

材料科学与工程专业系列教材

材料科学基础

云忍世皂漆碱客燥酉莽糠蜜客奈槽碱槽

靳正国 郭瑞松 师春生 侯 信 郭新权 编



天津大学出版社
Tianjin University Press

前 言

材料科学确立于 20 世纪 50 年代末,是以研究固体材料基本属性及规律为主要内容的一门科学。其涉及领域覆盖金属、无机非金属、有机高分子等材料的成分设计、制备加工、结构特征、物理化学性质与材料使用性能及应用之间的相互关系等。进入 21 世纪,现代材料工业和科学技术的发展正推动着各类材料从多样化、单一化走向一体化和复合化,学科内容的交叉融合日趋明显。因而,培养既掌握材料科学与工程基本原理,又通晓各类材料制备与加工、组成与结构、性能与应用等系统基础知识的大材料专业人才,成为新世纪人才培养的主要出发点。

按照材料科学的知识范畴,本书侧重了材料科学与工程学科的基本知识与原理的介绍,力求较全面地阐述各种材料的共性特点,同时还对金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料的个性特征给予了较为系统的概述。授课内容主要以固体材料结构为基础,从微观、宏观、物质内部、表面及界面、静态、动态等不同层面角度,阐述了与固体材料性能密切相关的质点间结合方式及相互作用,质点的空间排列特点及规律,各类固体聚集态结构,结构缺陷类型及运动规律,表面与界面相关的理论和现象以及凝聚态材料的相平衡与相图、物质扩散和相变等基础知识。通过本课程的学习,旨在使学生既对各类材料组成与物质结构间的内在联系有系统的了解,同时又掌握各类材料物理化学的基本属性及与过程相关的行为规律,为今后从事材料的设计与制造、新材料的研究与开发以及继续从事专业学习打下扎实的宽专业基础理论知识。

本课程的教学大纲是以强化基础理论、突出共性和拓宽专业为主要目的。课程面向材料科学与工程一级学科教学示范专业及下设相关专业开设。编写过程中重点参考了天津大学材料科学与工程学院各专业设置的《材料学概论》、《金属学》、《金属物理》、《陶瓷材料物理化学》、《无机固体材料结构基础》、《高分子物理》、《高分子化学》等课程的教学内容。本书第 1 章、第 2 章、第 3 章由靳正国编写 第 4 章、第 5 章由郭瑞松、侯信、郭新权合编 第 6 章由师春生、郭新权合编 第 7 章、第 8 章、第 9 章由郭瑞松、师春生、郭新权合编。

材料科学与工程所涉及的内容和应用领域十分广泛,由于编者的专业知识范围和理论水平所限,书中难免存在错误和不当之处,祈望读者指正,以便今后修改。在此,编者对所有支持、帮助和关心本课程建设和教材编写工作的专家、同仁表示衷心的感谢。

编 者

2023 年 远月

内容提要

本书体现了加强基础、拓宽专业、注重能力与素质培养的教改目标。书中主要包括结晶学基础、相关金属、无机非金属和聚合物三大固体材料的晶态结构、非晶态结构以及结构缺陷、表面与界面、固体中的扩散、凝聚态相平衡和相图以及相变过程的基础理论。全书共设 8 章,每章后附有习题。

本书为高等理工院校材料科学与工程专业本科公共基础理论课教材,同时也适用于本专业研究生的教学与科研。本书还可供从事固体材料研究、应用和生产的专业技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料科学基础 靳正国等编 天津:天津大学出版社,2008.12
ISBN 978-7-304-04810-1
I. ①材… II. ①靳… III. ①材料科学 IV. ①TB3

I ①材 ②靳 ③材料科学 IV ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 123456 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 89 号天津大学内 (邮编 300072)
电 话 发行部 022-27403572 邮购部 022-27403573
网 址 天津大学出版社网站
印 刷 天津市宝坻区第二印刷厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 12
字 数 300 千字
版 次 2008 年 12 月第 1 版
印 次 2008 年 12 月第 1 次
印 数 1000 册
定 价 25.00 元

第 1 章 绪 论

当今,人们通常把信息科学、能源科学、材料科学并列为现代科技的三大支柱,其中材料科学作为基础尤为重要。材料是人类进化的标志,也是社会现代化的物质基础与先导。材料特别是新型材料的研究、开发与应用不仅直接反映一个国家的科学技术与工业水平,而且还关系到国家的综合国力与安全,因此世界各国无不把材料放在重要地位来发展。1956年,我国科学大会将材料科学技术列为 12 个新兴的综合性科学技术领域之一,此后各个五年计划中,始终把材料科学技术作为重点发展的领域之一。

材料是人类文明进步的里程碑,时代的发展需要材料,而材料又推动时代的进步。历史上,人类文明阶段是按石器时代、陶器时代、青铜器时代、铁器时代来划分的,这反映了材料对于人类文明发展的重要作用。史前以来,人类的生存与材料资源就有着密切的关联。例如,石器、青铜器及铁器的使用代表着不同历史时期的生产能力和生活水平,现在的核和信息技术则与两个著名的化学元素铀和硅的研究开发有着密切的联系。即使是现代材料,也仍然能够部分地保留着古代材料的印记和影响,它们共同对人类文明进步史做出了贡献。

人类物质文明的发展史也可以认为是人类利用材料资源和挖掘材料资源的历史。人类最早使用的石器就是一种天然材料。大约在公元前 20000 年,人类用黏土烧制各种陶器,同时在烧陶过程中发现了金属铜和锡的还原,创造了炼铜技术,从而进入了青铜器时代。现在被认为是材料研究的一个重要发展方向——复合材料,其概念早在很久以前就已经出现。人类在距今 7000 年前就会使用稻草和泥巴混合筑墙,这是早期具有人工制备意义的复合材料。我国出土的越王剑采用金属包层结构,韧性和耐腐蚀性优异,在地下埋藏几千年,出土时仍然很锐利。人类曾利用火烧煮食物、烧制陶器瓷器、还原铜矿石和铁矿石、制造金属器具,而现在正在进行对核能及太阳能等的开发利用。人类曾使用石片、龟甲、竹板等材料去作知识和信息的记录,而现在对知识和信息的传播及存储方式不胜枚举,计算机与互联网已全球普及。

