

# 材料科学基础

谢希文 过梅丽 主编



北京航空航天大学出版社

# 材料科学基础

谢希文 过梅丽 主编



北京航空航天大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统、扼要地阐述了材料科学的基本理论与知识,即材料的结构、组织与其性能、行为之间的关系。全书涉及的材料有金属、陶瓷、高聚物和复合材料,涉及的性能有力、电、磁、热和光学性能。通过比较各种不同材料的共性与特性,揭示材料设计的基本原则。本书与《材料工程基础》共同构成材料科学与工程专业的公共基础课。

本书各章末都附有习题与参考文献,有利于学生自学与拓宽知识面。

本书可作为高等院校材料学和相关专业的教科书或主要参考书,也可供有关专业的工程技术人员自学与参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/谢希文等编著. —北京:北京航空航天大学出版社,1999.1

ISBN 7-81012-833-7

I. 材… II. 谢… III. 材料科学 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 39635 号

## 材料科学基础

主 编:谢希文 过梅丽

责任编辑:刘宝俊

责任校对:张韵秋

北京航空航天大学出版社出版发行

\*

北京市学院路 37 号,邮编 100083 发行部电话 82317024

<http://www.buaapress.cn.net>

E-mail: [pressell@publica.bj.cninfo.net](mailto:pressell@publica.bj.cninfo.net)

涿州新华印刷厂印装 各地书店经销

开本:787×1092 1/16 印张:17.5 字数:444 千字

1999 年 1 月第 1 版 1999 年 1 月第 1 次印刷 印数:2 000 册

ISBN 7-81012-833-7/TB·064 定价:17.00 元

## 前 言

为了拓宽学生的知识面,从1988学年开始,北京航空航天大学材料科学与工程系的学生,都要学习本系的第一门公共必修课——材料科学与工程导论,这是本系的第一门专业基础课,其中心内容就是阐明材料的性能和行为与其成分、结构、加工工艺之间的关系。在原编讲义和教学实践的基础上,1991年12月由北京航空航天大学出版社正式出版了《材料科学与工程导论》。

本书是《材料科学与工程导论》一书的修订版。为了适应新版教学计划并便于安排教学,将全书分为《材料科学基础》和《材料工程基础》两册,内容分别偏重于材料科学与工程中的材料科学部分和材料工程部分。

本书第一、二、三、五、六章由宫声凯编写;绪论、第七、八章由谢希文编写;第四、九章由过梅丽编写;第十、十一、十二、十三章由田蔚、过梅丽编写;第十四章由李获、过梅丽编写;全书由谢希文、过梅丽主编并由北京理工大学沈达钧教授审阅。

限于编者的水平,书中难免有错误和不妥之处,欢迎使用本书的读者批评指正。

编 者

1997年10月于北航



# 目 录

绪 论 .....	1
参考文献 .....	4
第一篇 材料的结构	
第一章 晶体学基础 .....	5
§ 1.1 晶 体 .....	5
§ 1.2 晶体结构与空间点阵 .....	6
§ 1.3 点阵的描述 .....	7
§ 1.4 14 种空间点阵(Bravais 点阵) .....	8
§ 1.5 晶体结构的对称性 .....	10
§ 1.6 晶面指数及晶面间距 .....	15
§ 1.7 晶向指数 .....	17
§ 1.8 六方晶系晶面指数和晶向指数的标定 .....	18
§ 1.9 倒易点阵 .....	19
§ 1.10 晶体结构符号 .....	20
§ 1.11 准 晶 .....	21
§ 1.12 液 晶 .....	24
习 题 .....	25
第二章 金属及合金相的晶体结构 .....	26
§ 2.1 金属中常见的晶体结构 .....	26
§ 2.2 密堆积结构中密排原子面的堆积方式 .....	28
§ 2.3 密堆积结构中的间隙 .....	29
§ 2.4 体心立方结构的间隙 .....	31
§ 2.5 同素异构性 .....	32
§ 2.6 金属晶体中的原子大小 .....	32
§ 2.7 合金相的分类 .....	33
§ 2.8 置换固溶体 .....	34
§ 2.9 间隙固溶体 .....	35
§ 2.10 有序固溶体 .....	35
§ 2.11 电子相(电子化合物) .....	36
§ 2.12 正常价化合物 .....	36
§ 2.13 拓扑密堆积相(TCP 相) .....	37
习 题 .....	39
第三章 陶瓷的晶体结构 .....	40
§ 3.1 离子(陶瓷)晶体中正、负离子的堆积方式 .....	40

§ 3.2 简单氧化物的晶体结构·····	42
§ 3.3 比较复杂氧化物的晶体结构·····	43
§ 3.4 硅酸盐的晶体结构·····	45
§ 3.5 二氧化硅的晶体结构·····	48
习 题 ·····	49
第一章至第三章参考文献 ·····	49
<b>第四章 高聚物的分子结构与分子聚集态结构</b> ·····	<b>50</b>
§ 4.1 高聚物的合成·····	50
§ 4.2 高分子内与高分子之间的相互作用·····	56
§ 4.3 高分子链的近程结构·····	59
§ 4.4 高分子链的远程结构·····	65
§ 4.5 高分子的结晶·····	70
§ 4.6 高分子的取向·····	77
§ 4.7 高聚物混合体系的织态结构·····	79
习 题 ·····	82
参考文献 ·····	83
<b>第二篇 相变与相图</b>	
<b>第五章 晶体生长与晶体缺陷</b> ·····	<b>84</b>
§ 5.1 液体的性质和结构·····	84
§ 5.2 凝固的热力学条件·····	85
§ 5.3 形核过程·····	86
§ 5.4 晶体的长大·····	90
§ 5.5 铸锭的组织·····	93
§ 5.6 单晶体的凝固·····	94
§ 5.7 玻璃态与金属玻璃·····	95
§ 5.8 点缺陷·····	96
§ 5.9 线缺陷(位错)·····	98
§ 5.10 面缺陷(界面)·····	101
习 题·····	104
<b>第六章 扩 散</b> ·····	<b>106</b>
§ 6.1 固体中的速率过程 ·····	106
§ 6.2 固体中的原子扩散 ·····	107
§ 6.3 扩散过程在生产中的应用 ·····	119
习 题·····	121
参考文献·····	121
<b>第七章 相 图</b> ·····	<b>122</b>
§ 7.1 二元相图的表示和建立 ·····	122
§ 7.2 相律、杠杆定律及其应用·····	124
§ 7.3 匀晶系相图 ·····	125

§ 7.4 共晶系相图 .....	128
§ 7.5 包晶系相图 .....	133
§ 7.6 有中间相的二元相图 .....	135
§ 7.7 铁碳相图 .....	137
§ 7.8 合金的性能与相图的关系 .....	141
习 题 .....	144
参考文献 .....	146
<b>第三篇 材料力学性能</b>	
<b>第八章 金属和陶瓷的力学性能</b> .....	147
§ 8.1 金属中的应力和应变 .....	147
§ 8.2 拉伸试验和应力—应变图 .....	148
§ 8.3 金属单晶体的塑性变形 .....	150
§ 8.4 金属多晶体的塑性变形 .....	153
§ 8.5 冷变形金属的回复和再结晶 .....	155
§ 8.6 金属的断裂 .....	158
§ 8.7 金属的疲劳 .....	159
§ 8.8 金属的蠕变和持久强度 .....	160
§ 8.9 陶瓷材料力学性能的特点和变形机制 .....	162
§ 8.10 陶瓷材料的应力—应变行为 .....	163
§ 8.11 影响陶瓷材料强度的因素 .....	164
§ 8.12 陶瓷磨料 .....	165
习 题 .....	165
参考文献 .....	166
<b>第九章 高聚物的力学性能</b> .....	167
§ 9.1 高聚物的力学状态 .....	167
§ 9.2 高聚物的高弹性 .....	170
§ 9.3 高聚物的粘弹性 .....	171
§ 9.4 高聚物的应力—应变行为 .....	176
习 题 .....	181
参考文献 .....	182
<b>第四篇 材料的物理、化学性质</b>	
<b>第十章 材料的电性质</b> .....	183
§ 10.1 概 述 .....	183
§ 10.2 固体材料中的电子能带结构 .....	184
§ 10.3 金属的电阻 .....	187
§ 10.4 半导体 .....	189
§ 10.5 绝缘体 .....	199
§ 10.6 超导体 .....	208
习 题 .....	210

参考文献	211
<b>第十一章 材料的磁性质</b>	212
§ 11.1 几个基本概念	212
§ 11.2 物质的各类磁性	215
§ 11.3 温度对铁磁性的影响	218
§ 11.4 磁化与退磁化	219
§ 11.5 磁性材料	221
习 题	223
参考文献	223
<b>第十二章 材料的热性质</b>	224
§ 12.1 热 容	224
§ 12.2 热膨胀	228
§ 12.3 热传导	231
§ 12.4 热应力	233
习 题	234
参考文献	235
<b>第十三章 材料的光学性质</b>	236
§ 13.1 基本概念	236
§ 13.2 金属的光学性质	238
§ 13.3 非金属的光学性质	239
§ 13.4 其它光学现象	245
习 题	248
参考文献	248
<b>第十四章 材料的化学性质</b>	249
§ 14.1 腐蚀的概念	249
§ 14.2 腐蚀速度的几种表示方法	249
§ 14.3 金属的电化学腐蚀	250
§ 14.4 金属的腐蚀形态	256
§ 14.5 金属的氧化	262
§ 14.6 陶瓷材料的腐蚀	263
§ 14.7 高分子材料的老化	264
习 题	269
参考文献	270

# 绪 论

材料的领域是巨大的和多样化的。随着人类在历史上的出现,材料也伴随着产生,人类文明进化时代就是以某种材料的使用来划分的。当今,材料的领域从具有强烈火舌的吹氧炼钢炉到寂静的铜电解沉积;从规模巨大的钢材加工厂到珠宝的手工作坊;从尺寸很小的电子器件芯片到摩天大厦;从日常使用的塑料食品袋到宇宙飞船的钛合金壳体;从明净的玻璃到碳黑;从液态汞到最硬的金刚石;从超导体到绝缘体;从可以在室温浇注的塑料到几乎是难以熔化的耐火材料。可以说,材料是无处不在的。它在人们的日常生活中,在几乎所有的制造工业中,在科学和工程的多数研究和发展中,都起着重要的作用,并与能源和信息构成现代技术的三大支柱。

美国材料科学与工程调查委员会把材料定义为在机器、结构件、器件和产品中因其性能而成为有用的物质。换句话说,材料是人们可用来制作物品的宇宙中物质的子集。

图 0.1 为在全球基础上的材料循环示意图。

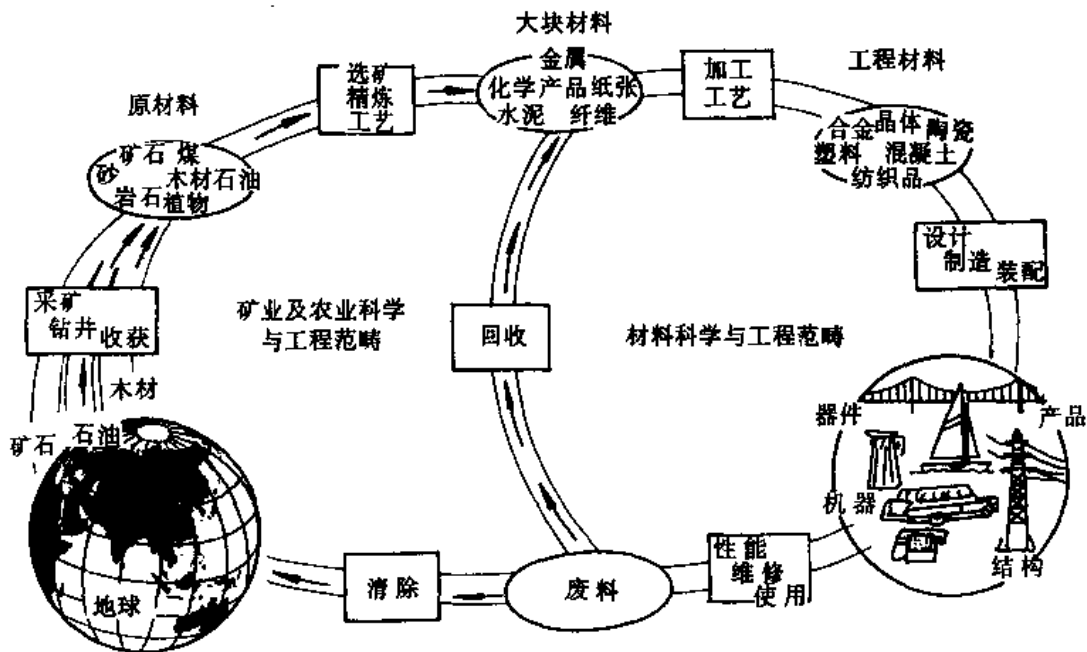


图 0.1 材料循环示意图

地球是所有材料的来源和最终归宿。从地球上通过采矿、钻井和收获得到的矿物、石油、木材等原材料,再经过选矿、精炼、提纯、制浆及其它工艺过程,这些原材料就转化为工业用材料,如金属、化学产品、纸张、水泥、纤维等。在随后的工艺过程中,这些材料又被进一步加工成工程材料,如晶体、合金、陶瓷、塑料、混凝土、纺织品等。通过设计、制造、装配等过程,再把工程材料做成有用的产品。当产品经使用达到其寿命后,又以废料的形式回到地球或经过解体

和材料回收以基本材料再次进入材料循环。

这样一来,材料循环很自然地就分为两个部分:左半部属于材料供应,主要是为了获得工业材料,它属于矿业及农业科学与工程范畴,右半部属于材料消耗,主要是在制造结构件、器件、机器及其随后的使用中对工程材料的使用,它属于材料科学与工程的主要范畴。

对于材料科学与工程,美国材料科学与工程调查委员会下的定义是:材料科学与工程是关于将材料的成分、结构、加工工艺与其性能和用途联系起来的知识的开发和应用。通常,材料科学部分更多地涉及到有关材料知识的开发方面,而材料工程部分则更多地涉及到有关材料知识的应用方面。

第二次世界大战以前,基础科学与工程的联系并不十分紧密,各有自己的学科体系。随着科学技术的发展,基础科学与工程联系日益紧密,甚至融为一体,并进而促进新学科的发展,缩短了从基础科学研究的新发现到付诸工业应用的周期。

图 0.2 示意地表示出,材料领域中固体科学与材料工程之间的结合随时间的变化。从图中可以看出,在 20 年代,固体科学与材料工程还是分离的;而在 40 年代,二者已开始有些交叉;到了 70 年代,二者大部分重叠,也就是在这个时期,开始形成了材料科学与工程这样一门新的学科。

在材料科学与工程的多学科领域中所包含的主要学科与亚学科有固体物理、固体化学、有机化学、高分子物理、高分子化学、冶金学、陶瓷学。这个领域还包括合成化学、结构化学、理论化学、化学动力学以及化学工程、机械工程、电气工程、电子工程、土木工程、环境工程、航空工程、核工程、生物医学工程等大多数工程学科的一部分。经济学和管理学等学科也和材料领域的主要活动有关。还应当强调指出的是,这些学科或亚学科和材料科学与工程领域的界线并不十分清楚,而且还在不断地演化。这样,材料科学与工程就提供了一个丰富的环境,使两个或更多的学科有目的地联合起来去解决一个材料问题,这个问题可以是基础研究方面的或研究发展方面的,也可以是应用方面的。

下面举例说明材料科学与工程的学科间合作怎样成功地解决有涂层的不锈钢剃须刀片的研制问题。从 1945 年开始的 10 年中,美国一家以生产剃须刀和刀片而著称的 Gillette 公司成立了一个跨学科的研究小组,开始对剃须刀片的性能和使用进行长远目标研究,小组的成员由化学家(高分子化学、有机化学和物理化学方面的专家)、冶金学家和物理学家以及机械工程师和电子工程师组成。尽管当时还没有出现材料科学与工程这一新兴学科,但是此项研究的确是按照材料科学与工程的模式——多学科间合作的模式进行的。

研究小组使用当时新研制成功的扫描电子显微镜来研究不同刀片材料在使用性能上的差别。这种成批生产的剃须刀片的刃口厚度只有数十纳米,在此之前是无法分辨的。研究表明,高碳钢刀片和不锈钢刀片的失效机制不同,前者是由于剃须时发生的化学腐蚀造成的。为了减少碳钢刀片刃口剃须时的损蚀,曾采用向刃口真空蒸发上一薄层只有数十纳米厚的金属涂层的防护方法。虽然其使用寿命得以延长,但是初始剃须质量有些降低。

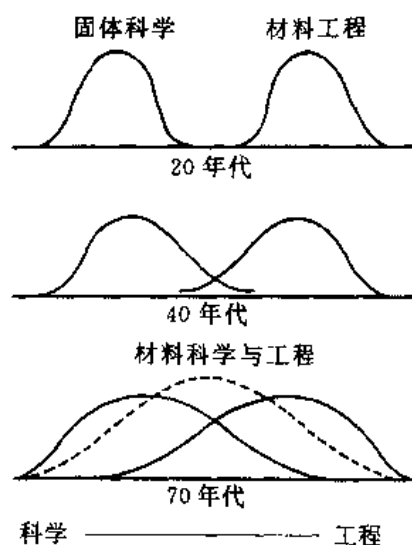


图 0.2 材料领域中科学与工程结合随时间的变化

研究中关键的一点是偶然观察到钢的表面上沉积了一薄层高聚物,这引起了研究人员的重视,决定附带进行一项试验,即能否使相对分子质量大的高聚物在真空中在金属表面形成一连续涂层,所选用的高聚物为热稳定性极好的聚四氟乙烯(PTFE)。试验结果表明,有 PTFE 涂层刀片的切割能力有了改善,这正好和预期的结果相反。随后用这种刀片进行的剃须试验也表明,它比没有涂层的刀片有了改进。一个有涂层剃须刀片的剃须质量能超过正常磨快的刀片,这还是第一次。

这一发现导致对用作剃须刀片刃口涂层的碳氟化合物进行全面的研究。在初始试验中发现,大相对分子质量的 PTFE 沉积到刀片的刃口后降解为相对分子质量较小、熔点较低、结晶度较高的材料。于是研究小组就致力于合成相对分子质量能够受到仔细控制的碳氟化合物。

商业用大相对分子质量 PTFE 的另一个主要问题是颗粒尺寸和很高的熔体粘度。这种聚合物颗粒在远高于其熔点的温度下流动性不好,难以形成无气孔的膜,致使最终形成的 PTFE 膜的厚度达  $1\text{ }\mu\text{m}$  或更厚。这样的膜厚对于初始剃须质量是不利的,必须经过“试运转”,使膜被磨薄以后才能达到最佳剃须质量。

为了克服这一缺点,又设法寻求一种 PTFE,使其在热压结时,熔化的颗粒能自由地流动和聚集。所试验过的 PTFE 的相对分子质量,低的只有 1 000,高的可达几百万。相对分子质量非常小的 PTFE 能自由地流动,但刀片上膜的使用寿命低。相对分子质量从 30 000 到 200 000 的材料具有形成膜时所期望有的熔体流动性能,而且刀片的剃须寿命还出人预料地超过相对分子质量非常大的商用 PTFE。用上述相对分子质量范围的 PTFE 可以得到薄得多的(厚度约为  $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$ )无气孔膜,而且从一开始就具有优异的剃须质量。由于这种聚合物的流动性能有所改善,在成批生产时,膜的厚度更容易得到控制。研究还表明,经过数次剃须后,PTFE 涂层一直存留到刀片最终刃口附近。

关于剃须刀片近期的研究工作是研制合金涂层来强化刃口,电子显微分析技术和物理冶金学在这里起了主要作用。所用的合金是具有超点阵的金属间化合物  $\text{Cr}_3\text{Pt}$ ,将其涂敷在刃口,再涂敷以 PTFE,这样就使刀片具有优异的剃须寿命。在当时,用 X 射线衍射技术测定块状  $\text{Cr}_3\text{Pt}$  的有序超点阵结构并不困难,但是要测定刃口上薄膜的晶体结构就非常困难了。然而,使用电子显微镜和细致的电子衍射分析,证实这层厚度仅有  $30\sim50\text{ nm}$  的气相沉积涂层具有 A15 型的有序晶体结构,其晶粒异常细小并有点阵缺陷。 $\text{Cr}_3\text{Pt}$  的显微硬度(使用  $136^\circ$  金刚石棱锥体压头测得)超过 1 400,而通常的 PTFE 涂层刀片的硬度范围只有  $550\sim650$ 。

通过以上实例可以看出,对于一个市场需求量很大的小小剃须刀片,为了提高它的性能和寿命,也需要在材料科学与工程领域内经多学科研究人员的共同努力才能实现。

材料科学与工程的多学科性和跨学科性,使得原来按材料种类划分的学科,如金属、陶瓷、高聚物等,彼此之间的界线已不那么分明了。

当今,来自火箭、导弹、飞机、核能、通讯等领域的新要求,使科学和技术的许多部门都承担了新的挑战,这些挑战都是决定进展的要素,而材料方面又往往首当其冲。最先进的技术成就对材料某些性能提出的要求已达到极为苛刻的程度,同时还要求材料具有合理的稳定性和成型性。这一点与传统的老材料可以交换地用于许多目的是极不相同的。

在材料科学和工程(现在也称为材料科学技术)领域工作的科学技术人员必须勇于接受挑战,做出无愧于我们时代的新贡献!

## 参考文献

- [1] Materials Science and Engineering: Its Evolution, Practice and Prospects, Edited by Morris Cohen, Materials Science and Engineering, Vol.37, No.1, January, 1979. 1-102



# 第一篇 材料的结构

## 第一章 晶体学基础

人们通过对天然矿物外部形态的观察发现,绝大多数的天然矿物常具有独特的规则几何多面体的外形,即其外表多为平整的面所包围,同时还具有由二个面相交的直线和直线会聚的夹角。人们将这种天然生成的固体称之为晶体,称其平面为晶面,称其直线为晶棱,称晶棱会聚的夹角为角顶。

然而,晶体并非仅仅局限于这种天然生成的固体。金属和合金在一般条件下都是晶体,一些陶瓷材料是晶体,高聚物在某些条件下也是晶体。本章主要阐明晶体的基本概念、晶体的结构及其表征方法等。此外,也将阐述非晶体、准晶及液晶的基本概念。

### § 1.1 晶 体

晶体并不是绝对地具有规则几何多面体的外形,多面体的几何外形不是晶体的本质,而只是晶体内部某种本质因素所具有的规律性在晶体外表上的一种反映。本世纪初通过 X 射线对晶体的内部结构进行研究发现,一切晶体的内部质点(分子、原子或离子等)都在空间有规则地排列着。

图 1.1 所示是食盐( $\text{NaCl}$ )的晶体结构。从图 1.1 中可以看出, $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子在三维空间交错排列,它们在不同的方向上,都按着一定的间距重复出现。这种规则的排列,使得食盐晶体能够形成规则的几何外形。反之,未表现出规则几何外形的食盐晶体,并非内部质点排列不规则,而是由于在其生长过程中,受某些外界因素影响所致。

上述情况适用于所有的晶体。所不同的只是不同的晶体其内部质点的种类不同、排列方式不一或质点间距不同。可以说,内部质点在三维空间周期性重复的排列是晶体结构的最突出的特点,是晶体同晶体以外的其它固体的最根本的区别。

晶体的这种周期性结构,使其具有某些共同的基本性质。

#### 1. 晶体的自限性

晶体均具有自发地形成封闭的几何外形能力的性质。晶体的这种性质决定于晶体内部结构的周期性。这是由于晶体在生长过程中自发地形成晶面,晶

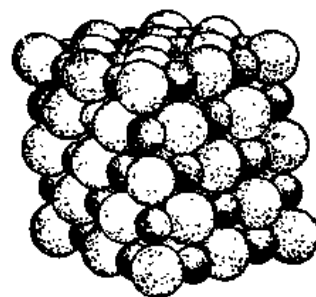


图 1.1 食盐( $\text{NaCl}$ )的晶体结构

面相交成为晶棱,晶棱会聚成顶点,从而形成具有多面体的外形,把它们自身封闭起来。

必须指出,自然生长和人造矿物晶体中呈现规则的几何多面体外形的不多。这是由于晶体在生长时受到空间的限制。不过,如条件许可让它们继续生长时,它们还是可以自发地形成规则的几何多面体外形的。

## 2. 晶体的均匀性

一切晶体内部各个部分的宏观性质是相同的,例如有着相同的化学组成、相同的密度等。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期排布的周期很小,宏观观察分辨不出微观的不连续性。

气体、液体和玻璃体也具有均匀性,那是由于原子杂乱无章地分布,其均匀性来源于原子分布的统计规律。

## 3. 晶体的各向异性

在晶体中,不同的方向上具有不同的物理性质,如电导率、折光率和机械强度等在不同的方向上存在着差异。晶体的这种特性,是由于在晶体内部原子的周期性排列结构中,不同方向上原子或分子的排列情况不同,因而反映出物理性质具有异向性。

晶体的均一性和异向性,说明了在晶体的相同方向上具有相同的性质,而在不同方向上便具有不同的性质。这是一个问题的两个方面,它既说明了晶体内部构造的均一性,又说明了在均一性的内部构造中,包括着在不同的方向上构造不相同这一异向性。

## 4. 晶体的对称性

晶体的理想外形和晶体的内部结构以及晶体的物理化学性质都有特有的对称性。晶体的对称性是由于晶体内部质点作有规则排列的原因造成的。根据空间点阵规律,在任一晶体结构中的任一行列方向上,总是存在着一系列为数无限的作周期性重复排列的等同点,这本身就表现出一种对称性,所以说对称性在晶体中是普遍存在的。晶体外部形态的对称性,是晶体的宏观对称;晶体的内部构造,也具有对称性,这种对称性是晶体的微观对称。

## 5. 晶体的稳定性

同具有相同化学成分但处于不同状态下的物体(如气体、液体、非晶态固体)相比,晶体是最稳定的,即在相同的热力学条件下,晶体的内能最小。

上述晶体的特性是由晶体内部原子或分子排列的周期性所决定的,是各种晶体所共有的,是晶体的基本特性。

# § 1.2 晶体结构与空间点阵

构成晶体的原子呈周期性重复排列,同时,一个理想晶体也可以看成是由一个基本单位在空间按一定的规则周期性无限重复构成的。晶体中所有基本单位的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同。将这种基本单位称为基元(motif)。基元可以是单个原子,也可以是一组相同或不同的原子。许多金属晶体结构的基元就是单个原子,如铝、铁、铜等;而结构复杂的 $\alpha$ -Mn,其基元中含有26个原子。值得注意的是,结构基元不同于化学组成的基本单位,如聚乙烯的化学组成的基本单位为 $-\text{CH}_2-$ ,而结构基元却为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 。

若将每个基元抽象成一个几何点,即在基元中任意规定一点,然后在所有其他基元的相同位置也标出一点,这些点的阵列就构成了该晶体的点阵(lattice)。点阵是一个几何概念,是按周期性规律在空间排布的一组无限多个的点,每个点都具有相同的周围环境,在其中连接任意

两点的矢量进行平移时,能使点阵复原。一维、二维及三维周期排列的点分别为直线点阵、平面点阵及空间点阵(一维、二维或三维点阵)。图 1.2(a), (b), (c) 给出了三种不同的二维周期重复图形,这三个图形的基元各不相同,但具有相同的平面点阵,如图 1.2(d)所示。

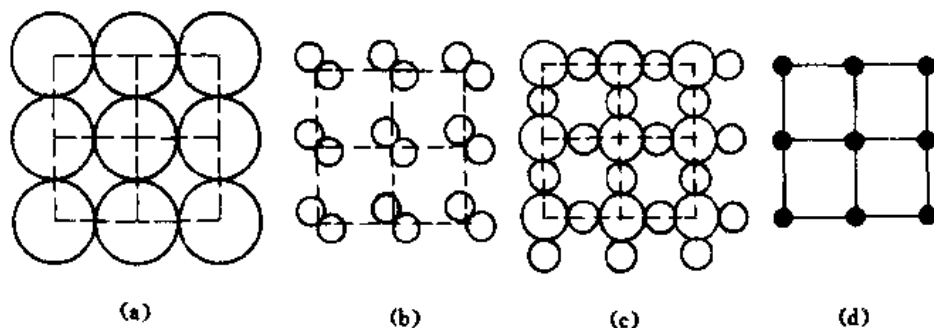


图 1.2 二维周期重复图形及其平面点阵

如果给出晶体基元的原子种类、数目及排列情况以及该晶体的空间点阵,这个晶体的结构也就完全确定了。换句话说,如果把基元放在空间点阵中每一个阵点的相同位置上,就可以得到该晶体结构。因此,晶体结构、基元和空间点阵间的关系,可以示意地表示为:

$$\text{晶体结构} = \text{空间点阵} + \text{基元}$$

应当注意到,上式并不是一个数学关系式,而只是用来表示这三者之间的关系。

### § 1.3 点阵的描述

如果点阵只能用画在纸上的点的阵列来描述,那将是非常不便的,特别是对于三维空间点阵就更加困难。空间点阵可以用平移矢量  $r$  来描述。选择任一阵点为原点,连接三个不相平行的邻近的点阵点间的矢量作为平移基矢  $a, b, c$ ,则有:

$$r = ua + vb + wc$$

式中,  $u, v, w$  为任意整数。当  $u, v, w$  中两个为零时是直线点阵,一个为零时是平面点阵。

图 1.3 给出了一个空间点阵及其平移基矢  $a, b, c$ , 图中所示的点阵平移矢量  $r$  可以表示为:

$$r = 2a + b + c$$

可以把空间点阵按平行六面体划分为许多大小、形状相同的网格,称为点阵晶胞。划分平行六面体点阵晶胞的 Bravais 法则是:应反映点阵的对称性,格子直角尽量多,且包括点阵点数最少。为了反映对称性,晶胞中的阵点数可大于 1。含有一个阵点的晶胞称为初基晶胞或简单晶胞;含有两个或两个以上阵点的称为非初基晶胞。只有初基晶胞的三个棱边才能构成平移基矢。

为了表示晶胞的形状和大小,可将晶胞画在空间坐标上,坐标轴(又称晶轴)分别与晶胞的三个棱边重合,坐标的原点为晶胞的一个顶点,坐标轴的顺序按右螺旋规则(也可以按左螺旋规则,本书采用右螺旋规则)。晶胞的棱边长以  $a, b, c$  表示,棱间夹角以  $\alpha, \beta, \gamma$  表示,如图 1.4 所示。棱边长  $a, b, c$  和棱间夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  共六个参数称为点阵常数。

可以用直线把晶体的周期性划分为一个个平行六面体,它能生动地显示出晶体结构的周期性规律。点阵和点阵晶胞有着相同的意义,都是从实际晶体结构中抽象出来,用来表示晶体

周期性结构规律的一种理想模型。

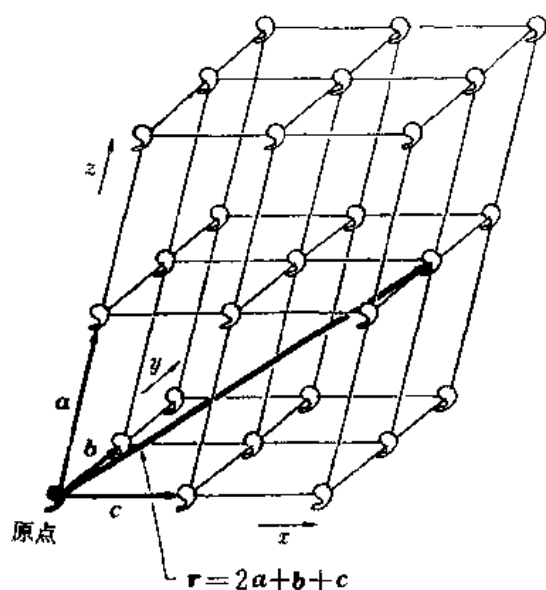


图 1.3 空间点阵及其平移基矢

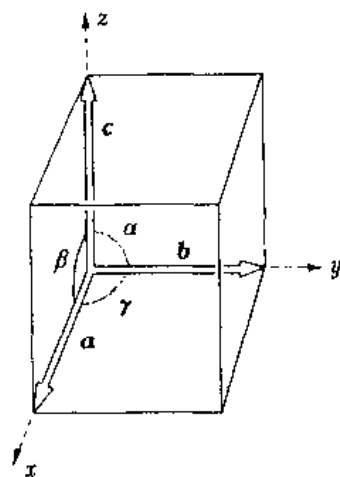


图 1.4 晶胞的空间坐标表示法

如果在点阵晶胞中,标出相应晶体结构中基元各原子的位置,则可得到构成晶体的基本结构单位。这种平行六面体的基本结构单位叫晶胞(unit cell)。晶胞有两个要素:一个要素是晶胞的大小和形状,它由点阵常数  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  规定;另一个要素是晶胞内部各个原子的位置坐标,它由原子坐标参数  $(x, y, z)$  表示。坐标参数的意义是指由晶胞原点指向原子的矢量  $r$ ,用单位矢量  $a, b, c$  表达,即

$$r = xa + yb + zc$$

知道了这两个基本要素,就知道相应晶体的空间结构了。

值得注意的是:通常把点阵晶胞和结构晶胞都称为晶胞,但要注意这二者是有区别的。当晶体结构的基元只包含一个原子时,结构晶胞与点阵晶胞的结点数目完全一样,但对于前者,结点代表晶体中原子所在的位置,而对于后者,结点则代表空间点阵中的阵点位置。

## § 1.4 14 种空间点阵(Bravais 点阵)

根据晶体的对称特点,可分为 7 个晶系:

- 1) 三斜晶系(triclinic 或 anorthic)  $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。
- 2) 单斜晶系(monoclinic)  $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  (第二种定向,晶体学常用);  
 $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$  (第一种定向)。
- 3) 正交晶系(orthorhombic)  $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (又称斜方晶系)。
- 4) 菱方晶系(rhombohedral)  $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  (又称三方晶系)。
- 5) 正方晶系(tetragonal)  $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (又称四方晶系)。
- 6) 六方晶系(hexagonal)  $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ 。
- 7) 立方晶系(cubic)  $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (又称等轴晶系)。

如 § 1.3 所述, 可以选取晶胞来表示各晶系的点阵。如果只要反映点阵的周期性, 则晶胞取初基的, 即最小体积的平行六面体就可以了。对于简单晶胞, 平均一个晶胞只含有一个阵点。但除了周期性外, 空间点阵还有一定的对称性。为了同时能反映对称性, 在选取晶胞时, 则不得不放弃初基的要求, 即晶胞体积不一定最小。此时在面心或体心位置也可有阵点, 这些晶胞称为有心晶胞, 可由初基(用 P 表示)进行“加心”操作得到, 它们组成的点阵称为有心点阵。加心操作以不破坏点阵条件为原则, 要求保持晶系不变又能产生新的对称性与原点阵有区别。这样只有三种加心操作, 即加底心(A、B 或 C 面)、加面心(F)和加体心(I)。

法国晶体学家 Bravais(1811—1863)于 1850 年用数学方法推导出空间点阵只能有 14 种, 即 7 种初基点阵和 7 种有心点阵, 合称为 14 种空间点阵(Bravais 点阵)。图 1.5 为 14 种空间点阵的晶胞。表 1.1 给出了每种晶胞的名称和所属晶系、棱边及夹角关系、Pearson 符号以及晶胞阵点数。

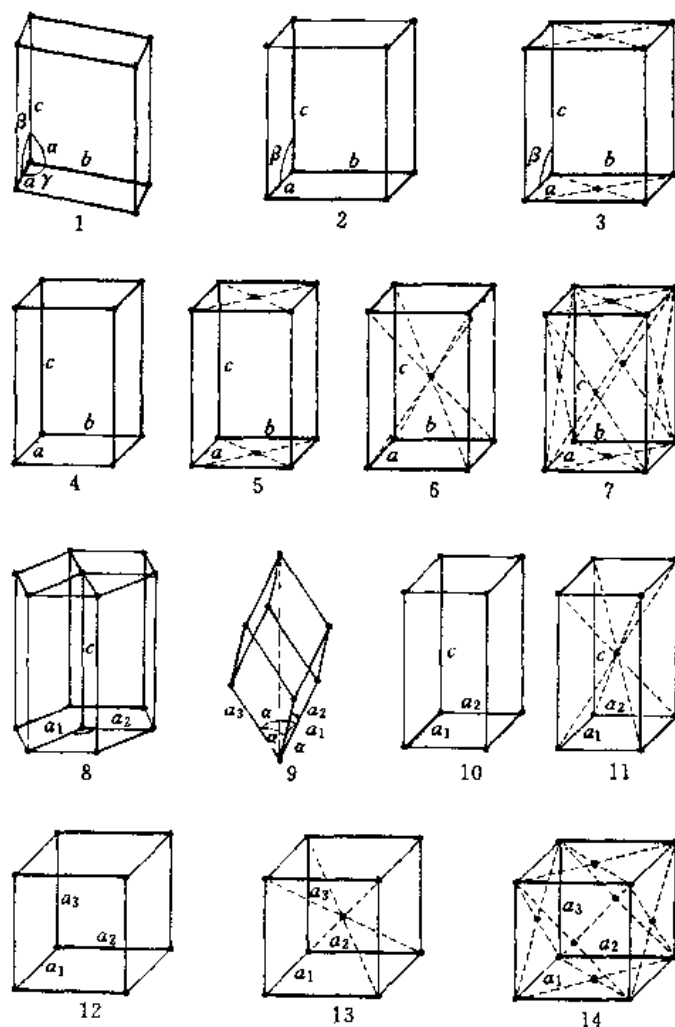


图 1.5 14 种空间点阵的晶胞

空间点阵的类型可以用 Pearson 符号表示, 该符号第一个为小写字母, 代表所属晶系, 第二个为大写字母, 代表点阵类型。虽然菱方晶系的晶胞是简单晶胞, 但是却用 R 作为其点阵类型符号。简单六方点阵的晶胞可以有两种表示方式: 一种是平行六面体, 一个晶胞有一个阵点; 另一种是六方棱柱, 其体积为前者的三倍, 一个晶胞有三个阵点(见图 1.5)。六方棱柱形

晶胞可以更好地显示出点阵的六方对称性,但是这种晶胞需要用四坐标轴系来表示, Pearson 符号都是采用三坐标轴系的。

表 1.1 空间点阵(参看图 1.5)

晶系	空间点阵	棱边长及夹角关系	Pearson 符号	晶胞阵点数	分图号
三斜	简单三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	aP	1	1
单斜	简单单斜 底心单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	mP	1	2
			mC	2	3
正交	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	oP	1	4
			oC	2	5
			oI	2	6
			oF	4	7
六方	简单六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hP	1	8
菱方	简单菱方	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	hR	1	9
正方 (四方)	简单正方 体心正方	$a_1 = a_2 \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tP	1	10
			tI	2	11
立方	简单立方 体心立方 面心立方	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cP	1	12
			cI	2	13
			cF	4	14

## § 1.5 晶体结构的对称性

对称是指物体相同部分作有规律的重复。对称的物体是由两个或两个以上的等同部分组成,通过一定的对称操作后,各等同部分调换位置,整个物体恢复原状,分辨不出操作前后的差别。对称操作指不改变等同部分内部任何两点间的距离,而使物体中各等同部分调换位置后能够恢复原状的操作。对称操作所依据的几何元素,亦即在对称操作中保持不动的点、线、面等几何元素,称为对称元素。

表 1.2 列出了晶体的全部对称元素及相应的对称操作以及它们所属的范畴。

表 1.2 晶体的对称元素及对称操作

范畴		对称元素	对称操作
微 观	宏 观	旋转轴 镜面(反映面) 对称中心 反轴	旋转 反映 倒反(反演) 旋转倒反
		平移轴 螺旋轴 滑移轴	平移 旋转 + 平移(螺旋旋转) 反映 + 平移(滑移反映)

### 1. 晶体的宏观对称性

晶体的宏观对称性又称为点对称性,因为宏观对称操作中空间至少有一点不动(点对称操作)。晶体的宏观对称操作有旋转、反映和倒反(又称反演)等三种。相应于这三种操作,有三

种对称元素,它们分别为对称轴、对称面和对称中心。同时,两种对称操作的联合作用,可产生复合对称操作和相应的复合对称元素。在晶体的宏观对称中,可独立存在的复合对称操作只有旋转倒反,相应的复合对称元素为反轴。

**旋转轴** 旋转对称轴是通过中心的一条假想直线,当晶体围绕这一直线旋转一定角度后,可以使晶体相同的部分重复出现。旋转时能使晶体重复出现的最小角度,称为基转角;旋转 $360^\circ$ 时,晶体上相等的部分以相同位置出现的次数称为轴次,称该对称轴为 $n$ 次旋转轴。

由于晶体的三维周期性,实际晶体上可以存在的旋转轴只有5种(1, 2, 3, 4, 6次)。5次和高于6次的旋转轴都不存在,此定律为晶体的对称定律。

**镜面** 镜面是一个假想的平面,通过晶体中心,能将晶体分成彼此镜像反映的二个相等部分。镜面相应的对称操作是对此平面的反映。

**对称中心** 对称中心是晶体内部中心的一个假想的定点,通过此点的任意直线的等距离的两端,可以找到相应的点。

**反轴** 反轴是一种复合的对称元素,其辅助的几何元素是通过晶体中心的假想直线和晶体的中心一定点。其对称操作是晶体围绕此直线进行 $n$ 次旋转后,对中心定点进行倒反,记为 $1_n$ ,简略符号为 $\bar{n}$ 。虽然可能存在的反轴有5种( $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ ),但 $\bar{1}$ 相当于有对称中心, $\bar{2}$ 相当于存在镜面, $\bar{3}$ 相当于 $3 + \bar{1}$ , $\bar{6}$ 相当于 $3 + m$ ,只有 $\bar{4}$ 具有新的对称性。

综上所述,晶体的宏观对称元素只有以下8种是基本的,即1, 2, 3, 4, 6,  $\bar{1}$ ,  $m$ ,  $\bar{4}$ ,其相应的对称元素的常用记号如表1.3所示。

表 1.3 宏观对称元素的记号

	旋转轴	镜面	对称中心	反轴
国际符号	1 2 3 4 6	$m$	$\bar{1}$	$\bar{4}$
熊夫利符号	$C_1$ $C_2$ $C_3$ $C_4$ $C_6$	$\sigma$	$i$	$S_4^3$

## 2. 晶体的 32 种点群

晶体的宏观外形可同时存在多种点对称元素,如面心立方晶体,同时具有一个对称中心,三个4次轴,四个3次轴,若干个2次轴和若干个镜面等。晶体的这些对称元素相互组合,就构成了晶体的各种宏观对称性。由于周期性的制约和封闭的规则几何外形,对称元素的组合必须遵循一定的规律,即组合后形成的对称元素必相交于一点,且不能有与点阵不相容的对称元素,如5次或6次以上的旋转轴,因此,可能组合的数目是有限的,只有32种。它们构成了晶体的32种宏观对称类型,即32种晶体学点群。“点”是指所有的对称元素有一个公共点,它在全部对称操作中始终不动(通常取为原点)。“群”在这里是指一组对称元素或一组对称操作的集合。需要指出的是,每种点群的一组对称操作实际上也是数学上的一个群。

有两套得到广泛承认的通用符号,即国际符号(又称Hermann-Mauguin符号)和熊夫利(Schoenflies)符号。国际符号能一目了然地表示出对称性。

**国际符号** 国际符号一般有三个字符,每一个字符表示一个轴向的对称元素。旋转轴用数字 $n$ 表示,反轴用 $\bar{n}$ 表示,镜面用 $m$ 表示。同一取向即有旋转轴又有镜面,用分号 $\frac{n}{m}$ 表示。对于不同的晶系,这三个字符位置所代表的轴向并不相同(见表1.4)。国际符号有全写和简

写两种,如点群 $\frac{4}{m}\frac{3}{2}$ 可简写为 $m3m$ 。这是因为垂直于立方体三个晶轴和垂直于六个面对角线的各镜面的组合,必然导致三个晶轴为4次轴和六个面对角线方向为2次轴,而偶次轴和垂直它的镜面组合又会产生对称中心,从而使 $3+\bar{1}\rightarrow\bar{3}$ 。因而简写符号更简洁概括;不过,简写符号省略了一些对称元素,增加了识别的困难。

表 1.4 国际符号中三个字符位置所代表的轴向

晶系	第一位	第二位	第三位
三斜	只有一个符号(1 或 $\bar{1}$ )		
单斜	$b$ 取向(2 或 $m$ )		
正交	$a$ 取向(2 或 $m$ )	$b$ 取向(2 或 $m$ )	$c$ 取向(2 或 $m$ )
菱方	$c$ 取向(4 或 $\frac{4}{m}$ )	$a$ 取向(2 或 $m$ )	$a+b$ 取向(2 或 $m$ )
正方	$a+b+c$ 取向(3)	$a-b$ 取向(2 或 $m$ )	
六方	$c$ 取向(6 或 $\frac{6}{m}$ )	$a$ 取向(2 或 $m$ )	$2a+b$ 取向(2 或 $m$ )
立方	$a$ 取向(4 或 $\frac{4}{m}$ )	$a+b+c$ 取向(3)	$a+b$ 取向(2 或 $m$ )

### 熊夫利符号

$C_n$  有一个  $n$  次轴,  $C$  表示旋转;

$C_{nh}$  有一个  $n$  次轴及垂直于该轴的水平镜面;

$C_{nv}$  有一个  $n$  次轴及含有此轴的垂直镜面;

$D_n$  有一个  $n$  次轴及  $n$  个垂直于该轴的二次轴,  $D$  表示两面体;

$d$  有通过对角线的对称面, 如  $D_{3d}$ ;

$S_n$  有一个  $n$  次旋转反映轴,  $S$  表示反映。在熊夫利符号中用旋转反映轴代替国际符号中的旋转反演;

$T$  有四个 3 次轴及三个 2 次轴,  $T$  表示四面体;

$O$  有三个 4 次轴、四个 3 次轴及六个 2 次轴,  $O$  表示八面体。

此外, 还有  $E$  表示恒等,  $i$  表示对称中心,  $\sigma$  表示两面体等。

表 1.5 列出了各晶系点群的熊夫利符号及国际符号。

表 1.5 各晶系的点群及其对称性

晶系	点 群				对称元素的方向		
	序号	熊夫利符号	国际符号	国际符号简写	$a$	$b$	$c$
三斜	1	$C_1$	1	1			
	2	$C_1$	$\bar{1}$	$\bar{1}$			
单斜	3	$C_2$	2	2		2	
	4	$C_h$	$m$	$m$		$m$	
	5	$C_{2h}$	$\frac{2}{m}$	$2/m$		$2/m$	



续表 1.5

晶系	点群				对称元素的方向		
	序号	熊夫利符号	国际符号	国际符号简写	$a$	$b$	$c$
正交	6	$D_2$	2 2 2	2 2 2	2	2	2
	7	$C_{2v}$	m m 2	m m 2	m	m	2
	8	$C_{2h}$	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	m m m	2/m	2/m	2/m
四方					$c$	$a$	[110]
	9	$C_4$	4	4	4		
	10	$S_4$	$\bar{4}$	$\bar{4}$	4		
	11	$C_{4h}$	$\frac{4}{m}$	4/m	4/m		
	12	$D_4$	4 2 2	4 2 2	4	2	4
	13	$C_{4v}$	4 m m	4 m m	4	m	m
	14	$D_{2d}$	$\bar{4} 2 m$	$\bar{4} 2 m$	4	2	m
	15	$D_{4h}$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	4/mmm	4/m	2/m	2/m
三方					$c$	$a$	—
	16	$C_3$	3	3	3		
	17	$C_{3i}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	3		
	18	$D_3$	3 2	3 2	3	2	
	19	$C_{3v}$	3 m	3 m	3	m	
	20	$D_{3d}$	$\bar{3} \frac{2}{m}$	$\bar{3} m$	3	2/m	
六方					$c$	$a$	[210]
	21	$C_6$	6	6	6	—	—
	22	$C_{2h}$	$\bar{6}$	$\bar{6}$	6	—	—
	23	$C_{6h}$	$\frac{6}{m}$	6/m	6/m	—	—
	24	$D_6$	6 2 2	6 2 2	6	2	2
	25	$C_{6v}$	6 m m	6 m m	6	m	m
	26	$D_{3h}$	$\bar{6} m 2$	$\bar{6} m 2$	6	m	2
	27	$D_{6h}$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	6/mmm	6/m	2/m	2/m

续表 1.5

晶系	点群				对称元素的方向		
	序号	熊夫利符号	国际符号	国际符号简写	$a$	$[111]$	$[110]$
立方	28	T	2 3	2 3	2	3	—
	29	$T_h$	$\frac{2}{m} \bar{3}$	$m \bar{3}$	2/m	3	—
	30	O	4 3 2	4 3 2	4	3	2
	31	$T_d$	$\bar{4} 3 m$	$\bar{4} 3 m$	4	3	m
	32	$O_h$	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	$m \bar{3} m$	4/m	3	2/m

### 3. 晶体的微观对称性

晶体结构中的微观对称具有下列三个特点:

(1) 在晶体结构中任何一种微观对称元素不仅具有方向性, 而且具有严格的位置。完全相同的对称元素在空间按照晶体的空间点阵规律互相平行排列, 数目无限。

(2) 在微观对称操作中, 除了操作具有在宏观对称操作中的旋转、反映、倒反外, 还有平移操作。由于平移操作与其它对称操作联合操作的结果, 将产生无限图形所特有的微观对称元素: 平移轴、螺旋轴和滑移面。

(3) 当平移距离为零时, 微观对称元素为同类型的宏观对称元素。因此, 晶体外形上的宏观对称元素在晶体结构的对称中必然存在。

**平移轴** 平移轴是一条假想的直线, 晶体结构沿此直线移动一个或数个结点间距时, 结构中每个质点都与完全相同的质点重合, 整个结构自相重合。这个操作称为平移操作, 此假想的直线称为平移轴。

平移对称是最基本的微观对称性, 由平移对称操作得到的对称群称为平移群。前面讨论的 14 种 Bravais 点阵就是 14 种平移群。它们除反映空间点阵的点群对称外, 还反映了各种微观平移对称性, 因为初基、底心、体心和面心等类型的 Bravais 点阵可按各自的基本平移矢量平移得到。这些基本平移矢量是:

初基平移(P)  $a, b, c$ ;

底心平移(C)  $1/2(a+b), (C \text{ 面加心}), \dots$ ;

体心平移(I)  $1/2(a+b+c)$ ;

面心平移(F)  $1/2(a+b), 1/2(b+c), 1/2(c+a)$ 。

**螺旋轴** 螺旋轴是晶体结构中的一条假想的直线, 晶体结构围绕此直线旋转一定角度后再沿此直线方向平移一定的距离时, 结构中每个质点都与完全相同的质点重合, 整个结构自相重合。这个对称操作为旋转加平移的操作, 与操作的顺序无关。此直线称为螺旋轴。螺旋轴的轴次必须满足晶体的对称定律。

此对称操作围绕螺旋轴旋转一个基转角后, 还将沿该方向平移一定的距离。每旋转一基转角后平移图形重合的最小距离, 称为螺旋轴的移距( $t$ )。每种轴次的螺旋轴根据其移距和该

方向行列上结点间距( $T$ )的相对大小,可以有一种或数种。当螺旋轴的轴次为 $n$ 时,则移距 $t = (m/n)T$ ( $m$ 为小于 $n$ 的整数),此螺旋轴的记号(国际符号)为 $n_m$ 。

必须注意,围绕螺旋轴的旋转方向,可以是按逆时针方向旋转的右旋,也可以是按顺时针方向旋转的左旋。不同的旋转方向,同一个螺旋轴可以得到不同的国际符号。螺旋轴的国际符号基本上都是以右旋为标准的。

**滑移面** 滑移面是晶体结构中的一个假想的平面,晶体结构对此平面反映,再平行于此平面平移一定距离时,结构中每个质点均与完全相同的质点重合,整个结构自相重合。这个对称操作是反映加平移的操作,与操作的顺序无关。此平面称为滑移面。

滑移面按其平移方向和移距划分,共有五种。其国际符号为 $a, b, c, n, d$ 。

$a, b, c$ 分别代表沿晶轴 $x, y, z$ 方向移距为轴单位一半的滑移面,亦称轴向滑移; $n$ 和 $d$ 则是平移方向都为沿任意两个晶轴交角平分线方向,其移距分别为相应两晶轴的轴单位矢量和的 $1/2$ 和 $1/4$ 的滑移面。

#### 4. 230 种空间群

空间群可分为两大类——点式空间群和非点式空间群。

点式空间群由 32 种点群和 14 种 Bravais 点阵直接组合而成。为了不破坏晶体对称性,组合时每一种点群必须同该种晶类可能有的 Bravais 点阵相组合。这样可得到 73 种点式空间群。非点式空间群则含有非点式操作的对称元素螺旋轴和滑移面,它们有 157 种。这样加起来共有 230 种空间群。

空间群国际符号由两部分组成:前面大写英文字母表示 Bravais 点阵类型——P(初基),A,B 或 C(底心),I(体心),F(面心),R(菱形);后面是一个或几个表示对称的符号。符号位置所代表的轴向对不同的晶系并不相同,其规定和点群符号相似。

例如  $P_{nma}$  和  $P2_1/c$  是属于不同晶系的两种空间群,点阵均为初基的。它们的点群分别为  $mmm$  和  $2/m$ 。由点群符号可看出前者属正交晶系,后者属单斜晶系。

$P_{nma}$  是简略的国际符号,表示垂直于三个正交晶轴分别有  $n$  滑移面、 $m$  镜面和  $a$  滑移面。根据这些对称元素的组合,在三个正交方向上必产生三个  $2_1$  螺旋轴。因此它的完全符号为  $P \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m}$ 。 $P2_1/c$  也是简写,表示有一个  $c$  滑移面垂直于  $2_1$  轴,完全符号为  $P1 \frac{2_1}{c} 1$ (第二种定向)。

需要指出的是,常用的空间群只有几十个,对我们来说,重要的是识别空间群符号及了解所表达的对称性,能根据国际表提供的对称元素及等效点的配列情况去处理实际问题。

### § 1.6 晶面指数及晶面间距

为了更精确地研究晶体的结构,需要用一种符号来表示晶体中的平面和方向(即晶面和晶向)。现在广泛使用的密氏指数是由英国晶体学家 W. H. Miller 于 1939 年提出的。

确定晶面指数的具体步骤如下:

- (1) 以各晶轴点阵常数为度量单位,求出晶面与三晶轴的截距  $m, n, p$ ;
- (2) 取上述截距的倒数  $1/m, 1/n, 1/p$ ;
- (3) 将以上三数值化简为比值相同的三个最小简单整数,即  $(1/m):(1/n):(1/p) =$

$(h/e):(k/e):(l/e)=h:k:l$ , 其中  $e$  为  $m, n, p$  三数的最小公倍数,  $h, k, l$  为简单整数;

(4) 将所得指数括以圆括号, 即  $(hkl)$ 。

图 1.6 为正交晶系的一些重要晶面及其密氏指数。

如果晶面通过原点, 可将坐标适当平移, 再求截距。晶面在晶轴上的相对截距系数越大, 则在晶面指数中与该晶轴相应的指数越小; 如果晶面平行于晶轴, 则晶面指数为 0。若晶面与某一晶轴的负端相交, 即在该晶轴的晶面指数上方加一横线。例如  $(\bar{h}kl)$  表示该晶面与  $x$  轴的截距为负值。凡是相互平行的晶面, 其指数相同, 例如  $(hkl)$  与  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  代表相同的晶面。

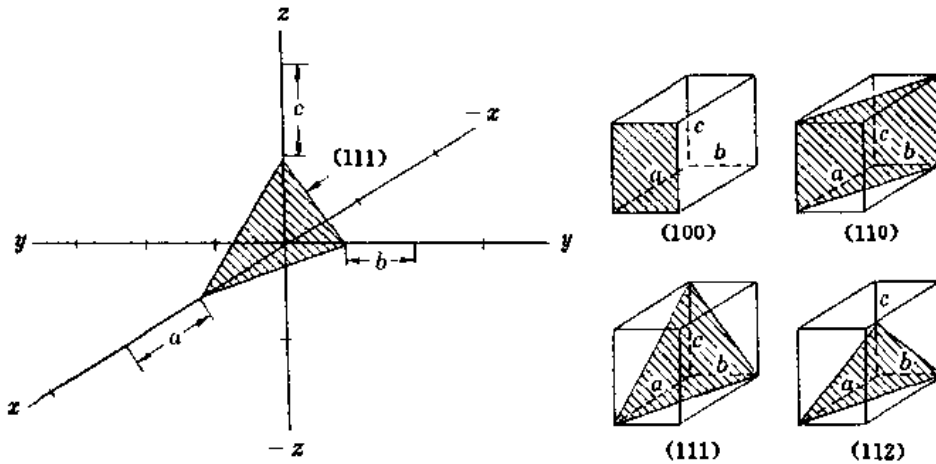


图 1.6 正交晶系的一些重要晶面及其密氏指数

通常用  $|hkl|$  表示对称性联系的一组晶面, 它们称为等效晶面族。例如, 用  $|110|$  表示立方晶系中的  $(110), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (101), (011), (01\bar{1}), (0\bar{1}1)$  和  $(0\bar{1}\bar{1})$  等 12 个晶面。

在晶面  $(hkl)$  中相邻的两个平面的间距用  $d$  表示, 这个  $d$  值是表示在由  $(hkl)$  规定的平面族中相邻两个平面之间的垂直距离。当点阵常数  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  已知时, 即可用下列公式算出:

$$d = V [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)]^{-1/2}$$

式中

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

上式是用于三斜晶系的公式, 其它晶系可以简化:

单斜晶系:  $d = \sin \beta (h^2/a^2 + k^2 \sin^2 \beta / b^2 + l^2/c^2 - 2hl \cos \beta / ac)^{-1/2}$

正交晶系:  $d = [h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$

四方晶系:  $d = [(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$

六方晶系:  $d = [4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$

立方晶系:  $d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$

公式中未列出菱方晶系, 是因为菱方晶系可取六方晶胞, 可按六方晶系公式计算; 也可按菱方晶胞用三斜晶系公式简化计算, 简化时以  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$  代入即可。

## § 1.7 晶向指数

点阵中穿过若干结点的直线方向称为晶向,晶向指数用记号 $[uvw]$ 表示,确定晶向指数的步骤如下:

- (1) 过原点作一平行于该晶向的直线;
- (2) 求出该直线上任一点的坐标(以 $a, b, c$ 为单位);
- (3) 把这三个坐标值之比化为最小整数比,

如 $u:v:w$ ;

- (4) 将所得的指数括以方括号 $[uvw]$ 。

图 1.7 所示为面心立方晶胞中的一些晶向及其指数。根据晶向指数的定义,平行于 $a$ 轴的晶向指数为 $[100]$ ,平行于 $b$ 轴的晶向指数为 $[010]$ ,平行于 $c$ 轴的晶向指数为 $[001]$ 。当某一指数为负值时,则在该指数上加一横线,如 $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 。相互平行的晶向具有相同的指数,但是 $[100]$ 与 $[\bar{1}00]$ 是一条线上的两个指向相反的方向,不能等同看待。此外, $\langle uvw \rangle$  ( $uvw$  为三个互质整数)表示由对称性联系的一系列等同晶向,这些等同晶向组成等效晶向族。例如立方晶系中各棱边都属于 $\langle 100 \rangle$ 晶向族,它包括以下晶向:

$$\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$$

### 1. 晶带

在晶体中如果许多晶面同时平行于一个轴向,前者总称为一个晶带,后者称为晶带轴。如立方晶体中 $(100)$ ,  $(210)$ ,  $(110)$ 和 $(2\bar{1}0)$ 等晶面同时和 $[001]$ 晶向平行,因此这些晶面构成了一个以 $[001]$ 为晶带轴的晶带。晶带中的每一个晶面称为晶带面。用晶带轴的晶向指数代表该晶带在空间的位置,称为晶带符号。

### 2. 晶带定律

晶体是一个封闭的几何多面体,每一个晶面与其它晶面相交,必有两个以上互不平行的晶棱。也就是说,每一个晶面至少属于两个晶带,而每一个晶带至少包括两个互不平行的晶面。任何两个晶带轴相交所形成的平面,必定是晶体上的一个可能晶面,这一定律称为晶体学的晶带定律。

- (1) 某晶面属于某晶带的条件

设晶带轴的方向指数为 $[uvw]$ ,任一晶面 $(hkl)$ 如满足以下条件:

$$hu + kv + lw = 0$$

则 $(hkl)$ 晶面属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带。

- (2) 晶带轴方向指数可由该晶带中两族已知不平行的晶面指数定出

设 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 是以 $[uvw]$ 为晶带轴的两族晶带面,且不相平行,于是有

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

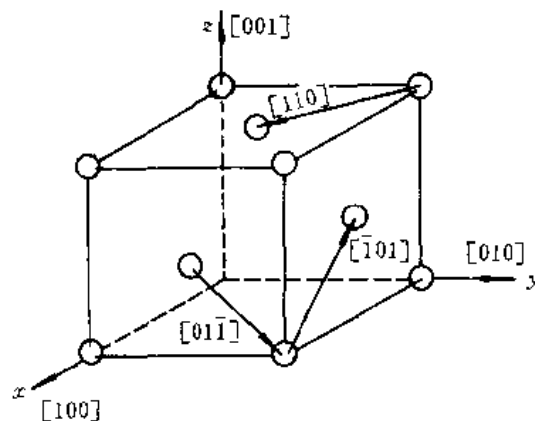


图 1.7 面心立方晶胞中的一些晶向及其指数

可解得

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

上式也可用来求两相交晶面的交线的方向指数。

(3) 同属于两个晶带的晶面指数可由这两个晶带轴指数定出

设 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$ 是两个已知的晶带轴, 它们所共有的晶带面指数 $(hkl)$ 为

$$h:k:l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}$$

上式也可用于求两个取向已知的晶向所决定的晶面的指数。

## § 1.8 六方晶系晶面指数和晶向指数的标定

六方晶系的晶面指数和晶向指数可以用两种指数来表示。

### 1. 密氏指数

密氏指数采用三轴坐标系 $(a_1, a_2, c)$ , 晶面指数和晶向指数的求法与§1.6及§1.7相同。对于六方晶系, 密氏指数的缺点是: 同一晶面族或晶向族, 其指数不类似。例如,  $[100]$ 与 $[110]$ ,  $(100)$ 与 $(110)$ ,  $(120)$ 与 $(110)$ 分别属于同一晶向族或晶面族, 但从其指数却看不出这一关系。

### 2. 密布氏 (Miller - Bravais) 指数

密布氏指数采用四轴坐标系 $(a_1, a_2, a_3, c)$ , 其中,  $a_1, a_2, a_3$  轴在同一平面上, 轴间夹角均为 $120^\circ$ , 并都与 $c$ 轴垂直。

#### (1) 晶面指数 $(hkil)$

密布氏晶面指数的求法与密氏指数求法相同, 即首先求晶面与四个晶轴的截距, 取倒数, 再化成最小简单整数。可以证明, 任一晶面与 $a_1, a_2, a_3$ 轴截距的倒数之间存在如下关系:

$$i = -(h + k)$$

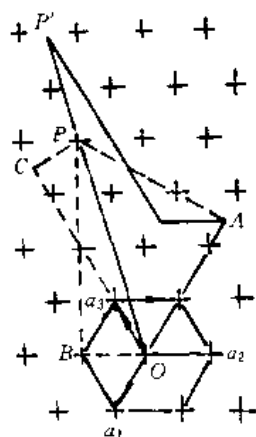


图 1.8 立方晶系密布氏晶向指数的标定

因此, 如果已经求出某晶面的密氏指数, 就可利用上式直接得出相应的密布氏指数。密布氏指数的优点是同一晶面族具有类似的指数, 例如 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族为晶胞的六方棱柱面, 它包括以下晶面:

$$\{10\bar{1}0\} = (10\bar{1}0) + (01\bar{1}0) + (\bar{1}100) + (\bar{1}010) + (0\bar{1}10) + (1\bar{1}00)$$

#### (2) 晶向指数 $(uvlw)$

在四轴坐标系中, 如果也按照三轴坐标系中的办法求晶向指数, 则同一晶向可以有无数多的不同指数。例如按照三轴坐标系, 图1.8中 $\overrightarrow{OP}$ 的密氏指数为 $[4\bar{3}0]$ , 而按照四轴坐标系, 其晶向指数可以是 $[\bar{2}\bar{1}20]$ ,  $[1250]$ ,  $[0140]$ ,  $[\bar{3}210]$ ……, 这显然是不合适的。如果再增加一个条件, 即晶向指数 $[uvlw]$ 中 $l = -(u + v)$ , 则晶向指数就只有一个解, 而且同一晶向族具有类似的指数。

作 $\overrightarrow{OP}$ 在 $a_1, a_2, a_3$ 轴的垂直投影 $OA, OB, OC$ , 则 $OA + OB = -5/2 + (-1) = -7/2 = -OC$ , 即这三个垂直投影满足 $l = -(u + v)$ 条件。此外, 还可以证

明:  $\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OB} + \overrightarrow{OC} = 3/2 \overrightarrow{OP}$ 。因此, 在求三维晶向的密布氏指数时, 首先求出晶向上任一结点在四晶轴的垂直投影(以各晶轴点阵常数为度量单位), 然后将前三个数值乘以  $2/3$ , 再和第四个数值一起化为最小简单整数即可。例如, 图 1.8 中  $\overrightarrow{OP}$  在四晶轴的垂直投影分别为  $-5/2, -1, 7/2, 0$ , 其晶向指数为  $[\bar{5} \bar{2} 7 0]$ 。

## § 1.9 倒易点阵

在前几节中, 我们是在坐标空间讨论晶体结构的周期性, 由此引入了坐标空间的 Bravais 点阵概念。这是由晶体的周期性直接抽象出的点阵和实空间相联系。为了更清楚地解释晶体的某些性质和现象, 1913 年—1921 年 Ewald 根据 Gibbs 的倒易空间观念, 提出了倒易点阵概念。

### 1. 倒易点阵的引入

在晶体学中通常关心的是晶体取向, 即晶面的法线方向, 希望能利用点阵的三个基矢  $a, b, c$  来表示出某晶面的法向矢量  $S_{hkl}$ 。由图 1.9 可看出:

$$S_{hkl} \perp P \text{ 及 } Q$$

其中  $P = b/k - a/h$ ;  $Q = c/l - b/k$ , 即  $P \times Q \propto S_{hkl}$ 。  
因为矢量  $S_{hkl}$  的大小尚未限制, 不妨定义一个矢量

$$H = \frac{P \times Q}{\text{“规一化因子”}} \propto S_{hkl}$$

来表示晶面法向, 并取“规一化因子”为:

$$\frac{a \cdot b \times c}{hkl} = \frac{V}{hkl}$$

式中  $V$  为晶胞体积。

因此

$$H = \frac{hkl}{a \cdot b \times c} \cdot \left( \frac{b}{k} - \frac{a}{h} \right) \times \left( \frac{c}{l} - \frac{b}{k} \right)$$

即

$$H = ha^* + kb^* + lc^*$$

式中

$$a^* = (b \times c)/V; b^* = (c \times a)/V; c^* = (a \times b)/V。$$

于是, 我们能用点阵的基矢来表示晶面的法向。

现在, 以  $a^*, b^*, c^*$  为新的三个基矢, 引入另一个点阵。显然该点阵中的点阵矢量的方向就是晶面  $(hkl)$  的法线方向, 该矢量指向的阵点指数即为  $hkl$ 。这个有意义的性质表明: 新点阵的每个阵点是和一族晶面  $(hkl)$  相对应的。我们称这个新点阵为倒易点阵, 而原来的点阵为正点阵; 称  $H$  为倒易矢量。

倒易点阵的引入可以把正点阵中的二维问题化为一维, 使许多问题得到简化。

至此, 每个晶体结构都有两个点阵与之相联系。在正点阵中, 任意  $r$  用基矢表示, 可写成:

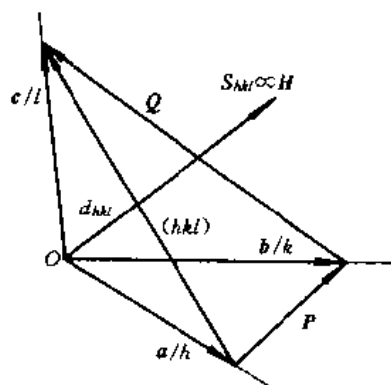


图 1.9 倒易矢量的引入

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

在正点阵中, 根据晶体点阵的周期性及无限性, 我们有周期函数:

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

$$\mathbf{R} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$$

将  $f(\mathbf{r})$  写成傅里叶级数:

$$f(x, y, z) = \sum_{h, k, l} F_{h, k, l} \cdot \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}$$

其中系数

$$F_{h, k, l} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \cdot f(x, y, z) dx dy dz$$

$$x = (1/2\pi) \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{r}; y = (1/2\pi) \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{r}; z = (1/2\pi) \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{r}。$$

因此, 傅里叶级数可以直接用  $\mathbf{r}$  表示出来, 即:

$$f(x, y, z) = \sum_{h, k, l} F_{h, k, l} \cdot \exp\{2\pi i(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{r}\}$$

系数也可以相应地写成:

$$F_{h, k, l} = \frac{1}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \int \exp\{-2\pi i(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{r}\} \cdot f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

其中,  $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  即为倒易矢量。由此可见, 正点阵与倒易点阵之间存在傅里叶变换的关系。正点阵是实空间的点阵, 而倒易点阵则是傅里叶变换空间中的点阵。

## 2. 正点阵与倒易点阵间的几何关系

### (1) 基矢间关系

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* \equiv 1$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* \equiv 0$$

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^* = 1$$

$$\mathbf{a} = (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*) / \mathbf{V}^*$$

$$\mathbf{b} = (\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*) / \mathbf{V}^*$$

$$\mathbf{c} = (\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*) / \mathbf{V}^*$$

可见, 正点阵基矢和倒易点阵基矢间有倒易关系。正点阵矢量的量纲为  $L$  (长度量纲), 而倒易点阵矢量的量纲为  $L^{-1}$ 。

### (2) 倒易矢量大小和晶面间距的关系

图 1.9 示出了在  $(hkl)$  晶面族中最靠近原点  $O$  的晶面 (设  $O$  点也在该晶面族中的一个晶面上),  $O$  点到  $hkl$  晶面的垂直距离即为晶面间距  $d_{hkl}$ 。

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{\mathbf{H}}{|\mathbf{H}|} = \frac{1}{|\mathbf{H}|}$$

表明和晶面  $(hkl)$  相应的倒易矢量的大小就是该晶面族中相邻晶面间距的倒数。因此, 倒易矢量  $\mathbf{H}$  具备了描述  $(hkl)$  晶面族的条件 (取向及面间距),  $\mathbf{H}$  一旦确定, 晶面族也就完全确定。

## § 1.10 晶体结构符号

晶体结构的类型可以用一定的符号来表示, 常用的有以下两种:



### 1. 《结构报告》符号

这是由每年出版一次的《结构报告》的编者提出的,该报告最初是用德文名称 Strukturbericht,后改为英文名称 Structure Report。《结构报告》所用符号,第一个大写字母表示类型(参看表 1.6),后面的数字为顺序号,表示在该类中的不同晶体结构。

表 1.6 《结构报告》符号

符 号	晶 体 类 型
A	纯元素
B	AB 型化合物
C	AB <sub>2</sub> 型化合物
D	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub> 型化合物
E-K	更复杂的化合物
L	合金
O	有机化合物
S	硅酸盐

### 2. Pearson 符号

Pearson 符号可用来表示晶体结构所属的晶系(第一个小写字母)、点阵类型(第二个大写字母)以及晶胞原子数(大写字母后的数字),前两个字母的规则可参看表 1.1。例如,金刚石的《结构报告》符号为 A4,它的 Pearson 符号为 cF8,这表明金刚石的晶体结构属于立方晶系的面心立方空间点阵,每个晶胞有 8 个碳原子。

## § 1.11 准 晶

准晶是准周期性晶体(quasiperiodic crystal)的简称。

晶体中原子的排列呈三维周期性关系,可以用一个单胞在空间中的无限重复来描述。晶体的平移对称可以用 14 种 Bravais 空间点阵概括,晶体只能有 1, 2, 3, 4, 6 次旋转对称,5 次和 6 次以上的旋转对称都是不允许的。这是很明显的,五角形的平移不能布满一个平面。

然而,1984 年末,Shechtman 等首先报道在急冷 Al-Mn 合金中发现了一种给出明锐 5 次旋转对称电子衍射图的合金相,称之为具有长程取向序而无平移序的物质。几乎与此同时,Levine 及 Steinhardt 从理论上计算出 5 次衍射图,并称这种具有 5 次及其它取向序而无周期平移序的物质为准晶(quasicrystal)。理论与实践的完美结合,充分肯定了 5 次旋转对称的客观存在,在与晶体学有关的所有固体科学界产生了很大的震动。

起初,人们认为准晶态(具有长程取向序而无周期平移序)是介于具有长程序的晶态与只有短程序的非晶态之间的一种新的物质态,甚至有人称之为 20 面体玻璃(icosahedral glass)。20 面体是指它具有包括 5 次旋转对称在内的 20 面体对称( $\frac{2}{m}\bar{3}5$ ),玻璃表示无长程平移序。另一种极端的看法是:它是 5, 10 或 20 个同样晶体并列在一起的李晶。现在这两种看法都已基本被摒弃了。多数人认为准晶仍然是晶体,有严格的位置序,只不过没有周期性平移对称关系。也就是说,准晶中的原子分布也有长程序,但是它的位置序无周期性,因此可以有 5 次或

其它的“不允许”的旋转对称。显然,准晶的发现显著地扩大了晶体的平移对称和旋转对称范畴,为晶体学增添了新内容。这对包括材料科学在内的所有固体科学都有深远影响。

**准点阵概念** 英国数学家 Penrose 在 1974 年设计出一种没有周期平移的 5 次对称拼图 (见图 1.10), 一般称之为 Penrose 拼图。它由两种菱形拼成, 一种的内角是  $72^\circ$  和  $108^\circ$  (胖菱形), 另一种的内角是  $36^\circ$  和  $144^\circ$  (瘦菱形)。这两种菱形之间的连接虽无周期性, 但有严格的规定, 排错了就会产生位置颠倒, 造成准晶中特有的一种缺陷 (相子应变; phason strain)。这种拼图中菱形的边分别指 5 个相夹  $36^\circ$  角的方向, 如图 1.10(a) 中左上方的一串菱形都有平行的边, 总共在 5 个方向可以找出这种菱形串, 显示 5 次对称特征。另一方面, 这些菱形是按一定规则连接起来, 如图 1.10(b) 中平行粗线所示, 胖瘦两种菱形中的粗线分布分别在图右边画出。值得指出的是, 这种平行线不但有 5 个方向, 而且间距是宽 (L) 窄 (S) 不等。前者显示 5 次对称, 后者显示 LSLSLSL……排列的准周期性。

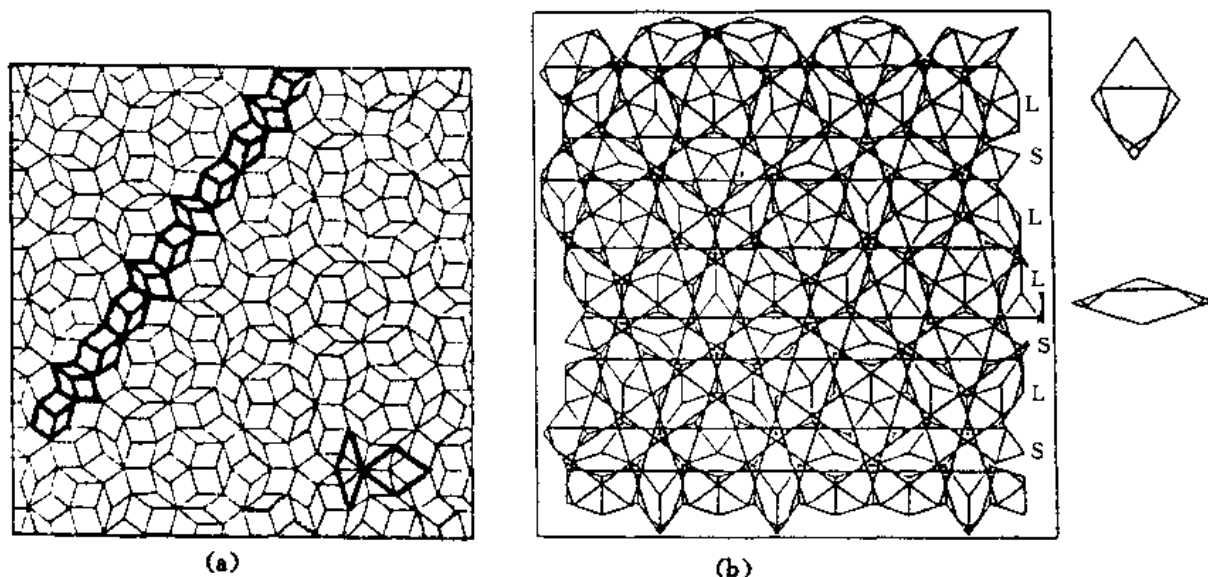


图 1.10 Penrose 拼图

(a) Penrose 拼图, 左上方是一串有平行边的菱形, 右下角粗线画的是增大的菱形;

(b) Penrose 拼图中平行 Ammann 线显示 LSLSLSL……准周期性, 右边是两种菱形中的 Ammann 线

Mackay 在 1978 年首先用 Penrose 拼图解释晶体中 5 次对称存在的可能性, 并称之为准点阵 (quasilattice)。它的特点是有两种单胞 (胖、瘦两种菱形) 呈非周期性排列。除了得到 Penrose 准点阵的 5 次光学衍射图外, Mackay 还把这种概念推广到三维空间中去, 得到具有 20 面体对称的三维准点阵, 它的两个单胞是胖和瘦菱面体。由此可见, 在准晶发现之前, 准点阵概念在晶体学中就已存在了。

**准周期性** 显然, 准晶的特征是准周期性, 如图 1.10(b) 中平行粗线间距宽窄不等的 LSLSLS……分布。这与 5 次对称的  $72^\circ$  角有关,  $\cos 72^\circ = 1/(2\tau)$ 。  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.61803$ , 是无理数, 可用连续两个 Fibonacci 数的比值  $F_{n+1}/F_n$  近似。这个数列是 0, 1, 2, 3, 5, 8, 13, …,  $F_n, F_{n+1} = F_n + F_{n-1}$ 。当  $n \rightarrow \infty$ ,  $F_{n+1}/F_n \rightarrow \tau$ 。

准周期系列并不是任意的。图 1.11(a) 是二维正方周期点阵, 选取其中一个斜率为  $\tau$  的条带, 宽度正好容纳一个单胞。将这个条带中的阵点垂直投影到斜率也为  $\tau$  的直线 AB 上, 这些

投影点的间距就是上面讨论的  $LSLLSLSL\cdots$  准周期系列。若将所选条带的斜率略为改变, 如  $2/1$  (见图 1.11(b)), 同样投影到斜率为  $\tau$  的直线  $AB$  上, 则可得到  $LLSLLS\cdots$  周期点列。这一简单投影作图说明: ① 准周期点阵可以由高维空间的周期点阵得出; 或者反过来看, 在一周期点阵中蕴藏着低维的准周期点阵。② 准点阵可用一系列  $F_{n+1}/F_n$  的周期点阵近似,  $F_n$  越大, 周期越长, 也更逼近准点阵。从这种对比来看, 准周期点阵与准晶也就比较容易理解了。

一维准点阵可从二维周期点阵的投影得出。同理, 二维准点阵可由四维周期点阵得出, 三维准点阵可由六维周期点阵得出。在图 1.10 所示的二维准点阵中, 不但 5 组平行粗线宽窄间距符合  $\tau$  比关系, 胖、瘦菱形的数目比和面积比也是  $\tau$  比关系。此外, 这两种菱形的增大(或缩小)也可由一维的

$$\begin{pmatrix} L' \\ S' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix}$$

$\tau$  比线性增大得出, 即

$$\begin{pmatrix} \text{胖}' \\ \text{瘦}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{胖} \\ \text{瘦} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{胖} \\ \text{瘦} \end{pmatrix}$$

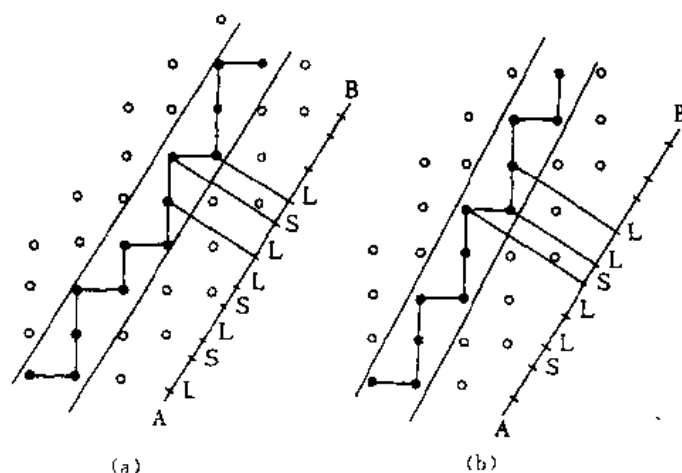


图 1.11

(a) 将正方点阵中一个斜率为  $\tau$ 、宽度正好容纳一个正方单胞的条带中的阵点(实心黑点)

铅直投影到斜率为  $\tau$  的  $AB$  线上, 给出一维准周期  $LSLLSLSL\cdots$  点列;

(b) 如条带的斜率为  $2/1$ , 投影到  $AB$  线上给出一维周期  $LLSLLS\cdots$  点列

这种关系在图 1.10(a) 中右下角用粗线画出, 两个胖菱形和一个瘦菱形组成一个高一级的胖菱形, 一个胖菱形和一个瘦菱形组成一个高一级的瘦菱形。三维准点阵也有类似情况, 只不过更复杂就是了。

上述的一维、二维、三维准点阵都与  $\tau$  也就是无理数  $\sqrt{5}$  有关, 这是 5 次旋转的特征。在 8 次准点阵中, 两个单胞的夹角都是  $45^\circ$  的整数倍, 与此有关的无理数是  $\sqrt{2}$ , 如正方形与  $45^\circ$  菱形两种单胞的面积比是  $\sqrt{2}$ , 高一级的单胞的边长增大比是  $1 + \sqrt{2}$ 。同理, 12 次准点阵的特征都与  $30^\circ$  及  $\sqrt{3}$  有关。

准晶硬度高、耐腐蚀, 作为表面改性材料可能有意义。目前已开展了用真空镀膜、离子注入、激光处理、电子轰击、电镀等法制备准晶膜的研究。

## § 1.12 液 晶

液晶是有机化合物的一种不平常的相态,于 1888 年被发现,但直到 20 世纪 50 年代以后才被实际开发应用。液晶一方面具有液体的流动、粘滞、变形等性质;另一方面又具有晶体的某些特性,如光学各向异性、压电、旋光和热效应以及电磁效应等。这些奇特的物理化学性质,使得它在现代科学技术的许多领域,如图像数字显示、信息转换、红外夜视、X 射线、超声、微波等方面得到愈来愈多的应用。

液晶的结构十分复杂,从高度有序的近晶体到接近各向同性的液体之间,几乎跨越了各种相态,不能用一简单的模型去描述各种液晶。液晶中分子的序既不像固态晶体那样具有三维周期性,又不像液体那样混乱,而是处于中间状态。虽然液晶是液态,但液晶材料的各向异性指明其中的分子具有一定的序。液晶或所谓的介晶相存在于一定的温度范围  $t_0 \sim t_1$ , 这里  $t_0$  是固态晶体、液晶间的转变温度,  $t_1$  是液晶、各向同性液体间的转变温度。

液晶材料分子具有非等轴的拉长的形状,通常它们的对称性低或不对称(见图 1.12)。这些分子在厚度上常常是不均匀的,但某些部分的截面是近似相等的。中基分子的特征是二个苯环或若干其他芳香环排列在分子中间加上一端或二端的碳氢化合物“尾巴”。液晶态的主要结构特点是平行的分子列,分子间的全部或一部分接触高度可变。这种相互的排列决定了它们的短程序,并且可以用统计对称性进行描述。

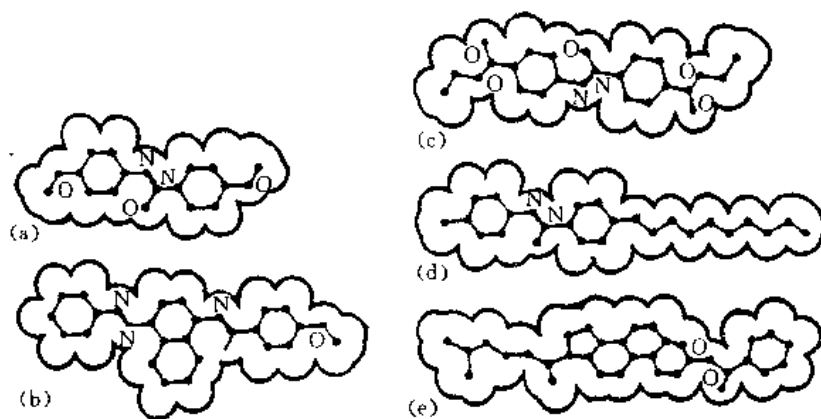


图 1.12 液晶分子的外形

(a) 对氧化偶氮基苯甲醚; (b)  $\alpha$ -粗苯偶氮- $\alpha$ -茴香基-萘胺; (c) 对非羟苯甲酸基-甲苯胺酸的乙基醚;  
(d)  $n$ - $n$ -非羟苯甲酸基-甲苯胺; (e) 胆甾醇苯甲酸脂

从分子堆垛看,液晶态被分为二类:丝状和脂状。前者的一个变种是胆甾型。所有这些类型的特征是在液晶的一定微区内相邻分子的平行排列(见图 1.13)。保持一定取向的区域称为畴。

液晶(它们的畴)具有强的光学双折射,它是液晶光学研究方法的基础。丝状液晶是非光学活性的,即它不使极化面旋转。然而当一层液晶相夹在二块玻璃之间并旋转玻璃片之后,光学活性就出现了,它来源于分子轴方向的逐渐扭转。

脂状液晶的结构是另一种基本类型。和丝状液晶相同,脂状相中分子轴也互相平行,但分

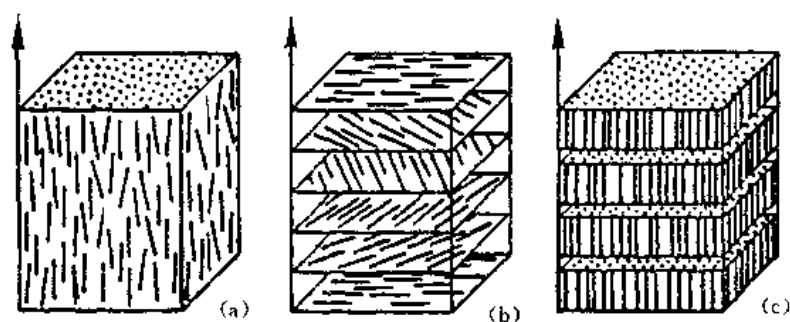


图 1.13 液晶中分子的排列

(a) 丝状; (b) 胆甾状; (c) 脂状

子堆垛成层(见图 1.13(c))。在既可形成丝状又可形成脂状液晶的材料中脂状相是低温相,因此,脂状相更为有序。

液晶畴可以在拉伸、助熔剂或电场、磁场中获得取向,形成具有柱对称性的轴织构,其中的畴只具有不太明确的边界并连续地结合在一起。

## 习 题

1. 说明底心四方和面心四方结构分别相当于简单四方和体心四方结构。
2. 作图表示出 $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 晶面族各晶面。
3. (1) 求图 1.14 所示立方晶胞中两个晶面的指数;(2) 求题 3. (1)中两个晶面与晶胞所交的四边形四个边和对角线的晶向指数。

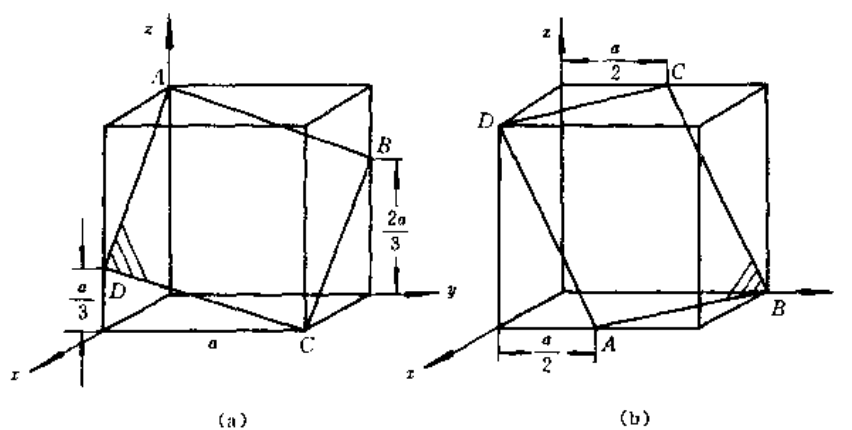


图 1.14 立方晶胞中的两个晶面

4. 在四方晶系中,下列各组方向与晶面是否互相垂直? (1) $[100]$ , $(100)$ ; (2) $[110]$ , $[110]$ ; (3) $[011]$ , $(011)$ 。
5. 画出 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ , $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 晶向族中各晶向。
6. 在 $(0\bar{1}10)$ 面上画出 $[2\bar{1}\bar{1}3]$ 方向。
7. 证明密排六方结构中,理想轴比值 $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ 。
8. 画出六方晶系的 $[121]$ 方向并写出其密布氏指数。
9. 在六方晶系晶胞内画出 $[\bar{1}\bar{1}23]$ , $[2\bar{2}43]$ 方向并写出其密布氏指数。
10. 在一个四方晶系晶胞内画出 $\{123\}$ 晶面族的各晶面和 $\langle 121 \rangle$ 晶向族的各晶向。

## 第二章 金属及合金相的晶体结构

### § 2.1 金属中常见的晶体结构

金属中最常见的晶体结构有面心立方、体心立方和密排六方三种。

#### 1. 面心立方结构

《结构报告》符号为 A1, Pearson 符号为 cF4。图 2.1(a) 为面心立方结构的晶胞, 晶胞的 8 个顶角各有一个原子, 但顶角上的每个原子同时为 8 个相邻晶胞所共有, 这 8 个原子只有一个属于这个晶胞; 晶胞 6 个面的中心各有一个原子, 每个面心原子同时又为相邻的另一个晶胞所共有, 这 6 个原子只有三个属于这个晶胞。因此, 每个晶胞共有 4 个原子, 其原子坐标为:  $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ , 与面心立方空间点阵的阵点坐标完全一样, 面心立方结构的基元就是单个原子。

金属晶体中原子的排列是相当致密的, 如果粗略地把原子看成是不可压缩的圆球, 那么由互相接触的圆球构成的模型能够更确切地表示晶体结构中原子的排列, 如图 2.1(b) 所示。

晶体结构中任一原子的最近邻原子数叫做该晶体结构的配位数。配位数愈大, 晶体中原子排列的致密度愈大。由图 2.2 可以看出, 面心立方结构中任一原子(例如 A 原子)的最近邻原子有 12 个(图中用“●”表示的原子), A 原子与这些原子的距离都是  $\sqrt{2}a/2$  ( $a$  为点阵常数)。因此, 面心立方结构的配位数为 12(可写成 CN=12)。

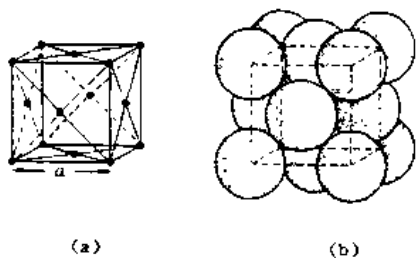


图 2.1 面心立方结构的晶胞

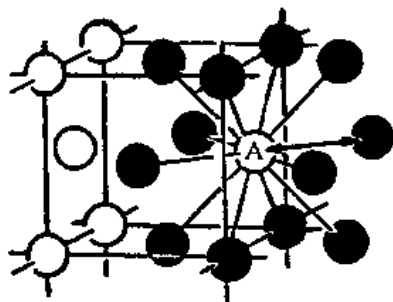


图 2.2 面心立方结构的配位数

在由相互接触圆球构成的晶胞模型内, 原子所占体积 ( $V_a$ ) 与晶胞体积 ( $V$ ) 的比值叫做致密度 ( $\eta$ ),  $\eta = V_a/V$ 。在面心立方晶胞中, 立方体面对角线长等于原子半径  $r$  的 4 倍, 点阵常数与原子半径的关系为  $a = (4/\sqrt{2})r$ 。因此, 面心立方结构的致密度为

$$\eta = V_a/V = 4 \times (4/3)\pi r^3/a^3 = \sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$$

在具有面心立方结构的金属中, 常见的有  $\gamma$  铁、铝、铜、镍、铅、金、银、铂等。

#### 2. 体心立方结构

《结构报告》符号为 A2, Pearson 符号为 cI2, 图 2.3 所示为其晶胞, 每个晶胞有两个原子。

其坐标为  $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 。体心立方结构的基元也是单个原子。

由图 2.4 可以看出, 体心立方结构中任一原子(例如 A 原子)的最近邻原子有 8 个(图中用“●”表示的原子), 原子间距为  $\sqrt{3}a/2$ 。因此, 体心立方结构的配位数为 8(CN=8)。但是, A 原子还有 6 个次近邻原子(图中用“○”表示的原子), 原子间距为  $a$ , 只比最近邻的原子间距大 15.5%, 因此, 有时也把这 6 个次近邻原子包括在其配位数之内, 并用 CN=8+6 表示。

在体心立方结构晶胞中, 立方体对角线长等于原子半径  $r$  的 4 倍, 点阵常数与原子半径的关系为  $a = (\sqrt{4/3})r$ 。因此, 体心立方结构的致密度为

$$\eta = V_s/V = 2 \times (4/3)\pi r^3/a^3 = \sqrt{3}\pi/8 \approx 0.68$$

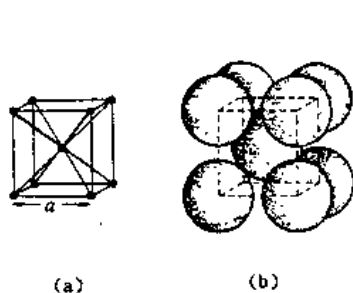


图 2.3 体心立方结构的晶胞

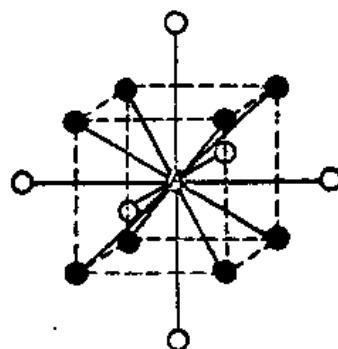


图 2.4 体心立方结构的配位数

具有体心立方结构的金属中, 常见的有  $\alpha$  铁、铬、钨、钼、钒、铌、 $\beta$  钛、 $\beta$  锆等。

### 3. 密排六方结构

《结构报告》符号为 A3, Pearson 符号为 hP2。密排六方结构的晶胞示于图 2.5, 每个晶胞有 6 个原子。图中采用四轴坐标系, 这样可以更好地显示出六方对称性, 而 Pearson 符号都是采用三轴坐标系表示晶胞的, 因此 hP2 表示密排六方结构属于六方晶系简单六方空间点阵, 一个晶胞有两个原子, 其坐标为  $0\ 0\ 0, \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$ , 基元有两个原子。

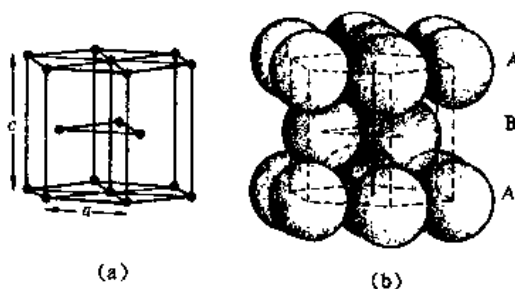


图 2.5 密排六方结构的晶胞

图 2.6 为密排六方晶胞体视图。一对体视图的间距大约等于眼瞳距离。观察体视图时, 应当使左眼和右眼分别凝视左图和右图, 两眼的视线保持平行, 同时适当调整眼睛与图的距离, 直到两个图溶合成一个三维立体图形。

由图 2.7 可以看出, 密排六方结构中任一原子(例如 A 原子)的最近邻原子有 12 个(图中

用“●”表示的原子),其中有6个原子与A原子同处于一个晶面,即(0001)基面上,原子间距为 $a$ ;A原子的上、下(0001)面上各有三个近邻原子,这6个原子与A原子的间距为 $\sqrt{a^2/3 + c^2/4}$ 。在理想的密堆积情况下, $\sqrt{a^2/3 + c^2/4} = a$ ,由此可得 $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ ,这一数值就是密排六方结构的理想轴比值。在这种情况下,配位数为12(即 $CN=12$ )。多数密排六方结构金属的轴比值并不恰好是1.633,而是在1.57至1.64之间。例如,铍、 $\alpha$ 钛、 $\alpha$ 锆、镁的轴比值分别为1.5847,1.5873,1.5893,1.6235。只有锌与镉是例外,其轴比值分别为1.8563和1.8859,通常把其配位数写成 $CN=6+6$ 。

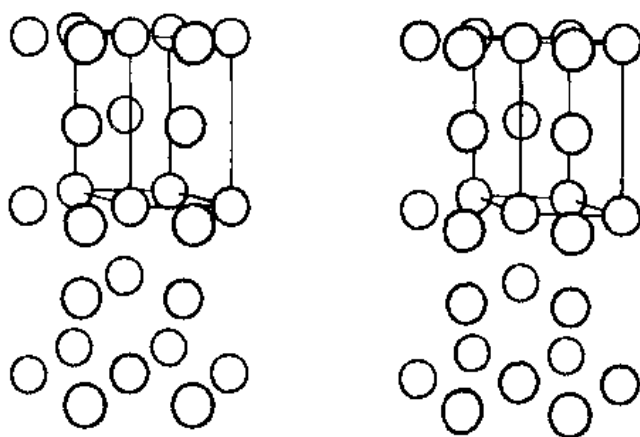


图 2.6 密排六方晶胞体视图

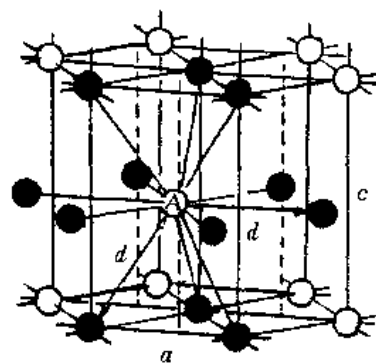


图 2.7 密排六方结构的配位数

在理想的密堆积情况下,密排六方结构中点阵常数与原子半径的关系为 $a = 2r$ ,因此,密排六方结构的致密度为

$$\eta = V_a/V = 2 \times (4/3)\pi r^3 / [(\sqrt{3}/2)a^2 c] = \sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$$

可以看出,面心立方结构与密排六方结构的配位数和致密度都相同,而且是金属晶体中原子排列最致密的结构,通常把这两种结构叫做密堆积结构。

## § 2.2 密堆积结构中密排原子面的堆积方式

密堆积结构可以看成是由二维的密排原子面以最密排的方式堆积而得,不同的堆积方式得到不同的晶体结构。图 2.8 所示为大小相同的圆球(代表原子)在二维的最密排方式,每个球周围有 6 个球与其相切,每个球的周围有 6 个间隙,每个间隙周围有三个球,这种密排原子面又称六方最密排面,因为由每个球的中心可连成一正六边形。

由六方最密排面堆积在三维获得密堆积结构的条件是每个球都与另外 12 个球相切。图 2.8 中第一层密排面由中心在 A 点的原子构成,第二层密排面的原子中心可以都放在间隙 B 之上,也可以都放在间隙 C 之上。由于空间的限制,只能取一种方案,其结构都是一样的。如果第二层密排面的原子中心都放在间隙 B 之上,第三层密排面正好在第一层之上,其余类推,这就是密排六方结构,密排面为(0001)面,它的堆积顺序为 ABABAB……,如图 2.9(a)所示。如果密排面的堆积顺序为 ABCABC……,就会得到面心立方结构,如图 2.9(b)所示,此时密排



面为 $\{111\}$ 面。由于立方晶系有较高的对称性,在面心立方结构中,密排面有4个不同的取向,即垂直于 $\langle 111 \rangle$ ,而在密排六方结构中,密排面只有一个取向,即垂直于 $c$ 轴。

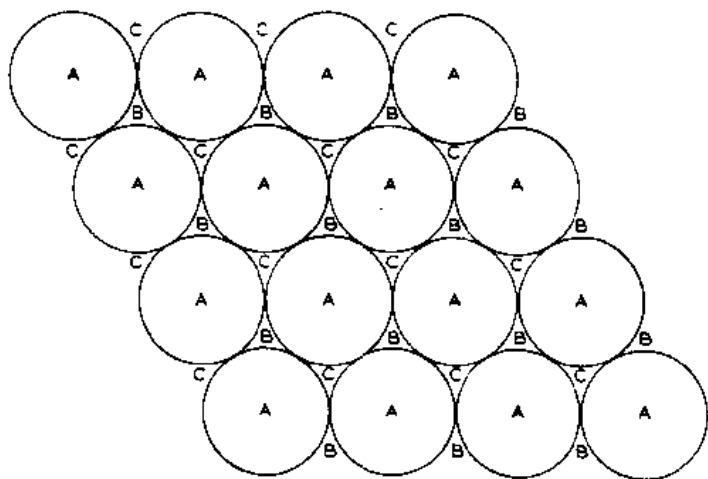


图 2.8 二维密排原子面

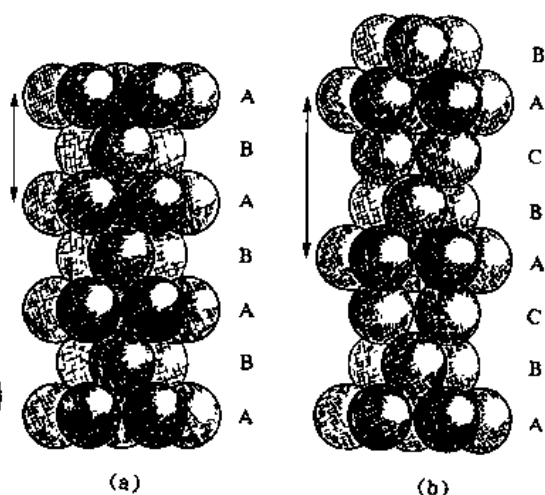


图 2.9 密排面的不同堆积方式  
(a) 密排六方结构; (b) 面心立方结构

## § 2.3 密堆积结构中的间隙

金属晶体结构中的间隙可以容纳尺寸较小的非金属元素的原子,形成间隙固溶体;在间隙化合物中,非金属原子也是位于密堆积结构的间隙。

### 1. 间隙的类型

密堆积结构中有两类间隙,即四面体间隙和八面体间隙。图 2.10(a)所示为四面体间隙的位置,密排面上3个相邻原子之间的间隙之上再放置一个原子,这4个原子之间就形成了一个四面体间隙,4个原子的中心构成了正四面体的顶角。图 2.10(b)所示为八面体间隙的位置,第一层密排面上3个相邻原子之间的间隙之上正对着第二层密排面上3个相邻原子之间的间隙,这6个原子之间形成一个八面体间隙,6个原子的中心构成了正八面体的顶角。

### 2. 间隙的密度

图 2.11 所示为密堆积结构中的两层密排面及所形成的两类间隙。

每个八面体间隙周围有6个原子,每个原子周围有6个八面体间隙(图中只表示出3个),因此平均一个原子有一个八面体间隙。

每个四面体间隙周围有4个原子,每个原子周围有8个四面体间隙(图中只表示出4个),因此平均一个原子有两个四面体间隙。

这样,在密堆积结构中,四面体间隙数是八面体间隙数的二倍,也是原子数的二倍。

可以计算出四面体间隙和八面体间隙中,间隙半径与原子半径的比值分别为0.225和0.414。

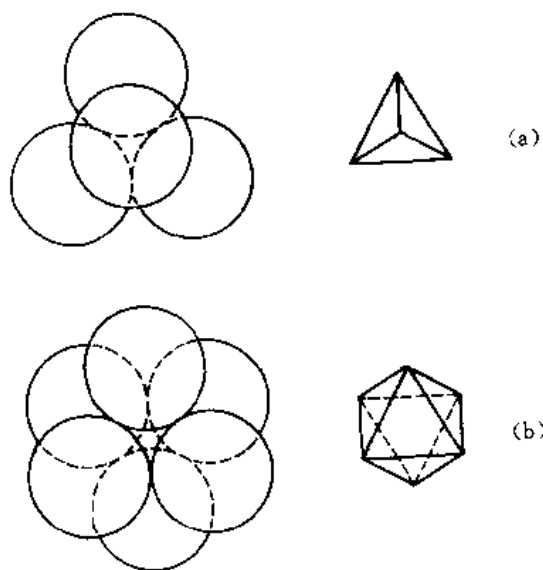


图 2.10

(a)四面体间隙;(b)八面体间隙

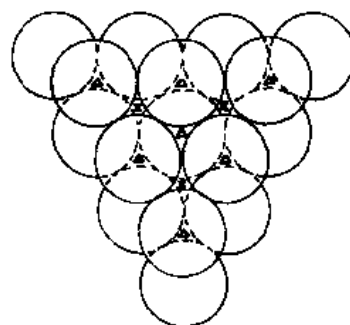


图 2.11 密堆积结构中两类间隙的分布

x——八面体间隙;

△——四面体间隙

### 3. 面心立方和密排六方结构中的间隙

图 2.12(a), (b)所示分别为面心立方结构中的八面体间隙和四面体间隙。八面体间隙的

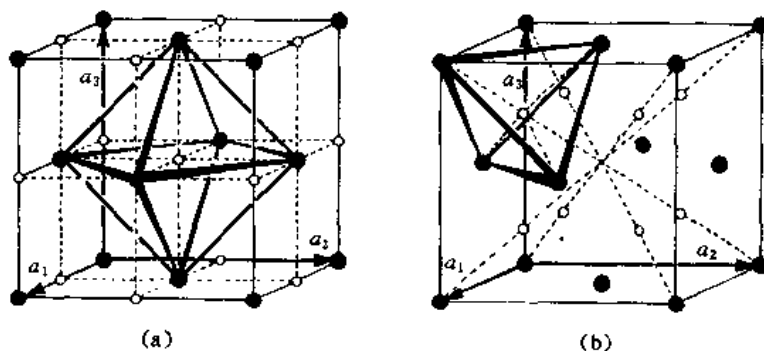


图 2.12 面心立方结构中的八面体间隙和四面体间隙

中心分布在晶胞立方体棱边的中心及立方体的中心。如果把晶胞分成大小相等的 8 个小立方体,则四面体间隙的中心正好位于这些小立方体的中心。我们已经知道,在密堆积结构中,平均一个原子有一个八面体间隙和两个四面体间隙,因此,在面心立方结构的晶胞中有 4 个八面体间隙和 8 个四面体间隙。

图 2.13(a), (b)所示分别为密排六方结构中的八面体间隙和四面体间隙。在六方棱柱形晶胞中,有 6 个八面体间隙和 12 个四面体间隙。图中有八面体轮廓的间隙中心的坐标为  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$ , 有四面体轮廓的间隙中心的坐标为  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8}$ 。

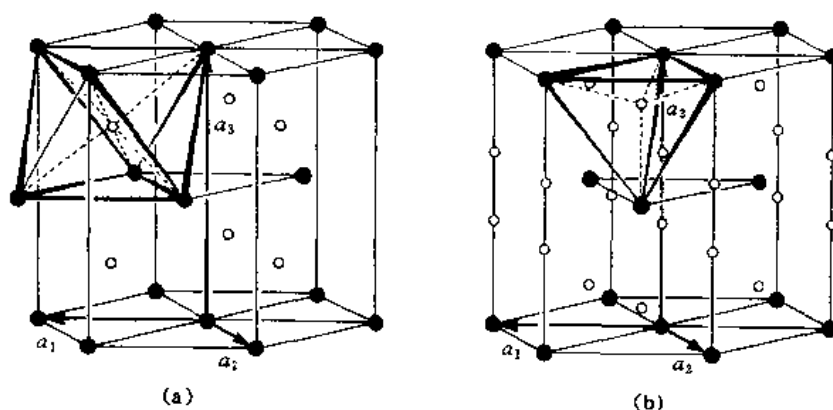


图 2.13 密排六方结构中的八面体间隙和四面体隙

## § 2.4 体心立方结构的间隙

体心立方结构不是密堆积结构,但也有两类间隙,一类是略受压缩的八面体间隙,另一类是非正四面体间隙。

图 2.14(a)所示为体心立方结构中的八面体间隙,八面体中有 8 个棱边的边长为  $a\sqrt{3}/2$ , 四个棱边的边长为  $a$ , 间隙半径  $r$  与原子半径  $R$  的关系为

$$r \approx 0.155R \quad (2.1)$$

八面体间隙的中心位于晶胞立方体棱边的中心及立方体面的中心,平均一个原子有 3 个八面体间隙。

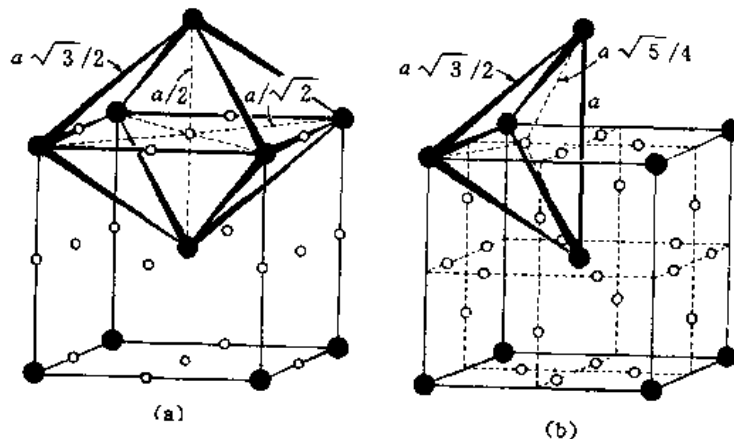


图 2.14 体心立方结构中的八面体间隙和四面体间隙

图 2.14(b)所示为体心立方结构中的四面体间隙,四面体中有四个棱边的边长为  $a\sqrt{3}/2$ , 两个棱边的边长为  $a$ , 间隙半径  $r$  与原子半径  $R$  的关系为

$$r \approx 0.291R \quad (2.2)$$

平均一个原子有 6 个四面体间隙。

## § 2.5 同素异构性

同素异构性(又称多形性或同素异品性)是指有些元素在温度或压力变化时,晶体结构发生变化的-一种特性。在金属元素中,有 37 个元素具有同素异构性。通常在元素符号前面用不同的希腊字母  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  表示不同的同素异构体。本节只简要介绍由于温度变化引起的同素异构性。

铁在 912 °C 以下具有体心立方结构,称为  $\alpha$  铁;在 912 °C ~ 1394 °C 之间具有面心立方结构,称为  $\gamma$  铁;1394 °C 以上直至熔点(1538 °C)又具有体心立方结构,称为  $\delta$  铁。图 2.15 所示为纯铁在不同温度时的原子间距及原子体积,可以看出,在发生同素异构转变的温度,原子间距和原子体积都有一突变。例如,在 912 °C 时,  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 的原子间距分别为 0.2515 nm 和 0.2578 nm,由此可以计算出在此温度下,  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 的原子体积(指晶胞体积除以原子数)分别为  $0.01225 \text{ (nm)}^3$  和  $0.01212 \text{ (nm)}^3$ 。因此,当  $\gamma$ -Fe 转变为  $\alpha$ -Fe 时,体积的变化为

$$\Delta V/V = (0.01225 - 0.01212)/0.01212 = +0.0107 \approx +1.1\%$$

虽然铁在进行同素异构转变时,原子间距有显著变化( $\approx -2.44\%$ ),但原子体积却出人意外地相近。

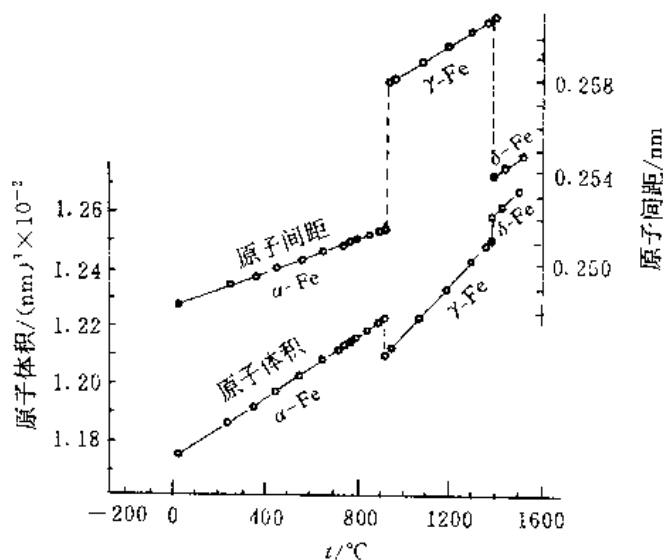


图 2.15 纯铁的原子间距和原子体积随温度的变化

锡在 13.2 °C 以上具有体心四方结构(A5 型结构,  $tI4$ ), 又称  $\beta$ -Sn 或白锡, 13.2 °C 以下为金刚石型结构(A4 型结构,  $cF8$ ), 又称  $\alpha$ -Sn 或灰锡。由于二者比容的巨大差别, 白锡转变为灰锡时, 体积大约膨胀 26.2%, 因此会产生很大的应变能, 使灰锡变形及开裂, 成为灰色粉末。当人们还不了解锡的同素异构性时, 就把这一现象称为“锡疫”。

## § 2.6 金属晶体中的原子大小

在前面几节中, 原子半径  $r$  是根据晶体结构中最近邻原子之间的距离  $S_0$  求出的( $r =$

$S_0/2$ )。但是,原子间距随着配位数的增加而增大,这就使得在不同晶体结构的原子之间直接用最近邻原子间距进行比较变得复杂了。Goldschmidt 早在 1928 年就研究了配位数对最近邻原子间距的影响,他提出:不同结构的原子结构应该按照配位数为 12 的标准密堆积结构进行修正后再进行比较。不同配位数所需的经验修正值如下:

配位数(CN)	4	6	8	10	12	14	16
修正值(%)	12	4	3	1.4	0	-1.2	-2.2

以上关系表明,结构变化时,体积守恒是一个重要因素。例如,对于典型的面心立方 $\rightleftharpoons$ 体心立方转变,如果点阵常数和原子半径分别用  $a$  和  $r$  表示,并假定原子体积(晶胞体积除以晶胞原子数)不变,则  $r_{\text{面心}} \approx 1.03 r_{\text{体心}}$ ,即体心立方结构的原子半径增加 3% 后,就相当于配位数为 12 时的原子半径。这说明在原子体积不变或基本不变时,配位数高的原子半径大于配位数低的原子半径。因此,金属元素的同素异构转变带来的体积变化很小,通常都小于 1% (见 § 2.5 中  $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$  的例子),只有像锡、铈、铀等少量元素是例外。尽管 Goldschmidt 关于原子半径的修正办法用于结构比较简单的元素时效果较好,但是对于具有复杂结构或非立方结构的金属,如镓、铋、铊、 $\chi$ - $\text{Pb}$ 、铍、 $\alpha$ -锰、铀等就不大适用,这些元素的配位数很难确定。

消除配位数对原子大小影响的另一个办法就是采用一个新参数——原子体积( $\Omega$ ),即晶胞体积除以晶胞原子数;如果要求使用一维参数,可以用由  $\Omega$  导出的原子半径( $r_0$  和  $r_n$ ),  $r_0 = (3\Omega/4\pi)^{1/3}$ 。例如  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  在 912  $^{\circ}\text{C}$  时的原子间距分别为 0.2515 nm 和 0.2578 nm,二者差别较大,但是其  $r_0$  值分别为 0.1430 nm 和 0.1425 nm,两个数值接近相等。原子体积  $\Omega$  的优点是受晶体结构和配位方式的影响较小,而且可以测定。

## § 2.7 合金相的分类

当金属元素与其它金属元素或非金属元素组成合金时,会形成一个、两个或更多的相,统称为合金相。合金的性质与组成合金的各个相的性质有关,同时也与这些相在合金中的数量、形状及分布有关。

合金相可分为一次固溶体和中间相两大类。当合金相的晶体结构保持溶剂组元的晶体结构时,这种相就称为一次固溶体或端际固溶体,简称固溶体。根据溶质原子在溶剂晶体结构中的位置,可将一次固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体。对于前者,溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置;对于后者,溶质原子位于溶剂晶体结构的间隙。溶质原子在固溶体中的分布可以是随机的,即呈统计分布;也可以是部分有序或完全有序,对于后者,又称超点阵或超结构,此时异类原子趋于相邻;此外,溶质原子还有可能形成丛聚,即同类原子趋于相邻。丛聚可以呈随机弥散分布。事实上,实验中还没有见到溶质原子呈完全随机分布的固溶体。因此,只能在宏观尺度上认为处于热力学平衡的固溶体是真正均匀的,而在原子尺度上并不要求它也是均匀的。图 2.16 为不同类型固溶体的示意图。

除了一次固溶体以外的所有各相都属于中间相。中间相可分为三个主要类型:

(1) 价化合物——化合物中的所有原子接受或给出价电子,使 s, p 轨道完全填满或完全空着;

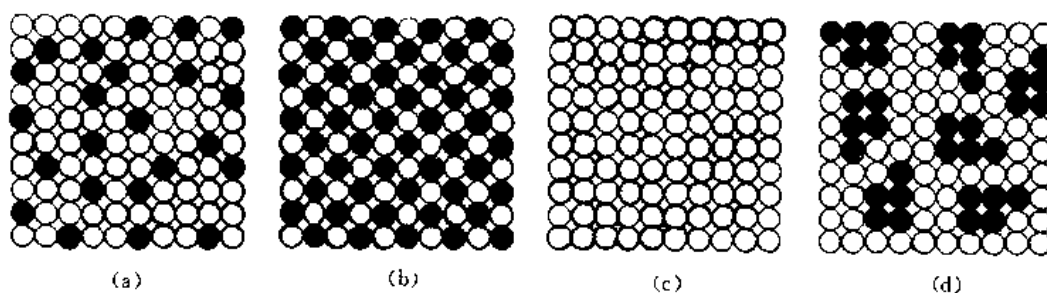


图 2.16 不同类型固溶体示意图

(a) 随机置换固溶体; (b) 有序置换固溶体; (c) 随机间隙固溶体; (d) 固溶体中的溶质丛聚

(2) 电子相(电子化合物)——平均电子浓度相同的相具有相同的晶体结构;

(3) 尺寸因素化合物——组成化合物的元素的相对原子体积决定所形成的结构。

应当指出,不同的合金相之间并没有严格的分界线,有些相同时具有几种相的特征。例如,不少中间相可以作为溶剂形成固溶体,又称二次固溶体,同时,二次固溶体在一定条件下也可以变为有序固溶体。虽然中间相通常可以用化学式  $A_mB_n$  表示,但是一般情况下,化学式中原子的配比关系不遵循原子价规则,这与中间相具有复杂的混合键有关。例如,  $K-Na$  系中存在一个  $KNa_2$  相,尽管这两个组元都是单价元素。

## § 2.8 置换固溶体

大多数一次固溶体是置换固溶体,其中溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置,置换固溶体仍保持溶剂组元的晶体结构,只是点阵常数有变化。

Hume-Rothery 对置换固溶体做了大量的实验研究工作,提出了影响固溶度的经验规律。如果溶剂与溶质原子半径相差大于 15%,固溶度就很小;此外,如果两元素的电学性质差别较大,固溶度也较小,且二者更容易形成化合物。

在此基础上,Darken 和 Gurry 在 50 年代初提出把代表各元素的点标在以电负性为纵坐标、原子半径(CN=12)为横坐标的图中,又称 Darken-Gurry 图(见图 2.17)。预测固溶度时,以代表溶剂元素的点为中心作一椭圆,它的一个轴为溶剂电负性的  $\pm 0.4$ ,

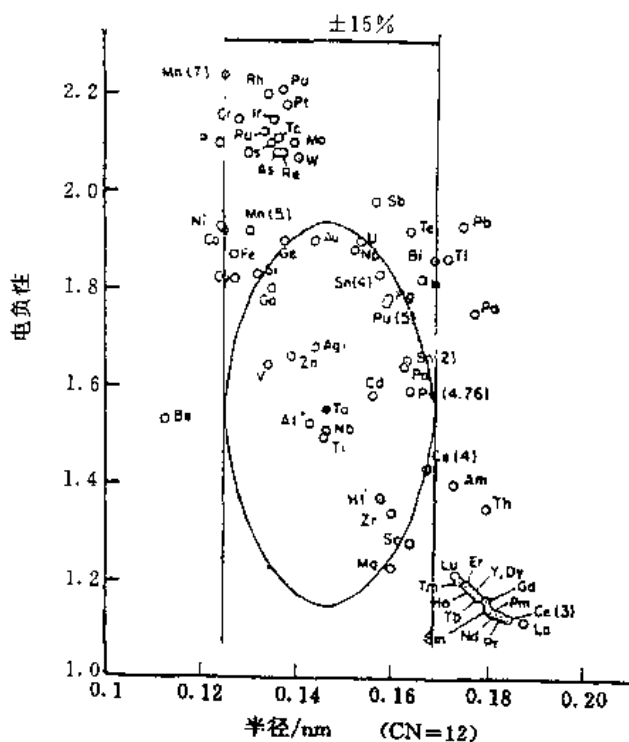


图 2.17 Darken-Gurry 图(椭圆以钽为中心)

另一个轴为溶剂原子半径的 $\pm 15\%$ 。凡是位于椭圆内的点所代表的元素,在溶剂中都有较大的固溶度(以 $5\%$ (原子百分数)为分界线),位于椭圆外的点所代表的元素,在溶剂中的固溶度较小或几乎不溶。

1979年, Gschneidner 根据溶剂、溶质在周期表中的位置并利用 Darken-Gurry 图, 提出预测固溶度的规律, 其可靠性可提高到 $74\%$ 左右, 大约比仅仅采用 Darken-Gurry 图提高了 $20\%$ 。

## § 2.9 间隙固溶体

当溶质原子足够小, 可以填充溶剂结构的间隙时, 可形成间隙固溶体。在密堆积结构中, 间隙的尺寸与金属原子尺寸相比是很小的, 只有像氢、氧、氮、碳、硼等非金属元素的原子才能作为溶质形成间隙固溶体, 上述元素的原子半径分别为 $0.046\text{ nm}$ 、 $0.060\text{ nm}$ 、 $0.071\text{ nm}$ 、 $0.077\text{ nm}$ 和 $0.097\text{ nm}$ , 即都小于 $0.1\text{ nm}$ 。形成间隙固溶体时, 点阵常数总是增加。

在面心立方结构中, 最大的间隙为八面体间隙( $r = 0.414R$ )。例如在 $\gamma\text{-Fe}$ 中,  $r = 0.053\text{ nm}$ , 碳和氮最多可分别溶入的原子百分数为 $8.9\%$ 和 $10.3\%$ 。由于在面心立方结构中, 八面体间隙数等于晶胞原子数, 因此在最大固溶度时, 八面体间隙被碳或氮占据的原子百分数分别为 $9.8\%$ 和 $11.5\%$ 。

体心立方结构中的空隙更多, 但其尺寸更小, 因此, 作为溶剂型间隙固溶体时, 最大固溶度反而比面心立方结构的最大固溶度小得多。例如在 $\alpha\text{-Fe}$ 中, 四面体间隙的 $r = 0.291R = 0.036\text{ nm}$ , 八面体间隙的 $r = 0.155R = 0.019\text{ nm}$ , 可是碳或氮原子却溶于八面体间隙, 因为体心立方结构的弹性各向异性大, 局部畸变更容易进行并使点阵局部变为体心四方, 但平均来说, 仍保持为立方。由于尺寸因素很不利, 碳和氮在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大固溶度分别只有 $0.1\%$ 和 $0.4\%$ (原子百分数), 这分别相当于 $0.033\%$ 和 $0.13\%$ 的八面体间隙为碳和氮所占据。但是, 如果形成马氏体, 可使 $1\%$ 以上的间隙里有碳原子, 并使晶体结构变为体心四方。

