



面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century



普通高等教育“九五”国家级重点教材
普通高等教育材料科学与工程专业规划教材

材料科学基础

第 2 版

西安交通大学 石德珂 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

● ISBN 7-111-11924-X/TB-360(课)

封面设计 / 电脑制作 : 张静

普通高等教育材料科学与工程专业教材

材料科学基础 (第2版)	西安交通大学	石德珂	主编	
材料工程基础	西安理工大学	谷臣清	主编	
材料研究方法	西安交通大学	谈育熙	编	
材料分析方法	哈尔滨工业大学	周玉	主编	
材料学	西安交通大学	丁秉钧	宋晓平	主编
工程材料力学性能	合肥工业大学	束德林	主编	
生态环境材料学	北京工业大学	聂作仁	王志宏	主编
材料的腐蚀与防护	北京科技大学	何业东	齐慧滨	编
纳米材料	西安交通大学	丁秉钧	等编	
高分子材料概论	青岛科技大学	吴其峰	主编	
计算机在材料科学中的应用	天津大学	许鑫华	主编	
材料物理	武汉理工大学	叶卫平	主编	
材料化学	西安交通大学	石德珂	朱维斗	编
无损检测	西北工业大学	朱光明	秦华宇	合编
现代表面技术 (第2版)	大连理工大学	李喜孟	主编	
机械工程材料 (第2版)	上海交通大学	姚寿山	主编	
	西安交通大学	沈 莲	主编	

ISBN 7-111-11924-X



9 787111 119241 >

定价: 34.00 元

地址: 北京市百万庄大街22号 邮政编码: 100037

联系电话: (010) 68326294

网址: <http://www.cmpbook.com>

E-mail: online@cmpbook.com

第2版前言

本书第1版是遵照1996年12月全国高校材料工程类专业教学指导委员会的决定编写的。当时考虑到专业改造与发展,将本书定为原“金属材料及热处理”和原“金属热加工(焊接、铸造、塑性成形)”两类专业共用的技术基础课教材,教学时数为100~120。几年的教学实践表明,多数院校的热加工专业已将该课程时数减少了许多,以致无法共用。故这次按“材料科学与工程”专业的要求修订此书。

修订版中删去原为热加工专业编写的金属材料与热处理部分,并对原书第六章、第七章及第十章重新编写。全书共分十章,教学时数不变。

本书第六章改为“材料的凝固与气相沉积”,是因为凝固法与沉积法是现今材料制备的两种主要类型。过去传统的冶金工程只讲材料的凝固,已不能适应现在材料科学的发展。在这一章中增加了气-固转变,并介绍了沉积法在一些重要领域的应用,如硅芯片的外延生长、碳纤维的制造与纳米材料的获得。本书第七章为扩散与固态相变。在固体扩散中增加了离子晶体的扩散、烧结、纳米材料的扩散等;在固态相变中,作为材料的共性基础,增加了陶瓷材料中的脱溶沉淀反应、玻璃中的调幅分解、陶瓷材料中的马氏体相变等。此外,对原章节中内容也作了不少修改补充与说明。与第1版相比,本书无疑要更好一些,在体系与内容上都前进了一步。

本书修订工作由石德珂完成。不妥与错误之处当由个人负责,请批评指正。还要说明的是,编写中得到西安交通大学教学领导的支持与帮助,并将此书列为西安交通大学“十五”规划本科生系列教材。作者谨在此致以谢意。

编者

2003年2月

第1版前言

本书为国家重点教材,是根据1996年12月全国高校材料工程类专业教学指导委员会会议精神编写的。会上决定《材料科学基础》为原“金属材料及热处理”专业以及原“金属热加工(焊接、塑性成形、铸造)”各专业共用的技术基础课教材,并提出学时数控制在100~120。

为适应专业调整与改革及培养跨世纪人才的需要,材料工程类的专业学生除了要熟悉金属材料外,还需了解陶瓷材料、高分子材料、复合材料、结构材料及功能材料。《材料科学基础》就是阐述各种材料的共性基础知识,从材料的组织结构出发,研究材料的结构与材料的制备方法、加工工艺以及材料性能之间的关系。全书总体上可分为两大部分,第一部分是讨论材料的结构及其与性能的关系,将在第一、二、三、四章及第九章讲述,另一部分则是讲述材料的制备方法与加工工艺对材料组织结构与性能影响的理论基础,将在第五、六、七、八章及第十章讲述。

原“金属材料及热处理”专业和原“金属热加工”各专业过去一直沿用两套教材(《金属学》、《金属学与热处理》),现为加强基础与拓宽专业面而共用一种在体系上与内容上大致相同的教材,但在现阶段,两类专业教学计划的课程设置仍有一定差别,考虑到原热加工各专业在后续课程中没有热处理与金属材料方面的知识,教材中要弥补这一点。因此在教学上,对原热加工类专业的学生,需讲授第十章的全部内容 & 第十一章材料概论(Ⅱ),而第三章及第九章如受学时数限制可以不讲。对原金属材料及热处理专业学生,则只讲授第十章相变原理及第十一章材料概论(Ⅰ)。考虑到本课程也是第一门专业基础课,在此之前学生并不具有工程材料方面的知识,材料概论(Ⅰ)是综合运用前述各章的基础知识,从组织结构与性能的关系方面总结和对比各种材料,使对各类材料及基本特性有一概貌性的了解,为后续工程材料课程打下基础。这两类专业的共同教学学时数约占总学时数的85%。

本书第一章(5)、第四章(8)由西安交通大学柴惠芬教授编写(为便于教师使用本书,括弧内列出参考教学学时数,下同),第二章(8)、第三章(5)由山东工业大学朱瑞富教授编写,第五章(18)由西安交通大学柴东朗教授编写,第六章(8)由华中理工大学刘光葵副教授编写,第七章(5)、第十章(相变原理4,热处理8)由大连理工大学高守义教授编写,导论(2)、第八章(18)、第九章(6)、第十一章[材料概论(Ⅰ)(4)、材料概论(Ⅱ)(12)]由西安交通大学石德珂教

授编写，全书由石德珂任主编。本书由清华大学陈南平教授任主审。

因为这是适应专业改革的新一轮教材，在体系与内容上有较大改变，其中必然有不少缺点与不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

1998年6月

目 录

第 2 版前言

第 1 版前言

导论	1
一、材料科学的重要地位	1
二、各种材料概况	2
三、材料性能与内部结构的关系	7
四、材料的制备与加工工艺对性能的影响	8
五、什么是材料科学	10
参考文献	11
第一章 材料结构的基本知识	12
第一节 原子结构	12
一、原子的电子排列	12
二、元素周期表及性能的周期性变化	14
第二节 原子结合键	17
一、一次键	17
二、二次键	19
三、混合键	21
四、结合键的本质及原子间距	22
五、结合键与性能	25
第三节 原子排列方式	26
一、晶体与非晶体	26
二、原子排列的研究方法	29
第四节 晶体材料的组织	30
一、组织的显示与观察	30
二、单相组织	31
三、多相组织	32
第五节 材料的稳态结构与亚稳态结构	33
小 结	35
习 题	36
参考文献	37
第二章 材料中的晶体结构	38

第一节 晶体学基础	38
一、空间点阵和晶胞	38
二、晶系和布拉菲点阵	39
三、晶向指数和晶面指数	40
第二节 纯金属的晶体结构	45
一、典型金属的晶体结构	45
二、多晶型性	51
三、晶体结构中的原子半径	52
第三节 离子晶体的结构	54
一、离子晶体的主要特点	54
二、离子半径、配位数和离子的堆积	55
三、离子晶体的结构规则	57
四、典型离子晶体的结构	58
第四节 共价晶体的结构	60
一、共价晶体的主要特点	60
二、典型共价晶体的结构	61
小 结	62
习 题	62
参考文献	64
第三章 高分子材料的结构	65
第一节 高分子材料概述	65
一、高分子材料的基本概念	65
二、高分子材料的合成	67
三、高分子材料的分类	69
第二节 高分子链的结构及构象	70
一、高分子链的化学组成	70
二、结构单元的链接方式和构型	71
三、高分子链的几何形状	73
四、高分子链的构象及柔顺性	74
第三节 高分子的聚集态结构	76
一、晶态聚合物的结构	76
二、非晶态聚合物的结构	78
三、聚合物的结晶度与玻璃化温度	79
第四节 高分子材料的性能与结构	82
一、高分子材料的主要性能特点	82
二、高分子材料的性能与结构的关系	83
三、改变高分子材料性能的途径	86

小 结	89
习 题	90
参考文献	91
第四章 晶体缺陷	92
第一节 点缺陷	92
一、点缺陷的类型	92
二、点缺陷的产生	93
三、点缺陷与材料行为	96
第二节 位错的基本概念	97
一、位错与塑性变形	97
二、晶体中的位错模型及位错易动性	98
三、柏氏矢量	102
四、位错的运动	104
五、位错密度	109
六、位错的观察	109
第三节 位错的能量及交互作用	111
一、位错的应变能	111
二、位错的线张力	114
三、位错的应力场及与其他缺陷的交互作用	116
四、位错的分解与合成	119
第四节 晶体中的界面	124
一、晶界的结构与晶界能	124
二、表面及表面能	127
三、表面吸附与晶界内吸附	128
四、润湿行为	130
五、界面能与显微组织的变化	132
小 结	133
习 题	134
参考文献	137
第五章 材料的相结构及相图	138
第一节 材料的相结构	138
一、固溶体	138
二、中间相	144
第二节 二元相图及其类型	149
一、相图的基本知识	149
二、一元系相图	152
三、二元系相图	154

四、相图与性能的关系	170
第三节 复杂相图分析	172
一、分析方法	172
二、复杂相图分析举例	173
三、铁-碳合金相图	175
第四节 相图的热力学基础	189
一、吉布斯自由能与成分的关系	189
二、克劳修斯-克萊普隆方程	192
三、相平衡条件	193
四、吉布斯自由能曲线与相图	195
第五节 三元系相图及其类型	199
一、三元相图的表示方法	199
二、三元相图的建立	201
三、三元匀晶相图	203
四、具有两相共晶反应的三元系相图	209
五、三元系中的相平衡分析	214
六、具有四相平衡反应的三元系相图	216
七、三元系相图实例分析	226
习 题	229
参考文献	231
第六章 材料的凝固与气相沉积	232
第一节 材料凝固时晶核的形成	232
一、均匀形核	232
二、形核率	235
三、非均匀形核	237
第二节 材料凝固时晶体的生长	239
一、材料的熔化熵对晶体生长的影响	239
二、温度梯度对晶体生长的影响	240
第三节 固溶体合金的凝固	242
一、合金凝固的三种典型情况	242
二、成分过冷及其对晶体生长的影响	246
第四节 共晶合金的凝固	247
一、共晶体的结构	247
二、杂质对共晶生长的影响	250
三、偏离共晶成分的合金凝固	253
第五节 制造工艺与凝固组织	253
一、铸锭与铸件的凝固组织及偏析	253

二、连续铸造和熔化焊的凝固组织	256
第六节 用凝固法材料的制备技术	257
一、区域熔炼	257
二、制备单晶	259
三、用快速冷凝法制备金属玻璃	260
四、定向凝固	261
第七节 材料非晶态	262
一、材料的非晶态概述	262
二、常用材料的非晶态	263
第八节 材料的气-固转变	265
一、凝聚-蒸发的平衡	265
二、蒸发	267
三、凝聚	268
第九节 气相沉积法的材料制备技术	269
一、硅芯片的外延生长	270
二、用化学气相沉积制取 B 纤维和 SiC 纤维	271
三、用惰性气体凝结法制取纳米材料	272
习 题	273
参考文献	276
第七章 扩散与固态相变	277
第一节 扩散定律及其应用	277
一、扩散第一定律	277
二、扩散第二定律	279
第二节 扩散机制	283
一、间隙扩散和空位扩散	283
二、互扩散和柯肯达尔效应	286
三、扩散系数的计算	286
第三节 影响扩散的因素与扩散驱动力	288
一、影响扩散的因素	288
二、扩散驱动力	290
第四节 几个特殊的有关扩散的实际问题	291
一、离子晶体的扩散	291
二、烧结	293
三、纳米晶体材料的扩散问题	295
第五节 固态相变中的形核	296
一、固相的相界面	296
二、均匀形核与非均匀形核	300

第六节 固态相变的晶体成长	301
一、扩散控制长大	301
二、界面控制长大	303
第七节 扩散型相变	305
一、Al-Cu 合金的淬火时效	305
二、陶瓷材料中的脱溶沉淀反应	307
三、合金中的调幅分解	309
四、玻璃中的调幅分解	312
第八节 无扩散相变	313
一、马氏体相变的基本特征	313
二、马氏体转变的晶体学	316
三、马氏体的形态与性能	318
四、陶瓷材料中的马氏体相变	320
习 题	321
参考文献	322
第八章 材料的变形与断裂	323
第一节 金属变形概述	323
第二节 金属的弹性变形	324
第三节 滑移与孪晶变形	325
一、滑移观察	325
二、滑移机制	326
三、滑移面和滑移方向	328
四、孪晶变形	329
第四节 单晶体的塑性变形	331
一、施密特定律	331
二、单滑移、多滑移和交滑移	333
第五节 多晶体的塑性变形	336
一、晶界和晶体位向对塑性变形的影响	336
二、晶粒大小对材料强度与塑性的影响	337
第六节 纯金属的变形强化	338
一、位错的交割	338
二、位错的反应	340
三、位错的增殖	341
第七节 合金的变形与强化	343
一、单相合金的变形与强化	343
二、低碳钢的屈服和应变时效	344
三、第二相对合金变形的影响	347

第八节 冷变形金属的组织与性能	349
一、冷变形金属的力学性能	349
二、冷变形金属的组织	349
三、形变织构	350
四、残余应力	352
第九节 金属的断裂	352
一、理论断裂强度	352
二、实际断裂强度	353
第十节 冷变形金属的回复阶段	355
一、回复阶段性能与组织的变化	355
二、回复动力学	355
三、回复机制	356
第十一节 冷变形金属的再结晶	358
一、再结晶的形核	359
二、再结晶动力学	359
三、影响再结晶的因素	361
四、再结晶后的晶粒长大	362
第十二节 金属的热变形、蠕变与超塑性	365
一、金属热变形过程以及对组织与性能的影响	365
二、金属的蠕变	367
三、金属的超塑性	368
第十三节 陶瓷晶体的变形	369
第十四节 高分子材料(聚合物)的变形	371
一、热塑性塑料的变形	371
二、热固性塑料的变形	373
习 题	374
参考文献	375
第九章 固体材料的电子结构与物理性能	376
第一节 固体的能带理论	376
一、能带的形成	376
二、金属的能带结构与导电性	377
三、费密能	378
四、半导体与绝缘体	380
第二节 半导体	381
一、本征半导体	381
二、掺杂半导体	383
第三节 材料的磁性	385

一、原子的磁矩	385
二、抗磁体、顺磁体和铁磁体	387
三、磁化曲线与磁畴结构	389
第四节 材料的光学性能	392
一、光的吸收与透射	392
二、材料的发光性能	394
第五节 材料的热学性能	397
一、摩尔热容	397
二、热膨胀	398
三、导热性能	399
第六节 功能材料举例	400
一、光导纤维	400
二、磁性材料	401
小 结	402
习 题	403
参考文献	404
第十章 材料概论	405
第一节 金属材料	405
一、碳钢与微合金化钢	405
二、合金钢	408
三、有色金属	410
四、铸铁	413
第二节 高分子材料	415
一、高分子材料的强度与韧性	415
二、工程塑料与橡胶	417
第三节 工程结构陶瓷材料	418
第四节 复合材料	422
一、纤维增强作用	422
二、纤维增韧概念	425
三、复合材料类型及应用	426
习 题	427
参考文献	428

导 论

一、材料科学的重要地位

人类使用材料的历史，从过去到现在共经历了七个时代，见表 0-1。从远古的石器时代到公元前的青铜器时代和铁器时代，金属的使用标志着社会生产力的发展，人类开始逐渐进入文明的社会。到 18 世纪钢时代的来临，引起世界范围的工业革命，因而产生了若干经济发达的强国。继钢时代之后，1950 年开始了硅时代，这是信息技术革命的时代，对当今世界产生了深远的影响。在钢时代和硅时代中，人们强烈地认识到材料科学对社会发展与进步的作用。无论是专门从事研究材料的科技人员，还是经济学家、财政金融的银行家、企业界的巨头，直到经济决策人的国家领导阶层，都密切注意材料研究的动向和发展趋势，以便及时把握住时机作出正确判断与决策，以使在世界经济发展的竞争中占有一席之地。这里，让我们以英国技术政策的失误来说明这一问题。英国曾在钢时代到来之时，由于有一定预见性，因此在世界钢铁生产中占有一定的优势，也给英国的经济发展带来巨大的活力。但在二战后，日本认识到那时的世界仍是处于钢时代，必须要有自己的低成本和高质量的钢。1952 年日本才生产 700 万 t 钢，而英国却已生产 1700 万 t 钢；但到 1962 年，亦即 10 年之后，日本的钢产量猛增到 2755 万 t，英国的钢为 2082 万 t；再过 10 年，1972 年日本的钢铁产量已达 9690 万 t，而英国只有 2500 万 t，日本处于遥遥领先地位。日本这一技术政策推动了日本的汽车工业和其他一些主要用钢材的产业，使日本经济有了很大发展。在 1970 年以后，日本认识到当今世界已处于硅时代，因此，在保持钢的生产优势的同时，瞄准了硅材料，发展半导体工业，使得家用电器的生产在世界市场中占绝对优势。然而，英国却忽视了硅时代的到来，由于没有相应的技术政策和战略眼光，其结果是英国 2000 名研究硅材料的科学家流入美国硅谷，1988 年仅就信息技术产品而言，英国对日本的贸易赤字就达 2.2 亿英镑，这还不包括由硅片控制的自动聚焦的照相机之类的产品。英国人今天抱怨说：“英国没有硅工业了，英国从第一流的经济大国变为第二流的经济发达国家，而日本却从第二流的经济发达国家变为第一流的经济大国，英国的状态恰似一个仍停留在石器时代的国家，而没有进展到青铜器时代”。

现在多数发达国家已经认识到材料研究是至关重要的。1990 年美国

表 0 1 人类使用材料的
七个时代的开始时间

公元前 10 万年	石器时代
公元前 3000 年	青铜器时代
公元前 1000 年	铁器时代
公元 0	水泥时代
1800 年	钢时代
1950 年	硅时代
1990 年	新材料时代

的科学顾问 A 布鲁姆莱 (Allany Bromley) 明确地说:“材料科学在美国是最重要的学科”。1981 年日本的国际贸易和工业部选择了优先发展三个领域:新材料、新装置和生物技术。今天,生物技术研究地位有些下降,但新材料更牢固地处于最优先的地位。在日本的未来工业规划的基础技术中,在 11 个主要项目中有 7 个项目是基于先进材料之上。1986 年《科学的美国人》杂志曾专期讨论有关材料的研究。文章指出:“先进材料对未来的宇航、电子设备、汽车以及其他工业的发展是必要的,材料科学的进展决定了经济关键部门增长速率的极限范围。”

正如表 0-1 所指出的,人们今天已处在新材料时代。这一时代的特征是:不像以前的各个材料时代,它是一个由多种材料决定社会和经济发展的时代;新材料以人造为特征,而不是在自然界中有现成的;新材料是根据人们对材料的物理和化学性能的了解,为了特定的需要设计和加工而成的。这些新材料使新技术得以产生和应用,而新技术又促进了新工业的出现和发展,从而使国家财富和就业机会的增加。

现在很多著名的材料科学专家都在预测未来材料科学的发展前景,但都不能清楚地描绘新材料时代的具体图像,更不能明确地说明新材料应用于生产时将给社会生活和经济带来何等程度的变化。例如,目前电子工业是全球经济发展中最活跃的部门之一,在使用新材料方面居于首位。在大型集成电路中,生产上使用的单晶硅其直径已达到 150mm (6in),几乎无晶体缺陷(位错)和不含氧杂质,但随着集成度提高到几万 K,硅芯片因发热而会受到限制,这时 GaAs 半导体材料就可能成为超大型集成电路如高速计算机的关键材料了。再如,仅仅在 20 年前人们才认识到光学玻璃纤维可作为通信媒体,它不仅可代替铜线电缆,而且具有传输信息容量大、损耗小、清晰度高、成本低的一系列优点。就在这 20 年中,光纤通信已给国际通信交流带来了巨大的变化,美国已完成了大西洋海底光纤电缆的铺设,欧洲各国都在相继互相联网。光导纤维成为电信 (Telecommunication) 工业部门的关键材料。正如硅材料带动了半导体工业一样,是光导纤维推动了电信工业的发展。再比如,自 1986 年超导材料的研究有了重大突破,使超导温度由几十年的缓慢进展,突然跳跃式地升高到 95~100K,达到液氮温度以上。这样,超导的实际应用已指日可待了。现在世界各国都在致力于超导的生产应用。仅从电力运输上看,按美国的计算,如其国内用超导电缆可节约 750 亿 kW 的电能,至少每年可节省 50 亿美元;而日本曾于 1994 年计划用超导线圈制造高速列车,时速可达 500km,从东京到大阪只要 1h。可见,新材料的开发与应用,对人类社会的文明与经济的发展,有着不可估量的作用。

二、各种材料概况

工程材料按属性可分为三类:金属材料、陶瓷材料和高分子材料。也可由此三类相互组合而成复合材料。按使用性能分类,则可分为主要利用其力学性能的

结构材料和主要利用其物理性能的功能材料。前者用量大，仅钢材全球每年就需求 8 亿多吨；后者用量虽小得多，但对社会文明的进步起了重大作用。

1. 金属材料

这是目前用量最大使用最广的材料。在金属材料中包括两大类型：钢铁材料和有色金属。有色金属主要包括铝合金、钛合金、铜合金、镍合金等。

在机械制造业（如农业机械、电工设备、化工和纺织机械等）中，钢铁材料占 90% 左右，有色金属约占 5%。在汽车制造业中，有色金属与塑料的比例稍多些，例如，1985 年美国福特汽车公司的数据为：钢铁占 72%，铝合金占 5.3%，塑料占 8.5%，这几种材料近年来在汽车中的比例大致如图 0-1 所示。

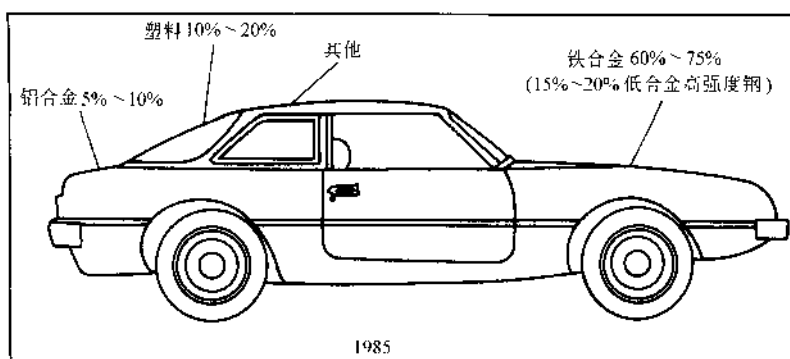


图 0-1 汽车中各种材料的大致比例

钢铁材料在 20 世纪 30~50 年代，就世界范围来说，处于最鼎盛的时期。那时，钢铁是材料科学技术的中心，现在有些衰退。例如，美国在 1978 年钢的年产量为 13.7×10^4 万 t，10 年后却降至 7.0×10^3 万 t。究其原因，一方面可能是随着钢的强度和钢材质量的提高，导致一些经济发达国家钢材的需求量有所减少；另一方面也是由于利润的驱使和对未来社会发展的预测，美国材料的研究重点转向了电子通信材料。而日本的钢铁生产则处于世界领先地位，这与日本钢铁生产的工艺装备先进和在工艺研究上的大量投资有关，最后导致了能以低的成本生产出高质量的钢材。

我国的钢铁工业仍在高速发展。据统计，1994 年我国钢产量 9261 万 t，其中合金钢 566 万 t，占钢生产的 6.1%，即使这样，我国特殊钢的消耗量仍不能满足要求，近几年每年要耗费 8~9 亿美元进口合金钢材，而其中不锈钢板的费用就约占 50%。特别是我国明确提出要加速发展汽车工业，到 2010 年，将与钢铁、石油、化工和建筑行业一样形成国民经济的支柱产业。1994 年我国汽车产量为 138 万辆，计划到 2010 年产量将达到 600 万辆。仅就汽车工业的发展而言，钢材的需求量（约占全国钢材生产量的 20% 左右）也在不断上升。钢铁材料虽不属高科技的

先进材料，但因具有优良的力学性能、工艺性能和低的成本，使其在 21 世纪中仍将占有重要地位，其他种材料如高分子材料、陶瓷或复合材料可能会少量地代替金属材料，但钢铁材料的应用不可能大幅度衰减。正如材料科学家柯垂耳 (Cottrell) 在题为“我们还将继续使用金属及合金吗？”发言稿的最后结束语中说：“我们将继续使用金属及合金，特别是钢。我们的孩子和孙子也将会这样。”由于其他种材料的兴起，钢铁材料已经走过了它最辉煌的年代，但它决不是“夕阳工业”。

除钢铁外，其他的金属材料均称为有色金属。在有色金属中，铝及其合金用得最多，这主要是因为：①重量轻，只有钢的 1/3，虽然铝合金的力学性能远不如钢，但如果设计者把减轻重量放在性能要求的首位，最合适的就是铝合金。例如，现今的波音 767 亚音速飞机，所用材料的 81% 是由铝合金制成的，见图 0-2；②有好的导热性和导电性，在远距离输送的电缆中多用铝；③耐大气腐蚀，因此，在美国 25% 的铝用来制作容器和包装品，20% 的铝用作建筑结构，如门窗、框架、滑轨挡板等，还有 10% 的铝用作导电材料。钛合金的高温强度比铝合金好，也是金属材料中迄今发现的最好的耐蚀材料。但钛的价格比铝贵，据 1984 年统计数字表明，美国铝价格为 0.8 美元/磅，钛为 4 美元/磅，在美国钛合金主要用于航空、航天部门，在日本则主要用于化工设备和海洋开发方面。

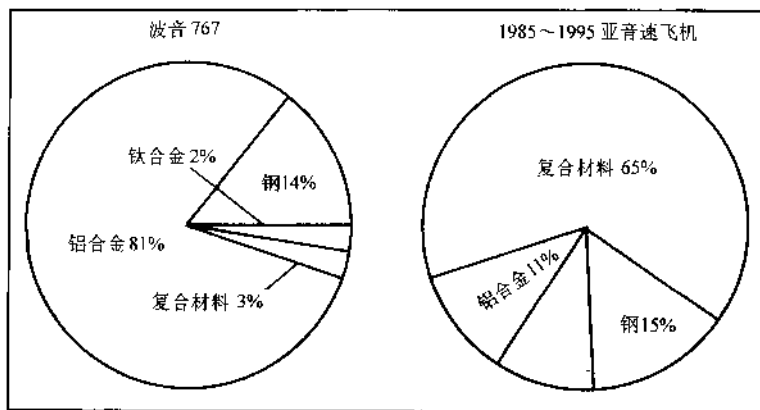


图 0-2 波音 767 飞机所用的各种材料比例

2. 陶瓷材料

传统的陶瓷材料是由粘土、石英、长石等成分组成，主要作为建筑材料使用。而新型的结构陶瓷材料，其化学组成和制造工艺都大不相同，其成分主要是 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 等。这种新型结构陶瓷在性能上有许多优点，如：①重量轻；②压缩强度可以和金属相比，甚至超过金属；③熔点高，能耐高温；④耐磨性能好，硬度高；⑤化学稳定性高，有很好的耐蚀性；⑥是电与热的绝缘材料。但它也有两个严重的缺点，即容易脆断和不易加工成形。陶瓷若要大力发展，必须克服这

两个缺点。

图 0-3 表示先进结构陶瓷在航天飞机上的应用。航天飞机在进入太空或返回大气层时,要经受剧烈的温度变化,在几分钟内温度由室温改变到 1260°C ,所以用陶瓷作为热绝缘材料,保护机体不受损伤,设计中用 SiO_2 纤维编织成 24,000 个陶瓷片,覆盖了机体表面的 70%。

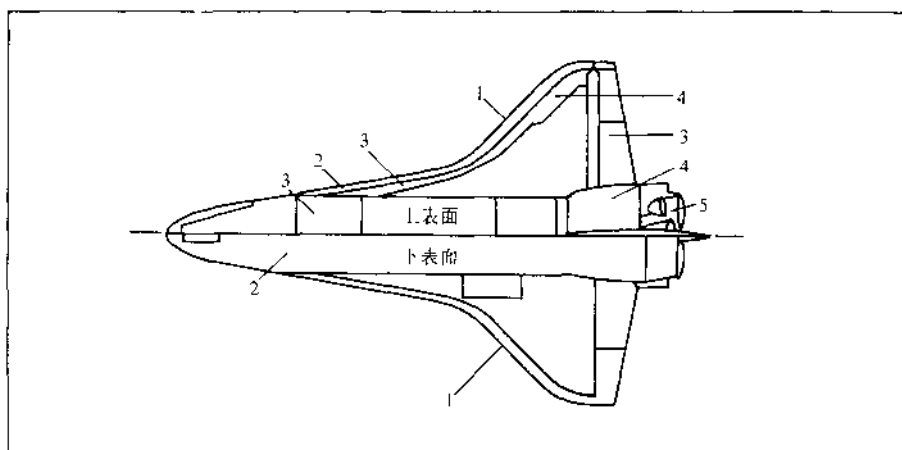


图 0-3 航天飞机上的先进结构陶瓷

- 1 增强的碳-碳(RCC) 2-高温再用的表面绝缘材料(HRSI) 3 Nomex 涂层(Nomex)
4-低温再用的表面绝缘材料 5 金属或玻璃

在商业市场上,陶瓷材料目前主要应用在电子元件和敏感元件上。日本在电子陶瓷的应用方面已处于绝对优势;而美国则企图在先进结构陶瓷方面居于领先地位,目前正在研制用高温结构陶瓷如 Si_3N_4 、 SiC 来代替镍基高温合金的燃气轮机的叶片。

3. 高分子材料

高分子材料又称聚合物,按用途可分为塑料、合成纤维和橡胶三大类型,而塑料中通常又分为通用塑料和工程塑料。通用塑料主要制作薄膜、容器和包装用品,其在塑料生产中占 70%,聚乙烯可看作它的代表,单就聚乙烯的产量就占整个塑料生产的 35%。工程塑料主要是指力学性能较高的聚合物,抗拉强度应大于 50MPa ,拉伸杨氏模量应大于 2500MPa ,冲击韧度应大于 $5.88\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。聚酰胺(PA)俗称尼龙(其大部分用作合成纤维),和聚碳酸酯(PC)是这类材料的代表。由于聚合物有优良的电绝缘性能,聚碳酸酯常用作计算机、打字机的外壳、电子通信设备中的连结元件、接线板和控制按钮等。工程塑料中也有利用其特殊物理或化学性能的,如有机玻璃(PMMA)透光率很高,达 92%(普通玻璃 82%)、紫外线透过率为 73.5%(普通玻璃仅 0.6%),故适于制作飞机或汽车中的窗玻璃和

厂房中的采光天窗等；而聚四氟乙烯（PTFE）有极高的化学稳定性，能耐各种酸碱甚至王水的腐蚀，并在 $-196\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间有稳定的力学性能。故常用制作化工管道和泵零件。据统计，1980 年世界聚合物的总产量为 5900 万 t，而 1991 年为 11600 万 t，增加了一倍，可见其增长速度相当快。

4. 复合材料

金属、聚合物、陶瓷自身都各有其优点和缺点，如把两种材料结合在一起，发挥各自的长处，又可在一定程度上克服了它们固有的弱点，这就产生了复合材料。现在的复合材料可分为三大类型：塑料基的复合材料、金属基和陶瓷基的复合材料。商业上用得最多的是塑料基复合材料，而陶瓷基复合材料还处在开发阶段。

因为玻璃纤维有高的弹性模量和强度，并且成本低，而塑料容易加工成型，所以，早在 20 世纪 40 年代末就产生了用玻璃纤维增强树脂的材料，俗称玻璃钢，这是第一代复合材料。在日本有 42% 的玻璃钢用于建筑，25% 用于造船，日本有一半以上的渔船用玻璃钢制造；1981 年美国通用汽车公司，用玻璃钢纤维增强环氧基体的材料制作汽车后桥的叶片弹簧，只用了一片重量为 3.6kg 的复合材料代替了 10 片总量为 18.6kg 的钢板弹簧。到 20 世纪 70 年代碳纤维增强塑料的第二代复合材料开始应用，这类材料在战斗机和直升飞机上使用量较多，此外在体育娱乐方面，如高尔夫球棒、网球拍、划船桨等也多用此类材料制造。

金属基复合材料目前也应用在航天部门中，如使用了硼纤维增强铝基体的复合材料。美国的航天飞机整个机身桁架支柱均用 B-Al 复合材料管材，与原设计的铝合金桁架支柱相比，减轻重量 44%。值得注意的是，在民用汽车工业上，20 世纪 80 年代初，日本丰田汽车公司用 SiC 短纤维和 Al_2O_3 颗粒增强的铝基材料制造发动机的活塞，大大提高了寿命并降低了成本。

总的来说，复合材料虽然可实现材料性能的最佳结合或者具有显著的各向异性，但成本很高。现在除了碳纤维增强塑料的复合材料应用较多外，其他使用得较少，但作为先进的结构材料来说，这是个重点开发的领域。

5. 电子材料、光电子材料和超导材料

（1）电子材料 是指在电子学和微电子学中使用的材料，主要包括半导体材料、介电功能材料和磁性材料等。

现在，以硅材料为中心的半导体集成电路已进入超大规模集成的时代。随着集成度的增加，对单晶硅的要求越来越高，如 256K 的超大规模集成电路的宽度只有 $1\sim 2\mu\text{m}$ ，任何一个微小缺陷都会造成废品。当前，硅单晶向着大直径、高纯度、高均匀度和高完整度方向发展。现科学家也正在致力于半导体砷化镓的实用研究。砷化镓可能成为继硅之后的第二种最重要的半导体材料，用它来做集成电路电耗小，电子迁移速度高，工作温度宽，用这样的晶体管可以制造出速度更快、功能更强的计算机。

在介电功能材料中,制造各类传感器的敏感材料和构成大型集成电路多层封装结构的电子陶瓷薄膜是重要的研究方向。

磁性材料主要用于信息的储存、声频和视频信号的记录、微波通信以及在各种电动机中的永久磁铁。在这些应用中用量最大的是磁记录,如计算机中的磁盘磁带。 $\text{Nb}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ 合金作为第三代永磁材料,价格便宜,体积小,重量轻,磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 可达 $400\text{kJ}/\text{m}^3$,在电机、打印机中都很有市场。

(2) 光电子材料 有人估计,今天光电子技术给世界带来的影响不亚于30多年前将晶体管用于计算机的影响。现在的光纤通信就是用半导体激光器作光源,将电信号变为光信号,传输介质是超高纯、低损耗的光学玻璃纤维,再由接收元件恢复为电信号,使受话机发出声音。光纤不仅可远距离传输信息,而且用于医疗、遥感、遥测技术。而磁盘存储信息也将逐渐演变为光盘存储,目前各种光盘存储材料在不断涌现。

(3) 超导材料 大多数科学家相信,在今后10年或更长一些时间内,高温超导的研究和应用开发会有巨大进展,其中,大电流应用和电子学应用将有实质性的突破,这必将对国民经济和国防建设等带来巨大的效益。仅就用超导材料输电来说,我国目前约有15%的电能损耗在输电线路路上,每年要损失900多亿度,这无疑是极为可观的数字。

这里要指出的是,我国对高温超导材料的研究,从一开始就居于世界前列。以前所研究的超导材料几乎都是金属合金,如 $\text{Nb}\cdot\text{Sn}$ 合金,临界超导温度为 23.2K 。1986年1月,瑞士苏黎世IBM实验室用钡、镧、铜、氧化物获得了 30K 的超导转变温度,在世界上就被认为是超导材料的革命,而1987年2月我国科学院赵忠贤研究组用钇、钡、铜、氧化物获得了 93K 的临界超导温度。

三、材料性能与内部结构的关系

在上述三种基本类型材料中,金属有好的导电性,有高的塑性与韧性;陶瓷材料则有高的硬度但很脆,且大多是电的绝缘材料;而高分子材料的弹性模量、强度、塑性都很低,多数也是不导电的。这些材料的不同性能都是由其内部结构决定的。从材料的内部结构来看,可分为四个层次:原子结构、结合键、原子的排列方式(晶体和非晶体)以及显微组织。在讨论材料结构对性能的影响时应包含这四个方面,材料中存在结构缺陷的影响也属于此范围。

例如由于结合键的不同,性能也不同。如金属键结合的材料,内部有大量自由运动的电子,导致了金属有好的导电性,在变形时也不会破坏键的结合,故有好的塑性。而共价键结合的材料,电子被束缚而不能自由运动,所以通常是不导电的,只有在温度较高并加入一些杂质元素时才能形成半导体。共价键结合力很强且有方向性,变形时要破坏局部的键结合,因此这类材料硬度高但很脆。以金属键结合的原子排列很紧密,形成的晶体结构也较简单,故金属的密度高;而以

共价键结合的原子排列不够紧密,形成的晶体结构也较复杂,故共价晶体陶瓷的密度低。结合键对性能,对材料的原子排列方式都有重要影响,但结合键又是受原子结构影响的,只有容易失去电子的元素才能形成金属键,而在周期表中第Ⅳ族(C、Si、Ge)及第Ⅲ~Ⅴ族元素(如Ga~As),最易共价结合成稳定的电子态。原子结构除了影响键结合方式外,对材料的电、磁、光、热等物理性能也有重要影响。例如,为什么导电性很好的Cu、Ag、Au金属不具有铁磁性,而只有少数过渡族元素Fe、Co、Ni和稀土元素钆(Gd)才具有铁磁性?这也取决于材料的内层电子结构。

组织是指用金相观察方法观察材料内部时看到的涉及晶体或晶粒大小、方向、形状排列状况等组成关系的组成物。例如,图0-4为低碳钢的光学显微组织。可以看到两种组织,一种称为铁素体,一种称为珠光体。材料的热处理和热加工可以显著地改变组织,而材料的力学性能(如强度、塑性)对组织的变化尤为敏感。

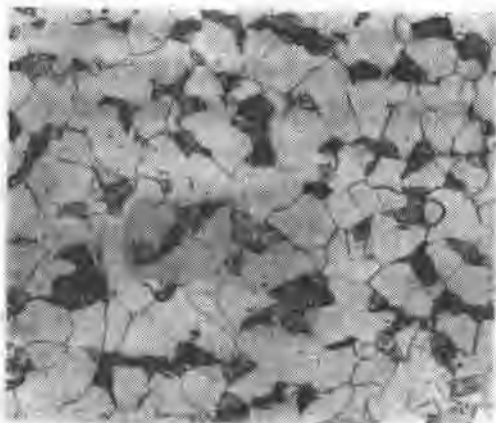


图0-4 低碳钢的显微组织

四、材料的制备与加工工艺对性能的影响

材料的性能取决于其内部结构,只有改变了材料的内部结构才能达到改变或控制材料性能的目的,

而材料的制备和加工工艺常常对材料的性能起着决定性作用。

比如,现代化的钢铁生产,一个300t的大型氧气顶吹转炉,在30min时间内就完成了冶炼任务。通过计算机控制,能够精确地调整炉内钢液成分,再隔40min就可连续浇铸,连续轧制成一定尺寸的合格钢材。钢的冶炼、浇铸和轧制都是影响钢材质量的重要工艺过程。而钢厂生产的钢坯供应给机械厂后,要经过自由锻造或在模具中热压加工成形,切削加工和热处理后,生产出性能符合要求的零件。这其中热处理和表面处理是影响材料性能最重要的一环。

单就金属材料由液态变为固态的凝固过程来说,就发展出许多改进性能的工艺,它们在生产中有重要应用。例如,图0-5为航空发动机的构造,空气先经过压缩机增压后进入燃烧室,混合燃烧后的燃气推动气轮机的叶片,燃气轮机叶片的工作温度很高(温度越高热效率越高),现一般用镍基超合金(约 w_{Ni} 60%,W、Cr、Co约各占10%,余为Al4%、Mo等,以上均指质量分数)。由于叶片形状复杂,通常用熔模铸造(失蜡铸造),如果用通常凝固的办法,生产出的叶片组织是由许

多任意取向的小晶体组成，如果改用定向凝固技术，生成许多沿一定方向（该方向和外力平行）生长的柱状晶，这可使材料的高温强度提高很多，而最好的办法则是使合金凝固时整个叶片只形成一个晶体即单晶，这可使叶片的工作温度达到 1100°C 。当叶片的合金凝固组织由任意取向的小晶体改变至单晶时，工作温度可由 850°C 提高到 1100°C ，要知道镍合金的熔点只有 1450°C 左右。再如，金属在一般的冷却速度凝固后均形成晶体，但如快速凝固后可形成非晶态，由于没有晶体缺陷，可以得到磁导率极高的软磁材料。当制作变压器铁心时，其铁耗（磁滞损耗和涡流损耗）只有硅钢片的 $1/3$ 。现美国已投入数万吨级的薄片和薄带的非晶软磁材料，据悉，1985 年美通用电器公司采用 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Si}_8$ 制造了 1000 台 25kVA 的变压器。

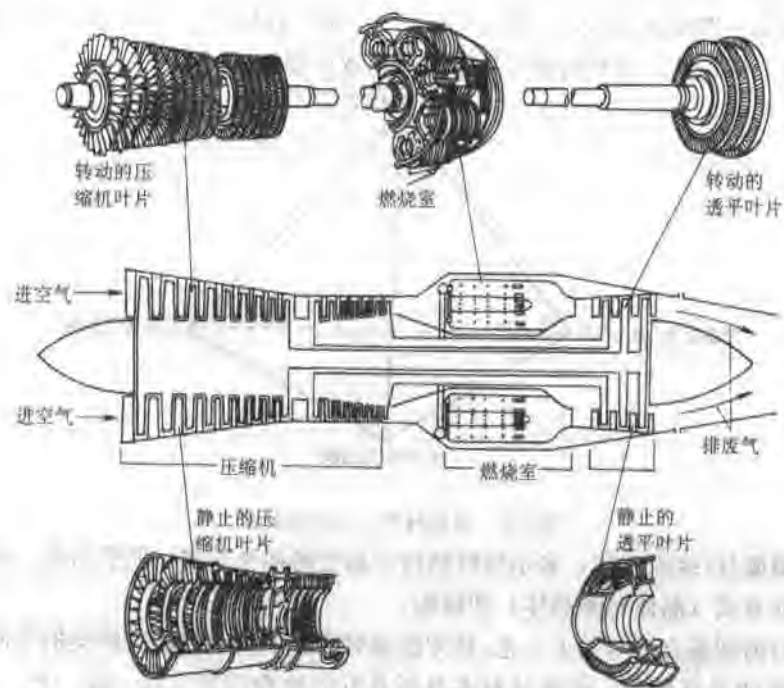


图 0-5 航空发动机的构造

再如，钛合金的塑性较差，不易加工成形，特别是制造形状复杂的零件，如果钛合金经热处理后成极细的组织，可实现所谓“超塑性成形”，这时钛合金的行为像热加工玻璃一样（玻璃在热态可以制成管子、各种器皿）可以柔软得随意加工成某种形状。

研究各种材料的制备与加工工艺是材料工程类各专业的任务。研制与开发一种新材料，不只是材料物理学家和材料化学家的事情，他们常常只是在实验室内获得了成功，从而论证了开发这种材料的可行性，然而，要用于生产投入市场，主

要力量还需依赖材料工程师的努力。今天,先进的结构陶瓷材料所面临的状况正是这样, Si_3N_4 、 SiC 等结构陶瓷材料已获得了充分的数据,证明是可以代替镍基高温合金的,但在脆性、加工成形和成本上还有一定障碍,而克服这些障碍的关键,是改进材料的制备与加工方法。美国对材料科学与工程这一领域的调查表明,他们不是缺少材料基础理论的研究人员,而是深感在研究材料的制备与工艺方面科技力量的薄弱,这一认识是值得我们借鉴的。

五、什么是材料科学

到现在,我们还没有给“材料科学”下个明确的定义,只是先感性地给予一些有关方面的初步认识,让我们以“什么是材料科学”作为导论的结束话题。

材料科学是研究各种材料的结构、制备加工工艺与性能之间关系的科学。这一关系可用四面体表示,如图0-6所示。四面体的各顶点为成分/组织结构、制备合成与加工工艺、材料的固有性能和使用或服役性能。

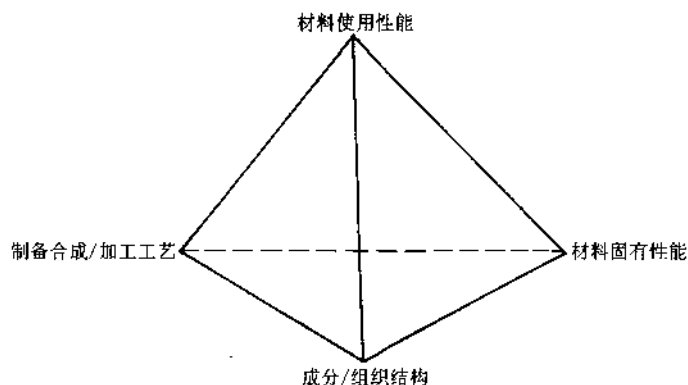


图 0-6 材料科学与工程四要素

所谓成分/组织结构,表示材料结构所包含的四个层次:原子结构、结合键、原子排列方式(晶体与非晶体)和组织。

材料的制备合成与加工工艺,其方法和对性能的影响随材料种类的不同而异。

材料的固有性能,包括材料本身所具有的物理性能(电、磁、光、热等性能)、化学性能(如抗氧化和抗腐蚀、聚合物的降解等)和力学性能(如强度、塑性、韧性等)。

材料的服役性能或使用性能,是把材料的固有性能和产品设计、工程应用能力联系起来,度量材料使用性能的指标是寿命、速度、能量利用率、安全可靠程度 and 成本等综合因素,在利用物理性能时包括能量转换效率、灵敏度等。

材料科学用这四个要素来表达,说明它不仅着眼于基础理论的研究,也考虑了实际应用,因此提出了材料的使用性能。这一关系的表达最早用于金属材料,以后证明它也同样适用于其他材料。在各种材料中,金属使用得最早也最多,金属

的基础理论也最成熟，有关研究金属的思路和方法甚至一些理论，也正在移植或渗透到其它学科中去。

参 考 文 献

- 1 Andrew Briggs. The Science of New Materials. Oxford: Blackwell, 1992
- 2 National Research Council. Committee on Materials Science and Engineering Materials Science and Engineering for the 1990s.
Washington D C: National Academy Press, 1989
- 3 Smith WF. Principles of Materials Science and Engineering New York. McGraw-Hill Inc, 1986
- 4 李成功, 姚熹等著. 当代社会经济的先导——新材料. 北京: 新华出版社, 1992
- 5 国家自然科学基金委员会. 金属材料科学. 北京: 科学出版社, 1995

第一章 材料结构的基本知识

不同的材料具有不同的性能,同一材料经不同加工工艺后也会有不同的性能,这些都归结于内部的结构不同。深入理解结构的形成以及结构与成分、加工工艺之间的关系是本门课程的重点。作为本门课程的开始,本章先对“结构”的基本知识作一初步介绍。结构的含义很丰富,大致可分为四个层次:原子结构、原子结合键、材料中原子的排列以及晶体材料的显微组织,这四个层次的结构从不同方面影响着材料的性能,现分别介绍如下。

第一节 原子结构

一、原子的电子排列

原子可以看成由原子核及分布在核周围的电子所组成。原子核内有中子和质子,核的体积很小,却集中了原子的绝大部分质量。电子绕着原子核在一定的轨道上旋转,它们的质量虽可忽略,但电子的分布却是原子结构中最重要的问题,它不仅决定了单个原子的行为,也对工程材料内部原子的结合以及材料的某些性能起着决定性的作用,本节介绍的原子结构主要就是指电子的排列方式。

量子力学的研究发现,电子的旋转轨道不是任意的,它的确切的途径也是测不准的,薛定谔方程成功地解决了电子在核外运动状态的变化规律,方程中引入了波函数的概念,以取代经典物理中圆形的固定轨道,解得的波函数(习惯上又称原子轨道)描述了电子在核外空间各处位置出现的几率,相当于给出了电子运动的“轨道”。这一轨道是由四个量子数所确定的,它们分别为主量子数、次量子数、磁量子数以及自旋量子数。四个量子数中最重要的是主量子数 n ($=1, 2, 3, 4\cdots$),它是确定电子离核远近和能级高低的主要参数。在紧邻原子核的第一壳层上,电子的主量子数 $n=1$,而 $n=2, 3, 4$ 分别代表电子处于第二、三、四壳层。随 n 的增加,电子的能量依次增加。在同一壳层上的电子,又可依据次量子数 l 分成若干个能量水平不同的亚壳层, $l=0, 1, 2, 3\cdots$,这些亚壳层习惯上以 s, p, d, f 表示。量子轨道并不一定总是球形的,次量子数反映了轨道的形状, s, p, d, f 各轨道在原子核周围的角度分布不同,故又称角量子数或轨道量子数(全

① 字母 s, p, d 和 f 是根据四个亚壳层的光谱线特征而得的:sharp(敏锐的)、principal(主要的)、diffuse(漫散的)、fundamental(基本的)。

名为轨道角动量量子数)。次量子数也影响着轨道的能级, n 相同而 l 不同的轨道, 它们的能级也不同, 能量水平按 s、p、d、f 顺序依次升高。各壳层上亚壳层的数目随主量子数不同而异, 如表 1-1 所示, 第 1 壳层只有一个亚壳层 s, 第二壳层上有两个亚壳层 s、p; 而第三壳层则有 s、p、d 三个亚壳层; 第四层壳上可以有 s、p、d、f 四个亚壳层。磁量子数以 m 表示, $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, 它基本上确定了轨道的空间取向, s、p、d、f 各轨道依次有 1、3、5、7 种空间取向。在没有外磁场的情况下, 处于同一亚壳层, 而空间取向不同的电子具有相同的能量, 但是在外加磁场下, 这些不同空间取向轨道的能量会略有差别。第四个量子数——

自旋量子数 (全名为自旋角动量量子数) $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 表示在每个状态下可以存在自旋方向相反的两个电子, 这两个电子也只是在磁场下才具有略有不同的能量, 于是, 在 s、p、d、f 的各个亚壳层中可以容纳的最大电子数分别为 2、6、10、14。表 1-1 给出了由四个量子数所确定的各壳层及亚壳层中的电子状态。由表可见: 各壳层能够容纳的电子总数分别为 2、8、18、32, 也就是相当于 $2n^2$ 。

表 1-1 各电子壳层及亚壳层的电子状态

主量子数 壳层序号	次量子数 亚壳层状态	磁量子数规定 的状态数目	考虑自旋量子数后 的状态数目	各壳层 总电子数
1	1s	1	2	$2(=2 \times 1^2)$
2	2s	1	2	$8(=2 \times 2^2)$
	2p	3	6	
3	3s	1	2	$18(=2 \times 3^2)$
	3p	3	6	
	3d	5	10	
4	4s	1	2	$32(=2 \times 4^2)$
	4p	3	6	
	4d	5	10	
	4f	7	14	

原子核外电子的分布与四个量子数有关, 且服从下述两个基本原理:

(1) 泡利不相容原理 一个原子中不可能存在有四个量子数完全相同的两个电子。

(2) 最低能量原理 电子总是优先占据能量低的轨道, 使系统处于最低的能量状态。

依据上述原理, 电子从低的能量水平至高的能量水平, 依次排列在不同的量子状态下。决定电子能量水平的主要因素是主量子数和次量子数, 各个主壳层及亚壳层的能量水平在图 1-1 中示意画出。由图可见, 电子能量随主量子数 n 的增加而升高, 同一壳层内各亚壳层的能量是按 s、p、d、f 次序依次升高的。值得注意

的是相邻壳层的能量范围有重叠现象,例如:4s 的能量水平反而低于 3d;5s 的能量也低于 4d、4f,这样,电子填充时有可能出现内层尚未填满就先进入外壳层的情况。

例题 试根据电子从低能到高能,依次排列在不同量子态的原理,写出原子序数为 11 的钠(Na)原子以及原子序数为 20 的钙(Ca)原子中的电子排列方式。

解: 钠原子的原子序数为 11,有 11 个电子,电子首先进入能量最低的第一壳层,它只有 s 态一个亚壳层,可容纳 2 个电子,这电子状态记作 $1s^2$;然后逐渐填入能量稍高的 2s、2p,分别容纳 2 个和 6 个电子,记作 $2s^2$ 、 $2p^6$;第 11 个电子便进入第三壳层的 s 态,所以钠原子的电子排列记作: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

钙原子有 20 个电子,当电子填入第三壳层 s 态和 p 态后仍有 2 个剩余电子,根据图 1-1,4s 态能量低于 3d 态,所以这两个剩余电子不是填入 3d,而是进入新的外壳层上的 4s 态,所以钙原子的电子排列可记作: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 。

根据量子力学,各个壳层的 s 态和 p 态中电子的充满程度对该壳层的能量水平起着重要的作用,一旦壳层的 s 态和 p 态被填满,该壳层的能量便落入十分低的值,使电子处于极为稳定的状态。如原子序数为 2 的氦,其 2 个电子将第一壳层的 s 态充满;原子序数为 10 的氖,其电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6$,外壳层的 s 态、p 态均被充满;还有原子序数为 18 的氩,电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,最外壳层的 s 态、p 态也被充满,这些元素的电子极为稳定,化学性质表现为惰性,故称惰性元素。另一方面,如果最外壳层上的 s 态、p 态电子没有充满,这些电子的能量较高,与原子核结合较弱,很活泼,这些电子称为价电子。原子的价电子极为重要,它们直接参与原子间的结合,对材料的物理性能和化学性能产生重要影响。

二、元素周期表及性能的周期性变化

早在 1869 年,俄国化学家门捷列夫已发现了元素性质是按原子相对质量的增加而呈周期性的变化,这一重要规律称为原子周期律。在了解了原子结构以后,才认识到这一周期性质的内部原因正是由于原子核外电子的排列是随原子序数的增加呈现了周期性的变化。把所有元素按相对原子质量及电子分布方式排列成的表称元素周期表(图 1-2)。周期表从根本上揭示了自然界物质的内在联系,反映了

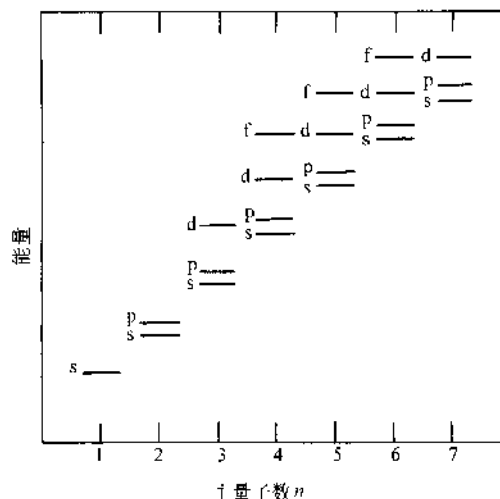


图 1-1 电子能量水平随主量子数和次量子数的变化情况

IA																		0	
I	H																	2	He
3	Li	IIA																10	Ne
4	Be																	9	F
5	B																	8	O
6	C																	7	N
7	N																	6	C
8	O																	5	B
9	F																	4	Be
10	Ne																	3	Li
11	Na																	2	He
12	Mg																	1	H
13	Al																	0	He
14	Si																	0	He
15	P																	0	He
16	S																	0	He
17	Cl																	0	He
18	Ar																	0	He
19	K																	0	He
20	Ca																	0	He
21	Sc																	0	He
22	Ti																	0	He
23	V																	0	He
24	Cr																	0	He
25	Mn																	0	He
26	Fe																	0	He
27	Co																	0	He
28	Ni																	0	He
29	Cu																	0	He
30	Zn																	0	He
31	Ga																	0	He
32	Ge																	0	He
33	As																	0	He
34	Se																	0	He
35	Br																	0	He
36	Kr																	0	He
37	Rb																	0	He
38	Sr																	0	He
39	Y																	0	He
40	Zr																	0	He
41	Nb																	0	He
42	Mo																	0	He
43	Tc																	0	He
44	Ru																	0	He
45	Rh																	0	He
46	Pd																	0	He
47	Ag																	0	He
48	Cd																	0	He
49	In																	0	He
50	Sn																	0	He
51	Sb																	0	He
52	Te																	0	He
53	I																	0	He
54	Xe																	0	He
55	Cs																	0	He
56	Ba																	0	He
57	La																	0	He
58	Ce																	0	He
59	Pr																	0	He
60	Nd																	0	He
61	Pm																	0	He
62	Sm																	0	He
63	Eu																	0	He
64	Gd																	0	He
65	Tb																	0	He
66	Dy																	0	He
67	Ho																	0	He
68	Er																	0	He
69	Tm																	0	He
70	Yb																	0	He
71	Lu																	0	He
72	Hf																	0	He
73	Ta																	0	He
74	W																	0	He
75	Re																	0	He
76	Os																	0	He
77	Ir																	0	He
78	Pt																	0	He
79	Au																	0	He
80	Hg																	0	He
81	Tl																	0	He
82	Pb																	0	He
83	Bi																	0	He
84	Po																	0	He
85	At																	0	He
86	Rn																	0	He
87	Fr																	0	He
88	Ra																	0	He

鋼系Ia

鋼系Ac

57	La	138.91	58	Ce	140.12	59	Pr	140.91	60	Nd	144.24	61	Rm	147	62	Sm	150.35	63	Eu	152	64	Gd	157.25	65	Tb	158.92	66	Dy	162.50	67	Ho	164.93	68	Er	167.26	69	Tm	168.93	70	Yb	173.04	71	Lu	174.97
89	Ac	227	90	Th	232.04	91	Pa	231	92	U	238.03	93	Np	237	94	Pu	242	95	Am	243	96	Cm	247	97	Bk	247	98	Cf	251	99	Es	254	100	Fm	253	101	Md	256	102	No	254	103	Lr	257

物质世界的统一性和规律性。表中水平各排称为周期，共七个周期。周期的开始对应着电子进入新的壳层（或新的主量子数），而周期的结束对应着该主量子数的s态和p态已充满。第一周期的主量子数 $n=1$ ，只有1个亚壳层s态，能容纳2个自旋方向相反的一对电子，故该周期只有两个元素，原子序数分别为1、2，即氢和氦，它们的电子状态可分别记作 $1s^1$ 、 $1s^2$ 。第二周期（主量子数 $n=2$ ）有2个亚壳层s、p，其中s态能容纳一对电子，p态能容纳三对自旋方向相反的电子，全部充满后共有八个电子，分别对应于第二周期的八个元素，它们的原子序数 Z 为3至10。对于 $n=3$ 的第三周期，它有三个亚壳层，其中3s、3p共容纳8个电子，按计算3d态可再容纳 $5 \times 2 = 10$ 个电子，然而由于4s的轨道能量低于3d，因此当3s、3p态充满后，接着的电子不是进入3d，而是填入新的主壳层（ $n=4$ ），因而建立了第四周期，这样第三周期仍是八个元素。在第四周期中，电子先进入4s态，接着填入内壳层3d，当3d的10个位置被占据后，再填入外壳层的4p态的六个位置。下一个电子就应进入第五壳层，从图1-1可知第五周期的电子排列方式同第四周期：按 $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ 的顺序排列，所以第四、五周期均为18个元素，成为长周期。到此为止，4f态的电子尚未填入，因为4f态的能量比5s、5p和6s各状态的高。第六周期开始，情况更复杂了，电子要填充二个内壳层4f和5d，在填满6s态后，电子先依次填入远离外壳层的4f态14个位置，在此过程，外面两个壳层上的电子分布没有变化，而确定化学性能的正是外壳层的电子分布，因此这些元素具有几乎相同的化学性能，成为一组化学元素而进入周期表的表格，它们的原子序数 $Z=57 \sim 71$ ，通常称为镧系稀土族元素。其后的元素再填充5d、6p直至7s，故第六周期包括了原子序数为55~86的32个元素。第七周期的情况，存在着类似于镧系元素的锕系，它们对应于电子填充5f态的各个元素。

周期表上竖的各列称为族，同一族元素具有相同的外壳层电子数，周期表两侧的各族ⅠA、ⅡA、ⅢA…ⅦA分别对应于外壳层价电子数为1、2、3…7的情况，所以同一族元素具有非常相似的化学性能。例如ⅠA族的Li、Na、K等都具有一个价电子，很容易失去价电子成为1价的正离子，因此化学性质非常活泼，都能与ⅦA族元素氟、氯形成相似的氟化物和氯化物。最右边的0族元素，它们的外壳层s、p态均已充满，电子能量很低，十分稳定，不易形成离子，不能参与化学反应，是不活泼元素，在常温下原子不会形成凝聚态，故以气体形式存在，称为惰性气体。

周期表中部的ⅢB~ⅧB对应着内壳层电子逐渐填充的过程，把这些内壳层未填满的元素称为过渡元素，由于外壳层电子状态没有改变，都只有1~2个价电子，这些元素都有典型的金属性。与ⅧB族相邻的ⅠB、ⅡB族元素，外壳层价电子数分别为1和2，这点与ⅠA、ⅡA族相似，但ⅠA、ⅡA族的内壳层电子尚未填满，而ⅠB、ⅡB族内壳层已填满，因此表现在化学性能上ⅠB、ⅡB族元素不如ⅠA、

ⅠA族活泼。如ⅠA族的钾(K)的电子排列为 $\cdots 3p^6 4s^1$,而同周期的ⅠB族Cu,其电子排列为 $\cdots 3p^6 3d^{10} 4s^1$,两者相比,钾的化学性能更活泼,更容易失去电子,电负性更弱。

从上面对周期表的构成以及各族元素的共性所作的分析中不难得出:各个元素所表现的行为或性质一定会呈现同样的周期性变化,因为原子结构从根本上决定了原子间的结合键,从而影响元素的性质。实验数据已证实了这一点,不论是决定化学性质的电负性,还是元素的物理性质(熔点、线膨胀系数)及元素晶体的原子半径都符合周期性变化规律。表1-2给出了电负性数据的周期变化,电负性是用来衡量原子吸引电子能力的参数。电负性越强,吸引电子能力越强,数值越大,在同一周期内,自左至右电负性逐渐增大,在同一族内自上至下电负性数据逐渐减小。这一规律将有助于理解材料的原子结合及晶体结构类型的变化。

表 1-2 元素的电负性(鲍林)

