺上，以及生产工具、生活用具与兵器等制作工艺上均已达到了相当高的水平。中国远在殷、西周时期，青铜材料即已得到普遍应

用。河南安阳晚商遗址出土的巨型司母戊鼎和湖北江陵楚墓中发掘的越王勾践的精致宝剑（长55.7cm），堪称我国古青铜器的杰出代表。据考证，战国时期便已开始大量生产与使用铁器，并采用热处理改善钢铁的性能。从西汉到明代，我国钢铁生产的技术和其它金属材料的工艺水平，在世界处于领先地位。五千年的文明古国留下了大量珍贵文物和史料等文化遗产，如先秦的《考工记》、宋代沈括的《梦溪笔谈》以及明代宋应星的《天工开物》等历代科技名著，记载了中华民族有关金属材料方面的辉煌成就。

早期人类对金属内部组织的认识，主要来自工匠的长期实践经验，如根据金属材料的断口色泽与纹理判断其纯度和性能，并借以指导成分调配、冶炼与其它工艺方法的改进。而现代金相分析方法起始于1808年，奥地利的 Alois de Widmanstätten 通过磨光与浸蚀一块陨石（镍铁合金）的表面，经放大后显示出奇异的图象（图0-1），即魏氏组织。

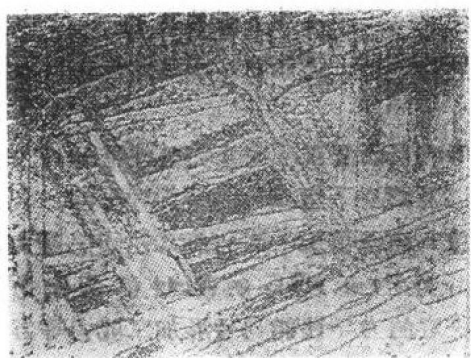


图 0-1 陨石表面的魏氏组织
(经磨面、抛光与浸蚀)

十九世纪后，随着钢铁工业的飞跃发展，开始出现应用光学显微镜研究金属微观组织的技术（1841年），从而为揭示金属内部构造的奥秘和促进金相学的形成，提供了重要的研究工具。与此相应，利用热力学与物理化学等基础理论及其分析方法，在研究合金相的形成规律和建立相图等方面的配合，使金相学作为一门独立的学科开始公诸于世。其中如英国 H · Sorby, R · Austen, 德国 A · Martens, 法国 F · Osmend 等著名学者，作出了举世公认的杰出贡献。

本世纪初期，X射线衍射技术（1913年）以及电子显微镜分析方法（1932年）的出现，为探索金属中原子排列的晶体结构和观察金属组织的精细结构奠定了基础。而其它力学与物理测试方法，则在研究金属材料的性质和相变等方面，起到了有力的配合作用。于是，在金相学基础上，随着实验技术的进展以及热力学、物理化学、固体物理与材料力学等各学科之间的相互渗透，对金属和合金的宏观、微观组织直至原子组态的结构及其与各种性能的关系，得到日趋深入地认识，形成了近代金属学的体系。

近几十年来，随着科学技术与工业生产的迅速发展，对金属材料的质量和性能不断提出了更加严格、复杂的要求。由于当代材料科学与工程技术的密切结合，以及金属学与其它学科理论之间的相互交叉与渗透，尤其是电子光学技术在金属微观分析中的应用与进展，出现了放大几十万倍至百万倍、分辨能力达 $2\sim 3\text{\AA}$ 的透射电子显微镜、场离子显微镜与扫描电镜分析，应用电子探针、离子探针等微区成分分析，以及 X射线衍射、电子与中子衍射等结构分析，扩大了金属材料的研究领域，使金属科学工作者对金属和合金内部组织结构奥秘所进行的探索，达到了新的水平，从而促使近代金属学有了很大发展。

金属学在欧美多称为物理冶金学。根据近代冶金学科的划分，其中以研究有关提取、精炼等冶金反应过程的工艺与原理为主的学科，称为化学冶金；而以研究冶金后金属材料在加工与使用过程中的性能及其影响因素的学科，称为物理冶金。

