

高等学校教材

# 金属物理

上册

周如松 主编

高等学校教材

# 金属物理

(上册)

周如松 主编

邹宪武 金准智 田德诚 编著



高等教育出版社

(京) 112 号

## 内 容 提 要

本书共分上、中、下三册。上册前六章介绍金属与合金的结构及其理论,着重在几种典型合金的晶体结构、电子结构及其规律,除平衡态问题外,也介绍了非晶态金属与合金,以及准晶态。后四章介绍合金热力学,讨论了溶体的热力学性质,合金的统计理论,相图的热力学原理及其计算方法。

本书考虑到学生学习上循序渐近的特点,可读性较强。

本书可作高等院校固体物理和材料科学等专业大学生、研究生教材,也可供有关科技人员参考。

高等学校教材

金 属 理 论

上 册

展如松 主编

邹宪武 金准智 田德诚 编著

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

上海新华印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 11.875 字数 273,000

1992年4月第1版 1992年4月第1次印刷

印数 0001—1,045

ISBN7-04-003836-6/O.1123

定价 5.10 元

## 出版者前言

为适应高等学校固体物理学及其各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和高等教育出版社组织编写了一套固体物理学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》。这些书将由高等教育出版社陆续出版。

本书是这套书中的一本。

## 序

我们受高等教育出版社和固体物理教材编审小组之托编写这本《金属物理》，它是高等院校有关专业高年级用的教材。金属物理学是固体物理学的一个分支，是介乎物理学与金属学之间的一门边缘学科，它旨在利用物理学中的一些学科的成果来阐明金属及合金的种种宏观规律，因此涉及的内容很广。在各高等院校金属物理专业的教学大纲中很少列入包括整个内容的金属物理课程，大都分成几门课程设置。我们以专业教学中已多次试用的几门课程的讲义为基础，经过加工修改和补充，编写成目前这本书稿。

全书由周如松主编并审订。全书分为上、中、下三册。上册第一章至第六章由邹宪武、金准智执笔，介绍了金属及合金的结构及其理论，其中对金属元素的晶体结构和电子结构只作一般介绍；重点介绍几种典型的合金相的晶体结构和电子结构，以及与之有关的重要规律；除讨论平衡态问题外，也介绍了亚稳的非晶态金属及合金的结构及电子态，并简单介绍了近期发展的准晶体。第七至第十章由田德诚执笔，介绍了合金热力学，主要讨论溶体的热力学性质，强调了普遍适用于溶体的  $G-D$  关系及其应用；分别就几种类型的固溶体和液态合金介绍了合金的统计理论；用了较大篇幅介绍相图的热力学原理，溶体自由焓曲线与相图构造的关系，并阐述了一些典型的简单相图的计算方法。

中册第一、八及九章由王绍苓执笔，其余由徐约黄执笔。本册介绍了晶体缺陷与力学性质。其中晶体缺陷除了包括较成熟的内容外，还介绍了一般有关书籍少见但较重要的体心立方结构中位

错的精细结构,及向错的概貌;分别用两章较详细地介绍了位错动力学与位错观察.关于力学性质,主要讨论它们的微观机制,介绍了有关疲劳的近期发展.书中选得并设计了大量插图来阐明位错的几何形态和行为,以帮助读者理解.

下册讨论金属与合金中的扩散和相变,由王子孝执笔.前五章讨论扩散,只限于作为基础和研究得比较充分的原子扩散问题;系统地阐明了扩散的唯象理论和微观机制;介绍了实际材料中的短路扩散和非热平衡状态下点缺陷的扩散.后十一章讨论相变,比较全面地介绍了各种相变现象,包括液态-非晶态-准晶态-晶态相变以及低维体系中的相变;反映了现代相变理论的概况及其与新型材料研究的联系.

金属物理学和物理冶金学所讨论的问题本身基本上没有多少差别,只是前者更侧重物理学.本书力求更多地从物理学的观点提出问题,突出问题的物理模型,以区别于物理冶金学.我们假定读者已掌握了金属学和晶体学的基本知识,具备大学物理专业的理论物理基础,在有关的理论阐述中少作繁琐的数学推导,但力求环节分明,重点突出,陈述清楚,使这本书便于教师讲授和学生自学.

