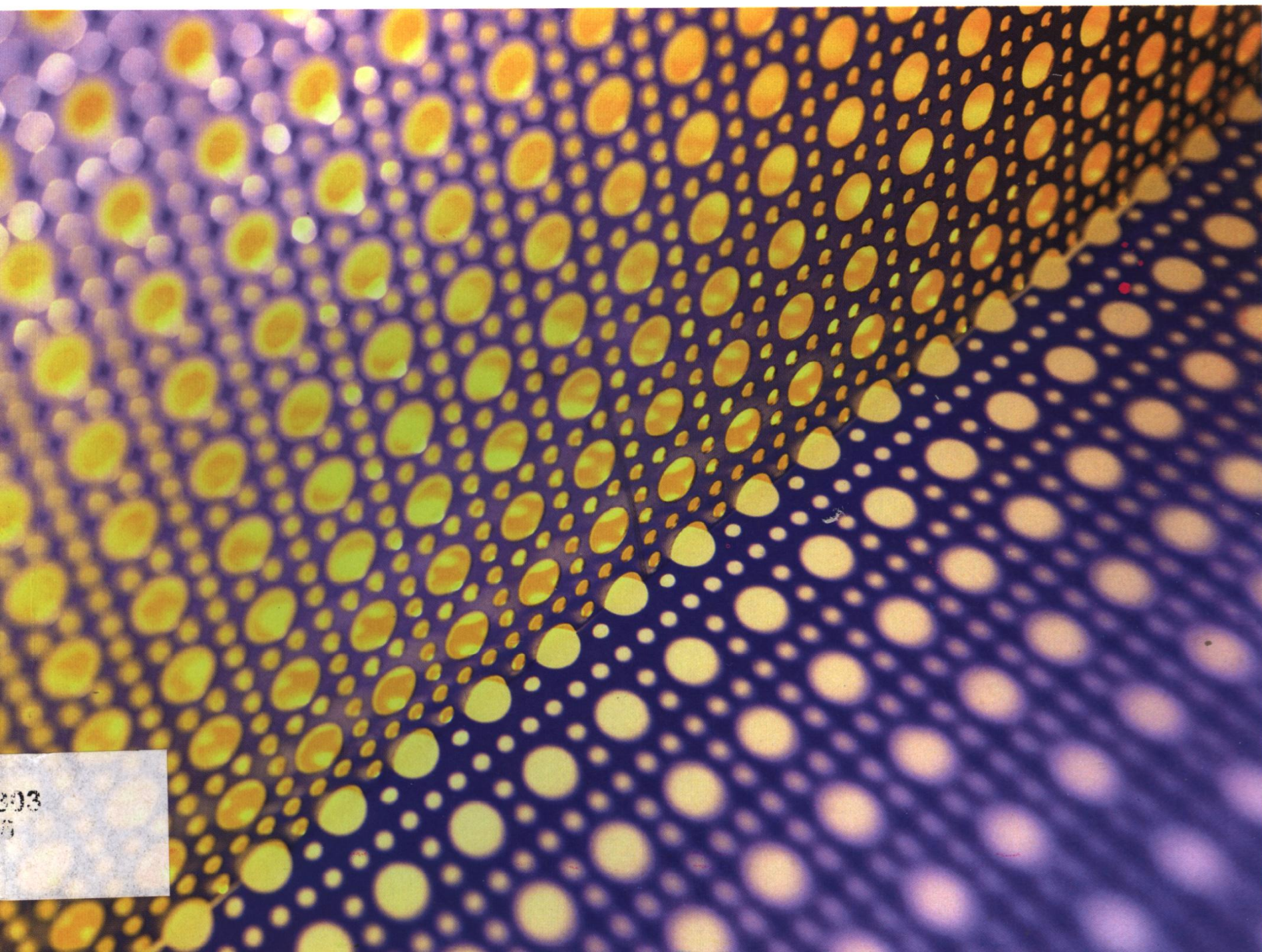


材料

的结构与性能

吴月华 杨杰 编著

中国科学技术大学出版社



303
5

材料的结构与性能

吴月华 杨 杰 编著

中国科学技术大学出版社
2001·合肥

内 容 简 介

本书系统地介绍了金属材料、陶瓷材料、高分子材料等固体材料所共有的结构特征与性能特征。

主要内容包括:单相材料的结构;多相材料的结构;热处理基础;马氏体相变;材料的机械性能;材料的物理性能及材料的化学性能。

本书可作为大学材料学科、材料力学学科以及机械学科的本科生和研究生试用教材,也可以作为相关学科领域的研究者及技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料的结构与性能/吴月华,杨杰编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2001.12
ISBN7-312-01252-3

I. 材… II. ①吴… ②杨… III. ①工程材料-结构 ②工程材料-性能 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 03464 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金基路 96 号,邮编:230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本:787×1092/16 印张:9.75 字数:256 千

2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

印数:1—3000 册

ISBN7-312-01252-3/TB·5 定价:16.00 元

前 言

随着科学技术的迅猛发展,各学科领域之间的界限已经越来越模糊,学科交叉、学科融合已经成为科学技术前沿的共同特征。材料科学同样如此。传统的金属材料与非金属材料之间的特征界限越来越模糊,纳米材料的出现更使金属材料的特征与非金属材料的特征发生很大的变化。从这一意义上说,了解与把握材料的微观共性,才能更加深刻地把握不同条件下材料的宏观个性。

不论是金属材料还是陶瓷材料、高分子材料等,从微观结构分析,原子结构、晶体结构、固溶结构以及相变的微观组织变化等都存在着共性。这是这本教材的主要特征。对新一代的大学生、研究生应该从一开始就使他们对材料的共性有一个好的把握。

在编著本教材时,参考了很多文献和专著,诸如黄波先生主编的《固体材料及其应用》,余宗森、田中卓先生主编的《金属物理》,刘智恩主编的《材料科学基础》,经黄波先生同意,在磁性能一节的磁特性和磁性材料的种类节选自《固体材料及其应用》,在此向这些著作者表示衷心感谢。

