

材料科学导论

——融贯的论述

INTRODUCTION TO MATERIALS SCIENCE
—— AN INTEGRATED APPROACH

主编 冯 端 师昌绪 刘治国



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

材料科学导论——融贯的论述

Introduction to Materials Science ——An Integrated Approach

主编 冯 端 师昌绪 刘治国

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料科学导论——融贯的论述/冯端, 师昌绪, 刘治国
主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.5
ISBN 7-5025-3725-2

I. 材… II. ①冯…②师…③刘… III. 材料科学-
概论 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 013467 号

材料科学导论——融贯的论述
Introduction to Materials Science
——An Integrated Approach

主编 冯 端 师昌绪 刘治国

责任编辑: 陈志良

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社
材料科学与工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 47¼ 彩插 2 字数 856 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3725-2/TQ·1501

定 价: 90.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

材料是人类技术进步的标志。人们习惯用石器时代、青铜时代和铁器时代来表达人类文明史的不同阶段，而我们也亲身经历了从钢铁时代朝向以硅芯片为代表的电子材料时代的过渡。当今，材料被广泛地应用于各式各样的常规及高精尖技术：诸如机械、运输、建筑、能源、医疗、通信、计算等，发挥了十分关键的作用。而材料本身也品种繁多，五花八门：诸如金属与合金、半导体、电介质、陶瓷、玻璃、塑料、水泥乃至层出不穷的复合材料。材料科学与工程所探讨的是材料的制备、结构、性能与功效之间的相互关系，涉及的领域十分宽广，内容丰富多彩，但也头绪纷纭，令人有应接不暇之感。

和人类使用材料的漫长历史相比，科学家研究材料科学的历史比较短暂。由于实用的金属与陶瓷材料多半是多组元的复相物质，使得习惯于研究简单物质的科学家望之而却步。因而长期以来，材料的发展依靠匠师们穷年累月里汇聚起来的手艺、诀窍和经验。到 19 世纪中叶以后，转炉与平炉炼钢相继问世，钢铁生产开始成为大规模的企业。而钢铁热处理过程是影响钢铁质量的关键问题，亟需科学研究。科学家首先应用光学显微镜来观察抛光金属表面的显微组织的变化，确定了一些重要的物相，开辟了金相学这一学科。在 19 世纪，热力学与经典统计力学相继问世，对于这两个学科都有杰出贡献的科学家 J.W.Gibbs 于 1878 年发表了著名的长篇论文“论复相物质的平衡”(On the Equilibrium of Heterogeneous Substances)，从而对物理化学产生深远的影响，同时也为理解材料的相平衡的规律（包括相律），乃至相变动力学等重要问题，提供了必要的科学依据。由于 Gibbs 的论述抽象难懂，直到 19 世纪与 20 世纪之交，由于 H.W.B.Roozeboom 等的阐述，才将合金热力学建立起来，并将相图研究付诸实践，其中包括了一张大体上正确的铁-碳相图。1912 年之后 X 射线晶体结构分析技术的发展又将材料结构的研究推进到原子的尺度。这样，到 20 世纪 20~30 年代，基于物理化学的金属学作为一门学科得以建立。在 1925 年后，微观世界的基本规律——量子力学得以确立。在原子物理学范围内取得巨大成功之后，随将它应用于分子与化学键，开创了量子化学，又将它应用于固体，开创了固体物理学。这两门新学科的建立，为理解材料的键合与物性等问题，提供了充分的科学依

