

高等工科院校工程材料及机械制造基础系列教材

材料科学基础

吴 镔 编著

Cailiao

Kexue

Jichu

东南大学出版社

7

7-111

高等工科院校
工程材料及机械制造基础系列教材

材料科学基础

吴 锵 编著

东南大学出版社

·南京·

内 容 简 介

《材料科学基础》是工科高等学校材料工程专业的主要技术基础课教材。它以金属材料为基本内容,兼顾陶瓷材料、高分子材料和复合材料,着重阐述材料的结构、过程、性能的基本理论和相互关系。

本书为材料工程类专业的本科教材,也可作为有关专业科技人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/吴镔编著. —南京:东南大学出版社,
2000.9

ISBN 7-81050-649-8

I. 材... II. 吴... III. 材料科学-高等学校-教材
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 35551 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 华东有色地研所印刷厂印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:12.75 字数:326 千字

2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 1 次印刷

定价:22.00 元

前 言

未来科学技术的综合化趋势对人才培养提出了新的要求,材料专业的学生除了要熟悉金属材料外,还需要了解陶瓷材料、高分子材料和复合材料。为了建立更为宽广的基础知识体系,开设《材料科学基础》课程以取代传统的《金属学》是非常必要的。

《材料科学基础》的基本任务是介绍材料的结构、过程与性能之间的关系,其中结构是材料处于静止时的几何状态,过程反映材料中原子(分子、离子)随时间的变化情况,而性能则是材料对于外场的响应。在结构、过程与性能三者之中,结构与过程是基础,性能取决于结构与过程。

本书内容由三部分组成:第一部分为结构,包括晶体的几何结构、晶体缺陷、高分子结构和相图(共4章);第二部分为过程,包括扩散、相变和转变(共3章);第三部分为性能,包括变形与断裂和强化(共2章)。

在《材料科学基础》的编著过程中,编者注意把握以下关系:

(1) 金属材料与其他材料的关系

与陶瓷、高分子等材料相比,金属材料更为成熟,而且金属材料中建立的许多理论在其他材料中也有广泛的应用。因此本教材以金属材料为主,同时兼顾陶瓷材料、高分子材料和复合材料。

(2) 结构材料与功能材料的关系

结构材料的基本理论主要建立在原子层次之上,而功能材料的基本理论主要建立在量子层次之上,以量子力学为基础。由于结构材料与功能材料的理论层次相差较大,所以《材料科学基础》课程中兼容这两类材料的基本理论并不现实。因此,本书仅介绍结构材料,而不涉及功能材料的基本理论。

(3) 本课程与先修课程的衔接

《材料科学基础》的先修课程有物理、材料热力学、弹性力学等。本书在涉及这些课程时,不是简单地重复,而是在更高的起点上介绍它们在材料中的应用。例如,晶体结构中系统阐述了结合理论;缺陷部分直接介绍位错应力场与相互作用;相图用自由能—成分曲线去构造。

(4) 本课程与后续课程的关系

《材料科学基础》是材料专业的第一门专业基础课。为了加强基础,本书更加侧重材料的基本理论,而这些理论的具体应用主要是后续课程的任务。

本书曾作为内部讲义在四届学生中进行了教学实践;教学时数为96学时。

由于编者水平有限,不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2000年3月于南京理工大学

第 1 章 晶体的几何结构

1.1 几何晶体学

1.1.1 晶体结构、空间点阵、晶胞

自然界中绝大多数材料都是由晶体组成的,所以首先介绍晶体的基本概念。

晶体:原子在三维空间作周期重复排列的物质称为晶体(图 1-1a)。晶体中原子的具体排列方式称为晶体结构。在通常情况下,将晶体中的原子看成刚球。

阵点:由晶体中原子抽象而成的、周围环境完全相同的几何点。与刚球不同,阵点是没有体积的。

空间点阵:阵点的空间排列称空间点阵,简称点阵(图 1-1b)。

晶格:用一系列平行线将阵点连接起来,构成的空间格架称晶格(图 1-1b)。

晶胞:构成晶格的基本单元。这种基本单元一般取最小平行六面体(图 1-1c)。

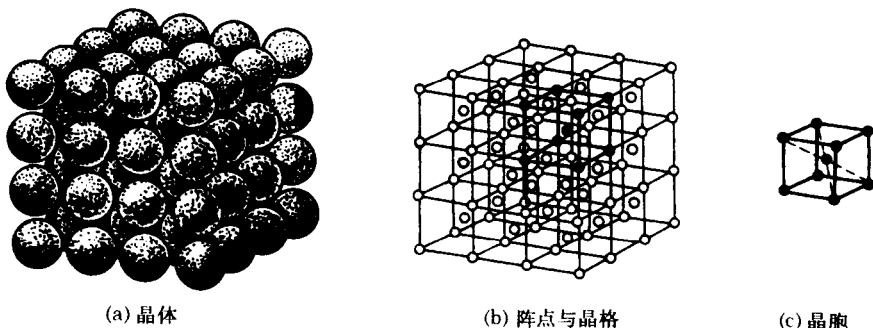


图 1-1 晶体结构

晶胞参数:决定晶胞大小、形状的独立参数。对平行六面体,晶胞参数有六个,即决定边长的 a, b, c 和决定夹角的 α, β, γ , 其中 a, b, c 也称点阵常数。晶胞参数还可用矢量表示,独立矢量(称为基矢)有三个,即 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 。晶胞及其参数见图 1-2。

