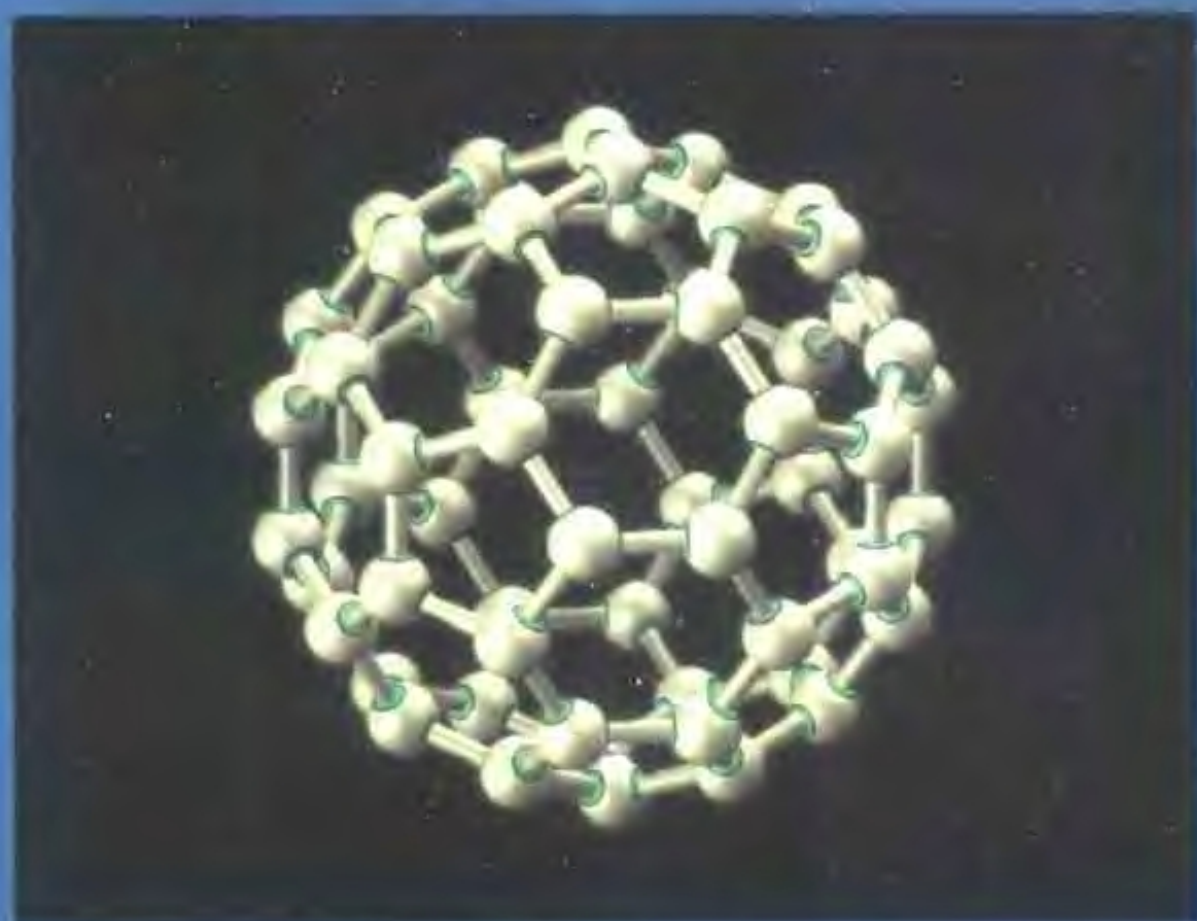


C
CAILIAO JIEGOU YU XINGNENG

材料结构与性能

李宗全 陈湘明 编著



浙江大学出版社



CAILIAO JIEGOU YU XINGNENG



CAILIAO JIEGOU
YU XINGNENG

ISBN 7-308-02673-6



9 787308 026734 >

ISBN 7-308-02673-6/TB · 015 定价: 18.00元

材料结构与性能

李宗全 陈湘明 编著

浙江大学出版社

内 容 简 介

《材料结构与性能》是为了适应现代科学技术对培养材料科学人才的高要求而撰写的。第一、二、三章介绍了有关材料结构和性能的基础知识,以后几章分别介绍了形状记忆合金、贮氢材料、纳米材料、非晶合金、准晶材料的力学性质、介电性能、铁电性能等有关内容。

全书以材料结构为基础,介绍了材料的性能、结构与性能的关系,以及最近一二十年来材料研究的新成果、新概念。

本书可作材料科学、材料物理等有关专业基础课的教材和参考书,也可供材料领域科研人员、工程技术人员、教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料结构与性能 / 李宗全, 陈湘明编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2001. 7
ISBN 7-308-02673-6

I. 材... II. 李... III. 工程材料—结构性能—研究 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13129 号

责任编辑 傅百荣
封面设计 张作梅
出版发行 浙江大学出版社
(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)
排 版 浙江大学出版社电脑排版中心
印 刷 浙江大学印刷厂
开 本 787mm×1092mm 16 开
印 张 12
字 数 307 千字
版 次 2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷
印 数 0001—1000
书 号 ISBN 7-308-02673-6/TB·015
定 价 18.00 元

前 言

材料在人类社会的发展中始终起着重要的作用。到了高科技时代的今天,材料成了三大支柱产业之一,其重要性就更加明显了。材料科学包括了材料的制备和加工、材料理论、材料的结构及其表征、材料的性能等几个方面,它们之间相互联系、相互影响,成为一个有机的整体。但对实际应用和材料科学的发展来讲,材料的结构和性能成了材料科学的中心。改进材料的微结构是改进材料性能、开发新材料的有效途径。因此,高性能新材料的问世,总是和新型结构的发现和大规模制备新结构材料方法的发明联系在一起的。近一二十年来,材料科学取得了很大的进展,一批新型材料相继出现,比如非晶态合金、形状记忆合金、新型贮氢合金、团簇(特别是 C_{60})、纳米材料、人工超晶格材料、准晶、高温超导体等等的成功制备,不仅为材料家族增添了新成员,也极大地丰富了材料物理、材料微结构的内容,开拓了材料学科的新领域。

特别值得一提的是,近年来在理论研究基础上成功地制备了人工合成超硬材料 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$,打破了过去主要靠经验研制新材料的格局,为研究新材料开拓了一条新路。

正是由于材料的微结构与材料性质的密切关系和对材料学科的重要性,两年前浙江大学材料系决定开设《材料的结构与性能》这门新课。我们根据系领导对本课程提出的基本要求,结合材料系的主要研究领域选择了有关专题,努力做到既介绍材料结构和性能的基础知识,又介绍材料科学近一二十年出现的有关材料结构、性能的最新成果、新概念、新知识,以期开阔读者的眼界,引导读者立足基础知识,着眼于新型高性能材料,从而为开拓新材料打下基础。

本教材引用了大批材料科学工作者的研究成果,可以说没有他们的辛勤劳动就不可能有材料科学的今天,也就不可能有本教材的问世。由于篇幅有限,不能将所有参考文献都列举出来。我们对原文献的作者,包括那些未在参考文献中列举出来的文献作者表示衷心的感谢。

本教材第一至第九章由李宗全撰写,第十章、十一章由陈湘明撰写。

材料结构类型、种类繁多,性能千差万别,取舍之间难免有不当之处;加之编写水平有限,遗漏、不当、错误之处难免发生,望读者提出宝贵意见,以便改正。

编著者
2001年5月

目 录

第一章 晶体结构及晶体中的缺陷	1
§ 1.1 空间点阵和布喇菲胞	1
§ 1.2 晶体的宏观对称性	3
1.2.1 对称性	3
1.2.2 晶体的宏观对称元素与晶体学点群	3
1.2.3 32种晶体学点群	5
1.2.4 晶系	6
§ 1.3 晶体的微观对称性	7
1.3.1 微观对称元素	7
1.3.2 230种空间群	10
§ 1.4 晶体的物理性质与对称性	10
§ 1.5 晶体中的位错	11
1.5.1 位错基本概念和性质	11
1.5.2 晶体的滑移体系	12
1.5.3 堆垛层错和不全位错	13
§ 1.6 晶界	13
1.6.1 概述	13
1.6.2 小角晶界	14
1.6.3 大角晶界	18
1.6.4 晶界的性质	21
参考文献	25
第二章 原子结构和晶体的结合力	27
§ 2.1 原子结构	27
2.1.1 概况	27
2.1.2 单电子原子	28
2.1.3 多电子原子	29
2.1.4 晶体的结合力	30
§ 2.2 离子键	31
2.2.1 电负性	31
2.2.2 离子键的特征和结构类型	32
2.2.3 离子半径	34
2.2.4 点阵能	36

2.2.5 离子的极化.....	37
2.2.6 离子晶体的性能.....	38
§ 2.3 共价键.....	39
2.3.1 结构特征.....	39
2.3.2 共价晶体的主要结构类型.....	40
2.3.3 共价键的性质.....	41
§ 2.4 金属键.....	41
2.4.1 基本特征.....	41
2.4.2 典型金属结构.....	42
2.4.3 泡林关系.....	43
2.4.4 金属晶体的性能.....	44
§ 2.5 分子键.....	45
2.5.1 范德瓦尔斯力.....	45
2.5.2 原子的范德瓦尔斯半径.....	45
2.5.3 分子键晶体的性质.....	46
§ 2.6 氢键.....	46
§ 2.7 混合键.....	47
参考文献	48

第三章 材料的输运性质 50

§ 3.1 能带理论.....	50
3.1.1 原子、分子及晶体的能谱	50
3.1.2 导体、半导体和绝缘体	52
§ 3.2 半导体.....	53
3.2.1 半导体材料.....	53
3.2.2 半导体掺杂.....	54
3.2.3 非晶半导体.....	55
§ 3.3 磁阻效应.....	56
3.3.1 材料的磁性.....	56
3.3.2 磁场对电阻的影响.....	57
3.3.3 巨磁阻效应.....	57
§ 3.4 超导电性.....	60
3.4.1 超导体的一般特征.....	60
3.4.2 超导体.....	62
3.4.3 高温超导体.....	63
3.4.4 超导材料的应用.....	65
§ 3.5 快离子导体.....	66
参考文献	68

第四章 马氏体相变与形状记忆合金	70
§ 4.1 马氏体相变.....	70
4.1.1 扩散与相变.....	70
4.1.2 马氏体相变的一般特征.....	71
§ 4.2 热弹性马氏体相变.....	72
4.2.1 非热弹性马氏体相变.....	73
4.2.2 热弹性马氏体相变.....	73
4.2.3 热弹性马氏体相变的晶体学特征.....	73
§ 4.3 形状记忆合金.....	76
4.3.1 形状记忆效应.....	76
4.3.2 应力诱发马氏体相变及赝弹性.....	78
§ 4.4 TiNi 合金	80
4.4.1 TiNi 合金的结构和相变	80
4.4.2 TiNi 合金相变的影响因素	81
§ 4.5 铜基合金.....	84
4.5.1 铜基合金的种类.....	84
4.5.2 铜基合金的相变.....	84
4.5.3 Cu 基记忆合金的特点	84
§ 4.6 形状记忆合金的应用.....	85
4.6.1 单程形状记忆合金的应用.....	86
4.6.2 双程记忆合金的应用.....	86
4.6.3 形状记忆合金在医学上的应用.....	86
4.6.4 形状记忆合金薄膜.....	87
参考文献	87
第五章 贮氢材料	88
§ 5.1 贮氢材料的种类和结构.....	88
5.1.1 LaNi ₅ 的结构	88
5.1.2 TiFe(AB 型)	89
5.1.3 AB ₂ 型合金.....	89
§ 5.2 贮氢材料基本原理.....	90
5.2.1 金属-氢系的相平衡	90
5.2.2 金属氢化物的热力学.....	91
5.2.3 贮氢合金的组成.....	91
5.2.4 合金状态的影响.....	92
5.2.5 晶粒大小的影响.....	92
§ 5.3 贮氢合金的特性.....	93
5.3.1 AB ₅ 型贮氢合金.....	93
5.3.2 AB 型合金	93

5.3.3 AB ₂ 型合金	94
§ 5.4 贮氢材料的应用	95
5.4.1 氢的存贮和运输	96
5.4.2 Ni/MH 电池	96
5.4.3 氢的分离、回收	96
5.4.4 氢的同位素分离	97
5.4.5 氢的压缩	97
5.4.6 金属氢化物热泵	97
5.4.7 泡沫铝的制备	97
参考文献	98
第六章 团簇及纳米材料	99
§ 6.1 团簇	99
6.1.1 团簇的结构及其稳定性	99
6.1.2 团簇的性质	101
§ 6.2 C ₆₀ 及有关结构	103
6.2.1 C ₆₀ 的结构	103
6.2.2 C ₆₀ 的性质	104
6.2.3 C ₆₀ 固体	105
6.2.4 碳纳米管和布基慈	105
§ 6.3 纳米材料	106
6.3.1 纳米材料的制备	106
6.3.2 纳米材料的结构	110
§ 6.4 纳米材料的性能	111
6.4.1 力学性能	111
6.4.2 物理性能	114
6.4.3 化学性能	116
参考文献	117
第七章 非晶态合金	120
§ 7.1 非晶态合金的形成	120
7.1.1 一般特点	120
7.1.2 液态金属的凝固与非晶态转变	121
7.1.3 非晶态合金的分类	122
7.1.4 大体积非晶态合金	123
§ 7.2 影响非晶态合金形成的因素	124
§ 7.3 非晶态合金的结构	125
7.3.1 短程有序	125
7.3.2 径向分布函数(RDF)	126
§ 7.4 非晶态合金的结构模型	128

7.4.1 微晶模型	129
7.4.2 随机密堆硬球模型	129
7.4.3 无规堆积模型	130
§ 7.5 非晶态合金的性质	131
7.5.1 结构的稳定性	131
7.5.2 力学性能	133
7.5.3 非晶态合金的腐蚀特性	135
7.5.4 非晶态合金的输运性质	136
7.5.5 磁学性质	137
参考文献	137
第八章 准晶	140
§ 8.1 准晶结构模型	141
8.1.1 一维准周期序	141
8.1.2 彭罗斯图	141
8.1.3 准晶的结构模型	142
§ 8.2 三维准晶	143
§ 8.3 二维准晶	145
§ 8.4 准晶的形成	146
§ 8.5 准晶的性能	147
参考文献	148
第九章 材料的力学性质	150
§ 9.1 弹性	150
9.1.1 材料的弹性	150
9.1.2 多晶材料的弹性	153
§ 9.2 硬度	154
9.2.1 材料的硬度	154
9.2.2 超硬材料	155
§ 9.3 位错对材料力学性能的影响	157
9.3.1 位错与溶质原子的相互作用	158
9.3.2 霍尔-皮奇关系	159
9.3.3 合金强化机理	161
参考文献	163
第十章 材料的介电性能	164
§ 10.1 电介质基本概念	164
10.1.1 电介质	164
10.1.2 极化	164
10.1.3 极化机理	165

10.1.4 介电弛豫.....	165
10.1.5 介电损耗.....	165
§ 10.2 电介质基本方程.....	166
10.2.1 Clausius-Mosotti 方程	166
10.2.2 Debye 方程	167
10.2.3 Cole-Cole 分布	167
§ 10.3 铁电体、反铁电体与压电体	168
10.3.1 铁电体.....	168
10.3.2 铁电相变.....	169
10.3.3 反铁电体.....	169
10.3.4 压电体.....	170
§ 10.4 铁电与压电效应的热力学描述.....	170
参考文献.....	171
第十一章 铁电陶瓷的性能与微结构关系.....	172
§ 11.1 铁电性的起源.....	172
§ 11.2 铁电陶瓷.....	173
11.2.1 钛酸钡陶瓷.....	173
11.2.2 BaTiO ₃ 基固溶体	173
11.2.3 钙钛矿多形体.....	175
§ 11.3 介电损耗的起源.....	177
11.3.1 畴壁与介电损耗.....	177
11.3.2 阳离子与阴离子空位.....	178
11.3.3 畴壁的钉扎(pinning)与介电损耗	178
11.3.4 传导损耗.....	178
§ 11.4 阳离子有序排列与介电损耗.....	180
11.4.1 有序-无序现象	180
11.4.2 弛豫铁电陶瓷.....	180
参考文献.....	182

第一章 晶体结构及晶体中的缺陷

根据材料组成原子、分子的排列规律,可以将材料分成晶体、非晶体和准晶体三大类。日常所接触到的金属、陶瓷、半导体等材料大都是晶态材料。晶态材料在生产、生活中起着非常重要的作用。本章将重点介绍晶体结构的基本概念,在后面有关章节中介绍晶态材料的性能及非晶体、准晶体的结构特点和性能。

§ 1.1 空间点阵和布喇菲胞^[1,2]

晶体由原子、分子、离子或其集团在三维方向上周期性重复排列而成,是三维周期性结构。晶体中周期重复排列的这些原子、分子、离子或其集团叫做结构基元。如果用阵点来代替结构基元,实际晶体的结构便由三维点阵所代替。因此,晶体的结构可以看成是结构基元加上点阵面成。

晶体三维点阵中存在一个体积最小的平行六面体,晶体可以看成是这种平行六面体在三维方向上重复排列面成。我们把这个组成晶体的基本平行六面体叫做初基胞,又叫做晶胞。平行六面体的3个邻边便是表征晶体结构的基本平移矢量 a, b, c ,简称作基矢。通常用标量形式来表征晶胞,即晶胞三个邻边的大小 a, b, c 及它们之间的夹角 α, β, γ ,这6个参数,叫做点阵参数。 α 是与 a 轴对应的基面上的角度,即 b, c 轴之间的夹角, β 是 c, a 轴之间的夹角, γ 是 a, b 轴之间的夹角,见图1-1。

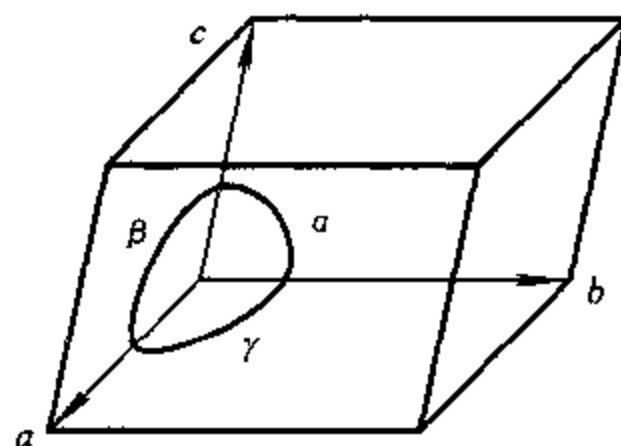


图 1-1 晶胞参数

习惯上选择对称性高的对称轴或对称面的法线方向为坐标轴,以能直观地反映晶体对称性的平行六面体作为晶胞,这样选择的晶胞叫做惯用晶胞,又叫做布喇菲胞。布喇菲胞的体积或等于初基胞,或是初基胞体积的2倍或4倍。惯用晶胞的选取原则是:

- (1) 反映晶体的宏观对称性;
- (2) 尽可能多的直角;
- (3) 相等的棱边和夹角尽可能多;
- (4) 满足上述条件下,晶胞体积最小。

按上述原则选取的布喇菲胞中出现了简单、面心、体心及底心等多种晶胞,共14种,图1-2为14种布喇菲胞的示意图。按晶体的宏观对称性,将这14种布喇菲胞归纳为7个晶系,按对称性由高到低的顺序,这7个晶系分别是立方、六角、四方、三角、正交、单斜和三斜晶系。由于晶体结构上的特征,使一些晶系独立的点阵参数的数目有所下降。如正交晶系的点阵参数, $a \neq b$

$\neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 只要知道了 a, b, c 的大小, 其晶胞的形状和大小也就确定下来了。因此, 正交晶系独立的点阵参数的数目为 3。与此相类似, 其他晶系的独立的点阵参数数目也有所减少, 7 个晶系的点阵参数列于表 1-1 中。

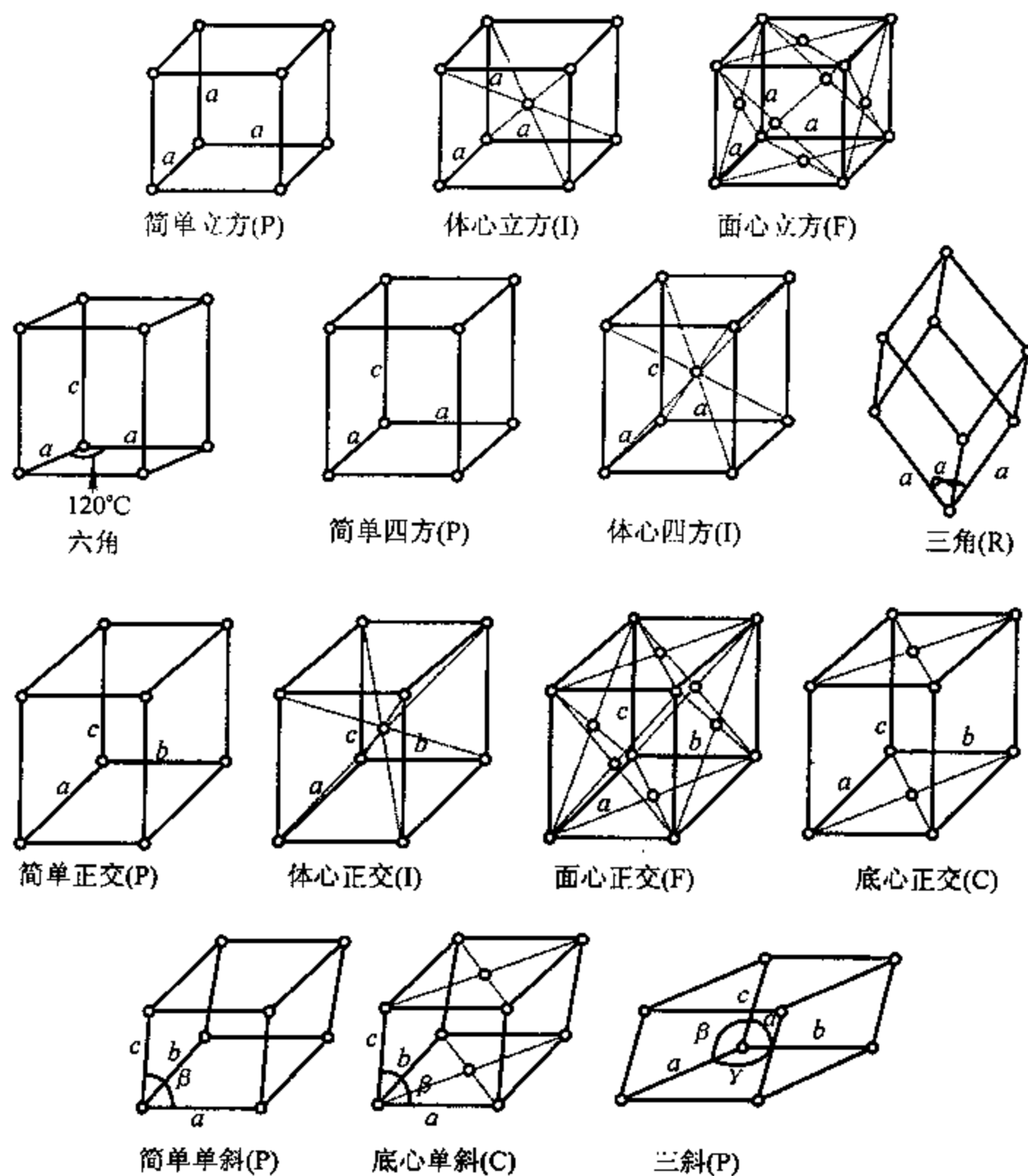


图 1-2 14 种布喇菲胞的示意图

表 1-1 七个晶系的点阵参数

晶 系	点 阵 参 数	独立点阵参数	布喇菲胞类型
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	简单
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ < \beta$	a, b, c, β	简单, 底心
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	简单, 底心, 体心, 面心
三角	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, α	菱面体
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	简单, 体心
六角	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c	简单
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	简单, 体心, 面心

§ 1.2 晶体的宏观对称性^[3,4]

1.2.1 对称性

我们周围很多物体由相同部分组成,这些相同部分以某种规律重复地出现。例如,图 1-3 所示的多面体绕一个 A 轴将半个多面体转动 180° 后,这半个多面体与另外半个多面体重合。从另一个角度讲,将该多面体绕一个 A 轴转动 180° 后,该多面体又回到原有位置,就像未经过旋转一样。同样,将多面体经 P 面作镜面反映,也得到相似的结果。我们把物体相同部分有规律地重复出现的性质叫做对称性;使相同部分相互重合的操作叫做对称操作。把对称操作中凭借的几何元素,如图 1-3 中的对称面、对称轴、对称中心等叫做对称元素。从图 1-3 可以看出,该多面体外形有三个对称面、三个 2 次对称轴和一个对称中心 C 。晶体就是一种具有对称性的物质。晶体中不同位置上的几何图形经适当操作后会相互重合,晶体的这种性质叫做晶体的对称性。这里讲的几何图形是指晶体的组成原子及其排列方式。

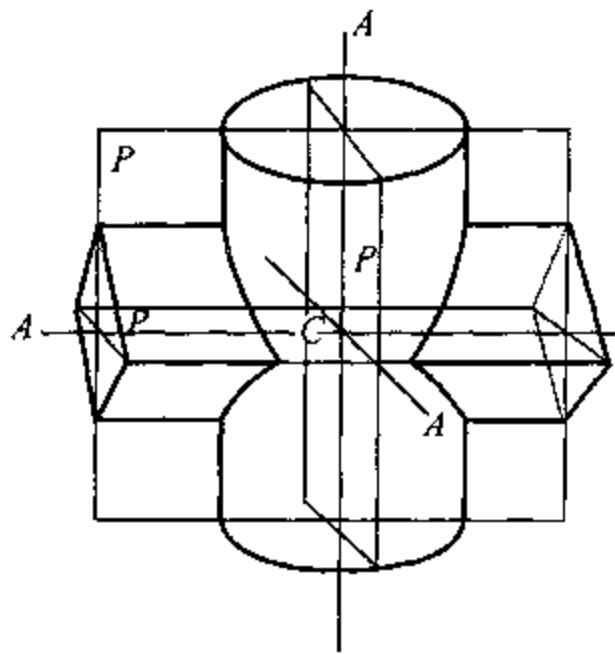


图 1-3 多面体外形的对称性

晶体外部形态的对称性,通常称为宏观对称性。晶体外形具有有限的大小,所有的对称元素必须相交于一点。因此,宏观对称性又叫做点对称性。晶体内部原子排列的对称性称为微观对称性,它是晶体内部原子无限排列所具有的对称性。晶体的宏观对称性和微观对称性从两个不同的角度反映了晶体结构的本质,宏观对称性是微观对称性的外在表现,微观对称性是宏观对称性的内在基础。晶体的物理、化学性质不仅与组成元素有关,也与晶体中原子的位置、排列方式有关。因此,研究晶体的结构、性能等必须了解晶体的对称性。

1.2.2 晶体的宏观对称元素与晶体学点群

晶体的宏观对称操作分为单一对称操作和复合对称操作两大类。单一对称操作有倒反(又称反演)、旋转和反映等三种。与这三种操作相对应的对称元素分别是对称中心、对称轴和对称面。在上述三种对称操作中,如果将两种对称操作进行复合,便产生复合对称操作和相应的对称元素。复合对称操作有倒反加旋转的倒转操作和反映加旋转的映转操作。与复合对称操作相对应的对称元素分别是倒转对称轴(简称“倒转轴”)和映转对称轴(简称“映转轴”)。下面就各对称元素作简单的介绍。

(1) 对称中心

如果一个几何图形经对称操作前后的等效点距某几何点距离相等、方向相反,这种对称操作叫做倒反,又叫做反演。倒反操作所凭借的这一几何点称为对称中心,习惯上记作“ C ”。晶体中可以有对称中心,也可以没有对称中心。如果有对称中心,则只有一个。

(2) 对称轴

当一物体围绕一直线旋转一定角度后,该物体又回复到原始状态,或者说物体的等同部分经旋转一定角度后又重复出现,这种对称操作叫做旋转操作;旋转操作所围绕的那条直线叫做旋转对称轴,简称为旋转轴。

旋转操作时使晶体中等同部分重复出现的最小角度,称为基转角,以 α 表示。旋转一周晶体中等同部分出现的次数称为该旋转轴的轴次,以 n 表示。轴次与基转角有如下关系:

$$n = 360^\circ / \alpha \quad (1-1)$$

晶体中旋转轴的轴次,也就是基转角的大小受晶体对称性的制约,只能取某些特定的值。对称定性律表明,晶体中只能有轴次为 1, 2, 3, 4 和 6 的旋转轴。1 次轴实际上不存在对称性。

对称轴的习惯记号为“ L^n ”,右上角的“ n ”表示轴次。晶体中存在 L^1, L^2, L^3, L^4 和 L^6 等 5 种对称轴,它们的国际符号分别用 1, 2, 3, 4 和 6 来表示。图 1-4 为各旋转轴所对应的旋转操作的示意图和图示符号。

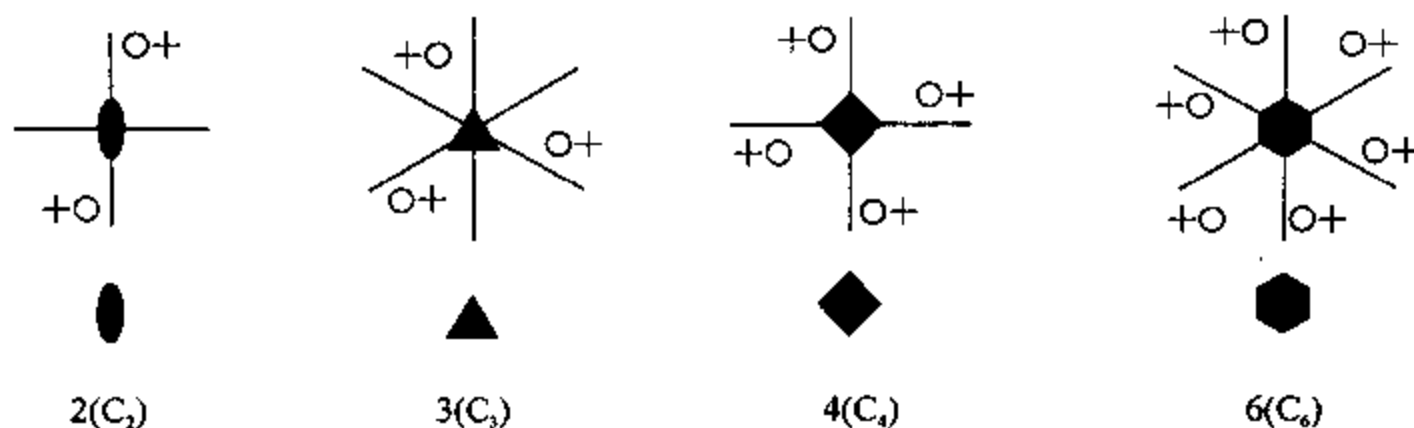


图 1-4 旋转对称操作及图示符号

1 次轴实际上不存在对称性,无专门图示符号。图中 + 号表示投影面上方的点

晶体中可以不存在对称轴,也可以存在一个或一个以上的对称轴。当晶体中存在多个对称轴时,这些对称轴的轴次及它们之间的夹角只能取某些特定的值。

(3) 对称面

使物体相对于某平面成镜像反映的对称操作叫做反映,反映操作所凭借的那个平面称为对称面,又叫做反映面。晶体中的对称面是一个假想的平面,它使晶体中的等效部分彼此成镜像反映,如图 1-5 所示。晶体中可以不存在对称面,也可以存在一个或一个以上的对称面。当晶体中存在多个对称面时,这些对称面之间的夹角只能取某些特定的值。

对称面的习惯记号为“ P ”,国际符号为“ m ”。

(4) 倒转轴

倒转轴是一种复合对称元素,由对称中心和通过此中心的一个旋转轴复合而成。该对称操作是,绕旋转轴旋转一定角度后,再相对于对称中心进行倒反。虽然倒转轴是一个复合对称操作,但它并不是旋转轴和对称中心两种对称操作的简单叠加。倒转轴的基转角也受到晶体周期性结构的制约,与旋转轴一样,只能是 $360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$ 和 60° 等角度,它们分别叫做 1 次、2

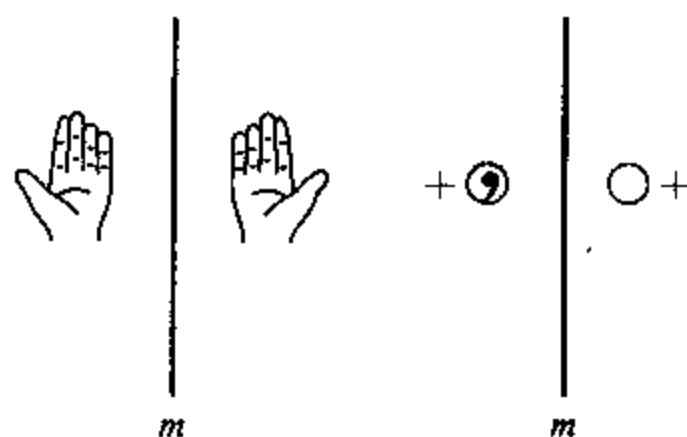


图 1-5 反映操作,反映面垂直于纸面

圆圈与带逗号的圆圈表示两者有左右手的区别

次、3次、4次和6次倒转轴。倒转轴的习惯符号为“ L_i^n ”，其中 i 代表倒反，而 n 则为轴次。例如，3次倒转轴记号为 L_i^3 。国际符号分别用 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 来表示各次倒转轴。倒转操作及其图示见图1-6。从图中可以看出， $\bar{1}$ 就是对称中心， $\bar{2}$ 等效于对称面。

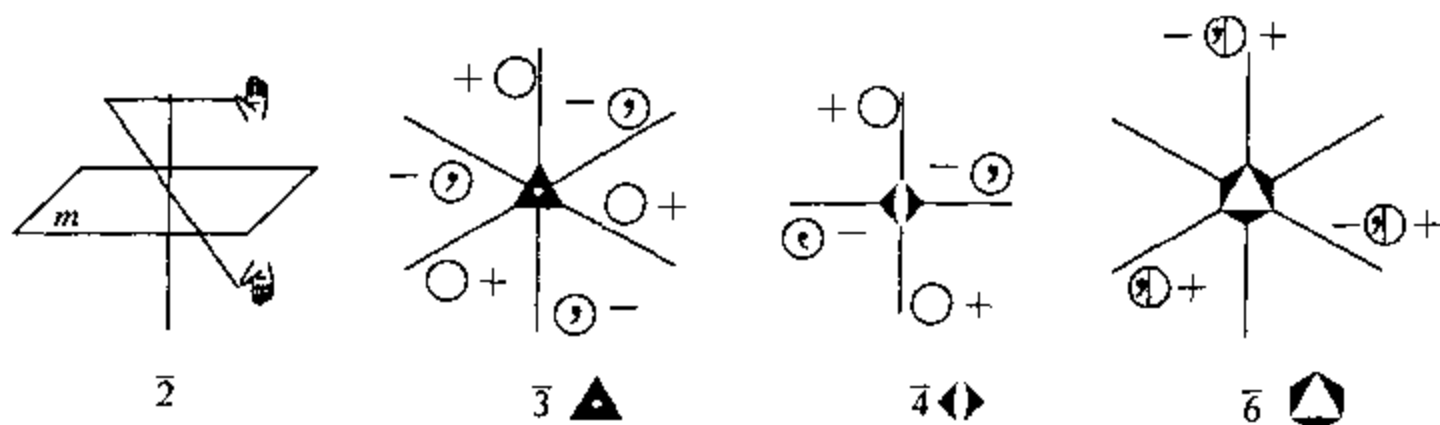


图 1-6 倒转操作及其图示
正、负号分别表示投影面上、下方的点

晶体中可以不存在倒转轴，也可以存在一个或一个以上的倒转轴。与旋转轴类似，当晶体中存在多个倒转轴时，这些倒转轴的轴次及它们之间的夹角只能取某些特定的值。

(5) 映转轴

由旋转、反映组合而成的复合操作叫做映转操作。这种操作是绕一个轴旋转一定角度后，相对于垂直于该轴的平面进行反映操作。映转操作所凭借的轴叫做映转轴，映转轴的旋转角度也只能是 360° 、 180° 、 120° 、 90° 和 60° 。每一映转轴都可以用一倒转轴来代替。

上面简要讨论了全部点对称操作及其对称元素。这些对称元素中，独立的对称元素只有8个： L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_6 、 C 、 P 和 L_i^4 。其他的对称元素可以由这些对称元素组合而成。通常把轴次为3、4、6的旋转轴、倒转轴叫做高次轴。

1.2.3 32种晶体学点群

晶体中对称元素的组合受到对称定律、对称元素组合定律、宏观对称元素必须交于一点等条件的制约，晶体中对称元素可能组合而成的对称类型的数目只有32种。每一种对称操作组合是数学上的一个群，因此，我们把一组对称操作的集合叫做晶体学群。由于每个对称要素都交于一点，这样的群叫做晶体学点群。晶体中宏观对称元素的组合只有32种，因此晶体只有32种点群。晶体的32种点群所包括的对称元素及点群的国际符号列于表1-2中，括号内为该点群的国际符号。

为了方便表示各点群，常用国际符号或熊夫利符号表示晶体的32种点群，不同的符号系统用不同的符号来表示同一点群。点群的国际符号是用三个特定方向上的对称元素来表示该点群，但有的晶系只有一个或两个特征方向，表1-3列出了各晶系的特征方向。第一特征方向通常是高次轴所在的主轴方向。当特征方向上只有旋转轴或倒转轴时，以旋转轴或倒转轴的轴次来表示。如果除旋转轴或倒转轴外，还有垂直于旋转轴或倒转轴的反映面，即反映面的法线方向在此特征方向上时，便以分数形式表示，分子位置上记录旋转轴或倒转轴的轴次，分母位置记录 m 。例如，点群 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 属立方晶系，按表1-3所标出的特征方向，点群符号表示晶体中的4次轴在 $[001]$ 方向上，并在垂直于 $[001]$ 方向上有一对称面，即 (001) 面为对称面； $\bar{3}$ 次倒转轴在 $[111]$ 方向上；2次轴在 $[110]$ 方向上，并在垂直于 $[110]$ 方向上有一对称面。从点群符号就

可知道晶体中主要对称轴的轴次、方向及主要对称面的方向。应用对称元素组合定理,就可从点群符号推导出该点群的全部对称元素^[4]。

表 1-2 晶体 32 种点群所包括的对称元素及其国际符号

晶系	单一转轴 L^n	单一倒转轴 L_i^n	转轴 + 中心 $L^n P_{\perp} (C)$	复合转轴 $L^n L^2$	单一轴面 $L^n P_{\parallel}$	平面转轴 $L_i^n P_{\perp} L^2$	复合轴面 $L^n P_{\parallel} L_{\perp}^2$
三斜	L^1 (1)	L_i^1 ($\bar{1}$)					
单斜	L^2 (2)	L_i^2 ($\bar{2}$)	$L^2 PC$ (2/m)				
正交				$3L^2$ (222)	$L^2 2P$ (mm2)		$3L^2 3PC$ (mmm)
三角	L^3 (3)	L_i^3 ($\bar{3}$)		$L^3 3L^2$ (32)	$L^3 P$ (3m)	$L_i^3 3L^2 3P$ ($\bar{3} m$)	
四方	L^4 (4)	L_i^4 ($\bar{4}$)	$L^4 PC$ (4/m)	$L^4 4L^2$ (422)	$L^4 4P$ (4mm)	$L_i^4 2L^2 2P$ ($\bar{4} 2m$)	$L^4 4L^2 5PC$ (4/mmm)
六角	L^6 (6)	L_i^6 ($\bar{6}$)	$L^6 PC$ (6/m)	$L^6 6L^2$ (622)	$L^6 6P$ (6mm)	$L_i^6 3L^2 3P$ ($\bar{6} m2$)	$L^6 6L^2 7PC$ (6/mmm)
立方				$3L^2 4L^3$ (23) $3L^4 4L^3 6L^2$ (432)		$3L_i^4 4L^3 6P$ ($\bar{4} 3m$)	$3L^2 4L^3 3PC$ (m3) $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ (m3m)

注:符号“ \parallel ”、“ \perp ”分别表示该对称元素平行或垂直于前面一个对称元素。

表 1-3 各晶系的特征方向

晶系	第一特征方向	第二特征方向	第三特征方向	注
三斜	[100]			
单斜	[010]			
正交	[100]	[010]	[001]	
三角	[111]	[110]		菱面体坐标系
三角	[001]	[100]	[210]	六角坐标系
四方	[001]	[100]	[110]	
六角	[001]	[100]	[210]	
立方	[001]	[111]	[110]	

1.2.4 晶系

按点群间的共同特征,又可把这 32 个点群划分成 7 大类,叫做 7 个晶系。这 7 个晶系的单胞就是 7 种惯用晶胞,每种晶胞有特定的晶胞参数。必须强调的是,晶系的决定因素是其对称性,而不是晶胞参数的值。现在我们从对称性较低的晶系开始,简要介绍各晶系的对称特点。

如果晶体中只存在对称元素 1 或 $\bar{1}$ 时,这类晶体便属于三斜晶系,包括 1 和 $\bar{1}$ 两种点群。

对称元素中只有一个 2 次轴或反映面的晶类称作单斜晶系,它包括 2, m, 2/m 三种点群。

222, mm2 和 mmm 三种点群的一个共同特征是,都有 2 次轴,2 次轴和对称面的总和等于或大于 3。这三种点群的 2 次轴或与其他 2 次轴垂直,或与反映面的法线垂直。这三种点群组成了正交晶系。

惟一的高次轴为 3 次轴或 3 次倒转轴的点群有 5 种。它们是 $3, 32, 3m, \bar{3}$ 和 $\bar{3}2/m$, 这 5 种点群组成了三角晶系。三角晶系的三个基矢的大小相等, 每两个基矢之间的夹角也相等, 因此, 它只有两个独立的点阵参数, 即基矢的大小 a 与基矢之间的夹角 α 。习惯上常用六角坐标系来表示三角晶系的点阵参数。用六角坐标系来表示三角晶系时, 每个单胞内有三个阵点, 六角坐标系的点阵参数 a_H, c_H 与三角坐标系的点阵参数 a_R, α_R 之间存在下列关系:

$$\left. \begin{aligned} a_H &= a_R \sqrt{2(1 - \cos\alpha)} \\ c_H &= a_R \sqrt{3(1 + 2\cos\alpha)} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

惟一的高次为 4 次轴或 $\bar{4}$ 次倒转轴的点群有 7 种: $4, 422, 4/m, 4mm, 4/mmm, \bar{4}$ 和 $\bar{4}2m$, 这 7 种点群属于四方晶系。

惟一的高次轴为 6 次轴或 $\bar{6}$ 次倒转轴的点群属于六角晶系, 包括 $6, \bar{6}, \bar{6}m2, 62, 6/m, 6mm$ 和 $6/mmm$ 等 7 种点群。

还有 5 种点群, 它们的共同特点是, 都含有多个高次轴和对称元素 $3L^24L^3$ 。这 5 种点群属于立方晶系, 它们是 $23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432$ 和 $m\bar{3}m$ 。

§ 1.3 晶体的微观对称性^[5,6]

我们在前一节讨论了晶体的宏观对称性, 它只涉及方向的对称性, 并未涉及到晶体内部原子的位置。考虑到原子位置的对称性叫做微观对称性。微观对称性中, 等同的对称元素按晶体的周期性无限排列, 不受相交于一点的限制。

1.3.1 微观对称元素

晶体的宏观对称性是晶体微观对称性在宏观上的表现。因此, 晶体的宏观对称元素在微观对称性中必然全部存在, 而微观对称性中涉及到原子位置的对称元素在宏观对称中却不一定出现。微观对称元素除了包括上面所介绍的宏观对称元素外, 还包括只在微观对称性中出现的下面几种微观对称元素。

(1) 平移轴

晶体结构可以用三维周期性点阵来表示。当晶体从一个阵点平移到另一阵点时, 整个晶体结构完全自相重合, 就像晶体未发生移动一样。晶体的这种性质叫做平移对称性, 平移操作所沿的直线叫做平移轴。很明显, 晶体空间点阵中连接任意两阵点的直线都是平移轴, 因此, 晶体中的平移轴有无限多个。

晶体空间点阵中所有平移轴的集合所构成的对称群, 叫做空间点阵的平移群。平移群反映了平移轴的可能组合类型。因此, 空间点阵的类型数便是平移群数。晶胞可以是简单点阵, 也可在体心、面心或底心等处附加阵点, 这些具有附加阵点的晶胞分别叫做体心、面心或底心晶胞。考虑到附加阵点的可能性和位置, 7 个晶系可以分成 14 种布喇菲点阵, 也就是 14 种平移群。这 14 种平移群的示意图见图 1-2。

(2) 螺旋对称轴

当晶体质点绕旋转轴旋转一定角度, 再平行于此轴平移一定距离后, 整个晶体中的质点均与完全相同的质点重合, 晶体的构形又完全自相重合。旋转与平移的复合操作构成了螺旋操

作,旋转与平移的顺序可以相互调换。螺旋操作所凭借的轴线叫做螺旋对称轴,简称作螺旋轴。螺旋轴的基本参数包括旋转轴的轴次 n 和平移矢量 τ 。螺旋轴可能的轴次与旋转轴的轴次相同,只有 1, 2, 3, 4 和 6 五种。而平移矢量 τ 必须满足:

$$\tau = \frac{s}{n}T$$

式中, T 是平行于螺旋轴方向上点阵的平移矢量, s 为小于轴次 n 的正整数, $s = 1, 2, \dots, n-1$ 。所以, 平移矢量 τ 是晶体点阵矢量 T 的一个简单分数。螺旋轴的国际符号为 n_s , 它的轴次为 n , 基转角 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ 。

1 次螺旋轴实际上等于晶体未进行任何对称操作, 下面就其他各次螺旋轴进行讨论:

1) 2 次螺旋轴

$s = 0$ 时, 便是 2 次旋转轴, 为特殊的螺旋轴; $s = 1$ 时, 便是 2 次螺旋轴 2_1 , 它的平移矢量 τ 是晶体点阵平移矢量 T 的一半, 见图 1-7。

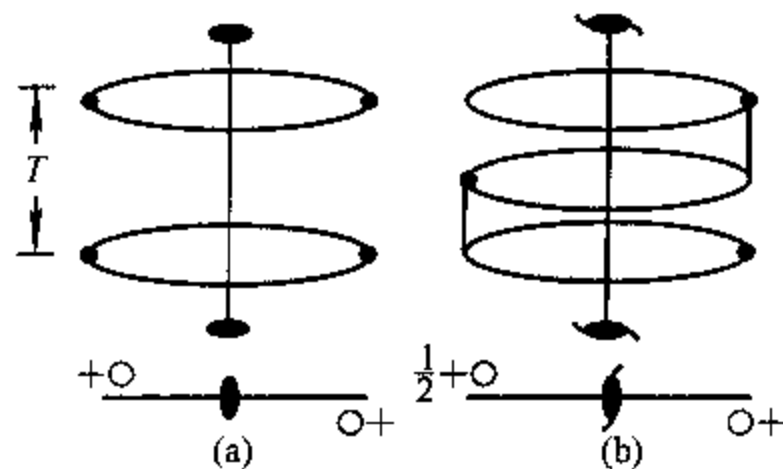


图 1-7 2 次轴和 2 次螺旋轴
(a) 2 ; (b) 2_1

2) 3 次螺旋轴

3 次螺旋轴包括 3_1 、 3_2 等螺旋轴。3 次螺旋轴有左、右螺旋轴之分。如果以竖直向上的轴向为正向, 用手握住螺旋轴, 拇指与轴向前进方向相同, 并拢弯曲的四指便与旋

转方向相一致, 转动 120° , 并向上平移 $\frac{1}{3}T$, 晶体中的相同部分便相重合。如果此时用的是右手, 该螺旋轴被称为右螺旋轴, 国际符号用 3_1 表示; 如果是用左手, 该螺旋轴被称为左螺旋轴。螺旋轴的国际符号以右螺旋为准。左螺旋轴相当于绕轴逆时针转动 120° , 并向上平移 $\frac{2}{3}T$, 因此, 该螺旋轴的国际符号为 3_2 。图 1-8 为 3 次螺旋轴的示意图。

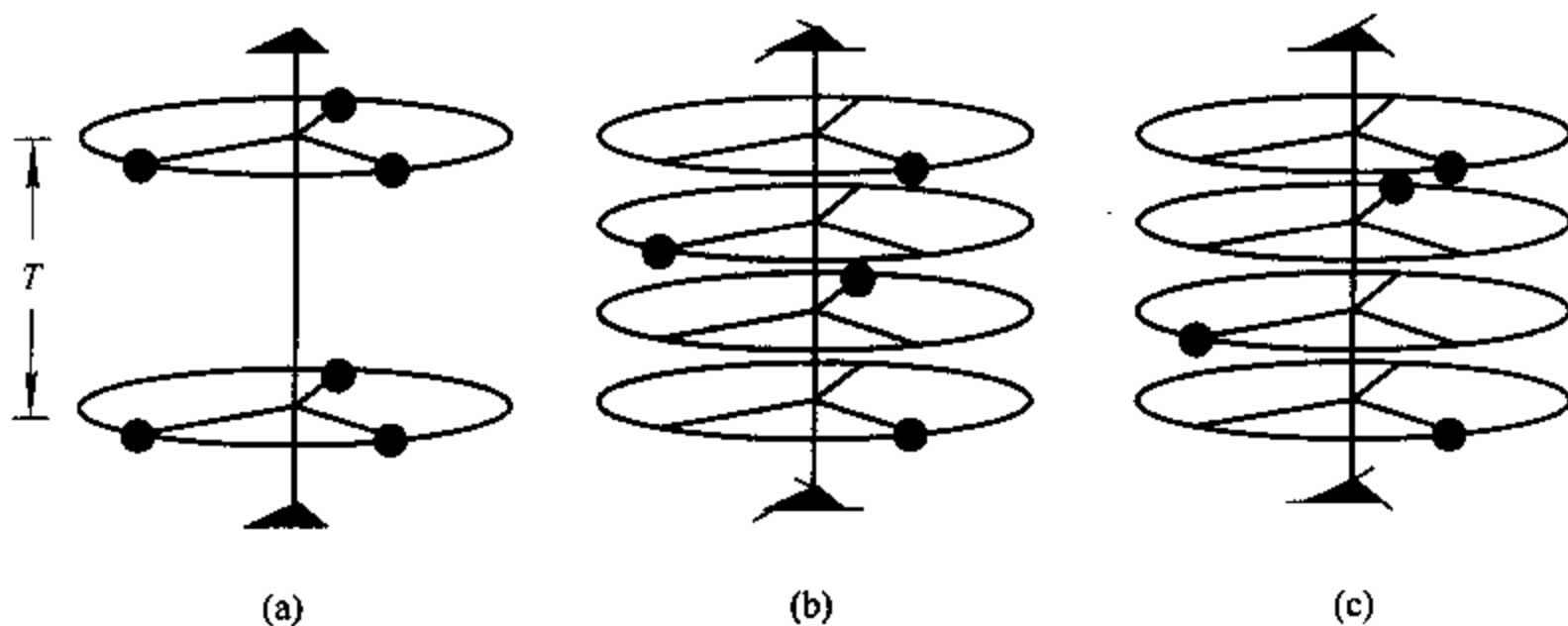


图 1-8 3 次轴和 3 次螺旋轴的示意图
(a) 3 次旋转轴; (b) 3_1 次螺旋轴; (c) 3_2 次螺旋轴

3) 4 次螺旋轴

4 次螺旋轴有 4_1 、 4_2 和 4_3 等三种。螺旋轴 4_2 为双轴螺旋轴, 4_1 是右螺旋轴, 4_3 是左螺旋轴。

图 1-9 为 4 次螺旋轴的示意图。

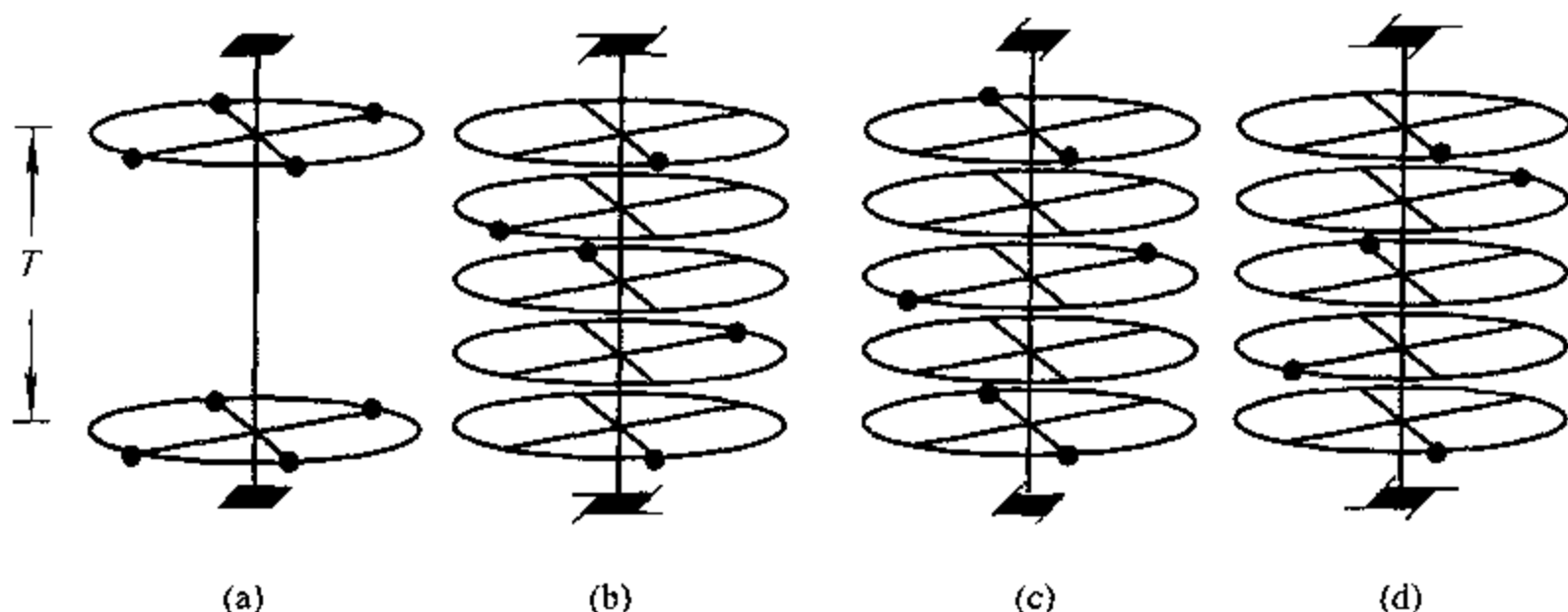


图 1-9 4 次轴和 4 次螺旋轴的示意图

(a) 4 次旋转轴; (b) 4_1 次螺旋轴; (c) 4_2 次螺旋轴; (d) 4_3 次螺旋轴

4) 6 次螺旋轴

6 次螺旋轴有 $6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ 和 6_5 等 5 种。其中, $6_1, 6_2$ 是右螺旋轴, 6_3 是中性螺旋轴, $6_4, 6_5$ 是左螺旋轴。 6_3 是三轨螺旋轴, 而 $6_2, 6_4$ 是双轨螺旋轴。与图 1-9 类似, 读者不难画出 6 次螺旋轴的示意图。

螺旋轴在宏观对称性上表现为相应的旋转轴, 比如 $6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ 和 6_5 等几种螺旋轴在宏观对称性上都表现为 6 次轴; 其他的螺旋轴与此类似。

(3) 滑移面

由平移和反映组合而成的对称操作也是一种微观对称操作, 叫做滑移对称操作, 简称为滑移; 滑移对称操作中的反映面叫做滑移面。滑移对称操作中, 只改变反映与平移的先后顺序时, 对称操作效果完全一样。平移矢量平行于反映面, 平移矢量的大小是该方向上点阵矢量的一个简单分数, 按平移矢量的方向和大小可以把滑移归纳为三类:

1) 轴滑移

平移矢量平行于晶胞基矢 a, b 或 c , 平移量是基矢的一半, 即 $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}$ 或 $\frac{c}{2}$ 。这种滑移操作, 叫做轴滑移, 分别用 a, b 或 c 来表示。轴滑移所凭借的滑移面叫做轴滑移面。

2) 角滑移

平移矢量为晶胞面对角线矢量或体对角线矢量一半的滑移叫做角滑移, 用 n 来表示。角滑移的平移矢量为 $\frac{(a \pm b)}{2}, \frac{(b \pm c)}{2}, \frac{(a \pm c)}{2}$ 或 $\frac{(a \pm b \pm c)}{2}$ 。与角滑移相应的滑移面叫做角滑移面。

3) 金刚石滑移

平移矢量为晶胞面对角线或体对角线四分之一的滑移叫做金刚石滑移, 一律用 d 表示。金刚石滑移的平移矢量为 $\frac{(a \pm b)}{4}, \frac{(b \pm c)}{4}, \frac{(a \pm c)}{4}$ 或 $\frac{(a \pm b \pm c)}{4}$ 。与这种滑移相应的滑移面叫做金刚石滑移面。

无论哪一种滑移面, 在宏观上都表现为对称面。

1.3.2 230 种空间群

晶体中对称元素组合的合理性,用是否符合于晶体的对称性来检验。经过各种对称元素的组合和变换之后,便得到符合晶体对称性的所有对称类型。晶体微观对称元素含有使阵点发生平移的对称元素,所有对称类型均满足数学上群的定义,故称为空间群,共分为 230 种空间群,任何晶体的结构必定属于这 230 种空间群之一。目前已发现和制备出了上万种晶体,这些晶体的结构并不是平均分布在 230 种空间群中,大多集中在 100 种左右的空间群中,但最常遇到的晶体结构只有 30 种空间群。

与点群一样,空间群也有两种常用表示符号:一种是国际符号;另一种是熊夫利符号。空间群的国际符号由两部分组成:第一部分为大写字母,包括 P 、 F 、 I 、 C 、 R 等,表示布喇菲点阵类型。第二部分是三个特征方向上的对称元素,其含义与在点群中的含义相同,只不过在空间群的符号中可以出现螺旋轴、滑移面等微观对称元素符号。

每个晶体都有其特定的点对称性和空间对称性。比如,方铅矿(PbS)属立方晶系, $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 点群, $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 空间群;方解石(CaCO_3)属三角晶系, $\bar{3}\frac{2}{m}$ 点群, $R\bar{3}\frac{2}{c}$ 空间群。如果只知道一个晶体所属的晶系,尚不能确定它所属的点群、空间群;相反,如果知道了它所属的空间群,则就知道了它所属的点群和晶系。

空间群反映了晶体中原子的排列特征,因此,我们可以从晶体所属的空间群了解到晶体中原子的位置、晶体物理、化学性质等的方向特征。例如,知道了晶体中某类原子中一个原子的具体位置,从晶体的微观对称性就可以知道这类原子的所有位置;知道了某个方向上的性能,就可知道相关方向的性能……有关这方面的详细内容请参阅晶体学、晶体物理有关文献。

§ 1.4 晶体的物理性质与对称性^[7,8]

晶体的可测量的量之间的关系,确定了晶体的物理性质。按物理量与测量方向之间的关系,可以把这些物理量分成标量、矢量和张量等几大类。与方向无关的量叫做标量,如温度、密度等,由单一数值来描述该物理量的大小。具有一定大小和方向的物理量叫做矢量,如电极化矢量 P 、热电系数 p 、电场强度 E 、电位移矢量 D 、电流密度 j 等。而一些表示物理量之间关系的量较为复杂,描述了不同方向上物理量之间的变化关系,它们属于张量。属于二阶张量的有热膨胀系数 α_{ij} 、介电常数 ϵ_{ij} 、电导率 σ_{ij} 、扩散系数 D_{ij} 、导热率 κ_{ij} 等。属于三阶张量的有压电系数 d_{ijk} 等。属于四阶张量的有弹性刚度常数 c_{ijkl} 、弹性柔度常数 s_{ijkl} 等。一个张量有若干个分量,分量的数目 $N=3^n$, n 为张量的阶数。因此,一阶张量(矢量)有 3 个分量;二阶张量有 9 个分量;三阶张量有 27 个分量;四阶张量则有 81 个分量。显然,求解与张量有关的问题是一个非常复杂的问题。

由于晶体的对称性使求解与张量有关的问题相对简单化。晶体物理性质的对称性与晶体对称性之间满足纽曼(Neumann)原理:晶体任何物理性质的对称元素必须包括晶体点群的对称元素,也就是说,晶体的物理性质的对称性不低于晶体点群的对称性。比如,当使晶体无对称中心时,晶体的弹性仍具有中心对称,表明晶体弹性的对称性高于晶体点群的对称性。因此,晶体张量的独立分量数目,不仅与张量的性质有关系,也因晶体的对称性而使独立的张量的数目

下降。独立的分量数目随晶体对称性的增高而减少,如弹性刚度常数 c_{ijkl} 是一个四阶张量,共有 81 个分量。由于弹性刚度常数的性质决定其独立的分量只有 21 个。这样,对称性最低的三斜晶系有 21 个独立的弹性刚度常数。单斜晶体中存在一个 2 次轴或对称面,独立的弹性刚度常数下降到 13 ~ 18 个(取决于点群);正交晶体中存在多个 2 次轴或对称面,独立的弹性刚度常数下降到 9 个;而各向同性的立方晶体则只有 2 个独立的弹性刚度常数。关于晶体的物理性质与对称性之间的关系,请参阅文献[7,8]。

多晶材料由大量晶粒组成,其物理性质除了与单晶材料的性质密切相关外,还与各晶粒的取向、排列方式等因素有关。由随机取向的晶粒组成的多晶材料的性质与非晶材料一样,不存在方向性,其物理性质是单晶体在各方向取向性质的某种平均值。后面我们将看到,晶界的结构与晶体内部结构不同,也影响到材料的性能。

§ 1.5 晶体中的位错

实际晶体中存在偏离理想周期性结构的局部区域,这种区域是完整晶体中的缺陷。按缺陷的大小和类型可以将缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等几大类。点缺陷包括间隙原子、空位、色心等;位错为线缺陷;面缺陷包括层错、晶界等;晶体生长过程中形成的空洞、包裹物、夹杂等则为体缺陷。晶体中的缺陷使晶体的平移对称性在局部受到破坏,对材料的性能有重大影响,晶体缺陷的研究是材料科学的重要部分。

本节只讨论位错、层错等缺陷的基本概念,位错对材料力学性能的影响将在第九章中介绍。

1.5.1 位错基本概念和性质

材料的理论屈服强度比实际值高 $10^3 \sim 10^4$ 倍,由此人们对晶体整体滑移概念提出了置疑。

奥罗万(Orowan)^[9]、伯格斯(Burgers)^[10]等人提出了位错的概念,指出位错在较小应力作用下就可以运动,通过位错运动使晶体逐步滑移,从而解决了理论强度与实际屈服强度上的巨大差异。随后,对位错结构、性质等进行了广泛的研究。大量实验观察、特别是透射电子显微镜观察,得到了位错运动和位错结构在外力作用下的变化的直接证明,也为位错理论的发展提供了实验基础。

为了形象地说明晶体中的位错,我们取一块完整的晶体,用刀沿 $ABCD$ 面将晶体切开一半(图 1-10(a)),然后沿 Y 轴方向将上半个晶体相对于下半个晶体移动一个原子间距,然后再将晶体粘合起来(图 1-10(b))。此时,晶体左半部分与未进行相关操作时完全一样,而右半个晶体的上半部分相对于下半部分滑移了一个原子间距,而且绝大部分晶体的原子排列方式与完整晶体相同。就整个晶体而言,只是 BC 附近的原子相对于原始平衡位置发生了较大的位移, BC 是晶体已滑移部分和未滑移部分的交界线,在 BC 处的上半部分多出了“半个”原子面,我们把 BC 附近的这种原子组态叫做刃型位错。

如果切口处上下部分沿 X 轴方向相对位移一个原子间距,这样产生的位错叫做螺型位错(图 1-10(c))。螺型位错仍然是晶体已滑移部分与未滑移部分的分界线。与图 1-10(b) 相比较可以看出,形成螺型位错时,晶体中无多余的半原子面,在垂直于螺型位错方向的原子面成了

以螺型位错为轴的螺旋面。

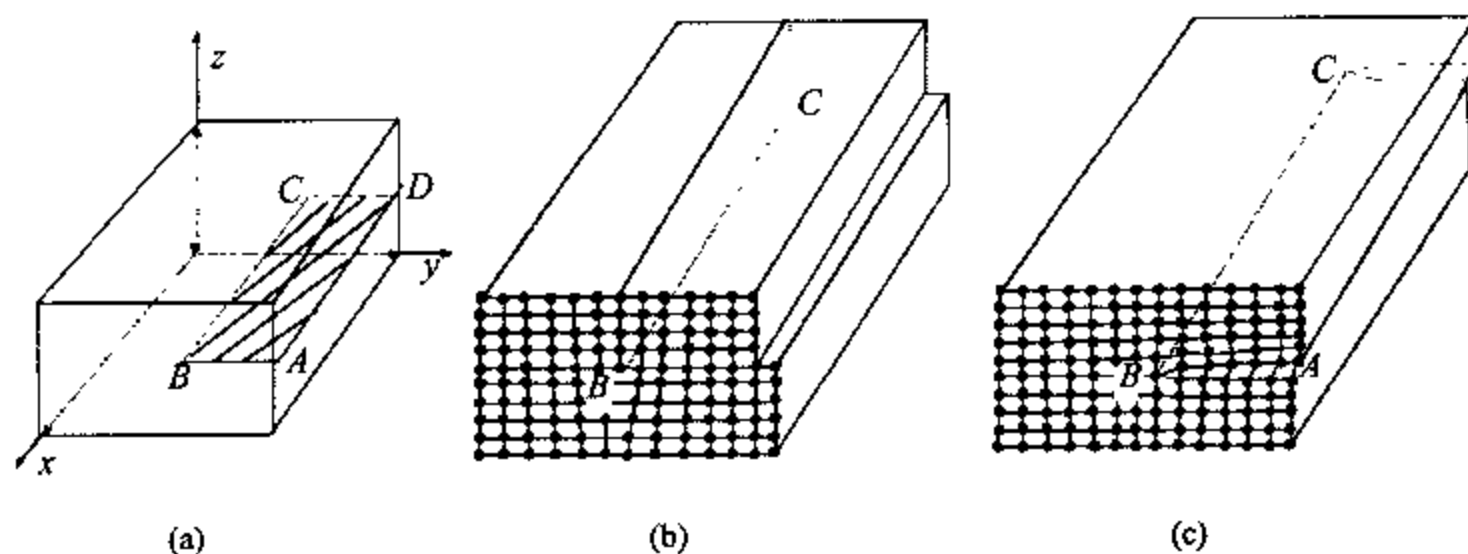


图 1-10 晶体中的位错

(a) 完整晶体；(b) 位于 BC 处的刃型位错；(c) 位于 BC 处的螺型位错

刃型位错线的方向垂直于滑移矢量，而螺型位错线则平行于滑移矢量。如果滑移矢量与位错线斜交，这种位错便是混合型位错，它具有刃型分量和螺型分量。当位错滑移出晶体后，晶体又成为完整晶体，在晶体表面上留下了一个滑移台阶，这个台阶的高度是相应方向上一个原子间距，我们把形成这样一个台阶的滑移矢量定义为位错的特征矢量，叫做伯格斯矢量，用 b 来表示。无论位错线的形状如何变化，它的伯格斯矢量始终保持不变，是反映位错基本特性的一个物理量。

位错引起的点阵畸变集中在位错线附近，其横向线度比位错的长度小得多，因此，可以把位错看成线缺陷。位错引起晶体点阵畸变，产生弹性应力场。从位错的弹性应力场可以证明，位错的能量正比于伯格斯矢量的平方，可以利用这一点来分析晶体中位错有关的问题。

1.5.2 晶体的滑移体系

晶体发生范性形变时，通过位错运动使晶体中不同部分发生相对滑移，位错的伯格斯矢量表示了晶体的相对滑移方向和滑移量。位错的能量正比于伯格斯矢量的平方，因此，无论从能量的角度或是晶体几何的角度来考虑，晶体中稳定位错的伯格斯矢量通常为晶体中最短的矢量，否则要分解成两个更加稳定的位错。位错在面间距最大的面上滑移的阻力最小，面间距大的面也就是原子密度高的面，位错容易在这样的面上滑移。伯格斯矢量和滑移面组成了晶体的滑移体系，不同结构的晶体有不同的滑移体系，表 1-4 中列出了一些晶体结构中的主要滑移体系。

表 1-4 晶体的滑移体系

晶体结构	伯格斯矢量	滑移面
面心立方	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\{111\}, \{110\}$
体心立方	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle, \langle 100 \rangle$	$\{110\}, \{112\}$
密堆六角	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle, \langle 0001 \rangle$	$\{0001\}, \{10\bar{1}0\}$
金刚石型	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\{111\}$
NaCl 型	$\langle 110 \rangle$	$\{110\}, \{100\}$

刃型位错的滑移面必定是由位错线和它的伯格斯矢量构成的面,当位错在滑移面上滑移时,只有位错线附近的原子的位置发生局部调整,位错运动的阻力较小。当刃型位错的运动偏离于它的滑移面时,多余的半原子面将要增大或收缩,刃型位错的这种运动必然伴随有原子的扩散,位错的这种运动叫做攀移。很显然,攀移要比滑移困难得多,只有在高温下才能发生。

由于螺型位错无多余的原子面,位错线与伯格斯矢量平行,因而无攀移发生。

1.5.3 堆垛层错和不全位错

上面提到的位错的伯格斯矢量是晶体中的一个点阵矢量,因此又把它叫做全位错。

当晶体两部分相对滑移矢量不是一个晶体点阵矢量,而是点阵矢量的一个简单分数时,晶体已滑移部分与未滑移部分的界线,叫做不全位错。一个全位错可以分解为两个不全位错,不全位错的伯格斯矢量与晶体结构有关。如面心立方中的位错 $b = \frac{1}{2}[110]$, 可以通过下面的反应分解为两个不全位错:

$$\frac{1}{2}[110] = \frac{1}{6}[121] + \frac{1}{6}[21\bar{1}] \quad (1-2)$$

两个不全位错之间的区域相当于晶体上下堆垛顺序发生了改变,这种区域叫做堆垛层错,简称为层错,是一种面缺陷。图 1-11 是面心立方晶体中全位错分解为两个不全位错的示意图。

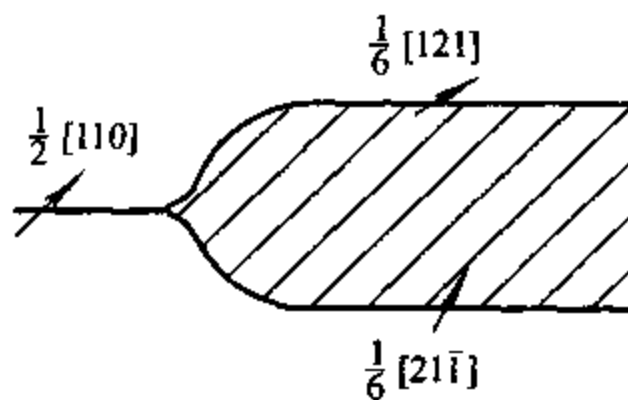


图 1-11 全位错分解为两个不全位错
图中划斜线区域为层错

完整晶体处于能量最低状态,在完整晶体中产生位错需要额外的能量,产生单位面积层错的能量叫做层错能密度,不同材料的层错能密度不同。晶体的层错能密度越低,层错就越宽。滑石、石墨、不锈钢等材料的层错能就很低,在电子显微镜下很容易观察到这些材料中的层错。在层错能密度很高的材料中则不能形成层错。例如, α -Ti 为六角密堆结构,它的层错能较高,在 α -Ti 中未观察到层错的存在。

§ 1.6 晶界

1.6.1 概述

当晶体的平移对称性适用于整个晶体时,这种晶体叫做单晶。由大量单晶组成的材料叫做多晶材料。组成多晶材料的单晶体叫做晶粒,常规材料的晶粒大小在 $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ 范围。晶粒之间的边界叫做晶粒间界,简称晶界。相邻两晶粒取向差小于 10° 的晶界叫做小角晶界,取向差大于 10° 的晶界叫做大角晶界。由于多晶材料中存在大量的晶界,使多晶材料的物理、化学等多方面性质不同于单晶材料,反映了晶界结构对多晶材料性能的重要影响,从而引起人们不断探索晶界结构及其对性能的影响,并先后提出了多种模型来描述晶界的结构,下面简要介绍几种主要模型。

(1) 非晶薄膜模型^[11]

这种模型认为晶界部分是一非晶薄膜。从这种模型出发,不难得出晶界结构与晶粒大小、

取向无关,大角晶界具有相同性质等结论。实验证明,晶界的性质取决于取向差和界面指数。非晶薄膜模型与实验结果的巨大差异,反映了这种模型的局限性。

(2) 位错模型^[12,13]

这种模型认为晶界由位错组成,这种模型仅适用于小角晶界。实验观察证实了小角晶界的位错模型。随晶粒取向差的增大,位错间距减小,当取向差大于 $10^\circ \sim 15^\circ$ 后,界面上位错密度非常高,以至位错芯相互重合,无法区分出位错来,位错模型也就失去了它的意义。

(3) 岛屿模型

针对小角晶界位错模型存在的不足,提出了大角晶界的岛屿模型,认为晶界由原子有序排列成的岛屿与围绕这些岛屿的原子排列较为混乱的区域^[14]或无序排列的岛屿被有序排列原子所包围^[15]。

除了上述晶界模型外,20世纪60年代又提出了晶界的重合位置点阵模型及O点阵模型。下面将重点介绍小角晶界模型和重合位置点阵模型。

1.6.2 小角晶界

当相邻两晶粒取向差较小时,可以用位错模型来描述晶界结构。假定沿一平面将一完整单晶分成两半,然后绕一旋转轴使两半晶体相对旋转一个小角度 θ ,如果有重叠部分则去除,有空隙便延伸晶体使其相交,经过适当的结构弛豫便形成了小角晶界。根据旋转轴与界面的相对取向的不同,小角晶界分成倾侧晶界(Tilt Boundary)、扭转晶界(Twist Boundary)及一般晶界。

(1) 倾侧晶界

当旋转轴平行于界面时,两半晶体相对于界面发生倾转,这种界面叫做倾侧晶界。图1-12是简单立方结构晶体中倾侧晶界的示意图。倾侧晶界由平行的刃型位错组成。如果晶界两边的晶体相对于界面呈对称分布,倾侧晶界则由一组平行的刃型位错组成,这些位错具有相同的伯格斯矢量。图1-12(a)是界面为(100)面、旋转轴为[001]时形成的对称倾侧晶界。晶界面由一系列伯格斯矢量为[100]、相互平行的刃型位错组成。位错之间的距离 D 由转角 θ 和伯格斯矢量的大小所决定:

$$D = \frac{b}{2\sin \frac{\theta}{2}} \quad (1-3)$$

当 θ 很小时,上式可简化为

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (1-4)$$

当界面两边的晶体相对于界面倾转不同角度时,便形成非对称倾侧晶界。从几何上考虑,晶界面必然由伯格斯矢量分别为 b_1 、 b_2 的两组平行的刃型位错组成。非对称倾侧晶界除了两晶粒的取向差 θ 外,位错的分布还取决于晶界面与晶界两边晶体的对称面之间的夹角 ϕ 。图1-12(b)是立方晶体、旋转轴为[100]的非对称倾侧晶界的示意图, ϕ 是晶界面与平均的(010)面之间的夹角。因此,晶界与一个晶粒的[100]夹角为 $\phi - \frac{\theta}{2}$,与另一个晶粒的[100]的夹角为 $\phi + \frac{\theta}{2}$,界面AC上存在两组位错,单位长度上两组位错的数目分别为:

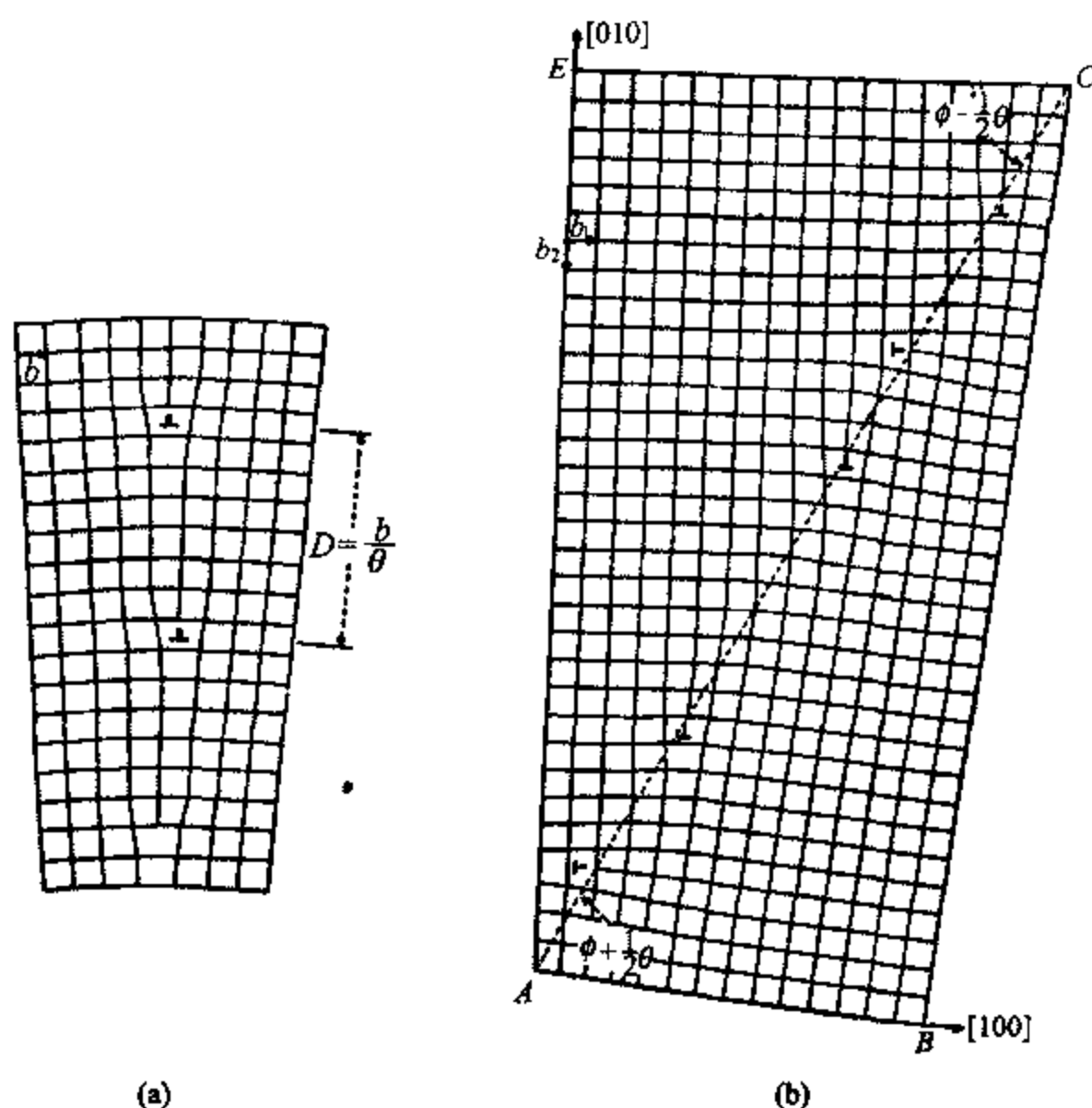


图 1-12 倾侧晶界的位错模型
(a) 对称倾侧晶界; (b) 非对称倾侧晶界

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{EC - AB}{b_1 \cdot AC} = \frac{1}{b_1} \left[\cos\left(\phi - \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\phi + \frac{\theta}{2}\right) \right] = \frac{2}{b_1} \sin \frac{\theta}{2} \sin \phi \approx \frac{\theta}{b_2} \sin \phi \\ \rho_2 &= \frac{CB - AE}{b_2 \cdot AC} \approx \frac{\theta}{b_2} \cos \phi \end{aligned} \right\} \quad (1-5)$$

立方结构晶体中, $b_1 = b_2$, 因此, 两组位错的间距分别是:

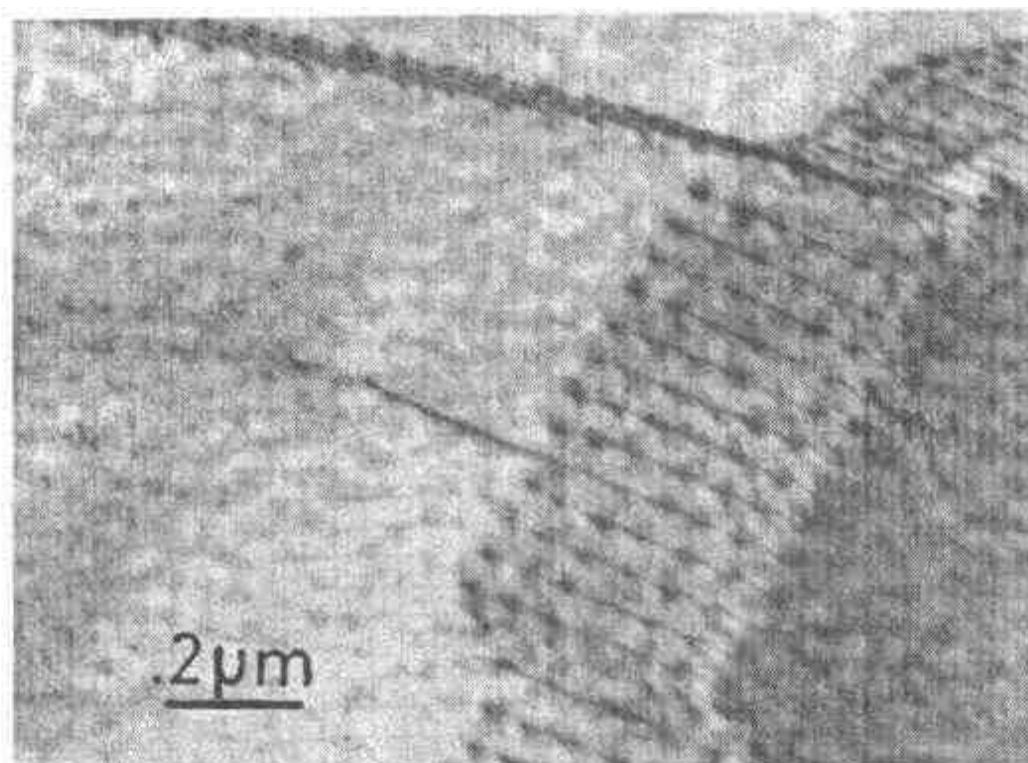
$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \frac{b}{\theta \sin \phi} \\ D_2 &= \frac{b}{\theta \cos \phi} \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

其他结构中的小角晶界也可用类似的方法进行分析。图 1-13(a) 是六角结构金属 α -Ti 中倾侧晶界的电子显微像。三个倾侧晶界相交形成三叉晶界。图 1-13(c) 是 Al 中对称倾侧晶界的高分辨率电子显微像。像中每一个黑点代表一排铝原子在纸面上的投影。

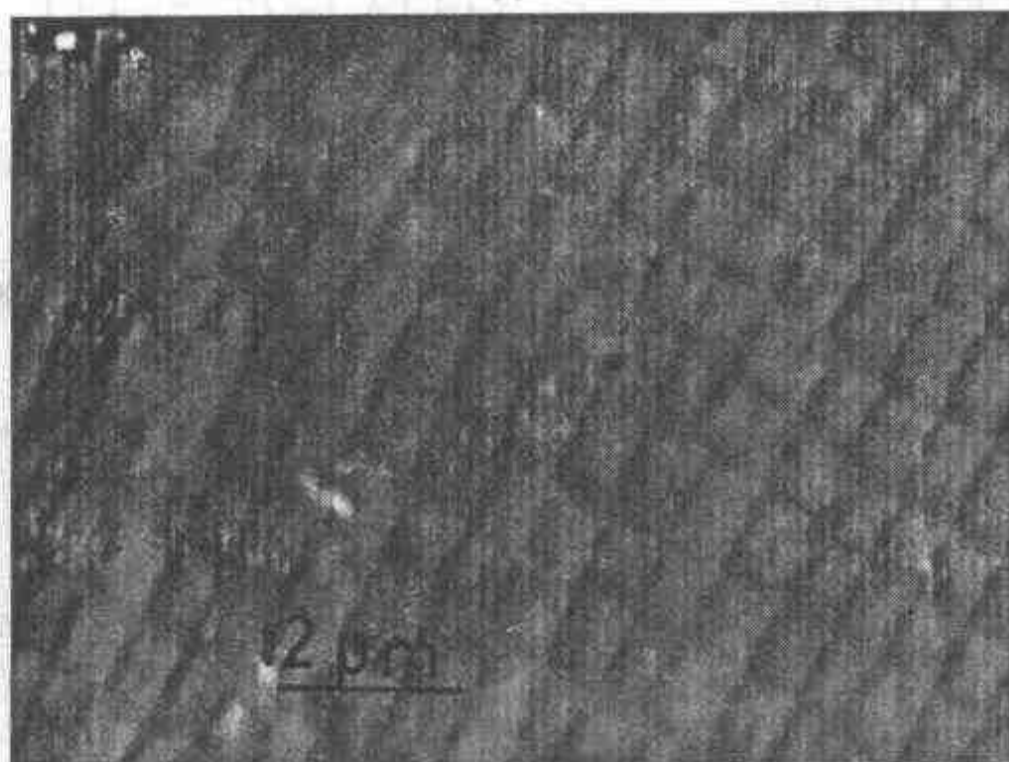
(2) 扭转晶界

当旋转轴垂直于界面时, 界面两边晶体相对旋转就形成扭转晶界。形成这种晶界需要两组位错。这两组位错的伯格斯矢量均垂直于旋转轴。图 1-14 是简单立方晶体中界面为 (001)、旋转轴为 [001] 的扭转晶界, 它是由两组平行的螺型位错组成的网络, 一组位错的伯格斯矢量平行于 [100] 方向, 另一组平行于 [010] 方向。网络中位错间距 D 满足关系式:

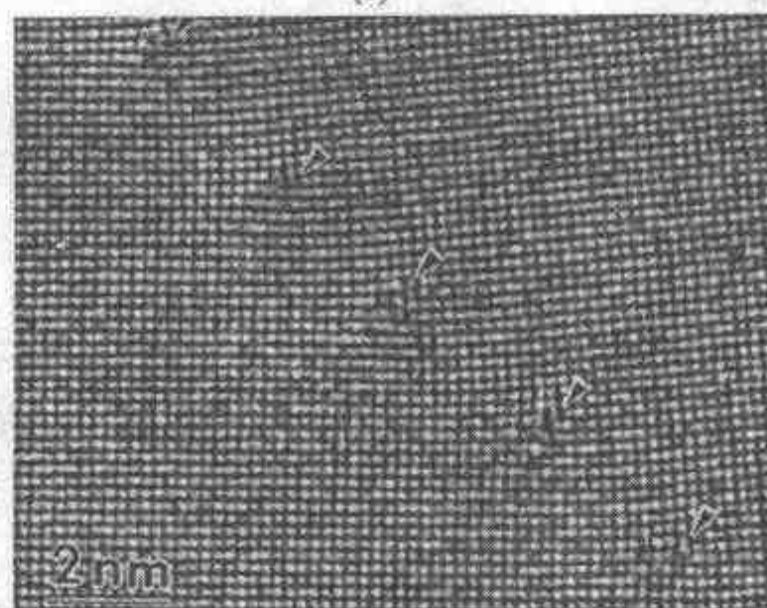
$$D = \frac{b}{\theta} \quad (1-7)$$



(a)



(b)



(c)

图 1-13 小角晶界的电子显微像

(a) α -Ti 中的倾侧晶界；(b) α -Ti 中的扭转晶界^[17]；

(c)Al 中 $6^\circ[001]$ 对称倾侧晶界, 箭头指出了 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 刃型位错的位置^[16]

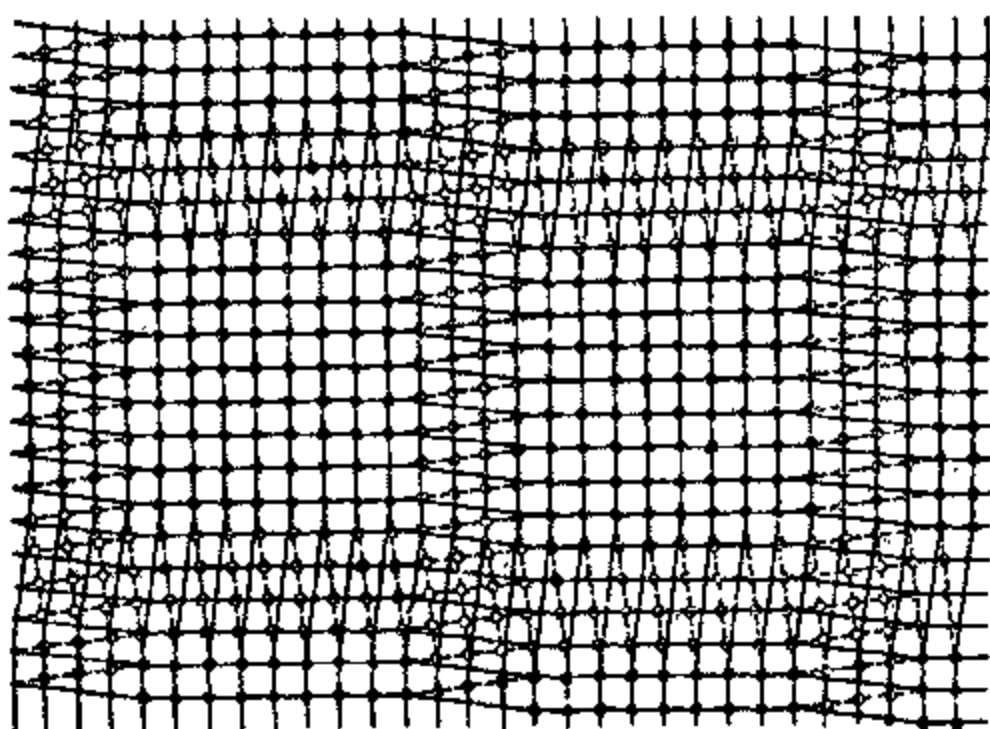


图 1-14 简单立方晶体中的扭转晶界的示意图

图 1-13(b) 是 α -Ti 中 $(1\bar{1}00)$ 面上的扭转晶界, 它由两组伯格斯矢量分别为 $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ 、 $\frac{1}{3}[11\bar{2}3]$ 的位错组成的矩形网络, 前者为纯螺型位错, 后者为混合型位错^[17]。

(3) 一般小角晶界^[18]

倾侧晶界和扭转晶界是小角晶界的两种特殊形式。一般情况下, 旋转轴与界面既不垂直, 也不平行, 成任意取向关系。这样的界面有 5 个独立的参数: ① 晶体两部分的相对旋转角 θ ; ② 界面法线方向 (其中只有两个是独立的参数); ③ 旋转轴的方向 (有两个独立的参数)。

如果界面两边的晶体绕旋转轴 u 分别旋转 $\pm \frac{\theta}{2}$, 与晶界面上任一矢量 r 相交的伯格斯矢量的总和 d 由弗兰克(Frank) 公式给出:

$$d = 2(r \times u) \sin \frac{\theta}{2} \approx (r \times u) \theta \quad (1-8)$$

弗兰克公式是分析小角晶界位错结构的一般公式, 可以参考图 1-15 来证明弗兰克公式。界面 G 将晶体分成 I、II 两部分。界面上任一矢量 r 绕旋转轴 u 旋转 $+\frac{\theta}{2}$ 和 $-\frac{\theta}{2}$ 后, 成为 I、II 两部分晶体中的 r_1 、 r_2 。回路 $AEDCB$ 不是一个闭合回路, d 是 $AEDCB$ 所包围的伯格斯矢量之和, d 垂直于 u 和 r , 其值为:

$$d = AB = 2r \sin \phi \sin \frac{\theta}{2}$$

其中 ϕ 是 r 与 u 之间的夹角。弗兰克公式只给出了与 r 相交位错的伯格斯矢量之和, 而没有给出位错的具体

排列方式。因此, 满足弗兰克公式的位错排列方式不是惟一的, 这些可能排列方式中, 用能量最低原则确定最稳定的位错结构。下面以倾侧晶界为例, 说明弗兰克公式的应用。

如果只存在一种伯格斯矢量为 b 的位错时, d 只能是 $d = nb$ 。无论 r 取什么方向 d 都必须平行于 b 。另一方面, 倾侧晶界的旋转轴平行于界面, $r \cdot u = 0$ 。按弗兰克公式, d 及伯格斯矢量

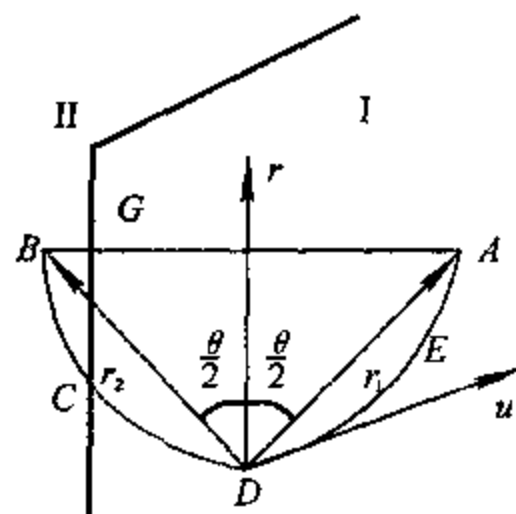


图 1-15 证明弗兰克公式的示意图

的方向平行于界面法线方向,此时为纯倾侧晶界。如果选择 r 的方向平行于 u ,从弗兰克公式便得到 $d = 0$,即 r 不与位错线相交,也就是说所有的位错线都是平行于 u 的直线。如果 r 垂直于 u ,可得到位错密度为:

$$\rho = \frac{n}{r} = \frac{1}{D} = \frac{\theta}{b} \quad (1-9)$$

大多数小角晶界由两组位错组成。设两组位错的伯格斯矢量分别为 b_1, b_2 , d 可表示成 $d = n_1 b_1 + n_2 b_2$ 。如果全部位错相互平行,我们选取 r 方向平行于位错线方向, r 不与位错线相交, $d = 0$ 。从弗兰克公式可知, $r \times u = 0$,位错线的方向平行于 u ,位于界面内。因此,两组位错平行于同一方向时,界面是一个纯倾侧晶界。选择 r 垂直于 u ,应用弗兰克公式可以得到:

$$n_1 b_1 + n_2 b_2 = \frac{[(v \times u) \times u] r \theta}{|v \times u|} \quad (1-10)$$

式中, v 为界面法线方向的单位矢量。两组位错的位错密度分别为 $\rho_1 = \frac{n_1}{r}, \rho_2 = \frac{n_2}{r}$ 。从关系式 (1-10) 可得:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{\theta \{ [b_2 \times (b_1 \times b_2)] \cdot v \}}{|b_1 \times b_2|^2} \\ \rho_2 &= \frac{\theta \{ [b_1 \times (b_1 \times b_2)] \cdot v \}}{|b_1 \times b_2|^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-11)$$

并可得到 v 平行于 $u \times (b_1 \times b_2)$ 。这样的界面是一个纯倾侧晶界,并平行于 $b_1 \times b_2$ 。

面心立方晶体中位错的伯格斯矢量为 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ 型,两个伯格斯矢量之间的夹角为 90° 或 120° 。从上面的分析可知,当两组位错的伯格斯矢量相互垂直时,这两组位错组成的倾侧晶界的界面为 $\{hk0\}$ 面。例如, $b_1 = \frac{1}{2}[110], b_2 = \frac{1}{2}[1\bar{1}0]$ 时,代入 (1-11) 式便可得到两组位错的密度:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{\sqrt{2} \theta (h+k)}{2b \sqrt{h^2+k^2}} \\ \rho_2 &= \frac{\sqrt{2} \theta (h-k)}{2b \sqrt{h^2+k^2}} \end{aligned} \right\} \quad (1-12)$$

当两组位错的伯格斯矢量成 120° ,例如 $b_1 = \frac{1}{2}[1\bar{1}0], b_2 = \frac{1}{2}[01\bar{1}]$ 时,界面为 (hkl) 面,且满足 $h+k+l=0$ 。两组位错的密度分别为:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{\theta h}{b \sqrt{h^2+k^2+kl}} \\ \rho_2 &= \frac{\theta l}{b \sqrt{h^2+k^2+hk}} \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

从上面的例子可以看到,小角晶界的结构与晶体结构类型、取向差、界面指数等因素有关。一般的小角晶界为混合型位错组成的网络,由 3 组不同伯格斯矢量的位错组成,界面也不一定是平面,可以发生弯折,关于不同结构中的小角晶界可参见文献[18]。

1.6.3 大角晶界^[19]

当取向差大于 10° 后,就要用大角晶界模型来描述晶界的结构。晶界的性质取决于晶界两边晶粒的取向差和晶界面的指数。实验表明在一些特定的取向差下,晶界面具有较低的能量、

较高的稳定性。考虑到这一点,建立晶界模型时必须将界面结构与晶体学参数联系起来,对晶界作定量的几何描述。在考虑到这些因素的基础上提出了晶界的重合位置点阵模型(Coincidence Site Lattice (CSL)),在 CSL 模型基础上又发展起来更一般化的 O 点阵模型。

(1) 重合位置点阵模型

当晶体两部分绕旋转轴旋转一定角度后,将界面两边的晶体点阵延伸,两个点阵中有 $1/\Sigma$ 的阵点相重合,这些重合的阵点构成一个超点阵,这个超点阵叫做重合位置点阵。其中 Σ 是一个整奇数,为重合阵点密度的倒数,用来表征重合界面。重合阵点密度越高, Σ 越小,晶界处两部分晶体原子间匹配得越好,晶界能量也就越低。对于立方晶体,旋转角度 θ 和旋转轴 $[uvw]$ 之间存在下面的关系:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma &= x^2 + Ny^2 \\ N &= u^2 + v^2 + w^2 \\ \theta &= 2\text{tg}^{-1}\left(\frac{y\sqrt{N}}{x}\right) \end{aligned} \right\} \quad (1-14)$$

式中, x, y 是两个没有公因子的整数,当 Σ 为偶数时,将其除以 2,直至奇数。

从上式可以看出,用重合位置点阵模型来描述晶界时存在着多重性,对于同一旋转轴、不同的旋转角,可以得到同一 Σ 值,如立方晶体绕 $\langle 100 \rangle$ 轴旋转 36.87° 、 53.13° 、 126.87° 及 143.13° 都可得到 $\Sigma = 5$ 的重合位置点阵;绕高指数方向旋转也可得到低 Σ 值的重合位置点阵,显示了重合位置点阵模型的不足之处。图 1-16 是面心立方晶体绕 $[011]$ 旋转 38.94° 得到的 $\Sigma = 9$ 重合位置点阵单胞在 (011) 面上的投影。晶界附近的原子发生弛豫,原子的实际位置与图 1-16 稍有不同。重合位置晶界的能量低于晶界的平均能量。在有杂质存在的情况下,由于重合晶界与杂质的相互作用较弱,使得晶界的迁移速率高于平均值。

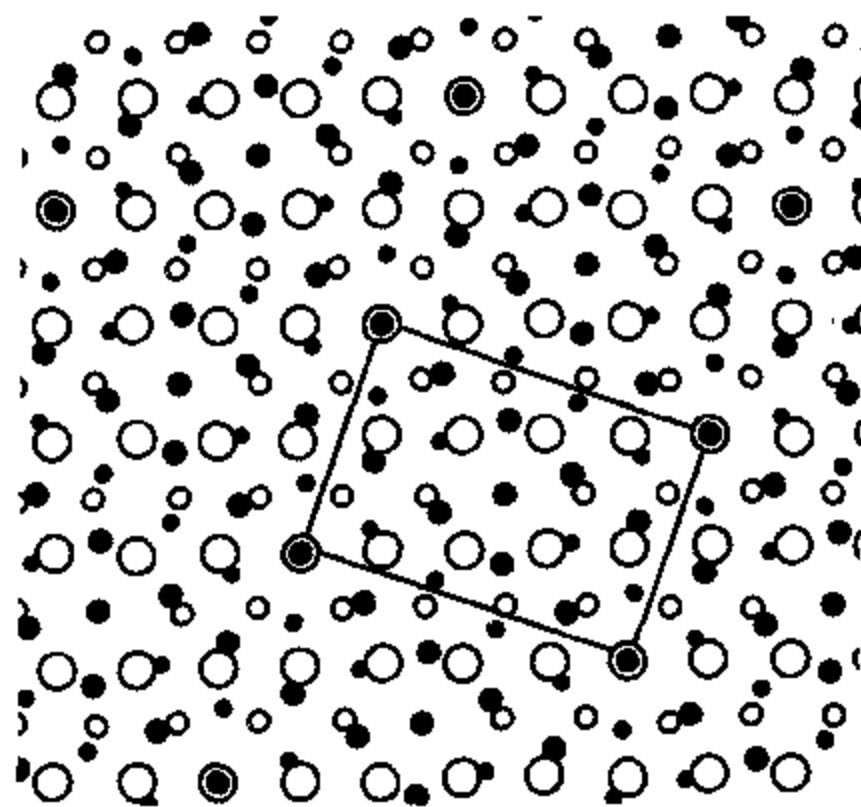


图 1-16 面心立方绕 $[011]$ 旋转 38.94° 得到的 $\Sigma = 9$ 重合位置点阵,矩形为 CSL 单胞在 (011) 上的投影(大、小实心圆点和圆圈分别为界面两边第 1、第 2 层上的原子)

