



当代
杰出青年
科学文库

非均质材料物理

——显微结构—性能关联

南策文 著



科学出版社
www.sciencep.com

当代杰出青年科学文库

非均质材料物理

——显微结构-性能关联

南策文 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要论述非均质材料显微结构-性能关联,在一个基本理论框架内详细论述非均质材料显微结构与多种性能(物理输运和力学性能,包括了线性、非线性、线性耦合、非线性耦合等)之间定量关系。全书共11章。主要内容涉及:非均质材料(如复合材料、多晶材料)显微结构特征(第二章)、材料性能的逻辑分析(第三章)、显微结构与性能关系的一般理论基础——多重散射理论(格林函数技术)及近似(第四章)、线性物理输运性能的处理(第五章)、界面问题(第六章)、线弹性问题(第七章)、非线性物理输运性能问题(第八章)、弹塑性问题(第九章)、多场耦合效应(第十章)、非线性耦合效应(第十一章)。

本书可供从事材料科学与技术、材料物理和力学的研究生、教师、科技工作者阅读参考,也可作为有关专业研究生的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

非均质材料物理:显微结构-性能关联/南策文著. —北京:科学出版社, 2005

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 7-03-015156-9

I. 非… II. 南… III. ①材料,非均质-显微结构-研究 ②材料,非均质-物理性能-研究 IV TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第018617号

责任编辑:鄢德平 贾瑞娜/责任校对:李奕莹

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

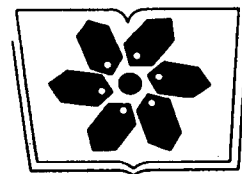
2005年9月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2005年9月第一次印刷 印张: 19 1/2

印数: 1—2 500 字数: 356 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)



中国科学院科学出版基金资助出版

《当代杰出青年科学文库》编委会

主 编 白春礼

副主编 (按汉语拼音排序)

程津培 李家洋 谢和平 赵沁平 朱道本

编 委 (按汉语拼音排序)

柴玉成 崔一平 傅伯杰 高 抒 龚健雅

郭 雷 郝吉明 何鸣鸿 洪友士 胡海岩

康 乐 李晋闽 罗 毅 南策文 彭练矛

沈 岩 万立骏 王 牧 魏于全 邬江兴

袁亚湘 张 杰 张 荣 张伟平 张先恩

张亚平 张玉奎 郑兰荪

序 言

非均质材料包括各类复合材料、多晶材料以及纳米材料等，它们的许多宏观性能不仅取决于原子尺度上的微观结构，而且更大程度上取决于更宽尺度范围内($\text{nm}-\mu\text{m}$)的显微结构(microstructure)，其显微结构与性能关联也一直是材料科学及相关学科的研究前沿课题之一。关于材料显微结构的形成、演变与表征已有许多专著，如论述材料显微结构的形成和演变过程(包括凝固、沉淀、烧结、相变等)的《金属物理学》、《陶瓷导论》、《固体相变》等，以及论述材料显微结构检测与表征方面的专著。但是，对材料显微结构-性能定量关联这个重要论题缺乏系统的描述。迄今，已有大量的工作从不同的侧面、针对不同体系、用不同的方法对材料显微结构-性能关联进行了研究，它们散见于众多的文献中。

该书以《非均质材料物理——显微结构-性能关联》为题，尝试系统阐述材料显微结构与性能关联的定量描述和预示，在一个统一的物理框架中，从材料科学与技术角度系统论述非均质材料显微结构与各种宏观性能(物理输运和力学性能，包括了线性、非线性、物理-力学多场耦合、非线性耦合等)之间的定量关联。作者以自己多年研究工作为基础，同时综合参考了国际上有关文献和新进展，书的内容丰富。在处理方法上，作者力求理论简化、易懂和实用，强调理论方法与实际材料问题紧密结合。在论述中，则主要侧重于方法的实际应用，以一些重要的实际材料为例，给读者展示了如何运用一个统一的普适性方法来解决各种实际的材料显微结构与性能定量关联问题。该书系统论述的材料显微结构与性能定量关联是介于从原子尺度上的凝聚态物理学理论描述到工程材料宏观实验研究的一个桥梁，它把凝聚态物理学外延伸到具更宽尺度范围内的显微结构层次，把理性、定量的物理基础引入实际材料显微结构-性能关联的经验、定性研究中，为实现从微观到宏观的结构-性能关联的完善描述提供一个重要中介基础。

