

材料科学与工程著作系列
HEP Series in Materials Science and Engineering

HEP
MSE

材料科学 与工程基础 (上册)

主编 刘国权

高等教育出版社

材料科学与
HEP Series in Materials Science an

材料科学 与工程基础 (上册)

主编 刘国权
参编 毛卫民 杨 平 强文江 杨王玥
曾燕屏 郑裕东 孙静远

CAILIAO KEXUE YU GONGCHENG JICHU

高等教育出版社·北京

内容简介

本书遵循材料类和机械类专业厚基础、重应用、宽口径的特点与要求,既侧重材料科学基础与材料工程基础内容,同时又适当反映材料学科领域的最新进展及协同创新理念,高度重视基本概念与原理在材料的合成制备、加工处理、组织结构、性能效能与材料应用等方面“全链条”式的融会贯通。

全书分为材料结构基础、相图与显微组织、钢铁材料学、其他金属材料、非金属材料学共5篇。包括原子结构与结合键、晶体结构、晶体缺陷、固态扩散、材料结构衍射分析;相图、材料的凝固、固态相变、材料的形变与再结晶;铁碳合金、钢中合金元素、钢的力学性能及优化、钢铁热处理原理、钢铁热处理工艺、常用钢铁材料、钢铁制备加工与应用技术;有色金属材料、金属功能材料、新型金属材料;无机非金属材料学基础、无机非金属材料、高分子材料学基础、合成高分子材料;共23章。每章后附总结、中英文对照术语及练习与思考题。

全书分为上、下册,均由高等教育出版社出版。本书为上册,包括第一篇(第1章至第5章)及第二篇(第6章至第9章)。书末所附中英文对照的综合索引同时覆盖上册和下册,使读者可以方便地交叉检索上、下册中材料科学与工程的不同研究领域、不同材料种类的内容。

本书既可作为普通高等学校本科材料类与机械类等专业的教材,亦可供研究生及科研人员学习参考,以及作为材料生产和材料应用领域的科技与管理人士的案头备查之书。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学与工程基础. 上册/刘国权主编. —北京:高等教育出版社, 2015.12
ISBN 978-7-04-041369-4

I. ①材… II. ①刘… III. ①材料科学—高等学校—教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第253765号

策划编辑 李文婷
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 李文婷
责任校对 孟玲

封面设计 姜磊
责任印制 韩刚

版式设计 童丹

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 涿州市星河印刷有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 21.25
字数 510千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版次 2015年12月第1版
印次 2015年12月第1次印刷
定价 31.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 41369-00

前言

材料是用于制造有用物件或其他产品的物质,是人类赖以生存和发展的物质基础,其发展水平始终是时代进步和社会文明的标志。材料科学技术是国民经济发展的重要支撑,是信息、能源、生物工程、航天、航空、国防以及各工业领域等高新技术进步的必要基础。

材料科学与工程既是我国学位授予和人才培养学科目录中的学科名称,也是国际通用的学科名称。我国材料类本科专业包括材料科学与工程、材料物理、材料化学、冶金工程、金属材料工程、无机非金属材料工程、高分子材料与工程、复合材料与工程专业,以及粉体材料科学与工程、宝石及材料工艺学、焊接技术与工程、功能材料、纳米材料与技术、新能源材料与器件等材料类特设专业。机械类本科专业则包括机械工程、机械设计制造及其自动化、材料成型及控制工程、机械电子工程、工业设计、过程装备与控制工程、车辆工程、汽车服务工程专业以及若干机械类特设专业。这些专业以及其他相关专业的学生,大都需要具备足够的材料科学与工程的基础知识。为满足这些专业本科教学的需求,北京科技大学材料学北京市优秀教学团队和国家教学团队基于该校数十年来的教学经验传承与资料积累而组织编写了本书,编写中尤其注意满足厚基础、重应用、宽口径的工科专业特点。本书的章节目录可同时作为读者自学或复习提纲使用,各章的总结、重要术语、练习与思考题等则有助于读者掌握学习重点,并对所学内容予以扩展,书末附有化学元素周期表和术语索引。不同专业的读者使用本书时,可视具体需求和教学学时安排选择书中的相关篇章及内容。

全书分为材料结构基础、相图与显微组织、钢铁材料学、其他金属材料(含有色金属材料、金属功能材料、新型金属材料)、非金属材料学(含无机非金属材料和高分子材料)共5篇,依次分别由杨平、杜振民、刘国权、强文江和毛卫民组织编写。全书共分23章,第1、18、19章由强文江编写(其中第19.1节由孙静远编写),第2、3、5、17、20、21、22章由毛卫民编写,第4、7、9章由杨平编写,第6、8、10、16章由刘国权编写,第11、15章由孙静远、刘国权等编写,第12章由杨王玥编写,第13、14章由曾燕屏编写(其中晶粒度评测等内容由刘国权编写),第23章由郑裕东编写。陈冷为第8章提供了部分参考资料,李长荣在材料热力学表述方面提出了一些重要建议,王浩、郭翠萍、薛维华、高志玉等帮助整理了部分章节的相关内容,北京科技大学材料学系其他老师亦对本书编写做出了诸多贡献。全书由刘国权负责内容设计、统稿并担任主编,由北京航空航天大学谢希文教授和北京科技大学吴承建教授审阅。在此,对本书的全体编写人员和审稿专家表示衷心感谢。本书还获得了材料学国家教学团队建设