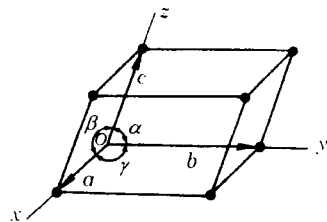


图 1-2 晶胞参数与基矢

1.1.2 晶系与布拉菲点阵

1. 晶胞对称性与晶系

从空间点阵中取出的晶胞虽然具有对称性,但程度不同。

例如,立方体形状的晶胞比长方体形状的晶胞对称性高。根据晶胞对称性的差异,可将三维晶胞分为七类,称七大晶系。晶系及其分类标准见表 1-1。

表 1-1 晶系

晶系	棱边长度及夹角关系	举 例
三 斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单 斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta - S, CaSO_4 \cdot 2H_2O$
正 交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha - S, Ga, Fe_3C$
六 方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$Zn, Ca, Mg, NiAs$
菱 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
四 方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta - Sn, TiO_2$
立 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au

2. 布拉菲点阵

由于阵点有周围环境完全相同的要求,空间点阵的种类受到限制。例如,二维点阵的类型只有五种(图 1-3)。布拉菲(A. Bravais)证明:在三维空间中,点阵类型只有十四种,称布拉菲点阵。十四种布拉菲点阵的晶胞见图 1-4,它们与七大晶系的关系见表 1-2。

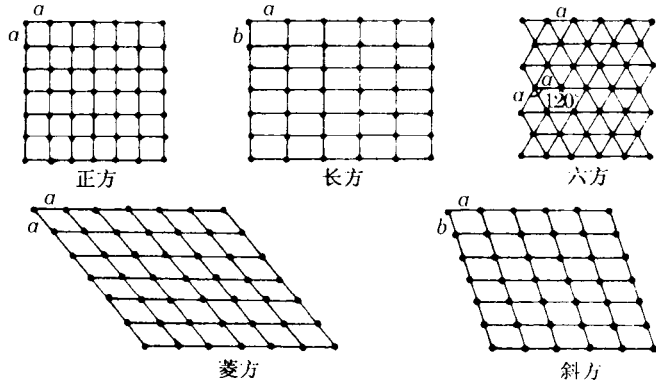


图 1-3 二维布拉菲点阵

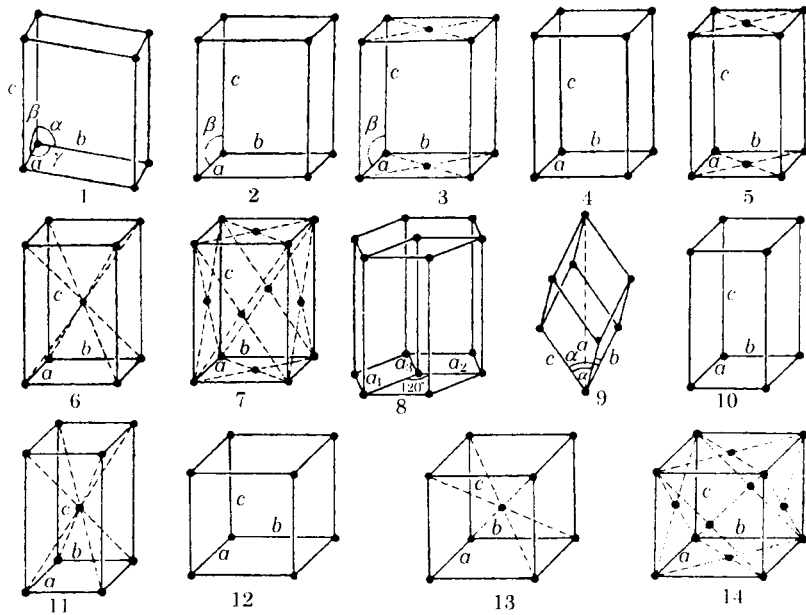


图 1-4 十四种布拉菲点阵的晶胞

表 1-2 空间点阵与晶系

序号	点阵类型	晶系	序号	点阵类型	晶系
1	简单三斜	三斜	8	简单六方	六方
2	简单单斜	单斜	9	菱形(三角)	菱方
3	底心单斜		10	简单四方	四方(正方)
4	简单正交	正交	11	体心四方	
5	底心正交		12	简单立方	
6	体心正交		13	体心立方	立方
7	面心正交		14	面心立方	

1.1.3 晶向指数、晶面指数、晶面间距

1. 晶向指数与晶面指数的标定

晶向:任意两阵点的连线构成晶向。

晶面:三个非共线阵点构成晶面。

不同的晶向(或晶面)可以用密勒(Miller)指数表示,其中晶向(或晶面)不同是指方向或阵点排列方式不同。

1) 晶向指数的标定

(1) 在晶胞中确定原点及 x, y, z 三轴,用点阵常数 a, b, c 作为 x, y, z 三轴的单位长度(图 1-5)。

(2) 过原点作所需标定晶向的平行线,该平行线必过某一阵点,这个阵点在 x, y, z 坐标系中的坐标为 u, v, w 。

(3) 将 u, v, w 化为最小整数并加上方括号,所需标定晶向的指数即为 $[uvw]$ 。如果有负值,负号记在数字上面。例如,若 u 是负的,则记为 $[\bar{u}vw]$ 。