据。1936 年 N.P.Mott 与 H.Jones 的专著“金属与合金性质的理论”(The Theory of Properties of Metals and Alloys)问世,表明了应用量子力学对理解金属材料物性所取得的突破。从 20 世纪 30~50 年代,作为理解金属力学性质关键的位错理论得到科学界的确认。这样,A.H.Cottrell 的著作“理论结构金属学”(Theoretical Structural Metallurgy)于 1948 年问世,标志着基于当代科学成果的物理金属学或金属物理学已趋于成熟。20 世纪 50 年代电子显微镜薄膜透射技术的发展,为金属和其他材料的研究提供了强有力的工具,也收获了丰富的科学成果。1947 年晶体管的发明,又使半导体材料的研究成为科技界注意的焦点。和实用的金属材料的复杂相对照,实用的半导体材料是非同寻常的单纯:超高纯度与超高完整性的单晶。其制备和表征都对材料研究工作者提出了强有力的挑战,也提供了前所未有的发展机遇,它使材料研究向纵深推进。硅芯片的发展是科学与技术良好结合的标志,多种多样表面探测技术也是发展这种新型材料的副产品,它们大大地丰富了研究材料的武器库。对金属材料行之有效的多种研究方法也成功地向陶瓷材料的领域延拓。铁氧体与铁电体等新型功能材料也丰富了陶瓷学的内涵。1960 年 W.D.Kingery 的著作“陶瓷学导论”(Introduction to Ceramics)的问世也标志着物理陶瓷学的成熟。

在 20 世纪 60 年代初,美国许多大学建立了跨学科的材料研究中心,不同类型的材料在同一实验室平行地被研究,促进了不同材料学科的相互借鉴和融汇贯通。1949 年创刊的“金属物理学进展”(Progress in Metal Physics)于 1961 年更名为“材料科学的进展”(Progress in Materials Science),明确地指出,材料科学是在实用和理论上相当重要的领域,而金属物理学仅是其重要的组成部分,而非其全部。这是材料科学名称的首次提出。从此以后,许多大学的冶金系纷纷更名,有代表性的是 MIT 的冶金系,它于 1966 年更名为冶金与材料科学系,到 1975 年再度更名为材料科学与工程系。

金属、半导体和陶瓷之间的共同点较多:以晶态为主,辅以非晶态的玻璃。而以高分子为主的有机材料的发展途径和研究工具和无机材料有较大差异。天然高分子材料如棉布和丝绸沿用已久。19 世纪中硫化橡胶获得广泛应用,到 19 世纪末,人造丝也通行起来了。但高分子的科学研究始于 20 世纪。通过 H.Staudinger, R.Kuhn 和 P.J.Flory 等化学家的努力,高分子科学也趋于成熟,可以用 1953 年 Flory 写的“聚合物化学原理”(Principles of Polymer Chemistry)一书为标志。到 20 世纪 70 年代液晶物理学受到物理学界的关注,而随后液晶的光显示器走进了千家万户。也有不少物理学家介入高分子物理学的研究。1991 年, P.G.de Gennes 以其对液晶物理和高分子物

理的贡献获得了诺贝尔奖，在其获奖演说中强调了软物质研究的重要性，得到学术界的热切响应。20 世纪末软物质科学蓬勃发展，将液晶、高分子、胶体等研究领域贯通起来，和传统的硬物质科学成鲜明的对照。软硬兼顾，相得益彰，从而将无机材料科学与有机材料科学辩证地融合起来。

材料科学的基本原理植根于凝聚态物理学、物理化学与合成化学。但由于各种材料的分支学科的学术背景不尽相同，诸分支学科的汇总融合也有一个历史过程，不能一蹴而就。传统的材料科学著作也反映了这一历史情况，流于分门罗列、兼容并蓄，而未能熔铸成一整体。读过之后，难免使人有支离破碎，杂乱无章之感。因此，迄今为止，在全世界范围之内，尚欠缺一本能够概括材料科学的众多侧面，而又井然有序、条理清楚的著作。值此世纪之交，学科的交叉融合正在加速进行，这就为将材料科学融贯成为一门成熟的学科提供了必要的基础。这就是我们撰写这本书的时代背景和面临的挑战。

本书力图超越传统的处理方法，引入连贯统一的理论框架来概括不同类型材料丰富多彩的特征，希望能够做到既充分反映了材料的多样性，又体现了科学在概念上的统一性。为了本书主体鲜明，纲举目张，就不得不删除枝节，突出主干。因而本书的重点就放在材料本身的规律性上，对表征材料的实验技术和制备材料的具体工艺只是略有涉及，未作详论。我们并不低估这些问题的重要性，而是认为这部分内容可以构成独立的专著。这本书虽然是众多作者合作的产物，但我们力图贯彻对于材料科学整体化观点，成为一本具有融贯性的论述。由于我们才疏学浅，编写过程十分仓促，尚希各位专家学者给予批评指正。

