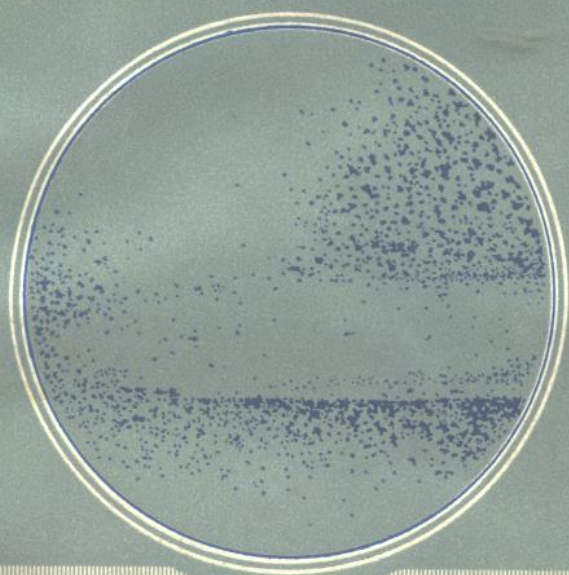


金属中的气体



冶金工业出版社

金属中的气体

J.D.法斯特 著

刁伟涛 梁新邦 译

李企明 校

冶金工业出版社

本书深入地探讨金属与气体元素(H、O、N和C)之间相互作用的机理。全书共分4章,第1章和第2章分别阐述气体在金属中的溶解和气体在间隙合金中的扩散机理和动力学理论;第3章阐述金属和间隙合金中气体引起的内耗及其对金属和合金性质的影响;第4章阐述斯诺克效应及其重要意义。本书适于用作金属物理专业研究生和从事冶金、化学、金属中气体分析的工程技术员的参考书,也适于用作金属物理专业学生的教科书。

J.D. Fast
Gases in Metals
The Macmillan Press Ltd 1976

★
金属中的气体

J.D. 法斯特 著
刁伟涛 梁新邦 译
李企明 校

★
冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

山西新华印刷厂印刷

★
850×1168 1/32 印张8 5/8 字数226千字
1983年2月第一版 1983年2月第一次印刷
印数0,001~3,400册
统一书号:15062·3877 定价1.10元

译者序

金属中气体元素(H、O、N)和C以及这些元素的化合物的含量对金属和合金的性质影响很大,如氢在钢锭的冷却过程中,常常使钢呈过饱和固溶体状态,同时它又有相当高的扩散能力,因而氢原子逐渐聚集于某些部位,使局部压强增高,使钢易于发生白点和裂纹;氧与金属内某些元素形成氧化物夹杂,使金属易于发生热裂、脆化和时效等现象;氮在某些情况下可以作为合金元素,但在更多的情况下,高的氮含量会导致金属或合金韧性的下降以及产生加工硬化等现象。随着近代科学技术的不断发展,对金属材料的要求日益提高,生产的需要促使我们深入认识微量气体元素对金属性能的影响,并要求我们快速而准确地测定和控制金属中的气体含量。本书主要从理论上,并通过具体例子探讨气体元素在金属内部的行为,给我们研究微量气体元素对金属性能的影响以及测定金属中气体元素含量提供了理论基础。目前国内尚未见到有关这方面理论的专著和译著,我们将本书介绍给读者,以期弥补这方面的不足。

第1、2和3章由刁伟涛译,第4章由梁新邦译,全书由李企明译。由于我们水平有限,译文可能会有错误和不妥之处,望读者提出宝贵意见。

序

我以前写的《金属和气体的相互作用》第2卷（1971年麦克米伦出版社出版），得到了普遍的好评。我从评论之一中引用下面的意见：“这本书的对象是冶金专业大学生、工业冶金学家和化学家。虽然，一些专家指望较深入的论述，这本书对许多读者也许会有广泛得多的价值。它可以推荐给对固体理论、超高真空技术和通过金属薄膜净化气体以及对多相金属催化作用感兴趣的读者作为基础读物。特别是，这本书可以作为有关专业研究生的极好参考书，甚至可以作为大学生的教科书。”