一个确定的 $[uvw]$ 表示所有相互平行、方向相同的晶向。立方系中一些重要的晶向指数如图 1-5 所示。

在立方系中, u, v, w 数值相同但正负号及排列顺序不同的一组晶向称为晶向族,记为 $\langle uvw \rangle$ 。例如, $[100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$ 同属 $\langle 100 \rangle$ 晶向族。两个不同晶向若属于同一晶向族,它们的方向虽不相同,但阵点间距一定相同。

2) 晶面指数的标定

(1) 在晶胞中确定原点及 x, y, z 三轴,以点阵常数 a, b, c 为 x, y, z 三轴的单位长度(图 1-6)。

(2) 求出待定晶面在 x, y, z 三轴上的截距(晶面如平行某轴,相应的截距取 ∞)。

(3) 取每个截距的倒数,然后化为最小整数并加圆括号,记为 (hkl) 。

以图 1-6 中晶面 $a_1b_1c_1$ 为例,它在 x, y, z 三轴上的截距依次为 $1/2, 1/3, 2/3$,所以晶面

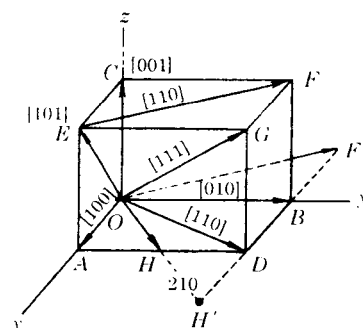


图 1-5 晶向指数标定

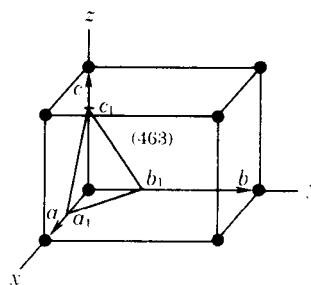


图 1-6 晶面指数标定

指数为(463)。一个确定的 (hkl) 代表所有相互平行的晶面。

在立方系中,有类似于晶向族的概念,即晶面族,记为 $\{hkl\}$ 。两个不同晶面若属于同一晶面族,它们的方位虽然不相同,但这两个晶面上的阵点排列方式完全相同。

在立方系中,指数相同的晶向与晶面一定垂直,即 $[hkl] \perp (hkl)$ 。这一关系表明,立方系中矢量代数的基本关系均成立。例如,两个晶向相互垂直的充要条件是它们的矢量点积为零,两个界面相互垂直的充要条件也是它们的矢量(面的法线矢量)点积为零。

3) 六方系的指数标定

六方系晶面指数的标定也可以按上述方法进行,这时的三轴为 a_1, a_2, c (图1-7)。由于 a_1 与 a_2 不垂直等原因,很难看清标定出的晶面之间的关系。例如,六个柱面上的阵点排列方式虽然完全一致,但从晶面指数上却看不出这种等同关系,因为这六个晶面的指数分别是: $(100), (010), (110), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0)$ 。

为了克服六方系中三指数的上述缺陷,专门设计了 $(hkil)$ 四指数法,其确定步骤如下:

(1) $(hkil)$ 中的 h, k, l 与一般的晶面指数标定一致。

(2) $i = -(h + k)$ 。

用四指数标定后,六个柱面的指数变为: $(10\bar{1}0), (01\bar{1}0), (\bar{1}100), (\bar{1}010), (0\bar{1}10), (1\bar{1}00)$,它们同属 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族。

六方系中晶向指数的标定方法如下:

(1) 先求出被标定晶向在坐标系 a_1, a_2, c 中的指数,记为 $[UVW]$;

(2) 用以下公式将三指数 $[UVW]$ 转化为四指数 $[uvtw]$:

$$u = (2U - V)/3, \quad v = (2V - U)/3, \quad t = -(u + v), \quad w = W$$

例如, a_1 轴的 $[UVW] = [100]$ 。根据转化公式,其四指数为 $[2\bar{1}\bar{1}0]/3$ 。

2. 晶面间距 d_{hkl}

晶面间距:平行晶面间的最近距离称为晶面间距。

1) 简单晶胞的晶面间距

在十四种布拉菲点阵构成的晶胞中(图1-4),第1、2、4、8、9、10、12号晶胞为简单晶胞,其余为复杂晶胞。简单晶胞的晶面间距为

$$\text{正交系:} \quad d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (1-1)$$

$$\text{立方系:} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-2)$$

$$\text{六方系:} \quad d_{hkl} = \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (1-3)$$

2) 复杂晶胞的晶面间距

(1) 先用同一晶系的简单晶胞的晶面间距公式计算。

(2) 根据复杂晶胞的具体情况除某一正整数。

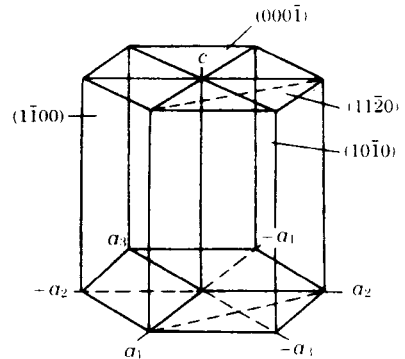


图1-7 六方系晶面指数

例如:体心立方: d_{100} 除 2, d_{111} 除 2, d_{110} 除 1。面心立方: d_{100} 除 2, d_{110} 除 2, d_{111} 除 1。