重合位置点阵模型是从几何角度考虑界面两边晶体点阵。晶界处除了位于重合位置的原子外,相邻位置处也存在原子,必然存在原来位于两个晶体正常位置上的原子在晶界处部分重叠(见图 1-17(a) 中的 F, G 原子),使相邻位置上的原子相互挤压,处在一种高能状态。为使晶

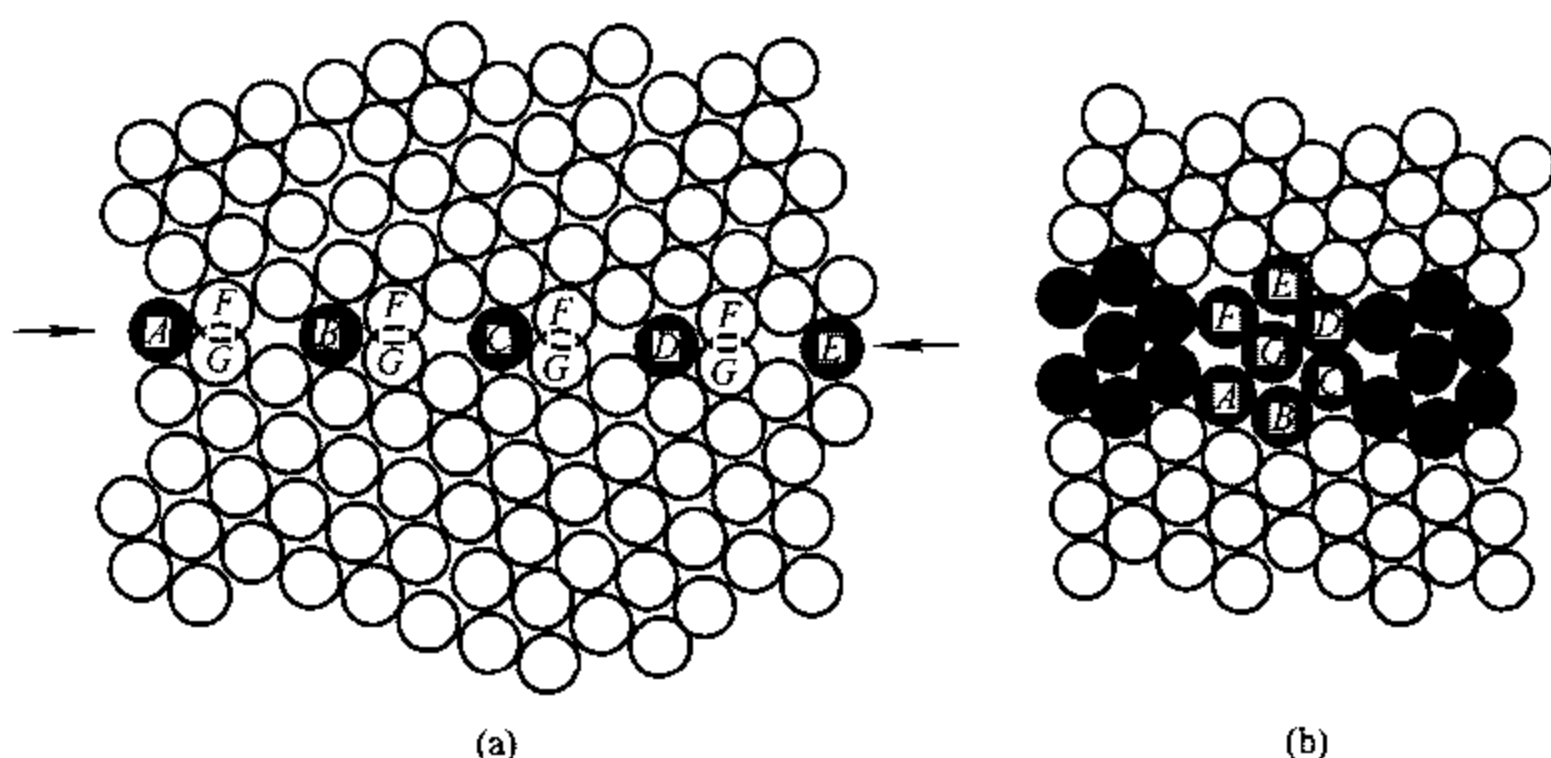


图 1-17 密堆结构中 $\Sigma = 7(38.21^\circ/[111])$ 对称晶界的 2 维模型

(a) A, B, C, D, E 为重合位置上的原子, F, G 原子部分重叠;

(b) 计算机模拟的结构, A ~ G 7 个原子为结构单元

界成为稳定的结构,部分重叠的两个原子中,要么去掉一个原子,要么两部分晶体发生相对平移,结果使原子偏离重合位置。这样,晶界结构偏离于重合位置模型,重合位置不再与原子重合,也就是说重合位置点阵具有最低能量的假设不再成立。因此,用重合位置点阵模型研究界面结构、晶界能量时必须注意其适用范围,不能任意推广到与晶界能量有关的研究中去。尽管如此,重合位置模型可以帮助人们从几何上理解晶界结构的周期性。

计算机模拟结果表明,晶界结构上存在重复的原子单元,这种结构单元在晶界上周期性重复,在此基础上发展了晶界结构的结构单元模型^[20]。图 1-18 是结构单元模型的一个示例,显示了金红石结构 TiO_2 中 $\Sigma = 5(210)$ 晶界上的台阶和重复单元。

当晶界的取向差稍微偏离重合位置时,晶界结构弛豫的结果使晶界成为一个由重合位置晶界迭加一个二次晶界位错网络所组成的晶界。二次位错又叫做晶界位错,它的伯格斯矢量小子晶体点阵的平移矢量。二次位错网络使界面两侧局部取向调整到重合位置点阵对应的取向。二次位错网络已在实验上观察到,通过计算已得到了晶界位错可能的伯格斯矢量^[22,23]。当取向差偏离重合位置较大时,晶界上的原子排列混乱,无明显的规律性,自然也就不能用重合位置点阵模型来描述这类界面的结构。由此可见,该模型只能描述某些具有特定取向差的晶界结构。

如果面心立方晶体(111)面以上的晶体绕 $[1\bar{1}0]$ 轴相对于下半部晶体旋转 70.53° ,晶界上、下两部分原子的排列成镜像关系,这样的晶体叫做孪晶,这种晶界叫做孪晶界。孪晶界是共格界面。孪晶是一种特殊的重合位置点阵,其 Σ 值为 3。

立方晶体的对称性高,在一些特殊旋转角度下可以得到严格的重合位置点阵,当晶体对称性较低时很难得到严格的重合位置点阵。实际上,重合位置点阵要发生原子位置的弛豫,晶界结构偏离理想的重合位置点阵模型,因此,提出了近重合位置点阵(Near-CSL)模型。只要将 CSL 中重合位置代之以两个晶体中接近于重合的位置,便得到近重合位置点阵,从而在晶界部分出现较短周期的近重合结构基元,问题的处理与 CSL 模型相似。关于近重合晶界的细节问题可参考文献[24]。

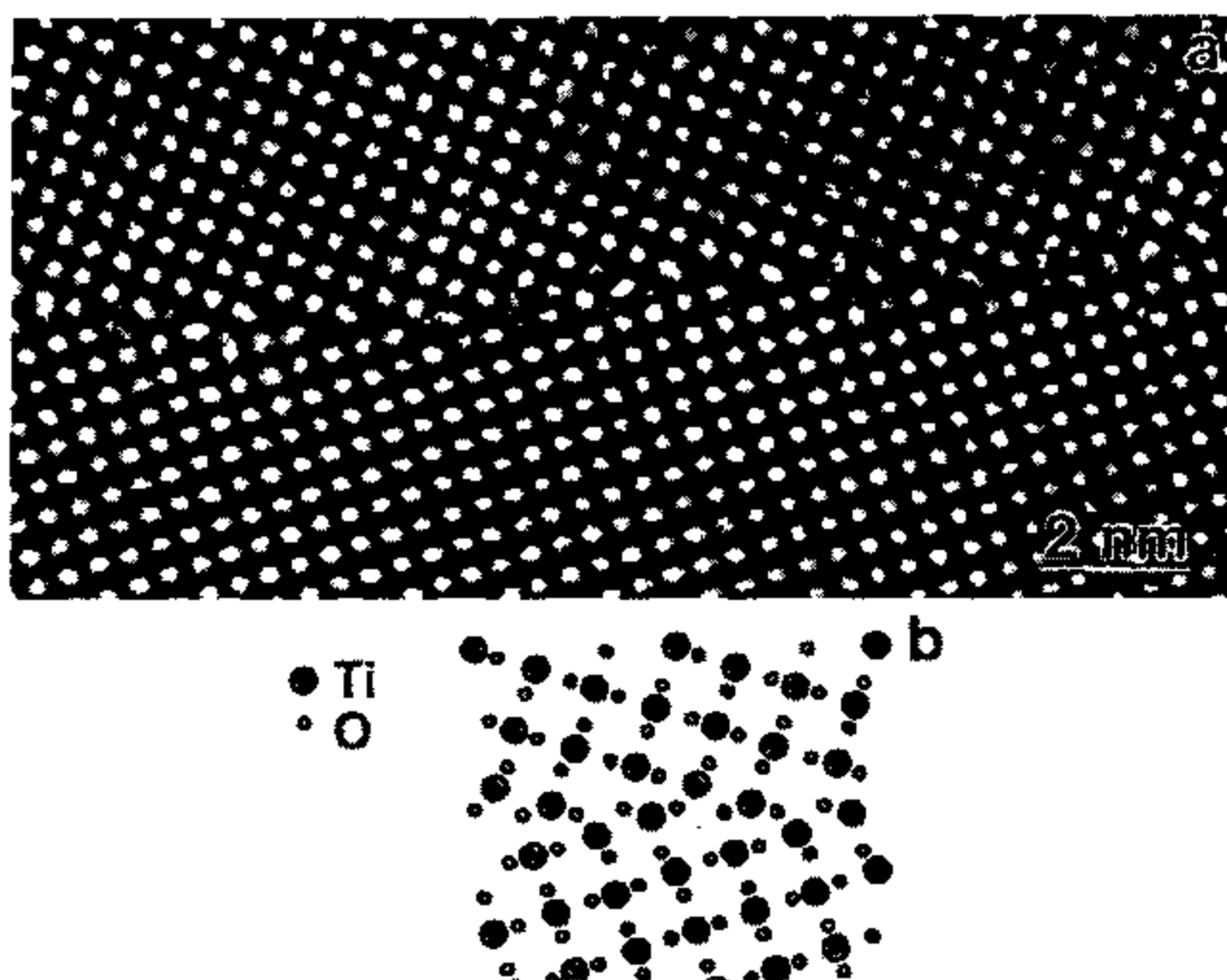


图 1-18 金红石结构 TiO_2 中 $\Sigma \approx 5(210)$ 晶界结构
(a) 晶界的电子显微像, 显示了晶界上的台阶和重复单元;
(b) 晶界结构模型^[21]

(2) O 点阵

设晶界两边分别是晶体 I, II 。将 I, II 两晶体点阵相互贯穿, 可以引出一个新的点阵。选择晶体 I 的某个阵点作为原点, 通过均匀线性非退化变换 A , 使点阵 I 的点阵矢量 $X^{(II)}$, 变换成点阵 II 的矢量 $X^{(III)}$:

$$X^{(III)} = AX^{(II)} \quad (1-15)$$

这样, 可以通过上述变换了解 I 点阵中原点附近的 II 点阵阵点。在晶体中存在一系列这样的原点, 这些原点构成一个点阵, 这种点阵叫做 O 点阵。 O 点阵在三维空间的排列由 O 点阵的基本方程决定:

$$X^{LII} = (I - A^{-1})^{-1}X^{(II)} \quad (1-16)$$

式中, I 是单位矩阵, X^{LII} 为点阵 II 的一般矢量, 不一定落在阵点上。

O 点阵研究的是点阵 I, II 在哪些点 (不一定是阵点) 上有相同的环境, 而 CSL 是研究点阵 I, II 在哪些阵点上重合, 因此 CSL 点阵是 O 点阵的一种特殊情况, O 点阵概念更为一般化。

1.6.4 晶界的性质

多晶材料的性能并不是单晶不同方向上性能的简单统计平均。不少物理性能, 如材料中的偏聚、扩散, 光学性能、电学性能、力学性能、磁学性能等都与材料中的晶界有关。材料中的晶界结构、取向差等因素的变化, 使材料的有关性能发生较大的改变, 不仅使多晶材料的性能不同于单晶材料, 而且同一种多晶材料的性能也因晶界结构不同而发生改变。

(1) 晶界能

晶体中原子呈周期性规律排列,晶体处于能量最低的稳定状态,晶界的形成局部破坏了晶体的周期性结构,使晶体的能量增大。形成单位面积晶界所需的能量叫做晶界能。

小角晶界由位错组成,位错的能量包括两部分,一部分是位错芯的能量,另一部分是位错应变场的弹性能。位错芯涉及的范围很小,能量也小,位错应变场的弹性能是晶界能的主要部分。由一组位错组成的对称倾侧晶界的晶界能可以从位错的弹性应力场理论计算得到:

$$\gamma = Kb\theta \ln(A - \ln\theta) \quad (1-17)$$

式中, $K = \mu/4\pi(1-\nu)$, 与材料的切变模量 μ 、泊松比 ν 有关; $A = 1 + \ln(b/2r_0)$, 与位错核心半径 r_0 有关。

由两组位错组成的扭转晶界的能量包括两部分,一部分是位错本身的能量,另一部分是两组位错相互作用产生的能量。这两组能量之和为:

$$\gamma = Kb\theta(A - \ln\theta) \quad (1-18)$$

其中, $K = \mu/2\pi$, $A = \ln(b/2r_0)$ 。该表达式与(1-17)式相似,只是系数上有所差别。当 $\theta < 15^\circ$ 时,实验测得 Pb、Sn 等金属小角晶界的能量与计算值吻合得非常好;当 $\theta > 15^\circ$ 后,实测值与计算值相差较大,这种误差表明晶界的位错模型不适用于大角晶界。

关系式(1-17)、(1-18)中含有 $(-\ln\theta)$ 项,当两个小角晶界合并后,使总能量下降。因此,从这些关系式可以看出,小角晶界具有结合成取向差较大的晶界的倾向。

大角晶界的能量不能由简单的位错模型来计算。从重合位置点阵模型可以看到,随 θ 的变化出现一系列重合点阵位置,晶界两边晶体的匹配较好;偏离重合位置时,匹配较差。斯科伯(Schober)等认为,不同 Σ 值晶界的能量存在下面的关系^[25]:

$$E_N = E_R(1-1/N) \quad (1-19)$$

式中, E_N 是 $\Sigma = N$ 的晶界能量, E_R 是无规晶界的能量。因此:

$$E_1 : E_3 : E_5 : E_7 : \dots = 0 : 0.67 : 0.80 : 0.84 : 0.91 : \dots$$

由于重合位置处晶界能量较低,晶界的能量不再是取向差 θ 的平滑函数。界面能的大小不仅与取向差有关,也随旋转轴而不同。图 1-19 为铝中 $[110]$ 对称倾侧晶界能与取向差之间的实验关系曲线,实验结果与理论值符合的很好。从图中可以看出当取向差为 70.53° ($\Sigma = 3$), 129.52° ($\Sigma = 11$) 时,晶界能最低。 $\Sigma = 3$ 是孪晶界,晶界面 $\{111\}$ 为共格界面,最近邻原子排列与完整晶体相同,因此,理论计算给出的界面能为零。 $\Sigma = 11$ ($129.52^\circ/[110]$) 界面指数为 $\{113\}$ 。

大角晶界的晶界能包括界面核心区域内原子之间的相互作用能(核心能)与长程应变场的弹性能两部分。核心能与晶界原子结构有关,是界面能的主要组成部分。重合位置的密度越高,晶界处原子的匹配越好,晶界的核心能也就越低。此外,晶界长程应变场的作用范围接近于晶界结构的周期。晶界的弹性应变能随 Σ 值的减小和晶界周期的缩短而降低。因此晶界能随 Σ 的减小而减小。

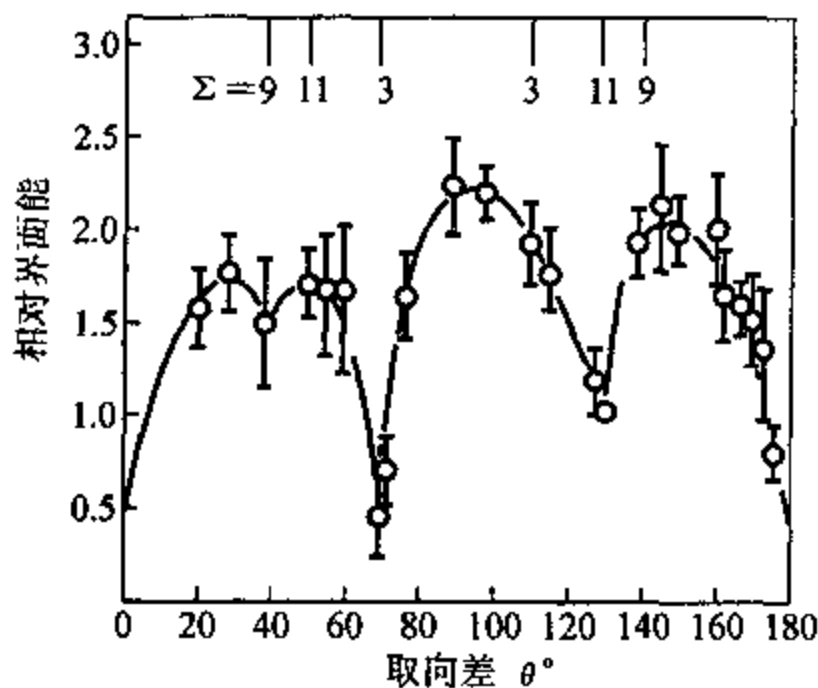


图 1-19 Al $[110]$ 对称倾侧晶界的
界面能与取向差的关系^[26]

从能量上讲,孪晶界的能量最低,大约是大角晶界的10%,但由于它是共格晶界,其动性较小;重位晶界的能量较随机晶界低,高于孪晶界,它的动性高于随机晶界。

(2) 晶界偏析

当多晶材料中存在杂质或是固溶合金时,由于晶界结构不同于基体结构,杂质原子或溶质原子在晶界的偏析引起界面部分的化学成分不同于基体,从而影响到材料的性能,如铁中的氧、硫、锡、锑、磷等元素在晶界析出,提高了延-脆转变温度,促进了沿晶断裂。元素在晶界上富集受基体的结构、杂质元素的种类等因素的影响,不同元素在晶界上富集的程度不同。实验观察表明,元素在晶界中的富集因子 β 与固溶度成反比,固溶度越低的元素在晶界的富集就越明显。一般说来,晶界富集严重($\beta > 100$)的体系容易发生沿晶断裂。图1-20为不同合金体系中晶界富集因子 β 与固溶度的关系,体系的第一个元素为基体元素。

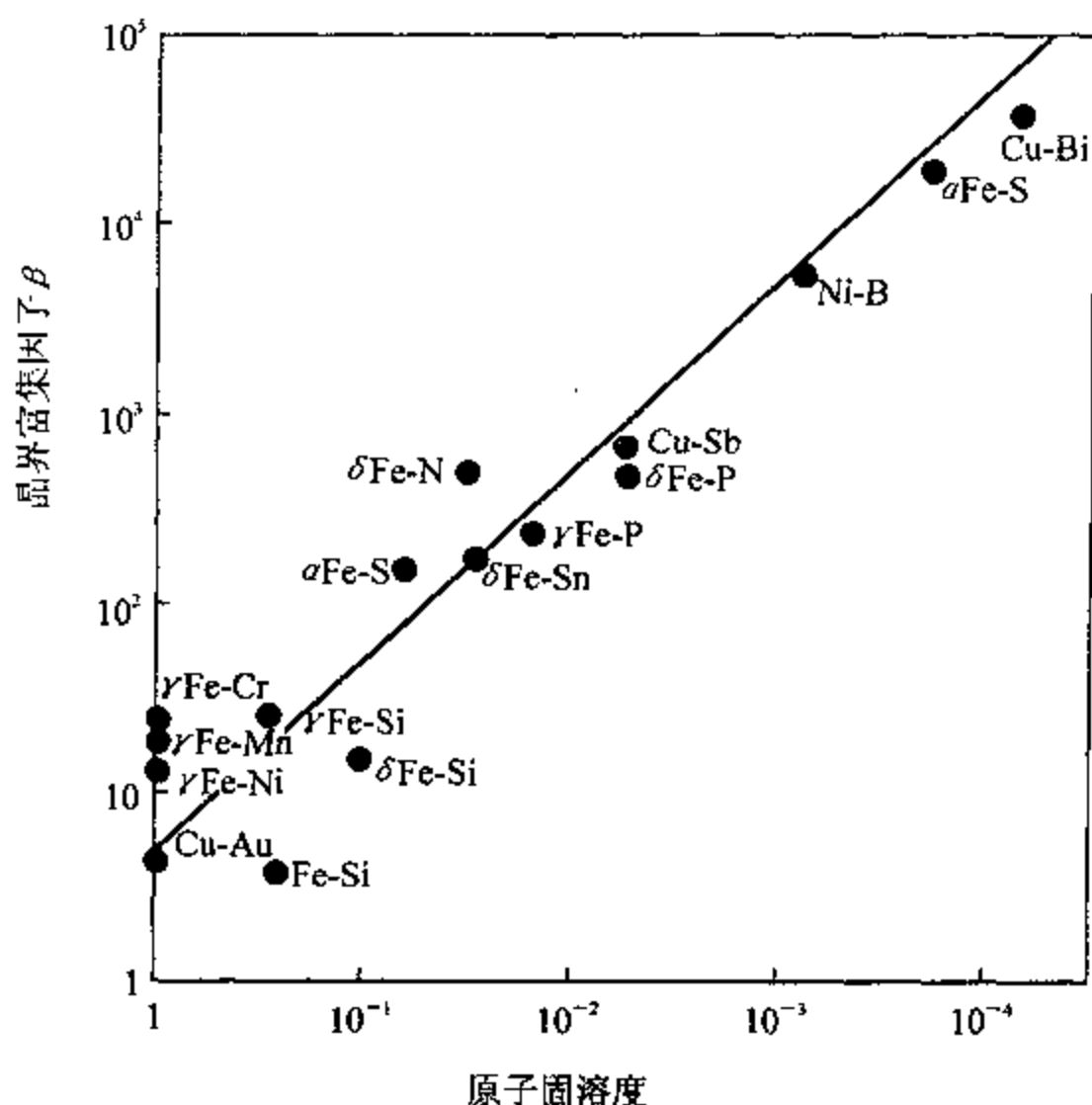


图 1-20 不同合金体系中晶界富集因子 β 与固溶度的关系^[27]

由于晶界偏析对材料性能,特别是力学性能有重大影响,材料中杂质含量、状态的控制是有关材料应用的一个重大课题。图1-21是Fe-P-S合金中沿晶断口上P、S浓度随深度的变化,试样中的P含量为 500×10^{-6} 、S含量为 30×10^{-6} 。从Fe-P-S合金断裂表面上P、S的分布可以看出,S更强烈地集中在断口表面上,断口上S的浓度最高,随深度的增加,浓度减弱,S主要富集在晶界处头几个原子层内。热处理史也影响到晶界偏析,例如退火处理的Fe中S、P的偏析量明显大于淬火时的偏析量。

除了杂质原子在晶界的偏析外,溶质原子也在晶界析出。

溶质原子和溶剂原子存在尺寸上的差异,晶粒内部的溶质原子引起较大的畸变能,自由能较高。界面部分原子的排列较晶粒内部疏松,溶质原子在晶界的畸变能较小。溶质原子在晶粒内部和在晶界部分所产生的畸变能上的差异,驱使溶质原子在晶界析出,产生晶界偏析。另外,

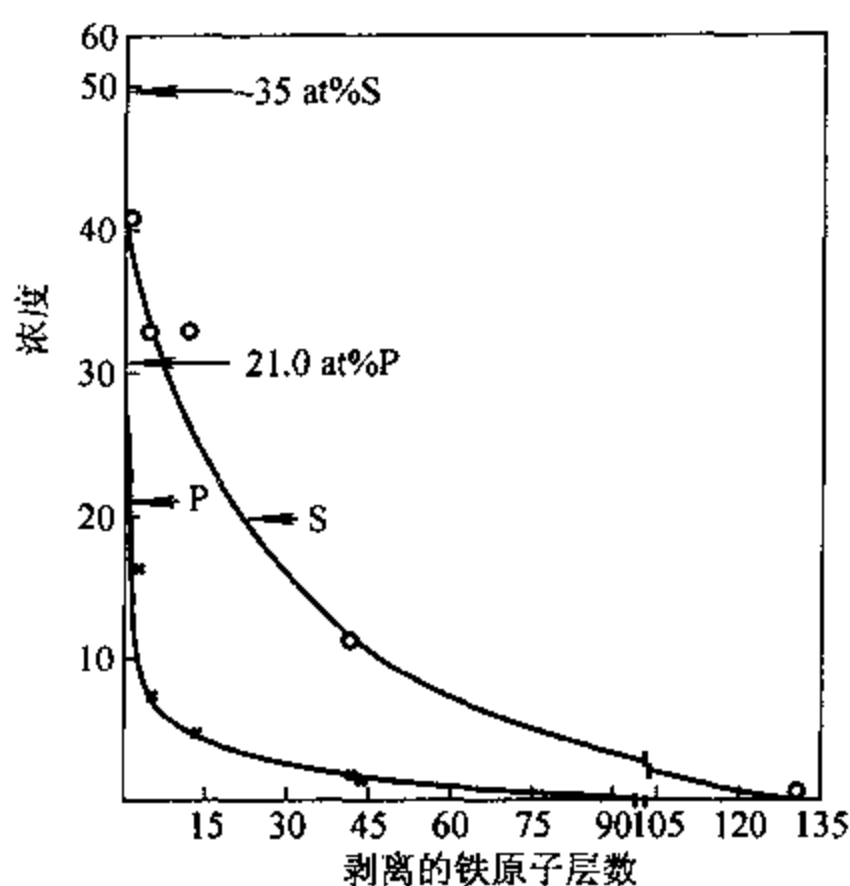


图 1-21 Fe-P-S 合金中 P、S 浓度在沿晶断口上浓度随深度的变化^[27]

溶质原子与晶界原子的静电相互作用也影响晶界偏析。麦克林(McLean) 关系给出了平衡偏析条件下晶界析出量的关系式:

$$\frac{X_B}{X_{B0} - X_B} = \frac{X_C}{1 - X_C} \exp \frac{-Q}{RT} \quad (1-20)$$

式中, X_C 是溶质原子的体浓度, X_B 是单位晶界面积上析出的溶质原子的克分子数, X_{B0} 是单位晶界面积上饱和状态下析出的溶质原子的克分子数, Q 是偏析自由能。溶质原子的体浓度越高、偏析自由能越低, 溶质原子在晶界的析出量越大。

有害杂质在晶界的析出使材料性能下降, 引起一些金属的脆性断裂, 如钢的氢脆、铋引起的铜的脆性断裂、硫引起的镍的脆性断裂、钢中硫和磷引起的韧性下降等。但一些元素在晶界的偏析可以提高材料的韧性, 如少量 B 在晶界的偏析可以提高金属间化合物 Ni_3Al 的晶界韧性。因此, 控制晶界偏析是合理、有效利用材料的重要措施。

(3) 晶界扩散

晶界部分原子排列的有序度低于晶粒内部原子排列的有序度, 使晶界部分的密度小于晶粒内部的密度, 原子沿晶界的扩散显著大于晶粒内部的扩散。因此, 晶界结构对扩散有着强烈的影响, 从而对材料的一些物理性能产生影响。

小角晶界中虽然存在长程弹性应力场, 除了位错核芯部分外, 点阵的畸变较小, 晶体中的扩散可分成两部分来处理: 一部分是位错之间的点阵, 可以当作完整晶体来处理, 扩散系数与理想晶体相同; 另一部分是位错核芯部分, 具有较高的扩散系数 D_p , 是扩散通道。按照扩散通道模型^[28], 小角晶界可以看成截面积为 A_p 、间距为 d 的一维扩散通道排列而成, 其扩散可以写成:

$$\frac{D_p A_p}{d} = 2D_p A_p \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{b} \quad (1-21)$$

D_p 与温度的关系为:

$$D_p = D_p^0 \exp(-Q_p/KT) \quad (1-22)$$

Q_p 是扩散激活能。

这种扩散在效果上相当于扩散系数为 D' 、均匀厚度为 δ 的界面层的扩散, $D'\delta$ 可表示为:

$$D'\delta = \frac{D_p A_p}{d}$$
$$D'\delta = \frac{D_p^0 A_p}{d} \exp(-Q'/KT) \quad (1-23)$$

式中, Q' 是晶界为均匀厚度时的激活能。

如果通道模型成立, 则对于所有取向差 θ , $Q' = Q_p$ 。从上面的分析可以得到下面的一些结论:

当 θ 很小时, 晶界扩散具有强烈各向异性。平行于位错线方向的 $D'\delta$ 远大于垂直方向。 $D'\delta$ 的各向异性随 θ 变化。

小角范围内, Q' 应与 θ 无关, $D'\delta \propto \sin\theta/2$ 。扩散激活能取决于扩散机制, 与位错数量无关。高角范围内, $D'\delta$ 和 Q' 随 θ 变化, $D'\delta$ 与晶界的位错类型有关。

上述特性已被实验所证实, 如 Cu 和 Ag[001] 对称倾侧晶界中各向异性随 θ 增大而降低, 平行于和垂直于位错线方向上的扩散系数比值在 3 ~ 15 的范围内变化。

参考文献

- [1] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Springer-Verlag, Berlin, (1981).
B. K. 伐因斯坦著, 吴自勤译, 现代晶体学第一卷, 合肥: 中国科技大学出版社, (1990).
- [2] F. C. Philips, An Introduction to Crystallography, Longman, London, (1971).
- [3] M. J. Buerger, Elementary Crystallography, Wiley, New York, (1963).
- [4] 俞文海, 晶体结构的对称群, 合肥: 中国科技大学出版社, (1991).
- [5] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, (1983).
- [6] J. V. Smith, Geometrical and Structural Crystallography, Wiley, New York, (1982).
- [7] 小川智哉著, 崔承甲译, 应用晶体物理学, 北京: 科学出版社, (1985).
- [8] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford Univ. Press, London, (1960).
- [9] E. Orowan, Z. Phys., 89, (1934), 605; 634.
- [10] J. M. Burgers, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap., 42, (1939), 293.
- [11] W. Rosenhaim, J. C. Humphrey, J. Iron Steel Inst., 87, (1913), 219.
- [12] J. M. Burgers, Proc. Kon. Ned. Akad. Wet., 42, (1939), 293.
- [13] F. C. Frank, in "Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids", Pittsburgh, Pa. Office of Naval Research, (1950), 150.
- [14] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 60, (1948), 391.
- [15] 葛庭燧(T. S. Ke), J. Appl. Phys., 20, (1949), 274.
- [16] M. Shamsuzzoha, D. J. Smith, P. Deymier, Scripta. Met. Mater., 24, (1990), 1611.
- [17] 李宗全、张立德、何怡贞, 物理学报, 34, (1985), 1064.
- [18] S. Amelinckx, W. Dekeyser, in Solid State Physics, Vol. 8, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, (1959).

- [19] Crystal Defects and Crystalline Interface, ed. W. Bollmann, Berlin, Springer Verlag, (1970).
- [20] A.P. Sutton, V. Vitek, Phil. Trans. R. Soc. Lon. , A309, (1983), 1, 37, 55.
- [21] U. Dahman, S. Paciornik, I.G. Solorzano, J. Vandersande, Interface Sci. , 4, (1994), 125.
- [22] Y. Ishida, M. McLean, Phil. Mag. , 27, (1973), 1125.
- [23] D.H. Warrinton, H. Grimmer, Phil. Mag. , 30, (1974), 461.
- [24] G.A. Bruggeman, G.H. Bishop, W.H. Hartt, in The Nature and Behavior of Grain Boundaries, ed. H. Hu, Plenum Press, New York, (1972), 63.
- [25] T. Schober, R. W. Balluffi, Phil. Mag. , 21, (1970), 109.
- [26] G. Hasson, C. Goux, Scripta Met. , 5, (1971), 889.
- [27] M.P. Seah, E.D. Hondros, Proc. Roy. Soc. , 1 A335, (1973), 191.
- [28] D. Turnbull, R.E. Hoffman, Acta Metall. , 2, (1954), 419.

第二章 原子结构和晶体的结合力

凝聚态物质是由大量原子组成的聚集体,其物理、化学性质取决于该物质的组成原子和它们的排列方式。因此,要了解物质结构、性能上的千差万别,首先就要了解原子的结构及原子间的结合力。

§ 2.1 原子结构^[1~3]

2.1.1 概况

原子由原子核和核外电子组成。单个原子的直径约为 1Å ,而原子核的直径约为 10^{-3}Å ,大大小于原子的线度。原子量 A 和原子序数 Z 是原子核的特征量,稳定原子核的 Z 和 A 之间存在近似关系:

$$Z \approx A/(2 + 0.015A^{2/3}) \quad (2-1)$$

带正电荷的原子核与带负电荷的核外电子之间的相互作用力包括两部分:一部分是电子和原子核之间的静电作用力;另一部分是电子和原子核之间的万有引力。电子的质量约为质子或中子质量的 $1/1800$,电子对原子量的贡献可以忽略。电子和原子核之间的万有引力大大小于静电作用力,可以忽略不计。因此,原子核和核外电子之间作用力的大小取决于原子核和核外电子所带的电荷,也就是原子序数,与原子量无关。

原子的质量集中在线度很小的原子核上,讨论原子的电子态时,可以把原子核当作一个质点来处理。只要原子序数 Z 不很大,相对论效应和电磁相互作用也可以忽略不计。此时,原子的稳定态可以用与 Z 个电子坐标有关的波函数来描述。习惯上波函数中用 N 来表示电子的数目,波函数 $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 满足薛定谔(Schrodinger)方程:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_0} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) \psi + V(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi \quad (2-2)$$

式中, m_0 是电子的质量, E 是电子的本征能, V 是势能。当坐标原点选在原子核时,势能的表达式为:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = -e^2 \left(\sum_{j=1}^N \frac{Z}{|r_j|} - \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (2-3)$$

式中,等号右边括号中的第一项是电子与原子核之间的静电吸引项,第二项是电子之间的相互排斥项。

波函数 ψ 与电子的分布密切相关, ψ^2 表示了在某处发现电子的几率。对于只有一个电子的单电子原子,求解薛定谔方程可以得到波函数的解析解;而多电子原子中各电子间的相互作用使薛定谔方程求解复杂化,得不到解析解。

2.1.2 单电子原子

氢原子或类氢原子核外只有一个电子, $N = 1$ 。氢原子的解不仅可以了解氢原子的电子结构, 也提供了解释多电子原子稳定结构的基本依据。类氢原子 ($N = 1$) 的薛定谔方程简化成:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2 \psi(r) + V(r) = E\psi(r) \quad (2-4)$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

改用球坐标来表达时, 薛定谔方程的解 $\psi(r)$ 可以分解成径向函数 $R(r)$ 和角分布函数 $Y(\theta, \varphi)$ 两部分, 其解析解可写成:

$$\psi(r) = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2-5)$$

$$\left. \begin{aligned} R_n(r) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi} \left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^2}} e^{-r/(na)} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \\ Y_l^m(\theta, \varphi) &= \sqrt{(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

式中, $P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$ 为球谐函数, L_{n+l}^{2l+1} 为缔合拉格朗日 (Laguerre) 多项式, n, l, m 三个整数称为量子数:

$$a = a_0/Z'$$

对于氢, $Z' = 1$ 。

径向波函数 $R(r)$ 的物理含义可以从发现电子的几率来理解, $|R(r)|^2 4\pi r^2 dr$ 表示在半径在 $r \sim r + dr$ 间球壳内找到电子的几率, $r^2 R(r)$ 则正比于电子的径向电荷密度, 归一化条件为:

$$4\pi \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$

氢原子稳态由三个量子数 (n, l, m) 来表征, n 为主量子数, l 为角量子数, m 为磁量子数。径向函数 $R_n(r)$ 只是距离的函数; 而角分布函数与距离无关, 是 θ, φ 的函数, 且与主量子数 n 无关。主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots, 7$, 分别对应于 K, L, M, \dots, Q 表示的各主壳层, 确定了电子与原子核的距离即 $n = 1$ 表示 K 壳层、 $n = 2$ 表示 L 壳层……电子能量与主量子数 n 有关:

$$E = -2\pi^2 m e^4 Z'^2 / (h n)^2 \quad (2-7)$$

n 越小, 电子离原子核越近, 与原子核结合得越牢, 该电子脱离原子核所需的能量也就越大。

角量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 是电子角动量的量度, 分别表示 s, p, d, \dots 等亚壳层。亚壳层也可理解为电子的运动轨道, 角量子数确定了电子轨道的形状。 K 壳层只有 s 型轨道; L 壳层 $l = 0, 1$, 有 s 和 p 型轨道; M 壳层 $l = 0, 1, 2$, 有 s, p 和 d 型轨道, 其余类推。

磁量子数 $m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l$, 是角动量在某方向 (通常是所加极弱磁场方向) 的分量的量度, 即角动量的空间分布。不存在外加磁场时, (n, l) 相同但 m 值不同的各态具有相同的能量。

随电子能级的增高, 不仅轨道半径增大, 轨道的展开宽度也随之增大。原子核对高能级电子的束缚也就减弱。图 2-1 为氢原子各个轨道的径向电荷密度, 图中 a_0 为原子单位, $a_0 = (h/2\pi)^2 / (m_0 e^2) = 0.529 \text{ \AA}$ 。

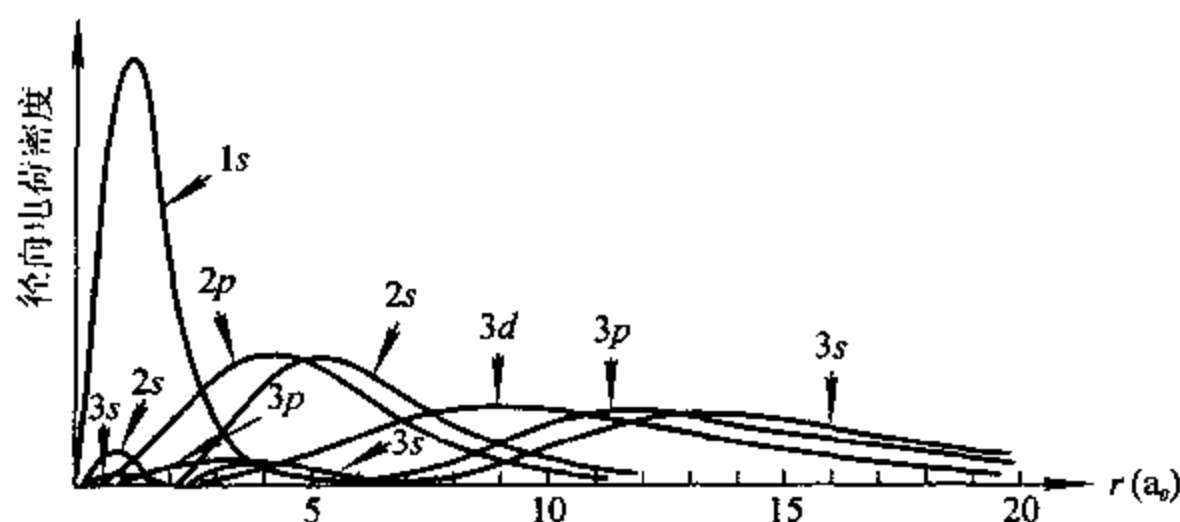


图 2-1 氢原子各轨道的径向电荷分布密度

2.1.3 多电子原子

由 n, l, m 确定的每一个轨道可以容纳两个自旋相反的电子, 自旋量子数用 m_s 来表示, 它的值为 $1/2$ 或 $-1/2$ 。根据泡利不相容原理, 两个电子不能处在 n, l, m, m_s 相同的同一个态。因此, Z 个电子不能全部处在电子的最低能态, 它们按轨道能量增加的顺序, 依次填充各轨道, 使原子的总能量最小, 其填充顺序如图 2-2 所示, 原子中的电子轨道排列顺序如下:

$1s; 2s, 2p; 3s, 3p; [4s, 3d], 4p; [5s, 4d], 5p;$
 $[6s, 4f, 5d], 6p; [7s, 5f, 6d]$ (2-8)

方括号里的各轨道有几乎相等的能量, 逗号两边的轨道之间有较大的能隙。

由 l 确定的亚壳层最多可以容纳 $2(2l + 1)$ 个电子, s, p, d, f 各亚壳层能容纳的电子数分别为 2, 6, 10, 14。与主量子数 n 所对应的主壳层能容纳的电子总数:

$$Z = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$$

因此, K, L, M, \dots, Q 各主壳层能容纳的最大电子数为各亚壳层所容纳电子数之和, 分别为 2, 8, 18, 32, 50, \dots 。

原子能量最低的态叫做基态。与 (n, l) 对应的基态中, 实际容纳的电子数在 $0 \sim 2(2l + 1)$ 之间。全部轨道被电子占据的壳层叫做满壳层; 部分被占据的壳层, 则叫做未满壳层。惰性气体原子全部为满壳层, 因而其物理、化学性能最为稳定。其他原子的电子结构由两部分组成: 由惰性原子电子组态构成的内壳层和未满的外壳层。内壳层的电子分布成球对称, 外壳层电子的运动不仅受到核电荷的作用, 也受到内层电子的作用。由于内层电子的屏蔽作用, 使核电荷对外层电子的作用减弱, 相当于一个与外层电子电荷相等、符号相反的有效核电荷。从这一点出发, 不难理解不同周期中具有相同 s, p 外层电子的元素具有相似的化学性质。电子周期性地填充主壳层和亚壳层, 使原子价和性能随原子序数的增加而周期性的变化。按外层 s, p 电子数分别把元素分成 I, II, \dots , VI 族, 外层电子分布决定了元素的最大价数。主量子数决定了元素的周期, 属于同一周期的元素有相同的主量子数, 每个周期的最后一个元素的外层有 8 个电子, 完

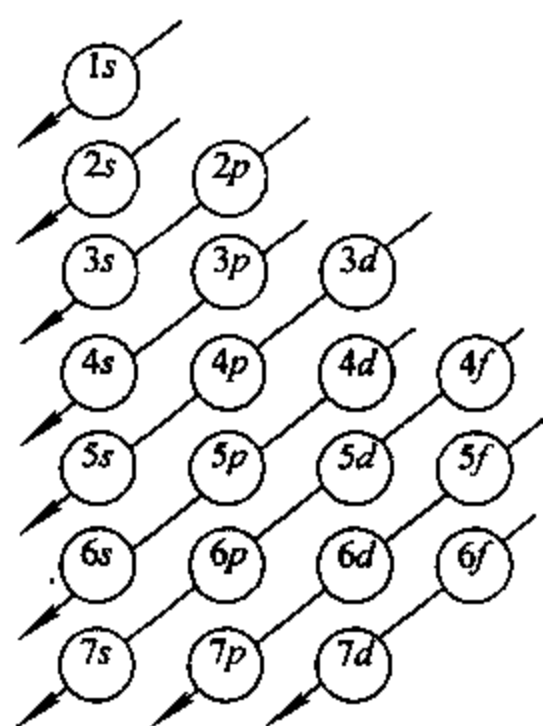


图 2-2 原子中电子的填充顺序

全填满对应的 ns, np 轨道, 为惰性气体元素, 称作 0 族。

原子中的电子轨道代表了电子的几率分布, 由于电子电荷分布在一定范围内, 因而也把电子的分布叫做电子云。电子电荷密度分布中最大值所对应的轨道半径, 代表了相应轨道的延伸程度, 与原子序数有密切的关系, 图 2-3 给出了原子的轨道半径。原子的电子密度 ρ_{at} 是一个迅速下降的函数。可以用电子的径向分布函数来表征原子的电荷的分布。原子总的电子径向分布函数反映了各径向波函数所对应的电荷密度分布之和:

$$D(r) = 4\pi r^2 \sum R_{nl}^2(r) \quad (2-9)$$

为了对原子的大小做定量的描述, 可以用均方根半径 $\langle r \rangle_{at}$ 来描述原子的大小。原子的均方根半径为:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{Z} \int D(r) r^2 dr \quad (2-10)$$

$$\langle r \rangle_{at} = \sqrt{\bar{r}^2}$$

Z 是原子中的电子数。 Z 增大时, 核电荷增加, 电子向核靠拢, 原子的均方根半径下降。根据原子的统计理论:

$$\langle r \rangle_{at} \approx Z^{-1/3}$$

随着壳层的填充和新壳层的出现, 原子的均方根半径发生一系列起伏, 每增加一新壳层, 原子半径突然增大。

除了用均方根半径来表征原子的大小外, 也可把电子外层轨道半径 r_0 作为原子的特征尺寸。对于同一原子, 其外层轨道半径显著大于均方根半径, 两者之比 $r_0/\langle r \rangle_{at}$ 大致等于 $1.5 \sim 3$ 。

2.1.4 晶体的结合力^[5~7]

分立的原子互相靠拢时, 每个原子中的电子不仅受到本身原子核的作用, 还受到其它原子的电子、原子核的作用, 使电子态发生改变。这种变化与原子本身的电子结构、相邻原子的电子结构、排列方式、外部条件(如温度、压力、磁场……)等因素有关。当原子通过外层电子相互作用而形成晶体时, 系统的能量降低, 成为稳定结构。使原子形成分子或晶体的这种作用力叫做化学键。按化学键形成机理, 可将化学键分成离子键、共价键、金属键、分子键和氢键 5 种类型。前三种键是强键, 后两种键是弱键。晶体的许多性质不仅取决于组成原子的结构, 也取决于化学键类型。材料的同质异构体性能上的巨大差异充分反映了化学键类型对材料性能的影响。下面, 我们就各种化学键的特征及对晶体性质的影响分别加以介绍。

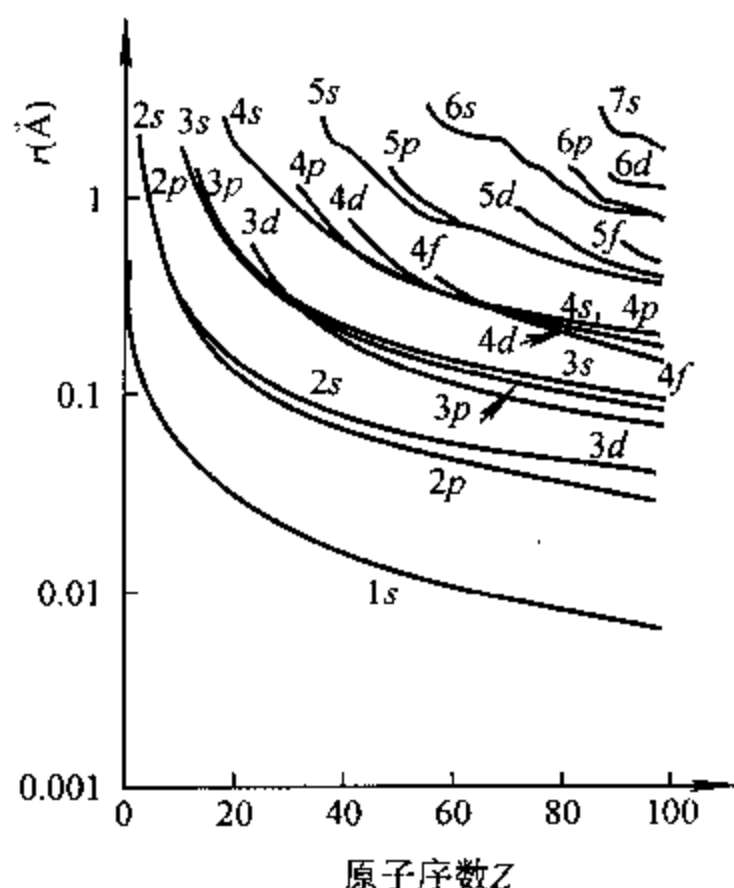


图 2-3 原子的轨道半径与原子序数之间的关系^[4]

§ 2.2 离子键^[5~7]

周期表中各周期开始部分的典型金属元素和接近尾部的典型非金属元素,可以分别通过失去或获得1个或几个电子,形成与惰性气体相似的电子结构。失去或获得电子的原子分别成为正、负离子。正、负离子以静电作用相互吸引,结合成化合物,这种化学键叫做离子键。从离子晶体的这种特性可以看到,元素周期表中的IA、IIA、IIIA族元素形成离子化合物时,失去外层电子而成具有闭合壳层的正离子,价数等于其族数;与此相反,VIA、VIIA族元素形成离子化合物时,通过获得电子而成具有闭合壳层的负离子,价数等于8减去其族数;过渡元素则显示出不同的价数。

NaCl是典型的离子晶体,Na原子和Cl原子的电子结构分别是:

$$2s^2 2p^6 3s^1, 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

当Na原子的3s电子转移到Cl原子后,Na⁺、Cl⁻离子分别具有Ne和Ar的电子组态:

$$2s^2 2p^6, 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Na⁺和Cl⁻离子之间的静电吸引使Na⁺和Cl⁻离子结合成NaCl晶体。图2-4是实验测得的NaCl晶体的电子密度分布,显示了电子从Na转移到Cl。从图上还可以看出,电子电荷集中分布在原子核周围,原子间相当大的区域内电子密度实际降到零,不存在电子云的相互交叠,具有典型离子晶体的特性。

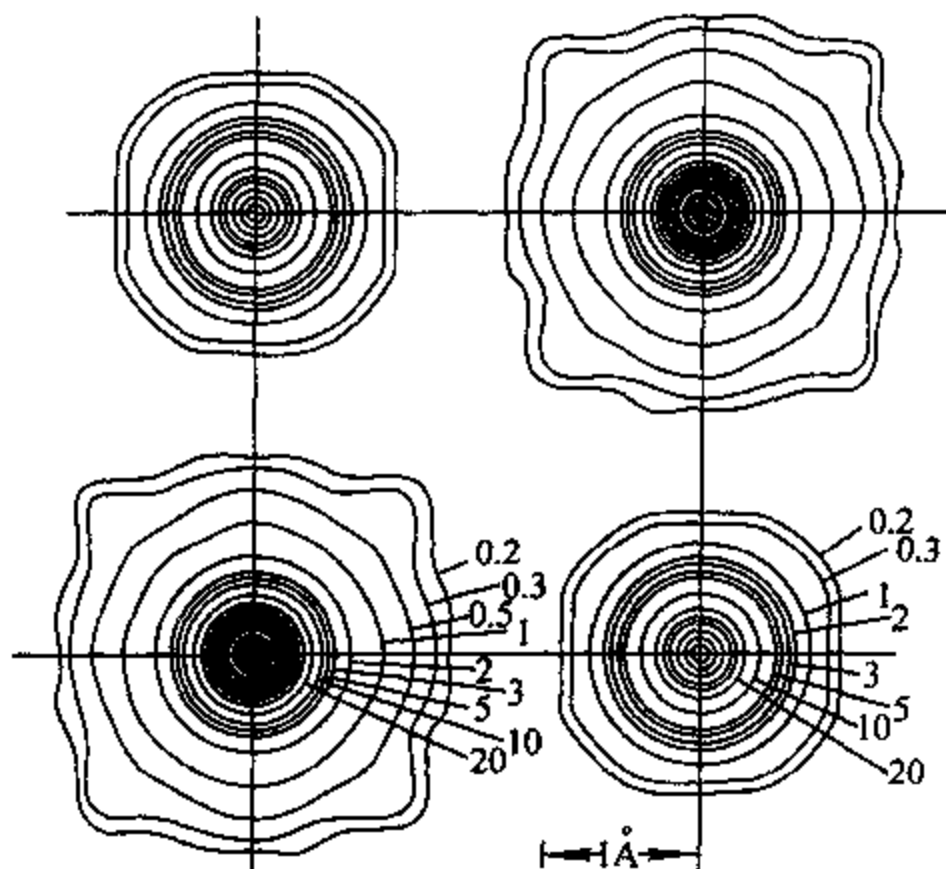


图 2-4 NaCl 晶体的电子密度分布(通过 Na、Cl 原子中心的横截面)^[8]

2.2.1 电负性

不同原子之间相互作用下,有的原子失去部分外层电子,成为带正电的离子,而另一些原子则获得电子成为带负电的离子。为了描述原子形成离子的倾向,引入了电负性这一概念。原

子在成键状态时,吸引电子的能力叫做电负性。目前已有数十种方法计算电负性,这些方法大致可分成两类:

- (1) 从键极化的原因入手,利用与吸引和排斥电子有关的原子特性来计算电负性;
- (2) 从极化效应入手,利用与键极化有关的实测性质(如生成热等),用经验关系规定电负性的值。

泡林(L. Pauling)提出用下面的方法来定义元素的电负性:

A、B 元素对离子化合能的贡献:

$$\Delta_{AB} = D_{A-B} - (D_{A-A} + D_{B-B})/2$$

式中, D_{A-A} 、 D_{A-B} 、 D_{B-B} 分别是双原子分子 $A-A$ 、 $A-B$ 及 $B-B$ 的键合能,单位是 eV。

元素 A、B 的电负性 X_A 、 X_B ($X_A > X_B$) 定义为:

$$X_A - X_B = (\Delta_{AB}/23.06)^{1/2} \quad (2-11)$$

假定氢的电负性值为 2.05 后,从实验得到 D_{A-A} 、 D_{A-B} 、 D_{B-B} 就可以得到元素的电负性值。图 2-5 给出了一些元素的电负性值与原子序数的关系曲线。元素的电负性值与元素在周期表中的位置密切相关,一个周期中,位于起始位置的碱金属的电负性值最低,而靠近惰性元素的卤素元素的电负性值最高。

电负性低的原子容易失去电子,成为正离子;而电负性高的元素则易获得电子成为负离子。

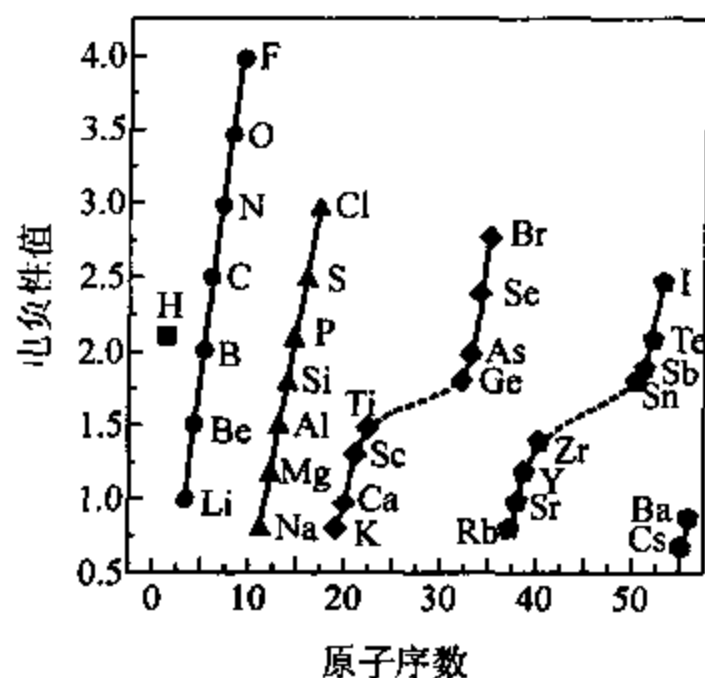


图 2-5 元素的电负性值与原子序数的关系

2.2.2 离子键的特征和结构类型

正、负离子的电子云一般成球形对称,因此,离子键没有方向性和饱和性,正、负离子采用密堆积方式构成晶体。由于正、负离子分别由原子失去或获得电子而成,一般说来负离子半径要大于正离子,使离子晶体的堆积成为不等径球堆积。每个原子或离子最近邻的原子或离子数目,称做配位数或坐标数。离子晶体具有高的配位数。离子晶体的结构由下列因素决定:

(1) 为了保持晶体的电中性,晶胞中正、负离子含量和价数必须成一定的比例,对于二元晶体,正、负离子的数目反比于正负离子的价数。如 NaCl 晶体是由一价的 Na^+ 和 Cl^- 离子组成, Na^+ 和 Cl^- 离子数之比为 1:1。 CaF_2 晶体由二价的 Ca^{2+} 和一价的 F^- 组成,因此, Ca^{2+} 与 F^- 离子数之比为 1:2。多元素离子晶体的情况与此类似。

(2) 离子晶体是通过正、负离子的静电作用结合而成晶体的。为了使晶体具有尽可能低的能量,每类离子周围要有尽可能多的异类离子,从而使结合键数尽可能多。因此,离子晶体的配位数较高。

(3) 离子晶体中同类离子不能相切,否则同类离子的斥力将使晶体结构不稳定。

由于离子的种类、价数不同,使离子晶体的结构多种多样,有的还很复杂,但可以将它们归纳成一些简单的结构类型:

- 1) NaCl 型,配位比为 6:6;
- 2) CsCl 型,配位比为 8:8;

- 3) 闪锌矿(α -ZnS)型, 配位比为 4:4;
- 4) 纤锌矿(β -ZnS)型, 配位比为 4:4;
- 5) CaF_2 型, 配位比为 8:4;
- 6) 金红石 TiO_2 型, 配位比为 6:3。

值得注意的是, 上面提到的闪锌矿、纤锌矿本身的键合类型属混合键, 主要成分属共价键, 这里是指一些离子晶体可以形成闪锌矿、纤锌矿型结构。上述晶体的结构如图 2-6 所示。

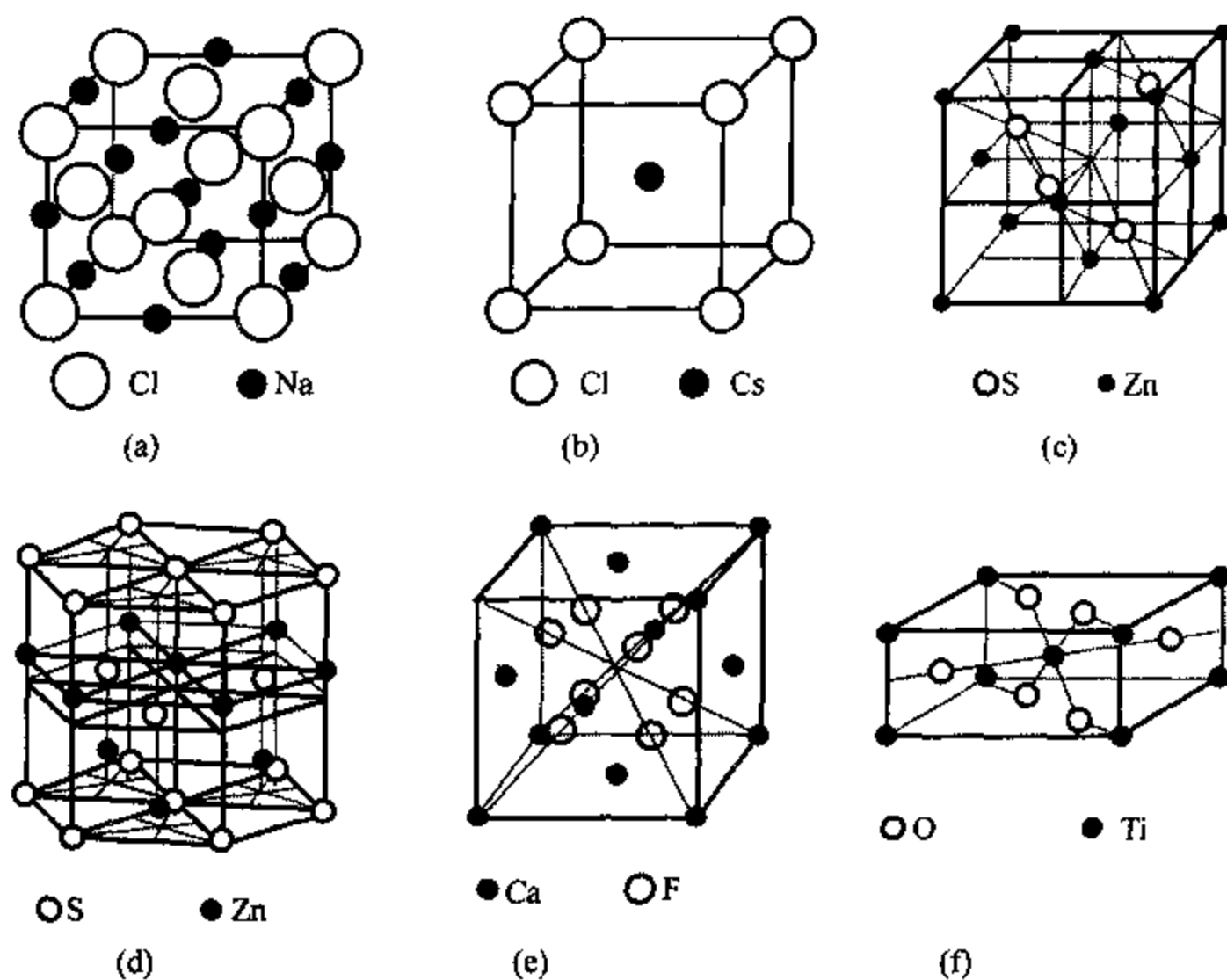


图 2-6 典型离子晶体的结构

(a) NaCl ; (b) CsCl ; (c) 闪锌矿; (d) 纤锌矿; (e) CaF_2 ; (f) 金红石 TiO_2

NaCl 型结构的单胞为立方体, Cl^- 离子位于立方体的顶点和面心上, Na^+ 离子位于棱边的中点和体心上, 每个 Na^+ 离子周围有 6 个 Cl^- 离子, 每个 Cl^- 离子周围有 6 个 Na^+ 离子, 配位比为 6:6。当 Na^+ 、 Cl^- 离子相切, 从图 2-7(a) 可以求出 $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.414$; 如果 $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} < 0.414$ 时, 相邻两个 Cl^- 相切, 不可能形成 NaCl 型结构。钠的卤化物都是 NaCl 型结构, 钠离子与卤素离子半径之比都大于 0.414, 为稳定结构。

CsCl 结构的单胞也是立方体, Cl^- 离子位于立方体的顶点, Cs^+ 离子位于立方体的体心位置, 每个 Cs^+ 离子周围有 8 个 Cl^- 离子, 每个 Cl^- 离子周围有 8 个 Cs^+ 离子, 配位比为 8:8。从 (110) 面上离子的排列可以看到, 当 CsCl 结构中 $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} < 0.732$ 时, 相邻两个 Cl^- 就将相切 (见图 2-7(b)), 结构不稳定。也就是说正、负离子半径之比小于 0.732 时, 就不可能形成 CsCl 型结构。实际上, Na^+ 、 Cs^+ 、 Cl^- 的离子半径分别是 0.98 \AA 、 1.67 \AA 和 1.81 \AA 。 $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.541$, $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.925$ 。这两个比值都大于临界值, NaCl 和 CsCl 都是稳定结构。

CaF_2 型结构中 Ca^{2+} 、 F^- 的价数不同, 按定比定律 Ca^{2+} 与 F^- 的离子数比为 1:2。每个单胞中有 4 个 Ca^{2+} 离子, 8 个 F^- 离子。 F^- 离子在 Ca^{2+} 离子构成的四面体中心, 而 Ca^{2+} 离子在 8

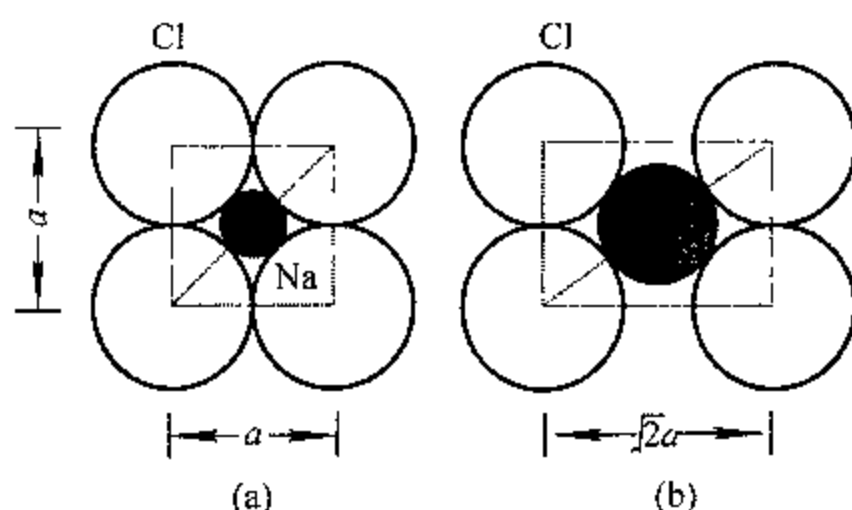


图 2-7 正、负离子半径的相对大小

(a)NaCl(100)面; (b)CsCl(110)面

个 F^- 离子构成的立方体的中心。 Ca^{2+} 、 F^- 离子的半径分别是 0.99 \AA 和 1.33 \AA ，其比值 $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{F}^-} = 0.744$ ，大于临界值，也是稳定的结构。

上面的例子说明，离子晶体中正、负离子半径的相对大小对晶体结构起到非常重要的作用。表 2-1 列出了正离子位于配位体中心，负离子位于配位体顶点时，正、负离子半径的临界比值 $\alpha = r_{\text{M}^+}/r_{\text{X}^-}$ 与配位体形状的关系。

由于极化等因素的影响，使一些晶态中正、负离子半径比偏离表 2-1 中的值。

表 2-1 离子晶体正、负离子半径比与配位体形状的关系

配位数	配位体形状	正、负离子半径比
12	最密堆积	1.000
8	立方体(CsCl 型)	0.732~1.000
6	八面体(NaCl 型)	0.414~0.732
4	四面体	0.225~0.414
3	三角形	0.155~0.225
2	直线	

2.2.3 离子半径

离子晶体由不等径球堆积而成，大离子按密堆结构排列，较小的离子填充在大离子的间隙中，离子键键长等于正、负离子半径之和。由于结构、配位数、相邻离子种类、离子价数等因素的差异，即使同一种离子，在不同类型结构中也可以有不同的半径值，因此，不能把离子看作严格的刚性球。

通常所说的离子半径，是指该离子构成 NaCl 型晶体时的半径值。按正、负离子的相对大小，NaCl 型结构可分成图 2-8 所示的 3 种情况：

(a) 负离子显著大于正离子，负离子彼此相切，正、负离子半径比达到临界值。正离子填充在负离子空隙位置，从晶胞参数可测得负离子半径 r^- ；

(b) 正离子半径增大，与相邻负离子相切，从晶胞参数可以得到正负离子的半径值；

(c) 正离子半径进一步增大，每个离子都和异号离子相切，而同号离子不相接触，从点阵参数和 r^- ，便可得到 r^+ 的值。

下面以一些 NaCl 型离子晶体的点阵参数为例，求离子的半径：

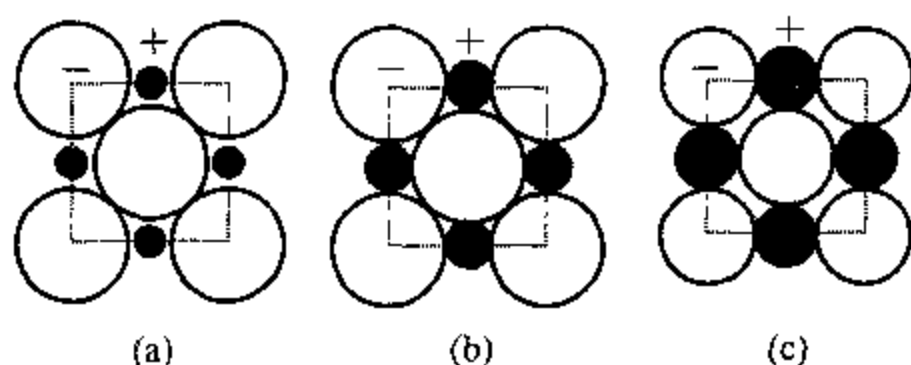


图 2-8 NaCl 型离子晶体中离子的相对大小

MgO	MnO	CaO	MgS	MnS	CaS
4.21 Å	4.44 Å	4.80 Å	5.19 Å	5.21 Å	5.68 Å

Mg 的氧化物、硫化物的点阵参数小于 Mn 的氧化物、硫化物,更小于 Ca 的氧化物、硫化物,因此:

$$r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{Mn}^{2+}} < r_{\text{Ca}^{2+}}$$

而氧化物的点阵参数小于相应的硫化物:

$$r_{\text{O}^{2-}} < r_{\text{S}^{2-}}$$

三种氧化物中,至少 MnO、CaO 中的氧离子彼此不相接触,如图中 2-8(c)的情况,而 MgS、MnS 的点阵参数几乎相等,但 $r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{Mn}^{2+}}$,说明 MnS 中的 Mn^{2+} 不够大,未能使 S^{2-} 相互分开,至少 MgS 属图(a)的情况,MnS 则属图(a)或(b),即负离子相互接触。因此:

$$4r_{\text{S}^{2-}} = \sqrt{2}a$$

$$r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ Å}$$

CaS 晶体中, S^{2-} 明显地被 Ca^{2+} 隔离开,正、负离子彼此相切,属图(b)。因此,

$$2r_{\text{Ca}^{2+}} + 2r_{\text{S}^{2-}} = a$$

$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.0 \text{ Å}$$

CaO 属图(c),从 $r_{\text{Ca}^{2+}}$ 可得到 $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ Å}$ 。

上面数据不足以推算 $r_{\text{Mg}^{2+}}$,MgO、MgS 可能属于图(a)的情形。

哥希密特(V. M. Golgshmaidt)用上述方法,以测定的 $r_{\text{F}^{-}} = 1.33 \text{ Å}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ Å}$ 为基准,确定了 80 多种离子的半径,被称为哥希密特离子半径。

泡林考虑到离子的半径与离子的电子结构和核对电子的作用大小有关,认为电子组态相同的不同离子半径与作用于最外层电子的有效核电荷成反比。在此基础上,泡林推出了离子半径。对大多数离子,泡林、哥希密特离子半径很接近。1952 年阿伦斯(Ahrens)采用类似于泡林的方法,重新测定了离子半径值,为现在常用的离子半径值。

元素的离子半径存在如下的规律:

- (1) 同一元素的正离子,价态越高,半径越小;
- (2) 同一周期中不同元素的离子半径随价数的增加而减小;
- (3) 同族元素的离子半径,随周期数的增加而增大;
- (4) 周期表中左上方至右下方对角线上元素相应价态离子半径相等(如 Na^{+} , Ca^{2+} 和 Y^{3+} ; Ti^{4+} , Nb^{5+} 和 W^{6+} 等);

(5) 镧系收缩。同价镧系元素的离子半径随 Z 的增加而减小。镧系原子半径也有类似收缩现象。由于镧系收缩,镧系后的元素与前一周期的同族元素(如 Zr 和 Hf, Nb 和 Ta, Mo 和 W 等)具有大致相等的原子半径和离子半径。

2.2.4 点阵能

离子晶体的结合能是正、负离子从相互分离的气态结合成离子晶体所释放出来的能量,也就是将晶体分解成正、负离子所需的能量。很明显,结合能越高,晶体越稳定。1克分子晶体的结合能叫做离子晶体的点阵能,在数值上等于熔化热、蒸发热和离解热之和。离子晶体中正、负离子的电子结构与惰性气体原子相同,正、负离子相互靠近时,电子的波函数变化较小,可以把离子当作点电荷来处理。忽略晶体振动的能量,晶体的点阵能取决于离子的静电作用能,按照波恩(Born)方法,离子间的作用力由吸引力和排斥力两部分组成,具有下面的形式:

$$f(r) = \frac{a_2}{r^2} + \frac{a_s}{r^s} \quad (2-12)$$

第一项是静电库仑吸引力,它与两离子的电荷之积成正比,反比于两者距离的平方。当两离子的价数分别为 η_1, η_2 时,静电库仑吸引力项的系数 $a_2 = -\eta_1 \eta_2 e^2$;第二项是排斥力,与离子种类和晶体结构有关,其系数为 a_s, s 。从离子间相互作用力随离子间距离的变化,可得相互作用的内能:

$$u(r) = \frac{a_2}{r} + \frac{a_s}{(s-1)r^{s-1}} \quad (2-13)$$

对所有离子间的相互作用求和便得到整个晶体的内能:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{a_2}{r_{ij}} + \frac{a_s}{(s-1)r_{ij}^{s-1}} \right) \quad (2-14)$$

求和中,同一离子对涉及了两次,因此求和号前增加了一个 $\frac{1}{2}$ 因子。通过适当处理,便得到点阵能的表达式:

$$u = \frac{1386 \alpha \eta_1 \eta_2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (\text{kJ/mol}) \quad (2-15)$$

式中, α 是马德隆(E. Madelung)常数,与晶体结构类型有关, R_0 是最近邻正、负离子的平衡距离, m 是玻恩指数,与离子的电子结构有关,其值在 5~12 范围内。不同离子、不同晶体结构的玻恩指数和马德隆常数见表 2-2、表 2-3。

表 2-2 不同离子的玻恩指数

离子的电子结构	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Ke, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
玻恩指数 m	5	7	9	10	12

表 2-3 不同结构的马德隆常数

结构类型	CsCl	NaCl	六方 ZnS	立方 ZnS	CaF ₂	金红石 TiO ₂
马德隆常数 α	1.763	1.748	1.641	1.638	2.52	2.40

因此,只要知道了离子的电子结构和晶体的结构类型,应用(2-15)式,就可计算出晶体的点阵能。下面,我们以 NaCl 晶体为例,计算其点阵能。

NaCl 的点阵参数 $a = 5.628 \text{ \AA}$, $R_0 = a/2 = 2.814 \text{ \AA}$ 。Na⁺、Cl⁻的电子结构分别属于 Ne、Ar 型,玻恩指数分别为 7、9,平均为 8;NaCl 的马德隆常数为 1.748,代入(2-15)式,计算得到 NaCl 的点阵能:

$$u = 753.2 \text{ kJ/mol}$$

表 2-4 离子晶体的点阵能和物理性质

晶体	点阵能 (kJ/mol)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	热膨胀系数 ($\times 10^6$)	压缩系数 ($\times 10^6$)	莫氏硬度	离子间距 (Å)
KI	632	682	1331	135	8.53		3.53
KBr	666	742	1381	120	6.70		3.29
NaI	687	662	1300	145	7.70		3.23
KCl	691	776	1500	115	5.62	2.2	3.14
NaBr	733	747	1339	129	5.07		2.98
NaCl	766	804	1441	120	4.26	2.5	2.92
KF	795	846	1505	110	3.30		2.66
NaF	850	988	1695	108	2.11	3.2	2.31
BaS	2709			102	2.95	3.0	3.19
SrS	2872				2.47	3.3	3.00
BaO	3044	1923	2000			3.3	2.76
CdS	3086			51	2.32	4.0	2.84
SrO	3207	2430				3.5	2.57
MgS	3349					4.5	2.84
CaO	3479	2585	2850	63		4.5	2.40
MgO	3931	2800		40	0.60	6.0	2.10

实际测量值为 766kJ/mol, 与计算值符合得很好, 说明了离子键主要是库仑作用为基础的假设是合理的。上面的分析中, 尚未考虑离子的极化作用, 如果考虑到极化等因素, 计算结果将得到更进一步的改进。

离子晶体点阵能的大小与晶体的物理性质密切相关, 可以用点阵能来预测晶体的物理性质。表 2-4 列出了一些离子晶体的点阵能和物理性质, 从该表可以看出, 离子间距越小, 点阵能越大, 晶体的熔点和沸点越高, 热膨胀系数和压缩系数越小, 硬度也越高。

2.2.5 离子的极化

晶体中离子的最近邻为异号离子, 异号离子排列的对称性使离子的电子壳层发生轻微的变形, 引起原子核的重心与电荷中心不重合, 原子具有偶极矩, 产生极化, 一些结构(如铁电体)中还出现净偶极矩。极化影响晶体的结构和性质。下面, 我们以 AgI、ZnO 晶体的结构为例, 了解离子的极化对晶体结构的影响:

$$\text{AgI: } r_{\text{Ag}^+} = 1.26 \text{ Å}, r_{\text{I}^-} = 2.20 \text{ Å}, r_{\text{Ag}^+}/r_{\text{I}^-} = 0.573$$

$$\text{ZnO: } r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ Å}, r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ Å}, r_{\text{Zn}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.561$$

按表 2-1, AgI、ZnO 的离子半径比都在 0.414~0.732 范围内, 都应是 NaCl 型结构, 实际上两者都是配位数为 4 的闪锌矿(α -ZnS)型结构, 这是由于离子极化引起的。

离子在外场 E 作用下, 产生诱导偶极矩:

$$\mu = \alpha E$$

α 叫做诱导极化率, 简称极化率, α 的大小是离子极化程度的量度。 α 越大, 可极化性越大, 表 2-5 列出了一些离子的半径和极化率。极化率的大小存在下列规律:

- (1) 离子所带电荷越多, 体积越小, 产生的电场强度就越大, 因而极化的能力也就越大;
- (2) 同价离子的半径越大, 极化率越高。负离子的价数越高, 正离子价数越低, 其离子半径越大, 极化率也就越高。

- (3) 含有 d^n 电子的正离子(如含有 d^{10} 的 Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等)与半径相近的其他正

离子相比,具有较大的极化率。

极化率大的离子变形性也就大,特别是含有 d^n 电子的正离子与极化率大的负离子(如 S^{2-} 、 I^- 、 Br^- 等)之间,产生强的相互极化,使离子键向共价键过渡,配位数也有所下降,如 ZnO 、 AgI 的配位数由理论值 6 降至 4。由于键型和晶体结构类型的变化,键长也比离子键的理论值缩短,键能和点阵能增大。这解释了闪锌矿(α - ZnS)是共价键而不是离子键的原因,这也能解释卤化银性能上的差异。按 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的顺序离子半径增大,离子的极化率增强,形成的卤化银的共价性依次增大,因而点阵能依次增大。

上面的讨论可以看出,影响离子晶体结构的主要因素有:

- (1) 晶体的结构基元,也就是晶体的化学式;
- (2) 组成基元离子的相对大小, r^+/r^- 比值;
- (3) 极化作用的大小。

上面三个因素都对晶体的结构起作用,但对极化率不高的晶体,头两个因素起主导作用。

表 2-5 离子半径和极化率

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
极化率 $\alpha(\text{\AA}^3)$	0.031	0.179	0.83	1.40	2.42	0.008	0.094	0.47	0.86
半径 $r(\text{\AA})$	0.60	0.95	1.33	1.49	1.69	0.31	0.65	0.99	1.33
	Ba^{2+}	B^{3+}	Al^{3+}	Sc^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	C^{4+}	Si^{4+}	Ti^{4+}
极化率 $\alpha(\text{\AA}^3)$	1.55	0.003	0.052	0.286	0.55	1.04	0.0013	0.0165	0.185
半径 $r(\text{\AA})$	1.35	0.20	0.50	0.81	0.93	1.04	0.15	0.41	0.68
	Ce^{4+}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
极化率 $\alpha(\text{\AA}^3)$	0.73	1.04	3.66	4.77	7.10	3.88	10.2	10.5	14.0
半径 $r(\text{\AA})$	1.01	1.36	1.81	1.95	2.16	1.40	1.84	1.98	2.21

2.2.6 离子晶体的性能

离子的电子云具有球形对称的特点,使离子键没有方向性和饱和性。因此,可以用不等径刚球密堆积模型来描述离子晶体的结构。

离子键晶体结合很强,点阵能很大,一般在 $420 \sim 840 \text{ kJ/mol}$ 范围内。因此,离子晶体的熔点高,硬度高,热膨胀系数小。

晶体中组成离子的外层电子都参加了结合,构成惰性气体原子的电子组态,不存在导电电子,因而是绝缘体。但有的离子晶体,可通过离子导电,快离子导体的离子导电性将在第四章中介绍。

离子晶体具有强烈的红外吸收特性。离子晶体通过形成色心,而产生附加的吸收带。

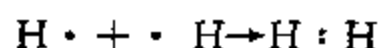
晶体中的位错在晶体的范性形变中起到重要作用。与金属相比,离子晶体中有着与金属完全不同的位错结构,从而有着截然不同的力学性质。纯金属中的刃型位错是单个半原子面;离子晶体中的位错必须保持电中性,所产生的刃型位错必然涉及到两个半原子面,使位错的原子结构更加复杂。位错的伯格斯矢量是晶体中的平移矢量,位错的应变能比例于伯格斯矢量的平方,也与晶体的切变模量有关。金属中的伯格斯矢量是最近邻原子间距,而离子晶体中按晶体结构复杂程度的不同,伯格斯矢量是次近邻或次次近邻的原子间距,使离子晶体中的位错具有较高的能量。比如,铝中的伯格斯矢量的大小为 0.286 nm ,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的伯格斯矢量为 0.46 nm , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的切变模量为铝的 6.8 倍,因此, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中位错的弹性能是铝中位错的 18.8 倍。

另一方面,离子晶体由带电离子组成,位错的滑移不仅受到相邻离子的影响,也受到次近邻离子排斥力的作用。这些因素都使离子晶体中位错的形成、滑移比金属材料困难得多。这不仅使离子晶体抗压强度较高,而且也大大降低了离子晶体的韧性,离子晶体通常发生脆性断裂。

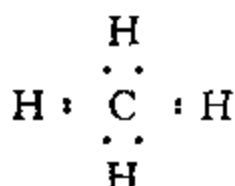
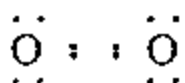
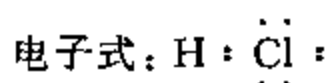
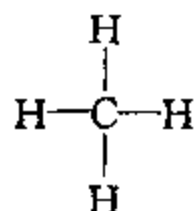
§ 2.3 共价键^[2,6]

2.3.1 结构特征

电负性相等或相差较小的原子相互接近时,可以通过共有电子对的形式形成类似于惰性气体原子的电子结构,即最外层的 s 壳层和 p 壳层为全填满的稳定结构。这种通过共有电子对而形成的化学键叫做共价键。氢分子是典型的共价键。每个氢原子只有一个 s 电子,而每个 s 壳层可容纳两个电子。形成分子时,每个氢原子贡献出一个 s 电子,两个电子围绕两个氢核运动,使 $1s$ 壳层为满壳层,成为稳定的结构。从电子密度分布可以看到,电子云在两个氢核之间的密度最大,两个价电子为两个氢核共有,构成共价键,其电子式表示成:



其他原子之间形成共价键,也可用类似方法表示:



Cl 原子和氢原子通过共有电子而形成 HCl 分子。Cl 原子外层有 2 个 $3s$ 电子、5 个 $3p$ 电子,而满壳层尚需一个 $3p$ 电子;氢原子只有一个 $1s$ 电子。与氢分子的形成相类似,当 H 和 Cl 原子结合时,H 原子、Cl 原子各给出一个电子作为共有电子,这样,氢原子周围共有 2 个电子,Cl 原子周围共有 8 个电子,使得氢原子的 $1s$,Cl 原子的 $(3s+3p)$ 轨道都被填满,成为稳定的结构。其他共价键化合物与此类似,通过共有价电子而形成稳定的结构。

只有纯非金属元素之间或非金属元素与金属元素结合才能形成共价键,而且只有当这种共价键结合连续地遍及整个晶体时,晶体才属共价键晶体。如果共价键只组成有限大小的原子集团,也就是说原子以共价键组成晶体的结构基元,结构基元之间不存在共有电子,当这些基元按晶体点阵构成了晶体时,这些结构基元之间的结合就不是共价键,这样的晶体也就不是共价键晶体,而是后面要介绍的分子晶体。

只有当两种元素的电负性相等、价电子数相等、配位数相等时才能形成纯共价键和最强的共价键。因此,只有单一非金属元素才有可能形成纯共价键和最强的共价键。实际晶体中,由纯共价键组成的晶体并不多,大多是几种化学键结合而成的混合键型晶体,通常所指的共价键晶体大多是以共价键为主的混合键晶体。

2.3.2 共价晶体的主要结构类型

(1) 金刚石型结构

金刚石是最典型的共价键晶体。金刚石属立方晶系,每个金刚石晶胞有 8 个碳原子,立方体的顶点、面心上各有一个碳原子,另外在四个体对角线上各有一个碳原子,形成 A4 型等径球堆积。原子的空间占有率为 34.01%,比面心立方、体心立方的原子空间占有率低,原子的堆积方式如图 2-9 所示。碳原子核外有 6 个电子,状态是 $1s^2 2s^2 2p^2$,其中 1s 和 2s 电子的自旋成对,而 2p 的两个电子未配对。为了使碳原子具有四价,要求基态电子结构 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ 中的一个 2s 电子激发到 2p 轨道,形成 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,构成由一个 2s 轨道、三个 2p 轨道混合而成的四个轨道。这种由 2s 电子激发到 2p 形成轨道叫做 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道具有 $\frac{1}{4}$ s 成分和 $\frac{3}{4}$ p 成分,这 4 个杂化轨道成四面体构形。轨道杂化过程中,将 2s 轨道上的电子激发到 2p 轨道,使系统的能量提高 402kJ/mol,但杂化形成两条新的 C-C 键,释放出的能量为 695kJ/mol,总的效应仍使系统的能量下降,使共价键成为稳定的结构。

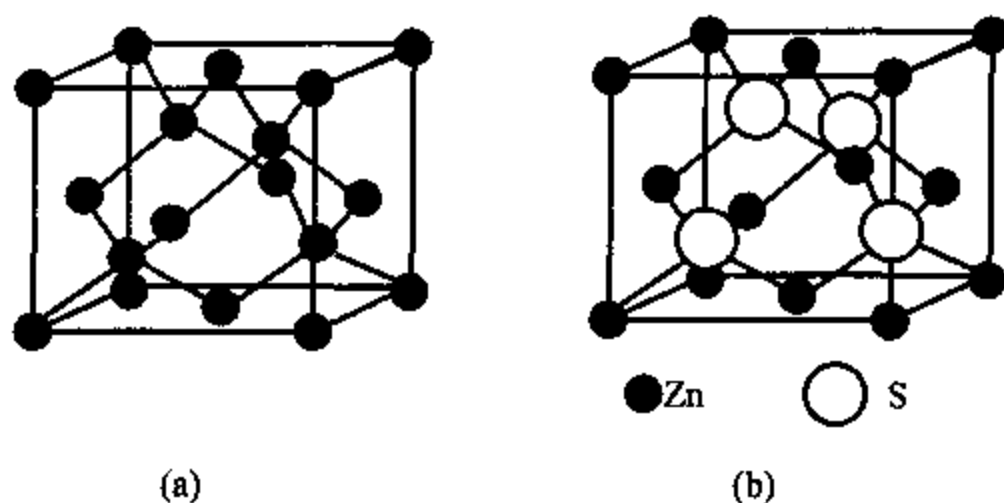


图 2-9 金刚石(a)和 α -ZnS(b)的结构示意图

金刚石中的配位体是正四面体,位于四面体中心的原子与位于四个顶点上的原子构成四个 C-C 共价单键。组成共价键的两个原子核之间的距离叫做键长,两相邻键之间的夹角叫键角。金刚石中的键长 1.54 Å,键角为 109.47°。按与碳原子相联的四个键的取向来分的话,金刚石中碳原子可以分成两类,一类是位于立方体顶点和面心上的原子,另一类是位于体对角线上的原子。这两类原子的键角、键长相同,但取向不同。

金刚石型共价晶体有 Ge, Si, GaAs, ZnSe 等。

(2) AB 型共价晶体

闪锌矿(α -ZnS)属立方晶系。将金刚石晶胞顶点、面心上的碳原子用 Zn 原子代替,体对角线上的 C 原子用直径较大的 S 原子代替后,便成了闪锌矿的晶胞,图 2-9(b)。从 α -ZnS 与金刚石结构的相同性可以了解到 α -ZnS 属共价键,而不是离子键晶体。

纤闪矿(β -ZnS)属六角晶系,也是极性共价键型晶体,其结构示意图见图 2-6(d)。

AgI、铜的四种卤化物, SiC 等都具有闪锌矿型结构,也是有极性的共价键晶体。

IIIA 族元素与 VA 族元素形成的化合物 InSb、GaAs 等,IIA 族元素与 VIA 族元素形成的化合物 CdS、ZnTe 等是以共价键为主的半导体。

(3) AB₂ 型

方石英(SiO_2)是最典型的 AB_2 型共价键晶体,它的结构可从金刚石结构来理解。将金刚石中的 C 全部换成 Si,每两个相邻 Si 原子中心连线的中间增加一个氧原子,便构成方石英, Si、O 配位比是 4:2。

属这类晶体还有 BeF_2 等。

2.3.3 共价键的性质

表征共价键晶体的重要参数是键长和键角。每一共价键晶体有其特定的键长和键角,使共价键晶体的原子堆积密度偏低。键长与电子的杂化状态有关,键长减短,键合增强。单质共价晶体键长的一半被称作原子的共价半径,原子的共价半径在不同的共价晶体中保持不变。因此,我们可以用单质晶体的共价半径 r_A 、 r_B ,求二元化合物中 A-B 键的键长。例如,金刚石中 C 的共价半径是 0.77 \AA , Si 单晶中 Si 的共价半径为 1.17 \AA ,而 SiC 中的 Si-C 键长为 1.89 \AA ,与 $r_c + r_{\text{si}} = 1.94 \text{ \AA}$ 符合得很好。

不同原子形成的共价键具有不同的键能,键能越高,共价键越稳定。例如 C-C 键能低于 C-H 键,乙烷($\text{CH}_3\text{-CH}_3$)高温裂解时,优先断裂的是 C-C 键。某些晶体中的键能还受到分子中其他原子或原子团的影响。

电子云并不是在所有的共价键中都均匀分布。当电负性不同的元素形成共价键时,电子偏向电负性高的元素,电子云成不均匀分布,形成极性键,使晶体具有一定的离子性。

共价键具有方向性,使原子按一定方向排列;共价键的饱和性决定了晶体的配位数,共价键晶体的配位数低于金属晶体和离子晶体。由于共价键的方向性和饱和性,共价键晶体不能用球密堆积模型来描述。

共价键是强键,它的结合力比离子键还强。因此完全由共价键结合的晶体,熔点高,强度也高。例如,金刚石是典型的共价键晶体,是天然材料中硬度最高的材料,熔点达 3000 多摄氏度。

构成共价键的原子的全部外层电子组成共价键,无自由电子存在,因此共价键晶体是绝缘体。与离子晶体不同的是,离子晶体在高温或熔融状态可通过离子的迁移而导电,而共价键晶体即使在熔融状态仍然是绝缘体。利用这一性质可以区别离子晶体和共价键晶体。

共价键晶体中位错的形成和运动都涉及到键的断裂和重新排列,除高温以外,位错的增殖和运动都非常困难。因此,共价键晶体的范性形变难于发生,从而不具有金属那样的延展性。

§ 2.4 金属键^[5,9]

2.4.1 基本特征

金属键也是一种强键。当金属原子相互靠近结合成晶体时,外层价电子脱离原子,失去价电子的离子占据晶体点阵的阵点,而价电子成为公有电子在离子间运动,形成电子云,金属中的电子云又叫做自由电子。金属键的结合力来源于公有化电子和离子间的静电吸引力。由于价电子是自由电子,使金属键没有方向性,可以用刚球密堆模型来描述金属的结构。实际上,金属晶体内能最低、稳定性最高的结构是密堆程度高、对称性高、配位数大的晶体结构。

由金属键结合而成的纯元素晶体约占元素总数的四分之三。除了锡(面心四方)、铋(三角)、铯(简立方)等少数几种金属外,其他纯金属的结构均为面心立方、体心立方或密堆六角结

构。

2.4.2 典型金属结构

面心立方(fcc)是一种密堆积结构,原子占据立方体顶点和各面心位置,密排面为 $\{111\}$ 面。每个原子有12个最近邻原子。按刚球堆积模型可以从几何关系计算出原子的直径 $D=\sqrt{2}/2 a$, a 是点阵参数,原子的体积占有率为74.05%。面心立方中的间隙位置可分成八面体间隙和四面体间隙两类,它们在晶胞中的位置如图2-10所示。八面体间隙的体积大于四面体间隙。八面体间隙可以容纳直径 $d=0.414D$ 的间隙原子,而四面体间隙只能容纳 $d=0.225D$ 的间隙原子。

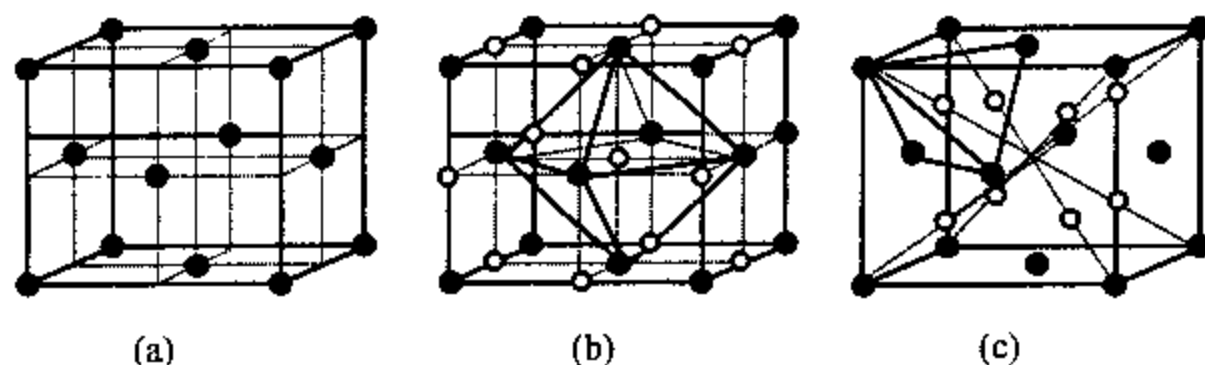


图 2-10 面心立方结构
(a)晶胞; (b)八面体间隙; (c)四面体间

另一种密堆结构是密堆六角结构(hcp),它与面心立方的主要差别在于堆积方式,晶胞如图2-11所示。为了表现晶体的对称性,习惯上画一个体积为三个单胞大小的六方柱,图中粗线部分为密堆六角结构的一个单胞。

面心立方可看作 $\{111\}$ 面在 $[111]$ 方向以 $ABCABC\cdots$ 方式堆积而成。 A 、 B 、 C 指原子所在位置,而密堆六角结构是密排面以 $ABABAB\cdots$ 方式堆积而成。密堆六角结构中的密排面是 $\{0001\}$ 面。如果密堆六角结构按理想方式作最密堆积,从原子排列的几何关系可以算出其轴比 $c/a=1.633$ 。密堆六角结构的配位数、八面体间隙和四面体间隙的大小、原子的体积占有率等都与面心立方相同。

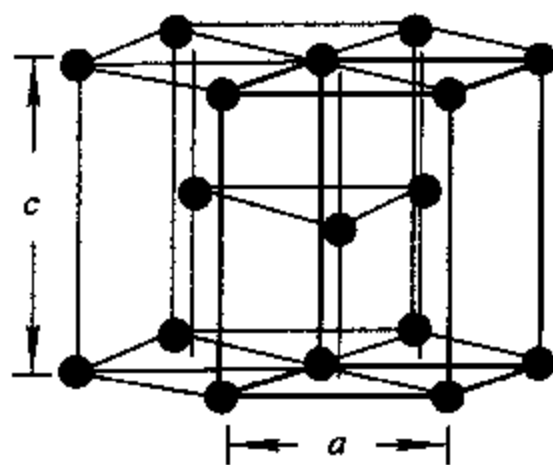


图 2-11 密堆六角结构

实际上,密堆六角金属的轴比大多不等于理想值1.633。轴比 $c/a>1.633$ 时,则层间结合较弱; $c/a<1.633$ 时,层间结合较强。锌、镉等的轴比大于1.633, $\{0001\}$ 面上原子之间有某种程度的共价结合,原子的电子云是畸变了的球形。

体心立方(bcc)的密堆程度比面心立方、密堆六角结构稍低。体心立方的配位数为8,比fcc和hcp低。最密排面为 $\{110\}$ 面,从密排面上原子的排列计算出原子直径 $D=0.866a$,原子的空间占有率为68.02%,也稍低于fcc和hcp。尽管如此,体心立方结构的稳定性仍然很高,一些单质金属,如碱金属的稳定性甚至比面心立方、密堆六角结构还高。体心立方的八面体间隙可以容纳间隙原子的直径为 $0.154D$;四面体间隙可以容纳的间隙原子直径为 $0.291D$,比八面体间隙大。尽管四面体间隙位置比八面体间隙大,但当直径大于 $0.291D$ 的原子加入到间隙位置

时,往往是占据八面体间隙位置而不是空隙较大的四面体间隙。如 α -Fe中的碳就是这样。其原因是直径较大的原子加入到四面体间隙时,将引起周围四个原子都发生位移,而加入到八面体间隙时,只引起平行于立方体棱的两个原子位移。

表 2-6 列出了三种典型金属晶体的最近邻、次近邻、间隙位置等几何学特征。

表 2-6 三种典型金属晶体的几何学特征

结 构	点阵参数		最近邻		次近邻		原子的空间 占有率	间隙原子半径	
	a	c	原子数	间距	原子数	间距		八面体	四面体
面心立方	a		12	$\sqrt{2}/2a$	6	a	74%	$0.414R$	$0.225R$
体心立方	a		8	$\sqrt{3}/2a$	6	a	68%	$0.154R$	$0.291R$
理想密堆六角	a	$\sqrt{8/3}a$	12	a	6	$\sqrt{2}a$	74%	$0.414R$	$0.225R$

注: R 是金属原子半径

2.4.3 泡林关系

价电子公有化模型解释了金属的导电性及其他一些特性,却难于解释一些复杂的金属结构(如 Mn)、合金相的多样性等问题,而且不能满意解释一些金属的结合能、原子间距等问题,反映了价电子公有化模型的不足。为了合理解释金属结合中的问题,将共价键的概念引入到金属中,认为金属中的价电子具有类似于共价键的性质。

当金属阳离子半径较小(如碱金属)、离子间空隙较大时,价电子的公有化程度高,电子云为整个晶体公有,因而从电子公有机制所计算出来的结合能、点阵参数与实验值符合得很好。与钠相比,Ag、Cu、Au 等金属的原子间距小得多。例如,Na、Cu 离子直径差不多, $D_{Na^+}=1.94\text{Å}$, $D_{Cu^+}=1.92\text{Å}$;但原子间距分别为 3.76Å 和 2.56Å ,相差较大。因此,在 Cu 等金属中,公有化电子的运动空间较小, Cu^+ 之间存在相互排斥作用。电子在离子间的运动,使近邻原子间存在共价键。与纯共价键不同的是,金属原子间的共价键力分布在所有近邻原子之间,同一种原子的半径随结构而改变,键数与原子半径满足泡林关系:

$$R_1 - R_n = 0.30 \cdot \lg n$$

式中, R_1 是单价键的原子半径,即两原子间距的一半; R_n 是键数为 n 时的原子半径。

下面以应用泡林关系求 α -Zr 的原子半径为例,了解金属的共价键性质。

实验测得 α -Zr 的点阵参数为 $a=3.61\text{Å}$,属体心立方。每个原子有 8 个最近邻原子、6 个次近邻、4 个价电子。原子间的键合力主要取决于近邻、次近邻原子间的相互作用,忽略次近邻及更远原子间的相互作用的情况下,4 个价电子中的 x 个用于与最近邻原子形成结合键,(4-x)个用于与次近邻原子形成结合键。最近邻原子间的键数 $n=x/8$,次近邻原子间的键数 $n=(4-x)/6$ 。

最近邻原子间距: $d_1=\sqrt{3}/2a$

由最近邻原子间距计算键数为 $x/8$ 时的原子半径: $R'=d_1/2=1.563\text{Å}$

次近邻原子间距: $d_2=a$

由次近邻原子间距计算键数为 $(4-x)/6$ 时的原子半径: $R''=d_2/2=1.805\text{Å}$,代入泡林关系,得:

$$R_1 - R' = 0.30 \lg(x/8)$$

$$R_1 - R'' = 0.30 \lg((4-x)/6)$$

解上面的联立方程组,得:

$$x=3.58$$

$$R_1=1.458 \text{ \AA}$$

即,平均有 3.58 个键用于最近邻,0.42 个键用于次近邻,单价键的原子半径为 1.458 Å。

hcp-Zr 中,次近邻原子相距较远,是 α -Zr 中次近邻原子间距的 2 倍,原子间相互作用可以忽略。Zr 的 4 个价电子平均地分配在 12 个最近邻原子上,每个原子的平均价数 $n=4/12=1/3$ 。

将上面求得的 R_1 值及 n 值代入泡林关系,得:

$$R(1/3)=1.601 \text{ \AA}$$

即 hcp-Zr 的原子半径为 1.601 Å,实验值为 1.597 Å,两者符合得很好。

虽然金属的共价键模型解决了金属的结合能、原子间距等问题,但对金属的高电导率等问题却难于解释,反映了该模型的局限性。

2.4.4 金属晶体的性能

从金属的自由电子模型可以了解到金属键无方向性和饱和性,可以用刚球密堆模型来描述金属晶体的结构。绝大多数金属的结构是配位数高的面心立方、密堆六角和体心立方结构,晶体的对称性也高。

大约三分之一的金属元素在温度升高过程中发生相变,一般出现高温、低温两种相,少数存在三种相,Mn 存在四种相。存在同质异构现象的金属元素中,除 Co 的高温相是面心立方外,其他元素的高温相全部是体心立方,表明高温下体心立方结构比面心立方、密堆六角结构更稳定。

甄纳(Zener)从晶格振动与比热的关系,很好地解释了高温下体心立方结构更稳定的原因^[10]。晶体的自由能与晶体的比热密切相关,高温下比热高的相的自由能低,而比热 C_p 较低的相在较低的温度下自由能低。临界温度下,晶体发生相变,从自由能高的相转变成自由能低的相。晶体的比热主要来自晶格振动的贡献,高比热一般对应于低的振动频率。bcc 结构在 {110} 面 <110> 方向的切变阻力小,弹性常数低,晶体的振动频率低,因而比热 C_p 高,成为高温下的稳定相。

