

物理冶金学原理

[美]A.G. 盖伊 J.J. 赫伦著

机械工业出版社

75
526
C.3

物理冶金学原理

[美]A.G. 盖伊 J.J. 赫伦著

浙江大学徐纪楠主译

3000/15



机械工业出版社

前 言

在现代冶金科学中，物理冶金学是一门涉及基础理论的学科，也是冶金院校及机械工程学院有关金属材料及热处理专业的一门专业基础课程。许多年以来，我国各高等院校的金属学教材大都采用苏联教材或以苏联教材为蓝本经过修改而编写的教材，其中有相当一部分的内容已不能满足目前的需要。

为了适应新形势的要求，一机部于1978年3月及6月分别在天津及西安召开的专业教材编审会议上，决定由东北重型机械学院、吉林工业大学及浙江大学三校合作翻译美国佛罗里达大学材料科学与工程系A.G.盖伊(A.G.Guy)及J.J.赫伦(J.J.Hren)著的“物理冶金学原理”(Elements of Physical Metallurgy)。该书曾先后出版过两个版本，这里翻译的1974年版本是它的第三个版本。本书内容比较广泛丰富，采用的图表、照片、图解说明也较多，不但运用较新的材料介绍了有关的基础理论，并且能够理论联系实际，针对金属材料及加工工艺的实例进行解释。在每章之末，还有相当多的习题，这些习题对于运用及巩固学到的基本理论与培养分析及解决实际问题的能力，都是很有用的。

本书部分内容与金属物理等课程有关，因所涉及面较广，有些叙述得不够深入具体，当需要更多了解的时候，可参阅有关参考书或文献资料。在本书每章末尾，作者都列出了可供参考的书籍，并对其性质、重点内容及水平作了提示，供阅读时选择。当然，也可参阅其它有关的中文书籍及资料。

本书译者：第一、五、六章是陈真、李根富及董皓；第二、三、四章是康大韬及陈健；第七章到第十二章是黄兰珍、毛志远、姚鸿年、卜万龙、程贻萱、肖宜雍及徐纪楠。全书各章译文经有关同志相互校阅，吉林工学院卢光照参加了本书第一、五、六章的校阅工作，其中第一章又由浙江大学陈继勤复校。全书由浙江大学徐纪楠主译及总校，最后由华南工学院余仲奎主审。

本书可作为冶金及机械工程学院有关专业的教学参考书。对过去按照旧教材学过金属学的同志们来说，它也是一本不错的补充读物。

本书在翻译过程中承蒙各方面有关同志的帮助，并蒙余仲奎同志详细审阅，提出了原书中的某些错误之处，以及对译文修改的宝贵意见。我们表示深切的感谢。

由于我们的业务水平有限，译校时间紧迫，以及对原作中某些内容的体会、理解不深，可能有些地方译得不够确切，甚至发生错译，希各方面同志加以指正。



序 言

冶金学是金属科学及其工艺学的一个广阔的领域。它可简便地划分为两个部分：物理冶金学和过程冶金学。物理冶金学是本书的课题，过程冶金学有时称为化学冶金学，它研究金属从矿石中的提取以及精炼、合金化与起始的生产阶段（例如铸成大块的钢锭）中的问题。物理冶金学主要关心的是过程冶金学的产品及其机械的、物理的与化学的性能。在某一给定合金中性能的有效配合是借助于对其化学成分与“冶金组织结构”的控制而达到的。冶金组织结构包括诸如晶粒大小、组成物的颗粒以及晶体结构完整性等形貌特征。为了产生所需的冶金组织结构，还应用了机械加工及热处理等操作。

本书论述物理冶金学的基础内容，供工程与科学院校以及主要兴趣在于冶金学的学生应用。第一章到第四章的内容是为建立机械性能知识的基础。首先论述晶体结构的一些基本概念，包括原子的键合与有用的定量的极射赤面投影方法。金属的弹性行为是从结晶学的观点以及采用连续介质力学的方法进行研究的。位错是晶体结构的基本缺陷，它的弹性性质在第三章开始的几节中作了解释。这一章包括了空位、位错与晶粒边界的本质及其性状等广泛内容。第四章在前面三章主要内容的基础上提出了塑性变形及断裂的基本现象。在塑性性能试验一节中概括叙述了合金的拉伸、硬度、冲击、疲劳、断裂与蠕变试验的方法。

第五章到第八章运用金属晶体结构与机械行为的这些基础知识，提出了金属热处理及机械加工处理中应用的种种概念与工具。第五章描述了用显微分析法、衍射法、电子束显微探针以及体视金相学的技术对金属组织结构的研究。第六章说明如何运用热力学的概念来帮助理解金属体系中气、液、固相的本质与性状。其次的一个议题—相图—包括了诸如铁-碳、铜-镍与铝-硅系等实际的合金体系。还研究了气体-金属体系及三元系相图的等温截面。组织与合金性能间的关系用诸如钢、黄铜及青铜等工业合金加以说明。还从非平衡的角度研究了金属体系中各相之间的关系，包括区域熔化技术。第八章讨论了金属及合金中的扩散，推导了扩散的基本定律，并将它们应用到自扩散、氧化、渗碳及克肯达尔效应等课题上去。对短路扩散以及温度梯度与电场对扩散的影响也作了描述。