此外，有些评论家还表示希望出一本较便宜的书，因此，我修正和重新安排了这本书的内容，以便在降低书价的情况下，提供内容完整的课本。我希望现在出版的新书《金属中的气体》，将象范围较宽的《金属和气体的相互作用》一样，受到读者的赞许。

J.D. 法斯特

1976年于埃因霍温

目 录

第 1 章 气体在金属中的溶解	1
1.1 金属中的外来间隙溶质原子	1
1.2 间隙的尺寸	2
1.3 尺寸因素的影响	8
1.4 晶格畸变后间隙原子的重新分布	14
1.5 电子的相互作用	13
1.6 化学因素	21
1.7 布里渊区和能带	24
1.8 费米面和电子比热	31
1.9 钯中氢	35
1.10 钯合金中的氢	42
1.11 镍中氢	55
1.12 过渡族金属氢化物中键的性质	62
1.13 质子理论和阴离子理论的矛盾	68
1.14 过渡族金属和过渡族金属合金中的氧	72
参考文献	75
第 2 章 间隙合金中的扩散	87
2.1 引言	87
2.2 稳态扩散	87
2.3 非稳态扩散	91
2.4 金属中气体扩散率的测量	95
2.5 扩散率对浓度的依赖关系	99
2.6 浓度和化学势	106
2.7 扩散的统计性质	109
2.8 扩散问题的微观和宏观处理	113

2.9 面心立方和体心立方金属中的间隙原子扩散	113
2.10 温度的影响	121
2.11 氢扩散的 D_0 值	127
2.12 间隙原子扩散的激活熵	129
2.13 铁中氢的扩散	130
2.14 铁中碳的扩散	137
2.15 沿晶粒间界和位错的扩散	143
参考文献	155
第3章 内耗	165
3.1 引言	165
3.2 弛豫	165
3.3 滞后	166
3.4 由体心立方金属中的间隙原子引起的阻尼	168
3.5 由面心立方金属中间隙原子引起的阻尼	170
3.6 冷加工峰	173
3.7 位错中溶质的交换	180
参考文献	182
第4章 斯诺克效应及其对金属—气体问题的重要意义	186
4.1 弛豫时间	186
4.2 柔性	187
4.3 随时间变化的电磁场或应力: 德拜方程的推导	189
4.4 德拜方程式不用复变量的推导	191
4.5 德拜方程式对于斯诺克效应的重要意义	196
4.6 用实验数据检验基本理论	199
4.7 热力学研究	202
4.8 内耗度量之间的关系	209
4.9 间隙原子扩散率的测量	211
4.10 溶解度的测量	216
4.11 新相的发现	222
4.12 表面反应的研究	225
4.13 铁中低碳量和低氮量的分析测定	230

4.14 间隙原子的相互作用	232
4.15 析出的动力学研究	241
4.16 间隙原子和置换原子之间的相互作用	242
4.17 存在析出物时间隙原子和置换原子之间的相互作用	252
4.18 量子效应对扩散的影响	255
参考文献	257

第 1 章 气体在金属中的溶解

1.1 金属中的外来间隙溶质原子

实际上, 惰性气体不溶于金属^[1]。但另一方面, 氢、氮和氧溶于许多金属。只要溶解的气体浓度低, 在恒温下, 溶解度就正比于该气体压力的平方根。按照这个规律, 金属中的气体不是以分子而是以原子的形式存在的。

