

高等学校试用教材

电工材料学

西安交通大学 吴南屏 编

机械工业出版社

高等学校试用教材

电工材料学

西安交通大学 吴南屏 编



机械工业出版社

前 言

本书是根据机械电子工业部1986~1990年教材编审出版规划,以及1987年教材编审小组会上所通过的“电工材料学”教学大纲编写的。

全书共分四篇十三章。绪论中介绍了学习本课程的目的、方法和研究材料宏观性能与微观结构关系所必需的知识。第一篇为绝缘材料,分为四章:在阐述了电介质物理的基础上,分别介绍了气体、液体及固体绝缘材料;固体绝缘材料是以高分子有机材料中的塑料、橡胶为主,并简述了无机绝缘材料。第二篇为半导体材料,分为二章:概述了半导体物理基础,并介绍了常用的几种半导体材料及其在电工行业中的应用。第三篇为导电材料,分为五章:先对金属导电的微观过程作了简述,然后着重介绍了用量多的铜、铝导体材料,并对目前发展较快的超导材料及电工行业中大量应用的电线电缆也单独给予介绍;其它如电触头、高电阻合金、电碳制品等也作了简要叙述。第四篇为磁性材料,分为二章:除了对磁性材料的基本理论进行了一般阐述外,主要介绍了软磁、硬磁材料及其特殊用途。

本书在每篇的开头均简单扼要地介绍了本篇材料的物理基础,然后阐述材料的宏观性能与微观结构的关系以及影响因素。各类材料的选材均以电工行业中常用的或具有代表性的、新型的以及有发展前途的为主。

本书编者是西安交通大学吴南屏教授;主审是上海交通大学张和康教授;上海电器科学研究所徐孝寅高级工程师、上海电缆研究所范作义高级工程师对本书提过宝贵意见,在此谨一并表示衷心感谢。

本书涉及知识面很广,加之编者水平有限,难免有许多不妥或错误之处,敬请读者批评指正。

编者

1990年12月

目 录

前言

绪论	1
----------	---

第一篇 绝缘材料

第一章 电介质物理基础	7
§ 1-1 电介质的极化	7
§ 1-2 电介质的电导	16
§ 1-3 电介质的损耗	24
§ 1-4 电介质的击穿	33
§ 1-5 电介质的力学、热学和化学性能	42
第二章 气体	47
§ 2-1 空气与氮气	47
§ 2-2 六氟化硫	49
§ 2-3 氟里昂	53
§ 2-4 混合气体	53
第三章 液体	54
§ 3-1 天然油	54
§ 3-2 合成油	57
第四章 固体	60
§ 4-1 高分子物理基础概述	60
§ 4-2 高分子聚合物的老化	66
§ 4-3 固体绝缘材料的发展及分类	69
§ 4-4 电工中常用的有机绝缘材料	70
§ 4-5 电工中常用的无机绝缘材料	90

第二篇 半导体材料

第五章 半导体物理基础概述	97
§ 5-1 掺杂半导体的导电性	98
§ 5-2 能级和载流子	103
§ 5-3 P-N结	110
第六章 常用半导体材料	115
§ 6-1 元素半导体材料	115
§ 6-2 化合物半导体材料	116
§ 6-3 有机半导体材料	118
§ 6-4 半导体的应用	119

第三篇 导电材料

第七章 金属导电的理论基础概述	125
第八章 常用导电材料	130
§ 8-1 铜及铜合金	130
§ 8-2 铝及铝合金	132
§ 8-3 其他材料	134
第九章 超导材料	136
§ 9-1 超导电性的基本概念	136
§ 9-2 超导体的分类	145
§ 9-3 常用超导材料	148
§ 9-4 超导体的应用	151
第十章 电线电缆	154
§ 10-1 架空导线	154
§ 10-2 电磁线	156
§ 10-3 电力电缆	158
§ 10-4 电气装备用电线电缆	161
第十一章 其它导电材料	163
§ 11-1 电触头材料	163
§ 11-2 高电阻合金	166
§ 11-3 电碳制品	167
§ 11-4 熔断丝	170

第四篇 磁性材料

第十二章 磁性材料基本理论概述	173
§ 12-1 物质的磁性	173
§ 12-2 磁性材料的几个物理量	175
§ 12-3 磁性材料的几种特性曲线	176
第十三章 软磁及硬磁材料	180
§ 13-1 软磁材料	180
§ 13-2 硬磁材料 (永磁材料)	185
§ 13-3 磁性材料的特殊应用	187
§ 13-4 磁性材料的老化	188
主要参考文献	190

绪 论

一、学习本课程的目的和方法

电工材料学这门课程是介绍电工设备中常用的具有一定电、磁性能的一些材料，可按它们的用途分成四大类：

- (1) 绝缘材料。
- (2) 半导体材料。
- (3) 导电材料。
- (4) 磁性材料。

现以高压电机为例，来说明生产一台电机所需要的多种电工材料。如它的定子绕组用铜导电材料，在外面包以云母绝缘材料；在端部为了防止电晕的发生经常要涂以各种半导体漆；绕组要嵌入由具铁磁性能的硅钢片叠成的铁心中。又如电线电缆采用铜或铝作为载流芯线材料，而以空气、油、纸、塑料或橡皮作为绝缘材料。所以说，凡是有电的地方至少有导电材料和绝缘材料，且各种电工材料往往又是组合使用的。半导体材料在电工技术中的应用更是越来越广泛。

学习本课程的主要目的，是通过学习后能正确选用各种电工设备所需的材料。

怎样才能达到正确选用呢？那就必须对各种电工材料的物理、化学性能以及与其材料本身结构之间的关系有所了解，即通常说的材料宏观性能与微观结构之间的关系，并通过一些典型的使用实例，掌握应用技术中的一些理论。只有这样，才能使电工材料得到合理使用，从而保证电工设备的可靠工作及经济性。

由于电工材料种类非常多，本课程不可能逐一介绍，所以只能选择在结构上、性能上有代表性的，并在工程上又是应用较多的材料作一介绍。

二、物质结构简介

各种材料之所以具有不同的特性，这都是由于物质内部结构不同所致。因此，首先介绍一下物质结构。

(一) 原子结构

1. 原子核 原子是由位于原子中心带正电的原子核和核外带负电的电子所组成。原子核则由质子和中子组成，中子不带电，每个质子带一个单位正电荷。原子核所带正电荷和核外所有电子所带的负电荷之和相等，所以整个原子呈电中性。电子质量很轻仅为 9.1096×10^{-31} kg，质子的质量为 1.6726×10^{-27} kg，约为电子质量的 1836 倍，中子的质量与质子相同。