本书的最后部分，第九章到第十二章，主要讨论金属及合金中的反应这个重要的课题。在描述各种类型的相变时，举出了重要的液 $\rightarrow$ 固及 α 固相 $\rightarrow\beta$ 固相转变的例子。运用了等温反应曲线来定量地说明再结晶过程。在第十章中将相变的概念应用于几种强化金属及合金的过程，包括冷加工、晶粒细化及固溶强化。对钢的热处理与铝合金的沉淀硬化作了较详细的讨论。第十一章研究了引起金属损坏的化学及电化学反应，集中研究腐蚀机理，并探索相应的控制腐蚀的途径。最后一章足够详细的论述了金属的电子理论作为研究金属及合金的电、磁、热与光学性能的基础。对诸如超导电性、热电偶、磁性合金、合金相的预测等方面加以特别的注意。

虽然本书的目的是给学习者提供物理冶金学基本原理的知识，但对实际应用的研究也是这个主要目的的一个完整的部分。在书中某些部分，为使理论与实际相结合，将最近物理冶金学中的实际成就作为基本原理的例子加以讨论。此外，在大多数章节的末尾提供了习题。

这些习题的选取是由于它们在教育冶金学原理来解答有关金属与合金性状的实际问题中是富
有价值的。对工业用合金提供了代表性数据的许多图表使学习者得以对这些合金的用途具有
一个全面的图景。然而，如要获得详细的性能与过程的资料，学习者可以参阅例如金属手册
等标准的参考书。

许多科学家通过他们过去和现在取得的成就，提供了本书的主要题材，我们作为本书的
作者，只对提供及处理其论点的方式负责。在这里还应把许多功绩归于其他的作者，特别
是本书的顾问编辑 Morris Cohen，他的审阅真正对本书的每一页内容都有影响。虽然不可能
对所有慷慨地提供资料、图解说明及建议的人各个作出感谢，但是他们的帮助对本书供给了
富有价值的材料。对本书部分书稿进行审阅并作出中肯的建议的专家包括有 W.A. Anderson,
B.D. Cullity, S.A. Duran, M.G. Fontana, S.M. Gehl, P.F. George, R.E. Grace, S.D.
Harkness, J.R. Low, L. Martin, J.B. Newkirk, R.W. Newman, F.H. Wilson 及 R.A. Wood。

全国学校中许多著名的冶金系教师根据他们对本书以前版本课堂中使用的经验，对我们
的工作提出了建议。他们的盛情厚意使得本书内容有了许多改进，我们谨表示诚恳的感谢。

在书中注明了由个人及公司供给的图表。我们对于供本书使用而特地制备的图解说明尤
其表示感谢。Shotaro Morozumi 教授好意地贡献了几种图解用的模型。除了少数几个例外，
平衡状态图是从二元合金的组成一书及其两个副本中取用的。许多粗略的草图系由 Addison-
Wesley 美术部精细地作了改进，并加工成为最后的有用的图解说明。

A. G. 盖伊

J. J. 赫伦

美国佛罗里达州干斯维尔

1973 年 8 月

目 录

第一章 晶体结构..... 1	习题156
原子理论的原理1	参考书157
自由原子的能级2	第六章 金属系中的相158
晶体结构中原子的键合8	引言158
晶体结构的定量描述13	热力学基础162
晶体结构的定量运算23	气相167
习题27	液相170
参考书30	固相173
第二章 弹性行为..... 31	表面179
弹性的宏观方面31	习题185
工程合金的弹性性质43	参考书186
设计中的弹性应力45	第七章 相图187
习题49	引言187
参考书51	固溶体系189
第三章 晶体中的不完整性..... 52	共晶系194
不完整性的类型52	包晶系203
位错的行为59	不平衡凝固205
位错之间的反应65	中间相207
晶粒边界73	固态反应208
习题80	三元系212
参考书82	气体-金属平衡215
第四章 塑性变形与断裂..... 83	典型的工业上重要的平衡图216
引言83	金属中的杂质233
单晶体的变形84	习题233
多晶体合金的变形90	参考书235
断裂96	第八章 金属中的扩散236
其他的机械性能试验方法105	引言236
塑性变形的应用109	扩散理论236
习题117	扩散方程的解243
参考书118	影响扩散的因素250
第五章 金相学119	扩散的应用253
引言119	习题257
表面的显微观察120	参考书258
衍射方法130	第九章 相变259
化学成分的测定141	相变的总述259
内部组织的观察143	气态→液态和液态→固态的转变261
体视金相学151	固态中的相变269

回复再结晶和晶粒长大	280	腐蚀与氧化的控制	336
粉末冶金和烧结	288	习题	343
习题	289	参考书	344
参考书	291	第十二章 电子结构与物理性能	345
第十章 强化机理及过程	292	固体中的电子能量	345
引言	292	电学性能	353
形变强化	292	磁性	359
晶粒尺寸对强度的影响	297	合金相的预测	367
合金化强化	298	热学性能	370
钢的热处理	302	光学性能	371
沉淀硬化	315	原子核理论	372
纤维增强	319	习题	375
习题	321	参考书	377
参考书	323	附录	378
第十一章 腐蚀与氧化	324	国际单位制	378
引言	324	中英名词对照表	380
电化学腐蚀	324		
氧化	333		

第一章 晶体结构

大多数金属及合金是在固体,即结晶状态下用于科技方面的。因此,我们从研究被称为晶体结构的有规则的原子排列开始,来学习物理冶金学。气态、液态及非晶体固态的金属原子的聚合,将在后面章节中讨论。由于各个原子之间的作用力是产生不同类型的聚合态(包括晶体状态在内)的根本原因,因此,我们现在就来讨论电子理论的一些基本原理,因为它是构成几种原子键合类型的根据。

