

科技用書

材料之結構與性質

第一冊 材料之結構

陳正興 譯

The Structure and Properties of Materials

Volume I

STRUCTURE

By Robert M. Rose
Lawrence A. Shepard
and John Wulff

大行出版社印行

TB3

10/1

科技用書

材料之結構與性質

第一冊 材料之結構

陳正興 譯

The Structure and Properties of Materials



Volume I

STRUCTURE

By William G. Moffatt
George W. Pearsall
and John Wulff

大行出版社印行

著者原序

這一套總共四冊的書是爲大學二、三年級的學生寫的，作爲該程度之理工科學生的材料課程教材，教授兩學期。但有些學校的課程表祇排了一個學期的材料課。在此種情況下，航空、化學、土木、航海及機械等工程學系可採用第一、二冊及一部份第三冊。電機工程及理科學系只開一學期課程者則可自第一、二、三冊中擷取部份。

這四冊的內容都是在過去十年中收集做爲教材的。在重新整理以便出版的時候，我們都極力強調各種不同類別之材料所具有之性質與動態如何得自其本身結構和環境之原理。爲了將教材內所包含的簡要內容加以擴展，每一章的末尾都附有習題，使學生對每一個主題能更進一步瞭解。在實際工程上遭遇到的材料問題也盡量收集做爲例子。習題以及實驗等補充教材對我們的學生都有過很大的助益，使他們可以將課本上所講的原理應用到各種材料及各種環境上去。

本書內所錄用的表與圖有許多是借自各方面的專家及其所發表的著作。我們非常感謝這些資料的提供者與出版者。此外我們還感謝過去十年中參與教授此課的許多同事們，因爲此書內有許多地方都是因他們的寶貴建議而獲得改進。

最後我們要對Ford Foundation及Dr. Gordon S. Brown致最誠摯的謝意。Dr. Gordon S. Brown是M.I.T.的工學院院長，他很早就支持我們從事出書的工作，並從各方面加以協助，使我們可以順利地將此書推出給學生們。

著者

William G. Moffatt,

于General Electric Company

譯者序

著書難，譯書也不是一件簡單的事情。筆者翻譯此書的目的是要將原作裡的新知識貢獻給國內的青年學生們，希望青年朋友們能藉着中文譯本之便，對原作的內容獲得更快的認識，更多的瞭解。

這一套書，材料之結構與性質，是從物質之微觀點 (*Microscopic point of view*) 出發，有系統地將材料之巨觀性質 (*Macroscopic property*) 的起因與現象介紹給讀者。

第一冊講結構，從第一章之電子與鍵揭開序幕。先說明電子能量之量子化與波動性質，導致物質原子間各種鍵之成因與性質，再導致第二章，原子緊束之種類與形成之原因。原子緊束之結果使得物質內之原子作有規則之排列，此即第三章，晶體結構之來源，同時說明各種結晶體並舉出很多例子。但是大部分的材料，其晶體結構並不是完美無瑕的，有很多固體甚且不是結晶的，因此第四章介紹晶體的缺陷，緊接着第五章講非結晶固體。第六章是固體內相之形狀與分佈，這是因為絕大部分的固體，不論結晶與非結晶，都不祇由一種相組成，而且使得材料有各種性質。一談到相，尤其是當有多種相同時組成一種固體時，相本身之組成與相跟相之間的變換就非常重要，不論已達平衡與否。因為相之變換可以控制材料之性質。第七章平衡圖，與第八章非平衡相變換，就是介紹相之組成與變換對材料的影響。附錄包括元素週期表、電子組態、性質，晶系指數，X射線在立方晶體內之擴散，聚合體結構式選錄，以及平衡圖選錄等補充內容。

第二冊至第四冊分別是結構之熱力學，機械動態，與電子的性質。

翻譯期間內子學瑾諸多幫忙與鼓勵，使本書能順利譯畢，筆者在

此表示誠摯之謝意。筆者所知有限，如譯書有任何不妥之處，希各位先進及年青朋友們多加批評與指正。

譯 者
陳正興 1975年2月
于國立成功大學機械工程學系

材料之結構與性質

第一冊 材料之結構

目 錄

第一章 電子與鍵

1.1 引言	1
1.2 波動力學與電子的動態	2
1.3 原子的電子結構	4
1.4 氫分子	10
1.5 共價鍵	15
1.6 金屬鍵	16
1.7 離子鍵	17
1.8 次鍵	22