元素	H																	
电负性	2.10																	
元素	Li	Be											B	C	N	O	F	
电负性	0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
元素	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
电负性	0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
元素	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
电负性	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	
元素	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
电负性	0.82	0.95	1.22	1.33		2.16			2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05		2.66	
元素	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
电负性	0.79	0.89	1.10			2.36			2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02			

第二节 原子结合键

通常把材料的液态和固态称为凝聚态。在凝聚态下,原子间距离十分接近,便产生了原子间的作用力,使原子结合在一起,或者说形成了键。材料的许多性能在很大程度上取决于原子结合键。根据结合力的强弱可把结合键分成两大类:

一次键——结合力较强,包括离子键、共价键和金属键。

二次键——结合力较弱,包括范德瓦耳斯键和氢键。

一、一次键

1. 离子键

金属元素特别是ⅠA、ⅡA族金属在满壳层外面有少数价电子,它们很容易逸出;另一方面ⅥA、ⅦA族的非金属原子的外壳层只缺少1~2个电子便成为稳定的

电子结构。当两类原子结合时，金属原子的外层电子很可能转移至非金属原子外壳层上，使两者都得到稳定的电子结构，从而降低了体系的能量，此时金属原子和非金属原子分别形成正离子与负离子，正、负离子间相互吸引，使原子结合在一起，这就是离子键。

氯化钠是典型的离子键结合，钠原子将其 3s 态电子转移至氯原子的 3d 态上，这样两者都达到稳定的电子结构，正的钠离子与负的氯离子相互吸引，稳定地结合在一起（图 1-3）。MgO 是重要的工程陶瓷，也是以离子键结合的，金属镁原子有两个价电子转移至氧原子上。此外如 Mg_2Si 、 CuO 、 CrO_2 、 MoF_2 等也是离子键结合为主的。

2. 共价键

价电子数为 4 或 5 个的 IVA、VA 族元素，离子化比较困难，例如 IVA 族的碳有四个价电子，借失去这些电子而达到稳态结构所需的能量很高，因此不易实现离子键结合。在这种情况下，相邻原子间可以共同组成一个新的电子轨道，由两个原子中各有一个电子共用，利用共享电子对来达到稳定的电子结构。金刚石是共价键结合的典型，图 1-4 表示了它的结合情况，碳的四个价电子分别与其周围的四个碳原子组成四个公用电子时，达到八个电子的稳定结构。此时各个电子对之间静电排斥，因而它们在空间以最大的角度互相分开，互成 109.5° ，于是形成一个正四面体（图 1-4a），碳原子分别处于四面体中心及四个顶角位置，正是依靠共价键将许多碳原子形成坚固的网络状大分子。共价结合时由于电子对之间的强烈排斥力，使共价键具有明显的方向性（图 1-4b），这是其它键所不具备的。由于方向性，不允许改变原子间的相对位置，所以材料不具塑性且比较坚硬，像金刚石就是世界上最坚硬的物质之一。

此外，VA、VIA 族元素也常易形成共价结合，对 VA 族元素，

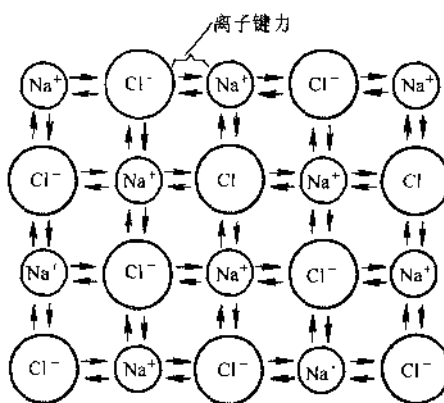


图 1-3 NaCl 的离子结合键示意图

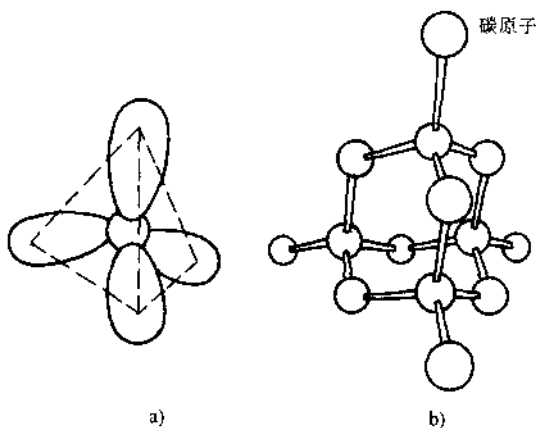


图 1-4 金刚石的共价结合及其方向性

类似的偶极矩。当原子或分子互相靠近时，一个原子的偶极矩将会影响另一个原子内电子的分布，电子密度在靠近第一个原子的正电荷处更高些，这样使两个原子相互静电吸引，体系就处于较低的能量状态。众多原子（或分子）的结合情况如图 1-6c 所示。

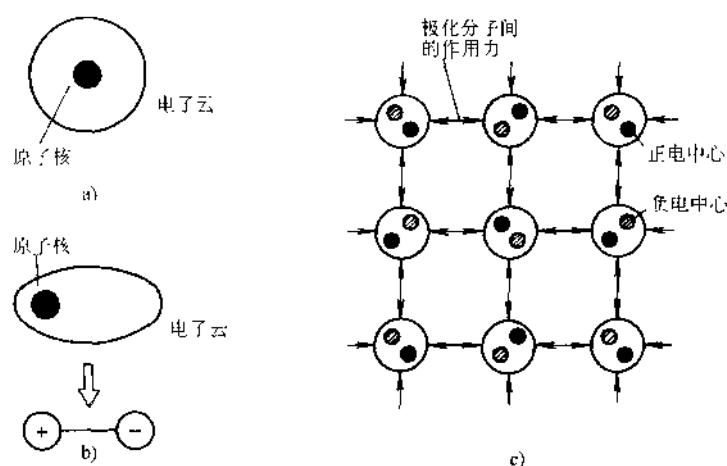


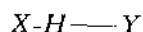
图 1-6 范德瓦耳斯键力示意图

a) 理论电子云分布 b) 原子偶极矩的产生 c) 原子（或分子）间的范德瓦耳斯键结合

显然，这种不带电荷粒子之间的偶极吸引力使范德瓦耳斯的键力远低于上述三种一次键。然而它仍是材料结合键的重要组成部分，依靠它大部分气体才能聚合为液态甚至固态，当然它们的稳定性极差，例如：若将液氮倒在地面上，室温下的热扰动就足以破坏这一键力，使之转化为气体。另外，工程材料中的塑料、石蜡等也是依靠它将大分子链结合为固体。

2. 氢键

氢键的本质与范德瓦耳斯键一样，也是靠原子（或分子、原子团）的偶极吸引力结合起来的，只是氢键中氢原子起了关键作用。氢原子很特殊，只有一个电子，当氢原子与一个电负性很强的原子（或原子团） X 结合成分子时，氢原子的一个电子转移至该原子壳层上；分子的氢离子侧实质上是一个裸露的质子，对另一个电负性值较大的原子 Y 表现出较强的吸引力，这样，氢原子便在两个电负性很强的原子（或原子团）之间形成一个桥梁，把两者结合起来，成为氢键。所以氢键可以表达为：



氢与 X 原子（或原子团）为离子键结合，与 Y 之间为氢键结合，通过氢键将 X 、 Y 结合起来， X 与 Y 可以相同或不同。

水或冰是典型的氢键结合，它们的分子 H_2O 具有稳定的电子结构，但由于氢原子单个电子的特点使 H_2O 分子具有明显的极性，因此氢与另一个水分子中的氧原子相互吸引，这一氢原子在相邻水分子的氧原子之间起了桥梁的作用（图 1-7）。

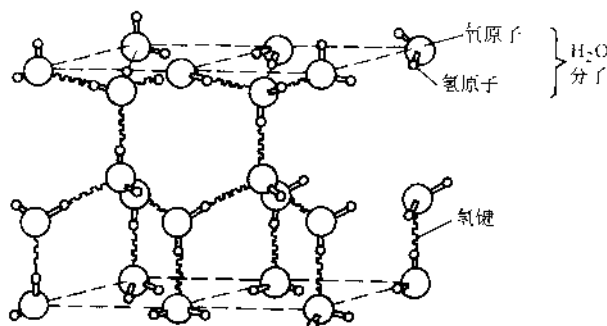


图 1-7 冰中水分子的排列及氢键的作用

氢键的结合力较范德瓦耳斯键为强。在带有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 原子团的高分子聚合物中常出现氢键，依靠它将长链分子结合起来。氢键在一些生物分子如 DNA 中也起重要的作用。

三、混合键

初看起来，上述各种键的形成条件完全不同，故对于某一具体材料而言，似乎只能满足其中的一种，只具有单一的结合键，如金属应为金属键，ⅣA 族元素应为共价键，电负性不同的元素应结合成离子键……。然而，实际材料中单一结合键的情况并不是很多，前面讲的只是一些典型的例子，大部分材料的内部原子结合键往往是各种键的混合。

例如：金刚石（ⅣA 族 C）具有单一的共价键，那么同族元素 Si、Ge、Sn、Pb 也有四个价电子，是否也可形成与金刚石完全相同的共价结合呢？由于周期表中同族元素的电负性自上至下逐渐下降，即失去电子的倾向逐渐增大，因此这些元素在形成共价结合的同时，电子有一定的几率脱离原子成为自由电子，意味着存在一定比例的金属键，因此ⅣA 族的 Si、Ge、Sn 元素的结合是共价键与金属键的混合。金属键所占比例按此顺序递增，到 Pb 时，由于电负性已很低，就成为完全的金属键结合。此外，金属主要是金属键，但也会出现一些非金属键，如：过渡族元素（特别是高熔点过渡族金属 W、Mo 等）的原子结合中也会出现少量的共价结合，这正是过渡金属具有高熔点的内在原因。又如金属与金属形成的金属间化合物（如 CuGe ），尽管组成元素都是金属，但是两者的电负性不一样，有一定的离子化倾向，于是构成金属键和离子键的混合键，两者的比例视组成元素的电负性差异而定，因此它们不具有金属特有的塑性，往往很脆。

陶瓷化合物中出现离子键与共价键混合的情况更是常见，通常金属正离子与

非金属离子所组成的化合物并不是纯粹的离子化合物，它们的性质不能仅用离子键予以理解。化合物中离子键的比例取决于组成元素的电负性差，电负性相差越大，则离子键比例越高，鲍林推荐以下公式来确定化合物 AB 中离子键结合的相对值：

$$\text{离子键结合}(\%) = [1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2}] \times 100\% \quad (1-1)$$

式中， X_A 、 X_B 分别为化合物组成元素 A、B 的电负性数值。

例题 计算化合物 (1) MgO；(2) GaAs 中离子键结合的比例

解：(1) MgO 据表 1-2 得电负性数据 $X_{Mg}=1.31$ ； $X_O=3.44$ ，代入式 (1-1) 得：

$$\begin{aligned} \text{离子键结合比例} &= [1 - e^{-\frac{1}{4}(1.31 - 3.44)^2}] \times 100\% \\ &= [1 - e^{-0.25 \times 4.54}] \times 100\% \\ &= [1 - 0.32] \times 100\% \\ &= 68\% \end{aligned}$$

(2) GaAs 据表 1-2 得 $X_{Ga}=1.81$ ； $X_{As}=2.18$ ，代入式 (1-1) 得

$$\begin{aligned} \text{离子键结合比例} &= [1 - e^{-\frac{1}{4}(1.81 - 2.18)^2}] \times 100\% \\ &= [1 - e^{-0.25 \times 0.137}] \times 100\% \\ &= [1 - 0.96] \times 100\% \\ &= 4\% \end{aligned}$$

由解可知：MgO 是以离子键结合为主的化合物，而 GaAs 则基本以共价键结合。

表 1-3 给出了某些陶瓷化合物中混合键的相对比例。

另一种类型混合键表现为两种类型的键独立地存在，例如：一些气体分子以共价键结合，而分子凝聚则依靠范德瓦力。聚合物和许多有机材料的长链分子内部是共价结合，链与链之间则为范德瓦力或氢键结合。又如石墨碳的片层上为共价结合，而片层间则为范德瓦力二次键结合。

表 1-3 某些陶瓷化合物的混合键特征

化合物	结合原子对	电负性差	离子键比例 (%)	共价键比例 (%)
MgO	Mg-O	2.13	68	32
Al ₂ O ₃	Al-O	1.83	57	43
SiO ₂	Si-O	1.54	45	55
Si ₃ N ₄	Si-N	1.14	28	72
SiC	Si-C	0.65	10	90

正由于大多数工程材料的结合

键是混合的，混合的方式、比例又可随材料的组成而变，因此材料的性能可在很广的范围内变化，从而满足工程实际各种不同的需要。

四、结合键的本质及原子间距

固体中原子是依靠结合键力结合起来的，这一结合力是怎样产生的呢？下面以最简单的双原子模型来说明。

不论是何种类型的结合键，固体原子间总存在两种力：一是吸引力，来源于异类电荷间的静电吸引；二是同种电荷之间的排斥力。根据库伦定律，吸引力和排斥力均随原子间距的增大而减小。但两者减小的情况不同，根据计算，排斥力更具有短程力的性质，即当距离很远时，排斥力很小，只有当原子间接近至电子轨道互相重叠时，排斥力才明显增大，并超过了吸引力（图 1-8a）。在某距离下吸引力与排斥力相等，两原子便稳定在此相对位置上，这一距离 r_0 相当于原子的平衡距离，或称原子间距。当原子距离被外力拉开时，相互吸引力则力图使它们缩回到平衡距离 r_0 ；反之，当原子受到压缩时，排斥力又起作用，使之回到平衡距离 r_0 。

虽然原子间的结合起源于原子间的静电作用力，但是在量子力学、热力学中总是从能量的观点来处理问题，因此下面也从能量的角度描述结合键的本质。根据物理学，力（ F ）和能量（ E ）之间的转换关系：

$$F = - \frac{dE}{dr}$$

$$E = - \int_0^{\infty} F dr$$

所以两原子相互作用的能量随距离的变化如图 1-8b 所示。在作用力等于零的平衡距离下能量应该达到最低值，表明在该距离下体系处于稳定状态。能量曲线可解释如下：当两个原子无限远时，原子间不发生作用，作用能可视为零。当距离在吸引力作用下靠近时，体系的位能逐渐下降，到达平衡距离时，位能最低；当原子距离进一步接近，就必须克服反向排斥力，使作用能重新升高。通常把平衡距离下的作用能定义为原子的结合能 E_0 。

结合能的大小相当于把两个原子完全分开所需作的功，结合能越大，则原子结合越稳定。结合能数据是利用测定固体的蒸发热而得到的，又称结合键能。表 1-4 给出了不同结合键的结合键能的数据。由表可见：结合方式不同，键能也不同。离子键、共价键的键能最大；金属键结合次之，其中又以过渡族金属最大；范德瓦耳斯键的结合能量最低，只有 $-10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；氢键的结合能稍高些，约几十 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

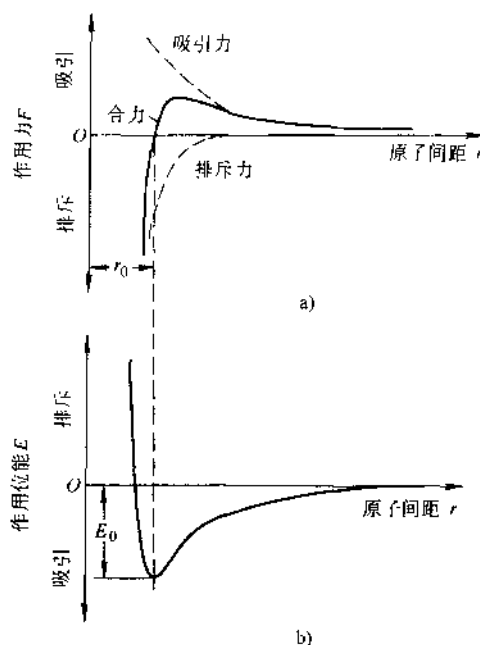


图 1-8 原子间结合力

a) 原子间吸引力、排斥力、合力 b) 原子间
作用位能与原子间距的关系

表 1-4 不同材料的键能和熔点

键型	物质	键能	熔点	键型	物质	键能	熔点
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$			$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$
离子	NaCl	640 ^①	801	金属	Fe	406	1538
	MgO	1000 ^①	2800		W	849	3410
共价	Si	450	1410	范德瓦耳斯	Ar	7.7	-189
	C (金刚石)	713	>3550		Cl ₂	3.1	-101
金属	Hg	68	-39	氢键	NH ₃	35	-78
	Al	324	660		H ₂ O	51	0

① 这些固体不是直接分解成其组成的单原子气体，所以数据并不是准确的蒸发热。

例题 计算 Na^+ 、 Cl^- 离子对的结合能 E_0 ，假设离子半径分别为： $r_{\text{Na}^+} = 0.095\text{nm}$ ； $r_{\text{Cl}^-} = 0.181\text{nm}$ 。

解：

1) 计算公式^①

根据库仑定律，离子结合时正、负离子间的吸引力应为

$$F_{\text{吸引}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad (1-2)$$

式中， z_1, z_2 为正、负离子形成时原子的电子得失数； e 为电荷量， $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ ； a 为离子对的间距，对于 Na^+Cl^- ， $a = (0.095 + 0.181)\text{nm} = 0.276\text{nm} = 2.76 \times 10^{-10}\text{m}$ ； ϵ_0 为电荷所在介质的介电常数， $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$ 。

排斥力为短程力，它的表达式为

$$F_{\text{排斥}} = -\frac{nb}{a^{n+1}} \quad (1-3)$$

式中， a 为离子间距； b 与 n 为常数， n 通常取 7~9，对 NaCl ， n 取为 9。

故合力为：

$$F_{\text{合}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} - \frac{nb}{a^{n+1}} \quad (1-4)$$

因为

$$E = -\int_0^{\infty} F dx$$

所以

$$E_{\text{合}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{b}{a^n} \quad (1-5)$$

2) 在式 (1-3) 中 b 为未知量，先解得 b 值。因为在平衡间距时 $F_{\text{吸引}} = F_{\text{排斥}}$ ，则

① 本题所用公式在固体物理教程中有详细介绍。

$$F_{\text{吸引}} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} = \frac{(+1)(-1)(1.60 \times 10^{-19}\text{C})^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12}\text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2)(2.76 \times 10^{-10}\text{m})^2}$$

$$= 3.02 \times 10^{-9}\text{N}$$

$$\text{所以 } |F_{\text{排斥}}| = \left| \frac{nb}{a^{n+1}} \right| = \frac{9b}{(2.76 \times 10^{-10})^{10}}\text{N} = 3.02 \times 10^{-9}\text{N}$$

$$b = 8.59 \times 10^{-106}\text{N} \cdot \text{m}^{10}$$

3) 计算 Na^+Cl^- 离子对的结合能 E_0 , 在平衡间距时 $E_{\text{合}} = E_0$

$$E_0 = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{b}{a^n} = \left[\frac{(-1)(+1)(1.60 \times 10^{-19}\text{C})^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12}\text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2)(2.76 \times 10^{-10}\text{m})} \right]$$

$$+ \frac{8.59 \times 10^{-106}\text{N} \cdot \text{m}^{10}}{(2.76 \times 10^{-10}\text{m})^9} = (-8.34 \times 10^{-19} + 0.92 \times 10^{-19})\text{N} \cdot \text{m}$$

$$= -7.42 \times 10^{-19}\text{N} \cdot \text{m} = -7.42 \times 10^{-19}\text{J}$$

若转换为每摩尔 NaCl 晶体的结合键能, 可得

$$E_0 = -7.42 \times 10^{-19}\text{J} \times 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$$

$$= -4.468 \times 10^5\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -446.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所得数据与表 1-4 的实验测定值比较接近。

五、结合键与性能

材料结合键的类型及键能大小对某些性能有重要的影响, 主要为:

1. 物理性能

熔点的高低代表了材料稳定性的程度。物质加热时, 当热振动能足以破坏相邻原子间的稳定结合时, 便会发生熔化, 所以熔点与键能值有较好的对应关系。由表 1-4 可见: 共价键、离子键化合物的熔点较高, 其中纯共价键的金刚石具有最高的熔点, 金属的熔点相对较低, 这是陶瓷材料比金属具有更高热稳定性的根本原因。金属中过渡族金属有较高的熔点, 特别是难熔金属 W、Mo、Ta 等熔点更高, 这可能起因于内壳层电子未充满, 使结合键中有一定比例的共价键混合所致。具有二次键结合的材料, 它们的熔点一定偏低, 如聚合物等。

材料的密度与结合键类型有关。大多数金属有高的密度, 如铂、钨、金的密度达到工程材料中的最高值, 其他如铅、银、铜、镍、铁等的密度也相当高。金属的高密度有两个原因: 第一, 金属元素有较高的相对原子质量; 第二, 也是更重要的, 金属键的结合方式没有方向性, 所以金属原子总是趋于密集排列, 就像盒子中的小球经反复摇晃后的排列情况一样, 金属常得到简单的原子密排结构。相反, 对于离子键或共价键结合的情况, 原子排列不可能很致密。共价结合时, 相邻原子的个数要受到共价键数目的限制; 离子键结合时, 则要满足正、负离子间电荷平衡的要求, 它们的相邻原子数都不如金属多, 所以陶瓷材料的密度较低。聚合物由于其二次键结合, 分子链堆垛不紧密, 加上组成原子的质量较小 (C、H、

0), 在工程材料中具有最低的密度数据。

此外, 金属键使金属材料具有良好的导电性和导热性, 而非金属键结合的陶瓷、聚合物均在固态下不导电, 它们可以作为绝缘体或绝热体在工程上应用。

2. 力学性能

弹性模量是材料应力-应变曲线上弹性变形段的斜率, 在拉伸变形中通常称它为杨氏模量, 以 E 表示之, 其意义为:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

即 E 相当于发生单位弹性变形所需的应力, 换句话说, 在给定应力下弹性模量大的材料只发生很小的弹性应变, 而弹性模量小的材料则弹性应变大。从微观的角度看, 晶体在外力作用下, 发生弹性变形对应着原子间距的变化, 拉伸时从平衡距离拉开, 压缩时则缩短, 离开平衡距离后原子间将产生吸引力或排斥力, 一旦外力卸除, 原子在吸引力或排斥力作用下回到平衡距离 r_0 , 晶体恢复原状。这种性质与弹簧很相似, 故可把原子结合比喻成很多小弹簧的连结 (图 1-9)。结合键能是影响弹性模量的主要因素, 结合键能越大, 则“弹簧”越“硬”, 原子之间距离的移动所需的外力就越大, 即弹性模量越大。结合键能与弹性模量两者间有很好的对应关系。金刚石具有最高的弹性模量值, $E=1000\text{GPa}$, 其他一些工程陶瓷如碳化物、氧化物、氮化物等结合键能也较高, 它们的弹性模量为 $250\sim 600\text{GPa}$ 。由金属键结合的金属材料, 弹性模量略低一些, 常用金属材料的弹性模量约为 $70\sim 350\text{GPa}$ 。而聚合物由于二次键的作用, 弹性模量仅为 $0.7\sim 3.5\text{GPa}$ 。

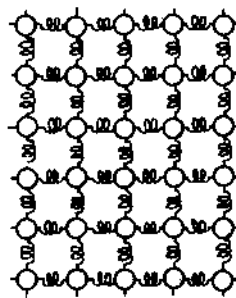


图 1-9 原子间结合力性质的模拟

工程材料的强度与结合键能也有一定的联系, 一般来说, 结合键能高的, 强度也高一些, 然而强度在很大程度上还取决于材料的其他结构因素, 如材料的组织, 因此强度将在更宽的幅度内变化, 它与键能之间的对应关系不如弹性模量明显。材料的塑性与结合键类型有关, 金属键赋予材料良好的塑性; 而离子键、共价键结合, 使塑性变形困难, 所以陶瓷材料的塑性很差。

第三节 原子排列方式

一、晶体与非晶体

固体材料根据原子 (或原子团、分子) 的排列可分成两大类: 晶体与非晶体 (图 1-10)。

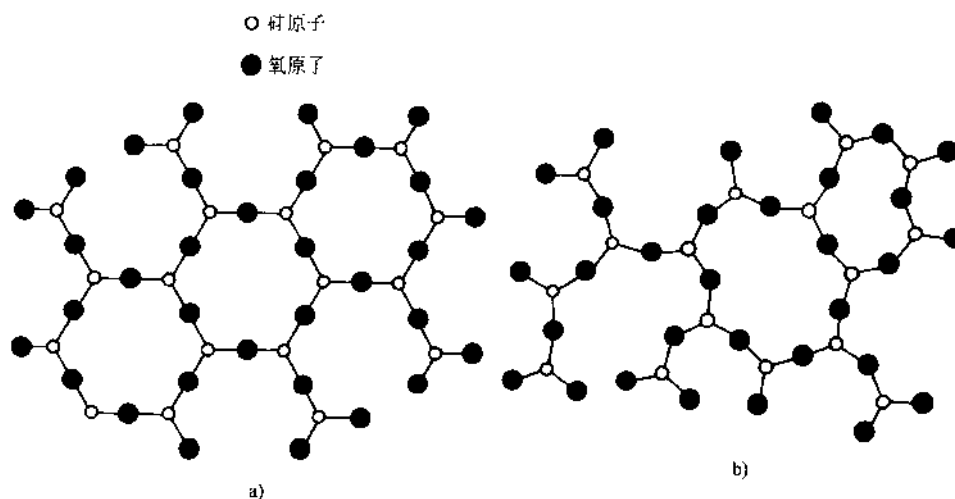


图 1-10 二氧化硅结构示意图

a) 晶态 b) 非晶态

晶体中原子排列是有序的，即原子按某种特定方式在三维空间内呈周期性规则重复排列。而非晶体内部原子的排列是无序的，更严格地说，是不存在长程的周期排列（即在微观尺度上可能存在有序的原子团）。晶体与非晶体原子排列方式的差异造成两者性能上的不同特点：晶体由于其空间不同方向上的原子排列特征（原子间距及周围环境）不同，因而沿着不同方向所测得的性能数据亦不同（如导电性、热导率、弹性模量、强度及外表面化学性质等），这种性质称为晶体的各向异性；而非晶体在各方向上的原子排列可视为相同，因此沿任何方向测得的性能是一致的，故表现为各向同性。

从液态转变为晶体和非晶体时，两者表现的行为是不同的。对于晶体，如图 1-11 所示，从液态冷却凝固（或固态加热熔化）时具有确定的熔点，并发生体积的突变。而从

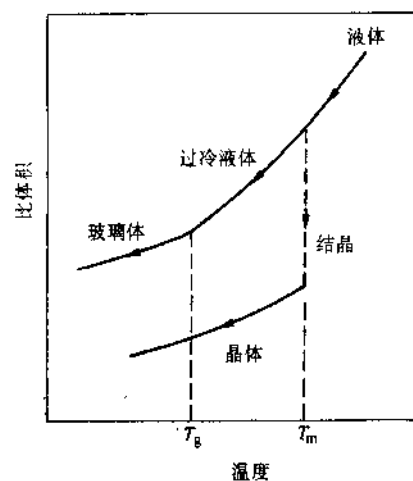


图 1-11 从液态转变为晶体及非晶体的比体积变化

液态到非晶态固体是一个渐变过程，既无确定的熔点，又无体积的突变。这一现象说明非晶态转变只不过是液态的简单冷却过程，随着温度的下降，液态的粘度越来越高，当其流动性完全消失时则呈固相，所以没有确定的熔点及体积突变，其原子排列只是保留了液相的特点，无长程的有序排列，故非晶态实质上只是一种

过冷的液体，只是其物理性质不同于通常的液体而已。而液体向晶体的转变就不同了，它不是简单的冷却过程，而还具有结构转变（称为结晶），这一原子重排过程是通过在液体中不断形成有序排列的小晶核（形核）以及晶核的逐渐生长（生长）二个过程实现的（图 1-12）。只有在熔点以下结晶方能实现，同时从无序到有序排列必然伴随着体积的收缩。此外，结晶时内部常形成很多核心，如图 1-12a 的方形网格所示，它们的结晶取向各不相同，各自生长直到相互接触为止（图 1-12b、c）。相邻小晶体的原子排列方式虽相同，但排列的取向不同，因此在邻接区域原子处于过渡位置，或者说存在着原子的错配情况，这个区域称为晶界，这些小晶体称为晶粒。实际晶体材料都是由很多晶粒组成，称它们为多晶体，在显微镜下观察到的多晶体形貌如图 1-12d 所示。

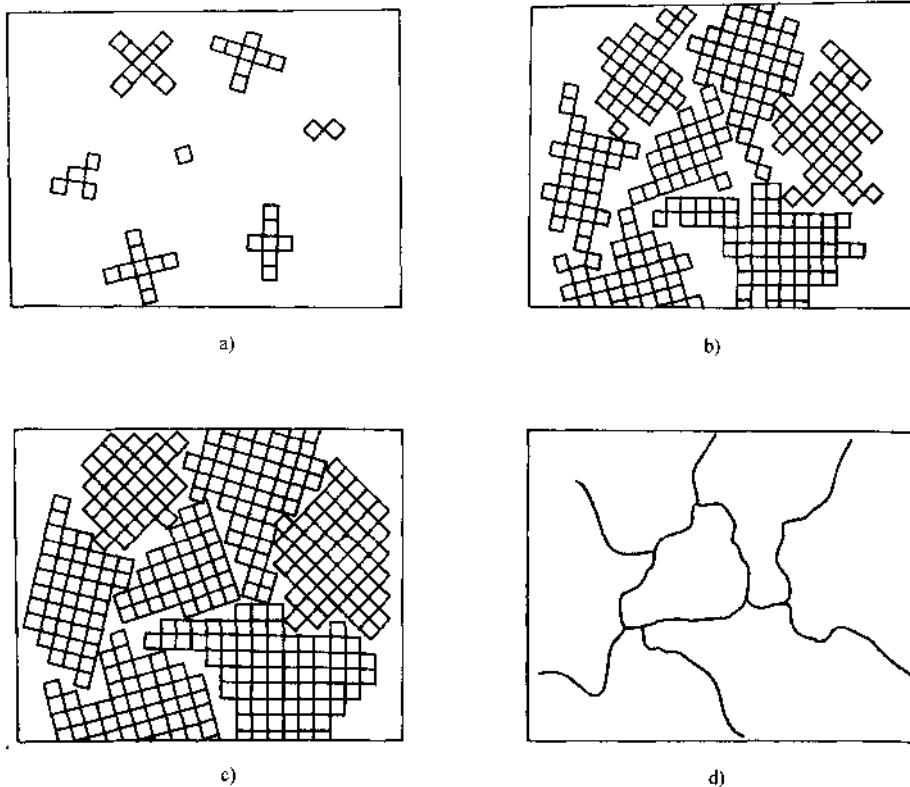


图 1-12 结晶过程示意图及相应的多晶体组织

通常，金属与合金、大部分陶瓷（如氧化物、碳化物、氮化物等）以及少数高分子材料等是晶体材料。而多数高分子材料及玻璃等原子或分子结构较为复杂的材料则为非晶体，其中玻璃为复杂氧化物，是典型的非晶体，因此常把玻璃态作为非晶态的代名词。不少陶瓷和聚合物材料常是晶体与非晶体的混合物，两者

的比例取决于材料的组成及成型工艺。

二、原子排列的研究方法

原子的尺寸极小，用通常的光学显微镜和电子显微镜很难直观地看到材料内部的原子及其排列方式。材料研究中采用 X 射线或电子束来进行研究，其原理就是光学中的干涉和衍射。已知在物理学中利用这些现象可以测定光栅的间隔，只要知道光的波长就能根据衍射条纹间距计算出光栅上刻痕的间隔。晶体中原子在三维空间有规律的排列，相当一个天然的三维光栅，而 X 射线（或电子束）的波长大约为 $0.1 \sim 0.4 \text{ nm}$ ，与原子间距相当，所以原子对 X 射线也会发生衍射，在某些确定方向上因位相相同而加强，而在其他方向上则互相削弱而抵消，从而得到衍射花样。

三维光栅的衍射是个很复杂的问题，布拉格对三维晶体的衍射作了简化处理，他把晶体分解成一系列在空间有不同方位的原子面，晶体的衍射就是一系列二维原子面的衍射，并指出只要满足某些规定的条件，衍射就等效于从不同原子面的对称反射，这一条件可以根据图 1-13 简单推得。当波长为 λ 的 X 射线以入射角 θ 照射到一组间隔为 d 的原子面 AA' 、 BB' ...，则在对称的反射角 θ 位置上，X 射线在各个相继原子面的光程差应等于 $(SQ + QT)$ ，当光程差等于波长的整数倍 $n\lambda$ 时，这些射线就可彼此增强，这一条件的数学描述是：

$$SQ + QT = 2PQ \sin \theta = n\lambda$$

即

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-6)$$

这就是著名的布拉格定律。晶体中很多不同方位的原子面，只要满足这一条件均可发生衍射，根据得到的衍射分布图，便可分析晶体中原子排列的特征（排列方式、原子面间距等）。

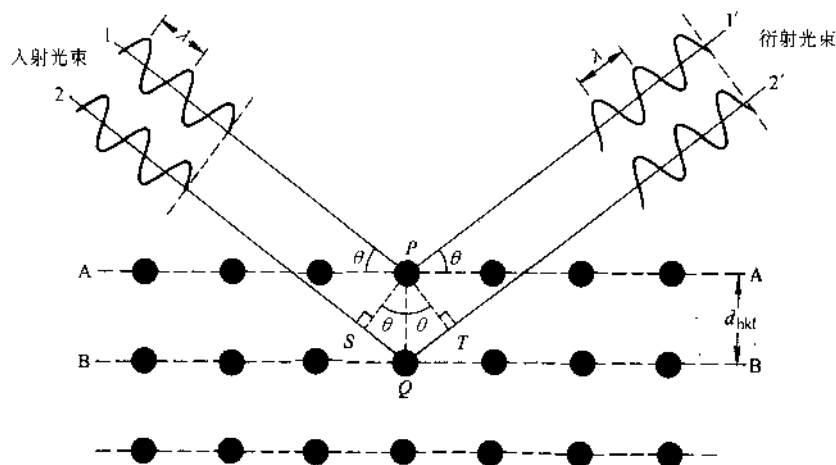


图 1-13 X 射线在原子面 AA' 和 BB' 上的衍射

图 1-14a 是常用的 X 射线衍射分析仪的示意图, 波长为 λ 的 X 射线从 T 处以 θ 角入射至试样 S 处, 如某原子面正好满足布拉格方程, 便在 C 处得到加强的衍射束, 于是记录仪记录了这一衍射位置及衍射束强度。测试时分析仪可以连续改变试样与入射束的相对角度 θ , 使更多的原子面有机会满足布拉格条件而得到衍射束。图 1-14b 是 SiO_2 晶体在不同角度 θ 下的衍射强度分布图, 在某些角度获得锐利的衍射峰, 分别对应于某些原子面的衍射, 这是晶体衍射的基本特征, 根据它可以分析晶体的原子排列。非晶体的衍射分布则完全不同, SiO_2 玻璃就不存在锐利的衍射峰, 表明原子排列无长程有序的特征。

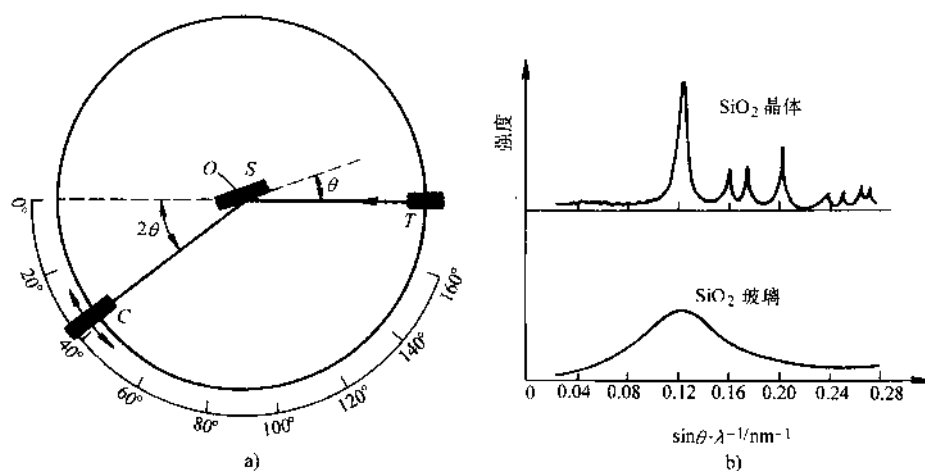


图 1-14 X 射线衍射分析示意及衍射分布图

a) X 射线衍射分析示意图 b) SiO_2 晶体及非晶体的衍射分布图

第四节 晶体材料的组织

实际晶体材料大都是多晶体, 由很多晶粒所组成。所谓材料的组织就是指各种晶粒的组合特征, 即各种晶粒的相对量、尺寸大小、形状及分布等特征。晶体的组织比原子结合键及原子排列方式更易随成分及加工工艺而变化, 是一个影响材料性能的极为敏感而重要的结构因素。

一、组织的显示与观察

粗大的组织用肉眼即能观察到, 称这类组织为宏观组织, 而更多的情况下则要用金相显微镜或电子显微镜才能观察内部的组织, 故组织又常称为显微组织或金相组织。观察组织前首先必须对要观察的试样部位进行反复的磨光和抛光, 以获得平整而光滑的表面, 然后经化学浸蚀。化学浸蚀的目的是将晶界显示出来, 由于晶界处原子往往处于错配位置, 它们的能量较晶内原子的高, 因此在化学浸蚀

下比晶内容易受蚀，形成沟槽（图 1-15），进入沟槽区的光线以很大的角度反射，因而不能进入显微镜，于是沟槽在显微镜下成为黑色的晶界轮廓（图 1-16）。把多晶体内所有的晶界显示出来后就相当于勾画出一幅组织图像，便可供研究材料的组织。

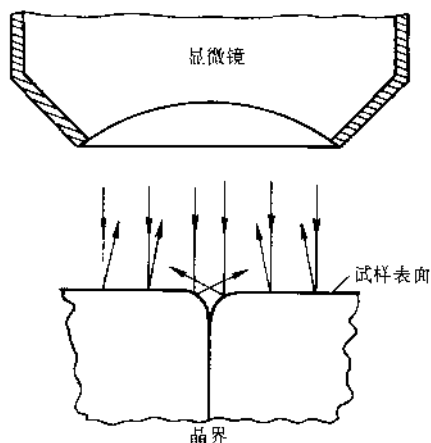


图 1-15 利用显微镜观察材料的组织

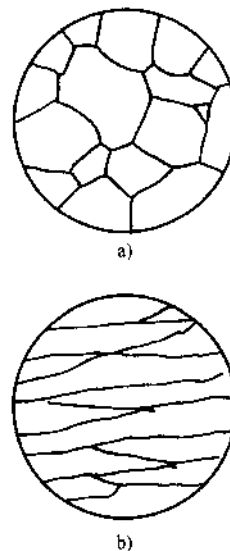


图 1-16 单相组织的两种晶粒形状

a) 等轴晶 b) 柱状晶

二、单相组织

具有单一相的组织为单相组织，即所有晶粒的化学组成相同，晶体结构也相同。无疑，纯组元如纯 Fe、纯 Al 或纯 Al_2O_3 等的组织一定是单相的。此外，有些合金中合金元素可以完全溶解于基体中，形成均匀的合金相，也可形成单相固溶体组织，这种情况很像酒精水溶液或盐水溶液，溶液中各处的成分与结构相同，是单一的相，在固体状态时称为固溶体。

描述单相组织特征的主要有晶粒尺寸及形状。晶粒尺寸对材料性能有重要影响，细化晶粒可以明显提高材料的强度，同时还改善材料的塑性和韧性，因此人们常采用各种措施来细化晶粒。在单相组织中，晶粒的形状取决于各个核心的生长条件，如果每个核心在各个方向上的生长条件接近，最终得到的晶粒在空间三维方向上尺度相当，这一晶粒形状称为等轴晶，在任何方向上切取的磨面，所观察到的组织相近如图 1-16a 所示。相反，如果在特定的条件下，空间某一个方向的生长条件明显优于其他二维方向，则最终得到拉长的晶粒形状，称为柱状晶（或杆状晶），在沿着柱状方向切取磨面时，所得的组织如图 1-16b 所示，例如凝固时在容器的底部进行强烈冷却，大的热流形成明显的温度梯度，于是得到垂直于底

部的柱状晶，这一技术称为定向凝固。等轴晶使材料的各方向上性能接近，而柱状晶则在各方向上表现出性能的差异，在有些情况下沿着“柱”的方向上性能很优越，因此定向凝固技术在工业中已得到应用。此外，晶粒的形状也会随压力加工工艺而变化，例如金属板材在冷轧过程中，等轴晶可能被压扁而成饼状；金属丝材在冷拔过程中，等轴晶被拉成杆状或条状，这些饼状或杆状晶粒在重新加热时，又可能再次转变为等轴状，同时伴随着尺寸的变化。

三、多相组织

单相多晶体材料的强度往往很低，因此工程中更多应用的是两相以上的晶体材料，各个相具有不同的成分和晶体结构。由于是多相组织，组织中各个相的组合特征及形貌要比单相组织复杂得多，本书后续各章将介绍各种条件下组织的形成过程及组织的细节，这里仅以两相合金中一些基本的组织形态为例，说明多相合金组织的含义以及组织与性能之间的关系。

图 1-17a 是两相合金的一种典型组织，两个相（或两种组织单元）的晶粒尺度相当，两种晶粒各自成为等轴状，两者均匀地交替分布，此时合金的力学性能取决于两个相或两种组织组成物的相对量及各自的性能，以强度为例，材料的强度 σ 应等于：

$$\sigma = \sigma_1 \varphi_1 + \sigma_2 \varphi_2 \quad (1-7)$$

其中 σ_1 、 σ_2 为两个相的强度值； φ_1 、 φ_2 为两个相的体积分数。

在更多的情况下，组织中两个相的晶粒尺度相差甚远，其中尺寸较细的相以球状、点状、片状或针状等形态弥散地分布于另一相晶粒的基体内（图 1-17b）。如果弥散相的硬度明显高于基体相，则将显著地提高材料的强度，与此同时，塑性与韧性必将下降。增加弥散相的相对量，或者在相对量不变的情况下细化弥散相尺寸（即增加弥散相的个数），都会大幅度地提高材料的强度。材料工作者常采取各种措施（如合金化、热处理等），沿着这一思路改变组织，从而提高材料的强度水平，这种强化方法称为弥散强化。

第二相在基体相的晶界上分布又是一种常见的组织特征（图 1-17c），如果第

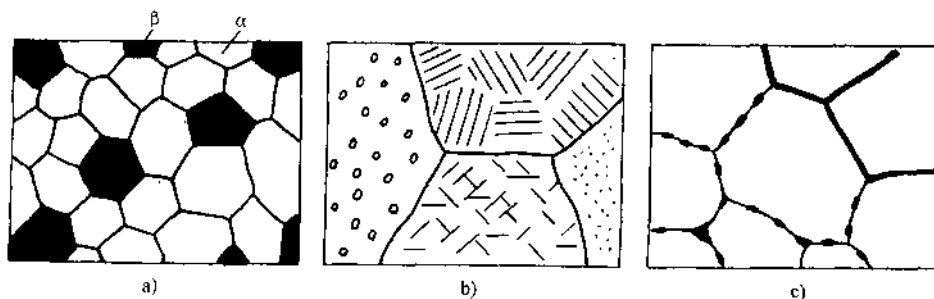


图 1-17 两相组织的一些基本组织形态

二相非连续地分布于晶界，它对性能的影响并不大；一旦第二相连续分布于晶界并呈网状，将对材料性能产生明显的不利影响。当第二相很脆时，那么不管基体相的塑性有多好，材料将完全表现为脆性；如果第二相的熔点低于材料的热变形温度，则热变形时将由于晶界熔化，使晶粒失去联系，导致“热脆性”。

从上述组织特征的分析中可以归纳出：所谓组织就是指材料中两个相（或多相）的体积分数为多少，各个相的尺寸、形状及分布特征如何。多相组织的实际组织形貌可能比上述情况更复杂，但分析时还是离不开上述基本点。

第五节 材料的稳态结构与亚稳态结构

同一种材料在不同条件下可以得到不同的结构，其中能量最低的结构称为稳态结构或平衡态结构，而能量相对较高的结构则称为亚稳态结构。从热力学的角度来看，能量最低的结构最稳定，因此获得稳态结构最有利。然而，实际上体系存在的结构并不一定是稳态的，很多情况下得到的却是能量较高的亚稳态，这是由结构转变的动力学条件所决定的，因此材料最终得到什么结构必须综合考虑结构形成的热力学条件及动力学条件。

所谓热力学条件是指结构形成时必须沿着能量降低的方向进行，或者说结构转变必须存在一个推动力，只有这样，过程才能自发进行。例如水从高处自然地往低处流，其位能的降低就是过程的推动力。材料制备及加工过程大多属等温等容或等温等压过程，故伴随于其中的结构转变的推动力可以用自由能描述。对于等温等容过程，通常用亥姆霍兹自由能 A 表示推动力，而对等温等压过程，则用吉布斯自由能 G 表示推动力。热力学第二定律对自发过程的叙述为：只有那些使体系自由能 A （或自由能 G ）减小的过程才能自发进行，用数学式可表示为：

$$\text{等温等容} \quad \Delta A_{T,V} < 0 \quad \text{自发过程} \quad (1-8)$$

$$\text{等温等压} \quad \Delta G_{T,P} < 0 \quad \text{自发过程} \quad (1-9)$$

两种自由能的表达式分别为：

$$\text{（亥姆霍兹）自由能：} \quad A = U - TS$$

$$\text{（吉布斯）自由能：} \quad G = H - TS$$

式中， U 为内能； H 为焓； S 为熵； T 为热力学温度。自发转变的倾向取决于自由能的差值， ΔA 及 ΔG 的绝对值越大，则自发转变的倾向越明显。

然而，热力学条件只预言了过程的可能性，至于过程是否真正实现，热力学并不能回答，因为它并不考虑过程的速度。如果某一过程，从热力学判断推动力很大，但过程的速度却无限缓慢，那么此过程也就失去了现实意义，因此，此过程是否最终发生还依赖于动力学条件，即反应速度。任何反应都存在着阻力，阻力最小的过程总是进行得最快、最容易实现，所以动力学条件的实质是考虑阻力。

实验表明,材料制备及加工过程中的冶金反应或结构转变,它们的反应速度大多可用化学反应动力学的阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程表示,即在反应速度 v 与热力学温度 T 之间满足:

$$v = A \exp \frac{-Q}{RT} \quad (1-10)$$

式中, R 为气体常数; Q 为过程的激活能,它的意义如图 1-18 所示。要实现从始态到终态的自发转变,原子首先必须达到激活态,始态能量与激活态的差值称为激活能。原子一旦越过激活能垒,就必然能达到能量较低的终态,所以可以把激活能看成过程的阻力,激活能低,阻力小,过程易于实现。激活能和温度两项参数都出现在方程式的指数项内,表明过程速度随温度升高或激活能减小呈指数关系上升(图 1-19);而方程中的常数项 A 对过程速度的影响相对较小。因此从材料的角度看,激活能对过程的速度起了决定性的作用。

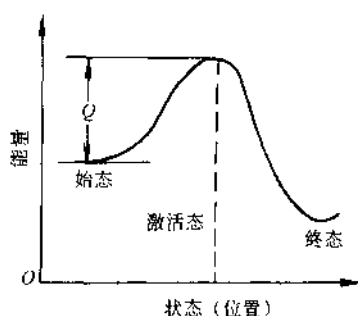


图 1-18 激活能的物理意义

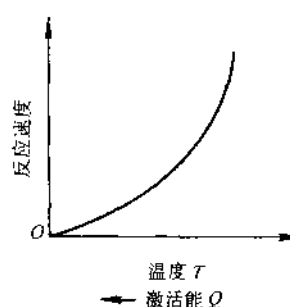


图 1-19 反应速度随激活能减小呈指数关系上升

由上所述,从热力学条件分析了过程的推动力,而动力学则考虑了阻力的大小,材料最终得到什么结构取决于何者起到支配作用。如果获得稳态结构的转变过程阻力并不大,那么热力学的推动力就起支配作用,材料最终得到稳态结构。相反,如图 1-20 的情况,稳态转变的阻力(激活能 Q_1) 很大,稳态结构便难以实现,体系将寻求另一种阻力(激活能 Q_2) 较小的转变过程,尽管其热力学推动力不如稳态转变有利,但由于阻力小,动力学起了支配作用,最终得到亚稳态结构。从原则上讲,亚稳态结构有可能向稳态结构转变,以达到能量的最低状态,但这一转变必须在原子有足够活动能力的前提下才能实现,而在常温下这一转变往往难以进行,因此亚稳态结构仍可以保持相对稳定,甚至长期存在。

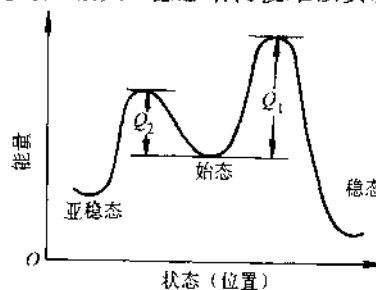


图 1-20 稳态与亚稳态转变的热力学和动力学条件

现举例说明热力学条件和动力学条件对结构的影响，液体向固体转变可以形成晶体或非晶体。无序排列的非晶态能量较高，而晶体的能量较低，但在形成晶体的过程中首先要生成有序排列的小晶核，形核需要克服一定的激活能，因此材料最终是否形成晶体取决于激活能的大小。对于原子排列比较简单的金属，原子重排形成晶核的激活能很小，因此热力学条件起支配作用，得到稳态的晶体。而那些分子结构复杂的玻璃等，原子重排过程较难，形核的激活能高，得不到稳态结构，只能以液体的简单冷却方式得到非晶态亚稳结构。

此外，体系最终得到的结构还取决转变过程的外界条件，如温度、压力、冷却速度等，当然这些因素还是通过改变热力学条件和动力学条件来影响内部结构的。例如当过程的冷却速度十分缓慢时，则在降温的每一瞬间都有足够时间允许原子克服激活能而达到能量最低的稳态结构。在这种情况下， SiO_2 有可能得到稳定的晶态而不是非晶态。反之，如冷却速度不够慢，原子在每一瞬间没有足够的机会克服稳态转变的激活能，则只能实现激活能较小的亚稳态转变，得到亚稳态结构。这种情况在材料加工工艺中是常见的，例如热处理淬火工艺，是将金属材料加热保温后急速冷却的工艺，此时得到的相结构与组织形态完全不同于慢冷状态，因而性能也明显变化，这种工艺在生产中得到广泛应用。又如金属液体在极高的冷却速度下 ($>10^6 \text{K/s}$) 有可能得到非晶玻璃态而不是晶体，因此称为金属玻璃，其特殊的结构使材料获得特殊的性能，在工程上有很好的应用前景。当然这些结构毕竟是亚稳态的，只要条件合适，亚稳态结构会发生分解，逐步向稳态结构过渡，例如：金属玻璃在使用时有可能局部晶化，钢的淬火结构在加热时会发生分解。这些转变使材料的结构及性能变化范围更加扩大，为开发新材料、拓宽材料的应用范围提供了依据，同时在使用中也应注意这些转变带来的不利影响。

小 结

本章从四个层次介绍了材料的结构。

原子结构：原子核周围的电子按照四个量子数的规定从低能到高能依次排列在不同的量子状态下，同一原子中电子的四个量子数不可能完全相等。根据这一排列次序建立了元素周期表，各个周期中元素的性质呈现相同的周期变化规律，元素在周期表上的位置不仅决定了单个原子的行为，也决定了材料中原子的结合方式以及材料的某些化学性能和物理性能。

原子结合键：根据结合力的强弱可以把结合键分为强键（离子键、共价键、金属键）和弱键（范德瓦耳斯键、氢键）两大类，每种结合键有各自的形成条件。具体材料的结合键类型取决于其组成元素的类型及相对量，可能以单一的结合键结

合，而更多的情况可能为混合键结合。原子间结合力起源于静电作用力，在作用力为零的平衡距离 r_0 处体系达到最低能量，称该能量为结合能（或键能）。结合键类型及键能大小对材料熔点、密度、弹性模量、塑性等性能有重要影响。

原子排列方式：根据原子排列是否有序分为晶体与非晶体。晶体是通过在液体中形核和生长的过程而形成的，而非晶体的本质是过冷的液体。简单的原子（或分子）结构倾向于形成晶体，而复杂的则形成非晶体。通常利用 X 射线衍射技术来研究原子的排列方式。

晶体材料的组织：指材料由几个相（或组织单元）组成，各个相的相对量、尺寸、形状及分布。组织对材料的强度、塑性等有重要影响。组织比原子结合键及排列方式更易随加工工艺而变化，是非常敏感而重要的结构因素。

根据能量高低材料可分为稳态结构与亚稳态结构。材料得到的结构是稳态或亚稳态，取决于转变过程的推动力和阻力（即热力学条件和动力学条件），阻力小时得到稳态结构，阻力很大时则得到亚稳态结构。亚稳态结构可能长期保持相对稳定，但在合适条件下有可能逐步向稳态结构过渡。

习 题

- 原子中的电子按照什么规律排列？什么是泡利不相容原理？
- 下述电子排列方式中，哪一个是惰性元素、卤族元素、碱族、碱土族元素及过渡金属？
 - $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^7 \ 4s^2$
 - $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6$
 - $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^5$
 - $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2$
 - $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^2 \ 4s^2$
 - $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^1$
- 稀土元素电子排列的特点是什么？为什么它们处于周期表的同一空格内？
- 简述一次键与二次键的差异。
- 描述氢键的本质，什么情况下容易形成氢键？
- 为什么金属键结合的固体材料的密度比离子键或共价键固体为高？
- 应用式(1-2)~式(1-5)计算 $Mg^{2+}O^{2-}$ 离子对的结合键能，以及每摩尔 MgO 晶体的结合键能。假设离子半径为 $r_{Mg^{2+}} = 0.065nm$ ； $r_{O^{2-}} = 0.140nm$ ； $n=7$ 。
- 计算下列晶体的离子键与共价键的相对比例
 - NaF
 - CaO
- 什么是单相组织？什么是两相组织？以它们为例说明显微组织的含义以及显微组织对性能的影响。
- 说明结构转变的热力学条件与动力学条件的意义，说明稳态结构与亚稳态结构之间的关系。

参考文献

- 1 Anderson J C, Leaver K D, Rawlings R D, Alexander J M. Materials Science. 4th ed. London; Chapman and Hall, 1990
- 2 Callister W D. Materials Science and Engineering. An Introduction, 2nd ed. New York; John Wiley and Sons Inc, 1990
- 3 Smith W F. Principles of Materials Science and Engineering. New York; Mc Graw-Hill Book Company, 1986
- 4 Vernon J. Introduction to Engineering Materials. 3rd ed. Macmillan Education Ltd. 1992
- 5 Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials. Vol. 1, Oxford Pergamon, 1980
- 6 Cottrell A. An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London; Edward Arnold Ltd, 1973
- 7 印永嘉等编. 物理化学简明教程. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1992

参考文献

- 1 Anderson J C, Leaver K D, Rawlings R D, Alexander J M. Materials Science. 4th ed. London; Chapman and Hall, 1990
- 2 Callister W D, Materials Science and Engineering. An Introduction, 2nd ed. New York; John Wiley and Sons Inc, 1990
- 3 Smith W F. Principles of Materials Science and Engineering. New York; Mc Graw-Hill Book Company, 1986
- 4 Vernon J. Introduction to Engineering Materials. 3rd ed. Macmillan Education Ltd. 1992
- 5 Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials. Vol. 1, Oxford Pergamon, 1980
- 6 Cottrell A An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London; Edward Arnold Ltd, 1973
- 7 印永嘉等编. 物理化学简明教程. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1992

第二章 材料中的晶体结构

上章已提到固体材料按其原子（离子或分子）的聚集状态，可分为晶体和非晶体两大类。多数材料在固态下通常都以晶体形式存在，依结合键类型不同，晶体可分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体，不同晶体材料的结构不同。晶体中原子（离子或分子）在三维空间的具体排列方式称为晶体结构。材料的性质通常都与其晶体结构有关，因此研究和控制材料的晶体结构，对制造、使用和发展材料均具有重要的意义。本章将首先介绍晶体学的基础知识，然后讨论纯金属晶体、离子晶体和共价晶体的结构。

第一节 晶体学基础

一、空间点阵和晶胞

在实际晶体中，由于组成晶体的物质质点及其排列的方式不同，可能存在的晶体结构有无限多种。由于晶体结构的种类繁多，不便于对其规律进行全面地系统性研究，故人为地将晶体结构抽象为空间点阵。所谓空间点阵，是指由几何点在三维空间作周期性的规则排列所形成的三维阵列。构成空间点阵的每一个点称为阵点或结点。为了表达空间点阵的几何规律，常人为地将阵点用一系列相互平行的直线连接起来形成空间格架，称之为晶格，如图 2-1 所示。构成晶格的最基本单元称为晶胞，图 2-1b 的右上方用粗黑线所标出的小平行六面体就是这种晶格的晶胞。可见，晶胞在三维空间重复堆砌就构成了空间点阵。

应该指出，在同一空间点阵中可以选取多种不同形状和大小的平行六面体作为晶胞，如图 2-2 所示。为统一起见，规定在选取晶胞时应满足下列条件：①要能充分反映整个空间点阵的对称性；②在满足①的基础上，晶胞要具有尽可能多的直角；③在满足①、②的基础上，所选取的晶胞体积要最小。根据这些原则，所选出的晶胞可分为简单晶胞（亦称初级晶胞）和复合晶胞（亦称非初级晶胞）。简单晶胞即只在平行六面体的八个角顶上有阵点，而每个角顶上的阵点又分属于八个简单晶胞，故每个简单晶胞中只含有一个阵点。复合晶胞除在平行六面体的八个角顶上有阵点外，在其体心、面心或底心等位置上也有阵点，因此每个复合晶胞中含有一个以上的阵点。

为描述晶胞的形状和大小，在建立坐标系时通常以晶胞角上的某一阵点为原点，以该晶胞上过原点的三个棱边为坐标轴 x, y, z （称为晶轴），则晶胞的形状

和大小即可由这三个棱边的长度 a, b, c (称为点阵常数) 及其夹角 α, β, γ 这六个参数完全表达出来 (图 2-3)。显然, 只要任选一个阵点为原点, 将 a, b, c 三个点阵矢量 (称为基矢) 作平移, 就可得到整个点阵。点阵中任一阵点的位置均可用下列矢量表示:

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2-1)$$

式中, \mathbf{r}_{uvw} 为由原点到某阵点的矢量; u, v, w 分别为沿三个点阵矢量方向平移的基矢数, 亦即阵点在 x, y, z 轴上的坐标值。

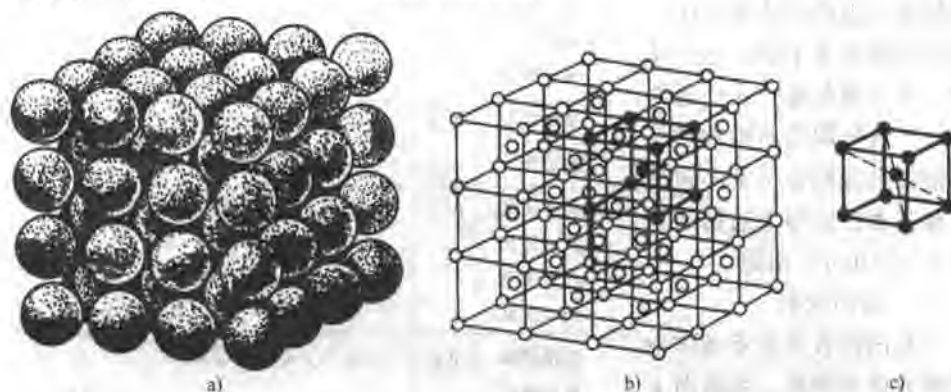


图 2-1 晶体结构

a) 晶体 b) 晶格 c) 晶胞

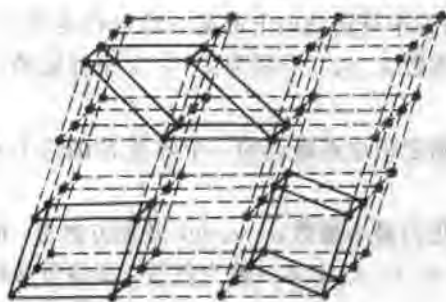


图 2-2 在同一点阵中选取不同的晶胞

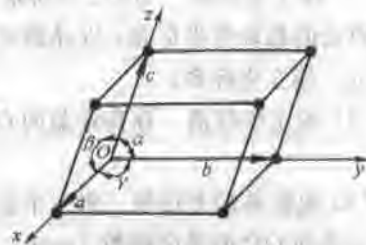


图 2-3 晶胞、晶轴和点阵矢量

二、晶系和布拉菲点阵

在晶体学中, 常根据晶胞外形即棱边长度之间的关系和晶轴之间的夹角情况对晶体进行分类。如分类时只考虑 a, b, c 是否相等, α, β, γ 是否相等及它们是否呈直角等因素, 而不涉及晶胞中原子的具体排列情况, 这样可将所有晶体分成七种类型或称七个晶系, 见表 2-1。1848 年布拉菲 (A. Bravais) 根据“每个阵点的周围环境相同”的要求, 用数学分析法证明晶体中的空间点阵只有 14 种, 并称之为布拉菲点阵。其晶胞如图 2-4 所示, 表 2-1 则把它们归属于七个晶系。

三、晶向指数和晶面指数

在材料科学中，讨论有关晶体的生长、变形和固态相变等问题时，常要涉及到晶体中的某些方向（晶向）和某些平面（晶面）。空间点阵中各阵点列的方向代表晶体中原子排列的方向，称为晶向。通过空间点阵中的任意一组阵点的平面代表晶体中的原子平面，称为晶面。为方便起见，人们通常用一种符号即晶向指数和晶面指数来分别表示不同的晶向和晶面。国际上通用的是密勒（Miller）指数。

表 2-1 14 种布拉菲点阵与七个晶系

布拉菲点阵	晶系	棱边长度与夹角关系	与图 2-4 中对应的标号
简单立方	立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1
体心立方			2
面心立方			3
简单四方	四方	$a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4
体心四方			5
简单菱方	菱方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	6
简单六方	六方	$a=b, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	7
简单正交	正交	$a\neq b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	8
底心正交			9
体心正交			10
面心正交			11
简单单斜	单斜	$a\neq b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$	12
底心单斜			13
简单三斜	三斜	$a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	14