本书撰稿人较多,但各分册、各章都有统一的观点和贯穿的线索,我们尽可能减少各分册之间的重复和失调.不足和错误之处,尚祈读者指正.

承冯端教授为本书内容的取舍和处理提出宝贵意见并审阅文稿,特此致谢.

编 者

1988年12月

## 绪 论

本分册介绍金属与合金的结构与合金热力学。

金属与合金的许多物理性质和它们的结构（包括晶体结构和电子结构）密切相关。一方面，由于晶体X射线衍射技术的发展，使得许多金属和合金相内部的原子排列情况（即晶体结构）能精确地测定；另一方面，在量子力学的基础上，将晶体中电子视为在周期势场中运动，并引入倒格子和布里渊区的概念，建立了固体的能带理论，使得人们对于金属中电子的分布与运动状况（即电子结构）有比较清楚的了解。这两方面的发展，将金属物理学推进到了一个新的水平。例如，不求助于任何经验参数，就可精确计算金属的总能，从而确定金属所处的平衡状态，以及计算金属的静态性质。

相对于金属来说，合金的结构复杂得多。因为大多数实际使用的金属材料是合金，长期以来，人们对固溶体和中间相进行了大量的研究。对于各种合金相的组成成分、晶体结构、物理性能，以及影响这些相形成的因素，都有了较系统的了解。在此基础上，总结出了休谟-饶塞里定律等许多经验规律，提出了琼斯理论等一些合金相理论。合金相研究导致的具有实际意义的成果之一是预测合金相的稳定性，在配制具有某种特定性能的材料的工作中它可以起一定的指导作用。

随着材料科学的发展，一些新型材料不断涌现。非晶态材料的研究使它在工业上找到了愈来愈多的用途。准晶体的发现又开辟了一个新的研究领域，有关它们的结构的研究工作正在不断发展中。

合金热力学是将热力学原理应用于合金系统，研究其热力学性质、相平衡和转变的科学。第七至第十章讨论合金系统平衡状态下的热力学问题，为下册的合金相变给以某些热力学基础。第十章中用一定篇幅介绍了二元平衡相图的计算。



## 符 号 表

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| $a$             | 点阵常数                |
| $a_1, a_2, a_3$ | 原胞基矢                |
| $a_j$           | 组元 $j$ 的活度          |
| $A$             | 平均原子量               |
| $A^*$           | 简约布里渊区面积            |
| $b_1, b_2, b_3$ | 倒易点阵基矢              |
| $B$             | 有序系统能带宽度            |
| $C_p$           | 定压热容量               |
| $C_v$           | 定容热容量               |
| $d$             | 原子间距, 键长            |
| $d^*$           | 原子直径                |
| $e$             | 电子电荷                |
| $E$             | 能量、电子能量             |
| $E_{bs}$        | 能带结构能               |
| $E_c$           | 结合能, 组态的能量          |
| $E_{eg}$        | 每原子总能               |
| $E_F$           | 费密能                 |
| $E_g$           | 能隙                  |
| $E_i$           | 电离能, 离子静电相互作用能      |
| $E_{tot}$       | 总能                  |
| $f$             | 原子散射本领, 自由度, 逸度     |
| $F$             | X射线结构因子, 自由能, 法拉第常数 |
| $F$             | 电子所受的力              |