金属键晶体中的价电子成为自由电子,很容易在金属离子构成的框架中运动,因此,金属的导电性能、导热性能好,是电、热的良导体。

纯金属晶体的晶胞结构较离子键、共价键及分子键晶体简单。每个阵点只有一个金属原子,而且是密堆结构,因此,金属中不仅容易产生位错,而且位错的伯格斯矢量较共价键、离子键晶体小,位错容易在晶体中滑移,使金属具有良好范性变形能力。

金属键是一种强键,晶体的结合能相当高。一般说来,金属有较高的稳定性,熔点较高。从金属的结合能来看,碱金属的结合能最低,为 80~170kJ/mol;贵金属次之,为 290~340kJ/mol;过渡金属最高,为 420~840kJ/mol。因此,过渡金属的强度最高,贵金属次之,碱金属的强度最低。

§ 2.5 分子键^[2,6]

2.5.1 范德瓦尔斯力

如果原子以强键结合成分子,这种分子成为晶体的结构基元,结构基元靠分子之间的作用力而结合成晶体。这种分子之间的作用力叫做范德瓦尔斯(Van der Waals)力,由范德瓦尔斯力结合而成的晶体叫做分子晶体。范德瓦尔斯力来源于三种作用力:

(1) 静电力

如果分子具有永久偶极矩,偶极矩之间就存在相互作用力。分子永久偶极矩间的相互作用力为库仑静电作用,使分子定向排列,从而降低体系的能量。两分子间库仑静电作用的能量为:

$$E_{\text{静电}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTR^2} \quad (2-16)$$

式中, μ_1 、 μ_2 分别为两个分子的偶极矩, R 为两分子间的距离。

(2) 诱导力

非极性分子受到极性分子的永久偶极矩电场的作用,产生“诱导偶极矩”。永久偶极矩与诱导偶极矩相互作用,使系统能量降低,诱导作用的平均能量:

$$E_{\text{诱导}} = -\frac{\alpha_2 \mu_1^2}{R^6} \quad (2-17)$$

式中, μ_1 为极性分子的永久偶极矩, α_2 为非极性分子受极化时的极化率,与分子内的电子数、电子云变形的难易程度等因素有关。

两性分子除了静电力外,也产生相互诱导力,其能量为:

$$E_{\text{相互诱导}} = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{R^6} \quad (2-18)$$

(3) 色散力

分子内电子的运动会出现瞬时正、负电荷重心不相重合的状态,从而产生瞬间偶极矩。瞬间偶极矩间相互作用所对应的能量为:

$$E_{\text{色散}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (2-19)$$

式中, I_1 、 I_2 是两分子的电离能, α_1 、 α_2 为两者的极化率。上式与光的色散作用表达式相似,因此,把瞬间偶极矩相互作用产生的力叫做色散力。

静电力、诱导力只在极性分子参与时才可能出现,而色散力却普遍存在于任何相互作用的分子之间,大多数分子晶体中色散力是主要的,很多实验结果证明了色散力的存在。如:不少非极性分子在常温、常压下就聚集成液体(如 Br_2 , 苯等)或固体(I_2 , 萘等);有的在低温下就可液化(如 Cl_2 、 N_2 、 O_2 及惰性气体等)。这些分子之间的作用力就是色散力。另一方面,实测极性分子的相互作用能比从诱导、静电相互作用计算出来的能量要高很多,说明第三种作用的存在。这种作用就是色散力。

2.5.2 原子的范德瓦尔斯半径

两个分子相距较远时,在范德瓦尔斯力作用下相互吸引;当两者相互靠近到一定程度后,

两者的电子云又开始相互排斥,从而存在一平衡距离。我们把这个距离当作两相邻分子相互“接触”所表现出来的原子半径。例如 Cl_2 分子及其他含 Cl 的分子组成的晶体中,两个 Cl 原子之间的距离约为 3.6 \AA ,从此得到的 Cl 原子的范德瓦尔斯半径为 1.8 \AA 。而 Cl 的共价半径为 0.99 \AA ,离子半径为 1.81 \AA 。从对比可见,Cl 原子的范德瓦尔斯半径与离子半径差不多。

到目前为止,我们已介绍了四种不同的原子半径:离子半径、共价半径、金属半径和范德瓦尔斯半径。同一原子在不同结合键型中表现出来的半径上的差异,体现了原子间不同的相互作用。利用不同键型原子半径上的差异,可以帮助我们了解晶体的键合类型。例如,前面我们提到的 $\alpha\text{-ZnS}$ 型结构是一种典型的离子键晶体结构,但对于 $\alpha\text{-ZnS}$ 晶体本身,它却是极性共价键。Zn、S 的共价半径分别为 1.25 \AA 和 1.02 \AA ,它们之和为 2.27 \AA ;Zn、S 的离子半径分别为 0.74 \AA 和 1.84 \AA ,之和为 2.58 \AA 。从 $\alpha\text{-ZnS}$ 的点阵参数计算得到 Zn、S 的间距为 2.35 \AA ,与共价半径之和相近,说明 Zn、S 的结合主要属共价键型。如前面介绍过, $\alpha\text{-ZnS}$ 中含有 22% 离子键成分,使 Zn、S 的原子间距偏离 Zn、S 共价半径之和。

2.5.3 分子键晶体的性质

惰性气体元素单质晶体、许多非金属单质晶体、非极性氧化物和绝大多数有机化合物晶体都由范德瓦尔斯力结合而成。由于范德瓦尔斯键为弱键,分子间的结合能一般在几 kJ/mol 到 100 kJ/mol 范围内,而强化学键的结合能为 $100 \sim 1000 \text{ kJ/mol}$ 。分子间的作用力的作用范围约为 $3 \sim 5 \text{ \AA}$,由于分子间的势能随距离的 $1/R^6$ 减小,使范德瓦尔斯半径的可变动范围比强键大。

范德瓦尔斯键为弱键,因此,分子晶体的熔点低、硬度小。由于范德瓦尔斯力无方向性和饱和性,分子晶体的组成基元成密堆积的趋势。例如由 CO_2 分子组成的干冰,由范德瓦尔斯力结合, CO_2 分子按面心立方排列而成。由于惰性气体原子的外层电子成球型对称,组成固体时为密堆结构,全部为 fcc 结构。

尽管分子键比其他化学键弱,但它对材料的物理性能有较大的影响,对同属分子键的晶体,分子键强的固体的熔点高,熔化热也大。对于同族元素的单质材料随分子量的增大,极化率增大,色散力强,因此性质随分子量变化。如卤素分子构成的固体,其沸点、熔点、熔化热等按 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的顺序增高。

固体吸附剂与被吸附物质间的作用力主要是范德瓦尔斯力。如分子筛、硅胶、氧化铝等有强的极性基团(Si-O, Al-O 及 OH 等)对极性分子 H_2O 的吸附力强,对非极性分子(如烃等)的吸附力弱,可用作干燥剂。

§ 2.6 氢键^[3,7]

氢原子仅有一个电子,如果氢原子与一电负性大的 X 原子形成共价键,氢原子核的正电荷就被屏蔽得不完全,具有正电荷效应。它与附近电负性较小的 Y 原子通过库仑作用而相互吸引,产生一个非对称键: $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ 键,这种键叫做氢键。氢键中即使 Y 不带负电荷,通过极化效应,H、Y 之间也相互吸引。

氢键也是一种弱键,其键合能略大于弱的分子键,约为 $20 \sim 40 \text{ kJ/mol}$ 。氢键有一定方向性,Y 原子近似位于 X-H 共价键的延长线上,和键的偏离不超过 20° 。氢键的键长小于 H、Y 两

个原子的范德瓦尔斯半径之和,比 H、Y 原子间的范德瓦尔斯键更强。氢键是大多数有机分子内部及有机分子之间键合的主要因素,决定了蛋白质、核酸等结构和性能的许多主要特点。

氢键的方向性对晶体结构有明显影响,使分子连接成链状、层状或骨架型结构。单个水分子是共价键,结合很强,水分子的键角为 105° 。当其转变成冰时,水分子内部产生电偶极矩,氧原子带负电、氢原子带正电,水分子中的氧排列成六角点阵。冰属六角晶系,其结构示意图见图 2-12,原子的排列相当于纤锌矿中的 Zn、S 原子全部被氧原子代替,氢原子位于两近邻氧原子的连线上

(距一端 $1/3$)。所有的氢原子都参与了氢键的形成,每个氧原子周围有 4 个氢,两个氢距氧较近,以共价键结合,两个距氧较远,以氢键结合,氧的配位数是 4,为了形成较稳定的四面体型结构,水分子中的原键角稍有扩张,使各键之间都成四面体角 $109^\circ 28'$,水分子及冰中化学键的分布如图 2-13 所示。冰的熔点为 0°C ,说明冰中水分子之间的结合很弱。由于冰中键角的扩张、氢键引起的方向性排列,使冰的结构较疏松,密度比水小。

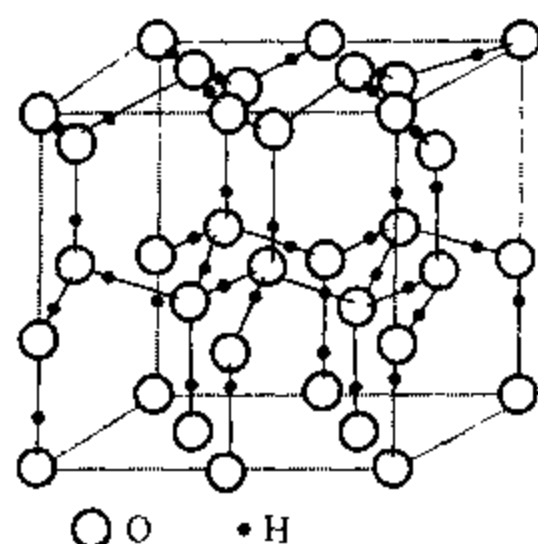


图 2-12 冰的结构

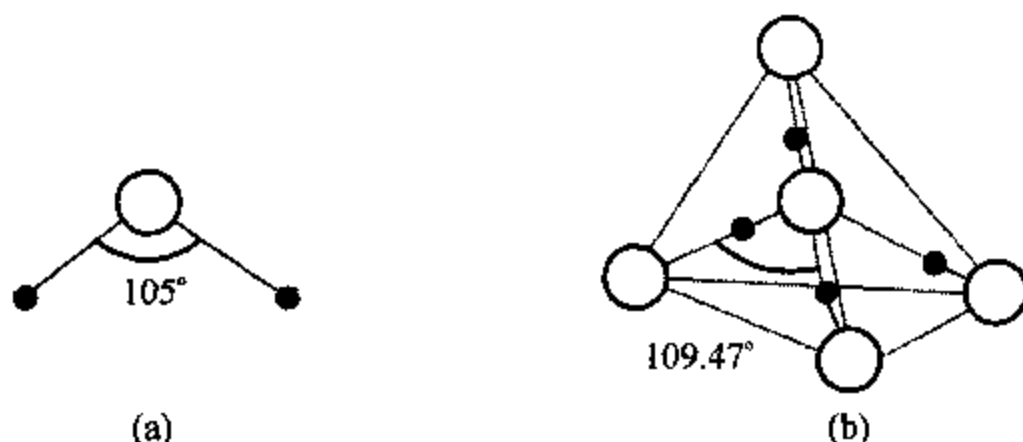


图 2-13 水分子(a)及冰中氧的配位四面体(b)

§ 2.7 混合键

除了典型晶体之外,相当多的晶体中存在两种或两种以上的键型,使化学键类型多样化。键型上的变化,直接影响到晶体的性能,使晶体结构、性能多样化。前面已提到,由两种元素组成的共价键晶体大多是以共价键为主的混合键晶体。下面以层状晶体为例,说明混合键晶体的结构特点。

石墨与金刚石均由碳原子组成,为同质异构体。石墨属六角晶系,其结构如图 2-14 所示。石墨原子的 4 个电子杂化,形成三个非常强的 SP^2 键和一个弱的 π 键。 SP^2 键比 SP^3 键稍强。三个 SP^2 键位于基面内, π 键垂直于基面, π 键类似于范德瓦尔斯键,基面内的键与垂直于基面的键的巨大差别使石墨形成层状结构,具有典型的各向异性。碳原子层内,每个碳原子的配位数为 3,组成蜂窝式排列,为共价键;同时每个碳原子中还有一个垂直于碳原子层的 p 轨道,使每个碳原子中还有一个电子作为离域电子,在碳原子层内自由运动,从而碳原子层中的化学键具有金属键性质。碳原子层间距为 3.40 \AA ,比同一层中碳原子间的键长 1.42 \AA 大得多。层

间靠范德瓦尔斯力相互连接。因此,石墨容易解理,常用作润滑剂。石墨中的离域电子的运动状态与金属中的自由电子在本质上是不同的,使石墨的导电性与金属不同,石墨的导电性随温度的升高而增大。

正是由于石墨的碳原子层内具有很强的键合力,在一些特定条件下制备出来的碳的同质异构体,如碳纳米管、布基葱等具有石墨结构上的某些特点。碳纳米管、布基葱等结构将在第六章中介绍。

石墨层之间的结合较弱,其他原子可以加入到石墨层间位置,形成新的结构。例如,将石墨置于熔融的钾中,钾原子很容易地进入石墨层间位置,形成钾石墨;如果隔一层放一次K,便形成 $C_{24}K$ 。 $C_{24}K$ 在液氮温度下,可以吸收分子态氢,形成氢化物 $C_{24}KH_4$;如果真空脱气,可脱去吸收的氢。钾石墨对分子直径大于 K^+ (1.33Å)的氮气和甲烷则几乎不能吸收。如果以离子半径较大的 Cs^+ 代替 K^+ ,则形成的 $C_{24}Cs$ 容易吸收 N_2 。这样,通过改变掺入离子的种类,可以有选择地吸收分子。

除了单质材料可以以混合键的方式形成晶体外,化合物如 CdI_2 等也可以以混合键的方式形成晶体。 CdI_2 属六角晶系,其结构如图2-15所示。 Cd 、 I 分别以不等径球作密集排列, Cd 球层插在 I 球间,组成一大的 $Cd-I$ 层,层内 Cd 、 I 之间为强极性共价键,既有共价键的成分,又有离子键的成分。从 $Cd-I$ 的键长也能说明这一点,实测 $Cd-I$ 键长为 2.98Å , Cd 、 I 的共价键半径之和为 2.74Å ,离子键半径之和为 3.23Å 。 $Cd-I$ 的键长正好在共价键半径之和与离子键半径之和之间,从此可以推测 CdI_2 的共价性与离子性几乎相等。两个大的 $Cd-I$ 层之间的距离较大,为分子键,容易沿层间解理。因此, CdI_2 晶体由共价键、离子键和分子键结合而成。

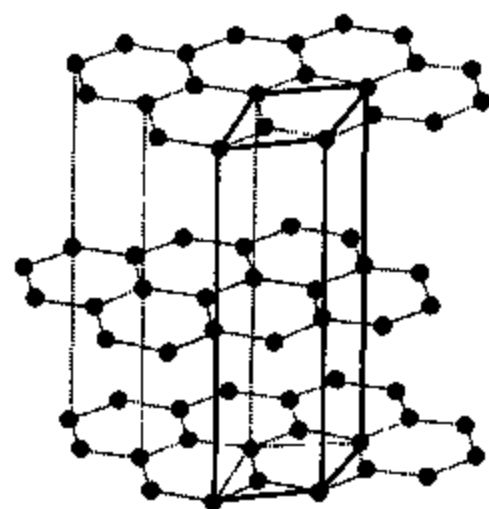


图 2-14 石墨的结构

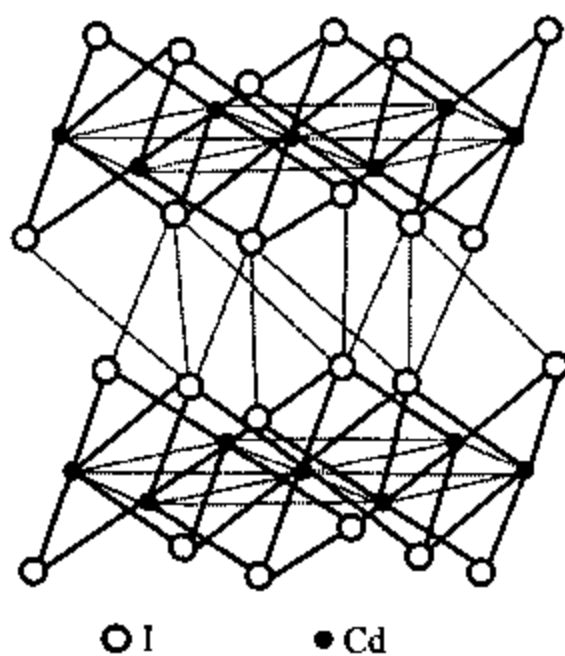


图 2-15 CdI_2 晶体结构示意图

参考文献

- [1] 周公度,结构和物性化学原理和应用,北京:高等教育出版社,(1993).
- [2] K.M. 罗尔斯,T.H. 考特尼,J. 伍尔夫著,范玉殿,夏宗宁,王英华译,材料科学与材料工程导论,北京:科学出版社,(1982).
- [3] T. Matsubara (edi), The Structure and Properties of Mater, Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [4] F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Reading, MA, (1963).
- [5] 肖纪美,材料的应用与发展,北京:宇航出版社,(1992).
- [6] 张克从,近代晶体化学基础上册,北京:科学出版社,(1987).
- [7] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indendom, Modern Crystallography II,

Springer-Verlag, Berlin, (1982). Б. К. 伐因斯坦著, 吴自勤译, 近代晶体学第二卷, 合肥: 中国科学技术大学出版社, (1992).

[8] R. Brill, Solid State Physics, 20, (1967), 1.

[9] R. W. 卡恩主编, 北京钢铁学院金属物理教研室译, 物理金属学上册, 北京: 科学出版社, (1984).

[10] C. Zener, Phys. Rev., 71, (1947), 846.

第三章 材料的输运性质

按电导率的大小可以把材料分作绝缘体($10^{-8} \sim 10^{-20} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)、半导体($10^5 \sim 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)和导体($10^6 \sim 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)三大类。导体、半导体与绝缘体不仅电导率不同,导电机制也不一样。由金属键结合的材料属导体,其电导率随温度的升高而减小;以共价键、离子键结合而成的材料为绝缘体;由离子键、共价键组成的混合键结合而成的材料,通常是绝缘体或半导体,其电导率随温度的升高而增大。一些离子晶体具有很高的离子导电率,和液体电介质相当,是一种特殊的导体,被称作快离子导体。

§ 3.1 能带理论

前而我们用了自由电子模型来解释金属的性质和导电性。认为金属原子的结合是金属阳离子与电子间的静电相互作用的结果,金属中阳离子与电子的相互作用在形成晶体时至关重要;用自由电子来解释金属的导电性时,却又忽略阳离子与电子的相互作用,表明自由电子模型缺乏一致性和严谨性。另一方面,这种模型解释不了金属材料导电性能上的差异,也不能说明绝缘体、半导体和导体本质上的区别。因此,自由电子模型是一种过于简化了的模型,需要用新的理论来解释有关现象。

晶体中的电子在晶体点阵中的阳离子和其他电子所产生的势场中运动,必需考虑所有阳离子和电子的作用,可以通过求解晶体中的薛定谔方程来计算电子的波函数和能级。显然,这是一个非常复杂的问题,不可能得到精确的解。如果采用适当的近似,简化电子与其他电子的相互作用,可以使问题得到简化,从而得到合理的解,单电子近似法就是在这样的基础上发展起来的。晶体具有平移对称性,晶体中的势能必然具有晶体结构的周期性。单电子近似法中假设原子核处在平衡位置上,每个电子在原子核的势场和其他电子的平均势场中运动,从而得到电子的能量状态。用单电子近似法和其他一些方法所得到的电子能量状态的结果相同,即晶体中电子的能态不是分立的能级,而是连续的能带,在此基础上发展起来了能带理论。

3.1.1 原子、分子及晶体的能谱

单个原子和原子聚集体的能谱有很大的差别。下面以 Li 原子、Li 分子及 Li 晶体为例,说明其能谱的变化规律。

单个 Li 原子中的电子受原子核的束缚,在单一势阱中运动。从薛定谔方程求解势阱中的电子的能量状态,得到一系列分立的能级 $1s, 2s, 2p$ 等,如图 3-1 所示。Li 原子有 3 个电子,2 个占据 $1s$ 壳层,1 个占据 $2s$ 支壳层。当两个 Li 原子相距很远时,两个原子之间的相互作用可以忽略,此时的能级 $1s, 2s, \dots$ 都是二重简并的。一旦两个 Li 原子相互接近,形成 Li_2 分子后,相邻势能曲线的形状发生改变,势垒高度变小,势阱成了双阱,原子间的相互作用使原来二重简并

消除,原子的每个能级分裂成相应的两个支能级, Li_2 分子的能谱便由一组分离的双线组成。每一个支能级可容纳2个自旋不同的电子,因此, Li_2 分子的6个电子中的4个占据1s双重能级,另2个电子占据2s双重能级。

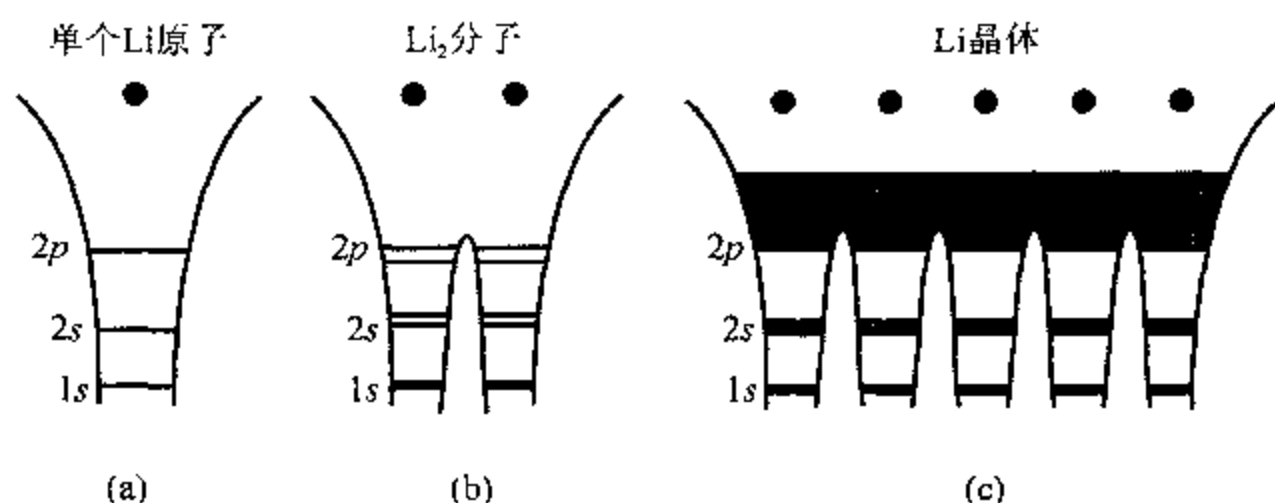


图 3-1 势阱、能级随原子数目的变化

能级的分裂与原子核的相互作用密切相关,原子核之间距离越小,相互作用越强,能级的分裂也就越大。另一方面,能级分裂的大小与原子轨道有关,高能级电子受自身原子核的束缚比低能级电子弱,而受其他原子的影响相对增大。一般说来,能级越高,分裂越大。这样,2p能级的分裂比2s大,而2s又比1s的分裂大。

如果我们将晶体看作由 N 个原子组成的大分子,晶体的每个能级便分裂成距离很小的 N 个支能级。当 N 很大时,各支能级靠得非常近,以至不能明确地区分出每个支能级来,从而形成了能带,原来的1s,2s,2p,...能级分别扩展成了1s,2s,2p,...能带。图3-1说明了从单原子的能级扩展成能带的示意图。

晶体能带宽度的典型值为5eV,每克分子晶体有 6.023×10^{23} 个分子。这样,每个支能级的间隔大约为 1×10^{-23} eV,是一个非常小的值。对于这样小的能量差别,在解决晶体结构问题上不可能、也没有必要区分出能带中的每个支能级来,可以把晶体能带看成连续的。能带之间的区域不能被电子占据,称作禁带。

不同材料的组成原子和结构不同,有着不同的能带宽度;即使是同一晶体,各能带的宽度也不相同,高能带的宽度较大,电子迁移率也较大。同一能带的宽度随相邻原子间距的改变而发生很大的改变。图3-2是Li晶体能带宽度随原子间距的变化。当间距大于 $\sim 10a_0$ 时(a_0 是玻尔半径, $a_0 =$

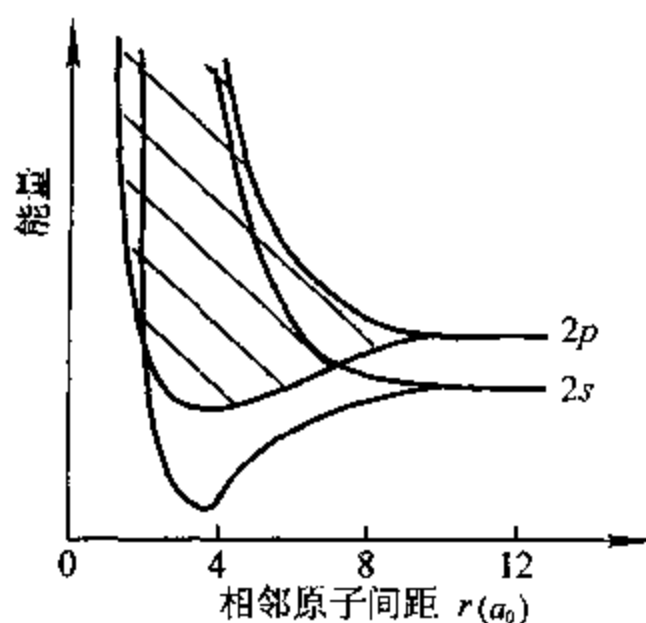


图 3-2 Li 晶体的 2s 和 2p
能级扩展为能带

0.53 Å),成为分离的能级; $\sim 6a_0 < a < \sim 10a_0$ 时,扩展成分离的能带;当 $a < \sim 6a_0$ 时,2s和2p能带开始交叠,进一步缩小原子间距,能隙则完全消失。通常状态下Li晶体的原子间距为 $5.7a_0$,能带发生部分交叠。

3.1.2 导体、半导体和绝缘体

晶体的能带结构随材料而异,有些能带的能量范围发生交叉,部分交叠,交叠程度随材料而异;有的不重叠,形成能隙。我们以每个能带可容纳的最大电子数与实际容纳的电子数的异同,将能带划分作满带、空带和导带。填满电子的能带叫做满带,未填充电子的能带叫做空带,部分填充的能带叫做导带。上面提到,可以用电导率来区分导体、半导体和绝缘体,而三者的本质差别是晶体能带中电子的填充情况和禁带的宽度。当能带中各能级都被电子填充、形成满带时,带中电子的能量和速度分布都是固定的,即使在外场作用下,电子在带中各能级的分布也不改变,也就不会产生净的电子流,因此,对导电没有贡献。导带的情况就不同了,带中有未被电子占据的能级,电子可以在不同能级间改变其分布状态,在外场作用下可以得到净电子流,从而具有导电性。正因为如此,通常把部分填充带又叫做导带。空带中没有电子,对导电没有贡献。如果空带与相邻的满带部分重叠,满带中的电子可以流入空带,使原来的空带成了导带,而原来的满带形成空穴,也就成了导带,具有这样能带结构的材料也是导体。因此,导体有两种能带结构:一种有部分填充带;另一种的空带与相邻的满带部分重叠,如Mg的3s带为满带,3p带为空带,3s和3p带部分重叠,使Mg成为导体。

绝缘体中只有满带和空带,能量最高的满带与能量最低的空带之间的禁带很宽,禁带宽度 $E_g \geq 5\text{eV}$ 。一般激发下,满带中的电子不能跃迁入空带,但在高能激发下,如紫外光照射使满带中的电子跃迁到空带,使满带和空带都变成了导带,产生光致导电。

半导体的能带结构类似于绝缘体,只不过禁带宽度较窄,一般 $E_g \leq 3\text{eV}$,在一般激发情况下,满带中的电子可跃迁入空带,原空带中的电子与原满带中的空穴都参与导电。表3-1列出了一些半导体在室温下的禁带宽度。电子从满带跃迁入空带,要克服禁带的能隙,电子的跃迁虽不像导体那样容易,但比绝缘体容易得多,因此,半导体的电阻率在导体与绝缘体之间。导体、绝缘体、半导体能带结构上的差异如图3-3所示。

表 3-1 室温下半导体的禁带宽度 E_g

晶体	$E_g(\text{eV})$	晶体	$E_g(\text{eV})$	晶体	$E_g(\text{eV})$	晶体	$E_g(\text{eV})$
金刚石	5.45	InAs	0.33	Ca ₂ Si	0.9	CdS	2.42
Si	1.10	InP	1.25	ZnSb	0.56	AgI	2.8
Ge	0.70	GaAs	1.4	GaSb	0.78	Cu ₂ O	2.1
α -Sn	0.08	AlSb	1.65	PbS	0.36	Mg ₂ Si	0.7
InSb	0.18	GaP	2.25	PbSe	0.27	Mg ₂ Ge	0.7

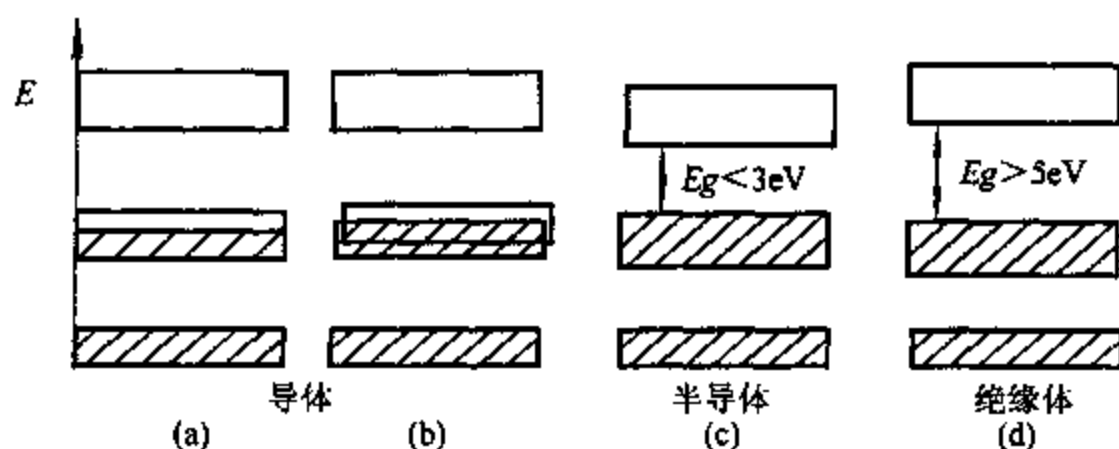


图 3-3 能带结构

(a)、(b)导体; (c)半导体; (d)绝缘体

§ 3.2 半导体

3.2.1 半导体材料

半导体中能量最高的满带又叫做价带,能量最低的空带又叫做导带。按材料的成分,半导体材料可以分成单元素半导体和化合物半导体两大类。

单元素半导体为元素周期表中 IVA 族的一些元素,如 Si、Ge、 α -Sn(灰锡)等。Si、Ge 的禁带宽度分别为 1.10 eV 和 0.70 eV, α -Sn 的禁带宽度要比 Si、Ge 窄得多,仅为 0.08 eV。 α -Sn 相变温度为 13.2℃,在相变温度以上将转变成 β -Sn,成为导电性能良好的金属。虽然 Si、Ge 的禁带宽度相差不大,但由于硅、锗在空气中不可避免地发生表面氧化,氧化锗在稳定性和绝缘性方面都比氧化硅差,使 Ge 的实用性远不如 Si 高。

Si、Ge、 α -Sn 的结构都是金刚石型结构,每个原子的近邻有 4 个原子,构成正四面体。图 2-7(a)给出了金刚石型结构的单胞结构,而图 3-4(a)是硅中正四面体的示意图。每个 Si 原子与近邻 4 个 Si 原子构成共价键。键两端的每一个原子分别贡献一个电子,成为两个原子的共有电子。金刚石的结构虽与 Si、Ge 相同,但其禁带宽度较大,为 5.45 eV。在金刚石、Si、Ge 和 α -Sn 系列中,随原子序数的增加,熔点降低、压缩系数增大,说明从金刚石 \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow α -Sn,共价键成分逐渐减弱,禁带宽度下降,同时金属键的成分增加,Si、Ge 和 α -Sn 是带有不同程度金属键成分的共价键晶体。

半导体化合物由与 IVA 族成对称位置的两族元素组成,如 IIIA \sim VA 族的 GaAs、InSb、GaP、InAs、GaSb; IIB \sim VIA 族的 CdS、ZnS 等。这些化合物为闪锌矿型结构,单胞结构参见图 2-9(b)。例如, GaAs 组成 fcc 点阵的基元由一个 Ga 原子和一个 As 原子组成,每个原子被 4 个异种原子包围,见图 3-4(b),其键合特征仍以共价键为主, Ga 提供 3 个电子、As 提供 5 个电子, 8 个电子组成 4 个共价键。与纯元素半导体不同的是,电子沿键的分布不对称,偏向电负性较高的 As 原子,每个 As 原子获得 $-0.46e$ 的净电荷,每个 Ga 原子带 $0.46e$ 的正电荷,从而构成了极性键,使 GaAs 既有共价键的成分,又有离子键的成分。其他 IIIA \sim VA 族半导体化合物的结构特征与 GaAs 类似,只不过每个原子的有效电荷数有所不同。

由 IIB \sim VIA 族元素组成的半导体化合物,大部分也是闪锌矿型结构,其键合特征仍以共价键为主,但其电荷转移量比 IIIA \sim VA 族化合物大,典型值为 $0.48e$ 。因此, IIB \sim VIA 族半导体化合物的离子键成分较大,材料的极性特征也较强。

从上面的讨论可以看到,大多数半导体材料成四面体配位。可以把这种结构看成阴离子按密堆积方式排列,阳离子占据四面体间隙位置。如果阳离子占据八面体间隙位置,晶体的键合

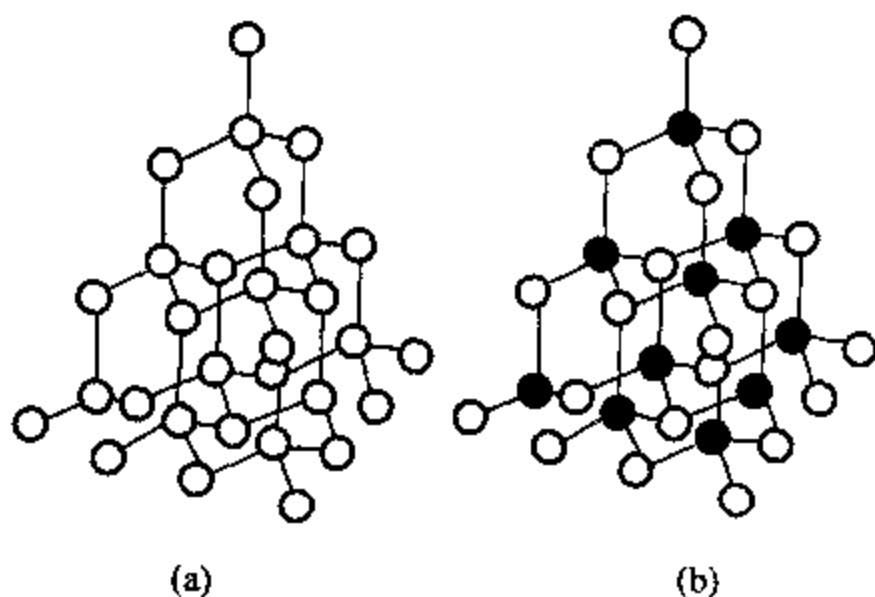


图 3-4 典型半导体的结构(a)Si; (b)GaAs

特征就不再以共价键为主,而是金属键或离子键,这样结构的材料便不再是半导体了。

除了金刚石型结构和闪锌矿型结构的半导体外,还有纤锌矿型结构的半导体,如 BN、AlN、GaN、InN、ZnO、ZnS、CdS、HgS、CdSe 和少量的氯化钠型结构的半导体,如 CdO、PbS、PbSe、PbTe 等。其中,BN、ZnO、ZnS、CdS、HgS、CdSe 等半导体也可以是闪锌矿型结构。

3.2.2 半导体掺杂

纯元素半导体的电学性能由元素本身的电子结构所决定,叫做本征半导体。半导体的电学性能是结构敏感的性能,材料中极微量杂质就会引起电学性能的改变。因此,在纯元素半导体中掺入微量杂质元素,取代晶格中的部分原子,就可改变晶体的能带结构,从而在本征半导体的禁带中出现与杂质元素有关的能级,形成杂质半导体。按掺杂元素的价电子数,杂质半导体可分成 N 型和 P 型两类:

(1) N 型(电子型、施主型)半导体

Si、Ge 等半导体中,每个原子有 4 个价电子,每个原子与另外 4 个原子一起形成 4 对共价键。如果以五价杂质原子(如砷等)取代少量硅原子,砷多出一个电子,未参与到价键结构中,这个电子容易受到激发,在晶体中较自由地运动,相当于将电子给予了空带。VA、VIA 族原子在半导体中分别释放出一个或二个电子,因此叫做施主原子。这类半导体叫做电子型半导体,又叫做 N 型半导体

(2) P 型(空穴型、受主型)半导体

Si 中加入三价原子(如硼等),硼从满带中获取一个电子,在满带中留下一个空穴,使材料主要依靠满带中的空穴导电。因三价原子从基体获得电子,叫做受主原子。这类半导体叫做空穴型半导体,又叫做 P 型半导体。

N 型和 P 型半导体的能带结构如图 3-5 所示。

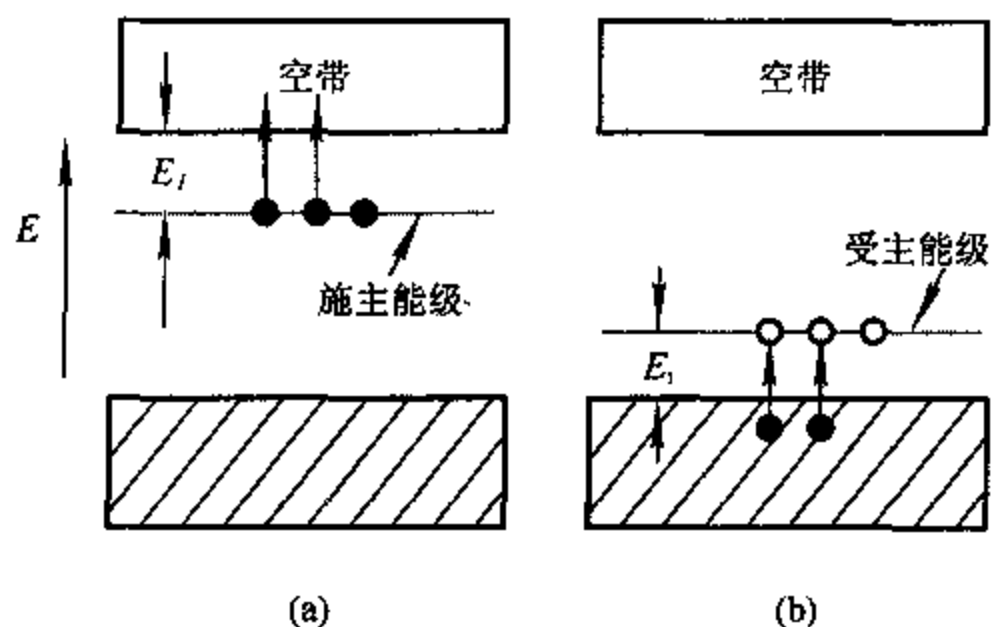


图 3-5 N 型(a)和 P 型(b)半导体的能带

施主能级与空带底部能级之差或受主能级与满带顶能级之差 E_i 与掺杂元素和半导体的种类有关,见表 3-2。VA、VIA 族元素是施主原子,而 IIIA、IIB 族及过渡族元素倾向于成为受主原子。受原子的电子结构的影响,施主或受主原子可以有一个以上的能级。Te 有 6 个价电子,可以给予空带两个电子,因此,Te 产生两个施主态;而镓、锌、铜分别从满带得到 1,2,3 个电子,因而镓、锌、铜分别产生 1,2,3 个受主态。

表 3-2 掺杂元素的能级差 E_I (eV)

	施主			受主			
	P	As	Sb	B	Al	Ga	In
Si	0.045	0.049/ 0.056	0.39	0.045	0.057/ 0.067	0.065/ 0.071	0.16
Ge	0.012	0.127	0.0096	0.0104	0.0102	0.0108	0.0112

3.2.3 非晶半导体

非晶半导体与其他非晶材料一样,是短程有序、长程无序结构。我们以非晶硅为例,说明非晶半导体的结构。共价键晶体有确定的键长和键角,图 3-6 中 A 原子近邻有 4 个 Si 原子, B 原子除了和 A 原子形成一个共价键外,还与另外 3 个原子形成共价键,以虚线来表示。在不改变相邻两键间的键角情况下,可以绕 AB 轴旋转,以改变虚线联结的 3 个原子相对于 A 原子的位置。同样,可以沿 BC 轴旋转,使与 C 连结的原子位置发生改变……以这样的方式连续绕各键旋转,改变原子的相对位置,从而改变原有的周期性排列方式,形成非晶硅。为了保持整个材料的连续性和短程有序性,原子相对旋转必然产生两种情形:一种是键长和键角相对于晶态有适当偏离;另一种是非晶态材料中少量共价键被破坏,成为悬键。蒸发法制备的非晶硅、锗中,100~1000 个原子就有一个悬键。非晶硅中的悬键数一般约为 $10^{19}/\text{cm}^3$,用氢来饱和悬键,非晶硅中的悬键可减少至 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下。但光照会产生斯塔伯-郎斯克(Staebler-Wronski)效应^[1],悬键数目增加到约 $10^{17}/\text{cm}^3$ 。近来发现,光照使非晶硅结构变得不稳定,产生体积膨胀,斯塔伯-郎斯克效应被认为是这种结构不稳定的后续效应^[2]。

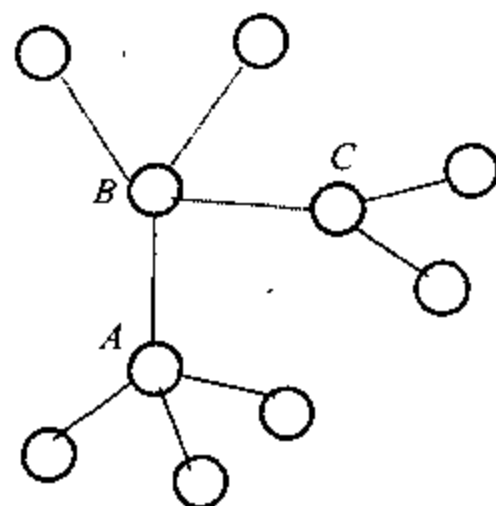


图 3-6 形成非晶硅的示意图

非晶半导体不存在结构上的周期性,其势函数 $V(r)$ 也就不再是周期函数,不能用标志平移对称性的量子数 k 来表示非晶半导体的能带结构,但可以用态密度 $g(E)$ 来表示非晶材料的能带结构。 $g(E)dE$ 表示能量在 E 与 $E+dE$ 间单位体积中电子的状态数。图 3-7 是晶态和非晶态半导体态密度曲线的对比。晶态曲线中出现一些尖角,而且在价带顶 E_v 和导带底 E_c 处突变为零,存在能隙。对于理想的晶态半导体,在能隙中态密度为零,与晶态中的禁带相对应。与晶态不同的是,非晶半导体态密度曲线上变得平滑多了,而且不存在尖锐的带边,产生一个尾部,无序度越大,带尾区域越宽。晶体中导带、价带处于扩展态,其波函数涉及整个晶体;而非晶半导体带尾区的电子被束缚在空间某一区域,局域态的电子从一个局域态跳跃到另一个局域态时,需要与晶格振动交换能量,这种形式的电导就是电子跳跃传导。

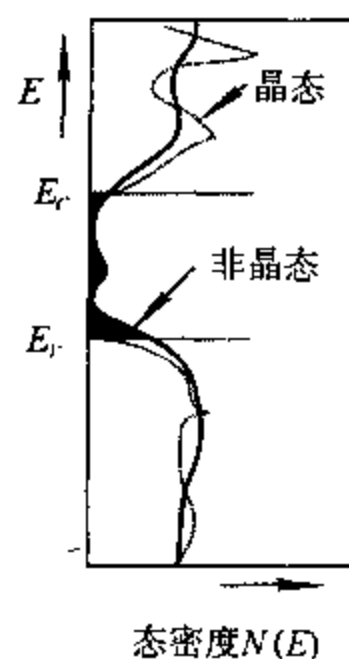


图 3-7 晶态和非晶态半导体态密度曲线的对比

非晶半导体与晶态半导体性能上的一个重要差别是对杂质的敏感性。非晶半导体呈非周

期性结构,各原子的化学键组成无规网络。这样的网络中加入比半导体原子多一个或少一个电子的杂质原子后,不会引起无规网络发生本质性变化,额外的电子或空穴局限在杂质原子附近。这样,杂质原子对非晶半导体的电导率不产生明显的影响。

半导体材料除了应用在电子器件上外,在能源方面的应用也受到广泛的重视。原则上,各种半导体单晶、多晶及非晶材料都可用来制备太阳能电池。但非晶硅可以用气相沉积的方法制备成薄膜,厚度约 $1\mu\text{m}$,制备方法简单,成本低,可以制备成各种形状,使非晶硅成为制备太阳能电池的一个典型材料。太阳能电池薄膜在太阳光照射下,如果光的能量大于能带间隙时,光的能量被吸收,在膜内激发出电子和空穴。由于PN结或金属-半导体间势垒所产生的非均匀势场,电子和空穴在非均匀势场作用下向相反方向运动,聚集在电极上,产生电动势。目前太阳能电池的效率已达到 12.0%,但仍远小于理论值 32%。

非晶半导体应用的另一个例子就是复印机用的硒鼓(Se 或 As_2Se_3)。半导体硒是非常出色的光电导体,带隙宽度约 2 eV。无光照时,它能保留电荷,一旦受到可见光(光子能量 2~3 eV)照射,电荷便立即消失。1965 年德饶耳(Dessauer)等人提出将非晶硒的光导特性用于复印技术^[3],并很快制成了新型复印机。复印机转鼓上覆盖有一层非晶硒,由电晕产生的电离使硒鼓均匀带电,光照射到原文,透镜把原文文字聚焦到硒鼓上,文字处的亮度低,硒鼓上这部分地方的电荷保留下来;而无文字的地方的亮度高,电荷消失。特制的复印粉末粘附硒鼓上带电荷的文字上,然后再用静电方法从硒鼓上转移到纸上,经快速加热,复印粉就固结在纸上了。

§ 3.3 磁阻效应

材料的磁性来源于电子与磁场的相互作用及电子间的相互作用。电子间的相互作用不仅影响材料的磁学性能,对材料的光学、电学等性能也产生影响。

3.3.1 材料的磁性

电子自旋产生一固有的磁矩。如果原子中的电子总数为偶数,自旋磁性就完全相互抵消。当原子壳层中的一部分电子的自旋未被另一部分电子的反向自旋所抵消(如未填满的 d 壳层电子的元素),或具有奇数个电子的原子具有合成磁矩,这类原子称作磁性原子。磁性原子聚集体中各原子磁矩排列方式不同,可以分作顺磁体、铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体四大类,其示意图如图 3-8 所示。图 3-8 所示的磁性结构是其中最简单的情况,每种磁体还有其他更复杂的结构。

原来不显磁性的材料在外加磁场 H 中获得磁性的过程叫做磁化。磁化后材料产生一个附加磁场。材

料的磁化强度 M 与外加磁场之比 $\chi = \frac{M}{H}$ 叫做磁化率,是描述材料磁性的一个重要特征量。顺磁性材料的磁化率 χ 为正值, $\chi \ll 1$ 。顺磁性材料在不均匀磁场中所受磁力的方向与磁场增强的方向一致,故称为顺磁性。Na、Al、Mg、Y、Pd、Pt 等元素为顺磁性物质。

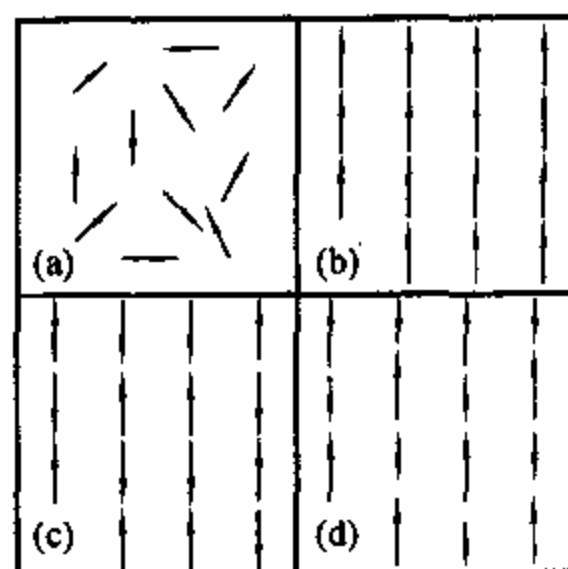


图 3-8 材料的分类

(a)顺磁性; (b)铁磁性;
(c)反铁磁性; (d)亚铁磁性

如果相邻磁性原子之间可以交换磁性电子,交换作用为正值。晶格中所有元磁体的自旋自发地平行排列,成为铁磁性材料。这类材料的磁化率 $\chi \gg 1$, 在外加磁场中显示磁滞回线。Fe、Co、Ni 是最典型的铁磁性物质。

如果相邻磁矩绝对值相等,互为反平行,在无外加磁场时,便无净磁矩。这类磁性称为反铁磁性, MnO 、 NiO 、 FeF_2 、 FeS 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等属反铁磁性材料。反铁磁性材料的磁化率 $\chi \ll 1$ 。如果绝对值不同的相邻磁矩成反平行排列时,相邻磁矩不能完全抵消,存在净磁矩。这类磁性在宏观磁性上与铁磁性相似,其饱和磁化强度一般低于铁磁性,故称为亚铁磁性。 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等材料属亚铁磁性材料。

在外加磁场作用下,电子发生小的重新取向,以保持内磁场不变,材料的这种抵抗外加磁场的性质叫做抗磁性,又叫逆磁性。抗磁性材料的磁化率为负, $|\chi| \ll 1$, 比如铜、金为抗磁性材料,它们的磁化率分别为 -0.086×10^{-6} 和 -0.15×10^{-6} 。任何材料都有抗磁性,但顺磁性或铁磁性材料的磁化率远大于该材料抗磁性效应的磁化率,与顺磁性或铁磁性效应相比,材料的抗磁性效应可以忽略。

3.3.2 磁场对电阻的影响

具有磁性的金属、半导体材料的电阻率在磁场中发生变化的现象称为磁电阻效应,简称磁阻效应。电阻率随磁场的加大而增加时,称为正磁阻效应;电阻率随磁场的加大而减小时,为负磁阻效应。磁场引起的电阻率的变化与未加磁场时电阻率之比 $(\Delta\rho/\rho_0)$ 称为磁电阻率。

Fe、Ni 等铁磁性金属在磁场方向(纵向)电阻增加,横向电阻减小。因此,Fe、Ni 在磁场平行于电流方向时,显示正磁阻效应;磁场垂直于电流方向时,显示负磁阻效应。Bi、Sb 等抗磁性金属在任何磁场下,电阻都增加。

铁磁性和亚铁磁性材料具有磁阻效应,主要有 Ni-Fe 系, Ni-Co 系。材料阻抗变化规律大致可以归纳如下:铁磁性金属纵向磁场中起初迅速增加,然后趋于饱和;横向磁场中,开始缓慢减小,然后迅速减小,最后趋于饱和。弱磁(抗磁、顺磁)性金属无论纵、横向电阻都增大,电阻增量约与磁场强度的平方成正比。

强磁材料的磁电阻率大略为 8%,弱磁性材料的磁电阻效应一般比强磁性材料弱,而且在纵、横向电阻率都增加,但铋等的磁电阻效应却很强。单晶铋的电阻率在低温下随磁场变化而发生振荡。

磁电阻效应的产生是由于磁场改变了材料中的载流子(电子和空穴)的散射情况,从而使电阻改变。磁阻效应的发生不仅在导体,也在半导体中发生,磁性半导体成为研究的重点之一。许多尖晶石是磁有序半导体,外加磁场将大大改变其输运和光学性能,如 CdCr_2Se_4 属尖晶石结构,为铁磁性半导体($E_g = 1.2 \text{ eV}$),经镓或铟掺杂成 N 型半导体后,在居里温度(130 K)、80 A/m 磁场下具有巨磁阻效应,磁电阻率为 100%^[4]。

3.3.3 巨磁阻效应

磁电阻率达百分之几十以至百分之百以上的磁阻效应叫做巨磁阻效应。1988 年贝比奇(Baibich)等人发现^[5],低温下 Fe/Cr 多层膜的电阻随外磁场而加大,变化达 50%,具有巨磁阻效应,从而开始了磁性多层膜的研究。

(1) 磁性多层膜

采用人工的方法,厚度为 d_1 的 A 种薄膜和厚度为 d_2 的 B 种薄膜,交替排列,构成了以

Ad_1/Bd_2 为周期的人工超晶格材料。如果有 n 个 (Ad_1/Bd_2) 周期, 记作 $(Ad_1/Bd_2)_n$ 。人工超晶格材料的磁学、光学、输运、超导等性质都受到层状结构的影响, 可通过控制超晶格的组分、每层膜的厚度等因素, 制备所需磁阻的人工超晶格材料。

具有巨磁阻效应的磁性多层膜由铁磁金属层和非磁性金属层交替排列而成, 每层厚度为几埃至几十埃。磁性金属层通常是 Fe、Co、Ni 等元素, 非磁性金属层通常是 Cr、Re、Cu、Ag 等元素。

磁性多层膜中同一铁磁层内的磁矩彼此平行, 形成一个统一的内磁矩, 如果相邻铁磁层的磁矩相互平行, 叫做铁磁耦合; 如果相邻铁磁层的磁矩反平行, 叫做反铁磁耦合。多层膜中铁磁层之间的耦合随隔离层的厚度呈周期性振荡。图 3-9 是 (Fe/Cr) 多层膜的电阻变化率随隔离层厚度的变化。图中所示的三种 Fe/Cr 多层膜中以 $(Fe30\text{Å}/Cr9\text{Å})_{30}$ 多层膜的磁电阻率最大。

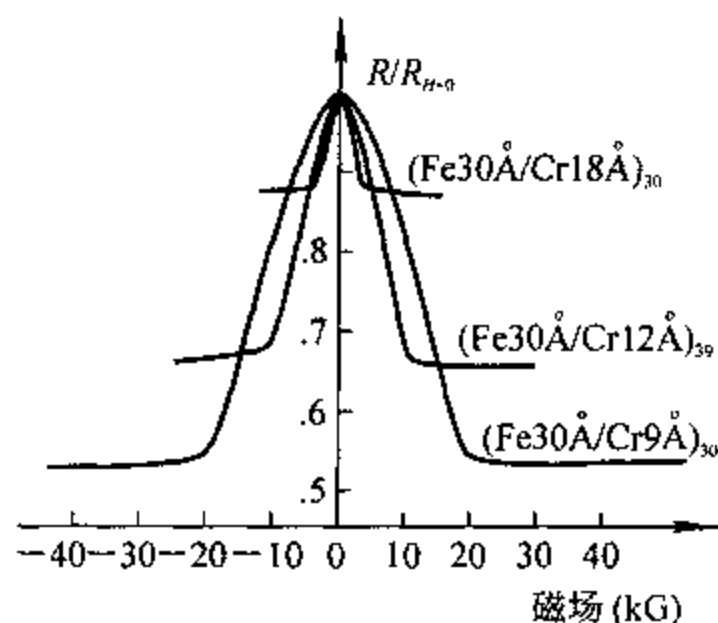


图 3-9 (Fe/Cr) 多层膜的电阻变化率

金属的电阻取决于传导电子所受的散射, 如果电子所受到的散射强而有效, 电子的平均自由程短, 电阻大; 反之, 则电阻小。从自旋方向来讲, 电子可以分成两类, 一类是自旋平行于局域 (某磁层) 的磁化强度; 另一类的自旋反平行于局域的磁化强度。这两类电子中, 一类电子所受到的散射比另一类更强时, 便产生巨磁阻效应。假设自旋与局域磁化强度反平行的电子受到强散射, 平均自由程短, 电阻大; 相反, 自旋平行于局域磁化强度的电子平均自由程长, 电阻小。如果多层膜是反铁磁耦合, 自旋与局域磁化强度反平行的电子, 如图 3-10(a) 中的 E_1 电子, 不能穿过 A_1 层; 而自旋与局域磁化强度平行的电子 E_2 穿过 A_1 层, 但不能穿过 A_2 层。如果多层膜是铁磁耦合, 自旋与局域磁化强度反平行的电子, 如图 3-10(b) 中的 E_2 电子, 不能穿过 A_1 层; 而自旋与局域磁化强度平行的电子 E_2 穿过 $A_1, A_2 \cdots$ 各层。这样, 在电子自旋与局域磁化强度平行、反平行排列状态下的电阻有很大的差别。从上面的分析可以看到, 为了获得巨磁阻效应, 磁性多层膜中各单层的厚度必须大大小于膜中电子的平均自由程; 否则, 两种电子的散射将不会有明显的差别。

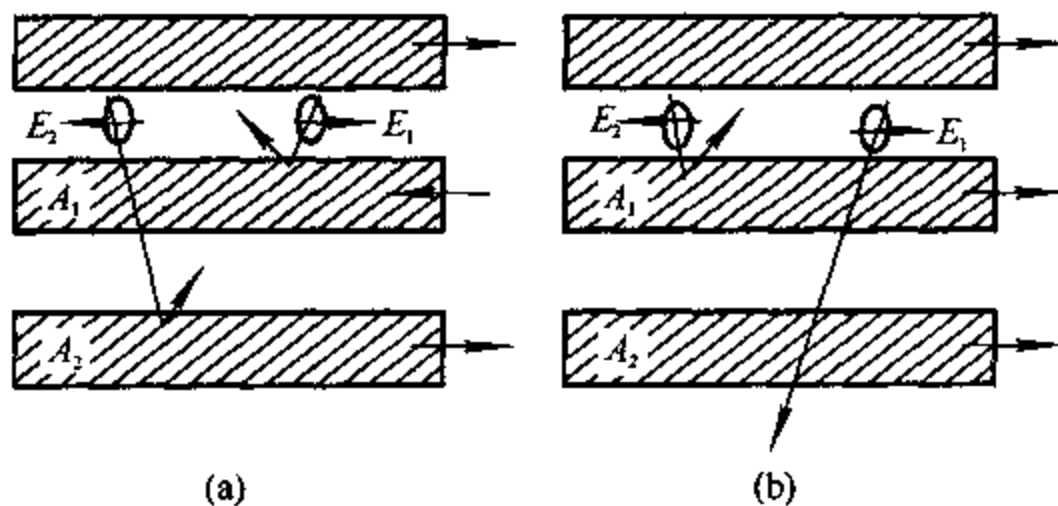


图 3-10 多层膜不同耦合状态下对电子的散射
(a) 反铁磁耦合, (b) 铁磁耦合

(2) 颗粒膜

当互不固溶,或固溶度很低的两种材料,一种以微粒的形式弥散在另一种材料薄膜中,这种薄膜叫做颗粒膜。颗粒膜是相分离的纳米结构薄膜,其组成材料可以是绝缘体、半导体或另一种金属。其性能取决于每一组成相的成分和结构。这种结构在微观结构上是不均匀的,它具有单一均匀结构不具有的特性,如 $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜既具有 Ag 、 Ni 对光的高反射特点和磁学性能,又具有 Al_2O_3 的力学性能。这种薄膜可以通过改变两种组成相的颗粒大小、比例而连续调节其性能。由于颗粒膜中微粒的大小为纳米级,界面原子占的比例很大,使膜的电学性能、磁学性能、力学性能等都发生了很大改变。

当铁磁性微粒分布在非磁性金属薄膜中时,便构成了磁性颗粒膜。与多层膜一样,磁性颗粒膜是具有特殊性能的功能材料。磁性颗粒膜分两大系列:

Ag 系: Co-Ag 、 FeNi-Ag

Cu 系: Co-Cu 、 FeCo-Cu

下面以 Co-Ag 颗粒膜为例,说明颗粒膜的特性。

颗粒膜的性能与颗粒的含量有关,如果 Co 的体积百分比低于 Ag , Co 便以微粒的形式弥散在 Ag 膜中;如果两者的体积百分比相近,便形成迷宫似的图案。理论上应在等体积百分比附近产生特殊的光、磁、电等性质,但实际上金属颗粒的含量一般在 20% 左右。 Co-Ag 颗粒膜的电阻变化率与成分的关系曲线表明, Co 含量在 $\sim 25\text{at}\%$ 时,电阻变化率最大^[6]。

磁阻的变化与磁场强度和磁场的方向有关,图 3-11 是 $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ 颗粒膜在 330°C 退火后不同磁场强度下电阻的变化,磁阻的相对变化率达 40% 以上。

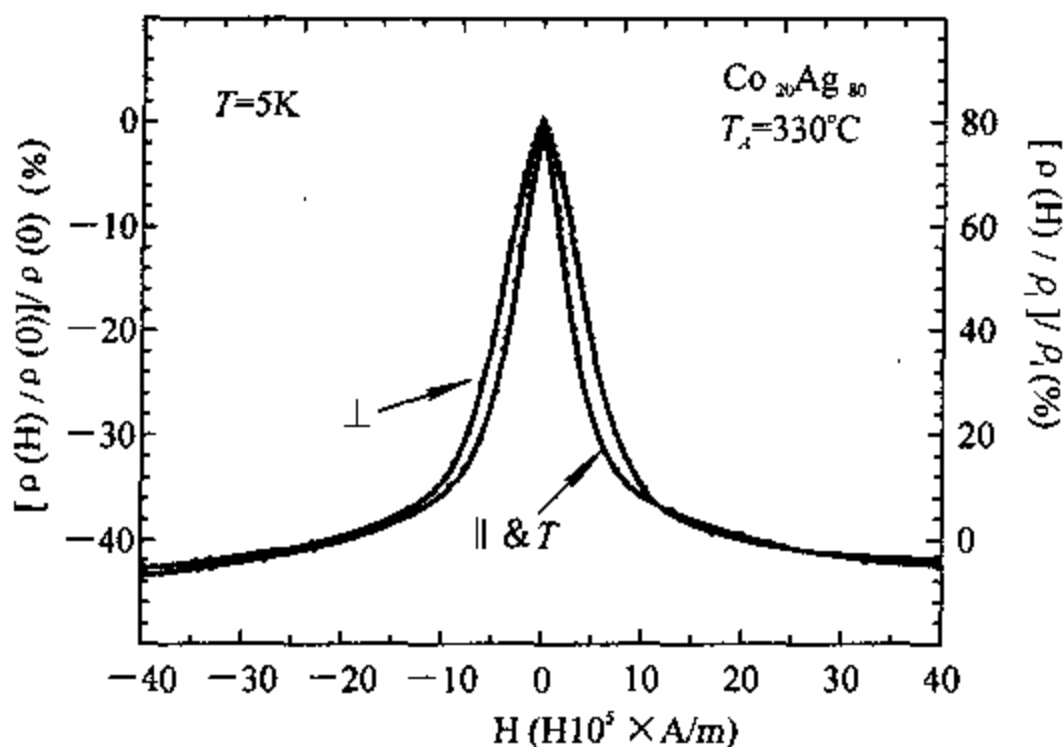


图 3-11 $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ 颗粒膜在 330°C 退火后磁阻的变化

\parallel & T 表示磁场平行于样品表面,并在样品面内; \perp 表示磁场垂直于薄膜;

ρ_1 是在磁场强度为 $39.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ 时的电阻率^[7]

磁性颗粒膜产生巨磁阻效应的机理与磁性多层膜相似。多层膜中的界面和层内的散射对巨磁阻效应都有贡献,而磁性颗粒的体散射虽对磁性颗粒膜的电阻有所贡献,但颗粒膜中巨磁阻效应主要来源于界面散射。界面散射与颗粒直径成反比,即与颗粒的比表面积成正比。 $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ 颗粒膜的电阻变化率与 Co 微粒半径的倒数 $1/r$ 成很好的线性关系^[8],见图 3-12。通常将铁磁颗粒的磁矩看作空间混乱分布,加磁场后,磁矩沿磁场分布,传导电子的散射必然与

颗粒磁矩的取向排列有关。

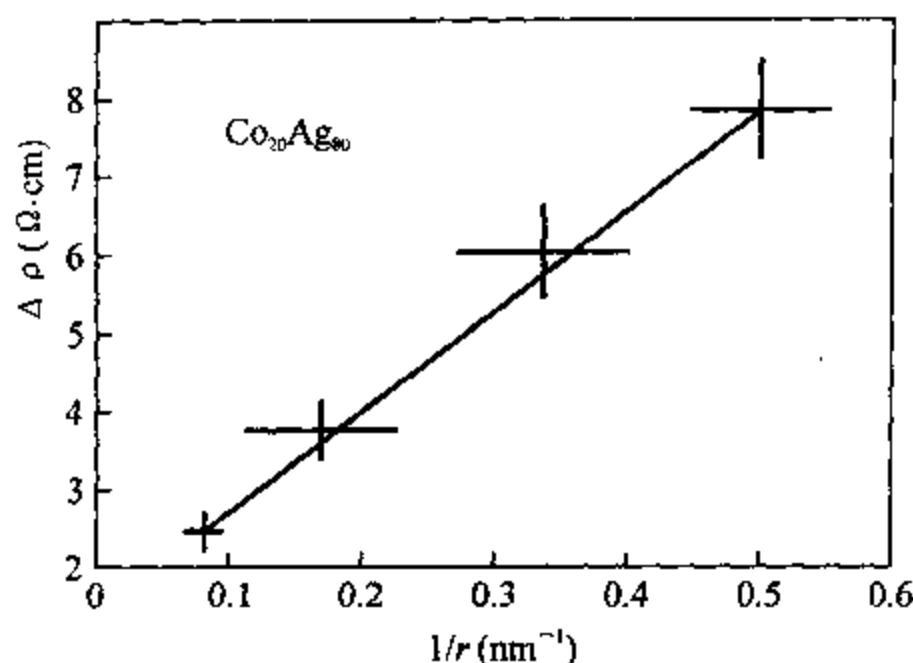


图 3-12 $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ 颗粒膜的电阻率变化与 Co 微粒半径倒数的关系, $T = 5\text{K}$ [8]

磁性金属颗粒的体积含量一般在 15%~25%。当颗粒含量小时, 散射中心少, 颗粒间距较大。如果颗粒间距大于电子在介质中的平均自由程时, 降低了巨磁阻效应。如果颗粒尺寸增大到超过电子在颗粒内的平均自由程时, 也减低巨磁阻效应。当颗粒浓度增大, 颗粒间的作用增强, 在一定浓度下在膜中形成磁畴结构, 巨磁阻效应消失。当颗粒尺寸与电子自由程相当时, 巨磁阻效应最显著。巨磁阻效应也与颗粒形态有关。

利用磁电阻效应可以作成传感器和换能器, 如磁头, 磁泡读出器, 无触点可变电阻等等。

§ 3.4 超导电性

3.4.1 超导体的一般特征

大多数导体的电阻随温度的降低而减小, 但某些材料在温度低于某特定值后, 电阻完全消失。电阻为零的起始温度叫做临界温度, 以 T_c 表示; 材料的这种零电阻性质, 叫做超导电性, 具有超导电性的材料叫做超导体。图 3-13 为超导体电阻率 ρ 与温度的关系曲线。当 T 下降至 T_c 时, 电阻率迅速下降。在 $T \leq T_c$ 时, 电阻率为零。超导转变是可逆的, 当温度升高超过 T_c 时, 材料的电阻率又恢复到常态。

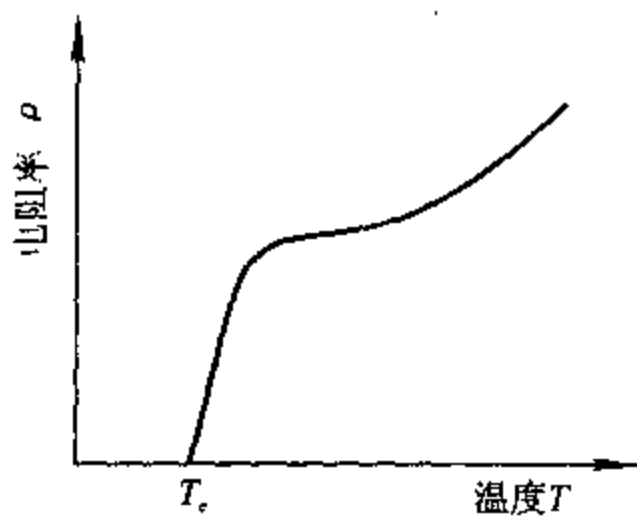


图 3-13 超导体的电阻率 ρ 与温度的关系

从 1908 年奥斯 (Onnes) [9] 发现汞在 4.16 K 时具有超导性以来, 已发现了上千种超导体, 其中包括纯元素、金属间化合物和金属氧化物。特别是 1986 年比德罗 (Bednorz) 等 [10] 在 La-Ba-Cu-O 系金属氧化物中发现了当时最高的超导温

度 T_c 之后, 高温超导体的研究取得了突破性进展, 相继在不同的氧化物系列中发现了高温超导体。其中, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ 的 T_c 已达 134 K [11], 高压下达 164 K。一些超导体及其临界温

度列于表 3-3 中。

表 3-3 超导材料的临界转变温度

材料	$T_c(K)$	材料	$T_c(K)$	材料	$T_c(K)$	材料	$T_c(K)$
Al	1.2	Mo	0.9	Nb ₃ Al ₈ Ge ₂	20.1	SrTiO ₃	~0.5
Cd	0.5	Nb	9.3	Nb ₃ Sn	18.1	A _x WO ₃ (A=K, Na 等)	~6.6
Ga	1.1	Os	0.7	Nb ₃ Al	17.5	A _x MoO ₃ (A=K, Li)	~3.6
In	3.4	Rh	1.7	Nb ₃ Au	11.5	K _x ReO ₃	~1.4
Ir	0.1	Ru	0.5	NbN	16.0	Li _{1+x} Ti _{2-x} O ₄	~13.7
La(α)	4.8	Ta	4.5	MoN	12.0	BaBi _{1-x} Pb _x O ₃	~13
La(β)	4.9	Tc	8.2	V ₃ Ga	16.5	(La, A) ₂ CuO ₄ (A=Sr, Ba)	~38
Pb	7.2	Tl	2.4	Nb ₃ Ga	23.2	RBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	~90
Hg(α)	4.2	Th	1.4	V ₃ Si	17.1	Bi-Sr-Ca-Cu-O	~10-110
Hg(β)	4.0	Sn	3.7	Mo ₂ BC	7.0	Tl-Ba-Ca-Cu-O	~60-125
		Ti	0.4	La ₃ In	10.4	Hg-Ba-Ca-Cu-O	~60-134
						(Nd, A) ₂ CuO ₄ (A=Se, Th)	~25

迈斯纳(Meissner)发现超导材料具有完全排斥磁力线的能力,因此,把超导体完全排斥磁力线的现象叫做迈斯纳效应。将一个超导体球放在适当的磁场中,随后降低超导体的温度,当 $T < T_c$ 时,由于磁力线不能穿透超导体,而使超导体悬浮在磁场中。当温度升高到 T_c 后,材料转变成非超导体时,磁力线又会进入球体中,球体不能悬浮在磁场中。

在磁场强度为 H 的外磁场中,材料的磁化强度 M 与磁感应强度 B 之间满足下面的关系式:

$$\begin{aligned} B &= \mu_0(H + M) \\ &= \mu_0(1 + \chi)H \end{aligned} \quad (3-1)$$

式中, χ 为磁化率, μ_0 为磁导率。

超导状态下,材料的磁感应强度 $B=0$,因此:

$$\begin{aligned} M &= -H \\ \chi &= -1 \end{aligned}$$

表明超导材料在超导状态下是完全逆磁性的,磁化率 $\chi = -1$;而金属在常态下, $\chi \approx 10^{-5}$,其绝对值远小于超导体。

外加磁场可以破坏超导电性,即使在 $T < T_c$ 时,外加磁场也可使材料的超导性能消失,外加磁场恰好使其超导特性消失并恢复正常电阻率的磁场强度叫做临界磁场。临界磁场的典型值为几百高斯。临界磁场的大小与温度有关,可用下面的经验公式表示其近似值:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad (3-2)$$

这里, $H_c(0)$ 为 0K 时的临界磁场。

除了外加磁场外,超导体中的电流本身也产生磁场。当其电流达到一定值后,产生的磁场也达到临界磁场,从而破坏了超导性。因此,超导体中电流的大小也有一极限,使超导态破坏的最小电流 I_c 叫做临界电流。

外加磁场下,超导体排斥磁力线进入,使超导体的自由能随 H^2 而增加,而正常态不受外加磁场的影响。因此,高于临界磁场 H_c 时,正常态在能量上更加有利。从磁化强度与外加磁场强度的关系可以把超导体分为两类:第 I 类超导体在临界磁场 H_c 下,从超导态突然转变成正

常态;第Ⅱ类超导体则存在下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} 。外加磁场达到 H_{c1} 时,超导体开始偏离完全的抗磁性,磁通开始穿入样品内部。当外加磁场达到使样品转变为正常态的最大外磁场称为上临界磁场 H_{c2} ,第Ⅰ类超导体的临界磁场一般指上临界磁场 H_{c2} 。两类超导体的磁化强度与外加磁场强度的关系如图 3-14 所示。

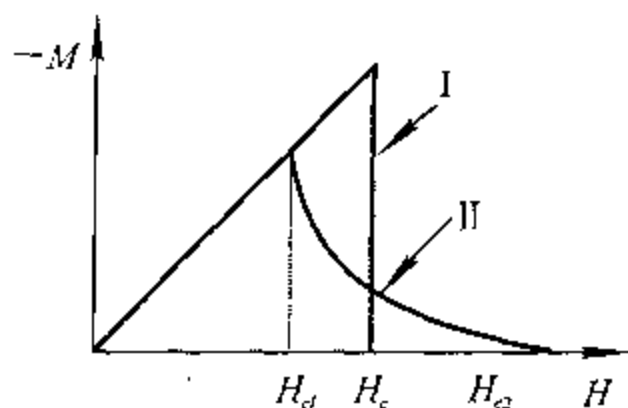


图 3-14 磁化强度 M 与外加磁场 H 之间关系的示意图

在一定磁场下,如果超导态和正常态共存,其界面能量是区分两类超导体的一个关键量。第Ⅰ类超导体中界面的能为正,趋于减小正常态和超导态之间的界面;而第Ⅱ类超导体中界面的能为负,趋于增大正常态和超导态之间的界面。对于第Ⅱ类超导体,当外加磁场高于 H_{c1} ,低于 H_{c2} 时,磁通线穿入超导体,每一磁通线的核心部位是正常态,存在强的磁场;核心周围是超导态,每一磁通线的线度在 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{cm}$ 。第Ⅱ类超导体的这种正常态、超导态共存的状态称作混合态。

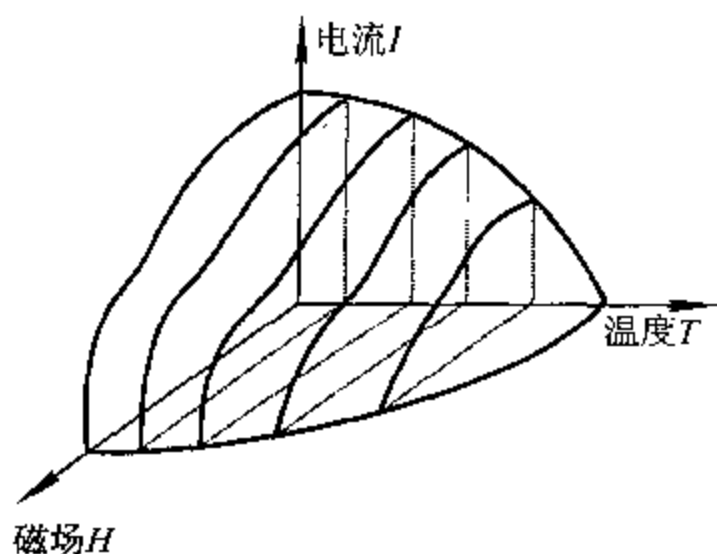


图 3-15 超导体的超导态和正常态的理想界面

临界温度 T_c 、上临界磁场 H_{c2} 和临界电流 I_c 是超导体的三个重要参数。 T_c 、 H_{c2} 对超导体的结构不敏感,而 I_c 对结构敏感,适当的材料结构缺陷,如位错、脱溶相、晶界等起到钉扎磁通线的作用,有利于提高材料的临界电流。这三个参数对超导体的影响见图 3-15。对于实用超导体希望三个参数越高越好。

3.4.2 超导体

在 20 世纪 80 年代以前,超导材料的研究集中在纯元素及二元、三元化合物上,超导体的临界温度均在 30K 以下。在总结这些超导体的临界温度与超导体的成分、结构等关系基础上发现, β -W 型(A15 型,如 Nb_3Sn 、 Nb_3Al 、 V_3Si 等)、拉维斯相(C-14、C-15 和 C-36 型,如 ZrV_2 、 ZrRe_2 等)、 σ 相(D8b 型,如 $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}$ 、 $\text{Ir}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}$ 等)、 χ 相(A-12 型,如 MoRe_3 、 NbTc_3 等)和 NaCl 型(B1 型,如 NbC 、 MoN 、 NbN 等)等结构类型有利于获得高临界温度 T_c 。其中, β -W 型结构特别有助于超导性。 Nb_3Sn 是 β -W 型结构、具有实用价值的超导材料, Nb_3Sn 的结构如图 3-16 所示。

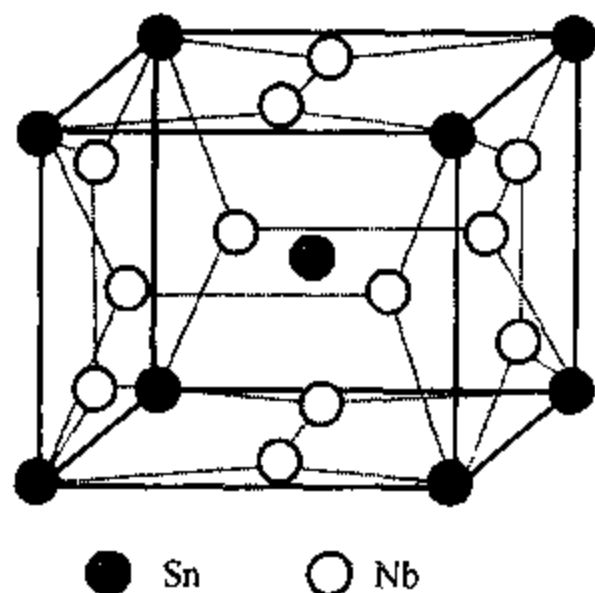


图 3-16 Nb_3Sn 的晶体结构

β -W 型化合物 A_3B 中,B 原子占体心立方位置,单胞每个面上有 2 个 A 原子,A 原子距最近顶点的 B 原子的距离为 $a\sqrt{(3/2)}$,只有当原子半径比满足 $0.97 < r_B/r_A < 1.065$ 时结构才稳定。马赫斯(Matthias)等人^[12]在研究 β -W 型化合物超导材料基

基础上提出了每个原子的平均价电子数与 T_c 的关系, 即马赫斯法则: 当 β -W 型化合物原子的平均价电子数 $Z=4.7$ 和 6.5 时, 超导体的 T_c 最高, 见图 3-17。在马赫斯法则的指导下曾发现了像 Nb_3Sn 等一大批高临界温度超导体。

$NbTi$ 、 Nb_3Sn 、 V_3Ga 等超导体在很高的磁场强度下仍能荷载很高的电流密度, 如在 $8\sim 15T$ 的磁场下, 临界电流密度达 $10^5 A/cm^2$ 以上, 符合大型超导磁体的需要, 属实用型超导体。这是高温超导体出现后, 这类超导材料仍应用在一些大型超导磁体上的主要原因。

3.4.3 高温超导体

1986 年比德罗等人^[10]提出 $Ba-La-Cu-O$ 体系氧化物的临界温度可能达 $35 K$ 后, 超导体的研究从过去的化合物立即转到了氧化物体系, 并发现了大量的高温超导体, 临界温度在短短两年的时间内提高了 $100 K$, 是超导材料研究史上最大的一次飞跃。

高温超导体属第二类超导体, 当外加磁场较大时, 即使温度 $T \ll T_c$, 也不会呈现完全的迈斯纳效应。这是由于超导体中存在大量缺陷, 在温度降低时, 原先穿透在试样内部的磁场变成磁力线, 被缺陷钉扎在试样内, 呈现钉扎效应, 关系式(3-2)也就不适用于高温超导体。

高温超导体是从 La_2CuO_4 发展起来的, La_2CuO_4 具有 K_2NiF_4 型结构, 它本身并不具有超导性能, 是一种铁磁性绝缘体。低温下, 它的电阻反倒随温度的下降而升高。当部分三价的 La^{3+} 被二价离子, 如 Sr^{2+} 代替后, 或增加氧含量, 形成空穴导电的超导体, $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ 的超导温度为 $35K$ 。图 3-18 是超导体 $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr$ 、 Ba) 的结构示意图。以 La_2CuO_4 结构为基础发展起来的高温超导体具有铜酸盐结构。按 Cu 周围氧的分布, 可以分成 T 型结构和 T' 型结构。如果铜原子位于 6 个氧原子构成的八面体中心, 如 La_2CuO_4 叫做 T 型结构, 如果仅 4 个氧原子与 Cu 原子位于同一平面上, 则叫做 T' 型结构。具有 T' 型结构的超导体属电子导电, 而 T 型结构为空穴

导电。T 型或 T' 型结构中加入其他元素便构成不同系列的高温超导材料。目前高温超导材料包括 $R-Ba-Cu-O$ 、 $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 、 $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 等系列。它们的结构可以用公式 $[ACuO_3]_m [AO]_n$ 来表示, $ACuO_3$ 具有钙钛矿型结构的基本特征, 而 AO 为氯化钠型结构, 这两种结构交替堆积便构成了铜酸盐结构的高温超导体。

高温超导体属二维导体, 晶体生长和电学性质等方面具有明显的各向异性。单胞中有一至

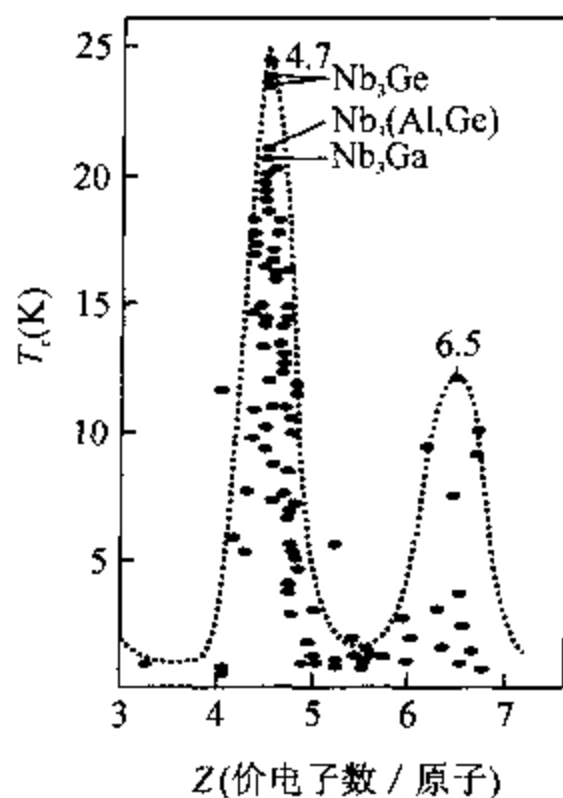


图 3-17 β -W 型化合物的 T_c 与每个原子的平均价电子数的关系

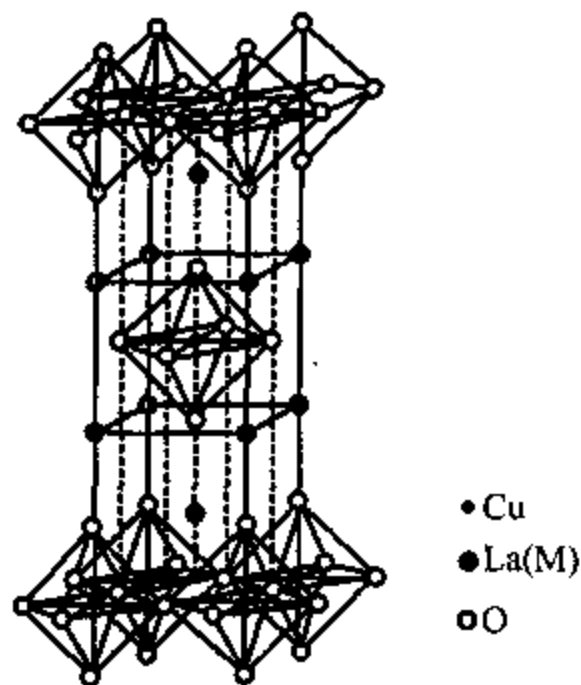


图 3-18 $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr$ 或 Ba) 的结构示意图

多个(一般不超过 3)CuO₂ 层,CuO₂ 层被 Cu-O 链或其他金属或金属氧化物 MO 分开。CuO₂ 层是导电层,相邻层起作载流子库的作用,为 CuO₂ 层提供载流子。CuO₂ 面是单胞的 *a-b* 面,*c* 轴垂直于该面。

氧化物超导体的超导电性主要发生在 CuO₂ 平面,一般说来超导体的临界温度 *T_c* 随单胞中 CuO₂ 层数的增加而提高。但 *T_c* 与 CuO₂ 层数无确定的关系,CuO₂ 层数一般不得超过 3,超过 3 后 *T_c* 反而下降。

铜酸盐结构中存在不同程度的氧缺位,可能会造成结构的畸变。

铜酸盐结构的另一特点是 *A*、*B* 可以被部分取代而结构类型不变,但物理性能却发生重大变化。同一高温超导体系中,因成分的不同可以有不同的超导相,这些相都是从钙钛矿型结构派生出来的,结构上有相似之处,它们的临界温度 *T_c* 随结构的不同而不同,表 3-4 列出了主要高温超导体系的成分、结构和临界温度(摘录自[13]、[11]),其中,Tl 系、Hg 系虽有很高的超导温度,但其毒性给材料的制备、应用都带来很大的不便,使其应用价值受到影响。从表 3-4 可以看出,大多数氧化物超导体的点阵参数 *a*、*b* 接近 3.8 Å,这由 Cu-O 键长所决定。

表 3-4 高温超导体系的成分和结构

成分	简称	空间群	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	临界温度(K)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	123 相	<i>Pmmm</i>	3.8177	3.8836	11.6872	90
		<i>P4/mmm</i>	3.869		11.723	
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	124 相	<i>Ammm</i>	3.8411	3.8718	27.24	80
Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	247 相	<i>Ammm</i>	3.851	3.869	50.29	60
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₈	Bi-2201 相	<i>Amaa</i>	5.362	5.374	24.622	20
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	Bi-2212 相	<i>Fmmm</i>	5.4	5.4	30.9	85
		<i>Amaa</i>	5.4	5.4	30.9	
		<i>I4/mmm</i>	3.8		30.8	
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	Bi-2223 相	<i>I4/mmm</i>	3.8		37.1	105
TlBa ₂ CuO ₅	Tl-1201 相	<i>P4/mmm</i>	3.8		8.8	60
TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇	Tl-1212 相	<i>P4/mmm</i>	3.8		12.2	80
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	Tl-1223 相	<i>P4/mmm</i>	3.8		15.6	100
TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁	Tl-1234 相	<i>P4/mmm</i>	3.8		19.0	70
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₅	Tl-2201 相	<i>I4/mmm</i>	3.9		23.2	80
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	Tl-2212 相	<i>I4/mmm</i>	3.558		29.26	105
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	Tl-2223 相	<i>I4/mmm</i>	3.503		35.88	125
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₂	Tl-2234 相	<i>I4/mmm</i>				110
HgBa ₂ CuO _{4+δ}	Hg-1201 相	<i>P4/mmm</i>	3.8829		9.5129	94
HgBa ₂ CaCu ₂ O _{6+δ}	Hg-1212 相	<i>P4/mmm</i>	3.8526		12.6367	111
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	Hg-1223 相	<i>P4/mmm</i>	3.8501		15.7837	134

图 3-19 是 Bi 系超导体各相的结构。Bi₂Sr₂Ca₀Cu₁O₈ 相(简称为 Bi-2201 相)包含一个平行于(*ab*)面的 CuO₂ 层、两个 Bi-O 层。两个 Bi-O 层之间的键合较弱,容易解理。Bi-2201 相中的 Cu-O 层被 CuO₂/Ca/CuO₂ 层块取代后,便成了 Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ 相(Bi-2212 相);如果被 CuO₂/Ca/CuO₂/Ca/CuO₂ 层块取代后,便成了 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ 相(Bi-2223 相)。其他超导体系各相的结构与此类似。

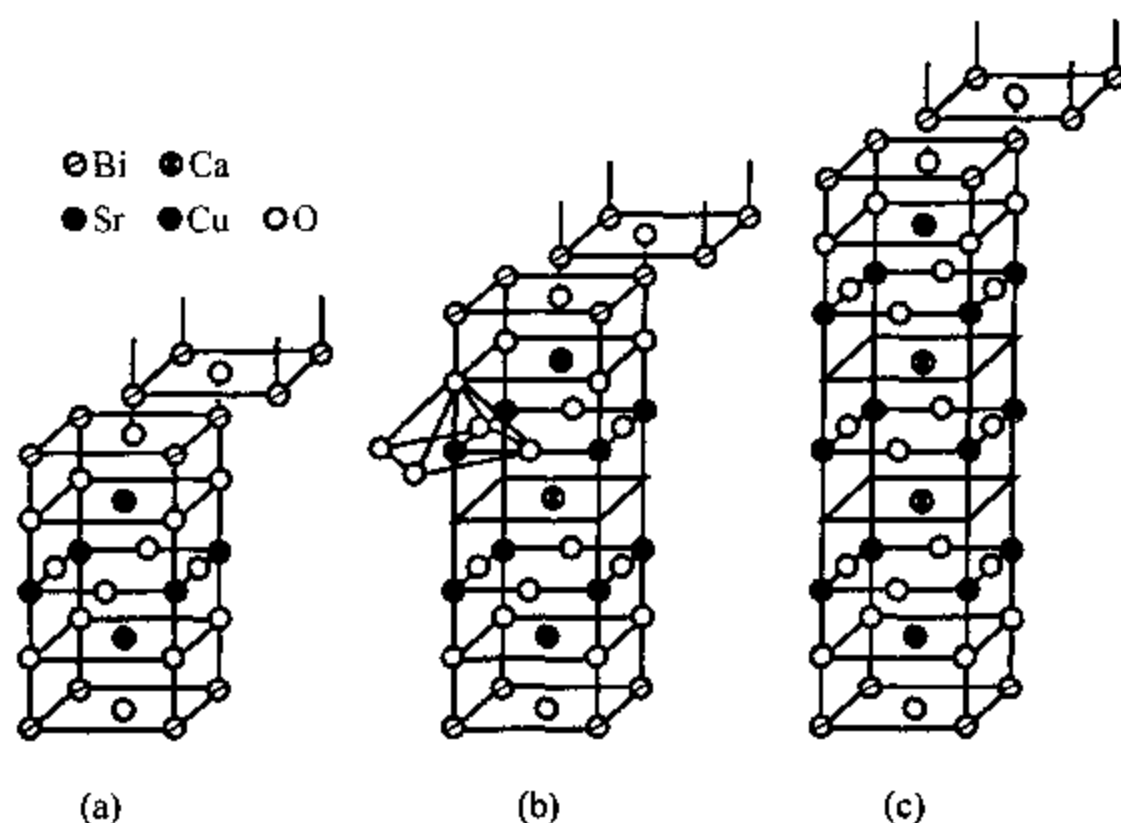


图 3-19 Bi 系超导体各相的结构
(a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$; (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$; (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

3.4.4 超导材料的应用

作为一种特殊材料,超导体无论在基础学科研究或是高新技术应用上都有非常重要的意义。一旦高场下的临界电流密度、材料加工等有关问题被解决之后,超导材料特别是高温超导材料的广泛应用,将导致一场新的产业革命,使其在高科技领域以至人们的日常生活中发生巨大作用。下面仅就超导材料的应用方面作简要介绍。

电力的无损耗传输是超导体应用的重要方面。普通导体有一定的电阻,传输过程中产生焦耳热而损失部分能量。利用超导材料的零电阻特性,可以做到电力的无损耗传输,节约能源。

高能加速器、受控核聚变反应堆、粒子对撞机等需要强磁场。普通磁体受磁饱和效应的限制,最大磁场强度只能达到 2T,而超导磁体的强度可达 20~30T。超导磁体具有所需励磁功率小、效率高、费用低等优点,目前在美、俄、德、法等国已用在加速器上,所用的超导线达数百吨以至上千吨。不过现在大多使用的是 NbTi、Nb₃Sn 等超导材料,需用液氦冷却。如果改用高温超导体,只需液氮冷却,费用将会大幅度下降。高温超导材料 BSCCO-2223 已计划用于制造大型磁体、超导电缆等^[14]。

磁悬浮列车利用磁力将列车悬浮在轨道上,噪音低、振动小、速度高。日本的超导悬浮列车试验时速达 500 公里以上。但超导磁悬浮列车有制动、调速等方面的困难。因此,磁悬浮列车的超导和常规磁体方案的竞争还有待今后的进一步发展和全面评估。

利用迈斯纳效应,可以作为磁屏蔽系统、磁悬浮系统、超导无摩擦轴承等等。以约瑟夫逊效应 (Josephson) 为基础,超导材料可以作为超导量子干涉器件 (SQUID),应用于磁场、磁通量、电压、电流等多种物理量的测试,具有灵敏度高、噪音低、响应快等一系列优点,可应用在物理、地质、医学等领域。

目前高温超导材料的应用研究主要集中在 BiSrCaCuO、YBaCuO 等材料的线材及带材的制备、加工、提高临界电流等方面,有希望在大型磁体等方面得到应用。除了线材、带材外,高温超导薄膜的研究也受到很大的重视,高温超导薄膜在现代通讯、医疗仪器、无损探伤等方面都

有很高的实用价值。

除了上面的应用外,高温超导材料 YBaCuO 、 LaSrCuO 等具有很高的催化活性,可用在催化剂、气敏探测元件等方面。

§ 3.5 快离子导体

大多数离子晶体是绝缘体,其离子导电主要由肖特基(Schottky)缺陷或弗兰克尔(Frankel)缺陷的迁移产生。室温下这些缺陷的浓度不高,随温度的升高缺陷的浓度增大,因此,通常电荷载流子数目不大,而且与温度有关。但有的离子晶体却有数目相当大的载流子,载流子浓度与温度无明显关系,其平均自由程大,离子导电激活能低, ($\leq 0.4 \text{ eV}$)。它们的离子电导率 σ 与液体电解质 ($\sigma \approx 0.01 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 差不多,甚至更高。这类离子化合物叫做快离子导体。

离子晶体中,阴离子的半径往往大于阳离子,快离子导体通常是通过阳离子在晶体中的迁移而导电的。阳离子与点阵的结合很弱,阳离子的热振动振幅的大小可以与它们可能占据的晶体学位位置间的距离相比,因此,这些阳离子很容易从一个位置迁移到另一个位置。与金属的电导率不同的是,快离子导体的电导率随温度的升高而增大,图 3-20 为快离子导体 $\alpha\text{-AgI}$ 、 RbAg_4I_5 的离子电导率随温度的变化曲线,接近室温时, RbAg_4I_5 的离子电导率比 NaCl 大 17 个数量级。表 3-5 列出了一些典型快离子导体,其中 RbAg_4I_5 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 是性能优异的快离子导体。

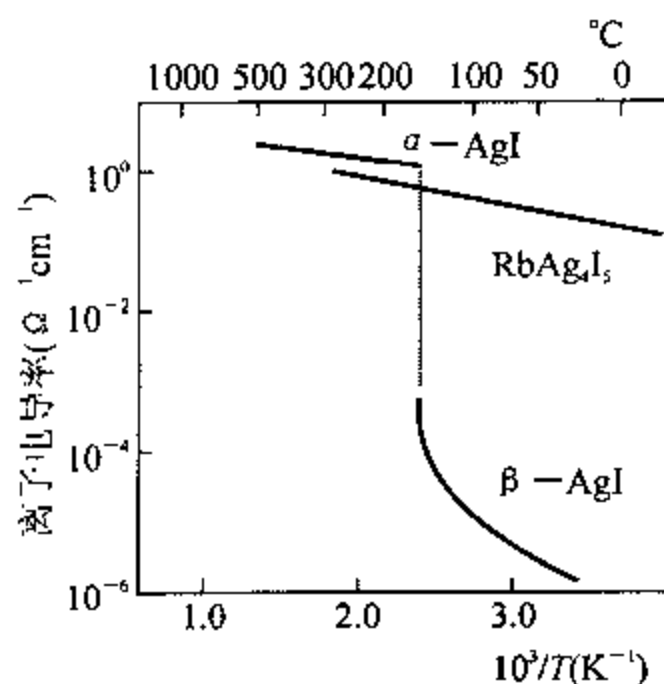


图 3-20 $\alpha\text{-AgI}$ 、 RbAg_4I_5 的电导率
随温度的变化
 AgI 的相变温度为 149°C

表 3-5 快离子导体

卤化物和硫属化物							
$\alpha\text{-AgI}$	$\alpha\text{-CuI}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	Na_2S	Ag_3SBr	$\alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$	
$\alpha\text{-Ag}_3\text{HgI}_4$	$\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$	KAg_4I_5	CsAg_4I_5	$\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$	RbAg_4I_5		
β -铝土 $\text{A}_2\text{O} \cdot n\text{M}_2\text{O}_3$ $n=5\sim 11$ (整数)							
A: Na, Rb, Ag, K, Li, Tl							
M: Al, Ga, Fe^{3+}							
缺陷稳定的氧化物陶瓷							
$\text{CaO} \cdot \text{AO}_2$ A: Zr, Hf, Th, Ce							
$\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ M: La, Sm, Y, Yb, Sc							

AgI 有两种结构,高温相 $\alpha\text{-AgI}$ 属立方晶系,低温相 $\beta\text{-AgI}$ 为纤锌矿结构。 $\alpha\text{-AgI}$ 为快离子导体,一旦相变为 $\beta\text{-AgI}$,其离子电导率大大降低,见图 3-20。

典型的快离子导体由两种亚晶格组成,半径较大的离子形成刚性亚晶格,离子占据固定位置,刚性亚晶格中存在很多能量近似相等的间隙位置。另一种是由半径较小的离子组成的亚晶格,这些离子在这种亚晶格可以占据的位置数显著大于离子的数目,离子随机分布在这些位置上,因此,把这种离子叫做运动离子。运动离子可以占据的有效位置之间的势垒足够低,离子可以较容易改变其位置,其性质与液态相似。因此,又把这种亚晶格叫做液态亚晶格。可动离子的离子半径一般都比较小,通常是 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 F^- 、 O^{2-} 或 H^+ 。

$\alpha\text{-AgI}$ 是由亚晶格无序机制导电的。半径大的 I^- 离子形成体心立方堆积,直径小的 Ag^+ 离子统计地分布在配位数为 6, 4, 3, 2 的几种位置上,见图 3-21。

Ag^+ 占立方体面心,共 6 个,配位数为 6。每个面心上的原子属 2 个单胞,每个单胞有: $6 \times 1/2 = 3$ 。

Ag^+ 占单胞棱的中心,配位数为 2,共 12 个。每个棱的中心上的原子属 4 个单胞,每个单胞有: $12 \times 1/4 = 3$ 。

4 个 I^- 组成四面体, Ag^+ 占四面体中心,配位数为 4。立方体的每个面上有 4 个这样的位置,而面上的每个 Ag^+ 属 2 个单胞,每个单胞有: $4 \times 6 \times 1/2 = 12$ 。

3 个 I^- 组成三角形, Ag^+ 占三角形中心,配位数为 3。每个单胞有 24 个这样的位置。

每个单胞中, Ag^+ 共有 42 个位置,实际上只有 2 个 Ag^+ , 40 个位置是空着的。如果这些位置在能量上等效,或者差别很小,这些位置间的迁移势能低,2 个 Ag^+ 离子在 42 个位置呈统计分布, Ag^+ 离子通过阴离子组成的共面四面体的通道而发生迁移,使其有很高的离子导电率。

β 铝土是一种以氧化铝为基的非化学比化合物,其理想成分是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, 其结构由 Na-O 层隔开的尖晶石层组成,见图 3-22(a)。 Na^+ 离子可以占据三种位置: BR (Beavers-Ross) 位置、a-BR (反 Beavers-Ross) 位置和 MO (中氧) 位置,见图 3-22(b)。低温下, Na^+ 离子优先占据 BR 位置;高温下这几种位置等效, Na^+ 离子可以随机占据等效位置,因而 Na^+ 离子在 NaO 层的导电率很高。实际结构中, Na^+ 离子数目比理想结构多 15%~20%, 以补偿相应多余的氧,室温下在 NaO 层的导电率为 $1.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 而在 C 轴方向就要小几个数量级。即 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Na^+ 离子导电是二维的,并且在传导面内也是各向异性的。

RbAg_4I_5 属 $\beta\text{-Mn}$ 结构, $P4_13$ 或 $P4_33$ 点群。每个单胞有 4 个 RbAg_4I_5 分子, I^- 占据 $\beta\text{-Mn}$ 中的 Mn 位置,以共面的四面体形式相互连接。每个单胞有 68 个四面体间隙位置,其中 56 个可由 16 个 Ag^+ 离子占据。共面四面体组成网络,为 Ag^+ 离子的传导提供了通道, Ag^+ 离子通过四面体的共有面,在这样的通道作“之”字形传导。室温下, RbAg_4I_5 的离子导电率为 $0.28 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 而电子导电率为 $10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

碘化银的含氧酸银系玻璃的 Ag^+ 离子导电率,室温下大多在 $\sim 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 如 $4\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $3\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ 、 $2\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{WO}_4$ 、 $3\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{SiO}_4$ 等^[15]。

快离子导电的另一种机制是高浓度点缺陷机制,萤石型结构的 ZrO_2 就是通过这种机制导电的。纯 ZrO_2 是绝缘体,室温下是单斜结构,在 1150°C 转变成四方结构,这种转变是可逆的。

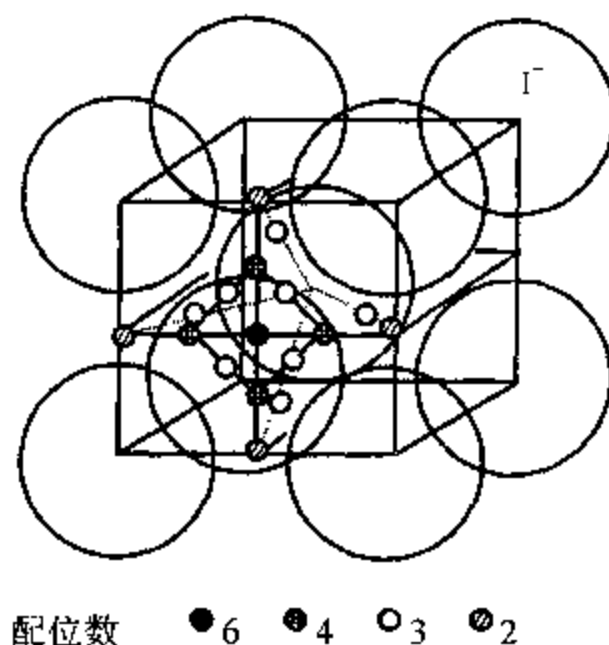


图 3-21 $\alpha\text{-AgI}$ 的结构

Ag^+ 可以占据配位数为 6、4、3、2 的几种位置

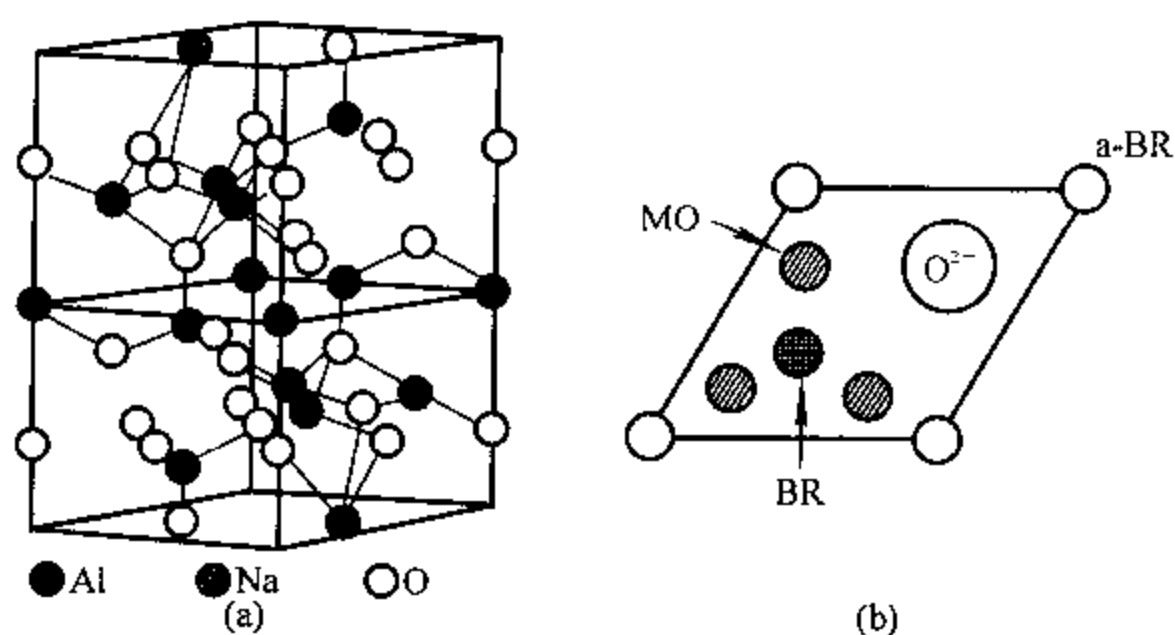


图 3-22 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结构
(a)理想结构;(b) Na^+ 的位置

当 ZrO_2 中加入少量二价或三价金属氧化物后(如 MgO , CaO , CeO_2 , Y_2O_3), 可形成稳定的萤石型结构, Zr 离子呈面心立方排列, 氧离子占据面心立方点阵中 $(\pm 1/4, \pm 1/4, \pm 1/4)$ 位置, 组成简单立方亚点阵。这样, Zr 离子在氧立方体中心, 配位数是 8, 面氧在 Zr 离子四面体的中心, 配位数为 4。当加入二价或三价金属氧化物后, 四价的 Zr 离子被 Ca^{2+} , Mg^{2+} 或 Y^{3+} 取代后, 为保持电价平衡, 晶体中必然出现氧缺位, 为氧离子迁移提供了途径。其在 1000°C 时的氧离子电导率可达 $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

快离子导体的电导率除了和成分有关外, 也与材料的制备方法、晶粒大小等因素密切相关。当材料由常规粗晶粒尺寸减小到纳米量级后, 离子电导率可以提高 1~2 个数量级, 离子导电激活能有所降低^[16,17]。具有洁净界面的离子导体的电导率要高于非洁净界面的同种材料的电导率。

用 Cu 离子取代银, 可以制成铜离子导体, 具有代表性的铜离子导体为 $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ 和 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{Cl}_{13}\text{I}_7$ 。

快离子导体在传输电荷的同时发生物质转移, 因而可用在固体燃料电池; 离子导电性随气氛变化, 可用在气敏传感器等方面。

由于 β 铝土具有良好的 Na^+ 电导率, 可用在氯碱工业中钠的提纯上。以 β 铝土为隔膜, 在电场作用下, 熔融氯化钠中的 Na^+ 透过隔膜, 迁移到阴极而还原成钠, 而其他杂质元素及 O 、 C 、 H 、 S 、 Cl 、 P 、 N 、 Si 等离子不能透过隔膜, 从而在阴极上获得高纯钠。

参考文献

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 31, (1977), 292.
- [2] Kong Guanglin, Zhang Dianlin, Yue Guozheng, et al., Phys. Rev. Lett., 79, (1997), 4210.
- [3] J.H. Dessauer, H.E. Clark, Xerography and Related Progress, Focal Press, New York, (1965).
- [4] P.R. Bongers, C. Haas, A.M.J.G. Van Run, G. Zanmarchi, J. Appl. Phys., 40, (1969), 958.

- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, VanDau F. Nguyen, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friderich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, 61, (1988), 2427.
- [6] H. Sang, et al., *Appl. Phys.*, A63, (1996), 167.
- [7] K. M. Unruh, C. L. Chien, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Eds. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, Institute of Physics publishif Bristol, (1996).
- [8] Wang Jian-Qing, Xiao Gang, *Phys. Rev.*, B49, (1994), 3982.
- [9] H. K. Onnes, *Commun. Phys. Univ. Leiden*, No. 120b, 122b, (1911).
- [10] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. phys.*, B64, (1986), 189.
- [11] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature*, 363, (1993), 56.
- [12] B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton, *Rev. Mod. Phys.*, 35, (1965), 1.
- [13] 张其瑞主编, 高温超导电性, 杭州: 浙江大学出版社, (1992).
- [14] A. P. Malozemoff, *Proc. 10th Anniv. Workshop on Physics, Materials, and Applications*, ed. B. Batlogg et al., World Scientific, (1996) 47.
- [15] P. 哈根穆等著, 陈立泉等译, 固体电解质一般原理、性质、材料和应用, 北京: 科学出版社, (1984).
- [16] 苏昉、吴希俊、秦晓英等, 科学通报, 38, (1993), 221.
- [17] W. Puin, P. Heitjans, *NanoStruc. Mater.*, 6, (1995), 221.

第四章 马氏体相变与形状记忆合金

系统中具有确定成分和结构的部分叫做相。材料的一个相具有不同于其他相的物理、化学特性。当系统的外在约束条件(如温度、压力等)改变时,物相将发生改变,相变的同时,材料的性能也发生改变。马氏体相变是材料研究中占有重要地位的一种相变,是近年来相变研究中的重点之一。

§ 4.1 马氏体相变

4.1.1 扩散与相变

物相的转变涉及到成分、结构的改变。根据物相的成分变化与否,可以把相变分成扩散型相变和无扩散型相变两类。

从相变的动力学来讲,扩散型相变是通过新相的成核、长大来实现的。相变过程中伴随有元素的扩散,组成原子在较大范围迁移,相变速率较慢,实际观察到的相变大多属于此类相变。碳钢退火过程中,奥氏体到珠光体的转变就是这类相变的典型例子^[1]。

Fe-C 合金的奥氏体相为面心立方结构的高温相—— γ 相。奥氏体相从高温冷却时,在 723°C 开始转变为马氏体相,这个温度称作马氏体相变开始点,以 M_s 表示。在 M_s 点以上的温度范围内退火,奥氏体便分解成珠光体。片状珠光体由片状铁素体(体心立方结构的 α 相)和片状渗碳体(Fe_3C , 正交结构)组成。奥氏体向珠光体转变时,珠光体通常在晶界、碳浓度分布不

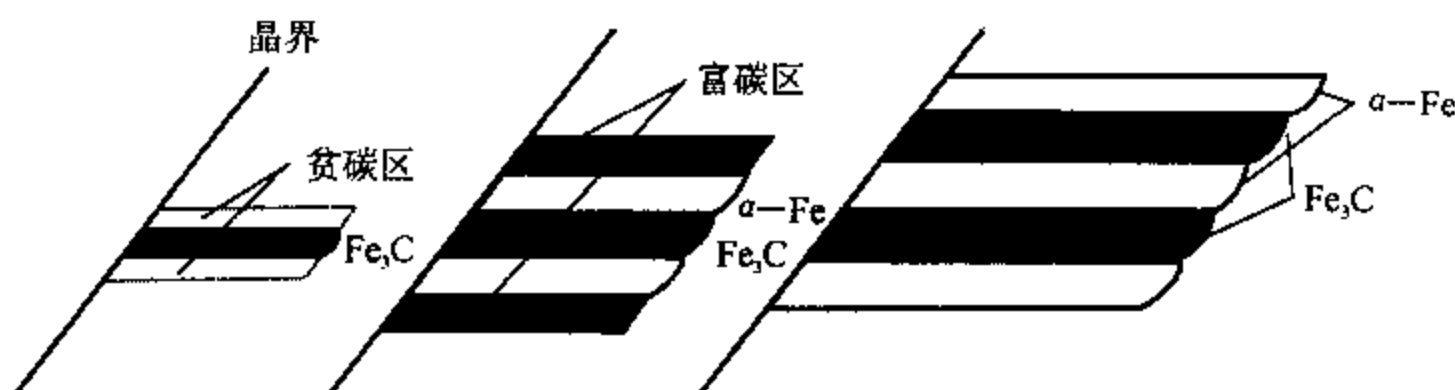


图 4-1 珠光体的成核和长大

均匀的地方或夹杂物附近成核。渗碳体形成核心,向母相奥氏体延伸,并同时变厚,引起邻近奥氏体中的含碳量下降,以至最后转变成铁素体,与渗碳体一起长大。铁素体的碳溶解度很小,铁素体片长大过程中,将原来奥氏体中的碳排挤到相邻未转变的奥氏体中。当碳浓度升高到临界浓度($>6.67\%$)后,又出现第二片渗碳体。这样的过程交替进行,便形成了片状珠光体,见图 4-1。奥氏体向珠光体转变中,母相与新相间不存在简单的取向关系,珠光体中的铁素体和渗碳

体之间保持着部分共格。从奥氏体向珠光体的转变,不仅存在母相、新相晶体结构上的不同,同时也伴随有元素的扩散。因此,上述相变属扩散型相变。

当母相奥氏体快速冷却时,奥氏体转变成片状或针状新相,新相为体心四方结构,与母相的结构不同,但新相与母相的成分却相同。为了纪念德国冶金专家马丁(A. Martens)在金相研究方面的贡献,人们把钢经高温淬火后形成的相叫做马氏体相。从奥氏体到马氏体的转变叫做马氏体相变,马氏体相变是无扩散型相变。

20 世纪 40 年代前后,人们发现不仅钢中存在马氏体相变,而且有色金属 Ce、Co、Hf、La、Li、Hg、Tl、Pu、U、Zr 等,有色金属合金 Au-Cd、Cu-Al、Cu-Sn、Cu-Zn、Fe-Ni、Fe-Mn、In-Tl、Ag-Cd、Li-Mg、Ni-Ti 等,及非金属材料 BaTiO₃、V₃Si、ZrO₂ 等也可发生无扩散型相变。后来,人们把以晶格畸变为主的位移型无扩散相变统称为马氏体相变。

4.1.2 马氏体相变的一般特征

(1) 无扩散

马氏体相变中,马氏体和母相成分完全相同,通过原子位置的局部调整,原子位移 r 小于一个原子间隔,无需元素的扩散就能实现晶体点阵结构的变化。实验表明,一些合金的马氏体相变在非常低的温度下进行,例如 LiMg、FeC 合金在 -200℃ 下发生马氏体相变。在这样低的温度下,材料中不可能发生扩散,从而证明马氏体相变的无扩散性。利用低温马氏体相变,可以进一步减少工具钢中的残余奥氏体,提高工具的使用性能。

(2) 点阵切变,形成表面浮突

马氏体相变中,原子协同产生一微小位移,使晶格切变。切变过程中马氏体内部产生滑移和孪生。由于切变引起的点阵畸变累积效应,在材料表面形成宏观可观察到的浮突。如果表面存在直线划痕,马氏体相变后,直线划痕便成为折线,如图 4-2 所示。



图 4-2 马氏体相变引起的宏观变形

(a)表面浮突; (b)直线划痕的弯折

P:母相,M:马氏体

(3) 严格的取向关系

马氏体相变是无扩散切变型相变,相界面在相变中不发生应变,为共格界面,从而界面两边的母相、马氏体相之间有严格的取向关系,这种相界面叫做惯习面。不同的金属、合金有不同的惯习面和取向关系。即使同一材料,在不同形成温度下,也可能有不同的取向关系和惯习面。惯习面通常以母相结构来标定,一般是非简单指数面。表 4-1 为一些合金的取向关系,经典马氏体相变机制指出了一些材料著名的取向关系^[1]。

I. 贝茵机制^[2]:钢的马氏体相变中,存在下面的取向关系:

$$(010)_P // (110)_M; [001]_P // [001]_M$$

II. K-S(Kurdjumov-Sachs)转变机制^[3]:碳钢的马氏体相变中,存在下面的取向关系:

$$\{011\}_P // \{111\}_M; \langle 111 \rangle_P // \langle 101 \rangle_M$$

II. 西山转变机制^[4]: Fe-Ni 合金的马氏体相变中, 存在下面的取向关系:

$$\{111\}_P // \{110\}_M; \{211\}_P // \{011\}_M$$

上述取向关系中, P 表示母相, M 表示马氏体相。

表 4-1 马氏体相变的晶体学关系

合 金	母相	马氏体相	取向关系	惯习面
Fe-(0~0.4%)C	面心立方	体心四方	$\{111\}_P // \{110\}_M; \langle 110 \rangle_P // \langle 111 \rangle_M$	$\{111\}_P$
Fe-(0.4%~1.5%)C	面心立方	体心四方	$\{111\}_P // \{110\}_M; \langle 110 \rangle_P // \langle 111 \rangle_M$	$\{225\}_P$
Fe-(27%~35%)Ni	面心立方	体心立方	$\{111\}_P // \{110\}_M; \langle 211 \rangle_P // \langle 011 \rangle_M$	$\{3\ 10\ 15\}_P$
Ti, Zr, Li	体心立方	密积六角	$\{110\}_P // \{0001\}_M; \langle 211 \rangle_P // \langle 1120 \rangle_M$	$\{411\}_P$
ZrO ₂	四方	单斜	$(100)_P // (100)_M; [001]_P // [010]_M$	$(100)_P$

(4) 马氏体内存在点阵缺陷

Fe-C 合金等材料在马氏体相变时, 试样产生宏观变形, 表面形成浮突。如果母相沿惯习面均匀改变所产生的宏观形变, 也就是表面浮突, 与实际观察到的形变不吻合(图 4-3(a)), 表明除了均匀切变产生的形变外, 还有其他的形变机制。如果点阵发生切变的同时, 也产生滑移或者孪晶, 所产生的宏观形变与实际观察结果相吻合, 说明马氏体相变的同时, 马氏体也发生滑移、孪生, 因此在马氏体内存在位错、层错、孪晶等缺陷, 透射电子显微镜观察证实了马氏体相的这种精细结构。图 4-3(b)、(c)为马氏体相变的同时, 发生滑移、孪生的示意图。

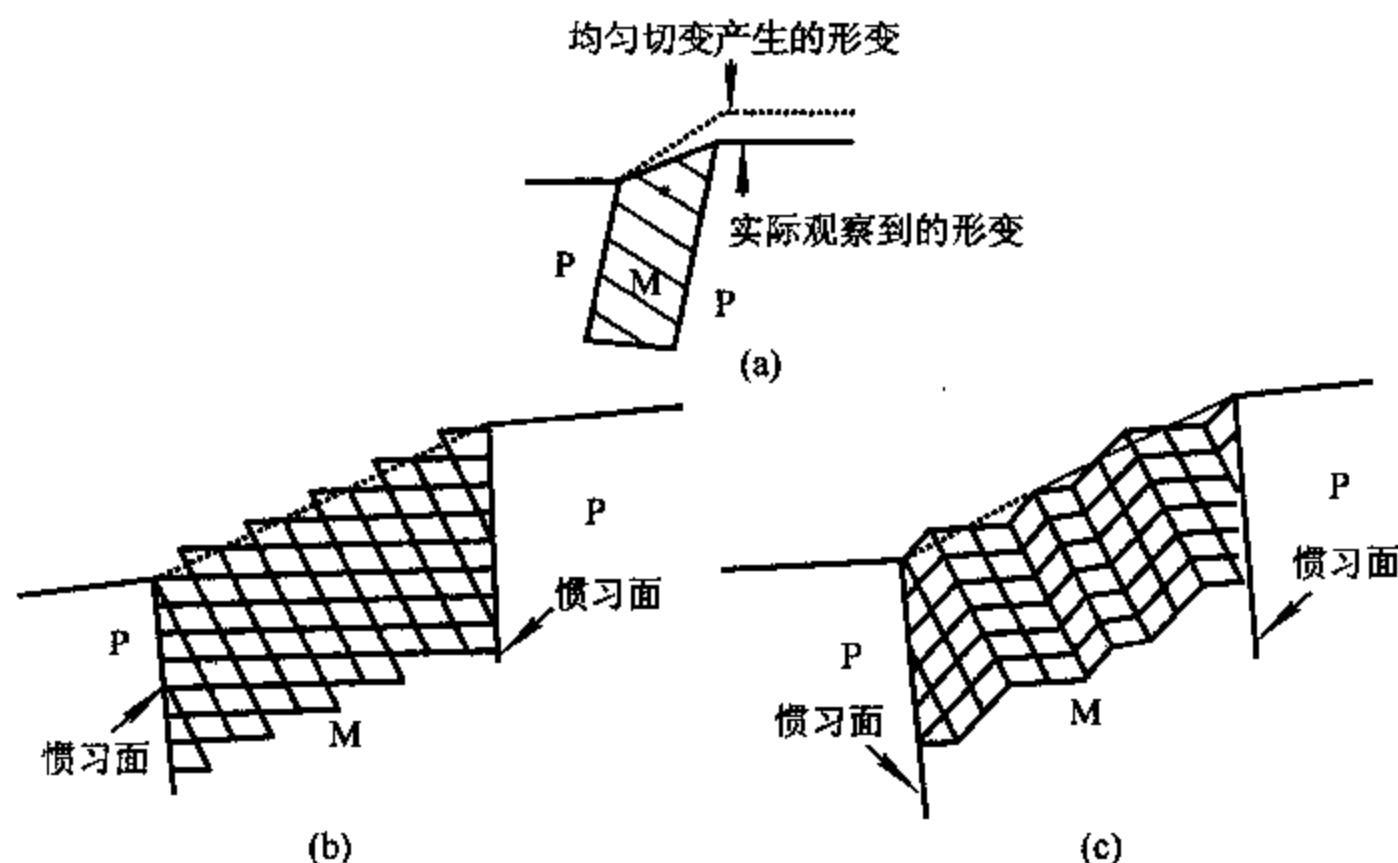


图 4-3 马氏体相变引起的形变

(a) 均匀切变引起的形变与实际形变的差别; (b) 切变与滑移产生的形变; (c) 点阵切变与孪生产生的形变

§ 4.2 热弹性马氏体相变

降温过程中, 奥氏体将转变成马氏体。马氏体转变开始和终了温度分别以 M_s 、 M_f 表示; 加

热过程中,马氏体逆相变开始和终了温度分别以 A_s 、 A_f 表示。对于不同材料,这些特征温度不同。马氏体逆相变中存在热滞后现象,使得 A_s 大于 M_s 。按 $A_s - M_s$ 的大小和马氏体的生长特征将马氏体相变分成非热弹性马氏体相变和热弹性马氏体相变两类。由于马氏体和奥氏体具有不同的电阻率,因此可以用电阻测量的方法来测量在升温、降温过程中马氏体量的变化,图 4-4 是 Fe-Ni、Au-Cd 两类合金马氏体相变时的电阻变化,显然,Fe-Ni 合金与 Au-Cd 合金的相变属两种不同性质的马氏体相变。Fe-Ni 合金的相变为非热弹性马氏体相变,而 Au-Cd 合金的相变属热弹性马氏体相变。

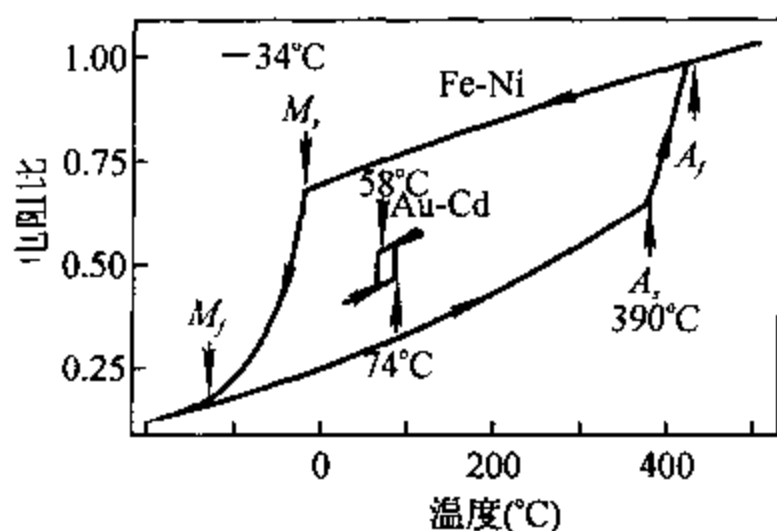


图 4-4 连续变温过程中 $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ 、 $\text{Au}_{52.5}\text{Cd}_{47.5}$ 合金电阻的变化

4.2.1 非热弹性马氏体相变

非热弹性马氏体的热滞后现象严重, A_s 与 M_s 相差数百度,如 Fe-Ni 合金 $A_s - M_s \approx 400^\circ\text{C}$ 。连续冷却中不断形成马氏体,而且每个马氏体片都是以极快的速率长到最后大小,进一步降温中,马氏体片不再长大。马氏体生长速率,也就是相界推进速率,与冷却速率无关。马氏体量由成核率和马氏体片的大小来确定,与马氏体片的生长速率无关,相变速率是降温速率的函数。

4.2.2 热弹性马氏体相变

Au-Cd 合金的相变属热弹性马氏体相变,相变温度滞后很小, $A_s - M_s \approx 10^\circ\text{C}$,马氏体核心以突发式成核并长到一定大小,马氏体相和母相间保持着弹性平衡。温度下降时,相变化学自由能增大,马氏体长大的推动力增大,马氏体片的厚度、大小继续增加,同时也可能形成新的马氏体核心。相变速率不仅与成核率有关,也与马氏体成长速率有关,马氏体生长速率受冷却速率的控制。

热弹性马氏体的逆相变中,所需的过热不大, $(A_s - M_s)$ 值很小,马氏体连续收缩。而 Fe-Ni 合金逆相变需要很大的过热量,马氏体片通常转变成小碎片,而不是突然收缩而消失。

4.2.3 热弹性马氏体相变的晶体学特征

只有相变时不发生局部范性形变的二元及多元合金才可能产生热弹性马氏体相变,而且大多数合金是有序点阵结构。母相和马氏体相比容不同,只有当母相的弹性足够高时,才不至于在相变时产生局部范性变形。母相的有序化提高了母相的弹性极限,使母相不产生局部范性变形,也有利于马氏体向母相逆转变,恢复到原来的形状。虽然母相的有序性有利于产生热弹性马氏体相变,但不是热弹性马氏体相变的必要条件。一些无序结构合金如 InTi 合金的马氏体相变是热弹性相变。

目前所发现的热弹性马氏体相变合金中,除了 InTi、FePd、MnCu 等合金的母相是面心立方结构, Fe_3Pt 是 Ll_2 结构外,其他合金都是与体心立方结构有关的有序结构,把这类合金称作 β 相合金。按母相的结构,弹性马氏体相变合金可分成三类:

(I) Fe_3Al 型

Fe_3Al 的晶体类型为 $D0_3$ 。这种结构的单胞可以从 NaCl 型结构的单胞来理解, 用 Fe 、 Al 分别代替 NaCl 中的 Na 和 Cl , 并将 NaCl 单胞分成 8 个小立方体, 小立方体体心处置 Fe 原子, 便得到 Fe_3Al 的单胞, 图 4-5 为 Fe_3Al 型有序结构的晶体结构示意图。 Fe_3Al 型结构可以看

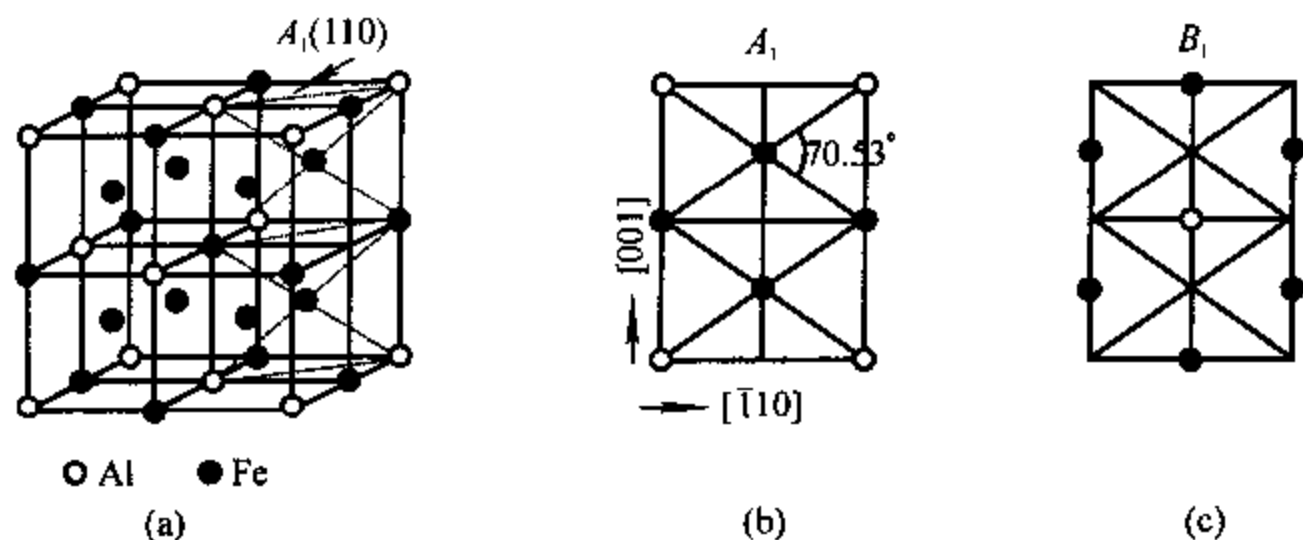


图 4-5 Fe_3Al 型晶体结构

(a) 单胞; (b) (110) 面; (c) 与 (b) 面上、下相邻的面

成是 A_1 、 B_1 型原子面, 在 $[110]$ 方向上以 $A_1B_1A_1B_1\cdots$ 交替堆积而成。(110) 面是密排面, 马氏体相变是通过 (110) 面自身变形, 及 (110) 面上沿 $[\bar{1}10]$ 方向上的切变来完成的, 从而构成了周期堆垛结构的马氏体相。通过切变, (110) 面有如图 4-6 所示的六种排列方式: A 、 B 、 C 、 A' 、 B' 、 C' 。

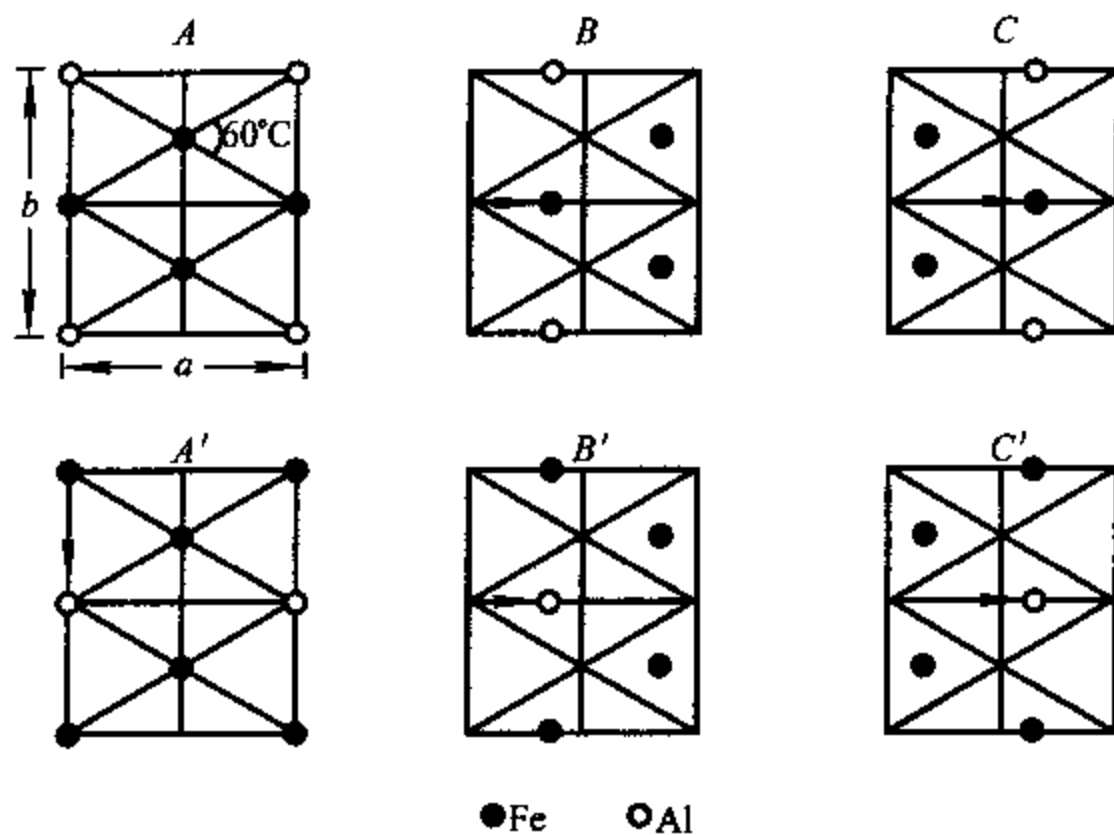


图 4-6 Fe_3Al 型结构由切变形成的 6 种密排堆垛面

箭头表示以 A 层为基准时各层的位移矢量

这 6 种面以不同的顺序堆积, 可以形成周期性堆垛层状结构, 如果我们把晶体看作完全由 A 面堆积而成作为出发点, 各层发生切变面成周期性结构, 并得到周期性结构的表述方式。如果第一层为 A , 第二层相对于 A 层 $[\bar{1}10]$ 方向切变到 B' 位置。第三层对于第二层作反方向切变 (切变方向为 $[1\bar{1}0]$) 到 A 位置, 第四层相对于第三层沿 $[\bar{1}10]$ 方向切变到 B' 位置……这样便

形成了 $AB'AB'\cdots$ 堆垛的周期性结构。如果以 $[\bar{1}10]$ 为正方向, 这种结构是正向切变、反向切变交替而成。日丹罗夫(Zhdanov)符号记作 $(1\bar{1})$ 。这种周期性结构具有六角结构的对称性, 而且是两个原子面为一个周期, 因此, 拉姆斯德尔(Ramsdell)符号记作 $2H$ 。如果沿 $[\bar{1}10]$ 方向切变第二层到 B' 位置, 第三层到 C 位置, 第四层到 A' 位置, 第五层到 B 位置, 第六层到 C' 位置, 第七层回到 A 位置, 便形成了以 6 个原子面层为周期的周期性结构。日丹罗夫符号记作 $(1)_6$ 。由于这种结构具有菱面体对称性, 拉姆斯德尔符号记作 $6R$ 。类似于上面的方式, Fe_3Al 型结构中, 可以形成的马氏体结构有 $(1\bar{1})(2H)$ 、 $(1)_6(6R)$ 、 $(2\bar{1})_6(18R(1))$ 、 $(1\bar{1}3\bar{1})_3(18R(2))$ 等。图 4-7 画出了各种周期性层状结构。

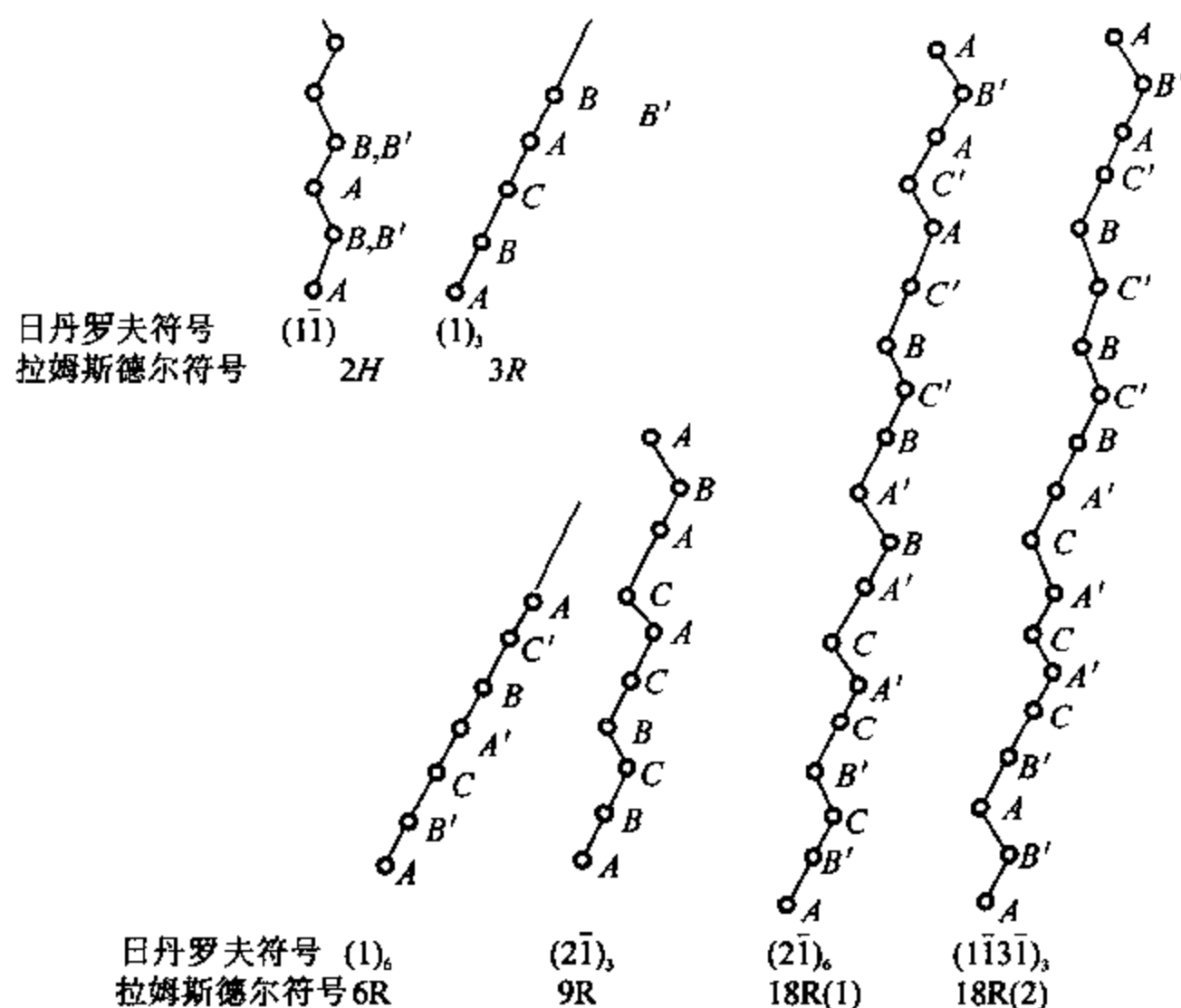


图 4-7 Fe_3Al 、 $CsCl$ 型结构中原子密排面堆积而成的各种周期性堆垛层状结构
加一撇的堆垛面在母相为 Fe_3Al 型有序点阵结构时才出现

(I) $CsCl$ 型

$CsCl$ 属 $B2$ 型有序结构, 立方体的顶点为 Cl 原子, 体心为 Cs 原子。 (110) 面为密排面, 在马氏体中的三种密排堆垛面如图 4-8 所示。与 Fe_3Al 类似, 沿 $[\bar{1}10]$ 切变形成马氏体, 堆垛方式也在图 4-7 中表示出来。马氏体的类型有 $2H$ 、 $3R$ 、 $9R$ 等几种。

(II) Fe_3Pt 型

Fe_3Pt 属 $L1_2$ 型结构, 可看作面心立方的有序结构, 立方体的顶点为 Pt 原子, 面心为 Fe 原子, $\{110\}$ 面为两种原子组成的密排面。沿密排面的切变引起马氏体相变。

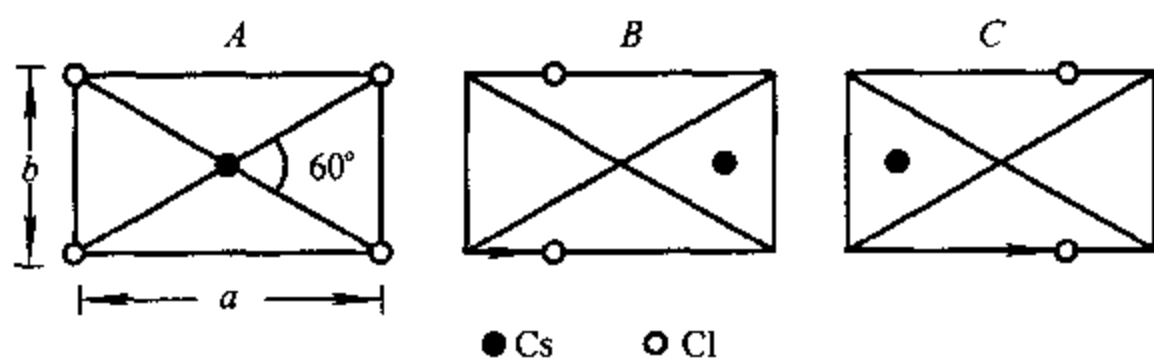


图 4-8 CsCl 型母相转变成马氏体时的三种密排面
箭头表示以 A 为基准时各层的位移矢量

§ 4.3 形状记忆合金

普通材料受到大于弹性极限的应力作用后发生形变,这种形变不能通过热处理而消失,也就是说发生了永久性范性变形。但某些合金试样,比如一根直丝,经过形变成弯曲状,加热后,该试样恢复到形变前的直丝状,表明这类材料具有形状记忆功能。我们把经适当热处理后能恢复到形变前形状的这类合金叫做形状记忆合金。

1951 年首次在 Au-47.5%Cd 合金中发现了形状记忆效应^[5],但并未引起人们足够的重视,直到 1963 年发现了 TiNi 合金具有形状记忆效应之后,形状记忆合金的实用性才引起人们的重视,使形状记忆合金的研究进入了一个新阶段。目前,形状记忆合金已被用到了航天、电子、机械、医疗等多方面,几乎可以涉及产业界所有领域。

4.3.1 形状记忆效应

热弹性马氏体逆相变使马氏体逆变成母相时,不仅是晶体结构完全回复到母相状态,晶格取向关系也完全回复到母相状态,表明热弹性马氏体相变材料具有形状记忆功能,也就是说形状记忆合金属热弹性马氏体相变材料。马氏体相变发生在 M_s 温度以下,马氏体相中存在多种变体。在外力作用下,切应变与外加应变相一致的变体长大,而不利于形变的变体收缩,以协调外加应力所产生的应变。卸载后试样保留了残余应变,一旦将试样加热,各变体回复到原来的比例,残余应变消失,试样回复到原来的形状,形状记忆效应是马氏体变体重新取向的结果。图 4-9 是拉伸应力作用下形状记忆效应的示意图,图中只画出了两种变体。其他形变方式如压缩、弯曲等也可用同样的原理给予解释。

目前已发现 20 多类合金具有形状记忆效应,表 4-2 列出了部分形状记忆合金。从强度、性能等方面考虑,目前实用的形状记忆材料有 Ti-Ni 合金、Cu 系合金两种,对这两种合金的研究也较多。

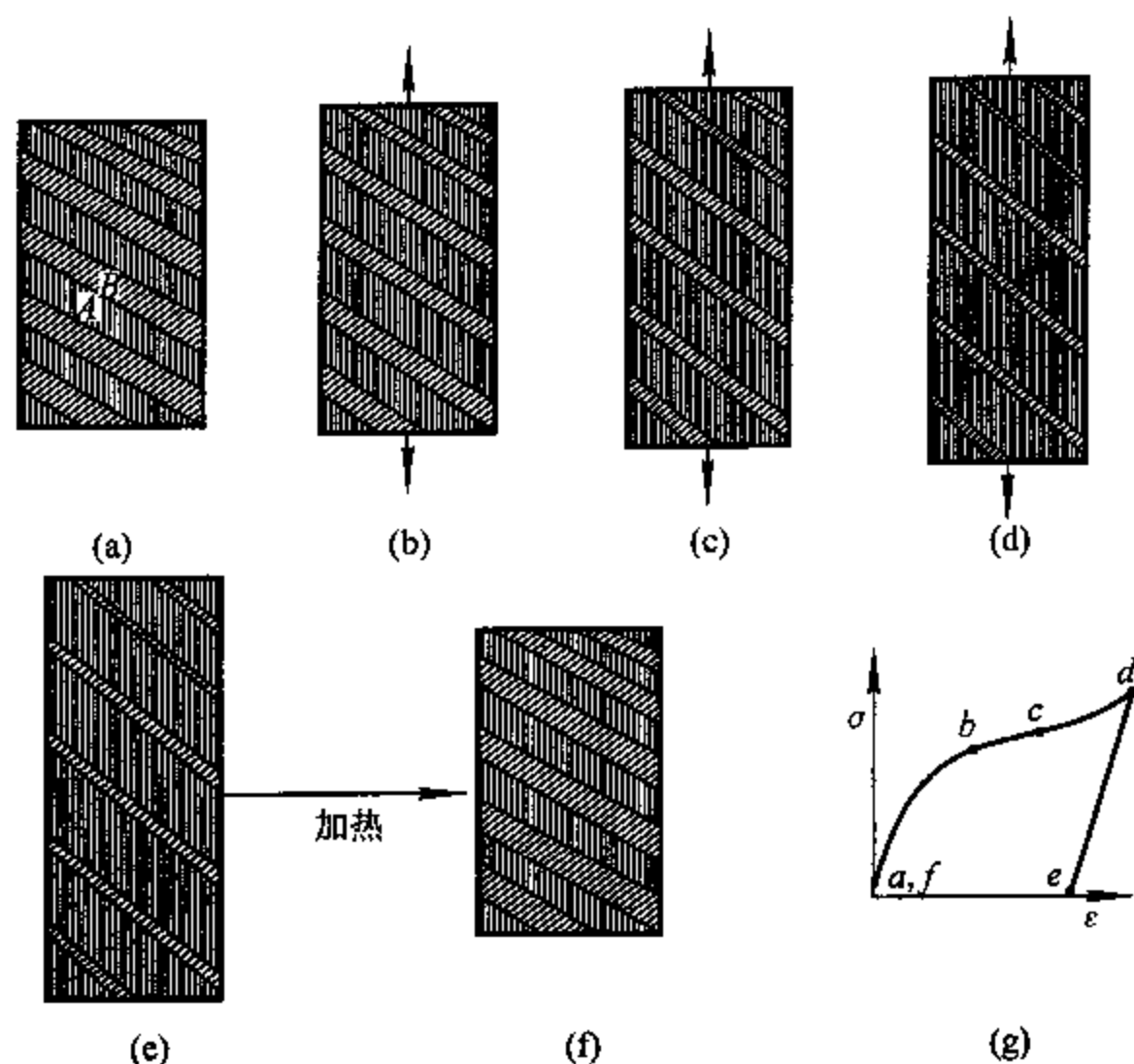


图 4-9 形状记忆效应示意图

(a)初始状态；(b)~(d)形变过程中不同取向的马氏体变体的相对数量发生改变；

(e)卸载后，试样保持了残余应变；(f)加热后，试样恢复原有形状；

(g)为相应的应力-应变曲线，形变的不同阶段已在图中标出

表 4-2 具有完全形状记忆效应的合金

合 金	成分(at%)	母相结构	温度滞后(°C)	M_s (°C)
AgCd	44~49Cd	B2	~15	-190~-50
AuCd	46.5~50Cd	B2	~15	30~100
CuZn	38.8~41.5Zn	B2	~10	
CuAlNi	15~14.5Al	DO ₃	~15	
	3~4.5Ni			
CuSn	~15Sn	DO ₃		
NiAl	36~38Al	B2	~10	
TiNi	49~51Ni	B2	~30	-50~100
InTl	18~23Tl	fcc	~3	60~100
MnCu	5~35Cu	fcc	~25	-250~180
FePt	~25Pt	L1 ₂	~4	~-130

按形状恢复功能，形状记忆效应可分成三类：

(1) 单程记忆效应

在马氏体相状态下，使材料形变；加热后，材料恢复母相的形状。再次冷却后，材料不恢复低温相的形状。这种记忆效应叫做单程记忆效应，又叫做不可逆形状记忆效应。

(2) 双程记忆效应

与单程记忆效应不同的是，冷却时，材料恢复低温相时的形状。因此，这种效应随温度的变

化,可恢复高温、低温时的形状,叫做双程记忆效应,又叫做可逆形状记忆效应。

(3) 全程记忆效应

全程记忆效应是一种特殊的双程记忆效应。加热时恢复高温相时的形状,冷却时变成与高温相形状相同,方向相反的形状。

这三种效应的产生与材料的成分、处理工艺等因素有关。

4.3.2 应力诱发马氏体相变及赝弹性

外力作用下,即使温度高于 A_f 点,形状记忆合金也产生马氏体相变,这种相变叫做应力诱发马氏体相变。应力的作用相当于提高了 M_s 点。

应力诱发马氏体相变时,通常表现出赝弹性效应来。图 4-10 是与材料弹性、赝弹性相对应的应力-应变曲线的示意图,反映了常规材料与应力诱发马氏体相变材料形变行为上的差异。普通弹性材料在弹性极限内应力-应变成直线关系,应力消除后应变也随之消除,不存在残余应变。加载时赋予材料的能量为 E_2 ,卸载时从材料回收的能量仍然为 E_2 ,原则上普通弹性材料不贮存任何能量。应力诱发马氏体相变材料的应力-应变曲线呈非线性关系,当应力达到 σ_M 时,诱发产生马氏体相变,此时材料

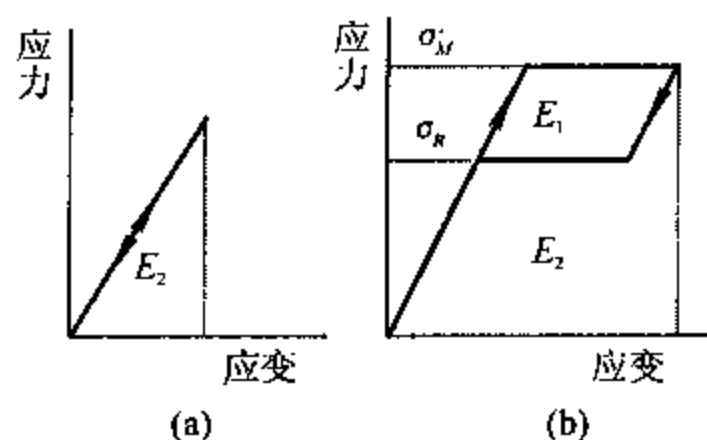


图 4-10 弹性(a)、赝弹性(b)示意图

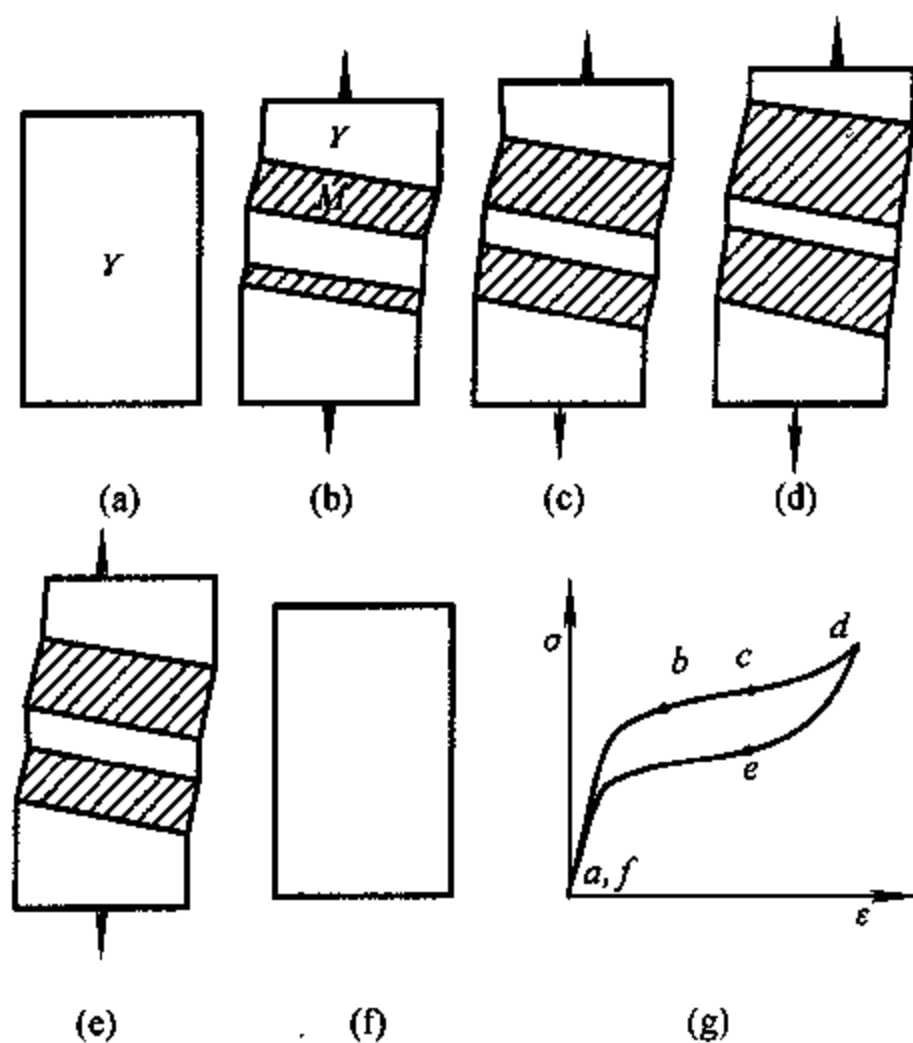


图 4-11 赝弹性效应示意图

(a) 试样原始状态; (b)~(e) 试样长度随马氏体量变化; (f) 卸载后, 马氏体消失, 试样恢复到原始状态;

(g) 应力-应变曲线不同受力状态已在图中标出

表现了超塑性行为。诱发产生的马氏体只有在应力作用下才稳定地存在；应力变小时，马氏体量减少，当应力为 σ_R 时，马氏体消失。从图 4-10(b) 可以看出，加载时赋予的能量为 $E_1 + E_2$ ，卸载时回收的能量为 E_2 ，加载曲线和卸载曲线不重合，它们之间所包围的滞后面积表示了材料贮存的机械能 E_1 。普通弹性材料的弹性应变最高可达 0.5%，而赝弹性材料的表观弹性应变可达 10%，赝弹性材料的贮能 E_2 为普通弹性材料的 40 倍，可用作贮能材料。形状记忆合金在应力诱发马氏体相变时所表现出来的这种形变行为叫做赝弹性。赝弹性效应与形变中马氏体增减有关，图 4-11 是拉伸应力作用下产生赝弹性效应的示意图。当拉伸应力达到一定的值后，试样中形成与拉伸应力一致的马氏体变体量，试样长度增大；应力加大，马氏体量增多，试样长度进一步增大。卸载过程中，马氏体量减少，材料的长度逐步恢复，当马氏体消失后试样回复到原长度。

由于应力诱发马氏体相变产生的赝弹性效应，使形状记忆合金的应力-应变曲线复杂化。不同温度下，形状记忆合金的应力-应变曲线显著不同。图 4-12 是产生热弹性马氏体相变的

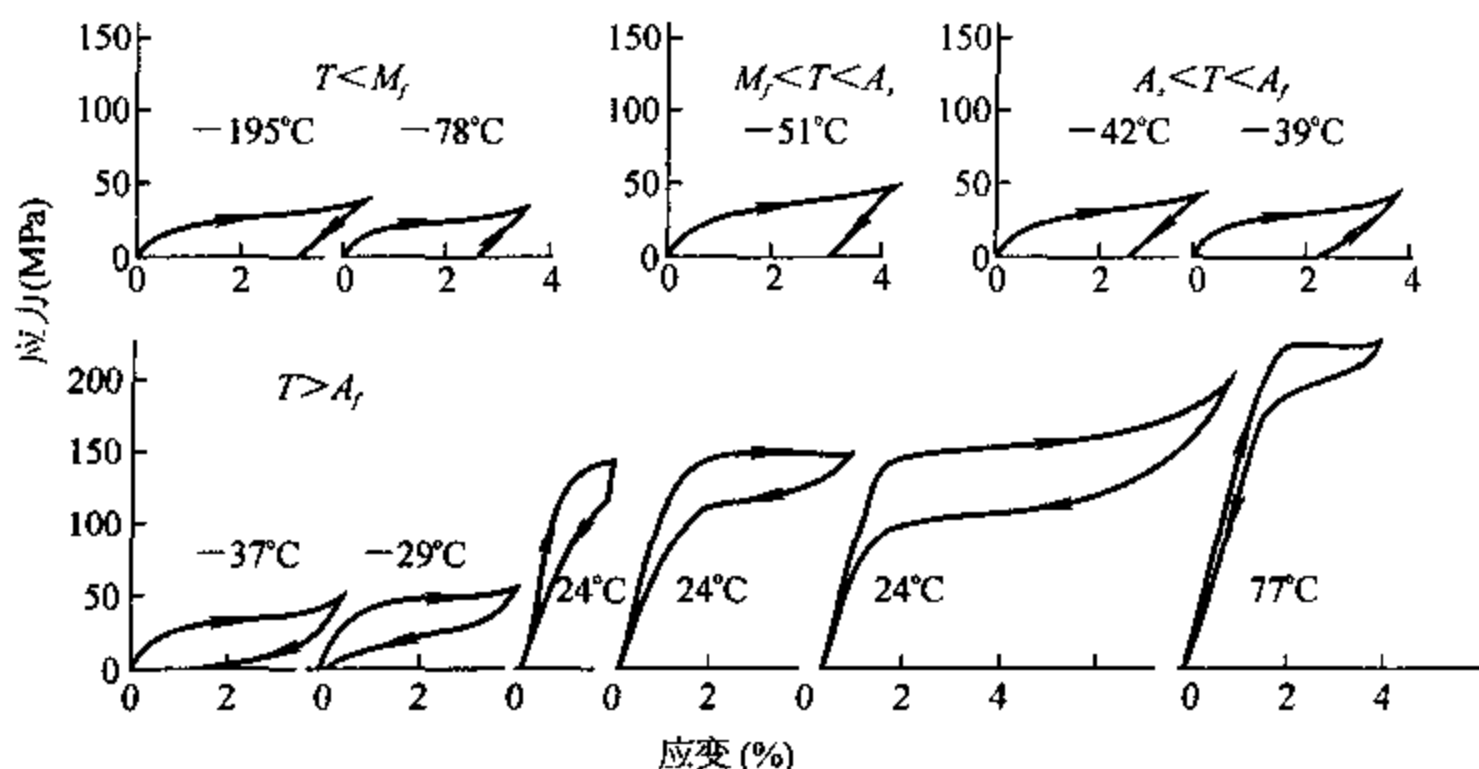


图 4-12 $\text{Cu}_{63.5}\text{Zn}_{24.6}\text{Sn}_{1.6}$ 单晶试样在不同温度下的应力-应变曲线^[6]

Cu-Zn-Sn 合金单晶试样在不同温度下的应力-应变曲线^[6]。从曲线可以看到，当 $T \geq A_f$ 时，母相弹性形变后，产生宏观范性变形，但卸载后形变完全消失，这是应力诱发马氏体相变引起赝弹性的表现；当 $T < A_f$ 时，完全卸载后，应变也不完全恢复，如果将试样加热到 A_f 以上时，残余应变则几乎全部消失，这就是前面讲到过的形状记忆效应。残余应变的消失说明，这种形变过程中无滑移发生。滑移是一种不可逆过程，滑移产生的形变是永久形变，不可能因加热而消除。温度变化引起的马氏体相变与应力诱发马氏体相变在相变的起因上迥然不同，但在相变的本质上却是一样的，均与晶体学上点阵畸变的可逆性有关。无论是形状记

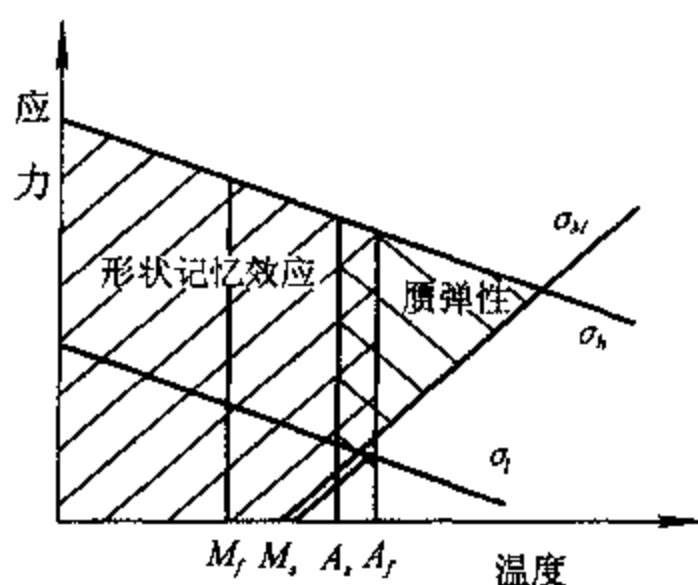


图 4-13 形状记忆效应和赝弹性效应与温度、应力的关系

忆效应还是弹性效应都要求外加应力小于材料产生滑移形变的临界切应力,否则材料将产生不可回复的范性形变。因此,形状记忆效应和弹性效应产生范围不仅和温度有关,也与材料本身的性能有关。图 4-13 是形状记忆效应和弹性效应产生条件示意图。诱发马氏体相变的应力与温度成线性关系,温度越高,诱发马氏体相变的起始应力 σ_M 也越高。当材料产生滑移形变的临界应力 σ_s 较低(比如 σ_i)时,不存在(或存在很小)弹性效应区;温度高于 A_f 时,在应力产生马氏体相变前,就发生滑移。当 σ_s 较高(比如 σ_h)时,在高于 A_f 的温度下,只要施加的应力低于 σ_s ,晶体不发生滑移,材料出现完全的弹性效应,形状回复力增加,改善了形状记忆特性。因此,提高材料的临界应力 σ_s ,将扩大材料的形状记忆功能和弹性的应用范围。可通过改善材料的成分、结构等途径来提高材料临界应力 σ_s 。

§ 4.4 TiNi 合金

TiNi 合金是目前最具实用价值、也是被研究得最多的一类形状记忆合金。合金成分的变化、加工工艺等原因对材料的形状记忆性能有很大的影响,通常 TiNi 合金成分被控制在等原子比附近。

4.4.1 TiNi 合金的结构和相变

理想马氏体相变将形成六角或菱面体结构,实际晶体中由于组成原子半径不同,有序结构的排列偏离理想的密排结构,切变时各层相对位移量偏离理想值,使 c 轴不垂直于基面,成为单斜结构,TiNi 合金就是这样的一种材料。TiNi 合金的母相是 B2 型结构,点阵参数 $a=3.01 \sim 3.02 \text{ \AA}$ 。Ti、Ni 原子分别占据立方体的顶点和体心位置。 $\{110\}$ 面上 Ti、Ni 原子交替排列构成密排面。 $\{110\}$ 有 6 个等同的面,母相每个 $\{110\}$ 面上可以形成 4 个不同取向的马氏体,因此,TiNi 合金中最多可以有 24 个变体。马氏体相是 $\{110\}$ 面稍有变形,而且堆积层发生切变而形成的单斜结构,结构示意图如图 4-14 所示,其点阵参数为 $a=2.899 \text{ \AA}$, $b=4.120 \text{ \AA}$, $c=4.622 \text{ \AA}$, $\beta=96.80^\circ$ 。TiNi 合金的奥氏体相和马氏体相不仅结构上不同,性能上也有很大差异。马氏体的韧性显著高于奥氏体,而磁化率只有奥氏体的 $2/3$ 。两者的内耗也不一样,奥氏体相受到敲击时发出金属声,内耗较小;而马氏体相发出的声音较沉闷,内耗较大。

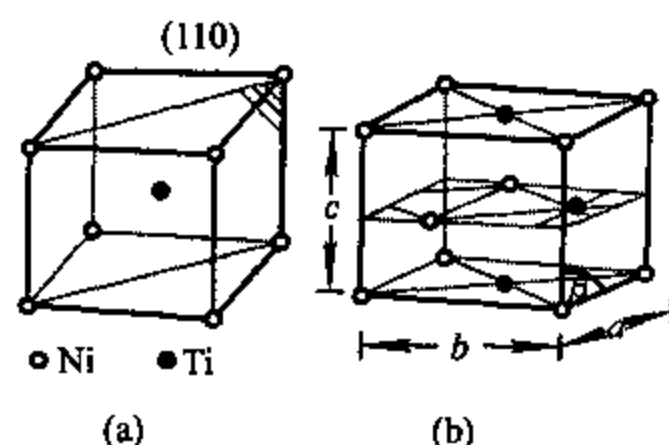


图 4-14 TiNi 合金的结构
(a)母相,B2 型结构; (b)马氏体相,单斜结构

TiNi 合金从母相到马氏体的转变中,存在中间相,又叫预马氏体相,包括无公度相(IC 相)和菱面体相(R 相)。图 4-15 所示的电阻—温度曲线^[7]反映了 TiNi 合金在温度变化过程中的结构变化。当 TiNi 合金母相降温到 T_R 时,电阻开始上升,试样中出现无公度相。从 B2 到 IC 相,只有少数原子发生位移,晶胞大小并未改变。温度继续下降 10 K 后到达 T_R 点,IC 相转变成 R 相。晶胞形状发生不大的改变。R 相的形状变化只有马氏体形变量的 $1/10$ 左右。随温度的下降,电阻进一步增大,到达 M_s 点时,R 相开始转变成马氏体相。在 $M_s \sim M_f$ 范围内,电阻随温度的下降而减小,到 M_f 点后,全部转变成马氏体相。升温过程中,到达 A_s 点后逆相变开始,

马氏体开始转变成 R 相,电阻随温度的升高而急剧增大。到达 A_f 点后全部转变成 R 相,继续加热中经 IC 相回到 B2 型结构的母相。

R 相为菱面体结构, $a = 6.020 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.7^\circ$ 。R 相与母相间在晶体学上是可逆的, R 相变的温度滞后非常小,只有 $1 \sim 2\text{K}$ 。R 相-母相的相变重复性非常好,即使反复相变近百万次,其转变特性几乎不发生改变。R 相变温度 T_R 、马氏体相变温度 M_s 都几乎没变化。如果合金经过完全的热循环,即 $P \rightarrow IC \rightarrow R \rightarrow M$ 及逆相变,数千次后 T_R 、 M_s 都发生了明显的改变。R 相变在应力诱发下也会发生,诱发 R 相变的应力低于诱发马氏体相变的应力。R 相的电阻率高于马氏体相,具有负的温度系数。

4.4.2 TiNi 合金相变的影响因素

TiNi 合金的相变温度受到合金成分、热处理、加工工艺等因素的影响。我们也可以通过调节成分、热处理、加工工艺等方法来改变合金的相变温度,使其符合各种使用条件下对 TiNi 合金的不同要求。

(1) 成分的影响

成分对相变温度的影响非常大, TiNi 合金在 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 附近微小的成分改变可能引起相变温度较大的变化,含 Ni 量应控制在 $47 \sim 51\text{at}\%$ 范围内,其 M_s 从 80°C 降至 -150°C 。含 Ni 量超出此范围,合金便不存在形状记忆效应。图 4-16 是 Ni 浓度与 M_s 温度的关系曲线。严格控制成分对获得所需性能的材料非常重要。

TiNi 合金中引入第三元素取代部分 Ti、Ni,也可改变合金的形状回复温度,同时也改变了中间相的温度范围。用过渡金属 Co、Fe 等代替一部分 Ni,用 V、Cr、Mn 代替部分 Ti,可使相变温度降低。替代量越大,相变温度降低得越多。在同等替代量时,Co 对 M_s 点的影响最大,其次是 V、Fe、Mn、Cr。Fe 取代 Ni 虽降低了 M_s 温度,但对 R 相的起始转变温度却无明显影响,Fe 含量不大于

4% 时,Fe 增大了 R 相的稳定温度。用 Cu 替换部分 Ni,相变温度几乎不受影响,但使温度滞后 ($A_f - M_f$) 减小,当 Cu 含量在 $10\% \sim 20\%$ 时,温度滞后从 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的 50°C 减小到 20°C ,使 TiNiCu 合金的实用性增大,合金成本也有所下降。但 Cu 含量的增大,增加了母相的脆性,热加工困难,一般 Cu 含量限制在 10% 以内。当 Cu 含量超过 10% 后,合金的相变机制、晶体结构等都与 TiNi 合金不同。合金中加入 Pt、Pd 等将明显提高 M_s 温度,如果用 Pt 完全代替 Ni, Pt-Ti 的 M_s 点超过 500°C 。与 Cu 相似,大量 Pt、Pd 取代 Ni 将引起结构上的改变,一般说来,其形状记忆效应低于 TiNi 合金。TiNi 中填加 Nb,可使温度滞后 ($A_f - M_f$) 增大到 150°C 以上,可用

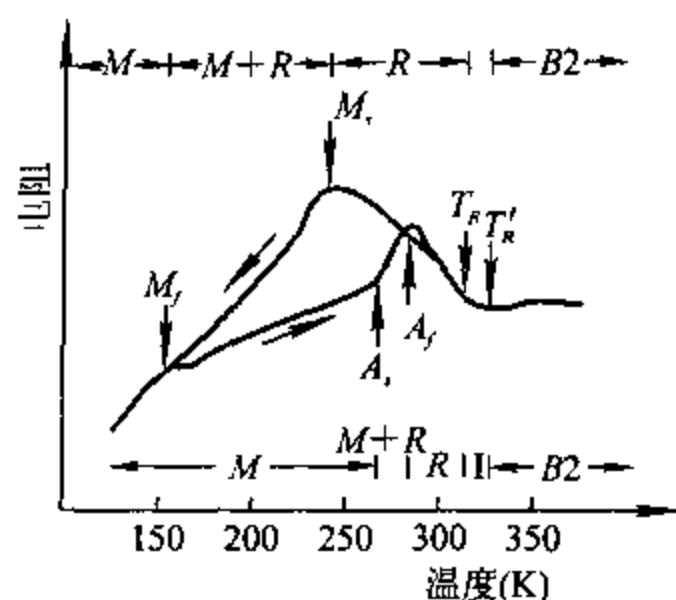


图 4-15 TiNi 合金电阻-温度曲线

图中标出了各温度范围内的结构^[7]

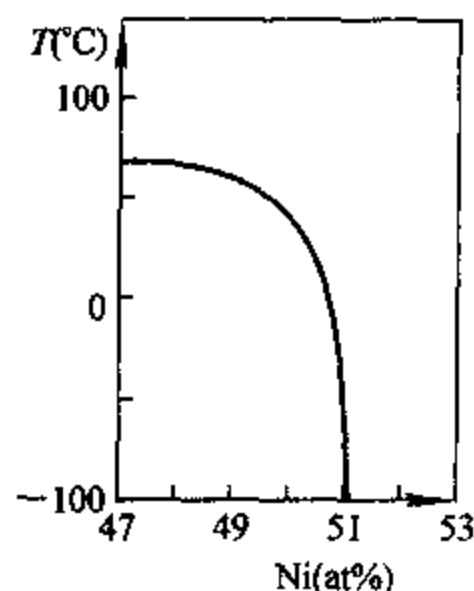


图 4-16 Ni 浓度与相变温度的关系^[8]

在特殊用途上,如管接头等。金属中氧、碳含量也影响合金的相变温度。它们的影响是通过改变 TiNi 的有效比例而实现的。碳与钛结合,在晶界析出碳化钛,引起 Ni 的有效含量增加。氧与 TiNi 合金作用,形成 Ti_4Ni_2O ,减小了 Ti 的有效含量,引起相变温度下降。

(2) 热处理、加工的影响

除了成分对形状记忆性能有重要影响外,热处理、加工等对材料的性能也有很大影响。前面已讨论过临界滑移应力 σ_s 对材料的影响。通过适当热处理,可以提高临界应力 σ_s ,从而改进材料的形状记忆功能和弹性。形状记忆合金母相及冷却形成马氏体相后应是单相,如果出现相分离,将降低材料的形状恢复功能。因此,通常采用在高温下将母相进行固溶、淬火处理,然后在适当温度下时效,以提高 σ_s 。通过材料的贮能密度 E_1 来检测材料的弹性。表 4-3 给出了不同成分的 TiNi 合金经不同加工、处理后性能的对比^[9]。

从表 4-3 的对比中可以看出,经时效处理后,可以大大提高材料的 σ_s 、 E_1 和 η 值。对于高 Ni 试样,时效的效果更加显著。当 Ni 过剩时,时效过程中析出 $Ti_{48}Ni_{52}$ 或 $Ti_{11}Ni_{14}$,有利于材料强度的提高。Ni 越高,沉淀硬化的影响越大。但 Ni 含量的提高,使材料变硬,加工困难。从表 4-3 可以看出,冷轧加工、673K 时效的 Ti-50.6at%Ni 的性能最佳。

含 49.8at%Ni 的试样无弹性,时效不起作用。

表 4-3 TiNi 合金的成分、加工处理对性能的影响

Ni 含量 (at%)	热处理	σ_s (MPa)	E_{2max} (MJ/m ³)	η_{max}
50.6	1273K, IQ	110	8.9	0.18
	1273K, IQ→773K, IQ	320	15.1	0.40
	1273K, IQ→673K, IQ	470	33.3	0.68
	1273K, IQ→573K, IQ	320	20.5	0.50
	冷轧+673K, IQ	620	42.2	0.81
49.8	1273K, IQ→673K, IQ	<100	3.8	0.21
50.1	1273K, IQ→673K, IQ	230	6.7	0.27
	1273K, IQ→673K, IQ	470	33.3	0.68
51.6	1273K, IQ→673K, IQ	650	37.7	0.78
49.8	1273K, IQ	<100	6.8	0.18
	冷轧+773K, IQ	280	15.9	0.48
	冷轧+673K, IQ	500	31.5	0.70
	1273K, IQ→673K, IQ	<100	3.8	0.21

注: IQ, 在冰水中淬火;

η : 贮能效率 $\eta = E_2 / (E_1 + E_2)$, 见图 4-10。

(3) TiNi 合金的形状记忆处理

只进行固溶处理的 TiNi 合金几乎没有弹性,其应力-应变曲线随加载-卸载的次数而发生显著的变化。经过形变加工、时效处理后,其弹性大大增加,而且应力-应变曲线不随加载-卸载的次数而发生显著的变化。因此,要使成型加工后的 TiNi 合金具有形状记忆功能,必须对合金进行训练处理,也就是记忆热处理,单程、双程形状记忆材料的形状记忆处理方法不同。

1) 单程记忆处理

中温处理、低温处理和时效处理等三种处理方法可获得单程记忆效应。

(i) 中温处理

经轧制、冷拔等高度冷加工的合金材料加工成所需形状,然后在 400~500℃加热几分钟

至几小时。过高的热处理温度,将使材料的疲劳寿命急剧下降。

(ii) 低温处理

800℃以上高温退火后,在室温下成形、加工成所需形状,再在 200~300℃保温数分钟至数十分钟。这样的处理适合于形状复杂的产品,其形状记忆特性、反复动作的疲劳寿命要比中温处理的差。

(iii) 时效处理

利用高 Ni 含量合金析出硬化的优点, Ni 含量高于 50.5at% 的合金,可进行时效处理。在 800~1000℃固溶处理,然后在 400℃时效几小时,便可获得单程形状记忆功能。此方法较复杂,但消除了原始材料历史的影响。

2) 双程记忆处理

用下面的步骤进行双程记忆处理:

(i) 强制变形

在马氏体状态下的合金进行近 10% 以上的强制变形。

(ii) 约束加热

在马氏体状态下变形,并将其形状固定,然后将合金加热到高于 A_f 温度 50℃ 以上。

(iii) 训练

将合金元件在马氏体状态下变形到可回复的程度,加热使其回复。反复形变、加热,即可得到双程记忆。应力诱发马氏体相变的应力 σ_M 、 σ_R 随重复次数的增加而减小,开始几次变化较大,随重复次数的增加而进入正常状态,并显示出稳定的滞弹性。训练的目的就是要得到稳定的滞弹性。

3) 全程记忆处理

含 Ni 量较高的合金在约束时效时,母相中形成细小的析出物,产生应力场,从而具有全程记忆效应。Ti-51at%Ni 合金经 800℃固溶处理,冷水中淬火后,在约束状态下 400~500℃时效,便得到全程记忆效应。目前仅在 TiNi 合金中发现此效应。

图 4-17 是全程记忆效应的例子。冷轧的 Ti-51at%Ni 薄带(90mm×3mm×0.2 mm)的 M_s 为 -98℃,经消除应力退火后,快冷以保持单相状态。将试样约束在 $\Phi 20$ mm 的铜管内,在 500℃时效。时效后转变点温度 M_s 、 M_f 有所提高。当温度高于中间相转变温度 A'_f 时,试样保持弯曲形状,冷却到 M'_f 以下时,试样接近于直线。进一步冷却到马氏体转变中终止温度 M_f 以下,转变为马氏体后,试样自发变成约束时的相反形状。形状在高于 A'_f 和低于 M_f 之间可逆变化。晶体结构也随之变化。 $T > A'_f$ 时晶体为立方结构, $M'_f > T > A_f$ 时为三角结构, $T < M_f$ 时则为单斜结构。

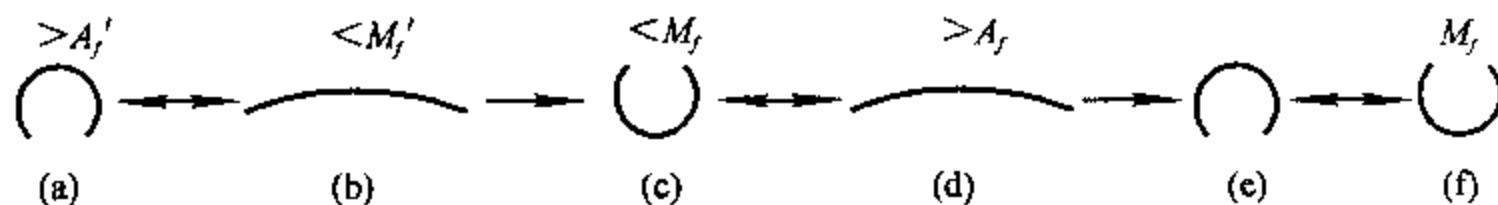


图 4-17 TiNi 合金全程记忆示意图

§ 4.5 铜基合金

尽管已发现了多种形状记忆合金,但有实际应用价值的材料除了 TiNi 合金外,只有 Cu 基合金。因此,对 Cu 基合金的研究也受到很大的重视。

4.5.1 铜基合金的种类

形状记忆合金种类最多的是铜基合金。表 4-4 列出了具有形状记忆效应的铜基合金的种类,其中以 CuAlNi、CuZnAl 合金最具有应用价值。铜基合金的平衡相图复杂,常在不大的成分范围内出现多个平衡相。为了获得优异的形状记忆效应,合金成分必须选择在高温时仅存在单一相区(bcc 结构的母相区)的范围。铜基合金在高、低温都会产生时效效应。高温时效析出平衡相,改变 M_s 温度,使形状回复率下降;低温时效使 A_s 点上升,出现马氏体稳定化现象。铜基合金在单一相状态淬火,在急剧冷却过程中发生无序-有序转变,形成有序结构相 DO₃ (CuAlNi 合金)或 B2 相(CuZnAl 合金),具有形状记忆功能。

表 4-4 铜基形状记忆合金的种类

合 金	成分(at%)	$M_s(^{\circ}\text{C})$	温度滞后($^{\circ}\text{C}$)	母相结构
CuAlNi	27.5~28.5Al, 2.7~4Ni	-140~100	~35	DO ₃
CuAlBe	18.3~23.1Al, 3.7~5.8Be	-30~40	~6	
CuAuZn	23~28Au, 45~47Zn	-190~40	~6	
CuSn	~15Sn	-120~30		DO ₃
CuZnX	<10X	-180~100	~10	B2
(X=Si, Sn, Al)				
CuZnX	<10X	-180~100	~10	DO ₃
(X=Ga, Al)				
CuZn	37.8~40.8Zn	-180~10	~10	B2

4.5.2 铜基合金的相变

铜基合金的相变温度对合金成分、淬火速度都十分敏感。因此,通过调节成分、淬火速度,可以获得不同的相变温度;要获得准确的相变温度,则必须严格控制上述两个因素。CuZnAl 合金、CuAlNi 合金的马氏体相变温度 M_s 与成分之间有下列经验公式:

CuZnAl 合金^[10]:

$$M_s(\text{K}) = 2221 - 52 \times (\text{wt}\% \text{Zn}) - 137 \times (\text{wt}\% \text{Al})$$

CuAlNi 合金^[11]:

$$M_s(\text{K}) = 2293 - 45 \times (\text{wt}\% \text{Ni}) - 134 \times (\text{wt}\% \text{Al})$$

4.5.3 Cu 基记忆合金的特点

Cu 基合金的相图较复杂,合金成分必须选择在高温单相区。适当加入第三元素,不仅可以稳定高温相,抑制第二相析出,也可调节相变温度。

Cu 基合金晶界容易开裂,疲劳强度差。可通过添加第三、第四种元素,急冷凝固等方法细化晶粒,如 CuAlNi 合金中加入微量 Ti、Zr 等元素,CuZnAl 合金中加入 V、B 等元素,不仅细化了晶粒,也提高了合金的机械性能。CuAlNiTi 合金的晶粒可降至 $15\mu\text{m}$ 以下,其疲劳寿命和 TiNi 相当^[12],同时也提高了合金的塑性加工能力。

由于多晶中马氏体相界面的移动受到晶界的约束,要比单晶中困难得多。单晶的疲劳强度、寿命比多晶高得多。

Cu 基合金在较低温度下也发生时效,使相变温度变动,损害形状记忆特性。因此,铜基合金的可利用的相变温度上限约 100°C ,而 TiNi 合金却可在 200°C 左右下使用。

多晶材料变形时,在晶界处调整各晶体位向,以保持整体协调性。弹性各向异性因子的大小表征了多晶材料变形时调节各晶粒变形大小的能力,当各向异性因子过大时,在晶界处易造成应力集中,使晶界容易开裂。多晶 TiNi 合金的弹性各向异性因子 $A=2$,而 CuAlNi、CuZnAl 的弹性各向异性因子分别是 13 和 14,材料在加工、应用中容易形成裂纹。TiNi 合金与主要 Cu 基合金性能的对比见表 4-5。

表 4-5 TiNi 与铜基形状记忆合金性能对比

	TiNi	CuZnAl	CuAlNi
制备	困难	尚佳	尚佳
冷加工	尚佳	仅在 $(\alpha+\beta)$ 条件下	困难
机加工	困难	优	良
杨氏模量 $E(\text{GPa})$	98	70~100	80~100
屈服应力 $\sigma_{0.2}(\text{MPa})$	150~300(M) 200~800(β)	150~300	150~300
拉伸强度(MPa)	800~1100	700~800	1000~1200
马氏体拉伸断裂应变(%)	40~50	10~15	8~10
疲劳强度($N=10^4$, MPa)	350	270	350
晶粒尺寸(μm)	50~100	50~100	25~60
转变温度($^{\circ}\text{C}$)	-100~120	-200~120	0~170
滞后(A_f-A_s)($^{\circ}\text{C}$)	30	10~20	20~30
最大单程记忆(%)	8	5	6
最大双程记忆(%)	$N=10^3, 6$ $10^4, 2$ $10^7, 0.5$	1 0.8 0.5	1.2 0.8 0.5
过热温度($^{\circ}\text{C}$)	400	160~200	300
最大顺拉伸应变(%)			
单晶	10	10	10
多晶	4	2	2
抗腐蚀性	优	尚可	良
生物兼容性	优	差	差

§ 4.6 形状记忆合金的应用

温度变化使形状记忆合金的形状发生显著改变。因此,凡有温度变化的场合,几乎都可以

应用形状记忆合金作探测元件;也可通过温度的改变,获得某些机构部件的适当应变,构成动作元件,如温度报警器,温室窗户的自动开、闭装置等。按动作部件的要求,如应变量、回复力、疲劳强度等,选择适当的材料及处理工艺。

4.6.1 单程形状记忆合金的应用

如果工件要求在使用状态时为一固定形状,使用前为另一形状时,可用单程形状记忆合金。如宇宙飞船上使用的天线,在发射之前,要求天线尽可能小的体积,到达太空后,才展开成所需形状。1970年曾将TiNi形状记忆合金制成宇宙飞船天线^[13]。将TiNi丝的 M_f 点调到高于室温,在马氏体相加工成抛物面天线,进行形状记忆处理后,折成直径小于5cm的球。到达太空轨道后,太阳能使天线球加热到77℃,由于逆相变的结果,天线回复到直径大约为30cm的抛物面形状。

紧固铆钉、接线柱、管接头等紧固件也可用形状记忆合金制备,其优点是使用方便、紧固、密封可靠,在施工空间、加工要求等限制不能使用焊接、铆接等情况下,应用形状记忆合金是最理想的替代方法。图4-18是管接头的示意图。选择马氏体相变温度低于使用温度的材料,加工成内径比被连接管子外径小4%左右的接头,经形状记忆处理后,将形状记忆合金管接头在马氏体相下

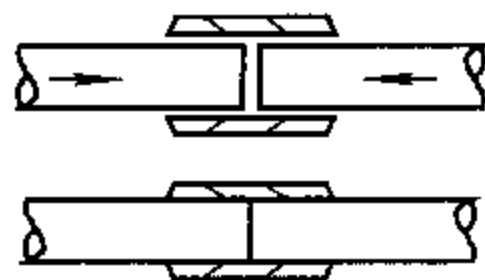


图4-18 形状记忆合金制备的管接头

扩张内径7%~8%,并插入被连接管子。马氏体逆相变后,管接头回复到扩径前的尺寸,紧紧卡住被连接管子。这样的管接头在飞机的油压管上使用了数十万个,无一渗漏。如果是需要拆卸的接头,用双程形状记忆合金。采用相变温度滞后大的材料作管接头,低温下扩径后,在室温下连接,然后加热到母相,则可紧固连接管。

4.6.2 双程记忆合金的应用

TiNi形状记忆合金在高于、低于相变温度 A_f 的应力应变曲线有非常大的差别。高于 A_f 变形后,合金将回到原位,回复力随温度升高而增大。在低于 A_f 温度下变形后,回复力小。利用 A_f 上、下的不同回复力,可用TiNi双程记忆效应制作热机^[13]。选择 $A_f=30\sim35^\circ\text{C}$ 的双程记忆TiNi合金弹簧,空气中弹簧伸长,高温下弹簧收缩,高温下的收缩力大于伸长时的力,这两个力之差,使热机转动。这种热机在高低温差3~4℃时便可动作,温差大,效率提高。

除了偏心式热机外,还有其他多种形式的热机。可利用太阳能、废热水等作为热源。目前,形状记忆合金制备的热机功率已达到数百瓦^[15]。

日常生活中很多方面都可应用形状记忆合金,比如在电饭锅、热水器喷头、空调温度等的自动控制上。

4.6.3 形状记忆合金在医学上的应用

形状记忆合金在医学上也有很大应用价值。如制作脊柱侧弯矫形棒、人工关节、接骨骑缝钉、牙齿矫形丝、医疗器械等。其使用效果要比传统的不锈钢制品的性能优越得多。例如,用作牙齿矫形丝时,弹性产生一个较大的应力持续作用在牙齿上,无需更换,从而加快了矫形。TiNi合金作为人体植入材料在日本、德国都已用于临床。但有的形状记忆合金作为植入人体内的材料,其生物相容性、细胞毒性等方面有待深入研究。

4.6.4 形状记忆合金薄膜

形状记忆合金薄膜的研究越来越受到重视。应用溅射方法制备成形状记忆合金薄膜,具有很好的形状记忆效应。例如用射频磁控溅射制备的 TiNi 薄膜具有与块体材料相同的形状记忆效应,而且有很大的形状恢复应力($>600\text{MPa}$)和形状记忆应变(2.6%),也有马氏体相变和 R 相变^[16]。由于形状记忆合金薄膜的特点,它在微机械方面具有大的实用意义,例如可以做成直径小于 1mm 至几个 mm 的阀门控制部分。除了 TiNi 薄膜外, TiNiCu、TiNiPd 等也可制备形状记忆薄膜。

参考文献

- [1] 冯端,王业宁,丘第荣,金属物理下册,北京:科学出版社,(1975).
- [2] E. C. Bain, Trans. AIME; 70, (1924), 25.
- [3] G. Kurdjumov, G. Sachs, Z. Physik, 64, (1930), 325.
- [4] Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. First Ser., 23, (1934), 638.
- [5] L. C. Chang, T. A. Read, Trans, AIME, 191, (1951), 47.
- [6] J. D. Eisenwasser, L. C. Brown, Metall, Trans., 13, (1972), 1359.
- [7] S. Miyazaki, C. M. Wauman, Acta Met., 36, (1988), 181.
- [8] K. N. Melton, in T. W. Deuring et al. (eds) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd. (1990). 21.
- [9] 唯木次男言尺,日本金属学会会报,19,(1980),323.
- [10] 龟井清、杉木孝一、小松伸也、中材康彦、杉本隆史;伸铜技术研究会志,21,(1982),153.
- [11] K. Sugimoto, K. Kamai, H. Matsumoto, S. Komatsu, K. Akamatsu, T. Sugimoto, J. De. Phys., 43, (1982), C4-761.
- [12] G. N. Sure, L. C. Brown., Scripta Metal., 19, (1985), 401.
- [13] R. G. de langer, C. A. Verbraak, J. A. Zijderfeld, U. S. Patant, 3, 450, 372.
- [14] W. S. Gienll, Jn J. L. McNichols, J. S. Cory., Mech. Eng., 101, (1979), 28.
- [15] 田中宏,日本金属学会会报,24,(1985),75.
- [16] S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida, J. de Phys. IV, 5. No. C8, (1995), 677.

