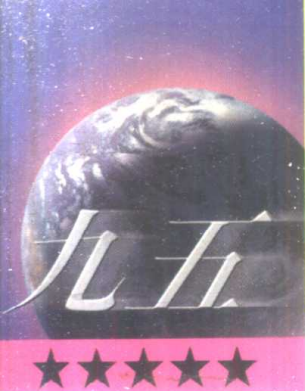


普通高等教育“九五”国家级重点教材



金
属
学
原
理

JINSHU
XUE
YUANLI

余永宁 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

金属学原理

北京科技大学 余永宁 编

北 尔

冶金工业出版社

2000

内 容 简 介

本书主要讨论金属材料科学与工程的基础知识和基础理论。全书共分10章:1. 晶体学;2. 金属和合金的晶体结构;3. 相图;4. 金属和合金中的扩散;5. 凝固;6. 位错;7. 晶态固体的表面和界面;8. 晶体的塑性形变;9. 回复和再结晶;10. 固态转变。除此之外,书中还附有介绍晶体学的补充材料,对晶体学点群进行讨论和对空间群作了简介。本书尽量引用以上领域较新的概念和资料,并介绍建立数学模型的思路。每章后面都附有比较多的练习题,可供学生选做。在有些章节后面还附有一些金属学问题的计算程序。本书可供“金属材料工程”专业本科生作教材或主要参考书,也可供“材料学”硕士研究生作参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

金属学原理/余永宁编. -北京:冶金工业出版社,2000.1

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-2330-3

I. 金… II. 余… III. 金属学-高等学校-教学参考资料 IV. TG-42

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第63048号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑:刘冀原 封面设计:李心 责任校对:王贺兰 责任印制:陶克铭

北京顺义兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000年1月第1版 2000年1月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16 34印张;840千字;541页;1-1800册

53.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64013877

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

本书是在我校(北京科技大学)金属材料与热处理专业的金属学课程自编教材的基础上编写而成的。我校金属材料与热处理专业的金属学课程十多年来都使用自编教材,并在使用中边讲授边修改,故全书经过了十多次使用和三次以上的修改,本书即最新完成的修改版。

本书主要讨论金属材料科学与工程的基础知识和基础理论。通过学习,可使学生了解金属材料科学与工程的基本概念和方法。金属材料的基础知识和理论在近十多年来有很大发展,本书在编写中尽量摒弃旧的和不确切的概念和理论,采用新的和较准确的概念和理论。

本书所涉及的数学和物理知识,一般都没有超出学生在大学基础课程中的学习范围。但是,由于“金属学”课程新概念比较多,对初学者有一定的难度,因此在使用本书时应根据不同的对象和不同的要求,按三个层次进行选用:其一是只要求了解基本概念并知道这些概念的应用,这就可以避开其中大部分数学的描述和一些深层次的内容,这是最基本的要求;其二是在上述的基础上还需要了解基本概念的物理和数学根据,了解有关问题建立数学模型的思路,这就需要选读一些有关数学描述的内容;最高层次的要求是应用基本概念和基本理论去分析和解决一些简单问题,这就要求通读全书并进一步选读有关参考读物。

本书每章都有一定数量的练习题。练习题大体分为三种类型:第一种是通过做练习题使读者掌握金属材料科学与工程的一些基本数据及其数量级;第二种是通过做练习题帮助读者掌握基本概念和基本理论;第三种是需要读者通过思考和分析才能作出解答的,通过做这类练习题可提高读者的自学能力以及分析问题和解决问题的能力。读者可根据自己的要求选做适当的练习题。

现在正进行的高等教育改革,要求加强基础教育,拓宽专业面,着重培养学生独立获取知识的能力。在编写本书的过程中,编者也力求做到这一点。本书的份量是按120学时编写的,在新的“金属材料工程”专业中,可能授课学时有所减少,但本书仍可作为这一专业的专业基础课程教材或主要参考书。