1.1 材料科学与工程概述

1.1.1 材料科学的内涵

无论是为制造某种产品而选择材料,选择最佳的加工工艺或正确地使用它,还是改善现有材料或者研制新材料,都需要我们了解材料内部结构与性能的关系,都需要材料科学的基础知识作理论指导。材料科学就是从事对材料本质的发现、分析认识、设计及控制等方面研究的一门科学。其目的在于揭示材料的行为,给予材料结构的统一描绘或建立模型,以及解

释结构与性能之间的内在关系。材料科学的内涵可以认为是由五大要素组成,它们之间的关联可以用一个多面体来描述(图 1-1)。其中,使用效能是材料性能在工作状态(受力、气氛、温度)下的表现,材料性能可以视为材料的固有性能,而使用效能则随工作环境不同而异,但它与材料的固有性能密切相关。理论及材料与工艺设计位于多面体的中心,它直接与其他边缘要素相连,表明它在材料科学中的特殊地位。

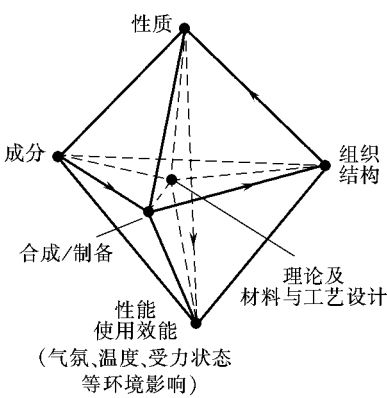


图 1-1 材料科学与工程的内涵

材料科学的核心内容是结构与性能。为了深入理解和有效控制性能和结构,人们常常需要了解各种过程的现象,如屈服过程、断裂过程、导电过程、磁化过程、相变过程等。材料中各种结构的形成都涉及能量的变化,因此外界条件的改变也将会引起结构的改变,从而导致性能的改变。因此可以说,过程是理解性能和结构的重要环节,结构是深入理解性能的核心,外界条件控制着结构的形成和过程的进行。

材料的性能是由材料的内部结构决定的,材料的结构反映了材料的组成基元及其排列和运动的方式。材料的组成基元一般为原子、离子和分子等,材料的排列方式在很大程度上受组元间结合类型的影响,如

金属键、离子键、共价键、分子力等。组元在结构中不是静止的,而是处在不断的运动之中,如电子的运动、原子的热运动等。描述材料的结构可以有不同层次,包括原子结构、原子的排列、相结构、显微结构、结构缺陷等,每个层次的结构特征都以不同的方式决定着材料的性能。

物质结构是理解和控制性能的中心环节。组成材料的原子结构,电子围绕着原子核的运动情况对材料的物理性能有重要影响,尤其是原子的电子结构会影响原子的键合,使材料表现出金属、无机非金属或高分子的固有属性。金属、无机非金属和某些高分子材料在空间均具有规则的原子排列,或者说具有晶体的格子构造。晶体结构会影响到材料的诸多物理性能,如强度、塑性、韧性等。石墨和金刚石都是由碳原子组成,但二者原子排列方式不同,导致强度、硬度及其他物理性能差别明显。当材料处于非晶态时,与晶体材料相比,性能差别也很大,如玻璃态的聚乙烯是透明的,而晶态的聚乙烯是半透明的。又如某些非晶态金属比晶态金属具有更高的强度和耐蚀性能。此外,在晶体材料中存在的某些排列的不完整性,即存在结构缺陷,也对材料性能产生重要影响。

我们在研究晶体结构与性能的关系时,除考虑其内部原子排列的规则性外,还需要考虑其尺寸的效应。从聚集的角度看,三维方向尺寸都很大的材料称为块体材料,在一维、二维或三维方向上尺寸很小的材料叫做低维材料。低维材料可能具有块体材料所不具备的性质,如零维的纳米粒子(尺寸小于 100nm)具有很强的表面效应、尺寸效应和量子效应等,使其具有独特的物理、化学性能。纳米金属颗粒是电的绝缘体和吸光的黑体。以纳米微粒组成的陶瓷具有很高的韧性和超塑性。纳米金属铝的硬度为普通铝的 10 倍。具有高强度特征的一维材料的有机纤维、光导纤维,作为二维材料的金刚石薄膜、超导薄膜等都具有特殊的物理性能。

4.1 材料科学的确立与作用

4.1.1 材料科学的提出

“材料”是早已存在的名词,但“材料科学”的明确提出要追溯到 20 世纪 50 年代末。1957 年 10 月 4 日,前苏联发射了第一颗人造卫星,质量为 836 kg;1958 年 1 月 31 日,美国发射了第二颗人造卫星,质量为 173 kg。美国于 1958 年 1 月 31 日发射的“探索者 1 号”人造卫星仅 14.5 kg,质量比前苏联的卫星轻得多。对此美国有关部门联合向总统提出报告,认为在科技竞争中美国之所以落后于前苏联,关键在先进材料的研究方面。1958 年 1 月 15 日,总统通过科学顾问委员会发布“全国材料规划”,决定在 10 所大学成立材料研究实验室,随后又扩大到 15 所。从那时起出现了包括多领域的综合性学科——材料科学与工程学科。

4.1.2 材料科学的形成

材料科学的形成主要归功于如下五个方面的基础发展。

首先,各类材料大规模的应用发展是材料科学形成的重要基础之一。18 世纪蒸汽机的发明和 19 世纪电动机的发明,使材料在新品种开发和规模生产等方面发生了飞跃,如 1856 年和 1865 年先后发明了转炉和平炉炼钢,使世界钢的产量从 1856 年的 20 万吨突增到 1870 年的 100 万吨,大大促进了机械制造、铁路交通的发展。随后不同类型的特殊钢种也相继出现,如 1865 年高锰钢、1869 年硅钢及 1890 年镍铬不锈钢等。与此同时,铜、铅、锌也得到大量应用,随后铝、镁、钛和稀有金属相继被发现。20 世纪初,人工合成高分子材料问世,如 1907 年的酚醛树脂(胶木)、1926 年的聚苯乙烯、1931 年的聚氯乙烯以及 1935 年的尼龙等,发展十分迅速,如今世界年产量在 1 亿吨以上,按体积产量已超过了钢。无机非金属材料门类较多,一直占有特殊的地位,其中一些传统材料资源丰富,性能价格比在所有材料中最有竞争能力。20 世纪中后期,通过合成原料和特殊制备方法,制造出一系列具有不可替代作用的功能材料和先进结构材料。如电子陶瓷、铁氧体、光学玻璃、透明陶瓷、敏感及光电功能薄膜材料等。先进结构陶瓷由于高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐磨损及质量轻等特点,在能源、信息等领域具有广泛的应用,成为近三四十年来研究工作的热点,且用途还在不断扩大。