1.2 纯金属的晶体结构

在空间点阵中,原子被抽象成几何点。在晶体结构中,一般将原子看成刚性球。

1.2.1 典型的金属晶体结构

1. A_1 结构(面心立方或 fcc 结构)

面心立方结构的原子模型如图 1-8 所示。属于面心立方结构的金属有: γ -Fe,Al,Cu,Ni,Ag,Au 等。

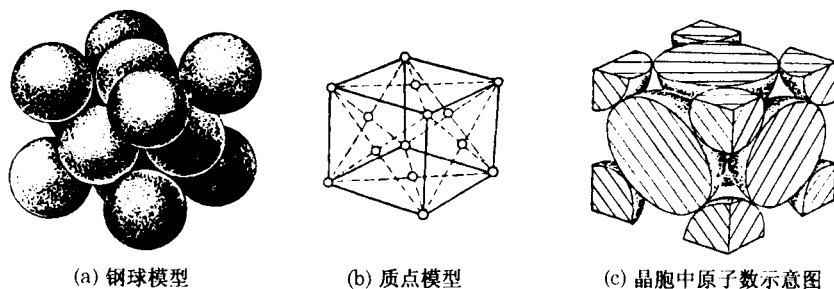


图 1-8 面心立方晶胞

2. A_2 结构(体心立方或 bcc 结构)

体心立方结构的原子模型如图 1-9 所示。属于体心立方结构的金属有: α -Fe,Cr,V,Mo,W 等。

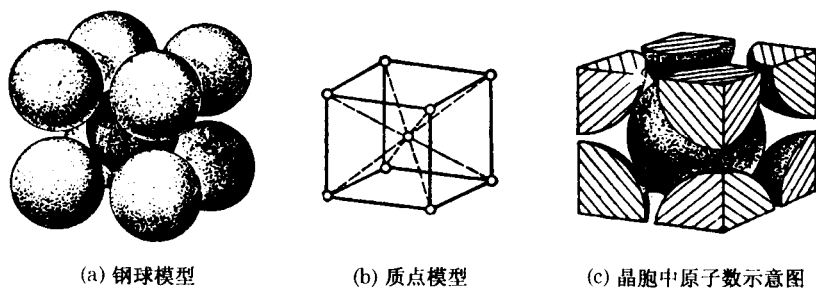


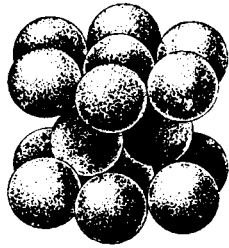
图 1-9 体心立方晶胞

3. A_3 结构(密排六方或 hcp 结构)

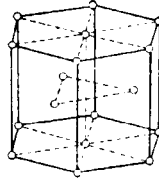
密排六方结构的原子模型如图 1-10 所示。属于密排六方结构的金属有:Mg,Zn, α -Ti, α -Co 等。需要说明的是:

(1) 若将密排六方结构中的每个原子抽象成一个几何点,则这些几何点不满足阵点要求,即密排六方点阵不属于十四种布拉菲点阵。

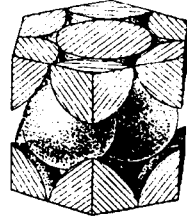
(2) 密排六方结构分理想与非理想两种情况: c/a 等于 1.633 称理想排列, c/a 不等于 1.633 称非理想排列。



(a) 钢球模型



(b) 质点模型



(c) 晶胞中原子数示意图

图 1-10 密排六方晶胞

4. A_1 结构(金刚石结构)

金刚石结构的晶胞如图 1-11 所示,其中黑点为原子中心位置,每个原子都与周围四个原子相切。不难看出,金刚石晶胞中的原子,一部分以面心立方结构排列,另外 4 个处于内部的原子构成正四面体。属于金刚石结构的金属有 α -Sn,非金属的 Si 和 C 也能以这种结构排列。金刚石点阵不属于十四种布拉菲点阵。

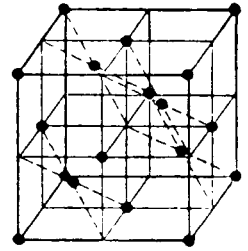


图 1-11 金刚石结构

1.2.2 晶体结构的几何性质

1. 晶胞原子数 N

属于一个晶胞的原子个数称晶胞原子数。晶胞原子数的计算方法如下:

- (1) 处于晶胞角上的原子, $1/8$ 属于该晶胞(对密排六方结构,角上原子 $1/6$ 属于晶胞)。
- (2) 处于晶胞棱上的原子, $1/4$ 属于该晶胞。
- (3) 处于晶胞面上的原子, $1/2$ 属于该晶胞。
- (4) 处于晶胞内部的原子,完全属于该晶胞。

因此: $N_{fcc} = 4$ $N_{bcc} = 2$ $N_{hcp} = 6$ $N_{\text{金刚石}} = 8$

2. 原子直径 d 与点阵常数 a 的关系

$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a; \quad d_{bcc} = \frac{\sqrt{3}}{2} a; \quad d_{hcp} = a (\text{理想排列}); \quad d_{\text{金刚石}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

3. 致密度 K

1) 体致密度 K_v

晶体中原子所占的体积与总体积之比 K_v 称体致密度。例如:

面心立方的体致密度为

$$K_v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a\right)^3 \times 4}{a^3} = 74\%$$

体心立方的体致密度为

$$K_v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 2}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4} a\right)^3 \times 2}{a^3} = 68\%$$