本书的编撰得到国内材料学界许多专家学者的参与和支持。其中包括中科院金属所的叶恒强院士，中南工业大学金展鹏教授及刘立斌博士，清华大学熊家炯教授及朱嘉麟教授，南京工业大学曾燕伟教授；南京大学的翟宏如教授，李齐教授，袁仁宽教授，丁世英教授，王牧教授，王慧田教授，张荣教授，马余强教授，陈延峰教授，韩民副教授，吴迪博士，濮林博士，杨斌博士等。特别值得注意的是，本书既凝聚了不少老中年专家的心血、学识和智慧，也发挥了许多有才华的青年科学家（其中有 4 位长江计划特聘教授）的探索精神与创新思维。我们特别感谢北京科技大学柯俊院士对本书的编写给予的关怀和支持，他在百忙之中还对书稿中涉及材料发展史方面的内容予以审阅；我们也感谢中国科技大学侯建国教授所提供的图片，我们还感谢参加 2000 年夏在南京召开的《材料科学导论》研讨会专家们对编写本书所提出的宝贵意见和热情鼓励。国内材料科学界还有许多科学家对本书的编写提

出了建议及提供图片资料，使我们获益匪浅。

南京大学材料科学与工程系和南京大学物理系对本书的撰写曾给予长期支持。南京大学材料科学与工程系，南京大学物理系，南京大学固体微结构实验室的同事们对本书提出了许多有益的建议。南京大学相关科研组的研究生在书稿的资料收集、文字加工、绘图等方面做了大量工作：特别是殷春荣、周岚、杨颖三位同学更为此付出了辛勤的劳动；吕鹏工程师也参加了绘图等工作；杨颖同学还绘制了彩图。编者对这些单位和个人的无私帮助与深情厚谊表示衷心的感谢。

南京大学百年校庆在即，正是南京大学良好的学术环境为本书的完成提供了重要条件。我们谨以此书作为微薄的礼物献给南京大学百年校庆。

冯 端 师昌绪 刘治国

2002 年元月



夫狮子



冯 端

1923年生于江苏苏州。物理学家。中国科学院院士，第三世界科学院院士。现任南京大学物理系教授，固体微结构物理国家重点实验室名誉主任。我国著名的凝聚态物理学家。在晶体缺陷、结构相变，非线性光学晶体的准位相匹配，纳米结构材料等方面的科学研究取得了重要成果；并以金属物理与凝聚态物理的科学著作闻名于世。科学成果曾获1982年国家自然科学二等奖，1996年国家自然科学三等奖，1998年何梁何利科学进步奖，1999年陈嘉庚数理科学奖；科学著作获得1997年国家科学技术进步二等奖，1998年国家科学技术进步三等奖。



师昌绪

1920年生于河北徐水。材料科学家。中国科学院院士，中国工程院院士，第三世界科学院院士。1945年毕业于国立西北工学院，1948年留学美国，获冶金学博士学位，1955年回国。是我国高温合金奠基人之一。获国家级奖10多项。曾任中国科学院金属研究所所长，中国科学院技术科学学部主任，中国工程院副院长，国家自然科学基金委员会副主任。多次主持制定我国先进材料规划、国家重大科学工程和国家重点实验室及工程中心立项等工作。创建多种优秀期刊并任主编，发表论文300余篇。