第五章 贮氢材料

一些金属或合金在一定条件下与氢反应,形成金属氢化物;当条件改变后,这些金属氢化物又可分解,释放出氢来,这类材料叫做贮氢材料。贮氢材料是 20 世纪 60 年代发现和发展起来的,首先发现的是 MgH_2 ,吸氢量可达 7.6 wt%。但这种氢化物很稳定,不易释放出氢来,因而没有实用价值。1964 年研制出了 Mg_2NiH_4 氢化物,其吸氢量达 3.6 wt%,虽低于 MgH_2 ,但能在室温下吸、放氢,250℃时放氢压力约 0.1MPa,是最早具有应用价值的贮氢材料。

金属或合金对氢的吸、放是一种可逆过程:



反应进行的方向取决于温度、压力,反应中伴随有热量的吸放。因此,贮氢材料作为能量贮存、转换材料,在氢的贮存、运输,热泵等多方面有着广泛的应用前景。

§ 5.1 贮氢材料的种类和结构

虽然大多数金属元素在高温、高压下都能与氢反应,形成金属氢化物 MH_n ($n=1\sim 4$),但有实用价值的贮氢材料基本上都是合金和金属间化合物,其中最为突出的是 LaNi_5 、 TiFe 和 ZrM_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}\cdots$) 等合金,典型贮氢材料列于表 5-1 中。液氢在 20K 时的密度是 4.2×10^{22} 氢原子/ cm^3 ,表中所列各贮氢材料的氢密度都高于液氢,因而具有很强的实用价值。

表 5-1 典型贮氢材料

氢化物	吸氢量 (wt %)	氢密度 ($\times 10^{22}$ H 原子/ cm^3)	分解压力 (MPa)	反应焓 (Kg/mol, H_2)
$\text{FeTiH}_{1.95}$	1.8	5.7	1.0(50℃)	-23.0
LaH_3	2.1	6.9		
LaNi_5H_6	1.4	6.2	0.4(50℃)	-30.1
MgH_2	7.6	6.6	0.1(289℃)	
Mg_2NiH_4	3.6	5.6	0.1(250℃)	-64.4
TiH_2	4.0	9.1		
VH_2	3.8	10.5	0.1(13℃)	-38.5
ZrH_2	2.1	7.3		
H_2 (10MPa)		5.4×10^{-3}		

5.1.1 LaNi_5 的结构

LaNi_5 为 CaCu_5 型结构,属六角晶系,空间群为 $C6/mmm$,原子成层状排列,一层由 La、Ni

原子组成,另一层完全由 Ni 原子组成,这两类原子面在(0001)面上交替堆积而成 LaNi_5 结构,

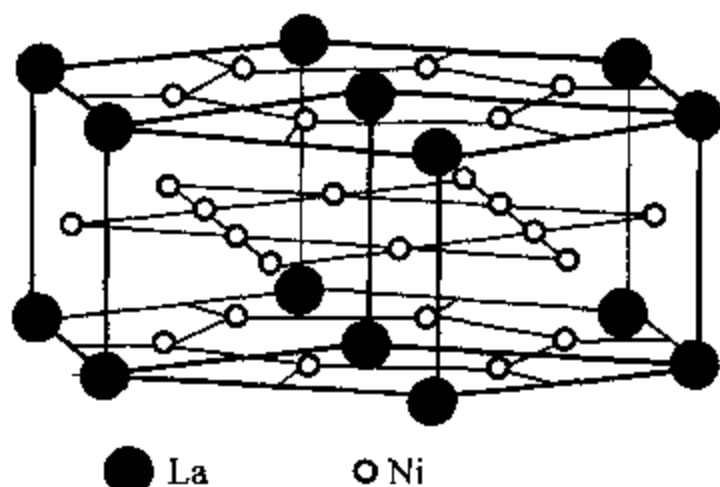


图 5-1 LaNi_5 的晶体结构

粗实线为 LaNi_5 单胞

见图 5-1。 LaNi_5 晶胞参数 $a = 5.107 \text{ \AA}$, $c = 3.987 \text{ \AA}$ 。吸氢形成氢化物后,晶体结构不变,但晶胞膨胀 27%。 LaNi_5 结构中 f 位有 3 个八面体间隙,由 2 个 La 原子、4 个 Ni 原子组成,间隙中心位于 La-Ni 层上; m 位有 6 个四面体,四面体由 2 个 La 原子、2 个 Ni 组成,四面体中心位于 Ni 原子层上,即使对于晶体学上等同的间隙位置,由于原子空间排列的相容性、电子结构等因素的影响,八面体、四面体间隙不可能全部被氢原子占据,一般情况下氢原子可占据其中 6 个间隙位置,形成 LaNi_5H_6 。如果 9 个间隙位置全部被占据,将形成 LaNi_5H_9 。16.2MPa 压力下获得了 $\text{LaNi}_5\text{H}_{8.35}$,证明 LaNi_5 中确实存在 9 个间隙位置,图 5-2 是 LaNi_5H_4 中的氢所在位置,两个氢原子占据晶体学上的 f 位,另两个氢原子占据 m 位。

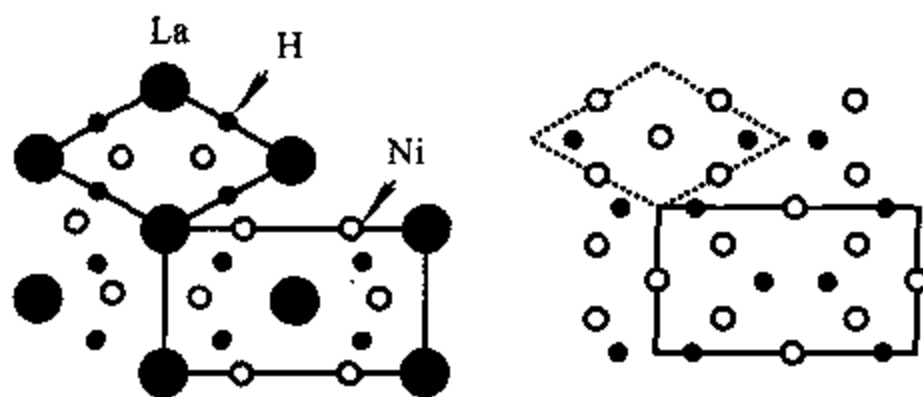


图 5-2 LaNi_5H_4 中氢在 La-Ni 层(a)、Ni 层(b)的位置

图中矩形为单胞的两倍

5.1.2 TiFe(AB 型)

Ti-Fe 合金可以形成 TiFe 和 TiFe_2 两种稳定的化合物。 TiFe_2 属六角晶系, TiFe 为 CsCl 型结构(B2 型), $a = 2.97 \text{ \AA}$ 。TiFe₂ 即使在 6.6MPa 压力下及较大温度范围内也不与氢发生反应。而 TiFe 在室温就与氢反应生成 $\text{TiFeH}_{1.04}$ 和 $\text{TiFeH}_{1.95}$ 。这两种氢化物分别是四方和立方结构。

5.1.3 AB₂ 型合金

具有确定原子直径比的 AB_2 型金属间化合物叫做拉维斯相, A 原子直径大于 B 原子,理想原子直径比值 $d_A : d_B = 1.225$ 。实际原子直径比相对于理论值有较大的偏离,大致在 1.05~1.68 范围内。当原子直径比偏离理论值时,合金化时可能发生极化, A、B 原子产生膨胀或收

缩,以满足合金对原子尺寸的要求。拉维斯相有三种不同的晶体结构,包括六角结构的 C14

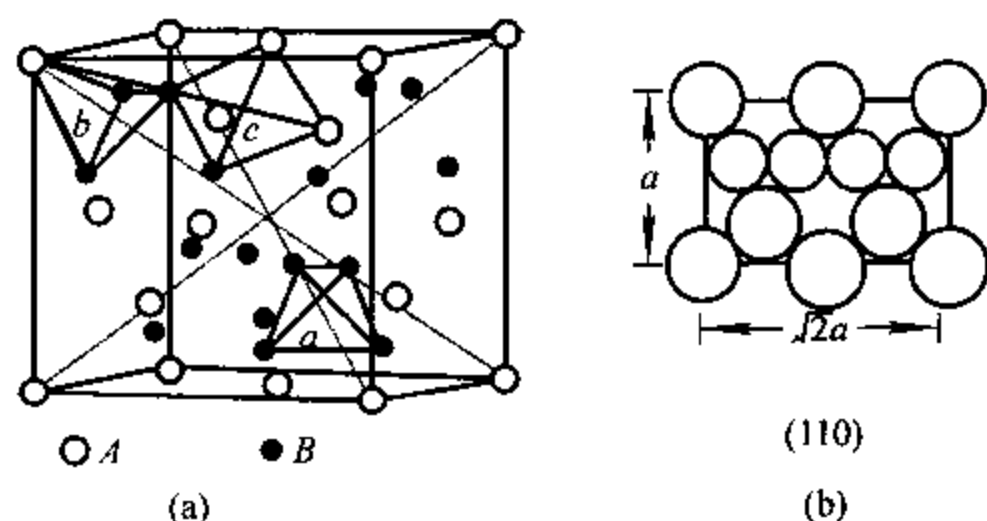


图 5-3 C15 相的结构

(a)间隙位置 a-B₄, b-AB₃; c-A₂B₂; (b)(110)面上原子的排列

(MgZn₂ 型)、立方结构的 C15(MgCu₂ 型)和六角结构的 C36(MgNi₂ 型)。虽然 C14 和 C36 所属空间群相同,但晶胞中原子的排列方式不同。C14 晶胞中只有 12 个原子,Mg 原子占据一组等效点位置,Zn 原子占据两组等效点位置;而 C36 中有 24 个原子,Mg 原子占据两组等效点位置,Ni 原子占据三组等效点位置,是结构类型上与 C14 完全不同的另一种结构。贮氢合金主要是 C14 和 C15 型结构,有锆系、钛系和钛-锆系合金。

拉维斯相的三种结构中,C15 型合金的数量最多。图 5-3 给出了 C15 的晶体结构和氢原子可能占据的间隙位置^[1]。C15 的空间群为 $Fd\bar{3}m$,单胞中原子数为 24,在平行于(111)面方向上成 ABCABC...密堆积结构,晶体中只有四面体间隙,按 4 面体的四个顶点 A、B 原子数目,将四面体分成 B₄、AB₃ 和 A₂B₂ 三类,平均每个 AB₂ 单位中有 17 个四面体间隙,其中 1 个 B₄、4 个 AB₃ 和 12 个 A₂B₂^[2]。从(110)面上原子的排列情况,可以计

算得到理想情况下的原子直径比为 $d_A:d_B=\sqrt{3}/\sqrt{2}=1.225$,见图 5-3(b)。

C14 的空间群为 $P6_3/mmc$,平行于(0001)面成 ABABA...堆积,C14 的结构如图 5-4 所示,图中也画出了不同类型的四面体间隙位置。

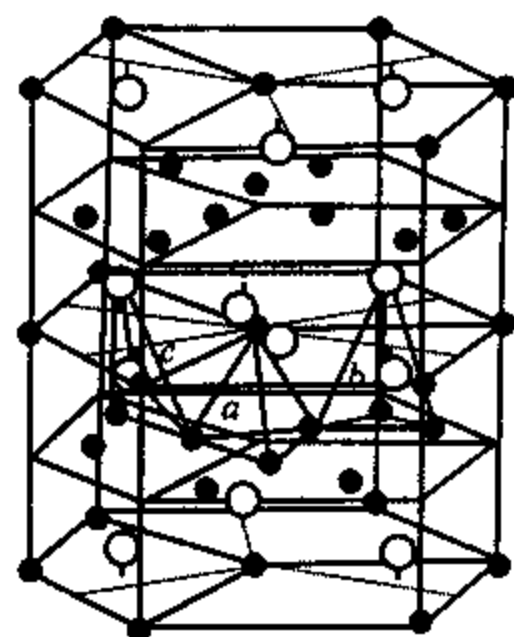


图 5-4 C14 相的结构及四面体间隙位置

§ 5.2 贮氢材料基本原理

5.2.1 金属-氢系的相平衡

金属-氢系统的平衡状态图与组分 C、温度 T 和氢气压力 P 有关。恒定温度下,P-C 关系曲线表明了金属氢化物的组分与压力的关系。当金属吸氢后能形成固溶体(α相)、金属氢化物(β相)两相时,其 P-C 关系曲线如图 5-5 所示。温度为恒定值时,如果金属内氢含量(H/M)

小,金属内的氢浓度与平衡氢压力 P 的平方成正比,金属表面上吸留的氢溶解于金属内生成 α 固溶体。当压力达到某一特定值后,开始形成 β 相金属间化合物,此时对应的组分为 X_1 。金属内氢密度进一步增加,平衡氢压几乎不随组合变化,在 P - C 曲线图上为一水平段。当氢含量增加到 X_2 时, α 相消失,金属氢化物是惟一的固相,水平段结束。继续增大氢含量时,平衡压力 P 升高。曲线上常压区的压力 P 与温度有关,平衡压力 P 随温度升高而升高。在常压区消失时的临界温度 T_c 下,只形成氢的固溶体,不形成金属氢化物。常压区所对应的温度、压力是表征贮氢材料主要的物理量,不同材料具有不同的值。

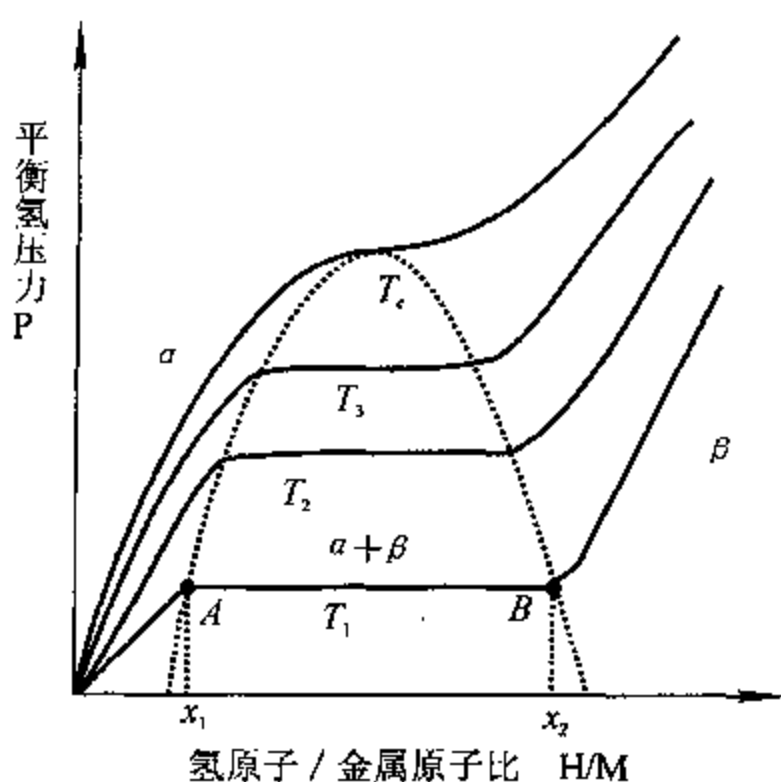
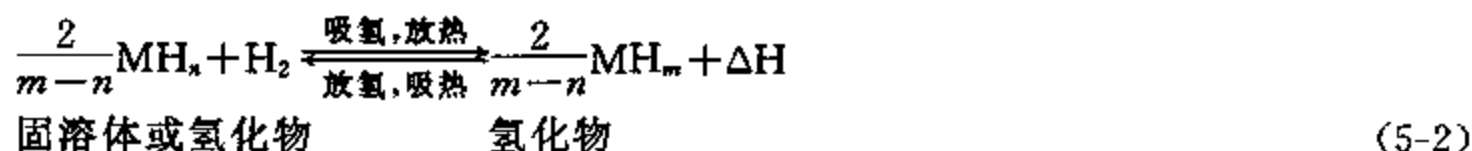


图 5-5 金属氢化物的压力-组分等温曲线图

5.2.2 金属氢化物的热力学

金属的吸、放氢是在一定的温度、压力下进行的。氢溶解在金属中,形成含氢固溶体,固溶体(或氢化物)与氢之间的反应公式如下:



上面的反应方向取决于温度和压力。当从固溶体转变成氢化物或一种氢化物转变成另一种氢化物时,为放热反应;相反,氢化物分解时,为吸热反应。

氢原子直径 $d=0.46 \text{ \AA}$,在氢化物中以原子形式存在于间隙位置。贮氢材料的吸氢、放氢过程都是相变过程,这是贮氢材料具有高的贮氢体积密度和贮氢安全性的原因。

(5-2)式的反应平衡氢压与温度之间近似地符合瓦特-合夫(Vaa't-Hoff)关系式:

$$\ln P = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5-3)$$

式中, ΔS 、 ΔH 分别是反应熵和反应焓, R 是气体常数。

从上式可以看出,平衡氢压随温度上升呈指数升高, $\ln P \sim 1/T$ 成直线关系,与各种金属氢化物的实测 $\ln P \sim 1/T$ 关系曲线符合得很好。利用此直线关系,帮助我们了解氢化物的使用温度、压力范围。金属氢化物的吸、放氢是一个可逆过程,反应过程中伴随有热量的放出和吸收,平衡氢压随温度发生急剧变化等效应,是贮氢材料应用的基础。作为一种实际应用材料,除了要有这些效应外,还要看平衡压力的大小、温度的高低、材料的活化性能等多方面的因素。

5.2.3 贮氢合金的组成

按氢在金属中的溶解度,可以把金属分成两类:一类是温度低时,易溶解氢,氢溶解时放热,形成稳定的化合物,这类金属有 Ti、Zr、Th、V、Pd 等;另一类是温度低时,不易溶解氢,形成不稳定的氢化物,这类金属有 Ni、Fe、Ca、Cu 等。氢在不同金属中的溶解度见图 5-6。

目前,有实用前景的贮氢合金全部是由形成稳定氢化物和形成不稳定氢化物的两种金属

组成的金属间化合物。前一种元素与氢有很强的亲合力;后一种金属常是过渡金属,虽吸氢量很小,或不吸氢,但在氢分子分解为氢原子的过程中,起重要的催化作用,有利于金属间化合物的吸氢过程,促进了氢化物的形成。

5.2.4 合金状态的影响

金属间化合物的状态对合金的贮氢性能有很大影响,影响因素包括材料表面状态、晶粒大小、晶体缺陷等。

金属间化合物的表面结构不同于材料内部结构,常有表面成分的分凝,提高了表面层中催化作用元素的催化活性,提高了贮氢材料的性能。不同的贮氢材料有不同的作用机理。

合金材料表面氧化过程中,常常是某种元素的择优氧化,同时伴随有元素的扩散和偏析。 LaNi_5 表面层的 La 扩散到表面,生成 La_2O_3 或 $\text{La}(\text{OH})_3$, La 择优氧化的同时, Ni 则脱溶,形成表面分凝,表面上的 La_2O_3 或 $\text{La}(\text{OH})_3$ 薄层,保护了亚表面层 Ni 的催化活性,有利于氢分子在活性 Ni 表面上的分解,保持了贮氢合金的活性。另一方面,表面层覆盖在 LaNi_5 上,起到保护层的作用,阻止氢中 O_2 、 H_2O 和 CO_2 等气体对 LaNi_5 的毒化,从而提高了贮氢材料的抗毒化能力和使用循环寿命。

与 LaNi_5 类似, TiFe 合金也存在表面分凝现象, Ti 扩散到表面,引起 Fe 的脱溶。但在室温下, TiFe 的表面分凝不充分,需在 400°C 进行活化处理,激活 TiFe 合金或使其再生。由于脱溶的铁容易氧化,降低或中止氢原子在 Fe 原子上的化学吸附,从而影响 TiFe 的贮氢性能。

晶体中的缺陷如位错、位错缠结等使晶体中存在亚结构。位错等晶体缺陷作为氢传输管道,有利于提高贮氢材料吸、放氢的速率。另一方面,经过几个吸放氢循环后,结合力较低的亚结构界面开裂,使合金材料粉化。粉末凝结后进行氢化,产生膨胀,使容器变形,也给安全带来隐患。

5.2.5 晶粒大小的影响

传统的贮氢合金大多为粗晶粒材料,近年来发现纳米贮氢合金是一种新型贮氢材料,它有贮氢能力高,贮、放氢的速度高,力学性能好,微结构稳定等优点。上面介绍过, Mg 虽然具有很高的吸氢含量,但它与氢形成稳定的化合物,而且纯 Mg 在空气中有很高的活性,因而 Mg 不能用作贮氢材料。但加入 Ni 后形成金属间化合物 Mg_2Ni , 可以吸收 3.6wt% 的氢。由于纳米材料的比表面高,界面是扩散的有效通道,加上结构稳定性好,使纳米材料成为一种新的贮氢合金。Mg-Ni 合金中加入 Y 可以制备成纳米材料。 $\text{Mg}_{63}\text{Ni}_{30}\text{Y}_7$ 容易形成非晶态,经适当退火后便形成纳米材料,有利于氢的扩散, Y 在吸氢过程中起到催化作用,有利于贮氢。它的贮氢量可达 3.0wt%, $\text{Mg}_{63}\text{Ni}_{30}\text{Y}_7$ 的贮氢性能优于其他 Mg 基合金^[3]。

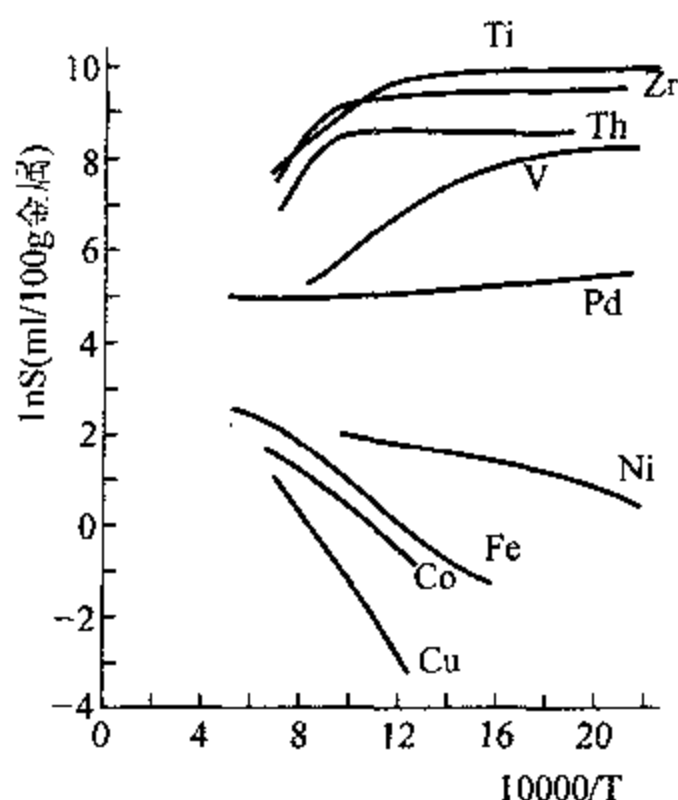


图 5-6 不同金属中氢在不同温度下的溶解度

§ 5.3 贮氢合金的特性

5.3.1 AB₅ 型贮氢合金

LaNi₅ 是典型的 AB₅ 型贮氢材料,其等温曲线(P - C 曲线)如图 5-7a 所示。室温下的平衡氢压约 2 个大气压,吸氢和放氢时的平衡压力差($P_a - P_d$)小,这种应力滞后随温度的升高而变大。平衡氢压也随温度的升高而急剧增高,当温度从室温升到 80℃ 后,其平衡压力增加了 7 倍。LaNi₅ 合金适宜在室温下使用。

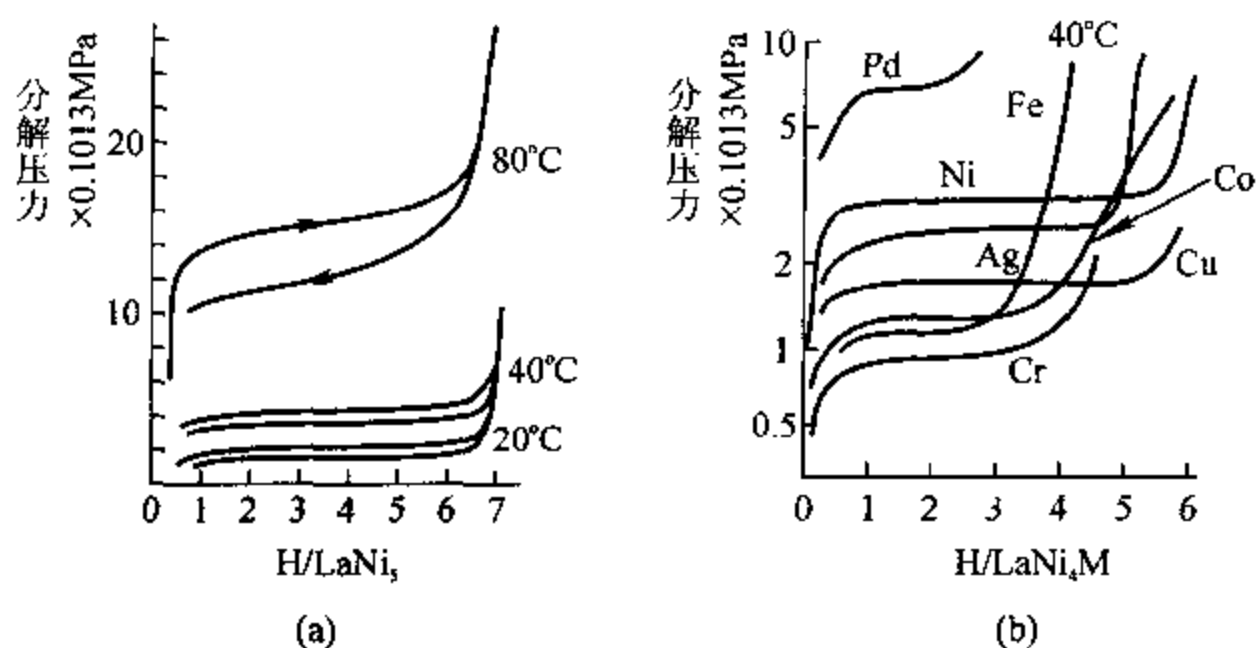


图 5-7 AB₅ 型合金的 P - C 曲线

(a) LaNi₅; (b) LaNi₄M, M = Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pd

为了改进 LaNi₅ 的贮氢性能,满足氢化物工程对贮氢材料的不同要求,常用第三元素代替 LaNi₅ 中的部分元素,形成三元合金,主要有以下两个系列:

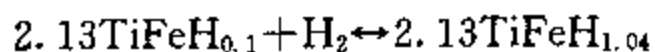
一个是 LaNi_{5-x}M_x 系 (M = Al, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Ag, Pd, Pt 等)。这个系列中,除了 Pd, Pt 外,其他元素部分置换 Ni 都降低了氢的平衡压力,提高了氢化物的稳定性,图 5-7(b) 表明了元素置换对 P - C 曲线的影响。这类置换中,LaNi_{5-x}Al_x 受到很大重视,此合金中形成的第二相 AlNi₃ 对贮氢合金的电化学反应有协同催化作用,显著改善了平衡压力,提高了合金的稳定性。

另一个是 R_{0.2}La_{0.8}Ni₅ 系 (R = Zr, Y, Gd, Nd, Th 等)。这个系列中,所有元素对 La 的部分替代都降低了氢化物的稳定性。但是,如果用富含 La, Nd 的混合稀土金属 M₁ (La + Nd > 70%) 取代 La, 形成 M₁Ni₅ 合金,不仅保持了 LaNi₅ 的优良特性,在贮氢量、动力学特性等方面都优于 LaNi₅。由于混合稀土的价格较纯 La 低得多,大幅度降低了合金的成本,有利于 M₁Ni₅ 的开发、应用。

5.3.2 AB 型合金

TiFe 合金是典型的 AB 型贮氢合金。TiFe 合金的 P - C 曲线如图 5-8 所示, TiFe 合金在室温下首先形成含氢固溶体,随后与氢反应生成 TiFeH_{1.04} (β 相)、TiFeH_{1.95} (γ 相) 两种氢化物,

反应式可写成:



由于 TiFe 可形成两种氢化物,在 P - C 曲线上出现两个平台。TiFe 合金的贮氢能力与合金成分有密切关系,当 TiFe 合金偏离化学当量比时,合金的吸氢能力下降;当 Ti 不足时,合金中除了 TiFe 相外,还会形成 TiFe_2 相。 TiFe_2 相在较大范围内不与氢发生反应,因而使合金的吸氢能力有所降低;当 Ti 过剩时,形成 Ti-TiFe 固溶体。Ti 原子半径大于 Fe 原子半径,无论是 Ti 替代 Fe 形成替代式固溶体,或是过剩的 Ti 位于间隙位置,形成间隙式固溶体,都使合金的吸氢量降低。因此, TiFe 合金的成分控制非常重要。

TiFe 合金的活化较困难。为了活化 TiFe 合金,需要在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 抽真空,然后在此温度下充以高纯氢至 6MPa,并反复进行吸、放循环多次。在反复吸、放氢过程中,又导致 γ 相的减少。TiFe 合金的另一个弱点是对某些气体,如 O_2 、 CO 、 Cl_2 、 H_2O 等十分敏感。十万分之一的 O_2 就明显降低合金的活性。活化后若氢中含有万分之三的 CO ,吸放氢几次后,材料就完全失活,引起材料“中毒”。

为了改进 TiFe 合金的贮氢性能,合金中加入第三元素 M ($M=\text{Co}$ 、 Cr 、 Cu 、 Mn 、 Ni 、 Nb 、 V 等过渡金属)部分取代 Fe,形成 $\text{TiFe}_x\text{M}_{1-x}$ 合金系,当 $x=0.1\sim 0.3$ 时性能最优,贮氢材料的活化性能得到改进,氢化物的稳定性增加,但平台变倾斜。如 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 合金室温下在 3MPa 下活化,形成 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{H}_{1.95}$ 。

TiNi 合金不仅是形状记忆合金,也可形成氢化物,成为一种贮氢材料。TiNi 合金存在三种金属间化合物 TiNi 、 Ti_2Ni 及 TiNi_3 。其中只有 TiNi 和 Ti_2Ni 能够形成氢化物。TiNi 合金中八面体间隙的空隙太小,不能容纳氢原子,而四面体间隙较大,有利于氢原子在合金中处于稳定状态。TiNi 吸氢后生成 TiNiH , TiNiH 属四方晶系, $I4/mmm$ 点群,每个单胞有 14 个氢,体积膨胀 9.2%。也有氢所占两个八面体位置的报道^[4]。为了改进 TiNi 合金的贮氢能力,以直径较大的原子置换 Ti,从原子直径与 Ni 固溶等因素考虑,用 Zr、V 等部分替代 Ti,可改进 TiNi 合金的性能。

Ti_2Ni 为面心立方点阵,属 E93 型结构。 Ti_2Ni 吸氢后可形成 $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0.5}$ 、 Ti_2NiH 、 Ti_2NiH_2 和 $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2.5}$ 等四种氢化物,其点阵膨胀分别达 4.8%、7.6%、13.3% 和 16.2%,每个单胞有 64 个 Ti 原子,32 个 Ni 原子及 16,32,64,80 个氢原子。 Ti_2Ni 氢化物不能可逆放氢,加入 TiNi 后则可以可逆释放氢。

TiNi 及 Ti-Ni-Fe 等合金充氢引起晶格畸变,造成微观应力,诱发马氏体相变, M_s 可以提高 200°C 左右^[5]。

5.3.3 AB_2 型合金

A、B 原子的直径比对形成拉维斯相的结构类型起重要作用。除了原子直径比以外,电子

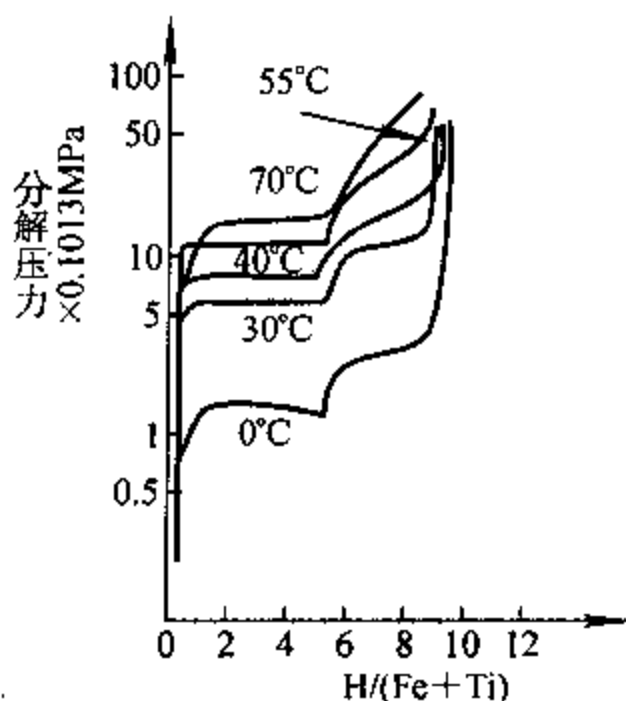


图 5-8 TiFe 合金的 P - C 曲线

浓度对拉维斯相的结构类型和稳定性也有很大的影响,C15 的电子浓度为 1.33~1.75,C14 和 C36 的电子浓度分别为 1.8~2.0 和 1.8~1.9。

拉维斯相中只有四面体间隙,平均每个 AB_2 单位中有 17 个四面体间隙。共面四面体间隙中心相距 1.6 \AA 。而非共面四面体中心至少为 2.2 \AA 。稳定氢化物的 H-H 距离至少是 2.1 \AA 。因此,共面的四面体不能同时被氢占据。这样 C14、C15 中每个 AB_2 单位的最大吸氢量分别是 19/3 和 6 个氢原子。

拉维斯相合金吸氢时,氢原子占据四面体间隙位置,晶胞膨胀,点阵参数增大,但晶体类型不变。氢原子以不同几率占据 B_4 、 AB_3 、 A_2B_2 间隙位置。氢原子占据四面体的位置与四面体间隙的大小、氢原子与 A、B 原子的亲和力大小有关^[6]。由于 A_2B_2 型间隙最大,A 原子与氢原子之间的亲和力较强,因此,氢原子首先占据 A_2B_2 型间隙位置, AB_3 型次之, B_4 型间隙位置很少被氢原子占据,表 5-2 为 ZrV_2 在不同吸氢量下,氢原子占据各类间隙的比例^[7]。

表 5-2 ZrV_2 合金不同吸氢量下氢原子占据各类间隙的比例

合 金	间隙类型	结合能(eV)	预计占有率(%)	实测占有率(%)
$ZrV_2H_{1.5}$	A_2B_2	-0.6700	99.93	100
	AB_3	-0.5193	0.07	0
	B_4	-0.3435	0	0
$ZrV_2H_{2.5}$	A_2B_2	-0.5787	98.2	95.3
	AB_3	-0.5044	1.8	4.7
	B_4	-0.3555	0	0
$ZrV_2H_{4.5}$	A_2B_2	-0.3721	60.3	65.9
	AB_3	-0.3883	36.6	34.1
	B_4	-0.3497	3.1	0

不同合金的吸氢量也不相同,表 5-3 列出了几种 Zr 系合金在 20°C 的吸氢量^[8],几种合金中以 ZrV_2 的吸氢量最大。

表 5-3 Zr 系合金在 20°C 的吸氢量

合 金	结构类型	吸氢量(H/ AB_2)	吸氢压力(MPa)
ZrV_2	C15	4.8	$<10^{-9}$
$ZrCr_2$	C15	3.5	1.2×10^{-4}
$ZrMn_2$	C14	1.0	7.1×10^{-4}
$ZrMo_2$	C15	1.0	<0.1

§ 5.4 贮氢材料的应用

金属氢化物作为能量贮存、转换材料,在很多方面都有广泛的应用前景,下面将介绍应用的一些主要方面。

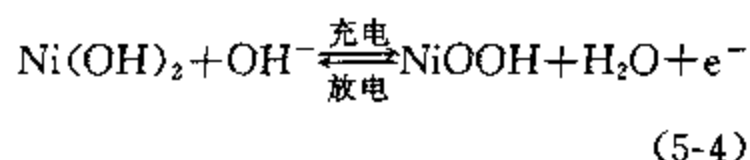
5.4.1 氢的存贮和运输

过去氢的存贮和运输都用笨重的高压钢瓶,存在安全性问题。氢是理想的绿色能源,有巨大的应用前景。贮氢合金是解决氢的存贮和运输的一个重要途径。贮氢合金中氢是以原子态存在于合金中,单位体积的贮氢能力大,大多数贮氢合金的含氢量超过了液氢。从贮氢合金中取出氢时,是以分子态解吸出来的,要经过相变、扩散等过程,因而安全性好,是未来机动车的理想氢源。

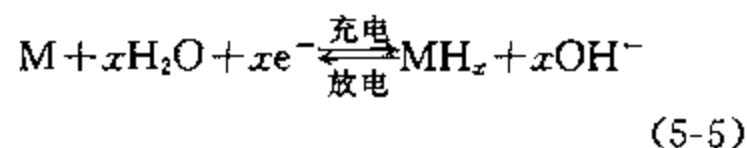
5.4.2 Ni/MH 电池

贮氢合金可以用作镍-氢化物电池的电极材料。以氢氧化镍电极为正极,氢化物电极为负极,氢氧化钾水溶液为电解质,组成 Ni/MH 电池,其工作原理如图 5-9 所示。电极反应如下:

正极:



负极:



总的电极反应:



从上面反应式可以看出, Ni/MH 电池的充放电过程是贮氢材料吸、放氢,氢原子在两个电极间来回转移的过程,发生在两个电极上的反应均是固相转变,不产生任何可溶性金属离子,也不消耗电解质,是一种高效电池。

与传统的 Ni-Cd 电池相比, Ni/MH 电池无重金属 Cd,消除了 Cd 对人类环境的影响;无 Ni-Cd 电池的记忆效应;比能量高,是 Ni-Cd 电池的 1.5~2 倍;而且具有良好的耐过充电、过放电性能,是取代 Ni-Cd 电池的新一代电池。

5.4.3 氢的分离、回收

化工、石油、制药等行业的尾气中含有氢气。当含氢尾气通过贮氢材料时,形成氢化物,然后对氢化物加热,便释放出氢气。因此,可利用贮氢材料有效地从尾气中回收氢气,并同时使氢气进行了净化,提高氢气的纯度。利用贮氢材料净化氢气,纯度可达六个 9 以上。

也可利用贮氢材料将氢、氮分离。空气中氮的含量非常低,仅为 $5 \times 10^{-4} \text{ vol\%}$,即使是氮含量很高的四川天然气中,氮的含量也只有 0.01~0.3 vol%,氢、氮的沸点分别是 -252.7°C 和 -268.8°C ,非常接近。用深冷法分离氢、氮,不仅较困难,而且能耗也大。可以用贮氢材料与氢形成氢化物的特点,将氢、氮分离。

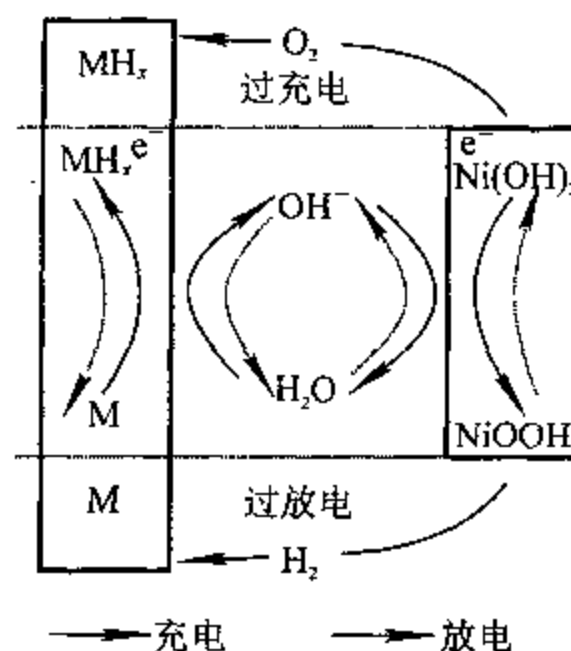


图 5-9 Ni/MH 电池工作原理示意图

5.4.4 氢的同位素分离

用贮氢材料吸收核反应堆中产生的氘、氚、氦,防止对环境的污染。由于氘化物和氚化物的平衡压力不同,利用平衡压力上的差异,可以有效地实现氘、氚分离。

5.4.5 氢的压缩

氢化物的平衡压力随温度成指数变化,氢化物在低温 T_l 下吸氢,平衡压力 P_l ;在高温 T_h 下解吸时,平衡压力为 P_h , $P_h \gg P_l$ 。氢气压缩比:

$$R_p = P_h / P_l$$

利用贮氢材料的这一特性,可将氢压大幅度提高。目前,可达到 6~7MPa,并同时可将氢净化。所用设备简单,无机械压缩的转动部件,噪音小,能耗小。

5.4.6 金属氢化物热泵

贮氢材料的平衡氢压与温度有关,这一特性可用于驱动氢流动。贮氢材料的吸放氢过程伴有热效应,可作为热泵,用于升温或制冷,图 5-10 是金属氢化物热泵原理图。系统用两种不同性质的贮氢合金,作成 4 个反应器。设 MH_h 、 MH_l 分别是高、低温端贮氢合金, T_h 、 T_l 、 T_m 分别是高温(驱动热源)、低温(制冷温度)和中间温度, T_m 通常是室外环境温度。 MH_l 在 T_l 温度下的平衡压力高于 MH_h 在 T_m 时的平衡压力。4 个反应器分别是用 MH_h 制作的 (h_1) 、 (h_2) 和用 MH_l 制作的 (l_1) 、 (l_2) 。

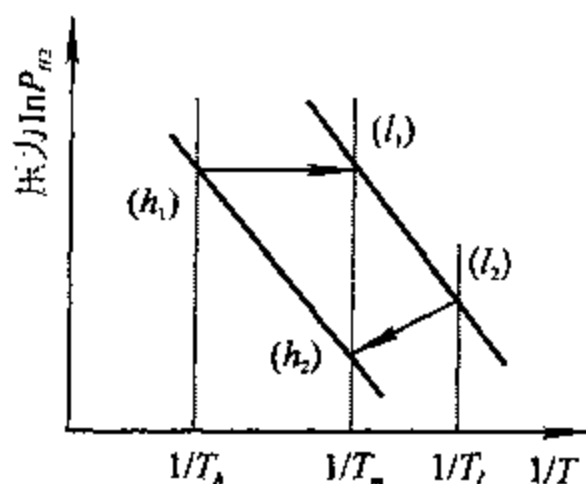


图 5-10 热机循环原理示意图

当 (h_2) 、 (l_1) 处在 T_m 温度时,向 (h_1) 输入温度为 T_h 的热源,在 T_h 下 (h_1) 释放氢,并流向 (l_1) ;同时 (l_2) 的氢化物分解从室内吸取热量,释氢流向 (h_2) 。 (l_1) 、 (h_2) 吸氢的同时,向中温环境释放热量, (l_2) 从室温吸取热量,达到制冷的目的。

下半个循环是令 (h_1) 、 (l_2) 处在 T_m 温度下,向 (h_2) 输入温度为 T_h 的热源,实施与上半个循环相似的过程。

同样,可以利用吸氢时放出的热量达到升温、增热的目的。

氢化物的形成、分解温度较宽,选择适当的贮氢材料,使氢化物热泵可以利用低品位热源,如太阳能、工业废水、废气等,高效无公害,同时也无机运动部件,是一种理想的热泵。

5.4.7 泡沫铝的制备

当铝材中含有大量微小孔洞时,其结构类似于泡沫塑料,这样的铝材叫做泡沫铝。泡沫铝具有比重小(可达 0.2g/cm^3)、阻燃、比强度高、隔热隔音性能好等优点。可以利用氢化物来制备泡沫铝。将铝粉与氢化物混合后,加热到熔融状态,并进行轧制,便可得到泡沫铝板材。氢化物加热时分解,形成大量微孔洞,微孔洞的大小和分布可以通过调节氢化物的比例和轧制工艺等来控制。

参考文献

- [1] W. B. Person, Acta Cryst. , B24, (1968), 1415.
- [2] D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker, J. Less-Com. Met. , 43, (1979), 68.
- [3] T. Spassov, U. Koster, Master. Sci. Forum, 307, (1999), 197.
- [4] J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, G. Lorthioir, P. Ochin, D. Colin, J. Alloys Compounds, 196, (1993), 127.
- [5] M. K. Shorshorov, I. A. Stepanov, Y. M. Flomenbait V. V. Travkin, Phus. Met. Metall, 2, (1985), 109.
- [6] I. Didisheim, J. Less-Comm. Met. , 73, (1980), 355.
- [7] Y. B. Wang, D. Northwood, Mater. Sci. Tech. , 4, (1988), 97.
- [8] A. Pebler, E. A. Gulbransen, Electrochem. Tech. , 4, (1996), 211. Trans. Metall. Soc. AIME, 239, (1967), 1594.

第六章 团簇及纳米材料

由几个至上千个原子、分子结合成相对稳定的微观和亚微观聚集体叫做团簇。它是介于原子、分子和宏观固体之间的一个新层次,它的许多物理、化学性质既不同于单个原子、分子,又不同于常规固体,成为凝聚态物质中的一种新结构。如果这样的团簇在一个、两个或三个方向上延伸,便成为1维、2维和3维材料,图6-1为这些材料的示意图。由于这样的3维材料是由纳米尺寸的微粒组成,通常把这类材料叫做纳米材料。广义的纳米材料是指微结构的特征长度在纳米量级的材料,可以是图6-1中的零维、一维、二维材料组成的块体材料。例如,由多层薄膜叠加而成的层状材料或由纳米纤维组成的材料等等。这类材料又叫做纳米结构材料(Nanostructured Materials),或纳米相材料(Nanophase Materials)。本章主要讨论由直径为1~100nm等轴纳米颗粒组成的材料,有关广义纳米材料可参阅文献[1]。

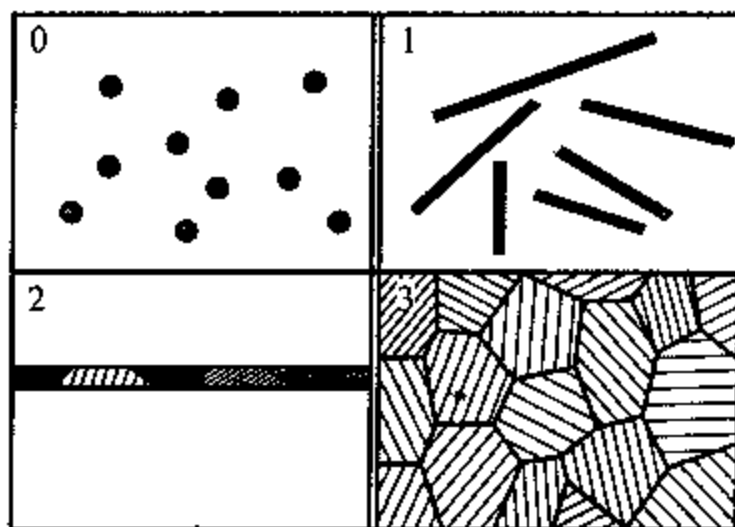


图 6-1 不同维数的纳米材料的结构示意图

由于纳米材料的组成晶粒小,偏离热力学平衡状态,界面比例大,使纳米材料的结构不同于常规材料,具有许多优异性能,从而引起了广泛的重视。

§ 6.1 团簇

自1956年发表了有关原子簇的第一篇文献^[2]以来,发现了团簇的一些奇异性能,对团簇的研究从较大颗粒向更小尺寸的团簇发展,既为材料家族增添了新成员,是一种原子尺度上的新工程材料,同时又发展起来了一门介于原子物理和固体物理之间的新型交叉学科——团簇物理。

6.1.1 团簇的结构及其稳定性

团簇往往是在非平衡条件下产生的。当团簇尺寸很小的时候,每增加一个原子,团簇的结构就发生变化,这种结构上的变化又叫做重构。当团簇尺寸达到某个临界值时,就变成大体积固体的晶体结构,如果继续增加原子的数目,只引起晶体尺寸的长大,晶体结构不再发生重构,这个临界尺寸因物质的种类不同而异。团簇虽然是由原子数逐步增加而发展起来的,但某些原子数目的团簇出现的频率特别高,结构也特别稳定,这些出现频率特别高的原子数目叫做幻数,不同物质具有不同的幻数值和结构。

目前,团簇的结构即原子的排列方式是通过理论计算得到的,还不能用实验方法直接测定。团簇的结构决定了它的电子结构和震动性质等,把从理论模型推导出来的光子发射、光吸收、刺曼光谱等与实验测到的结果进行对比,从而确定团簇的结构、评估理论方法的正确性及解释实验结果。

团簇的结构及其稳定性由两个因素决定:一个是原子排列方式,也就是原子位置因素;另一个是电子状态。不同种类团簇的结构,往往由其中一个因素起主导作用。

惰性元素具有满电子壳层结构,由范德瓦尔斯力使原子结合成团簇。团簇内原子的位置序对团簇的结构起主导作用, Xe_n 原子簇的质谱图上,在 $n=13, 19, 55$ 和 147 等处出现峰值,这些峰值所对应的原子数便是 Xe_n 原子簇的幻数^[3]。图 6-2 是 Xe 团簇的质谱图,图中数字为幻数,括号中的值对应于较弱的峰。

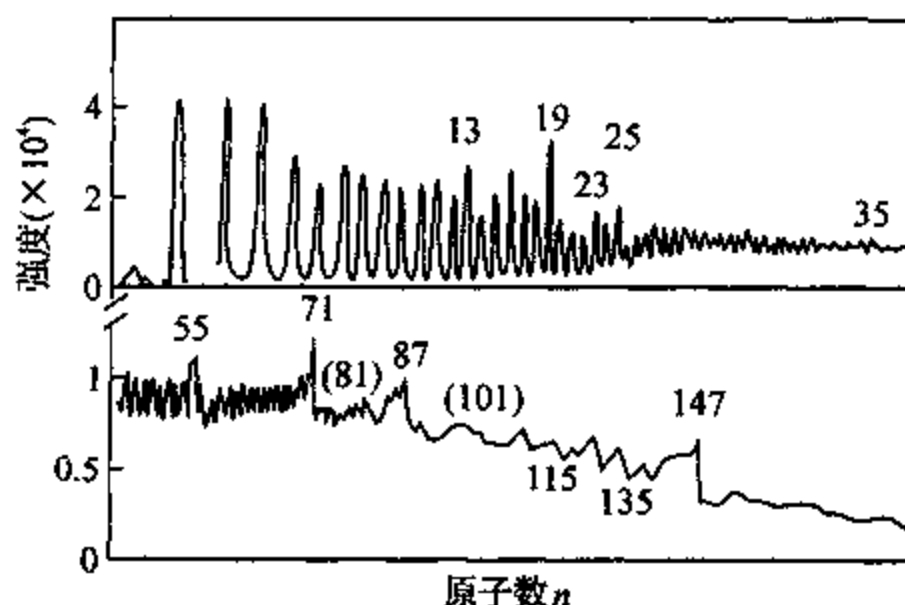


图 6-2 Xe_n 团簇的质谱图

惰性团簇的结构可以用麦凯(Mackay)20面体来描述,而20面体的壳层结构中,每一层填满时,对应于团簇的一个幻数,壳层数 p ,与幻数 n 之间存在下面的关系:

$$n=1+\sum_{l=1}^p (10l^2+2) \quad (6-1)$$

当 $p=1, 2, 3, \dots, 5$ 时,幻数 $n=13, 55, 147, 309, 561$ 。

各个幻数所对应的麦凯20面体的形状如图6-3所示。20面体由20个等边三角形组成,有12个顶点。如果仅多面体的顶点有一个原子,多面体中心有一个原子,便形成幻数为13的麦凯20面体;如果外面加上42个原子,形成新的一层,就成了幻数为55的麦凯20面体。麦凯20面体壳层结构具有5次对称轴,不可能在晶态材料中出现,但可存在于准晶中,也可能出现在

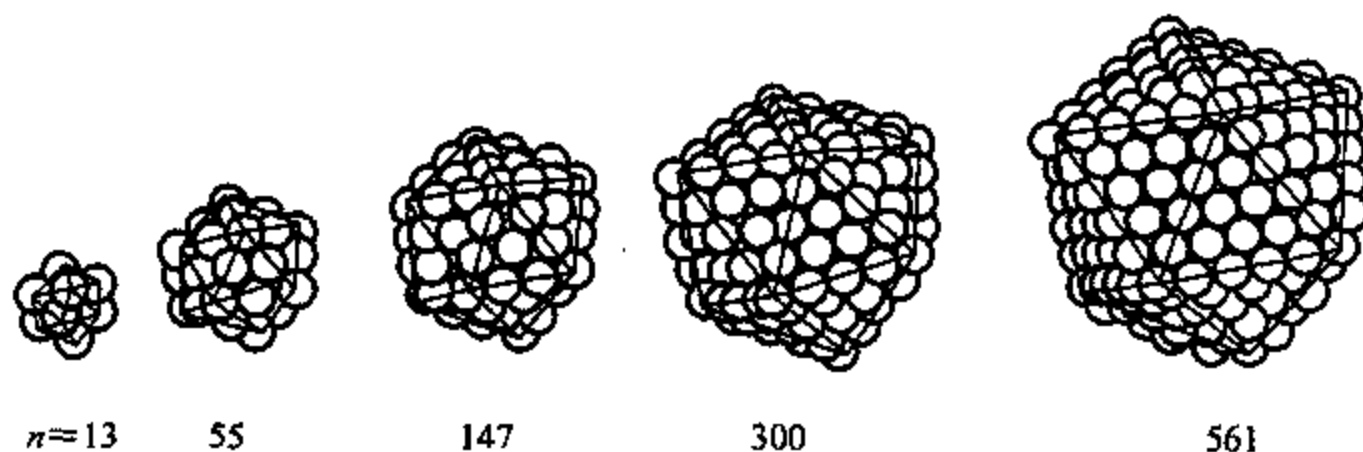


图 6-3 不同壳层数的麦凯20面体

非晶态材料中^[4]。除幻数以外的其他团簇,相当于满壳层外再加上几个原子组成对称性较高的一种结构。

像固体金属一样,金属团簇的价电子也为共有电子。碱金属的价电子为 s 电子,团簇中的 s 电子为团簇共有,各原子的轨道结合成分子轨道。当团簇的原子数逐渐增加,分子轨道将逐渐演变成能带,与第二章中讲述的能带非常类似。金属中的电子对金属团簇的稳定性起到决定性的作用。

采用凝胶球模型来求解金属团簇的电子能量^[5],求解薛定谔方程可得到电子的能量。

以 $E(n)$ 表示由 n 个原子组成的团簇的能量,相邻团簇的能量差:

$$\Delta E(n) = E(n) - E(n-1) \quad (6-2)$$

二级差分:

$$\begin{aligned} \Delta_2 E(n) &= \Delta E(n+1) - \Delta E(n) \\ &= E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \end{aligned} \quad (6-3)$$

$\Delta E_2(n)$ 与 n 的关系曲线如图 6-4 所示,其峰值与实验观察到的 Na 团簇的幻数相一致,峰值在 $n=8, 20, 40, 58, 92$ 处表现出了壳层结构。

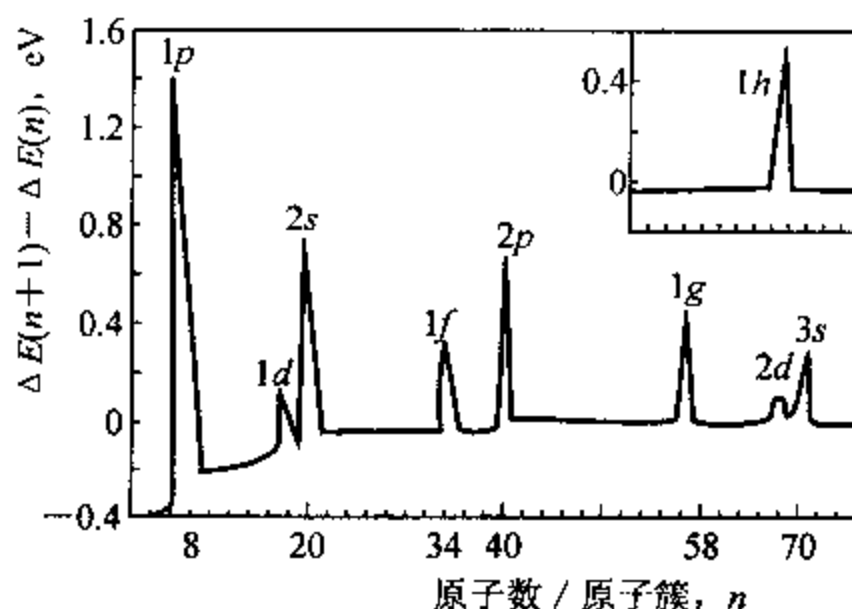


图 6-4 Na 相邻团簇能量差随 n 的变化^[6]

进一步分析表明^[7],碱金属团簇的能级由主量子数 n 和角量子数 l 表示。与讨论原子时的情况不同,团簇不是库仑势,没有 $l < n$ 的限制。各能级和简并度为:

$$\begin{aligned} &1s(2), 1p(6), 1d(10), 2s(2), 1f(14), 2p(6), 1g(18) \\ &2d(10), 3s(2), 1h(22), 2f(14), 3p(6), 1i(26), 2g(18) \dots \end{aligned}$$

当电子填充壳层时,电子的幻数是 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92, 106, 112, 138, 156 等。每个原子只提供一个价电子时,碱金属、贵金属团簇的封闭壳层所包含的原子数也与上述幻数相一致。

6.1.2 团簇的性质

团簇的结构、性能与团簇的大小有非常密切的关系,它与块体材料结构上的显著差异,使团簇具有不同于常规同类材料的物理和化学性质。例如,常规 Fe、Co、Ni 等材料是铁磁性材料,但它们的团簇却是超顺磁性的;而常规顺磁性的 Na、K 等的团簇却是铁磁性的。这与团簇的电子结构有关。因此,团簇作为一种新的工程材料有着非常诱人的前景。但要用到实际应用上,首先要解决的是团簇的大量制备、团簇的稳定化等问题。

(1) 量子尺寸效应

材料的电子能谱与该体系的原子数目有关,大块材料的电子能谱是连续的能带。当团簇尺寸小到一定程度后,电子能带变成分立的能级,能级的平均间距与团簇的自由电子数,也就是团簇的原子数成反比。这些分立能级间的跃迁,使团簇呈现量子尺寸效应,被称为量子点。例如当 CdS 团簇的尺寸小于 16 nm 后,能级成为分立的能级,光吸收谱上出现新的跃迁峰。峰的强度、峰位与团簇的大小有关。当尺寸为 2~3 nm 时,出现 1s 跃迁峰,团簇较大时,这个峰消失。

(2) 表面效应

团簇的比表面积非常大,表面原子占总原子数的 70%~90%。随团簇尺寸的减小,表面效应就更加明显。可以把团簇的原子分成两类,一类是表面原子,另一类是内部原子。表面原子的几何构形、原子间相互作用力、电子能谱等均不同于内部原子,因此与表面状态有关的物理化学性质,如吸收、扩散等不同于块体材料。因此,在催化、光电、吸收等多方面表现出异常的性能。

团簇表面原子之间的键长随团簇尺寸的减小而减小,而团簇内部的键长总小于粗晶块材的键长。随团簇尺寸的减小,发生晶格收缩,这种收缩的大小与原子种类有关。图 6-5 是 Cu、Ni 的晶格收缩的对比,最近邻原子间距的收缩与平均团簇直径的倒数成直线关系,Ni 的晶格收缩比 Cu 更加明显。

与团簇类似,纳米粒子的点阵参数随粒子直径的减小而减小,图 6-6 是 Al 粒子的直径与点阵参数之间的关系,当粒子直径小子 30 nm 后,点阵参数随粒子的减小而减小。

尺寸效应的另一个现象是团簇熔点的降低。随团簇尺寸的减小,熔点逐渐降低,当 Au 团簇尺寸小子 10 nm 后,熔点随团簇尺寸迅速降低,见图 6-7。实验观察表明,团簇表面层的熔点要低于核心部分,原位电子显微镜观察到了团簇表面层熔化现象。这与团簇内部的键长总小于团簇表面原子之间的键长相吻合。既然熔化是从材料表面开始的,那么无自由表面的晶体可以产生过热现象。因此,从理论上讲当低熔点材料包覆了高熔点材料后,可以过热到它们的熔点之上。

(3) 团簇结构的稳定性

高分辨电子显微镜中观察到 Au、Pt 等团簇粒子形状的不断改变,表面原子不断从一个位置迁移到另一位置,甚至观察到整个粒子结构的改变,表明了团簇中原子的动性要高于块体材

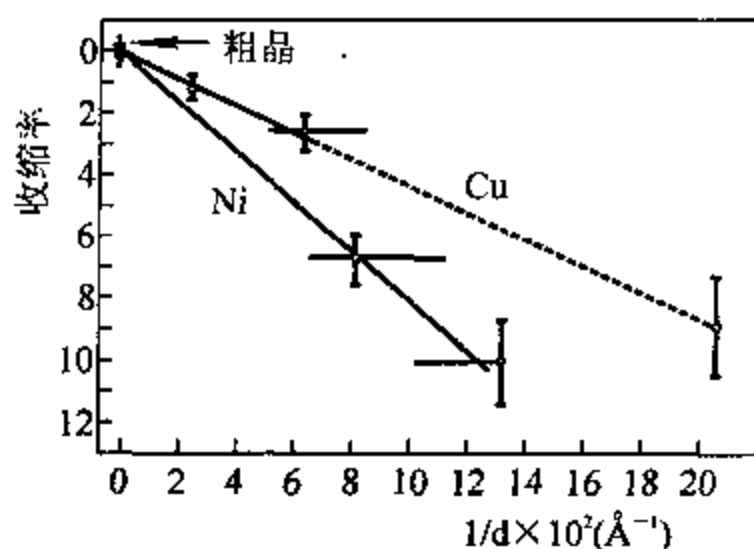


图 6-5 Ni、Cu 团簇中最近邻原子间距的收缩与团簇直径的关系

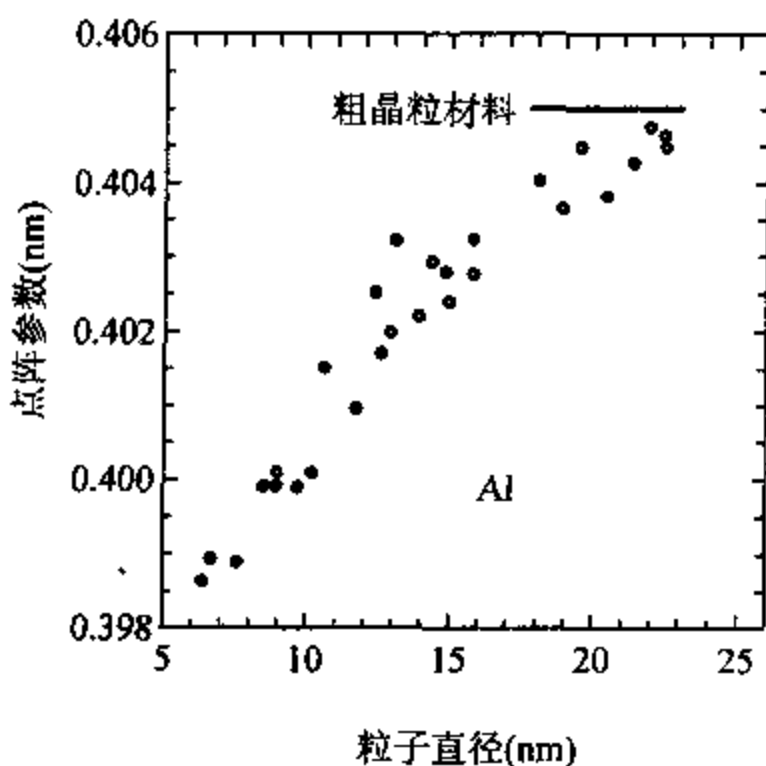


图 6-6 Al 粒子的点阵参数与粒子大小之间的关系^[8]

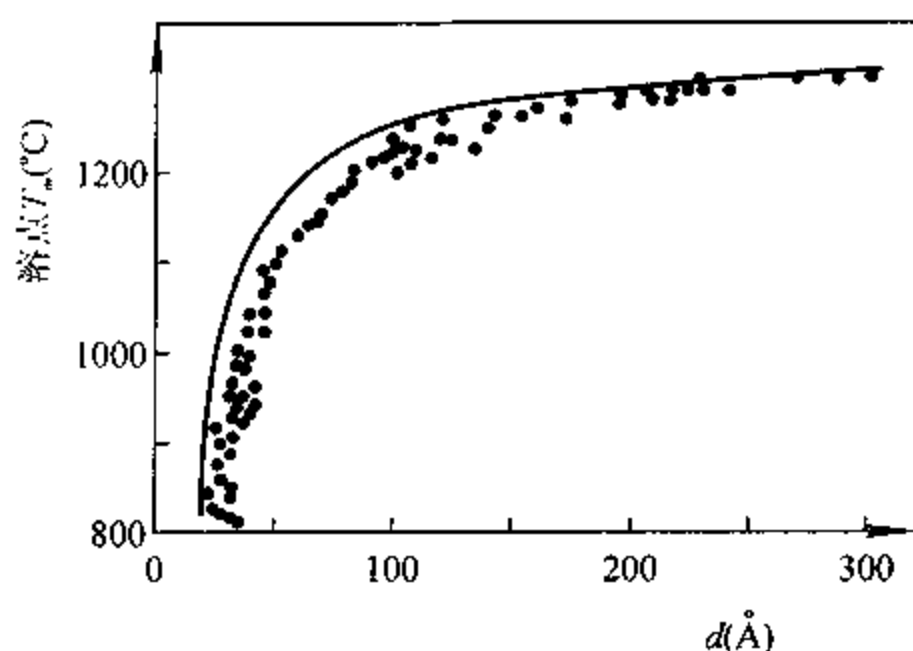


图 6-7 Au 粒子的熔点与粒子尺寸的关系
图中实线为理论值,原点为实验值^[9]

料的动性。另一方面,一些块体材料的高温相、亚稳相只在高温下存在,在室温下转变成稳定相;一旦这些材料制备成团簇时,这些高温相、亚稳相却能在室温下存在。

(4) 电子结构

团簇的电子结构强烈地取决于团簇的大小,电子能级、键合能等随团簇大小不同而改变。团簇的电子能级是分立的能级,使其结构、性能与大块固体材料显著不同,可发生金属相和绝缘相、固相和液相的转变,也可能存在两相的连续过度区。如 Hg_n 团簇中的原子数 n 小于 12 时,是范德瓦尔斯键,是绝缘体;在 n 大于 12 后的一个较大范围内,团簇向金属键转变,过渡区内团簇的壳层结构特征逐渐消失。由于电子结构上的变化,团簇在与其他元素,如氢的结合上表现出了异常的性能。常规块体 Fe 不能形成稳定的氢化物,而团簇 Fe_n ($n < 30$) 中每个 Fe 原子却能吸收一个氢原子,过渡金属 Ni、Rh 等团簇中每个原子可以吸收 4~8 个氢原子,吸氢能力随团簇的增大而迅速下降,反映了团簇电子结构随团簇大小的变化^[10]。

§ 6.2 C_{60} 及有关结构

在大量的团簇中,最受重视的是团簇 C_{60} 。以 C_{60} 作为结构基元而形成的 C_{60} 固体是除石墨、金刚石外,碳的第三种稳定的同素异构体。由于它的奇异结构、特殊性能和诱人的实际应用前景,使其成为被研究得最多的团簇。除 C_{60} 外,低维碳材料中还有碳纳米管、布基葱等。

6.2.1 C_{60} 的结构

碳团簇中,原子数为 20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70... 等团簇的稳定性高,其中以 C_{60} 的丰度最高, C_{70} 次之。 C_{60} 的发现者克罗托 (Kroto) 等人,在考虑 C_{60} 的结构时,想到了蒙特利尔万国博览会上 Buckminster Fuller 设计的美国展览馆的圆顶结构,就把 C_{60} 称作 Buckminster fullerene。因 C_{60} 是球状,又把它称作布基球 (Buckball), C_{60} 与化学上的烯有关,因此,也把它叫做富氏烯 (Fullerene)。 C_{60} 的结构可以这样来描述:将 20 个等边三角形组成的正 20 面体顶角截掉,截顶的 20 面体便成了由 20 个六边形、12 个五边形组成的一个 32 面体,其形状类似于

足球^[11]。球的直径为 0.71nm,每三个面的交点处为一碳原子,共 60 个碳原子,球是空心的,图 6-8 是 C_{60} 的结构示意图。 C_{70} 是由 12 个五边形、25 个六边形组成的椭球。

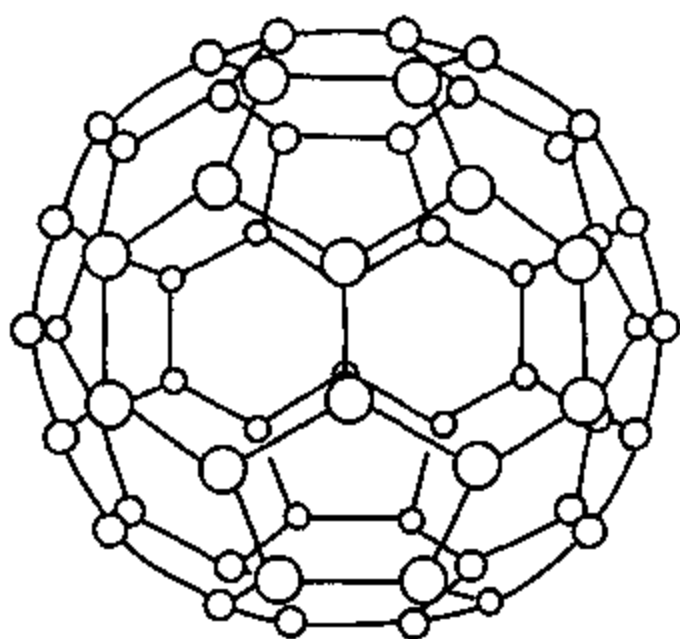


图 6-8 C_{60} 的结构

C_{60} 的结构介于 sp^3 和 sp^2 杂化之间,以共价键为主,其化学键具有方向性和饱和性,碳-碳之间的联结是相间的单键和双键。两个六边形的共同边是双键,五边形和六边形环共用边为单键,而两个五边形不能共同一个边。单、双键交替排列,单键平均键长 0.145nm,双键平均键长 0.140nm。

C_{60} 是在惰性气体氦中蒸发 C 而得到的。蒸发方法有多种,但基本过程相同。过饱和碳蒸气中,最初形成蛇形碳原子链,当碳原子链足够长时,比如 30~40 个原子,碳链相互联接形成芳香环,构成由六边形环组成的“石墨片”,每个碳原子的配位数显著增加。“石墨片”的边缘必然留下许多 sp^2 悬键,为了减小悬键数目,使体系能量降低,在惰性气体分子碰撞下,“石墨片”自发卷曲,形成封闭的笼子形结构。为了使这种卷曲能自发地进行,在六边形组成的“石墨片”网络中引入了五边形。豪弗纳(Haufler)等人^[12]计算了石墨片悬键数与碳原子数的关系曲线。可以看出,当原子数大于 15 后,由五边形和六边形组成的“石墨片”的悬键数要小于全由六边形组成的“石墨片”。当原子数 n 等于 60,70,72,74,76,78…时,构成封闭的笼形结构,悬键数为零,能量上最稳定。

6.2.2 C_{60} 的性质

C_{60} 的结构非常稳定。在 1800K 下,热振动导致结构的扭曲,但 C_{60} 分子仍不会被破坏。即使 C_{60} 球体内部是中空的,用任何方法也不能将其他原子注入到球体内,但可在 C_{60} 的形成过程中将其他原子加入到 C_{60} 的球内,形成内生富氏烯。如果笼内是 A 原子,记作 $C_{60}(A)$ 。利用内生富氏烯可以作成特殊药物、分子器件等。

C_{60} 可以吸附一些原子、分子形成衍生物,这种衍生物称为带有装饰物的 C_{60} 。 C_{60} 可以和多种分子组成衍生物,从而组成新的材料,是制备具有优异性能的新材料的一个有效途径,如 $C_{60}F_{60}$ (特氟隆球)是一种超高温($\sim 700^\circ\text{C}$)的润滑剂,为白色粉末,被称作“分子滚珠”。

C_{60} 分子可以与金属离子或非金属离子结合成盐类。这种结合既可在 C_{60} 笼状结构的内部,也可在外部。由 n 个碳原子组成的笼状结构中有 m 个金属原子,便构成金属富氏烯,写成 $M_m @ C_n$ 。目前嵌入的材料只是少量的金属原子。除了富氏烯内部可嵌入金属原子外,也可在其外表面加上一层或多层金属原子层。目前观察到的是碱金属或碱土金属层。在此基础上可以发展具有不同涂层、不同结构的特种富氏烯,如过渡金属、超导层、磁性层等等,其特异性能和应用前景非常诱人。

C_{60} 可以和其他材料一起构成异质结构,如 CuAs(110)表面可以生成单层 C_{60} 有序结构 $C_{60}/\text{GaAs}(110)$ 、 $K_x C_{60}/C_{60}$ 异质结构等。当 x 很小时, $K_x C_{60}/C_{60}$ 是高度有序的,具有金属性;当 x 增大后, $K_x C_{60}/C_{60}$ 则是无序的,具有非金属性。

C_{60} 分子可以作为结构基元,构成 C_{60} 固体。

6.2.3 C_{60} 固体

C_{60} 分子作为结构基元, C_{60} 分子间以范德瓦尔斯键结合而成 C_{60} 固体。每个 C_{60} 的凝聚能为1.6eV,约为经典的C-C键能的一半,熔点大约为500℃。249K以上具有面心立方结构,室温下的点阵参数 $a=1.4198\text{nm}$;密度为 1.681g/cm^3 ,只有金刚石的一半,也低于石墨的密度。 C_{60} 分子靠范德瓦尔斯力结合,因此 C_{60} 固体非常软,在任何方向上都可以在较小的压力下变形。 C_{60} 分子中存在5次对称轴,而晶体结构中不存在5次对称轴,使密堆积结构无法取得最优的分子取向。

室温下 C_{60} 固体中的 C_{60} 分子作高速旋转(约 10^9 次/s),旋转取向是无序的,但在249K发生方向有序相变, C_{60} 分子转动减弱,发生转动取向有序化,原单胞的4个 C_{60} 分子不再等同,转变成简单立方结构,团簇间距为0.29nm。

C_{60} 固体的能隙宽度为1.5eV,属半导体。当 C_{60} 固体中掺入一定量的碱金属(如K、Rb等),形成 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} 等,每个单胞含有4个 C_{60} 分子、12个K或Rb原子。K、Rb等原子占据面心立方的八面体和四面体间隙,成为三维超导体, R_3C_{60} 的结构如图6-9所示。 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的超导转变温度分别是18K和30K。如果掺入量过大,使 K_xC_{60} 发生相变,此时便成了非导电材料。碱金属原子和 C_{60} 结合时,电子从金属原子转移到 C_{60} 上,形成离子键固体,转移的电子数最多可达6个。到目前为止,在 C_{70} 及含碳原子更高的富氏烯中没有发现超导现象。

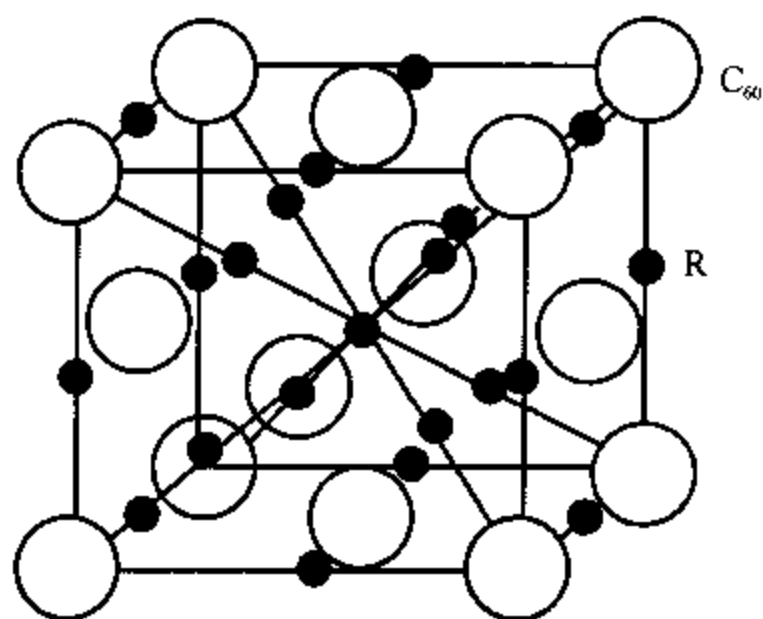


图6-9 R_3C_{60} 的结构

当 C_{60} 和 C_{70} 以9:1的比例构成固体时,其结构为六角密堆结构, $a=1.00\text{nm}$, $c=1.636\text{nm}$, $c/a=1.636$ 。 c/a 比值非常接近于硬球密堆模型的理论值,密度为 1.70g/cm^3 ,稍高于 C_{60} 固体的密度。这种固体是非常好的非线性光学材料。

另外, C_{60} 固体在半导体、光学等方面的奇异性能,使 C_{60} 在高新技术领域中的应用也有广阔的前景。

C_{60} 及 C_{60} 固体在高温下可以分解为无定型碳、微晶石墨或金刚石。但在一定温度(300~800℃)、中等压力(3~8GPa)下可以形成聚合 C_{60} 结构,结构类型可以是面心立方、四方、正交或六角结构^[13,14]。不同结构的晶体具有不同的成键强度,其导电性、光学等物理、化学性质都发生了显著的改变。

6.2.4 碳纳米管和布基葱

1991年首先用直流放电法得到直径为几个纳米的碳管^[15],碳纳米管又叫做布基管,是一种由单层或多层石墨卷成的纳米微管,多层碳管各层之间的间隔为石墨的层间距。碳管两头可以是空的,碳悬键被氢原子饱和;也可被半个 C_{60} 或更大的碳球所封闭。因此,布基管可看成从布基球演变生成出来的,也可是单一层石墨层卷绕而成。可以通过在大气中加热的办法从外向内逐层剥离碳纳米管,反映了碳纳米管的逐层生长机制。这种剥离在端部更加明显,在800℃加热几分钟,原来闭合的端部就变成开放的管子,这主要是由于端部的应变和存在五边形环所

致^[16]。石墨的六边形环的边相对于碳管的轴线有不同的取向(见图 6-10),使六边形环有不同的旋转度。

碳管的直径、长度、螺旋度等直接影响到碳管的性能,可以是不同禁带宽度的半导体,也可以是准一维导体。理论上,单一的碳纳米管就可以做成电子器件,因而有诱人的应用前景。碳纳米管除了在微电子学方面有巨大的应用潜力外,其优异的力学性能也非常吸引人。从微观测量得到碳纳米管的杨氏模量高达 $3.7 \times 10^{12} \text{Pa}$ ^[17],而且有非常高的韧性。考虑到它的低密度(约 2.2g/cm^3),弹性模量比碳纤维高 5 个数量级,碳纳米管是制备高强度轻质材料的理想组元。

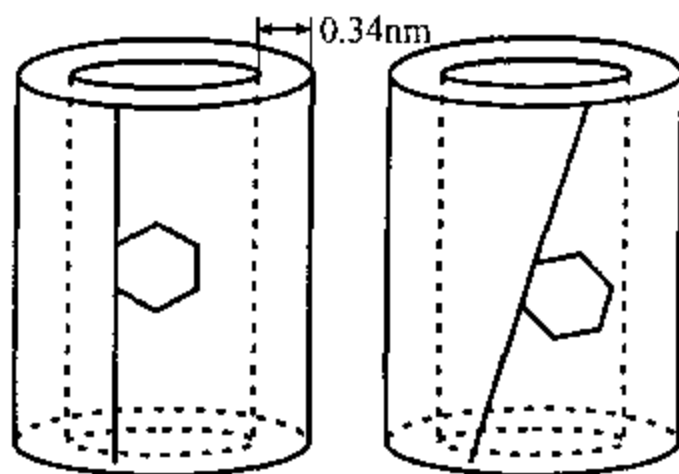


图 6-10 六边形碳环相对于碳管轴线的不同取向,使碳管有不同的螺旋度

布基葱(Bucky Onion)的结构类似洋葱,由多层同心碳笼子组成,中心是一个 C_{60} ,各层间距为 0.334nm ,与石墨的层间距非常接近。实验上可得到 ~ 70 层的碳球,直径约为 47nm 。实验发现,电子束辐照下布基葱中心部分可以转变成金刚石^[18]。

多年来星际尘埃的成分一直是悬而未决的问题,人们一直猜想星际尘埃的成分是碳原子束,但所有已知碳素材料的光谱与实际不符,就是布基球也不例外。在布基葱被发现后,将它的光谱与星际尘埃的光谱比较,发现两者符合得非常好,可能布基葱是星际尘埃的主要成分,从而使长期悬而未决的问题有了突破。

无论是布基球、布基管还是布基葱,它们的结构都与石墨的原子密排面有关。当有限大小的一片石墨出现时,必然有许多悬键,使石墨片处在高能量状态。为了减少悬键的数目,石墨片将改变形状及部分结构,出现五边形碳环,形成封闭的球状或管状结构,虽然形状的改变增加了体系的应变能,但体系的总能量有所下降,使富氏烯成为稳定的结构。

§ 6.3 纳米材料

由直径 $1 \sim 100 \text{nm}$ 的超细微粒组成的固体材料叫做纳米材料。按超细微粒的结构,可以分成纳米晶态材料、纳米非晶材料、纳米准晶材料、纳米合金等多种。迄今为止,研究得最多的仍然是纳米晶态材料。就像团簇的许多性质显著地不同于大尺寸颗粒一样,纳米材料具有许多优于常规材料的性能,因而受到广泛的重视。

6.3.1 纳米材料的制备

纳米材料的制备包括两个步骤,首先是制备纳米粉体,然后将粉体在高压下成型。原则上讲,任何可以制备超细微粒或超细晶粒的方法都可用来制备纳米材料,其中包括化学法、高能球磨、非晶晶化、深度形变等方法。而最具代表性的方法是惰性气体蒸发凝聚-真空原位成型法,这种方法制备的纳米材料具有洁净的界面,晶粒大小可控等特点,可用于制备纳米金属、合金、氧化物等多种材料。

(1) 惰性气体蒸发凝聚——真空原位成型法

20 世纪 60 年代以来,植田等人^[19]用惰性气体法制备了几乎所有金属超细微粒,研究了制

备工艺、微粒结构等。到了80年代,格莱特(Gleiter)^[20]用惰性气体蒸发凝聚法制备粉体,然后在真空中原位加压成型,制备了纳米固体材料,开始了对纳米材料的系统研究。图6-11是制备纳米材料装置的示意图。真空室抽至超高真空后,充入~1 kPa的惰性气体(He或Ar),蒸发源高温与液氮冷阱之间的温度梯度使惰性气体发生流动,从蒸发源产生的原子团与惰性气体碰撞而失去能量,引起金属蒸气的过饱和,从而通过成核-长大机制而形成金属微粒,并被带到冷阱上聚集。刮刀将超细粉末刮下,通过漏斗,传输到与真空室相联的加压装置,在几百MPa至几GPa压力下成型,从而获得纳米块材。图6-12是惰性气体蒸发凝聚法制备的纳米银的电子显微像,银粒子中观察到了孪晶。

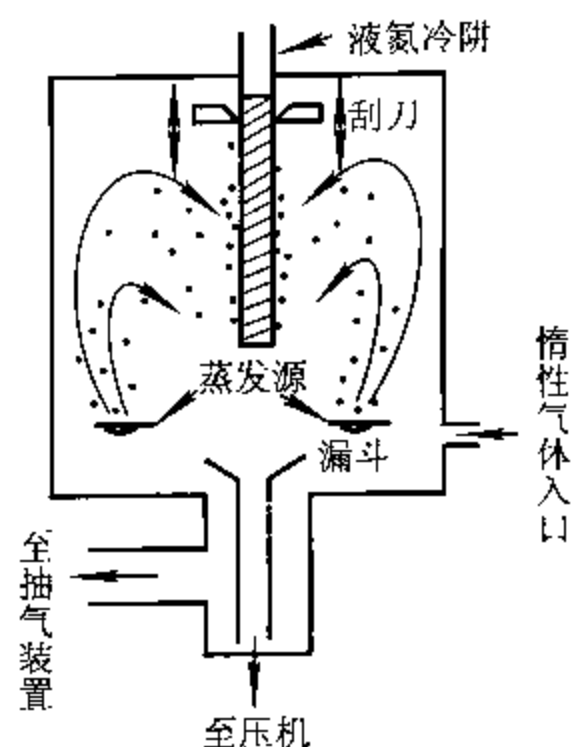


图 6-11 纳米材料制备装置示意图

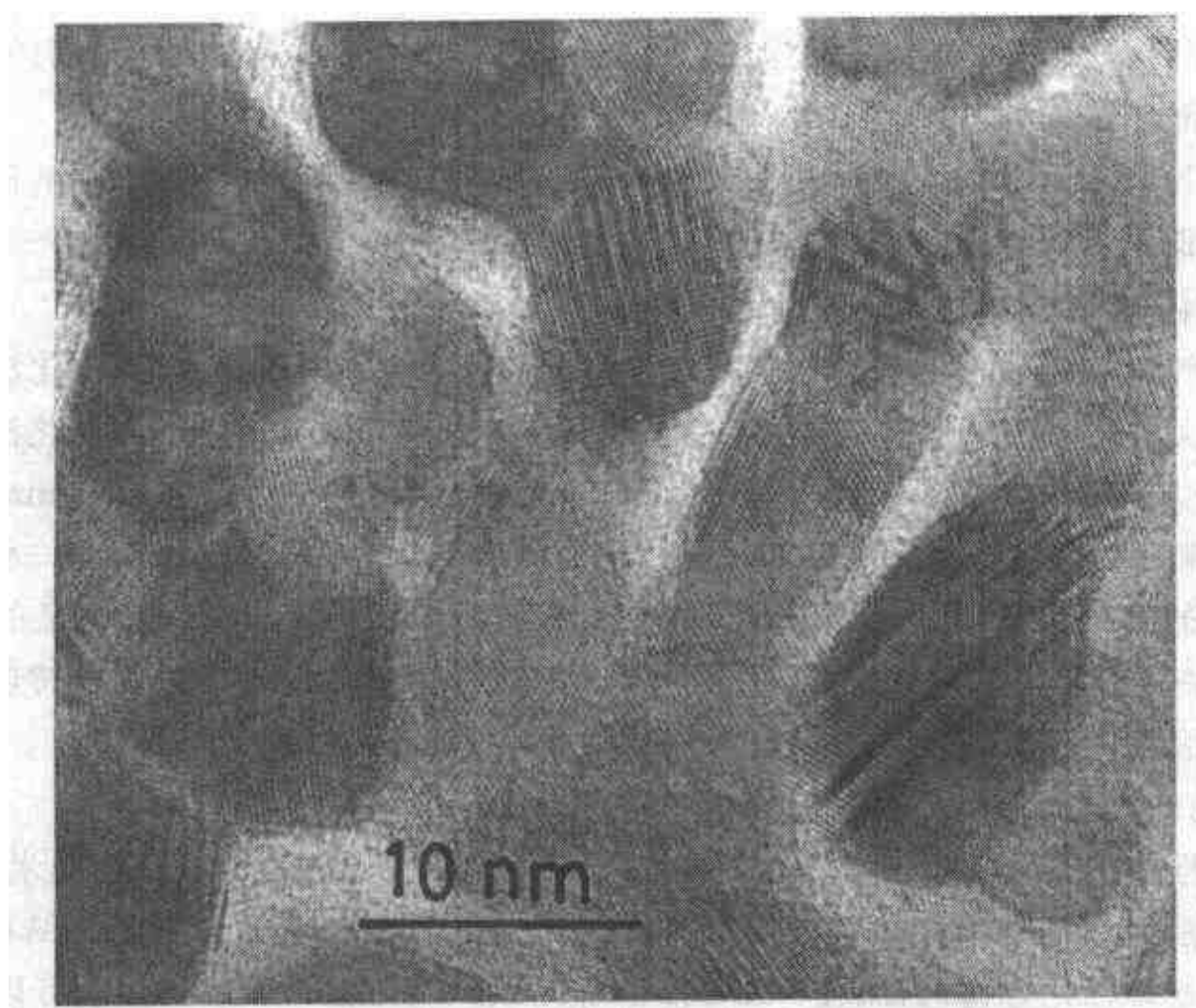


图 6-12 纳米银的电子显微像

用这种方法制备的超细微粒的直径分布服从对数-标准函数。在直径对数间隔 $\Delta(\ln X)$ 内微粒所占的分数为:

$$\Delta n = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\ln(x/\bar{x}) / \ln \sigma]^2 \right\} \Delta(\ln x) \quad (6-4)$$

这里, \bar{x} 是平均直径, σ 是几何标准偏差, 它们定义为:

$$\ln \bar{x} = \sum_i n_i \ln x_i (\sum_i n_i)^{-1}$$

$$\ln \sigma = \left[\sum_i n_i \left(\frac{\ln x_i}{\bar{x}} \right)^2 (\sum_i n_i)^{-1} \right]^{1/2} \quad (6-5)$$

n_i 是粒子直径在中心为 x_i 的一个间隔内的粒子数。粒子直径-粒子数分布曲线是不对称的,在靠近小直径一边较陡,而靠近大直径一边较平缓。

(2) 非晶晶化法

控制非晶材料的晶化过程,使其晶化成纳米尺寸的晶粒,从而得到纳米材料^[21]。用这种方法制备纳米材料,首先要用急冷法制备非晶条带、丝或粉体,然后使其晶化。不同的非晶材料需采用不同的热处理工艺,才能获得晶粒大小及相分布较均匀的纳米材料。这种方法制备的纳米材料的另一个特点是多相组成,不能得到金属单质纳米材料,这是由于在室温得不到单质非晶金属材料所致。

金属玻璃的晶化经过了成核、晶粒长大等过程。如果晶化相成核激活能量比较低,晶粒长大激活能比较高,就容易在金属玻璃中形成大量晶核,晶化成大量纳米晶粒。相反,如果金属玻璃的成核激活能比较高,晶粒长大激活能比较低,晶化过程中晶粒容易长大,而不易形成纳米材料。由于晶化过程内在本质上的原因,一些金属玻璃不易形成晶粒大小均匀的纳米材料,而且容易残留部分非晶相。

非晶态 NiP 易于用晶化法制成纳米材料。将 Ni₈₀P₂₀ 非晶条带以 300℃/min 的速度加热到 325℃,等温退火 10min 便得到由 Ni₃P、Ni 两相组成的纳米条带,晶粒度为 7~15 nm。由于 Ni₃P 的晶粒优先于 Ni 奥氏体相生长,晶粒的形状不规则。

与惰性气体凝聚-原位真空加压成型法制备的纳米材料不同的是,非晶晶化法制备的纳米材料中没有大的孔隙,但仍然存在空位、空位联接而形成的微孔隙等。非晶晶化法制备的纳米材料的尺寸受非晶材料的制约。急冷法制备的金属玻璃条带的厚度约为 0.05 mm。这样,由金属玻璃为原料很难制备成较大的纳米块材。中国科学院金属研究所研究出了一种用非晶晶化法制备块材的方法,将非晶条带清洁后,在非晶流变温度 T_g 下,加高压将大量的条带压制成块材。此时块材仍是非晶,通过晶化而成纳米材料。此方法的困难在于如何保持非晶带表面的清洁度和表面活性,否则条带与条带之间的界面将是材料结构上的薄弱环节。

(3) 高能球磨

粉末试样在高能球磨中,通过粉体的高度机械形变而使晶粒尺寸减小到纳米尺寸。

这种方法适用范围广,可以是纯体心立方元素(Cr、W、Nb 等)、六方密堆结构(Zr、Hf、Co 等),也可以是多种化合物(TiNi、Fe-Si-C、Fe-Ag-Cu、Fe-SiC、Al-SiC 等)。既可以将化合物粉体球磨成纳米材料,也可将不同元素粉体高能球磨成纳米化合物。将球磨得到的纳米粉体加压成型后,便得到纳米材料。

高能球磨中,材料的应变速率高,由位错网络组成切变带(厚度约 1μm),在切变带区域内发生范性形变,在形变区形成纳米尺寸的亚晶粒,各亚晶粒之间是取向差小于 20°的小角晶界。进一步球磨中,这些亚晶粒的尺寸进一步减小,晶粒间的取向差加大,而且晶粒间的取向关系变得完全无规则。同时,材料中未形变部分的切变带发生形变。由于纳米晶粒小,晶粒中位错不能稳定地存在,也就是说晶粒中无位错,此时需要极高的应力才能使这些微小晶粒变形。因此,进一步的形变只能通过晶界滑移来完成,从而引起晶粒的无规转动,致使球磨最终所得到的颗粒是由无规取向的纳米晶粒组成,而颗粒的大小约在 1μm 左右,甚至更大一些。

由于高能球磨形成了大量晶界,贮存在材料中的过剩熵相当高。与球磨前的晶态材料比,过剩熵高达熔化热的约 40%,比热增加约 20%,这与前面讨论过的由纳米粒子压制成纳米材料所得到的结果相一致。在 高能球磨的纳米 Ru、AlRu 中的储能高达 10 kJ/mol 和 6 kJ/mol^[22]。这样高的贮能在常规范性变形中很难得到。

面心立方金属材料中的滑移系统多,材料较软,不利于能量的贮存。球磨中,面心立方纯金属非但不能形成纳米晶粒,而且粉末发生团聚,形成较大的颗粒。因此,这类材料不能用高能球磨的方法来制备纳米材料。

高能球磨方法还可以用来制备纳米合金,包括非固溶元素形成的固溶体、亚稳相合金等,如 Al-Fe、Ag-Fe、Ag-Cu、Ti-Ni-C 等。高能球磨中可能出现非晶化现象,因此,纳米晶粒的形成与非晶结构的出现之间存在相互消长的问题。化学成分强烈地影响到非晶化,例如 Al-Fe 系统中加入少量 Ti 有助于非晶化。为了得到纳米晶态材料,需要抑制非晶相的形成。

高能球磨法制备纳米材料的工艺简单、成本低、产量高,但样品在球磨中易受到球磨容器、钢球的污染。

(4) 深度形变法

形变引起晶粒细化早就被人们所了解,但用形变方法制备纳米材料还是近年来的事。用形变的方法制备纳米材料时,形变必须满足下列条件:

- 1) 能获得纳米级超细晶粒,晶界为高角晶界;
- 2) 在整个试样中形成均匀的纳米结构;
- 3) 形变中材料不受到损伤,不产生微裂纹。

用高压扭转法和等径弯角挤压法可以满足上述条件,制备出大块纳米材料。图 6-13 是这两种方法制备纳米材料的示意图。

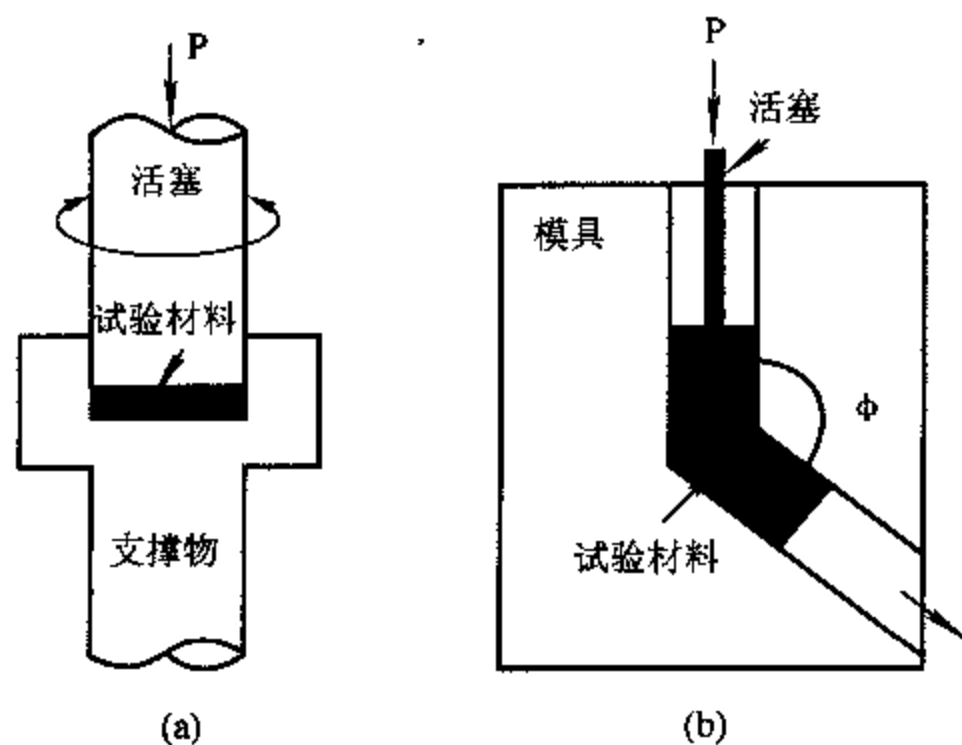


图 6-13 深度形变法原理图
(a) 高压扭转法; (b) 等径弯角挤压法^[23]

深度形变的压力一般为 5~8 GPa,真应变可达到 7。这种方法适合于有色金属和合金,获得的纳米材料的晶粒在 50~100 nm。用这种方法获得的纳米材料具有密度高,不存在显微孔洞,试样不受到污染等优点。

6.3.2 纳米材料的结构

纳米材料由超细晶粒组成,可以把纳米材料的组成原子分成两类:一类是晶粒内部的原子;另一类是晶粒表面部分的原子,这部分原子位于材料中的界面处。随着晶粒尺寸的减小,界面部分的原子数所占的比例增大。如果我们假定晶界厚度为 $0.2\sim 0.5\text{nm}$,即晶界相当于 $1\sim 2$ 个原子层的厚度,晶界原子在原子总数中所占的比例随晶粒的减小而迅速增大。界面部分的原子排列不同于晶粒内部的原子,相对于完整晶体而言,这部分的结构可以看成是材料内的“缺陷”,对材料的性能产生显著影响。

当纳米量级的晶粒组成块体材料后,晶粒表面层的原子发生弛豫。常规材料中的大角晶界弛豫的范围在晶界的每一边大约延伸到两个原子层,第一个原子层的弛豫最大^[24],从这点出发,可以得到纳米材料界面区原子所占的比例。如果晶粒平均直径为 $5\sim 10\text{nm}$,则界面部分原子占总数的 $15\%\sim 50\%$,界面原子占这样大的比例,界面结构必然对纳米材料的性能产生重要的影响。

纳米材料的密度与成型压力密切相关,压力越大、密度越高,密度值为理论值的 $75\%\sim 95\%$ 。即使对同一材料、同一粒度的粉末在相同压力下压制时,薄样品的密度要高于厚样品的密度,表明密度值偏离理论值的主要原因是晶界区密度的下降。图 6-14 是纳米材料二维原子排列示意图,实心圆表示晶粒内部的原子,而空心圆表示位于界面区域的原子。界面上原子的排列随晶粒取向的不同而变化,原子之间距离的分布大于内部原子之间距离的分布^[28]。

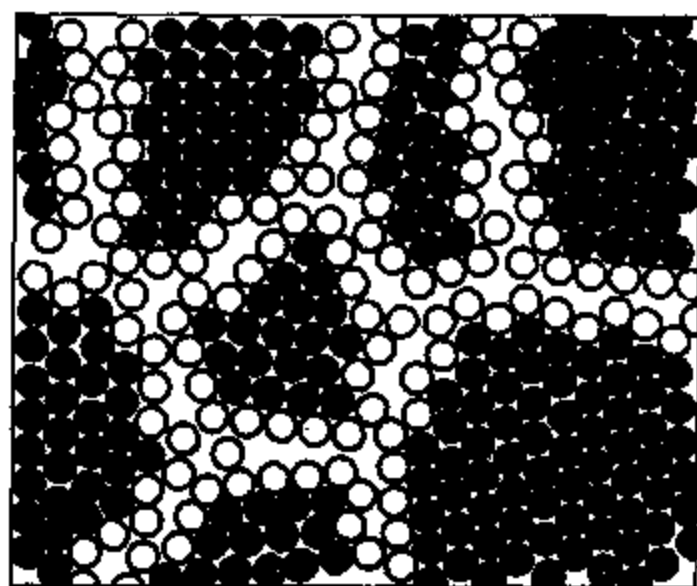


图 6-14 纳米材料二维结构示意图

早期,纳米材料的界面结构曾被认为是一种不同于常规晶界的结构,是既无长程有序、又无短程有序的一类气体结构^[25],后来的实验研究表明,界面原子的排列并不是完全无序的结构,结构模式上与常规晶态材料中的晶界并无本质上的差别^[26]。

纳米材料的点阵参数随晶粒的减小而改变。用非晶晶化法获得的纳米 Ni_3P 、 Fe_2B 属体心四方结构,相对于粗晶材料, a 增大、 c 减小,晶粒越小,变化越显著。当晶粒为 10nm 时, a 增大 0.37% 、 c 减小 0.13% ,单胞体积有所增大^[27],纳米铝的点阵参数随晶粒的减小而减小,点阵参数的变化见图 6-6。

电镜观察发现,纳米材料晶粒的形状与原始粉末的形状无明显差别,具有等轴晶的特征。另一方面,制备良好的样品的晶粒尺寸分布相当窄,如果用等径球密堆模型计算,其密度应是理论密度的 78% ,实际测得的密度大于理论值的 78% ,除了晶粒尺寸有一定分布、减小了晶粒间的空隙外,与晶粒在压制过程中受到挤压而发生局部变形有关。

孔洞的分布可以用气体吸附法,即 BET 法(Brunauer-Emmett-Teller)测量。BET 法只能测量与表面相联的孔洞的大小和分布,测量结果表明,纳米材料中的孔洞大多小于 100nm ,分布在三叉晶界等处。图 6-15 是 TiO_2 在 1GPa 压力、不同温度下成型后,经 BET 法测定的孔洞分布。随温度的升高,孔洞呈减小的趋势,特别是大孔洞的减小更明显。较高温度下,晶粒变形更加容易,从而减小了孔洞的体积^[29]。

在 α -Fe 界面结构研究的基础上提出一种模型,认为晶界由 4 个原子层组成,外两层随机位移 $0.5d_0$,内边两层位移 $0.25d_0$, d_0 是 α -Fe 中最近邻原子之间的距离。用上面这种界面模型计算出来的 X 射线散射强度,与 6nm 微粒组成的 α -Fe(密度为理论值的 83%)的实验得到的结果符合得很好^[30],其径向分布函数表明界面部分无短程有序。然而在平均晶粒度约 8nm、密度为 80% 的 Pd 样品中却未观察到表面原子位移引起的衍射形为。 TiO_2 透射电镜观察发现,纳米晶体材料中的晶界结构与粗晶材料中的结构非常相似,存在着短程有序结构,畸变区局限在晶界两边约 $\pm 0.2\text{nm}$ 范围内,这种结果与小角中子散射实验得到的结果相一致。计算表明,高分辨电镜样品的准备过程对晶界结构无明显影响,所观察到的结构代表了纳米材料中的界面结构。因此,电镜观察可以得出两个结论:一个是构成纳米材料晶界部分的原子,在压力成型时有足够的动性,使晶界成为能量相对低的一种构形;另一个是晶粒长大的局部驱动力相当小。

与纳米晶态材料类似,如果纳米尺寸的非晶颗粒聚集、压制成型后,便成为纳米非晶材料。这类非晶材料的结构不同于常规的非晶材料。它由两部分组成,一部分是原非晶材料的结构;另一部分是颗粒边界区,此区域内原子间距分布范围较宽。因此,只要改变非晶颗粒的大小、成分,就可形成不同结构、不同性能的非晶材料。

§ 6.4 纳米材料的性能

纳米材料的晶粒直径在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内,大量原子位于界面区域,以及各晶粒相互影响等因素,使纳米材料具有异于常规粗晶粒材料的性能。

6.4.1 力学性能

(1) 硬度

纳米材料的晶粒非常小,大大提高了材料的强度和韧性。用惰性气体蒸发凝聚、原位真空加压成型法得到的纳米材料试样一般很小,很难用拉伸法测定其性能,通常用显微硬度测量、比较纳米材料的力学性能。纳米材料的显微硬度高于粗晶粒同类材料的硬度,如晶粒直径为 16nm 的 n -Cu,显微硬度比 $25\mu\text{m}$ 的粗晶 Cu 高了 3 倍;5~10nm 的 n -Pd 相对于 $100\mu\text{m}$ 的 Pd 硬度增加 4 倍;在陶瓷材料中,也观察到同样现象。图 6-16 是不同粒度的 TiO_2 的显微硬度随烧结温度的变化^[24]。为了使粗晶粉末压制成型,通常在粉末中加入适量聚乙烯醇。而纳米粉末可以不加任何添加剂就可成型,提高了试样的纯度。从图 6-16 可以看到,纳米 TiO_2 在所有烧结温度下,维氏硬度都有很大提高,这与显微孔洞的减少有密切关系。晶粒的减小,降低了 TiO_2 的烧结温度。表 6-1 列出了纳米 TiO_2 的显微硬度、断裂韧性等有关性能。随着烧结温度

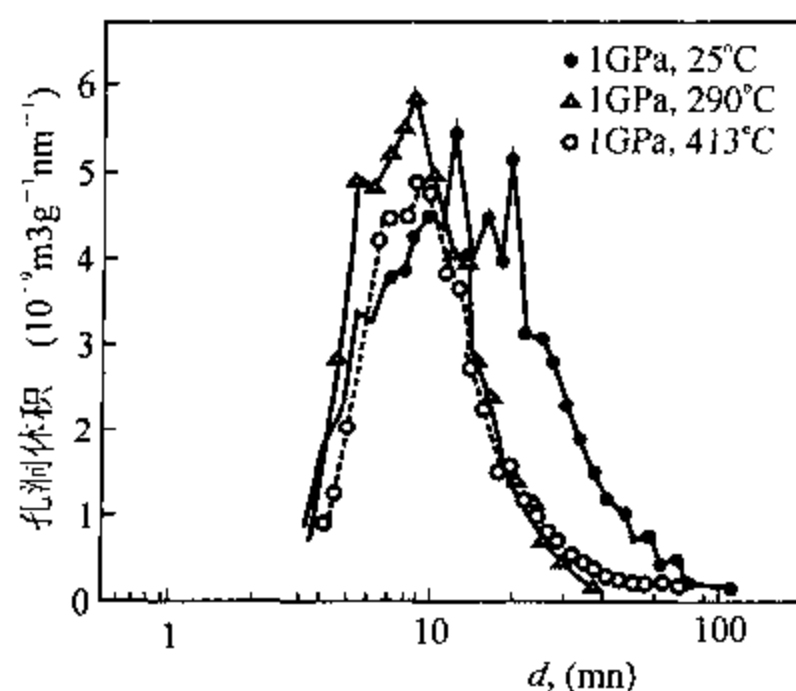


图 6-15 BET 法测得的 n - TiO_2 孔洞的分布

的提高,显微孔洞减少,密度增大,材料的硬度和韧性都有很大幅度的提高。

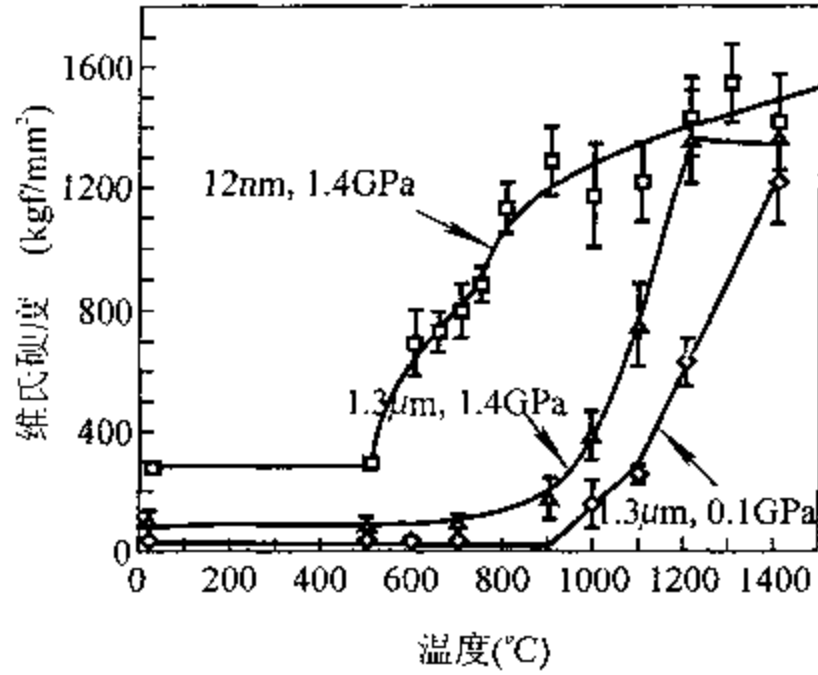


图 6-16 TiO_2 的维氏硬度随烧结温度的变化
(随晶粒的减小,硬度提高,烧结温度降低)

表 6-1 纳米 TiO_2 的维氏硬度、断裂韧性 K_{Ic} 与烧结温度的关系

烧结温度 $T(^{\circ}\text{C})$	未烧结	600	800	1000
维氏硬度(MPa/m)	210	190	630	925
断裂韧性 $K_{Ic}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	0.8	1.0	2.8	2.8
孔隙率(%)	25	20	10	5

利用纳米材料高硬度的特点,可以制备出硬度与金刚石相当的超硬纳米复合物^[31],这类复合物由硬质纳米粉体,如过渡金属的氮化物(TiN , VN , W_2N , CrN_x 等),及不与这类粉体固溶的非晶或亚非晶相(Si_3N_4 , BN , TiSi_x 等)两部分均匀混合而成。这类材料的结构在热力学上相当稳定,即使在 1000°C 下也不发生再结晶,界面结合很强,不易发生晶界滑移,因而有非常高的硬度,可达 $40\sim 60\text{GPa}$,可用在切削工具的涂层上。目前,纳米 TiN /非晶或纳米 TiSi_x 涂层的硬度已达 $80\sim 105\text{GPa}$,不亚于金刚石。

(2) 霍尔-皮奇关系

常规材料的屈服强度随晶粒的减小而提高,两者之间的关系服从霍尔-皮奇(Hall-Petch)关系:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \tag{6-6}$$

用硬度表示时:

$$H = H_0 + kd^{-1/2} \tag{6-7}$$

式中, σ_0 、 H_0 为常数, k 为系数, d 为晶粒直径。实验证明,粗晶粒材料很好地符合霍尔-皮奇关系,系数 k 为正,即随晶粒度的减小,材料的强度增大。

纳米材料中却出现多种情况:

- 1) 正霍尔-皮奇关系($k > 0$),如 TiO_2 、 Fe 等纳米材料,显微硬度随晶粒直径的减小而增大。
- 2) 反常霍尔-皮奇关系($k < 0$),如 Pd 、 Ni-P 等纳米材料,其显微硬度随晶粒直径的减小而减小。

3) 混合型, $H-d^{-1/2}$ 关系曲线中出现一个拐点, $d < d_c$ 时呈反常霍尔-皮奇关系, $d > d_c$ 时呈正霍尔-皮奇关系, 如纳米 Cu。

格莱特等人^[32]用室温下的扩散蠕变来解释纳米材料的反常霍尔-皮奇关系, 随晶粒度减小, 扩散蠕变引起的软化增大, 因而引起软化。这种模型中, 蠕变速率比例于 D_b/d^3 (D_b 是晶界扩散率, d 是平均晶粒直径), 比纳米 Pd、Cu 在室温进行的恒应力蠕变测量的蠕变速率至少小 3 个数量级, 显然, 扩散蠕变模型不能解释这种差别的原因。

霍尔-皮奇关系是从晶体位错理论提出来的, 与位错的产生、运动、塞积等因素有关。对于正霍尔-皮奇关系的纳米材料, 其晶粒小, 不可能发生位错的塞积, 在纳米晶粒内弗兰克-瑞德 (Frank-Read) 位错源难于存在, 即使存在也难于开动。因此, 解释霍尔-皮奇关系的理论基础在纳米材料中根本就不存在, 必须用新的模型来解释。

虽然已提出不少模型来解释纳米材料的强度与晶粒大小之间的关系, 目前还没有一个被普遍接受的理论模型。

(3) 范性形变

一些微拉伸试验给出了纳米材料的力学性能。纳米 Pd 与粗晶 Pd 拉伸性能的对比表明, 纳米 Pd 的屈服应力有很大的提高, 实验测得晶粒大小为 $50\mu\text{m}$ 的 Pd 试样的屈服应力为 52MPa; 而晶粒为 14nm 的 Pd 的屈服应力为 249MPa, 相对于粗晶粒试样提高几乎 5 倍^[33]。在 Cu、Fe 等金属纳米材料中, 也观察到了强度的大幅度提高现象。

晶粒尺寸为 70nm 的 α -Ni 的范性形变行为与粗晶 Ni 明显地不同。纳米 Ni 的拉伸过程中, 不管加载循环的次数, 卸载后都可观察到应变回复现象, 回复量可达 30%, 从应力-应变曲线上也看到纳米 Ni 无加工硬化现象, 见图 6-17。当应力 $\leq 1.1\text{GPa}$ 时, 是以晶界滑移为主的形变, 由于晶界位错的攀移而发射空位; 更高应力下, 空位聚集成团, 空位团的联结, 形成裂纹, 成为材料断裂的核。这一过程说明纳米材料的强度、韧性主要由晶界及其物理、化学性质所决定, 而不是由晶粒本身的结构所决定。而粗晶粒 Ni 则有非常显著的加工硬化, 见图 6-17(b)。

除了强度之外, 纳米材料的韧性也有很大的提高, 特别是纳米陶瓷的韧性相对于粗晶粒陶瓷有了重大的突破。陶瓷材料具有硬度高、高温强度高、抗腐蚀性强等优点, 但韧性差、加工性能差成了陶瓷材料最突出的问题。虽有陶瓷超塑性变形的报道, 但均是在相当高的温度下进行的, 一般为 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ 。普通陶瓷只有在 1000°C 以上, 应变速率小于 $10^{-4}/\text{s}$ 时, 才表现出塑性来。这样, 提高陶瓷材料的韧性和加工性能, 也就成了关注的重点。

当陶瓷的晶粒减小到纳米尺寸后, 在低的温度 (比如室温) 下范性形变可达 100%。这种范性来源于晶界的扩散流变, 晶界扩散引起的蠕变速率:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma \Omega B \delta D_b}{d^3 k T} \quad (6-8)$$

式中, σ 为拉伸应力, Ω 为原子体积, d 为平均晶粒尺寸, B 为一数值常数, D_b 为晶界扩散系数, k 为波尔兹曼常数, T 为温度, δ 为晶界厚度。

