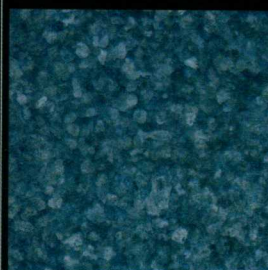


CAILIAO WULI XINGNENG POUXI JIQI YINGYONG YANJIU

材料物理性能剖析 及其应用研究

王玉生◎著



非外借



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

材料物理性能剖析 及其应用研究

王玉生◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

·北京·

内 容 提 要

本书着重阐述了材料的电学性能、介电性能、光学性能、热学性能、磁学性能及弹性性能与内耗的重要原理,及微观机制、各种材料成分、组织结构与性能关系及主要制约规律,并在此基础上论述了性能的相关实验,力求理论联系实验,并反映国内外最新的研究成果与动态。

本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,可供相关材料科学与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能剖析及其应用研究/王玉生著. —北京:中国水利水电出版社, 2017. 10
ISBN 978-7-5170-6004-8

I. ①材… II. ①王… III. ①工程材料—物理性能—研究 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 267656 号

书 名	材料物理性能剖析及其应用研究 CAILIAO WULI XINGNENG POUXI JI QI YINGYONG YANJIU
作 者	王玉生 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址: www. waterpub. com. cn E-mail: sales@waterpub. com. cn
经 售	电话: (010)68367658(营销中心) 北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	170mm×240mm 16 开本 19.75 印张 256 千字
版 次	2018 年 7 月第 1 版 2018 年 7 月第 1 次印刷
印 数	0001—2000 册
定 价	88.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

材料的发展史从一个侧面反映了人类的进步史,自古以来就有历史学家以某一时代占主导地位或代表文明水平的材料来划分历史时代,即所谓的石器时代、青铜时代、铁器时代。尽管我们为我国以瓷器闻名于世而骄傲,为我们的祖先在商朝就创造了光辉灿烂的青铜文明而自豪,但我们对材料的使用和研究在大多数情况下是自发的、不系统的。直到约 200 年前,由于大机器工业对新材料的追求,才逐渐出现了现代意义上的冶金工业。

近几十年来,随着物理学的发展,对材料性能的研究越来越受到重视,研究材料的性能必须要掌握材料的物理性能,了解材料的物理性能对于设计新材料、改进材料制备工艺、延长材料的使用寿命具有重要的意义。随着包括金属材料、无机非金属材料和高分子材料在内的大材料学科的建立,材料物理性能已经由原来的金属物理性能扩展为材料物理性能。

本书主要涉及材料的电学、光学、热学、磁学和弹性性能。全书共分为 7 章:第 1 章绪论,主要介绍材料物理的基本知识;第 2 章材料的电学性能,主要介绍导电材料的划分,导电机理、电性能的测量及应用、导电材料的应用;第 3 章材料的介电性能,主要介绍电介质及其极化、压电材料的性质及应用、热释电材料性质及应用、铁电材料性质及应用等;第 4 章材料的光学性能,主要介绍光传播的基本理论、光的反射与折射、光的吸收与色散、晶体的双折射和二向色性、介质的光散射、发光材料以及光学的效应与应用等;第 5 章材料的热学性能,主要介绍材料的热容、热膨胀、导热性、热电性、热稳定性、比热容的测量以及热分析方法及其在材料分析中的应用;第 6 章材料的磁学性能,主要介绍有关的磁学

理论、磁性的测量以及铁磁性分析法在材料研究中的应用;第7章材料的弹性性能与内耗,介绍材料的弹性、弹性模量的测量及影响因素、滞弹性和内耗、内耗产生的机制、内耗测量方法与应用等。

本书是结合作者多年相关科研成果而撰写的,凝聚了作者的智慧、经验和心血。作者在撰写过程中参考了大量的书籍、专著和文献,在此向这些专家、编辑及文献原作者表示衷心的感谢。由于作者水平所限以及时间仓促,书中难免存在一些不足和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