在多组元系统中, 有些溶质原子位于溶剂的间隙, 另一些则取代溶剂原子的位置。例如在 $\text{Fe-Mn-C}$ 合金中, 高温下碳原子处于面心立方结构 $\gamma\text{-Fe}$ 的间隙, 而锰原子则取代铁原子的位置。

## § 2.10 有序固溶体

许多固溶体在低温时会形成有序固溶体, 此时异类原子趋于相邻, 这种相又称为超点阵或超结构。只有在理想配比成分(例如 $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$ )并具有简单金属晶体结构的理想单晶体中, 才有可能得到完全有序的状态。实际上, 由于晶体中存在有各种缺陷和晶界, 在绝大多数情况下, 不可能存在完全有序的状态。现在已经知道, 有序固溶体中存在一些有序畴, 其中溶质与溶剂原子可以呈完全有序的排列, 但是各有序畴之间, 原子排列的步调并不一致, 结果在相邻畴界处, 会有较多的同类原子相邻。有序畴有时又称为反相畴, 在一个晶粒内, 它的数量相当多。反相畴的存在已经通过薄膜透射电子显微分析技术得到证实。当固溶体成分不在理想配比值处, 有序化的程度还要减少, 进行有序化的温度也比理想成分的低。

典型有序固溶体的晶体结构主要与三种最常见的金属晶体结构有关。

## § 2.11 电子相(电子化合物)

长期以来,人们注意到铜、银、金等贵金属与副 3 族组成的相图具有非常相似的地方,所形成的相具有典型的金属性质,相区的成分范围也较宽。除了  $\gamma$  相以外,这些相的结构都比较简单并具有典型的金属结构。但是这些相并不是在所有这些系统中相同的成分范围内形成,也不是在所有这些系统中都有这些相。

Hume-Rothery 在 20 年代提出用电子浓度值来表征许多有关系统中的  $\beta, \gamma, \epsilon$  相,电子浓度( $e/a$ )是指合金中价电子数与原子数之比:

$$e/a = Z_A(1 - V_B) + Z_B V_B \quad (2.3)$$

式中,  $Z_A$  和  $Z_B$  分别为 A, B 组元的价电子数,  $V_B$  为 B 组元的摩尔分数。表 2.1 给出了铜锌系中  $\beta, \gamma, \epsilon$  相的假想化学式及相应的电子浓度值。

表 2.1 铜锌系中的电子相

相	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon$
假想化学式	CuZn	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	CuZn <sub>3</sub>
电子浓度值	3/2(1.5)	21/13( $\approx$ 1.62)	7/4(1.75)
晶体结构	体心立方	复杂立方	密排六方

1933 年, Bernal 建议把这些相称为电子化合物。由于这些相都有较宽的固溶度,从化学意义上看,不应该算是化合物,因此,根据一个假想的化学式给出一个特定的电子浓度值已经没有什么重要意义,有时还会引起混乱。例如,铜锌合金中的  $\epsilon$  相,其成分范围所对应的电子浓度范围为 1.78~1.88,但是根据  $\epsilon$  相的假想化学式 CuZn<sub>3</sub> 给出的电子浓度值( $e/a = 1.75$ )却在其电子浓度范围之外。因此, Massalski 认为把这种相称为电子相更为恰当。

在电子相中,无序的相只在高温稳定,冷却时要进行共析分解或变为有序固溶体,例如铜锌系中的  $\beta$  相要转变为  $\beta'$  相(B2 型结构)。此外,不同合金系中,  $\gamma$  相的晶体结构不完全一样,但非常接近,且晶胞都比较大。例如,铜锌系中的  $\gamma$  相,《结构报告》符号为 D8<sub>2</sub>, Pearson 符号为 cI52,一个晶胞有 52 个原子。

## § 2.12 正常价化合物

正常价化合物是价化合物中比较简单的一种,这种化合物  $A_m B_n$  中正离子的价电子数正好能使负离子具有稳定的电子层结构,即

$$m e_C = n(8 - e_A) \quad (2.4)$$

式中  $e_C$  及  $e_A$  分别为在非电离状态下正离子及负离子的价电子数。

正常价化合物具有比较简单的、不同于其组成元素的晶体结构,主要有以下几种类型:

(1) NaCl(B1)型, Pearson 符号为 cF8, 图 2.18(a)所示为其晶胞,基元包括两个原子,每种原子各一个,如 HfC, HfN, VC, TiO, ZrO 等。

(2) CaF<sub>2</sub>(C1)型, Pearson 符号为 CF12, 图 2.18(b)所示为其晶胞,基元包括 3 个原子,其中 Ca 原子一个, F 原子两个,如 Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Pb, CoSi<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> 以及稀土族的氢化物等。



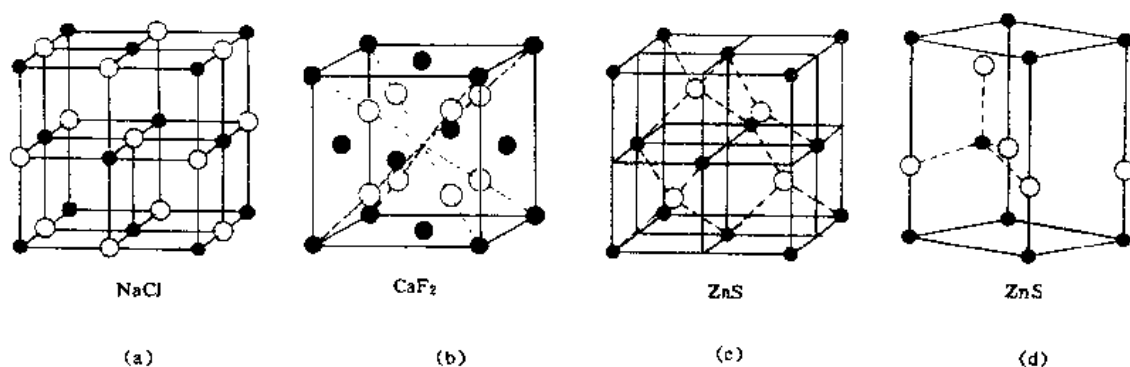


图 2.18 几种正常价化合物的晶胞

(a) NaCl; (b) CaF<sub>2</sub>; (c) 闪锌矿; (d) 纤维锌矿

(3) 闪锌矿(ZnS, 立方系)(B3)型, Pearson 符号为 cF8, 图 2.18(c)所示为其晶胞, 基元包括两个原子, 每种原子一个, 如 AlSb, GaSb, InAs, CdTe 等。

(4) 纤维锌矿(ZnS, 六方系)(B4)型, Pearson 符号为 hP4, 图 2.18(d)所示为其晶胞, 基元包括四个原子, 每种原子两个, 如 AlN, BeO, InSb 等。

正常价化合物具有不同于其组成元素的物理及化学性质, 通常其熔点、硬度及脆性均较高。

## § 2.13 拓扑密堆积相(TCP 相)

### 1. 间隙化合物(间隙相)

过渡族金属与氢、氧、碳、硼等元素常常可以形成具有金属光泽和导电性的高熔点、高硬度但较脆的化合物。如果使这种相弥散分布在钢中, 可以产生明显的强化作用; 这种相在陶瓷领域也占有重要地位。Hägg 系统地研究了这类化合物并称之为间隙化合物(也有人称之为间隙相), 他根据非金属与金属的原子半径比值( $R_X/R_M$ ) 对间隙化合物进行了分类。当  $R_X/R_M < 0.59$  时, 形成简单结构, 当  $R_X/R_M > 0.59$  时, 形成复杂结构。

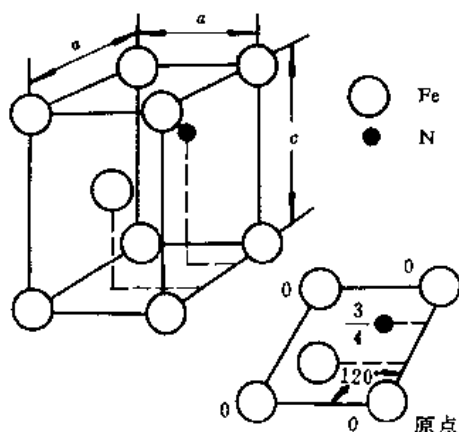
(1)  $R_X/R_M < 0.59$  金属原子大多位于面心立方或密排六方结构(少数情况下为体心立方或简单六方结构)的位置, 小的非金属原子位于结构的间隙。通常这类间隙化合物对应于简单的分子式 MX, M<sub>2</sub>X, M<sub>4</sub>X, MX<sub>2</sub>, 但实际成分常常有一定的范围, 与间隙的填充程度有关。

MX 通常具有 NaCl(B1, cF8)型或闪锌矿(B3, cF8)型结构, 例如 ZrN, TiN, VN, ZrC, TiC, TaC, VC, ZrH, TiH 等。金属原子位于面心立方结构的结点位置, 非金属原子在八面体间隙位置(NaCl 型结构)或闪锌矿型结构中的硫原子位置。

M<sub>2</sub>X 通常具有 Fe<sub>2</sub>N(L'3, hP3)型结构, 例如 Cr<sub>2</sub>N, Mn<sub>2</sub>N, Nb<sub>2</sub>N, Ta<sub>2</sub>N, V<sub>2</sub>N, W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, Ta<sub>2</sub>C, V<sub>2</sub>C, Nb<sub>2</sub>C 等。金属原子位于密排六方结构的结点位置, 非金属原子在八面体间隙位置, 如图 2.19 所示。

(2)  $R_X/R_M > 0.59$  铬、锰、铁、钴的碳化物中,  $R_X/R_M = 0.60 \sim 0.61$ , 因此形成结构复杂的间隙化合物, 铁的硼化物也是如此。

Fe<sub>3</sub>C(渗碳体)是铁碳系中一个重要的相, 具有正交结构, 《结构报告》符号为 DO<sub>11</sub>, Pearson

图 2.19  $\text{Fe}_2\text{N}$  结构的晶胞

符号为  $\text{oP16}$ , 一个晶胞有 16 个原子, 其中 12 个铁原子, 4 个碳原子。图 2.20(a) 为所示  $\text{Fe}_3\text{C}$  晶胞在  $xy$  平面上的投影, 图中还标出了各原子的  $z$  轴坐标。可以把由 6 个铁原子构成的三角棱柱看成是  $\text{Fe}_3\text{C}$  的结构单元, 每个三角棱柱内有一个碳原子, 如图 2.20(b) 所示。图中给出 4 个相邻晶胞的原子在  $xy$  平面的上投影, 从  $[001]$  方向往下看, 这些三角棱柱在晶胞  $z$  轴方向分成两层 (上面一层用实线表示, 下面一层用虚线表示), 每层的三角棱柱有两种取向。

## 2. Laves 相

有许多中间相可以用化学式  $\text{AB}_2$  表示, 且 A 原子较大, 其结构为  $\text{MgCu}_2$  ( $\text{C15}$ ,  $\text{cF24}$ ),  $\text{MgZn}_2$  ( $\text{C14}$ ,  $\text{hP12}$ ),  $\text{MgNi}_2$  ( $\text{C36}$ ,  $\text{hP24}$ ) 三个相互有关的结构中的一个。这些结构的原始研究工作主要是由 Laves, Witte 等人在 30 年代中期进行的, 1939 年 Schulze 建议把这些相称为 Laves 相。

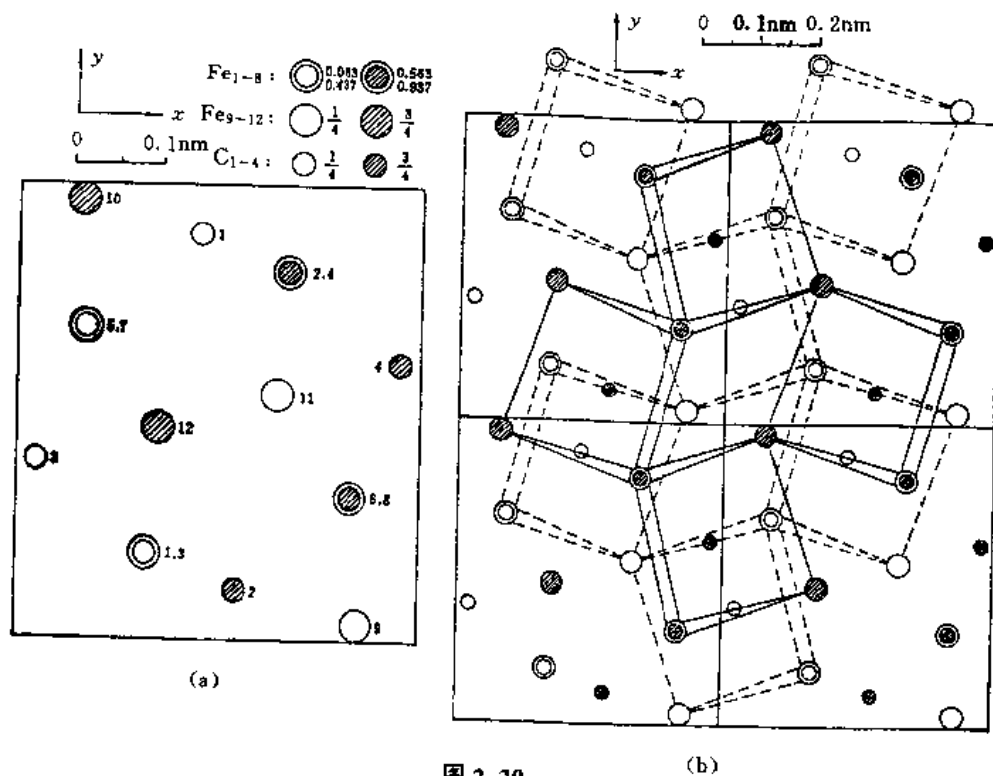


图 2.20

(a)  $\text{Fe}_3\text{C}$  晶胞在  $xy$  平面上的投影; (b)  $\text{Fe}_3\text{C}$  的结构单元

形成 Laves 相的两个元素在周期表中可以相距较远, 但也可以很靠近 (如  $\text{KNa}_2$ )。同一元素在某个 Laves 相中可以是较大的元素 A, 而在另一个 Laves 相中则为较小的元素 B, 例如  $\text{MgCu}_2$  和  $\text{LaMg}_2$ 。Laves 相中既有过渡族元素, 也有非过渡族元素。在 Nevitt 所分析的 223 个 Laves 相中, 有 210 个至少有一个组元是过渡族元素; 具有  $\text{MgCu}_2$  型结构的有 152 个; 具有  $\text{MgZn}_2$  型结构的 67 个, 只有少数几个具有  $\text{MgNi}_2$  型结构。

一般认为形成 Laves 相的主要因素是几何上的原因, 也就是由尺寸因素所决定, 使两种原

子以一种方便的形式填充空间。如果原子半径按 Goldschmidt 半径计算, 则已知 Laves 相的原子半径比值在 1.05 至 1.68 之间, 其中大多在 1.1 至 1.4 之间。

### 3. $\sigma$ 相

$\sigma$  相在常温下硬而脆, 在含铁及铬的耐热合金和复杂钢中, 由于成分控制不好或热处理不当, 会产生  $\sigma$  相的沉淀而使机械性能变坏, 因此对  $\sigma$  相进行了大量的研究工作。

$\sigma$  相常见于由过渡族组成的系统中, 这个相的显著特征就是成分范围较宽, 以及在不同合金系中能稳定存在的温度范围不同。 $\sigma$  相属于四方晶系, 轴比  $c/a \approx 0.52$ , 《结构报告》符号为  $D8_h$ , Pearson 符号为  $tP30$ , 一个晶胞有 30 个原子。

人们通常把间隙化合物、Laves 相、 $\sigma$  相等归属于尺寸因素化合物, 即尺寸因素是形成这种相的主要判据, 但并不是唯一的判据, 属于这类化合物的相还有很多。有些研究者则把这些相归属于拓扑密堆积结构(topologically close-packed structures)。

## 习 题

1. 计算面心立方、体心立方和密排六方晶胞的致密度。
2. 说明密排六方结构的基元包含两个原子并写出其坐标。
3. 在体心立方结构晶胞的(100)面上按比例画出该面上的原子以及八面体和四面体间隙。
4. 金刚石结构的 Pearson 符号为  $cF8$ , 图 2.21 所示为其晶胞, 点阵常数为 0.357 nm, 试计算其最近邻原子间距、致密度及配位数并写出基元的原子数及其坐标。

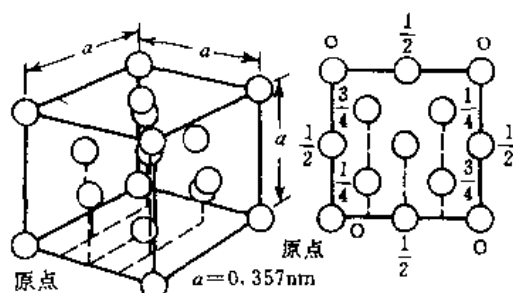


图 2.21 金刚石结构的晶胞

5. 碳和氮在  $\gamma$ -Fe 中的最大固溶度分别为 8.9% 和 10.3%, 已知碳、氮原子均占据八面体间隙, 试分别计算八面体间隙被碳原子和氮原子占据的百分数。
6. 通过热处理可以使  $\alpha$ -Fe 中的八面体间隙有 1% 为碳原子所占据, 试求此时  $\alpha$ -Fe 中的碳浓度(用原子百分数表示)。
7. 为什么把电子化合物称为电子相更合适些?
8. 给出  $\text{NaCl}$ (图 2.18(a))、 $\text{CaF}_2$ (图 2.18(b))、 $\text{ZnS}$ (图 2.18(c))、 $\text{Fe}_2\text{N}$ (图 2.19)结构中基元的原子坐标。

## 第三章 陶瓷的晶体结构

### § 3.1 离子(陶瓷)晶体中正、负离子的堆积方式

陶瓷材料属于无机非金属材料,由金属元素与非金属元素通过主要是离子键或兼有离子键和共价键的方式结合起来。陶瓷材料的成分是多样化的,从简单的化合物到由多种复杂的化合物构成的混合物。由于陶瓷材料中原子的键合方式主要是离子键或部分为离子键,多数陶瓷的晶体结构可以看成是由带电的离子而不是由原子构成。金属原子由于失去其外层电子(即价电子)而成为正离子,而非金属原子则由于得到外层电子而成为负离子。由于陶瓷至少是由两种元素构成,它的晶体结构通常都要比纯金属的晶体结构复杂。

在离子(陶瓷)晶体中正、负离子的堆积方式取决于以下两个因素:

(1) 正、负离子的电荷大小——晶体必须保持电的中性,即所有正离子的正电荷应等于所有负离子的负电荷。这一点从化合物的化学式就可以看出,例如在  $\text{CaF}_2$  中,每个钙离子有两个正电荷( $\text{Ca}^{2+}$ ),每个氟离子有一个负电荷( $\text{F}^-$ ),因此,在  $\text{CaF}_2$  结构中,正、负离子的排列应当使每一个钙离子必须对应有两个氟离子。

(2) 正、负离子的相对大小——由于正、负离子的外层电子形成闭合的壳层,因此可以把离子看成具有一定半径的刚性圆球。在离子晶体中,一些原子失去其外层电子而成为正离子,另一些则得到外层电子而成为负离子。因此,在离子晶体中,通常正离子小于负离子,即

$$r_{\text{C}}/r_{\text{A}} < 1 \quad (3.1)$$

式中,  $r_{\text{C}}$  和  $r_{\text{A}}$  分别代表正、负离子的半径。表 3.1 给出一些正、负离子的半径。

表 3.1 一些正、负离子的半径

正离子	$r_{\text{C}}/\text{nm}$	正离子	$r_{\text{C}}/\text{nm}$	负离子	$r_{\text{A}}/\text{nm}$
$\text{Al}^{3+}$	0.053	$\text{Mg}^{2+}$	0.072	$\text{Br}^-$	0.196
$\text{Ba}^{2+}$	0.136	$\text{Mn}^{2+}$	0.067	$\text{Cl}^-$	0.181
$\text{Ca}^{2+}$	0.100	$\text{Na}^+$	0.102	$\text{F}^-$	0.133
$\text{Cs}^+$	0.170	$\text{K}^+$	0.138	$\text{I}^-$	0.220
$\text{Fe}^{2+}$	0.077	$\text{Si}^{4+}$	0.040	$\text{O}^{2-}$	0.140
$\text{Fe}^{3+}$	0.069	$\text{Ti}^{4+}$	0.061	$\text{S}^{2-}$	0.184

为了降低晶体的总能量,正、负离子趋于形成尽可能紧密的堆积,即一个正离子趋于有尽可能多的负离子为邻。一个正离子周围的最近邻负离子数称为配位数,因此,一个最稳定的结构应当有尽可能大的配位数,而这个配位数又取决于正、负离子半径的比值。图 3.1 示意地表示出在离子晶体中稳定和不稳定的配位图形,图中(a),(b)为稳定的图形,中心的正离子与周

围的四个负离子都相切；(c) 为不稳定的图形，中心的正离子与周围的负离子均不相切。由图 3.1 可以看出，当负离子半径大于某一临界值后，中心的正离子就不能与其周围的负离子相切，因此，只有当  $r_C/r_A$  等于或大于某一（最小）临界值后，某一给定配位数的结构才是稳定的。当正离子与其周围的负离子相切，且这些负离子也相切时的正、负离子半径比值即为（最小）临界比值。表 3.2 给出了当离子晶体中配位数为 8, 6, 4, 3 时，正、负离子半径比值的范围，以及正离子周围的负离子分布情况。陶瓷材料中最常见的配位数为 8, 6, 4。

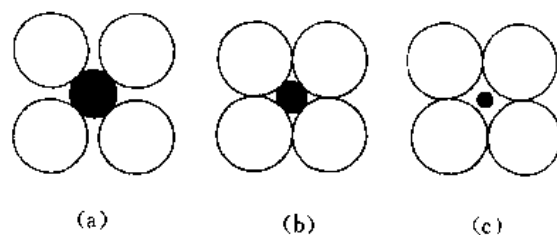


图 3.1 离子晶体中稳定和不安定的配位图形  
(a) 稳定；(b) 稳定；(c) 不稳定

表 3.2 离子晶体中不同配位数时的正、负离子半径比值范围

配位数	$r_C/r_A$ 范围	正离子周围的负离子配置情况
8	$0.732 \leq r_C/r_A < 1$	立方体的 8 个顶角
6	$0.414 \leq r_C/r_A < 0.732$	正八面体的 6 个顶角
4	$0.225 \leq r_C/r_A < 0.414$	正四面体的 4 个顶角
3	$0.155 \leq r_C/r_A < 0.225$	正三角形的 3 个顶角

以上关于临界离子半径比值的概念完全是从几何角度考虑的，对于许多离子晶体是很有效的，但是也有例外情况，即配位数有时可大于离子半径比值所允许的数值。这是由于在以上的计算中把离子看成是刚性圆球，而实际上正离子周围的负离子可以通过变形使配位数增大，这一点在正离子具有高电荷或其周围的负离子具有高原子序数、尺寸大且容易变形时尤其重要。此外，化合物中具有方向性的共价键成分也会起类似的作用。例如， $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的半径分别为 0.170 nm、0.102 nm 和 0.181 nm，由此可以得出离子晶体 CsCl 和 NaCl 中的离子半径比值分别为 0.94 和 0.56，根据表 3.2，其配位数应分别为 8 和 6，实际情况正是如此。而  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的离子半径分别为 0.080 nm 和 0.140 nm， $r_C/r_A = 0.57$ ，它的配位数似应为 6，但是实际观测到的配位数却是 8。

图 3.2 所示为 CsCl 的晶胞，其《结构报告》符号为 B2，Pearson 符号为 cP2。负离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 按简单立方结构排列，正离子 ( $\text{Cs}^+$ ) 位于立方体的间隙，其配位数为 8。由于正、负离子数正相等，因此所有的立方体间隙都是填满的。根据  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的半径值可以推算出 CsCl 晶胞的点阵常数为 0.405 nm，离子堆积的致密度为 68.4%。具有 CsCl 型结构的离子化合物还有 CsBr, CsI, TlCl, TlBr 等；金属间化合物 AgMg, LiMg, AlNi 以及有序固溶体  $\beta'$ -CuZn 也具有 CsCl 型结构。CsCl 型结构在陶瓷材料中并不重要，但却能表明，较高离子半径比值的离子晶体会导致较高的配位数。

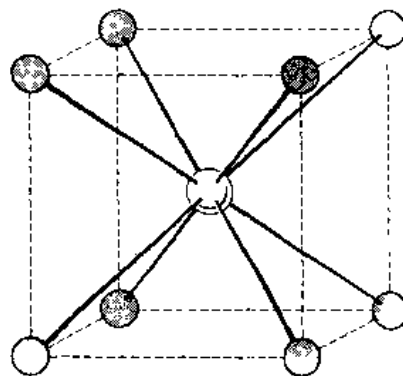


图 3.2 CsCl 的晶胞

### § 3.2 简单氧化物的晶体结构

简单氧化物的晶体结构有 NaCl 型、 $\text{CaF}_2$  型(包括反  $\text{CaF}_2$  型)、闪锌矿型、纤维锌矿型等。上述结构也是合金相中正常价化合物的常见结构(见 § 2.12)。

(1) NaCl 型结构(图 2.18(a)) 这是一种典型的二元离子晶体, 它的空间群是  $Fm\bar{3}m$ , 其 Bravais 点阵为面心立方点阵。尺寸较大的负离子( $\text{Cl}^-$ )占据面心立方结构的结点位置, 而正离子( $\text{Na}^+$ )则占据所有的八面体间隙位置, 每个钠离子周围有 6 个氯离子, 即配位数为 6。具有 NaCl 型结构的氧化物有  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{NiO}$  等。所有的碱金属卤化物( $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$  除外)以及碱金属硫化物都具有这种结构。

(2)  $\text{CaF}_2$  型结构(图 2.18(b)) 这也是一种常见的离子晶体结构。它的空间群是  $Fm\bar{3}m$ , 面心立方点阵。根据表 3.1,  $\text{CaF}_2$  的离子半径比值约为 0.75, 因此, 正离子的配位数应为 8, 氟离子( $\text{F}^-$ )位于立方体的顶角, 钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )则位于立方体的间隙。从  $\text{CaF}_2$  化学式可知, 钙离子数只有氟离子数的一半, 因此  $\text{CaF}_2$  的晶体结构应当与  $\text{CsCl}$  相似, 但立方体的间隙只有一半为钙离子所占据。这样,  $\text{CaF}_2$  的晶胞包含 8 个立方体, 其中有 4 个立方体的间隙为钙离子所占据, 如图 3.3 所示。图 3.4 为这种晶胞的体视图。

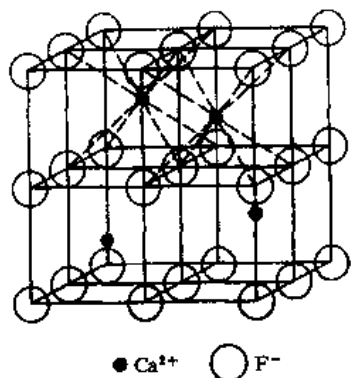


图 3.3  $\text{CaF}_2$  的晶胞

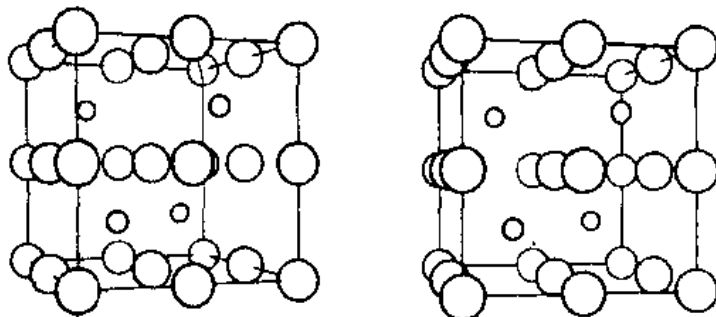


图 3.4  $\text{CaF}_2$  的晶胞体视图

然而, 通常用另一种方式表示  $\text{CaF}_2$  的晶胞, 即钙离子位于面心立方结构的结点位置, 而氟离子则填满所有的四面体间隙, 如图 2.18(b) 所示, 这两种晶胞都代表同一种晶体结构。具有  $\text{CaF}_2$  型结构的氧化物有  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{NpO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{AmO}_2$  等。由于这种结构的八面体间隙全都空着, 使得  $\text{UO}_2$  可用作核燃料, 而核裂变产物则可以留在这些间隙处。

如果负离子位于面心立方结构的结点位置, 而正离子则占据所有的四面体间隙, 这样结构中正、负离子的配置与正常的  $\text{CaF}_2$  结构正好相反, 因此称为反  $\text{CaF}_2$  型结构。具有这种结构的氧化物有  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  等。

(3) 闪锌矿型结构(图 2.18(c)) 其空间群为  $F\bar{4}3m$ , 具有面心立方的 Bravais 点阵。在闪锌矿的晶胞中, 一种原子(S 或 Zn)占据面心立方结构的结点位置, 另一种原子(Zn 或 S)则占据四面体间隙的一半。在闪锌矿的 Zn-S 键合中, 共价键成分约占 89%, 因此闪锌矿的晶体结构基本上是共价键, 锌和硫原子的配位数均为 4。许多半导体化合物, 例如  $\text{CdS}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InSb}$ ,

ZnSe 等以及高温下的 BeO 均具有闪锌矿型结构。

(4) 纤维锌矿型结构(图 2.18(d)) 其空间群为  $P6_3mc$ , 为简单六方点阵。在纤维锌矿的晶胞中, 一种原子(S 或 Zn)占据密排六方结构的结点位置, 另一种原子(Zn 或 S)则占据四面体间隙的一半, 硫和锌原子的配位数均为 4。具有纤维锌矿型结构的氧化物有 BeO, ZnO 等。

### § 3.3 比较复杂氧化物的晶体结构

(1)  $TiO_2$  型结构 《结构报告》符号为  $C4$ , Pearson 符号为  $tP6$ , 其空间群为  $P4_2/mnm$ , 属于简单四方空间点阵, 一个晶胞有 6 个原子, 其中两个为钛原子, 4 个为氧原子, 图 3.5 所示为其晶胞, 图 3.6 为晶胞体视图(包含 6 个晶胞)。

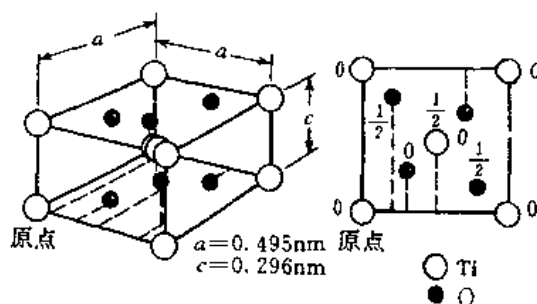


图 3.5  $TiO_2$  的晶胞

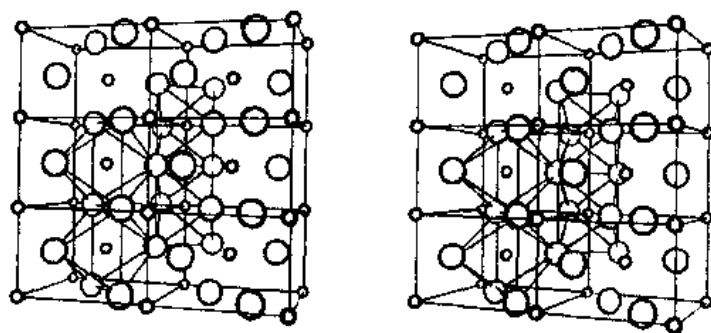


图 3.6  $TiO_2$  的晶胞体视图

在  $TiO_2$  中, 离子半径比值为 0.44, 因此钛离子的配位数为 6。氧离子排列在  $(110)$  和  $(\bar{1}\bar{1}0)$  面并成八面体状围绕钛离子, 这些八面体之间  $(001)$  面上共棱边, 在其余位置则只共顶角, 但是八面体间隙只有一半为钛离子所占据。氧离子围绕钛离子形成更紧密的堆积, 导致了接近密堆积结构的变形。从图 3.5 看, 钛离子按照体心结构排列, 尽管从轴比值  $(c/a = 0.64)$  看, 与立方结构相差甚大。此外, 每个氧离子有 3 个钛离子为其近邻。具有  $TiO_2$  型结构的氧化物还有  $GeO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $VO_2$ ,  $NbO_2$ ,  $TeO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $OsO_2$ ,  $IrO_2$  等。

(2) 尖晶石( $MgAl_2O_4$ )型结构 《结构报告》符号为  $H1_1$ , Pearson 符号为  $cF56$ , 空间群为  $Fd3m$ , 属面心立方空间点阵, 一个晶胞有 56 个原子, 其中镁原子有 8 个, 铝原子有 16 个, 氧原

子有 32 个。图 3.7 所示为  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的晶胞, 其点阵常数  $a = 1.0005 \text{ nm}$ 。可以把这种结构看成是由 8 个立方亚晶胞构成, 氧离子位于面心立方结构的结点位置, 每个亚晶胞有 4 个八面体间隙和 8 个四面体间隙, 在总数为 12 的间隙中, 只有 3 个被正离子所占据, 其中有 2 个三价铝离子( $\text{Al}^{3+}$ )占据八面体间隙, 1 个二价镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )占据四面体间隙。这样, 八面体间隙有一半被正离子所占据, 而四面体间隙则只有  $1/8$  被正离子所占据。因此, 这种结构有  $\text{NaCl}$  型和  $\text{ZnS}$ (闪锌矿、立方)型结构的特点。此外, 两种正离子的配置是使二者分开的距离尽可能大。铝离子有 6 个氧离子为其近邻, 镁离子有 4 个氧离子为其近邻, 氧离子则有 3 个铝离子和 1 个镁原子为其近邻。

在图 3.8 中将  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶胞的离子沿着平行于(001)面分为 8 层, 这样可以看清  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  三种离子的分布情况。

尖晶石( $\text{AB}_2\text{O}_4$ )型结构有两种类型。在正常的尖晶石结构中,  $\text{A}^{2+}$  离子处于四面体间隙位置, 而  $\text{B}^{3+}$  离子则处于八面体间隙位置, 例如  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  等氧化物都属于这一类。在反尖晶石型结构中,  $\text{A}^{2+}$  离子和一半的  $\text{B}^{3+}$  离

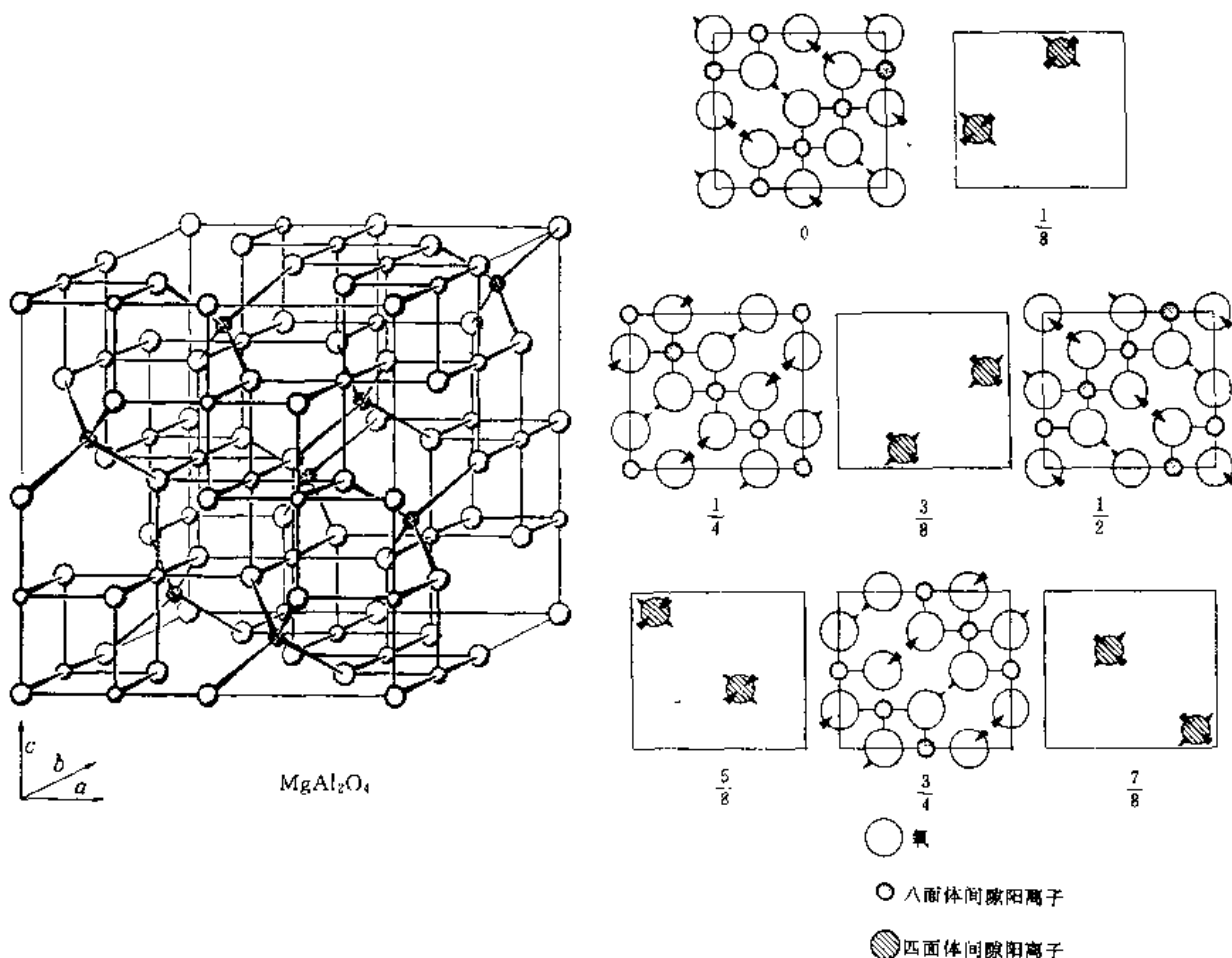


图 3.7  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的晶胞

图 3.8  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶胞沿平行于(001)面分为 8 层后, 各种离子的分布情况

子处于八面体间隙位置, 而另一半  $\text{B}^{3+}$  离子则处于四面体间隙位置, 即可以用  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$  表示。这是更常见到的结构, 如  $\text{FeMgO}_4$ ,  $\text{FeTiFeO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnSnZnO}_4$ ,  $\text{FeNiFeO}_4$  以及许多其它铁氧



体。这些化合物是重要的非金属磁性材料。

(3) 钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )型结构 《结构报告》符号为  $E2_1$ , Pearson 符号为  $cP5$ , 空间群为  $Pm3m$ , 属于简单立方空间点阵, 一个晶胞有 5 个原子, 其中钙、钛原子各有 1 个, 氧原子有 3 个。

前面介绍的氧化物结构都是基于负离子的密堆积结构, 当正离子的尺寸较大时, 就会形成有点不同的结构, 这时这种正离子和氧离子一同形成密堆积结构。例如, 在  $\text{CaTiO}_3$  中,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{O}^{2-}$  离子一同形成面心立方结构, 而较小的、带高电荷的  $\text{Ti}^{4+}$  离子则处于八面体间隙, 如图 3.9 所示。图中每个  $\text{O}^{2-}$  离子周围有 4 个  $\text{Ca}^{2+}$  离子和 8 个  $\text{O}^{2-}$  离子, 每个  $\text{Ca}^{2+}$  离子周围有 12 个  $\text{O}^{2-}$  离子。在晶胞的中心、小的带高电荷的  $\text{Ti}^{4+}$  离子周围有 6 个  $\text{O}^{2-}$  离子形成八面体。具有  $\text{CaTiO}_3$  型结构的氧化物还有  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  等。这种结构对于压电材料是重要的。

以上所讨论的各种氧化物的晶体结构有一个共同特点, 即它们都与氧离子的密堆积方式有密切的关系。只有在这个基础上, 才有可能看到这些结构之间的相似处。从这些例子还可以看到, 立方系密堆积结构(即面心立方结构)以及八面体间隙和四面体间隙在其中的分布对于我们熟悉这些氧化物的晶体结构是非常重要的。

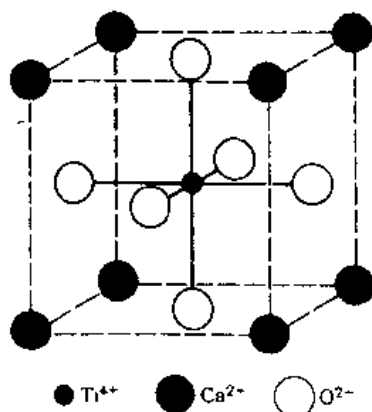


图 3.9  $\text{CaTiO}_3$  的晶胞

### § 3.4 硅酸盐的晶体结构

许多陶瓷材料是含有硅、氧原子(离子)并以不同方式配置在一起的硅酸盐结构。自然界形成的大量矿物, 例如粘土、长石、云母等, 也是硅酸盐, 因为硅与氧是地壳中最丰富的两个元素。许多硅酸盐由于成本低和具有特殊性能而成为有用的工程材料。对于工程建筑材料中的玻璃、硅酸盐水泥、砖等, 硅酸盐结构特别重要。许多重要的电绝缘材料也是用硅酸盐制成的。许多成分复杂的硅酸盐, 其基本结构的原子排列极为简单, 又有规则。与此同时, 许多硅酸盐结构的细节却相当复杂, 如果不用三维模型就难以表示。本节不准备讨论硅酸盐的精确结构, 而是着重介绍其基本结构单元和配置规律。

#### 1. 硅酸盐的基本结构单元

硅酸盐的基本结构单元是硅酸根( $\text{SiO}_4^{4-}$ )四面体(见图 3.10)。在这个结构单元中, 4 个氧原子围绕位于中心的硅原子, 每个氧原子有 1 个电子可以和其它原子键合。 $\text{SiO}_4^{4-}$  结构中  $\text{Si}-\text{O}$  键的性质, 共价键和离子键大约各占一半。 $\text{SiO}_4^{4-}$  的四面体配位方式满足了共价键方向性的要求和离子键半径比值的要求。 $\text{Si}-\text{O}$  键的半径比值为 0.29, 这个数值在稳定的离子密堆积四面体配位范围内。由于  $\text{Si}^{4+}$  离子尺寸小, 带电荷多, 结果在  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体内产生了强键合力, 使各  $\text{SiO}_4^{4-}$  单元之间通常只在顶角之间以不同的方式连接, 面很少在棱边之间连接。

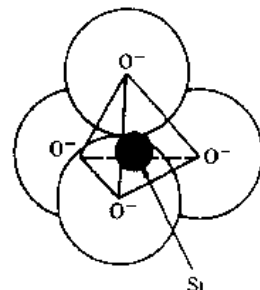


图 3.10  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体

## 2. 岛状结构单元

当一个个  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体通过与其它正离子连接在一起时, 就形成了岛状或孤立的硅酸盐结构, 又称原硅酸盐。橄榄石族的一系列化合物属于此类, 镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 是其典型代表, 图 3.11 所示为其结构在  $yz$  平面的投影。为了醒目起见, 图中只把  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体的轮廓勾画出来, 而位于四面体中心的  $\text{Si}^{4+}$  没有画出, 图中的虚线为晶胞的范围。  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  具有正交结构, 一个晶胞有 28 个原子, 其中有 8 个镁原子、4 个硅原子、16 个氧原子。

镁橄榄石结构的主要特点如下:

- (1) 各  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体是单独存在的, 其顶角相间地朝上和朝下;
- (2) 各四面体只通过  $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$  键连接在一起;
- (3)  $\text{Mg}^{2+}$  离子周围有 6 个  $\text{O}^{2-}$  离子位于几乎是正八面体的顶角, 因此整个结构可以看成是由四面体和八面体堆积而成;
- (4)  $\text{O}^{2-}$  离子大约按照六方排列, 这是由于氧离子与大多数其它离子相比尺寸较大的缘故, 氧离子成密堆积结构是许多硅酸盐结构的一个特征。

橄榄石族的其它化合物具有相同的结构, 只是  $\text{Mg}^{2+}$  离子部分或全部为  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$  离子所取代。铁橄榄石和锰橄榄石的理想成分分别为  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 。在镁橄榄石中大约 10% 的  $\text{Mg}^{2+}$  离子被  $\text{Fe}^{2+}$  离子所取代, 其基本化学式可写成  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 。

## 3. 双四面体结构单元

当硅酸盐中的  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体不是孤立存在, 而是通过共用一个或更多的  $\text{O}^{2-}$  离子而连接在一起时, 可能的连接方式非常多, 其中最简单的一种就是两个四面体共用一个顶角, 构成双四面体结构单元, 其化学式为  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (见图 3.12)。黄长石就是一个例子, 其理想成分的化学式为  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , 但是在天然矿中常常含有相当数量的铝, 这时铝置换四面体中的硅。为了保持电的中性, 每当有一个  $\text{Si}^{4+}$  离子被  $\text{Al}^{3+}$  离子取代时, 必有一个配位数为 6 的  $\text{Mg}^{2+}$  离子被  $\text{Al}^{3+}$  离子取代。这样, 含铝的黄长石可以用  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7)$  来表示, 以强调区分铝原子的两个不同作用的重要性; 同时也可以看出, 仅仅根据化学分析是难以给出一个有意义的化学式的。

## 4. 环状结构单元

当每个  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体有两个顶角的氧离子为相邻两个四面体所共有时, 就会形成环状结构单元, 其化学式为  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ , 式中  $n$  为结构单元中  $\text{SiO}_3^{2-}$  的数目。在环状结构单元中, 目前只观察到  $n=3$  和  $n=6$  两种 (见图 3.13), 如蓝锥石 ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ) 和绿柱石 ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ )。

图 3.14 所示为具有六方结构的绿柱石晶胞在基面的投影, 为了醒目起见,  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体

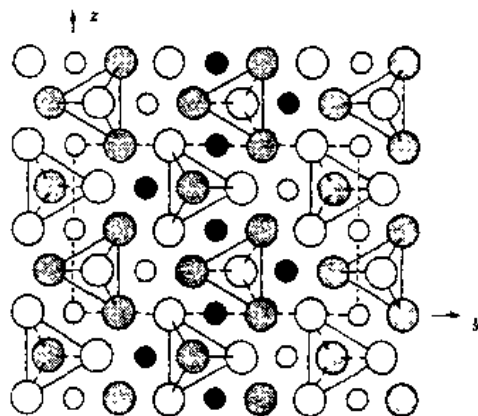


图 3.11 镁橄榄石的晶体结构在  $yz$  平面的投影

○:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $x=0.1$ ; ●:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $x=1/2$ ;  
◐:  $\text{O}^{2-}$ ,  $x=1/4$ ; ○◐:  $\text{O}^{2-}$ ,  $x=3/4$ .

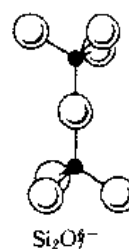


图 3.12  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  双四面体结构单元

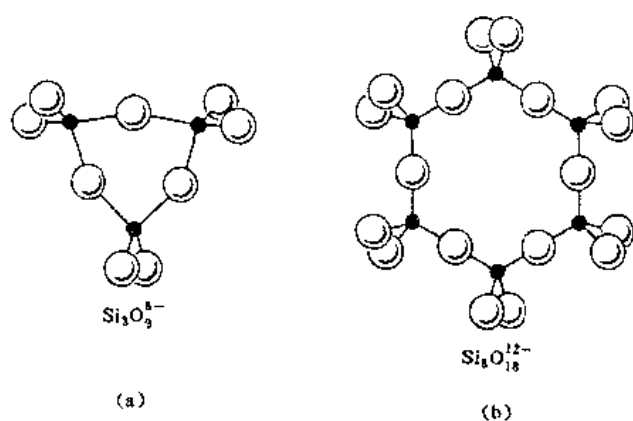
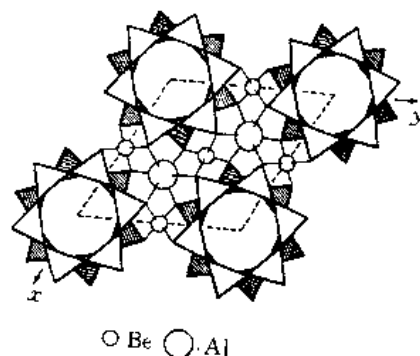


图 3.13 环状结构单元

(a)  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ; (b)  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ 图 3.14 绿柱石晶胞在  $xy$  平面的投影

画成实线,有阴影和没有阴影的代表两个不同高度的四面体环。 $\text{Be}^{2+}$  离子和  $\text{Al}^{3+}$  离子位于两套四面体环之间的平面上。由图可以看出,各四面体环是通过金属正离子连接起来的,这些正离子周围的氧离子数取决于半径比值。每个  $\text{Be}^{2+}$  离子周围有 4 个各属于不同环的  $\text{O}^{2-}$  离子,这些  $\text{O}^{2-}$  离子位于四面体顶角位置;每个  $\text{Al}^{3+}$  离子周围有 6 个各属于不同环的  $\text{O}^{2-}$  离子,这些  $\text{O}^{2-}$  离子位于八面体顶角位置。因此,各四面体环之间通过氧离子与正离子的键合沿横向和垂直方向连接起来。

绿柱石结构的一个特点是通过环的中心有一个比较宽的空管道,但是离子不能放在这里,因为周围的氧离子均已和硅离子键合。不过绿柱石中经常存在的氦却可以包藏在这种地方,通过加热就可以将氦逐出而不会损伤其结构。

### 5. 链状结构单元

如果环状结构单元包含无穷多的四面体时,就变成无限伸长的直链状,其化学式为  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ ,如图 3.15(a)所示。一大批陶瓷材料具有这种单链结构单元,又称辉石,如顽辉石

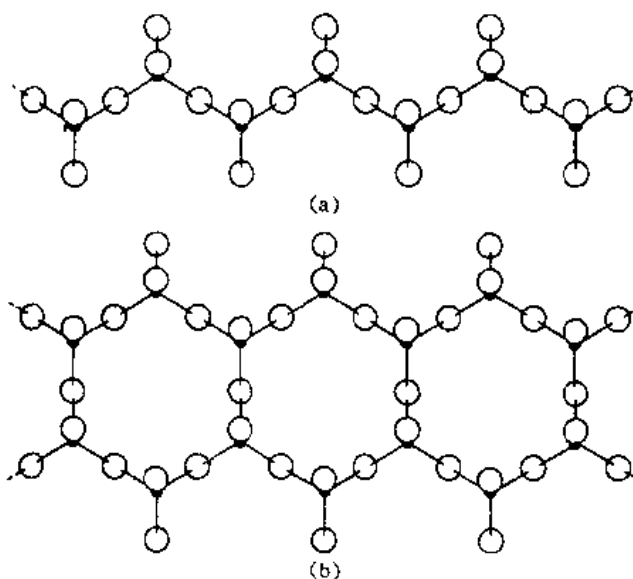


图 3.15 链状结构单元

(a)  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ ; (b)  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$

( $\text{MgSiO}_3$ )、透辉石( $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$ )、锂辉石( $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ )等。

在闪石矿中发现一种与单链结构单元密切有关的双链结构单元,它可以看成是以通过单链结构单元最外边氧离子的平面为对称面进行反映后得到的,如图 3.15(b)所示。双链结构单元中氧与硅原子数之比为 11:4,其化学式可写成 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$ 。闪石矿与辉石矿的不同处是含有氢氧离子和氟离子,并且是它的一个基本组成,例如透闪石的理想化学式为 $(\text{OH}, \text{F})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$ 。

#### 6. 层状结构单元

当每个 $\text{SiO}_4^{4-}$ 四面体同一平面 3 个顶角的氧离子分别为 3 个相邻四面体所共有时,就会形成层状结构单元,氧与硅原子数之比为 10:4,其化学式可写成 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ,如图 3.16 所示。由于每个 $\text{SiO}_4^{4-}$ 四面体还有 1 个氧可供键合,因此可以和其它类型的层状结构键合,如粘土矿、云母矿、滑石矿等。

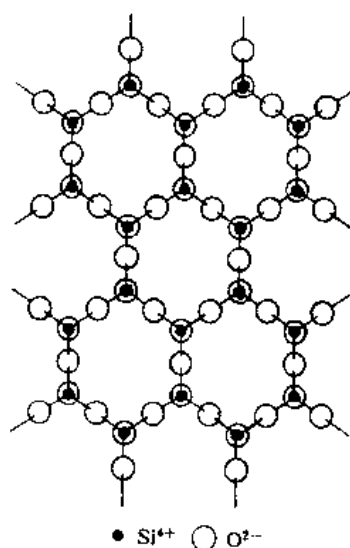


图 3.16 层状结构单元 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$

### § 3.5 二氧化硅的晶体结构

当 $\text{SiO}_4^{4-}$ 四面体 4 个顶角氧原子都为相邻四面体所共有时,就形成了 $\text{SiO}_2$ 网络,即二氧化硅。根据四面体共顶角的方式不同,晶态二氧化硅可以有几种不同的晶体结构,每一种又有两三个变体。在不同温度范围,二氧化硅最稳定的形式如下:573℃以下 $\alpha$ -石英,573℃~867℃为 $\beta$ -石英,867℃~1470℃为鳞石英,1470℃~1710℃为方晶石,1710℃以上为液体。图 3.17 所示为理想化的方晶石晶胞,这个结构可以看成是硅原子占据金刚石结构中原子所在位置,氧原子则位于每两个相邻硅原子之间的中央位置。因此,每个硅原子周围有 4 个氧原子位于正四面体顶角,每个氧原子周围只有 2 个硅原子位于方向相反的等距位置。

方晶石的实际结构与图 3.17 所示不同之处是:氧原子与相邻两个硅原子的连线并不在一条直线上。这是 Si-O 键的性质所决定的。硅与氧的电负性差为 1.7,这说明 Si-O 键中大约 40% 为离子键,因此必须考虑到其中还有相当程度的共价键。事实上,在所有的结构中,氧原子的位置都偏离连接硅原子的直线。这种排列对于一个纯离子键的结构,从能量上看是不可能的,但是对于共价键则要求它具有特征空间分布。

与一些密堆积结构相比,二氧化硅具有比较疏松的结构,例如石英、鳞石英、方晶石的密度

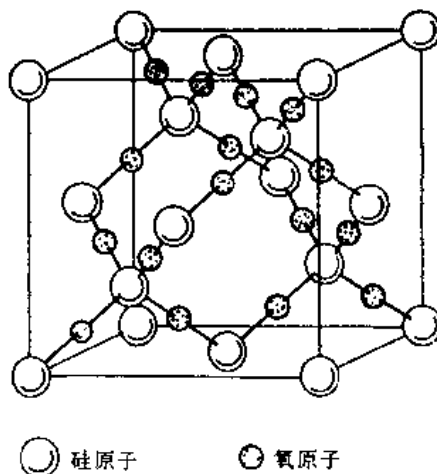


图 3.17 理想化的方晶石晶胞

分别为  $2.65 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.26 \text{ g/cm}^3$  和  $2.32 \text{ g/cm}^3$ , 而  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的密度则分别为  $3.59 \text{ g/cm}^3$  和  $3.96 \text{ g/cm}^3$ 。

## 习 题

1. 计算离子晶体中正离子的配位数为 8 和 6 时的临界正、负离子半径比值。
2. 试从简单氧化物和比较复杂的氧化物中各举一例说明氧化物的晶体结构都与氧离子的密堆积方式有密切的关系。
3. 简要说明硅酸盐的几种结构单元的主要特点。

## 第一章至第三章参考文献

- [1] Windle A H. A First Course in Crystallography. G. Bell & Sons Ltd., 1977
- [2] Barrett C S, Massalski T B. Structure of Metals. Third Revised Edition, Pergamon Press, 1980
- [3] Azaroff L V. Introduction to Solids. McGraw-Hill Book Co., 1960
- [4] Guy A G. Introduction to Materials Science. McGraw-Hill Book Co., 1972
- [5] Cahn R W, Haasen P (Ed). Physical Metallurgy, Part I, North-Holland Physics Publishing, 1983
- [6] Bennett L H (Ed). Theory of Alloy Phase Formation. The Metallurgical Society of AIME, 1980, pp. 1-39
- [7] 谢希文. 关于间隙相和间隙化合物. 材料科学与工程, 1984 年第二期, 第 28 页
- [8] 谢希文. 关于渗碳体的晶体结构. 材料科学与工程, 1985 年第二期, 第 44 页
- [9] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1976
- [10] Smith W F. Principles of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Book co., 1986
- [11] Askeland D R. The Science and Engineering of Materials. Brooks/Cole Engineering Division, 1984
- [12] Callister W D Jr. Materials Science and Engineering. An introduction, John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [13] Evans R C. An Introduction to Crystal Chemistry. 3rd Edition. Cambridge University Press, 1976
- [14] Pauling L & Pauling P. Chemistry. W. H. Freeman & Co., 1975
- [15] Pearson W B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley-Interscience, 1972
- [16] American Society for Metals. Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 9, ASM. 1985
- [17] B K 伐因斯坦著. 吴自勤译. 现代晶体学(第 1 卷, 第 2 卷). 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990
- [18] 曾汉民主编. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993

## 第四章 高聚物的分子结构与分子聚集态结构

高分子是由许多小分子通过共价键联系起来的链状大分子,相对分子质量大,空间结构复杂。大多数高分子链具有柔性,在不受外力作用时自发趋于卷曲形状。高聚物不存在气态。有些高聚物有结晶能力,有些没有结晶能力,取决于分子结构的规整性。高聚物即使有结晶能力,其晶体也不完善。长而柔的高分子链在外场作用下可能沿场的方向择优取向,造成高聚物的各向异性。几种高聚物共混时形成的多相体系具有复杂的织态结构。正是由于这些复杂的结构因素,使高分子材料具有区别于金属和陶瓷的独特性能,也使高分子材料本身具有性能各个有别的繁多品种。本章通过介绍高聚物的分子结构和分子聚态结构的特点,揭示高分子材料宏观特性的结构本质。

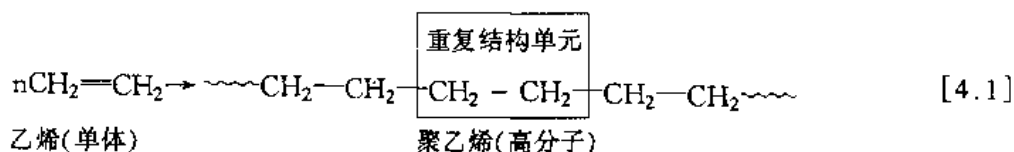
## § 4.1 高聚物的合成

高聚物是相对分子质量特别大的一类化合物。一个高分子可能包含成千上万个原子,原子之间以共价键连接起来。高分子的相对分子质量可高达几万、几十万甚至几百万。自然界中存在的纤维素、淀粉、蛋白质和天然橡胶都是由高分子组成的,人工合成的各种塑料(如聚乙烯、聚氯乙烯、酚醛塑料等)、橡胶(如顺丁橡胶、丁腈橡胶等)和纤维(如锦纶、涤纶、腈纶等)也都是由高分子组成的。

合成高聚物的化学反应主要有两大类：一类叫加成聚合反应，简称加聚反应；另一类叫缩合聚合反应，简称缩聚反应。

### 1. 加聚反应

合成高聚物所用的小分子原材料叫做单体。凡是单体通过双键的加成反应而聚合起来的反应叫做加聚反应。例如,聚乙烯是由乙烯单体通过双键的加成而聚合起来的:



由于碳—碳单键之间的键角为  $109^{\circ}28'$ ，因此比较精确地描述聚乙烯分子链的模型应如图 4.1 所示。

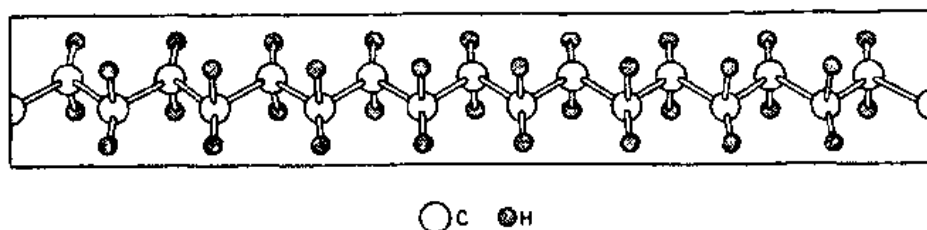
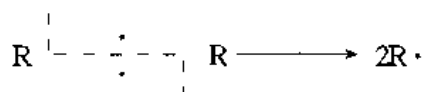


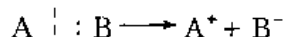
图 4.1 聚乙烯分子链结构示意图

加聚反应又可根据反应中的活性中心类型分为自由基聚合和离子型聚合两类。离子型聚合反应又包括正离子聚合、负离子聚合和配位聚合。

加聚反应活性中心的产生与化合物价键的断裂方式有关。如果化合物共价键发生均裂,即两个电子分属于两个基团,则形成两个带有独电子的基团:



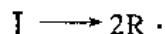
这种基团称为自由基或游离基。如果化合物共价键发生异裂,即一对电子全部归某一基团,则形成一个负离子(或称阴离子)和一个正离子(或称阳离子):



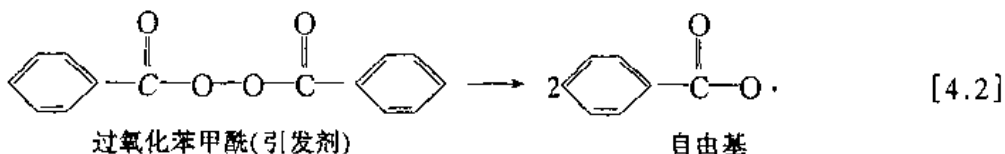
不论是自由基聚合还是离子型聚合,反应的历程都包括链引发、链增长和链终止三个主要阶段。下面仅以烯类单体  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  (其中 X 代表 H,  $\text{CH}_3$  或 Cl 等有机基团) 的自由基聚合为例加以说明。

#### (1) 链引发

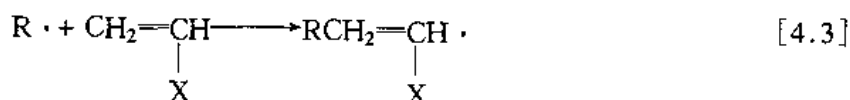
链引发是形成自由基活性中心的反应。若用引发剂引发,则首先由引发剂(I)分解形成初级自由基  $\text{R}\cdot$ 。



例如:



然后,初级自由基  $\text{R}\cdot$  与单体加成,形成单体自由基

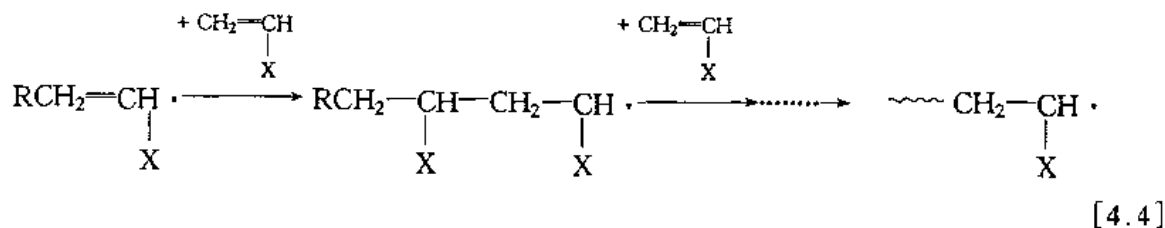


单体自由基形成后,继续与其它单体加聚,进入下一步链增长阶段。

有些单体也可以不用引发剂引发,而用热、光和辐照等能源直接产生单体自由基。

#### (2) 链增长反应

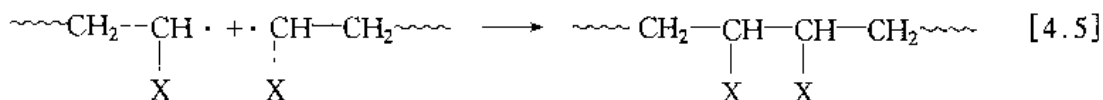
在链引发阶段形成的单体自由基具有很高的活性,如果无阻聚物质与之作用,它就能打开第二个烯类分子的双键,形成新的自由基。后者又能继续和其它单体分子形成更长的自由基。如此不断加成,自由基链长迅速增加。



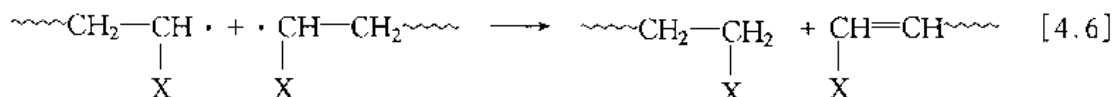
这一机理称为链式反应。式中,  $\sim\sim\sim$  表示包含了许多个单体单元的长链。

#### (3) 链终止

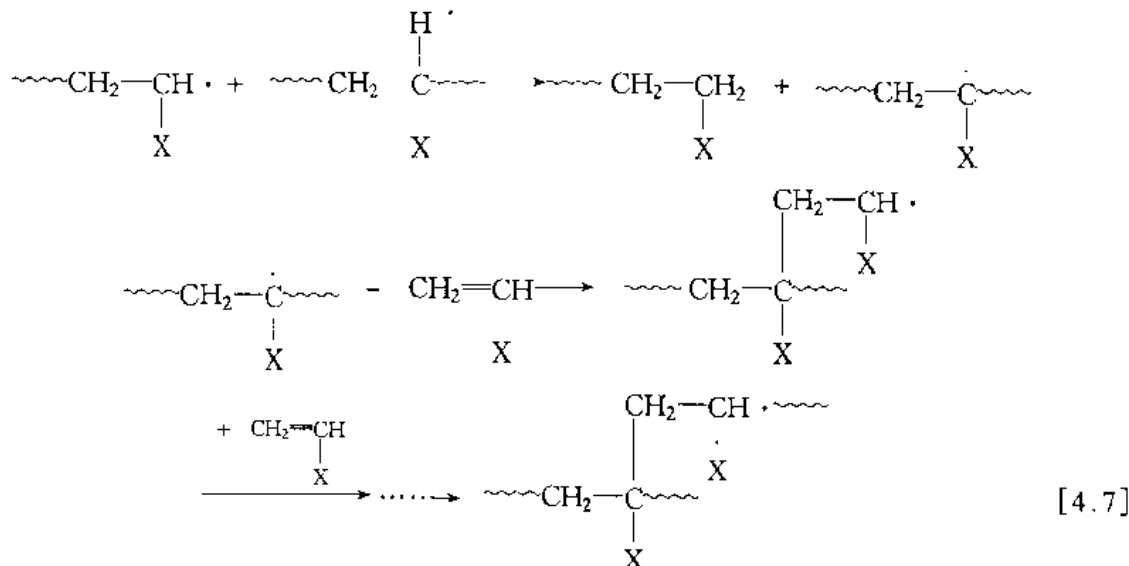
由于自由基有强烈的相互作用倾向,因此当两个自由基相遇时,可使链增长过程终止。终止方式有偶合与歧化两种。偶合是两个自由基端部的独电子相互结合成共价键,形成稳定的大分子:



歧化是指一个链自由基夺取另一个链自由基上的氢原子而相互终止,这时,获得氢原子的一方形成饱和端基,失去氢原子的一方形成不饱和端基:



具体聚合过程中以何种方式终止,与单体种类和聚合反应条件有关。加聚反应中除了上述三个基本反应外,链自由基还可能从单体、引发剂、溶剂或已终止大分子上夺取一个氢原子而终止,而那些失去原子的分子变为自由基后又能继续进行链增长反应,这个过程叫做链转移。自由基向已终止大分子上转移的结果,会形成支化高分子:



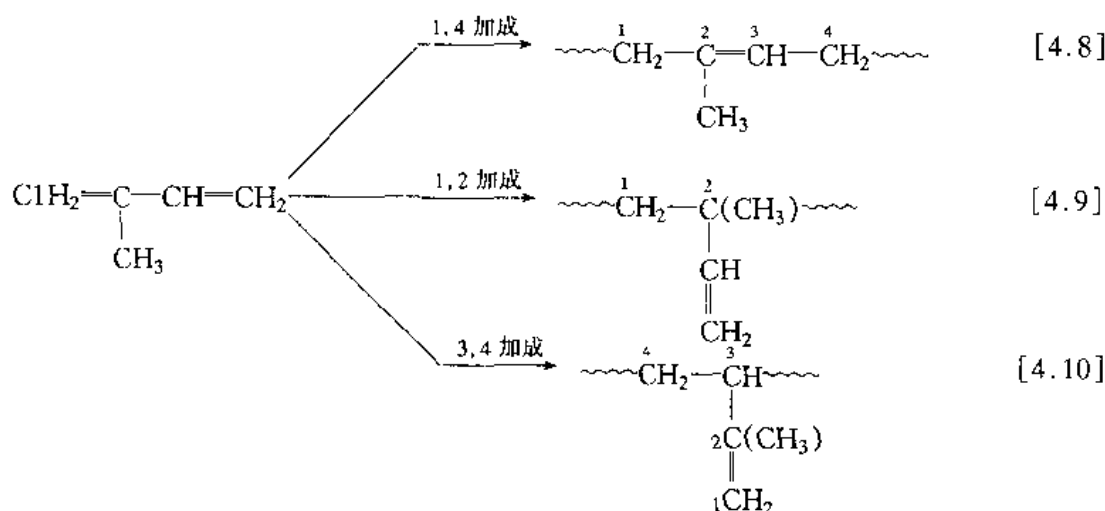
详细研究加聚反应的历程与机理,可以发现加聚反应最基本的特征如下:

- ① 在链增长反应中,每次只向链上加入一个重复单元(单体);
- ② 单体浓度在反应过程中逐渐下降;
- ③ 反应过程中迅速生成高聚物,相对分子质量很快达到定值;增加反应时间,只能提高产率,而对相对分子质量几乎没有影响;
- ④ 反应混合物中仅含单体、高聚物和极微量的增长链。

加聚反应的产物叫做加聚物。加聚物的组成除端基有引发剂残片外,与单体的组成完全相同,仅价键结构有所变化而已。因此加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。

所有的聚烯烃、聚二烯烃以及它们的衍生物都是通过加聚反应获得的,例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚丁二烯和聚异戊二烯等。不过,在二烯烃加聚时,由于每个单体分子中包含两个双键,加聚反应中的加成方式可能比较复杂。以异戊二烯的加聚为例,有可能进行 1,4 加成,1,2 加成和 3,4 加成而聚合,分别获得不同的加聚产物:



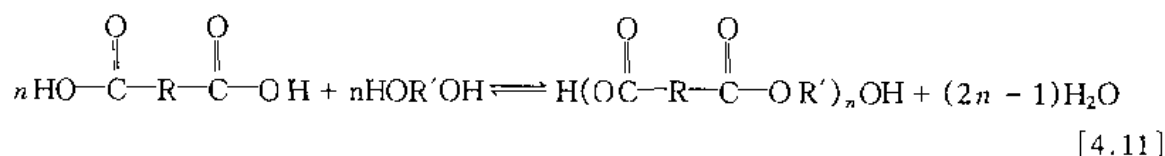


各种产物的比例与聚合反应的条件有关。同理,丁二烯加聚时,加成方式可能有 1,4 加成和 1,2 加成(反应式由学生自己写出)。

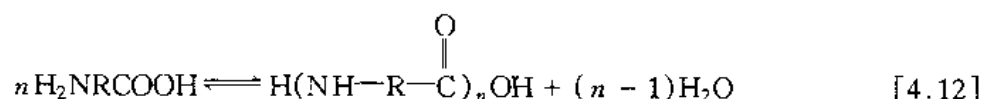
在以上列举的各反应中,参加加聚反应的单体只有一种,这种加聚叫做均加聚,得到的产物叫均聚物。如果有两种或两种以上的单体参加加聚反应,就称为共加聚,得到的产物叫共聚物(见本章 § 4.3)

## 2. 缩聚反应

如果单体之间是通过它们官能团之间的一系列缩合反应聚合起来的,则这种反应叫做缩聚反应。缩聚反应中除了形成缩聚高分子以外,同时还产生小分子副产物。例如,二元酸和二元醇通过羧基和羟基的多步缩合反应形成聚酯,同时释放出水分子:



又如,ω-氨基酸通过氨基和羧基的多步缩合形成聚酰胺,同时释放出水分子:

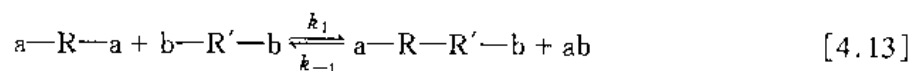


当缩聚反应只涉及一种单体时,则这种缩聚反应称为均缩聚(反应式[4.12])。如果缩聚反应在两种单体之间进行,则称做混缩聚(反应式[4.11])。如果在均缩聚中加入第二单体或混缩聚中加入第三单体,则称为共缩聚。

缩聚反应的整个过程其实比较复杂,在生成聚合物的同时,还存在着各种形式的裂解反应、链交换反应以及其它副反应。但是,为讨论方便起见,人们也常常人为地把缩聚反应过程划分为如下三个基本阶段:

### (1) 链生长开始

当单体分子中能起缩合反应的两个官能团相互碰撞,并且它们的能量已超过反应活化能时,便开始发生反应:

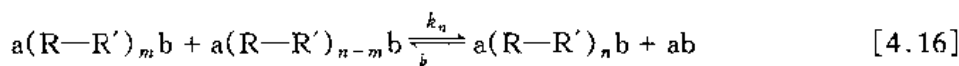
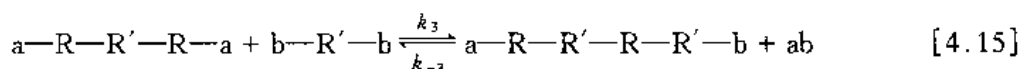
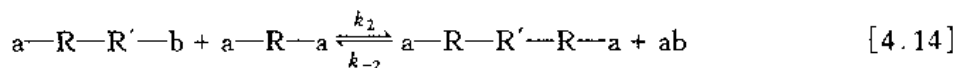


这是一个可逆平衡反应。如果反应条件合适,则绝大部分单体都将在这一阶段转化为二聚体

$a-R-R'-b$ 。

### (2) 链增长

链增长开始时, 由于体系中存在大量的低聚体, 因而低聚体与低聚体之间的缩合反应便成为链增长的主要反应; 同时也存在部分低聚体与残留单体之间的反应:



随着反应的进行, 产物的相对分子质量逐步增大。为了使反应不断向有利于生成高分子产物的方向进行, 必须不断破坏可逆反应的平衡, 行之有效的方法是不断除去体系中的低分子副产物。

### (3) 链增长停止

理论上, 缩聚反应能进行到所有的官能团完全耗尽为止, 最终形成相对分子质量无限大的高分子。实际上, 这是不可能的, 因为下列原因会导致链增长停止: ① 随着反应的进行, 体系粘度增大, 低分子副产物不易排除出去, 反应趋于平衡, 从而抑制链增长过程的继续; ② 原料配比非等当量, 反应进行到一定的时候, 所有增长链的两端均具有与过量组分相同的官能团, 从而丧失继续反应的能力; ③ 改变反应条件(如降温)能使反应于某一阶段停止。

研究表明, 缩聚反应最重要的特点有:

① 逐步性: 缩聚反应的每一步都是官能团之间的缩合反应, 所以每一步反应都具有相同的机理和活化能。在分子链增长过程中, 随时都可以终止反应, 又随时可以使其继续以同样的活性进行反应。每一步产物都能独立存在, 而且可以被分离出来。

② 可逆性: 原则上, 每一步缩合反应都是可逆平衡反应。实际上, 反应刚开始时, 虽然由于单体浓度较大, 正反应占优势, 从而聚合物的相对分子质量不断增加; 但随着低分子副产物的不断生成, 逆反应趋势也逐渐增大, 如不及时除去低分子副产物, 则当反应进行到一定程度时, 正反应与逆反应速度就趋于相等, 此时反应便达到平衡, 相对分子质量不再随反应时间的延长而增加。

由于缩聚反应中会生成低分子副产物, 所以缩聚高分子的组成不可能与原料单体的组成完全相同, 缩聚高分子的相对分子质量也不可能是单体相对分子质量的整数倍。但是在缩聚

高分子链中仍保留着原料单体的结构特征, 如聚酯中的酯基( $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ ), 聚酰胺中的酰胺

基( $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ )等。

## 3. 高分子的分类

虽然高分子非常“巨大”, 但其化学组成一般都比较简单: ① 组成高分子的元素主要是碳、氢、氧、氮、硅、氯、氟等有限的几种元素; ② 整个高分子只不过是许多简单的结构单元重复连接起来的长链而已, 因此一般用[重复结构单元]<sub>n</sub>表示高分子, 其中下标 *n* 称为聚合度, 代表一个高分子中包含的重复结构单元的数目。高分子的相对分子质量(*M*)就等于重复结构单

元的相对分子质量  $m$  与聚合度  $n$  的乘积:

$$M = m \times n \quad (4.1)$$

表 4.1 列出了一些常见高聚物的重复结构单元。根据高分子主链的组成可将高分子分为下列四类:① 碳链高分子——高分子主链上仅含碳原子;② 杂链高分子——高分子主链上除碳原子之外,还有氧、氮或硫等原子;③ 元素有机高分子——高分子主链上没有碳原子,而只有硅、硼、磷、氧、氮等原子;④ 芳杂环高分子——高分子主链上有芳环或杂环。

表 4.1 一些常用高聚物的名称、分子中重复结构单元结构式及其基本用途

高聚物名称	重复结构单元结构式	基本用途
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	塑料
聚丙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	塑料
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	塑料
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	塑料
聚丙烯腈 (腈纶)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	纤维
聚甲基丙烯酸 酯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	塑料
聚四氟乙烯	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	塑料
聚甲醛	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	塑料
聚苯醚	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{O}-$	塑料
聚丁二烯 (1,4)(顺式)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	橡胶
聚异戊二烯 (1,4)(顺式)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	橡胶
聚氯丁二烯 (1,4)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	橡胶
聚二甲基 硅氧烷	$-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$	橡胶

续表 4.1

高聚物名称	重复结构单元结构式	基本用途
聚酰胺 6 (尼龙 6)	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	塑料, 纤维
聚酰胺 66 (尼龙 66)	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CN—(CH}_2\text{)}_6\text{NH—}$	塑料, 纤维
聚对苯二甲酸 对苯二胺 (芳纶)	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—NH—}$	纤维
聚对苯二甲酸 乙二醇酯 (涤纶)	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	塑料, 纤维
聚对苯二甲酸 丁二醇酯	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	塑料
聚碳酸酯	$\text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	塑料
聚砒	$\text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—O—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—S(=O)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—}$	塑料

## § 4.2 高分子内与高分子之间的相互作用

对于任何物质, 分子内原子之间有相互作用, 分子与分子之间也有相互作用。这种相互作用包括吸引力和推拒力。键合原子之间的吸引力有键合力, 非键合原子之间、基团之间和分子之间的吸引力有范德瓦耳斯力和氢键。但当原子间或分子间的距离很小时, 由于内层电子的相互作用, 彼此之间呈现推拒力。分子内原子之间和分子与分子之间的吸引力和推拒力随原子间和分子间的距离而改变。当吸引力和推拒力达到平衡时, 就形成平衡结构。

### 1. 键合力

键合力包括共价键、离子键和金属键。在分子内, 主要是共价键。共价键的键能为几百 kJ/mol。几种主要共价键的键长与键能如表 4.2 所列。

表 4.2 一些主要共价键的键长与键能

共价键类型	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—C	0.154	348
C=C	0.134	611
C—H	0.110	415
C—N	0.147	306
C=N	0.115	892

续表 4.2

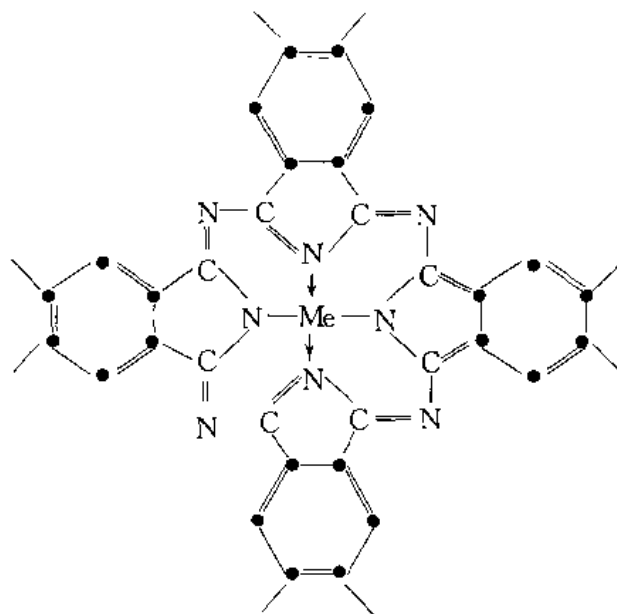
共价键类型	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—O	0.146	360
C=O	0.121	745
C—F*	0.132~0.139	431~515
C—Cl	0.177	339
N—H	0.101	389
O—H	0.096	465
O—O	0.132	147

\* 当几个 F 原子结合在同一个 C 原子上时, 键长缩短, 键能增加。

在少数离子型高聚物中存在离子键。例如, 含丙烯酸单体的高分子主链上有  $\text{COO}^-$  阴离子, 遇到金属离子如  $\text{Mg}^{++}$  时, 可形成如下的离子键:



此外, 在某些金属螯合高聚物中也可认为存在金属键:



## 2. 范德瓦耳斯力与氢键

非键合原子或基团之间以及分子之间的相互作用力包括范德瓦耳斯力和氢键。其中范德瓦耳斯力包括静电力、诱导力与色散力。静电力的作用能范围为  $12 \sim 20$  kJ/mol, 取决于分子偶极矩的大小、分子间的距离和温度。温度越高, 作用能越小。诱导力和色散力的作用能范围分别为  $6 \sim 12$  kJ/mol 和  $0.8 \sim 8$  kJ/mol, 与温度无关。范德瓦耳斯力永远存在于一切原子与分子之间, 没有方向性和饱和性, 作用距离仅零点几个 nm。上述三种作用力在总的范德瓦耳斯力中的比例, 取决于分子的极性与变形性。例如, 在聚氯乙烯、聚丙烯腈之类典型的极性高分子之间, 主要是静电力; 在聚乙烯、聚丙烯之类典型的非极性高分子之间, 主要是色散力。

氢键是极性很强的  $\text{X}-\text{H}$  键上的氢原子与另一个键上电负性很大的 Y 原子之间相互吸

引而形成的( $X-H\cdots Y$ )。氢键既有饱和性又有方向性。 $X-H$ 只能与一个 $Y$ 原子形成氢键,而且 $X-H\cdots Y$ 要在同一直线上。氢键的作用能比化学键能小得多,但比范德瓦耳斯作用能大一些,约为 $12\sim 30\text{ kJ/mol}$ 。 $X, Y$ 的电负性愈大, $Y$ 的半径愈小,则所形成的氢键就愈强。

氢键可以在分子间形成,也可以在分子内形成。聚酰胺、纤维素和蛋白质等都有分子间氢键。图4.2(a)示意了聚酰胺分子间的氢键。纤维素、聚酐等分子还存在分子内的氢键,称为内氢键。图4.2(b)示意了纤维素分子的内氢键。

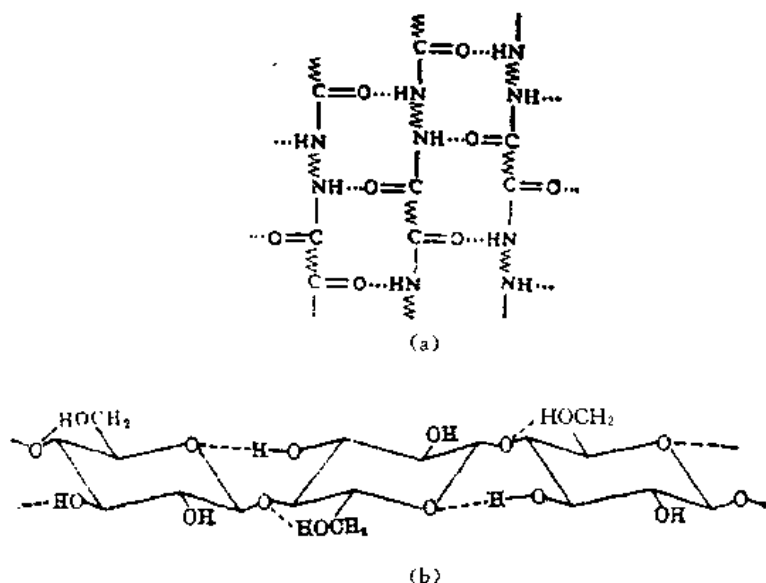


图4.2 高分子间(a)与高分子内(b)的氢键示意图

上述各种分子间的作用力统称为次价力。对高聚物来说,长链分子之间的次价力是链节之间次价力之和。所以,高分子的相对分子质量越高,分子之间的次价作用越强。当相对分子质量足够高时,次价作用能就会超过主价键能。

### 3. 内聚能密度

分子间相互作用能的大小通常用内聚能密度来表示。内聚能定义为 $1\text{ mol}$ 凝聚体气化时所吸收的能量:

$$\Delta E = L_p - RT \quad (4.2)$$

式中, $\Delta E$ 为内聚能, $L_p$ 为摩尔气化热, $RT$ 为气化时做的膨胀功。内聚能密度CED(cohesive energy density)定义为单位体积物质的内聚能(单位为 $\text{J/cm}^3$ ):

$$\text{CED} = \Delta E / \tilde{V} \quad (4.3)$$

式中, $\tilde{V}$ 为凝聚体的摩尔体积。

对于低分子化合物,其内聚能近似等于恒容蒸发热或升华热,可以直接测定。对于高聚物,由于分子链很长,分子之间的作用能很大,甚至超过主价键能,因此,在高聚物受热过程中,有可能在吸收的能量尚不足以使之气化时,就已足以破坏高分子链上的化学键,换句话说,就是高聚物可能在气化前就分解了。事实上,相对分子质量足够大的高聚物确实不存在气态。因此各种高聚物的内聚能密度就不可能直接通过测定它们的气化热来计算,而只能通过间接的方法来估算。

表 4.3 列出了几种线形高聚物的内聚能密度。由表 4.3 可见, 高分子链上极性基团的极性越强, 则这种高聚物的内聚能密度就越高。

表 4.3 几种线形高聚物的内聚能密度

高聚物	重复结构单元结构式	内聚能密度
		J/cm <sup>3</sup>
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	260
聚异丁烯	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	272
聚异戊二烯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	281
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	310
聚甲基丙烯酸甲酯	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	348
聚醋酸乙烯酯	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	368
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	381
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$	477
尼龙 66	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	775
聚丙烯腈	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	992

内聚能密度的大小对高聚物物理力学性能的影响很大。合成高聚物的三大基本材料——橡胶、塑料和纤维, 就具有不同的内聚能密度。粗略地说, 内聚能密度低于 290 J/cm<sup>3</sup> 的高聚物属橡胶类(聚乙烯例外, 原因是它能结晶。详见 § 4.5); 内聚能密度在 290~420 J/cm<sup>3</sup> 的高聚物属塑料类; 内聚能密度高于 420 J/cm<sup>3</sup> 的高聚物属纤维类。

### § 4.3 高分子链的近程结构

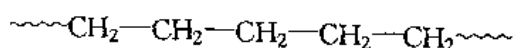
高分子链的近程结构指的是结构单元的化学组成、空间构型、键接方式与序列等。

虽然高分子的化学组成和结构单元本身的结构一般都比较简单, 但由于高分子中包含的结构单元可能不止一种, 每一种结构单元又可能具有不同的构型, 成百上千个结构单元连接起来时还可能有不同的键接方式与序列, 因此高分子链的近程结构是相当复杂的。

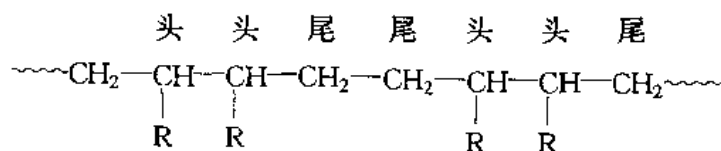
#### 1. 均聚物中结构单元的键接方式

虽然合成高分子中结构单元的结构是已知的, 缩聚过程中单体之间的键接方式一般也都是确定的, 但加聚过程中, 单体之间的键接可能有不同的方式。

对于聚乙烯, 由于其单体分子  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  是完全对称的, 它们在分子链中的键接方式只有一种可能性:



但对于  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  这类单体, 则由于它带有不对称的取代基团, 聚合过程中就有可能出现头—头、尾—尾和头—尾等不同的键接方式:



实验证明,在带不对称取代基的单烯类单体的自由基或离子型加聚产物如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯等高分子中,绝大多数为头—尾链接;但不排除烯类高聚物中有头—头、尾—尾链接方式存在,其含量与聚合反应条件有关。例如,聚醋酸乙烯酯在  $70^{\circ}\text{C}$  聚合的产物中,有 1.6% 的头—头(尾—尾)链接,而在  $-30^{\circ}\text{C}$  聚合时,只有 0.5% 的头—头(尾—尾)链接;聚偏氟乙烯中可能含 8%~12% 的头—头(尾—尾)链接;聚氟乙烯中,头—头含量甚至可高达 32%。

双烯类聚合物的链接方式更加复杂。如前所述,丁二烯加聚时可能有 1,4 加成和 1,2 加成两种加成方式,异戊二烯加聚时可能有 1,2 加成、3,4 加成和 1,4 加成三种加成方式,其中除 1,4 加成聚丁二烯外,每一种加聚产物中都可能存在头—头、尾—尾和头—尾等不同的链接方式。聚氯乙烯的情况也是如此。研究表明,自由基聚合的 1,4 聚氯乙烯  $[\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2]_n$  中,头—头(尾—尾)的链接含量高达 30%。

单体之间链接方式的复杂性影响整个分子链结构的规整性。而分子链的规整性则是决定高分子结晶能力最重要的结构因素。

## 2. 支化和交联

许多天然和合成高聚物的分子都是结构单元在一维方向上连接起来的线形长链高分子,虽然这种长链常常因其具有柔性而在空间呈卷曲状态(见图 4.2(a))。这种高聚物称为线形高聚物。线形高聚物在适当的溶剂中能溶解,加热时能熔融流动。例如,聚乙烯能溶于二甲苯,聚甲基丙烯酸甲酯能溶于三氯甲烷(氯仿),聚乙烯醇能溶于水。

如果在缩聚过程中至少有一种单体具有两个以上的官能团,或者在加聚过程中发生链转移,或者在双烯类单体加聚时第二双键活化,则都有可能使合成的高分子不仅在一维方向上链增长,从而形成支化或交联网形高分子(见图 4.3 (b)和图 4.3 (c))。

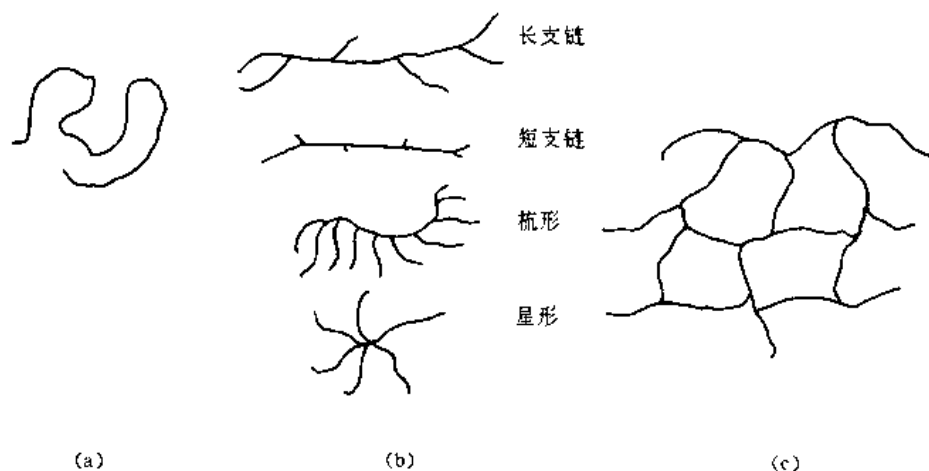


图 4.3 线形高分子(a)支化高分子(b)和交联高分子(c)示意图

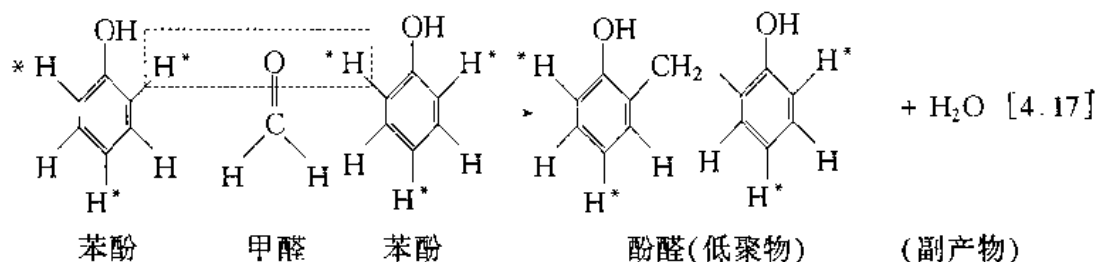
支化高分子有无规支化与有规支化高分子之分,长支链与短支链属无规支化,星形与梳形属有规支化。支化高聚物能溶解在适当的溶剂中,加热时也能熔融流动。但支链的存在对高聚物的性能有影响。短支链主要影响高分子链结构的规整性并降低分子间的堆砌密度与分子的结晶性。长支链主要影响高分子溶液和熔体的流变性。以聚乙烯为例,通常有高密度聚乙烯与低密度聚乙烯之分。高密度聚乙烯的分子基本上是线形的,支链很少,结构规整,很容易



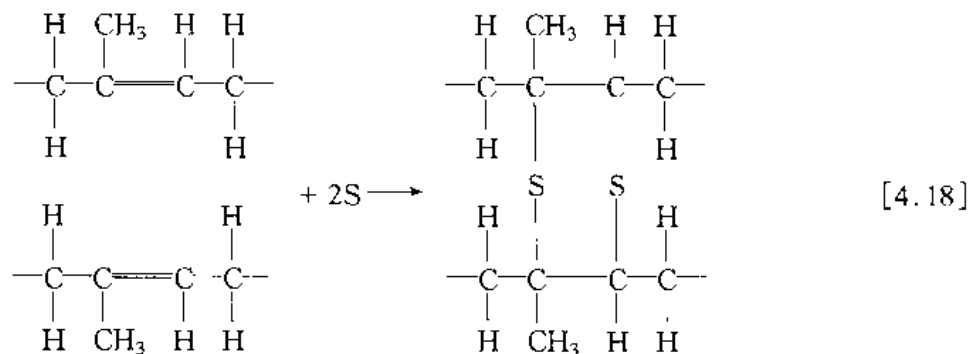
结晶,所以密度高。而低密度聚乙烯的分子链上含有较多的短支链,结晶能力较差,所能达到的最大结晶程度就较低,所以密度低。这两种聚乙烯因此而具有一系列不同的物理、化学性能。例如,与高密度聚乙烯相比,低密度聚乙烯的刚度、屈服强度和断裂强度较低,耐化学试剂性较差,但韧性和透光率较高。

表征高分子链支化程度的基本参数有支链结构、支链长度和支化点的密度(单位体积内支化点的数目)或相邻支化点之间的平均相对分子质量等。

交联高分子的三维网络结构可以用图 4.3(c)表示。它可以在聚合过程中直接形成,也可以先合成线形高分子,然后通过适当的途径(如加入交联剂、加热、辐照等)再使它们彼此以化学键联系起来形成交联网络。例如,苯酚与甲醛在一定的条件下缩聚反应可形成交联的酚醛树脂(酚醛塑料,俗称电木)。在此过程中最基本的缩合反应如下:



由于苯酚中苯环上的活泼氢(以  $\text{H}^*$  表示)不止两个,且每个都可以与甲醛反应,所以合成高分子能向空间三维方向发展形成交联结构。又如,天然橡胶和合成橡胶在硫化以前都是线形高聚物,而硫化就是使线形高分子与硫化剂反应形成交联网络。虽然实际上硫化机理可能很复杂,但最基本的硫化反应可示意如下:



交联高聚物受热不能熔融流动,在溶剂中不能溶解,但可能吸收一定的溶剂而引起体积膨胀,称为溶胀。

表征交联结构的参数有交联点的密度(单位体积高聚物内交联点的数目)或相邻交联点之间链的平均相对分子质量  $\overline{M}_c$ 。

线形高聚物和支化高聚物在加热时能软化流动,冷却时能凝固,再加热还能再流动。原则上,只要温度不超过它们的分解温度,就可以反复多次通过加热与冷却进行加工成型,因此称为热塑性高聚物。热塑性塑料(如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚甲醛、聚碳酸酯等)、未硫化橡胶(如聚异戊二烯、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚二甲基硅氧烷等)和合成纤维(如聚酰胺、聚丙烯腈和聚对苯二甲酸乙二醇酯等)都属于这一类。交联高聚物加热时不能熔融流动,温度过高引起分解,因此称为热固性高聚物。已固化热固性塑料(如酚醛塑料、氨基塑料、环氧塑料等)和已硫化橡胶都属于这一类。硫化橡胶中的交联点密度

约为  $10^9$  个/ $\text{cm}^3$ , 热固性塑料中交联点的密度比该值高 10~50 倍。

### 3. 高分子链的立体构型

构型是指分子中由化学键所固定的原子之间的几何排列。这种排列是化学稳定的, 要改变分子的构型必须经过化学键的断裂。分子因构型不同而形成的异构体有旋光异构体和几何异构体两种。

#### (1) 旋光异构体

碳氢化合物中的每个碳原子可以 4 个共价键分别与 4 个原子或基团结合, 形成锥形四面体。当与碳原子结合的 4 个原子或基团都不相同时, 这种碳原子称为不对称碳原子, 通常用  $\text{C}^*$  表示。这种化合物能形成互为镜像对称(正像左手与右手)的两种异构体, 称为旋光异构体(见图 4.4)。设其中一种为右旋, 则另一种就是左旋, 分别用 d 型和 l 型表示之。

在  $(-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HR})_n$  型高分子链中, 每个链节单元中都有一个不对称碳原子, 可能有两种旋光异构体, 因而这种高分子链将因两种旋光异构单元的不同排列而存在三种不同的构型:

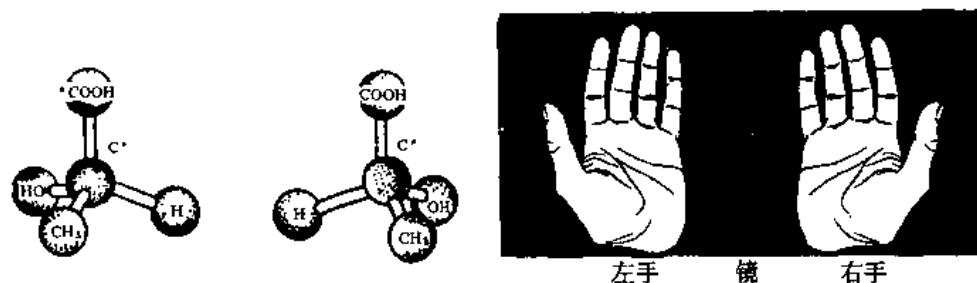


图 4.4 旋光异构示意图

① 全同立构——高分子链全部由一种旋光异构单元键接而成(ddd 或 lll)。如果把这种高分子链拉直, 使主链碳原子排列成平面锯齿状, 则所有的取代基 R 将都位于主链平面的同一侧(见图 4.5(a))。

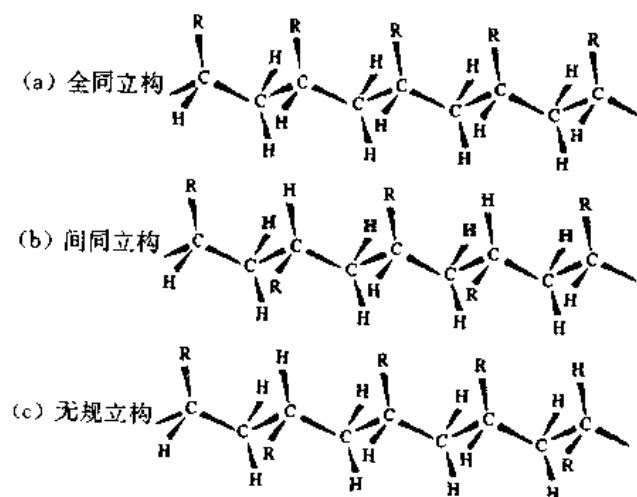


图 4.5  $(-\text{C}^*\text{HR}-\text{CH}_2)_n$  型高分子链的构型示意图

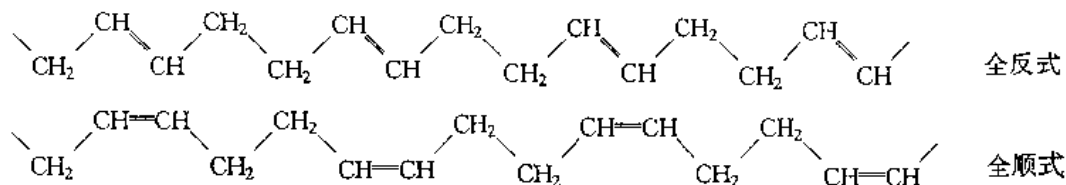
② 间同立构——高分子链由两种旋光异构单元交替键接而成(dldldldl)。这种高分子链被拉直时, 取代基 R 将交替出现在主链平面的两侧(见图 4.5(b))。

③ 无规立构——高分子链由两种旋光异构单元无规地键接而成(dldd,dlld)。这种高分子链被拉直时,取代基 R 将无规地分布在主链平面的两侧(见图 4.5(c))。

对于 $\langle C^*HX-C^*HY \rangle_n$ 型高分子,由于每个链节中有两个不对称碳原子,高分子链的构型就更复杂了。值得指出的是,由于内消旋与外消旋作用,大多数高聚物不呈旋光性。

#### (2) 几何异构

双烯类单体 1,4 加聚时,每个链节中都有一个双键,可构成顺式和反式两种构型,称为几何异构体。所形成的高分子链可能是全反式、全顺式或顺反两者兼而有之。以聚丁二烯(1,4)为例,其全顺式和全反式的结构如下:



如果高分子链中重复结构单元的空间立构是规整的(例如全同立构、间同立构、全反式和全顺式等),则称为有规立构高分子。当然,在合成过程中,要做到高分子链的构型完全规整是比较困难的。通常以有规立构和无规立构的百分比来表征高分子链的立构规整度。高分子链的立构规整度对高聚物的结晶能力影响很大。

#### 4. 共聚物的链结构

由两种或两种以上的单体聚合所得到的高聚物称为共聚物。例如丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的二元共聚物,乙丙橡胶是乙烯和丙烯的二元共聚物,ABS 塑料是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物。

就二元共聚物而论,随着聚合条件和单体比例的变化,至少可得到如图 4.6 所示的四种键接序列不同的共聚物,分别称为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。此外,还可能其它更复杂的结构。

实际上,共聚物的结构远不能分得这么清楚。一个高分子链上可能同时存在几种键接方式。无规共聚物中的键接还有序列问题,如 A, B 两种单体共聚时,考虑其相邻两单元的键接就可能有 AA, AB 和 BB 三种方式,其相邻三单元的键接就可能有 AAA, BBB, AAB, ABB, ABA 和 BAB 六种方式,余类推。共聚物序列的长度和分布与单体性质、配比及聚合条件有关。

一般说来,无规共聚物和交替共聚物形成均相体系。接枝共聚物与嵌段共聚物有可能是均相体系,也可能是两相(或两相以上)体系,取决于两种单体的性质。如果两种单体的性质差别较大,分别形成的两种均聚物不能混溶,则它们形成的接枝共聚物或嵌段共聚物往往是两相(或两相以上)体系。

共聚对高聚物性能的影响是很显著的,因为第二单体的存在既改变了结构单元间的相互作用,也改变了分子之间的相互作用,因此共聚物的性能与每种单体的均聚物可能有较大的差异。例如,聚乙烯、聚丙烯(有规立构)都是塑料,而乙烯与丙烯的无规共聚物却可能是橡胶——乙丙橡胶。又如,聚苯乙烯是脆性塑料,顺式 1,4 聚丁二烯是橡胶,而苯乙烯和丁二烯的共聚物可能是丁苯橡胶、高抗冲聚苯乙烯塑料或 SBS 热塑弹体,取决于组分的配比和共聚方法。其中,丁苯橡胶是苯乙烯与丁二烯的无规共聚物,组分中以丁二烯为主;高抗冲聚苯乙烯塑料可能是苯乙烯与丁二烯的接枝或嵌段共聚物,组分中以苯乙烯为主;SBS 热塑弹体是苯乙烯与丁二烯的三嵌段共聚物,组分中以丁二烯为主,其分子链由聚苯乙烯—聚丁二烯—聚苯乙

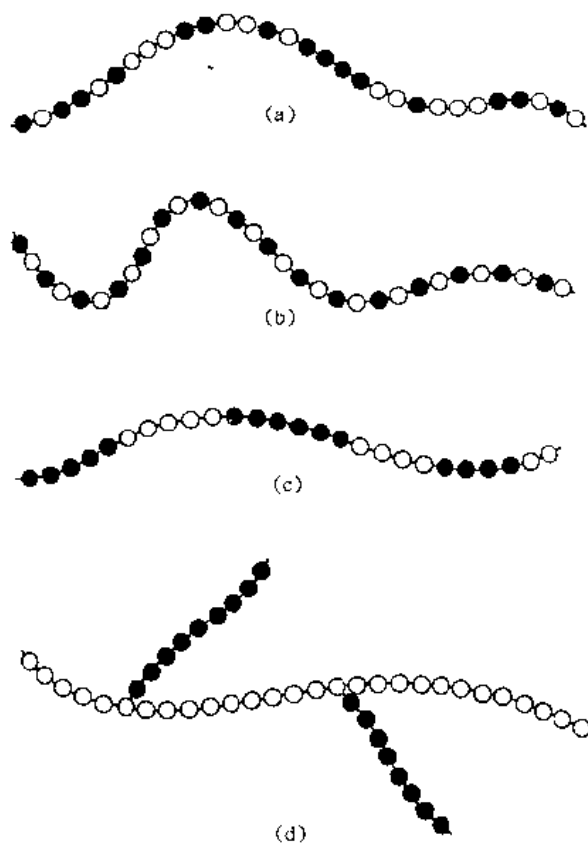


图 4.6 二元共聚物的四种典型的链结构

(a)无规共聚; (b)交替共聚; (c)嵌段共聚; (d)接枝共聚

○和●分别代表两种单体单元

烯三段组成。SBS 热塑弹体是一种两相体系, 连续相主要是十分柔软的聚丁二烯段聚集在一起形成的, 分散相主要是较刚硬的聚苯乙烯段聚集在一起形成的, 如图 4.7 所示。在常温下,

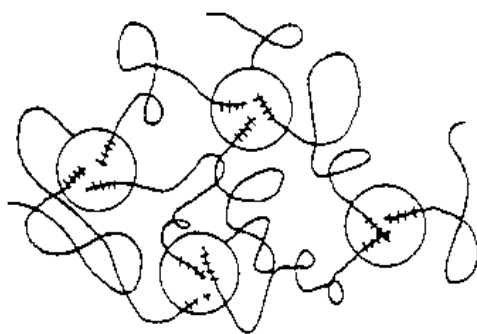


图 4.7 SBS 热塑弹体两相结构示意图

+++++ 聚苯乙烯相; —— 聚丁二烯相

聚苯乙烯分散相处于玻璃态, 在聚丁二烯橡胶段之间起物理交联点的作用, 使 SBS 热塑弹体具有一般硫化(化学交联)橡胶的基本特点。但它毕竟属线性高聚物, 在高温下随着聚苯乙烯分散相的软化、流动, 不仅“交联点”失效, 而且整个体系会发生流动, 所以它又可以像一般热塑性塑料那样反复加工, 故称为热塑弹体。

改变共聚物的组成与结构,可在广泛的范围内改善和提高高聚物的性能,已成为分子设计和材料设计中极其重要的手段之一。

### 5. 端 基

虽然在高聚物中端基的数量很少,但它们的作用不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合中的链引发与链增长机理,可能是单体、引发剂、溶剂或相对分子质量调节剂,其化学性质可能与主链很不相同。不同的端基对高聚物的性质,尤其是热稳定性影响较大。例如聚甲醛的羟端基、聚碳酸酯中的羟端基和酰氯端基都是造成这些高聚物在高温下热降解的因素。如果采用化学方法封端,它们的热稳定性就能提高。

在制备嵌段共聚物时,往往需要在一段高分子链上特意引进具有活性的端基以便接上另一段高分子链。

## § 4.4 高分子链的远程结构

高分子链的远程结构是指高分子的大小与形状。

### 1. 相对分子质量与相对分子质量分布

高聚物的相对分子质量有两个特点:① 远比小分子物质的相对分子质量大得多,一般都高达  $10^3 \sim 10^7$ 。② 除了有限的几种蛋白质以外,大多数天然高分子和合成高分子物质都是由一系列相对分子质量不同的高分子组成的,这叫做高分子相对分子质量的多分散性。实验上测定的相对分子质量只是某种统计平均值。若要确切地表征高聚物的相对分子质量,则除了要给出平均相对分子质量以外,还应给出相对分子质量的分布。

#### (1) 平均相对分子质量

假设一块质量为  $W$  的高聚物试样中总共有  $N$  个分子,其中相对分子质量为  $M_i$  的分子有  $N_i$  个,那么,相对分子质量为  $M_i$  的分子在总分子数中所占的数量分数  $N_i = \frac{N_i}{N}$ ,在总质量中所占的质量分数  $w_i = \frac{W_i}{W}$ 。该高聚物试样的数均相对分子质量  $\bar{M}_n$  定义为

$$\bar{M}_n = \sum M_i N_i \quad (4.4)$$

重均相对分子质量定义为

$$\bar{M}_w = \sum M_i w_i \quad (4.5)$$

可以证明,对于相对分子质量均一的试样(叫做单分散性试样),有  $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ ;对于多分散性试样,  $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ ;相对分子质量分散性愈大,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  之值愈大。

#### (2) 相对分子质量分布

对于相对分子质量有多分散性的高聚物,最好用相对分子质量分布曲线来描述。分布曲线有两种形式,一种是微分分布曲线,表示相对分子质量不同的各个级分在试样中所占的质量分数或数量分数(见图 4.8(a));另一种是累积分布曲线,表示相对分子质量低于某一值的所有级分在试样中所占的质量分数或数量分数(见图 4.8(b))。

另一个简便地描述相对分子质量分布的参数叫分布宽度指数。数均分布宽度指数  $\sigma_n$  定义如下:

$$\sigma_n^2 = \overline{[(M - \bar{M}_n)^2]}_n = \bar{M}_n^2 \left[ \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \right] \quad (4.6)$$

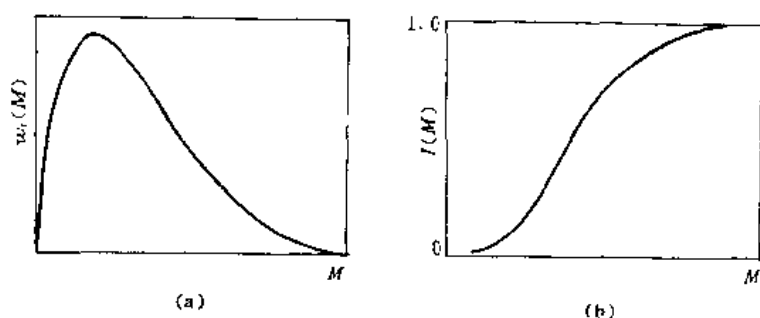


图 4.8 相对分子质量分布曲线示意图

(a)微分分布曲线;(b)累积分布曲线

由上式可见,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  愈大, 分布宽度指数  $\sigma_n$ , 就愈大, 即相对分子质量分布愈宽。  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  称为多分散系数, 用  $\alpha$  表示。

一旦测定了高聚物试样的相对分子质量分布, 就很容易根据平均相对分子质量的定义求出  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$ 。表 4.4 示意了如何从已知的(实验测定)各级分的相对分子质量和它们在试样中所占的质量分数, 计算出试样的  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$ 。

表 4.4 某种聚氯乙烯的相对分子质量分布和平均相对分子质量

实验测定值			计 算 值	
各级分的平均相对分子质量 $M_i$	各级分的质量分数 $w_i$	$M_i w_i$	各级分的数量分数 $N_i$	$M_i N_i$
7 500	0.02	150	0.05	450
12 500	0.10	1 250	0.17	2 125
17 500	0.18	3 150	0.21	3 675
22 500	0.29	6 525	0.27	6 075
27 500	0.26	7 150	0.20	5 500
32 500	0.13	4 225	0.08	2 600
37 500	0.02	750	0.01	375
		$\overline{M}_w = \sum M_i w_i$	$\overline{M}_n = \sum M_i N_i$	
		= 23 200		
			= 20 800	

## 2. 高分子的形状

如前所述, 高分子是细长的链状分子。一般线形高分子链的直径约为零点几 nm, 长度可达几百、几千甚至几万 nm。这样的分子链犹如一根直径为 1mm、长达几十 m 的细钢丝。经验告诉我们, 这样细而长的钢丝, 如果没有外力将它拉直, 是很容易弯曲卷绕的。何况高分子链中还存在着许多可内旋转的单键, 因此高分子链比细钢丝还要柔软, 很容易卷曲成团。

从基础化学中已经知道, 像 C—C, C—O 和 C—N 等一类  $\sigma$  单键的电子云分布具有轴对称性, 因此由  $\sigma$  键相连的两个原子可相对旋转(叫做内旋转)而不影响其电子云的分布。但是, 单键内旋转的结果将使分子内非键合原子或原子基团的相对位置发生变化。这种由于内旋转所形成的分子内各原子在空间的不同几何排布叫做构象。如果内旋转时, 分子能量不变, 即各种

构象的能量都相等,则内旋转将完全自由。然而,实际上由于非键合原子之间存在着相互作用,内旋转往往不完全自由。以小分子 1,2 二氯乙烷为例,如果把两个氯原子距离最远时定为内旋转角  $\phi = 0^\circ$ ,那么当 C—C 单键内旋转时,分子的位能与内旋转角之间的关系如图 4.9 所示。由图可见,只有当  $\phi = 0^\circ$  (称为反式) 以及  $\phi = 120^\circ$  和  $\phi = 240^\circ$  (称为左、右式或旁式) 时,分子的能量才处于位谷。换句话说,只有这两种构象才是稳定的。我们把这些对应于内旋转位能曲线上不同位谷处相对稳定的构象称为内旋转异构体。

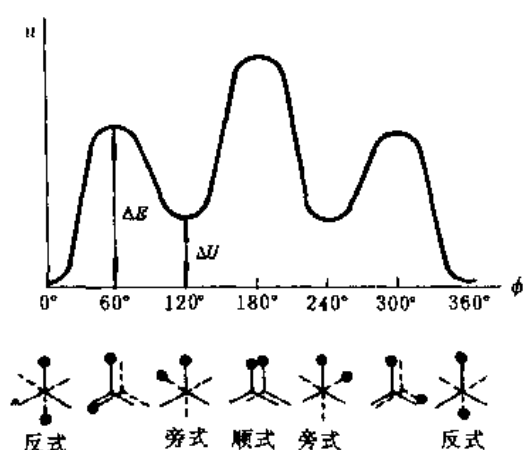


图 4.9 1,2 二氯乙烷的内旋转位能曲线(●表示氯原子)

分子从一种内旋转异构体转变到另一种内旋转异构体所需的能量  $\Delta E$  叫做内旋转位垒。分子中的单键是否容易内旋转,取决于两个因素:①内旋转位垒高度——位垒愈高,内旋转愈困难。内旋转位垒的高度则取决于非键合原子之间的相互作用能,相互作用能愈大,则内旋转位垒愈高。表 4.5 列出了几种化合物中的单键内旋转位垒。②温度(或外力做功)——温度愈高,分子热运动能量愈大,因此愈容易越过内旋转位垒实现内旋转异构体之间的转换。例如,1,2 二氯乙烷在晶态时大多数分子都处于能量最低的反式构象,而在液态和气态时,反式与旁式之间的转变速率极快,可以说是瞬息万变,以致无法分离。

表 4.5 几种单键的内旋转位垒

化 合 物	单键内旋转位垒 kJ/mol	化 合 物	单键内旋转位垒 kJ/mol
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	12.1	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	11.4
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	13.9	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	14.7
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	14.2	$\text{CH}_3\text{OH}$	4.5
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	14.9	$\text{CH}_3-\text{SH}$	4.4
$\text{CH}_3-\text{CHF}_2$	13.3	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	8.0
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	8.3	$\text{CH}_3-\text{SiH}_3$	7.1

高分子链中有成千上万个  $\sigma$  键。设想一个主链由  $N$  个 C—C 单键组成的高分子(每个键分别用  $l_1, l_2, \dots, l_N$  表示), C—C 键之间的键角固定为  $109^\circ 28'$ 。由于非键合原子之间的相互作用, C—C 单键的内旋转不可能完全自由。当  $l_1$  发生内旋转时,  $l_2$  将只可能出现在以  $l_1$  为轴, 以  $2\theta$  ( $\theta = 180^\circ - 109^\circ 28'$ ) 为顶角的圆锥面的某些位置上。同理, 当  $l_2$  内旋转时,  $l_3$  只可能出现在以  $l_2$  为轴, 以  $2\theta$  为顶角的圆锥面的某些位置上。余类推(见图 4.10)。假如每个键在圆锥面上可能出现的位置数(即相对稳定的构象数)为  $m$  个, 那么一个主链由  $N$  个单键组成的高分子可能实现的构象数就是  $m^N$  个。当  $N$  足够大时, 即使  $m$  很小,  $m^N$  也是一个庞大的数字。在这许多构象中, 分子链完全伸直的构象只占一种, 其它绝大多数的构象所对应的分子形状都是卷曲的形状, 分子链末端之间的距离(简称末端距)远远小于分子链的长度(见图 4.11), 而且随着分子热运动的进行, 高分子链的构象不停地发生变化。通常把构象无规地变化的柔性高分子链称为无规线团。

当然, 高分子链的结构不同, 柔性就不同。高分子链的柔性与其结构之间的关系基本如下:

### (1) 主链结构的影响

主链完全由 C—C 单键组成的碳链高分子都具有较大的柔性, 如聚乙烯、聚丙烯之类。

主链上有双键时, 如果不是共轭双键, 则尽管双键本身不能内旋转, 与之相邻的单键却更容易内旋转(参考表 4.5)。因此像聚丁二烯和聚异戊二烯一类的高分子链都具有良好的柔性。如果主链上有共轭双键或苯环, 则分子链的刚性较大。若整个高分子链是一个大  $\pi$  共轭体系, 则这种分子链犹如一根刚性棒。聚乙炔  $\text{—}(\text{C}=\text{C})\text{—}_n$  和聚对苯  $\text{—}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{—}_n$  之类都是典型的刚性分子。

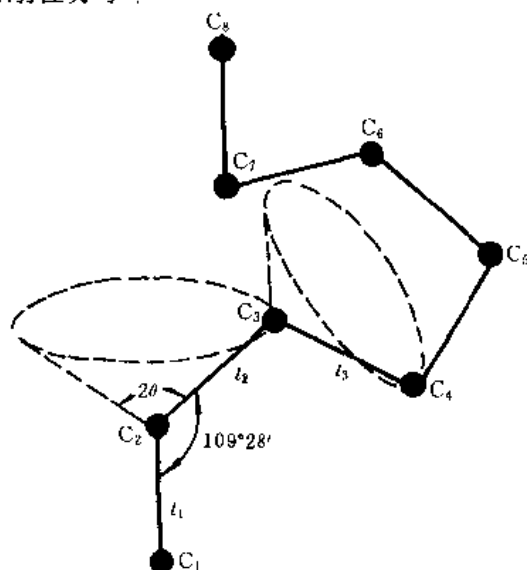


图 4.10 高分子链中 C—C 单键内旋转对高分子链形状的影响示意图

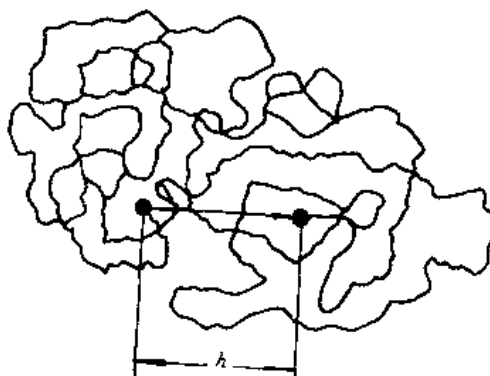


图 4.11 柔性高分子链的形状和末端距示意图

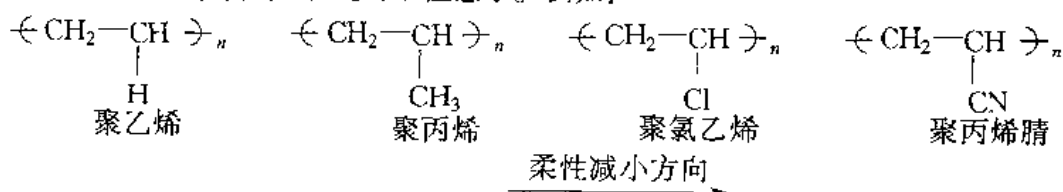
在杂链高分子中的 C—O, C—N 单键以及元素高分子中的 Si—O 单键的内旋转位垒均比

C—C 单键的内旋转位垒低, 因此聚酯  $\text{—}(\text{C}(=\text{O})\text{—O})\text{—}_n$ 、聚酰胺  $\text{—}(\text{C}(=\text{O})\text{—NH})\text{—}_n$  和聚二甲基硅氧烷  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si—O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$  等高分子链都有良好的柔性。

### (2) 取代基的影响

取代基可分为极性取代基和非极性取代基两类。

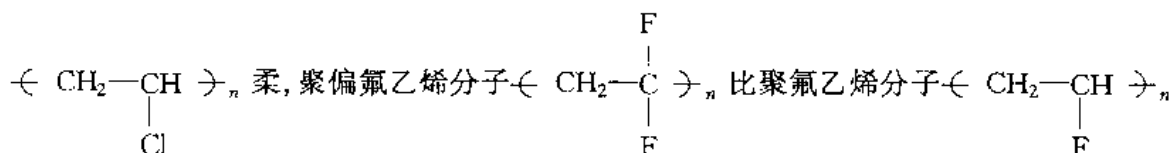
高分子链中引进极性取代基的结果是增加了分子内和分子间的相互作用, 从而降低了高分子链的柔性。影响程度与取代基的极性大小、取代基在分子链上的密度和对称性有关。取代基的极性愈大, 高分子链的柔性愈小。例如:





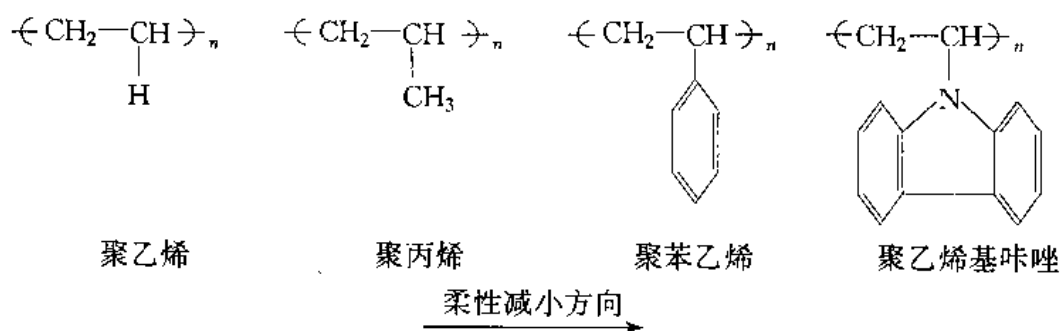
极性取代基在分子链上的分布密度愈高,则分子链的柔性愈小。例如,氯化聚乙烯中氯原子的数目比聚氯乙烯中的少,因而前者较后者柔性好。而氯化聚乙烯本身,又随氯化程度的提高,分子链的柔性减小。如果极性取代基在主链上的分布具有对称性,则该分子链的柔性比