赵东林

中国科学院院士

清华大学校长

2004年12月于清华大学

前 言

材料显微结构物理是研究材料在显微结构层次上发生的现象,包括显微结构的形成与表征、显微结构与性能之间关系,及进一步的材料显微结构设计(裁剪)。显微结构是指在纳米至微米,甚至达到毫米级的宽广尺度范围的材料结构,它有别于在晶胞尺度、原子尺度上的微观结构。显然,它比构成固体物理学基础的晶体结构要大得多。材料的许多宏观性能不仅取决于原子层次上的微观结构,而且更大程度上取决于更宽尺度范围内的显微结构。关于材料显微结构的形成、演变与表征已有许多专著,如论述材料显微结构的形成和演变过程(包括凝固、沉淀、烧结、相变等)的《金属物理学》、《陶瓷导论》、《固体相变》等,以及论述材料显微结构的几何描述的定量体视学、显微结构检测与表征方面的专著。但是,对材料显微结构-性能定量关系这个重要论题缺乏系统的描述。迄今,已有大量的工作从不同的侧面、针对不同体系、用不同的方法对材料显微结构-性能关联进行了研究,它们散见于众多的文献中。这一领域头绪繁多,初学者常常感到很难入门,即使是从事材料显微结构-性能研究的工作者,有时也会觉得很难找到有关系统论述材料显微结构-性能定量关联的资料,因此有必要出版一部较全面介绍材料显微结构-性能关联方面的书。

本书试图系统阐述材料显微结构与性能关系,其目的是希望架设从在原子尺度上对材料微观结构-性质关系的凝聚态物理学理论描述到工程材料宏观实验研究的一座桥梁,把理性、定量的物理基础引入实际材料显微结构-性能关系的经验、定性研究中。当然,这个目标过高,仅通过本书的一次尝试是难以完全实现的。但是一旦建立一个框架以及有了这种尝试,抛砖引玉,经过许多材料科学家的共同努力将会实现从微观到宏观的结构-性能关联的完善描述的目标。本书另外的目的是通过对材料显微结构-性能关系定量叙述的物理论述,让有兴趣的读者去了解掌握材料显微结构物理学的基本方面,以及借助于适当的参考文献给读者一个有关材料显微结构-性能定量关系的最新物理诠释。在这个领域,还不断有新的结果和发现在文献和会议上报道,因此,本书有些内容迟早会变得陈旧过时,但愿其基本原理有生命力,并不断得到更新。

在近二十年的科学研究和学习中,我一直主要围绕材料显微结构物理(学)这个主题开展工作,陆续发表了一些论文。在1993年,曾应邀以该主题在国际材料科学评论系列《Progress in Materials Science》上撰写了一个长篇评论。近来,在国内外多所大学,也就此主题的不同方面作了报告。在一些朋友的建议下,我在

这些工作的基础上写就此书。尽管这本书主要是基于我们自己的研究工作和我较为熟悉的重要文献(由于我的疏忽,我对没有被引用到的相关文献的作者表示歉意!)而写成的,但当我着手写时,才真正感觉到写一本书,一本有深度的书的确很难。这里面凝聚了许多人的贡献和支持,没有这些,我是完不成这部著作的。我谨以此书献给他们——所有帮助和支持过我的友人。

我进入材料显微结构与性能研究领域,起因于我的老师诸培南教授。在做大学毕业论文和读研究生期间,他一直传授我关于无机材料显微结构与性能方面研究的知识。尽管我迄今还没能具备他那种对无机材料显微结构极为敏锐的观察力和透彻的分析力,但他却传授了我无机材料显微结构与性能方面实际问题的研究方法并培养了我无尽的研究兴趣。1984年底在与诸培南教授共同探讨玻璃结构问题过程中,我第一次接触到渗流(逾渗)理论,从此我又从无机材料显微结构与性能的实验研究转向了对此问题较为基础的研究,即用现代物理方法研究无机材料显微结构与性能定量关系,这也一直得到了他的热情鼓励。在1986年后的几年中,我又有幸得到了李荫远院士的指点、鼓励和大力支持。