其次,基础学科发展为材料科学理论体系的形成打下了坚实的基础。量子力学、固体物理、断裂力学、无机化学、有机化学、物理化学等学科的发展,以及现代分析测试技术和设备的更新,使人类对物质结构和物理化学性质有了更深层次的理解。同时,冶金学、金属学、陶瓷学、高分子科学等的发展也使对材料本身的研究大大加强和系统化,从而对材料的组成、制备、结构与性能,以及它们之间的相互关系的研究也越来越深入、系统。

再次,学科理论的交叉融合日益突出。在材料科学学科确立以前,金属材料、无机非金属材料与高分子材料等都已自成体系。但人们在长期研究中发现,它们在制备和使用过程中许多概念、现象和变化都存在着颇多相似之处。例如相变理论中,马氏体相变最初是金属学家所建立,广泛用来作为钢的热处理理论。后来在氧化锆增韧陶瓷中也发现了马氏体相变现象,并作为陶瓷增韧的一种有效方法。又如缺陷理论、平衡热力学、扩散、塑性变形和断裂机理、表面与界面、晶态和非晶态结构、电子的迁移与束缚、原子聚集体的统计力学等的概念,常常可以用来解释不同类型材料的行为。

再有,各类材料的研究设备与生产手段也具共同之处。虽然不同类型的材料各有其专

用设备与生产装置,但许多方面仍然是相同或相近的,如显微镜、电子显微镜、表面测试设备、物理化学及物理性能测试仪器等。在材料生产中,许多加工装置也有通用之处,如挤压机可以用来对金属材料进行成型或冷加工硬化,而对某些高分子材料,采用挤压成丝工艺以后,可使有机纤维的比强度和比刚度大幅度提高。随着粉末成型技术和热致密化技术的发展,粉末冶金和现代陶瓷制造已经很难找出明显的区别。

最后,以应用为目的材料设计打破了不同材料间的界限。在长期的研究中人们发现,不同类型的材料相互代替和补充,更能充分发挥各种材料的优越性,达到物尽其用的目的。复合材料在多数情况下是不同类型材料的组合,特别是出现超混杂复合材料以来更为如此。如果对不同材料没有一个较全面的认识,对复合材料的设计及性质的理解必然受到影响。

材料科学的作用

从历史回顾的角度,我们可以用具体的几个例子来反映材料科学在科技进步中的作用。图 1-1 和图 1-2 分别表示出了材料比强度和刀具材料加工速度两个方面随年代不同的变化,其直接的影响之一是改进了飞机的设计,使交通工具节能。而切削速度增长了 1000 倍已使得高效加工和制造工艺变成低成本。图 1-3 说明了集成电路自 1958 年问世以来的发展趋势。可以看出,到 20 世纪 80 年代中期,器件尺寸缩小为原来的百万分之一,相应的,单价也下降到最初的百万分之一,这主要是由于单晶硅片直径增加、线宽变小、合格率提高的直接结果,由此导致了微电子技术、计算机技术、通信技术等发生了质的飞跃,进而引起了经济、社会的巨大变化。