有的元素具有相同的核电荷数，即原子的质子相同而它们的中子数不同。例如，氢元素的原子都含一个质子，但有的原子中不含中子，这种氢原子就是普通的氢；含一个中子的氢原子叫氘，即重氢；如含两个中子的氢原子就叫氚，即超重氢。在金属学上，凡是原子内含有相同的质子数而中子数不同的同一元素互称为同位素。

2. 核外电子的运动状态

(1) 电子云 电子是带负电荷的质量很小的微粒，按经典观念它在原子核周围绕核作

高速运动。但这种运动状态无法用宏观力学的概念来描述,只能按照量子力学(即波动力学),用统计的观点去认识某一个电子在核外空间的某个区域出现的机会(数学上称为概率)。以氢原子为例,它的核外只有一个电子,这个电子在核外空间各处都有出现的可能,但在各处出现的概率不同,电子在原子核外出现的概率分布称为电子云。图 0-1 为氢原子电子云的核距(与原子核距离)与电子在空间出现的概率之间关系。由图可见,电子概率最大的地方是在距离核 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处的球面上,此距离用符号 a_0 表示。 a_0 称为氢原子的玻尔半径。

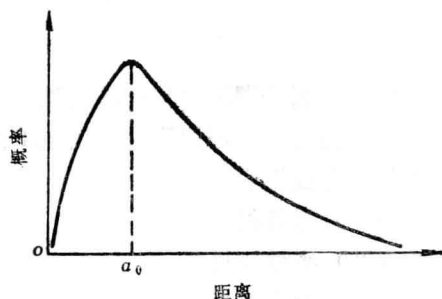


图 0-1 基态氢原子电子云的
距离—概率曲线

(2) 四个量子数 当原子中有多个电子时,每个电子的能量是不相同的。能量低的在离原子核近的轨道上;能量高的则在离原子核远的轨道上运动。不同轨道对应于不同能量等级,在两个相邻能级之间不能再有其它的任意能级。因此说,能级的分布是不连续的,物理学上称这种情况为量子化(量子化是不连续的意思),它是以四个量子数来描述的。

1) 主量子数 电子在原子核外有规则地按离核的远近分层次排布,这样的层次称为电子壳层,这是决定电子能量的主要因素,用主量子数 n 来表示。 n 分别等于 1, 2, 3, ... n 。 n 值越小的电子,表示它在核外运动的空间范围越小; n 值越大,电子离核越远,能量也越高,即在核外运动的空间范围也越大。通常也用 $K, L, M, N, \dots$ 来代表 $n = 1, 2, 3, \dots$ 的电子,可称为 $K, L, M, \dots$ 层。

2) 角量子数 通过光谱实验发现,同一电子层的电子,其能量并不完全一样,为了表明这种差别,量子力学又引用了角量子数概念,符号为 l 。在多电子原子中, n 相同 l 也相同的电子,其能量相同。处于同一层(n 相同)中 l 又相同的电子,称为处于同一亚层中的电子。

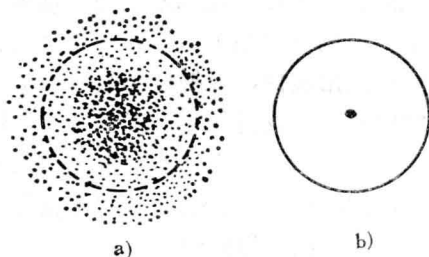


图 0-2 s 层电子云

角量子数 $l = 0, 1, 2, \dots$, 表示了不同亚层的电子云的形状,常用 $s, p, d, f, \dots$ 表示。而 n 不相同 l 相同的电子,其电子云形状基本相同。 s 层电子云是以原子核为中心的球形(见图 0-2); p 层电子云呈哑铃形,有三个伸展方向(见图 0-3); d 层电子云呈花瓣形,有五个伸展方向。

在同一电子壳层中,由于电子云形状的不同,电子的能量 E 也不同,它们的能量次序为:

$$E(3s) < E(3p) < E(3d)$$

在不同的电子壳层中,电子云形状虽然相同,它们的能量却不同:

$$E(1s) < E(2s)$$

$$< E(3s) \dots\dots$$

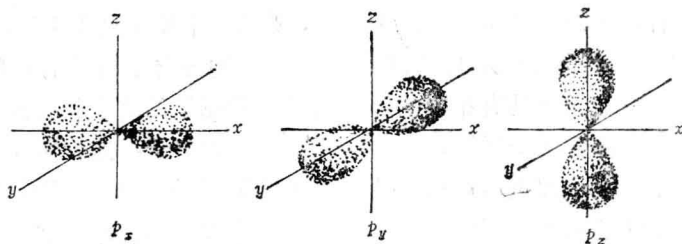


图 0-3 p 层电子云的空间伸展

3) 磁量子数 如前所述, 电子云不仅有不同的形状, 而且还具有不同的空间伸展。量子力学用磁量子数 m_l 来表征电子云伸展的方式, 即亚层电子的运行轨道数目。其值是从 $+l$ 到 $-l$ (包括零) 的所有整数。

在同一电子壳层上, 同一亚层的电子云在空间伸展方式虽然不同, 但能量却相同, 即图 0-3 中 p_x 、 p_y 、 p_z 电子云的能量是相同的。

由同一主量子数表征的电子层, 可能有的最多轨道数为 n^2 。

4) 自旋量子数 电子一方面绕核旋转, 另一方面本身也自旋。电子的自旋有两种不同形式, 即可用自旋量子数 m_s 来表示这两种不同的自旋运动, 电子的自旋量子数取 $+1/2$ 或者取 $-1/2$, 两者必居其一。

(3) 多电子原子中电子的排布 原子中的电子构型是从原子的光谱测定中得出的, 它是一种实验结果, 它基本上遵循着下述的原理及规则。

1) 泡利不相容原理 在同一个原子中, 不可能有运动状态完全相同的两个电子, 这就叫不相容原理。它是由奥地利科学家泡利提出的。如有两个电子它们的电子壳层、电子云形状和伸展方向都相同, 那么它们的自旋方向一定相反。也就是说, 同一轨道上只能容纳两个自旋方向相反的电子。