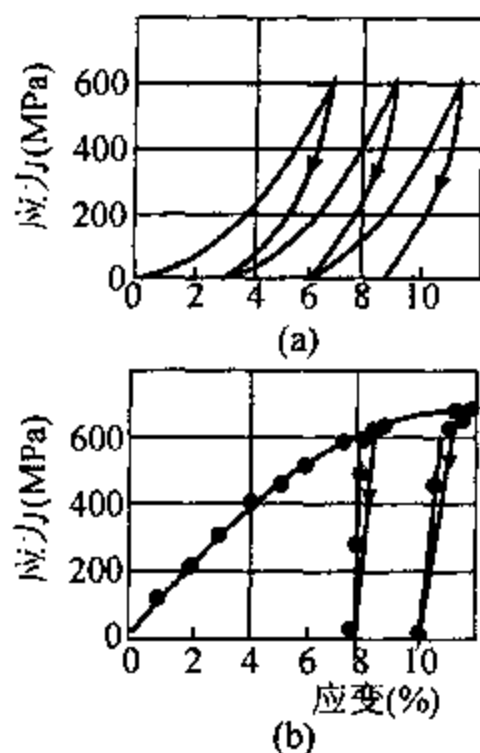


图 6-17 Ni 的应力-应变曲线^[34]
(a) 70nm 的 α -Ni; (b) 粗晶 Ni ($2\mu\text{m}$)

从(6-8)式可以看出,由于纳米材料晶粒尺寸的减小,比如由 $10\mu\text{m}$ 减少到 10nm ,界面扩散系数提高了 10^3 倍,蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 应比粗晶材料提高 $10^{11\sim 12}$ 倍,理论上纳米材料应具有很高的塑性,这种高塑性在纳米陶瓷中可观察到。图 6-18 是平均晶粒尺寸为 8nm 的 CaF_2 在 353K

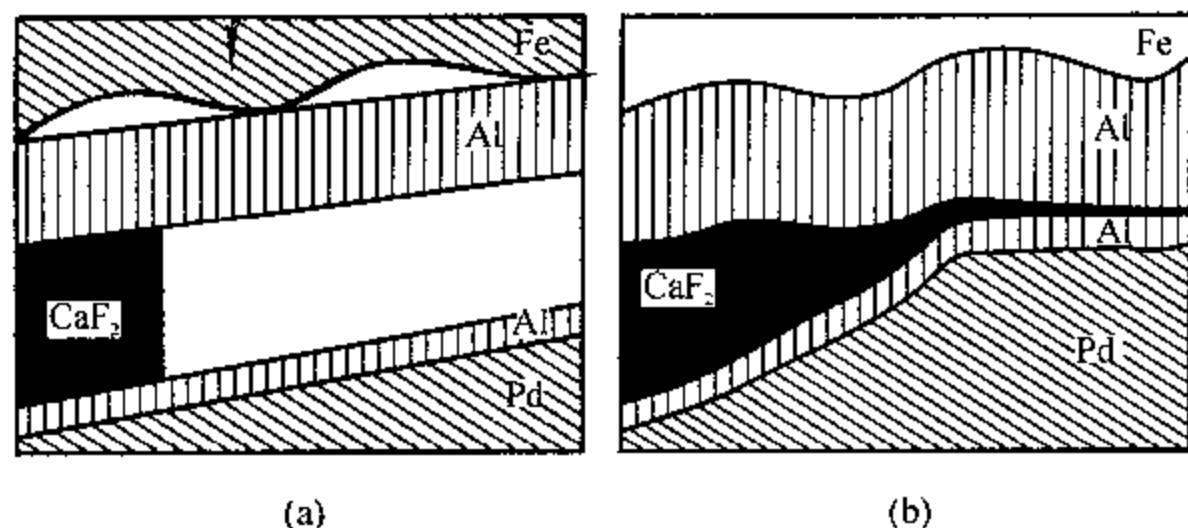


图 6-18 CaF_2 范性形变示意图^[32]

(a)形变装置剖面图, CaF_2 右侧是空的; (b)沿箭头方向压缩后的 CaF_2 形状,形变时间约为 1s

范性形变的示意图^[32]。将平整的 $n\text{-CaF}_2$ 试样夹在铝箔之间。铝箔之外,一边是铅,另一边是波纹状的铁压头。压缩过程中, CaF_2 发生塑性变形,并向右侧流动,形成细丝状。 CaF_2 的这种范性形变不能用样品中残余孔洞来解释,有孔洞的脆性材料,断裂过程中不可能发生范性形变。纳米陶瓷发生范性形变的另一个例子是纳米 TiO_2 的范性形变。 TiO_2 的熔点是 1830°C ,当晶粒尺寸为 $40\sim 50\text{nm}$ 的 TiO_2 在 810°C 压缩 15 小时后,高度从 3.5mm 圆筒状变成了小于 2mm 的小圆环,真应变高达 0.6 ^[35]。由于压缩是在高温下进行的,15 小时后,晶粒长到 $1\mu\text{m}$,晶粒的长大将降低应变速率,不利于范性形变,但可在 TiO_2 中掺入 Y 、 Al 等,可以抑制晶粒的长大。

尽管纳米陶瓷表现出很高的蠕变速率,但纳米纯金属的蠕变行为则完全不同。蠕变实验表明,纳米 Pd 、 Cu 的蠕变速率比粗晶材料小得多。这与这些材料中的特殊晶界有关。随晶粒减小,孪生机率增大,与高角晶界相比,孪晶界的扩散系数小,晶界滑移阻力增大,因而降低了蠕变速率。

普通陶瓷中加入适当的纳米粉体得到的复合体,可以降低烧结温度,大幅度提高断裂强度和韧性。

6.4.2 物理性能

纳米材料的比热、热膨胀系数比同类粗晶材料要高得多。平均晶粒尺寸为 6nm 的 Pd 与粗晶粒 Pd 的比热随温度的变化如图 6-19 所示^[36]。在测量温度范围内($150\sim 300\text{K}$),纳米 Pd 的比热 C_p 比粗晶 Pd 增加了 $29\%\sim 53\%$,比金属玻璃 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 也增加了很多。比热取决于晶格振动和平衡缺陷浓度的变化,纳米 Pd 比热的增大来源于界面部分的贡献。界面部分的原子分布较混乱,

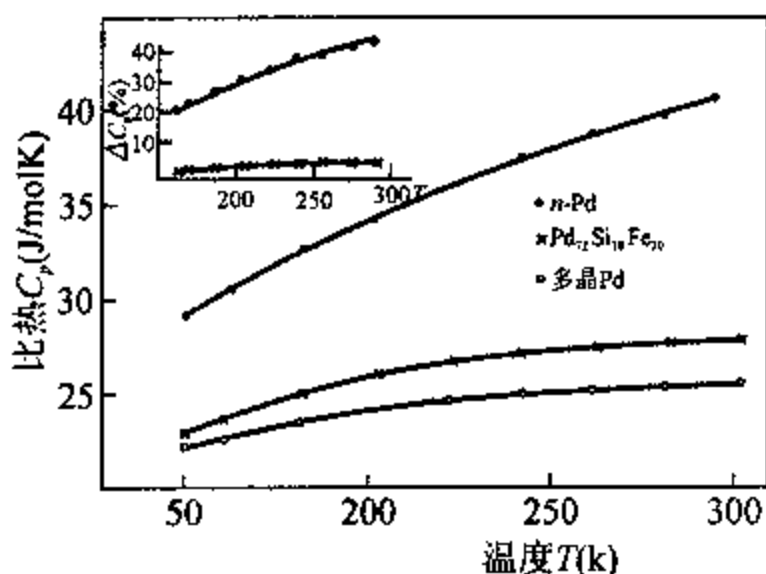


图 6-19 $n\text{-Pd}$ 与粗晶 Pd 比热的对比

$n\text{-Pd}$ 的密度为 $80\%\rho_0$

对熵的贡献较大,引起比热的增大。固体的热膨胀与晶格的非线性振动有关,纳米材料界面部分的非线性振动要大于晶粒的非线性振动,对纳米材料的热膨胀起到主导作用。在 110~293K 范围内,铜单晶的热膨胀为 $16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,而 8nm 的 $n\text{-Cu}$ 为 $31 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,几乎是单晶铜的 2 倍^[37]。既然纳米材料晶粒部分对热膨胀的增大无明显贡献,晶界部分的热膨胀系数应是晶粒点阵部分的 3~4 倍。在 10nm 的 $n\text{-Pd}$ 中也观察到类似的热膨胀系数增大的现象。

非晶晶化法制备的纳米材料的比热、膨胀系数、显微硬度等高于同成分非晶材料及粗晶材料。表 6-2 为不同状态的 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 的热膨胀系数、比热的对比^[38]。

表 6-2 不同状态 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 的热性能的对比

	温度范围	铸态 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	非晶态 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	纳米 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$
膨胀系数 $\alpha(10^{-6} \text{K}^{-1})$	300~400K	13.7	14.2	21.4
比热 $C_p(\text{Jg}^{-1} \text{K}^{-1})$	310~400K	0.414	0.446	0.465

较普遍认为,纳米材料的热膨胀随晶粒的减小而增大^[39]。对纳米材料的热膨胀问题也有人提出异议^[40],他们在 16~300K 范围内,用定量 X 射线衍射测量了平均晶粒大小为 8.3nm 的 $n\text{-Pd}$ 和粗晶粒 Pd,并讨论了它们的热学性质。纳米 Pd 中原子从平衡位置有较大静态位移,因而有较大的德拜-沃勒(Deby-Waller)参数。与此相对应,纳米 Pd 由峰宽所决定的应变分布也较宽,热振动、点阵参数随温度的变化与晶粒的大小无关。纳米材料中,部分区域为压缩状态,而其他一些区域为拉伸状态。纳米 Pd 和粗晶 Pd 中晶界的热膨胀和热振动行为并无明显差别。纳米 Pd 中晶界上原子的热运动也受到其他相邻晶界的制约,较大的静态位移与同样条件制备的粉末非常相似。这表明纳米 Pd 中原子位移的增大与晶界无关,而与超细粉末的制备有关。这就暗示着纳米材料与粗晶材料性能上的差异,不只是晶粒大小的差别引起的,而且与样品的加工历史有关。尽管这项工作涉及到纳米材料的热性质,但其基本思想在解释纳米材料的其他性质时,也有重要的参考意义。

纳米材料的电学性质也是值得深入研究的一种性能。例如,可以通过 500℃ 退火 4h,使 Pt 通过平均晶粒度为 12nm 的 TiO_2 试样的表面扩散到试样中,使试样含 1at%Pt,电导率与温度成非线性关系,而且是可逆的^[41]。这可能是 Pt 掺杂到宽带半导体(带隙宽度为 3.2 eV)的带隙中造成的。纳米电子陶瓷中存在大量的晶界、空隙,可进行低温掺杂,掺杂元素较容易快速扩散到材料中,从而避免了高温烧结所带来的问题,也可以制备出不同掺杂的电子器件。

如果两种金属或半导体的费米能级不同,则其界面区域为带有空间电荷的区域,其宽度在数微米(一些半导体)至一个原子间距(金属)。如果它们组成纳米材料,则相当多的原子位于高电场内。其光学、磁学、铁电等性质都受到显著的影响。一些离子导体的电导率增大数个量级,可用作探测材料^[42]。

近年来纳米软磁材料方面取得了较大的进展,开发了 Fe-Cu-M(-Si)-B(M: Nb、Ta、Mo、Zr 等),Fe-Ga-Si-Nb-B,Fe-Al-Si-Ni-Zr-B 等系列纳米软磁合金。这类合金由非晶合金退火而得到均匀分布的纳米晶粒析出相,其平均磁各向异性、磁致伸缩等得到很大的改进,大大提高了纳米软磁材料的性能。表 6-3 是一些纳米软磁合金的性能对比^[43]。纳米软磁材料高性能、低损耗的优点使其在电力变压器方面有着巨大的应用潜力。

表 6-3 纳米软磁合金的性能对比

材料	磁通密度(T) B_{800} ($H=800\text{A/m}$)	矫顽力 $H_c(\text{A/m})$	相对磁导率 $\mu_r(1\text{kHz})$ ($H=0.05\text{A/m}$)	铁心损失 W/kg ($100\text{kHz}, 0.2\text{T}$)
纳米 $\text{Fe}_{77}\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{11}\text{B}_9$	1.45	0.8	157000	50
$\text{Fe}_{76.9}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{25}\text{Si}_{11}\text{B}_9$	1.45	0.7	209000	46
$\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Ni}_2\text{Si}_{11}\text{B}_9$	1.45	1.4	52300	57
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{Si}_{3.5}\text{B}_9$	1.24	0.45	158000	35
$\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{Zr}_5\text{Nb}_2\text{B}_6$	1.50	1.3	49000	68
非晶 Co 基非晶合金	0.55	0.3	115000	36
Fe 基非晶合金	1.44	6.9	6000	64
晶态 6.5wt%Si-Fe	1.25	31.5	500	750
Mn-Zn 铁氧体	0.4	6.4	10000	

除了上面叙述到的一些性质外,纳米材料在光学、磁学等诸多方面也不同于粗晶粒材料。通过控制晶粒的大小、孔洞的大小和分布、掺杂等手段可得到所需性能的材料或器件。

6.4.3 化学性能

A, B 两种互不固溶的晶体结合成一体后,结构熵使界面形成一薄层固溶体,对于粗晶材料,这种效应不产生明显的作用。但对于纳米材料,由于界面部分原子占的比例很大,界面部分合金化的效果明显。用这种方法可以形成新的合金。Ag-Fe 在熔融态都不固溶,但在纳米合金状态下,却含有较多 Ag-Fe 合金相^[44]。

纳米材料组成粒子小,曲率半径小,表面洁净,因此即使在较低温下,各粒子间的相互作用也就很强烈。例如,纳米材料的烧结性的提高,使材料的力学性能得到很大改进。由平均晶粒 12nm 组成的纳米 TiO_2 的烧结温度相对于粗晶材料下降了 400~600℃,并且不需要任何添加剂,见图 6-16。如果在压力下烧结或加入掺杂如 Y 等,可进一步降低烧结温度,并抑制晶粒的长大,性能得到改进。

烧结过程中,纳米材料中的孔洞减少,并发生重新排列,材料的密度提高。虽然粗晶材料在烧结过程中也发生类似现象,但致密化的过程较慢,而且孔洞也较纳米材料大。

无论是纳米金属还是纳米陶瓷,自扩散系数及杂质扩散系数比粗晶材料高几个数量级。纳米铜在 353K 的自扩散系数比常规粗晶粒铜高 16 个数量级^[45],其激活熵为 0.64eV 小于常规铜中的激活熵。图 6-20 是 Ag 在 $n\text{-Cu}$ 和单晶 Cu 中扩散系数的对比,在实验温度范围内,Ag 在 $n\text{-Cu}$ 中扩散系数要比单晶 Cu 中高 18~20 个数量级^[46]。原位压制的纳米材料中运输现象

具有表面扩散的性质,Hf 在 TiO_2 中的扩散实验说明,纳米材料中的高扩散系数与材料中的孔洞有关。在压力下烧结时,材料的密度大大提高,孔洞消除,此时 TiO_2 中 Hf 的扩散系数恢复

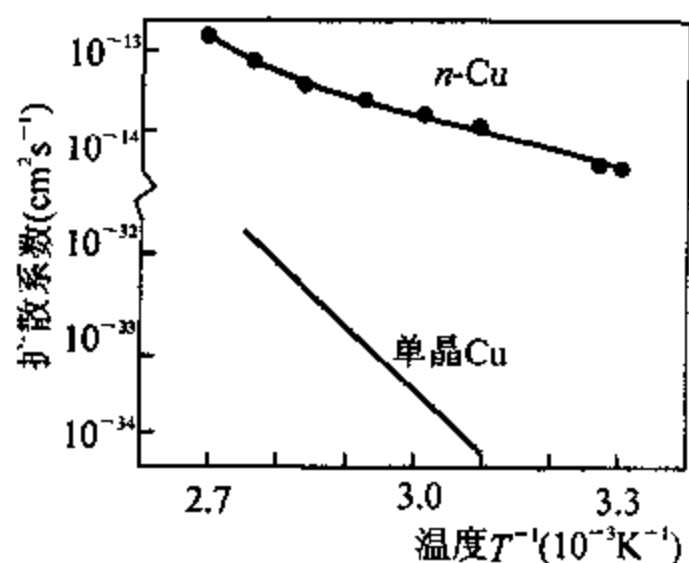


图 6-20 Ag 在 Cu 中的扩散系数随温度的变化

到正常值^[47]。利用纳米材料高的扩散系数,在较低温度下就能将适当元素掺杂到纳米材料中,改变材料成分,使其成为具有所需物理、化学或力学性能的材料。

由于晶粒小,界面洁净,纳米材料的化学活性比常规粗晶粒材料高得多。图 6-21 是 H_2S 经不同材料发生分解反应的对比^[41]。可以看出 $n-TiO_2$ 的活性要比其他材料高得多,而金红石 TiO_2 又要比锐钛矿 TiO_2 高。

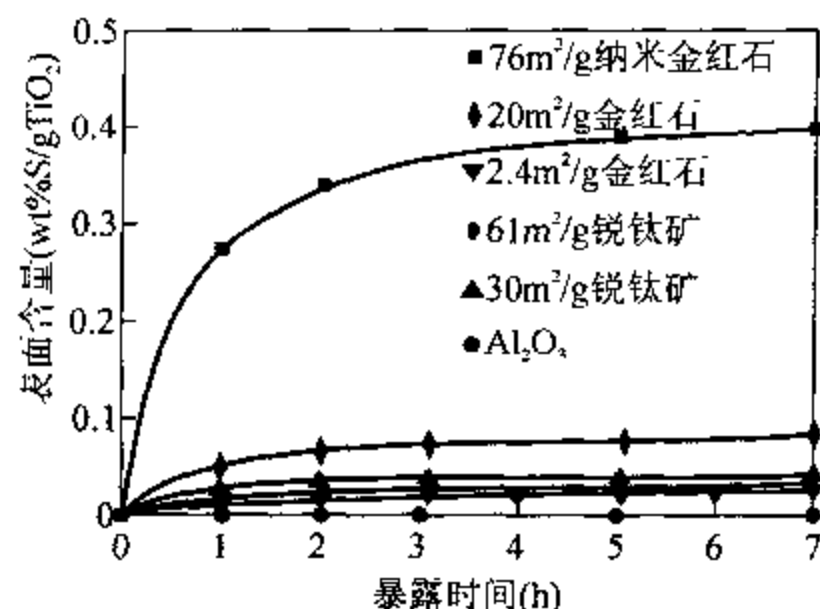


图 6-21 不同结构 TiO_2 分解 H_2S 的活性对比

参考文献

- [1] H. Gleiter, Nanostrud. Material, 6, (1995)3; Acta Mater., 48, (2000), 1.
- [2] E. W. Becker, Z. Phys., 146, (1956), 333.
- [3] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., 47, (1981), 1121.
- [4] P. E. Gaskell, in Grassy Metals II, eds. H. Beck, H. J. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, (1983), P. 5.
- [5] M. L. Cohen, W. D. Knight, Phys. Today, 43, (1990), 42.
- [6] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett., 52, (1984), 2141.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140, (1965), A1333.
- [8] J. Woltersdorf, A. S. Nepijko, E. Pippel, Surf. Sci., 106, (1981)64.
- [9] J. P. Borel, Surf. Sci., 106, (1981), 1.
- [10] D. M. Cox, P. Fayet, R. Brickman, M. Y. Hahn, A. Kaldor, Catalysis Lett, 4, (1980), 271.
- [11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, R. F. Curil, R. E. Smalley, Nature, 318, (1985), 162.
- [12] R. E. Haufler, et al., MRS Symp. Proc., 206, (1991), 527.
- [13] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., Science, 264, (1994), 1570.
- [14] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J. L. Hodean, et al., Phys. Rew. Lett., 74, (1995), 278.
- [15] S. Iijima, Nature, 354, (1991), 56.
- [16] 张效彬, 博士论文, Universiteit Antwerpen, (1994).

- [17] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Nature*, 381, (1996), 678.
- [18] F. Banhart, P. Ajayan, *Nature*, 382, (1996), 433.
- [19] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, R. Uyeda, *Jap. J. Appl. Phys.*, 2, (1963), 702; R. Uyeda, *Prog. Mater. Sci.*, 35, (1991), 1.
- [20] H. Gleiter, *Proc. 2nd Riso Inter. Smpo. on Metall. Mater. Sci.*, edi. N. Hamenetal, Roskild, (1981), 15.
- [21] K. Lu, J. T. Wang, W.D. Wei, *J. Appl. Phys.*, 69, (1991), 522.
- [22] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 65, (1989), 305.
- [23] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.*, 45, (2000), 103.
- [24] R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z.Q. Li, T. Lu, R. Gronsky, *J. Mater. Res.*, 3, (1988), 367.
- [25] X. Zhu, P. Birringer, B. Herr, H. Gleiter, *Phys. Rev.*, B35, (1987), 9085.
- [26] G.J. Thomas, R.W. Siegel, J.A. Eastman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 153, (1989), 13. *Scripta Metall. Mater.*, 24, (1990), 201.
- [27] K. Lu, *Mater. Sci. Eng. Rep.*, 16, (1996), 161.
- [28] M.J. Weins, H. Gleiter, B. Chalmers, *J. Appl. Phys.*, 42, (1971), 2693.
- [29] W. Wanger, R.S. Averback, H. Hahn, W. Petry, A. Wiedenmann, *J. Mater. Res.*, 6, (1991), 2193.
- [30] D. Wolf, J.F. Lufsko, *Phys. Rev. Lett.*, 60, (1988), 1170.
- [31] P. Nesladek, S. Veprek, *Phys. stat. Soli.*, (a)177, (2000), 53.
- [32] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature*, 330, (1987), 556.
- [33] G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *Scripta Metall. et Mater.*, 24, (1990), 145.
- [34] L.I. Trusov, V.I. Novikov, I.A. Repin, J.J. Kazilin, V.J. Ganelin, *Metallfizika*, 10, (1988), 104.
- [35] H. Hahn, J. Logas, H.J. Hofler, P. Kurath, R.S. Averback, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 196, (1990), 71.
- [36] J. Rupp, R. Birringer, *Phys. Rev.*, B36, (1987), 7888.
- [37] R. Birringer, H. Gleiter, *Advance in Materials Science, Encyclopedia of Mat. Sci. and Eng.* edi. R.W. Cahn, Pergamon Press, Oxford, (1988), P. 339.
- [38] K. Lu, J.T. Wang, W.D. Wei, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, (1992), 808.
- [39] K. Lu, M.L. Sui, *Acta Metall. Mater.*, 43, (1995), 3325.
- [40] J.A. Eastman, M.R. Fitzsimmon, L.T. Thompson, *Phil. Mag.*, B66, (1992), 667.
- [41] R.W. Siegel, in *Physics of New Materials*. edi. F.E. Fujita, Springer-Verlag, Heidelberg, (1992).
- [42] J. Maier, S. Prill, B. Reicher, *Solid Stat. Ionics*, 35, (1988), 1465.
- [43] Y. Yoshizuwa, *Mater. Sci., Formn*, 307, (1999), 51.
- [44] U. Herr, J. Jing, U. Gonser, H. Gleiter, *Sol. Stat. Comm.*, 76, (1990), 197.

- [45] J. Hovérth, R. Birringer, H. Gleiter, Sol. Stat. Comm., 62, (1997), 312.
- [46] S. Schumacher, R. Birringer, R. Struss, H. Gleiter, Acta Metall., 37, (1989), 2485.
- [47] R. S. Averbach, H. Hahn, H. J. Holfer, J. L. Logas, T. C. Chen, Mater. Res. Soc. Symp. Pro., 153, (1989), 3.

第七章 非晶态合金

通常状态下,金属或合金是具有长程有序结构的晶态材料。如果以金属为主的合金从液态快速凝固,则形成一种结构上类似于玻璃的合金,这类合金叫做非晶态合金,又叫做金属玻璃。

早在 20 世纪 30 年代,就用蒸发沉积法制备出了非晶态合金^[1,2]。当时制备的是非晶态薄膜,稳定性很差,未能引起对非晶态合金研究的足够重视。到了 60 年代杜威兹(Duiwez)等人^[3]发明了快速冷却合金熔体的方法,得到非晶态合金,是制备非晶态合金上的一大突破。这不仅扩展了非晶态合金的种类,也使非晶态合金试样从原来的薄膜扩展到了非晶条带、丝、粉末。后来,大体积非晶态合金又制备出来,使非晶态合金的结构、性能的研究更加系统和深入。非晶态合金的结构、性能不仅不同于相同成分的晶态材料,也不同于绝缘非晶态材料,是一类新的非晶态材料。

§ 7.1 非晶态合金的形成

7.1.1 一般特点

硅酸盐、有机聚合物等常规非晶态材料由共价键结合而成。共价键有强烈的方向性、饱和性,阻碍了冷却过程中原子的重新排列,能够在较小的冷却速度下将液态时原子的无序排列保持不变,凝固后仍然保持了原子的长程无序状态,成为非晶态材料。而合金由金属键结合而成,没有方向性和饱和性,当其从液态冷却时,原子仍保持有较高的动性。绝大多数合金只能在非常高的冷却速率($10^3 \sim 10^5$ K/s)下,原子才在冷却过程中不发生重排,在室温下仍保持其非晶态结构。非晶态合金虽是长程无序,但却保持了短程有序性。

非晶态合金是一种亚稳态,在加热过程中将发生从非晶态向晶态的转变,材料的结构变化比较复杂,这种转变过程与材料的成分、原始状态有密切关系。如纯金属在快速冷却过程中,将转变成非晶态金属,但其稳定性非常低,在温度向室温恢复的过程中就转变成晶态金属。非晶态合金的稳定性相对于非晶态纯金属有很大的提高,使非晶态合金在较高温度下可保持为非晶态,例如,Ni-Si-B 非晶合金在 500℃ 以下仍保持为非晶态结构。

非晶态合金由液态金属快速凝固而成,其原子组态取决于冷却速度。冷却速率越高,保留液态时原子组态的可能性就越大。因此,即使对于同一成分的液态合金,经不同冷却速率得到的非晶态合金中,原子偏离平衡位置的度不同,原子组态也不同,也就是说其微观结构不相同,表明非晶态合金没有特定的原子排列结构。

非晶态合金从非晶态向晶态转变也是一个非常复杂的过程,不仅转变温度随合金成分而变,转变过程也与材料成分密切相关。有的材料直接从非晶态转变成稳定的晶态结构,而更多的非晶态材料的转变,是通过非晶态到亚稳相再到稳定相这一过程来完成的,而且亚稳相的结

构通常也比较复杂。

7.1.2 液态金属的凝固与非晶态转变

液态金属结构上短程有序,物理性质各向同性。在外力作用下,液态金属发生流动,流动的难易用粘滞系数 η 来描述。粘滞系数越小,液态越容易流动,粘滞系数的大小也是材料键合特征的一种反映。如液态硅酸盐等具有强共价键特征,粘滞系数高,流动性差。46.1wt%BaO-SiO₂、37.1wt%CaO-SiO₂ 在 1500℃ 时的粘滞系数分别是 1.10Pa·s 和 0.144Pa·s;而液态金属为金属键,粘滞系数低、流动性好,纯金属 Ag、Al、Fe 在其熔点的粘滞系数分别是 0.00388、0.00130Pa·s 和 0.0055Pa·s;而水在 20℃ 的粘滞系数为 0.001Pa·s。从这些数据的对比中可以看出,液态金属与液态硅酸盐粘滞性本质上的差别,反映了两者的键合特征上的不同。

液态金属冷却过程中,粘滞系数逐渐增大,到达熔点 T_m 时,粘滞系数及其他一些物理量(比如体积、热焓 H 、比热等)发生突变,结晶成固态金属或合金,见图 7-1。如果以很高的速率冷却液态金属,在低于 T_m 的温度下,金属仍保持为液态,成为过冷液体。过冷液体是一种亚稳态,其自由能高于相应的晶态金属。此阶段,过冷液体的粘滞系数不太高,原子在短时间内重排,结构发生弛豫,使亚稳态成为平衡亚稳态。当过冷液体温度降到某一温度 T_g 下,粘滞系数发生 $10^4 \sim 10^5$ 数量级的突变,原子的动性极大地减小,结构不再发生弛豫,从而成为非平衡亚稳态的固体,也就是非晶态合金。

从平衡亚稳态向非平衡亚稳态的转变叫做非晶态转变,转变开始点温度 T_g 叫做玻璃转变温度,又叫做非晶转变温度,是非晶态合金的一个重要参数,它与合金的成分有关,也与冷却速率有关。冷却速率越高, T_g 越高,在较高温度下就能发生玻璃转变,有利于非晶态材料的形成。冷却速率的变化,可引起 T_g 发生几 K 的变化。原则上讲,任何材料只要在足够高的冷却速率下通过 T_g 都可以形成非晶,只不过有的材料的 T_g 低于室温,在温度回升到室温的过程中发生晶化。

冷却过程中,当温度达到 T 时,材料的结构并不是同步达到与 T 相应的结构,原子有一弛豫时间 τ ,时间间隔 τ 是一个谱,通常以其平均值来表示。 τ 与温度的高低有关。温度越低, τ 越长。在 T_m 时, $\tau \approx 10^{-2}s$; T_g 时, $\tau \approx 10^3s$;而在 $(T_g - 50K)$ 时, $\tau \approx 10^{10}s$ 。

液态金属或合金凝固过程中,在 T_m 和 T_g 温度区域结晶速率出现一极大值,如图 7-2 所示。如果合金的 $\Delta T_g = T_m - T_g$ 较小,合金则较容易通过结晶成核区,因而较容易形成非晶态合金。 ΔT_g 是非晶态形成倾向的一个量度。 $\Delta T_g/T_m$ 越小的材料,越易形成非晶态合金,这与表 7-1 所列数据相一致。例如 SiO₂ 的 $T_m = 2003K$, $T_g = 1453K$ ^[4], $\Delta T_g/T_m = 0.27$ 。而一些金属玻璃的 T_g 温度如表 7-1 所示^[5,6]。所列出的非晶态合金的 $\Delta T_g/T_m$ 比值均明显大于 SiO₂。从这些对比可以看到 SiO₂ 比合金更容易非晶化。

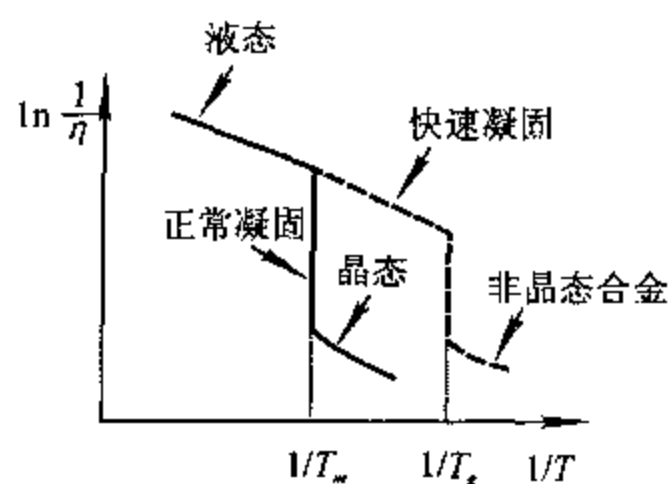


图 7-1 液态合金冷却过程中粘滞系数随温度的变化

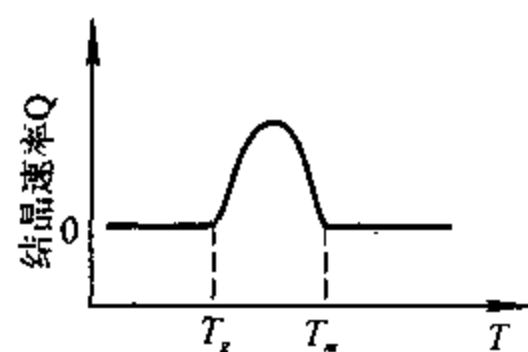


图 7-2 结晶速率与温度之间的关系

表 7-1 几种合金的玻璃转变温度 T_g 和临界冷却速率 T_c

材 料	键合特性	熔点 T_m (K)	玻璃转变温度 T_g (K)	$\Delta T_g/T_m$	临界冷却速率 T_c (K/s)
SiO ₂	共价键	2003	1453	0.27	
Ag	金属键	1234	/	/	10^{10}
Fe ₈₃ B ₁₇	金属键	1448	760	0.48	1×10^6
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	金属键	1340	782	0.42	1.1×10^7
Pd ₈₂ Si ₁₈	金属键	1071	657	0.39	1.8×10^3
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	金属键	1015	653	0.36	3.2×10^2

非晶态合金在加热过程中,将从非平衡亚稳态向平衡态转变,发生晶化。以合金中出现可检测到晶化相时的温度作为晶化温度,以 T_x 表示。 T_x 的值与升温速率有关,升温速率越高, T_x 的值也越高, T_x 通常比 T_g 高 10~120 K。 T_x 的值也是非晶态合金的一个重要参数,可以以 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 作为非晶态合金稳定性的量度。增加 ΔT_x 将有利于提高非晶态合金的稳定性^[5]。

7.1.3 非晶态合金的分类

只有当金属中加入了溶质原子,提高金属形成非晶态的能力后,才能得到 T_g 在室温以上的非晶态合金。加入合金元素后,降低了材料的液相线温度 T_l ,同时也提高了玻璃转变温度 T_g ,从而使 ΔT_g 减小。从相图上看,凡液相线温度很低、深共晶点成分附近区域等成分范围都比较容易形成非晶态合金,图 7-3 给出了 Fe-B、Ca-Al 二元合金相图,图中标出了冷却速率在 10^6 K/s 时,形成非晶态合金的成分范围,B 含量在 12.5~25at% 的 Fe-B 二元合金、Al 含量在 12~46 at% 的 Ca-Al 二元合金容易形成非晶态合金。

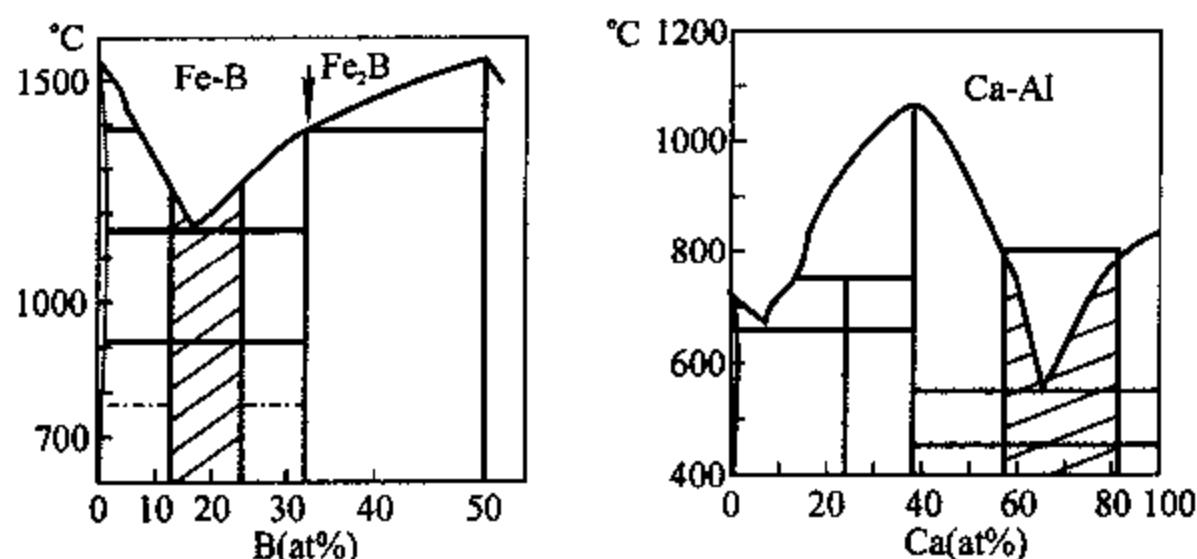


图 7-3 二元合金易形成非晶态合金的成分范围(阴影区)

非晶态合金可以是二元、三元或者多元合金。按合金的成分,将二元非晶态合金分成四大类,其典型成分列于表 7-2 中。二元合金中加入适当的第三、第四种元素常常能够提高合金的非晶化能力,例如 Pd₈₂Si₁₈形成非晶的临界冷却速率约为 10^5 K/s,加入 Cu 后 Pd₇₇Cu₆Si₁₇约在 10^2 K/s 冷却速率下就可形成几毫米粗的非晶丝^[7]。

表 7-2 二元非晶合金的分类

类 别	典型成分	稳定的金属间化合物
1. 过渡金属-类金属 T-M	$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ $(\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40})(\text{P}_{14}\text{B}_6)$	$\text{Pd}_3\text{Si}, \text{Pd}_2\text{Si}, \text{PdSi}, \text{Pd}_5\text{Si}_2$ $\text{Ni}_3\text{P}, \text{Ni}_2\text{P}, \text{Ni}_7\text{P}_3$ $\text{Fe}_3\text{P}, \text{Fe}_2\text{P}, \text{FeP}, \text{FeP}_2$
2. 前过渡金属-后过渡金属 TE-TL	$\text{Nb}_{60}\text{Ni}_{40}$ $\text{W}_{45}\text{Fe}_{55}$ $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$	$\text{NbNi}_3, \text{NbNi}$ $\text{Fe}_7\text{W}_6, \text{Fe}_2\text{W}$ $\text{ZrFe}_2, \text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{2.3}$
后过渡金属-稀土金属 TL-RE	$\text{Co}_{33}\text{Gd}_{67}$ $\text{Ni}_{30}\text{Gd}_{70}$	$\text{Gd}_3\text{Co}, \text{GdCo}, \text{Gd}_2\text{Co}_3, \text{Gd}_3\text{Co}$ $\text{GdCo}_3, \text{GdCo}_4, \text{GdCo}_5$ $\text{Gd}_3\text{Ni}, \text{Gd}_3\text{Ni}_2, \text{GdNi}, \text{GdNi}_2, \text{GdNi}_4$ $\text{Gd}_2\text{Ni}_7, \text{GdNi}_5, \text{Gd}_2\text{Ni}_7, \text{GdNi}_5$
3. 碱金属-碱金属 AE-AE 碱金属-简单金属 AE-S 碱金属-过渡金属 AE-T 简单金属-稀土金属 S-RE	$\text{Ca}_{67}\text{Mg}_{33}$ $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ $\text{Ca}_{65}\text{Pd}_{35}$ $\text{Al}_{30}\text{La}_{70}$	CaMg_2 $\text{MgZn}_2, \text{MgZn}, \text{MgZn}_5$ $\text{CaPd}_2, \text{CaPd}$ $\text{LaAl}_2, \text{LaAl}_4$
4. 放射性金属-过渡金属 AC-T	$\text{U}_{70}\text{Cr}_{30}$ $\text{Np}_{80}\text{Ni}_{20}$	

无机非晶材料的微晶模型说明,如果某种材料在晶态能以多种形态出现,那么在其凝固过程中,结构无关的多型体基团相互牵制,使某一形态不能形成宏观上的核心,因而容易形成玻璃^[8,9]。如 SiO_2 可以形成多种不同的结构的多形体,包括石英、鳞石英、水晶以及高压下的柯石英、超石英等多种变体,而前面三种又有 α 、 β 两种形式^[10],因而 SiO_2 很容易形成玻璃。我们把这一规律推广到合金材料,即存在多种晶化相的合金容易形成非晶态合金,表 7-2 中列出了各二元合金的稳定相。

7.1.4 大体积非晶态合金

由高冷却速率($>10^5\text{K/s}$)冷却液态金属才能获得的非晶态合金的最大厚度小于 0.1mm ,只能制备出非晶条带、丝或粉体。20 世纪 80 年代后期以来,人们发现^[11]某些合金可以在较低冷却速率下制备出大体积的非晶态合金,其中 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 可以在 0.1K/s 的冷却速率下,获得厚度大约 100mm 的非晶态合金^[12],使非晶态合金的研究和应用上升到一个新阶段。大体积非晶态合金包括下列系统:

$\text{Mg-Ln-M}(\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu} \text{ 或 } \text{Zn})$

$\text{Ln-Al-TM}(\text{TM}=\text{VI}-\text{VIII} \text{ 族过渡金属})$

$\text{Zr-Al}(\text{Ti})\text{-TM-(Be)}$

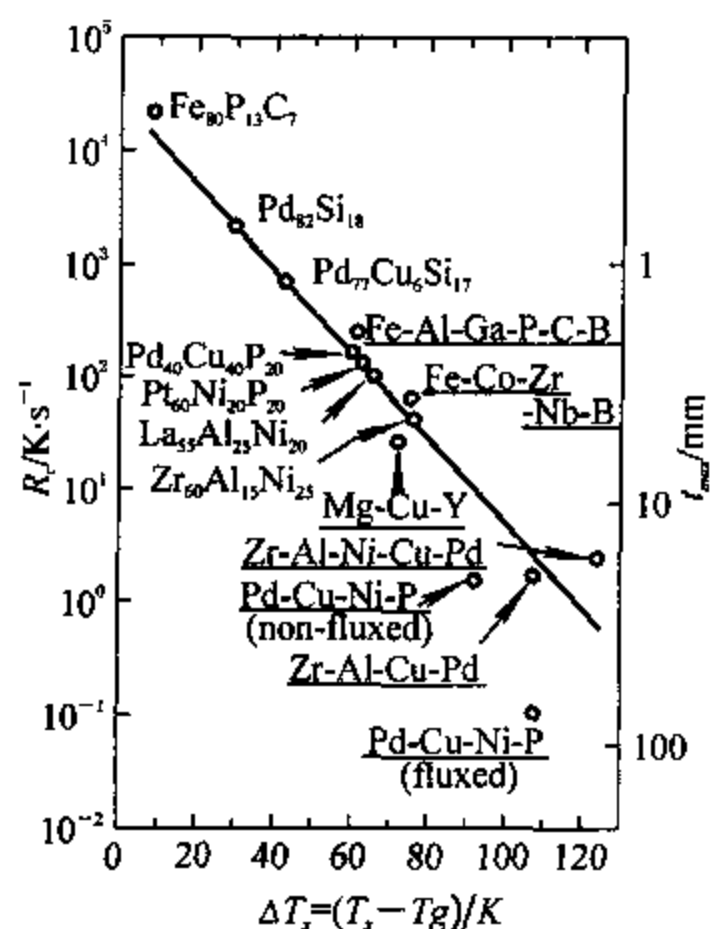


图 7-4 大体积非晶态合金的过冷液态温度间隔 $\Delta T_s (=T_s - T_g)$ 与临界冷却速率 R_c 、最大厚度 t_{\max} 的关系^[13]

Zr-(Nb,Pd)-Al-TM

Pd-Cu(或 Fe)-Ni-P

Zr-Ti-Ni-Cu-(Si,B)(或 Sn)

合金的非晶形成能力和稳定性随 ΔT_x 的增加而提高。一些大体积非晶态合金的临界冷却速率 R_c 、最大厚度 t_{max} 随 ΔT_x 的变化如图 7-4 所示。从该图可以看到,随 ΔT_x 的增大, R_c 显著减小,非晶态合金的最大厚度显著增大。

从上面所列出的大体积非晶态合金的成分,可以得到下面几条经验规律:

- 1) 多元合金,含有三种以上的元素;
- 2) 三种主要元素的原子半径相差在 12% 以上;
- 3) 负的混合热,非晶相具有较低的自由能。

因此,原子半径小的元素如 Be、P、B、C 及 VI~VIII 族过渡金属元素等成了大体积非晶态合金的重要组成部分。

§ 7.2 影响非晶态合金形成的因素

非晶态合金的形成是过冷液体在玻璃转变温度 T_g 的相变,因此, T_g 是非晶态合金的一个非常重要的参数。但 T_g 并不是一个严格的点,有一定的温度范围,可以用不同方法来定义 T_g ,如粘滞系数 η 或比热 C_p 增大到某一特定值时所对应的温度为 T_g 。

相变中,吉布斯自由能的导数在相变点不连续。如果系统的吉布斯自由能的 $(n-1)$ 阶导数连续,而 n 阶导数不连续时,这种相变叫做 n 阶相变。材料的比热:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (7-1)$$

C_p 是自由能的二阶导数,在 T_g 是不连续的,因此,玻璃转变是二级相变。与晶态材料的相变相比,在 T_g 处发生的相变并不是热力学上严格的二级相变。 T_g 与材料的热历史、冷却速率等因素有关, T_g 波动可达数十度,如 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金在冷却速率为 10^3K/s 和 10^8K/s 时的玻璃转变温度分别是 166K 和 219K,相差 53K^[14]。发生玻璃转变时,系统的熵、体积、焓不发生变化,因此,无潜热发生,无新旧两相共存现象。

可以用动力学方法估计合金从液态转变成非晶态合金的临界冷却速率^[15]。合金的温度、冷却时间和转变之间的关系曲线 (TTT 曲线) 的形状如同一个“C”,其位置与成分密切相关,利用该曲线可以得到合金的临界冷却速率。图 7-5 是不同合金晶化分数达 10^{-6} 时的 TTT 曲线。该曲线用实际温度与熔点温度的比值 $T_r = T/T_m$ 代替实际温度,这个比值叫做约化温度。曲线上凸出部分(鼻子)所对应的温度 T_n 和时间 t_n 是材料非晶化难易的量度。刚好与 C 曲线凸出部分相交所决定的冷却速率,就是形成非晶态合金的临界冷却速率:

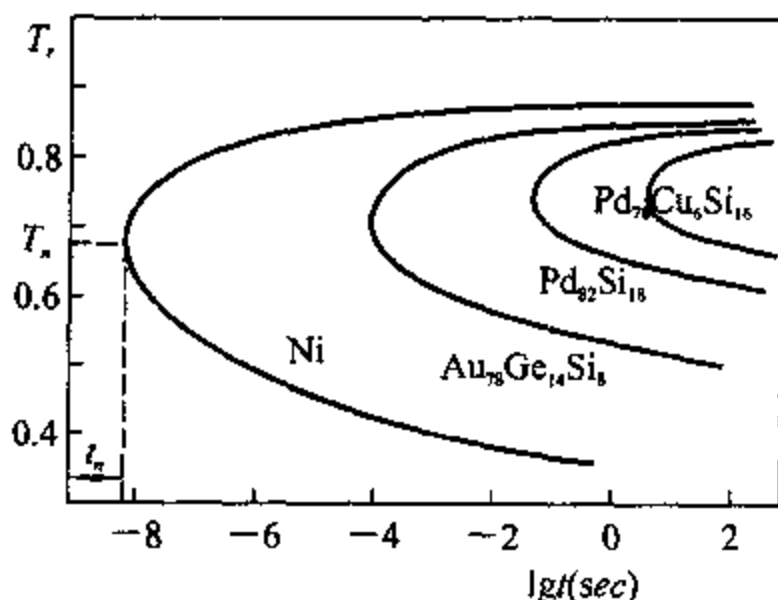


图 7-5 几种金属合金的 TTT 曲线

$$T_c \approx (T_m - T_g)/t_n \quad (7-2)$$

前面已经讲过,加入合金元素后,材料的熔点 T_m 大幅度下降。 T_g 的稍许升高就会导致约化玻璃转变温度 $T_{rg} = T_g/T_m$ 的增大,提高了合金的非晶化能力。通常,非晶态合金的 T_{rg} 在 0.5~0.6 之间。从图 7-5 可以看出,几种合金中 $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 最容易非晶化, Ni 最不易非晶化。

合金成分对熔点 T_m 的影响要大于对 T_g 的影响,可以用合金的 T_m 来判断合金形成非晶的能力。

过渡金属-类金属组成的二元合金体系,共晶温度为 T_m ,混合体的熔点 \bar{T}_m 定义为:

$$\bar{T}_m = T_m^M X^M + T_m^{TM} X^{TM} \quad (7-3)$$

这里, T_m^M 、 X^M ; T_m^{TM} 、 X^{TM} 分别是过渡金属、类金属的熔点和原子百分数。

令 J 表示混合体的熔点相对于合金实际熔点的相对偏离:

$$J = (\bar{T}_m - T_m)/\bar{T}_m \quad (7-4)$$

戴维斯(Davies)等^[16]提出,当 $J > 0.2$ 时,合金可在 $10^5 \sim 10^7 \text{ Ks}^{-1}$ 冷却速率下形成非晶态合金,这一判据对大多数合金有效。

对于多元合金,将 \bar{T}_m 改写成:

$$\bar{T}_m = \sum_{i=1}^n T_m^i X^i \quad (7-5)$$

式中, X^i 、 T_m^i 分别是第 i 组元的原子百分数和熔点,则上述的戴维斯判据可以应用到多元合金上。

除了上述判据外还有不少判据,分别适用于一定的成分范围,在这些成分范围内与实际结果相符合。

除了合金的熔点、玻璃转变温度等因素外,组成元素的原子半径的相对大小对非晶形成能力也有很大影响。从硬球随机密堆模型可以看到,尺寸较大的原子随机密堆结构中,用直径较小的原子填充到较大的空隙中时,形成相对稳定的密堆结构^[17]。计算机模拟表明,半径不同的原子形成的金属玻璃的热力学自由能,比半径相同的原子组成的系统更低。对于二元合金,当原子半径比小于 0.88 时,容易形成非晶合金^[18]。多元合金中主要三种元素的原子半径比小于 0.88 时,容易形成多元非晶态合金,这是大体积非晶态合金的形成条件之一。

§ 7.3 非晶态合金的结构

7.3.1 短程有序

晶态材料中原子或原子集团成三维周期性无限排列,连接晶体中任意两原子的直线上必然有无限等距离排列的原子,表明晶态材料是长程有序的。液态金属虽无这种长程有序性,却短程有序。当液态金属快速凝固成非晶态合金后,保留了液态合金的长程无序性,但其微观结构并不完全与液态合金相同。非晶态合金中原子之间的键合特性一般与晶态合金没有本质性差别,原子之间的近邻关系也没有根本性的变化,但非晶态合金的次近邻关系却与晶态合金有明显的不同。晶态合金中的次近邻及更远的原子之间都是有序排列,而非晶态合金中次近邻及相距更远的原子排列则是无序的。我们把原子间保持近邻有序,而次近邻及相距更远的原子间无序的排列方式叫做短程有序,又叫做近程有序。如果这种短程有序是指原子几何位置上的排

列时,叫做几何短程有序,又叫做拓扑短程有序。对于二元以上的合金体系,每一合金元素原子近邻周围有相同的化学组分,这种短程有序叫做化学短程有序。

晶态材料中,如果不考虑原子的热振动,每个原子都有确定的位置,而且是长程有序结构,可以用简单的晶体学表达式表达出来。而非晶态合金是一种长程无序结构,晶体学的表述方式不适宜表述非晶态合金的结构。因此,引入了径向分布函数、原子对分布函数等物理量来描述短程有序系统的结构。

7.3.2 径向分布函数(RDF)

对于非晶态材料,人们关心的不是每个原子的绝对位置,而是原子的分布规律,比如近邻原子的分布、近邻原子的种类等等。在非晶态材料是均匀、各向同性的前提下,可以用统计方法来描述其结构。为了表征非晶态材料的结构,引入了径向分布函数(The Radial Distribution Function),简写作 RDF。

令 ρ_0 为单位体积中原子的平均个数,叫做平均数值密度。由于结构的不连续性和非均匀性,无论是晶态或是非晶态材料中任何地方的数值密度都不等于 ρ_0 。以任一原子为中心,数值

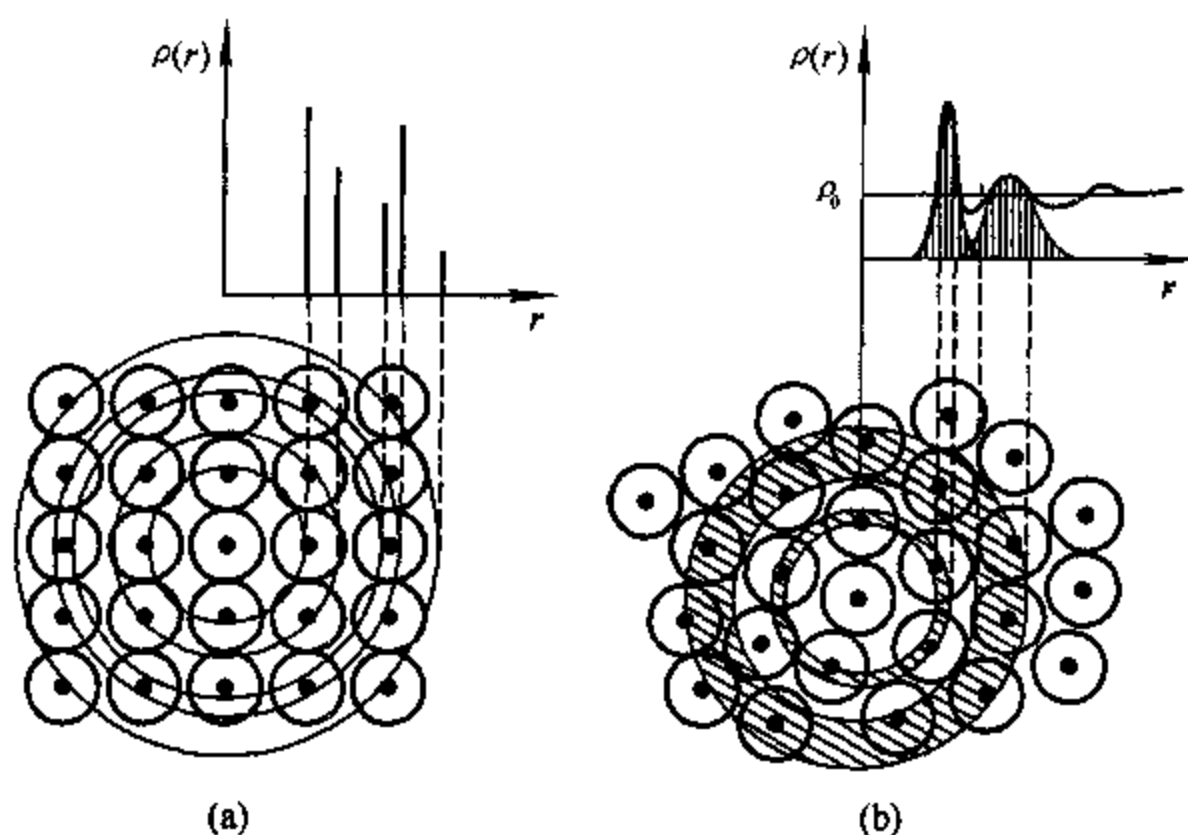


图 7-6 数值密度函数随距离变化示意图

(a)晶态; (b)非晶态

密度随 r 的变化如图 7-6 所示。晶态材料的数值密度 ρ 的分布成 δ 函数,只有在某些特定距离处成非零值;而非晶态合金的数值密度连续变化,随 r 的增大而逐渐接近于 ρ_0 。以任一原子为原点,原子中心位于半径为 r 与 $r+dr$ 球体壳层中的原子数为 $4\pi r^2 \rho(r) dr$,有:

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (7-6)$$

上式表示了单位厚度球壳层中的原子数目,函数 $RDF(r)$ 叫做径向分布函数,是描述非晶态结构的一个重要函数。从 $\rho(r)$ 与 r 的关系可以了解径向分布函数的一些特性,晶态材料的径向分布函数成 δ 函数的形式,非晶态合金的径向分布函数的振幅随 r 的增大而迅速减弱。非晶态合金第一、二两个峰所对应的 r 值,分别表示了与最近邻原子、次近邻原子的平均距离。第一、二两个峰的面积对应于最近邻、次近邻的原子数目,但更高阶的峰的解释必须考虑到其他因素,

不能简单地从原子间距来解释。图 7-7 是非晶态合金径向分布函数的示意图。非晶态合金中的原子分布,不像晶态材料那样有规律,很难用简单的数学解析表达式来描述,而径向分布函数将原子的三维分布问题转化成了一维问题来描述,给出了非晶态合金中原子分布的统计规律。

从图 7-7 可以看到,径向分布函数 $RDF(r)$ 沿抛物线 $4\pi\rho_0r^2$ 发生振荡,而且振荡幅度随 r 的增大而迅速减小。在结构分析中,定义函数:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \quad (7-7)$$

$G(r)$ 叫做约化径向分布函数,是一条沿水平线发生振荡的曲线。约化径向分布函数与径向分布函数间存在下述关系:

$$RDF(r) = rG(r) + 4\pi r^2 \rho_0 \quad (7-8)$$

双体分布函数:

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0 \quad (7-9)$$

表示了配位球壳层的平均距离,也是用来描述非晶态合金结构的一个函数。

对于多元合金,引入部分数值密度函数、部分约化径向分布函数、部分双体分布函数等来描述多元合金的结构特点。

部分数值密度函数 $\rho_{ij}(r)$ 表示 i 类原子周围 j 类原子的密度,即以 i 类原子为中心,在 r 到 $r+dr$ 的球体壳层中单位体积内 j 类原子的数目,在离 i 类原子 r 处出现 j 类原子的几率为 ρ_{ij}/ρ_0 。

部分约化径向分布函数:

$$G_{ij}(r) = 4\pi r [\rho_{ij}(r) / c_j - \rho_0] \quad (7-10)$$

部分双体分布函数:

$$g_{ij}(r) = \rho_{ij}(r) / \rho_{j0} \quad (7-11)$$

式中, $\rho_{j0} = \rho_0 c_j$, 是 j 类原子的平均数值密度, c_j 是合金中 j 类原子所占的原子百分比。

非晶态合金中,原子间的位置决定了部分约化径向分布函数 G_{ij} 和部分双体分布函数 g_{ij} ,从而决定了衍射的强度分布。反过来,从非晶态合金的 X 射线衍射、电子衍射或中子衍射的强度分布,就可以确定 G_{ij} 、 g_{ij} ,从而了解非晶态合金的结构。

径向分布函数反映了非晶态合金中原子的统计分布规律,特别是具有相同成分、不同结构的无序体系结构上的差异。图 7-8 是 $Pd_{80}Si_{20}$ 的液态(980℃)和非晶态结构上的差异^[19,20]。与晶态 Pd_3Si 的径向分布函数对比可以了解到,非晶态 $Pd_{80}Si_{20}$ 的第一个峰对应于原子间距最小的 Pd-Si 原子对,第二个峰对应于 Pd-Pd 原子对。在液态时,不存在与 Pd-Si 原子对相对应的峰。从这个例子可以看出,虽然非晶态合金是从液态转变而来,但转变

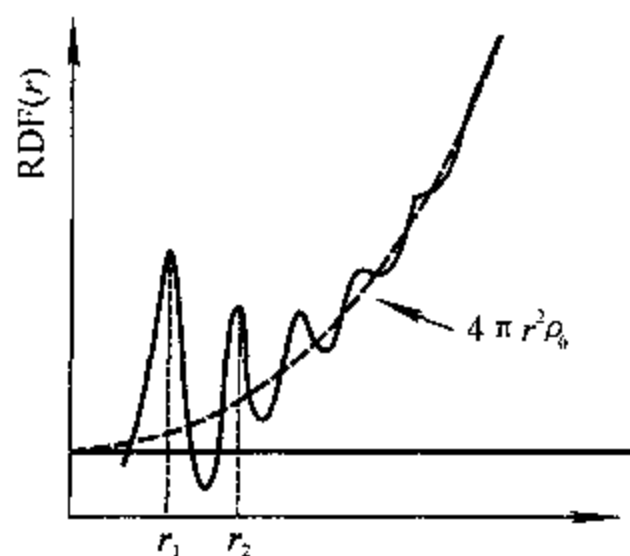


图 7-7 非晶态合金的径向分布函数

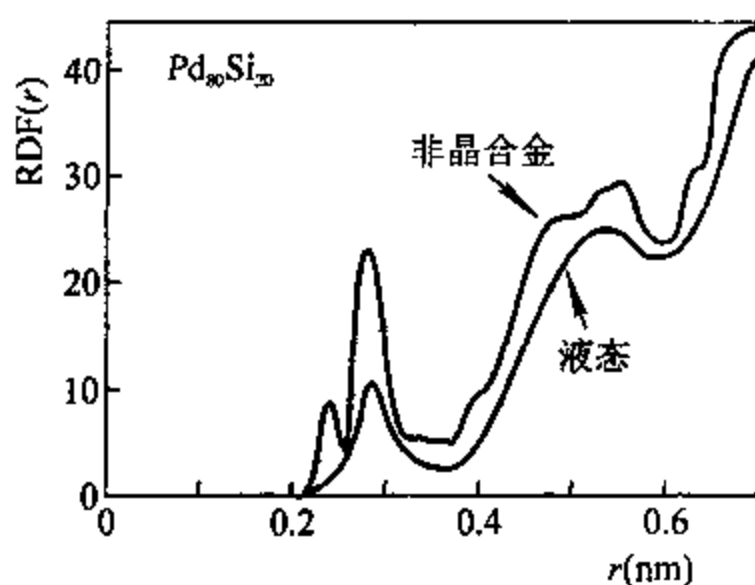


图 7-8 $Pd_{80}Si_{20}$ 非晶态、液态的径向分布函数的对比

过程中伴随有结构上的改变,非晶态合金在结构上更复杂。

约化径向分布函数是非晶态合金结构的另一种表述方式。从(7-7)式可以看出,当 r 小于第一个峰位 r_1 时, $\rho(r)=0$, $G(r)$ 随 $(-4\pi r\rho_0)$ 线性减小,斜率直接给出了平均原子密度 ρ_0 。图7-9是非晶态合金 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 和 $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ 的约化径向分布函数,不同的非晶态合金有不同的约化径向分布函数,两个Fe基非晶态合金的 $G(r)$ 间存在某些相似之处,但与Cu-Zr合金却相差甚大。注意Fe基非晶态合金的第二个峰分裂成两个亚峰,这种分裂现象在单元素非晶态金属中也观察到,这种分裂现象是三维球体堆积多重因素的综合效应。

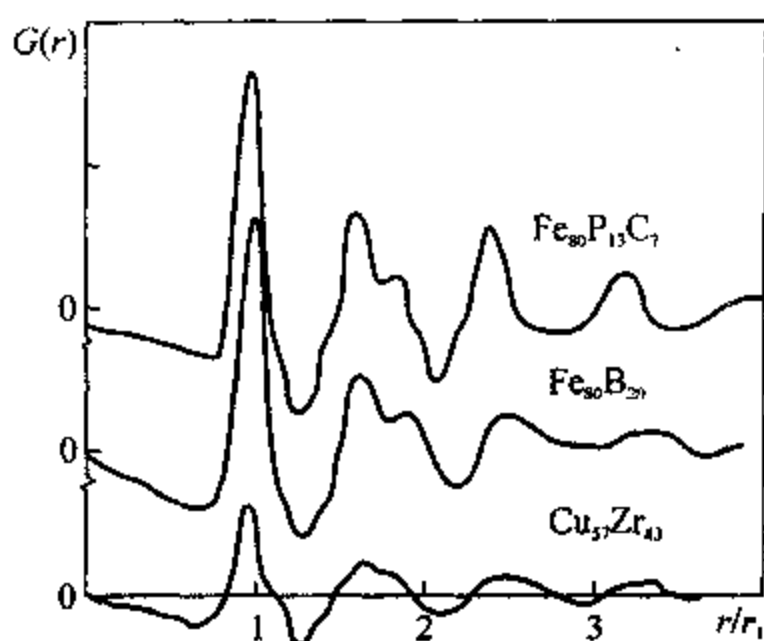


图 7-9 几种非晶态合金的约化径向分布函数^[21~23]

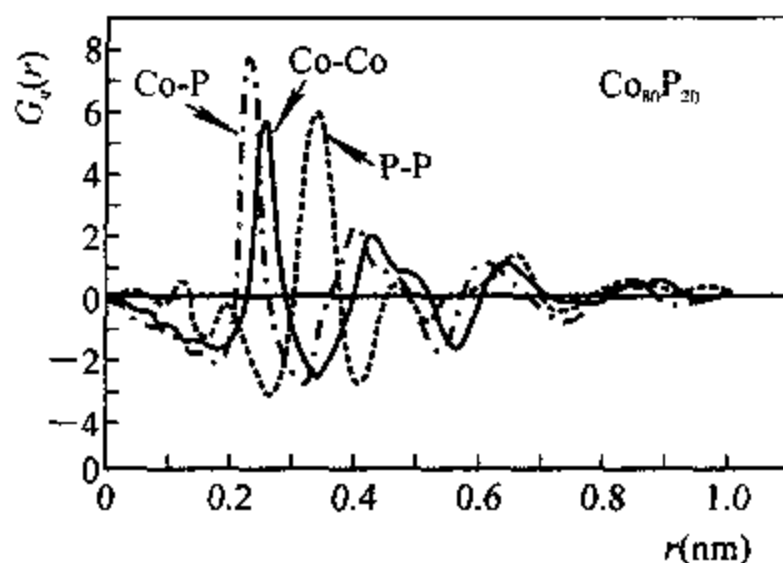


图 7-10 非晶态合金 $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$ 的部分约化径向分布函数^[24]

图7-10是非晶态合金 $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$ 的部分约化径向分布函数^[24]。这种非晶态合金由Co、P两种元素组成,因此,其部分径向分布函数包括了Co-Co、Co-P和P-P等原子对的径向分布函数。它们的第一个峰分别在0.254nm、0.232nm和0.32nm。从部分径向分布函数可以看出, $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$ 非晶态合金中原子的最近邻通常是异种原子,而且P原子的最近邻不可能是P原子。

§ 7.4 非晶态合金的结构模型

非金属氧化物玻璃是共价键结合而成的非晶固体,有固定的键长、键角和最近邻关系。这类非晶材料的结构可用连续无规网络模型(CRN模型)^[25,26]来描述。与共价键晶体不同的是,非晶态固体的键长、键角发生了微小的变化,否则不能构成连续无规网络。这个模型是了解共价非晶固体结构的基础,图7-11是这类材料的二维结构示意图。

非晶合金由金属键结合而成,与非金属氧化物玻璃有重大差别,非金属氧化物玻璃的结构模型完全不适用于非晶合金,必须用新的结构模型来描述非晶合金的结构。

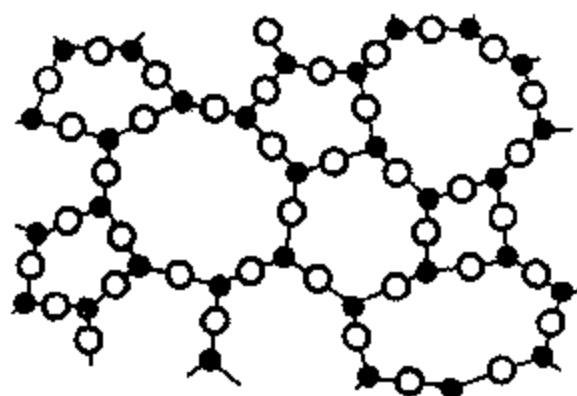


图 7-11 非金属氧化物玻璃 A_2O_3 的结构示意图

7.4.1 微晶模型

实验测量的很多非晶态合金的结构因子与相应的晶态合金的数据有相似之处,非晶态合金的径向分布函数的峰位与晶态结构中原子间距较密集区对应,表明两者结构有相似之处;另一方面,非晶态合金的高分辨电子显微镜观察中,也发现大小在 $1\sim 2\text{nm}$ 的微晶。因此,研究非晶态合金的早期就提出了非晶态合金的微晶模型^[27]。这个模型认为非晶态合金由 $1\sim 2\text{nm}$ 的微晶组成,由于晶粒小,晶粒随机取向,微晶点阵在晶界区不匹配引起内应力、晶界区的无序结构、大量缺陷的存在等因素,使非晶态合金的衍射现象不同于晶态合金。

当晶粒减小到 $1\sim 2\text{nm}$ 时,晶界部分原子占总数的二分之一以上,而微晶模型没指出晶界部分的结构,使在该模型基础上作出的解释失去了意义。另一方面,微晶模型计算出来的径向分布函数、密度等与实验结果不符,表现了微晶模型本质上的不完善性。

纳米材料的衍射强度分布表明,纳米材料仍显示了晶态材料结构的特征,只不过衍射峰较粗晶粒材料有所展宽而已,而非晶态合金的衍射却显示了长程无序性。虽然微晶模型的晶粒度更小,但其衍射不会发生本质上的改变。这种对比,从另一个角度说明微晶模型不能反映非晶态合金的结构本质。

7.4.2 随机密堆硬球模型

伯纳尔(Bernal)用随机密堆硬球模型(Dense Random-Packed Hard Sphere Model-DRPHS 模型)来描述简单液体的结构^[28]。按照这种模型,原子的坐标并不是固定的,最近邻原子数在 $5\sim 11$ 之间,最近邻球体之间几乎等距。相邻3个原子组成近似等边三角形,可以组成四面体、八面体、覆盖有三个半八面体的三棱柱、覆盖有两个半八面体的阿基米德反棱柱和四方十二面体等5种多面体,这5种多面体中孔隙中容纳不下等径球体,见图7-12。用这5种多面体堆积至少有197种不同方式,每种多面体出现的几率也不相同,由这些多面体可以组成非晶结构。

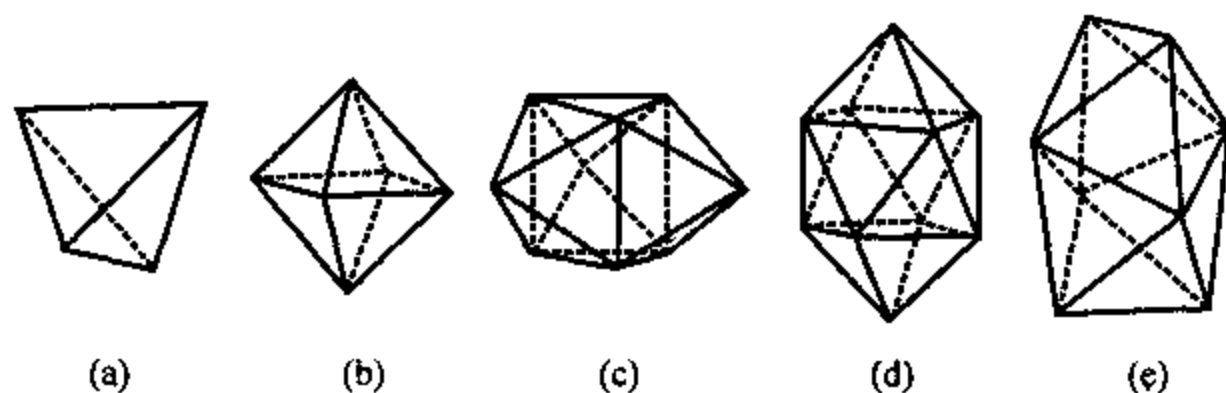


图 7-12 由等径球组成的多面体

(a)四面体; (b)八面体; (c)覆盖有三个半八面体的三棱柱;
(d)覆盖有两个半八面体的阿基米德反棱柱; (e)四方十二面体

非晶态合金为金属键,无方向性,与简单液体有相似的结构,因此,DRPHS 模型被用来描述非晶态合金的结构。可以用下面的实验方法来检验 DRPHS 模型,将等径球放在柔性袋子内,以防止规则的袋子形状对球排列的影响。将装有刚球的袋子放入表面不规则的容器内,并使刚球重新排列,以达到最大密度的随机无序排列。袋中注入石蜡,固定刚球,然后测量刚球位置^[29]。用7994个硬球按这种方法堆积^[30]得到最大密度是63.66%,比晶态理想堆积密度

74.05%低,其径向分布函数与计算机模拟结果相同,与非晶 $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ 的实验结构对比如图 7-13 所示,与实测结果基本一致。

DRPHS 模型描述了单一原子组成的非晶的结构,实际上,大多非晶态合金由两种以上元素组成,不仅原子大小不同,也不能简单地用一种相互作用势表示。图 7-13 实验值与模拟值的差异就反映了这一点。对此模型中的相互作用势进行软势修正和多元修正后,会使模拟结果更加接近实验值。

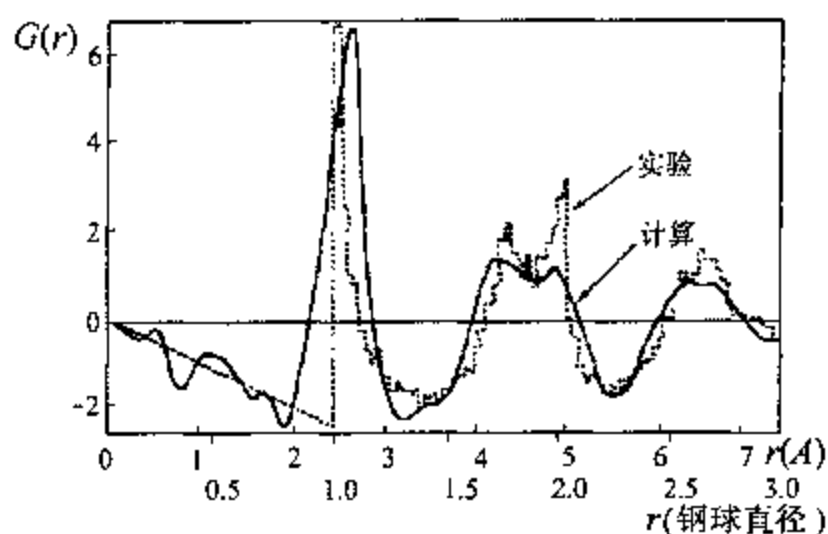


图 7-13 7994 个原子的 DRPHS 模型得到的径向分布函数与 $\alpha\text{-Ni}_{76}\text{P}_{24}$ 的实验值^[31]的对比

大体积非晶态合金虽然可以用随机密堆结构来描述,但它在结构上不同于高冷却速率下获得的非晶态合金,它的密堆程度更高。组成原子在较大范围内均匀分布,构成了一种特殊的原子构形,其结构因子与普通液态合金非常相似。这种构形导致了扩散性的降低和粘滞系数的提高。 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 虽然偏离大体积非晶态合金的经验规律, Pd-Cu 、 Pd-Ni 的混合热几乎为零, Pd 与 Cu 或 Ni 的原子半径差小于 10%,但它仍具有非常高的非晶态合金形成能力。这与它的结构特征有关。这种合金由两种团簇基元组成,一种是 Pd-Ni-P 的覆盖有三个半八面体的三棱柱(见图 7-12), P 原子位于三棱柱中心, Pd 、 Ni 位于多面体各顶点;另一种是 Pd-Cu-P 的四方十二面体, P 位于中心,而 Pd 、 Cu 位于顶点。由于团簇基元中金属-类金属原子对之间的强相互作用使这种团簇基元很稳定,从而这类合金的非晶形成能力强、结构稳定。

这种模型强调了原子的密堆积,未考虑化学短程序的影响,对有强烈化学短程序,特别是金属-类金属的原子半径相差较大,类金属含量较高时,此模型就不再适用。

7.4.3 无规堆积模型

非金属的无规网络模型较好地解释了玻璃的结构。如果针对非晶态合金中的具体问题,考虑到金属-类金属合金具有显著的化学短程序,也可从无规堆积方式建立非晶态合金的结构模型。

金属-类金属非晶态合金可以看成由一定畸变的三角棱柱单元无规连接而成,金属原子占据三棱柱的顶点,类金属原子位于三棱柱内。每个结构单元中的原子形成密堆积。这样的结构单元联接时,三棱柱体发生畸变,以适应局域有序。类金属与过渡金属原子半径比在 0.6~0.9 之间,类金属原子在未变形的三棱柱内的理想半径比是 0.53,三棱柱结构在较大成分范围内是稳定的。金属与类金属原子间的结合键很强,也可能带有方向性。类金属原子在决定多面体形状、配位数等方面起到主导作用。各三棱柱的联结构成无规网络,其示意图如图 7-14 所示。类金属含量较高的非金合金,如 $(\text{Ru}_{84}\text{Zr}_{16})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=40\sim50$) 用此模型得到的径向分布函数与实测结果相差较大。在多元体系,此模型强调了化学短程序,而缺乏明显的堆积制约条件,因而从这一模型所得到的结构中有较大的孔洞。

除了上述结构模型外,还有其他一些模型,各自强调了非晶态合金的一些特点,如成分、玻璃转变等,因而有一定的适用范围,还缺乏完整、统一的结构模型。

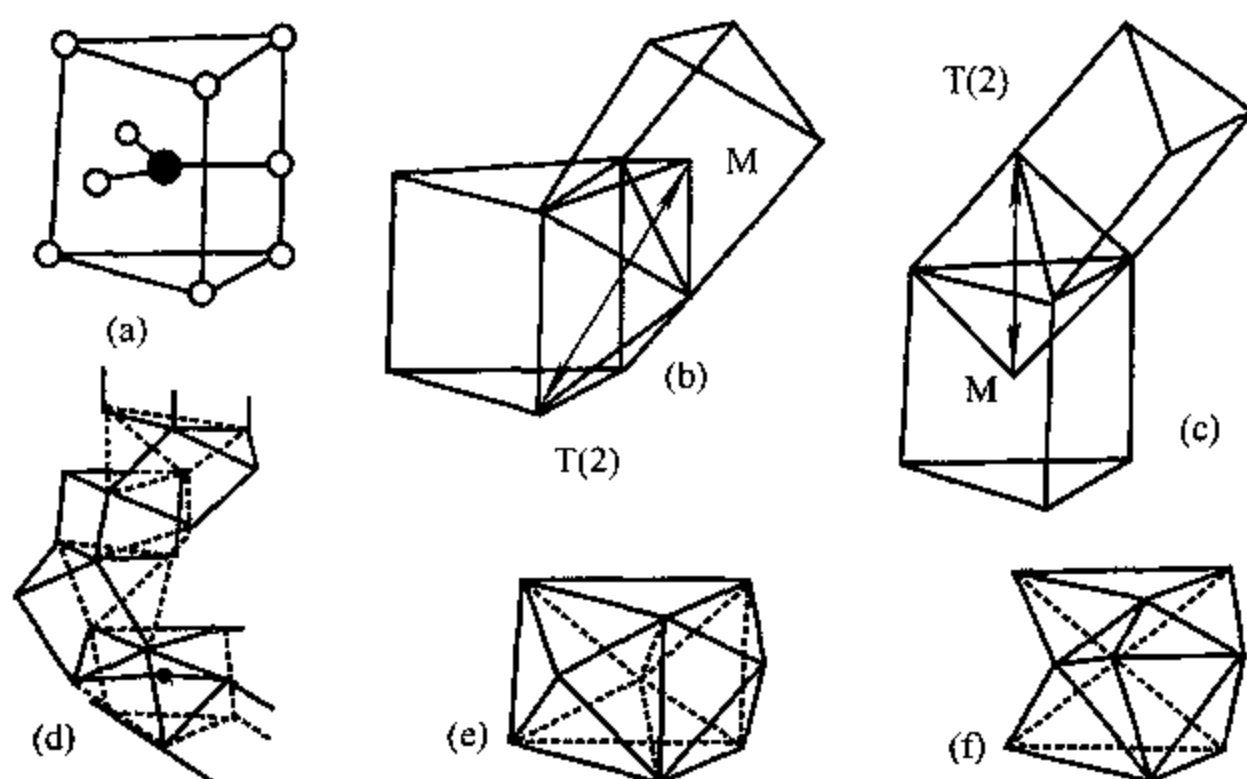


图 7-14 无规堆积模型

- (a) 结构单元, 实心球为类金属原子, 空心球为第一近邻金属原子, 与类金属原子连接的是第二近邻金属原子;
 (b)、(c) 结构单元的两种联结方式; (d) 结构单元的无规联结构成链状, 进而联结成网;
 (e) 围绕小的类金属原子的排列; (f) 围绕大的类金属原子的排列

§ 7.5 非晶态合金的性质

非晶态合金的结构与晶态合金结构上的不同, 使其性能与相同成分的晶态合金有很大差别, 在力学性能、电学性能、磁学性能、抗腐蚀性等方面优于同类晶态材料。

7.5.1 结构的稳定性

液态合金在熔点 T_m 以上处在稳定平衡态, 在 T_m 与 T_g 之间时则处在平衡亚稳态。无论是平衡态还是平衡亚稳态系统的结构、热力学性质都是确定的, 与时间无关。而非晶态合金在 T_g 以下的温度范围内, 系统处于非平衡中, 原子的移动导致向平衡态转变的弛豫。因此, 非晶态合金的结构、热力学性质及与输运有关的性质等将不断改变。当温度明显低于 T_g ($T \leq T_g - 30K$) 时, 系统实际上在有限时间范围内达到平衡态, 此平衡态是不稳平衡态。

结构弛豫涉及到原子的迁移, 是不可逆过程, 影响到非晶态合金的许多物理性质, 但对大多数性质的影响不大, 如弹性模量的变化约在 10%, 磁性非晶态合金居里温度的改变约百分之几, 电阻、密度的改变约千分之几。弛豫对原子输运性质却有非常显著的影响, 如非晶合金 $Pd_{80}Si_{20}$ 的粘滞系数增加 5 个数量级^[32]。因此, 在非晶态合金的输运性能的测定、比较时, 必须考虑到弛豫的影响。在 T_g 温度以下, 非晶态合金结构弛豫过程中粘滞系数随时间线性增大。从扩散角度可以把原子分成两类, 一类是直径小的原子, 如 Li、B 等; 另一类是直径比较大的原子, 如 Au、Ag、Pd、Fe、P 等。小原子在非晶态合金中的扩散要比大原子快两个数量级。小原子是通过大金属原子组成的骨架中的间隙位置进行扩散的, 这样, 不仅扩散率高, 而且不受结构弛豫的影响。大原子的扩散受到结构弛豫的影响, 随结构弛豫, 扩散系数连续下降。从 Ag 在

$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 的扩散可以看到,原淬态的金属玻璃与在 T_g 附近退火的合金相比,激活能从 0.75eV 提高到 1.67eV,而扩散系数相对于原淬态降低两个数量级。

非晶态合金的粘滞性与材料的切变有关,局部切变必然导致非晶态合金中金属原子构成的骨架的重新排列,影响到材料的扩散系数。因此,非晶态合金的粘滞系数和扩散系数存在着内在联系,两者满足斯托克斯-爱因斯坦(Stokes-Einstein)关系:

$$\eta D = kT/3\pi L \quad (7-12)$$

式中, η 、 D 分别是粘滞系数和扩散系数, L 是与结构有关的特征长度, k 是波尔茨曼常数。

温度的升高使非晶态合金的结构发生弛豫,当温度达到晶化温度 T_c 后,非晶态合金发生非晶相向晶化相的转变。材料从非晶态向晶态转变过程中,需要克服一个能垒。能垒在外在条件如光、热、电场、化学催化、张应力等的影响下减小。克服能垒后,材料从有序度较低的相向有序度较高的相转变,图 7-15 是从非晶态向晶态转变的示意图。

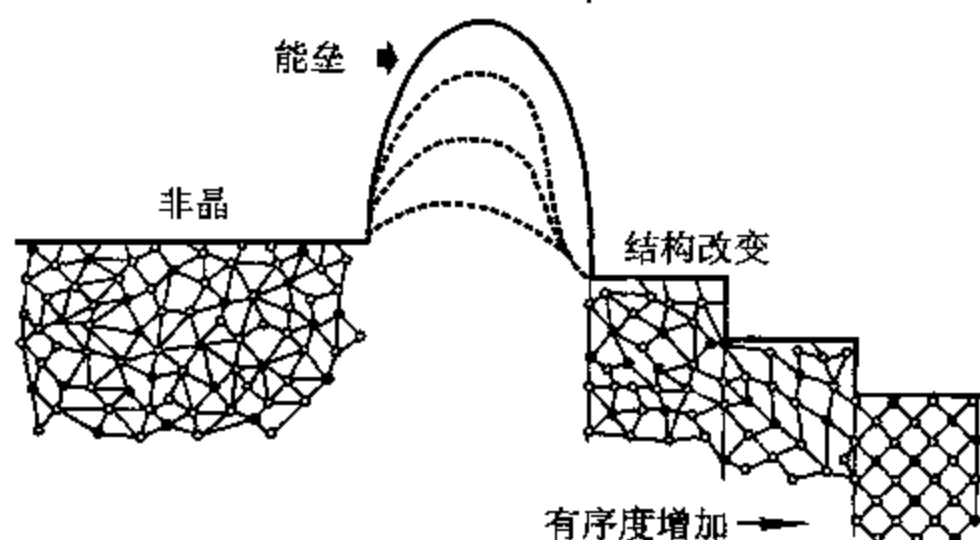


图 7-15 非晶态合金结构转变示意图

(一旦非晶态合金在外在因素(如加热等)的作用下克服了能垒的作用后,便从有序度较低的相向有序度较高的相转变^[33])

结构转变中,材料的许多物理性质如电阻、磁导率、介电常数、光吸收系数等都会发生改变。

相当多的非晶态合金转变成晶态稳定相之前往往要转变成晶态亚稳相。亚稳相的出现与否不仅与非晶态合金的成分、制备方法有关,而且与热历史和升温速率有关,较慢的升温速率有利于亚稳晶化相的出现。亚稳相往往点阵参数比较大,晶体中也存在大量缺陷。如非晶态合金 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 晶化过程中就出现过多种亚稳相,有的亚稳相的对称性比较低,可以是金属或合金中一般不出现的单斜、三斜结构^[34]。晶化后合金密度增大 1%~2%,内能减小约 5%~10%,同时大多数物理性能也发生了改变。

晶化过程除受上述因素的影响外,也受到其他外部条件的影响,压力对晶化的影响就是一个很好的例子。压力对晶化温度的影响可以归结为压力对晶化激活能的影响。非晶相与晶化相的比容不同,为了保持材料的连续性,晶化时两相互相牵制,从而减小了晶化速率。一般说来,晶化速率随压力的增大而减小,而且晶化相的结构不同于常压下的结构。但是,如果某一压力下两相的比容差减小,晶化激活能下降,则出现晶化速率增大的现象^[35]。

大体积非晶态合金的密堆程度高,其密度高于快速冷却得到的非晶态合金。制备状态下的大体积非晶态合金的密度仅比完全晶化后小 0.30%~0.54%,当大体积非晶合金的结构发生弛豫后,密度增加 0.11%~0.15%,在晶化后密度增加的同时,原子的坐标数也有所增大。

7.5.2 力学性能

材料的力学性质是结构敏感性质。晶态材料的力学性能取决于材料中原子间的相互作用、点阵缺陷和杂质,非晶态合金也是如此。研究非晶态合金力学性能可以帮助了解非晶态合金的短程序结构。

与其他固态材料一样,非晶态合金在低温、低应力下发生弹性形变,满足广义虎克定律。正如第二章中指出的那样,弹性常数 c 是一四阶张量,最多可以有 81 个独立分量,独立的分量数目随材料的对称性的提高而减少。除磁性非晶态合金的磁致弹性效应引起弹性各向异性外,非晶态合金是完全各向同性的。因此,非零分量只有 c_{11} 、 c_{12} 和 c_{44} 三个,而且这三个分量间满足下面的关系式:

$$c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad (7-13)$$

因此,独立的分量只有两个。通常用体模量 B 代表各向同性压缩,切变模量 G 代表体积不变时的弹性形变。弹性模量间满足下列关系:

$$B = \frac{EG}{3(3G - E)} \quad (7-14)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (7-15)$$

式中, ν 是泊松比, E 是杨氏模量。一些非晶态合金的弹性模量列于表 7-3 中,为了对比,表中也列出了一些晶态材料的弹性模量^[36]。

表 7-3 非晶态合金和一些典型金属的弹性常数

合 金	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$E(\text{GPa})$	ν
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	141	64.9	168	0.30
$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20}$	184	65.0	174.2	0.34
$\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}\text{B}_{20}$	206	61.0	166	0.365
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	167	59.6	159.7	0.341
$\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{20}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{S}_2$	169	48.0	132	0.37
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	161	36.7	103	0.394
$\text{Co}_{85}\text{P}_{15}$	/	39.0	120	/
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	160	28.2	80.5	0.416
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	165	31.3	88	0.41
$\text{Pt}_{80}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	202	33.8	96.1	0.421
Ti(多晶)	126	39.2	107	0.36
Fe(多晶)	169	82.4	211	0.28
Pd(多晶)	189	44.1	123	0.39
Cu(多晶)	136	45.5	123	0.35
Mg(多晶)	34	17.5	45	0.28

金属的泊松比一般为 0.33,无机非晶态材料为 0.25,而非晶态合金的泊松比大约为 0.4。由于长程有序的改变, SiO_2 的结构改变时, B/G 由晶态的 0.38 改变为非晶态时的 1.2,变化

较大。而 Pd 基合金的 B/G 比由晶态的 4.1 改变为非晶态时的 5.2, 变化较小, 表明合金转变成非晶态合金时, 虽然从长程有序转变成长程无序, 但非晶态合金仍然保持了长程的金属键特征。

在晶态和非晶态的转变过程中, 原子近邻配位数、原子间距的变化都不大, 但体积的微小差异, 对电子状态、原子间的作用力和原子间的相对流动性都产生不同程度的影响。正是由于微结构的变化, T_g 附近晶态的体积模量 B 相对于非晶态约增大 7%, 杨氏模量和切变模量增大约 30%~40%。非晶态合金和相应晶态材料的切变模量之间的关系可以用下式表示^[37]:

$$G_g = \frac{0.947}{1.947 - \nu} G_c \quad (7-16)$$

式中, G_g 、 G_c 分别是非晶态合金和晶态材料的切变模量, ν 是泊松比。

非晶态合金的强度比金属高得多, 如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的断裂强度达 370kg/mm^2 , $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$ 为 385kg/mm^2 , 达到晶态金属材料的最高强度。非晶态合金的强度一般为相应晶态材料的 10~30 倍。非晶态合金的力学性质显著不同于晶态材料的微观机制, 影响非晶态合金力学性能的微观机制目前仍不十分清楚。但有一点却是十分明确的, 那就是影响晶态材料力学性能的晶界、位错、形变孪晶等缺陷及其相关机制, 不适用于非晶态合金。在具有高强度的同时, 非晶态合金的韧性也较高, 在 T_g 附近有宏观的延性行为, 非晶态合金断口上出现切变带。晶态材料范性形变中产生滑移带, 滑移带的产生与位错运动密切相关。非晶态合金断口上切变带的产生, 也有人用位错模型来解释, 非晶合金中的位错结构、性质不同于晶态材料中的位错^[38]。

晶须有很高强度, 但有严重的尺寸效应, 如 Fe 须的直径从 $2\sim 3\mu\text{m}$ 增加到 $6\mu\text{m}$ 时, 其强度从 1000kg/mm^2 下降到约 200kg/mm^2 。而非晶态合金的高强度与试样尺寸无关。非晶态合金杨氏模量与断裂强度的比值一般约达 50, 接近于理论的极大值。将非晶态合金与纳米材料相比无疑是一个很有意义的话题。纳米材料的力学性能不仅与材料总的化学成分有关, 也与组成相的结构、晶粒大小等因素有关; 而非晶态合金是单一相。表 7-4 为两种不同成分的非晶态合金及不同条件下晶化后的力学性能的对比, 可以看出 $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 经快速退火后得到晶粒为 $15\sim 50\text{nm}$ 的多相复合材料的性能大大提高, 而 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 经同样处理后, 性能却明显下降^[39], 反映了结构、相组成等因素的影响。

表 7-4 非晶态合金与纳米材料力学性能的对比表

成分	处理条件	屈服强度 σ_s (MPa)	断裂强度 σ_b (MPa)	延伸率 δ (%)	晶粒直径 (nm)	组成相
$\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	快淬		1880	0.0	/	非晶
	870K×1h	495	950	0.3	50~200	α -Co, β -Co Co ₂ Si, Co ₂ B, CoB
	923K×0.003h	1880	2100	1.0	15~50	α -Fe, α -Co β -Co, Fe ₃ Si Co ₂ Si, (Fe, Co) ₂ B
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$	快淬	2000	2105	1.8	/	非晶
	623K×1h	258	258	0.2	4	α -(Fe-13%Si)
	723K×1h	280	887	0.3	8~12	α -(Fe-13%Si)

续表

成分	处理条件	屈服强度 σ_s (MPa)	断裂强度 σ_b (MPa)	延伸率 δ (%)	晶粒直径 (nm)	组成相
						(Fe,Nb) ₂ B
						FeNbB
	813K×0.5h	530	548	0.4	10	α -(Fe-13%Si)
						(Fe,Nb) ₂ B
						FeNbB
	923K×0.003h	80	84	0.7	5~6	α -(Fe-18%Si)
						(Fe,Nb) ₂ B
						Fe ₃ Si, FeNbB

非晶态合金的高强度、高韧性、抗腐蚀等优点,加上非晶态合金特别适宜制成薄带、细丝等特点,使其作为增强体与高聚物、无机材料复合制作成耐压容器。目前已用在轮胎、高强水泥等产品和构件上的增强体。

大体积非晶态合金具有高强度、高韧性、高硬度、高冲击断裂能等优点。可以用作结构材料、工具材料等方面。它的另一个优点是表面光洁度高,具有优良的金属光泽,可用做表面材料、精密光机材料。

7.5.3 非晶态合金的腐蚀特性

非晶态合金是均匀的多元固溶体,不存在晶界、第二相、析出物等结构缺陷,有利于抗化学腐蚀。同时,非晶合金具有高的抗辐照能力,可用在反应器内衬,延长反应器使用寿命。

另一方面,非晶态合金表面也是单一相,化学均匀性也很高,有利于在表面上形成高度均匀、与基体结合紧密的高抗腐蚀性的钝化膜。当金属-类金属元素形成非晶态合金时,类金属元素可以增加合金的化学活性,促进合金溶解并有利于抗腐蚀的元素如Cr、Ni等富集于钝化膜,从而有效地促进钝化膜的快速形成,减小了金属的溶解量,从而使非晶态合金具有很好的抗腐蚀性能。与晶态材料相比,非晶态合金的抗腐蚀性能大大提高。类金属元素对合金抗腐蚀性能的影响与合金的成分有关。P的加入有利于铁、镍、钴基非晶态合金表面钝化膜的快速形成。

图7-16是晶态18Cr-8Ni合金、非晶态Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇、Fe₆₅Cr₁₀Ni₅P₁₃C₇合金在30℃、(0.01~1)N的盐酸溶液中的腐蚀速率的对比。当非晶态合金浸泡168h之后,仍测不出非晶态合金样品重量的减少,而不锈钢的腐蚀速度则随盐酸浓度的增加而增大,并产生孔蚀。

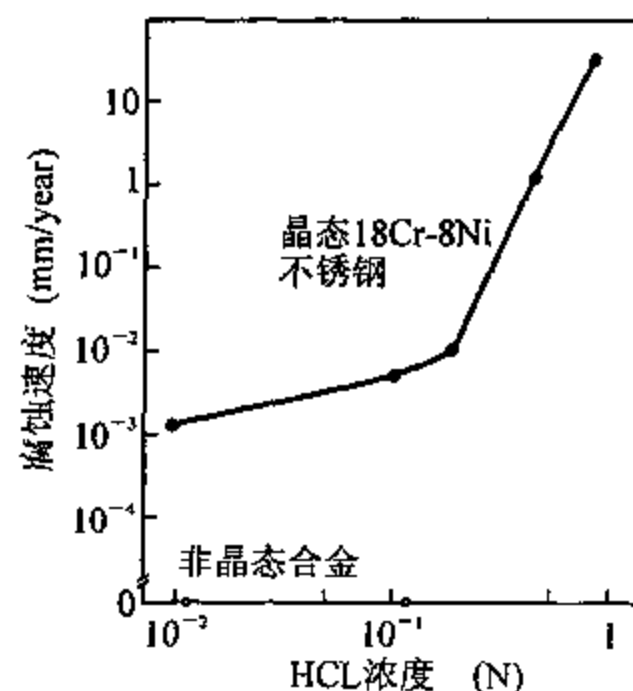


图7-16 非晶态Fe基合金与晶态18Cr-8Ni不锈钢在HCl中的腐蚀速率

7.5.4 非晶态合金的输运性质

非晶态合金的电子输运过程的研究主要是对其电阻率、热电势和霍尔系数等方面的研究。由于非晶态合金的结构不同于成分相同的晶态材料,电子输运性质上两者有很大的差异。

非晶态合金的电阻比相同成分的晶态合金高5~6倍。晶态金属的电阻随温度的升高而增大,温度系数为正。而非晶态金属的温度系数(TCR)小于晶态合金,且大多为负值。所有由过渡金属组成的非晶态合金的电阻系数全部为负。当温度 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时,非晶态合金的残余电阻明显地高于相应的晶态合金。

非晶态合金的TCR符号与电阻的大小有关,电阻大于 $150\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 时,TCR为负,这种关系与结构及合金中金属元素的类型无关。

电阻率-温度关系曲线上,低温下常有一极小值,某些合金的极值温度在室温以上,见图7-17。

超导电性来源于电子与声子的相互作用。非晶合金长程无序,电子能带结构发生了变化,声子谱也发生了变化。非晶态合金与相应晶态合金的超导电性上也发生相应的变化。非晶态合金的超导转变温度大多有所提高。非晶态合金成分的变化对临界温度 T_c 的影响要比晶态材料的影响小。表7-5是晶态、非晶态超导临界温度的比较。

4d和5d过渡金属和合金在晶态时的 T_c 存在马赫斯法则,即每个原子的平均价电子数 e/a 为4.75和6.5时, T_c 呈现两个峰。非晶化后则只在 $e/a=6.6$ 附近呈现一个很宽的峰。影响非晶态合金 T_c 的机制尚不清楚。

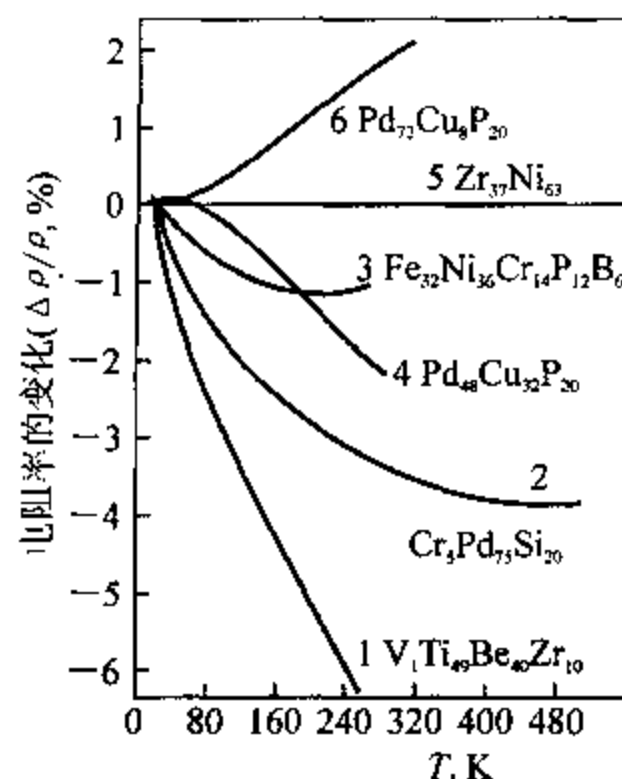


图7-17 非晶态合金电阻率相对于4K时的电阻值的改变与温度的关系

表7-5 非晶态、晶态超导体的临界温度

非晶态	$T_c(\text{K})$	平均价数	晶态	$T_c(\text{K})$
Bi	6.1	5.0	Bi	非超导
Ga	8.4	3.0	Ga	1.09
Be _{0.7} Al _{0.3}	6.1	2.3	Sn	3.72
Sn _{0.9} Cu _{0.1}	6.76	3.7	Pb	7.19
Pb _{0.9} Cu _{0.1}	6.5	3.7		
Pb _{0.75} Cu _{0.25}	6.9			
Mg _{0.7} Zn _{0.3}	<1.4	2.0	In	3.4
In _{0.8} Sb _{0.2}	5.6	3.4		
Tl _{0.9} Bi _{0.25}	6.9	5.0	Au	非超导
Au _{0.84} Si _{0.16}	<1.4	1.48		
Be	9.95			

7.5.5 磁学性质

3d 金属 Fe、Co、Ni 等与非磁性元素、稀土金属、类金属等组成的非晶态合金为磁性非晶态合金。除了具有非晶态合金的性质外,因其具有磁性而成为非晶态合金中的一大类。这类合金中含有一定的非铁磁性元素,不能得到很强的磁性。但由于这类合金结构上的特点,使得这类合金中没有磁各向异性,不存在阻碍磁壁移动的结晶缺陷、析出物等,磁滞损失非常小。

非晶态合金的磁性主要依靠铁、钴、镍等铁磁性元素,其中 Fe 的平均原子磁矩最大,钴次之,镍的平均原子磁矩较小。相对组分的变化,使饱和磁感应强度 B_s 、居里温度等参数发生改变,可通过调节成分得到所需性能的合金。晶态合金成分的变化可能引起相结构上的改变;而非晶态合金是通过急冷得到的合金,在很大成分范围内可得到结构均匀的固溶体,从而在成分调节上非晶态合金也显示出其优越性。

目前,非晶态合金应用量最大的是在软磁材料方面。像变压器、磁头、传感器、开关电源等方面应用的磁性材料,要求矫顽力小、磁导率高、涡流损耗小等,而这些正是非晶态合金优于晶态材料的方面。表 7-6 是典型非晶软磁合金与晶态优质硅钢片性能的对比。非晶态合金 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_9\text{B}_8\text{C}_6$ 的饱和磁感应强度 $B_s=1.84\text{T}$,是 B_s 最高的非晶态合金,仍比优质硅钢片 $B_s=2.03\text{T}$ 小。但非晶态合金的矫顽力 H_c 、磁导率 μ_m 等方面却比硅钢片优越,铁损也比硅钢片小一个数量级,频率越高,铁损减小越明显,空载损失减小 60%。

表 7-6 典型非晶软磁合金的性能

成 分	饱和磁感 应强度 $B_s(\text{T})$	矫顽力 H_c (A/m)	居里点 T_c ($^{\circ}\text{C}$)	饱和磁效 伸缩系数 $\lambda \times 10^{-6}$	电阻率 $\rho(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	最大磁 导率 $\mu_m \times 10^4$	铁心损耗 (W/kg)
$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	0.85	0.796	400	0.1		90	
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	1.56	2.39	425	27	137	50	$P_{14/60}=0.2$
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_8$	0.7	0.56	255	11	180	110	$P_{12/50}=150$
$\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{34}$	1.80	3.98	415	35	123	40	$P_{1.4/50}=0.5$
晶态取向 Si 钢	2.04	23	740	4	50	4	$P_{1.3/60}=1.5$

非晶态合金在制备过程中可能会产生与制备工艺有关的各向异性现象,为了获得最佳磁性,必须在 T_g 温度以下进行适当的热理,不同的非晶材料采用不同的热处理工艺。

参考文献

- [1] J. Kramer, Amn. Phys., 19, (1934), 37.
- [2] J. Kramer, Z. Phys., 106, (1937), 675.
- [3] P. Duwez, R. H. Willens, W. K. Klement Jr., J. Appl. Phys., 3, (1960), 1136.
- [4] L. G. Van Uitert, J. Appl. Phys., 50, (1979), 8052.
- [5] D. R. Uhlmann, M. C. Weinberg, in Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 57, (1987), MRS.
- [6] H. A. Davies, in Rapidly Quenched Metals II. ed. B. Canter, MS. London, (1978).
- [7] H. S. Chen, Acta Metall., 22, (1974), 1505.