第二章 原子緊束

2.1 引言	29
2.2 定向鍵連原子	30
2.3 等大小之原子的無定向鍵連	33
2.4 不等大小之原子的無定向鍵連——離子緊束	36
2.5 局部緊束排列的意義	39

第三章 晶體結構

3.1 引言	44
3.2 Bravais 空間晶格	45
3.3 元素	47
3.4 離子晶體	54

2 目 錄

3.5	分子晶體	62
3.6	複合晶體內的混合鍵連：矽酸鹽	65

第四章 晶體的缺陷

4.1	引言	75
4.2	點缺陷	75
4.3	線缺陷	78
4.4	面缺陷	90

第五章 非結晶固體

5.1	引言	98
5.2	非結晶結構之一般特徵	99
5.3	元素	100
5.4	長鏈分子化合物	101
5.5	彈性聚合體	106
5.6	三次元網	108
5.7	非結晶固體之次序度	111
5.8	膠凝體	112

第六章 固體內相之形狀與分布

6.1	引言	117
6.2	單晶	118
6.3	單相複晶體	122
6.4	單相非結晶固體	124
6.5	多相固體	126
6.6	加工：熔解與凝固	131
6.7	加工：粉末過程	133

6.8	加工：變形	134
6.9	加工：再結晶與晶粒的成長	136

第七章 平衡圖

7.1	引言	142
7.2	相律	142
7.3	單元圖	143
7.4	二成分系統——固體溶解度	145
7.5	二元圖	147
7.6	相之相對量	149
7.7	熱分析	150
7.8	有限的固體溶解度	153
7.9	二元共晶圖	153
7.10	色晶圖	157
7.11	不變反應	159
7.12	不變反應不祇一個之平衡圖	163

第八章 非平衡相變換

8.1	引言	169
8.2	固化時之留心	170
8.3	固化時之包圍	172
8.4	非平衡冷却導致的不變轉換	174
8.5	過飽和與析出	176
8.6	被抑制的固態不變轉換	178
8.7	等溫轉換圖	182
8.8	非平衡轉換與合金之熱處理	186

附 錄

IA	元素週期表	194
IB	元素之電子組態	195
II	元素之性質選錄	198
III	晶系指數	201
IV	X 射線在立方晶體內的繞射	209
V	一些聚合體之結構式	217
VI	平衡圖選錄	223
	中英名詞對照表	228

第一章 電子與鍵

物質內原子的排列，主要決定於原子間之鍵的強度與方向。在本質上，從圍繞在正離子核周圍之電子的能量與位置，我們可以了解到為什麼一個原子鍵是強的或弱的，俱方向性的或不俱方向性的。電子能量的顯着降低可以產生出強鍵，一稱初鍵 (Primary bond)；電子能量的少許降低則產生出弱鍵，一稱次鍵 (Secondary bond)。有三種鍵為初鍵，即共價鍵 (Covalent bond)、金屬鍵 (Metallic bond) 與離子鍵 (Ionic bond)，依電子位置之不同而分。次鍵則沒有顯著的區別，所有次鍵都可視為弱的偶極子 (Dipole)。

1. 1 引言

由於電子遵循量子力學之律，我們要了解電子的動態須先對量子力學有所認識。關於電子係屬量子粒一事，總括其最重要數觀點如下

1. 電子能量的量子化，此亦即量子力學的主要特徵。一個電子祇能俱有某幾個不同值之能量，電子所擁有之能量不可能介於這些值之間。當一個電子改變其能量時，它必須從一個能階 (Energy level) 跳到另一個能階。電子可以吸收放射能而提高其能量，亦可放射能量以降低其能量。其吸收或放出之放射能的頻率 ν 可以由 Einstein 方程式算出：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.1)$$

式中 h 為 Plank 常數， E_1 、 E_2 分別表示能量改變前、後電子所擁有

之能量。負的 ΔE 意指釋放能量。

2. 量子力學的第二個特徵是Pauli不相容原理（Pauli exclusion principle）。此原理說，最多僅有兩個電子處於相同之能階，且這兩個電子的旋轉方向必須相反。因此，任何大於氦之原子其所有電子不可能有相同之低能量，除最低的兩個電子外均處於較高的能階。在以後幾節裡將可看出，元素之間形成不同鍵的傾向就是電子能量的量子化以及不相容原理所致。