极性取代基非对称分布的分子链好。例如,聚偏氯乙烯分子 $\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$ 比聚氯乙烯分子

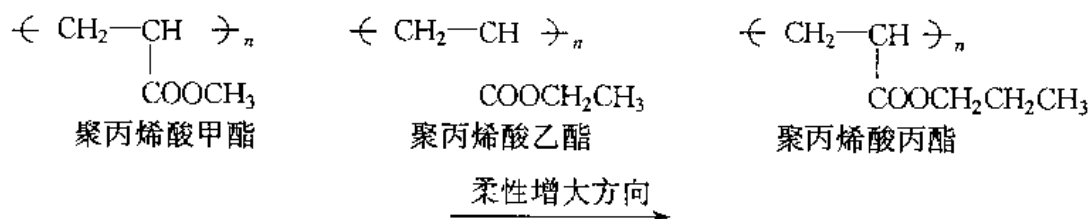


柔。

非极性取代基对分子链柔性的影响需从两方面来考虑。一方面,取代基的存在增大了主链单键内旋转的空间位阻,使分子链柔性减小。另一方面,取代基的存在又增大了分子链之间的距离,从而削弱了分子间的相互作用,有利于提高分子链的柔性。最终效果取决于哪一方面起主导作用。在下面一组分子链中,取代基本身的刚性都较大,随取代基体积的增大,空间位阻效应是主要的,因而柔性依次减小。



然而在下面一组分子中,取代基本身具有一定的柔性,而且侧基愈长,柔性愈好。这类侧基对主链内旋转的空间位阻效应不大,但随侧基长度的增加,分子链之间的距离增大而相互作用减小,因而分子链的柔性依次增加。



### (3) 氢键的影响

如果高分子在分子内或分子间能形成氢键,则分子链的刚性提高。例如纤维素,由于内氢键的作用,分子链呈刚性(见图 4.2(b))。

### (4) 交联的影响

当高分子链之间以化学键交联起来时,交联点附近的单键内旋转便受到很大的阻碍,分子链的柔性减小。不过,当交联点的密度较低,交联点之间的链足够长时,它们仍然能表现出相当的柔性。随着交联密度的增加,交联点之间的链长缩短,链的柔性便迅速减小。交联点密度

足够高时, 高分子可能完全失去柔性。例如, 橡胶在未硫化之前, 其分子都是柔性很好的, 但随着硫化程度的提高, 分子链的柔性逐渐减小。又如热固性塑料, 一般交联密度都很高, 因而高分子的柔性很小。

## § 4.5 高分子的结晶

众所周知, 小分子的聚集态有气态、液态、晶态、液晶态与玻璃态。与小分子聚集态相比, 高分子聚集态的特点之一是不存在气态。因为, 如前所述, 高分子链很长, 高分子之间的范德瓦耳斯作用能会超过高分子主链化学键能, 所以当高聚物受热时, 主链化学键的断裂将先于高聚物的气化。

除了不存在气态外, 高分子的聚集态也有晶态、液态、玻璃态和液晶态。不过, 由于高分子链是高度几何不对称的柔性链, 其聚集态结构要比小分子的复杂得多。

### 1. 高分子晶体中的分子链构象

在天然高分子中, 许多球状蛋白质能从水溶液中结晶出来, 形成分子晶体。在这种晶体中, 蛋白质分子各自卷曲成球状, 称为链球, 链球在空间排列成三维远程有序的点阵结构, 每一个晶胞中包含若干个分子。

合成高聚物由于其相对分子质量具有多分散性, 显然不可能按上述方式形成分子晶体。研究表明, 在合成高聚物的晶体中, 分子链通常采取比较伸展的构象。一些没有取代基或取代基较小的高分子链, 如聚乙烯、聚乙烯醇、聚酯和尼龙等, 都采取平面锯齿形构象(见图 4.12(a)), 而具有较大取代基的高分子链, 如聚丙烯、聚 4-甲基戊烯 1 等, 都采取螺旋形构象(见图 4.12(b))。

不论分子链是呈平面锯齿构象还是螺旋构象, 它们在晶体中作紧密堆砌时, 都只能采取主链中心轴互相平行的方式排列。主链中心轴方向称为晶胞的主轴方向, 通常称之为  $c$  方向。在  $c$  方向上, 原子之间以共价键联系在一起, 而在其它两个方向上( $a$  方向和  $b$  方向), 分子间只有范德瓦耳斯力, 这就产生了各向异性。因此在合成高分子的晶体中不存在立方晶系。但其它 6 个晶系(六方、四方、菱方、正交、单斜和三斜)都存在。在分子晶体的晶胞中, 所包含的不是一个或若干个分子, 而是一个或若干个结构单元。图 4.13 给出了聚乙烯晶体中分子链的排列方式和晶胞参数。由图可见, 聚乙烯的每个晶胞(体心正交)中, 包含两个链节。

同一种高聚物, 由于结晶条件不同, 可形成几种不同的晶型。例如, 聚乙烯的稳定晶型是正交晶型, 但在拉伸时, 能形成三斜或单斜晶型; 全同立构聚丙烯在不同的温度下结晶, 可形成单斜、六方和菱方三种晶型; 全同立构聚丁烯-1 可形成菱方、四方和正交三种晶型。这种现象称为同素异晶性。

在分子晶体中, 往往包含着比小分子晶体中多得多的缺陷。典型的晶体缺陷是由链末端、链扭结、链扭转造成的局部构象变化、局部键长键角变化和链位移。但高分子一旦结晶, 排列在晶相中的高分子链的构象就不再改变了(忽略因热振动引起的微小变化)。

### 2. 高聚物的结晶形态

随着结晶条件的不同, 结晶性高聚物可以形成形态极不相同的宏观或亚微观晶体, 如单晶、枝晶、球晶、伸直链晶体、纤维状晶体、串晶和柱晶等。

高聚物单晶体一般只能从极稀的高聚物溶液(浓度小于 0.01%)缓慢结晶得到。高聚物

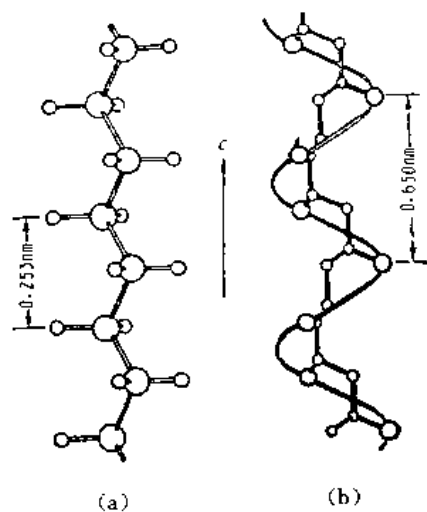


图 4.12 高分子晶体中的链构象示意图

(a) 聚乙烯; (b) 全同立构聚丙烯

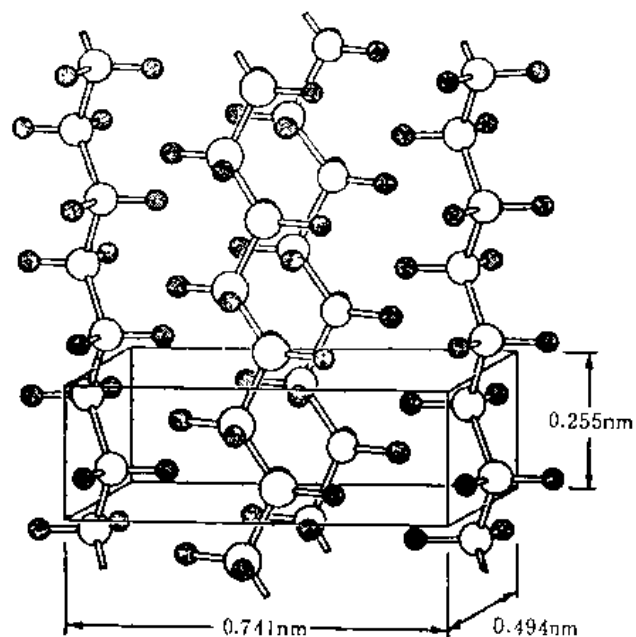


图 4.13 聚乙烯晶胞结构示意图

单晶体是具有规则几何外形的薄片状晶体(见图 4.14)。研究表明,凡是能结晶的高聚物,在

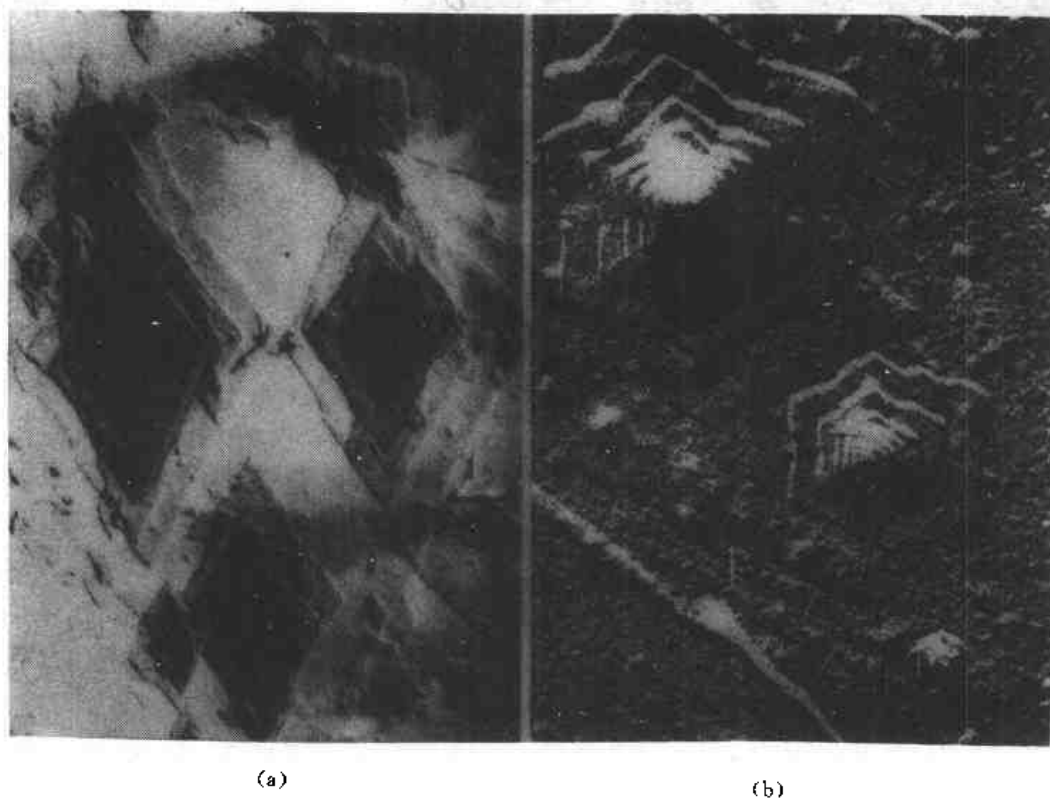


图 4.14 高聚物单晶体的电镜照片

(a) 聚乙烯; (b) 聚丙烯

适宜的条件下都可以形成单晶体。结晶生长规律与小分子物质的结晶相似,往往沿螺型位错

线露头处不断地盘旋生长。不同高聚物的单晶体虽然外形很不相同,晶片厚度却几乎都在10 nm左右。而且,晶片厚度与相对分子质量无关,仅随结晶温度和热处理条件的变化而变化。常压下结晶时,晶片厚度不超过50 nm。电子衍射数据又表明,晶片中的分子链是垂直于晶面的。考虑到高分子链一般都长达几百 nm,推测晶片中的高分子链是折叠起来排列的(如图4.15所示),称为折叠链晶片。

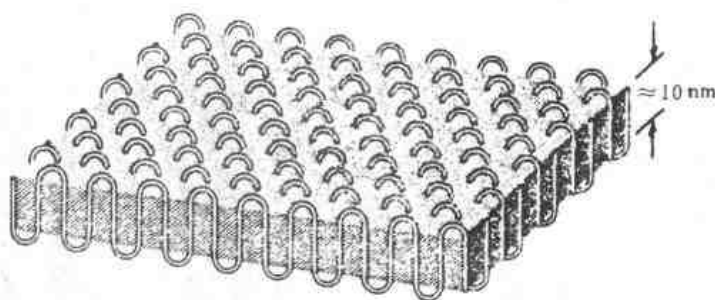


图 4.15 折叠链晶片模型示意图

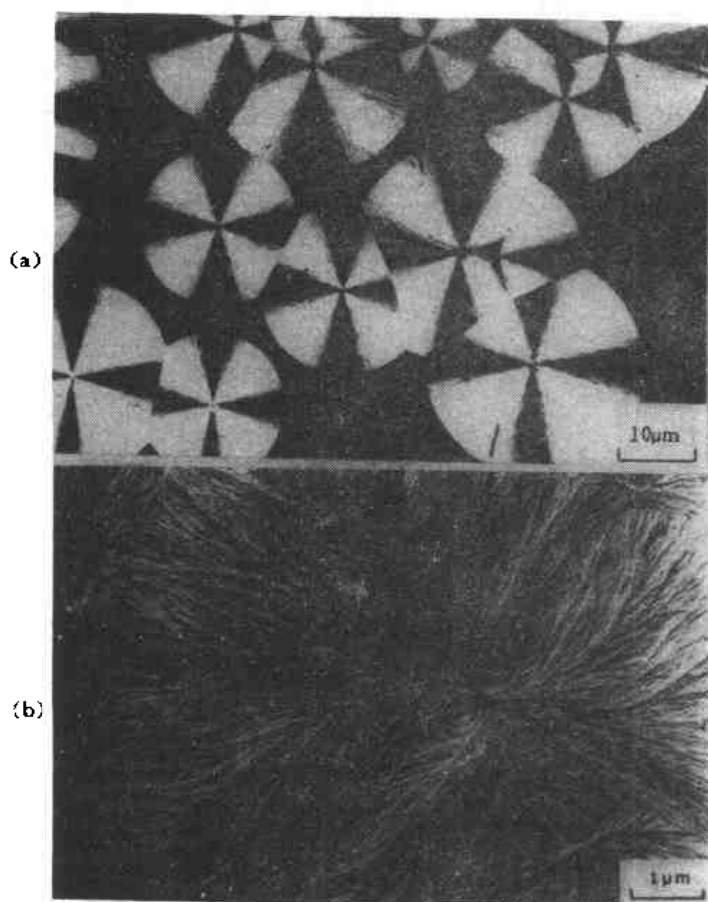


图 4.16 高聚物球晶的形貌

(a) 正交偏振光显微镜下观察到的球晶;

(b) 电子显微镜下观察到的球晶

其密度超过  $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ , 接近于理想晶体的密度( $1.104\text{g}/\text{cm}^3$ ); 熔点达  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , 接近于热力学

当高聚物从浓度为  $0.01\% \sim 0.1\%$  的溶液中结晶时, 往往形成枝状晶体, 称为枝晶。枝晶实际上是许多单晶片聚集起来的枝状多晶体。

在常压下从高聚物浓溶液或熔体冷却结晶时, 倾向于生成球晶。球晶呈圆球状, 直径可能为几  $\mu\text{m}$  至几 mm。它们在正交偏振光显微镜下呈特有的黑十字消光图(见图4.16(a)), 在电子显微镜下, 则可以看到它们是由许多径向发射的长条扭曲晶片组成的多晶聚集体(见图4.16(b))。扭曲的晶片也是厚度约为10 nm的折叠链晶片, 晶片中的分子链的方向总是垂直于球晶的径向, 晶片之间有纤维状分子链连结(见图4.17)。

高聚物在高温高压下结晶时, 有可能获得由完全伸直的高分子链形成的伸直链晶体, 晶片厚度与分子链的长度相当。例如, 聚乙烯在温度高于  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力高于  $4\,000 \times 10^5\text{Pa}$  下进行结晶时, 就能得到伸直链晶体。

平衡熔点(141.4 °C);晶片厚度达  $10^3 \sim 10^4$  nm,基本上等于伸直分子链的长度;晶片的厚度分布与相对分子质量分布基本一致,而且不随热处理条件的变化而变化。

纤维状晶体也是由伸展的分子链组成的,晶体呈细长的纤维状,长度可大大超过高分子链的长度,这是因为伸展的高分子链犬牙交错连接的缘故。

高聚物溶液边搅拌边结晶时形成串晶。在电子显微镜下观察,串晶貌如串珠(见图 4.18(a))。这种晶体的中心是伸直链组成的纤维状晶体,周围间隔地生长着折叠链晶片,其模型如图 4.18(b)所示。搅拌速度愈快,高聚物在结晶过程中受到剪切应力就愈大,这样,在形成的串晶中伸直链晶体(纤维状晶体)的比例就愈大。

高聚物熔体在应力作用下冷却结晶时,形成柱晶结构。柱晶实际上是扁平状球晶的堆砌,中心贯穿着纤维状晶体。在熔融纺丝的纤维中与挤出拉伸的薄膜中以及某些注射成型塑料制品的表皮层中常可以观察到这种结构。

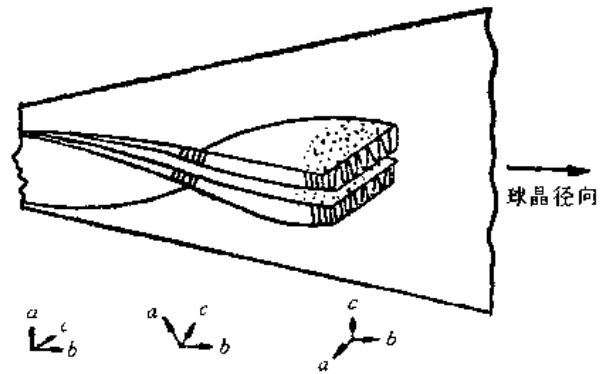


图 4.17 高聚物球晶内扭曲晶片结构模型示意图

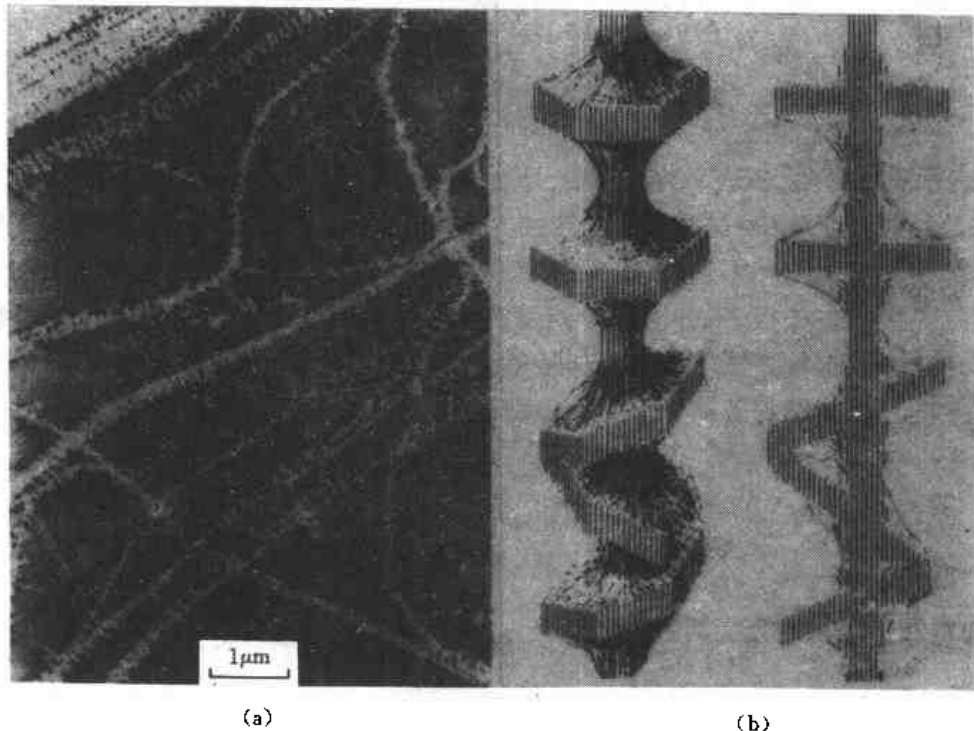


图 4.18 高聚物的串晶  
(a)聚乙烯串晶的电镜照片; (b)串晶的结构模型

### 3. 结晶度的概念

从以上的讨论中可以看出,细长、柔软而结构复杂的高分子链很难形成完善的晶体。事实上即使在极苛刻的条件下培养出来的单晶体或伸直链晶体也不可避免地包含许多缺陷。因此

在结晶的高聚物中必定同时存在晶区和非晶区两部分。目前认为,较好地描述这种部分结晶高聚物的结构模型如图 4.19 所示。其中,规整排入晶格的伸直链或链段组成晶区;不规整的排列,包括未排入晶格的分子链和链段、链的末端和空洞等构成非晶区。

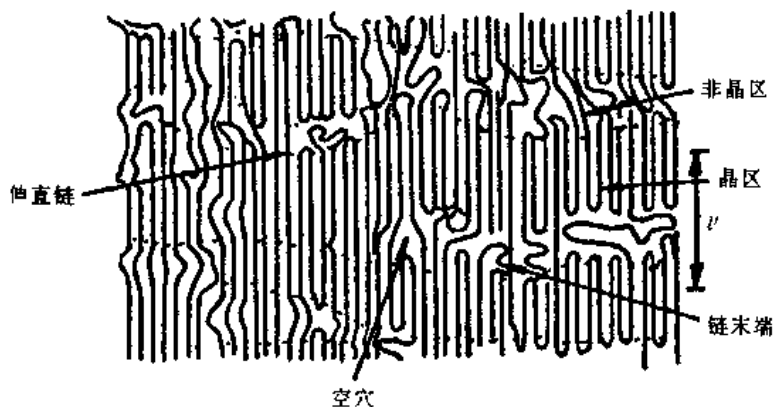


图 4.19 部分结晶高聚物的两相模型

为了表征部分结晶高聚物的结晶程度,引进了结晶度的概念。结晶度定义为试样中晶区部分的质量分数  $w_c$  或体积百分数  $\varphi_c$ :

$$w_c = \frac{W_c}{W_a + W_c} \times 100\% \quad (4.7)$$

$$\varphi_c = \frac{V_c}{V_a + V_c} \times 100\% \quad (4.8)$$

式中,  $w$  表示质量分数,  $\varphi$  表示体积分数, 下标  $c$  和  $a$  分别表示晶区和非晶区。

在部分结晶高聚物中,晶区和非晶区的界限是不明确的,因此要直接测定晶区和非晶区的质量或体积是不可能的。不过,从定义出发,可利用其它可直接测定的物理量求出结晶度。

测定结晶度的方法很多,有密度法、X 射线分析法、红外光谱分析法等。其中密度法是较常用的方法之一。这种方法的基本依据是晶区密度大于非晶区密度,部分结晶高聚物的密度介于两者之间。设晶区和非晶区的密度分别为  $\rho_c$  和  $\rho_a$ , 则结晶度与密度的关系如下:

$$w_c = \frac{\rho(\rho_c - \rho_a)}{\rho_c(\rho_c - \rho_a)} \quad (4.9)$$

$$\varphi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (4.10)$$

式中,  $\rho$  为待测试样的密度,可由实验测得;  $\rho_c$  可根据晶胞结构参数按下式计算:

$$\rho_c = \frac{MZ}{N_A V} \quad (4.11)$$

式中,  $M$  为结构单元的相对分子质量,  $Z$  为 1 个晶胞中包含的结构单元数目,  $V$  为晶胞体积,  $N_A$  为阿佛加德罗常数。  $\rho_a$  为高聚物完全为非晶态时的密度,可以从熔体的密度-温度曲线外推到被测温度确定,也可将熔体试样淬火以获得完全非晶态的试样后进行实测。目前大多数部分结晶高聚物的  $\rho_c$  和  $\rho_a$  都可以从手册或文献中查到。表 4.6 列出了几种常见结晶性高聚物的  $\rho_c$  和  $\rho_a$ 。

表 4.6 几种结晶性高聚物的密度数据

高 聚 物	$\rho_c/(10^3 \text{ kg/m}^3)$	$\rho_s/(10^3 \text{ kg/m}^3)$
聚乙烯	1.014	0.854
聚丙烯(全同立构)	0.936	0.854
聚甲醛	1.506	1.215
尼龙 6	1.230	1.084
尼龙 66	1.220	1.069
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.455	1.336
天然橡胶	1.00	0.91

在部分结晶高聚物中,把相邻晶片中心之间的间距  $l'$  定义为长周期(如图 4.19 所示)。考虑到长周期内包括晶区和非晶区,把晶片厚度  $l$  定义为  $l = l'w_c$ , 或  $l = l'\varphi_c$ 。

#### 4. 影响结晶速率和结晶形态的因素

高聚物制品中结晶度的大小和结晶的形态既与高聚物本身的结晶能力有关,也与结晶的条件有关。

##### (1) 高聚物的结晶能力

并非所有的高聚物都可能结晶。如前所述,高分子晶体中的  $c$  方向是高分子链的主轴方向。显然只有当高分子链的空间结构具有高度的规整性时才可能在  $c$  方向上具有严格的周期性。因此,高分子链结构的对称性和空间立构规整度愈高,其结晶能力就愈强。例如,聚乙烯和聚四氟乙烯的分子结构高度对称,很容易结晶,甚至将它们熔体在液氮中淬火也还能结晶。如果高分子的主链上有不对称碳原子(如聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等),则它们的无规立构高聚物一般不能结晶,而全同立构和间同立构高聚物能够结晶。此外,当分子间存在强烈的相互作用时,特别是有氢键作用时,将有利于结晶。如聚酯、尼龙和聚乙烯醇等都有结晶能力。

一切破坏高分子链对称性和规整度的结构因素,如无规立构、支化、交联和无规共聚等都将使高聚物降低或丧失结晶能力。例如,支化聚乙烯的结晶能力不如线形聚乙烯,交联程度较高的热固性塑料无一例外地都丧失了结晶的能力,某种配方的乙烯和丙烯的无规共聚物——乙丙橡胶——不可能结晶。

##### (2) 结晶条件

有结晶能力的高分子只有在合适的条件下才能结晶。结晶速率的大小和结晶的形态与结晶温度、结晶过程中所受到的应力和体系中的杂质等诸因素有关。

① 温度 结晶性高聚物(即具有结晶能力的高聚物)的结晶温度范围在玻璃化转变温度  $T_g$  与熔点  $T_m$  之间。所谓玻璃化转变温度是非晶态高聚物(无结晶能力的高聚物或有结晶能力但因条件不合适而未结晶的高聚物)或部分结晶高聚物中的非晶区实现玻璃态与高弹态之间转变的温度(参阅 § 9.1),各种结晶性高聚物的  $T_g$  都低于它的  $T_m$ 。

与小分子物质的结晶过程一样,高聚物的结晶过程也包括两个阶段:晶核形成和晶体生长。在  $T_g \sim T_m$  范围内,晶核形成速率(简称形核率)、晶体生长速率和结晶总速率与温度的关系如图 4.20 所示。当高聚物从熔体冷却到略低于  $T_m$  的温度下,由于分子热运动剧烈,晶核不易形成或形成的晶核不稳定,结晶速率很低。随着结晶温度的下降,一方面形核速率增

加,另一方面,由于分子链仍具有相当的活动能力,容易排入晶格,因而晶体生长速率也提高,所以结晶总速率迅速增加。在某一温度下,结晶总速率达到极大值。当结晶温度进一步下降时,虽然形核速率继续增加,但由于高聚物的粘度较大,分子链的活动性有限,晶体生长速率就减小了,因而结晶总速率下降。当结晶温度接近于玻璃化转变温度时,分子热运动能量很低,形核速率和晶体生长速率都变得很小,结晶十分困难。如果把结晶性高聚物的熔体迅速淬火到  $T_g$  以下,则将得到非晶态固体。

高聚物的结晶速率对温度非常敏感。有时,结晶温度差  $1^\circ\text{C}$ , 结晶速率可能差几倍至几十倍。

高聚物从熔体冷却结晶时,如果不受应力的作用或所受的应力很小,则一般形成球晶。球晶是从晶核开始,许多折叠链晶片以相同的速率生长而形成的球状多晶聚集体(见图 4.21)。

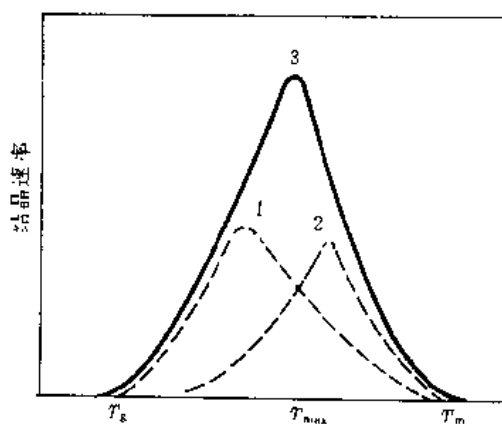


图 4.20 高聚物结晶速率与温度关系示意图

1. 形核速率; 2. 晶体生长速率; 3. 结晶总速率

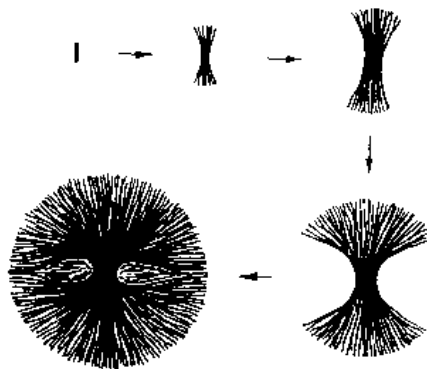


图 4.21 球晶形成过程示意图

当一个球晶长到与周围邻近的球晶相碰时,就在这个方向上停止生长。体系中晶核愈少,球晶相碰的机会就愈少,每个球晶都能长得很大。相反,如果体系中有许多晶核,则球晶难以长大。在一个充满了球晶的体系中,每个球晶都与周围若干个球晶相遇而呈多面体形状(见图 4.22)。

根据结晶速率与温度的关系以及球晶形成与生长的规律,不难理解下述现象:当高聚物在略低于熔点的温度下结晶时,由于形核速率低、球晶能发展到很大;而当结晶温度较低时,由于形核速率大,只能得到小球晶。生产中正是利用这一原理,通过控制冷却速率来控制制品中的球晶尺寸的。图 4.22 给出了全同立构聚丁烯-1 在不同冷却速率下结晶时球晶尺寸的变化。

② 应力 应力对高聚物结晶过程的影响包括两个方面。一是影响结晶形态——高聚物熔体在无应力状态下结晶时,形成对称的球晶;在应力作用下结晶时,形成椭球状球晶、柱晶或纤维状晶体。应力愈大,伸直链晶体的比例愈大。二是影响结晶速率——应力的作用总是加速结晶过程。例如,天然橡胶在常温 and 不受应力作用时,要几十年才能结晶,但在高度拉伸下,只要几秒钟就能结晶。

③ 杂质 杂质对高聚物结晶过程的影响比较复杂。有些杂质会阻碍结晶,有些杂质能加速结晶。后一类杂质在结晶过程中能起到晶核的作用,称为成核剂。加入成核剂可大大加快高聚物的结晶速率,使球晶变小,而且减少温度对结晶速率的影响。

④ 高分子链的柔性 高分子链的柔性愈小,结晶速率愈低。例如,分子链柔性较好的脂



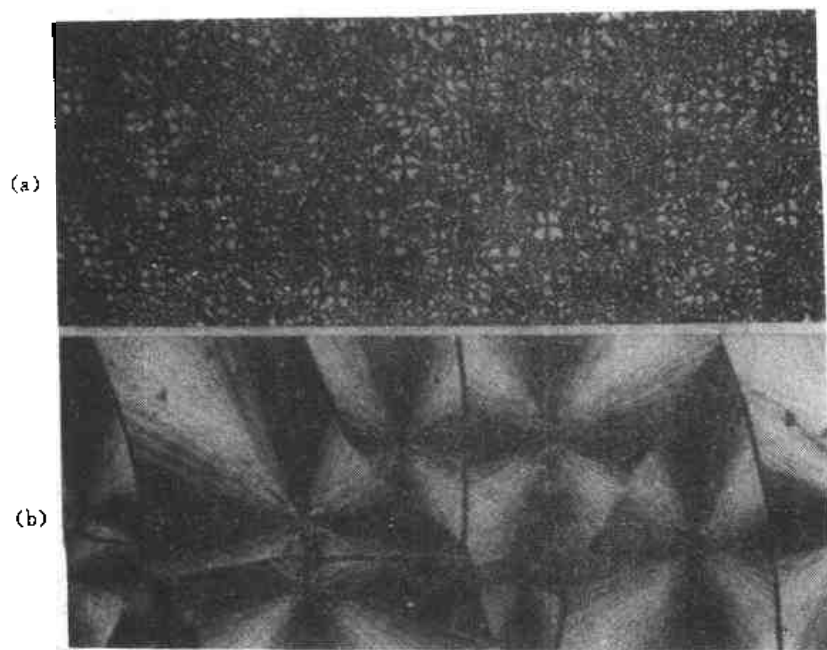


图 4.22 冷却速率对全同立构聚丁烯-1 球晶尺寸的影响

冷却速率: (a)  $>50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (b)  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

肪族聚酯一般都比较容易结晶,而主链上带苯环的聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶速率就低得多,至于苯环密度更大的聚碳酸酯,则在通常热处理条件下很难结晶,因此常以非晶态玻璃的形式存在。

## § 4.6 高分子的取向

长链状的高分子具有高度的几何不对称性,它们的长度往往是宽度的几百倍、几千倍甚至几万倍。在外场作用下,高分子链沿外场方向作某种方式和某种程度的平行排列叫做取向。

### 1. 取向单元

非晶态高聚物有两种取向单元,一是链段,二是整个高分子链。链段取向时,链段沿外场方向排列,但分子链的主轴方向可能是无序的。分子链取向时,分子链的主轴沿外场方向排列,但链段的排列可能是无序的(见图 4.23)。

取向过程是分子或链段在外场作用下作有序化排列的过程。外场除去之后,由于分子的热运动,有序的排列又会破坏,这个过程称做解取向。在热力学上,解取向是自发过程,而取向必须靠外场做功才能实现。因此非晶态高聚物的取向状态是一种热力学非平衡状态。若要维持取向状态,必须在材料于一定的条件下取向之后,设法使分子或链段的运动“冻结”下来,然后再撤去外场。这种“冻结”的取向态既然不是热力学平衡状态,就只有相对的稳定性。随着分子热运动的进行,终究要发生解取向。不过当温度足够低时,解取向过程进行得十分缓慢,因此高聚物的取向状态可以维持很长时间。

部分结晶高聚物由晶相和非晶相组成。晶相由折叠链晶片和伸直链晶片组成。就晶片本身而言,其中的链段或分子链必定是平行排列的。但是结晶高聚物未取向时,其中的晶片方向是无序的。结晶高聚物在外场作用下取向时,除了有非晶相的分子链或链段取向外,还有晶片

的取向。例如,结晶性高聚物在应力作用下结晶时,形成晶片方向沿应力方向排列的串晶、柱晶或伸直链晶体。已结晶的、结晶形态为球晶的高聚物在拉伸应力作用下取向时,球晶的外形由球状变为椭球状,球晶内部的晶片由无序排列变成沿外场方向顺排(见图 4.24)。晶片重排

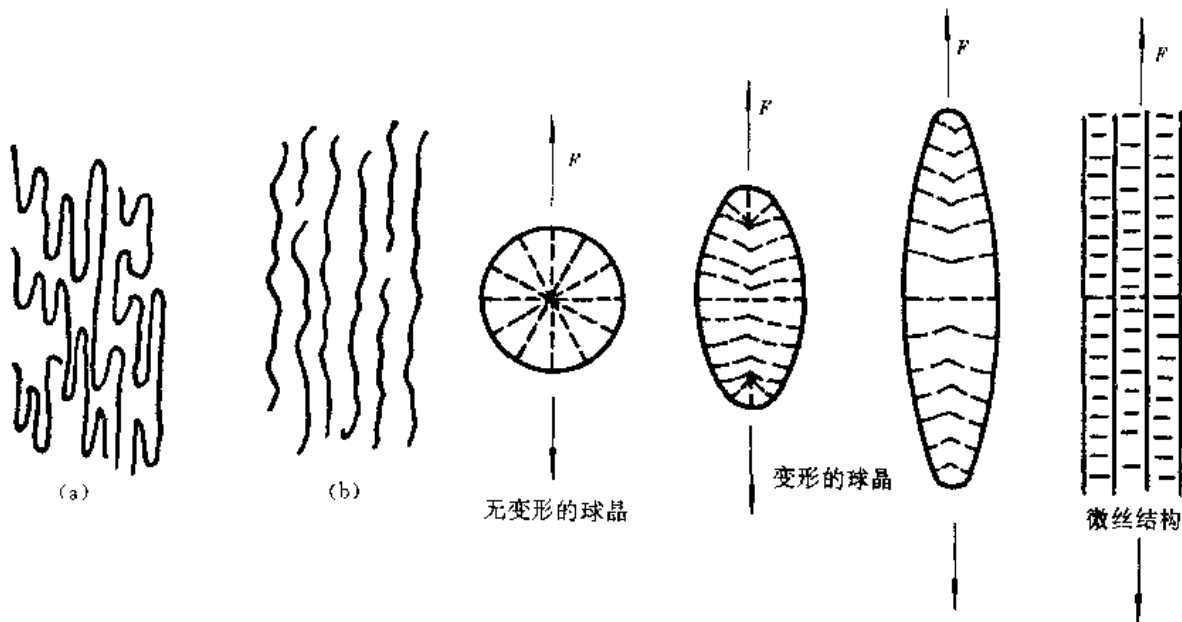


图 4.23 高分子链取向示意图

(a) 链段取向; (b) 分子链取向

4.24 球晶拉伸变形时内部晶片取向示意图

的机理有两种可能。一种可能是晶片发生倾斜、滑移、转动和部分折叠链被拉伸成伸直链,使原来的结构被部分或全部地破坏,然后形成新的、由沿外场方向取向的折叠链晶片和贯穿在晶片之间的伸直链组成的微丝结构(见图 4.25(a))。另一种可能是原有的折叠链晶片被拉伸转化为分子链沿拉伸方向排列的伸直链晶体(见图 4.25(b))。结晶高聚物在取向过程中发生的聚集态变化,取决于结晶高聚物的类型和取向条件(如温度、拉伸速率等)。在一般条件下,结晶高聚物的取向以微丝结构为主。

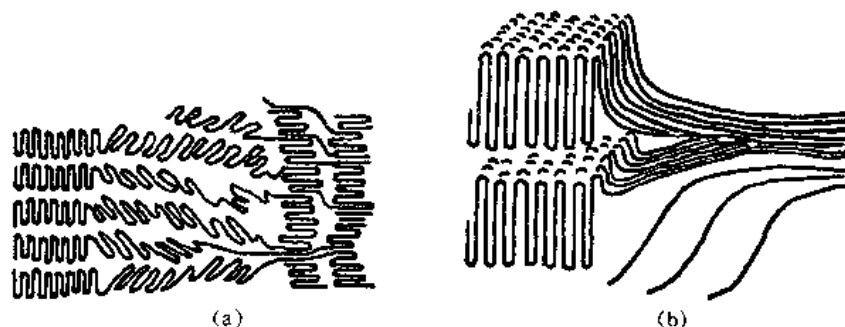


图 4.25 结晶高聚物拉伸取向时结构变化示意图

(a) 形成微丝结构; (b) 形成伸直链晶体

部分结晶高聚物在外场作用下取向时,晶相的取向在热力学上是稳定的,在晶体破坏之前不可能解取向。而非晶相的取向是热力学不稳定的。

## 2. 取向方式

按照外场的作用方式, 可将高聚物的取向分为单轴取向和双轴取向两大类。

单轴取向是将材料沿一个方向拉伸, 使之长度增加, 厚度和宽度减小。这时材料中的高分子链或链段倾向于沿拉伸方向平行排列(见图 4.26(a))。

双轴取向是将材料沿两个相互垂直的方向拉伸, 使之面积增加, 厚度减小。这时材料中的高分子链或链段倾向于与拉伸平面平行排列, 但在平面内, 分子的排列可能是无序的(见图 4.26(b))。

取向对材料性能最大的影响是造成各向异性。因为取向后, 在取向方向上原子之间以化学键结合为主, 而在与之垂直的方向上, 原子之间以范德瓦耳斯作用为主。因此一切与键合力有关材料性能, 包括力、声、热、光学等性能, 都呈现出各向异性。

## 3. 取向度的概念

取向度是指材料中分子沿外场方向取向的程度, 一般用取向函数  $f$  来表示。 $f$  定义为:

$$f = \frac{1}{2}(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) \quad (4.12)$$

式中,  $\theta$  为材料中分子链主轴方向与外场方向之间的夹角, 叫取向角(见图 4.27)。

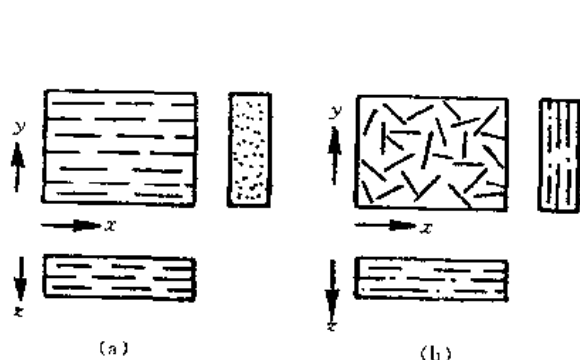


图 4.26 取向高分子材料中分子排列示意图  
(a) 单轴取向; (b) 双轴取向

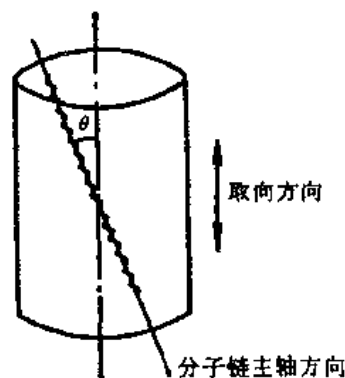


图 4.27 高分子链取向角示意图

对于理想的单轴取向, 材料中所有的分子链都沿拉伸方向平行排列, 平均取向角  $\bar{\theta} = 0^\circ$ ,  $\overline{\cos^2 \theta} = 1$ , 因此  $f = 1$ 。对于完全未取向的材料,  $f = 0$ ,  $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$ ,  $\bar{\theta} = 54^\circ 44'$ 。

取向度是表征高分子聚集态结构的重要参数。测定取向度的方法很多, 有声波传播法、光学双折射法、X 射线衍射法等等。

## § 4.7 高聚物混合体系的织态结构

实际应用中的高分子材料常常是几种组分的混合体系。材料的性能不仅与组分的性能和组分比例有关, 而且与多组分形成的织态结构有关。

### 1. 高聚物混合体系的类型

根据混合组分不同, 高聚物混合体系可分为三大类:

① 高聚物-增塑剂体系——增塑高聚物材料。所谓增塑剂是一种高沸点低分子物质, 将

它加入高聚物后可提高材料的可塑性和柔软性。在分子材料的发展史上,曾发生过聚氯乙烯被成功地合成之后长期无法加工应用的困难,原因是它的加工温度太高,几乎接近于它的分解温度。这一困难直到人们发现了增塑剂后才得以克服。而且通过调节增塑剂的类型与用量可获得一系列软硬程度不同的聚氯乙烯制品。

② 高聚物-填充剂体系——聚合物基复合材料,如炭黑补强的橡胶和纤维或颗粒增强的塑料。加入填充剂可以大大提高材料的强度或刚度。

③ 高聚物-高聚物体系——共混高分子材料。通常把嵌段共聚物和接枝共聚物也包括在这一类中。共混高分子材料与冶金工业中的合金类似,是用现有的高聚物品种通过适当的混合工艺制备成两种或多种高聚物的混合物,使之具有良好的综合性能。改变混合的组分与比例,可获得满足各种不同使用要求的新材料,被誉为高分子合金。共混是开发高分子新材料的捷径,70年代以来出现的许多高分子新材料,如高抗冲聚苯乙烯、热塑弹性体等都是高聚物-高聚物共混体系。

从聚集态结构来看,高聚物-增塑剂体系可看作是高分子和增塑剂互溶的均相体系;高分子-填充剂体系是非均相体系;高聚物-高聚物共混体系有两类,一类是组分高聚物达到分子量级上完全混溶的均相体系,另一类是组分之间不能互溶的非均相体系。在非均相体系中,一般有连续相和分散相之分,相与相之间有界面,分散相的大小与形状,两相之间的交织状态就是所谓的织态结构。

## 2. 非均相高聚物混合体系的织态结构

在高聚物-填充剂体系中,聚合物基体为连续相,填充剂为分散相。分散相的形状和大小由填充剂本身决定。分散相的形状一般有颗粒状或球状(如炭黑、玻璃球)、片状(如云母)和棒状(如纤维)等。

在非均相高聚物-高聚物体系中,一般含量少的组分为分散相,含量多的组分为连续相。随着分散相含量的增加,分散相的形状按球状→棒状→层状的规律变化,如图4.28的织态结构模型所示。许多实际共混高分子材料的织态结构比模型所示的要复杂得多。分散相可能同

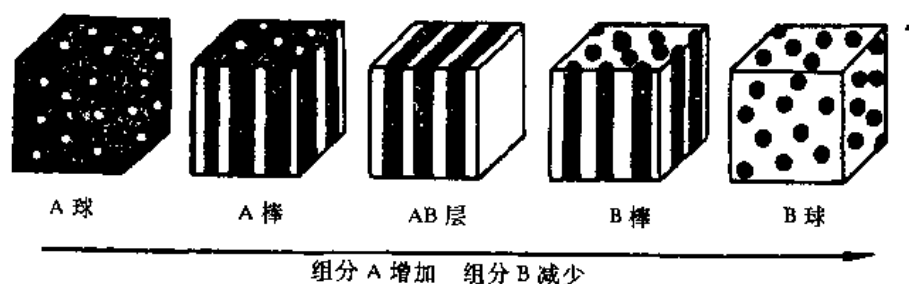


图 4.28 非均相高聚物-高聚物体系的织态结构模型

白色:组分 A 黑色:组分 B

时以球状、短棒状、不规则的条状和块状等多种形状存在于同一共混体系之中。另外,还可以以一定的制备方法使共混体系的两个组分都是连续相,彼此以网状形式互相贯穿,称为互穿网络。

图4.29给出了用电镜观察到的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的织态结构。照片上黑色部分为聚丁二烯橡胶相,白色部分为聚苯乙烯塑料相。由照片(a)~(c)可见,随着丁二烯组分含量的逐渐增加,橡胶相的形状发生从球状→棒状→层状的变化。当丁二烯组分含量继

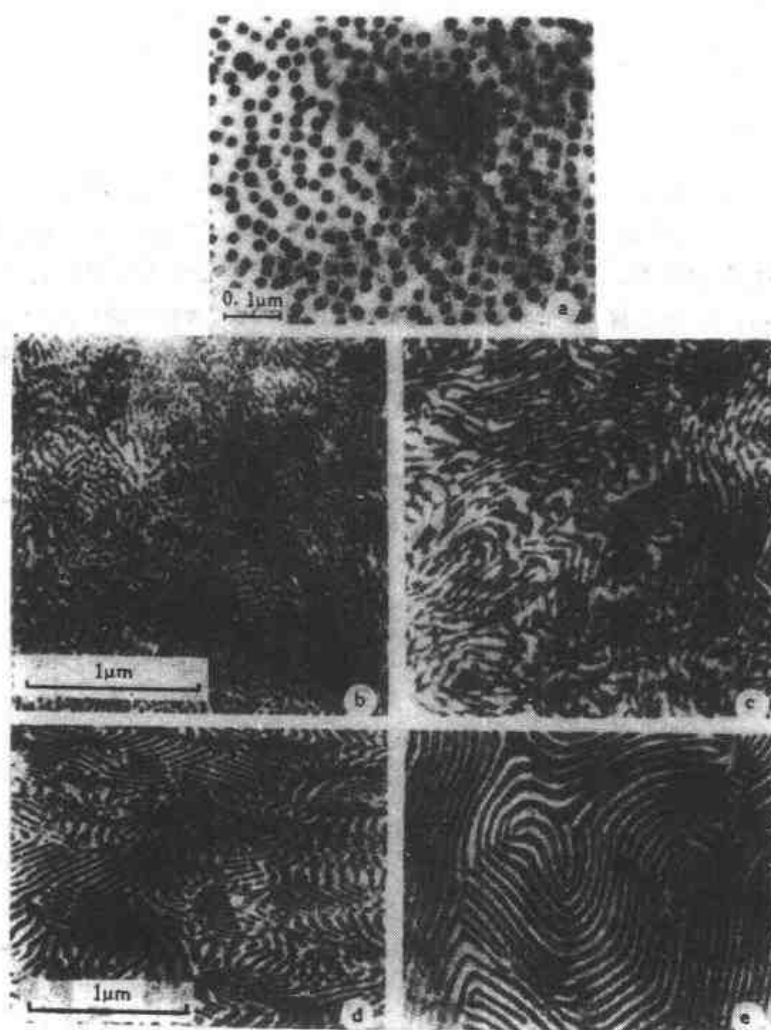


图 4.29 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的织态结构电镜照片

续增加时,将出现相反转,即聚苯乙烯相转变为分散相,而聚丁二烯橡胶相转变为连续相,并且随着苯乙烯组分含量的减少,聚苯乙烯分散相发生从层状→棒状→球状的变化。

部分结晶高聚物也是非均相体系,一相是晶相,另一相是非晶相。当结晶度较低时,晶相为分散相,非晶相为连续相。当结晶度较高时(超过 40%),晶相为连续相,非晶相为分散相。当共混高分子材料中有一个或两个组分为结晶性高聚物时,织态结构就更复杂了。

共混高分子材料按其连续相和分散相的软硬程度可分为以下四类:

- ① 分散相软连续相硬,例如橡胶增韧塑料。
- ② 分散相硬连续相软,例如热塑弹体。
- ③ 分散相和连续相均软,例如天然橡胶和合成橡胶的共混物。
- ④ 分散相和连续相均硬,例如聚乙烯改性聚碳酸酯共混物。

在非均相高聚物混合体系中,两相之间如果有一定的化学结合将有利于应力的传递,从而有利于加强分散相对连续相性能的影响。例如用橡胶来改进聚苯乙烯的抗冲击性能时,用接枝共聚的效果比机械共混的好。用玻璃纤维增强塑料时,将玻璃纤维进行表面处理,使纤维与塑料基体之间有化学键连接,则增强效果比较显著。这里就涉及到相与相之间的界面问题。

关于界面的结构与性能,已超出本课程内容范围,在此不作讨论。

## 习 题

1. 区分下列概念:(1) 单体、自由基和重复结构单元;(2) 加聚反应和缩聚反应;(3) 偶合、歧化和链转移;(4) 构型和构象;(5) 反式构象与反式几何异构体;(6) 无规立构、无规共聚和无规线团;(7) 线形、支化和网形高分子;(8) 热塑性和热固性;(9) 数均相对分子质量、重均相对分子质量和多分散指数;(10) 单晶、球晶、串晶和伸直链晶体;(11) 聚合度、结晶度和取向度;(12) 嵌段共聚、接枝共聚和机械共混。

2. 写出合成下列高聚物的反应方程式:(1) 聚丙烯腈;(2) 聚甲基丙烯酸甲酯;(3) 聚偏氯乙烯;(4) 聚四氟乙烯;(5) 尼龙 66;(6) 酚醛树脂;(7) 聚对苯二甲酸乙二醇酯;(8) 丁苯橡胶;(9) 乙丙橡胶;(10) ABS 塑料。

3. 有两种聚乙烯塑料,分别称为高密度聚乙烯和低密度聚乙烯,它们的分子链结构如图 4.30 所示。试根据它们在分子链结构方面的差别说明两种聚乙烯密度不同的原因。

4. 测得三种聚氯乙烯试样的  $\bar{M}_w$  和  $\bar{M}_n$  分别为 1.2, 3 和 4.8, 试比较它们的相对分子质量分布宽度。

5. 将相对分子质量分别为 280, 2 800 和 28 000 的三种聚乙烯级分按 1:1:1 的质量比混合, 试计算混合物的数均相对分子质量、重均相对分子质量和相对分子质量多分散指数。

6. 为什么高分子链具有柔性? 试比较下列各组内高分子链柔性的大小并扼要说明理由:(1) 聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯;(2) 聚乙烯、聚乙炔、聚甲醛;(3) 聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯;(4) 聚甲醛、聚苯醚;(5) 尼龙 66、聚对苯二甲酰对苯二胺。

7. 是否可以通过内旋转将无规立构聚丙烯转变为全同立构聚丙烯? 为什么? 在全同立构聚丙烯晶体中, 分子链是否呈无规线团构象?

8. 下列高聚物中哪些是结晶性的, 哪些是非晶性的?(1) 聚乙烯;(2) 全顺式 1,4 聚异戊二烯;(3) 尼龙 6;(4) 聚碳酸酯;(5) 乙烯和丙烯的无规共聚物;(6) 全同立构聚甲基丙烯酸甲酯;(7) 间同立构聚氯乙烯;(8) 无规立构聚丙烯;(9) 固化酚醛塑料;(10) 聚对苯二甲酸丁二醇酯;(11) ABS;(12) 聚乙烯醇。

9. 已知全同立构聚丙烯的  $T_g = -10^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 176^\circ\text{C}$ ,  $T_{\max}$  (最大结晶速率温度)  $= 75^\circ\text{C}$ 。现有三块全同立构聚丙烯试样, 分别称为试样甲、乙、丙。将它们都加热到  $200^\circ\text{C}$ , 然后分别在  $160^\circ\text{C}$ 、 $65^\circ\text{C}$ 、 $-50^\circ\text{C}$  和无应力状态下等温处理相同的时间, 试比较三块试样的结晶度和球晶大小。

10. 现有聚乙烯、尼龙 6 和聚甲醛三种塑料制品, 测得它们的密度分别为  $0.956\text{ g/cm}^3$ 、 $1.110\text{ g/cm}^3$  和  $1.406\text{ g/cm}^3$ , 试计算各制品的结晶度。

11. 为什么市售聚丙烯塑料绳不容易拉断却很容易撕裂成细股? 为什么定向航空有机玻璃的拉伸断口呈云母状? 为什么老电影拷贝在放映时常发生断片? 为什么某些合成纤维织物用热水洗涤后容易收缩?

12. 为什么聚苯乙烯塑料是透明的而用顺丁橡胶(顺式 1,4 聚丁二烯)共混改性的聚苯乙烯塑料却是不透明的?

13. 将聚乙烯颗粒料用注射成型法制成如图 4.31 所示的长条状试样, 成型中料温为  $190^\circ\text{C}$ , 模温为

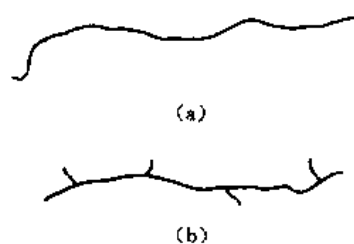


图 4.30 分子链结构示意图

(a) 高密度聚乙烯;

(b) 低密度聚乙烯

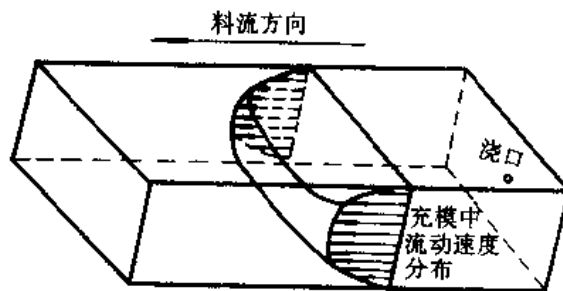


图 4.31 注射成型聚乙烯试样示意图

(图中箭头表示充模时物料流动速率分布状况)

20℃。已知聚乙烯的  $T_m = 137^\circ\text{C}$ ,  $T_g = -80^\circ\text{C}$ , 试分析长条试样中表皮层与芯部在结晶形态、结晶度和球晶尺寸方面可能的差别。

14. 总结一下, 与低分子物质相比, 高聚物的分子结构和分子聚集态结构有哪些重要特点?

## 参 考 文 献

- [1] William D Jr., Materials Science and Engineering, An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [2] William F. Principles of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Book Co., 1986
- [3] Bassett D C. Principles of Polymer Morphology. Cambridge University Press, 1981
- [4] 王善琦主编. 高分子化学. 北京: 航空专业教材编审室, 1985
- [5] 兰立文主编. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1985
- [6] 中国科学技术大学高分子物理教研室编著. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981
- [7] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1982
- [8] 曼森 J A, 斯珀林 L H 编. 汤华远, 李世荣, 郑倩瑜译. 聚合物共混物及复合材料. 北京: 化学工业出版社, 1983

## 第二篇 相变与相图

### 第五章 晶体生长与晶体缺陷

绝大多数的金属制品,在其加工制造的最初阶段,都要在熔炼后铸造,使其凝固为铸锭或铸件。铸锭和铸件的组织和性能与其凝固过程有密切的关系。本章首先介绍凝固过程的有关知识,其中将着重讨论晶核的形成以及晶体长大过程的基本理论和规律,并运用这些基本概念分析金属铸锭组织的形成过程。

实际晶体并不像第一章所讨论的那样绝对有规则的理想晶体,而是存在不同形式但又有某些规则性的缺陷,这些缺陷对于晶体的性能和在其中进行的许多物理化学过程有重要的影响。本章接着简要介绍晶体中存在的点缺陷、线缺陷和面缺陷及其主要特征。

#### § 5.1 液体的性质和结构

金属熔化时性质的变化要比蒸发时小得多,例如溶化潜热一般仅为蒸发潜热的 2.5% ~ 5%,这说明液态金属的性质更接近固态时的性质。

液体的基本特征是其流动性和较低的压缩性,这说明液体中原子的排列比较致密,但不像固体那样有规则。具有密堆积结构或接近密堆积结构的晶体在液态时的密度略低于固体,因为数目相同的原子随机堆放时将占据更大的体积,这一情况适用于几乎所有的金属,只有位于周期表中金属与非金属交界处的镓和铋例外(镓和铋凝固时体积的膨胀率分别为 3.32% 和 3.22%)。致密度较低的晶体,液态的密度反而高于固态,如锆与硅。

X 射线衍射试验结果表明,在接近熔点时,液体的结构在局部地方与固态时的晶体结构相近,最近邻原子数比固态时约少 10%。这种关于液态金属的描述是根据在一段时间内测试的平均结果,这段时间比原子进行一次振动所需的时间(即  $\nu_L^{-1}$ ,  $\nu_L$  为液体原子的热振动频率,其数量级为  $10^{13} \text{s}^{-1}$ )长得多。另一种描述认为在任一瞬间,由于系统中能量的起伏,液体中存在一定数目大小不等、随机取向的短程有序原子团(以下简称原子团),其原子排列就像晶体那样有规则,相邻原子团之间可以有一些“自由空间”。随着系统中的能量起伏,这些原子团时而形成,时而减小以至消失。

根据热力学,一定温度下不同大小原子团的相对数目可表示为

$$n_i/n = \exp(-\Delta G/kT) \quad (5.1)$$

式中,  $n$  为单位体积原子数,  $n_i$  为在  $n$  个原子中含有  $i$  个原子的原子团数目,  $\Delta G$  为原子团与数目相同的单个原子的自由能差。由式(5.1)可知,当  $\Delta G$  增加时,  $n_i$  减小。 $\Delta G$  的来源有两



个,一个与固、液相的自由能差有关,另一个是把固相与液相分开的界面能。前者在平衡温度时为零,低于熔点时为负值,高于熔点时为正值;后者永远为正值。 $\Delta G$  可用下式表示,即

$$\Delta G = V\Delta G_v/V_s + A\sigma \quad (5.2)$$

式中,  $V$  为原子团的体积,  $A$  为其表面积,  $\Delta G_v$  为固、液相的摩尔自由能差,  $V_s$  为固相的摩尔体积,  $\sigma$  为单位面积界面能。已有的事实表明,接近熔点时,在  $1\text{cm}^3$  体积的液体中,式(5.1)中的原子团永远不会大到可以包含数百个原子。

## § 5.2 凝固的热力学条件

晶体中许多很重要的现象都包含有相变过程,凝固过程就是其中之一。相变过程决定于以下两个条件:① 热力学条件,即相变是否有可能发生;② 动力学条件,即相变是否能以有用的速率进行。由热力学可知,在恒压条件下:

$$(\partial G/\partial T)_p = -S \quad (5.3)$$

式中,  $G$  为 Gibbs 自由能,  $T$  为热力学温度,  $p$  为压力,  $S$  为熵。

系统的熵恒为正值,并随温度的升高而增加,因此 Gibbs 自由能与温度的关系曲线向上凸并随温度的升高而降低。已知液体的熵值大于在固态时的熵值,因此液相的  $G-T$  曲线总是比固相的  $G-T$  曲线陡,如图 5.1 所示。图中  $G_L$  和  $G_S$  分别为液相和固相的  $G-T$  曲线,二曲线的交点  $T_M$  就是平衡熔点,又称理论凝固温度,此时  $G_L = G_S$ ,固、液二相保持平衡,液相不会自发转变为固相。当  $T > T_M$  时,  $G_L < G_S$ ,此时液相更稳定。当  $T < T_M$  时,  $G_S < G_L$ ,

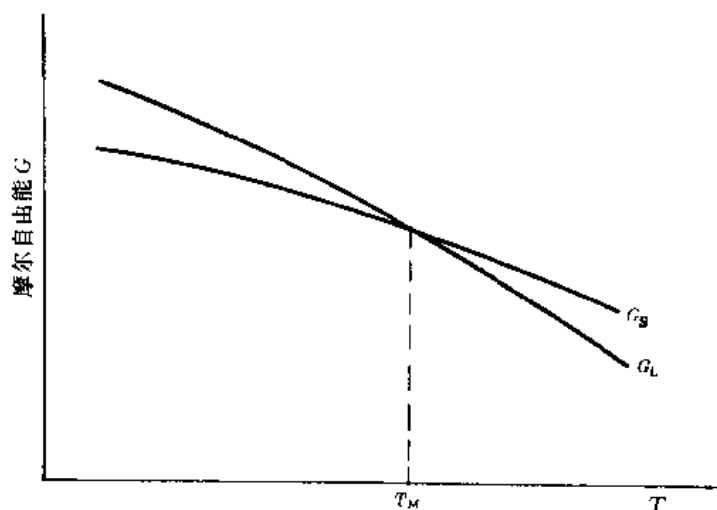


图 5-1 固相与液相的  $G-T$  曲线

根据热力学第二定律,只有引起系统自由能降低的过程才能自发地进行,此时液相有可能进行凝固。在实际中可以看到液相冷却到  $T_M$  以下还保持其亚稳态而不凝固,这一现象叫做过冷。 $T_M$  与过冷液相所处温度  $T$  之差叫做过冷度( $\Delta T = T_M - T$ )。过冷度愈大,固、液二相的自由能差也愈大,液相就愈不稳定,凝固的倾向就愈大。可见固、液二相的自由能差是引起系统进行凝固的热力学驱动力。因此可以说,过冷是凝固的热力学条件。

温度为  $T$  时,固、液二相的摩尔自由能差为

$$\Delta G_v = G_S - G_L = H_S - TS_S - (H_L - TS_L)$$

$$= (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) = \Delta H - T\Delta S \quad (5.4)$$

当  $T = T_M$  时,  $\Delta G_V = 0$

$$\Delta S = \Delta H/T_M \quad (5.5)$$

可以近似地认为凝固时,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  均与温度无关, 将式(5.5)代入式(5.4)可得

$$\Delta G_V = \Delta H\Delta T/T_M \quad (5.6)$$

式中,  $\Delta H$  为凝固潜热, 由系统放出, 因此为负值, 通常其单位为 J/mol。由式(5.6)可以看出, 过冷度愈大, 凝固的驱动力愈大。

### § 5.3 形核过程

凝固过程开始时, 首先总是在液相的某些局部区域出现很小的固相核心, 即晶核, 这就是形核过程, 又称成核过程。然后晶核逐渐长大, 最后完成全部的转变, 这就是晶体长大过程。在晶体长大过程中, 还会形成新的晶核。凝固过程就是形核过程和晶体长大过程的总和。在这一过程中, 液相逐渐减少以至最后完全消失。

20 世纪初, 人们开始用显微镜观察一些透明无机化合物晶体的形核及长大过程, 并测出形核率(单位时间内在单位体积液相中形成的晶核数目)及长大线速度与过冷度的关系。对于晶核的性质, 人们最初认为在显微镜下看到的晶核就是由该物质本身的分子所组成。但是以后的许多研究工作证实这种论点是不正确的。它忽略了物质中的杂质或其它不均匀性(例如容器壁、模壁等)在凝固过程所起的巨大作用。在实际系统中, 不均匀性或多或少总是存在的, 晶核常常围绕或依附这些不均匀处形成, 这种形核过程叫做非均匀形核过程。我们平时所遇到的形核过程几乎都是非均匀形核过程, 但是为了更好地研究非均匀形核过程, 首先需要研究理想均匀系统中的均匀形核过程。在这种过程中, 虽然晶核也是首先在系统的某些局部区域出现, 但是出现的几率到处是一样的。

#### 1. 均匀形核过程

通常把处于过冷的原子团称为晶胚。分析晶胚形成后系统自由能的变化, 可以了解形核的条件和影响形核的因素。对于半径为  $r$  的晶胚, 由式(5.2)和(5.6)可得

$$\begin{aligned} \Delta G &= (4/3)\pi r^3 \Delta G_V / V_S + 4\pi r^2 \sigma \\ &= (4/3)(\Delta H\Delta T/T_M V_S)\pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma \end{aligned} \quad (5.7)$$

式(5.7)表明, 在一定的过冷度  $\Delta T$  下, 系统自由能的总变化仅为晶胚半径的函数。式(5.7)的重要特点是体自由能项与晶胚线尺寸的立方成正比, 而界面能项与晶胚线尺寸的平方成正比, 因而有了尺寸效应, 如图 5.2 所示。图中曲线 1 为体自由能项的变化, 曲线 2 为界面能项的变化, 曲线 3 为曲线 1 与曲线 2 的代数和, 即系统自由能的总变化与晶胚半径的关系。

由曲线 3 可以看出, 当  $r < r^*$  ( $r^*$  为对应于  $\Delta G^*$  时的  $r$  值)时, 界面能项占优势, 因此这种晶胚是不稳定的, 它只能不断地减小, 才能使系统的自由能降低。当  $r = r^*$  时,  $\Delta G = \Delta G^*$ , 只要  $r$  稍为增大,  $\Delta G$  就显著降低。这就表明, 只要晶胚半径达到  $r^*$  或更大时, 它就能稳定地发展, 成为固相的晶核。通常把  $r^*$  称为临界晶核半径。将  $\Delta G$  取极值, 便可求得

$$r^* = -2\sigma V_S / \Delta G_V = -2\sigma T_M V_S / \Delta H \Delta T \quad (5.8)$$

由均匀形核试验得出的过冷度可以计算出界面能值, 将此值代入式(5.8), 就可得出临界

晶核半径与过冷度的关系。图 5.3 为铜的  $r^*$  与  $\Delta T$  的关系。

从式(5.8)和图 5.3 可以看出, 临界晶核半径随过冷度的增大而减小, 将  $r^*$  值代入式

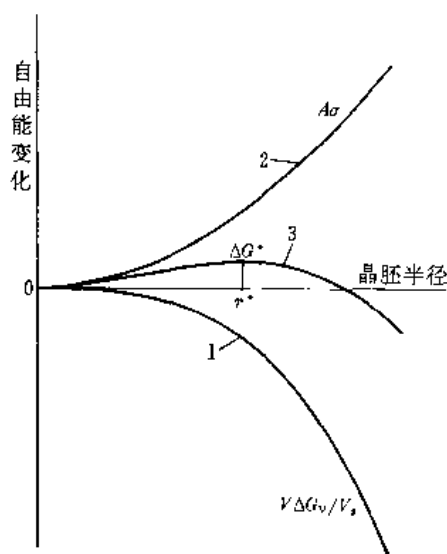


图 5.2 系统自由能的变化与晶胚半径的关系

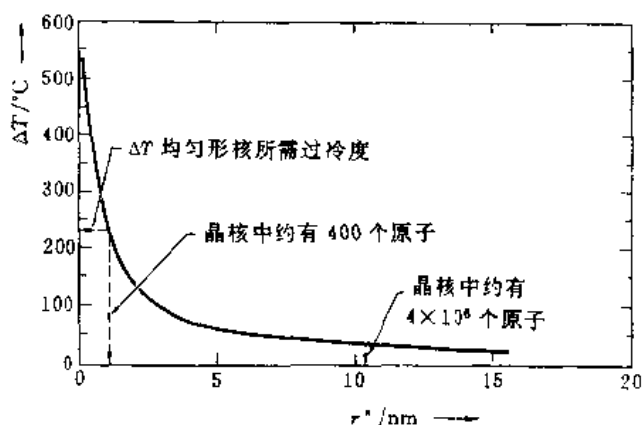


图 5.3 铜的临界晶核半径与过冷度的关系

(5.7), 可得出:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 V_S^2}{\Delta G_V^2} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_M^2 V_S^2}{\Delta H^2 \Delta T^2} = \frac{1}{3} 4\pi (r^*)^2 \sigma \quad (5.9)$$

式中,  $\Delta G^*$  代表形成临界晶核所需克服的能垒, 又称形核功, 其数值等于临界晶核界面能的  $1/3$ , 它是由系统中的能量起伏提供的。当过冷度很小, 临界晶核半径很大时, 就要求系统中有很大的能量起伏。根据统计力学的观点, 偏离平均值愈大的能量起伏, 其出现的几率愈小。因此, 尽管这时凝固过程的热力学条件已经具备, 形核的可能性仍很小。随着过冷度的增大, 临界晶核半径显著减小, 这种尺寸的晶胚出现的几率就大得多, 因为它所需要克服的能垒要小得多。因此, 凝固过程的动力学条件就是在过冷的液相中是否有足够数量的晶胚达到临界尺寸, 使凝固过程能以有用的速率进行。

均匀形核时的形核率可表示为

$$I = B_1 \frac{D_L}{D_{LM}} \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right] = B_1 \frac{D_L}{D_{LM}} \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_S^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT}\right] \quad (5.10)$$

式中,  $B_1$  与临界晶核尺寸及界面能有关,  $D_L$  及  $D_{LM}$  分别为液相在  $T$  及  $T_M$  时的扩散系数, 对于金属,  $D_L/D_{LM} \approx 1$ ,  $B_1$  约为  $10^{33} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ 。

形核率对指数项的变化非常敏感, 对于可察觉出的形核率, 即使  $B_1$  改变几个数量级, 也不会对计算出的过冷度有多大影响。形核率的表达式使  $I$  值在一定过冷度范围内一直非常小, 难以测出, 而当过冷度达到某一临界值后,  $I$  值又急剧增加, 以致于不能用实验的方法测定形核率(见图 5.4(a))。因此, 可以用临界过冷度  $\Delta T_C$  或形核温度  $T$  ( $T = T_M - \Delta T_C$ ) 表征金属的均匀形核特征。

如果液体的扩散系数随着过冷度的增加而显著减小, 如玻璃和聚合物等, 则式(5.10)中的  $D_L/D_{LM}$  项在过冷度较大时将起主导作用。这时, 随着过冷度由零逐渐增大, 形核率由零逐渐增大, 到了某一过冷度时达到最大值, 然后由于扩散系数  $D_L$  显著减小, 形核率开始减小, 一直

到零,如图 5.4(b)所示。

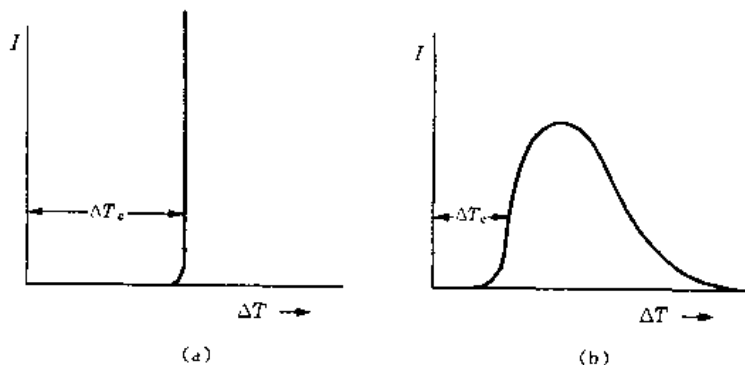


图 5.4 形核率与过冷度的关系示意图

(a) 金属; (b) 玻璃和聚合物

## 2. 均匀形核理论与实验结果的比较

前面曾指出,我们平时遇到的形核过程几乎都是非均匀形核过程,因此早些时人们曾认为不可能有均匀形核过程。

50 年代初,Turnbull 等人将液态金属分成直径只有  $10\ \mu\text{m}$  左右的微滴,使绝大部分微滴中不含有可进行非均匀形核的杂质,这些微滴彼此分离,悬浮在其它不会与之起作用的液体中,这样就有可能排除杂质对形核过程的影响。例如,当微滴的直径为  $10\ \mu\text{m}$  时,  $1\ \text{cm}^3$  的液体大约可以分成  $2 \times 10^9$  (20 亿) 个微滴,如果  $1\ \text{cm}^3$  液体中含有可进行非均匀形核的杂质  $10^8$  个,则 95% 的微滴中将不含有这种杂质。实验结果表明,微滴的形核特性与图 5.4(a) 所示的一致,形核所需的过冷度要比通常大块金属大得多,一般约为熔点  $T_M(\text{K})$  的 18% ~ 20%。一旦微滴在某一临界过冷度形核,它的长大速度是非常大的。此外,微滴可以在小于  $\Delta T_c$  的过冷度下长时间不形核。

60 年代初,一些研究者又成功地使大块金属及合金获得大的过冷度,他们采用的办法是将熔化的金属放在粘滞的玻璃中,不使金属与坩埚壁接触,同时玻璃还可能溶解金属中可作为形核剂的物质。如果使金属在粘滞的玻璃中进行悬浮熔化,可以使金属中的杂质进一步减少,从而获得更大的临界过冷度。

近年来, Perepezko 等将微滴技术做了改进,所得的最大过冷度几乎是早期工作的一倍。他们认为 Turnbull 等所得最大过冷度仍属非均匀形核过程,同时并指出,  $\Delta T_c$  应由  $0.2 T_M$  提高到  $0.33 T_M$  左右。对于不同的试验中  $\Delta T_c$  的差异,Turnbull 推测可能有以下三方面的原因:① 微滴表面的涂层,不论是玻璃态还是晶态,由于不同的热收缩,会产生足够的应力,使热力学平衡温度发生变化;② 微滴的进一步细化会使  $\Delta T_c$  显著增加;③ 有些杂质含量少到对  $T_M$  没有明显的影响,但却可能使  $\Delta T_c$  有明显的变化,因此,还有许多问题有待进一步研究解决。

## 3. 非均匀形核过程

为了便于分析,假设晶胚 S 依附的基底为平面 C,且 S 的形状为被平面 C 切割的、半径为  $r$  的球体的一部分,又称球冠,  $\theta$  为晶胚与基底的接触角(见图 5.5)。令  $\sigma_{LS}$  代表液相与晶胚之间的单位面积界面能,  $\sigma_{LC}$  代表液相与基底之间的单位面积界面能,  $\sigma_{SC}$  代表晶胚与基底之间的单位面积界面能,在晶胚、液相和基底的交界处,表面张力的平衡条件为

$$\sigma_{LC} = \sigma_{SC} + \sigma_{LS}\cos\theta \quad (5.11)$$

当晶胚 S 依附在基底 C 上后, 系统自由能的总变化为

$$\Delta G_{\text{非}} = V\Delta G_V/V_S + \Sigma A\sigma \quad (5.12)$$

式中  $\Sigma A\sigma = (A_{LS}\sigma_{LS} + A_{SC}\sigma_{SC}) - A_{SC}\sigma_{LC}$

$V$  为球冠体积,  $V = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ ;

$A_{LS}$  为球冠表面积,  $A_{LS} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ ;

$A_{SC}$  为球冠底面积,  $A_{SC} = \pi(r\sin\theta)^2$ ;

利用式(5.11)关系, 可得

$$\Sigma A\sigma = \pi r^2\sigma_{LS}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (5.13)$$

代入式(5.12)后可得

$$\Delta G_{\text{非}} = \left[ \frac{\pi r^3 G_L}{3V_S} + \pi r^2\sigma_{LS} \right] (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (5.14)$$

将  $\Delta G_{\text{非}}$  取极值, 便可求得

$$r_{\text{非}}^* = -2\sigma_{LS}T_M V_S / \Delta H \Delta T \quad (5.15)$$

将  $r_{\text{非}}^*$  代入式(5.14), 便可得

$$\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G^* \left[ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right] = \Delta G^* f(\theta) \quad (5.16)$$

虽然  $r_{\text{非}}^*$  与  $r^*$  在数值上相同, 但是前者的晶核仅仅是球体的一部分, 所包含的原子数目少得多。再看式(5.16), 当  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  时,  $f(\theta) < 1$ , 即  $\Delta G_{\text{非}}^* < \Delta G^*$ 。因此, 非均匀形核所需克服的能垒总是小于均匀形核所需克服的能垒, 而且  $\theta$  值愈小,  $\Delta G_{\text{非}}^*$  也愈小。当  $\theta$  值为  $0^\circ$  和  $180^\circ$  时,  $\Delta G_{\text{非}}^*$  分别为零及  $\Delta G^*$ , 这是两个极端的情况: 前者相当于基底 C 本身就已经是一个晶核, 因此不需要再有一个形核过程; 后者则相当于均匀形核过程, 因为此时  $\sigma_{SC}$  值已很大, 液相已无法依附在这种表面形核。

非均匀形核时, 形核率可表示为

$$I_{\text{非}} = B_1' \frac{D_L}{D_{LM}} \exp \left[ - \frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_S^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right] \quad (5.17)$$

式中,  $B_1'$  与临界晶核尺寸、界面能及  $n_s'$  有关,  $n_s'$  为单位体积液相中基底表面原子数。  $B_1'$  与  $B_1$  只差一个因子  $n_s'/n$ 。已知对于金属,  $B_1$  约为  $10^{33} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_L/D_{LM} \approx 1$ , 式(5.17)可写成:

$$I_{\text{非}} = \frac{n_s'}{n} 10^{33} \exp \left[ - \frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_S^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right] \quad (5.18)$$

式(5.18)与式(5.10)类似, 主要的差别是形核功减小了, 减小的量与接触角  $\theta$  有关。同时还可以看到, 形核率与  $n_s'$  成正比, 也就是与非均匀晶核的表面积成正比。图 5.6 示意地给出金属中含有不同效能的形核剂时, 形核率与过冷度的关系。图中曲线 3 为均匀形核, 曲线

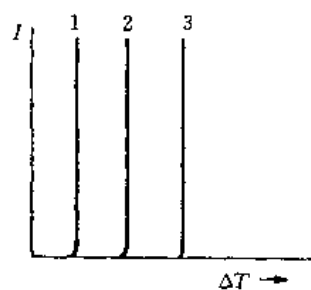


图 5.6 金属的形核率与过冷度的关系示意图  
1, 2 为非均匀形核。

#### 4. 晶粒细化剂

金属中的杂质以及模壁对形核过程的巨大影响广泛用于生产实际中。通常都希望铸锭具有细晶粒组织(特别是一些高强度合金铸锭),以改善其变形加工性能。此外,细晶粒铸件具有较高的强度和延性。因此,在铸锭或铸件的生产中,常常有意在液态金属中加入一些能促进非均匀形核的物质,或在模壁上涂刷一些上述物质,这种物质叫做晶粒细化剂或形核剂。

根据非均匀形核理论,一个有效的晶粒细化剂应当能使晶胚与基底之间具有较小的接触角,由式(5.11)可知, $\sigma_{LC}$ 与 $\sigma_{SC}$ 的差别较大时, $\theta$ 角就较小。随着晶胚与基底点阵错配度的减小和化学亲和力的增加, $\sigma_{SC}$ 应减小。此外,一个有效的晶粒细化剂在液态金属中应尽可能稳定并具有最大的表面积和最佳的表面特性(例如比较粗糙或有凹坑)。目前对于 $\sigma_{LC}$ 的了解还不多,注意力主要集中在点阵错配度对 $\sigma_{SC}$ 的影响上。人们发现,随着固相与形核剂点阵错配度的增加,非均匀形核所需的过冷度也增加。

对于许多工业合金,都有行之有效的晶粒细化剂。实验结果表明,选用适宜的晶粒细化剂,可以使非均匀形核所需的过冷度只有 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。不过这些晶粒细化剂目前还都是通过反复试验研制出来的,因为虽然我们现在对非均匀形核的一般规律已经比较清楚,但是目前还不能根据形核剂在化学、晶体结构和几何形状等方面的特性来预测其形核能力。

### § 5.4 晶体的长大

纯物质晶体自熔体的长大过程就是原子不断地从液相叠放在晶体上的过程。这一过程进行的方式和快慢程度主要取决于固、液相界面的结构,而决定固、液相界面结构的基本因素是熔化熵,通常考虑的量的比值 $\Delta S/k$ ,即 $\Delta H/kT_M$ 。

对于金属和某些其它物质(如 $\text{CBr}_4$ ), $\Delta H/kT_M \approx 1$ ,这时固、液相界面为粗糙界面,又称扩散界面或非小平面界面。液相到固相的过渡包括几层原子面,在界面的范围内,原子排列的规则性随着靠近完全是晶态一侧而逐渐增加,熔化潜热的释放也逐渐完全,如图5.7(a)所示。

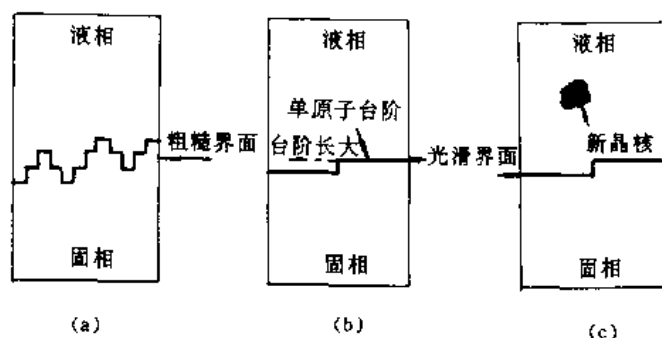


图 5.7 按  $\Delta H/kT_M$  划分的三种长大机制示意图

(a)  $\Delta H/kT_M \approx 1$ ; (b)  $\Delta H/kT_M \approx 3$ ; (c)  $\Delta H/kT_M > 10$

界面上绝大多数的原子位置都可供来自液相原子的叠放,因此界面的推进或多或少是比较均匀的,在宏观尺度上,固、液相界面比较平整。晶体的这种长大机制又称为连续长大或均匀长大机制。金属的固、液相界面与此类似,根据理论估算,长大速率 $v$ 可用下式表示,即

$$v = k \Delta T \quad (5.19)$$

式中,  $k$  为反应速率常数, 其数值较大(见图 5.8)。在金属系统中, 长大速率很高, 铸件的凝固速率取决于系统的散热速率。

$\Delta H/kT_M$  值在 3 左右的物质包括半金属, 如硅与锗, 以及许多无机与有机化合物。由于熵值较高, 在某一给定位置, 只有少量原子参与往界面的叠放过程, 因此界面在原子尺度上比较光滑, 又称小平面界面(见图 5.7(b)), 这些小平面多由低指数晶面组成。来自液相的原子一般都叠放在界面的台阶和折接处, 台阶的高度为一个原子厚, 叠放在这里的原子将释放出所有的熔化潜热, 从而降低其能量。因此, 台阶将横向扫过界面, 这种长大机制称为横向长大或不均匀长大机制。根据理论估算, 在有螺位错的情况下, 不均匀长大的长大速率可用下式表示, 即

$$v = k'(\Delta T)^2 \quad (5.20)$$

式中的反应速率常数  $k'$  要比式(5.19)中的  $k$  小得多(见图 5.8)。

对于像高聚物和其它复杂物质的结晶,  $\Delta H/kT_M$  值很高(见图 5.8), 不仅有小平面界面长大, 而且还会发生竞争性形核(见图 5.7(c))。这时反应速率常数足够低, 使固、液相界面前沿达到能反复进行形核的过冷度, 总的凝固进程主要取决于形核率而不是长大速率。

金属凝固时, 固、液相界面的稳定性与液相中的温度梯度密切相关。为了简化凝固条件, 可将金属放在一个水平细长模子中并在单向散热条件下进行凝固, 界面处的过冷度(又称动态过冷度)为  $\Delta T_k$ 。大多数情况下, 液相具有正温度梯度(见图 5.9(a)), 这时比较平整的粗糙界面是稳定的。如果在界面的某个地方产生一个小凸起伸入到液相中, 该处的过冷度小于  $\Delta T_k$ , 这部分固相的长大速率就要缓慢下来, 直到这部分界面恢复平整。

如果在特殊条件下使液相具有负温度梯度(见图 5.9(b)), 偶面伸入到液相中的小凸起部分将处于比界面更大的过冷状态, 既有利于长大, 又有利于凝固潜热的散发, 这样就形成了一个枝芽。随着枝芽的形成而放出的凝固潜热, 又提高了与枝芽相邻液相的温度。因此, 类似的枝芽只能在一定距离之外形成。这样便形成了互相平行而间距又几乎相等的枝芽, 这就是枝晶的主轴, 又称一次分枝。由于在垂直于一次分枝的方向液相也具有负温度梯度, 因此又促使在一次分枝上长出二次分枝(见图 5.10), 最后将形成一个具有多次分枝的枝晶。当枝晶长大放出的潜热使其周围液相的温度升高到熔点时, 枝晶即停止生长。剩下的液体只能通过已凝固的固相散出其热量才能进行凝固, 这就相当于液相具有正温度梯度时的长大方式, 即平整的固、液界面逐渐穿过已形成的枝晶骨架向液相推进, 也就是填补枝晶空隙阶段。这一阶段要比枝晶长大时慢得多, 例如纯锡经  $2^\circ\text{C}$  过冷, 枝晶主轴的长大速率为  $0.07\text{ cm/s}$ , 而固、液界面的

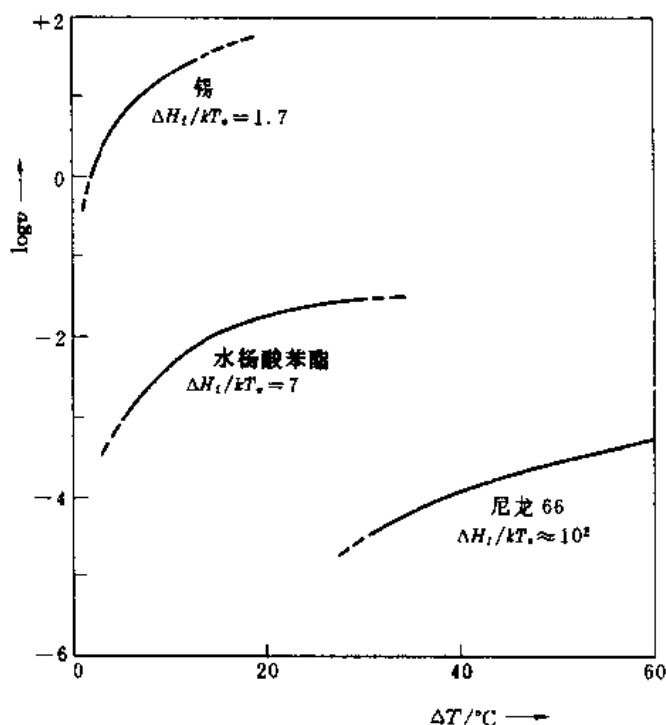


图 5.8 上图中三类物质的典型长大速率

推进速率仅为  $0.006 \text{ cm/s}$ 。

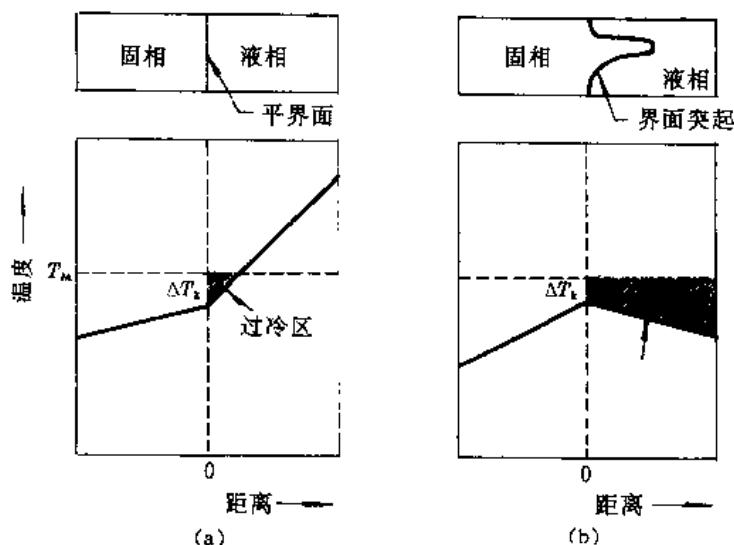


图 5.9 纯金属凝固时液相中的温度分布  
(a) 正温度梯度; (b) 负温度梯度

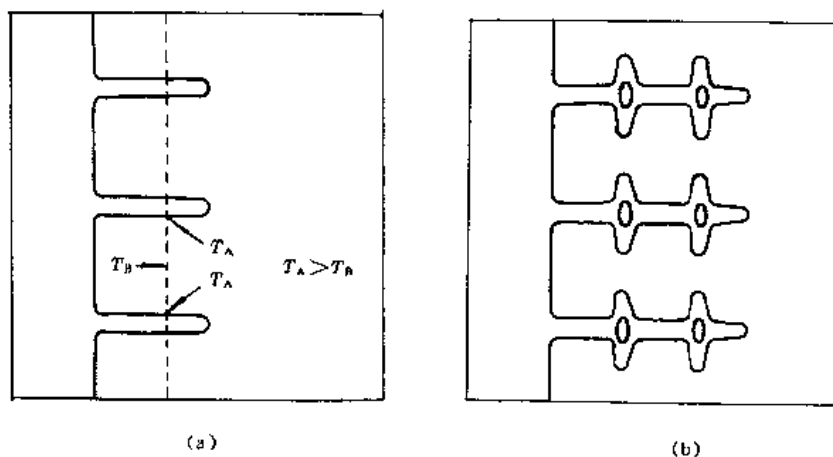


图 5.10 枝晶成长示意图

纯金属凝固时以枝晶方式长大的分数  $f$  可用下式估算, 即

$$f = c \Delta T / \Delta H \quad (5.21)$$

式中,  $c$  为液相的比热,  $\Delta H$  为凝固潜热。例如纯铜的  $\Delta H$  为  $1628 \text{ J/cm}^3$ , 比热为  $4.4 \text{ J/cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ , 均匀形核时的最大过冷度为  $236^\circ\text{C}$ , 代入上式可行  $f=0.638$ ; 如果  $\Delta T=10^\circ\text{C}$ , 则  $f=0.027$ 。通常不可能使纯金属按照枝晶方式进行凝固的量超过其总量的 10%。

实验证明, 枝晶的不同分枝之间最大会有  $3^\circ \sim 4^\circ$  的取向差, 这是由于在枝晶形成的初期, 这些分枝比较细而且强度很低, 加上液体中的对流都会使这些分枝移动或产生变形。

如果液体的补给充分, 金属的纯度也较高, 枝晶最后将长成一个致密的晶粒, 不论用显微分析或宏观分析的方法, 都看不到这种晶粒内的枝晶组织。如果液体的补给不充分, 就可以看到明显的枝晶组织, 如图 5.11 所示, 这是在一个低碳钢锭中心缩孔处看到的扫描电子显微镜照片。





图 5.11 低碳钢锭中心缩孔处的枝晶组织(7×)

## § 5.5 铸锭的组织

金属凝固后的晶粒一般比较粗大,用宏观方法往往就可以显示出它的晶粒组织。图 5.12 为典型的铸锭横剖面宏观组织示意图。通常铸锭的晶粒组织由三个区域组成:最外层由细小的等轴晶粒组成,即细晶粒区;接着是垂直于模壁、长而粗的柱状晶粒区;中心部分也是由等轴晶粒组成,但是比表层的晶粒大,这个区域叫做等轴晶粒区。细晶粒区总是很薄的一层,对性能的影响很小。

根据凝固条件的不同及其它因素的影响,有时只能见到一个或两个晶粒区。例如,不锈钢锭通常只有柱状晶粒区,而没有中心等轴晶粒区,细晶粒区也很薄或没有;而经过晶粒细化处理的铝合金铸锭,其组织全部是等轴晶粒。

当液态金属浇入温度远低于其熔点的铸模时,与模壁接触的一层液体的温度迅速低到熔点以下,因而可以大量地形核,并长大成为表层的细晶粒区。

通常这些晶粒没有一定的取向,但是晶体沿不同方向的长大速率并不一样,只有那些长大速率最大的方向与铸锭散热方向平行的晶粒才能得到优先的发展,结果便形成了比较粗大的柱状晶粒。由于铸锭的散热方向垂直于模壁,因此柱状晶粒沿着垂直于模壁的方向长大。柱状晶粒的宽度通常比细晶粒区的晶粒大 5~10 倍。柱状晶粒之间的取向几乎是一致的,这一现象叫做择优取向。对于立方系金属,长大方向为 $\langle 100 \rangle$ ,对于密排六方金属,长大方向为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 。

对于铸锭中心部分等轴晶粒区形成的解释,过去曾认为当液态金属的温度趋于均匀并略低于熔点时,就有可能普遍进行均匀形核,也就是说,铸锭中的每一个晶粒都是通过形核及长大得到的。实际上,这种情况只有当液态金属含有强形核剂时才是正确的。现在已有充分的

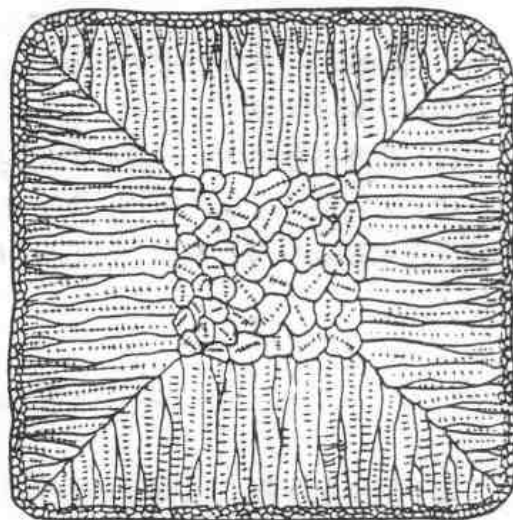


图 5.12 铸锭晶粒组织示意图

试验根据证实,晶粒增殖是铸锭中数量众多的晶粒的重要来源,而晶粒增殖主要是由于枝晶臂的重熔造成的。枝晶臂的重熔是在枝晶的粗化过程中产生的,在已形成的枝晶臂中,曲率半径较小的更不稳定而会熔化,另一些则可以继续长大,因此重熔的驱动力是表面能的减小。图 5.13 为枝晶粗化过程示意图,图中由(a)到(d)为同一位置,可以看出在这一过程中许多较小的分枝消失,而一些较大的分枝则长大。

由于重熔而与枝晶主干分离的分枝一旦被带到稍有过冷的液体中,就可以不经过形核而进行长大。这里,对流起了极好的作用,它不仅能输送枝晶臂,还可以散发液体中的过热,使枝晶臂到达该处时就有条件继续长大。此外,浇注时在液态金属中产生的涡流也会在固、液相界面处产生热脉冲,加速了枝晶臂的熔化。对流对铸造金属晶粒大小的重要作用已为许多试验所证实。当对流作用减弱时,晶粒尺寸就较大,柱状晶粒也容易得到发展。如果没有对流,即使散热速率很高,铸锭外层的细晶粒区也不会形成。

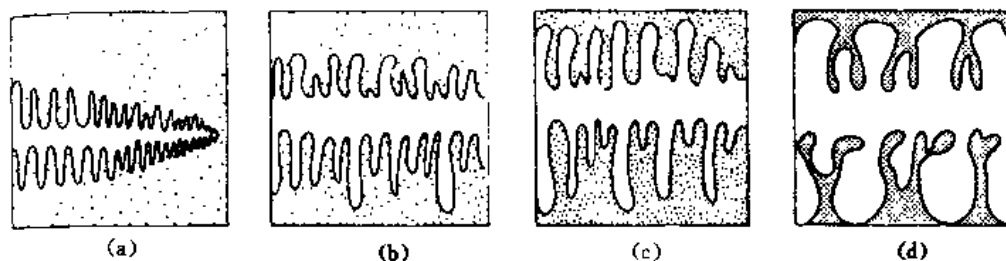


图 5.13 枝晶粗化过程示意图

一般情况下,常常要求铸锭及铸件具有细小的等轴晶粒区。目前,细化铸锭晶粒的途径不外有以下两类办法:

- (1) 在液态金属中加入晶粒细化剂。
- (2) 加强液态金属在凝固过程中的流动,例如,使金属在凝固过程中作变向的旋转运动;将金属在电磁场中进行凝固;往液态金属中吹入惰性气体的气泡;使金属在振动作用下进行凝固。

## § 5.6 单晶体的凝固

几乎所有的工程晶体材料都是由许多晶粒所构成,因此这些材料都是多晶体。但是也有少数晶体材料只包含一个晶粒,也就是单晶体,例如晶体管和某些二极管等固态电子元件就是用半导体元素和化合物的单晶体制成的。在这些应用中要求使用单晶体,因为晶界会破坏用半导体材料做成的器件的电性能。

在制备单晶体时,凝固必须只围绕一个晶核进行,不能再产生由其它晶核长出的晶体。为了做到这一点,固液界面的温度应当略低于固体的熔点,同时液相温度必须超过相界面温度。为了造成这一温度梯度,凝固潜热必须从正在凝固的固态晶体散出。晶体的长大速率必须缓慢,以使固液界面温度略低于熔点。

直径为 100~150 mm 的硅单晶已经可以进行工业规模的生产,用来制造半导体器件。常用的一种高质量(缺陷尽可能少)单晶硅生产方法是 Czochralski 方法,图 5.14 为其示意图。将高纯度多晶硅放在一个不会起反应的坩埚中,使其温度保持在略高于熔点的温度下,然后将

一个高质量并具有所需取向的硅籽晶在不停的旋转过程中下降进入熔体。籽晶的部分表面在液体中熔化以去除其外层应变区并产生一个能使液体在其上凝固的表面。然后籽晶继续旋转并缓慢地从熔体中升起,使坩埚中的液态硅附着籽晶并在籽晶上长大,产生一个直径大得多的单晶硅。

单晶硅制备好以后,首先磨成精确的直径,然后切成厚度约为 1 mm 的薄片。薄片经过化学腐蚀和一道道愈来愈细的磨料抛光后,最终得到没有划痕的镜面光洁度,这种薄片就可以用来制造半导体器件。

还有其它制备单晶体的方法,但是 Czochralski 法是半导体工业中使用的最重要的一种方法。除了生产硅薄片外,单晶体还有其它的用途,例如,单晶体在力学性能研究中很有用,因为这时晶界和不同取向晶粒的影响消除了(详见第八章)。

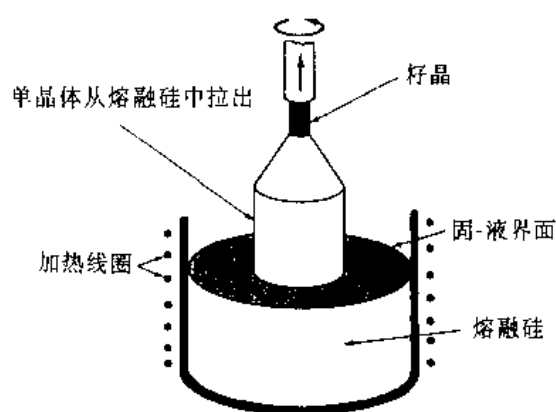


图 5.14 用 Czochralski 法制备单晶硅的示意图

## § 5.7 玻璃态与金属玻璃

当液相冷却到其凝固温度时,一般会通过结晶过程转变为晶体。有些液体则由于分子结构复杂或动力学迟缓等原因而不能结晶,形成一种称为玻璃的坚硬结构。对于有可能进行结晶的材料,决定液体冷却时是否能结晶或形成玻璃的主要因素有两个。首先,如果冷却速率足够高,任何液体原则上都可以转变为玻璃。其次,如果晶体结构的基元很难由液相形成,结晶就会延缓而有利于玻璃的形成。金属、陶瓷和聚合物在这方面有本质上的差别。金属晶体的基元只包含几个原子,而且大多只有一个原子,因此很容易进行结晶。陶瓷晶体一般比较复杂,特别是能形成三维网络的  $\text{SiO}_2$ 。尽管大多数陶瓷材料可进行结晶,形成玻璃也是常见的。最后,长链高分子的结晶在结构上有以下两个困难:(1) 难得会有简单的基元;(2) 已有链段在既不使键断开也不重新形成的条件下进行重排,只能通过所有各链段的缓慢扩散来完成。而在金属和陶瓷中,某一给定原子可以相当容易地将与一个相邻原子的键传递给另一个。因此,大多数聚合物容易形成玻璃,结晶只起次要的作用。

金属玻璃的存在可以说明玻璃形成过程的普遍性。在目前可以达到的冷却速率条件下,没有一个纯金属能成为玻璃,一般认为这是由于液相很容易转变成简单的晶体结构。然而,如果液体是由尺寸相差很大的两个或更多金属组成的合金时,结晶过程就比较困难,如果将液体急冷( $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ ),在有些情况下就可阻止结晶。模冷技术是常见的一种急冷技术,它的特点是使熔体流与旋转或固定的、导热良好的金属冷模迅速接触而冷却凝固,冷速可达  $10^6\text{ K/s}$  以上。获得金属玻璃的另一个方法是真空沉积在冷却到约 80K 的基础上。纯金属在这种条件下仍然会结晶,但是适当的合金确实可形成玻璃,有些到了室温仍然稳定。铜银系就是一个例子,这两个金属的固溶度均在 8% 左右。因此,如果银、铜各占一半的合金从液态慢冷下来,将会形成两个晶态相。如果将同一合金进行真空沉积,就会形成一种亚稳态金属玻璃,它的金属电导率相当于液态合金曲线的外推值。当这个玻璃相在 380 K 加热半小时,其结构就转变为

亚稳态面心立方的固溶体。只有当加热到 500 K 时才会形成平衡态的两相结构。许多非金属元素如 S, Se, Ge, Si 等, 在适当条件下可形成玻璃相。

## § 5.8 点 缺 陷

晶体中的点缺陷又称零维缺陷, 这种缺陷在三维方向上的尺寸都很小, 约为几个原子间距。图 5.15 为纯元素晶体结构中的两种简单的点缺陷示意图, 图(b)为空位, 即在原子应该占据的位置出现空缺, 又称 Schottky 缺陷; 图(a)为间隙原子, 即晶体中的原子跳入正常结构的间隙, 同时也产生了一个空位, 这种缺陷又称 Frenkel (Френкель) 缺陷。由于间隙原子造成的点阵畸变太大, 这种缺陷不会自然形成, 但是通过辐照却可以将其引入晶体中。此外, 固溶体中置换溶质原子或间隙溶质原子造成的点阵畸变也属于点缺陷。

空位可以通过与其邻居交换位置而移动, 这一过程对于原子在固态(特别是在较高温度、原子的能动性较大时)的扩散是重要的, 本节将集中讨论空位。

空位的存在使其周围原子间的作用力失去平衡, 因而需要向空位偏移, 并在空位周围形成了拉应力场, 也就是说, 引起了点阵畸变。点阵畸变使晶体的内能升高, 但同时也使晶体结构的混乱程度增加, 即熵值增大。由热力学的亥姆霍兹自由能公式  $F = U - TS$  可以看出, 一定数量的空位可能会使晶体的自由能降低, 于是在 0K 以上的任何温度, 都有一个对应于自由能最小的空位浓度, 又称作空位的平衡浓度。可见, 一定数量的空位可以使晶体处于平衡状态, 因此这是热力学平衡缺陷, 这个特点正是点缺陷与其它缺陷的重大区别。

利用统计热力学的方法可以计算空位的平衡浓度。假设温度为  $T$  时, 在  $N$  个原子的晶体中有  $n$  个空位(为了简便, 假定没有其它缺陷), 若一个空位的形成能为  $\Delta E_v$ , 则内能的增量为  $n\Delta E_v$ 。此外, 在没有空位时, 原子的排列方式只有一种, 而形成  $n$  个空位后, 原子排列方式的数目, 即微观状态的数目增加到  $\Omega$ , 而

$$\Omega = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

因此, 整个晶体的组态熵为

$$S_C = k \ln \Omega \quad (5.22)$$

式中,  $k$  为 Boltzmann 常量, 由此可以得出组态熵的增量为

$$\Delta S_C = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

利用 Stirling 近似公式, 当  $x$  很大时

$$\ln x! \approx x \ln x - x$$

因此

$$\Delta S_C = k [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]$$

空位还改变了周围原子的振动频率, 使振动熵增加, 若一个空位引起的振动熵增量为

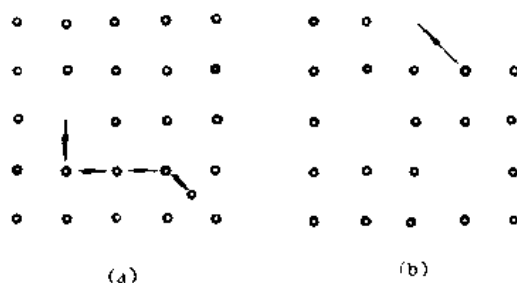


图 5.15 晶体中两种简单点缺陷示意图

(a) Frenkel 缺陷; (b) Schottky 缺陷

$\Delta S_V$ , 则振动熵的总变化为  $n\Delta S_V$ 。

因此, 空位使晶体自由能的变化为

$$\begin{aligned}\Delta F &= n\Delta E_V - T(\Delta S_C + n\Delta S_V) \\ &= n(\Delta E_V - T\Delta S_V) - kT[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n]\end{aligned}$$

平衡时自由能最小, 即  $(\partial\Delta F/\partial n)_T = 0$ , 由此可得

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta S_V}{kT}\right)$$

由于  $N \gg n$ ,  $\frac{n}{N-n} \approx \frac{n}{N}$  因此空位的平衡浓度可写成

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right)\exp\left(\frac{\Delta S_V}{kT}\right) = A\exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right) \quad (5.23)$$

式中,  $A$  为由振动熵决定的系数, 其值约在  $1 \sim 10$  之间。

式(5.23)表明空位的平衡浓度与温度和形成能之间成指数关系。例如铜的空位形成能为  $0.9\text{eV}$ , 相对原子质量为  $63.5$ ,  $1000^\circ\text{C}$  时的密度为  $8.4\text{ g/cm}^3$ , 试求铜在  $1000^\circ\text{C}$  时每立方米的平衡空位数(计算时假定式(5.32)中的  $A$  为  $1$ )。首先应计算出每立方米的铜原子数  $N$ :

$$N = 6.023 \times 10^{23} \times 8.4 \times 10^6 / 63.5 = 8.0 \times 10^{28} (\text{m}^{-3})$$

然后计算  $1000^\circ\text{C}$  ( $1273\text{ K}$ ) 时的平衡空位数  $n$ :

$$n = N\exp(-0.9/8.62 \times 10^{-5} \times 1273) = 2.2 \times 10^{25} (\text{m}^{-3})$$

由此可得出空位平衡浓度为

$$n/N = 2.2 \times 10^{25} / 8.0 \times 10^{28} = 2.75 \times 10^{-4}$$

同理, 还可计算出  $1080^\circ\text{C}$  (接近熔点) 时的平衡空位浓度为  $4.45 \times 10^{-4}$ 。

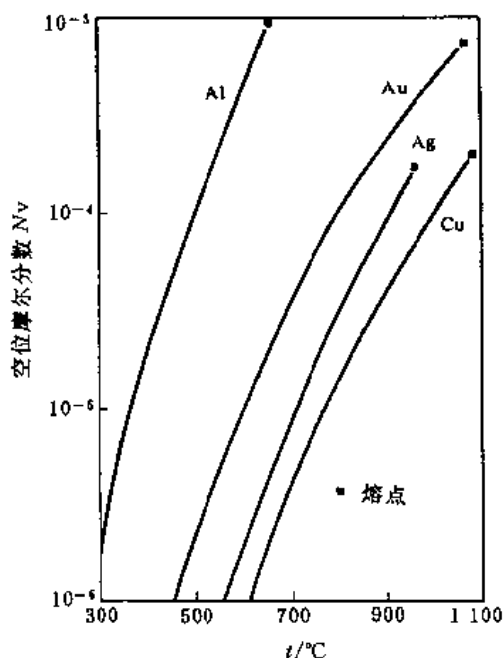


图 5.16 几种金属的空位平衡浓度与温度的关系

尽管很难用直接方法研究金属中的空位, 但是可以通过测定某些物理性能的变化得出空位浓度, 例如 Simons 和 Balluffi 证明:

$$\frac{n}{N} = 3\left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}\right)$$

式中,  $\Delta l/l$  和  $\Delta a/a$  分别为长度和点阵常数的变化 (均以  $20^\circ\text{C}$  为参考点)。图 5.16 所示为用上述方法测出的铝、金、银、铜的空位平衡浓度与温度的关系。对于高纯铝 (99.995%), 可以得出

$$\frac{n}{N} = \exp(2.4)\exp(-0.76/kT)$$

空位的产生主要靠原子跳到界面或位错等缺陷处, 因此这些缺陷是产生空位的源泉。在晶体中引入更多空位的方法还有塑性变形、从较高温度快冷到较低温度以截留空位、高能粒子 (如中子) 的轰击。空位对金属的性能和许多与扩散有关的过程起重要的作用。

在离子晶体中, 由于要维持电的中性, 点缺陷更加复杂。当离子晶体中有两个电荷相反的离子产生空缺, 就形成了一个阳离子-阴离子双空

位,这种缺陷称为 Schottky 缺陷。如果一个阳离子跳到离子晶体的空隙位置,就在正常的离子位置出现了一个阳离子空位,这种空位-间隙原子对称为 Frenkel 缺陷,如图 5.17 所示。当离子晶体中出现以上两种缺陷时,电导率会增加。

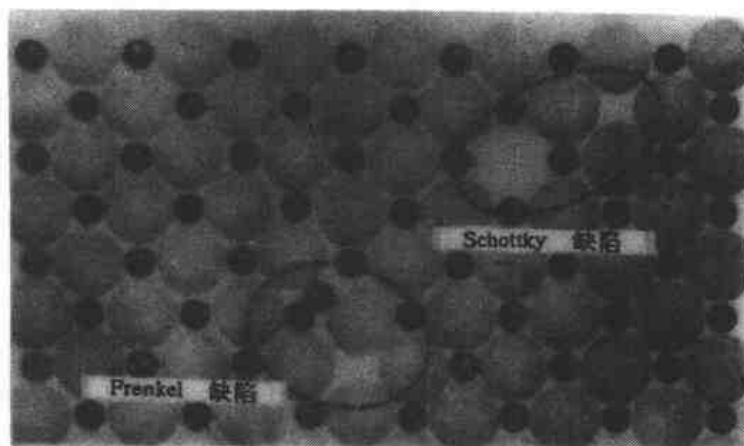


图 5.17 离子晶体中的 Schottky 缺陷和 Frenkel 缺陷示意图

当有些陶瓷材料中的一种离子存在两种价态时,分子式就不能保持理想比值,FeO 就是一个例子,这里铁离子可以有  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  两种价态,其相对数量取决于温度和可得到的氧。为了保持电的中性,每形成两个  $\text{Fe}^{3+}$  离子就必须形成一个  $\text{Fe}^{2+}$  空位,这时分子式就应当用  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  表示,其中  $x$  是一个远小于 1 的可变分数。例如含 52% O(原子百分比)的 FeO 可写成  $\text{Fe}_{1-0.077}\text{O}$ , 1 mol 的质量为  $55.8 \times 0.923 + 16 = 67.5$  (g), 包含有  $6.023 \times 10^{23}$  个分子,其中有相同数目的氧离子,因此有  $6.023 \times 10^{23}/4$  个晶胞,每个晶胞的体积为  $(0.429 \times 10^{-7})^3 \text{cm}^3$ , 由此可得出  $\text{Fe}_{1-0.077}\text{O}$  的密度为  $5.68 \text{ g/cm}^3$ 。如果取 100 个原子,则  $\text{O}^{2-}$  离子有 52 个,铁离子有 48 个,若其中  $\text{Fe}^{3+}$  离子有  $y$  个,则  $\text{Fe}^{2+}$  离子有  $48 - y$  个,为了保持电的中性,应当有  $3y + 2 \times (48 - y) = 2 \times 52$ , 解得  $y = 8$ , 因此  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 5$ 。

## § 5.9 线缺陷(位错)

晶体中的线缺陷又称一维缺陷,这种缺陷在一个方向上的尺寸很大,另外两个方向上的尺寸很小,线缺陷的具体形式就是各种类型的位错。位错对晶体生长、塑性变形和断裂、强度和塑性、扩散和相变以及许多其它物理、化学性质都有重要的影响。

### 1. 刃型位错

位错是一种特殊的原子排列组态,这种组态使它具有很重要的特性。根据几何结构的不同,位错可以分为刃型位错和螺型位错两种基本类型。

如果将理想晶体沿 ABCD 面(见图 5.18(a))切开并使晶体上部相对于下部移动一个原子间距,然后再将切开处接好,这时就形成了一个刃型位错,即在 AD 线上出现了一排多余的半原子面,就好像在这里插入了一个半原子面(见图 5.18(b))。在晶体上半部,由于有多余的半原子面,使原子间距缩短,所以存在压应力;而在晶体下半部,由于原子间距增大而受到张应力。同时可以看出,点阵畸变相对于半原子面是左右对称的;在位错中心 AD 处,点阵畸变最严重,离位错越远,畸变越小,直到恢复规则排列。通常把点阵严重畸变区称为位错的核心。

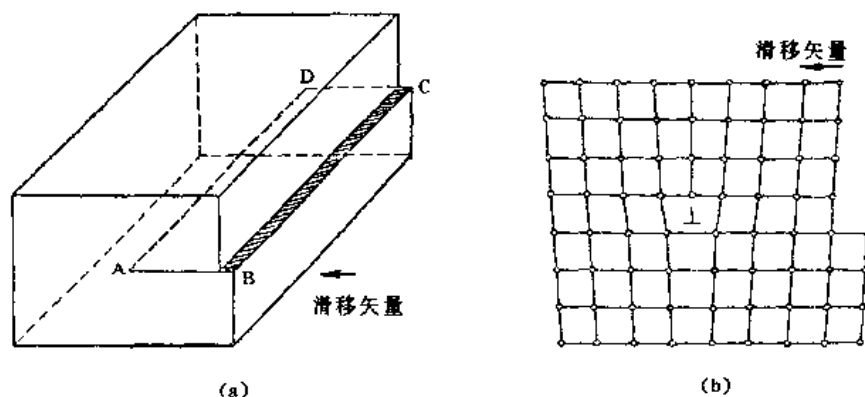


图 5.18 简单立方结构晶体中的刃型位错

(a) 位错的形成; (b) 原子排列

由于这个区域是以位错线为中心、直径约为 3~4 个原子间距、长度约为几百到几万个原子间距的细长“管道”，所以可以把位错看成是一种线缺陷，但是不应该把位错线看成是一条几何上的线。

当多余半原子面在晶体的上半部时，称为正刃型位错（符号为  $\perp$ ）；反之，则为负刃型位错（符号为  $\Uparrow$ ）。显然，正与负是相对的，当晶体以位错线为轴旋转  $180^\circ$  后，正负号就改变了。但是对于同一晶体中的不同刃型位错来说，正负号可以清楚地表达它们的相对关系。

## 2. 螺型位错

如果将理想晶体沿 ABCD 面（见图 5.19(a)）切开并使晶体上下两部分相对移动一个原子间距，然后再将切开处接好，这时就形成了一个螺型位错，图 5.19(b) 为其顶视图，图中的“·”

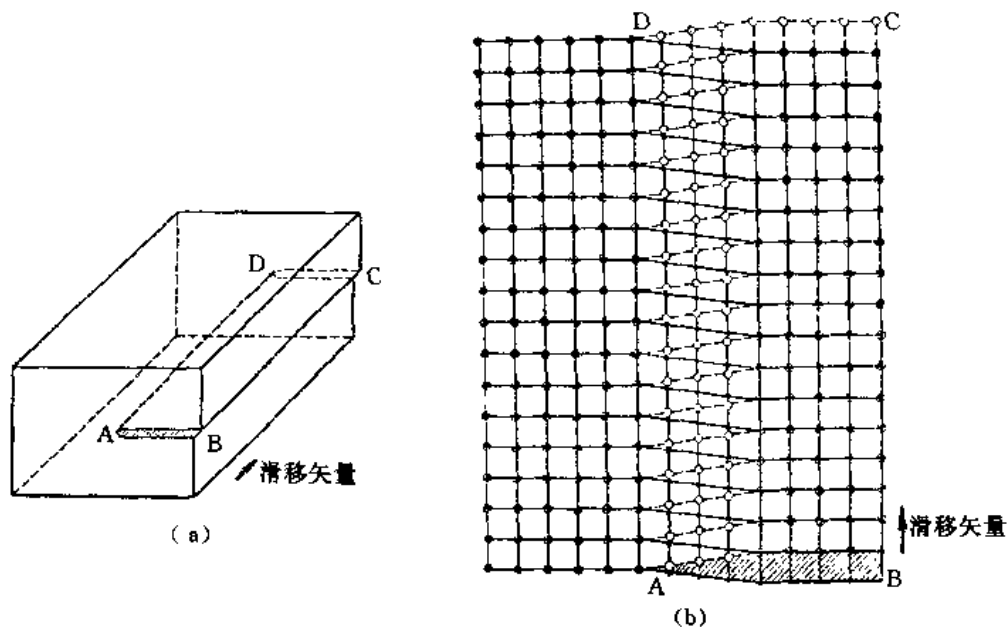


图 5.19 简单立方结构晶体中的螺型位错

(a) 位错的形成; (b) 原子排列

和“·”分别代表 ABCD 面上、下两部分晶体的原子。由图可以看出，AD 线周围产生了弹性畸变，形成了一个上下层原子位置不吻合的过渡区，此区中一组原来与位错线垂直的平行晶面，被扭成以 AD 为轴贯穿起来的螺旋面，在这些面上如果按顺时针方向依次连接原子，则每绕位

错线走一周就会沿 AD 方向前进一个原子间距。可见,位错线周围的原子是按螺旋形错排的,因此称为螺型位错。螺型位错线总是直线,它也是以 AD 线为中心的“管道”。由于螺型位错没有多余的半原子面,所以只产生剪切畸变,不会引起体积的胀缩,离位错线越远,畸变越小。

螺型位错有左、右之分,凡旋转与前进方向符合右手螺旋定则(以拇指代表前进方向,其余四指代表旋转方向)的,称为右螺型位错;符合左手螺旋定则的,称为左螺型位错。图 5.19 所示的为右螺型位错。

### 3. 混合型位错

刃型位错和螺型位错都是位错的特殊形式,晶体中的大部分位错是混合型的,既有刃型位错分量,也有螺型位错分量。图 5.20 中的位错线是一段曲线,从左端进入晶体处是纯螺型位错,而在右端离开晶体处则是纯刃型位错。在晶体内部,位错为混合型。

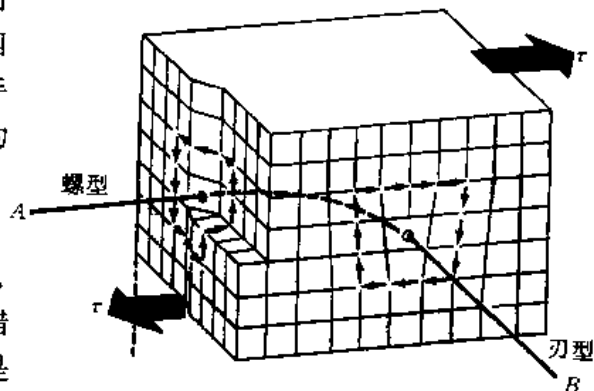


图 5.20 晶体中的混合型位错

### 4. 位错的密度与分布

晶体中位错的数量常用位错密度  $L_V$  表示,即单位体积中位错线的长度:

$$L_V = L/V_T \quad (5.25)$$

式中,  $V_T$  为测试体积,  $L$  为测试体积中位错线的总长度,  $L_V$  的量纲为  $[L]^{-2}$ , 如  $\text{cm}^{-2}$ 。

$L_V$  是一个三维参数,实际上无法直接测定,但是可以利用体视学的一个基本关系式

$$L_V = 2P_A \quad (5.26)$$

计算出,式中  $P_A$  为位错线与单位测试面积的交点数,在位错密度不太大的情况下,可以用实验方法测定,例如图 5.21 所示铜表面上的蚀坑就是位错线在试样表面的露头处。从统计学的角度看,式(5.26)是一个精确表达式,对位错线的分布没有作任何简化的假设。

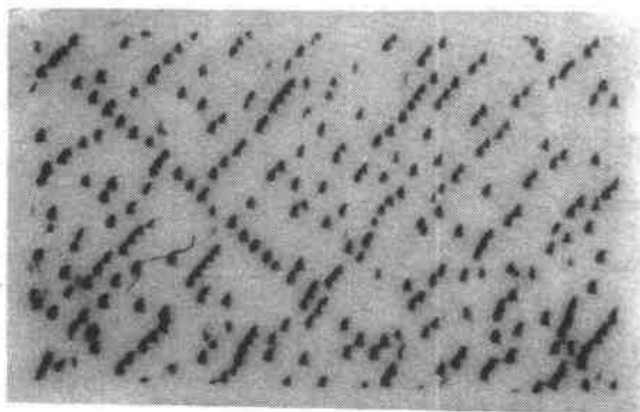


图 5.21 铜表面上的位错蚀坑

实验结果表明,在充分退火的金属中,位错密度一般为  $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ ;而在经过剧烈冷变形的金属中,位错密度可高达  $10^{10} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。虽然位错密度的绝对数量很大,但是与晶体中规则排列的原子数相比,错排的原子数仍很少。

位错在晶体中的分布形式很多。如果金属经过充分退火,位错可能互相连成三维网络,



也可能在晶界面上形成平面网络,或者垂直排列成小角度晶界。如果金属经过变形,位错可能排列在滑移面上,也可能在夹杂物或沉淀物周围形成位错环,或者形成像发团一样的位错缠结等。图5.22所示为纯铁在室温变形20%后,位错缠结形成胞状组织的情形,这是薄膜透射电子显微照片。

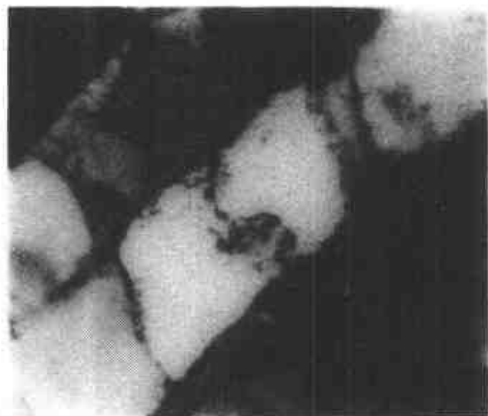


图 5.22 纯铁中的位错缠结胞状组织(20000 ×)

## § 5.10 面缺陷(界面)

晶体中的面缺陷又称二维缺陷,这种缺陷在两个方向上的尺寸很大,另外一个方向上的尺寸很小。

面缺陷的具体形式就是各种界面,常见的有晶界和相界。界面对晶体的物理、化学和机械性能,以及诸如相变、腐蚀等过程都有重要的影响。

### 1. 晶 界

晶界是取向不同的晶粒之间的界面,相邻晶粒的取向变化就是在这里完成的,因此晶界是一个原子错排的过渡地区。近期经场离子显微镜直接观察表明,晶界的厚度只有3~4个原子间距,其结构和性质受两侧晶粒取向差的影响很大。根据取向差的不同,晶界可以分为小角度晶界和大角度晶界两大类。

#### (1) 小角度晶界

相邻晶粒的取向差小于 $10^\circ \sim 15^\circ$ 时,形成小角度晶界。晶粒内亚晶粒之间的取向差一般不超过 $3^\circ$ ,因此亚晶界都是小角度晶界。对称倾转晶界是最简单的一种小角度晶界,图5.23为其示意图,图(a)为两个具有简单立方结构的晶粒,二者之间的取向差是由两个晶粒绕共同的 $z$ 轴(即垂直于纸面的 $[001]$ 晶向)各向相反方向倾转 $\theta/2$ 构成的。由于转轴就在晶粒之间的界面上,而且两个晶粒的取向完全对称,因此把这种界面称为对称倾转晶界。这种晶界可以看成是由一系列平行的同号刃型位错垂直排列而成,如图5.23(b)所示。因为这些位错插入以后,正好形成上述取向差,并且使取向差引起的不匹配应力得到缓和。界面上的位错间距 $D$ ,取向差角 $\theta$ 和柏氏矢量 $b$ 之间有下列关系:

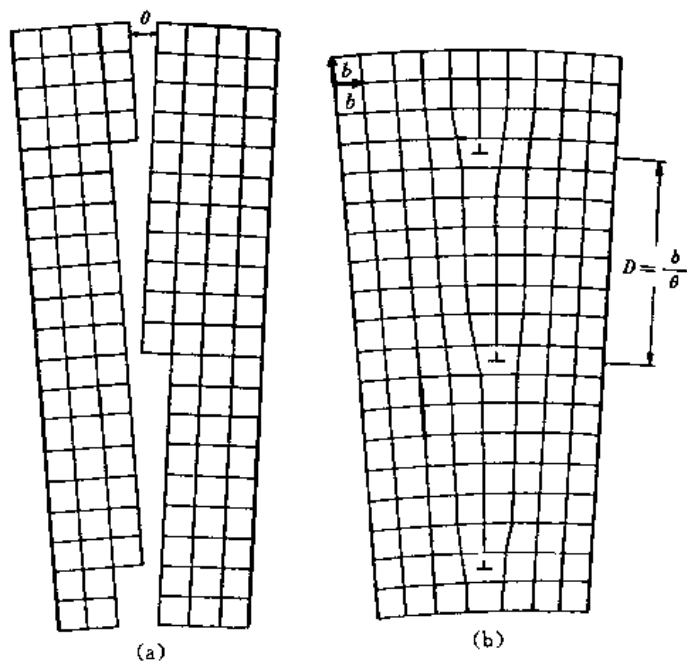


图 5.23 对称倾转晶界

(a)  $\theta$  角的形成; (b) 晶界的位错模型

$$D = b / 2 \sin \frac{\theta}{2} \approx b / \theta \quad (5.27)$$

随着取向差 $\theta$ 的增大,位错间距 $D$ 将要减小;当 $\theta > 10^\circ$ 时, $D$ 只有5~6个原子间距,此时由于位错的密度太大,每个位错已失去独立的特性,这种小角度晶界的模型就不适用了。

利用蚀坑法和透射电子显微镜的分析方法,可以观察到这种小角度晶界的存在, $\theta$  和  $D$  的关系也已为实验所证实,图 5.24 所示就是一个例证。

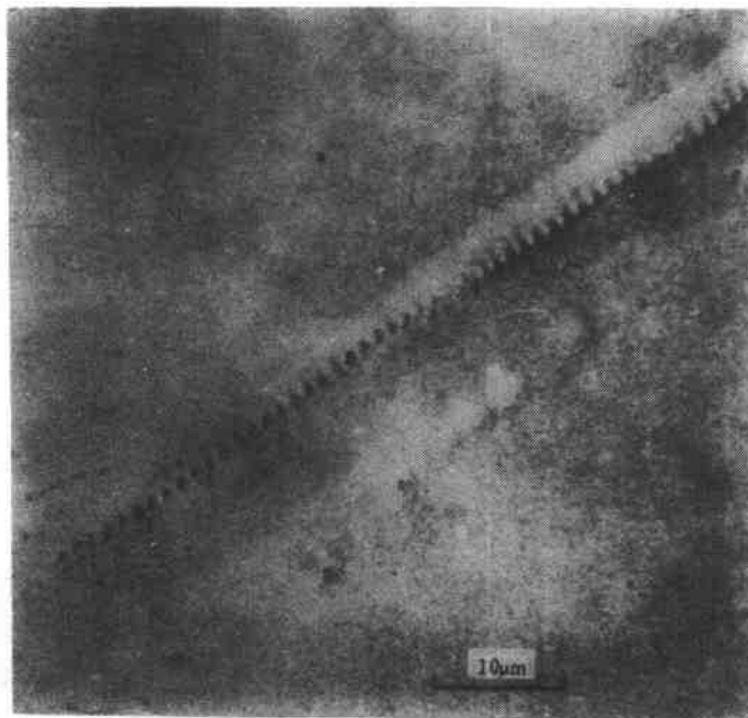


图 5.24 锗晶体中亚晶界上的位错蚀坑

## (2) 大角度晶界

实际金属中的大多数晶界都是大角度(约为  $30^\circ \sim 40^\circ$  左右)晶界。近年来用“重合位置点阵”模型来说明大角度晶界的结构,已经取得较好的效果。

设想把两个相邻晶粒的阵点(即原子位置的中心)向晶界以外延伸,经过微小的位置调整以后,必有一部分阵点重合。由这些重合阵点构成的新点阵称为“重合位置点阵”,这个新点阵的晶胞必然比原来的大。图 5.25 所示为取向差相当于绕公共的  $\langle 111 \rangle$  轴旋转  $18^\circ$  的两个晶粒,  $\langle 111 \rangle$  轴垂直于纸面,黑点表示点阵延伸以后重合阵点的位置。在本情况下,这种位置占原子总数的  $1/7$ ,即每 7 个原子中就有 1 个在重合位置。通常把这个比值称为“重合位置密度”,该密度与相邻晶粒的取向差有关。

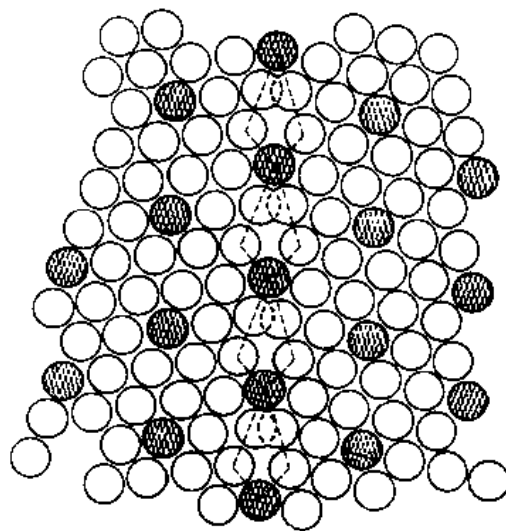


图 5.25 重合位置点阵的模型

当晶界上包含的重合位置越多时,两个晶粒在界面上配合得越好,即界面上的点阵畸变越小,界面能就越低。因此在大角度界面上,既不属于任一晶粒的原子,也有同时属于两个晶粒的原子,这种晶界已在场离子显微镜下观察到。应该看到,上述模型是在某些特殊取向差下得到的,为了探讨任意取向差时的晶界结构,还需对上述模型进行补充,才能把重合位置点阵的概念用到比较宽广的范围。

## 2. 晶粒度测定

晶粒度是晶粒大小的量度。由于晶界面积的大小对金属的许多性能(特别是强度和塑性)有重大的影响,多晶体金属的晶粒大小很重要。在较低温度时(大约小于  $0.5T_M(K)$ ,  $T_M$  为熔点),晶界能限制位错在应力作用下的运动,因此晶界起强化金属的作用。在较高温度下,由于会发生晶界滑动,这时晶界就成为多晶体金属的薄弱区域。

通常都采用美国试验及材料学会(简称 ASTM)提出的晶粒级别(或晶粒度号数)来量度晶粒大小,所用的基本方程为

$$n = 2^{G-1} \quad (5.28)$$

式中,  $n$  为 100 倍时  $1 \text{ ft}^2 (645.16 \text{ mm}^2)$  内的晶粒数,  $G$  为晶粒度号数。

国际标准化组织(简称 ISO)制定的晶粒度国际标准(ISO 643—1983)所用的基本方程为

$$m = 8 \times 2^G = 2^{G+3} \quad (5.29)$$

式中,  $m$  为 1 倍时  $1 \text{ mm}^2$  内的晶粒数,  $G$  为晶粒度号数。

我国的晶粒度国家标准(GB6394—86)所用的基本方程与式(5.28)相同。

经过换算后,  $G(\text{ASTM})$  与  $G(\text{ISO})$  关系如下:

$$G(\text{ASTM}) - G(\text{ISO}) = 0.0458 \quad (5.30)$$

即二者只相差 0.0458, 这一差值是微不足道的, 实际上可以忽略不计。

为了便于进行生产中的检验工作, 制定了晶粒度级别的标准图, 以便进行比较, 这种方法简便易行, 在生产中广为采用。但是对于要求较高的科学研究工作, 应当用体视学的原理和方法来测定晶粒大小, 由此得出的晶粒度级别也具有较高的精度。

## 3. 相 界

由于合金中各种相的成分、晶体结构或点阵常数不同, 相界面的结构也不尽相同。根据原子在相界面上排列的特点, 可以把相界面分为三类:

### (1) 共格界面

界面上的原子同时位于相邻两相晶体结构的阵点上, 为两相所共有(见图 5.26(a))。由于不同的相在晶体结构或原子间距上总会有些差异, 为了保持界面上的共格, 除了两相之间应具有特殊的取向关系外, 界面周围的原子还必须产生一定的弹性畸变。

### (2) 半共格界面

若两相的点阵常数差别较大, 界面就难于保持完全的共格, 即界面两侧的晶面不能一一对应, 于是界面上便形成了一组刃型位错来弥补原子间距的差别, 如图 5.26(b)所示。这样可以使界面的弹性应变能降低, 并使共格性得以尽量维持。由于这种界面是由共格区和非共格区相间组成的, 因此称半共格界面或部分共格界面。

相界面处原子的错配度  $\delta$  可表示为

$$\delta = 2|a_\alpha - a_\beta|/(a_\alpha + a_\beta) \quad (5.31)$$

式中,  $a_\alpha$  和  $a_\beta$  分别为两相的点阵常数, 由此可以求出半出格界面上的位错间距  $D$ :

$$D = (a_\alpha + a_\beta)/2\delta \quad (5.31)$$

当  $\delta$  很小、 $D$  很大时, 相界面实际上可以认为是完全共格的; 但是当  $\delta$  很大、 $D$  很小时, 位错结构就失去了物理意义, 此时两相之间将形成非共格界面。

### (3) 非共格界面

完全没有共格关系的界面, 称为非共格界面(见图 5.26(c)), 这种界面与大角度界面相

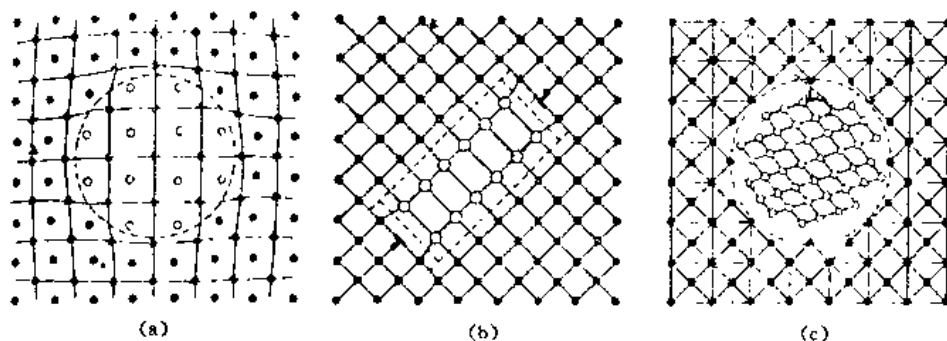


图 5.26 相界面的类型

(a) 共格界面; (b) 半共格界面; (c) 非共格界面

似,它是原子不规则排列的过渡层。

#### 4. 界面的能量

由于界面上每个原子的周围环境与晶粒内不同,许多原子离开了平衡位置,使附近的晶体产生点阵畸变,因此界面的能量较高。通常把单位界面面积上的自由能增量称为界面能。

界面能一般可分为两部分:一部分是化学键能,这是由界面上原子间的结合键数目和强度发生变化引起的;另一部分是原子离开平衡位置引起的应变能。不同结构的界面除界面能的大小不同外,这两部分能量在界面能中所占的比例也不相同。

在共格界面周围,点阵产生畸变,界面能中以应变能为主。

在部分共格界面上,共格区的界面能也是以应变能为主;而非共格区的位错处,由于化学键的数目和强度都发生了变化,界面能以化学键能为主。

至于非共格界面则与大角度晶界相似,由于界面上原子间的结合键与晶粒内部有很大差异,界面能以化学键能为主。

界面能的大小依共格、半共格、非共格界面的顺序递增,其数值范围分别为  $0.05 \sim 0.2 \text{ J/m}^2$ 、 $0.2 \sim 0.5 \text{ J/m}^2$  和  $0.5 \sim 1.0 \text{ J/m}^2$ 。

## 习 题

1. 镍的最大过冷度,早期的数据为  $319^\circ\text{C}$ ,近期的数据为  $480^\circ\text{C}$ ,令  $I = 100 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,试根据式(5.10)计算在这两个过冷度下的  $\sigma$  值( $\Delta H = -18\,057 \text{ J/mol}$ ,  $V_s = 6.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $T_M = 1\,453^\circ\text{C}$ )。

2. 在式(5.10)中,已知  $B_1 = 10^{33} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  时,纯镍的  $\Delta T = 319^\circ\text{C}$ ,  $I = 100 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,试计算  $B_1 = 10^{30} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  及  $10^{36} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  时的  $\Delta T$  值(其余参数的数值不变)。

3. 铋的最大过冷度,早期的数据为  $90^\circ\text{C}$ ,近期的数据为  $227^\circ\text{C}$ ,令  $I = 100 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,试计算在这两个过冷度下的  $\sigma$  值( $\Delta H = 10\,931 \text{ J/mol}$ ,  $T_M = 271.3^\circ\text{C}$ ,相对原子质量为 209,密度为  $9.80 \text{ g/cm}^3$ )。

4. 已知纯镍均匀形核时,当  $I = 100 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta T = 480^\circ\text{C}$ ,试求过冷度增大或减小  $10^\circ\text{C}$  时的形核率(其余参数的数值不变),所得结果是否符合金属均匀形核时的一般规律?