设项目和北京科技大学教材建设项目的支持和资助,在此一并表示感谢。

本书引用和借鉴了大量国内外有关文献、教材、手册和标准,在此,请允许本书编者对本书引用、借鉴的文献资料的原始贡献者表示最衷心的感谢!

全书分为上、下册,均由高等教育出版社出版。本书为上册,包括第一篇(第1章至第5章)及第二篇(第6章至第9章)。

另外,特别推荐如下教师参考用书和学生扩展自学资源:

- (1) 毛卫民. 材料的晶体结构原理. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- (2) 余永宁. 材料科学基础. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- (3) 余永宁. 金属学原理. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- (4) 吴承建, 陈国良, 强文江, 等. 金属材料学. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- (5) 杨王玥, 强文江. 材料力学行为. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- (6) 王岚, 杨平, 李长荣. 金相实验技术. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- (7) 董建新. 材料分析方法. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- (8) 杨平. 材料科学名人典故与经典文献. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- (9) 毛卫民. 材料与人类社会——材料科学与工程入门. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- (10) 材料科学技术名词审定委员会. 材料科学技术名词. 北京: 科学出版社, 2010.
- (11) 海峡两岸材料科学技术名词工作委员会. 海峡两岸材料科学技术名词. 北京: 科学出版社, 2014.
- (12) 刘国权, 毛卫民, 赵海雷, 等. 中国大学精品开放课程(视频公开课): 材料类专业导论(1~8讲). <http://sns.icourses.cn/viewVCourse?action?courseCode=10008V001>.
- (13) 北京科技大学, 中国钢研科技集团有限公司. 国家材料科学数据共享网黑色金属材料数据共享资源中心. <http://steeldata.ustb.edu.cn/>.
- (14) 杨平(负责人). 中国大学精品开放课程(资源共享课). 材料科学基础. http://www.icourses.cn/coursestatic/course_3640.html.

本书同时面向材料类和机械类等本科及研究生,涵盖了不同的材料类别。由于编者水平有限,书中内容难免存在以偏概全以及错误不当之处,敬请读者给予批评、指正,尤其欢迎提出修改完善的具体建议,以便修订再版时完善和改正。

刘国权

2014年3月

于北京科技大学

目 录

第一篇 材料结构基础

1 原子结构与结合键	3	2.2.3 七种晶系	22
1.1 原子结构	3	2.2.4 十四种布拉菲点阵	23
1.1.1 孤立原子的结构	3	2.3 晶体的晶向与晶面指数	25
1.1.2 固体中的电子态	5	2.3.1 晶向指数的常规表达方法	25
1.2 固体材料中原子间的结合	6	2.3.2 晶面指数的常规表达方法	27
1.2.1 原子结合键的类型	7	2.3.3 六方晶系的晶向指数及 晶面指数	28
1.2.2 结合能与结合力	9	2.3.4 晶面间距	30
1.3 原子半径与离子半径	11	2.3.5 晶带定律	32
1.3.1 原子半径与离子 半径的定义	11	2.4 晶体的常见结构	32
1.3.2 原子半径与离子 半径的周期性规律	11	2.4.1 单质晶体结构与 原子的堆垛	33
1.3.3 原子半径与结合键的关系	12	2.4.2 常见的化合物结构与离子 晶体的鲍林规则	36
总结	14	2.4.3 拓扑密堆结构	42
重要术语	14	2.4.4 固溶体	44
练习与思考	15	2.4.5 晶体取向与多晶体织构	46
参考文献	16	2.5 非晶、准晶与液晶	51
2 晶体结构	17	2.5.1 非晶体	51
2.1 晶体的基本特性	17	2.5.2 准晶	52
2.1.1 晶体的概念及其对称特征	17	2.5.3 液晶	53
2.1.2 晶体的基本共性	18	总结	55
2.1.3 实际晶体的存在形式	18	重要术语	55
2.2 晶体的基本对称性	19	练习与思考	56
2.2.1 晶体平移对称性与点阵理论 ..	19	参考文献	57
2.2.2 晶体的点对称性	21		

