

JIN XIANG
YUANLI YU YINGYONG

梁克中 编

金相

—— 原理与应用 ——

中国铁道出版社

金 相

——原理与应用——

长沙铁道学院 梁克中 编

中 国 铁 道 出 版 社

1983年·北京

金 相
——原理与应用——

长沙铁道学院 梁克中编

中国铁道出版社出版

责任编辑 徐仁杰 杨宾华 封面设计 王毓平

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本: 787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张: 25.5 插页: 1 字数: 640千

1983年1月第1版

1983年1月第1次印刷

印数: 0001—8,500册 定价: 2.65元

内 容 简 介

本书围绕金属相的形成和变化，较详尽地介绍了相变与金属成分、组织结构、性能之间的关系，并以钢铁为主要实例，全面系统地介绍了钢铁的所有相变、机理及其对宏观性能的影响，为使用、加工、研究金属的工程技术人员提供了必需掌握的有关金属相的基础理论及应用知识。本书亦可供职工培训和大专院校有关专业的教学参考。

编 者 的 话

这本书不是教材，也不是专题论著，只是鉴于凡属加工、使用金属材料的有关工程技术人员，都需要进一步了解金属的微观组织结构与宏观性能之间的关系，才能使自己在设计、制造等工作中取得主动权；而我国目前在职工程技术人员队伍中，不少人由于以往受到学习和工作中分工过细的局限，对于上述与自己工作十分密切关联的必要知识，还缺少系统的了解，为此编写了本书，提供一种可以自学的系统材料，以期有助于更大发挥他们各自的主导专业的才能。当然，它也是一本从事金相及热处理教学和科研等人员的较好参考材料。

众所周知，材料、能源、信息号称现代科学技术的三大支柱。材料标志着事物的本质。任何专业的技术人员都首先要认识与他本身工作有关的材料，才能改造它，合理地使用它，以达到特定的目的。而认识材料的本质却涉及到许多专门的科学。对于金属材料来说，宏观性能只不过说明它们的一小部分本质问题。如果仅凭着金属的宏观性能（强度、韧性、硬度等）、传统的材料力学知识和手册中的数据，从事于选材、设计、制定工艺等工作，而失于将金属的微观组织结构与其宏观性能的关系作为考虑最优方案中的一个因素，那么，最终的产品也就不可能成为一种最优化的产品。自然界本来是一个整体，但又是一个多层次、多结构、多序列的完整网络。随着固体物理学、凝聚态物理学、量子化学等学科的发展，使人们对物质（材料）的认识不断深化，同时对于一个工程技术人员知识，要求向综合化、总体化发展的倾向也就越来越明显。有关金属微观结构的知识，可以帮助工程技术人员设想在原子水平上，按照需要设计各种新材料或是采取措施强化普通材料，从而扩大了选材范围，开辟了利用最经济的方法以达到特定目的的途径。

化学成分、原子集合体结构和内部组织状态（组织中相的类型和结构，各相的相对数量，相的形态、大小、分布等）是决定金属宏观性能的基本因素。金属相，是金属组织的组成者，相的变化标志着金属性能的变化。研究金属的相变，也就是研究相的形成、变化以及与合金成分、组织、性能之间的关系和相互影响的规律。因此，金相学是研究金属材料的基础科学，它是利用若干学科的成果而形成的一门独立科学。

综合上述的客观情况就确定了编写本书的主导思想：第一、围绕金属相的形成和变化，探讨它与合金的成分、组织、性能之间的关系，为有关工程技术人员提供全面了解和掌握金属材料的基础理论知识；第二、为了理论结合实际，以钢铁为中心示例，全面系统地介绍钢铁中的所有相变及其对宏观性能的影响，以利于分析对比，加深印象。本书较详细地介绍了电子技术和X射线技术在金相研究中的应用；第三、为了便于自学，本书选材和编排，力求深入浅出、层次清晰，并对每一名词术语在第一次出现时予以解释，以利读者及时掌握准确的概念。

本书在编写过程中，得到徐仁杰、杨宾华两同志的审校和具体帮助；同时还得到了戚墅堰机车车辆厂、戚墅堰工艺研究所等单位的有关同志的热情支持。此外，长沙铁道学院陈驾宇同志为本书做了大量图稿工作，在此一并表示衷心的感谢。