按照类似的方法,可以计算出密排六方的体致密度为 74% (理想排列),金刚石的体致密度为 34%。体致密度为 74% 的面心立方与密排六方称密排结构。

2) 面致密度 K_f

某一晶面内原子所占的面积与总面积之比 K_f 称面致密度。即使在同一晶体结构中,不同晶面族的面致密度也是不同的。例如,在面心立方结构中, $\{111\}$ 面的致密度最大。

密排面:某一晶体结构中 K_f 最大的晶面称为密排面。计算表明, fcc, bcc, hcp 的密排面分别是 $\{111\}$, $\{110\}$, $\{0001\}$ 。不难看出, fcc 密排面上原子的排列与 hcp 密排面上原子的排列完全一致。

与密排面类似,也有密排方向的概念。例如, fcc 与 bcc 的密排方向分别是 $\langle 110 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 。可以证明,密排方向总是存在于密排面之中。

4. 配位数 Z

1) 体配位数 Z_v

某一原子周围等距且最近邻的其他原子的个数称体配位数,记为 Z_v 。fcc, bcc, hcp, 金刚石的体配位数分别为 12, 8, 12, 4。

2) 面配位数 Z_f

原子在某一晶面上的配位数称为该晶面的面配位数,记为 Z_f 。例如, fcc 结构 $\{111\}$ 面的 Z_f 为 6; bcc 结构 $\{110\}$ 面的 Z_f 为 4。

5. 间隙

在晶体结构中,由于原子(视为刚球)不可能充满整个空间,因此原子之间必有间隙。在分析晶体结构的间隙时,要明确间隙的种类、大小、位置和数量。

1) fcc 结构

种类: fcc 结构的间隙有两种,即八面体间隙和四面体间隙,它们的几何模型如图 1-12 所示。八面体间隙由六个原子围成,六个原子中心的连线构成一个正八面体。四面体间隙由四个原子围成,四个原子中心的连线构成一个正四面体(图 1-13)。

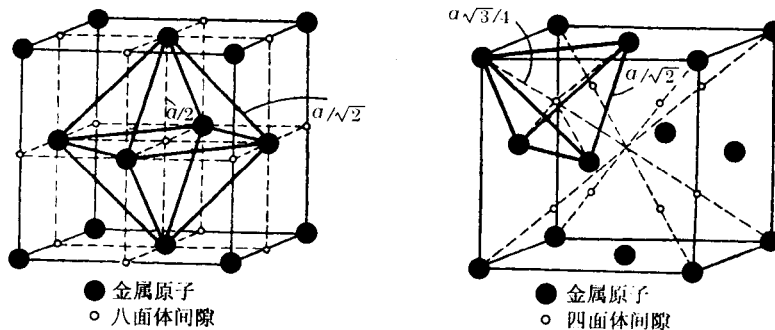


图 1-12 面心立方点阵中的间隙

大小:若间隙的大小(用内切球半径表示)为 r_B ,原子半径为 r_A ,则

四面体: $r_B/r_A = 0.225$,

八面体: $r_B/r_A = 0.414$ 。

位置:八面体间隙的中心位于晶胞的体心与棱心,四面体间隙的中心位于晶胞体对角线1/4和3/4处。

数量:八面体间隙数与原子数之比为1:1;四面体间隙数与原子数之比为2:1。

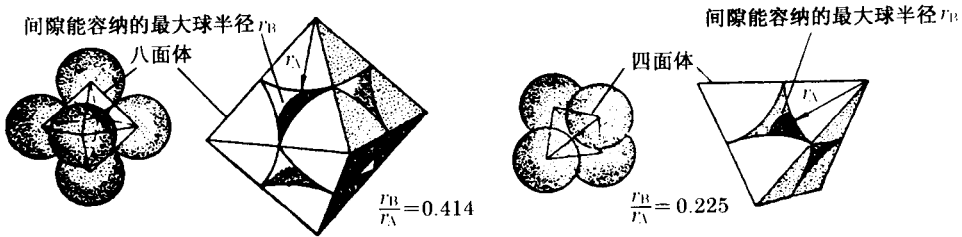


图 1-13 面心立方晶体中间隙的刚球模型

2) bcc 结构

种类: bcc 结构也有八面体间隙与四面体间隙,它们的几何模型如图 1-14 所示。bcc 的间隙不是正八面体与正四面体。例如,在八面体间隙的三条对角线中,有一条略短。

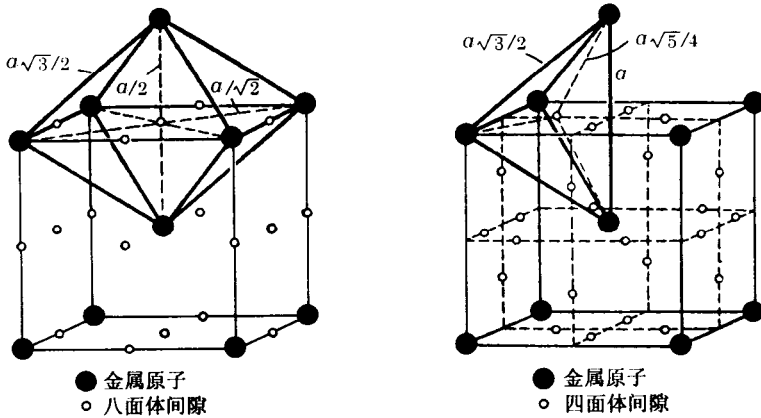


图 1-14 体心立方点阵中的间隙

大小:若间隙的大小(用内切球半径表示)为 r_B ,原子半径为 r_A ,则

四面体: $r_B/r_A = 0.29$,

八面体: $r_B/r_A = 0.15$ 。

位置:八面体间隙的中心位于晶胞的面心和棱心上,四面体间隙的中心见图 1-14。

数量:与 fcc 不同, bcc 结构的间隙会相互重叠,故间隙数量的确定比较复杂。

3) hcp 结构

对理想 hcp 结构,其间隙的种类、大小、数量与 fcc 结构完全一致,只是间隙中心的位置有所不同。

6. 堆垛顺序(晶面排列的周期性)