2) 能量最低原理 人所周知, 物质自身的能量越低, 物质体系就越稳定。核外电子也是这样。一般情况下, 核外电子总是尽先占有能量最低的轨道。只有当能量最低的轨道被占满后, 电子才依次由低能级到高能级逐个排列进去, 这个规律叫能量最低原理。我国化学家徐光宪从光谱数据中归纳出一条近似的规律, 即 $(n + 0.7l)$ 值的大小可作为电子轨道能量高低的标志。

3) 最多轨道规则 在相同的能量轨道上, 电子排布将尽可能分别占居不同的轨道, 并且自旋方向相同, 这个规则为最多轨道规则, 又称洪特规则。

洪特规则还有一个特例, 即当同一亚层上电子排布为全充满、半充满或全空时, 原子是比较稳定的。

电子填入各量子轨道的顺序见图 0-4。现以元素铬 (Cr , $Z = 24$) 原子的电子排布为例: 它填入各量子轨道的顺序为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$, 而不是 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^4, 4s^2$, 这是因为如果 $3d$ 轨道上填充了 5 个电子就成为半充满, 符合上面提到的洪特规则特例, 有利于体系的稳定。

(二) 分子

1. 分子的形成 原子(离子)都是由带正电的原子核和围绕原子核运动的核外电子所组成。原子(离子)之间同时作用着吸引力和排斥力。相距远时主要是吸引力; 相距近时主要是排斥力。在某一适当的距离下两种作用力互相抵消, 便形成了稳定结合

的分子。图 0-5 a 为互相作用势能 E 与原子间距离 r 的关系; b 为原子间作用力 F 与原子间距离的关系。由图可见, 在 a_0 处原子间作用力为零, 这就是平衡时的原子间隙或是固体的晶

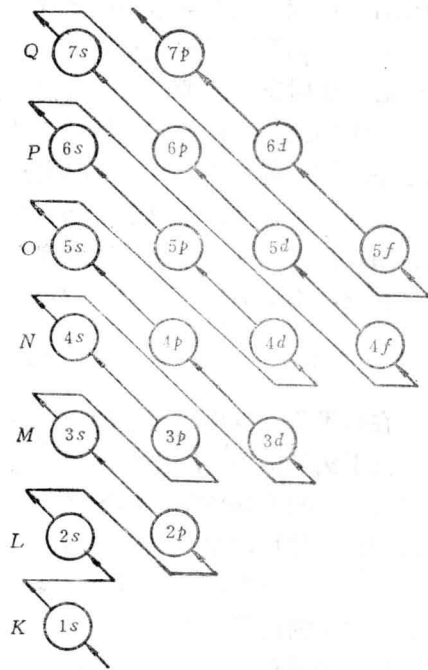


图 0-4 电子填入各量子轨道的顺序

格常数。在 a_0 处固体具有最小的势能 $-E_0$ ， E_0 称为结合能，也就是把固体离解时所需要的能量。 E_0 的数值越大，固体强度越大。 E_0 一般在 $0.02 \sim 10 \text{ eV}$ 间。当结合能减小而原子间隙增大时，原子就分离得更远。当结合能减小到使原子不再受固体晶格点阵的约束而自由运动时，则由原子（离子）凝结成的固体物质就成为液体。如原子间距离进一步增大，那么原子间的作用力就完全消失而形成自由原子，即呈气体状态。

2. 原子间作用力和化学键

(1) 玻恩斥力 当原子间距离小于平衡点 a_0 时，两个原子的内层（满壳层）电子相接触就会产生很强的斥力，这时原子间作用力势能 E 就急剧上升。根据泡利不相容原理，在同一轨道上不允许有两个以上自旋方向相同的电子同时存在，因此，对那些所有的电子轨道均已填满的壳层而言，当它们重合时，多余的电子就要被推上能量较高的状态。当原子间距离进一步缩小时，原子核之间、电子之间的库仑斥力也迅速增大，这些斥力统称为玻恩斥力。

(2) 化学键 原子互相结合成分子时，原子之间存在着强烈的相互作用，除了在原子间距离小于 a_0 时表现出的玻恩斥力外，大部分情况下起支配作用的是吸引力。化学上把分子（或晶体）中相邻两个或多个原子（离子）之间的这种强烈的相互作用，叫做化学键。

化学键的强度用键能来表示。所谓键能是指将 1 mol 物质的化学键全部析离而分解成中性气态原子时所需要的能量。键能越强，分子越稳定。

由于不同元素的原子构造各不相同，所以原子之间的相互作用情况也各不相同，这就形成了不同类型的化学键。化学键大致可分下列几类：

1) 离子键 由于原子之间相互作用，产生电子转移而形成正负离子，靠正负离子的静电作用使离子之间吸力与斥力达到平衡所形成的化学键，称为离子键。形成的化合物称离子型化合物，如 NaCl ，其形成过程可用下式表示：



在这类化合物中，元素的化合价是元素的原子失去或获得电子的数目。

由于离子的电荷分布呈球形对称，它在各方面都可以与相反电荷的离子相互吸引。因此离子键是没有方向性的，离子之间靠静电吸引相互作用，所以每个离子可以同时与几个相反电荷的离子作用，并在空间的三个方向继续延伸下去，最后形成一个巨大的离子型晶体。由于离子大小的限制，当它们紧紧吸引在一起时，一种离子的周围空间内只能允许有一定数目的相反电荷的离子存在。

在离子型化合物中，离子间存在较强的离子键。因此，一般密度大，硬度较高，难于压缩，不易挥发，并有较高的熔点。

2) 共价键 相同或不不同的元素的原子，由于电子对的共有（电子云重叠）而形成的化学键称为共价键。所形成的化合物称为共价型化合物。

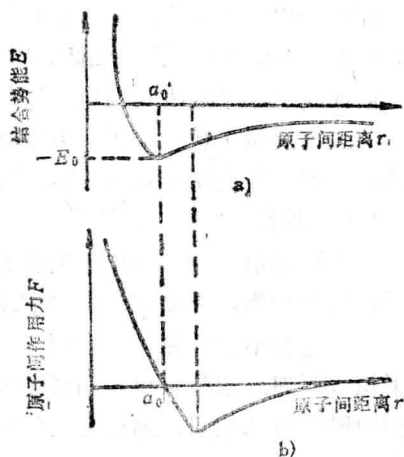
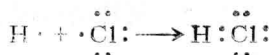