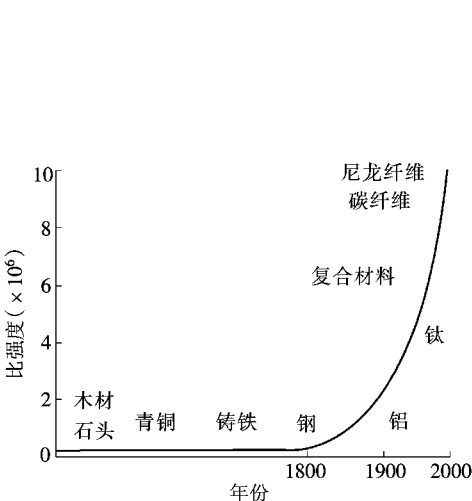


图 1-1 材料比强度方面的发展变化

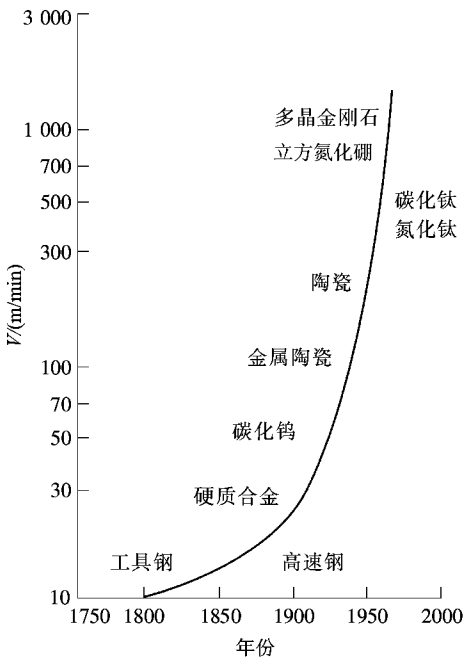


图 1-2 刀具材料切削速度的变化趋势

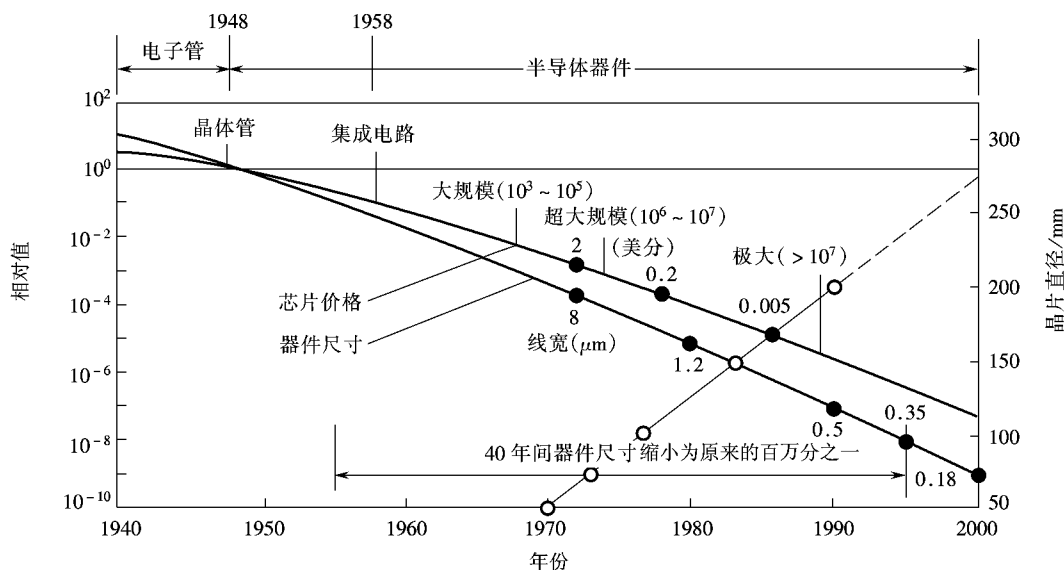


图 4-1 集成电路发展历程

同时,科技进步也促进了材料科学的自身发展。首先是应用需求的牵引作用,这是材料科学发展的最重要的推动力。例如,信息技术的发展,从电子信息处理,到光电子信息处理,以至于光子信息处理,需要一系列材料作基础,这包括光电子材料、非线性光学材料,光波导纤维、薄膜与器件等。又如能源工程技术的发展,要求材料能耐受更高温度、具有更高可靠性以及寿命可预测的性质,以提高效率,改善环境,同时也要求更好的耐磨损性、耐腐蚀性等,这些都为材料科学提出了大量的研究性问题。

材料科学的发展也对多学科交叉起到了推动作用。材料科学本身就具有多学科交叉的特征,包含着丰富的内涵,例如,材料的组分设计与合成,涉及到多种化学学科的分支,包括高温过程的热力学、动力学以至在温和条件下的仿生合成等。当研究材料的微观结构与性能的关系时,要涉及到物理学,特别是凝聚态物理,同时也涉及到非连续介质微观力学等学科。

现代科学技术的发展具有学科间相互渗透、综合交叉的特点,科学和经济之间的相互作用,正推动着当前最活跃的信息科学、生命科学和材料科学的发展,也导致了一系列高新技术和性能材料的诞生。如信息功能材料是当代能源技术、信息技术、激光技术、计算机技术、空间技术、海洋工程技术、生物工程技术的物质基础,是新技术革命的先导。高温结构材料是人类遨游太空的材料基础。毫米时代人类发明了拖拉机,微米时代人类发明了计算机,以纳米材料为标志的纳米时代,人类将会创造出更大的辉煌。21世纪的人类科学技术,将以先进材料技术、先进能源技术、信息技术和生物技术等四大学科为中心,通过其相互交叉和相互影响,为人类创造出完全不同的物质环境。未来的材料,将是与生物和自然具有很好的适应性、相容性和环境友好的材料。因此,性能不断提高、来源越来越广泛、能满足人类生活和社会日益增长需要的新材料,将会以更快的速度、更高的质量获得发展。

4.1 材料科学与材料工程的关系

材料科学的核心问题是结构与性能的关系。一般地,科学是属于研究“为什么”的范畴。

材料科学的基础理论体系,能为材料工程提供必要的设计依据,为更好地选择材料、使用材料、发挥材料的潜力、发展新材料等提供理论基础。可以在节省时间、提高可靠性、提高质量、降低成本和能耗、减少对环境的污染等方面发挥作用。

材料工程是属于工程性质的领域,而工程是属于解决“怎样做”的问题。其目的在于经济地而又能为社会所接受地控制材料的结构、性能和形状。材料工程的研究需要对材料进行经济判据的考虑,即经济判据、质量判据、资源判据、环保判据、能源判据。

材料科学和材料工程是紧密联系、互相促进的。材料工程为材料科学提出了丰富的研究课题,材料工程技术也为材料科学的发展提供了客观的物质基础。材料科学和材料工程间的不同主要在于各自强调的核心问题不同,它们之间并没有明显的分界线,在解决实际问题时,很难将科学因素和工程因素独立考虑。因此,人们常常将二者放在一起,称为“材料科学与工程”。

二、材料的分类及基本特征

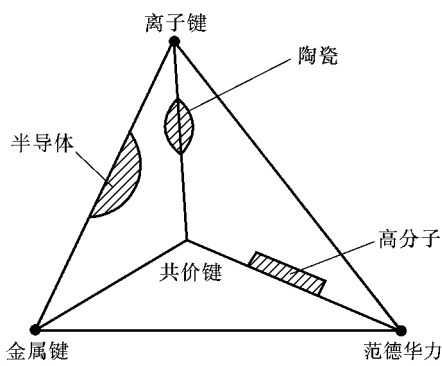


图 1-1 价键四面体

材料可以有多种分类方法,如按化学组成分类,按应用性能分类等。价键四面体(图 1-1)表示了各类材料之间的本质区别和内在联系。按材料组成和结合键的性质,可以把材料分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料三大类。金属材料包括各种纯金属及其合金,无机非金属材料主要包括晶体、陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等,塑料、合成橡胶、合成纤维等称为有机高分子材料。此外,人们还发展了一系列将两种以上的材料通过特殊方法结合起来而构成的复合材料。

一、金属材料

金属材料通常分为黑色金属和有色金属两类。黑色金属包括钢和铸铁。钢按照化学成分分为碳素钢和合金钢,按照品质又分为普通钢、优质钢和高级优质钢,按照冶炼方法可分为平炉钢、转炉钢、电炉钢,按照用途又分为建筑及工程用钢、结构钢、工具钢、特殊钢及专用钢。铸铁通常分为灰铸铁、可锻铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁和特种铸铁等。钢铁是现代工业中的主要金属材料,在机械产品中占整个用材消耗的一半以上。有色金属是指铁以外的其他金属及其合金,这些金属约有 80 余种。工程上最重要的有色金属是铜、铝、钛及其合金。有色金属的消耗虽然只占金属材料总消耗的很少部分,但是因为它们具有独特的导电、导热性,同时化学性质稳定、耐热、耐腐蚀,因而它们在工程上占有重要的地位。

金属材料的基本性质：

- ①结合键为金属键；
- ②常规方法生产的金属为多晶结构,其中一些熔点较高；
- ③具有金属光泽；
- ④金属范性大,展性、延性也大,可机械加工；

- ⑤ 强度、韧性较高；
- ⑥ 金属存在自由电子，导热和导电性好；
- ⑦ 多数金属在空气中或在高温下易被氧化。

4.2 无机非金属材料

无机非金属材料门类较多，按照生产工艺和用途分，主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等。它们的主要原料一部分是天然的硅酸盐矿物，另外是人工合成的氧化物及其他化合物。它们的生产过程一般需经过原料处理—成型—热加工三个主要环节。陶瓷是最早使用的无机材料，因此无机非金属材料在国外又习惯统称为“**悦鞣鞣鞣鞣**（直译为陶瓷）”。