3. 測不準原理（Uncertainty principle）。此量子力學的第二個特徵對如何解釋各種量子力學上的結果特別重要，它阻止我們將一個電子的運動狀況完全描述出來。這個原理首先由Heisenberg提出，他說我們不能將描述質點運動的所有數值無限準確地測量出來。以動量與位置來說，在正座標中，此極限為

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.2)$$

Δp_x 是 x 方向的動量測不準值， Δx 是 x 方向位置的測不準值。能量與時間的話則為

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

因為Planck常數非常之小（ 6.63×10^{-27} erg-sec），所以這些測不準值僅限於像電子這麼小的質點，對於大物體的觀測就沒這些限制了。根據測不準原理，縱使我們能找到一個電子的運動方程式同時將之解出來，我們也不能像台球或行星運動一般，將該電子的運動情況仔細地描述出來。

1 · 2 波動力學與電子的動態

在上一節中我們介紹了量子力學，一個原子的電子圍繞着原子核的分佈情形就藉着波動力學的方程式而與量子力學發生關係。de

Broglie 在 1924 年首先假設電子的動態與波動相似，他模擬光子 (Photon) 在光波理論裡的動態說，一個電子的波長為

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.4)$$

實際上，我們說一個電子有其波長並非表示它就是一個波，而是說它的運動和波動有相同的微分方程式。1926 年 Schrödinger 首先建議，電子之量子化能階可以與靜止波（註一）(Standing wave) 相對應，祇差有不同的節 (Nodes)。換句話說，電子必與兩端夾住之振動弦遵循相同的方程式：

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} u = 0 \quad (1.5)$$

式中 u 是振幅， x 是沿弦的距離， λ 為波長。從此式，我們可以得到 Schrödinger 為電子而提出的靜止波方程式，祇要以波動函數 ϕ 取代 u ，以 de Broglie 波長 $h/(mv) = h/p$ 取代 λ ，以 $E - V$ 取代動能 $\frac{1}{2}mv^2$ 。結果是

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (1.6)$$

式中 E 代表電子的總能量， V 代表位能。此方程式的三次元形式於是為

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (1.7)$$

或

註一 靜止波是不隨時間改變其位置的波，行波 (Traveling wave) 則是位置隨時間改變的波。

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

電子的能量與圍繞原子核的分佈情況必須由此式算出。在這裡我們將僅討論其結果與物理意義，而不介紹解方程式的過程（註二）。

1.3 原子的電子結構

電子之波動方程式（1.7式）的解通常以函數 $\psi = \psi(r, \phi, \theta)$ 表示， r 、 ϕ 與 θ 是球坐標，表示電子在原子核週圍的分佈情況（圖1-1）。這些解與振動弦方程式的解相似，是量子化的並包含整數個節。但在物理意義上則電子與弦完全不同。首先，波動函數 ψ 不能僅解釋為振幅，因為不確定理論使我們沒法子將電子的位置如此精確地指定出來。我們因此使用Born在1926年提出的解釋： $\psi^2 dV$ 是

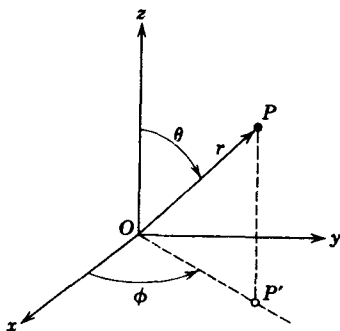


圖 1-1 球坐標系用以描述電子繞著原子核之分佈狀態，向量 $\overrightarrow{OP'}$ 是向量 $\overrightarrow{OP}$ 在 xy 平面上之投影。

註二 解 Schrödinger 方程式的詳細方法可以在近代物理學一書裡找到。書原名為 Modern Physics (John Wiley, 1963)，作者 R. L. Sproull。