编者水平有限，恳请读者多多提出批评意见。

梁克中

1982年

目 录

第一章 固态金属的物理本性	1
第一节 金属	1
第二节 金属的晶体结构	9
第三节 实际金属晶体结构的特点	14
第四节 金属性能的物理概念及其指标	18
第二章 金属的结晶及其组织	27
第一节 液态金属的结构	27
第二节 金属结晶的热力学条件	28
第三节 晶核的形成	31
第四节 晶核在液体中的成长	36
第五节 结晶后的晶粒大小及其影响因素	39
第六节 金属大体积范围内的结晶	41
第三章 固态合金相的物理本性	45
第一节 固态合金相的分类	45
第二节 固溶体	46
第三节 金属间化合物	57
第四章 二元合金相图	65
第一节 概述	65
第二节 二组元无限互溶的匀晶相图	71
第三节 具有共晶转变的二元相图及其结晶	80
第四节 固态有限溶解并具有包晶转变的二元相图	92
第五节 其它形式的二元相图	95
第六节 合金相图与组织及性能之间的关系	99
第五章 三元合金相图	102
第一节 三元合金的成分表示法	102
第二节 三元合金相图中的杠杆定律和重心法则	104
第三节 形成无限固溶体的三元合金相图	106
第四节 液态全溶、固态不溶并具有共晶转变的三元相图	110
第五节 三组元有限溶解并具有共晶转变的相图	115
第六节 三元合金相图应用举例	117
第六章 金属和合金在固态下的转变	121
第一节 固态金属和合金中相变的特征	121
第二节 固态金属和合金中相变的重要类型	123
第三节 金属和合金的多型性转变	125

第四节	过饱和固溶体的脱溶分解	135
第五节	固溶体的有序转变	142
第六节	磁性转变	143
第七章	金属和合金的变形与再结晶	145
第一节	金属和合金的变形过程	145
第二节	金属和合金的弹性变形	146
第三节	金属和合金的塑性变形	147
第四节	塑性变形对组织和性能的影响	162
第五节	金属的断裂	166
第六节	金属和合金的再结晶	170
第七节	金属的热塑性变形	179
第八章	位错理论及应用	183
第一节	位错的几何性质	183
第二节	位错之间的作用——位错的割阶	188
第三节	位错与晶体缺陷的交互作用	190
第四节	位错在滑移过程中的增殖	191
第五节	位错理论的应用	194
第九章	铁碳相图和铁碳合金缓冷后的组织	199
第一节	纯铁的本质和性能	199
第二节	碳的状态和本质	200
第三节	按相区划分的 Fe-Fe ₃ C 相图	200
第四节	铁碳合金在固态下的三个基本相	201
第五节	Fe-Fe ₃ C 相图分析	205
第六节	铁碳合金在缓冷过程中发生的相变和室温组织 (根据图 9—7)	208
第七节	按组织划分区的 Fe-Fe ₃ C 相图	215
第八节	碳钢缓冷到室温时的机械性能	216
第九节	合金元素对 Fe-Fe ₃ C 相图的影响	218
第十节	铁碳合金相图的应用	223
第十章	钢的几类相变及其机理	226
第一节	概述	226
第二节	固态相变的基本原理	226
第三节	铁的多型性转变	228
第四节	奥氏体的形成	230
第五节	亚共析钢和过共析钢中铁素体或渗碳体的单相析出	238
第六节	珠光体的形成 [A→(F+Fe ₃ C)]	242
第七节	马氏体的形成 (A→M)	251
第八节	贝氏体的形成 (A→B)	267
第九节	钢在回火时所发生的转变	276
第十节	钢的时效	286

第十一节 固态金属和合金中的扩散	297
第十一章 碳钢在不同状态下的相、组织和性能	301
第一节 碳钢在平衡状态下的组织	301
第二节 碳及常存杂质对钢中相、组织和性能的影响	301
第三节 合金元素对钢中相、组织和性能的影响	304
第四节 钢在铸态下的组织	306
第五节 钢在变形状态下的组织	308
第六节 钢经热处理后的组织	311
第十二章 铸铁中的相、组织和性能	315
第一节 铸铁的石墨化	315
第二节 灰口铸铁	319
第三节 变质铸铁（孕育铸铁）	320
第四节 可锻铸铁（展性铸铁）	322
第五节 球墨铸铁	323
第六节 合金铸铁或特殊铸铁	326
第十三章 有色金属及其合金	330
第一节 铜及其合金	330
第二节 铝及其合金	338
第三节 滑动轴承合金	345
第四节 其它有色金属及其合金	348
第十四章 研究金属结构和金相组织的近代方法	353
第一节 光学金相法	353
第二节 电子金相法	354
第三节 x 射线法	376
附录 化学元素周期表	书末

第一章 固态金属的物理本性

第一节 金 属

一、金属的特性

金属这个名词人们都很熟悉，但在不同的学科里，金属的定义也不一样。在化学中，是指这样一类化学元素，它们与非金属元素发生反应时，能将最外层的电子（价电子）让出者，就叫做金属。金属元素占全部化学元素的四分之三。在化学元素周期表（附录一）中，从硼到钋划一根粗黑折线，位于这根折线左方的元素全部是金属，右方的为非金属元素。