按照成分、固体结构和用途，无机非金属材料的分类可见图 4-2。

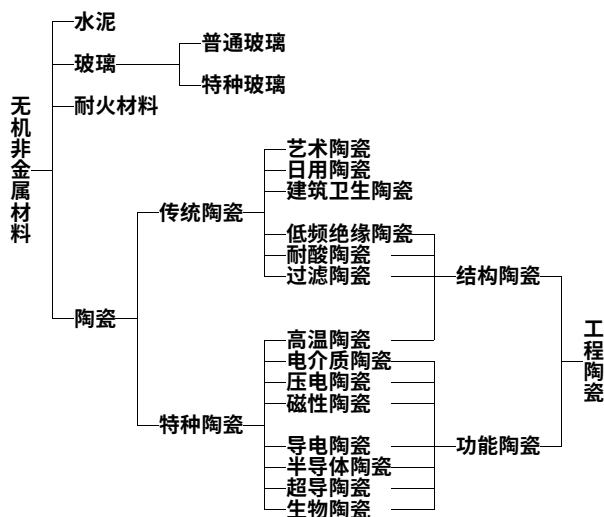


图 4-2 无机非金属材料的分类

陶瓷结构一般具有多晶多相的特征（含有玻璃相和气相）。绝大多数陶瓷是一种或几种金属元素与非金属元素组成的化合物。按照性能和用途，陶瓷可分为传统陶瓷和特种陶瓷，后者随着现代技术的发展，又更准确地给予了更多的命名，如“**云鞣鞣鞣鞣鞣鞣**（精细陶瓷）”、“**云鞣鞣鞣鞣鞣鞣鞣鞣鞣**（高技术陶瓷）”、“**云鞣鞣鞣鞣鞣鞣鞣鞣鞣**（先进陶瓷）”。特种陶瓷以人工合成化合物（氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等）为主要原料制成，使用于技术和工程领域，如信息、能源、机械、化工、动力、生物、航天航空及其他高新技术领域。传统陶瓷多以天然硅酸盐矿物为主要原料，经粉碎、成型和烧结制成，主要用作日用陶瓷、建筑陶瓷和卫生陶瓷，要求烧结后不变形、外观美，但对强度要求不高。

无机非金属材料的基本性质：

- ① 结合键主要是离子键、共价键以及它们的混合键；
- ② 硬而脆，韧性低，抗压而不抗拉，强度高但对缺陷敏感；
- ③ 熔点高，具有优良的耐高温和化学稳定性；
- ④ 自由电子数目少、一般导热性和导电性较小；
- ⑤ 耐化学腐蚀性好；
- ⑥ 耐磨损。

高分子材料

高分子化合物主要是以 悦匀 晕韵等元素为基础,由许多结构相同的小单位(链节)重复连接组成,分子聚合后分子量很大,并可在某一范围内变化。

高分子材料的分类方法很多,根据来源可分为天然和人工合成两类 根据使用性质可分为塑料、橡胶、纤维、黏合剂、涂料等类 根据高分子化合物的主链结构可分为碳链、杂链、元素高聚物三类 根据其对热的性质又可分为热塑性、热固性及热稳定性高聚物三类 如果按照材料的用途,又可分为高分子结构材料、高分子电绝缘材料、耐高温高分子材料、导电高分子材料、高分子建筑材料、生物医用高分子材料、高分子催化剂、包装材料等多种品种。

塑料是极重要的一类高分子材料,除树脂外,塑料还含有增塑剂、填料、防老剂、固化剂等各种添加剂。从使用的角度,塑料分为通用塑料和工程塑料。通用塑料是指产量大、用途广、价格低的一类塑料,主要包括六大品种:聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、酚醛塑料和氨基塑料。工程塑料一般是指具有高强度、高模量并能在较高温度下长期使用的塑料,如拉伸强度大于 缘圆云葬 拉伸和弯曲模量超过 圆圆云葬 并能在一定载荷作用下于 员圆益以上的环境中长期使用的塑料。常见的工程塑料有耐冲击的 粤杂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚体)、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚砜、聚苯硫醚、聚酰亚胺和氟塑料等。

高分子材料的基本性质：

- ①结合键主要为共价键,有部分范德华力；
- ②分子量大,无明显的熔点,有玻璃态转变温度、黏流温度,并有热塑性和热固性两类；
- ③力学状态有玻璃态、高弹态和黏流态,强度较高；
- ④质量轻；
- ⑤良好的绝缘性；
- ⑥优越的化学稳定性；
- ⑦耐高温性较差。

第 0 章 几何结晶学基础

材料的结构决定着材料的性能,因此对材料结构的了解是进行材料科学研究的重要基础。具有晶态结构的材料是固体材料中的重要组成部分。研究晶体材料中的外形及内部构造的规律是晶体学研究的范畴,其主要内容包括:晶体生长学、几何结晶学、晶体结构学、晶体化学和晶体物理学等。

0.1 晶体及其基本性质

0.1.1 晶体

人们对晶体的认识,是从观察外部形态开始的。早期人们把外形上具有规则几何多面体形状的固体称为晶体(见图 0.1.1)。显然,这种认识并没有揭示晶体的本质特点,例如将规则外形的晶体破碎,可以获得各种形状的颗粒,其外形虽被破坏,但其结构与性质没有变化。因此多面体外形并不是晶体的实质,仅是晶体内部某些本质因素在外形上的一种表现。

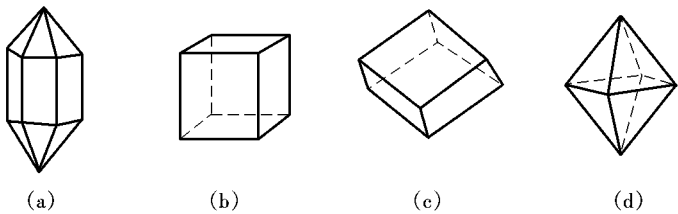


图 0.1.1 典型晶体的几何外形
(a) 石英 (b) 钻石 (c) 方解石 (d) 磁铁矿

1912年 载射线衍射应用于晶体构造的研究,发现一切晶体无论其外形如何,它的内部质点(原子、离子或分子基团)在三维空间都是有规律的排列。由此,得出严格的晶体定义:晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体,或者说,晶体是具有格子构造的固体。