5. 非均匀形核时,形核率  $I$  的表达式如式(5.18)所示。已知  $f(\theta) = 1$  时,纯镍的  $\Delta T = 480^\circ\text{C}$ ,试计算  $\theta$  值由  $15^\circ$  改变到  $180^\circ$  时(间隔为  $15^\circ$ ),  $\Delta T$  值的变化(其余参数的数值不变)。

6. 比较晶体长大的三种机制及其与固液界面结构的关系。

7. 分析铸锭典型晶粒组织的形成过程。

8. 已知高纯铝的空位形成能为 0.76 eV, 空位浓度与温度的关系为

$$\frac{n}{N} = \exp(2.4) \exp(-0.76/kT)$$

试求 400 ℃ 和 600 ℃ 时的空位浓度; 若铝在 400 ℃ 时的密度为 2.62 g/cm<sup>3</sup>, 试求 400 ℃ 时每立方米的平衡空位数(铝的相对原子质量为 26.98)。

9. 已知纯银的空位形成能为 1.10 eV, 试根据式(5.23)求 600 ℃ 和 960 ℃ 时的空位浓度(假设振动熵项  $A=1$ ); 若银在 960 ℃ 时的密度为 9.85 g/cm<sup>3</sup>, 试求 960 ℃ 时每立方米的平衡空位数(银的相对原子质量为 107.88)。

10. 在简单立方晶体中画出正、负刃型和左、右螺型位错。分析刃型位错与螺型位错的异同点。

## 第六章 扩 散

在金属和合金的晶体中,原子由于热运动导致其位置的转移。在存在浓度梯度或化学位梯度的情况下,原子的热运动可以造成物质的宏观流动,称为扩散。扩散本身是一种物质的输送过程,它与热的传导、电的传导相似。在金属及合金中原子的扩散特别重要,因为大多数固态反应都包含着原子的运动,固溶体中第二相的沉淀和冷变形金属再结晶的形核和长大都是固态反应的例子。另外扩散与金属的加工、使用性能之间存在密切的关系,例如铸造合金的扩散退火就是通过原子扩散来消除枝晶偏析,从而使合金达到成分均匀化的。金属在塑性变形后的再结晶、钢在加热冷却时所发生的相变、钢的化学热处理、粉末合金的烧结、金属的氧化以及金属在高温下的蠕变和断裂都与扩散有紧密的联系。对于扩散问题的研究也有助于了解固态物质的结构,了解缺陷在晶体中的行为。

### § 6.1 固体中的速率过程

在工程材料的生产和应用中许多过程都牵涉到原子在固体中的运动速率。在这些过程中都要进行固态下的反应,其中包括原子自发地重新排列,形成新的、更稳定的结构。为了使这些反应能够从不进行反应的状态进行到能够反应的状态,参与反应的原子应当具有足够的能量来克服激活能垒,所需的超过原子平均能量的附加能量称为激活能  $\Delta E^*$ ,其常用单位为 J/mol。图 6.1 为一个热激活固态反应激活能示意图,能量水平为  $E_r$ (反应物的能量)的原子加上  $\Delta E^*$ (激活能)后,就将具有足够的能量来自发地进行反应以达到状态  $E_p$ (产物的能量)。图中所示的反应是放热反应,这说明在反应中要放出能量。

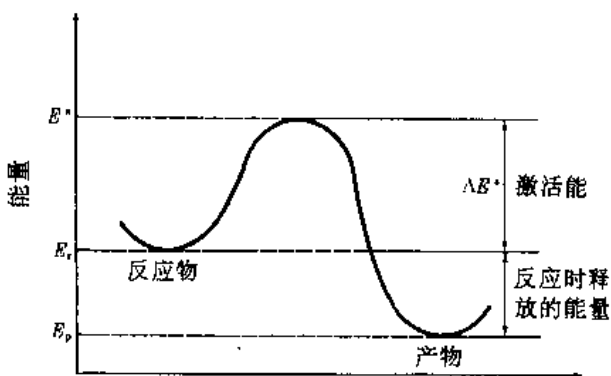


图 6.1 热激活固态反应的激活能示意图

在任一温度下,系统中只有一小部分原子的能量会达到  $\Delta E^*$  的水平。随着系统温度的升高,越来越多的原子的能量会达到激活能水平。Boltzmann 研究了温度对气体分子能量增加的影响。根据统计分析,系统在特定温度  $T$  (K)下能量为  $E^*$ (原子的平均能量为  $E$ ,  $E^* > E$ )的原子出现的几率为

$$\text{几率} \propto \exp(-(E^* - E)/kT) \quad (6.1)$$

式中,  $k$  为 Boltzmann 常量,  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/·K。

当  $E^*$  远大于任一原子的平均能量时,系统中能量大于  $E^*$  的原子分数可表示为

$$n/N = C \exp(-E^*/kT) \quad (6.2)$$

式中,  $n$  为能量大于  $E^*$  的原子数,  $N$  为系统的原子总数,  $C$  为常数。

瑞典物理化学家 Arrhenius 通过试验研究温度对反应速率的影响,得出类似的关系式:

$$\text{反应速率} = C \exp(-\Delta E^*/RT) \quad (6.3)$$

式中,  $\Delta E^*$  为激活能(J/mol),  $R$  为摩尔气体常量,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $C$  为与温度无关的速率常数。

式(6.2)和(6.3)都说明,在许多情况下,原子间的反应速率取决于参与反应的原子中激活能为  $E^*$  或更高的原子数目。材料科学领域中的许多固态反应速率都服从 Arrhenius 速率定律,因此式(6.3)常用来分析试验所得的数据。

通常可将式(6.3)改写成对数的形式:

$$\ln(\text{反应速率}) = \text{常数} - \Delta E^*/RT \quad (6.4)$$

$$\log(\text{反应速率}) = \text{常数} - \Delta E^*/2.303 RT \quad (6.5)$$

即  $\ln(\text{反应速率})$  或  $\log(\text{反应速率})$  与  $1/T$  为线性关系,因此,过程的激活能就可以从直线的斜率  $-\Delta E^*/R$  计算出。

## § 6.2 固体中的原子扩散

### 1. 扩散机制

迄今为止已经提出多种扩散机制,但是比较符合实际情况的是空位机制和间隙机制。

#### (1) 空位机制

前面已经指出,空位是金属及合金中的平衡缺陷,纯金属中的自扩散和置换固溶体中的扩散就是通过原子与空位交换位置实现的,这种扩散机制称为空位机制。图 6.2 表明在面心立方结构中(111)晶面上的一个原子移向邻近空位的情况。该原子跳入空位后,原来的位置就成为新的空位,接着其它邻近原子又会跳入新空位,如此不断重复,空位就会连续地运动,而原子也将沿着与空位运动相反的方向迁移。由此可见,实现空位机制的条件是:扩散原子的近邻应当有空位,同时空位周围的原子还必须具有超过能垒的自由能。表 6.1 列出了一些纯金属的自扩散激活能。由这些数据可以看出,随着金属熔点的提高,激活能也提高。这是由于金属的熔点越高,其原子间的结合能也越强。

表 6.1 一些纯金属的自扩散激活能

金 属	熔 点/℃	晶体结构	适用温度范围/℃	激活能/(kJ/mol)
锌	419	密排六方	240~418	91.6
铝	660	面心立方	400~610	165
铜	1 083	面心立方	700~990	196
镍	1 452	面心立方	900~1200	293
$\alpha$ 铁	1 538	体心立方	808~884	240
钨	2 600	体心立方	2 155~2 540	460

#### (2) 间隙机制

在间隙固溶体中溶质原子从一个间隙位置跳到另一个间隙位置的扩散即间隙扩散,例如碳在  $\alpha$  铁或  $\gamma$  铁中就是通过这种机制进行扩散。图 6.3 为间隙扩散机制示意图,图中“○”代

表在面心立方结构中 $\{100\}$ 晶面上的溶剂组元原子,“●”代表位于间隙位置的溶质原子。溶质原子必须挤开溶剂原子才能进入相邻的空缺间隙位置,这就是进行间隙扩散时所需克服的激活能。

实验结果表明,空位扩散激活能大于间隙扩散激活能,例如碳在 $\gamma$ 铁中的扩散激活能为 $140 \text{ kJ/mol}$ ,而 $\gamma$ 铁的自扩散激活能则为 $270 \text{ kJ/mol}$ 。至于置换固溶体中溶质原子的扩散激活能(空位机制),则还与原子尺寸的差别以及原子间结合能的差别有关,例如镍在 $\gamma$ 铁中的扩散激活能为 $283 \text{ kJ/mol}$ 。

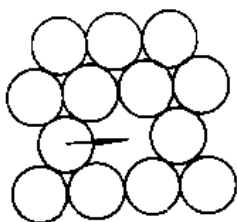
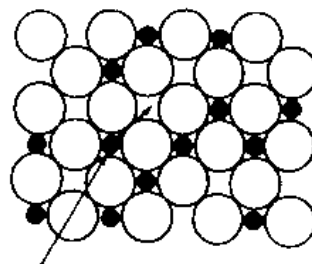


图 6.2 空位扩散示意图



扩散进间隙空  
间的间隙原子

图 6.3 间隙扩散机制示意图

## 2. 稳态扩散

现在来看溶质原子沿 $x$ 方向在垂直于纸面并相距 $(x_2 - x_1)$ 的两平行原子面之间的扩散(见图 6.4)。经过一段时间后,在 $x_1$ 和 $x_2$ 处的溶质原子浓度分别为 $c_1$ 和 $c_2$ ,且不再随时间变化,这种扩散条件称为稳态扩散。一个不会发生反应作用的气体通过金属薄膜时就会进行这种扩散,例如氢气扩散通过铝的薄膜时,如果氢气在一侧处于高压,而在另一侧处于低压,就可以实现稳态扩散。

如果在图 6.4 所示的扩散系统中,溶质原子与溶剂原子之间没有化学交互作用,由于在 $x_1$ 与 $x_2$ 之间存在浓度梯度,从高浓度处到低浓度处将有一净原子流。由于浓度 $c$ 是每单位体积的原子数,而每一个原子面中,原子每次跳动的距离是 $a$ ,则单位面积上的溶质原子数为 $ca$ 。假设每一个溶质原子(或标记原子)每秒钟平均

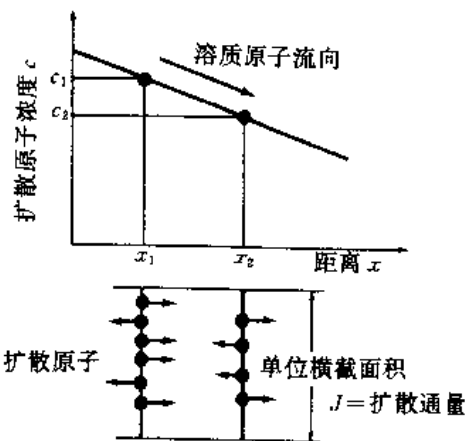


图 6.4 在一定浓度梯度下的稳态扩散

跳动 $\nu$ 次,在三维情况下,对于简单立方晶体,溶质原子每次向扩散方向跳动的几率是 $\frac{1}{6}$ ,所以每秒钟从平面 $i$ 到平面 $i+1$ 穿过单位面积的溶质原子的平均跳动次数为 $\nu c_i a \times \frac{1}{6}$ ;与此相反,溶质原子从 $i+1$ 平面往 $i$ 平面的平均跳动次数为 $\nu c_{i+1} a \times \frac{1}{6}$ 。这两个量的差值,即为溶质原子的净流动,也就是溶质原子在单位时间内通过单位面积参考面的量,常用 $J$ 表示,则有

$$J = \frac{1}{6} \nu a (c_i - c_{i+1}) \quad (6.6)$$



两个浓度的关系,经常可以近似地用表示为

$$c_{i+1} = c_i + \left( \frac{dc}{dx} \right) dx \quad (6.7)$$

在现在的情况下,  $dx = a$ , 因此式(6.6)可以写成

$$J = -\frac{1}{6} \nu a^2 \frac{dc}{dx} \quad (6.8)$$

如果以  $D = \frac{1}{6} \nu a^2$  代入式(6.8), 则有

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (6.9)$$

式(6.9)即为 Fick 第一定律的数学表达式。这里  $D$  为扩散系数, 量纲为  $L^2 T^{-1}$ , 常用单位是  $m^2/s$  或  $cm^2/s$ , 是表示浓度梯度为 1 时, 在单位时间内通过单位面积扩散物质的量(扩散通量), 负号表示原子扩散流动方向与浓度梯度方向相反。一般规定浓度从低到高为正, 而扩散方向则由高浓度向低浓度进行, 所以冠以负号。 $J$  为扩散流量, 其量纲为  $ML^{-2}T^{-1}$ 。浓度量纲为  $ML^{-3}$ 。

Fick 第一定律表示通过某一截面的扩散流量与垂直这个截面方向上浓度梯度成正比, 其方向与浓度降落方向一致。

虽然式(6.9)是从一简单立方结构晶体的扩散推导得来的, 但它也同样能适用于其它固体的扩散, 只是扩散系数将作相应的调整。若体心立方及面心立方结构的点阵常数为  $a$ , 相邻两原子面间距为  $a/2$ , 每次跳动原子移动的距离体心立方为  $\sqrt{3}a/2$ , 面心立方为  $\sqrt{2}a/2$ , 但它们有效跳动距离均为  $a/2$ , 而有效跳动几率体心立方为  $4/8$ , 面心立方为  $4/12$ 。所以可以采用上述的方法求出 Fick 第一定律, 并求出扩散系数  $D$ , 对于体心立方

$$D = (4/8) \times (a/2) \times (a/2) \nu = (1/8) \nu a^2 \quad (6.10)$$

对于面心立方

$$D = (4/12) \times (a/2) \times (a/2) \nu = (1/12) \nu a^2 \quad (6.11)$$

如果已知扩散系数  $D$ , 则可以根据晶格常数  $a$  求出原子跳动频率  $\nu$ 。例如一般面心立方金属在熔点附近的自扩散系数约为  $10^{-8} cm^2/s$ , 若晶格常数数量级为  $10^{-8} cm$ , 则原子跳动频率  $\nu$  约为  $10^8/s$ , 即每秒跳动约 1 亿次。由于原子在点阵中的振动频率为  $10^{12} \sim 10^{13}/s$ , 因此发生跳动的几率只是  $1/10^4 \sim 1/10^5$ 。可见原子振动的频率虽然很大, 但是在热振动中, 即使接近熔点, 原子跳动的几率仍然是很小的。

### 3. 非稳态扩散

Fick 第一定律的导出条件是, 在扩散过程中各截面上的浓度不随时间改变, 即  $dc/dt = 0$ 。扩散条件不随时间而变的稳态扩散在工程材料中并不经常遇到, 大多数情况是非稳态扩散。这时材料中任何一点的扩散物质的浓度在扩散过程中随时间而变化(即  $dc/dt \neq 0$ ), 就是说任意点的浓度对于时间的变化率不为零。钢的渗碳就属于这种情况。如果使碳渗入钢制凸轮轴的表面, 以便硬化其表面, 则随着扩散过程的进行, 表面内任何一点的碳浓度将随时间而变。由于 Fick 第一定律不包含时间  $t$  的变数, 因此不能解决以上问题。对于扩散系数与时间无关的非稳态扩散, 可以应用 Fick 第二扩散定律。

在图 6.5 中, 有一存在浓度梯度的棒, 其长度方向以  $x$  表示, 与  $x$  点相对应的浓度为  $c$ , 当  $x$  增大到  $x + dx$  时, 其对应的浓度为  $c + dc$ , 这时  $dc/dx > 0$ 。根据 Fick 第一定律可知, 溶质

原子流动的方向是  $x$  轴的负方向, 此时流入  $dx$  内的扩散流量用  $J_{x+dx}$  表示, 流出则为  $J_x$ , 在  $dx$  内浓度的变化率  $\frac{dc}{dt}$  可表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J_x - J_{x+dx}}{dx} \quad (6.12)$$

另外, 根据 Fick 第一定律有

$$J_x = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \quad (6.13)$$

$$J_{x+dx} = J_x + \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right)_x dx = J_x - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x dx \quad (6.14)$$

由式(6.12)及式(6.14)得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6.15)$$

此即为 Fick 第二定律。假如  $D$  为常数, 则可得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.16)$$

式(6.15)是仅考虑在  $x$  一维方向存在浓度梯度情况下推导出来的, 如果在空间  $x, y, z$  三维方向存在浓度梯度, 并假设各方向的扩散系数  $D$  相等, 则可得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 c \quad (6.17)$$

式中  $\nabla$  为拉普拉斯(Laplacian)算符, 而

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

实际上, 扩散系数  $D$  在  $x, y, z$  方向上可能是不同的, 如果分别以  $D_x, D_y, D_z$  表示, 则可以得到

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (6.18)$$

式(6.18)为扩散第二定律的一般形式。这个定律表明, 扩散物质浓度的变化速率等于扩散通量随位置的变化率。对于气体进入固体的扩散过程, 这个方程的一个特解可用来解决生产中的一些实际问题。

假定气体 A 扩散进入固体 B (见图 6.6 (a)), 随着扩散时间的增加, 沿  $x$  轴方向任一点的溶质原子浓度也要增加, 图 6.6(b) 给出两个时间( $t_1$  和  $t_2$ )的溶质原子浓度分布。如果

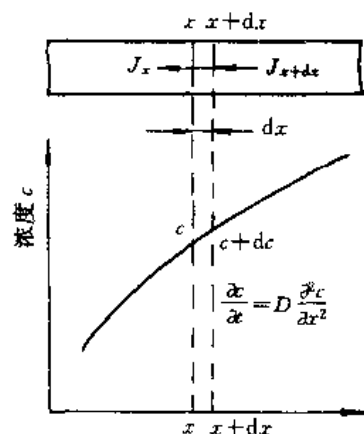


图 6.5 任意地方的浓度与时间的关系

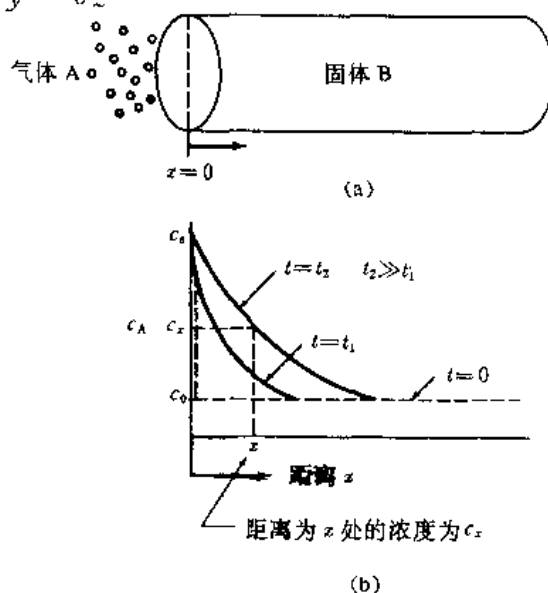


图 6.6 气体进入固体的扩散

(a) 扩散系统示意图;

(b) 时间为  $t_1$  及  $t_2$ , 元素 A 的浓度分布

气体 A 在固体 B 中的扩散系数与位置无关, 则 Fick 第二定律的解为

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6.19)$$

式中,  $c_s$  为气体元素在表面的浓度;  $c_0$  为固体的原始浓度;  $c_x$  为时间  $t$  时、距表面  $x$  处的元素浓度;  $x$  为距表面距离;  $D$  为溶质元素的扩散系数;  $t$  为时间。

误差函数 (erf) 是一种数学函数, 可用于 Fick 第二定律的某些解。误差函数可以在数学手册中查到, 表 6.2 是一个简化的误差函数表。

表 6.2 误差函数表

$z$	$\operatorname{erf} z$	$z$	$\operatorname{erf} z$	$z$	$\operatorname{erf} z$	$z$	$\operatorname{erf} z$
0	0	0.40	0.4284	0.85	0.7707	1.6	0.9763
0.025	0.0282	0.45	0.4755	0.90	0.7970	1.7	0.9838
0.05	0.0564	0.50	0.5205	0.95	0.8209	1.8	0.9891
0.10	0.1125	0.55	0.5633	1.0	0.8427	1.9	0.9928
0.15	0.1680	0.60	0.6039	1.1	0.8802	2.0	0.9953
0.20	0.2227	0.65	0.6420	1.2	0.9103	2.2	0.9981
0.25	0.2763	0.70	0.6778	1.3	0.9340	2.4	0.9993
0.30	0.3286	0.75	0.7112	1.4	0.9523	2.6	0.9998
0.35	0.3794	0.80	0.7421	1.5	0.9661	2.8	0.9999

#### 4. Kirkendall 效应

过去人们认为在置换式固溶体中原子扩散的过程是通过溶剂与溶质原子直接换位进行的。假如是这样, 那么原始扩散界面将不会发生移动, 两个组元扩散速度也应该是相等的, 但是通过对面心立方和一些体心立方结构的二元及多元合金进行研究之后, 发现在这些合金系中, 不存在这种换位机制。

Smigelskas 和 Kirkendall 于 1946 年以实验证明, 在置换式铜-锌合金中锌的扩散速率比铜大。他们的实验安排如图 6.7 所示。在长方形  $\alpha$ -黄铜棒的表面敷上一些很细的钼丝, 而后在黄铜面上镀上铜。这样, 钼丝就包在铜和  $\alpha$ -黄铜的分界面上了。把这个样品在 785  $^{\circ}\text{C}$  条件下保温, 使锌和铜发生互扩散, 即锌向外、铜向内扩散, 一天之后发现这两层钼丝都向内移动了 0.0015 cm, 56 天之后移动 0.0124 cm, 详细数据见表 6.3。这个现象叫 Kirkendall 效应。

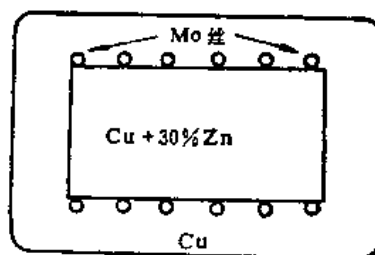


图 6.7 Kirkendall 效应的实验样品

表 6.3 保温时间和钼丝的位移

保温时间(天)	0	1	3	6	13	28	56
钼丝的位移(cm)	0	0.0015	0.0025	0.0036	0.0056	0.0092	0.0124

虽然在铜中渗入一些锌之后可以使它的点阵常数增大, 在  $\alpha$ -黄铜中渗入一些铜后可以使

点阵常数减小,这两个效应都会使铅丝向内移,但是如果点阵常数的变化是铅丝移动的唯一原因,那末移动的距离只应该有观察值的 $\frac{1}{10}$ 左右。因此,从实验的结果可以断定,在这扩散金属对中锌的扩散流要比铜的扩散流大的多,这个大小的差别是铅丝内移的主要原因。而且还发现标志面移动的距离与时间的平方根成正比,如图 6.8 所示。

由此实验可以认为,铜原子的扩散系数与锌原子的扩散系数是不等的,  $D_{\text{Cu}} < D_{\text{Zn}}$ 。以后发现除铜与  $\alpha$ -黄铜金属对外,还有许多金属扩散对,如在 Cu-Ni, Cu-Au, Ag-Au, Ni-Co 和 Ni-Au 等中也存在 Kirkendall 效应。

为了描述二元合金的扩散现象, Darken 采用两个扩散系数  $D_A$  和  $D_B$  分别表示组元 A 和 B 的扩散系数。实验中测得的是综合扩散系数,常以  $D$  表示,  $D_A$  与  $D_B$  则为分扩散系数。  $D, D_A, D_B$  之间的关系推导如下: 设系统  $x$  处的组成原子相对于点阵坐标以速度  $v$  移动,则可求出通过垂直于  $x$  轴且固定于  $x$  处的平面的扩散流,对组元 A

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A v \quad (6.20)$$

对组元 B

$$J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + c_B v \quad (6.21)$$

则

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A v \right) \quad (6.22)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - c_B v \right) \quad (6.23)$$

将式(6.22)、式(6.23)相加,又  $c_A + c_B = c$ , 则得

$$\frac{\partial (c_A + c_B)}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - cv \right) = 0 \quad (6.24)$$

所以

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - cv = \text{常数} \quad (6.25)$$

实际上,由于扩散区域比样品小得多,所以对任何时间都可以应用下面的边界条件,即距分界面较远处,  $v = 0, \frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0$ , 于是式(6.25)积分常数为零。另由  $\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$  则有

$$(D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} \cdot \frac{1}{c} = v = (D_A - D_B) \frac{\partial \gamma_A}{\partial x} \quad (6.26)$$

式中  $\gamma_A = c_A/c$ 。将式(6.26)代入式(6.22)则有

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A (D_A - D_B) \frac{\partial \gamma_A}{\partial x} \right] \quad (6.27)$$

通过变换、化简,可得

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ (D_A c_B + D_B c_A) \cdot \frac{1}{c} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} [D_A \gamma_B + D_B \gamma_A] \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (6.28)$$

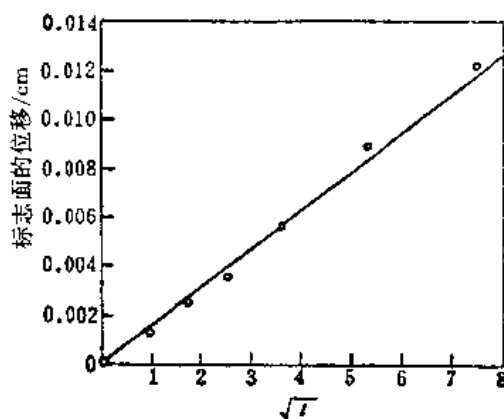


图 6.8 由于 Kirkendall 效应导致标志面的位移 ( $t$ ——天数)

与 Fick 第二定律  $\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x})$  相比较, 可得

$$D = D_A \gamma_B + D_B \gamma_A \quad (6.29)$$

又根据实验测得

$$l = b\sqrt{t} \quad (6.30)$$

式中  $l$  为原始界面移动的距离,  $b$  为比例常数, 则界面的移动速度为

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{d(b\sqrt{t})}{dt} = \frac{l}{2t} \quad (6.31)$$

可以通过实验测得  $l$  与  $D$ , 再根据式(6.26)、式(6.29)、式(6.31)求出分扩散系数  $D_A$  与  $D_B$ 。

这里  $D$  为互扩散系数, 也是综合扩散系数, 它不代表一种原子的扩散系数。只有当样品中组元 A(或 B)很少时, 它才和  $D_A$ (或  $D_B$ )相等。当  $c_A = c_B = c/2$  时, 那么  $D = (1/2)(D_A + D_B)$ , 即为两个分扩散系数的算术平均值。如果  $D_A = D_B$  则原始界面的移动速度  $v$  为零。这说明原始界面的移动正是由于两个组元的分扩散系数不等所引起的。

式(6.29)即为 Darken 公式, 推导时是假设在扩散过程中, 点阵常数不变; 晶体中各点的密度不变; 横截面的面积不变。但是, 实际情况与这些假设是不完全相同的, 扩散后浓度要发生变化, 因此, 点阵常数也要发生变化。扩散过程常在低熔点金属一边形成分散的或集中的空位, 其总数超过平衡空位浓度; 而另一边的空位浓度将减少至低于平衡空位浓度, 因此, 也改变了晶体的密度。试验中还发现试样的横截面同样发生了变化, 例如 Ni-Cu 金属对经扩散后, 在原始分界面附近铜的横截面由于丧失原子而缩小, 镍的横截面由于得到原子而膨胀, 如图 6.9 所示。

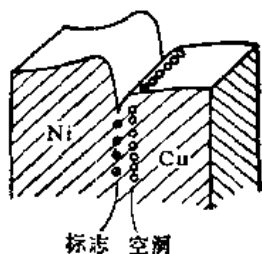


图 6.9 扩散后截面的变化

从 Kirkendall 的宏观效应可以推论微观的扩散机构, 也就是说扩散过程是扩散原子与空位换位的机构。在原子扩散流的反方向存在有空位的流动。如有 Kirkendall 效应出现, 说明存在一个净空位流, 其流动方向与界面的移动方向一致。这一扩散机构一方面要求有产生空位的源, 另一方面又要求有吸收空位的可能。而金属晶体内部位错的存在, 可以提供空位源, 而由于热力学上的不平衡, 可以促使原子与空位的交换, 从而导致空位的流动。

### 5. 扩散现象的一些实验规律

在扩散过程中扩散系数  $D$  并不是一个不变的常数, 它是晶体结构、原子尺寸、合金成分与温度等的函数。当这些内部条件和外部条件都固定时, 扩散系数  $D$  才是一个确定的常数; 而当这些条件发生变化时, 扩散系数  $D$  也会发生改变。为了讨论的方便, 下边将研究这些条件分别变化时, 对扩散过程的影响。此外除讨论点阵扩散外, 也对沿晶界、表面及位错进行扩散的现象进行研究。

#### (1) 晶体结构及原子尺寸对扩散的影响

晶体结构反映了原子(离子)在空间排列的情况。扩散时原子要发生移动就必需克服周围原子对它的作用力。原子排列越紧密, 原子间的结合力愈强, 此时扩散激活能就越大, 而扩散系数  $D$  就愈小。金属的熔点高低和熔化时潜热的大小都反映了金属内部原子间作用力的大小, 实际上也反映了激活能的高低。实验结果表明, 纯金属自扩散激活能  $\Delta E^*$  与熔点和熔化潜热存在下列关系:

$$\begin{aligned}\Delta E^* &= 150.7T_s \\ \Delta E^* &= 69.1L_m\end{aligned}\quad (6.32)$$

式中  $L_m$  为熔化潜热, 单位为 J/mol, 即与  $\Delta E^*$  的单位相同。熔点  $T_s$  的单位是热力学温度 K。

另外,  $\Delta E^*$  值还与晶体结构类型有关, 如  $\gamma$ -Fe 较  $\alpha$ -Fe 原子排列紧密, 在  $\gamma$ -Fe 中原子的结合力强, 故  $\Delta E^*$  值较高, 自扩散系数分别为

$$D_{\gamma\text{-Fe}} = 0.18 \exp(-284\,000/RT) \quad (6.33)$$

$$D_{\alpha\text{-Fe}} = 2.0 \exp(-250\,000/RT) \quad (6.34)$$

所以 
$$D_{\alpha\text{-Fe}}/D_{\gamma\text{-Fe}} \approx 10 \exp(34\,000/RT) \geq 1 \quad (6.35)$$

在 910℃ (即 1 183 K) 时,  $D_{\alpha\text{-Fe}}/D_{\gamma\text{-Fe}} = 317$ 。同样, 碳在铁素体中的扩散能力比在相同温度下在奥氏体中的扩散能力大 100 倍。

在二元合金中, 间隙原子通常存在于间隙位置, 其激活能  $\Delta E^*$  值一般低于置换原子的  $\Delta E^*$  值。例如 H, C 及 N 在  $\alpha$ -Fe 中的  $\Delta E^*$  值分别为 8.2 kJ/mol, 85.4 kJ/mol 和 76.2 kJ/mol, 而置换原子在  $\alpha$ -Fe 中的  $\Delta E^*$  值在 185 ~ 335 kJ/mol 范围内, 多数在 250 kJ/mol 左右。从置换原子的原子尺寸因素及电子因素可以大致理解它们的扩散系数大小, 概括地说: 固溶体中组元的原子尺寸因素相差愈大畸变能就愈大, 溶质原子离开畸变位置进行扩散愈容易, 则  $\Delta E^*$  愈小, 而 D 值愈大; 组元间的亲和力愈强, 即负电性相差愈大, 则溶质原子的扩散愈困难。Byrakov 在研究了扩散原子尺寸的影响后, 提出了下述的经验公式:

$$\Delta E^* = \Delta E_0^* - \alpha(V_0 - V) \quad (6.36)$$

式中,  $\Delta E^*$  及  $\Delta E_0^*$  分别为溶质原子和溶剂原子的扩散激活能,  $V_0$  及  $V$  代表溶剂原子与溶质原子的摩尔原子体积,  $\alpha$  为系数。二者体积相差越大,  $\Delta E^*$  愈小, 因此溶质原子的扩散系数 D 就越大。但这个公式只考虑尺寸因素, 所以有时存在例外。

## (2) 扩散系数和温度的关系

由于扩散涉及到原子的运动, 可以预期, 提高系统的温度会增加扩散速率。实验结果表明, 许多扩散系统的扩散速率与温度的关系可以用 Arrhenius 方程来表示, 即

$$D = D_0 \exp(-\Delta E^*/RT) \quad (6.37)$$

式中,  $D$  为扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $D_0$  为比例常数, 又称扩散常数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), 在方程的有效范围内,  $D_0$  与温度无关;  $\Delta E^*$  为扩散物质的激活能 (J/mol);  $R$  为摩尔气体常数,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为热力学温度 (K)。

例如, 已知碳在  $\gamma$  铁中扩散时,  $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\Delta E_0^* = 140 \text{ kJ/mol}$ , 若要知道 927 °C 时的扩散系数值, 可将以上数值代入式 (6.37), 得出  $D = 1.32 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

表 6.4 及表 6.5 所列为常见的各种元素在不同温度下在铁中的扩散系数  $D$ 。

表 6.4 和表 6.5 的数据说明, 扩散系数随着温度的升高而急剧增加。另外, 当以图解法表示扩散系数对于温度的依赖关系时, 利用半对数坐标是很方便的, 因为对  $D = D_0 \exp(-\Delta E^*/RT)$  的两边取对数后, 可写成

$$\ln D = \ln D_0 - \Delta E^*/RT \quad (6.38)$$

或 
$$\log D = \log D_0 - \Delta E^*/2.303 RT \quad (6.39)$$

表 6.4 不同温度时各种元素在铁内之扩散系数值

扩散元素	扩散温度/℃	$D \times 10^{14}/(\text{m}^2/\text{s})$	扩散元素	扩散温度/℃	$D \times 10^{14}/(\text{m}^2/\text{s})$
C	925	1 395	Cr	1 150	6.83
	1 000	3 588		1 200	17~81
	1 100	10 000		1 300	220~532
Al	900	38	Mo	1 200	23~150
	1 150	197		1 280	3.7
Si	960	75	W	1 330	24.3
	1 150	145		960	3.0
Ni	1 200	0.93	Mn	1 400	961

表 6.5 氮(N)在铁的  $\alpha$ ,  $\gamma$  及  $\epsilon$  相内之扩散系数值

扩散温度/℃	扩 散 系 数/ $(\text{cm}^2/\text{s})$		
	$D_\alpha \times 10^{15}$	$D_\gamma \times 10^{15}$	$D_\epsilon \times 10^{15}$
400	65	—	—
500	372	—	2.82
520	500	—	5.32
550	759	—	11.20
600	1428	0.7	39.48
700	4570	5.48	334.10
800	8140	29.16	1828.0
850	—	60.14	—
1000	—	375.20	—
1200	—	1379.60	—

如果测定了扩散系统中两个温度下的扩散系数值, 利用式(6.38)或式(6.39)就可以求出  $\Delta E^*$  及  $D_0$  值。如果将  $\Delta E^*$  及  $D_0$  值代入式(6.39)中, 则  $\log D$  与  $1/T$  呈线性关系。表 6.6 所列是一些金属的扩散常数  $D_0$  和扩散激活能  $\Delta E^*$ 。

表 6.6 一些金属的扩散常数和扩散激活能

溶 质	溶 剂	$D_0/(\text{m}^2/\text{s})$	$\Delta E^*/(\text{kJ/mol})$
碳	$\gamma$ 铁	$2.0 \times 10^{-5}$	140
碳	$\alpha$ 铁	$22.0 \times 10^{-5}$	122
铁	$\gamma$ 铁	$2.2 \times 10^{-5}$	268
铁	$\alpha$ 铁	$20.0 \times 10^{-5}$	240
镍	$\gamma$ 铁	$7.7 \times 10^{-5}$	280
锰	$\gamma$ 铁	$3.5 \times 10^{-5}$	282
锌	铜	$3.4 \times 10^{-5}$	191
铜	铝	$1.5 \times 10^{-5}$	126
铜	铜	$2.0 \times 10^{-5}$	197
银	银	$4.0 \times 10^{-5}$	184
碳	$\alpha$ 钛	$51.0 \times 10^{-5}$	182

### (3) 扩散系数和浓度的关系

为了计算方便,实际上常假定扩散系数与浓度无关,但是应该知道这一假设是有误差的。图 6.10 所示是 Au-Ni 系合金扩散系数  $\bar{D}$  和 Ni 的扩散系数  $D_{\text{Ni}}$  及 Au 的扩散系数  $D_{\text{Au}}$  与合金中浓度变化的关系。

从图 6.10 不难看出,扩散系数随浓度的变化是很大的。图 6.11 表示碳在奥氏体中扩散系数与碳浓度的关系,可以看到,碳在奥氏体中扩散系数随奥氏体中含碳量增加而有所升高。1.3 % 的浓度是扩散温度下的极限溶解度。

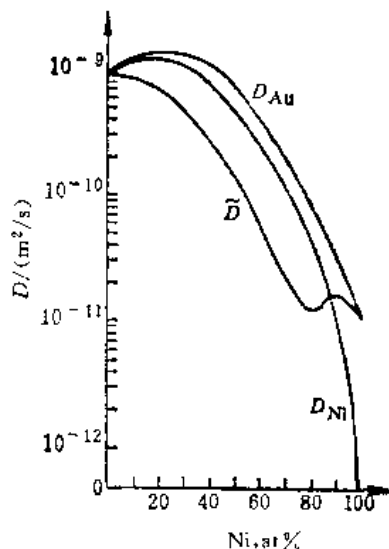


图 6.10 Au-Ni 合金系中扩散系数与浓度的关系(900℃)

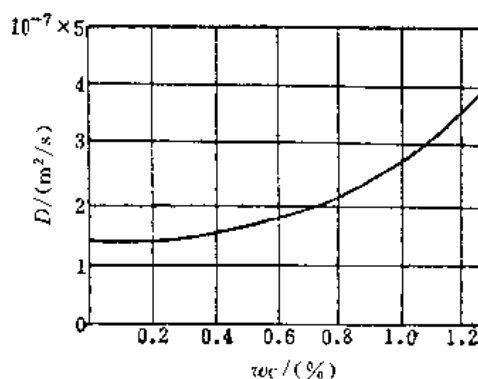


图 6.11 碳在奥氏体中的扩散系数随浓度的变化

如果扩散发生在较小的浓度范围内或稀固溶体中,那么假定扩散系数  $D$  为常数,所引起的误差也是不大的。例如由图 6.10 可以看出,在 900℃ 时,在含金量为百分之几(原子百分数)的镍-金固溶体中,其扩散系数取  $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  是合适的;相反,对镍在金中的稀固溶体中的扩散系数取  $9 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  也是恰当的。

一般说来,扩散系数  $D$  随着低熔点组元浓度的增加而增加,这是由于低熔点组元浓度的增加降低了扩散激活能  $\Delta E^*$ , 因此使扩散系数增大。

### (4) 稀固溶体的扩散

在溶剂中含有少量杂质时,形成所谓稀固溶体。而当浓度趋近零时,扩散系数  $D$  接近自扩散系数。实验证明,若在溶剂晶体中含有微量杂质,此时溶剂的自扩散系数会发生显著的改变,而杂质在溶剂中的扩散系数既和本身为纯金属时不同,也和溶剂的不同。例如在 1000 K 时,纯银的自扩散系数为  $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 纯铜为  $1.67 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。若银中溶有 0.7 % 原子的铅,则银的扩散系数将增加 1.6 倍;若银中含有 0.5 % 原子的铅,则铅在银中的扩散系数变为  $1.58 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。另外,若银中溶解有 9.8 % 原子的钯,则银的自扩散系数将为原来的 0.37, 而不是增加。这种类似的事实虽然很多,但是目前尚未有完整的理论来说明。对于稀的置换式固溶体可以根据空位扩散机制从以下三个方面来分析。

- ① 杂质的溶入,改变了溶剂的点阵常数,因而改变了原子间作用力和扩散激活能。
- ② 杂质的存在,改变了空位的浓度,因此影响了溶剂元素的扩散系数。



③ 由于短程交互作用改变了杂质近邻原子的跃迁几率。

进一步研究微量杂质作为第三组元对二元合金组元扩散的影响,发现钢中加入4%的钴,可以使碳在奥氏体中的扩散系数增加一倍;而加入3%的钼或1%的钨,则碳的扩散系数减少一半;加入锰则对碳的扩散系数几乎没有影响。不难看出,若加入元素与碳的亲合力强,则该元素可以阻止碳的扩散,即增加了碳原子扩散激活能。有些元素与碳亲和力弱,即不形成碳化物的元素,它的溶入会使溶剂的晶格产生较大的畸变,因而使溶剂元素的晶格畸变能增加,这相当于减少了扩散激活能,因而加速了碳的扩散。除此之外,在有些情况下,由于第三组元的加入使固溶体的晶粒细化,这样也加速了扩散的进行,即增加了短路扩散的通道。

#### (5) 扩散系数的各向异性

扩散是原子在晶体中的跃迁过程。对称性低的金属,由于其各个方向的原子间距和结合键不一样,因而扩散系数存在有各向异性。例如,锌是密排六方结构,在380℃时, $a = 0.267 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.89$ 。实验证明,在垂直于基面方向的自扩散比平行于基面方向的难一些,两个方向的激活能分别为101.7 kJ/mol及91.3 kJ/mol。对称性很差的铋,在不同方向的扩散系数可差1000倍。但是,对称性高的铁却没有扩散系数的各向异性。

#### (6) “短路”扩散

实验表明,锌在多晶黄铜中的扩散比在单晶黄铜中进行得快得多。在700℃时,锌在单晶黄铜中的扩散系数  $D = 7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,而在晶粒平均尺寸等于0.13 mm的多晶样品中,锌的扩散系数  $D = 2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,大致增加了40倍,见图6.12。

一般把扩散速度与固溶体的晶粒大小有关的扩散现象称为“结构敏感的扩散”。显然,单晶体和多晶体中扩散速度的差异是由于沿晶界的扩散比通过晶粒内部的扩散为快所引起的,如图6.13所示。

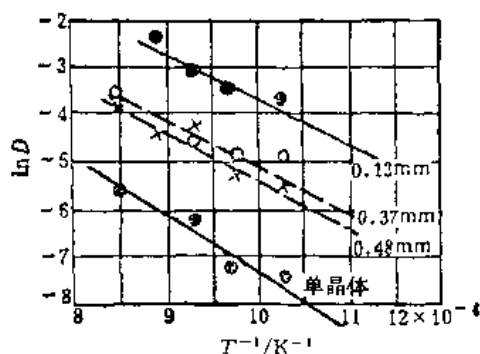


图6.12 锌在黄铜中扩散(数字表示平均晶粒直径)

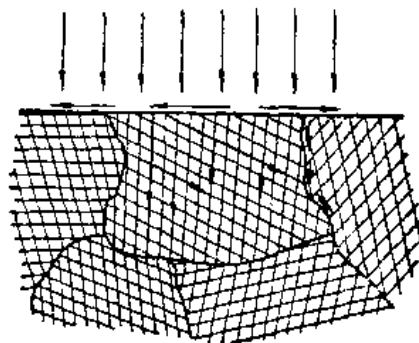


图6.13 表面、晶粒内部和晶界扩散示意图

钎在钨中的体积扩散系数、晶界扩散系数和表面扩散系数分别为

$$D_{\text{体}} = 1.00 \exp \left\{ -\frac{500\,000}{RT} \right\} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6.40)$$

$$D_{\text{界}} = 0.75 \exp \left\{ -\frac{394\,000}{RT} \right\} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6.41)$$

$$D_{\text{表}} = 0.47 \exp \left\{ -\frac{278\,000}{RT} \right\} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6.42)$$

其中,表面扩散系数最大,其次是晶界扩散系数,而体积扩散系数最小,见图6.14。这主要是

由于扩散的激活能不同所引起的, 由于晶界和金属表面的点阵发生强烈的畸变, 故扩散激活能小, 而扩散系数大, 并随温度的升高而加大, 但在高温时二者之差比低温二者之差小, 说明在低温时晶界扩散更为重要。

必须考虑到在一般金属的横截面中进行的晶界扩散只占很小的一部分, 也就是只有  $10^{-5}$  为晶界扩散, 所以只有晶界扩散系数与体积扩散系数的比值达到  $10^5$  时, 物质沿着晶界输送的量才可以与晶内扩散的量相比较。在高温时其比值小于  $10^5$ 。随着温度的降低, 由  $\Delta E^*$  值决定的体积扩散  $\ln D - 1/T$  直线的斜率比晶界扩散的直线的斜率为大, 也就是体积扩散的扩散系数下降较晶界扩散为快, 扩散系数比值随温度下降就越来越增加, 晶界扩散的影响就愈明显。

在形成间隙式固溶体(如碳和氮溶解于铁)的过程中, 体积扩散进行得相当容易, 所以扩散在这里不具有结构敏感的特性。

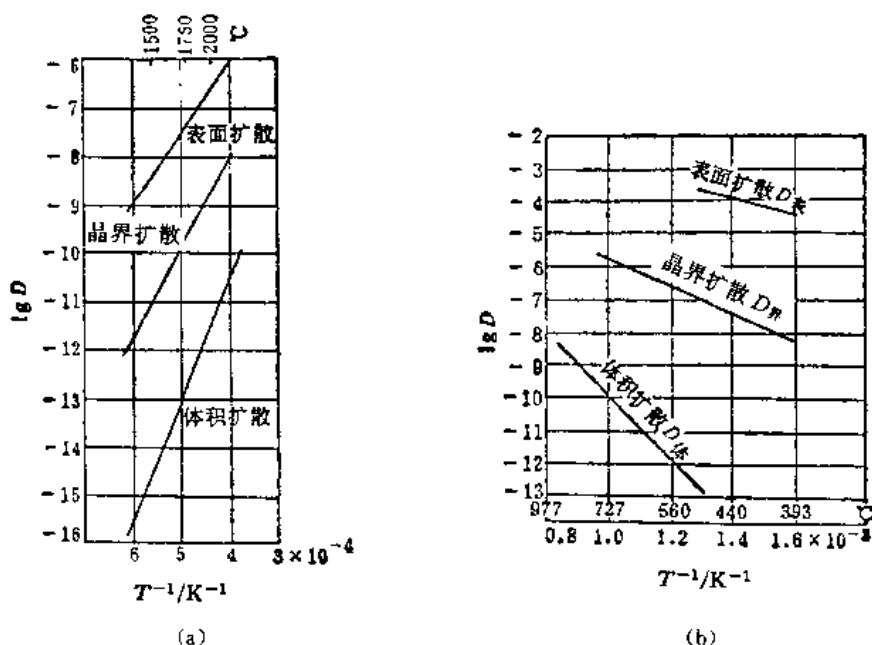


图 6.14 不同方式扩散时扩散系数与温度的关系

(a) 钼在钨中的扩散; (b) 银的自扩散;

$$D_s = 0.16 \exp\left(-\frac{43100}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{gr} = 0.03 \exp\left(-\frac{84600}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_v = 0.9 \exp\left(-\frac{193000}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

当在晶体内部溶解得很少的表面活性杂质进行扩散时, 晶界的影响强烈地表现出来, 扩散的杂质沿晶界的浓度梯度比在晶粒内部要大得多。

除晶界外, 在实际晶体中还存在位错管道, 它也是原子的渠道, 特别是在低温下, 当体积扩散与晶界扩散都不明显时, 物质却能通过位错管道输送。此时位错管道对扩散将起着更重要的作用。

上述这些扩散均属“短路”扩散。

#### (7) 上坡扩散

物质一般是从高浓度区向低浓度区扩散, 这是正常的扩散现象。但是, 由于合金元素影响了碳的活泼程度(强碳化物形成元素皆降低碳的活度, 而不形成碳化物的合金元素如 Co, Ni,

Cu, Al 和 Si 皆使碳的活度增加), 所以当合金元素含量不同时, 便会出现异常扩散现象, 图 6.15 表示扩散试样对(原始状态是左侧为 Fe-Si-C 合金, 右侧 Fe-C 合金)经 1050 °C 13 天扩散后, 碳原子的分布情况。碳从低浓度区(富硅端)向高浓度区流动, 这种异常的扩散现象称为上坡扩散。这种现象发生的原因是由于硅增加了碳的活度, 而组元的化学位高低与该组元的活度有关, 活度( $a_i$ )高, 其化学位( $\mu$ )也高, 上坡扩散的实质是组元从高化学位处向低化学位处流动, 这是使体系自由能下降的过程, 也是一种自发的过程。在这种情况下扩散第一定律可以写成

$$J = -D_0 d\mu/dx \quad (6.43)$$

式中  $d\mu/dx$  为化学位梯度, 它是物质扩散的真实动力。共析转变、过饱和固溶体的分解及其新相的长大即是依靠这种上坡扩散进行的。

在组成固溶体的组元原子具有不同的尺寸时, 如果晶体内部具有内应力场, 则也能产生上坡扩散。尺寸较大的组元原子向拉应力区扩散, 尺寸较小的组元原子向压应力区扩散, 其扩散速度与应力梯度及原子尺寸的相对差值成正比。刃型位错处溶质原子偏聚的 Cottrell 效应以及溶质原子在晶界的内吸附即是由于应力梯度所引起的上坡扩散所致。

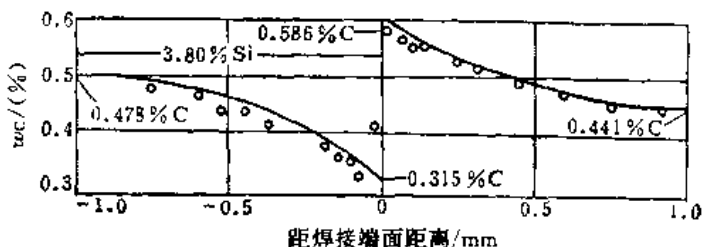


图 6.15 1050 °C 扩散 13 天后碳的分布

### § 6.3 扩散过程在生产中的应用

许多工业生产工艺都利用了固态扩散。本节将讨论两种扩散工艺, 即钢的气体渗碳表面硬化和硅晶片的掺杂(用于集成电子线路)。

#### 1. 钢的气体渗碳表面硬化

许多转动或滑动的钢制零件必须有一个硬的表层以提高其耐磨性, 同时还应使心部坚韧, 以提高其断裂抗力。在生产渗碳钢零件时, 通常都是先在软状态进行零件的切削加工, 然后使零件的表层通过气体渗碳及随后的热处理而得到硬化。渗碳钢是碳含量约为 0.10% ~ 0.25% 的低碳钢, 根据使用要求还可以在钢中加入一些合金元素。图 6.16 示出了一些典型的钢制渗碳零件, 图中从左到右分别为齿轮轴、圆锥齿轮、齿轮、圆弧齿轮。

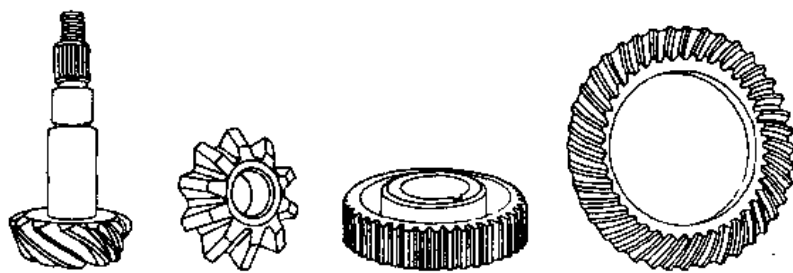


图 6.16 典型的钢制渗碳零件

进行气体渗碳时, 零件放在温度约为 930 °C 的炉中, 炉中通以富 CO 的气体(例如甲烷

(CH<sub>4</sub>)或其它碳氢化合物类气体)。来自炉气中的碳扩散进入零件的表面,使表层的碳含量增加。图 6.17 为含 0.22 % 碳的碳钢试棒在 918 °C 进行气体渗碳不同时间后的碳浓度分布。

下面通过两个例题说明如何利用式(6.19)给出的扩散方程来计算一个未知变量。

**例题 1** 含 0.20 % 碳的碳钢在 927 °C 进行气体渗碳。假定表面碳含量增加到 0.90 %, 试求距表面 0.5 mm 处的碳含量达 0.40 % 所需的时间。已知  $D_{927\text{ °C}} = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

解:在式(6.19)中,  $c_s = 0.90\%$ ,  $x = 0.5 \text{ mm}$   
 $= 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ ,  $c_0 = 0.20\%$ ,  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $c_x = 0.40\%$ ; 代入式(6.19)可得

$$\text{erf}(69.88/\sqrt{t}) = 0.7143$$

令  $z = 69.88/\sqrt{t}$ , 则  $\text{erf}z = 0.7143$ , 由表 6.2 可知  $z$  应当在 0.75 至 0.80 之间, 利用内插法可得出  $z = 0.755$ 。

因此

$$t = 8567 \text{ s} = 143 \text{ min} = 2.38 \text{ h}$$

**例题 2** 渗碳用钢及渗碳温度同上题, 求渗碳 5 h 后距表面 0.5 mm 处的碳含量。

解:在式(6.19)中,  $c_s = 0.90\%$ ,  $x = 0.5 \text{ mm}$   
 $= 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ ,  $c_0 = 0.20\%$ ,  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $t = 5 \text{ h} = 1.8 \times 10^4 \text{ s}$ , 代入式(6.19)可得

$$(0.90\% - c_x)/0.70\% = \text{erf}(0.521)$$

令  $z = 0.521$ , 由表 6.2 并利用内插法可得  $\text{erf}z = 0.538$ , 即

$$(0.90\% - c_x)/0.70\% = 0.538$$

$$c_x = 0.90\% - 0.70\% \times 0.538 = 0.52\%$$

与例题 1 比较可以看出, 渗碳时间由 2.38 h 增加到 5 h, 含 0.20 % 碳的碳钢距表面 0.5 mm 处的碳含量仅由 0.40 % 增加到 0.52 %。

## 2. 硅晶片的掺杂扩散

将杂质扩散进入硅晶片以改变其导电特性是生产现代集成电子线路的一个重要环节。一个具体的方法是将硅晶片放在温度约为 1100 °C 的石英炉中, 并使其表面暴露在适当杂质蒸气中, 硅晶片表面不希望渗入杂质的部分必须遮住。与钢制零件的气体渗碳一样, 扩散进入硅表面的杂质浓度随着离表面深度的增加而减小, 改变扩散时间也会改变杂质的浓度分布。

**例题** 将镓在 1100 °C 扩散进入纯硅晶片, 已知  $D = 7.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ , 晶片表面的镓浓度为  $10^{24} \text{ 原子}/\text{m}^3$ , 试求 3 h 后距表面多深处的镓浓度为  $10^{22} \text{ 原子}/\text{m}^3$ 。

解:在式(6.19)中,  $c_s = 10^{24} \text{ 原子}/\text{m}^3$ ,  $c_x = 10^{22} \text{ 原子}/\text{m}^3$ ,  $c_0 = 0$ ,  $D = 7.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $t = 3 \text{ h} = 1.08 \times 10^4 \text{ s}$ , 代入式(6.19)中可得

$$0.99 = \text{erf}[x/(1.74 \times 10^{-6})]$$

令  $z = x/(1.74 \times 10^{-6})$ , 由表 6.2 并利用内插法可得出  $z = 1.82$ , 因此  $x = 5.17 \times 10^{-6} \text{ m}$  (硅晶片的典型扩散深度为数  $\mu\text{m}$ , 而晶片的厚度一般为数百  $\mu\text{m}$ )。

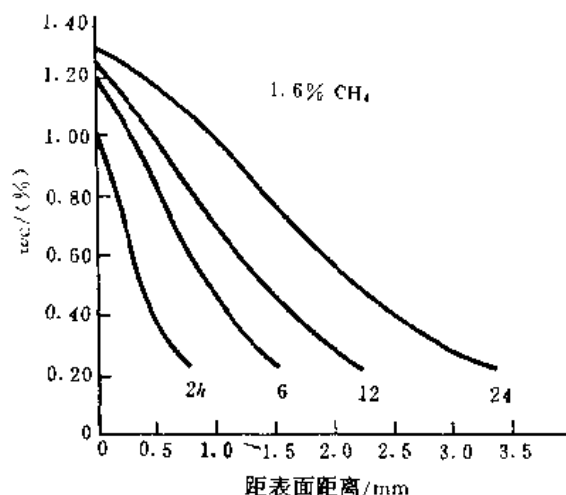


图 6.17 含 0.22% 碳的钢试棒在 918°C 进行气体渗碳后的碳浓度分布

## 习 题

1. 含 0.18 % 碳的碳钢在 927 °C 进行气体渗碳, 此时  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , 若表面的碳含量为 1 %, 试求距表面 0.60 mm 处的碳含量达到 0.30 % 所需的时间。
2. 含 0.20 % 碳的碳钢在 927 °C 进行气体渗碳, 此时  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , 若表面的碳含量为 1.2 %, 试求渗碳 10 h 后距表面 1.5 mm 处的碳含量。
3. 如果将硼在 1100 °C 向纯硅晶片中扩散 2h ( $D = 4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ), 若表面的硼浓度为  $10^{18}$  原子/ $\text{cm}^3$ , 试求浓度为  $10^{17}$  原子/ $\text{cm}^3$  的位置。
4. 如果将铝在 1100 °C 向纯硅晶片中扩散 4 h ( $D = 4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ), 若表面的铝浓度为  $10^{18}$  原子/ $\text{cm}^3$ , 试求浓度为  $10^{16}$  原子/ $\text{cm}^3$  的位置。
5. 计算 550 °C 时铜在铝中的扩散系数 ( $D_0 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\Delta E^* = 126 \text{ kJ/mol}$ )。
6. 计算 1000 °C 时锌在铜中的扩散系数 ( $D_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\Delta E^* = 191 \text{ kJ/mol}$ )。
7. 已知 1100 °C 及 1300 °C 时镓在硅中的扩散系数为  $8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 试求在此温度范围内的扩散常数  $D_0$  和扩散激活能  $\Delta E^*$  并计算 1200 °C 时的扩散系数。
8. 已知 1100 °C 及 1300 °C 时硼在硅中的扩散系数为  $6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 试求在此温度范围内的扩散常数  $D_0$  和扩散激活能  $\Delta E^*$  并计算 1200 °C 时的扩散系数。

## 参 考 文 献

- [1] 谢希文, 路若英编著. 金属学原理. 北京: 航空工业出版社, 1989
- [2] Bruce Chalmers. Principles of Solidification. John Wiley & Sons. Inc., 1964
- [3] Merton C Flemings. Solidification Processing. McGraw-Hill Book Company. 1974
- [4] American Society for Metals. Liquid Metals and Solidification. ASM. 1958
- [5] Biloni H. Solidification, in Physical Metallurgy, Part I (R. W. Cahn & P. Haasen, Ed.), North-Holland Physics Publishing, 1985
- [6] Guy A G. Introduction to Materials Science. McGraw-Hill Book Company, 1972
- [7] Peter Haasen. Physical Metallurgy. Cambridge University Press. 1978
- [8] John H. Perepezko, Nucleation in Undercooled Liquids, Materials Science and Engineering, (1984), 65, 125-135
- [9] Kenneth A. Jackson, Crystal Growth Kinetics, Materials Science and Engineering, (1984), 65, 7-15
- [10] American Society for Metals. Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 9, ASM, 1985
- [11] William F Smith. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Book Company, 1986
- [12] 汪复兴 主编. 金属物理. 北京: 机械工业出版社, 1980

## 第七章 相 图

相图是研究合金的一个重要工具,相图又叫做状态图或平衡图。常见的相图是表示系统在平衡状态下的相组成与温度及成分之间关系的一种图形。这里,相组成包括相的数目、成分及相对含量。

由相图还可以得知系统中不同成分合金的凝固或熔化温度,以及可能有的固态相变或其它转变。合金的性能与相图有一定的关系,如果我们掌握了有关相图的知识,就可以通过相图预测合金的某些性能。虽然任何实际系统中进行的过程都在不同程度上偏离平衡状态,但是掌握平衡状态下的情况也是认识大多数过程的出发点,因此相图对于生产过程也有重要的指导作用。例如,可以根据相图确定合金的熔炼温度和浇铸温度,确定热加工温度范围,预期进行热处理的可能性和确定热处理规范。

二元相图是合金相图中最简单然而也是最基本和最常用的相图。学完本章后,应当能看懂实际的二元相图,并能根据相图分析合金在接近平衡状态时的显微组织。铁碳相图是一个很重要的二元相图,本章专门用一节来讨论这个相图。

### § 7.1 二元相图的表示和建立

二元相图采用两个坐标轴,纵坐标用来表示温度,横坐标用来表示成分。令 A 和 B 代表合金的两个组元,则横坐标的一端代表纯组元 A,另一端代表纯组元 B,任何一个由 A, B 二组元组成的合金,其成分都可以在横坐标上找到相应的一点。

合金的成分可以用质量分数或原子百分数表示。一般情况下,如果没有特别的注明,都是指质量分数。

相图中有一系列曲线,有时还有水平线段,这些线把相图分成若干个不同的相区,图 7.1 给出了三个不同类型的二元相图。

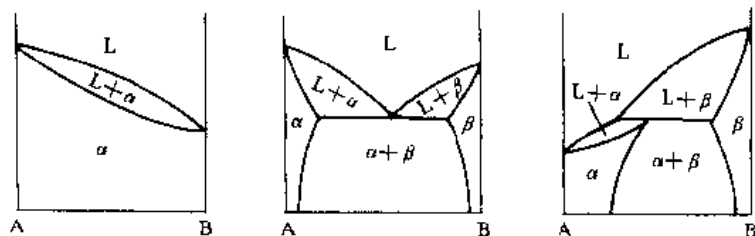


图 7.1 三个不同类型的二元相图

一定成分的合金加热或冷却时,在相图上的表示就是对应于该合金的成分点平行于温度轴上下移动,若与相图上的某一条线相遇,则交点所对应的温度就是该合金从一种相组成状态转变为另一种相组成状态的温度,又称临界点。因此,相图的建立过程也就是合金临界点的测定过程。

当合金的相组成状态因温度的改变而发生某种变化时,合金某些性质的变化或多或少带有突变性,这样就可以通过测量合金的性质来确定其临界点。目前已有很多测定合金临界点的方法,常用的有热分析、差热分析、金相分析、X射线、电阻、热膨胀、磁性、力学性能等方法。不论哪一个合金系,都不可能只用一种方法就能精确测出所有的临界点。通常都是各种方法配合使用,以充分利用每一种方法的特点。例如,合金凝固时产生的热效应比较明显,此时用热分析法测定合金开始凝固的临界点就比较有效。热分析是将大约 50 g 的合金加热到熔点以上,然后以大约每分钟  $1^{\circ}\text{C}$  的速率均匀冷却下来,在冷却过程中每隔相等的时间记录其温度,得出合金的冷却曲线。由于合金凝固时要放出潜热,使冷却曲线的斜率发生变化,与此相对应的温度就是合金的开始凝固温度。

用实验方法测定相图时,由于一些动力学方面的因素,常常很难得到准确的平衡相界位置。例如,用热分析法测定合金的凝固终了温度时,试验者常常低估达到平衡状态所需的时间,因而得出的临界点偏低。

相图也可以根据合金热力学的原理及有关的热力学数据计算出,对于比较简单的相图,有时可得到相当精确的结果。例如, Pascoe 与 Mackowiak 于 1970 年计算出的铜镍相图与早期测定的且认为比较精确的相图有较大的出入,尤其是固相线的位置。随后不久, Feest 与 Doherty 重新测定了铜镍相图,与计算结果的吻合程度很好,如图 7.2 所示。随着现代计算机技术的发展,相图计算不断取得新的进展,但由于合金中原子相互作用的复杂性,目前还不能普遍地准确计算出相图,特别是相平衡关系比较复杂的相图,但是用来预测未知的多元相图,通常可以大大减轻实验工作量。

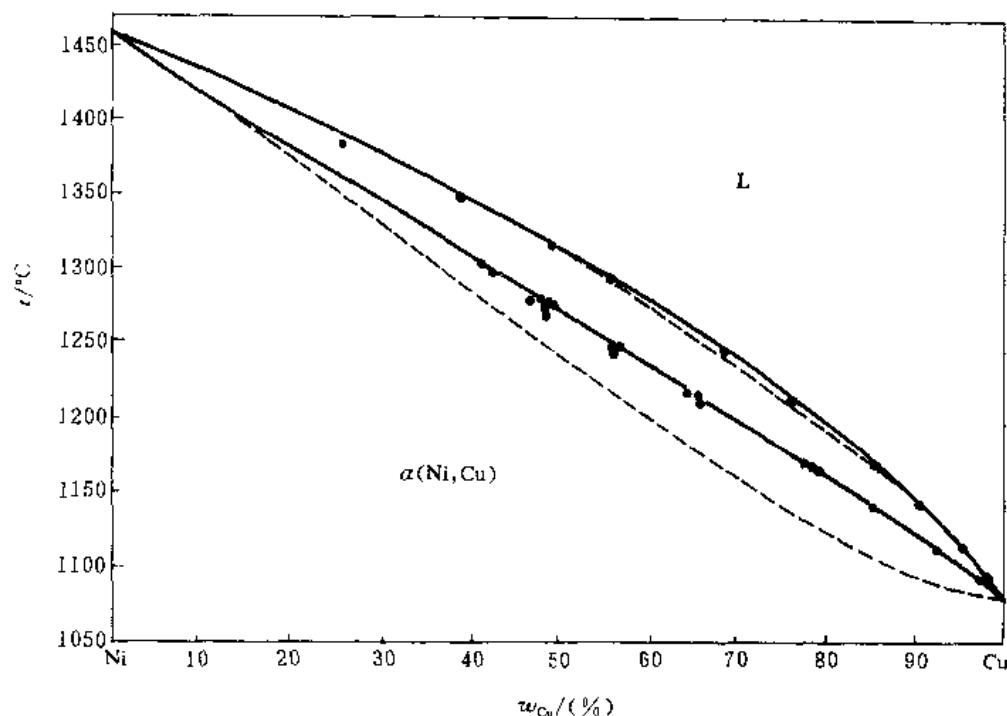


图 7.2 铜镍相图

(虚线——早期试验结果;实线——计算结果;·——Feest 等的试验数据点)

## § 7.2 相律、杠杆定律及其应用

### 1. 相 律

相律是一个最简单也是最重要的规律,利用它可以不很费事地、几乎是机械地解决许多重要问题。在分析和研究相图时,相律是一个有力的工具。相律能定量地表示出系统的自由度与组元数和相数之间的关系,系统的自由度是它的可变因素(也称变量,即温度、压力和相的成分)的数目,这些因素在一定的范围内可以任意改变而不使任何原有的相消失,也不产生任何新相。相律的数学表达式如下:

$$F = C - P + 2 \quad (7.1)$$

式中:  $F$  为自由度;  $C$  为组元数;  $P$  为相数。

图 7.3 为铁的相图,它能够告诉我们铁的状态与温度及压力的关系。这是一个单组元系统,没有成分的变化,图中有 OA, OB, OC 三条线把相图分成三个区域:在 AOB 以左为体心立方结构的  $\alpha$ -Fe, 在 AOC 以上为面心立方的  $\gamma$ -Fe, 在 BOC 以右为密排六方的  $\epsilon$ -Fe。

当系统处于单相状态(例如  $\alpha$ -Fe), 我们可以在(AOB)以左任意改变温度和压力, 仍能使铁保持为  $\alpha$ -Fe, 我们说这时系统有两个自由度, 由式(7.1)也可得出  $F = 2$ 。

当系统处于两相平衡(例如  $\alpha$ -Fe +  $\gamma$ -Fe)时, 温度和压力必须沿 OA 线变化, 才能保持这个两相平衡, 即系统只有一个自由度, 如果是温度, 则压力只能随温度而改变。由式(7.1)也可得出  $F = 1$ 。

当系统处于三相平衡时, 系统的温度和压力都是已定值(即图中的 O 点), 不能作任何变动, 这时系统的自由度数为零。

金属及合金的加工处理过程通常都在大气压力下进行, 压力不再是系统中的变量, 因此系统的可变因素数应当减去一个, 即

$$F = C - P + 1 \quad (7.2)$$

例如, 当纯金属系统处于单相(固相或液相)时, 系统的自由度  $F = 1$ , 即温度可以在一定的范围内任意变动而仍保持为固相(或液相)。当金属开始熔化(或凝固)处于固、液两相平衡时, 系统的自由度  $F = 0$ , 即温度必须保持不变, 这说明纯金属的熔化(或凝固)是在恒温下进行的。

当二元系处于单相状态(如图 7.1 中的 L,  $\alpha$ ,  $\beta$  单相区)时, 系统的自由度  $F = 2$ , 即温度和相的成分可以在一定的范围(即该单相区)内任意变动而仍保持为该相。当二元系处于两相平衡(如图 7.1 中的 L +  $\alpha$ , L +  $\beta$ ,  $\alpha$  +  $\beta$  两相区)时, 系统的自由度  $F = 1$ , 如果这一个自由度是指温度, 则相的成分就要由温度来决定, 不能任意改变, 它同时还说明, 二元合金的凝固是在一个温度范围内进行的。当二元系处于三相平衡时, 系统的自由度  $F = 0$ , 即温度和相的成

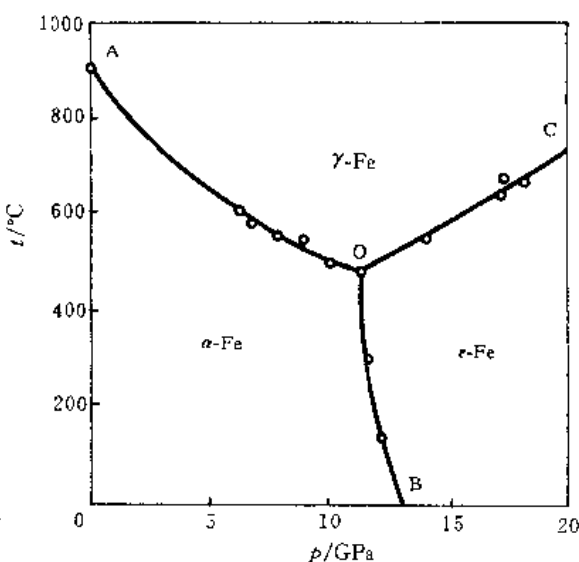


图 7.3 铁的相图





相之间能保持平衡。当合金冷却到与液相线相交的温度  $T_1$  时,由液相要凝固出成分  $x_1$  的固相,它的含镍量比原液相高。随着温度的降低,凝固过程不断进行,液相及固相的成分分别沿液相线及固相线改变。到了温度  $T_2$  时,液相成分在  $x_3$ ,固相成分在  $x_2$ 。这里所指的固相是指合金中所有的固相,而在温度  $T_1$  至  $T_2$  之间凝固的固相,其含镍量在  $x_1$  至  $x_2$  之间。因此,先凝固的固相,其成分也要随着温度的降低而沿着固相线改变。当温度接近  $T_3$  时,合金中只剩下很少的液相,其成分接近  $x_4$  点。当温度到达  $T_3$  时,所有固相的成分都在 50 % 铜处,也就是合金的原始成分。

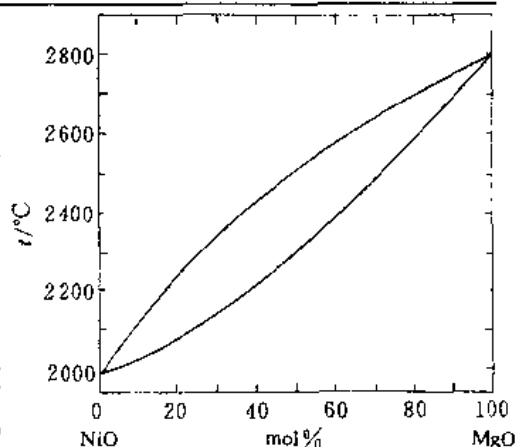


图 7.5 NiO-MgO 相图

从以上的分析可以看出,固溶体合金在整个凝固过程中,由液相凝固出与它自身成分不同的固相,而且液相和固相的成分还不断地分别沿液相线  $bdf$  和固相线  $ace$  变化。液相和固相成分的变化是通过扩散进行的(有时液相中还有对流的作用),而固相中的扩散要比液相中的扩散慢几个数量级,因此,如果按照上述方式进行凝固,即使合金的数量不多,也需要很长的时间才能完成。

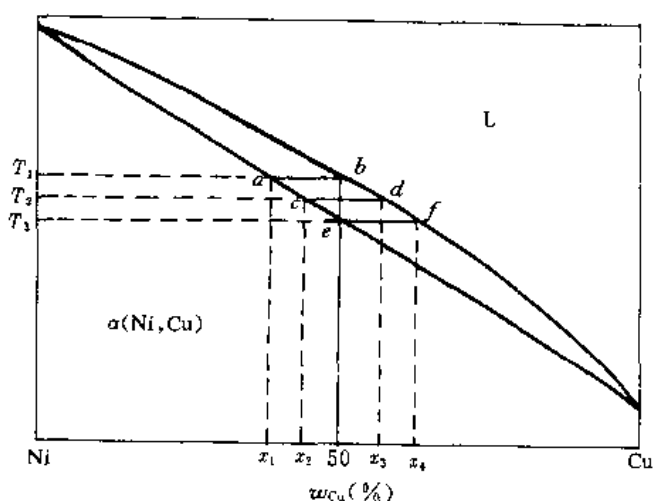


图 7.6 固溶体的“平衡”凝固过程

### 3. 固溶体的不平衡凝固过程

实际生产中,合金不可能按照上述方式凝固,即使在实验室条件下极缓慢地冷却,也远不能使合金随时达到平衡。假定在凝固过程中,通过扩散和对流的作用,液相的成分能保持均匀,而固相中的扩散可忽略不计。当含 50 % 铜的合金冷却到温度  $T_2$  时,已凝固的固相,其成分在  $a, c$  之间,因此,固相的平均成分应在  $a, c$  之间某一点  $c'$  (见图 7.7),液相的成分则改变到  $d$  点。当合金冷却到  $T_3$  时,固相的平均成分在  $e'$  点,即尚未达到 50 % 铜,此时合金中一定还有剩余的液相。当温度降低到  $T_4$ ,固相的平均成分到达 50 % (即  $g$  点)时,凝固过程才告结束,图 7.7 中的虚线  $ac'e'g$  代表固相平均成分变化的轨迹。

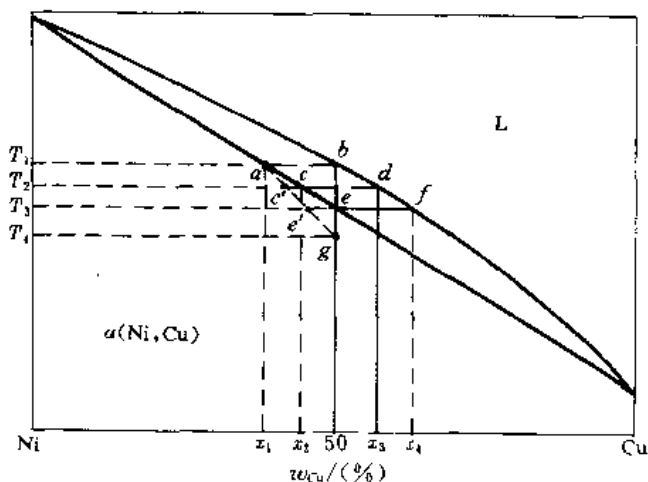


图 7.7 固溶体的不平衡凝固过程

从以上的分析可以看出,固溶体合金的不平衡凝固过程使合金的凝固终了温度降低,而且固相的成分是不均匀的,先凝固

的部分含高熔点组元较多。

#### 4. 晶内偏析与扩散退火

合金凝固时一般均以枝晶的形式长大,枝晶的主干(即先凝固部分)含高熔点组元较多,而枝晶分枝的间隙部分(即后凝固部分)含低熔点组元较多,这种在一个枝晶的范围内成分不均匀的现象,叫做枝晶偏析。由于一个枝晶相当于一个晶粒,所以枝晶偏析又叫做晶内偏析。图 7.8(a)为含 70% 铜的镍铜合金凝固后的枝晶偏析组织,看起来好像是由两种相组成,实际上,这是由于枝晶的主干含镍较多,比较不容易受腐蚀,表面比较光,反光能力强,因此在显微镜下呈白亮色。枝晶分枝之间部分含铜较多,受腐蚀较深,表面比较粗糙,反光能力弱,因此呈暗灰色。

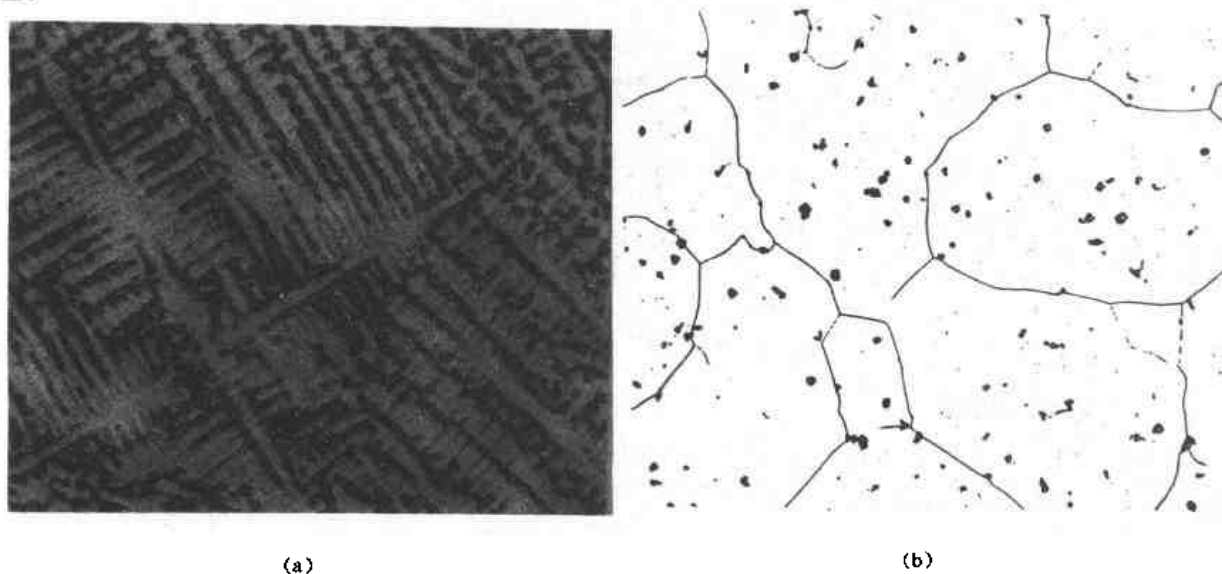


图 7.8 Ni-70%Cu 合金的显微组织(130×)

(a) 铸造后; (b) 均匀化后

枝晶偏析程度的大小与相图的形状有密切的关系,固相线与液相线的水平距离及垂直距离愈大,合金凝固时,固、液二相的成分变化也愈大,枝晶偏析就愈显著。

具有枝晶偏析的铸锭或铸件,通常强度不高,也比较脆,它的机械性能和物理性能也不均匀。枝晶偏析组织还容易引起晶内腐蚀,降低合金的抗腐蚀性。枝晶偏析组织对于变形加工也是很不利。因此,铸锭和大多数铸件是不希望有枝晶偏析的。

为了消除枝晶偏析,需要进行专门的热处理,即在相当高的温度下长时间加热,这种热处理叫做扩散退火或均匀化。对于大多数合金,温度每降低 50℃,扩散速率大约要减慢 50%,因此扩散退火的温度应尽可能地高,但是应低于合金的实际凝固终了温度,否则合金将部分熔化(又称过烧)而使铸锭或铸件报废。铸锭经过均匀化处理后,塑性会有明显的提高,为随后的变形加工提供了有利的条件。图 7.8(b)为 Ni-70%Cu 合金均匀化后的显微组织,此时合金的显微组织由均匀的固溶体晶粒组成,看起来和纯金属的组织一样,图中的黑色小颗粒为氧化物。

#### 5. 具有极小点的匀晶系相图

在匀晶系相图中,通常可以看到,在高熔点组元中加入低熔点组元,将使合金的开始凝固温度降低,而在低熔点组元中加入高熔点组元,将使合金的开始凝固温度升高。但是在有些情

况下,无论在哪个组元中加入另一个组元都将使合金的开始凝固温度降低。这样在相图上将出现极小点,金镍相图就属于这种情况(见图 7.9),图中液相线和固相线都是连续的曲线并切于极小点。成分对应于极小点的合金在其凝固过程中,固相的成分始终与液相的成分一样,因此,这个合金将在恒温下进行凝固,并不会产生偏析。

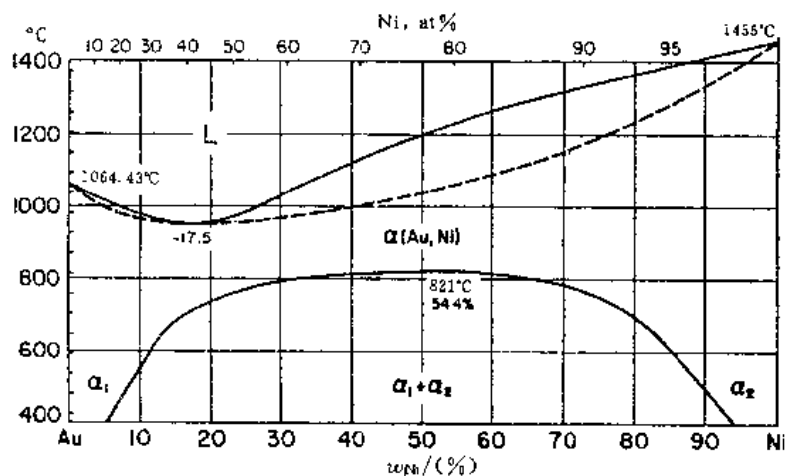


图 7.9 金镍相图

#### 6. 匀晶系中固溶体的分解

有些匀晶系低于一定温度后,二组元只能有限互溶,固溶体将分解为成分不同的两个固溶体。例如金镍相图(见图 7.9)的下部有一条不互溶线,在此线范围内为  $\alpha_1 + \alpha_2$  两相区,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为以金和镍为溶剂的固溶体。从这条不互溶线的顶点(821°C, 54.4% Ni)可将此线分为左、右两段,分别代表  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的固溶度线。可以看出,温度愈接近 821°C,饱和的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的成分就愈接近,到了 821°C,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的成分相同,因此也就没有必要区分  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ,而是用  $\alpha(\text{Au, Ni})$  来表示。

### § 7.4 共晶系相图

绝大多数二元合金在固态不能完全互溶,而是有限互溶,其中有共晶转变的相图是二元相图中最基本的一种。

#### 1. 铅锡相图及合金凝固过程分析

图 7.10 为铅锡相图,这是一个典型的共晶系相图,铅和锡在固态有限互溶,分别形成以铅和锡为溶剂的固溶体,用符号(Pb)和(Sb)表示。图中  $t_1$  和  $t_2$  分别为纯铅和纯锡的熔点;  $t_1E$  线和  $t_1M$  线分别为(Pb)的液相线和固相线;  $t_2E$  线和  $t_2N$  线分别为(Sb)的液相线和固相线;  $Mm$  线和  $Nn$  线分别为(Pb)和(Sb)的固溶度线;  $MEN$  水平直线为共晶线。

相图共有六个相区,其中有三个单相区,即  $L$ , (Pb), (Sb); 三个两相区,即  $L + (\text{Pb})$ ,  $L + (\text{Sb})$ ,  $(\text{Pb}) + (\text{Sb})$ 。以后将会看到,在  $MEN$  线上,系统由  $L$ , (Pb), (Sb) 三个相组成。

下面通过对一个具体合金凝固过程的分析来看什么是共晶转变以及它的特点。

含 6% 锡的合金自液相区缓慢冷却到与液相线上的  $a$  点相交时,就要开始凝固出成分在固相线上  $b$  点的(Pb)相。随着温度的降低,凝固过程不断进行,这时液相及(Pb)相的成分将

分别沿液相线和固相线改变。当合金冷却到 251.2 °C 时, 液相成分改变到 E 点(11.2% Sb), (Pb)相成分改变到 M 点(3.5% Sb)。由于 E 点是两条液相线的交点, 这时液相不但要凝固出 (Pb)相, 而且还要凝固出 (Sb)相, 也就是说, 从液相要同时凝固出成分不同的 (Pb)和 (Sb)两个

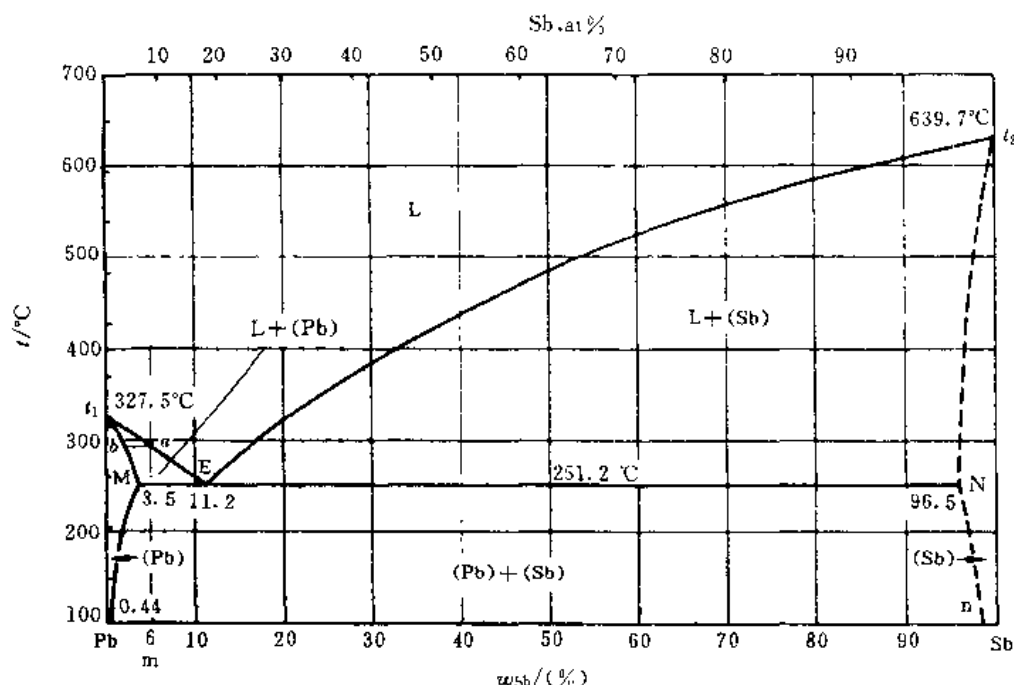


图 7.10 铅锡相图

相, 这种转变叫做共晶转变或共晶反应。

系统进行共晶转变时, L, (Pb), (Sb)三个相处于平衡, 根据相律, 系统的自由度数为零, 即共晶转变必须在恒温下进行, 而且在整个转变过程中, 各相的成分均应保持不变。因此, 共晶转变可以用下式表示, 即



共晶转变完成后, 液相消失, 合金也就凝固完毕, 这时合金由 (Pb)和 (Sb)两相组成。

温度继续降低时, (Pb)相和 (Sb)相的成分将沿着各自的固溶度线 Mm 和 Nn 改变, 在任一给定温度下, 处于平衡的 (Pb)相和 (Sb)相的成分均为已定值。在通常的冷却条件下, 由于固相中进行的扩散过程比较缓慢, 固溶体的溶解度很难完全按照相图上的固溶度线改变, 有时甚至基本不变。因此, 当固溶体的固溶度不大且随温度的变化也不大时, 一般就可以不考虑过饱和和固溶体分解的问题。

成分位于共晶水平线之间的合金(M, E, N 三点除外), 其凝固过程均与此合金相似, 不同的是, 成分位于 EN 上的合金, 由液相先凝固的固相不是 (Pb)相而是 (Sb)相。

成分恰好在 E 点的合金, 在温度降低到 E 点以前一直是均匀的液相。当温度达到 E 点时, 就直接进行共晶转变。这一成分的合金叫做共晶合金, E 点叫做共晶点。

通常把共晶点以左并有共晶转变的合金叫做亚共晶合金; 把共晶点以右并有共晶转变的合金叫做过共晶合金, 其实, “亚共晶”和“过共晶”只是相对的名称, 如果将两个组元的位置对换, 原来的亚共晶合金就成为过共晶合金了。

## 2. 亚共晶、共晶及过共晶合金显微组织的特点

由铅锡相图可以看出,亚共晶、共晶及过共晶合金凝固后均处于(Pb) + (Sb)两相区内,只是两个相的相对含量不同而已。但是这三种合金的显微组织却有很大的区别,这是由合金凝固过程的特点所造成的。

亚共晶及过共晶合金凝固时,都是由液相先凝固出一个固相,这个相叫初生相。典型金属的初生相一般呈枝晶状,而类金属(如锑等)和许多中间相的初生相一般具有光滑的界面而呈较规则的外形。共晶体的显微组织一般都是细小的两相混合物,很容易与初生相区别开。

图 7.11(a)为含 6% Sb 合金的显微组织,图中黑色的枝晶是初生(Pb)相,枝晶间细小的两相混合物是(Pb) + (Sb)共晶体,其中(Pb)相为黑色, (Sb)相为白色。初生(Pb)相和共晶体都是这个合金的组织组成物,由于共晶体是由成分在共晶点的液相形成的,因此可以根据杠杆定律计算合金中各组织组成物的质量分数,例如,此合金中共晶体的质量分数为 32.5%。

含 11.2% Sb 合金(即共晶合金)的显微组织全部是共晶体,如图 7.11(b)所示。根据杠杆定律,共晶体中(Pb)相与(Sb)相的质量比约为 11:1。

图 7.11(c)为含 20% Sb 合金的显微组织,这是一个过共晶合金,图中的白色块状物是初生(Sb)相,其余为共晶体。根据杠杆定律,初生(Sb)相的质量分数为 10.3%。

以上计算均不考虑次生相的析出。

成分在共晶点附近的合金自液态快冷时,有可能使液相全部凝固成共晶体而没有初生相,这种共晶体又称伪共晶体,以区别于共晶成分的共晶体。

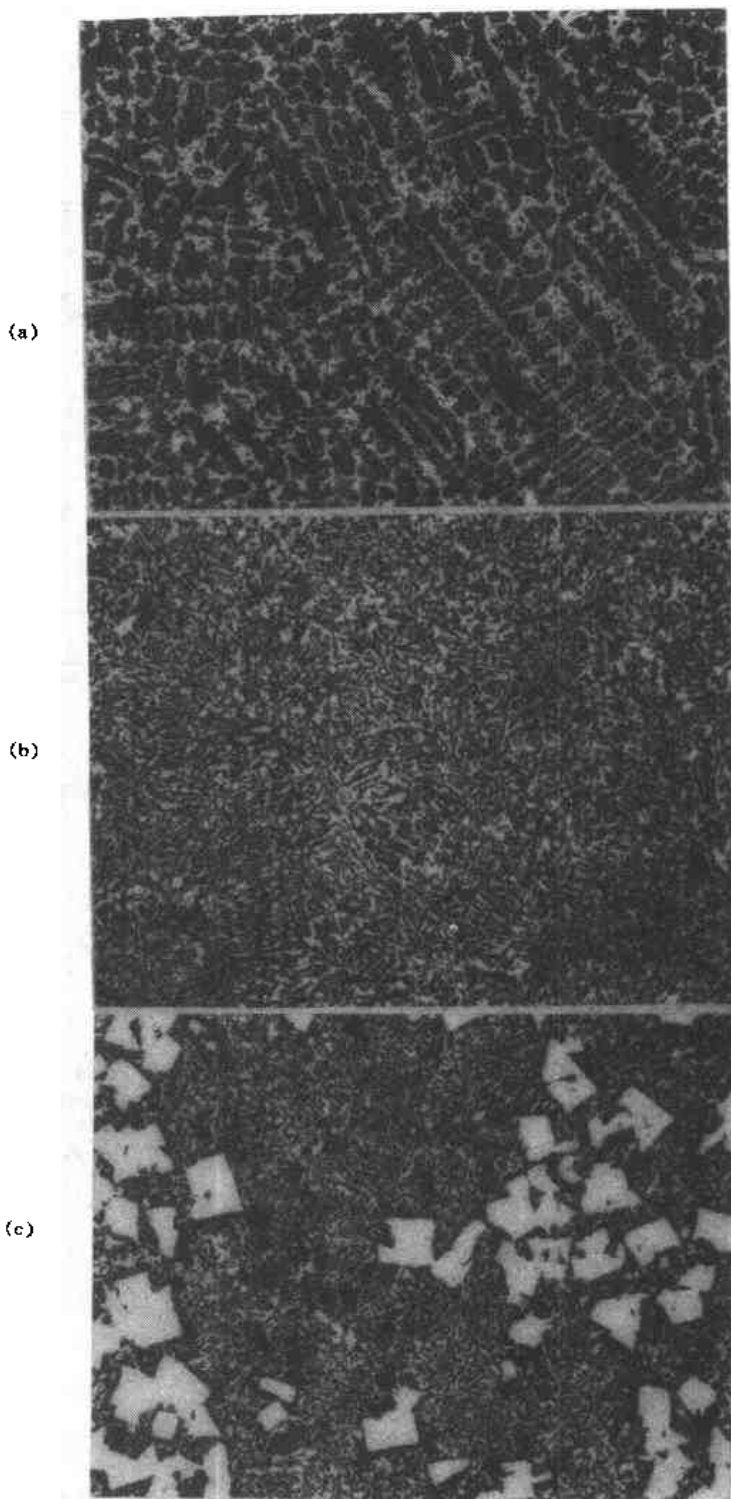


图 7.11 铅锡合金的显微组织(130×)

(a) 6 % Sb; (b) 11.2 % Sb; (c) 20 % Sb

### 3. 不平衡凝固时出现的共晶体

有些情况下,根据相图应当完全凝固为固溶体的合金中却出现了共晶体,铝铜系合金就是一个例子。根据铝铜相图(见图 7.12),在平衡状态下,含铜量小于 5.65% 的合金完全凝固后,均可得到均匀的单相固溶体组织。但是在通常的冷凝条件下,固相中的扩散远不能进行完全,例如含 4% 铜的合金冷凝时,固相的平均成分只能沿固相线以左的虚线变化,到了共晶反应温度 548℃ 时,固相的平均成分尚未达到 4% 铜,而液相成分已达到共晶点(33.2% Cu)。因此,这部分液体将转变为共晶体 (Al) +  $\theta$  ( $\theta$  为以中间相  $\text{CuAl}_2$  为基的固溶体)。图 7.13(a) 为 Al-4% Cu 合金冷凝后的显微组织,除了初生 (Al) 相具有典型的枝晶偏析组织外,还有分布在枝晶轴间的共晶体。

通常在合金铸锭生产时,由于一系列工艺上和经济上的原因,冷凝速率较高,这类合金凝固后总会形成一些不平衡的共晶体,使合金的脆性增加,不利于以后的变形加工。因此,需要进行扩散退火(即均匀化)热处理来消除不平衡共晶体,具体的办法是在共晶转变温度以下进行长时间退火。图 7.13(b) 为 Al-4% Cu 合金经过均匀化处理后的显微组织,这时合金由均匀的 (Al) 相晶粒组成,初生晶体中的枝晶偏析及不平衡共晶体均已通过扩散过程得到消除。由于均匀化后冷却较快,没有次生相析出。

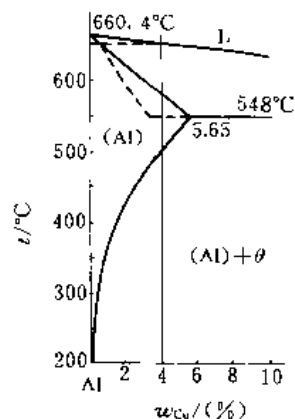
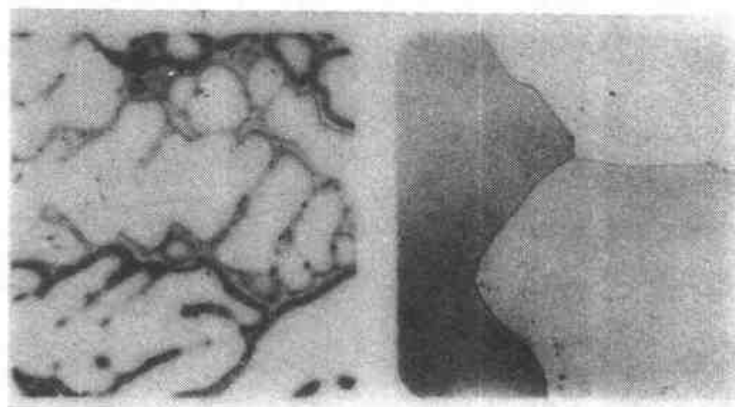


图 7.12 铝铜相图的一角



(a) (b)  
图 7.13 Al-4% Cu 合金的显微组织 (100×)  
(a) 快凝固后; (b) 均匀化后快冷

### 4. 固溶度极小时的共晶系相图

当组元间的固溶度很小时,固溶体单相区就变得非常窄小,以致很难在相图原有的尺度上表示出来。这时,相图中就没有固溶体单相区,共晶水平线一直伸展到纯组元,  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  相图就属于这种情况(见图 7.14)。应当把这种相图看作是极限时的情况,实际上组元间的固溶度多少总会有一些,因此共晶水平线不会与纯组元的温度轴相交。有时不但两组元的相互固溶

度很小,而且共晶点非常靠近低熔点组元的熔点。铜铋相图(见图 7.15)就属于这种情况,共晶点的成分含 99.85% Bi,共晶反应温度为 270℃,仅比纯铋的熔点(271.442℃)低 1℃多。相图中只能看到一条液相线,但是从以上数据就可以判断水平线所代表的恒温反应是共晶反应。

### 5. 过饱和固溶体的分解

在不少合金系中,固溶体的溶解度随着温度的降低有较大的变化,如果冷却过程进行得足够缓慢,过饱和固溶体将进行分解(又称沉

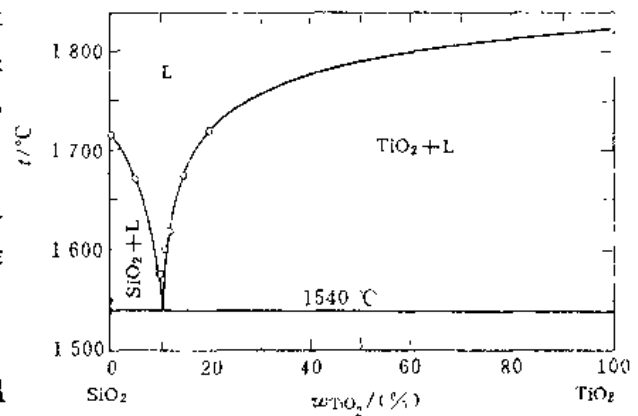


图 7.14  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  相图

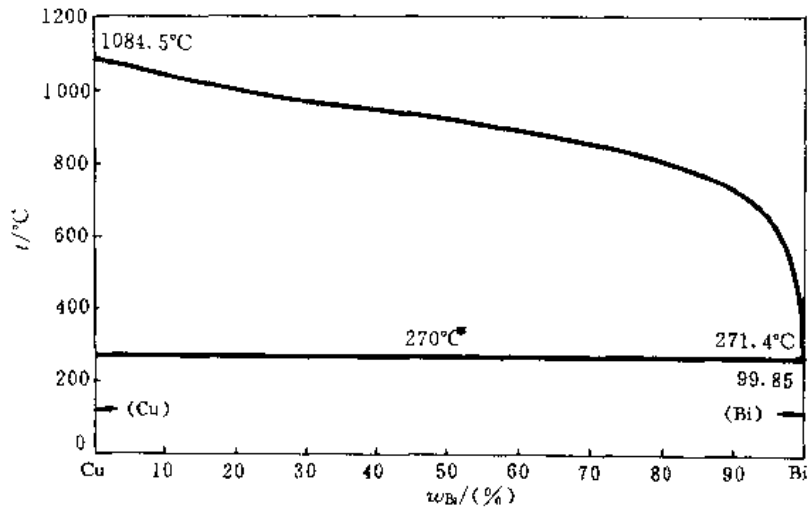


图 7.15 铜铋相图

淀或脱溶),分解的产物叫做次生相或沉淀相。图 7.16 所示为铝银相图的一部分,银在铝中的固溶度最大可达 55.6%,随着温度的降低,固溶度大大减小,到了 200℃时,只有 1.1%

图 7.17(a)为 Al-20%Ag 合金加热到 (Al)单相区后快冷到室温的组织,这是均匀的过饱和 (Al)相的晶粒。图 7.17(b)为合金自 (Al)单相区缓慢冷却到室温的组织,可以看出,次生相  $\gamma$  除了沿 (Al)相的晶界析出外,还在晶粒内析出。

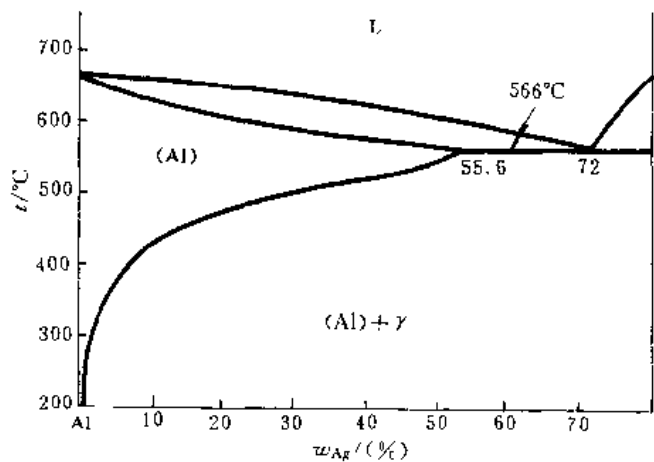
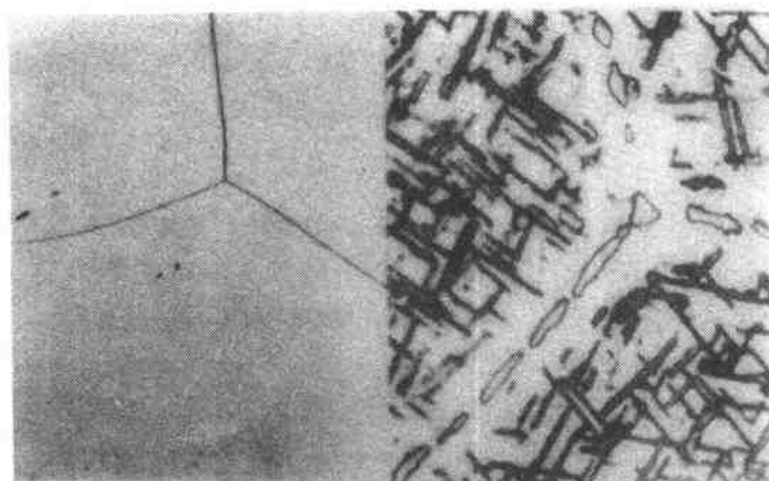


图 7.16 铝银相图的一部分





(a)

(b)

图 7.17 Al-20%Ag 合金的显微组织(1500×)

(a) 自(Al)相区快冷; (b) 自(Al)相区慢冷

## § 7.5 包晶系相图

合金二组元在固态有限互溶并有包晶反应的相图也是二元相图中最基本的一种。

图 7.18 所示为铂银相图, 这是一个典型的包晶系相图。铂和银在固态有限互溶, 分别形成以铂和银为溶剂的固溶体, 用符号(Pt)和(Ag)表示。图中  $t_1$  和  $t_2$  分别为纯铂和纯银的熔点,  $t_1P$  和  $t_1M$  线分别为(Pt)的液相线和固相线;  $Pt_2$  和  $Nt_2$  线分别为(Ag)的液相线和固相线;  $Mm$  线和  $Nn$  线分别为(Pt)和(Ag)的固溶度线;  $MNP$  水平直线为包晶线。

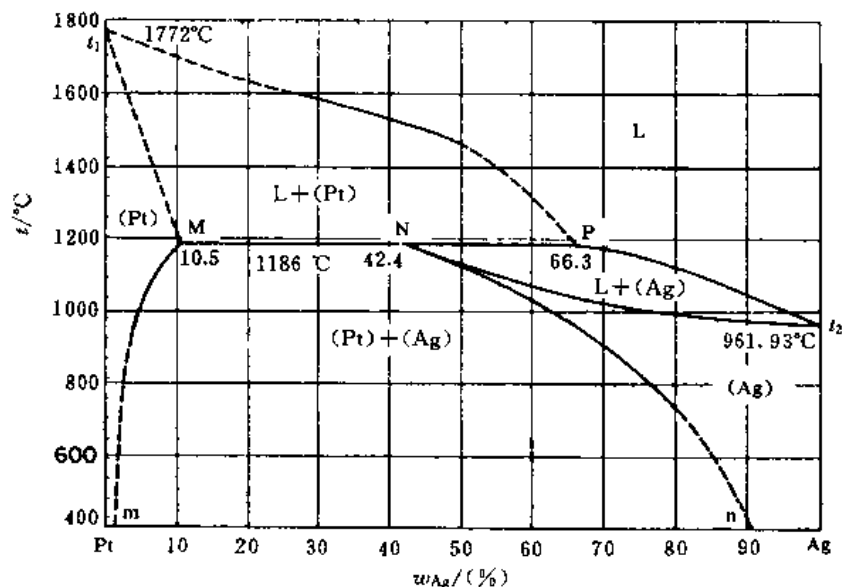


图 7.18 铂银相图

相图共有六个相区, 其中有三个单相区, 即  $L$ , (Pt), (Ag); 三个两相区, 即  $L + (Pt)$ ,  $L + (Ag)$ ,  $(Pt) + (Ag)$ 。在 1186°C, 即在包晶反应线上, 系统由  $L$ , (Pt), (Ag) 三个相组成, 因此,

这也是一个自由度数为零的三相平衡。它与共晶反应不同的是在此温度以下只有一个固相,而在包晶反应温度线上,两个固相都可以分别与液相平衡。因此,在 1 186 °C 应当是较高温度存在的固相与液相共同作用,形成另一个固相,这就是包晶反应,即



成分在 N 点、含 42.4% Ag 的合金自液态缓慢冷却到 1 186 °C 时,其相组成为液相和(Pt)相。包晶反应后,合金全部为(Ag)相。温度继续下降时,由(Ag)相还要析出次生的(Pt)相,两个相的成分沿各自的固溶度线改变。

成分在 MN 之间的合金自液相缓慢冷却到 1 186 °C 时,仍为液相和(Pt)相,与含 42.4% Ag 合金相比,(Pt)相的含量较多,因此在包晶反应后,除了有新形成的(Ag)相外,还有剩余的(Pt)相。同理,成分在 NP 之间的合金自液相缓慢冷却到 1 186 °C 时,与含 42.4% Ag 合金相比,液相的含量较多,因此在包晶反应后,除了有(Ag)相外,还有剩余的液相。随着温度的降低,还将继续凝固出(Ag)相,直到与固相线相交时,合金才凝固完毕。

陶瓷系统中的 FeO - MnO 也属于简单的包晶系,如图 7.19 所示。

包晶反应  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$  进行时,  $\beta$  相的形成要同时耗去液相和  $\alpha$  相。在大多数情况下,参与包晶反应的三个相相互接触,通过溶质原子在液相中从  $L - \beta$  相界面扩散到  $L - \alpha$  相界面而使初生  $\alpha$  相部分溶解,并使  $\beta$  相围绕  $\alpha$  相长大(见图 7.20(a)),这时固相中的扩散可以忽略不

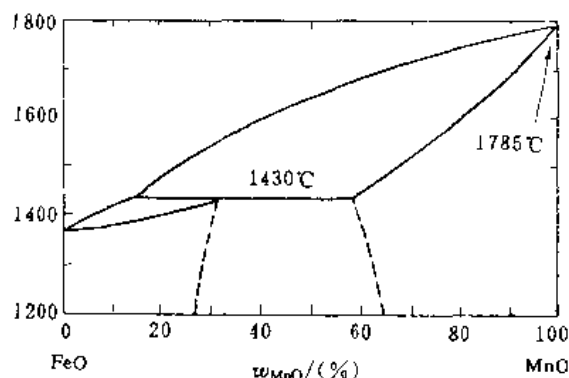


图 7.19 FeO - MnO 相图

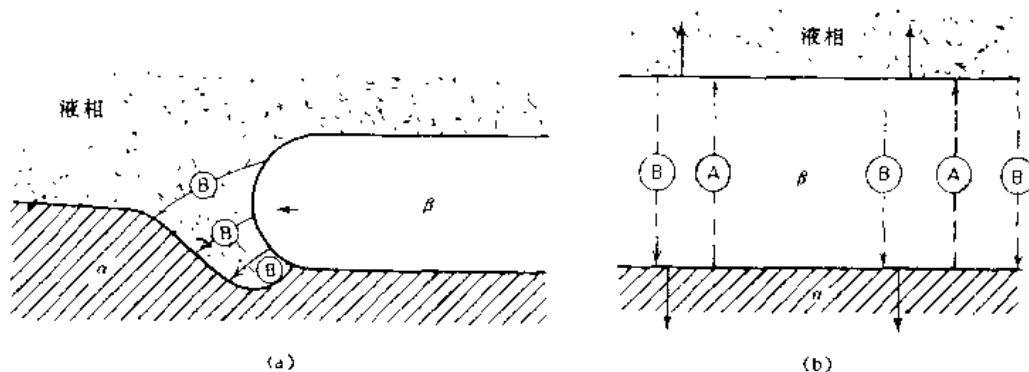


图 7.20 (a)包晶反应和(b)包晶转变机制示意图

计,因为液相中的扩散要快得多。一旦  $\beta$  相包围住  $\alpha$  相,液相就不再与初生  $\alpha$  相接触,如果初生相的量不再改变,包晶反应即告结束。如果  $\beta$  相包围住  $\alpha$  相后,溶质原子能在  $\beta$  相中从  $L - \beta$  相界面扩散到  $\alpha - \beta$  相界面(见图 7.20(b)),则初生  $\alpha$  相仍能部分溶解而使  $\beta$  相继续以同时耗去液相和  $\alpha$  相而长大。Kerr 等人把前一种机制称为包晶反应,而把后一种机制称为包晶转变,以示区别。