由于水平有限,时间仓促,不足与错误之处在所难免,恳请读者多加指教。

编 著 者

2001年10月

目 次

1 单相材料的结构	(1)
1.1 原子	(1)
1.2 原子的结合	(4)
1.3 结晶	(6)
1.4 晶格缺陷	(10)
1.4.1 0 维缺陷	(10)
1.4.2 1 维缺陷	(11)
1.4.3 2 维缺陷	(17)
1.5 非晶质	(19)
2 多相材料的结构	(21)
2.1 固溶体和混合体	(21)
2.1.1 固溶体的形成与结构	(21)
2.1.2 影响固溶体结构形式和溶解度的因素	(23)
2.2 非均质平衡	(25)
2.3 形核与结晶	(31)
2.4 状态图的应用	(33)
3 热处理基础	(34)
3.1 扩散	(34)
3.1.1 概述	(34)
3.1.2 扩散的微观机构	(38)
3.2 回复与再结晶	(39)
3.2.1 概述	(39)
3.2.2 回复过程中性能的变化	(42)
3.3 非晶质的形成	(43)
3.4 相变与析出	(44)
4 马氏体相变	(47)
4.1 一般马氏体相变	(47)
4.1.1 概述	(47)
4.1.2 马氏体相变的一般特征	(48)
4.1.3 马氏体相变的热力学特征	(51)
4.1.4 马氏体相变机制的几个晶体学经典模型	(52)
4.2 热弹性马氏体相变	(56)
4.2.1 概述	(56)
4.2.2 热弹性马氏体相变的一般特征	(57)

4.2.3	热弹性马氏体相变的热力学特征	(60)
4.2.4	热弹性马氏体相变的晶体学特征	(63)
4.3	应力诱发马氏体相变及相变伪弹性	(68)
4.3.1	概述	(68)
4.3.2	应力诱发马氏体相变	(69)
4.3.3	马氏体之间的应力诱发相变及其多台阶相变伪弹性	(74)
5	材料的机械性能	(81)
5.1	应力与弹性	(81)
5.2	晶体塑性与拉伸试验	(84)
5.2.1	塑性的宏观机制	(84)
5.2.2	塑性的微观机制	(87)
5.3	蠕变	(91)
5.4	破坏与疲劳	(95)
5.4.1	概述	(95)
5.4.2	破坏机制	(97)
5.5	内应力	(102)
5.6	橡胶弹性	(103)
5.7	粘性	(104)
5.8	粘弹性	(105)
5.9	工程试验方法	(107)
6	材料的物理性能	(111)
6.1	电性能	(111)
6.2	热传导率	(117)
6.3	磁性能	(118)
6.3.1	概述	(118)
6.3.2	磁性材料的磁特性	(120)
6.3.3	磁性材料的种类	(130)
6.4	光学性能	(133)
6.4.1	概述	(133)
6.5	热膨胀	(135)
7	材料的化学性能	(138)
7.1	表面反应	(138)
7.2	电化学腐蚀	(138)
7.3	应力腐蚀破裂	(142)
附录		(144)
附录一	物理学基本常数	(144)
附录二	一些元素的资料表	(145)
附录三	相关工程材料的性质	(147)
附录四	各种物质的腐蚀液	(149)

1 单相材料的结构

1.1 原子

所有的物质均由原子组成,原子是由带正电荷的原子核和包围在原子核周围的电子云所组成,原子核的直径约为 10^{-5} nm,电子距原子核为 $0.1\sim 0.5$ nm,原子核占据了原子的绝大部分质量,其质量体积比仅是原子的 10^{-10} 。

元素周期表中各元素的原子序数是按该元素原子核中质子所带有的正电荷数的顺序排列的。

原子量是原子的全部质量,除了质子外,与中子数紧密相关,由于同位素的存在,原子量未必随元素序号的顺序而增加,原子量 N_A 等于 6.02×10^{23} 个原子的质量。(N_A 为阿伏伽德罗数,是一个摩尔的原子数。)原子量单位是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,一个原子的质量为

$$\frac{A}{N_A} = \frac{A}{6.02 \times 10^{23}} = \left(\frac{\text{g/mol}}{\text{mol}} = \text{g} \right) \quad (1.1)$$

原子量还与原子核的结合能相关,结合能越大,质量损失就越大,同时表现出对核裂变的稳定性越高,图 1.1 为原子量与原子核结合能的相关的实测值与理论值,这里,假设了核聚变中质量无损失,从图中可以看到,最稳定的元素是原子量处于中间位置的元素,原子量很大,即元素序号很大的元素,相对于核裂变的稳定性就非常小,就原子反应堆用材料而言,结构材料要使用原子核稳定的材料,核燃料要使用原子核最不稳定的材料。

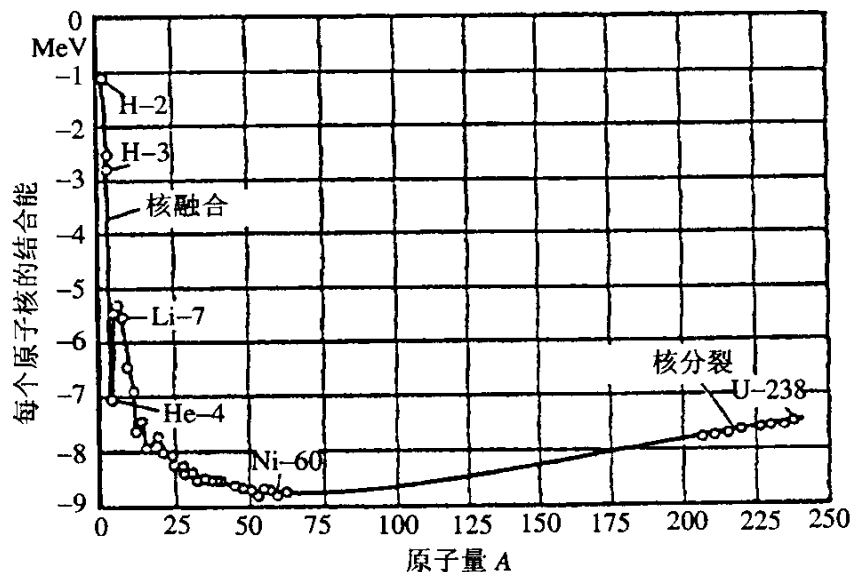


图 1.1 原子量与原子结合能关系

除此而外,材料的性能几乎均取决于原子核周围的电子行为,特别是外层电子的影响非常大,诸如材料的化学反应性能、机械强度、电导率、磁性能、光学性能等均由电子与原子核的结合方式决定。

