

高温金相学

M. Г. 洛静斯基

科学出版社

75.1
366
C.2

高 溫 金 相 学

M. T. 洛 靜 斯 基 著

王 奎 雄 陈 兮 譯
譚 慈 爱 蔡 安 源

蔡 安 源 蔡 梅 棠 校

科 学 出 版 社

М. Г. ЛОЗИНСКИЙ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
МЕТАЛЛОГРАФИЯ

Машгиз, 1956

內 容 簡 介

本书是第一本綜述关于“高温金相学”各类問題的专著。书中敘述了研究金属和合金在真空高温加热时的显微組織与性能的各种新方法，以及实验时所采用的仪器的构造，提供了为解决关于研究材料在寬广溫度范围内的行为的理論和实际問題的資料。

本书可供从事研究金属与合金在加热、等温保持和冷却时显微組織和性能与溫度之間的关系的科学工作者和工程技术人员閱讀，也可供高等学校有关专业的高年級学生参考。

高 溫 金 相 学

М. Г. 洛靜斯基 著

蔡 安 源 等 譯

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 11 月 第 一 版 开本：787×1092 1/18

1964 年 11 月 第一次印刷 印张：15 2/9 插图：93

印数：0001—8,000 字数：360,000

統一书号：15031·162

本社书号：3056·15

定价：[科七] 5.00 元

目 录

2k590/116

緒 言	1
-----	---

第一篇 研究金属和合金在真空加热时的組織与性能の仪器

第一章 高温真空金相学方法的基础	7
1. 在真空中加热金属的特征	7
2. 真空高温加热試样的方法	13
3. 研究金属在真空加热时的組織和性能所用的試样	18
4. 調节和測量真空加热的試样温度的方法	21
第二章 研究金属和合金在低残余压力下加热时的組織与性能の裝置の真空系統	26
1. 抽气时气体沿管道运动の特性	27
2. 高温金相裝置中所用真空泵の結構和参数	29
3. 真空裝置中冷凝蒸汽の“捕集器”	35
4. 真空系統の元件	37
5. 測量真空工作室內残余压力的方法	48
6. 发现真空系統中漏洞の若干方法	51
7. 研究真空加热的金属裝置中真空系統の概略計算方法	54
第三章 研究真空加热的金属の裝置和仪器	61
1. 在冷却到室温的試样上研究其預先用真空高温加热所显现的显微組織の裝置結構特点	62
2. 用显微镜直接观察真空加热試样的組織变化的裝置	72
3. 研究金属和合金在加热时的組織的裝置今后发展的途径	78
4. 測量金属和合金在寬温度范围內加热时的正弹性模量与內耗的方法	81
5. 測量金属和合金在真空高温加热时的硬度的仪器	92
6. 用小的錐形印痕和不深的划痕測定金属和合金在真空高温下的机械性能	105
7. 直接观察材料在真空加热和有負荷时的变形过程的裝置	110
8. 研究金属和合金在真空加热时的蒸发規律的仪器的結構	117
9. 測定真空高温加热的金属和合金的导热率和电导率的裝置	121
10. 研究金属在重复加热—冷却循环时的热疲劳的裝置	124
11. 研究真空加热的金属和合金在压缩时的扩散、“粘結”和蠕变的真空裝置	125

第二篇 研究金属和合金在真空加热时的显微組織及其性能的方法和結果

第一章 研究金属和合金在真空加热时的显微組織及其性能的方法	133
第二章 金属和合金在高温下的显微組織	138

1. 真空加热显现金属与合金的显微组织的条件.....	138
2. 金属与合金试样用预先进行真空加热所显现的显微组织的若干特性.....	149
3. 直接观察与照相金属和合金在真空加热及冷却时所发生的组织变化.....	168
第三章 测量金属和合金在真空高温加热时的弹性模量、内耗、硬度以及研究	
变形等方法的应用.....	187
1. 有关纯金属和合金在加热时的弹性模量和内耗值变化的某些实验资料.....	187
2. 测量金属和合金在真空高温下的硬度.....	195
3. 真空加热时金属和合金变形过程的某些特征.....	227
4. 研究材料在真空高温下的蠕变和持久强度.....	232
第四章 真空加热时金属和合金的挥发性的研究.....	245
第五章 真空加热时金属和合金的扩散与粘结的研究.....	248
第六章 应用高温金相学的方法确定影响切削工具耐用性的某些因素.....	258
参考文献.....	261