由于晶体排列的周期性,可以把三维晶体看成由二维的原子面一层层堆垛而成。

堆垛顺序:某一原子面堆垛的周期规律。例如, bcc 结构(001)面的堆垛顺序可记为 ABAB...,它表示第三层原子的排列位置与第一层完全一致(从垂直于(001)面的方向看过

去),第二层与第四层的排列位置完全一致。

从前面的分析不难看出, fcc 结构与 hcp 结构有很多相似之处(如致密度、体配位数、间隙)。然而, fcc 与 hcp 毕竟是两种不同的晶体结构, 它们的差别就在于晶面的堆垛顺序不同。fcc 密排面 $\{111\}$ 的堆垛顺序为 ABCABC..., 而 hcp 密排面 $\{0001\}$ 的堆垛顺序为 ABAB...

1.3 原子结合理论

上面主要从几何学方面介绍晶体的结构, 因此将原子看成刚性小球。然而, 如果原子真是刚性小球(如玻璃球), 原子之间不可能结合成晶体, 因为堆砌在一起的玻璃球只是“一盘散沙”, 经受不起任何外力。若想真正构成晶体, 则原子既要有规则的几何排列, 又要有结合在一起的能力。

1.3.1 双原子结合的一般规律

晶体是由大量原子构成的。在晶体的结合过程中, 两个原子之间的结合规律是整个晶体结合的基础。因此, 下面首先分析两个原子之间的结合规律。

根据热力学原理, 两个相距无限远的原子之所以能相互靠近, 并结合成具有固定间距的双原子分子, 是由于体系自由能的下降。由于双原子体系中熵的作用可以忽略, 所以体系自由能就是内能。根据量子力学的计算结果, 任意两个原子的内能 u 是原子间距 r 的函数, 即 $u = u(r)$, 习惯上称 $u = u(r)$ 为势函数, 该函数的一般规律如图 1-15 所示。

从图 1-15 中看出, 两个原子相距无限远时体系的内能为零; 而当相距 r_0 时, 体系的内能最低。因此, r_0 就是这个双原子体系的平衡原子间距。在化学中, 一般将 r_0 对应的内能的绝对值定义为结合能; 而在本书中, 直接定义 $u = u(r)$ 为结合能, 即结合能就是内能。

根据力学原理, 当势函数 $u = u(r)$ 确定后, 两个原子之间的相互作用力 f 随之确定, 即 $f = -du/dr$ 。 $f - r$ 曲线如图 1-16 所示, 其中 $r > r_0$ 时原子间相互吸引(规定 $f < 0$ 为相互吸引); $r < r_0$ 时原子间相互排斥(规定 $f > 0$ 为相互排斥); $r = r_0$ 时原子间力学平衡。

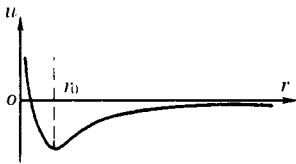


图 1-15 $u - r$ 曲线

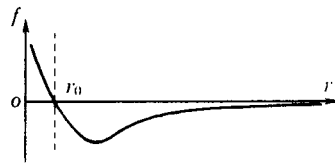


图 1-16 $f - r$ 曲线

势函数的具体形式多种多样, 其中较为典型的是 12-6 势函数, 简称 12-6 势, 其具体形式为

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-4)$$

式中, σ 和 ϵ 均为正的常数, 它们可以通过光谱和分子射线来测定。由于势函数 $u = u(r)$ 具有能量单位, 因此 ϵ 的单位也是能量。此外, 根据量纲原理, 式(1-4)中分子与分母的量纲应该一致, 因此 σ 具有长度单位。

从 12-6 势的表达式不难看出, 当原子间距比较小时, 方括号中的第一项起主要作用, 即

两个原子相互排斥;当原子间距比较大时,方括号中的第二项起主要作用,即两个原子相互吸引;当原子间距为某一特殊值时,两个原子的排斥力与吸引力相互抵消,此时两个原子处于平衡状态。对 12 - 6 势函数求导数,并令导函数为零,很容易得到两个原子处于平衡状态的特殊间距 r_0 ,即

$$r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma = 1.12\sigma \quad (1-5)$$

