

### 第 1 章、导言

#### 学习重点：

仔细学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 列出材料应用所涉及到的 6 种不同性质。
2. 描述材料在设计、生产和应用中涉及的四要素，叙述它们之间的关系。
3. 描述材料选择过程的三条重要标准。
4. (a) 列出固体材料的三种主要分类，描述这三种材料各自的化学特征。  
(b) 记住另外三种形式的材料，以及每种的特征。

#### 1.1 历史的回顾与展望

超乎一般人的认识，材料可能是对人类文明影响最根深蒂固的一类物质。交通运输，住房，穿衣，通讯，娱乐和食品生产，实质上、我们日常生活中的每一部分都在一定程度会受到这种或那种材料的影响。历史上，社会的进步和发展都与人类生产和掌握某种材料满足自己的需要密切相关。事实上，早先的文明曾按照人类开发某种材料的能力来划分时代（例如石器时代，青铜器时代等等）。

最早的人类所遇到的材料极为有限，通常是天然的土生土长的一些东西，如石头，木材，粘土，兽皮等等。随着时代的发展，人类发现了生产材料的技术，这些人造的材料性能上优于天然材料，这类新材料包括陶瓷和各种金属。后来人们发现通过热处理和加入其它物质可以改变这些材料的性能。从某种意义上说，材料的应用总是伴随着一种筛选过程，也就是说，从有限的材料中筛选出其特性最适用于特定场合使用的材料。直到近代，科学家们开始知道材料的结构组成与其性质之间的关系。在过去 60 年里，人们所获得的各种知识从很大程度上已经改变了对许多材料的认识。迄今为止，已有成千上万种具有不同特性的材料被开发出来以满足我们这个现代和复杂社会的需要，这些材料包括金属、塑料、玻璃和纤维。

技术的进步使人类的生活变得越来越舒适，而这一切又与我们所使用的材料密切相关。人类对某一类材料认识程度的进步往往是这个时代技术革命的前奏。例如，如果没有廉价的钢铁和其他相应材料，就不会有当今的汽车工业。复杂电子设备的基本单元是由半导体材料构成的。因此，我们目前的电子信息时代，它的材料基础是半导体材料。

#### 1.2 材料科学与工程

材料科学学科涉及研究材料的结构和性质以其它它们之间的关系。与之相应的是，材料工程则是根据材料的结构与性质的关系，设计、加工、生产所需要性质的材料。在整篇课文中我们将把注意力放在材料性质与结构组成的关系上。

首先，“结构”这个模糊的概念应该得到应有的解释。简单地说，材料的结构与它的内部成分以及物质的排列有关。按大小我们可以把结构分为 4 个层次，第一个层次为亚原子结构，包括电子和原子核及其相互作用。结构的第二个层次为原子大小水平，其结构包括原子或相应的分子相互的排列。第三个大的结构王国是由原子团簇聚在一起构成的，也叫做“微观”世界，既可以通过某些显微镜进行观测的世界。第四也是最后一个结构层次是我们可以用肉眼看到的“宏观”世界。

“性质”的解释是这样的，所有材料在使用的时候都会对周围的环境有所反应。例如工件受力会变形；抛光的金属表面会反射光。按照施加在材料上的特殊作用，性质就是材料对这种作用的不同种类，不同大小响应的一种特性。通常，材料的性质与它的形状和大小无关。

实际上，固体材料的所有重要性质都可以分成六个不同的大类：即力学、电学、热学、磁学、光学和质变学性质。对每一种性质都有不同的方法进行测定。力学性质是通过给样品施加负载或受力来测定样品的变形，材料的力学参数有弹性模量和强度等。对于电学性质，例如材料的电导率和介电常数，是通过施加电场来测定的。固体材料的热性质可以通过它的热容和热导率来反映。材料的磁性质反映了它在磁场中应用的能力。对于光学性质，环境施

加的是电磁波或光辐射，折射和反射程度是材料光学性质的量度。最后，质变学性质是材料的化学反应性。在以后的章节中我们将分别讨论材料的这六种性质。

除了结构与性质以外，在材料科学与工程中还涉及到另外两个很重要的要素：即材料的“加工”和“性能”。关于材料这四个要素之间的关系，人们一致认为：材料的结构取决于它是怎样被加工出来的，而且，材料的性能是材料性质的函数。于是材料的加工、结构、性质和性能呈现如图 1.1 所示那样的线性关系。本课程我们将通过材料的设计、生产和应用来说明这四个要素间的关系。

我们在图 1.2 中列举了一个例子来说明材料的加工 - 结构 - 性质 - 性能的原理，图上是在有印刷字体的页面上放置了三个薄圆片。很显然，这三个样品的光学性质（光透过率）是不同的；放在左边的那块是透明的（即所有反射光都能透过它），而放在中间和右边的分别是半透明和不透明的。所有这三块样品都是相同的氧化铝材料，但是左边那块是单晶，是没有缺陷的固体材料，它是透明的，中间那块是由许多相互联接的小单晶构成的材料，这些小单晶之间的晶界会反射部分光线，因此看起来是半透明的。在右边的样品内部不仅有许多相互联接的小晶体，而且还有大量小孔即空腔。这些孔会散射掉反射光线，导致这种材料不透明。

由于材料的晶界和孔洞会影响到它们的光学透过性质，因此、按照材料的晶界和孔洞指标，这三个样品的结构是不同的。而且，这三个样品是采用不同的生产工艺制成。显然，如果光学透过率在最后应用的时候是一个重要参数，那么每一种材料的性能将有所不同。

### 1.3 为什么要学习材料科学与工程？

我们为什么要研究材料？许多应用科学家或工程师，机械、土木工程、化工或电子工程师们随时都会遇到与材料有关的设计问题。这方面的例子包括机器上的传动齿轮，建筑上的各种承重结构，石油化工上的炼油单元操作，以及电子工业应用的集成电路芯片。当然材料科学家和工程师是研究和设计这些材料方面的总专家。

多少年以来，材料问题就是从数千种可用的材料中正确选出满足需要用途的材料。有若干种影响最后决定选择什么样材料的标准。首先，要搞清楚材料在什么条件下使用，因为这将告诉我们应当选择具有什么性质的材料。一种材料很难同时具有各方面综合最优良或理想的性质。因此，有必要反复交替考查材料的一种或另一类特性。典型的例子包括强度和延展性；通常具有高强度的材料延展性都比较差。这种情况下，合理的折衷取舍两种或多种性质通常是必要的。

其次，在选择材料时必须考虑材料的使用过程中任何有害于材料性质的一些环境因素。例如，暴露于高温或腐蚀性环境下的材料的力学强度会大大降低。

最后，还有一个最重要的因素需要考虑，就是所选用的材料在经济上是否能够承受：产品的最后成本如何？一种材料可能具有非常理想的使用性质，但是如果价格太贵，也是无法应用的。这里再重申一遍，在选择材料时，某些折衷的考虑是必要的。产品的成本也包括制造生产所需形态材料的一切费用。工程师或科学家对材料的各种检测分析方法，材料的结构性质关系以及材料的加工技术越熟悉，那么他或她，在根据这些标准作出选择材料的明智决定的时候，就越精通老练，就越自信。

### 1.4 材料的分类

传统上我们把固体材料分为三个基本大类：金属、陶瓷和聚合物。这种分类主要基于这些材料化学键和原子结构的不同，现实世界的大多数材料都属于这一类或者那一类材料，尽管也有介于两者之间的材料。此外还有三类重要的工程材料，那就是复合材料、半导体和生物材料。复合材料是两种或多种不同材料复合而成的材料，而半导体材料被应用则是基于它们特殊的电学性能；生物材料是植入人体的一类材料。下面简要解释材料的种类和它们的具有代表性的特性。

#### 金属

金属材料是由金属元素构成的。它们具有大量的自由电子，这些电子不受特定的原子束缚。金属的许多性质直接与这些自由电子有关，金属有极好的导电和导热能力，不能透过可

见光；抛光的金属表面具有光泽。并且，在力学性质方面，金属强度高，有塑性，因此在结构材料领域被广泛应用。

#### 陶瓷

陶瓷是由金属和非金属元素构成的化合物，最常见的有氧化物，氮化物和碳化物。广义上这类材料还包括由粘土矿、水泥和玻璃构成的陶瓷材料。这类材料是典型的电和热的绝缘体，与金属和聚合物相比，耐高温并耐苛刻的环境侵蚀。至于力学性质方面，陶瓷硬而脆。

#### 聚合物

聚合物包括我们熟悉的塑料和橡胶。它们中的许多为有机化合物，由碳、氢、和其它非金属元素构成，它们有很大的分子结构，这些材料具有密度低、容易加工的特性。

#### 复合材料

复合材料由不止一种材料构成，许多已经工程化。玻璃钢是熟悉的例子，它是将玻璃纤维嵌入聚合物材料中得到的。复合材料同时具有每一种单独材料的性能，又结合了几种材料的优良性能。玻璃钢就是利用了玻璃纤维的强度和聚合物的弹性。最近材料的许多进展都与复合材料有关。

#### 半导体

半导体的导电性介于绝缘体和导体之间。它最重要的性质是其电性质对存在于其中的微量杂质浓度极其敏感，半导体中很小区域的杂质浓度可以通过人为控制。半导体材料使得集成电路时代的来临成为可能，它给电子设备和计算机工业带来革命，对当今社会生活带来划时代的影响，如果倒退 20 年，简直无法想象这种影响。

#### 生物材料

生物材料是植入人体中取代人体病变器官或部分损坏器官的一类材料。这些材料必须对人体无毒，也必须与人体组织相容（即必须没有生物排斥反应）。所有以上材料——金属、陶瓷、聚合物、复合材料、半导体都可以用作生物材料。 { 例如，20.8 节将讨论生物材料用于人体臀部置换。 }

### 1.5 先进材料

用在高技术领域的材料有时称作先进材料。我们指的高技术是利用了相对复杂深奥的原理制造的设备或产品；如电子设备（VCRs, CD 播放器），计算机，光纤系统，宇宙飞船，飞机和军事上用的火箭。这些先进材料要么是典型的、性能得到改善的传统材料，要么是最新开发的新材料和高性能材料。也就是说，它们可以是金属、陶瓷和聚合物这样的材料类型，通常比较昂贵。在以后的章节里要讨论许多先进材料的性质和应用——例如，用于激光、集成电路、磁信息储存，液晶显示、光纤和用于航天飞机热保护体系的材料。

### 1.6 将来的材料

智能材料（或聪明的材料）是一类新型和艺术级的材料，目前正在被人们开发出来，对我们的现代技术有很深的影响。“smart”这个形容词意指这些材料能够感受周围环境的变化，并能够对这些变化作出反映，正如生命物质所具有的这种特性和方式。此外“smart”这个概念还可以扩展到由敏感材料和传统材料构成的复杂系统中。

智能材料（或系统）成分包括某些形式的传感器（探测输入信号），感应装置（执行响应和适应动作）。感应装置可以通过对温度、电场和 / 或磁场的改变响应来改变形状、位置、自然频率、或力学特性。

四种类型的材料通常被用来作传动装置，即形状记忆合金、压电陶瓷、磁致伸缩材料、电流变 / 磁流变流体。形状记忆合金是金属，在变形以后，当温度改变，它又可以回到它原来的形状。压电陶瓷在施加电场或电压的时候会膨胀或收缩，反之如果用外力改变它们的尺寸大小，它们也会产生电场。磁致伸缩材料的行为类似压电材料，不过这时施加的是磁场而不是电场。电流变 / 磁流变材料是液体，当分别施加电场或磁场时，它们的粘度会发生巨大的变化。

用作传感器的材料或设备包括光纤、压电材料（包括一些聚合物），和微电动力学设备。

例如，用在直升飞机上的一种智能系统是为了减少直升飞机浆叶产生的航空动力驾驶仓噪音。压电材料嵌入叶片中，监测叶片的应力和变形，把信号反馈到计算机控制的调控装置去执行产生反向噪音来抵消飞机产生的噪音。

## 纳米技术

直到最近，科学家认识材料化学和物理是从大的和复杂的结构着手，然后研究这些由较小和较简单的构成这种结构的基本建筑模块。有时把这种方法称作“自上而下”的科学。可是随着扫描探针显微镜的出现，它可以看到单个的原子和分子，并且可以移动原子和分子形成新的结构，因此、有可能从简单的原子级水平设计新材料（即“材料设计”）。这种精确排列原子的能力为人类提供了开发过去不能实现的力学、电学、磁学和其他性能材料的机遇。我们把这种“自下而上”的方法和这些材料性质的研究叫做“纳米技术”；“nano”这个前缀说明的是这个结构单元的大小相当于纳米级，从（ $10^{-9}\text{m}$ ）~ 100nm（相当于 500 个原子直径长度）。这种材料的一个例子是后面我们要介绍的碳纳米管。将来、无可置疑的我们将发现应用这些纳米工程材料会大大加快我们的技术进步。

### 1.7 现代材料需求

尽管在过去几年，人类在材料科学与工程领域取得了巨大的进展，但是仍然在技术上面面临极大的挑战，包括开发更为复杂和具有更加特殊性能的材料，同时还要考虑材料生产对环境造成的危害。为了人类可持续发展，有必要把这部分内容在这里做适当介绍。

核能具有许多优势，要解决它的广泛应用仍然涉及到材料问题，从核燃料的生产，到防止放射性污染的结构设计制造，到放射性废料的处理都与材料有关。相当数量的能量消耗在交通运输业中。减少运输工具（汽车、飞机、列车等）的重量，以及增加发动机的燃烧温度，都有助于提高燃烧效率。新的高强度、低密度的结构材料，以及用于发动机的耐高温材料会不断被开发出来。

而且，人们已经意识到需要开发新的、经济的能源，并且更有效的利用现有的能源。在发展和解决这一问题的过程中，材料无疑起着非常重要的作用。例如从理论和实践上已经证明将太阳能直接转换为电能是可行的。太阳能电池就是这样一种装置，人类目前制造的太阳能电池采用了一些相当复杂和昂贵的材料。只能在一些特殊领域应用。为了大规模应用实现这一技术，必须开发出光电转换效率高，费用低的新材料。

另一方面，我们居住的环境质量取决于我们控制空气和水污染的能力。现代污染控制技术采用了多种材料。并且，材料加工和精制的方法需要改进，以减少对环境有害的物质排放，即更少的污染，更少的占用开采矿石所用土地，获得人类所需要的材料。而且，在某些材料的生产过程中，必须考虑产生的毒性物质和处理它们时导致的生态问题。目前从自然界提取供人类使用的许多材料是不可再生的（即材料的重复加工使用性）。这些材料包括聚合物（它的原材料是石油）和某些金属。这些不能再生的材料将逐渐被人类消耗殆尽。这就需要：1）发现另外的资源，2）开发有相应性质又对环境冲击小的新材料。和/或3）提高材料的循环效率和开发新的再生材料技术。因此、材料的生产不仅要考虑它的成本，而且还要考虑它对环境和生态的影响。与考虑材料的生产过程相比，考虑材料生产对环境和生态的影响在材料从“摇篮 - 坟墓”的生命循环过程中已变得越来越重要。

## 第 2 章 原子结构和原子间的键

### 为什么要学习原子结构和原子间的键

了解固体材料中原子间的键的一个重要原因是如果知道材料键的类型可以解释材料的性质。例如，碳以石墨和金刚石两种晶型存在，石墨相对较软，摸起来有“油腻”的感觉，而金刚石是已知最硬的材料。这种性质上的巨大差异直接与石墨和金刚石（3.9 节）中存在的原子键不同有关。

### 学习重点：

仔细学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 记住两种原子模型，注意它们之间的区别。

2. 描述重要的与电子能量有关的量子力学原理。
3. (a) 画出两个原子或离子间距离与吸引、排斥能和净能量的关系曲线。  
(b) 记住能量曲线中平衡分离能和键能。
4. (a) 简要描述离子键、共价键、金属键、氢键和范德瓦耳斯键。  
(b) 记住什么材料呈现以上那种类型的键。

## 2.1 引言

固体材料的某些重要性质取决于原子的几何排列，也取决于原子或分子之间的相互作用。在这一章里，为了为以后要讨论的内容作准备，要介绍一些重要的和基本的概念，即原子结构、原子中的电子构型和元素周期表，把原子结合在一起组成固体物质的各种形式的原子间的主价键和次价键。每个题目的评述简明扼要，这里假设读者对其中一些内容是熟悉的。

### 原子结构

## 2.2 基本概念

每个原子是由很小的原子核和环绕原子核运动的电子构成，原子核由质子和中子构成。电子和质子均带电荷，电荷的大小为  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，质子带正电，电子带负电，中子是电中性的。这些亚原子粒子的质量极小，质子和中子质量差不多，为  $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ，远大于电子质量  $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。

每一个化学元素是由原子核中的质子数大小定义的，我们把它叫做原子序数 ( $Z$ )。对于电中性即完整的原子，原子序数也等于核外电子数。原子序数为整数从最小的原子序数氢原子的 1 到自然界存在的最大的原子序数铀原子的 92。

每个原子的原子质量 ( $A$ ) 可以用原子核里质子和中子质量的和来表示。虽然对于所有给定元素的质子数是相同的，但中子数 ( $N$ ) 可以变化。因此有些元素的原子有两种或更多的原子质量，这样的物质我们把它叫做同位素。原子量是自然界现存的包括同位素在内的原子质量的平均值。原子质量单位 ( $\text{amu}$ ) 可用于计算原子量。一个原子质量单位被定义为最普通的碳同位素  $^{12}\text{C}$  ( $A=12.00000$ ) 原子质量的  $1/12$ 。用这样一个计量单位，质子和中子的质量略大于 1。

$$A = Z + N \quad (2.1)$$

元素的原子量或化合物的分子量可以用每个原子或分子的原子质量或每摩尔材料的质量来表示。一摩尔物质有  $6.023 \times 10^{23}$  个原子或分子 (阿弗加德罗常数)。这两种原子量之间的关系为如下方程：

$$1 \text{ amu/atom (or molecule)} = 1 \text{ g/mol}$$

例如铁的原子量为  $55.85 \text{ amu/atom}$ ，或  $55.85 \text{ g/mol}$ 。有时用  $1 \text{ amu/atom (or molecule)}$  比较方便。有时用  $\text{g/mol}$  (或  $\text{kg/mol}$ ) 则更好。本书用的是后者。

## 2.3 原子中的电子

### 原子模型

19 世纪末期，人们发现在涉及到固体材料中的电子的许多试验现象的时候，无法用经典力学解释。支撑原子和亚原子这个物质世界的运动规律的就是后来人们建立的一系列的称之为量子力学的原理和法则。了解原子和晶体中电子的行为必然涉及到一些量子力学概念的讨论。可是详细地解释量子力学原理已经超出了本教材的范围。这里只做一些肤浅的，简要的介绍。

在量子力学的诞生初期，出现了简化的波尔原子模型，波尔原子模型假设电子在它们各自的固定轨道上围绕原子核运行，任何电子都或多或少的固定在各自的轨道上。该原子模型图 2.1 所示。