图0-5 原子间作用力和势能与原子间距离关系

以 HCl 为例, 可以用下式表示:



把上述电子式中的共用电子对“:”用一条短线来表示, 这样的式子叫结构式。因此, 氯化氢的结构式是:



这类化合物中元素的化合价等于共有电子对数目。如 HCl 中 H 及 Cl 均为一价。

共价键是由元素中自旋方向相反的电子配对而成的键, 因此未成对电子一旦配对成键之后就不能再继续成键了, 即共价键有饱和性。

如前所述, 除了 s 态电子呈球形对称分布外, 其它状态的电子云, 如 p、d、f 等都有一定的空间伸展方向, 所以在形成共价键时, 除 s—s 键没有方向性外, 其它键都有方向性, 即共价键具有方向性。

在共价型化合物中, 如果是由相同元素的原子组成的分子, 其共有电子对将均等地围绕两个原子核运动, 即电荷分布是对称的。此时电子云的中心恰好在两个原子中间, 正负电荷中心是重合的, 这种键称为非极性共价键。

如果由不同元素的原子组成分子, 这两种原子吸引电子的能力不同, 成键电子云的中心将偏向某一个原子核。此时电荷分布是不对称的, 这样就使两个原子中的一部分显示正极性, 另一部分显示负极性, 恰似正负两极, 这种键称为极性共价键, 简称极性键。极性键能形成极性分子, 但具有极性键的分子不一定是极性分子。

由共价键构成的物质种类很多, 大致可分为两类。一类是原子型物质, 是由无限数目的原子组成的晶体, 如金刚石。它们原子之间的共价键是非常牢固的, 所以这种原子型共价键物质的熔点和沸点相当高。另一类是分子型物质, 它是以共价型分子为基本结构质点。把这类共价型物质的固体(液体)熔化(气化)时, 分子内的化学键并不需要拆开, 只须克服组成固体(或液体)分子之间的微弱作用力, 所需能量极小, 因此分子型共价键物质的熔点和沸点较低。

共价型物质中由于不存在离子, 所以不论它们是固态或气态均不导电。溶于水的极性共价键化合物, 在水中能产生离子, 因而有导电性。

在共价型物质中, 如果它们的电子对是由成键的某一原子单独提供而形成, 称为配位共价键。由于形成配位键的共有电子对是由成键之一的原子单方面提供的, 所以配位键一般都具有极性。形成配位键的条件是必须其中一个原子含有孤对电子, 而另一原子具有空轨道来容纳孤对电子。如在 NH_3 分子中, N 原子最外层有 5 个电子, 其中有三个电子可以和三个 H 原子成键成为 NH_3 分子, 还剩一对电子称为“孤对电子”, 这对电子能够配到具有空轨道的金属离子或 H^+ 上去, 形成共价配位键。

3) 金属键 在金属晶体中, 自由电子在金属阳离子之间不停地运动着, 自由电子与金属阳离子之间的相互作用形成的化学键称为金属键。

金属原子的外层价电子与原子核之间的相互作用比较小, 容易丢失电子而形成金属阳离子, 而这些电子可以在金属晶体中自由运动, 故称为自由电子。在外电场的作用下, 金属晶体中原来自由运动着的电子将与电场反方向做定向移动, 这就是金属能够导电的原因。

在一定的外力作用下, 可以使金属晶体内两层原子(离子)之间产生相对滑动, 但是,

这两层的金属原子（离子）仍然可以在一定范围内被自由电子联系在一起，从而使得整个晶体不至于断裂，这就是为什么金属晶体具有延展性的原因。金属键的键能与金属原子的价电子数、半径等有关。

3. 分子间作用力（范德华力） 分子型物质无论是气态、液态或固态，都是由许多分子组成的。在分子间存在一种较弱的作用力叫做分子间作用力，也叫范德华力，它们比化学键的作用力要小一二个数量级。其能量一般不超过 $41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

分子间作用力分为以下三种：

（1）取向力 它是极性分子与极性分子之间的作用力。即当两个极性分子靠近时，同极相斥，异极相吸，产生相对转动。最后必然是异极相对，同极尽量远离，这就是分子的取向。

取向力与分子极性的大小有关，极性大的取向力也大，同时与分子间距离的六次方成反比。另外，温度越高，分子热运动越激烈，也不利于分子的取向。

（2）诱导力 这主要是存在于极性分子与非极性分子之间的一种力。

当极性分子与非极性分子接近时，极性分子的偶极电场使非极性分子发生极化，从而产生正负电荷中心的不相重合，即产生了暂时的极性。这样，非极性分子就靠暂时的极性与极性分子之间形成了诱导力。这种作用力一般较小，约在 $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下。

（3）色散力 这是非极性分子之间都存在着的一种分子间作用力。它的作用能量公式与光的色散公式相似，也就是色散力名称的由来。

例如，非极性分子内部的原子核和电子都在不停地运动着，在某一瞬间，分子的正电荷中心与负电荷中心可能发生某一瞬时的不相重合，这就产生了瞬间偶极；如果相邻分子也相应地产生了瞬间偶极，相互取向的瞬间偶极之间就产生了吸引力，即为色散力。在非极性分子间的力中，最主要的是色散力。小分子的色散作用能约在 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相对分子质量越大，这种力也越大。在非极性高分子中可高达分子间力总值的 $80\% \sim 100\%$ 。

4. 氢键 当氢原子与非金属性强的原子如氧（氟）以共价键结合成 H_2O 或 HF 分子时，由于氧（氟）原子的负电荷密度比氢大得多，所以它们的共用电子对就强烈地偏向氧（氟）原子。这样一来，氢原子就成为几乎裸露的质子。这种既没有内层电子，体积又很小，具有很高的正电荷密度的几乎裸露的质子，对其邻近的电子有强烈的吸引作用。

以氟化氢为例，当两个氟化氢分子相互接近到一定距离时，一个分子的几乎裸露的质子就对另一个分子中负电荷密度很大的氟原子产生了明显的吸引力，使得几乎裸露的质子渗入到氟原子的孤对价电子云中去，这样形成的吸引力称氢键，化学上用 $\cdots$ 表示。两个氟化氢分子间的氢键可以表示为：



氟化氢分子间的氢键键能为 $28.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

分子间氢键的形成使物质的熔点、沸点提高，因为要使晶体熔化或液体气化，不仅要克服它们的分子间力，还要额外地消耗一定的能量来克服它们分子间的氢键。所以说，这一类氢化物比同族元素的相应氢化物的熔点、沸点要高。