- [8] C.H.L. Goodman, *Nature*, 257, (1975), 370.
- [9] R. Wang, M.D. Merz, *Nature*, 260, (1976), 35.
- [10] B.K. 伐因斯坦著, 吴自勤译, 现代晶体学第二卷, 合肥: 中国科技大学出版社, (1992).
- [11] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, T. Mashumoto, *Japan. J. Appl. Phys.*, 27, (1988), L2248.
- [12] A. Inoue, N. Nishiyama, *Mater. Sci. Engng*, A226~228, (1997), 401.
- [13] A. Inoue, *Acta Mater.*, 48, (2000), 279
- [14] P. Ramachandrarao, in *Rapidly Quenched Metals II*, ed. B. Cantor, MS. London, (1978).
- [15] H.A. Davies, J. Aucote, J.B. Hull, *Scripta Metall.*, 8, (1974), 1179.
- [16] I.W. Donald, H.A. Davies, *J. Non-Cryst. Solids*, 30, (1978), 77.
- [17] D.E. Polk, *Acta Met.*, 20, (1972), 485.
- [18] K.H.J. Buschow, *J. Phys.*, F13, (1983), 563.
- [19] K. Suzuki, T. Fukunaga, T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, ser., A26 (1976), 1.
- [20] K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa, T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng.*, 23, (1976), 215.
- [21] G.S. Cargill, *Solid State Phys.*, 30, (1975), 227.
- [22] T. Fukunaga, M. Misawa, K. Fukamichi, T. Masumoto, K. Suzuki, in *Pro. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, ed. B. Cantor, The Metal Soc., London, (1978), 325.
- [23] T. Mizoguchi, T. Kudo, T. Irisawa, N. Watanabe, N. Niimura, M. Misawa, K. Suzuki, in *Pro. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, ed. B. Cantor, The Metal Soc., London, (1978), 384.
- [24] J.F. Sadoc, J. Dixmier, *Mat. Sci. Eng.*, 23, (1976), 187.
- [25] R.J. Bell, P. Dean, *Nature*, 212, (1966), 1354.
- [26] D.E. Polk, *J. Non-Cryst. Sol.*, 5, (1971), 365.
- [27] K.S. Evstropier, E.A. Porai-Koshita, *J. Non-Cryst. Sol.*, 11, (1972), 170.
- [28] J.D. Bernal, *Nature*, 185, (1960), 68.
- [29] G.D. Scott, *Nature*, 194, (1962), 956.
- [30] J.L. Finney, *Proc. Roy. Soc.*, A319, (1970), 479.
- [31] J. Dixmier, K. Doi, A. Guimier, in *Physics of Non-Crystalline Solids*, ed. J. A. Prims, North-Holland, Amsterdam, (1965), 67.
- [32] A.I. Taub, F. Spaepen, *Acta Met.*, 28, (1980), 1781.
- [33] S.R. Ovshinsky, in *Topical Meeting on Optical Storage of Digital Data*, Aspen, Colorado, MB - (1973).
- [34] Li Zongquan, He Yizhen, *Phys. Stat. Sol.*, (a)98, (1986), 91.
- [35] 沈德久、王玉林、沈中毅、段岫君, *金属学报*, 33, (1997), 621.
- [36] H.U. Kunzi, in *Glassy Metals II*, ed. H. Beck, H. J. Guntherodt, Springer-Ver-

- lag, Berlin, (1983), 74.
- [37] C. M. Li, in Frontier in Materials Science-Disting Uished Lectures, L. E. Murr, C. Stein (eds), New York, Marcel Dekeer, (1976), P. 527.
 - [38] F. Spaepen, in Rapidly Quenched Metals II. ed. B. Canter, MS. London, (1978), 253.
 - [39] N. I. Noskova, A. P. Potapov, V. A. Lukshina, Mater. Sci. Forum, 307, (1999), 125.
 - [40] J. C. M. Li, in Fronters in Materials Science, Distinguished Lectures, Marcel-Dekker, (1976), 527.
 - [41] T. Jagielinski, K. I. Arai, N. Tsuya, S. Ohnuma, T. Masumoto, IEEE Trans. Magnetics, MAG-13, (1977), 1553.

第八章 准 晶

前面已经讨论过非晶态合金是一种长程无序、短程有序结构,而晶态材料则是长程有序结构。晶态材料中可以存在 2,3,4 和 6 次旋转轴和倒转轴。按照经典晶体学原理,晶体中不可能存在 5 次轴及高于 6 次的对称轴。1984 年人们却在 Al-Mn 合金中发现了具有 5 次对称轴的合金相^[1]。图 8-1 是沿 5 次轴拍摄的 AlCuFe 20 面体准晶的高分辨像及电子衍射图^[2],无论是高分辨像还是电子衍射图都显著地不同于常规晶态材料,也不同于非晶态合金,表明该相是一种新型结构。当从掠射角度看这张高分辨像时,相邻面之间的距离不是周期性的,面之间的平均距离与黄金分割 τ 有关。当时也有人提出,显示 5 次对称轴的电子衍射图是由于高次孪晶产生的。大量的实验证明,这种 5 次轴不是孪晶产生的,是一种新型结构的特征;而且在一些材料中还观察到 8 次轴^[3]、10 次轴^[4]、12 次轴^[5]等经典晶体学中不出现的高次轴。这类材料的结构,既不同于非晶态材料,也不同于传统的晶态材料,它是一种不具有平移对称性,却具有旋转对称性的新型结构材料,为了区别于传统的晶体,把具有这种结构的材料叫做准晶。

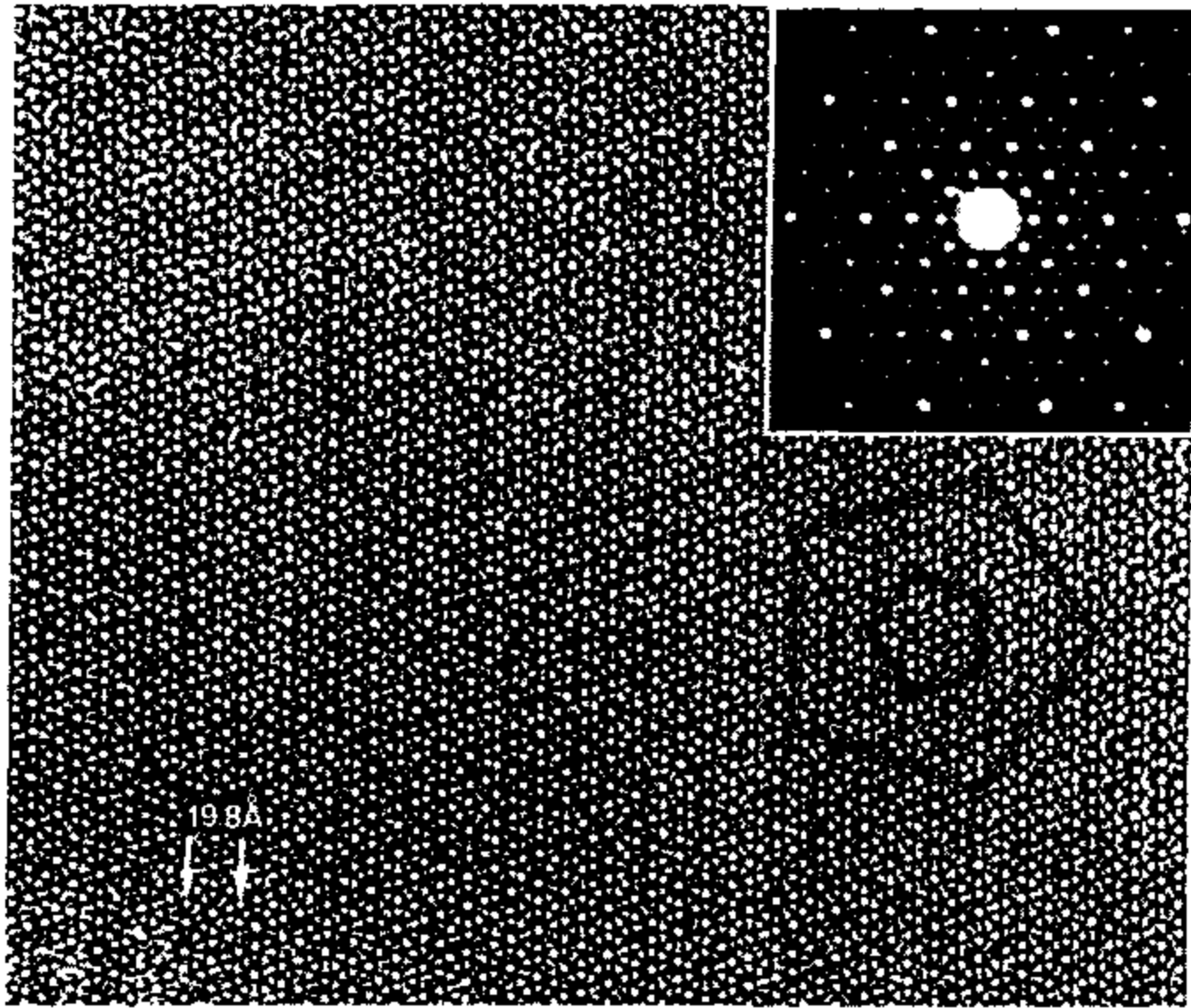


图 8-1 沿 5 次轴拍摄的 AlCuFe20 面体准晶的高分辨像及电子衍射图^[2]

§ 8.1 准晶结构模型

第一章中,我们已经了解到任何一个晶体都可以找出一平行六面体作为结构基胞,用这个平行六面体可以布满整个空间,晶体的阵点构成有规则的三维周期点阵,通过任何两个阵点的直线上,都等距离地分布着无穷多阵点,这是由于晶体具有平移对称性的结果。这样,单晶的电子衍射图成为一种斑点衍射图,衍射斑点分布在平行四边形网络格点上。而非晶为长程无序结构,电子衍射图为弥散的晕环。

准晶的电子衍射图为斑点衍射图,衍射斑点的分布规律不同于晶体,说明准晶中可能存在基本结构单元。因此,准晶的结构模型认为,准晶仍由一定的结构单元,以一定方式连接而成;结构单元的连接,要使整个结构具有准周期性,又要填满整个空间。

8.1.1 一维准周期序

我们用费波纳斯(Fibonacci)链来说明一维准周期序的几何特点,进而了解准晶的结构特点。在图 8-2 所示的正方形网格中任选一正方形,通过该正方形上两个相对的格点分别作一条与底边成 θ 角的斜线 AA' 和 BB' ,这两条斜线构成一个条带:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{1}{\tau} (\text{弧度}) = 31.717^\circ$$

$$\tau = \frac{\sqrt{5}+1}{2} = 1.61803$$

任作一条平行于上述斜线的平行线 CC' 。通过上面条带中各格点作 CC' 的垂线,与 CC' 相交,相邻交点间的距离分成长线段 L 和短线段 S 两类,长、短线段之比 $L/S = \tau$,是一个无理数。 CC' 上各线段组成了费波纳斯链,其排列顺序是:

$$LSLSLLSLLSLLSLLSLLSLLS\cdots$$

其中找不出一个可以作为平移周期的单位长度。由于费波纳斯链由两类固定长度的线段组成,我们把这类由固定长度线段组成的准周期性一维排列方式叫做一维准周期序。

如果以原子或原子团代替 CC' 上的各点,便成了一维准晶原子链。如果两种不同成分或结构的薄膜按上述厚度交替堆积,便构成了一维准晶材料。除了可以人工制备一维准周期材料外,也在合金中发现了一维准周期相。

8.1.2 彭罗斯图

下面我们首先从二维空间来讨论准晶的结构特征。二维晶体的晶胞是平行四边形,用同一平行四边形就能铺满整个平面。5 次准晶具有 5 次轴,如果用一个具有 5 次对称的正五边形作为结构基元来铺一个平面,必然存在空隙,也就是说正五边形不能布满整个平面,正五边形不

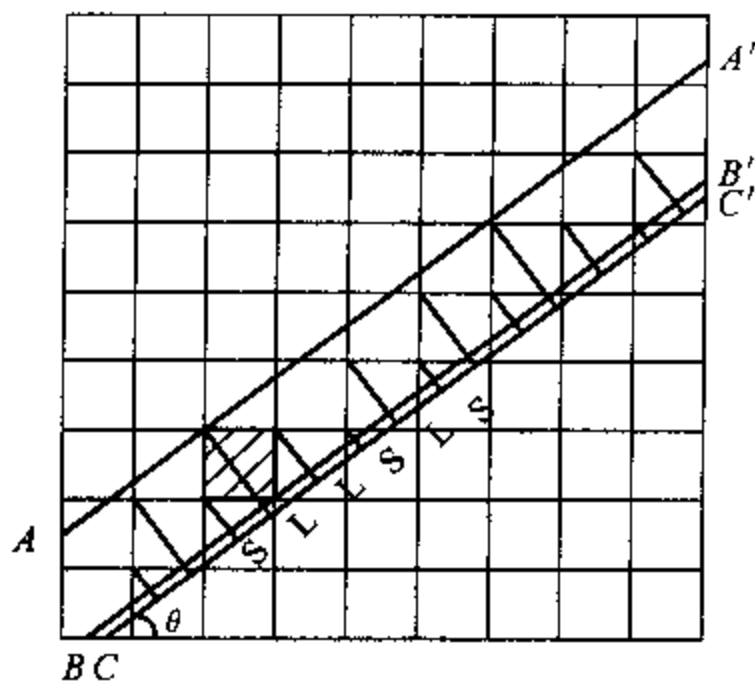


图 8-2 一维准周期性。长度分别为 L 、 S 的两种线段在 CC' 上是准周期性排列

是准晶的基胞。如果用两种不同的菱形作为基胞,只要这两个菱形的边长相等,一个菱形的顶角为 $2\pi/5$ 和 $3\pi/5$,另一个菱形的顶角为 $\pi/5$ 和 $4\pi/5$,这两种菱形便能布满整个平面,得到具有 5 次对称的彭罗斯图^[6,7],见图 8-3。沿准晶 5 次轴方向拍摄的高分辨电子显微像中节点的分布特点,与彭罗斯图中的节点分布特点相同,显示了 5 次对称性。

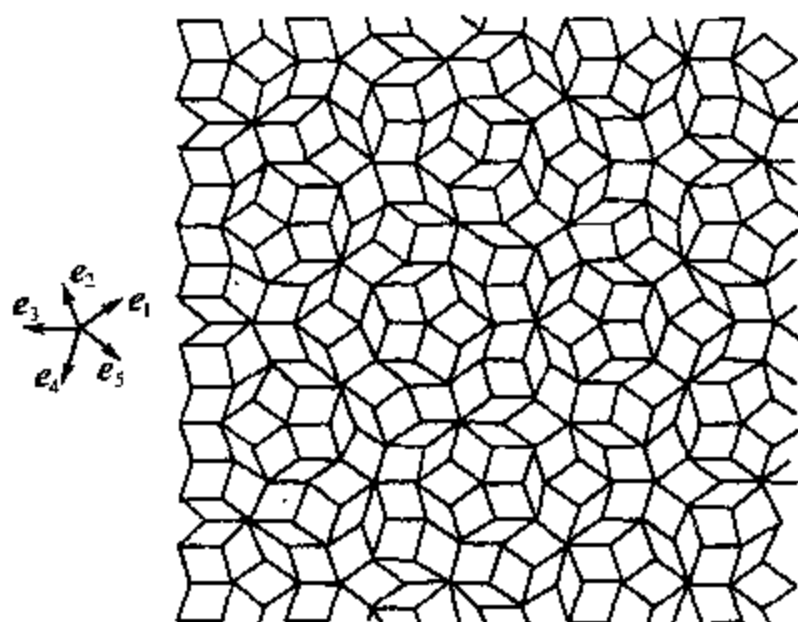


图 8-3 二维彭罗斯图

彭罗斯图中的节点构成一个二维点阵,阵点的分布虽不像晶体点阵那样有平移周期性,但仍有一定的规律。选择一个由 5 个宽菱形组成的交点作为原点,菱形的边作为基矢, e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 , 这些基矢间的夹角为 72° , 5 个基矢中只有 2 个是独立的,其余 3 个可从这 2 个基矢导出。准点阵中任意两阵点之间的位矢 r , 可以写成

$$r = \sum_{i=1}^5 n_i e_i \quad (8-1)$$

这里, n_i 是整数。通过两相邻阵点的直线上存在大量的阵点,各相邻阵点间的距离之比由

$$1, \frac{\sqrt{5}+1}{2}, \frac{\sqrt{5}-1}{2}$$

组成。这些特殊比值与角度 $\pi/5, 2\pi/5$ 有关,也就是说,相邻阵点间距离之比与 $(1+2\cos 36^\circ)$ 、 $(2\cos 36^\circ)$ 有关。在不同方向上有不同的比值系列,但都由上面 3 个比值组成。与一维准周期一样,在任何通过两相邻阵点的直线上找不到作为平移周期的单位长度。

从彭罗斯图可以看到,如果绕 5 次轴转动 $2\pi/5$,图案又回复到原来的形状,这就是准晶体具有 5 次旋转对称性的表现,同时这种图案具有准周期性的长程序。彭罗斯图从几何上解释了准晶的结构,但未涉及到准晶的物理本质。

8.1.3 准晶的结构模型

根据不同的结构单元和连接方式来分类,准晶的结构模型有准晶玻璃模型、完整准晶模型和准晶胞模型。

准晶玻璃模型认为,准晶由一种具有准晶对称性的结构单元组成,如 20 面体。20 面体结构单元不能填满整个空间,各结构单元按原子之间键合取向有序要求连接,结构单元之间的空隙由无序原子填充,这些无序原子的分布与非晶态合金相似,这就是这种模型叫作准晶玻璃模型的原因。Al-Mn 合金的准晶相被认为是由一系列取向相同、棱或顶相连接的 20 面体结构单元非周期性地连接而成^[8],空隙由无序分布的原子填充,图 8-4 为结构单元示意图,20 面体的 12 个顶点由 Al 原子占据,Mn 原子位于 20

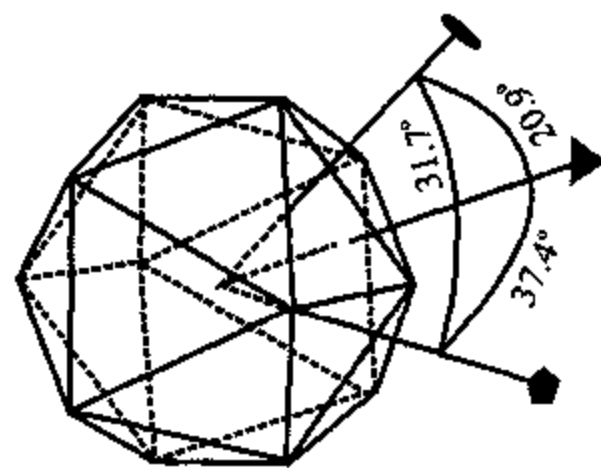


图 8-4 Al-Mn 合金准晶玻璃模型的 20 面体结构单元

面体中心, Mn 与 Al 原子之间有序键合, 使各 20 个面体的取向相同。

根据这一模型计算出来的电子衍射图与实验结果定性一致。由于各单元之间存在无序原子的具体位置无法作出明确的描述, 用这种模型计算出来的一些物理量如密度等, 与实测结果相差甚大^[9], 显示了这种模型的不足。

另一个模型是完整准晶模型, 它用两个结构单元来描述准晶的结构。如上面叙述过的那样, 平面准晶由两个边长相等的菱形作结构单元, 组成整个准晶。对于三维准晶, 可以用两个不同的菱面体作结构单元, 两个菱面体的边长相等, 一个是尖菱面体, 一个是厚菱面体。由这两种菱面体在三维空间中堆砌, 完全填满三维空间, 形成三维彭罗斯点阵^[10]。用这种非周期点阵来描述准晶, 便构成了完整三维准晶^[11]。

在完整准晶模型基础上, 引进结构上的缺陷, 如两种结构单元堆砌时, 不严格遵守一定的规则, 局部出现平移对称性^[12]和其他缺陷, 从而建立起不完整准晶模型, 实验中已观察到准晶中的缺陷^[13], 不完整准晶模型更接近实际准晶的结构。

近年来又提出了准晶胞模型^[14,15]。该模型认为, 准晶由一多面体团簇重复排列而成。这种多面体团簇起到了准单胞的作用。与晶态材料不同的是, 准单胞可以与相邻准单胞部分重叠, 重叠部分原子为两个准单胞共有, 不同的准晶有不同的多面体团簇。10 次准晶的准单胞为 10 面体团簇, 而 20 面体准晶的准单胞则为 30 面体团簇。因此, 对准晶结构的研究就演化成对准单胞结构的研究。10 次准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 的高分辨电子显微像、X 射线衍射证明了这种模型。与以往任何模型相比, 这种模型得到的化学比、比重、对称性等与实验结果吻合得更好。

除了上述模型外, 还有把不同准晶结构描述成不同相位的质量密度波的方法^[16], 及其他一些较为抽象的方法也用来建立准晶结构的理论模型, 但用这些方法建立起来的模型, 一般都难于表述原子的具体位置。从这些模型计算出来的这些物理量(密度等)与实测值有一定差距。

§ 8.2 三维准晶

准晶的结构与 20 面体有关。20 面体有两个点群, 一个是 235 点群, 另一个是 $m\bar{3}5$ 点群。235 点群有 6 个 5 次轴、10 个 3 次轴和 15 个 2 次轴; $m\bar{3}5$ 点群中有 235 点群中相同个数的对称轴, 只不过 $m\bar{3}5$ 点群中是 5 次倒转轴、3 次倒转轴, 另外 $m\bar{3}5$ 点群中还有 15 个对称面和对称中心。两个点群中相应对称轴之间的夹角相等。

Al-Mn(Cr, Fe)合金快速冷却时, 可得到具有 5 次对称轴的准晶, 它们的电子衍射图为斑点电子衍射图, 这种准晶共有 6 个 5 次轴、10 个 3 次轴, 15 个 2 次轴, 其对称性与 20 面体相同, 属 $m\bar{3}5$ 点群。这类准晶的阵点的排列在三个方向都是准周期的, 是三维准晶。其结构基元是两个不同形状、相同边长的菱面体。Al-Mn 准晶合金的结构单元如图 8-5 所示^[17], Mn 原子主要位于菱面体的顶点, Al 原子位于菱面体表面和尖菱面体的 3 次对称轴上或棱上。原子在结构基元中的位置与成分有关, 成分不同时原子占据的位置不同, 必须用计算机模拟的方法结合电子衍射图、物理性能等来确定原子的具体位置。

三维准晶的阵点的排列是准周期的, 选择 6 个 5 次轴方向的菱面体边长作为基矢 $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$, 其中任意 3 个可构成一个菱面体, 共可组成 20 个菱面体, 其中 10 个是取向互不相同的尖菱面体, 另外 10 个是取向不同的厚菱面体。由上面 6 个矢量组成的三维准点阵中任意两阵点之间的位矢 r 可以表示为:

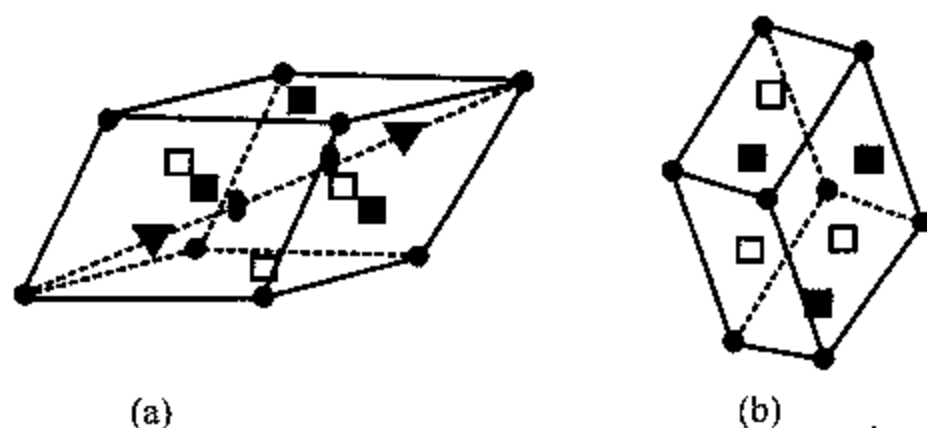


图 8-5 Al-Mn 20 面体准晶的完整准晶模型的结构单元
(a)尖菱体; (b)厚菱面体(图中原点为 Mn 原子,其他为 Al 原子)

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{e}_i \quad (8-2)$$

式中, n_i 是整数。三维准点阵不具有平移对称性,与二维彭罗斯图类似,相邻两线段之比也由下面的数组成:

$$1, \frac{\sqrt{5}+1}{2}, \frac{\sqrt{5}-1}{2}$$

20 面体准点阵的倒易点阵也是一个 20 面体准点阵^[18]。因此,准晶也产生明锐的斑点衍射,借助于倒易准点阵可以标定电子衍射图和 X 射线衍射图,用六指标标定衍射图时,衍射斑点的指标为正负整数。

在 $(\text{TiV})_2\text{Ni}$ 、 Ti_2Fe 、 $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ 、 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 、 Cu_4Cd_3 、Al-V、Al-Mo 等合金中皆观察到 5 次准晶。

准晶与相应的晶态相可以存在某种内在联系,当 Al-Si 合金中的 20 面体准晶与晶态 α -AlMnSi 共存时,两者之间存在确定的取向关系^[19]。 α 相中 3 个正交的 $\langle 100 \rangle$ 方向与准晶中的 3 个 2 次轴平行; α 相中的 $\langle 111 \rangle$ 方向与 20 面体准晶的 3 次轴平行; α 相的 $\langle 530 \rangle$ 方向与准晶的 5 次轴平行。这些对应关系明确显示, α 相与准晶相在结构上存在密切的关系。晶态 α 相与准晶的局域结构大致相同,都是 $(\text{Al}, \text{Si})_{42}\text{Mn}_{12}$ 20 面体原子团,只是排列方式不同,当准晶中的 20 面体结构发生畸变的同时进行周期性排列,准晶就转变成了晶态 α 相。反过来,当晶态 α 相中的 20 面体进行取向有序的准周期排列时,就成了准晶。准晶是一种亚稳态,退火过程中准晶就可以转变为晶态结构。由于晶态是稳定结构,晶态相不可能自发转变成准晶相。

准晶的结构受到成分的影响,即使具有相同组元,但成分不同的准晶,也具有不同的结构。例如, $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ 准晶的 X 射线衍射可以用 20 面体准晶的数据来标定,而 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 中的准晶的低角衍射却不能用同样的数据来标定^[20]。 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 的准晶相在 9.6 GPa 下转变成 Al_6Mn 相,而 $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ 准晶相在 4.5 GPa 下却转变成 μ 相。这也说明两个准晶相的结构不同,从 X 射线衍射数据可以看出 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 中的准晶相中的结构单元是通常的 20 面体原子团,而 $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ 准晶中的结构单元则可能是双层 20 面体原子团。

目前已在下列合金体系中发现了 20 面体准晶: Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Li-Cu, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Mg-Zn, Zn-Mn-RE, Ti-TM(Fe, Mn, Co, Ni), Nb-Fe, V-Nb-Si, Pd-U-Si 等。

§ 8.3 二维准晶

除了具有 20 面体对称性的三维准晶外,还存在具有 12 次轴、10 次轴或 8 次轴的准晶,这些准晶在垂直于 12 次轴、10 次轴或 8 次轴的平面内是准周期性的,而在这些对称轴的方向上却是周期性的,因此,这类准晶叫做二维准晶。

1987 年首先在急冷的 $\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{13}\text{Si}_2$ 和 $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$ 合金中观察到 8 次准晶^[21],随后又在 Mn_4Si ^[22]、 $\text{Mn}_{82}\text{Si}_{15}\text{Al}_3$ ^[23]等合金中观察到 8 次准晶。8 次准晶的准周期面上由两个结构基元组成,一个是正方形,一个是 45°菱形,这两种结构基元的准周期排列,便构成了 8 次准点阵,见图 8-6(a),这些正方形、菱形的边都落在成 45°的 8 个方向上,阵点排列成费波纳斯链,相邻阵点间的距离之比的数列由 $1, \sqrt{2}$ 组成。 $\sqrt{2}$ 与 45°角有关,正像 5 次轴准晶中的 $\sqrt{5}$ 与 72°有关一样。

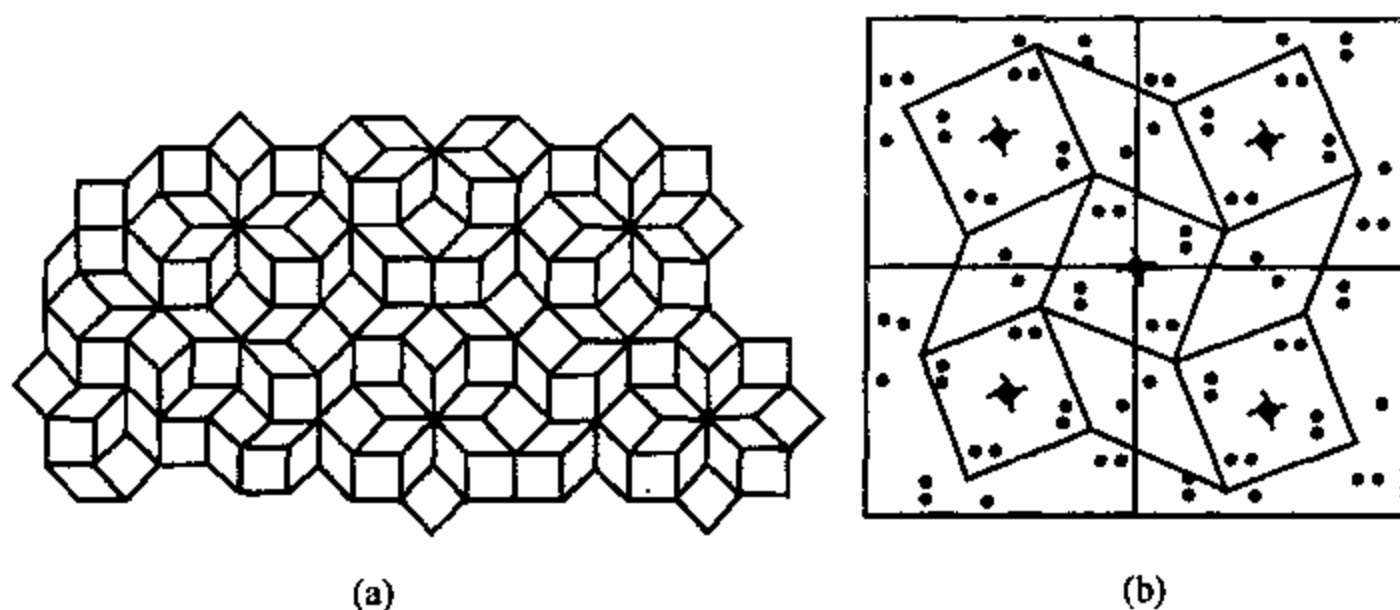


图 8-6 8 次准晶(a)及 $\beta\text{-Mn}$ (b)的结构

图(b)中画出了 4 个 $\beta\text{-Mn}$ 晶胞

产生 8 次准晶相的合金中,同时存在一种 $\beta\text{-Mn}$ 结构的晶化相。 $\beta\text{-Mn}$ 的结构示意图见图 8-6(b),它也是由正方形和 45°菱形组成。这两种结构基元成周期性排列,每个正方形与 45°菱形共边,而正方形之间共顶点,成周期性排列,因此是正常的晶态结构。如果这些正方形、菱形成准周期排列,便成了 8 次准晶。如果将 8 次准晶加热,它将转变成 $\beta\text{-Mn}$ 结构^[24],这种转变也表明 8 次准晶与 $\beta\text{-Mn}$ 结构上有着内在的联系,8 次准晶的点群是 $8/m$ 或 $8/mmm$ 。

在 $\text{Ni}_{29.4}\text{Cr}_{70.6}$ ^[25]、 V_3Ni_{11} 、 $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$ ^[26]等合金中观察到 12 次准晶。在 12 次轴方向上是周期性结构,在与 12 次轴垂直的面上,由正方形和 60°菱形组成的基元成准周期排列。与 8 次准晶的情况类似,12 次准晶与晶态四方 $\beta\text{-U}$ 有相同的结构基元——正方形和 60°菱形,这两种基元如果周期性排列,便构成了晶体;如果以准周期排列便构成准晶。

除了 8 次、12 次准晶外,在 Al-Cu-Co-Si 、 Al-Mn-Pd 、 V-Ni-Si 、 Or-Ni 等合金体系中观察到 10 次准晶。10 次准晶也是二维准晶,它的对称群是 $10/m$ 或 $10/mmm$ 。

§ 8.4 准晶的形成

制备非晶态合金的方法都可用来制备准晶,包括快速凝固法、表面熔化法、离子束混熔、非晶态合金退火、机械合金化等方法。其中,主要是用快速凝固法制备准晶。

准晶是一个亚稳态,它的形成与合金的成分、冷却速率、电子结构等因素有关。与合金相凝固相似,由成核和长大过程所决定,因此,它是一级相变。从上一节我们可以看到,晶态相和准晶相存在共同的结构基元,这些结构基元在液态合金凝固过程中就存在,原子排列成紧凑的原子簇,可以是10面体、20面体或其他形状的多面体^[27];当熔体快速冷却时,原子簇无规排列,便形成非晶态合金,如果熔体冷却得很慢,原子可以扩散,原子簇之间也可协调相互位置,使其具有长程周期序,便成为晶态相。只有当冷却速度在一定范围内的时候,晶态相来不及成核,长大,原子簇根据本身的对称性,按一定的几何规律,相互联结起来,形成准晶。准晶的形成有一最佳冷却速度,对Al-Mn合金,只有当冷却速率大于 10^6K/s 时,才能形成20面体准晶。

合金成分对准晶形成能力的影响是一个很复杂的过程,对其本质性认识还远远不够,目前已从实验上得到一些经验,准晶主要是Al基、Mg基和Ti基类合金,合金中加入适量的类金属Si、B等元素有利于准晶的形成,多元合金可以改善准晶的形成能力。从晶态相的结构,也可预测该合金快速冷却时能否得到准晶。如果平衡晶态相结构中含有大量20面配位多面体,这样成分的合金就容易形成准晶^[28]。例如晶态 $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{Ni}$ 合金中含有约50%的20面体,则急冷 $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{Ni}$ 合金中,含有准晶20面体相^[29]。

准晶的成分可在一定范围内变化,即使是同一准晶,仅在几个nm范围内成分均匀,而在较大尺度上成分不均匀。当Al-Mn合金中Mn的含量从14.3at%增加到22.5at%时,20面体准晶中Mn的浓度从18.2at%增加到22.5at%^[30]。Al-8.2at%Mn合金的冷却速率从 $1.7 \times 10^6\text{K/s}$ 增加到 $3.0 \times 10^6\text{K/s}$ 时,20面体准晶中Mn在13.7at%~16.3at%范围内变化^[31],且准晶中的Mn浓度在冷却速率为 $2.4 \times 10^6\text{K/s}$ 时最高。一般认为,Al-过渡金属的20面体准晶的理想成分是 Al_4MT 。

三维准晶和二维准晶的形成条件有一定的差别。Al-Mn合金中,在Mn含量较高、冷却速率较低的条件容易形成二维准晶^[32]。例如Al-(8~10)at%Mn合金中形成二维准晶,而二维准晶要在Al-(14~20)at%Mn合金中才能形成;Al-14at%Mn合金冷却速率约大于 10^6K/s 时才能形成20面体准晶,而冷却速率较小时,形成二维准晶。

急冷形成准晶过程中,常伴有过饱和固溶体和晶态金属间化合物的形成。除了一些特殊的成分体系如Al-Mn-Si、Al-Mn-Zn、Al-V-Si、Al-Cu-Li等可以形成纯准晶外,一般合金体系难以形成纯准晶。其他方法如辐照、高能球磨、固相沉淀等更不能获得纯准晶。

除了快速冷却过程可以形成准晶外,非晶态合金退火过程中也可以形成准晶。Zr基合金ZrCuNiAl是一种容易形成非晶态合金的材料,当退火温度不高于 480°C 时,便可在较大的成分范围内形成20面体准晶^[33]。

§ 8.5 准晶的性能

准晶通常与合金相同时存在于试样中,给测定准晶的性能带来一定的困难,为了准确测定准晶的性能,必须首先测定准晶相、晶态相所占的体积分量以便得到准确的物理性能。

准晶是一种亚稳相,在加热过程中原子位置会发生一定的变化,结构发生弛豫,弛豫热一般为 $0.1 \sim 0.2 \text{ kJ/mol}$ 。由较高冷却速率得到的准晶的稳定性较高,弛豫热也较高,约达 0.4 kJ/mol ^[34]。弛豫温度与准晶的成分、结构有关,一般在 $340 \sim 640 \text{ K}$ 。准晶在结构弛豫时,性能也发生相应的改变,例如 $\text{Al}_{84}\text{Mn}_{16}$ 准晶在结构弛豫后弹性模量约增加 1% ^[35]。

准晶的晶化温度一般在 $450 \sim 870 \text{ K}$ 范围内。晶化激活能范围比较大,从几 kJ/mol 到几百 kJ/mol ,其大小与晶化机制有关,大致可以把晶化分作两类:一类是原子扩散引起的晶化,激活能与原子的激活能相当;另一类的激活能较高,晶化过程中无长程扩散,以块状转变的方式进行。

准晶的晶化温度 T_x 是准晶稳定性的一个量度,晶化温度越高,准晶越稳定。二维准晶的冷却速率低于三维准晶,二维准晶的晶化温度通常高于三维准晶的晶化温度。成分为 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 的二维准晶的晶化温度 $T_x = 950 \text{ K}$,而三维准晶的晶化温度 $T_x = 638 \text{ K}$ ^[36],显示了二维准晶比三维准晶更高的稳定性。从准晶向晶态相转变过程中,可能经过某些能量较低的亚稳相,最后才转变成自由能最低的稳定相。

二维准晶和三维准晶的密度相差不大,一旦转变成晶态相后,其密度约增大 2% ,晶化相中会形成许多小孔洞,表明准晶中原子排列的有序度没有晶态高^[37,38]。准晶的密度低于晶态,因此,准晶中的扩散系数大于在晶态中的扩散系数。

准晶在加热过程中要发生晶化,为测量其熔点带来很大困难,用电子束快速加热,在准晶还来不及发生晶化反应时已达到熔点并熔化的方法,测得准晶的熔点要比相同成分的晶态合金的熔点低^[39],这与准晶是一种亚稳结构有关。 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 准晶的熔点为 $910^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$,比相同成分的晶态合金的成分约低 30°C 。

与非晶态合金类似,准晶的比热 C_p 比相应晶态约大 13% ,电阻率也较高,电阻率的温度系数小,这与准晶中不具有平移对称性、不存在周期性势场有关。 Al-Mn 准晶的电阻率随 Mn 含量的增加而增大, $\text{Al}_{88}\text{Mn}_{12}$ 的电阻率 $\rho = 55 \mu\Omega\text{cm}$,而 $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ 的 $\rho = 880 \mu\Omega\text{cm}$ 。有的准晶如 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 有正的电阻率温度系数,达 40% ,而有的准晶的电阻率在 $15 \sim 40 \text{ K}$ 范围内出现极小值。

准晶的硬度高于相应的晶态材料。用熔淬法制备的 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 薄带,贴辊面的准晶的硬度达 420 kg/mm^2 ,在 473 K 退火 75 h 后,由于时效硬化,硬度增加到 620 kg/mm^2 ^[40]。增加 Al-Mn 合金中的 Mn 含量,准晶的硬度随之增大。 $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ 准晶在室温的硬度超过 700 kg/mm^2 。准晶虽然硬度高,耐磨性能并不一定好, $\text{Al-15wt\%Mn-2wt\%Fe}$ 准晶的耐磨性比相应的晶态差。

准晶的韧性差,大多呈穿晶断裂,因此准晶难于单独作为结构材料使用,但可以韧性好的晶态材料作基体,以准晶作弥散第二相,可以提高材料的综合性能。如果将准晶的晶粒减小到纳米尺寸后,准晶的强度和韧性都有很大提高,如 Al 基合金中准晶晶粒减小到纳米量级后,即使材料中准晶含量达 $70\% \sim 80\%$,材料的强度和韧性都超过不含准晶的同类合金^[41]。

20 面体准晶中的易磁化轴多,各向异性的位垒低,畴壁运动或磁矢转动都比较容易,使准

晶有可能成为具有特殊用途的磁性材料。二维准晶在周期、准周期方向上的磁性不同,可以获得磁单轴异性的磁性材料,而其他材料却难于做到这一点。准晶的导电性能方面具有与磁性相似的特性。

参考文献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, 53, (1984), 1951.
- [2] C. Janot, *Quasicrystals*, 2nd Clarendon Press, Oxford, (1994), P76.
- [3] N. Wang, K. K. Fung, K. H. Kuo, *Appl. Phys. Lett.*, 52, (1988), 2120.
- [4] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, 55, (1985), 1461.
- [5] T. Ishiniasa, H. U. Nissen, Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.*, 55, (1985), 511.
- [6] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.*, 10, (1974), 266.
- [7] M. Duneau, A. Katz, *Phys. Rev. Lett.*, 54, (1985), 2688.
- [8] D. Shechtman, I. Blech, *Met. Trans.*, 164, (1985), 1005.
- [9] P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 57, (1986), 2769.
- [10] A. L. Mackay, *Physica*, 114A, (1982), 609.
- [11] M. Duneau, A. Katz, *Phys. Rev. Lett.*, 54, (1985), 2688.
- [12] Ch. Janot, J. M. Dubois, *J. Phys.*, F18, (1988), 2303.
- [13] P. Bak, *Phys. Rev. Lett.*, 54, (1985), 1517.
- [14] H. C. Jeong, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev.*, B55, (1997), 3520.
- [15] P. J. Steinhardt, H. C. Jeong, K. Saitoh, M. Tanaka, E. Abe, A. P. Tsai, *Nature*, 396, (1998), 55.
- [16] T. C. Lubensky, J. E. S. Sololar, P. J. Steinhardt, P. A. Bancel, P. A. Heiney, *Phys. Rev. Lett.*, 57, (1986), 1440.
- [17] Ch. Janot, J. M. Dubois, J. Pannetier, M. de Boissieze, R. Fruchart, in *Quasicrystal Materials*, eds. Ch. Janot, J. M. Dubois, world Sci., Singapore, (1988).
- [18] R. K. P. Zia, W. J. Dallas, *J. Phys.*, A: Math. Gen., 18, (1985), L341.
- [19] D. C. Koskenmaki, H. S. Chen, K. V. Rao, *Phys. Rev.* B33, (1986), 5238.
- [20] T. Razasekharan, J. A. Sekhar, *Scripta Met.*, 20, (1986), 235.
- [21] N. Wang, H. Chen, L. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, 59, (1987), 1010.
- [22] W. Cao, H. Q. Ye, K. H. Kuo, *Phys. Stat. Sol. (a)*107, (1988), 511.
- [23] N. Wang, K. K. Fung, K. H. Kuo, *Appl. Phys. Lett.*, 52, (1988), 2120.
- [24] N. Wang, K. H. Kuo, *Phil. Mag. Lett.*, 61, (1990), 631.
- [25] T. Ishimasa, H. U. Nissen, Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.*, 55, (1985), 511.
- [26] H. Chen, D. X. Li, K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, 60, (1988), 1645.
- [27] P. H. Gaskell, in *Glassy Metals I*, eds. H. Beck, H. J. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, (1983), 5.
- [28] D. S. Zhou, H. Q. Ye, D. X. Li, K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, 60, (1988), 2180.

- [29] Z. Zhang, H. Q. Ye, K. H. Kuo, *Phil. Mag.*, A52, (1985), L49.
- [30] P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 57, (1986), 2769.
- [31] J. Pannetier, J. M. Dubois, J. C. Janot, A. Bilde, *Phil. Mag.*, b55, (1987), 435.
- [32] R. J. Schaefer, L. A. Bendersky, F. S. Biancanicello. *J. de, Physique*, C3, (1986), 312.
- [33] D. Zander, R. Janlewing, A. Rudiger, U. Koster, *Mater. Sci. Forum*, 307, (1999), 25.
- [34] R. Luck, H. Haas, F. Sommer, B. Predel, *Scripta Met.*, 20, (1986), 677.
- [35] H. S. Chen, C. H. Chen, *Phys. Rev.*, B33, (1986), 668.
- [36] Ch. Janot, J. M. Dubois, *J. Phys.*, F18, (1988), 2303.
- [37] K. F. Kelton, T. W. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 46, (1985), 1054.
- [38] J. Bottiger, J. Chevallier, N. J. Mikkelsen, S. K. Nielsen, B. Trop, K. V. Rao, H. S. Chen, *Phys. Rev.*, B32, (1986), 4367.
- [39] D. M. Follsteedt, J. A. Knapp, *Mater. Sci. Eng.*, 99, (1988), 367.
- [40] J. A. Sekhar, K. N. Rao, T. Rajasekharan, V. Seshu Bai, *Mater. Sci. Res. Bull.*, 20, (1985), 1109.
- [41] A. Inoue, M. Watarabe, H. Kimura, F. Takahashi, A. Nagata, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 33, (1992), 723.

第九章 材料的力学性能

材料的力学性能是结构材料应用的主要方面。材料的一些性能,如弹性模量、密度、热容量等对材料内部缺陷不敏感,是非结构敏感性能。而材料的力学性能,如强度、韧性等是结构敏感性能,即使同一材料,也会因其缺陷程度上的差异而具有不同的强度和韧性。因此,研究材料的力学行为的微观机制,对于掌握材料的物理特性、合理利用材料、开发新材料都有重要意义。

§ 9.1 弹性

9.1.1 材料的弹性

所有固体材料在外加应力的作用下都会发生形状的改变,当应力不够大时,应力 σ 和应变 ϵ 满足虎克定律:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (9-1)$$

由于 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\epsilon_{kl} = \epsilon_{lk}$, 可以用简约符号来表示应力、应变关系:

$$\sigma_i = c_{ij} \epsilon_j \quad (9-2)$$

式中, c_{ij} 是弹性刚度系数, 简称为弹性系数。弹性系数是一个四阶张量, 共有 81 个分量。在第二章中已经讨论过晶体的对称性对独立的非零分量个数的影响, 晶体对称性越高, 独立的非零分量个数越少。立方晶体中除了 23, $m\bar{3}$ 点群外弹性系数非零的独立分量只有 c_{11} 、 c_{12} 和 c_{44} 三个。

下面, 我们说明立方晶体中非零弹性系数的含意。立方晶体的虎克方程用简化符号表示时, 与 c_{44} 有关的方程为:

$$\sigma_{12} = 2c_{44}\epsilon_{12} \quad (9-3)$$

为了方便了解应力、应变的方向关系, 上式的应力、应变用了完全符号来表示。 ϵ_{12} 为 (001) 面的切变, c_{44} 与 (001) 面内的形变有关, 如果晶体的成键方向在 (001) 面内, 晶体的弹性系数 c_{44} 就高, 使晶体发生切变所要求的应力也就越高。

同样, 在只有 $\epsilon_{11} \neq 0$ 时, 与 c_{12} 有关的方程:

$$\sigma_{33} = \sigma_{22} = c_{12}\epsilon_{11} \quad (9-4)$$

c_{12} 是表征与正应力垂直方向的正应变难易的一个弹性系数。

各向同性介质的立方晶体的 3 个弹性系数满足下面的关系式:

$$c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2 \quad (9-5)$$

即, 各向同性立方晶体只有两个独立的弹性系数。通常以

$$A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) \quad (9-6)$$

作为各向异性的量度。 $A=1$ 时, 晶体是各向同性的; $A \neq 1$ 时, 则是各向异性晶体, 偏离 1 越大, 各向异性也越大。通常分别以 λ 和 μ 来表示 c_{12} 和 c_{44} , λ 、 μ 分别叫做拉梅 (Lame) 常数和切变模

量。一些立方晶体的弹性系数列于表 9-1 中^[1]。

表 9-1 立方晶体的弹性系数和各向异性因子

弹性系数单位: $\times 10^3 \text{GPa}$

成 分	结 构	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A
Li	bcc	0.135	0.114	0.088	8.4
Na	bcc	0.074	0.062	0.042	7.2
K	bcc	0.037	0.031	0.019	6.7
Cu	fcc	1.68	1.21	0.76	3.2
Ag	fcc	1.24	0.94	0.46	3.0
Au	fcc	1.92	1.63	0.42	2.9
C	A4	10.20	2.50	4.92	1.3
Si	A4	1.66	0.64	0.80	1.6
Ge	A4	1.30	0.49	0.67	1.7
LiF	B1	1.12	0.45	0.63	1.9
LiCl	B1	0.494	0.228	0.246	1.9
LiBr	B1	0.394	0.187	0.193	1.9
NaF	B1	0.970	0.244	0.281	0.77
NaCl	B1	0.485	0.125	0.127	0.71
NaBr	B1	0.397	0.106	0.099	0.68
MgO	B1	2.96	0.95	1.56	1.55
PbS	B1	1.27	0.298	0.248	0.51
PbSe	B1	1.07	0.077	0.130	0.26
AlSe	B3	0.89	0.44	0.42	1.8
InSe	B3	0.83	0.45	0.40	2.1
GaAs	B3	1.19	0.60	0.59	2.0
ZnS	B3	0.98	0.59	0.45	2.3
CdTe	B3	0.54	0.37	0.20	2.4
CaF ₂	Cl	1.64	0.47	0.34	0.6
SrF ₂	Cl	1.24	0.43	0.31	0.8
BaF ₂	Cl	0.90	0.41	0.25	1.0
PbF ₂	Cl	0.89	0.49	0.25	1.2

表 9-1 中, bcc 碱金属 Li、Na、K 的各向异性因子 A 最大, 而 NaCl 型结构的碱金属卤化物晶体大多 $A < 1$ 。图 9-1 是 bcc 和 NaCl 型结构中沿主要方向上的原子成键情况。体心立方金属中, 最近邻原子沿 $[111]$ 方向成键, 键成直线排列, 在此方向的弹性最强。从 $[100]$ 方向来看, 相邻键成 Z 形排列, 因此, 沿 $[100]$ 方向拉伸时, 键在拉长的同时, 发生旋转, 使 $[100]$ 方向的弹性系数要比 $[111]$ 方向小。从 $[110]$ 方向来看, 相邻键虽然也成 Z 形排列。但 $[110]$ 方向上相邻键之间的夹角小于 $[100]$ 方向上相邻键之间的夹角, $[110]$ 方向上原子间的结合力更强, 使 $[110]$ 方向上的弹性系数大于 $[100]$ 方向上的弹性系数, 从而各向异性因子 $A > 1$ 。与此类似, 碱金属卤化物相邻键在 $[100]$ 方向排列成直线, 因此, $[100]$ 方向的弹性系数较大, 从 $[110]$ 方向来看时, 键成 Z 形, 在 $[110]$ 方向拉伸时, 键伸长的同时发生弯曲。弯曲一般比拉伸更容易一些, 从而 $[110]$ 方向的弹性系数小于 $[100]$ 方向的弹性系数, A 通常小于 1。

面心立方金属在所有 $\langle 110 \rangle$ 方向上相邻原子组成线性键, 从图 9-1(c) 可以看到, 在 $[011]$ 方

向拉伸引起键的变化,可能会比 $[100]$ 方向拉伸更困难一些,各向异性因子 $A > 1$ 。

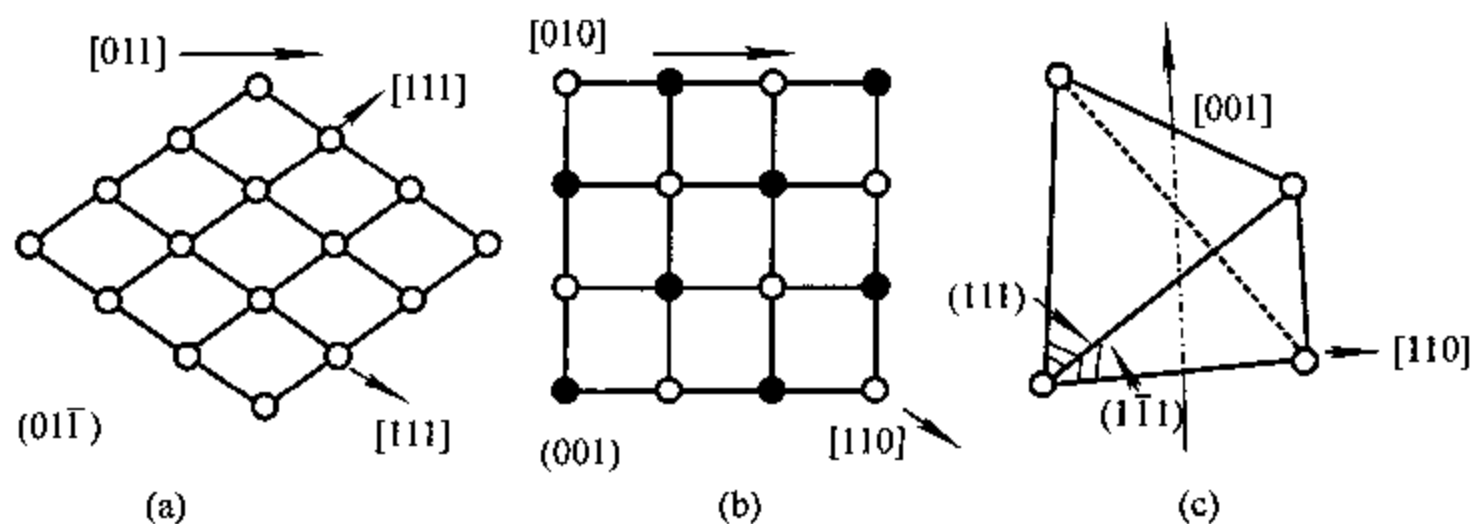


图 9-1 不同结构中的原子排列

(a)体心立方 $(01\bar{1})$ 面; (b)NaCl 型结构 (001) 面; (c)面心立方

属 NaCl 型结构的 MgO 和锂盐的 $A > 1$, 这与离子半径的相对大小有关。KCl 结构中, K^+ 、 Cl^- 的异号离子分开, 相邻键的弯曲比拉伸更容易一些, 使得 $A < 1$; 而由 Mg^{2+} 和 Li^+ 组成的 NaCl 型结构中, Li^+ 、 Mg^{2+} 相对于阴离子来说直径太小, 阴离子彼此接触, 见图 9-2。这种情况下, 键的弯曲十分困难, 因此, 沿 $[110]$ 和 $[111]$ 方向上的弹性系数就很大, 使 $A > 1$ 。

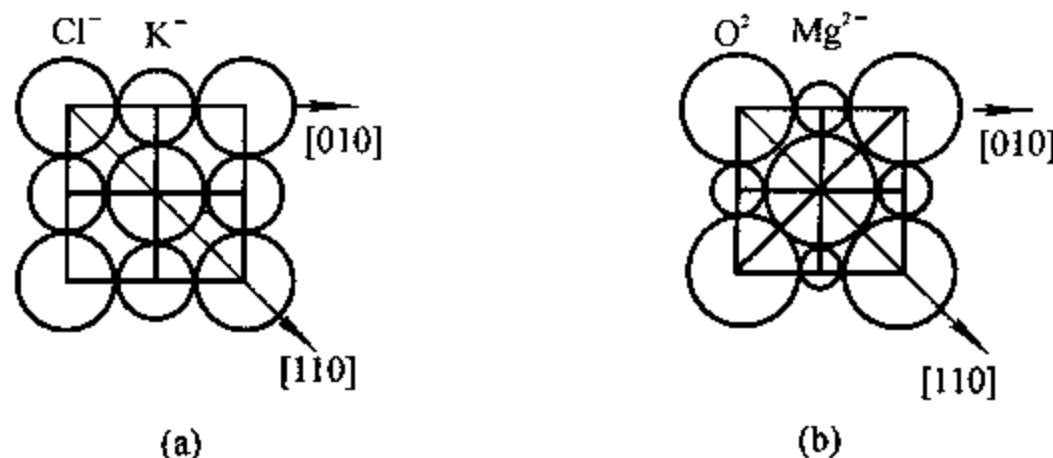


图 9-2 KCl 和 MgO (001) 面上原子的排列

(a)KCl; (b)MgO

金刚石、闪锌矿、萤石结构中, 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向成键, 组成不连续的键, 见图 2-9。沿 $[111]$ 方向拉伸会涉及到键的弯曲和拉伸, 使得 $A \approx 1$ 。

对于弹性材料, 除了材料的弹性大小外, 弹性系数随温度的变化也是一个很重要的指标。一般弹性材料的弹性系数随温度的升高而降低, 弹性系数的温度系数为负。温度系数为零或正的弹性材料具有很强的实用性。

大多数氧化物的结构比较复杂, 不属立方结构。硅酸盐材料中含 SiO_4 四面体, 根据硅氧四面体的连接方式, 可以把硅酸盐分成骨架状、层状、链状或环状几大类, 它们的弹性系数与结构类型之间存在一定的规律。

硅、氧原子可以形成不同的单体, 也可由硅氧四面体连接各种不同类型的结构。硅氧四面体采用共顶点联结, 可以形成包含 SiO_3 单键(如辉石)、 SiO_{11} 双键(闪石)、 SiO_5 双键、 Si_2O_5 双键、 Si_6O_{19} 双键。由 SiO_4 、 Si_3O_9 或 Si_6O_{18} 等组成的环或层状硅酸盐, 典型排列方式如图 9-3 所示。

链状硅酸盐中, 平行于链的方向上成键较强, 此方向的弹性模量也较大, 垂直于链的方向上的模量相对较弱。链状透辉石中, SiO_4 链平行于 $[001]$ 方向, 此方向上的 $c_{33} = 2.4 \times 10^2 \text{ GPa}$,

在另两个方面的弹性系数分别是 $c_{11} = 2.0 \times 10^2 \text{GPa}$ 和 $c_{22} = 1.8 \times 10^2 \text{GPa}$ 。如果 SiO_4 链在 y 方向上加宽, 则 c_{22} 显著增大。

由硅氧四面体共顶点, 可以组成多种不同的环, 在环所在的平面内弹性系数较大, 垂直于环的方向上则弹性系数较小。如果环面之间的联结较强, 则弹性各向异性就不明显, 如绿柱石就是这样; 否则弹性各向异性就显得较为明显, 晶体较容易沿平行于环所在面解理, 面环所在平面上的两个弹性系数基本上相等。绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 含有 Si_6O_{18} 环, 环所在面为 (001) 面, 它的弹性常数 $c_{11} = c_{22} = 3.1 \times 10^2 \text{GPa}$, $c_{33} = 2.8 \times 10^2 \text{GPa}$ 。

如果硅氧环彼此联结, 形成硅氧四面体层, 便构成层状硅酸盐, 弹性各向异性和解理就变得十分明显, 晶体很容易沿平行于四面体层所在的面解理, 典型例子就是云母。白云母 $\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}_2$ 的四面体层之间交替地插入以弱键联结的大阳离子 K 和水组成的层, 垂直于层的方向上的弹性系数 $c_{33} = 0.6 \times 10^2 \text{GPa}$, 比 $c_{11} = c_{12} = 1.8 \times 10^2 \text{GPa}$ 小得多, 这正是云母容易解理的原因, 属于这种结构的晶体还有滑石 ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{OH}_2$)、高岭土 ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$)、叶腊石 ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{OH}_2$) 等。

如果硅氧四面体组成三维网络, 便形成骨架状硅酸盐, 如 α -石英。由于成键接近于各向同性, 因此硬度和弹性系数的各向异性很小, 也不存在解理面。

9.1.2 多晶材料的弹性

单晶材料的弹性由原子间的键合特性、晶体的对称性等因素所决定, 同类完整晶体有相同的弹性, 保持了同一性。多晶材料由大量晶粒组成, 除了晶界结构对材料性能的影响之外, 材料中每个晶粒的应变不仅受该晶粒本身的取向影响, 也受到相邻晶粒取向的制约。形变中每个晶粒必须与周围晶粒协调一致, 从而使多晶材料的弹性性能成为每个单晶性能的某种平均, 可以用近似方法求解, 在两种极端情况下得到多晶材料的弹性性能。

一种极端情况是假定每个晶粒都发生相同的应变, 局部应变等于平均应变, 这种平均叫做沃格特(Voigt)平均。此时, 杨氏模量可以写成:

$$E = \frac{(F + G + 3H)(F + 2G)}{2F + 3G + H} \quad (9-7)$$

式中,

$$F = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{22} + c_{33})$$

$$G = \frac{1}{3}(c_{12} + c_{23} + c_{13})$$

$$H = \frac{1}{3}(c_{44} + c_{55} + c_{66})$$

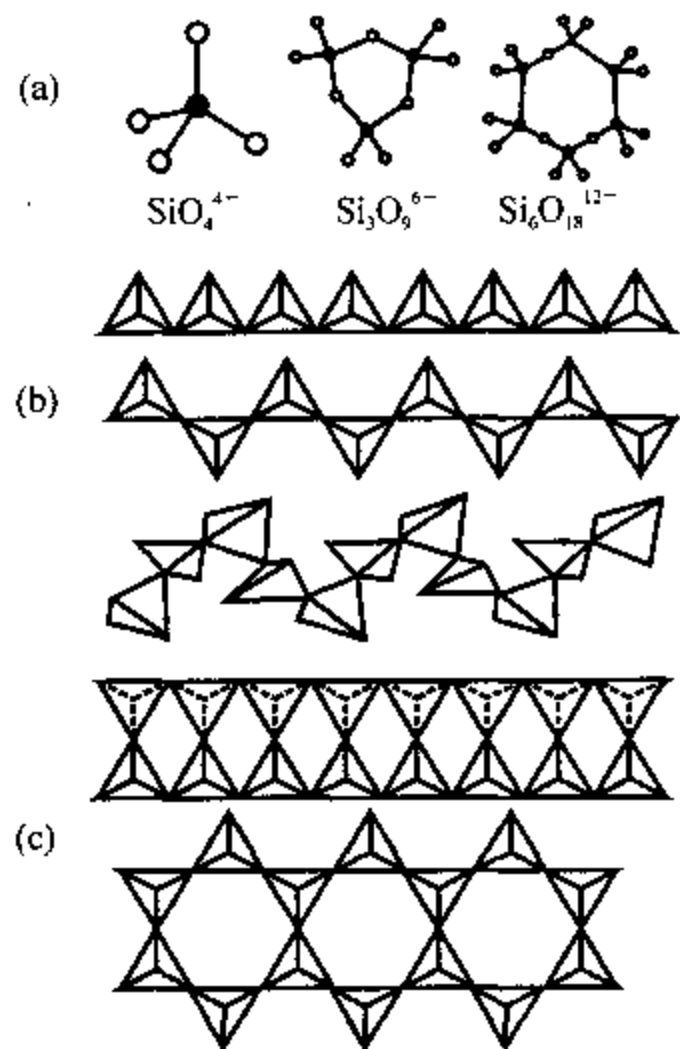


图 9-3 硅氧四面体的连接方式
(a)各种 SiO_4 基团; (b)简单链; (c)复杂链

另一种极端情况是每个晶粒都受到相同的应力,局部应力等于平均应力。这种平均叫做拉斯(Russ)平均,此时的杨氏模量为:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{5} (3F' + 2G' + H') \quad (9-8)$$

式中,

$$F' = \frac{1}{3} (s_{11} + s_{22} + s_{33})$$

$$G' = \frac{1}{3} (s_{12} + s_{23} + s_{13})$$

$$H' = \frac{1}{3} (s_{44} + s_{55} + s_{66})$$

实际上,多晶材料的应力、应变处在上述两种极端情况之间。材料的性能与材料的显微组织,如晶粒大小、界面部分原子占的比例、晶体是否存在织构等因素有关。

§ 9.2 硬度

9.2.1 材料的硬度

材料抵抗外来机械作用,特别是刻划作用的程度称为硬度。1822年莫斯(Mohs)提出了一种标度,将天然金刚石的硬度作为10级,1~9级分别以一种矿物作为标准,高级硬度的矿物能刻划低级的矿物,这种硬度标准叫做莫斯硬度。莫斯标准硬度见表9-2。这种标准是基于相对比较基础上的定性判断,而不是定量测定材料的硬度,为了定量判断材料的硬度,现在普遍采用压痕测试法,将特定材料、特定形状的压头在一定载荷下压入待测试样,测量压痕的面积(布氏(Brinell)法)、深度(洛氏(Rockwell)法)、对角线(维氏(Vickers)法),这些方法测得的硬度分别叫做布氏硬度、洛氏硬度或维氏硬度。

表 9-2 莫斯硬度标准

晶体名称	硬度	密度(g/cm ³)	晶体名称	硬度	密度(g/cm ³)
滑石 Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	1	2.58~2.83	长石 KAlSi ₃ O ₈	6	2.55~2.63
石膏 CaSO ₄ · 2H ₂ O	2	2.3	石英 SiO ₂	7	2.65
方解石 CaCO ₃	3	2.6~3.9	黄玉 Al ₂ SiO ₄ F ₂	8	3.52~3.57
萤石 CaF ₂	4	3.18	刚玉 Al ₂ O ₃	9	3.95~4.40
磷灰石 Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	5	3.18~3.21	金刚石 C	10	3.52

表9-2中也列出了相应矿物的密度,不同晶体的硬度和密度之间似乎没有什么明确的关系,但对于同质异构晶体而言,密度越高,压缩晶体就越困难,硬度也就越高,例如石英和磷石英的成分相同,晶体结构类型也相同,磷石英的密度为2.30g/cm³,比石英低,硬度也比石英低。

晶体的硬度由组成原子间的结合强度,也就是键的强度所决定。结合键越强,硬度也就越高。共价键晶体有固定的键长和键角,键的强度很高,因此,共价键晶体的硬度很高。金刚石是典型的纯共价键晶体,每个键有相同的强度,结构中没有薄弱环节,因此十分坚硬。碳化物、硼化物、氮化物具有强烈的共价键性质,立方氮化硼(c-BN)、碳化硼(B₄C)和碳化硅(SiC)硬度都

很高,超过了氧化铝。刚玉、石英等由极性共价键组成,硬度也很高。

离子晶体的硬度低于三维共价键晶体,但高于分子晶体。离子键的强度与键长和离子价有关,其强度与键长成反比,键越短,离子排列得越致密,硬度也愈高。键的强度与离子的价数成正比,价数愈高,静电作用力越大,硬度也就越高。表 9-3 是 NaCl 型晶体的键长与硬度的关系。表 9-4 列出了键长在 2.1~2.3 Å 的一些 NaCl 型晶体的离子价数与硬度的关系。

表 9-3 NaCl 型晶体的键长与硬度

晶体	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
M-O 键长(Å)	1.55	2.10	2.40	2.54	2.77
Mohs 硬度	9	6.5	4.5	3.5	3.3

表 9-4 NaCl 型晶体的离子价数与硬度

晶体	NaF	MgO	ScN	SiC
离子价数	1	2	3	4
Mohs 硬度	3.2	6.5	7.8	8.9

范德瓦尔斯力很弱,使得分子晶体的硬度很低,莫斯硬度很少超过 3。晶体中存在氢键时,硬度也有所降低;水合盐硬度随含水量的增加而下降,如无水石膏(CaSO_4)比石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)硬,硫酸镁石($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)比泻盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)硬。

由混合键组成的晶体的硬度,取决于最弱的键。滑石中的镁硅酸盐层在层内的结合键很强,但层间的范德瓦尔键很弱,因此硬度非常低;石墨也是层状结构,硬度也不高。

莫斯硬度中没有列出金属的硬度值,第三章中已经介绍过金属键也是强键,与离子键的强度大致相当,硬度在 0.5~7 范围内,金属的硬度大致成周期性变化,同一周期中,碱金属极软(约 0.5),随后逐渐增大,过渡金属达到极大(4~7),随后又逐渐减小到 1~3。金属硬度的周期性变化,与金属的压缩系数的变化规律正好相反。晶体的压缩系数 χ 是单位流体静压力下体积减小的分数,是原子进一步接近的难易的量度,与晶体的结合键的强度有着相反的关系,键的强度越低;压缩系数越大,硬度也就越小。

同一晶体,不同晶面上的原子密度和排列方式不同,因而硬度也不相同,一般说来,原子密度高的面,硬度也高,金刚石八面体的晶面{111}上碳原子密度大,每个表面原子由 3 个键所固定,因而硬度最高,{110}面次之。

9.2.2 超硬材料

通常将维氏硬度超过 40GPa 的材料叫做超硬材料。目前研究得最多的超硬材料有金刚石、立方氮化硼、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 等。这些材料的共同特点是:强共价键、离子性低;键短、键合能高;配位数高、原子密度高。因此,这类材料具有高体模量、高杨氏模量,低泊松比,高导热系数,低膨胀系数,高熔点等优点,在机械加工、地质、微电子等多方面有着非常广泛的应用。

科恩(Cohn)等人认为共价键材料的硬度比例于其体模量,体模量 K 的半经验表达式可以写成^[2]:

$$K(\text{GPa}) = \frac{\langle N_c \rangle 1971 - 220\lambda}{4 (d(\text{\AA}))^{3.5}} \quad (9-9)$$

式中, d 为键长, $\langle N_c \rangle$ 为平均配位数, λ 是有关键的离子性的一个量,对于 IV/IV, III/V 和 II/

VI 族化合物分别是 0, 1 和 2。

从上式可以看出,除了低的离子性、高配位数的影响外,硬度与键长的 3.5 次方成反比,是影响硬度的一个主要因素。强共价键晶体存在于 B-C-N 体系,因此,超硬材料只存在于 B-C-N 体系中。由于金刚石具有超硬材料的典型特征,因此把其他超硬材料又叫做类金刚石材料。

金刚石属纯共价键晶体,键长只有 1.54 \AA ,大大小于同类结构的 Si 和 SiC 的键长。

金刚石的硬度在 $70 \sim 100 \text{ GPa}$,与其质量、特别是氮含量有关。除了天然金刚石外,可以人工合成金刚石。1961 年首次利用震波法,在高温高压下使石墨转变成金刚石^[3]。

第二章中讲到,石墨的 SP^2 键比金刚石的 SP^3 键更强,从结构上讲,石墨比金刚石更稳定,金刚石处在亚稳态。由于金刚石和石墨间存在较高的能垒,平衡条件下石墨不可能转变成金刚石,只有通过非平衡方法,如高温、高压才能使石墨转变成金刚石。

石墨中 $\{0001\}$ 面上的碳原子排列成六角环,原子间距 2.46 \AA ,这些六角环面以 A, B, A, B, ... 方式堆积,最近邻层间距 3.35 \AA 。由于层间距很大,石墨的密度只有 2.284 g/cm^3 。当石墨向金刚石转变时,在石墨 $\{0001\}$ 面中原子间距、层间距减小的同时,平面六角环上的部分原子向上移动,另一部分原子向下移动,使原来平面六角演变成椅形结构,成为金刚石。石墨和金刚石之间存在下列取向关系:

$$\left. \begin{aligned} (0001)_g &\perp (111)_d \\ (10\bar{1}0)_g &\parallel (111)_d \\ (11\bar{2}0)_g &\parallel (110)_d \\ (0001)_g &\parallel (112)_d \end{aligned} \right\} \quad (9-10)$$

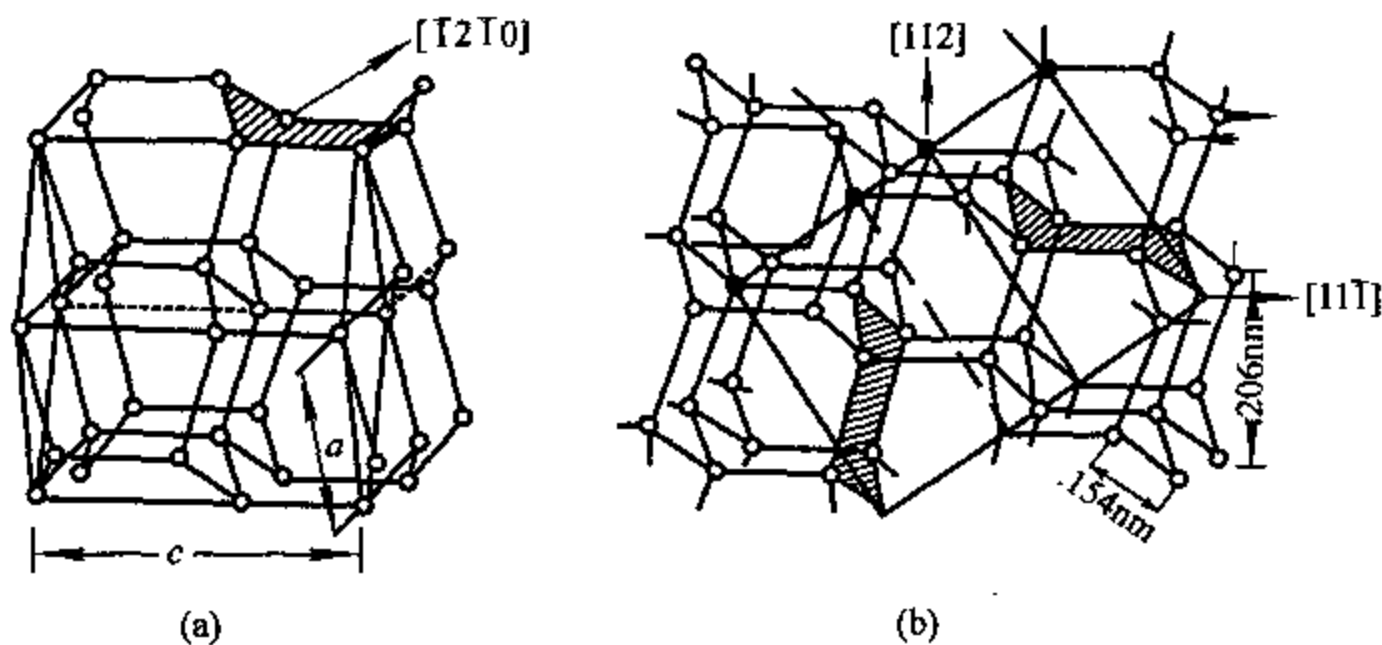


图 9-4 六角金刚石(a)和金刚石(b)结构示意图

如果石墨在结构转变中,基面六角环上的部分原子朝一个方向移动,形成“船形”结构,石墨就转变成了六角金刚石(纤锌矿型),图 9-4 是金刚石和六角金刚石结构的示意图。六角金刚石与石墨间存在下列取向关系:

$$\left. \begin{aligned} (0001)_g &\parallel (10\bar{1}0)_w \\ (11\bar{2}0)_g &\parallel (11\bar{2}0)_w \\ (10\bar{1}0)_g &\parallel (0001)_w \end{aligned} \right\} \quad (9-11)$$

六角金刚石属 $P6_3/mmC$ 空间群,点阵参数 $a=2.52 \text{ \AA}$, $c=4.12 \text{ \AA}$,密度为 3.51 g/cm^3 ,而金刚石为 3.514 g/cm^3 ,六角金刚石的密度稍低于金刚石。目前人工合成六角金刚石已用作磨料,但

对它的物理性质的了解还不多。

金刚石是天然材料中最硬,原子密度、热导率、杨氏模量最高的材料。金刚石对红外到紫外光都是透明的,电子在金刚石中导带的能量高于真空中电子的能量,电子在很小以至不加电场的情况下就可离开金刚石表面,因此,金刚石是非常好的冷阴极材料。

金刚石虽然硬度很高,但其抗氧化能力不够强。高速切削中,金刚石刀具可能发生氧化,加工过渡金属时,受到过渡金属的催化作用而形成碳化物,影响到金刚石刀具的使用。而另一种超硬材料立方氮化硼(*c*-BN)的硬度虽不及金刚石高,但其抗氧化能力比金刚石高得多,是高速切削中取代金刚石的理想材料。

氮化硼也存在多种同素异形结构,分别与碳的同素异形结构相对应,只要将一半碳原子换成硼原子,另一半换成氮原子,便得到相应的氮化硼结构。六角氮化硼的结构类似于石墨,因此也叫做类石墨氮化硼(*g*-BN),其密度只有 2.34g/cm^3 ,体模量为 20GPa 。立方氮化硼是人工合成材料,1965 年第一次实现了人工合成立方氮化硼,用震波法将六角氮化硼转变成立方氮化硼(*c*-BN)^[4]。立方氮化硼的空间群属 $F\bar{4}3m$,点阵参数 $a=3.616\text{\AA}$,其键长为 1.56\AA ,稍大于金刚石的键长;密度为 3.4870g/cm^3 ,为六角氮化硼的 1.5 倍。体模量为 382GPa ,大大高于六角氮化硼。立方氮化硼是具有离子键成分的共价键,含有大约 25% 的离子键成分,电子电荷偏向于氮原子一边。因此,立方氮化硼的硬度不如金刚石高。立方氮化硼的能隙宽度 $E_g=6.4\text{eV}$,可掺杂成 N 型或 P 型半导体,用在高温半导体器件上。六角氮化硼也可转变成纤锌矿型氮化硼(*w*-BN)。*w*-BN 的密度为 3.454g/cm^3 ,稍低于立方氮化硼,它的体模量达 410GPa 。

$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 是人们关注的又一类超硬材料。 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 是在理论研究基础上人工合成的超硬材料^[2],其体模量、硬度有可能超过金刚石。 C_3N_4 存在多种同质异构体,表 9-5 列出了这些同质异构体的结构和弹性模量^[5]。目前,只制备出含有 C_3N_4 成分的薄膜, C_3N_4 的研究有待更深入地进行。

表 9-5 C_3N_4 的结构和弹性模量

	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	立方 C_3N_4	立方 C_3N_4	类石墨 C_3N_4
空间群	$P31c$	$P3$	$I43d$	$P42m$	$P6m2$
点阵参数 $a(\text{nm})$	0.6466	0.6401	0.5397	0.3423	0.4742
$c(\text{nm})$	0.4709	0.2404			0.6722
弹性模量(GPa)	425	451	496	448	/

这些超硬材料都存在几种异构体,但它们之间并不完全类似。C-C 键合的金刚石和石墨中,石墨在常规条件下最稳定,金刚石是亚稳的。而 B-N 化合物中,*c*-BN 是稳定的,六角 BN 是亚稳的,而所有 C_3N_4 化合物都是亚稳的。三个系统中,金刚石是纯共价键,而 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 、*c*-BN 则分别具有 8% 和 25% 的离子键成分。

§ 9.3 位错对材料力学性能的影响

位错引起晶体局部原子的排列发生畸变,不同于完整晶体,在晶体中产生应力场。这种应力场与位错类型、位错线的形状等因素有关。位错应力场与其他因素产生的应力场,比如溶质原子、其他位错、杂质原子或原子集团等产生的应力场相互作用,对材料的力学性能产生显著

的影响。

9.3.1 位错与溶质原子的相互作用

一种含量较少的物质(溶质)完全溶解于另一种含量较多的物质(溶剂)中所形成的固体叫做固溶体。按溶质原子在晶体中位置的不同,固溶体分作替代式固溶体和间隙式固溶体两大类。当溶质原子与溶剂原子直径相差小于15%时,溶质原子取代位于正常格点上的溶剂原子,形成替代式固溶体。如果溶质原子直径比溶剂原子小得多的话,溶质原子占据间隙位置而不产生较大的点阵畸变,形成间隙式固溶体。Fe-C合金中,Fe、C原子直径分别是1.72 Å和0.91 Å,C原子占据间隙位置,形成间隙式Fe-C固溶体;而Zn-Cu合金中,Zn、Cu的原子直径分别是1.53 Å和1.57 Å,相差很小,它们形成替代式固溶体。由于溶质、溶剂原子大小的不同,当晶体中存在缺陷时,它们与缺陷的相互作用引起合金的强化。

正刃型位错使晶体上半部相对于下半部多出半个原子面,从弹性力学可以计算出刃型位错的应力场来^[6]。如果令位错位于X-Z平面上,多余的半原子面为Y-O-Z平面,则刃型位错的应力场由下列方程表示:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\ \sigma_{xz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) &= -\frac{\mu b \nu}{\pi(1-\nu)} \frac{y}{x^2+y^2} \\ \sigma_{zx} = \sigma_{xz} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9-12)$$

式中, μ 是切变模量, ν 是泊松比。在滑移面上方, $y>0$, $\sigma_{xx}<0$,是压应力,位错附近体积发生收缩;滑移面之下方, $y<0$, $\sigma_{xx}>0$,是张应力,位错附近体积发生膨胀。在刃型位错的长程应力场中,滑移而上、下的体积变化相互抵消,平均密度无变化。

令晶体中溶质原子与溶剂原子体积相差为 ΔV ,溶质原子体积与溶剂原子的不同,必定在晶体中引起畸变,产生一个应力场。溶质原子的应力场与位错应力场相互作用,使溶质原子在位错附近的浓度增高。下面,我们简要计算位错与溶质原子的交互作用能。从连续介质中挖出一个体积为溶剂原子的球,再填入溶质原子。由于两者体积差 ΔV ,为了保持介质的连续性,必须克服位错的应力场做功,溶质原子与位错的交互作用能在数值上等于位错应力场做功的负值。溶质原子呈球形对称时,只有正应力分量做功,平均正应力为 $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ 。交互作用能 ΔU 为:

$$\Delta U = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})\Delta V/3 \quad (9-13)$$

代入刃型位错应力场:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{1}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \Delta V \frac{\sin\theta}{r} \\ &= A \frac{\sin\theta}{r} \Delta V \end{aligned} \quad (9-14)$$

式中, r 、 θ 是以位错线为原点的极坐标, A 为表达式中的常数项。(9-12)在位错芯处不适用,因为线性弹性理论不适用于此范围。

当 $\Delta V>0$ 时:

$$\pi > \theta > 0 \text{ 时: } \Delta U > 0$$

$$2\pi > \theta > \pi \text{ 时: } \Delta U < 0$$

即,当溶质原子大于溶剂原子时,溶质原子被吸引到位错膨胀区,也就是晶体下部。同理,当溶质原子小于溶剂原子时, $\Delta V < 0$,溶质原子被吸引到位错压缩区,也就晶体中多出半个原子面的一侧。

刃型位错附近溶质原子聚集,形成科垂耳(Cottrell)气团。平衡时,位错线附近溶质原子的浓度

$$C = C_0 \exp(-\Delta U/kT) \quad (9-15)$$

式中, C_0 是平均浓度,(9-14)式已表明, ΔU 是位置的函数,在位错附近, ΔU 达到极大值 ΔU_m ,溶质原子的浓度也达到极大值 C_m 。如果位错附近溶质原子的浓度达到溶质原子的溶解极限时,溶质原子析出,并沉淀在位错线上。科垂耳气团对位错线起到钉扎作用,影响合金的力学性能^[7]。在强度不高的低碳钢等材料的拉伸实验中,可观察到明显屈服点现象,这种现象可以用科垂耳气团来解释。C、N原子扩散到刃型位错附近形成科垂耳气团,低应力下,由于位错受到科垂耳气团的钉扎不能自由运动,只能作弹性运动;当应力大到某个值后,位错脱离科垂耳气团的钉扎,能在较低的应力下滑移。

螺型位错没有多余的半原子面,在一级近似中,其周围的弹性场正应力分量全部为零。设螺型位错在Z轴方向,应力张量诸分量为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} &= 0 \\ \sigma_{zx} = \sigma_{xz} &= -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (9-16)$$

由于螺型位错无正应力分量,一级近似中,螺型位错与球对称溶质原子无交互作用力,但在二级近似下,螺型位错也有正应力,也有体积膨胀。如果溶质原子产生非球对称畸变,螺型位错的应力场与非球对称畸变将存在强烈的交互作用。例如Fe-C、Fe-N固溶体中,填隙原子分布在八面体位置,螺型位错的切应力场使 α -Fe晶格发生四方性畸变,晶格的 c/a 随含碳量的增大而线性增大。溶质原子与螺型位错相互作用,形成斯诺克气团^[8],斯诺克气团对螺型位错起到钉扎作用。只有当刃、螺型位错都受到较强烈的钉扎时,材料才出现明显屈服点。除了斯诺克气团外,螺型位错上沉淀杂质原子等,使局部成为刃型位错段,对整个位错也起到钉扎作用。

9.3.2 霍耳-皮奇关系

大量金属、合金的实验数据表明,多晶材料的屈服应力与晶粒大小之间存在下面的经验关系:

$$\sigma = \sigma_i + kd^{-1/2} \quad (9-17)$$

式中, σ_i 称作晶格摩擦力, k 称为霍耳-皮奇斜率。屈服应力与晶粒直径的平方根成反比的这种关系叫做霍耳-皮奇关系,可以从几个不同角度来推导霍耳-皮奇关系。

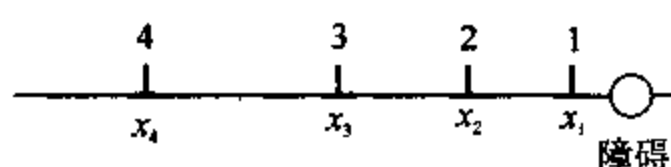


图 9-5 位错塞积群

霍耳-皮奇关系最早是从位错塞积群推导出来的。

外力作用下数个位于同一滑移面上的位错如果在某点受阻,这几个位错便构成一个塞积群,见

图 9-5。塞积群中领先的位错受到外应力和后面位错的作用，而第二个位错受到第三个位错及以后的位错的作用……这样，不同位置的位错所受到的力不同，位错之间距离不相等。领先位错所受的应力：

$$\sigma_m = n\sigma \quad (9-18)$$

而位错塞积群的长度：

$$l = \frac{n\mu b}{\pi(1-\nu)\sigma} \quad (9-19)$$

当 σ_m 达到临界应力 σ_c 时，便开始塑性形变。令位错塞积长度等于晶粒直径 d ，利用(9-18)、(9-19)式得到：

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \sigma_c = n\sigma \\ \sigma &= \sqrt{\frac{\sigma_c \mu b}{\pi(1-\nu)}} d^{-1/2} \end{aligned} \quad (9-20)$$

除了位错滑移外，晶体点阵本身对屈服还有一种阻力 σ^* ，必须加到上面的关系式中。同时，上式是切应力，乘上斯切密特(Schmid)因子就成为单晶的拉应力；乘上泰勒(Taylor)因子就成为多晶的拉应力，上式就变成典型的霍尔-皮奇关系：

$$\sigma = \sigma^* + kd^{-1/2} \quad (9-21)$$

用位错塞积的观点虽然导出了霍尔-皮奇关系，但大多数材料中却很难观察到大量位错在晶界塞积的现象。实际上，晶界既能发射位错，也能吸收位错，很难在晶界建立起位错塞积群，实验上也难观察到这种塞积现象。

从晶界作为位错源发射位错的角度也可推导出霍尔-皮奇关系^[9]。晶界并不是一个严格的平面，存在突出部分。我们把这些突出部分叫做晶界坎。晶界坎可以作为位错源向晶粒内部发射位错。晶体中也存在其他位错，阻碍位错的运动，我们把这些起阻碍作用的位错叫做位错林。位错源只有在克服了位错林对发射位错的阻力后，才能向晶粒内部发射位错。屈服应力就是使位错通过位错林所要求的应力。因此，屈服应力与晶体的位错密度有关。对于大多数金属，两者之间存在下述关系：

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (9-22)$$

式中， σ_0 是位错运动的摩擦应力， α 是常数， ρ 是位错密度。

晶体中的位错密度比例于位错源的数目，也就是取决于单位晶界面积上晶界坎的数目。假设单位晶界面积上晶界坎的数目与晶粒大小无关。因此：

$$\rho \propto S_v$$

S_v 是单位晶界面积上晶界坎的数目。晶粒单位体积的晶界面积与晶粒直径成反比：

$$S_v \propto 1/d$$

实验观察也证明晶体的位错密度与晶粒直径 d 成反比：

$$\rho \propto 1/d$$

代入(9-22)式便得到：

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{1/2}$$

即霍尔-皮奇关系。

从范性流变的位错机制出发，研究屈服应力与晶粒大小的关系，也导出了霍尔-皮奇关系^[10,11]，说明霍尔-皮奇关系是正确的。从不同的微观机制都可导出霍尔-皮奇关系，因此在用霍尔-皮奇关系来解释不同机制所涉及到的微观过程时必须谨慎；另一方面，在应用霍尔-皮

奇关系时,必须注意它的适用范围,当晶粒小于 $1\mu\text{m}$ 时,霍尔-皮奇关系不再成立。试样厚度对实验结果也有影响,比如铜,当试样厚度与晶粒直径之比小于 $5\sim 15$ 时,霍尔-皮奇关系就不适用了^[12]。通常使用的工程合金的晶粒大小在 $10\sim 140\mu\text{m}$ 范围内,霍尔-皮奇关系适用于这类材料,至于将霍尔-皮奇关系应用于纳米材料时的情况,请参阅第六章。

9.3.3 合金强化机理

固溶强化、沉淀强化是合金强化的两个重要途径,可通过位错与溶质原子、沉淀粒子的相互作用来了解强化的机理。

(1) 固溶强化

金属中加入其他元素,通过形成固溶体来提高合金的强度是改进金属强度的一种有效方法。

固溶强化机制中考虑了固溶原子与位错之间的相互作用,这种作用可分成两大类:位错钉扎和位错运动的摩擦力。溶质原子聚集在静止位错附近,阻止位错运动,引起明显的屈服现象,这种钉扎作用除包括前面讲过的科垂耳气团、斯诺克气团外,还存在铃木气团、静电作用对位错的钉扎。

当合金的层错能较低时,位错将分解成层错和不全位错。层错附近的结构不同于基体,溶质原子在层错、基体两部分的浓度不同,改变了局部成分,也改变了层错的宽度,溶质原子的这种不均匀分布也阻碍位错的运动,被称作化学钉扎^[13],溶质原子与层错的这种组态又叫做铃木(Suzuki)气团。铃木气团对位错的钉扎作用小于科垂耳气团,但铃木气团与温度无关,因此,在高温下,其作用更加明显,对材料的蠕变性能有较大的影响。

刃型位错附近产生晶格畸变,引起费米能的改变,导致电子从受压缩区流向膨胀区,在多余半原子面方向上产生电偶极现象。电子重新分布产生一电势,使电子势能发生改变,以抵消费米能的改变,使晶体各处的费米能恢复一致,位错的电荷也达到平衡,使膨胀了的位错核心带负电荷,与溶质原子存在静电相互作用,产生静电钉扎^[14]。虽然存在自由电子的屏蔽作用,但这种缺陷处的电子能量水平仍有显著的变化。溶质原子与位错之间的静电相互作用能只有弹性相互作用能的 $1/3\sim 1/7$ 。螺型位错附近也发生体积膨胀,也存在静电钉扎。

除了溶质原子对位错的钉扎作用外,溶质原子与溶剂原子尺寸上的不同、切变模量上的差异也对位错的运动产生摩擦力。如果溶质原子引起晶格畸变大,对称性差,对位错运动的阻碍作用大,为强相互作用,对位错线来讲,相当于溶质原子分布较密;另一种情况与此相反,溶质原子引起的晶格畸变小,对称较好,对位错线来讲相当于溶质原子分布较疏,位错与溶质原子的作用为弱相互作用。按照莫特-纳巴罗理论^[15],固溶体的临界切应力在强相互作用时, $\tau_c \propto c$;在弱相互作用时,临界切应力比例于浓度的平方根, $\tau_c \propto c^{1/2}$ 。莫特-纳巴罗理论中,只考虑了溶质原子大小不同引起的畸变的影响,再考虑到弹性模量不同的影响,可得到更为准确的表达式^[16]。

固溶体的强化是上面所讨论过的各种强化机制的综合结果。对不同的合金,可能某一种效应起主导作用,有的合金则是多重因素强化的结果。如科垂耳气团是 $\alpha\text{-Fe}$ 低温强化的主要因素,铃木气团是 Cu-Ni 合金高温强化的主要机制,而 Cu-Au 合金则是多重性因素作用的结果。

(2) 沉淀强化

将合金在高温下进行固溶处理,形成单一的固溶相,然后快速淬火到低温,合金仍保持为单一的过饱和固溶体。将过饱和固溶体在适当温度下进行时效处理,过饱和固溶体将析出细小

的第二相沉淀,使合金的屈服强度提高。通过析出沉淀相而使屈服点提高的现象叫做沉淀强化,也叫做沉淀硬化。Fe-C、Fe-N、Al-Cu、Cu-Co、Al-Ag、Al-Mn-Si、Al-Mn-Cu、Ni-Cr-Ti-Al 等系列合金都可以通过沉淀硬化来提高材料的屈服强度。

沉淀强化是强化合金的一种重要方法,效率高,稳定性好。材料的屈服应力的提高主要取决于沉淀物的强度、结构、尺寸、间距、形状、分布以及与基体的共格程度。这些因素对屈服应力的影响是通过沉淀与位错之间的互相作用而达到的。

从沉淀与基体晶体点阵的吻合程度可以将沉淀分成共格、部分共格和非共格三种沉淀。位错不能滑移穿过部分共格和非共格沉淀。位错是否穿过共格沉淀决定于沉淀的大小、形状、形变条件等因素。

当位错切割沉淀时,沉淀粒子要产生新的表面。单位面积的界面能的大小和沉淀粒子与基体是否共格有关。非共格界面的界面能比共格界面的界面能高 1~2 个数量级。由于非共格界面的高界面能,位错不能切割过沉淀,只能绕过沉淀。如果共格沉淀粒子之间距离为 Δ 、粒子半径为 r 时,要推动位错穿过沉淀粒子所需的临界应力为:

$$\sigma_c = \frac{\pi}{2} \frac{r\gamma}{b\Delta} \quad (9-23)$$

式中 γ 是单位面积的界面能,只有当外加应力大于 σ_c 时,位错才能穿过沉淀;另一方面,在两个沉淀间的位错段的应力满足:

$$\sigma = \mu b / \Delta \quad (9-24)$$

从(9-23)、(9-24)两式,令 $\sigma_c = \sigma$, 可以得到沉淀粒子的临界半径 r_c :

$$r_c = 2\mu b^2 / \pi\gamma \quad (9-25)$$

当沉淀粒子半径小于临界半径 r_c 时,位错可以穿过沉淀,否则只能绕过沉淀。临界半径反比于界面能,界面能越高,临界半径越小。一般说来,对于共格界面,沉淀粒子小于 15nm 时,位错能穿过沉淀粒子而滑移。在沉淀相体积一定的情况下,沉淀粒子越小,强化效果越明显。

当位错与部分共格或非共格沉淀粒子相遇时,位错在外力作用下绕过沉淀粒子,并在沉淀周围留下位错环。位错可通过两种不同的机制绕过沉淀粒子,见图 9-6。一种是位错在原滑移面上滑移,与沉淀粒子相交时,发生弯曲,最后弓出部分相交,并留下一个围绕沉淀的位错环,见图 9-6(a);另一种是启动多滑移系统,部分位错段发生交滑移,最后形成越过沉淀的位错和留在沉淀附近的棱柱位错,见图 9-6(b)、(c)。

合金中具有沉淀相时,合金的屈服应力中除了基体的屈服应力外,位错在沉淀粒子处凸出需要附加应力,沉淀起到阻碍位错运动、钉扎位错源的作用,从而提高了合金的强度。位错在沉淀附近留下的位错环将阻止位错源产生位错,如果沉淀不发生形变,就不能产生足够的位错,以产生宏观可观察到的形变^[17]。因此,高应力下非共格沉淀相也发生形变以至断

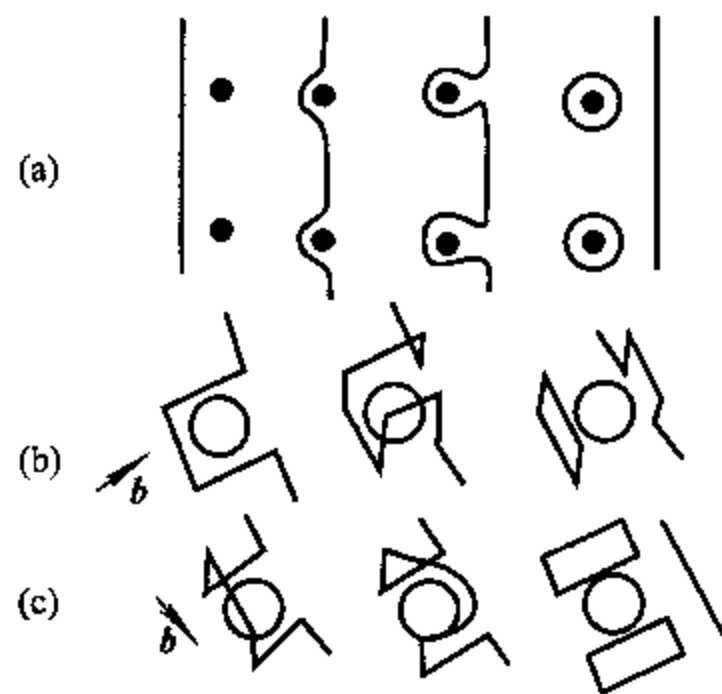


图 9-6 位错与沉淀粒子相遇后,位错形状的变化

(a) 无交滑移; (b)、(c) 有交滑移时
(b) 为刃型位错, (c) 为螺型位错

裂,位错源可以激发足够多的位错,从而产生可以观察到的宏观形变。

(3) 弥散强化

对于不能形成固溶体的一些材料,可以将细小的第二相粒子均匀地分散在基体中,产生类似于沉淀强化的现象。由于这种强化是弥散分布的第二相粒子引起的,因此叫做弥散强化。例如将细小、高硬度的陶瓷粒子均匀地分散在金属基体之中,金属的强度便有较大的提高。弥散强化的机制与沉淀强化一样,是通过第二相粒子对位错运动的阻碍作用来实现的。

虽然弥散强化与沉淀强化有相似之处,两者在基体与第二相的结合、应用范围都有一定的差别。比如,沉淀强化的合金在固溶处理后,材料的加工性能良好,可进行机械加工,最后进行时效处理。而弥散强化的材料不存在固溶阶段,材料的机械加工较困难。

参考文献

- [1] D. H. Chung, W. R. Buessem, in *Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds*, vol. 2, eds. F. Vahldier, S. A. Mersol, New York, Plenum Press, (1958), 217.
- [2] M. L. Cohn, *Solid State Comm.*, 92 (1994), 45. A. Y. Liu., M. L. Cohn, *Science*, 245, (1989), 841.
- [3] P. S. Delarli, F. C. Jamieson, *Science*, 133, (1961), 1821.
- [4] S. S. Batsanov, G. E. Blokhina, A. A. Deribas, *zh. Strukt. Khim.*, 6 (1965), 227.
- [5] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science*, 271, (1996), 5245.
- [6] J. P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd ed. John Wiley & sons, New York, (1982).
- [7] A. H. 科垂耳著, 葛庭燧译, 晶体中的位错和范性流变, 北京: 科学出版社, (1960).
- [8] A. W. Cochard, G. Schnoveck, H. Wiedersich, *Acta Met.*, 3, (1955), 533.
- [9] J. C. M. Li, *Trans. TMS-AIME*, 227, (1963), 239.
- [10] Y. Bergstrom, B. Aronsson, *Met. Trans.*, 3, (1972), 1951.
- [11] Y. Bergstrom, H. Hallen, *Met. Science*, 17, (1983), 341.
- [12] S. Miyazuki, H. Fujita, *Trans. Jap. Inst. Met.*, 19, (1978), 438.
- [13] H. Suzuki, *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, (1957), 361.
- [14] A. H. Cottrell, S. C. Hunter, F. R. N. Nabarro, *Phil. Mag.*, 44, (1953), 1064.
- [15] N. F. Mott, F. R. N. Nabarro, *Rep. Bristol Conf., Strength of Solids*, Phys. Soc., London, (1948), 1.
- [16] R. L. Fleischer, W. R. Hibbard Jr., *The Relationship Between the Structure and Mechanical Properties of Metals*, 1, (1963), 262; R. L. Fleischer, *Acta Met.*, 11, (1963), 203.
- [17] G. S. Ansell, F. V. Lenel, *Acta Met.*, 8, (1960), 612.

