

金属物理

冶金工业出版社

金 属 物 理

金属和合金的原子结构

〔俄〕 Я.С. 乌曼斯基 著
Ю.А. 斯卡科夫
赵 坚 蔡淑卿 译

冶金工业出版社

内容简介

本书介绍了金属及其合金相的原子和电子结构,相变(熔融金属的凝固,金属和合金的同素异形转变,强化过程和固溶体分解)的现象学和原子机制,以及扩散理论和在扩散现象中原子结构、点阵缺陷和显微组织的作用等。书中特别讨论了晶体结构和显微组织形成的规律性。在所介绍的相中,包括具有极高磁性的稀土钴永磁材料以及在超导性方面性能极好的 Nb_3Sn 等。在相变中详尽地介绍了铁基、钴基、钛基、铀基等合金中的马氏体相变和过饱和固溶体的分解过程。

本书可作为冶金、综合性工科和工程物理等高等院校金属物理专业大学生的教材及金相和热处理专业学生的参考书。

金 属 物 理

金属和合金的原子结构

〔俄〕 Я.С.乌曼斯基 著
Ю.А.斯卡科夫

赵 坚 蔡淑卿 译

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 13 字数 344 千字

1985年12月第一版 1985年12月第一次印刷

印数 00,001~3,550 册

统一书号: 15062·4216 定价3.65元

原 序

金属物理是固体物理的重要组成部分。在高等院校材料学专业的教学大纲中，有几门课程可合并通称为金属物理或固体物理，其中包括晶体学和晶体缺陷理论，金属的电子理论，相和相变理论，物理性能和力学性能。大家知道，有些书几乎包罗了所有这些问题，例如，G.E.R.舒里策的《金属物理》（译自德文，莫斯科世界出版社，1971）和L.范弗莱克的《理论和实用材料学》（译自英文，莫斯科，原子出版社，1975）。但前者的特点是大多数章节过于简单，而后者也叙述得过于肤浅，但作为对上述诸问题的补充，它包含了一些工程材料方面的内容。

金属物理专业的各门课程是从晶体学和晶体结构缺陷理论开始的。这些课程有时为更广泛的结构分析课的一部分，并在结构分析和X射线学教材的相应章节中加以叙述。然而，在这方面已有一些现代专业教材，例如，M.П.沙斯柯里斯卡娅著的《晶体学》（莫斯科，高等学校出版社，1972），Л.М.瓦西里耶夫著的《物理结晶学》（莫斯科，冶金出版社，1972）和И.И.诺维科夫著的《晶体结构缺陷》（莫斯科，冶金出版社，1975）。

相和相变理论以及金属态理论是研究金属和合金电子结构和原子晶体结构的。金属物理的这些章节是其它专业课程的理论基础。

本书一开始就介绍金属的电子理论基础。这为那些不开金属态理论课的院校使用本书提供了方便。其余各章的内容与金属物理专业学生的《金属物理，金属和合金的原子结构》课的教学大纲完全相符。

其它专业学生金属物理课的教学大纲局限于较小的范围和较少章节。对金属学家、工艺师来说，这一限制首先是由于他们的专业涉及材料的范围较窄（钢铁金属学，有色金属学，反应堆金

属学等), 其次, 是由于某些理论问题(部分有序理论, 结构几何理论的一些特殊问题, 扩散, 长大动力学的数学分析等)已被排除。因此, 在编写本书时, 预先考虑了针对不同的教学要求, 将这类问题分出去的可能性。

在书的每一章末尾均留有习题, 在全书的末尾给出了较复杂习题的答案和解。

本书第一至第四章和第六章由Я.С.乌曼斯基撰写, 第五章由Я.С.乌曼斯基和А.А.巴巴得-查赫利雅平合写, 第七至第十章以及§3.4, 4.3~4.5由Ю.А.斯卡科夫撰写, 第七章的§7.5由Л.И.戈莫佐夫撰写。

А.А.巴巴得-查赫利雅平参加了§3.3的编写, Н.В.齐利科夫参加了第六章的编写, Я.С.乌曼斯基参加了§9.2的编写, Ю.А.斯卡科夫参加了第三章和第六章的编写, Н.В.叶得聂拉尔参加了§9.4的编写。