无怪乎人們常說,推动科学向前发展,全靠使用有成效的方法。方法每向前一步,犹如使我們登上更高的台阶一样,給我們打开了更寬闊的眼界,展現出前所未見的景象。

И. П. 巴甫洛夫院士

緒 言

金属学是一个很重要的科学部門,它的发展在很大程度上决定了机器制造的改进速度。

对材料提出的要求越来越高,因而需要研究各种新合金和新的加工方法。这样就不得不深入研究各种成分的金属和合金在各种温度下的組織与性能。正由于此,近几年来在金属学的研究实践中,越来越注意于制訂和应用新的研究方法。如果說,对于研究常温状态下的金属,金属学已經有了各种足够完备的研究方法的話,那末,为了表征金属在加热情况下的行为,就必须应用新的方法和新的仪器。此时,研究金属在加热时的显微組織的方法具有特殊的意义。

只有在加热与冷却的条件下能同时进行試样的微观分析和各种性能的研究,才有可能确定所研究金属的組織及其物理-化学状态随温度而变化的关系,并进而闡明具有一定性能的組織形成的动力学。确定了在加热时的組織与性能之間的关系,便可能找到制造新型的例如具有高热強性合金的途径,这对于鍋炉透平制造、噴气技术和其他部門的发展都具有很大的意义。

但是,研究金属在加热情况下的組織和性能却有着很大的困难,因为加热时由于基体材料和受氧化的表面层的物理-化学性質不一样,試样表面上所生的氧化膜会影响到所测量的性能,并且还妨碍观察到真正的組織。在許多情况下,例如在真空度为 10^{-4} — 10^{-7} 毫米水銀柱的低殘余压力下加热,是可以防止形成可見的氧化膜的。

利用低殘余压力技术以防止空气和其他气体与被加热的試样表面发生作用的各种形式的金属学研究,称为**高温真空金相学**。

Г. В. 庫尔久莫夫(Курдюмов)院士及其同事曾在馬氏体轉变的动力学方面完成了許多有价值的研究,他們所用的方法是:把特制試样放在真空中并冷却到低温(由 -70° 到 -180°C),同时观察試样材料中发生馬氏体轉变时的組織变化^[106-108, 52-54]。这些工作,以及后来由 А. П. 古利亚耶夫(Гуляев)和 Е. В. 佩图尼娜(Петунина)^[71, 72]用类似的研究方法所进行的一些工作,可以合并成一类,称为**低温真空金相学**。

應該指出,最近 10—12 年是国内真空技术广泛发展的时期。在真空的获得、测量和保持以及以前在苏联从未生产过的新型真空设备(高效率泵、金属真空阀、电真空計和用在低殘余压力装置上的其他类型的设备和仪器)方面所达到的成就,已为实验室和工业实践中应用真空技术奠下了可靠的基础。

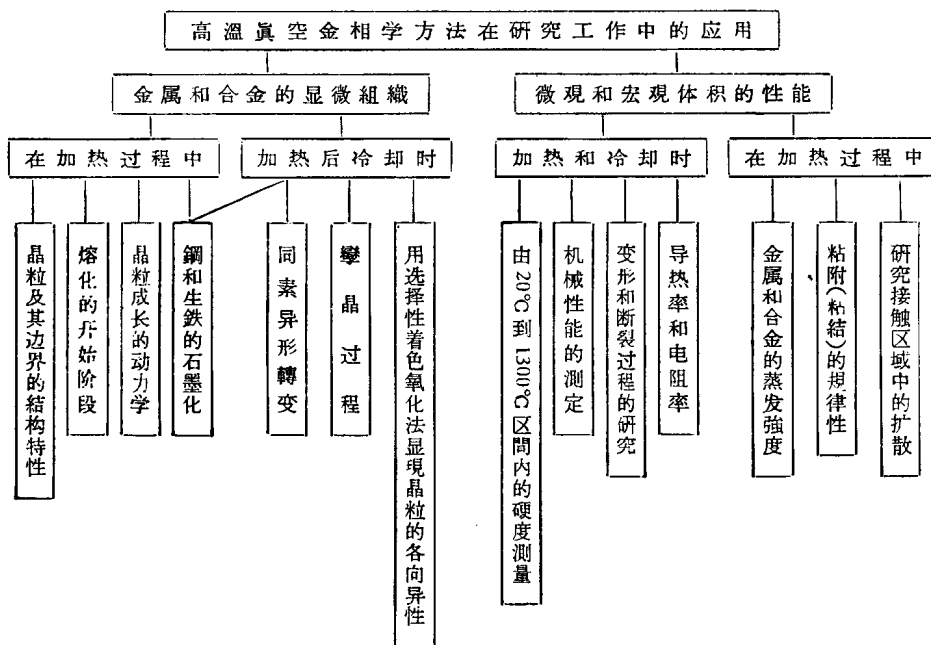
在上述的这一段时期里,在国内外的文献中出現了一系列專門討論真空技术的

理論与实践問題的基础性著作，它們使真空裝置的設計能够从依靠經驗过渡到运用已被实践考驗过的公式和規律为基础的工程計算方法^[31,87,97,102,211,252]。