1. 晶向指数

晶向指数是表示晶体中点阵方向的指数，由晶向上阵点的坐标值决定。其确定步骤如下：

- (1) 建立坐标系 如图 2-5 所示，以晶胞中待定晶向上的某一阵点 O 为原点，以过原点的晶轴为坐标轴，以晶胞的点阵常数 $a、b、c$ 分别为 $x、y、z$ 坐标轴的长度单位，建立坐标系。
- (2) 确定坐标值 在待定晶向 OP 上确定距原点最近的一个阵点 P 的三个坐标值。
- (3) 化整并加方括号 将三个坐标值化为最小整数 $u、v、w$ ，并加方括号，即得待定晶向 OP 的晶向指数 $[uvw]$ 。如果 $u、v、w$ 中某一数为负值，则将负号标注在该数的上方。

对于晶向指数需作如下说明：①一个晶向指数代表着相互平行、方向一致的所有晶向；②若晶体中两晶向相互平行但方向相反，则晶向指数中的数字相同，而符号相反，如 $[11\bar{2}]$ 和 $[\bar{1}12]$ 等；③晶体中原子排列情况相同但空间位向不同的一组晶向称为晶向族，用 $\langle UVW \rangle$ 表示。例如立方晶系中的 $[111]、[\bar{1}11]、[1\bar{1}1]、[11\bar{1}]、[\bar{1}\bar{1}1]、[1\bar{1}\bar{1}]、[\bar{1}1\bar{1}]、[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 八个晶向是立方体中四个体对角线的方向，它们的原子排列情况完全相同，属于同一晶向族，故用 $\langle 111 \rangle$ 表示。如果不是立方晶系，改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等同的。如正交晶系中， $[100]、[010]、[001]$ 这三个晶向就不是等同晶向，因为在这三个晶向上

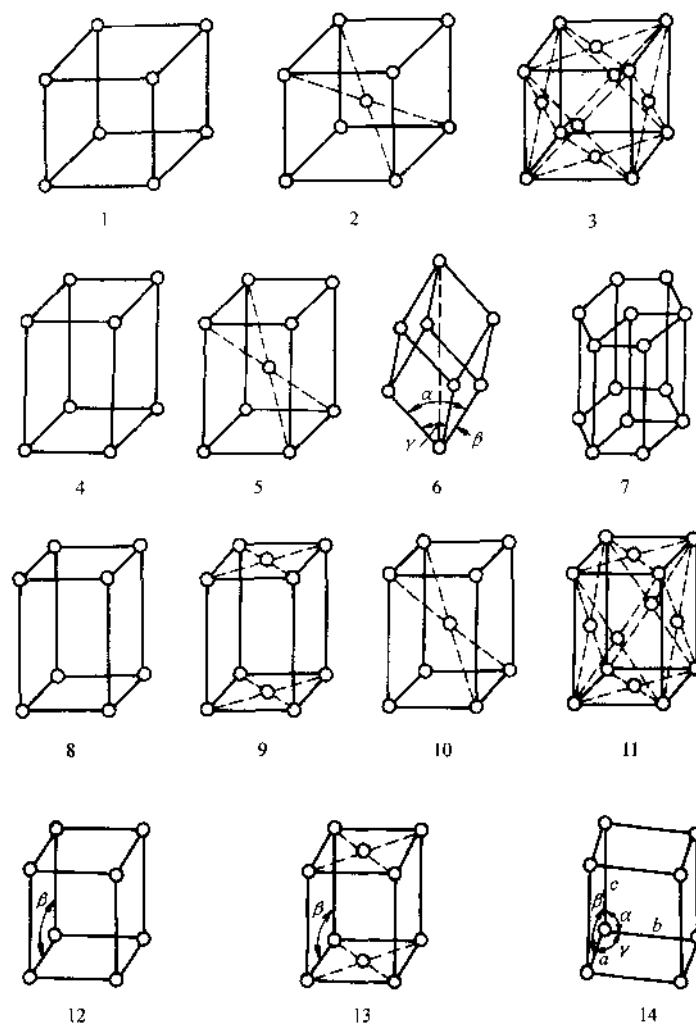


图 2-4 14 种布拉菲点阵的晶胞

的原子间距分别为 a 、 b 、 c ，其上的原子排列情况不同，性质亦不同，所以不能属于同一晶向族。

2. 晶面指数

晶面指数是表示晶体中点阵平面的指数，由晶面与三个坐标轴的截距值所决定。其确定步骤如下：

(1) 建坐标 如图 2-6 所示，以晶胞的某一阵点 O 为原点，以过原点的晶轴为坐标轴，以点阵常数 a 、 b 、 c 为三个坐标轴的长度单位，建立坐标系。但应注意，坐标原点的选取应便于确定截距，且不能选在待定晶面上。

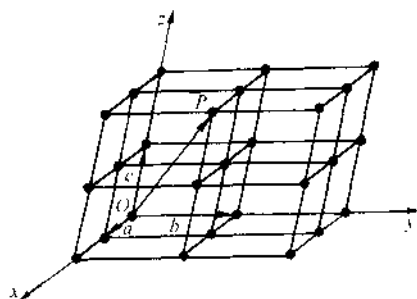


图 2-5 晶向指数的确定

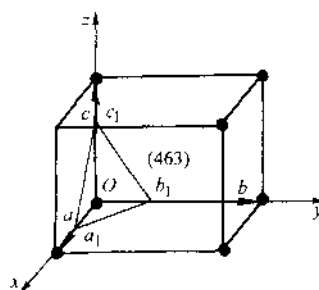


图 2-6 晶面指数的确定

$$Oa_1 = \frac{1}{2}a \quad Ob_1 = \frac{1}{2}b \quad Oc_1 = \frac{1}{2}c$$

(2) 求截距 求出待定晶面在三个坐标轴上的截距。如果该晶面与某坐标轴平行, 则其截距为 ∞ 。

(3) 取倒数 取三个截距值的倒数。

(4) 化整并加圆括号 将上述三个截距的倒数化为最小整数 h 、 k 、 l , 并加圆括号, 即得待定晶面的晶面指数 (hkl) 。如果晶面在坐标轴上的截距为负值, 则将负号标注在相应指数的上方。

对于晶面指数需作如下说明: ①晶面指数 (hkl) 不是指一个晶面, 而是代表着一组相互平行的晶面; ②平行晶面的晶面指数相同, 或数字相同而正负号相反, 如 (hkl) 与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$; ③晶体中具有等同条件 (即这些晶面上的原子排列情况和晶面间距完全相同) 而只是空间位向不同的各组晶面称为晶面族, 用 $\{hkl\}$ 表示。晶面族 $\{hkl\}$ 中所有晶面的性质是等同的, 并可以用 h 、 k 、 l 三个数字的排列组合方法求得。例如立方晶系中:

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1)$$

对于正交晶系, 由于晶面 (100) 、 (010) 、 (001) 上原子排列情况不同, 晶面间距不等, 故不属于同一晶面族。④在立方晶系中, 具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直, 例如 $[100] \perp (100)$ 、 $[111] \perp (111)$ 等, 但此关系不适用于其他晶系。

3. 六方晶系的晶向指数和晶面指数

为了更清楚地表明六方晶系的对称性, 对六方晶系的晶向和晶面通常采用密勒-布拉菲 (Miller-Bravais) 指数表示。如图 2-7 所示, 该种表示方法是采用 a_1 、 a_2 、 a_3 和 c 四个坐标轴, a_1 、 a_2 和 a_3 位于同一底面上, 并互成 120° , c 轴与底面垂直。晶面指数的标定方法与三轴坐标系相同, 但需用 $(hkil)$ 四个数来表示。如密排六方晶胞的上基面在四个轴上的截距为: $a_1 = \infty$, $a_2 = \infty$, $a_3 = \infty$, $c = 1$ 。分别取倒数后即可求得该面的晶面指数为 (0001) 。用同样的方法可以求出其他各晶面的晶

面指数 (图 2-7a)。

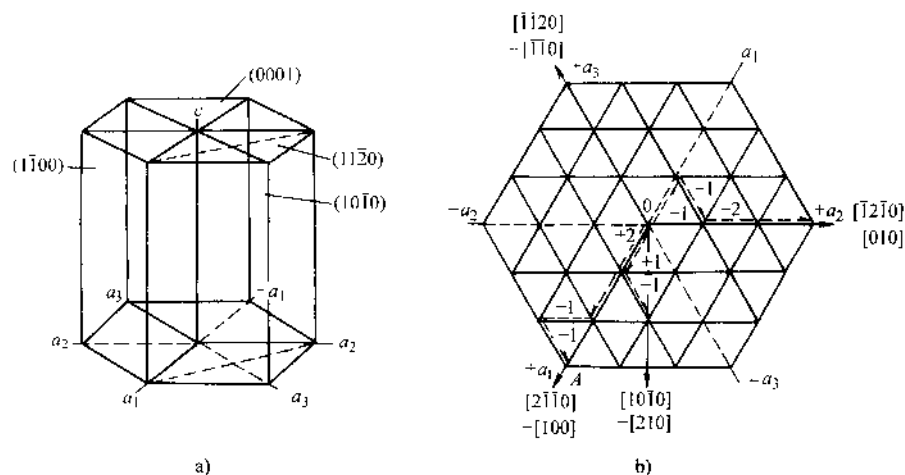


图 2-7 六方晶系

a) 晶面指数 b) 晶向指数

应该指出, 位于同一平面上的 h 、 k 、 i 三个坐标数中必定有一个是不独立的, 可以证明它们之间存在下列关系:

$$i = -(h + k) \quad (2-2)$$

同样, 在四轴坐标系中晶向指数的确定方法也和三轴坐标系相同, 但需要用 $[uv tw]$ 四个数来表示。并且 u 、 v 、 t 中也只能有两个是独立的, 它们之间存在下列关系:

$$t = -(u + v) \quad (2-3)$$

根据上述关系, 晶向指数的标定步骤如下: 从原点出发, 沿着平行于四个晶轴的方向依次移动, 使之最后达到待定晶向上的某一结点。移动时必须选择适当的路线, 使沿 a_3 轴移动的距离等于沿 a_1 、 a_2 两轴移动的距离之和的负值, 将各方向移动距离化为最小整数值, 加上方括号, 即为此晶向的晶向指数。如图 2-7b 中 OA 晶向的晶向指数为 $[2\bar{1}10]$ 。这种方法的优点是由晶向指数画晶向时特别方便, 且等同晶向可以从晶向指数上反映出来。但用此法标定晶向指数比较麻烦, 通常是先用三轴坐标系标出待定晶向的晶向指数 $[UVW]$, 然后再按式 (2-4) 换算成四轴坐标系的晶向指数 $[uv tw]$ 。

$$u = (2U - V)/3, v = (2V - U)/3, t = -(U + V)/3, w = W \quad (2-4)$$

4. 晶面间距

晶面间距是指相邻两个平行晶面之间的距离。晶面间距越大, 晶面上原子的排列就越密集, 晶面间距最大的晶面通常是原子最密排的晶面。晶面族 $\{hkl\}$ 指数不同, 其晶面间距亦不相同, 通常是低指数的晶面其间距较大。晶面间距 d_{hkl} 与

晶面指数 (hkl) 和点阵常数 (a, b, c) 之间有如下关系:

$$\begin{aligned} \text{正交晶系} \quad d_{hkl} &= 1/[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]^{1/2} \\ \text{四方晶系} \quad d_{hkl} &= 1/[(h^2 + k^2)/a^2 + (l/c)^2]^{1/2} \\ \text{立方晶系} \quad d_{hkl} &= a/[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2} \\ \text{六方晶系} \quad d_{hkl} &= 1/[(4/3)(h^2 + hk + k^2)/a^2 + (l/c)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (2-5)$$

5. 晶带

相交和平行于某一晶向直线的所有晶面的组合称为晶带。此直线叫做晶带轴。同一晶带中的晶面叫做共带面。晶带用晶带轴的晶向指数表示。同一晶带的晶面，其晶面指数和晶面间距可能完全不同，但它们都与晶带轴平行，亦即共带面法线均垂直于晶带轴。可以证明晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带中任一晶面 (hkl) 之间均满足下列关系:

$$hu + kv + lw = 0 \quad (2-6)$$

凡满足式 (2-6) 的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带，此称为晶带定律。据此可得如下推论:

(1) 已知两不平行晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 则由其决定的晶带轴 $[uvw]$ 由下式求得:

$$u = k_1l_2 - k_2l_1, v = l_1h_2 - l_2h_1, w = h_1k_2 - h_2k_1 \quad (2-7)$$

(2) 已知两不平行晶向 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 则由其决定的晶面指数 (hkl) 由下式求得:

$$h = v_1w_2 - v_2w_1, k = w_1u_2 - w_2u_1, l = u_1v_2 - u_2v_1 \quad (2-8)$$

例题 在一个面心立方晶胞中画出 $[012]$ 和 $[\bar{1}23]$ 晶向。

解: 为了在一个晶胞中表示出不同指数的晶向，首先应将晶向指数中的三个数值分别除三个数中绝对值最大的一个数的正值，如 $[012]$ 的各个指数除 2 得 0、1/2、1； $[\bar{1}23]$ 的各个指数除 3 得 1/3、-2/3、1，此即晶向上的某点在各坐标轴上的坐标值。然后根据各坐标值的正负情况建立坐标系， $[012]$ 的坐标值均为正值，故其坐标原点应选在 O_1 点； $[\bar{1}23]$ 在 x 和 z 轴上的坐标值为正值，而在 y 轴上的坐标值为负值，故其坐标原点应选在 O_2 点，这样可在不改变坐标轴方向的情况下，使所画出的晶向位于同一个晶胞之内。最后根据坐标值分别确定出由两个晶向指数所决定的坐标点 P_1 和 P_2 ，并分别连接 O_1 和 P_1 ， O_2 和 P_2 ，即得由两晶向指数所表示的晶向 O_1P_1 和 O_2P_2 ，如图 2-8 所示。

例题 在一个面心立方晶胞中画出 (012) 和 $(\bar{1}23)$ 晶面。

解: 为了在一个晶胞中表示出不同指数的晶面，首先应将晶面指数中的三个数值分别取倒数，如 (012) 的各个指数分别取倒数后得 ∞ ，1，1/2； $(\bar{1}23)$ 的各个指数分别取倒数后得 1，-1/2，1/3，此即晶面在三个坐标轴上的截距。然后根据各截距的正负情况建立坐标系， (012) 的坐标原点应选在 O_3 点， $(\bar{1}23)$ 的坐标

原点应选在 O_1 点, 这样可在不改变坐标轴方向的情况下, 使所画出的晶面位于同一个晶胞之内。最后根据截距分别确定出由两个晶面指数所决定的晶面在各个坐标轴上的坐标点 x_3, y_3, z_3 和 x_4, y_4, z_4 , 并分别连接 x_3, y_3, z_3 和 x_4, y_4, z_4 , 即得由两晶面指数所表示的晶面, 如图 2-9 所示。

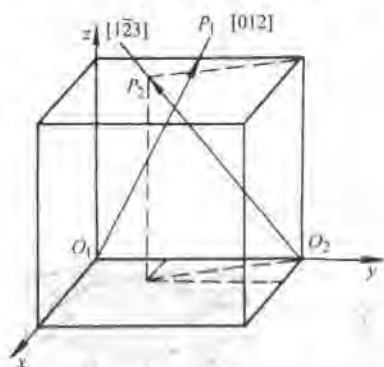


图 2-8 $[012]$ 和 $[123]$ 晶向的确定

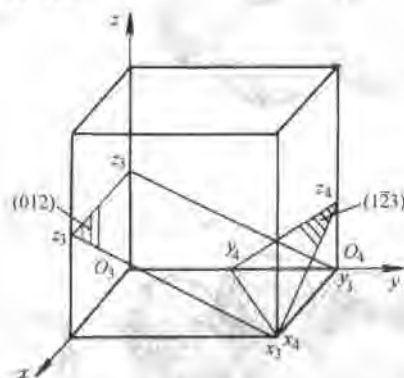


图 2-9 (012) 和 (123) 晶面的确定

第二节 纯金属的晶体结构

一、典型金属的晶体结构

金属晶体中的结合键是金属键, 由于金属键没有方向性和饱和性, 使大多数金属晶体都具有排列紧密、对称性高的简单晶体结构。最常见的典型金属通常具有面心立方 (A1 或 fcc)、体心立方 (A2 或 bcc) 和密排六方 (A3 或 hcp) 三种晶体结构。如把金属原子看成刚性球, 则这三种晶体结构的晶胞分别如图 2-10、图 2-11、图 2-12 所示。

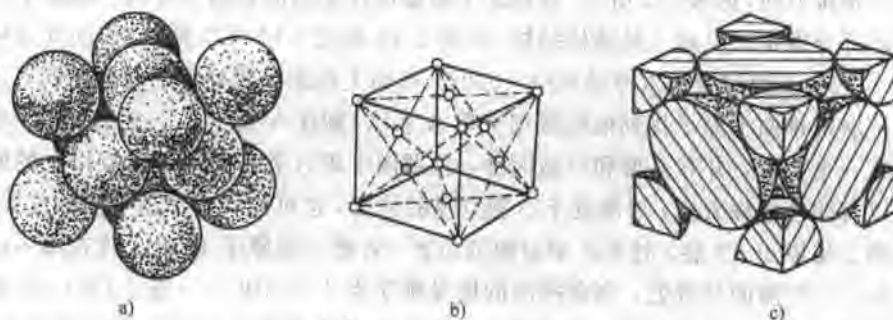


图 2-10 面心立方结构

a) 刚性球模型 b) 晶胞模型 c) 晶胞中的原子数 (示意图)

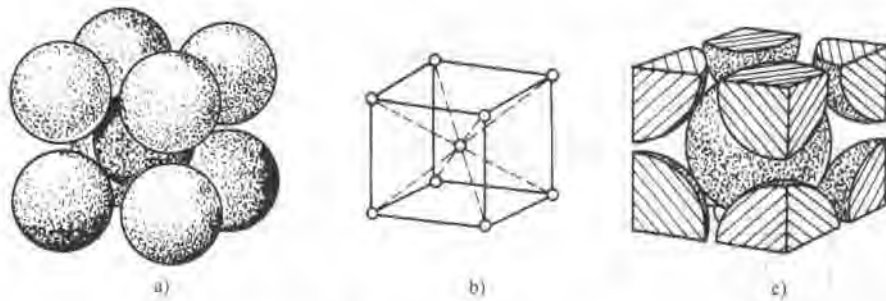


图 2-11 体心立方结构

a) 刚性球模型 b) 晶胞模型 c) 晶胞中的原子数 (示意图)

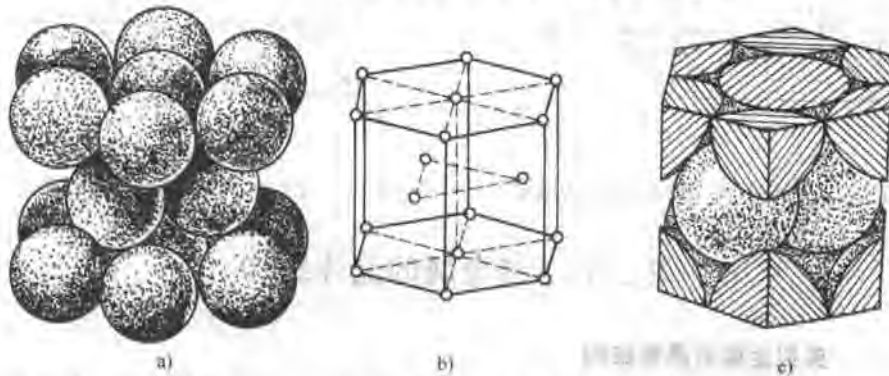


图 2-12 密排六方结构

a) 刚性球模型 b) 晶胞模型 c) 晶胞中的原子数 (示意图)

1. 原子的堆垛方式

由图 2-10a、图 2-11a、图 2-12a 可见, 三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方向, 如表 2-2 所示。各种原子密排面在空间沿其法线方向一层层平行堆垛即可分别构成上述三种晶体结构。由图 2-13 和图 2-14 可以看出, 面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面和密排六方结构中 $\{0002\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同。若将第一层密排面上原子排列的位置用字母 A 表示, 则在 A 面上每三个相邻原子之间就有一个空隙, 并有 \triangle 型和 ∇ 型两种, 分别用字母 B 和 C 表示。A 层以上的原子可以有两种堆垛方式: 可能处于 \triangle 型空隙的位置, 也可能处于 ∇ 型空隙的位置。假设第二层原子 (B 层) 处于 \triangle 型空隙的位置, 若第三层原子 (C 层) 排在第一层原子的 ∇ 型空隙的位置处, 则密排面的堆垛顺序为 ABCABC... (图 2-13a), 这种堆垛方式即为面心立方结构。当沿面心立方晶胞的体对角线 $[111]$ 方向观察时, 就可清楚地看到 $\{111\}$ 晶面的这种堆垛方式 (图 2-13b)。若第三层原子又排在 A 的位置, 则密排面的堆垛顺序为 ABAB... (图 2-14a), 这种堆垛方式即为密排六

方结构。当沿密排六方晶胞的 $[001]$ 方向观察时, 也就可清楚地看到 (0001) 晶面的这种堆垛方式 (图 2-14b)。这两种结构的堆垛方式虽不同, 但都是最紧密的排列, 都具有相同的配位数和致密度 (表 2-2)。

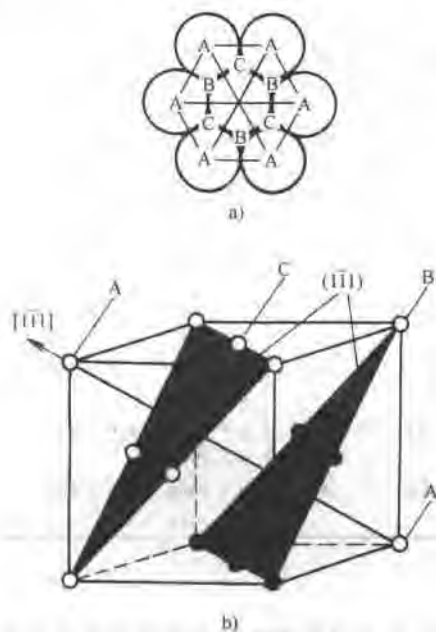


图 2-13 面心立方结构中原子的堆垛方式

a) (111) 晶面的堆垛 b) 面心立方晶胞

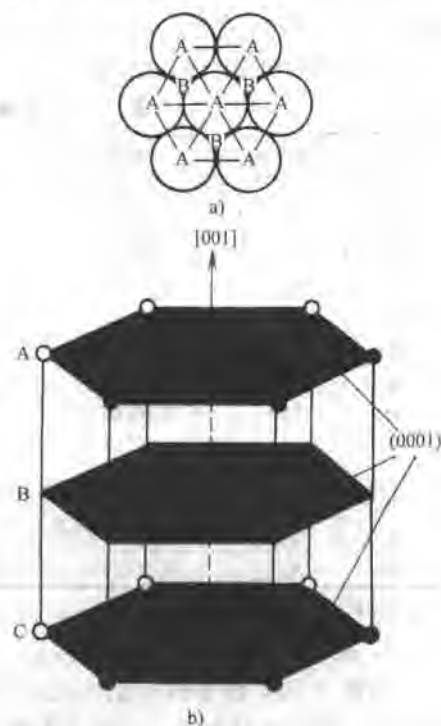


图 2-14 密排六方结构中原子的堆垛方式

a) (0001) 晶面的堆垛 b) 密排六方晶胞

表 2-2 三种典型金属晶体结构的特征

晶体类型	原子密排面	原子密排方向	晶胞中的原子数	配位数 CN	致密度 K
A1(fcc)	(111)	$\langle 110 \rangle$	4	12	0.74
A2(bcc)	(110)	$\langle 111 \rangle$	2	8, $\langle 8+6 \rangle$	0.68
A3(hcp)	(0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6	12	0.74

2. 点阵常数

晶胞的棱边长度 a 、 b 、 c 称为点阵常数。如把原子看作半径为 r 的刚性球, 则由几何学知识即可求出 a 、 b 、 c 与 r 之间的关系:

体心立方结构 ($a=b=c$)

$$a = 4(\sqrt{3}/3)r$$

面心立方结构 ($a=b=c$)

$$a = 2(\sqrt{2})r \quad (2-9)$$

密排六方结构 ($a=b \neq c$)

$$a = 2r$$

点阵常数的单位是 nm, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。

具有三种典型晶体结构的常见金属及其点阵常数如表 2-3 所示。对于密排六方结构,按原子为等径刚性球模型可计算出其轴比为 $c/a=1.633$,但实际金属的轴比常偏离此值(表 2-3),这说明视金属原子为等径刚性球只是一种近似假设。实际上原子半径随原子周围近邻的原子数和结合键的变化而变化。

表 2-3 一些重要金属的点阵常数^①

金属	点阵类型	点阵常数/nm	金属	点阵类型	点阵常数/nm
Al	A1	0.40496	W	A2	0.31650
γ -Fe	A1	0.36468(916°C)	Be	A3	a 0.22856 c/a 1.5677
Ni	A1	0.35236			c 0.35832
Cu	A1	0.36147	Mg	A3	a 0.32094 c/a 1.6235
Rh	A1	0.38044			c 0.52105
Pt	A1	0.39239	Zn	A3	a 0.26649 c/a 1.8563
Ag	A1	0.40857			c 0.49468
Au	A1	0.40788	Cd	A3	a 0.29788 c/a 1.8858
V	A2	0.30782			c 0.56167
Cr	A2	0.28846	α Ti	A3	a 0.29444 c/a 1.5873
α -Fe	A2	0.28664			c 0.46737
Nb	A2	0.33007	α -Co	A3	a 0.2502 c/a 1.623
Mo	A2	0.31468			c 0.4061

① 除注明温度外,均为室温数据。

3. 晶胞中的原子数

由图 2-10c、图 2-11c、图 2-12c 可以看出,位于晶胞顶角处的原子为几个晶胞所共有,而位于晶胞面上的原子为两个相邻晶胞所共有,只有在晶胞体内的原子才为一个晶胞所独有。每个晶胞所含有的原子数(N)可用下式计算:

$$N = N_i + N_f/2 + N_v/m \quad (2-10)$$

式中, N_i 、 N_f 、 N_v 分别表示位于晶胞内部、面心和角顶上的原子数; m 为晶胞类型参数,立方晶系的 $m=8$,六方晶系的 $m=6$ 。用式(2-10)算得的三种晶胞中的原子数见表 2-2。

4. 配位数和致密度

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关。为了定量地表示原子排列的紧密程度,通常采用配位数和致密度这两个参数。

(1) 配位数 晶体结构中任一原子周围最近邻且等距离的原子数(CN)。

(2) 致密度 晶体结构中原子体积占总体积的百分数(K)。如以一个晶胞来计算,则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值,即

$$K = nv/V \quad (2-11)$$

式中, n 是一个晶胞中的原子数; v 是一个原子的体积, $v=(4/3)\pi r^3$; V 是晶胞的体积。

三种典型晶体结构的配位数和致密度见表 2-2。

应当指出，在密排六方结构中只有当 $c/a=1.633$ 时，配位数才为 12。如果 $c/a \neq 1.633$ ，则有 6 个最近邻原子（同一层的原子）和 6 个次近邻原子（上、下层的各 3 个原子），其配位数应计为 $6+6$ 。

5. 晶体结构中的间隙

从晶体中原子排列的刚性球模型和对致密度的分析可以看出，金属晶体中存在许多间隙，如图 2-15、图 2-16、图 2-17 所示。其中位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为八面体间隙；位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为四面体间隙。设金属原子的半径为 r_A ，间隙中所能容纳的最大圆球半径为 r_B （间隙半径），根据图 2-18 所示的刚性球模型的几何关系，可以求出三种典型晶体结构

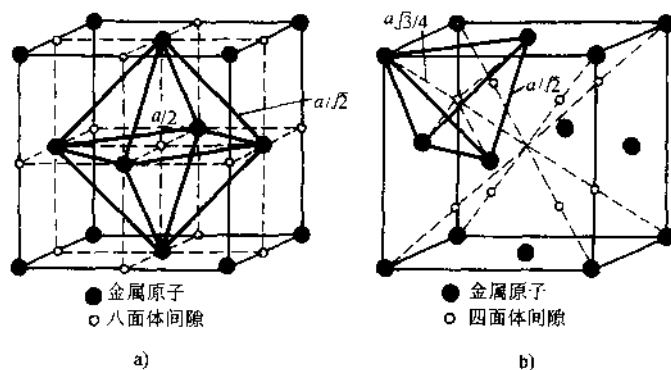


图 2-15 面心立方结构中的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

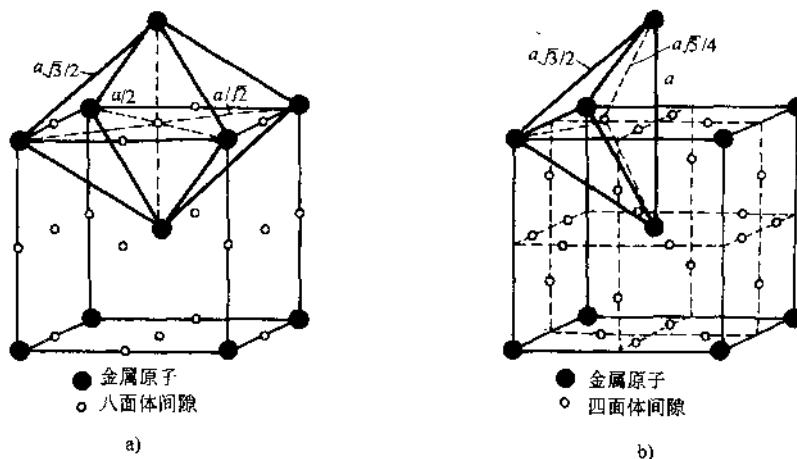


图 2-16 体心立方结构中的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙

中四面体间隙和八面体间隙的 r_B/r_A 值, 其计算结果见表 2-4。由图 2-15、图 2-16、图 2-17 和表 2-4 可见, 面心立方结构中的八面体间隙及四面体间隙与密排六方结构中的同类型间隙的形状相似, 都是正八面体和正四面体, 在原子半径相同的条件下两种结构的同类型间隙的大小也相等, 且八面体间隙大于四面体间隙; 而体心立方结构中的八面体间隙却比四面体间隙小, 且二者的形状都是不对称的, 其棱边长度不完全相等。

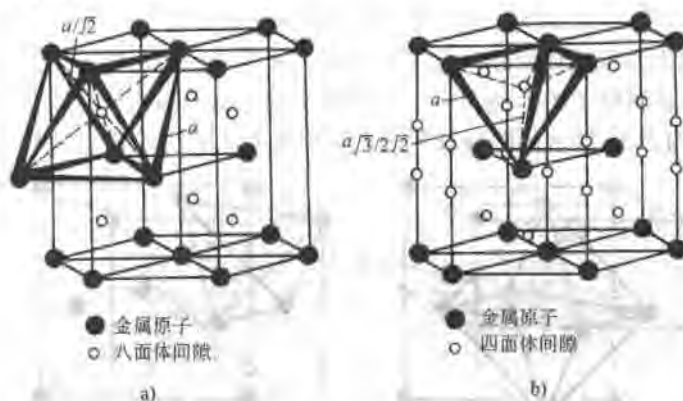


图 2-17 密排六方结构中的间隙

a) 八面体间隙 b) 四面体间隙



图 2-18 面心立方结构中间隙的刚球模型

a). 四面体间隙 $\frac{r_A}{r_B} = 0.225$ b). 八面体间隙 $\frac{r_A}{r_B} = 0.414$

表 2-4 三种典型晶体结构中的间隙

晶体类型	间隙类型	一个晶胞内的间隙数	原子半径 r_A	间隙半径 r_B	r_B/r_A
A1(fcc)	正四面体	8	$a\sqrt{2}/4$	$(\sqrt{3} - \sqrt{2})a/4$	0.225
	正八面体	4		$(2 - \sqrt{2})a/4$	0.414
A2(bcc)	四面体	12	$a\sqrt{3}/4$	$(\sqrt{5} - \sqrt{3})a/4$	0.291
	扁八面体	6		$(2 - \sqrt{3})a/4$	0.155

(续)

晶体类型	间隙类型	一个晶胞内的间隙数	原子半径 r_A	间隙半径 r_B	r_B/r_A
A3(hcp)	四面体	12	$a/2$	$(\sqrt{6}-2)a/4$	0.225
	正八面体	6		$(\sqrt{2}-1)a/2$	0.114

二、多晶型性

在周期表中, 大约有 40 多种元素具有两种或两种类型以上的晶体结构。当外界条件 (主要指温度和压力) 改变时, 元素的晶体结构可以发生转变, 把金属的这种性质称为多晶型性。这种转变称为多晶型转变或同素异构转变。例如铁在 912°C 以下为体心立方结构, 称为 $\alpha\text{-Fe}$; 在 $912\sim 1394^{\circ}\text{C}$ 之间为面心立方结构, 称为 $\gamma\text{-Fe}$; 当温度超过 1394°C 时, 又变为体心立方结构, 称为 $\delta\text{-Fe}$; 在高压下 (150kPa) 铁还可以具有密排六方结构, 称为 $\epsilon\text{-Fe}$ 。锡在温度低于 18°C 时为金刚石结构的 α 锡, 也称为“灰锡”; 而在温度高于 18°C 时为正方结构的 β 锡, 也称为“白锡”。碳具有六方结构和金刚石结构两种晶型。当晶体结构改变时, 金属的性能 (如体积、强度、塑性、磁性、导电性等) 往往要发生突变, 图 2-19 为纯铁加热时的膨胀曲线。钢铁材料之所以能通过热处理来改变性能, 原因之一就是因其具有多晶型转变。

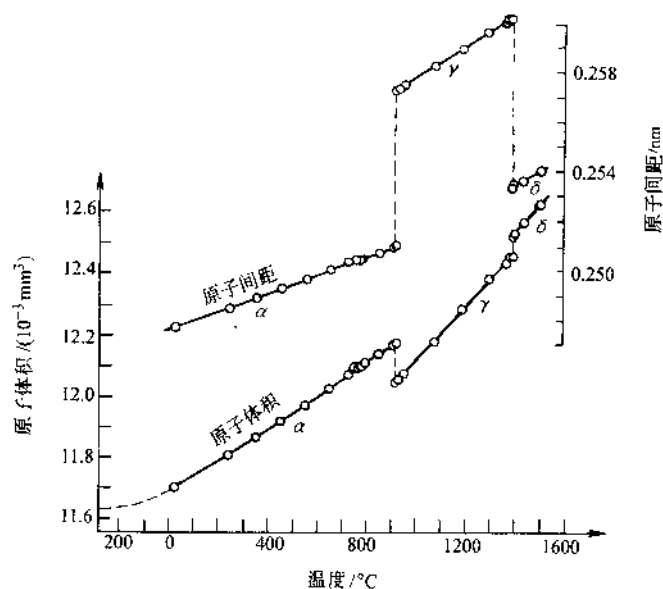


图 2-19 纯铁加热时的膨胀曲线

例题 铁在 912°C 时由 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方) 变为 $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方), 已知碳存在于铁的间隙中, 试解释为什么碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度 (最高可达 $w_c 2.11\%$) 比在

α -Fe 中的溶解度 (最高只有 $w_c 0.0218\%$) 大? 已知 γ -Fe、 α -Fe 和碳的原子半径分别为 0.129nm 、 0.125nm 和 0.077nm 。

解: 由于 α -Fe 的致密度为 0.68 , γ -Fe 的致密度为 0.74 , 即 α -Fe 中的总空隙量比 γ -Fe 大。初看上去, 似乎 α -Fe 中可以溶解更多的碳, 但如仔细计算 γ -Fe 和 α -Fe 中的间隙尺寸, 可得 γ -Fe 中每个间隙的尺寸比 α -Fe 要大得多。

实验证明, 碳原子无论是溶入 α -Fe 还是 γ -Fe, 所处的间隙位置都是八面体间隙。现计算这两种间隙的大小。

对 γ -Fe, 如图 2-20 所示, 以 (100) 晶面上碳原子所处的间隙位置 $(0, 1/2, 0)$ 为例 (只要是碳原子位于八面体间隙, 取任一晶面计算都是等效的), 计算其八面体的间隙半径 r :

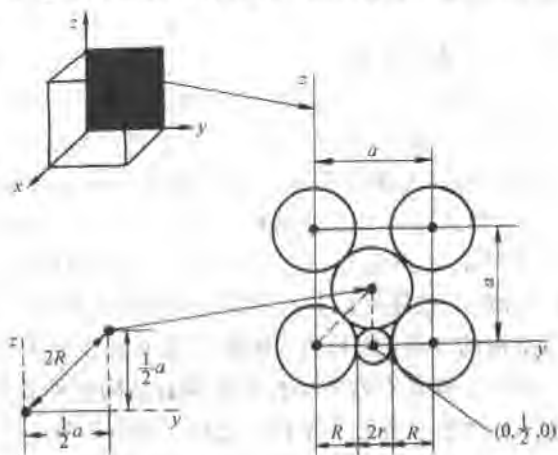


图 2-20 γ -Fe 中 (100) 晶面上碳原子所处的间隙位置 $(0, 1/2, 0)$

$$\text{因为 } 2R + 2r = a \quad (2R)^2 = (a/2)^2 + (a/2)^2 = a^2/2$$

$$a = 2\sqrt{2}R \quad 2R + 2r = 2\sqrt{2}R$$

$$\text{所以 } r = (\sqrt{2} - 1)R = 0.414R = 0.414 \times 0.129\text{nm} = 0.053\text{nm}$$

对 α -Fe, 以 (110) 晶面上碳原子所处的间隙位置 $(0, 1/2, 1/2)$ 为例, 计算其八面体间隙的间隙半径 r :

$$\text{因为 } r = a/2 - R \quad a = 4R/\sqrt{3}$$

$$\text{所以 } r = (4R/\sqrt{3})/2 - R = 0.155R = 0.155 \times 0.125\text{nm} = 0.019\text{nm}$$

碳的原子半径是 γ -Fe 间隙半径的 1.45 倍, 是 α -Fe 间隙半径的 4 倍。由此可见, 虽然 α -Fe 总的间隙量较 γ -Fe 多, 且间隙位置数也多 (见表 2-4), 但每个间隙的尺寸都很小, 碳原子进入该间隙较困难, 因而碳在 γ -Fe 中的溶解度比在 α -Fe 中的溶解度大。

三、晶体结构中的原子半径

当大量原子通过键合组成紧密排列的晶体时, 利用原子等径刚性球密堆模型, 以相切两刚性球的中心距 (原子间距) 之半作为原子半径, 并根据 X 射线测定的点阵常数求得。但原子半径并非固定不变, 除与温度、压力等外界条件有关外, 还受结合键、配位数以及外层电子结构等因素的影响。

1. 温度与压力的影响

一般情况下给出的原子半径数值都是在常温常压下的数据。当温度改变时,由于原子热振动及晶体内点阵缺陷平衡浓度的变化,都会使原子间距产生改变,因而影响到原子半径的大小。例如,室温下银的原子半径为 0.144429nm ,当温度升高 1°C 时则变为 0.144432nm 。此外,晶体中的原子并非刚性接触,由于原子之间存在一定的可压缩性,故当压力改变时也会引起原子半径的变化。

2. 结合键的影响

晶体中原子的平衡间距与结合键的类型及其键合的强弱有关。离子键与共价键是较强的结合键,故原子间距相应较小;而范德瓦尔斯键键能最小,因此原子间距最大。同一金属晶体当分别以金属键或离子键结合时,其原子半径与离子半径存在很大差异。例如,Fe 的原子半径为 0.124nm ,而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径分别为 0.083nm 和 0.067nm 。碱金属与过渡族金属相比,由于结合较弱,因此其原子半径比离子半径大得更多。

3. 配位数的影响

晶体中原子排列的密集程度与原子半径密切相关。为了便于对比原子的大小,格尔德施密特 (Goldschmidt) 根据原子半径随晶体中原子配位数的降低而减小的经验规律,把配位数为 12 的密排晶体的原子半径作为 1,对不同配位数时原子半径的相对值见表 2-5。

表 2-5 原子半径与配位数的关系

配位数	12	10	8	6	4	2	1
原子半径	1.00	0.986	0.97	0.96	0.88	0.81	0.72
原子半径减少百分数		1.4%	3%	4%	12%	19%	28%

当金属自高配位数结构向低配位数结构发生同素异构转变时,随着致密度的减小和晶体体积的膨胀,原子半径将同时产生收缩,以求减少转变时的体积变化。例如由面心立方结构的 $\gamma\text{-Fe}$ 转变为体心立方结构的 $\alpha\text{-Fe}$,致密度从 0.74 降至 0.68,如果原子半径不变应产生 9% 的体积膨胀,但实际测出的体积膨胀只有 0.8%。

例题 计算 $\gamma\text{-Fe}$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}$ 时的体积变化。

解: (1) 假定转变前后铁的原子半径不变 计算时按每个原子在晶胞中占据的体积为比较标准,已知 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞中有 4 个原子, $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞中有 2 个原子。

对 $\gamma\text{-Fe}$, $a = 4R_1 / \sqrt{2}$; 对 $\alpha\text{-Fe}$, $a = 4R_2 / \sqrt{3}$ 。

故有 $V_{\gamma\text{-Fe}} = a^3 / 4 = (4R_1 / \sqrt{2})^3 / 4 = 5.66R_1^3$

$V_{\alpha\text{-Fe}} = a^3 / 2 = (4R_2 / \sqrt{3})^3 / 2 = 6.16R_2^3$

由于转变前后铁的原子半径不变, 所以 $R_1 = R_2 = R$, 转变时的体积变化为

$$\Delta V/V_{\gamma\text{-Fe}} = (V_{\alpha\text{-Fe}} - V_{\gamma\text{-Fe}})/V_{\gamma\text{-Fe}} = (6.16R^3 - 5.66R^3)/5.66R^3 = 8.8\%$$

(2) 考虑铁原子半径在转变时要发生改变 对具有多晶型转变的金属来说, 原子半径随配位数的降低而减小, 当 $\gamma\text{-Fe}$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}$ 时, 配位数由 12 变为 8, 这时原子半径 $R_2 = 0.97R_1$ (参见表 2-5)。因此, 转变时的体积变化为

$$\Delta V/V_{\gamma\text{-Fe}} = [6.16 \times (0.97R_1)^3 - 5.66R_1^3]/5.66R_1^3 = 0.7\%$$

这与实际测定的值很接近。说明金属发生多晶型转变时原子总是力图保持它所占据的体积不变, 以维持其最低的能量状态。

4. 原子核外层电子结构的影响

根据原子核外层电子分布的变化规律, 各元素的原子半径随原子序数的递增而呈现周期性变化的特点, 如图 2-21 所示。在每一周期的开始阶段, 随着原子序数的增加, 原子核外层电子数目增加 (电子壳层数目不变), 电子壳层逐渐被电子填满, 此时原子半径逐渐减小, 达到最小值之后,

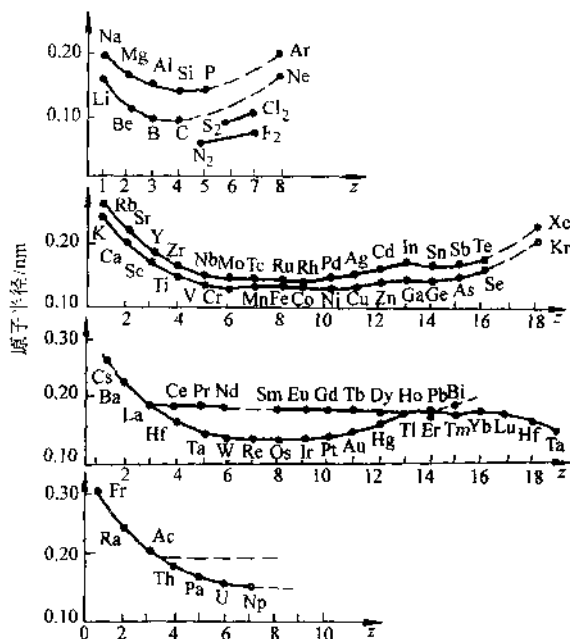


图 2-21 元素的原子半径与原子序数的关系

后, 原子半径又随原子序数的增大而增大。自第二周期至第五周期, 每个周期内原子半径的最大值和最小值随周期数的增大而提高。在第六周期镧系元素的原子半径基本不变。而稀土族以后的元素, 自铈至金的原子半径几乎和上一周期相应元素的原子半径相等, 这种现象称为镧族收缩。

第三节 离子晶体的结构

一、离子晶体的主要特点

陶瓷材料中的晶相大多属于离子晶体。离子晶体是由正负离子通过离子键按一定方式堆积起来而形成的。由于离子键的结合力很大, 所以离子晶体的硬度高、强度大、熔点和沸点较高、热膨胀系数较小, 但脆性大; 由于离子键中很难产生可以自由运动的电子, 所以离子晶体都是良好的绝缘体; 在离子键结合中, 由于

离子的外层电子比较牢固地束缚在离子的外围, 可见光的能量一般不足以使其外层电子激发, 因而不吸收可见光, 所以典型的离子晶体往往是无色透明的。离子晶体的这些特性在很大程度上取决于离子的性质及其排列方式。

二、离子半径、配位数和离子的堆积

1. 离子半径

离子半径是指从原子核中心到其最外层电子的平衡距离。它反映了核对核外电子的吸引和核外电子之间排斥的平均效果, 是决定离子晶体结构类型的一个重要的几何因素。一般所了解的离子半径的意义是指离子在晶体中的接触半径, 即以晶体中相邻的正负离子中心之间的距离作为正负离子半径之和。

我们知道, 正、负离子的电子组态与惰性气体原子的组态相同, 在不考虑相互间的极化作用时, 它们的外层电子形成闭合的壳层, 电子云的分布是球面对称的。因此可以把离子看作是带电的圆球。于是, 在离子晶体中, 正负离子间的平衡距离 R_0 等于球状正离子的半径 R^+ 与球状负离子的半径 R^- 之和。即

$$R_0 = R^+ + R^- \quad (2-12)$$

利用 X 射线结构分析求得 R_0 后, 再把 R_0 分成 R^+ 和 R^- 。但是由于正负离子半径不等, 如何从正负离子的平衡距离之间找到正负离子半径的分界线, 不同的划分方法会得到有差异的结果。实际中求取离子半径常用两种方法: 一种是从球形离子间堆积的几何关系来推算, 用这种方法所得的结果称为格尔德施密特 (Goldschmidt) 离子半径; 另一种是考虑到核对外层电子的吸引等因素来计算离子半径的鲍林 (Pauling) 方法, 用这种方法所得的结果称为离子的晶体半径。这两套离子半径的数值虽相当接近, 但鲍林方法已为大家普遍接受。

鲍林认为离子的大小主要由外层电子的分布决定, 对相同电子层的离子来说, 其离子半径与有效电荷成反比。因此离子半径为

$$R_i = C_n / (Z - \sigma) \quad (2-13)$$

式中, R_i 是单价离子半径; C_n 是由外层电子的主量子数 n 决定的常数; Z 是原子序数; σ 是屏蔽常数, 与离子的电子构型有关; $(Z - \sigma)$ 表示有效电荷。

如果所考虑的离子不是单价而是多价的, 则可由单价离子半径 R_1 用下式换算成多价离子的晶体半径 R_w , 即

$$R_w = R_1 (W)^{-2/(n-1)} \quad (2-14)$$

式中, W 是离子的价数; n 是波恩指数。



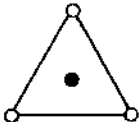

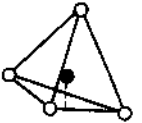

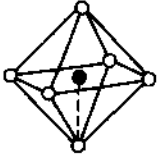

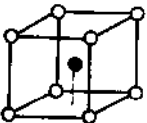
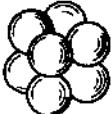
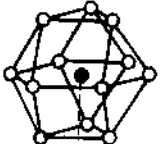

必须指出, 离子半径的大小并非绝对的, 同一离子随着价态和配位数的变化而变化。

2. 配位数

在离子晶体中, 与某一考察离子邻接的异号离子的数目称为该考察离子的配位数。如在 NaCl 晶体中, Na^+ 与 6 个 Cl^- 邻接, 故 Na^+ 的配位数为 6; 同样 Cl^- 与

6 个 Na^+ 邻接, 所以 Cl^- 的配位数也是 6。正负离子的配位数主要取决于正、负离子的半径比 (R^+/R^-), 根据不同的 (R^+/R^-), 正离子选取不同的配位数。另外, 只有当正、负离子相互接触时, 离子晶体的结构才稳定。因此配位数一定时, (R^+/R^-) 有一个下限值, 见表 2-6。

表 2-6 离子半径比 (R^+/R^-)、配位数与负离子配位多面体的形状

R^+/R^-	正离子配位数	负离子配位多面体的形状		
$0 \rightarrow 0.155$	2	哑铃状		
$0.155 \rightarrow 0.225$	3	三角形		
$0.255 \rightarrow 0.414$	4	四面体		
$0.414 \rightarrow 0.732$	6	八面体		
$0.732 \rightarrow 1.00$	8	立方体		
1.00	12	最密堆积		

从已知的离子半径和表 2-6 所示的结果, 可以推测配位数及离子晶体的结构类型。例如 NaCl : $R^+/R^- = 0.95/1.81 = 0.53$, 故配位数为 6, 属 NaCl 型。再如 CsCl : $R^+/R^- = 1.69/1.81 = 0.94$, 故配位数为 8, 属 CsCl 型。

3. 离子的堆积

在离子晶体中, 正负离子是怎样堆积成离子晶格的呢? 由于正离子半径一般

较小, 负离子半径较大, 所以离子晶体通常看成是由负离子堆积成骨架, 正离子则按其自身的大小, 居留于相应的负离子空隙—负离子配位多面体中。负离子好像等径圆球一样, 其堆积方式主要有立方最密堆积(立方面心堆积)、六方最密堆积、立方体心密堆积和四面体堆积等。例如 CsCl 结构可以看作是 Cl⁻ 构成立方体心密堆积, 而 Cs⁺ 则居留于立方体空隙中。

负离子作不同堆积时, 可以构成形状不同、数量不等的空隙。例如, 负离子作六方最密堆积时, 可以构成如同图 2-18 所示的八面体和四面体空隙。设负离子数为 n 个, 则可构成 n 个八面体空隙和 $2n$ 个四面体空隙。 n 个负离子作立方体心密堆积时, 只能构成 n 个立方体空隙。

所谓负离子配位多面体是指: 在离子晶体结构中, 与某一个正离子成配位关系而邻接的各个负离子中心线所构成的多面体。各种形状的负离子配位多面体见表 2-6。

三、离子晶体的结构规则

鲍林(L. Pauling)在大量实验的基础上, 应用离子键理论, 并主要依据离子半径, 即从几何角度总结出了离子晶体的结构规则。它虽是一个经验性的规则, 但为描述、理解离子晶体的结构, 特别是复杂离子晶体的结构时提供了许多方便。

1. 负离子配位多面体规则——鲍林第一规则

鲍林第一规则指出: “在离子晶体中, 正离子的周围形成一个负离子配位多面体, 正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和, 而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比”。

对于简单的离子晶体, 其结构通常都用离子在晶胞中的位置和配位数情况来描述和想象。对于复杂的离子晶体就难于采用这种方法。在描述和理解离子晶体的结构时, 运用第一规则, 可将其结构视为由负离子配位多面体按一定方式连接而成, 正离子则处于负离子多面体的中央。例如 NaCl 的结构, 可以看作是 Cl⁻ 的立方最密堆积, 即视为由 Cl⁻ 的配位多面体——氯八面体连接成的, Na⁺ 占据全部氯八面体中央。有时把钠氯八面体记作 [NaCl₆] (简称配位多面体), 这样 NaCl 的晶格就是由钠氯八面体 [NaCl₆] 按一定方式连接成的。由此看来, 配位多面体才是离子晶体的真正结构基元。

2. 电价规则——鲍林第二规则

配位多面体是怎样连接成离子晶格的呢? 电价规则以及下面的鲍林第三规则对此给出了解答。

设 Z^+ 为正离子的电荷, n 是其配位数, 则正离子的静电键强度定义为

$$S = Z^+ / n \quad (2-15)$$

在一个稳定的离子晶体中, 每个负离子的电价 Z^- 等于或接近等于与之邻接的

各正离子静电键强度 S 的总和, 即

$$Z^- = \sum S_i = \sum (Z^+ / n)_i \quad (2-16)$$

式中, S_i 为第 i 种正离子的静电键强度。上式就是鲍林第二规则, 也称电价规则。

由电价规则可知, 在一个离子晶体中, 一个负离子必定同时被一定数量的负离子配位多面体所共有。例如 MgO 属 NaCl 晶型的离子晶体, Mg^{2+} 的配位数为 6, 故其 $S=1/3$, 每个 O^{2-} 为 6 个氧八面体所共有, 即每个 O^{2-} 是 6 个镁氧八面体 $[\text{MgO}_6]$ 的公共顶点, 所以 $\sum S_i = 6 \times (1/3) = 2$, 等于 O^{2-} 的电价。 MgO 的晶体结构如图 2-22 所示。

电价规则适用于一切离子晶体, 在许多情况下也适用于兼具离子性和共价性的晶体结构。利用电价规则可以帮助我们推测负离子多面体之间的连接方式, 有助于对复杂离子晶体的结构进行分析。

3. 关于负离子多面体共用点、棱与面的规则——鲍林第三规则

在分析离子晶体中负离子多面体相互间的连接方式时, 电价规则只能指出共用同一个顶点的多面体数, 而没有指出两个多面体间所共用的顶点数, 即并未指出两个多面体究竟共用 1 个顶点还是 2 个顶点 (即 1 个棱), 或 2 个以上的顶点 (即 1 个面)。

鲍林第三规则指出: “在一配位结构中, 共用棱特别是共用面的存在, 会降低这个结构的稳定性。对于电价高、配位数低的正离子来说, 这个效应尤为显著”。

这个规则的物理基础在于: 2 个多面体中央正离子间的库仑斥力会随它们间的共用顶点数的增加而激增。例如 2 个四面体中心间的距离, 在共用一个顶点时设为 1, 则共用棱和共用面时, 分别等于 0.58 和 0.33; 在八面体的情况下, 分别为 1、0.71 和 0.58。这种距离的显著缩短, 必然导致正离子间库仑斥力的激增, 使结构的稳定性大大降低。

四、典型离子晶体的结构

多数盐类、碱类 (金属氢氧化物) 及金属氧化物都形成离子晶体。离子晶体的结构是多种多样的, 但对二元离子晶体, 按不等径刚性球密堆积理论, 可把它们归纳为六种基本结构类型: NaCl 型、 CsCl 型、立方 ZnS 型、六方 ZnS 型、 CaF_2 型和金红石 (TiO_2) 型, 有的则是这些典型结构的变形。典型二元离子晶体的结构如图 2-23 所示。

1. NaCl 晶型

以 NaCl 的点阵结构为代表, 如图 2-23a 所示。可视为由负离子 (Cl^-) 构成

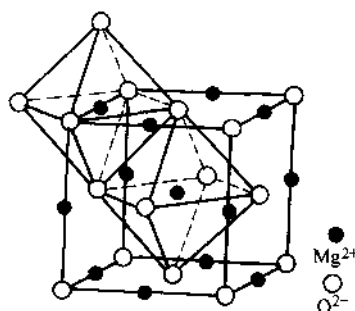


图 2-22 MgO 晶格中的配位多面体—镁氧八面体 $[\text{MgO}_6]$ 的连接方式

面心立方点阵，而正离子 (Na^+) 占据其全部八面体间隙。它属于立方晶系，面心立方点阵。正负离子的配位数均为 6。在陶瓷中，如 MgO 、 CaO 、 FeO 和 NiO 等均属此种晶型。

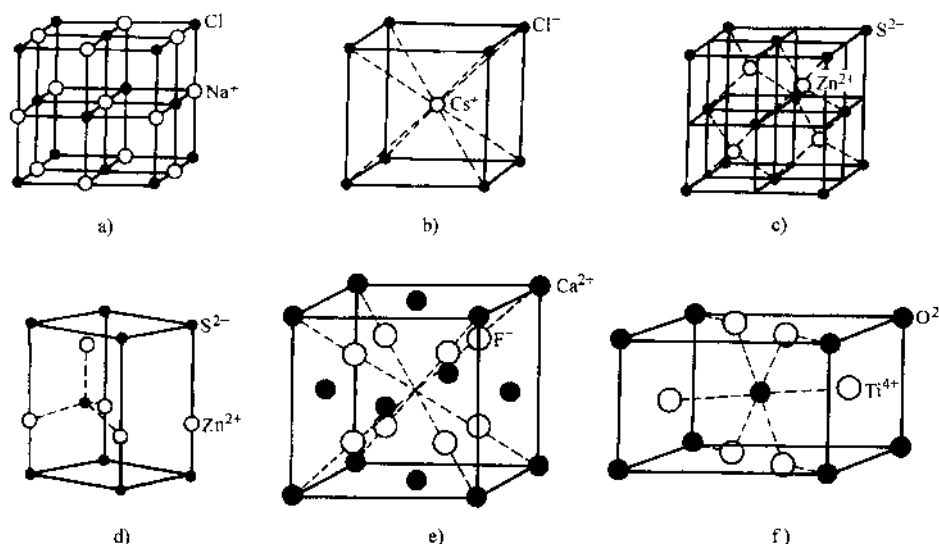


图 2-23 典型二元离子晶体的结构

a) NaCl 型 b) CsCl 型 c) 立方 ZnS 型 d) 六方 ZnS 型 e) CaF_2 型 f) 金红石 TiO_2 型

2. CsCl 晶型

以 CsCl 的点阵结构为代表，如图 2-23b 所示。可视为由负离子 (Cl^-) 构成简单立方点阵，而正离子 (Cs^+) 占据其立方体间隙。它属于立方晶系，简单立方点阵。正负离子的配位数均为 8。另外， CsBr 、 CsI 等亦属此种晶型。

3. 闪锌矿 (立方 ZnS) 晶型

以立方 ZnS 的点阵结构为代表，如图 2-23c 所示。可视为由负离子 (S^{2-}) 构成面心立方点阵，而正离子 (Zn^{2+}) 交叉分布在其四面体间隙中。它属于立方晶系，面心立方点阵。正负离子的配位数均为 4。Ⅲ～Ⅴ族半导体化合物，如 GaAs 、 AlP 等均属此种结构。

4. 纤锌矿 (六方 ZnS) 晶型

以六方 ZnS 的点阵结构为代表，图 2-23d 中只画出了六方晶胞的三分之一。该类结构实际上是由负离子 (S^{2-}) 和正离子 (Zn^{2+}) 各自形成的密排六方点阵穿插而成，其中一个点阵相对于另一个点阵沿 C 轴位移了三分之一的点阵矢量。它属于六方晶系，简单六方点阵。正负离子的配位数均为 4。另外， ZnO 、 SiC 等亦属此种晶型。

5. 萤石 (CaF_2) 晶型

以 CaF_2 的点阵结构为代表,如图 2-23e 所示。可视作由正离子 (Ca^{2+}) 构成面心立方点阵,而 8 个负离子 (F^-) 则位于该晶胞的 8 个四面体间隙的中心位置。它属于立方晶系、面心立方点阵。正负离子的配位数为 8、4。在陶瓷中如 ZrO_2 、 ThO_2 等,合金中如 Mg_2Si 、 CuMgSb 等均属此种结构。

6. 金红石 (TiO_2) 晶型

以 TiO_2 的点阵结构为代表,如图 2-23f 所示。可视作由负离子 (O^{2-}) 构成稍有变形的密排立方点阵,而正离子 (Ti^{4+}) 则位于八面体间隙的一半中。它属于四方晶系,体心四方点阵。正负离子的配位数为 6、3。此外, VO_2 、 NbO_2 、 MnO_2 、 SnO_2 、 PbO_2 等也属此种结构。

例题 Al_2O_3 的晶体结构如图 2-24 所示。已知 Al^{3+} 和 O^{2-} 的离子半径分别为 0.057nm 和 0.132nm,试对图中所示的结构给予解释。

解: 因为 $R_{\text{Al}^{3+}}/R_{\text{O}^{2-}} = 0.057/0.132 = 0.43$, 由表 2-6 可知,铝离子的配位数为 6,铝离子处于八面体间隙中。

在 Al_2O_3 的晶体结构中,氧离子占据密排六方晶体各阵点的位置,铝离子则位于密排六方结构的八面体间隙中。需记住密排六方和面心立方晶体一样,平均每一阵点可拥有 1 个八面体间隙和 2 个四面体间隙,故密排六方结构总共含有 6 个八面体间隙 (见表 2-4)。为了保持电中和,只能有两个 Al^{3+} 对三个 O^{2-} 。因而八面体间隙只有 2/3 被铝离子占据。其中每一铝离子被 6 个氧离子所包围。

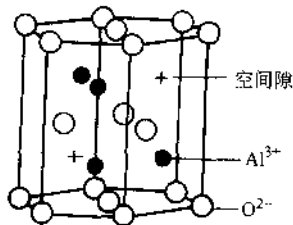


图 2-24 Al_2O_3 的晶体结构

Al_2O_3 又叫刚玉,是作刀具、砂轮、磨料的原料。与 Al_2O_3 相类似的结构还有 Cr_2O_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等。

第四节 共价晶体的结构

一、共价晶体的主要特点

共价晶体是由同种非金属元素的原子或异种元素的原子以共价键结合而成的无限大分子。由于共价晶体中的粒子为中性原子,所以也叫做原子晶体。

处在周期表中间位置的一些具有 3、4、5 个价电子的元素,距表中惰性元素的距离相当,获得和丢失电子的能力相近,原子既可以获得电子变为负离子,也可以丢失电子变为正离子。当这些元素的原子之间或与周期表中位置相近的元素原子形成分子或晶体时,以共用价电子形成稳定的电子满壳层的结合方式。被共用的价电子同时属于两个相邻的原子,使它们的最外层均为电子满壳层。一般两个相邻原子只能共用一对电子,故一个原子的共价键数,即与它共价结合的原子

数最多只能等于 $8-N$, N 表示这个原子最外层的电子数。所以共价键具有明显的饱和性。另外, 在共价晶体中, 原子以一定的角度相邻接, 各键之间有确定的方位, 因此共价键有着强烈的方向性。由于共价键的饱和性和方向性特点, 使共价键晶体中原子的配位数要比离子型晶体和金属型晶体的小。

共价键的结合力通常要比离子键强, 所以共价晶体具有强度高、硬度高、脆性大、熔点高、沸点高和挥发性低等特性, 结构也比较稳定。由于相邻原子所共用的电子不能自由运动, 故共价晶体的导电能力较差。

二、典型共价晶体的结构

典型的共价晶体有金刚石 (单质型)、 ZnS (AB 型) 和 SiO_2 (AB_2 型) 三种。

1. 金刚石晶型

金刚石是最典型的共价晶体, 其结构如图 2-25 所示。金刚石是由碳原子组成的, 每个碳原子贡献出四个价电子与周围的四个碳原子共有, 形成四个共价键, 构成正四面体结构: 一个碳原子在中心, 与它共价的四个碳原子在四个顶角上, 故其配位数为 4。金刚石属立方晶系, 面心立方点阵, 每一阵点上有两个原子, 也可以看作是由两个面心立方点阵沿着体对角线方向相对位移了体对角线长度的 $1/4$ 后构成的。其点阵参数 $a=0.3599\text{nm}$, 致密度为 0.34。与碳同一族的硅、锗、锡 (灰锡) 也是具有金刚石结构的共价晶体。

2. ZnS 晶型

AB 型共价晶体的结构主要是立方 ZnS 型和六方 ZnS 型两种, 正负离子配位数都是 4, 它们的结构可参考图 2-23。事实上, 立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体中的化学键其主要成分不是离子键, 而是具有极性的共价键, 所以立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体本身都属于共价晶体。其他如 AgI 、铜的卤化物、金刚砂 (SiC) 等也都是具有 ZnS 型结构的共价晶体。

3. SiO_2 晶型

白硅石 (SiO_2) 是典型的 AB_2 型共价键晶体。如图 2-26 所示, 在晶体中白硅石中的 Si 原子与金刚石中碳原子的排布方式相同, 只是在每两个相邻的 Si 原子中间有一个氧原子。硅的配位数为 4, 氧的配位数为 2。

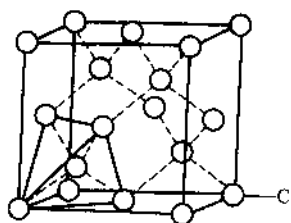


图 2-25 金刚石的结构

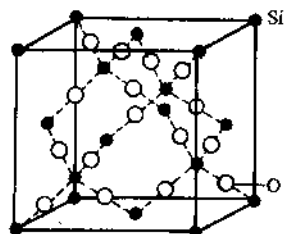


图 2-26 白硅石 (SiO_2) 的结构

小 结

晶体材料分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体，这些晶体中的原子靠不同的化学键结合在一起。

为了便于学习和研究材料的晶体结构，首先将其抽象为空间点阵，并由此可将晶体分为七个晶系和十四种布拉非点阵；然后将晶体中不同的晶面和晶向用密勒指数加以标注。

金属晶体的结合键是金属键。大多数金属晶体具有面心立方、体心立方和密排六方结构，这些结构中的原子排列都是比较紧密的，其中面心立方和密排六方结构的配位数和致密度最高。这三种晶体的晶胞中分别含有 4、2、6 个原子；4、6、6 个八面体间隙和 8、12、12 个四面体间隙。利用刚性球模型可以计算出间隙半径，并求得点阵常数与原子半径的关系。但金属晶体中的原子半径并非固定不变，而是受温度、压力、结合键、配位数及核外电子结构等多种因素的影响。

离子晶体的结合键是离子键。离子晶体具有硬度高、强度大、熔点和沸点较高、热膨胀系数较小、脆性大、绝缘和透明等特性，这些特性主要取决于离子的性质及其排列方式。决定离子晶体中正负离子排列方式的关键因素是正、负离子半径和正、负离子数比。较简单的离子晶体的结构可视为由离子半径较大的负离子构成基本点阵，而离子半径较小的正离子则占据其某些间隙位置。正负离子的配位数主要取决于正、负离子的半径比 (R^+/R^-)。离子晶体的结构形成规则是：负离子按鲍林第一规则形成负离子配位多面体；负离子配位多面体再按鲍林第二规则连接成离子晶格；关于负离子配位多面体相互连接时共用点、棱和面的邻接规律，则遵循鲍林第三规则。对二元离子晶体，按不等径刚性球密堆积理论，可将其分为 NaCl 型、CsCl 型、立方 ZnS 型、六方 ZnS 型、CaF₂ 型和金红石 (TiO₂) 型等六种典型的结构类型，有的则是这些典型结构的变形。

共价晶体的结合键是共价键。共价晶体具有强度高、硬度高、脆性大、熔点高、沸点高、挥发性低、导电能力较差和结构稳定等特性；这些特性也与其晶体结构密切相关。典型共价晶体的结构有金刚石型（单质型）、ZnS 型（AB 型）和 SiO₂ 型（AB₂ 型）三种。这些结构的配位数都比金属晶体和离子晶体低。

习 题

1. 回答下列问题：

(1) 在立方晶系的晶胞内画出具有下列密勒指数的晶面和晶向：

(001) 与 $[210]$ ，(111) 与 $[11\bar{2}]$ ， $(1\bar{1}0)$ 与 $[111]$ ， $(\bar{1}32)$ 与 $[123]$ ， $(\bar{3}22)$ 与 $[236]$ 。

(2) 在立方晶系的一个晶胞中画出 (111) 和 $(11\bar{2})$ 晶面，并写出两晶面交线的晶向指数。

(3) 在立方晶系的一个晶胞中画出同时位于 (101) , (011) 和 (112) 晶面上的 $[11\bar{1}]$ 晶向。

2. 有一正交点阵的 $a=b$, $c=a/2$ 。某晶面在三个晶轴上的截距分别为 6 个、2 个和 4 个原子间距, 求该晶面的密勒指数。

3. 立方晶系的 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{123\}$ 晶面族各包括多少晶面? 写出它们的密勒指数。

4. 写出六方晶系的 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面族中所有晶面的密勒指数, 在六方晶胞中画出 $[11\bar{2}0]$ 、 $[1\bar{1}01]$ 晶向和 $(10\bar{1}2)$ 晶面, 并确定 $(10\bar{1}2)$ 晶面与六方晶胞交线的晶向指数。

5. 根据刚性球模型回答下列问题:

(1) 以点阵常数为单位, 计算体心立方、面心立方和密排六方晶体中的原子半径及四面体和八面体的间隙半径。

(2) 计算体心立方、面心立方和密排六方晶胞中的原子数、致密度和配位数。

6. 用密勒指数表示出体心立方、面心立方和密排六方结构中的原子密排面和原子密排方向, 并分别计算这些晶面和晶向上的原子密度。

7. 求下列晶面的晶面间距, 并指出晶面间距最大的晶面:

(1) 已知室温下 α -Fe 的点阵常数为 0.286nm , 分别求出 (100) 、 (110) 、 (123) 的晶面间距。

(2) 已知 916°C 时 γ -Fe 的点阵常数为 0.365nm , 分别求出 (100) 、 (111) 、 (112) 的晶面间距。

(3) 已知室温下 Mg 的点阵常数为 $a=0.321\text{nm}$, $c=0.521\text{nm}$, 分别求出 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1}2)$ 的晶面间距。

8. 回答下列问题:

(1) 通过计算判断 $(\bar{1}10)$ 、 (132) 、 (311) 晶面是否属于同一晶带?