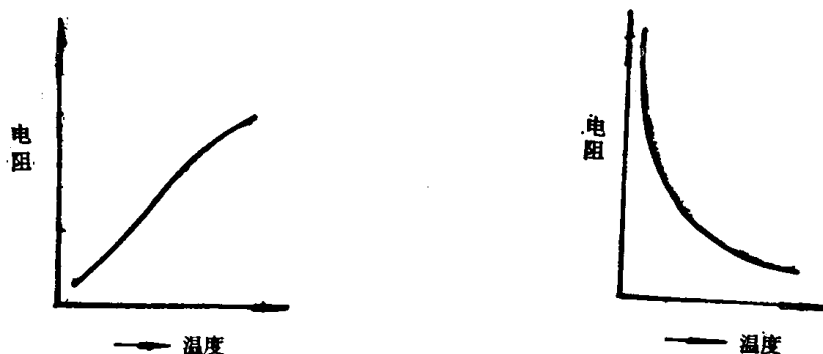
在工程技术中，所谓金属是指具有一定金属性能的物质。这种物质有金属光泽，可以压力加工，具有良好的导电性和导热性。不仅纯金属铁、铜、铝等具有这些性能，而且由两个或两个以上的元素（其中基础元素一定要是金属）组成的合金也具有这些性能。广义地讲，所有的合金也将它们称为金属。在以后的讨论中，我们所指的金属可以是纯金属，也可以是合金。

从以上的分析中，可以知道，将金属当做一种化学元素和把它们当做一种物质看待，其概念之间是有较大区别的。如果，把金属当作一种化学元素看待，并根据这种元素在化学反应中的行为来给金属下定义时，系着眼于元素的单个原子的性质。因为，化学反应是借着单个原子之间的化合或分解来进行的。而把金属作为一种物质看待，并根据这种物质的宏观特性给金属下定义时，是用大量原子集合体的行为作为出发点来定义的。虽然这两种概念之间，有所区别，但也有着密切的联系，从以后的叙述中可以了解到这种关系。

现在，需要着重指出的是，今后，在工程技术中，都是根据物质的宏观特性来定义金属的，既然这样，如何更确切地来给金属下定义呢？单凭金属光泽、可锻性、良好的导电性和导热性来划分金属和非金属还是不够的。因为有不少例外情况存在。例如，铋（Sb）、铈（Ce）、镨（Pr）都是金属，铋并不可锻，铈和镨的导电性并不比某些非金属好。但是金属和非金属两者的电阻和温度的关系有着根本的区别。所有的金属，其电阻随温度的升高而增大（如图 1—1 a 所示），而对于非金属来说，其电阻随温度升高而减小（如图 1—1 b 所示）。

因此，利用这样不同的性能，把金属定义为：富有金属光泽，可以压力加工，具有良好的导热性和导电性，并且导电性随温度升高而下降的物质（具有正的电阻温度系数），称为金属，就比较严格、确切了。

这种金属与非金属的分类，也并不是绝对的，而是相对的、有条件的。在自然界中，实际上存在着许多介于金属和非金属之间的物质。例如，锗（Ge），它的许多物理性质和化学性质说明它是一种金属，但是，锗又具有与半导体相同的导电性。因此，有些物质并不是上述定义所能绝对概括的。



(a) 金属的电阻与温度的关系

(b) 非金属的电阻与温度的关系

图 1—1 金属与非金属的电阻与温度的关系

二、决定金属材料性质的基本因素

金属比其它非金属材料具有较优越的机械、物理和化学等综合性能，这主要是由金属的内在因素决定的，如化学成分、金属原子集合体的结构和组织状态等几个方面。

从原子物理学中可以知道，金属具有特定的原子结构，这种原子结构上的特点又决定了金属内部结构的特点。所谓结构，即原子在空间堆砌构成物质的排列方式。金属和非金属在性能上存在着质的差别，主要是由金属原子结构上的特点引起了金属原子之间的结合方式和原子集合体的结构等不同所决定的。

各种不同金属以及合金之间，它们在性能上虽然具有共同的特点，但也有相对的差别，如纯铁与碳钢、碳钢与合金钢、铝与铝铜合金等的性能都有较大的差别，这种差异是取决于金属（合金）的成分，结构和组织状态的，相对于金属与非金属来说，则仅不过是量的差别，而不是质的不同。金属及合金之间的差异，可有以下几种情况：

（一）不同成分、相同结构、相同组织的金属材料性能表现不同。

如含 $<0.14\%C$, $17.0\sim19.0\%Cr$, $8\sim11.0\%Ni$ 的不锈钢和高碳高锰钢($1.0\sim1.3\%C$, $11\sim14\%Mn$)在同一热处理状态下，前者耐腐蚀性能很好，耐热性也好，低温机械性能也好；后者在承受大压力和强烈磨损的条件下，能表现出特殊的耐磨性。

（二）不同成分、相同结构、组织不同的金属材料，其性能也不同。

如 $0.15\%C$, $0.45\%C$, $0.8\%C$, $1.3\%C$ 的碳钢，经过相同热处理（如退火）后，得到结构相同、组织不同的结果，因而表现出来的机械性能相差也较大。这种差别主要与组织的相对量、大小、形状和分布有关。

（三）相同成分、结构不同、组织不同的金属材料性能也不同。

如 $0.8\%C$ 的碳钢，采用不同的热处理（退火和淬火）后，得到不同结构、不同组织的结果，机械性能相差很大。经退火后，硬度约为 $20HRC$ ；经淬火后，则硬度约为 $60HRC$ 。