原子理论的原理

构成一个原子体系的微小粒子的行为与我们日常接触到的大块物体是不同的。一个众所周知的这种差异的例子,就是对同一液体从两个角度上加以对比:从微观尺度上看,液体中有着剧烈的布朗运动;而在工程概念上,则该液体处于静止状态。这种差异在原子尺度上的一个方面是用海森堡测不准原理 (Heisenberg's uncertainty principle) 来描述的,在观测任何物体的性质时,它是一个重要的约束。这一原理规定了发生在观测过程中的物体的最小的、不可避免的扰动。此原理的一个常用表达式为

$$\Delta x \times \Delta p \approx h \quad (1.1)$$

即测量某一物体位置时,固有的位置测不准值 Δx 和动量测不准值 Δp 的乘积,不能共同低于(大约)数值为 $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (焦耳·秒)[⊖] 的普朗克常数 h 。测不准值在通常的观测中是完全被忽略的,例如,在描述一个石弹沿斜面向下滚动时的情况。但在合理地处理原子尺度的现象时,这些测不准值却具有极大的重要性。习题 I 提供了单个电子怎样能在其运动受到最小扰动的情况下可以被观察到的定量的实例。

由于一个运动着的电子与石弹不同,不能说它在某一瞬间处于某一确定的点上。因此,对电子采用一个表达式以体现其不可避免的位置测不准值是有利的。这类表达式中较为常见的一种形式是建立在德布罗意 (de Broglie) 方程的基础上的

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.2)$$

此处把波长 λ 和具有动量 p 的粒子联系在一起。这样,速度为 $0.727 \times 10^7 \text{ m/s}$ 的一个电子就可用波长 λ [⊕] 来表征

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{(9.11 \times 10^{-31})(0.727 \times 10^7)} = 1.00 \times 10^{-10} \text{ m}$$

把式 (1.1) 及 (1.2) 加以比较,表明德布罗意波长 λ 就等于具有动量 p 的一个粒子位置上的最小测不准值〔同时参阅习题 1 d〕。这样,用 λ 值的大小来表达电子就能很好地满足测

⊖ 焦耳·秒是国际单位制(SI)中的单位。本书在所有可能用到的地方都使用这种单位制。关于SI单位的扼要介绍及换算系数表见附录。

⊕ 为了简单起见,本章采用近似值 $p = mv$, 虽然仅当 v 比光速小很多时它才是定性地准确的。

不准原理的要求。下面，用几个例子来说明这种方法。

原子理论中，另一个具有基本的重要性的概念就是能量的量子化。在一个单位原子过程中涉及一定的能包，即一个能量子。例如，假定在给定的反应中释放出能量，则此能量是以一定数值 E 的量子辐射出来的。 E 值是由单位原子过程决定的。这一辐射能量的相应频率 ν 可依据爱因斯坦 (Einstein) 方程与 E 联系起来，

$$E = h\nu \quad (1.3)$$

式中 E 为一个量子含有的能量，单位为焦耳 J， ν 为频率，单位为赫芝 Hz (周/秒)。此方程给出了辐射频率 (例如绿光或 X 射线) 和构成辐射的能包即能量子值之间的关系。具有波长 $\lambda = 0.5 \times 10^{-8} \text{ m}$ 的绿光的频率为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{0.5 \times 10^{-8}} = 6 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

式中 c 为光速。因而这一辐射的量子等于

$$\begin{aligned} E = h\nu &= (6.62 \times 10^{-34}) (6 \times 10^{14}) \\ &= 3.97 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.48 \text{ eV} \ominus \end{aligned}$$

由于 X 射线的波长大约是绿光波长的 $1/5000$ ，所以一个 X 射线量子的能量大约是一个绿光子能量的 5000 倍。

式 (1.3) 不仅适用于能量的释放，而且也适用于能量的吸收。这样，一个涉及到能量吸收的原子过程，只有在用像高频辐射那样的方法供给足够大的量子时才能发生。小于临界值的量子不能引起这一过程的发生。习题 3 研究了由于量子值的不同而引起的一个典型现象。

自由原子的能级

尽管测不准原理表明电子在原子中的位置不能被严格地确定，但理论和实验都能提供这些电子的精确的能级。因此，近代理论主要是用电子的能量来描述原子的状态，并且相对地说来并不涉及该原子的“物理图景”。为了说明这种方法，我们选择以氢原子为代表的单原子体系，它是由一个带单个正电荷 e 的核与一个带等量的负电荷的电子所组成的。此体系的电势能 W 仅仅取决于两个电荷相隔的距离 r 。

$$W = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1.4)$$

式中 ϵ_0 为自由空间的电容率， $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ (法拉/米)。这里我们按照惯例把两个电荷相距无穷远时的势能作为零 (见习题 4)。

运用势能的知识，我们将在下面指出，电子的波动表示法是怎样地能够用来计算该体系可能的总能量值 E_n 的。但是，如果首先用玻尔 (Bohr) 理论得出同样的结果，则这一论证将更有意义。尽管这一理论具有极大的局限性，但是，由于它具有数学上比较简单的优点，因而仍然获得了许多应用，例如，在这里采用的情况。