3 晶体缺陷	58	重要术语	93
3.1 晶体中的点缺陷	58	练习与思考	94
3.1.1 点缺陷的种类及平衡浓度	58	参考文献	96
3.1.2 点缺陷的形成	59	4 固态扩散	97
3.1.3 温度对点缺陷浓度的影响	60	4.1 扩散的宏观规律	97
3.2 晶体中位错及其弹性性质	61	4.1.1 菲克第一定律	97
3.2.1 金属晶体中的位错现象	61	4.1.2 菲克第二定律	98
3.2.2 位错的几何形态	63	4.1.3 扩散方程的解及应用	99
3.2.3 位错的应力场与应变能	64	4.1.4 置换型固溶体中的	
3.2.4 位错的运动	67	互扩散现象	103
3.2.5 位错受力	68	4.1.5 反应扩散	105
3.3 实际晶体中的位错	71	4.2 扩散的微观机制	107
3.3.1 全位错及位错合成		4.2.1 扩散机制	107
反应的 Frank 判据	71	4.2.2 扩散系数与原子跳动	108
3.3.2 面心立方 A1 晶体的肖克莱		4.2.3 无规行走与扩散距离	108
位错与堆垛层错	72	4.2.4 相关效应	109
3.3.3 面心立方 A1 晶体的弗兰克		4.2.5 扩散系数的微观	
位错与面角位错	74	意义及扩散激活能	110
3.3.4 其他单质晶体的位错结构	76	4.2.6 扩散的热力学分析	112
3.3.5 有序合金中的位错	77	4.3 扩散系数的影响因素	114
3.4 位错的增殖及其与溶质		4.3.1 温度	114
原子的交互作用	79	4.3.2 熔点	114
3.4.1 位错的增殖	79	4.3.3 晶体结构	115
3.4.2 科氏气团	80	4.3.4 晶体缺陷	116
3.4.3 史诺克气团	81	4.3.5 合金成分	118
3.4.4 铃木气团	82	4.4 离子晶体、玻璃及	
3.5 晶界的基本结构	82	聚合物中的扩散	119
3.5.1 晶界结构的取向特征	82	4.4.1 离子晶体中的扩散	119
3.5.2 小角度晶界的位错结构	83	4.4.2 玻璃中的扩散	119
3.5.3 大角度晶界结构与		4.4.3 聚合物中的扩散	121
重合位置点阵	85	总结	123
3.5.4 晶界能	87	重要术语	124
3.6 表面与相界面	89	练习与思考	124
3.6.1 表面与表面能	89	参考文献	126
3.6.2 表面的微观形貌	89	5 材料结构衍射分析	127
3.6.3 表面吸附与偏析	90	5.1 X 射线衍射分析	127
3.6.4 多相组织的相界面	91	5.1.1 X 射线衍射的布拉格方程	127
总结	92	5.1.2 X 射线衍射强度	128

5.1.3	X射线衍射的结构因子	129
5.1.4	晶体点阵类型所引发的 系统消光	130
5.1.5	多晶体的X射线衍射谱	131
5.2	电子背散射衍射(EBSD) 分析	132
5.2.1	电子背散射衍射原理	132
5.2.2	菊池带与晶体取向	134
5.2.3	电子背散射衍射(EBSD)	

	技术的应用	136
5.3	电子衍射入门	137
5.3.1	电子束的衍射特征	137
5.3.2	电子衍射成像过程	137
5.3.3	电子衍射结构分析浅述	138
	总结	139
	重要术语	140
	练习与思考	140
	参考文献	140

第二篇 相图与显微组织

6	相图	145
6.1	基本概念	145
6.1.1	相与组元	145
6.1.2	相平衡与相变	146
6.1.3	相律	149
6.1.4	相图的基本概念	150
6.1.5	相图中的成分变量	151
6.2	单元系相图	152
6.2.1	单元系相图实例	152
6.2.2	单元系相图的结构分析	154
6.3	二元系相图	154
6.3.1	二元相图的一般规律	155
6.3.2	二元相图实例	158
6.4	三元系与高元系相图	162
6.4.1	三元相图的一般规律	162
6.4.2	重心法则——三元系 平衡相的定量法则	166
6.4.3	多元相图的 投影图与截面图	167
6.5	相图的构建	171
6.5.1	相图的试验测定	171
6.5.2	基于自由能曲线构建相图	173
6.5.3	相图计算(CALPHAD)	174
	总结	177
	重要术语	178
	练习与思考	179

	参考文献	180
7	材料的凝固	182
7.1	金属凝固的基本过程	182
7.1.1	凝固的热力学条件	182
7.1.2	凝固的形核过程	183
7.1.3	结晶核的长大	186
7.2	金属与合金的凝固	189
7.2.1	纯物质的凝固	189
7.2.2	单相固溶体的凝固	190
7.2.3	共晶凝固	201
7.2.4	包晶凝固	205
7.2.5	铸锭组织的形成及控制	206
7.3	特殊凝固技术	211
7.3.1	定向凝固	211
7.3.2	区域提纯	211
7.3.3	特殊凝固	212
7.3.4	连续铸坯的低倍组织	214
7.4	非金属的凝固	214
7.4.1	陶瓷及耐火材料的凝固	214
7.4.2	无机非金属玻璃的 形成与晶化	216
7.4.3	聚合物的结晶	218
	总结	222
	重要术语	223
	练习与思考	224
	参考文献	225