以上实例说明不仅化学成分、微观结构对金属具有影响，而且组织状态对金属性能也起着重要的作用。金属的组织状态，一般是指金属是由哪些“相”所组成，以及相与相之间的相互配置的状态（包括数量、大小、分布及形态）。“组织”也就是“相”的组合。所谓“相”，就是金属材料内部成分、结构和性能均匀一致的部分。纯金属都是单相组织，合金可以是单相组织，也可以是多相组织，其状态比纯金属复杂得多。成分、结构、组织三者是相

互区别，而又相互联系、制约的。它们的综合作用是决定金属材料性能的内在基本因素。这些因素是在一定的外界条件（温度、压力等）下起作用的。

三、金属原子结构的特点及金属原子结合的方式

金属元素比非金属元素具有特定的原子结构，并由此构成了金属内部原子间结合键的特点，这个“键”的特点又决定了原子集合体结构的共同特点。

（一）普通元素的原子结构

任何元素的原子都是由带正电荷的原子核和分布在一定轨道上、并绕核运动的电子所组成。

1. 原子核

原子核是由质子和中子组成，所含质子数和中子数是相等的，每个质子所带的电量等于电子所带的电量，但符号相反。质子或电子的数目等于原子序数。中子是不带电的，它的质量与质子差不多。

原子核的质量是原子中所有的电子（一个电子的质量为 9.1×10^{-28} 克）总质量的1800~4000多倍，占全部原子质量的99.95%以上。但质子的质量约为电子质量的1840倍。

原子的直径约为 10^{-8} 厘米；电子的直径约为 10^{-13} 厘米；原子核的直径约为 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ 厘米，约为原子半径的 $1/10000 \sim 1/100000$ 大小。如果把原子假想为一个直径为10米的巨型球，那么原子核只不过像针头那样的大小。

2. 核外电子

大量客观事实已经证明，物质的性质是不变的，也就是组成物质的原子是稳定的。但是原子中的电子，即核外电子是在不断地运动着的。根据原子序数的不同，核外电子数也不同。原子序数越大，核外电子数也越多，电子的运动也就更加复杂。

微观粒子（中子、电子等）运动时，它们表现出两重性，即粒子性和波动性，粒子性表现在电子具有量子化的能量；波动性则表现在电子通过晶体物质时，能产生衍射现象。

核外电子究竟怎样围绕原子核运动，是研究固体物质历史过程中，对原子结构作出什么样的模拟模型的一个中心问题。按照经典力学的设想，卢瑟福（Rutherford）在1911年认为一个原子持有 Z 个电子时，原子内必须包含同数量的正电荷，以使原子本身对外表现为电中性；并假设正电荷集中于原子核，而 Z 个电子则在真空状态下，沿以原子核为一个焦点的任意椭圆轨道上环绕原子核运动，以便其离心力可抵消原子核与轨道上电子间的引力。但是事实上电子并非在真空中运行，因此电子势必与其他物质发生摩擦而不断放出能量。这样设想的原子模型，必然表明电子的运动是不稳定的，而是逐渐向原子核作螺旋形下降，直至原子构造趋于破坏。所以这种理论解释不了原子稳定性的客观事实。同时也不能说明元素线光谱的规律性（各种元素都能发出或吸收几种特定波长的光，这一规律早在十九世纪末已为人们所发现）。

1913年波尔（Bohr）把量子假说应用于卢瑟福假设的原子模型上，建立了同时说明原子的稳定性和线光谱公式的理论。

波尔假定：核外电子不能在任意轨道上运动，而只能在一组特定的分立（不连续的）轨道上运动。这些分立轨道由量子化条件决定，即轨道角动量只能取与不连续整数成正比的值。对应着这些特定的分立轨道，原子具有特定的分立能态。在通常情况下，电子处于和最

低能态相对应的轨道上。根据量子化条件，在这轨道的内侧不能再有轨道，这就说明了原子的稳定性。他还假设电子可以从能量低的轨道向能量高的轨道跃迁；也可以从能量高的轨道落到能量低的轨道。这时原子要吸收光或发出光，光的能量等于电子轨道间的能量差。他又把爱因斯坦光量子学说中的能量和频率的关系，应用于原子的发出光或吸收光。这样就能求出光的频率和波长，也就圆满地说明了原子线光谱的公式。玻尔这一设想，不久就由富兰克和赫兹用实验所证实。他们测定了使电子离开原子核所需要的能量，确认了原子在特定分立能态内，才能显著地发生电离现象。

玻尔的理论，不但对原子结构提出了较好的模型，并且使光谱成为研究原子结构的一个非常有效的工具。在本节内着重介绍一些核外电子运动状态的目的，就是由于原子最外层电子数（价电子）是决定该元素物理化学性能的主要因素，对以后讨论有关金属晶体结构和相变化，存在着密切的关系，因此，原子构造中电子的动态规律，对于一切设计、加工和使用金属的各类专业人员来说，已经成为他们从微观领域去认识金属性质和改造它们性质的必不可少的基本知识了。