将 r_0 值代入 12 - 6 势中,可以得到内能的最小值为

$$u_{\min} = -\epsilon$$

因此, $-\epsilon$ 就是双原子结合能的极值,它表示两个原子从无穷远处移到相距 r_0 时,体系所释放的能量。由于结合是两个原子之间的事情,因此属于一个原子的结合能为

$$U_0 = -\epsilon/2 \quad (1-6)$$

1.3.2 晶体的结合能计算

计算晶体的结合能,首先要计算其中一个原子与所有其他原子的结合能。为此,除了要知道双原子之间的势函数外,还必须知道原子的空间结构。

在下面的晶体结合能计算中,均设势函数为 12 - 6 势。在这种情况下,晶体结合能就仅仅取决于晶体结构了。

1. 简单立方晶体

对简单立方晶体,任意选定一个参考原子 a ,并设原子间的最近距离为 r 。根据简单立方结构,到 a 的距离为 r 的原子数为 6(因为配位数为 6);简单立方中原子间的次近邻距离为 $\sqrt{2}r$,相应的原子数为 12;第三近邻距离为 $\sqrt{3}r$,相应的原子数为 8;第四近邻距离为 $\sqrt{4}r$,相应的原子数为 6;第五近邻距离为 $\sqrt{5}r$,相应的原子数为 24,等等。因此,简单立方晶体中一个原子的结合能为

$$\begin{aligned} U(r) = \frac{4\epsilon}{2} \left\{ 6 \times \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + 12 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}r} \right)^6 \right] \right. \\ + 8 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{3}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{3}r} \right)^6 \right] + 6 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{4}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{4}r} \right)^6 \right] \\ \left. + 24 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{5}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{5}r} \right)^6 \right] + \dots \right\} \end{aligned}$$

上式中除以 2 是考虑到结合是参考原子 a 与其他原子之间共同作用的结果,因此属于参考原子 a 的结合能只有一半。将上式整理后可得

$$\begin{aligned} U(r) = 2\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \times \left[6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{12} + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^{12} + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right)^{12} \right. \right. \\ \left. \left. + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^{12} + \dots \right] - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \times \left[6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^6 + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^6 \right. \right. \\ \left. \left. + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^6 + \dots \right] \right\} \\ = 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \end{aligned}$$

其中

$$A_{12} = 6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right)^{12} + \dots$$

$$A_6 = 6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right)^6 + \dots$$

不难看出, A_{12} 与 A_6 都是收敛级数, 它们的部分和的前几项与极限值如下:

$$A_{12} \quad 6, 6.2, 6.2, \dots, 6.2$$

$$A_6 \quad 6, 7.5, 7.8, \dots, 8.4$$

有了以上数据, 就可以进一步计算结合能的极限值。对结合能表达式中的距离变量 r 求导, 并令导函数为零, 可以解出平衡距离 r_0 , 即

$$-12A_{12} \times \frac{\sigma^{12}}{r_0^{13}} + 6A_6 \times \frac{\sigma^6}{r_0^7} = 0$$

因此

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma = \sqrt[6]{\frac{2 \times 6.2}{8.4}} \sigma = 1.07\sigma \quad (1-7)$$

将 r_0 代入晶体中一个原子的结合能表达式, 可得一个原子的结合能极小值为

$$U_0 = -\frac{\epsilon}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} = -\frac{\epsilon}{2} \times \frac{8.4^2}{6.2} = -5.7\epsilon \quad (1-8)$$

2. 体心立方晶体

对体心立方晶体, 任意选定一个参考原子 a , 并设原子间的最近距离为 r , 则根据体心立方结构, 到 a 距离为 r 的原子数为 8; 次近邻距离为 $\sqrt{4/3}r$, 相应的原子数为 6; 第三近邻距离为 $\sqrt{8/3}r$, 相应的原子数为 12; 第四近邻距离为 $\sqrt{11/3}r$, 相应的原子数为 24; 等等。因此, 体心立方晶体的 A_{12} 与 A_6 为

$$A_{12} = 8 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4/3}}\right)^{12} + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{8/3}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{11/3}}\right)^{12} + \dots$$

$$A_6 = 8 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4/3}}\right)^6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{8/3}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{11/3}}\right)^6 + \dots$$

体心立方 A_{12} 与 A_6 的部分和的前几项与极限值如下:

$$A_{12} \quad 8, 9.1, 9.1, \dots, 9.1$$

$$A_6 \quad 8, 10.5, 11.2, \dots, 12.3$$

从简单立方 r_0 、 U_0 的推导过程可以看出, r_0 与 U_0 的表达式不因为晶体结构而改变, 但晶体结构不同, A_{12} 与 A_6 的数值会发生变换, 因此对于体心立方晶体, 有

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma = \sqrt[6]{\frac{2 \times 9.1}{12.3}} \sigma = 1.07\sigma \quad (1-9)$$

$$U_0 = -\frac{\epsilon}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} = -\frac{\epsilon}{2} \times \frac{12.3^2}{9.1} = -8.3\epsilon \quad (1-10)$$

3. 面心立方晶体

对面心立方晶体, 任意选定一个参考原子 a , 并设原子间的最近距离为 r , 则根据面心立方结构, 到 a 距离为 r 的原子数为 12; 次近邻距离为 $\sqrt{2}r$, 相应的原子数为 6; 第三近邻距离为

$\sqrt{3}r$, 相应的原子数为 24; 第四近邻距离为 $\sqrt{4}r$, 相应的原子数为 12; 等等。因此, 面心立方晶体的 A_{12} 与 A_6 为

$$A_{12} = 12 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^{12} + \dots$$

$$A_6 = 12 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^6 + \dots$$

面心立方 A_{12} 与 A_6 的部分和的前几项与极限值如下:

$$A_{12} \quad 12, 12.1, 12.1, \dots, 12.1$$

$$A_6 \quad 12, 12.8, 13.6, \dots, 14.5$$

因此对于面心立方晶体, 有

$$r_0 = \sqrt{\frac{6A_{12}}{A_6}} \sigma = \sqrt{\frac{6 \times 12.1}{14.5}} \sigma = 1.09\sigma \quad (1-11)$$

$$U_0 = -\frac{\epsilon}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} = -\frac{\epsilon}{2} \times \frac{14.5^2}{12.1} = -8.7\epsilon \quad (1-12)$$