真空技术的应用給研究金属在高温下的行为开辟了广闊的发展前途。可以大体上把在这个領域內进行的多方面的科学研究分为两类。第一类應該包括**研究**从室温到接近熔点的区間內的金属和合金**組織**的各种方法；第二类則包括**研究**加热試样的宏观和微观体积的**性能**的各种方法。

表 1 是我們所編制的高温真空金相学方法的主要应用領域分类表。在这张表上介紹了用上述方法对加热的金属和合金的显微組織与性能进行各种研究的可能性。

表 1



本书的目的,是向在高温金属学方面工作或者对这方面的研究有兴趣的讀者,介紹进行实验的方法和所用仪器的結構,以及研究在高温下材料的显微組織和性能所获得的一些結果。作者认为,本书所报导的材料甚至对于和金属学稍微有些疏远但与研究或应用加热状态下的材料有关的許多专业工作者也可能是有益的。书中所述的有关仪器結構和实验方法的知識,可以有效地运用到与研究各种非金属材料有关的其他科学研究領域中去。

书中第一篇和第二篇的第一章描述了研究金属和合金在真空高温加热时的組織与性能的各种新方法和仪器。第二篇的二、三、四章闡述了一些实验数据,它們主要是在苏联科学院 A. A. 巴依科夫冶金研究所和机械研究所在有作者的参与下所完成的一系列工作的結果。这些工作表明,真空金相学的方法对发展金属学領域中的高温研究提供了相当大的可能性。

作者不打算对借助于书中所描述的曾經加以仔細拟定的方法和装置所首次发现

的許多过程作詳尽的說明。书中对实验所作的解释,目的只是为了对影响金属在高温下的性能与組織变化的各种因素提出若干假設。

进一步应用高温真空金相学的方法,无疑地将会对金属在加热和冷却时所发生的許多过程获得新的認識。

为了保証試样的加热速度具有寬广的范围,并使进行研究的温度升高到接近熔化状态,除了輻射加热方法之外,还采用了电加热的方法。此时,或是利用接触法,使試样通过工頻交流电以加热,或是用高频感应电流加热。

利用这些方法都能在真空中加热到仅仅低于所研究材料可能熔化的温度。例如,鎢試样曾被加热到几达 3300°C 。

应用所建立的設備,曾經对鉄、鎳、鈷、鎢、鉬、鈦、鋇、鉑、鈾和其他的純金属以及許多牌号的鋼与有色合金的試样进行了高温組織的研究。此时,可以在接近熔化的温度下录下其显微組織,观察晶界状态的变化,并确定晶界位移同試样加热温度和時間之間的依賴关系。

利用温度在 $0.3 T_{\text{熔化}}$ 左右(預先在真空中加热到較高的温度以后)时,把大气引入真空室 0.5—1.0 分钟,以使試样的抛光表面发生选择性氧化的現象,可以制訂出一种方法。在这种方法中,依借光在不同厚度氧化膜中的干涉,受到氧化的試样表面在显微镜下观察时,好象涂上了各种不同的顏色。

这种研究方法能依照金属的着色情况来判断磨光片平面上晶粒的結晶取向,并且还能表征出合金的相組成的特点。

书中叙述了由作者所拟制的在显微镜下直接观察真空加热試样的組織变化的装置。应用这些装置,就可以对許多牌号鋼的过冷奥氏体在馬氏体轉变和中間轉变温度范围内发生的各种过程进行观察或摄制电影,研究許多金属在高温下的聚合再結晶,探討鋼和生鉄的石墨化过程,等等。

研究金属在加热过程中的性能有着极其重要的意义。

在研究材料时,往往根据其某一种特性来判断其他性能的变化規律,只要它們之間存在着一定的关系。其中有大量研究是为了确定金属的硬度与其强度之間的关系,以便把測定常温和高温下的强度的那些較为复杂而長時間的試驗,用比較簡單而又方便的硬度試驗来代替。但是,以前为确定上述关系而进行的大多数研究都是在不高的温度范围内完成的,这是因为試样和硬度計压头不能防止空气的氧化作用的緣故。許多作者曾經建議对标准硬度計加上各种附属装置,但也只能使試驗温度有少許提高,他們並沒有解决可靠地实现硬度的高温測量問題。

书中描述了一种新的仪器,它采用金刚石或蓝宝石角錐体压头压入的方法,可以在温度直到 1300°C 的情况下,同时測量五个試样的硬度。

根据利用各种新的装置进行硬度試驗所获得的数据,可以建立起热处理的規程并研究金属在給定温度下发生硬化或軟化的特性。

由 $\Phi. \Phi.$ 維特曼 (Витман) 及其同事所制訂的許多方法也有着明显的理論和实际意义,这些方法按照錐形印痕的大小和在小尺寸試样上刻划的小划痕来判断真空