玻尔理论 从本质上说，玻尔理论是在确定电子的动能 K 后，再由 $E = K + W$ 的关系式求出总能量的。但是，这一方法需要两个关于电子行为的武断的假设：(1) 电子可以具有

⊖ 与焦耳比较电子伏特是一个更为简便的小单位， $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。根据定义，一电子伏特是一个电子在电位差降低 1 伏特时所得的能量。

确定的能量值；(2) 这些能量值取决于这样的条件，即一个电子的角动量必须是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整倍数，即

$$mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (1.5)$$

式中 n 值可为 1、2、3……。

玻尔理论把电子看成是在半径为 r 的轨道上以速度 v 运动着。由于电子的动能为 $\frac{1}{2}mv^2$ ，可以证明，如在习题 5 中的，

$$E = K + W = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1.6)$$

运用式 (1.5) 的“量子化条件”，可以得出该原子体系的能量值为

$$E_n = -\left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (1.7)$$

即，在所考虑的简单原子体系中，电子只能具有一定的能量值。通常，电子是处于最低的能量状态，即 $n = 1$ 时的能量，

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV}$$

如果向体系供给能量，例如，用热的形式，则电子的能量不能升高到任意的数值，而是只能占据按照式 (1.7) 给定的某一状态。因此，为了要转变到 $n = 2$ ， $E_2 = -3.4 \text{ eV}$ 的那种状态，必须从环境中吸收能量 10.2 eV 。由于此时电子具有比最低能量状态 E_1 更高的能量，原子就处于受激状态。这种受激状态是不稳定的，必将趋向于转变成较低的能量状态而释放出能量子。在这种情况下，由 $E_2 \rightarrow E_1$ 的转化将以波长为 $0.1216 \mu\text{m}$ 的紫外线形式释放出一个 10.2 eV 的能量子（见习题 6）。

波动力学 如果用德布罗意波来分析这一简单的原子体系，那么不需采用武断的假设就可得到同样的结果。由于波动力学的一般处理需用高等数学，这里采用的只是能够强调基本概念的一种简化方法。当一个物理体系涉及到波的运动时，则体系的特性将决定于能够存在的主要波形。风琴管的长度对产生的音调的影响就是有关这一原理的熟知的例子。在这种情况下描述音调可有两种等同的方法：(1) 明确地描述所研究的音调（特定的正弦波），或者 (2) 用决定产生何种音调的风琴管的构造来说明。第二种方法是包括了许多特殊情况在内的一般叙述法。

薛定谔 (Schroedinger) 认为德布罗意波类似于第一种方法，而把这种概念改为第二种方法的一般形式将更为理想。薛定谔发展的这类描述的例子是方程式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad (1.8)$$

试解法表明，此方程的解为波函数 $\psi = A \sin kx$ 。这是一个简单的正弦波，其振幅为 A 。此波函数可用德布罗意波波长 λ 来表示，即 $\psi = A \sin(2\pi x/\lambda)$ ，因为 $2\pi x/\lambda$ 正确地表达了一种条件，即当 x 由零变化到 λ 时， ψ 将描述一个波长（由 $\sin 0$ 到 $\sin 2\pi$ ）。而且，按照式 (1.2)， λ 可用总能量 E 和势能 W 来表示，因为，如习题 7 所示

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-W)}} \quad (1.9)$$

此时波函数变为

$$\psi = A \sin \frac{\sqrt{8\pi^2 m(E-W)} x}{h} \quad (1.10)$$

将这一 ψ 的表达式和式 (1.8) 的原始解加以比较, 得

$$k = \frac{\sqrt{8\pi^2 m(E-W)}}{h} \quad (1.11)$$

及

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m(E-W)}{h^2} \quad (1.12)$$

将 k^2 的这个数值代入式 (1.8), 可得到著名的薛定谔方程的一种形式[⊙]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-W)\psi = 0 \quad (1.13)$$

在应用薛定谔方程决定氢原子的 E_n 值时, 第一步是将 W 用式 (1.4) 的势能的实际表达式, $-\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{e^2}{r}\right)$, 代入, 然后方程即可解出, 并且只有某些波函数的值 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 可以满足这个方程。此外, 方程只在这些波函数中的每一个波函数都和一个确定的能量值相对应时才能得到满足。这样, 就得到了与玻尔理论, 即式 (1.7) 提供的值完全相同的 $E_1, E_2, \dots, E_n$ 的值。这些数值是电子的波动表示法的固有结果。此外, 波函数也可根据计算得到的在离核给定距离处找到电子的 n 率来描述原子。图 1.1 (a) 是对未被激发的氢原子计算得出的弥散的电子密度的示意图。对较为复杂的镁原子相应的图解 (图 1.1 (b)) 表明, 在靠近中心处集中了 10 个内层电子, 因而具有较高的电子密度, 而对于两个外层的价电子则电子密度较低。