0.1.2 等同点及空间格子

一切晶体都具有格子构造,寻找其格子构造的规律便引出空间格子的概念。图 0.1.2 表示以 晶体的结构为例引出的空间格子。

在 晶体的结构中任意选择一个几何点,如选在 晶胞的中心或 晶胞的中心,然后可在结构中找出与此相等的等同点。等同点的含义是指种类、性质及其周围的环境完全相同的

质点位置。对于 晶胞 晶体结构,若原始点选在 晶胞 中心,则其周围分布的都是 晶胞 ,同理也对原始点选在 晶胞 中心。因此,所有 晶胞 中心点属于一类等同点,所有 晶胞 中心点属于另一类等同点。进一步,等同点所在位置并不限于质点的中心,结构中其他任何位置上的点,同样能引出一类等同点。如果对 晶胞 各类等同点在空间的分布规律进行考察,便可以得出,每类等同点都能构成图 晶胞 所示的图形。即当 晶胞 与 晶胞 组合成晶体时,它们各自都是按这个图形所限定的规律来进行排列。

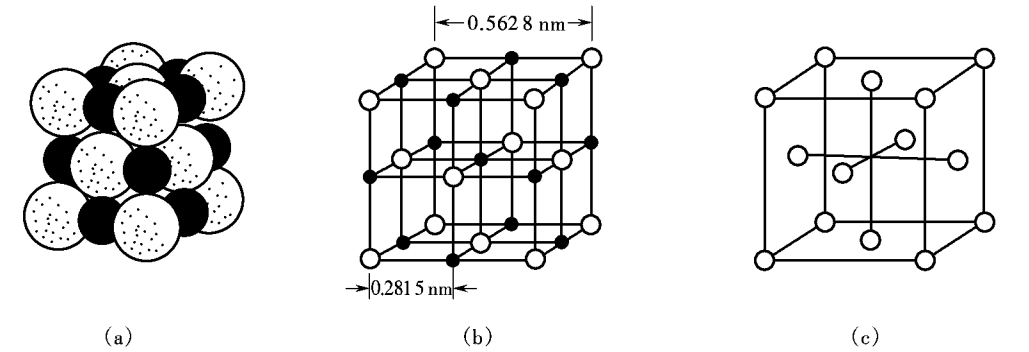


图 晶胞 晶胞 晶体结构
(a) 晶胞 晶胞 晶体结构 (b) 晶胞 晶胞 晶体结构 (c) 晶胞 晶胞 晶体结构

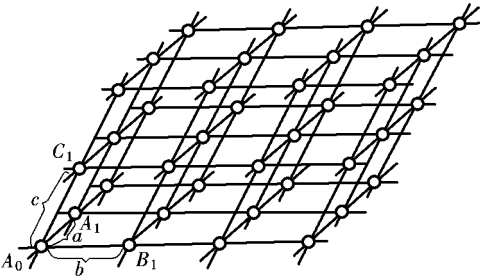


图 晶胞 晶胞 空间格子

图 晶胞 晶胞 空间格子中任意两结点连接方向就是一条行列,行列中相邻结点间的距离称为结点间距。同一行列方向上结点间距相等,不同方向的行列,其结点间距一般不等。

晶胞 晶胞 面网是结点在平面上的分布

图 晶胞 晶胞 空间格子中任意两个相交的行列可确定一个面网。单位面积面网上结点的数目称为面网密度。任意两相邻面网间的垂直距离称为面网间距。相互平行的面网间面网密度相等,其面网间距也相等,不相平行的一般不等,且面网密度大的面网间距大,反之,面网间距小。

晶胞 晶胞 平行六面体 平行六面体是空间格子中的最小单位体积(图 晶胞 晶胞)。空间格子可以被看成是由无数个平行六面体在三维空间无间隙地重复堆叠而成。

由此可见,等同点的分布体现了晶体构造中所有质点的重复规律,这种重复规律就是等同点在三维空间作格子状排列,这种格子称为空间格子(图 晶胞 晶胞)。须指出,空间格子仅是一个几何图形且为无限图形。空间格子中有下列几种要素存在。

晶胞 晶胞 空间格子中的点,代表晶体构造中的等同点。

晶胞 晶胞 行列是结点在直线上的排列

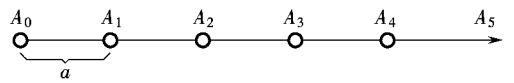


图 晶胞 晶胞 行列

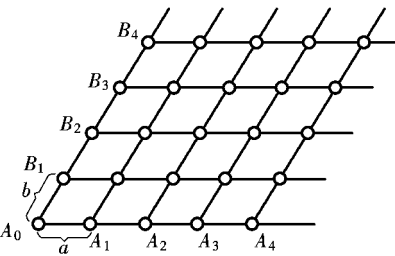


图 4-1 面网

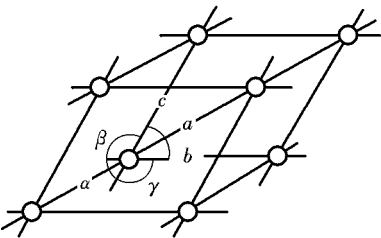


图 4-2 平行六面体

4.1 布拉维法则和面角守恒定律

4.1.1 布拉维法则

晶体在生长过程中,晶面的生长速度与其面网密度一般呈负相关关系。图 4-3 为晶体格子构造中面网的一个切面, 为垂直纸面方向的三个面网。 的面网密度最大, 的最小。当新的质点向晶体上粘附生长时,由于作用距离短,使面网密度小的 面对质点的引力最大,质点最容易粘附在 的位置,因而导致该面网的生长速度最快。而面网密度大的 面对质点的引力小,造成该面网生长速度较慢。于是生长速度大的晶面在生长过程中会逐渐变小,甚至消失,而生长速度小的晶面在生长过程中将逐渐扩展,最后保留下来。