目 录

第一章 化学键和物质的金属态	1
习题	22
第二章 化学元素的晶体结构	23
§ 2.1 共价晶体的结构	23
§ 2.2 金属元素的结构	27
习题	32
第三章 固溶体	33
§ 3.1 固溶体的晶体结构	33
§ 3.2 金属的互溶度	41
§ 3.3 有序固溶体 (超结构)	50
§ 3.4 固溶体的短程有序	63
习题	67
第四章 金属化合物	69
§ 4.1 电子化合物	69
§ 4.2 间隙相	80
§ 4.3 密排原理及其在金属化合物结构中的实现	86
§ 4.4 σ -FeCr型金属化合物及与之相似的相	91
§ 4.5 某些具有简单的 (原子) 理想配比关系 的金属间化合物	99
习题	106
第五章 金属中的扩散	107
§ 5.1 扩散的表象理论	107
§ 5.2 扩散的原子理论	119
§ 5.3 在浓度梯度场中的扩散	131
习题	141
第六章 熔体的结构和结晶	142
§ 6.1 熔融金属的结构	142

§ 6.2	均质结晶	147
§ 6.3	异质形核	157
§ 6.4	晶体生长的原子理论	165
§ 6.5	结晶动力学	173
§ 6.6	结晶的特点和合金结构	183
	习题	202
第七章	固态相变的一般规律性, 相变分类	204
§ 7.1	相变的总分类和新相生核问题	205
§ 7.2	弹性变形能和相间(表面)能的作用	211
§ 7.3	无扩散转变时的晶体长大机制, 固溶体无 扩散转变的热力学可能性	231
§ 7.4	扩散转变的类型	241
	习题	252
第八章	金属和合金的同素异形转变	254
§ 8.1	铁和铁基固溶体的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 同素异形转变	257
§ 8.2	马氏体转变理论	267
§ 8.3	铁基合金中的马氏体转变	278
§ 8.4	钛、以 β -Ti为基的固溶体和某些金属间 化合物的同素异形转变	295
§ 8.5	铀及其合金的同素异形转变	305
	习题	312
第九章	过饱和固溶体的分解	314
§ 9.1	合金时效时性能和组织的变化	314
§ 9.2	过饱和固溶体分解过程的某些热力学和动 力学问题	322
§ 9.3	范性形变对过饱和固溶体分解的影响和晶 体结构缺陷的作用	343
§ 9.4	钢的回火(马氏体分解)	351
§ 9.5	高能粒子、X射线和 γ 辐射对相变的影响	359
	习题	373

第十章 对正常转变时新相质点长大过程的动力学分析	375
§ 10.1 正常类型无扩散转变时新相中心长大动力学	375
§ 10.2 对铁碳合金奥氏体基体中铁素体中心长大 过程的分析	378
§ 10.3 有扩散场覆盖时对球形质点长大的分析	383
§ 10.4 质点的聚结	385
§ 10.5 应力对析出物长大过程的影响	390
§ 10.6 亚稳-不稳分解的动力学	391
主要参考书	394
习题的解和答案	397
术语对照索引	404

第一章 化学键和物质的金属态

在一定的温度和压力下，金属原子和非金属原子、非金属原子和非金属原子、金属原子和金属原子相互间结合成分子和晶体。在一定的外界条件下，这些复杂形成物的性质及其结构决定于其组成原子的本性，而原子的本性是由原子之间的键合性质决定的。

化学键的两个基本类型：离子键或异极键和同极键或共价键（原子键）。

金属的化学键原则上并不是一种新型键，从类型上它近似于共价键，但在某些方面更象离子键。

现在化学键类型的这种分类法具有某种相对性。它只适合于极限情况。在实际物质中，键具有混合性质。属于离子键或异极键的有卤族元素和氢的化合物以及碱金属的卤素化合物： HCl ， HBr ， NaCl ， NaBr 等。在这里，和在所有其它离子键的情况下一样，每一个原子（或原子团）都具有一定的电子结构，实际上与其它原子或原子组的存在无关。 NaCl 分子，作为一种晶体，是由 Na^+ 离子和 Cl^- 离子组成的，它们的电子结构与 Ne 和 Ar 原子相当。分子或晶体中的这两种具有相反电荷的组成部分的相互作用，基本上是它们之间的静电吸引。像金红石（ TiO_2 ）、刚玉（ Al_2O_3 ）和其它许多化合物都属于离子晶体的氧化物。