作 者

2017年8月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 电子的粒子性和波动性	1
1.2 电子排布规律及金属电子理论	5
1.3 能带理论	20
1.4 晶格振动	23
1.5 非晶态金属、非晶态半导体的电子状态	25
1.6 分子运动理论	29
第 2 章 材料的电学性能	37
2.1 导体、绝缘体和半导体的划分	37
2.2 电子类载流子导电	40
2.3 离子类载流子导电	48
2.4 电导功能材料	56
2.5 电性能测量及其应用	58
2.6 半导体的电学性能	66
2.7 超导电性及超导材料的应用	70
2.8 绝缘体的电学性能	74
第 3 章 材料的介电性能	80
3.1 电介质及其极化	80
3.2 交变电场下的电介质	83

3.3	电介质在电场中的破坏	88
3.4	压电性及压电材料的应用	93
3.5	热释电性及热释电材料的应用	98
3.6	铁电体及铁电材料的应用	99
3.7	介电测量	101
第4章	材料的光学性能	106
4.1	光学材料概述	106
4.2	光传播的基本理论	107
4.3	光的反射和折射	112
4.4	材料对光的吸收和色散	116
4.5	晶体光学材料的双折射和二向色性	123
4.6	介质的光散射	128
4.7	材料的光发射	134
4.8	材料的发光	139
4.9	光学的特殊效应及其应用	143
4.10	非线性光学性能及其应用	148
第5章	材料的热学性能	151
5.1	材料的热容	151
5.2	材料的热膨胀	164
5.3	材料的导热性能	174
5.4	热电性	179
5.5	材料的热稳定性	183
5.6	热焓和比热容的测量	185
5.7	热分析方法及其在材料分析中的应用	189
第6章	材料的磁学性能	204
6.1	磁学基本参数及材料的磁化特征	204
6.2	物质的磁性与铁磁性	208

6.3	磁晶各向异性和各向异性性能	211
6.4	铁磁体的形状各向异性及退磁能	213
6.5	磁性材料的自发磁化、技术磁化和反磁化	214
6.6	金属与合金的铁磁性的影响因素	223
6.7	磁性材料的动态特性	231
6.8	铁磁性的测量	238
6.9	铁磁性分析的应用	250
第7章	材料的弹性性能与内耗	255
7.1	概述	255
7.2	材料的弹性	256
7.3	影响弹性模量的因素	260
7.4	铁磁状态的弹性反常(ΔE 效应)	268
7.5	弹性模量的测量及应用	269
7.6	材料滞弹性和内耗	275
7.7	内耗产生的机制	287
7.8	内耗测量方法与应用	293
主要参考文献	303

第 1 章 绪 论

所谓材料的物理性能,是指外界因素(物理因素)作用于某一物体,如光、电、热、磁等,引起物体内部原子、分子及电子的微观运动,在宏观上表现为感应物理量,使物体呈现某一物理性能,如光学性能、电性能、热性能、磁性能等。由此可见,材料的物理性能很大程度上依赖于物质的不同层次的结构组成。随着现代物理的发展,人们对物质结构的认识已深入到电子运动状态的研究,下面我们介绍材料物理的基础问题。

1.1 电子的粒子性和波动性

1.1.1 电子的粒子性和霍尔效应

电子的粒子性早为 1879 年 G. Hall 发现的金属晶体存在霍尔效应所证实。取一金属导体,放在与它通过的电流方向相垂直的磁场内,则在横跨样品的两面产生一个与电流和磁场都垂直的电场。此现象称为霍尔效应(Hall effect),如图 1-1 所示。图中样品两端面: $abcd$ 面带负电; $efgh$ 面带正电。下面说明一下该实验证明金属中存在自由电子的原理。