量子力学的另外一个重要原理是电子的能量是量子化的，既能量值不连续，只能为某特定的值。电子的能量可以改变，能量改变时必须发生量子跃迁，要么到更高能级 (吸收能量) 要么到更低的能级 (放出能量)。把电子能量与能级或能态联系起来考虑是方便的。这些能态不是连续改变的，即相邻的能级被一定能量隔开。例如，波尔氢原子的允许能态为图 2.2a 所



示。这些能量都为负数，能量为零是非电子填充时的参比状态。当然，氢原子中的一个电子只能填充一个能级状态。

因此、波尔模型代表了人们早期按照位置（电子轨道）和能量（量子化的能级）来描述原子中的电子的一种尝试。

人们发现用波尔原子模型解释涉及电子的一些物理现象仍然具有局限性。后来通过波动力学原子模型成功解决了这一问题。在波动力学模型中，电子呈现波动和粒子两像性。电子的运动不再是在固定的轨道上，位置被认为是电子在原子核外各位置上出现的概率。换句话说，位置通过概率分布和电子云描述。图 2.3 比较了波尔和波动力学的氢原子模型。本教材这两种理论都在使用，选择哪一种取决于更能够简单的说明问题。

### 量子数

原子中的每个电子可以用波动力学中的四个参数即量子数描述。电子概率密度的大小，形状和空间取向均由该量子数中的三个量子数决定。而且波尔能级可以分裂成能级，量子数给出了每一个次能级层的数量。主量子数  $n$  为整数，从 1 开始，分别可以取  $n=1,2,3,4,5, \dots$ ；有时这些能级也可以用字母 K,L,M,N,O 等分别表示  $n=1,2,3,4,5, \dots$  时的状态，如表 2.1 所示。注意只有这个主量子数与波尔模型有联系。主量子数的大小与电子距核远近即位置有关， $n$  愈大，能级愈高。

第二个量子数  $l$  表示次能级，分别用小写字母  $s, p, d, f$  来表示次能级电子云的形状。此外，次能级上的次量子数要受到主量子数  $n$  大小的限制。表 2.1 分别列出了在几个主量子数下允许存在的次量子数。对于次能级的能态数由第三个量子数  $m_l$  决定。处于  $s$  状态的电子，只有一个能级态，而对于  $p, d, f$  次能级上的电子，则分别有 3, 5, 7 种能级状态存在。

电子除绕核运动外还有自旋运动，方向有向上或向下两种。第四个量子数自旋量子数  $m_s$  用来确定电子的自旋方向，只能取  $1/2$  或  $-1/2$ ，每个值表示一种方向。

因此，波尔模型被波动力学模型进一步精细化，波动力学引入了三个新量子数来描述每个能级的电子次能级态。图 2.2a 和 2.2b 是氢原子的这两种模型的比较。

图 2.4 是用波动力学模型描述的一个完整的各主能级和次能级的能级图。图的几个特征值得注意。首先，主量子数越小，能级越低，例如， $1s$  能级小于  $2s$  能级， $2s$  能级小于  $3s$  能级。其次，在每个能级层，次能级层的能量随量子数  $l$  值的增大而增加，例如， $3d$  能级高于  $3p$  能级， $3p$  能级高于  $3s$  能级。最后一点，在相邻的能级之间还存在能量大小重叠的现象，特别是  $d$  和  $f$  能级态，例如， $3d$  能级高于  $4s$  能级。

### 电子构型

前面主要讨论了电子态 - 允许电子填充的能级。为了决定电子填充这些能态的方式，我们要应用另一量子力学概念 - 泡利不相容原理。该原理说明每个电子能级态只能容纳不超过两个电子，且必须是自旋相反的。于是， $s, p, d, f$  轨道可以分别容纳 2, 6, 10 和 14 个电子。表 2.1 总结了可以占据头 4 层轨道中每一层的最大电子数。

当然，原子中不是所有的能级都填充满了电子。对大多数原子，电子只占据尽可能低的能态和次能态，每个能态只容纳两个自旋相反的电子。遵从能量最低原理从低到高填充，两个自旋方向相反的电子占据一个能态。图 2.5 说明了钠原子的能态结构。按照前述的限制，当所有电子占据了能量最低的状态，该原子叫做处于基态。可是，电子是可以跃迁到较高能态的，正如 12 章{和 19 章}所讨论的。电子构型即原子结构表示这些能级被电子填充的方式。每个次能级上的电子数用次能级字母上标的数字表示。例如氢、氦、钠的电子构型分别为： $1s^1, 1s^2, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。一些普通元素的电子构型列在表 2.2 中。

考查原子的电子构型通常是很有用处的。首先，价电子是占据原子最外层轨道的电子。这些电子是极其重要的，因为它们参与成键形成原子和分子团。并且许多固体物质的物理和化学性质都与这些价电子有关。

此外，一些原子具有称为“稳定的电子构型”结构；即最外电子层即价电子层是全充满的。如氖、氩、氪，通常最外电子层  $s, p$  轨道上总共有 8 个电子。氦是例外，它只有两个  $1s$

电子。这些元素 ( Ne,Ar,Kr,He ) 都是不活泼的, 惰性的气体, 实际上不参与化学反应。某些元素的原子通过失去或获得电子得到稳定的电子构型形成带电的离子, 或与其他原子共用电子。这就是化学反应的基础, 也是固体原子键的基础, 正如节 2.6 所解释的。

在特殊情况下 s 和 p 轨道结合形成杂化的  $sp^n$  轨道, 这里 n 代表 p 轨道的数量, 分别可以取 1, 2, 3。周期表 ( 图 2.6 ) 中 3A, 4A, 和 5A 族元素最可能形成杂化轨道。形成杂化轨道的驱动力是由于这样做可以降低价电子的能量。对于碳元素,  $sp^3$  杂化在有机和聚合物化学中具有很重要的意义。聚合物中可以发现 ( 第四章 )  $sp^3$  杂化轨道的形状是四面体结构, 每两条链的夹角为  $109^\circ$ 。

## 2.4 周期表

元素周期表 ( 图 2.6 ) 是按照电子构型对所有元素进行的分类排列。在这里元素按原子序数从小到大进行排列, 共有 7 行每一行为一个周期。每一列或族上的元素具有相似的价电子结构, 以及相似的化学和物理性质。在每个周期水平方向, 这些性质呈现周期性的变化。

位于最右边的 0 族元素是惰性气体, 最外层填满了电子具有稳定的电子构型。7A,6A 族是分别缺一个和两个电子就变为稳定结构的元素。7A 族元素 ( F,Cl,Br,I 和 At ) 有时也叫卤素元素。碱和碱土金属 ( Li,Na,K,Be,Mg,Ca 等 ) 表为 1A 和 2A 族, 分别有一个和两个多余的电子变为稳定结构。在三个长周期元素中, 3B 到 2B 族为过渡金属, 部分填充了 d 电子。3A,4A,5A 族 ( B,Si,Ge,As 等 ) 由于它们的价电子结构呈现金属和非金属间的性质。

从周期表注意到, 许多元素属于金属。这些元素有时也叫电正性元素, 它们容易失去外层较少的价电子变为正离子。而位于周期表右边的是电负性元素, 它们容易获得电子变为负离子。有时它们也与其他原子共用电子。图 2.7 列出了按照元素周期表中的各元素电负性的值。电负性大小的一般规律是从左到右, 从下到上增加。如果原子最外电子层的电子接近饱和, 它们更容易接受电子, 外层电子距离原子核越近, 受到的“屏蔽”越小, 接受电子的能力越强。

## 固体中的原子键

## 2.5 键力和键能

材料的许多物理性质可以通过把原子结合在一起的原子键力来解释。也许原子键的原理可以通过两个隔离的原子从无限远处彼此相互靠近时它们之间的相互作用来说明。距离很大时, 相互作用力可以忽略不计; 但是靠近时, 每个原子就会把力作用在其他原子身上。这种力分成两种, 吸引力和排斥力, 其大小是原子间距离大小的函数。吸引力  $F_A$  的起源取决于存在于两个原子之间键的类型。它的大小随距离而改变, 如图 2.8(a) 所示。当两个原子的外围电子层开始重叠时强的排斥力  $F_R$  开始起作用。两原子净的合力  $F_N$  为吸引力和排斥力之和; 即:

$$F_N = F_A + F_R \quad (2.2)$$

排斥力  $F_N$  也是原子间距离的函数, 如图 2.8(a) 也画了出来。当  $F_A$  和  $F_R$  相等时, 没有净的合力, 即:

$$F_A + F_R = 0 \quad (2.3)$$

这就是一种平衡状态, 两原子中心之间的距离  $r_0$  为平衡距离, 如图 2.8(a) 所示。对许多原子,  $r_0$  大致为  $0.3\text{nm}$  ( 3 埃 )。在这个位置, 两个原子通过吸引力会抵消任何打算把它们分开的企图, 即通过一种拉力把它们连结在一起。

有时, 用两个原子间的势能而不是作用力来表示更为方便。能量 (E) 和作用力 (F) 数学上的关系为:

$$E = \int F dr \quad (2.4)$$

对于原子体系:

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr \quad (2.5)$$

$$E_N = \int_{r_0}^{\infty} F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr \quad (2.6)$$

$$E_N = E_A + E_R \quad (2.7)$$

公式中  $E_N$ ,  $E_A$ ,  $E_R$  分别为两个隔离和相邻原子间的净的能量、吸引能和排斥能。

图 2.8(b) 画出了吸引、排斥和净的势能与两原子间距离的关系图。在这里同样的平衡距离  $r_0$  相应于势能曲线的极小值。原子间的平衡键能  $E_0$  就是相应于该点的能量 (如图 2.8b) 所示, 它表示把两个原子分开到无限远处所需要的能量。

尽管以上的处理只研究了两个原子存在的理想状态, 然而类似的但更为复杂的情况出现在固体材料中, 因为必须考虑许多原子存在时的相互作用力和能量。然而与上面讨论的  $E_0$  类似, 键能与每个原子都有关系。键能的大小以及键能与原子距离大小的关系曲线随材料不同而有所不同, 两者均取决原子键的类型。而且, 材料许多性质也取决于  $E_0$ , 曲线形状和键的类型。例如, 常温下具有较大键能的固体材料通常有较高的熔点, 气体有较小的键能, 液体的键能介于两者之间。此外, 如 7.3 节所讨论的, 材料的力学硬度 (即弹性模量) 也取决于构成材料的原子间的力和原子间距离的曲线形状 (图 7.7)。较硬的固体材料的原子间的力和原子间距离的曲线的波谷较深, 而较软的材料则波谷较浅。而且许多材料的热胀冷缩 (即它的线性热膨胀系数) 也与它的  $E_0 - r_0$  曲线形状有关 (17.3 节)。具有深和窄的  $E_0 - r_0$  曲线形状的材料键能较高, 有较低的热胀系数, 温度变化时, 尺寸变化较小。

固体材料有三种不同类型的主要的化学键: 离子键, 共价键和金属键。每一种键的类型都与价电子有关; 也就是说, 键的性质取决于构成原子的电子结构。一般说, 这三种键的形式都与原子构成物质时趋向获得稳定的电子结构相关, 就像惰性气体, 最外层电子层被全填满的状态。

在许多固体材料中也发现了次价键, 即物理作用力和能量构成的键, 与主价键相比次价键较弱, 但是也会影响材料的一些物理性质。下面我们将解释原子间的几种主价键和次价键。

## 2.6 主价键

### 离子键

也许离子键是最容易描述和想象的。人们发现离子键化合物是由元素周期表水平线两端的金属和非金属元素构成。金属元素容易失去它们的外层价电子给非金属元素。这一过程使得金属和非金属的所有原子获得稳定的结构即惰性气体结构, 并且变为带电的离子。氯化钠是典型的离子键材料。钠原子这时具有氖的电子结构 (带一个正电荷), 它失去它的一个 3s 价电子给氯原子。经过电子转移, 氯离子带一个负电荷, 电子构型与氩相同。在氯化钠中所有钠和氯以离子形态存在。图 2.9 示出了这种键的类型。

离子键的吸引力是库仑力, 即正负电荷通过静电吸引相互结合在一起。对两个分开的离子, 吸引能  $E_A$  是原子间距离的函数, 遵从以下关系:

$$E_A = -A/r \quad (2.8)$$

排斥能  $E_R$  为:

$$E_R = B/r^n \quad (2.9)$$

公式中,  $A, B, n$  是与离子体系有关的常数。  $n$  值约等于 8。

离子键没有方向性, 键的大小在任何方向是相同的。离子键十分稳定, 在三维方向, 所有正离子都必须有最相邻的负离子围绕, 反之亦然。陶瓷材料键的主要形式是离子键。陶瓷材料中离子的某些排列将在第三章中讨论。

离子键的键能相对较大, 一般为  $600 \sim 1500 \text{ kJ/mol}$  (相当于  $3 \sim 8 \text{ eV/atom}$ ), 使离子键材料具有较高的熔点。表 2.3 列出了几种离子键材料的键能和熔点。离子键材料通常硬度高, 脆性大, 而且导电和导热能力差。正如下一章将要讨论的, 离子键材料的这些特性直接与它们的电子构型和 / 或离子键的性质有关。

### 共价键



在共价键中稳定的电子构型由相邻原子间共用电子对来实现。构成共价键的两个原子每个至少要拿出一个电子形成共价键，共用的电子属于两个原子。图 2.10 是甲烷分子形成的共价键。共价键具有方向性，只能在一定方向上与共用电子的相邻原子形成共价键。

许多非金属元素分子（ $H_2$ ， $Cl_2$ ， $F_2$ 等）和一些分子如  $CH_4$ ， $H_2O$ ， $HNQHF$  等是共价键材料。而且共价键也在一些元素构成的材料中存在，如金刚石（碳），硅，锗，以及元素周期表右手边的元素构成的化合物如砷化镓（ $GaAs$ ），锑化铟（ $InSb$ ）和碳化硅（ $SiC$ ）。

共价键的数量可以通过组成共价键的原子的价电子数计算得到。一个原子如果有  $N'$  个价电子，它最多可以与  $8 - N'$  个其它原子形成共价键。如氯原子有 8 个价电子，它最多可以与  $8 - 7 = 1$  个其它原子形成共价键，例如  $Cl_2$ 。同样，碳原子有四个价电子，每个碳原子有  $8 - 4 = 4$  个价电子可以共用。金刚石是一种三维方向碳原子之间简单相连的结构，每个碳原子与它相邻的四个碳原子共用四个电子。图 3.16 画出了这种结构。

共价键可以很强，如金刚石，很硬且具有很高的熔点，熔点  $>3550$ ，共价键也可以较弱，如铍，熔点仅为 270。表 2.3 列出了几种共价键材料的键能和熔点。聚合物是典型的共价键材料，其基本分子结构聚合物长链上，每个碳原子与其它两个碳原子形成共价键。通常，剩下的两个键与其它原子也形成共价键。第四章将要详细讨论聚合物的结构。

事实上，只有很少的化合物是纯的离子键或共价键，化合物中离子键和共价键各占一部分是完全可能的。对于某种化合物，哪一种键所占分量取决于构成该化合物的原子在周期表中的位置（图 2.6）和元素电负性值的大小差异（图 2.7）。两者在周期表中无论水平或垂直方向隔得越开，从左下角到右上角隔得越远（即电负性值相差越大），则该化合物的离子键程度越高。反之，如果两者在周期表中靠得越近，电负性值相差越小，则该化合物的共价键程度越高。元素 A、B 构成的键的离子键百分含量可以用下式表示：

$$\text{离子键 \%} = \{1 - \exp[-(0.25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100 \quad (2.10)$$

公式中  $X_A$ 、 $X_B$  是 A、B 元素的电负性值。

## 金属键

最后一种主价键是金属键，金属和它们的合金中都属于金属键。一种比较简单的模型被用来说明金属键结构。金属键材料有一个、两个、最多三个价电子。在金属键模型中，这些价电子并没有束缚在任何特定的，而是在整个金属中或多或少自由的漂移。可以认为这些电子属于整个金属，形成所谓“电子海洋”或“电子云”。其余的非价电子和原子核形成所谓离子核，带净的正电荷，大小等于单位原子总价电子所带电荷。图 2.11 是金属键的示意图。自由电子靠静电排斥力把带正电的离子核相互隔离开，充斥在金属离子核的周围，因此、金属键没有方向性。此外，这些自由电子象“胶”一样把离子核粘在一起。表 2.3 列出了几种金属的键能和熔点。金属键键能有弱有强，范围从水银的  $68\text{kJ/mol}(0.7\text{eV/atom})$  到金属钨的  $850\text{kJ/mol}(8.8\text{eV/atom})$ 。它们的熔点分别为 - 39 和 3410。

周期表中 IA 和 IIA 族元素是金属键，事实上，所有金属元素都是金属键。

各种材料（如金属、陶瓷、聚合物）的基本性质可以用化学键的类型来解释。例如，由于存在自由电子，金属具有良好的导电和导热性。反之，由于不存在大量自由电子，离子键和共价键材料是典型的电和热的不良导体。

并且，我们将在 8.5 节看到，在常温下大多数金属和它们的合金都具有延展性，即它们要经历相当大的永久变形后才发生断裂。这种行为可以用变形机理（8.3 节）来说明，实际上与金属键的特性有关。相反，在常温下，离子键材料是很脆的，那是由于组成离子键材料的离子的带电荷性引起的。

## 2.7 次价键或范德瓦尔斯键

与主价键即化学键相比，次价键，范德瓦尔斯键即物理键较弱，键能只有  $10\text{kJ/mol}$  的一次方数量级（ $0.1\text{eV/atom}$ ）。实际上在所有原子和分子中都存在次价键，但是如果存在三种主价键中的任何一种，次价键是可以忽略不计的。具有稳定电子构型的惰性气体分子之间存在明显的次价键，尽管它们的分子中存在的是共价

键。

次价键的作用力由原子或分子的偶极子引起。实际上，只要原子或分子正负电荷中心不重合就会产生电偶极子。如图 2.12，带相反电荷的相邻的电偶极子依靠库伦引力相互吸引形成次价键。电偶极子的相互作用发生在诱导偶极子之间，诱导偶极子与极性分子间（具有永久偶极子）以及极性分子之间。氢键是一种特殊形式的次价键，发现存在于一些具有氢原子的分子之间。现在简要讨论这些键形成的机理。

#### 波动的诱导偶极子键

偶极子可以从电荷分布对称的原子或分子中产生或诱导产生，图 2.13a 是电子在带正电的核周围呈空间对称分布的图形。由于所有原子都在经历不停的振动运动，这种运动会导致暂时的短暂的原子或分子中电荷分布的变形，产生小的电偶极子，如图 2.13b 所示。其中这些偶极子又会影响相邻的原子或分子，导致相邻分子或原子电荷分布的变化，产生新的电偶极子，这些偶极子依靠弱的静电引力相互吸引结合在一起，这就是范德瓦尔斯键的一种形式。这些吸引力存在于大量的原子或分子之间，产生的力是暂时的，随时间而波动。