有时在具有包晶反应  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$  的合金系中,  $\beta$  相的固溶度非常小,其成分非常靠近低熔点组元。例如在铝锆系中靠近铝的一端有一个包晶反应  $L + Al_3Zr \rightleftharpoons (Al)$ ,包晶反应温度为 660.7 °C,仅比纯铝的熔点(660.37 °C)高 0.33 °C,包晶反应时液相的成分含 0.11% 锆,

(Al)相的成分含 0.28% 锆。如果不采用局部放大标尺(见图 7.21), 这部分相图与图 7.15 靠近铋的一端极为相似, 难以区分, 但是从相图上给出的恒温反应温度和纯铝的熔点就可以很容易判断水平线所代表的恒温反应是包晶反应。

## § 7.6 有中间相的二元相图

许多二元系中存在一个或数个中间相, 这类相图可以分为以下两种类型。

### 1. 中间相有一定的熔点

这类中间相通常又称稳定化合物。图 7.22 所示为铌铬相图,  $\beta$  相是以中间相  $\text{NbCr}_2$  为溶剂的固溶体, 具有 C14 型结构, 到了 1588 °C,  $\beta$  相转变为具有 C15 型结构的  $\beta'$  相。从对应于  $\text{NbCr}_2$  的成分处可以将此相图分为两个简单的共晶系相图, 这时  $\text{NbCr}_2$

可以看成是分开后的相图中的一个“组元”, 尽管  $\text{NbCr}_2$  只是该合金系中的一个相。

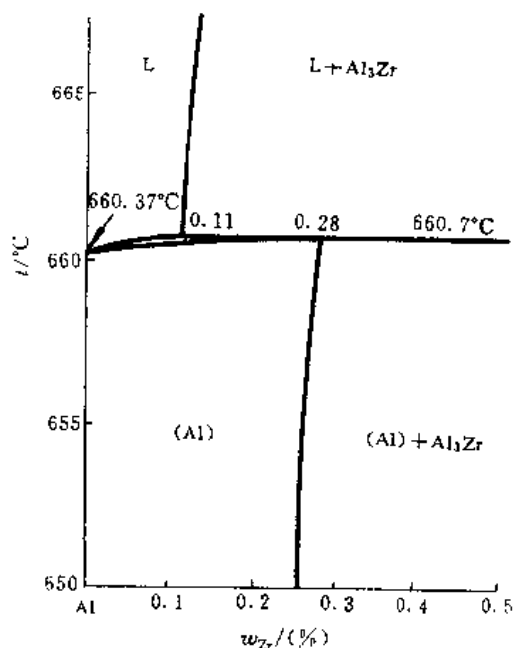


图 7.21 铝锆相图的一部分

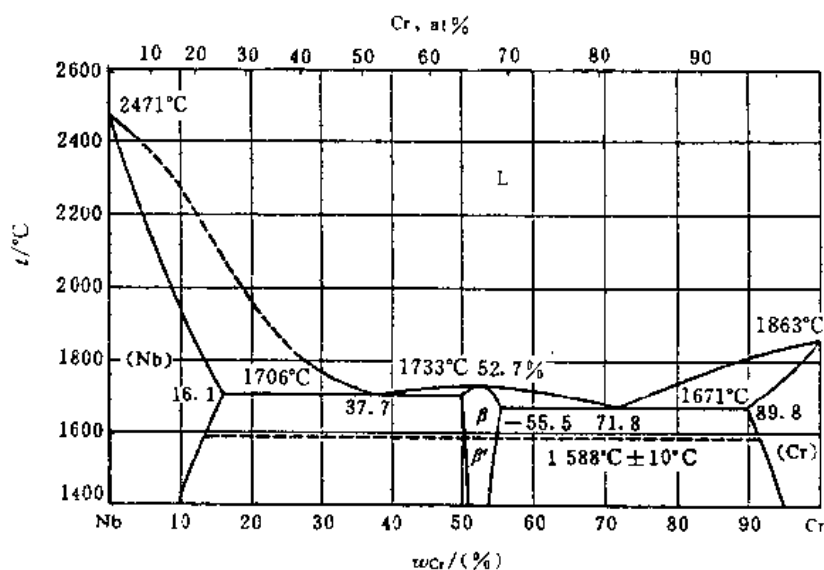


图 7.22 铌铬相图

当中间相的固溶度非常小时, 固溶体相区就变成一根直线, 立于中间相的成分点上, 陶瓷系统中的  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  相图就属于这种情况, 如图 7.23 所示, 中间相的分子式为  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , 又称莫来石或高铝红柱石。

### 2. 中间相加热到一定温度要分解为液相及另一个固相

这类中间相通常又称不稳定化合物, 镁银系的中间相  $\text{AgMg}_3$  就属于这种情况。图 7.24 所示为镁银相图,  $\beta$  相是以  $\text{AgMg}_3$  为溶剂的固溶体, 当加热到 492 °C 时, 将分解为液相和含 70% Ag 的  $\gamma$  相(以稳定化合物  $\text{AgMg}$  为溶剂的固溶体)。继续加热时,  $\gamma$  相将不断熔化, 直到最后全部成为液相。

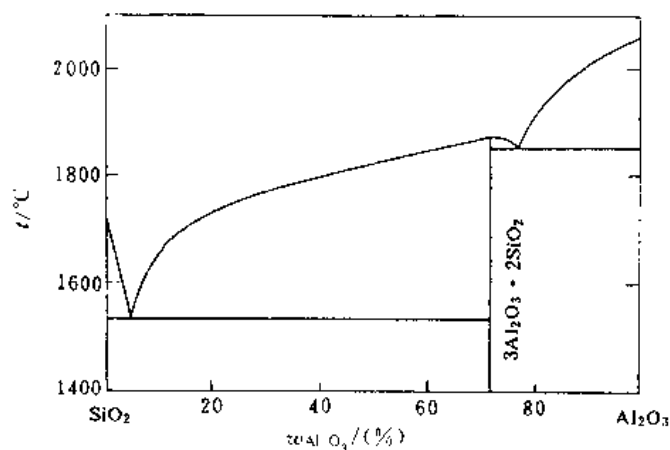
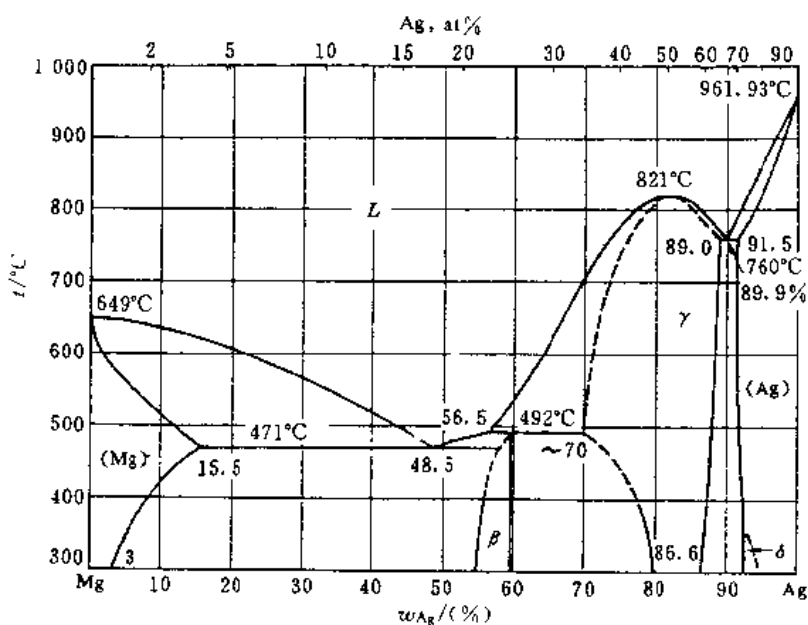
图 7.23  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  相图

图 7.24 镁银相图

当这类中间相的固溶度非常小时, 它的相区就缩为一根直线, 如  $\text{CaO—TiO}_2$  系中的  $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$  (见图 7.25)。

有时, 对应于中间相分子式的成分点甚至位于以该中间相为溶剂的固溶体相区以外, 这说明有些纯粹的中间相实际上是不存在的, 它只能以固溶体的形式存在。例如铝锰系中的  $\gamma$  相 (见图 7.26) 是以中间相  $\text{Al}_4\text{Mn}$  为溶剂的固溶体, 而对应于  $\text{Al}_4\text{Mn}$  的成分点 (锰的原子百分比为 20%) 却在  $\gamma$  相区以外。

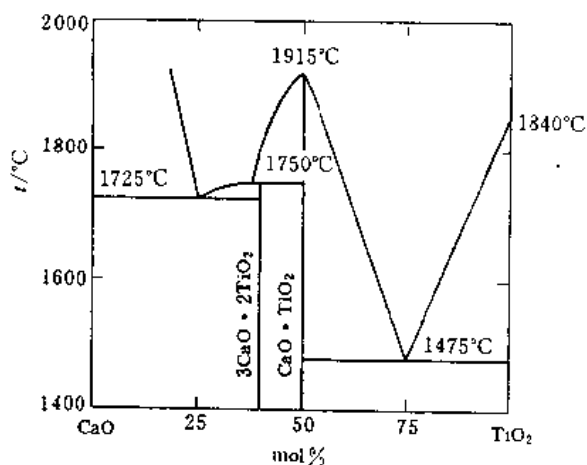
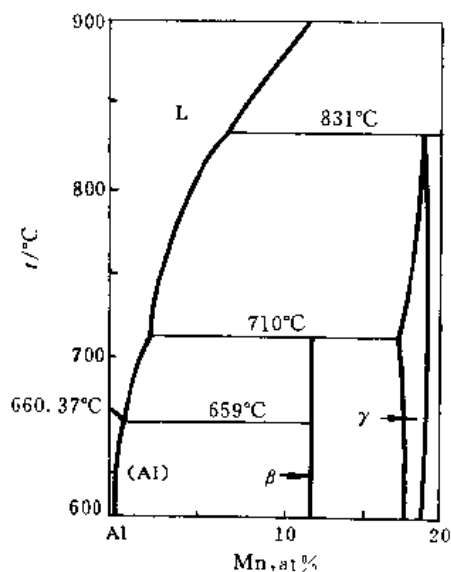
图 7.25 CaO-TiO<sub>2</sub> 相图

图 7.26 铝锰相图的一部分

## § 7.7 铁碳相图

铁碳系是一个很重要的合金系,它是碳钢、低合金钢和铸铁的基础。铁碳相图比较复杂,这一方面是由于铁在固态有同素异构转变,另一方面是由于铁碳系中既有稳定系,也有亚稳定系。

### 1. 铁碳系中的相

铁碳系中有以下几个相:

(1) 铁素体,即碳在  $\alpha$ -Fe 中的间隙固溶体,通常用符号( $\alpha$ -Fe),  $\alpha$  或 F 表示。碳原子溶于  $\alpha$ -Fe 的八面体间隙,最大固溶度只有 0.021% (质量分数) 或 0.101% (原子百分数)。碳在  $\delta$ -Fe 中的间隙固溶体也叫做铁素体,又称高温铁素体,通常用( $\delta$ -Fe)或  $\delta$  表示。( $\delta$ -Fe)的最大固溶度为 0.09% (质量分数)。

(2) 奥氏体,即碳在  $\gamma$ -Fe 中的间隙固溶体,通常用( $\gamma$ -Fe),  $\gamma$  或 A 表示。这个相的命名是为了纪念英国金相学家 Roberts Austen。碳原子溶于  $\gamma$ -Fe 的八面体间隙,最大固溶度为 2.11% (质量分数) 或 9.11% (原子百分数)。

(3) 渗碳体,即  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 是一种间隙化合物,具有正交结构(参看图 2.20)。渗碳体的碳含量为 6.69% (质量分数) 或 25% (原子百分数)。渗碳体硬而脆。

渗碳体是一个亚稳定相,如果在高温长时间加热,就要分解为奥氏体和石墨。但是在钢中,当碳从铁基固溶体(奥氏体或铁素体)中析出时,通常都是以渗碳体的形式析出,而不是石墨。这是由于渗碳体的形成需要碳原子进行扩散的距离要比形成石墨时所需碳原子的扩散距离短得多,因此它的形成也快得多。渗碳体一旦形成,在较低温度下,它的分解速率是很慢的,因此,多数情况下,我们只需考虑铁碳亚稳定系,即 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  系。但是应当注意到,渗碳体分解的快慢与钢中是否含有其它元素有着密切的关系。

(4) 石墨,是碳的一种同素异构体,具有 A9 型结构, Pearson 符号为 hP4, 属六方晶系。图

7.27 所示为石墨的晶胞, 原子坐标为:  $000; 00 \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ ; 点阵常数  $a = 0.246 \text{ nm}$ ,  $c = 0.67 \text{ nm}$ ,  $c/a = 2.7236$ 。在石墨晶体中, 碳原子排列成六方形片层, 每个原子有 3 个最近邻, 第三层正好位于第一层的垂直上方, 层与层之间的距离 ( $0.335 \text{ nm}$ ) 要比同层中原子间最近距离 ( $0.142 \text{ nm}$ ) 大得多 (见图 7.28)。这样就使石墨的层与层之间的结合力很弱, 容易剥落。石墨很软, 也比较脆。

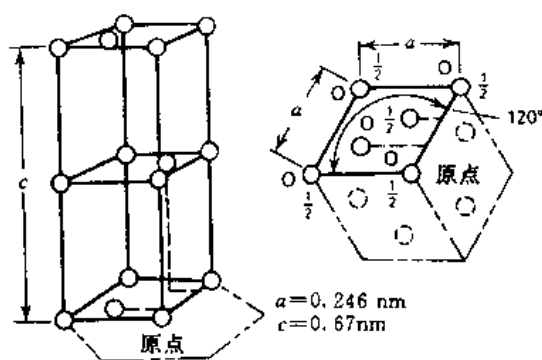


图 7.27 石墨的晶胞

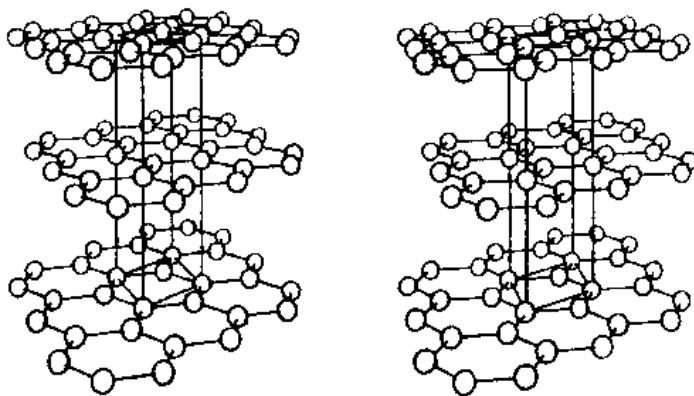


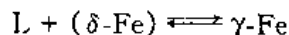
图 7.28 石墨的晶体结构体视图

## 2. 铁碳相图

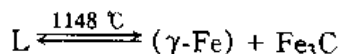
图 7.29 所示为铁碳相图, 图中有两种线的部分, 虚线属于稳定系, 即铁-石墨系, 实线属于亚稳定系, 即铁-渗碳体系。可以看出, 除了石墨在液态铁中的溶解度外, 虚线均略高于实线。

当碳溶入  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  和  $\delta\text{-Fe}$ , 形成  $(\alpha\text{-Fe})$ ,  $(\gamma\text{-Fe})$ ,  $(\delta\text{-Fe})$  固溶体后, 分别使  $(\alpha\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{-Fe})$  和  $(\gamma\text{-Fe}) \rightleftharpoons (\delta\text{-Fe})$  同素异构转变的温度降低和升高, 从而扩大了奥氏体相区。此外, 上述转变是在一个温度范围内进行的, 而不像纯铁的同素异构转变那样是在恒温下进行的。通常用  $A_3$  表示  $(\gamma\text{-Fe})$  开始转变为  $(\alpha\text{-Fe})$  的温度, 用  $A_4$  表示  $(\gamma\text{-Fe})$  开始转变为  $(\delta\text{-Fe})$  的温度。

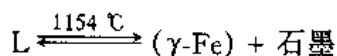
铁中加入碳后使开始凝固温度降低, 同时由于  $A_4$  温度的升高, 结果在  $1495^\circ\text{C}$  有一个包晶反应:



铁碳系有一个共晶反应, 对于亚稳定系为



共晶点的成分为  $4.30\% \text{ C}$ 。对于稳定系为



共晶点的成分为  $4.26\% \text{ C}$ , 与石墨平衡的  $(\gamma\text{-Fe})$  的最大碳含量为  $2.08\%$ 。

随着温度的降低, 碳在奥氏体中的固溶度减少, 同时  $A_3$  温度随碳含量的增加而降低, 结果使铁碳系有一个与共晶反应类似的固态恒温反应, 又称共析反应。对于亚稳定系, 这个共析

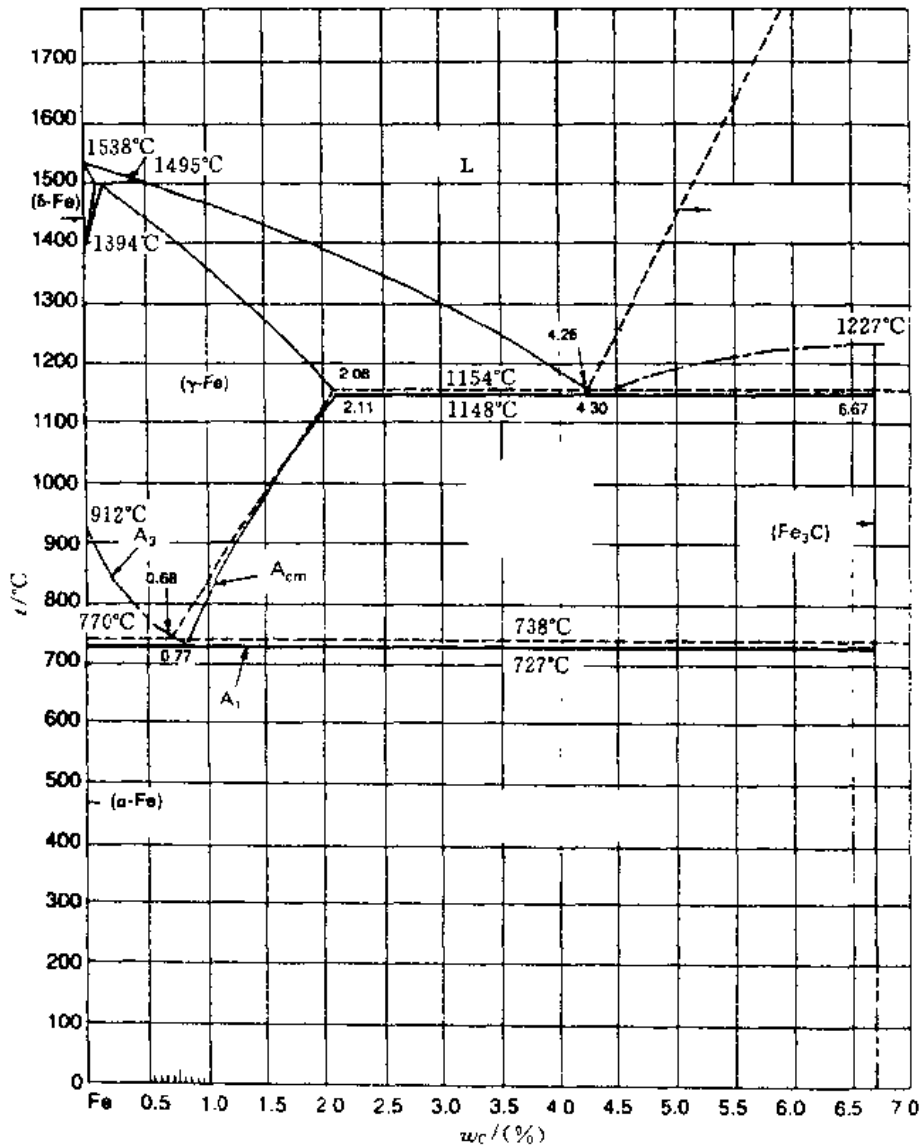
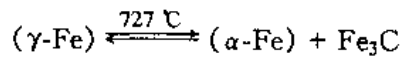


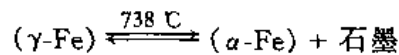
图 7.29 铁碳相图

实线——亚稳定系(Fe-Fe<sub>3</sub>C系);虚线——稳定系(Fe-石墨系)

反应为



即奥氏体分解为铁素体和渗碳体,共析点的成分为 0.77% C。对于稳定系,这个共析反应为



即奥氏体分解为铁素体和石墨,共析点的成分为 0.68% C。

通常用 A<sub>1</sub> 表示亚稳定系的共析反应温度。

铁素体的最大碳含量很小,因此在图 7.29 中无法表示出。图 7.30 所示为铁碳相图富铁端的放大部分。对于亚稳定系,由过饱和铁素体析出的是渗碳体,又称三次渗碳体。但是在通常较快的冷却条件下,三次渗碳体的析出量要比按相图计算的量少得多,有时是微不足道的。

从以上的分析可以看出,虽然铁碳相图比较复杂,但是只要我们能将铁的同素异构转变以及

碳对这一转变的影响与相图中的三个恒温反应联系起来进行分析,并考虑到铁碳系中有稳定系和亚稳定系之分,就不难把这个相图搞清楚。这个相图很重要,应当熟记,特别是亚稳定系部分。

### 3. 碳钢的显微组织

虽然碳钢和低合金钢的含碳量很少超过 1.5%,但是根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图,常常把奥氏体的最大碳含量(2.11%)作为碳钢和铸铁的分界线。由图 7.29 可以看到,碳含量小于 2.11% 的铁碳合金在高温下都可以进入奥氏体单相区,这正是钢的共同点;而含碳大于 2.11% 的铁碳合金都含有共晶体,这也是铸铁的共同点。

由于钢锭凝固时冷却较快,通常随后要在奥氏体相区进行均匀化退火及不同形式的热变形加工(例如锻造或轧制),以消除偏析及粗大的晶粒组织,然后再慢冷到室温。下面要分析的碳钢显微组织都是经过上述加工处理后自奥氏体相区缓慢冷却到室温得到的。

共析成分(0.77% C)的碳钢自奥氏体相区缓慢冷却时,在 727℃ 要进行共析反应,转变为片层状的铁素体与渗碳体两相混合物(见图 7.31),这种组织又称珠光体,因为具有这种组织的金相试样表面就好像一个衍射光栅,在光线照射下会产生像珍珠那样的光泽。具有珠光体组织的钢又称共析钢。根据杠杆定律,珠光体中铁素体与渗碳体的质量比约为 7.91:1,因此在珠光体组织中,铁素体是基体,薄片为渗碳体。当放大倍数较低、渗碳体片层无法分辨时,就不能看清楚这种片层状组织。

碳含量在 0.021 8% 至 0.77% 之间的钢叫做亚共析钢。亚共析钢自奥氏体相区缓慢冷却到 A<sub>3</sub> 温度时,就要开始形成铁素体,这部分铁素体又叫做先共析铁素体。由于铁素体基本不含碳,剩余奥氏体的碳含量就要随着先共析铁素体的析出而增加。当温度降至 727℃ 时,奥氏体的成分改变到共析点,因而要进行共析反应,转变为珠光体。因此,亚共析钢的显微组织为先共析铁素体和珠光体,其相对含量可以根据碳含量用杠杆定律估算出。图 7.32 所示为含 0.45% C 钢的显微组织,根据杠杆定律可以计算出,先共析铁素体的质量分数约为 42.8%,图中亮的晶粒为先共

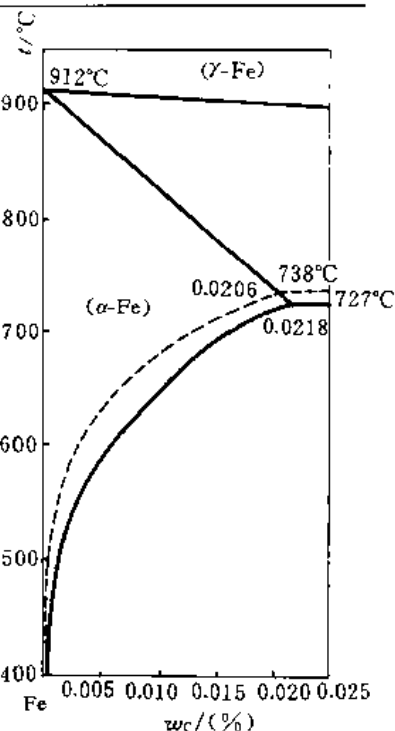


图 7.30 铁碳相图的富铁端

实线——亚稳定系;

虚线——稳定系

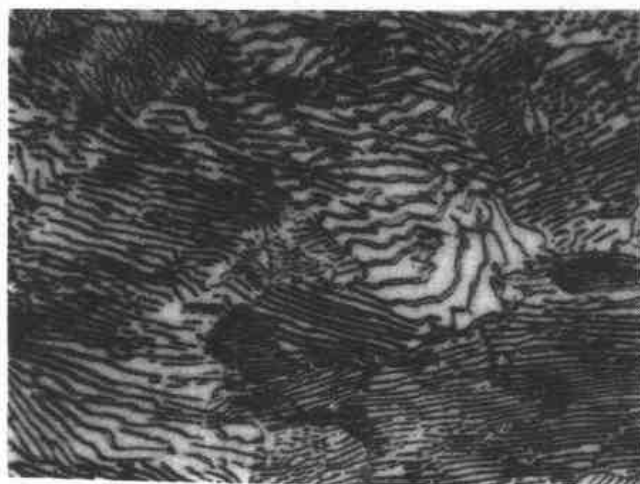


图 7.31 珠光体的显微组织(1000×)

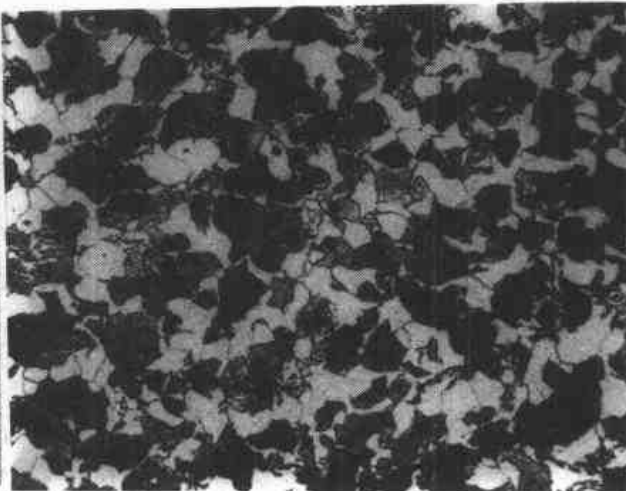


图 7.32 含 0.45 % C 的钢的显微组织(200×)



析铁素体,暗灰色组织为珠光体,由于渗碳体片层间距太小,无法分辨。

图 7.33 为含 0.10% C 的钢的显微组织,与图 7.32 相比,其先共析铁素体的含量明显增多。

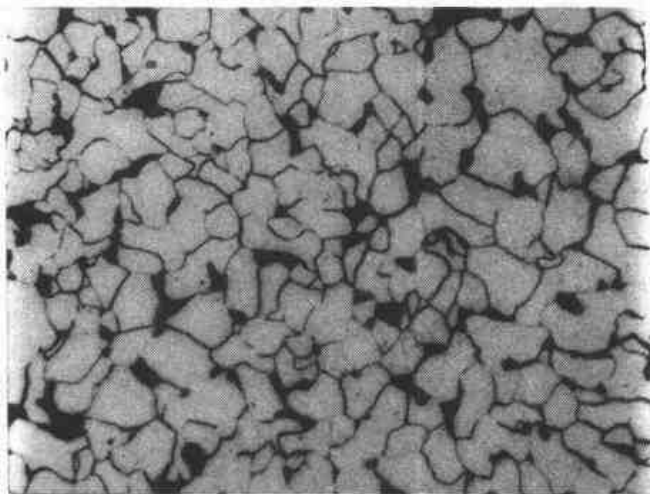


图 7.33 含 0.10 %C 的钢的显微组织(200×)

根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图,碳含量大于 0.021 8% 的钢中,总会有一些珠光体。实际上却不然,含碳量在 0.021 8% 至 0.06% 之间的钢不会形成正常的珠光体,共析组织中的铁素体依附于先共析铁素体长大,渗碳体则分布在先共析铁素体的晶界,这种渗碳体并不是三次渗碳体。

含碳量大于 0.77% 的过共析钢自奥氏体相区缓慢冷却到与固溶度线(又称  $A_{cm}$  温度)相遇时,从奥氏体要析出二次渗碳体,又叫做先共析渗碳体。根据杠杆定律,即使在含碳量较高的过共析钢中,先共析渗碳体的含量也只有 10% 左右。因此,先共析渗碳体通常都是沿原奥氏体晶界析出成网状,剩余的奥氏体则在 727 °C 转变为珠光体。图 7.34 所示为含 1.2% C 的钢的显微组织,其中白色网状物为先共析渗碳体,其余为珠光体。



图 7.34 含 1.2 %C 的钢的显微组织(200×)

## § 7.8 合金的性能与相图的关系

通过对合金内部组织的研究,我们可以把合金的性能与其成分及加工工艺联系起来,既然根据相图可以预期合金的相组成和显微组织,就有可能把合金的性能与相图联系起来。下面通过一些简单的例子,讨论合金的性能与相图的关系。

以纯金属为溶剂的固溶体的特点是在具有较高强度及硬度的同时,还保持良好的塑性,这一现象叫做固溶强化。图 7.35 所示为铜镍系合金的抗拉强度、伸长率、导电率与成分的关系。Monel 型合金基本上属于此合金系,其中成分最简单的一种含 67% Ni、30% Cu 及少量铁和锰。

可以看出,这个成分位于图中抗拉强度的最高点,塑性也很好,此合金还具有很好的抗腐蚀性。

工业上广泛使用的黄铜,大多是含锌量不超过 30% 的铜锌二元合金,具有单相固溶体组织。这种合金的优点是在具有像纯铜那样好的变形加工性的同时,还具有较高的强度。图 7.36 所示为工业纯铜和几个工业黄铜的室温抗拉强度和伸长率与冷轧变形量的关系。值得注意的是,含 20% 及 30% 锌的合金甚至在未经变形的退火条件下,其伸长率也高于纯铜及含锌量较少的黄铜。

从以上的分析可以看出,单相(一次)固溶体是理想的变形合金。有些在室温具有两相组织的合金,尽管其冷变形加工性较差,但如果加热到较高温度时,第二相能全部或基本上全部溶入一次固溶体中,这种合金也可以成功地用作变形合金。

在电工材料中,固溶体型合金占很重要的地位,这种合金的比电阻要比纯金属高得多,但是它的电阻温度系数却又比纯金属小得多,因此可用作测量仪表中的零件及可变电阻器的电阻材料。例如含 45% Ni 的铜镍合金(又称康铜,constantan)的比电阻是纯铜 30 倍,但是其电阻温度系数仅为纯铜的 1/100。又如

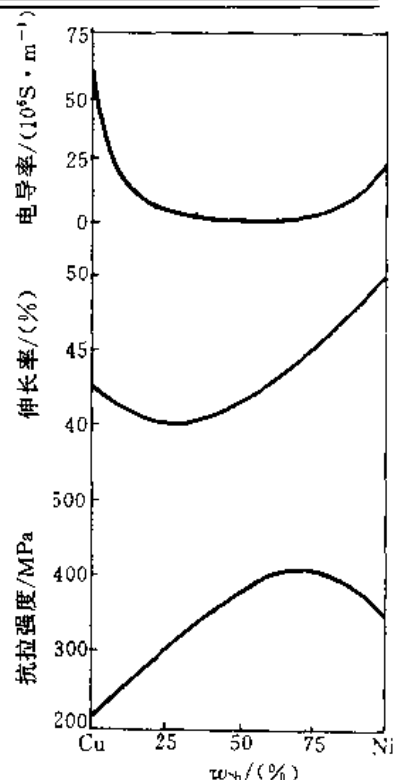


图 7.35 铜镍系合金的某些性质与成分的关系

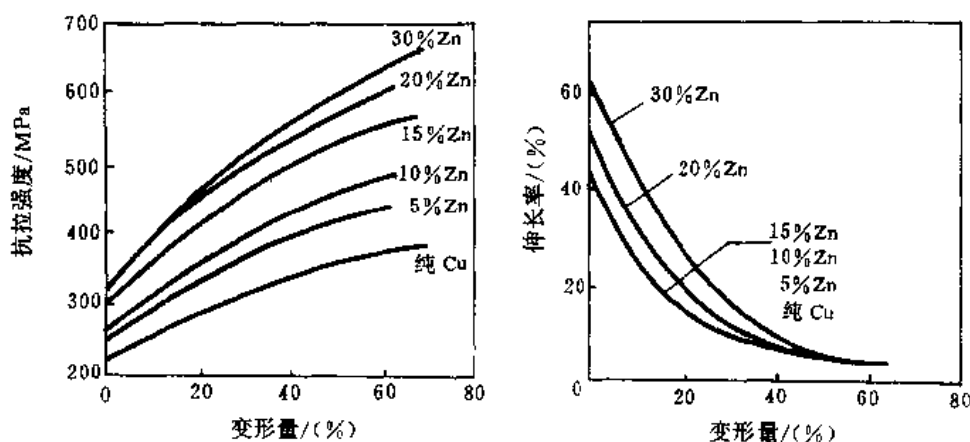


图 7.36 工业纯铜和铜锌合金的室温机械性能与变形量的关系

含 20% Cr 的镍铬合金可作为电加热元件广泛用于各类电炉中,此合金的比电阻值约为纯镍的 14 倍,而其电阻温度系数仅为纯镍的 1/70。由于此合金为单相固溶体,因而具有良好的冷、热加工性,可以制成各种规格和尺寸的带材、线材和丝材。

图 3.37 所示为碳钢自奥氏体单相区缓慢冷却后的力学性能与碳含量的关系。由于钢中的碳基本上都以  $Fe_3C$  的形式存在,随着钢中碳含量的增加,硬而脆的  $Fe_3C$  相数量增多,从而使硬度及强度提高,而延性及韧性则下降。

对于用来制作铸件的合金(又称铸造合金),除了应具有一定的综合机械性能外,还必须具有良好的铸造性能,它的重要指标就是流动性,即液态金属填充铸模的能力。影响流动性的因素很多,但是从合金的成分来看,共晶合金具有最好的流动性,纯金属的流动性也较好,但是不如共晶合金。这是由于共晶合金或纯金属在铸模中凝固时,能比较整齐地自模壁向里生长,直

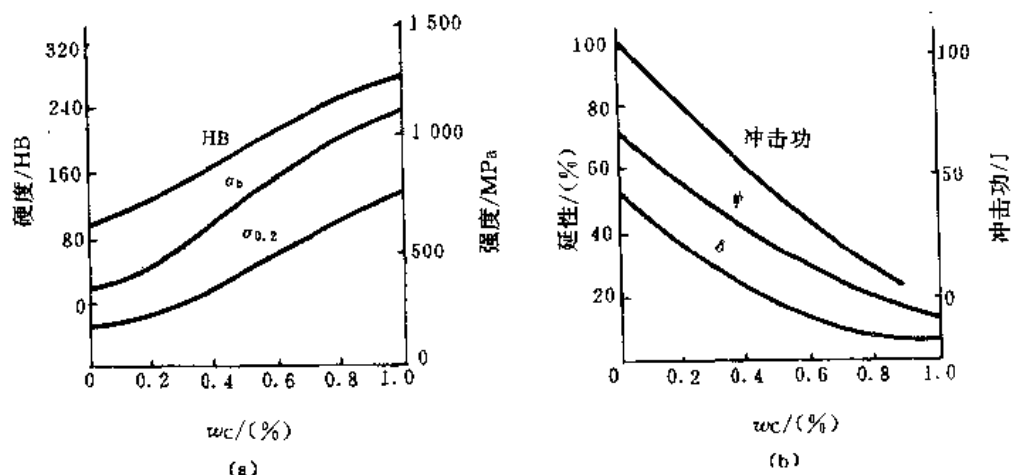


图 7.37 碳钢退火后的力学性能与碳含量的关系

(a) 硬度和强度; (b) 延性和韧性

到凝固接近終了前, 液态金属一直可以顺利地从中间的“通道”流过, 以填满铸模的全部空间 (见图 7.38(a))。至于凝固温度范围较大的合金, 虽然凝固也从模壁开始, 但由于容易往里长

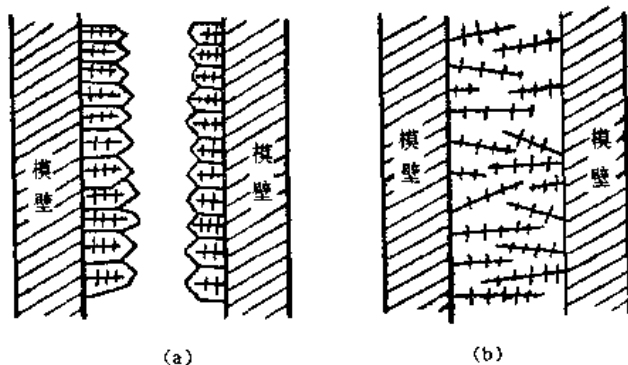


图 7.38 合金在铸模中的凝固过程示意图

(a) 共晶合金; (b) 固溶体合金

成分枝多而长的枝晶, “通道”在凝固开始后不久就被枝晶所阻塞, 使液态合金的流动受阻, 不能填满铸模的空间 (见图 7.38(b))。图 7.39 为铝硅系合金的流动性与含硅量及相图的关系, 最常用的铝硅系铸造合金含 11% ~ 13% Si, 即在共晶点附近, 因此具有很好的流动性。但是有不少共晶合金, 由于脆性相的含量太多, 尽管具有良好的铸造性能, 还是不能用于实际中。

由于共晶合金具有熔点低、流动性好等特点, 故它是用做钎料的理想材料。

近 20 年来, 采用定向凝固技术控制共晶体的生长, 可使共晶体中的杆状第二相 (通常为中间相) 的生长方向平行于凝固方向。定向凝固共晶合金的强度要高得多, 这类新型材料已经得到实际应用。

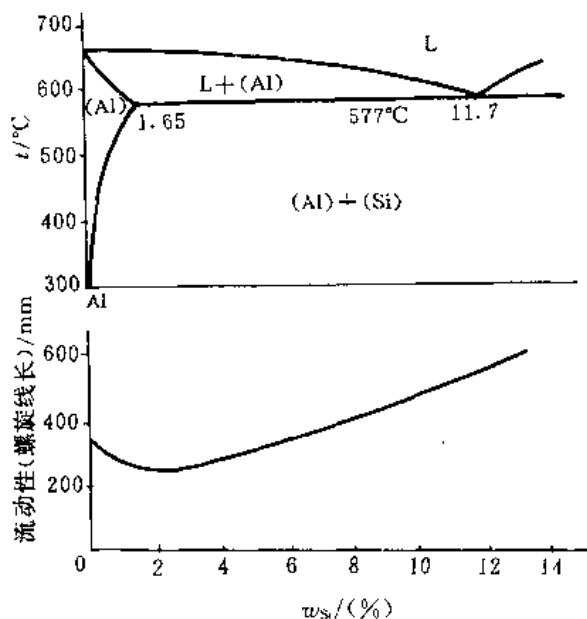


图 7.39 铝硅系合金的流动性与含硅量及相图的关系

合金的切削加工性能也与其组织有关。塑性好的材料进行切削加工时,容易得到长而不易断开的切屑并绕在刀具上,使加工零件的表面质量不高,也难于进行高速切削,并增加机床的动力消耗。因此,单相固溶体型合金的切削加工性是不够好的。具有两相组织的合金,由于两相中一般总有一个相比较脆,切屑易于脱落,便于进行高速切削,零件表面的加工质量也较高,因此其切削加工性能一般比较好。但是,如果合金中硬相的硬度太高、含量较多或呈网状分布,则容易磨损刀具,这时就要设法通过热处理来改变合金中硬相的形状和分布。为了提高钢的切削加工性能,有时特意在钢中加入一定量的铅,铅在固态及液态均基本不溶于铁,因此在钢材半成品中,铅呈极细的纤维状沿钢材变形加工的方向分布,使切削加工性能有了明显的提高,这种钢又称易切削钢,广泛用于机械制造业,例如美国每年生产的易切削钢在200万吨以上。近年来,为了避免钢中加铅造成的环境污染和对人体健康的危害,改为生产加铋不含铅的易切削钢,铋在固态及液态下也基本不溶于铁,因此它对改善钢的切削加工性能所起的作用与铅类似。

## 习 题

1. 图 7.40 所示为铋锑相图,实验结果表明:铋锑系合金即使自液态缓慢冷却,也会产生严重的枝晶偏析,它的凝固过程往往是以纯铋的凝固而告终,即最后凝固的是纯铋。试以 Sb 含量为 50% (原子百分数)的合金为例对此现象加以解释(假定液相成分能随时保持均匀)。

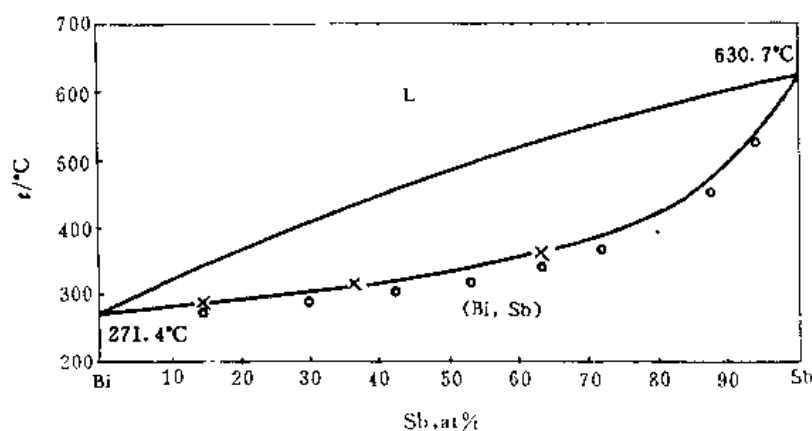


图 7.40 铋锑相图

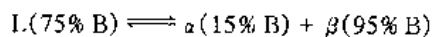
2. 图 7.40 中液相线是用热分析法及电阻法测定的,固相线是经过长时间退火后测定的,其中有“×”号的点的处理规范如下(自左至右):① 255 °C, 10 天;② 300 °C, 100 天;③ 330 °C, 85 天。有“o”号的点是在 205 °C ~ 400 °C 退火 38 ~ 95 h。试分析为什么后者的位置比较低?

3. 下列相图(见图 7.41)中哪些不可能存在,为什么?

4. 已知铅锡系为简单的共晶系,共晶点成分为 61.9% Sn,共晶反应时,(Pb)相含 19% Sn。如果在 100 g 的共晶合金中,(Pb)相占 45.4 g,试求共晶反应时(Sn)相的成分。

5. 含 74% Pb 的铅锡合金在共晶反应后,初生晶体及共晶体各占多少(所需数据见第 4 题)?

6. 某 A-B 二元系的共晶反应如下式:



试求含 50% B 的合金凝固后:① 初生  $\alpha$  相及共晶体的质量分数;②  $\alpha$  相及  $\beta$  相的质量分数;③ 共晶体中  $\alpha$  相及  $\beta$  相的质量分数。

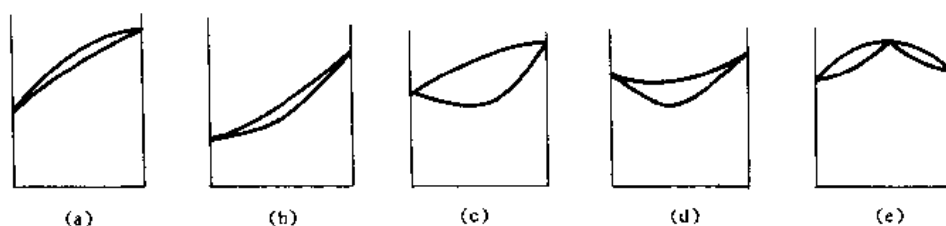


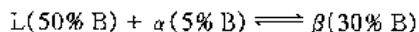
图 7.41 几个假想的匀晶系相图

7. 某 A-B 二元系, A 组元的熔点为  $1000^{\circ}\text{C}$ , B 组元的熔点为  $700^{\circ}\text{C}$ 。含 25% B 的合金在  $500^{\circ}\text{C}$  凝固完毕, 含  $73\frac{1}{3}\%$  初生  $\alpha$  相, 其余为共晶体 ( $\alpha + \beta$ )。含 50% B 的合金也在  $500^{\circ}\text{C}$  凝固完毕, 含 40% 初生  $\alpha$  相, 其余为共晶体 ( $\alpha + \beta$ ), 此合金中  $\alpha$  相的总量占合金总量的 50%, 试画出此 A-B 二元相图 (假定  $\alpha$  相及  $\beta$  相的固溶度不随温度而改变)。

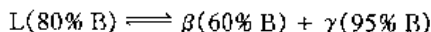
提示: 解本题时不要把分数化成小数。

8. 作出一个二元相图, 其中有两个包晶反应和一个共析反应。

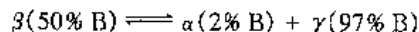
9. 某 A-B 二元系, A 组元的熔点为  $1000^{\circ}\text{C}$ , B 组元的熔点为  $700^{\circ}\text{C}$ , 在  $800^{\circ}\text{C}$  有一个包晶反应:



在  $600^{\circ}\text{C}$  有一个共晶反应:



在  $400^{\circ}\text{C}$  有一个共析反应:

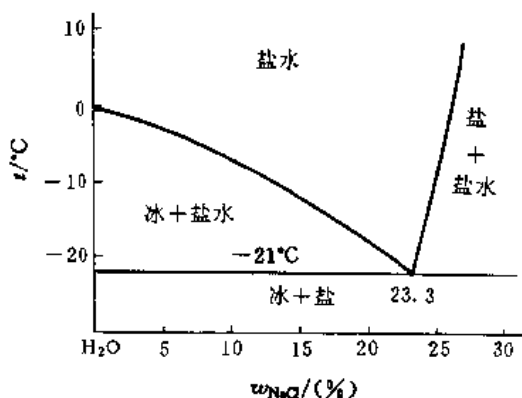


试作出 A-B 二元相图。

10. 含 0.60% C 的钢的平衡组织中, 珠光体占多少? 试求此钢中铁素体和渗碳体的质量分数。

11. 试求含 1.2% C 的钢的平衡组织中先共析渗碳体的质量分数以及此钢中渗碳体的质量分数。

12. 图 7.42 为 NaCl-H<sub>2</sub>O 相图, 如果在  $-15^{\circ}\text{C}$  的冬天将 1 吨食盐撒到冰冻的街道上, 它可以溶化多少吨冰?

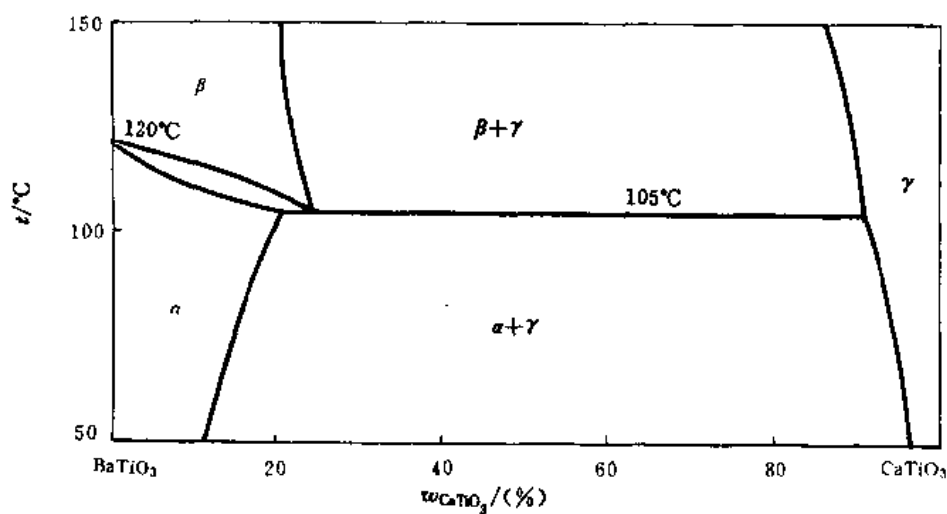
图 7.42 NaCl-H<sub>2</sub>O 相图

13. 碳在  $\alpha\text{-Fe}$  中最大固溶度为  $w_{\text{C}} = 0.0218\%$ , 试求平均多少个晶胞中有一个碳原子。

14.  $920^{\circ}\text{C}$  时碳在  $\alpha\text{-Fe}$  中的最大固溶度为  $w_{\text{C}} = 1.33\%$ , 试求平均多少个晶胞中有一个碳原子。

15. 渗碳体的密度为  $7.6 \text{ g/cm}^3$ , 一个晶胞有 16 个原子, 试求晶胞的体积。

16. 图 7.43 为 BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 相图, 写出在  $105^{\circ}\text{C}$  进行的恒温反应式并指出其类型。

图 7.43 BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 相图

## 参 考 文 献

- [1] Feest E A, Doherty R D. The Cu - Ni Equilibrium Phase Diagram. Journal of the Institute of Metals, (1971), 99, 102
- [2] Bundy F P. Pressure - Temperature Phase Diagrams of Iron to 200 kbar. 900°C. Journal of Applied Physics, (1965), 36, 619
- [3] American Society for Metals, Metals Handbook, 8th Edition, Vol. 8, ASM, 1973
- [4] American Society for Metals, Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 9, ASM, 1985
- [5] Levin E M et al. Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, 1956
- [6] Guy A G. Elements of Physical Metallurgy, Addison - Wesley Press, Inc. , 1959
- [7] Van Vlack L H. Elements of Materials Science and Engineering, Fifth Edition, Addison - Wesley Publishing Company , 1985
- [8] 谢希文, 路若英编著. 金属学原理. 北京: 航空工业出版社, 1989

## 第三篇 材料力学性能

### 第八章 金属和陶瓷的力学性能

许多用金属和陶瓷制成的机械零件在工作中要承受外力或负载的作用,例如用铝合金制成的飞机机翼,用陶瓷制成的航天飞机防护瓦等。这些零件在工作中引起的任何变形都不能超过允许量,更不应发生断裂。力学性能反映了材料对外力作用的响应,重要的力学性能有强度、硬度、延性和韧性等。

力学性能可以通过专门设计的试验设备来测定,试验时要考虑到外力的性质和持续时间,以及环境条件等。负荷可以是拉伸、压缩或切变性质的。其大小可以不随时间变化;也可以由零以一定的速率增加,直到断裂;还可以周期地变化。负荷作用的时间可以只有几分之一秒,也可以延续数年之久。试验温度也是一个重要因素。

本章讨论表征金属和陶瓷材料力学性能的主要指标以及这些材料的变形特点和机制。

#### § 8.1 金属中的应力和应变

现在来看一个横截面积为  $A_0$ 、长度为  $l_0$  的圆棒受到单轴拉伸外力  $F$  作用时的情况(见图 8.1)。圆棒所承受的应力  $\sigma$  等于加在圆棒的外力  $F$  除以其原始横截面积  $A_0$ , 即

$$\sigma = F/A_0 \quad (8.1)$$

应力的单位为兆帕(MPa)。

当图 8.1 中的圆棒受到单轴拉伸外力  $F$  作用时,就会沿外力方向伸长,所产生的应变  $\epsilon$  就是试样沿外力方向的长度变化与试样原始长度的比值,即

$$\epsilon = (l - l_0)/l_0 = \Delta l/l_0 \quad (8.2)$$

式中,  $l_0$  为试样的原始长度;  $l$  为试样变形后的长度。在大多数情况下,应变是在一个长棒(例如 200 mm)试样中取很小的一段长度(通常为 50 mm, 又称标距长度)测出的。应变的单位为 m/m(或 mm/mm), 因此是一个无量纲数值。在工程应用中,常常把应变转换为应变百分数或伸长百分数:

$$\text{应变}\% = \text{伸长}\% = \epsilon \times 100$$

金属在切应力作用下的变形是另一种重要的变形方法。图 8.2 示出作用在一个立方体上的一对简单切应力,图中切力  $S$  作用在面积  $A$  上,与切力  $S$  有关的切应力  $\tau$  为

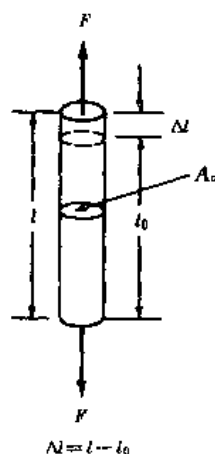


图 8.1 金属棒在单轴拉伸外力  $F$  作用下的伸长

$$\tau = S/A \quad (8.3)$$

切应力的单位与拉伸应力的单位相同。

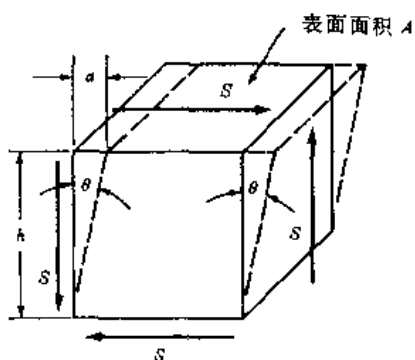
切应变  $\gamma$  定义为切位移  $a$  除以切力作用的距离  $h$ , 即

$$\gamma = a/h = \tan \theta \quad (8.4)$$

对于纯弹性切变, 切应力与切应变的关系为

$$\tau = G\gamma \quad (8.5)$$

式中,  $G$  为切变弹性模量。



## § 8.2 拉伸试验和应力—应变图

拉伸试验可用来测定金属材料的力学性能。在拉伸试验中, 试样在比较短的时间内, 以恒定的速率受到拉伸直至断裂。

拉伸试验用的试样规格很多。对于厚截面金属, 通常采用直径为 10 mm 的圆试样; 对于金属薄板, 通常采用扁试样。拉伸试验中最常用的试样标距长度为 50 mm。

拉伸试验时由记录纸得出的负荷—伸长曲线可以转换为应力—应变曲线(又称应力—应变图)。图 8.3 为一个高强度铝合金的应力—应变图。从拉伸试验可以获得以下几项力学性能: ①弹性模量; ②规定非比例伸长应力; ③抗拉强度; ④断后伸长率; ⑤断面收缩率。这些性能数据对于工程上的结构设计和金属材料检验是很重要的, 下面分别作一简要介绍。

### 1. 弹性模量

通常在应力—应变图的弹性变形范围内, 应力与应变呈线性关系, 可以用虎克定律来描述, 即

$$\sigma = E\epsilon$$

或

$$E = \sigma/\epsilon \quad (8.6)$$

式中,  $E$  为弹性模量或杨氏模量。

弹性模量与金属原子间的结合强度有关。具有高弹性模量的金属, 其刚性较大, 不容易弯曲, 例如钢的弹性模量高达 207GPa, 而铝的弹性模量则只有 69~76GPa。

### 2. 规定非比例伸长应力

规定非比例伸长应力是工程结构设计中使用的非常重要的数据, 因为这是金属材料有明显塑性变形时的强度。由于在应力—应变曲线上没有一个明确的点代表弹性应变的终止和塑性应变的开始, 因此就以产生一定量的塑性应变(通常为 0.2%)所对应的应力定义为规定非比例伸长应力, 其符号为  $\sigma_{p0.2}$ 。图 8.4 示出如何从应力—应变图得出规定非比例伸长应力, 此图是将图 8.3 的横坐标(即应变轴)放大而得。从 0.002m/m 应变处作一直线

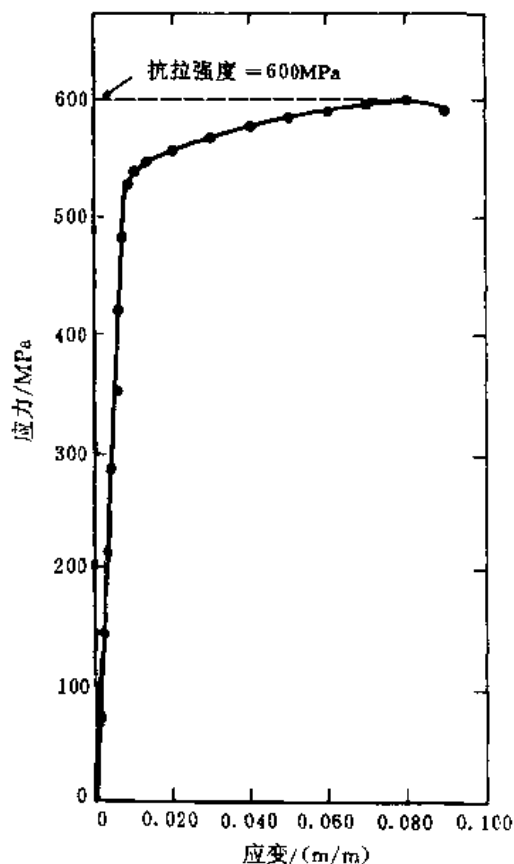


图 8.3 一个高强度铝合金的应力—应变图



平行于应力—应变曲线的弹性变形(即线性)部分,此直线与应力—应变曲线的交点所对应的应力就是规定非比例伸长应力。在本例中,  $\sigma_{p0.2} = 538 \text{ MPa}$ 。应当指出,这里规定的 0.2% 应变是工程上常用的,还可以选择其它的小塑性应变来定义规定非比例伸长应力。例如,英国通常采用 0.1% 塑性应变来定义规定非比例伸长应力;有的研究工作以更小的应变(0.05%)来定义规定非比例伸长应力。

### 3. 抗拉强度

抗拉强度( $\sigma_b$ )是应力—应变曲线上所能达到的最大应力,例如如图 8.3 所示铝合金的抗拉强度为 600 MPa。如果在拉伸试验中,试样产生局部横截面积缩小(通常称为颈缩),工程应力就会随着应变的增加而减小,直到断裂,因为应力是根据试样的原始横截面积确定的。金属的延性愈好,试样断裂前产生的颈缩愈多,因此在应力—应变曲线最大应力以后,应力的下降也愈大。图 8.3 所示的应力—应变曲线,在最大应力以后,应力下降很少就产生断裂,说明高强度铝合金的延性较低。

对于延性好的合金,在工程设计中不大使用抗拉强度,因为在达到抗拉强度以前已经进行了太多的塑性变形。但是抗拉强度可以说明某些缺陷的存在,如果金属中含有孔隙或夹杂物,就会使抗拉强度低于正常值。

### 4. 断后伸长率

拉伸试验时,试样能够进行的伸长量可以说明该金属材料的延性大小。金属的延性通常都是用在一定标距长度(通常为 50 mm)内的断后伸长率( $\delta$ )来表示。一般说来,延性愈好,断后伸长率愈高。例如,厚度为 1.6 mm 的工业纯铝板在退火状态下的断后伸长率可以高达 35%,而同样厚度的高强度铝合金在充分强化状态的断后伸长率只有 11%。

测定断后伸长率时,可将拉断的试样在断口处对紧,用卡尺测量标距的最终长度,然后根据下式计算出断后伸长率:

$$\delta = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (8.7)$$

式中,  $l_0$  为标距原始长度;  $l$  为标距最终长度。

断后伸长率在工程上的重要性不仅是作为延性的一种度量,而且也是代表金属质量的一个指标。如果金属中含有孔隙、夹杂物,或是有由于过热引起的损伤,就会使断后伸长率低于正常值。

### 5. 断面收缩率

金属材料的延性还可以用断面收缩率( $\psi$ )来表示。这个数值通常是用直径为 10mm 的试样进行拉伸试验后得到的,在测出了试样的原始直径和拉断后在断口处的直径后,断面收缩率就可以用下式计算出:

$$\psi = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \quad (8.8)$$

式中,  $A_0$  为原始横截面积;  $A_f$  为最终横截面积。

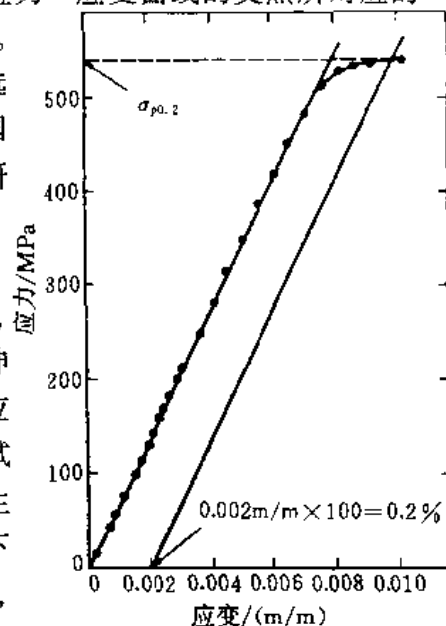


图 8.4 从应力—应变曲线得出的规定非比例伸长应力  $\sigma_{p0.2}$

断面收缩率也是金属延性的一种度量,而且也是代表金属质量的一个指标。如果金属中含有孔隙或夹杂物,断面收缩率也会降低。

## § 8.3 金属单晶体的塑性变形

### 1. 滑移带和滑移线

图 8.5 为锌单晶体产生塑性变形后在其表面呈现阶梯状滑移痕迹——滑移带的示意图。滑移带是由于金属原子沿特定的晶面——滑移面进行滑移后形成的。由于在锌晶体中,滑移只发生在密排六方结构的基面 $\{0001\}$ 上,因此滑移带十分清晰。

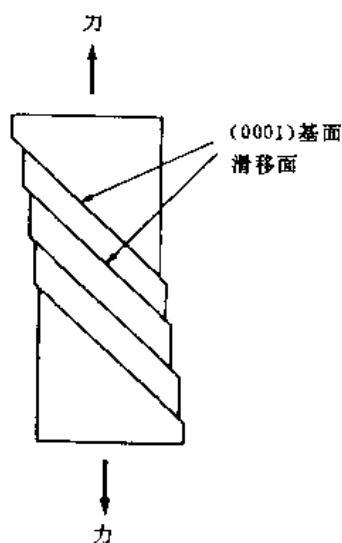


图 8.5 锌单晶体塑性变形后形成的滑移带示意图

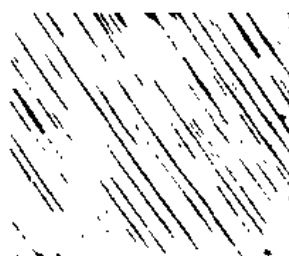


图 8.6 铜单晶体表面的滑移带(100×)

在塑性好的面心立方金属(如铝和铜)单晶体中,滑移可以在几个取向不同的滑移面进行,因此表面形成的滑移带就更均匀些,图 8.6 所示为铜单晶体经 0.9% 变形后在表面形成的滑移带。

如果用电子显微镜在高放大率下观察金属发生滑移后的表面,就可以看到在滑移带中沿许多滑移面都发生了滑移,这些细小的滑移台阶称为滑移线(见图 8.7)。滑移线间距通常约为 50 到 500 个原子间距,而滑移带间距则约为 10 000 个原子间距。应当指出,滑移带也常常被称为滑移线。从滑移带的结构可以知道,金属即使进行了大量的塑性变形,这些变形也只是集中在一小部分(可能小于 1%)的滑移面,也就是说,许多潜在的滑移面上并没有进行滑移,大多数原子对于其邻居来说并不移动。

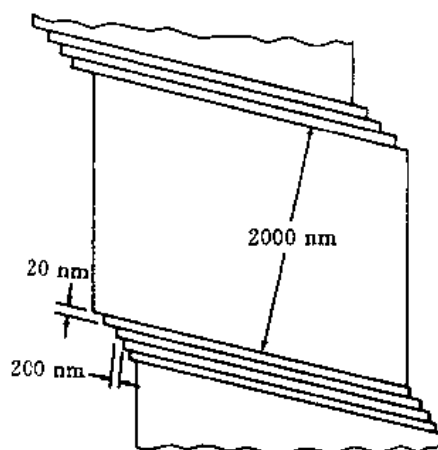


图 8.7 高放大率下的滑移带与滑移线示意图

### 2. 滑移系

在任何金属中,滑移面不仅只能沿一定的晶面(即滑移面)进行,而且只能沿此面上的一定

方向(即滑移方向)进行。一个特定的滑移面和这个面上的一个滑移方向组成一个滑移系。滑移面通常是原子最密排的晶面,而滑移方向也常常是滑移面上原子最密排的方向。表 8.1 列出了常见金属的滑移系。由于一个滑移系就是滑移时的一种取向或一种可能性,因此滑移系愈多,金属的变形能力愈大。密排六方金属的滑移系太少,其塑性比较低;面心立方金属,除在特殊受力条件下以外,其塑性最好;至于体心立方金属,虽然滑移系的数目多,但滑移面的密排程度低,需要较大的应力才能产生滑移,并且断裂前的变形也较小,其塑性介于前两者之间。

表 8.1 常见金属的滑移系

金 属	晶 体 结 构	滑 移 面	滑 移 方 向	滑 移 系 数 目
Cu, Al, Ni, Ag, Au	面心立方	$\{111\}$	$\langle\bar{1}10\rangle$	12
$\alpha$ -Fe, W, Mo	体 心 立 方	$\{11\bar{0}\}$	$\langle111\rangle$	12
$\alpha$ -Fe, W		$\{12\bar{1}\}$		12
$\alpha$ -Fe, K		$\{2\bar{3}1\}$		24
Cd, Zn, Mg, $\alpha$ -Ti, Be	密 排 六 方	$\{0001\}$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	3
$\alpha$ -Ti, Mg, Zr		$\{10\bar{1}0\}$		3
$\alpha$ -Ti, Mg		$\{10\bar{1}1\}$		6

### 3. 临界分切应力

纯金属单晶体进行滑移所需的应力主要取决于其晶体结构、原子键合特性、变形温度、滑移面与切应力的相对取向。当作用在滑移面上沿滑移方向的切应力达到临界分切应力  $\tau_c$  时,晶体就开始进行滑移。这一数值可以说就是单晶体的屈服应力,相当于多晶体金属根据其拉伸试验的应力—应变曲线测定的规定非比例伸长应力。

密排六方金属,如锌、镉、镁,具有相当低的临界分切应力,其范围从 0.18 MPa 至 0.77 MPa。但是,同样是密排六方金属的  $\alpha$ -Ti 却具有很高的  $\tau_c$  值——14 MPa,据信这部分是由于原子的键合方式除了金属键以外还有共价键造成的。面心立方金属具有较多的滑移系,其  $\tau_c$  值均较低,例如银和铜的  $\tau_c$  值分别为 0.48 MPa 和 0.65 MPa。

### 4. 孪 生

金属塑性变形的另一个重要方式是孪生,即发生孪生变形的那部分原子与邻近未变形部分的原子排列成镜面对称,如图 8.8 所示。把孪生变形部分与未变形部分分开的对称晶面称为孪生面,孪生也是沿特定的晶向(即孪生方向)进行。孪生时,原子移动的距离与距孪生面的距离成正比。图 8.9 示出滑移和孪生变形后,金属表面的基本差别。滑移产生

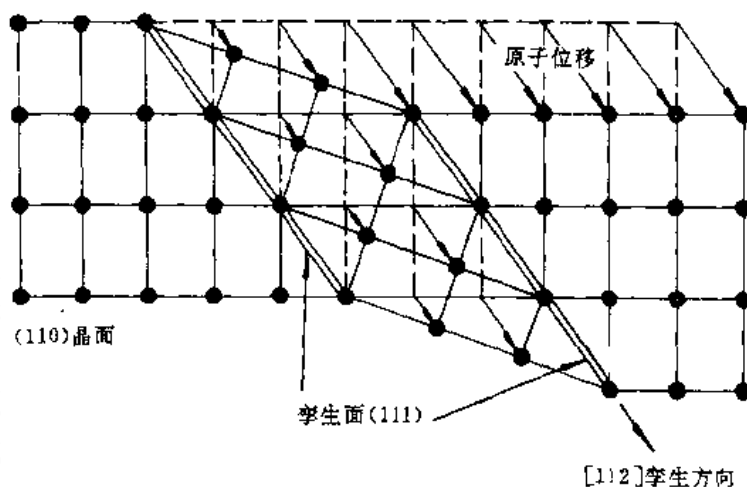


图 8.8 面心立方金属孪生过程示意图

一系列台阶,而孪生则产生一个小的、范围确定的变形区。图 8.10 所示为纯钛(99.77%)中的变形孪晶。

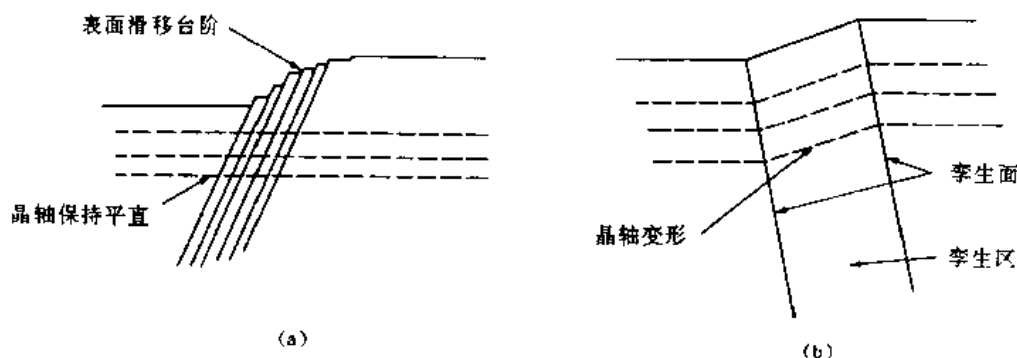


图 8.9 金属经过滑移和孪生变形后的表面示意图

(a) 滑移;

(b) 孪生。

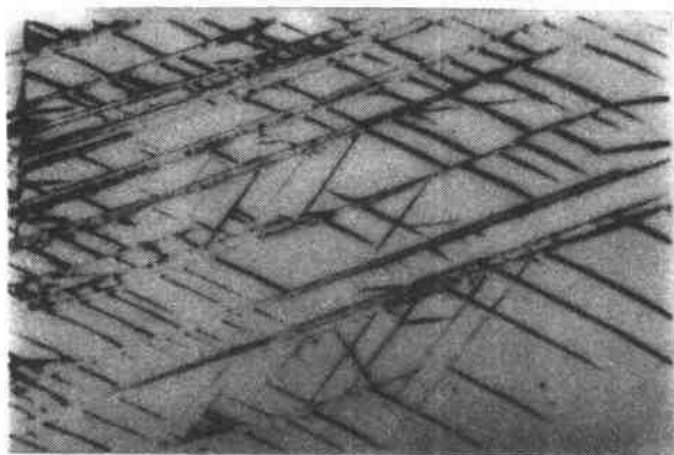


图 8.10 纯钛中的变形孪晶(100×)

金属通过孪生能够产生的总变形量很小,但是,孪生引起的晶体取向变化会使新的滑移系相对于切应力处于有利的取向,从而又引起新的滑移,这是孪生在变形过程中的重要作用。在金属中常见的三种晶体结构中,孪生对于密排六方金属最重要,因为它的滑移系很少。然而,即便能借助于孪生,像锌、镁等密排六方金属的塑性还是低于滑移系较多的面心立方和体心立方金属。

密排六方金属在室温变形即可进行孪生。 $\alpha$  铁、钼、钨、钽、铬等体心立方金属在很低温度下进行变形时可以进行孪生;上述体心立方金属中的一部分在室温下承受高应变速率变形时,也可以进行孪生。面心立方金属不容易进行孪生。

### 5. 滑移的位错模型

人们早期认为,滑移是通过完整晶体(即理想晶体)沿滑移系的两个相邻滑移面作刚性的整体相对滑动而实现的,但是由此计算出的理论切变强度比用实验方法测出的临界分切应力要大 1 000~10 000 倍,因此这种整体滑移机制一定是不正确的。

1934 年, Taylor, Orowan, Polanyi 分别提出位错的概念,即晶体中存在着位错,在很小的外力作用下,位错便能运动,变整体滑移为逐步滑移。图 8.11 示意地示出在切应力作用下,一个

刃型位错的运动引起的滑移,由于在任何时刻只有一小部分原子进行滑移,滑移所需的应力就会很小。50年代后期以来,由于用透射电子显微镜可以观测到位错的存在和运动,位错理论有了很快的发展,成为材料科学的基础理论之一。

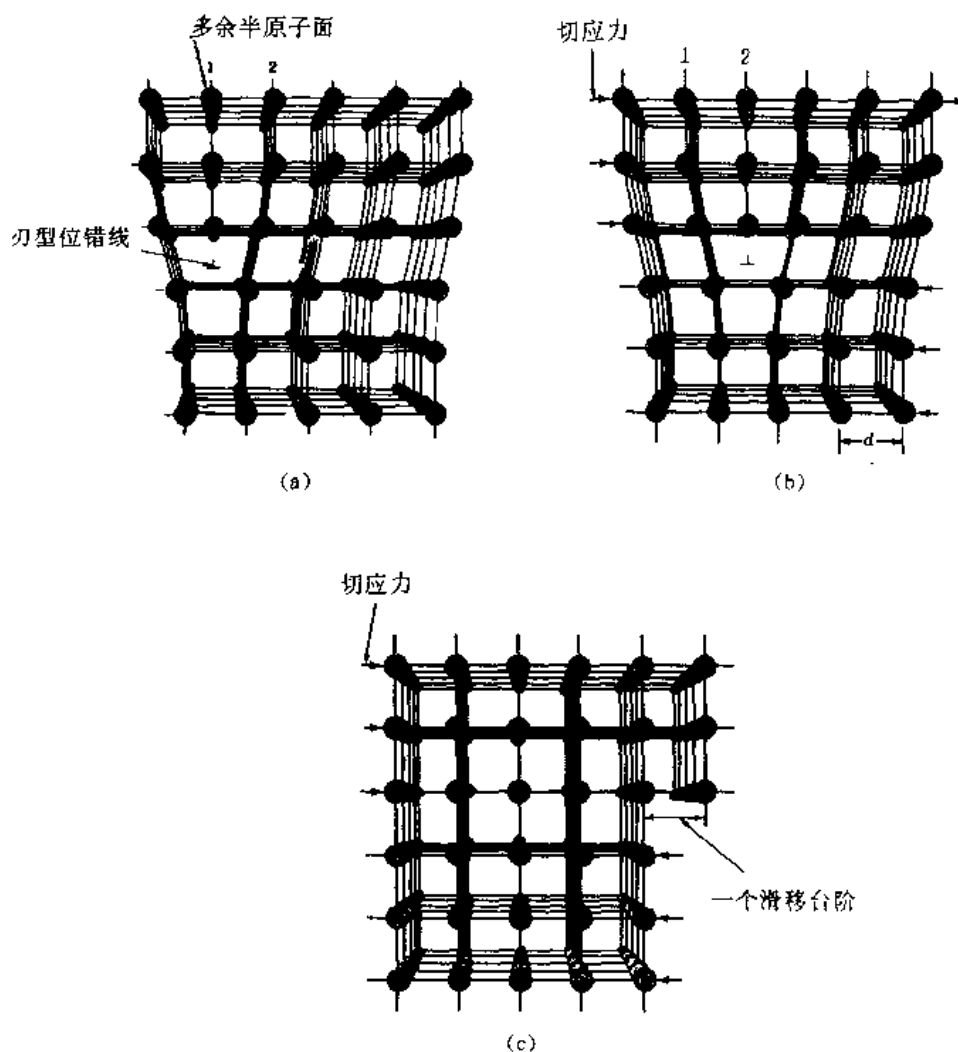


图 8.11 刃型位错在切应力作用下产生一个原子间距滑移的示意图

(a) 位于晶体左端的一个刃型位错; (b) 切应力使位错向右移动一个原子间距;

(c) 位错移出晶体并产生一个原子间距的滑移

## § 8.4 金属多晶体的塑性变形

几乎所有的工程合金都是多晶体。单晶体金属和合金主要用于研究工作,只有少数情况下用于工程应用中,例如单晶体涡轮叶片是为了用于燃气涡轮发动机而研制的,其目的是为了在高温和高应力下发生沿晶界开裂。晶界是位错运动的障碍,因而能使金属和合金得到强化,但是在高温下,晶界却是薄弱地带。在大多数的应用中,只要强度是重要的,总是希望获得细晶粒,因此大多数金属加工后都具有细晶粒组织。图 8.12 所示为纯铜单晶体和多晶体在室温的拉伸应力-应变曲线比较。在所有应变时,多晶铜的应力都高于单晶铜,例如当应变为

20%时,多晶铜的拉伸应力为276 MPa,而单晶铜只有55 MPa。

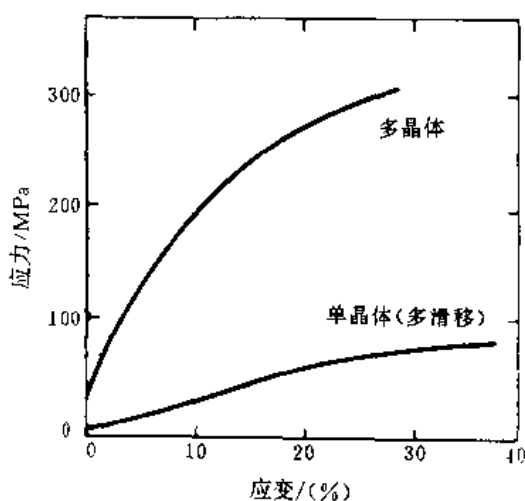


图 8.12 单晶铜与多晶铜应力-应变曲线比较

Hall 和 Petch 在实验的基础上建立了多晶体金属的规定非比例伸长应力与晶粒尺寸之间的关系,即

$$\sigma_p = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (8.9)$$

又称 Hall-Petch 公式。式中:  $\sigma_0$  为常数,与材料的成分和温度有关;  $d$  为晶粒的平均直径;  $k$  为与晶界结构有关的常数。图 8.13 为几种材料的规定非比例伸长应力与晶粒直径的关系。

金属多晶体受到外力时,由于各晶粒对于力轴的取向不同,所以不能同时开始变形。当取向有利的晶粒首先滑移时,必然会受到周围晶粒的约束,从而使变形的阻力增加。因此金属多晶体进行塑性变形时,必须克服晶界的阻碍并和周围的晶粒相协调。金属多晶体中晶粒之间变形协调的好坏决定了材料

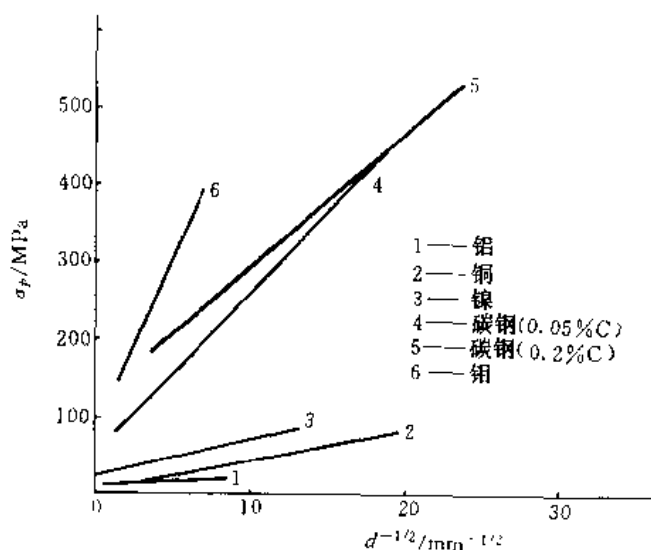


图 8.13 几种材料的规定非比例伸长应力与晶粒直径的关系

塑性的高低,例如面心立方和体心立方金属都有较多的滑移系,因此其多晶体的塑性很好。而密排六方金属的滑移系少,晶粒之间的变形很难协调,因此虽然其单晶体在取向有利时的变形量很大,但其多晶体的塑性却很差,如图 8.14 所示。

塑性变形使金属的晶粒沿变形方向逐渐伸长,当变形量很大时,晶粒之间已很难分辨开,并且呈纤维状的组织。在冷轧板材中,晶粒沿轧制方向(板材纵向)的伸长最显著;而垂直于轧制方向(板材横向)晶粒的变形较小。

如果用放大率为数万倍的透射电子显微镜观察金属薄膜试样的变形组织时,则可以看到经过冷轧变形后,位错形成胞状组态,胞内部比较明亮。变形量增大后,胞状组织更致密并沿

轧制方向伸长。

随着冷变形量的增加,位错密度要增加,新产生的位错必然会通过其周围存在的应力场妨碍彼此的运动,位错的这种交互作用产生了加工硬化,使塑性变形的抗力增加。图 8.15 示出了纯铜和纯铁的拉伸性能与变形量的关系,例如纯铜进行 30% 冷变形后,其抗拉强度由原来的 200 MPa 增加到 320 MPa,而伸长率则由 40% 降低到 18%。加工硬化是强化某些金属的最重要方法之一,例如纯铜和纯铝只能用这个方法得到显著的强化,通过改变冷变形量可以生产出具有不同强度的冷拉线材和冷轧板材。

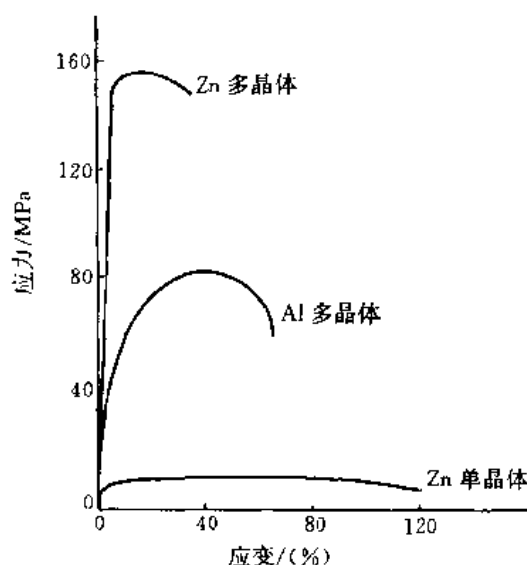


图 8.14 锌单晶体与多晶体以及铝多晶体的应力-应变曲线

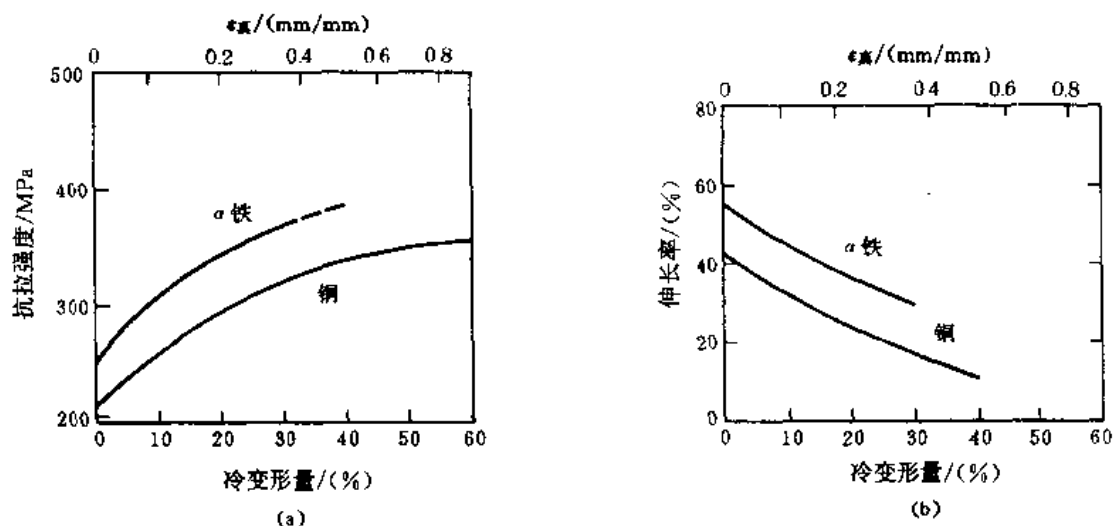


图 8.15 纯铜和纯铁的拉伸性能与变形量的关系

(a) 抗拉强度的变化; (b) 伸长率的变化

## § 8.5 冷变形金属的回复和再结晶

金属和合金的加工制造过程中,有时需要将冷变形金属重新加热使之软化,恢复塑性。变形时消耗的机械功,大部分转变为热而自金属逸出,但仍有一小部分能量以位错和其它缺陷的形式储存在金属中。因此,处于较高能量状态的冷变形金属,在热力学上是不稳定的。

冷变形金属在加热过程中要经历回复、再结晶、晶粒长大三个主要阶段,这种划分是近似的,各阶段之间经常有一些重叠。这种使冷变形金属软化的热处理称为退火,图 8.16 示意地表示冷变形金属退火时,显微组织和力学性能随温度的升高而发生的变化。

### 1. 冷变形量很大的金属退火前的组织

图 8.17(a)所示为 Al-0.8% Mg 合金板材冷变形 85% 后的显微组织(100×), 图中只能看到沿变形方向的纤维状组织, 晶界已难以分辨。从放大率更高(20 000×)的薄膜透射电子显微照片(图 8.18(a))可以看到胞状网络组织, 胞壁具有高密度位错。

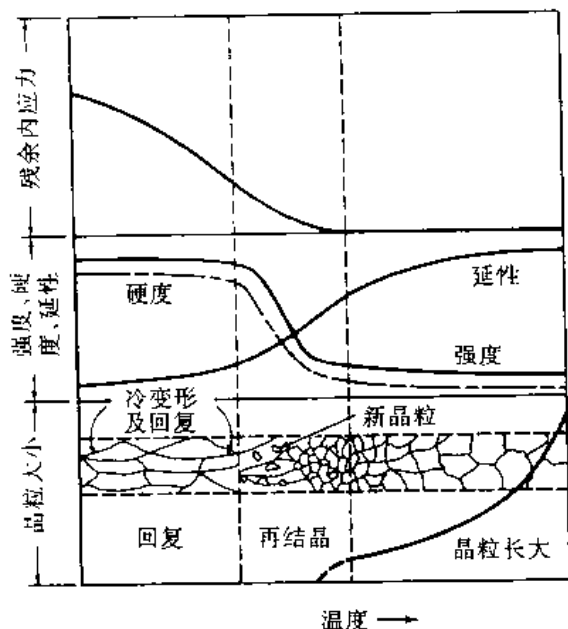


图 8.16 冷变形金属退火时, 显微组织和力学性能变化示意图

### 2. 回 复

当冷变形金属在进行回复的温度范围加热时, 金属中的内应力会逐渐释放掉(见图 8.16)。在回复过程中, 由于提供了足够的热能, 使位错得以进行重组, 形成能量较低的组态(见图 8.19)。许多冷变形金属(例如纯铝)回复时形成具有小角度晶界的亚晶粒组织(见图 8.18(b)), 这一过程称为多边化, 通常这是在再结晶前进行的一种组织变化。已进行回复的金属, 其内能有所降低, 因为许多位错或是相互抵消, 或是形成能量较低的组态。冷变形金属经过回复后, 强度仅略有下降, 但塑性提高较多(见图 8.16)。

### 3. 再 结 晶

将冷变形金属加热到足够高的温度, 新的无应变晶粒在进行了回复的组织中形核并开始长大(见图 8.17(b)), 形成再结晶组织。在能够进行再结晶的温度保持足够长的时间后, 冷变形组织就全部

被再结晶晶粒所取代(见图 8.17(c))。

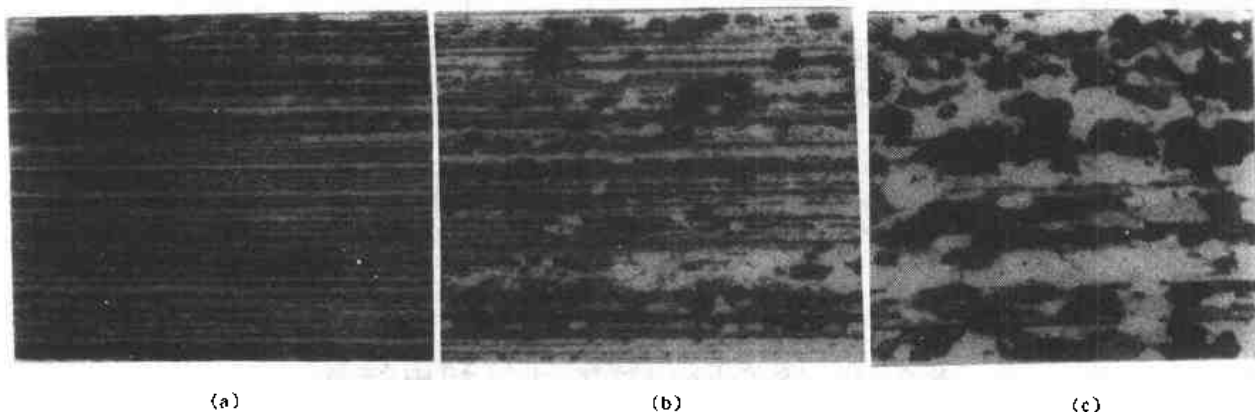


图 8.17 Al-0.8%Mg 合金板材冷变形及退火后的显微组织(100×, 偏振光照明)

(a) 冷变形 85% 后, 纵向; (b) 302℃ 退火 1h; (c) 316℃ 退火 1h

冷变形金属再结晶后, 抗拉强度明显降低。例如, 厚度为 1mm 的 Cu-15% Zn 板材冷轧 50% 后在 400℃ 退火 1h, 抗拉强度由 520 MPa 降低到 200 MPa(见图 8.20(a)), 而伸长率则由 3% 增加到 38%(见图 8.20(b))。

影响金属及合金再结晶过程的重要因素有: ①原始变形量; ②温度; ③时间; ④原始晶粒尺



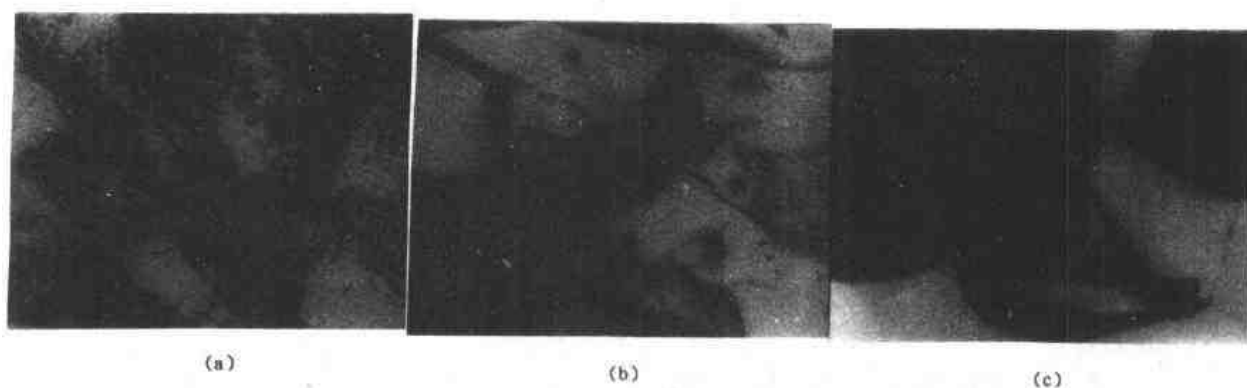


图 8.18 Al-0.8% Mg 合金板材冷变形及退火的薄膜透射电子显微照片, 20 000 ×  
(各分图的状态均分别与图 8.17 各分图相同)

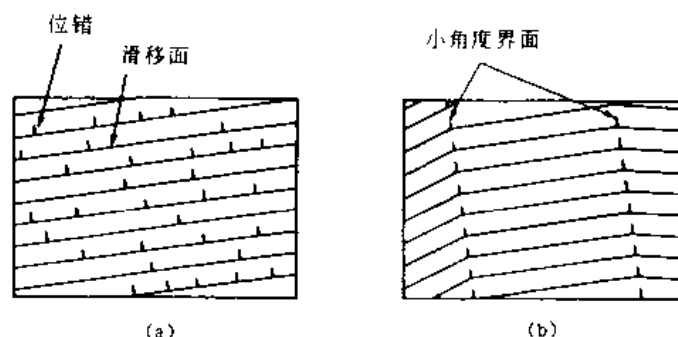


图 8.19 冷变形金属多边化示意图

(a) 冷变形金属, 示出位错在滑移面上堆积; (b) 经过回复后, 位错形成小角度晶界

寸; ⑤金属或合金的成分。金属的再结晶可以在一定的温度范围内进行, 这个范围在一定程度上取决于以上因素。因此, 我们不能像谈论纯金属的熔点那样来谈论金属的再结晶温度。再结晶过程的一般规律可总结如下:

(1) 为了能够进行再结晶, 必须有一个最小变形量, 又称临界变形量。

(2) 变形量愈小(超过临界变形量), 再结晶温度愈高。

(3) 提高再结晶退火温度可以缩短再结晶完成的时间。

(4) 再结晶后的晶粒尺寸取决于变形量。变形量愈大, 再结晶温度愈低, 再结晶后的晶粒愈细。

(5) 原始晶粒尺寸愈大, 为了得到相同再结晶温度所需的变形量也愈大。

(6) 再结晶温度随着金属纯度的提高而降低。固溶合金元素的加入总是提高再结晶温度。

(7) 再结晶完成后, 如果继续加热就会引起晶粒长大。

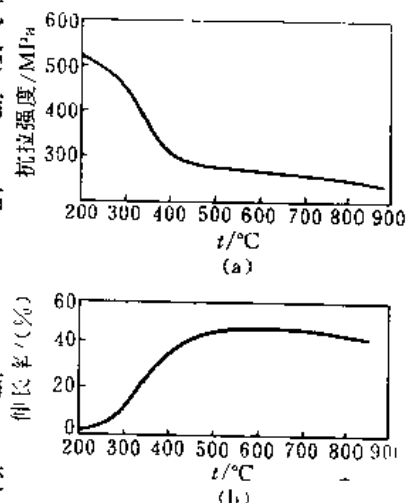


图 8.20 Cu-15% Zn 板材在不同的温度退火 1h 后, 抗拉强度和伸长率的变化

(a) 抗拉强度; (b) 伸长率

## § 8.6 金属的断裂

金属在应力的作用下分为两部分的现象称为断裂。金属的断裂一般可分为延性断裂和脆性断裂两类,但是也可能二者兼有。金属的延性断裂是在进行了大量塑性变形后发生的,其特征是裂纹扩展缓慢,断口呈杯锥状。脆性断裂则相反,通常都是沿特定的晶面(又称解理面)进行,裂纹的扩展迅速。

### 1. 延性断裂

现在来看圆形截面拉伸试样的延性断裂。当加在试样上的应力超过其抗拉强度,经过一定时间,试样就会断裂。延性断裂可以分为三个截然不同的阶段:①试样形成缩颈,随后孔洞在颈缩区形成(见图 8.21(a),(b));②颈缩处的孔洞在试样的中心处聚集形成裂纹,并沿垂直于外加应力的方向向试样表面扩展(见图 8.21(c));③当裂纹接近表面时,其方向改变并与拉伸轴成  $45^\circ$  角,结果形成了杯锥状断口(见图 8.21(d),(e))。

### 2. 脆性断裂

许多金属和合金以脆性的方式进行断裂,断裂前进行的塑性变形非常小。脆性断裂通常沿特定的晶面(又称解理面)进行,作用的应力垂直于解理面。许多具有密排六方结构的金属,由于其滑移系的数目有限而进行脆性断裂。

例如锌单晶体在垂直于(0001)面承受高应力时,就会发生脆性断裂。许多体心立方金属如  $\alpha$  铁、钼、钨等,在低温和高应变率条件下也会发生脆性断裂。

多晶体金属的脆性断裂大多数是穿晶断裂,即裂纹穿过晶粒基体扩展。但是,如果晶界区有脆性膜或是晶界区由于有害杂质的偏聚而发生脆化,脆性断裂也可以沿晶界进行。

金属中的脆性断裂据信可分成三个阶段:

- (1) 塑性变形使位错沿滑移面集中在障碍物处。
- (2) 位错受阻处的切应力增大,造成显微裂纹萌生。
- (3) 进一步加力使显微裂纹扩展,储存的弹性应变能也能促使裂纹扩展。

低温和高应变率也有利于进行脆性断裂。此外,三轴应力状态(例如在缺口处的应力状态)也能促使进行脆性断裂。

### 3. 韧性和冲击试验

韧性是材料在断裂以前能够吸收的能量大小的度量。当需要考虑材料在承受冲击负载不发生断裂的能力时,韧性就具有工程重要性。测量韧性的一个最简单的方法就是使用冲击试验设备(见图 8.22)。将一个有 V 形缺口的试样放在试验机的平行颚板之间(示于图 8.22 上部)。进行冲击试验时,一个重摆锤从已知高度释放,在向下摆动时撞击试样并使其断裂。如

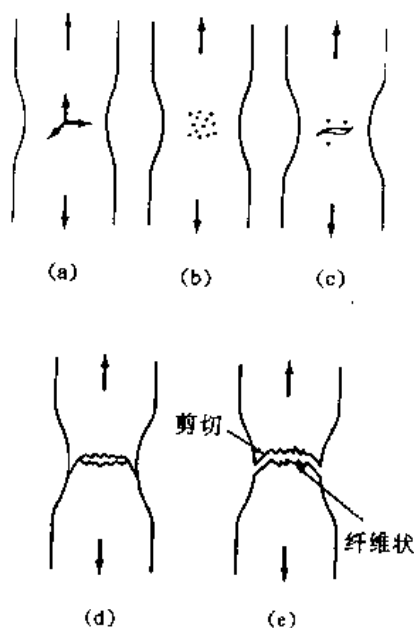


图 8.21 杯锥状延性断口的形成

果知道摆锤的质量和它的原始高度与最终高度,就可以测出试样断裂所吸收的能量(即冲击功)。

温度降低时,体心立方金属(例如低碳钢)的断裂会由延性断裂过渡到脆性断裂,冲击试验可用来测定这一延-脆过渡的温度范围,如图 8.23 所示。由图还可以看出,面心立方金属的韧性很好,不会出现脆性断裂,面高强度合金在不同温度范围的韧性都比较差。

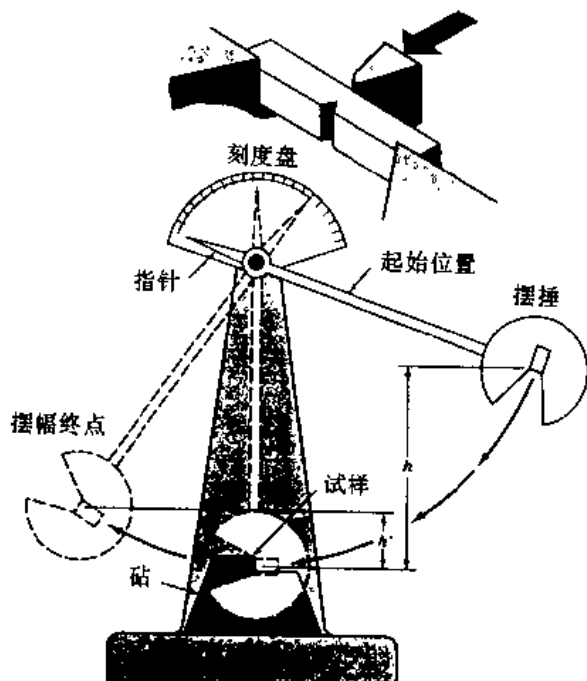


图 8.22 摆锤式冲击试验机示意图

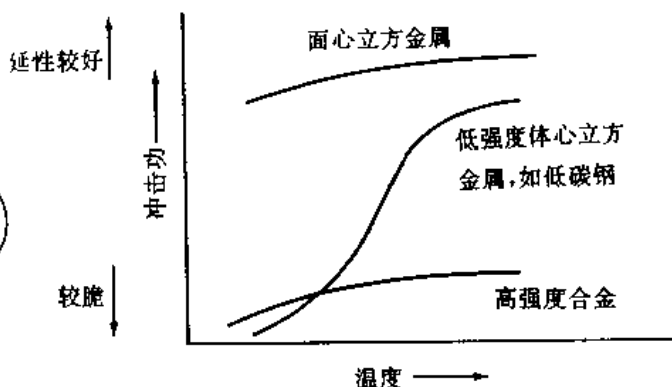


图 8.23 温度对不同类型材料冲击功的影响

## § 8.7 金属的疲劳

金属零件在工作中经常要承受周期应力,这种零件会在比承受单一静负荷低得多的应力下失效,这种失效称为疲劳失效。机器零件中常见的疲劳失效例子是一些运动件,如轴、连杆、齿轮等。据信大约 80% 的机器失效是由疲劳失效直接造成的。

图 8.24 所示为一个有键槽钢轴疲劳失效的典型实例。疲劳失效通常起源于应力集中处(例如图中键槽的尖锐棱角处),或是在某个冶金夹杂或发裂处。裂纹一旦萌生,就会在周期应力作用下横越零件,这个阶段会产生“蛤壳”或“沙滩”花样。最后,当剩下的截面变得很小、无法再承受负荷时,就会发生完全断裂。因此,在断口处可以看到两类性质截然不同的表面:①平滑表面区,这是在裂纹横越截面扩展时,张开表面区的摩擦作用造成的;②粗糙表面区,这是当剩余截面承受的负荷太高产生断裂造成的。图 8.24 中疲劳裂纹的扩展几乎横跨整个横截面才发生最后的破断。

测定材料疲劳寿命的试验有许多种,最常用的一种是旋转梁试验,试样在旋转时交替承受大小相等的交变拉压应力。试验所得数据可绘成  $SN$  曲线,  $S$  为产生失效的应力,  $N$  为应力循环次数。图 8.25 所示为高碳钢和高强度铝合金的典型  $SN$  曲线。对于碳钢,随着应力循环次数的增加,疲劳强度逐渐降低,然后曲线逐渐变平,即循环次数再增加时,疲劳强度也不降低。 $SN$  曲线的水平部分称为疲劳极限,它所对应的循环次数在  $10^8$  和至  $10^{10}$  之间。许多铁合

金的疲劳极限约为其抗拉强度的一半。有色合金(例如铝合金)没有疲劳极限,它的疲劳强度可以低到抗拉强度的三分之一。

金属的疲劳强度除了与其化学成分有关外,还受其它一些因素的影响,其中最重要的一些列举如下:

(1) 应力集中 如果存在应力集中处,如缺口、孔、键槽或截面突变处,疲劳强度会大大降低。图 8.24 所示的疲劳失效就起源于钢轴的键槽。如果精心设计,尽可能避免出现应力集中处,就可以使疲劳失效减到最少。



图 8.24 一个带键槽的 40 钢轴的疲劳断口  
(硬度为 HRC30)

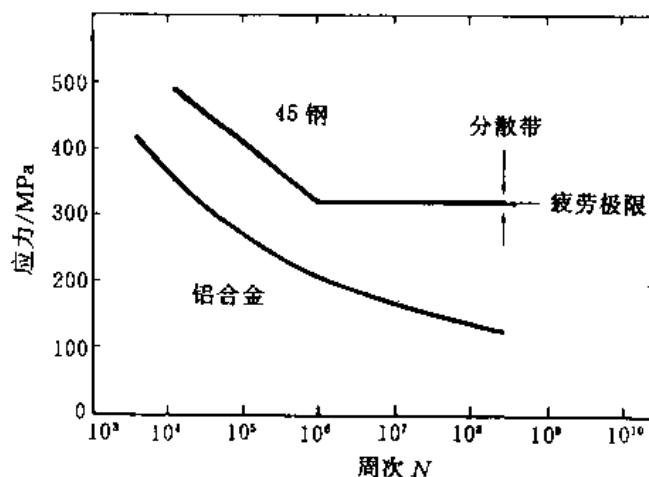


图 8.25 中碳钢和铝合金的  $SN$  曲线

(2) 表面粗糙度 一般地说,金属试样表面加工愈光滑,疲劳强度就愈高。粗糙的表面会造成应力集中处,有利于疲劳裂纹的形成。

(3) 表面状态 由于大多数疲劳失效起源于金属表面,任何表面状态的主要变化都会影响到疲劳强度。例如,钢的表面硬化处理(渗碳、氮化)使表面硬度提高,从而提高了疲劳寿命。反之,脱碳造成热处理钢件表面软化而使疲劳强度降低。在金属表面形成残余压应力层也会提高疲劳寿命。

(4) 环境 如果金属在承受周期应力时还有一个腐蚀性环境,所造成的腐蚀会大大加速裂纹扩展速率。腐蚀和周期应力对金属的综合作用又称腐蚀疲劳。

## § 8.8 金属的蠕变和持久强度

### 1. 金属的蠕变

当金属承受恒定负荷或恒定应力时,经过一段时间后,它可能进行递增的塑性变形。这种与时间有关的应变,称为蠕变。金属的蠕变对于某些工程设计(特别是在高温下工作的)是十分重要的。例如,在选择燃气涡轮发动机的涡轮叶片合金时,应当选择蠕变速率很低的合金,使叶片可以工作很长一段时间而不致由于过早达到最大允许应变而必须更换。对于许多在高

温下工作的工程设计,材料的蠕变是决定提高工作温度的限制因素。

现在来看一个多晶体金属退火拉伸试样在其熔点一半(即  $0.5T_M$ , K)时的蠕变试验,试样承受的恒定负荷足以产生较大的应变。可根据试验结果绘成蠕变曲线,即应变随时间的变化(见图 8.26)。在图 8.26 所示的理想蠕变曲线中,试样首先有一个瞬时快速伸长  $\epsilon_0$ 。接着,试样进行第一阶段蠕变,此时应变率随时间的增长而减小。经过第一阶段蠕变后,一个蠕变速率基本恒定的第二阶段蠕变开始,又称稳态蠕变。最后,蠕变速率随时间的增长而迅速增加直到断裂,这就是第三阶段蠕变。蠕变曲线的形状与外加负荷(应力)和温度密切相关。应力和温度愈高,蠕变速率也愈高。

在蠕变的第一阶段,金属由于应变产生的加工硬化能抵抗所受的外力,使得继续蠕变更加困难,因此蠕变速率逐渐减小。在较高温度(大于  $0.5T_M$ )进行第二阶段蠕变时,回复过程抵消了加工硬化,使金属以稳态速率继续伸长(即进行蠕变)。第二阶段蠕变时,蠕变曲线的斜率( $d\epsilon/dt = \dot{\epsilon}$ )就是最小蠕变速率,此时金属的蠕变抗力最大。最后,在蠕变的第三阶段,由于试样产生颈缩以及孔洞的形成,特别是其沿晶界形成时,蠕变速率加快,直到断裂。

在较低温度(低于  $0.4T_M$ )和较低应力下,由于温度太低,不能进行有扩散的回复蠕变,金属只进行第一阶段蠕变而几乎没有第二阶段蠕变。一般说来,当使金属进行蠕变的应力和温度增加时,应变速率也会增加。图 8.27 为应力对蠕变曲线形状影响的示意图。

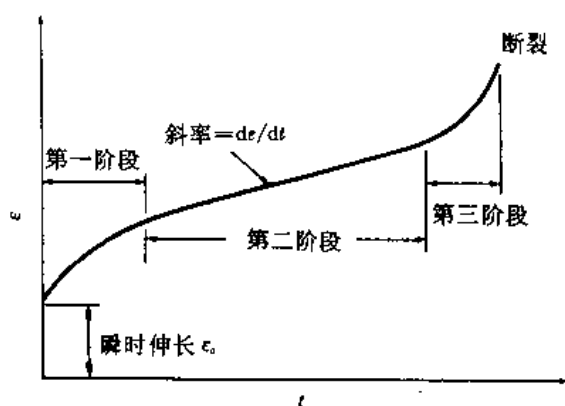


图 8.26 金属的典型蠕变曲线示意图

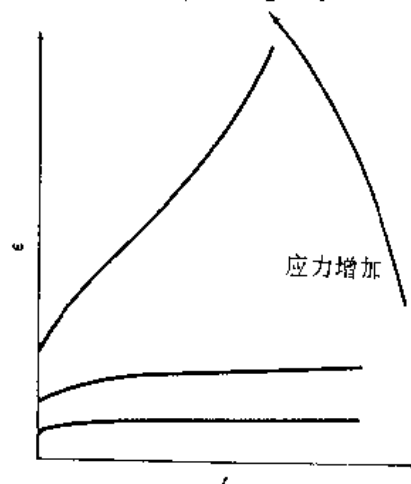


图 8.27 应力对蠕变曲线形状影响的示意图

从恒定温度下不同应力的一系列蠕变曲线(如图 8.27 所示),可以测出每条曲线中第二阶段蠕变的斜率,即最小蠕变速率。由此可以得出在给定温度下,应力与最小蠕变速率的关系曲线(对数标尺),通常是线性关系,如图 8.28 所示。在给定温度下,最小蠕变速率为  $10^{-5}\%$ /h 所对应的应力是蠕变强度的常用标准。对于图 8.28 中所示的例子,可以用外推法求出。

## 2. 持久强度试验

持久强度试验与蠕变试验基本相同,只是所用的负荷要大一些,同时试验要一直进行到试样破断。持久强度试验的数据可以绘制成以应力为纵坐标,破断时间为横坐标的曲线(对数标尺),如图 8.29 所示。一般说来,持久强度试验时,试样破断所需时间随着所加应力和温度的增加而减少。图 8.29 中曲线斜率的变化是由于再结晶、氧化、腐蚀或相变等因素引起的。

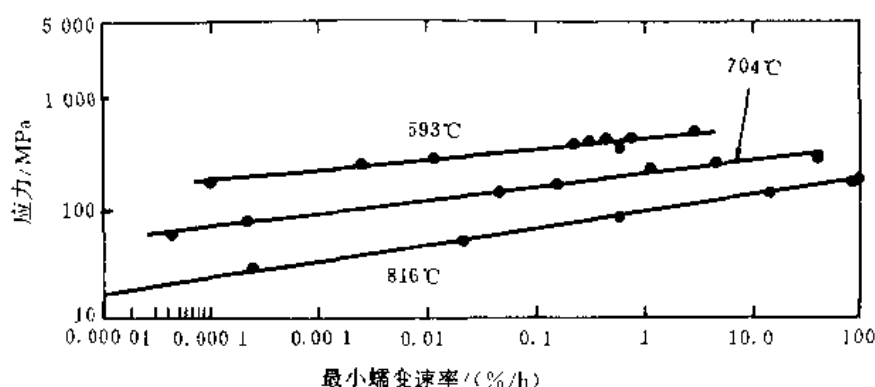


图 8.28 316 型不锈钢(Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo)在不同温度下,应力与最小蠕变速率的关系

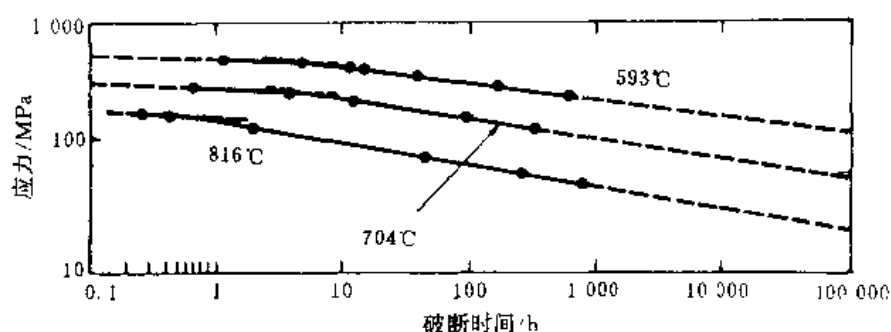


图 8.29 316 型不锈钢在不同温度下,应力与破断所需时间的关系

## § 8.9 陶瓷材料力学性能的特点和变形机制

作为一类材料,陶瓷是比较脆的。不同陶瓷材料抗拉强度的差别很大,低的可以小于 0.69 MPa,高的可达 7 GPa(例如在仔细控制条件下制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷晶须)。然而,作为一类材料,只有少数陶瓷的抗拉强度超过 172 MPa。陶瓷材料的抗拉强度与抗压强度的差别也很大,一般情况下,后者约为前者的 5~10 倍。此外,许多陶瓷材料由于具有离子键和共价键而比较硬并具有低的冲击抗力。然而也有不同于以上一般规律的许多例外情况。例如增塑粘土在强离子-共价键的原子层之间为弱的二次键合力,因此是一种软而容易变形的陶瓷材料。

晶态陶瓷缺乏塑性是由于其离子键和共价键造成的。在共价键键合的陶瓷中,原子之间的键合是特定的并具有方向性,包括一对对电子之间的电荷交换。因此,当受力达到一定程度时,由于电子对键的分离不能再恢复,晶体就要产生脆性断裂。因此,以共价键键合的陶瓷,不论是单晶体还是多晶体,都是脆的。

基本上是离子键键合的陶瓷,它的变形就不一样。离子键固体的单晶体,例如氧化镁和氯化钠,在室温受压应力的作用时可以进行相当多的塑性变形。但是离子键多晶陶瓷则是脆的,并在晶界形成裂纹。

现在来看离子晶体可以进行变形的某些条件。一个晶面的离子相对于另一晶面的离子进行滑移时,带不同电荷的离子会接触,从而可能产生吸力或斥力。大多数具有 NaCl 型结构的离子晶体在  $\{110\} \langle \bar{1}10 \rangle$  系统进行滑移(图 8.30 中的直线 AA'),这样在滑移过程中相邻晶

面始终由库仑力保持相吸。反之,沿 $\{100\}$ 晶面族的滑移(图 8.30 中的直线  $BB'$ )则很少见到,因为这样会使带相同电荷的离子相遇,使二相邻滑移面分离。许多单晶体陶瓷材料具有相当好的塑性;但是多晶陶瓷变形时,相邻晶粒必须协调地改变形状,由于滑移系统较少而难以实现,结果在晶界产生开裂,最后导致脆性断裂。大多数工业上的重要陶瓷都是多晶体,因此大多数陶瓷材料都是脆的。

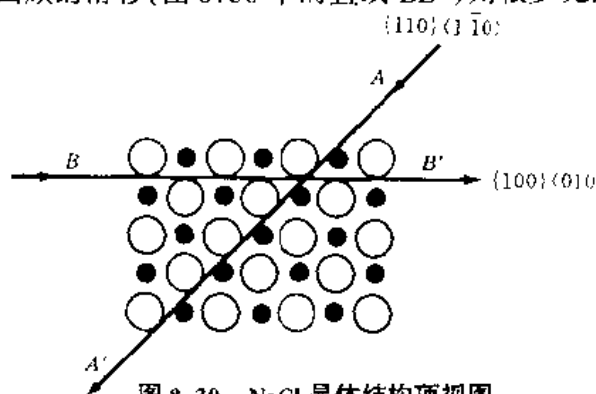


图 8.30 NaCl 晶体结构顶视图

## § 8.10 陶瓷材料的应力 - 应变行为

### 1. 抗弯强度

脆性陶瓷的应力 - 应变行为一般不能用拉伸试验确定,原因有二:① 试样制备难;② 拉伸试验与压缩试验结果的差别相当大。最常用的试验方法是弯曲试验。试样截面为圆形或矩形,图 8.31 为三点弯曲试验示意图。加载后,试样上表面受压应力,下表面受拉应力,应力可根据试样厚度、弯矩、横截面惯性矩计算出,即

$$\sigma = Mc/I \quad (8.10)$$

式中:  $M$  为最大弯矩,  $M = FL/4$  ( $F$  为外加负荷,  $L$  为试样支点间距)。  $c$  为试样中心到边缘的距离,对于矩形试样,  $c = d/2$ ; 对于圆形试样,  $c = R$ 。  $I$  为截面惯性矩,对于矩形试样,  $I = bd^3/12$ ; 对于圆形试样,  $I = \pi R^4/4$ 。

因此,对于矩形试样

$$\sigma = 3FL/2bd^2 \quad (8.11)$$

对于圆形试样

$$\sigma = FL/\pi R^3 \quad (8.12)$$

弯曲试验时的最大应力即断裂应力,又称抗弯强度,这是脆性陶瓷的一个重要力学性能参数。表 8 2 给出了一些陶瓷材料的抗弯强度和弹性模量。由于在弯曲试验时,试样同时承受拉、压应力,抗弯强度值大于抗拉强度值。

### 2. 弹性模量

陶瓷材料弯曲试验得出的弹性应力 - 应变行为与金属拉伸试验的情况相似。图 8.32 给出氧化铝和玻璃

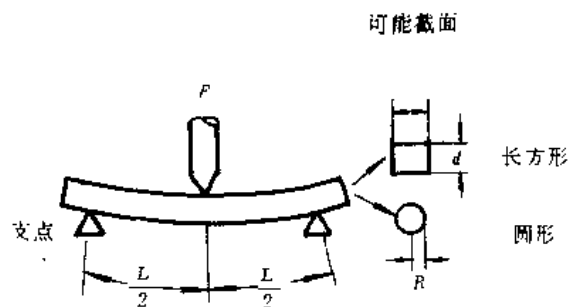


图 8.31 三点弯曲试验示意图

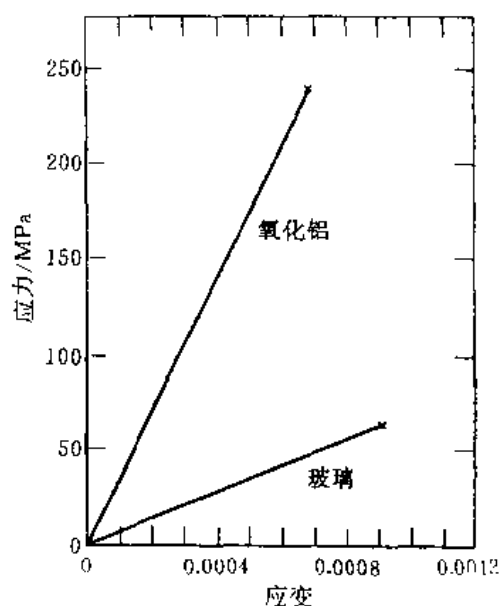


图 8.32 氧化铝和玻璃的应力 - 应变行为

的应力-应变行为直到断裂。陶瓷材料的弹性模量范围在 70GPa 到 500GPa 之间(参看表 8.2), 略高于金属的弹性模量。

表 8.2 八种常见陶瓷材料的抗弯强度和弹性模量

材 料	抗弯强度/GPa	弹性模量/GPa	材 料	抗弯强度/MPa	弹性模量/GPa
碳化钛(TiC)	1 100	310	氧化镁(MgO)	105	210
氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	200~345	370	尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )	90	240
氧化铍(BeO)	140~275	310	熔融石英	110	75
碳化硅(SiC)	170	470	玻 璃	70	70

### 3. 陶瓷材料的蠕变

陶瓷材料在高温承受压应力时会发生蠕变, 其蠕变曲线与金属的情况相近, 只是陶瓷的蠕变发生在更高温度条件下。

## § 8.11 影响陶瓷材料强度的因素

陶瓷材料承受外力时发生的失效主要是由组织缺陷引起的, 多晶陶瓷断裂的主要来源是表面精加工时形成的表面裂纹、孔隙、夹杂以及制备时形成的大晶粒等。

脆性陶瓷材料中的孔隙是应力集中的地方, 当孔隙处的应力达到临界值时, 就会形成裂纹并进行扩展。由于在这类材料中没有大量的能量吸收过程, 一旦裂纹开始扩展, 就会继续长大直到断裂。孔隙对陶瓷材料的强度也是有害的, 因为孔隙减少了试样或零件承受外力时的有效横截面积, 使材料能够承受的应力减小。因此, 陶瓷材料中孔隙的尺寸和体积分数是影响其强度的重要因素。陶瓷材料的弹性模量  $E$  与其孔隙体积分数  $P$  之间的关系可表示为

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (8.13)$$

式中,  $E_0$  为无孔隙材料的弹性模量。

图 8.33 所示为孔隙体积分数对氧化铝横向抗拉强度的影响。

陶瓷在加工制造时形成的发裂对于决定其断裂强度是很关键的, 较大的发裂可以是影响陶瓷强度的主要因素。在没有大缝隙、完全致密的陶瓷材料中, 发裂尺寸通常与晶粒尺寸有关。在无孔隙陶瓷中, 纯陶瓷材料的强度取决于其晶粒大小, 晶粒愈细, 位于晶界的发裂尺寸也愈小, 因而其强度高于晶粒尺寸较大的陶瓷。

从以上所述可知, 多晶陶瓷材料的强度取决于许多因素, 其中包括化学成分、显微组织、表

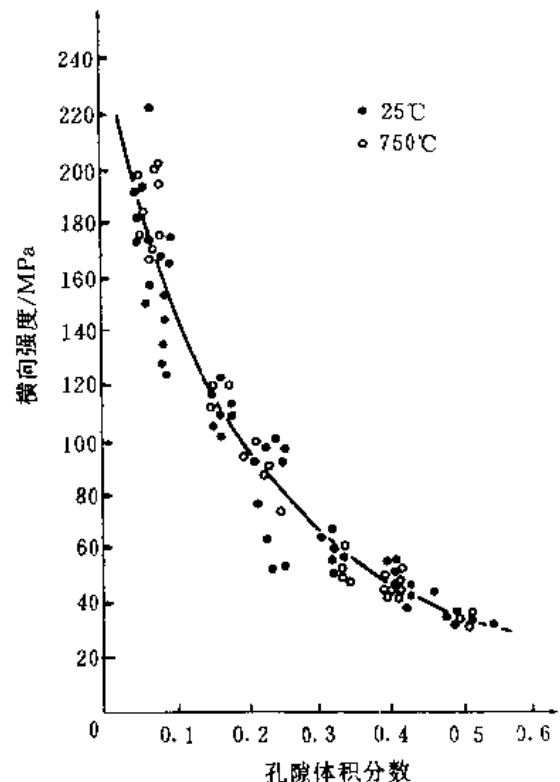


图 8.33 孔隙对纯氧化铝横向强度的影响



面状态等主要因素。温度和环境以及应力的类型和施加方式也是重要因素。但是,大多数陶瓷材料在室温的失效通常都是起源于尺寸最大的发裂。

## § 8.12 陶瓷磨料

某些陶瓷材料的高硬度使其可以用作切割、研磨、抛光其它硬度较低材料的磨料,氧化铝和碳化硅是两种最常使用的陶瓷磨料。磨料产品(如砂纸、砂布、砂轮等)是将一定粒度的陶瓷材料粘接在一起或粘接在基底材料上。粘接材料包括陶瓷、有机树脂和橡胶。陶瓷颗粒必须较硬并具有尖锐棱角。此外,磨料产品必定有一定数量的孔隙,以便使空气、液体等清洗剂和润滑剂能通过。氧化铝颗粒的韧性比碳化硅好,但硬度不如它,因此碳化硅可用作硬度较高材料的磨料。

氧化铝与氧化锆的混合磨料比单纯的氧化铝强度和硬度都更高,其中一种含 25%  $ZrO_2$  和 75%  $Al_2O_3$ , 另一种含 40%  $ZrO_2$  和 60%  $Al_2O_3$ 。另一个重要的陶瓷磨料是立方氮化硼,其商业名称为 Borazon。这个材料几乎和金刚石一样硬,但是比金刚石有更好的热稳定性。表 8.3 列出了七种陶瓷材料的 Knoop 硬度近似值,只有 Knoop 硬度值高于 1 000 的陶瓷才能用作磨料。

表 8.3 七种陶瓷材料的 Knoop 硬度近似值

材 料	Knoop 硬度近似值	材 料	Knoop 硬度近似值
金刚石	7 000	氧化铝( $Al_2O_3$ )	2 100
碳化硼( $B_4C$ )	2 800	石 英( $SiO_2$ )	800
碳化硅( $SiC$ )	2 500	玻 璃	550
碳化钨(WC)	2 100		

