等学校教学用书

金属物理

冶 金 工 业 出 版 社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

高等学校教学用书

金属物理

北京钢铁学院　余宗森　田中卓　主编

冶金工

高等学校教学用书
金 属 物 理
北京钢铁学院 余宗森 田中卓 主编
*
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
冶金工业出版社印刷厂印刷
*
787×1092 1/16 印张 22 1/4 字数 535千字
1982年2月第一版 1982年2月第一次印刷
印数00，001～12，000册
统一书号：15062·3779 定价**2.30**元

前　言

随着我国生产的发展，对金属材料的品种要求日益增多，其使用条件也愈趋严苛，因而对其质量的要求也愈来愈高。这一趋势要求工程技术人员对金属和合金的物理本质有一基本的了解，大体知道如何运用金属物理的理论与研究方法去分析和解决在生产中所遇到的问题，因此有愈来愈多的高等工科院校的系和专业要求开设“金属物理”课程。本书就是根据这一要求，参照冶金工业高等院校一些专业的教学大纲编写的。本书也可做为工程技术人员学习金属物理时参考。

在编写本书时，考虑到不同专业对金属物理课程的要求不尽相同，有的专业可能只需要学习其中部分章节的内容，因此本书每篇都保持有一定的独立性，以便学生学习。为了兼顾各方面的需要，所以本书涉及的内容较为广泛，各专业在教学时可以根据自己的要求适当取舍。

由于学习本课程的工科专业学生已经具有一定的金属学及X射线晶体学的基础，但缺乏理论物理以及与之相应的数学基础，因此本书在内容上侧重于对金属物理理论的定性论述，尽量避免过多的数学推导和定量计算。但是，本书力图不忽略金属物理学发展的较新方面，以便使学生学习本课程后能对近代金属物理学的全貌有一个基本的和概括的了解。

作为教材，本书将不列出有关的原始文献，只是在每篇之后列出学习本篇的主要参考书，以便学生进一步钻研有关内容。

本书第一、三篇由田中卓执笔，第二篇由肖治纲执笔，第四篇由余宗森执笔。全书由余宗森、田中卓担任主编。

中南矿冶学院、东北工学院、重庆大学、马鞍山钢铁学院、江西冶金学院、西安冶金建筑学院、昆明工学院和武汉钢铁学院的一些同志审阅了本书原稿，并提出不少宝贵的意见，特此致谢。

由于水平及时间所限，本书疏漏谬误之处必将不少，选材也未尽合适，欢迎读者提出批评意见。

编　者

一九八一年

目　录

第一篇　金属和合金的结构和性能

第一章　纯金属的结构……1
第二章　金属电子理论初阶……17
第三章　合金热力学基础……40
第四章　固溶体……60

第二篇　晶格缺陷

第五章　点缺陷……93
第六章　位错的实验基础……99
第七章　位错的结构……104
第八章　位错的应力场……109
第九章　位错的运动……115
第十章　位错与晶体缺陷之间的相互作用……121
第十一章　位错的来源、增殖和消除……128
第十二章　特殊晶体中的位错……133
第十三章　晶体界面……147

第三篇　扩散和相变

第十四章　金属和合金中的扩散……156
第十五章　相变……177

第四篇　金属及合金的力学性质

第十六章　金属的弹性与内耗……211
第十七章　晶体的范性变形和屈服……226
第十八章　加工硬化……252
第十九章　合金强化……263
第二十章　回复与再结晶……282
第二十一章　断裂……299
第二十二章　蠕变……319
第二十三章　疲劳……338

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第一篇　金属和合金的结构和性能

第一章　纯金属的结构

一、电子结构和周期表

金属元素与其它元素在物理、化学性质上的区别是和其原子的电子结构有关，所以元素的电子结构是金属物理的基础之一。按卢瑟福（Rutherford）模型，自由原子是由带正电荷的核和包围它的电子云所构成，元素的原子序数Z等于原子的电子数。在表1-1中，元素是按原子序数排列的，由H＝1到Lr＝103。

电子带负电荷（$-e$），电子电荷的单位为4.8029×10^{-10}静电单位，电子的质量是9×10^{-28}克。原子核是由多种基本粒子组成，它带正电荷，在一个原子序数为Z的原子中，核的正电荷等于$+Ze$，正好和$-Ze$个电子电荷电量相等，但符号相反，所以孤立的原子是电中性的。原子核的质量比电子大得多，但核的直径大约只有10^{-13}厘米，和整个原子的直径10^{-8}厘米数量级相比较是很小的。原子核的$+Ze$电荷是由Z个质子携带，每个质子带$+e$电荷，质子的质量和氢原子核相同，是电子质量的1836倍。原子核还包含不带电的粒子，如中子，它的质量是电子质量的1839倍，和质子几乎相同。原子量的度量是以C^{12}的原子量12.0000为标准。多数元素是由原子序数相同但原子量不同的原子所组成，也就是说在这些原子中，质子的数量相同(都等于原子序数)，但中子的数量不同，这种在周期表中位置相同但原子量不同的原子称为同位素。核内质子数和中子数之和称为质量数，它用来区分同位素，例如U^{235}和U^{238}，都有92个质子，但它们分别有143和146个中子。表1-1中所示的原子量是自然界存在的同位素混合物的原子量的加权平均数，核内其他粒子，如介子、中微子等，因为迄今没有发现它们对元素的化学性质有什么影响，所以，这里就不再讨论了。

量子理论指出，电子可以运行到离核较远的地方，但在多数时间内，可以在一系列确定的轨道上找到它们。这些轨道的层次，按离核距离增大的顺序，用主量子数n＝1、2、3、……7或字母K、L、M、……Q来表示。这些主壳层又分为s、p、d和f支壳层，它们分别具有1、3、5、7个轨道，每个轨道可以容纳两个电子（表1-2）。