在某些条件下，惰性气体，电中性和对称的分子如  $H_2$  和  $Cl_2$  被液化和固化之所以能实现就是因为存在这种形式的键。诱导偶极子键起主要作用的材料熔点和沸点都很低，在所有分子键中，它是最弱的。表 2.3 也列出了氦和氯的键能和熔点。

#### 极性分子 - 诱导偶极子键

由于分子中正负电荷的不对称分布，永久偶极矩存在于某些分子中，这种分子叫做极性分子。图 2.14 是氯化氢分子的示意图，永久偶极矩分别由带正电的氢和带负电的氯  $HCl$  分子两端产生。

极性分子可以诱导相邻的非极性分子产生偶极子，这样就会产生吸引两个分子的力导致极性分子 - 诱导偶极子键的产生。并且极性分子 - 诱导偶极子键能比波动诱导偶极子键能要大。

#### 永久偶极子键

范德瓦尔斯力也存在于相邻的极性分子之间。这种键能远大于诱导偶极子形成的键能。

最强的次价键是氢键，氢键是一种特殊的极性分子键。它出现在氢与氟（如  $HF$ ），氧（如  $H_2O$ ），和氮（如  $NH_3$ ）共价成键的分子中。对于每个  $H-F$ ， $H-O$  或  $H-N$  键，氢原子的一个电子与其他原子共用。因此、在键的氢原子末端实际上存在一个未被电子屏蔽的带正电的裸露质子。这种带强正电性的分子端头对相邻的分子负电荷中心具有强烈的吸引力，如图 2.15 中的  $FH$  分子所示。实际上这个单质子为两个带负电的原子搭了一个桥。氢键通常大于任何其他形式的次价键，如表 2.3 所示，可以达到  $51kJ/mol(0.52eV/atom)$ 。按照氟化氢和水的小分子量，它们不应当有那么高的熔点和沸点，之所以如此，就是因为其中的氢键在起作用。

## 2.8 分子

这一章结束的时候，让我们讨论固体材料中分子的概念。分子可以定义为原子通过主价键结合在一起的原子团。离子键和金属键形成的固体可以认为是单分子。但是，许多物质共价键起主要作用，包括两元素分子（氟气、氧气和氢气等），以及许多化合物（水、二氧化碳、硝酸、苯、甲烷等）。在凝聚态的液体和固体材料中，分子键是较弱的。因此，分子材料具有相对低的熔点和沸点。大部分是由几个原子构成的小分子，在常温和常压下是气体。另一方面许多现代聚合物是以固态形式存在的大分子材料，它们的一些性质强烈取决于范德瓦尔斯键和氢键的存在。

#### 本章总结

这一章开始先总结了原子结构基础，提出了电子在原子中的波尔和波动力学模型。波尔原子模型假设电子在它们各自的固定轨道上运行，而波动力学认为电子像波一样运动，电子的位置用概率分布描述。

电子的能态按照量子数即电子所在的能级层或次能级层描述。电子在各能级层或次能级层的填充即原子的电子构型服从鲍利不相容原理。元素周期表是按照各种元素的价电子构型对所有元素进行的分类排列。

固体中的原子键可以按照吸引力和排斥力或吸引能和排斥能来定义。固体中的三种主价键是离子键、共价键和金属键。对于离子键，由于价电子从一个原子转移到另一个原子形成带电的离子，作用力是库仑力。相邻原子共用价电子形成共价键。在金属键中，价电子形成“电子海洋”，均匀分布在金属离子核周围，并象胶一样把金属离子粘在一起。

范德瓦尔斯键和氢键都是次价键，与主价键相比较弱。它们通过电偶极子产生的吸引力形成，有两种类型的电偶极子，即诱导偶极子和永久偶极子。至于氢键，当氢与非金属元素例如氟共价成键时形成高极性的分子，就会产生氢键。

### 第3章 金属和陶瓷的结构

#### 为什么要学习金属和陶瓷的结构

某些材料的性质与它们的晶体结构直接相关。例如、未变形的纯镁和纯铍有相同的晶体结构，它们比另一种具有相同晶体结构的未变形的纯金属银和金更脆（即在较低的变形程度下断裂）（见8.5节）。而且、相当大的性质差异存在于具有相同组成的晶体材料和非晶态材料之间。例如、非晶态陶瓷和聚合物通常是不透明的，而相同组成的晶体（或半晶体）材料却呈现透明或半透明现象。

学习重点：

仔细学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 描述晶体和非晶态材料的原子 / 分子结构差异。
2. 画出面心立方、体心立方和密排六方晶体结构的单位晶胞图形。
3. 导出面心立方、体心立方晶体结构中单位晶胞边长和原子半径的关系。
4. 已知单位晶胞边长长度，计算具有面心立方、体心立方晶体结构的金属密度。
5. 画出 / 描述氯化钠、氯化铯、硫化锌、立方金刚石、萤石和钙钛矿的晶体结构，以及石墨和二氧化硅玻璃的原子结构。
6. 已知陶瓷化合物的分子式，组成化合物中离子的半径，确定它的晶体结构。
7. 已知某晶向指数，在单位晶胞中画出该晶向。
8. 已知描述某晶面的米勒指数，在单位晶胞中画出该晶面。
9. 描述面心立方和密排六方晶体结构怎样从原子密堆积面产生，以氯化钠中阴离子密堆积面为例，说明氯化钠晶体结构如何产生。
10. 单晶和多晶材料的区别是什么？
11. 定义与材料性质有关的同素异形和各向异性。

#### 3.1 引言

第二章我们主要讨论了各种类型的原子键，它们主要由每个原子的电子结构所决定。这一章我们将讨论材料的另一结构层次，即固体材料中原子是如何排列的。这里我们要引入晶态和非晶态的概念。晶体物质的晶体结构，特别要按照单位晶胞结构进行说明。要详细讨论金属和陶瓷材料中常见的晶体结构以及通过图解来说明晶向和晶面。这一章也将介绍单晶、多晶和非晶材料。

#### 晶体结构

#### 3.2 基本概念

固体材料可以根据原子或离子的空间排列是否有规律来分类。晶体材料是原子在很长一段距离都呈现周期性重复排列的一类物质；即存在长程有序，这种现象取决于固化，原子在三维空间竞争排列，每个原子与最相邻原子紧紧的相连。所有金属、许多陶瓷和某些高分子在通常的固化条件下形成晶体结构。非晶体材料原子排列不符合长程有序性。这些非晶态及无定形材料在本章结尾时要简要讨论。

晶体固体的一些性质取决于它的晶体结构，也就是材料中的原子、离子或分子在空间排列的方式。有很多不同的长程有序的晶体结构，从相对较简单的金属到较复杂的陶瓷和聚合物材料差异较大。这一章只讨论几种最普通的金属和陶瓷晶体结构。下一章再介绍聚合物的晶体结构。

当描述晶体结构的时候，原子（或离子）被认为具有一定直径的实心小球。这就是原子硬球模型，该模型中的硬球就是那些相互紧密靠在一起的原子。硬球模型的一个例子正如图 3.1c 所示的某些普通金属元素的原子排列。在该特殊情况下，所有原子是相同的。有时晶体结构要用到 晶格 这个词。这里晶格代表与原子位置（球心）相一致的三维点的排列。

### 3.3 单位晶胞

晶体固体中的原子排列表明少量的原子形成重复排列结构。于是在描述晶体结构时，把晶体划分成小的可重复的结构单位是很方便的，这种结构单元叫 单位晶胞 。对大部分晶体，单位晶胞是平行六面体或棱柱，有三组平行的平面，从聚集的球体中可画出一个单位晶胞（图 3.1c），这里碰巧是一个立方体。选择单位晶胞可用来表示晶体结构的对称性，晶体中所有原子的位置可以沿着单位晶胞的边长的整数倍的距离找到。因此，单位晶胞是构成晶体结构的基本结构单位，通过它的几何结构和原子的位置可定义晶体结构。通常使平行六面体的顶角与硬球原子核心一致是比较方便的。并且对于特定的晶体可能不止一种单位晶胞；但是通常采用具有最高几何对称性的单位晶胞。

### 3.4 金属晶体结构

金属材料的原子键为金属键，金属键没有方向性。因此对最相邻原子的位置和数量没有限制，这就导致大多数金属晶体具有大的近邻原子数和原子填充密度。而且可用硬球模型表示金属晶体结构。每个球代表一个金属离子核。表 3.1 列出了一些金属的原子半径。人们发现许多常见金属具有相对简单的三种金属结构：即面心立方、体心立方和密排六方结构。

#### 面心立方晶体结构

许多金属具有立方对称的单位晶胞晶体结构，原子位于单位晶胞的每个角上以及所有面的中心。这种结构称为 面心立方晶体结构（FCC）。属于此类结构的一些较熟悉的金属有铜、铝、银、金（也见表 3.1）。图 3.1a 是面心立方单位晶胞的硬球模型，而图 3.1b 则是用小圆代表原子的中心，可以更好看清原子所在的位置。图 3.1c 中的原子聚集体代表由许多面心立方单位晶胞构成的一组晶体。这些球或离子核彼此相切，穿过面对角线。因此立方体的边长  $a$  和原子半径  $R$  有如下关系：

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (3.1)$$

例 3.1 说明这一结果是如何得到的。

对于面心立方晶体，每个角上的原子由 8 个晶胞所共有，而面心上的原子为两个晶胞共有。每个单位晶胞有 8 个顶角和 6 个面，因此单位晶胞的原子数为 4。图 3.1a 画出了这种情况，图上立方体的边上只有球的一部分被画出。单位晶胞包括整个小立方体，它是由立方体角上的原子核心的位置定义产生的。

角和面心的位置实际上是等同的，也就是说把角上的原子和面心上的原子中心互换位置不会改变晶胞结构。

晶体结构两个另外的重要参数是 配位数 和原子致密度（APF）。对于金属，每个原子有相同的最近邻原子数，任一原子的最近邻原子数叫做配位数。对于面心立方，配位数是 12。这可从图 3.1a 检验得到，前面的面心原子有角上四个最近邻原子，四个面心原子从后面与它接触，四个另外的等价面心原子在前面的另外晶胞上（图中没有画出）。

按照原子硬球模型，APF 是单位晶胞内固体球所占单位晶胞的体积分数，即：

$$APF = \text{单位晶胞中的原子体积} / \text{单位晶胞体积} \quad (3.2)$$

对于面心立方结构，原子致密度为 0.74，这是具有相同直径球体能够填充的最大密度。APF 的计算也可参见例 3.2。为了使电子云的重叠最大化，金属材料通常具有相对大的原子致密度。

#### 体心立方晶体结构

另一种常见的金属晶体结构也具有立方单位晶胞，立方体的 8 个角各有一个原子，立方体的中心有一个原子。这种结构叫做体心立方晶体结构（BCC）。图 3.2c 是这种晶体结构的球



集合体，而图 3.2a,3.2b 则分别是由硬球模型和缩小的圆模型表示的体心立方单位晶胞示意图。体心和角上的原子相切通过立方体对角线，单位晶胞的边长  $a$  和原子半径  $R$  有如下关系：

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (3.3)$$

属于 BCC结构的金属有铬、铁、钨、以及列在表 3.1 中的几种其他金属。

每个 BCC单位晶胞有两个原子，其中 1 个原子来自 8 个角，角上每个原子与其他 8 个单位晶胞共享，另一个原子来自体心，它只属于该晶胞。此外，体心位置的原子与立方体顶角上的原子位置是等同的。BCC晶体结构的配位数为 8，每个体心原子有 8 个角上的原子与它最相邻。由于 BCC的配位数小于面心立方的配位数，原子致密度较面心立方的 0.74 小，为 0.68。

密排六方结构

不是所有金属具有立方对称的单位晶胞，最后要讨论的常见金属晶体结构具有六方对称的单位晶胞。图 3.3a 是这种结构的缩小的圆模型单位晶胞，这种结构叫做密排六方 (HCP)，图 3.3b 是几个 HCP单位晶胞聚在一起的图。单位晶胞的底面和顶面每个角上各有 6 个原子形成规则的六方结构。位于底面和顶面之间有另一个平面上有 3 个原子属于该单位晶胞。中间平面的原子最近邻的原子为相邻的上下两平面的原子。每个单位晶胞有 6 个原子，上下两平面角上各有  $12 \times 1/6 = 2$  个原子，上下平面面心有  $2 \times 1/2 = 1$  个原子，中间平面有 3 个内部原子。如图 3.3a，用  $a, c$  分别表示单位晶胞的短边长和长边长， $c/a$  应当为 1.633，可是对于一些 HCP金属的  $c/a$  值稍稍偏离这一理想值。

密排六方结构与面心立方结构的配位数和致密度相同，分别为 12 和 0.74。HCP结构的金属包括镉，镁，钛，锌；以及一些列在表 3.1 中的金属。

### 3.5 密度计算 - 金属

从金属固体晶体结构知识可以计算它的理论密度，公式如以下关系：

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A} \quad (3.5)$$

公式中  $n$  = 单位晶胞中的原子数；

$A$  = 原子量；

$V_c$  = 单位晶胞体积；

$N_A$  = 阿夫加德罗常数 ( $6.023 \times 10^{23}$  atom/mol)

举例 3.3

### 3.6 陶瓷晶体结构

由于陶瓷至少由两种元素构成，它们的晶体结构比金属更复杂。陶瓷材料原子键的类型从接近纯粹的离子键到共价键；许多陶瓷材料是这两种键的结合，离子键大小的程度取决于原子的电负性。表 3.2 列出了一些普通陶瓷材料的电负性值，这些值是用方程 2.10 和图 2.7 列出的各元素电负性值计算得到的。

对于那些离子键起主要作用的陶瓷材料，晶体结构认为是由带电的离子而非原子构成的。金属离子，即阳离子带正电，由于它们失去自己的价电子给非金属离子，即带负电的阴离子。构成晶体陶瓷材料的离子的两个特性影响晶体结构，其一是每个离子所带电荷的多少，其二是阳离子和阴离子尺寸的相对大小。第一个特性要求晶体必须是电中性的，所有阳离子必须用等量的阴离子电荷中和。化合物的化学式指出阳离子与阴离子之比，组分需满足电中性原则。例如氟化钙，每个钙离子有 2 个正电荷，氟为 1 个负电荷，因此必须有两个氟离子，化学式为  $\text{CaF}_2$ 。

第二个标准涉及阳离子和阴离子尺寸，即阴阳离子半径的大小。由于金属离子失去电子，阳离子半径  $r_c$  通常小于阴离子半径  $r_a$ 。因此比值  $r_c/r_a$  小于 1。每个阳离子周围拥有尽可能多的阴离子，阴离子周围也拥有尽可能多的阳离子。

稳定的陶瓷晶体结构是所有围绕阳离子的阴离子是紧密接触的，如图 3.4。配位数（即一个阳离子周围最相邻的阴离子数量）与阴阳离子半径比有关。对于特定的配位数具有临界的半径比（图 3.4），可以由纯几何关系算出。（例 3.4）

配位数和最近邻的  $r_c/r_a$  比值的大小列于表 3.3。当  $r_c/r_a$  小于 0.155 时，很小的阳离子与两个阴离子线性连接。如果  $r_c/r_a$  为 0.155-0.225，阳离子的配位数为 3，每个阳离子周围有 3 个阴离子与它呈等边三角形连接，阳离子位于等边三角形的中心。如果  $r_c/r_a$  为 0.225-0.414，则配位数为 4，阳离子位于正四面体的中心，阴离子分别位于 4 个角上。当  $r_c/r_a$  为 0.414-0.732 时，阳离子位于 8 面体的中心，顶角上有 6 个阴离子。配位数为 8 时的  $r_c/r_a$  为 0.732-1，阴离子位于立方体的 8 个角上，阳离子位于立方体的中心。若半径比大于 1，则配位数是 12。最普通陶瓷材料的配位数是 4，6，8。表 3.4 给出了某些陶瓷材料常见阴离子和阳离子的离子半径。

例 3.4

AX型晶体结构

一些普通的陶瓷材料具有相同的阴离子和阳离子数。我们把它们简称为 AX型化合物，A 代表阳离子，X 代表阴离子。AX型化合物有几种不同结构。每一种结构都有其特殊性。

岩盐型结构（氯化钠型结构）

最普通的一种 AX晶体结构是氯化钠（NaCl）型晶体结构，也叫岩盐型结构。对于阳离子和阴离子的配位数都为 6，阳离子与阴离子的半径比为 0.414-0.732。单位晶胞（图 3.5）由面心立方结构的阴离子和一个位于立方体中心，另一个各位于立方体 12 条边的中心。岩盐型结构可以认为是由两个面心立方结构交叠而成，一个为阳离子面心立方，另一个为阴离子面心立方。具有这种晶体结构的普通陶瓷材料有 NaCl,MgO,MnS,LiF,FeO 等。

氯化铯结构

图 3.6 是氯化铯的单位晶胞，每个离子的配位数是 8。阴离子位于立方体的每个角上，体心为阳离子。反之也可以认为阳离子位于立方体的每个角上，而阴离子位于立方体的体心。这种结构不属于 BCC结构，因为有两类不同的离子在其中排列。

硫化锌结构

第三种 AX型结构的配位数为 4，即所有离子为正四面体配位的结构。这种结构叫做硫化锌即闪锌矿结构，闪锌矿是硫化锌（ZnS）的矿物学名称。图 3.7 是该结构的单位晶胞，其中 S 离子占据面心立方晶胞的结点位置，而 Zn 离子位于四个不相邻的四面体间隙中。硫离子与锌离子的位置是等价的，即两者互换位置，晶体结构不变。每个锌离子周围有 4 个硫离子，每个硫离子周围也有 4 个锌离子。这种晶体结构（表 3.2）的化合物共价键起很大作用，属于闪锌矿结构的化合物有 ZnS, ZnTe,SiC 等。

A<sub>m</sub>X<sub>p</sub>型晶体结构

如果阴阳离子电荷不相同，将形成 A<sub>m</sub>X<sub>p</sub>的化合物，这里  $m \neq p$ 。例如 AX<sub>2</sub>，其常见结构有萤石(CaF<sub>2</sub>)型结构。CaF<sub>2</sub>的阳离子与阴离子的半径比为 0.8，根据表 3.3，配位数为 8。钙离子(Ca<sup>2+</sup>)则位于立方体的中心，氟离子(F<sup>-</sup>)位于立方体的顶角。从 CaF<sub>2</sub>化学式可知，钙离子数只有氟离子数的一半，因此 CaF<sub>2</sub>的晶体结构应当与 CsCl相似（图 3.6），但立方体的中心只有一半为钙离子所占据。这样，CaF<sub>2</sub>的单位晶胞包含 8 个小立方体，如图 3.8 所示。具有这种晶体结构的其他化合物还有 UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> 和ThO<sub>2</sub>。