加热的材料的强度性能^[40,41]。

研究金属和合金的蒸发是高温真空金相学领域中的一个有远大前途的部门。

十多年前, C. A. 维克申斯基 (Векшинский) 院士曾经对其中的一个方面进行过研究, 他提出了一种研究金属和合金的金相学的新方法。就是把两种或若干种纯金属在真空中加热同时进行蒸发, 蒸汽沉积成薄膜状凝結物便形成二元或者更复杂的合金。凝結时所得到的合金具有可变成分, 因此, 研究凝結薄膜的性能(腐蚀特性、电阻率和其他参数), 便可以大大地减少研究合金性能所需的体积和时间^[37]。

研究金属和合金试样在真空加热时的蒸发过程, 对于热强合金的探讨也会有一定的好处。此时, 金属蒸发过程的强度可以看作是存在于晶格中的结合力的指标。用电子衍射、伦琴射线照相或其他方法分析所形成的凝結层, 可以探明合金中各种组分的沉积动力学。我们认为, 在这方面应用示踪原子的方法会是极有前途的。

已经制造了各种特殊的实验装置, 来研究金属试样接触区域内不存在氧化膜时的扩散情况和导致联接或者象通常所说的“粘結”的接触过程规律性, 这些研究对于探讨许多与金属切削有关的过程是有益的。切削时, 刀具与被加工的零件接触, 加热并荷重; 在各种轴承和制动装置中也会发生类似上述的现象。

研究在不同种类材料(特别是在应用放射性粒子时)接触区域内的扩散规律性, 会使今后易于制造具有预定的可变浓度组分的物质材料。

用显微镜直接观察组织变化研究受热材料变形过程的动力学, 有着重大的意义; 这些研究的某些结果也列入了本书中。

应该指出, 在金属学的实践中, 应用测定金属和合金在空气中加热时的磁性、机械性能、电阻率与线膨胀系数以及其他许多性能的方法, 已经有许多年了。这些性能的变化规律可以用来判断在某个温度区域内发生的相变或组织变化。因此, 上述测量各种物理-化学性能的方法, 是研究金属和合金在加热及冷却时发生的各种转变的一种间接方法。

研究热态金属性能的各种方法, 在 Б. Г. 利夫希茨 (Лившиц)^[128], И. А. 奥金格 (Одинг)^[157] 的专著以及其他的一系列作品中都有详细的描述。

在研究各种转变的许多间接方法中, 测定临界点以及金属和合金的相变温度范围的膨胀法获得了最广泛的应用。即使把试样在空气中加热到 $0.7-0.8 T_{\text{氧化}}$ (绝对温度) 因而发生氧化的情况下, 这种方法仍能使测量保证足够高的准确度。但是, 当试验温度更高的时候, 就必需改善现有的膨胀计系统; 例如, 使试样在真空中进行加热和利用无接触测量试样长度的方法。

由于在空气中加热时表面层的成分和组织难免发生变化, 因此采取真空加热来测定金属和合金的电阻率、磁性以及其他的性能也有着很大的意义。

本书所描述的基于利用真空加热试样的各种方法, 使得金属和合金的高温研究大大地深入和扩展了。在真空中进行无氧化加热, 会提高测量所研究材料特性的准确性, 并使间接方法得到补充, 使之可能直接观察在高温加热和随之冷却时所发生的种种转变。

后面引述的有关真空研究用的一系列仪器和装置的结构资料，在设计新的和应用现有的各种类似系统时看来是会有帮助的。

我们从 1947 年至 1950 年期间内，在苏联科学院 A. A. 巴依科夫冶金研究所作的高温金相学领域内的研究是在 H. T. 古德曹夫 (Гудцов) 院士的指导和关怀下完成的。以后于 1951 至 1953 年，又在苏联科学院机械研究所由苏联科学院通讯院士 И. A. 奥金格领导，进一步发展了这些工作。

И. П. 巴尔金 (Бардин) 院士和 A. A. 勃拉岡拉符奥夫 (Благонравов) 院士对于发展研究高温下金属和合金的显微组织与性能的新方向曾经给予了很大的帮助。

在建造各种新装置和进行高温金相学领域内的研究过程中，曾经碰到了许多难免的困难，这些困难之所以能够顺利克服，是依靠了作者实验室的集体，特别是 E. И. 安季波娃 (Антипова)、H. П. 扎伊切夫 (Зайцев)、E. П. 西诺多娃 (Синодова) 和 C. П. 费多托夫 (Федотов) 对这些工作的创造性的参加。

苏联科学院机械研究所与莫斯科“铂仪器 (Платин-прибор)”工厂以及“俄罗斯宝石 (Русские самоцветы)”托辣斯的列宁格勒实验光学机械工厂的创造性合作，促使迅速造出了进行书中所述的各项实验时所使用的种种新型器械。