按照量子理论，确定原子中的电子态需要四个量子数。主量子数n是和处于n主壳层的电子的总能有关，可以证明，电子总能的负值和n^2成反比。第二个量子数l是电子的角动量的量度，可取由0到（$n-1$）的任一整数值，l＝0，1，2和3分别与字母s，p，d和f描述的支壳层相联系，因而K主壳层只能有s型支壳层，L主壳层只能有s和p型支壳层，以此类推。第三个量子数m_l是角动量在某一方向(通常是所加弱磁场方向）的分量的度量，这一量子数可取由$-l$到$+l$（包括0）的任一整数值，因而限制了s，p，d和f支壳层的轨道数（分别为1，3，5和7个）。第四个量子数m_s和电子自旋方向有关。自旋量子数可取为$\pm\frac{1}{2}$值，因而由量子数n，l和m_l确定的每一轨道可以容纳自旋反平行的两个电子，它们由量子数$m_s=+\frac{1}{2}$和$m_s=-\frac{1}{2}$表示。

表 1-1 国 际 原 子 量 表

原子序数	元素名称	符 号	原 子 量	原子序数	元素名称	符 号	原 子 量
1	氢	H	1.0079	48	镉	Cd	112.40
2	氦	He	4.00260	49	铟	In	114.82
3	锂	Li	6.941	50	锡	Sn	118.6_9
4	铍	Be	9.01218	51	锑	Sb	121.7_5
5	硼	B	10.81	52	碲	Te	127.60
6	碳	C	12.011	53	碘	I	126.9045
7	氮	N	14.0067	54	氙	Xe	131.30
8	氧	O	15.99_4	55	铯	Cs	132.9054
9	氟	F	18.99840	56	钡	Ba	137.3_4
10	氖	Ne	20.17_9	57	镧	La	138.905_5
11	钠	Na	22.98977	58	铈	Ce	140.12
12	镁	Mg	24.305	59	镨	Pr	140.9077
13	铝	Al	26.98154	60	钕	Nd	144.2_4
14	硅	Si	28.08_6	61	钷	Pm	(147)
15	磷	P	30.97376	62	钐	Sm	150.4
16	硫	S	32.06	63	铕	Eu	151.96
17	氯	Cl	35.453	64	钆	Gd	157.2_5
18	氩	A	39.94_8	65	铽	Tb	158.9254
19	钾	K	39.09_8	66	镝	Dy	162.5_0
20	钙	Ca	40.08	67	钬	Ho	164.9304
21	钪	Sc	44.9559	68	铒	Er	167.2_6
22	钛	Ti	47.9_0	69	铥	Tu	168.9342
23	钒	V	50.941_4	70	镱	Yb	173.0_4
24	铬	Cr	51.996	71	镥	Lu	174.97
25	锰	Mn	54.9380	72	铪	Hf	178.4_9
26	铁	Fe	55.84_7	73	钽	Ta	180.947_9
27	钴	Co	58.9332	74	钨	W	183.8_5
28	镍	Ni	58.7_1	75	铼	Re	186.2
29	铜	Cu	63.54_6	76	锇	Os	190.2
30	锌	Zn	65.38	77	铱	Ir	192.2_2
31	镓	Ga	69.72	78	铂	Pt	195.0_9
32	锗	Ge	72.5_9	79	金	Au	196.9665
33	砷	As	74.9216	80	汞	Hg	200.5_9
34	硒	Se	78.9_6	81	铊	Tl	204.3_7
35	溴	Br	79.904	82	铅	Pb	207.2
36	氪	Kr	83.80	83	铋	Bi	208.9804
37	铷	Rb	85.467_8	84	钋	Po	(210)
38	锶	Sr	87.62	85	砹	At	(210)
39	钇	Y	88.9059	86	氡	Rn	(222)
40	锆	Zr	91.22	87	钫	Fr	(223)
41	铌	Nb	92.9064	88	镭	Ra	226.0254
42	钼	Mo	95.9_4	89	锕	Ac	(227)
43	锝	Tc	98.9062	90	钍	Th	232.0381
44	钌	Ru	101.0_7	91	镤	Pa	231.0359
45	铑	Rh	102.9055	92	铀	U	238.029
46	钯	Pd	106.4	93	镎	Np	237.0482
47	银	Ag	107.868	94	钚	Pu	(242)

续表 1-1

原子序数	元素名称	符　　号	原　子　量	原子序数	元素名称	符　　号	原　子　量
95	镅	Am	(243)	100	镄	Fm	(253)
96	锔	Cm	(247)	101	钔	Md	(256)
97	锫	Bk	(249)	102	锘	No	—
98	锎	Cf	(251)	103	铹	Lr	—
99	锿	Es	(254)				

注：（1） 括号内的数值是半衰期最长的同位素的原子量。
（2） 原子量以$C^{12}=12$为标准。原子量末位数字印正常字体的准至±1，印小号字的准至±3。

每一电子态具有一定的能量，原子的总能是轨道上 Z 个电子能量的总和。按泡里（Pauli）不相容原理，由四个量子数n，l，m_l，m_s 确定的每一电子能态，只能容纳一个电子。Z个电子不能都挤入最低能态，它们在可能的能态中这样分布，以使原子的总能最小。从表 1-2 所示的原子的电子结构可以看出，元素的原子价和性能随原子序数的增加而显示的周期性变化是和原子的电子结构有关，这些规律已总结在周期表中（表1-3）。