Knoop 硬度是一种显微硬度,使用金刚石四面棱锥体压头,两个长棱之间的夹角为  $172^\circ 30'$ ,两个短棱之间的夹角为  $130^\circ$ ,压痕为长菱形,长、短对角线长度之比为 7.11,短对角线长与压痕深度的比值为 4.00。根据 ISO 4545, Knoop 硬度值等于试验力与压痕投影面积之比,即

$$HK = 1.451 F / d^2 \quad (8.14)$$

式中:HK 为 Knoop 硬度符号(不标单位);F 为试验力,单位为 N,通常试验力范围由  $98.07 \times 10^{-3} \text{N}$  至 9.807N;  $d$  为压痕对角线长度,单位为 mm。

这种硬度试验方法在美国使用较多,它的优点是压痕窄长,测量精度高于用金刚石正四面棱锥体作压头的维氏显微硬度试验方法,常用于测定表层或渗层硬度,以及小零件或脆性陶瓷材料的硬度。1000HK 约相当于 72HRC 或 780HB。

## 习 题

1. 从拉伸试验如何获得常用的力学性能数据?
2. 什么是滑移带和滑移线,它们是如何在金属表面形成的?
3. 什么是滑移系?列举金属中常见晶体结构的滑移系,并在其晶胞内画出一个滑移系。

4. 什么是金属单晶体的临界分切应力?
5. 孪生与滑移有何区别? 在哪些情况下可以看到金属中的变形孪晶?
6. 说明刃型位错沿滑移面的运动能够引起晶体的滑移。
7. 多晶体金属经过塑性变形后, 显微组织与力学性能有何变化?
8. 冷变形金属在加热过程中要发生哪些变化? 简要说明再结晶过程的一般规律。
9. 简要说明金属断裂的类型及其特征。
10. 什么是金属的疲劳? 如何提高金属的疲劳强度?
11. SN 曲线是怎样得到的? 它有何特点和用途?
12. 什么是金属的蠕变? 说明典型蠕变曲线的各个阶段所发生的组织变化。
13. 根据图 8-28 中的数据, 写出 316 型不锈钢在 704℃ 时, 应力与最小蠕变速率的关系式, 并求出最小蠕变速率为  $10^{-5}\%$ /h 时所对应的应力。
14. 持久强度试验与蠕变试验有何区别?
15. 陶瓷材料的力学性能有何特点并作出简要的解释。
16. 一个矩形横截面(高 5 mm、宽 10 mm)玻璃试样进行三点弯曲试验, 试样支点间距离为 44.5 mm, 如果断裂时的负荷为 290 N, 试计算其弯曲强度。
17. 一个圆形截面的 MgO 试样进行三点弯曲试验, 试样支点间距为 38 mm, 所加负荷为 17 800 N, 弯曲强度为 240 MPa, 试计算试样的半径。
18. 已知烧结氧化铝的孔隙度为 5% 时, 其弹性模量为 370 GPa, 若另一烧结氧化铝的弹性模量为 270 GPa, 试求其孔隙度。

## 参 考 文 献

- [1] William F Smith. Principles of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Book Co., 1980
- [2] William D C Jr.. Materials Science and Engineering, An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 1985

## 第九章 高聚物的力学性能

高聚物力学性能的最大特点是高弹性与粘弹性。高弹形变的热力学本质是熵变,粘弹性是弹性与粘性的组合。高聚物的蠕变、应力松弛、力学内耗等都是粘弹性的具体表现形式。高聚物力学性能的特点是高分子热运动特点的宏观表现,后者又取决于高分子的结构特点。本章的重点是讨论高分子结构—分子热运动—力学性能之间的关系及有关特征参数的物理意义。

### § 9.1 高聚物的力学状态

如前所述,高分子链一般都具有柔性。柔性高分子在热运动上的特点是分子的一部分可以相对于分子的另一部分作独立运动。我们把高分子链中能够独立运动的最小单元称为链段。链段长度约为几个至几十个结构单元,取决于高分子链的柔性大小。高分子链愈柔,链段愈短。这样,在柔性高分子的热运动中,除了有整个分子链的重心迁移外,还可能在分子链重心基本不变的前提下实现链段之间的相对运动。习惯上,把整个分子的热运动称为布朗运动,因而可以把链段的热运动看作为微布朗运动。高分子材料力学性能上的一系列特点正是由于链段这个新的运动单元所引起的。

#### 1. 线形非晶态高聚物的力学状态

将一块线形非晶态高聚物试样在恒定应力作用下等速升温,测定试样的形变随温度的变化,可以得到如图 9.1 所示的形变-温度曲线。与之对应的模量-温度曲线如图 9.2 所示。

从图 9.1 和图 9.2 可见,整个曲线可分为五个区域,各区域的特点分别如下:

区域(1): 高聚物的形变很小,弹性模量约为  $10^0 \sim 10^1$  GPa,类似于刚硬的玻璃体。这一力学状态称为玻璃态。

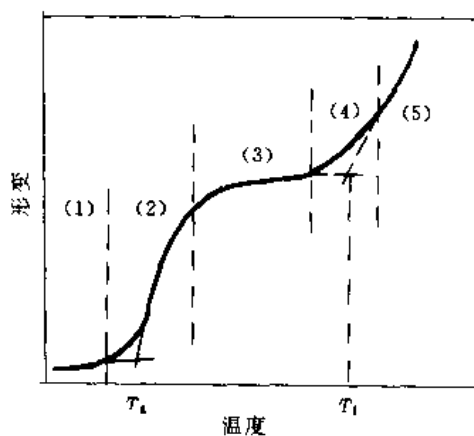


图 9.1 线形非晶态高聚物的形变—温度曲线

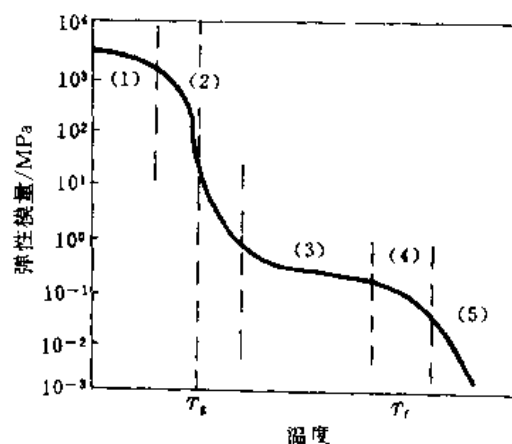


图 9.2 线形非晶态高聚物的模量—温度曲线

区域(3): 高聚物成为柔软而具有弹性的固体,弹性模量只有  $10^{-1} \sim 10^1$  MPa,弹性形变值

可达原长的5~10倍。这一力学状态称为高弹态。

区域(5): 高聚物像粘性液体一样, 可发生粘性流动, 称为粘流态。

区域(2): 为玻璃态和高弹态之间的转变区, 称为玻璃化转变区, 对应的转变温度(通常用如图所示的切线法求出)称为玻璃化转变温度, 用  $T_g$  表示。

区域(4): 为高弹态和粘流态之间的转变区, 对应的转变温度为流动温度, 用  $T_f$  表示。

可见, 线形非晶态高聚物在不同的温度范围内表现出三种典型的力学状态:  $T < T_g$  时为玻璃态,  $T_g < T < T_f$  时为高弹态,  $T > T_f$  时为粘流态。

从高分子热运动的观点来看, 当  $T < T_g$  时, 分子热运动的能量很低, 不足以克服主链单键内旋转的位垒, 链段和整个分子的运动均被“冻结”。这时对外力作出响应的主要是键长键角的变化(见图9.3(a)), 表现出弹性模量高, 形变小的普弹性。

随着温度的升高, 分子热运动的能量增加。当  $T_g < T < T_f$  时, 虽然分子热运动的能量已足以克服主链单键内旋转位垒, 从而链段运动十分自由, 但还不足以克服大分子之间的内摩擦力而引起整个分子链重心的迁移。这时对外力作出响应的是分子链构象的变化, 例如在拉伸力的作用下, 卷曲的高分子链通过链段运动转变为沿外力方向伸展的构象(见图9.3(b)), 表现为弹性模量低而形变大的高弹性。

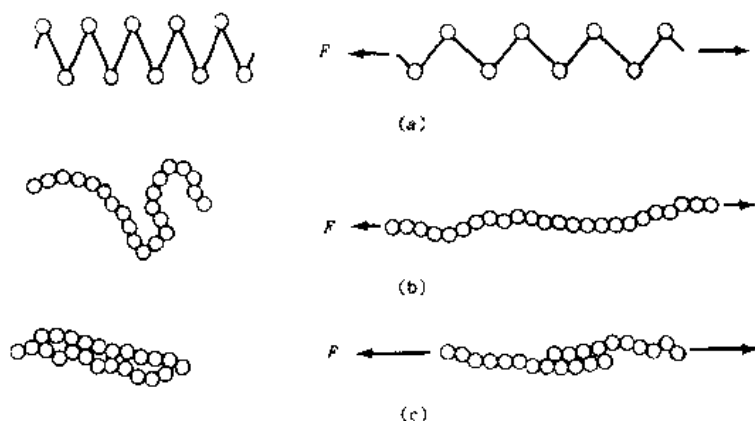


图9.3 高分子材料的形变机理

(a)普弹形变; (b)高弹形变; (c)流动形变

当  $T > T_f$  时, 分子热运动的能量很高, 不仅链段能自由运动, 整个分子链的重心迁移也比较容易。这时, 在外力作用下, 高分子链的重心在外力方向上发生相对迁移(见图9.3(c)), 产生不可回复的塑性流动形变。

高聚物的玻璃化转变本质上是链段运动从冻结至自由(或自由至冻结)的转变。在玻璃化转变区, 高聚物的一切性能(包括力、电、热和光学等性能)都发生急剧变化。高聚物的玻璃化转变温度  $T_g$  主要与分子链的柔性有关。分子链柔性愈大,  $T_g$  愈低(见表9.1)。对于相对分子质量足够高的高聚物来说,  $T_g$  与相对分子质量关系不大。

非晶态高聚物的流动温度  $T_f$  随相对分子质量的增加而提高。

高聚物的三种力学状态和两个转变温度具有重要的实际意义。常温下处于玻璃态的非晶态高聚物可作为塑料, 其最高使用温度为  $T_g$ ; 常温下处于高弹态的高聚物可作为橡胶, 其最低使用温度为  $T_g$ 。粘流态是高聚物成型中最重要的状态。非晶态高聚物利用粘流态进行加工

成型时,成型温度一般在  $T_f \sim T_d$  ( $T_d$  为分解温度) 之间。

表 9.1 几种高聚物的  $T_g$  与  $T_m$

高 聚 物	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	高 聚 物	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯(低密度)	-110	115	聚苯乙烯(全同)	100	239
聚乙烯(高密度)	-90	137	尼龙 66	57	265
聚氯乙烯(间同)	87	212	聚酯(PET)	73	265
聚四氟四烯	-90	327	聚碳酸酯	150	265
聚丙烯(全同)	-14	176			

## 2. 部分结晶高聚物的力学状态

部分结晶高聚物是由晶相和非晶相组成的两相体系。当温度升高时,晶相将在熔点  $T_m$  发生晶态 $\rightarrow$ 非晶态的相转变;非晶相将分别在  $T_g$  和  $T_f$  发生玻璃态 $\rightarrow$ 高弹态和高弹态 $\rightarrow$ 粘流态的转变。高聚物的熔点  $T_m$  必定高于其玻璃化转变温度  $T_g$ 。对于相对分子质量足够高的高聚物来说,  $T_m$  基本上与相对分子质量无关。因此部分结晶高聚物的形变—温度和弹性模量—温度曲线分别如图 9.4 和图 9.5 所示。

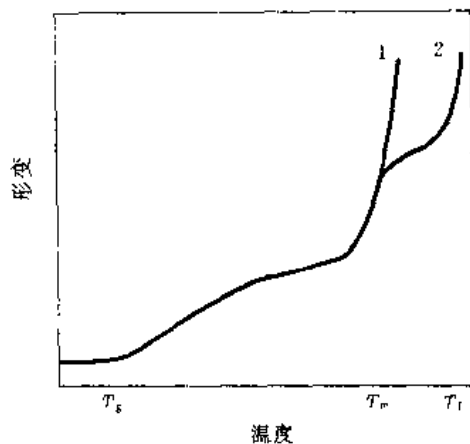


图 9.4 部分结晶高聚物的形变—温度曲线

曲线 1——相对分子质量较低;  
曲线 2——相对分子质量很高

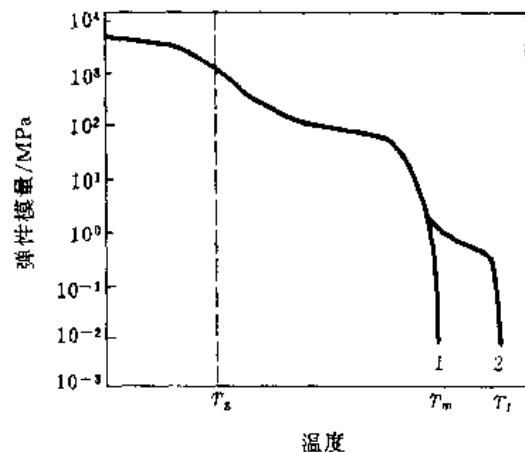


图 9.5 部分结晶高聚物的弹性模量—温度曲线

曲线 1——相对分子质量较低;  
曲线 2——相对分子质量很高

当  $T < T_g$  和  $T_m$  时,部分结晶高聚物的晶相和非晶相分别处于晶态和玻璃态,材料的模量较高而形变很小。在  $T_g$  附近,非晶相发生玻璃态 $\rightarrow$ 高弹态的转变,材料的弹性模量发生一个跌落。跌落的程度取决于材料的结晶度。结晶度愈高,非晶相所占的比例愈小,模量的跌落就愈小。当  $T_g < T < T_m$  时,两相分别为晶态和高弹态。当  $T > T_m$  时,晶相转变为非晶态,整个体系变为非晶态均相体系。这时可能是高弹态,也可能是粘流态,与相对分子质量有关。如果高聚物的相对分子质量比较小,因而  $T_f < T_m$ ,则材料在熔点以上处于粘流态。反之,如果高聚物的相对分子质量很大,从而  $T_f > T_m$ ,则材料在熔点以上处于高弹态。只有当  $T > T_f$  时,才转变为粘流态。

结晶高聚物的熔点与分子链柔性及分子间作用力有关,分子链愈柔顺,  $T_m$  愈低;分子间

相互作用力愈大,特别是有氢键作用时,  $T_m$  愈高(见表 9.1)。熔点高于室温的部分结晶高聚物可以作塑料或纤维。它们的使用温度上限为  $T_m$ 。

### 3. 交联高聚物的力学状态

大多数交联高聚物都是非晶态高聚物。

在交联高聚物中,分子链之间以化学键联结起来,不可能实现分子链间的相对迁移,因而不可能出现粘流态。所以典型的交联高聚物的模量—温度曲线如图 9.6 所示。当交联密度较低,交联点之间的链比较长,从而在一定的条件下链段仍能较自由的运动时,则这种交联高聚物在不同的温度范围内可能呈现两种力学状态:玻璃态和高弹态。硫化交联橡胶就是典型的例子。

当交联密度逐渐提高时,由于交联点之间的链愈来愈短和刚性愈来愈大,交联高聚物的玻璃化转变温度便愈来愈高。同时,其高弹模量也逐渐增加,因此在玻璃化转变区,模量的跌落小。一些交联密度很高的高聚物,例如热固性塑料,在玻璃化转变区,模量的变化仅半个数量级。

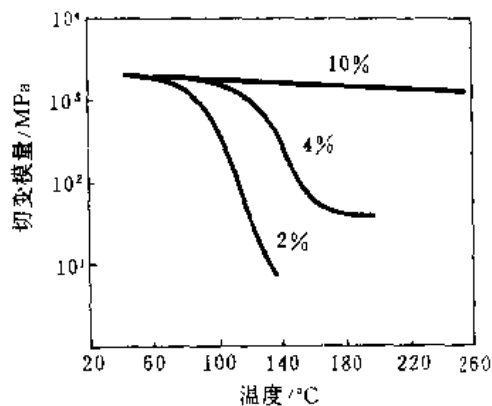


图 9.6 固化剂含量不同的热固性酚醛树脂的切变模量—温度(曲线上的数曲线字表示固化剂的含量)

## § 9.2 高聚物的高弹性

高聚物在一定的条件下表现出独特的力学性能——高弹性。研究表明,由相对分子质量足够高的柔性链组成并经过轻微交联的高聚物在宽阔的温度范围内具有典型的高弹性。高弹性的基本特点如下:

- (1) 弹性应变大,最高可达 1 000%。而一般金属材料的弹性应变不超过 1%。
- (2) 弹性模量低,高弹模量只有  $10^{-1} \sim 10^1$  MPa,而一般金属材料的弹性模量可达  $10^1 \sim 10^2$  GPa。
- (3) 高弹模量随热力学温度的升高而成正比地增加,而金属材料的弹性模量随温度的升高而下降。

(4) 绝热拉伸时,高弹态高聚物的温度升高,而金属材料的温度下降。

(5) 虽然对于理想的高弹态,高弹形变对外力的响应应该是瞬间完成的,但实际高弹形变的发展有一个过程。假设橡胶试样受一恒定应力  $\sigma$  的作用,则高弹应变将按式(9.1)所示的规律随时间逐渐增大,最后达到平衡值:

$$\epsilon(t) = \epsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (9.1)$$

式中:  $\epsilon(t)$  是应力作用时间为  $t$  时的高弹应变值;  $\epsilon_{\infty}$  为高弹应变平衡值,即  $t \rightarrow \infty$  时的高弹应变值;  $\tau$  叫做推迟时间,它表征高弹应变发展的速率。这一特性称为高弹性的松弛特性。而普通弹性应变对外力的响应是瞬时完成的,即  $\tau \approx 0$ 。

高弹性的上述特征都是由高弹性的本质决定的。热力学分析证明,高弹性的本质是熵弹性,也就是说,高弹形变主要引起体系的熵变。而普通弹性的本质是能弹性,即普弹形变主要引起体系的內能变化。从形变中的分子运动机理来看,高弹形变时,高分子链通过链段运动从卷曲的构象转变为伸展的构象,引起熵的减少。根据热力学原理,自然界中的一切自发过程都

朝熵增的方向发展。因此外力除去后,高分子链将自发地从伸展的构象回复到卷曲的构象,引起熵的增加,从而高弹形变回复。

对于一个主链由  $N$  个单键组成的柔性高分子链,假设它在外力作用下完全伸直时末端之间的距离为  $L_{\max}$ ,不受外力作用从而处于卷曲状态时的末端距为  $h$ ,则该高分子链的最大拉伸比就是  $L_{\max}/h$ 。研究表明,它正比于  $\sqrt{N}$ ,即

$$\frac{L_{\max}}{h} \propto \sqrt{N} \quad (9.2)$$

对于一个高分子链来说,  $N$  是个高达几百以上的数值,无怪乎高弹应变可能达到百分之几十至百分之一千。

当温度提高时,高分子链段的热运动更加剧烈,自发趋于卷曲构象的倾向更大,因而要克服这种倾向而使之伸展(即形变)所需要的外力就愈大。这就是为什么高弹模量随温度的升高而增加的内在原因。

正是由于高弹形变中熵减小,体系应有热量放出( $Q = T\Delta S$ , 因为  $\Delta S < 0$ , 所以  $Q < 0$ , 即放热)。快速拉伸时,体系放出的热量来不及与外界发生热交换,因而温度升高。

高弹形变中,链段发生相对迁移时,需要克服一定的内摩擦力。因此高分子链从一种构象转变到另一种构象都需要一定的时间。正是由于这个原因,实际高弹形变对应力的响应往往不可能瞬间完成,这就叫做实际高弹性的松弛特性。

### § 9.3 高聚物的粘弹性

大家知道,理想弹性体的弹性服从虎克定律,即在应变很小时,应力正比于应变:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (9.3)$$

式中:  $\sigma$  为应力;  $\varepsilon$  为应变;比例系数  $E$  为弹性模量。理想粘性液体的粘性服从牛顿定律,即应力正比于应变速率:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (9.4)$$

式中,比例系数  $\eta$  叫做粘度。

大量实验表明,高分子材料的力学行为往往既不符合虎克定律,又不符合牛顿定律,而是介于弹性和粘性之间,应力同时依赖于应变和应变速率。我们把这种特性称为粘弹性。如果粘弹性是虎克弹性和牛顿粘性的组合,则称为线性粘弹性,否则称为非线性粘弹性。

前而讨论的实际高弹性就是高聚物材料线性粘弹性的一种表现形式,它可以用如图 9.7 所示的弹簧和粘壶的并联模型来模拟。

设模型受一恒定应力  $\sigma$  的作用,则弹簧和粘壶上的应力分别为  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$ , 而且

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (9.5)$$

在并联模型中,弹簧的应变和粘壶的应变相等,都是  $\varepsilon$ , 因此

$$\sigma_1 = E\varepsilon \quad (9.6)$$

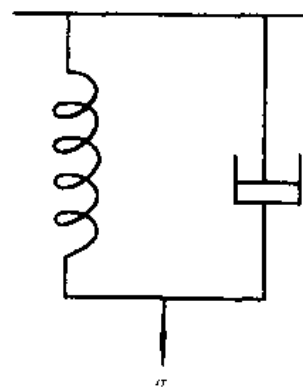


图 9.7 弹簧和粘壶的并联模型

$$\sigma_2 = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (9.7)$$

式中:  $E$  为弹簧的弹性模量;  $\eta$  为粘壶中液体的粘度。将式(9.6)和式(9.7)代入式(9.5), 得到

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (9.8)$$

即

$$\frac{d\epsilon}{dt} + \frac{E}{\eta}\epsilon = \frac{\sigma}{\eta} \quad (9.9)$$

令  $\eta/E = \tau$ , 求微分方程(9.9)的解, 得到

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (9.10)$$

式(9.10)正是高弹应变随时间的变化规律。

下面简单讨论一下高分子材料的几种典型的线性粘弹性行为。

### 1. 蠕变

蠕变是物体在恒定应力作用下其形变随时间逐渐增大的现象。图 9.8 给出了典型的线形高聚物和交联高聚物的蠕变曲线。作为对比, 图 9.9 中同时给出了理想弹性体和理想粘性体在恒定应力作用下的形变与时间的关系曲线。

线形高聚物的蠕变过程实质上是由键长键角的变化引起的普弹形变、链段运动引起的高弹形变和分子链重心迁移引起的粘性流动形变过程的线性叠加。在应力作用于试样的最初一瞬间, 普弹形变立即响应并迅速达到平衡值  $\epsilon_0$ 。同时, 高弹形变和粘性流动形变也开始随时间发展。高弹应变的发展过程如式(9.1)所示, 即

$$\epsilon_{\text{高弹}}(t) = \epsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$$

式中:  $\epsilon_{\infty}$  表示  $t \rightarrow \infty$  时, 高弹应变达到的平衡值; 函数  $(1 - e^{-t/\tau})$  称为蠕变函数;  $\tau$  为推迟时间。粘性流动应变的发展过程为

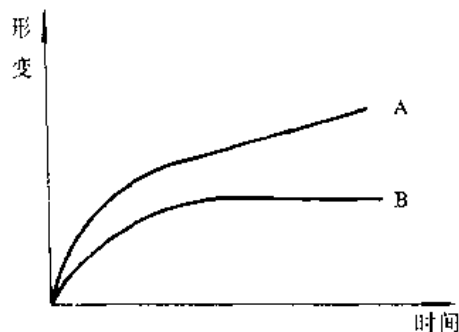


图 9.8 典型的蠕变曲线示意图

A. 线形高聚物; B. 交联高聚物

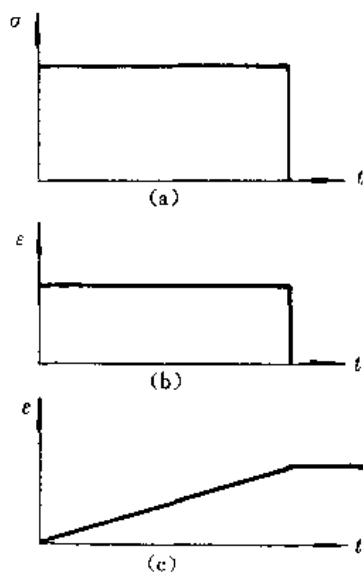


图 9.9 在阶梯应力(a)的作用下, 理想弹性体(b)和理想粘性体(c)的形变( $\epsilon$ ) - 时间( $t$ )关系



$$\varepsilon_{\text{粘性}}(t) = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (9.11)$$

因此, 线形高聚物在蠕变过程中任一时刻的蠕变应变量为

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta} t \quad (9.12)$$

由于应变不能表征材料本身的特性, 通常用蠕变柔量来表征材料的蠕变性能。柔量  $J$  定义为

$$J = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (9.13)$$

所以蠕变柔量  $J(t)$  为

$$J(t) = J_0 + J_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}) + \frac{1}{\eta} t \quad (9.14)$$

式中:  $J_0 = \frac{\varepsilon_0}{\sigma}$  为普弹柔量;  $J_{\infty} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\sigma}$  为高弹平衡柔量。

对于交联高聚物, 由于分子链间由化学键交联, 不可能产生粘性流动形变, 因此它的蠕变柔量为

$$J(t) = J_0 + J_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (9.15)$$

材料的抗蠕变性能反映制品的尺寸稳定性。在高聚物的许多实际应用中, 尺寸稳定性是一项重要指标。精密的零件不应该用容易蠕变的材料制造。

高聚物的蠕变行为一方面与高分子的链结构与聚集态结构有关, 另一方面也与温度、作用力等外界因素有关。总的说来, 分子链的刚性增加、相对分子质量增大、交联密度增大、温度降低和作用力(外力)减小都有利于减少蠕变。例如, 在塑料中, 热固性塑料的抗蠕变性能一般比热塑性塑料的好; 橡胶材料硫化(交联)的目的之一就是要消除因粘性流动引起的蠕变。

## 2. 应力松弛

应力松弛是维持物体恒定应变所需的应力随时间衰减的现象。典型的线形高聚物和交联高聚物的应力松弛曲线如图 9.10 所示。

线形高聚物在初始应力  $\sigma_0$  的作用下, 瞬间产生的形变主要是普弹形变和部分高弹形变。但是在应力的继续作用下, 高弹形变和粘性流动形变将随时间而增加。为了维持试样的形变不变, 势必要减小应力。在应力衰减的过程中, 总形变中的弹性形变成分随之减小, 而粘性形变的比例逐渐提高。最后, 当试样的总形变完全是粘性流动形变时, 应力降低到零。线形高聚物应力松弛的数学表达式为

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (9.16)$$

式中:  $\sigma(t)$  为任一时刻的应力;  $\sigma_0$  为初始应力;  $e^{-t/\tau}$  为应力松弛函数;  $\tau$  为松弛时间。

交联高聚物不可能产生粘性流动形变, 而维持一定的高弹性形变总需一定的应力, 所以交联高聚物的应力不可能松弛到零。描述交联高聚物应力松弛过程的数学表达式为

$$\sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_{\infty})e^{-t/\tau} + \sigma_{\infty} = \sigma_0 e^{-t/\tau} + \sigma_{\infty} \quad (9.17)$$

式中,  $\sigma_{\infty}$  是应力松弛时间  $t \rightarrow \infty$  时的残余应力。

表征高聚物应力松弛特性的物理量是应力松弛模量, 它定义为

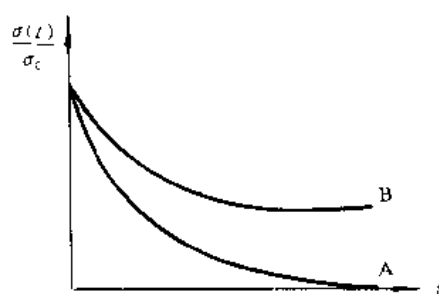


图 9.10 典型的应力松弛曲线  
A. 线形高聚物; B. 交联高聚物

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (9.18)$$

式中:  $E(t)$  为应力松弛模量;  $\epsilon_0$  为初始应变(在整个应力松弛过程中维持不变)。对于线形高聚物, 有

$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau} \quad (9.19)$$

式中,  $E_0$  为起始模量。对于交联高聚物, 有

$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau} + E_\infty \quad (9.20)$$

式中,  $E_\infty$  为  $t \rightarrow \infty$  时的平衡模量。

将高聚物材料作密封材料使用时, 希望应力松弛的速率愈慢愈好, 而在高聚物的加工成型中, 为了减少制品中的残余内应力, 希望应力在成型周期内松弛得愈快愈好。

各种高聚物材料的应力松弛特性与蠕变特性一样, 既与高分子的链结构与聚集态结构有关, 也与外界条件有关。概括地说, 一切加速蠕变过程的因素同样加速应力松弛过程。

### 3. 动态力学性能

上面讨论的蠕变和应力松弛都属于静态粘弹性。现在讨论的动态力学性能是指高聚物在交变应力作用下的动态粘弹性。

最简单也是最普遍的动力学试验是测定试样在正弦应力作用下作出的响应。设应力函数(见图 9.11(a))为

$$\sigma(t) = \hat{\sigma} \sin \omega t \quad (9.21)$$

式中:  $\hat{\sigma}$  为交变应力的振幅;  $\omega$  为角频率。那么, 理想弹性体的应变响应将与应力同相位(见图 9.11(b))即

$$\epsilon(t) = \hat{\epsilon} \sin \omega t \quad (9.22)$$

式中,  $\hat{\epsilon}$  为交变应变振幅。理想粘性体的应变响应将比应力落后  $90^\circ$ (见图 9.11(c))即

$$\epsilon(t) = \hat{\epsilon} \sin(\omega t - 90^\circ) \quad (9.23)$$

而粘弹性材料的应变响应将比应力落后一个小于  $90^\circ$  的相位角  $\delta$  ( $0^\circ < \delta < 90^\circ$ )(见图 9.11(d)), 即

$$\epsilon(t) = \hat{\epsilon} \sin(\omega t - \delta) \quad (9.24)$$

将式(9.24)展开, 得到

$$\epsilon(t) = \hat{\epsilon} \cos \delta \sin \omega t - \hat{\epsilon} \sin \delta \cos \omega t \quad (9.25)$$

可见应变包括两项, 第一项与应力同相位, 第二项比应力落后  $90^\circ$ 。前者是材料弹性的反映, 后者是材料粘性的反映。在这种情况下, 材料的模量应具有复数形式:

$$E^* = E' + iE'' \quad (9.26)$$

式中:  $E'$  叫做实数模量, 与材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量有关, 因此又叫储能模量;  $E''$  叫做虚数模量, 与材料在形变过程中以热的形式损耗的能量有关, 因此又叫做损耗模

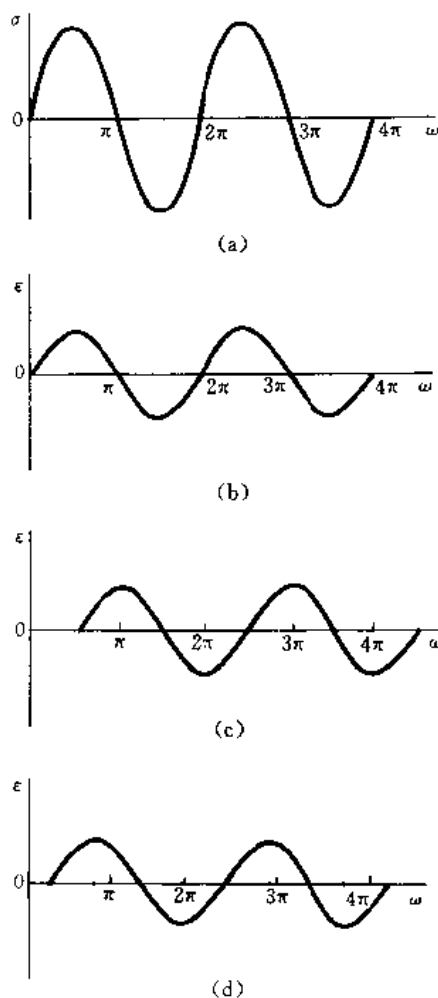


图 9.11 各种材料对正弦应力的响应  
(a) 正弦应力函数; (b) 理想弹性材料的响应; (c) 理想粘性材料的响应; (d) 粘弹性材料的响应

量。由于

$$E' = \frac{\sigma}{\epsilon} \cos \delta \quad (9.27)$$

$$E'' = \frac{\sigma}{\epsilon} \sin \delta \quad (9.28)$$

所以

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9.29)$$

式中,  $\tan \delta$  叫做损耗正切, 它表征材料在交变应力作用下每一形变周期内以热的形式消耗的能量与最大的弹性储能之比。能量损耗的本质原因是热运动单元在响应外力的运动中需克服一定的内摩擦力。

图 9.12 所示是典型的非晶态高聚物在玻璃化转变前后的动态力学性能温度谱。图中储能模量  $E'$  随温度的变化是不言而喻的。损耗模量  $E''$  随温度的变化原因如下: 当  $T > T_g$  时, 分子热运动能量较高, 链段运动十分自由, 基本上总能跟上外力的变化, 因此能量损耗比较小; 随着温度的下降, 链段运动逐渐变得比较困难, 因此在运动中需克服较大的摩擦力, 能量损耗愈来愈大; 当温度继续下降时, 由于链段运动相当困难, 能对外力作出响应的链段愈来愈少, 因此能量损耗又逐渐减少, 当  $T < T_g$  时, 链段运动被“冻结”, 对外力不作响应, 因此能量损耗很小。所以  $E''$  在玻璃化转变区达到极大值。根据  $\tan \delta$  的定义,  $\tan \delta$  将在略高于  $T_g$  的温度下也达到极大值。

实际上, 高分子的热运动单元除了整个分子链和链段之外, 还有主链局部、侧链和侧基等多重运动单元。每一重运动单元从冻结到自由所需要的热能是不同的, 因而将在不同的温度范围内表现出来。图 9.13 给出了高聚物典型的动态力学性能温度谱。图中, 在  $\tan \delta - T$  曲线

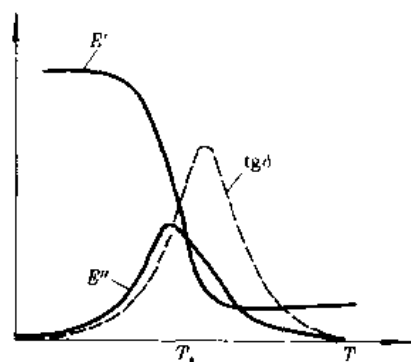


图 9.12 非晶态高聚物玻璃化转变前后的动态力学性能温度谱

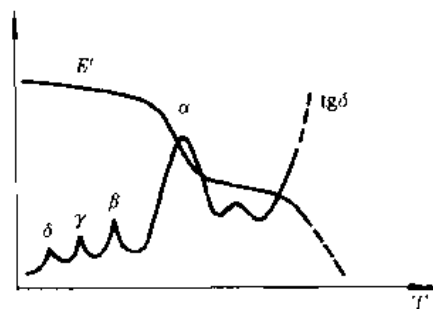


图 9.13 高聚物典型的动态力学性能温度谱

上出现的各转变峰, 分别对应于特定运动单元的运动状态转变。此外, 在部分结晶高聚物和非均相高分子共混体系中, 各相分子运动状态的转变也将不同的温度范围内表现出来。因此在它们的  $\tan \delta - T$  或  $E'' - T$  曲线上将出现与各相分子运动状态转变所对应的转变峰。图 9.14 所示为部分结晶尼龙 610 的动态力学性能温度谱。图中显示了该材料中晶相的熔点 (约 200 °C)、非晶相的玻璃化转变 (约 50 °C) 和两个次级转变。图 9.15 给出了 SBS 热塑弹体的动态力学性能温度谱。图中 -70 °C 和 100 °C 附近的转变峰分别对应于聚丁二烯连续相和聚苯乙烯分散相的玻璃化转变。

用动态力学试验方法可测得一般静态力学试验中不易测得的微小转变, 因此已成为研究

高分子运动和结构变化的重要手段。

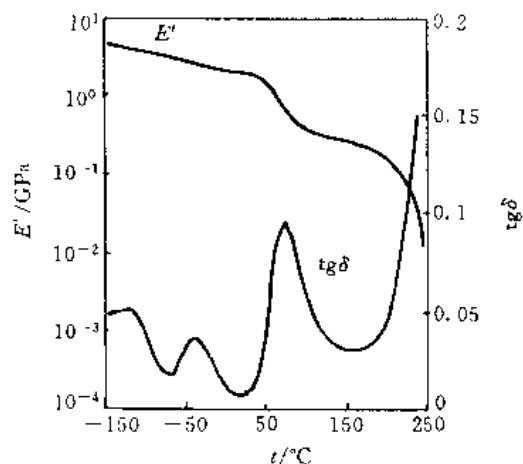


图 9.14 尼龙 610 的动态力学性能温度谱

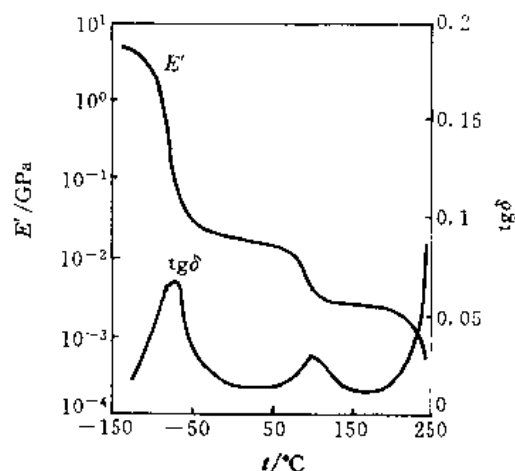


图 9.15 SBS 热塑弹体的动态力学性能温度谱

## § 9.4 高聚物的应力—应变行为

### 1. 高聚物的应力—应变行为

高聚物的品种繁多,力学性能的变化范围很广。就室温下的应力—应变行为而论,有四种典型的应力—应变曲线(见图 9.16): (1) 刚而脆,如聚苯乙烯塑料; (2) 刚而强,如有机玻璃、硬聚氯乙烯等; (3) 软而韧,如橡胶材料; (4) 刚而韧,如聚碳酸酯和一些部分结晶高聚物。

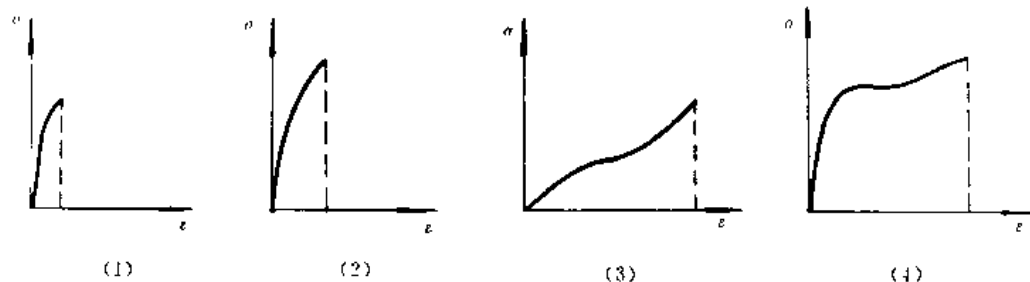


图 9.16 四类应力—应变曲线

(1) 刚而脆; (2) 刚而强; (3) 软而韧; (4) 刚而韧

与金属材料相比,高聚物的模量和强度要低得多,其最大可能的断裂伸长率又比金属高得多。高聚物的弹性模量范围为  $7 \sim 35 \text{ GPa}$ , 金属材料的模量范围为  $48 \sim 410 \text{ GPa}$ ; 高聚物的最大强度为  $240 \text{ MPa}$ , 而金属材料中某些合金的强度可高达  $4100 \text{ MPa}$ ; 高弹态高聚物的断裂伸长率可达到  $1000\%$ , 而金属塑性变形中最大的断裂伸长率不超过  $100\%$ 。表 9.2 给出几种常用高分子材料的力学性能数据。

由于高聚物具有突出的粘弹性,其应力-应变行为受温度和应变速率的影响很大。图 9.17 给出了有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)在室温附近几十度温度范围内的一组应力—应变曲线。由图可见,随着温度的升高,有机玻璃的模量和强度下降,断裂伸长率增加。在  $4^\circ\text{C}$  时,有机玻璃是典型的刚而脆的材料,而到  $66^\circ\text{C}$  时,已变成典型的刚而韧的材料。韧-脆的转变温度约在  $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。习惯上把韧-脆转变温度称为脆化温度,以  $T_b$  表示。关于应变速率对高聚物

应力-应变行为的影响规律,可概括为“降低应变速率的效果相当于升高温度的效果”。

表 9.2 几种常用高分子材料的力学性能

材 料	密度/( $10^3\text{kg/m}^3$ )	拉伸模量/GPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/(%)	冲击强度*/J/m
聚乙烯(低密度)	0.917~0.932	1.7~2.8	9.0~14.5	100~650	不 断
聚乙烯(高密度)	0.952~0.965	10.6~10.9	22~31	10~1200	21~214
聚氯乙烯	1.30~1.58	24~41	41~52	40~80	21~107
聚四氟乙烯	2.14~2.20	4.0~5.5	14~34	200~400	160
聚丙烯(等规)	0.90~0.91	11~16	31~41	100~600	21~53
聚苯乙烯	1.04~1.05	23~33	36~52	1.0~2.5	19~24
聚甲基丙烯酸甲酯	1.17~1.20	22~31	48~76	2~10	16~32
酚醛树脂	1.24~1.32	28~48	34~62	1.5~2.0	13~214
尼龙 66	1.13~1.15	—	76~83	60~300	43~112
聚酯(PET)	1.34~1.39	28~41	59~72	50~300	12~35
聚碳酸酯	1.20	24.0	66	110	854

\* 试样厚度为 3.2 mm。

## 2. 高聚物的屈服与冷拉

许多高聚物在一定的条件下都能屈服。有些高聚物在屈服之后产生很大的塑性形变。虽然从表面上看来与金属材料的屈服现象有类似之处,但本质上是不同的。

玻璃态高聚物在  $T_b \sim T_g$  之间和部分结晶高聚物在  $T_b \sim T_m$  之间典型的拉伸应力-应变曲线以及试样形状的变化过程如图 9.18 所示。由图可见,在拉伸的初始阶段,试样工作段被均匀拉伸。到达屈服点时,工作段局部区域出现缩颈。继续拉伸时,缩颈区与非缩颈区的截面积都基本保持不变,但缩颈段长度不断扩展,非缩颈段不断减小,直到整个工作段全部变为缩颈后,才再度被均匀拉伸至断裂。如果试样在拉断前卸载,或试样因拉断而卸载,则拉伸中产生的大形变除少量可回复之外,大部分形变都将残留下来。这样一个拉伸形变过程称为冷拉。

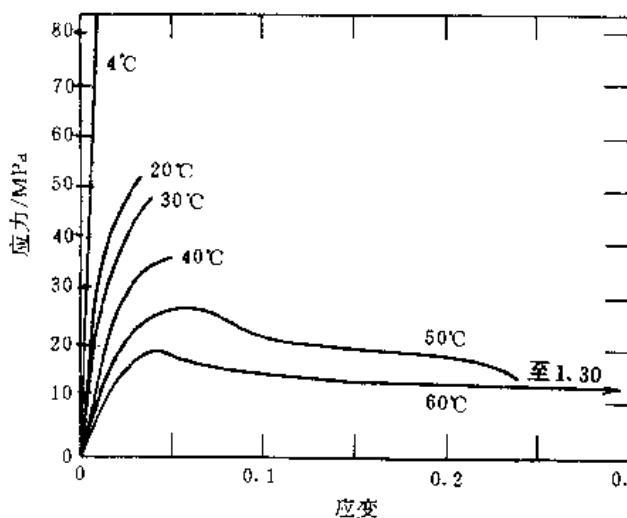


图 9.17 温度对有机玻璃应力-应变行为的影响

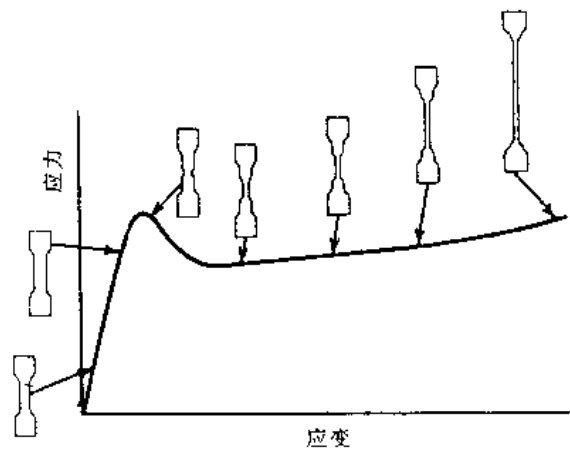


图 9.18 玻璃态高聚物在  $T_b \sim T_g$  之间或部分结晶高聚物在  $T_b \sim T_m$  之间的典型拉伸应力-应变曲线,以及拉伸过程中试样形状变化的示意图

非晶态高聚物冷拉后残留的形变表面上看来是不可回复的塑性形变,其实只要把已冷拉的试样加热到  $T_g$  以上,形变基本上全能回复。这说明非晶态高聚物冷拉中产生的形变属高弹形变范畴。这种本来是处于玻璃态的高聚物在外力作用下被迫产生的高弹形变称为强迫高弹形变。

部分结晶高聚物冷拉后残留的形变中大部分必须在温度升高到  $T_m$  附近才能回复。这是因为部分结晶高聚物在冷拉中伴随有晶片的排列与取向,而取向的晶片在  $T_m$  以下是热力学稳定的。关于晶片的取向过程可用图9.19示意。设部分结晶高聚物在拉伸前的结晶形态

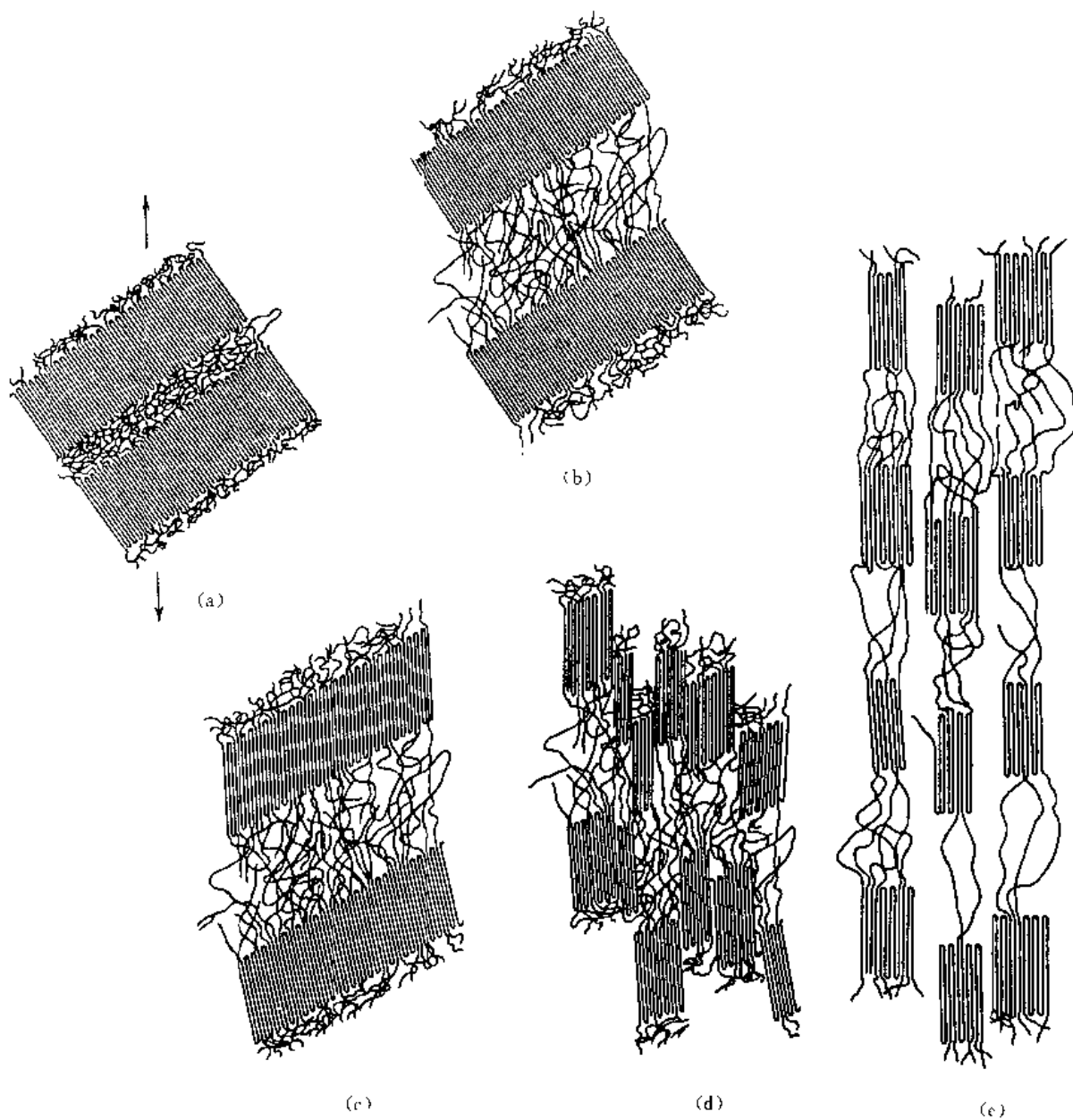


图 9.19 部分结晶高聚物冷拉过程中晶片和分子链的取向排列过程示意图

为球晶,则试样中折叠链晶片的方向是无序的,大多数晶片的法向都与拉伸方向有一定的夹角,晶片之间有非晶区连结链(见图 9.19(a))。拉伸开始时,首先发生非晶区连结链的伸长和晶片之间的相对滑移(见图 9.19(b));继续拉伸时,晶片发生倾斜和转动,折叠链晶片沿拉伸方向顺排(见图 9.19(c));更进一步,晶片内部发生滑移和分段(见图 9.19(d));最后晶片段和连结链都沿拉伸方向高度取向(见图 9.19(e))。高度取向的区域,即缩颈区的模量远远超过非缩颈区。因此,在继续拉伸过程中,非缩颈区较容易被拉伸形变,而缩颈区的截面积基本保持不变。

因此,在非晶态高聚物和部分结晶高聚物的冷拉中,缩颈区是因分子链或晶片的高度取向而增强硬化的。

合成纤维的拉伸和塑料的冲压成型正是利用了高聚物的冷拉特性。

高聚物材料除了能出现上述宏观屈服和塑性形变之外,还会在材料中微小的区域内出现局部屈服与塑性形变。这就是高聚物材料中特有的银纹现象。

所谓“银纹”是材料在拉伸应力作用下在表面和内部出现的许多与应力方向垂直的微细凹槽或“类裂纹”(见图 9.20),当光线从某个人射角照射到这些“类裂纹”上时,每个“类裂纹”都像一面微小的镜子一样发出强烈的反射光,看上去银光闪闪,因此称为银纹。

然而,银纹(craze)不同于裂纹(crack)。裂纹内部是空的,而银纹的内部却只有 40% 的体积是空穴,银纹的两个银纹面之间有银纹质。在电子显微镜下可观察到银纹质实际上是银纹面之间的高度取向的微纤束。因此银纹仍具有一定的强度。

产生银纹的机理是材料在拉伸应力作用下局部薄弱区域发生屈服和冷拉。但由于其周围的材料并未屈服,因此局部冷拉中所需的横向收缩受到限制,

结果在微纤束之间留下大量空穴。由于银纹的密度比其周围的本体材料密度低,银纹的折光指数便低于本体材料的折光指数。所以当光线以一定的人射角入射到银纹面上时,会产生全反射。

许多高聚物材料在储存和使用中会出现银纹,特别是在聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯这一类透明材料中,银纹现象尤其明显。材料中出现银纹不仅影响外观质量,而且降低材料的强度和使用寿命,因此一般是不希望出现银纹的。但是,在橡胶增韧的高聚物中,如抗冲击聚苯乙烯塑料,却正是利用橡胶颗粒周围的聚苯乙烯在外力作用下容易产生大量银纹,吸收能量,而达到提高冲击韧性的目的。

### 3. 高聚物的断裂

与其它材料一样,高分子材料的断裂过程包括裂纹的引发、裂纹的扩展和失稳断裂几个基本阶段。断裂方式有脆性断裂和韧性断裂之分。不过总的说来,高聚物的特点是韧性好。这是因为不论脆性断裂还是韧性断裂,高聚物材料在断裂前总能产生一定程度的局部塑性形变或整体塑性大形变,从而吸收较多能量的缘故。

(1)脆性断裂 银纹的形成是玻璃态高聚物脆性断裂的先兆。一般认为,裂纹是通过银纹扩展的(见图 9.21)。高聚物在一定的应力作用下,首先在薄弱区产生局部屈服和塑性形变,形成银纹。随着应力水平的提高,银纹尖端的应力集中区进一步通过局部塑性形变将本体高

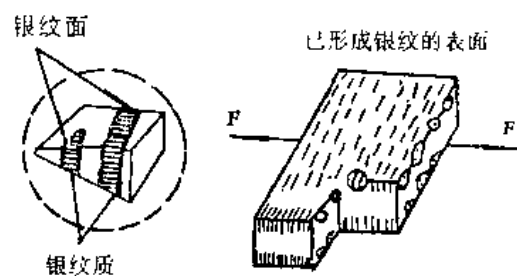


图 9.20 银纹示意图

聚物转化为银纹质,从而使银纹向前扩展。同时银纹根部进一步张开,使其中的微纤束进一步伸长。当应力水平超过了微纤束的强度时,微纤束被拉断,从而形成裂纹。应力水平继续提高时,随着裂纹的扩展,银纹也不断向前扩展。由于裂纹扩展中其前缘始终有一个或多个通过局部塑性形变而扩展的银纹,断裂过程中需吸收较多的能量,因此玻璃态高聚物的断裂韧性远比无机玻璃高得多。

裂纹扩展初期,一般是主裂纹穿过单个银纹扩展的过程。在断口上留下光滑的镜面区。随着应力水平的提高和次级裂纹的引发,主裂纹和次级裂纹在扩展中将在非同一平面上相交,结果在断口上留下以抛物线、礼花状之类为特征的雾状区或粗糙区(见图 9.22)

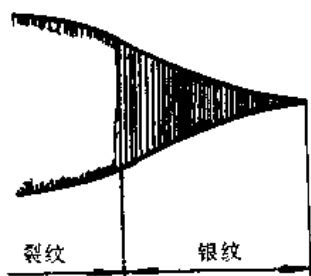


图 9.21 裂纹穿过银纹扩展的示意图

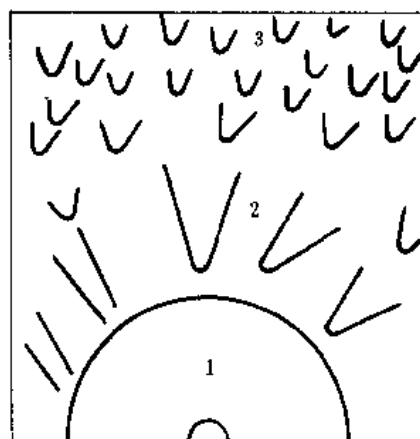


图 9.22 高聚物脆性断裂断口形貌基本特征示意图

1. 镜面区; 2. 雾状区; 3. 粗糙区

(2) 韧性断裂 不论是在  $T_b \sim T_g$  温度范围内的玻璃态高聚物, 还是在  $T_b \sim T_m$  之间的部分结晶高聚物, 或  $T_g$  以上的高弹态高聚物, 在断裂之前都首先要经历宏观的大形变过程。不论这种大形变是属强迫高弹性的, 还是高弹性的或塑性的, 都无一例外地要引起高分子链或晶片沿应力方向的高度取向。只有当应力水平超过取向材料的强度时才发生断裂。这种断裂叫韧性断裂。在这种断裂方式中, 裂纹是通过取向材料扩展的。可是取向材料中分子链或微纤束中最薄弱的区域未必在同一平面附近, 而且断裂之后, 高分子链和微纤束将因卸载而自发地松弛卷曲, 因此这类断口一般比较粗糙。

#### 4. 高聚物的结构因素对应力—应变行为的影响

(1) 相对分子质量 相对分子质量主要影响高聚物材料的强度。影响规律如下: 当相对分子质量较低时, 强度随相对分子质量的增加而提高。但是当相对分子质量增加到一定程度后, 强度随相对分子质量增加的趋势便变得较平缓, 如图 9.23 所

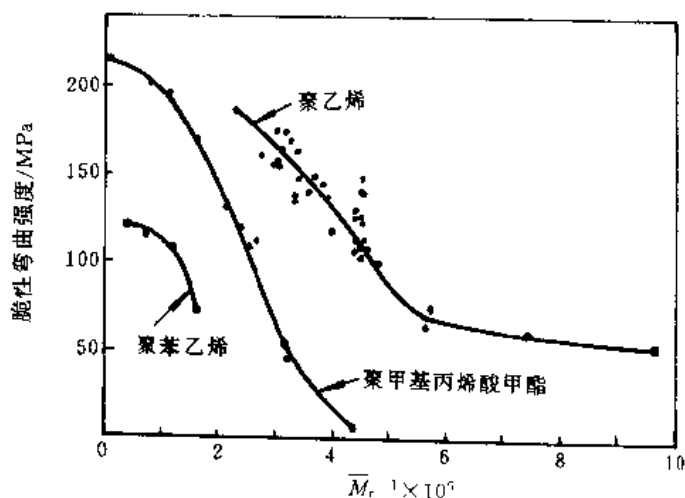


图 9.23 高聚物的强度与平均相对分子质量的关系



示。

(2) 结晶 结晶对高聚物力学性能的影响包括两个方面:①结晶度的影响——一般地说,随着结晶度的增加,高聚物的屈服应力、强度、模量都提高,而断裂伸长率和冲击强度降低。②球晶大小的影响——一般地说,希望材料中的球晶小而均匀。这种材料可能在模量、强度和韧性各方面都超过大球晶材料。

(3) 取向 取向的影响主要是造成材料性能的各向异性。单轴取向时,取向方向上的强度和模量提高;垂直方向上的强度降低,模量变化不太大;屈服应力在各个方向上相差很大。双轴取向时,平面内各个方向上的强度和模量提高,厚度方向上强度下降。双轴取向还能使某些脆性材料转变为韧性材料。

(4) 交联 交联对玻璃态高聚物的模量和强度影响不大,但对橡胶材料的影响较大。一般说来,随交联密度的增加,橡胶的模量提高,强度在某一交联密度达到极大。

(5) 增塑 增塑的作用与升高温度的作用类似。但某些增塑剂会降低塑料的低温韧性。

(6) 填料 除碳黑之外,一般刚性粉状填料都使高聚物的模量增高而强度下降。纤维状填料对高聚物有明显的增强作用。片状填料有较好的增韧效果。

## 习 题

1. 写出下列物理量的量纲:(1)应力松弛模量;(2)蠕变柔量;(3)屈服强度;(4)断裂伸长率;(5)冲击强度。
2. 试区分下列概念:(1)玻璃化转变温度( $T_g$ )、流动温度( $T_f$ )和熔点  $T_m$ ;(2)普弹性、高弹性和粘弹性;(3)储能模量、损耗模量和力学内耗;(4)银纹与裂纹;(5)推迟时间和松弛时间。
3. 试画出:(1)聚乙烯;(2)全同立构聚丙烯;(3)无规立构聚甲基丙烯酸甲酯;(4)硫化橡胶;(5)已固化环氧塑料;(6)顺丁橡胶与聚苯乙烯共混物(质量比为 20:80)的应力松弛模量—温度曲线示意图,标出特征温度,写出各温度区间的力学状态。
4. 试画出上述高聚物的动态力学性能温度谱示意图(包括  $E'$ — $T$  和  $E''$ — $T$  或  $\tan\delta$ — $T$  曲线)。
5. 试述高聚物高弹性的特点、热力学本质和分子运动机理。
6. 表 9.1 中所列的各高聚物是塑料还是橡胶? 试述这些材料使用温度的上限值。
7. 丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的无规共聚物,丁苯-10 和丁苯-30 分别表示丁苯橡胶中苯乙烯的含量为 10% 和 30%。试根据高分子链柔性的大小比较顺丁橡胶、丁苯-10 和丁苯-30 的耐寒性。
8. 在一个未硫化橡胶试样上施加 0.1 MPa 的压缩应力,测定试样的压缩应变随时间的变化,结果如图 9.24 所示。试通过作图法估计  $t = 500$  s 时,试样产生的塑性应变在总应变中的百分数。
9. 将一根硫化橡胶试样迅速拉件到  $\epsilon = 0.1$ ,然后测定维持该应变所需的应力随时间的变化,结果如图 9.25 所示。试计算该橡胶的高弹平衡模量。
10. 已知聚苯乙烯的  $T_g = 100^\circ\text{C}$ ,聚丁二烯(顺式,1,4)的  $T_g = -80^\circ\text{C}$ 。现有两种苯乙烯与丁二烯的共聚物,测得它们的动态力学性能温度谱分别如图 9.26(a)和(b)所示,试分析它们是均相体系还是两相体系? 是塑料还是橡胶?
11. 为什么高聚物在冷拉过程中细颈截面积保持基本不变? 将已冷拉高聚物加热到它的玻璃化转变温度以上时,冷拉中产生的形变是否能回复?
12. 已知某种有机玻璃的  $T_b = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_g = 90^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 180^\circ\text{C}$ ,试分别画出该种有机玻璃在  $0^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  和  $130^\circ\text{C}$  下的拉伸应力—应变曲线示意图。
13. 为什么非晶态塑料的韧性比无机玻璃好得多?
14. 试估计高密度聚乙烯和低密度聚乙烯在模量、强度和韧性方面的差别,并说明估计的根据。

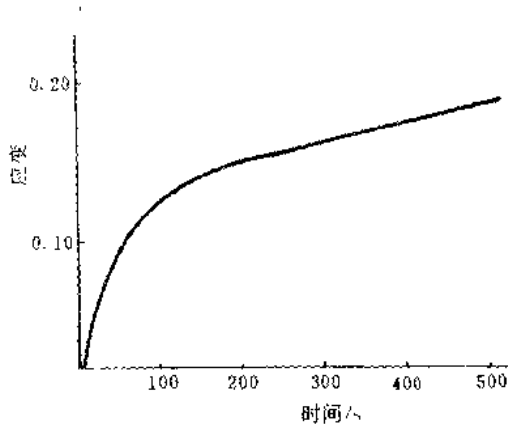


图 9.24 一种未硫化橡胶的蠕变曲线

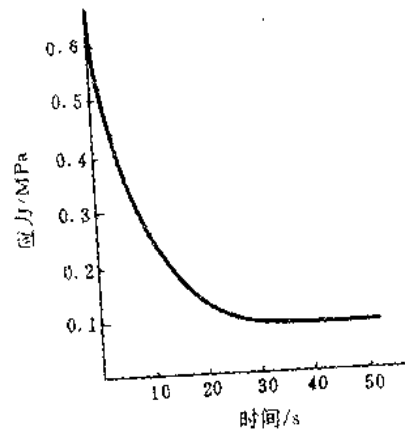
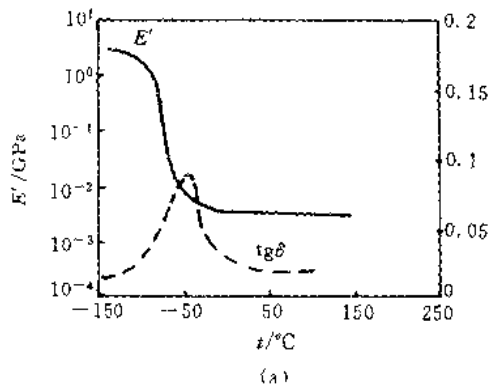
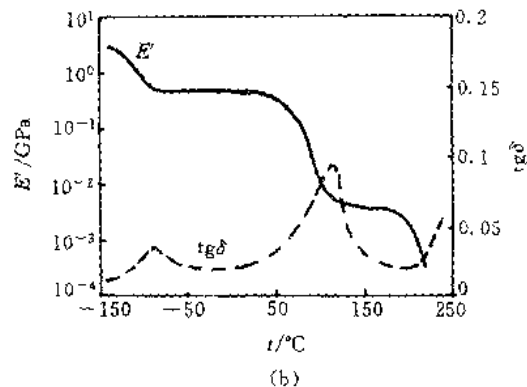


图 9.25 一种硫化橡胶的应力松弛曲线



(a)



(b)

图 9.26 苯乙烯与丁二烯的两种共聚物的动态力学性能温度谱

15. 为什么橡胶制品要硫化? 硫化程度是不是愈高愈好? 为什么? 热塑弹体和硫化橡胶在结构和性能上有什么不同?

16. 一般地说, 热固性塑料制品的尺寸稳定性比热塑性塑料制品的好, 为什么?

17. 总结一下高聚物在分子热运动和力学性能方面的最大特点是什么?

## 参 考 文 献

- [1] William F. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Book Co., 1986
- [2] 尼尔生 L E 著, 丁佳鼎译. 高分子和复合材料的力学性能. 北京: 轻工业出版社, 1981
- [3] 兰立文主编. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1993
- [4] 中国科学技术大学高分子物理教研室编著. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981
- [5] 有机玻璃疲劳和断口图谱编委会. 有机玻璃疲劳和断口图谱. 北京: 科学出版社, 1987
- [6] William D C Jr. . Materials Science and Engineering, An Introduction, John Wiley & Sons, Inc., 1985

## 第四篇 材料的物理、化学性质

### 第十章 材料的电性质

材料的电性质是功能材料的主要性质之一,甚至对于结构材料,在有些使用条件下也用此性质来考查其它相关性质。本章以固体材料中的电子能带结构模型为主线,结合原子键合模型,讨论了导体、半导体和绝缘体导电性质不同的根本原因以及各种因素对金属、半导体导电率的影响。此外,还介绍了导体、半导体的热电性以及绝缘体的介电性能等。

#### § 10.1 概 述

材料按电性质可以分为导体、半导体和绝缘体。电性质的主要表征参数电导率,常用符号 $\sigma$ 表示,其单位为 $\text{S/m}$ (西[门子]每米)。图 10.1 给出了导体、半导体和绝缘体电导率的大体范围。在材料研究中常用电导率的倒数——电阻率 $\rho$ 来说明它与其它性质的关系。 $\rho = \frac{1}{\sigma}$ ,其单位为 $\Omega \cdot \text{m}$ (欧[姆]米)。工程上材料的电导率常以国际退火铜电导率的百分数,即相对电导率 IACS(International Annealed Copper Standard)来表示。 $\text{IACS} = \sigma / \sigma_{\text{Cu}}$ 。国际标准退火铜在均匀横截面积为 $1 \text{ mm}^2$ 、长为 $1 \text{ m}$ 、温度为 $20^\circ\text{C}$ 时的电阻为 $(1/58) \Omega$ ,其电阻率为 $1.724 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,电导率为 $5.8 \times 10^7 \text{ S/m}$ 。例如 Fe, Al, Ag 的 IACS 分别为 17%, 61%, 106%。

固体导电传导电荷的载流子种类是不同的,可以是电子、空穴、正离子和负离子等。但它们都遵守欧姆定律,其宏观表达形式为

$$I = \frac{V}{R} \quad (10.1)$$

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (10.2)$$

式中的 $I$ ,  $V$ ,  $R$ 分别为材料通过的电流、经受的电压及其具有的电阻; $\rho$ 为材料电阻率, $l$ 及 $A$ 分别为材料的长度及通过电流的横截面积。

在研究材料的导电行为时,经常遇到载流子密度 $n$ 、载流子迁移率 $\mu$ (即载流子在单位电场作用下,单位时间内沿电场方向(带正电的载流子)或沿相反方向(带负电荷的载流子)迁移的距离,单位为 $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ )和电流密度的关系,此时可利用欧姆定律的微分形式

$$J = \sigma E \quad (10.3)$$

式中, $J$ 为电流密度, $E$ 为电场强度, $\sigma$ 为电导率。由式(10.3),联系载流子密度 $n$ 和迁移率 $\mu$ 可得

$$\sigma = n |e| \mu \quad (10.4)$$

各种固体材料的电导率范围很宽,能跨越 27 个数量级。固体材料的分类方法之一,便是根据导电的难易程度将材料分为导体、半导体和绝缘体(见图 10.1)。典型金属是良导体,电导率为  $10^5 \text{ S/m}$ ,绝缘体的电导率非常低,为  $10^{-6} \sim 10^{-18} \text{ S/m}$ 。电导率介于导体和绝缘体之间的材料为半导体,它们的电导率一般为  $10^{-6} \sim 10^0 \text{ S/m}$ 。产生这种现象的根本原因是材料

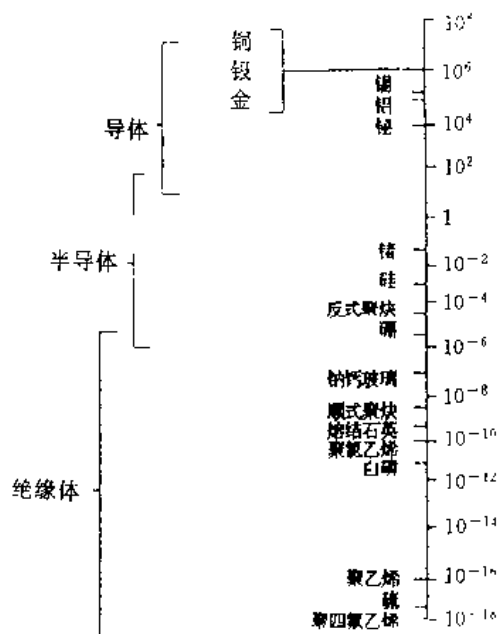


图 10.1 材料的电导率(S/m)

的电子能带结构。

## § 10.2 固体材料中的电子能带结构

设想一种由  $N$  个原子组成的固体材料。假设一开始原子之间的距离很大,然后逐渐缩小,使它们形成正常的晶体。那么,不难想像,当原子间距很大时,由于原子间没有相互作用,每个原子对其它原子来说都是孤立的;每个原子中的电子都和孤立原子中的电子一样处于分立的能级(如  $1s, 2s, 2p, \dots$ )上。但是当原子间距缩小时,每个原子中的电子就会受到邻近原子中的电子和原子核的作用,其结果是每个分立的电子能级分裂成  $N$  个彼此相隔很小的能级,新能级间的间距及位置决定于点阵间距  $r$ 。组成晶体的原子数  $N$  越多,分裂后的能级数也越多,能级越密集。一个能级分裂后,密集的能量范围叫能带。能级分裂首先从价电子开始,内层电子的能级只有在原子非常接近时才能发生分裂。价电子能级分裂成的能带称为价带。通常情况下价带为能量最高的能带。价带可能被电子填满成为满带,也可能未被填满。与各原子的激发能级相应的能带,在未被激发的正常情况下没有电子填入,称为空带。由于某种原因电子受到激发而进入空带。在外电场作用下,这些电子在空带中向较高的空能级转移时,没有反向电子转移与之抵消,可形成电流,因此表现出导电性,所以空带又称导带。两个能带之间,可能有一个能量间隔,这个能量间隔称为禁带(亦称带隙)。两个相邻能带也可能重叠(交叠),

此时禁带也就消失了(见图 10.2 和图 10.3)。能带交叠的程度与原子间的距离有关,原子间距愈小,交叠的程度愈大。各种固体材料在 0K 时的电子能带结构是不同的,现分述如下。

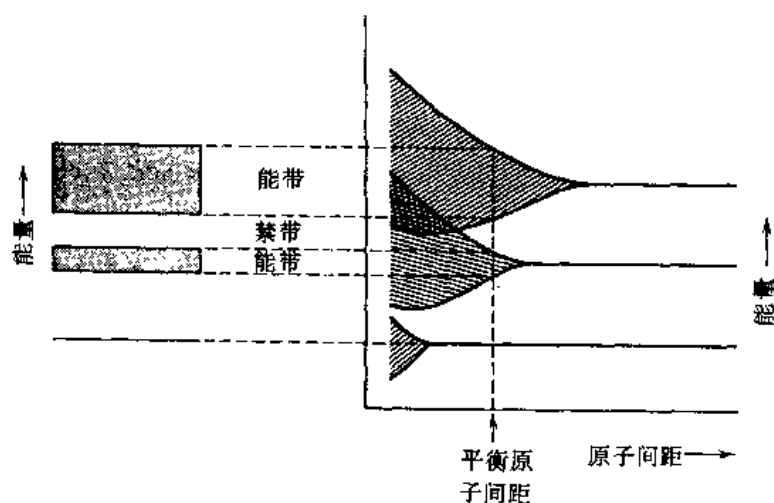


图 10.2 原子彼此接近而构成晶体时,电子能级的展宽与交叠示意图

### 1. 金属的电子能带结构

钠是典型的金属。以钠为例,每个原子有 11 个电子,分别处于  $1s^2, 2s^2, 2p^6$  和  $3s^1$  能级上,其中  $3s$  能级上的一个电子是价电子。在由  $N$  个钠原子组成的金属钠晶体材料中, $3s$  能级分裂为能量相差很小的  $N$  个能级,形成  $3s$  能带。同时, $3s$  能带还与能量较高的但未填充电子的  $3p$  空能带发生部分交叠。根据泡利不相容原理,在  $3s$  能带中能容纳  $2N$  个电子。但由于每个钠原子只有一个  $3s$  电子,整个晶体材料中只有  $N$  个  $3s$  电子,所以  $3s$  能带仅被填满一半。根据能量最低原理,它们将占据  $3s$  能带中能量较低的一半(见图 10.4(a))。在 0K 时,其中电子所占据的最高能级称为费密能级,费密能级以上都是空能级。因此,只需要很少的能量

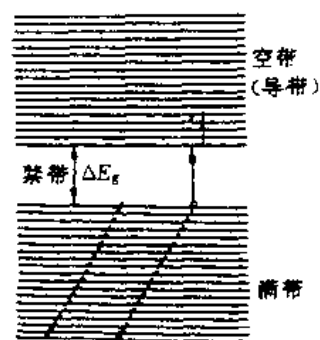


图 10.3 满带、导带和禁带示意图

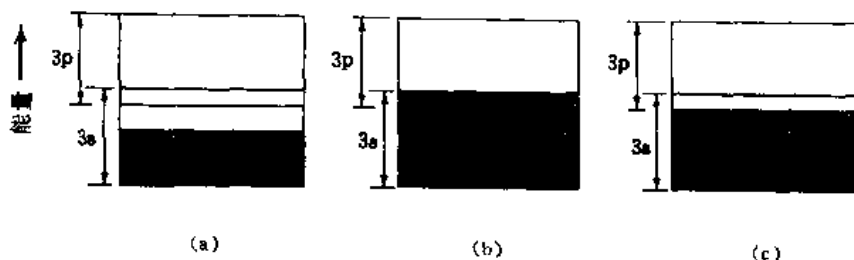


图 10.4 几种金属的电子能带结构示意图

(a)Na; (b)Mg; (c)Al

就可以把能量较高的电子激发到空能级中去变成自由电子,所以金属钠是良导体。由于 I A 族和 I B 族单价原子(如 Li, Na, K, Cu, Ag, Au 等)构成的金属也都具有半充满的  $s$  能带,因此都是良导体。

在金属镁中,由于每个镁原子具有两个3s价电子,3s能带是完全充满的。但由于3s能带与空的3p能带发生交叠,便产生一个仅部分充满的3sp能带(见图10.4(b)),所以镁仍是良导体。ⅡA族与ⅡB族金属都具有这类能带结构,都具有一定的导电性;能带之间的交叠程度愈高,则导电性愈好。

在金属铝中,由于全充满的3s能带与部分充满的3p能带交叠,也是良导体(见图10.4(c))。过渡族金属因具有未充满的d能带并与最外层的s能带交叠,也具有一定的导电性。

值得指出的是,虽然在讨论金属键模型时,总是假设所有价电子都能自由运动,形成所谓的电子气均匀地分布在金属正离子晶体中。实际上,并不是所有价电子都对导电做出贡献的,只有能量在费密能级附近的电子才能“自由”地参与导电。不过,由于金属材料中存在大量的价电子,即使只有一部分被激发,单位体积内的电子数目也就十分可观了,通常可达 $10^{22}$ 个/ $\text{m}^3$ 。

表10.1给出了几种常用金属与合金的电导率。

表10.1 几种常用金属和合金的室温电导率

金属材料	$\sigma/(\text{S}/\text{m})$
银	$6.8 \times 10^7$
铜	$6.0 \times 10^7$
金	$4.3 \times 10^7$
铝	$3.8 \times 10^7$
铁	$1.0 \times 10^7$
黄铜(铜:锌=70:30)	$1.6 \times 10^7$
低碳钢	$0.6 \times 10^7$
不锈钢	$0.2 \times 10^7$

## 2. 绝缘体和半导体的电子能带结构

在绝缘体和半导体中,原子的价电子被共价键或离子键紧紧地束缚在键合原子上。从能带结构模型来看,在绝缘体和半导体中,能量较低的、被价电子所充满的价带与能量较高的未填充电子的导带之间,在原子平衡间距处没有交叠,即价带与导带之间被能量间隙为 $E_g$ 的禁带所隔开(见图10.5)。 $E_g = E_c - E_v$ ,其中 $E_c$ 表示导带中最低能级的能量, $E_v$ 表示价带的最高能量。根据费密能级是0K时电子所占据的最高能级,则 $E_g = E_c - E_f$ ,式中 $E_f$ 为费密能量。那么,要使价带中的一个价电子参与导电,首先必须有足够的能量激发它,使之越过禁带进入导带(见图10.6)。所谓足够的能量,至少应等于禁带宽度 $E_g$ 。绝缘体的禁带宽度约为5~10 eV,这意味着需千伏以上的强电场作用才能激发绝缘体原子中的价电子,所以在通常条件下,绝缘体中自由电子的数目寥寥无几,电导率极低。与绝缘体相比,半导体的禁带宽度比较窄,约为0.2~3 eV,在通常条件下,单位体积内的自由电子

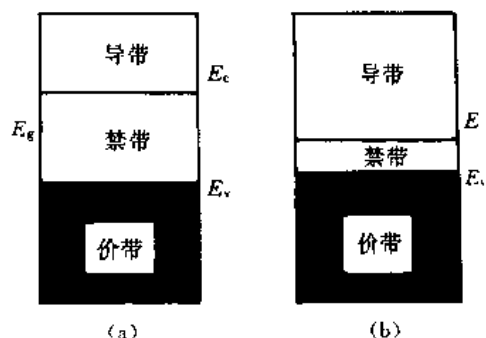


图10.5 (a)绝缘体和(b)半导体的电子能带结构示意图

数目为  $10^{16} \sim 10^{19}$  个/ $\text{m}^3$ , 因此其电导率介于金属与绝缘体之间。

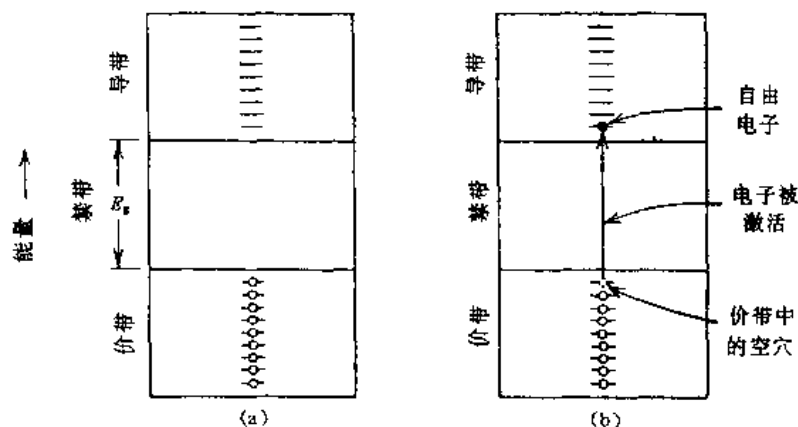


图 10.6 半导体或绝缘体材料中电子激发前后在能带中的分布  
(a) 激发前; (b) 激发后

### § 10.3 金属的电阻

在金属导体上施加外电场时, 金属中的自由电子在电场相反的方向上受到加速。按照量子力学观点, 在理想晶体中通过的加速电子是不受散射的, 因此电流理应随时间而增加。实际情况却并非如此。在金属导体上施加一个恒定电场之后, 电流迅速达到某一平衡值, 说明电子在流动中受到某种阻力, 与电场的加速作用相抗衡。这种阻力就是实际晶体存在的缺陷对电子运动的散射。所谓晶体缺陷是指晶体中偏离理想状态的结构, 它包括原子自身的热振动、杂质原子、空位、间隙原子、位错等。每一次散射都会使电子失去部分动能并改变运动方向, 如图 10.7 所示。不过, 只要在电场方向上仍有电子的净位移, 就有电流。

晶体缺陷对电子的散射作用表现为电流通过时的电阻。描述这种散射作用的参数就是电子迁移率  $\mu_e$ 。

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n|e|\mu_e} \quad (10.5)$$

式中,  $|e| = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 。显然, 电子受到的散射几率愈高, 则迁移率愈低, 从而导体的电阻率就愈高。

金属中晶体缺陷的浓度与原子的热振动(温度)、杂质和塑性形变量(冷加工程度)有关。金属的总电阻率是各个因素对电阻率贡献之总和, 即

$$\rho_{\Sigma} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (10.6)$$

式中,  $\rho_t$ ,  $\rho_i$  和  $\rho_d$  分别表示温度、杂质和形变对电阻率的贡献。公式(10.6)称为 Matthiessen 定律。各个因素对金属电阻率的影响规律如下:

(1) 温度的影响 温度愈高, 金属的电阻率愈高。若以  $\rho_{20}$  和  $\rho_t$  分别表示金属在  $20^\circ\text{C}$  和  $t^\circ\text{C}$  的电阻率, 则对大多数金属和合金来说, 电阻率与温度的关系为

$$\rho_t = \rho_{20}(1 + \alpha T) \quad (10.7)$$

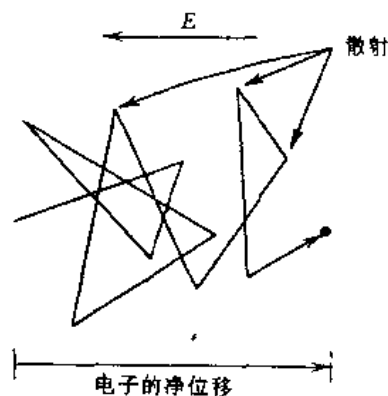


图 10.7 电子在行程中受散射的示意图

式中,  $\alpha$  为电阻率温度系数,  $T = (t - 20) ^\circ\text{C}$ 。除过渡族金属外, 所有纯金属的  $\alpha$  值都接近于  $4 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ 。从图 10.8 可以看到, 纯铜和铜镍合金在  $-200 ^\circ\text{C}$  以上, 电阻率都随温度线性地变化, 斜率几乎相等。

(2) 杂质的影响 在纯金属中加入少量合金元素将增加对电子的散射作用, 从而使金属电阻率增大。如图 10.9 所示, 在纯铜中加入锌, 则所得黄铜的电阻率随锌含量的增加而大幅度提高, 具体的影响细节还是相当复杂的。

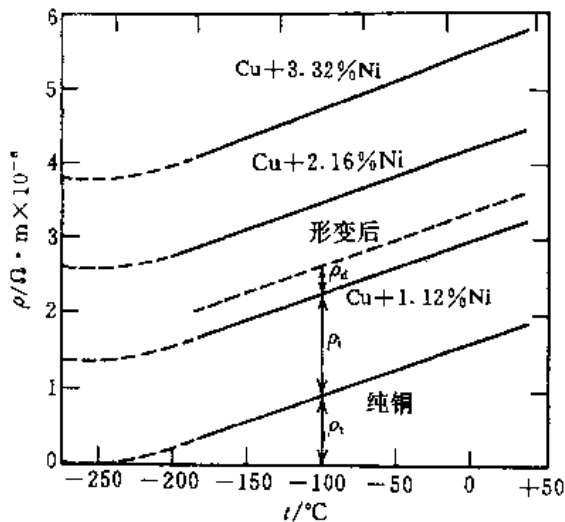


图 10.8 铜和三种铜镍合金(其中有一种经过冷加工)的电阻率与温度的关系曲线, 图中还标出了在  $-100 ^\circ\text{C}$  下杂质和形变对电阻率的贡献

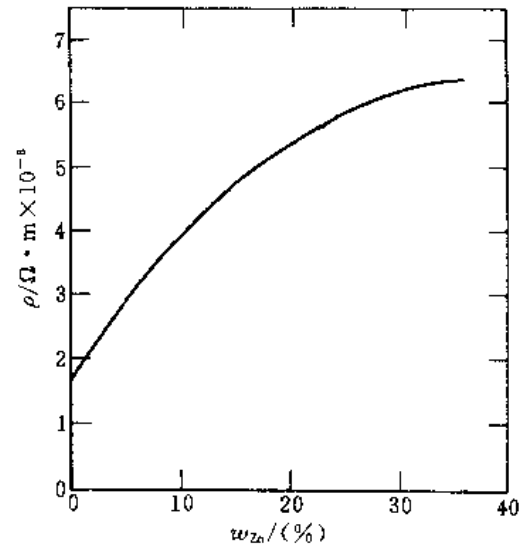


图 10.9 锌含量对铜锌合金室温电阻率的影响

(3) 塑性形变的影响 随塑性形变量的增加, 金属晶体中的位错增多, 从而电阻率增高。如图 10.8 所示, 形变的铜镍合金比未形变的同种合金的电阻率高。

作为工业上应用的导电材料, 要求其既具有良好的导电性, 同时兼具必要的力学性能。铜是应用最广泛的导电材料。根据电导率可以分为半硬铜(电导率为 98% ~ 99% IACS)和硬铜(电导率为 96% ~ 98% IACS)。铜中含有杂质(包括氧)将使产品的性能大大下降, 因此生产一种无氧铜(OFHC), 可拉成很细的丝, 有极大的应用价值。铝及铝质材料也是常用的导电材料。银的电导率更高, 但由于成本太高, 应用受到限制。

有些应用要求材料既有较高的强度又有良好的导电性, 可是为提高强度常用的固溶体合金化方法和冷加工方法都不可避免地降低材料的导电性。为了求得力学性能和电性能之间的平衡, 在很多情况下采取的方法是引入对电导率影响不大的第二相, 例如将铜铍合金进行沉淀硬化处理。但即使这样, 合金材料的电导率也只有铜的 1/5 了。有些情况下使用钢丝增强的铝电缆做为 160 kV 以上的高压线材料。

对于另一些应用, 如炉内加热元件(常称为电热合金), 希望它们既有高的电阻率又能耐高温氧化。在这种情况下, 镍铬合金和铁铬铝合金是常用的材料。此外在仪表中经常用到电阻率较高而电阻温度系数小且稳定的电阻材料, 称之为精密电阻合金, 其中锰铜合金是常用的一种。



## § 10.4 半 导 体

半导体可以分为本征半导体和非本征半导体两类。本征半导体的电导率是由纯材料本身的电导能力决定的,而非本征半导体的电导率则主要取决于杂质。

### 1. 本征半导体

本征半导体的电子能带结构如图 10.5(b)所示。0K 时,在完全充满电子的价带和完全空的导带之间被一个较窄的禁带所隔开,禁带宽度约为 0.2~3eV。本征半导体有两类:一类是元素本征半导体,如硅(Si)和锗(Ge),都是 IV A 族元素,它们的禁带宽度分别为 1.1 eV 和 0.7 eV;另一类是化合物本征半导体,分两组:一组是由 III A 族和 V A 族元素化合而成的,如砷化镓(GaAs)和锑化铟(InSb);另一组是由 II B 族和 VI A 族元素化合而成的,如硫化镉(CdS)和碲化锌(ZnTe)。形成化合物的两个元素在周期表中的位置离得愈远,则原子间的结合便愈是离子化,禁带宽度也就愈宽。表 10.2 中列出了几种本征半导体材料的基本参数。

表 10.2 几种本征半导体材料的基本参数(300K)

材 料	$E_g/\text{eV}$	$\sigma/(\text{S/m})$	$\mu_e/(\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	$\mu_h/(\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$
Si	1.11	$4 \times 10^{-4}$	0.14	0.05
Ge	0.61	2.2	0.38	0.18
GaP	2.25	—	0.05	0.
GaAs	1.35	$10^{-6}$	0.85	002
InSb	0.17	$2 \times 10^4$	7.7	0.45
CdS	2.40	—	0.03	0.07
ZnTe	2.26	—	0.03	—
				0.01

在本征半导体中,每当一个电子从价带被激发到导带,便在价带中产生一个空穴(见图 10.6 和图 10.10)。空穴可以视为电荷大小与电子相等而符号相反的粒子。在电场作用下,被激发的电子和空穴向相反方向运动,同时参与导电。因此本征半导体的电导率为

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (10.8)$$

式中,  $n$ ,  $p$  分别为单位体积内的电子和空穴数;  $\mu_e$  和  $\mu_h$  分别为电子和空穴的迁移率。一般地说,  $\mu_h < \mu_e$ 。由于本征半导体中激发的自由电子数和空穴数总是相等的,即  $n = p$ , 所以方程(10.8)可改写为

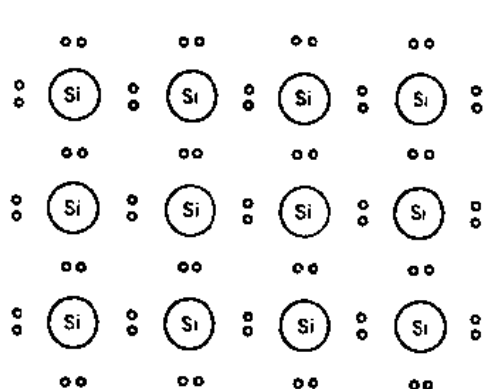
$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_h + \mu_e) \quad (10.9)$$

### 2. 非本征半导体

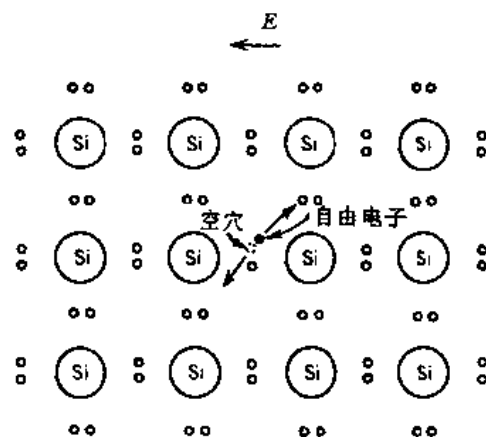
非本征半导体是杂质在本征半导体材料中的固溶体,杂质浓度一般为  $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 。非本征半导体又可分为 n 型和 p 型两类。

(1)n 型非本征半导体 n 型非本征半导体是将 5 价原子掺杂进 Si 本征半导体材料制成的。大家知道,在本征硅中,每个硅原子有 4 个价电子,每个价电子都与相邻硅原子的 4 个价电子之一结合成共价键。当在这种材料中加入一个 5 价的杂质原子(如 P, As, Sb 等)取代一个硅原子时,那么杂质原子上的 5 个价电子中只有 4 个可能参与键合,多余的一个非键合电子

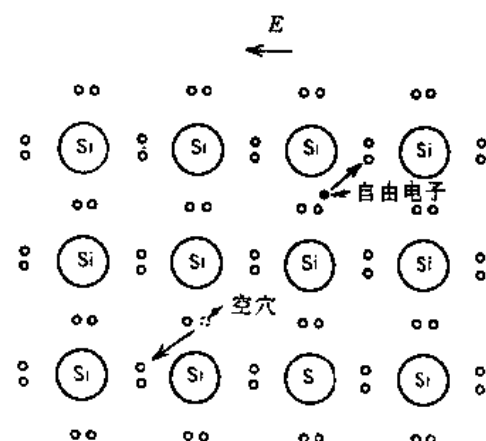
就以很弱的静电作用松散地与杂质原子相结合(见图 10.11(a))。由于结合能很小(约为  $10^{-2}\text{eV}$ ), 这个电子很容易从杂质原子上移出, 变成自由的导电电子(见图 10.11(b)与(c))。



(a)



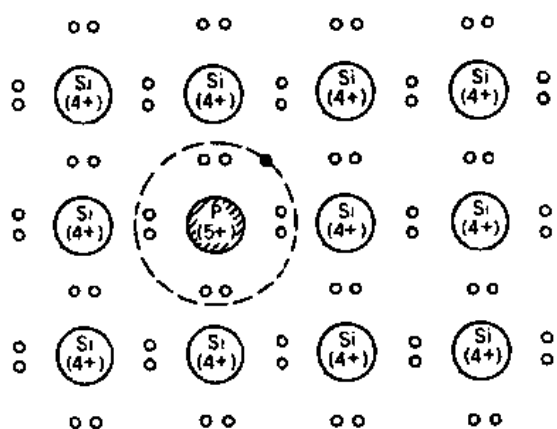
(b)



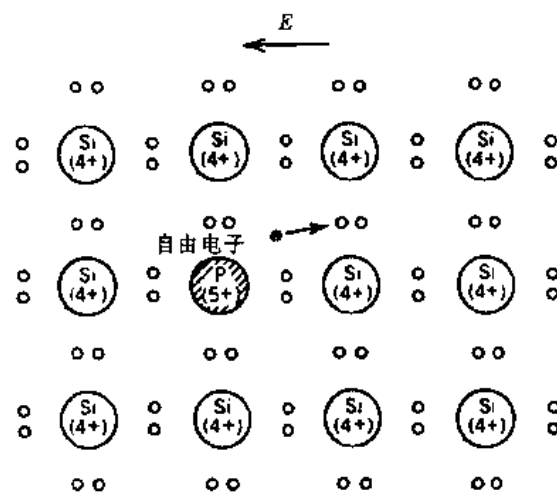
(c)

图 10.10 本征硅的原子键合与导电模型

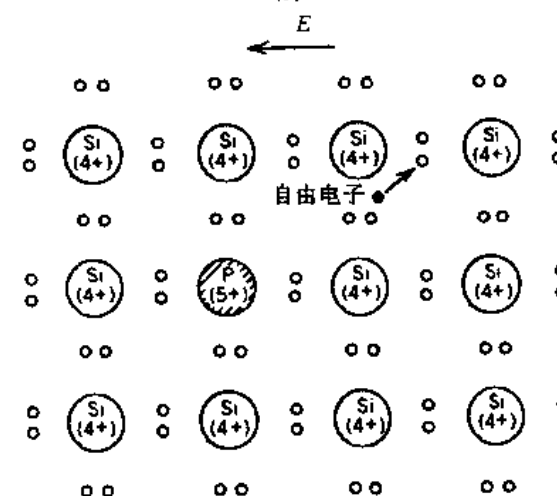
(a) 激发前; (b), (c) 激发后



(a)



(b)



(c)

图 10.11 n 型非本征半导体的原子键合与导电模型

(a) 激发前; (b), (c) 激发后

用电子能带结构模型来解释,每个松散结合的电子能级正好位于本征硅靠近导带的禁带中,它的能量与本征硅导带最低能级之差很小( $<0.1\text{eV}$ ,见图 10.12),很容易被激发到导带中去。这种在激发中能向本征硅导带供给电子的杂质称为施主,其能级称为施主能级,常以  $E_d$  表示。

对于 n 型非本征半导体,在室温下热能足以从施主中激发出大量电子,此外还存在一些本征价带向导带的电子跃迁。不过后者的量很少,与前者相比可忽略不计。这时,电子称为多数载流子,空穴称为少数载流子。由于  $n \gg p$ , 方程(10.8)可写为

$$\sigma \approx n |e| \mu_e \quad (10.10(a))$$

(2)p 型非本征半导体 与上述情况相反,如果在硅或锗中加入三价杂质原子(如 Al, B, Ga 等),则在这类原子周围的共价键就缺一个电子。这种缺电子位置可看作与杂质原子微弱结合的空穴。该空穴可以通过与邻近键中的电子交换而从杂质中移动出来(见图 10.13)参与导电过程。

用电子能带结构模型来解释,每个三价杂质原子在本征半导体的禁带中引进一个靠近其价带的能级,很容易接受从价带激发

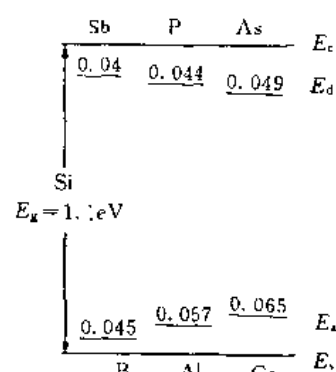


图 10.12 非本征半导体中电子施主或受主的电子能级与本征硅能带之间的关系

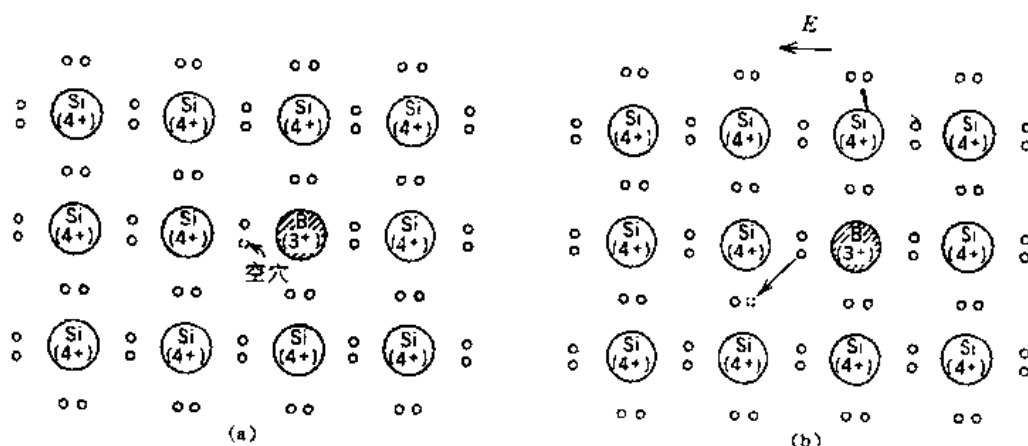


图 10.13 p 型非本征半导体的原子键合与导电模型

(a) 激发前; (b) 激发后

出来的电子,从而在价带中留下一个空穴(见图 10.3)。这类杂质原子称为受主,所在能级为受主能级,常以  $E_a$  表示(见图 10.12)。

在 p 型非本征半导体中,空穴的浓度比电子多得多。导电中空穴为多数载流子,电子为少数载流子。因此 p 型半导体的电导率为

$$\sigma = p |e| \mu_h \quad (10.10(b))$$

制备非本征半导体所用的本征半导体材料的初始纯度很高,杂质含量仅有  $10^{-7}\%$ 。将微量的施主或受主杂质加入本征半导体材料使之成为非本征半导体的过程叫掺杂,被掺入的杂质称为掺杂物。制造集成电路时,通常是按电路的设计要求在硅片表面选定的区域内掺杂选定的杂质原子,使之成为 n 型或 p 型区域。硅片一般是直径约为 10 mm,厚度为  $10^{-1}\text{mm}$  的圆片。在硅片上掺杂的工艺方法有以下两种:(1) 扩散掺杂法——将硅片置于

1 000 ℃ ~ 1 100 ℃ 的扩散炉内, 炉内气氛含所需掺杂的原子, 掺杂原子通过扩散作用逐渐进入硅片。(2) 离子注入法——将掺杂原子离子化并在 50 ~ 100 kV 电压下加速轰入硅片(见“半导体器件加工工艺”一节)。

### 3. 半导体的电导率与温度的关系

在 0K, 本征半导体的价带是全部充满的, 导带是完全空的。在 0K 以上, 价带中有一些电子被热激发到导带中去, 从而产生导电的电子与空穴对。所以本征半导体的电导率随温度的上升而提高。这一点与金属电导率对温度的依赖性正好相反。

本征半导体的电导率  $\sigma$  与温度  $T(K)$  之间的关系可用数学公式表示为

$$\ln \sigma = C - \frac{E_g}{2kT} \quad (10.11)$$

式中,  $C$  是与温度无关的常数,  $E_g$  为禁带能量宽度,  $k$  为玻耳兹曼常数。将本征半导体的  $\ln \sigma$  对  $1/T$  作图, 可得到如图 10.14 所示的一条直线, 斜率为  $-E_g/2k$ 。  $E_g$  愈大, 电导率对温度变化愈敏感。

非本征半导体的电导率与温度的关系如图 10.15 所示。由图可见, 在温度较低的非本征区域,  $\ln \sigma$  随  $1/T$  线性地减小, 但斜率比  $-E_g/2k$  小得多, 其原因如下:

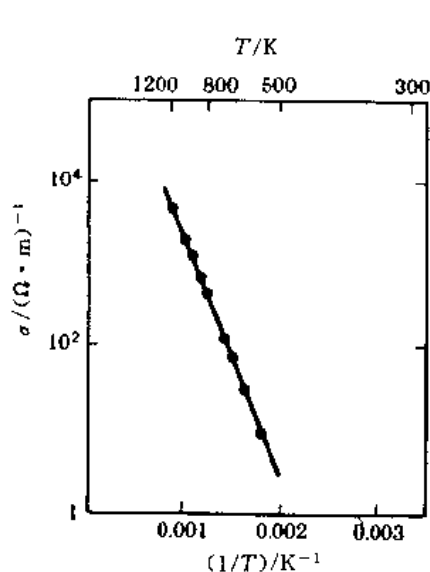


图 10.14 本征硅的电导率与温度的关系

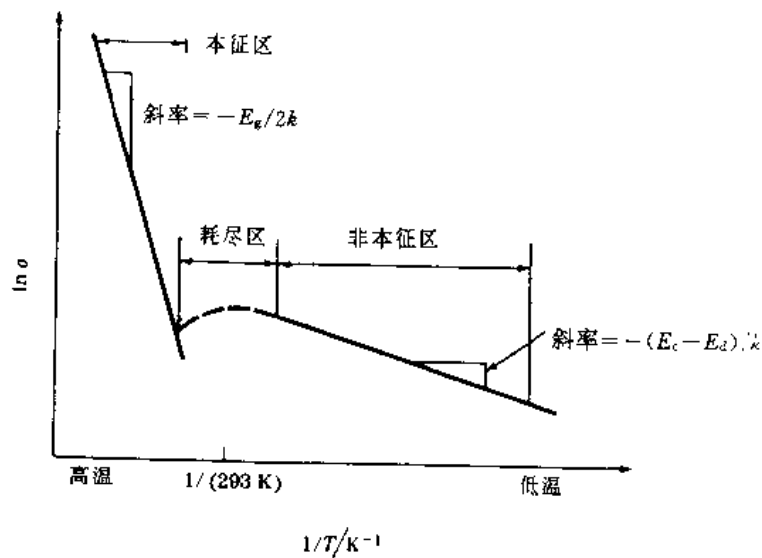


图 10.15 n 型非本征半导体的电导率与温度的关系

非本征半导体的电导率取决于单位体积内被激活(离子化)的杂质原子数。温度愈高, 被激活的杂质原子数愈多, 从而参与导电的电子或空穴数就愈多, 因而其电导率随温度的上升而增加。但是, 由于使杂质原子离子化所需的能量  $E_c - E_d$  (n 型) 或  $E_a - E_v$  (p 型) (见图 10.12) 远远比本征半导体的禁带宽度  $E_g$  小, 因此, 尽管在相同的温度下非本征半导体的电导率比本征半导体的大得多, 但它们的电导率对温度的依赖性却要小得多。

当温度高到一定的程度, 从而热量已足以激活所有的杂质原子使之离子化, 但还不足以在本征基材中激发出大量的电子空穴对时, 非本征半导体的电导率就基本上与温度无关。这个温度范围, 对 n 型半导体来说叫耗尽区, 因为所有的施主杂质原子都因失去电子而离子化了; 对 p 型半导体来说, 叫做饱和区, 因为所有的受主杂质原子都因得到电子而离子化了。这个温

度范围对非本征半导体元件是十分重要的一个特征参数,因为在这个温度范围内,非本征半导体的电导率基本保持恒定,不随工作温度的变化而变化。非本征半导体中掺杂物的浓度愈高,则不仅在相同的温度下其电导率愈高,而且其耗尽区(或饱和区)的上限温度也高,后者标志着这种非本征半导体的使用温度较高。

当温度超过了非本征半导体的耗尽区(或饱和区)的上限温度时,则由于热能已足以激发本征基价带中的电子越过禁带进入导带,而由掺杂物决定的非本征电导率又基本维持恒定值,所以在非本征半导体的电导率与温度的关系中,本征基价的电导率与温度的关系占统治地位,即  $\ln \sigma - 1/T$  曲线的斜率与本征半导体材料的相同,为  $-E_g/2k$ 。这个区叫本征区。

#### 4. 半导体器件加工工艺

自 20 世纪 60 年代以来,半导体器件加工主要采用平面外延技术。但由于器件尺寸愈来愈小,集成电路元件密度愈来愈高,因此加工工艺变得更为精细,然而其主要工艺过程基本相同。图 10.16 示意了从生产单晶硅到制成器件准备出厂的全部加工过程。我们主要介绍晶片表面加工过程中的外延生产、氧化、掺杂、氧化物浸蚀、光刻以及金属化。下面以硅半导体器件为例进行阐述,但用类似方法也可以制作锗、砷化镓等其它半导体器件。

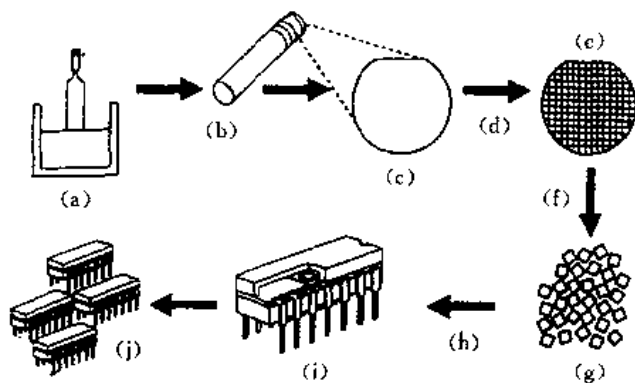


图 10.16 半导体器件制造工艺示意图

图中,(a)生产硅单晶棒;(b)切割晶棒为晶片;(c)加工器件用衬底晶片;(d)晶片表面电路制作;(e)完成电路制作的集成电路晶片;(f)电性能检测和晶片切割与分开;(g)芯片;(h)装配;(i)封装芯片;(j)产品准备出厂。

一般制作器件的硅单晶片直径范围为 125 ~ 250 mm (早期只有 100 mm),厚度为 0.25 ~ 0.5 mm。从单晶棒上切下来的晶片要经过研磨、精抛,使其一个表面成为无任何缺陷的平整镜面。

(1) 生产外延层 一般采用化学气相沉积(CVD)的方法。例如用氢和四氯化硅混合气体在 1200℃ 高温下通过硅晶片,此时四氯化硅被氢还原,固体硅长在硅单晶片上:



外延层生产速度大约为  $1\mu\text{m}/\text{min}$ ,生产厚度从  $1\mu\text{m}$  至  $20\mu\text{m}$  不等,对于高压器件此外延层厚达  $120\mu\text{m}$ 。将  $\text{PH}_3$  或  $\text{B}_2\text{H}_6$  气体通入反应室,则这种外延层可被掺杂成 n 型或 p 型半导体。由这种工艺得到的典型掺杂结果见图 10.17。该图表示了形成的 p-n 结。正是 p-n 结为多数半导体器件提供了基本的动态区域。整个器件或者整个独石型(Monolithic,希腊语为 single stone)集成电路都是在外延层上制造的。由于一切有源或无源的元件都是在一个硅晶片上作为单一半导体基片的整体电路的一部分,所以才称为独石电路。

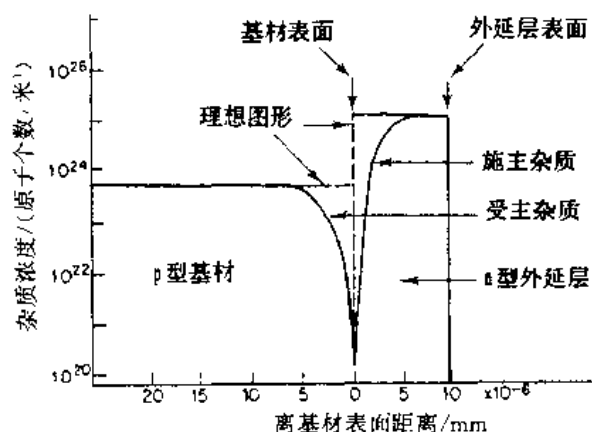


图 10.17 在 p 型衬底晶片上形成 n 型外延层的杂质分布

(2) 氧化外延层表面 通常于  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  左右在氧或蒸气中加热晶片生产  $\text{SiO}_2$ , 形成的氧化层有三种作用: ① 通过光刻工艺 (photolithographic techniques), 在若干“窗口” (opening) 位置, 把氧化层腐蚀掉并在其后进行选择性掺杂, 而在没有开窗口的区域, 氧化层下面的硅单晶没有任何变化; ② 氧化可以钝化 p-n 结, 从而保护了平面器件的表面有源区域免遭污染; ③ 氧化物作为一层高质量的绝缘层, 把连接导线和不该连接的部分绝缘起来。

(3) 光刻工艺 通常集成电路都是以放大的尺度设计微电子线路, 这往往要由计算机帮助, 以便在最节省的空间内排布出优质的设计线路。然后根据这个线路, 制作一系列的光掩膜 (photomask), 其中每张掩膜都是一个单层的电路图形, 而多层图形就构成了多层集成电路的整体。所以, 通常把微电子线路图从光掩膜转移到硅晶片表面成为集成电路的过程称为光刻。简单典型的光刻工艺是这样的: 首先把光敏聚合物材料——光刻胶——涂在氧化层上, 光刻胶的重要性质是它在一些添加剂中的溶解度受紫外光辐照的影响; 然后用紫外光照射掩膜, 并立即冲洗涂在氧化层上的光刻胶, 凡是透紫外光的掩膜部分, 其图形就留在晶片上; 其后将晶片泡在  $\text{HF}$  溶液中,  $\text{HF}$  只侵蚀晶片上暴露的  $\text{SiO}_2$ , 而不浸蚀光刻胶; 最后利用化学试剂除去光刻胶。这种涂光刻胶—掩膜—曝光—浸蚀的工艺过程称为“开窗口”。这是制造分立器件和集成电路的工艺基础。在制作单一器件时, 这一工序可以重复许多次。由于要求器件尺寸愈来愈小, 因此要求光刻时所用光源波长更小, 以便使光刻胶曝光产生更小尺寸的图形, 例如, 采用同步辐射 X 射线或远紫外光作为光源。图 10.18 表示了集成电路特征尺寸愈来愈小的变化情况。

(4) 扩散与离子注入掺杂 在晶片需要的位置把氧化层打开, 通过窗口把选择性掺杂原子掺杂到晶片表面。引入掺杂原子主要有两种技术, 一是热扩散, 二是离子注入 (见图 10.19)。

① 热扩散 杂质大约在  $1\ 000\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$  温度下被扩散到晶片内。B 和 P 原子通过  $\text{SiO}_2$  点阵比通过 Si 点阵慢很多, 所以  $\text{SiO}_2$  图形可以作为掩膜阻止掺杂原子进入硅片 (见图 10.19 (a)), 方法是把晶片放在挂架上, 送入高温炉中慢慢扩散。控制扩散浓度和深度的参数是扩散进行的温度和时间。为了达到在最大程度上控制浓度的目的, 绝大多数扩散分两步进行。第一步又称预沉积, 使相对高的掺杂浓度进入晶片表面; 第二步是将此晶片转移到另一炉内, 在更高温度下进行引深扩散 (drive in-diffusion), 直至达到一定深度下所需的掺杂浓度。

② 离子注入技术 该技术 (见图 10.19 (b)) 的一个优点是掺杂在室温下进行。首先把掺杂原子离子化, 并使离子在  $50 \sim 100\ \text{kV}$  的电场下被加速。当离子打到晶片上时, 它们进入晶

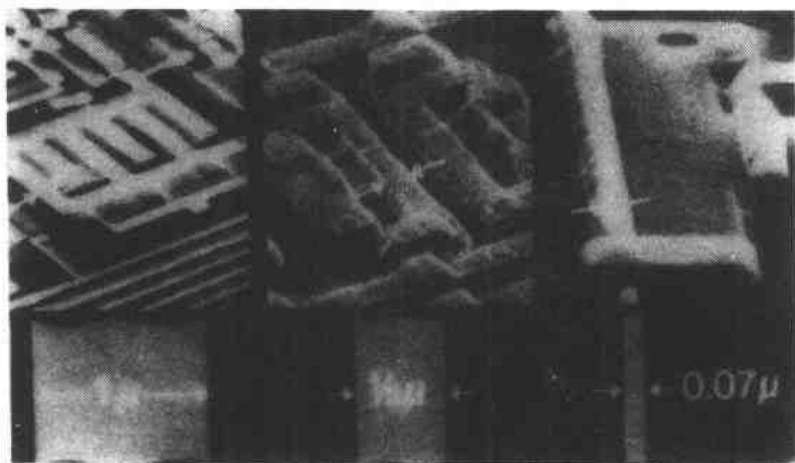


图 10.18 集成电路的显微照片,说明了特征尺寸不断减小的趋势(IBM 公司)

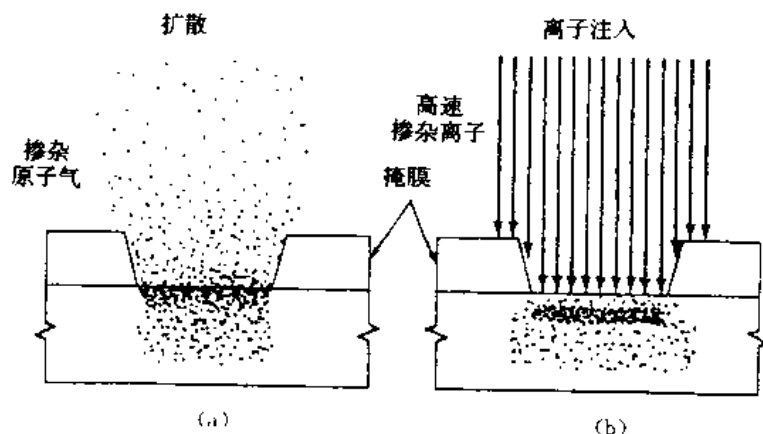


图 10.19 掺杂工艺

(a) 扩散掺杂; (b) 离子注入

体内部,其深度取决于离子质量、能量、晶片表面保护的类型。光刻胶或  $\text{SiO}_2$  图形部分可以保护不需要注入的区域。高速离子可能引起硅晶片的损伤,但大多数损伤可通过适当的热处理来恢复。离子注入技术常用于注入掺杂需要精确控制的元器件上。离子注入的另一个优点是可以通过薄的氧化层进行。这种技术使调整金属—氧化物—半导体晶体管(MOST)的阈值电压成为可能。使用离子注入技术,可以在同一硅晶片上制作 PMOS 和 NMOS 晶体管。经离子注入的晶片要进行退火,以便减少由于注入造成的损伤,并保证掺杂原子占据硅原子的晶体点阵位置。退火在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下进行。

掺杂后的晶片表面仍要进行氧化。其后蒸镀金属铝(现在要求高的器件采用铜),然后用光刻工艺完成必要的导线连接,使之成为电路。其后的过程如图 10.16(f)~(j)所示,即进行电性能测试、晶片分割成芯片、装配、封装后准备出厂。这里要强调的是,分立元件甚至集成电路并不是单独制造的。例如在直径为  $100\text{ mm}$  的晶片上可以有  $10\ 000$  个集成电路在同时加工,每个集成电路自身就包含了几十个二极管、晶体管和多个无源元件。

图 10.20 是集成电路中常用的 n 型金属—氧化物—半导体场效应管(NMOSFET)加工过

程示意图。作为练习,请读者根据前面的介绍和图中提示,拟定一加工实施方案。

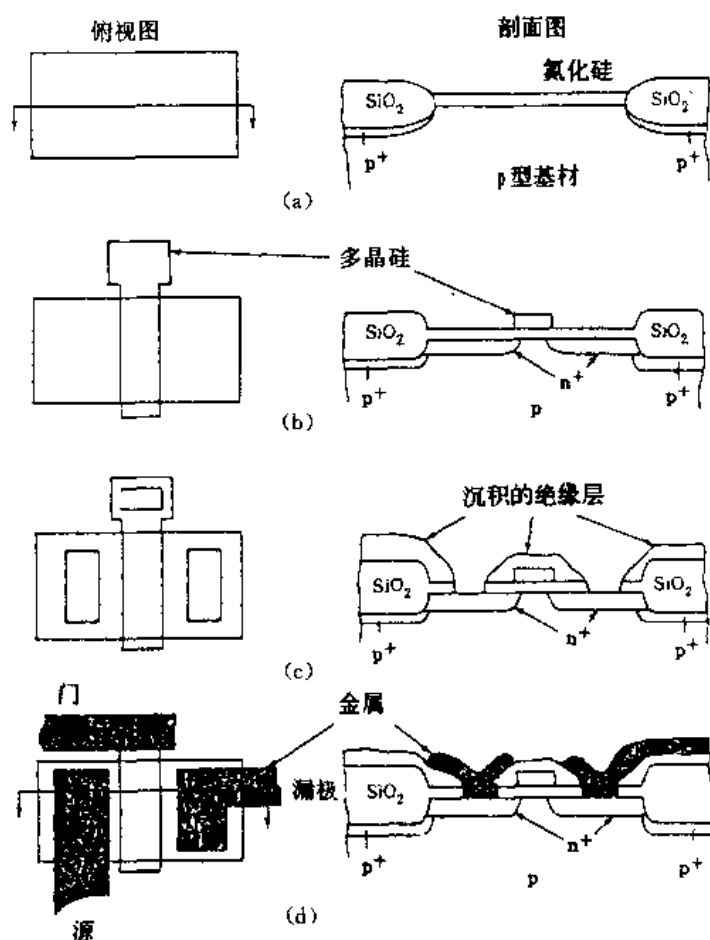


图 10.20 NMOSFET 加工过程示意图

## 5. 热电性(Thermoelectricity)

### (1) 热电势系数(Thermoelectric power)

如果在—根金属或半导体棒的两端保持有温度差,那么热端载流子将趋向于朝冷端运动。假设载流子是电子,那么当它们离开热端而运动到冷端时,就使冷端变成负的,而形成的电场立即使电子向热流引起电子运动的相反方向运动。当这两种过程达到平衡时,则在棒两端建立起电位差(见图 10.21)。材料形成温差电动势的能力通常用热电动势系数  $S$  表征。其定义如下:

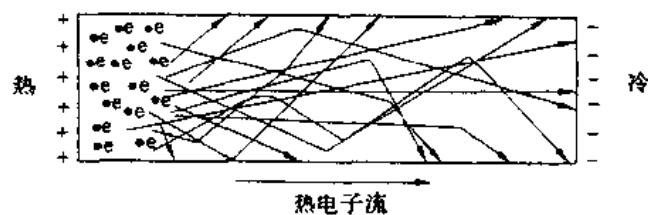


图 10.21 具有温度梯度的均质棒的热电势系数产生示意图



$$S = \frac{dV}{dT} \quad (10.12)$$

也有人把热电动势系数  $S$  称为温差电动势系数。对于主要载流子分别为电子和空穴的材料, 其温差电动势形成过程如图 10.22 所示。

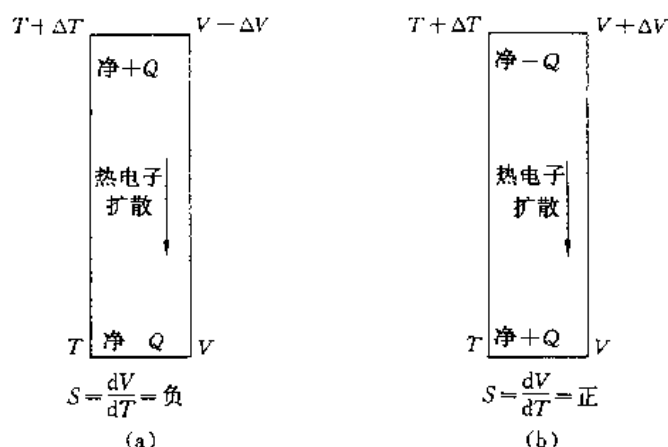


图 10.22 热电势系数

(a) 金属和 n 型半导体; (b) p 型半导体

## (2) 塞贝克效应 (T. J. Seebeck effect)

前面讨论的是一种均质材料产生热电势的情况。事实上热电性在工程中表现为三种热电效应: 塞贝克效应、珀耳帖 (I. C. A Peltier) 效应和汤姆逊 (W. Thomson) 效应。热力学证明, 珀耳帖效应是塞贝克效应的逆效应, 而汤姆逊效应很少直接应用, 故本教程只介绍塞贝克效应。

1821 年塞贝克发现, 当两种不同材料 (导体或半导体) 组成回路 (见图 10.23), 且两接触处温度不同时, 则回路中存在电动势。这种效应称为塞贝克效应。其电动势大小与材料和温度有关。在温差较小时, 电动势与温差有线性关系:

$$E_{12} = S_{12} \Delta T \quad (10.13)$$

式中,  $S_{12}$  称为材料 1 和材料 2 间的相对塞贝克系数。由于电动势有方向性, 所以  $S_{12}$  也有方向性。通常规定, 在冷端 (温度相对低的一端) 电流由 1 流向 2 时,  $S_{12}$  为正。显然  $E_{12}$  也为正。相对塞贝克系数具有代数相加性, 因此绝对塞贝克系数定义为

$$S_{12} = S_1 - S_2 \quad (10.14)$$

不言而喻, 绝对塞贝克系数就是材料的热电势系数 (也称温差电动势系数)。表 10.3 给出了一些半导体材料的温差电动势系数, 供参阅。

表 10.3 主要半导体材料的温差电动势系数

材料	温差电动势系数/ $(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$	材料	温差电动势系数/ $(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$	材料	温差电动势系数/ $(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$
ZnO	-710	MoS <sub>2</sub>	-770 (30 °C ~ 230 °C)	PbTe(n)	-120 ~ -230 (20 °C ~ 400 °C)

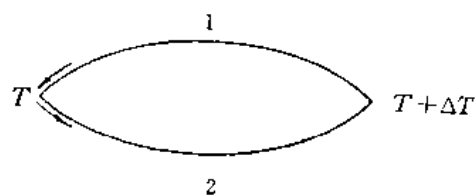


图 10.23 塞贝克效应

续表 10.3

材料	温差电动势 系数/ $(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$	材料	温差电动势 系数/ $(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$	材料	温差电动势 系数/ $(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$
CuO	-700	CuS	-10	PbTe(p)	+150~+180 (20℃~110℃)
FeO	-500	FeS	+30	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (p)	+30~+130 (-220℃~30℃)
NiO	+240	PbSe(n)	-180~-220	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (n)	-240
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+390	PbSe(p)	+190~+230	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (p)	+220
Cu <sub>2</sub> O	+470~+1150 (-180℃~360℃)	ZnSb	+150~+200 (-40℃~180℃)	As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	+230~+260

### (3) 热电转换材料及其应用

具有显著热电性的材料称为热电转换材料(简称热电材料)。用热电偶测温是热电材料最早的应用。在金属材料研究中,常利用材料的热电性测试分析金属材料组织结构的转变;利用塞贝克效应实现温差发电;利用珀耳帖效应实现电致冷。美国在南极考察和月球探测工作中都曾使用热电材料建立的热发电装置(具体参见文献[18])。

评价热电材料的主要参数是它的热电灵敏值  $Z$ , 有人亦称之为热电性优值(a figure merit), 其定义为:

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (10.15)$$

式中,  $S$  为塞贝克系数,  $\rho$  为电阻率,  $\kappa$  为热导率。由式(10.15)可见, 为提高热电材料性能, 必须提高塞贝克系数, 降低电阻率和热导率。目前使用的热电材料的热电特性列表于 10.4 中, 供查阅。