现在从最简单的分子系统——氢分子的正离子 H_2^+ 开始来讨论同极化学键。这一系统是由两个相互间距离为 R 的相同的核——质子和在两个质子的电场中运动的一个电子所组成。可以证明，此类系统是稳定的：平衡态所对应的核间距离为 $R = 1.06 \text{ \AA}$ 。

氢分子的离子 H_2^+ 分解为氢原子 H 和氢离子 H^+ 所需的离解能为61千卡/摩尔。

在氢分子中，在两个质子的电场里有两个电子。这是共价键的典型例子，它是由两个具有逆平行自旋的电子来实现的。

我们所考察的第一个系统——氢分子的正离子 H_2^+ 表明，为键合两个质子有一个电子就足够了。然而，由两个逆平行自旋的电子所实现的一对键显得更牢固，氢分子的离解能高达102千卡/摩尔。

不是任意两个原子在它们接近时均可形成分子的。为形成分子，在相关的原子接近时，电子必须占领那些由孤立原子能级分裂所产生的最低的能级。仅在这一条件下，电子能量的下降才可补偿由于这种接近所产生的带正电的原子核库仑排斥力能量的增长。

在非金属元素的晶体中显现共价键。

在所有现在已知的化学元素中，一半以上是金属。比较有关的金属实验数据表明，金属的所有特殊物理性能或多或少均与导电电子的存在相关。

固态金属是由组成晶体点阵的离子和在点阵内部运动、并与阵点上的离子以及相互作用的导电电子的总和构成的。没有外电场作用时，导电电子的这一运动是无序的，因而并不产生电流。当加上外电场之后，在金属中产生宏观电流，并在外电场强度不变时，该电流保持不变。

金属和非金属导体不同的另一个重要特征是在温度接近于0 K时的低温下，其导电率与温度之间依赖关系的特殊性。非金属的导电率在温度接近于0 K时下降，而金属的却增加。

应该指出，更确切一些地说明物质的金属态，应为某些物质仅在一定的同素异形变态下，或在某一定的温度和压力下才具有金属性质。

在导电电子的行为中，发现有在某种程度上类似于在氢分子中两个电子连结在一起时所特有的规律性。

氢分子乃是这样的一个系统，它本质上与组成它的原子有所不同。在氢分子中，每一个电子不能认为是属于一个原子核的，

当氢分子形成时，发生了电子的合作化。在单个氢原子中，电子是处在一个原子核的力场中。在氢分子中，每一个电子均在两个原子核的力场中运动。金属可视为是一种由离子和导电电子所组成的巨大的分子；在原子相互接近时，这些导电电子的形成导致能量的下降。

金属的自由电子理论 根据这一理论导电电子形成理想的电子气，并服从于一般的气体定律。在1900~1905年，这一理论被成功地应用于计算金属的电导率和热导率的比值。然而产生两个困难：由这一理论所预测的电导率与温度的依赖关系与实验所观察的有矛盾；由这一理论所导出的导电电子对金属的比热的贡献太大，这一结果也与实验数据有矛盾。