在本书的编写和修改过程中,沈宝莲、贾成厂、朱国辉提出了很多宝贵意见,陈楠、吴勇等也做了不少工作,编者在此向他们一并表示感谢。

尽管编者在编写本书时努力注意概念准确和理论正确,但是由于水平所限,难免有错漏之处,诚恳希望读者给予指正。

编 者

1999年6月

EAA45/06

目 录

1 晶体学(Crystallography)	(1)
1.1 结晶状态及晶体的宏观特性	(2)
1.2 点阵、晶体结构(Lattice, Crystal Structure)	(3)
1.3 对称性,空间变换(Symmetry, Space Translation)	(6)
1.3.1 对称变换(操作)(Symmetry Translation(Operation))	(7)
1.3.2 对称变换的解析式	(8)
1.3.3 点对称变换(操作)	(9)
1.3.4 第一类操作和第二类操作的联系和区别	(15)
1.4 晶系及布喇菲点阵	(16)
1.4.1 空间点阵类型(晶系)	(17)
1.4.2 布喇菲点阵(Bravais Lattice)	(22)
1.5 点阵几何	(26)
1.5.1 点阵的阵点直线、方向指数(Directional Indices)	(26)
1.5.2 点阵的阵点平面及平面指数(Crystal-Plane Indices)	(29)
1.5.3 晶带(Zone)及晶带定律	(30)
1.5.4 六方(和三方)晶系的4轴坐标系的方向指数及面指数	(32)
1.5.5 倒易点阵(Reciprocal Lattice)	(35)
1.5.6 倒易矢量在晶体学中几何关系的应用	(41)
1.6 晶体投影	(44)
1.6.1 球面投影	(44)
1.6.2 极射投影	(45)
1.6.3 吴氏网(Wulff Net)和极网(Pole Net)	(46)
1.6.4 标准投影图、标准极图(Standard Projection)	(49)
参考书目	(51)
练习题	(51)
附录 1-I 对称元素符号	(55)
附录 1-II 任意晶系的晶面间夹角的计算程序	(56)
附录 1-III 计算和画出任意晶系任意晶面的标准投影图的程序	(58)
2 晶体结构(Crystal Structure)	(65)
2.1 晶体结构符号	(65)
2.2 金属单质的晶体结构	(66)

2.2.1	面心立方结构	(66)
2.2.2	体心立方结构	(68)
2.2.3	密排六方结构	(69)
2.3	非金属单质的晶体结构	(71)
2.4	同素异构性(Allotropy)	(73)
2.5	金属晶体中的原子大小	(75)
2.6	合金相的相结构	(75)
2.6.1	一次固溶体	(76)
2.6.2	中间相	(80)
2.7	晶体缺陷(Crystal Defect)	(93)
	参考书目	(94)
	练习题	(95)
3	相图 (Phase Diagrams)	(96)
3.1	单元系(One Component System)	(98)
3.2	二元系(Binary System)	(99)
3.2.1	单相平衡和两相平衡	(99)
3.2.2	三相平衡	(101)
3.2.3	恒压二元相图的中间相	(102)
3.2.4	恒压二元相图中相区的邻接关系	(104)
3.2.5	有序-无序转变以及磁性转变在相图上的表示	(105)
3.2.6	恒压二元相图举例	(105)
3.3	三元系(Ternary System)	(108)
3.3.1	三元系相图的成分表达	(109)
3.3.2	杠杆规则	(110)
3.3.3	单相平衡和两相平衡	(111)
3.3.4	三相平衡	(114)
3.3.5	四相平衡	(121)
3.3.6	生成化合物的三元系以及相图的简化分割	(132)
3.3.7	实际三元相图分析和应用举例	(132)
3.4	相图热力学	(140)
3.4.1	自由能函数的表达式	(141)
3.4.2	过剩吉布斯自由能的解析表达式	(142)
3.4.3	用图解法求化学势	(144)
3.4.4	用作吉布斯自由能曲线公切线的方法构造相图	(145)
3.4.5	过剩吉布斯自由能数值对相图形貌的影响	(152)
3.4.6	计算相图	(154)
3.4.7	相图合成法	(157)
	参考书目	(158)