A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>X<sub>p</sub>型化合物的晶体结构

陶瓷化合物中含有两种以上的阳离子也是可能的，如有两种阳离子（分别用 A和 B来表示），它们的化学式为 A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>X<sub>p</sub>。钛酸钡（BaTiO<sub>3</sub>）就有钛和钡两种阳离子，属于这类材料。这种材料具有钙钛矿型晶体结构，它具有后面将要讨论的十分有趣的电动力学性质。在温度为 120 以上，BaTiO<sub>3</sub>为立方结构，图 3.9 是它的单位晶胞结构示意图。Ba<sup>2+</sup>离子位于晶胞顶角，Ti<sup>4+</sup>离子位于晶胞中心，O<sup>2-</sup>离子位于 6 个面上每个面的中心。

表 3.5 按照阴阳离子半径比和配位数总结了岩盐型、氯化铯型、闪锌矿型、萤石型和钙钛

矿型的晶体结构，并给出了每种晶型的例子。当然，陶瓷还有许多其他的晶体结构。

密度计算 - 陶瓷

与 3.5 节介绍的金属密度的计算类似，从单位晶胞数据也可以计算晶体陶瓷材料的理论密度。这里密度 可以用方程 3.5 的修正形式计算，如下式：

$$\rho = \frac{n'(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A} \tag{3.6}$$

公式中：

$n'$  = 单位晶胞中的分子数，

$\sum A_C$  = 化学式中所有阳离子原子量的和，

$\sum A_A$  = 化学式中所有阴离子原子量的和。

$V_C$  = 单位晶胞体积，

$N_A$  = 阿佛加德罗常数。

( 举例 13.3 )

3.8 硅酸盐陶瓷

硅酸盐是由两种地壳中最丰富的硅和氧元素构成的材料；土壤，岩石，粘土和沙子都属于硅酸盐。这类材料不像我们前面讲到的晶体那样用不同的单位晶胞来分类，用硅氧四面体的各种不同排列（图 3.10）来分类则更为方便。每个氧原子位于四面体的角上，硅原子位于正四面体的中心。因为把它作为硅酸盐的基本结构单元，常把它作为一个带负电性的整体看待。

通常不把硅酸盐作为离子，因为 Si - O原子键之间具有相当多的共价键特征（表 3.2），硅氧键具有方向性，相对较强。不考虑硅氧键的特性，每个硅氧四面体为 -4 价，四个氧原子每个均需要额外的四个电子获得稳定电子构型。各种硅酸盐的结构来源于硅氧四面体单元排列的不同方式，这种排列有一维，二维和三维方向上的不同。

二氧化硅

二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）是化学式最简单的硅酸盐材料。二氧化硅在结构上是网状结构，每个硅氧四面体上的氧原子与相邻四面体上的氧原子共用电子。因此，材料整体是电中性的，所有原子都有稳定的电子结构。在该条件下，硅氧原子比为 1：2，正如化学式所反映的。

如果这些四面体是规则有序排列的，就形成晶体结构。二氧化硅有三种类质异象形式，即石英，鳞石英（图 3.11）和方石英。它们的结构相对较复杂，和比较开放，即原子并不紧密堆积在一起。因此，这些晶态二氧化硅有较低的密度，例如室温下 石英的密度只有 2.65g/cm<sup>3</sup>。硅 - 氧原子键强度较高，反映在它具有较高的 1710 的熔点。

二氧化硅也可以以非晶态固体或玻璃形式存在，它的结构在 3.20 节讨论。

3.9 碳

碳是一种以几种类质异象形式以及无定型形式存在的元素。从结构上划分，它并不从属于传统的金属、陶瓷或聚合物。可是，把这些材料放在这一章讨论是因为，石墨，碳的一种类质异象结构，有时把它归于陶瓷类。这里主要介绍石墨和金刚石的结构（新的富勒烯结构），13.11 节将讨论它们的特性和当前的和潜在的应用。

金刚石

金刚石是常温常压下碳的一种亚稳态类质异象形式。它的晶体结构与闪锌矿类似，只是碳原子占据了硫和锌的所有位置。其单位晶胞如图 3.16 所示。因此、每个碳原子与四个另外的碳原子成键，碳原子之间以共价键结合。这种结构也叫做立方金刚石结构。周期表中其他 IVA 族元素也具有这种结构（例如锗、硅、灰锡（低于 13 ）。）。



## 石墨

石墨晶体结构（图 3.17）与金刚石明显不同，在常温常压下比金刚石更稳定。石墨为层状六方结构，每一层上每个碳原子与同平面的最相邻的三个碳原子以强共价键相连。第四个价电子以弱的范德瓦耳斯键参与层与层之间的链接。

### 3.10 类质异象和同素异型

某些金属和非金属不止一种晶体结构，这种现象称为类质异象。当发生在元素固体物质中时，则称为同素异型现象。物质采取那一种晶体结构与温度和外部压力有关。一个熟悉的例子是上一节讨论的碳，石墨是常压条件下的稳定结构，金刚石需在高压下形成。在常温下，纯金属铁为体心立方结构，当温度达到  $912^{\circ}\text{C}$  就转变成面心立方结构。密度与其他物理性质的变化大都伴随着类质异象的发生而转变。

### 3.11 晶系

因为晶体结构有许多种，按照单位晶胞构型和 / 或原子排列将晶体结构进行分类有时是方便的。分类的基础为单位晶胞的几何形状，也就是说，不考虑原子在晶胞中的位置，把相似的平行六面体单位晶胞分成一类。首先要建立  $x, y, z$  坐标系，坐标系的原点建立在单位晶胞的一个顶点上， $x, y, z$  轴与平行六面体的三条边要一致，并从原点向外延伸，如图 3.19 所示。单位晶胞的几何尺寸按照六个参数决定，即三条边的边长  $a, b, c$  和三条边之间的夹角  $\alpha, \beta, \gamma$ ，如图 3.19，有时把它们叫做晶体的晶格参数。

人们发现晶体的  $a, b, c$  和  $\alpha, \beta, \gamma$  有 7 种不同的结合类型，其中每一种代表一个晶系，这 7 个晶系是：立方，四方，六方，正交，斜方，单斜，三斜晶系。每一种晶系的晶格参数关系和单位晶胞形状图列在表 3.6 中。立方晶系的  $a=b=c$  和  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ ，具有最高的对称性。对称性最差的是三斜晶系， $a \neq b \neq c$  和  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 。

从金属晶体结构的讨论可以看到，面心和体心立方结构属于立方晶系，而密排六方属于六方晶系。如表 3.6 所示，六方单位晶胞实际上由三个平行六面体构成。

#### 晶向和晶面

在研究晶体材料的时候，有必要对原子所在的特定的晶面或晶向进行描述规定。晶向和晶面习惯上表征是采用一组 3 个整数即指数来表示特定的晶面和晶向。要确定这些指数，就要建立  $x, y, z$  三坐标轴，坐标系的原点建立在单位晶胞的一个顶点上， $x, y, z$  轴与单位晶胞三条边要一致，如图 3.19 所示。对于某些晶系，如六方、斜方、单斜和三斜晶系，它们的三条轴不象我们熟悉的笛卡儿坐标系互相垂直。

### 3.12 晶向

连接晶体中任意两点的线段或矢量称为晶向。确定 3 个晶向指数的步骤如下：

1. 令该一定长度的矢量通过坐标系原点，如果满足平行条件，任何在晶格中的晶向矢量不会发生变化。
2. 矢量的长度分别由三个坐标轴上的投影确定，根据单位晶胞边长  $a, b, c$  得到。
3. 把这三个数乘以或除以某个公倍数，即化为最小整数值。
4. 将这三个指数不要用逗号分开，括以方括号，即  $[uvw]$ ， $u, v, w$  三整数分别相当于在  $x, y, z$  轴上的投影。

坐标系的三条轴每条都有正负两个方向。因此晶向指数可为负数，但负号应写在数字上方。如  $[\bar{1} \ 1]$  表示  $y$  方向为负。若改变所有指数的符号，晶向则改变方向，如  $[1 \ \bar{1}]$  与  $[\bar{1} \ 1]$  反向。如果在一个特定的晶体结构中要确定多个晶向或晶面，必须使坐标系的正负方向保持一致性，一旦建立就不要改变。

$[100], [110]$  和  $[111]$  晶向是最常见的三个晶向，它们在单位晶胞中的位置画在图 3.20 中。

当然，在确定晶向指数时，坐标原点不一定非选在晶向上不可。若原点不在待标晶向上，那就需要找出该晶向上两点的坐标  $(x_1, y_1, z_1)$  和  $(x_2, y_2, z_2)$ ，然后将  $(x_1 - x_2), (y_1 - y_2), (z_1 - z_2)$  三个数化成互质整数  $u, v, w$ ，并使之满足



$u:v:w=(x_1-x_2):(y_1-y_2):(z_1-z_2)$ 。 举例

例 3.7, 例 3.8。

对于某些晶体结构，往往存在一些位向不同、但原子沿每个方向的排列情况完全相同，这些晶向在晶体学上实际上是等同的。例如在立方晶体中， $[100]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[010]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[001]$ 、 $[00\bar{1}]$  晶向都是等价的。为了方便起见，用晶向族来表示等价的晶向，符号为  $\langle uvw \rangle$ ，即以上晶向族为  $\langle 100 \rangle$ 。而且在立方晶系中，同一晶向族的晶向具有相同的指数，只是指数的次序和符号有所不同，例如  $[123]$  与  $[\bar{2}\bar{1}\bar{3}]$  是等同的。但是一般来说，对于其他晶系情况却不是这样。例如，在四方晶系中， $[100]$  和  $[010]$  晶向是等价的，但是  $[100]$  与  $[001]$  晶向却不等价。

### 六方晶体

用 3 坐标系表示具有六方对称性的晶体时发现在某些同方向的晶向上并不具有相同的晶向指数。这种情况需要用到 4 坐标系，即如图 3.21 所示的密勒 - 布拉维坐标系。头 3 个指数代表在同一平面上（称作基准平面）的  $a_1, a_2, a_3$  三个轴，轴与轴之间夹角互成  $120^\circ$ 。z 轴垂直于该基准平面。以上介绍的晶向指数在这里用四个指数，即  $[uvtw]$  表示；习惯上，头 3 个指数代表在基准平面上的  $a_1, a_2, a_3$  三个轴上的值，3 坐标系向 4 坐标系转换的公式见 3.7a-3.7d。

公式中带有上标的字母为三坐标系的指数，而没有上标的字母是新的密勒 - 布拉维四坐标系的值；n 是把  $u, v, t, w$  转换成最小整数的系数。例如，采用这种转换， $[010]$  方向就变为  $[2\bar{1}0]$ 。图 3.22a 画出了六方单位晶胞的几个不同晶向。

### 3.13 晶面

{ 穿过晶体的原子面（平面）称为晶面 }。晶体结构中晶面的确定与晶向类似。也是以单位晶胞为基础，用如图 3.19 所示的三坐标系。在除了六方晶系的所有晶系中，晶面指数用三个指数（ $hkl$ ）（密勒指数）表示。凡是相互平行的晶面是等价晶面，具有相同的晶面指数。

确定晶面指数  $h, k, l$  值的方法和具体步骤如下：

1. 如果晶面通过原点，则必须在单位晶胞中通过适当转换建立另一个平行的晶面，即新的原点必须在另一个单位晶胞的角上。
2. 晶面与三个坐标轴要么相截要么平行，在每个坐标轴上平面相截的长度根据晶格参数  $a, b, c$  确定。
3. 取这三个数的倒数，平行于某个轴的平面认为具有无穷大的截距，因此指数为零。
4. 如有必要，通过除以或乘以某个公因数，把这三个数化为最小整数。
5. 最后，将所得指数不要用逗号分开，括以圆括号，即  $(hkl)$ 。

如果晶面通过原点，可将坐标适当平移，再求截距。晶面在晶轴上的相对截距系数越大，则在晶面指数中与该晶轴相应的指数越小；如果晶面平行于晶轴，则晶面指数为 0。若晶面

与某一晶轴的负端相交，即在该晶轴的晶面指数上方加一横线。例如  $(\bar{h}kl)$  表示该晶面与 x 轴的截距为负值。若各指数同乘以异于零的数  $n$  ( $n$  可为正数也可为负数)，则晶面位向不变，例如  $(hkl)$  与  $(nhkn)$  代表相同的晶面。图 3.23 是几个低指数的晶面图形。

六方晶系的一个有趣和独特现象是具有相同的晶面和晶向指数的两个晶向和晶面相互垂直，但是，对于其他晶系，具有相同的指数的晶向和晶面之间没有相应简单的几何关系。

关于晶向指数和晶面指数的确定方法，还有以下两点说明：

- 1) 参考坐标系通常都是右手坐标系，坐标系可以平移（因而原点可置于任何位置），但不能转动，否则，在不同坐标系下定出的指数就无法相互比较。
- 2) 若各指数同乘以异于零的数  $n$ ，则晶面位向不变，晶向则或是同向（当  $n > 0$ ），或是反向（当  $n < 0$ ）。但是，晶面距（相邻晶面间的距离）和晶向长度一般都会改变，除非  $n = 1$ 。

举例 3.9 , 3.10。

### 原子排列

一个十分有趣的现象是晶面上原子的排列取决于晶体结构。图 3.24,3.25 是面心立方和体心立方晶体结构的 (110) 晶面的图形；缩减的球单位晶胞图形也在其中。必须注意实际上原子堆积情况与图中画出的情况是不同的。其中的圆代表晶面上的原子，它是从硬球模型中缩小尺寸得到的。

晶面族包括所有晶体学上等价的晶面，即原子排列情况完全相同的晶面，用  $\{hkl\}$  表示。

例如，立方晶体中  $\{111\}$  晶面族有  $(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}11), (1\bar{1}\bar{1}), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}1)$  和  $(\bar{1}1\bar{1})$

晶面。另一方面，四方晶体结构中  $\{100\}$  晶面族只包括  $(100), (\bar{1}10), (010)$  和  $(0\bar{1}0)$ ，因

为  $(001)$  和  $(00\bar{1})$  晶面晶体学上并不等价。而且，只有在立方晶系中，同一晶面族的晶面

具有相同的指数，只是指数的次序和符号有所不同，例如  $(1\bar{2}3)$  与  $(3\bar{1}2)$  同属于  $\{123\}$  晶面族。

### 六方晶体

对于六方对称的晶体，正如晶向那样，相同的晶面具有相同的指数，如图 3.21 是用密勒-布拉维指数表示的。

### 3.14 原子线密度和原子面密度

在原子线密度的定义为：在晶体重复距离的一定方向上原子所占距离与该方向距离之比，举例 3.8。

原子面密度的定义为：单位晶胞晶体中穿过原子的任一平面，原子所占面积与该平面面积之比，举例 3.9。

在金属的塑性变形机理 - 滑移 (7.4 节) 我们将看到，线密度和面密度是非常重要的。滑移发生在原子面密度最大和原子线密度最高的方向。

### 3.15 密堆积晶体结构

#### 金属

从前面 (3.4 节) 对金属晶体材料的讨论我们还记得，面心和密排六方的原子致密度均为 0.74，这是等直径的球体或原子的最有效、最密集的一种填充形式。除了前面介绍的单位晶胞结构的描述以外，这两类晶体结构还可以按照原子的密堆积面描述，(即平面具有最大的原子或球填充密度)；该平面的一部分可以用图 3.27a 说明。这两种晶体结构都可以通过这些密堆积的一个平面放在另一个平面的上方而产生；这两种结构的差异只是在于堆积的次序不同。

让我们把在一个密堆积面上的所有原子的中心标记为 A。在这个平面上有两组等价的由三个相邻的原子形成的三角低洼处，下一个密堆积平面上的原子可能进入该三角低洼处。那些在 A 原子顶点的三角低洼处的位置定义为 B，而其余的在 A 原子下方三角低洼处位置定义为 C。(图 3.27a)。

第二个密堆积平面可以把原子中心放在 B 或者 C 的位置，两者均是等价的。假定填充的是 B 位，填充次序就是 AB，如图 3.27b。FCC 和 HCP 的真正区别在于第三密堆积层原子的位置。对于 HCP，这一层的原子中心直接与第一层 A 位置有关，填充次序为 ABABAB---，不断的重复。当然，相应的 ACACAC---排列也是等价的。这些 HCP 中的密堆积面是 (0001) 晶面，相应的图形和单位晶胞如图 3.28 所示。

对于面心立方晶体结构，第三个平面的原子中心位于第一层平面的 C 位置 (图 3.29a)。这就产生了 ABCABCABC---的填充次序：也就是说，每间隔三个平面原子排列重复一次。密排平面的堆积与 FCC 单位晶胞发生联系似乎更困难。可是，这一关系可由图 3.29b 说明；这些平面是 (111) 型的。在第 8 章要说明 FCC 和 HCP 密堆积平面的重要性。

## 陶瓷

许多陶瓷的晶体结构也可以按照离子（金属中是原子）的密堆积面以及单位晶胞来认识。通常密堆积平面由大的阴离子组成。当这些阴离子组成的平面相互堆垛在一起的时候，会留下一些较小的间隙位置，而阳离子就位于这些间隙中。

这些间隙位置以两种不同形式存在，如图 3.30 所示。四个原子（其中三个原子在一个平面上，另一个在相邻的平面上）围在一起构成一种类型，图中以字母 T 表示；这种间隙叫做四面体间隙位置，因为从每个球的中心画一条直线就构成一个四面体。另一种间隙位置类型，在图 3.30 中用字母 O 表示，由 6 个球构成，每两个相邻平面各有 3 个球。因为从每个球的中心画一条直线就构成一个八面体，这种间隙叫做八面体间隙位置。因此、阳离子填充在四面体和八面体中的配位数分别为 4 和 6。而且、对于每个阴离子，可能存在一个八面体间隙和两个四面体间隙。

这种类型的陶瓷晶体结构取决于两个因素：（1）密堆积阴离子平面的堆积次序（面心立方和密排六方两种排列都是可能的，堆积次序分别是 ABCABC--和 ABABAB---。（2）间隙位置备阳离子填充的方式。例如，上面介绍的岩盐型晶体结构，从图 3.5 可以看出，单位晶胞具有立方对称性，每个阳离子（钠离子）有 6 个最相邻的氯阴离子。即钠离子位于立方晶胞的体心，它的 6 个最相邻的氯离子位于立方体的 6 个面心位置。这种具有立方对称的晶体结构可以按照密堆积的阴离子平面形成，所有平面属于 {111} 晶面族。阳离子位于八面体间隙位置因为它们有最相邻的 6 个阴离子。而且，所有八面体位置都被阳离子填满，因为每个阴离子只有 1 个八面体间隙，阴阳离子比为 1:1。这种晶体结构相应的单位晶胞与密排阴离子平面堆积情况的关系如图 3.31 所示。