表1-3中的第一周期只包括两个元素，氢和氦，它们的轨道电子处于K壳层的$1s$态。第二和第三周期各有八个元素，称为短周期，这些元素的内层电子具有氦和氖的组态，外层电子相继填充$2s+2p$和$3s+3p$轨道，它们分别属于L和M壳层。在s轨道上具有1、2个外层电子的元素分别划分为ⅠA、ⅡA族；在p轨道上具有1～6个电子的元素，排在表1-3中由 ⅢB～0 的副族内。0族惰性气体 有八个外层电子，它们完全填满对应的 $ns+np$ 轨道。

从第四周期起，是长周期。前两个元素钾和钙，其外层的两个电子进入N壳层的$4s$轨道。随后的元素钪，外层电子不象短周期那样进入$4p$ 轨道，而是优先进入M壳层的 $3d$ 轨道。从钪到镍相继填充$3d$ 轨道。随后的两个元素铜和锌的最外层电子位于满的 $3d$ 支壳层外面的$4s$轨道上，因此铜、锌分别和钾、钙具有相同的原子价；但是由于存在$3d$满壳层，它们的物理性能和ⅠA、ⅡA 金属很不相同，所以分别归于ⅠB、ⅡB 族。后继元素的电子，和短周期一样，进入$4p$支壳层。

$3d$ 和$4s$ 轨道的能量差很小，我们已经看到，在钾原子中 $E_{4s}<E_{3d}$，在铜原子中，$E_{3d}<E_{4s}$，这个$3d$和$4s$ 轨道相对能量的变化，从钪到镍逐渐过渡，所以这些元素称为过渡族金属，在表1-3中列入 ⅢA→Ⅷ族。在填充$3d$ 支壳层的过程中，在$4s$ 轨道的电子可以等于 0、1 或 2，使过渡族金属具有可变的原子价。多数实用的金属材料都和过渡族元素有关，我们以后将看到，ns和 $(n-1)d$能量接近是和过渡族金属的许多特性有关。

第五周期中，元素外层电子的结构和第四周期类似。从钇到钯是第二个过渡族系列，通过这一系列E_{4d}逐渐变为低于 E_{5s}。

在第六周期，由于 $6s$，$5d$，$4f$ 轨道的能量非常接近，电子态的填充方式显出更多的不连续性。在铯和钡中，$6s$轨道能量最低。在镧（$Z=57$）中，一个电子进入 $5d$壳层，开始了另一系列的过渡族金属。但这一过程很快就延缓了，$4f$ 壳层从铈到镥（$Z=58\rightarrow71$）得到填充，它们在表1-3中另起一行，称为稀土或镧系。由于 $4f$ 轨道属于内层轨道，这些