在原武汉工业大学任教并从事该领域的研究工作的十多年中,我得到了许多老师和同事的大力支持,特别是在与袁润章、欧阳世翥老师,及张清杰、童金章、蔡克峰等教授的共同探讨中增长了对这个问题的兴趣。在完成此书的过程中,我得到了清华大学的许多老师和同事的帮助,这里浓厚的学术气氛总是令人受益。

多年来,我也有幸得到了许多前辈的多方关怀和热情鼓励,这也是我的研究工作得以顺利开展的重要动力来源。肖纪美院士和朱静院士为本书的出版基金申请做了书面举荐;肖老多次就书中有关内容提出了具体意见和期望。

我特别要感谢清华大学校长顾秉林院士,他在百忙中审阅了书稿,提出了中肯意见和建议,并为本书作序。

对材料基础问题的共同兴趣,使我和金伏生教授之间合作良好,本书中关于材料耦合性能的内容反映了这种良好合作的成果。不幸的是,他于1993年病故,致使我们之间的合作中断,但他对科学问题研究的坚韧不拔的精神一直激励着我。

本书中部分工作是我在美国和德国做合作研究期间完成的,其中在与 David Clarke(University of California at Santa Barbara), George Weng(Rutgers University), Rainer Birringer(University of Saarlandes), Herbert Gleiter(Research Center Karlsruhe), Douglas Smith(Nanoporous Materials, New Mexico)等教授的友好合作、争论中获得了丰富的知识。

多年来,我的工作得到了国家自然科学基金委员会、科技部、教育部的支持。本书的出版得到了中国科学院科学出版基金的资助。感谢同我一起工作过的助手、

研究生和博士后，经过他们的努力，一些想法才得以在实验中实现。刘刚博士帮助重画了大部分插图，在此表示感谢。最后，要特别感谢我妻子和儿子多年来的理解和全力支持。

由于作者学识疏陋，书中错误和不妥之处在所难免，尚祈读者批评指正。

南策文

2004 年于清华园

目 录

序言

前言

第一章 绪论	1
1.1 非均质材料物理的研究内容	1
1.2 复合效应、显微结构-性能关联	3
1.2.1 $1+1>2$ 复合效应——旧貌换新颜：显著增强的功能	4
1.2.2 $0+0>0$ 复合效应——无中生有：产生新功能	8
1.2.3 显微结构-性能关联	10
1.3 材料显微结构-性能关联理论方法概述	11
1.4 本书内容安排	14
参考文献	14
第二章 材料显微结构特征	16
2.1 典型材料显微结构	16
2.2 材料显微结构要素	20
2.2.1 局部微域的性质	20
2.2.2 相对含量	21
2.2.3 形状	22
2.2.4 尺寸	23
2.2.5 取向	24
2.2.6 相关函数	26
2.3 显微结构中几何相变	29
2.3.1 基本概念：标度律(scaling laws)和普适性(universality)	29
2.3.2 临界体积分数 f_c	32
2.3.3 不规则结构的统计分形特性	37
2.4 界面	38
参考文献	41
第三章 材料性能的逻辑分析	43
3.1 基本和性能	44
3.2 耦合性能	45
3.3 合性能	47

3.4 积性能	48
3.5 终极性能	49
3.6 性能的对称性与张量表示	49
3.7 性能的正与负	51
参考文献	53
第四章 宏观性能的颗粒多重散射理论一般描述	55
4.1 混合法则	55
4.2 格林函数问题	57
4.3 单颗粒散射问题	60
4.3.1 局部场	60
4.3.2 调整格林函数	61
4.3.3 有效性能一般精确解	66
4.4 多颗粒散射问题	67
4.5 基本近似解	68
4.6 波传播问题的散射理论解	71
参考文献	72
第五章 线性物理输运性能	74
5.1 各向同性非均质材料有效输运性能 ATA 解	74
5.1.1 基本 ATA 公式	74
5.1.2 ATA 公式的衍变	79
5.1.3 高阶 ATA 型公式	82
5.2 各向同性非均质材料有效输运性能 CPA 解	86
5.2.1 基本 CPA 公式	86
5.2.2 改进的 CPA 公式	87
5.2.3 CPA 与 ATA 公式比较	91
5.3 各向异性非均质材料有效性能	92
5.3.1 ATA 基公式	92
5.3.2 CPA 基公式	95
5.3.3 任意随机变化	96
5.4 非均质材料输运性能的频率依赖性	97
5.5 渗流转变	101
5.5.1 标度关系	101
5.5.2 临界指数的非普适性	104
5.5.3 标度关系的应用	107
5.6 线性物理输运性能在外场作用下的变化	109