|              |              |
|--------------|--------------|
| $g(r)$       | 双体关联函数       |
| $G-D$ 关系     | 吉布斯-杜亥姆关系    |
| $G$          | 吉布斯函数, 摩尔自由焓 |
| $\Delta G$   | 相对摩尔自由焓      |
| $h$          | 普朗克常数        |
| $H$          | 焓, 摩尔焓       |
| $\Delta H_m$ | 熔化热          |
| $\Delta H_v$ | 汽化热          |
| $\Delta H_s$ | 升华热          |
| $I$          | X射线衍射强度, 电离能 |
| $L_m$        | 局域化指数        |
| $i, j, k$    | 直角坐标单位矢量     |
| $k$          | 波矢           |
| $k_F$        | 费密波矢         |
| $K_c$        | 平衡常数         |
| $m$          | 电子质量         |
| $m^*$        | 有效质量         |
| $M$          | 磁化强度         |
| $n$          | 电子浓度         |
| $N(E)$       | 能态密度         |
| $N_A$        | 阿伏加德罗常数      |
| $\Delta N$   | 周期表上族数之差     |
| $P$          | 几率, 原子散射几率   |
| $q$          | 波矢           |
| $Q$          | 配分函数         |
| $r$          | 原子半径         |

|              |                |
|--------------|----------------|
| $R$          | 气体常数, 原子半径     |
| $\bar{R}$    | 平均原子半径         |
| $R_s, R_p$   | $s$ 和 $p$ 赝势半径 |
| $R$          | 原子位矢           |
| RDF          | 径向分布函数         |
| $s$          | 有序度            |
| $s(q)$       | 结构因子           |
| $S$          | 熵、摩尔熵          |
| $\Delta S_m$ | 熔化熵            |
| $\Delta S_v$ | 汽化熵            |
| $T$          | 绝对温度           |
| $T_c$        | 超导转变临界温度       |
| $T_m$        | 熔点             |
| $T_b$        | 沸点             |
| $U$          | 内能             |
| $U(k)$       | 赝势形状因子         |
| $v$          | 电子运动速度         |
| $V$          | 晶体势、体积、摩尔体积    |
| $V_c$        | 关联势            |
| $V_{ex}$     | 交换势            |
| $V_{ij}$     | 原子间相互作用势       |
| $W$          | 无序系统分布能带宽      |
| $\bar{W}$    | 平均能带宽          |
| $W_{ion}$    | 赝势             |
| $Z$          | 原子序数, 配位数      |

|                      |               |
|----------------------|---------------|
| $\Delta Z$           | 能态数目          |
| $\alpha$             | 热胀系数, 键伸长常数   |
| $\{\alpha_i\}$       | 立方谐振系数        |
| $\beta$              | 键弯曲常数         |
| $\beta_T$            | 等温压缩系数        |
| $\beta_s$            | 绝对压缩系数        |
| $\gamma_j$           | 组元 $j$ 的活度系数  |
| $\mathcal{E}$        | 外电场           |
| $\mathcal{E}_i$      | 孤立原子能量        |
| $\epsilon(q)$        | 介电函数          |
| $\theta_D(\Theta_D)$ | 德拜温度          |
| $\phi$               | 键角            |
| $\phi( K )$          | 相干函数          |
| $\varphi$            | 赝势函数          |
| $\lambda$            | 屏蔽常数          |
| $\mu_B$              | 玻尔磁子          |
| $\mu_j$              | 组元 $j$ 的化学势   |
| $\rho$               | 电阻率           |
| $\rho(r)$            | 电荷密度          |
| $\rho_0$             | 平均原子密度        |
| $\sigma$             | 电导、电子自旋、混合熵参量 |
| $\kappa$             | 体压缩系数, 化学标度   |
| $\psi$               | 电子波函数         |
| $\Omega$             | 原子体积          |