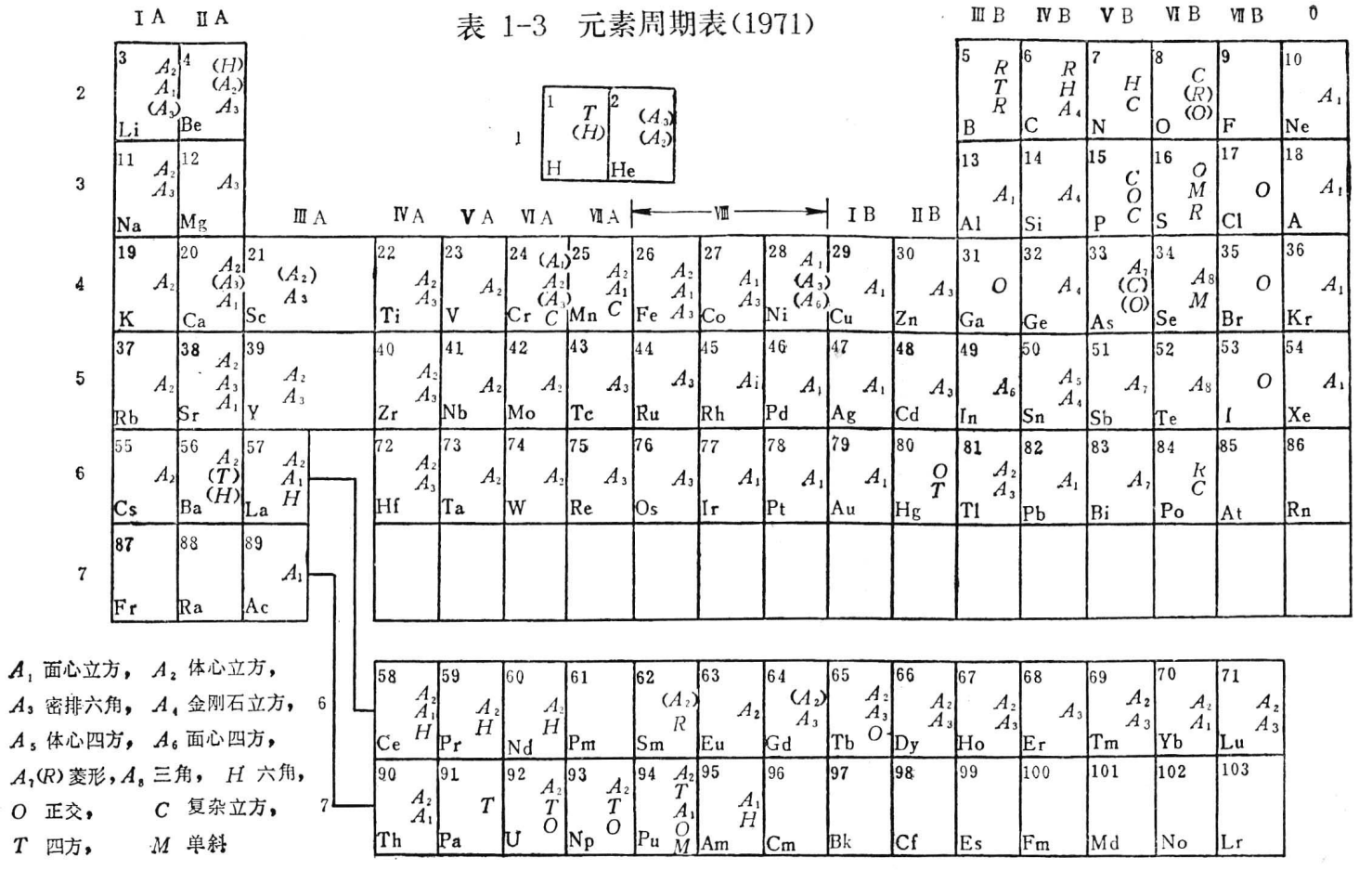
表 1-2 元素的电子结构

周期	元素	Z	K	L		M			N				O				P			Q
			1s (2)	2s (2)	2p (6)	3s (2)	3p (6)	3d (10)	4s (2)	4p (6)	4d (10)	4f (14)	5s (2)	5p (6)	5d (10)	5f (14)	6s (2)	6p (6)	6d (10)	7s (2)
1	H→He	1→2	1→2																	
2	Li→Be	2→4	2	1→2																
	B→Ne	5→10	2	2	1→6															
3	Na→Mg	11→12	2	2	6	1→2														
	Al→Ar	13→18	2	2	6	2	1→6													
4	K→Ca	19→20	2	2	6	2	6	—	1→2											
	Sc→Ni	21→28	2	2	6	2	6	1→10	0,1,2											
	Cu→Zn	29→30	2	2	6	2	6	10	1→2											
	Ga→Kr	31→36	2	2	6	2	6	10	2	1→6										
5	Rb→Sr	37→38	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1→2							
	Y→Pd	39→46	2	2	6	2	6	10	2	6	1→10	—	0,1,2							
	Ag→Cd	47→48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1→2							
	In→Xe	49→54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1→6						
6	Cs→Ba	55→56	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1→2			
	La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2			
	Ce→Lu	58→71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1→14	2	6	0.1	—	2			
	Hf→Pt	72→78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1→10	—	0,1,2			
	Au→Hg	79→80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1→2			
	Tl→Rn	81→86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1→6		
7	Fr→Ra	87→88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1→2
	Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2
	Th→Md	90→101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1→12	2	6	1,2	2

注：（1） 括号内的数字，表示该支壳层允许有的电子数。

（2） 箭头（→）指出，该支壳层按本表第二列所列元素顺序填充。

表 1-3 元素周期表(1971)



A_1 面心立方，A_2 体心立方，

A_3 密排六角，A_4 金刚石立方，

A_5 体心四方，A_6 面心四方，

A_7(R) 菱形，A_8 三角，H 六角，

O 正交，C 复杂立方，

T 四方，M 单斜

元素的外层电子结构是非常相似的，因而它们的物理化学性能变化较小。从镧开始填充的5*d*壳层，从铪到铂继续填充，形成第三个过渡族。然后，按通常的方式，从金→汞，从铊→氡，填充相应的6*s*和6*p*支壳层。

在第七周期中，5*f*、6*d*、7*s*轨道的能量接近。锕有两个7*s*电子，一个6*d*电子。后边的钍，7*s*、6*d*轨道上都有两个电子，理应看作是ⅣA族过渡金属，但在周期表中，常常把它列入锕系。已知的其余元素，电子进入*O*主壳层的5*f*轨道，从而形成另一个和稀土类似的系列，称为锕系。锕系在表1-3中另列一行。

综合上面的叙述，孤立原子的电子只能处在一系列稳定状态中，每一稳定状态和一定的能量对应，因而电子的能量只能取分立的值。在稳定状态中的电子不辐射能量，只有在从一个态过渡到另一个态时才吸收或发射能量。电子可以吸收外界的能量（如用加速电子轰击原子），由能量低的态过渡到能量高的态；如果低能量的态没有被电子占有，处于高能态的电子便会过渡到这个低能态，同时辐射能量ΔE

$$\Delta E = h\nu \tag{1-1}$$

式中h是普朗克（Planck）常数，ν是发射频率。辐射的基本动作是以具有单色频率ν的光的形式放出能量ΔE。ΔE是有选择的两个允许能级的能量差，所以能量不能连续变化，发射频率$\nu = \Delta E/h$也不能连续变化，因而能量也不能连续发射，只是发射出一个个能量子。

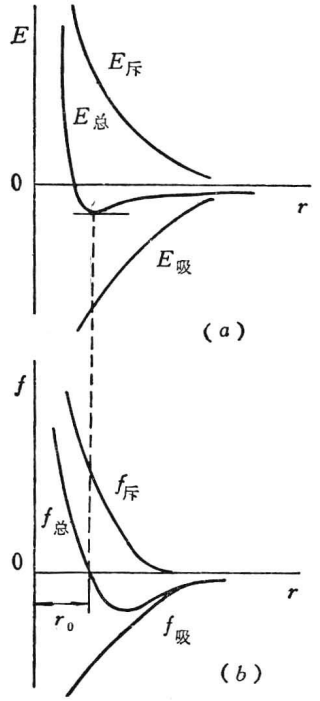


图1-1 原子间的相互作用
（*a*）互作用能；（*b*）互作用力

二、晶体的结合力和结合能

本节将定性地阐明晶体中原子间的作用力，而把定量的近似计算推迟到第二章。

晶体中粒子的相互作用可以分为两大类，即吸引作用和排斥作用。吸力起源于异性电荷之间的库仑引力，这个力是长程的，也就是说在比原子间距大得多的距离处，它就起作用。如果异性电荷相距r，则静电能$E_{吸}$为