如上所述，玻尔原子模型主要论点之一是核外电子沿着分立的一定稳定轨道运动，并不发射能量，但在各分立轨道之间跃迁时，将吸收或放出一定能量。这些论点表达为数学模式时，首先将是各个电子轨道的数学表达方式：

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (1-1)$$

式中 r_n —— 第 n 个稳定轨道的半径，

n —— 1、2、3……正整数（量子数，quantum number），

h —— 普朗克常数*， 6.67×10^{-27} 尔格·秒；

m —— 电子质量， 9.1×10^{-28} 克；

z —— 原子序数（电子总数）；

e —— 电子电荷， 1.60×10^{-18} 库伦或 4.8×10^{-10} 绝对静电单位。

以氢原子为例： $n = 1$ ， $z = 1$ ，按式 1—1 计算得出氢原子内的电子轨道半径 $r_1 \approx 0.528 \times 10^{-8}$ 厘米。这一公式是按照玻尔理论，表达了围绕原子核运动的电子轨道不是任意的、连续的，而是有一定半径的、不连续的、量子化的稳定轨道。

其次，按照上述的原子结构的理论，电子在一定轨道上运行时，具有相应的一定能量 E_n 。这种能量的数学表达式是：

$$E_n = \frac{Z e^2}{2 r_n} = \frac{2 \pi^2 m z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (1-2)$$

式中符号含义与式 1—1 相同。

以 $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ 代入式 1—2 中，可以依次得到电子在各个不同半径的轨道上运动时所具有的能量 $E_1, E_2, E_3 \dots$ 。这也说明原子的能量是处于跳跃式的、不连续的状态。这种不连续状态（量子状态）下的能量称为能级（或突变形式的能量量值）。能级常用能级图来表示，如图 1—2 和图 1—3 所示。

式 1—1 ~ 2 中 n 称为主量子数，它表示电子在运动状态下所具有的能量，也代表不同

* 普朗克创立的量子论 (Quantum theory)，假定电振荡器在发射或吸收能量时仅能为一定数值，这个定值能量，普朗克名之为能束 (Energy bundle)，并认为发射频率应与其振荡频率相同，并且每个能束所代表的能量应与这些频率成正比，这个比例常数名为普朗克常数。

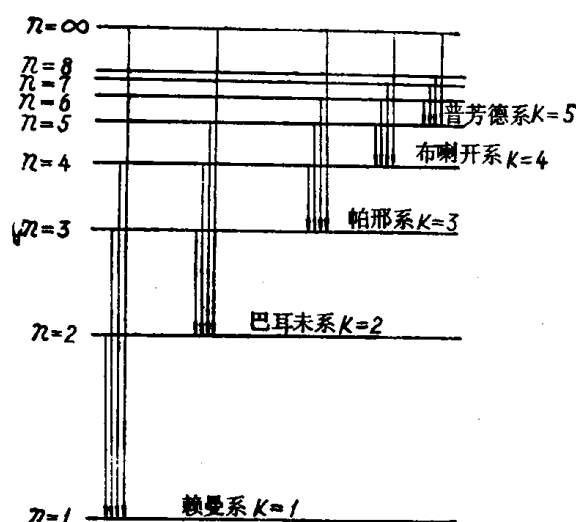


图 1—2 氢原子能级图

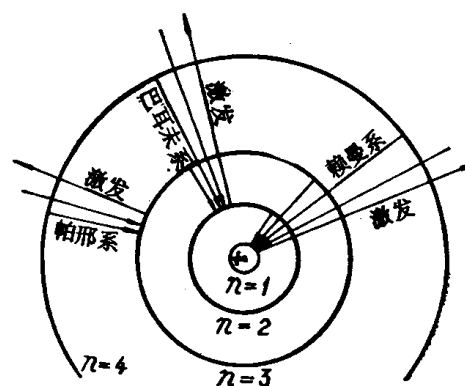


图 1—3 氢原子状态过渡图

的能量状态（即不同的量子态），因此 n 又代表能量级的编号。

可以看出，原子内的电子，根据主量子数 n 的不同，处在不同的能级，量子数 n 愈大，电子离原子核愈远， E 愈大，电子处于高能状态；量子数 n 愈小，电子离原子核愈近， E 愈小，电子处于低能状态。一定 n 值的电子，只能在一定轨道上运动。

原子中的电子从一个能量为 E_n 的稳定状态跳到能量为 E_m 的稳定状态时，原子才发射出单色光，其辐射频率为 $\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$ ($n > m$)，即 $\Delta E = h\nu$ 。

可见，一束频率为 ν 的光，相当于一束能量为 $\epsilon = h\nu$ 的粒子（图 1—3）。

能量最低的状态是 $n = 1$ 的状态，这个状态叫做基态，处于基态的电子能级并不等于零。因为电子一方面有由于与原子核相吸引而产生的静电能；另一方面有保持电子不落到原子核中去的动能。

各个能级中可能容纳的最多电子数 N 遵循 $N = 2n^2$ 的规律，即：

第一能级（一层）内能容纳的最多电子数 $N = 2 \times 1^2 = 2$

第二能级（二层）内能容纳的最多电子数 $N = 2 \times 2^2 = 8$

第三能级（三层）内能容纳的最多电子数 $N = 2 \times 3^2 = 18$

第四能级（四层）内能容纳的最多电子数 $N = 2 \times 4^2 = 32$

.....
.....