# 目 录

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 符号表 .....                       | 1          |
| <b>第一章 元素的原子间结合力和晶体结构 .....</b> | <b>1</b>   |
| § 1-1 元素周期表和原子中的电子分布 .....      | 1          |
| § 1-2 电离能、电子亲和能与负电性 .....       | 6          |
| § 1-3 晶体中原子间的结合力 .....          | 8          |
| § 1-4 与结合力有关的物理性质 .....         | 14         |
| § 1-5 元素的晶体结构 .....             | 19         |
| 附录 国际通用的晶体结构类型符号 .....          | 26         |
| 参考文献 .....                      | 27         |
| <b>第二章 金属的电子结构 .....</b>        | <b>28</b>  |
| § 2-1 格子、倒格子和布里渊区 .....         | 28         |
| § 2-2 能带的形成和特性 .....            | 36         |
| § 2-3 一些材料的能带结构 .....           | 49         |
| § 2-4 费密面的构成 .....              | 59         |
| § 2-5 一些金属的费密面 .....            | 63         |
| § 2-6 总能计算和晶体的平衡性质 .....        | 68         |
| 参考文献 .....                      | 82         |
| <b>第三章 初级固溶体 .....</b>          | <b>83</b>  |
| § 3-1 固溶体的基本类型 .....            | 83         |
| § 3-2 形成置换固溶体的一些经验规律 .....      | 87         |
| § 3-3 琼斯合金相理论 .....             | 93         |
| § 3-4 固溶体的物理性质 .....            | 100        |
| 参考文献 .....                      | 110        |
| <b>第四章 中间相 .....</b>            | <b>111</b> |
| § 4-1 中间相的基本类型 .....            | 111        |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| § 4-2 正常价化合物 .....                                      | 112 |
| § 4-3 电子相 .....                                         | 114 |
| § 4-4 间隙相 .....                                         | 117 |
| § 4-5 拓扑密堆相的共同结构特点 .....                                | 120 |
| § 4-6 拉维斯相 .....                                        | 124 |
| § 4-7 $\sigma$ 相以及与其有密切关系的相 .....                       | 128 |
| § 4-8 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 型相( $\beta$ - $W$ 相) ..... | 133 |
| § 4-9 合金相稳定性的预测 .....                                   | 136 |
| 参考文献 .....                                              | 142 |
| <b>第五章 有序固溶体</b> .....                                  | 143 |
| § 5-1 超点阵和超点阵的类型 .....                                  | 143 |
| § 5-2 有序化对合金性能的影响 .....                                 | 155 |
| § 5-3 有序固溶体的电子结构 .....                                  | 158 |
| 参考文献 .....                                              | 162 |
| <b>第六章 非晶态金属和准晶体</b> .....                              | 163 |
| § 6-1 非晶态的结构 .....                                      | 163 |
| § 6-2 非晶态金属与合金的电子态 .....                                | 177 |
| § 6-3 准晶体 .....                                         | 193 |
| 参考文献 .....                                              | 199 |
| <b>第七章 纯金属的热力学性质</b> .....                              | 201 |
| § 7-1 物质系统的热力学性质 .....                                  | 201 |
| § 7-2 纯金属的热容量: $C_p$ 和 $C_v$ .....                      | 202 |
| § 7-3 液态金属 .....                                        | 210 |
| § 7-4 蒸汽压方程 .....                                       | 218 |
| 参考文献 .....                                              | 222 |
| <b>第八章 合金的热力学性质</b> .....                               | 224 |
| § 8-1 单相合金的热力学函数及吉布斯-杜亥姆关系 .....                        | 224 |
| § 8-2 理想溶体 .....                                        | 232 |
| § 8-3 溶体组元的活度-劳乌定律和亨利定律 .....                           | 234 |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| § 8-4 溶体的热力学模型 .....       | 241        |
| § 8-5 多相系的热力学性质 .....      | 248        |
| 参考文献 .....                 | 250        |
| <b>第九章 溶体的统计理论 .....</b>   | <b>251</b> |
| § 9-1 代位式固溶体的统计理论 .....    | 251        |
| § 9-2 间隙式固溶体的统计理论 .....    | 262        |
| § 9-3 液态合金的统计理论 .....      | 265        |
| 参考文献 .....                 | 272        |
| <b>第十章 相图热力学 .....</b>     | <b>273</b> |
| § 10-1 纯金属的自由焓曲线和相图 .....  | 274        |
| § 10-2 二元系自由焓曲线和相平衡 .....  | 281        |
| § 10-3 二元平衡相图的计算 .....     | 303        |
| § 10-4 其它二元相图 .....        | 325        |
| § 10-5 三元相图 .....          | 332        |
| § 10-6 相图的实验测定 .....       | 336        |
| § 10-7 相图和热力学数据的综合计算 ..... | 338        |
| 参考文献 .....                 | 340        |
| <b>索引 .....</b>            | <b>342</b> |