4. 计算结果分析

1) 数据对比

以上分别计算了双原子、简单立方晶体、体心立方晶体、面心立方晶体中, 原子间的平衡距离 r_0 及属于一个原子的结合能。下面列出计算数据以便对比:

晶体结构	双原子	简单立方晶体	体心立方晶体	面心立方晶体
r_0	1.12σ	1.07σ	1.07σ	1.09σ
U_0	-0.5ϵ	-5.7ϵ	-8.3ϵ	-8.7ϵ

从以上数据可以看出:

(1) 相互结合的原子越多, 结合能越小。双原子只有两个原子相互结合, 因此结合能最大; 而晶体中某一原子周围有无穷多个原子与该原子结合, 因此结合能就比双原子小得多。由于结合能就是内能, 所以结合能越小体系越稳定。由此可见, 除了以共价键结合的分子外(共价键有饱和性), 其他双原子分子都是不稳定的。再进一步还可以得到如下推论: 非共价键结合的多原子分子也都是不稳定的。

(2) 双原子的原子平衡间距大于晶体中的原子平衡间距(指最近邻间距)。

(3) 在三种晶体中, 致密度越大的晶体的结合能越小, 因为晶体致密度的顺序是: 简单立方小于体心立方, 体心立方小于面心立方。

2) 最近邻假设

在晶体结合能计算中, A_{12} 与 A_6 均取极限值。如果只计算参考原子与最近邻原子之间的结合, 即忽略其他距离更远的原子对结合能的贡献, 则有

晶体结构	简单立方晶体	体心立方晶体	面心立方晶体
U_0	-3ϵ	-4ϵ	-6ϵ

与前面介绍的极限值对比不难发现, 对于面心立方晶体, 仅仅计算最近邻原子对结合能的贡献, 就已经达到极限值的 69%。因此, 对于面心立方这类致密结构(还包括密排六方), 计算结合能时往往只需考虑最近邻原子的贡献, 即可以忽略其他原子的作用, 这种做法称为最近

邻假设。

有了最近邻假设,分析密排晶体的结合能就非常方便了。例如,对面心立方晶体,属于一个晶胞的原子数为 4,因此一个晶胞的结合能等于 $-6\epsilon \times 4 = -24\epsilon$ 。将一个晶胞中所有最近邻原子之间都画上连线,则根据图 1-12,连线的总数为: $12 + (4 \times 6)/2 = 24$ 。这样,每一根连线有了新的含义,它们真正变成了结合键,每一根结合键的键能为 $-\epsilon$ 。因此,如果晶体中由于某种原因而使一根结合键断开,则体系的能量就会增加 ϵ 。断键数越多,晶体能量增加越多,晶体越不稳定。

1.4 合金的晶体结构

合金:由两种(或两种以上)金属或金属与非金属经熔炼、烧结等方法制成的具有金属特性的物质称合金。合金的晶体结构分为固溶体和中间相两大类。

1.4.1 固溶体

溶质原子 B 溶入溶剂 A 所形成的均匀晶体称为固溶体,固溶体仍保持溶剂的晶体结构。B 溶入到 A 的量越多,则称 A 溶解 B 的能力越强。固溶体有三个基本特点:(1) 仍然是晶体;(2) 该晶体的结构不因为溶质原子的溶入而改变;(3) 溶质原子与溶剂原子在原子尺度上随机混合。下面以水和乙醇为例,来说明第三个特点。此时溶剂是水分子,溶质是乙醇分子,它们之间的混合是在分子尺度上的,即任意一个水分子周围的分子尺度上,都能随机地找到乙醇分子;同样,在任意一个乙醇分子周围的分子尺度上,都能随机地找到水分子。但是,水与油则无法在分子尺度上混合,它们构成的是机械混合物而不是溶体。也就是说,在水分子周围的分子尺度上,找到的基本上是水分子;在油分子周围的分子尺度上,找到的基本上是油分子。

上述分析表明,原子(分子)混合的尺度是一个非常重要的概念。

1. 置换固溶体

1) 基本概念

溶质原子占据溶剂点阵中一些溶剂原子的位置(相当于置换了一些溶剂原子),所形成的固溶体称置换固溶体。若溶剂 A 可以被溶质 B 从纯 A 连续地置换,直至形成结构与溶剂 A 相同的纯 B,则称 A-B 能形成连续固溶体(或无限固溶体)。例如,Cu-Ni 能形成连续固溶体。图 1-17 示意地说明了连续固溶体的形成过程。

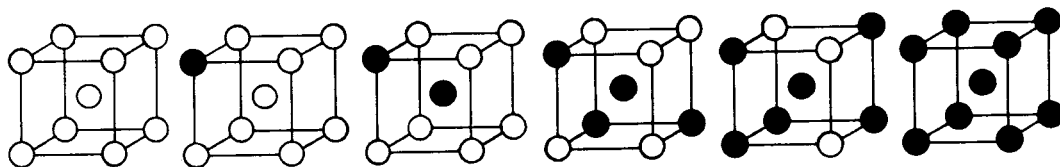


图 1-17 连续固溶体形成过程示意图

2) “相似相溶”规律

若 A、B 原子相似,则它们相互溶解的能力较大,这一规律称为“相似相溶”。相似的具体含义如下:

(1) 结构相似