第一章 纯金属的晶体结构

金属在固态下通常是由大量原子规则排列的晶体组成。金属所表现的种种性能，同金属原子的结构、原子间结合以及金属的晶体结构密切相关。

§ 1-1 金属晶体中原子间的结合

一、周期表中元素的金属性与非金属性

目前发现的金属元素有77种，约占已知化学元素的4/5，但在自然界中多以矿物形式存在。表1-1所列的元素周期表是按各元素的原子核中正电荷数目增加的顺序（原子

表 1-1 原子的电子结构与元素周期表

周期		金属																非金属										惰性气体
状态																												0
1	1s	1 H s ¹																										2 He s ²
		IA I A																										
2	2s 2p	3 Li s ¹	4 Be s ²															5 B s ² p ¹	6 C p ²	7 N p ³	8 O p ⁴	9 F p ⁵	10 Ne p ⁶					
3	3s 3p	11 Na s ¹	12 Mg s ²	过渡族元素										13 Al s ² p ¹	14 Si p ²	15 P p ³	16 S p ⁴	17 Cl p ⁵	18 Ar p ⁶									
		IB IB												IB IB														
4	4s 4p	19 K s ¹	20 Ca s ²	21 Sc s ² d ¹	22 Ti s ² d ²	23 V s ² d ³	24 Cr s ¹ d ⁵	25 Mn s ² d ⁵	26 Fe s ² d ⁶	27 Co s ² d ⁷	28 Ni s ² d ⁸	29 Cu s ¹ d ¹⁰	30 Zn s ² d ¹⁰	31 Ga s ² d ¹⁰ p ¹	32 Ge p ²	33 As p ³	34 Se p ⁴	35 Br p ⁵	36 Kr p ⁶									
5	5s 5p	37 Rb s ¹	38 Sr s ²	39 Y s ² d ¹	40 Zr s ² d ²	41 Nb s ¹ d ⁴	42 Mo s ¹ d ⁵	43 Tc s ² d ⁵	44 Ru s ¹ d ⁷	45 Rh s ¹ d ⁸	46 Pd s ⁰ d ¹⁰	47 Ag s ¹ d ¹⁰	48 Cd s ² d ¹⁰	49 In s ² d ¹⁰ p ¹	50 Sn p ²	51 Sb p ³	52 Te p ⁴	53 I p ⁵	54 Xe p ⁶									
6	6s 6p	55 Cs s ¹	56 Ba s ²	57~71 s ² df	72 Hf f ¹⁴ s ² d ²	73 Ta f ¹⁴ s ² d ³	74 W f ¹⁴ s ² d ⁴	75 Re f ¹⁴ s ² d ⁵	76 Os f ¹⁴ s ² d ⁶	77 Ir f ¹⁴ s ² d ⁷	78 Pt f ¹⁴ s ¹ d ⁹	79 Au f ¹⁴ s ¹ d ¹⁰	80 Hg f ¹⁴ s ² d ¹⁰	81 Tl f ¹⁴ s ² d ¹⁰ p ¹	82 Pb p ²	83 Bi p ³	84 Po p ⁴	85 At p ⁵	86 Rn p ⁶									
7	7s 7p	87 Fr s ¹	88 Ra s ²	89~103 s ² df																								
		s区		d区										ds区		p区												
f区	57~71 镧系元素	s ² df	57 La d ¹	58 Ce f ²	59 Pr f ³	60 Nd f ⁴	61 Pm f ⁵	62 Sm f ⁶	63 Eu f ⁷	64 Gd d ¹ f ⁷	65 Tb f ⁹	66 Dy f ¹⁰	67 Ho f ¹¹	68 Er f ¹²	69 Tm f ¹³	70 Yb f ¹⁴	71 Lu d ¹ f ¹⁴											
	89~103 锕系元素	s ² df	89 Ac d ¹	90 Th d ²	91 Pa d ¹ f ²	92 U d ¹ f ³	93 Np f ⁵	94 Pu f ⁶	95 Am f ⁷	96 Cm d ¹ f ⁷	97 Bk f ⁹	98 Cf f ¹⁰	99 Es f ¹¹	100 Fm f ¹²	101 Md f ¹³	102 No f ¹⁴	103 Lr d ¹ f ¹⁴											

序数)排列的。元素的化学性能取决于原子核外电子层的结构,且与最外层电子(价电子)的数目及其分布有关。随着原子序数的增加,由于电子分布的能级变化规律存在相似性和周期性,所以,元素的性质也呈周期性变化。

上列周期表中金属与非金属元素已由深线划界。界线附近元素具有二重性,称为类(亚)金属,如碳、硼、硅、锡、锗等。

金属原子结构中最外层电子数很少,极易失去电子而形成电子层结构稳定的正离子状态;非金属原子则最外层电子数较多,易于取得电子而形成稳定结构的负离子状态。故金属为正电性原子,非金属为负电性原子。

化学中最典型的金属只有一个价电子,如碱金属和铜、银、金等。但是,在当代金属材料中,过渡族金属更具有广泛地应用意义。该类元素的原子结构由于受其内层电子屏蔽效应的作用, ns 层电子能量低于 $(n-1)d$ 层,从而使 d 层电子数处于 $1\sim 10$ 之间未填满的状态。因此,过渡族原子中电子能态的改变以及所引起的原子价可变性,导致该类原子在与其它原子相互作用时,表现了某些独特的性质。此外,在原子序数较大的过渡族金属中,还出现一类镧系稀土族金属元素。其原子结构在 $6s$ 电子层已填满的情况下,开始先填充 $4f$ 层。该类元素在改善金属材料性能的微合金化与热处理作用中,已显示了良好的效果和受到重视。

金属在参与化学反应过程中所表现的行为,属于单原子的特性,而工程技术上应用的实际金属则是由为数众多的原子所组成(在 1cm^3 金属中约有 10^{23} 个原子)。金属学在研究金属的各种行为时,除首先考虑金属原子结构的特点之外,更要探讨由此决定的原子间相互作用、结合方式及其特性。