(2) 求 (211) 和 (110) 晶面的晶带轴, 并列五个属于该晶带的晶面的密勒指数。

9. 回答下列问题:

(1) 试求出立方晶系中 $[321]$ 与 $[401]$ 晶向之间的夹角。

(2) 试求出立方晶系中 (210) 与 (320) 晶面之间的夹角。

(3) 试求出立方晶系中 (111) 晶面与 $[11\bar{2}]$ 晶向之间的夹角。

10. 已知离子晶体 NaF 中 Na^+ 与 F^- 离子的原子序数分别为 11 和 9, 其屏蔽常数 σ 均为 4.52, 外层电子主量子数 n 均为 2, 实验测得 NaF 的离子间距离为 23.1nm , 试求 Na^+ 与 F^- 的离子半径。

11. 化合物 CsBr 具有 CsCl 的结构, 两种异类离子的中心相距 0.37nm 。问(1) CsBr 的密度为多大? (2) 这种结构中的 Br^- 离子半径为多大? (已知 $r_{\text{Cs}^+}=0.167\text{nm}$)。

12. 已知 Na^+ 和 Cl^- 的半径分别为 0.097nm 和 0.181nm , 请计算 NaCl 中钠离子中心到: ①最近邻离子中心间的距离; ②最近邻正离子中心间的距离; ③第二个最近的 Cl^- 离子中心间的距离; ④第三个最近的 Cl^- 离子中心间的距离; ⑤它最近的等同位置间的距离。

13. 根据 NaCl 的晶体结构及 Na^+ 和 Cl^- 的原子量, 计算氯化钠的密度。

14. 计算离子晶体中配位数为 3 的最小离子半径比 R^+/R^- 。

15. 根据 NaF 的离子半径数据说明其晶体的结构型式和正离子的配位数。

16. 示意画出金刚石型结构的晶胞, 说明其中包含有几个原子, 并写出各个原子的坐标。

17. 简述离子晶体的结构规则。

18. 解释下列名词概念:

空间点阵 晶向指数 点阵常数 原子半径 配位数 晶胞 晶格 晶体结构 晶面指数 晶面间距离 离子半径 致密度 晶系 晶带

参 考 文 献

- 1 侯增寿, 卢光熙. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 2 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 3 胡赓祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 4 包永千. 金属学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 5 徐祖耀. 材料科学导论. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- 6 石德珂, 沈莲. 材料科学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1995
- 7 钱苗根. 材料科学及其新技术. 北京: 机械工业出版社, 1986
- 8 李超. 金属学原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989
- 9 《金属学》编写组. 金属学. 上海: 上海人民出版社, 1977
- 10 何福成. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1979
- 11 王荣顺. 物质结构. 长春: 东北师范大学出版社, 1987
- 12 夏少武. 简明结构化学教程. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 13 徐光宪. 物质结构 (上、下册). 北京: 高等教育出版社, 1987
- 14 张克从. 近代晶体学基础 (上、下册). 北京: 中国科学技术出版社, 1987
- 15 温树林. 材料结构科学 (上、下册). 北京: 中国科学技术出版社, 1988
- 16 Barret, C. S, Massalski. T. B. Structure of Metals 3rd Revised ed. Oxford: ergamon, 1980
- 17 Shackelford. J F. Introduction to Materials Science and Engineering. New York: Macmillan Publishing Company, 2nd ed, 1988

第三章 高分子材料的结构

高分子材料是以有机高分子化合物为主要组分(适当加入添加剂)的材料。它包括人工合成的(如塑料、合成橡胶及合成纤维等)和天然的(如淀粉、羊毛、纤维素、天然橡胶等)两大类。这里仅讨论人工合成的各种有机材料,主要是塑料和合成橡胶。

高分子材料不仅具有重量轻、耐腐蚀和电绝缘等许多优良性能,而且具有可塑性好、易加工成型、原料丰富、价格低廉等特点,可以制成各种颜色和不同形状的产品;但也有不耐高温和容易老化等缺点。近 50 年来,高分子材料发展迅速,其应用已遍及人们的衣、食、住、行、用,以及信息、能源、国防和航空航天等各个领域,世界年产量已达亿吨量级。高分子材料之所以具有各种良好的性能和广泛的应用,是与其独特的内部结构分不开的。因此,本章将在介绍高分子材料有关基本概念的基础上,重点讨论高分子材料的链结构、聚集态结构,以及结构与性能的关系等内容。

第一节 高分子材料概述

一、高分子材料的基本概念

1. 高分子化合物

高分子化合物是指由一种或多种简单低分子化合物聚合而成的相对分子质量很大的化合物,所以又称聚合物或高聚物。低分子化合物的相对分子质量通常在 $10 \sim 10^3$ 范围内,分子中只含有几个到几十个原子;高分子化合物的相对分子质量一般在 10^4 以上,甚至达到几十万或几百万以上,它是由成千上万个原子以共价键相连接的大分子化合物。通常把相对分子质量小于 5,000 的称为低分子化合物;而大于 5,000 的则称为高分子化合物。

应该指出,高分子化合物与低分子化合物之间并没有严格的界限。评价一种物质是不是高分子化合物,应该根据其特性来判定。一般地说,高分子化合物具有较好的强度、塑性和弹性等力学性能,而低分子化合物则没有这些性能。所以,只有当相对分子质量达到了使其力学性能具有实际意义的化合物时,才可认为是工业用高分子化合物或高分子材料。

2. 单体

高分子化合物的相对分子质量虽然很高,但其化学组成一般并不复杂,它的

每个分子都是由一种或几种较简单的低分子一个个连接起来组成的。例如，聚乙烯（PE）是由许多个乙烯分子组成的；聚氯乙烯（PVC）是由许多个氯乙烯分子组成的。一个乙烯分子或一个氯乙烯分子就是组成 PE 或 PVC 的单体。因此，单体也就是合成聚合物的起始原料。它是化合物独立存在的基本单元，是单个分子存在的稳定状态。烯烃类聚合物的单体是靠碳双键结合而成的，如聚乙烯的单体 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，聚氯乙烯的单体 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 等。

3. 链节

高分子化合物的相对分子质量很大，主要呈长链形，因此常称为大分子链或分子链。大分子链极长，长度可达几百纳米（nm）以上，而截面一般不到一个纳米，是由许许多多结构相同的基本单元重复连接构成的。组成大分子链的这种特定的结构单元叫做链节。例如，聚乙烯大分子链的结构式为



它是由许多 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 结构单元重复连接构成的，可以简写为 $[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}]_n$ 。这个结构单元就是聚乙烯的链节。链节的结构和成分代表了高分子化合物的结构和成分。

4. 聚合度

高分子化合物的大分子链是由大量链节连成的。大分子链中链节的重复次数叫做聚合度。所以，一个大分子链的相对分子质量 M ，等于它的链节的相对分子质量 m 与聚合度 n 的乘积，即 $M=n\times m$ 。聚合度反映了大分子链的长短和相对分子质量的大小。

5. 官能度

官能度是指在一个单体上能与别的单体发生键合的位置数目。如聚乙烯是线性链状结构，每个新分子连接于其链节之上时，可以有两个位置。这样，我们就说聚乙烯是双官能的。具有双官能的单体，只能形成链状结构，从而产生了热塑性的塑料；而有的单体是三官能的，在互相连接时可形成三维网状结构，从而产生了热固性塑料。通常，三官能的单体较双官能有更高的强度。单体也可能是单官能的，这就是说，该分子只有一个活性键，当与其他单体相连时，它可作为链聚合的终止剂，如 $\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow 2\text{OH}$ ，形成的 OH 基团就是单官能的。由此可见，是单体分子的官能度决定了高分子的结构。

6. 多分散性

高分子化合物是由大量大分子链组成的，各个大分子链的链节数不相同，长短不一样，相对分子质量不相等。高分子化合物中各个分子的相对分子质量不相等的现象叫做相对分子质量的多分散性。多分散性在低分子化合物中是不存在的，它是高分子化合物的一大特点。高分子化合物的多分散性决定了它的物理和力学性能的大分散度。

7. 平均相对分子质量

由于多分散性, 高分子化合物的相对分子质量通常用平均相对分子质量表示。根据统计方法的不同, 在实际应用上, 又有多种不同的平均相对分子质量表示方法, 常用的有数均相对分子质量和重均相对分子质量^①。其计算公式如下:

$$\text{数均相对分子质量 } \bar{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (3-1)$$

$$\text{重均相对分子质量 } \bar{M}_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad (3-2)$$

式中, $i=1 \sim \infty$; N_i 代表相对分子质量为 M_i 的分子在聚合物中所占的分子分数。

例题 设有一聚合物样品, 其中相对分子质量为 10^4 的分子有 10 mol , 相对分子质量为 10^5 的分子有 5 mol , 请分别计算其数均相对分子质量和重均相对分子质量。

解: 利用式(3-1)和式(3-2)求得的各种平均相对分子质量如下:

$$\bar{M}_n = (10 \times 10^4 + 5 \times 10^5) / (10 + 5) = 4 \times 10^4$$

$$\bar{M}_w = [10 \times (10^4)^2 + 5 \times (10^5)^2] / (10 \times 10^4 + 5 \times 10^5) = 8.5 \times 10^4$$

由此可见, 聚合物中含有的低相对分子质量部分对 \bar{M}_n 的影响较大, 而 \bar{M}_w 则主要决定于高相对分子质量部分。一般情况下, 用 \bar{M}_w 来表征聚合物比 \bar{M}_n 更恰当, 因为其性能更多地依赖于较大的分子。

二、高分子材料的合成

高分子化合物的合成是指把低分子化合物(单体)聚合起来形成高分子化合物的过程。其所进行的反应称为聚合反应。聚合高分子化合物的方法很多, 但从最基本的化学反应分类, 可分为加聚反应和缩聚反应两类。

1. 加聚反应

加聚反应是指由一种或多种单体相互加成而连接成聚合物的反应, 其生成物叫做加聚物。现以乙烯形成聚乙烯的反应为例来对其进行说明。作为单个的乙烯分子, 它的结构如图 3-1a 所示, 其中碳原子以不饱和的双键共价结合, 另外还与两个氢原子构成了稳定的 8 个电子壳层。如果加入一种引发剂, 使乙烯中碳的双键结合被破坏成单键结合, 则在碳原子的两端就都形成了自由基, 由于价电子不满足, 便容易实现聚合, 这样的结构(图 3-1b)即为链节。而对应图 3-1a 的结构则为单体。单体是稳定的; 链节是不稳定的, 它趋于与其他链节结合, 并最终形成聚乙烯的结构, 如图 3-1c 所示。

按照最简单的类比, 聚合物的生长与火车车厢的连接相似; 但是生长的过程是复杂的, 因为单体放在一起并不能自动发生加聚反应。反应必须首先引发, 接着增长, 最后终止。乙烯的结构在一定的条件下, 如压力、温度或添加引发剂, 可

① “重均相对分子质量”的“重”实际指的是质量, 此处暂保留。

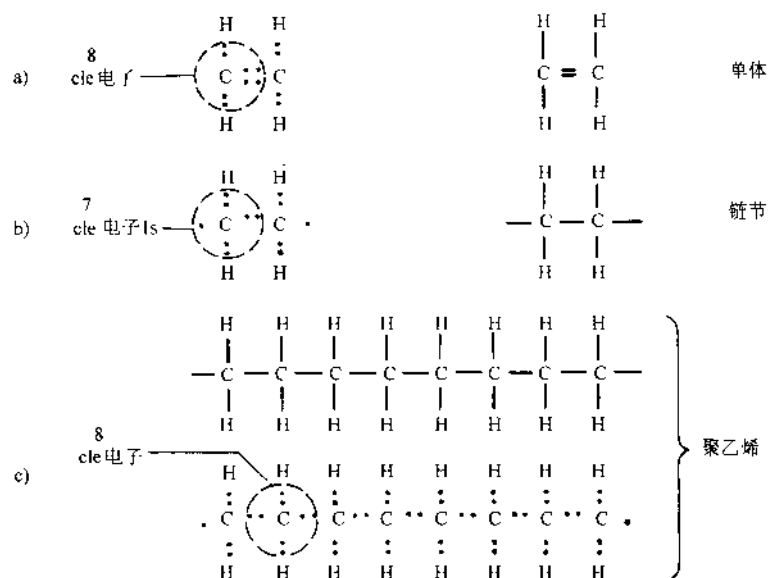


图 3-1 高分子聚乙烯的形成

使加聚反应发生。比如添加引发剂 H_2O_2 ，过氧化氢可分解成 2 个 OH 基团，即 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ ，并使碳双键破坏，其中一个 OH 基团就附着在乙烯链节上，便开始了加聚反应，如图 3-2 所示。反应一旦引发开始，一个个乙烯链节便连接在引发后的乙烯碳键的自由基端，好像连锁反应会自发地进行下去。反应能自发进行的推动力是反应前后的能量变化，因为破坏双键虽然需要能量 $718.96\text{kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$ ，但形成单键后再和其他链节结合要放出能量 $735.68\text{kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$ ，这相当于 C—C 结合能的两倍，反应放出的能量大于破坏双键需要的能量，所以加聚过程可以不断进行。但反应不会无限制地继续下去，当单体的供应耗竭时，或链的活性端遇到 OH 基团时，或两个生长链相遇并连接时，反应就终止了。这样，我们就可以通过控制加入引发剂的数量来控制链的长度。

2. 缩聚反应

缩聚反应是指由一种或多种单体相互混合而连接成聚合物，同时析出（缩去）某种低分子物质（如水、氨、醇、卤化氢等）的反应，其生成物叫做缩聚物。这是一种多级聚合反应，它包括许多相互独立的个别反应。加聚反应是连锁反应，有链增长的过程，而缩聚反应则不然。缩聚的含义是两个单体之间通过逐步反应，不断缩聚掉一部分产物，如水或其他低分子物质（氨、卤化氢等）。打个比方，参加缩聚反应的单体好比一根根短线（单体）打结（缩聚），剪去打结处多余的线头（反应时不断放出的低分子化合物），就成为一根长的线了。例如，涤纶（过去叫的确良）是由两种单体对苯二甲酸酯和乙二醇缩聚而成，其缩聚反

应可用图 3-3 予以说明。对苯二甲酸酯一端的 CH_3 基团和乙二醇一端的 OH 基团，在缩聚时变成了甲醇副产物，并形成了聚脂纤维分子（即涤纶），许多个这样的分子都是按照同样的反应形成，最后互相联结成聚脂纤维（聚对苯二甲酸乙二醇酯，简称 PET）。

三、高分子材料的分类

高分子材料品种繁多，性质各异，可以根据各种原则进行分类。如从材料的内在结构和性能特点上考虑，则宜将高分子材料按以下方法进行分类。

1. 按聚合反应的类型分类

聚合物的形成有加聚反应和缩聚反应两种方式。与此相应，可将高分子材料分为加聚聚合物和缩聚聚合物两类。前者如聚烯烃等，后者如酚醛、环氧等。

2. 按高分子的几何结构分类

主要分为线型聚合物和体型聚合物两类。线型聚合物的高分子为线型或支链型结构，它可以是加聚反应产生的，也可以是缩聚反应产生的；体型聚合物的高分子为网状或体型结构，通常这种结构是由缩聚反应产生的，有少数材料可由加聚反应形成。

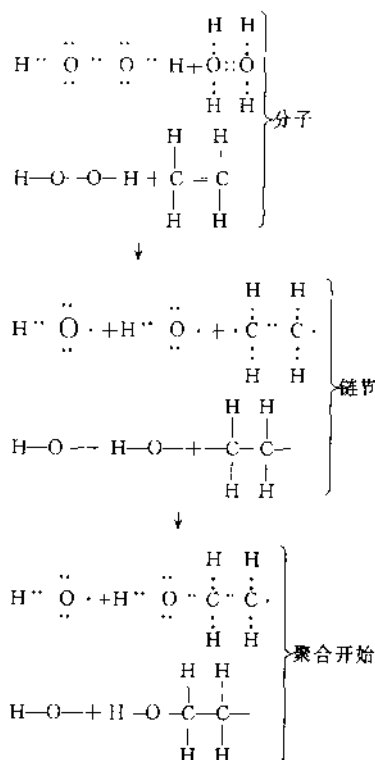


图 3-2 乙烯在引发剂 H_2O_2 作用下开始聚合反应

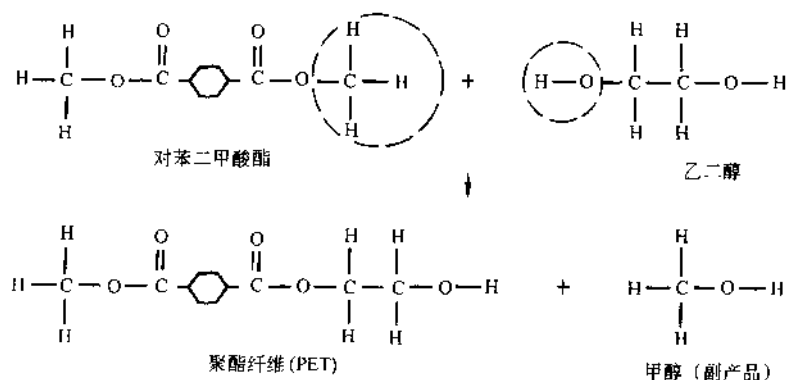


图 3-3 聚脂纤维的缩聚反应（分别从对苯二甲酸酯和乙二醇中去除了 CH_3 和 OH ，形成了副产品甲醇）

3. 按聚合物的热行为分类

按热行为可分成热塑性聚合物和热固性聚合物两类：热塑性聚合物具有线型（或支链）分子结构，如热塑性塑料，受热时软化，可塑制成一定的形状，冷却后变硬，再加热时仍可软化或再成型；热固性聚合物具有体型（或网状）分子结构，如热固性塑料，在初受热时也变软，这时可塑制成一定形状，但加热到一定时间或加入固化剂后，就硬化定型，重复加热时不再软化。可以想象，橡胶的行为则是处于热塑性塑料与热固性塑料的中间状态。

第二节 高分子链的结构及构象

高分子材料的结构主要包括两个微观层次：一是高分子链的结构；二是高分子的聚集态结构。高分子链的结构是指组成高分子结构单元的化学组成、键接方式、空间构型、高分子链的几何形状及构象等。

一、高分子链的化学组成

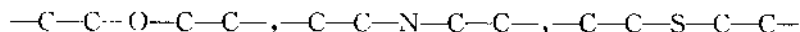
人们通过长期的实践和研究，建立了高分子是链状结构的概念，即高分子是由单体通过加聚或缩聚反应连接而成的链状分子，高分子链中的重复结构单元为链节。根据链节中主链化学组成的不同，高分子链主要有以下几种类型。

1. 碳链高分子

高分子主链是由相同的碳原子以共价键联结而成： —C—C—C—C—C— 或 —C—C=C—C— 。前者主链中无双键，为饱和碳链；后者主链中有双键，为不饱和碳链。它们的侧基可以是各种各样的，如氢原子、有机基团或其他取代基。属于此类聚合物的有聚烯烃、聚二烯烃等，这是最广大的聚合物类之一。

2. 杂链高分子

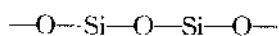
高分子主链是由两种或两种以上的原子构成的，即除碳原子外，还含有氧、氮、硫、磷、氯、氟等原子。例如：



杂原子的存在能大大地改变聚合物的性能。例如，氧原子能增强分子链的柔性，因而提高聚合物的弹性；磷和氯原子能提高耐火、耐热性；氟原子能提高化学稳定性，等等。这类分子链的侧基通常比较简单。属于此类聚合物的有聚酯、聚酰胺、聚醚、聚砜及环氧树脂等。

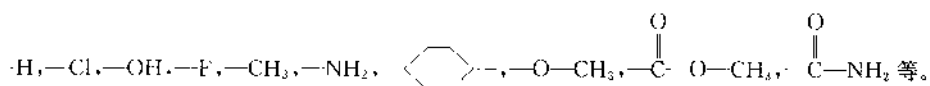
3. 元素有机高分子

高分子主链一般由无机元素硅、钛、铝、硼等原子和有机元素氧原子等组成。例如：



它的侧基一般为有机基团。有机基团使聚合物具有较高的强度和弹性；无机原子则能提高耐热性。有机硅树脂和有机硅橡胶等均属于此类。

总的来说，聚合物长链大分子是由主链与侧基构成的。主链可以全部由碳原子组成，也可以不完全是碳原子或完全没有碳原子；与主链相连的侧基一般是有机取代基，如：



例题 有一普通聚合物，其链节为 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ，相对分子质量为 60,000。问
(1) 其链节的质量为多大？(2) 其聚合度为多大？

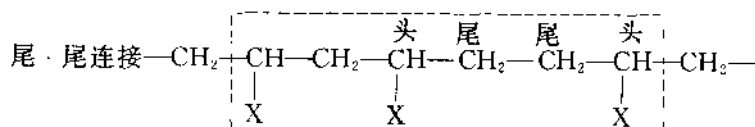
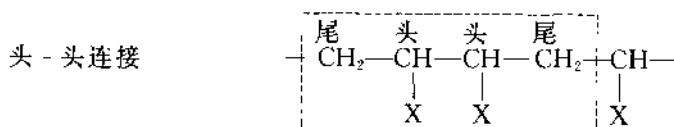
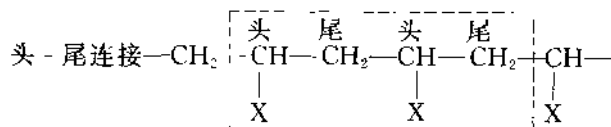
解：(1) 链节 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 的相对分子质量 $m = 12 \times 2 + 1 \times 2 + 35.45 \times 2 = 97$

(2) 聚合度 $n = M/m = 60,000/97 = 620$ 。

二、结构单元的键接方式和构型

1. 键接方式

结构单元在分子链中的连接方式和顺序有许多变化。如乙烯型单体聚合时，单体的加聚就有下述几种不同形式：



其中，头-尾连接的结构最规整，强度较高。

由两种或两种以上单体共聚时，其连接的方式更为多样，即使以二元共聚物来说就有：无规共聚、交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚等方式，如图 3-4 所示。其中，工业生产中普遍存在的是无规共聚结构。

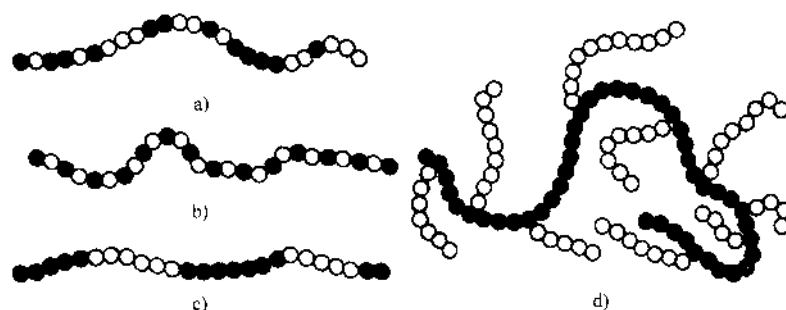


图 3-4 二元共聚物单体的连接方式

a) 无规共聚 b) 交替共聚 c) 嵌段共聚 d) 接枝共聚

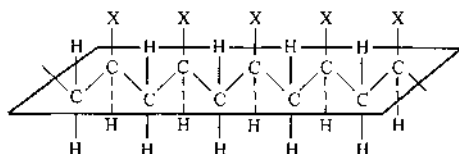
(黑球代表一种重复单元, 白球代表另一种重复单元)

上述各种连接方式的发生受许多因素(如引发剂、溶剂、温度、杂质、单体的本质等)的影响。但总的来看, 主要受能量和空间阻碍两个因素所控制, 即聚合时力求使能量体系最稳定和所受的空间阻碍最小。

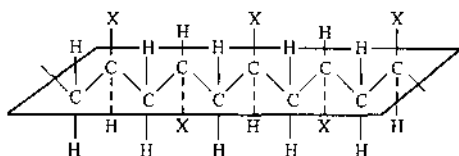
2. 空间构型

高分子中结构单元由化学键所构成的空间排布称为分子链的构型。即使分子链组成相同, 但由于取代基所处的位置不同, 也可有不同的立体异构。如乙烯类高分子链可以有以下三种立体异构:

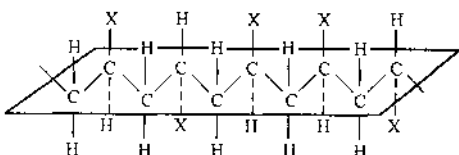
(1) 全同立构 取代基 X 全部处于主链的同侧。



(2) 间同立构 取代基 X 相间地分布在主链的两侧。



(3) 无规立构 取代基 X 在主链两侧作无规则地分布。



其中，全同立构和间同立构属有规（等规）立构。高分子链的空间立构不同其特性亦不同，全同立构和间同立构的聚合物容易结晶，是很好的纤维材料和定向聚合材料；无规立构的聚合物很难结晶，缺乏实用价值。

三、高分子链的几何形状

由于聚合反应的复杂性，在合成聚合物的过程中可以发生各种各样的反应形式，所以高分子链也会呈现出各种不同的形态，既有线型、支化、交联和体型（三维网状）等一般形态，也有星形、梳形、梯形等特殊形态，如图 3-5 所示。

线型高分子的结构是整个分子链呈细长线条状，可有直线形、螺旋形、折迭形等不同形态，但通常卷曲成无规线团（图 3-5a）。线型高分子是由二官能度的单体反应而得，如氯乙烯、乙二醇等均为二官能度的单体。

线型高分子链的支化是一常见现象。支化型高分子的结构是在大分子主链上接有一些或长或短的支链，当支链呈无规分布时，整个分子呈枝状（图 3-5b）；当支链呈有规分布时，整个分子可呈梳形（图 3-5c）、星形（图 3-5d）等形态。若有官能度大于 2 的单体参与反应，则得支化高分子产物。如苯酚（三官能度）与甲醛（二官能度）起缩聚反应，其低聚物就是线型或支化的产物。具有线型和支化型结构的高分子材料，有热塑性工程塑料、未硫化的橡胶及合成纤维等。这些材料的最大优点是可以反复加工使用，而且具有较好的弹性。

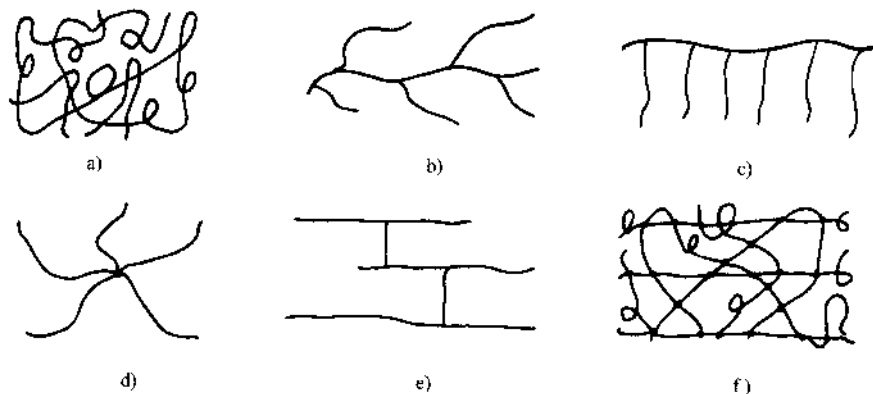


图 3-5 高分子链的结构形态

a) 线型 b) 支化 c) 梳形 d) 星形 e) 交联 f) 体型

体型（网状）高分子的结构是高分子链之间通过化学键相互联结而形成的交联结构，在空间呈三维网状。体型（网状）高分子的性质受交联程度的影响，如线型的天然生橡胶用硫形成少量交联后（图 3-5e）变成富有弹性的橡胶；交联程度增大时，则变成坚硬的硬橡皮；当发生完全交联时（图 3-5f），则变成硬脆的热固性塑料。

四、高分子链的构象及柔顺性

1. 高分子链的构象

如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等，大多数聚合物的主链完全由 C—C 单键组成，每个单键都有一定的键长和键角，并且能在保持键长和键角不变的情况下任意旋转。每一个单键围绕其相邻单键按一定角度进行的旋转运动称为单键的内旋转。图 3-6 为 C—C 单键的内旋转示意图。例如， C_2-C_3 单键能在保持键角 $109^\circ28'$ 不变的情况下绕 C_1-C_2 键自由旋转，此时 C_3 原子可出现在以 C_2 为顶点，以 C_2-C_3 为边长，以外锥角为 $109^\circ28'$ 的圆锥体的底边的任一位置上。同样， C_4 原子能处于以 C_3 为顶点，绕 C_3-C_4 轴旋转的圆锥体的底边上。依此类推，对于拥有众多单键的高分子链，各单键均可做与上述情况相同的内旋转运动。

原子围绕单键内旋的结果，导致原子排布方式的不断变换。高分子链都很细长，含有成千上万的键，而且每根单键都可内旋，旋转的频率又很高（例如，乙烷分子在 27°C 时键的内旋转频率达 $10^{11}\sim10^{12}/\text{s}$ ）。这样，必然会造成高分子形态的瞬息万变，从而使分子链会出现许许多多不同的空间形象。这种由于单键内旋转引起的原子在空间据不同位置所构成的分子链的各种形象，称为高分子链的构象。

2. 高分子链的柔顺性

高分子链的空间形象变化频繁，构象很多。可以扩张伸长，可以卷曲收缩，但主要呈无规线团状，如同一条长长卷曲的高速切削的钢切屑，对外力有很大的适应性，能呈现不同程度的卷曲状态，表现出范围很大的伸缩能力。高分子这种能由构象变化获得不同卷曲程度的特性，称为高分子链的柔顺性。它是聚合物许多基本性能不同于低分子物质，也不同于其他固体材料的根本原因。

高分子链的卷曲程度一般采用其两 endpoint 间的直线距离——末端距 h 来衡量（图 3-7）。末端距越短，则高分子链卷曲越厉害。显然，末端距应是一种统计平均值，并常用均方末端距 h^2 来表示。

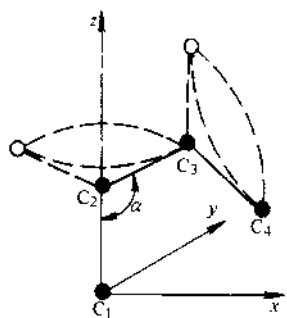


图 3-6 单键内旋示意图

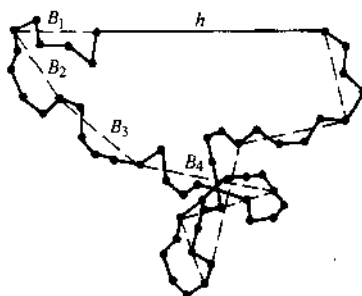


图 3-7 柔性高分子链的末端距和链段示意图

高分子链的柔顺性与键中单键内旋的难易程度有关。单键为纯C—C键时，内旋完全自由，高分子链的柔顺性最好，这是理想的情况。但实际上C—C键上总带有其他的原子或基团，在相邻链节中，这类非直接键合的原子或基团之间存在有一定的近程相互作用，使内旋受到阻碍，所以实际的内旋都是受阻内旋。受阻程度越大，可能有的构象数越少，则分子链的柔顺性就越低。另外，因为单键的旋转会彼此牵制，一个键的转动往往要牵连到邻近键的运动，所以高分子链的运动不会以单键或链节，也不会以整个分子，而是以由一些相联系的链节组成的链段为运动单元，依靠链段的协同移动实现高分子构象的变化。所以链段是大分子链中能够独立运动的最小单元。链段常常包括几个、十几个、甚至几十个链节，其长度也是一个统计平均值，一般可通过实验来测定。链段的热运动使高分子产生强烈的卷曲倾向（图3-7），因此链段的长度可表明高分子链的柔顺性，它所包含的链节数越少，则柔顺性越好。通常将容易内旋转的链称为柔性链，而不易内旋转的链则称为刚性链。

3. 影响高分子链柔顺性的主要因素

柔顺性决定于高分子链的结构和其所处的条件（温度、压力、介质等），也与高分子间的作用力有关。影响柔顺性的结构因素主要有以下两个方面。

（1）主链结构 主链全由单键组成时，分子链的柔顺性最好。在常见的三大类主链结构中，如按内旋的难易程度比较柔顺性的大小，则以Si—O键最好，C—O键次之，C—C键最差。因此，合成橡胶中多含有Si—O键。

主链中含有芳杂环时，由于它不能旋转，所以柔顺性很低，而刚性较好，能耐高温。如聚碳酸酯等，因主链上带有苯环，耐热性较好，是很好的工程塑料。

主链中含有孤立双键时，虽然键本身不能内旋，但因两碳原子各减少了一个侧基或氢原子，使非键合基团或原子间距增大，而单键内旋的阻力减小，所以柔顺性增大。例如，聚氯丁二烯 $[-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-]$ ，分子中含有孤立双键，它的柔顺性远较聚氯乙烯大。前者是典型的橡胶，而后者为坚硬的塑料。

（2）侧基性质 侧基的极性及其强弱对分子链的柔顺性有重要影响。极性的侧基使分子间的作用力增大，内旋受阻，柔顺性降低。例如聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈中的侧基分别为 $-CH_3$ 、 $-Cl$ 和 $-CN$ ，其极性依次递增，因而它们的分子链柔顺性依次递减。

侧基体积对柔顺性也有影响。侧基体积越大，内旋转受阻程度越大，则链的柔顺性越低。如聚苯乙烯中的苯基极性虽小，但因其体积较大，所以柔顺性比聚乙烯小得多。

侧基分布的对称性对柔顺性的影响显著。侧基对称分布能使主链间距离增大，

有利于内旋，所以柔顺性增大。如聚异丁烯 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \cdots \text{C} - \text{C} \cdots \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 是侧基对称取代，而聚

丙烯 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \cdots \text{C} - \text{C} - \text{C} \cdots \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 为侧基非对称取代，故前者柔顺性较好。

此外，侧基沿分子链分布的距离、分子间的化学键等结构因素，都对高分子的柔顺性有影响。

例题 为使丁二烯 (C_4H_6) 橡胶每一结构单元有一硫原子而完全交联，问在 100g 最后的橡胶制品中需要多少克硫？

解：对于 1 个硫原子 (32)，需要 1 个丁二烯链节。

$$4 \times 12 + 6 \times 1 = 54$$

$$\text{硫的分数} = 32 / (32 + 54) = 0.37 = 37\%$$

即每 100g 橡胶制品需要 37g 硫。

第三节 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构又称超分子结构，它是指聚合物本体中分子链的排列和堆积结构。由于高分子材料是由许许多多的高分子链聚集而成的，即使具有相同链结构的同一聚合物，在不同加工成型和后处理条件下，也会产生不同的聚集状态，从而使制品具有截然不同的性能。因此，聚集态结构对材料性能的影响更为直接和重要。按照高分子几何排列的特点，固体聚合物的聚集态结构分为晶态和非晶态（无定型）两种。

一、晶态聚合物的结构

关于晶态聚合物的结构模型很多，这里仅介绍两种主要的模型。

1. 缨状胶束结构模型

用小角 X 射线衍射环的宽度，可计算出高分子材料内晶粒的尺寸一般为 10~60nm，而高分子链的长度通常都为 μm 数量级，两者相差 2~3 个数量级。实验还证明，高分子材料内的结晶化程度是不完全的，晶相和非晶相并存于同一固体材料内，据此产生了最早的“缨状胶束结构”模型。该模型表示，在聚合物中凡是高分子链平行整齐排列的区域为晶区，弯弯曲曲且运动比较自由的区域为非晶区，一根高分子链可以贯穿几个晶区和非晶区。未经拉伸的高分子材料，胶束取向是任意的；拉伸后，胶束朝着拉伸方向取向，如图 3-8 所示。

多年来该模型曾被广泛接受。但随着人们认识的发展，发现缨状胶束结构模

型仍然与许多实验事实不符，例如现今已能由稀薄溶液制备出结晶程度相当完整的单晶，单晶以外的非晶部分可以用溶液萃取分离；另外，如球晶的非晶部分也可以用溶剂清洗掉。这表明聚合物中的晶区和非晶区可独立存在。对这些实验事实，难以用缨状胶束结构模型来解释，所以目前已逐渐被其他模型所代替。

2. 折迭链结构模型

制备出聚乙烯单晶后，测得单晶的厚度约为 10nm。电子衍射又证明，聚乙烯的高分子链垂直于片晶面。于是，凯勒（Keller）认为长达数 μm 的高分子链垂直排列在厚度 10nm 左右的片晶中，只能采取折迭链的形式。这种折迭链是简短紧凑的，图 3-9 是凯勒于本世纪 50 年代提出的“近邻规则折迭链结构”模型的示意图。图中 l 称为折迭周期，聚乙烯的 l 约等于 10nm。一个片晶中有许多高分子链，每一条高分子链都全部处在晶相中，并连续地折迭起来。链折迭弯曲处可能因应力大而损害晶格，所以折迭的长度（即片晶的厚度）不会太短；而长的高分子链为了减少表面能又力求折迭起来。为减少表面能与分子折迭时的斥力相互竞争，有自动调节折迭链长度的倾向。所以相等长度的规则折迭最为有利，是比较稳定的结构。

自折迭链的单晶发现之后，大量的研究工作证明晶区的折迭链结构是高分子材料的基本规律。现今，在常压下从不同浓度的溶液或熔体结晶时，得出的不是多层堆迭的折迭链片晶，就是由折迭链片晶构成的球晶。但关于分子链的折迭方式至今尚有争议，还有待进一步研究。

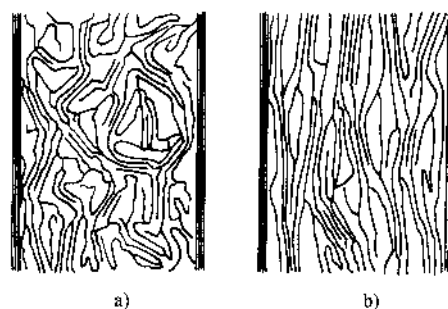


图 3-8 缨状胶束结构模型

a) 未受外力拉伸 b) 受外力拉伸

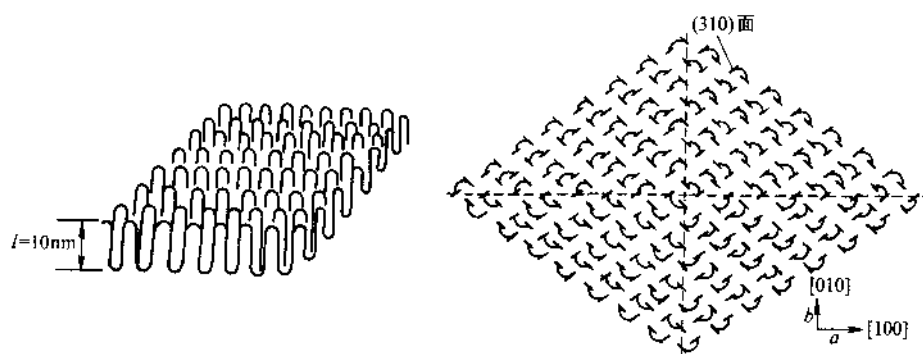


图 3-9 折迭链结构模型

随聚合物性质、结晶条件和处理方法的不同，晶区的有序结构单元或晶体的形态是不一样的，可以生成片状晶体（片晶）、球状晶体（球晶）、线状晶体（串晶）、树枝状晶体（枝晶）等，与金属的晶体形态相似。

二、非晶态聚合物的结构

非晶态结构普遍存在于聚合物的结构之中。有些聚合物就完全是非晶态，如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等均被认为具有非晶态结构，即使在结晶高聚物中也还包含有非晶区。越来越多的实验表明，非晶区结构对聚合物性能的影响是不可低估的，因此对非晶态结构的研究具有重要的理论和实际意义。但遗憾的是对于非晶态高分子材料内部结构的研究更不充分，目前大多还处在臆测的阶段。为了形象地描述非晶态结构，在实验的基础上人们曾提出过一些结构模型，归纳起来主要有以下两类。

1. 无序结构模型

弗洛里 (Flory) 等人早在 1949 年就曾提出无规线团模型。该模型表示，在非晶态聚合物本体中，分子链的构象与在溶液中的完全一样，呈无规线团状，如同一团乱麻，且线团与线团之间也是无规缠绕的。根据这个观点，可以把非晶态聚合物形象地看成是由无规则分子链相互穿插交缠在一起而形成的一块毛毯，如图 3-10a 所示。

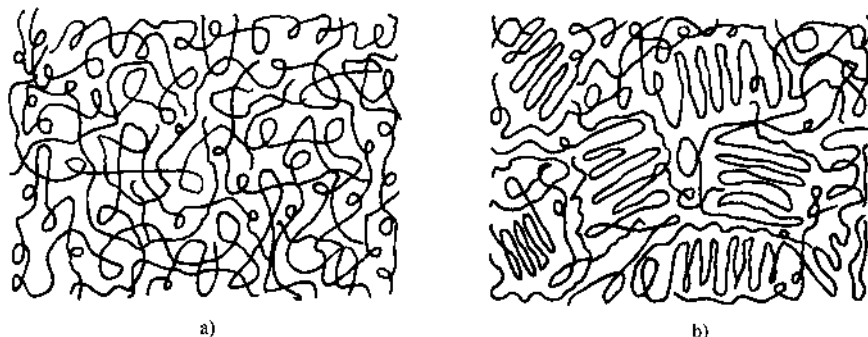


图 3-10 高分子材料的几种非晶态结构模型

a) 无规线团模型 b) 折迭链缠状胶粒模型

根据这个模型，非晶态聚合物在结构上应是均相的，性能上应是各向同性的，看来这与实际情况是符合的。支持非晶态聚合物的分子形态呈完全无序的实验事实很多，尤其是近年来中子小角散射实验表明，非晶高分子的形态是无规线团。当然该模型也存在一些问题，如对由无规线团状的非晶态如何在极短的时间内变为排列规整、三维有序的晶态的转变过程，很难用该模型予以说明。

2. 局部有序结构模型

叶叔酉 (Yeh) 于 1972 年提出了折迭链缠状胶粒模型，图 3-10b 为其示意图。

该模型表示，非晶态聚合物中存在一定程度的有序，并主要包括两部分：一是由高分子链折迭而成的粒子相；二是粒子与粒子之间的粒间相。在粒子相中，分子链互相平行排列的部分形成了有序区，尺寸约为 $2\sim 4\text{nm}$ ，当然这种排列的规整性比晶态结构要差得多；另外在有序区周围有 $1\sim 2\text{nm}$ 宽的粒界区，它由折迭链的弯曲部分、链端、缠结点和连结链所组成。在粒间相中，分子链是完全无规的，并由高分子的无规线团、低分子化合物、高分子链的末端和“连接链”等构成，宽度约为 $1\sim 5\text{nm}$ 。该模型还表示一根分子链可以穿过几个粒子相和粒间相。

对于非晶态高分子材料的内部结构一直存在两派之争。争论的焦点是非晶态结构是完全无序还是局部有序，争论主要在弗洛里的无规线团模型与叶叔首的折迭链缨状胶粒模型之间进行。因此，关于非晶态结构的研究，仍是当前高分子物理研究的一个重要课题。

鉴于各种模型都有优点，又都存在不足之处，于是霍斯曼 (Hosemann) 将上述各种模型加以综合，提出了一种折中的结构模型，称为半晶态聚合物的 Hosemann 模型，如图 3-11 所示。该模型包括了聚合物中可能存在的各种结构形态。Hosemann 模型虽是一种假想模式，但它与高度有序的折迭链片晶模型是现代高分子材料结晶学说中最有代表性的两个模型，它们对晶体性质的研究起了相当重要的作用。

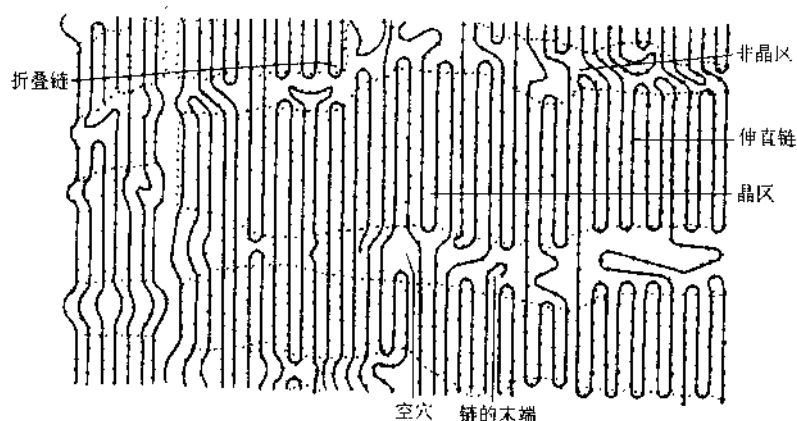


图 3-11 聚合物的 Hosemann 模型

三、聚合物的结晶度与玻璃化温度

1. 结晶度

线型、支化型和交联少的网状高分子聚合物固化时可以结晶，但由于分子链运动较困难，不可能进行完全的结晶。即使典型的结晶聚合物，如聚乙烯、聚四氟乙烯及聚偏二氯乙烯等，一般也都只有 $50\%\sim 80\%$ 的结晶度，而有相当一部分

保留着非晶态过冷液体的结构。所以晶态聚合物实际上为两相结构。根据两相结构模型理论,为了对结晶聚合物中的晶相和非晶相进行定量描述,人们提出了结晶度的概念,以其作为对结晶部分含量的度量。所谓结晶度就是结晶的程度,并用结晶部分的重量或体积占整体重量或体积的百分数表示。

$$\text{重量结晶度} \quad f_w^c = [W_c / (W_c + W_a)] \times 100\% \quad (3-3)$$

$$\text{体积结晶度} \quad f_v^c = [V_c / (V_c + V_a)] \times 100\% \quad (3-4)$$

式中, W 表示重量; V 表示体积; 下标 c 表示结晶; 下标 a 表示非晶。

由于聚合物中的晶区和非晶区没有确切的界限,因此结晶度的概念虽然得到广泛的应用,但其意义并不十分明确,且随测定方法的不同而异,因此结晶度只有相对意义。尽管如此,这一概念仍是不可少的,它在理论和实用上都有重要价值。

测定结晶度的方法很多,有 X 射线衍射法、密度法、红外光谱法、核磁共振法和量热法等。其中最常用、最简单易行的是密度法,它是根据聚合物的结晶度不同其密度亦不同的原理,依照两相结构模型并假定比体积有加和性,即结晶聚合物试样的比体积 V 等于晶区的比体积 V_c 和非晶区的比体积 V_a 的线性相加。

$$V = f_v^c V_c + (1 - f_v^c) V_a \quad (3-5)$$

$$\text{则} \quad f_v^c = (V_a - V) / (V_a - V_c) = (1/\rho_a - 1/\rho) / (1/\rho_a - 1/\rho_c) \quad (3-6)$$

若从密度的线性加和假定出发,则有

$$\rho = f_v^c \rho_c + (1 - f_v^c) \rho_a \quad (3-7)$$

$$f_v^c = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \quad (3-8)$$

式中, V 和 ρ 分别是被测聚合物试样的比体积和密度; V_a 和 ρ_a 分别是该聚合物完全不结晶时的比体积和密度; V_c 和 ρ_c 则是完全结晶时的比体积和密度。

2. 分子结构对结晶能力的影响

各类聚合物都呈现不同程度的结晶倾向,这与它们的成分和分子结构密切相关。网络结构的聚合物和弹性体都是非晶态,因为基本上无规的三维共价键合阻止了远程有序所需要的分子重排。线型聚合物的结晶能力则受分子结构等因素的影响,其规律如下。

(1) 结构简单、规整度高、对称性好的高分子容易结晶 例如,聚乙烯的高分子链具有较简单的、对称的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 结构单元;聚四氟乙烯及聚偏二氯乙烯的高分子链的部分氢原子,虽分别被氟和氯原子所取代,但结构仍是对称的,所以它们都容易形成晶体。然而晶体聚乙烯被氯化而生成氯化聚乙烯时,由于高分子链结构的对称性被打乱,以及 CHCl 基团的体积比 CH_2 大,使其结晶能力降低,所以氯化聚乙烯具有非晶态结构。与此相反,非晶态聚醋酸乙烯水解后得到的聚乙烯醇是晶态的,因为 CHOH 基团与 CH_2 基团的大小相近。

(2) 等规聚合物结晶能力强 一般来说,高分子主链上的侧基较小时容易结

晶, 具有较大侧基的聚合物不易结晶。例如, 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等通常都是非晶态聚合物, 因为它们的高分子链上有较大的侧基。但是, 近年来通过定向聚合的方法合成了聚丙烯等聚合物, 它们虽有较大的侧基, 但只要这些侧基在空间的排布是规整的, 如具有全同立构或间同立构时, 也能形成晶态聚合物。

(3) 缩聚物都能结晶 一般缩聚物 (如聚酰胺或聚酯等) 的高分子主链上不存在不对称碳原子, 因此主链结构总是比较规整的; 另外, 高分子主链上往往具有极性基团, 使分子间有较大的作用力, 甚至产生氢键。这些都有利于结晶和晶体的稳定。所以聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯等, 都是很好的晶态聚合物。

(4) 高分子链的支化不利于结晶 高分子链的支化会破坏分子的规整排列, 降低聚合物的结晶度。如线型结构的低压聚乙烯的结晶度可达 95%, 而支链结构的高压聚乙烯的结晶度只有 60%~70%。所以分子链支化严重的聚合物比非支化的聚合物更倾向于非晶态。

上述高分子结构因素只表明聚合物的结晶能力, 而聚合物实际获得的结晶度还取决于具体的结晶条件。影响结晶的因素主要是结晶温度 (或过冷度)、冷却速度、杂质和应力状态等, 它们的影响规律也大体和对金属的影响相似。

3. 玻璃化温度 T_g

当一块玻璃冷却到熔点温度以下时, 在某一温度范围内它仍是塑性的, 但冷却到某个温度时, 发生玻璃硬化, 该温度称之为玻璃化温度 (T_g)。无定形热塑性材料在冷却过程中可遇到同样的现象, 如图 3-12 所示。图中比体积 (每克的体积) 是随温度而变的。温度比平衡熔点 (T_m) 高得多时 (范围 A), 聚合物是相当粘的液体。温度降低 (范围 B), 液体变得更粘。如果聚合物本质上是非晶态的 (即无规立构或无规共聚物), 那么不会结晶 (沿 ABC), 并且液体结构会保留下来, 而成为柔韧的、橡胶态的过冷液体 (范围 C)。对于其他长链聚合物, 当急速冷却时, 也会发生这类行为。而高度倾向于结晶的聚合物 (如线型聚乙烯) 则随途径 ABG 变化, 并且结晶时伴随着非常

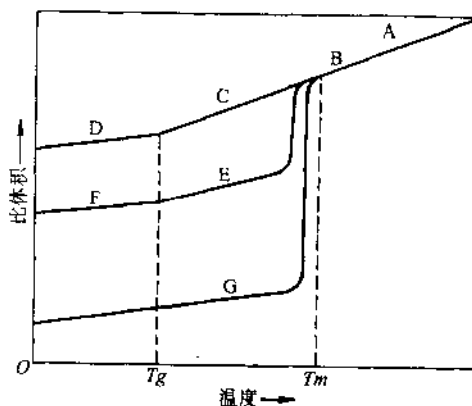


图 3-12 有结晶倾向的聚合物由熔点
冷却时比体积与温度的关系
A—液态 B—液态 (有某些弹性反应)
C—过冷液体 (橡胶态) D—玻璃态
E—微晶在过冷液体的基体中
F—微晶在玻璃基体中
G—完全晶态

急剧的体积缩小,这是因为分子在远程有序的微晶中的堆积要比液体中更为紧密。晶态聚合物的柔软程度不如非晶态聚合物。由于在整块聚合物中决不会是完全的远程有序,所以即使在G区域也还存在一些非晶态材料。在完全非晶态聚合物与高度晶态聚合物之间的中间情况(例如途径ABE),结晶的材料较少,体积的减小也没有那样急剧。

若冷却到玻璃化温度 T_g ,非晶态部分的粘度会增加到这样的程度,以致使它们变成玻璃状,并且很脆。完全是非晶态的聚合物全部变成玻璃态(区域D),而部分晶态的聚合物则是玻璃基体中包含着微晶(区域F)。冷却的结果可以通过加热而反转,因为在状态变化时,分子的基本结构并没有随之发生本质的变化。实验发现, T_g 与 T_m 有一定的关系,一般聚合物材料的 $T_g/T_m=0.5\sim 0.75$ 。对结构对称的聚合物(如聚乙烯), $T_g/T_m=0.5$;对结构不对称的聚合物(如PET), $T_g/T_m=0.75$ 。

例题 设有明显结晶度的聚乙烯,其密度为 $0.90\text{mg}/\text{m}^3$ 。工业级的低密度聚乙烯(LDPE)的密度为 $0.92\text{mg}/\text{m}^3$,而高密度聚乙烯(HDPE)的密度为 $0.96\text{mg}/\text{m}^3$ 。试估计每种情况下的体积结晶度(已知聚乙烯完全结晶时的密度为 $1.01\text{mg}/\text{m}^3$)。

解: 如将聚乙烯有明显结晶度时的密度近似看成完全不结晶时的密度,则有

$$f_{\text{LDPE}}^V = (\rho - \rho_s) / (\rho_c - \rho_s) = (0.92 - 0.90) / (1.01 - 0.90) = 0.18$$

$$f_{\text{HDPE}}^V = (\rho - \rho_s) / (\rho_c - \rho_s) = (0.96 - 0.90) / (1.01 - 0.90) = 0.55$$

第四节 高分子材料的性能与结构

一、高分子材料的主要性能特点

高分子材料的结合键与金属、陶瓷相比,有其自身的特点。高分子链上是共价结合,而高分子链之间则为范德瓦尔斯键或氢键,后者的结合键强度要比金属键或共价键低两个数量级。这种结合键上的特点造成了高分子材料在性能上有许多明显不同于陶瓷或金属之处。

首先,高分子材料的弹性模量和强度都较低,即使是工程塑料也不能用于受力较大的结构零件。而且高分子材料的力学性能对温度与时间的变化十分敏感,在室温下就有明显的蠕变和应力松弛现象(见第八章)。

其次,高分子材料从液态凝固后多数呈非晶态,只有少数结构简单、对称性高的分子结构可以得到晶体,但也不能达到100%的结晶。这是因为高分子长链结构很难在较大的范围内实现完全有序的规则排列。因此,高分子材料中便有一个表征其材料特性的所谓玻璃化温度 T_g ,在 $0.75T_g$ 以下材料呈完全脆性的;在 $0.75T_g\sim 1T_g$ 之间材料是刚硬的,只能发生弹性变形;而当加热至 T_g 以上温度

时,先后发生皮革状、橡胶状的粘弹性变形;温度再增高则发生粘性流动,材料可在此温度范围内 ($1.3\sim 1.5T_g$) 加工成型。

另外,高分子材料的主要弱点是容易老化,即在长期使用或存放过程中,由于受各种因素的作用,其性能随时间的延长而不断恶化,逐渐丧失使用价值的过程。其主要表现是:对于橡胶是变脆、龟裂、变软和发粘;对于塑料是退色、失去光泽和开裂。老化的原因主要是分子链的结构发生了降解或交联。降解是高分子发生断链或裂解的过程。其结果大分子链破断为许多小分子链,使相对分子质量降低,甚至分解成单体。因而使强度、弹性、熔点、粘度等降低。交联是分子链之间生成化学键形成网状结构,从而使性能变硬、变脆。影响老化的内在因素主要是化学结构、分子链结构和聚集态结构中的各种弱点。外在因素有热、光、辐射、应力等物理因素;氧和臭氧、水、酸、碱等化学因素;微生物、昆虫等生物因素。

但是,高分子材料也有许多金属或陶瓷材料所不具备的优点:如原料丰富,成本低廉,它们大多可以从石油、天然气或煤中提取;密度很小,多数在 ($0.95\sim 1.4$) g/cm^3 ,这对减轻质量、节约能源有重要意义;化学稳定性好,一般对酸、碱和有机溶剂均有良好的抗腐蚀性能;有良好的电绝缘性能,这对电器、电机和电子工业是很重要的;有优良的耐磨、减摩和自润滑性能,并能吸振和减小噪声,这对一些机械中的轴承和齿轮是十分有利的,常用它们来代替金属;另外,还有优良的光学性能,如有机玻璃和无机玻璃比较,对普通光的透过率达 92% (普通玻璃为 82%),对紫外线的透过率达 73.5% (普通玻璃为 0.6%)。因此,高分子材料近年来发展迅速。据统计,其产量大约每年以 10% 的速率递增。