练习题.....	(158)
附录 3-1 以规则溶体模型计算固相和液相平衡线的程序	(165)
4 金属和合金中的扩散(Diffusion in Metals and Alloys)	(169)
4.1 扩散机理(Mechanisms of Diffusion)	(169)
4.1.1 间隙机制(Interstitial Mechanisms)	(169)
4.1.2 空位机制(Vacancy Mechanisms)	(170)
4.1.3 换位机制(Exchange Mechanisms)	(171)
4.2 扩散的宏观理论(Macroscopic Theory of Diffusion)	(171)
4.2.1 参考系(Reference Frame)	(171)
4.2.2 流量和力之间的关系	(172)
4.2.3 菲克定律(Fick's Law)的一般表达式	(173)
4.2.4 二元系的扩散	(174)
4.2.5 扩散方程的解	(179)
4.3 扩散的微观理论(Microscopic Theory of Diffusion)	(194)
4.3.1 原子热运动与扩散系数	(194)
4.3.2 随机行走(Random Walk)与扩散距离	(195)
4.3.3 相关效应(Correlation Effect)	(196)
4.3.4 扩散系数的微观意义	(197)
4.4 高扩散率的通道(High-Diffusivity Path)	(201)
4.4.1 沿晶界扩散	(201)
4.4.2 沿位错扩散	(202)
4.4.3 沿表面扩散	(203)
4.4.4 高扩散率通道网络	(203)
4.4.5 多相二元合金的扩散	(204)
4.5 三元合金中的扩散	(208)
4.6 影响扩散系数的因素	(209)
4.6.1 温度的影响	(210)
4.6.2 压力的影响	(210)
4.6.3 组元特性	(211)
4.6.4 组元浓度	(212)
4.6.5 第三组元	(212)
4.6.6 晶体结构	(213)
4.6.7 晶体缺陷	(214)
参考书目.....	(214)
练习题.....	(214)
附录 4-1 误差函数 $\text{erf}(\beta)$ 表(β 值由 0 到 2.7)	(217)
附录 4-1 求钢板渗碳浓度分布例子的计算程序	(218)

5 凝固(Solidification)	(220)
5.1 凝固的热力学条件	(221)
5.1.1 平衡熔点(Equilibrium Melting Temperature)	(221)
5.1.2 压力对熔点的影响	(222)
5.1.3 曲率(Curvature)对熔点的影响	(223)
5.2 形核(Nucleation)	(223)
5.2.1 均匀形核(Homogeneous Nucleation)	(224)
5.2.2 非均匀形核(Heterogeneous Nucleation)	(227)
5.3 晶核的长大	(229)
5.3.1 液固界面的结构	(229)
5.3.2 晶核长大机制	(231)
5.4 凝固中的热输运	(234)
5.4.1 传热(Heat Transfer)的三种方式	(235)
5.4.2 热传导方程	(236)
5.4.3 凝固时界面的热能平衡	(236)
5.4.4 凝固时热传导方程求解的简单例子	(237)
5.5 单相固溶体凝固	(239)
5.5.1 平衡分配系数(Equilibrium Partition Coefficient)	(239)
5.5.2 平衡凝固与非平衡凝固(Equilibrium and Nonequilibrium Solidification)	(239)
5.5.3 界面前沿的溶质原子再分布	(241)
5.5.4 区域提纯(Zone-Refining)	(245)
5.6 液/固相界面形貌(Solid-Liquid Interface Morphology)	(246)
5.6.1 纯物质凝固时液/固相界面的稳定性	(246)
5.6.2 合金凝固时液/固相界面的稳定性	(247)
5.7 凝固微观组织	(252)
5.7.1 强制性生长和自由生长	(252)
5.7.2 胞晶的形成(Cell Formation)	(253)
5.7.3 胞状树枝晶(Cellular Dendrite)及柱状树枝晶(Columnar Dendrite)	(254)
5.7.4 自由树枝晶	(254)
5.7.5 凝固参数和微观组织形态之间的关系	(254)
5.8 共晶凝固和包晶凝固	(257)
5.8.1 共晶的凝固(Eutectic Solidification)	(257)
5.8.2 包晶凝固(Peritectic Solidification)	(265)
5.9 铸锭的凝固	(266)
5.9.1 铸锭的宏观组织	(266)
5.9.2 凝固时的体积变化以及气孔、夹杂的形成	(268)

5.9.3 铸锭组织的控制	(269)
5.10 偏析(Segregation)	(269)
5.10.1 显微偏析	(270)
5.10.2 宏观偏析	(270)
5.11 熔焊(Fusion Welding)	(272)
5.12 特殊凝固工艺	(274)
5.12.1 快速凝固(Rapid Solidification Process)	(274)
5.12.2 连续铸造(Continuous Casting)	(275)
参考书目	(275)
练习题	(276)