8 固态相变	226	9.1.2 单晶体的塑性变形	264
8.1 固态相变及其常见分类	226	9.1.3 多晶体的塑性变形	273
8.1.1 固态相变与分类依据	226	9.1.4 聚合物的塑性变形	275
8.1.2 扩散型转变	227	9.2 形变过程的组织演变	278
8.1.3 无扩散型转变	230	9.2.1 形变过程宏观组织的变化	278
8.1.4 形核长大型转变的分类	232	9.2.2 形变过程微观组织的变化	278
8.2 扩散型固态相变基础	234	9.2.3 影响冷形变金属和合金微观 组织结构的因素	279
8.2.1 热力学基础	234	9.2.4 形变织构的形成与特点	280
8.2.2 热激活形核	236	9.3 回复与再结晶	281
8.2.3 热激活长大	241	9.3.1 形变金属的回复	283
8.2.4 热激活型转变动力学	245	9.3.2 形变金属的再结晶	287
8.3 时效硬化合金中的脱溶	247	9.4 再结晶后晶粒的长大	295
8.3.1 形核长大型与调幅 分解型脱溶	248	9.4.1 正常晶粒长大	296
8.3.2 吉布斯-汤姆逊效应与 脱溶相的粒子粗化	250	9.4.2 异常晶粒长大	298
8.3.3 合金的脱溶序列 及时效硬化	252	9.5 材料的热变形与动态组织演变	299
总结	255	9.5.1 热变形对应的应力- 应变曲线	299
重要术语	256	9.5.2 动态回复与动态再结晶 机制及组织	301
练习与思考	257	9.5.3 再结晶织构的形成与特点	303
参考文献	258	总结	303
9 材料的形变与再结晶	260	重要术语	305
9.1 材料的冷变形	260	练习与思考	306
9.1.1 晶体的弹性变形	261	参考文献	307
索 引	308		

化学元素周期表

第 一 篇

材料结构基础

本篇由第 1 章至第 5 章组成，涵盖原子结构与结合键、晶体结构、晶体缺陷、固态扩散、材料结构衍射分析等材料科学基础知识。

材料是现代发展的物质基础，其发展水平始终是时代进步和社会文明的标志。工程实际应用的材料多为由大量原子构成的固态材料，原子在空间的排列方式则在很大程度上决定了材料的特性。因此，原子结构与结合键、晶体与晶体缺陷、材料的常见晶体结构等基本概念和知识，是材料科学与工程的最基本知识。非晶、准晶与液晶等基本概念对于某些特定类型的材料同样非常重要。第 1 章至第 3 章对此进行了扼要介绍。

第 4 章介绍了材料中的原子热运动导致的传质过程，即扩散。在固体中发生的很多重要物理化学过程都和扩散过程有密切联系，从而晶体中的扩散及其宏观定律和微观机制是材料科学基础的另一重要组成内容。

第 5 章扼要介绍了 X 射线衍射分析和电子背散射衍射分析的基本原理和相关基础知识，并举例说明了其实际应用。

通过本篇的学习，读者可对材料结构基本知识以及材料晶体结构衍射分析方法实例有一个基本了解，为学习本书后续篇章奠定良好的基础。

1

原子结构与结合键

迄今为止，工程实际应用以及研究开发中的材料，都以具有优异性能的固体材料为主，另外加上液晶等少数液态的材料，所有这些材料都是由大量的原子或者离子（简单地统称为原子）组成的。因此，原子是分析讨论材料的一个基本起点。材料学科的发展过程中，已经越来越多地揭示了原子结构与材料性能之间的关系。第一原理计算能够从组成材料的原子出发对其结构和能量进行理论计算，在某些情况下能将原子结构的理论计算结果与性能直接联系起来。为此，本章首先介绍原子结构。

1.1 原子结构

原子结构一般情况下指的是原子中核外电子的运动状态。下面分单个原子的基本结构和固体材料中的原子结构两种情况进行介绍。

1911年，卢瑟福根据 α 粒子散射试验确定了今天普遍认可的原子结构图像，即原子核与绕核运动的核外电子结构。原子核的几何尺度为 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{m}$ ，它几乎集中了原子的所有质量，因而可以将原子核作为原子的质心。单个电子的几何尺度为 10^{-15}m ，其静止质量是组成原子核的单个质子或者中子质量的大约 $1/1860$ 。一个原子的尺度为 10^{-10}m 。