刘治国

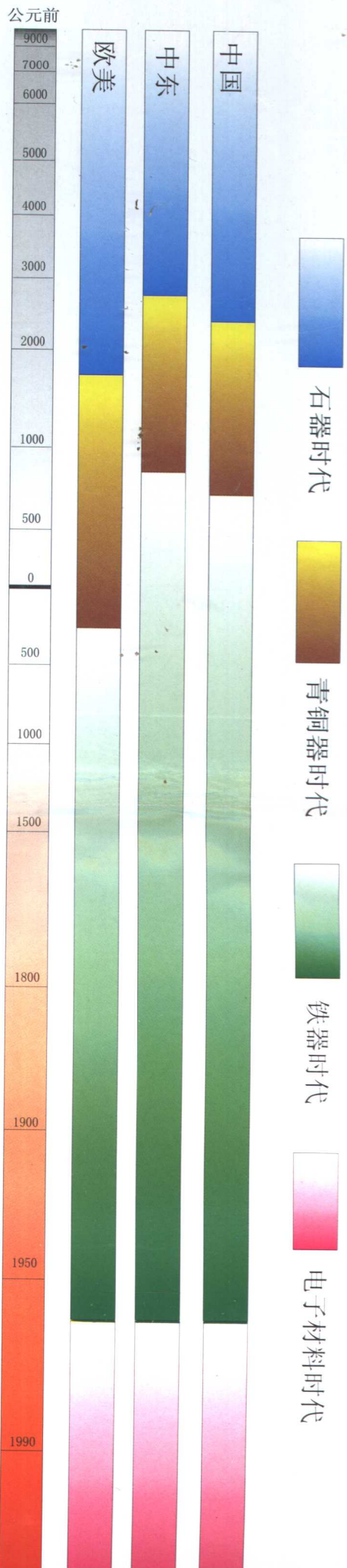
1943年生于河北故城。德国哥廷根大学理学博士，南京大学物理系及材料科学与工程系教授，现任国家八六三计划新材料领域专家委员会委员，国家重点基础研究发展规划材料领域咨询专家。主要从事材料物理，特别是铁电与介电材料，氧化物薄膜及其异质外延，金属间化合物的结构与性质等方面的研究工作，发表论文200余篇，获部级科技进步奖三项，参著专著三部。



叶恒强

1940年生于广东番禺。中国科学院院士。毕业于北京钢铁学院物理化学系，中国科学院金属研究所研究员，曾任中国科学院金属研究所所长。主要从事材料结构的电子显微分析，发表论文200余篇，获国家自然科学基金四项。第三、四届全国自然科学基金会委员，2000年起任中国电子显微镜学会理事长。

材料与文明



石斧



商代司母戊鼎



唐三彩骆驼



钢中的马氏体及其精细结构



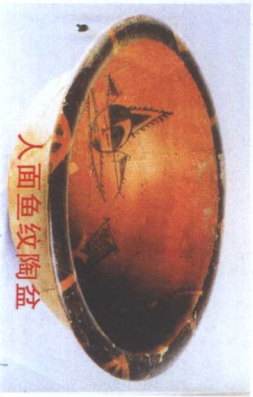
球墨铸铁铸造组织



最早的晶体管



C_{60} 晶格的STM图像



人面鱼纹陶盆



沧州铁狮子



高温合金柱晶组织



1995年的硅芯片

14562111

元素周期表

58	140.12	¹³⁶ 99 1071	铈 Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Cerium
59	140.9077	1374 1285	镨 Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	Praseodymium
60	144.24	1341 1289	钕 Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	Neodymium
61	(145)	1375 1204	钐 Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	Promethium
62	150.4	1364 1045	钐 Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	Samarium
63	151.96	1370 1090	铕 Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	Europium
64	157.25	1389 1088	钆 Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Gadolinium
65	158.9254	1346 1630	铽 Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	Terbium
66	162.50	1483 1835	镝 Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	Dysprosium
67	164.9304	1298 1743	钬 Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	Holmium
68	167.26	1316 1195	铒 Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	Erbium
69	168.9342	1230 1828	铥 Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	Thulium
70	173.04	1467 1097	镱 Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	Ytterbium
71	174.9617	1468 1936	镱 Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	Lutetium