$$E_{吸} = -\frac{e^2}{r} \tag{1-2}$$

金属的总能E是势能和动能的和，$E_{吸}$是势能项中的主要部分。通常我们不知道互作用势能的绝对值，而以$r \to \infty$时势能为零处作为能量的零点。两个原子逐渐移近，引力愈来愈强。原子是在引力作用下移近的，系统对外界做功，故势能降为负值。以r为变量的势能函数曲线示意于图1-1（*a*）。作用力定义为能量随距离的改变率的负值，则吸力$f_{吸}$为

$$f_{吸} = -\frac{dE_{吸}}{dr} = -\frac{e^2}{r^2} \tag{1-3}$$

斥力的来源有二，一是同性电荷之间的库仑斥力，二是泡里排斥作用。前者是势能项，后者是动能项。根据泡里原理，当两个原子互相接近时，轨道电子的电子云互相重叠，它们就互相排斥，这就是说当电子云交叠时，不能再象孤立原子那样使电子处于可能的最低的

需要全本请访问 www.ertongbook.com

能量状态，有些电子必须增加动能，为了降低能量，必须占据更大的空间，因而引起斥力。这种力是短程的，也就是说，只有两原子的距离在接近原子间距时，才能显示其重要性。如果原子间距离进一步减小，斥力的增长速度将大于吸力。总能E为

$$E=E_{吸}+E_{斥}$$

当

$$\frac{dE}{dr}=\frac{dE_{吸}}{dr}+\frac{dE_{斥}}{dr}=0$$

时，确定原子平衡间距r_0，这时总能函数曲线处于一极小值，如图1-1（a）所示，系统能量最低。当$r<r_0$时，斥力大于吸力，总的作用力为斥力，$f(r)>0$；当$r>r_0$时，吸力大于斥力，总的作用力为吸力，$f(r)<0$；在$r=r_0$处，吸力和斥力平衡，$f(r_0)=0$，如图1-1（b）所示。

原子结合成晶体的键合类型有以下几种：

1．离子键

惰性气体的化学性质不活泼，这是因为其外层的八个电子完全充满ns和np支壳层，这种外层电子结构是特别稳定的组态。原子也可以通过失去或得到一个或几个电子来形成满的$ns+np$支壳层。例如，在离子化合物NaCl中，Na^+离子具有氖的电子组态，Cl^-离子具有氩的电子组态。Na^+和Cl^-离子结合成晶体，这种键合型式称为离子键。离子键的吸力是带异类电荷的离子间的静电引力，泡里斥力与之平衡。离子化合物A_xB_y对晶体结构的唯一限制是A和B的近邻数必须与化合比$x:y$成反比。两类离子的相对大小对离子晶体的结构也有影响。这些特点限制了离子晶体的密堆，使其最高配位数不能超过8。如NaCl中，离子大小差别很大，每个钠离子有六个邻近的氯离子，而每个氯离子也有六个邻近的钠离子，如图1-2（a）所示。Cs^+和Cl^-大小几乎相等，配位数达到最大值8，如图1-2（b）所示。图1-2（c）的CaF_2结构，每个钙离子与8个氟离子为邻，而每个氟离子只有四个邻近的钙离子，其化合比为

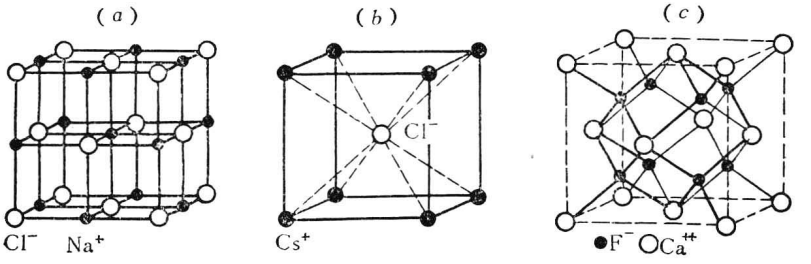


图 1-2　一些离子化合物的晶体结构

（a）NaCl；（b）CsCl；（c）CaF_2

$$Ca^{2+}:F^-=4:8=1:2$$

一般的说，靠离子键结合的晶体具有高的熔点、强度和硬度，而热膨胀系数较低，这些性质表明原子间结合力很强。由于所有电子都束缚在各个原子的原子轨道上，不能对导电性有所贡献，因而离子晶体是绝缘体。但是，在熔化状态，则可以借离子迁移来导电。

2．共价键

稳定的满的$ns+np$支壳层也可以通过两个原子共享它们之间的电子来实现。例如氯原子需要一个额外的电子来形成稳定的氩的电子组态，因而两个氯原子可以共享它们之间

的两个电子，形成如下的氯分子 Cl_2 两原子的这种结合称为单共价键结合。两个公有电子必须自旋反平行，键合可以描述为两原子间电子的由共振效应引起的振荡对换，单共价键的两个电子为两个原子所公有。单共价键的数目等于填满 $ns+np$ 支壳层所需的电子数，周期表第NB副族元素在$ns+np$壳层有N个电子，因而可以共享（8-N）个单共价键，形成的晶体结构必须有（8-N）个近邻，只有这样，共价键才能“饱和”。另外，共价键有“方向性”，即共价键有明确的空间取向。以金刚石为例〔参看图1-7(d)〕，碳是ⅣB族元素，故它共享 8－4＝4 个单共价键，所以在金刚石结构中，每个碳原子有 4 个近邻，键合是饱和的；四个共价键指向规则四面体的角顶。很明显，这个（8-N）规则不能应用于ⅠB→ⅢB族元素，这是因为即使晶体结构的配位数等于（8-N），但外层电子数太少，不能使这些键达到饱和，即不能通过共有电子来填满每个原子的 $ns+np$ 支壳层。