此外、并非所有的陶瓷晶体结构可以按照相同的方式进行处理，包括硫化锌和钙钛矿结构。尖晶石结构属于  $A_mB_nX_p$  型，发现存在于镁铝酸盐即尖晶石（ $MgAl_2O_4$ ）。在这种结构里，氧离子形成面心立方晶格，镁离子填充四面体间隙、铝离子位于八面体间隙。陶瓷磁性材料，即铁氧体材料就具有类似于尖晶石的晶体结构，它们的磁性质受到四面体和八面体间隙位置填充程度的影响（见 18.5 节）。

## 晶体和非晶体材料

### 3.16 单晶

晶体材料中的原子周期性重复排列有序，且遍布整个晶体而无中断，这样的材料就是单晶。单晶中所有的单位晶胞以相同的方向和同样的方式以互锁形式排列。单晶存在于自然界，也可以人工生产。由于单晶难于生长，必须严格控制其生成条件。

如果没有任何外来限制，单晶就会长成它的极端情况，即具有规则的平的外表面几何形状，就像一些宝石，它的形状是晶体结构的反映。图 3.32 是几种单晶的照片。近年来，单晶对我们的许多现代技术起了极其重要的作用，尤其是微电子行业广泛采用单晶硅和其他半导体单晶材料。

### 3.17 多晶材料

大多数晶体固体是由许多小的晶体或颗粒构成的，这种材料叫做多晶体。图 3.33 是一个多晶样品在固化的时候形成多晶材料的几个步骤的示意图。首先在几个不同位置形成小的晶体或晶核。图中这些小晶粒具有四方形状，在空间随机取向。然后这些小晶粒在来自外部液体的原子补充下不断生长长大。最后相邻的晶粒生长靠在一起的时候，固化过程就接近完成。正如图 3.33 所反映的，每个晶粒的晶体学取向不同。在两个颗粒相邻的区域存在某些原子的错排，这样的区域叫做晶界，在 5.8 节我们将要详细讨论。

### 3.18 各向异性

某些单晶体的物理性质取决于测量时选取的晶体学方向。例如，弹性模量、电导性和光的折射率在 [100] 和 [111] 方向是不同的。这种与方向有关的性质叫做各向异性，它与原子或离子在不同晶向上的不同排列有关。物质的性质与测量方向无关的性质叫做各向同性。晶体材料中各向异性的大小和程度是晶体结构对称性的函数；各向异性随晶体对称性的降低而增



加 三斜晶系通常具有较高的各向异性。 几种材料在  $[100]$  ,  $[110]$  和  $[111]$  方向上弹性模量的测定值如表 3.7 所示。

对于大多数多晶材料单个晶粒组成的多晶材料总的晶体学取向是随机的。在这种情况下, 虽然每个晶粒是各向异性的, 但是由多个晶粒组成的样品行为却是各向同性的。而且所测性质值的大小是各个方向的平均值。有时, 多晶材料在某个方向出现择优取向的情况, 具有这种现象的材料叫做“组织”。

### 3.19 x- 射线衍射: 晶体结构的测定

x- 射线衍射是用于晶体结构测定的最常规和标准的方法。 一束 x- 射线投射到晶体表面时, 按照布拉格定律, 当与一系列平行的原子面作用时就会发生衍射现象, 衍射图谱与晶体结构、晶格常数有关, 不同的晶体有不同的衍射图谱, 人们可以利用标准物质的衍射图谱对未知物进行定性分析。目前这些过程是通过计算机完成的。

### 3.20 非晶态固体

非晶态材料是在较长距离范围原子的排列没有周期性和对称性的一类物资。 有时这种材料也叫无定型材料(字面上的意义是没有任何一定形态), 或过冷液体, 因为它们的原子结构与液体类似。

无定型条件可以通过比较陶瓷化合物二氧化硅的晶态和非晶态结构进行说明, 这两种状态自然界均存在。图 3.38a , 3.38b 分别画出了二氧化硅的这两种结构的二维平面图, 其中硅氧四面体是基本结构单元(图 3.10)。尽管两种结构的二氧化硅中的每个硅离子都是与四个氧离子键合, 但非晶态二氧化硅的结构更加无序没有规律。

晶态或非晶态的固体形式取决于固化时液体中的原子的定位排列。 非晶态材料的原子或分子结构相对复杂, 有序化相对较困难。而且、液体通过凝固点的迅速冷凝有利于形成非晶材料, 因为有序化时间太短。

金属通常都是晶体, 但是有些陶瓷材料是晶体, 而有些(如二氧化硅玻璃)则是非晶体。聚合物可以是完全的非晶体, 也可能是具有一定结晶程度的半晶体。在后面的章节中还要详细讨论这些非晶体材料的结构和性质。

#### 二氧化硅玻璃

以非晶态形式存在的二氧化硅(即  $\text{SiO}_2$ )叫做熔融二氧化硅, 或玻璃质二氧化硅, 图 3.38b 是它的结构示意图。其它的氧化物(如  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{GeO}_2$ )也可以形成玻璃态结构(和多面体氧化物结构(类似图 3.12 中的结构)); 这些材料以及二氧化硅都是网状形的。

用于制作容器、玻璃窗等的无机玻璃是二氧化硅玻璃中加入了其它一些氧化物例如氧化钙和氧化钠。这些氧化物不会形成多面体网络。相反, 它们的阳离子会调变硅氧四面体网络结构, 正因为此, 这些氧化物添加剂叫做网络调整剂。例如、图 3.39 就是硅酸钠玻璃的结构示意图。然而其它氧化物如氧化钛和氧化铝也不形成网络, 具有部分取代硅稳定网络的作用, 这些叫做媒介体。从实际应用效果看, 加入调整剂和媒介体降低了玻璃的熔点和粘度, 有利于玻璃的低温成型(节 14.7)。

#### 本章总结

晶态固体中的原子是有序、周期性的重复排列的一种结构, 而非晶和无定型材料原子排布是随机和无序的。对于晶体物质, 可以用实心小球来代表原子, 晶体结构就是这些实心小球的空间排列。各种晶体结构可以按照不同的平行六面体单位晶胞进行分类, 该单位晶胞几何形状不同, 原子所处位置也不同。

最普通的金属至少以三种最简单的晶体结构中的一种出现, 这三种最简单的结构是: 面心、体心立方和密排六方。晶体结构的两个重要特征是配位数(最近邻原子数)和致密度(单位晶胞中原子所占体积分数)。面心立方和密排六方的配位数和致密度是相同的。

陶瓷材料可能存在晶态和非晶态两种结构。 这些材料中原子键的形式主要是离子键, 离子键大小程度可用每种离子的电荷和离子半径大小确定。按照单位晶胞讨论了几种较简单的陶瓷晶体结构(岩盐型、氯化铯、硫化锌、立方金刚石、石墨、萤石、钙钛矿和尖晶石结构)。



金属和晶体陶瓷材料的理论密度可以根据单位晶胞和原子量数据计算。

面心立方和密排六方晶体这两种结构可以通过原子密堆积面而产生。对某些陶瓷晶体结构，阳离子填充在由相邻密排阴离子面堆积构成的间隙中。

对于硅酸盐，用相互联结的硅氧四面体来描述结构更为方便。当加入其它阳离子（如钙、镁、铝）和阴离子（如氢氧根）可以产生相对较复杂的结构。讨论了二氧化硅、二氧化硅玻璃、{ 几种简单的和层状硅酸盐 } 的结构。

也讨论了各种形式的碳，如金刚石、石墨、{ 巴基球 }。

晶面和晶向可以用指数来描述。对于指定的晶体结构，每一个晶面或晶向指数由单位晶胞定义的坐标轴决定。晶向指数按照在每一坐标轴上的矢量值计算得到，而晶面指数要从在每个坐标轴上截距的倒数计算得到。对于密排六方晶体用四个指数来表示晶向和晶面是更为方便的。

{ 等价的晶向和晶面分别与原子线密度和面密度有关。 } 在晶面—上原子填充密度（面密度）取决于晶面指数和晶体结构。对于指定的晶体结构，具有相同面密度但是晶面指数不同的一类晶面属于相同的晶面族。

单晶体是在整个晶体中原子排列次序未受到破坏，在某些情况下具有平的表面和规则的几何形状。最大量的晶体存在形式是多晶体固体，它们是由许多小的位相不同的晶体或晶粒成的。

在这一章介绍的其它一些概念是：晶系（按照单位晶胞的几何形状对晶体结构的分类）；类质异象（或同素异形）（一种材料具有一种以上的晶型）；各向异性（晶体性质与方向有关）。

{X 射线衍射用于晶体结构和晶面间的空间测量。一束 x 射线照射在晶体材料上可以导致衍射现象（结构干涉），按照布拉格定律是由于一系列平行的原子面相互作用的结果。原子面之间的距离是密勒指数、晶格常数和晶体结构的函数。

## 第4章 聚合物的结构

### 为什么学习聚合物的结构

相对大量的化学和结构特性影响聚合物材料的性质和行为。其中一些影响如下：

1. 半结晶聚合物的结晶度对密度、力学强度和延展性的影响（4.11 和 8.18 节）。
2. 交联度对橡胶类材料的刚度的影响。

学习重点：

仔细学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 根据聚合物的链结构描述典型的聚合物分子，并且知道如何从基元的重复构成聚合物分子。
2. 画出聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚酯分子的单体结构。
3. 计算数均分子量和质均分子量，已知某聚合物的数均和质均聚合度。
4. 命名和简要描述：
  - (a) 四种基本类型的聚合物分子结构；
  - (b) 三种类型的立体异构；
  - (c) 两种类型的几何异构；
  - (d) 四种类型的共聚物。
5. 说明热塑性和热固性聚合物的分子结构和性能上的差异。
6. 简要描述聚合物中的结晶态。
7. 简要描述 / 画出半结晶聚合物的球状结晶。

### 4.1 引言

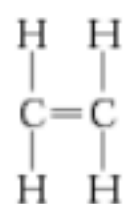
天然产的聚合物——那些从植物和动物身上提取的物质，已经被人类使用了许多个世纪；这些材料包括木材、橡胶、棉花、羊毛、皮革和丝绸。其它天然聚合物如蛋白质、酶、淀粉和纤维素在植物和动物的生物学和生理学上是很重要的。现代科学研究手段已经能够测定这类材料的分子结构、以及从小的有机分子合成和开发出许多新的聚合物材料。我们现在使用

的许多塑料、橡胶和纤维是人工合成的聚合物材料。事实上，从二战结束以来，由于人工合成聚合物的出现，材料世界发生了革命性的变化。这些合成材料生产成本低，性能优于它们的天然同类产品。在一些过去使用金属和木材的场合，现在已经被性能更好更便宜的塑料所取代。

正如金属和陶瓷材料，聚合物的性质与材料的结构和组成有关。本章将探讨聚合物材料的分子和晶体结构；第 8 章将讨论聚合物结构和力学性质间的关系。

#### 4.2 碳氢分子

因为大多数聚合物是有机物，这里我们简要叙述有关它们的分子结构的一些基本概念。首先，许多有机材料是碳氢化合物，即它们是由碳和氢元素构成的。其次高分子材料分子内的键是共价键。每个碳原子有四个电子，每个氢原子有一个电子参与成键。如图 2.10 的甲烷分子所示，若每两个成键的原子共用电子对，就会形成一个共价键。两个碳原子若分别共用两对或三对电子就会形成双键和三键。例如乙烯是两个碳原子通过双键连接在一起，化学式为  $C_2H_4$ ，结构式如下：

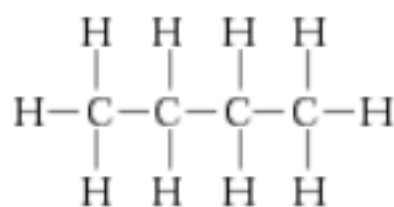


这里单、双键都分别是共价键。三键的例子是乙炔  $C_2H_2$ 。

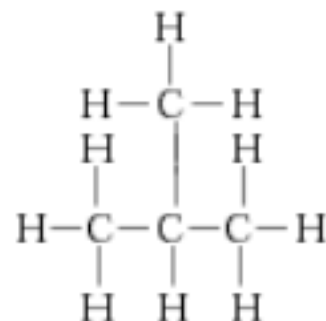


具有双键和三键的分子被称作不饱和分子，即每个碳原子与其它原子未形成最大数量的键（即四个键）。对于未饱和分子双键被认为是由两个单键构成的。通过单键上的碳原子之一的位置变换允许其它原子和原子团加成在原来的分子上。当然，在饱和碳氢键上，所有键是饱和单键，如果不去掉其中任意一个原子就不可能加入新的原子。

具有同样化学成分的碳氢化合物可以有不同的原子排列，这种现象叫做同分异构。例如，丁烷有两种异构体，一种是正丁烷，结构式为：



一种是异丁烷，结构式如下所示。



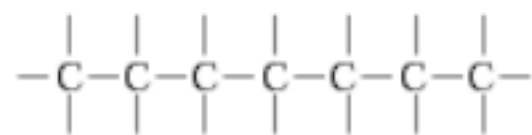
碳氢化合物的一些物理性质取决于异构体的形态；例如，正丁烷和异丁烷的沸点分别是 - 0.5 和 - 12.3 。

还有许多其它的与聚合物结构有关的有机化合物。比较常见的一些有机化合物列在表 4.2 中，在这里 R 和 R 表示有机基团——在化学反应中保留一个整体的原子团。单键的碳氢基团的例子有甲基、乙基，和苯基。

#### 4.3 聚合物分子

与前面讨论的碳氢分子相比，聚合物分子是很大的，由于它们具有很大的分子，所以又称高分子化合物。在每个分子间，原子之间是通过共价键连接在一起。对大多数聚合物，这

些分子以一种很长的、柔性链的形式存在，它们的骨架是碳原子形成的主链，长度是单键到两相邻碳原子距离的许多倍。二维方向排列的图示如下。

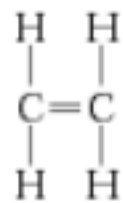


每个碳原子两边剩余的价电子的任意一个都可与其它原子或基团形成侧链。当然主链和侧双键都是可能的。

这些长链分子是由称作结构基元的链节构成的，沿着主链链节不断重复。链节一词起源于希腊词“meros”，意为部分；一个链节叫单体，聚合物这个词意为许多个链节。链节是聚合物链上不断重复的单元。而单体是用来称呼由一个链节构成的分子单元。

#### 4.4 聚合物分子化学

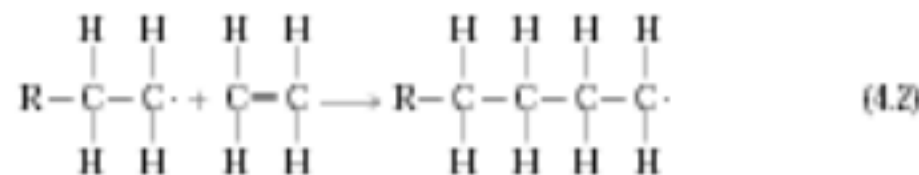
再来考虑碳氢化合物乙烯 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，在常温常压下它是气体，具有如下分子结构：



如在适当温度压力下用乙烯进行催化反应，就可以形成聚乙烯，它是一种固体聚合物材料。这一过程以活性基元的形成作为开始，它是以引发剂即催化剂 (R<sup>•</sup>) 与乙烯单体进行反应形成的。反应式如下：



随后加入聚乙烯单体到活性自由基中心就会形成聚合物链。活性位置，由于价电子未饱和 (用·表示)，容易与两端的单体连接形成高分子链。可以用下式表示：



反应一旦引发开始，一个个乙烯链节便连接在引发后的乙烯碳键的自由基端，好像连锁反应，会自发地进行下去。最后形成聚乙烯分子，它的部分链节如图 4.1a 所示。生成的聚乙烯主链上的碳原子单键并不像图中那样按照 180 度连接，而是接近 109 度。一种更精确的三维模型如图 4.1b 所示，碳原子的连接像锯齿状，C-C 键的长度为 0.154nm。为讨论问题方便起见，本教材把聚合物分子看作线性链。

如果聚乙烯中的所有氢原子都被氟取代，形成的聚合物叫做聚四氟乙烯 (PTFE)；它的链节和链结构如图 4.2a 所示。聚四氟乙烯商品名为塔佛隆，属于碳氟聚合物家族。

聚氯乙烯 (PVC)，另一种常见聚合物，结构与聚乙烯稍有不同，其中每四个氢原子中的一个被氯所取代。如果甲基基团取代 PVC 中的氯原子就会形成聚丙烯，也表示在图 4.2 中。表 4.3 列出了一些常见聚合物单体结构，值得注意的是，它们中的一些，例如尼龙、聚酯和聚碳酸酯的结构较复杂。更多的一些普通聚合物的链节结构列在附录 D 中。

当所有沿着主链的重复链节具有相同形式时，生成的聚合物叫做均聚物。在聚合物合成时，除了生成均聚物以外，也可在主链上形成两种或多种不同链节的聚合物，这种聚合物叫做共聚物 (见 4.10 节)。

正如上面提到的乙烯链节，它有两个活性键可与其它基元反应，这种基元叫做双功能性的。即它可以与另外两个单体形成二维链状分子结构。可是，其它的基元如苯甲醛 (表 4.3) 有三个活性键，是三功能性的，可以形成三维网状的分子结构。

#### 4.5 分子量

具有很长链段的聚合物有很大的分子量。在聚合过程中这些大分子是由小分子合成得到的，并非所有的聚合物链都会生长成相同的长度，这就导致了高分子链长度的分布即分子量的分布。通常用平均分子量来表示聚合物的分子量，平均分子量可以用高分子的各种物理性质例如粘度、渗透压测定。

有几种定义平均分子量的方法。常用的有数均相对分子质量其计算公式如下：

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad (4.3a)$$

式中  $M$  是尺度  $i$  范围的平均分子量， $x_i$  代表相应尺度分子量的数量分数。

重（或质）均相对分子质量是以各种尺寸范围分子的质量分数为基础（图 4.3b）。按下式计算：

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad (4.3b)$$

式中， $M$  也是尺度  $i$  范围的平均分子量，而  $w$  分别代表相对分子质量为  $M$  的分子在聚合物中所占的质量分数。例 4.1 计算了数均相对分子质量和质均分子量的值。图 4.4 显示了以平均分子量作出的典型的分子量分布图。

聚合物平均分子链的大小也用聚合度来  $n$  表示。聚合度反映了大分子链的长短和相对分子质量的大小。可以用数均分子量和质均分子量来表示聚合度，即书上公式 4.4a 和 4.4b。

#### 例题 4.1

各种聚合物的性质受到其分子量的影响，其中有熔点或软化温度，分子量增大熔点升高（平均分子量可以大到每摩尔 10 万克）。在常温下，短链聚合物（分子量为 100 克/摩尔数量级）是气体或液体。分子量为 1000 克/摩尔数量级的聚合物是蜡状固体（如石蜡）和软性树脂。固体聚合物（也叫高聚物），也是我们最感兴趣的一类材料，分子量为 1 万克/摩尔数量级到几百万克/摩尔数量级。