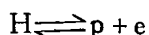
这些固溶体的性质问题立即被提出来了。它们是置换固溶体呢还是间隙固溶体; 换句话说, 这些气体原子是置换晶格中的某些金属原子呢还是溶入金属原子之间的空隙? 在所有情况下, 通过实验能够回答这个问题, 当材料处于热力学平衡状态时, 发现这些气体原子就是溶入金属原子之间的空隙的。在许多情况下, 这些实验由晶格常数的 X 射线分析和密度的直接测量两部分组成。举例来说, 锆吸收氧后, 尽管氧原子比锆原子轻得多, 密度却增加了。这表明这些气体原子包含在间隙中而没有置换金属原子, 除非我们假定由于氧的存在晶格缩小了。但是, X射线分析表明含氧金属中的锆原子之间的距离比纯金属中的大。而且采用比重秤或比重计直接测定的密度和采用材料的晶格常数及已知成分计算得到的密度刚好数值一致(在这个计算中也假定所有氧都处于间隙中)。如果有一部分溶解的氧置换金属原子, 那末这部分氧一定是很少, 以致实验中不能发现它。

证明气体-金属溶体的间隙特性的其他实验是气体在金属中的扩散系数的测量(参看第 2 章)。它们比置换溶体中的扩散系数大得多。只有较小的原子, 特别是氢、碳、氮和氧的原子与金属形成间隙溶体。大多数其他非金属原子, 例如硫和磷作为间

* A.V. 威林根(Wieringen)和N. 沃莫尔兹(Warmoltz)证明在高温下, 氮气通过非金属锗和硅的单晶壁扩散。他们的实验说明氮气在这些结晶时具有疏松排列的金刚石结构的元素中有值得注意的溶解度。

隙原子太大了。根据现有数据求得，在相同条件下，在700°C铁中氮和碳的扩散系数大约比硫大一万倍，而比磷大十万倍。

氢是金属中间隙溶解的非金属元素（H、C、N和O）中的一个特殊例子。它的扩散系数比上述其他元素大得多；例如在20°C铁中，其扩散系数是碳或氮的 10^{12} 倍。假设氢作为质子从一个间隙移动到另一个间隙，我们就能够解释这种非常快速的扩散现象，因为质子的直径仅为碳或氮的原子或离子的 10^{-5} 。这并不排除这样的可能性，即氢作为原子存在于间隙中，但作为质子跃迁。在金属内可能存在下面一个简单形式的平衡：



其中p和e分别代表质子和电子。过去，我们认为这一观点是以以下事实为基础的，即当直流电流通过钽^(2,3)、钽⁽⁴⁾、铁或镍⁽⁵⁾时，氢在（电解槽）负极方向发生电解迁移现象。同样，铁中碳也在负极方向迁移^(6,7)。但是，溶解于锆中的氧则朝向正极移动⁽⁸⁾。今天我们才知道这些实验结果对间隙原子的电离状态没有提供明确的资料〔参看奥利尼（Oriani）和冈萨雷斯（Gonzales）的文章⁽⁵⁾，也可以参看1.12至1.14节〕。

1.2 间隙的尺寸

上面讲过只有较小的原子以间隙的方式溶解于金属。这就表明存在于金属中的间隙的尺寸是决定它接受其他元素的原子形成间隙溶体能力的因素之一。在验证这个假设以前（参看下面几节），首先必须考虑在最常见的金属晶体结构中的间隙尺寸。

读者都熟知，大多数金属都有一个简单的晶体结构。它们的晶格一般不是六方密排（hcp）和面心立方（fcc），就是体心立方（bcc）。如果把这些原子看作刚性球体，把这些晶体看作这些球体的堆积物，我们就能够获得对金属原子之间的空间大小的大体印象。当我们堆积这些同样大小的球时，如果使它们尽可能完全地填满有效空间，那末这些球就会占有74%的空间。读者也许记得，六方密排和面心立方结构就是尽可能紧密堆积的球体构

造成的。我们可以想象它们是由这些球的水平紧密排列堆积层构成的。图 1 表明在一个这样的堆积层中，每一个球周围都有六个空隙，而每个空隙都有三个球围着。因此，当第二层密接放在第一层上时，就只有一半空隙被球覆盖（图 2）。当添加第三层时，就有两种可能：或者将第三层中的每个球严格地放置在第一