原子中核外电子属于微观粒子，其运动状态依据量子力学和统计物理学分析得出。描述电子的运动状态需要使用波函数，波函数的模平方对应于电子在空间分布的几率，考虑到电子带负电，这种几率分布又可表达为电子云。电子运动的波函数描述，完全不同于经典物理学对于宏观物体的运动轨迹描述。

1.1.1 孤立原子的结构

1.1.1.1 电子轨道

核外电子围绕着原子核高速运转，类似于行星绕着恒星的运动，这种运动称为电子轨道运

动。不过,电子轨道运动与行星轨道运动的不同之处在于:电子没有确定的轨道半径,而且也不是固定于某个确定的轨道平面内。但是,电子与原子核的距离显示特定的概率分布。这种分布通常用单位厚度球壳中电子出现的几率来表示,称为电子云径向分布。图 1-1 中给出了氢原子中不同状态下电子云的径向分布几率函数曲线。其中,基态(1s 态, $n=1, l=0$ 的状态)电子在半径为 0.0529 nm 的等厚度球壳中出现的几率最大,并定义其为氢原子的第一玻尔轨道半径。

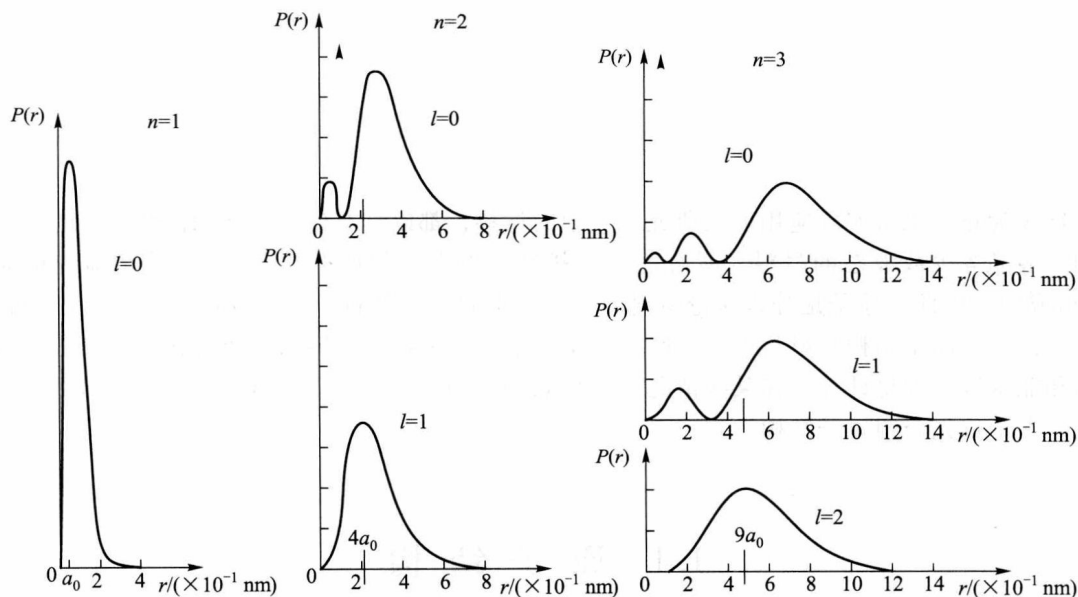


图 1-1 氢原子中不同状态下电子云的径向分布几率函数 $P(r)$ 曲线

1.1.1.2 电子能级

根据量子力学,孤立原子中电子的运动状态可以用主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 组成的量子数组来给定。这些量子数的允许取值及相互关系在以前的课程中学习过,不再重复。一个电子,只要给定了它的这 4 个量子数,其许多力学量特征也随之确定。其中,电子能量是确定的,而且不同状态之间的能量是不连续的,这些能量值称为能级。

在氢原子中,电子的能级能量只取决于主量子数 n , 关系为

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (1-1)$$

也就是说,氢原子中同一个主电子层中各种状态的电子具有相同的能量。核外仅有一个电子的类氢离子中,电子能级的能量也仅由主量子数决定。不过,考虑到原子核中正电荷数量 Z 的差别,电子能级的能量表达式为

$$E'_n = -\frac{13.6}{n^2} Z^2 \text{ eV} = Z^2 E_n \quad (1-2)$$

在多电子的原子中,核外电子的能量还与其他量子数有关。比如,观察元素周期表中元素的排列顺序,对应于电子能级能量由低到高的排列顺序为

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$$

这里, 采用了光谱学中对**电子态**(主量子数 n 和角量子数 l 组合)的命名记录方式。该顺序明确表达了角量子数 l 对能量的影响。值得注意的是, 由于角量子数 l 的影响, 使得第3主电子层的3d电子能量比第4主电子层的4s电子能量还高。类似情况也出现在4d与5s态、6s与4f及5d态、7s与5f及6d态之间的比较。在多电子原子中, 仔细考虑核外电子间的相互作用, 使得电子能量还与磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 有关, 洪德对此进行了归纳总结(洪德定则), 不再细述。