参考文献	113
第六章 线性物理输运性能中界面作用	116
6.1 两种非完美界面的定义及处理	116
6.2 I-型非完美界面的作用	118
6.2.1 热传导中界面效应	118
6.2.2 介电多晶中晶界效应	134
6.3 II-型非完美界面的作用	140
6.3.1 复合固体电解质中界面效应	140
6.3.2 界面渗流模型	145
参考文献	146
第七章 弹性模量	148
7.1 弹性模量与材料对称性	148
7.2 细观力学及其与颗粒散射理论的关系	150
7.2.1 弹性模量的细观力学一般结果	150
7.2.2 细观力学与颗粒散射理论之间的联系	151
7.3 各向同性材料的弹性模量	152
7.3.1 ATA 公式及衍变	152
7.3.2 CPA 公式及衍变	156
7.4 各向异性材料的弹性模量	158
7.4.1 1-3 型复合材料	158
7.4.2 2-2 型叠层复合材料	161
7.4.3 立方晶体颗粒复合材料和多晶体	162
7.5 弹性渗流转变	163
7.6 界面作用	165
7.6.1 滑移性界面	165
7.6.2 各向同性颗粒复合材料	167
7.6.3 纳米晶	171
7.7 动态弹性模量和黏弹问题	174
参考文献	174
第八章 非线性物理输运性能	176
8.1 三次非线性光学响应	176
8.1.1 三次非线性光学现象解析	177
8.1.2 颗粒散射理论解	179
8.2 强非线性电导	181
8.2.1 一般表述	181

8.2.2 非线性 ZnO 陶瓷	183
8.2.3 ZnO 陶瓷非线性电导的 CPA 模拟	185
参考文献	191
第九章 弹塑性形变	192
9.1 弹塑性问题	192
9.2 位错塑性模型	195
9.3 连续塑性模型	197
9.3.1 颗粒散射理论解	197
9.3.2 ATA 和 CPA 公式	198
9.4 连续塑性-位错塑性耦合模型	204
9.5 颗粒断裂的影响	206
参考文献	211
第十章 多场线性耦合效应	212
10.1 多场线性耦合效应一般描述	212
10.2 热电效应	215
10.3 压电效应	218
10.3.1 简单混合法则	218
10.3.2 非均质压电材料有效压电性一般解	220
10.3.3 1-3 型压电复合材料的 ATA 和 CPA 公式	222
10.3.4 压电陶瓷	229
10.3.5 压电复合材料	232
10.4 热释电、热膨胀、热容	237
10.4.1 一般解	237
10.4.2 热膨胀系数和热容	238
10.4.3 热释电性	239
10.5 乘积耦合效应	242
10.5.1 压电-热膨胀之间乘积作用: 热释电性	242
10.5.2 压电-压磁之间乘积作用: 磁电效应	243
参考文献	249
第十一章 非线性耦合效应	251
11.1 磁致伸缩	251
11.1.1 非均质材料磁致伸缩一般解	252
11.1.2 多晶体的磁致伸缩	255
11.1.3 颗粒复合材料的磁致伸缩	258
11.1.4 各向异性复合材料的磁致伸缩	262