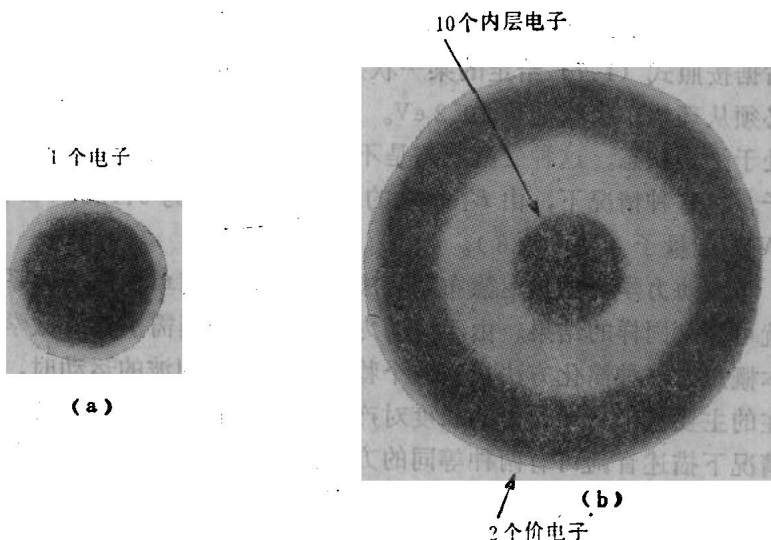


图1.1 自由原子中电子密度的示意图

(a) 氢 (b) 镁

波动力学的这种简化处

理把注意力集中到主量子数 n 上了, 它在决定一个原子体系的能量中起决定性的作用。然而, 更严格的处理表明, 对于电子的“状态”及能量的最普遍的描述需要四个量子数 (主量子数、角量子数、磁量子数及自旋量子数)。这种数学分析还证明, 对于给定的每一量子数的值, 只能有有限数目的电子状态。有关近代原子理论的本质将在以后的讨论中加以说明。

元素的电子结构 一个元素 (例如镁或铁) 的特性, 取决于原子中各个电子的能量。这些

⊙ 处理三维问题相应的公式是用 $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$ 代替 $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ 而得出的。为了方便起见, 这个累加可用符号 $\nabla^2\psi$ 代替, 因此薛定谔方程通常写作: $\nabla^2\psi + (8\pi^2 m/h^2)(E-W)\psi = 0$ 。(译者注: ∇^2 称为拉普拉斯算子或算符)。

能量，又取决于适当的薛定谔波动方程的解所涉及的量子数。因此，电子的能量，可以简便的用一组量子数来标记。通常，具有不同的主量子数（1、2、3等）的电子，在能量上的差别很大，而仅仅是次量子数（s、p、d、f等）不同的那些电子则往往在能量上差别甚微。图1.2（a）给出的镁原子中四种不同的电子能级的相对值说明了这些规律。

由于能量不同，在一个给定的原子中，电子倾向于占据尽可能最低的量子态。例如，氢原子的单个电子处于1s态，因为这种状态具有最低的能量。同样，氦原子中的两个电子也占据1s态[⊖]，并且氦的电子组态可用(1s)²来表示，此处2表示在1s态中的电子数目。泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle) 要求一个给定的量子态（由四个量子数确定）只能被一个电子占据。因而，在第一个能级中可以容纳的电子数最多不超过两个。为此，在具有三个电子的锂原子中，其中一个电子处于下一个较高的能态，2s。这样，锂原子的电子组态就是(1s)²(2s)¹。随着电子数目的继续增多，原子的电子组态按下列规律变化：

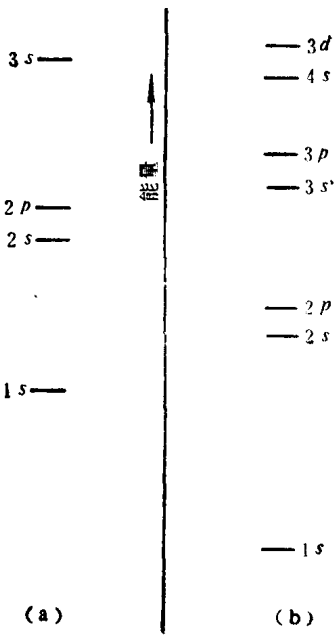


图1.2 两个自由原子中相对电子能量的示意图
(a) 镁 (b) 铁

原 子	原 子 序 数	电 子 组 态
铍	4	(1s) ² (2s) ²
硼	5	(1s) ² (2s) ² (2p) ¹
碳	6	(1s) ² (2s) ² (2p) ²
氮	7	(1s) ² (2s) ² (2p) ³
氧	8	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁴
氟	9	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁵
氖	10	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶
钠	11	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ¹
镁	12	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ²

主量子数和次量子数这种序列的规律性，被几个系列的过渡族元素所间断。在这些元素中，当一个或两个电子已经进入更外面的一层轨道以后（例如此处所举实例中的4s轨道），再增加的电子却进入较里面的一层轨道（例如3d）。因此，第一系列过渡族元素如下表所示排列。

⊖ 这两个电子并不具有相同的量子数。在这种情况下，自旋量子数是不同的（一个是+ $\frac{1}{2}$ ，另一个是- $\frac{1}{2}$ ）。假定所有量子数都考虑进去时，可以证明：（1）存在于第n个主量子状态的最大电子数目为2n²，（2）能够存在于次量子状态的最大电子数目是2(2l+1)，其中l值为1、2、3和4，分别和次量子数s、p、d、f相对应。

原 子	原 子 序 数	电 子 组 态			
氩	18	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6$	
钾	19	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6$	$(4s)^1$
钙	20	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6$	$(4s)^2$
钪	21	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^1$	$(4s)^2$
钛	22	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^2$	$(4s)^2$
钒	23	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^3$	$(4s)^2$
铬	24	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^5$	$(4s)^1$
锰	25	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^5$	$(4s)^2$
铁	26	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^6$	$(4s)^2$
钴	27	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^7$	$(4s)^2$
镍	28	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^8$	$(4s)^2$
铜	29	$(1s)^2$	$(2s)^2(2p)^6$	$(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$	$(4s)^1$