依据量子力学, 原子中核外电子态主要由带电粒子间的静电作用决定。每一种原子的核内正电荷都是独特的, 它与核外电子间的静电作用能因此与其他原子不同。再考虑核外电子之间静电相互作用的差别, 由此决定每一种原子中电子能级结构都是独特的。

1.1.2 固体中的电子态

固体材料可以看做是大量孤立原子相互接近并且最终稳定于其平衡间距上形成的。该过程中, 相邻原子中最外层的电子云互相重叠, 其运动状态因此改变, 并导致能量变化而形成**结合键**。处于内层的电子一般维持其孤立原子中的状态不变。故此, 可以将固体材料中的电子分成不参与成键的芯电子和参与成键的外层电子两类, 后者又称为**价电子**。

同一种化学元素在任何固体材料中都具有相同的芯电子能级。如果将芯电子激发出去而产生芯电子空位, 外层电子必然向该能级跃迁而降低能量, 如图1-2所示, 该过程遵循能量守恒定律。电子的能量状态改变过程中发生能量交换。其中, 电子由较高能级向内层空能级跃迁时, 常见的能量交换方式之一是以光子形式向外释放能量, 光子的能量 E_{ph} 等于电子发生跃迁前、后所处能级的能量差 ($E_2 - E_1$), 即

$$E_2 - E_1 = E_{ph} = h\nu_{ph} = \frac{hc}{\lambda_{ph}} \quad (1-3)$$

式中: h 为普朗克常量; c 为真空中的光速; ν_{ph} 、 λ_{ph} 则分别是光子的频率与波长。

通过实验测定光子能量, 可以确定原子中电子的能级能量差。每种元素的电子能级都是固定的, 因此可产生跃迁的能级之间的能量差随之固定, 并且成为元素的特征量, 就像人的指纹一样。科学家将与电子能级能量差相对应的跃迁过程发射的光子能量或波长汇总起来形成了能谱表。将光子能量的实验检测结果与能谱表对比, 立即就得出发出该光子的元素种类及其跃迁前后电子所处的能级, 从而确定材料中所包含的原子种类。同时, 通过光子计数比较可得出相应化学元素的含量, 这就是所谓的**能谱分析**。

能谱分析选择受结合键影响最小的芯电子能级之间的跃迁所产生的光子, 常用的是 K 辐

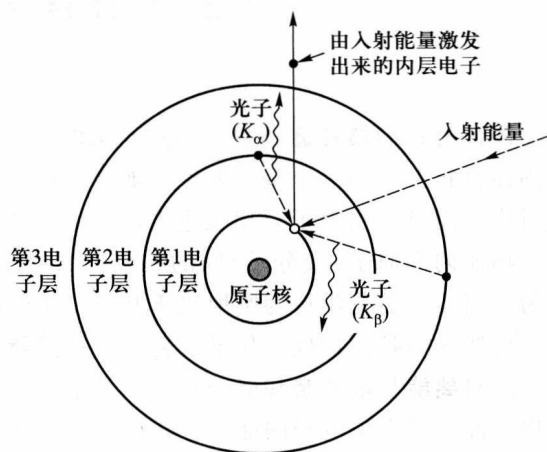


图1-2 原子中电子激发、跃迁并发射X射线过程示意图

射, 它是由 $n=2、3、4、\cdots$ 的 L、M、N、 $\cdots$ 层电子向 $n=1$ 的 K 层跃迁时释放出来的光子。在 K 辐射中, 由 L 层向 K 层跃迁产生的辐射称为 K_{α} , 而由 M 层向 K 层跃迁产生的辐射称为 K_{β} 。由于 2p 电子之间的能量存在细微差别, 因此电子由 2p 态向 1s 态跃迁产生的 K_{α} 系辐射又分为 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 。太阳光就是以这种方式产生的, 对应于其主要组成物质氢原子中的电子跃迁。在固体材料中, 随着组成元素的原子序数增大, 芯电子能级之间的能量差增大, 其电子跃迁所释放光子的波长属于 X 射线波段。故此, 这种能谱分析确定化学成分的方法称为 **X 射线能谱分析**。

电子显微镜中一般都配置有 X 射线能谱分析仪。其中, 用经过高压加速的电子束轰击试样, 将芯电子激发出去, 随后电子跃迁产生 X 射线光子, 供能谱分析使用。如果使用 X 射线来将芯电子激发出去而产生 X 射线并进行化学成分分析, 称为 X 射线荧光分析。利用 X 射线能谱分析可以做到无损分析, 可以在事先完全不知道材料组成的情况下分析出其化学成分, 并且通过聚焦电子束到很小的范围内而形成**电子探针**, 对于尺寸只有几个微米量级的区域进行化学成分分析。能谱分析的不足之处是定量分析精度较差。