11.1.5 纳米软磁合金的磁致伸缩	264
11.2 电致伸缩	267
11.2.1 电致伸缩系数	267
11.2.2 非均质材料电致伸缩系数的一般解	268
11.2.3 陶瓷的电致伸缩	270
11.2.4 各向同性颗粒复合材料的电致伸缩	272
11.2.5 各向异性复合材料的电致伸缩	276
11.3 巨磁电效应	277
11.3.1 非线性磁致伸缩-压电耦合磁电效应一般解	277
11.3.2 Terfenol-D/压电两相颗粒复合材料	279
11.3.3 Terfenol-D/压电陶瓷/高分子三相颗粒复合材料	284
11.3.4 Terfenol-D/压电两相叠层复合材料	285
参考文献	287
索引	289

第一章 绪 论

1.1 非均质材料物理的研究内容

材料科学与工程系统由四个方面、三个关联链组成(图 1.1)^[1]: ①过程/工艺-结构关联(即结构的形成过程); ②结构-性质/性能关联; ③性质/性能-效能关联, 这是材料器件/构件宏观研究问题。显而易见, 材料结构与性质/性能关系是材料科学研究的中心议题。许多材料(如各类复合材料和多晶材料)结构具有从原子尺度到宏观尺度的多尺度、多层次特征, 这些材料的结构与性质/性能关系十分复杂、难以预见。根据材料结构的不同尺度特征, 通常从以下两个不同尺度层次上对结构-性质/性能关联进行研究。

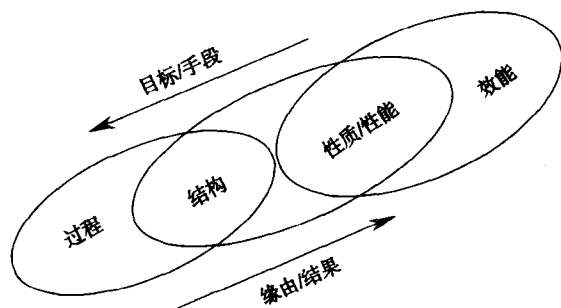


图 1.1 构成材料科学与工程系统的三个关联链^[1]

第一个尺度层次是微观原子尺度, 在这个尺度水平上研究材料的组成-微观结构(电子、原子、分子结构)-性质关系, 解释材料的各种特性, 阐明其规律性, 这是固体物理(凝聚态物理)、量子化学等基础学科的基本任务。近来, 国际上主要把这个领域的研究称之为“计算材料科学”(computational materials science)^[2]。

第二个尺度层次是较为“宏观”的显微结构(microstructure)^①尺度, 显微结构

① 显微结构是国内材料界对 microstructure 的通常称谓, 有时也被称之为显微组织结构(主要是针对金属材料); 在国内固体力学界, 则多被称之为细观结构; 在国内固体物理界, 则多被简称之为微结构。

是指约在几个纳米^①以上,甚至达到毫米级的宽广尺度范围的材料结构,它有别于在晶胞尺度、原子尺度上的微观结构。显然,它比构成固体物理学基础的晶体结构要粗。材料在这个显微结构层次上发生的现象即是材料显微结构物理学^[5,6]的研究内容,它主要包括显微结构的形成与演变及表征、显微结构与性能之间关系及进一步的材料显微结构设计(裁剪)。

关于材料显微结构形成与演变及表征的相关基本原理已有许多专著论述,如论述无机材料显微结构的形成和演变过程(包括凝固、沉淀、烧结、相变等)的《金属物理学》、《陶瓷导论》、《固体相变》等,论述材料显微结构的几何描述的定量体视学、显微结构检测与表征方面的专著。材料显微结构形成与演变知识是工业中设计材料制备、处理工艺的基础,预言和控制显微结构形成与演变是材料科学的一个主要挑战。近些年来,随着计算机及理论方法的发展,人们对一些材料结构形成进行了较成功的计算机模拟,但是由于实际问题的复杂性,对理解和控制材料微结构的形成以及它们随温度、应力和其他外场的演变仍是今后的一个主要方向。这方面的论述超出了本书的范围,在此不再叙述。