只有在量子统计学的定律被揭示以后（1927年），金属的电子理论才得到了进一步地发展。

现在我们来考察一下当温度为绝对零度时电子气的性质。假设在体积 v 中有 N 个自由电子，忽略不计其间的相互作用，因此，电子的体积密度，即在单位体积内电子的数目，等于

$$n_{\text{电子}} = N/v \quad (1-1)$$

服从于一般力学定律的粒子，在绝对零度时应当处于能量最小 $\varepsilon=0$ 的状态。然而这一结果与泡利原理相矛盾，即不容许有两个以上具有相反自旋的电子同时处于一个态。能量为 ε 的一个电子的态可用冲量或动量 P 来描述，它与能量 ε 和粒子质量 m_0 之间的相互关系是

$$\varepsilon = P^2 / 2m_0 \quad * (1-2)$$

或

$$P = \sqrt{2m_0 \varepsilon}$$

现在引入冲量空间的概念。冲量空间的每一个点均可用由坐标原点引出的至该点的半径矢量 P 来表示。这样，相应于同一冲量值 P 的各点的几何位置便是一个以半径为 P 的球。然而根据关系式 (1-2) 这一球面上的所有点均可认为具有同一能量值。

因此，半径为 P 的球面同时也是等能面。冲量空间在没有外力场时具有球面对称，对于自由运动的粒子来说，这是冲量空间

各向同性的一种表示。如果令与绝对零度时电子的最大能量值相对应的冲量值为 P_0 ，则在其中分布着所有 N 个电子的冲量空间的体积便等于 $4/3\pi P_0^3$ 。

我们称一般空间的体积 v 和冲量空间体积 $4/3\pi P_0^3$ 的乘积为相空间体积 V 。这一体积的量纲是

$$\begin{aligned} (\text{克}^3 \cdot \text{厘米}^6) / \text{秒}^3 &= \left[\frac{\text{克} \cdot \text{厘米}^2}{\text{秒}} \right]^3 = \left[\frac{\text{克} \cdot \text{厘米}^2}{\text{秒}^2} \right]^3 \cdot \text{秒}^3 \\ &= (\text{尔格} \cdot \text{秒})^3 \end{aligned}$$

按照量子力学理论，含有不超过两个具有反向自旋电子的最小相空间体积等于 h^3 （ h 为普朗克常数）。当温度为绝对零度时，在相空间中为容纳 N 个电子，必须有 $N/2$ 个这样的元体积。由此得到关系式

$$\frac{N}{2} h^3 = v \frac{4}{3} \pi P_0^3 \quad (1-3)$$

或
$$\frac{N}{2} h^3 = v \frac{4}{3} \pi (2m_0 \varepsilon_0)^{3/2}$$

由此得
$$\varepsilon_0 = h^2 / 2m_0 (3N / 8\pi v)^{2/3} \quad (1-4)$$

式中 ε_0 ——绝对零度时电子的边界能，或称费米能。

(1-4) 式中的常数经过重新排列，该式可改写以下形式

$$\varepsilon_0 = 36.1 (C_{\text{电子}} / v_{\text{原子}})^{2/3} \text{电子伏} \quad (1-5)$$

式中 $v_{\text{原子}}$ ——原子体积，埃³①；

$C_{\text{电子}}$ ——原子中的自由电子数。

在表1-1中给出按公式(1-5)计算出来的某些单价元素($C_{\text{电子}}=1$)的费米能值。可见，费米能值为几个电子伏，它远远超过了在一般温度下($T \approx 300\text{K}$)一个原子的约为0.03电子伏的平均热运动能量。

在绝对零度时，所有的态完全为能量不超过 ε_0 的电子所占据。图1-1中的阶梯线为 $T=0\text{K}$ 时的电子气粒子按能量的分布函

① 1埃³ = 10^{-24} 厘米³。

表 1-1 某些元素在0K时的费米能和简并温度

元 素	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Au
ε_0 电子伏	4.74	3.16	2.06	1.79	1.53	7.10	5.56
$\theta_\phi \cdot 10^{-4}, K$	5.40	3.60	2.35	2.04	1.74	8.09	6.34

数 ($kT=0$)。其它温度时, 对于服从于包利原理, 能量为 ε 的粒子来说, 其几率取决于费米函数

$$f(\varepsilon) = 1 / [\exp(\varepsilon - \varepsilon_\phi) / kT + 1] \quad (1-6)$$