作者认为，在科学研究所和高等学校以及工厂实验室的工作实践中，应用本书所述的方法和仪器来研究真空高温加热时的材料的显微组织和性能，将会促进苏联科学技术的进一步发展和顺利解决与改善祖国机械制造有关的各种重要问题。

第一篇

研究金屬和合金在真空加热时的組織与性能的仪器

第一章

高温真空金相学方法的基础

1. 在真空中加热金屬的特征

在所有的高温真空金相学的方法中,被研究的試样都是在低残余压力下加热的,这样就不致于在試样表面上发生可見的氧化膜。

在試样表面上观察不到氧化膜形成的最低残余压力,通常是用实验方法确定的。此时,一般地随着試样材料化学活性的增加,真空度必須跟着提高。例如,低合金鋼或碳素鋼,当加热到高于 700°C — 800°C 时,如果真空度达到 10^{-4} 毫米水銀柱,就完全没有可見的氧化膜。但是,在同样的残余压力与温度的条件下,含有1—2% 鉻的鋼試样表面在显微镜下显示有可見的薄氧化膜。为了避免氧化膜的发生,必須使残余压力再降低一个数量級,也就是 10^{-5} 毫米水銀柱。当鉻含量更多时,就需要更低的残余压力。

物質从試样表面上的选择性蒸发应该認为是在真空加热时显现的第二个特征。可以利用它来显示材料的組織。

如所周知,蒸发现象就是所研究的材料由固相或液相轉变为气相。但是,在实际中并不去考虑室温下甚至是在熔化温度下的金属气相的影响,所以在大气压力下合金中的平衡可以看作仅与其成分及温度有关。

現代机器制造中所应用的大多数金属合金的状态图,都是在不考虑气相的存在,而假設合金的平衡状态与其組分的蒸气压力无关的前提下作出的。在解决許多实际問題时,这种簡化完全能保証状态图具有足够的准确性,并且与实验数据相符合。应该指出,存在气相是常常有的事情,不过在实际的冶金过程中总是不考虑它的。例如,大家知道,延长熔炼周期时,多組元(如含有鉻、鈦、硅等)合金的化学成分是会改变的。在長時間的熔炼条件下,除了发生較強烈的氧化过程,从而引起个别組分的烧光以外,同时还有因蒸发而出現的气相金属。可以認为,研究蒸发过程对于掌握复杂的冶金过程乃是必需的,因而在現代冶金学的理論和实践中今后将会对它給予更大的注意。

为了不超出本书所应研究的問題范围,我們只能限于分析在真空中的蒸发过程。

应该指出,在由大气压过渡到低残余压力时,金属的饱和蒸汽分压是保持恒定的。唯一不同的是在真空蒸发进行过程中原来在大气压力下处于试样表面上的密度较大的气体或气体混合物被排除了,而这些气体当时曾由于减少金属蒸汽向周围空间的扩散速度而延缓了平衡的建立。现在让我们来分析一下金属表面与其本身的蒸汽处于平衡时的情况。根据动力学理论,平衡是这样的一种状态:此时蒸发速度等于冷凝速度。其时假设,这两个过程是同时进行的。在低温情况下,正在蒸发的金属蒸汽压通常不超过1毫米水银柱,真正的蒸发速度可以认为和存在于周围的蒸汽无关。换句话说,在高真空中的蒸发速度与存在饱和蒸汽时的蒸发速度是一样的。

必须确定常用的术语“高真空”一词的含义。所谓高真空是指具有这样的残余压力的气体状态:此时气体的各个分子或原子之间的碰撞作用实际上是消失了。

当压力比较高时,例如在大气压力下,气体处于混乱的热运动状态,是一种相互碰撞并交换能量的分子总体。在抽得十分稀薄的情况下,这种状态不再存在,而代之为各个分子在真空室范围内从一个壁飞向另一个壁的直线运动。

个别分子从一次碰撞到另一次碰撞(与真空室的壁或与迎面而来的分子)所通过的路程称为自由路程长度。

气体分子自由路程的长度由下列公式确定:

$$\lambda = \frac{KT}{4.43P \cdot \sigma}, \quad (1)$$

式中: K ——波尔兹曼常数;

T ——绝对温度;

P ——压力, C. G. S 制单位;

σ ——气体分子直径。

空气分子自由路程的长度 λ (厘米)和残余压力 $P_{\text{微米}}$ (微米水银柱)成反比,其关系式可表示为:

$$\lambda = \frac{4.86}{P_{\text{微米}}}, \text{ 厘米。} \quad (2)$$

对于近似计算说来,利用室温下空气分子的自由路程长度值是很方便的:

$$\lambda \approx \frac{5}{P_{\text{微米}}}, \text{ 厘米。} \quad (3)$$

例如,对于空气说来,在大气压力下 $\lambda \approx 5 \times 10^{-6}$ 厘米,当压力降低到 $P_{\text{微米}} = 1$ 微米水银柱 $= 1 \times 10^{-3}$ 毫米水银柱时,自由路程的长度增加到 $\lambda \approx 5$ 厘米。而当 $P_{\text{微米}} = 0.01$ 微米水银柱 $= 1 \times 10^{-5}$ 毫米水银柱时, $\lambda \approx 5$ 米。继续提高真空度到 $P_{\text{微米}} = 0.001$ 微米水银柱 $= 1 \times 10^{-6}$ 毫米水银柱,将使分子自由路程的长度几乎增加到50米。