量子理论指出,原子核外存在有一系列电子运动的轨道,这些电子轨道按离原子核距离的远近分层,用主量子数 $n=1,2,3\cdots 7$ 或字母 $K,L,M\cdots Q$ 来表示,各层中可容纳的电子为

$$Z_e = 2n^2 \quad (1.2)$$

例如第一层为 2 个,第二层为 8 个,第三层为 18 个,主壳层又分为 s,p,d 和 f 支壳层,它们分别具有 1、2、3、7 个轨道,每个轨道可容纳两个电子。

周期表上元素原子的电子结构归纳于表 1.1 中。

表 1.1 元素的电子结构

周期	元素	Z	K		L			M			N				O				P		Q
			1s (2)	2s (2)	2p (6)	3s (2)	3p (6)	3d (10)	4s (2)	4p (6)	4d (10)	4f (14)	5s (2)	5p (6)	5d (10)	5f (14)	6s (2)	6p (6)	6d (10)	7s (2)	
1	H→He	1→2	1→2																		
2	Li→Be	2→4	2	1→2																	
	B→Ne	5→10	2	2	1→6																
3	Na→Mg	11→12	2	2	6	1→2															
	Al→Ar	13→18	2	2	6	2	1→6														
4	K→Ca	19→20	2	2	6	2	6	—	1→2												
	Sc→Ni	21→28	2	2	6	2	6	1→10	0,1,2												
	Cu→Zn	29→30	2	2	6	2	6	10	1→2												
	Ga→Kr	31→36	2	2	6	2	6	10	2	1→6											
5	Rb→Sr	37→38	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1→2								
	Y→Pd	39→46	2	2	6	2	6	10	2	6	1→10	—	0,1,2								
	Ag→Cd	47→48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1→2								
	In→Xe	49→54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1→6							
6	Cs→Ba	55→56	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1→2				
	La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2				
	Ce→Lu	58→71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1→14	2	6	0,1	—	2				
	Hf→Pt	72→78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1→10	—	0,1,2				
	Au→Hg	79→80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1→2				
	Tl→Rn	81→86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1→6			
7	Fr→Ra	87→88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1→2	
	Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2	
	Th→Md	90→101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1→12	2	6	1,2	2	

注:(1) 括号内的数字,表示该支壳层允许有的电子数。

(2) 箭头(→)指出,该支壳层按本表第二列所列元素顺序填充。

每个电子态具有一定的能量,原子的总能量是轨道上 Z 个电子能量的总和,按照量子理论,原子中的电子态需要四个量子数 n,l,m_1,m 来确定,根据 Pauli 不相容原理,每个电子态只能容纳一个电子,也就是说, Z 个电子不可能都处于最低能态,它们只有在可能的能态中分布成原子总能量最小。

元素周期表总结了元素的原子价和性能随原子序数的增加而表现出周期性变化的规律,这种周期性变化规律又与原子的电子结构有关。

表 1.2 为元素周期表,左上角数字为元素的原子序数,右上角为已经搞清楚的该元素的晶体类别。

从周期表中可以发现,原子序号较大的元素中存在着许多内层电子未被填满时却已开始填充外层的现象,这一类元素被称为过渡族元素。

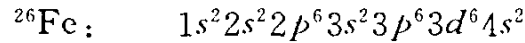
表 1.2 元素周期表(1971)

IA												IIB		VII			
3	A ₂	4	(H)											5	R	6	
	A ₁		(A ₂)												T		
	(A ₃)		A ₃												R		
2	Li	Be												B		C	
	11	12												13		14	
	A ₂		A ₃												A ₁		
	A ₃																
3	Na	Mg															
	19	20	21											29	30	31	32
	A ₂	A ₂	(A ₂)											A ₁	A ₃	O	
	A ₂	(A ₃)	A ₃											A ₁	A ₃		
	A ₁	A ₁												A ₃	A ₃	Ga	Ge
4	K	Ca	Sc	22	23	24(A ₁)	25	26	27	28	29	30	31	32			
	A ₂	A ₂	(A ₂)	A ₂	A ₂	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₁	A ₁	A ₃	O				
	A ₃	A ₁	A ₃	A ₃	A ₂	(A ₃)	A ₁	A ₃	A ₃	A ₃	A ₃	A ₃	A ₃	Ge			
				Cr	V	C	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge			
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50			
	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁	A ₁	A ₃	A ₆				
	A ₃	A ₁	A ₃	A ₃	A ₂	A ₂	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁	A ₁	A ₃	A ₆				
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn			
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82			
	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁	A ₁	O	A ₂				
	A ₁	(T)	A ₁	A ₃	A ₂	A ₂	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁	A ₁	T	A ₃				
	(H)	(H)	H	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb			
7	87	88	89														
	A ₁		A ₁														
	Fr	Ra	Ac														

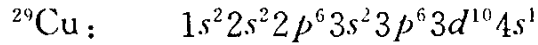
A₁ 面心立方, A₂ 体心立方,
 A₃ 密排六角, A₄ 金刚石立方,
 A₅ 体心四方, A₆ 面心四方,
 A₇(R) 菱形, A₈ 三角, H 六角,
 O 正交, C 复杂立方,
 T 四方, M 单斜.