法国学者布拉维对此作出结论:晶体通常被面网密度大的晶面所包围。这称为布拉维法则。

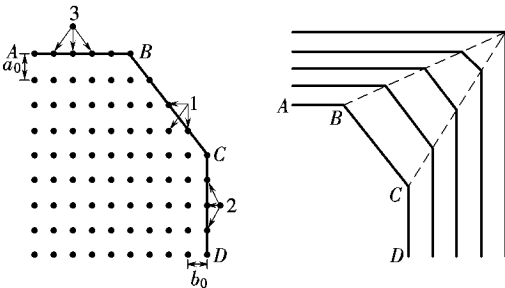


图 4-3 晶面的面网密度与晶面生长速度

4.1.2 面角守恒定律

由布拉维法则知,实际晶体通常被面网密度大的晶面所包围。于是,对同种晶体而言,它们的外形应是相同或相似的。然而,晶体在生长过程中由于受过程因素的影响,使同种晶体的外形呈现各种形状,如图 4-4 所示的石英晶体。

丹麦学者斯丹诺发现,同种晶体虽然它们的形状和大小可各不相同,但它们之间各相对应的晶面夹角是相等的,由此提出了面角守恒定律:在相同的温度、压力条件下,成分和构造相同的所有晶体,其对应晶面间的夹角恒等。

面角守恒定律的发现,对结晶学的发展起到了深远的影响,使人们能从实际晶体各种变化的形态中,找到它们在外形上所固有的基本规律,得以根据面角关系来恢复晶体的理想形态,从而奠定了几何结晶学的基础。

4.2 晶体的基本性质

晶体的基本性质是指晶体所共有的一般性质,主要包括如下一些特点。

(1) 自限性(自范性) 自发性指晶体在一定的条件下能自发形成几何多面体的性质。

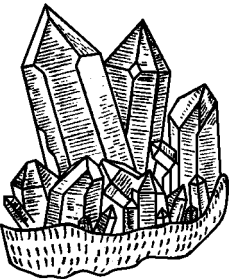


图 4-4 石英晶体

晶体的多面体形态是其格子构造在外形上的反映。

（圆）结晶一致性 一致性指同一晶体的不同部分具有相同的性质。格子构造的一致性决定了晶体性质的一致性。

（圆）各向异性 各向异性指晶体的性质随方位不同而有差异的性质,是与晶体在不同方向上质点排列不同相联系的。

（圆）对称性 对称性指晶体中的晶面、晶棱、结点及其物理化学性质等在不同方向上作有规律的重复。

（圆）最小内能性 最小内能性指在相同的热力学条件下,与同种化学成分的非晶体、液体、气体相比,其内能最小,结构最稳定。

（圆）晶体的宏观对称

对称是指物体相等部分作有规律的重复。对称的现象在自然界和日常生活中随处可见,如蝴蝶、某些花朵及建筑等。观察对称性主要通过两个方面:一是在物体上可以找到相同的部分;二是相同的部分重复出现有规律。

晶体的对称性是由晶体内部的格子构造所决定的,因此晶体的对称有以下特点:

- ①晶体的对称遵循“晶体对称规律”,只有符合格子构造规律的对称才能在晶体上出现;
- ②晶体的对称不仅体现在外形上,而且在其物理化学性质上也表现出对称性。

（圆）对称操作和对称要素

对称操作是指使物体的相等部分重复出现所进行的操作。如反映、旋转、反伸及其联合动作等,蝴蝶的对称可以通过镜面的“反映”使两个相等部分重复,花朵的对称可以围绕花的轴线“旋转”使花瓣重复。

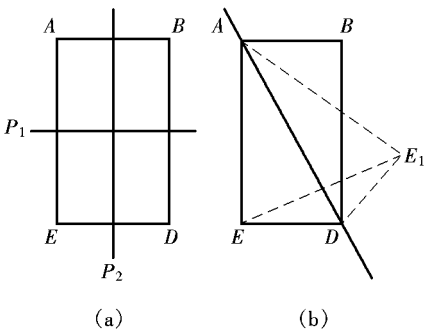


图 1-10 对称面的图示
(a) 对称面 P_2 (b) 非对称面 P_1

进行对称操作,要借助一些几何要素,如点、线、面,这些几何要素称为对称要素。晶体外形上可能存在的宏观对称要素有对称面、对称轴、对称中心、旋转反伸轴(倒转轴)、旋转反映轴(映转轴)。

（圆）对称面

对称面是一个通过晶体中心的假想平面,它将晶体平分为互为镜像的两个相等部分。对称面的对称操作是对此平面的反映,以符号 σ 表示。

判断图形中是否有对称面是在垂直该面直线上等距离两端有相同的部分出现。图 1-10(a)中 P_1 和 P_2 是对称面, (b) 中的 E_1 不是对称面。晶

体上可以没有对称面,也可以有一个或几个 σ ,最多有如图 1-11 中立方体的 3 个对称面。书写时,把对称面的数目写在符号 σ 的前面,写作 σ_n 。

（圆）对称轴

对称轴是通过晶体中心的一条假想直线,当晶体绕此直线旋转一定角度后,可使相等部

分重复出现,则此直线记为 𪛗。

对称轴的对称操作是绕直线的旋转。旋转一周重复的次数称为轴次 𪛗 重复时所旋转的最小角度称为基转角 α 。轴次与基转角间的关系为 𪛗 𪛗 𪛗。

晶体对称研究表明,实际晶体中可以存在的对称轴仅有 𪛗、𪛗、𪛗、𪛗、𪛗 五种。一次对称轴 𪛗 没有实际意义,因为任何晶体旋转 𪛗 𪛗 𪛗 都可以复原。五次对称轴 (𪛗) 和高于六次的对称轴 (𪛗、𪛗……) 均不允许存在,这一规律称为晶体的对称规律。轴次高于 𪛗 的对称轴 𪛗、𪛗、𪛗 称高次轴。

图 𪛗𪛗𪛗 表示的是对称轴 𪛗、𪛗、𪛗 和 𪛗 的基本几何图形。晶体中允许没有对称轴,也可以有一种或几种对称轴同时存在。在书写时,对称轴的数目写在对称轴符号的前面,如三个四次轴记为 𪛗𪛗𪛗。