这种行为的理由在于这一系列过渡族元素中 $4s$ 电子的能量低于但接近于 $3d$ 电子的能量。铁的这些能量关系如图 1.2(b) 所示。这种情况不仅使这些元素的原子价是可变的，而且也引起合金化时性质的显著变化，因为在合金中原子间的相互作用很容易使电子的能态发生变化。

周期表 各种元素中电子组态变化的近似规律性导致这些元素在许多性质上具有同样的近似规律性。图 1.3 用固态金属中相邻原子间的距离来说明这一行为。碱金属锂、钠、钾、铷和铯的原子间距要比周期表中他们的邻近元素更大一些的这一事实，就是这些金属具有单

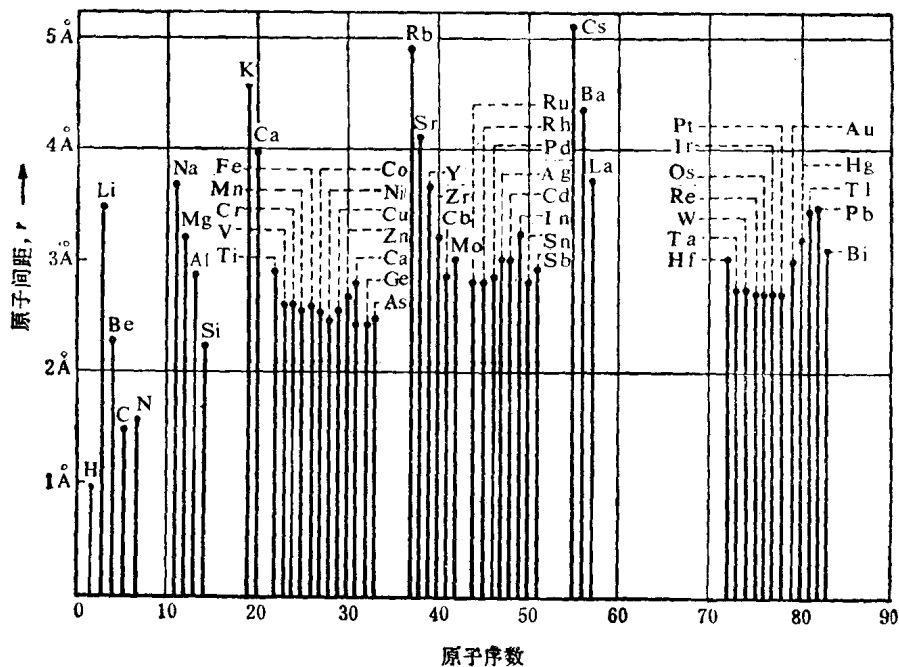


图1.3 固体金属中相邻原子中心间距 r 的周期性

1 埃($\text{\AA}$)为 10^{-10}m (根据 F. Seitz)

I A		II A										III A																IV A										V A										VI A										VII A										VIII A										IX A										X A										XI A										XII A																																																																																																																																																																		
1	H	3	Li	4	Be	11	Na	12	Mg	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54	Cs	55	Ba	56	La	57-71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86	Fr	87	Ra	88	Ac	89	系†	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lw	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222
1.0080		6.939	9.012	22.990	24.312	40.08	39.102	85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	97	101.07	102.91	106.4	107.87	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.30	132.91	137.34	132.91	137.34	178.49	180.95	183.85	186.2	190.2	192.2	195.1	196.97	200.59	204.37	207.19	208.98	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222																																																																																																																																																																																																																							

图1.4 元素周期表

个 s 型电子的直接结果。其余电子则处于更接近于核的稳定能级并且使价电子与核的正电荷屏蔽开来。这样一来，吸引力变弱，因之价电子轨道很大。毫无疑问，第 87 号元素钫也会具有原子间距的极大值。

由于根据电子结构的相似性能够得出这类有用的推测，已经作出了许多种能清楚地说明这些相似性的图表。一种简便的型式示于图 1.4 中。属于同族的元素在合金中往往可以彼此适当地取代。虽然硫是通常用以提高钢的切削加工性的元素，但硒或者碲在不锈钢和非铁合金中都已经成功地用于这一目的。在高温下用以提高钢的抗软化性的钨可用钼来代替，或者用铬来代替（效果稍差）。在周期表中具有这种关系的数目是非常多的，为此，周期表经常用于发展和研究课题中。

晶体结构中原子的键合

金属通常是排列成晶体结构的原子聚合体。因此，金属的性质不仅取决于组成原子的本性，而且也取决于原子聚合的方式。

金属中基本的晶体性难得在最终产品（例如桁架、汽车挡泥板或门的拉手）上显现出来。但是金属中各个晶体的性质对其最终在工程上的应用是有关系的，并且它们强烈地影响金属的全部加工过程。

在图 1.5 的照片中给出了由于金属的晶体性所产生的几种极为显著的效应。类似于我们在石英、方铅矿等矿物标本上所看到的那种晶体的外表面，在适当的条件下也可在金属上显