6 位错(Dislocations)

6.1 单晶体滑移	(278)
6.1.1 滑移要素—滑移系(Slip System)	(278)
6.1.2 滑移带(Slip Band)和滑移线(Slip Line)	(279)
6.1.3 施密特(Schmid)定律	(280)
6.2 位错基本概念	(281)
6.2.1 理论切变强度(Theoretical Shear Strength)的估算	(281)
6.2.2 位错概念的引入	(283)
6.3 位错的几何形态	(284)
6.3.1 刃位错(Edge Dislocation)	(284)
6.3.2 螺位错(Screw Dislocation)	(285)
6.3.3 混合位错(Mixed Dislocation)	(285)
6.3.4 柏氏回路及柏氏矢量(Burgers Circuit and Burgers Vector)	(285)
6.3.5 位错核心结构	(288)
6.3.6 位错的观察	(290)
6.4 在弹性介质中的位错(Dislocation in Elastic Media)	(291)
6.4.1 直位错的应力场(Elastic Field of a Straight Dislocation)	(291)
6.4.2 位错线的能量(Energy of a Straight Dislocation)	(293)
6.4.3 位错受力(Forces on Dislocation)	(295)
6.4.4 映像力(Image Force)	(298)
6.4.5 位错线一般形状与各向异性介质	(299)
6.5 位错运动	(300)
6.5.1 位错滑动(Glide)和滑移(Slip)	(300)
6.5.2 交滑移(Cross Slip)	(303)
6.5.3 位错的滑移速度	(303)
6.5.4 位错攀移	(304)
6.5.5 位错运动引起的塑性变形	(306)
6.6 位错的产生和增殖	(306)

6.6.1	位错的起源(Origin of Dislocation)	(306)
6.6.2	在应力集中处位错的非均匀形核	(307)
6.6.3	位错的增殖(Dislocation Multiplication)	(307)
6.7	在整体中的位错	(309)
6.7.1	位错间的长程交互作用(Interaction Between Dislocations)	(309)
6.7.2	位错间的短程交互作用	(312)
6.7.3	带割阶的位错的滑移	(314)
6.7.4	位错塞积群(Dislocation Pile-up Group)	(315)
6.8	特殊晶体结构中的位错	(316)
6.8.1	fcc 金属	(317)
6.8.2	hcp 金属	(324)
6.8.3	bcc 金属	(327)
6.8.4	有序合金(Ordered Alloy)	(330)
6.9	位错和溶质原子的交互作用	(333)
6.9.1	位错和溶质原子的弹性交互作用	(334)
6.9.2	位错与溶质原子的静电交互作用	(335)
6.9.3	位错与溶质原子的化学交互作用	(335)
	参考书目	(335)
	练习题	(336)

7 晶态固体的表面和界面

(Surfaces and Interfaces in Crystalline Solids)	(339)
7.1 晶体表面	(339)
7.1.1 静态表面原子状态和表面结构	(339)
7.1.2 动态表面原子状态	(342)
7.1.3 表面热力学参数和表面能	(343)
7.1.4 晶体外形——Wulff 定律	(344)
7.1.5 极低温(0K)的表面张力计算	(345)
7.1.6 表面吸附及分凝	(346)
7.2 晶粒界(Grain Boundary)	(348)
7.2.1 小角度晶界的位错模型	(349)
7.2.2 小角度界面的能量	(352)
7.2.3 晶界结构的一般几何理论	(353)
7.2.4 共格孪晶界(Coherent Twin Boundary)	(361)
7.2.5 大角度晶界的晶界能	(361)
7.2.6 晶界平衡偏析(Equilibrium Segregation)	(362)
7.2.7 晶界迁移	(364)
7.3 相界面(Phase Boundary)	(372)
7.4 多晶体和多相材料中的平衡	(375)