但是,应该指出,即使在低残余压力下,任何真空装置的工作室内仍总是留有相当数量的气体分子。根据阿伏伽德罗定律,在任意给定的温度和压力下,任何气体在相等的体积内都含有同样数目的分子,其数可由下列方程式确定:

$$n = 9.656 \times 10^{18} \frac{P}{T}, \quad (4)$$

式中: n ——在 1 立方厘米中的分子数;

P ——压力,毫米水銀柱;

T ——绝对温度.

例如,在 20°C 和大气压力 (760 毫米水銀柱) 下,在 1 立方厘米的空气內有 $n = 2.49 \times 10^{19}$ 个分子;当压力减少到 760 分之一,即为 1 毫米水銀柱时,1 立方厘米內的分子数仅仅降低到 $n = 3.29 \times 10^{16}$ 个;繼續使压力降低到千分之一,即 $P = 1 \times 10^{-3}$ 毫米水銀柱,在 1 立方厘米的真空室容积內有 $n = 3.29 \times 10^{13}$ 个分子,而当真空度达到 $P = 1 \times 10^{-6}$ 毫米水銀柱时,每立方厘米还殘存着三十亿个以上的气体分子.

所引用的数字說明了,真空这个概念作为沒有空气的空間是相对的.

在某一殘余压力下,当組成气相的原子或分子的自由路程长度与工作室直径具有相同的数量級时,大多数的原子和分子在移动时将不发生碰撞,于是它們的运动路径将是直綫的.

知道所研究金属的蒸汽压力数值,对于研究金属在真空加热时的組織是很重要的.在需要借試样表面的选择性蒸发来显现金属組織时,这些数据对于确定給定温度下的工作室內最低殘余压力是必需的.当最大限度地提高温度时,为了防止金属明显的蒸发(这种蒸发会引起試样表面成分的改变),同样地需要这些金属蒸汽压力的数据.

根据金属在蒸发时的自由能,可以最准确地确定出金属的蒸汽压.如用 ΔF 卡/克分子表示自由能的改变量,則可以得到用大气压表示的蒸汽压 P 的表达式如下^[87]:

$$\lg P_{\text{大气压}} = - \frac{\Delta F}{4.574T}, \quad (5)$$

式中: T ——绝对温度($^{\circ}\text{K}$).

用其他单位度量压力 P 时,公式(5)变换为:

$$\lg P_{\text{毫米}} = 2.8808 - \frac{\Delta F}{4.574T}, \quad (6)$$

和

$$\lg P_{\text{微米}} = 5.8808 - \frac{\Delta F}{4.574T}. \quad (7)$$

就大多数金属言,温度对低于 1 毫米水銀柱范围内的蒸汽压力的影响可以用下面的等式来计算:

$$\lg P = A - \frac{B}{T}, \quad (8)$$

式中: A 和 B 是常数¹⁾.

比較式(8)和式(5)、(6)、(7),可以看出,在低殘余压力范围内,自由能的改变量

1) 例如,在 S. 德什曼 (Dushman) 的著作中就載有这些常数的数值^[87].

可以由下列方程式算出:

$$\Delta F = L_0 - IT, \quad (9)$$

式中: L_0 ——在 $T = 0$ 时的蒸发潜热, 由关系式 $L_0 = 4.574B$ 确定;

I ——积分常数, 它的数值依赖于所选择的压力单位, 通常用大气压表示.

常数 A 可以由下列等式确定:

$$A = \lg x + \frac{1}{4.574}, \quad (10)$$

式中: x ——变换因子, 用于把大气压变换为别的压力单位(毫米、微米). 例如, 在方程式(6)中的第一项 2.8808 是 $\lg 760$.

蒸发速度 W 用克/厘米²·秒表示, 对于给定的 $P_{\text{毫米}}$ 值和材料的分子量 M , 可由下列方程式确定:

$$\lg W = 5.7660 + 0.5 \lg M + \lg P_{\text{毫米}} - 0.5 \lg T. \quad (11)$$

要从单位时间内在试样单位面积上减少的重量数据来计算金属的饱和蒸汽压, 可以利用公式:

$$P_{\text{毫米}} = 17.14W \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (12)$$

列于表 2 中的各种金属的蒸发速度和蒸汽压力值(毫米水银柱)是按照公式(11)算得的. 此外, 在同一个表里还列出了金属的熔化温度及与其相应的蒸汽压.