電子在微小體積 dV 內被發現的或然率（註三）；或，對球面對稱的函數來講，電子在 r 與 $r+dr$ 範圍內被發現的或然率為 $4\pi^2\psi^2dr$ （參考習題 1.2）。這個解釋是合理的，至少在類比上，因為光的強度（也就是發現光子的或然率）是與光波振幅的平方成正比的。波動函數的另一個特徵是，它是三次元函數，是三度空間的，所以它的節（ $\psi=0$ 處）通常是面而非點。原子核周圍的這些節面上，能發現電子的或然率為 0，因為 $\psi=0$ 。很幸運地，波動函數可以分解成三個函數的乘積，每個函數僅有一個變數：

$$\psi = R(r)\Phi(\phi)\Theta(\theta) \quad (1.8)$$

此式使我們可以將節分成三類：球面節（Spherical node），此為 R 函數內的節；平面節（Planar node），此為 Φ 函數內的節；錐面節（Conical node），此為 Θ 函數內的節。

一個電子之波動函數的節越多其能量越高。一個電子圍繞一單位正電荷運轉時，其能量的合理近似值為

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} = \frac{-13.6}{n^2} eV \quad (n=1, 2, 3 \cdots) \quad (1.9)$$

此式稱 Bohr 方程式，式中 m 是電子的質量， e 是其電荷， n 是正整數稱之主量子數（Principal quantum number）。

節（即 $\psi=0$ 的面）的總數等於 n 。 $r=\infty$ 處也有一個節，由於那兒的能量最低，所以特稱為最低能態（Lowest energy state）或基態（Ground state）。在球面對稱的情況，電子在 r 與 $r+dr$ 之間被發現的或然率為 $4\pi r^2\psi^2dr$ ，故此或然率在 $r=0$ 與 $\psi=0$ 的面（節）上為 0。第二個容許的能態（Energy state）有 $n=2$ ，且

註三 波動函數 ψ 並非一定是實數，也可以是複數。若為複數的話，則 ψ^2 亦可寫成 $\psi\psi^*$ ，但我們仍寫成 ψ^2 。

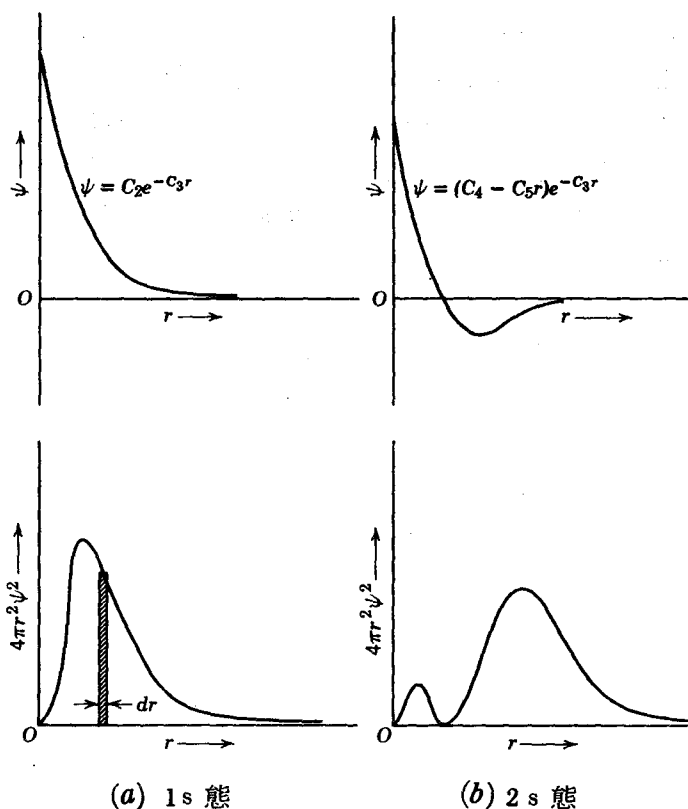


圖 1-2 單一電子的 ψ 與 $4\pi r^2 \psi^2 dr$ 曲線，橫軸為 r 。(a) 是 1s ($n=1$) 態，(b) 是 2s ($n=2, l=0$) 態。(a) 上的斜線部分面積為 $4\pi r^2 \psi^2 dr$ ，所以也就是在 r 與 $r+dr$ 之間發現電子的或然率。 C_2 到 C_5 是常數，由波動方程式的邊界條件決定。

有一節在 $r=0$ 與 $r=\infty$ 之間。以上兩態的 ψ 曲線與或然率曲線均為球面對稱，分別示於圖 1-2。 n 值增大以後，我們將可看出電子的分佈不再都是球面對稱的，因平面節與錐面節將可能存在。