7.4.1	多晶体中的平衡形貌	(375)
7.4.2	相分布	(378)
	参考书目	(379)
	练习题	(379)
8	晶体的塑性形变(Plastic Deformation of Crystals)	(382)
8.1	滑移的进一步讨论	(382)
8.1.1	关于临界分切应力	(382)
8.1.2	交滑移(Cross-Slip)	(383)
8.1.3	多系滑移(Polyslip)	(383)
8.1.4	在拉伸和压缩时晶体的转动	(385)
8.2	起始塑性形变及流变应力	(386)
8.3	单晶体的应力-应变曲线及加工硬化	(390)
8.3.1	应力-应变曲线	(390)
8.3.2	加工硬化理论	(392)
8.4	形变孪生(Deformation Twinning)	(393)
8.4.1	孪晶几何(Geometry of Twin Formation)	(394)
8.4.2	六方结构晶体中的孪生	(396)
8.4.3	体心立方结构晶体中的孪晶	(398)
8.4.4	面心立方结构晶体中的孪生	(399)
8.4.5	孪生的位错机制	(399)
8.4.6	孪生的一般特点	(400)
8.5	扭折带(Kink Band)和形变带(Deformation Band)	(402)
8.5.1	扭折带	(402)
8.5.2	形变带	(403)
8.6	多晶体的塑性形变	(405)
8.6.1	多晶体形变的特点	(405)
8.6.2	形变过程的宏观应变协调	(406)
8.6.3	形变过程的微观应变协调与微观组织变化	(408)
8.6.4	影响冷形变金属和合金微观组织结构的因素	(412)
8.6.5	形变过程宏观组织的变化	(412)
8.7	形变织构(Deformation Texture)	(414)
8.7.1	晶体取向的描述	(414)
8.7.2	取向分布的描述	(415)
8.7.3	形变织构的类型	(417)
8.8	复相合金的塑性形变	(422)
8.9	复合材料的形变	(423)
8.10	形变后的残余内应力	(424)
	参考书目	(425)

练习题	(425)
9 回复和再结晶(Recovery and Recrystallization)	(428)
9.1 回复	(429)
9.1.1 储存能的释放(Release of Stored Energy)	(429)
9.1.2 电阻和密度的回复(Recovery of Resistance and Density)	(431)
9.1.3 机械性能的回复(Recovery of Mechanical Properties)	(433)
9.1.4 回复动力学(Recovery Kinetics)	(433)
9.1.5 回复过程结构的变化	(436)
9.2 再结晶	(441)
9.2.1 再结晶的基本规律	(441)
9.2.2 再结晶动力学	(442)
9.2.3 再结晶和回复的关系	(447)
9.2.4 再结晶的形核	(447)
9.2.5 再结晶核心的长大	(451)
9.2.6 第二相粒子的作用	(451)
9.2.7 再结晶时的脱溶	(453)
9.3 晶粒正常长大及二次再结晶	(454)
9.3.1 晶粒正常长大	(454)
9.3.2 退火孪晶	(459)
9.3.3 晶粒的非正常长大	(460)
9.4 再结晶织构(Recrystallization Texture)	(461)
9.4.1 典型金属和合金的再结晶织构	(461)
9.4.2 晶粒长大时织构的发展	(462)
9.4.3 再结晶织构理论	(463)
9.5 热加工过程的回复和再结晶	(464)
9.5.1 动态回复	(464)
9.5.2 动态再结晶	(465)
参考书目	(469)
练习题	(469)
10 固态转变(Transformations in Solids)	(471)
10.1 相变驱动力(Driving Forces of Phase Transformation)	(472)
10.1.1 纯组元多形性相变的驱动力	(472)
10.1.2 脱溶(Precipitation)转变的驱动力	(472)
10.2 相变的形核	(473)
10.2.1 形核的驱动力和核心成分	(473)
10.2.2 亚稳平衡过渡相的形成	(475)
10.2.3 形核理论	(476)

10.2.4	界面能的作用	(477)
10.2.5	应变能的作用	(478)
10.2.6	非均匀形核	(480)
10.2.7	随时间变化的形核速率	(484)
10.3	长大过程	(485)
10.3.1	界面过程控制的长大	(486)
10.3.2	长程扩散控制的长大	(489)
10.3.3	长大时界面的不稳定性	(493)
10.4	相变动力学	(493)
10.5	合金脱溶	(495)
10.5.1	脱溶贯序	(495)
10.5.2	空位在脱溶过程中的作用	(498)
10.5.3	颗粒粗化—Ostwald 熟化	(498)
10.5.4	时效硬化(Age Hardening)	(500)
10.6	不连续反应——在移动界面上的反应(Discontinuous Reactions— Reactions at a Moving Interface)	(501)
10.6.1	在移动晶界上的反应——共析转变	(501)
10.6.2	不连续脱溶(胞状脱溶)(Discontinuous precipitation)	(503)
10.7	块型转变(Massive Transformation)	(504)
10.8	连续型转变(Continuous Transformations)	(506)
10.8.1	调幅分解(Spinodal Decomposition)	(506)
10.8.2	有序-无序转变(Ordered-disordered Transformation)	(509)
10.9	按长大(生长)过程特征对相变(转变)的分类	(512)
	参考书目	(512)
	练习题	(513)