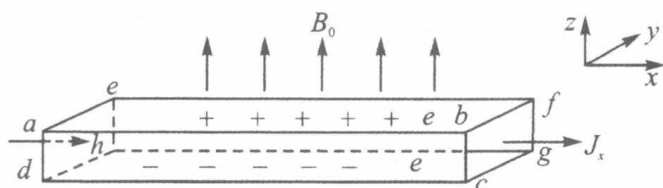


图 1-1 霍尔效应示意图

在横截面为矩形(厚度为 d 、宽度为 b) 的导体上,沿 x 方向流过电流 I_x ,其电流密度为 J_x ,沿 z 方向加一磁场 B_0 ,这时发现导体沿 y 方向,产生电位差 $V_{ab} - V_{ef}$,令其为 E_H 。产生这个电场的原因是,垂直于电子运动方向的磁场使电子受到洛伦兹力而偏转并向 $abcd$ 面积聚,结果使该面带负电,而在对面(即 $efgh$ 面)带正电,从而形成电场 E_H ,称之为霍尔场。表征霍尔场的物理参数称为霍尔系数,定义为

$$R_H = \frac{E_H}{J_x B_0} \quad (\text{SI})^* \quad (1.1)$$

式中, E_H 为霍尔场强度; J_x 为电流密度; B_0 为外加磁场。经简单计算便可求出 $E_H = \frac{J_x B_0}{ne}$, 从而由式(1.1)得到

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (\text{SI}) \quad (1.2)$$

式中, n 为电子密度。由式(1.2)可见,霍尔系数只与金属中的自由电子密度有关。霍尔效应证明了金属中存在自由电子,它是电荷的载体。 R_H 值的理论计算与实验测定结果对于典型金属是一致的(表 1-1)。

根据金属的原子价和密度,可以算出单位体积中的自由电子数。设金属密度为 ρ ,原子价为 Z ,原子摩尔质量为 M ,则电子密度为

$$n = Z \frac{\rho N_0}{M} \quad (1.3)$$

式中, N_0 为阿伏伽德罗常数。

根据计算,如果金属中只存在自由电子一种载流子,那么,只能 $R_H < 0$;但实验测得某些金属 R_H 反常($R_H > 0$,如表 1-2^①中的锌金属正是这样)。当时的理论无法解释这些现象,然而正是这些实际问题推动了对金属晶体中电子状态的研究。

① 田蔚. 材料物理性能[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2016.

表 1-1 一些金属的霍尔系数和载流子迁移率(300K)

金属	$R_H/(10^{-10} \text{ m}^3/\text{C})$	$\mu/[(\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s})]$
银	-0.84	0.005 6
铜	-0.55	0.003 2
金	-0.72	0.003 0
钠	-2.50	0.005 3
锌	+0.30	0.006 0
镉	+0.60	0.008 0

1.1.2 电子的波动性

对电子具有波动性的认识是较晚的,这还要从对光的认识谈起。19 世纪末,人们确认光具有波动性,服从麦克斯韦(Maxwell)的电磁波动理论。利用波动学说解释了光在传播中的偏振、干涉、衍射现象,但不能解释光电效应。1905 年爱因斯坦(Einstein)依照普朗克(Planck)的量子假设提出了光子理论,认为光是由一种微粒——光子组成的。频率为 ν 的光,其光子具有的能量为

$$E = h\nu \quad (1.4)$$

式中, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 为普朗克常量。

利用光子理论成功地说明了光的发射和吸收现象。从对光的本性研究中发现,像光子这种微观粒子表现出双重性质——波动性和粒子性。这种现象叫作二象性。在爱因斯坦光子理论和其他人工作的启发下,1924 年法国物理学家德布罗意(de Broglie)大胆提出一个假设,即“二象性”并不只限于光而具有普遍意义,他提出了物质波的假说:一个能量为 E 、动量为 p 的粒子,同时也具有波动性,其波长 λ 由动量 p 确定,频率 ν 则由能量 E 确定

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\nu}$$

$$\nu = E/h \quad (1.5)$$

式中, m 为粒子质量; v 为自由粒子运动速度。由式(1.5)求得的波长为德布罗意波波长。

德布罗意的假设, 在 1927 年被美国贝尔电话实验室的戴维孙(C. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)的电子衍射实验所证实。他们发现电子束在镍单晶表面上反射时有干涉现象产生, 提供了电子波动性的证据。图 1-2(a)是该实验的电子衍射装置示意图。能量为 54eV 的电子束垂直射在镍单晶面上, 反射出来的电子表现出显著的方向性, 在同入射束成 50° 角的方向上反射出来的电子数目极大。设入射电子波的波长为 λ 则衍射花样的第一极大角度 θ_m 由下式给出

$$d \sin \theta_m = \lambda \quad (1.6)$$

式中, d 是晶格常数。

已知, 从晶体表面相邻两原子(离子)所散射出来的波, 如果在 θ_m 方向上光程差为 λ , 就会加强, 产生极大。从图 1-2(b)中便可得到式(1.6), 图中 $d = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。由式(1.6)可以算出 54eV 电子束相应波长

$$\lambda = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m} \sin 50^\circ = 1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$$