58	A ₂	59	A ₂	60	A ₂	61	62	63	64	65	66	67	68
A ₁	A ₁	H	H	H	(A ₂)		R	A ₂	(A ₂)	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂
H	H	H							A ₃	O	A ₃	A ₃	A ₃
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er			
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100			
A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A ₁								
A ₁	T	T	T	T	A ₁								
H		O	O	O	H								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm			

例如第四期的 Fe 元素,其电子结构为:



在 3d 能位上本可以填充 10 个电子,但在填充 6 个电子后,却填充到 4s 轨道上,直到 Cu 元素才将 3d 轨道的 10 个电子填满,Cu 元素的电子结构是:



这样,同在第四周期上的 K 元素和 Cu 元素的最外层电子数相同,根据原子的内层电子是否被填满而分类为主族元素和亚族元素。

从第四周期到第七周期均包含很多过渡族元素,由于过渡族元素电子结构的特殊性,表现出许多特殊的性能,例如强磁性、不规则的融熔温度,弹性系数、化学结合能力等。

孤立原子的电子只能处于系列稳定状态中,每一个稳定状态和一定的能量相对应,在稳定状态中的电子不辐射能量,只有当电子从一个能态过渡到另一能态时才吸收或发射能量,也就是说,电子可吸收外界能量,由低能态跃到高能态,如果低能态未被电子占有,处于高能态的电子也会过渡到低能态,同时辐射出能量。

不同能态的能位差为

$$E_1 - E_2 = hc/\lambda = h\nu \quad (1.3)$$

式中 E_1 为高能态能位, E_2 为低能态能位, h 为普朗克常数, c 为光速, ν 为发射频率, $h\nu$ 为被释放电子的光量子。因此电子的能量不能连续变化,也不能连续发射,只能发射出一个个光量子。

1.2 原子的结合

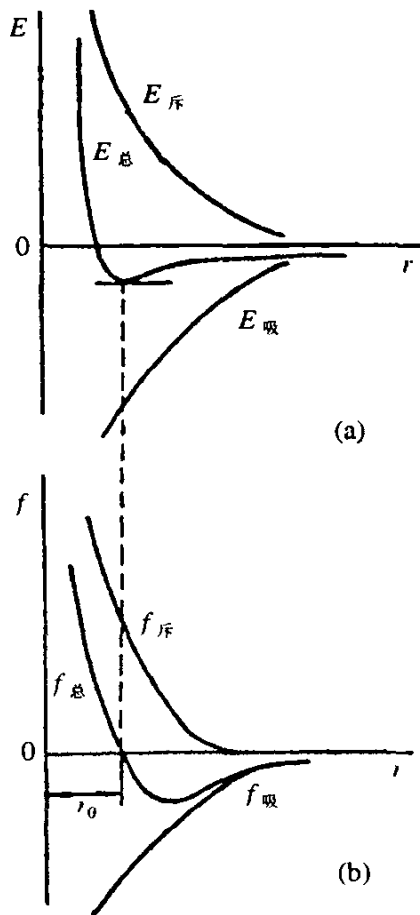


图 1.2 原子间的相互作用
(a) 相互作用能; (b) 相互作用力

固体材料是由同种或异种原子结合而成,结合时各原子外壳中的电子会相互作用而产生原子之间的作用力,电子之间的相互作用存在有若干种不同的方式,这种方式决定了原子之间结合强度,也决定了结合而成的材料的一些宏观性能,如机械性能、电性能、化学性能等。

电子间的相互作用可以分成两类,即吸引作用和排斥作用。吸引作用源于异性电荷之间的库仑引力,这个力是长程的,也就是异性电荷的距离比原子间距大得多的情况下会产生吸引作用,如果异性电荷相距为 r ,则静电能 $E_{吸}$ 为

$$E_{吸} = -\frac{e^2}{r} \quad (1.4)$$

金属的总能 E 是势能和动能的和, $E_{吸}$ 是势能项中的主要部分。以 $r \rightarrow \infty$ 时势能为零处作为能量的零点,两个原子逐渐移近,引力越来越强,原子是在引力作用下移近的,系统对外界做功,所以势能降为负值。以 r 为变量的势能函数曲线如图 1.2 (a) 所示,作用力定义为能量随距离的改变的负值,则吸力 $f_{吸}$ 为

$$f_{吸} = -\frac{dE_{吸}}{dr} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (1.5)$$

斥力来源于同性电荷之间的库仑斥力和 Pauli 排斥作用,前者是势能项,后者是动能项,斥力是短程的,只有两原子的距离在接近原子间距时,才能显示其重要性,如果原子间距进一步减小,斥力的增长速度将大于吸力。总能 E 为

$$E = E_{\text{吸}} + E_{\text{斥}} \quad (1.6)$$

当

$$\frac{dE}{dr} = \frac{dE_{\text{吸}}}{dr} + \frac{dE_{\text{斥}}}{dr} = 0 \quad (1.7)$$

时,原子间距 $r=r_0$ 为原子平衡间距。这时总能函数曲线处于一极小值,系统能量最低,见图 1.2(a)

当 $r < r_0$ 时,斥力大于吸力,总的作用力为斥力, $f(r) > 0$;

当 $r > r_0$ 时,吸力大于斥力,总的作用力为吸力, $f(r) < 0$;

当 $r = r_0$ 时,斥力与吸力平衡, $f(r_0) = 0$ 如图 1.2(b)所示。

表 1.3 列出了在原子间距为 r_0 时的结合能及结合方式。

表 1.3 原子间距和结合能

结合	原子间距 r_0 nm	结合能 H_B kJ · mol ⁻¹	结合方式
Li—Li	0.404	111	金属结合
Na—Na	0.371	75	
K—K	0.463	55	
Rb—Rb	0.488	52	
Cs—Cs	0.525	45	
C—C	0.154	347	共价结合
Si—Si	0.235	176	
Ge—Ge	0.245	158	
C=C	0.135	610	
C≡C	0.121	832	主要是共价结合
C—H	0.108	413	
C—F	0.136	485	
C—O	0.143	351	
C—Cl	0.194	339	
C—Si	0.193	301	
Na—F	0.185	447	
Na—Cl	0.236	410	
Na—Br	0.250	307	
O—H ... O	氢结合	<24	分子结合