附录 晶体学点群和空间群(Crystallographic Point Group and Space Group) (516)

1	群的概念及群的基本性质	(516)
2	点群的描述和图示	(517)
3	点群的推导方法	(518)
4	确定(推导)物体点群的程序图	(528)
5	空间群概念	(529)
6	点式空间群	(530)
7	非点式空间群	(535)
8	空间群的点群和一般等效位置	(537)
9	空间群的推导方法	(537)
10	空间群符号	(539)
11	国际表简介	(540)

参考书目.....	(541)
练习题.....	(541)

1 晶体学(Crystallography)

现代使用的材料绝大部分是晶态(Crystalline)材料。晶态材料包括单晶材料、多晶材料、微晶材料和液晶材料等。我们日常使用的各种金属材料大部分是多晶材料。

人们对晶体的认识是从天然晶体开始的。由于天然晶体具有规则外形和宏观对称性,因此,最初人们认为只有规则外形的天然矿物才是晶体。到了 20 世纪初,发现了晶体 X 射线衍射现象,使人们能从微观更深的层次上来认识和研究晶体,间接地证明了晶体中的原子(分子)的规则排列。现代更可以用高分辨率电镜直接观察晶体中原子的规则排列,图 1-1 是用高分辨率电镜(High Resolution Electron Microscopy, HREM)观察硅晶体(110)面的原子排列情况。现在已经明确知道,物质结晶状态的本质特征是:结构基元(Motif, 可以是原子、分子或络合离子)在空间呈不随时间变化的规则的三维周期排列。这一本质特征决定了晶体的宏观、微观特征和物理性质。

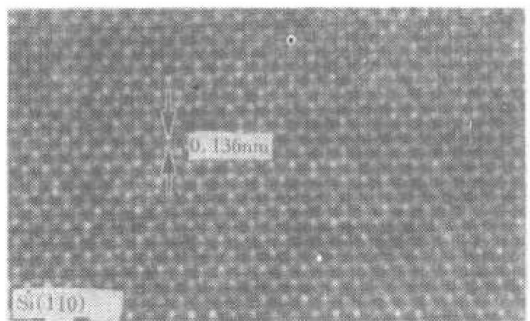


图 1-1 用高分辨率电子显微镜观察硅的(110)面原子排列

人们在研究晶体的构造、生长和性质作为一个统一的综合问题来研究。通常用各种衍射方法、晶体化学方法、计算数学方法、对称性理论方法对晶体结构和实际晶体结构进行研究。在此基础上进一步研究晶体的生长、合成以及晶体物理问题。这些研究涉及到分子生物、固体物理、金属学、矿物学及聚合物等广泛领域。对晶体结构以及晶体生长进行的综合研究,可以获得控制组分和实际结构的知识,从而可以用各种手段来控制晶态材料的性质,据此还能探索具有非常宝贵性质的新晶体。事实上,对晶体的综合研究已经使人们制成了并且正在发展着一大批结构材料及功能材料。

人们在研究晶体的构造、生长和性质作为一个统一的综合问题来研究。通常用各种衍射方法、晶体化学方法、计算数学方法、对称性理论方法对晶体结构和实际晶体结构进行研究。在此基础上进一步研究晶体的生长、合成以及晶体物理问题。这些研究涉及到分子生物、固体物理、金属学、矿物学及聚合物等广泛领域。对晶体结构以及晶体生长进行的综合研究,可以获得控制组分和实际结构的知识,从而可以用各种手段来控制晶态材料的性质,据此还能探索具有非常宝贵性质的新晶体。事实上,对晶体的综合研究已经使人们制成了并且正在发展着一大批结构材料及功能材料。