式中 ε_ϕ ——费米能级, 对金属来说, 它与温度的依赖关系很小, 并与 ε_0 保持接近。

仅在这样的温度下, 即当热运动的平均能量 kT 与能量 ε_0 差不多时 (见图1-1中 $kT=1$ 和 2.5 电子伏的曲线), 才可能有相当多的电子在高于边界值 ε_0 的能级上出现。当电子在各态的分布与在绝对零度时的分布相比有显著变化时, 可由下式确定这一温度

$$k\theta_\phi = \varepsilon_0 \quad (1-7)$$

由此得

$$\theta_\phi = \varepsilon_0 / k$$

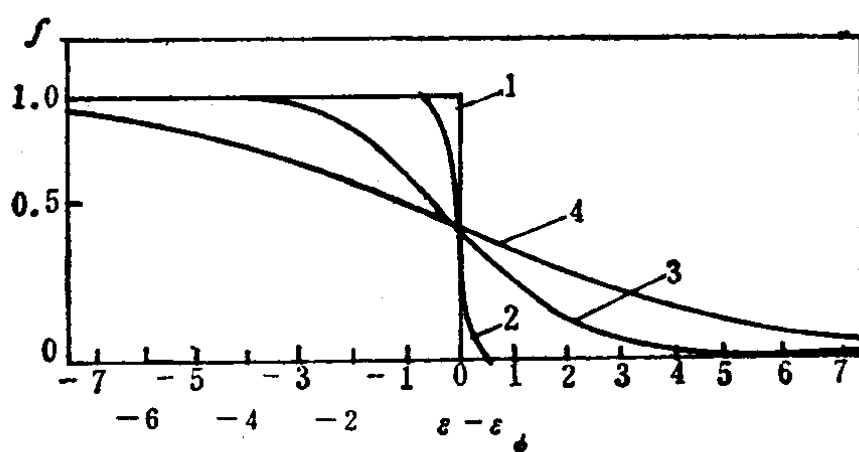


图 1-1 铜的费米能分布函数

1— $kT=0$ 电子伏; 2—0.1 电子伏 ($T \approx 1200K$); 3—1 电子伏 ($T \approx 12000K$); 4—2.5 电子伏 ($T \approx 30000K$)

温度 θ_ϕ 叫做电子气的简并温度或费米温度, 它比相应金属的熔化温度要高得多。由此得出结论, 在固态金属存在的整个温度

范围内，电子气的性质实际上与温度无关，并决定于相应各量在绝对零度时值的大小。

现在计算绝对零度时体积 v 中所有的 N 个电子的总动能 E_0 ，它等于

$$E_0 = 2 \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1-8)$$

这里 $n(\varepsilon)d\varepsilon$ 是在体积 v 内处于 ε 和 $\varepsilon + d\varepsilon$ 值之间的能量范围内的电子态的数量。这个量对于金属的许多性质（热、磁或其它）的理论研究具有重要意义。为计算这个量，取冲量值在 p 和 $p + dp$ 之间的相空间的球面层体积，它等于

$$v 4\pi p^2 dp = v 2\pi (2m_0)^2 \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

用 h^3 除，得在能量间隔 $d\varepsilon$ 内的态的数目

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi v (2m_0/h^2)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (1-9)$$

$n(\varepsilon)$ 这个量可称为态密度。

如果描述这个量与能量 ε 的关系，取横坐标为 ε ，纵坐标为 $n(\varepsilon)$ ，则得一抛物线。

在这一能量区间内电子的最大数目等于态的数目的两倍，即 $2n(\varepsilon)d\varepsilon$ 。因此

$$\begin{aligned} E_0 &= 2 \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi v (2m_0/h^2)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \\ &= 8\pi v / 5 (2m_0/h^2)^{3/2} \varepsilon_0^{5/2} \\ &= \frac{8\pi}{5} v \left(\frac{2m_0}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_0^{3/2} \varepsilon_0 \end{aligned}$$

同时由 (1-4) 式得出

$$\varepsilon_0^{3/2} = (h^2/2m_0)^{3/2} 3n_{\text{电子}}/8\pi$$

将这一数值代入前式，得

$$E_0 = \frac{8\pi}{5} v \frac{3n_{\text{电子}}}{8\pi} \varepsilon_0 = 3N\varepsilon_0/5 \quad (1-10)$$