#### 4.6 分子形态

没有理由假定聚合物的分子链是笔直的，骨架分子的锯齿状排列也常被忽略（图 4.1b），单键可以旋转也可在三维空间方向任意弯曲。如图 4.3a，第三个碳原子可以放在与其他两个碳原子成 109 度角的任意位置，当连续的随后碳原子位置如图 4.5b 就会形成直链型聚合物。此外、如果主链上的碳原子位于其他位置使主链发生弯曲或扭曲也可能形成图 4.5c 那样的构型。因此、由许多碳原子构成的单链分子可以形成类似于图 4.6 那样的形态，分子会发生多重弯曲，扭曲和纠结。图上还标明了聚合物链的末端距离  $r$ ，这个距离远小于整个链的长度。

聚合物是由大量高分子链段构成，每一根链段就像图 4.6 那样会发生多重弯曲，扭曲和纠结。这样就会导致相邻链段发生扭结、缠绕在一起的情况。就像钓鱼用的线在线卷轴上的情形。这种分子链间的随机卷曲和缠绕会影响到聚合物的许多重要性质，包括具有如橡胶那样的大的弹性伸展率。

聚合物的一些力学和热学性质是它的链节在应力和热振动下经受旋转变形的能力。转动弹性取决于聚合物单体的结构和化学性质。例如，具有双键的链节旋转困难。而且具有大的支链的分子也不容易旋转。例如，聚苯乙烯由于有较大支链苯基基团（表 4.3），它比聚乙烯更难旋转变形。

#### 4.7 分子结构

聚合物的物理性质不仅取决于它的分子量和形状，也取决于它的分子链结构的差异。现代聚合物合成技术可以通过控制条件合成各种结构的聚合物。在这一节，将讨论几种分子结构，包括线形、支链型、交联和网状型，此外还有几种同分异构体。

##### 线形聚合物

线形聚合物的高分子为线型，每一个链节以单键形式头与头连接在一起，这些长链是柔性的，就像意大利式细面条的团聚体，如图 4.7a，图中每一个圆代表一个结构单元。线形聚合物在链与链之间存在许多范德瓦尔斯键和氢键。具有线形结构的普通聚合物有聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）、尼龙和碳氟化合物。



### 支链型聚合物

在聚合物合成的时候在主链上接有副支链的一类聚合物，如图 4.7b。支链形成被认为是在聚合反应时一部分主链分子发生副反应形成的。由于副支链形成，链的填充效率减小，导致低的密度。某些线型结构的聚合物也可进行支链化。

### 交联型聚合物

相邻的直链通过共价键在任意位置相连可以形成交联型聚合物，如图 4.7c。交联过程通常是在高温下进行的不可逆化学反应过程。并且，交联反应是通过加入原子或分子与主链上的碳形成共价键。许多橡胶类弹性材料是交联聚合物，橡胶中的交联反应也叫硫化反应，8.19节将描述这一过程。

### 网状聚合物

每个链节基元有三个活性共价键（图 4.7d）可形成三维网络状聚合物。实际上高度交联的聚合物可认为是网状聚合物。这类聚合物的特点是柔性减小，刚度增加，有较好的力学性质和耐热性；环氧树脂和苯甲醛属于这类物资。

应当指出聚合物通常并不是只有一种特定的纯结构类型。例如，以线形结构为主的聚合物也可含有少量支链和交联的链段。

## 4.8 分子构型

现在对前面几节进行一下总结，聚合物分子可以按照它们的尺寸、形状和结构来定义。分子大小是根据分子量（或聚合度）来定义的。分子形状与聚合物链的扭曲、环绕和弯曲程度有关。分子结构取决于结构单元联结在一起的方式。线形、支链形、交联形和网状结构都是可能的，（此外还有若干同分异构现象（全同立构、间同立构，无规立构，反式和顺式结构））。这些分子特性用图 4.8 总结出来。应当注意某些结构元素互相之间并不排斥，事实上，有必要按照超过一种定义来说明分子结构。例如，线形聚合物也可以是全同立构的。

### 结构单元的链接方式和链的构型特点

高分子链中各原子通过共价键连接在一起，其结构单元的链接方式取决于形成聚合物的单体的分子结构。当单体分子结构完全对称时，如乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  等，所得聚合物（如聚乙烯  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ）的结构单元在分子链中的链接方式只有一种，分子链中由共价键固定的各原子的几何排列也只有一种；当单体结构的对称性被破坏，即单体分子中具有不对称取代时，如  $\text{CH}=\text{CR}$  则所得聚合物的结构单元在分子链中可能有两种不同的链接方式：头—尾接，尾—尾接。这两种可能的链接方式如图 4.6a, 4.6b

结构单元的链接方式不同，使得链中各原子的相对几何位置也不同，导致高分子链的几何构型不同。对于烯类聚合物，绝大多数是头—尾接结构，但也可能夹杂有尾—尾接的结构。

### 空间立构

高分子链上按不对称碳原子上取代基 R 在空间的排列方式，可以得到三种空间立构，即全同立构、间同立构和无规立构。

#### 全同立构

高分子链上每一个不对称碳原子都具有相同构型，如果把高分子主链拉成平面锯齿形，则取代基 R 排布于主链平面的同侧。（4.7）

#### 间同立构

高分子链上相邻的不对称碳原子交替出现，取代基 R 交替排布于高分子主链平面的两侧。（4.8）

#### 无规立构

高分子链上每一个不对称碳原子的构型是无规分布的，取代基 R 无规排布于高分子主链平面的两侧。（4.9）

从一种空间立构转变到另一种空间立构（如从全同立构到间同立构）只通过单键的旋转是不可能的，原来的键必须断裂，经过适当旋转，重排才有可能。

实际上，一种特定的聚合物并不刚好呈现这三种构型中的任意一种，主要的空间构型取

决于合成方法。

#### 几何异构现象

其它重要的链构型（即几何异构体）在具有双键的链节单元中是完全可能的。如双烯类单体 1,4 加聚时，每个链节中都有一个双键，可构成顺式和反式两种构型，称为几何异构体。在双键两端键合的原子或基团可以位于双键的同侧或反侧。位于同侧的是顺式结构，如图 4.52 页所示，位于异侧的为反式结构。从反式到顺式转变，或从顺式到反式转变只通过键的旋转是不可能的，因为双键很难变形。

总结一下以上各节的内容，聚合物可以按照它们的尺寸大小，形状和结构分类。分子大小专门按照分子量或聚合度分类。分子形状与链的扭曲，卷曲，弯曲有关。分子结构取决于结构单元连接的方式。线形、支链形、交联形和网状都是可能的，此外还有各种异构现象（全同立构、间同立构、无规立构、顺式和反式）。这些分子特性以分类图的形式画在图 4.8 中。应当注意一些结构元素彼此并不互相排斥，事实上，可以更细的划分分子结构。例如，一种线形聚合物可能是全同立构聚合物。

#### 4.9 热塑性和热固性塑料

聚合物在高温下的力学行为取决于它的分子结构。事实上，也按照聚合物对温度上升的不同反映来进行分类。热塑性和热固性聚合物是两类不同的分支。在加热的时候热塑性聚合物软化最终变成流体，在冷却的时候又固化成固体，该过程是可逆的，可以反复进行。在分子水平阶段，当温度上升时，次价键力被削弱（通过增加分子运动）以至于当施加应力的时候，相邻链段的相对运动变得有利。当温度高达足以使热塑性聚合物的分子猛烈振动造成共价键断裂就会引起聚合物的不可逆的降解。此外，热塑性塑料相对较软。大多数线形聚合物和具有一些支链结构带有柔性链段的线性聚合物都是热塑性的。这些材料通常采用同时施热和施压的方式生产。

热固性聚合物当加热后就会永久性变硬，继续加热也不会变软。在热处理开始阶段，共价交联在相邻的分子链之间发生，这些共价键把交联的链段固定在一起，阻止它们在高温下发生振动和旋转运动。交联通常范围较广，每个基元链段有 10~50% 发生交联。只有加热到很高的温度才会引起交联键的破坏，聚合物发生降解。热固性聚合物比热塑性聚合物硬，力学强度高，具有较好的尺寸稳定性。大多数交联型和网状聚合物包括硫化橡胶、环氧树脂、酚醛和聚酯树脂都是热固性的聚合物。

#### 4.10 共聚物

聚合物化学家和科学家一直在研究寻求容易和经济有效的合成新材料，即通过改善聚合物的性质或结合以上讨论的均聚物的较好的性质来获得新材料。这些聚合物材料中的一类就是共聚物。

就二元共聚物而论，它是由图 4.9 所示的红色球和黑色球两种基元共聚形成。二元共聚取决于聚合反应条件和单体比例的变化，可得到沿聚合物链不同排列次序的共聚物。一种共聚形式如图 4.9a 所示，两种单体随机分布在聚合物主链的不同位置，这种共聚称为无规共聚物。交替共聚，就像命名所说，两种单体交替在主链上分布排列，如图 4.9 所示。嵌段共聚是一些单体呈段成块的在主链上分布排列（图 4.9c）。最后，一种形式的均聚物可以在支链上接枝共聚其它不同的单体，这种材料就是接枝共聚物（图 4.9d）。

在 13.13 中讨论的合成橡胶通常都是共聚物，这些橡胶的一些单体结构列在表 4.5 中。丁苯橡胶（SBR）是一种用于制造汽车轮胎的普通无规共聚物，是丁二烯和苯乙烯的二元共聚物。丁腈橡胶（NBR）是另一种由丙烯腈和丁二烯构成的无规共聚物。它也是高弹性的，在有机溶剂中抗溶胀性能好；汽油软管就是用 NBR 做的。

#### 4.11 聚合物结晶

结晶态也可以存在于聚合物材料中。可是，不像金属和陶瓷，聚合物的晶体结构是由分子而不是原子或离子构成，聚合物中原子的排列更为复杂。我们认为聚合物结晶以分子链的堆积产生有序的原子排列。晶体结构可以按照相对较复杂的单位晶胞来说明。例如，图 4.10

画出了聚乙烯晶体的单位晶胞与它的分子链结构的关系，这个单位晶胞具有正交晶系几何形状（表 3.6）。当然、在图中，分子链超越了单位晶胞的范围。

分子量小的分子物质（例如水和甲烷）要么是完全结晶态（当固化的时候），或者要么完全是无定型态（液态时）。由于聚合物分子尺寸大、分子分子，它们的分子常常以部分结晶形式（或半结晶）存在，在无定型区域分散存在部分结晶区。任何链无序排列或错排都会导致无定型区域出现，条件相当简单，因为链的扭曲，卷曲和弯曲都会阻止每个链段的有序排列。其它结构因素也会影响结晶程度，讨论如下：

聚合物结晶度范围从完全的无定型态到几乎完全结晶（最多到 95%）；相反、金属样品几乎总是完全的结晶体，而陶瓷要么是完全的结晶态要么是完全的非结晶态。半结晶的聚合物在感观上类似于在后面章节要讨论的金属合金。

结晶态聚合物的密度大于同类材料、相同分子量的无定型材料的密度，因为结晶态聚合物链的堆积排列更紧密。

用重量表示的结晶度可以通过精确的密度测量来测定，具有如下关系：

$$\text{结晶度}\% = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (4.10)$$

式中， $\rho_s$  为待测试样的密度，非晶区和晶区的密度分别为  $\rho_a$  和  $\rho_c$ ，必须由另外的实验测得。（目前许多聚合物的  $\rho_c$  和  $\rho_a$  可以从手册或文献中查到）。

聚合物的结晶度取决于聚合物在固化的时候的冷却速度以及高分子链的构型。在通过熔化温度冷却结晶时，在粘性液体中高分子链是高度无序的和纠缠混乱的，必须设想采取一种有序的构型。要获得有序构型必须有足够的时间让高分子链运动和排列。

分子化学和高分子链的构型也会影响聚合物结晶的能力。如果聚合物是由化学结构复杂的单体（如聚异戊二烯）构成，结晶便会很困难。另一方面，在较快的冷却速度下，化学结构简单的聚合物如聚乙烯和聚四氟乙烯形成结晶也不容易。

对于线形聚合物，结晶是比较容易的，因为链的排列实质上没有受到限制。任何支链都会干扰结晶，因此、有支链的聚合物结晶度不高，事实上、过多的支链可以阻止任何形式的结晶。大部分网状和交联型聚合物几乎都是无定型的；只有极少的交联聚合物有部分结晶态。而且，支链上原子基团越大，结晶形成的可能性就越小。

对于共聚物，一般规律是，聚合物单体的排列越不规则越随机，非结晶态的发展趋势就越大。对于交替和嵌段共聚，也存在类似的规律。此外，随机和接枝共聚物通常都是无定型的。

聚合物材料的物理性质在某种程度上要受到结晶度的影响。结晶态聚合物通常力学强度较高，受热时抗溶解性好和抗软化。其中一些性质要在以后的章节中讨论。

#### 4.12 聚合物晶体

我们现在简要讨论聚合物结晶体分子束空间排列的一些模型。较早的一种模型，已被人们认可有许多年，是纒状微束模型（图 4.11）。该理论认为半结晶聚合物是由小的结晶区（微晶，或微束），每一结晶区有精确的定位，该结晶区镶嵌在无规随机分布的无定型聚合物基体中。因此，一个单链分子可以跨过几个微晶区，也可插入到无定型区。

最近的研究把目标集中在从稀溶液（浓度小于 0.01%）中缓慢生长聚合物单晶。这些晶体形状规则，呈薄片状，厚 10 - 20 纳米，约 10 微米长。通常，这些薄片会形成多层结构，如图 4.12 聚乙烯单晶的电镜照片所示。

研究表明，凡是能结晶的高聚物，在适宜的条件下都可以形成单晶体。结晶生长规律与小分子物质的结晶相似，往往沿螺型位错线露头处不断地盘旋生长。不同高聚物的单晶体虽然外形很不相同，晶片厚度却几乎都在 10nm 左右。而且，晶片厚度与相对分子质量无关，仅

随结晶温度和热处理条件的变化而变化。常压下结晶时，晶片厚度不超过 50nm。电子衍射数据又表明，晶片中的分子链是垂直于晶面的。考虑到高分子链一般都长达几百 nm，推测晶片中的高分子链是折叠起来排列的（如图 4.13 所示），称为折叠链晶片模型。

在常压下从高聚物浓溶液或熔体冷却结晶时，倾向于生成球晶。球晶呈圆球状，直径可能为几  $\mu\text{m}$  至几 mm。它们在正交偏振光显微镜下呈特有的黑十字消光图（见图 4.15）。

#### 本章总结

大多数聚合物材料都是由很大的分子构成，该大分子的主链是碳原子链，支链则由各种原子或基团组成。这些高分子被认为是由基元（较小的结构单元）在主链上重复排列形成的。讨论了一些较简单的聚合物（如聚乙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯）的单体结构。

高聚物的分子量可以超过 1 百万。由于在聚合物中的所有分子大小不同，存在分子量的分布。常常以数均和质均分子量表示聚合物的分子量。链的长度也可以用聚合度表示，它是每个分子的平均链节数量。

讨论了一些分子特性对聚合物性质的影响。当链段被扭曲，卷曲和缠结时高分子会发生缠绕现象。至于分子结构，链状、支链状、交联状和网状都可能。此外还有全同立构、间同立构、和无规立构，以及顺式和反式异构体。共聚物包括无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝型共聚物。

在温度较高的情况下聚合物的行为可分为两类，即热塑性和热固性聚合物。前者为线形和支链结构的聚合物，受热软化，冷却变硬。反之，热固性聚合物受热变硬，继续加热也不软化，它们的结构是交联和网状型的。

当分子链的排列产生有序的原子排列，就会有结晶现象出现。除了完全无序以外，聚合物也可以以结晶度可变的形态存在，对于后者，结晶区间分散在一些非晶态区内。结晶有利于使聚合物形成化学组成简单，排列规则对称的链结构。

像薄片和具有折叠链结构的聚合物单晶可以从稀溶液中生长。许多半结晶聚合物形成球晶体；每个球晶由从内向外辐射的放射状丝状结晶组成。

#### 第 5 章固体中的缺陷

##### 为什么要学习固体中的缺陷

某些材料的性质受到存在于材料中的缺陷的极大影响。因此，知道存在于材料中缺陷的类型，以及它们在影响材料性质中的作用是很重要的。例如，纯金属的力学性质经过合金化以后（即加入杂质原子）会发生很大变化——例如，标准银合金（含银 92.5%，含铜 7.5%）比纯银更硬更强（8.10 节）。

而且，在我们的计算机、计算器和家用功能的集成微电子设备是通过在半导体材料上引入高度可控的杂质浓度和定域化掺杂获得的（12.11 节）。

学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 描述空位和自间隙晶体缺陷。
2. 已知相关常数，计算某特定温度下材料中的平衡空位数。
3. 两种类型的固溶体的书面定义和图示表达。
4. 陶瓷化合物中几种不同的点缺陷。
5. 已知合金中组元的质量和原子量，计算每种元素的质量百分浓度和原子百分浓度。
6. 对于刃型、螺型和混合型位错中的每一种：
  - (a) 描述和画出位错；
  - (b) 注意位错线的位置；
  - (c) 指出位错线延伸的方向。
7. 描述 (a) 晶界和 (b) 孪生晶界附近的原子结构

#### 5.1 引言

对于晶体固体材料，我们默认在材料内部原子级水平上排列完全有序。然而这种理想固体是不存在的；所有固体都存在大量的各种缺陷。事实上材料的许多性质都很深地受到材料



中缺陷程度的影响；这种影响不总是有害的，人们常常通过有意识的引入缺陷和控制缺陷的量来获得特殊性质的材料，详细情况在下面的章节中要介绍。

“晶体缺陷”意味着在原子大小范围晶格不规则。晶体缺陷的分类通常按照缺陷区的几何形状和大小。这一章要讨论几种不同的缺陷，包括点缺陷（尺寸与一两个原子大小相近），线缺陷（一维缺陷），以及面缺陷，即界面，是二维缺陷。也要讨论如果在某一方向上缺陷区的尺寸可以与晶体或晶粒的线度相比拟，而在其它方向上的尺寸相对于晶体或晶粒线度可以忽略不计，那么这种缺陷就称为线缺陷或位错，这是本章要着重讨论的缺陷...