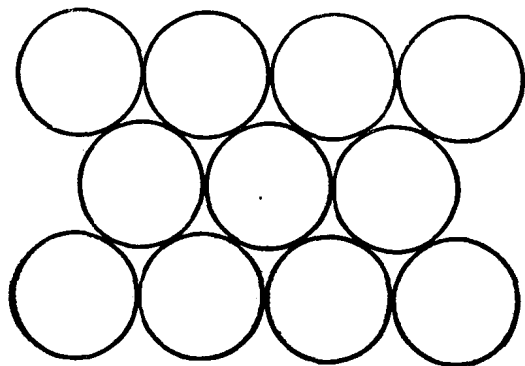


图1 球的密排层

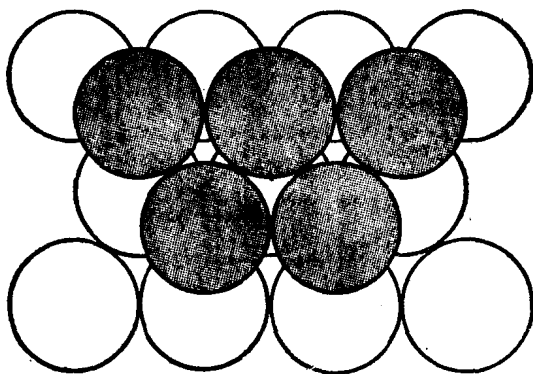


图2 当球的两个密排层互相紧密地贴接时，其中一层上只有一半的空隙被另一层上的球覆盖着

层的球的位置之上，如图 3 所示，或者将第三层中的每个球放置

在第一层的空隙上。第一种排列可以表示为ABA堆积，第二种排列可以表示为ABC堆积。按照第一种方法连续堆积下去就产生 ABABAB... 堆积，即六方密排结构；按照第二种方法连续

堆积下去就得到ABCABC...堆积，即立方密排结构，通常被认为是面心立方结构。面心立方和立方密排结构的同一性见图4，该图表明这些密排层垂直于面心立方晶格单位晶胞的立方体对角线。根据对称性的考察可以断定其他八面体的面（垂直于其他立方体对角线）也是密排层。

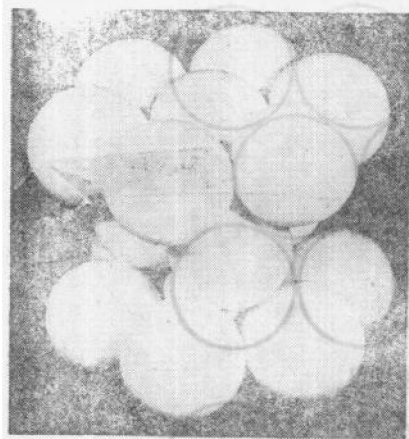


图3 球的六方密排堆积

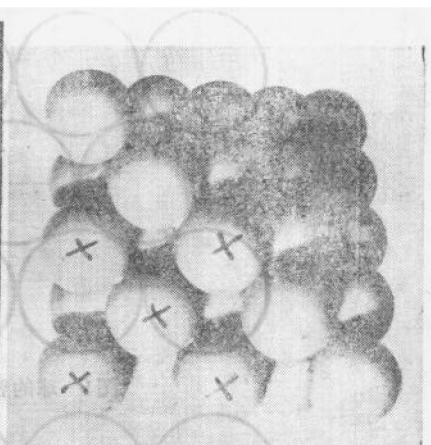


图4 球的立方密排堆积

上面曾经讲过，在两种密排结构中，这些球占有74%的有效空间。根据以上考虑，余下的26%空间可以划分为两种间隙，仅在堆积两层后就可以观察到这两种间隙的存在，因而对六方密排和面心立方结构是等同的。第二层的每个球都邻接第一层的三个球；这四个球围成一个叫做四面体的间隙，这四个球的中心就是这个正四面体的隅角。没有被球覆盖的第一层中的一个空隙与第二层中的一个空隙一起构成一个叫做八面体的间隙。每一个这样的间隙都被六个球心为正八面体隅角的球包围着。图5表示包含两个小黑球的两个透明球半密排层。较大黑球恰好嵌在一个八面体的间隙中，而较小黑球刚好嵌在一个四面体的间隙中。