由此得出，在绝对零度时一个电子的平均能量 $\bar{\varepsilon}$ 为

$$\bar{\varepsilon} = E_0/N = 3\varepsilon_0/5 \quad (1-11)$$

由于电子气的内能与温度几乎完全没有依赖关系，由能量对温度的微商所决定的热容量实际上等于零，因此，上述金属最初的电子理论的主要困难已不复存在。当一个系统在某一个态时的性质与温度的依赖关系很微弱时，这个态就称为简并态。电子气不仅在绝对零度附近，而且在与简并温度 θ_ϕ 相比为小的较高温度下也是完全简并化的。电子气的热容量可用下式表示

$$C'_v = \frac{1}{2} \pi^2 n_0 \frac{R_0 T}{\theta_\phi} \quad (1-12)$$

或
$$C'_v = 3.26 \times 10^{-5} \sqrt{n_0} \left(\frac{A}{\rho} \right)^{2/3} T \text{ 卡/(度} \cdot \text{摩尔)}$$

式中 A 为原子量； ρ 为金属的密度。

为了进行比较，引入由于晶体点阵在低温区域的热振动所引起

的热容量公式
$$C''_v = 468 (T/\theta_D)^3 \text{ 卡/(度} \cdot \text{摩尔)}$$

式中 θ_D 为特征温度（德拜温度）。

在很低温度下，导电电子对热容量的贡献和由点阵振动所产生的热容量相当。例如，在2K时，银的 $C'_v = 0.00031 \text{ 卡/(度} \cdot \text{摩尔)}$ ， $C''_v = 0.00037 \text{ 卡/(度} \cdot \text{摩尔)}$ 。

因此，导电电子对金属热容量的影响在温度接近于绝对零度时才显现出来，因为这时与点阵振动相关的那部分热容量急剧下降（与 T^3 成正比）。

发展金属电子论的下一步，应考虑力场对运动着的导电电子的作用以及导电电子间的相互作用。由这一步发展得到的所谓单电子理论与自由导电电子论相比，更接近于实际情况。

在这一理论中所研究的是单个导电电子在晶体点阵周期场中的运动。

现在从电子自由运动这一最简单的情况开始研究。

当没有外加力场时，电子运动的薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-13)$$

式中 $\hat{H}$ 为对应于函数 $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}$ 的算符；

ψ 为表征电子位置几率的波函数；

E 为电子的能量。

因此，波函数 $\psi(x, y, z)$ 满足微分方程

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} E \psi \quad (1-14)$$

这一方程的解可以写成

$$\psi(x, y, z) = \exp i(K_x x + K_y y + K_z z)$$

式中 K_x, K_y, K_z 为某一恒矢量 $\bar{K}$ 的组成部分，其物理意义我们稍后再说，波函数的微商是

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = i K_x \exp i(K_x x + K_y y + K_z z) = i K_x \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -K_x^2 \psi$$

因此，

$$\nabla^2 \psi = -(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \psi = -K^2 \psi$$

式中 $K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$ 。

将这一结果代入 (1-14) 式的左边，得

$$K^2 = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} E \quad \text{或} \quad E = h^2 K^2 / 8\pi^2 m_0 \quad (1-15)$$

比较 (1-15) 式和具有冲量为 P ，质量为 m_0 的自由粒子的动能公式 (1-2)，可见，上面引进的矢量 $\mathbf{K}$ 与粒子的冲量 $\mathbf{P}$ 有以下关系

$$\mathbf{P} = \frac{h}{2\pi} \mathbf{K} \quad (1-16)$$

利用电子波长公式 $\lambda = h/p$ ，我们得到

$$K = 2\pi / \lambda \quad (1-17)$$

因此， K 量为在长度等于 2π 的一段距离内所含的波长 λ 的数目。因而这个量称为波数，而矢量 $\mathbf{K}$ 称为波矢量。

电子在晶体点阵中的运动具有更复杂的特性。在晶体中，电子是在位于空间点阵阵点上的离子电场中运动的。这个场具有周期性，反映着离子排列的周期性。现在暂不谈关于电子在周期力场中运动问题解答的细节，只指出下述一般结果。