由式(1.5)计算电子的波长: 电子质量 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 电子能量 $E = 54 \text{ eV}$, 则电子动量为

$$\begin{aligned} p &= (2mE)^{1/2} = (2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19})^{1/2} \text{ kg} \cdot \text{m/s} \\ &= 3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s} \end{aligned}$$

式中, 1.6×10^{-19} 为电子伏特向焦耳转换因子。将 p 值代入式(1.5), 可得

$$\lambda = \frac{h}{p} = [6.6 \times 10^{-34} / 3.97 \times 10^{-24}] \text{ m} = 1.66 \times 10^{-10} \text{ m}$$

比较两个结果基本一致, 说明德布罗意假设的正确性。

1928 年以后的进一步实验证明, 不仅电子具有波动性, 其他一切微观粒子如原子、分子、质子等都具有波动性。其波长与式(1.5)计算出来的完全一致, 从而肯定了物质波的假说。波粒二象性是一切物质(包括电磁场)所具有的普遍属性。

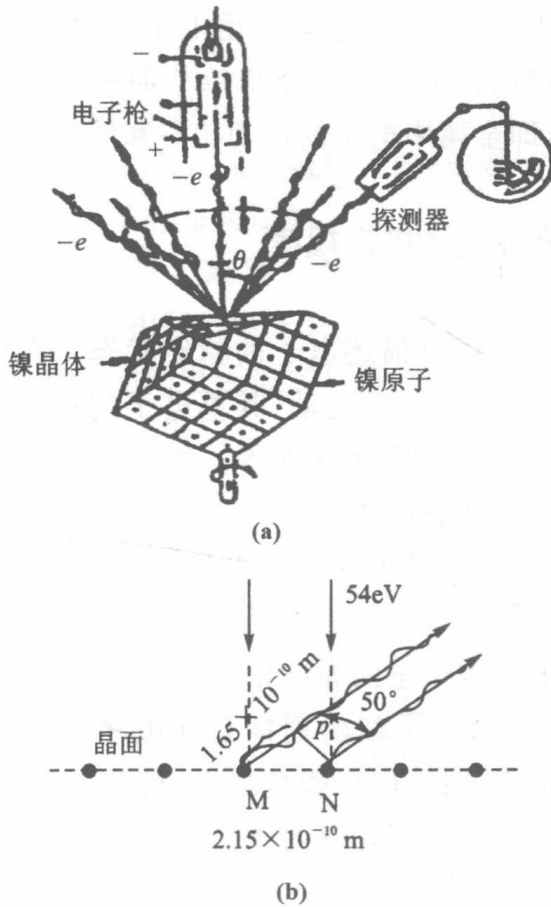


图 1-2 电子衍射
(a)电子衍射实验装置示意图;(b)相邻原子散射电子波相干示意图

1.2 电子排布规律及金属电子理论

原子结构不同,材料所表现出来的各种物理性能则有很大不同,而单个原子的结构又主要由核外电子运动状态和排布规律决定。而金属电子理论是以单个原子结构为出发点研究金属原子集体中电子的能量状态(主要是指原子最外层活跃的价电子),并用它来解释金属及合金的结构与性质,包括金属材料的电、磁、热等物理性能。早期的电子理论主要涉及金属的导电和导热,后来发展成为解释金属态及一切固体许多重要特性的理论基础。

其发展大致分为三个阶段:经典自由电子学说、量子自由电子学说和现代能带理论。本节主要介绍单个原子的核外电子排布以及原子的集合,即金属中电子的运动状态和能量结构。

1.2.1 核外电子排布规律

定态薛定谔方程可描述电子的稳定状态。在原子核周围运动的电子,即在三维势场中运动,其单电子的定态波函数可由相关的薛定谔及特定的边界条件求得。而通过求解单电子的定态波函数可以知道其状态由四个量子数决定,即主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 、自旋量子数 m_s 。此四个量子数决定了电子的运动状态。