原子的结合方式主要有以下几种:

1. 离子结合(离子键)

这种结合是异种元素的结合方式,特别是最外层电子几乎未被填上的 A 族元素和几乎全部填上的元素之间就会形成离子结合。例如 Na 和 Cl 反应,Na 的 3s 轨道电子跑到 Cl 和 3p 轨道上,使两元素的最外层轨道都成为填满状态。由于 Na 失去一个电子形成 Na⁺ 具有氖的电子结构,Cl 得到了一个电子形成 Cl⁻,具有氩的电子结构,Na⁺ 和 Cl⁻ 因带有异性电荷而互相吸

引,这种结合方式即称为离子结合,键合类型称为离子键。

一般情况下,离子结合体具有高的熔点、强度和硬度、热膨胀系数较低,这些性质表明其原子间结合力很强,由于所有的电子都束缚在各个原子的电子轨道上,不能对导电性有所贡献,因而离子结合体是绝缘体。但是,在熔化状态,则可以借离子迁移来导电。

2. 共价结合(共价键)

稳定的满的 $ns+np$ 支壳层也可以通过两个原子共享它们之间的电子来实现,氢是最简单的例子,两个氢原子共享它们之间的两个电子,形成氢分子,氯原子也可以共享它们之间的两个电子而形成氯分子,两原子间的这种结合称共价结合。键合类型称为共价键 双原子分子,如 O_2 、 H_2 、 N_2 、 F_2 、 Cl_2 等都是共价结合。

共价结合体中,如果原子形成了有规则的空间格子,它就被称为晶体,最硬的物质金刚石就是共价结合晶体。

完全由共价键结合的晶体具有高的熔点、高的硬度和强度,共价结合的结合力很强,全部外层电子被束缚于共价键,所以它也是绝缘体,而且在液态下也不能导电。

3. 分子结合(范德瓦耳斯结合)

离子结合和共价结合的结合力都很强,在稳定的分子之间、或 VIIB 族元素的两个分子之间也可以实现一种弱结合,结合成分子晶体,这种结合称为分子结合,键合类型称为范德瓦耳斯键,其原子间或分子间的结合力称为范德瓦耳斯力,这个力是分子或原子之间的瞬间偶极矩引起的。

大部分有机化合物的晶体及 CO_2 、 H_2 、 O_2 等在低温下形成的晶体都是分子晶体,分子晶体的电子也被束缚在 $ns+np$ 支壳层,所以也是绝缘体,分子晶体的晶体结构主要取决于几何因素,所以趋向于密堆。范德瓦耳斯力很弱,所以分子晶体的熔点很低,硬度也很低。

4. 金属结合(金属键)

金属的结合均为金属键结合。金属结合后均形成晶体。金属结合的特点是金属原子的价电子脱离原来的原子,为整个晶体所共有。

元素周期表中 I II III 族元素的原子在满壳层外有一个或几个价电子,当大量的原子相互接近并聚集为固体时,其中大部分或全部原子会丢失价电子,并为全体所共有,这些公有化的电子叫做自由电子,它们在正离子之间自由运动,形成所谓电子云,正离子和电子云之间的库仑作用力使全部离子结合起来,同时又为 pauli 斥力所平衡,这种结合即为金属结合,键合类型称为金属键。

由于金属晶体中的价电子弥漫在整个体积内,可以自由运动,于是就使金属具有区别于其它晶体的特性,如导电性、导热性、可塑性等。

1.3 结 晶

物质在自然界中只有四种状态存在:等离子体、气体、液体和固体,按此顺序,物质的原子排列有序度增加,有序度越高,在低温下越容易生成。高温下,由于热能的关系,容易形成无序态。

等离子体状态是在大于 5000C 的高温下才能存在,等离子体状态下原子中的中子或者全部或者一部分已完全不受原子核的约束进行运动。等离子体在材料技术领域中有等离子体表面强化工艺及电焊弧工艺等应用,气体状态下,电子依然受到原子核的制约,原子及分子

可以自由运动,是完全处于独立运动状态的理想气体。

液体,非晶质玻璃及晶体的共同特点是密度较高,原子与分子的相互影响较强,不同的是液体的原子与分子的排列从整体看是无序的,而晶体却是排列规则性很强,同原子构成的三维晶格周期性地一直排列到晶体表面。

晶体学中常常用单个或多个由原子组成晶胞来描述晶体,晶体的结构随其结合方式,原子半径而变化,分子晶体还随分子的形状而变化。在掌握晶体结构中,要建立配位数的概念,所谓配位数,是指某一个原子的周围邻接的原子数,在共价晶体中,配位数 K 可以下式表示

$$K = 8 - W \quad (1.8)$$

式中的 W 是外层电子数,也即原子价,此式说明最稳定的最外层需要有 8 个电子。最好的例子是 IVB 族碳原子的 $W=4$,如果碳原子为四面体配置,则 $K=4$ 。由两种不同种类原子组成的化合物,则配位数 K 的表达式为:

$$K = 8 - \frac{W_A + W_B}{2} \quad (1.9)$$

例如 A 为 In 元素, B 为 Sb 元素, A 和 B 的化合物的 InSb 的 2 者原子比为 1:1,则 $W_{in}=3$, $W_{sb}=5$,配位数 $K=4$ 。又如 ZnS 也是 1:1 原子比组合而成, $W_{zn}=2$, $W_s=6$,同样配位数 $K=4$,因此,上述两化合物的晶体结构与金刚石都很相似,在电子器件中都是很重要的材料。

离子晶体的配位情况比较复杂,离子晶体的配位数不是单一的,存在有多种可能性,它与两种离子的半径比有着密切关系,表 1.4 是根据经验得到的离子晶体的配位数与离子半径比的关系。它是在一定的方向上结合才得到的结果,在这种情况下晶体几乎不受填充密度的影响。