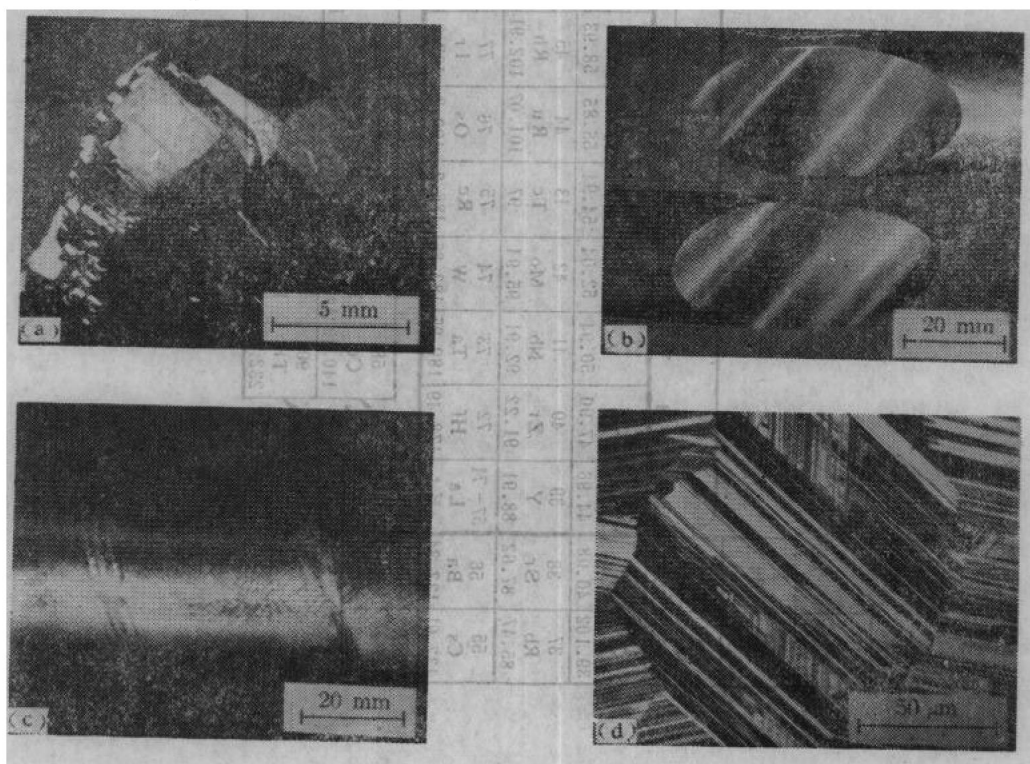


图1.5 金属晶体性的证据

- (a) 金属镁晶体 (b) 锌晶体在一个晶面上的解理 (c) 锌晶体在平行晶面上的变形
(E. R. Parker.) (d) 铜-硅合金的晶粒中具有晶面的证据 (James Franck)

示出来。在图 1.5 (a) 中镁的漂亮的晶体就是由工业用的升华法从蒸气中沉积而慢慢生成的。即使在金属晶体的表面上不能够看见晶面, 有时可以通过沿着一个主要晶面解理的办法使之清楚地显现出来, 如图 1.5 (b)。这块锌的晶体是在液体氮中冷却的, 于是在一个小刀片的压力下很容易就被解理劈开。在金属变形时产生的“滑移”过程中可看到类似的晶面的作用, 图 1.5 (c)。

上述三例都属于单晶体, 图 1.5 (d) 提供了一个普通多晶合金中有关金属的晶体效应的一个更为生动的实例。占金相照片[⊖]一大半的大晶粒最初是一个单晶体。当第二种暗色组成物在原始晶体的某些晶面上形成时就产生了几组平行的带。在典型金属晶体中存在着若干组等同的晶面的原因, 将在以后章节中加以阐述。

原子间的键合 在晶体结构中把金属或合金的原子结合在一起的力主要是电力 (而不是磁力或重力)。除了作为离子键基础的静电引力之外, 还存在着其它类型的电力, 从而导致共价键、范德瓦尔键、共振稳定化及交换能。在一个给定的金属晶体中, 每种键合机理都存在, 但在不同的物质中它们的相对贡献是不同的。虽然要定量地分析一个典型合金中原子的键合是十分复杂的, 甚至用近代量子力学也很困难, 但我们可以示意地描绘出存在于稳定的晶体结构中的引力 (或斥力) 的本性。

考虑一个假想的情况, 其中原子 (或离子) 在给定的晶体结构中保持其相对的位置, 只是原子间距增大了一个较大的倍数, 图 1.6。如果原子相距无穷远, 则原子间的作用力将等于零, 并且可令势能等于其参考值, 即零值。当原子和原子彼此开始靠近时, 引力首先变为主要因素。势能 W 是这些力 F' 在无穷远处和某个原子间距 r 之间所作的功的负值,

$$W = - \int_{\infty}^r F' dr \quad (1.14)$$

当相隔的距离朝着晶体中实际的原子间距 r_0 减小时, 势能将进一步降到更低值 (因此就更为稳定)。然而, 接近 r_0 时, 原子的离子核心 (电子壳层被填满的部分) 间的斥力变得重要了, 并导致斥力势能急剧升高。结果, 总势能在原子的平衡间距 r_0 处达到最小值 W_0 。习题 10 研究了在氯化钠晶体中一对离子间的 W 值的近似算法。

键合类型 在一个指定的金属材料中的键合机理是四种主要键合类型 (图 1.7: 金属键、共价键、离子键、范德瓦尔键) 的某种组合。虽然一个单价金属, 例如钠, 具有几乎纯金属键的特征, 四价的锡, 即使具有某些金属性能 (如以灰锡形式存在) 时, 却具有明显的共价键