从上面的叙述可知,晶体科学既是很多学科的基础,又是很多学科的边缘和交叉,它包含广泛的内容:(1)晶体几何学(Geometrical Crystallography),研究晶体的外表几何形状及它们之间的规律性;(2)晶体结构学(Crystallogy),研究晶体内部质点排列的规律性以及晶体结构的不完整性;(3)晶体生成学(Crystallogeny),研究天然以及人工晶体的发生、成长和变化过程及其机制;(4)晶体物理学(Crystallophysis),研究晶体的光学、电学、力学等物理性质以及和它们相关的结构对称性;(5)晶体化学(Crystallochemistry),研究晶体的化学组成和晶体结构与晶体物理化学性质间的关系。晶体学内容如此广泛,使得应用晶体学的各个学科大都只根据各自的需要选择其中的部分内容作为自己的专业知识。在本章主要讨论晶体结构学中的基本知识,其它一些内容例如晶体结构的不完整性、晶体生成学将在其他章节讨论。另外的一些内容例如研究晶体的衍射法、晶体物理性能等将在其它课程中讨论。

1.1 结晶状态及晶体的宏观特性

前已述及,物质结晶状态的本质特征是:结构基元在空间呈不随时间变化的三维周期排列,它决定了晶体的宏观和微观物理性质。不具有这种特性的物质例如石蜡、玻璃等是非晶态物质。有一些有机高聚合物,它们的结构基元具有一维或二维的近似长程有序排列,其性质介于晶体和非晶体之间,这种物质称为液晶,简称**液晶(Liquid Crystal)**。晶态物质可以由多个晶体组成,由许多取向不同单晶体——晶粒随机排列的组合称**多晶体(Polycrystal)**,各个晶粒之间有晶界分隔开。当晶粒尺度很小(约为微米级)时称为**微晶(Crystallite)**。

为什么晶体结构会呈三维周期排列?这是因为原子间的交互作用力主要是键力,除了离子键基础上的静电力之外,还存在着其它类型如金属键、共价键以及范德瓦耳键等。每一种实际晶体中,各种键结合的机制都会存在,但在不同晶态物质中它们的相对贡献是不同的。虽然定量分析原子键合力十分困难,但我们可以用一个简单的双原子模型示意地描绘这些力的本性。如果2个原子相距无穷远,则原子间的作用力等于零,把这时的势能作为能量的参考态,即

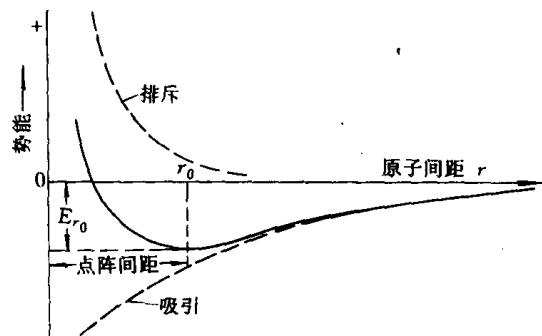


图 1-2 势能随原子间距的变化

为零值。当2个原子互相靠近,开始时引力为主要因素,由它引起的势能是负的,并且随距离减小其绝对值加大。当2个原子靠得很近时,原子核间的斥力变得重要了,它引起的势能是正的,势能随原子间距的减小而急剧增大。这样,总的势能将会在某一间距 r_0 时出现最小值(势阱),如图 1-2 所示。所以,在热力学零度下,原子按最低能态对应的间距周期排列。当不是热力学零度时,晶体中的原子处于热振动状态。由于势阱的非对称性,原子热振动振幅和非简谐性随温度升高而增大,非简谐性使原子间距加大。随着原子振动加大,原子间的距离 r_0 增大,即势能愈来愈高,到一定距离后,原子便不能处在由键力维持的固定周期位置上,从而出现液态。当振动动能超过键合能时,原子不再可能维持凝聚状态。由此看来晶态和非晶态都可以在一定条件下相互转化,当降低温度时,凝聚和晶化是必然的趋势。

晶体中结构基元的三维周期排列使晶体在宏观上具有一些共同的性质,它们是:

(1) 晶体的棱角

天然晶体的规则外形(具有棱角的表面)是晶体内部结构规律的反映,虽然有些晶体因受形成条件的限制,不具有规则外形,但是只要在平衡条件下,任何晶体都会长成规则的几何外形。通过晶体的溶解和蒸发等与晶体生长相反的过程也可以显现规则的有棱角的表面。面和棱的存在以及它们之间的规则性是晶体的宏观特性之一。晶体自发生长成规则几何外形的性质称**自限性**。晶态多面体的类型并不是太多的,并且它们的面间交角有严格的相互关系。如果取同一种晶态的几块晶体,在空间中把它们的一些面平行地放置(图 1-3),这些互相平行的面之间的夹角是守恒的。这些平行的面称为对应面,对应面的这种关系称为面角守恒定律。

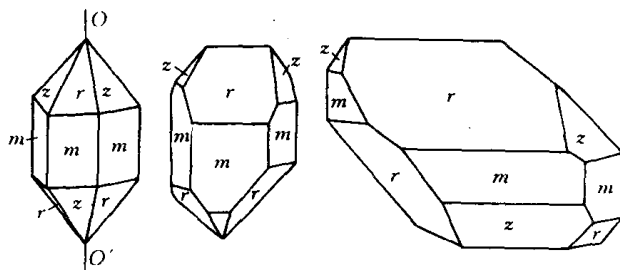


图 1-3 三块对应面发展不同的石英晶体

(2) **均匀性 (Homogeneity)** 晶态物质任意部分的所有性质是完全相同的, 这就是均匀性。晶态物质的均匀性使得可以把它们看作是连续物质, 允许我们不使用间断的原子结构的概念来唯象地描述它们的许多物理性质。

(3) **各向异性 (Anisotropy)** 晶体的性质可以是标量 (例如相对密度、热容量等)、矢量 (例如热导率、磁导率、光折射率等) 或更普遍情况下的张量 (例如介电系数、弹性系数、扩散系数等)。标量性质和晶体的位向无关, 即与坐标的取向无关, 这些性质是各向同性的; 而矢量和张量性质则完全取决于在晶体中的方向, 即在晶体中不同方向上这些性质是不同的, 这种依赖关系就是各向异性。除了单晶体外, 在液晶以及在天然和合成的聚合物中都存在各向异性。各向异性并非是在一切方向上性质都不相同, 相反, 在某些不同的、不连续变化的或间断的方向上, 存在着有规律的等同性。如果是多晶体, 由于晶粒取向在空间随机分布, 因而从宏观上讲, 晶粒的各向异性被“平均”或“淹没”了, 整体显出了“各向同性”, 这种现象称为伪各向同性。

(4) **对称性 (Symmetry)** 如前所述, 晶体的各向异性是指晶体的性质在某些不同的、不连续变化或间断的方向上存在着有规律的等同性, 这恰是晶体对称性的表现。以图 1-3 中的石英晶体为例, 将第一块晶体沿 $O-O'$ 轴转 120° 或 240° , 它的外形和原来的完全重合, 这就是对称性。对称性的概念是自然科学中最普遍最基本的概念之一, 它贯穿于整个晶体学研究中, 是晶体学的基础。关于对称性的概念, 在 1.3 节将作详细讨论。

1.2 点阵、晶体结构 (Lattice, Crystal Structure)

晶体是由结构基元在空间呈不随时间变化的规则的三维周期排列而形成的, 因此, 研究晶体微观结构的首要任务就是研究周期排列的规律性。在研究结构基元周期排列的规律性时, 结构基元本身的形状就不重要了, 往往把它抽象为 1 个几何点。这样, 结构基元的三维周期排列就被抽象为点的三维周期排列。研究结构基元的三维周期排列规律就可以转化为研究点的三维周期排列规律。

现在再来严格地讨论一下如何把 1 个晶体结构抽象为点的阵列。我们把晶体结构看成是结构基元组成的空间图案, 这些图案基元按一定的周期平移能自身重合 (在以后的讨论将会知道, 这叫作平移对称)。若把每个基元抽象为 1 个点, 显然, 这些点也必须具有这种平移重合的特性。所以, 在每个基元上选取的点, 它们各自的物理和几何环境应该完全相同, 这些点称为 **等同点 (Equivalent Point)**。仔细考察图 1-4(a) 给出的图案, 图案中有两种几何形貌