原子中具有相同主量子数的电子称为同一层的电子；相应于主量子数 $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ 等壳层分别称为 $K, L, M, N \dots$ 层。

原子序数大的原子所包含的核外电子数目较多，电子和电子之间的相互作用比较复杂，它们的影响不可忽略，在这种情况下，即使属于同一层的各个电子的能量，还是多少有些差别的。因此，一个电子层又可划分为一个或几个电子亚层或次层（简称亚层）。每一亚层能容纳的最多电子数 N' 遵循 $N' = 2(2l + 1)$ 的规律， l 称为副量子数， $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ 等正整数。其相应的电子亚层分别用 s, p, d, f 等符号表示，每一亚层也代表一个一定的能级。

每个电子层所包含的亚层都不相同， K 层只有一个 s 亚层， L 层有 s, p 两个亚层， M 层

有 s 、 p 、 d 三个亚层， N 层有 s 、 p 、 d 、 f 四个亚层，如图1—4所示。

每一亚层是由一个或几个“轨道”所组成的（这里所指的“轨道”是量子力学以电子云的概念代替了玻尔理论中的轨道概念，即用电子出现几率最大的区域代表“轨道”）。 s 亚层只有一个“轨道”， p 、 d 、 f 等亚层依次有3、5、7个“轨道”，每一个“轨道”上最多只能有两个自旋方向相反的电子。所以 s 亚层只有两个电子。这样可以克服两个电子占入同一轨道相互排斥的成对能，有利于使原子的能量保持最低的状态。

s 、 p 、 d 、 f 等亚层根据 $N' = 2(2l + 1)$ 的规律，依次最多只有2、6、10、14个电子，分别以下面的符号表示，即：

$$s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$$

符号右上角的数字表示各次层中所能容纳的最大电子数。

原子的每一电子层的亚层数不同，各电子层可能容纳的最多电子数也不同。因此， K 层最多只有2个电子， L 、 M 、 N 等层依次最多只有8、18、32个电子。表1—1是原子中电子分布的情况。

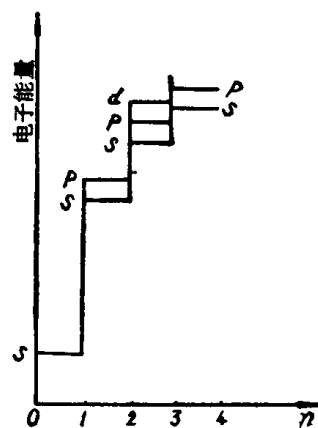


图1—4 自由原子中电子能级示意图

原子中电子分布情况

表1—1

电 子 层	K 一层	L 二 层		M 三 层			N 四 层			
亚 层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
“轨道”数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电 子 数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
每层最大电子数	2	8		18			32			

例如氢原子只有一个电子，其分布可表示为 $1s^1$ ，即这个电子处于第一能级的 s 次层中。又如铝共有13个电子，电子层可描述为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ，即铝原子的电子在第一能级中的 s 亚层内有2个电子，第二能级中的 s 亚层有2个电子， p 亚层有6个电子，第三能级 s 亚层有2个电子， p 亚层有一个电子。原子的最外层电子数（价电子）决定该元素的主要物理及化学性能。

金属元素在化学反应中的特点是，当它与非金属元素化合时，它放出其价电子而变成正离子。在元素周期表中的金属元素都具有这种特征，金属元素占全部元素的70%以上。

（二）金属元素原子结构的特点

金属元素原子结构的特点之一是其外层电子数很少（不超过三个，一般为一个或二个）。以钠、铝为例：

钠：原子序数为11，电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ，为一价。

铝：原子序数为13，电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ，为三价。

类似钠、铝这样具有固定原子价的金属，它们原子的内电子层是全部填满达到饱和的状态，电子则按各能级的最大允许数逐层排列，这样的金属元素，称为简单金属。

铁、锰、铬、镍、钨、钼、钒、钛等，它们的原子结构中均有内部次层 $(n-1)d$

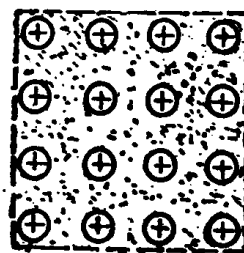
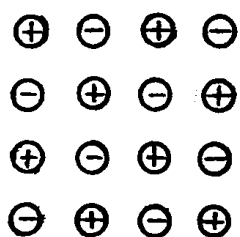
层, 未填满电子的特征。具有这种内电子层没有填满特点的金属元素, 称为过渡族金属 (见附录一)。它们与非金属元素化合时, 价数是可变的, 如铁, 其电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 3d^6 4s^2$, 其 4s 层虽已填满了二个电子, 但在 3d 层中尚缺四个电子。这是由于 3d 层电子能量高于 4s 层电子能量, 因此, 电子先进入 4s 层, 再进入 3d 层。这种现象的存在, 外电子层的电子就有可能跳到未填满电子的低能层去。这样使得过渡族金属具有比简单金属用途更为广泛的优点。如作为重工业基础的钢和铁及一些重要合金元素铬、镍等都属此类。