表 1.4 离子半径比(V)与配位数(K)的关系

K	V	物质	离子半径 nm
4	<0.225	SiO ₂	Si ⁴⁺ :0.041; O ²⁻ :0.140
6	<0.414	MgO	Mg ²⁺ :0.065
8	<0.732	CsCl	Cs ⁺ :0.169; Cl ⁻ :0.181

金属的晶体结构中填充密度是变化的,几乎所有的金属都是最密填充方式的晶体,即 $K=12$ 。这就意味着原子都像球一样在平面上排列堆积起来的状态,这种堆积方法简单地可以用下面两种可能性表示:

ABCABCABC...: 面心立方晶格(fcc)

ABABABABABA...: 密排六方晶格(hcp)

实际上以 fcc 方式堆积的金属晶体为多。

此外,有相当种类金属以 $K=8$ 的配位数组组合而成,体心立方晶格(bcc)的配位数就是 8。IA 簇金属、IV 簇和 VIII 族的过渡元素金属就是这一堆积方式。现在普遍推测其原因是:过渡金属中 d 准位没有填满电子,它有一点接近于共价晶体结合,IA 族的碱金属在高温下 $K=8$,在低温下又变成 $K=12$ 结构。

单胞是表示一定数量的原子配置情况,如果将单胞在三维晶格中反复堆积就成为晶体,这时,可以用一种坐标系,根据多晶轴间的角度和各晶轴的单位长度给各种晶体冠以一定的特征,所有的晶体类型均可归纳在 7 种坐标系之中,如表 1.5 所示。

表 1.5 7 种晶格形式

轴 角	轴 比	名 称
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	立方
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	正方
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	斜方
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	菱面
$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a_1 = a_2 \neq c$	六方
$\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	单斜
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	三斜

原子的位置可以用位置矢量来表示,即

$$r_{uvw} = ua + vb + wc$$

式中 a, b, c 是多轴的单位矢量,相当于晶格常数, u, v, w 是单胞中原子的位置矢量的各坐标值, u, v, w 均为小于 1 的数。

立方晶系中 $a = b = c$, 并且, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 很多金属是这种结构, 如金、铜、铝等。

进一步用位置矢量来表示晶体中的原子序列的方向, 为此先将 u, v, w 最小整数化, 并用方括号表示, 例如一个单胞的对角线方向可表示为 $[1\ 1\ 1]$, 两个单胞的对角线方向即为 $[1\ 1\ 2]$ 。用这个方式可以表示出原子的线密度。 $[1\ 1\ 1]$ 或 $[1\ 1\ 2]$ 称为晶向指数, 例如 fcc 晶格的面对角线 $[1\ 1\ 0]$ 的 $a_{110} = a \sqrt{2} / 2$, $[1\ 0\ 0]$ 的 $a_{100} = a$, $[1\ 1\ 1]$ 的 $a_{111} = a \sqrt{3}$ 。因此可看出, $[1\ 1\ 0]$ 方向的原子间距最短, 也就是原子线密度最高。

立方晶系的面对角线有不同方向的 6 根, 加上反方向的 6 根共 12 根, 它们的原子间距全部相同, 用尖括号统一表示, 如 $\langle 110 \rangle$, 称为晶向族指数。

图 1.3 为立方晶格的几个晶向指数。

晶面是采用晶面与晶轴相截值的倒数来表示的。倒晶格的单位矢量如取为 a^*, b^*, c^* , 则有 $a^* a = b^* b = c^* c = 1$ 。由此可知, 倒晶格的 a^* 轴与实际晶格的 b 和 c 垂直。这样就可以用下式来表示某一平面群。

$$g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (1.10)$$

将所取倒数最小整数化来表示晶面, 称为晶面指数, 也称密勒 (Miller) 指数。表示特定某一晶面用圆括号, 如 (hkl) 。表示等价的所有晶面时用大括号 $\{hkl\}$

图 1.4 表达了若干个晶面指数。

原子列有原子密度最大的晶轴, 原子面也有单位面积原子数最多的面。在面心立方晶格中, 原子密度最大的面是 $\{111\}$ 面, 其次是 $\{100\}$ 面, 晶面与晶面之间的间隔为 d_{hkl} , 立方晶系可用下式表示,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.11)$$

式中 a 为晶格常数, 立方晶系以后的晶体结构, 从几何学角度归纳比较复杂。

历来将晶体大致分为两种, 一种是由一种原子或二种以上原子组成的晶体, 原子间有很强的结合力, 如原子晶体。另一种是原子之间结合力形成分子, 分子间结合力很弱, 即所谓的分子

晶体。实际上还存在一种晶体,这种晶体在某一个或某两个方向上结合力很强,而其它方向的结合力很弱。例如由碳原子形成的金刚石晶体、石墨晶体。石墨晶体是六方晶系,在C轴方向