(3) 面缺陷如果在共面的各方向上缺陷区的尺寸可与晶体或晶粒的线度相比固体中的杂质，因为杂质原子也可能以点缺陷的形式存在。 {最后，简要叙述显微测量缺陷的技术和材料的结构。}

## 点缺陷

### 5.2 金属中的点缺陷

最简单的点缺陷是空位，即空的晶格位。通常在一个原子原来占据的地方变成了空位（图 5.1）。所有晶体固体都含有空位，事实上，不可能阻止材料中没有空位这种缺陷。空位存在的必然性可以用热力学原理来解释；实质上、空位的存在增加了晶体中的熵（无序性）。

一定量的材料中的平衡空位数  $N_v$  随温度而增加，具有如下关系：

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad (5.1)$$

式中， $N$  是总的原子数， $Q_v$  是形成空位所需要的能量， $T$  是绝对温度， $k$  是气体常数或波尔兹曼常数，取值取决于  $Q_v$  的单位。 $Q_v$  的单位为焦耳时， $k$  为  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/atom-K}$ ，当  $Q_v$  的单位为电子伏特时， $k$  为  $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom-K}$ 。因此，空位数随温度成指数增加。对大多数金属，空位分数  $N_v / N$  在略低于熔点的时候是  $10^{-4}$  数量级，也就是说，在 10000 个位置中有一个是空的。正如以上讨论指出的，其他材料的空位数也有类似于公式 5.1 的关系。

自间隙是晶体中的一个原子挤入到原来并没有原子占据的很小的间隙位置中去的情况。这种情况也表示在图 5.1 中。对于金属材料，自间隙会引起周围晶格的较大变形，因为原子比间隙的空间要大得多。因此这种情况并不多见，它仅仅以很小的浓度，即远低于空位的浓度出现。例 5.1

### 5.3 陶瓷中的点缺陷

#### 原子点缺陷

陶瓷化合物也存在点缺陷。象金属一样，空位和间隙都是可能的；可是由于陶瓷材料至少含有两类离子，每种离子都可能形成缺陷，例如在 NaCl 中，Na 离子间隙和空位以及 Cl 离子间隙和空位都可能存在。知道阴离子间隙的精确浓度不太可能。阴离子相对较大，要填入到较小的间隙中需要额外的应力排开周围的离子。图 5.2 画出了阴离子和阳离子空位，以及阳离子间隙。

陶瓷中缺陷的表示通常通过指定原子的类型和点缺陷浓度。由于原子以带电的离子出现，当考虑缺陷结构的时候，必须考虑电中性的要求。电中性是材料中离子所带的正负电荷总数相等。因此、陶瓷中的缺陷不会单独发生。一种缺陷类型是阳离子空位和阴离子间隙对。这种缺陷叫做弗兰克尔缺陷（图 5.3）。可以认为是阳离子离开它的晶格位置进入间隙位置形成的。电荷没有发生变化，因为阳离子在间隙中仍然带正电。

另一种类型的点缺陷是 AX 型化合物中发现的阳离子空位 - 阴离子空位对，叫做肖特基缺陷，也画在图 5.3 中。认为这种缺陷是把材料内部的一个阳离子和一个阴离子移动到材料的外表面形成的。因为阳离子和阴离子有相等的电荷，有一个阴离子空位便存在一个阳离子空位，整个材料维持电中性的要求。

无论肖特基缺陷和弗兰克尔缺陷都不会改变阳离子与阴离子的比值。如果没有其他缺陷存在，这时材料为化学计量关系，化学计量是化合物中的阴阳离子精确按照化学式的比例关系取值。如 NaCl 化学计量为：阴阳离子比为 1:1，如果偏离这一比值，我们就把这种化合物称为非化学计量的。

非化学计量在某些陶瓷材料中是存在的，若材料中含有某种具有两种价态的离子时。氧化铁就是这样一种材料，因为铁可以二价和三价形式存在；这两种价态的任意一种离子的数量取决于温度和氧气压力。由于  $\text{Fe}^{3+}$  的形成引入多余的一个正电荷，破坏了原材料的电中性，必须由某种缺陷形式进行弥补。当每形成两个  $\text{Fe}^{3+}$  就可能形成一个  $\text{Fe}^{2+}$  空位（或移去两个正电荷）（图 5.4）。晶体这时不再是化学计量的，因为有多余的一个氧离子，但是晶体保持电中性。这种现象在铁氧化物中非常普遍，事实上，它的化学式常写成  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ （这里  $x$  是小于 1 的可变的分数）。

## 5.4 固体中的杂质

### 金属中的杂质

自然界只由一种原子组成的纯金属是不存在的，杂质即外来原子总是有，一些以点缺陷的形式存在。事实上，即使采用相当复杂的技术，也很难把金属提纯到 99.9999% 以上，就是在这样高的纯度下，在一立方米材料中也含有  $10^{22}$ - $10^{23}$  的杂质原子。工程上应用的大多数金属都不是高纯的，而是合金，人们有意加入一些杂质原子以改善金属的力学性质和耐腐蚀特性。例如 Sterling 银是含银 92.5%，含铜 7.5% 的银合金。在通常情况下，高纯银耐腐蚀性好，但是很软。加入铜合金化以后大大改善了银的力学强度，也没有损害它的耐腐蚀性能。

杂质原子加入到金属中会导致固溶体和二次相的形成，这取决于杂质种类、它们的浓度和合金的温度。这里只讨论固溶体，新相放在第 10 章讨论。

一些有关杂质和固溶体的概念要说明。至于合金，通常用溶质和溶剂来表示量的关系，溶剂是大量存在的元素或化合物，溶剂原子也叫做主体原子。溶质则是以微量或少量存在的元素或化合物。

### 固溶体

固溶体是外来的溶质原子加入到溶剂材料中，晶体结构不变，没有新结构产生的一类物质。也许用液体溶液来说明是有助于理解。如果两种互相溶解的液体（例如水和酒精）混合，就会产生分子混合的完全均匀的一种液体。与溶液类似，固溶体中的杂质原子也随机均匀的分散在固体中。

固溶体中的杂质点缺陷有两种形式：即置换型和间隙型固溶体。置换型固溶体是杂质原子取代溶剂原子形成的（图 5.5）。溶质原子能否取代溶剂原子形成置换型固溶体具有以下规则：

#### 1. 原子大小因素

只有原子半径相近，即溶质和溶剂原子半径的差值不超过 15%，才可能形成置换型固溶体，否则会产生额外的晶格缺陷或生成新相。

#### 2. 晶体结构

溶质和溶剂原子的金属晶体结构必须相同。

#### 3. 电负性

更为电负性的原子与更为电正性的原子很可能形成金属间化合物而不是置换型固溶体。

#### 4. 价态

其他因素相同，具有较高化合价的金属会溶解其他较高化合价的金属而不是较低化合价的金属。

置换型固溶体的一个典型例子是铜和镍形成的固溶体。这两种元素可以任意比例完全互溶。上面提到的规则也完全符合。铜和镍的原子半径分别为 0.128 和 0.125nm，金属铜和镍都为面心立方结构，它们的电负性分别为 1.9 和 1.8（图 2.7）；最后，铜的最常见化合价为 +1（有时也可为 +2），镍的化合价为 +2。

间隙型固溶体杂质原子填充在主体原子的空隙中（见图 5.5）。对于金属材料具有相当高的致密度，间隙空间很小。因此间隙杂质原子的半径应比主体原子半径小。通常允许的间隙杂质原子浓度是较低的（小于 10%）。即便是很小的间隙原子通常半径也大于间隙空位，因此它们会对相邻的主体原子施加晶格应力。（题 5.9）

碳加入到铁当中会形成间隙型固溶体；碳的最大浓度为 2%。碳的原子半径远小于铁，为 0.071nm，而铁为 0.124nm。

#### 陶瓷中的杂质

象金属材料一样，杂质原子可在陶瓷材料中形成固溶体。间隙型和取代型两种固溶体都是可能的，对间隙型固溶体杂质离子的半径必须小于阴离子半径，对于置换型固溶体置换离子的电性质与被置换离子的电性质要相同，如果杂质原子是阳离子，它最可能占据阳离子空位。为了得到置换型固溶体，杂质离子的半径和电荷应与被置换的离子或空位尽量一致。例如钙和氧离子很可能分别取代钠离子和氯离子。图 5.6 中画出了阳离子和阴离子置换型和间隙型杂质。为了使置换型杂质原子获得一定的固溶度，离子大小和电荷应当与被置换的主体离子尽可能一致。如果杂质离子与被置换的主体离子电荷不同，晶体必须补偿这种差异以满足固体电中性的要求。正如上面讨论的，一种补偿方式是形成晶格缺陷——即上面谈到的离子型的间隙或空位。

#### 聚合物中的点缺陷

应当注意由于聚合物的链状结构和结晶形态，聚合物中的缺陷与陶瓷和金属中的形式是不相同的。聚合物结晶区材料中的点缺陷类似于金属，包括空位和间隙原子或离子。链末端认为是一种缺陷，因为它们在化学上与单元链有所不同，空位也与链末端有关。杂质原子 / 离子或原子团 / 离子团可以作为中间杂质参与分子结构中，它们也可以主链和短支链形式进入聚合物的分子结构。

#### 5.6 成份的表示

常常有必要按照合金的元素组成表示成分（或浓度）。两种表示浓度最普通的形式是质量百分浓度和原子百分浓度。质量百分浓度（wt%）是某种金属元素的质量除以合金的总质量。如含有元素 1 和元素 2 的质量百分浓度表达式为：

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100 \quad (5.3)$$

式中  $m_1$ 、 $m_2$  分别表示两种元素的质量。元素 2 的浓度可以按照类似的方法计算。

原子百分浓度（at%）的计算是某种金属元素的摩尔数除以合金的总摩尔数。具有某特定质量的元素的摩尔数  $n_{m1}$  可按下式计算：

$$n_{m1} = \frac{m_1'}{A_1} \quad (5.4)$$

式中  $m_1'$  和  $A_1$  分别为元素 1 的质量和原子量。

含有元素 1 和元素 2 的合金中元素 1 的原子百分浓度表达式为：

$$C_1' = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100 \quad (5.5)$$

以类似方法可以得到元素 2 的原子百分浓度。

原子百分浓度也可用原子数而不是摩尔数来计算，因为所有物质的每摩尔的原子数是相同的。

#### 其他形式的缺陷

#### 5.7 位错 - 线缺陷

位错是线缺陷即一维缺陷，在位错线附近原子发生错排。图 5.7 是一种形式的位错：一



个多余的部分原子面，即半原子面，晶体内半原子面的边缘。这种位错是刃型位错；线缺陷的中心就是半原子面终端的线形区域。有时把它叫做位错线，图 5.7 中的刃型位错是垂直于纸平面的。在位错线的附近会发生局部的晶格变形。在图 5.7 位错线上部的原子受到挤压，原子键距缩短，而在下半部，受到张应力原子间距增大，当在晶体中多余了半个垂直插入的原子面导致晶面略有弯曲。离位错线越远，变形程度越小，直到恢复规则排列。有时用符号  $\perp$  表示图 5.7 中的刃型位错，该符号也指出了位错线的位置。多余的半原子面在晶体下方也可以形成刃型位错，它的符号是  $\text{—}$ 。

另一种类型的位错叫螺型位错，它是由于受到剪切应力而形成的，如图 5.8a 所示，晶体的上面靠前的区域相对下面部分滑移了一个原子距离。螺型位错也是沿图 5.8b 中的位错线 AB 产生的线缺陷。螺型位错的名称来自于位错线周围的原子是按螺旋形错排的。有时用符号  $\circ$  表示螺型位错。

在晶体材料中发现的大多数位错既不是纯的刃型位错，也不是纯的螺旋位错，而是两种位错的组合，也叫做混合型位错。这三种形式的位错画在图 5.9 中，来自两个面的晶格变形是混合形的，刃型位错和螺型位错的程度可变。

与位错有关的晶格变形的方向和大小用柏格斯矢量  $\mathbf{b}$  来表示。图 5.7 和 5.8 分别画出了刃型位错和螺型位错的柏格斯矢量。而且，位错的性质（即刃型、螺型或混合型）是由位错线和柏格斯矢量的相对方向确定的。对于刃型位错是垂直的（图 5.7），而对于螺型位错则是平行的（图 5.8）；对于混合型位错既不垂直也不平行。并且，晶体内的位错尽管改变方向和性质（例如从刃型变为螺型到混合型），柏格斯矢量沿着位错线所有点保持不变。例如，图 5.9 中曲线型位错的所有位置具有相同的柏格斯矢量。对于金属材料，位错产生的柏格斯矢量方向在线密度最高的方向，大小等于原子间的距离。

晶体材料中的位错可以用电子显微镜观测。图 5.10 就是一个高放大倍数的扫描电镜照片，图中黑色的线就是位错线。

实际上所有晶体材料在固化的时候、在塑性变形时、在迅速冷却形成热应力情况下都会诱导产生位错缺陷。这些材料由于塑性变形引起的位错在第 8 章讨论。在聚合物材料中也观测到了位错，可是，聚合物中位错结构的性质以及聚合物塑性变形形成位错的机理仍然存在一些争论。

## 5.8 面缺陷

面缺陷是具有二维方向的界面和能够把材料分成两种不同晶体结构、不同晶体取向的区域。面缺陷包括外表面、晶粒界、孪生晶界、堆垛层错和相界。

### 外表面

最明显的一种界面是沿晶体结构终端的外表面。表面原子与最近邻原子连接不服从最大原子配位数原理，因此表面原子比内部原子有较高的能量。没有得到饱和的表面原子的键能变成了表面能，它的单位以单位面积的能量表示（ $\text{J/m}^2$  或  $\text{erg/cm}^2$ ）。为了减小表面能，材料将尽可能减小它的总表面积，例如液体会形成最小的表面积——变成球形。当然，固体材料因为比较硬，不可能变成球形。

### 晶粒界

另一种面缺陷，即晶粒界面，在 3.17 节曾介绍过一个晶体分裂成两个小晶粒，或是在不同位向的多晶材料里会产生晶粒界。图 5.11 从原子的大小规模画出了晶粒界的形态。在晶粒界范围，约为几个原子距离大小，晶界的厚度只有 3—4 个原子距，晶界是取向不同的相邻晶粒之间的界面。

在相邻晶粒之间存在不同程度晶向错位是可能的（图 5.11）。当这种错位如果很小，只有几度，我们称它为小（或低）角度晶界。这些晶面可以用位错排列来描述。当位错线以图 5.12 的形式排列是就可形成一种简单的小角度晶界。这种形式的晶界也叫倾侧边界；相邻晶粒的错排角度也表示在图中。当错排的角度平行晶界的时候就会形成孪生晶界，它可以用螺型位错排列来描述。



在晶界附近的原子成键更不规则（如键角较长），因此、存在一种晶面能或上面描述的晶粒晶面能。能量的大小是错排程度的函数，大于大角度晶界的能量。由于存在晶界能，晶界化学性质比晶体内部的晶粒更活泼。而且由于晶界的高能量状态，杂质原子常常在晶界附近聚积。大颗粒即粗颗粒材料的总晶界能小于细颗粒材料的晶界能，因为前者具有较小的总表面积。在高温下的粒子长大会减小总的界面能，8.14 节将介绍这一现象。

尽管沿着晶界原子发生错排和成键缺乏规则，多晶材料仍然是很强的；通过晶界的粘附力是存在的。而且多晶材料的密度实际上与同种单晶材料的密度相当。

#### 孪生晶界

孪生晶界是粒子界面的一种特殊形式，通过这一界面存在特殊的镜面对称晶格，也就是说在该界面的两边，原子的位置互为镜面对称（图 5.13）。在该区域的材料界面通常称为孪生面。孪生是由施加剪切应力原子发生错排引起的（机械力孪生），也可能是在退火热处理时发生变型引起的（退火孪生）。孪生发生在特定的晶面和晶向上，两者均取决于晶体结构。退火孪生主要发生在具有面心立方结构的金属中，而机械力孪生则发生在体心和密排六方金属上。

#### 其它形式的面缺陷

其它形式的面缺陷包括堆垛层错、相界和铁氧体磁畴壁。堆垛层错发生在面心立方金属中，当原子的面密堆积次序（节 3.15）ABCABCABC 被打乱时。相界存在与多相材料中（10.3 节），通过相界的时候材料的物理和化学性质会发生突然的改变。

有关聚合物材料，认为链 - 折叠层的表面（图 4.14）以及两个相邻的结晶区的界面是面缺陷。

这一节讨论的每一种缺陷都存在界面能，它的大小取决于界面的形式以及材料的种类。通常外表面的界面能最大，磁畴壁界面能最小。

#### 5.9 块或体缺陷

体缺陷存在与所有固体材料中，比上面谈到的缺陷都大。这种缺陷包括空洞、裂纹、外来嵌镶块、和其它相等缺陷。体缺陷通常在材料的加工和制造过程中产生。其中一些缺陷和它们对材料性质的影响在后面的章节中要讨论。

#### 5.10 原子振动

固体材料中的每个原子都会在它的晶格位置附近作不停的迅速运动。从感觉上这种振动也可以认为是一种缺陷形式。任何时间，并非所有的原子都做同样频率、同样大小和同等能量的振动。在给定的温度下，存在原子振动的平均能量分布。任何特定的原子的振动能量将随时间而作随机的改变。随温度增加，平均能量也增加，事实上固体的温度是原子和分子平均振动能的量度。室温下，原子振动频率大致为每秒  $10^{13}$ ，而振动距离是几千分之一纳米。

固体中的许多性质和过程是固体中原子的振动运动的表现。例如，当原子的振动大到足以破坏大量的原子键的时候，固体就会融化。{17 章将要详细讨论原子振动及它对材料性质的影响。}

#### 显微测量

#### 5.11 概述

有必要检验影响材料性质的材料结构要素和缺陷。有些结构要素具有宏观尺度，大到足以用肉眼看到。例如、多晶材料的形状、大小即平均粒径是重要的结构参数。在铝制的街灯柱和垃圾箱上铝的宏观颗粒清晰可见。在图 5.14 中铅锭的截面图表面可以清晰看到相对较大的不同组织的颗粒。可是、在大多数材料中，材料中的颗粒具有微观尺度，即粒径为微米数量级。其细节必须借助某种显微镜才能观测。粒径和形状仅仅是微结构特征中的两个。另外的结构要素将在以后的章节中讨论。

光学、电子和扫描探针显微镜常被用于显微分析中。这些仪器有助于研究所有材料的微结构特征。这些仪器有些与图像分析设备相连，构成图像微结构分析技术。此外、一些微结构图像还可以用计算机处理和放大。

在材料的研究和分析中微观检测是极其有用的工具。微结构分析的几种重要的应用如下：

了解材料的性质与结构（或缺陷）之间的关系，一旦建立材料的结构与性质的关系预测材料的性质，设计具有新的组合性质的合金材料，确定材料是否应当进行必要的热处理，查明材料力学断裂的方式。

#### 5.12 显微技术（CD- ROM）

#### 5.13 晶粒度测定

当考虑多晶材料的性质的时候经常要测量材料的粒径。测量粒径有许多种技术，粒径的表示方法也有平均体积粒径、平均直径和平均面积粒径。粒径可以用下面描述的截距法估计。在光学显微图片上画出所有同样长度的直线，数出每条直线与晶界相交时截取的线段数，以及量出其线长，算出平均值。平均粒径是由显微图片上晶界分割线段数的多少而决定的。

也许最常用的是美国试验及材料学会（简称 ASTM）修订的晶粒测试方法。ASTM 已经制备了几种具有不同平均粒径的标准比较图。每个图用数字表示，从 1 到 10 代表晶粒粒径级别（或晶粒度号数），数值越大，晶粒越小。样品必须制成可以识别晶粒结构的放大 100 倍的图片。然后与标准图进行比较，用最接近标准图的晶粒度号数来表示样品的粒径。因此、相对简单和方便的直观测量晶粒度号数是可能的。晶粒度号数广泛用于各种钢材的说明书中。