## 第一章 元素的原子间结合力和晶体结构

晶体结构是指晶体内部原子的排列方式，大多数金属晶体具有三种典型的较密排列结构（体心立方、面心立方和密排六角结构），而共价键合晶体的结构主要受配位数等于  $8 - N$  的规则所支配。

要了解在一定条件下某种元素为什么具有该种特定的晶体结构，就必须从原子的外层电子组态入手，这是因为，晶体结构主要由组成晶体的原子间结合力的类型所决定，而原子间结合力却同原子的外层电子组态有关。原子的外层电子组态随着原子序数的增加具有周期性，所以，在周期表中，元素的晶体结构也表现出明显的规律性。

### § 1-1 元素周期表和原子中的电子分布

把元素按原子序数，即原子核外的电子数目的次序排列起来时，化学性质和物理性质相似的元素，按一定间隔重复出现，这个规律称为周期律。为了显示元素的物理、化学性质的重复性而按周期律排列成的元素分类表叫做化学元素周期表。在原子中，电子是按壳层由内向外逐层填充的，随着原子序数的增加，所形成的外层电子组态周期性地重复，元素的性质主要由外层电子组态决定，因而导致周期律。

量子力学指出，在自由原子中绕核运动电子的状态决定于四个量子数：(1)主量子数  $n(n=1,2,3,\dots)$  决定电子运动轨道的大小；(2)轨道角动量量子数  $l(l=0,1,\dots,n-1)$ ，表征轨道的形状；(3)轨道方向量子数  $m_l(m_l=l,l-1,\dots,0,\dots,-l)$ ，代表轨道在空



间的可能取向；(4)自旋方向量子数  $m_s (m_s = \pm 1/2)$ ，代表电子自旋可能取向上或向下两个方向。由此可见，每一空间轨道由  $n, l$  和  $m_l$  三个量子数决定，而每一空间轨道还可再分为自旋向上和向下两种状态。为了便于研究电子在原子中的结构，通常，按照主量子数  $n$  和角量子数  $l$  将电子的可能状态分成壳层。电子的能量主要决定于主量子数  $n$ ，所有具有相同  $n$  值的电子可视为分布于同一壳层。我们将  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  的壳层分别称为  $K, L, M, N$  等壳层。在同一壳层中，电子能量值还与角量子数  $l$  有关， $l$  可取  $0, 1, 2, \dots, n-1$ 。于是，每一壳层又分成了若干个支壳层，通常以  $s, p, d, f$  等分别表示  $l = 0, 1, 2, 3$  的支壳层。

每一壳层中最多可容纳的电子数目，可根据泡利不相容原理推算。该原理告诉我们，不能有两个电子具有完全相同的四个量子数（即处于同一状态）。所以，对于主量子数  $n$  的壳层，最多能容纳的电子数  $N_n = 2n^2$ ，例如  $N_1 = 2, N_2 = 8, N_3 = 18, N_4 = 32 \dots$ 。每一主壳层的电子又分布在各支壳层中。 $s$  支壳层最多能容纳 2 个电子，而  $p, d$  和  $f$  支壳层最多能容纳的电子数分别是 6, 10 和 14。

对于每一个原子，电子依照什么样的次序填入壳层呢？这涉及到能量最小原理，一般说来，原子的电子壳层的能量按主量子数  $n$  的增加而增加。在同一壳层中，支壳层的能量随  $s, p, d, f$  的次序而增加。所以，按照每个轨道只能容纳自旋相反的两个电子的规则，电子首先填充最内壳层，然后逐层填入较外壳层，以保持体系能量最低。但是也有例外情况，下面将会讲到。

当一个壳层（或支壳层）被电子完全填满时，这个壳层（或支壳层）称为闭合壳层。处于闭合壳层中的电子与原子核形成一个很牢固的系统，不易分开。处于闭合壳层之外的那些电子，叫做外层电子。元素的化学性质与电子在最外壳层及支壳层上的填充情况（即外层电子组态）密切相关。所谓电子组态，是指原子中所有