氢键还可以在分子内部生成，这种类型的氢键称为分子内氢键，如在邻位硝基苯酚中即存在这种分子内氢键。分子内氢键的形成，使它的熔点和沸点降低。

第一篇 绝缘材料

绝缘材料是指电导率较低（一般在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s/m}$ 之间），用来限制电流使它按一定途径流动（如在电机、变压器、电器、电缆等中的绝缘）的材料；另外，还有利用其“介电”特性建立电场以贮存电能（如在电容器中）的材料。根据需要，绝缘材料往往还起着灭弧、散热、冷却、防潮、防雾、防腐蚀、防辐照，以及机械支撑、固定导体、保护导体等作用，故绝缘材料是电气设备中必不可少的部分。

人类最早使用的绝缘材料有橡胶、云母、陶瓷、棉布、丝绸等天然产品，至20世纪初工业合成酚醛树脂首先问世，某些性能优于天然产品，以后合成绝缘材料工业飞速发展，现在已到了合成材料时代。由于科学技术的发展对绝缘材料提出了更高的要求，首先是机电工业的飞速发展，导致电气设备的电压等级和容量不断提高；由于工作环境日益向多样化、复杂化发展，对材料的性能要求除了一般的电性能、热性能和力学性能外，还要求能在超高温、超低温、高能辐射、高空、海洋、高转速条件下能正常工作。

从我国情况来看，为了保证电气设备的运行可靠及提高企业的经济效益，绝缘材料尤其是合成材料的开发和扩大生产势在必行。目前世界上合成材料的年产量已用亿吨级计算，其中相当一部分供绝缘材料用。如电线电缆用橡胶的总趋势是以合成橡胶代替天然橡胶，美国早在1966年的合成橡胶用量已占总用胶量的95%；日本1981年和1976年相比，天然橡胶用量下降了15%，合成橡胶用量增加了25%；而我国仍以天然橡胶为主，占电线电缆总用量的55.1%。聚乙烯用量仅为美国的0.8%，日本的3%。所以，随着机电工业的发展，对各种塑料、合成树脂、复合材料均要求与之同步发展。

第一章 电介质物理基础

电介质是指能在电场中极化的材料，而电介质又多数是优良的绝缘材料，故两者经常通用。

§ 1-1 电介质的极化

电介质按其分子中正负电荷的分布状况不同可分为：

第一类中性电介质 它由结构对称的分子组成。分子内部的正负电荷中心互相重合，因此它的电偶极矩（可简称为电矩或偶极矩） $P = 0$ ，故可称中性分子，如图1-1 a所示。

第二类偶极电介质 它的分子由于分子中正负电荷不对称分布而具有永久性的电矩，故又称偶极分子或偶极子如图1-1 b所示。如所带正负电荷各为 q ，其中心距为 d ，则电矩 $\vec{P} = q\vec{d}$ 。它是一个矢量，从负电荷指向正电荷。

第三类离子型电介质 这类电介质是由离子组成。如碱金属原子中结合得比较弱的电子转入到卤素原子中去而形成。如前面介绍NaCl, 即Na原子中的一个电子转移到Cl原子上去, 使Na原子成为 Na^+ 离子, Cl成为 Cl^- 离子。任何一对电荷极性相反的离子全可看作一个偶极子。

一、极化和相对介电常数

在电场作用下电介质的束缚电荷所发生的弹性位移现象和偶极子的取向现象(正极转向电场的负极, 负极转向电场的正极)称为电介质的极化。

由图1-2可见, 当极板间为真空时, 加外电压 U , 在极板上只有自由电荷 $+Q_0$ 、 $-Q_0$, 此时 Q_0 和 U 的关系为:

$$C_0 = \frac{Q_0}{U} \quad (1-1)$$

式中 C_0 ——真空下极板间的电容量。

如果在极板间用电介质(气体、液体、固体均可)充填后, 外加同样的电压 U , 电介质在电场作用下将发生极化作用, 因而在极板上增加了感应电荷 Q^1 , 此时的电容量

$$C = \frac{Q_0 + Q^1}{U} \quad (1-2)$$

显然, 由于介质的极化, C 比 C_0 增大了。电容量 C 与 C_0 之比(C/C_0), 称为所填充电介质的相对介电常数 ϵ_r , 它是电介质的属性, 无量纲,

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

式中 ϵ ——电介质的介电常数;

ϵ_0 ——真空的介电常数。

由于真空的介电常数等于1, 所以一般是省略“相对”二字, 直接称为介电常数, 用 ϵ 表示, 即

$$\epsilon = \epsilon_r \quad (1-3)$$

由此可见, 对不同的电介质其极化能力不同, ϵ 也不同。极化能力越强, ϵ 也越大。

在电场 E 作用下, 电介质中的原子, 分子或离子被极化而形成偶极子。每个偶极子的电矩 $\vec{p} = q\vec{d}$, 单位为 $\text{D} \cdot \ominus$ 。而电矩的大小与电场强度 E 成正比。则

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1-4)$$

式中 α ——介质质点的极化率。

如果在电介质单位体积中极化的质点数为 N_0 个, 那么电介质极化后, 在单位体积中的总电矩以 P 来表示:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = N_0 \vec{p} = N_0 \alpha \vec{E} \quad (1-5)$$

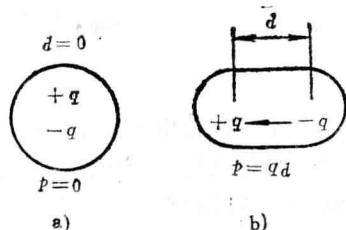


图1-1 中性分子与偶极分子

子电荷分布图

a) 中性电介质 b) 偶极电介质

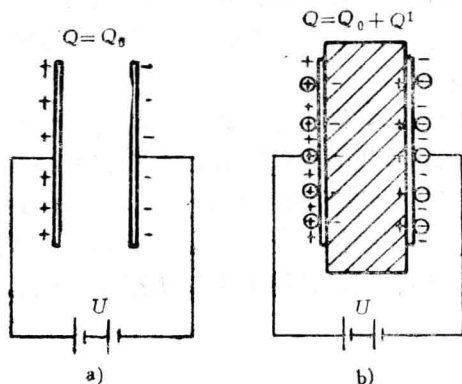


图1-2 极化现象

a) 真空中 b) 电介质中

⊖ D (Debye 德拜), $1\text{D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

$\vec{P}$ 又称电介质的极化强度。 $\vec{P}$ 的大小反映了分子极化的强弱程度。

二、极化的基本形式

(一) 电子式极化

当电介质受到电场作用时, 电子平均中心将发生相对于核的位移, 形成感应电矩而使介质极化, 这种极化形式称为电子式极化, 又称电子位移极化。

电子位移极化的极化强度 P , 是随原子的电子量增加或电子束缚力减小而加强。

电子式极化理论是以克劳休斯—莫索蒂 (Clausius-Mosotti) 方程式为基础的, 即

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{m}{\rho} = \frac{N_0 a_e}{3\epsilon_0} \quad (1-6)$$