在面心立方结构的单位晶胞中，这些八面体间隙中心位于这个晶胞的中心及其棱的中点上。四面体间隙中心即为等分单位晶胞的棱所得到的八个立方体的中心。围成这样一个间隙的四个金

属原子位于单位晶胞的一个隅角及会合于这个隅角的三个面的中心上。

如果 R 是代表金属原子的大球的半径，那末内接在八面体和四面体间隙中的球的半径为：

$$\text{fcc和hcp: } r_6 = 0.414R \text{ 和 } r_4 = 0.225R \quad (1.2.1)$$

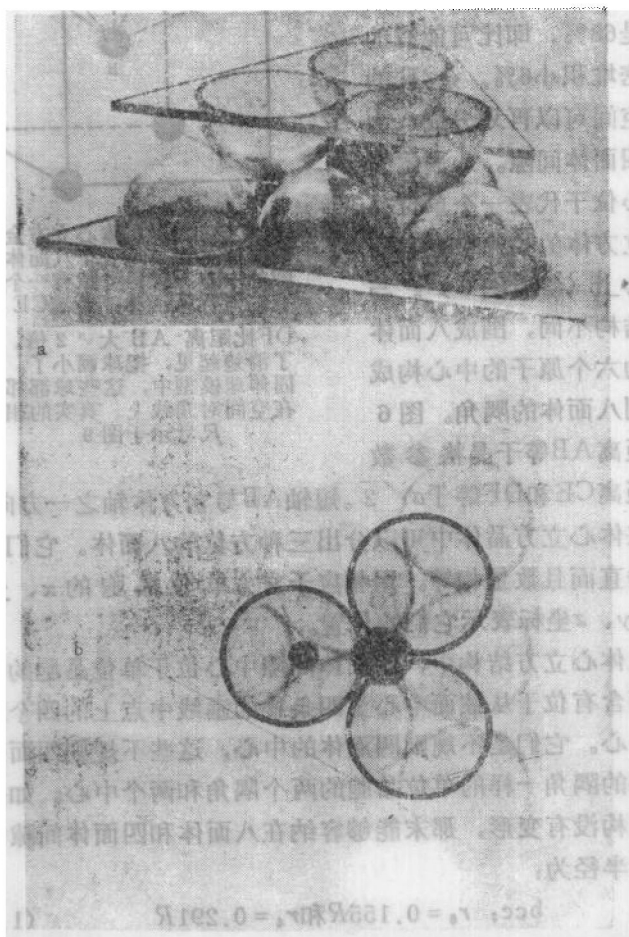


图5 (a) 从侧面表示的密排堆积中的球，(b) 是从上面表示的光源在模型底下，八面体空隙比四面体空隙能容纳更大的球

其中 r 的脚标指的是配位数，即围成一个间隙的球数。较大的球引入间隙会引起球堆积体变形。

体心立方结构比起上面讨论过的两种结构来，其球的堆积显得较不紧密。填满系数是68%，即比可能有的最紧密堆积小6%。余下的32%空间可以再划分成八面体和四面体间隙。八面体间隙中心位于代表一个单位晶胞的立方体的棱的中点和面的中心上（参看图6）。与密排结构不同，围成八面体间隙的六个原子的中心构成不规则八面体的隅角。图6表明距离AB等于晶格参数

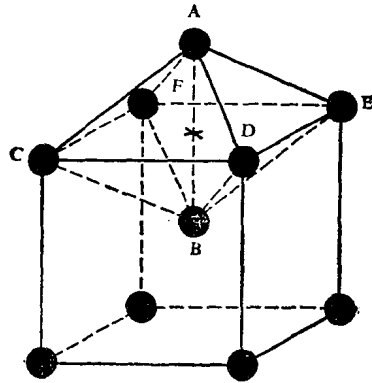


图6 又(x)表示在体心立方金属的单位晶胞中，一个八面体间隙的中心。这种空隙有一个畸变的对称八面体：距离CE和DF比距离AB大 $\sqrt{2}$ 倍。为了清楚起见，把球画小了。在固体球模型中，这些球都邻接在空间对角线上。真实的相对尺寸示于图9

a ，而距离CE和DF等于 $a\sqrt{2}$ 。短轴AB与立方体轴之一方向相同。已知在体心立方晶体中可以分出三种方位的八面体。它们的短轴互相垂直而且数量相等。用相应于立方单位晶胞的 x 、 y 、 z 轴的 x 、 y 、 z 坐标表示它们的位置。