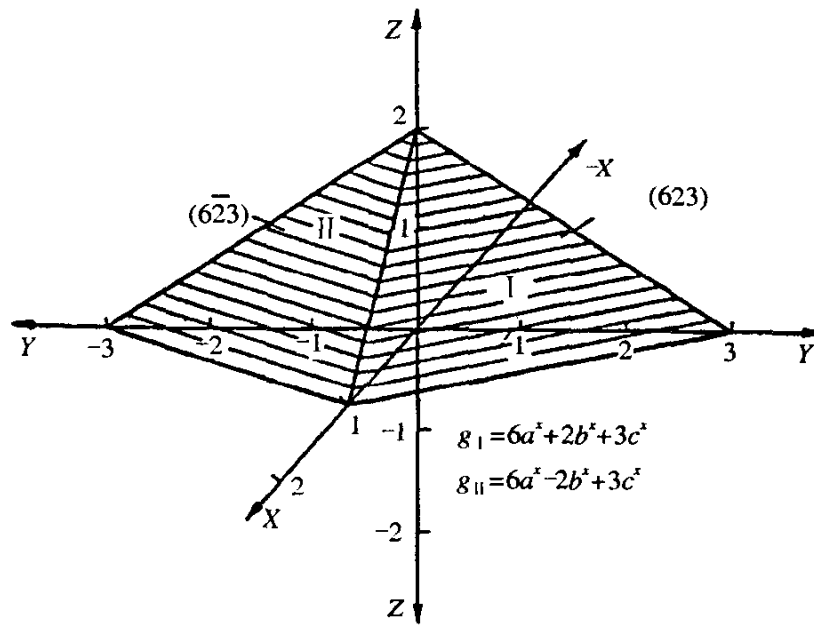


图 1.4 根据晶面米勒指数表示法表示的晶面指数

结合力很弱,在与C轴相垂直的方向上很容易使其变形及破裂。由于这个特点,人们把石墨及与其相似晶体结构的硫化钼等常用作润滑剂。具有这样类型堆垛结构的还有云母、高陵石、滑石粉等,这些晶体都是 $[\text{SO}_2]_4$ 四面体结构。另外,还有一类晶体是只在某一方向上有很强结合力的纤维结构,称为纤维状晶体。火山岩石中的角闪石即为一例。其为 $[\text{SO}_2]_4$ 的四面体,互相连锁在一起,结合力很强,一旦破裂,成为毛絮形状,即生成石棉,这种材料常用于纤维强化或用于不燃织品。

聚乙烯那样的线状高分子塑料在形成材料时,主要是纤维状分子晶体化,但是,它几乎不是单纯的纤维状晶体,这一晶体的重要特征是分子链是弯弯曲曲的形状,在使橡胶产生强弹性变形时,会产生这一类纤维状晶体化。

归纳一下关于材料的结合理论。

(a)陶瓷 原子是以其共价结合及离子结合方式构成。单元素晶体有金刚石、硼,化合物方式有 MgO 、 SiO_2 、 $(\text{CaO})_3 \text{SiO}_2$ 、 Si_3N_4 、 SiC 等。

(b)金属 原子核通过电子云相连接,金属绝大部分是单元素晶体,如 Cu 、 Fe 等(含有一定量固溶原子)。除此,有不遵循价电子法则的金属间化合物,如 Ni_3Al 、 CuZn 、 NiTi 等,也有金属与非金属组成的化合物,如 Fe_3C 、 TiC 、 Fe_4N 、 FeSi 等。

(c)高分子 碳元素和其自身或与 VIA 族以上原子序数较小的原子形成共价结合的分子链。硅是一典型例子,这种链可以是一C—,也可以是一Si—O—,还有以芳香环形成的链,由这些物质形成的晶体,几乎都是各向异性的,例如石墨、石英等,机械性能的各向异性十分明显,沿着某一晶面,很容易将其剥离。各向异性的特征在机械、电气、磁性及化学性质等方面都有很大的影响,各向异性与晶体中的原子配置方法直接相关,非晶态固体等就没有各向异性的特点。

上述三种材料不论哪一种均可以以晶体、非晶态,或两者混合的方式存在。

1.4 晶格缺陷

单胞在三维方向上整整齐齐地排列起来形成的晶体称为理想晶体,但是这种理想晶体在自然界是不存在的,不论什么晶体,都含有相当数量的各种缺陷,晶体中的各种缺陷可以归纳如下:

- (1) 0 维缺陷,亦称点缺陷:空位、晶格间隙原子、着色中心、异种原子;
- (2) 1 维缺陷,亦称线缺陷:位错;
- (3) 2 维缺陷,亦称面缺陷:晶界、双晶界、层错、逆相位晶界。

这些缺陷各由不同的原因而形成,其中有些缺陷是晶体结构中的一个组成部分,例如钢被氧化时,形成铁的氧化物,它不是形成 FeO 而是形成 $\text{Fe}_0.9\text{O}$,它不是氧原子进入空缺的 Fe 原子的位置,而是晶体在电荷平均化后形成的空位,称为阳离子空位,这在晶体结构上对稳定化有重要作用,所以这种结构缺陷称为结构空位。这种结构缺陷对金属的塑性和强度,半导体的导电率,永久磁铁、超导体的磁滞、晶体陶瓷材料的高温强度和低温导热率等都有很大影响。

1.4.1 0 维缺陷(点缺陷)

点缺陷即为晶格结点上原子的空缺,为了生成一个空位,就得把一个原子从结点上搬走,搬走一个结点原子所需要的能量称为空位能,金属的空位能的大小几乎和气化热成正比。离子晶体的空位能随离子不同有所差异。将晶体加热,空位处于热力学平衡状态,空位浓度

可以表示为

$$X_L = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{h_L}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h_L N_A}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{H_L}{RT}\right) \quad (1.12)$$

式中 n 为空位个数, N 为晶格结点数, k 为波尔茨曼常数, R 为气体常数, T 为绝对温度值, h_L 对金属而言为 $0.8 \sim 2\text{eV}$ ($\sim 210\text{kJmol}^{-1}$),因此,金属到熔点温度之下, $X_L \cong 10^{-4} = 10^{-2}\text{at}\%$ 。一般而言,空位浓度低,对热处理影响很大。

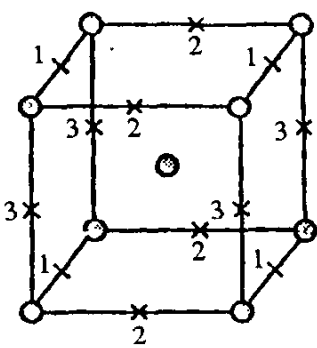


图 1.5 体心立方晶格中
侵入原子的位置
1、2、3 为 Fe 中的 C

在原子反应炉中的空位常常因为原子受中子影响产生弹跳而形成,这时,在空位的附近将产生间隙原子,这种情况称为照射损伤,在面心立方晶格中,适宜容纳间隙原子的位置是立方体的重心处以及与此等价的位置。空位与间隙原子成对形成的缺陷叫弗兰克尔缺陷,除此,因溶体中也会形成间隙原子,这种情况下,为了使溶质原子处于母相晶格的间隙处,必须是溶质原子小于溶剂原子。一个典型的例子是 α 铁的体心立方晶格中的碳原子,碳原子可能溶入的位置如图 1.5 所示,铁的晶格中由于固溶有碳原子,所以会产生局部形变,这就是钢之所以很硬的原因。