式中 m ——相对分子质量;

ρ ——密度 (kg/m^3);

N_0 ——阿佛迦德罗常数, 等于 $6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$;

a_e ——电子极化率 ($\text{F} \cdot \text{m}$)。

由式 1-6 可知, 介电常数 ϵ 是随电子极化率 a_e 的增大而增加。 ρ 增大, ϵ 也将提高。

电子位移极化的形成过程很快, 仅需 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{s}$ 。它的极化是完全弹性的, 即外电场消失后会立即恢复原状, 且不消耗任何能量。

电子位移极化在所有电介质中都存在。仅有电子位移极化而不存在其它极化形式的电介质, 只有中性的气体、液体和少数非极性固体。这些非极性电介质的介电常数 ϵ 与频率、温度关系不大。当温度上升时, 单位体积中的极化质点数 N_0 减少了, 所以 ϵ 略有下降。

根据电磁理论, 中性物质的折射率 n 与介电常数 ϵ 之间有如下关系:

$$\epsilon = n^2 \quad (1-7)$$

(二) 离子式极化

在离子晶体中, 除了离子中的电子产生位移极化外, 正、负离子在电场作用下也要发生位移而引起极化。这就是离子式极化, 又称离子位移极化。这种极化根据离子位移的大小和取消外电场后是否能恢复原位, 又可分为如下两种:

(1) 离子弹性位移极化 这种极化形式 (在离子键结合的离子型化合物中表现最为典型。) 可用一个立方离子晶体晶胞来分析其极化机理与物质结构的关系。

图 1-3 画出了示意图。当无外电场作用时, 晶体上的正、负离子对称排列。四对正、负离子所构成的四个电矩大小相等, 方向相反, $\vec{p}_1 = \vec{p}_2$ 。因此从宏观来看总的电矩为零。

当加上外电场后, 正、负离子发生位移, 正离子沿电场方向位移 Δd , 而负离子反电场方向位移 Δd , 这时:

$$\vec{p}_1 = q(d + 2\Delta d)$$

$$\vec{p}_2 = q(d - 2\Delta d)$$

$$\therefore \vec{p}_1 > \vec{p}_2$$

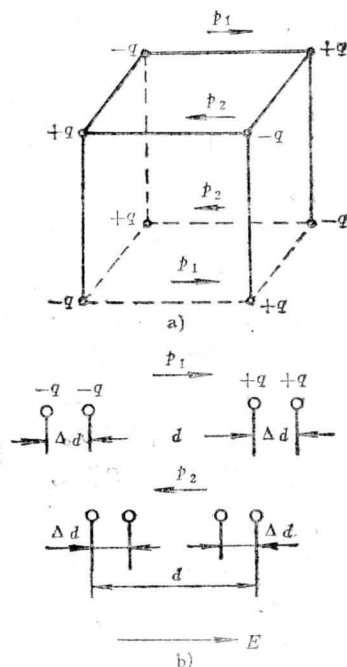


图1-3 离子型晶体位移极化示意图

a) 无外电场作用 b) 外加电场

因此,从宏观来看,总电矩 $P \neq 0$,介质出现极化。

这种极化形成过程也很快,约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}\text{s}$,因此 ϵ 与频率无关,也不消耗能量。这种极化发生在离子间束缚力较强的情况下,所以离子的位移是有限的,没有离开晶格。一旦外电场 E 去掉后又可恢复到原来的平衡位置,故称离子弹性位移极化。它只存在于离子键构成的晶体中,而不会在气体、液体中发生。介电常数 ϵ 随温度上升而上升。这是由于温度上升,离子之间的作用力削弱所产生的影响比单位体积中离子数目减少所产生的影响强烈所致。

(2) 热离子极化 在离子晶体和无定形体中,往往有一定量束缚力较弱的离子。这些离子在热的影响下将作无规则的跳跃迁移。在无外电场的情况下,这种跃迁沿各个方向的概率是相同的,因此,无宏观电矩,即 $\vec{P} = 0$ 。当加上外电场后,介质中的位能发生变化,正离子沿电场方向跃迁的机率增大,而负离子反电场方向跃迁的机率也增大,因此,形成了正、负离子分布的不均匀而产生介质极化。这种极化建立所需的时间较长,约 $10^{-2} \sim 10^{-3}\text{s}$,所以有极化滞后现象,故又称离子松弛式位移极化。

热离子极化的另一特点是与温度(离子热运动)有关。因为温度升高,热运动加剧,离子沿电场方向的定向转移有困难。离子极化率为

$$\alpha_a = \frac{q^2 d^2}{12kT} \quad (1-8)$$

式中 k ——玻尔兹曼常数,为 $1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;

T ——热力学温度(K);

q ——离子的电荷量(C);

d ——离子跃迁的平均距离(mm)。

(三) 偶极极化

极性电介质分子,在无外电场作用时,就有一定的偶极矩,但因为热运动的缘故,它在各个方向的概率是相同的。因此,在无外电场时,宏观电矩等于零,如图1-4 a所示。当加外电场后,偶极子将沿电场方向转动,作较有秩序的排列。但是,由于热运动和分子间束缚电场的存在,并不是所有的偶极子全能转向电场方向,只是沿电场方向的偶极子浓度较高,如图1-4 b。因此出现了宏观电矩 $P > 0$,介质被极化了,称为偶极极化。极性分子转向极化率由下式求得:

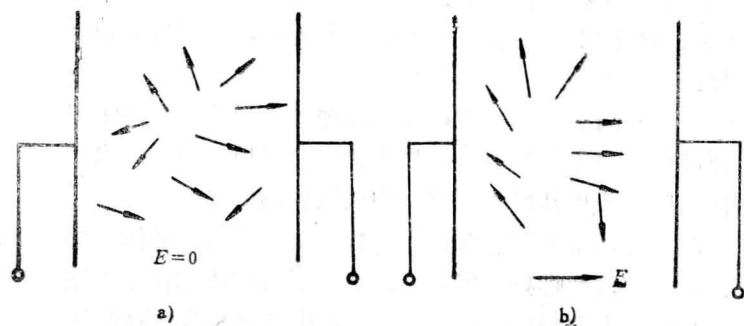


图1-4 偶极子转向极化

a) 无外电场 b) 外加电场

$$\alpha_d = \frac{p^2}{3kT} \quad (1-9)$$

这种形式极化所需时间较长,在 $10^{-2} \sim 10^{-10}\text{s}$ 之间。极化是非弹性的,即外电场去掉后偶极子不能回到原来状态,所以又称为偶极松弛式极化,在极化过程中要消耗一定能量。介电

常数 ϵ 与频率有关。频率高时,极化可能来不及跟上,所以 ϵ 随频率上升而有所下降。当温度升高时,质点间的联系力减弱,极化应加强,但在温度升高的同时,分子热运动也加剧,妨碍了偶极分子的定向,这样 ϵ 又会减小。因此, ϵ 与温度的关系要看哪一种影响占优势而定。

(四) 夹层极化

工程上使用的电介质不可能是非常均匀或单一的,它总可能含有各种杂质,或者是两种或两种以上介质复合起来使用的,如云母板、酚醛层压板等;这种复合介质的极化,称为夹层极化(或高压式极化)。

现以串联复合介质为例进行研究。其等效电路见图1-5。假设第一与第二层介质的介电常数、电导率和厚度分别为 ϵ_1 、 γ_1 、 d_1 和 ϵ_2 、 γ_2 、 d_2 , 其面积 S 则相同;并设 ϵ 、 γ 与外加电压的大小和时间无关。在恒定电压 $U = u(t)$ 的作用下,当刚加上电压瞬时 $t = 0$, 其电场强度分布与 ϵ 成反比,即

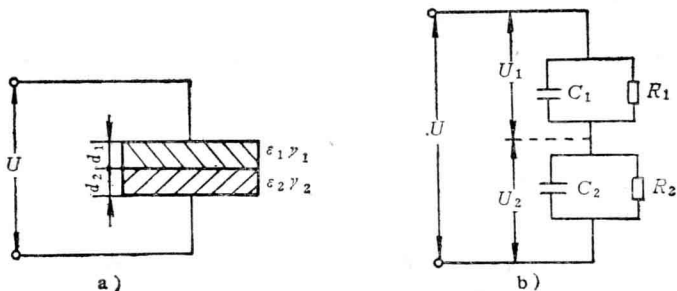


图1-5 串联复合介质及其等值电路

a) 串联复合介质 b) 等效电路

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2 \quad (1-10)$$

式中 E_1 、 E_2 ——为第一、二层介质中的宏观平均电场。

当到达稳态时 $t = \infty$, 在双层介质界面上积聚的自由电荷改变了上述电场分布,直到第一、二层的电导电流密度 j 相等,即

$$j_1 = \gamma_1 E_1 = j_2 = \gamma_2 E_2 \quad (1-11)$$

如是均匀介质,即 $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $\gamma_1 = \gamma_2$, 那么:

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (1-12)$$

因此

$$\left. \frac{E_2}{E_1} \right|_{t=0} = \left. \frac{E_2}{E_1} \right|_{t=\infty} \quad (1-13)$$

即介质是均匀的话,加上电压以后两层介质间不会发生电压重新分配的过程。

如果是不均匀介质,即 $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$, $\gamma_1 \neq \gamma_2$, 那么 $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \neq \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$

$$\left. \frac{E_2}{E_1} \right|_{t=0} \neq \left. \frac{E_2}{E_1} \right|_{t=\infty} \quad (1-14)$$

所以加上电压后,在两层介质之间有一个电压重新分配的过程,也就是说 C_1 、 C_2 上的电荷要重新分配。假设 $\epsilon_1 > \epsilon_2$, 而 $\gamma_1 < \gamma_2$, 那么在刚加上电压的瞬时即 $t = 0$ 时,则 $E_1 < E_2$, 而在稳态即 $t = \infty$ 时,那么 $E_1 > E_2$ 。由此可见,当 $t > 0$ 时,随着时间的增大, E_2 逐渐下降,而 E_1 逐渐上升,在 C_2 上的一部分电荷要通过 R_2 放掉,而 C_1 则要从电源再吸收一部分电荷——吸收电荷。由此可见,夹层的存在使介质的等值电容增大,损耗也增大。

图1-6画出了介电常数与频率的关系示意图。

三、电介质的介电常数

根据材料的极性不同,可分为非极性绝缘材料与极性绝缘材料。下面分别介绍它们的介

电常数。

(一) 非极性电介质

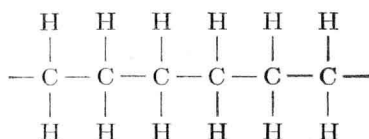
1. 气体介电常数 气体在压力不很大的情况下，分子之间的距离很大，相互作用力极小，在一般温度下，分子作布朗运动，使分子在空间各点出现概率相等。

根据绪论中的介绍，凡是单原子性气体、相同原子组成的双原子气体以及其它结构对称的中性分子，都是非极性电介质。它们没有固有电矩。气体介质中由于气体分子可以自由活动，所以不可能存在离子极化。因此，非极性气体的极化主要是电子式极化。其 $\epsilon = n^2$ 。表 1-1 列出几种非极性气体的介电常数 ϵ 和折射率 n 的数值。

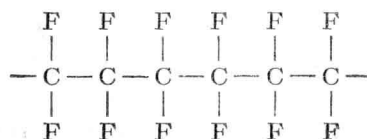
由表 1-1 可见，非极性气体的介电常数约等于 1。其 ϵ 随温度上升而略有下降。 ϵ 与频率变化无关，因此，电子在任何频率下都能产生位移极化。