在單次元 (One dimensional) 振動弦的問題裡祇有一組量子數 (沿着弦的節數)，在三次元波動方程式的解裡就必須要有三組量子數了，全部為整數。這三組量子數通常以 n 、 ℓ 與 m 表示，每一組都祇能有某些值 (表 1-1)。如前述，主量子數 n 是總能量之量子化的量度，其值可以為 1, 2, 3, ……。量子數 ℓ 用以說明電子角動量 (Angular momentum) 的量子化，對能量的影響較小。 ℓ 祇能有 0, 1, …, $(n-1)$ 等值。為與 n 區別起見，通常在 ℓ 的後面加一字母：($\ell = 0$) 時加 s ，($\ell = 1$) 時加 p ，($\ell = 2$) 時加 d ，($\ell = 3$) 時加 f (註四)。 m 則用以度量電子之角動量向量與外加磁場間的角度， m 僅能有自 $+\ell$ 至 $-\ell$ 整數值，包括 0。 n 、 ℓ 與 m 的每一組不同組合各自形成一個量子態 (Quantum state)，稱為一個軌道 (Orbital)。根據 Pauli 不相容原理，每一軌道最多祇能容納兩個電子，且兩者的旋轉方向必須不同 (這一點通常以第四組量子數

表 1-1 三組量子數的容許值

量子數	容 許 值
n	1, 2, 3, 4, 5, 6, …… , n
ℓ	0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), … , $n-1$
m	$+\ell$, … , $+1$, 0, -1 , …… , $-\ell$

註四 s 、 p 、 d 與 f 等字母是由早期的譜儀工作 (Spectrographic work) 裡沿用過來的，分別代表下列意義： s ，銳譜線 (Sharp spectral)； p ，主譜線 (Principal spectral)； d ，漫譜線 (Diffuse spectral)； f ，基譜線 (Fundamental spectral)。

m_ℓ 來表示， m_ℓ 值有 $+\frac{1}{2}$ 與 $-\frac{1}{2}$ 兩個值。在元素的分類上（參考附錄 I B），祇要標明 n 與 ℓ 兩個數值以及每一 ℓ 態之電子數即可。例如， $(1s)^1$ 代表氫， $(1s)^2$ 代表氦， $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ 代表氧， $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ 代表矽等。 m 與 m_ℓ 的容許值決定每一個 ℓ 態可以容納下多少個電子。（見表 1.1）

一個鍵的是否俱方向性則由電子軌道的對稱性決定。平面節與錐面節均通過原點，其數目即量子數 ℓ ，故祇有 $\ell = 0$ 的軌道有球面對稱的或然率函數（註五），例如圖 1-2 中的 $1s$ 與 $2s$ 兩個軌道。 p 軌道就非球面對稱了，所以較難以想像出來，不過我們可以用徑向或然率因素（Radial probability factor） R^2 與角變或然率因素（Angular dependent probability factor） $\Phi^2\Theta^2$ 來說明。此兩因素是由方程式 $\psi^2 dV = (R^2 \Phi^2 \Theta^2) dV$ 得來的。 $2p$ 有三個軌道（即 $n = 2$ ， $\ell = 1$ ， $m = 0, \pm 1$ ），其角變因素就如圖 1-3 所示。圖

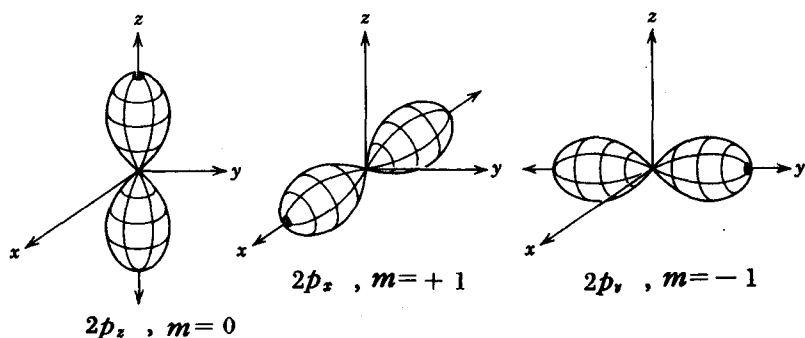


圖 1-3 三個 $2p$ 態的角變或然率因素： $m = 0, \pm 1$ 。

註五 $\ell = 0$ 並不意味着電子在靜止狀態，而僅表示其運動在任何一個方向都有可能。