表 10.4 实用热电材料的热电特性

热电材料	$E_g$ /eV	熔点 /K	传导类型	$S^2\sigma \times 10^3$ /(W/mK <sup>2</sup> )	$K$ /(W/mK)	$Z_{\max} \times 10^3$ /(1/K)	$T_{\text{opt}}$ /K	最大使用 温度/K
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0.15	848	p 或 n	4.0	2.0	2.0	300	450
BiSb <sub>4</sub> Te <sub>7.5</sub> <sup>a</sup>	—	865	p	4.6	1.4	3.3	300	450
Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> Te <sub>2.9</sub> (Se) <sup>a</sup>	—	882	p	4.4	1.5	2.9	290	550
Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> Te <sub>2.8</sub> (Se)	—	880	P	3.7	1.5	2.4	290	550
BiSbTe <sub>3</sub> (PbI <sub>2</sub> )	—	875	p	3.5	1.4	2.5	350	600
BiTe <sub>2.85</sub> (Se) <sup>a</sup>	—	860	n	4.4	1.6	2.8	290	600
Bi <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub> Te <sub>2.85</sub> (Se) <sup>a</sup>	—	875	n	4.8	1.5	3.2	300	600
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.85</sub> (Se) <sup>b</sup>	—	860	n	5.0	1.6	3.1	290	—
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.85</sub> (Se)	—	860	n	3.3	1.5	2.2	290	550

续表 10.4

热电材料	$E_g$ /eV	熔点 /K	传导类型	$S^2\sigma \times 10^3$ /(W/mK <sup>2</sup> )	$K$ /(W/mK)	$Z_{\max} \times 10^3$ /(1/K)	$T_{\text{opt}}$ /K	最大使用 温度/K
PbTe	0.3	1177	p 或 n	2.7 3.5	2.3	1.2 1.5	450	900
GeTe(Bi)	0.1	998	p	3.2	2.2	1.5	800	900
TAGS	—	—	p	2.0	1.0	2.0	650	900
SiGe	0.8	—	P 或 n	2.0 3.0	3.6	0.6 0.9	900	1 200
SiGe(GaP)	0.8	—	p 或 n	2.5 3.0	2.6	0.9 1.2	900	1 300
FeSi <sub>2</sub>	1.0	1 233 <sup>c</sup>	p 或 n	0.7 1.7	3.5	0.2 0.5	670	1 200 <sup>d</sup>

a——定向凝固材料; b——单晶体; c——半导体——金属转变温度; d——天然气、石油加热情况下为 1120 K;  $T_{\text{opt}}$ —— $Z_{\max}$  的温度。

## § 10.5 绝 缘 体

如前所述, 绝缘体的电子能带结构是完全被电子充满的价带与完全空的导带之间被一个较宽的禁带(一般为 5~10 eV)所隔开, 在常温下几乎很少有电子可能被激发越过禁带, 因此电导率很低。随着温度的升高, 热激发的能量增加, 越过禁带的电子数目增加, 参与导电的电子和空穴对数目增多, 因而绝缘体的电导率随温度的上升而提高。这一性质与半导体的性质类似。

绝缘体作为材料使用可以分为绝缘材料和介电材料两类。比较常见的介电材料是电容器介质材料、压电材料等。绝缘材料的主要功能是实现电绝缘, 如高压绝缘电瓶所用的氧化铝陶瓷就是一种绝缘材料。绝缘材料和介电材料两者在电子和电气工程中都起重要作用。它们都可以定义为具有高电阻率的材料, 但两者是有区别的。很显然, 好的介电材料一定是好的绝缘材料, 但反过来就不一定正确了。

描述绝缘材料和介电材料的主要性能指标有体积电阻率、表面电阻率、介电常数、介电损耗和介电强度等。

### 1. 体积电阻率和表面电阻率

图 10.24 给出了测定绝缘材料电阻率的装置示意图。把试样置于两个电极之间, 在直流电压  $V$  的作用下, 通过测定流过试样体积内的电流  $I_V$ (图 10.24(a)), 可得到试样的体积电阻  $R_V$ , 即

$$R_V = \frac{V}{I_V} \quad (10.16)$$

体积电阻率  $\rho_V$  为

$$\rho_V = R_V \frac{S}{d} \quad (10.17)$$

式中,  $S$  为测量电极面积,  $d$  为试样厚度。如果在试样的一个表面上放置两个电极, 在电极之

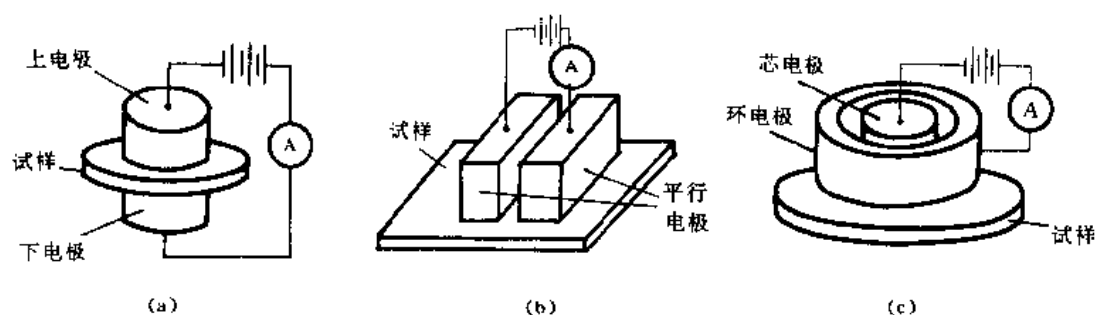


图 10.24 绝缘体材料电阻率测定装置示意图

(a) 体积电阻率测定装置; (b) 用平行电极测定表面电阻率的装置;

(c) 用环电极测定表面电阻率的装置

间施加直流电压  $V$ , 测定两个电极之间试样表面上流过的电流  $I_S$ , 则可求得试样的表面电阻  $R_S$ :

$$R_S = \frac{V}{I_S} \quad (10.18)$$

对于如图 10.24(b)所示的平行电极, 试样的表面电阻率  $\rho_S$  为

$$\rho_S = R_S \frac{L}{b} \quad (10.19)$$

式中,  $L$  为平行电极的宽度,  $b$  为平行电极之间的距离。对于如图 10.24(c)所示的环电极, 试样的表面电阻率  $\rho_S$  为

$$\rho_S = R_S \frac{2\pi}{\ln \frac{D_2}{D_1}} \quad (10.20)$$

式中,  $D_2$  为环电极的内径,  $D_1$  为芯电极的外径。

在测量半导体陶瓷材料、高温超导陶瓷材料及其它低电阻率材料时, 为消除接触电阻带来的误差, 要采用四电极法(亦称四探针法)。测量时通常把测试样品做成圆柱状。柱的两端涂满电极材料作为电流极, 同时在柱的中间划两道沟槽, 也涂上电极材料作为电压极, 如图10.25所示。由图可知, 电极 2, 3 之间的电阻  $R_{23}$  为

$$R_{23} = \frac{\rho l}{A} = \frac{V_{23}}{I}$$

所以

$$\rho = \frac{A \cdot V_{23}}{I \cdot l} \quad (10.21)$$

式中,  $A$  为试样电流极面积,  $l$  为电压极间距,  $I$  为电流,  $V_{23}$  为电压极间电压。

绝大多数陶瓷材料和高聚物材料都属于绝缘体。表 10.5 给出了几种非金属材料的室温体积电阻率。根据理论计算, 高聚物的体积电阻率应该大于  $10^{20} \Omega \cdot m$ , 但实测值往往比理论值小几个数量级。这是因为在实际高聚物的合成与加工中总不免会残留或引进一些小分子杂质, 例如少量没有反应的单体、残留的引发剂和其它助剂以及高聚物吸附的水分等。这些杂质在电场作用下电离(例如水能电离为  $H^+$  和  $OH^-$  离子), 从而增加了高聚物材料中的载流子, 而

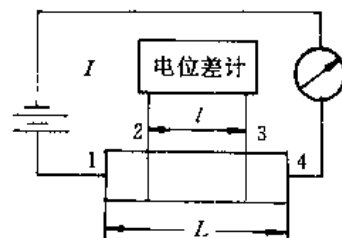


图 10.25 四电极法测量试样电阻率

1 和 4 为电流极, 2 和 3 为电压极

降低了高聚物的电阻率。水对高聚物和陶瓷材料的绝缘性影响很大,特别是当材料呈多孔状或有极性时,在潮湿空气中会因吸水而使它的电阻率,特别是表面电阻率大幅度下降。

表 10.5 几种非金属材料的室温电阻率

材 料	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$
石墨	$10^{-5}$
氧化铝	$10^{10} \sim 10^{12}$
瓷	$10^{10} \sim 10^{15}$
酚醛树脂	$10^9 \sim 10^{10}$
尼龙 66	$10^8 \sim 10^{12}$
聚甲基丙烯酸甲酯	$> 10^{12}$
聚乙烯	$10^{12} \sim 10^{17}$
聚苯乙烯	$> 10^{14}$
聚四氟乙烯	$10^{16}$

## 2. 介电性

前面各节介绍了导体(主要介绍了金属)、半导体在电场作用下都会产生电荷的自由运动,而绝缘体在有限电场作用下几乎没有自由电荷迁移。人们常用介电性来描述绝缘材料的这种效应,故也把绝缘体称为电介质。介电性的一个重要标志是材料能够产生极化现象。属于介电性的有电致伸缩性、压电性和铁电性。

### (1) 分子的极化

在外电场作用下,分子中电荷分布发生的变化称为极化,包括电子极化、原子(离子)极化和取向极化。

电子极化是指在外电场作用下每个原子中价电子云相对于原子核位移(见图 10.26(a))。原子极化是指外电场引起的原子核之间的相对位移(见图 10.26(b))。这两类极化又称为变形极化或诱导极化,由此引起的偶极矩称为诱导偶极矩。诱导偶极矩  $\mu_1$  的大小与电场强度  $E$  成正比:

$$\mu_1 = \alpha_d E \quad (10.22)$$

比例系数  $\alpha_d$  称为变形极化率,它等于电子极化率  $\alpha_e$  和原子极化率  $\alpha_a$  之和:

$$\alpha_d = \alpha_e + \alpha_a \quad (10.23)$$

$\alpha_e$  和  $\alpha_a$ , 从而  $\alpha_d$  都不随温度而变化,仅取决于分子中电子云的分布情况。

当具有永久偶极矩的分子被置于外电场中时,除诱导极化外还能发生取向极化,即偶极子沿电场方向择优排列(见图 10.26(c))。偶极

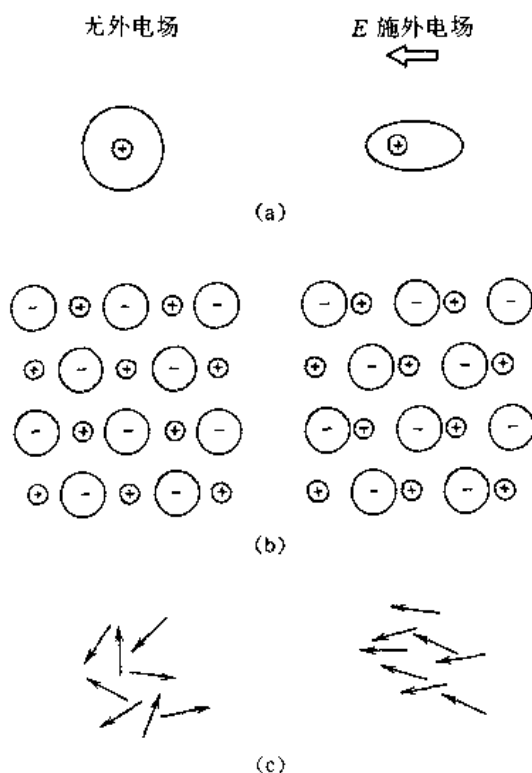


图 10.26 分子极化机理示意图  
(a)电子极化;(b)原子极化;(c)取向极化

子的取向与温度有关。在不很高的静电场中由取向极化产生的偶极矩  $\mu_2$  与温度  $T(K)$  成反比, 与电场强度  $E$  成正比, 与极性分子的永久偶极矩  $\mu_0$  的平方成正比, 即

$$\mu_2 = \frac{\mu_0^2}{3kT} E = \alpha_0 E \quad (10.24)$$

$$\alpha_0 = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (10.25)$$

$\alpha_0$  称为取向极化率,  $k$  为玻耳兹曼常数。

非极性分子在外电场作用下只产生诱导偶极矩, 而极性分子在外电场作用下所产生的偶极矩是诱导偶极矩和取向偶极矩之和:

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = \alpha E \quad (10.26)$$

极性分子的极化率  $\alpha$  等于电子极化率、原子极化率和取向极化率之和:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_0 \quad (10.27)$$

即

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (10.28)$$

此外, 在陶瓷类电介质中, 极化机制除上述介绍的三种方式外, 还有空间电荷极化机制, 此处略。读者有兴趣可见参考文献[14]。

必须指出, 分子的极化过程是弛豫过程。电子极化、原子极化和取向极化的弛豫时间  $\tau_e$ ,  $\tau_a$  和  $\tau_0$  分别为  $< 10^{-15}s$ ,  $10^{-13} \sim 10^{-14}s$  和  $> 10^{-9}s$ 。

## (2) 介电常数

电介质在电场作用下发生极化, 极化了的分子又分别产生电场。由于在电介质内部极化分子产生的电场相互抵消, 只有电介质表面保留有束缚电荷(见图 10.27)。

根据电学的基本知识, 一个如图 10.28(a) 所示的平板真空电容器的电容为

$$C_0 = \frac{Q_0}{V} \quad (10.29)$$

式中,  $V$  为施加在电容器两极板上的电压,  $Q_0$  为电容器极板上感应产生的电荷。 $C_0$  与平板电容器几何尺寸之间的关系为

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (10.30)$$

式中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数, 其值等于  $8.85 \times 10^{-12} F/m$ ,  $A$  为极板面积( $m^2$ ),  $l$  为极板间的距离( $m$ )。从式(10.29)和式(10.30)可得到

$$\frac{Q_0}{A} = \frac{\epsilon_0 V}{l} \quad (10.31)$$

式中,  $\frac{Q_0}{A}$  为极板上的表面电荷密度( $C/m^2$ ), 通常用  $D_0$  表示;  $\frac{V}{l}$  为极板间的电场强度( $V/m$ ), 通常用  $E$  来表示。所以上式可写为

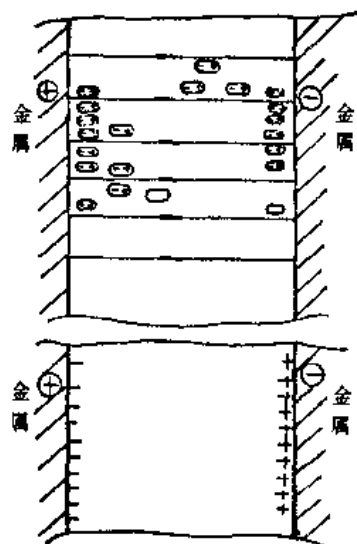


图 10.27 电介质极化产生表面束缚电荷

$$D_0 = \epsilon_0 E \quad (10.32)$$

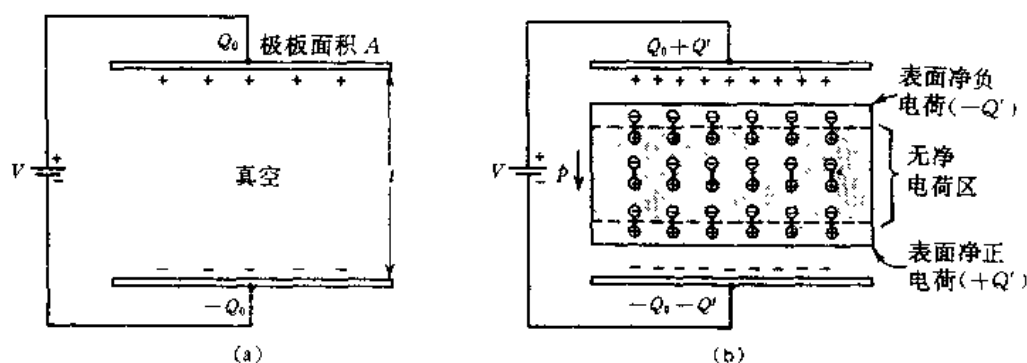


图 10.28 真空电容器(a)和介质电容器(b)表面电荷密度的变化

如果在平板电容器的极板间充满某种电介质,则由于电介质在电场作用下发生极化而产生表面束缚电荷,使平板电容器极板上的感应电荷量增加到  $Q = Q_0 + Q'$  (见图 10.28(b)),因此介质电容器的电容为

$$C = \frac{Q_0 + Q'}{V} \quad (10.33)$$

即 
$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (10.34)$$

式中,  $\epsilon$  为电介质的介电常数。介质电容器的表面电荷密度为  $D$ , 则

$$D = \frac{Q_0 + Q'}{A} = \epsilon E \quad (10.35)$$

即 
$$D = D_0 + \frac{Q'}{A} \quad (10.36)$$

式中,  $\frac{Q'}{A}$  称为极化强度,表示由于电介质极化而引起的电容器表面电荷密度的增加,通常以  $p$  表示。令

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (10.37)$$

$\epsilon_r$  称为相对介电常数。整理式(10.31)至式(10.35)可得到

$$p = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E \quad (10.38)$$

由此可见电介质的相对介电常数是介质中分子极化程度的宏观量度。电介质在电场作用下极化程度愈高,其相对介电常数便愈大。

如前所述,电子极化、原子极化和取向极化都是弛豫过程,因此电介质的极化强度,从而介电常数,必定是电场频率的函数。在静电场中,三种极化机制都能充分实现,介电常数最大。在交变电场中,介电常数和频率的关系如图 10.29 所示。当交变电场频率  $f \ll 10^8$  Hz 时,由于三种极化都能跟上电场的变化,介电常数与静电场中的介电常数相等,而且基本不随频率而变化。当电场频率增加到  $10^8$  Hz 以上时,首先是取向极化逐渐跟不上电场的变化,因而介电常数随频率的提高而发生明显的跌落。当频率增加到  $10^{10}$  Hz 以上时,取向极化已根本不可能实现,这时的介电常数仅仅是电子极化和原子极化的贡献。通常我们把介电常数跌落的频率范围称为反常色散区。从以上的讨论可知,取向极化在  $10^8 \sim 10^{10}$  Hz 范围内发生色散。同理,由

于原子极化的弛豫时间为  $10^{-12} \sim 10^{-14}$  s, 将在  $f$  为  $10^{12} \sim 10^{14}$  Hz 范围(红外光谱区)内发生色散; 由于电子极化的弛豫时间  $< 10^{-15}$  s, 将在更高的频率范围(即  $f > 10^{15}$  Hz 的可见光、紫外光等区域)发生色散。

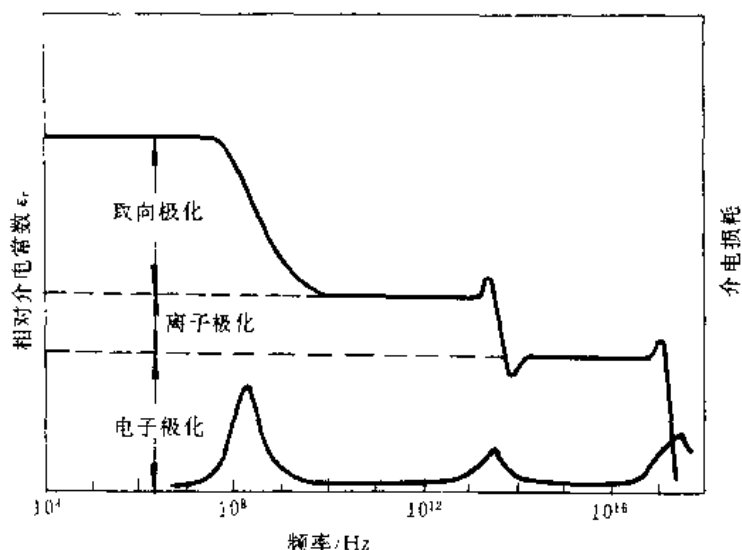


图 10.29 介电常数和介电损耗随交变电场频率的变化示意图

电介质的介电常数不仅与电场频率有关, 而且与温度有关。不过在三种极化机制中, 只有取向极化与温度有关。公式(10.25)表明, 在静电场作用下取向极化率随温度提高而降低, 所以电介质的静电介电常数必然随温度的提高而减小。但是在交变电场作用下, 介电常数与温度的关系如图 10.30 所示: 在温度较低时, 介电常数随温度的提高而增大; 温度较高时, 介电常数又随温度的提高而减小。这是因为热对取向极化有两方面的作用: 一方面热有利于分子运动, 缩短取向极化的弛豫时间, 有利于取向极化跟上电场的变化, 使介电常数增大; 另一方面, 热有对抗外电场的作用, 破坏分子沿电场方向取向的趋势, 使介电常数减小。在温度较低时, 前者起主导作用; 而温度较高时, 后者起主导作用。

值得指出的是, 以上介绍的是一般情况, 由于电介质材料结构的复杂性, 特别是由于高分子链结构及高分子热运动的复杂性, 一些材料的介电常数与频率和温度的关系比以上讨论的情况要更为复杂。

### (3) 介电损耗

一个理想的电容器在充电时储存电能, 放电时又将储存的电能全部释放出来, 它在交变电场作用下没有能量的损耗。但是介质电容器一般不是理想电容器, 当它受交变电场作用时, 由于偶极子取向需要克服分子间的摩擦力等原因, 在每一周期中获得的电场能量必定有一部分以热的形式损耗掉。

如果以复数形式表示交变电场强度

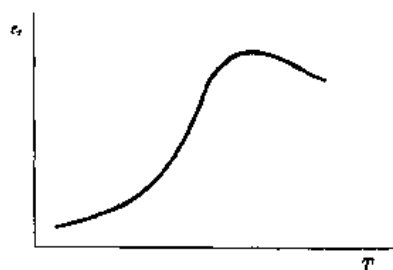


图 10.30 在交变电场作用下, 电介质的介电常数随温度变化的示意图



$$E^* = \hat{E}e^{i\omega t} \quad (10.39)$$

式中,  $\hat{E}$  表示交变电场强度的振幅。由于取向极化落后于电场的变化, 则有

$$D^* = \hat{D}e^{i(\omega t - \delta)} \quad (10.40)$$

$\delta$  为相位角。这时电介质的介电常数应有复数形式:

$$\epsilon^* = \frac{D^*}{E^*} \quad (10.41)$$

$$\epsilon^* = \frac{\hat{D}}{\hat{E}}e^{-i\delta} \quad (10.42)$$

$$\epsilon^* = |\epsilon^*|(\cos\delta - i\sin\delta) \quad (10.43)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (10.44)$$

式中,  $\epsilon'$  为介电常数的实部, 它与电介质在每一周期内储存的最大电能有关;  $\epsilon''$  为介电常数的虚部, 与电介质在每一周期内以热的形式消耗的电能有关。

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (10.45)$$

$\tan\delta$  为介电损耗角正切。对于理想电容器,  $\tan\delta = 0$ 。

从介电损耗的本质可知, 介电损耗的大小不仅与介电材料有关, 而且与电场频率有关。当电场频率较低时, 偶极取向容易跟得上电场的变化, 即取向中所受的内摩擦力较小, 因而以热的形式损耗的能量少。当电场频率很高以致于偶极取向几乎不可能实现时, 以热的形式损耗的能量必然也很小。而当电场频率处于反常色散区时, 偶极取向虽然能够进行, 但取向中需克服较大的内摩擦力, 因而总是不能及时跟上电场的变化, 这时损耗的能量最多。图 10.29 中下面的曲线表示了电介质的介电损耗与电场频率的关系。由图可见  $\tan\delta$  总是在反常色散区达到极大值。

#### (4) 介电强度

在弱电场作用下, 电介质的电阻率在一定的温度下是常数, 与电场强度无关。但是当电场强度较高时, 由于有较多的价带电子被激发进入导带, 电介质的电阻率会随电场强度的增加而减小。当电场强度足够高时, 通过电介质的电流是如此之大, 致使电介质实际上变为导体, 有时还能造成材料的局部熔化、烧焦和挥发等, 这种现象叫做介电击穿。造成电介质击穿的电场强度称为介电强度, 也称击穿强度, 通常以 V/mm 来表示(见表 10.6)。

电介质材料最主要的应用之一是做电容器的介质, 这时要求电介质在工作条件下的介电常数大、介电损耗小和介电强度高。许多陶瓷材料和高聚物材料都是良好的电容器介质材料。表 10.6 给出了几种常用电介质材料的相对介电常数和介电强度。陶瓷电介质的介电常数变化很大, 一般陶瓷如玻璃、瓷、滑石和云母等的相对介电常数只有 6~10, 而二氧化钛和钛酸盐等的相对介电常数可高达几百甚至上万。陶瓷电介质的优点是具有良好的力学性能和尺寸稳定性, 可以在较高温度下使用。高聚物电介质的相对介电常数一般为 2~5, 通过分子设计可合成介电常数 50~100 的高聚物材料, 且容易加工成薄膜, 在小型和超小型薄膜电容器中特别有用。

表 10.6 几种电介质材料的相对介电常数和介电强度

材 料	相 对 介 电 系 数		介电强度/(V/mm)
	60Hz	$10^6$ Hz	
钛酸盐陶瓷	-	15~10 000	200~1 200
云母	-	5.4~8.7	4 000~7 900
滑石(MgO-SiO <sub>2</sub> )	-	5.5~7.5	790~1 400
钠钙玻璃	6.9	6.9	1 000
瓷	6.0	6.0	160~1600
钠钙玻璃	4.0	3.8	1 000
酚醛	5.3	4.8	1 200~1 600
尼龙 66	4.0	3.6	1 600
聚苯乙烯	2.6	2.6	2 000~2 800
聚乙烯	2.3	2.3	1 800~2 000
聚四氟乙烯	2.1	2.1	1 600~2 000

电介质的另一项重要应用是作雷达天线罩的透波材料。这时要求材料的介电常数和介电损耗都很小。非极性高聚物制成的泡沫和蜂窝材料以及熔融石英陶瓷材料可以满足上述要求,已广泛作为透波材料使用。

电介质材料作为电介质应用时,无一例外地都希望其介电损耗越小越好,否则会由于它在工作中发热而影响元件或部件的工作特性和寿命。但电介质的介电损耗也可以被利用来将电场能量转换为热能,对材料进行加工。例如我国 70 年代发展起来的一项高频模塑技术,就是利用极性高分子材料在高频电场作用下,因热损耗而使它在几秒钟之内升温到流动温度,从而在模腔中成型。在这种加工方法中,热是在材料内部均匀产生的,不会发生普通电加热方法中因高聚物是热的不良导体而可能出现的“外焦里不熟”的弊端。

#### (5) 压电性和铁电性

电介质共有的重要特性之一是在电场作用下表现为极化现象,但由于电介质晶体结构不同,它们的极化特性表现不同,从而产生了压电性、热释电性<sup>①</sup>和铁电性,它们构成了电介质材料实际应用的基础。

① 压电性 有一些晶体在力场作用下因发生极化而产生电场。力的作用方向相反时,产生的电场方向也相反。压电效应可以用图 10.31 示意。

具有压电性的晶体在晶体结构上都没有对称中心,如含钡和铅的钛酸盐、锆酸盐、磷酸二氢铵(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)和石英等。压电材料可以是单晶体、多

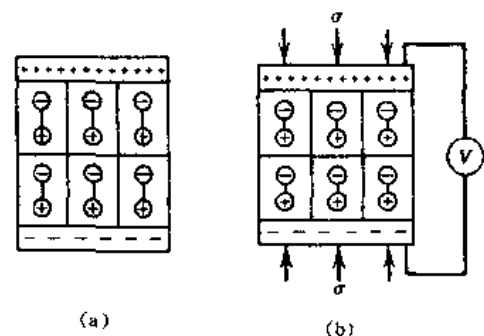


图 10.31 压电效应示意图

(a) 压电材料中的偶极子;

(b) 材料在压力作用下产生一定的电位差

<sup>①</sup> 部分电介质材料由于温度变化而产生极化,导致表面束缚电荷变化,这种现象称为热释电性。读者有兴趣可参阅参考文献[14]

晶体、聚合物(如聚偏氟乙烯 PVDF)和复合材料。多晶体压电材料主要是压电陶瓷。它们的制造方法是,把合适的陶瓷粉用传统烧结工艺制成陶瓷,然后在高压电场下进行极化,便可得到具有压电性的压电陶瓷。我国压电陶瓷的主要代表牌号有 P-5, P-14 等,主要成分是锆钛酸盐,英文符号是 PZT。

压电材料主要用于电能与机械能相互转换的传感器中,例如拾振器、扩音器、超声波发生仪、应变规和声纳探测仪。在唱机的拾振心座中有压电材料,当唱针在唱片的沟槽中振动时,压力的变化作用在压电材料上,转换为电信号。

② 铁电性 有一类陶瓷离子晶体材料,即使是在无外电场的作用下也能表现出很强的电偶极矩,这些电偶极矩在反向电场作用下可以重新取向,从而得到如图 10.32 所示的极化强度与电场强度的关系曲线。这类晶体被称为铁电体。材料的铁电性起源于晶胞中的永久偶极矩。以最早研制成功的铁电材料  $\text{BaTiO}_3$  为例,它在高于  $120^\circ\text{C}$  时,具有正常的钙钛矿晶体结构,但在低于  $120^\circ\text{C}$  时,位于  $\text{BaTiO}_3$  晶胞中心的  $\text{Ti}^{4+}$  离子和其周围的  $\text{O}^{2-}$  离子略微向相反方向移动,从而产生一个小的永久偶极矩(见图 10.33)。

离子位置的这一移动使  $\text{BaTiO}_3$  的晶体结构从立方变为略呈四方;发生这一变化的临界温度( $120^\circ\text{C}$ )又称居里温度。在较大尺度上,固体钛酸钡材料具有电畴结构。所谓电畴就是各晶胞的电偶极矩朝同一方向排列起来的小区域。畴的偶极矩是其中各晶胞偶极矩的总和。当多晶  $\text{BaTiO}_3$  在强电场下缓慢冷却通过其居里温度时,材料中所有畴的偶极子都会沿电场方面排列起来,表现出很强的偶极矩。

表现出铁电性的材料还有罗谢尔盐(四水酒石酸钾钠  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸二氢钾、铌酸钾、锆钛酸铅等。

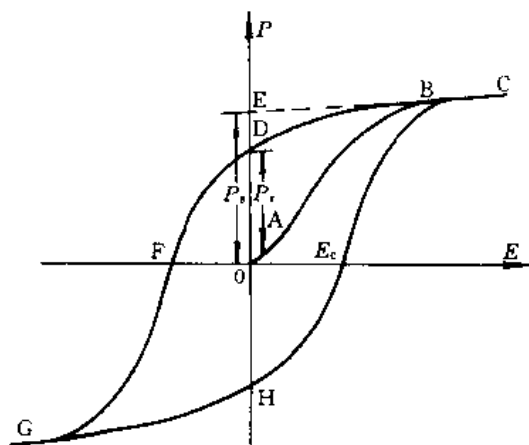


图 10.32 铁电体的电滞回线

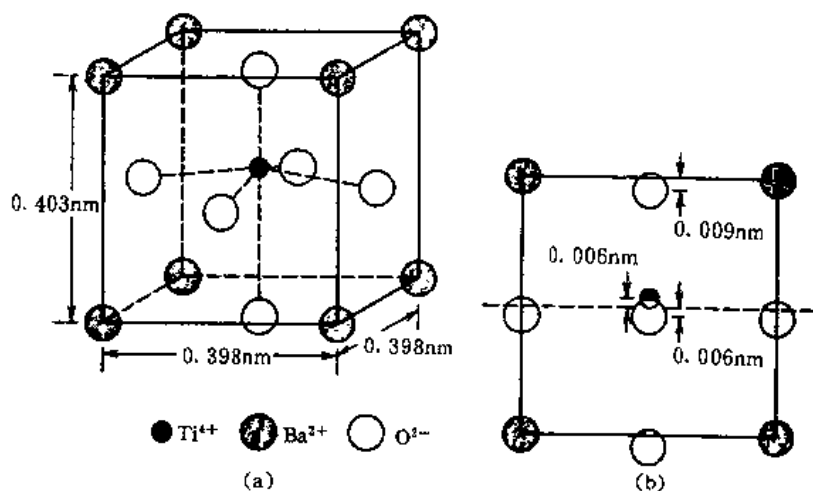


图 10.33 低于 120 °C 时钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )的晶胞结构

(a) 立体图; (b) 侧视图

铁电材料具有很高的介电常数,例如  $\text{BaTiO}_3$  在室温下相对介电常数可达 5 000。用这类材料制造电容器时,体积可很小。另外还可以利用铁电性和反铁电性的相互转变,制造高压大功率储能元件。

## § 10.6 超导体

大多数高纯度金属冷却到 0K 附近时,电阻逐渐减小到一个表征该金属特性的微小值。也有一些材料在很低的温度下电阻突然从某个值降到零,再进一步降温时,电阻仍保持为零。具有这种性质的材料称为超导体。普通金属和超导体的典型电阻—温度曲线如图 10.34 所示。超导体的电阻变为零的温度称为临界温度  $T_c$ 。

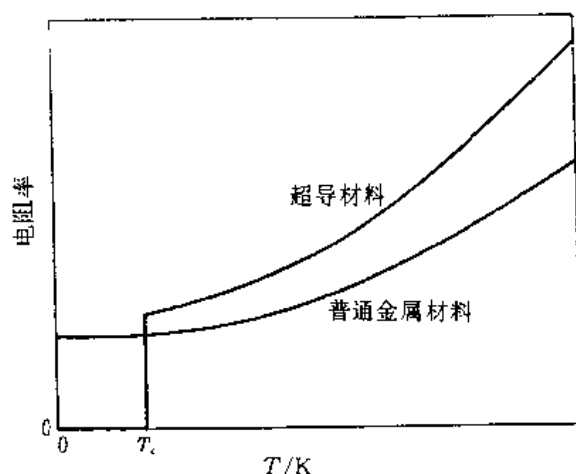


图 10.34 普通金属材料和超导材料的电阻—温度曲线示意图

### 1. 超导材料的发展

自 1911 年荷兰的 H. K. Onnes 发现汞的超导性以来,业已发现了 20 多种金属、合金和金属间化合物具有超导性,如铅、锡、汞、铌、钛、铌锡、铌锆等。不过这些超导材料的临界温度都很低,约为 4K~23.2K。其中铌三锡( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ )、钒三镓( $\text{V}_3\text{Ga}$ )、铌三铝( $\text{Nb}_3\text{Al}$ )等化合物的  $T_c$  达到 23K 以上。但直到 1986 年以前漫长的 74 年中,平均每年  $T_c$  才增长 0.5K。1986 年 4 月瑞士的 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 宣布一种镧、钡、铜三元氧化物进入超导态的开始温度为 35K。1987 年 2 月 16 日美籍华裔教授朱经武报告, Y-Ba-Cu-O 系统在 80K~93K 温区可获得稳定的超导转变,首次实现了在液氮沸点(77K)以上的超导转变。我国科学家赵忠贤在 1987 年 2 月 19 日也获得了 93K 的 Y-Ba-Cu-O 超导体。1988 年美国科学家发现了  $T_c$  为 110K 的 Bi-Si-Ca-Cu-O 和  $T_c$  为 125K 的 Ti-Ba-Ca-Cu-O 超导体。目前关于高  $T_c$  超导体的研究有以下四个方面:(1) 更高的  $T_c$  体系的探索;(2) 高  $T_c$  超导机制研究;(3) 高  $T_c$  超导体物理性能的测定和研究;(4) 高  $T_c$  超导体材料的制备与成材加工工艺研究。

### 2. 超导体的宏观性质

#### (1) 零电阻及其临界转变温度 $T_c$

若在超导体环路内感生一电流,然后在很长时间后观察电流的降低,发现其降低程度可表示为

$$I_t = I_0 e^{-\left(\frac{R}{L}\right)^2} \quad (10.46)$$

式中,  $R$  为环路电阻值,  $L$  为环路自感,  $I_0$  为观察时间内感生的电流。若  $R < 10^{-26} \Omega \cdot \text{cm}$ , 则视为零电阻。物质由正常导电态转变为超导态的温度为临界转变温度。

### (2) 完全抗磁性和临界磁场强度

完全抗磁性是指超导体处于外界磁场中时, 能够排斥外磁场, 使磁力线无法穿透, 超导体内的磁通为零, 这种性质称为迈斯纳效应 (Meissner effect), 即超导体的完全抗磁性。由于这种抗磁性, 当超导体处在外磁场中时, 在它表面会形成屏蔽电流。若磁场强度增加, 屏蔽电流密度也会增加。当屏蔽电流密度增加到  $J_C$  后, 超导体便会被破坏而恢复到正常导电态。此时的磁场强度称为临界磁场强度。电流密度  $J_C$  称为临界电流密度。

当我们评价超导体性能时, 总是希望超导体转变温度高些, 临界磁场强度强一些, 可输入的临界电流密度大一些。特别是最后一点, 因为只有临界电流密度高才能使超导体在工业强电上有应用的可能。据报导, 1990 年, 我国有色金属研究院已做到 Y—Ba—Cu—O 系统在磁感应强度为 7T 时, 临界电流密度达 23 800 A/cm<sup>2</sup>。

### 3. 超导体的应用

液氮冷却的超导体 Nb—Ti 系统和金属间化合物 Nb<sub>3</sub>Sn 已具有中等工业规模开发, 它们主要用于制造高磁场超导磁体, 这些磁体可用于:

- (1) 医用核磁共振成像系统;
- (2) 实验物理用粒子加速器;
- (3) 舰、船用推进发动机;
- (4) 电站发动机;
- (5) 磁悬浮列车;
- (6) 核聚变和磁流体发电系统;
- (7) 电能储存系统;
- (8) 电源变压器。

上述各项中的前两项已经实现市场应用, 后几项也证明可行。液氮温度用超导体的发现, 大大降低了超导体应用成本, 使其应用前景更加光明。

超导体的另一个实际应用是制作高灵敏度的电子器件。1962 年 Cambridge 大学 Josephson 博士预言, 超导体中的“库珀电子对”可以以隧道效应穿过两个弱连结(薄的绝缘位垒)的超导体(见图 10.35)。后来实验证实了这个预言, 并把这个量子现象称为 Josephson 效应。它是很多超导器件的理论基础, 并为超导技术的开发提供了新天地。目前应用这一效应

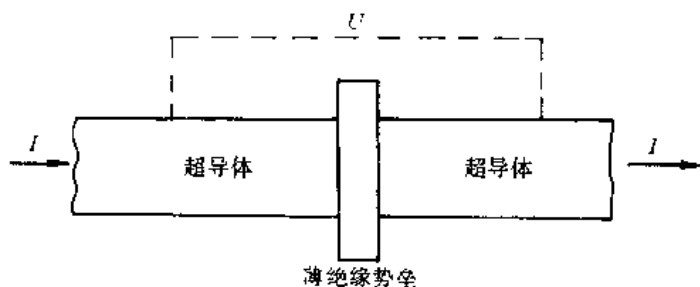


图 10.35 约瑟夫森结

开发成功的电子仪器是超导量子干涉仪(SQUID)。它可用于地球物理勘探、航空探潜等,灵敏度极高,理论上可以探测  $10^{-15}\text{T}$  的磁通量密度变化。

超导体还可以用于研制超小型计算机(称为约瑟夫森高速计算机)。利用超导抗磁性还可以进行废水净化、去除毒物;在医药方面可以从血浆中分离红血球研究抑制和杀死癌细胞。但是在实现应用之前需要切实解决一些重大问题。

## 习 题

1. 写出下列物理量的量纲:(1)电阻率;(2)电导率;(3)迁移率;(4)禁带宽度;(5)极化率;(6)相对介电常数;(7)介质损耗;(8)介电强度。
2. 叙述下列概念:(1)本征半导体与非本征半导体;(2)施主杂质与受主杂质;(3)饱和区和耗尽区;(4)体积电阻率和表面电阻率;(5)介电常数、介电损耗和介电强度;(6)超导性、铁电性和压电性;(7)居里温度。
3. 试述导体、半导体和绝缘体的电子能带结构区别。
4. 在什么温度银导线的电阻率与  $20^\circ\text{C}$  铜导线的电阻率相等(参考表 10.1)?
5. 写出 Matthiessen 定律的表达式。举例说明温度、杂质和形变量对金属导体电阻率的影响。
6. 试根据表 10.2 计算在  $300\text{K}$  下半导体硅和锗中的电子浓度。
7. 已知硅和锗在  $300\text{K}$  的电阻率分别为  $2.3 \times 10^3 \mu\Omega \cdot \text{m}$  和  $0.46 \mu\Omega \cdot \text{m}$ , 试分别计算硅和锗在  $250^\circ\text{C}$  的电导率。
8. 在硅片上沉积  $10^{22}$  个/ $\text{m}^3$  的磷原子, 试计算该非本征半导体在  $300\text{K}$  的电导率。
9. 为了使在硅片中掺杂磷的  $n$  型半导体在  $300\text{K}$  的电阻率为  $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ , 磷的浓度应该是多少?
10. 为什么金属材料的电阻率随温度的升高而增加, 半导体和绝缘体材料的电阻率却随温度的升高而下降? 为什么非本征半导体的电阻率对温度的依赖性比本征半导体的电阻率对温度的依赖性小? 当温度足够高时, 为什么非本征半导体的电导率与本征基材的电导率趋于一致?
11. 试述半导体掺杂工艺的两种基本方法。
12. 用如图 10.36 所示的装置测定绝缘体材料的体积电阻率和表面电阻率。当电键与 1 接通时, 测得电路中的电流为  $10^{-6}\text{A}$ , 当电键与 2 接通时, 测得电路中的电流为  $10^{-6}\text{A}$ , 试计算被测试样的体积电阻率和表面电阻率。
13. 试述介电材料在电场中的极化机理, 写出介电常数与极化强度之间的关系。
14. 分别画出由非极性分子和极性分子组成的介电材料的相对介电常数与电场频率的关系曲线, 指出不同频率范围内的极化机理。
15. 在下列高聚物材料中, 哪些有可能利用高频模塑法加工成型? (1)酚醛树脂; (2)聚乙烯; (3)聚苯乙烯; (4)聚氯乙烯。
16. 介质电容器中的介质材料和雷达罩中的透波材料所要求的介电常数和介电损耗有什么异同?
17. 试述超导体三个基本性能指标的意义。
18. 试述图 10.20 制作 NMOSFET 器件的工艺实施方案。

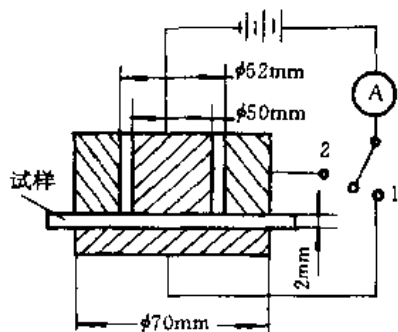


图 10.36 电阻率测定装置示意图

## 参 考 文 献

- [1] William D C Jr. . Materials Science and Engineering, An Introduction. John Wiley & Sons, Inc. , 1985
- [2] William F S. Principles of Materials Science & Engineering, McGraw - Hill Book Co. , 1986
- [3] 田蔚, 李秀臣, 刘正堂. 金属物理性能. 北京: 航空工业出版社, 1994
- [4] 中国科学技术大学高分子物理教研室编著. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981
- [5] 兰立文主编. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1985
- [6] Praveen C. 科学 (Scientific American 中译本), 第二期, 1987 (59)
- [7] National Research Council. Materials Science and Engineering For the 1990s. National Academy Press, Washington, D. C, 1989
- [8] Bernhard H D. Electronic Materials Chemistry. Marcel Dekker, Inc. , 1996
- [9] Rudden M N and Wilson. J Elements of Solid State Physics, John Wiley & Sons Ltd, 1980
- [10] 吴百诗. 大学物理. 西安: 西安交通大学出版社, 1994
- [11] 关振铎等. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992
- [12] Solomon Masikant. Optical Materials. Marcel Dekker, Inc. , 1985
- [13] Lovell M C, Avery A J, et al. . Physical Properties of Materials. Van Nostrand Reinhold Company, 1976
- [14] 田蔚. 功能材料. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1995
- [15] 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994
- [16] Donald R Askeland. The Science & Engineering of Materials, Third S. I. Edition, Chapman & Hall, 1996
- [17] 周东祥, 潘晓光. 电子材料元件测试技术. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- [18] 上村欣一等. 热电半导体とその应用. 日刊工业新闻社, 1988

## 第十一章 材料的磁性质

物质的磁性有抗磁性、顺磁性、铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性之分。工业上应用的主要是铁磁性和亚铁磁性材料。根据磁性材料在外磁场作用下的性能特点,又有软磁和硬磁材料之分。本章以原子磁矩的起源、它们在晶格中的排列方式以及它们在外磁场作用下的运动为主线,解释材料的各类磁性与结构的关系,并讨论表征材料磁性的各项基本性能指标,如磁导率、饱和磁化强度、剩磁和矫顽力等的物理意义。

### § 11.1 几个基本概念

在描述材料的磁性时,经常用到下列几个基本概念,在此首先复习一下。

#### 1. 磁 矩

“磁”来源于“电”。由物理学可知,一环形电流周围的磁场,犹如一条形磁铁的磁场,其方向符合右螺旋法则,见图 11.1。磁矩定义为:

$$m = ISn \quad (11.1)$$

式中: $m$  为载流线圈的磁矩, $n$  为线圈平面的法线方向上的单位矢量, $S$  为线圈的面积, $I$  为线圈通过的电流。业已证明,在磁性材料中存在磁矩。磁矩可以看作由北极和南极组成的小磁棒,其方向由南指北,如图 11.2 所示。磁矩在磁场中受到磁场对它的力矩作用时,将沿磁场方向取向,以降低系统静磁能。

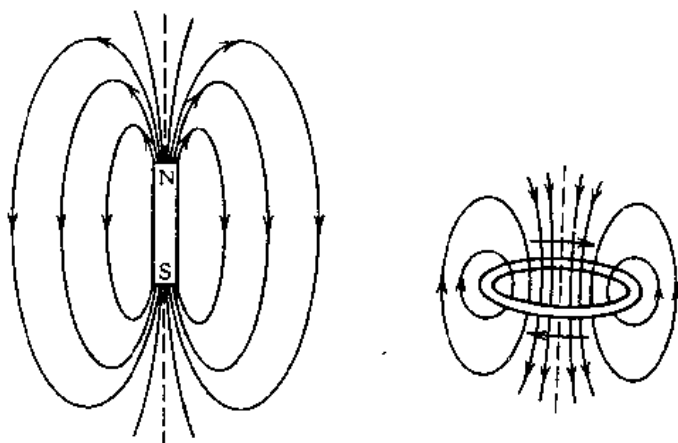


图 11.1 环形电流和条形磁铁周围的磁场示意图

#### 2. 磁场强度、磁感应强度、磁化强度及其关系

磁场强度  $H$ : 如果磁场是由长度为  $l$ , 电流为  $I$  的圆柱状线圈( $N$  匝)产生的(见图 11.3), 则

$$H = \frac{NI}{l} \quad (11.2)$$



$H$  的单位为  $A/m$ 。

磁感应强度  $B$ ：表示材料在外磁场  $H$  的作用下在材料内部的磁通量密度。 $B$  的单位为  $T$  或  $Wb/m^2$ 。

$B$  和  $H$  都是磁场向量, 不仅有大小, 而且有方向。

磁场强度和磁感应强度的关系为

$$B = \mu H \quad (11.3)$$

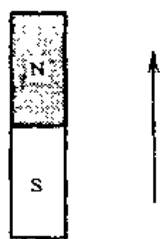


图 11.2 磁矩示意图

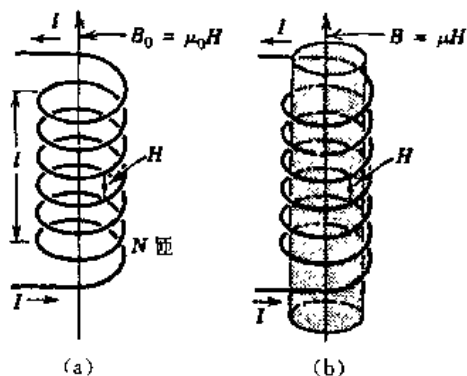


图 11.3 通电线圈产生的磁场强度

(a) 在真空中产生的磁感应强度;

(b) 在固体介质中产生的磁感应强度

式中,  $\mu$  为磁导率, 是材料的特性常数, 表示材料在单位磁场强度的外磁场作用下, 材料内部的磁通量密度 (见图 11.3(b))。  $\mu$  的单位为  $H/m$

在真空中 (见图 11.3(a)), 磁感应强度为

$$B_0 = \mu_0 H \quad (11.4)$$

式中,  $\mu_0$  为真空磁导率。它是一个普适常数, 其值为  $4\pi \times 10^{-7} H/m$ 。

描述固体材料磁性的参数有相对磁导率  $\mu_r$ 、磁化强度  $M$  和磁化率  $\chi$ 。它们的定义分别为:

相对磁导率  $\mu_r$  是材料的磁导率  $\mu$  与真空磁导率  $\mu_0$  之比:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (11.5)$$

$\mu_r$  为无量纲参数。

磁化强度  $M$  定义为

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (11.6)$$

即  $M$  为在外磁场  $H$  的作用下, 材料中因磁矩沿外场方向排列而使磁场强化的量度, 其值等于单位体积材料中感应的磁矩大小。  $M$  的大小与外磁场强度成正比:

$$M = \chi H \quad (11.7)$$

$\chi$  叫做磁化率, 也是无量纲参数。磁化率  $\chi$  与相对磁导率之间的关系为

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (11.8)$$

上述磁学量的单位, 目前经常用国际单位制和高斯单位制两种, 容易引起混淆, 为此在表 11.1 中列出了两种单位制中部分磁学量的换算关系。

表 11.1 两种单位制的换算关系

磁学量	国际单位制	高斯单位制	换算关系
磁场强度 $H$	安/米(A/m)	奥斯特	1 安/米 = $4\pi \times 10^{-3}$ 奥斯特
磁化强度 $M$	安/米(A/m)	高 斯	1 安/米 = $10^{-3}$ 高斯
磁感应强度 $B$	特[斯拉](T)(韦[伯]/米 <sup>2</sup> , Wb/m <sup>2</sup> )	高 斯	1 特[斯拉] = $10^4$ 高斯
磁化率 $\chi$	无量纲	无量纲	$\chi_{\text{国际}} = 4\pi\chi_{\text{高斯}}$
磁导率 $\mu$	亨[利]/米(H/m)	无量纲	$\mu_{\text{国际}} = \frac{1}{4\pi} 10^7 (\text{H/m}) \mu_{\text{高斯}}$

### 3. 磁矩的起源

材料的宏观磁性来源于原子磁矩。原子中每个电子都具有磁矩。产生磁矩的原因有两个：(1) 电子围绕原子核的轨道运动, 产生一个非常小的磁场, 形成一个沿旋转轴方向的轨道磁矩(见图 11.4(a)); (2) 每个电子本身自旋运动, 产生一个沿自旋轴方向的自旋磁矩(见图 11.4(b))。自旋磁矩有两个方向, 一个向上, 一个向下。因此, 可以将原子中每个电子都看作是一个小磁体。它具有永久的轨道磁矩和自旋磁矩。

最小的磁矩是玻尔(Bohr)磁子, 用  $\mu_B$  表示:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (11.9)$$

式中:  $e$  为电子电量;  $h$  为普朗克常量;  $m$  为电子质量。  $\mu_B$  的数值为  $9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。原子中每个电子的自旋磁矩为  $+\mu_B$  或  $-\mu_B$  (“+”号为自旋向上, “-”号为自旋向下)。轨道磁矩的大小为  $m_l \mu_B$ , 其中  $m_l$  为磁量子数。

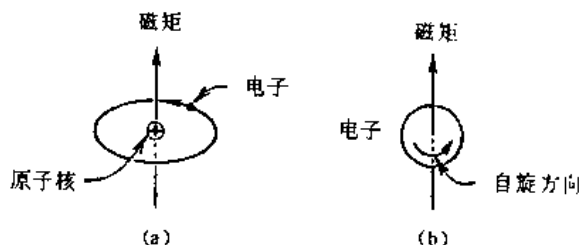


图 11.4 磁矩的起源

(a) 轨道磁矩; (b) 自旋磁矩

在原子中, 某些电子对的轨道磁矩相互抵消, 自旋磁矩也可能相互抵消。例如, 一个自旋向上的磁矩可以对消一个自旋向下的磁矩。所以一个原子的净磁矩是所有电子磁矩的相互作用的矢量和(注意不是简单的矢量相加)。该磁矩常称为原子(或离子)的本征(固有)磁矩。如果一个原子的电子壳层完全填满电子, 那么, 所有电子对的轨道磁矩和电子自旋磁矩将全部相互抵消, 因此, 由满电子壳层原子组成的物质不可能有原子固有磁矩。惰性气体(He, Ne 和 Ar 等)和某些离子就属于这一类。

物质的磁性可分为抗磁性、顺磁性、铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性。每一种材料至少表现出其中一种磁性, 这取决于材料的成分和结构。

## § 11.2 物质的各类磁性

### 1. 抗磁性和顺磁性

抗磁性是一种很弱的、非永久性的磁性,只有在外磁场存在时才能维持。它是由于外磁场使电子的轨道运动发生变化而引起的,所感应的磁矩很小,方向与外磁场相反,即磁化强度为很小的负值(见图 11.5)。因此相对磁导率  $\mu_r < 1$ ,磁化率为负值。这表示在抗磁体内部的磁感应强度  $B$  比真空中的小。抗磁体的磁化率约为  $-10^{-5}$  数量级。抗磁体在无磁场和有磁场条件下原子磁矩的变化如图 11.6(a) 所示。

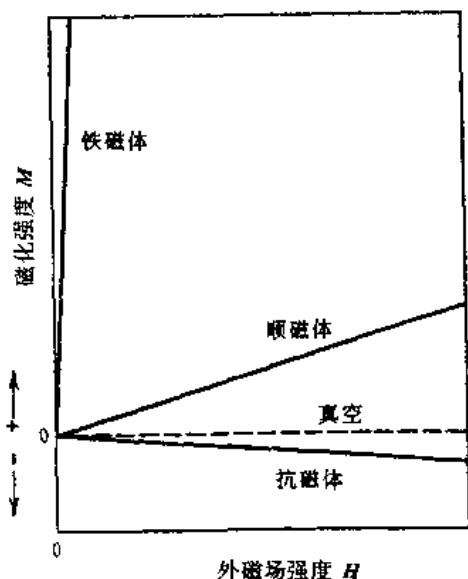


图 11.5 抗磁体、顺磁体和铁磁体的磁化强度  $M$  与外磁场强度  $H$  的关系曲线

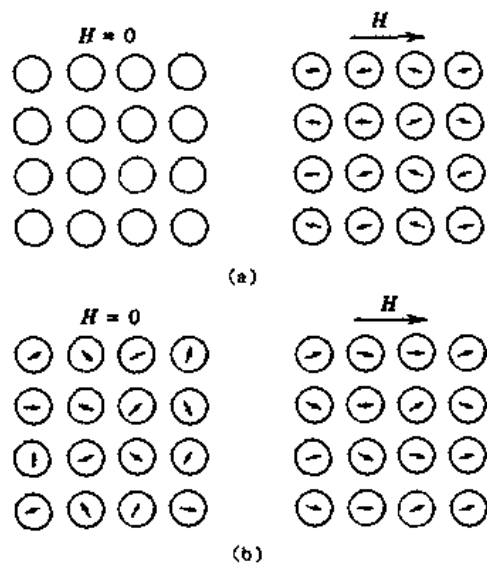


图 11.6 在无外磁场和有外磁场作用时的原子磁矩排列示意图

(a) 抗磁体; (b) 顺磁体

所有材料都有抗磁性,但因为它很弱,只有当其它类型的磁性完全消失时才能被观察到。这类抗磁性的材料在工业中没有找到应用。

有些固体的原子具有本征磁矩。这种材料在无外磁场作用时,材料中的原子磁矩无序排列,因此材料表现不出宏观磁性。而受外磁场作用时,原子磁矩能通过旋转沿外场方向择优取向(见图 11.6(b)),因而表现出宏观的磁性,这种磁性称为顺磁性。在顺磁材料中,原子磁矩沿外磁场方向排列,磁场强度获得增强,磁化强度为正值(见图 11.5),因而相对磁导率  $\mu_r > 1$ ,磁化率为正值。但磁化率也很小,只有  $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 。

抗磁体和顺磁体对于磁性材料应用来说都视为是无磁性的,因为它们只有在外磁场存在下才被磁化,且磁化率极小。

### 2. 铁磁性

有些金属材料在外磁场作用下产生很强的磁化强度,外磁场除去后仍保持相当大的永久磁性,这种磁性称为铁磁性。过渡金属铁、钴、镍和某些稀土金属如钆、铈、钆、铈、钆、铈等都具有铁磁性。铁磁性材料的磁化率可高达  $10^6$ ,因此  $M \gg H$ ,这时式(11.4)可改写为:

$$B \approx \mu_0 M \quad (11.10)$$

研究表明,材料是否具有铁磁性取决于以下两个因素:(1)原子是否具有由未成对电子的自旋磁矩贡献的净磁矩(本征磁矩);(2)原子在晶格中的排列方式。

铁、钴、镍等过渡元素都具有未成对的 3d 电子。如图 11.7 所示,它们分别具有 4 个、3 个

原子	3d 电子	4s 电子	净磁矩( $\mu_B$ )
Cr		1	5
Mn		2	5
Fe		2	4
Co		2	3
Ni		2	2
Cu		1	0

图 11.7 几个过渡元素原子的净磁矩示意图

和 2 个未成对的 3d 电子,因此分别具有  $4\mu_B$ 、 $3\mu_B$  和  $2\mu_B$  的净磁矩。同时,铁、钴、镍金属在室温下具有自发磁化的倾向,形成相邻原子的磁矩都向一个方向排列的小区域,称为磁畴(见图 11.8)。当材料中无数个磁畴无序取向时,材料总的磁化强度为零。但当材料受外磁场作用时,磁畴能沿磁场方向有序取向,从而表现出强大的磁化强度。研究表明,材料是否具有自发磁化形成磁畴的倾向与晶格中原子间距与它的 3d 轨道直径之比有关。比值在 1.4~2.7 之间的材料,如铁、钴、镍等有形成磁畴的倾向,是铁磁性材料。比值在 1.4~2.7 之外的材料,如锰、铬等虽然也有未成对的 3d 电子贡献的净磁矩,但由于没有自发磁化形成磁畴的倾向,故成为非铁磁性材料。

稀土金属的磁性来源于未成对的 4f 电子的自旋磁矩。铁磁性材料所能达到的最大磁化强度叫做饱和磁化强度,用  $M_s$  表示。固体材料在 0K 时的饱和磁化强度是指材料中所有的磁矩完全顺外磁场方向排列时的磁化强度,等于每个原子的净磁矩与单位体积内原子数的乘积。

### 3. 反铁磁性和亚铁磁性

在有些非铁磁性材料中,相邻原子或离子的磁矩成反方向平行排列,结果总磁矩为零,这种性质叫反铁磁性。反铁磁性物质有某些金属如 Mn, Cr 等,某些陶瓷如 MnO, NiO, FeF<sub>2</sub> 等以及某些铁氧体如 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等。以氧化锰(MnO)为例,它是离子型陶瓷材料,由  $Mn^{2+}$  和  $O^{2-}$  离子组成。 $O^{2-}$  离子没有净磁矩,因为电子的自旋磁矩和轨道磁矩全都对消了。而  $Mn^{2+}$  离子有未成对 3d 电子贡献的净磁矩。在 MnO 晶体结构中,相邻  $Mn^{2+}$  离子的磁矩都成反向平行排列(见图 11.9),结果磁矩相互对消,整个固体材料的总磁矩为零。

亚铁磁性在宏观性能上与铁磁性类似,区别在于亚铁磁性材料的饱和磁化强度比铁磁性的低。下面以立方铁氧体为例说明亚铁磁性的本质。

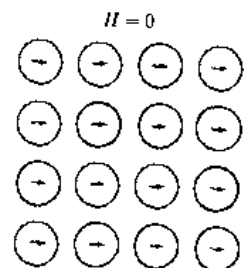


图 11.8 铁磁材料中磁畴内原子磁矩顺排示意图

立方铁氧体可以用化学式  $MFe_2O_4$  表示, 其中的  $M$  为某种金属元素。平常说的磁铁矿  $Fe_3O_4$  就是一种亚铁磁体。 $Fe_3O_4$  可以写成  $Fe^{2+}O^{2-}-(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ 。其中二价铁离子和三价铁离子的比例为 1:2。每个  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  都具有净自旋磁矩, 分别为  $4\mu_B$  和  $5\mu_B$ 。 $O^{2-}$  是无磁矩的。

立方铁氧体的晶体结构是反尖晶石结构(参见 § 3.3), 其中有两类位置可被铁离子占据: 一类是配位数为 4 的四面体间隙; 另一类是配位数为 6 的八面体间隙。在这种反尖晶石结构中, 三价铁离子的一半位于八面体间隙, 另一半位于四面体间隙; 而二价铁离子均位于八面体间隙。铁离子自旋磁矩的排列方向如图 11.10 和表 11.2 所示。由图可见, 所有位于八面体间隙的  $Fe^{3+}$  的自旋磁矩方向与位于四面体间隙的  $Fe^{3+}$  的自旋磁矩的方向正好相反, 因此所有  $Fe^{3+}$  的自旋磁矩完全相互抵消, 对固体材料的净磁矩没有贡献; 而所有的  $Fe^{2+}$  自旋磁矩排列方向相同, 故  $Fe^{2+}$  的总磁矩就是材料的净磁矩。可见, 亚铁磁体的饱和磁化强度应等于每个  $Fe^{2+}$  离子的自旋磁矩与单位体积内  $Fe^{2+}$  数目的乘积。

表 11.2  $Fe_3O_4$  中  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  自旋磁矩的分布

阳离子	八面体间隙	四面体间隙	净磁矩
$Fe^{3+}$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	0
$Fe^{2+}$	↑ ↑ ↑ ↑		↑ ↑ ↑ ↑

如果在上述晶体中, 用其它金属元素离子替代铁离子, 则可得到组成不同的立方铁氧体  $M^{2+}O^{2-}-(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ 。其中  $M$  可以是  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  之类的二价离子, 每一种离子具有不同值的自旋磁矩。适当调整组分比例, 可制备一系列磁性不同的铁氧体, 如镍铁氧体分子式为  $NiFe_2O_4$ 。此外还可制备含有两种二价金属离子的混合铁氧体, 如  $(Mn, Mg)Fe_2O_4$ , 其中  $Mn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的比例是可变的。

除立方铁氧体外, 还有一些六方铁氧体和石榴石型铁氧体也属于亚铁磁体。六方铁氧体的晶体结构与反尖晶石类似, 但是六方对称。这类材料可用化学式  $AB_{12}O_{19}$  表示。其中  $A$  是钡、铅和锶之类的二价金属离子,  $B$  是铝、镓、铬或铁一类的三价金属离子。最普通的六方铁氧体是  $PbFe_{12}O_{19}$  和  $BaFe_{12}O_{19}$ 。石榴石型铁氧体也属立方结构, 但结构比较复杂, 其化学一般式可写为  $M_3Fe_5O_{12}$ , 其中  $M$  代表稀土离子, 如钐、铕、钆或铈等。亚铁磁性材料的饱和磁化强度没有铁磁体的那样高, 而且电阻率比较大, 具有半导体性质, 因此又称磁性半导体, 适合用作要求电导率低的磁性元件。为区别三种铁氧体的异同, 特将它们的主要特点列表于 11.3 中。

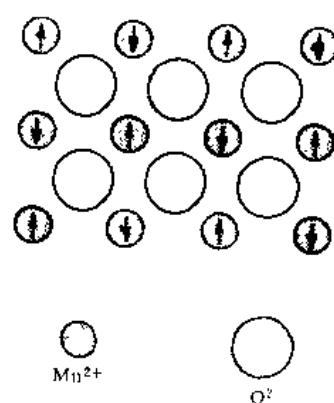


图 11.9 反铁磁体  $MnO$  中自旋磁矩反向平行排列示意图

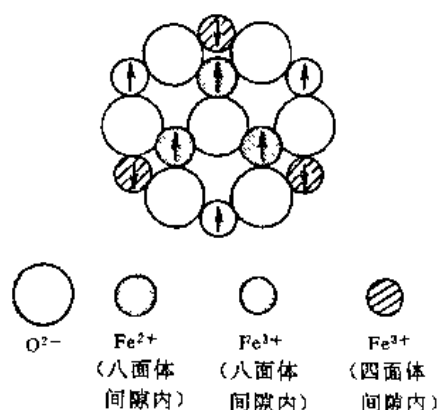


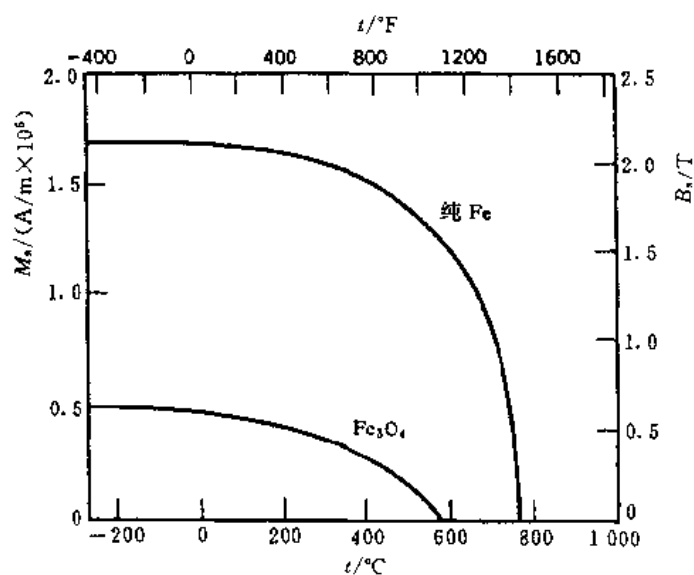
图 11.10  $Fe_3O_4$  中  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  自旋磁矩排列示意图

表 11.3 三种晶型铁氧体综合比较

类 别		尖晶石型	磁铅石型	石榴石型
晶 系		立方晶系	六方晶系	立方晶系
典型分子式		$\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	$\text{Me}^{2+}\text{Fe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$	$\text{Me}_3^{3+}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
实 例		$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
离子分布		8a(四面体) 16d(八面体) 72 个缺位	4a(四面体) 18d(八面体) 2c(六面体) 有缺位	24a(四面体) 16d(八面体) 24c(12 面体) 没有缺位
晶格常数 (nm)	a	0.82~0.87	0.58~0.60	0.227~1.288
	c	0.82~0.87	2.30~8.41	1.227~1.288
相对分子质量		200~298	1112~3622	
密度(g/cm <sup>3</sup> )		4.5~5.8	5.28~5.39	5.169~7.148
主要用途		软 磁	硬磁及其高频软磁	微波器件

### § 11.3 温度对铁磁性的影响

对铁磁体和亚铁磁体来说,不管是否有外磁场存在,温度升高总是有利于原子热运动,使磁矩排列趋于混乱,从而导致铁磁体和亚铁磁体的饱和磁化强度减小。这两种材料的饱和磁化强度在 0K 时最大,随着温度的升高,逐渐减小。达到某一温度时,饱和磁化强度减小到零。这一特征温度称为居里温度  $T_C$ 。铁和磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的饱和磁化强度与温度的关系如图 11.11

图 11.11 铁 Fe 和磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的饱和磁化强度与温度的关系

所示。在居里温度  $T_C$ , 自旋磁矩之间的耦合力完全破坏了, 所以当  $T > T_C$  时, 铁磁体和亚铁磁体都转变为顺磁体。不同磁性材料的居里温度是不同的。铁、钴、镍和磁铁矿的居里温度分别为  $768^\circ\text{C}$ 、 $1120^\circ\text{C}$ 、 $335^\circ\text{C}$  和  $585^\circ\text{C}$ 。

## § 11.4 磁化与退磁化

任何铁磁体和亚铁磁体, 在温度低于居里温度  $T_C$  时, 都是由磁畴组成的。磁畴是自发磁化到饱和(即其中的磁矩均朝一个方向排列)的小区域(见图 11.12)。相邻磁畴之间的界线叫磁畴壁。磁畴壁是一个有一定厚度的过渡层, 在过渡层中磁矩方向逐渐改变(见图 11.13)。通常磁畴的线尺寸约为  $0.1 \sim 0.01\text{ cm}$ 。对于一个多晶体来说, 可能其中的每一个晶粒都是由一个以上的磁畴组成的, 因此一块宏观的样品包含许许多多多个磁畴。每一个磁畴都有特定的磁化方向, 整块样品的磁化强度则是所有磁畴磁化强度的向量和。在一块不经外磁场磁化的样品中, 磁畴的取向是无序的, 故磁畴的向量之和为零, 因此, 整块磁体对外不显示磁性。

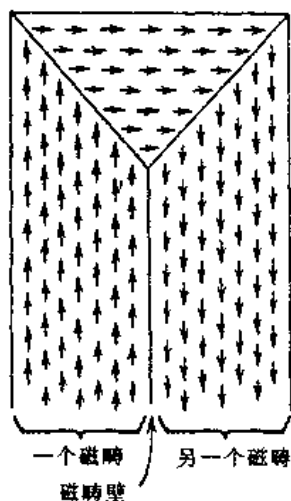


图 11.12 铁磁体或亚铁磁体中的磁畴示意图

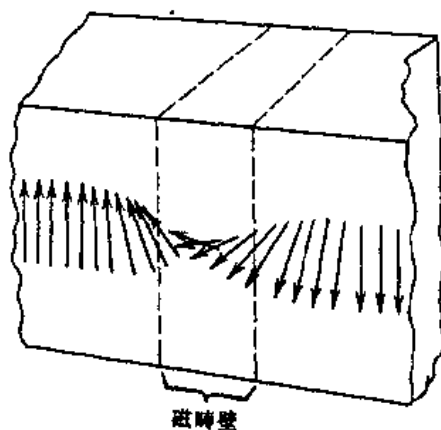


图 11.13 磁畴壁中磁矩方向逐渐变化的示意图

铁磁体和亚铁磁体在外磁场作用下磁化时, 磁化强度  $M$  与磁场强度  $H$  间不是简单的线性比例关系。假设样品在一开始已经退磁化, 那么磁化强度  $M$  随  $H$  的变化将如图 11.14 所示。曲线自原点开始,  $H$  增加时,  $M$  也增加。一开始  $M$  的增加比较缓慢, 后来增加较快, 但最后达到平衡值  $M_s$ 。如果纵坐标改为磁感应强度  $B$ , 则对应于饱和磁化强度  $M_s$  的磁感应强度值称为饱和磁感应强度, 以  $B_s$  表示。从式(11.3)可知, 磁导率  $\mu$  是  $B-H$  曲线上的斜率。从图 11.14 可以看出磁导率随  $H$  的变化。在  $B-H$  曲线上, 当  $H \rightarrow 0$  时的斜率称为初始磁导率  $\mu_i$ , 它是磁性材料的重要性能指标之一。

铁磁体和亚铁磁体磁化过程的本质是磁畴结构的变化过程。图 11.14 中给出了  $B-H$  曲线上某些点所对应的磁畴结构图。一开始, 在已经退磁化的样品中磁畴的取向是无序的, 因此无净磁化强度或净磁感应强度。施加外磁场之后, 那些磁矩顺排方向与外磁场方向基本一致的磁畴长大, 而其它方向的磁畴减小。随着磁场强度的增加, 这一过程不断地进行, 直到整个样品变成单畴。继续增大外磁场时, 该单畴通过转动达到与外磁场方向完全一致, 这时样品

就达到了饱和磁化。

如果将样品磁化到饱和点之后,慢慢地减小  $H$ , 则  $B$  也减小。这个过程叫退磁化过程。此时  $B$  的变化并不是按磁化曲线的原路程退回, 而是按另一条曲线, 即按图 11.15 中 SR 段曲线变化。当  $H$  减小到零时,  $B = B_r$ , 称为剩余磁感应强度(简称剩磁), 表示材料在无外磁场时仍保持了一定程度的磁化。如果要使  $B = 0$ , 则必须加上--反向磁场  $H_c$ ,  $H_c$  称为矫顽力。从这里可以看出, 退磁过程中  $B$  的变化落后于  $H$  的变化。这种现象称为磁滞现象, 其本质是磁畴壁在运动中受到阻力。

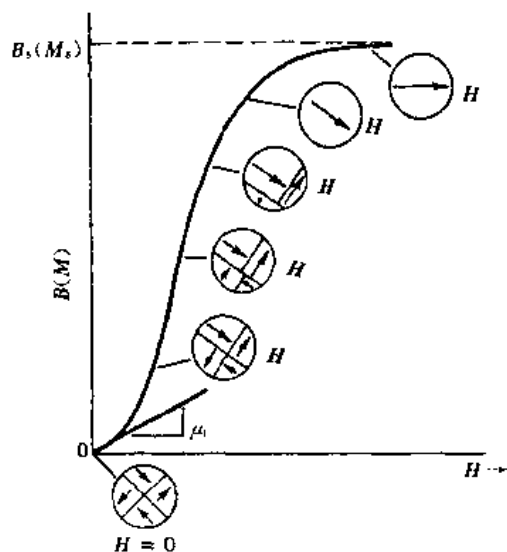


图 11.14 铁磁体和亚铁磁体磁化过程中的  $B-H$  曲线以及对应的磁畴结构

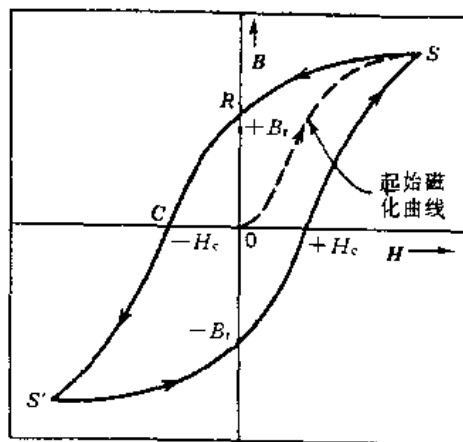


图 11.15 铁磁体和亚铁磁体的磁化曲线、退磁曲线和磁滞回线

当反向  $H$  继续增加时, 最后又可以达到反向饱和点。如再沿正方向增加  $H$ , 则又通过另一条途径达到正向饱和点。可见在交变磁场的每一周期内,  $B-H$  曲线构成一个封闭回路, 这个回路曲线称为磁滞回线。磁滞回线所包围的面积表征磁化一周时以热的形式所消耗的功( $J/m^3$ )。描述磁滞的另一个物理量是最大的磁能积  $(BH)_{\max}$ , 它是磁滞回线在第二象限内磁感应强度和磁场强度乘积的最大值。

图 11.15 中的  $B-H$  曲线是代表达到饱和磁化的磁滞回线。实际上未必一定要磁化到饱和后才改变外磁场方向。在图 11.16 中, 封闭曲线 NP 是未达到饱和时的磁滞回线。此外, 也可以在将材料磁化到任何一点时开始改变外磁场的方向, 产生其它形式的磁滞回线, 如图 11.16 中的封闭曲线 LM。如果要将已磁化的铁磁体或亚铁磁体去磁, 有效方法之一是使之经受一个振幅逐渐减小的交变磁场的作用。

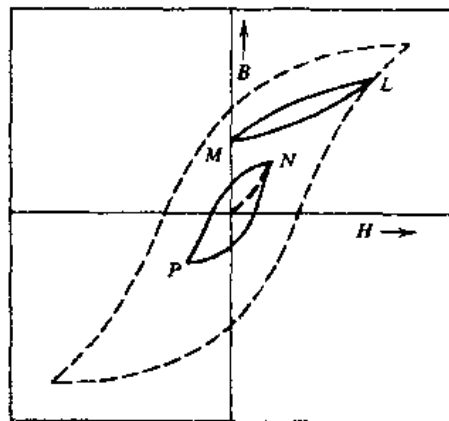


图 11.16 不同形式的磁滞回线



## § 11.5 磁性材料

磁性材料(铁磁体和亚铁磁体)按磁滞特性可粗略地分类为软磁材料和硬磁材料两类。

### 1. 软磁材料

软磁材料的特性是具有较高的磁导率,较高的饱和磁感应强度,较小的矫顽力和较低的磁滞损耗。这种材料在磁场作用下非常容易磁化,而取消磁场后又很容易退磁化,磁滞回线很窄(见图 11.17)。

软磁材料主要用于制造磁导体,例如,变压器、继电器的磁芯(铁芯)、电动机转子和定子、磁路中的连接元件、磁极头、磁屏材料、感应圈铁芯、电子计算机开关元件和存储元件等。

软磁材料的矫顽力很小,典型值  $H_c \approx 1 \text{ A/m}$ 。矫顽力小意味着当磁场的方向和大小发生变化时,磁畴壁很容易运动。已经知道材料中的非磁相颗粒和空洞之类的缺陷会限制磁畴壁的运动。因此软磁材料中这一类缺陷应尽量减少。

此外,还要求软磁材料的电阻率比较高。因为使用中除上述磁滞能量损失之外,还可能因磁场变化在磁性材料中产生电流(涡流)而造成能量损失。为了尽量减少后一种能量损失,要求磁性材料的电阻率较高,因此常用固溶体合金(如铁—硅、铁—镍合金)和陶瓷铁氧体作软磁材料。

1973 年非晶态合金带首次商品化,其后非晶态磁性合金的性能有较大发展。它的主要特点是在较高频率下应用时损耗小。但应注意非晶态合金磁性材料的温度稳定性。这种材料一旦有晶态出现,磁性急剧恶化(矫顽力增加,磁导率下降,铁损增加)。

表 11.4 列出了几种软磁材料的性能。

表 11.4 几种常用软磁材料的性能

材 料	组成/(%)	初始相对磁导率 $\mu_i$	$B_s/\text{T}$	每周的磁滞损耗/( $\text{J/m}^3$ )	$\rho/(\Omega \cdot \text{m})$
工业纯铁	99.95Fe	150	2.14	270	$1.0 \times 10^{-7}$
铁—硅合金(定向)	97Fe, 3Si	1 400	2.01	40	$4.7 \times 10^{-7}$
45 坡莫合金	55Fe, 45Ni	2 500	1.6	120	$4.5 \times 10^{-7}$
超耐热不锈钢	75Ni, 15Fe, 5Mo, 0.5Mn	75 000	0.80	—	$6.0 \times 10^{-7}$
立方铁氧体(A)	48MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 52ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 400	0.33	~40	2 000
立方铁氧体(B)	36NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 64ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	650	0.36	~35	$10^7$
铁基非晶态合金	Fe <sub>67</sub> Co <sub>18</sub> B <sub>14</sub> Si	—	1.80	60Hz, 1.4T 0.55W/kg	$130 \times 10^8$

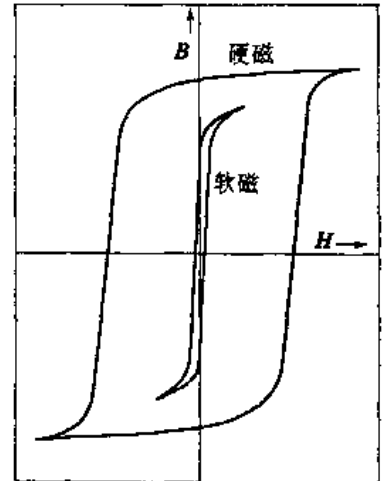


图 11.17 软磁材料和硬磁材料的磁滞回线

续表 11.4

材 料	组成/(%)	初始相对 磁导率 $\mu_i$	$B_s/T$	每周的磁滞 损耗/(J/m <sup>3</sup> )	$\rho/(\Omega \cdot m)$
铁镍基非晶态合金	$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	—	0.88	20kHz, 0.2T 200mW/cm <sup>3</sup>	$160 \times 10^8$
Co 基非晶态合金	$Co_{67}Ni_{13}Fe_4Mo_2B_{12}Si_{12}$	—	0.72	20kHz, 0.2T 43mW/cm <sup>3</sup>	$135 \times 10^8$

## 2. 硬磁材料

硬磁材料又称永磁材料,是指那些难于磁化,又难于退磁的材料。它具有较大的矫顽力,典型值  $H_C = 10^4 \sim 10^6 A/m$ ,剩磁也高,磁滞回线又宽又高,具有较高的最大磁能积  $(BH)_{max}$ 。硬磁材料主要用于制造各种永磁体,以便提供磁场空间。可用于各类电表和电话、录音机、电视机中以及利用磁性牵引力的举重器、分料器和选矿器中。

如前所述,矫顽力的大小取决于磁畴壁在磁场方向上的移动和畴转是否容易。一切阻碍磁畴运动的结构因素都将提高矫顽力。大多数永久磁体都是铁磁体,钢和钨或铬的合金已得到广泛应用。因为钨和铬在合适的热处理条件下很容易和钢中的碳结合成钨和铬的碳化物沉淀颗粒,能有效地阻碍磁畴的运动。常用的硬磁材料还有铁镍铝钴系以及用粉末冶金方法制成的单畴微粒磁体等。在亚铁磁体中,最常用的硬磁材料是六方铁氧体。硬磁材料中的“新星”是铁基稀土永磁材料的钕铁硼三元磁性合金。稀土永磁材料含两大类,一类是钴基稀土永磁材料,主要代表是  $SmCo_5$  烧结永磁体和  $Sm_2Co_{17}$  多相沉淀硬化永磁材料。它们的缺点是脆,加工性稍差。另一类是钕铁硼(Nd-Fe-B)系合金,是1983年日本住友特殊株式会社佐川真人等用粉末冶金方法制成的,是目前工业用硬磁材料最大磁能积最高者。其主要缺点是温度稳定性和抗腐蚀性稍差。

各主要硬磁材料性能比较可参见表 11.5。

表 11.5 几种硬磁材料的基本性能

材 料	组成/(%)	$B_r/T$	$H_C/(A/m)$	$(BH)_{max}/(J/m^3)$	$T_C/^\circ C$	$\rho/(\Omega \cdot m)$
马氏体低碳钢	98.1Fe, 0.9C, 1Mn	0.95	4 000	1 600	—	—
钨钢	92.8Fe, 6W 0.5Cr, 0.7C	0.95	5 900	2 600	760	$3.0 \times 10^{-7}$
铜-镍-铁 永磁合金	20Fe, 20Ni 60Cu	0.54	44 000	12 000	410	$1.8 \times 10^{-7}$
烧结铝镍钴 永磁合金	34Fe, 7Al, 15Ni 35Co, 40Cu, 5Ti	0.76	123 000	36 000	860	—
铁钡氧化物 烧结永磁铁	$BaO - 6Fe_2O_3$	0.32	240 000	20 000	450	$\sim 10^4$

续表 11.5

材 料	组成/(%)	$B_r/T$	$H_c/(A/m)$	$(BH)_{\max}/(J/m^3)$	$T_c/^\circ C$	$\rho/(\Omega \cdot m)$
稀土钴永磁合金	$SmCo_5$	0.87	640	144 000	720	—
稀土铁基 永磁合金	$Nd_2Fe_{14}B$	1.48	684 600	407 600	310	—

## 习 题

1. 写出下列物理量的量纲: (1) 磁感应强度; (2) 磁化强度; (3) 磁导率和相对磁导率; (4) 磁化率; (5) 矫顽力; (6) 最大磁能积。
2. 叙述下列概念: (1) 自旋磁矩和轨道磁矩; (2) 抗磁性与顺磁性; (3) 铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性; (4) 磁畴与磁畴壁; (5) 剩磁与矫顽力; (6) 居里温度; (7) 饱和磁化强度; (8) 软磁性与硬磁性。
3. 铁磁性材料和稀土磁性材料的磁性来源有何异同之点?
4. 计算金属镍在 0K 的饱和磁化强度和饱和磁感应强度。已知金属镍的晶体结构为面心立方,  $a = 0.352 \text{ nm}$ 。
5. 计算下述铁氧体材料中每个晶胞的净磁矩: (1)  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ; (2)  $NiO \cdot Fe_2O_3$ ; (3)  $MnO \cdot Fe_2O_3$ ; (4)  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 。
6. 计算  $NiO \cdot Fe_2O_3$  ( $a = 0.834 \text{ nm}$ ) 在 0K 时的饱和磁化强度和饱和磁感应强度。
7. 叙述磁性材料在磁化和退磁过程中磁感应强度的变化和磁畴结构的变化情况。
8. 画出软磁材料和硬磁材料典型的  $B-H$  曲线, 在图上标出: (1) 起始磁导率; (2) 最大磁导率; (3) 饱和磁感应强度; (4) 剩磁; (5) 矫顽力。说明软磁材料和硬磁材料在性能上的主要差别。
9. 软磁材料和硬磁材料在结构上的主要区别是什么? 列举几种常用的软磁材料和硬磁材料。

## 参 考 文 献

- [1] 吴百诗. 大学物理(上册). 西安: 西安交通大学出版社, 1994
- [2] 田蔚, 李秀臣, 刘正堂. 金属物理性能. 北京: 航空工业出版社, 1994
- [3] William D C Jr. . Materials Science and Engineering, An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [4] William F. Principles of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Book Co., 1988
- [5] Donald R. The Science and Engineering of Materials. Chapman and Hall, 1996
- [6] 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994

## 第十二章 材料的热性质

金属、陶瓷和聚合物材料在热容、热膨胀和热传导等热学性质方面有着明显的差别。每种材料的热学性质又随温度的变化而变化,在特征温度附近,会发生急剧甚至不连续的变化。材料的热学性质是选材和工程设计的重要参数,也是热分析的基础。本章从热容、热膨胀和热传导的本质出发讨论这些性质与材料结构和温度的关系。

### § 12.1 热 容

#### 1. 热容的概念及其本质

热容定义为物质温度每升高 1 度所需的热量,其数学表达式为

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (12.1)$$

式中,  $dQ$  是所研究物质温度变化  $dT$  所需的热量。摩尔热容(符号为  $c_m$ )表示每摩尔物质的热容,单位为  $J/(mol \cdot K)$ ;比热容(简称比热,符号为  $c$ )是单位质量物质的热容,单位为  $J/(kg \cdot K)$ 。根据热容测定时的条件,又有比定容热容  $c_V$  和比定压热容  $c_p$  之分。 $c_V$  是在保持样品体积恒定的条件下测得的,  $c_p$  是在保持外压恒定的条件下测得的,  $c_p > c_V$ 。但对固体物质而言,在室温附近,  $c_p$  和  $c_V$  的差别很小。

固体物质吸收热量后,主要引起原子振动能量的增加和自由电子动能的增加,因此有

$$c_V = c_V^A + c_V^e \quad (12.2)$$

式中,  $c_V^A$  和  $c_V^e$  分别表示原子振动和自由电子动能对热容的贡献。不过在一般条件下  $c_V^e \ll c_V^A$ 。

经典理论通过计算原子热振动的能量,提出由单原子组成的晶体的摩尔热容都接近于  $3R$ ,即  $24.9 J/(mol \cdot K)$ 。这就是杜隆-珀替定律。因为每个原子具有 3 个振动自由度,每个自由度的能量为  $kT$  ( $k$  为玻耳兹曼常量,  $T$  为热力学温度)。因此一个由  $N_A$  ( $N_A$  为阿伏加德罗常量)个原子组成的晶体在温度  $T$  所具有的原子振动能量为  $3N_A kT$ 。根据热容的定义,可求得

$$c_{V,m}^A = \frac{d(3N_A kT)}{dT} = 3N_A k = 3R \approx 24.9 J/(mol \cdot K)$$

实验证明,在室温和更高温度下,许多金属(单原子晶体)材料的摩尔热容值的确接近于  $3R$ 。例如,铝、银、铅的摩尔比定容热容值分别为  $25.1 J/(mol \cdot K)$ ,  $24.3 J/(mol \cdot K)$  和  $25.9 J/(mol \cdot K)$ 。

经典理论还提出,由多原子分子组成的晶体,其摩尔热容为分子中各组成原子的摩尔热容之和,这就是关于化合物热容的柯普定律。

但在实验中也发现,在低温下热容并不是恒定值,而是随温度的下降而减小。实际固体材

料的热容随温度的变化如图 12.1 所示。

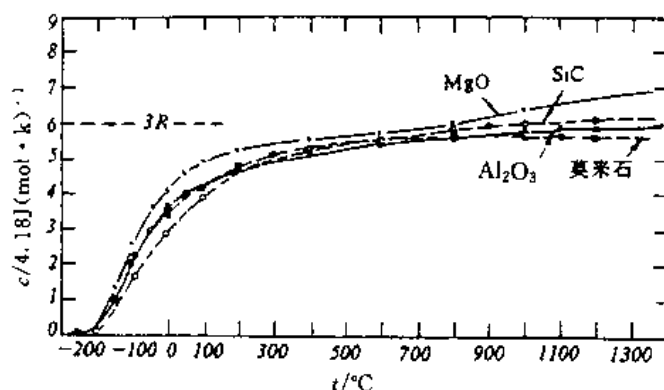


图 12.1 不同温度下某些陶瓷材料的热容

低温下热容减小的现象是经典理论所无法解释的,故产生了量子热容理论。

量子力学理论指出,由于原子之间的键合作用,相邻原子的振动是彼此相关的,因而产生如图 12.2 所示的振动波,称为晶格波。晶格波的能量是量子化的。晶格振动的能量量子称为声子。物质吸收热量引起原子振动能量的增加,本质上是热激发声子。因此从理论上计算固体物质的热容,最关键的是计算晶格波的能量。在各种理论中,与实验结果符合较好的德拜理论是在下列假设基础上进行计算的:

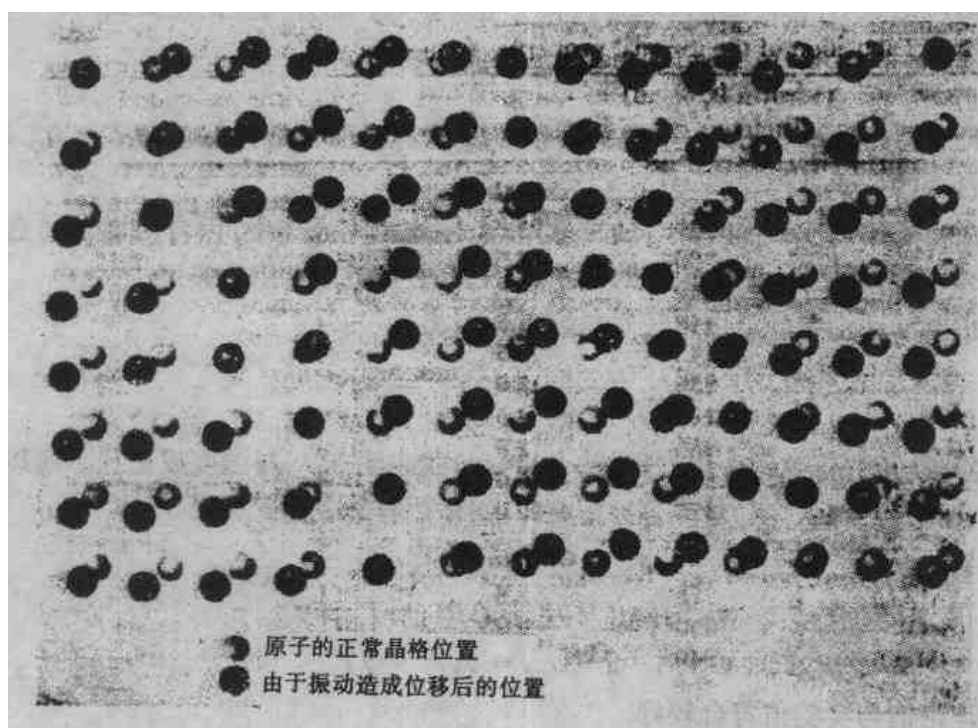


图 12.2 晶体中原子振动产生的晶格波示意图

(1) 认为晶体是连续介质; (2) 原子热振动能量是一系列频率不同的弹性晶格波的能量之叠加; (3) 声子数按频率的分布函数为

$$g(\nu) = \frac{12\pi\nu^2}{v_0^3} \quad (12.3)$$

式中,  $\nu$  表示频率;  $g(\nu)$  表示频率为  $\nu \rightarrow \nu + d\nu$  范围内的声子数;  $v_0$  表示与晶格波的纵波与横波速度有关的常数。

计算结果得到

$$c_{V,m}^A = 3N_A k f_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (12.4)$$

式中,  $\Theta_D$  称为德拜温度。  $f_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)$  称为德拜函数。德拜函数的特征如下:

$$\text{当 } T \gg \Theta_D \text{ 时} \quad f_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) = 1 \quad (12.5)$$

$$\text{当 } T \ll \Theta_D \text{ 时} \quad f_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) = \frac{4}{5} \pi^4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (12.6)$$

因此, 当  $T \gg \Theta_D$  时,

$$c_{V,m}^A = 3N_A k = 3R \quad (12.7)$$

与经典理论一致。但当  $T \ll \Theta_D$  时,

$$c_{V,m}^A = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = AT^3 \quad (12.8)$$

说明在低温下, 由原子振动贡献的热容与温度的三次方成正比。

由前面的讨论表明, 德拜温度  $\Theta_D$  是材料一重要参数。德拜温度的定义式为

$$\Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} \quad (12.9)$$

式中,  $h, k$  分别为普朗克常量和玻尔兹曼常量,  $\nu_{\max}$  是材料原子最大振动频率。  $\Theta_D$  是反映材料原子间结合力的一个物理量。

关于自由电子的动能增加对热容的贡献, 在半导体和绝缘体中, 因自由电子的数目很少, 可忽略不计; 而在金属中, 由于有大量的自由电子, 有必要考虑它们的作用。

量子自由电子理论计算自由电子对热容的贡献为

$$c_{V,m}^e = \frac{\pi^2}{2} R Z \frac{k}{E_f^0} T = \gamma T \quad (12.10)$$

式中,  $Z$  为金属原子的价数,  $E_f^0$  为费密能。(12.10)式表明  $c_{V,m}^e$  与温度成正比。所以, 当同时考虑原子振动和自由电子运动对热容的贡献时, 固体热容的表达式为

$$c_{V,m} = c_{V,m}^A + c_{V,m}^e$$

$$\text{在 } T \gg \Theta_D \text{ 时} \quad c_{V,m} = 3R + \gamma T \quad (12.11)$$

$$\text{在 } T \ll \Theta_D \text{ 时} \quad c_{V,m} = AT^3 + \gamma T \quad (12.12)$$

由此得到的理论值与实验值符合较好。

在金属、陶瓷和聚合物三大材料中, 由于金属多是单原子晶体, 陶瓷为多原子晶体, 聚合物是更多原子的分子晶体(某些是非晶态), 因此  $c_{V,m}^{\text{金属}} < c_{V,m}^{\text{陶瓷}} < c_{V,m}^{\text{聚合物}}$ , 而且即使以单位质量的物质温度升高 1 度所需的热量, 即比热容进行比较, 亦符合这个排列顺序(见表 12.1)。

## 2. 相变对热容的影响

根据热力学对相变的研究, 相变可分为一级相变和二级相变。

## (1) 一级相变

一级相变的形式很多,如纯金属的三态变化、同素异构转变、合金的共晶与包晶转变、固态的共析转变等。图 12.3(a) 给出了一级相变中焓和热容的变化。由图可见,在相变温度下,焓  $H$  发生突变,热容  $c_{p,m}$  为无限大。

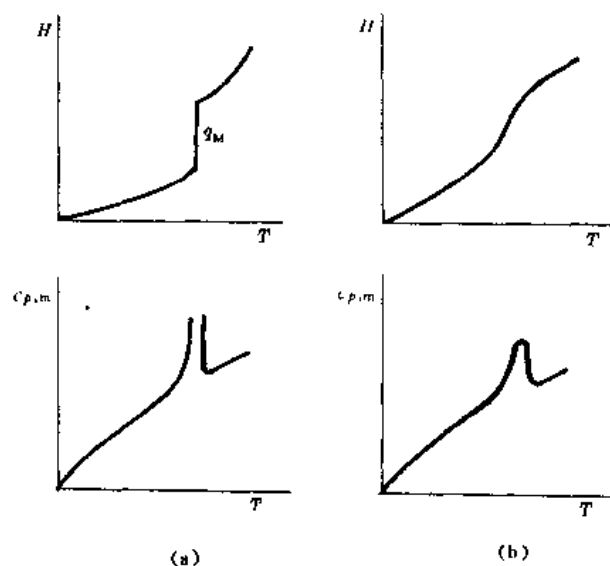


图 12.3 焓和热容随温度的变化示意图

(a) 一级相变; (b) 二级相变

金属熔化时,焓和热容随温度的变化如图 12.3(a) 所示,即金属吸收的热量随温度升高而逐渐增加,但在金属熔点( $T_M$ ),金属所吸收的热量陡然上升。这是因为在  $T_M$  时,金属的内部结构发生从点阵结构至无序结构的突变,因而需吸收额外的能量  $q_M$ 。由于相变发生在恒温恒压下,所以由热力学分析可知,当焓在  $T_M$  发生不连续突变时,该点对温度的微分值,即热容  $c_{p,m}$  达到无穷大。

表 12.1 各种材料的典型热性质

	材 料	$c_{p,m}$	$\alpha_1$	$k$	$L$
		(J/kg·K)	$[(^{\circ}\text{C})^{-1} \times 10^{-6}]$	[W/(m·K)]	$[(\text{V/K}^2) \times 10^{-2}]$
金 属	铝	900	23.6	247	2.24
	铜	386	16.5	398	2.27
	金	130	13.8	315	2.52
	铁	448	11.8	80.4	2.66
	镍	443	13.3	89.9	2.10
	银	235	19.0	428	2.32
	钨	142	4.5	178	3.21
	1025 钢	486	12.5	51.9	—
	316 不锈钢	502	16.0	16.3 <sup>a</sup>	—
	黄铜	375	20.0	120	—

续表 12.1

	材 料	$c_{p,m}$	$\alpha_1$	$k$	$L$
		(J/kg·K)	( $^{\circ}\text{C}$ ) $^{-1} \times 10^{-6}$	W/(m·K)	(V/K $^2$ ) $\times 10^{-2}$
陶 瓷	氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	775	8.8	30.1	—
	氧化铍( $\text{BeO}$ )	1 050 <sup>a</sup>	9.0 <sup>a</sup>	220 <sup>b</sup>	—
	氧化镁( $\text{MgO}$ )	940	13.5 <sup>a</sup>	37.7 <sup>b</sup>	—
	尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )	790	7.6 <sup>a</sup>	15.0 <sup>b</sup>	—
	熔融氧化硅( $\text{SiO}_2$ )	740	0.5 <sup>a</sup>	15.0 <sup>b</sup>	—
	钠钙玻璃	840	9.0 <sup>a</sup>	1.7 <sup>b</sup>	—
高 聚 物	聚乙烯	2 100	60~220	0.38	—
	聚丙烯	1 880	80~100	0.12	—
	聚苯乙烯	1 360	50~85	0.13	—
	聚四氟乙烯(Teflon)	1 050	100	0.25	—
	酚醛(电木)	1 650	68	0.15	—
	尼龙 66	1 670	80~90	0.24	—
	聚异戊二烯	—	220	0.14	—

a. 100  $^{\circ}\text{C}$  时测得的数据; b. 取 0~1 000  $^{\circ}\text{C}$  的平均值。

(2) 二级相变

这类转变大都是在一个温度区间内逐步完成的。由图 12.3(b)可以看出, 发生二级相变时, 其焓也会发生明显变化, 但不像一级相变时那样的突变; 其热容  $c_{p,m}$  在转变温度区间也有剧烈变化, 但为有限值。二级相变包括磁性转变、合金中部分有序无序转变(有的属于一级相变)和合金超导转变等。图 12.4 表示原始状态为有序固溶体的铁磁合金  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  加热时的热容变化。图中实线峰对应于有序无序转变, 虚线峰对应于磁性转变, 相应的转变温度都是二级相变点。

相变对热容的影响是材料研究中经常使用的热分析技术的分析基础。

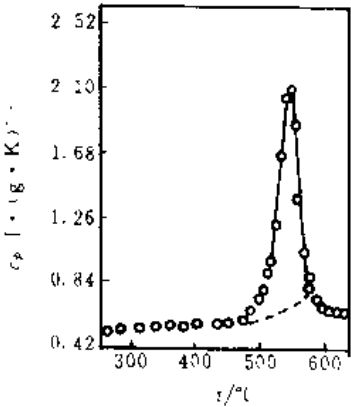


图 12.4 合金  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  加热过程中热容的变化

§ 12.2 热 膨 胀

1. 热膨胀系数

大多数固体材料都热胀冷缩。温度变化时, 固体试样的长度变化可表示为

$$\frac{l_l - l_0}{l_0} = \alpha_1(T_l - T_0) \tag{12.13}$$

或

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_1 \Delta T \tag{12.14}$$



式中,  $l_0$  和  $l_f$  分别为温度从  $T_0$  变化到  $T_f$  时试样起始长度和最终长度。 $\alpha_l$  称为线膨胀系数。物体加热或冷却时, 不仅有线尺寸的变化, 还有体积的变化, 可表示为

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \quad (12.15)$$

式中,  $\Delta V$  和  $V_0$  分别为体积的变化和起始体积,  $\alpha_v$  称为体膨胀系数。热膨胀系数的单位为  $K^{-1}$ 。

许多材料的  $\alpha_l$  是各向异性的, 在不同的晶体学方向上测得的  $\alpha_l$  值不同。各向同性材料的  $\alpha_v$  和  $\alpha_l$  之间的关系近似为  $\alpha_v = 3\alpha_l$ 。

## 2. 热膨胀的本质

热膨胀的本质是原子间的平均距离随温度的升高而增加。这一点用势能-原子间距关系曲线很容易解释。

设 0K 时有两个相互作用的原子, 一个固定在原点, 另一个处于平衡位置  $r_0$ 。如图 12.5(a) 所示, 温度升高时, 原子的热振动能量增加(图中  $E_1 \rightarrow E_5$ ), 振幅增加(图中箭头所示宽度增加), 原子间的平均距离也增加(图中  $r_1 \rightarrow r_5$ )。很显然, 热膨胀是由于势能曲线的不对称性造成的, 而不是振幅的增加所造成的。因为如果势能曲线如图 12.5(b) 所示那样是对称的, 那么温度升高时, 尽管原子振动的振幅也增加, 原子之间的平均距离却是不变的, 那就不可能出现热膨胀。

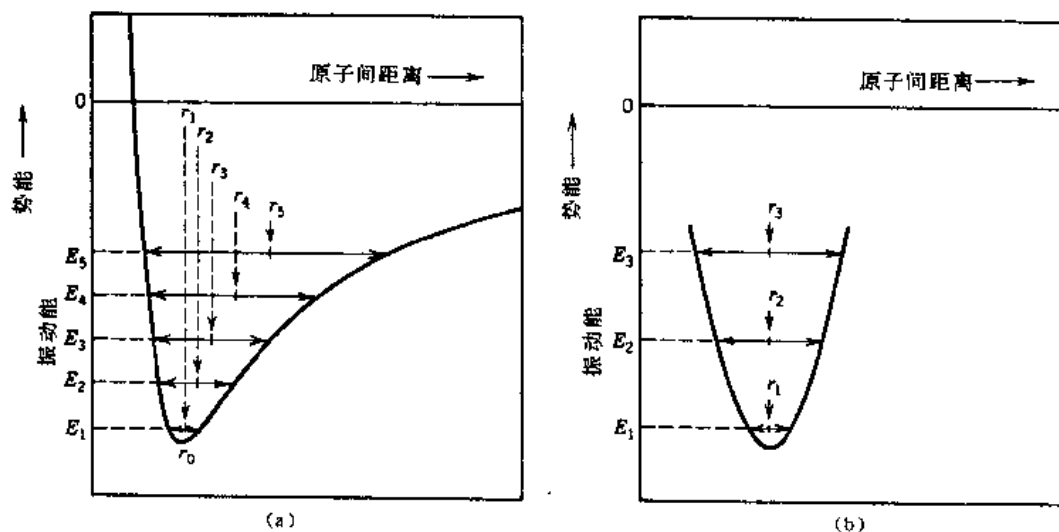


图 12.5 势能-原子间距曲线

(a)实际的; (b)假想的

非晶态固体的聚集态结构属液相结构。这类材料在玻璃化转变温度以上的热膨胀, 除因原子间距增大之外, 还有自由体积的膨胀。所谓自由体积是物质中未被原子(分子)占据的体积, 它以空穴的形式分散在整个物质中。在玻璃化温度以下, 自由体积“冻结”, 其大小基本不随温度变化, 热膨胀仅是原子间距增大的结果。但在玻璃化温度以上时, 由于原子(分子)运动剧烈, 有利于空穴从物质外部向物质内部扩散, 因而自由体积也膨胀。

由于大多数固体材料热膨胀的基本原因是原子热振动引起的原子间距增大, 它必然与热容有联系。理论推导和实验都证明, 热膨胀系数与热容成正比。因而在低温下热膨胀系数随温度的三次方( $T^3$ )变化, 在高温下趋于某个极限值。图 12.6 同时给出了铝的热容-温度曲

线和热膨胀-温度曲线。由图可见,两条曲线的变化趋势是十分类似的。

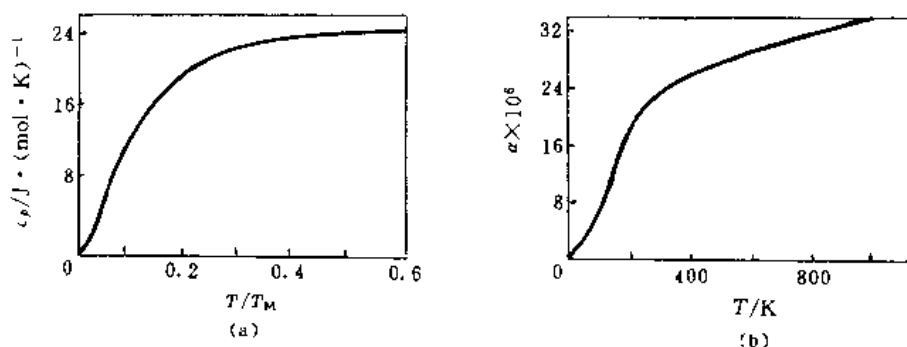


图 12.6 铝的热性质-温度关系

(a) 热容-温度曲线; (b) 热膨胀-温度曲线

### 3. 热膨胀与结构的关系

根据势能与原子间距之间的关系,可以知道,原子键能愈大,势能谷愈是窄而深,因此,温度增加一定值时,原子间距的增加量就愈小,即热膨胀系数愈小。以金属、陶瓷和高聚物三类典型材料为例,原子间的结合力分别为金属键、离子键和共价键与范德瓦耳斯力。其中离子键的结合力最强,范德瓦耳斯力最弱。由此可以推断,陶瓷的热膨胀系数最小,高聚物的热膨胀系数最大。表 12.1 中给出了一些材料的热膨胀系数。表中数据证实了上述推断。陶瓷、金属和高聚物的典型线膨胀系数范围分别为  $0.5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  和  $50 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

就同一类材料而言,结构不同,热膨胀系数也不同。以高聚物为例,线型和支持高聚物的热膨胀系数比较大,而交联高聚物的热膨胀系数比较小。原因是前者分子间只有范德瓦耳斯力,后者分子间有共价键相联。

此外,晶体缺陷也使晶体热膨胀系数提高。对称性低的晶体,热膨胀系数表现为各向异性。一般说来,弹性模量较高的方向热膨胀系数较小,弹性模量较低的方向热膨胀系数较大。

关于合金成分对热膨胀行为的影响可概括如下:如果合金组成是均一的单相固溶体,则合金的膨胀系数一般介于组元的膨胀系数之间,符合相加律的规律。图 12.7 中 Ag-Au 合金的热膨胀曲线就是一个典型例子:热膨胀系数与二元合金成分的关系是一条光滑曲线,其值略低于直线规律。若在金属固溶体中加入过渡族元素,则固溶体的热膨胀系数变化规律无常。

相变同样对热膨胀行为产生很大影响。当材料发生一级相变时(如同素异构转变、晶体熔化等),比容发生突变,热膨胀系数达无限大(见图 12.8(a))。材料发生二级相变(如磁性转变、有序无序转为和玻璃化转变等)时,比容也发生变化,在热膨胀系数曲线上对应于相变温度处有拐点(见图 12.8(b))。

基于这些原理,热膨胀仪已成为测定钢铁过冷奥氏体转变(TTT)和连续冷却转变曲线(CCT)的有效设备,也是高聚物热分析的手段之一。

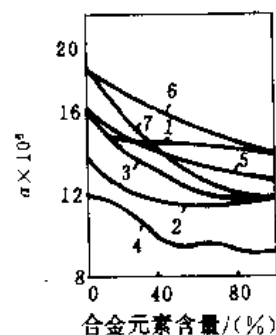
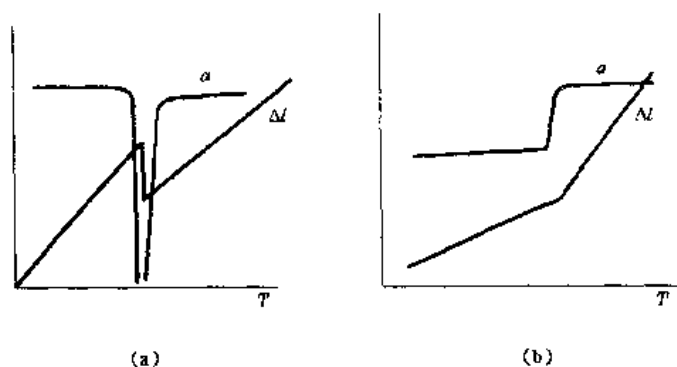


图 12.7 连续固溶体热膨胀系数与合金元素含量的关系

1—CuAu(35℃); 2—AuPd(35℃);  
3—CuPd(35℃); 4—CuPd(-140℃);  
5—CuNi(35℃); 6—AgAu(35℃);  
7—AgPd(35℃)

图 12.8 相变时热膨胀量( $\Delta L$ )与热膨胀系数( $\alpha$ )变化示意图

(a)一级相变;(b)二级相变

图 12.9 给出了部分结晶高聚物的比容—温度关系曲线。由图可见,在晶区发生一级相转变( $T_m$ )时,比容发生突变,热膨胀系数达到无限大;在非晶区发生二级相转变时( $T_g$ ),比容发生明显但连续的变化,热膨胀系数—温度曲线上出现拐折点。

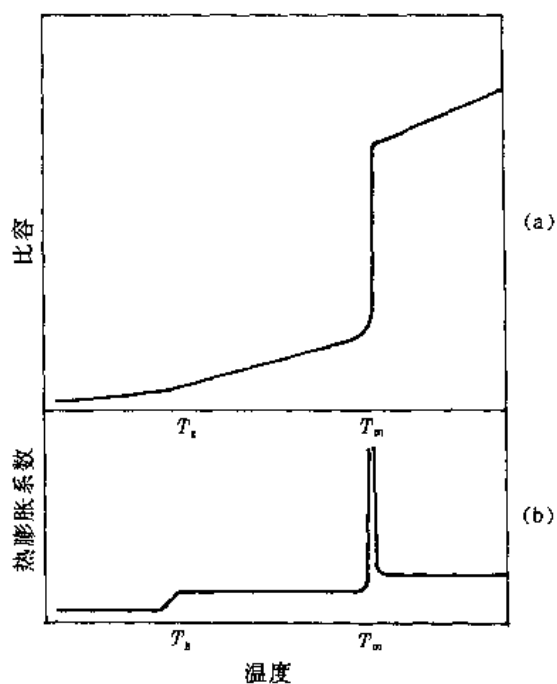


图 12.9 部分结晶高聚物的  
(a)比容—温度曲线和(b)热膨胀系数—温度曲线的示意图

### § 12.3 热 传 导

#### 1. 热导率

一块物体各部分温度不均匀或两个温度不同的物体互相接触时,就会发生热能从高温区向低温区传输的现象,称为导热现象。实验证明,一根两端温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  的各向同性

固体棒, 在单位时间内通过单位横截面(与热流方向垂直的横截面)上的热流量(热流密度) $q$  正比于棒的温度梯度 $\frac{dT}{dx}$ , 数学表达式为

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (12.16)$$

比例系数 $\kappa$ 称为热导率(亦称导热系数), 单位为 $W/(m \cdot K)$ 。 $q$  的单位为 $W/m^2$ 。式中负号表示热量从高温区向低温区传输。式(12.16)只适于稳态热流, 即热流量不随时间而变化的情况。

热导率是表征材料传输热量的能力。但应注意工程上还有另一个描述热性质的参数称为热扩散率(也称导温系数, 见参考文献[2]), 不要相互混淆。它们都是工程上选择保温或热交换材料依据的参数, 也是计算热处理零件保温时间的参数。

## 2. 热传导机理

固体热能的传递者主要是声子和自由电子。用数学式可把热导率写成

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad (12.17)$$

式中, $\kappa_{ph}$ 和 $\kappa_e$ 分别表示声子热导率和自由电子热导率。各种不同的材料或以声子导热为主, 或以自由电子导热为主。

在高纯度金属中, 自由电子对热导率的贡献远远超过声子的作用。从表 12.1 可以看到纯金属的热导率范围为 $20 \sim 400 W/(m \cdot K)$ 。

既然金属导热和导电的主要载流子都是自由电子, 那么热导率和电导率之间必定存在着某种联系。魏德曼-费兰兹(Wiedemann - Franz)定律把金属的热导率和电导率联系起来了, 即

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT \quad (12.18)$$

式中, $\kappa_e$ 和 $\sigma$ 分别为金属的热导率和电导率, $T$ 为热力学温度, 比例系数 $L$ 称为洛伦兹系数, 其理论值为 $2.44 \times 10^{-8} V^2/K^2$ 。如果金属的导热机理完全是自由电子, 则 $L$ 值与温度无关, 且所有的金属都具有相同的 $L$ 值。从表 12.1 中给出的 $L$ 值可以看到, 实验值与理论值之间的一致性是相当合理的。但现代研究表明, $L$ 值并不是完全与温度无关, 不同金属的 $L$ 值也不尽相同。

合金的热导率比纯金属的低, 正如合金的电导率较低一样, 是由于合金中自由电子运动易受散射的缘故。图 12.10 给出了铜锌合金热导率随组成的变化曲线。由图可见, 随着合金中锌含量的增加, 热导率大幅度地下降。

非金属材料中, 由于缺少自由电子, 声子是热传导的主要载流子, 所以 $\kappa_e \ll \kappa_{ph}$ 。但由于声子易受晶格缺陷的散射, 热传导的效率远远低于自由电子。因此像陶瓷和高聚物之类的非金属材料, 都是热的不良导体。

陶瓷类的热导率范围为 $2 W/(m \cdot K) \sim 50 W/(m \cdot K)$ (见表 12.1)。其中玻璃和其它无定形陶瓷的热

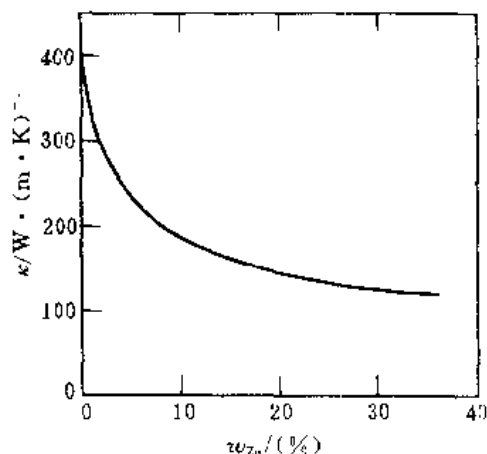


图 12.10 铜锌合金的热导率与组成的关系

导率又比结晶陶瓷的热导率低。因为当原子结构高度无序时,声子受散射的概率很高。

将陶瓷材料加热时,随温度的升高,声子受到的散射愈来愈严重,因而热导率下降(见图 12.11)。不过,当温度很高时,例如 1 000 °C 以上,陶瓷的热导率又会上升。原因是红外辐照热能够通过透明的陶瓷传输,而且这一传输过程的效率随温度的升高而增加。

陶瓷材料中的孔隙对热传导的影响很大。在大多数情况下,孔隙率愈高,热导率愈低。因为孔中一般包含着静止的空气,热量通过孔的传输效率特别低。正是利用这个原理,通常用多孔陶瓷作绝热材料。

在金属、陶瓷和高聚物三类材料中,高聚物的热导率最低,约为 0.3 W/(m·K)。在高聚物类材料中,原子排列有序程度高的结晶高聚物的热导率比无定形高聚物的高一些。

高聚物材料是良好的绝热材料,而且可以通过引进小孔使其绝热效果进一步提高。大家熟知的泡沫塑料或泡沫橡胶已被广泛地应用于绝热系统中。

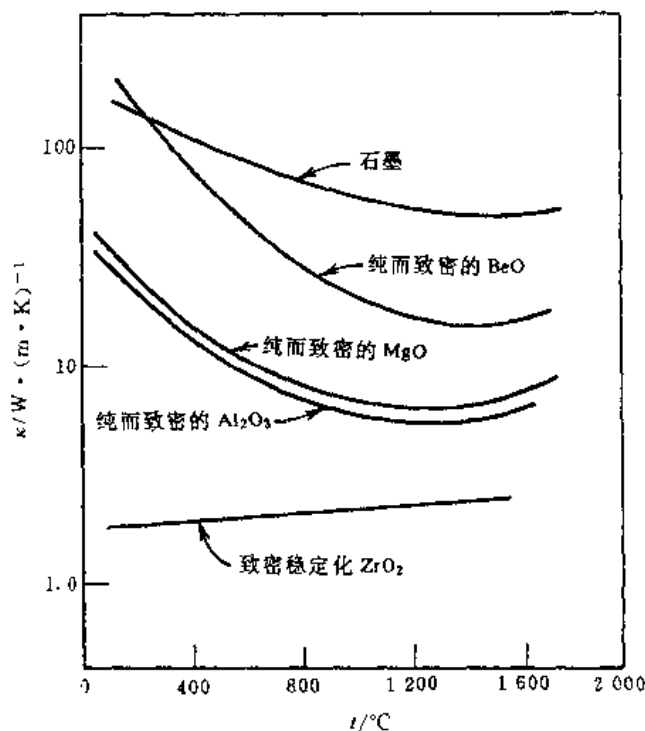


图 12.11 几种陶瓷材料的热导率与温度的关系

## § 12.4 热 应 力

热应力是物体中因温度的变化而产生的应力。

这种应力可能导致材料的断裂或产生不希望的塑性形变,还会影响材料的光学特性。因此了解热应力的来源和性质,对防止和消除热应力是很有意义的。

### 1. 热应力的来源

热应力主要来源于下列三方面:

(1) 因热胀冷缩受到限制而产生热应力 假设有一根均质各向同性固体棒受到均匀的加热和冷却,即棒内不存在温度梯度。如果这根棒的两端不被夹持,能自由地膨胀或收缩,那么棒内不会产生热应力。但是如果棒的轴向运动受到两端刚性夹持的限制,则棒内就会产生热应力。当这根棒的温度从  $T_0$  改变到  $T_f$  时,产生的热应力为

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T \quad (12.19)$$

式中:  $E$  为材料的弹性模量;  $\alpha_l$  为线膨胀系数。加热时  $T_f > T_0$ , 故  $\sigma < 0$ , 即棒受压缩热应力作用, 因为棒的热膨胀受到了限制。冷却时,  $T_f < T_0$ , 所以  $\sigma > 0$ , 即棒受到拉伸热应力作用, 因为棒的冷缩受到了限制。式(12.19)中的应力大小实际上等于这根棒从  $T_0$  到  $T_f$  自由膨胀

(或收缩)后,强迫它恢复到原长所需施加的弹性压缩(或拉伸)应力。

(2) 因温度梯度而产生热应力 固体加热或冷却时,内部的温度分布与样品的大小和形状、材料的热导率和温度变化速率有关。当物体中存在温度梯度时,就会产生热应力。因为物体在迅速加热或冷却时,外表的温度变化比内部快,外表的尺寸变化比内部大,因而邻近体积单元的自由膨胀和自由压缩便受到限制,于是产生热应力。例如,物体迅速加热时,外表温度比内部高,因此外表膨胀量比内部大。但相邻的内部材料限制其自由膨胀,因此表面材料受压缩应力,而相邻内部材料受拉伸应力。同理,迅速冷却时,表面受拉伸应力,相邻内部材料受压缩应力。

(3) 多相复合材料因各相膨胀系数不同而产生热应力 这一点可以认为是第一点的延伸。应提醒读者注意的是,在多相复合材料与结构中经常存在热应力。例如,上釉陶制品中坯釉间就产生热应力。

## 2. 热应力对脆性材料性能的影响

对于韧性较好的金属材料和高聚物材料,热应力可以在材料成型加工过程中,通过塑性变形而消除。但对于像陶瓷一类的脆性材料,热应力很容易导致材料的脆性断裂,而且迅速冷却时产生的热应力比迅速加热时产生的热应力的危害性更大。因为迅速冷却时产生的表面热应力是拉伸应力,而拉应力比压缩应力更易引起裂纹扩展。

材料承受温度的急剧变化而不致破坏的能力称为抗热震性。热冲击对材料引起的损伤有两种类型:一种是材料发生瞬时断裂,抵抗这类破坏的性能称为抗热冲击断裂性;另一种是在热冲击循环作用下,材料最终碎裂或变质,抵抗这类破坏的特性称为抗热冲击损伤性。此处仅介绍抗热冲击断裂性。材料特别是像陶瓷这类脆性材料的抗热冲击断裂性不仅与材料自身的力学性质和热性质有关,还与温度变化速率有关。目前在表征材料抗热冲击断裂性能时,常引用三个热应力断裂抵抗因子。其中之一 TSR 定义如下:

$$TSR \approx \frac{\sigma_f \kappa}{E \alpha_1} \quad (12.20)$$

式中,TSR 为热应力断裂抵抗因子, $\sigma_f$ 、 $\kappa$ 、 $E$  和  $\alpha_1$  分别为材料的断裂强度、热导率、弹性模量和线膨胀系数。由该式可以看到,材料的断裂强度和热导率愈高或弹性模量和膨胀系数愈低,则材料的抗热冲击断裂性能愈好。在这些参数中,最容易改变和控制的是热膨胀系数。例如,普通钠钙玻璃的  $\alpha_1$  约为  $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,对热冲击特别敏感。而减少了  $\text{CaO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量并加入了足够量  $\text{B}_2\text{O}_3$  的硼磷酸玻璃,因  $\alpha_1$  降到  $3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  就能适合于厨房烘箱内的加热和冷却。另外,在陶瓷材料中引进较大的孔和韧性好的第二相,也可能提高材料的抗热冲击能力,因为两者都能阻止裂纹的扩展。

退火处理能有效地消除热应力。

## 习 题

1. 写出下列物理量的量纲:(1)摩尔热容;(2)比热容;(3)线膨胀系数和体膨胀系数;(4)热导率。
2. 何谓德拜温度( $\Theta_D$ )? 已知铜在 10 K 的比热容为  $0.78 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,试估算铜的  $\Theta_D$ 。
3. 已知铝在 30 K 的摩尔热容为  $0.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $\Theta_D = 375 \text{ K}$ ,试求铝在 50 K 和 425 K 的比热容。
4. 已知纯铁的居里温度( $T_C$ )为  $768^\circ\text{C}$ ,在  $912^\circ\text{C}$  发生  $\alpha\text{-Fe}$  至  $\gamma\text{-Fe}$  的转变,在  $1394^\circ\text{C}$  发生  $\gamma\text{-Fe}$  至  $\delta\text{-Fe}$

的转变,在 1 539 °C 熔化。试画出纯铁在加热过程中的(1)摩尔热容—温度曲线和(2)比容—温度曲线示意图。

5. 已知全同立构聚丙烯的  $T_g = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_m = 176\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 试画出它在加热过程中的(1)比容—温度曲线和(2)体膨胀系数—温度曲线。

6. 为什么非晶态高聚物在玻璃化转变前后热膨胀系数不同?