对于电子的自由运动，能量是波矢量的连续函数，它们之间由关系式 (1-15) 相联。因此，在这种情况下，任何运动都是可能的，它的冲量具有所有可能的方向和大小 (图1-2a)。

这一简单结果只对无限空间中自由运动的电子才能得到。如果电子在有限的区域内运动 (“匣中的电子”)，则电子能量的容许值便以形成不连续的、分立的系列。在这种情况下，当电子运动所在的“匣”的线尺寸与原子的尺寸相比很大时，相邻能级

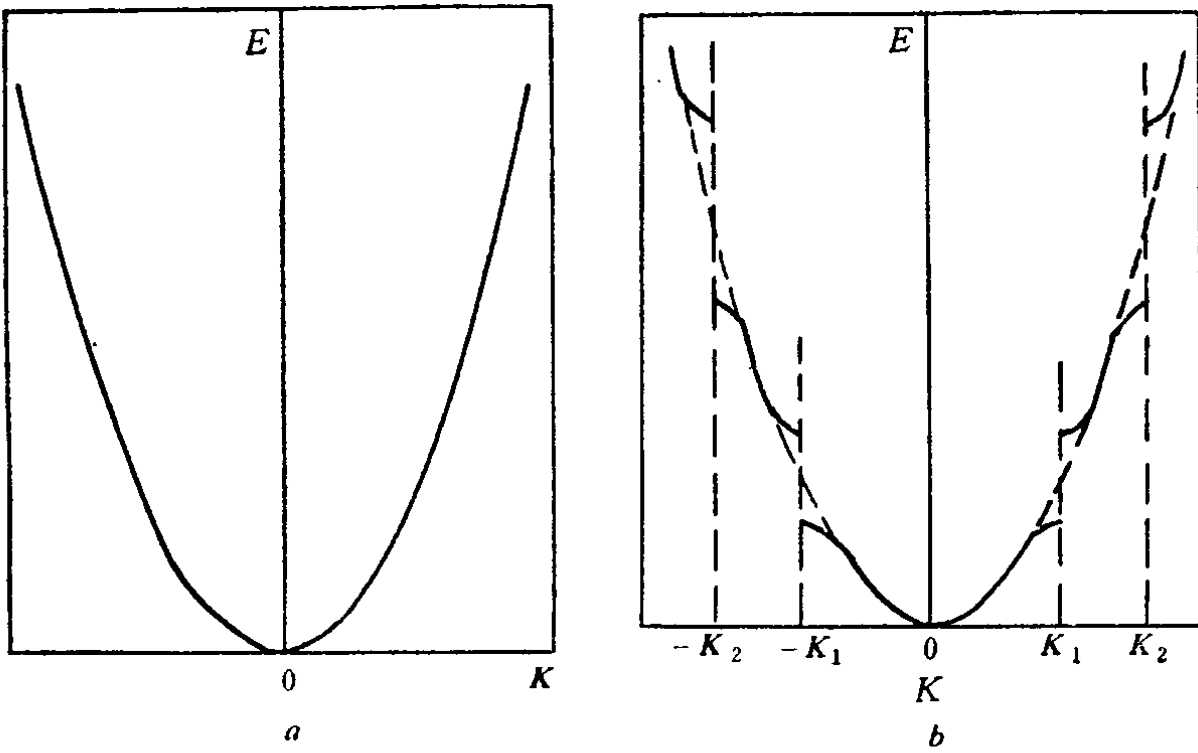


图 1-2 在波矢量空间内沿一条通过坐标原点的 直线上
的 K 值所画的 $E(K)$ 曲线：

a —自由电子的 $E(K)$ 曲线； b —晶体周期场中电子的 $E(K)$ 曲线

之间“阢”的高度显得那样的小，致使可以忽略能级的分立性，并可利用公式 (1-17)。事实上，当“匣”的线尺寸为1厘米数量级时，电子的头两个能级之间的差只有 10^{-14} 电子伏数量级。