另外, 材料结构分析中通常使用 X 射线作为光源, 并且主要使用由原子中芯电子跃迁所释放的标识 X 射线, 其特点是具有固定的波长。

1.2 固体材料中原子间的结合

固体材料的**结合键**类型及其强弱从根本上决定了材料的许多力学、物理和化学性质, 因此是固体材料分析的一个基本要点。如前所述, 结合键的强弱与原子相互接近过程中能量的变化相对应, 而且外层电子云相互重叠而发生的能量变化是其根源。

物质内部原子(或分子)间的结合, 取决于组成物质的各元素本身和元素相互之间的化学行为。而元素的化学行为则取决于其原子中的电子结构, 特别是其最外层的电子结构。

自然界中各种物理、化学过程都遵循**能量最低原理**(称为第一原理)。对于单质原子而言, 原子的**电离能**与**电子亲和能**分别给出了中性原子在丢失及获得价电子过程中的能量变化, 从而体现中性原子得失电子的能力。将两者综合在一起, 用**电负性**来表达某种原子得失电子能力的相对强弱。电负性数值越大, 获得电子的能力越强。

众所周知, 化学性质最稳定的是元素周期表中的第ⅧA族元素, 也就是惰性气体。它们几乎不和其他元素化合, 自身也难以结合, 所以多为单原子气态物质, 最难以液化。惰性元素稳定的原因在于: 核外电子层处于全满状态, 因此电子体系的能量最低。这种能量与电子结构之间的关系在其他原子或者离子中同样成立。故此, 在形成结合键的过程中, 一般情况下, 每个原子都会通过各种方式转变成具有全满(得电子后)或者全空(失去最外层电子)的最外层电子层, 以一种自身相对稳定的状态存在于形成的物质中。

所有的化学元素, 除惰性气体外, 大致可以分为金属和非金属两大类。

金属原子的最外层电子数少, 其电离能和电子亲和能小, 综合导致其电负性小。故此, 在结合成键形成固体过程中, 遇到电负性大的其他原子时会失去最外层电子而成为正离子, 由此

最终形成离子化合物；遇到电负性同样比较小的原子（比如相同金属或者其他金属原子）时，同样不能将最外层电子强有力地约束在自身周围，最终导致价电子公有化。金属原子的电子亲和能小，决定了它们极少能够在结合成键的过程中获得价电子而转变成负离子。

非金属原子的情况正好相反——其电离能和电子亲和能大、电负性大。这样，结合成键形成固体的过程中，遇到电负性小的其他原子时易于获得价电子而转变成负离子，由此最终形成离子化合物。相同的原子结合成键时，因为具有强烈的争夺电子能力而形成共价键，并且将价电子强烈约束在自身周围，价电子的运动空间完全不同于金属键中的自由电子。

1.2.1 原子结合键的类型

材料中的结合键包括离子键、共价键、金属键 3 种化学键，以及范德瓦耳斯键和氢键。

在离子键、共价键、金属键的形成过程中，原子中最外层电子（成键的价电子）的状态都发生显著变化，故属于化学键，其键能均较高。

范德瓦耳斯键存在于外电子层已饱和的原子或分子之间，氢键则在分子中有氢存在时才能形成。范德瓦耳斯键和氢键均为非化学键，属于弱键，但氢键强于范德瓦耳斯键。

1.2.1.1 离子键

离子键是正离子和负离子靠静电作用相互结合而形成的化学键。

当电负性差别较大的两种原子接触时，一种原子失去其最外层电子（价电子）转变成正离子，而另一种原子获得电子转变成负离子。正、负离子再依靠静电作用互相结合起来，这种结合键称为离子键，如图 1-3a 所示。最典型的离子键是元素周期表右上方的非金属（如 F、Cl、O）与左下方的金属（如 Cs、K、Na 等）之间的结合键。