表中所列举的数据, 可以确定真空蒸发时显现金属组织的大致规程和应用高温真空金相学的可能性. 例如, 铅甚至在 1×10^{-5} 毫米水银柱残余压力和 724°C 的温度下, 亦即在比它的熔点还高时, 也只有极微小的蒸发速度. 因此当然就不能利用高温真空金相学的方法来显现纯铅的显微组织了.

在 950°C 上下研究纯铜组织时, 必须使真空工作室内的残余压力不高于 1×10^{-5} 毫米水银柱. 在较高的压力和较低的温度下, 显现铜的组织要花费极长的保温时间.

我们的研究表明, 在相应于表 2 所示的温度和残余压力值的条件下, 蒸发速度为 10^{-7} 克/厘米² 秒左右的金属要显示出清晰的显微组织图需要几分钟的时间. 蒸发速度较大的其它材料, 在同样的 P 值和 T 值下, 在抛光的试样表面上产生浮凸所需要的保温时间即减少.

上面探讨了影响显现纯金属组织的某些规律性. 但是, 当存在那怕是为量极少的杂质时, 由于它们大都聚集在晶粒边界上, 因而当试样在真空中加热时就会促使这些晶界加速显露.

在金属学的实践中, 更经常地碰到的是各种合金的试样. 在试验温度下呈固溶体的合金, 依靠真空加热时的蒸发来显现其组织时, 其中个别组分的蒸发速度一般近似地可以认为是服从于著名的拉乌尔 (Рауль) 定律的. 虽然, 如所周知, 这个定律只适用于稀溶液. 如以 P_A 和 P_{AB} 依次表示在任一给定温度下纯溶剂和溶液的蒸汽压, x_B 表示溶质的克分子分数, 依照拉乌尔定律, 我们将得到:

$$\frac{P_A - P_{AB}}{P_A} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (13)$$

式中： n_A 和 n_B ——分别为溶质和溶剂的克分子数。

因为溶剂的克分子分数等于

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad (14)$$

于是,从方程式(13)应得出:

$$\frac{P_{AB}}{P_A} = x_A, \quad (15)$$

对于不服从拉乌尔定律的溶液(所谓“实际”溶液),方程式(15)可以写成:

$$\frac{P_{AB}}{P_A} = \alpha_A, \quad (16)$$

式中： α_A ——物质 A 在溶液中的活度。

在二元系合金中,假如组分 A 含量较大,并且又比组分 B 具有较大的挥发性时,则可认为 A 是溶剂,而 B 是溶质。这时,组分 A 的蒸汽压的减少应当服从方程式(13)。

根据热力学第二定律,蒸汽压力值的降低 $P_A - P_{AB} = \Delta P_A$ 可以借升高温度 ΔT_A 来补偿。这时,在溶液上面的蒸汽压力将是 P_A , ΔT_A 值可以由下式求出:

$$\Delta T_A / \frac{\Delta P_A}{P_A} = \frac{RT_A^2}{L_A}, \quad (17)$$

式中： R ——气体常数,等于 1.9865 卡/克分子;

L_A ——组分 A 的蒸发热,也用卡/克分子表示。

解方程式(13)和(17),就可以确定为了补偿降低的蒸汽压力 ΔP_A 所必需增加的温度:

$$\Delta T_A = \frac{RT_A^2 x_B}{L_A} = c_A T_A^2 x_B, \quad (18)$$

式中： c_A ——和给定的溶剂 A 有关的常数。

等式(18)无论对于固体或液体状态的合金,都仅当溶质的量 n_B 比溶剂的量 n_A 小时才是正确的。

由上述可以得出结论:在任何给定的温度下,合金的蒸汽压力都应当比纯金属的蒸汽压力低,并且可以一级近似地按拉乌尔定律确定。

S. 德什曼在其著作^[87]中所引述的一些例子说明了这个规律性。在第一个例子里研究了含 13% 锰和 0.2% 碳的铁合金的行为。由于铁和锰的原子量分别等于 55.85 和 54.93,因此,锰的克分子分数大约等于 0.13。根据拉乌尔定律,可以认为锰在合金上的蒸汽压力等于纯锰的蒸汽压力的 0.13,而铁在合金上的蒸汽压力为纯铁的蒸汽压力的 0.87。

如果在 1000°C 下进行加热,当合金是固溶体时,从表 2 的数据得出:在此温度下,铁的蒸汽压力大约等于 1×10^{-6} 毫米水银柱,而锰则为 1×10^{-2} 毫米水银柱左右。这样,在这种合金上锰和铁的分压将各为 1×10^{-3} 和 9×10^{-7} 毫米水银柱左右。因而,锰的蒸发速度将大约为铁的 1000 倍,在同样的条件下,碳的蒸发则是