二、高分子材料的性能与结构的关系

通常将高分子材料分为热塑性塑料、热固性塑料和橡胶三种类型,见表 3-1。如前所述,这三类材料的分子链结构是不同的:热塑性塑料是线型链状结构;橡胶是在线型链状结构中形成了少量的交联;热固性塑料则为体型结构。可以说,这三种材料的不同特性实质上是由于分子链交联的程度、交联的强弱不同所造成的。现在我们来看看这三种材料的基本特性与其结构的关系。

对热塑性塑料,当加热到 T_g 以上温度时,分子链间的二次键(范德瓦耳斯键和氢键)遭到破坏,当受力时许多呈卷曲状的高分子链段可以互相滑动,链段上每个 C—C 单键在保持键角 ($109^\circ 28'$) 不变的情况下可以自由旋转。试想一个高分子链上有许多单键,每个单键都能内旋转,这样高分子链在空间的形态就可以变化无穷,产生不同的构象。且温度越高,分子的热运动越剧烈,分子链的构象越多,柔顺性就越大。因此,在 T_g 温度以上,随着温度的增高可以先后发生皮革状和橡胶状的粘弹性变形。受力时分子链由卷曲状可以变为伸直状,当去除外力后又可弹性恢复,重新变成卷曲形态。橡胶要求有很大的弹性变形量(达 50%),而

且去除外力时要能立即恢复。一般具有线型链状结构的热塑性塑料,虽然在 T_g 温度以上也可以表现出一定程度的橡胶弹性,但总伴随有粘性流动,当力的作用时间稍长,就有永久变形产生,所以不能作为橡胶使用。

表 3-1 基本的高分子材料

类别	聚合物 (英文缩写)	成分	用途
热塑性塑料	聚乙烯 (PE)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ 部分晶体化	管子,膜,瓶子,杯子,包装,电气绝缘
	聚丙烯 (PP)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 部分晶体化	和 PE 用途相同,更耐日晒,更轻,刚度更好
	聚四氟乙烯 (PTFE)	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right]_n$ 部分晶体化	泰氟隆(塑料王),摩擦系数极低,用作轴承、密封垫、不粘底的炒锅
	聚苯乙烯 (PS)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ 无定形	廉价,用丁二烯氯化后制造耐冲击的聚苯乙烯,用 CO_2 发泡后制造包装材料
	聚氯乙烯 (PVC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$ 无定形	如窗架等建筑用材,唱片,塑化后制造人造革、衣服、袜子
	有机玻璃 (PMMA)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$ 无定形	透明板和模子,飞机窗玻璃、汽车挡风玻璃
热固性塑料	尼龙 66	$(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}-)_n$ 拉拔后部分结晶化	纺织品,绳子,轴承
	环氧	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 无定形	粘结剂,玻璃纤维复合材料基体
	聚酯	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \qquad \text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$ 无定形	与环氧用途相似,比环氧便宜,可制作薄型制品
	苯酚-甲醛	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ 无定形	电木,性较脆

(续)

类别	聚合物 (英文缩写)	成分	用途
弹性体	聚异戊二烯	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ \qquad \quad \\ -\text{C} \quad \text{C} = \text{C} - \text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 无定形	天然橡胶
	聚丁二烯 (丁苯橡胶)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ \qquad \quad \\ -\text{C} \quad \text{C} = \text{C} - \text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ 无定形	合成橡胶 汽车轮胎
	聚氯丁烯 (氯丁橡胶)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ \qquad \quad \\ -\text{C} \quad \text{C} = \text{C} - \text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$ 无定形	用于制造耐油的橡胶密封圈

对橡胶,在结构上的要求是:①要有很大的相对分子质量,分子链段很长,因而有最大的柔性,其玻璃化温度应比室温低得多。天然橡胶有最大的相对分子质量,其 T_g 为 -73°C ;聚氯乙烯的 T_g 为 $+87^\circ\text{C}$;聚苯乙烯的 T_g 为 $+100^\circ\text{C}$ 。因此,后两种聚合物在室温下就变得硬脆而失去弹性了;②在使用条件下不结晶或结晶度很小。聚乙烯虽然 T_g 温度也很低,但很容易结晶,高密度聚乙烯的结晶度可达80%,形成晶体后弹性模量高,弹性变形小,而且卸载后不易弹性恢复;③对纯线型结构的柔性链,受力时分子链间要能相对滑动,变形小时可以弹性恢复;变形大时分子链间如果没有一个较大的弹性恢复力存在,只会造成永久变形。所以即使像天然橡胶这样理想的线型链,也必须进行硫化处理,产生少量的交联,大约在碳的主链上几百个碳原子中应有一个碳原子和硫原子共价结合,碳-硫的共价结合犹如一根根小弹簧,从而保证了橡胶在经受很大的变形量时也能弹性恢复。但如加硫量过多,产生的交联作用太强,橡胶也会变得硬脆而失去弹性。当你观察如袖珍梳子这类硬橡胶制品时,你就会想象到加入较多硫对橡胶性能的影响。

这样,我们也就很容易理解热固性塑料的基本特性了。热固性塑料是将本是低相对分子质量的粘稠液体和固化剂混合,在一定温度和压力下发生聚合反应,在成型时产生强烈的交联,形成三维网状结构。由于整个聚合物实际上就是一个由化学键固结起来的不规则网状大分子,所以非常稳定,从而使其具有较好的耐热性、刚性和化学稳定性;但弹性低、脆性大,因而不能进行塑性加工,成型加工只能在网状结构形成以前进行。另外,由于网状结构一旦形成后便不能再改变,所以材料不能像热塑性塑料那样可循环使用。

三、改变高分子材料性能的途径

从上面的讨论可以看出，只有热塑性塑料能最大程度地改变材料的结构与性能。现在我们来分析改变热塑性塑料性能（主要限于力学性能）的主要途径。

1. 改变结晶度

如前所述，分子链结构简单、对称性好、侧基的原子或原子团小的高分子有利于结晶。因此，聚乙烯、聚四氟乙烯容易结晶；而聚氯乙烯、聚苯乙烯等，由于侧基体积大、对称性差，故不易结晶。另一方面，如聚酰胺（尼龙）虽然结构并不简单，也没有明显的对称性，但分子间由于有氢键作用力，因而也有利于结晶。一般来说，随着结晶度的增加，高分子材料的强度、弹性模量、密度和尺寸稳定性都有所提高，而塑性、吸湿性则降低。低密度聚乙烯由于线型链上有分支结构，其结晶度只能达 $\approx 50\%$ ；高密度聚乙烯的结晶度约为 80% 。两者的屈服强度相差近1倍。对尼龙-66，其屈服强度和结晶度的关系如图3-13所示。

2. 改变侧基的性质

侧基的性质不同对性能会产生不同的影响。观察由聚乙烯变为聚丙烯，进而演变为聚苯乙烯时，侧链上的氢原子逐步被 CH_3 和 C_6H_5 原子团所取代。当原子团尺寸增大，尤其是产生苯环结构时，使得单键旋转困难，在空间不易改变构象，所以由柔性链变为刚性链，材料的强度、弹性模量都有很大的提高，而塑性也相应地大幅度降低。例如，高密度聚乙烯的弹性模量为 $9384\sim 23,460\text{MPa}$ ，伸长率为 $100\%\sim 600\%$ ；而聚苯乙烯的弹性模量则为 $62,560\sim 78,200\text{MPa}$ ，伸长率只有 $1.5\%\sim 2\%$ 。

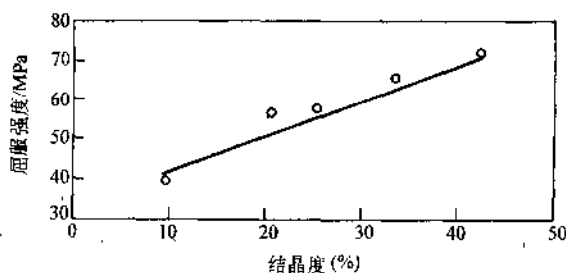


图 3-13 尼龙-66 的屈服强度与结晶度的关系

聚氯乙烯又是另一种情况。当聚乙烯的侧基氢原子被氯原子取代形成聚氯乙烯时，碳-氯共价键呈现极性，电子云移向氯原子，使氯原子部分带负电荷，碳原子部分带正电荷，从而产生了较大的偶极矩，也会使柔性链变成刚性链，抗拉强度由 $17.25\sim 34.5\text{MPa}$ （聚乙烯）提高到 $41.4\sim 75.9\text{MPa}$ ，而玻璃化温度 T_g 却由 -75°C 升高到了 $+87^\circ\text{C}$ （表3-2）。

表 3-2 侧基的极性与链的柔顺性

聚合物	侧基	偶极矩	链的柔性	$T_g/^\circ\text{C}$
聚乙烯		0	柔性链	-75
聚丙烯	CH_3	0.40×10^{-18}	柔性链	-20
聚丙烯酸甲酯	COOCH_3	1.76×10^{-18}	较柔顺	15
聚氯乙烯	Cl	2.05×10^{-18}	刚性链	87
聚丙烯腈	CN	4.00×10^{-18}	刚性链	104

3. 改变主链的结构

聚烯烃类的高分子其主链上全部是 $\text{C}-\text{C}$ 键，如果像聚甲醛那样在主链结构中引入 $\text{C}-\text{O}$ 键，氧原子会增强分子链间的永久偶极键合，使其刚性增大，同聚乙烯相比较，抗拉强度由 17.25~34.5MPa 提高到 62.1~69MPa；或者像聚酰胺（尼龙）那样在主链结构中引入 $\text{C}-\text{N}$ 键，酰胺基团是一个极性基团，这个基团上的氢能与另一个链段上的羰基（ $=\text{CO}$ ）结合形成较强的氢键，因此尼龙较易结晶，也有比较高的强度（62.1~82.8MPa）。

4. 共聚

共聚是由两种或两种以上的单体参加聚合而形成聚合物的反应。它是高分子材料的一个主要“合金化”方式，也是改善高分子材料性能的一个更加重要的手段。与前面介绍的几种途径相比，其突出特点是它能充分发挥各种单体的优势，做到互相取长补短。共聚所形成的结构与合金相似，可以形成单相结构，也可以形成两相结构。

最著名的共聚物是 ABS，它是由丙烯腈（A）、丁二烯（B）和苯乙烯（S）三者共聚合成的三元“合金”。苯乙烯与丙烯腈形成的线型结构共聚物叫做 SAN 塑料，作为材料的基体；苯乙烯与丁二烯形成的线型结构共聚物叫做 BS 橡胶，呈颗粒状分布于 SAN 基体之中，如图 3-14 所示。ABS 是在聚苯乙烯改性的基础上发展起来的。聚苯乙烯的缺点是脆性大和耐热性差，当形成 ABS 共聚物之后，聚苯乙烯的良好性能（坚硬、透明、良好的电性能和加工成型性能）得到保持；丙烯腈可提高塑料的硬度、耐热性和耐蚀性；丁二烯可提高弹性和韧度。由图 3-14 可以看出，当基体中出现裂纹时，裂纹的扩展会受到周围 BS 颗粒的阻止，裂尖的畸变能被高弹性的 BS 颗粒吸收，使应力得以松弛。所以，ABS 将三者的优点集于一体，使其具有“硬、韧、刚”的混合特性。可用于制造齿轮、轴承、管道、接头、电器、计算机和电话机外壳、仪表表盘、冰箱衬里和小轿车的车身等。ABS

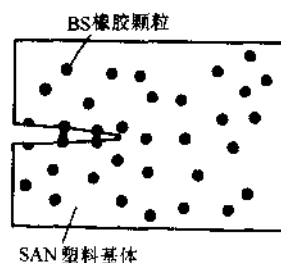


图 3-14 ABS 共聚物的结构

是一种原料易得、价格便宜、综合性能良好的工程塑料。

类似这种共聚的还有丁（二烯）苯（乙烯）橡胶等。

5. 拉拔强化

和金属材料冷拉可以造成强烈的加工硬化相似，一些高分子材料在 T_g 温度附近冷拉，也可以使其强度和弹性模量大幅度提高。图 3-15 是尼龙冷拉时的应力-应变曲线。由熔融纺丝制成的尼龙，在通过挤压模极细的喷嘴时，被很快冷却形成非晶状态后进行拉拔。开始拉拔时只是缠结的分子链沿拉拔方向逐渐伸直；当拉拔比（以 l/l_0 计量）继续增加时，分子链便沿受力方向定向排列了，这和金属的变形织构相似。可以想象，分子链的主干上是强的共价键，定向排列的分子链数目越多，表现出的共价键力就越强，因而沿受力方向排列时的分子链强度和弹性模量也就越高，当然这时也会表现出强烈的各向异性。在尼龙的拉拔比为 4 时，其强度比拉拔前可增加 8 倍之多。

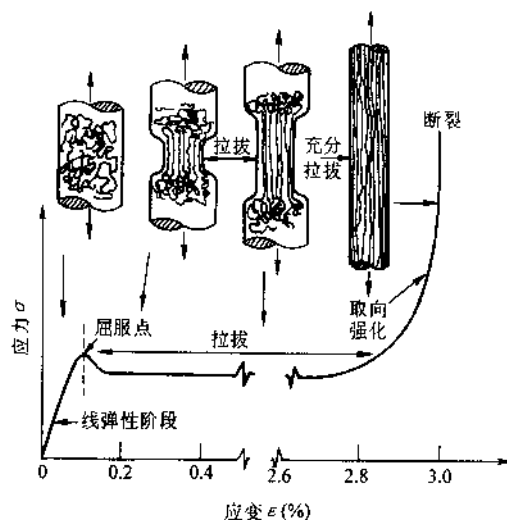


图 3-15 尼龙拉拔时的应力-应变曲线

高分子材料有两种结合键类型的分子链，如果用复合材料的理论（见第十章），拉拔后的弹性模量可以进行如下估算。首先，列出应变式为

$$\epsilon = f\sigma/E_1 + (1-f)\sigma/E_2 = \sigma[f/E_1 + (1-f)/E_2] \quad (3-9)$$

即在给定应力 σ 作用下产生的应变由两部分承担：一部分是由共价键（弹性模量为 E_1 ）作用的体积分数 f ；另一部分是由范德瓦耳斯键和氢键（弹性模量为 E_2 ）作用的体积分数 $(1-f)$ 。因此，整个材料的弹性模量为

$$E = \sigma/\epsilon = [f/E_1 + (1-f)/E_2]^{-1} \quad (3-10)$$

当材料中全为共价键结合时， $E_1 = 10^3 \text{ GPa}$ ；当全为范德瓦耳斯键和氢键结合时， $E_2 = 1 \text{ GPa}$ 。将 E_1 和 E_2 代入式（3-10）得：

$$E = [f/10^4 + (1-f)/1] \times 10^4 \text{ (GPa)} \quad (3-11)$$

当进行强烈拉拔时，尼龙的 f 可达 98%，此时由式 (3-11) 计算得到的弹性模量为 100GPa，这一数值竟和铝的差不多。由于这种强化完全是由分子链的定向排列造成的，所以又叫做取向强化。

除尼龙外，聚氯乙烯、有机玻璃等都常用拉拔强化的方法来改善其性能。

小 结

高分子材料的主要组分是有机高分子化合物。而高分子化合物则是由一种或多种单体通过聚合反应形成的相对分子质量很大的化合物。由于高分子化合物的相对分子质量存在多分散性，故通常用以数量或质量为基础的平均相对分子质量来表示。由小的单体分子合成高分子化合物的主要聚合反应有两种：加聚和缩聚。加聚反应包括引发、生长和终止三个阶段，反应的一端和引发剂的自由基结合，而在另一端的单体分子以链节的形式一个个地加合而形成链，这是一种连锁反应，反应时不形成副产品。缩聚反应不需引发剂，链的两端都是活性的，先形成许多小的链段，然后再由小链段组合成长链，这是一种多级聚合反应，反应时有副产品形成。

高分子材料的结构主要包括两个微观层次：一是高分子链的结构；二是高分子的聚集态结构。高分子链是由大量结构相同的链节重复连接构成的，链的长短用聚合度或相对分子质量表示。根据链节中化学组成的不同，可有碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子。链节在分子链中的连接方式和顺序是变化的，一种单体加成时可有头-尾连接、头-头连接和尾-尾连接等不同的顺序；两种或两种以上的单体共聚时，可有无规共聚、交替共聚、嵌段共聚和接枝共聚等不同的方式。根据分子链中侧基所处位置的不同，分子链可有全同立构、间同立构和无规立构等不同的空间构型。高分子链有线型、支化、交联和体型等多种不同的形态。由于单键的内旋转而使高分子的形态瞬息万变，链的构象变化频繁，从而导致了高分子链的柔顺性。影响柔顺性的结构因素主要是主链结构和侧基性质。

固态聚合物的结构有晶态和非晶态两种。描述晶态结构的模型主要有缨状胶束结构模型和折迭链结构模型；描述非晶态结构的模型主要有无序结构模型和局部有序结构模型。实际的结晶聚合物都是由晶相和非晶相组成的两相结构，可用聚合物的 Hosemann 模型加以描述。聚合物中的结晶含量主要受分子结构和结晶条件的影响，并用结晶度来度量。

高分子材料主要分为热塑性塑料、热固性塑料和橡胶三大类。各自的特性主要决定于其内部结构。热塑性塑料由于具有线型结构，因而具有较好的弹性和塑性、易于加工成型和可反复使用等特性；橡胶由于在线型分子链间形成了少量交

联,因而具有高的弹性;热固性塑料由于在成型时线型分子链间产生严重交联而形成了三维网状结构,因而具有较高的硬度和弹性模量,但弹性低、脆性大,材料不能进行塑性加工和反复使用。在三类高分子材料中,只有热塑性塑料能最大程度地改变其结构和性能,主要途径是改变结晶度、侧基的性质和主链的结构,以及共聚和拉拔等。

习 题

1. 何谓单体、聚合物和链节?它们相互之间有什么关系?请写出以下高分子链节的结构式:①聚乙烯;②聚氯乙烯;③聚丙烯;④聚苯乙烯;⑤聚四氟乙烯。
2. 加聚反应和缩聚反应有何不同?
3. 说明官能度与聚合物结构形态的关系。要由线型聚合物得到网状聚合物,单体必须具有什么特征?
4. 聚合物的分子结构对主链的柔顺性有什么影响?
5. 在热塑性塑料中结晶度如何影响密度和强度,请解释之。
6. 为什么聚乙烯容易结晶,而聚氯乙烯则难以结晶?为什么在热塑性塑料中完全结晶不大可能?
7. 说明交联的作用,它如何改变聚合物的结构和性能?
8. 热固性塑料和热塑性塑料的碎片能重复使用吗?为什么?
9. 根据结构和特性对线型聚合物、网状聚合物和弹性体加以区分。
10. 提高高分子材料强度的途径有哪些?
11. 高弹性有哪些特征?在什么条件下聚合物能充分表现出高弹性?
12. 什么是 ABS 塑料?它有什么用途?它的冲击性能为何能得到改善?
13. 每克聚氯乙烯有 10^{20} 个分子。问:①平均分子大小为多少?②聚合度为多少?
14. 三元共聚物 ABS,其三组分的质量分数相等。问每种组分的链节分数各为多少?
15. 已知聚氯乙烯的平均相对分子质量是 27,500,问其平均聚合度是多少?
16. 设有一聚合物样品,由 10mol 相对分子质量为 10^4 、40mol 相对分子质量为 2×10^3 和 50mol 相对分子质量为 10^5 的三种大分子组成。试求其数均相对分子质量和重均相对分子质量。
17. 为使 10% 的链节交联,100g 的氯丁二烯中应加多少硫?(假定所有的硫都被利用了)。
18. 如制品中含 18.5% 的硫(质量分数),问有多少分数的丁二烯(C_4H_6)发生交联?(假定所有的硫都用子交联,且每一结构单元中只有一个硫)。
19. 解释下表中每个编号的聚合物为什么具有所示的结晶度?

编号	聚 合 物	结晶度 (%)	编号	聚 合 物	结晶度 (%)
1	线型聚乙烯	90	3	线型聚乙烯和全同立构聚丙烯的不规则共聚物	0
	支化聚乙烯	40			
2	全同立构聚丙烯	90			
	无规聚丙烯	0			

参 考 文 献

- 1 郑明新. 工程材料 (第二版). 北京: 清华大学出版社, 1991
- 2 石德珂, 沈莲. 材料科学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1995
- 3 吴云书. 材料科学与工程基础. 北京: 机械工业出版社, 1990
- 4 张云兰, 刘建华. 非金属工程材料. 北京: 轻工业出版社, 1987
- 5 徐祖耀. 材料科学导论. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- 6 曾汉民. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 7 师昌绪. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 8 李见. 新型材料导论. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- 9 夏炎. 高分子科学简明教程. 北京: 中国科学技术出版社, 1987
- 10 李良训. 高分子物理学. 北京: 烯烃加工出版社, 1990
- 11 Ashby, M. F. Jones D. R. H. Engineering Materials, vol2. Oxford: Pergamon, 1986
- 12 Smith, W. F. Principles of Material science and Engineering. McGraw-Hill book company, 1986

第四章 晶体缺陷

在第二章中介绍晶体结构时，为了说明晶体的周期性和方向性，把晶体处理成完全理想状态，实际上晶体中存在着偏离理想的结构，晶体缺陷就是指实际晶体中与理想的点阵结构发生偏差的区域。这些区域的存在并不影响晶体结构的基本特性，仅是晶体中少数原子的排列特征发生了改变。相对于晶体结构的周期性和方向性而言，晶体缺陷显得十分活跃，它的状态容易受外界条件影响（如温度、载荷、辐照等）而变化，它们的数量及分布对材料的行为起着十分重要的作用。

根据缺陷的空间的几何图像，将晶体缺陷分为三大类

(1) 点缺陷 它在三维空间各方向上尺寸都很小，亦称为零维缺陷，如空位、间隙原子和异类原子等。

(2) 线缺陷 亦称一维缺陷，在两个方向上尺寸很小，主要是位错。

(3) 面缺陷 在空间一个方向上尺寸很小，另外两个方向上尺寸较大的缺陷，如晶界、相界等。

第一节 点缺陷

一、点缺陷的类型

晶体中点缺陷的基本类型如图 4-1 所示。如果晶体中某结点上的原子空缺了，则称为空位（图 4-1a），它是晶体中最重要的点缺陷，脱位原子一般进入其他空位或者逐渐迁移至晶界或表面，这样的空位通常称为肖脱基（Schottky）空位或肖脱基缺陷。偶而，晶体中的原子有可能挤入结点的间隙，则形成另一种类型的点缺陷——间隙原子（图 4-1b），同时原来的结点位置也空缺了，产生一个空位，通常把这一对点缺陷（空位和间隙原子）称为弗兰克耳（Frenkel）缺陷。可以想象要在晶格间隙中挤入一个同样大小的本身原子是很困难的，可以在一般晶体中产生弗兰克耳缺陷的数量要比肖脱基缺陷少得多。

异类原子也可视作物体的点缺陷，因为它的原子尺寸或化学电负性与基体原子不一样，所以，它的引入必然导致周围晶格的畸变。如异类原子的尺寸很小，则可能挤入晶格间隙（图 4-1c）；若原子尺寸若与基体原子相当，则会置换晶格的某些结点（图 4-1d、e）。

上述任何一种点缺陷的存在，都破坏了原有的原子间作用力平衡，因此点缺陷周围的原子必然会离开原有的平衡位置，作相应的微量位移，这就是晶格畸变

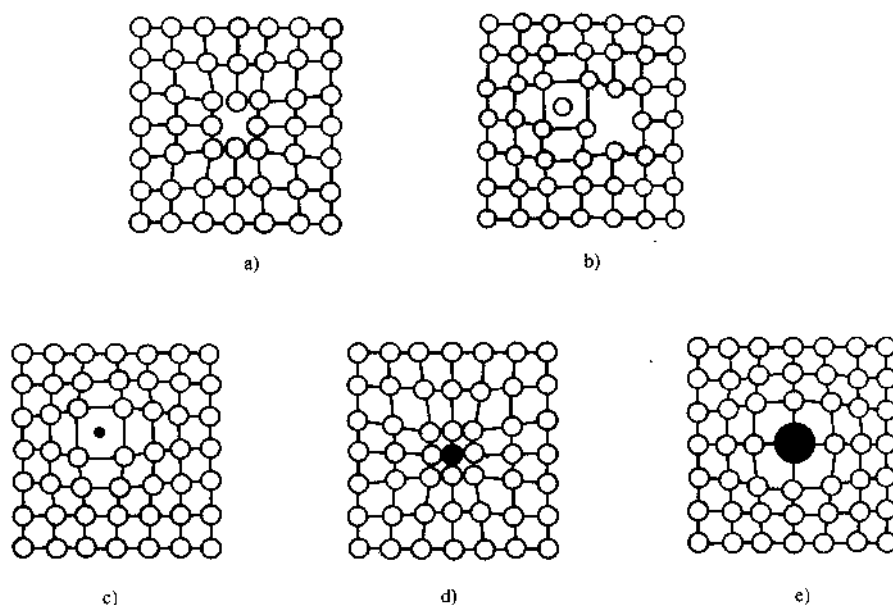


图 4-1 点缺陷的类型

或应变，它们对应着晶体内能的升高。

化合物离子晶体也会产生相应的点缺陷，但情况更复杂些，缺陷的存在不应破坏正负电荷的平衡。图 4-2 给出了离子晶体中的弗兰克耳缺陷及肖脱基缺陷，必须在晶体中同时移去一个正离子和负离子才能形成肖脱基缺陷，而弗兰克耳缺陷则是晶体中尺寸较小的离子挤入相邻的同号离子的位置（即两个离子同时占据一个结点位置），于是形成了间隙离子和空位对。上面曾提及在普通金属中形成间隙原子即弗兰克耳缺陷是很困难的，但是在离子晶体中情况就不同了。对于正负离子尺寸差异较大、结构配位数较低的离子晶体，小离子移入相邻间隙的难度并不大，所以弗兰克耳缺陷是一种常见的点缺陷；相反，那些结构配位数高，即排列比较密集的晶体，如 NaCl，肖脱基缺陷则比较重要，而弗兰克耳缺陷却较难形成。离子晶体中的点缺陷对晶体的导电性起了重要作用。

二、点缺陷的产生

1. 平衡点缺陷及其浓度

空位和间隙原子是由原子的热运动产生的。已知晶体中的原子并非静止，而是以其平衡位置为中心不停地振动，其平均动能取决于温度 $\left(\approx \frac{3}{2} kT \right)$ 。但这只是众多原子跳动能量的平均值，从微观的角度分析各个原子的动能并不相等，即使对每个原子而言，其振动能量也是瞬息万变，在任何瞬间总有一些原子的能量高到足以克服周围原子的束缚（达到激活态），从而离开原来的平衡位置而跳入相邻

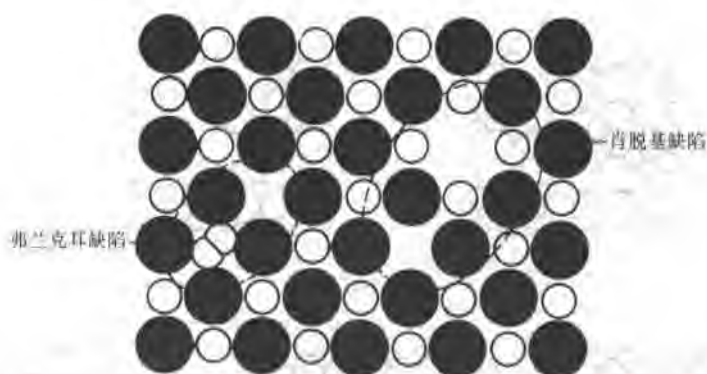


图 4-2 化合物离子晶体中两种常见的点缺陷

的空位形成肖脱基缺陷，或者挤入晶格间隙形成弗兰克耳缺陷。

晶体中存在点缺陷，是使体系的自由能升高还是降低需视具体情况。表面看来，空位的存在产生了点阵畸变使晶体的内能升高，从而应导致体系自由能升高；然而，这一看法是片面的，因为讨论自由能高低时还应考虑体系的熵变。这里可以把缺陷的形成过程处理成等温等容过程，体系中点缺陷形成后对亥姆霍兹自由能的变化 (ΔA) 可以写成

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

形成缺陷带来晶格应变，故内能 U 增加， ΔU 为正值，设一个缺陷带来的内能增加值为 u ，它的意义也相当于形成一个缺陷所需要的能量，即缺陷形成能。所以内能项增量 ΔU 应为：

$$\Delta U = nu$$

式中， n 为缺陷的数量。同时点缺陷的存在又使体系的混乱程度增大，即引起熵值增加，使自由能降低，且少量点缺陷的存在使体系的排列方式大大增加，即显著地增加熵值。熵值增加（简称熵增）随缺陷数量的变化是非线性的，如图 4-3 所示，少量点缺陷的存在使熵增快速增加，继续增加点缺陷使熵增变化逐渐变缓。 ΔU 和 ΔS 这两项相反作用的结果使自由能变化 ΔA 的走向如图 4-3 的中间曲线所示，先随晶体中缺陷数目 n 的增多，自由能逐渐降低，然后又逐渐增高，这样体系中在一定温度下存在着一个平衡的点缺陷浓度，在该浓度下，体系的自由能最低。也就是说，由热振动产生的点缺陷属于热力学平衡缺陷，晶体中存在这些缺陷时自由能是降低的；相反，如果没有这些缺陷，自由能反而升高。

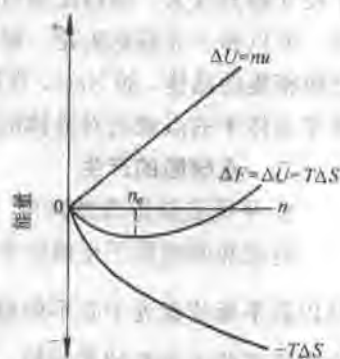


图 4-3 自由能随点缺陷数量的变化

根据图 4-3, 不难求得晶体中平衡点缺陷的浓度, 通过计算点缺陷数目对内能项及熵项的影响, 便可求得图 4-3 中 ΔA 曲线的极小值位置, 即平衡点缺陷数目 n_e 。其结果可表示为

$$\frac{n_e}{N} = C_e = A \exp \frac{-u}{kT} \quad (4-1)$$

式中, C_e 为某一种类型点缺陷的平衡浓度; N 为晶体的原子总数; A 是材料常数, 其值常取作 1; T 为体系所处的热力学温度; k 为玻尔兹曼常数, 约为 $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 或 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; u 为该类型缺陷的形成能。

式 (4-1) 与式 (1-10) 的表达形式很接近, 即影响点缺陷的浓度与化学反应速率的因素是一样的, 说明两种过程的本质是相同的, 都是由原子热运动引起的热激活过程。对于化学反应过程而言, 只有当原子 (或分子) 的能量比平均能量高出的能量足以克服反应激活能的那部分原子才能参与反应; 对于点缺陷形成而言, 只有比平均能量高出缺陷形成能的那部分原子才可能形成点缺陷。所以点缺陷的平衡浓度与化学反应速率一样, 随温度升高呈指数关系增加, 例如纯 Cu 在接近熔点 1000°C 时, 空位浓度为 10^{-4} , 而在常温下 ($\approx 20^\circ\text{C}$) 空位浓度却只有 10^{-19} 。此外, 点缺陷的形成能也以指数关系影响点缺陷的平衡浓度, 由于间隙原子的形成能要比空位高几倍, 因此间隙原子的平衡浓度比空位低很多, 仍以铜为例, 在熔点附近, 间隙原子的浓度仅为 10^{-14} , 与空位浓度 (10^{-4}) 相比, 两者的浓度比达 10^{10} , 因此在一般情况下, 晶体中自间隙原子点缺陷可忽略不计。

例题 Cu 晶体的空位形成能 u_v 为 $0.9 \text{ eV/atom}^\ominus$, 或 $1.44 \times 10^{-19} \text{ J/atom}$, 材料常数 A 取作 1, 玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 计算:

- 1) 在 500°C 下, 每立方米 Cu 中的空位数目。
- 2) 500°C 下的平衡空位浓度。

解: 首先确定 1 m^3 体积内 Cu 原子的总数 (已知 Cu 的摩尔质量 $M_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g/mol}$, 500°C 下 Cu 的密度 $\rho_{\text{Cu}} = 8.96 \times 10^6 \text{ (g/m}^3\text{)}$)

$$N = \frac{N_A \rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6}{63.54 \text{ g/mol}} = 8.49 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

- 1) 将 N 代入式 (4-1), 计算空位数目 n_v

$$\begin{aligned} n_v &= N \exp \frac{-u_v}{kT} = 8.49 \times 10^{28} \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} / \text{m}^3 \\ &= 8.49 \times 10^{28} \times e^{-13.5} / \text{m}^3 = 8.49 \times 10^{28} \times 1.37 \times 10^{-6} / \text{m}^3 \\ &= 1.2 \times 10^{23} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

- 2) 计算空位浓度

\ominus atom 原子。

$$C_v = \frac{n_v}{N} = \exp \left[-\frac{1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} \right] = e^{-13.5} = 1.4 \times 10^{-6}$$

即在 500°C 时, 每 10^6 个原子中才有 1.4 个空位

2. 过饱和点缺陷的产生

有时晶体中点缺陷的数目会明显超过平衡值, 这些点缺陷称为过饱和点缺陷。产生过饱和点缺陷的原因有高温淬火、辐照、冷加工等。

已知, 高温下的空位浓度很高, 如果从高温缓慢冷却下来, 多余的空位将在冷却过程中通过运动消失在晶体的自由表面或晶界处, 从而达到相应的平衡空位浓度。相反如从高温迅速淬火, 则可以将空位有效地保留至室温, 这些空位称为淬火空位。

在反应堆中裂变反应产生的中子及其他粒子具有极高的能量, 这些高能粒子穿过晶体时与点阵中很多原子发生碰撞, 使原子离位, 由于离位原子能量高, 能挤入晶格间隙, 从而形成间隙原子和空位对 (即弗兰克耳缺陷)。当然, 一部分空位和间隙原子可能通过热振动而彼此互毁, 但最终仍会留下很多弗兰克耳缺陷。通常晶体中弗兰克耳缺陷的平衡浓度极低, 可忽略不计, 但是经辐照后, 它却成为重要的点缺陷类型, 在严重辐照区其浓度可达 $10^3 \sim 10^4$ 。反应堆中应用的材料都是在强辐照条件下工作的, 由辐照引起的钢板脆化就是因过量的间隙原子所造成, 因此反应堆用材料应特别注意这些过饱和缺陷的影响。

金属经冷加工塑性变形时也会产生大量过饱和空位, 关于它的产生原因将在第八章中讨论。

三、点缺陷与材料行为

晶体中的点缺陷处于不断的运动状态, 当空位周围原子的热振动动能超过激活能时, 就可能脱离原来结点位置而跳跃到空位, 正是靠这一机制, 空位发生不断的迁移, 同时伴随原子的反向迁移 (图 4-4)。间隙原子也是在晶

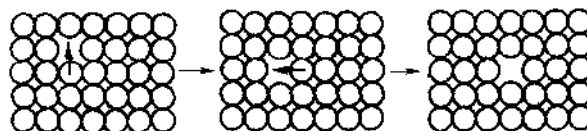


图 4-4 点缺陷 (空位) 的运动过程

格的间隙中不断运动。空位和间隙原子的运动是晶体内部原子扩散的内部原因, 原子 (或分子) 的扩散就是依靠点缺陷的运动而实现的。在常温下由点缺陷的运动而引起的扩散效应可以忽略不计, 但是在高温下, 原子热振动动能显著升高, 因此发生迁移的几率也明显提高, 再加上高温下空位浓度的增多, 因此高温下原子的扩散速度是十分可观的。材料加工工艺中不少过程都是以扩散为基础的, 例如改变表面成分的化学热处理、成分均匀化处理, 退火与正火、时效硬化处理、表面氧化及烧结等过程无一不与原子的扩散相联系, 如果晶体中没有点缺陷, 这些工艺根本无法进行。提高这些工艺的处理温度往往可以大幅度提高过程的速率, 也

正是基于点缺陷浓度及点缺陷迁移速率随温度上升呈指数上升的规律。

点缺陷还可以造成金属物理性能与力学性能的变化。最明显的是引起电阻的增加，晶体中存在点缺陷时破坏了原子排列的规律性，使电子在传导时的散射增加，从而增加了电阻。此外，空位的存在还使晶体的密度下降，体积膨胀。在材料研究中，正是利用电阻或密度的变化来测量晶体中的空位浓度或研究空位在不同条件下的变化的规律。在常温下，平衡浓度的点缺陷对材料力学性能的影响并不大，但是在高温下空位的浓度很高，空位在材料变形时的作用就不能忽略了，空位的存在及其运动是晶体高温下发生蠕变的重要原因之一。此外，晶体在室温下也可能有大量非平衡空位，如从高温快速冷却时保留的空位，或者经辐照处理后的空位，这些过量空位往往沿一些晶面聚集，形成空位片（图 4-5），或者它们与其他晶体缺陷发生交互作用，因而使材料强度有所提高，但同时也引起显著的脆性。

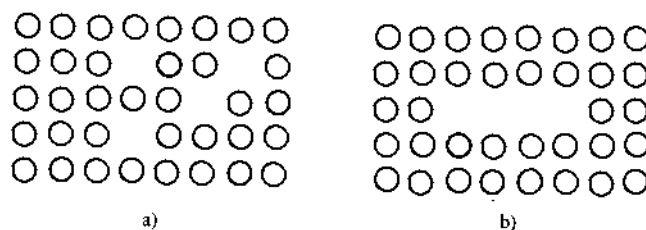


图 4-5 空位聚集为空位片

第二节 位错的基本概念

位错是晶体的线性缺陷，它不像空位和间隙原子那样容易被人接受和理解，人们是从研究晶体的塑性变形中才认识到晶体中存在着位错，位错对晶体的强度与断裂等力学性能起着决定性的作用。同时，位错对晶体的扩散与相变等过程也有一定的影响。

一、位错与塑性变形

塑性变形是晶体在外力作用下进行的永久变形。为了研究塑性变形时内部发生的变化，人们采用单晶体进行研究。将单晶体在试验机上拉伸，当发生塑性变形后，发现表面形成很多台阶，这意味着晶体的一部分沿着与轴线呈一定夹角的方向，相对于另一部分产生相对滑动（图 4-6）。各部分晶体相对滑动的结果使晶体的尺寸沿着受力方向拉长，直径变细，这样的过程称为滑移，显然它是在切应力作用下进行的，滑移是塑性变形的最基本方式。那么滑移

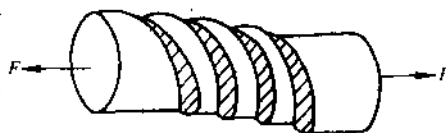


图 4-6 单晶体塑性变形时外形的变化

的微观过程又是怎样进行的呢？

根据当时人们对晶体中原子排列的理解，晶体中的原子都是规则地排列于结点上。按照这一理想晶体模型，晶体滑移时必须如图 4-7 所示，滑移面上各个原子在切应力作用下，同时克服相邻滑移面上原子的作用力前进一个原子间距，完成这一过程所需的切应力就相当于晶体的理论抗剪屈服强度 τ_m 。在第一章曾讨论过晶体的原子间作用力，指出这一作用力性质颇像弹簧的弹力，原子的结合键能与弹性模量有很好的对应关系，因此理论抗剪屈服强度应与晶体的切变模量 G 的大小有一定的关系，根据推算两者之间大致为：

$$\tau_m = \frac{G}{30}$$

已知，切变模量的数值很大，故工程上采用 GPa 作为它的单位，而实际材料的抗剪屈服强度明显低于 $\frac{G}{30}$ ，与理想晶体的屈服强度相差 2~4 个数量级。例如，Fe 的切变模量 G 约为 1×10^2 GPa，这样，理论抗剪屈服强度 τ_m 应为 3000 MPa，但是单晶体的实际抗剪屈服强度仅为 1~10 MPa。实际强度与理论强度间的巨大差异，使人们对理想晶体模型及图 4-7 的滑移方式产生怀疑，认识到晶体中原子排列绝非完全规则，滑移也不是两个原子面之间集体的相对移动，晶体内部一定存在着很多缺陷，即薄弱环节，使塑性变形过程在很低的应力下就开始进行，这种内部缺陷就是位错。位错的概念及模型很早就已提出，但由于未得到实验证实，不能为人们接受，直到 20 世纪 50 年代中期透射电子显微镜技术的发展证实了晶体中位错的存在，大家才对它确信无疑，由于位错概念的确立，使人们对塑性变形及材料强化方面的认识提到新的高度。

二、晶体中的位错模型及位错易动性

晶体中位错的基本类型分为刃型位错和螺型位错。实际上位错往往是两种类型的复合，称为混合位错。现以简单立方晶体为例介绍这些位错的模型，并解释理论强度与实际强度的差异。

1. 刃型位错

图 4-8 为晶体中最简单的位错原子模型，在这个晶体的上半部中有一多余的半原子面，它终止于晶体中部，好像插入的

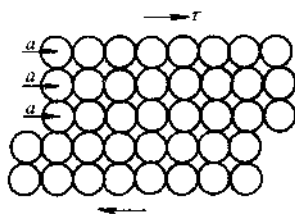


图 4-7 理想晶体的滑移模型

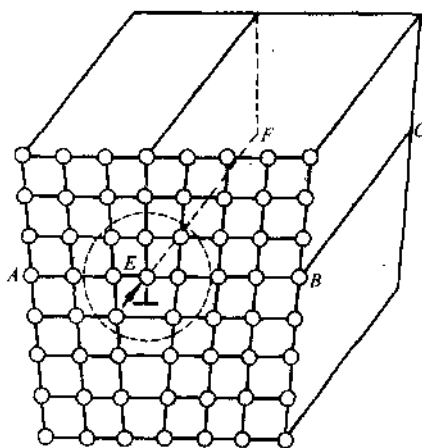


图 4-8 刃型位错原子模型

刀刃，图中的 EF 就是该原子面的边缘。显然， EF 处的原子状态与晶体的其他区域不同，其排列的对称性遭到破坏，因此这里的原子处于更高的能量状态，这列原子及其周围区域（若干个原子距离）就是晶体中的位错，由于位错在空间的一维方向上尺寸很长，故属于线性缺陷，这种类型的位错称为刃型位错。习惯上把半原子面在滑移面上方的称正刃型位错，以记号“ \perp ”表示；相反半原子面在下方的称负刃型位错，以“ \dashv ”表示之。当然这种规定都是相对的。

晶体中的刃位错是怎样引入的呢？有可能是在晶体形成过程（凝固或冷却）中，由于各种因素使原子错排，多了半个原子面，或者由于高温的大量空位在快速冷却时保留下来，并聚合成为空位片而少了半个原子面。然而引入位错更可能是由局部滑移引起的，晶体在冷却或者经受其他加工工艺时难免会受到各种外应力和内应力的作用（如两相间膨胀系数的差异或温度的不均匀都会产生内应力），高温时原子间作用力又较弱，完全有可能在局部区域内使理想晶体在某一晶面上发生滑移，于是就把一个半原子面挤入晶格中间，从而形成一个刃型位错（图 4-9）。从这一个角度来看，可以把位错定义为晶体中已滑移区与未滑移区的边界。既然如此，晶体中的位错作为滑移区的边界，就不可能突然中断于晶体内部，它们或者在表面露头（图 4-9），或者终止于晶界和相界，或者与其他位错线相交，或者自行在晶体内部形成一个封闭环（图 4-20），这是位错的一个重要特征。

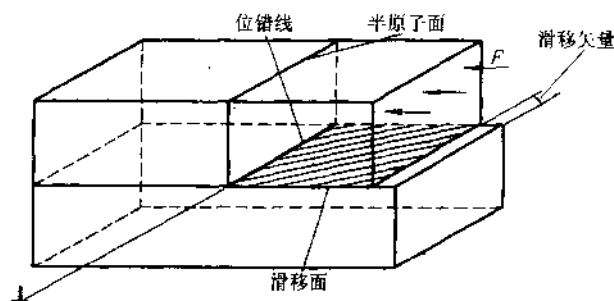


图 4-9 刃型位错的形成

2. 螺型位错

在刃型位错中，晶体发生局部滑移的方向是与位错线垂直的，如果局部滑移是沿着与位错线平行的方向移动一个原子间距（图 4-10a），那么在滑移区与未滑移区的边界（ BC ）上形成位错，其结构与刃位错不同，原子平面在位错线附近已扭曲为螺旋面，在原子面上绕着 B 转一周就推进一个原子间距，所以在位错线周围原子呈螺旋状分布（图 4-10b），故称为螺型位错。根据螺旋面前进的方向与螺旋面旋转方向的关系可分为左、右螺型位错，符合右手定则（即右手拇指代表螺旋面前进方向，其他四指代表螺旋面旋转方向）的称右旋螺型位错；符合左手定则的为左旋螺型位错。如图 4-10 中的螺位错就是右旋螺型位错；相反，如果图中

切应力产生的局部滑移发生在晶体的左侧，则形成左旋螺型位错。实际分析时没有必要去区分左旋或右旋（包括正刃或负刃），它们都是相对的，重要的是分清刃型位错和螺型位错（简称刃位错、螺位错）。

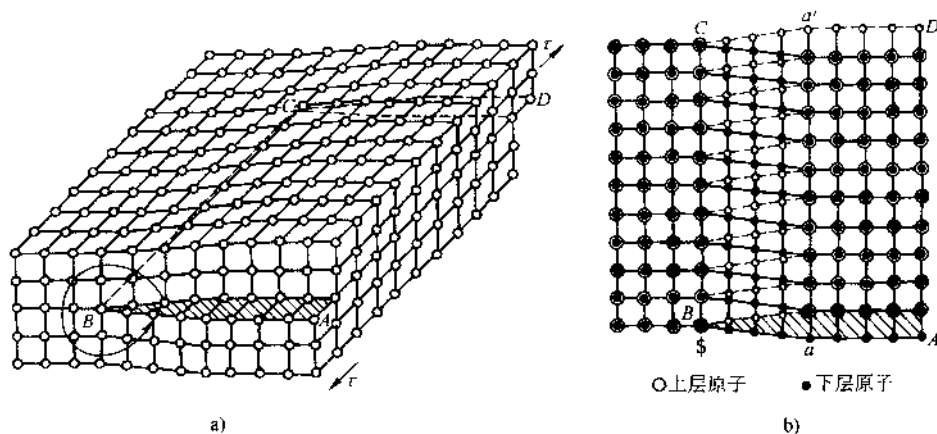


图 4-10 螺型位错

a) 晶体的局部滑移 b) 螺型位错的原子组态

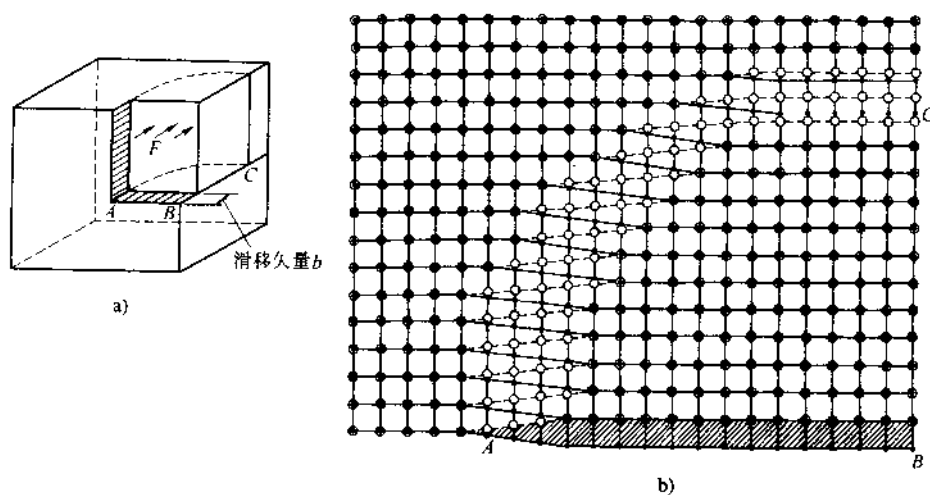


图 4-11 混合位错

a) 晶体的局部滑移 b) 混合位错的原子组态

3. 混合型位错

实际的位错常常是混合型的，介于刃型与螺型之间，如图 4-11a 所示，晶体在切应力作用下所发生的局部滑移只限于 ABC 区域内，此时滑移区与非滑移区的交界线 \widehat{AC} （即位错）的结构如图 4-11b 所示，靠近 A 点处，位错线与滑移方向平

行，为螺型位错；而在C点处，位错线与滑移方向垂直，其结构为刃型位错；在中间部分，位错线既不平行也不垂直于滑移方向，每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量。混合位错的原子组态如图4-11b所示。

4. 位错的易动性

根据位错模型不难看出，晶体中有了位错，滑移就十分容易进行。由于位错处原子能量高，它们不太稳定，因此在切应力作用下原子很容易位移，把位错推进一个原子距离。下面以刃型位错为例，说明晶体中单根位错的易动性。

图4-12a给出一个刃型位错，位错区周围原子为1、2、3、4、5，位错中心处于2处，3-4、1-5原子对各自在其两侧。当外加一切应力 τ 时（图4-12b），滑移面上、下方原子沿切应力方向发生相对位移，位错中心处原子2由于能量高，位移量更大些，使原子2与4的距离逐渐接近，而原子3与4则距离拉大。当应力增大时（图4-12c），2与4的距离进一步接近，以至结合成为原子对，这样位错中心就被推向相邻的原子位置3，即位错线沿作用力方向前进一个原子间距，在这过程中原子实际的位移距离远小于原子距离，与理想晶体的滑移模型不同。位错线就是按照这一方式逐渐前进，最终便离开了晶体，此时左侧表面形成了一个原子间距大小的台阶（图4-12d），同时在位错移动过的区域内，晶体的上部相对于下部也位移了一个原子间距。当很多位错移出晶体时，会在晶体表面产生如图4-6所示的宏观可见的台阶，使晶体发生塑性应变。显然按位错滑移的方式发生塑变要比两个相邻原子面整体相对移动容易得多，因此晶体的实际强度比理论强度低得多。

螺型位错的情况与刃型位错一样具有易动性，这里不再细述。

晶体中位错滑移及其易动性可用地毯的挪动作一比喻。可以想象，在地面上拖动整块地毯要费很大的力，但如先把地毯的一端抬起，形成一个皱折（图4-13），那么推动皱折前进是轻松的，当皱折移动至地毯的另一端时，地毯就在地面上前进了一个皱折的长度。可以把皱折比喻成位错，而皱折的移动好比位错的运

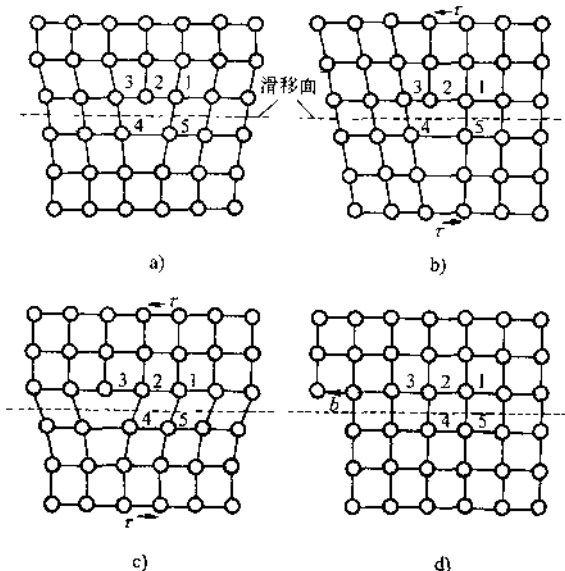


图4-12 刃型位错的滑移过程

动。拖动地毯和挪动地毯所需的力不同，就如晶体的理论强度和实际强度，两者有很大的差异。

三、柏氏矢量

上面介绍了位错的原子模型，又从原子模型出发，讨论了位错的易动性，为了便于进一步分析位错的特征，同时又避免繁琐的原子模型，有必要建立一个简单的物理参量来描述它。位错是线性的点阵畸变，因此这个物理参量应该把位错区原子的畸变特征表示出来，包括畸变发生在什么晶向以及畸变有多大，所以这个物理量应该是一个矢量，这就是柏氏（Burgers）矢量。

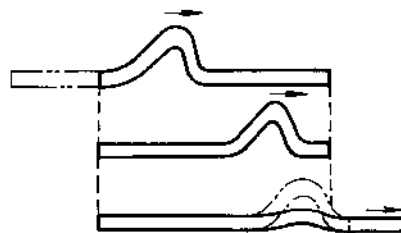
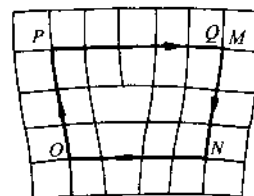


图 4-13 地毯的挪动过程
(位错滑移的比喻)

1. 确定方法

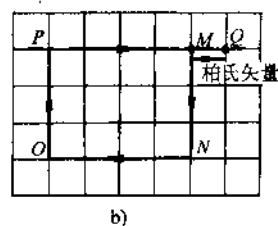
首先在位错线周围作一个一定大小的回路，称柏氏回路，显然这回路包含了位错发生的畸变。然后将这同样大小的回路置于理想晶体之中，回路当然不可能封闭，需要一个额外的矢量连接回路才能封闭，这个矢量就是该位错线的柏氏矢量，显然它反映了位错的畸变特征。

以刃型位错为例，如图 4-14a 所示，在刃位错周围的 M 点出发，沿着点阵结点经过 N 、 O 、 P 、 Q 形成封闭回路 $MNOPQ$ ，然后在理想晶体中按同样次序作同样大小的回路（图 4-14b），它的终点和起点没有重合，需再作矢量 QM 才使回路闭合，这样 QM 便是该位错的柏氏矢量 b ，所以刃型位错的柏氏矢量是与位错线垂直，并与滑移面平行。



a)

螺型位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定（图 4-15），由图可见，螺型位错的柏氏矢量是与位错线平行的。



b)

图 4-14 刃型位错
柏氏矢量的确定

a) 含位错晶体的柏氏回路

b) 理想晶体的柏氏回路

2. 柏氏矢量的意义

从本质上看，理想晶体和实际晶体柏氏回路的差异反映了位错线形成的原子畸变，这一点可从位错的原子模型中给以进一步的证明。从刃型位错的模型看（图 4-8），在与位错线垂直的晶面上可以观察到明显的原子畸变，滑移面上方挤入一排原子面，面下方则相对少了一排原子面，相反从侧视图看畸变并不明显，因此刃型位错的畸变发生在垂直于位错线方向上，并且与滑移面平行，其畸变量正好为一个原子间距。螺型位错则不同，在垂直于位错线的晶面上观察，畸变并不明显，而从侧视图来看，原子呈螺旋状分布，发生了明显的畸变，所以螺型位错的错位平

行于位错线，其错位量也是一个原子间距。由此可以归纳出柏氏矢量描述了位错线上原子的畸变特征，畸变发生在什么方向，有多大，在下一节中将证明；位错的畸变能和柏氏矢量的模的平方成正比。

从另一个角度看，位错是滑移区与未滑移区的边界，位错的畸变是由滑移面上局部滑移引起的，所以滑移区上滑移的方向和滑移量应与位错线上原子畸变特征是一致的。这样，柏氏矢量的另一个重要意义是指出了位错滑移后，晶体上、下部产生相对位移的方向和大小，即滑移矢量。对于刃型位错，滑移区的滑移方向正好垂直于位错线，滑移量为一个原子间距，而螺型位错的滑移方向则平行于位错线，滑移量也是一个原子间距，它们正好和柏氏向量 b 完全一致。柏氏矢量的这一性质为讨论塑性变形提供了方便，对于任意位错，不管其形状如何，只要知道它的柏氏向量 b ，就得知晶体滑移的方向和大小，而不必从原子尺度考虑其运动细节。

根据位错的柏氏矢量与晶体滑移之间的关系，可以推断：任何一根位错线，不论其形状如何变化，位错线上各点的 b 都相同，或者说一条位错线只有一个 b 。理解这一点并不困难，因为滑移区一侧内只有一个确定的滑移方向和滑移量，如果滑移区内出现了两个滑移方向，那么其间必然又产生一条分界线，形成另一条位错线。基于这一点，可以方便地判断出任意位错上各段位错线的性质，如图 4-16 所示，根据位错线与柏氏矢量之间的关系，凡与 b 平行的为螺型位错，与 b 垂直的则为刃型位错，两者以任意角度 φ 相交的则为混合位错，其中刃位错分量为 $b_r = b \sin \varphi$ ，而螺型位错分量为 $b_s = b \cos \varphi$ 。

3. 柏氏矢量的表示方法

柏氏矢量的表示方法与晶向指数相似，只不过晶向指数没有“大小”的概念，而柏氏矢量必须在晶向指数的基础上把矢量的模也表示出来，因此要同时标出该矢量在各个晶轴上的分量。例如图 4-17 中的 $O'b$ ，其晶向指数为 $[110]$ ，柏氏矢量 $b_1 = 1a + 1b + 0c$ ，对于立方晶体 $a = b = c$ ，故可简单写为：

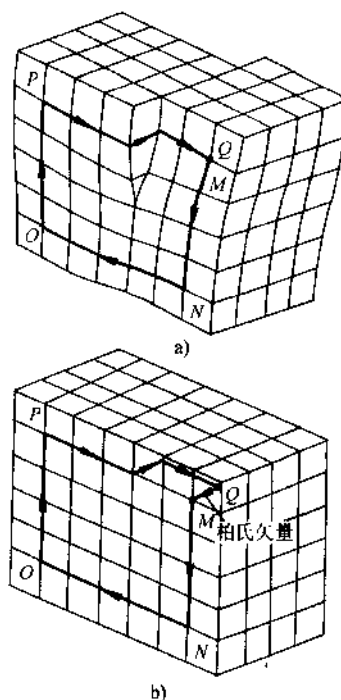


图 4-15 螺型位错柏氏矢量的确定

- a) 实际晶体的柏氏回路
b) 理想晶体的柏氏回路

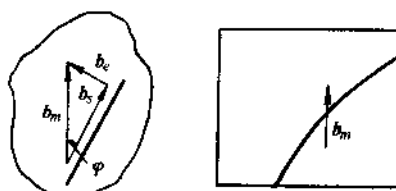


图 4-16 混合位错的柏氏矢量

$b = a[110]$ 。图中的矢量 $0a$ ，其晶向指数也是 $[110]$ ，但柏氏矢量就不同了 $b_2 = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + 0c$ ，可写为 $b = \frac{a}{2}[110]$ 。所以柏氏矢量的一般表达式应为：

$$\frac{a}{n}[uvw]$$

其模则为

$$|b| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \quad (4-2)$$

四、位错的运动

位错在晶体中运动有两种方式：滑移和攀移，其中滑移最为重要。现分别介绍如下：

1. 位错的滑移

位错的滑移是在切应力作用下进行的，只有当

滑移面上的切应力分量达到一定值后位错才能滑移。图 4-18a、b 分别描述了刃、螺型两类位错滑移时切应力方向、位错运动方向以及位错通过后引起的晶体滑移方向之间的关系，对比刃、螺型位错的滑移特征，它们的不同之处在于：①开动位错运动的切应力方向不同，使刃型位错运动的切应力方向必须与位错线垂直；而使螺型位错运动的切应力方向却是与螺型位错平行的；②位错运动方向与晶体滑移方向两者之间的关系不同，不论是刃型位错或螺型位错，它们的运动方向总是与位错线垂直的，然而位错通过后，晶体所产生的滑移方向就不同了，对于刃型位错，晶体的滑移方向与位错运动方向是一致的，但是螺型位错所引起的晶体滑移方向却与位错运动方向垂直。然而，上述两点差别可以用位错的柏氏矢量予以统一。第一，不论是刃或螺型位错，使位错滑移的切应力方向和柏氏矢量 b 都是一致的；第二，两种位错滑移后，滑移面两侧晶体的相对位移也是与柏氏矢量 b 一致的，即位错引起的滑移效果（即滑移矢量）可以用柏氏矢量描述。由此看来，柏氏矢量是说明位错滑移的最重要的参量，至于刃、螺型位错的滑移过程则由于原子模型的不同而有所差异，但是这些相对于位错的柏氏矢量而言，则是次要的。

例题 图 4-19 中阴影而为晶体的滑移面，该晶体的 $ABCD$ 表面有一个圆形标记，它与滑移面相交，在标记左侧有根位错线，试问当刃、螺型位错线从晶体左侧滑移至右侧时，表面的标记发生什么变化？并指出使刃、螺型位错滑移的切应力方向。

解：根据位错滑移的原理，位错扫过的区域内晶体的上、下方相对于滑移面发生的位移与柏氏矢量一致，对于刃型位错，其柏氏矢量垂直于位错线，因此圆形标记相对滑移面错开了一个原子间距（即 b 的模），其外形变化如图 4-19b 所示，使刃型位错滑移的切应力方向应是图中所示的虚线切应力。对于螺型位错，柏氏

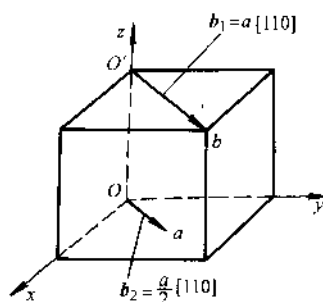


图 4-17 柏氏矢量的表示

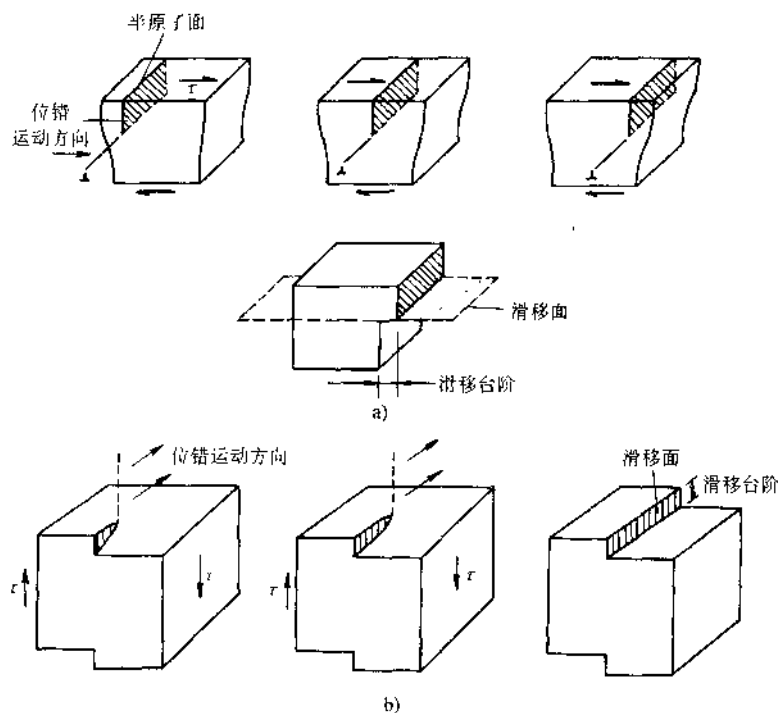


图 4-18 位错运动方向、切应力方向及晶体滑移方向间的关系

a) 刃型位错 b) 螺型位错

矢量平行于位错线，所以圆形标记沿着位错线方向错开一个原子间距，从正视图上不能反映其变化，图 4-19c 以标记附近的立体图说明了它的变化，使螺型位错滑移的切应力方向如图中的实线所示。