除理想单晶和均质无序体系外,几乎所有材料中形成的显微结构都是非均匀(inhomogeneous)或非均质的(heterogeneous),如各类复合材料、多晶材料(如陶瓷、多晶金属和合金)、多孔介质、纳米材料、非均质无序体系、多层材料、软材料(如电流变体与磁流变体)等。同均匀均质材料相比,这些材料具有复杂的多层次结构。很自然的一个焦点问题是这些复杂显微结构对材料宏观性能又起到何种作用?现已普遍认识到,材料的宏观性能不仅取决于原子层次上的短程有序性,而且更大程度上还取决于材料的显微结构,即具有同一短程有序性的微域(或称之为组元,如相、颗粒、畴等)的含量、取向、尺寸、形状、不同组元之间的界面、相邻组元之间的相关、连接度、拓扑排列这些几何和拓扑两方面因素。因此,材料的各种有效性能实际上是由这些许许多多的组元的各种特性的某种集成在宏观上的反映。如果材料中非均匀性变化了,亦即它的显微结构详情发生了变化,则这种集成结果也随着发生变化,材料宏观性能则表现出差异。

广义上讲,也可把这种具有一定显微结构特征的非均匀或非均质材料统称为“复合材料”,例如多晶体是复合材料的一个特例,它可看成是由晶粒相异的单相颗粒组成的复合材料。本书论述的对象即是广义上的“复合材料”,也可称之为多尺度材料(multiscale materials)或多层次结构材料(multilevel structured materials)。它们的重要意义在于其可调节性和可设计性。它们的宏观性能不是由结构中不同组元(相、颗粒、畴等)性能的简单加和平均,有时其宏观性能完全不

① 严格来讲,还应单独列出纳米结构尺度层次,因为在这个中间尺度上的纳米结构—性能关联可能会呈现出异常的行为,这个尺度上的关联是当前十分活跃的前沿领域^[3,4]。

同于组元的性能;更为重要的是,材料宏观性能可以根据要求(通过改变组分、显微结构的几何和拓扑)加以调节,即可通过改变组成物质的种类和组合方式(显微结构),来改变所产生的材料的性能,由此可利用已有的物质来发现和设计新材料。这种新材料发现的理性方式是:从“想法”产生新材料(the creation of new materials from thought),这又取决于我们对材料显微结构与性能之间关系的定量理解以及进一步的材料显微结构设计(裁剪)。如何确定材料显微结构与性能关联即是本书的主要目的。

1.2 复合效应、显微结构-性能关联

在显微结构层次上,利用已有的物质来发现和设计新材料的途径有多种,其中重要的一条途径即是从非常规复合效应产生新型材料。以通常的两相复合材料来讲,我们定义、区分两种非常规复合效应^[7],即:

(1)“ $1+1>2$ ”复合效应:这个效应意味着两种不同常规物质的组合/复合可导致其复合材料性能得到显著增强,远远大于原常规物质的性能。其性能得到了数量级上的提高,使材料“旧貌换新颜”,图 1.2(a)简单唯象地显示了这种非常规的 $1+1>2$ 效应。

(2)“ $0+0>0$ ”复合效应:指两种不同常规物质的组合/复合可导致全新的、原常规物质所不具有的性能,使材料的某种性能“无中生有”,图 1.2(b)唯象地显示了这种奇异的 $0+0>0$ 效应。

正是这些非常规复合效应,通过常规物质的组合/复合为材料研究者提供了许多新的机遇,可从常规物质演绎出新的独特功能的途径。两种效应相比, $0+0>0$ 效应比 $1+1>2$ 效应更有意义,因为“ $0+0>0$ ”复合效应意味着真正意义上的“从常规物质产生新功能、新材料”。这两种复合不等式只不过是一种唯象的表示方法。更重要的深层次问题是这两种非常规复合效应产生的内在机制和原理,即如何产生并利用这种非常规复合效应,以达到发展新型材料的目的。这两个复合不等式效应是先进复合材料的精髓所在。对每种非常规复合效应,我们至少可归纳出三种机制或途径,即,产生“ $1+1>2$ ”复合效应的三种途径包括:①合理选择组成物质及设计组合方式;②利用组成物质之间的相互作用(如界面);③纳米尺度的结构组合。类似的,产生“ $0+0>0$ ”复合效应也有三种途径:①利用耦合作用;②纳米尺度结构组合;③周期结构组合。这些机制可能单独起作用、或并存。下面列举几个具有代表性的实例。