金属元素原子结构的特点之二是其最外层电子与原子核结合力很弱, 它很容易失去其最外层电子并使自己成为正离子。从原子中除去第一个价电子所需要的能量, 叫作第一电离电位。由实验测得的结果, 非金属原子的第一电离电位都较大, 一般都在 10 电子伏特以上, 但金属原子的第一电离电位都较小, 约在 5 ~ 8 电子伏特之间。

(三) 金属原子的结合方式——金属键

前面所讨论的金属元素原子的结构, 是指单个原子呈自由或孤立状态, 而无其它原子相互作用的情况。金相学要讨论的问题, 是将金属作为一种物质材料看待, 如钢板、钢轨等, 它们涉及到大量原子所组成的集合体, 只有这个集合体才具有导电、传热、塑性以及正的电阻温度系数等金属特性。这些特性在很大程度上是由其原子结构所决定的。

金属原子具有外层电子少, 并与核结合力很弱, 极易与原子脱离等特点。故当各金属原子彼此相结合而成为晶体时, 原子之间的相互作用力促使其外层电子脱离轨道而使金属原子就变成了正离子, 正离子按一定的几何形式规则地排列起来, 如图 1—5b 所示。脱离了轨道的外层电子则为正离子所公有, 这些电子在各正离子之间自由地运动。这些公有化的外层电子不再是属于某一个正离子的了, 因此称它们为自由电子。它们很象气体分子, 人们又称它们为电子气或电子云。金属晶体就是借助于各正离子与公有化的电子之间的作用力而被结合在一起的物体。金属原子之间的这种结合形式叫金属键结合。



(a) 原子在离子晶体中的结合情况

(b) 原子在金属晶体中的结合情况

图 1—5 原子在离子晶体与金属晶体中的结合形式示意图

金属键与非金属固体的离子结合方式有本质的区别, 如 NaCl 晶体 (图 1—5a), 钠原子将价电子交给了氯离子, Na 原子成了正离子, 氯原子成了负离子; 这些离子之间是靠正、负离子 (Na^+ 和 Cl^-) 间的静电引力结合在一起, 不存在公有化的自由电子了。而金属则主要是由这种公有化的电子气将原子结合在一起, 并且正离子与公有化的电子之间的引力没有饱和性, 也没有任何方向上的和数量上的限制, 因而能显示金属的特性。例如, 只要在金属两端施加微弱的电压, 便足以使其自由电子向正极流动而形成电流, 这便是金属具有良好导电性的原因。当温度升高时, 金属离子在其平衡位置上的热振动加大, 阻碍自由电子的运动, 因而使金属的电阻随着温度升高而增大。金属的导热性是通过其离子振动和自由电子的

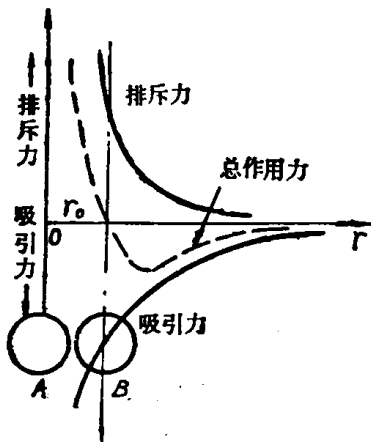
运动来完成的，所以金属具有较好的导热性。金属的高塑性也是以金属键为基础的。金属的塑性变形是在外力的作用下，其晶体的一部分与另一部分发生相对位移，位移后，正离子和自由电子之间仍然保持着金属结合，仅仅是正离子与自由电子之间的引力在数量上有所改变而已，因而金属具有良好的塑性。若在离子晶体中产生这种位移，就会使原来的正负离子间的引力被破坏，而带来相同离子之间的斥力，使晶体发生破裂，所以非金属不具有塑性。此外，自由电子可以吸收可见光的能量，而使金属不具有透明性。因吸收能量的电子跳到高能层时，处于不稳定状态，仍要跳回稳定的低能级，此时释放出能量而发生辐射，这表现为金属具有光泽。由此可见，金属的特性与其原子的结合方式有着密切的关系。