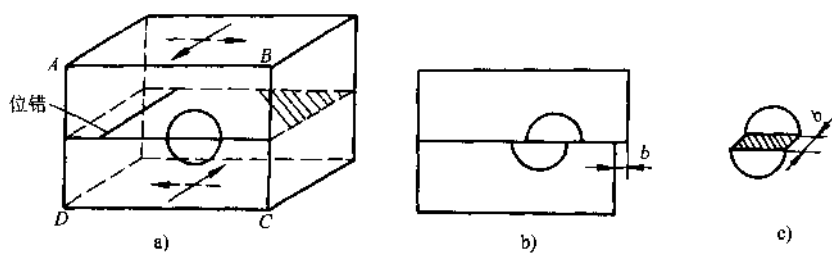


图 4-19 刃、螺型位错滑移后圆形标记的变化

a) 表面的圆形标记 b) 刃型位错扫过的变化 c) 螺型位错扫过的变化

现在来分析位错环的滑移特征，如图 4-20 所示，位错在滑移面上自行封闭形成位错环，位错环的柏氏矢量正好处于滑移面上，所以可理解为滑移面上圆形区域内沿着柏氏矢量方向局部滑移，位错环就是滑移区与未滑移区的边界。根据位错线与柏氏矢量的相对夹角可以判断各段位错线的性质，在图 4-20b 的 A、B 两处，位错

线与柏氏矢量垂直, 故为刃型位错, 且两处的刃位错符号正好相反 (局部滑移时若 A 处在滑移面上方多了半个原子面, 那么 B 处必定少了半个原子面)。位错环上 C 、 D 两处位错线与柏氏矢量平行, 所以为螺型位错, 且 C 、 D 两处位错的旋向必相反。位错线的其余部位则为混合位错。如果沿着柏氏矢量 b 的方向对晶体施加切应力 τ , 位错环开始运动, 由于正、负刃位错在同一切应力作用下滑移方向正好相反, 左旋与右旋螺位错在切应力作用下的运动方向也向正好相反, 符号相反的混合位错情况也是如此, 所以整个位错环的运动方向是沿法线方向向外扩展 (如图中箭头所示)。当位错环逐渐扩大而离开晶体时, 晶体上、下部相对滑动了一个台阶, 其方向和大小与柏氏向量相同 (图 4-20c), 由此可见, 尽管各段位错线运动方向不同, 但最终它们造成的晶体滑移还是由柏氏矢量 b 所决定。当然, 位错环也可能反向运动而逐步缩小直至位错环消失, 究竟向什么方向运动取决于切应力 τ 的方向。

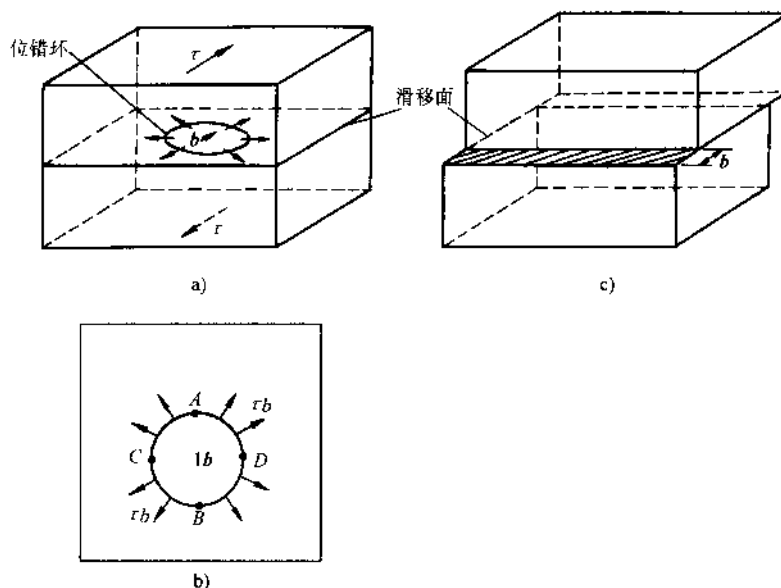


图 4-20 位错环的滑移

a) 晶体中的位错环 b) 位错环顶视图 c) 位错环在切应力作用下滑移而引起的晶体外形变化

现在讨论位错的滑移面。已知, 位错在某个面上滑移就会使该面上、下部晶体产生一个柏氏矢量 b 的位移, 所以位错线与 b 组成的原子面就是位错的滑移面。对于刃型位错, 位错线与 b 垂直, 所以刃型位错的滑移面是唯一的, 位错只能在这个确定的面上滑移。而螺位错的情况就不同了, 由于位错线与柏氏矢量 b 平行, 任何通过位错线的晶面都满足滑移面的条件, 所以螺型位错可以有多个滑移面, 不像刃型位错那样只能在确定的原子面上滑移, 至于滑移究竟发生在哪个面, 则取决于各个面上的切应力大小及滑移阻力的强弱。

最后，将各类位错的滑移特征归纳于表 4-1 中。

表 4-1 位错的滑移特征

类型	柏氏向量	位错线运动方向	晶体滑移方向	切应力方向	滑移面个数
刃	\perp 于位错线	\perp 于位错线本身	与 b 一致	与 b 一致	唯一
螺	\parallel 于位错线	\perp 于位错线本身	与 b 一致	与 b 一致	多个
混合	与位错线成一定角度	\perp 于位错线本身	与 b 一致	与 b 一致	

例题 图 4-21a 的晶面上有一位错环，其柏氏矢量 b 垂直于滑移面，试问该位错环在切应力作用下的运动特征。

解：由于柏氏矢量与位错环相互垂直，该位错环全部由刃型位错组成，相当于该晶面上的位错环的位置处抽去了一层晶面（图 4-21b），其形成原因可能为空位在该面上聚集形成了空位片（图 4-5）。根据位错的滑移特性，滑移面应该是位错线与柏氏矢量组成的平面，在本例中即为通过位错环的圆柱面，然而，根据晶体的滑移

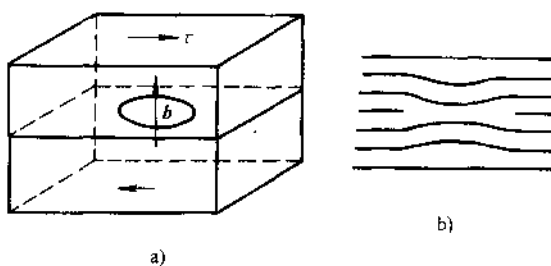


图 4-21 与柏氏矢量 b 垂直的位错环的运动

几何学（将在第八章中介绍）该圆柱面不是位错的滑移面，因此该位错环不能发生滑移运动，故称为固定位错。它只能在某些条件下以另一种方式——攀移，在位错环所在的平面上缓慢的运动，其本质为半原子面的逐步扩大或缩小。

2. 位错的攀移

只有刃型位错才能发生攀移运动，螺型位错是不会攀移的。攀移的本质是刃型位错的半原子面向上或向下移动，于是位错线也就跟着向上或向下运动，因此攀移时位错线的运动方向正好与柏氏矢量垂直。通常把半原子面向上移动称为正攀移，半原子面向下运动称为负攀移。攀移的机制与滑移也不同，滑移时不涉及原子的扩散，而攀移正是通过原子的扩散而实现的。正攀移时原子必须从半原子面下端离开，也就是空位反向扩散至位错的半原子面边缘（图 4-22b、c）；反之，当原子扩散至位错附近，并加入到半原子面

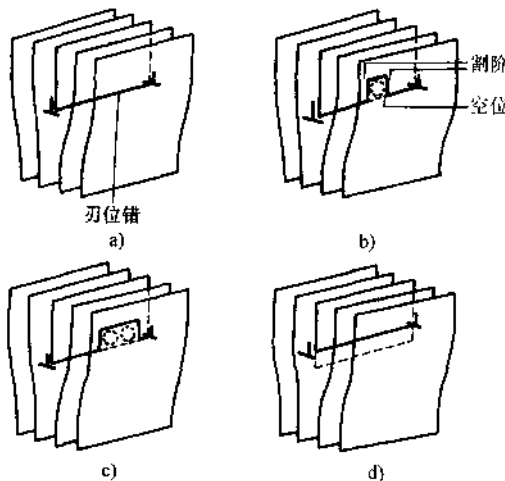


图 4-22 位错的正攀移过程

上(即位错周围的空位扩散离开半原子面)即发生负攀移。这样,攀移时位错线并不是同步向上或向下运动,而是原子逐个的加入(如图4-22b、c),所以攀移时位错线上带有很多台阶(常称为割阶)。此外,由于空位的数量及其运动速率对温度十分敏感,因此位错攀移是一个热激活过程,通常只有在高温下攀移才对位错的运动产生重要影响,而常温下它的贡献并不大。最后要说明的是,外加应力对位错攀移也有促进作用,显然切应力是无效的,只有正应力才会协助位错实现攀移,在半原子面两侧施加压应力时,有利于原子离开半原子面,使位错发生正攀移;相反,拉应力使原子间距增大,有利于原子扩散至半原子面下方,使位错发生负攀移。

3. 作用在位错上的力

已知使位错滑移所需的力为切应力,其中刃型位错的切应力方向垂直于位错线,螺型位错的切应力方向又平行于位错线,而使位错攀移的力又为正应力,不同的应力类型及方向给讨论问题带来麻烦。在以后讨论位错源运动或晶体屈服与强化时,希望能把这些应力简单地处理成沿着位错运动的方向有一个力 F 推着位错线前进,如果能找到这个力 F 与使位错滑移的切应力 τ 之间的关系,就可以简便地将作用在位错上的力在图中表示出来。现推导于下:

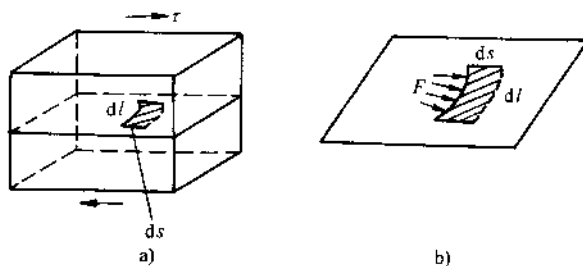


图 4-23 作用在位错上的力

在图4-23a所示的晶体滑移面上,取一段微元位错,长度为 dl ,若在切应力 τ 作用下前进了 ds 距离,即在 $dsdl$ 的面积内晶体的上半部相对于下半部发生了滑移,滑移量为 $|b|$,这样切应力所作的功应为:

$$dw = \tau(dsdl)b$$

另一方面,可以想象位错在滑移面上有一作用力 F (图4-23b),其方向与位错垂直,在该力作用下位错前进了 ds 距离,因此作用力 F 所作的功 dw' 应为:

$$dw' = Fds$$

根据虚功原理

$$dw = dw'$$

因为

$$Fds = \tau(dsdl)b$$

所以

$$F_d = \frac{F}{dl} = \tau b$$

式中 F_d 为作用于单位长度位错线上的力,其大小正好为 τb ,方向垂直于位错线,即指向位错运动的方向。在以后讨论位错运动时用这个力代替切应力更为简便而直观,例如位错环在切应力作用下扩张时可表示为各段位错受到了如图4-20所示

的法向力。

对于攀移,也可作出同样的推导,使攀移进行的正应力 σ 与作用于单位长度位错线上的力 F_d 之间满足:

$$F_d = \sigma b$$

这一表达式与滑移的情况十分相似,作用力的方向也是指向位错攀移的方向,与位错线垂直。

五、位错密度

晶体中位错的数量用位错密度 ρ 表示,它的意义是单位体积晶体中所包含的位错线总长度,即

$$\rho = \frac{S}{V}$$

式中, V 是晶体的体积; S 为该晶体中位错线的总长度。 ρ 的单位为 m/m^3 , 也可化简为 $1/\text{m}^2$, 此时位错密度可理解为穿越单位截面积的位错线的数目, 即

$$\rho = \frac{n}{A}$$

式中, A 为截面积; n 为穿过面积 A 的位错线数目。

晶体中的位错是在凝固、冷却及其他各道工艺中自然引入的, 因此用常规方法生产的金属都含有相当数量的位错。对于超纯金属, 并经细心制备和充分退火后, 内部的位错密度较低, 约 $10^9 \sim 10^{10} \text{m}/\text{m}^3$, 即 $10^3 \sim 10^4 \text{m}/\text{cm}^3$, 那么在 1cm^3 小方块体积的金属中位错线的总长度相当于 $1 \sim 10$ 公里。由于这些位错的存在, 使实际晶体的强度远比理想晶体为低。金属经过冷变形或者引入第二相, 会使位错密度大大升高, 可达 $10^{14} \sim 10^{16} \text{m}/\text{m}^3$, 此时晶体的强度反而大幅度升高, 这是由于位错数量增加至一定程度后, 位错线之间互相缠结, 以致使位错线难以移动 (这些内容将在第八章中详细讨论) 所致。如果能制备出一个不含位错或位错极少的晶体, 它的强度一定极高, 现代技术已能制造出这样的晶体, 但它的尺寸极细, 直径仅为若干微米, 人们称它为晶须, 其内部位错密度仅为 $10 \text{m}/\text{cm}^3$, 它的强度虽高但不能直接用于制造零件, 只能作为复合材料的强化纤维。因此借减少位错密度来提高晶体的强度在工程上没有实际意义, 目前主要还是依靠增加位错密度来提高材料的强度。

陶瓷晶体中也有位错, 但是由于其结合键为共价键或离子键, 键力很强, 发生局部滑移很困难, 因此陶瓷晶体的位错密度远低于金属晶体, 要使陶瓷发生塑性变形需要很高的应力。

六、位错的观察

目前已有多种实验技术用于观察晶体中的位错, 常用的有以下两种:

1. 浸蚀技术

它是利用浸蚀技术显示晶体表面的位错，由于位错附近的点阵畸变，原子处于较高的能量状态，再加上杂质原子在位错处的聚集，这里的腐蚀速率比基体更快一些，因此在适当的浸蚀条件下，会在位错的表面露头处产生较深的腐蚀坑，借助金相显微镜可以观察晶体中位错的多少及其分布。位错的蚀坑与一般夹杂物的蚀坑或者由于试样磨制不当产生的麻点有不同的形态，夹杂物的蚀坑或麻点呈不规则形态；而位错的蚀坑具有规则的外形，如三角形、正方形等规则的几何外形（图 4-24），且常呈有规律的分布，如很多位错在同一滑移面排列起来或者以其他形式分布。利用蚀坑观察位错有一定的局限性，它只能观察在表面露头的位错，而晶体内部位错却无法显示；此外，浸蚀法只适合于位错密度很低的晶体，如果位错密度较高，蚀坑互相重叠，就难以把它们彼此分开，所以此法一般只用于高纯度金属或者化合物晶体的位错观察。

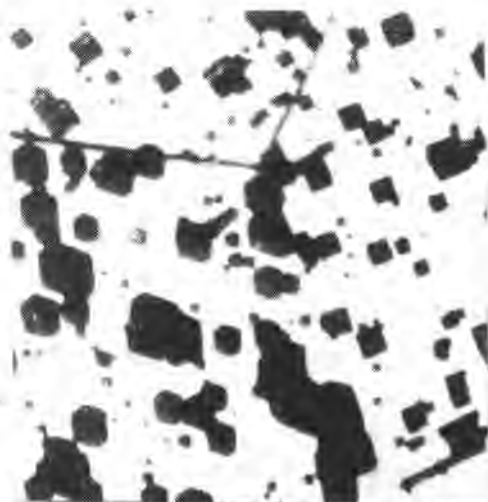


图 4-24 位错的蚀坑 (1000×)

2. 透射电镜

目前更广泛应用透射电子显微镜技术来直接观察晶体中的位错。首先要将被观察的试样制成金属薄膜，其厚度约为 100~500nm，使高速电子束可以直接穿透试样，或者说试样必须薄到对于电子束是透明的。电子显微镜观察组织的原理主要是利用晶体中原子对电子束的衍射效应。当电子束垂直穿过晶体试样时，一部分电子束仍沿着入射束方向直接透过试样，另一部分则被原子衍射成为衍射束，它与入射束方向偏离成一定的角度，透射束和衍射束的强度之和基本与入射束强度相当，观察时可利用光阑将衍射束挡住，使它不能参与成像，所以像的亮度主要取决于透射束的强度。当晶体中有位错等缺陷存在时，电子束通过位错畸变区可产生较大的衍射，使这部分透射束的强度弱于基体区域的透射束，这样位错线成像时表现为黑色的线条。图 4-25a 是透射电子显微镜得到的位错组织图，图中每一条黑线即为一条位错。这些位错在三维试样内的分布如 4-25b 所示，试样内有一个滑移面与入射束呈一定角度，该滑移面上的位错都在试样表面露头，照片正是这些位错的投影图。用透射电子显微镜观察位错的优点是可以直接看到晶体内部的位错线，比蚀坑法直观，即使在位错密度较高时仍能清晰看到位错的分布特征，若

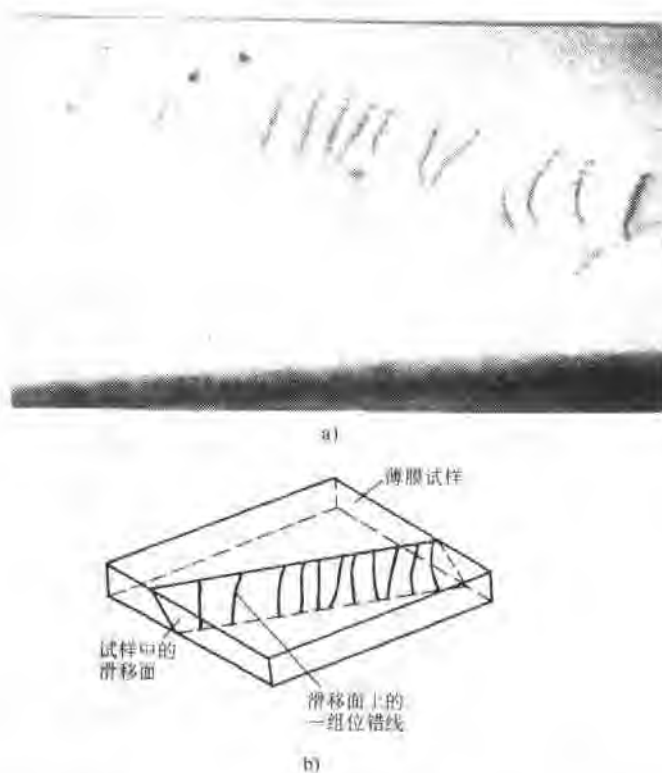


图 4-25 用电子显微镜观察位错

a) 电镜下观察的位错组态图 30, 000X b) 该组位错在三维试样中的分布在显微镜下直接施加应力, 还可看到位错的运动及交互作用。

第三节 位错的能量及交互作用

位错线周围的原子偏离了平衡位置, 处于较高的能量状态, 高出的能量称为位错的应变能, 简称位错能)。在下面的分析中将看到位错的能量是很高的, 这就决定了位错在晶体中十分活跃, 在降低体系自由能的驱动力作用下, 将与其他位错、点缺陷等发生交互作用, 从而对晶体性能产生重要影响。同时高的位错能量也决定了晶体中位错的分布形态及其他重要特征, 本节将讨论与位错能量有关的问题。

一、位错的应变能

位错周围原子偏离平衡位置的位移量很小, 由此而引起的晶格应变属弹性应变, 因此可用弹性力学的基本公式估算位错的应变能, 但必须对晶体作如下的简

化：第一、忽略晶体的点阵模型，把晶体视为均匀的连续介质，内部没有间隙，晶体中应力、应变等参量的变化是连续的，不呈任何周期性；第二，把晶体看成各向同性，弹性模量不随方向而变化。

根据虎克定律，弹性体内应力与应变成正比，即

$$\sigma = E\varepsilon$$

因此单位体积储存的弹性能等于应力-应变曲线弹性部分阴影区内的面积（图 4-26），即

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon \quad (\text{正应变}) \quad (4-3)$$

$$\text{或} \frac{U}{V} = \frac{1}{2} \tau \gamma \quad (\text{切应变})$$

所以，只要得知位错周围的应力、应变，就可求得应变能。

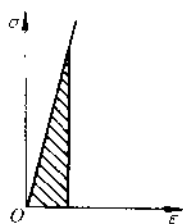


图 4-26 单位体积
弹性体储存
的弹性能

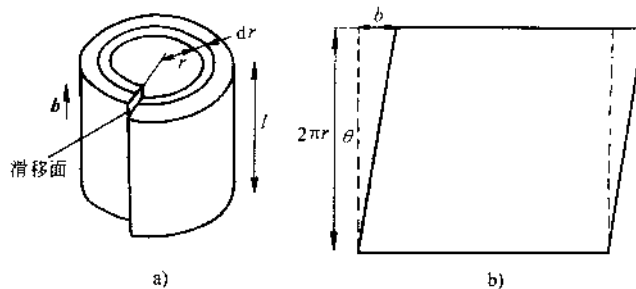


图 4-27 圆柱体内螺型位错的形成
a) 和微圆环的应变 b)

下面以螺型位错为例，估算其应变能。在图 4-27 中在一个各向同性、连续介质的圆柱体内，模拟螺型位错的形成。材料沿图示的滑移面上发生相对位移，位移的方向及距离与螺型位错的柏氏矢量（图 4-27 所示）一致，然后把切开的面胶合起来，这样螺型位错便在圆柱体中心形成了。螺型位错周围的材料都发生一定的应变，在位错的心部（ $r < r_0$ ）应变已超出弹性变形范围，这部分能量不能用弹性理论计算，所以在模型中应把中心部分挖空（注意：在图 4-27 中尚未挖空），实际上这部分能量在位错应变能中所占的比例较小，约为 1/10，完全可以将其忽略掉。现在在图 4-27 的圆柱体中取一个微圆环，它离位错中心的距离为 r ，厚度为 dr ，在位错形成的前、后，该圆环的展开如图 4-27b 所示，显然位错使该圆环发生了应变，此应变为简单的剪切型，应变在整个周长上均匀分布，在沿着 $2\pi r$ 的周向长度上，总的剪切变形量为 b ，所以各点的切应变 γ 为

$$\gamma = \frac{b}{2\pi r} \quad (4-4)$$

即螺型位错周围的应变只与半径 r 有关且成反比。根据虎克定律，螺型位错周围的

切应力应为:

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (4-5)$$

其中 G 为材料的切变模量。这样, 依据式 (4-3) 微圆环的应变能应为

$$du = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi r} \frac{b}{2\pi r} 2\pi r dr L$$

其中 L 为圆环的长度。对 du 从圆柱体半径为 r_0 处至圆柱体外径 r_1 处进行积分, 就得到单位长度螺型位错的应变能 U_s

$$U_s = \frac{1}{L} \int_{r_0}^{r_1} du = \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (4-6)$$

对于刃型位错, 其周围的应变情况比较复杂, 应变能的估算比螺型位错麻烦, 不过, 其结果与螺型位错大致相同。单位长度刃型位错的应变能 U_E 为

$$U_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (4-7)$$

式中 ν 为泊松比, 约为 0.33。与式 (4-6) 相比可知, 刃型位错的应变能比螺型位错的高, 大约高 50% 左右。

在位错应变能的表达式 (4-6)、式 (4-7) 中, G 、 b 、 ν 均为材料常数, 那么式中的 r_0 、 r_1 如何取呢? 正如前述, r_0 为位错心部半径, 可取作二倍的原子间距, 而积分上限 r_1 的意义可看作位错在晶体中的影响范围, 当 r 值很大时, 位错的作用已很小, 故可设 $r_1 \approx 1000 \sim 10000 r_0$ (注意: r_1 与 r_0 均在对数项内, 作为近似计算, r_1 与 r_0 的大小对结果影响并不大)。这样对应变能可作如下估算:

$$\frac{r_1}{r_0} = 1000 \sim 10000$$

$$\ln \frac{r_1}{r_0} \approx 6.9 \sim 9.2$$

$$\frac{1}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \approx 0.55 \sim 0.73$$

$$\frac{1}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \approx 0.81 \sim 1.09$$

于是单位长度位错线的应变能可简化写作:

$$U = \alpha G b^2 \quad (4-8)$$

其中 α 的值可取为 0.5~1.0, 对螺型位错 α 取下限 0.5, 刃型位错则取上限 1.0。由式 (4-8) 可知: 位错的能量与切变模量成正比, 与柏氏矢量的模的平方成正比, 所以柏氏矢量的模是影响位错能量最重要的因素。

例题 (1) 试计算铜晶体单位长度位错线的应变能。

(2) 试计算单位体积的严重变形铜晶体内存存的位错应变能。

解: 已知铜晶体的切变模量 $G=4 \times 10^{10} \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, 位错的柏氏矢量值等于原子间距, $b=2.5 \times 10^{-10} \text{m}$, 取 α 值为中限 $\alpha=0.75$ 。

(1) 单位长度位错线的应变能 U 为

$$U = \alpha G b^2 = 0.75 \times 4 \times 10^{10} \times (2.5 \times 10^{-10})^2 \text{J} \cdot \text{m}^{-1} = 0.75 \times 4 \times 6.25 \times 10^{-10} \text{J} \cdot \text{m}^{-1} = 18.75 \times 10^{-10} \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$$

(2) 对于严重变形的金属, 晶体中位错密度可达到 10^{11}m/cm^3 , 所以单位体积 (cm^3) 内位错应变能为

$$U' = 18.75 \times 10^{-10} \times 10^{11} \text{J} \cdot \text{cm}^{-3} = 187.5 \text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

或者说单位质量 (g) 的铜晶体内部位错的应变能为

$$U = (187.5/8.9) \text{J} \cdot \text{g}^{-1} = 21.07 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$$

由例题计算所得数据可知, 位错的应变能是相当可观的, 如果与铜的比热容相比较 ($C_{\text{Cu}}=0.385 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), 位错能足以使晶体提高温度几十度至数百度。应注意的是, 位错能并不是以热量的形式耗散在晶体中, 而是储存在位错内。高的位错能量决定了它在晶体中的重要地位, 在降低位错能的驱动力作用下位错会发生反应, 或与其他缺陷发生交互作用, 在晶体的塑性变形与强度等问题中扮演了主要角色。

在第一节中曾提及点缺陷为热力学平衡缺陷, 在每一温度下有一个平衡的点缺陷浓度, 这是由于点缺陷引起的熵增而降低了体系的自由能, 这一作用超过了点缺陷引入的应变能。对于位错而言, 它的应变能远大于空位的形成能, 就位错线上单个原子的应变能来说, 其值大约比空位的形成能大一个数量级, 而位错作为线性缺陷, 它所引起的熵增却远比空位为小, 不可能抵消应变能的增加, 所以位错的存在肯定使体系的自由能增加, 是不平衡的缺陷。

二、位错的线张力

在物理化学中, 已知表面具有表面能 γ , 在降低表面能的驱动力作用下, 表面膜会自动收缩。如图 4-28 中金属框内的肥皂膜会将活动边 AB 收回, 相当于沿皂膜表面在垂直于活动边长度的方向上作用了一个力, 这个力称为表面张力 σ 。物理化学已证明表面张力 σ 在数值上等于表面能 γ , 两者在量纲上也完全相同, 只是表现形式不同, 表面能的单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{Nm} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 此即表面张力的简化后的单位。所以, 它们是同一事物从不同角度提出的物理量, 在处理热力学问题时用表面能, 在分析界面之间的平衡或移动时采用表面张力更为直观。

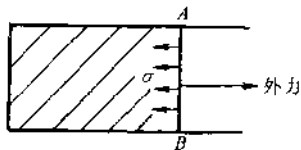


图 4-28 表面张力示意图

位错具有应变能 U , 使它与橡皮筋一样有自动缩短或保持直线状的趋势, 好像沿着位错线两端作用了一个线张力 T 。线张力 T 与位错能 U 的关系就像表面张力与表面能一样, 两者在数值上相等, 均为 $\alpha G b^2$, 只是两者量纲的表现形式不同而

已，应变能为 $J \cdot m^{-1}$ ，而线张力为 N ($=J \cdot m^{-1} = Nm \cdot m^{-1}$)。

根据线张力性质，晶体中的位错具有一定的形态。在平衡状态，即位错不受任何外载或内力作用时，单根位错趋于直线状以保持最短的长度。当三根位错联结于一点时，在结点处位错的线张力互相平衡，它们的合力为零。晶体中的位错密度很低时，它们在空间常呈网络状分布（图 4-29），每三根位错交于一点，互相连结在一起。如果晶体中位错线呈弯曲弧形，那么位错一定受到了外载（或内力）的作用，而两端往往被固定住（如图 4-30 中位错被两个结点钉住了）。位错弯曲所受到的作用力与自身线张力之间必须达到平衡。以图 4-30 为例，有一段曲率半径为 R 的弧形位错，位错长为 ds ，对应的张角为 $d\theta$ ，这段位错在自身线张力 T 作用下有自动伸直的趋势；另一方面有外切应力 τ 存在，则单位长度位错线所受的力为 τb ，它力图使位错线变弯。平衡时位错上的作用力应与线张力在水平方向上的分力相等，即：

$$\tau b ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$$

因为 $ds = R d\theta$ ， $d\theta$ 较小时， $\sin \frac{d\theta}{2} = \frac{d\theta}{2}$ ，所以

$$\tau b = \frac{T}{R} \approx \frac{\alpha G b^2}{R}$$

取 $\alpha = \frac{1}{2}$ ，则

$$\tau b = \frac{G b^2}{2R}$$

$$\text{所以 } \tau = \frac{G b}{2R} \quad (4-9)$$

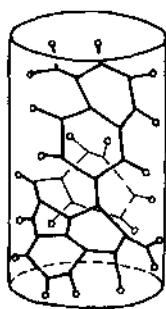


图 4-29 位错
在空间呈网
络状分布

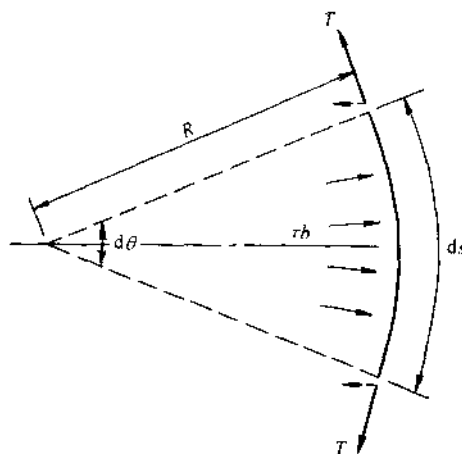


图 4-30 位错曲率半径与线张力

由式(4.9)可知,保持位错线弯曲所需的切应力与曲率半径成反比,曲率半径越小,所需的切应力越大,这一关系式对于位错运动及增殖有重要的意义。

三、位错的应力场及与其他缺陷的交互作用

位错周围的点阵应变引起高的应变能,使其处于高能的不平衡状态。从另一角度看,点阵应变产生了相应的应力场,使该力场下的其他缺陷产生运动,或者说位错与其它缺陷发生了交互作用,作用的结果降低了体系的应变和应变能。“能量”和“力”两者之间有一定的联系,它们均来源于晶格应变,能量最低状态时作用力则为零。通常在描述体系稳定程度或变化趋势时采用能量的概念说明,而在讨论体系的变化途径时则用“力”的概念。这里在讨论位错与其他缺陷的交互作用之前先介绍位错的应力场。

1. 位错的应力场

已知,螺型位错周围的晶格应变是简单的纯剪切,而且应变具有径向对称性,其大小仅与离位错中心的距离 r 成反比,所以切应变与切应力可简单地表达为

$$\gamma = \frac{b}{2\pi r}; \quad \tau = \frac{Gb}{2\pi r}$$

原则上说当 $r \rightarrow \infty$ 时,切应力才趋于零,实际上应力场有一定的作用范围,在 r 达到某值时切应力已很低,所以螺型位错的切应力场可如图4-31a所示,用位错周围一定尺寸的圆柱体表示之。

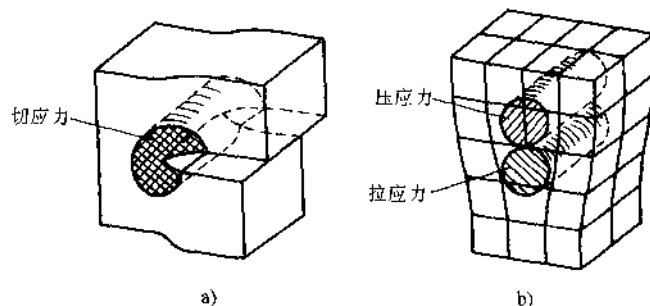


图 4-31 位错的应力场

a) 螺型位错 b) 刃型位错

刃型位错的应力场要复杂得多,由于插入一层半原子面,使滑移面上方的原子间距低于平衡间距,产生晶格的压缩应变,而滑移面下方则发生拉伸应变。压缩和拉伸正应变是刃位错周围的主要应变。此外,从压缩应变和拉伸应变的逐渐过渡中必然附加一个切应变,最大切应变发生在位错的滑移面上,该面上正应变为零,故为纯剪切。所以刃型位错周围既有正应力,又有切应力,但正应力是主要的,它对刃型位错的交互作用起了决定性作用。刃型位错的正应力场分布如图4-31b所示,其压缩应力与拉伸应力可分别用滑移面上、下方的两个圆柱体表示

之，压缩应力和拉伸应力的大小随离开位错中心距离的增大而减小。

2. 位错与点缺陷的交互作用

当晶体内同时含有位错和点缺陷（特别是溶质原子）时，两者之间会发生交互作用。这种交互作用在刃型位错中显得尤其重要，这是由刃型位错的应力场特点所决定的。基体中的溶质原子，不论是置换或间隙型的，都会引起晶格应变，间隙原子以及尺寸大于溶剂原子的溶质原子使周围基体晶格原子受到压缩应力，而尺寸小于溶剂原子的溶质原子又使基体晶格受到拉伸（图 4-32a、b）。所有这些溶质都会在刃位错周围找到合适的位置，显然当大的置换原子和间隙原子处于位错滑移面下方（即晶格受拉区），小的置换原子处于滑移面上方的压缩应力区时（如图 4-32c、d 所示），不仅使原来溶质原子造成的应力场消失了，同时又使位错的应变及应变能明显降低，从而体系处于较低的能量状态，因此位错与溶质原子交互作用的热力学条件是完全具备的。至于基体中溶质原子最终是否移向位错周围，还要视动力学条件，即溶质原子的扩散能力，晶体中间隙原子的扩散速率要比置换型溶质大得多，所以间隙小原子与刃型位错的交互作用十分强烈，如钢中固溶的 C、N 小原子常分布于刃型位错周围，使位错周围的 C、N 浓度明显高于平均值，甚至可以高到在位错周围形成碳化物、氮化物小质点。当溶质原子分布于位错周围时使位错的应变能下降，这样位错的稳定性增加了，位错由十分易动变得不太容易移动，于是使晶体的塑性变形抗力（即屈服强度）提高。通常把溶质原子与位错交互作用后，在位错周围偏聚的现象称为气团，是由柯垂耳（A. Cottrell）首先提出，故又称为柯氏气团。气团的形成对位错有钉扎作用，是固溶强化的原因之一。

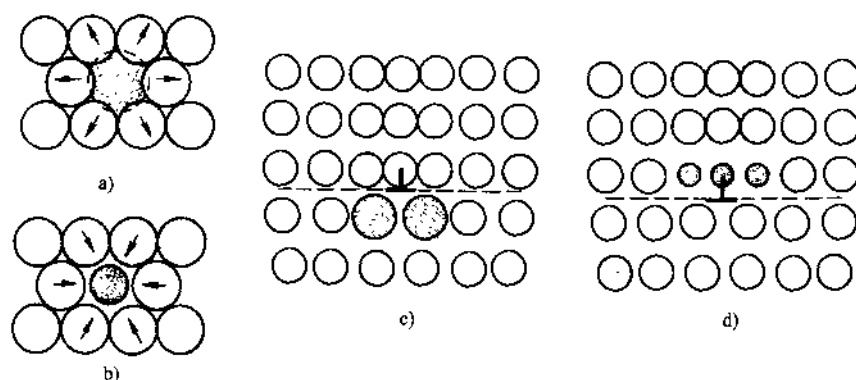


图 4-32 溶质原子与位错的交互作用

空位与位错也会发生交互作用，其结果是使位错发生攀移，这一交互作用在高温下显得十分重要，因为空位浓度是随温度升高呈指数关系上升的。

3. 位错与其它位错的交互作用

位错的应力场对其他位错也产生一个作用力，使位错发生运动，以降低体系

的自由能。

螺型位错的应力场比较简单，是纯切应力，切应力的方向与位错的柏氏矢量一致，切应力的作用范围可用位错周围的圆柱体表示（图 4-31a），它具有径向对称性，即位错周围的任何方向都受到相同的切应力，其大小为 $\frac{Gb}{2\pi r}$ ，仅与半径 r 成反比。若有柏氏矢量为 b_1 、 b_2 两根同号的平行的螺型位错（图 4-33a），它们的间距为 r ，那么第一根螺位错的切应力场 τ_1 将对第二根位错产生作用，单位长度位错线的作用力大小为： $F_d = \tau_1 b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}$ ，其方向垂直于位错线，且使位错间距离 r 逐渐增大。同样，第二根位错也对第一根位错产生同样大小的作用力。所以两根同号螺位错互相排斥，这种排斥作用随距离增加而逐渐减小。两根异号螺型位错之间的作用情况与前述相似，只是作用力的方向相反（图 4-33b），因此它们相互吸引，直至异号位错互毁，此时位错的应变能也就完全消失了。

同一滑移面上两根平行刃型位错间的相互作用也与螺型位错一样，同号位错互相排斥，异号位错互相吸引。可以想象若滑移面上有两根平行的同号刃型位错，当它们互相接近时，滑移面上方的压应力区（以及滑移面下方的拉应力区）互相重叠而加强，这将引起位错应变能的增加，于是一根位错便在另一根位错的切应力场作用下滑移而彼此分离，以保持较低的能量状态。相反两根异号位错互相接近时，位错的拉应力区与压缩应力区互相重叠而抵消，于是相互吸引而互毁。

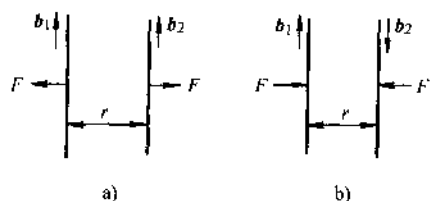


图 4-33 平行螺型位错间的交互作用力

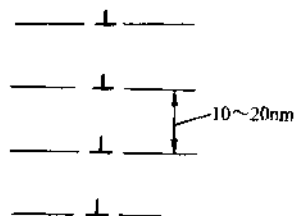


图 4-34 刃型位错的稳定排列方式

此外，根据刃型位错的应力场可以得出：一系列同号位错如果能如图 4-34 那样，在垂直于滑移面的方向排列起来，那么上方位错的拉应力场将于下方位错的压应力场互相重叠而部分抵消，这样就大大地降低体系的总应变能，所以这是刃型位错的稳定排列方式，这种位错组态又称位错墙。位错墙只有在特定的条件下才能得到，一般是轻度变形并经合适温度退火后才出现位错墙，当处于该温度时，位错活动能力增强，在异号位错互毁后，过量的同号位错通过攀移和滑移实现了这一低能排列方式。

上面只是讨论了最简单的位错交互作用情况，实际晶体中位错往往是混合型的，它们的排列也不可能完全平行，所以位错间的交互作用十分复杂。从上述简

单情况的讨论中可以定性的得出：众多位错之间既有吸引又有排斥，在某些位错段上互相吸引，而另一些位错段间又互相排斥，交互作用的结果都使体系处于较低的能量状态，或者说位错将处于低能的排列状态。

四、位错的分解与合成

位错具有很高的能量，因此它是不稳定的，除了上述交互作用外，还常发生自发反应，由一根位错分解成两根以上的位错，或由两根以上的位错合并为一根位错，这些统称为位错反应。位错反应的结果是降低体系的自由能。

1. 位错反应的条件

所有自发的位错反应必须满足两个条件：

(1) 几何条件 $\Sigma b_{前} = \Sigma b_{后}$ ，即反应前后位错在三维方向的分矢量之和必须相等。

(2) 能量条件 $\Sigma b_{前}^2 > \Sigma b_{后}^2$ ，即位错反应后应变能必须降低，这是反应进行的驱动力。

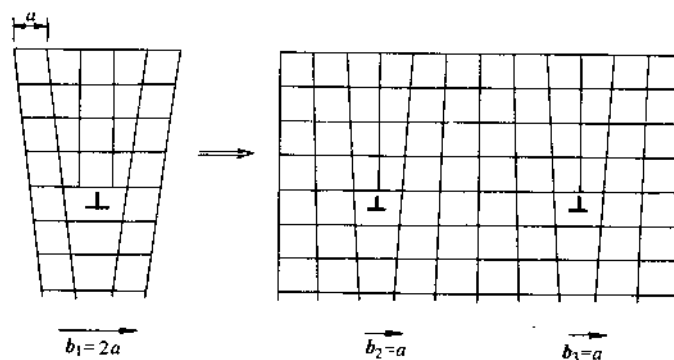
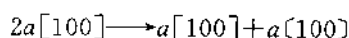


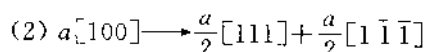
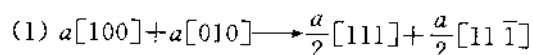
图 4-35 大位错分解为小位错的情况

如图 4-35 所示的柏氏矢量为两倍点阵常数的大位错会自发分解为柏氏矢量为点阵常数 a 的两个小位错，分解反应式可写为：



这一反应不仅能满足几何条件，而且在能量上也是有利的，大位错柏氏矢量的模为 $2a$ ，位错能量正比于 $4a^2$ ，而两个小位错的能量之和仅为 $2a^2$ 。从原子模型也可看出：插入两个半原子面的大位错，周围的点阵应变十分严重，分解后应变程度明显降低。

例题 下列位错反应能否进行：



$$\text{解: (1) } a[100] + a[010] \longrightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[11\bar{1}]$$

$$\text{几何条件: 反应前 } a[100] + a[010] = a[110]$$

$$\text{反应后 } \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[11\bar{1}] = \frac{a}{2}[220] = a[110]$$

$$\text{能量条件: 反应前 } \Sigma b^2 = (a\sqrt{1^2+0+0})^2 + (a\sqrt{0+1^2+0})^2 = 2a^2$$

$$\begin{aligned} \text{反应后 } \Sigma b^2 &= \left(\frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 = \\ &= 2 \times \frac{3}{4}a^2 = \frac{3}{2}a^2 < 2a^2 \end{aligned}$$

此反应既满足几何条件又满足能量条件,故反应式成立。

$$(2) a[100] \longrightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[11\bar{1}]$$

$$\text{几何条件: 反应后 } \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[11\bar{1}] = \frac{a}{2}[200] = a[100], \text{与反应前一致。}$$

$$\text{能量条件: 反应前 } \Sigma b^2 = a^2$$

$$\begin{aligned} \text{反应后 } \Sigma b^2 &= \left(\frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2} \right)^2 = \\ &= 2 \times \frac{3}{4}a^2 = \frac{3}{2}a^2 > a^2 \end{aligned}$$

此反应虽满足几何条件,但不满足能量条件,故位错分解反应不能成立。

2. 实际晶体中位错的柏氏矢量

前面介绍位错的基本概念时都是以简单立方为对象进行讨论的,而且都是以晶体的点阵常数作为位错的柏氏向量,这是简单立方晶体中距离最近的两个原子之间的连接矢量或点阵矢量。在实际晶体中也是一样,位错的柏氏矢量都是与连接点阵中最近邻两个原子的点阵矢量相等。这一规律是由体系尽可能趋于最低能量的原理所决定的,由于位错能量正比于 b^2 ,柏氏矢量越小的位错越稳定,那些柏氏矢量较大的位错往往通过位错反应分解成柏氏矢量小的位错。通常把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为全位错或单位位错。

对面心立方点阵,最短的点阵矢量为原点到面心位置,可用 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 表示,其长度为 $\frac{a\sqrt{2}}{2}$,这是面心立方的全位错的柏氏矢量。次短的点阵矢量为 $a\langle 100 \rangle$,长度为 a ,它的能量较高,出现的机率很低。

体心立方点阵中最短的点阵矢量是 $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$,是体心立方晶体全位错的柏氏矢量。密排六方晶体最密排的晶向是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,该矢量上包含了三个原子间距,故全位错的柏氏矢量值为 $\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。

除了全位错以外,晶体中还可能形成一些柏氏矢量小于点阵矢量的位错,即柏氏矢量不是从一个原子到另一个原子位置,而是从原子位置到结点之间的某一位置,这类位错称为分位错或不全位错^①。例如面心立方晶体中的 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 、 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$,以及体心立方晶体中的 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 、 $\frac{a}{8}\langle 110 \rangle$,密排六方晶体中的 $\frac{c}{2}\langle 0001 \rangle$ 均属不全位错。这些位错在晶体塑性变形中也有一定的重要意义。

3. 面心立方晶体中全位错的分解及扩展位错

面心立方晶体中位错的滑移面为 $\{111\}$,滑移面上 $\vec{b} = \frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 的全位错会分解成两个 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 的分位错。以 $\frac{a}{2}\langle \bar{1}10 \rangle$ 为例,位错的分解反应为:

$$\frac{a}{2} [\bar{1}10] \longrightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6} [\bar{2}11]$$

这一反应满足了上述位错反应的几何条件和能量条件:

$$(1) \text{ 几何条件 } \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6} [\bar{2}11] = \frac{a}{6} [\bar{3}30] = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$$

$$(2) \text{ 能量条件 } \text{反应前 } \Sigma b^2 = \left(\frac{a}{2} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0} \right)^2 = \frac{a^2}{2}$$

$$\text{反应后 } \Sigma b^2 = 2 \left(\frac{a}{6} \sqrt{1^2 + 2^2 + 1^2} \right)^2 = \frac{a^2}{3} < \frac{a^2}{2}$$

故反应能够进行。 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 分位错在面心立方晶体的塑变中起了重要作用,通常称它为肖克莱(Schockley)分位错。

上述反应中各位错柏氏矢量之间的关系如图 4-36 所示,它们都处于同一个滑移面 (111) 上,图中 B_1 、 B_2 为全位错的柏氏矢量,记作 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$,而分位错 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 及 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 的柏氏矢量则分别为图中的 B_1 、 C 、 CB_2 ,它们不在密排方向上,且长度也小于原子间距, B_1C 和 CB_2 的矢量和正好等于 B_1B_2 。 B_1C 处于 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 晶向上,根据柏氏矢量的表示方法, $[\bar{1}2\bar{1}]$ 矢量在 y 轴上的投影长度为 $2a$,在 x 、 z 上的投影长度为一 $1a$,所以矢量长度应该等于图中 mn 线的两倍,这样 B_1C 应为 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$,同样 CB_2 应等于 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 。

分解后两个分位错的柏氏向量 B_1C 、 CB_2 的夹角为 120° ,故它们之间必有一个净的同符号分量,这样分位错之间会相互排斥而彼此离开,但这一排斥与简单立方晶体中 $b=2a$ 的大位错分解为两个 $b=a$ 的小位错的情况不同。在简单立方晶体中两个位错之间只有排斥力,且它们分开后位错之间的点阵排列仍处于正常情况

① 有些教材中将不全位错定义为柏氏矢量不等于点阵矢量整数倍的位错,而分位错定义为柏氏矢量小于点阵矢量的位错,这两个名词的含义相近,本书不去严格区分,可以通用。

(图 4-35), 但面心立方晶体中分解后的两个分位错始终保持联系, 成为不可分割的位错对 (图 4-37), 位错之间的原子正常排列破坏了, 形成一层层错, 正是由于层错使两个分位错保持一定的联系。

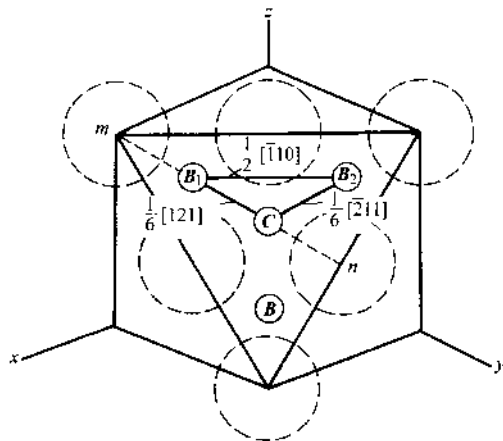


图 4-36 位错反应 $\frac{a}{2} [\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] +$

$\frac{a}{6} [\bar{2}11]$ 中各个柏氏矢量之间的关系

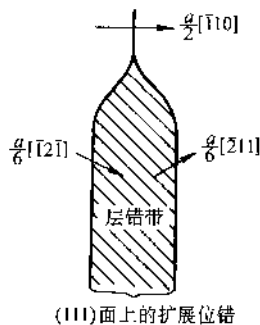


图 4-37 分位错
及中间的
层错带

位错之间的层错是怎样形成的呢, 这要归结于分位错的柏氏矢量为非点阵矢量, 分位错非点阵矢量的滑移产生了层错。第二章中已讨论过面心立方晶体的原子排列可以看成由 (111) 面按 $ABCABCAB\cdots$ 方式堆垛面成。设图 4-36 中所示的 (111) 面上的原子位置 (虚线圆球) 为 A 层位置, 那么 B 层及 C 层的原子应分别处于三个 A 层原子之间的低谷位置, 它们在 (111) 面上的投影位置正好是图 4-36 中 B、C 点所处的位置。现在用图 4-38 说明分位错产生层错的原因。如果是全位错滑移 (图 4-38a 的 aa' 线), 由于其柏氏矢量值为 $\frac{a}{2} [\bar{1}10]$, 位错滑移过的区域内滑移面 (假设为 A 位置) 上方的原子从 B 位置仍然进入 B 位置, 点阵排列没有变化, 不存在层错现象。如果全位错分解为分位错, 情况就不同了, 如图 4-38b 中一条位错线已分解成两条, 其中 $\frac{1}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$ 分位错的滑移矢量是从 B 位置到 C 位置, 于是使滑移区内原子在滑移面上、下的正常排列次序遭到破坏, 成为 $ABCA \nmid CABC$ 。这种原子正常堆垛次序遭到破坏现象称为堆垛层错^①。原子在滑移面的错排直到第二根分位错 $\frac{1}{6} [\bar{2}11]$ 再度滑移, 原子从 C 位置又回到 B 位置, 才重新恢复为正常序列。

① 堆垛层错是面缺陷, 在其他情况下也可能形成, 如由空位聚集形成的空位片 (图 4-21), 相当于在正常排列次序中抽去一层原子, 使这里产生了堆垛层错。层错区与正常点阵的边界一定是位错, 而且是分位错。

两条分位错滑移的合成效果与全位错完全一致,最终使晶体沿 $[\bar{1}10]$ 晶向滑移一个原子间距。

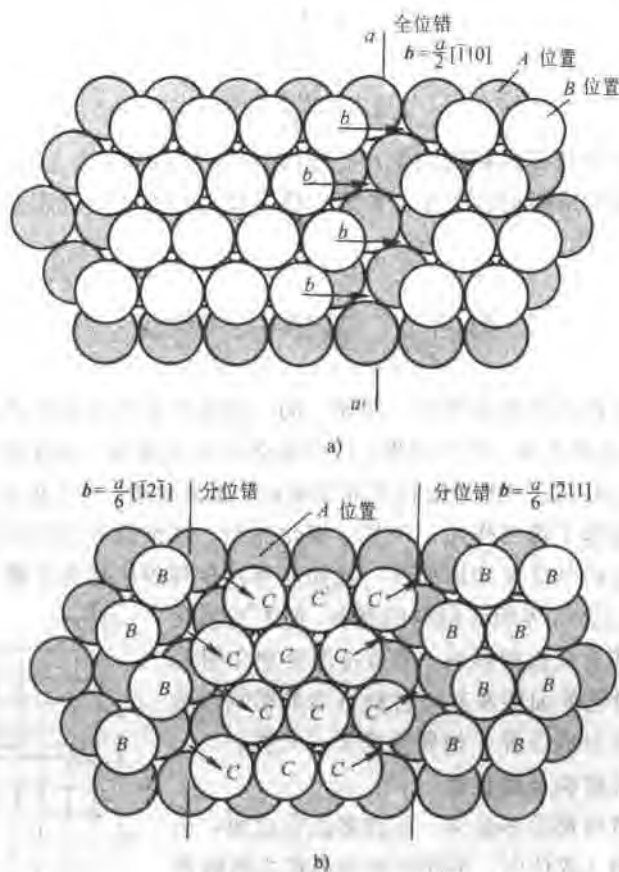


图 4-38 面心立方晶体全位错与分位错的滑移

a) $b = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$ 全位错的滑移

b) $b = \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$ 及 $\frac{a}{6} [211]$ 分位错的滑移及其间的层错

现在可以将面心立方晶体中全位错的分解完整地表达为:

$$\frac{a}{2} [\bar{1}10] \longrightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6} [211] + \text{S.F.}$$

式中 S.F. 为堆垛层错 (Stacking Fault), 通常称这对不全位错及中间夹的层错为扩展位错。由于层错也是一种缺陷, 是面缺陷, 它偏离了理想排列, 故这里的能量比

正常点阵处高了一些,高出的能量为层错能,记作 γ 。层错能的作用类似表面张力,在层错能作用下层错区有收缩的趋势,而分位错间的排斥力又使两位错尽量分开,当这两种相反的力达到平衡时得到扩展位错的平衡宽度 d ,即:

$$\gamma = \frac{G(b_1 b_2)}{2\pi d}$$

$$d = \frac{G(b_1 b_2)}{2\pi\gamma} \quad (4-10)$$

式中 $b_1 b_2$ 为两个分位错的柏氏矢量。可见扩展位错的宽度 d 与层错能成反比, γ 越大, d 越小,金属的层错能的大小及扩展位错宽度对塑性变形过程及材料的强化起了重要作用。

第四节 晶体中的界面

晶体材料中存在着很多界面,例如:同一种相的晶粒与晶粒的边界(称为晶界)、不同相之间的边界(称为相界)以及晶体的外表面等。在这些界面上晶体的排列存在着不连续性,因此界面也是晶体缺陷,属面缺陷。与空位及位错一样,界面对晶体的性能起了重要作用,例如:细化晶粒,增加晶界面积可以改善材料的力学性能,既提高强度又增加韧性;又如晶界及相界等区域为扩散及相变过程提供有利的位置;此外,界面对材料的制备、加工工艺及显微组织形貌都有直接的影响。本节将简要地介绍界面的结构,并讨论界面能及其对材料行为的影响,通常把晶体的界面分成晶界、相界及表面三大类。

一、晶界的结构与晶界能

实际晶体材料都是多晶体,由许多晶粒组成,晶界就是空间取向(或位向)不同的相邻晶粒之间的界面。根据晶界两侧晶粒位向差(θ 角)的不同,可把晶界分为小角度晶界($\theta < 10^\circ$)和大角度晶界($\theta > 10^\circ$)。一般多晶体各晶粒之间的晶界属于大角度晶界。实验发现:在每一个晶粒内原子排列的取向也不是完全一致,晶粒内又可分为位向差只有几分到几度的若干小晶块,这些小晶块可称为亚晶粒,相邻亚晶粒之间的界面称为亚晶界,亚晶界属于小角度晶界。

1. 小角度晶界的结构

当晶界两侧的晶粒位向差很小时,晶界基本上由位错组成。最简单的情况是对称倾斜晶界,即晶界两

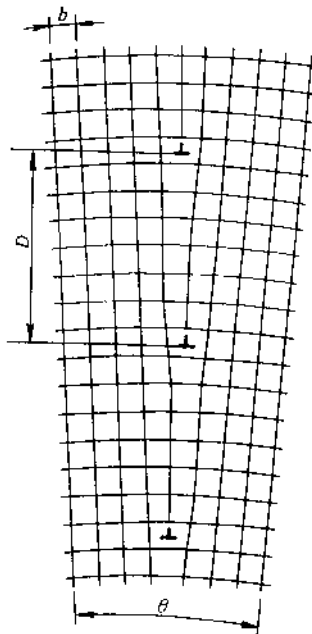


图 4-39 对称倾斜小角度晶界的结构

侧的晶粒相对于晶界对称地倾斜了一个小的角度,如图 4-39 所示,晶界上大部分原子仍基本处于正常的结点位置,只是相隔一定距离后,正常的结点位置不再能同时满足相邻晶粒的要求,于是产生一个刃型位错,所以对称倾斜晶界是由一系列柏氏矢量为 b 的相互平行的刃型位错排列而成,其结构与图 4-34 中的位错墙完全一致。实际上这种小角度晶界正是材料经轻度变形并在合适温度退火时,位错在交互作用力驱动下相互作用及重新排列而形成的低能结构,由于位错墙使两侧晶体产生小的位向差,晶界中位错排列越密,则位向差越大,图 4-39 中位错间距 D 与位向差之间的关系可简单地求得:

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

当 θ 很小时, $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$, 则

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (4-11)$$

若 $\theta = 1^\circ$, 柏氏矢量值 $b = 0.25 \text{ nm}$, 则位错间距 $D = 14.3 \text{ nm}$, 即每隔 50~60 个原子间距,便有一个刃型位错。对称倾斜晶界的结构以及位错间距与位向差之间的关系式已被电子显微镜或金相蚀坑技术所证实,图 4-40 为晶体中形成小角度晶界的位错蚀坑。

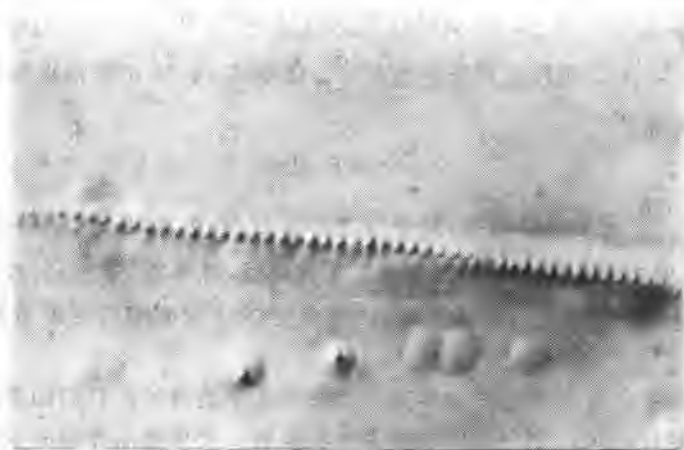


图 4-40 晶体中的小角度晶界与位错蚀坑 1500×

实际存在的小角度晶界比上述的刃型位错墙复杂,可能是由两组以上柏氏矢量的位错组成,也可能出现由螺型位错组成的位错墙,此时晶界两侧的位向相对于晶界不是简单的对称倾斜,而是任意的取向差异。关于这些复杂位错墙的结构细节对我们并不重要,需要掌握的是:所有的小角度晶界均由位错组成,晶界上

的位错密度随位向差增大而增加。

2. 大角度晶界

当晶粒间的位向差增大到一定程度后, 位错已难以协调相邻晶粒之间的位向差, 所以位错模型不能适应大角度晶界。关于大角度晶界的结构, 人们正在应用场离子显微镜进行研究, 并取得一定进展, 它的结构要比小角度晶界复杂得多, 作为工科类《材料科学基础》教材, 本书不去介绍结构的细节。这里可把大角度晶界作如下的简化: 晶界相当于两晶粒之间的过渡层, 是仅有 2~3 个原子厚度的薄层, 这里虽然也存在一些排列比较规则的位置, 但总体来说, 原子排列相对无序, 也比较稀疏些。图 4-41 是大角度晶界结构的示意图。

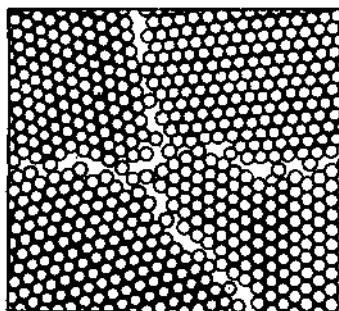


图 4-41 大角度晶界结构示意图

3. 晶界能

不论是小角度晶界或大角度晶界, 这里的原子或多或少地偏离了平衡位置, 所以相对于晶体内部, 晶界处于较高的能量状态, 高出的那部能量称为晶界能, 或称晶界自由能, 记作 γ_G , 其单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。有时晶界能以界面张力的形式表示, 其单位采用 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ($=\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$), 记作 σ 。

小角度晶界是由位错组成的, 因此晶界能来自于位错的能量, 它应该等于单位长度位错应变能 U 式 (4-8) 乘以位错线的总长度, 在 $1\text{m} \times 1\text{m}$ 的晶界上位错线总长度为 $\frac{1}{D} \left(= \frac{\theta}{b} \right)$, 所以晶界能应为 $U \frac{\theta}{b}$, 依据式 (4-7) 可推得小角度晶界能 γ_G 与 θ 之间的关系式

$$\gamma_G = \gamma_0 \theta (B - \ln \theta)$$

式中, $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ 为材料常数, 其中 G 为切变模量, b 为柏氏矢量, ν 为泊松比; B 为积分常数, 取决于位错中心的错排能。由式可见, 晶界能 γ 随位向差的增大而提高; 此外还与材料的切变模量成正比, 因为位错的应变能随切变模量 G 的增大而增高。

对于大角度晶界, 由于其结构是一个相对无序的薄区, 它们的界面能不随位向差而明显变化, 可以把它近似看成为材料常数。大角度晶界能的数值随材料而异, 它与衡量材料原子结合键强弱的弹性模量 E 有很好的对应关系。一些材料的晶界能及弹性模量的数据为:

	Au	Cu	Fe	Ni	Sn
大角度晶界能/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	0.36	0.60	0.78	0.69	0.16
弹性模量/GPa	77	115	196	193	40