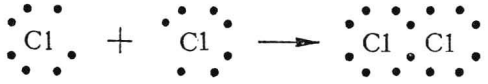


图 1-3　氯原子的共价键结合

完全由共价键结合的晶体（如金刚石）具有高的熔点，硬度和强度也高。共价结合的结合力也很强。由于全部外层电子束缚于共价键，所以它也是绝缘体。但和离子晶体不同，它在液态不能导电。

3．范德瓦耳斯（Van Der Waals）键

0 族惰性气体在低温下能形成晶体，其原子间的吸引力很弱，称为范德瓦耳斯力或残余力。ⅦB 族两个原子借共价键结合成二原子分子，这些分子结合成晶体时的结合力也是范德瓦耳斯力〔图1-7(a)〕。范德瓦耳斯力是分子（或原子）的瞬时偶极矩引起的，使分子（或原子）间产生引力，这个引力也被电子云交叠时的斥力所平衡。在离子晶体、共价晶体和金属晶体中，晶体中原子的价电子分布和孤立原子很不相同；而在形成范德瓦耳斯键时，分子（或原子）的价电子分布几乎没有改变。它没有方向性和饱和性，晶体结构主要取决于几何因素，因而趋向于密堆。由于电子也束缚在 $ns+np$ 支壳层，这种晶体也是绝缘体。

4．金属键

在金属中，价电子脱离原来的原子，为整个晶体所公有。金属的结合靠公有化电子和离子实之间的库仑作用力，这个引力被泡里斥力所平衡。它对晶体结构没有特殊要求，故倾向于密堆。由于外层电子可以在离子实组成的晶格内“自由”运动，使金属晶体具有区别于其它晶体的导电性、导热性、可塑性。所以文献上常常把金属和导体等同起来。金属键是本课程的重点，以后还要反复讨论。

上面列举了典型的键合类型。应该指出，对于许多晶体，结合键是综合性的。这有两个涵义：（1）同一晶体可以由几种键组成。例如硒原子借共价键结合成链〔图1-7(b)〕，这些链又由范德瓦耳斯键结合成晶体。（2）实际晶体中的键往往不是很典型的。如硒的范德瓦耳斯键在较小的程度上具有金属键的特征。在一些金属间化合物中，键合是离子键和金属键的混合物。

晶体结合的强度可以用结合能来表示。把晶体拆散成单个分子或原子所需的能量，或者单个分子或原子结合成晶体所放出的能量叫结合能。离子键、共价键结合最强，结合能为几百千卡/克分子。金属元素中，过渡族金属结合能最高，约100～200千卡/克分子；贵

金属Cu、Ag、Au约为70～80千卡/克分子；碱金属最低，约为20～40千卡/克分子。范德瓦耳斯键最弱，只有几个千卡/克分子。表1-4是实验测定的升华热数据，用来近似表示结合能。

三、元素的晶体结构

1．典型的金属结构

表1-3指出，除了少数例外，ⅠA、ⅡA、过渡族金属、ⅠB、ⅡB和稀土族元素都结晶成下列典型金属结构：面心立方、体心立方和密排六角。这些结构分别图示于图1-4、1-5、1-6中。

表 1-4 单原子固体的升华热（千卡/克分子）

原子序数	元 素	升 华 热	原子序数	元 素	升 华 热	原子序数	元 素	升 华 热
1	H	51.6	33	As	60.6	65	Tb	87
2	He	0.025	34	Se	48.2	66	Dy	87
3	Li	36.5	35	Br	26.7	67	Ho	—
4	Be	76.6	36	Kr	2.54	68	Er	—
5	B	96	37	Rb	20.5	69	Tm	—
6	C	170.4	38	Sr	39.2	70	Yb	87
7	N	85.2	39	Y	103	71	Lu	87
8	O	58.7	40	Zr	125	72	Hf	—
9	F	17.8	41	Nb	184.5	73	Ta	184.9
10	Ne	0.511	42	Mo	155.5	74	W	201.6
11	Na	26.1	43	Tc	—	75	Re	189
12	Mg	35.9	44	Ru	160	76	Os	174
13	Al	74.4	45	Rh	138	77	Ir	165
14	Si	87.0	46	Pd	93	78	Pt	121.6
15	P	75.2	47	Ag	69.0	79	Au	82.3
16	S	53.3	48	Cd	27.0	80	Hg	15.0
17	Cl	35.0	49	In	58.2	81	Tl	43.3
18	Ar	1.84	50	Sn	72	82	Pb	46.5
19	K	21.7	51	Sb	60.8	83	Bi	49.7
20	Ca	45.9	52	Te	47.6	84	Po	—
21	Sc	93	53	I	27.5	85	At	—
22	Ti	112	54	Xe	3.57	86	Rn	4.61
23	V	119.2	55	Cs	18.8	87	Fr	—
24	Cr	80.0	56	Ba	42.0	88	Ra	31
25	Mn	68.1	57	La	88	89	Ac	—
26	Fe	96.7	58	Ce	85	90	Th	—
27	Co	105	59	Pr	87	91	Pa	—
28	Ni	101.1	60	Nd	87	92	U	125
29	Cu	81.2	61	Pm	—	93	Np	—
30	Zn	31.2	62	Sm	87	94	Pu	—
31	Ga	66.0	63	Eu	87	95	Am	—
32	Ge	78.0	64	Gd	87	96	Cm	—

在面心立方（A_1，fcc）结构中，配位数为12，最近邻间距为$\frac{a}{\sqrt{2}}=0.707a$，$a$是单胞边长。较大的间隙是八面体间隙〔图1-4($c$)〕，它是钢中奥氏体相内碳原子的间隙位置。