原子内的电子按一定的壳层排列,每一主壳层内的电子都有相同的主量子数,每一个新的周期是从电子填充新的主壳层开始。通常越靠近原子核,电子能量越小,最外层的电子能量较高,较活跃,亦称为价电子,而元素的物理、化学性质往往取决于价电子的数目。

电子在原子中是按一定规则来排布的。一是泡利不相容原理。在一个原子中,不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的状态(即完全相同的四个量子数)。二是能量最小原理。电子按能量由低到高的顺序填充各壳层,从而使体系能量最低,最稳定。以下是四个量子数的具体含义及习惯命名。

1) 主量子数 $n=1,2,3,\dots$ 代表电子运动区域(轨道)的大小及总能量的大小,依次被命名为 K, L, M, N, O, P, Q, \dots 在元素周期表上,第一周期元素即为 $n=1$ 。通常也称 n 为元素具有的主壳层数。

2) 轨道角动量量子数 $l=0,1,2,\dots,n-1$ 代表轨道的形状及轨道角动量,也与电子的能量有关,依次称为 s, p, d, f, g, h, \dots 通常也称 l 为元素主壳层中的次壳层数。

3) 轨道方向(磁)量子数 $m=l,l-1,\dots,0,\dots,-l$ 代表轨道在

空间的可能取向,也代表轨道角动量在某一特殊方向(如磁场方向)的分量。通常 m 的取值数也代表次壳层中具有轨道数。

4) 自旋方向(磁)量子数 $m_s = +1/2, -1/2$ 代表电子自旋的取向,也代表电子自旋角动量在某一特殊方向(如磁场方向)的分量。

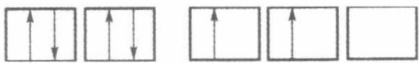
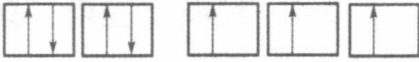

多电子原子中电子分布规律如下:

1) n, l, m, m_s 四个量子数确定以后,也就确定了电子所处的位置,这四个量子数都相同的电子只有一个。

2) 凡主量子数相同的电子最多只有 $2n^2$ 个,如元素周期表,第一周期有 2 个元素,第二周期有 8 个元素。

3) 依据洪特法则(Hund),电子次壳层全充满、半充满或全空时是稳定状态,因为此时原子能量最低,如表 1-2 所示。

表 1-2 碳、氮、氧的核外电子结构

原子序数	元素	电子式	电子轨道填充
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	

4) 需要注意的是,电子并非按照主壳层 n 的大小来排布,影响电子填充次序的还有屏蔽效应和穿透效应。在多电子的原子中,不但原子核对电子有吸引作用,还有电子间的相互排斥。内层电子对外层电子的排斥意味着核电荷对外层电子的引力减弱,相当于屏蔽作用。主壳层中的 s 电子对同壳层其他能态电子有较大的屏蔽作用表明,它们靠原子核近,有穿透到内部空间更靠近核的作用。例如, $4s$ 电子由于穿透作用,其能量不仅低于 $4p$ 而且还略低于 $3d$ 。这些效应造成电子填充时的能级交错现象,即能量顺序变为 $4s < 3d < 4p$ 。同样的原因造成的交错还有 $5s < 4d < 5p$ 和 $6s < 4f < 5d < 6p$,如图 1-3 所示。