(四) 原子之间的结合能

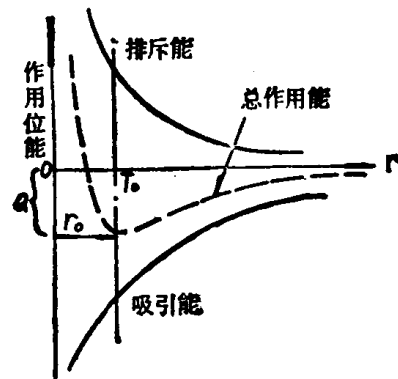
从前面的讨论中已经知道，金属是由许多正离子和高速运动于正离子之间的公有化电子集合起来的总体。这个总体中原子之间是互相作用的，它们之间的作用比较复杂，现在我们将简化为两个原子的情况，来进行讨论。

若两个原子移到一起，其相互作用力有吸引力和排斥力两种。当距离较远时，相互作用力可略而不计。当原子间距离 r 继续减小时，斥力开始增大，最后达到斥力和引力相等，即 $F = 0$ 。我们令 $F = 0$ 时的原子间距为 r_0 ，也就是原子之间的平衡位置或平衡距离（图1—6a）。

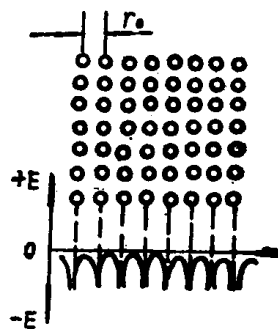
从能量的观点看，原子间相互作用及相对位置发生变化时，使它们具有一定位能 E ，即原子间距改变 dr 时，原子间位能的增量等于 F 力在 dr 距离内所作的功。



(a) 两原子之间作用力与原子间距 r 的关系



(b) 两原子间作用位能与原子间距 r 的关系



(c) 原子以平衡间距 r_0 作周期性规则地排列的示意图

图1—6 两原子A、B之间的相互作用情况

当 $r = r_0$ ， $F = \frac{dE}{dr} = 0$ ， E 达到最小值。所以当原子间距为 r_0 平衡位置时，其相互作

用能最小(图1-6b)。此时原子处于最稳定状态。因此当金属原子彼此结合在一起时,原子尽可能以 r_0 为间距作周期性地、规则地排列,这样使晶体处于能量最低的稳定状态(图1-6c)。

当外界施以拉力使原子间距拉开,这时 $r > r_0$,原子间互相吸引。当外界施以压力使 $r < r_0$,原子间互相排斥。这两种情况都会引起原子间作用能升高。所以当外力去除时,原子将由于引力或斥力的作用回到平衡位置。正因为原子间存在着作用力,原子才能环绕平衡位置进行振动。

当液体金属原子结晶成晶体时,其位能降低,所降低的这部分能量以热的形式放出,称为“潜热”或“结晶潜热”。

金属中原子呈正离子状态在平衡位置上振动,其振幅随温度升高而增大。当振动能超过位能(图1-6b)时,原子间结合键将遭到破坏,原子将脱离平衡位置而移动,这就引起了金属的熔化。金属原子间结合能(总结合能决定于正离子与公有化电子之间的吸引能和正离子相互之间与电子相互之间的排斥能)越大,使金属熔化的温度将越高,因此金属的熔点可以表示为金属原子间结合能的大小。

过渡族金属由于原子结构的特点,不仅其最外层的电子参与原子间结合,而且较内层的 $(n-1)d$ 层上的电子也参与原子间结合。因而使过渡族金属的结合力很强,其本身及其化合物都具有高的熔点(如钨的熔点为 3410°C ,钼为 2610°C ,铌为 2415°C),而简单金属的熔点都较低(如锡为 232°C ,铅为 327°C)。过渡族金属的这些特性,对金属材料的合金化以及提高性能方面起着很重要的作用。

第二节 金属的晶体结构

一、晶体的基本概念

一切固体物质可以分为晶体与非晶体两大类。晶体物质内部的质点(原子或离子)是呈规则排列的,沿任一个方向看,它的分布是周期性的,如图1-7a所示。这就是晶体的主要特点。所有金属和合金及绝大多数非金属固体物质都属于晶体。

非晶体物质内部的原子是无规则堆砌起来的,其排列是没有周期性的。普通玻璃是典型的非晶体物质。

(一) 晶格(或空间点阵)

为了便于分析晶体中质点(原子或离子等)排列的规律性,常把晶体中的质点想像为几何点,用直线联结起来,组成一空间格子,质点则位于空间格子的节点上。我们把这种描述原子在晶体中排列形式的空间格子称为“晶格”。严格地说,叫作“空间点阵”比较恰当。因为它是代表原子或离子的点,在空间的分布情况,用来联结这些点的直线则是人为地加上去的。图1-7b所示的是晶格中的一种简单立方晶格。

(二) 晶胞

在晶格中可以取一单元体作为晶格最基本的组成单位,这个单元体称为晶胞。晶格即是由许多大小、形状和位向相同的晶胞在空间三个方向上重复地排列所组成的。图1-7c为图1-7b中所示晶格的晶胞。

我们可以用晶胞棱边的边长 a 、 b 、 c (以埃为其长度测量单位,以 $\text{\AA}$ 表示, $1\text{\AA} =$