较小的间隙是四面体间隙〔图1-4(*d*)〕。*fcc*结构最密排的平面是 {111} 面〔图1-4(*b*)〕，每个晶面有三个密排方向，沿这些方向，原子可以认为是互相接触的。如果设想原子是半径为 r 的刚球，则能够进入八面体和四面体间隙的刚球最大半径分别为$0.41r$ 和 $0.225r$。

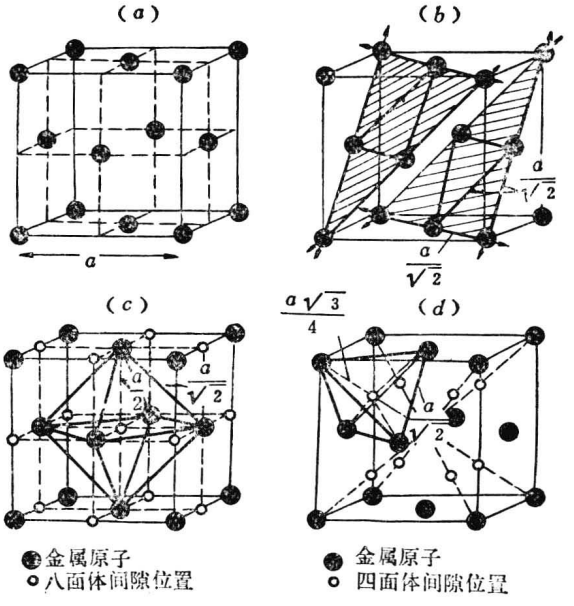


图 1-4　面心立方结构

(*a*) 单胞；(*b*) 密排 {111} 面；(*c*) 八面体间隙；(*d*) 四面体间隙

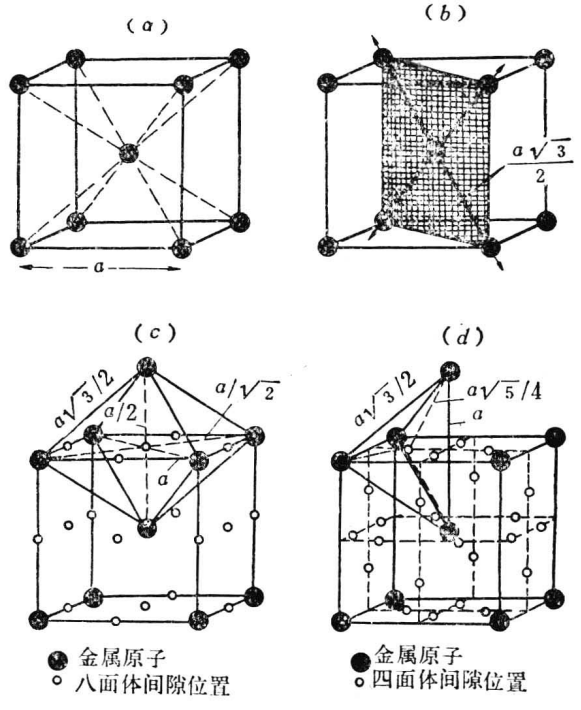


图 1-5　体心立方结构

(*a*) 单胞；(*b*) {110} 面上的密排方向；(*c*) 八面体间隙；(*d*) 四面体间隙

体心立方结构（A_2，bcc）的密排程度小于面心立方，每个原子有八个等距近邻，间距$\frac{\sqrt{3}}{2}a=0.866a$；六个次近邻，间距为$a$。配位数通常取8，有时看作是（8+6）。较大的间隙是四面体间隙〔图1-5（d）〕，较小的间隙是八面体间隙〔图1-5（c）〕，能够进入这些间隙的最大刚球半径分别为$0.291r$和$0.154r$。体心立方密排程度小，但八面体间隙反而小于四面体间隙，这是由于体心立方的八面体间隙是不规则的八面体，处于八面体角顶的六个原子，在〈100〉方向的间距小于〈110〉方向。一个半径大于$0.291r$的原子进入四面体间隙将使周围四个原子都产生位移；如果这个间隙原子进入八面体间隙，只有〈100〉方向的两个原子移动位置。因此在bcc铁素体中，较大的间隙碳原子倾向于聚集在小的八面体间隙中。同理，在体心四方含碳马氏体中，碳原子只处在平行于c轴的单胞边缘上的八面体位置和（001）面中心的八面体位置上。体心立方结构没有像fcc结构的{111}面那样的密排面，密排程度最高的是十二个{110}面〔图1-5（b）〕，它们包含两个密排方向。

密排六角结构（A_3，hcp）的六角层中原子间距是a，单胞的高度是c〔图1-6(a)〕，和毗邻层中六个近邻的距离$a'=\sqrt{\frac{1}{3}a^2+\frac{1}{4}c^2}$，如果单胞的轴比$c/a$的值是$\sqrt{\frac{8}{3}}=1.633$，$a'$正好和$a$相等，这样的结构称为理想密排结构，配位数等于12。多数hcp金属的轴比在1.56～1.63范围内，低于理想值。只有锌和镉是例外，其轴比分别为1.86和1.89，这是由于（0001）面上原子之间具有某种程度的共价结合之故。hcp结构也具有八面体和四面体间隙〔图1-6（c）和（d）〕。当结构是理想密堆时，间隙的形状和大小和fcc相同，即八面体孔洞可容纳的刚球半径为$0.41r$，四面体孔洞为$0.225r$。虽然初看起来hcp和fcc