表 2 各种金属在加热时的蒸汽压力(毫米水银柱)和蒸发速度
(按 C. 德什曼的数据)

金 属	温度(T), $^{\circ}\text{C}$ 和蒸发速度 (W),克/厘 米 ² ·秒	蒸 汽 压 力, 毫 米 水 银 柱						熔 化 温 度, $T_{\text{熔}}$ $^{\circ}\text{C}$	在 熔 化 温 度 $T_{\text{熔}}$ $^{\circ}\text{C}$ 时 的 蒸 汽 压 力, 毫 米 水 银 柱
		10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1		
铝	T	724	808	881	996	1123	1279	660	1.2×10^{-6}
	W	9.60×10^{-8}	9.21×10^{-7}	8.88×10^{-6}	8.51×10^{-5}	8.11×10^{-4}	7.69×10^{-3}		
锡	T	2554	2767	3016	3309	—	—	3387	17.5×10^{-8}
	W	1.47×10^{-7}	1.46×10^{-6}	1.45×10^{-5}	1.43×10^{-4}	—	—		
金	T	1083	1190	1316	1465	1646	1867	1063	6×10^{-6}
	W	2.22×10^{-7}	2.14×10^{-6}	2.05×10^{-5}	1.96×10^{-4}	1.87×10^{-3}	1.77×10^{-2}		
铁	T	1094	1195	1310	1447	1602	1783	1535	37.2×10^{-8}
	W	1.29×10^{-7}	1.20×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.02×10^{-4}	1.01×10^{-3}	9.6×10^{-3}		
钴	T	1249	1362	1494	1649	1833	2056	1480	0.76×10^{-8}
	W	1.15×10^{-7}	1.11×10^{-6}	1.06×10^{-5}	1.02×10^{-4}	9.76×10^{-4}	9.28×10^{-3}		
硅	T	1024	1116	1223	1343	1485	1670	1410	31.6×10^{-8}
	W	8.58×10^{-8}	8.29×10^{-7}	7.99×10^{-6}	7.68×10^{-5}	7.37×10^{-4}	7.01×10^{-3}		
锰	T	717	791	878	980	1103	1251	1244	9.04×10^{-5}
	W	1.38×10^{-7}	1.32×10^{-6}	1.27×10^{-5}	1.22×10^{-4}	1.17×10^{-3}	1.11×10^{-2}		
铜	T	946	1035	1141	1273	1432	1628	1083	0.31×10^{-8}
	W	1.33×10^{-7}	1.29×10^{-6}	1.24×10^{-5}	1.18×10^{-4}	1.13×10^{-3}	1.07×10^{-2}		
钼	T	1923	2095	2295	2533	—	—	2622	22.0×10^{-8}
	W	1.29×10^{-7}	1.18×10^{-6}	1.12×10^{-5}	1.05×10^{-4}	—	—		
镍	T	1157	1257	1371	1510	1679	1884	1455	4.37×10^{-8}
	W	1.18×10^{-7}	1.14×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.06×10^{-4}	1.01×10^{-3}	9.62×10^{-3}		
锡	T	823	922	1042	1189	1373	1609	232	—
	W	1.92×10^{-7}	1.84×10^{-6}	1.75×10^{-5}	1.66×10^{-4}	1.57×10^{-3}	1.47×10^{-2}		
铂	T	1606	1744	1904	2090	2313	2582	1774	0.16×10^{-8}
	W	1.88×10^{-7}	1.81×10^{-6}	1.75×10^{-5}	1.68×10^{-4}	1.60×10^{-3}	1.52×10^{-2}		
银	T	767	848	936	1047	1184	1353	961	1.78×10^{-8}
	W	1.88×10^{-7}	1.81×10^{-6}	1.74×10^{-5}	1.67×10^{-4}	1.59×10^{-3}	1.50×10^{-2}		
钛	T	1134	1249	1384	1546	1742	1965	1727	84.3×10^{-8}
	W	1.08×10^{-7}	1.04×10^{-6}	9.92×10^{-6}	9.47×10^{-5}	9.00×10^{-4}	8.53×10^{-3}		
铀	T	1461	1585	1730	1898	2098	2338	1132	3.24×10^{-6}
	W	2.16×10^{-7}	2.09×10^{-6}	2.01×10^{-5}	1.93×10^{-4}	1.85×10^{-3}	1.76×10^{-2}		
铬	T	907	992	1090	1205	1342	1504	1900	63.5
	W	1.22×10^{-7}	1.18×10^{-6}	1.14×10^{-5}	1.09×10^{-4}	1.05×10^{-3}	1.00×10^{-2}		
锌	T	211	248	292	343	405	—	419	0.16
	W	2.15×10^{-7}	2.07×10^{-6}	1.98×10^{-5}	1.90×10^{-4}	2.54×10^{-3}	—		