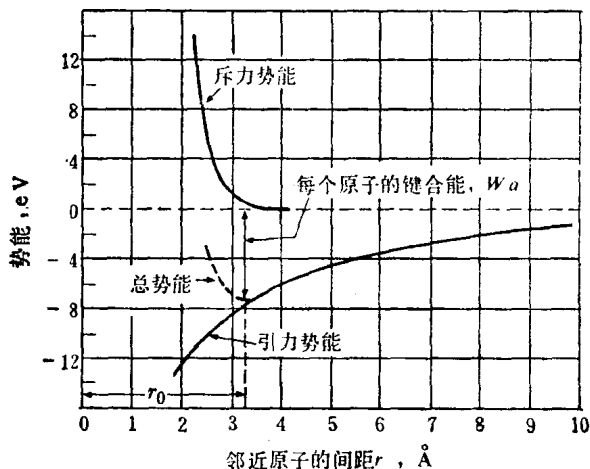


图 1.6 在晶体中作为原子间距函数的原子
典型键合的图解说明

⊖ 金属构件的照片可能比原来的尺寸小一些 (例如图 1.5 (b) 及 (c)), 但是像图 1.5 (d) 所示的金相照片是用显微镜摄取的, 并且总是采用高倍放大的。在两种情况下, 放大倍数都可以方便地在照片上用“参考长度”来标明。放大倍数的数值就是 (实际长度) / (标记长度) 的比例。例如, 图 1.5 (d) 的放大倍数为 $16.5 \text{ mm} / 50 \mu\text{m} = 16.5 / 0.050 = 330 \times$ 或放大 330 倍。

特性。金属间化合物 Mg_3Sb_2 的性质是很强的离子键合。现在,我们简要研究一下四种主要键合类型的基本性质。

金属键 当金属或合金的每一个原子都贡献出它们的价电子而形成由整个固体金属所共有的“电子云”时,这种键合类型就是金属键。图 1.7 画出金属离子和电子云的示意图。金属中的电传导和主要的热传导就是由这些价电子贯穿金属的自由运动造成的。由于带负电的电子云围绕着每个正离子,所以构成了规则的三维晶体结构,强烈的静电引力使金属结合在一起。金属键的特征是每一个正离子都是等同的。因此,金属在应力作用下可表现出塑性,因为在某一局部地区,一群正离子在破坏了它们的键合后滑移到一个新的位置上,又可重新键合起来。关于金属的塑性变形将在第三和第四章中加以详述。

在理想情况下,当价电子从金属原子中脱出时,就形成了对称的离子。由于这种离子的对称性,使金属倾向于形成高度对称、紧密排列的晶体结构。图 1.8(a) 所示为铜的晶体结构中具有代表性的一部分,其中铜离子画成互相接触的球体,电子云则被略去而未画出。由于晶体结构是由多次重复的单元所组成,这种基本的离子或原子群,即晶胞,引起了我们极大的关注,示于图 1.8(b) 中。在图 1.8(c) 中,用通常的图解法画出了晶胞,以小球表示离子中心的位置。并非所有金属都具有像铜那样简单的晶体结构,更复杂、对称性更低的晶体结构的出现是金属特性被其它固体类型的特性所代替的证据。

范德瓦尔键 稀有气体和像甲烷 (CH_4) 那样的分子没有可供晶体键合所需要的价电子。但可由电荷极化的结果获得微弱的引力。极化是电学上中性的原子或分子在与邻近的原子或分子靠近时,其正电荷及负电荷中心的分离。其邻近原子或分子也被极化。图 1.7 是这种极化的示意图。在相邻原子或分子之间所形成的微弱的电引力就是范德瓦尔力。范德瓦尔力只在低温时能够克服原子或分子热运动破坏键合的作用,因此,由这类键合所造成的所谓分子晶体是脆弱的,多数在远远低于 0°C 的温度就熔化。

离子键 为了理解固体中的离子键,对于一个钠离子和一个氯离子之间,由于钠原子的价电子向氯原子转移而产生静电引力的基本图象,必须稍许加以修正。图 1.7 中有一个离子键的示意图解,它表明此种类型的键合是由交替排列的正离子和负离子之间的静电引力产生的。氯化钠晶体结构的一部分示于图 1.9(a)。此处每一离子都具有六个带相反电荷的最邻近的离子。另一种具有离子固体特征的晶体结构类型是氯化铯的结构(图 1.9(b))。

在离子晶体中出现金属中那样的电子导电是不可能的,但是可由各个离子的运动导致微弱的离子导电。在承受应力时,离子晶体倾向于沿某原子面解理(破裂),而不像金属那样发生塑性变形。

共价键或同极键 许多具有三个或三个以上价电子的元素,在其晶体结构中是由电子共有所产生的力结合起来的。在图 1.7 中示意地表明了共价结合的本质。为了使原子的外层填满 8 个电子以满足原子稳定性的要求,电子必须由 $8 - N$ (8 减 N) 个邻近原子所共有,其中 N 为给定元素的价电子数目。钻石就是由这种类型的键合所造成的共价或同极晶体的例子。图 1.10(a) 表明每一个碳原子具有四个最邻近的原子,与 $8 - N$ 规律应用于它的四个价电子相符。铋在其外壳层上具有 5 个电子,并要求三个额外电子以达到稳定的组态。图 1.10(b) 表明砷型晶体结构怎样使给定原子在这种情况下和三个最邻近原子共有价电子。这类固体的一般特征是具有高的硬度和低的导电性。