2. 液体介电常数 中性或弱极性液体介质的极化主要是电子位移极化，所以 ϵ 较低，如 CCl_4 为中性液体，其 $\epsilon = 2.23$ 。 ϵ 值与频率关系同一般电子位移极化一样是无关系的。而 ϵ 与温度关系也是较小的。变压器油、电容器油等属于弱极性液体介质，其 $\epsilon \approx 2$ ，其 ϵ 值与频率和温度的关系与中性液体介质相似，它们不是没有偶极极化，而是因为粘度小，使偶极松弛极化表现不出来，仅在 10^6 Hz 以上的高频下才出现偶极松弛极化。

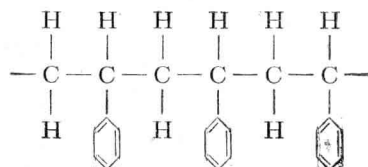
3. 固体介电常数 属于这一类的固体介质有聚乙烯 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 、聚四氟乙烯 $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ 等。它们的分子结构式如下：



聚乙烯



聚四氟乙烯



聚苯乙烯

从结构式可见，聚乙烯和聚四氟乙烯是结构完全对称的分子，而聚苯乙烯中以苯环取代了聚乙烯中的一个氢，结构不对称，但由于苯环本身是一个对称分子，所以取代氢以后使聚苯乙烯显示出较弱的极性。非极性固体介质主要是电子式极化，所以它们的 ϵ 与折射率 n^2 相

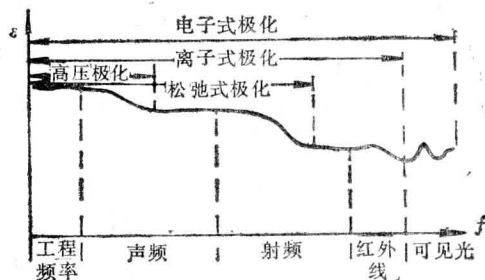


图1-6 介电常数与频率的关系示意图

表1-1 几种非极性气体的介电常数 ϵ 和折射率 n

气体名称	ϵ	n	n^2
氦(He)	1.000074	1.000035	1.000070
氢(H)	1.00027	1.00014	1.00028
氮(N)	1.00058	1.00030	1.00060
氧(O)	1.00055	1.00027	1.00054
乙烯(C_2H_4)	1.00138	1.00065	1.00130

等。如聚乙烯 $\epsilon = 2.3 \sim 2.4$, $n = 1.55$, $n^2 = 2.4 \approx \epsilon$; 聚苯乙烯 $\epsilon = 2.5 \sim 2.6$, $n = 1.5 \sim 1.6$, $n^2 = 2.3 \sim 2.5 \approx \epsilon$ 。

非极性固体介质的 ϵ 一般在 $2 \sim 2.5$ 之间。其介电常数与温度关系不大, 温度上升, ϵ 略有下降。

(二) 极性电介质

1. 气体 对于极性气体而言, 除了电子极化外, 由于存在固有电矩, 称为偶极子的气体分子, 它在电场作用下还有偶极极化。如水、醇、酯类等极性介质的蒸气, 即属于这一类。水蒸气在 170°C 时, $\epsilon = 1.0014$; 乙醇蒸气在 100°C 时, $\epsilon = 1.0051$ 。可见, 即使是极性气体, 其介电常数仍接近于1, 这主要是因为气体中分子密度非常小, 所以介电常数小。另一方面极性分子在气体中转动时所受摩擦阻力很小, 极化所需时间很短, 所以介电常数在电工频率范围内可以认为是不变的。 ϵ 与温度的关系, 由于温度升高, 体积膨胀, 单位体积中的极性分子减少, ϵ 应下降。同时, 由于偶极分子极化率 $\alpha = p/3kT$, 在温度升高时 α 下降, 这样 ϵ 也下降。所以总的来看, 温度上升介电常数下降。

2. 液体 极性液体电介质是指存在永久偶极矩的液体介质, 它除了电子位移极化外, 还有偶极极化, 因此一般来说, ϵ 要远大于 n^2 。所以极性介质的分子是以偶极极化为主。

当无外加电场时, 各偶极分子因为热运动而杂乱无章, 从宏观来看不显示极性。当加以外电场时, 偶极分子在电场方向定向, 这就引起了极化。

根据斯托克 (Stokes) 定律, 液体的摩擦系数 $\xi = 8\pi\eta r^3$ 。其中 η 为液体粘度, r 为极性液体分子小球的半径。由于偶极分子转动要克服分子间的摩擦系数 ξ , 所以当液体介质的粘度增大或分子半径增大时, 液体的摩擦系数也大, 也就是说分子转动不容易, 即有碍于极化。图1-7和图1-8中可见介电常数 ϵ 和温度、频率的关系。

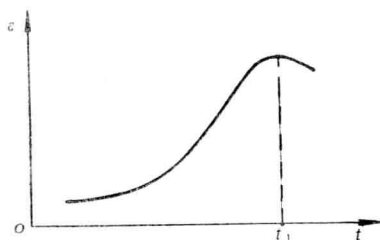


图1-7 极性液体介质的 ϵ 与温度关系示意图

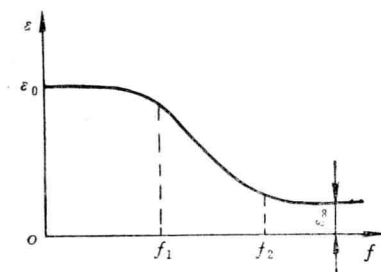


图1-8 极性液体介质的 ϵ 与频率 f 关系示意图

由图1-7可见, 介电常数与温度之间的关系有一最大值, 这是由于当温度逐渐升高, 液体的粘度逐渐下降, 分子间的摩擦系数也降低, 所以在电场作用下, 分子转动定向容易, 即极化加剧, ϵ 就上升。而当温度超过 t_1 时, 因为分子热运动太剧烈, 分子的定向反而困难, 因此 ϵ 又开始下降。

从图1-8可见, 在温度不变的情况下, 当频率很低时, 极性分子完全能跟上电场的变化而转向, 极化得到充分的发展, 所以 ϵ 最大, 相当于直流情况下的介电常数 ϵ_0 。当频率增大到 f_1 时, 偶极分子开始跟不上电场的变化, 极化发展不完善, ϵ 开始下降, 当频率升至 f_2 时, 偶极子来不及跟着电场转向, 因而这时只有电子式极化, 所以 ϵ 减小至 ϵ_∞ , 相当于只有电子极化时的介电常数。在常温下一般极性液体介质的 $\epsilon = 3 \sim 6$ 。