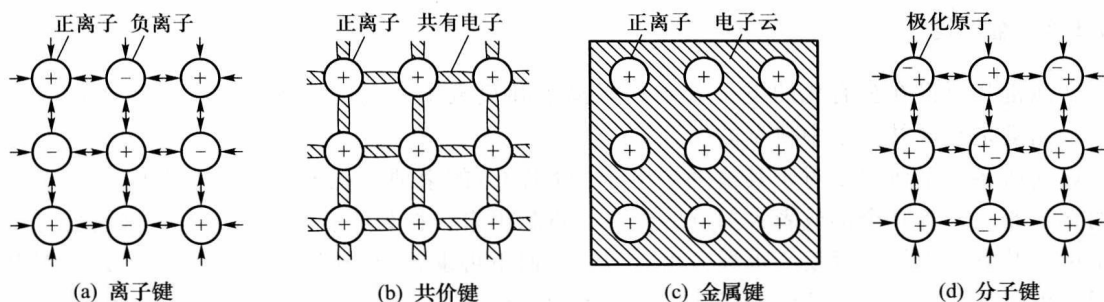


图 1-3 不同类型原子结合键示意图

从能量变化出发，需要说明的一点是：离子键形成过程中，由两种孤立原子转变为正、负离子时，能量不一定是降低的。以 NaCl 为例，Na 原子失去电子转变成 Na^+ 时能量升高 5.1 eV（等于 Na 的第一电离能）；Cl 原子得到电子转变成 Cl^- 时能量降低 3.7 eV（等于其电子亲和能）。因此，总能量变化为

$$\Delta w = w_{\text{Na}}^{\text{Na}^+} - w_{\text{Cl}}^{\text{Cl}^-} = (5.1 - 3.7) \text{ eV} = 1.4 \text{ eV}$$

故此，电子的得失过程中能量升高，其不能自发进行。但是，NaCl 是稳定的，其能量要低于同等物质含量的孤立 Na 原子和 Cl 原子。因为所形成的 Na^+ 和 Cl^- 在空间中周期性排列成晶

体, 即每个 Cl^- 以 6 个 Na^+ 为最近邻, 而每个 Na^+ 同样以 6 个 Cl^- 为最近邻, 它们之间静电作用势能为负, 从而使总体能量降低。

离子键中, 价电子由正离子转移给负离子。一般情况下价电子的转移可能不完全, 此时, 结合键不是 100% 的离子性。形成结合键的两种元素电负性差越大, 价电子的转移越完全, 结合键的离子性越强, 反之离子性就减弱。科学家建立起结合键离子性的量化描述方法, 给出了结合键的离子性比例与元素电负性差之间的定量关系。提醒读者注意: 从广义上讲, 结合键的离子性可以从 0 至 100% 连续变化。通常的离子键不一定是 100% 的离子性, 而离子性又普遍存在于其他类型的结合键之中。

1.2.1.2 共价键

共价键是两个或多个原子之间通过形成公用电子对而形成的化学键。

形成共价键时, 相邻两个原子各给出一个电子(最外层的价电子)形成公用电子对作为两者公有, 依靠公有化电子对的作用将两个相邻的原子(严格说是两个正离子)相互结合起来, 如图 1-3b 所示。一般来说, 两个相邻原子只公用一对电子。这样, 一个原子的共价键数量, 也就是与它形成共价结合的原子数最多只能是 $8 - N$, 这里 N 代表原子最外层的电子数, 相当于在周期表中元素的族数。这说明共价键具有饱和性。此外, 共价键还有方向性, 公用电子对电子云处于最大程度重叠方向上时结合能最大。例如, 在金刚石中, 碳原子之间完全以共价键相结合, 每个碳原子周围都有其他四个碳原子和它相近邻, 通过 sp^3 轨道杂化, 四个共价键将空间立体角 4π 均分, 即键角为 $109^\circ 28'$ 。类似结合键出现在硅、锗和灰锡之中。

与离子键相比较, 纯共价键中的价电子(公用电子对)电子云与其原本所属的两个原子的核心等距离。如果发生偏离, 该共价键就具有一定的离子性。另外, 共价键形成过程中能量的变化需要依靠量子理论解释, 在此不再讨论。

1.2.1.3 金属键

金属键是浸没在公有化的电子云中的正离子和负电子云间的库仑力相互作用形成的化学键。金属键是金属及合金中典型的结合键。

如前所述, 金属原子对于其最外层电子(价电子)的束缚力很弱。固体金属中处于集聚状态的金属原子, 将其全部或者大部分的价电子贡献出来, 作为所有原子所共有。这些公有化的电子可以在整个固体中运动, 也称自由电子。它们不再隶属于任何一个或一对原子, 从而根本不同于离子键及共价键中的价电子。金属键无饱和性及方向性。

金属中贡献出电子的原子转变成的正离子, 沉浸在自由电子组成的电子气中, 依靠两者之间的静电作用结合起来, 这种结合键称为金属键, 如图 1-3c 所示。固体金属中正离子在空间中总是尽量紧密地排列, 这样能够提高自由电子浓度, 有助于加强正离子与自由电子之间的静电作用, 从而降低能量。准确地分析金属键的能量, 同样需要依靠量子力学和统计物理学计算自由电子体系的能级及其分布情况, 在此不再详述。

化学键的特点对材料性能的影响是显而易见的。例如, 考虑固体材料受切应力作用而使相邻原子面产生相对位移的情形。容易想象: 金属材料中相邻正离子间相对方位发生变化时, 能量变化不大, 比较容易完成。相反, 结合键具有显著方向性的共价键材料, 由于结合键角度改