二、金属原子间的结合

固态下的金属一般均具有良好的导电性、导热性,随温度升高电阻增大的正电阻温度系数,金属光泽与不透明性,以及较高的变形能力等。这些特性归结于金属原子本身的结构和原子间的结合特点。

1. 原子间的结合键

当大量原子处于集聚状态时,它们之间以键合方式相互作用。由于组成不同物质的原子结构各不相同,原子间的结合键性质和状态存在很大区别。

(1) 离子键 大部分盐类、碱类和金属氧化物多以离子键的方式结合。当正电性金属与负电性非金属形成化合物时(如氯化钠盐类等),通过外层电子的重新分布和正、负离子间的静电作用而相互结合,故称这种结合键为离子键。图1-1a)为离子键结合的示意图。当两种带有相反电荷的离子相互吸引到一定距离的同时,将受到电子云的重叠以及原子核之间所产生的斥力作用,于是形成按一定规则交替排列的离子化合物结构。离子键有较强的结合力,且无定向性,因此,离子化合物通常变形能力较差,具有硬而脆的性质。当处于高温熔融状态时,由于正负离子受电场作用而分别运动,即呈现离子导电性。

(2) 共价键 碳、硅、锡、锗等亚金属主要以共价键方式结合。当两个同类原子相互作用时,无电子转移,彼此各自供出外层电子而形成共有电子对,即两个正离子通过

运动于其间的共有电子对的作用相互结合，故称为共价键结合。图1-1b)为共价键结合的示意图。由于共价结合时每一对共有电子形成一个共价键，因而每个原子为了使其外层填满8个电子以达到结构的稳定性，必须产生 $8-N$ 个共价键，即应与 $8-N$ 个原子相邻（ N 为该类元素的价电子数）。需指出，某些元素的共价键数大于基态时未成对的价电子数，如碳（ C_6 ）基态电子层结构中只有2个未成对的 P 电子，而形成化合物时通常却为4价，实为 $2S$ 能级的电子被激发到空的 $2P$ 轨道（杂化轨道）所致。单质碳固态下可形成具有共价键结合的金刚石结构。其中每个碳原子供出4个价电子与周围4个碳原子共价结合，并按一定角度和方向规则排列。共价键除具有方向性和饱和性外，其结合极为牢固，因而金刚石性质坚硬且熔点高达 3750°C 。其它如 SiC 、 SiO_2 、 BN 等均属共价键结合。

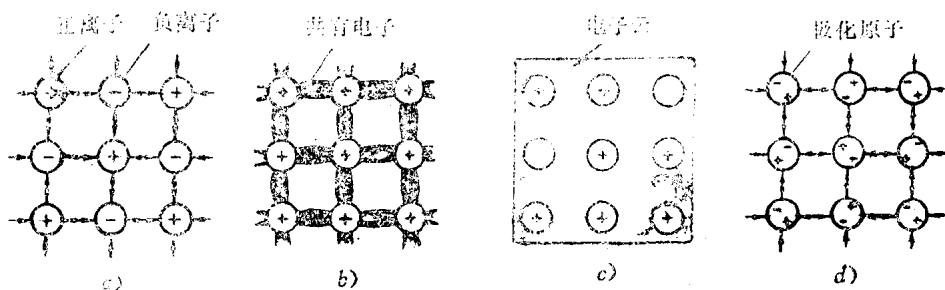


图1-1 原子结合键的类型示意图

a) 离子键；b) 共价键；c) 金属键；d) 范德华键

(3) 金属键 绝大多数金属均以金属键方式结合。根据正电性金属原子的结构特点，金属原子间的结合取决于失去外层价电子的原子实(正离子)与弥漫于其间的共有化自由电子的相互作用，通常称为金属键。图1-1c)为金属键结合的示意图。由于金属键既无饱和性又无方向性，因而每个原子有可能同更多的原子相结合，并趋于形成低能量的紧密堆积结构。由于不同金属电子层结构的区别，其离子化程度以及参与键合的自由电子数目有所不同，故有可能在金属键中同时存在中性原子间共价键的复合形式。利用上述经典的自由电子模型，可以解释金属的一般特性。例如，在温度升高的情况下，金属的组成原子或正离子进行振动的幅值加大，阻碍了自由电子在外加电场作用下产生的定向流动，即造成金属的电阻随温度升高而增大的正电阻温度系数特征。又如，金属在外力作用下发生变形时，正离子与自由电子间的金属键合方式未受影响，从而显示了金属的良好延展性。应指出，分布于原子实之间的共有化自由电子实际上并非完全处于自由状态。由于正离子的规则排列及其中存在着周期势场，自由电子所具有的能量不是连续的，其运动服从量子力学规律，并按能带理论分布。

除上述通过外层电子的转移与共有化方式形成原子间不同键合类型外，某些分子之间以及中性原子之间尚存在一种微弱的结合力，一般称为范德华（Wander Warls）键。其产生与外层电子的运动造成偶极子分布有关，即依赖于两个偶极子间的静电引力相结合。图1-1d)为范德华键结合的示意图。

由于各元素的原子结构不同，当原子相互作用时，不同性质结合键的特征可用键能