7. 有一块面积为  $0.25\text{ m}^2$ 、厚度为  $10\text{ mm}$  的 25# 钢板,两表面的温度分别为  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 试计算该钢板每小时损失的热量。

8. 将一根长度为  $0.5\text{ m}$  的 25# 钢棒在两端受刚性夹持的条从件下从  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热到  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 问该棒中产生多大的热应力? 已知 25# 钢的杨氏模量为  $207\text{ GPa}$ 。

9. 有一根  $\phi 6.4\text{ mm} \times 254\text{ mm}$  的圆棒两端刚性夹持, 该棒在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  时是无应力的。现将它从  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷却到  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 产生的拉伸力为  $138\text{ MPa}$ , 试分析该棒的材料可能是下列几种材料中的哪一种:

材料 杨氏模量	铝	铜	黄铜	钢	钨
$E(\text{GPa})$	69	110	101	207	407

10. 试从金属、陶瓷和高聚物材料的结构差别解释它们在热容、热膨胀系数和热导率等性能方面的差别。

## 参 考 文 献

- [1] William D C Jr. . Materials Science and Engineering, An Introduction, John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [2] 田蔚, 李秀巨, 刘正堂. 金属物理性能. 北京: 航空工业出版社, 1994
- [3] 兰立文等. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1985
- [4] 关振铎, 张中太, 焦全生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992

## 第十三章 材料的光学性质

光是一种电磁波。可见光是频率范围为  $4.2 \times 10^{14} \sim 7.5 \times 10^{14} \text{ Hz}$  的电磁波。可见光作用到固体材料上,宏观上出现反射、折射和透射等现象,微观上则引起组成材料的原子发生电子极化和(或)电子能态的变化。本章从金属、半导体和绝缘体的电子能带结构出发,揭示它们在可见光作用下表现出不同光学特性的本质。此外,还简单地介绍一下发光和激光现象。

### § 13.1 基本概念

#### 1. 电磁辐射

从经典意义上讲,电磁辐射是一种波,由电场分量和磁场分量组成。两个分量彼此互相垂直并都垂直于波的传播方向(见图 13.1)。光、热(辐射能)、雷达、无线电波和 X 射线都是各种形式的电磁波,它们之间的差别是波长(或频率)范围不同。电磁波包括的波长范围很宽,从  $10^{-12} \text{ m}$  到  $10^5 \text{ m}$ 。按波长增加的次序,分为  $\gamma$  射线、X 射线、紫外线、可见光、红外线和无线电波(见图 13.2)。

可见光是眼睛能感知的电磁波,在整个电磁波谱中只占很窄的一部分,其波长范围为  $0.4 \mu\text{m}$  ( $4 \times 10^{-7} \text{ m}$ ) 至  $0.7 \mu\text{m}$  ( $7 \times 10^{-7} \text{ m}$ )。光线的颜色取决于波长,例如波长为  $0.4 \mu\text{m}$  的光呈紫色,波长为  $0.5 \mu\text{m}$  的光呈绿色,波长为  $0.65 \mu\text{m}$  的光呈红色。白光是各种带色光的混合光。

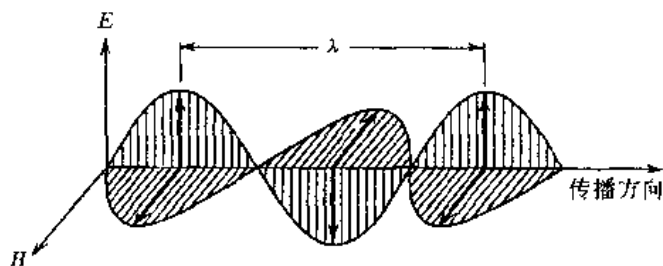


图 13.1 电磁波的电场分量(E)、磁场分量(H)和波长示意图

各种形式的电磁波在真空中的传播速度都是  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ , 通常用  $c$  表示。 $c$  与真空介电系数  $\epsilon_0$  和真空磁导率  $\mu_0$  之间的关系为

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad (13.1)$$

$c$  与电磁波频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  之间的关系为

$$c = \lambda \nu \quad (13.2)$$

$\nu$  的单位为 Hz,  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ 周/秒}$ 。图 13.2 给出了各种电磁波的频率与波长范围。

有时,不用波的概念而用量子力学的概念来理解电磁辐射更容易。这时可以把电磁辐射



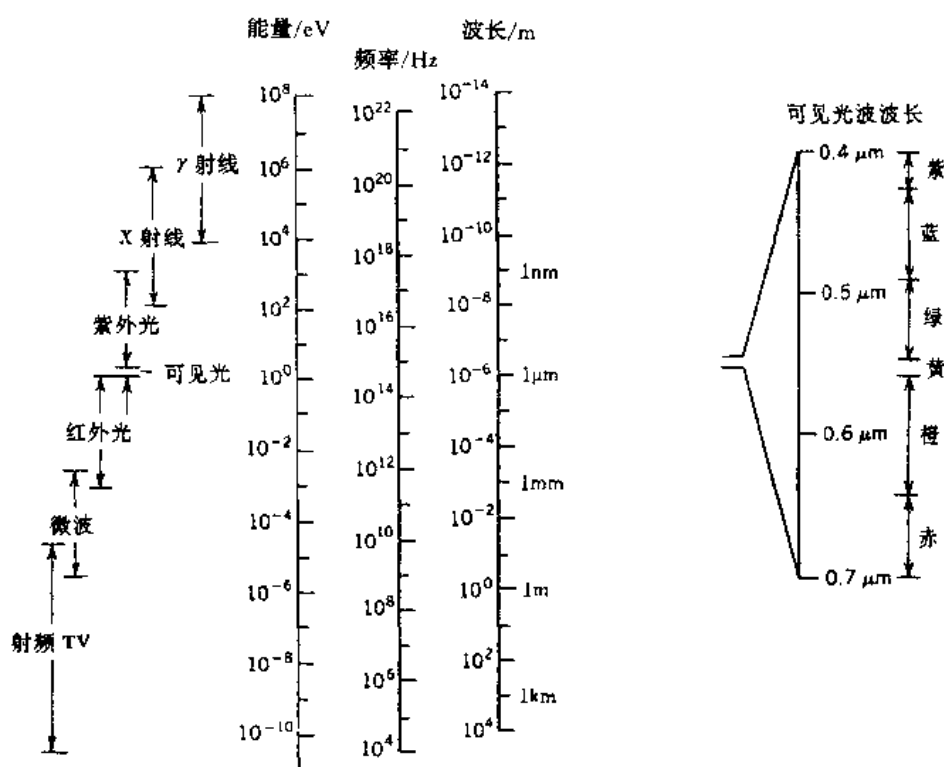


图 13.2 电磁波的波长和频率谱以及可见光的波长与颜色

看作为由一系列能量量子——光子组成的。光子的能量是量子化的,即

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (13.3)$$

式中,  $h$  为普朗克常量( $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )。由式(13.3)可见,光子能量正比于频率而反比于波长。

当我们讨论光与物质之间的相互作用时,用光子理论比较方便,而在另外一些情况下,可能用波理论比较容易理解。

## 2. 光和固体的相互作用

当光从一种介质进入另一种介质时(例如从空气中进入固体中),一部分透过介质,一部分被吸收,还有一部分在两种介质的界面上被反射。设入射到固体表面的光辐射能流率为  $\varphi_0$ , 透射、吸收和反射光的辐射能流率分别为  $\varphi_T$ ,  $\varphi_A$  和  $\varphi_R$ , 则

$$\varphi_0 = \varphi_T + \varphi_A + \varphi_R \quad (13.4)$$

光辐射能流率的单位为  $\text{W}/\text{m}^2$ , 表示单位时间内通过单位面积(与光线传播方向垂直)的能量。式(13.4)的另一种表达形式为

$$\tau + \alpha + \rho = 1 \quad (13.5)$$

式中:  $\tau$  为透射率( $\tau = \varphi_T / \varphi_0$ );  $\alpha$  为吸收率( $\alpha = \varphi_A / \varphi_0$ );  $\rho$  为反射率( $\rho = \varphi_R / \varphi_0$ )。

透明材料是透射率较高而吸收率和反射率较小的材料。半透明材料是光线透过它能发生漫散射的材料。不透明材料是透射率极小的材料。

金属对整个可见光谱都是不透明的,即所有的入射光不是被吸收,就是被反射。所有的电绝缘材料都可能制成透明材料。半导体材料中,有些是透明的,有些是不透明的。

在固体材料中出现的光学现象是电磁辐射与固体材料中原子、离子或电子之间相互作用的结果。最重要的两种作用是电子极化和电子能态的转变。

### (1) 电子极化

电磁波的分量之一是迅速交变的电场分量。在可见光频率范围内, 电场分量与传播过程中遇到的每一个原子都发生相互作用, 引起电子极化, 即造成电子云和原子核的电荷中心发生相对位移。其结果, 当光线通过介质时, 一部分能量被吸收, 同时光波速度减小。后者导致折射。

### (2) 电子能态转变

电磁波的吸收和发射包含电子从一种能态转变到另一能态的过程。为讨论方便起见, 考虑一个孤立的原子, 其电子占据的能态如图 13.3 所示。该原子吸收了光子的能量之后, 可能将  $E_2$  能级上的电子激发到能量较高的  $E_4$  空能级上去, 电子发生的能量变化  $\Delta E$  与电磁波的频率有关:

$$\Delta E = h\nu_{42} \quad (13.6)$$

式中:  $h$  为普朗克常量;  $\nu_{42}$  为光子振动频率。在这里必须明确几个概念。第一, 原子中电子的能级是分立的, 能级之间只有特定的  $\Delta E$  值。因此, 只有能量为  $\Delta E$  的光子才能被该原子通过电子能态转变而吸收; 而且在每一次激发中, 每个光子的能量将全部被吸收。

第二, 受激电子不可能无限长时间地保持在激发状态。经过一个短时期后, 它又会衰变回基态, 同时发射出电磁波。衰变的途径不同, 发射出的电磁波频率就不同。

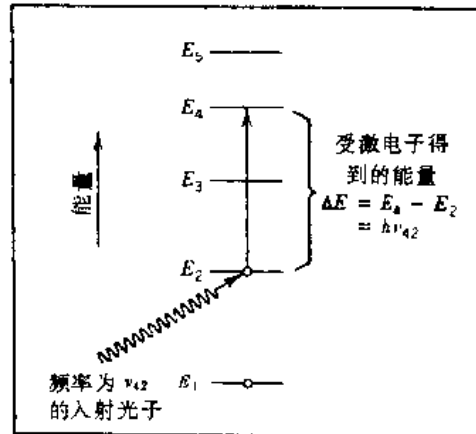


图 13.3 孤立原子吸收光子后电子能态转变示意图

## § 13.2 金属的光学性质

金属对可见光是不透明的, 其原因在于金属的电子能带结构的特殊性。如图 13.4 所示, 在金属的电子能带结构中, 费密能级以上存在许多空能级。因此当金属受到光线照射时, 比较容易吸收入射光线的光子能量, 将价带中的电子激发到费密能级以上的空能级中去。实际上, 只要金属箔的厚度为  $0.1 \mu\text{m}$  就可能吸收全部光能。所以只有厚度小于  $0.1 \mu\text{m}$  的金属箔才可能透光。而且由于费密能级以上有许多空能级, 因而各种不同频率的可见光, 即具有各种不同能量( $\Delta E$ )的光子都能被吸收。事实上, 金属对所有的低频电磁波(从无线电波到中紫外光)都是不透明的。只有对高频电磁波 X 射线和  $\gamma$  射线才是透明的。

大部分被金属材料吸收的光又会从表面上以同样波长的光被发射出来(见图 13.4(b)), 表现为反射光。大多数金属的反射率为  $0.9 \sim 0.95$ 。还有一小部分能量以热的形式损失掉了。利用金属的这种性质往往在其它材料衬底上镀上金属薄层做为反光镜(reflector)使用。图 13.5 是常用金属膜的反射率与波长的关系曲线。

肉眼看到的金属颜色不是由吸收光的波长决定的, 而是由反射光的波长决定的。在白光照射下表现为银色的金属(如银和铝), 表面反射出来的光也是由各种波长的可见光组成的混合光。其它颜色的金属(如铜为桔红色, 金为黄色)表面反射出来的可见光中以某种波长的可

见光为主要成分。

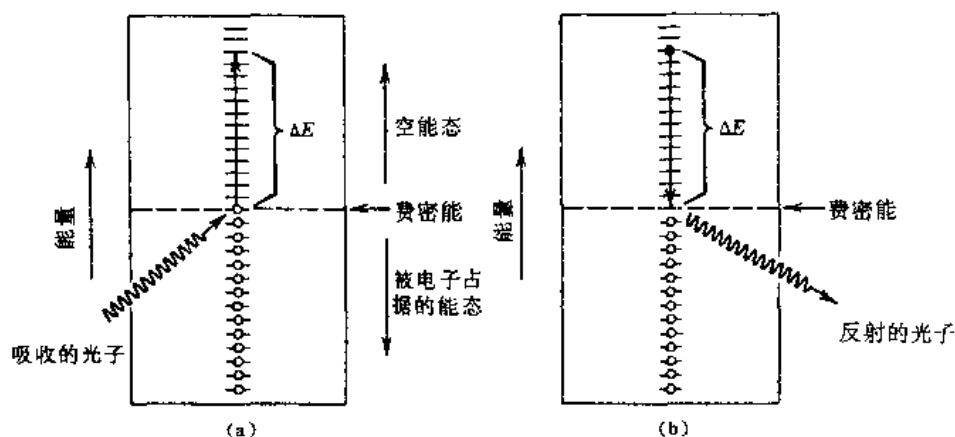


图 13.4 金属材料吸收电磁波(光子)后能态的变化  
(a)电子受激;(b)受激电子返回基态时发射出电磁波(光子)

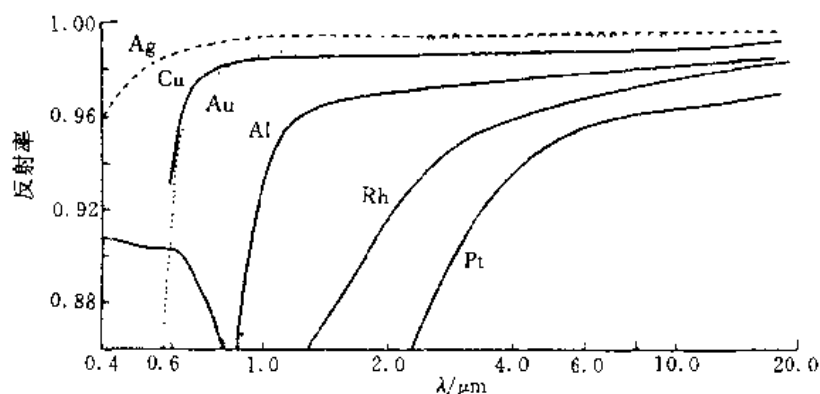


图 13.5 金属膜反射镜的反射率与光波波长的关系

### § 13.3 非金属的光学性质

非金属材料对于可见光可能透明,也可能不透明。故除反射和吸收以外,还应考虑折射和透射。

#### 1. 折 射

光线进入透明材料内部时,因电子极化消耗部分能量致使光速减小,光线在界面拐弯,这种现象叫折射。材料的折射率定义为

$$n = \frac{c}{v} \quad (13.7)$$

式中: $c$  和  $v$  分别是光线在真空中和材料中的传播速度; $n$  为折射率。折射率的大小不仅与材料有关,还与光的波长有关。众所周知的白光通过棱镜以后发散成彩色光带的现象便是最直观的证明。

光线在介质中的速度  $v$  与介质的介电常数和磁导率的关系与式(13.1)类似,即

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (13.8)$$

结合式(13.7)可得到

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (13.9)$$

式中,  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  分别为介质的相对介电常数和相对磁导率,  $\epsilon_r$  是电子极化对介电常数的贡献。由于大多数非金属材料的磁性很小, 即  $\mu_r \approx 1$ , 所以

$$n \approx \sqrt{\epsilon_r} \quad (13.10)$$

可见, 测定了透明材料的折射率便可通过式(13.10)计算出该材料的电子极化对介电常数的贡献。

由于光速在介质中的减小是电子极化引起的, 因而组成原子或离子的大小对光速的影响很大。一般地说, 原子或离子愈大, 则电子极化程度愈高, 光速就愈慢, 从而折射率愈高。例如, 普通钠钙玻璃的折射率约为 1.5, 而在玻璃中加入大的钡离子和铅离子(如 BaO 和 PbO)后, 折射率就提高。含 90% PbO 的铅玻璃的折射率可高达 2.1。

晶体结构为立方晶型的陶瓷材料 and 无定形玻璃的折射率是各向同性的。晶体结构为非立方晶型的材料, 折射率各向异性。离子密度最大的方向上折射率最高。表 13.1 给出了几种玻璃、透明陶瓷和高聚物的折射率。对于折射率各向异性的单晶体和陶瓷, 表中给出的是平均值。

表 13.1 几种透明材料的折射率

材 料		平均折射率	材 料		平均折射率
玻 璃 和 陶 瓷	氧化硅玻璃	1.458	高 聚 物	聚乙烯	1.35
	钠钙玻璃	1.51		聚四氟乙烯	1.51
	硼硅酸玻璃	1.47		聚苯乙烯	1.60
	重火石玻璃	1.65		聚甲基丙烯酸甲酯	1.49
	刚玉	1.76		聚丙烯	1.49
	方镁石(MgO)	1.74			
	石 英(SiO <sub>2</sub> )	1.55			
	尖晶石(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1.72			

## 2. 反 射

当光线从一种介质进入另一种折射率不同的介质时, 即使两种介质都是透明的, 也总会有一部分光线在两种介质的界面处被反射。当光线垂直入射时, 反射率与两种介质的折射率之间的关系如下:

$$\rho = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (13.11)$$

式中,  $n_1$  和  $n_2$  分别为两种介质的折射率。在非垂直入射的情况下, 反射率与入射角有关。当光线从真空或空气中垂直入射到固体表面时, 则因为真空(或空气)的折射率为 1, 式(3.11)变为

$$\rho = \left\{ \frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right\}^2 \quad (13.12)$$

式中,  $n_s$  是固体材料的折射率。由该式可知, 固体材料的折射率愈高, 反射率也愈高。同时, 由于固体材料的折射率与入射光的波长有关, 因此反射率也与波长有关。

### 3. 吸 收

非金属材料对可见光可能是透明的, 也可能是不透明的。透明材料中有些是无色的, 有些是带色的。原则上, 非金属材料对光的吸收有下列三种机理: ①电子极化。但只有当光的频率与电子极化时间的倒数处于同一数量级时, 由此引起的吸收才变得比较重要。②电子受激吸收光子而越过禁带。③电子受激进入位于禁带中的杂质或缺陷能级上而吸收光。

如果光子能量的吸收是把电子从填满的价带激发到越过禁带而进入导带的空能级上造成的(见图 13.6(a)), 则将在导带中出现一个自由电子, 而在价带中留下一个空穴。激发电子的能量与吸收的光子频率之间的关系满足式(13.6)。显然, 只有当光子能量大于禁带能量  $E_g$  时, 即

$$h\nu > E_g \quad (13.13)$$

或 
$$\frac{hc}{\lambda} > E_g \quad (13.14)$$

才能以该机制引起吸收。已知可见光的最短波长约为  $0.4 \mu\text{m}$ ,  $c = 3 \times 10^8 \text{m/s}$ ,  $h = 4.13 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$ , 所以吸收可见光光子后, 电子所能越过的最大禁带宽度为

$$\begin{aligned} E_{g\max} &= \frac{hc}{\lambda_{\max}} \\ &= \frac{(4.13 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}) \times (3 \times 10^8 \text{m/s})}{4 \times 10^{-7} \text{m}} = 3.1 \text{eV} \end{aligned}$$

如果非金属材料的禁带宽度大于  $3.1 \text{eV}$ , 则不可能吸收可见光。这种材料如果纯度很高, 将是无色透明的。

另一方面, 可见光的最大波长约为  $0.7 \mu\text{m}$ , 因此吸收光子后电子能越过的最小禁带为

$$E_{g\min} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = 1.8 \text{eV}$$

这个结果表明, 对于禁带宽度小于  $1.8 \text{eV}$  的半导体材料, 所有可见光都可以通过激发价带电子向导带转移而被吸收, 因而是透明的。对于禁带宽度介于  $1.8 \text{eV}$  和  $3.1 \text{eV}$  之间的非金属材料, 则只有部分可见光被材料吸收。这类材料常常是带色透明的。

每一种非金属材料对特定波长以下的电磁波不透明, 具体波长取决于  $E_g$ 。例如, 金刚石的  $E_g = 5.6 \text{eV}$ , 因而对波长小于  $0.22 \mu\text{m}$  的电磁波是不透明的。

禁带较宽的介电材料也可能吸收光波, 不过机制不是激发电子从价带进入导带, 而是因为杂质或其它带电缺陷在禁带中引进了能级(如施主能级或受主能级), 使电子能够在吸收光子能量后实现从价带→禁带或从禁带→导带的转移(见图 13.7(a))。

电子受激时吸收的电磁波能量必定会以某种方式释放出来。释放的机理有几种。对于通过电子从价带→导带所吸收的能量, 可能会通过电子与空穴的重新结合而释放出来(见图 13.6(b)), 也可能通过禁带中的杂质能级而发生电子的多级转移, 从而发射出两个光子(见图 13.7(b))。一个光子的能量等于电子从导带回到杂质能级所释放出来的能量; 另一个光子的

能量等于电子从杂质能级回到基态时释放出来的能量。此外,还可能在电子的多级转移中发出一个声子和一个光子(见图 13.7(c))。

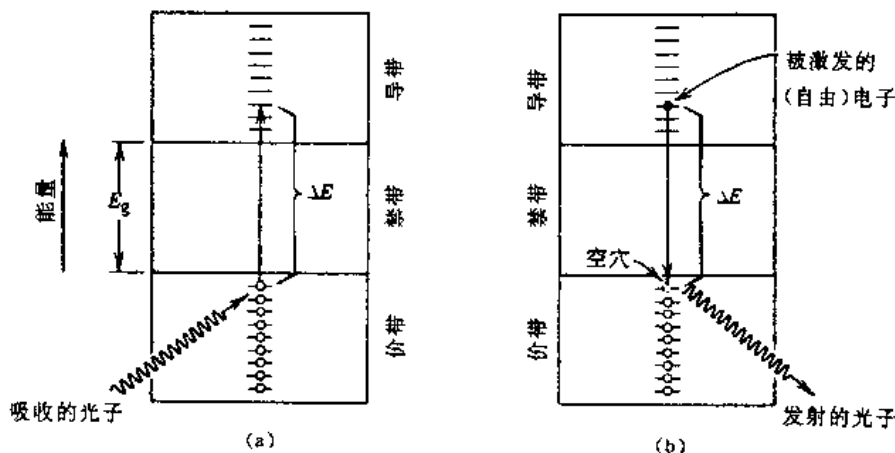


图 13.6 非金属材料吸收光子后电子能态的变化

(a) 受激越过禁带,在价带中留下一个空穴;

(b) 电子返回价带时与空穴结合发射出一个光子

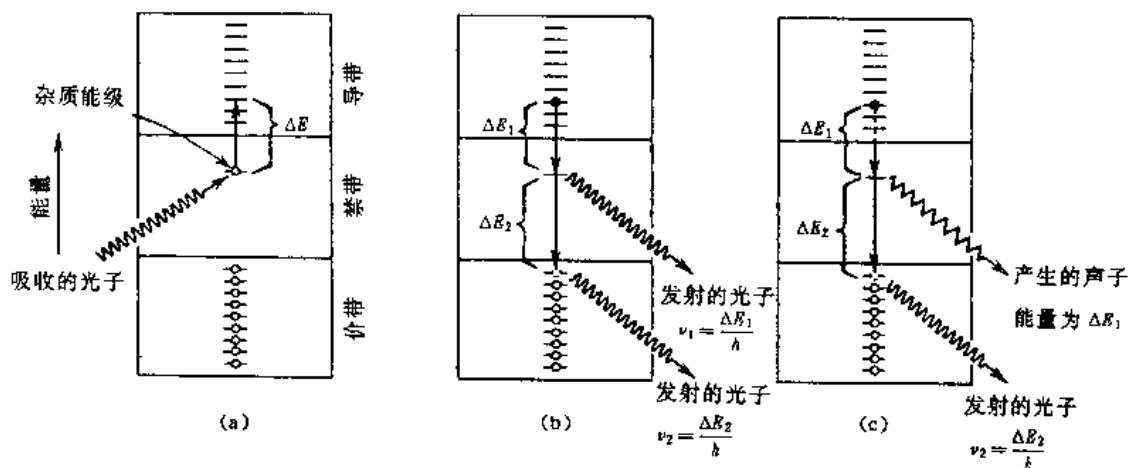


图 13.7 介电材料吸收光子后电子能态的变化

(a) 禁带中杂质能级电子吸收光子后激发进导带;

(b) 电子从导带衰变到杂质能级和从杂质能级回到基态时发射出两个光子;

(c) 电子从导带衰变到杂质能级时发射出一个声子,以及电子从杂质能级回到基态时发射出一个光子

介质净吸收的光波能量不仅与介质特性有关,还与光程有关。透射光的辐射能流率随光程  $x$  的增加而减小:

$$\varphi_T = \varphi'_0 e^{-\beta x} \quad (13.15)$$

式中:  $\varphi'_0 = \varphi_0 - \varphi_R$ , 即入射光中的非反射辐射能流率;  $\beta$  为吸收系数, 单位为  $(\text{mm})^{-1}$ , 是材料的特征常数;  $x$  是光线在介质中经过的距离。

#### 4. 透射率和透明材料的颜色

光通过透明的均质固体时,其吸收、反射和透射的辐射能流率可用图 13.8 表示。设材料的厚度是  $l$ , 吸收系数为  $\beta$ , 当它的前表面受到辐射能流率为  $\varphi_0$  的入射光垂直照射时,则从其

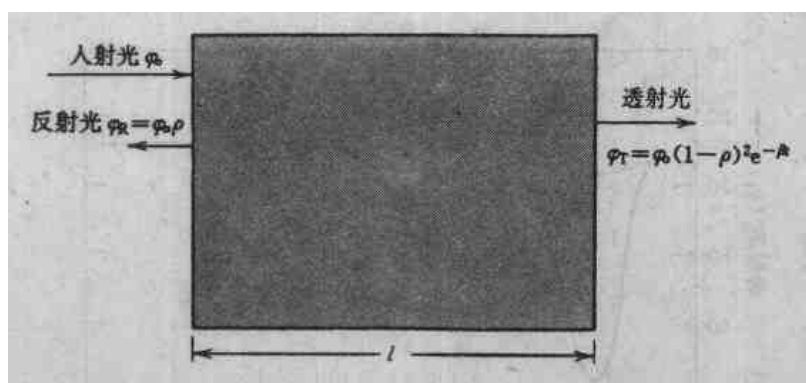


图 13.8 透明介质受入射光照射时反射和透射的示意图

后表面透射出来的辐射能流率为

$$\varphi_T = \varphi_0(1 - \rho)^2 e^{-\alpha l} \quad (13.16)$$

式中,  $\rho$  为反射率。

如前所述,  $\tau + \alpha + \rho = 1$ 。其中每一个参数都与波长有关, 图 13.9 给出了光线照射到一块绿色玻璃上时,  $\tau$ ,  $\rho$  和  $\alpha$  与波长的关系。由图可见, 对于波长为  $0.4 \mu\text{m}$  的光波,  $\tau$ ,  $\alpha$  和  $\rho$  分别为 0.90, 0.05 和 0.05, 而对于波长为  $0.55 \mu\text{m}$  的光波, 对应的数值分别为 0.50, 0.48 和 0.02。

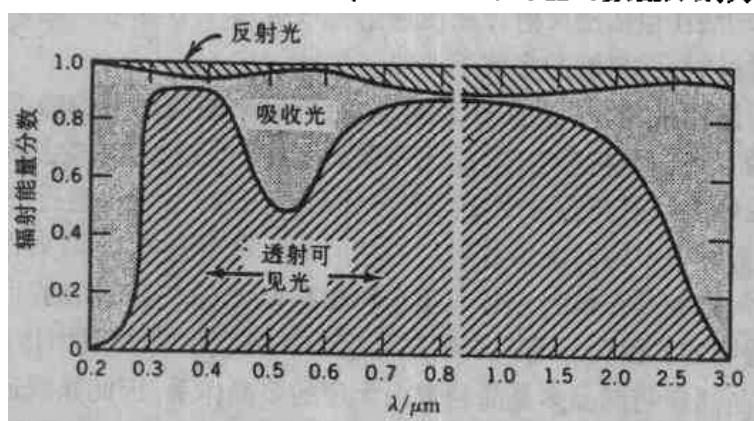


图 13.9 光线入射到透明绿色玻璃上时透射率、反射率和吸收率与波长的关系

有些透明材料之所以带颜色, 是因为它选择性地吸收了特定波长范围的光波。所带的颜色取决于透射光中的光波分布。

任何选择性吸收都是由于电子受激造成的。当电子从激发态回到低能态时, 又会重新发射出光波。重新发射的光的波长不一定与吸收光的波长相同。因此透射光波的波长分布是非吸收光波和重新发射光波的混合波。透明材料的颜色就是由混合波的颜色决定的。

以蓝宝石与红宝石为例来说明这个问题。蓝宝石是单晶氧化铝, 呈无色。红宝石是在单晶氧化物中加入了少量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。后者因  $\text{Cr}^{3+}$  离子的存在, 在单晶氧化铝的禁带中引进了杂质能级, 造成了不同于蓝宝石的选择性吸收, 故呈红色。图 13.10 给出了蓝宝石和红宝石透射光的波长分布。由图可见, 对于蓝宝石, 在整个可见光范围内, 透射光的波长分布很均匀, 因此是无色的。而对于红宝石, 它对波长约为  $0.4 \mu\text{m}$  的蓝紫色光和波长约为  $0.6 \mu\text{m}$  的黄绿光有强烈的选择性吸收, 而非吸收光和重新发射的光波决定了其呈红色。

无机玻璃上色的方法就是在玻璃处于熔融状态时加入过渡元素或稀土元素的离子。典型

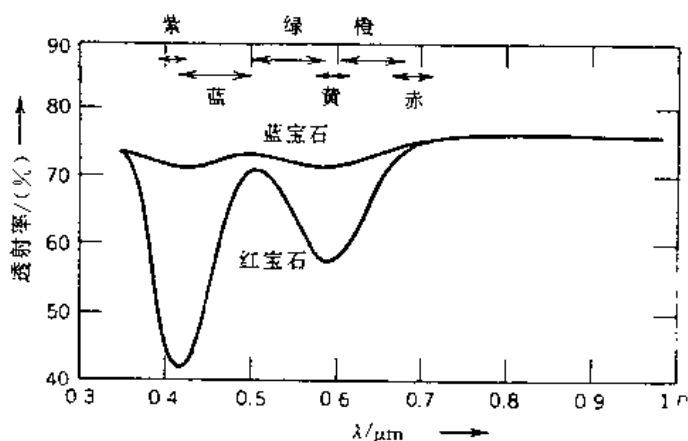


图 13.10 蓝宝石和红宝石透射光的波长分布

的离子颜色对有:  $\text{Cu}^{2+}$ ——蓝绿;  $\text{Co}^{2+}$ ——蓝紫;  $\text{Cr}^{3+}$ ——红色;  $\text{Mn}^{2+}$ ——黄色;  $\text{Mn}^{3+}$ ——紫色。

### 5. 绝缘体的半透明和不透明性

有许多本来是透明的电介质可以被制成半透明或不透明的。其原理是设法使光线在材料内部发生多次反射和折射(包括漫反射),致使透射光线变得十分弥散。当散射作用非常强烈以致几乎没有光线透过时,材料看起来就不透明了。

引起内部散射的原因是多方面的。一般地说,由折射率各向异性的微晶组成的多晶样品是半透明或不透明的。在这种材料中,微晶无序取向,因而光线在相邻微晶界面上必然发生反射和折射。光线经无数次反射和折射便变得十分弥散。同理,当光线通过分散得很细的两相体系时,也因两相的折射率不同而发生散射。两相的折射率相差愈大,散射作用愈强烈。

在纯高聚物(不加添加剂和填料)中,非晶态均相高聚物应该是透明的,而结晶高聚物一般是半透明甚至是不透明的。因为结晶高聚物是晶区和非晶区混合的两相体系,晶区和非晶区折射率不同,而且结晶高聚物制品多是晶粒取向无序的多晶体系,因此光线通过结晶高聚物时易发生散射。结晶高聚物的结晶度愈高,散射愈强。因此除非是厚度很薄的薄膜或薄膜中球晶的尺寸与可见光波同一数量级或更小,结晶高聚物一般是半透明甚至不透明的,如聚乙烯、全同立构聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙、聚甲醛等。另外,高聚物中的嵌段共聚物、接枝共聚物和共混高聚物多属两相体系,因此除非特意使两相的折射率接近,一般也是半透明或不透明的,如ABS、橡胶增韧聚苯乙烯等。

陶瓷材料如果是单晶体,一般是透明的。但大多数陶瓷材料不仅是多晶体,而且是多相体系,由晶相、玻璃相和气相(气孔)组成,因此往往是半透明或不透明的。但是利用高技术加工方法可以使玻璃相和气孔完全消失,从而得到较为透明的陶瓷多晶材料,如热压法制备的多晶三氧化二铝陶瓷是相当透明的。

### 6. 光导纤维(光纤)

光导纤维(简称光纤)正是20世纪60年代激光发现之后人们期望使用的光通讯传输介质。由于中国科学家高锟(Kao K C)的这个预见,他被誉为光纤通讯的先驱。目前光纤已广泛应用于通讯、传感器、医学等领域。

光纤的工作原理如下:从折射定律可知,当光线从折射率较高的透明介质入射到折射率较



低的透明介质时, 折射角大于入射角。因此当入射角大于某一临界值时, 折射角将大于/等于  $90^\circ$ , 从而发生全反射。光纤做为传输光的介质的道理就在于此。如图 13.11 所示, 光导纤维是由一根折射率( $n_g$ )较高的玻璃纤维包上一层折射率( $n_c$ )较低的玻璃介质制成的。当光线

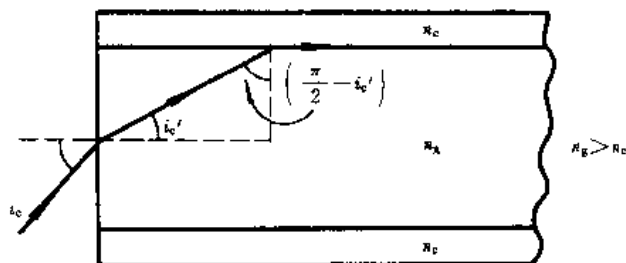


图 13.11 光在光学纤维中发生全反射的示意图

从折射率为  $n_a$  的介质中入射到纤维端面时, 在纤维内侧产生全反射的临界条件是

$$n_g \sin\left(\frac{\pi}{2} - i'_c\right) = n \quad (13.17)$$

由于在入射端面有

$$n_g \sin i'_c = n_a \sin i_c \quad (13.18)$$

即

$$n_a \sin i_c = n_g \sqrt{1 - \cos^2 i'_c} \quad (13.19)$$

$$= n_g \sqrt{1 - \left(\frac{n_c}{n_g}\right)^2} \quad (13.20)$$

所以

$$i_c = \arcsin \frac{\sqrt{n_g^2 - n_c^2}}{n_a} \quad (13.21)$$

即只要入射角小于临界值  $i_c$ , 光线便可以在光导纤维内部通过多次全反射传到另一端。如果用大量的这类光导纤维束, 并使纤维束两端各纤维的排列顺序严格对应, 便可用来传递图像信息。

光纤的种类很多。按材料的性质来分, 主要有玻璃纤维和聚合物纤维两类。纤维材料要求在某个波段(红外、可见、紫外等)范围内透明性较好(损耗应小于 4 dB/km), 这样才能保证传递的图像失真较小(目前已制成波长  $1.55 \mu\text{m}$ 、损耗只有 0.2 dB/km 的光纤)。另外, 还要考虑力学性能, 如抗拉强度、抗扭曲性等。由于光导纤维具有内部光线可弯曲传播、抗干扰性强、能量损耗小、信息容量大、保密性好等优点, 所以其应用前景十分广阔。

## § 13.4 其它光学现象

### 1. 发光现象

发光是辐射能量以可见光的形式出现。如果辐射或任何其它形式的能量, 激发电子从价带进入导带, 则当该电子返回到价带时, 便发射出光子(能量为 1.8~3.1 eV)。如果这些光子的波长在可见光范围内, 那么, 便产生发光现象。与热辐射发光相区别, 称这种发光为冷光。

根据材料从吸收能量到发光之间延迟时间的长短, 把冷光分为荧光和磷光两类。延迟时间  $< 10^{-8} \text{s}$  者称为荧光, 延迟时间  $> 10^{-8} \text{s}$  者称为磷光。能发出荧光和磷光的材料有某些硫化

物、氧化物、钨酸盐和一些有机物质。纯物质一般不会发光,必须加进适当的杂质后才能诱导出发光现象。

发光现象有重要的实际应用。荧光灯就是一个在内表面涂有特制钨酸盐或硅酸盐的玻璃罩,由水银辉光放电产生的紫外线激发涂层发出荧光。我们在电视屏幕上看到的图像也是利用这种发光现象:荧光屏内表面有一层涂层( $\text{ZnS}$  基质掺杂适当的激活剂),当显像管内的电子束迅速扫过荧光屏时,涂层发光形成图像。此外,X射线和 $\gamma$ 射线检测仪也正是利用某些含磷物质在眼睛看不到的X射线和 $\gamma$ 射线的激发下能发光的原理。

利用电致发光原理,可用p-n结产生可见光。在p-n结上施加正偏压时,电子和空穴在结区复合而放出能量。在某些情况下,由此释放出的能量是可见光。这种能发出可见光的二极管叫发光二极管(LEDs),可用于数字显示。发光二极管的特征颜色取决于所利用的半导体材料。

## 2. 光电性

众所周知,热可以激发半导体产生更多的自由电子和空穴。同样,光激发也可增加一些半导体的自由电子和空穴数,故可提高其电导率,这种现象称为光电现象。

曝光表就是利用半导体的光电性测定光照下产生的电流。入射光愈强,测得的电流愈大。曝光表最常用的材料是硫化镉。

太阳能电池就是把太阳光能量直接转为电能的半导体元件。这种元件的工作原理正好与发光二极管的相反,它是利用p-n结使光激发产生的电子-空穴朝相反方向分开,形成外部电路中的电流。

## 3. 激 光

到目前为止所讨论的光子发射都是自发性的,也就是说光子是在无外界刺激下由高能态电子自发地转变为低能态时发射出来的。光子的这一次发射和那一次发射都是独立而随机地发生的,产生的光波为不相干光波。而激光则是在外来光子的刺激下诱发电子能态的转变,从而发射出的与外来光子的频率、相位、传输方向和偏振态等均相同的相干光波。下面以红宝石激光器为例阐明激光产生的过程。

红宝石是在蓝宝石单晶体( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )中加入了0.05%的 $\text{Cr}^{3+}$ 离子后得到的产物。 $\text{Cr}^{3+}$ 离子使红宝石呈红色,更重要的是提供了产生激光所必要的电子能态。通常将红宝石制成柱状,两端为高度抛光互相平行的平面(见图13.12),端面镀银。其中一个端面是部分镀银,能部分透光;另一端面充分镀银,使之对光波有完全反射的作用。在激光管内,用氙气闪光灯辐照红宝石。红宝石在被照以前,所有的 $\text{Cr}^{3+}$ 都处于基态,即其中的电子都占据最低的能级(见图13.13)。但在氙灯光(波长 $0.56\text{ }\mu\text{m}$ )照射下, $\text{Cr}^{3+}$ 离子中的电子受激转变为高能态。受激高能态电子可通过如下两个途径返回基态:①直接从受激高能态返回基态,同时发出光子。由此产生的光不是激光。②受激高能电子首先衰变为介稳定的中间状态(图13.13中的EM路径),停留3 ms后再返回基态同时发出光子(图13.13中的MG路径)。在电子运动过程中,3 ms是一段很长的时间,这意味着在介稳定状态中可同时存在许多电子(见图13.14(b))。当有几个电子自发地从介稳定状态返回基态并发出光子时(见图13.14(c)),在这几个光子的刺激下,介稳定态的其它电子以“雪崩”的形式愈来愈多地返回基态,发射出愈来愈多的同频光子(见图13.14(d))。那些基本平行于红宝石柱轴向运动的光子,一部分穿过部分镀银的端面,一部分被镀银的端面反射回来。光波沿红宝石轴向来回传播,强度愈来愈强。从部分镀银的

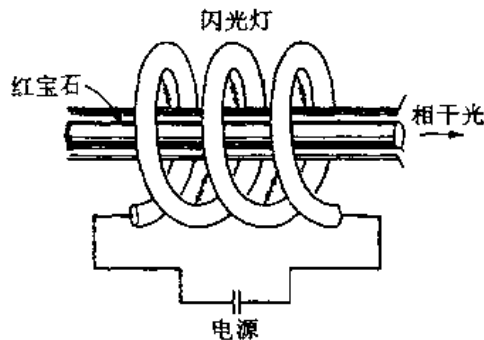


图 13.12 红宝石激光柱和氙气闪光灯示意图

端面发射出来的光束就是高度准直的高强度相干波——激光(见图 13.14(e))。这种单色激光的波长为  $0.6943 \mu\text{m}$ 。

激光的应用十分广泛。由于激光能聚焦而引起局部发热,已用于外科手术和金属的切削加工中。激光也用来作光学通讯系统中的光源。此外,由于激光是同步相干光,可用来精确地测定距离。

在固体材料中能产生激光的工作物质有半导体、激光晶体和激光玻璃三大类。激光晶体是在某些透明的晶体中掺入一些金属离子制成的,其中晶体是基质,金属离子是发光中心,称为激活离子。基质有氟化物、复合氟化物、氧化物、复合氧化物、阴离子络合物等。掺杂的离子有过渡族金属离子( $\text{Cr}^{3+}$  等)、三价稀土离子( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{U}^{3+}$  等)和二价稀土离子( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{2+}$  等)。激光晶体发出的激光波长取决于掺杂离子,例如红宝石发出的激光波长为  $0.6943 \mu\text{m}$ ,掺钕钇铝石榴石发出的激光波长为  $1.06 \mu\text{m}$ 。激光玻璃是在玻璃中加入一定的激活离子而形成的。激光玻璃中最重要的一类是铌玻璃,它是通过在玻璃基质中掺入少量的氧化铌( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )而制成。

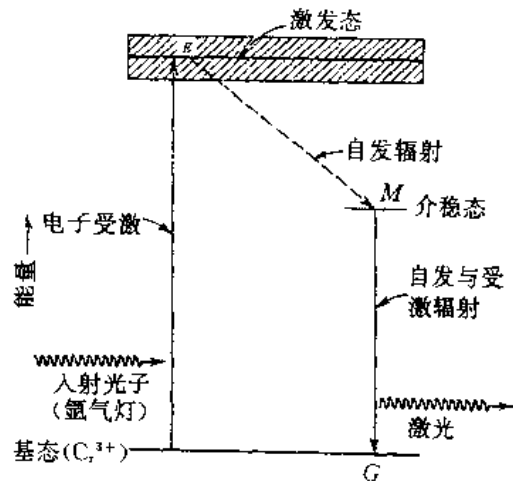


图 13.13 红宝石激光柱中电子的受激和衰变途径示意图

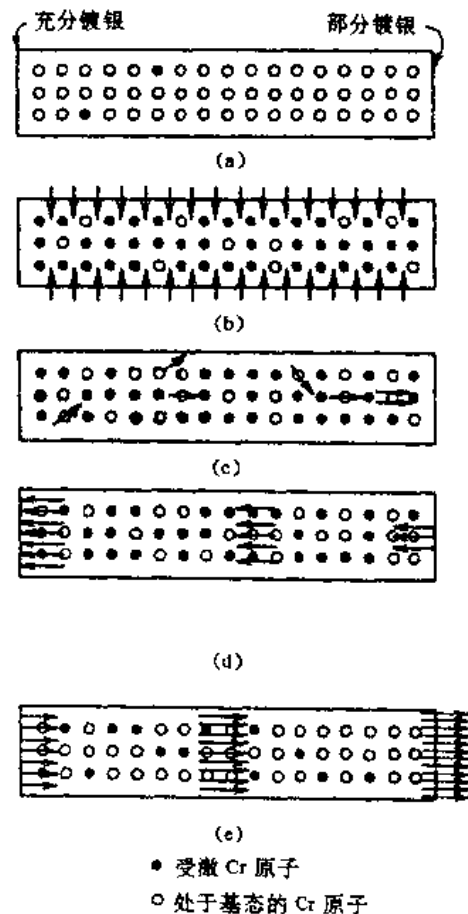


图 13.14 红宝石激光器中激光形成过程示意图

(a) 受激前铬离子多处于基态;(b) 在氙闪光灯照射下,某些铬离子中的电子被激发到高能态;(c) 初始自发发射光子;(d) 光子在行程中不断刺激新的光子发射并在充分镀银的端面上被反射回来;(e) 从部分镀银端面发射出高强度相干激光光波

## 习 题

1. 试述光与固体材料的作用机理。
2. 为什么金属对可见光是不透明的? 元素半导体硅和锗对可见光是否透明?
3. 已知金刚石的相对介电系数  $\epsilon_r = 5.5$ , 磁化率  $\chi$  为  $-2.17 \times 10^{-5}$ , 试计算光在金刚石中的传播速度。
4. 已知熔融玻璃和钠钙玻璃的折射率分别为 1.458 和 1.510, 求它们在 60 Hz 电场频率下电子极化对相对介电系数贡献的百分数(参考表 13.4)。
5. 某种实际应用要求当可见光垂直入射到透明固体材料表面时, 反射率  $< 4.5\%$ 。表 13.1 中哪些材料能满足上述要求?
6. 已知碲化锌的  $E_g = 2.26$  eV, 它对哪一部分可见光透明?
7. 当可见光垂直入射并透过 20 mm 厚的某种透明材料时, 透射率为 0.85。当该种透明材料的厚度增加到 40 mm 时, 透射率为多少? 已知该透明材料的折射率为 1.6。
8. 金属和透明材料的颜色取决于什么?
9. 为什么有些透明材料是带色的, 有些是无色的?
10. 为什么聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等非晶态塑料是透明的, 而像聚乙烯、聚四氟乙烯之类的结晶塑料往往是半透明的或不透明的?
11. 为什么常见的许多陶瓷材料是不透明的?
12. 试述荧光和磷光的区别。
13. 试述红宝石激光器的工作原理。

## 参 考 文 献

- [1] William D C Jr. . Materials Science and Engineering, An Introduction, John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [2] Rowell M. 科学(Scientific American 中译本)第二期, 1987
- [3] Musikant S. Optical Materials, Marcel Dekker, Inc., 1985
- [4] 田蔚. 功能材料. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1995
- [5] 关振铎等. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992

## 第十四章 材料的化学性质

各种材料在一定程度上都会对环境(如大气、海水、土壤、光照、高温和应力等)作用下发生性能劣化,甚至完全失效。材料在环境作用下的劣化,对金属与陶瓷来说,习惯上称为腐蚀,对高聚物来说,习惯上称为老化。本章主要讨论各类材料腐蚀或老化的本质与表现形式。

### § 14.1 腐蚀的概念

腐蚀是一种不可避免的自发进行的过程,是一种自然现象。钢铁生锈就是人们最熟悉的一个例子。

“腐蚀”这个词起源于拉丁文“Corrodere”,其含义是“损坏”、“腐烂”的意思。考虑到腐蚀的过程和原因,可将腐蚀定义为“材料在周围介质的作用下,由于化学反应、电化学反应或物理溶解而产生的破坏”,并将腐蚀分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀三大类。

化学腐蚀是指材料与周围介质直接发生化学反应,但反应过程中不产生电流的腐蚀过程。金属在干燥气体中的腐蚀(如飞机发动机燃烧室内壁、火焰筒以及接触燃气的其它零部件的腐蚀)、在非电解质溶液中的腐蚀(如金属在无水的酒精、甘油中的腐蚀)和陶瓷在高温熔盐中的腐蚀等都属这一类。

电化学腐蚀是指金属与离子导电性介质发生电化学反应,反应过程中有电流产生的腐蚀过程,如金属或合金在各种电解质溶液中的腐蚀、大气腐蚀、海水腐蚀和土壤腐蚀等。电化学腐蚀是金属腐蚀中最常见、最普遍的腐蚀类型,可以说大多数金属的腐蚀都具有电学性质。

物理腐蚀是指由于单纯的物理溶解而产生的腐蚀,如钢铁在液态锌中的溶解。

对金属来说,可以把腐蚀看作是“冶炼”的逆过程。大多数金属在自然界中以化合物的形式存在,如氧化物、硫化物、碳酸盐、硅酸盐等,因为金属处于化合物状态时自由能低,而在金属态时自由能高。“冶炼”是人们通过“做功”使金属从能量较低的化合物状态转变为能量较高的金属态,而“腐蚀”则是金属自发地回到化合物状态的过程。

### § 14.2 腐蚀速度的几种表示方法

实验上可以有多种方法测定金属均匀腐蚀的速度。最简单的方法是测定一块试样在腐蚀性介质中暴露一段时间后的质量变化,以单位时间内单位面积的质量变化表示腐蚀速度:

$$v = \frac{W_1 - W_0}{St} \quad (14.1)$$

式中:  $W_0$  和  $W_1$  分别为试样腐蚀前、后的质量(g);  $S$  为试样的表面积( $\text{m}^2$ );  $t$  为试样经受腐蚀的时间(h);  $v$  为腐蚀速度[ $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ]。质量的变化可以是失重,也可以是增重。

对于工程材料,材料中腐蚀破坏的深度对材料的使用寿命往往有更重要的意义,所以常用单位时间内的腐蚀深度  $V_L$  来表示腐蚀速度。我国多用  $\text{mm/a}$  表示,式中  $a$  代表年。

腐蚀速度  $v$  与腐蚀深度  $V_L$  之间的换算关系为

$$V_L = \frac{8.76v}{\rho} \quad (14.2)$$

式中,  $\rho$  为试样的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

在电化学腐蚀中, 发生均匀腐蚀时, 由于单位时间、单位面积上阳极氧化为离子而进入溶液的金属量正比于因金属阳极氧化而引起的电流密度(腐蚀电流密度), 所以金属的腐蚀速度可用下式计算:

$$v = \frac{JA_r \times 1000}{nF} [\text{mg}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)] \quad (14.3)$$

式中:  $J$  为腐蚀电流密度( $\text{A}/\text{cm}^2$ );  $A_r$  为金属的相对原子质量;  $n$  为参与电化学反应的电子数;  $F$  为法拉第常量( $F = 96\,500\text{C}/\text{mol}$ )。

### 14.3 金属的电化学腐蚀

#### 1. 原电池与标准电极电位序

将锌片与铜片分别插入由隔膜隔开的硫酸锌溶液和硫酸铜溶液, 并用导线将铜片、锌片和负载串联起来, 组成如图 14.1(a) 所示的体系, 这时线路中将有电流通过(电流方向从铜→

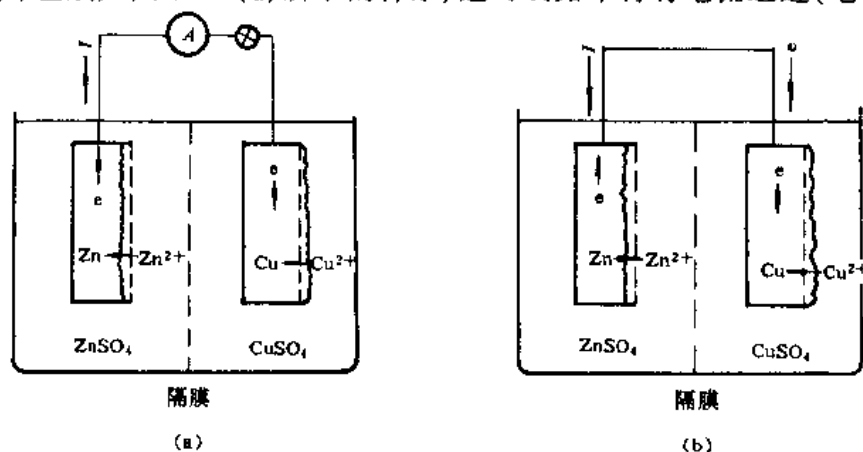
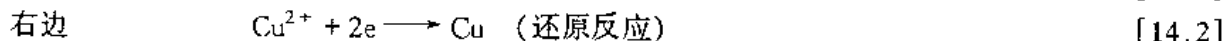
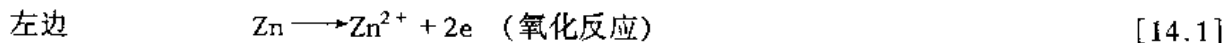


图 14.1 原电池(a)和腐蚀电池(b)示意图

锌), 同时可观察到锌的溶解和铜的沉积。这表明体系中发生了如下的化学反应:



这样一种通过氧化还原反应将化学能转变为电能的装置叫做原电池。原电池中左右两个半电池都是由电子导电性物质和离子导电性物质串联组成的体系, 称为电极体系, 简称电极。发生氧化反应的电极称为阳极, 发生还原反应的电极称为阴极。如果一个电极上只有一对氧化还原反应(如  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ )且氧化反应与还原反应速度相等, 即处于动态平衡状态, 则该电极的电位就称为平衡电位, 用符号  $\varphi$  表示。

原电池中两个电极之间的开路电压叫做原电池电动势, 以  $E$  表示。其大小表示氧化还原反应驱动力的大小。由于在外线路中电流是从阴极流至阳极的, 所以在原电池中阴极电位高,

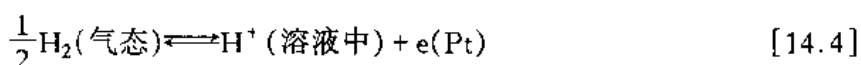
为正极;阳极电位低,为负极。原电池电动势等于两极的平衡电位之差:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (14.4)$$

式中,  $\varphi_+$  和  $\varphi_-$  分别为正极(阴极)和负极(阳极)的平衡电位。

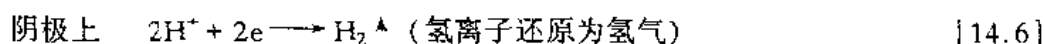
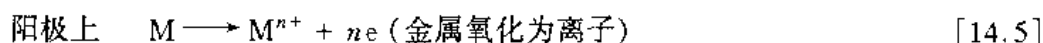
但是实验上无法测定单个电极体系的电位绝对值,只能测定不同电极之间的电位差。因此人为地选择一个参比电极(通常是标准氢电极),人为地规定它的电极电位为零,然后把各种待测电极与之偶联,形成原电池,将测得的原电池电动势作为该电极的电位。当电极体系中参与反应的各物质的活度均为 1(对气体,逸度为 1)时,这种电极为标准电极,其电极电位为标准电极电位,用  $\varphi^\circ$  表示。

标准氢电极是将铂片浸入  $\text{H}^+$  离子活度为 1 的电解质溶液中,通入压力为 101 325 Pa 的氢气所组成的电极体系,其电极反应为

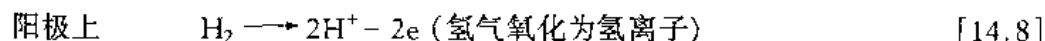
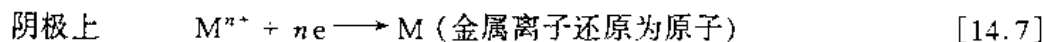


一般情况下,电极电位总是与具体的电极反应相关的,所以电极电位总是针对电极反应而言的。表 14.1 给出了许多常见电极反应相对于标准氢电极的标准电极电位值,并按电位减小的顺序依次排列。这种序列称为标准电极电位序或标准电动序。

在标准电极电位序中,排在氢下面的金属比氢活泼。当这类电极与氢电极组成原电池时,它们为阳极,氢电极为阴极,发生的电极反应为



而那些排在氢之前的金属,则比氢更具惰性。当这类电极与氢电极组成原电池时,它们为阴极,氢电极为阳极。发生的电极反应为



如果把该序列中任意两个电极偶联成原电池时,则下方的电极是阳极,发生氧化反应,而上方的电极为阴极,发生还原反应。

表 14.1 标准电极电位序(25 °C)

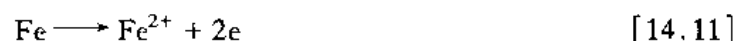
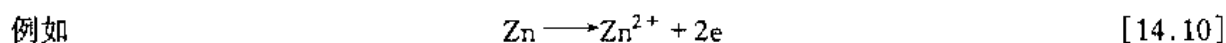
电极反应		$\varphi^\circ/\text{V}$	电极反应		$\varphi^\circ/\text{V}$
↑ 腐 蚀 倾 向 减 小 方 向	$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+ 1.498	↓ 腐 蚀 倾 向 增 大 方 向	$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	- 0.126
	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+ 1.229		$\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	- 0.136
	$\text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+ 1.200		$\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	- 0.250
	$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	+ 0.799		$\text{Co} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	- 0.277
	$2\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+ 0.788		$\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	- 0.403
	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	+ 0.771		$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	0.440
	$4(\text{OH})^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+ 0.401		$\text{Cr} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	- 0.744
	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+ 0.337		$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	- 0.763
	$\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	+ 0.150		$\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	- 1.662
	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	+ 0.000		$\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	- 2.363
				$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + e^-$	- 2.741

## 2. 腐蚀电池和电化学腐蚀

如果将图 14.1(a)中原电池的两个电极短路而不经负载(见图 14.1(b)),则阴极和阳极之间的电位差为零。这时,尽管电路中仍有电流通过,但电功  $W = VI = 0$ ,所以该原电池已不可能对外界做功,即电极反应所释放的化学能不再转变为电能,而只能以热的形式耗散掉。由此可见,短路原电池已失去了原电池原有的定义,而仅仅是一个进行着氧化-还原反应的体系而已。化学反应的结果是作为阳极的金属材料被氧化而溶解(即腐蚀)。我们把这种只能导致金属材料破坏而不能对外作有用功的短路原电池定义为腐蚀电池。金属的电化学腐蚀过程就是腐蚀电池反应的过程。

作为一个腐蚀电池,它必须包括阳极、阴极、电解质溶液三部分,缺一不可。腐蚀电池的工作历程包括三个基本过程:

(1) 阳极反应 一般是金属氧化成离子,进入溶液,把当量电子留在金属上。通式为

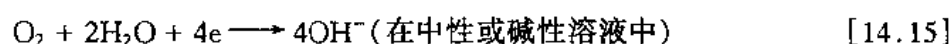
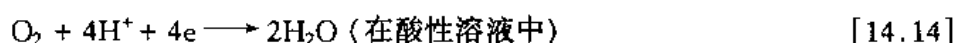


(2) 阴极反应 电解质溶液中能够接受电子的物质吸收从阳极流过来的电子,发生还原反应。常见的阴极反应有以下几种类型:

(a) 氢离子还原(析氢)反应



(b) 氧还原(吸氧)反应



(c) 高价金属离子的还原反应



(d) 金属的沉积反应



(3) 电流的流动 电流的流动在金属中是依靠电子从阳极流向阴极,在溶液中是依靠离子的迁移,从而使电池系统中的电路构成通路。

上述三个基本过程是既互相独立,又彼此紧密联系的。只要其中有一个过程停止进行,则整个腐蚀电池的工作即停止,金属的电化学腐蚀过程就不再进行了。

必须指出,腐蚀电池中的阴极和阳极不一定是两种不同的金属。同一种金属在同一种溶液中也能构成腐蚀电池,这时,金属上某些部位为阳极,某些部位为阴极,金属本身又是导电的电路。例如,前而所述的锌在稀盐酸中的腐蚀过程可以用如图 14.2(a)所示的等效腐蚀电池来表示。在该体系中,局部阳极反应为



局部阴极反应为





总的电化学腐蚀反应为



又例如铁在含氧的水中的生锈可以用如图 14.2(b) 所示的等效腐蚀电池表示。在该体系中, 局部阳极反应为

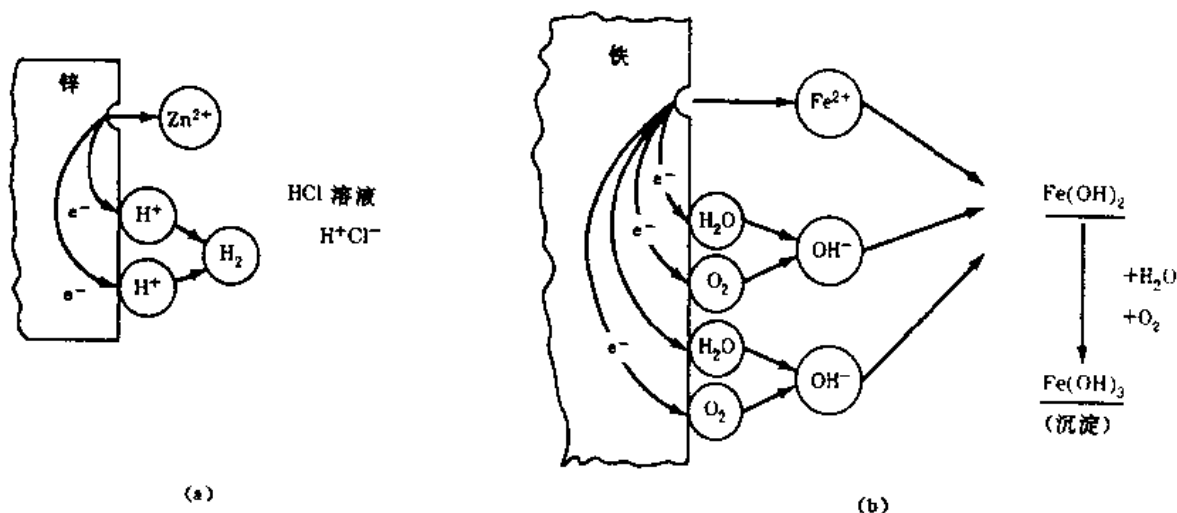
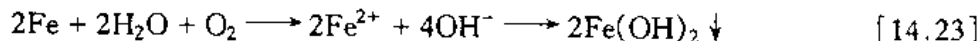


图 14.2 (a) 锌在稀盐酸中; (b) 铁在含氧的水中等效腐蚀电池电极反应示意图

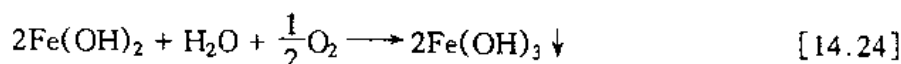
局部阴极反应为



总的电化学腐蚀反应为



$\text{Fe}(\text{OH})_2$  不溶于水, 还能进一步被氧化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



$\text{Fe}(\text{OH})_3$  就是人们熟悉的红色铁锈的主要成分。

在金属的电化学腐蚀中, 腐蚀电池的具体类型很多。根据构成电池的电极大小, 可分为宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池两大类。宏观腐蚀电池是指由肉眼可见的电极构成(例如由异种金属在电解质中相互接触构成)的原电池。微观腐蚀电池是指由于金属本身的组成或组织结构不均匀而构成的极其微小的原电池。有关内容将在 § 14.4 中结合腐蚀形态进行讨论。

### 3. 电化学腐蚀倾向的热力学判据

如前所述, 金属的电化学腐蚀是金属作为腐蚀电池的阳极而失去电子, 以离子的形态进入溶液, 或与其它离子结合成化合物的电化学反应过程。那么, 为什么有的金属耐蚀, 有的金属不耐蚀呢? 为什么某种金属在一种环境条件下很容易腐蚀, 而在另一种环境条件下却不容易腐蚀呢?

腐蚀是一种自发氧化的过程。根据热力学理论, 在自然界的一切自发过程中, 体系吉布斯自由能的变化必定为负值, 即  $\Delta G < 0$ 。因而判断金属电化学腐蚀这一过程能否自发进行的热力学判据应该是腐蚀电化学反应的吉布斯自由能变化是否小于零。

从电化学理论知道, 电化学反应过程中体系的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = -nFE \quad (14.5)$$

式中:  $E$  为原电池电动势;  $n$  为参加电池反应的电子数;  $F$  为法拉第常量。由式(14.5)可见, 满足  $\Delta G < 0$  的必要条件为  $E > 0$ 。原电池电动势如式(14.4)所示, 是阴极(正极)和阳极(负极)的平衡电位差, 即

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

可见, 只有当  $\varphi_- < \varphi_+$  时才能满足  $E > 0$  的条件。因此, 可以利用平衡电位的高低来判断某一腐蚀过程能否自发进行。为简便起见, 常利用标准电极电位作为电化学腐蚀倾向的热力学判据。下面举几个例子加以说明。

**例1** 铁在硫酸铜溶液中能否腐蚀? 为了回答这个问题, 先假设铁在硫酸铜溶液中能腐蚀, 则阳极反应应是  $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ , 阴极反应应是  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}$ 。从表 14.1 查得, 该两个电极反应的标准电极电位分别为  $-0.44 \text{ V}$  和  $0.337 \text{ V}$ , 因此  $E = +0.337 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) = +0.777 \text{ V} > 0$ , 由此判断铁在硫酸铜溶液中有腐蚀倾向。

**例2** 铜在 (1) 无氧硫酸溶液中; (2) 含氧硫酸溶液中能否腐蚀? 同样先假设铜在无氧硫酸中能腐蚀, 则阳极反应应是  $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$ , 阴极反应应是  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$ , 两者的标准电极电位分别为  $+0.337 \text{ V}$  和  $0 \text{ V}$ , 所以  $E = (0 - 0.337) \text{ V} = -0.337 \text{ V} < 0$ , 由此判断, 铜在无氧硫酸溶液中无腐蚀倾向。而把铜放在含氧硫酸溶液中时, 由于可能的阴极反应  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$  的电极电位为  $+1.229 \text{ V}$ , 所以  $E = (1.229 - 0.337) \text{ V} = 0.892 \text{ V} > 0$ , 说明铜有腐蚀的倾向。

不过, 标准电极电位是在标准条件下测定的, 当条件改变时, 金属的平衡电极电位将发生变化。温度和电解质中离子浓度的变化对平衡电极电位的影响可以用 Nernst 方程计算:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (14.6)$$

式中:  $a$  为电解质溶液中金属离子的活度;  $R$  为摩尔气体常量;  $T$  为热力学温度;  $n$  为参加电极反应的电子数;  $F$  为法拉第常量。

例如 Ni 的标准电极电位为  $-0.250 \text{ V}$ , 但当 Ni 在  $0.07 \text{ mol}$  的  $\text{NiSO}_4$  溶液中时, 其平衡电极电位便变为  $-0.284 \text{ V}$  了。

#### 4. 腐蚀速度与电极极化

必须指出, 热力学判据只能用来判断平衡条件下金属腐蚀的倾向, 而不能用来预言腐蚀的速度(动力学问题)。研究表明, 影响金属电化学腐蚀速度的主要因素是电极的极化性能。

按图 14.3 所示, 将同样面积的 Zn 和 Cu 浸在 3 % 的 NaCl 溶液中构成腐蚀电池, Zn 为阳极, Cu 为阴极。测得两者的开路电位分别为  $-0.8 \text{ V}$  和  $0.05 \text{ V}$ , 所以电位差为  $[0.05 - (-0.80)] \text{ V} = 0.85 \text{ V}$ 。合上电键 K, 接通电路, 测量电池中通过的电流, 结果如下: 在短路瞬间, 电流为  $3.7 \text{ mA}$ , 然后电流随时间迅速衰减, 几分钟后达到稳定值  $0.2 \text{ mA}$ 。电位测定表明, 这是由于阴极电位向负向变化, 阳极电位向正向变化, 从而两电极电位差减小(见图 14.4)导致的结果。这种现象称为电池的极化, 实质是电池的两个电极分别极化的结果。我们把阳极上有电流通过时其电位向正向的变化称为阳极极化, 把阴极上有电流通过时其电位向负向的变化称为阴极极化。

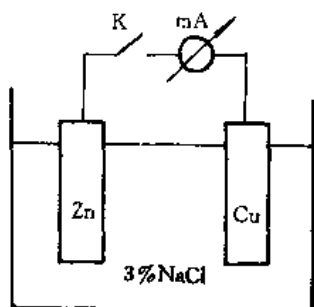


图 14.3 Cu-Zn 腐蚀电池

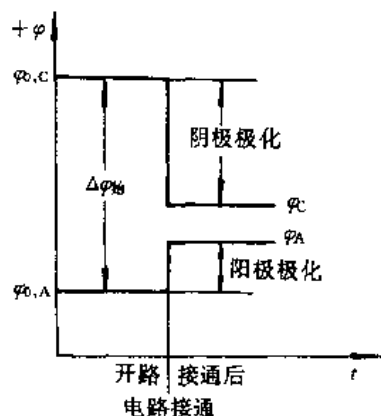
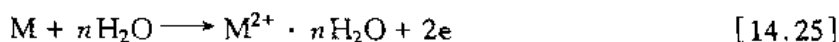


图 14.4 腐蚀电池接通前后阴、阳极电位变化示意图

电极极化的类型有活化极化、浓差极化与电阻极化等。现以阳极极化为例讨论如下。

### (1) 活化极化

如前所述，在腐蚀电池中，阳极过程是金属离子从电极转移到电解液中并形成水化离子的过程：



该反应需要活化能。如果金属离子进入溶液的反应速度小于电子由阳极通过导线流向阴极的速度，则阳极就有过多的正电荷积累，使阳极电位向正方向移动。

### (2) 浓差极化

在腐蚀电池中，阳极溶解产生的金属离子，首先进入阳极表面附近的溶液层中。离电极较远的溶液层中金属离子浓度较低。如果在这样的浓度梯度下，金属离子向溶液中的扩散速度不够快，则阳极附近的金属离子浓度势必逐渐增高，从而阻碍阳极进一步溶解，这就使阳极电位向正方向移动。

### (3) 电阻极化

当金属表面本来有氧化膜，或者在腐蚀过程中形成了膜时，金属离子通过这层膜进入溶液或阳极反应产生的水化离子通过膜中充满电解液的微孔时，都有很大的电阻。结果，阳极电流在此膜中产生很大的电压降（ $IR$ ），导致阳极电位向正方向移动。

同理，阴极极化也有活化极化、浓差极化等类型。

电极极化的结果是减小腐蚀电流，从而降低金属的腐蚀速度。相反，如果设法减小电极的极化，则金属腐蚀速度就会提高。

## 5. 金属的钝化

有些本来很容易腐蚀的金属和合金在某些特殊条件下会失去它们的反应活性而变得稳定耐蚀，这种现象叫做钝化。例如，把一块纯铁放在不同浓度的硝酸中，观察其腐蚀速度与浓度的关系，就会得到如图 14.5 所示的曲线。铁的腐蚀速度不是随硝酸浓度的增加而单调地增加，而是当硝酸的浓度增加到一定值后，铁的腐蚀速度反而急

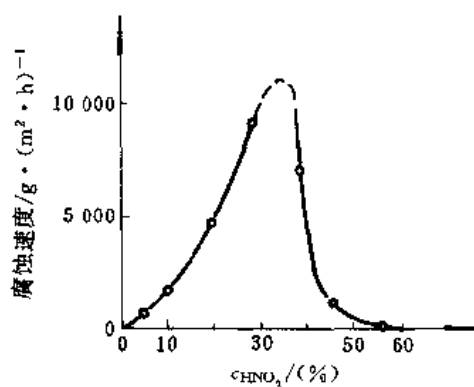


图 14.5 纯铁在硝酸中的腐蚀速度与硝酸浓度的关系 (25 °C)

剧下降,说明铁变得稳定了。其它一些金属元素如铬、镍、钴、铝、钼、铌、钽、铈、铪等也具有这种钝化现象。金属处于钝化状态时,腐蚀速度非常低。当它们由活化状态转入钝化状态时,腐蚀速度降低4~6个数量级。

钝化的原因一般认为是由于腐蚀体系中的金属在表面形成了一层致密薄膜——钝化膜。膜的厚度一般为1~10 nm。关于钝化膜的成因,目前有两种理论。一种是成相膜理论,认为金属表面生成了独立的固相膜层,把金属与环境隔离开了。另一种是吸附理论,认为金属表面形成了氧或含氧粒子的吸附层,改变了金属/溶液界面的结构,使反应活化能明显增大,从而降低了金属的腐蚀速度。

金属元素也能自钝化——在没有任何外加极化的情况下,由于腐蚀介质中氧化剂的还原引起的金属的钝化。不同金属的自钝化倾向不同。铬、铝、镍、钛、钴、铜等有较强的自钝化倾向,因此耐蚀性强。如果在不易自钝化的金属中加入易自钝化的金属,形成固溶体合金,则可获得具有自钝化倾向的耐蚀合金。例如,在普通钢中加入一定量的铬、镍等元素,可制成各种耐蚀的不锈钢。

由于在实际使用中,金属/溶液体系并不处于标准状态,而且许多金属材料都能钝化,因此根据标准电极电位判断的材料耐蚀性就未必与实际情况相符,为此按实际电位值建立了另一种电位序列,称为电偶序或伽伐尼序,如表14.2所示。这种序列是按照各种金属和合金在海水中测得的电极电位减小的顺序排列的。在该序列中,顶部的金属或合金是稳定而耐蚀的,底部的是活泼而易腐蚀的。从表14.2可以看出,同一种金属的活化态和钝化态排列在序列的不同位置上。

表 14.2 某些金属在海水中的电偶序 (伽伐尼序)

情 性 增 加 方 向	↑	铂	活 性 增 加 方 向 ↓	因康镍合金(活化)
		金		镍(活化)
		石墨		马口铁
		钛		铝
		银		316 不锈钢(活化)
		316 不锈钢(钝化)		304 不锈钢(活化)
		304 不锈钢(钝化)		铸铁
		因康镍合金(80Ni-13Cr-Fe) (钝化)		铁和钢
		镍(钝化)		铝合金
		蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金(70Ni-30Cu)		镉
		铜-镍合金		工业纯铝
		青铜(Cu-Sn 合金)		锌
		紫铜		镁和镁合金
		黄铜(Cu-Zn 合金)		

## § 14.4 金属的腐蚀形态

根据金属腐蚀的外观特征,可将腐蚀分为以下几种类型:

(1) 均匀腐蚀 均匀腐蚀的特征是腐蚀反应随机地发生在整个金属表面上,随腐蚀过程的进行,金属材料或制品变薄。均匀腐蚀是最常见的一种腐蚀形式。钢铁生锈、银器失去光泽便是大家熟悉的例子。

(2) 电偶腐蚀 当两种电极电位不同的金属(或合金)相互接触并暴露在电解质溶液中

时, 电位较负的金属将作为腐蚀电池的阳极被加速腐蚀, 而电位较正的金属将作为阴极而受到保护。这种电化学腐蚀叫做电偶腐蚀, 也叫做接触腐蚀或双金属腐蚀。电偶腐蚀是局部腐蚀中最普遍的一种类型。具体例子很多, 例如黄铜零件和纯铜零件接触并遇到热水时, 黄铜零件被加速腐蚀, 而纯铜零件受到保护; 黄铜零件连接到普通钢管上并接触海水时, 钢管被加速腐蚀, 而黄铜零件受到保护。

在电偶腐蚀中, 腐蚀速度与阴极阳极面积之比的关系很大。如果阴极面积很大, 阳极面积很小, 则由于腐蚀中通过阳极的电流密度很大, 会使腐蚀速度大大加快。以铜和钢在海水中的电偶腐蚀为例(这时铜是阴极, 钢是阳极), 在钢螺钉接触铜板的地方, 钢螺钉受到严重的腐蚀。

人们也利用电偶腐蚀的原理特意制造镀锌板来保护钢板。锌和钢不接触时, 各自在水溶液中的腐蚀速度是差不多的, 但是将镀锌钢板放在水溶液中时, 锌就是阳极, 腐蚀速度大大提高, 而钢是阴极, 腐蚀速度明显下降, 从而受到保护(见表 14.3)。

表 14.3 锌和钢在不接触和接触时, 在各种水溶液中的腐蚀失重(g)

环 境	不 接 触		接 触	
	锌	钢	锌	钢
0.5MMgSO <sub>4</sub>	0.00	-0.04	-0.05	+0.02
0.05MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.17	-0.15	-0.48	+0.01
0.05MNaCl	-0.15	-0.15	-0.44	+0.01
0.005MNaCl	-0.06	-0.10	-0.13	+0.02

(3) 孔蚀 腐蚀集中在金属表面某些活性点上并向金属内部扩展的腐蚀形式叫孔蚀或点蚀。一般蚀孔的直径等于或小于它的深度, 只有  $10^{-2} \sim 1$  mm。这是一种破坏性和隐患性很大的腐蚀形态。平常很难觉察, 因为蚀孔往往被腐蚀产物所覆盖。结果可能因造成设备的穿孔而发生意外事故。此外, 孔蚀还能引发和加剧晶间腐蚀、剥蚀和应力腐蚀等其它腐蚀形态。

孔蚀多半发生在表面有钝化膜或有保护膜的金屬上。

例如, 铝和铝合金、不锈钢、钛合金等在有活性离子(如  $\text{Cl}^-$  离子)的腐蚀性介质中都有发生孔蚀的可能性。特别是当钝化膜中有机械裂缝和擦伤等缺陷时, 遇到活性离子就容易诱发孔蚀。蚀孔往往沿重力方向发展。蚀孔内部有较高的酸度。图 14.6 示意了金属在充气盐水中孔蚀的发展过程。蚀孔底部发生阳极反应:  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ , 而在蚀孔周围钝化膜未破坏的金属表面, 则发生阴极反应:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ , 并作为阴极而受到保护。在孔蚀电

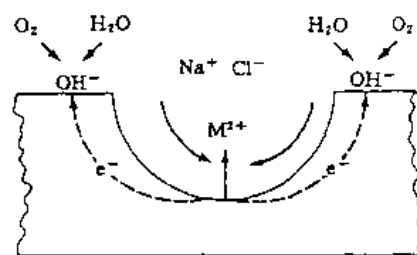


图 14.6 不锈钢在充气盐水中的孔蚀发展示意图

池电场力的作用下, 孔外阴离子( $\text{Cl}^-$ )不断向孔内迁移、富集。同时, 由于孔内金属离子浓度的升高, 发生如下的水解反应:



因此蚀孔内部酸浓度越来越高, 进一步加速了阳极反应。整个过程变成自催化过程, 蚀孔向深处发展。

(4) 缝隙腐蚀 当金属表面存在异物或因结构上的原因形成缝隙时, 在介质中会因缝隙

内的介质处于滞流状态而引起金属的腐蚀。出现缝隙腐蚀的缝隙尺寸一般为  $0.025 \sim 0.1 \text{ mm}$ 。例如纸质垫圈或石棉垫圈与不锈钢管法兰面的接触面、铆接和螺接的紧压面、焊缝和气孔等处都常出现缝隙腐蚀。缝隙腐蚀是一种很普遍的局部腐蚀。几乎所有的金属在所有的腐蚀性介质中都可能发生缝隙腐蚀,尤其是那些靠钝化而耐蚀的金属材料,在含有活性离子(如  $\text{Cl}^-$  离子)的中性介质中最容易发生此类腐蚀。

缝隙腐蚀的机理与孔蚀机理类似。一般认为,最初的阳极溶解( $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ )和阴极还原( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ )均匀地出现在包括缝隙在内的整个金属表面上。随着反应的进行,缝隙内的氧逐渐被消耗,且因氧向缝内的扩散困难而得不到补充,从而中止了缝隙内的阴极还原反应,使缝隙内的金属表面和缝隙外自由暴露的表面之间构成宏观电池。缝隙内的缺氧区成为电位较负的阳极区,缝隙外的富氧区成为电位较正的阴极区。其结果,缝隙内的金属受到强烈腐蚀,金属离子不断增多。缝隙外溶液中的负离子(如  $\text{Cl}^-$  离子)在电场力作用下移向缝内,形成金属氯化物。金属氯化物又在水中水解成金属的氢氧化物和游离酸,使缝隙内的酸度不断增加,从而进一步加速缝隙腐蚀。而阴极的还原反应却保护了缝隙外的表面。图 14.7 给出了铆接钢板之间的缝隙腐蚀机理示意图。

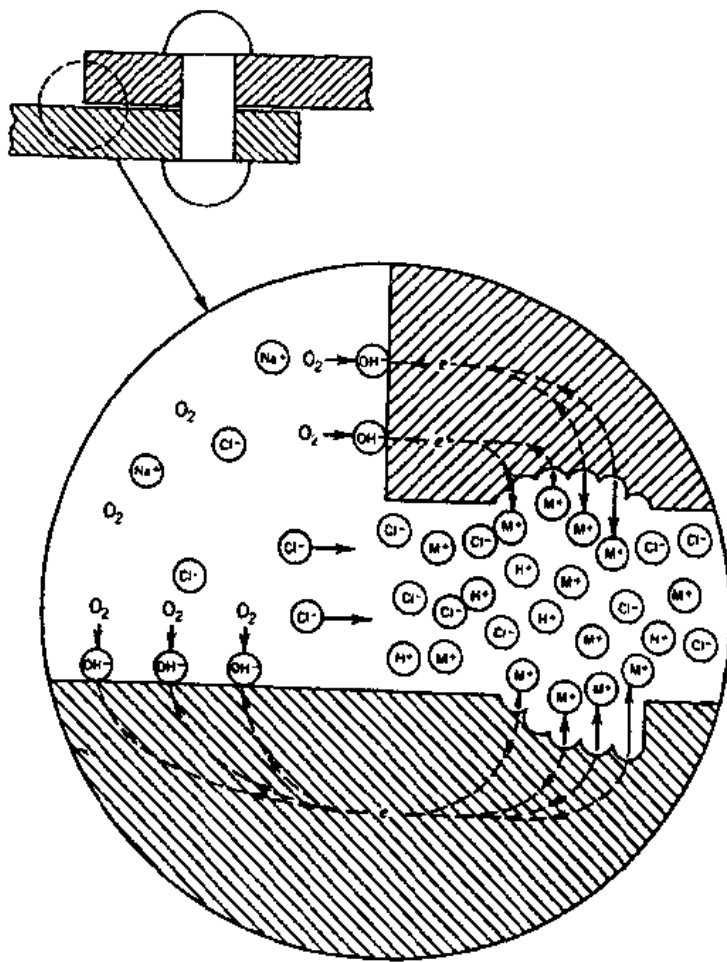


图 14.7 铆接钢板之间缝隙腐蚀机理示意图

对于易钝化金属,缝隙腐蚀取决于钝化膜的耐蚀性。增加  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{H}^+$  离子浓度都有利于破坏缝隙内的钝化膜而引起腐蚀。

(5) 晶间腐蚀 晶间腐蚀是指金属材料在特定的腐蚀介质中沿晶粒边界所产生的腐蚀。这种腐蚀从表面开始,沿着晶界向内部发展,直至成为溃疡性破坏,使金属的强度几乎完全丧失。金属材料发生晶间腐蚀时,即使表面上还看不出破坏,但晶粒间的结合力已大大削弱,敲击时发不出金属的声音,严重时只要轻轻敲打就可破碎,甚至成粉状。它是一种危害很大的局部腐蚀。

产生晶间腐蚀的原因是晶界、晶界附近和晶粒内部有很大的电化学不均匀性。一旦遇到特定的腐蚀介质,这种电化学不均匀性就会引起金属晶界和晶粒本体的不等速溶解,造成晶间腐蚀。

晶间腐蚀最突出的例子是 18-8 不锈钢在  $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内加热较长时间后在腐蚀介质中发生的晶间腐蚀。如前所述, 不锈钢是普通钢中加入了适量的铬、镍等元素而具有钝化能力的。如果不锈钢中的含铬量低于 12%, 则会失去钝化能力。当 18-8 不锈钢在  $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热较长时间时, 不锈钢中的铬和碳发生反应, 形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , 在晶界析出(见图 14.8), 结果在晶界附近形成了贫铬区。这样, 在腐蚀环境中, 这个无钝化能力的贫铬区便成为阳极而受到严重的腐蚀。18-8 不锈钢和其它类似的合金在焊缝附近的断裂, 也往往是由于类似的机理造成的晶间腐蚀所引起的。

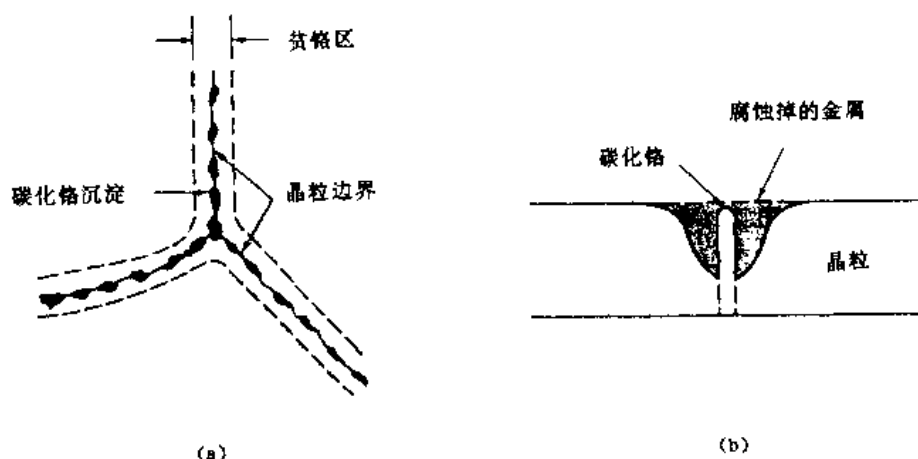


图 14.8 18-8 不锈钢晶间腐蚀示意图

(a) 在敏化区( $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 在晶界上析出  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ;

(b) 晶间腐蚀中的晶界截面

造成晶界、晶界附近和晶粒本体电化学不均匀的原因很多, 例如:  $\text{Al}-\text{Mg}$  合金在晶界析出耐蚀的阳极相  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ 、杂质或溶质原子在晶界处偏析、晶界组织畸变以及内应力较高等等。

(6) 选择性腐蚀 合金的某一组份(通常是电极电位较负的活泼金属元素)在腐蚀性介质中优先溶解而使合金破坏叫做选择性腐蚀。最典型的例子是黄铜脱锌和灰口铸铁石墨化。

黄铜是锌和铜的合金, 一般由 30% 锌和 70% 铜组成。黄铜在水溶液中, 锌容易被溶解而留下多孔的铜, 称为脱锌。黄铜脱锌后强度大幅度下降, 外观也由黄色变为紫红色。黄铜脱锌是海水冷却中所用黄铜冷凝管破坏的主要形式。黄铜脱锌包括以下三个基本步骤:

(a) 黄铜的溶解(锌和铜同时溶解)。阳极反应为



阴极反应为



(b) 锌离子留在溶液中, 一价铜离子与海水中的氯化物形成  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 然后分解为  $\text{Cu}$  和  $\text{CuCl}_2$ :



(c) 铜沉积回黄铜表面。分解出的二价铜离子迅速地在靠近溶解地点的合金表面上进行阴极还原, 析出铜, 使该处出现多孔的类似于电解镀铜的组织。

灰口铸铁是铁和石墨的合金。当铁在腐蚀性介质中优先溶解时,石墨沉积在铸铁表面,看上去如同石墨,故称为石墨化腐蚀。埋在土壤中的灰口铸铁最容易发生这类腐蚀。

(7) 应力腐蚀破裂 金属的应力腐蚀破裂是指金属材料在一定的拉伸应力和特定的腐蚀介质共同作用下引起的破裂。在应力腐蚀破裂中,金属表面只有少量的腐蚀,但裂纹可扩展到材料的整个截面。应力腐蚀破裂中的应力来源可以是外加应力,也可能是材料中的残余应力。残余应力往往是材料在热处理、冷加工和焊接过程中因冷却或发生相转变而引起的。裂纹的方向总是垂直于拉伸应力方向。由残余应力造成的应力腐蚀破裂往往呈裂纹方向无规则的龟裂状。

特定的金属或合金只有在特定的环境中才能发生应力腐蚀破裂。例如黄铜遇到氨气或氨溶液时会发生应力腐蚀破裂,而不锈钢却不会;不锈钢在含  $\text{Cl}^-$  离子介质中会发生应力腐蚀破裂,而黄铜却不会。表 14.4 列出了一些可能发生应力腐蚀破裂的合金—环境体系。

表 14.4 可能造成金属和合金发生应力腐蚀破裂的环境

材 料	环 境	材 料	环 境
铝合金	$\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液 NaCl 溶液 海 水 空气、水蒸气	普通钢	NaOH 溶液 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 溶液 硝酸钙、硝酸铵和硝酸钠溶液 混合酸( $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3$ ) 氢氟酸 酸性 $\text{H}_2\text{S}$ 溶液 海 水
铜合金	氨的蒸气和溶液 胺 类 水、水蒸气	不锈钢	熔融 Na-Pb 合金 酸-氯化物(如 $\text{MgCl}_2, \text{BaCl}_2$ )溶液 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液 海 水 $\text{H}_2\text{S}$ $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{S}$ 溶液 氯化物水溶液的蒸气凝聚液 发烟硝酸 海水, $\text{N}_2\text{O}_4$ 甲醇-HCl 溶液
金合金	$\text{FeCl}_2$ 溶液 醋酸盐溶液		
因康镍合金	苛性钠溶液		
铅	醋酸铅溶液		
镁合金	$\text{NaCl}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液 郊区和沿海大气 蒸馏水	钛合金	
蒙乃尔合金	熔融苛性钠 氢氟酸		
镍合金	熔融苛性钠		

对于无裂纹、无蚀坑的材料来说,应力腐蚀破裂过程包括三个基本阶段:(a)裂纹的萌生引发阶段;(b)裂纹的扩展阶段;(c)材料破裂阶段。第一阶段可能占整个过程的 90%。对于有裂纹和有蚀坑的金属来说,应力腐蚀破裂只有第二、三阶段。应力腐蚀破裂的过程可能很短,也可能很长,取决于应力水平、腐蚀介质类型和材料本身的结构。材料在破裂前并没有明显的先兆,因此这类腐蚀是危害性最大的一种局部腐蚀,常被称为“灾难性腐蚀”。

(8) 腐蚀疲劳 当金属受腐蚀介质与循环应力共同作用时,因腐蚀介质引起其抗疲劳性能的下降称为腐蚀疲劳。这种腐蚀形式在化学工业中出现最多,在原子能工业、宇航工业和一般机械工业中也经常发生。其危害性不亚于应力腐蚀破裂。

腐蚀疲劳不同于纯力学疲劳。后者存在一个疲劳极限。当作用于材料的应力水平低于这个极限时,无论循环应力作用多少次,材料也不会断裂。只有当循环应力水平超过疲劳极限



时,材料才会发生疲劳断裂。而腐蚀疲劳则不存在疲劳极限,材料可能在很低的循环应力水平下就发生腐蚀疲劳断裂。例如,直径为 0.9 mm 的钢丝,在空气中的疲劳极限是 540 MPa;可是在海水中,即使应力水平远低于 540 MPa,只要循环应力的作用周期数足够多,钢丝也会断裂。从断口形貌看,纯力学疲劳断口上大部分面积是光滑的,而腐蚀疲劳断口上大部分面积被腐蚀产物所覆盖。

腐蚀疲劳也不同于应力腐蚀破裂。后者只有在特定的腐蚀介质中受到大于临界值的拉伸应力作用时才会发生,而腐蚀疲劳则既没有介质限定,也不存在疲劳极限。

关于腐蚀疲劳的机理,人们常用疲劳机理与腐蚀机理结合起来解释。

(9) 磨损腐蚀 由于腐蚀性流体和金属表面间的相对运动而引起的金属的加速破坏或腐蚀称为磨损腐蚀。磨损腐蚀实际上是高速流动的介质对金属表面的机械冲刷作用和腐蚀作用的综合效果。大多数金属和合金在气体、水溶液、有机溶剂或液体金属等腐蚀介质中都可能遭受这类腐蚀。磨损腐蚀的程度与金属材料及其表面膜的耐磨性和耐蚀性有关,也与介质的流速、悬浮的固体颗粒和气体的含量有关。遭受磨损腐蚀的金属表面常有带方向性的槽、沟、波纹和圆孔等特征。

磨损腐蚀中还有几种特殊的腐蚀形式,如湍流腐蚀、空泡腐蚀和微振腐蚀。

湍流腐蚀和空泡腐蚀大多发生在叶轮、螺旋桨以及泵、搅拌器、离心机和各种导管的弯曲部分。发生湍流时,液体和金属材料之间存在很高的剪切应力,加快了腐蚀产物脱离金属表面被冲走的速度。所以这类腐蚀是机械磨损和腐蚀的共同作用,也称为磨耗腐蚀。

空泡腐蚀又叫空蚀。在船舶的推进器、涡轮叶片和泵叶轮等构件中受高流速冲击和压力突变的区域,最易产生这种腐蚀。原因是当金属构件的几何外形不能满足流体力学的要求时,在金属表面的局部区域就产生涡流并在低压区引起溶解气体的析出或介质的气化。这样,在接近金属表面的液体中,不断有蒸气泡的形成和崩溃。而蒸气泡溃灭时产生的冲击波不仅能破坏金属表面的保护膜,还可能将金属粒子撕离金属表面,使金属表面出现许多空洞,变得很粗糙。

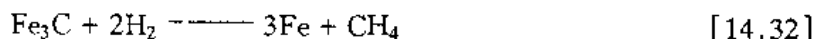
微振腐蚀是指两种金属或金属与非金属相接触的交界面在负荷条件下发生的微小振动或往复运动而造成的金属损坏。微振腐蚀使金属表面呈麻点或沟纹,周围有许多腐蚀产物。这类腐蚀大多数发生在大气条件下,腐蚀的后果可能使紧密配合的组件松散或卡住,腐蚀严重的部位往往是容易发生腐蚀疲劳的区域。

(10) 氢损伤 由于金属中存在氢或由于金属与氢发生反应而引起金属材料的塑性与韧性下降和设备的破坏称为氢损伤。对于航空航天工业中常用的高强度钢和钛合金之类的材料,氢损伤的危害性很大。氢损伤的表现形式很多,这里仅举几例:

(a) 脱碳 低碳钢在高温、高压的氢气环境中使用时(如压力容器),钢中的碳(或  $\text{Fe}_3\text{C}$ )能与  $\text{H}_2$  发生脱碳反应,生成甲烷:



或



反应形成的甲烷分子在  $\alpha\text{-Fe}$  中不能通过扩散而逸出,就在晶界夹杂上形成气泡。当气泡密度足够高时,晶界的结合力明显减弱,使金属失去强度与韧性,最终发生脆断。

(b) 氢鼓泡 进入金属的原子氢会通过扩散聚集在金属夹杂物、气孔、微缝隙处,在空穴内形成分子氢,产生很高的内部氢压力(理论计算值可高达  $10^{12}\text{Pa}$ ),从而使金属产生鼓泡和显

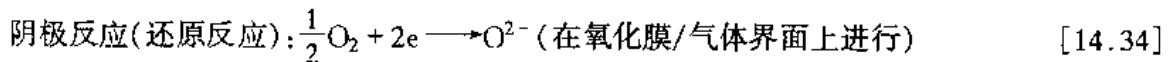
著畸变。在含硫天然气及含硫石油的输送、储存、炼制设备及煤气设备中,这种腐蚀形式尤其多见。

(c) 氢脆 当金属中的氢含量超过溶解度时,形成该种金属的氢化物而使材料变脆,或处于固溶状态的氢的合金在慢速形变中产生脆性断裂,称为氢脆。后者是氢损伤中十分危险和主要的破坏形式。引起氢脆的原因,一般认为是氢容易在缺口和裂纹尖端三向拉应力区富集,从而降低材料的断裂强度。

## § 14.5 金属的氧化

到目前为止,主要讨论了金属材料与电解质溶液接触时的电化学腐蚀。但是金属材料在干燥气体介质中也能通过化学反应而被氧化。金属的氧化,特别是高温下的氧化,是工程设计(如火箭发动机、高温石油化工设备设计等)中必须重视的一个问题。

金属在干燥气体介质中的氧化过程相当复杂。刚开始时,通过  $M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO$  的化学反应直接在金属表面形成局部的、不连续的和极薄的氧化膜。但是,一旦形成连续的氧化膜,则由于氧化膜可在一定程度上传递电子和离子而兼具固体电解质和电子导体的性质,故在继续氧化时,即在氧化膜的生长阶段,又转变为电化学过程(如图 14.9 所示):



随着膜厚的增加,金属的氧化速度受反应物质在氧化膜中的扩散速度所控制。金属离子和氧通过氧化膜的扩散可能有三种途径:

(1) 金属离子单向向外扩散,在氧化膜/气体界面上进行反应,生成氧化物,如铜的氧化过程。

(2) 氧单向向内扩散,在金属/氧化膜界面上反应,生成氧化物,如钛、锆等的氧化。

(3) 二者相向扩散,在氧化膜中相遇并反应,如钴的氧化。

如果金属在氧化过程中形成的氧化膜具备下列条件,则这层金属氧化膜将成为保护膜而阻止金属进一步氧化:

- (1) 金属氧化物与形成氧化物的金属的体积比(称为 P-B 比)在 1~2 之间,膜完整;
- (2) 氧化膜与金属之间具有良好的结合力;
- (3) 氧化膜稳定性好,熔点高,蒸气压低;
- (4) 氧化膜与金属的热膨胀系数接近;
- (5) 氧化膜具有良好的高温塑性,不易断裂;
- (6) 氧化膜结构致密,电子导电率很低,离子在其中的扩散率也很低。

金属材料的氧化速度常用单位面积的增重来表征。氧化过程动力学随材料而异,常见的有三种形式(如图 14.10 所示):

(1) 直线型 氧化程度随氧化时间线性增长:

$$W = k_1 t \quad (14.7)$$

式中,  $W$  为单位面积的增重,  $t$  为氧化时间,  $k_1$  为线性速率常数。凡是金属氧化物与金属的 P-B 比与 1 有较大的偏离,从而形成多孔疏松或破裂的氧化膜,则这种金属的氧化动力学规律就

表现为直线型,如钾(P-B 比为 0.45)和钽(P-B 比为 2.50)。

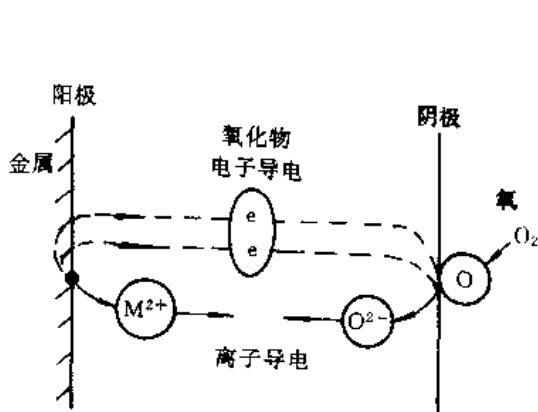


图 14.9 金属氧化的电化学机理示意图

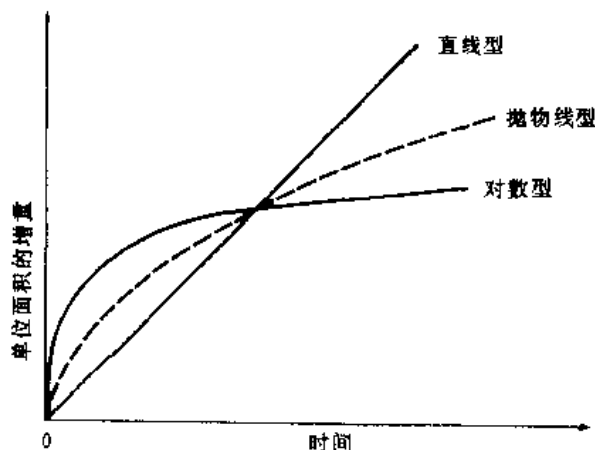


图 14.10 典型的三种氧化动力学过程

(2) 抛物线型 氧化速度随时间的增长而逐渐减慢:

$$W^2 = k_p t + C \quad (14.8)$$

式中,  $k_p$  为抛物线型速率常数,  $C$  为常数。多数金属氧化动力学规律都符合抛物线型, 如铁、铜、钴等。这类金属的氧化膜结构致密, 与金属之间有良好的结合力。

(3) 对数型 氧化起始阶段的氧化速度很快, 但不久之后氧化速度便降到很低:

$$W = k_e \log(Ct + A) \quad (14.9)$$

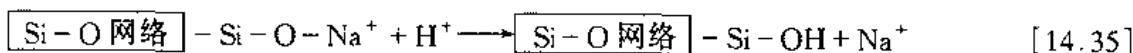
式中,  $k_e$  为对数速率常数。铝、铜和铁在室温附近的氧化过程都符合这一规律。通常, 这类金属的氧化膜很薄, 但对金属具有良好的保护性。

凡氧化动力学过程为直线型的金属, 在高温下会发生自动加速的雪崩式氧化破坏。因为氧化反应是放热反应, 高温氧化中金属表面会因迅速氧化而迅速放热, 由此引起的温升又会进一步加速氧化过程。另外, 一些能形成挥发性氧化物的金属, 如钼、钨和钽等, 在氧化性气氛中也将发生雪崩式氧化破坏, 因而不宜在氧化性气氛中使用。

## § 14.6 陶瓷材料的腐蚀

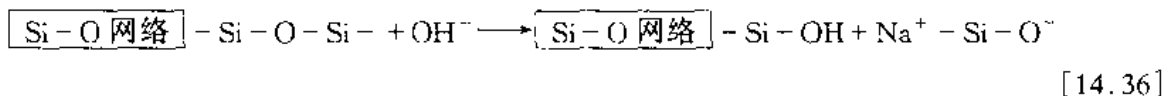
陶瓷材料一般是金属与非金属元素的化合物, 其腐蚀过程主要涉及化学作用, 以浸蚀溶解和化学腐蚀最为常见。

普通玻璃是以  $\text{SiO}_2$  为主要成分, 同时含有一定量碱金属氧化物(如  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  等)的单相均匀材料。碱金属氧化物未完全进入  $\text{SiO}_2$  网络, 产生一些易于迁移的金属离子, 称为网络游离子。当玻璃在酸性或中性水介质中时, 碱金属离子向玻璃表面扩散, 与向玻璃内部扩散的  $\text{H}^+$  离子发生离子交换反应:



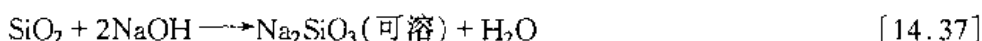
使碱金属离子溶解到溶液中。由于碱金属离子的扩散速率很小,  $\text{H}^+$  离子对玻璃的侵蚀是很慢的, 因此通常认为玻璃是耐酸性材料。玻璃中碱金属含量愈低, 或用高价金属氧化物(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )代替碱金属氧化物, 则玻璃的耐酸性愈强。

对玻璃的化学腐蚀主要来自于  $\text{OH}^-$  离子。 $\text{OH}^-$  离子能与玻璃网络结构中的硅氧键发生反应,使硅氧键破裂:



玻璃在中性或弱碱性环境中,可因为生成具有一定保护性的硅氧凝胶薄膜而使腐蚀局限在玻璃表层。但在强碱中则可能有明显的腐蚀,甚至可导致玻璃的完全溶化。加入适当的添加剂,如  $\text{ZrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等,可以提高玻璃的抗碱腐蚀性能。

其它硅酸盐材料有与玻璃类似的化学腐蚀特性。一般地说,以酸性氧化物  $\text{SiO}_2$  为主的硅酸盐材料耐酸不耐碱。二氧化硅(尤其是无定形态二氧化硅)与碱溶液可发生下列化学反应而遭腐蚀:



而含有大量碱性氧化物(如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等)的材料则耐碱不耐酸。例如钙硅酸盐组成的硅酸盐水泥可适用于  $\text{pH}=12$  的碱性环境,但在所有的无机酸中都会被腐蚀。

多相的硅酸盐材料可能由于其中某一相易发生化学反应而遭腐蚀,也可能因不同相之间的反应而遭破坏。例如当混凝土中含燧石、火山石一类填料时,填料能与水泥中的  $\text{Na}_2\text{O}$  反应,生成体积庞大的硅酸盐,从而造成混凝土的开裂。

## § 14.7 高分子材料的老化

高分子材料在加工、储存和使用过程中,由于受各种环境因素的作用而性能逐渐变坏,以致丧失使用价值,这种现象叫做老化。例如,农用薄膜经日晒雨淋,发生变色、变脆和透明度下降;塑料凉鞋、雨衣或其它制品穿久了发生变色、开裂和长霉;有机玻璃手表表面用久后透明度下降并出现银纹;玻璃钢制品长期暴露在大气中,其表面逐渐露出玻璃纤维(起毛)、变色、失去光泽并发生强度下降;汽车轮胎和自行车轮胎在储存或使用中发生龟裂;热水袋用久后发粘或变硬、变脆;油漆涂层经一段时期后失去光泽甚至粉化、龟裂、起泡和剥落;纤维制品用久后退色和强度下降等等。

可以说没有一种高分子材料是不老化的。高分子材料在老化过程中性能下降的原因,主要是分子链发生了降解和交联反应。降解反应导致分子链断裂,相对分子质量下降,从而使材料变软、发粘并丧失机械强度。交联则使高分子材料变脆或失去弹性。

引起高分子材料老化的环境因素有物理因素(包括热、光、高能辐射和机械应力的作用)、化学因素(如氧、臭氧、水和酸碱等作用)和生物因素(包括微生物和昆虫的作用)。在这些环境因素的作用下,各类高分子材料老化的难易程度与高分子的结构有关。例如杂链高聚物容易在化学因素作用下发生老化,而碳链高聚物对化学试剂一般是稳定的,但容易在物理因素和氧的作用下老化。表 14.5 和表 14.6 给出了一些常用塑料和橡胶对各种环境因素的稳定性。

表 14.5 几种塑料对各种环境因素的相对稳定性

材 料		酸		碱		有机溶剂	吸 水 量 (% 24 小时)	氧和臭氧
		弱	强	弱	强			
热塑性塑料	氟碳树脂	N	N	N	N	N	0.0	N
	有机玻璃	R	AO	R	A	A	0.2	R
	尼 龙	G	A	R	R	R	1.5	SA
	聚乙烯(低密度)	R	AO	R	R	G	0.15	A
	聚乙烯(高密度)	R	AO	R	R	G	0.1	A
	聚丙烯	R	AO	R	R	R	<0.01	A
	聚苯乙烯	R	AO	R	R	A	0.04	SA
	聚氯乙烯	R	R	R	R	A	0.10	R
热固性塑料	环 氧	R	SA	R	R	G	0.1	SA
	醛 酯	SA	A	SA	A	SA	0.6	—
	聚 酚	SA	A	A	A	SA	0.2	A

注: N=不反应; R=一般稳定; SA=稍反应; A=反应; AO=在氯化酸性中不稳定; G=好。

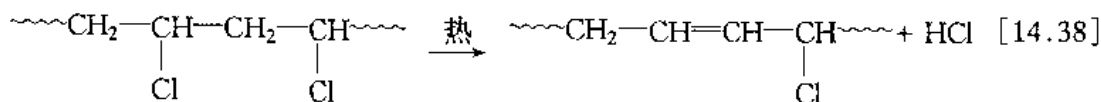
表 14.6 几种橡胶对各种环境因素的相对稳定性

材 料	稀 酸	氧 化 剂	碱	汽油和油脂	水和防冻剂	大气和臭氧
天然橡胶	良	差	可	差	良	可
氯丁橡胶	良	差	良	良	可	优
丁腈橡胶	良	差	可	优	优	可
丁苯橡胶	良	差	可	差	良	可
硅 橡 胶	—	—		良	可	优

### 1. 高聚物的热老化

高聚物在热的作用下发生的老化称为热老化。在热老化中, 高分子链可能发生下列几种反应:

(1) 侧链(基)消除反应 例如聚氯乙烯中析出 HCl:



以及聚醋酸乙烯酯中析出醋酸等。

(2) 无规降解反应 断裂点随机而无规则地出现在高分子链的某些位置上。分子链愈长,断裂的概率愈大,因此材料的平均相对分子质量,特别是重均相对分子质量明显下降,但产生的单体很少。聚乙烯、聚丙烯等在热老化中主要发生无规降解。

(3) 拉锁式降解反应 降解反应从高分子链末端开始, 单体一个挨一个从分子链上解聚下来。聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲醛等在高温下易发生这类降解反应。

(4) 交联反应 少数高分子在老化中产生交联,如顺丁橡胶老化后,由于交联的增加而失去弹性。

高聚物的热稳定性与高分子链上化学键的键能有关。化学键能愈高,热稳定性愈好。高聚物材料的热稳定性通常用半分解温度  $T_{1/2}$  来表征。它定义为:高聚物在真空中加热 30 min

质量损失一半所需要的温度。图 14.11 是各种高分子的化学键能与半分解温度的关系曲线。

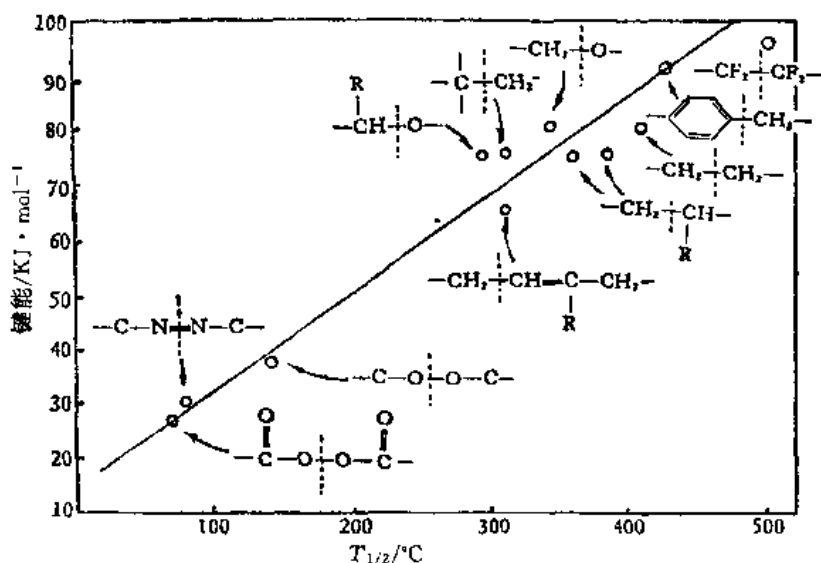


图 14.11 几种高聚物的半分解温度与高分子主链化学键能之间的关系

由图可见：(1)高分子主链中靠近叔碳原子和季碳原子的键较易断裂；(2)高分子主链上的碳原子被氧原子取代时，热稳定性降低；(3)高分子链中存在氯原子之类的取代基将形成弱键而降低热稳定性；(4)C—H 键中的氢完全被氟原子所取代而形成 C—F 键，可大大提高热稳定性。此外，当高分子主链中含有较大比例的环状结构时，一般热稳定性都比较高。特别是“梯形”和“螺形”之类的高分子，热稳定性极高。因为在这类高分子中，一个键的断裂并不会降低相对分子质量。即使几个键同时断了，只要不是断在同一梯格或螺圈内，也不会降低相对分子质量。只有当一个梯格或螺圈内的两个键同时断裂时，相对分子质量才会降低。而这样的几率当然是很小的(见图 14.12)。所以像聚酰亚胺

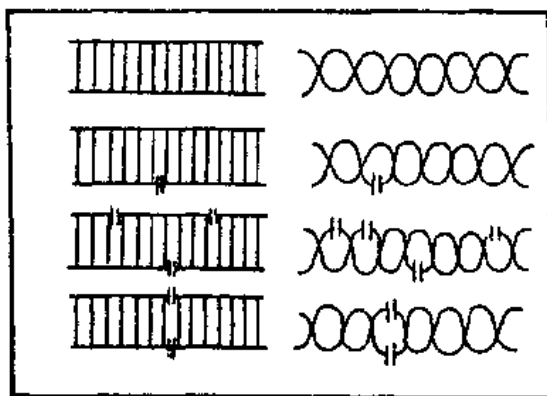
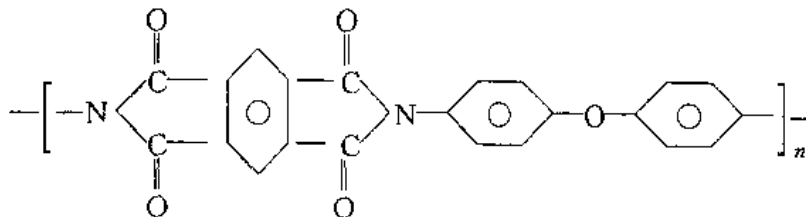
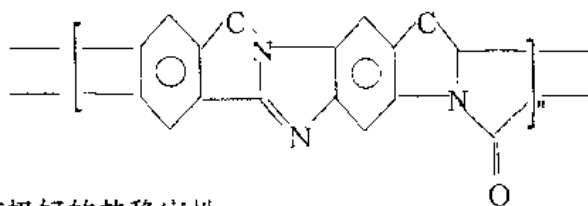


图 14.12 梯形和螺形结构高分子断链示意图



和吡隆



之类的高聚物具有极好的热稳定性。

## 2. 高聚物的光老化

高聚物在光的作用下发生的老化叫光老化。

太阳光是光能的主要来源,其波长从  $200 \sim 10^4$  nm 以上。但是当太阳光经过大气层到达地面时,其中绝大部分短波(波长小于 290 nm)已被臭氧层所吸收,只剩下波长为 300~400 nm 的近紫外光和 400 nm 以上的可见光部分。其中波长为 300~400 nm 的近紫外光的能量为 300~400 kJ/mol,一般共价键断裂所需的能量为 170~420 kJ/mol。因此近紫外光可能打断高聚物的大多数共价键。但实际上,高聚物在太阳光的作用下发生降解的速率并不明显,有的还比较稳定。这是由光化学反应的特点决定的。

与一般化学反应不同,光化学反应的基本规律是:只有物质吸收了光能才可能发生光化反应,而且光能的吸收又是以光量子( $h\nu$ )为单位进行的。高聚物吸收何种波长的光才能发生光

化反应,与它的分子结构有关。实验表明,分子链中含有醛和酮的羰基( $\text{—C—}$ )、过氧化氢

基( $\text{—C—}$ )或双键的高聚物最容易被近紫外光所激发,从而引起光化反应。有些仅含有单键的高分子链如聚四氟乙稀、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚饱和烃类等则很少吸收近紫外光,因此不易被激发,它们对光都应比较稳定。但是由于聚饱和烃类在合成、加工、长期存放和使用中往往容易被氧化而产生醛与酮的羰基、过氧化氢基或双键,再加上某些添加剂与催化剂残渣的存在,都会增加对紫外光的吸收,因此,大多数聚烯烃类材料实际上是不耐紫外光的。

一般认为,高聚物的光降解是无规降解过程,以降低相对分子质量为主,而单体析出量很少。

常用高聚物对光老化最敏感的波长见表 14.7 所列。

表 14.7 常见高聚物光老化中最敏感的波长

高 聚 物	最敏感的波长/nm	高 聚 物	最敏感的波长/nm
聚乙烯	300	不饱和聚酯	325
聚丙烯	310	聚碳酸酯	295
聚苯乙烯	318	聚乙烯醇缩醛	300~320
聚氯乙烯	310	有机玻璃	290~315
热塑性聚酯	290~320	氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	322~364

## 3. 高能辐照对高聚物的影响

$\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线、X 射线、快中子、慢中子和离子辐照等均为高能辐照。

在高能辐照作用下,有些高聚物主要发生交联反应,有些高聚物主要发生降解反应。表 14.8 给出了分别属于交联型和降解型的若干种高聚物。

表 14.8 在高能辐照作用下主要发生降解反应或交联反应的高聚物

降 解 型	交 联 型
聚四氯乙烯	聚乙烯
聚异丁烯	聚丙烯
聚甲基丙烯酸酯	聚苯乙烯
聚偏二氯乙烯	聚氯乙烯
聚三氟氯乙烯	尼 龙
丁基橡胶	天然橡胶
	酚醛聚酯

高聚物对辐照的稳定性次序如下:聚苯乙烯>聚乙烯>聚氯乙烯>聚丙烯腈>聚三氟氯乙烯>聚四氟乙烯。实验表明,只含碳元素的高聚物辐照稳定性较高,高分子链中有芳族基团时,稳定性进一步提高。

#### 4. 氧和臭氧对高聚物的作用

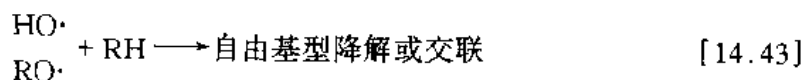
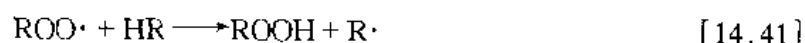
高聚物暴露在空气中会与空气中的氧和臭氧发生反应而老化。

高聚物的氧化反应在室温和避光条件下进行得十分缓慢,在受热和受光照射时会加速进行,从而使材料迅速老化。高聚物在热和氧的共同作用下发生的老化叫热氧老化;在光和氧的共同作用下发生的老化叫光氧老化。光氧老化是大气老化的主要机理。热氧老化和光氧老化是自动加速过程,具有自由基型链锁反应的特点。一般可以用下列反应式描述热氧老化和光氧老化的反应过程:

(1) 引发:



(2) 增长:



(3) 终止:



氧化反应开始时有个吸氧诱导期。诱导期一过就很快转入自动加速氧化阶段。所以高聚物是否容易发生氧化降解或氧化交联,首先取决于它是否容易吸氧。在碳链高聚物中,不饱和双烯类高聚物(例如天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶等)比较容易被氧化,因为主链及其 $\alpha$ 碳原子很容易吸氧,而饱和碳链的氧化要缓慢得多。另外,高聚物的结晶度愈高,氧在其中的扩散速度愈慢,所以氧化速率较低。

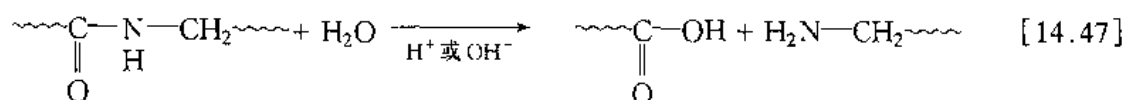


氧化降解是碳链高聚物的特点,一般杂链高聚物不发生此反应。

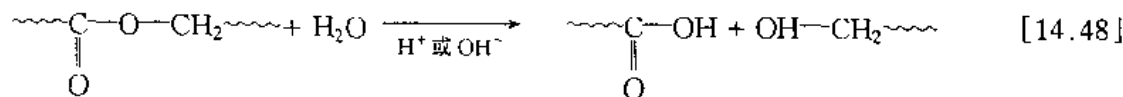
### 5. 高聚物的水解老化

高聚物在使用时,总会与空气中的水分接触,特别在户外使用时,更会受到露降雨淋。高聚物能否耐水与它的分子结构密切相关。如果高聚物中含有容易水解的化学基团,例如 $-\text{CONH}-$ , $-\text{COOR}$ , $-\text{CN}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 等,则在酸或碱的催化作用下易发生水解老化。假如这些基团是在高分子主链上,那么材料的性能受水解老化的影响就比较大。如果这些基团在侧链上,则影响要小些。

水解反应的机理一般是离子型的。例如,尼龙的水解反应式为



聚酯的水解反应式为



### 6. 高聚物的生物降解

在自然界中,微生物为生存和繁衍后代,要求能源、碳源和氮源。能源是通过对高分子的分解、氧化和消化得到的。一般说来,聚烯烃本身与微生物的作用甚微。但许多添加剂和增塑剂能被微生物吸收和消化,从而引起高分子的老化。还有一大类高分子,例如天然纤维、木材、丝、毛、天然橡胶等,是微生物的传统食粮。用高分子材料作地下管道和电缆时,由于条件适宜,很容易发生微生物降解。

微生物对高分子材料的降解机理尚未弄清,一般认为主要有两个途径:(1)通过微生物的活动破坏高分子主链;(2)微生物消化增塑剂和其它添加剂。

## 习 题

1. 化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀有什么区别? 试举例说明。
2. 何谓标准电极电位? 如何用标准氢电极测定一种金属的标准电极电位?
3. 在一个由浸在 $1\text{m MgSO}_4$ 溶液中的 $\text{Mg}$ 电极和浸在 $1\text{m FeSO}_4$ 溶液中的 $\text{Fe}$ 电极组成的腐蚀电池中,哪个电极是阳极? 哪个电极受腐蚀? 阳离子、阴离子和电子朝哪个方向流动? 试写出在阳极和阴极上的半电池反应方程式。
4. 由 $\text{Ni}$ 浸在 $\text{NiSO}_4$ 中和 $\text{Fe}$ 浸在 $\text{FeSO}_4$ 中的电极体系组成的原电池的标准电动势为多少?
5. 已知一个 $\text{Zn}-\text{Pb}$ 电池的标准电动势为 $-0.637\text{ V}$ ,  $\text{Zn}$ 氧化的标准电极电位为 $-0.763\text{ V}$ , 试求 $\text{Pb}$ 电极的标准电极电位。
6. 将浸在 $0.03\text{m MgSO}_4$ 溶液中的 $\text{Mg}$ 电极和浸在 $0.07\text{m NiSO}_4$ 溶液中的 $\text{Ni}$ 电极组成一个原电池,其电动势为多少?
7. 已知一个由 $\text{Ni}$ 和 $\text{NiSO}_4$ 溶液组成的电极体系的电极电位为 $-0.291\text{ V}$ , 试计算 $\text{NiSO}_4$ 的浓度是多少?
8. 将分别浸在 $0.03\text{m}$ 和 $0.002\text{m Cu}^{2+}$ 溶液中的两个 $\text{Cu}$ 电极连成一个原电池,其电动势为多少?
9. 将两个锌电极分别浸在氧含量较低和较高的水溶液中并用铜导线将两个锌电极连接起来时,哪个电极受腐蚀? 写出两个电极上的半电池反应。
10. 测得一铁片腐蚀中的腐蚀电流密度为 $1.6 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ , 试求出它的腐蚀速度 $[\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$ 。

11. 什么叫钝化? 钝化的原因是什么? 哪些金属具有较强的自钝化倾向?
12. 什么叫电偶腐蚀? 大阳极/小阴极和小阳极/大阴极的腐蚀行为有何不同? 从防腐的观点看, 哪一个比较好?
13. 为什么在镀锌钢板中, 钢板受到保护?
14. 试述不锈钢在充气盐水中的孔蚀过程。
15. 什么叫缝隙腐蚀, 如何防止?
16. 何谓晶间腐蚀? 为什么 18-8 不锈钢在  $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  范围内加热较长时间后, 在腐蚀性介质中易发生晶间腐蚀?
17. 试述黄铜脱锌的 electrochemical 过程。
18. 何谓应力腐蚀破裂? 裂纹方向与应力方向有何关系? 不锈钢在氨溶液中和海水中是否会发生应力腐蚀破裂?
19. 什么样的金属氧化膜对金属具有良好的防氧化保护作用?
20. 金属材料的氧化过程动力学有哪几种基本类型? 为什么用钨丝作高温炉加热元件时, 需要用惰性气体保护钨丝?
21. 何谓老化? 在高聚物老化中, 分子链结构的主要变化是什么?
22. 何为半分解温度? 它与高分子化学键能之间有什么关系?
23. 为什么耐热塑料的分子主链上多有苯环或杂环? 为什么天然橡胶、顺丁橡胶不耐老化而乙丙橡胶却具有良好的耐老化性能?

## 参 考 文 献

- [1] William D C Jr., Materials Science and Engineering, An Introduction, John Wiley & Sons, Inc, 1985
- [2] William F. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Book Co., 1986
- [3] 吴云书等编. 材料科学与工程基础. 北京: 机械工业出版社, 1990
- [4] Fontana MG, Greene N D 著. 左竞伊译. 腐蚀工程(第二版). 北京: 化学工业出版社, 1982
- [5] 蒋金勋, 张佩芬, 高满同编. 金属腐蚀学. 北京: 国防工业出版社, 1986
- [6] 王善琦主编. 高分子化学. 航空专业教材编审室, 1985
- [7] 化学工业部合成材料老化研究所. 高分子材料老化与防老化. 北京: 化学工业出版社, 1979
- [8] 中国科学技术大学高分子物理教研室编著. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981

## 注 意

- 1 借书到期请即送还。
- 2 请勿在书上批改圈点, 折角。1-07847
- 3 借去图书如有污损遗失等情形须照章赔偿。

京卡0701