在体心立方结构中，四面体间隙中心位于单位晶胞的面上。每个面含有位于从该面中心至四条棱的垂线中点上的四个四面体间隙中心。它们是不规则四面体的中心，这些不规则四面体含有象它们的隅角一样的单位晶胞的两个隅角和两个中心。如果体心立方结构没有变形，那末能够容纳在八面体和四面体间隙中的最大球的半径为：

$$\text{bcc: } r_6 = 0.155R \text{ 和 } r_4 = 0.291R \quad (1.2.2)$$

比较公式(1.2.1)和(1.2.2)，说明球的最紧密堆积具有的间隙显然比较不紧密的体心立方堆积中的间隙大。后者的总空

隙体积比面心立方和六方密排堆积中的大，因为间隙数量大三倍，即每个金属原子有三个八面体间隙和六个四面体间隙，而密排结构中每个金属原子只有一个八面体间隙和二個四面体间隙。

表1给出了以内接球半径 r_0 和 r_4 表示的一些金属的间隙尺寸。这个表也给出了相应金属原子的半径 R ；这些数值取自莱夫斯(Laves)的文章⁽⁹⁾。 r_0 和 r_4 的数值是根据 R 值，用公式(1.2.1)和(1.2.2)计算出来的。

象前面那样，将原子看作刚性球体，在某些情况下是非常有用的。但是，我们应该记住，这种简单化并不是永远可行的。表1已经指出，这些原子的半径是可变量；在密排面心立方和六方

表1 某些金属的原子半径和间隙尺寸数据（毫微米）

金属	R	r_0	r_4
Cu (fcc)	0.128	0.053	0.029
Ag	0.144	0.060	0.032
Au	0.144	0.060	0.032
Fe	0.127	0.053	0.029
Ti (hcp)	0.145	0.060	0.033
Zr	0.160	0.066	0.036
Hf	0.158	0.065	0.036
Ti (bcc)	0.142	0.022	0.041
Zr	0.157	0.024	0.046
Hf	0.155	0.024	0.045
V	0.133	0.021	0.039
Nb	0.144	0.022	0.042
Ta	0.143	0.022	0.042
Fe	0.124	0.019	0.036

密排结构中的原子半径比在较不密排的体心立方结构中的大。例如，在体心立方铁中，铁原子半径为0.124毫微米*，而在面心立方铁中，铁原子半径为0.127毫微米（外推到室温）。因此，在

* 在SI单位系统中，1毫微米等于10埃。

910°C从体心立方铁(α 铁)过渡到面心立方铁(γ 铁)的过程中发生的体积缩小比根据刚性球模型预算的小。刚性球模型的体积极限值在下面几节中将看得更清楚。

1.3 尺寸因素的影响

最初,我们只考虑碳、氮和氧在金属中的间隙溶解。根据已发表的文献,这些元素的原子半径分别为0.077毫微米、0.072毫微米和0.070毫微米。对我们来说,这些数字只有相对价值,因为它们不适用于金属固溶体中的C、N和O。无疑,这些原子太大,当溶入金属间隙中时,不能不使金属晶体变形。显而易见,当金属吸收碳、氮或氧时,金属体积增大。容纳碳、氮或氧原子的间隙越小,晶格变形越大,必须提供的晶格变形能量也越大。大的晶格变形能对溶解度有不好的影响。下面事实也可以说明尺寸因素的重要性。