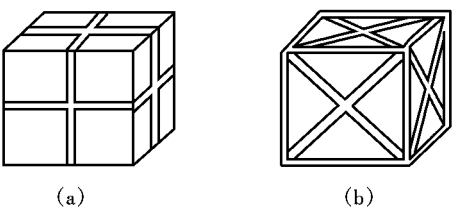


图 𪛗𪛗𪛗 立方体的九个对称面
(𪛗 平分晶面、晶棱且彼此互相垂直的三个对称面
(𪛗 包含一对晶棱并垂直一对晶面的六个对称面

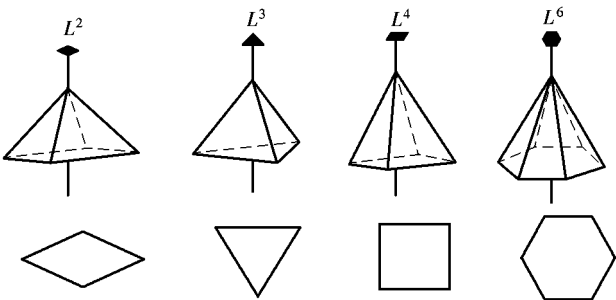


图 𪛗𪛗𪛗 晶体的对称轴及其垂直该轴的切面示意图

晶体的对称规律表明,在空间格子中,垂直于对称轴必须有符合该对称轴特征的面网存在。从图 𪛗𪛗𪛗 可以看出,有对称轴 𪛗、𪛗、𪛗、𪛗 存在的面网,能够无间隙地布满整个平面,构成空间格子面网 (图中 (𪛗、(𪛗、(𪛗、(𪛗)。而围绕 𪛗、𪛗、𪛗 所形成的面网,不能无间隙地布满整个平面 (图中 (𪛗、(𪛗、(𪛗),违背了空间格子的构造规律,这就是不允许存在五次及高于六次对称轴的原因。

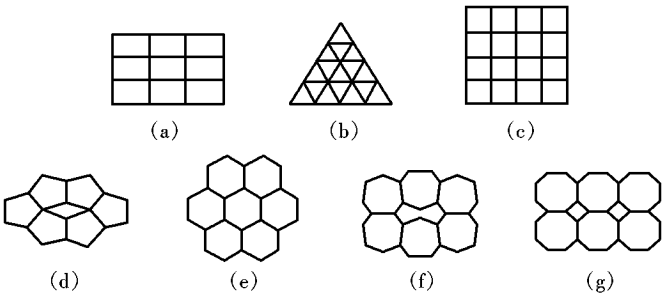


图 𪛗𪛗𪛗 垂直对称轴的面网示意图

(𪛗、(𪛗、(𪛗、(𪛗 分别表示 𪛗、𪛗、𪛗 和 𪛗 的面网,符合格子构造
(𪛗、(𪛗、(𪛗 分别表示 𪛗、𪛗 和 𪛗 的面网,不符合格子构造

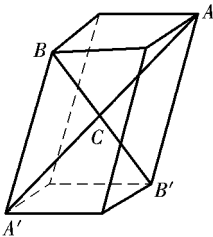


图 1-1-1 对称中心 悦的图形

对称中心 悦

对称中心是晶体中心的一个假想定点,过此点的任意直线的等距离两端,可以找到晶体的相同部分。其对称操作是以此点为中心的
反伸 (倒反),符号用 悦表示。

如图 1-1-1 所示,悦点为对称中心,在图形上任取一点 粤与 悦联
线,再由 悦点反向延伸至等距离处,能找到对应点 粤乙 同样,月
和 月也是通过 悦点反伸的对应点。晶体中可以没有对称中心,或者仅
有一个对称中心。晶体中如果有对称中心,晶体上必然存在两两平
行且反向相等的晶面。

源旋转反伸轴 (倒转轴) 蕴

旋转反伸轴是过晶体中心的一假想直线,晶体绕此直线旋转一定角度,再对晶体中心进
行反伸操作,可使相等部分重复出现,以 蕴表示。

倒转轴的对称操作是旋转加反伸的复合操作,其轴次同样遵守晶体对称规律,即也只有
蕴、蕴、蕴、蕴、蕴五种。倒转轴的图解说明示于图 1-1-2

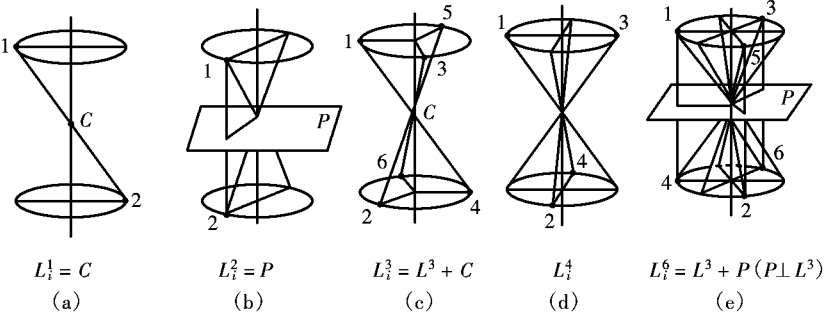


图 1-1-2 旋转反伸轴的图解

蕴的对称操作为旋转 悦后反伸,其与单一的反伸等效,即 蕴越悦图 1-1-3(a)。

蕴的对称操作为旋转 悦后反伸,如图 1-1-3(b)。初始点 员绕 蕴旋转 悦后,经过 悦
的反伸与点 员重合,点 员再旋转 悦后反伸于点 员复原。由 (b)图可看出,点 员和点 员可以通
过垂直 蕴的对称面反映得到,即二次倒转轴等效于垂直它的对称面,即 蕴越孕

蕴的对称操作为旋转 悦后反伸,如图 1-1-3(c)。点 员经过 蕴的操作可依次得到 员猿
源缘远并还原至点 员 如果用 蕴和 悦代替 蕴进行对称操作,点 员通过 蕴操作可得到点 员猿
缘再经过 悦操作又得到点 员源远这与由 蕴的操作等效,所以三次倒转轴可表示为 蕴越蕴
垣悦

蕴的对称操作为旋转 悦后反伸,如图 1-1-3(d)。点 员经过 蕴的操作可依次得到 员猿源
并还原至点 员 蕴不能用其他对称要素或它们的组合来间接表达,是一个独立的对称要素。

蕴的对称操作为旋转 悦后反伸,如图 1-1-3(e)。从点 员开始,按旋转 悦后反伸操作得
点 员猿缘缘远并由点 远区回到点 员复原。若用 蕴和 孕代替 蕴进行对称操作,由点 员开始,
经 蕴操作可得到点 员猿缘再经过垂直 蕴的 孕操作又可得到点 员源远其结果与由 蕴操作的
完全相同,因而六次倒转轴可以表示为 蕴越蕴垣孕(孕垂直 蕴)。

旋转反伸轴一般常用的为 蕴和 蕴,蕴是一个独立的对称要素,而 蕴虽有 蕴越蕴垣