离子结合的晶体中点缺陷必定与电荷相关,点缺陷实际就是因为失去了阳离子或阴离子而形成,所以分别被称为阳离子空位和阴离子空位,点缺陷形成后就会出现电荷不足或电荷过剩。如果用不同原子价的离子互相替代,例如用 Al^{3+} 替代 Si^{4+} ,也会出现电荷的失衡。总之离子晶体一旦形成点缺陷,在晶格中就会出现局部电荷的偏多或偏少。

除了空位与间隙原子外还有一种点缺陷。由于阴离子空位处电子不足,其邻近周围就形成

局部的电荷平均分布,这就是所谓的着色中心,如图 1.6 所示,由实验已经知道,用 X 射线照射 NaCl 晶体,晶体带黄色,而 KCl 晶体带绿色,这种颜色的变化就是由于晶体内形成点缺陷而造成的结果。图 1.6(a)中,在 NaCl、Cl⁻处一旦形成离子空位,该位置上的一个电子空缺就会由周围补给。因这类点缺陷构成的晶体就会变成彩色,被称为着色中心。

如果对碱金属盐进行长时间的照射,也会生成着色中心,同样如果将电磁波或可见光射入 AgCl 或 AgBr 等卤化银,也会生成点缺陷。当 Ag⁺ 成为间隙原子时,它因极具活性,在显影过程中,在 Ag⁺ 处开始发生还原反应,在感光乳剂中的微晶体就变成了银,一旦变为金属,它是不透明的,所以变成黑色。这就是因为晶体中存在有缺陷而引起的变化。照片的显影是以点缺陷存在为前提的,卤化银晶体只要遇上能量较低的电磁波,就会如同遇上可见光一样生成点缺陷,而其它离子晶体却大不一样。平时所用感红光或感红外光的高感度胶片中,因添加有 AgS,AgS 也是离子晶体,因此在很低的能量作用下就会产生点缺陷。

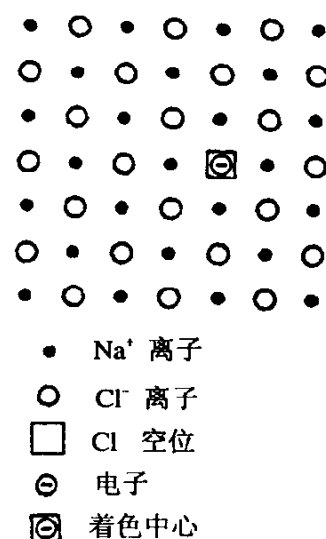


图 1.6 因点缺陷形成的着色中心

1.4.2 1 维缺陷(线缺陷)

位错是晶体中的原子由排列错乱而形成的线状结构缺陷。位错线常常延续到晶体的表面,或者在晶体与其它缺陷相遇时中断,有时也会形成环状线。金属材料在塑性变形过程中会产生大量位错,在陶瓷材料与塑料材料中也能发现位错,但不像金属那么重要,位错的结构形式从几何学角度看,可以看成是插入晶面或抽去晶面而形成。当然,在原子错排很严重的区域,位错线的形式比较复杂,会形成由若干直线或曲线相连的发团形。

1. 位错的概念

当一块单晶体发生范性形变时,在它的表面出现一些线状痕迹,经放大观察,发现它们是晶体相邻部分彼此相对滑动在表面上造成的小台阶,这些痕迹被称为滑移线。进一步分析和测量表明,晶体滑移总是沿着某一滑移系统(即一个滑移面和其上的一个滑移方向)的切应力达到一定的临界值时,滑移才开始进行,这个必要的应力被称为临界分切应力。对于退火状态的纯金属单晶体如铜、铝、锌等,临界分切应力经常在 10~100g/mm。

从原子角度来理解滑移过程,最简单的设想是以理想完整晶体模型为出发点,假定滑移时

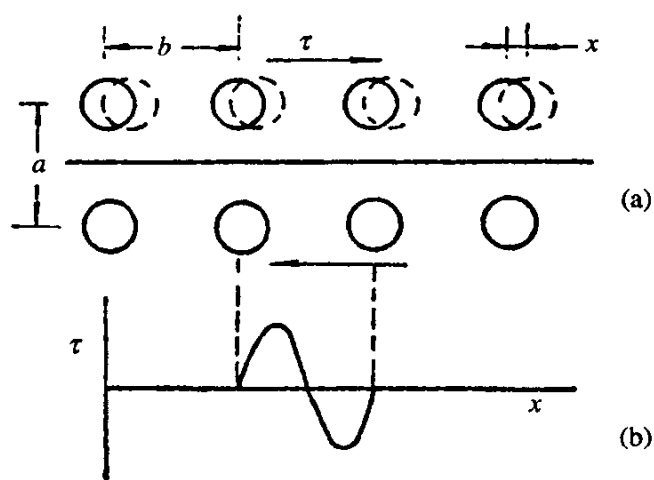


图 1.7 计算理论切变强度所依据的模型

滑移面两侧的晶体像刚体一样,所有原子同步平移,即表现为所谓的刚体滑移。曾经按照刚体滑移模型计算了为使晶体开始滑移所必要的应力,如图 1.7 所示。图中 τ 是加于晶体的与变形相平衡的切应力,其大小随滑移面两侧晶体相对位移量变化,最终决定于滑移面两侧原子间的相互作用。由于晶格的周期性,它应该是切位移的周期函数。考虑到当 $x=0$ 即变形尚未开始时, $\tau=0$; 当 $x=b$, 即两晶面相对移动一个原子间距,原子的排列又恢复变形前的起始状态时, $\tau=0$; 而且,当 $x=b/2$ 时, τ 也等于 0, 这是因为此时原子处于对称位置,