图 4-42 给出了 Cu 在不同位向差下的晶界能实验数据, 其变化规律与上述说明的

完全相符。

二、表面及表面能

材料表面的原子和内部原子所处的环境不同，内部的任一原子处于其他原子的包围中，周围原子对它的作用力对称分布，因此它处于均匀的力场中，总合力为零，即处于能量最低的状态；而表面原子却不同，它与气相（或液相）接触，气相分子对表面原子的作用力可忽略不计，因此表面原子处于不均匀的力场之中，所以其能量大大升高，高出的能量称为表面自由能（或表面能），记作 γ_s ，有时也可表示为单位表面长度上的作用力，即表面张力记作 σ_s 。显然，表面能的数值

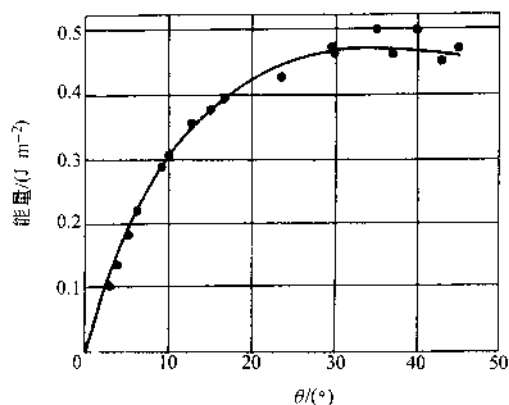


图 4-42 Cu 晶体的晶界能与位向差的关系

要明显高于晶界能，根据实验，测定其数值大约为晶界能的三倍，即

$$\gamma_s = 3\gamma_G$$

与晶界能一样，材料的表面能与衡量原子结合力或者结合键能的弹性模量 E 有直接的联系，与原子间距 b 也有关，它们之间的关系可表示为

$$\gamma_s \approx 0.05Eb$$

从表面能的数据来看，表面的作用似乎比晶界重要得多，然而对于日常广泛应用的大块材料来说，它们的比表面（单位体积晶体的表面积）很小，因此表面对晶体性能的影响不如晶界重要。但是对于多孔物质或粉末材料，它们的比表面很大，此时表面能就成为不可忽略的重要因素，甚至是关键因素。例如一块边长为 1cm (10^{-2}m) 的立方体，其表面积为 $6 \times 10^{-4}\text{m}^2$ ；如将其分割为边长等于 10^{-5}m 的立方体（这一颗粒尺寸与常用金属粉末的直径在数量级上相近），分割后立方体数目为 10^9 ，其总体积虽然保持不变，表面积却增加至 $6 \times 10^{-1}\text{m}^2$ ，比原有的大了 1000 倍，当分割为超细粉末 (10^{-9}m) 时，表面积可增加 1000 万倍，所以粉末的表面能数值相当可观，成为不少过程的驱动力，例如粉末在高温下可烧结为整体，其驱动力就来自十分高的表面能。

从原子结合的角度看，晶体表面结构的主要特点是存在着不饱和键力及范德瓦耳斯力。不难理解，不论是金属晶体，或者离子晶体、共价晶体，由于表面原子的近邻原子数减少，其相应的结合键数也减少，或者说结合键尚未饱和，因此表面原子有强烈的倾向与环境中的原子或分子相互作用，发生电子交换，使结合键趋于饱和。晶体表面的范德瓦耳斯力可以作如下理解：晶体表层原子在不均匀力场作用下会偏离其平衡位置而移向晶体内部，但是正、负离子（或正、负电

荷) 偏离的程度不同, 结果在晶体表面或多或少地产生了双电层。以 NaCl 晶体为例, Na^+ 的尺寸较小, 在不均匀力场作用下它容易被拉向内部, 向内靠近了 0.015nm (图 4-43), 而 Cl^- 由于其最外层电子与带正电荷的原子核之间的引力较弱, 故容易被极化而变形, 所产生的偶极正电荷受 Na^+ 的排斥而被推向外面, 于是最表层的 Na^+ 和 Cl^- 不在同一水平线上, 它们的中心位置相差 0.020nm, 即表面有 0.020nm 的双电层, 或者说表面形成了偶极矩, 这使得晶体表面可以通过范德瓦耳斯力吸附其他物质。

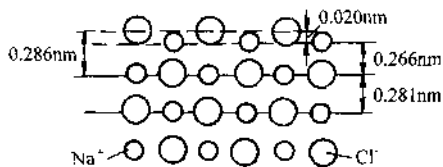


图 4-43 NaCl 表面原子的切面图

晶体中不同晶面的表面能数值不同, 这是由于表面能的本质是表面原子的不饱和键, 而不同的晶面上原子密度不同, 密排面的原子密度最大, 则该面上任一原子与相邻晶面原子的作用键数最少, 故以密排面作为表面时不饱和键数最少, 表面能量低。晶体总是力求处于最低的自由能状态, 所以一定体积的晶体的平衡几何外形应满足表面能总和为最小的原理, 即 $\sum \gamma_i S_i$ 为最小, 其中 γ_i 为各面的表面能, S_i 为各面的面积。所以自然界的有些矿物或人工结晶的盐类等常具有规则的几何外形, 它们的表面常由最密排面及次密排面组成, 这是一种低能的几何形态。然而大多数晶体并不具有规则的几何外形, 这里还应考虑其他因素的影响, 如晶体生长时的动力学因素, 在第六章中将会分析到大多数金属晶体以树枝状的形式生长的现象正是由动力学因素决定的。

晶体的宏观表面可以加工得十分光滑, 但从原子的尺度来看仍是十分粗糙而凹凸不平的。有趣的是场离子显微镜研究显示, 不管表面是否平行于密排面, 宏观表面基本上由一系列平行的原子密排面及相应的台阶组成的 (图 4-44), 台阶的密度取决于表面与密排面的夹角, 这一现象证实了晶体总是力求处于

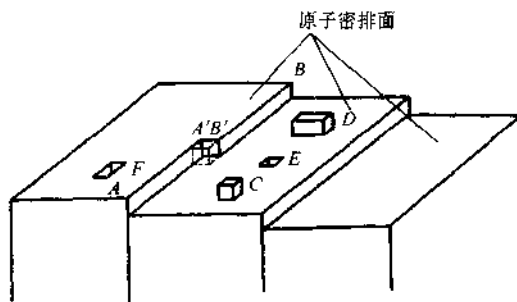


图 4-44 晶体表面的台阶及凹凸不平

最低的表面能状态。图中还示出了在各个密排面上原子排列也不规则, 有很多空位和吸附原子, 在这些位置及台阶的边缘处是表面上最活跃的位置, 表面的任何变化如吸附、催化等都是从这里开始的。

三、表面吸附与晶界内吸附

在大多数情况下, 吸附是指外来原子或气体分子在界面上富集的现象。气体分子或原子在表面吸附可以在不同程度上抵消表面原子的不平衡力场, 使作用力

的分布趋于对称，于是就降低了表面能，使体系处于较低的能量状态，体系更为稳定，所以吸附是自发过程。降低的能量以热的形式释放，故吸附过程是放热反应，放出的热量称为吸附热。既然是放热反应，吸附进行的程度随温度升高而降低，这可以理解为当温度升高时，原子或分子的热运动加剧，因而可能脱离固体表面而回到气相去，这一过程称为解吸或脱附，是吸附的逆过程。解吸随温度的升高而加快，解吸是吸热过程，解吸后表面能再度升高。

固体表面的吸附按其作用力的性质可分为两大类：物理吸附和化学吸附。物理吸附是由范德华耳斯力作用而相互吸引的，范德耳斯力存在于任何两个分子之间，所以任何固体对任何气体或其他原子都有这类吸附作用，即吸附无选择性，只是吸附的程度随气体或其他原子的性质不同而有所差异。物理吸附的吸附热较小。化学吸附则来源于剩余的不饱和键力，吸附时表面与被吸附分子间发生了电子交换，电子或多或少地被两者所共有，其实质上是形成了化合物，即发生了强键结合。显然，并非任何分子（或原子）间都可以发生化学吸附，吸附有选择性，必须两者间能形成强键。化学吸附的吸附热与化学反应热接近，明显大于物理吸附热。对同一固体表面常常既有物理吸附，又有化学吸附，例如金属粉末既可通过物理吸附的方式吸附水蒸气，又以化学吸附的方式结合氧原子，在不同条件下某种吸附可能起主导作用。

应用场离子显微镜或低能电子衍射分析技术可以直接观察到表面吸附的特征，例如对未曾吸附的“清洁”的镍表面可以看到图 4-44 的密排面裸露的结构；然而，金属镍极易受到沾污，当新鲜表面在空气中放置后，镍的密排原子面结构立即消失，取而代之的是氧原子与镍形成的化合物薄层，仅 1~2 个原子层厚度。当表面被沾污后，表面能数据可下降一个数量级，从而改变表面特性，因此在测定表面能数据时一定要注意表面的清洁程度。

吸附现象在工业中有很多应用，首先是净化和分离技术的重要机理之一，例如：废水处理、空气及饮用水的净化，溶剂回收、产品的提级与分离、制糖中的脱色等都可以依赖吸附进行处理，因此广泛用于三废治理、轻工、食品及石油化工工业中。常用的吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝等。此外，化学反应中常用金属粉末如镍粉作触媒剂，主要也是利用其良好的吸附性能，催化的本质是反应物分子被吸附后，使反应物发生分子变形，削弱了原有的化学键，于是处于活化状态，从而加速化学反应，所以吸附剂或触媒剂必须颗粒很细，有很大的表面积，才能达到催化目的。在有些情况下，吸附是不利的，例如有些粉末在储存时要吸附水蒸气和其他气体，因此烧结前应对粉末进行除气处理，把粉末加热至 100~300℃，使反应向着解吸的方向进行，这就增加了工艺程序。

对金属材料的研究中发现少量杂质或合金元素在晶体内部的分布也是不均匀的，它们常偏聚于晶界，为区别于表面吸附，称这种现象为晶界内吸附。内吸附

是异类原子与晶界交互作用的结果, 由于外来原子的尺寸不可能与基体原子完全一样, 在晶粒内部分布总要产生晶格应变, 相反, 晶界处原子排列相对无序, 故不论是大原子或小原子都可在晶界找到比晶内更为合适的位置, 使体系总的应变能下降。因此在合适的条件下 (如一定的温度, 足够的时间), 异类原子会逐渐扩散至晶界, 与基体原子的尺寸差距越大的原子, 与晶界的交互作用则越强。实验发现: 有些杂质原子的总含量并不高, 但是在晶界层的含量却异常的高, 这一偏聚状态对晶体的某些性能产生重要影响。例如钢中加入微量的硼 ($w_B \approx 0.003\%$), 这些硼原子主要分布于晶界, 使晶界能明显下降, 这抑制或减缓了第二相从晶界的形核和生长, 从而改善了钢的淬火能力。又如某些条件下, 少量杂质元素 P、Sb、Sn 会引起钢的脆性沿晶断裂, 究其原因就是这是杂质元素在晶界富集, 降低了晶界强度所致。

四、润湿行为

润湿是生活和生产中经常碰到的现象, 防雨布在水中不湿, 而普通布一浸就湿; 水银在玻璃板上呈球形, 水滴却能在玻璃板上铺展, 这些都是润湿与不润湿的粗浅概念。描述润湿能力比较直观的方法是观察液体与固体表面之间的接触角 θ (或称润湿角), 图 4-45 给出了液滴在固体表面润湿与不润湿的情况, 接触角 θ 为图中三相接触点 O 上液-固 ($\sigma_{S/L}$) 和液-气 ($\sigma_{L/V}$) 界面张力之间的夹角。由图可知 $\theta < 90^\circ$ 时, 液滴对固体的粘着性很好, 即润湿性 (或浸润性) 较好, 润湿能力随 θ 角的减小而增加。当 θ 趋于零时, 液体几乎可以完全铺展在固体表面, 称为液体对固体完全润湿。反之, 当 θ 角大于 90° 时, 则称为不润湿, 液相对固体的粘着性较差。当 $\theta = 180^\circ$ 时, 液滴呈完整的球状, 与表面为点接触, 称其为完全不润湿。而 θ 角的大小则取决于固体表面张力 $\sigma_{S/V}$ 、液体表面张力 $\sigma_{L/V}$ 以及固-液之间的表面张力 $\sigma_{S/L}$ 的相对大小, 如图 4-45 所示, 接触点 O 受到这三个力的作用, 当达到平衡状态时合力为零, 即:

$$\sigma_{S/V} = \sigma_{S/L} + \sigma_{L/V} \cos \theta$$

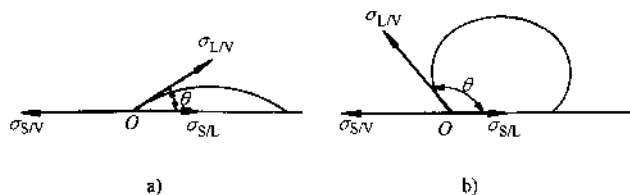


图 4-45 液滴在固体表面润湿 (a) 与不润湿 (b) 的情况

润湿时 $\theta < 90^\circ$, 则 $0 \leq \cos \theta \leq 1$, 故润湿时界面张力之间的关系可重写为:

$$\sigma_{S/V} \geq \sigma_{S/L} + \sigma_{L/V}$$

由式可见, 固体与液体接触后体系的表面能 ($\sigma_{S/L} + \sigma_{L/V}$) 低于接触前的表面能 $\sigma_{S/V}$, 所以从热力学上讲润湿是体系自由能降低的过程。润湿性从本质上取决于界面能

之间的平衡, 固体表面张力 $\sigma_{s,v}$ 越大, 液体表面张力 $\sigma_{l,v}$ 及液固表面张力 $\sigma_{s,l}$ 越小则润湿性越好。润湿行为不仅存在于固液界面, 在液-液界面及固-固界面上也同样重要, 上述润湿行为的分析对这些界面同样有效。

异相间的润湿行为对晶体的显微组织有重要的影响, 对两相合金而言, 如在 α 相中存在有少量第二相 β 时, β 相常倾向于分布在主相 α 的晶界上, 特别是三个晶粒的交会点上, 以降低体系总的界面能, 至于 β 相在晶界上的形态则取决于晶界能 $\gamma_{\alpha/\beta}$ 和相界能 $\gamma_{\alpha,\beta}$ 之间的平衡。图 4-46 是第二相 β 分布于 α 相交会点的情况, 交会点的接触角为 θ , 高温时, θ 角会自动调整来满足晶界能和相界能的平衡, 即

$$\gamma_{\alpha/\beta} = 2\gamma_{\alpha,\beta} \cos \frac{\theta}{2}$$

θ 取决于晶界能和相界能的比值, 通常相界能的数值要比晶界能的低, 当 $2\gamma_{\alpha,\beta} = \gamma_{\alpha/\beta}$ 时, θ 角为零, 此时第二相将在晶界上形成连续的薄膜, 当 $2\gamma_{\alpha,\beta} > \gamma_{\alpha/\beta}$ 时, 则 θ 不为零。具有不同接触角的第二相在晶界上的形状

如图 4-47 所示。第二相的形态有重要的实际意义, 当第二相的熔点很低, 接触角又为零时, 那么把材料加热至第二相熔点以上时, 晶界第二相熔化, 晶粒间联系完全破坏, 就引起热脆。例如铜中的微量杂质 Bi 和 Pb, 它们都是低熔点元素, 且都不溶于铜中, 然而 Bi 与 Cu 间的界面能很低, 因此 θ 角趋于零, 在晶界形成 Bi 的薄膜, 从而引起铜的热脆性; 而等量的 Pb 加入于铜中, 由于界面能稍高, 它们在 Cu 的晶界上, 甚至在晶内呈球状分布, 因此含微量铅的铜仍能保持良好的韧性, 工业上有时把 Pb 作为合金元素以改善铜的切削性能。

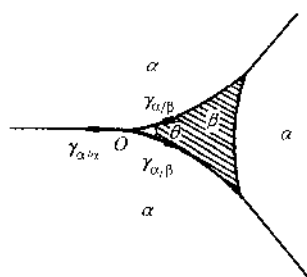


图 4-46 第二相处于三晶粒交会点时晶界能与相界能的平衡

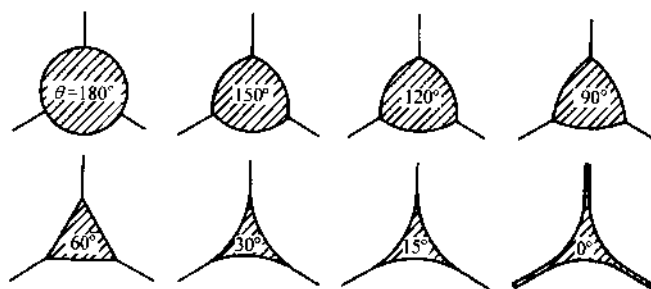


图 4-47 不同接触角下第二相在晶界上的形状

润湿行为在材料制备及加工工艺中也十分重要。例如炼钢时要求钢液与炉渣不润湿, 否则彼此不易分离, 扒渣时容易造成钢液损失, 钢中夹杂物含量也较高, 因而造渣剂必须与钢液间有大的界面张力。另外, 若钢液能润湿炉衬则炉体会严重受蚀, 因此碱性炼钢炉常用镁砂 (MgO) 作炉衬, 钢液与镁砂的接触角 $\theta = 118^\circ$

~136°，这就可以避免润湿而带来的不利影响。又如浇注时熔融金属与模子之间的润湿程度必须适当，过于润湿，金属液体容易渗入砂型缝隙内而形成不光滑表面；而润湿性过差，铁液则不能与模型吻合，使铸件的棱角处呈圆形。为了调节润湿程度，可在钢中加入适当的 Si，以改变表面张力。还有钎焊时使用的焊接剂必须很好地铺展在被焊材料的表面，例如在用 Sn-Pb 焊条焊接铜丝时，必须同时配合使用溶剂（如 $ZnCl_2$ 酸性水溶液），溶剂的作用是去除铜丝表面的氧化膜，使新鲜的铜裸露于表面，从而提高了铜的表面张力，使 Sn-Pb 合金对 Cu 的润湿性改善，提高了焊接质量。陶瓷烧结方法中有一种工艺叫液相烧结，其本质就是烧结过程形成少量液相，它们与粉末间有很好的润湿性，能完全铺展在粉末周围，把粉末很快地粘合在一起，这种工艺生产的陶瓷气孔率低，且烧结速度快。最后，铸件细化晶粒的措施是加入外来核心，显然作为外来核心的成核剂必须与基体金属间具有低的接触角，在第六章将深入分析这一问题。

五、界面能与显微组织的变化

晶体材料的界面能会促使显微组织发生变化，变化的结果是降低了界面能。最

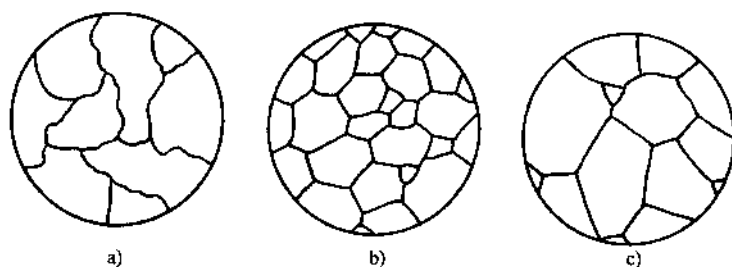


图 4-48 铸态金属晶粒 (a) 退火态晶粒形状 (b、c)

明显的是晶粒形状及晶粒大小的变化。铸态金属晶体的晶粒形状常常很不规则，其晶界是相邻两晶体各自生长相遇形成的，由于晶体各处的生长条件不同，因此晶界线常是不规则的，如图 4-48a 所示。经过适当退火后，其晶粒形状发生明显的变化，如图 4-48b 所示晶界相对地拉直了，使晶界面积减小；且在大多数情况下三晶粒交会点处三条切线的夹角基本相等，即 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 \approx 120^\circ$ （图 4-49），这一特征是由晶界能的性质决定的，当晶粒处于平衡时，某一交会点处的各晶界的界面能与界面夹角之间应存在下述平衡关系：

$$\frac{\gamma_A}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_B}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_C}{\sin \theta_3}$$

多晶体的晶界均属大角度晶界，它们的晶界能不随位向而变，近似为常数，因此 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 也应相近

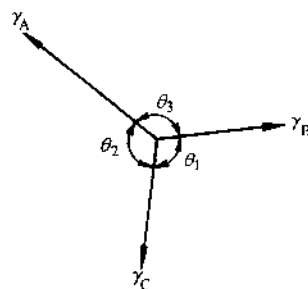


图 4-49 三晶粒交会点上界面能的平衡关系

($\approx 120^\circ$)。然而, 这样的晶粒尺寸并不一定是最终的平衡状态, 因为虽然维持了结点处的 120° , 但边界仍可能呈弯曲状。图 4-50 给出了不同边界数的晶粒其顶角均满足 120° 时的晶粒形状, 由图可见: 尺寸较小的晶粒一定具有较少的边界数, 边界向外弯曲; 而尺寸较大的晶粒边数大于 6, 晶界向内弯曲; 只有六条边的晶粒晶界才是直线。在降低体系界面能的驱动作用下, 弯曲的晶界有拉直的趋势, 然而晶界平直后常常改变了交会点的界面平衡角, 接着交会点夹角又会自动调整来重新建立平衡, 这又引起晶界弯曲。在此变化过程中, 边数小于 6 的二维晶粒要逐渐收缩甚至消失, 而那些大于六边形的晶粒则趋于长大, 这就是晶粒长大过程 (图 4-48b、c)。

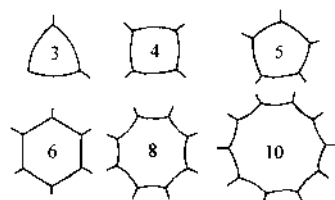


图 4-50 晶界边数与晶粒形状 (二维晶粒)

图上数字为晶粒的晶界边数

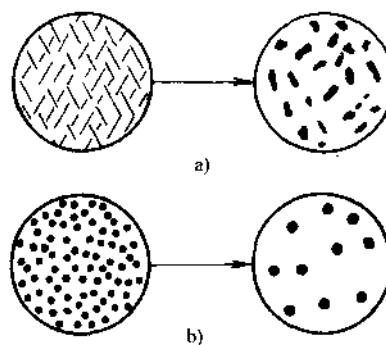


图 4-51 表面能驱动下的组织变化

a) 片状第二相球化

b) 点状第二相聚集粗化

在工程中为提高材料的强度, 常通过热处理等措施将第二相处理成细片状或弥散的点状, 这就增加了相界面, 在界面能的驱动下第二相的形状及尺寸会发生变化, 片状的第二相会逐渐球化 (图 4-51a), 而点状的第二相会聚集粗化 (图 4-51b)。这些变化的速度取决于体系所处的温度, 即动力学条件, 温度越高变化速度越快。然而, 即使在较低温度下, 这些过程也不会完全停止, 往往以难以察觉的速度缓慢地进行, 这将同时带来强度的下降。

小 结

实际晶体中存在各种晶体缺陷, 根据几何特征可分为点缺陷、线缺陷及面缺陷。

晶体中点缺陷的类型有空位、间隙原子及异类原子, 通常晶体中的空位及间隙原子是由热运动产生的, 因此它们在热力学上是稳定的, 其平衡浓度随温度升高呈指数关系上升。晶体经冷变形、高温淬火或辐照等可以产生大量非平衡的点缺陷。晶体中点缺陷的运动是原子扩散的内部原因。

位错是晶体的线缺陷,位错的存在解释了晶体理论强度和实际强度的差异。根据位错的建立模型可以把位错看成晶体中已滑移区与未滑移区的边界。位错的基本类型有刃型位错和螺型位错。位错的柏氏矢量很好地描述了位错的畸变特征及滑移效果,是一个十分重要的物理量。位错的主要运动方式是滑移,滑移所施加的切应力方向及滑移台阶的方向及大小可由位错的柏氏矢量确定。刃型位错可在正应力作用下发生攀移。

位错具有高的应变能,单位长度位错线的应变能与柏氏矢量的模的平方成正比,在降低体系能量的驱动力作用下位错有力求缩短及拉直的趋势,这就是位错的线张力。位错的应变同时就形成了应力场,刃型位错与螺型位错的应力场不同。在位错应力场作用下,溶质原子与刃型位错能发生强烈的交互作用,形成柯氏气团;位错能与其他位错交互作用,使位错相互吸引或排斥,体系中位错尽可能趋于低能排列。位错会发生分解或合成反应,位错反应必须满足能量条件和几何条件。为减少体系能量,晶体中可能出现的全位错其柏氏矢量为最短的点阵矢量,全位错分解后分位错的柏氏矢量必定小于最短的点阵矢量。分位错非点阵矢量的滑移破坏了原子的正常排列次序,在晶体内产生了堆垛层错,层错使两个分位错成为不可分割的位错对,称其扩展位错。

晶体中的面缺陷有晶界、相界、表面等。根据晶界两侧的位向差可把晶界分为小角度晶界及大角度晶界。小角度晶界由位错组成,界面上的位错密度随位向差增大而增加,晶界能也随之升高。大角度晶界可视为过渡结构,晶界能与两侧的位向差关系不大,可作为材料常数。表面结构的主要特点是存在着不饱和键力及范德瓦耳斯力。晶体不同晶面的表面能数值不同,密排面的表面能最低,故晶体力求以密排面作为晶体的外表面。晶体的表面能大小约为大角度晶界能的三倍。晶体表面对外来原子能发生物理吸附和化学吸附,吸附的驱动力是降低表面能,表面吸附在工业中有重要的意义。晶界对杂质或合金元素也有吸附效应,称晶界内吸附,对晶体的某些性能有重要影响。异相界面间的润湿行为对晶体的显微组织,对材料制备及加工工艺有实际意义。润湿的本质是异相接触后体系的表面能下降。界面能会使材料的显微组织不断变化,如晶粒长大、第二相聚集以及片状第二相的球化等。

习 题

1. 纯 Cu 的空位形成能为 $1.5\text{aJ/atom}^\ominus$, ($1\text{aJ}=10^{-18}\text{J}$), 将纯 Cu 加热至 850°C 后激冷至室温 (20°C), 若高温下的空位全部保留, 试求过饱和空位浓度与室温平衡空位浓度的比值。
2. 已知银在 800°C 下的平衡空位数为 $3.6\times 10^{23}/\text{m}^3$, 该温度下银的密度 $\rho_{\text{Ag}}=9.58\text{g/cm}^3$,

[⊖] 原子之意。

银的摩尔质量为 $M_{Ag} = 107.9 \text{ g/mol}$, 计算银的空位形成能。

3. 空位对材料行为的主要影响是什么?

4. 某晶体中有一条柏氏矢量为 $a[001]$ 的位错线, 位错线的一端露头于晶体表面, 另一端与两条位错线相连接, 其中一条的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$, 求另一条位错线的柏氏矢量。

5. 在图 4-52 所示的晶体中, $ABCD$ 滑移面上有一个位错环, 其柏氏矢量 b 平行于 AC 。

(1) 指出位错环各部分的位错类型。

(2) 在图中表示出使位错环向外运动所需施加的切应力方向。

(3) 该位错环运动出晶体后, 晶体外形如何变化?

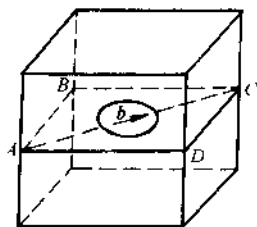


图 4-52

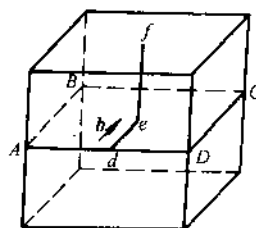


图 4-53

6. 在图 4-53 所示的晶体中有一位错线 fed , de 段正好处于位错的滑移面上, ef 段处于非滑移面上, 位错的柏氏矢量 b 与 AB 平行而垂直于 BC 。

(1) 欲使 de 段位错线在 $ABCD$ 滑移面上运动 (ef 段因处于非滑移面是固定不动的), 应对晶体施加怎样的应力?

(2) 在上述应力作用下 de 段位错线如何运动, 晶体外形如何变化?

7. 在图 4-54 所示的面心立方晶体的 (111) 滑移面上有两条弯折的位错线 OS 和 $O'S'$ 其中 $O'S'$ 位错的台阶垂直于 (111) , 它们的柏氏矢量如图中箭头所示。

(1) 判断位错线上各段位错的类型。

(2) 有一切应力施加于滑移面, 且与柏氏矢量平行时, 两条位错线的滑移特征有何差异?

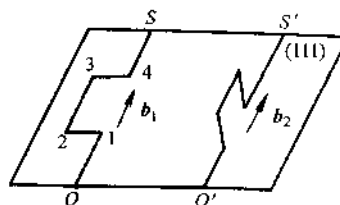


图 4-54

8. 在两个相互垂直的滑移面上各有一条刃型位错线, 位错线的柏氏矢量如图 4-55a、b 所示。设其中一条位错线 AB 在切应力作用下发生如图所示的运动, 试问交截后两条位错线的形状有何变化? 各段位错线的位错类型是什么?

(1) 交截前两条刃位错的柏氏矢量相互垂直的情况 (图 a)

(2) 交截前两条刃位错的柏氏矢量相互平行的情况 (图 b)

9. 在晶体的同一滑移面上有两个直径分别为 r_1 和 r_2 的位错环, 其中 $r_1 > r_2$, 它们的柏氏矢量相同, 试问在切应力作用下何者更容易运动? 为什么?

10. 判断下列位错反应能否进行:

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \longrightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}]$$

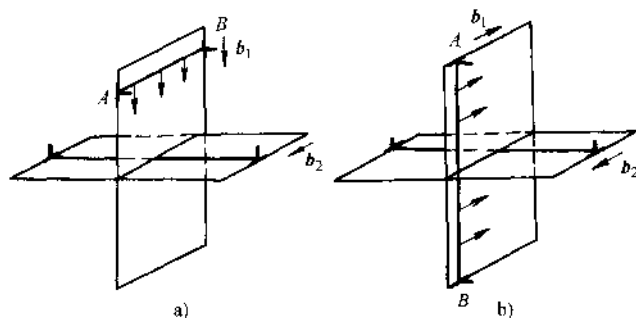


图 4-55

$$a[100] \longrightarrow \frac{a}{2}[101] + \frac{a}{2}[10\bar{1}]$$

$$\frac{a}{3}[112] + \frac{a}{6}[11\bar{1}] \longrightarrow \frac{a}{2}[111]$$

$$a[100] \longrightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$$

11. 若面心立方晶体中 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的全位错以及 $b = \frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 的不全位错, 此两位错相遇发生位错反应, 试问:

- (1) 此反应能否进行? 为什么?
- (2) 写出合成位错的柏氏矢量, 并说明合成位错的性质。

12. 在面心立方晶体的 $\{111\}$ 面上有 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的位错, 试问该位错的刃型分量及螺型分量应处于什么方向上, 在晶胞中画出它们的方向, 并写出它们的晶向指数。

13. 已知 Cu 的点阵常数为 0.255nm, 密度为 8.9g/cm³, 摩尔质量为 63.54g/mol。如果 Cu 在交变载荷作用下产生的空位浓度为 5×10^{-4} , 并假定这些空位都在 $\{111\}$ 面上聚集成直径为 20nm 的空位片, (相当于抽出一排原子而形成位错环)

- (1) 计算 1cm³ 晶体中位错环的数目。
 - (2) 指出位错环的位错类型。
 - (3) 位错环在 $\{111\}$ 面上如何运动?
14. 为什么点缺陷在热力学上是稳定的, 而位错则是不平衡的晶体缺陷?

15. 柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[110]$ 的全位错可以在面心立方晶体的哪些 $\{111\}$ 面上存在? 试写出该全位错在这些面上分解为两个 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 分位错的反应式。

16. 根据单位长度位错应变能公式(4-7)以及位错密度与位向差的关系式(4-10), 推导出小角度晶界能 γ_G 与 θ 之间的关系式:

$$\gamma_G = \gamma_0 \theta (B - \ln \theta)$$

式中 $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$, B 为与位错中心错排能有关的积分常数。提示: 在式(4-7)中未考虑位错中心 ($\gamma < \gamma_0$) 的错排能, 推导时可另加上一常数项。

17. 金属在真空高温加热时, 抛光表面上晶界处由于能量较高, 原子蒸发速度较快因而产生沟槽, 这一沟槽常称为热蚀沟, 假定自由表面的表面能为晶界能的三倍, 且晶界与表面垂直, 试在图上画出各项界面能之间的平衡情况, 并计算热蚀沟底部的二面角。

18. 在如图 4-56 所示的 Cu 晶界上有一双球冠形第二相 β , 已知 Cu 的大角度晶界能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(1) 分别计算当 $\theta = 1^\circ$, $\theta = 40^\circ$, $\theta = 60^\circ$ 时 Cu 与第二相之间的相界面能。

(2) 讨论晶界上第二相形态与相界面能及晶界能之间的关系。

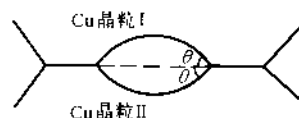


图 4-56

19. 表面为什么具有吸附效应? 物理吸附及化学吸附各起源于什么? 试举出生活中的例子说明吸附现象的实际意义。

20. 从热力学角度解释润湿现象的本质。

参 考 文 献

- 1 胡腐祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 侯增寿, 卢光熙. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 3 Verhoeven, J. D. Fundamentals of Physical Metallurgy. John Wiley and Sons, Inc. 1975
- 4 Reed-Hill R. E. Physical Metallurgy Principles 2nd ed. New York: DNostrand Co. 1973
- 5 Cottrell A. An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London, Edward Arnold Ltd. 1975
- 6 程兰征, 陈鸿贤, 韩宝华编. 简明界面化学. 大连: 大连工学院出版社, 1988

第五章 材料的相结构及相图

组成材料最基本的、独立的物质称为组元，或简称元。组元可以是纯元素，如金属元素 Cu、Ni、Al、Ti、Fe 等，以及非金属元素 C、N、B、O 等；也可以是化合物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、TiC、BN、 TiO_2 等。

材料可由单一组元组成，如纯金属、 Al_2O_3 晶体等；也可以由多种组元组成，如 Al-Cu-Mg 金属材料、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系陶瓷材料。

多组元组成的金属材料称为合金。所谓合金，是指由两种或两种以上的金属、或金属与非金属经熔炼或用其他方法制成的具有金属特性的物质。例如，应用最为广泛的铁与碳组成的合金、铜和锌组成的铜合金等。由于合金的强度高以及其他的性能特点，所以在工业上得到广泛地应用。由两个组元组成的合金，称为二元合金。三个组元组成的合金称为三元合金，依此类推。

研究多组元材料的性能，首先要了解各组元间在不同的物理化学条件下的相互作用，以及由于这种作用而引起的系统状态的变化及相的转变。系统状态的变化及相的转变与材料中各组元的性质、质量分数、温度及压力等有关。描写在平衡条件下，系统状态或相的转变与成分、温度及压力间关系的图解，便是相图。

掌握相图的分析方法和使用方法，可以分析和了解材料在不同条件下的相转变及相的平衡存在状态，预测材料的性能和研制新的材料。相图还可以作为制定材料的制备工艺（如陶瓷的烧结，以及金属材料的熔炼、锻造、焊接及热处理工艺）的重要依据。

本章内容重点讨论合金的相结构及合金相图。对陶瓷材料相图也作一简单介绍。

第一节 材料的相结构

相是合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。材料的性能与各组成相的性质、形态、数量直接有关。

不同的相具有不同的晶体结构，虽然相的种类极为繁多，但根据相的结构特点可以归纳为两大类：固溶体与中间相。

一、固溶体

以合金中某一组元作为溶剂，其他组元为溶质，所形成的与溶剂有相同晶体结构、晶格常数稍有变化的固相，称为固溶体。几乎所有的金属都能在固态或多

或少地溶解其他元素成为固溶体。固溶体可在一定成分范围内存在，性能随成分变化而连续变化。

根据固溶体的不同特点，可以分为不同类型，如：按溶质原子在溶剂晶格中所占位置，可以分为置换固溶体和间隙固溶体。所谓置换固溶体是指溶质原子占据溶剂晶格某些结点位置所形成的固溶体（图 5-1a）；而间隙固溶体则是指溶质原子进入溶剂晶格的间隙中所形成的固溶体，溶质原子不占据晶格的正常位置（图 5-1b）。

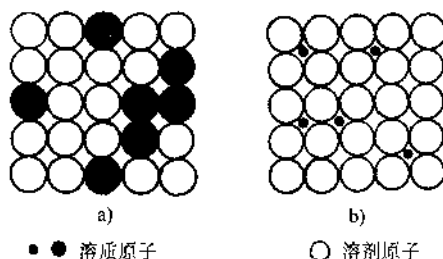


图 5-1 固溶体的两种类型

a) 置换固溶体 b) 间隙固溶体

按固溶度的大小，固溶体又可分为有限固溶体和无限固溶体。有限固溶是指在一定条件下，溶质原子在溶剂中的溶解度有一极限的固溶体；无限固溶体是指溶质与溶剂可以任何比例相互溶解，即溶解度可达 100%，对于这种固溶体，很难区分溶质与溶剂，通常以摩尔分数 x 大于 50% 的组元称为溶剂， x 小于 50% 的组元称为溶质。

另外，还可以按溶质原子与溶剂原子的相对分布情况将其分类。例如，如果溶质原子统计式地或概率地分布在溶剂的晶格中，它占据溶剂晶格的结点位置，或是占据着溶剂晶格的间隙中，没有秩序性或规律性，这种固溶体称为无序固溶体；当固溶体中溶质原子按一适当比例并依一定顺序和一定方向围绕在溶剂原子周围，形成有规律的排列，这种固溶体便称为有序固溶体。有序固溶体可以是间隙式的，也可以是置换式的。

固溶体还有其他的分类方法，一般是根据不同的研究内容需要而选取的。

1. 置换固溶体

置换固溶体中溶质与溶剂可以有有限固溶也可以无限互溶，其溶解度与以下几个因素有关：

(1) 尺寸因素 由于溶质原子与溶剂原子的尺寸不可能完全相同，当溶质原子溶入溶剂晶格后会引入晶格的点阵畸变。若溶质原子大于溶剂原子，可引起溶质原子周围点阵膨胀；如果溶质原子尺寸小于溶剂原子时，则引起溶剂的点阵收缩。这种点阵畸变会使晶体能量升高，这种升高的能量称为晶格畸变能。畸变能越高，晶格便越不稳定。单位体积畸变能的大小与溶质原子溶入的数量以及溶质原子的相对尺寸差别有关。这种差别可用溶剂原子半径 r_A 及溶质原子半径 r_B 之差与溶剂原子半径的比值来描述，即 $\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A}$ 。 Δr 越大，一个溶质原子引起的点阵畸变能也就越大，溶质原子能溶入溶剂中的数量便越少，固溶体的溶解度就

越小；相反，当 Δr 较小时，可获得较大固溶度的固溶体，如果其他条件有利甚至还可以形成无限固溶体。

有人按弹性力学方法计算，溶质原子溶入晶格后所引起的晶格弹性畸变能，即把溶质视为一半径为 Δr_B 的刚性小球，塞入一半径为 r_A 的弹性介质中，得如下结果：

$$\epsilon' \text{ (弹性畸变能)} = 8\pi G r_B^3 \left(\frac{r_A - r_B}{r_A} \right)^2$$

可见， ϵ' 与溶剂的切变模量 G 有关，对应一定的 Δr ， G 值越大，弹性畸变能也越大。难熔金属的 G 值都比较大，在 Δr 相同的情况下，与 G 较小的易熔合金相比，难熔金属的固溶度小于易熔合金。

(2) 晶体结构因素 组元间晶体结构相同时，固溶度一般都较大，而且有可能形成无限固溶体。若组元间晶体结构不同，便只能形成有限固溶体。

(3) 电负性差因素 两元素间电负性差越小，则越易形成固溶体，而且所形成的固溶体的溶解度也就越大；随两元素间电负性差增大，固溶度减小，当溶质与溶剂的电负性差很大时，往往形成比较稳定的金属化合物。

(4) 电子浓度因素 电子浓度的定义是合金中各组成元素的价电子数总和与原子总数的比值，记作 e/a 。例如，合金中含有摩尔分数为 x 、原子价为 V_B 的溶质原子，溶剂的原子价为 V_A ，则合金的电子浓度为

$$e/a = V_A (1-x) + V_B x \quad (5-1)$$

在有些合金中，固溶度的主要影响因素是电子浓度。研究以贵金属 Cu、Au、Ag 为基的固溶体时发现，在尺寸因素有利的情况下，溶质元素的原子价越高，则其在 Cu、Au、Ag 中的溶解度越小。例如， Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 As^{5+} ，在 Cu^+ 中的最大固溶度（摩尔分数）分别为 38%、20%、12%、7%。利用式 (5-1) 可以算出以上各元素在 Cu^+ 中达最大固溶度时所对应的电子浓度，其数值近似等于 1.4，这一数值被视为极限电子浓度。超过极限电子浓度，固溶体就不稳定，便会形成新相。极限电子浓度与溶剂的晶体结构有关：对一价面心立方金属，极限电子浓度为 1.36；体心立方结构的一价金属，其极限电子浓度为 1.48。

需要说明的是，这里讲的原子价是用来表示形成合金时，每一原子平均贡献出的公有电子数（或参加结合键的电子数），此数值与该元素在化学反应时表现出的价数不尽一致。例如铜在化学反应里有时为一价，有时表现为两价，但在计算合金的电子浓度时，铜暂作为一价元素。另外，过渡族元素原子价的确定是个有争议的问题，由于过渡族元素 d 层电子不满，它既可贡献电子，又可能是吸收电子的阱，故可近似地认为它们吸收与贡献的电子数相同，计算电子浓度时，将其原子价取为零，元素的原子价见表 5-1。

综上所述，尺寸因素、电负性差、电子浓度及晶体结构是影响固溶体溶解度

的四个主要因素，当此四个因素均有利时，有可能形成无限固溶体。这四个因素并非相互独立，其统一理论是金属及合金的电子理论。

2. 间隙固溶体

只有原子半径接近于溶剂晶格某些间隙半径的溶质原子，才有可能进入溶剂晶格的间隙中而形成间隙固溶体。这些溶质原子通常都是一些原子半径小于0.1nm的非金属元素，如氢(0.046nm)、氧(0.061nm)、氮(0.071nm)、碳(0.077nm)、硼(0.097nm)。而溶剂元素则都是过渡族元素。尽管溶质原子的半径很小，但仍较溶剂的晶格间隙大，当它们溶入溶剂晶格的间隙时，都会使溶剂晶格产生畸变，点阵常数增大，畸变能升高。间隙固溶体只能是有限固溶体，它们的溶解度都很小。

表 5-1 元素的原子价

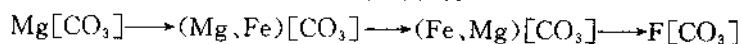
元素名称	原子价	元素名称	原子价	元素名称	原子价
Cu, Au, Ag	+1	Sn, Si, Ge, Pb	+4	Ru, Rh, Pd	0
Be, Mg, Zn, Cd, Hg	+2	As, Sb, Bi, P	+5	Os, Ir, Pt	0
Al, In, Ga	+3	Fe, Co, Ni	0	Ce, La, Pr, Nd	0

无论是置换固溶体还是间隙固溶体，均能引起固溶体的硬度、强度升高。对置换式固溶体，溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，溶质原子的浓度越高，其强化效果就越大。这种由于溶质原子的固溶而引起的强化效应，称为固溶强化。

3. 陶瓷材料中的固溶方式

陶瓷材料的原料大部分来自天然矿物，如硅酸盐类矿物（长石、橄榄石等）、碳酸盐矿物（方解石、菱镁石、菱铁石等）及其他。这些物质一般不具备金属特性，属无机非金属化合物。

与金属为基的固溶体一样，这些无机非金属化合物也可以置换或间隙固溶的方式溶入一些元素而形成固溶体，有些甚至可以形成无限固溶体，如菱镁矿中的 Mg^{2+} 可以完全被 Fe^{2+} 置换，形成如下系列矿物：



菱镁矿 含铁菱镁矿 含镁菱铁矿 菱铁矿

这种离子代换过程，不改变原来的晶格类型，仅使晶格常数略有改变。

上述现象在矿物中普遍存在，可以说没有哪一种矿物不受此影响而保持纯净。它可以发生子矿物的形成过程，也可以发生于陶瓷材料的制备及陶瓷制品的使用过程中（如高温冶炼炉的耐火衬料）。

一般而言，它们中大多数固溶度是有限的，如闪锌矿 ZnS 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 等对 Zn^{2+} 的置换一般不超过26%； TiO_2 - SiO_2 之间 Si^{4+} 置换 Ti^{4+} ，其置换数量更为有限。

影响陶瓷材料中离子代换或固溶度的因素，有些与金属固溶体类似，如原子半径差越小，温度越高，电负性差越小，离子间的代换越易进行，其固溶度也就越大。当两化合物的晶体结构相同，且在其他条件有利的情况下，相同电价的离子间有可能完全互换而形成无限固溶体。

除以上因素以外，还须考虑以下情况：

(1) 为了保持晶格的电中性，代换前后离子的总电价必须相等。若相互代换的离子间电价相等，称为等价代换，如钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 与钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 中的 K^+ 与 Na^+ 的代换及上例中 Si^{4+} 代换 Ti^{4+} ， Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 的互换等。

倘若代换离子间电价不相等，则称为不等价代换或异价代换。为了保持晶格中的电中性，异价代换可以出现不同的代换方式：一种是同时出现两对异价代换的离子使不平衡电价得以补偿，如钠长石-钙长石系中， Ca^{2+} 代换 Na^+ 的同时，另有 Al^{3+} 代换 Si^{4+} ，即 $Ca^{2+} + Al^{3+} \rightarrow Na^+ + Si^{4+}$ 的方式进行偶合代换；另一种是通过附加阴离子以达晶格中的电价平衡，如钇萤石中 Y^{3+} 代替 Ca^{2+} 的同时晶格中增加 F^- ，即 $Y^{3+} + F^- \rightarrow Ca^{2+}$ ；还有一种代换方式，如绿柱石 $(Be, Li, Cs)_3Al_2[Si_6O_{18}]$ ，它是以 $Li^+ + Cs^+ \rightarrow Be^{2+}$ 的方式保持电价平衡，额外增加的大半径阳离子 Cs^+ 充填在晶格中的硅-氧四面体环中心的巨大的“隧道”内，这种代替方式是置换与间隙式固溶的混合。

在异价代换中，存在所谓对角线法则，即处于周期表对角线上的元素间容易发生异价代换。图 5-2 是费尔斯总结的异价代换规律，其中箭头表示代替的方向。可以看出，有些元素可以双向代换，而有些只能单向代换。

从以上讨论可以看出，无论离子间的代换是以哪种方式进行，其最基本的限制是始终维持晶体的电中性。

由于这种基本限定，使其与金属及金属固溶体产生了如下差别：

1) 虽然离子型晶体也会产生弗兰克尔空位及肖脱基空位，但多数离子型晶体因其排列紧密，形成弗兰克尔空位的可能性较小，形成肖脱基空位时必须是电价总和为零的正、负离子同时移出晶体，在晶体中形成正、负离子的空位对。

2) 为了保持电中性，离子间数量不等的置换会在晶体内部形成点缺陷，如 ZrO_2 中添加 CaO ，当 Ca^{2+} 置换 Zr^{4+} 的同时，在 Ca^{2+} 附近形成一氧离子空缺（图 5-3b）。

3) 若此类化合物中存在变价离子，当其电价改变时，也会在晶体中产生空位。

Li	Be	B							
Na	Mg	Al	Si						
K	Ca	Sc	Ti	V					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re			

图 5-2 异价类质同象代换的对角线法则

如在方铁矿 FeO 中, 部分 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 时, 为了在晶格中保持电中性而产生阳离子空缺 (图 5-3a); TiO_2 中, 部分 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} 时, 会产生阴离子空缺。

这种由于维持电中性而出现的空位, 也可以当作电子空穴。欠缺或多出的电子并不固定在某一缺位的离子处, 而是具有一定的自由活动性, 因而降低了这种化合物的电阻。这种现象在材料的电性能方面有重要意义。

(2) 晶格能量 当一种离子置换另一种离子而有利于降低晶体内能时, 这样的代换就容易发生; 而相反方向, 则不能进行。

离子的能量与电荷的平方呈正比, 与半径呈反比。因此, 在其他条件近似的情况下, 高电价离子置换低电价离子, 小半径置换大半径的情况容易发生。

4. 固溶体中溶质原子的偏聚与有序

通常认为, 溶质原子在固溶体中的分布是随机的、均匀无序的 (图 5-4a)。事实上, 完全无序的固溶体是不存在的, 总是在一定程度上偏离完全无序状态, 即存在着分布的微观不均匀性。溶质原子在溶剂晶格中的分布状态, 主要取决于固溶体中同类原子结合能与异类原子间结合能的相对大小; 当同类原子间结合能大于异类原子间结合能时, 溶质原子便倾向于聚集在一起, 呈偏聚状态 (图 5-4b); 当同类原子间结合能小于异类原子间结合能时, 溶质原子便倾向于按一定规则有序排列。如果溶质原子的有序分布只在短距离小范围内存在, 称为短程有序或部分有序 (图 5-4c); 如果全部都达到有序状态, 则称为长程有序或完全有序 (图 5-4d)。溶质原子呈完全有序分布的固溶体, 称有序固溶体, 这种有序结构称为超结构或超点阵。有序固溶体在某一温度以上可转变成无序固溶体, 重新冷却到该温度以下时又转变成有序固溶体, 这一转变过程称为有序化。发生有序化的临界温度称为有序化温度。

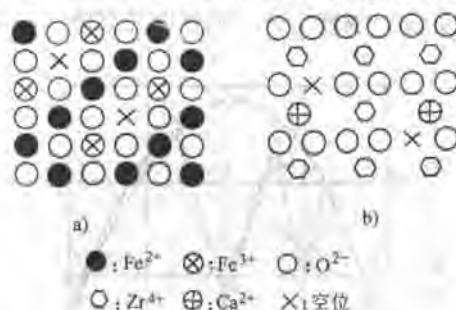


图 5-3 非当量化合物的结构示意图

a) FeO b) 用 CaO 稳定的 ZrO_2

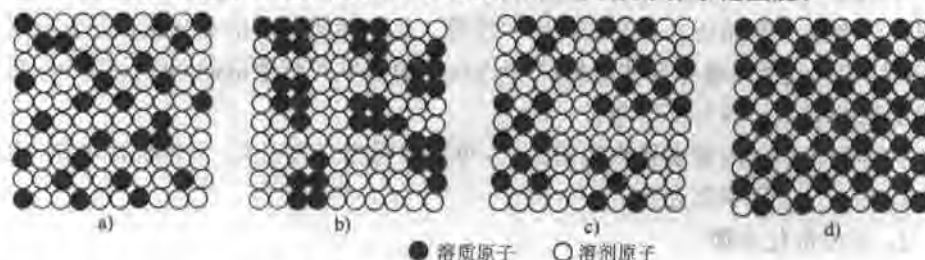


图 5-4 固溶体中溶质原子分布示意图

a) 完全无序 b) 偏聚 c) 部分有序 d) 完全有序

在临界温度以下，有序结构可以在一定成分范围内存在，但只有在特殊成分才能达到完全有序，如 Cu-Au 系中 Cu_3Au (摩尔比 3:1)、 CuAu (摩尔比 1:1)，Cu-Zn 系中 CuZn (摩尔比 1:1) 等。

有序化使晶格周期场的破坏减少，通常使电阻降低。例如在 Cu-Au 合金中，当成分与 Cu_3Au 及 CuAu 的摩尔分数相同时，电阻率和纯组元接近 (图 5-5)。可见在临界成分晶体场的周期性可以恢复到和纯金属接近 (但 CuAl_3 例外)。有序化对有些磁性合金有突出影响，例如 Ni_3Mn 在无序状态是顺磁的，而在有序状态变为铁磁的，饱和磁矩比纯镍还大 (图 5-6)。固溶体有序化后，使许多性能发生突变，如强度、硬度上升，塑性明显下降。从某些方面来看，它更接近于中间相。

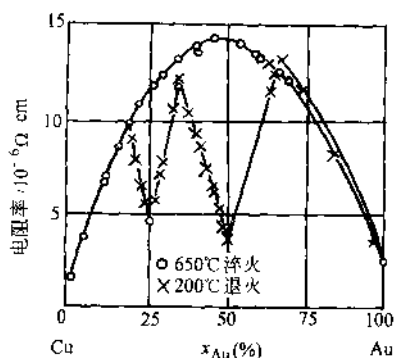


图 5-5 铜金合金电阻率与成分的关系

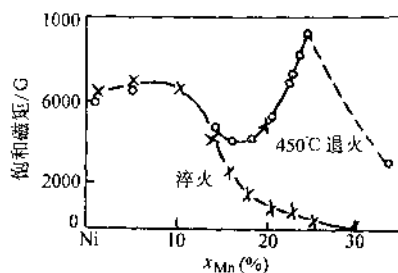


图 5-6 Ni-Mn 合金的饱和磁矩

二、中间相

前面讨论影响固溶体溶解度因素时已经谈到，两组元间的相对尺寸差、电子浓度及电负性差都有一容限，当溶质原子的加入量超过此容限时便会形成一种新相，这种新相称为中间相，中间相的晶体结构不同于此相中的任一组元。不同元素之间所形成的中间相往往在晶体结构、结合键等方面都不相同。

中间相一般具有较高的熔点及硬度，可使合金的强度、硬度、耐磨性及耐热性提高，有些中间相还具有某些特殊的物理、化学性能，其中不少正在开发应用中。如性能远远优于硅半导体材料的 GaAs；具有形状记忆效应的 NiTi 、 CuZn ；新一代能源的储氢材料 LaNi_5 等。

按中间相形成时起主要作用的因素，可把中间相分为三类：正常价化合物、电子化合物、尺寸因素化合物。

1. 正常价化合物

正常价化合物是两组元间电负性差起主要作用而形成的化合物，通常是由金属元素与周期表中第 IV、V、VI 族元素组成。这类化合物符合化合的原子价规律，

可用化学式表示，故称正常价化合物，如 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 MgS 、 MnS 、 AlN 、 SiC 等。其中 Mg_2Si 是铝合金中常见的增强相； SiC 是颗粒增强铝基复合材料中常用的增强粒子；而 MnS 则是钢铁材料中有害的夹杂物。

正常价化合物的键型与元素间的电负性差的大小有关，电负性差较大的具有离子键或共价键特征（如具有离子键特征的 Mg_2Si 、具有共价键特征的 SiC ）；电负性差较小的一般具有金属键特征（如 Mg_2Pb ）。此类化合物通常有较高的硬度（例 SiC 硬度为 9.15HM），但脆性较大。

2. 电子化合物

这类化合物大多是以第 I 族或过渡族金属元素与第 II 至第 V 族金属元素形成的中间相，虽然它们也可以用分子式表示，但大多不符合正常化学价规律，而是按电子浓度规律来进行化合的，只要电子浓度达到某一范围，就会形成具有一定结构的相，所以它们的形成是以电子浓度起主导作用的。电子浓度不同，所形成的化合物的晶格类型也就不同。例如，电子浓度为 $\frac{21}{14}$ 时，大多具有体心立方结构，简称 β 相（也有少数出现复杂立方结构和密排六方结构）；电子浓度为 $\frac{21}{13}$ 时为复杂立方结构，或称 γ 黄铜结构；电子浓度为 $\frac{21}{12}$ 时，为密排六方结构，或称 ϵ 黄铜结构。表 5-2 列出了一些铜合金中常见的电子化合物。

表 5-2 铜合金中常见的电子化合物

合金系	电 子 浓 度		
	$\frac{3}{2} \left(\frac{21}{14} \right) \beta$ 相	$\frac{21}{13} \gamma$ 相	$\frac{7}{4} \left(\frac{21}{12} \right) \epsilon$ 相
	晶 体 结 构		
	体心立方	复杂立方	密排六方
Cu-Zn	CuZn	Cu_5Zn_8	CuZn_3
Cu-Sn	Cu_5Sn	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	Cu_3Sn
Cu-Al	Cu_3Al	Cu_9Al_4	Cu_3Al_3
Cu-Si	Cu_5Si	$\text{Cu}_{37}\text{Si}_8$	Cu_3Si

电子化合物的晶体结构虽然主要受电子浓度影响，但它与尺寸因素及组元的电负性差也有一定关系。如电子浓度为 $\frac{21}{14}$ 的电子化合物，当组元原子尺寸差较小时，倾向于形成密排六方结构；当尺寸差较大时，倾向于形成体心立方结构；若电负性差较大，则倾向于形成复杂立方及密排六方结构。

虽然电子化合物可以用化学式表示，但其成分可在一定范围内变化，因此可以把它看作是以化合物为基的固溶体，这类化合物的结合键为金属键，它们具有

明显的金属特性。电子化合物的熔点及硬度较高，脆性较大。

3. 尺寸因素化合物

这类中间相的形成主要受组元的相对尺寸所控制，其他因素降为第二位或只起辅助作用。

由前面讨论可知，无论溶质原子是以间隙方式还是以置换方式进入晶格，总会对溶剂晶格造成一定程度的畸变，溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，造成的晶格畸变就越大，畸变能也就越高。当畸变能增高至一定容限时，原来的结构便不稳定，会重新组合而形成新的结构形式，即形成新相。这种由尺寸因素作为主要控制条件而形成的中间相，通常称为尺寸因素化合物。它可分为两类：间隙化合物和拉弗斯（Laves）相。

(1) 间隙化合物 间隙化合物通常是由过渡族金属原子与半径小于 0.1nm 的非金属元素如 C、N、B、H、O 等所组成。

间隙化合物中的金属原子可以典型的金属结构形式构成晶格，如体心立方结构、面心立方结构、密排六方结构、简单立方结构等，非金属原子处于这些结构的间隙中。金属原子也可以构成较为复杂的晶格结构。

以典型的金属晶体结构构成晶格的间隙化合物（亦称间隙相），可近似用化学式 M_4X 、 M_2X 、 MX 、 MX_2 表示，M 为金属原子，X 为非金属原子。它们虽然可以用上述化学式表示，但其成分可在一定范围内变化（见表 5-3），故可看作是以化合物为基的固溶体。这类化合物不但可以溶解其他组元，而且还可以相互溶解，结构相同的两种化合物之间甚至可以形成无限互溶，如 ZrC-TiC、TiC-VC、ZrC-NbC 等之间。这种化合物的键型不完全是金属键，而大多数是不同程度的金属键与共价键的混合或杂交，可见此类化合物形成时，电负性因素也起了一定作用。钢中常见间隙化合物见表 5-4。

表 5-3 简单结构的间隙化合物成分范围

相的名称	Fe_4N (γ')	Fe_2N (ϵ)	Mn_4N	Mn_2N	Mo_2C
x (非金属)	19~21	17~33	20~21.5	25~34	30~39
相的名称	NbC	PdH	TaC	TiC	TiN
x (非金属)	44~48	39~45	45~50	25~50	30~50
相的名称	Ti_2H	$TiH-TiH_2$	VC	ZrC	UC_2
x (非金属)	0~33	47~62	43~50	33~50	26~65

这类结构较为简单的间隙化合物具有极高的熔点和硬度（见表 5-5），它们是合金工具钢和硬质合金的重要组成相，而且有些化合物（如 NbN、ZrB、 W_2C 、MoN

等)在温度略高于 0K 时呈现超导性。

表 5-4 钢中常见的间隙化合物

化 学 式	钢中的间隙化合物	结 构 类 型
M_4X	Fe_4N , Mn_4N	面心立方
M_2X	Ti_2H , Zr_2H , Fe_2N , Cr_2N , V_2N , Mn_2C , W_2C , Mo_2C	密排六方
MX	TaC , TiC , ZrC , VC , ZrN , VN , TiN , CrN , ZrH , TiH	面心立方
	TaH , NbH	体心立方
	WC , MoN	简单立方
MX_2	TiH_2 , TbH_2 , ZnH_2	面心立方

表 5-5 钢中常见间隙化合物的硬度及熔点

类 型	NbC	W_2C	WC	Mo_2C	TaC	TiC	ZrC	VC	$Cr_{23}C_{12}$	Fe_3C
熔点/ $^{\circ}C$	3770 ± 125	3130	2867	2960 ± 50	4150 ± 140	3410	3805	3023	1577	1227
硬度 HV	2050	—	1730	1480	1550	2850	2840	2010	1650	~800

需要指出的是,这种以金属原子构成典型金属晶格的间隙化合物中,非金属原子虽然也是以间隙的方式进入晶格的,但它们与间隙固溶体有着根本的区别,这种化合物中的金属组元大多与自身原来的结构类型不同,而间隙固溶体中的金属组元仍保持着自身的晶格结构。

对于结构较为复杂的间隙化合物,常见的结构形式有 M_3C 型(正交晶系)、 M_7C_3 型(简单六方)、 $M_{23}C_6$ 型(复杂立方)。这类化合物的熔点及硬度一般较前者要低一些,它们也是钢中一种常见的强化相。另外,这种化合物中的金属原子常可以被其他金属原子所置换,如 Fe_3C 中的铁原子可以被 Mn、Cr、Mo、W 等置换,如 $(Fe, Mn)_3C$ 、 $(Fe, Cr)_3C$ 等,称为合金渗碳体,又如 $(Cr, Fe)_7C_3$ 、 $(Cr, Fe, Mo, W)_{23}C_6$ 等称为合金碳化物。

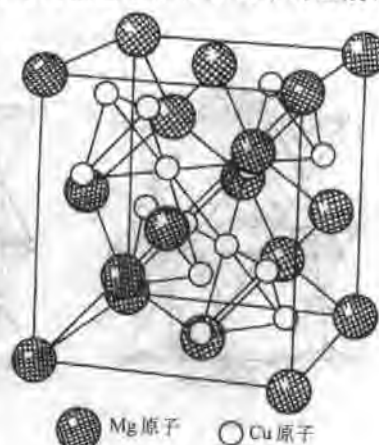


图 5-7 $MgCu_2$ 结构

(2)拉弗斯相 当组元间原子尺寸之差处于间隙化合物与电子化合物之间时,会形成拉弗斯相。拉弗斯相是借大小原子排列的配合而实现的密排结构,其通式

为 AB_2 ，其中 A 代表大原子，B 代表小原子，A、B 均为金属原子。 $\frac{r_A}{r_B}$ 的理论比值为 1.225，而实际上的比值与上述数值有较大差别： $\frac{r_A}{r_B} = 1.05 \sim 1.068$ 之间，构成拉弗斯相的组元并不受周期表上的位置所限制，可以是一般金属，也可以是过渡族金属。