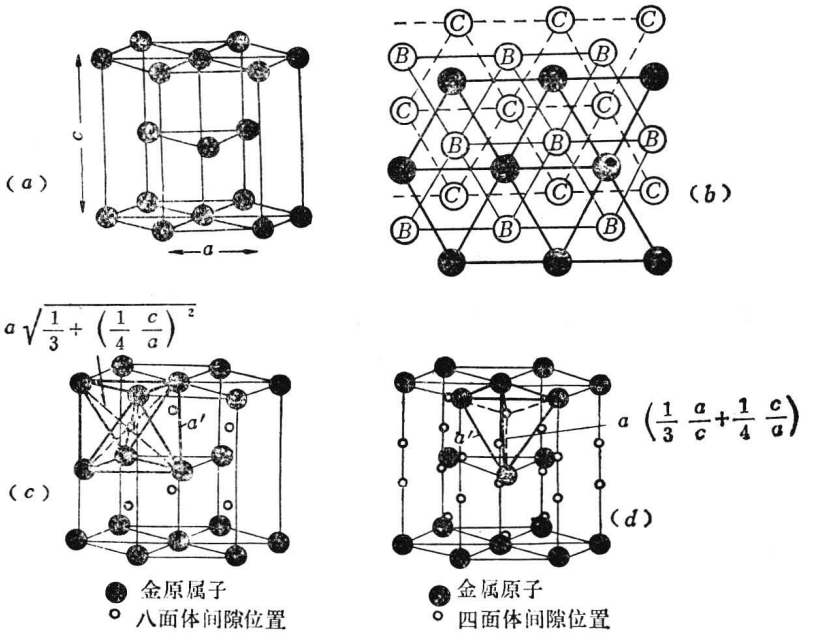


图 1-6　密排六角结构

（a）单胞，（b）（0001）和{111}密排面的堆垛方式；（c）八面体间隙；（d）四面体间隙

结构很不一样，但是，事实上它们的密排方式是非常接近的。hcp 结构是将密排面按 $ABAB$……顺序堆垛的结果〔图1-6（b）〕；fcc 结构则按 $ABCABC$……堆垛。这两种结构能量差很小，因而可能因晶体的塑性变形或晶体生长时引进的不规则性而使堆垛顺序改变，从而产生堆垛层错（详见第二篇）。

2．B副族元素的晶体结构

0族惰性气体在低温借典型的范德瓦耳斯键结合成面心立方结构。ⅦB族卤素原子共价结合成二原子分子，这些分子主要靠范德瓦耳斯力结合成晶体，ⅦB族元素的晶体结构比惰性气体复杂，这和对称性低的二原子分子密堆的几何问题有关，图1-7（a）是碘的正交结构。

ⅥB族元素的原子以两个单共价键结合成链或环，这些链形成像硒、碲那样的三角结构 A_8〔图1-7（b）〕。ⅤB族元素的每个原子与三个近邻原子共价结合，形成了双层的片，这些片形成菱形结构 A_7，图1-7（c）是锑的菱形结构。A_8 结构的链与链之间和 A_7 结构的片与片之间均是由较弱的键结合在一起，这些键由范德瓦耳斯力构成，在较小的程度上具有金属键的特征，因此这些结构在物理性质上显示出强烈的各向异性。由于结构的复杂性，也使形变过程（如滑移、孪生等）不易进行，所以这些元素的晶体比典型金属晶体脆。

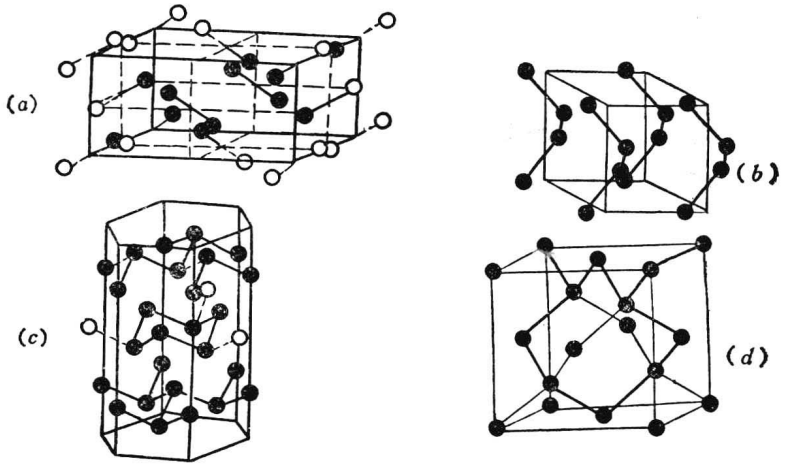


图 1-7　遵循（8-N）规律的B副族元素的结构
（a）碘（ⅦB）；（b）硒（ⅥB）；（c）锑（ⅤB）；（d）金刚石（ⅣB）

ⅣB族元素碳、硅、锗和灰锡具有 A_4 金刚石结构〔图1-7（d）〕，晶体由典型的共价键结合，按（8-N）规律，配位数是4。ⅣB族中较重的元素倾向于形成具有更多金属性的结构。例如白锡具有 A_5 体心四方结构；铅是典型金属，具有 A_1 fcc 结构。

ⅢB族元素的结构没有什么规律性。铝是典型的金属 A_1；镓是复杂正交结构；铟又具有更多的金属性，是轴比接近1的面心四方结构 A_6；铊具有典型金属结构 A_2 和 A_3。

3．镧系和锕系

稀土族中较轻的元素结晶成某种密排金属结构或更复杂的密排结构。在复杂密排结构中，fcc 和 hcp 的堆垛顺序〔图1-6（b）〕混杂在一起，在铈、镨和钕中观察到 $ABACABAC$……的堆垛方式；钐中观察到 $ABABCBCAC$……；在具有 bcc 结构的锕

需要全本请访问 www.ertongbook.com