内 容 提 要

传统的材料科学著作往往拘泥于材料科学发展历史过程，分割为金属材料科学，无机非金属材料科学（或陶瓷科学）及有机高分子材料科学三大版块来论述，显得支离破碎，缺乏材料科学作为一门日趋成熟学科应有的整体感和系统性。金属与无机非金属材料，具有晶态或非晶态的共同特征，较易认同；而原本无机与有机材料之间距离较大，缺乏沟通。但由于当代软物质科学崛起之后，软硬兼顾，殊途同归，材料科学的整体感和系统性得到了充实和加强。为此，作者在国内外材料界首次超越传统的处理方法，引入连贯统一的理论框架来概括不同类型材料丰富多彩的特征，对材料科学进行融汇贯通的论述，强调不同类型材料的共同基础。

本书对全局“综览”之后分四篇来论述：第一篇为“材料的结构”。首先揭示了理解材料结构的主要线索，然后分别论述了晶态（包括了准晶）和晶态以外（包括玻璃与软物质）的结构。接着四章讨论了材料的实际结构，其中包括了点缺陷，位错与向错，表面与界面，以及多层次与非均质结构。第二篇为“材料的物性”。在介绍了理解物性的必要理论基础之后，逐章论述了输运性质，磁性，铁电性，超导电性，光学性质与力学性质。第三篇为“材料制备的科学基础”。在简单介绍材料制备技术之后，分章论述了相图，扩散与固相反应及相变的基本原理。进而讨论了材料制备的前沿问题，诸如外延生长，生长界面的稳定性（枝晶与分形生长）和软物质的自组织。最后殿以“展望”一篇，分别对材料表征，材料设计，计算相图和新材料探索等方面的前沿问题进行了综述和展望。

全书视野开阔，论述融贯，内容新颖，可以作为从事材料科学和相关学科研究工作者和高等院校师生的参考书。

目 录

综览	1
----	---

第 1 篇 材料的结构

第 1 章 结构问题的不同侧面	17
1.1 键合	17
1.1.1 原子结构和周期表	17
1.1.2 离子键	20
1.1.3 共价键	23
1.1.4 分子	25
1.1.5 金属键	27
1.1.6 弱键	28
1.2 对称性	29
1.2.1 对称操作	29
1.2.2 对称与不对称	30
1.2.3 对称元素的组合	31
1.3 对称破缺——无序与有序	34
1.3.1 概念的引入	34
1.3.2 从概念到现实——有序-无序转变的实例	35
1.3.3 能与熵的角逐——有序-无序转变的物理根源	38
1.3.4 实际结构——有序相中的缺陷	40
1.4 结构与信息	41
1.4.1 信息	41
1.4.2 遗传信息的载体——DNA 分子	42
1.4.3 蛋白质分子	44
参考文献	46
第 2 章 晶态	47
2.1 周期结构和点阵	47
2.1.1 点阵	48
2.1.2 点阵与点群的类型	49
2.1.3 点阵的几何关系	53

2.1.4 对称性对物性常量的制约	54
2.2 空间群	55
2.2.1 晶体的微观对称性	55
2.2.2 空间群	56
2.2.3 空间群的国际符号	57
2.2.4 晶体结构的描述	58
2.3 若干晶体结构的实例	60
2.3.1 堆积结构	60
2.3.2 键联结构	62
2.3.3 钙钛矿结构及其家族	65
2.4 超出空间群的结构	67
2.4.1 色群和磁结构	67
2.4.2 无公度调制结构	67
2.4.3 准晶和 Penrose 拼砌	68
参考文献	70
第3章 非晶态与液晶态	71
3.1 导向非晶态	71
3.1.1 熔化	71
3.1.2 玻璃化转变	73
3.1.3 位置无序的统计描述	75
3.2 无机玻璃	78
3.2.1 无规密堆模型	78
3.2.2 无规网络模型	79
3.2.3 硫系玻璃	81
3.3 聚合物	82
3.3.1 聚合物的结构和构型	82
3.3.2 无规行走的线团模型	84
3.3.3 溶胀的线团	85
3.3.4 交联	87
3.4 液晶态	88
3.4.1 概述	88
3.4.2 向列相和胆甾相	91
3.4.3 近晶相和柱状相	91
3.4.4 溶致液晶(自组装膜的有序结构)	92
3.4.5 聚合物的有序结构	94