这类中间相有三种类型，即 $MgCu_2$ 型、 $MgZn_2$ 型、 $MgNi_2$ 型。

$MgCu_2$ 型结构：属立方晶系，绝大多数拉弗斯相属于这一类型， $MgCu_2$ 为此种类型的代表（复杂立方结构）。在此结构中 A 原子（Mg）的位置与金刚石结构相同，Cu 原子处于四面体顶点上（图 5-7）。

$MgZn_2$ 型结构：属六方晶系，如 WFe_2 、 $MoFe_2$ 、 $FeBe_2$ 、 $MgZn_2$ 等。其中 $MgZn_2$ 为此种类型的代表，其结构为密排六方。

$MgNi_2$ 型结构：也属六方结构，如 $MoBe_2$ 、 $NbCo_2$ 、 $MgNi_2$ 、 $MgNi_2$ 为代表。

以上三种结构类型的共同之处是较小的 B 原子（如 Cu、Zn、Ni）围绕 A 原子（如 Mg）组成小四面体，而较大的 A 原子处于这些小四面体的间隙中。这三种结构的不同之处在于这些小四面体的堆垛方式，在 $MgCu_2$ 结构中，Cu 原子的小四面体顶点互相连接（图 5-8a）； $MgZn_2$ 结构中，Zn 原子所组成的小四面体是顶与顶、底与底交替地连接（图 5-8b）；而 $MgNi_2$ 结构中，Ni 原子的四面体连接方式为以上两种方式的混合（图 5-8c）。

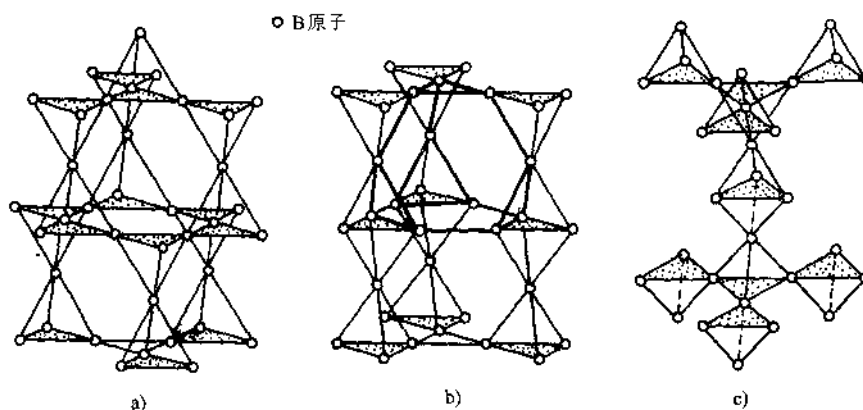


图 5-8 拉弗斯相中 B 原子分布和四面体堆垛方式

a) $MgCu_2$ b) $MgZn_2$ c) $MgNi_2$

拉弗斯相的形成主要取决于几何因素，但电子浓度也起一定作用，例如，在镁合金中，电子浓度低时出现 $MgCu_2$ 结构，电子浓度较高时出现 $MgZn_2$ 结构，所

以也有人将拉弗斯相归于电子化合物。

第二节 二元相图及其类型

相图是描述系统的状态、温度、压力与成分之间关系的一种图解。利用相图可以知道不同成分的材料在不同温度下存在哪些相、各相的相对量、成分及温度变化时可能发生的变化。

相律是描述材料在不同条件下相平衡状态所遵循的法规，是理解、分析相图十分重要的理论依据。

需要指出：相律和相图只在热力学平衡条件下成立。相律和相图不能反映各平衡相的结构、分布状态及具体形貌。

一、相图的基本知识

相图的形式和种类很多，如温度-浓度图 ($T-x$)、温度-压力-浓度 ($T-p-x$) 图、温度-压力 ($T-p$) 图，以及立体模型图解（如三元相图）和它们的某种切面图、投影图等。根据研究内容的需要，可选择方便的图解，以形象地阐明关系。

对于单组元（一元）系统，通常采用 $T-p$ 图，两元系统采用 $T-p-x$ 图。为了方便起见，常固定一个变量，如采用常压状态。

三元系统一般需要考虑五个变量：组元 A、B、C 和温度 (T) 及压力 (p)，其中四个变量是独立的。在三元相图中，通常固定一个变量（如压力），三个组元组成浓度平面（浓度三角形），温度为纵坐标，构成三棱柱模型。

1. 相律

相律是描述系统的组元数、相数和自由度间关系的法则。相律有多种，其中最基本的是吉布斯 (Gibbs) 相律，其通式如下：

$$f = C - P + 2 \quad (5-2)$$

式中， C 为系统的组元数； P 为平衡共存的相的数目； f 为自由度。自由度是在平衡相数不变的前提下，给定系统中可以独立变化的、决定体系状态的（内部、外部）因素的数目。自由度 f 不能为负值。

利用相律可以判断在一定条件下系统最多可能平衡共存的相数目。从式 (5-2) 可以看出，当组元数 C 给定时，自由度 f 越小，平衡共存的相数便越多。由于 f 不能为负值，其最小值为零。取其最小值 $f=0$ ，从式 (5-2) 可以得出：

$$P = C + 2 \quad (5-3)$$

若压力给定，应去掉一个自由度，式 (5-3) 可写为

$$P = C + 1 \quad (5-4)$$

式 (5-4) 表明：在压力给定的情况下，系统中可能出现的最多平衡相数比组元数多 1。例如：

一元系 $C=1, P=2$, 即最多可以两相平衡共存。如纯金属结晶时, 其温度固定不变, 同时共存的平衡相为液相和固相。

二元系 $C=2, P=3$, 最多可以三相平衡共存;

三元系 $C=3, P=4$, 最多可以四相平衡共存;

依此类推, n 元系, 最多可以 $n+1$ 相平衡共存。

应当注意, 相律具有如下限制性:

1) 相律只适用于热力学平衡状态。平衡状态下各相的温度应相等 (热量平衡); 各相的压力应相等 (机械平衡); 每一组元在各相中的化学位必须相同 (化学平衡)。

2) 相律只能表示体系中组元和相的数目, 不能指明组元或相的类型和含量。

3) 相律不能预告反应动力学 (速度)。

4) 自由度的值不得小于零。

2. 二元相图的成分表示方法与相图的建立

(1) 成分的表示方法 材料的成分是指材料各组元在材料中所占的数量。

此数量可以用质量分数 (w_B) 或摩尔分数 (x_B) 表示。如果没有特别说明, 通常是指质量分数。

两者间可按下式进行换算 (以二元系为例):

下式中 w_A 、 w_B 及 x_A 、 x_B 分别为组元 A、B 的质量分数和摩尔分数, A、B 组元的相对原子 (或分子) 质量分别为 M_A 、 M_B :

$$\begin{aligned} w_A &= \frac{M_A x_A}{M_A x_A + M_B x_B} \times 100\% \\ w_B &= \frac{M_B x_B}{M_A x_A + M_B x_B} \times 100\% \\ x_A &= \frac{w_A / M_A}{w_A / M_A + w_B / M_B} \times 100\% \\ x_B &= \frac{w_B / M_B}{w_A / M_A + w_B / M_B} \times 100\% \end{aligned} \quad (5-5)$$

(2) 相图的建立 相图的建立可以用实验方法, 也可以用计算方法, 目前所用的相图基本上都是通过实验测定的。具体的实验方法有: 热分析法、金相分析法、硬度测定法、X 射线结构分析法、膨胀法及磁性法等。所有这些方法都是以相变发生时其物理参量发生突变 (如比体积、磁性、比热容、硬度、结构等) 为依据的。通过实验测出突变点, 依此确定相变发生的温度。这些方法中, 热分析法最为常用和直观, 下面简单说明热分析法的基本操作过程。

合金凝固时要释放出结晶潜热, 从而使冷却曲线在相变发生时发生变化, 利用冷却曲线的变化特点来确定相变点。以二元 Cu-Ni 合金系为例, 其步骤如下:

①配制不同成分的Cu-Ni合金,如 w_{Ni} 分别为:0% (纯铜)、20%、40%、60%、80%、100% (纯镍);②将这些合金熔化、均匀后,以极缓慢的冷却速度 (一般为 $0.5\sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)降温,分别测出它们的冷却曲线;③根据冷却曲线上的转折点确定出合金状态发生变化时的温度,如结晶开始温度和结晶终了温度;④将所测得的数据填入以温度为纵坐标、以成分为横坐标的平面中,并连接意义相同的点,绘出相应曲线,相图制作即告完成。

图5-9为Cu-Ni合金系相图及对应的冷却曲线。若要更精确地绘制相图,则需配制更多的合金。有时常采用几种不同方法相配合,以获更高精度。

由图5-9可见,曲线 $abcd$ 为液相线,曲线 $a'b'c'd'$ 为固相线。液相线以上为液相区,固相线以下为固相区,两条曲线之间为液相、固相共存区。

在两相共存区,各相的相对量可用杠杆定律计算。

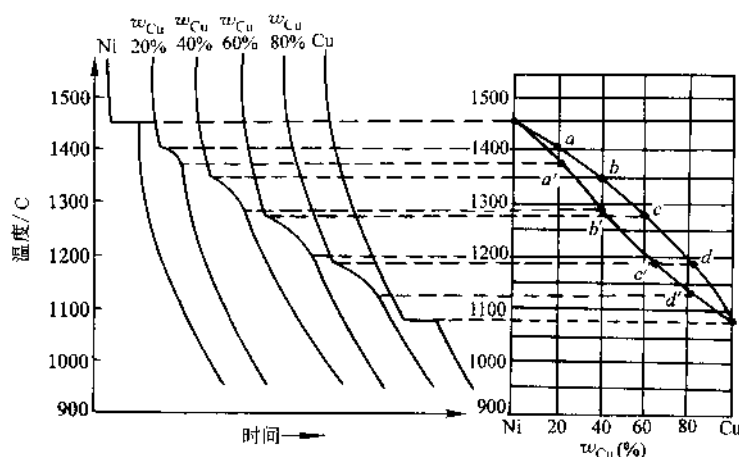


图5-9 相图建立的方法原理

(3) 杠杆定律 根据相律,二元系统两相平衡共存时自由度 $f=1$,若温度取定,自由度 $f=0$,说明在此温度下,两个平衡相的成分也随之而定。

通过合金在 t 温度的表象点 O' 作水平线,水平线与液相线、固相线分别交于 a 、 b 两点(图5-10),点 a 、 b 在成分轴上的投影点 w_{Ni}^L 及 w_{Ni}^{α} 即为此温度下液相(L)及固相(α)的成分(Ni在液相、固相中的质量分数)。

设合金的总质量为 Q_0 , t 温度时液相的质量为 Q_L ,固相 α 的质量为 Q_{α} 。液、固两相的质量和应等于合金的总质量 Q_0 ,即

$$Q_0 = Q_L + Q_{\alpha} \quad (5-6)$$

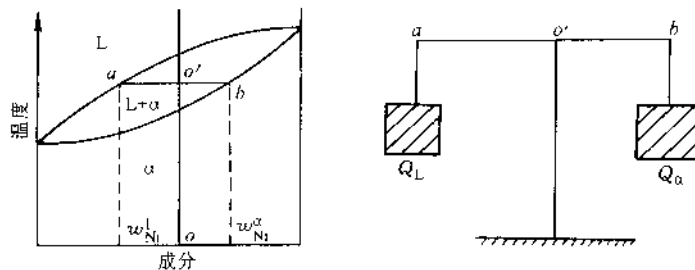


图 5-10 杠杆定律证明及力学比喻

液相中镍的质量应为 $Q_L w_{Ni}^L$ ，固相中镍的质量为 $Q_\alpha w_{Ni}^\alpha$ ，合金中镍的质量为 $Q_0 w_{Ni}^0$ 。由此可得：

$$\begin{aligned} Q_0 w_{Ni}^0 &= Q_L w_{Ni}^L + Q_\alpha w_{Ni}^\alpha \\ &= (Q_0 - Q_\alpha) w_{Ni}^L + Q_\alpha w_{Ni}^\alpha \end{aligned}$$

整理得：

$$\frac{Q_\alpha}{Q_0} = \frac{w_{Ni}^0 - w_{Ni}^L}{w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^L} \times 100\% ; \quad \frac{Q_L}{Q_0} = \frac{w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^0}{w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^L} \times 100\% \quad (5-7)$$

又

$$Q_\alpha (w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^0) = Q_L (w_{Ni}^0 - w_{Ni}^L)$$

可以看出，式 (5-7) 表示的两相相对量的关系很像力学中的杠杆原理，故得此名。

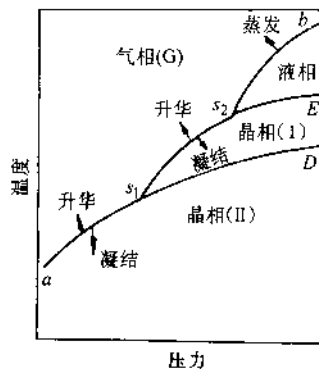
应当注意，杠杆定律只能用于处于平衡状态的两相区，对相的类型不作限制。

二、一元系相图

按式 (5-2)，一元系统的相律可写为： $f = 3 - P$ 。

从式中可以看出，单相状态时 $f = 2$ ，即温度、压力均可独立变动。两相状态时 $f = 1$ ，说明温度或压力只有一个可以独立变化。三相共存状态 $f = 0$ ，即温度、压力均固定而不能变动，可见，对于一元系统，在压力不为常量的情况下，最多可有三相平衡共存。显然，这种情况只能出现在某一固定的温度和压力条件下。

图 5-11 为某单组元物质的 $T-p$ 图。图中共有四个单相区，即气相、液相、晶相 (I)、晶相

图 5-11 单组元物质的 $T-p$ 图

(II)。在单相区内温度和压力均可独立变化而不影响体系状态。

图中曲线 as_1 、 s_1s_2 、 s_2b 、 s_2E 及 s_1D 为两相平衡共存线。在曲线上温度和压力只有一个可以独立变动,另一个由曲线决定。曲线 as_1 、 s_1s_2 为气相-固相共存线,在此线上升华与凝结动态平衡,此线亦称升华线。曲线 s_1b 为气相-液相共存线,在此线上液相蒸发与气相液化动态平衡,称为蒸气压曲线。曲线 s_2E 为液相-晶相(I)共存线,称为熔化曲线。曲线 s_1D 为固相的多晶型转变线,在此线上晶相(I) \longleftrightarrow 晶相(II)。

曲线 as_1 与 s_1s_2 的交点 s_1 为三相共存点,即气相、晶相(I)、晶相(II)平衡共存; s_2 点为气相、液相、晶相三相共存点。 s_1 、 s_2 点亦称三相点,在此点上 $P=3$, 因而 $f=0$ 。在这种情况下,温度、压力都是固定的,只要温度或压力稍有偏离,便会导致一个或两个相消失。

图 5-12 为纯 Fe 的 T - p 图。与图 5-11 相似,图中 au' 为熔化线, bb' 及 cc' 为纯 Fe 的多晶型性(同素异构)转变线。在 bb' 线上 γ -Fe (FCC) \longleftrightarrow δ -Fe (BCC); cc' 线上 α -Fe (BCC) \longleftrightarrow γ -Fe (FCC)。这种多晶型性转变,除对晶体性能产生影响外,有的还会有较大的比体积突变。图 5-13 为具有 AB_2O_4 结构的硅酸盐的多晶型性转变示意图。从硅铍石结构转化为尖晶石结构时,体积缩小 $12\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 转化为橄榄石结构时,体积收缩约为 $3.5\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

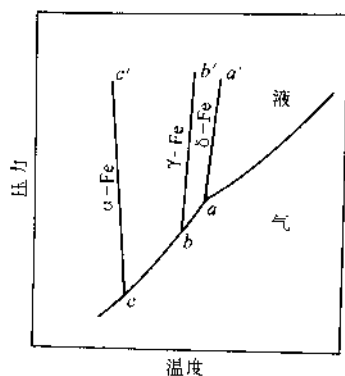


图 5-12 纯铁的相图示意图

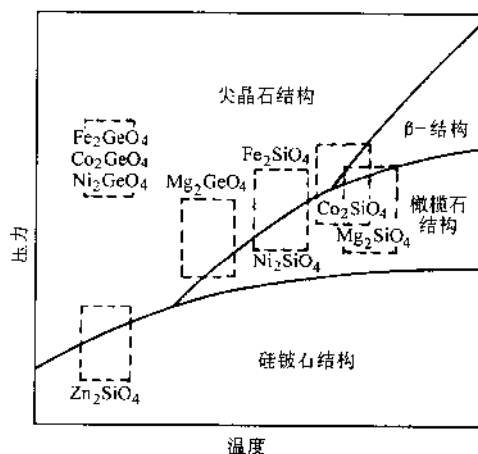


图 5-13 硅酸盐多晶型性转变示意图

陶瓷的许多重要系统都具有多晶型性转变,这种转变与温度和压力均有关。多晶型性转变引起的比体积突变,会使晶体产生强烈的收缩或膨胀而在结构中造成很大的应力,致使陶瓷材料在加热或冷却过程中发生开裂。

三、二元系相图

此部分内容重点讨论二元系合金的匀晶相图、共晶相图、包晶相图以及具有重要应用价值的 Fe-Fe₃C 相图。对于其他类型的相图只作简单介绍。

1. 匀晶相图及固溶体的结晶

(1) 匀晶相图 从液相中直接结晶出固溶体的反应称为匀晶反应。只发生匀晶反应的相图称为匀晶相图。匀晶相图中两组元在液态、固态都无限互溶。具有这类相图的二元合金系有 Cu-Ni、Ag-Au、Ag-Pt、Fe-Ni、Cu-Au、Cr-Mo 等。有些硅酸盐材料如镁橄榄石 (Mg₂SiO₄) - 铁橄榄石 (Fe₂SiO₄) 等也具有此类特征。

匀晶相图具有如图 5-14 所示几种类型。

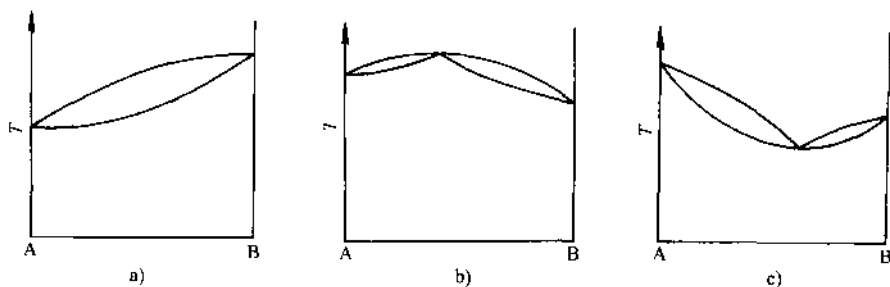


图 5-14 匀晶相图的三种类型

a) 组元在液、固态均无限互溶 b) 相图中具有极大点 c) 相图中具有极小点

(2) 固溶体的平衡结晶过程 平衡结晶过程是指在极缓慢冷却过程中，每个阶段都能达到平衡的结晶过程。下面以 Cu-Ni 相图进行分析。

取合金成分为 O (图 5-15), O 点成分合金自液态缓慢冷却, 当温度降至 t_1 时, 直线 OO' 与液相线交于 a_1 , 表示结晶开始。从图中可以看出, 在此温度结晶出的固相成分应为 c_{a_1} 。运用杠杆定律可以求得, 此时固相质量分数为零, 说明实际固相并未形成。随温度下降至 t_2 , 已有一定质量的固相结晶出。此温度下液相、固相的平衡成分分别为 c_{l_2} 与 c_{a_2} , 用杠杆定律可算出两相相对量为

$$\frac{w_a}{w_l} = \frac{O - c_{l_2}}{c_{a_2} - O} \times 100\%$$

温度降至 t_3 时, OO' 线与固相线交于 b_3 点, 结晶过程完成。此时已结晶出的

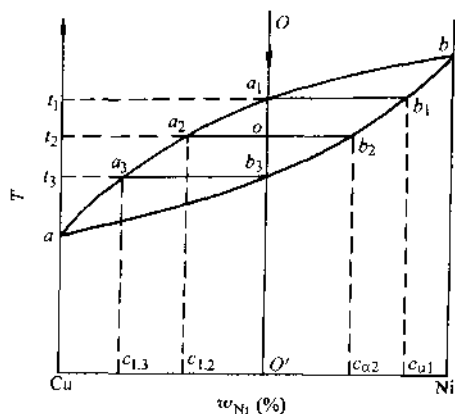
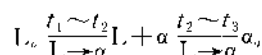


图 5-15 平衡结晶过程分析

固相成分与合金成分完全相同,说明液相通过此过程已完全转变为成分均匀的单相固溶体 α 。

此结晶过程也可用如下方式表述:



从以上结晶过程可以看出,固溶体与纯金属结晶的不同之处是:

1) 固溶体结晶是在一个温度范围内完成的,而纯金属结晶是在恒温下完成的($f=0$)。

2) 合金结晶过程中,结晶出的固相与共存液相的成分不同,这种结晶称为选分结晶。选分结晶过程中,为了满足在不同温度下两相平衡共存的成分要求,不同温度下,液相成分沿液相线变化,同时固相成分沿固相线变化。成分的变化、调整,是靠Cu、Ni原子的扩散来完成的。而纯金属在结晶过程中,固相与液相的成分始终是相同的。

(3) 匀晶系的不平衡结晶 由上述平衡结晶过程的分析可知,结晶过程中的每一阶段,液相与固相都必须满足所处温度下的平衡成分,而这一条件的实现,是靠液相与固相中原子的充分扩散来完成的,这一过程进行得极为缓慢,需要足够长的时间。然而,在实际生产中,液态合金浇入模腔后,冷却速度比较大,达某一温度时,扩散过程尚未来得及充分进行温度已继续下降,所以不可能按照相图所指示的温度和成分的平衡变化规律进行。此过程称为不平衡凝固过程。

下面以图5-16说明不平衡结晶过程:一般而言,原子在液态中的扩散速度远大于在固态中的扩散速度,因此可以假定在不平衡凝固过程中,原子在液相中能充分扩散,并使液相成分完全均匀,而原子在固相中来不及扩散。

液态合金在较快的冷却速度下,要过冷到较低温度才开始结晶。设过冷液体开始结晶的温度为 t_1 ,此温度下结晶出的固相成分应为 α_1 。温度下降至 t_2 ,此时液相中应结晶出成分为 α_2 的固相,显然如果是平衡结晶过程,通过原子的充分扩散,可使固相内、外的成分达到均匀并调整到在此温度下的平衡成分 α_2 。由于是不平衡凝固,冷却速度较快,合金在此温度下的停留时间短,这一过程不能充分进行,使得固相外缘结晶出与 t_2 温度相对应的固相 α_2 而内部仍为 α_1 ,这时固相的平均成分为 α'_2 。当温度降至 t_3 时,固相外缘又将结晶出成分为 α_3 的固

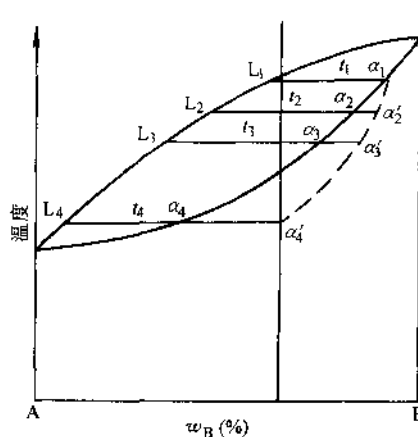


图 5-16 匀晶系合金的不平衡结晶

相, 整个固相的平均成分为 α_3' 。按照相图, 在 t_2 温度时应已完成结晶, 但此时已结晶出的固相平均成分并未与合金成分相同, 说明应当还有一部分液相残留, 只有当温度降至 t_1 , 即固相平均成分与合金成分相同时结晶才告完成。若把每一温度下固相的平均成分点连接起来, 就会得到如图 5-16 中的 $\alpha_1\alpha_2'\alpha_3'\alpha_4'$ 曲线, 此曲线称为不平衡凝固时固相的平均成分线。可见, 非平衡凝固时固相的平均成分线与平衡结晶的固相线出现了偏离, 冷速越快, 这种偏离程度就越大。这种不平衡结晶, 使固溶体先结晶部分与后结晶部分的成分出现了差异, 图 5-17 为不平衡结晶过程的示意图。不平衡结晶的固溶体内部富含高熔点组元, 而后结晶的外部则富含低熔点组元, 这种在晶粒内部出现的成分不均匀现象, 称为晶内偏析。

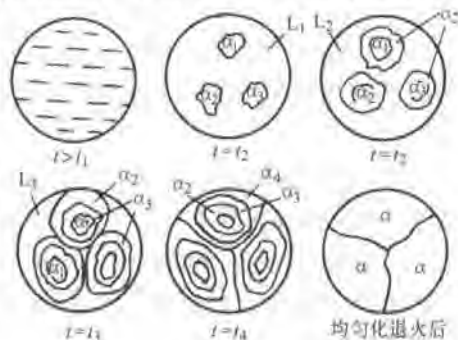


图 5-17 不平衡结晶引起的晶内偏析

如果固溶体是以树枝状结晶并长大的, 则枝干与枝间便会出现成分差别, 称为枝晶偏析。图 5-18 为 Cu-Ni 合金的铸态组织, 经浸蚀后枝干与枝晶颜色存在明显不同, 说明它们的化学成分存在差异, 先结晶出的枝干富含 Ni, 不易受浸蚀故呈白亮色, 枝间后结晶而含 Cu 较多, 易受浸蚀故颜色较深。晶内偏析对合金性能有很大影响, 严重的晶内偏析会使合金强度降低, 特别是使塑性下降, 晶内偏析也使合金的耐蚀性降低。另外, 存在严重枝晶偏析的材料, 高温加热时, 在温度还未达到固相线时, 便会出现枝晶熔化。

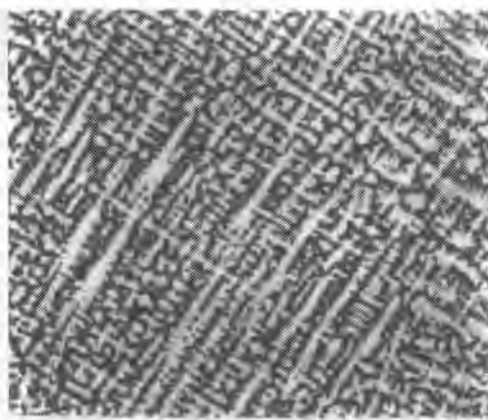
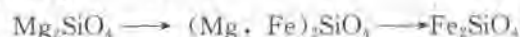


图 5-18 Cu-Ni 合金铸态 50×

为了降低晶内偏析程度和消除晶内偏析, 生产上一般是将铸件加热到低于固相线 $100\sim 200^\circ\text{C}$, 进行长时间保温, 使偏析元素充分扩散以达到均匀化目的。此种热处理工艺称为扩散退火或均匀化退火。图 5-19 为经均匀化退火后的 Cu-Ni 合金组织的金相照片, 可见枝晶偏析已经消除。

(4) 具有匀晶相图的陶瓷系统 图 5-20 为镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) - 铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 的二元相图。与前述以纯金属为组元的匀晶相图不同的是, 此相图的两

组元均为化合物, 即 Mg_2SiO_4 与 Fe_2SiO_4 , 这两个组元在液相和固相均可无限互溶, 结晶出的固相是以化合物为基的固溶体, 这种固溶体是以化合物中正离子的等价代换而形成的: $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 。



镁橄榄石 镁、铁橄榄石 铁橄榄石

属于此种类型的矿物系统还有: 菱镁矿 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ —菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$; 钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ —钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 。

后一种只发生在高温下, 实现这一完全等价代换(无限互溶)的条件之一是, 两组元的晶格类型必须相同。

2. 共晶相图及其结晶

两组元在液态无限互溶, 固态有限互溶或完全不互溶, 且冷却过程中发生共晶反应的相图, 称为共晶相图(图 5-21), 具有共晶相图的合金系有 Pb-Sn Pb-Sb Al-Si Ag-Au、Pb-Bi 等。一些硅酸盐也具有共晶相图。

下面以 Pb-Sn 合金系的二元共晶相图为例, 对共晶相图及其合金的结晶过程进行分析。

(1) 相图分析 图 5-21a 为 Pb-Sn 二元共晶相图, 图中 ae 、 be 为液相线, am 、 bn 为固相线, mf 为 Sn 在 Pb 中的固溶度曲线, 同样 ng 为 Pb 在 Sn 中的固溶度曲线。

图中有三个单相区: 液相区 L、固相 α 相区及固相 β 相区。从图中可知, α 相为 Sn 在 Pb 中的固溶体, β 相是 Pb 在 Sn 中的固溶体。三个两相区: $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 及 $\alpha+\beta$ 。三个两相区的接触线 men 为共晶反应线, 此线表示 $L+\alpha+\beta$ 三相共存区。

(2) 共晶转变 在三相共存水平线 men 上, 两条液相线交汇于 e 点。从图中可以看出, e 点以上是液相区, e 点下方是 $\alpha+\beta$ 两相共存区。这说明, 相当于 e 点成分的液相, 当冷至三相共存线 men 时会同时结晶出成分为 m 的 α 相与成分为 n

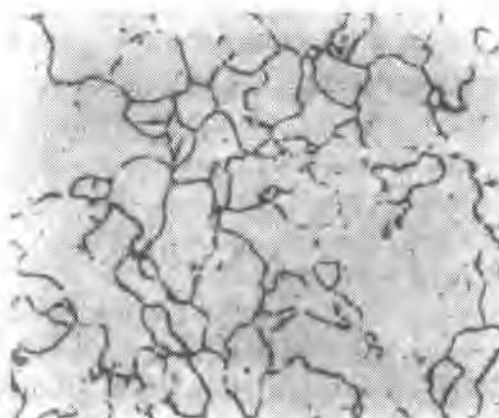


图 5-19 Cu-Ni 合金退火态 100×

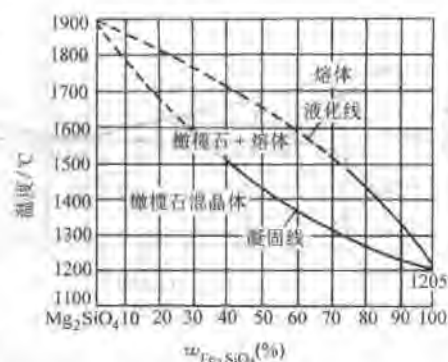
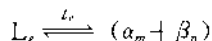


图 5-20 MgSiO_4 - Fe_2SiO_4 相图

的 β 相。这种转变的反应式可写为:



由相律可知,对于二元系统,三相平衡共存时系统自由度 $f=0$,这种反应必然在恒温下进行,而且在反应进行过程中三个相的成分也固定不变。

这种由某一成分的液相在恒温下同时结晶出两个成分不同的固相的反应,称为共晶反应,发生共晶反应的温度(t_r)称为共晶温度,共晶反应的产物称为共晶组织。

(3) 共晶系合金的平衡结晶及组织 仍以 Pb-Sn 合金系为例:

1) $w_{\text{Sn}} \leq 19\%$ 的合金。取 $w_{\text{Sn}}=10\%$ 的合金 1。当合金溶液缓冷至液相线(图 5-21a 中 1 点)时发生匀晶反应,开始从液相中析出固相 α 相,随温度下降 α 相不断增多,而液相不断减少。在结晶过程中,固相成分沿固相线 am 变化,液相沿液相线 ae 变化。冷至 2 点时,结晶完毕。继续冷却,温度在 2~3 点范围内,无任何变化发生。当温度降至 3 点以下,呈过饱和状态的 α 相,将不断析出富 Sn 的 β 相。随温度下降, α 相的固溶度逐渐减小,此析出过程不断进行,这种析出过程称为脱溶过程或二次析出反应,析出相称为二次相或次生相,用 β_1 表示。二次相可在晶界上析出,也可在晶内缺陷处析出。

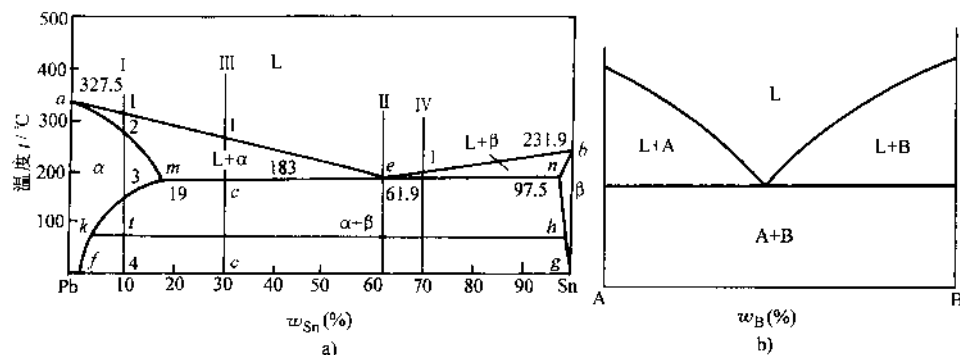


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

图 5-22 为该合金缓冷时平衡转变过程示意图。

利用杠杆定律可以算出析出的 β_1 相的质量分数。如取室温时 α 相及 β 相的固溶度分别为图 5-21a 中 f 点及 g 点,取合金成分 $w_{\text{Sn}}=10\%$ 。

$$w_{\beta_1} = \frac{10-f}{g-f} \times 100\%$$

同样,富 Sn 的 β 相在冷却过程中,当超出其固溶度时,也会析出低 Sn 的 α_1 相。

由于这种脱溶过程是在固态下发生, 原子的扩散能力较小, 故析出的二次相一般都较为细小。

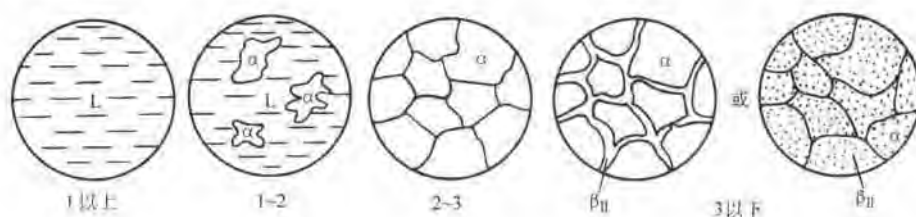
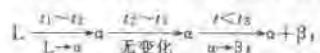
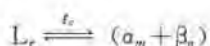


图 5-22 $w_{\text{Sn}}=10\%$ 的 Sn-Pb 合金平衡结晶过程



2) 共晶合金。成分为图 5-21a 中 e 点的对应合金, 称为共晶合金。该合金缓冷至 t_e 温度时, 发生共晶反应:



这一过程一直在恒温进行, 最终得 α 与 β 两相的机械混合物。 t_e 温度时两相的质量分数可由杠杆定律算出:

$$w_{\alpha m} = \frac{n-e}{n-m} \times 100\% = \frac{97.5-61.9}{97.5-19} \times 100\% \approx 45.4\%$$

$$w_{\beta n} = \frac{e-m}{n-m} \times 100\% = \frac{61.9-19}{97.5-19} \times 100\% \approx 54.6\%$$

温度继续降低时, 共晶组织中的 α 相及 β 相将分别析出二次相 β_1 、 α_1 , 由于此种二次相常依附于同类相上形核、长大、在显微镜下难以区分, 故一般不予考虑。

图 5-23 是 Pb-Sn 共晶合金的显微组织, 图中黑色层片为富 Pb 的 α 相, 白色基体为富 Sn 的 β 相, α 相与 β 相呈片层状相间分布, 称为片层状共晶。

除上述片层状共晶外, 共晶组织的形态还有其他类型。共晶组织的形态受多种因素影响, 如两相的相对量、两相之间界面的

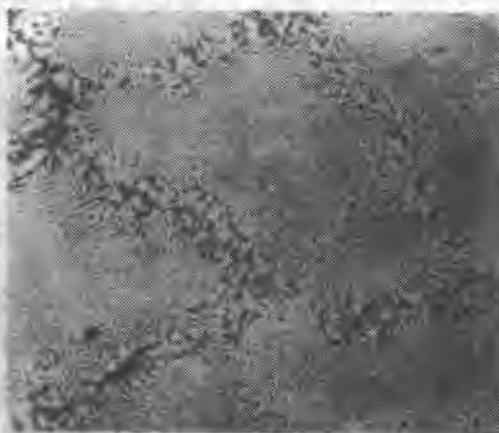


图 5-23 Pb-Sn 共晶组织
($\alpha + \beta$ 片状共晶) $400\times$

界面能、相界面构造、冷却速度等，见第六章。

3) 亚共晶合金。在图 5-21a 中成分位于共晶点 e 以左、 m 点以右的合金，叫做亚共晶合金。下面以图 5-24 中 c 点的合金为例分析其结晶过程。

从图中可以看出，液态合金冷却时首先发生匀晶反应，从液相中不断析出 α 相。达共晶温度 t_c 时， α 相的成分为 m 点，液相成分达 e 点。此时为 $L_c + \alpha$ 两相共存，两相的相对量为

$$\pi_{L_c} = \frac{e-c}{e-m} \times 100\% = \frac{61.9-30}{61.9-19} \times 100\% \approx 74\%$$

$$\pi_{\alpha_1} = \frac{c-m}{e-m} \times 100\% = \frac{30-19}{61.9-19} \times 100\% \approx 26\%$$

这时剩余的液相 L_c 在共晶温度 t_c 发生共晶反应，转变为 $(\alpha + \beta)$ 的共晶组织。共晶反应刚完成时 (t_c 温度)，合金的组织为 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。通常将共晶反应前结晶出的固相称为先共晶相或初生相。温度继续下降，初生相 α 将不断析出二次相 β_2 (共晶组织中二次相的析出忽略)。至室温时，合金的组织为 $\alpha + \beta_2 + (\alpha + \beta)$ 。

图 5-25 为 Pb-Sn 亚共晶合金的室温下组织。图中黑色斑状 (三维形态为粗大树枝状) 组织为初生晶 α ，其间的白色颗粒状组织为二次相 β_2 ，其余黑白相间部分为共晶组织 $(\alpha + \beta)$ 。初生晶 α 、二次相 β_2 以及共晶组织都有其明显的形貌特征，很容易将它们区分开。所以，一般将显微组织中能清晰分辨的独立组成部分，称为组织组成物。组织组成物可以是单相 (如 α 相、 β_2 相)，也可由多相 (如共晶组织 $\alpha + \beta$) 所组成。

组织组成物的相对量也可以用杠杆定律求出：

如室温时 $w_{Sn}\% = 50\%$ 的 Pb-Sn 亚共晶合金组织组成物的相对量

$$\begin{aligned} \pi_{L_{(a+\beta)}} &= \frac{c-m}{e-m} \times 100\% \\ &= \frac{50-19}{61.9-19} \times 100\% \\ &\approx 72.2\% \end{aligned}$$

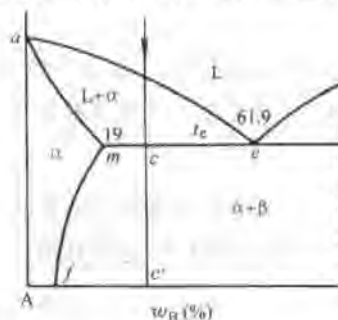


图 5-24 亚共晶合金的结晶

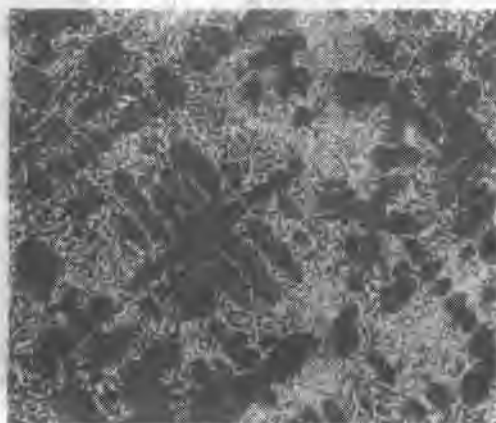


图 5-25 Pb-Sn 亚共晶组织 200×

$$w_{\alpha} = \frac{e-c}{e-m} \cdot \frac{g-m}{g-f} = \frac{61.9-50}{61.9-19} \times \frac{100-19}{100-2} \approx 23\%$$

$$w_{\beta_1} = \frac{e-c}{e-m} \cdot \frac{m-f}{g-f} = \frac{61.9-50}{61.9-19} \times \frac{19-2}{100-2} \approx 4.8\%$$

或

$$w_{\beta_1} = 1 - w_{(\alpha+\beta)} - w_{\alpha} = 4.8\%$$

上述计算中, 取 f 点成分为 $w_{Sn}2\%$, g 点为 $w_{Sn}100\%$ 。

合金的组成相 α 和 β 相的相对量

$$w_{\alpha} = \frac{g-c}{g-f} \times 100\% = \frac{100-50}{100-2} \times 100\% \approx 51\%$$

$$w_{\beta} = \frac{c-f}{g-f} \times 100\% = \frac{50-2}{100-2} \times 100\% \approx 49\%$$

亚共晶合金的结晶过程如图 5-26 所示。可以描述为

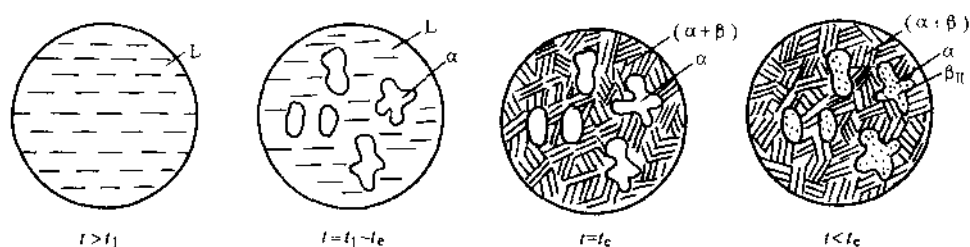
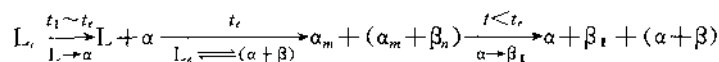
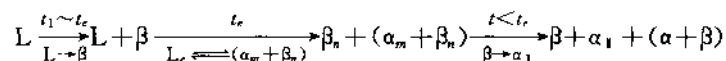


图 5-26 亚共晶合金结晶过程示意图

4) 过共晶合金。成分在 e 点以右 (图 5-21), n 点以左范围内的合金, 称为过共晶合金。过共晶合金的凝固过程与亚共晶合金类似。所不同的是, 过共晶合金的初生相为 β 相 ($L \rightarrow \beta$), 二次相由初生相 β 析出 ($\beta \rightarrow \alpha_1$), 室温组织为 $\beta + \alpha_1 + (\alpha + \beta)$ 。结晶过程如下:



为了方便地分析、研究合金组织, 常把合金平衡凝固的组织直接填写在合金相图上, 如图 5-27 所示。此种填写方法称为相图的组织组成物填写法。这种填写方法可以直观地了解任一成分的合金在不同温度下的组织状态, 以及冷却过程中组织的转变情况。

(4) 不平衡结晶及其组织

1) 伪共晶。平衡结晶条件下, 只有共晶成分的合金才能获得完全的共晶组织, 任何偏离这一成分的合金, 平衡结晶时都不能获得百分之百的共晶组织。但在不

平衡结晶条件下,成分在共晶点附近的合金也可能全部转变成共晶组织,这种非共晶成分的共晶组织,称为伪共晶组织。

在不平衡结晶条件下,由于冷却速度较快,将产生过冷。由图 5-28 可知,当共晶点附近成分的液相合金过冷到两条液相线的延长线所包围的阴影区时,合金溶液将处于两条液相线的延长线 ea' 及 eb' 之下,这说明过冷液相对于 α 相与 β 相的析出均处于过冷状态(过饱和)。这样,过冷的合金液相就同时具备了结晶出 α 相及 β 相的热力学条件, α 相和 β 相就会在过冷液相中同时析出并长大,形成具有共晶组织特征(但不是共晶成分)的伪共晶组织,所以图 5-28 中阴影区叫做伪共晶区。实际上,伪共晶的形成不但要考虑热力学条件,同时还应考虑动力学条件,即 α 相和 β 相的凝固速度问题。如果共晶组织中的某一组成相的成分与液相的成分相差较大,这一个相要通过原子扩散来达到其形成时所需的浓度就较为困难,因而长大速度就较慢。这样,热力学、动力学条件均有利的那一个相就会优先地单独形成而成为先共晶相,这种情况下,便不会得到全部共晶组织。如果共晶组织中两组成相生成的热力学、动力学条件相差不大,即形成和长大速度基本相同,伪共晶区的形状就如图 5-28 所示的关于共晶点对称的三角形区域;如果两组成相的热、动力学条件相差得较大,伪共晶区的形状就会发生变化。一般有如下规律:两组元有相近熔点时,出现对称型伪共晶区;两组元熔点相差较大时,共晶点通常偏向低熔点组元一方,而伪共晶区则偏向高熔点组元一方。图 5-29 为伪共晶区的四种情况。

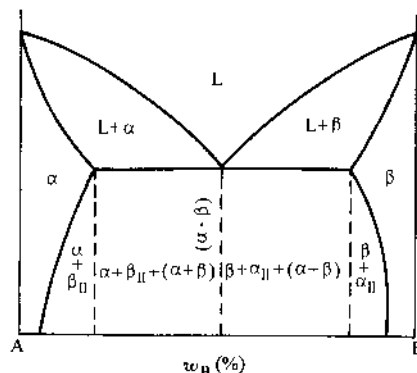


图 5-27 相图的组织组成物

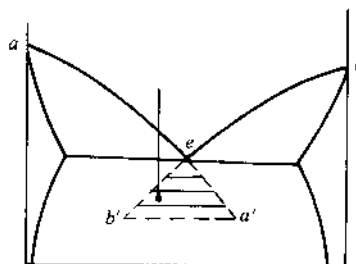


图 5-28 伪共晶区

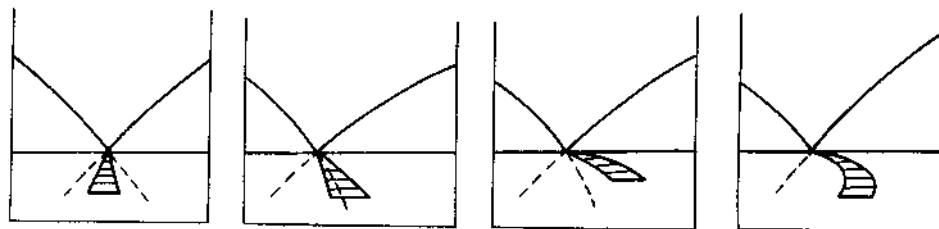


图 5-29 伪共晶区的不同形状(阴影部分)

伪共晶区的概念,对分析合金中出现的不平衡组织有一定的帮助。例如 Al-Si 合金系中,在不平衡凝固条件下,共晶成分的合金得不到全部共晶组织,总会出现一些初生晶 α 相。其原因就是因伪共晶区的偏移所致(图 5-30)。

从图 5-30 可以看出,当合金快冷至 a 点时,过冷合金液相处于伪共晶区域之外,故只能先析出先共晶相 α 使溶液富集 Si 原子,当剩余溶液的浓度达到 b 点时才能发生共晶转变。对于 Al-Si 合金系,在不平衡结晶条件下,若要得到全部共晶组织,合金成分应选择在共晶点以右适当位置,在一定的冷却条件下方可得到全部共晶组织(伪共晶组织)。

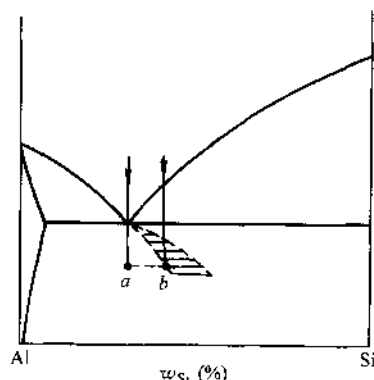


图 5-30 Al-Si 合金系的伪共晶区

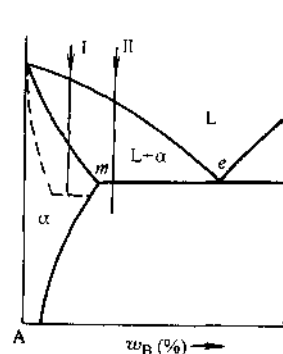


图 5-31 不平衡共晶

2) 不平衡共晶。在固溶体最大固溶度点(图 5-21 中 m 点及 n 点)内侧附近的合金如图 5-31 所示的 m 点以左附近成分的合金,不平衡凝固时,由于固相线下移,使其冷却到共晶温度时仍有少量液相,这部分液相将发生共晶转变,而形成不平衡共晶。

3) 离异共晶。当合金中先共晶相的数量很多而共晶量很少时,有时共晶组织中与先共晶相相同的那一个相,就会依附在先共晶相上成核、长大,另一相则剩余下来。共晶组织数量较少时,孤立出来的组成相常位于先共晶相的晶界,结晶形成了以先共晶为基体,另一组成相连续地或断续地包围先共晶相晶粒的组织(图 5-32)。这种两相分离的组织称为离异共晶。

不平衡共晶一般数量较少,常以离异共晶形式出现,图 5-33 为 $w_{Sb} = 3.54\%$ 的 Pb-Sb 合金铸态时的离异共晶组织,共晶体中 α 相依附于初生晶 α 相析出,形成离异的网状 β (白色)。

离异共晶可能会给合金的性能带来不良影响,对于不平衡

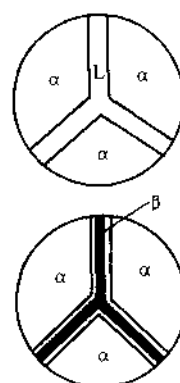


图 5-32 离异共晶形成示意图

共晶组织，可在稍低于共晶温度下进行扩散退火，通过原子的扩散，可使之成为均匀的单相固溶体。

3. 包晶相图及其结晶

两组元在液态无限互溶，固态下有限互溶（或不互溶），并发生包晶反应的二元系相图，称为包晶相图。具有包晶反应的二元合金系有 Pt-Ag、Sn-Sb、Cu-Sn、Cu-Zn 及某些二元陶瓷系相图，如 ZrO_2 -CaO 等。下面以两组元在固态下有限互溶包晶相图为例进行分析。

(1) 相图说明 图 5-34 为三种类型的包晶相图的示意图，以图 5-34a 为例进行分析。

图中， abc 为液相线， $adpc$ 为固相线， df 及 pg 分别为 α 相及 β 相的固溶度曲线。

图中的单相区有液相 L 及固相 α 及 β ；两相区为 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 。三个两相区的接触线 dpc 为三相（ α 、 β 、 L ）共存线，称为包晶反应线，线上 p 点为包晶点。

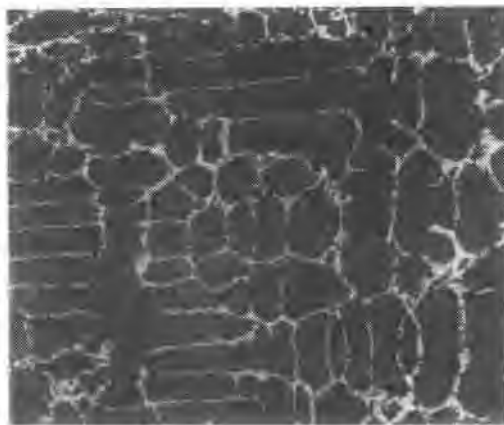


图 5-33 Pb-Sb 合金共晶离异组织（铸造）
($\alpha+\beta+\beta_1$) 400 \times

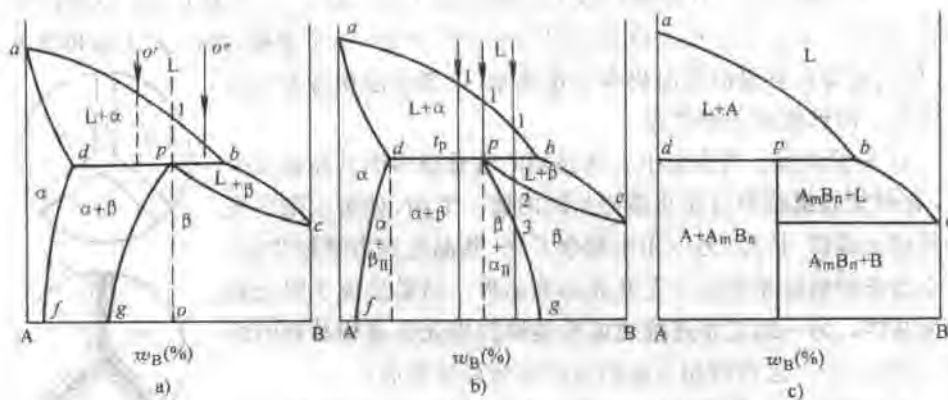
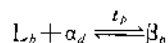


图 5-34 三种类型包晶相图示意图
a) β 相固溶度随温度下降而增大 b) β 相的固溶度随温度下降而减少
c) A、B 两组元固态下互不相溶的包晶相图

(2) 包晶反应 取 p 点成分合金, 自液态缓慢冷却。从图 5-34a 中可以看出, 自 1 点开始液相发生匀晶反应过程, 随温度下降不断析出固相 α , 降至 p 点时液相成分为 b 点, 固相成分为 d 点。从图中可知, 温度稍有下降, 合金便处于单相 β 相区, 这说明, 在 t_p 温度时有如下反应发生:



这种在一定温度下, 由一固定成分的液相与一个固定成分的固相作用, 生成另一个成分固定的固相的反应, 称为包晶反应。

完全包晶反应时, 反应相 L 及 α 的相对量可由杠杆定律求得:

$$w_L = \frac{p-d}{b-d} \times 100\%; w_\alpha = \frac{b-p}{b-d} \times 100\%$$

若合金成分偏离包晶点 p , 如 o' 及 o'' 成分 (图 5-34a), 包晶反应完成后将会有 α 相或液相剩余下来。用杠杆定律也可求得 α 相或 L 相的剩余量。如 o' 点成分合金, 包晶反应前为 $L + \alpha$, 包晶反应完成后 (t_p 温度) 为 $\alpha + \beta$, 包晶反应过程中多余的那部分 α 相为

$$w_\alpha = \frac{p-o'}{p-d} \times 100\%$$

同样可以求出 o'' 成分合金包晶反应结束后所剩余的液相。

(3) 包晶系合金的结晶过程

1) 包晶点成分合金的结晶过程。前面讨论相律时曾经提到: 系统处于平衡状态时, 每一组元在各平衡相中的化学位必须相等, 而且平衡状态下共存相间的相对量与时间无关。也就是说, 在三相平衡的 t_p 温度, 原子的扩散驱动力等于零, 如果在此温度存在三个相 (L 、 α 、 β), 这三个平衡相之间的相对质量不会随着时间的延长而增减。那么, 包晶反应过程将如何进行? 新相生成时原子的扩散驱动力又来自何方? 下面我们就此问题作一简单分析:

取合金成分为 p 点 (图 5-34), 合金冷至 t_p 温度时, 存在两个平衡相, 即 d 成分的 α 相和 b 成分的液相。此时虽具备 β 相的存在条件, 但 β 相并未生成。

设温度稍许下降至 t_p 以下的 t_p' (图 5-35), 在此温度下液相及 α 相的平衡浓度应分别对应于液相线 ab 及固相线 ad 的延长线上 b' 及 d' 点。从图 5-35 可见, b' 点及 d' 点分别处于 $L + \beta$ 与 $\alpha + \beta$ 两相区, 说明在此温度下液相及 α 相均处于对 β 相的过饱和状态, 液相与 α 相以析出 β 相来降低过饱和度, β 相便在液相及 α 相界面处形成。

为了保持界面处浓度平衡的热力学条件, 已生成的 β 相在 $L-\beta$ 的界面处其浓度应为 $C_{L\beta}$, 而在 $\alpha-\beta$ 界面处为 $C_{\alpha\beta}$, 如图 5-36 所示。在这种情况下, β 相内就形成了一浓度梯度。由于浓度梯度的存在, β 相内的溶质原子 B 就会在此驱动力作用下从高浓度向低浓度扩散, 以减小浓度差, 结果导致 $L-\beta$ 界面处的 β 相浓度 $C_{L\beta}$ 降低,

而 α - β 界面处 β 相浓度升高(见图 5-36 中虚线),从而破坏了界面处的热力学平衡。为了重新建立平衡, β 相将向富含 B 组元的液相推移以升高界面浓度到 $C_{L\beta}$,并同时溶解 α 相以降低 α - β 界面处的浓度达到 $C_{\alpha\beta}$ 。界面平衡浓度恢复后,浓度梯度又重新产生。重复上述过程, β 相便不断向两个方向长大,直到最后完全消耗掉液相及 α 相,成为单一均匀的固溶体。可见 β 相的形成与长大过程是热、动力学条件不断被破坏与重新建立的过程。 β 相生成时 L- β 、 α - β 界面浓度分布如图 5-36 所示。

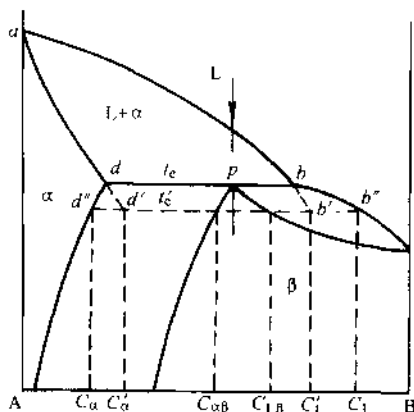


图 5-35 t_p' 温度时的相平衡

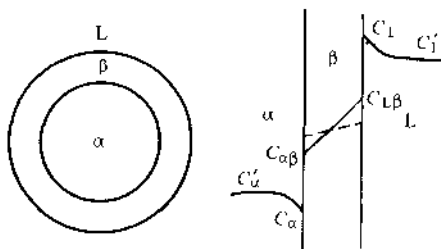
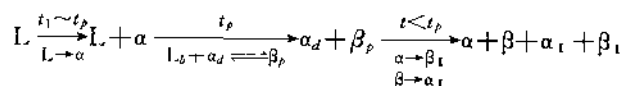


图 5-36 β 相生成时 L- β 及 α - β 界面处的浓度分布

在极为缓慢的冷却条件下, t_p (三相平衡共存温度) 与 t_p' 一般相差甚小,故可近似认为包晶反应是在 t_p 温度进行。

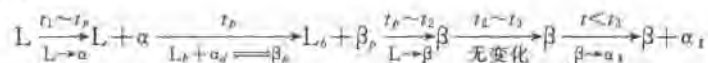
包晶反应完成后,若继续降温,如果 β 相的固溶度曲线有如图 5-34b 中的形式, β 相将随温度下降而不断析出 α_1 ,最终室温组织为 $\beta+\alpha_1$ 。

2) 成分在 $d \sim p$ 之间的合金凝固过程(以图 5-34b 为例)。成分位于图 5-34 中 d 点与 p 点之间的合金,缓慢冷至 t_p 点时将发生包晶反应。随温度下降 α 相不断增多。达 t_p 温度时,液相 L 及固相 α 相的成分分别达到 b 点及 d 点,发生包晶反应 $L_b + \alpha_d \rightarrow \beta_p$ 。由于此成分范围内的合金,在包晶反应开始时 α 相的质量分数大于完全包晶反应所需的 α 相的质量分数 $\left(\frac{p-d}{b-d} \times 100\% \right)$,所以包晶反应完成后有一部分 α 相将剩余下来,此时组织为 $\alpha+\beta$ 。由于 α 相和 β 相的固溶度均随温度下降而减少,随温度的下降 α 相及 β 相将分别析出二次相 β_1 、 α_1 。室温时的组织为 $\alpha+\beta+\alpha_1+\beta_1$ 。整个凝固过程可表述如下:



3) $p \sim b$ 间成分范围的合金的结晶过程(图 5-34b)。此成分范围内的合金的结

晶过程如下:



以上三种合金的结晶过程示意如图 5-37 所示。

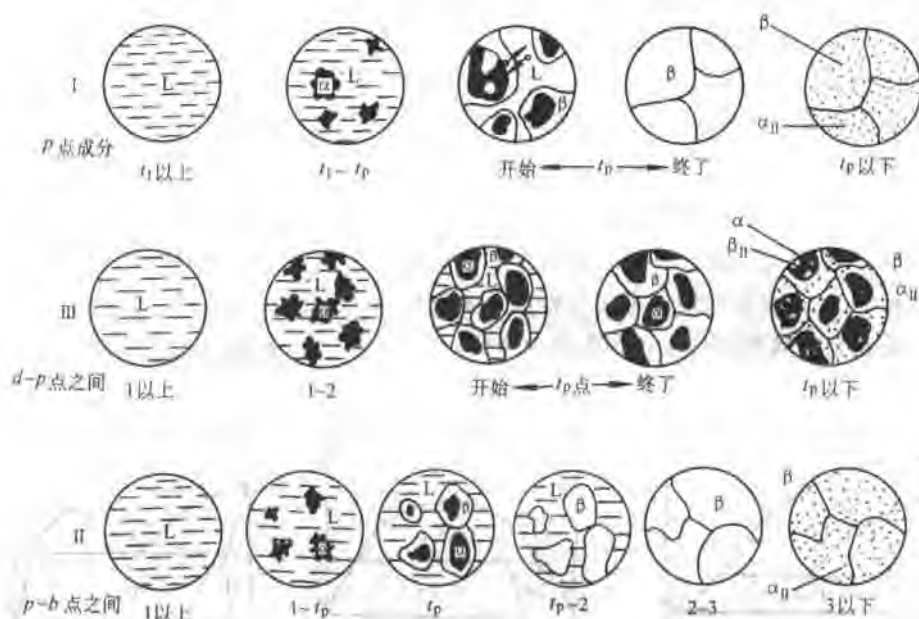


图 5-37 图 5-34b) 中所示三合金在冷却过程中组织变化的示意说明

(4) 包晶系合金的非平衡凝固 如前所述, 包晶转变时, 新生的 β 相若要长大, 就必须通过 β 相内部原子的扩散来进行。由于原子在固相中的扩散比液相中慢得多, 所以包晶反应是一个十分缓慢的过程。在实际生产中, 由于冷却速度较快, 这就使得上述扩散过程不能充分进行, 使本应完全消失的 α 相部分地被保留下来, 剩余的液相则在低于包晶转变温度下, 发生匀晶反应直接析出 β 相, 使得所形成的 β 相成分极为不均匀。这种由于包晶反应不能充分进行而产生的成分不均匀现象, 称为包晶偏析。

如图 5-38 所示, d 点以左附近的合金, 在平衡冷却条件下不发生包晶, 但在不平衡冷却条件下, 由于固溶体平均成分线下移, 使合金冷却到包晶转变温度时仍有少量残余液相存在, 这时就有可能发生包晶反应, 以至形成一些不应出现的 β 相。这种不平衡包晶组织, 可以通过扩散退火来消除。

4. 其他类型的二元系相图

(1) 具有其他恒温转变的相图 前面已经介绍了两种重要的二元系的恒温转