第一,碳、氮和氧原子溶入立方或六方密排结构金属中总是占有大八面体间隙(参看表1)。第二,碳、氮和氧在钛、锆和铪的六方密排结构中的溶解度比在间隙小得多的体心立方结构中的溶解度大很多(表1)。同样,碳和氮在面心立方铁中的溶解度比在体心立方铁中的大。Ti-C、Ti-N、Ti-O、Zr-C……Fe-C、Fe-N系统的相图证实了这一点。例如,图7和图8所示Fe-N和Ti-N系统相图说明铁和钛的结晶转变点大约在同样温度(900°C左右)。注意,有趣的是钛在结晶转变温度以下具有大八面体间隙的最密排相是稳定的,而铁则要在结晶转变温度以上才具有大八面体间隙的最密排稳定相。根据这个关系,在结晶转变点以下,氮在钛中的溶解度显然比在结晶转变点以上的大,而Fe-N系统则相反。这一点同样适用于碳和氧的溶解度,虽然氧在铁的两种结构中的溶解度是这样小,以致不能准确地知道结晶转变的影响。关于碳、氮和氧原子在锆、铪中的溶解特性与在钛中类似。

显然,与上述情况相反,事实是碳和氮原子在体心立方铁中

占有八面体间隙^(10, 11)，尽管在这种情况下，四面体间隙较大（参看表1）。这个明显的矛盾是因为体心立方金属中的间隙不对称。在不使周围晶格变形情况下，能够容纳在 α 铁的八面体间隙中的最大球仍是很小的（根据表1， $r=0.019$ 毫微米），因为在体心立方结构中，两个邻接的铁原子互相靠得很紧。分离这两个原子比分离围成较大间隙的四个原子需要的能量小^{*}(12)。

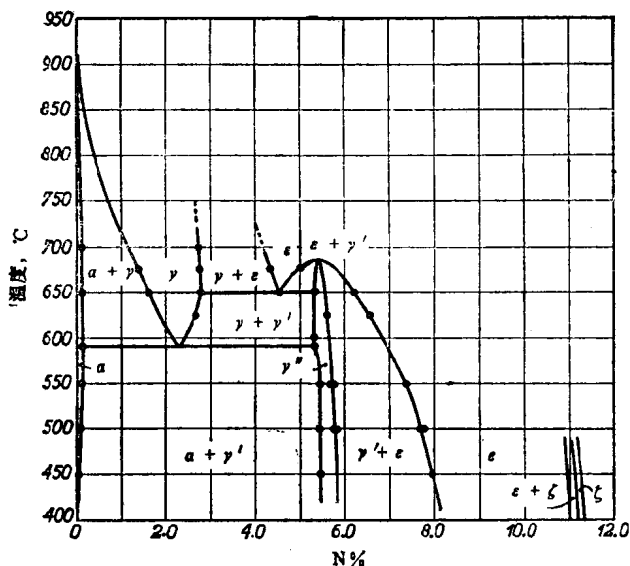


图7 铁-氮系统的平衡图。横坐标表示氮的重量百分含量。在900°C以上稳定的金属变体不叫 β 相而叫 γ 相，这是由于历史上的原因，因为过去曾经不正确地认为大约在760°C，由于变成叫做 β 相的不同晶体结构的相引起铁从铁磁性变化到顺磁性

为了阐明情况，我们考察图9，CDEF表示图6中的立方体顶面。这次按照比例画这些球和立方体面。中心为C、D、E、F的四个大圆表示铁原子。五个小圆相当于能容纳在晶格没有变形的八面体间隙中的最大球。中心为G、H、K、L的四个圆相当于

* D.N. 贝舍斯 (Beshers) 使用以弹性连续理论为基础的计算得出结论：虽然对铁中的氮和碳是这样，但不适用于钒，钒中的氮和碳占有四面体间隙，根据表1，这些间隙比铁中的大。根据他的计算，铌和钽中的氮和碳可能也占据四面体位置，而不是八面体位置。但是，这些结论是否正确还有疑问（见1.5和1.6节）。