参考文献	96
第4章 点缺陷	97
4.1 空位与填隙原子	97
4.1.1 热平衡态的点缺陷浓度	97
4.1.2 点缺陷的形成能	98
4.1.3 点缺陷的迁移激活能	99
4.2 点缺陷的产生	100
4.3 离子晶体中的点缺陷与色心	103
4.3.1 离子晶体中的点缺陷	103
4.3.2 离子导电和超离子导电现象	104
4.3.3 色心	105
4.4 杂质原子	108
参考文献	110
第5章 位错与向错	111
5.1 晶体中位错的几何特征	112
5.2 位错的弹性性质	116
5.3 位错核心结构	118
5.4 位错与其他缺陷之间的交互作用	121
5.4.1 位错间的交互作用	122
5.4.2 位错与溶质原子间的交互作用	123
5.4.3 位错与自由表面的交互作用	124
5.5 位错的产生和增殖	126
5.5.1 位错的产生	126
5.5.2 位错的增殖	128
5.6 向错	131
参考文献	134
第6章 表面与界面	135
6.1 晶体的表面	135
6.1.1 晶体外形与表面微观形貌	135
6.1.2 表面弛豫与重构	138
6.1.3 技术晶体的表面	141
6.1.4 纳米粒子的表面	142
6.2 平移界面	143
6.2.1 堆垛层错	143
6.2.2 反相畴界	147

6.2.3 晶体学切变面	150
6.3 孪晶界面	152
6.3.1 反映孪晶界面	152
6.3.2 旋转孪晶界面	155
6.3.3 铁电畴界	155
6.4 晶界	158
6.4.1 小角度晶界	158
6.4.2 大角度晶界	162
6.5 相界	164
参考文献	166
第7章 多层次与非均质材料	168
7.1 非均质材料	168
7.1.1 概述	168
7.1.2 非均质材料的微结构特征	169
7.1.3 有效媒质近似——二相合金微结构与物性 关联问题处理实例	173
7.1.4 非均质介观结构实例	174
7.2 结构的几何相变：逾渗	183
7.2.1 逾渗的概念	183
7.2.2 逾渗的若干实例	185
7.3 无规结构：分形几何	186
7.3.1 支离破碎世界的描述	186
7.3.2 物质结构中的分形	188
参考文献	190

第2篇 材料的物性

第8章 理解物性的基本概念	191
8.1 量子特征	191
8.1.1 波粒二象性	191
8.1.2 经典统计与量子统计	193
8.2 固态电子理论	198
8.2.1 金属自由电子理论	198
8.2.2 能带概念的引入	199
8.2.3 布里渊区与能态密度	202
8.3 晶格振动理论	205

8.3.1	简谐近似	205
8.3.2	爱因斯坦模型与德拜模型	206
8.3.3	格波与晶格振动模	208
8.4	相互作用的电子体系	210
8.4.1	准粒子体系	210
8.4.2	强磁性 with 超导电性	211
8.4.3	强关联电子体系	214
	参考文献	216
第 9 章	输运性质	217
9.1	金属与合金的输运性质	217
9.1.1	经典电导理论	218
9.1.2	量子电导理论简介	219
9.1.3	电导的实验研究	221
9.1.4	热电效应	223
9.2	半导体的输运性质	224
9.2.1	半导体的能带	225
9.2.2	载流子和费米能级	226
9.2.3	迁移率和散射	230
9.2.4	霍尔效应	231
9.2.5	p-n 结	233
9.2.6	金属与半导体接触	235
9.2.7	光电导与光伏效应 (太阳能电池)	238
9.2.8	晶体管	239
9.2.9	量子半导体器件	242
9.3	聚合物、非晶态材料等的输运性质	244
9.3.1	导电聚合物	244
9.3.2	非晶态半导体	248
9.3.3	离子晶体	251
	参考文献	253
第 10 章	磁学性质	254
10.1	材料磁性来源与分类	255
10.1.1	原子磁矩	255
10.1.2	材料磁性概述和分类	258
10.2	磁有序与交换作用	264
10.2.1	铁磁有序	264