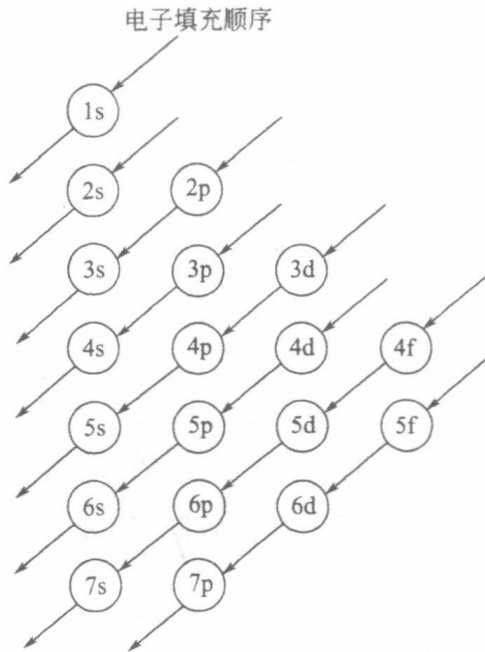


图 1-3 电子填充顺序示意图

1.2.2 经典自由电子理论

经典自由电子理论认为原子中只是外围的价电子在金属键中起主要作用,其决定着固体金属的强度、硬度等特性,而内部满壳层中的电子实质上是没有影响的。因此经典自由电子论主要考虑了价电子的作用,且在金属中所有原子的价电子是共有的,并可在金属中自由运动,故称之为自由电子。并且认为它们的行为如理想气体一样,其运动遵守经典力学定律,特别是理想气体分子运动规律,如麦克斯韦-波尔兹曼(Maxwell-Boltz-manta)统计规律。

经典自由电子论的主要成就体现在可以定性地解释金属的一些主要特性,如导电、导热等。

(1) 欧姆定律推导

设金属导体的长度方向有一电场 E ,电子在电场作用下可产生定向运动,加速度为 a 。此外,电子还具有无规则的热运动。金

属是由原子规则排列形成的晶体,自由电子在金属中运动,即在正离子(原子除去自由电子形成的)组成的晶格中运动,并与正离子发生碰撞。设电子热运动的平均速度为 \bar{v}_t ,两次碰撞的平均自由程为 \bar{L} ,自由飞行时间为 $\bar{\tau}$ 。实验表明,施加电场后电子的定向运动速度比热运动小许多倍,故在计算 $\bar{\tau}$ 时,定向运动速度可忽略不计,即 $\bar{\tau} = \bar{L}/\bar{v}_t$ 。碰撞前一瞬间的定向速度为 $v_d = a\bar{\tau}$,而碰撞后的一瞬间,电子在电场作用下的定向速度可以看作零,那么在两次碰撞瞬间电子平均速度 \bar{v}_d 为

$$\bar{v}_d = \frac{1}{2}v_d = \frac{1}{2}a\bar{\tau} = \frac{1}{2}\frac{eE}{m}\bar{\tau} = \frac{e\bar{L}}{2m\bar{v}_t}E \quad (1.7)$$

式中, m 为电子质量。假设此金属导体单位体积内的电子数为 n ,那么单位时间内通过单位面积内的电子数为 $n\bar{v}_d$ (\bar{v}_d 即为单位时间电子的飞行距离),因此单位时间内通过此单位面积的电荷为 $ne\bar{v}_d$,所以电流密度 δ 大小可表示为

$$\delta = ne\bar{v}_d = \frac{ne^2\bar{L}}{2m\bar{v}_t}E \quad (1.8)$$

在一定温度下,且对特定金属而言, $\frac{ne^2\bar{L}}{2m\bar{v}_t}$ 为常数,则式(1.8)表示电流密度与电场强度成正比,这就是欧姆定律。

(2) 焦耳-楞次定律

当电子与正离子碰撞时,电子把定向运动的那部分动能传递给正离子,结果使离子热振动加剧,导体温度上升。当点阵离子所获得的能量与热传导所散失的能量平衡时,导体温度不再上升。设 ΔW 为每次碰撞后点阵所获得的热能

$$\Delta W = \frac{1}{2}mv_d^2 = \frac{1}{2}\frac{e^2E^2}{m}\bar{\tau}^2 \quad (1.9)$$

单位时间内每一个电子和点阵离子平均碰撞的次数为 $1/\bar{\tau}$,故单位时间内电子传递给单位体积金属的热能 W 为

$$W = n\frac{1}{\bar{\tau}}\Delta W = \frac{ne^2}{2m}\bar{\tau}E^2 = \sigma E^2 \quad (1.10)$$

此式即为焦耳-楞次定律。式中, σ 为电导率。