第十章 材料的介电性能

§ 10.1 电介质基本概念

10.1.1 电介质

金属材料等导体受到外电场作用时,由于自由电子的定向流动,将有宏观电流(即电荷的定向长程移动)产生。而对于大部分非金属材料,其情形截然不同。若将其插入两个导体之间,将会起分隔作用,既材料中不会产生电荷的长程迁移,但存在电荷的短程位移与运动。这类材料称为电介质材料。而材料的介电性能主要描述与电荷的短程位移与运动相关的物理性能。

10.1.2 极化

电介质材料在外加电场 $E[V/m]$ 作用下,正负电荷中心将发生偏移,即产生电偶极矩 $p[C \cdot m]$ 。单位体积中电偶极矩的总和称为极化强度 $P[C/m^2]$ 。这样,电介质材料与电场的作用将不同于自由空间,即电介质中的电荷短程位移将抵消部分外电场。总电荷中的自由电荷部分将构成一个与外电场同相的电场,而被极化抵消的另一部分电荷构成一与外电场反向的电场,这一部分电荷称为束缚电荷(bound charge)。我们可以用电场强度 E 与极化强度 P 的和来表示总的电通量密度即电位移 D (electric displacement)。

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon' E \quad (10-1)$$

式中, ϵ_0 与 ϵ' 分别为自由空间与电介质的电容率;极化强度 P 可理解为束缚电荷的表面电荷密度,其等价于电介质单位体积中的偶极矩,即:

$$P = Np \quad (10-2)$$

其中, N 为单位体积中偶极子的个数。

改写(10-1)式可得:

$$P = \epsilon' E - \epsilon_0 E = \epsilon_0 (k' - 1) E \quad (10-3)$$

其中,电介质与自由空间电容率之比 $k' = \epsilon' / \epsilon_0$,称为介电常数,其反映电介质与自由空间存储电荷能力的差异。上述关系可用图 10-1 描述。

当给真空电容器施加电场时,电容中的电场与外电场相等。而电介质中的电场将不等于外电场。电介质中的局部电场 E' 应为外电场与极化引起的洛伦茨电场的迭加。即:

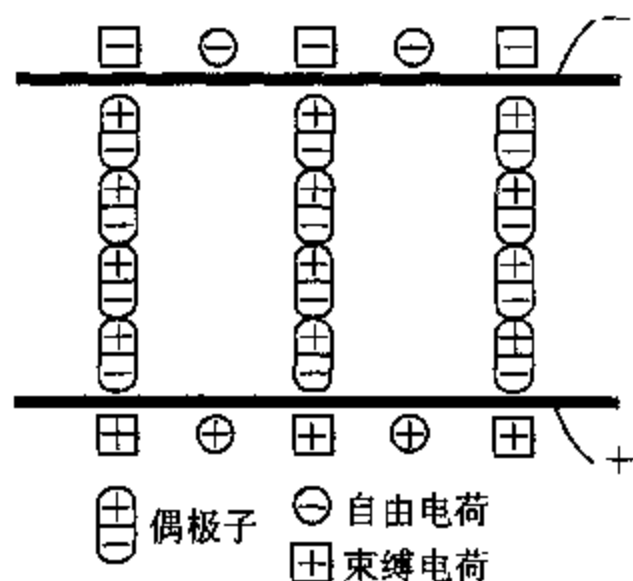


图 10-1 偶极子引起的极化和束缚电荷
(After Hippel)

$$E' = E + P/3\epsilon_0$$

(10-4)

10.1.3 极化机理

产生极化的机理有电子极化、离子极化、取向极化及空间极化。而总的极化率为各种极化的贡献之叠加。

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_0 + \alpha_s \quad (10-5)$$

其中, α_e 、 α_i 、 α_0 与 α_s 分别为电子极化率、离子极化率、取向极化率与空间极化率。

如图 10-2 所示, 电子极化起源于电子云的中心在外电场作用下与原子核产生相对位移。离子极化起源于正负离子的相对位移。取向极化与永久电偶极矩的存在密切相关, 这种永久电偶极矩没有电场作用时即存在, 在外电场作用下趋于定向排列从而导致取向极化增大。空间极化起因于可动电荷的不均匀分布。

10.1.4 介电弛豫

上述四种极化适应外电场频率变化的能力是不一样的。极化子质量较大的空间极化与取向极化, 由于惯性大, 无法跟随高频电场变化, 因而只在较低频率下起作用。起因于离子位移的离子极化能适应更高的频率(约 10^{13}Hz)。而由电子云的变形引起的电子极化则有极高的适应速度(约 10^{16}Hz)。由于上述原因, 介电常数随测试频率增高而单调减少。这一现象称为介电弛豫。

离子极化和电子极化均与晶格有着强烈的相互作用, 介电常数在特定的频率下由于共振而呈极大值, 即表现出共鸣型弛豫。因此, 介电常数随频率的变化在微波、红外及紫外频段有异常存在(见图 10-3)。

10.1.5 介电损耗

极化不能跟上外电场频率变化而出现介电弛豫, 即会产生介电损耗。让我们考察在电场 E 作用下电介质中的电位移 D (即电通量密度):

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (10-6)$$

$$D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (10-7)$$

式中, δ 为极化落后于电场的相位。

利用关系式

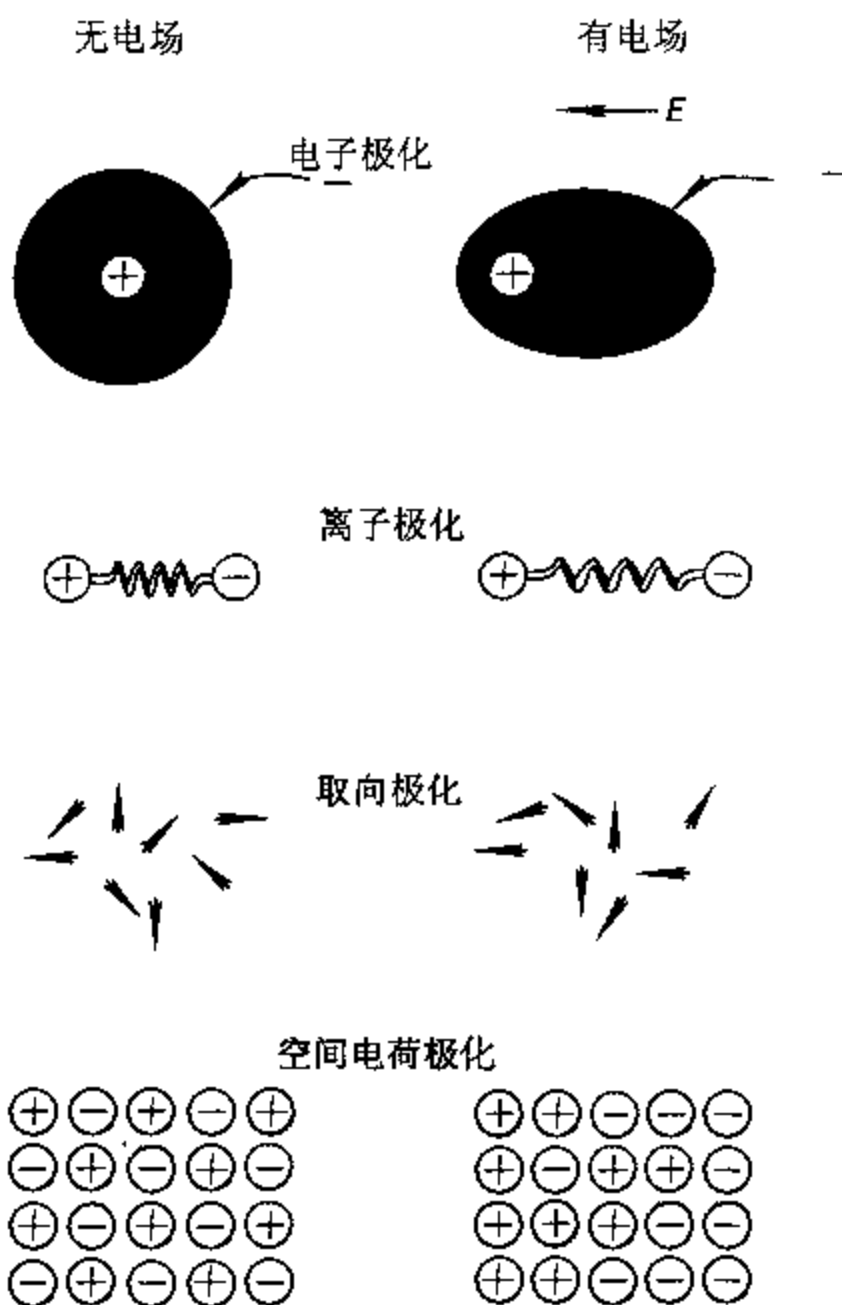


图 10-2 不同微观极化机制(After Hippel)

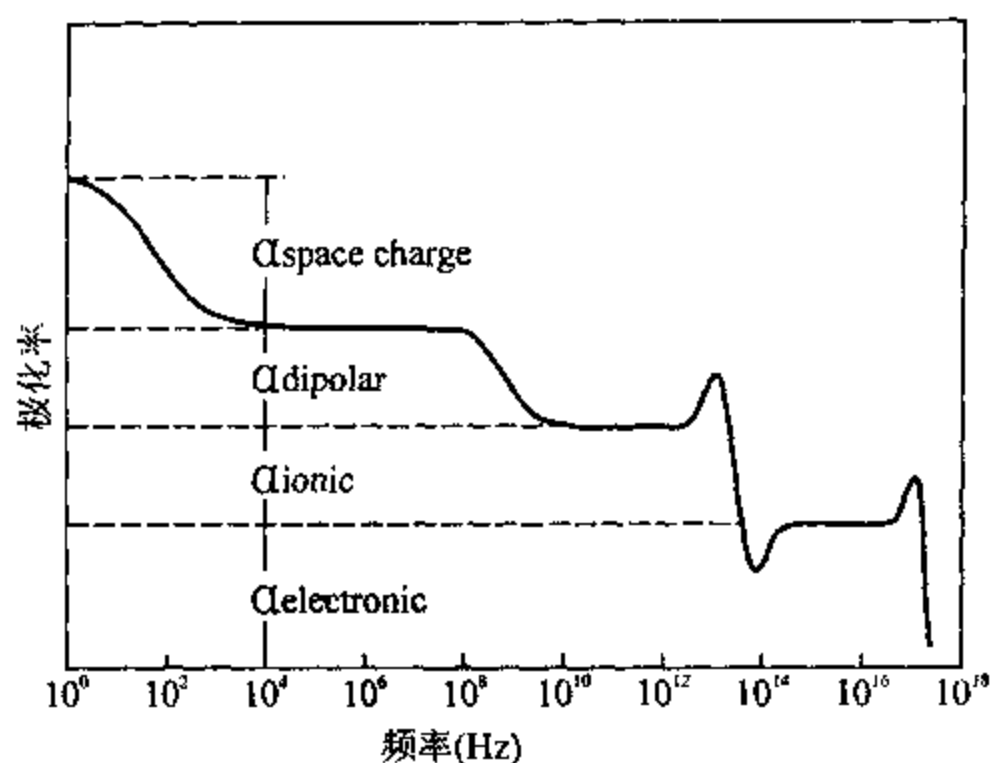


图 10-3 不同极化机制的频率依赖性 (After Kingery et al.)

$$D = k^* E \quad (10-8)$$

我们可得

$$k^* = k_s e^{-i\delta} = k_s (\cos\delta - i\sin\delta) \quad (10-9)$$

其中, k_s 为静态介电常数 ($k_s = D_0/E_0$)。利用复介电常数的概念,

$$k^* = k' - ik'' = \epsilon^*/\epsilon_0 = (\epsilon' - i\epsilon'')/\epsilon_0 \quad (10-10)$$

可得,

$$k' = k_s \cos\delta \quad (10-11)$$

$$k'' = k_s \sin\delta \quad (10-12)$$

$$\tan\delta = k''/k' = \epsilon''/\epsilon' \quad (10-13)$$

$\tan\delta$ 即为介电损耗,其起源于极化与外电场的位相差,反映了电荷短程位移过程中消耗的电

§ 10.2 电介质基本方程

10.2.1 Clausius-Mosotti 方程

电介质中偶极子的平均偶极矩正比于局部电场。即

$$p_i = \alpha_i E' \quad (10-14)$$

将(10-14)式代入(10-12)式,得

$$P = N_i \alpha_i E' \quad (10-15)$$

由(10-4)式与(10-15)式,得

$$N_i \alpha_i = \frac{P}{E + P/3\epsilon_0} \quad (10-16)$$

将(10-3)式代入(10-16)式,并注意 $k^* = \epsilon^*/\epsilon_0$, 得

$$N_i \alpha_i = \frac{3\epsilon_0^2 (k^* - 1)}{\epsilon_0 (k^* + 2)} \quad (10-17)$$

$$\text{即} \quad \frac{1}{3\epsilon_0} N_i \alpha_i = \frac{k^* - 1}{k^* + 2} \quad (10-18)$$

这就是 Clausius-Mosotti 方程。其描述了介电常数与各类极化子的数目及极化率的关系。

10.2.2 Debye 方程

由于电子极化与离子极化在我们感兴趣的频段几乎不随频率变化,我们可用下述 Debye 方程描述从静态过渡到高频介电常数的弛豫过程:

$$k^* = k_\infty + \frac{k_s - k_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (10-19)$$

将 k^* 分解成实部与虚部,则有

$$k' = k_\infty + \frac{k_s - k_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (10-20)$$

$$k'' = (k_s - k_\infty) \left(\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (10-21)$$

$$\tan\delta = \frac{k''}{k'} = \frac{(k_s - k_\infty)\omega\tau}{k_s + k_\infty\omega^2\tau^2} \quad (10-22)$$

10.2.3 Cole-Cole 分布

Cole 与 Cole 通过引入指数 α , 对 Debye 方程进行了如下修正:

$$k^* = k_\infty + \frac{k_s - k_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (10-23)$$

$$\frac{k^* - k_\infty}{k_s - k_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (10-24)$$

这里, α 是用以描述材料的弛豫时间的分布宽度。

Cole-Cole 分布乃是介电常数的虚部与实部的关系曲线。图 10-4 为 RC 电路的 Cole-Cole 分布。其中

$$\tau = RC_2 \quad (10-25)$$

$$C_2 = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0 \quad (10-26)$$

$$C_1 = \epsilon_\infty\epsilon_0 \quad (10-27)$$

利用 $k = \epsilon/\epsilon_0$ 与 Debye 方程, 可将介电常数的虚部表示为

$$k'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega RC_2}{\epsilon_0(1 + \omega^2 R^2 C_2^2)} \quad (10-28)$$

$$\text{或} \quad k'' = \frac{C_2}{\epsilon_0^2} \frac{\omega RC_2}{(1 + \omega^2 R^2 C_2^2)} \quad (10-29)$$

同样, 介电常数的实部可表示为

$$k' = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} + \frac{\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_0}}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} \quad (10-30)$$

$$\text{或} \quad k' = \frac{C_1}{\epsilon_0^2} + \frac{C_2}{\epsilon_0^2(1 + \omega^2 R^2 C_2^2)} \quad (10-31)$$

如图 10-4 所示, k'' 之最大值出现于 $\omega RC_2 = 1$ 处。

Cole-Cole 分布是特定电介质材料各类弛豫时间的度量, 理想的半圆对应于一个狭窄的弛豫时间分布。这意味着材料中只有一种主要的极化机理在起作用。相反, 有尾巴的分布曲线表示宽的弛豫时间分布, 其意味着多种极化共存, 同时有传导损耗存在。总之, 低损耗电介质应

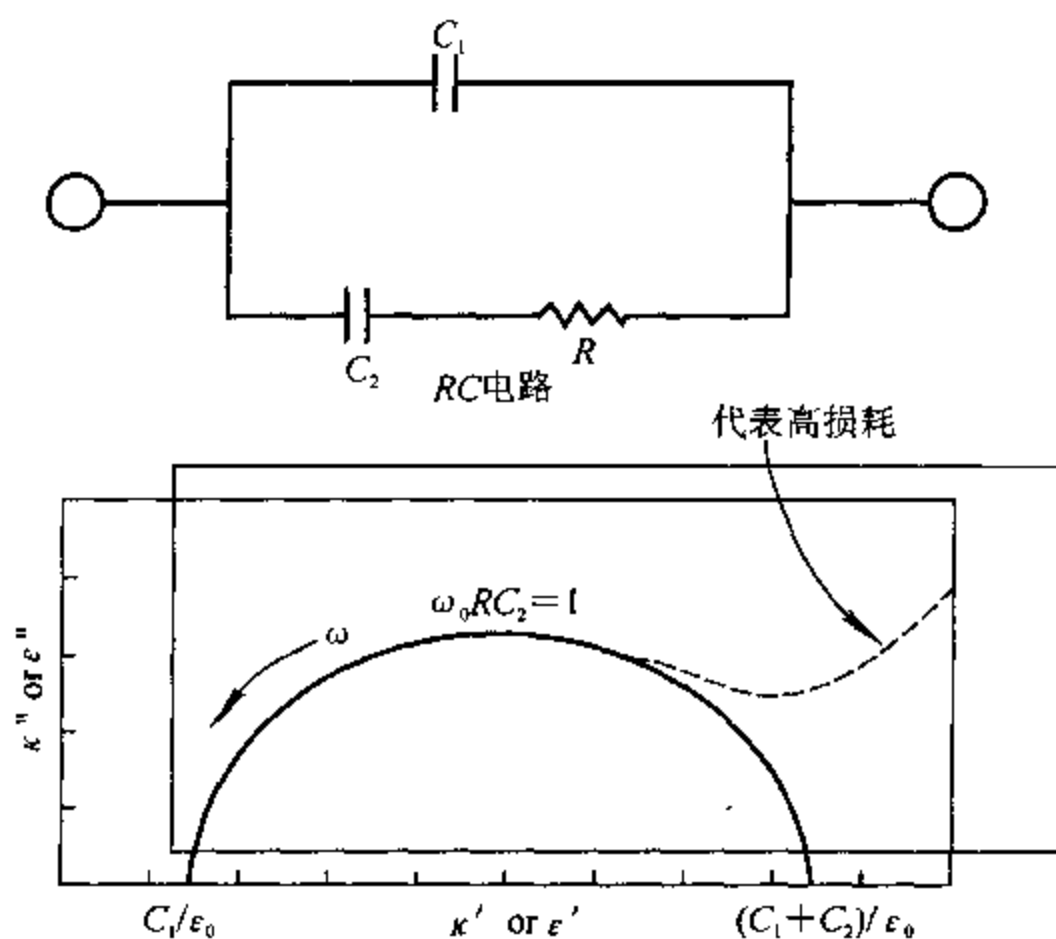


图 10-4 Cole-Cole 曲线 (After Hench et al.)

有一个近似理想半圆的 Cole-Cole 分布, 而高损耗电介质则有一个非封闭的 k'' - k' 曲线 (k'' 随 k' 而增加)。

§ 10.3 铁电体、反铁电体与压电体

10.3.1 铁电体

没有外电场作用时也存在自发极化的晶体称为极性晶体, 而其中自发极化方向能随电场改变的晶体称为铁电体。

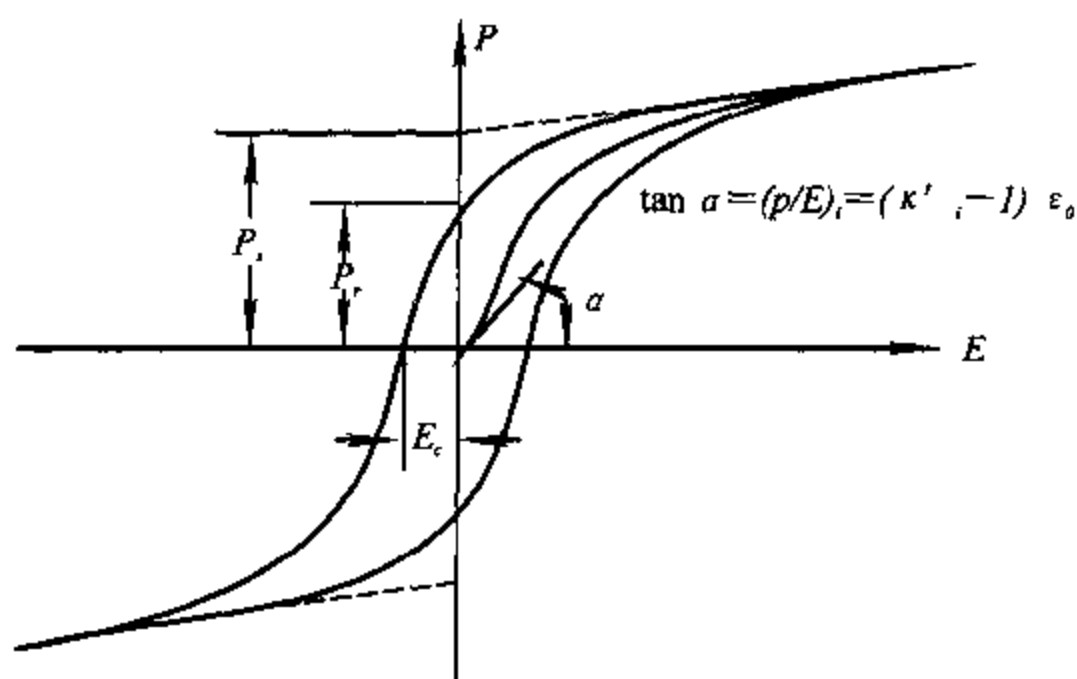


图 10-5 典型铁电型电滞回线 (After Kingery et al.)

铁电体在性能上表现为强烈的电场、温度与频率敏感性。铁电体的极化强度 P (或电位移

D 与电场强度 E 之间存在图 10-5 所示的强烈非线性关系(即电滞回线)。其介电常数随温度升高将在某一温度点急剧上升,然后迅速减小。这一温度称为 Curie 温度或 Curie 点(图 10-6)。

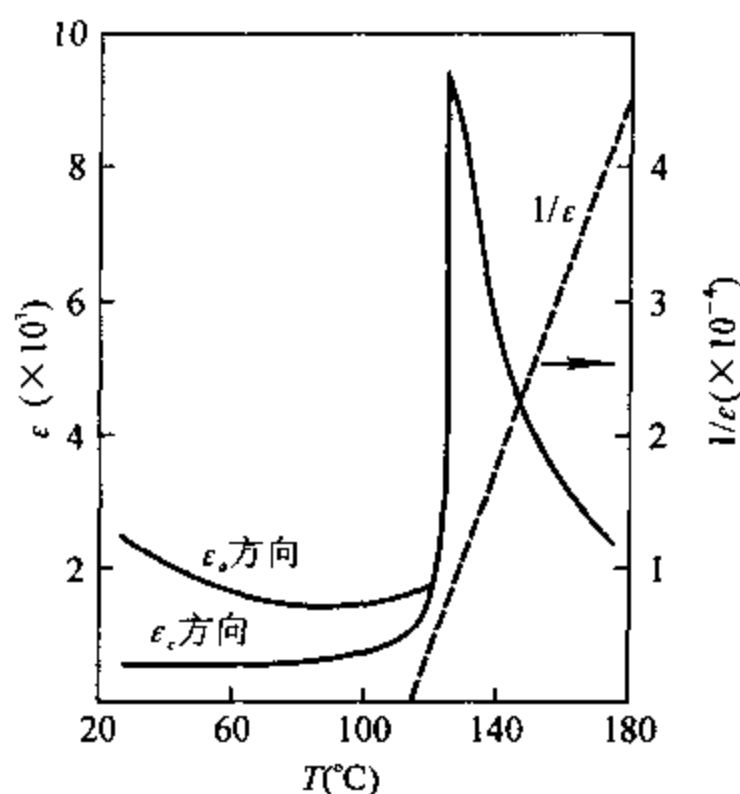


图 10-6 BaTiO_3 的介电常数的温度依赖性(After Uchino)

10.3.2 铁电相变

铁电体对应于一类典型的相变,即从高温相(顺电相)转变成有自发极化的低温相(铁电相),这一相变温度即为 Curie 温度。这里,高温相为高对称性的非极性相,而低温相为非中心对称的极性相。

图 10-7 描述了 BaTiO_3 铁电相变时离子位移的情况。立方晶的 BaTiO_3 (空间点群 $m\bar{3}m$) 在某一特定温度(约 130°C) 以下,由于正离子 Ti^{4+} 与 Ba^{2+} 将相对于负离子 O^{2-} 发生相对位移,从而产生自发极化,晶体结构转变成四方晶(空间点群 $4mm$)。

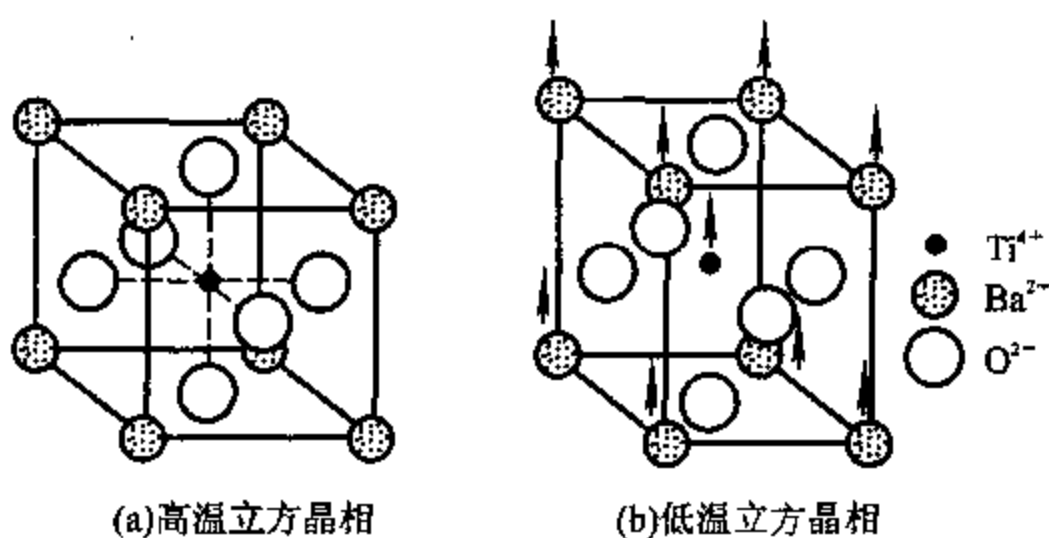


图 10-7 BaTiO_3 的立方和四方结构(After Uchino)

10.3.3 反铁电体

对于某些晶体,自发极化反向排列较之平行排列时极化子的相互作用能更低,因而趋于反向排列。这类晶体成为反铁电体(antiferroelectric)。其 P - E 关系为双电滞回线(图 10-8)。材料在电场达到某一临界值之前表现为线性 P - E 关系,而超过临界电场后则出现电滞回线。这一现象对应于电场诱导的铁电-反铁电相变。

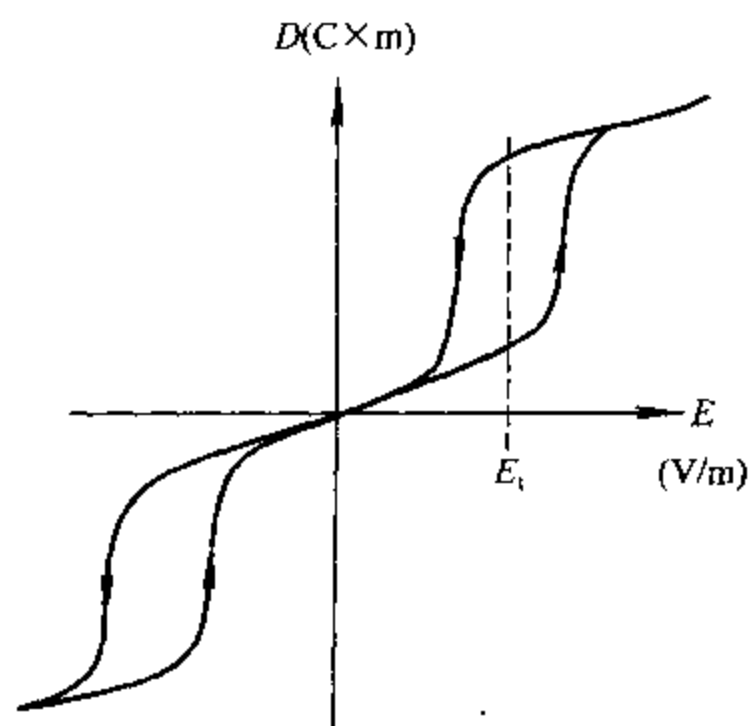


图 10-8 反铁电体的 P - E 关系 (E_i 为转变场)

10.3.4 压电体

某些晶体(无对称中心)在应力场 X 作用下,会产生极化 P (或电场 E)。相反,这类晶体在电场作用下则会产生位移 x 。上述现象分别称为压电效应与逆压电效应,这类晶体称为压电晶体。

压电效应可用如下关系式表示:

$$P = \epsilon E + dX \quad (10-32)$$

$$x = dE + sX \quad (10-33)$$

式中, d 为压电常数, ϵ 为介电常数, s 为弹性柔度。

§ 10.4 铁电与压电效应的热力学描述

首先考虑用极化强度 P 与 X 的展开式表示铁电体的自由能。为了方便,取弹性吉布斯自由能 $dG_1(P, X, T) = EdP - xdX - sdT$ 。若将讨论对象限定在铁电体(居里点以上无压电性,而居里点以下呈压电性),无论对于顺电相还是铁电相,吉布斯自由能均取如下形式:

$$G_1 = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \frac{1}{2}sX^2 - QP^2X \quad (10-34)$$

其中,第 4 项为纯粹的弹性能(s 为弹性柔度),最后一项为电致伸缩相互作用能(Q 为电致伸缩系数)。由于铁电状态出现于 $T < T_0$,若考虑 P 很小的情况而忽略高次项,则 α 对于 $T < T_0$ 至少应为负值,而对于 $T > T_0$ 则为正值。这里设

$$\alpha(T) = \frac{T - T_0}{\epsilon_0 C} \quad (10-35)$$

α 的温度敏感性反映了铁电性的特点。

从(10-34)式可推导出电场 E 与位移 x 的表达式

$$E = \frac{\partial G_1}{\partial P} = P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 - 2QX) \quad (10-36)$$

$$x = -\frac{\partial G_1}{\partial X} = sX + QP^2 \quad (10-37)$$

从(10-36)式可看出,即使应力与外电场均为零时,极化强度 P 也不为零,即存在自发极化 P_s 。若 $\beta > 0$, P_s 变为温度的函数并可近似为

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{T_0 - T}{\epsilon C \beta} \quad (T \leq T_0) \quad (10-38)$$

$$P_s^2 = 0 \quad (T \leq T_0) \quad (10-39)$$

P_s 在 T_0 点对于温度是连续的,故这时的相变为二阶的。与此相反,若 $\beta < 0$, P_s 在相变点是不连续的,对应的相变为一阶相变,Curie 温度 T_c 将略高于 T_0 :

$$T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\epsilon_0 C \beta^2}{\gamma} \quad (10-40)$$

由

$$\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (10-41)$$

得

$$\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{T - T_0}{\epsilon_0 C} \quad (10-42)$$

即

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T_0}{C} \quad (10-43)$$

这就是 Curie-Weiss 定律。介电常数在一阶相变点发散,而在二阶相变点取有限值。

由(10-37)式可知,当 $X \neq 0$ 时,无论顺电还是铁电相,变形 x 均由正比于 P^2 的形式给出。当 E 不太大时,极化强度 P 可以自发强度 P_s 与诱导极化 P_1 的和表示。即

$$P = P_s + P_1 = P_s + \epsilon \epsilon_0 E \quad (10-44)$$

将上式代入(10-37)式,得

$$x = QP_s^2 + 2Q\epsilon\epsilon_0 P_s \cdot E + Q(\epsilon\epsilon_0)^2 \cdot E^2 \quad (10-45)$$

对于铁电相,由于 $P_s \neq 0$,即使没有外电场作用也存在自发变形 $x_s (= QP_s^2)$ 。而上式第二项表示外电场诱导的线性变形。因而,压电常数 $d (= \partial x / \partial E)$ 可由下式给出:

$$d = 2Q\epsilon\epsilon_0 P_s \quad (10-46)$$

在顺电相中,由于 $P_s = 0$,可直接观测到二次压电效应即电致伸缩效应。

参考文献

- [1] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1975).
- [2] J. L. Hench & J. K. West, Principles of Electronic Ceramics, John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [3] A. R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley & Sons, New York, (1954).
- [4] K. Uchino, Introduction to Electric Properties for Ceramists, The Journal of Materials Education, 2~4, (1980).

第十一章 铁电陶瓷的性能与微结构关系

§ 11.1 铁电性的起源

氧化物铁电体主要出现于钙钛矿、钨青铜、焦绿石及铋的层状化合物等晶体结构中。这些结构均为以 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 等 d^0 离子为中心的氧八面体的网络结构, 这些迁移元素能形成极化率很大的能动离子(active ion), 从而产生大介电常数。如图 11-1 所示, 能动离子中异种电子轨道相互接近, 处于易形成混合轨道的状态。取氧八面体配位的 d^0 电子是一类典型的能动离子, 其代表有 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 及 W^{6+} 等。 Ti^{4+} 的电子能量与 $3d$ 、 $4s$ 及 $4p$ 轨道有关, 这些轨道与邻接的 6 个 O^{2-} 的 σ^- 与 π^- 轨道杂化, 以 $(\text{TiO}_6)^{8-}$ 络合物(complex)的形式形成多种分子轨道。正八面体通过变形降低对称性, 能使其结合能降低, 从而导致自发极化、铁电状态与大介电常数的实现。

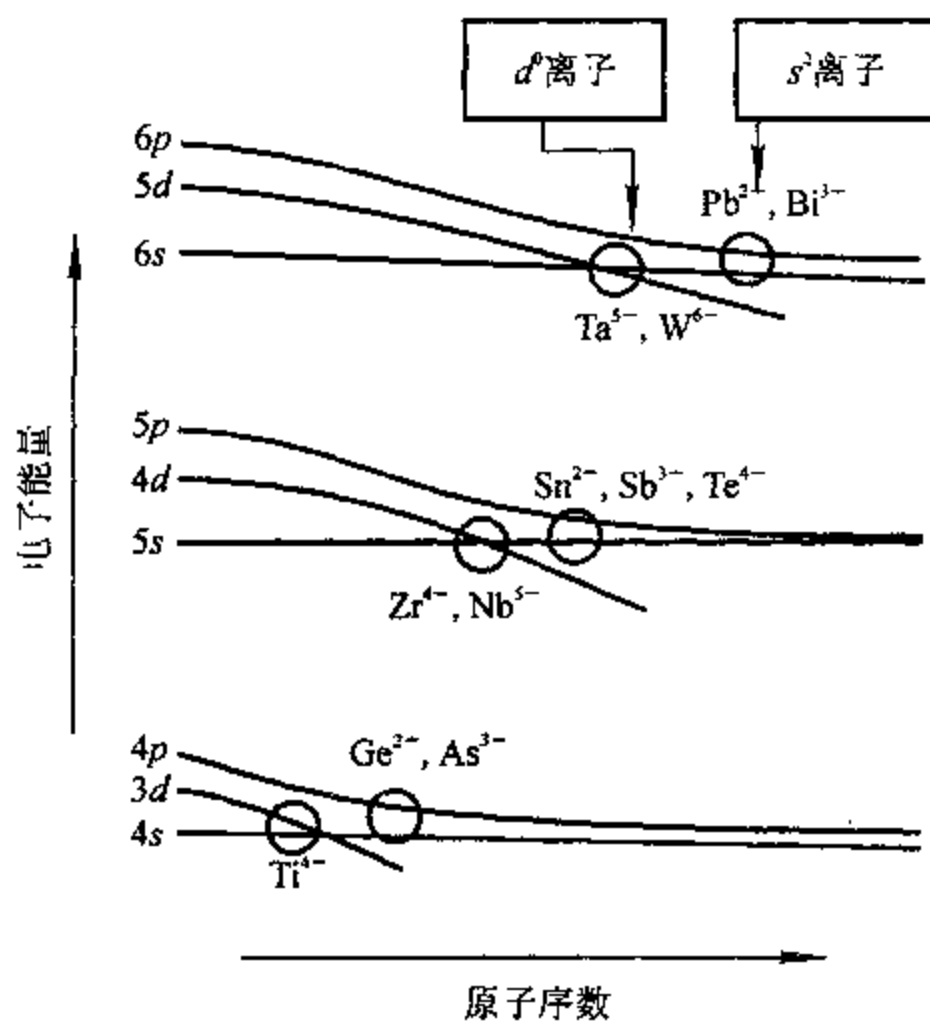


图 11-1 氧化物中导致铁电性和大介电常数的两类能动离子: 以 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 为代表的 d^0 离子和以 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 为代表的孤对 s^2 离子 (After Newnham)

对于电介质陶瓷的极化与变形有贡献的另一类能动离子是图 11-1 中所示的孤对离子。孤对离子在外侧的非对称杂化轨道中有 2 个电子。氧化物中最重要的孤对离子是 Pb^{2+} 与 Bi^{3+} ,

许多高 Curie 点的铁电体(如 PbTiO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 PbNbO_6)中都含有这些离子。在这些化合物中, Pb^{2+} 与 Bi^{3+} 对于 O^{2-} 均取金字塔配位, 因此产生自发极化。

§ 11.2 铁电陶瓷

11.2.1 钛酸钡陶瓷

具有钙钛矿结构的钛酸钡(BaTiO_3)陶瓷是最重要的铁电陶瓷之一。 BaTiO_3 晶体中 Ba^{2+} 离子占据晶胞的四角, O^{2-} 离子占据面心位置, 而能动离子 Ti^{4+} 占据氧八面体的中心。由于 Ti^{4+} 离子的 d 轨道低而平, 易于形成非中心的原子配置, 结果产生大的自发极化。

自高温冷却的过程中, BaTiO_3 的晶体结构将经历 3 类铁电相变。这 3 个铁电相的形成均起因于原子的 0.1 \AA 以下的位移。在 130°C 的 Curie 点, 其点对称性由立方晶的 $m3m$ 转变为正方晶的 $4mm$, 这时的自发极化方向为 $[100]$ 方向。当温度下降到 0°C 时, 晶体由正方晶系转变为正交晶系($mm2$), 自发极化方向则转变为 $[110]$ 。而进一步冷却到 -90°C 时, 晶体转变为具有 $[111]$ 自发极化的菱方晶系($3m$)。

以上相变、相应的晶体结构及介电性能的变化见图 11-2。值得注意的是, a 轴方向的介电常数较之极化方向(c 轴方向)为大。这是因为晶体结构的不稳定性造成自发极化矢量在电场作用下容易向垂直方向倾斜的缘故。

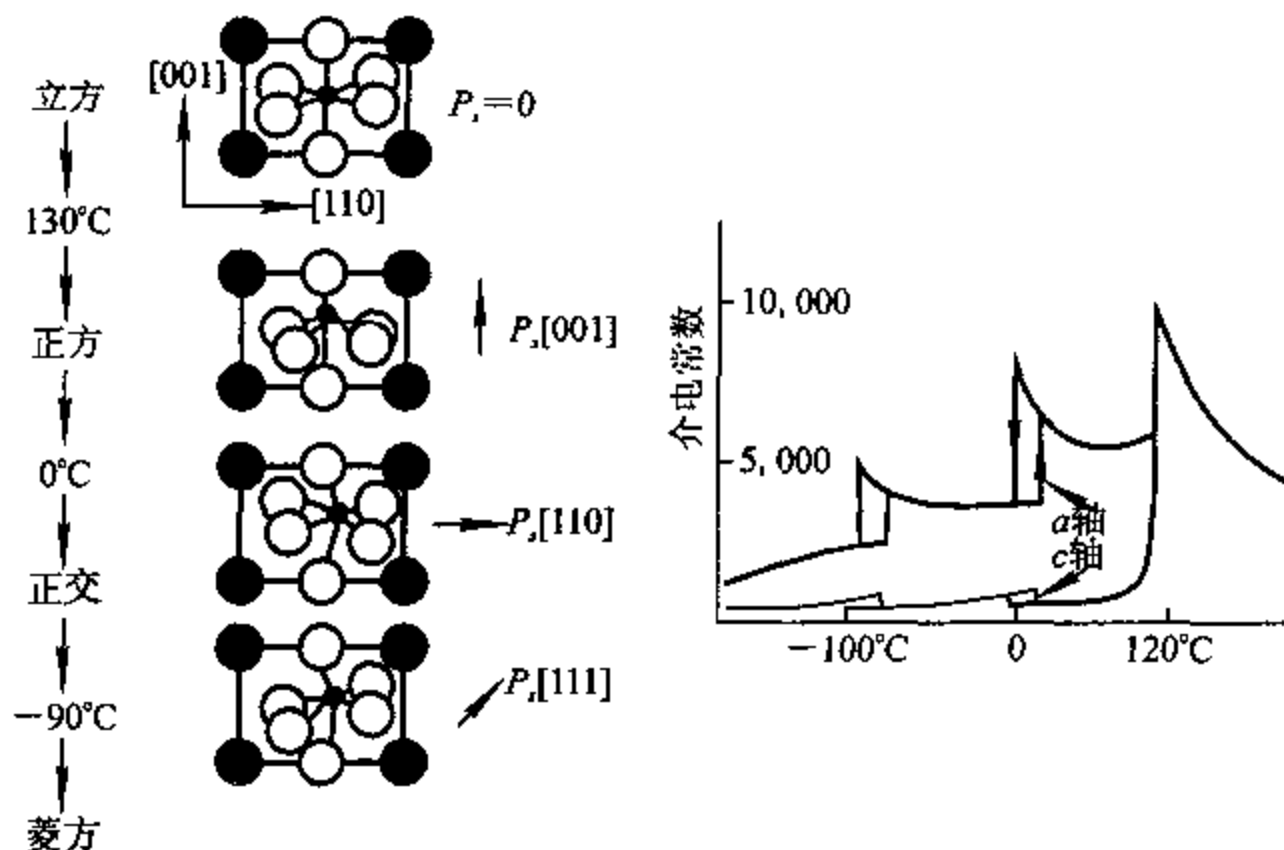


图 11-2 BaTiO_3 在 3 种铁电相变处的晶体结构和介电常数变化(After Newnham)

11.2.2 BaTiO_3 基固溶体

图 11-3 给出了以离子半径为基础面建立的 MXO_3 化合物的晶体结构图。 BaTiO_3 处于相界附近, 而钙钛矿结构在相界处不稳定, 易变成各种六方晶的多形体(polytypic structures)。 BaTiO_3 在高温下发生从立方钙钛矿向六方多形体的相变, 即反映了这一不稳定性。

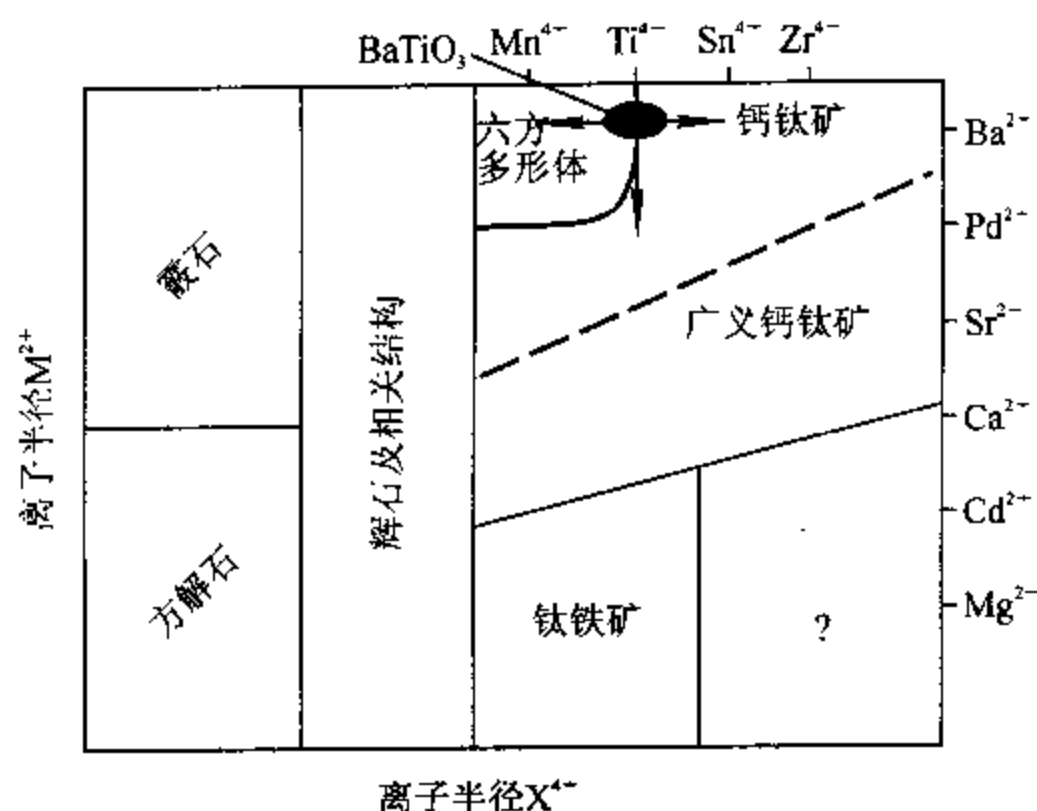


图 11-3 MXO_3 化合物的晶体结构图, BaTiO_3 处于钙钛矿和六方多形体相界处 (After Newnham)

基于 BaTiO_3 在晶体结构图上所处的位置, 欲通过改变晶体结构来改变性能, 可采取如下 3 类方法: 1) 用离子半径较小的 2 价离子置换 Ba^{2+} ; 2) 用离子半径较大的 4 价离子置换 Ti^{4+} ; 3) 用离子半径较小的 4 价离子置换 Ti^{4+} 。

当然, 也可用异价离子置换 Ba^{2+} 或 Ti^{4+} , 即所谓的施主 (donor) 或受主 (acceptor) 掺杂。

如图 11-4 所示, 用离子半径较小的 2 价离子置换 Ba^{2+} , 可改变 BaTiO_3 的相变温度。适量的 Pb^{2+} 使 T_c 升高, Sr^{2+} 使 T_c 下降, 而 Ca^{2+} 对 T_c 影响较小。 Pb^{2+} 之所以能提高 BaTiO_3 的 T_c , 是因为 Pb^{2+} 倾向于形成正方晶系的金字塔型配位, 其正方晶结构较邻近的立方与斜方晶更稳定。 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 与 Ca^{2+} 的大量添加将使 BaTiO_3 低温侧的 2 个相变温度下降。使其斜方相与菱方相变得不稳定。

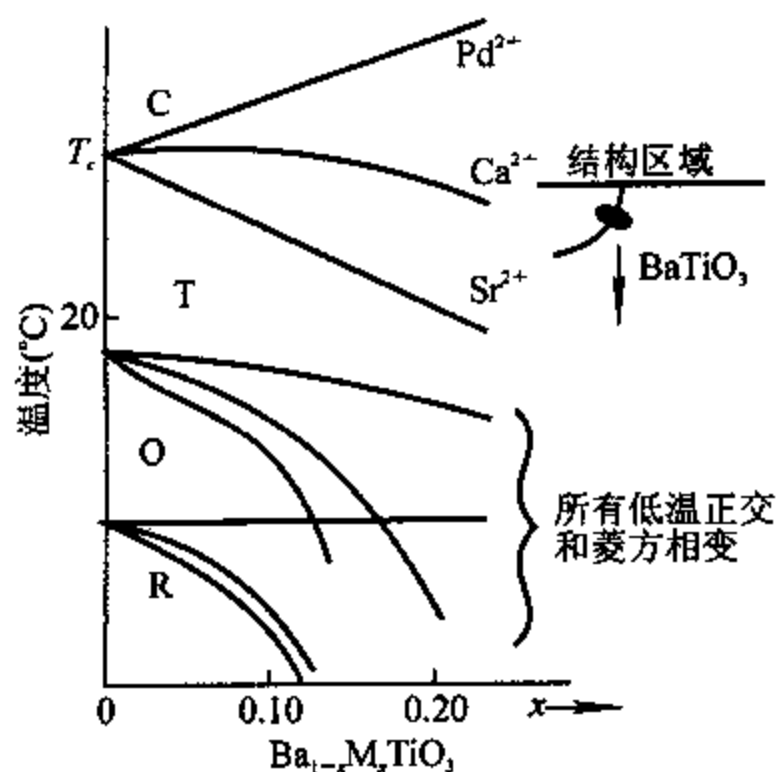


图 11-4 BaTiO_3 的 A 位置换对居里点的影响 (After Newnham)

用离子半径较大的 4 价离子置换 Ti^{4+} , 可产生与上面相反的效果, 即相变点的“折叠”

(pinching)。其典型的实例见图 11-5, 随着 Zr^{4+} 添加量的增加, Curie 点下降, 与此相反, 低温侧的 2 个相变点则上升。结果, 3 个相变点收束于 $x=0.1$ 、 $T_c=50^\circ\text{C}$ 的附近。因此, 介电常数由于 3 个峰值的叠加而高达 8000。另外, 由于局部成分比的变化, 将导致弛豫现象的产生, 介电常数峰将被展宽(图 11-5)。在 $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ 固溶体中可观察到同样的现象。

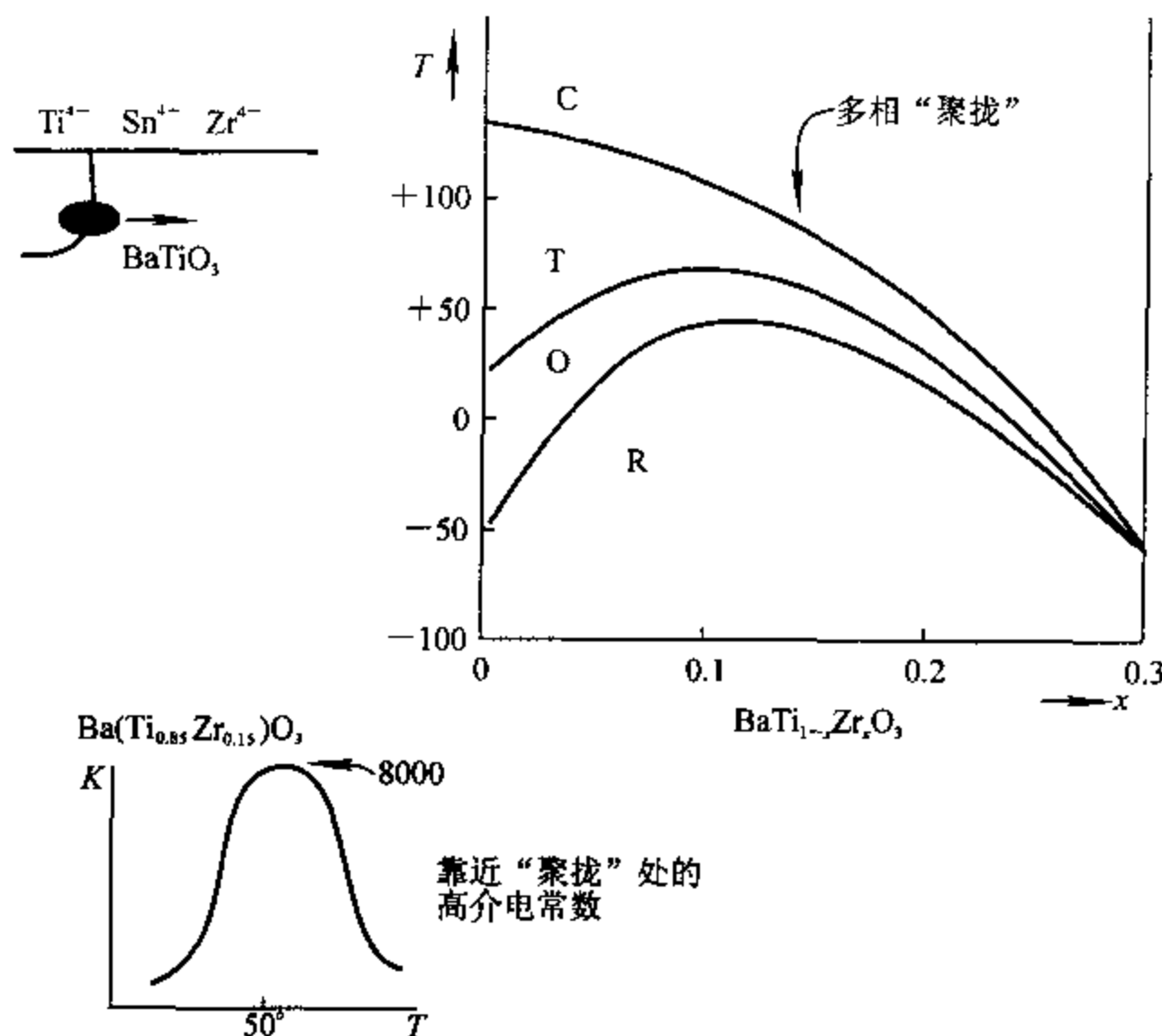


图 11-5 $BaTiO_3$ 的转变温度随 Zr 添加量的变化 (After Newnham)

11.2.3 钙钛矿多形体

若用离子半径较小的 4 价离子置换 Ti^{4+} 将出现完全不同的情况。 $BaMnO_3$ 、 $BaCrO_3$ 、 $BaFeO_3$ 及 $BaRuO_3$ 的晶体结构属于钙钛矿多形体(层状结构)。含有钙钛矿单元的这些晶体结构, 均以 BaO_3 的最密填充层为基础, 而 4 价阳离子占据其正八面体中心。 BaO_3 层在钙钛矿结构中为立方最密堆积, 而在 $BaMnO_3$ 的低温多形体中为六方最密堆积。如图 11-6 所示, $BaTiO_3$ 的高温结构有着长周期的更复杂的堆垛顺序。

多形体间的重要差异在于氧八面体是共角还是共面相邻。钙钛矿结构中, 氧八面体只共有顶角(图 11-7(a)), 而低温 $BaMnO_3$ 结构中氧八面体共面相邻(图 11-7(e))。在更复杂的多形体中, 共面与共角同在(图 11-7 (b)~(d))。

大部分六方晶多形体没有铁电性, 介电常数较小。因此, 在铁电性钙钛矿中固溶多形体, 有降低介电常数的效果。而另一方面, 适量的多形体的固溶能有效地降低介电损耗。这是因为层状结构会阻碍畴壁的运动, 从而降低介电损耗。

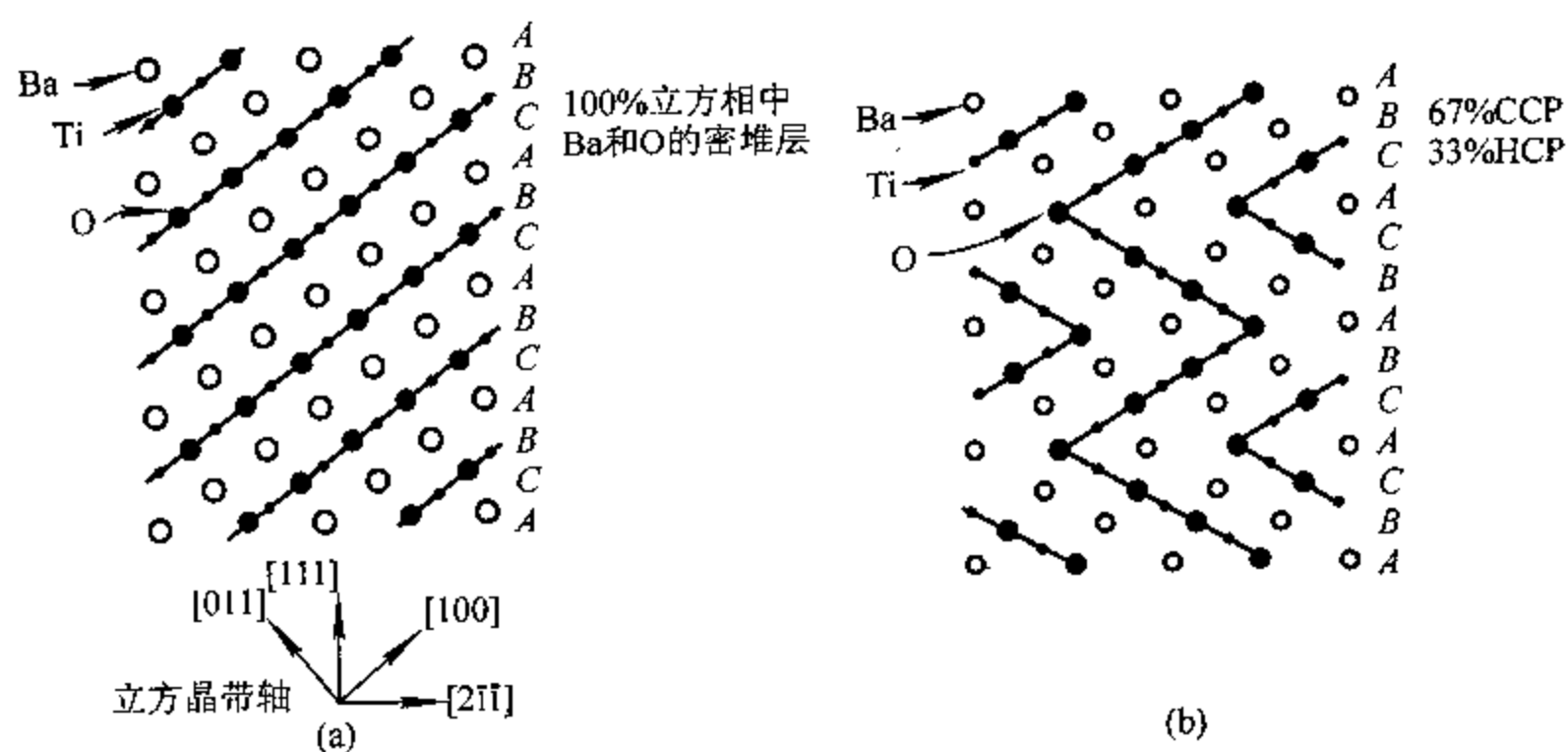


图 11-6 (a)立方 BaTiO_3 和(b)高温 BaTiO_3 的密排 BaO_3 层的堆垛顺序(After Newnham)

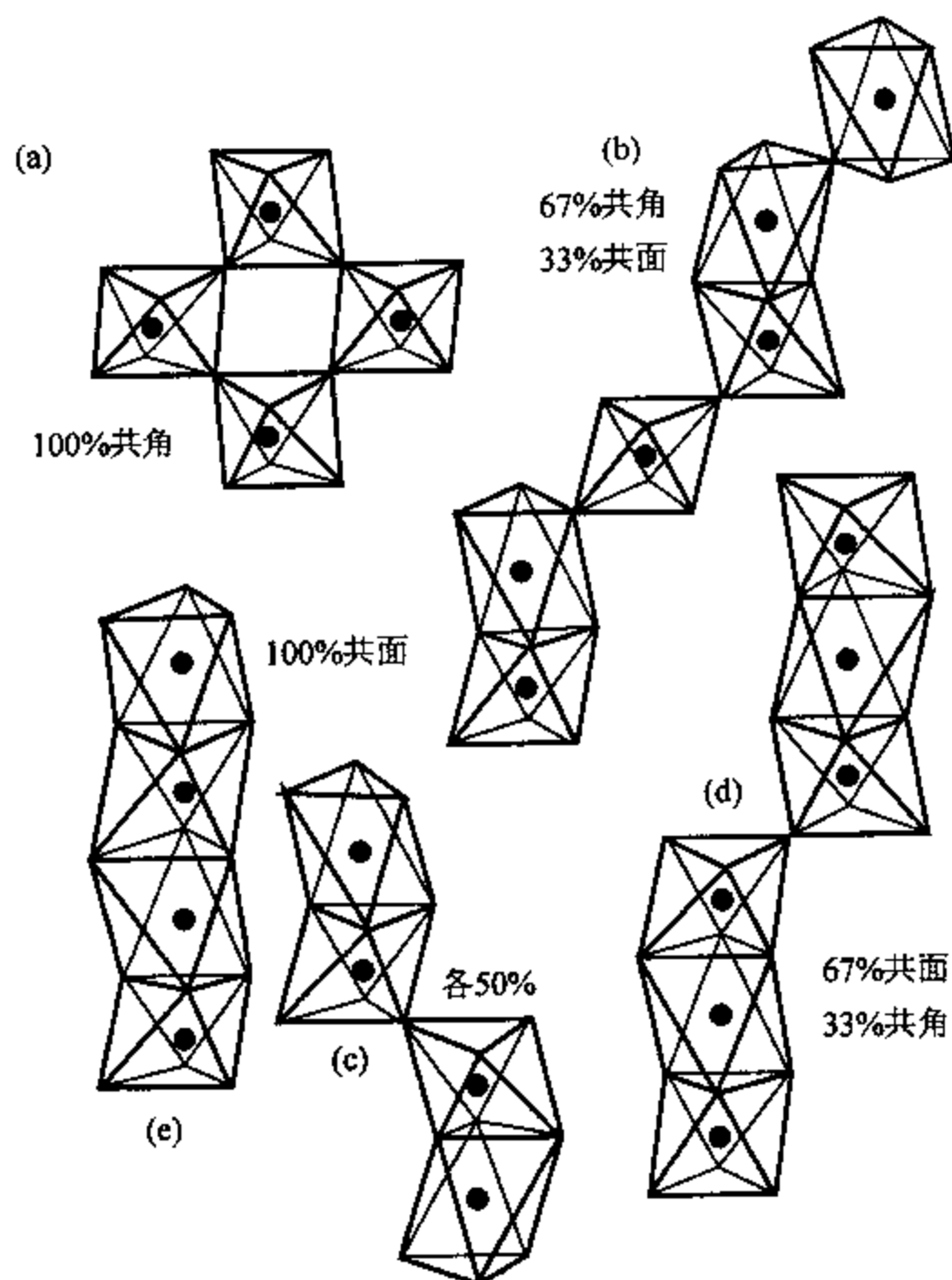


图 11-7 八面体共角或共面或两者共存的钙钛矿结构的多形体: (a)钙钛矿; (b)六方 BaTiO_3 ; (c)高温 BaMnO_3 ; (d) BaRuO_3 ; (e)低温 BaMnO_3 (After Newnham)

§ 11.3 介电损耗的起源

11.3.1 畴壁与介电损耗

畴壁对于温度低于 T_c 时的介电损耗贡献很大,即畴壁在电场作用下产生运动从而消耗能量。如图 11-8 所示, BaTiO_3 中存在可动性不同的几类畴壁。正方晶的 BaTiO_3 中存在 180 度畴壁、带电的 90 度畴壁与不带电的 90 度畴壁。由于 90 度畴壁伴随较大的机械应力,180 度畴壁较之 90 度畴壁易于运动。

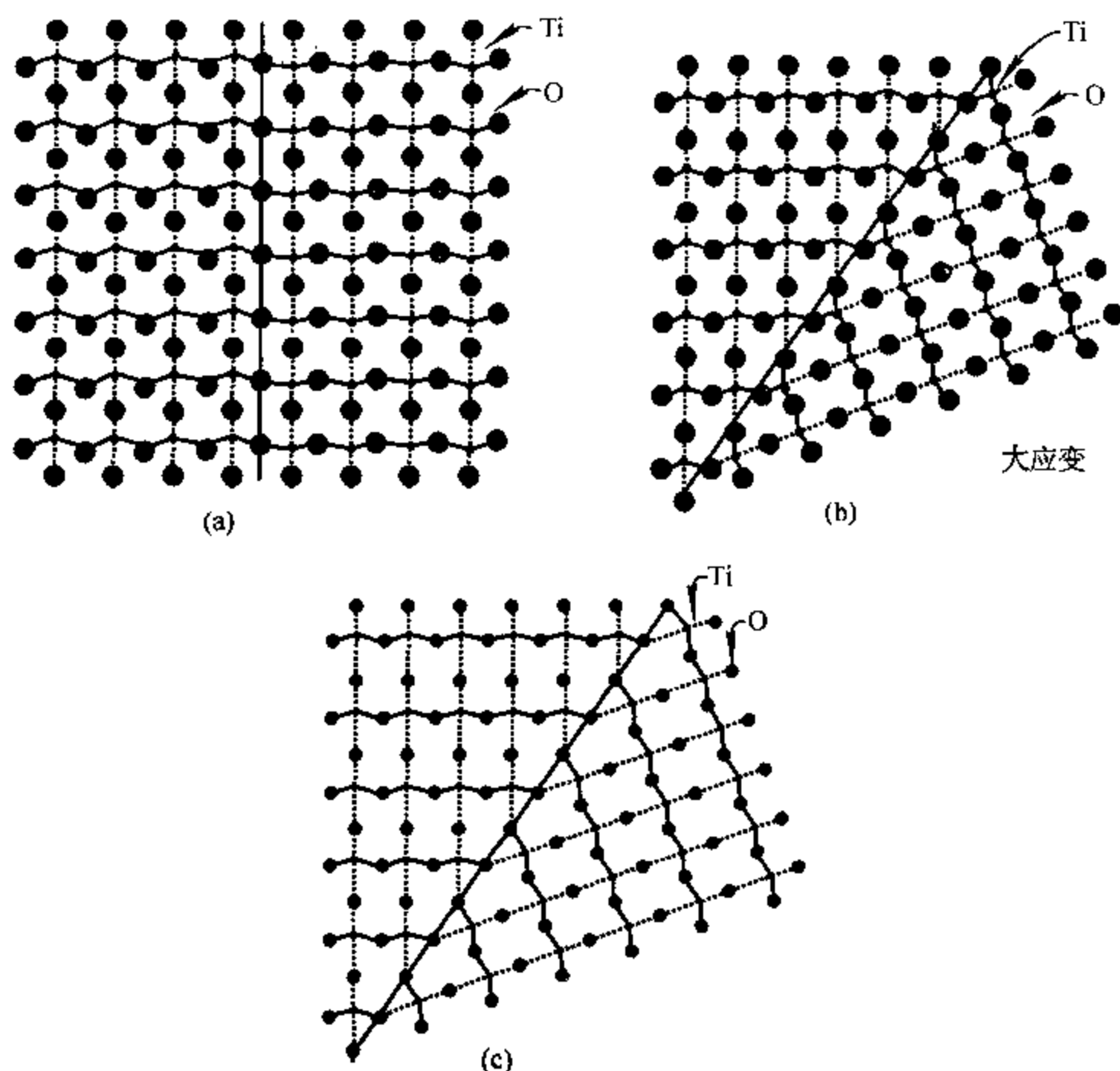


图 11-8 四方 BaTiO_3 的畴壁: (a) 180° 畴壁; (b) 不带电的 90° 畴壁;
(c) 带电的 90° 畴壁 (After Newnham)

BaTiO_3 的斜方晶中,自发极化方向为 $[110]$,因而存在 60 度、90 度与 180 度畴壁。其菱方晶中自发极化方向为 $[111]$,畴壁的方位为 180 度与 70.5 度。

一般来说,铁电陶瓷的介电损耗可分为 3 个温度段考察(图 11-9)。在 T_c 点以下,介电损耗较大,其主要起源为畴壁运动。这时, $\tan \delta$ 值随外加电场而急剧增加,但频率敏感性不强。在 T_c 以上 100~200°C 的温度范围内,介电损耗非常小。这是因为此温度范围内既不存在畴壁也不

足以产生传导损耗。在高温下,电导损耗显得十分重要, $\tan\delta$ 随温度增加而急剧增加。电导损耗与频率成反比。

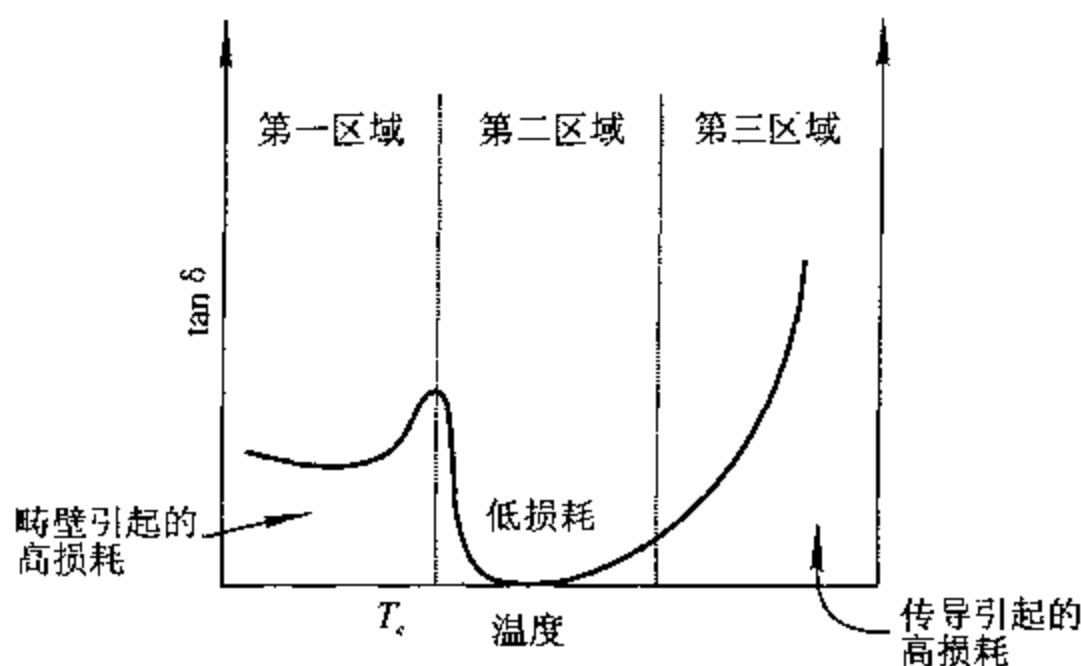


图 11-9 介质损耗 $\tan\delta$ 的温度依赖性 (After Newnham)

11.3.2 阳离子与阴离子空位

介电损耗在很大程度上受掺杂的影响。这是因为掺杂会产生阳离子或阴离子空位。 La^{3+} 与 Nb^{5+} 等施主离子掺杂会在 BaTiO_3 中产生阳离子空位。而 K^+ 与 Fe^{3+} 受主离子掺杂则在 BaTiO_3 中产生阴离子空位(氧空位)。氧空位对于介电损耗的影响将远远大于 Ba 空位与 Ti 空位。

11.3.3 畴壁的钉扎(pinning)与介电损耗

氧空位对 $\tan\delta$ 的影响与温度范围有关。在畴壁运动对损耗的贡献占优势的低温范围(T_c 以下),氧空位可降低 $\tan\delta$,其效果如图 11-10 所示。这里,添加物 La 使 $\tan\delta$ 增大,Fe 使 $\tan\delta$ 减小。为什么有这种差异呢?这是因为添加剂 La 起施主的作用,Fe 起受主的作用,而施主与受主对畴壁的钉扎作用是不一样的。

施主或受主掺杂对畴壁的钉扎起因于离子空位与畴壁的相互作用,其主要机制有:1)晶格缺陷对沿着自发极化的方向形成偶极子,从而稳定畴壁;2)点缺陷扩散至畴壁,从而固定畴壁;3)晶界部位的缺陷调整其位置以补偿极化电荷,重新稳定畴结构并钉扎畴壁。

由于钙钛矿结构中相邻氧离子的距离明显小于相邻 Ba-Ba 或 Ti-Ti 间的距离,氧空位的扩散速度将明显大于阳离子扩散速度。因此,产生氧空位的受主掺杂具有更强的畴壁钉扎效果,从而降低介电损耗。

11.3.4 传导损耗

氧空位在高温时同样重要。自由载流子传导将导致 $\tan\delta$ 急剧增加,而自由载流子的浓度取决于掺杂与温度。

BaTiO_3 陶瓷中氧空位对介电损耗的贡献可以这样来考虑(图 11-11)。氧空位的有效电荷 $+2e$ 被 Ti^{4+} 离子的 $3d$ 电子所中和,结果对应于一个氧空位形成 2 个 Ti^{3+} 离子。在低温下,氧空位与 Ti^{3+} 离子以 $0.1\sim 0.2\text{eV}$ 的低能量结合。未结合的 Ti^{3+} 的电子通过狭窄的 $3d$ 导带产生

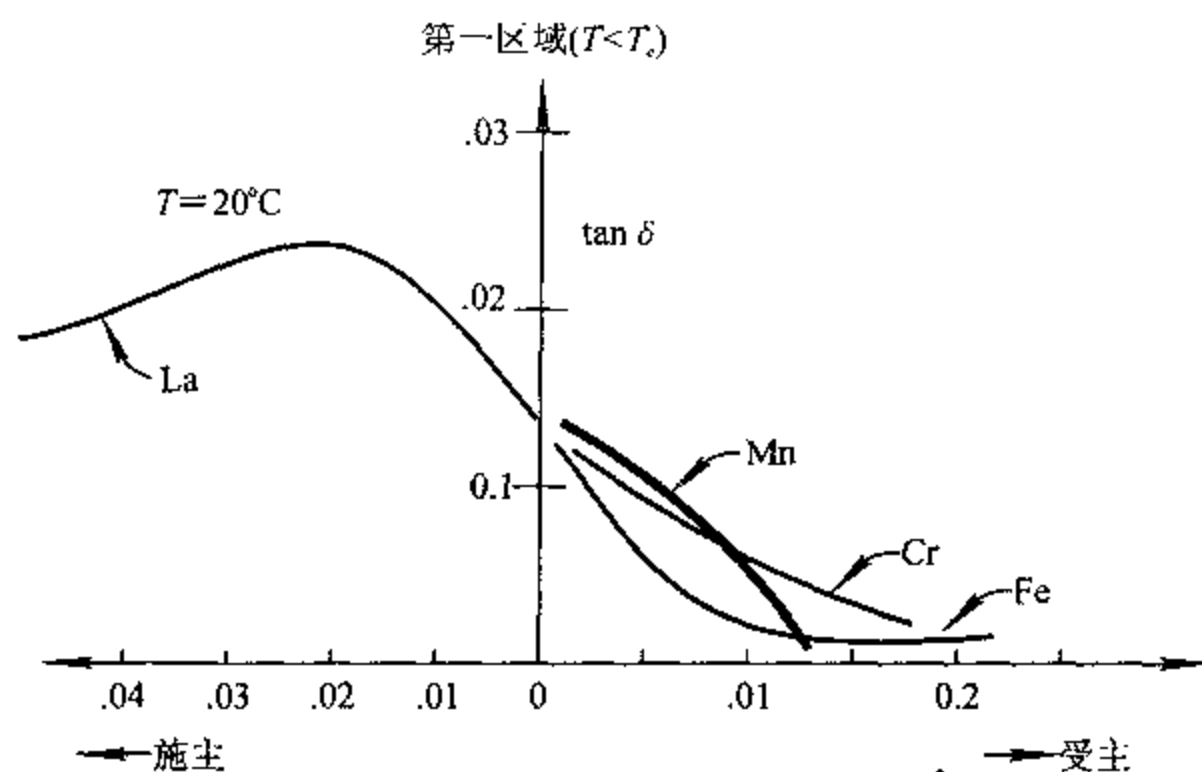


图 11-10 铁电性钙钛矿中施主和受主掺杂对畴壁引起的介质损耗的影响(After Newnham)

传导。即通过 Ti^{3+} 的电子跃迁($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e^-$)产生自由电子 e^- ，从而参与传导。未结合的氧空位也同样参与传导，但其迁移率小得多。被中和的结合缺陷虽不直接参与传导，但受到使偶极子沿外电场取向的扭矩作用。这一扭矩导致介电极化与损耗的形成。

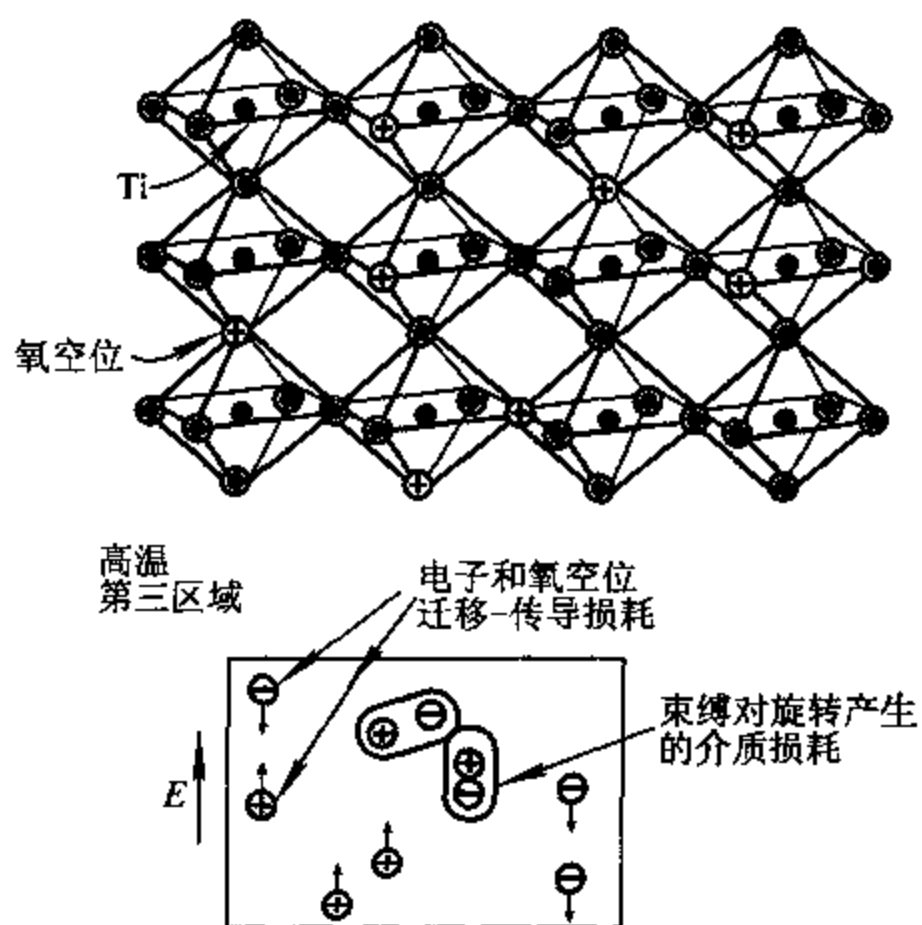


图 11-11 存在氧空位和 3 价钛离子的还原性 BaTiO_3 结构
电子迁移和氧空位导致了传导损耗(After Newnham)

§ 11.4 阳离子有序排列与介电损耗

11.4.1 有序-无序现象

钙钛矿结构中存在多种阳离子时,可能出现离子的长程有序状态。 $\text{Ba}(\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 的有序结构仍为立方晶,但晶格常数为无序结构的 2 倍,并含有 8 个类钙钛矿晶胞。如图 11-12 所示,每个 (NbO_6) 八面体与 6 个 (BiO_6) 八面体共有顶角,而每个 (BiO_6) 八面体与 6 个 (NbO_6) 八面体共有顶角。这样, Bi^{3+} 离子与 Nb^{5+} 离子交替占据八面体中心位置,形成 1:1 长程有序。

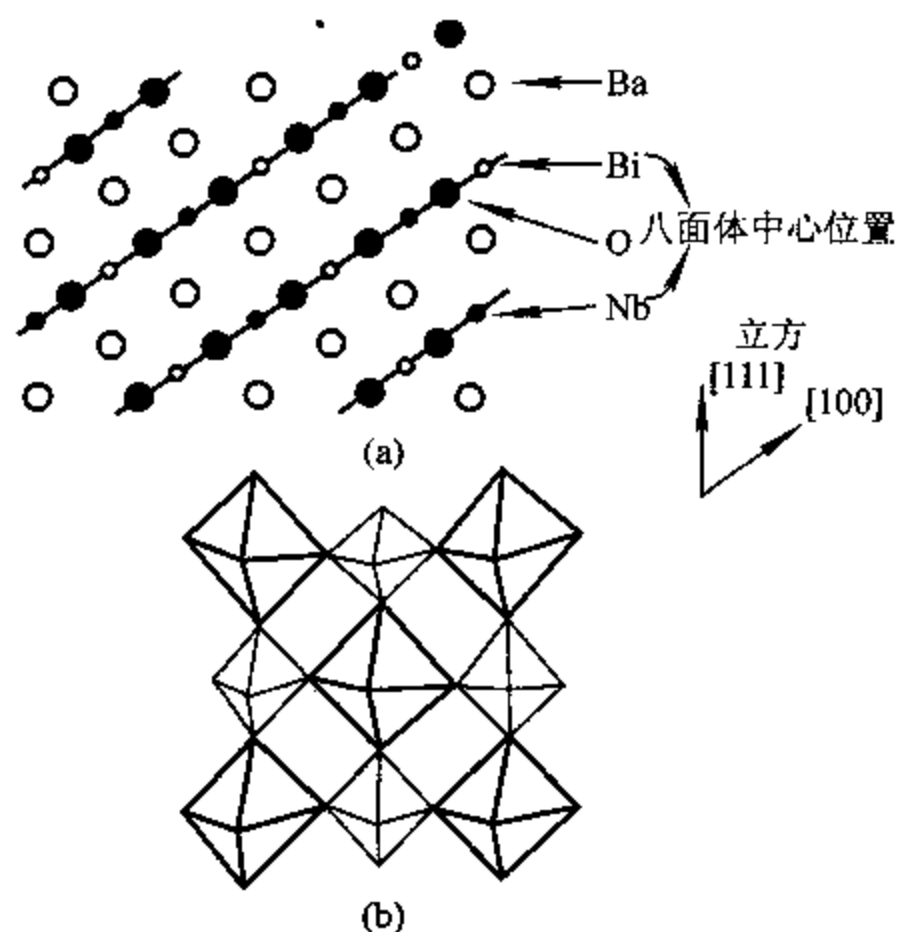


图 11-12 (a) $\text{Ba}(\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 结构(110)面(Bi^{3+} 和 Nb^{5+} 交替占据钙钛矿结构的氧八面体位置);
(b)有序钙钛矿结构中交替排列的大、小氧八面体(After Newnham)

另一类阳离子长程有序,即 1:2 长程有序可在 $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 中观察到(图 11-13)。其晶体结构中, (SrO_6) 八面体与 (TaO_6) 八面体以每隔 2 层 Ta 出现 1 层 Sr 的规律占据钙钛矿结构的(111)层。这里,八面体与八面体之间为共面相邻,故有序结构为六方晶系。

复合钙钛矿结构中长程有序化的实现将有效地降低材料的介电损耗。在长程有序的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷中,可实现超低损耗(Qf 值可达 350,000GHz)。这类材料在现代微波通讯中作为谐振器的关键材料有着十分重要的应用。

11.4.2 弛豫铁电陶瓷

由于能动离子间的结合被切断,有序型钙钛矿陶瓷的介电常数一般较小。另一方面,具有无序型复合钙钛矿结构的材料,具有非常大的频率敏感的介电常数与宽化的居里峰(图 11-14)。这类材料称为弛豫铁电体(relaxor ferroelectric)。

弛豫铁电体的上述特征来源于无序的氧八面体结构中异种能动离子结合而产生的温度

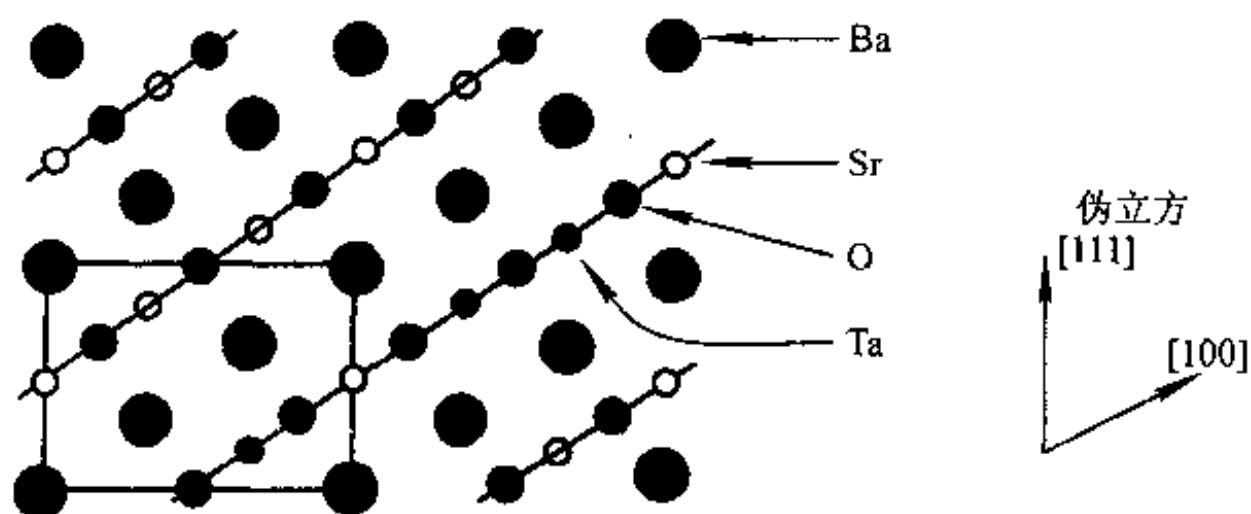


图 11-13 $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 的有序钙钛矿结构 (After Newnham)

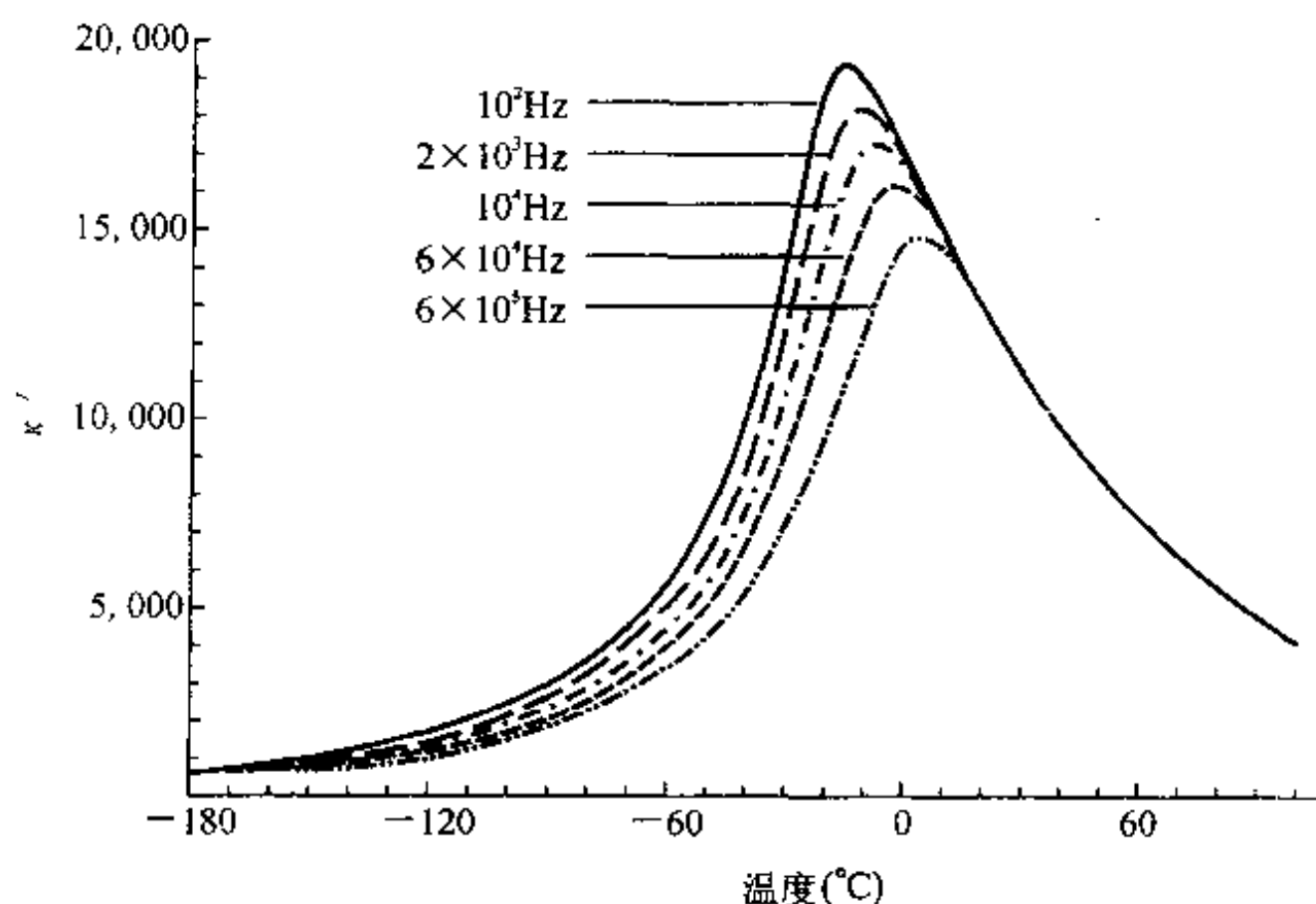


图 11-14 铌酸铅的弛豫特性 (After Newnham)

敏感的微小铁电微畴。图 11-15 给出了 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的八面体网络结构的模型。其八面体由 Mg^{2+} 与 Ta^{5+} 随机填充。每个 (NbO_6) 八面体与 0~6 个另外的 (NbO_6) 八面体连接。这些八面体间的连接是铁电性与高介电常数的根本保证。图 11-15 (a) 中可看到多种富 Nb 的“小岛”，这种小岛之间有着较弱的结合。随着温度从顺电态的高温下降，这些微畴将慢慢合并成宏观畴，引起弥散型相变。这个合并过程可用图 11-15 (b) 描述。由于 Nb 的密度不均匀分布，各部分的居里温度将不同。随着温度下降，铁电相的区域慢慢增大。这种极化的“扰动”同样随电场与频率而变化。由于极化的扰动需要一定的响应时间，介电常数随频率的增高而迅速减小。DC 偏压与低温将促进合并过程。

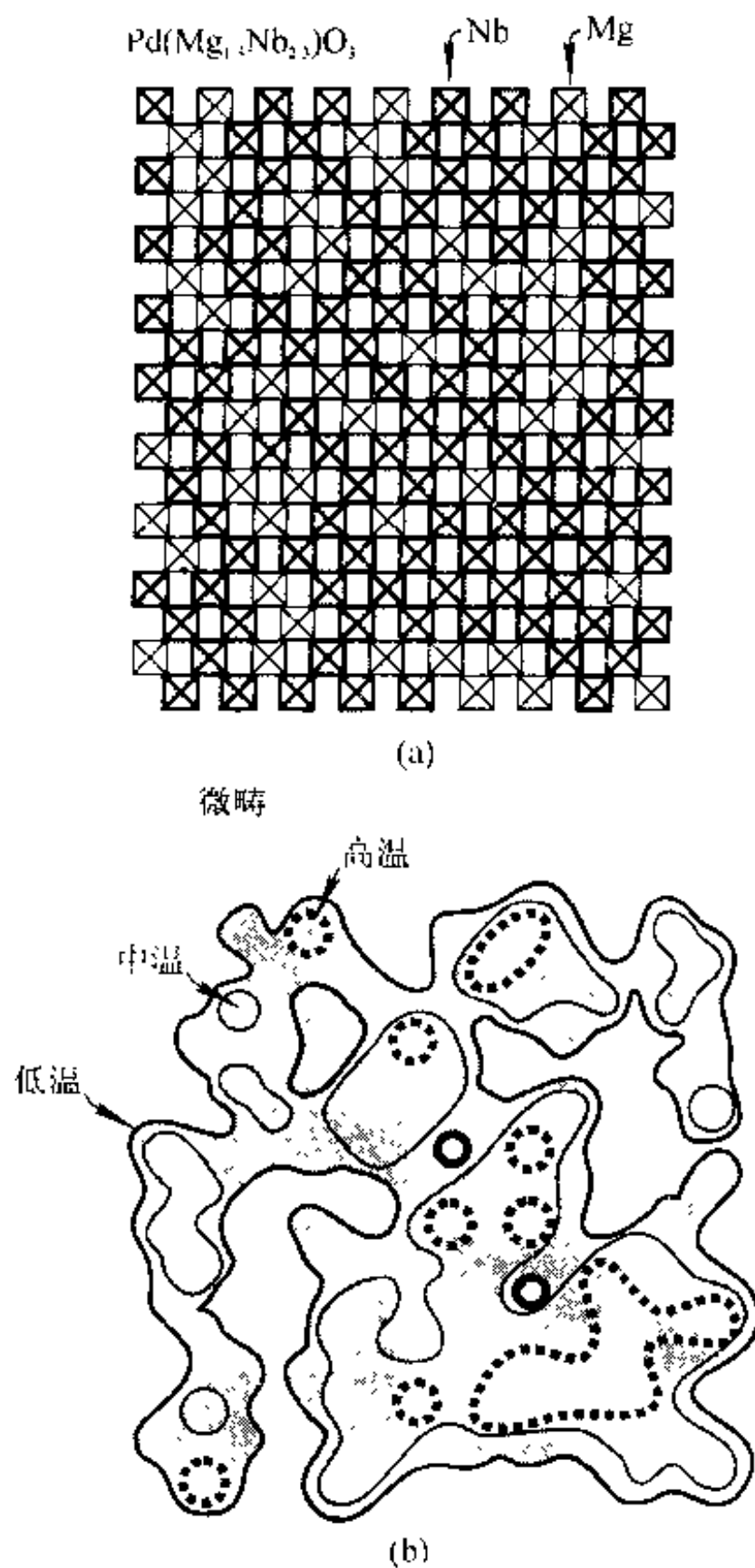


图 11-15 (a)具有无序钙钛矿结构的典型弛豫铁电体镁铌酸铅的八面体网络结构；
(b)冷却时，在弥散型相变过程中微畴合并为宏观畴的图示(After Newnham)

参考文献

- [1] R. E. Newnham, Structure-Property Relations in Electronic Ceramics, The Journal of Materials Education, 5~6, (1983).
- [2] R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties and Applications, Marcel Dekker, New York, (1991), 217.

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 材料结构与性能

作者 =

页数 = 1 8 2

S S 号 = 1 0 9 0 0 7 9 4

出版日期 =

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页
第一章

晶体结构及晶体中的缺陷		
1 . 1	空间点阵和布喇菲胞	
1 . 2	晶体的宏观对称性	
	1 . 2 . 1	对称性
	1 . 2 . 2	晶体的宏观对称元素与晶体学点群
	1 . 2 . 3	3 2 种晶体学点群
	1 . 2 . 4	晶系
1 . 3	晶体的微观对称性	
	1 . 3 . 1	微观对称元素
	1 . 3 . 2	2 3 0 种空间群
1 . 4	晶体的物理性质与对称性	
1 . 5	晶体中的位错	
	1 . 5 . 1	位错基本概念和性质
	1 . 5 . 2	晶体的滑移体系
	1 . 5 . 3	堆垛层错和不全位错
1 . 6	晶界	
	1 . 6 . 1	概述
	1 . 6 . 2	小角晶界
	1 . 6 . 3	大角晶界
	1 . 6 . 4	晶界的性质

参考文献

第二章

原子结构和晶体的结合力		
2 . 1	原子结构	
	2 . 1 . 1	概况
	2 . 1 . 2	单电子原子
	2 . 1 . 3	多电子原子
	2 . 1 . 4	晶体的结合力
2 . 2	离子键	
	2 . 2 . 1	电负性
	2 . 2 . 2	离子键的特征和结构类型
	2 . 2 . 3	离子半径
	2 . 2 . 4	点阵能
	2 . 2 . 5	离子的极化
	2 . 2 . 6	离子晶体的性能
2 . 3	共价键	
	2 . 3 . 1	结构特征
	2 . 3 . 2	共价晶体的主要结构类型
	2 . 3 . 3	共价键的性质
2 . 4	金属键	
	2 . 4 . 1	基本特征
	2 . 4 . 2	典型金属结构
	2 . 4 . 3	泡林关系
	2 . 4 . 4	金属晶体的性能
2 . 5	分子键	
	2 . 5 . 1	范德瓦尔斯力
	2 . 5 . 2	原子的范德瓦尔斯半径
	2 . 5 . 3	分子键晶体的性质
2 . 6	氢键	
2 . 7	混合键	

参考文献

第三章

材料的输运性质		
3 . 1	能带理论	
	3 . 1 . 1	原子、分子及晶体的能谱
	3 . 1 . 2	导体、半导体和绝缘体
3 . 2	半导体	

	3 . 2 . 1	半导体材料
	3 . 2 . 2	半导体掺杂
	3 . 2 . 3	非晶半导体
3 . 3	磁阻效应	
	3 . 3 . 1	材料的磁性
	3 . 3 . 2	磁场对电阻的影响
	3 . 3 . 3	巨磁阻效应
3 . 4	超导电性	
	3 . 4 . 1	超导体的一般特征
	3 . 4 . 2	超导体
	3 . 4 . 3	高温超导体
	3 . 4 . 4	超导材料的应用
3 . 5	快离子导体	

参考文献

第四章 马氏体相变与形状记忆合金

4 . 1	马氏体相变	
	4 . 1 . 1	扩散与相变
	4 . 1 . 2	马氏体相变的一般特征
4 . 2	热弹性马氏体相变	
	4 . 2 . 1	非热弹性马氏体相变
	4 . 2 . 2	热弹性马氏体相变
	4 . 2 . 3	热弹性马氏体相变的晶体学特征
4 . 3	形状记忆合金	
	4 . 3 . 1	形状记忆效应
	4 . 3 . 2	应力诱发马氏体相变及弹性
4 . 4	T i N i 合金	
	4 . 4 . 1	T i N i 合金的结构和相变
	4 . 4 . 2	T i N i 合金相变的影响因素
4 . 5	铜基合金	
	4 . 5 . 1	铜基合金的种类
	4 . 5 . 2	铜基合金的相变
	4 . 5 . 3	C u 基记忆合金的特点
4 . 6	形状记忆合金的应用	
	4 . 6 . 1	单程形状记忆合金的应用
	4 . 6 . 2	双程记忆合金的应用
	4 . 6 . 3	形状记忆合金在医学上的应用
	4 . 6 . 4	形状记忆合金薄膜

参考文献

第五章 贮氢材料

5 . 1	贮氢材料的种类和结构	
	5 . 1 . 1	L a N i 5 的结构
	5 . 1 . 2	T i F e (A B 型)
	5 . 1 . 3	A B 2 型合金
5 . 2	贮氢材料基本原理	
	5 . 2 . 1	金属 - 氢系的相平衡
	5 . 2 . 2	金属氢化物的热力学
	5 . 2 . 3	贮氢合金的组成
	5 . 2 . 4	合金状态的影响
	5 . 2 . 5	晶粒大小的影响
5 . 3	贮氢合金的特性	
	5 . 3 . 1	A B 5 型贮氢合金
	5 . 3 . 2	A B 型合金
	5 . 3 . 3	A B 2 型合金
5 . 4	贮氢材料的应用	
	5 . 4 . 1	氢的存贮和运输
	5 . 4 . 2	N i / M H 电池
	5 . 4 . 3	氢的分离、回收
	5 . 4 . 4	氢的同位素分离
	5 . 4 . 5	氢的压缩
	5 . 4 . 6	金属氢化物热泵

5 . 4 . 7 泡沫铝的制备

参考文献

第六章

团簇及纳米材料

6 . 1 团簇

6 . 1 . 1 团簇的结构及其稳定性

6 . 1 . 2 团簇的性质

6 . 2 C 6 0 及有关结构

6 . 2 . 1 C 6 0 的结构

6 . 2 . 2 C 6 0 的性质

6 . 2 . 3 C 6 0 固体

6 . 2 . 4 碳纳米管和布基葱

6 . 3 纳米材料

6 . 3 . 1 纳米材料的制备

6 . 3 . 2 纳米材料的结构

6 . 4 纳米材料的性能

6 . 4 . 1 力学性能

6 . 4 . 2 物理性能

6 . 4 . 3 化学性能

参考文献

第七章

非晶态合金

7 . 1 非晶态合金的形成

7 . 1 . 1 一般特点

7 . 1 . 2 液态金属的凝固与非晶态转变

7 . 1 . 3 非晶态合金的分类

7 . 1 . 4 大体积非晶态合金

7 . 2 影响非晶态合金形成的因素

7 . 3 非晶态合金的结构

7 . 3 . 1 短程有序

7 . 3 . 2 径向分布函数 (R D F)

7 . 4 非晶态合金的结构模型

7 . 4 . 1 微晶模型

7 . 4 . 2 随机密堆硬球模型

7 . 4 . 3 无规堆积模型

7 . 5 非晶态合金的性质

7 . 5 . 1 结构的稳定性

7 . 5 . 2 力学性能

7 . 5 . 3 非晶态合金的腐蚀特性

7 . 5 . 4 非晶态合金的输运性质

7 . 5 . 5 磁学性质

参考文献

第八章

准晶

8 . 1 准晶结构模型

8 . 1 . 1 一维准周期序

8 . 1 . 2 彭罗斯图

8 . 1 . 3 准晶的结构模型

8 . 2 三维准晶

8 . 3 二维准晶

8 . 4 准晶的形成

8 . 5 准晶的性能

参考文献

第九章

材料的力学性质

9 . 1 弹性

9 . 1 . 1 材料的弹性

9 . 1 . 2 多晶材料的弹性

9 . 2 硬度

9 . 2 . 1 材料的硬度

9 . 2 . 2 超硬材料

9 . 3 位错对材料力学性能的影响

9 . 3 . 1 位错与溶质原子的相互作用

9 . 3 . 2 霍耳 - 皮奇关系

9 . 3 . 3 合金强化机理

参考文献

第十章 材料的介电性能

1 0 . 1 电介质基本概念

1 0 . 1 . 1 电介质

1 0 . 1 . 2 极化

1 0 . 1 . 3 极化机理

1 0 . 1 . 4 介电弛豫

1 0 . 1 . 5 介电损耗

1 0 . 2 电介质基本方程

1 0 . 2 . 1 C l a u s i u s - M o s o t t i 方程

1 0 . 2 . 2 D e b y e 方程

1 0 . 2 . 3 C o l e - C o l e 分布

1 0 . 3 铁电体、反铁电体与压电体

1 0 . 3 . 1 铁电体

1 0 . 3 . 2 铁电相变

1 0 . 3 . 3 反铁电体

1 0 . 3 . 4 压电体

1 0 . 4 铁电与压电效应的热力学描述

参考文献

第十一章 铁电陶瓷的性能与微结构关系

1 1 . 1 铁电性的起源

1 1 . 2 铁电陶瓷

1 1 . 2 . 1 钛酸钡陶瓷

1 1 . 2 . 2 B a T i O 3 基固溶体

1 1 . 2 . 3 钙钛矿多形体

1 1 . 3 介电损耗的起源

1 1 . 3 . 1 畴壁与介电损耗

1 1 . 3 . 2 阳离子与阴离子空位

1 1 . 3 . 3 畴壁的钉扎 (p i n n i n g) 与介电损耗

1 1 . 3 . 4 传导损耗

1 1 . 4 阳离子有序排列与介电损耗

1 1 . 4 . 1 有序 - 无序现象

1 1 . 4 . 2 弛豫铁电陶瓷

参考文献

附录页