各种晶粒度号数图的基本原理如下。用  $n$  表示晶粒度号数， $N$  为放大 100 倍的显微镜下  $1\text{ft}^2 (645.16\text{mm}^2)$  内的平均晶粒数，两个参数服从以下表达式：

$$N = 2^{n-1} \quad (5.16)$$

#### 本章总结

所有固体材料都存在大量的缺陷，即偏离完整晶体的结构形式。缺陷的几种形式可以按照它们的几何形状和大小进行分类。点缺陷的大小为一两个原子距离，包括空位（空的空间格子），自间隙（主体原子占据间隙位置）和杂质原子。

至于陶瓷中的原子点缺陷类型，对每种阳离子或阴离子间隙型和空位型都可能发生。这些缺陷常以肖特基和弗兰克尔缺陷成对出现，以确保材料的电中性。

当杂质原子加入到固体中时可以形成固溶体，这时原来的晶体结构不发生变化，没有新相生成。对于置换型固溶体，杂质原子取代主体原子的位置，只有当杂质原子与主体原子的原子半径、电负性差不多以及两种元素具有相同的晶体结构和价态时才会有相当的溶解度。间隙固溶体则是由相对较小的杂质原子进入主体原子的原子间的间隙位置形成的。

对于陶瓷材料，杂质原子的加入可以生成置换型和间隙型固溶体。由于杂质原子的加入引起的任何电荷不平衡，可以通过主相原子产生的空位和间隙得到补偿。

合金的成分可以按照重量百分浓度或原子百分浓度来表示。重量百分浓度是每种合金成分的重量除以合金的总重量得到的。原子百分浓度是每种组分的摩尔数除以合金中所有元素的总摩尔数得到的。

位错是一维晶体缺陷形式，有两种纯的线缺陷，一种是刃型位错，另一种是螺型位错。刃型位错可认为是沿着一个额外的半原子面的边沿的一种晶格缺陷。而螺型位错则是沿着一条螺线型通道的一种晶格缺陷。混合型位错是纯的刃型位错和螺型位错组合。与位错有关的晶格缺陷的大小和方向可以用伯格矢量说明。伯格矢量和位错线的方向分别是：对于刃型位错垂直于位错线，对于螺型位错，平行于位错线。对混合型位错，既不平行也不垂直。

其他缺陷包括面缺陷（外表面，晶界（小角度和大角度晶界），孪生晶界等），体缺陷（裂纹、孔洞等），和原子振动。每种缺陷形式对材料的性质都会带来影响。

材料的许多重要缺陷和结构尺寸很小，只有通过显微镜才能看到。通常结合光学图像设备，光学和电子显微镜都要用到。对显微镜而言有透射和反射两种形式；采用什么手段观测样品取决于待测样品的性质和缺陷的结构大小。

多晶材料的粒度通常采用显微测量技术测定。常采用两种方法，一种是截面法，一种是标准图谱比较法。

#### 第 6 章 扩散

#### 为什么要学习扩散

所有类型的材料通常要经过热处理来改善它们的性质。发生在热处理中的现象总是要涉及到扩散。通常需要增加扩散速度，偶尔也需要减少扩散速度。热处理温度和时间，以及冷却速度可以通过扩散数学和相应的扩散常数来预测。这一页显示的钢齿轮就是硬化的例子（9.14节）；也就是通过在钢的外表面层扩散过量的碳或氮可以大大提高钢的硬度和抗断裂的能力。

学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 命名和描述固体材料中扩散的两种原子机制。
2. 稳态扩散和非稳态扩散的区别。
3. (a) 写出菲克第一和第二定律的数学表达式和式中各参数的定义。  
(b) 注意每个方程适用于那种扩散类型。
4. 写出菲克第二定律在半无限远固体中（即扩散物质在表面的浓度为常数）解的形式，式中各参数的定义。
5. 已知一些扩散常数，计算某些材料在特定温度下的扩散系数，
6. 注意金属和离子型固体材料扩散机理的不同。

## 6.1 引言

在处理材料的许多反应和过程中常常十分有赖于物质的传质，即固体中的传质（通常在微观尺度），或来自液体、气体、以及其他固体相材料的物质传递。扩散是材料中原子的运动引起的物质迁移的现象。本章将讨论扩散的原子机理，即扩散机制，以及温度和扩散条件对扩散速度的影响。

扩散现象可以用扩散偶来说明，扩散偶是用两根不同的金属棒的两个端面紧密联结在一起形成的。如图 5.1 所示是金属铜和镍形成的扩散偶，其中也画出了原子的位置和通过界面的成分。扩散偶被加热到一很高温保温一段时间（温度低于两种金属的熔点），然后冷却到室温。样品的化学分析结果如图 5.2 所示，即在两个端头是纯铜和纯镍，被中间的合金区分开，两种金属的浓度与位置的关系如图 5.2c 所示。该结果指出铜原子已经迁移或扩散到了金属镍中，镍也扩散到了金属铜中。象这种由一种金属原子扩散到另一种金属原子中去的过程叫做互扩散，或杂质扩散。

互扩散可以通过显微成分分析不同时间浓度的变化进行观测，正如铜 - 镍扩散偶的例子。原子从高浓度向低浓度有一个净的迁移。扩散现象也可发生在纯金属中，只是这时交换位置的原子都是同类型原子；这种扩散叫做自扩散。当然，自扩散观察不到金属浓度的变化。

## 6.2 扩散机理

从原子的尺度看，扩散是原子从一个晶格位置到另一个晶格位置的过程。事实上，固体材料中的原子处在不停的运动之中，并迅速的改变位置。原子要发生移动必须满足两个条件：（1）邻近需有空位，（2）原子必须有足够的能量挣断与邻近原子形成的键，并且由于位置变化引起周围的晶格变形。这种能量是原子振动能（5.10 节）。在特定的温度下，一部分原子会产生扩散运动，由于获得较大的振动能。随着温度增加，产生扩散运动的原子所占分数增加。

迄今为止已经提出多种原子运动扩散的模型，但是对于金属材料的扩散，两种机制起主要作用。

### 空位扩散

一种机理涉及原子从正常的晶格位置移向邻近空位，如图 6.3(a) 所示。这种扩散机制称为空位机制。实现空位机制的条件是：扩散原子的近邻应当有空位，在高温下，金属内部存在大量空位（5.2）。由于扩散原子与空位交换位置，原子运动的方向与空位运动的方向相反。自扩散和互扩散都可以以这种形式发生，对于后者，杂质原子必须取代主体原子。

### 间隙扩散

第二种扩散机理涉及原子从间隙位置移向邻近的间隙空位。这种机制在杂质的互扩散中发现，如碳、氢、氮、氧的扩散，原子必须很小以能够进入间隙中去。主体和置换型杂质原子不能形成间隙间的扩散。这种扩散叫做间隙扩散（图 6.3b）。

在大多数金属合金中，间隙扩散比空位扩散更快，因为间隙原子更小，更容易移动。而且、间隙浓度远高于空位浓度，因此、间隙原子运动的概率大于空位扩散。

### 6.3 稳态扩散

从宏观上看，扩散是与时间有关的，即原子从一个位置迁移到另一个位置是时间的函数。常常有必要知道扩散速度的大小。这种传质速度通常以扩散通量（ $J$ ）表示，扩散通量的定义为单位时间物质通过固体单位截面积的量。数学表达式为：

$$J = \frac{M}{At} \quad (6.1a)$$

这里  $A$  为扩散通过的横截面积， $t$  为扩散时间。它的微分表达形式是

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (6.1b)$$

$J$  的常用单位是  $\text{kg} / \text{m}^2\text{s}$  或  $\text{原子} / \text{m}^2\text{s}$ 。

如果扩散通量不随时间变化，则稳态扩散条件成立。稳态扩散的一个普通实例是气体原子通过一块金属片的扩散，金属片两个表面保持一定的扩散物质浓度（或压力）。这种情况如图 6.4a 所示。

当用浓度  $C$  和固体内的位置  $x$ （或距离）作图，得到的曲线就是浓度分布曲线；在曲线上特定点的斜率就是浓度梯度：

$$\text{浓度梯度} = \frac{dC}{dx} \quad (6.2a)$$

在该情况下，浓度分布曲线是线性的，如图 6.4b 所示，即：

$$\text{浓度梯度} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (6.2b)$$

有时按照单位体积扩散的质量即浓度来表示扩散是更方便的。

在  $x$  一维方向的稳态扩散数学是比较简单的，因为扩散通量与浓度梯度成正比，即：

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (6.3)$$

式中，比例常数  $D$  称为扩散系数，单位为  $\text{m}^2 / \text{s}$ 。负号是表示扩散方向与浓度降低的方向一致，浓度从高到低。方程 6.3 有时被称作菲克第一定律。

有时要用到迫使反应发生的驱动力这个词。对于扩散反应，几种驱动力是可能的；但是、当扩散服从方程 6.3 时，驱动力就是浓度梯度。

稳态扩散的一个实际例子是氢气的净化。薄的金属钯片的一边是不纯的气体，由含有氮气、氧气和水蒸气等其他气体的氢气组成。氢气能够选择性的扩散通过钯片到钯片的另一边，另一边则维持恒定的和较低的氢气压力。

#### 例 6.1

### 6.4 非稳态扩散

实际上大多数扩散都属于非稳态扩散。也就是说，在固体中某一特定点的浓度梯度和扩散通量随时间而变，扩散会产生净的累积和耗空现象。图 6.5 是三个不同时间扩散距离与扩散样品浓度的关系。当扩散处于非稳态，即各点的浓度随时间而改变时，公式（6.3）不再有效；此时要用到菲克第二定律的偏微分方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6.4a)$$

如果扩散系数与组分无关（对于每个特定的位置应该是改变的），方程 6.4a 可以简化为：



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.4b)$$

解这个方程（就是求出浓度与位置和时间的关系式）当具有物理意义的边界条件确定后是完全可能的。一个实际重要的解是半无限固体，表面浓度为常数。通常扩散样品源是气相，它的分压维持不变。还有以下假设：

- 1) 扩散前在固体中的溶质原子均匀分布，具有浓度值  $C_0$
- 2) 表面  $x$  值为零，距离随进入固体的多少而增加。
- 3) 扩散开始时的时间为零。

这些边界条件可以简单表示为：

对于  $t=0, C=C_0$  在  $0 \leq x$

对于  $t>0, C=C_s$  （表面浓度一定）在  $x=0$  处

$C=C_0$  在  $x=\infty$

应用这些边界条件，方程 6.4b 可以产生解：

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (6.5)$$

式中  $C_x$  表示时间为  $t$ ，距离为  $x$  时的浓度。表达式  $\operatorname{erf} (x/2\sqrt{Dt})$  是高斯误差函数，它的值与  $x/2\sqrt{Dt}$  的关系以数学表格的方式给出，部分值列在表 6.1 中。在方程 6.5 中出现的浓度值在特定时间与扩散距离的关系画在图 6.6 中。于是，方程 6.5 证明了浓度、位置和时间之间的关系，既  $C_x$  是无因次变量  $x/2\sqrt{Dt}$  的函数，如果已知  $C_0, C_s, D$  就可以确定任何时间任何位置时的  $C_x$  值。

假定在合金中存在一特定的浓度  $C_1$ ，方程 6.5 的左边可以表示为：

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{常数}$$

在这种情况下方程的右边同样是常数，因此：式 6.6a 和 6.6b 成立。

一些扩散计算是根据这种关系得到的，正如例题 6.3 证明的那样。

## 6.5 影响扩散的因素

扩散系数  $D$  的大小是原子扩散速度的量度，对于几种金属的自扩散和互扩散系数值列于表 6.2。扩散样品和主体元素都会影响扩散系数。例如，500℃ 时，碳和铁在  $\gamma$ -Fe 中的扩散，自扩散和互扩散系数大为不同，前者  $D$  为  $3.0 \times 10^{-21}$ ，后者为  $2.4 \times 10^{-12}$ ，远大于前者。这也提供了前面讨论的空位模型和间隙模型的对比差异。自扩散通过空位扩散机理进行，而碳在铁中的扩散服从间隙机理。

扩散速度和方向受诸多因素影响。由  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  可知，凡对  $D$  有影响的因素都影响扩散过程。现择主要的分析如下。

### 温度

温度对扩散系数和扩散速度有最大的影响。例如，铁在  $\gamma$ -铁中的自扩散，温度从 500℃ 升到 900℃（表 6.2），扩散系数增加了 6 个数量级（从  $3.0 \times 10^{-21}$  到  $1.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ）。扩散系数  $D$  与温度  $T$  的关系都服从下式：

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{Q_d}{RT} \right) \quad (6.8)$$

式中  $D_0$  是与温度无关的常数 (  $\text{m}^2/\text{s}$  ) ;  $Q_d$  是扩散活化能 (  $\text{J/mol}$ ,  $\text{cal/mol}$ , 或  $\text{eV/atom}$  ) ;  $R$  是气体常数 (  $8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $1.987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ , 或  $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}\cdot\text{K}$  ) ;  $T$  是绝对温度 (  $\text{K}$  ) 。

活化能是每摩尔原子扩散运动所需要的能量。大的扩散活化能导致相对较小的扩散系数。表6.2也列出了一些体系的  $D_0$  和  $Q_d$  值。

如果把方程 6.8 取自然对数，即：

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6.9a)$$

或取常用对数：

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6.9b)$$

因为  $D_0$ 、 $Q_d$  和  $R$  都是常数，方程 6.9b 可以化为直线形式：

$$y = b + mx$$

这里  $y$  和  $x$  分别代表变量  $\log D$  和  $1/T$ 。因此、如果用  $\log D$  和绝对温度的倒数作图，就可得到一条直线，直线的斜率和截距分别是  $-Q_d/2.3R$  和  $\log D_0$ 。事实上， $D_0$ 、 $Q_d$  可以通过实验测定。从几种合金的这种关系图（图 6.7），可以看出它们都符合这种线性关系。

## 6.6 其他扩散途径

原子迁移实际上还可以沿着位错、晶粒界和外表面进行。有时把这些扩散叫做“短路扩散”，因为它们比前面讲的体扩散要快得多。可是、在大多数情况下，短路扩散在整个扩散通量中所占的份额是很小的，因为这些通道的截面是极小的。

## 6.7 在离子和聚合物材料中的扩散

现在我们来推断一下在离子和聚合物中扩散的原理。

### 离子材料

对于离子型化合物扩散的情况比金属更复杂，因为必须考虑带有两种相反电荷的离子的扩散运动。这些材料中的扩散通常按照空位扩散机理进行（图 6.3a）。正如在 5.3 节中已经注意到，为了维持离子材料的电中性，离子空位具有以下方式：（1）离子空位成对出现（图 5.3 中的肖特基缺陷）；（2）形成非计量化合物（图 5.4）；（3）具有不同电荷的杂质离子取代本体原子形成空位（例 5.2）。在任何情况下、单个离子的扩散运动都与电荷的运动有关。为了使运动离子的附近的局部电中性要求，必须伴随有一个等量的带相反电荷样品的扩散运动出现。带这种电荷的样品可以是空位、杂质离子和电子载流子（自由电子或空穴（12.6 节））。这些带电样品的扩散速度受到移动最慢的样品扩散的限制。

当在离子固体外部施加一个电场的时候，带电离子的运动（或扩散）受到电场力的影响。如 12.15 节所讨论的，离子扩散速度随电流增加而加快。而且，导电率是扩散系数的函数（方程 12.26）。因此、离子型固体的许多扩散数据来自电导率的测量。

### 聚合物材料

对于聚合物材料，我们更感兴趣的是外来分子（如氧、水、二氧化碳、甲烷）在分子之间的扩散运动。聚合物的渗透性和吸附性与外来物质扩散进入聚合物的程度有关。外来物质的进入会导致聚合物的溶胀和与聚合物化学反应的发生，也会导致材料的力学和物理性质的恶化。

聚合物中的扩散速度在无定型区比结晶区更快，由于在无定型区，材料的结构更“松散”。聚合物中的扩散机理类似于金属中的间隙扩散机理，即在聚合物中，扩散运动从一个开放的无定型区走向另一个开放的无定型区。

外来的分子大小也会影响扩散速度；分子越小扩散速度越快。而且，那些化学惰性的分子比化学性质活泼（可能与聚合物发生反应）的分子扩散速度更快。

对于某些应用而言，期望物质通过聚合物的扩散速度较慢，因为聚合物材料常被用作食品、饮料包装袋和汽车的内外轮胎。聚合物膜材料常被用作过滤用的隔膜材料和选择性的分离某些化学物质的材料（例如水的脱盐）。在这种情况下，通常过滤去掉的物质的扩散速度远大于

其他物质的扩散速度。

## 本章总结

固态扩散是原子在固体材料中迁移传质的一种方式。自扩散是主体原子之间发生的迁移，而互扩散是杂质原子与主体原子发生相对位移的一种传质方式。空位和间隙扩散两种机理都可能存在。对于给定的金属，一般间隙原子的扩散速度更快。

对于稳态扩散，扩散样品的浓度分布曲线与时间无关，扩散通量即扩散速度与浓度梯度的负值成正比，服从菲克第一定律。非稳态扩散可以用菲克第二定律偏微分方程描述。它的数值解要用到边界条件和高斯误差函数。

扩散系数的大小反映了原子运动速度的高低，受温度影响极大，随着温度升高成指数增加。

离子材料中的扩散按照空位扩散机理，由于成对的带电空位和带电单元同时进行扩散运动，材料中局部电中性得以维持。在聚合物中，外来的小分子在聚合物链之间的扩散服从间隙扩散机理，分子从一个无定型区走向相邻的另一个无定型区。

## 第 7 章 力学性质

### 为什么学习力学性质

工程师们有义务知道各种力学性质是怎样测量的以及怎样表示的；他们可以根据材料预先测定的性质例如不能接受的变形和 / 或不发生断裂来设计结构 / 部件。在设计例 7.1 中我们通过拉伸 - 测试设备中示范了这一过程。

学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 定义工程应力和工程应变
2. 描述虎克定律，注意它适用的条件
3. 定义泊松比
4. 已知一个工程应力和应变图，确定（ a ）弹性模量，（ b ）屈服强度，（ c ）拉伸强度，（ d ）估计伸长率
5. 对于延性圆柱型样品的拉伸变形，描述在断裂点处样品截面的变化
6. 材料在经受拉伸直到断裂时，根据它的百分伸长率和截面百分缩小率计算延展性
7. 在陶瓷样品经受三点负载测试后，计算它的抗弯强度
8. 制作聚合物材料的特有的三种应力 - 应变图
9. 命名两种最普通的硬度测试技术，注意两者的差异
10. （ a ）命名和简要描述两种不同的微硬度测试技术，（ b ）介绍这两种技术通常采用的情况
11. 计算延性材料的工作应变

### 7.1 引言

许多材料在应用时处在受力状态；如构成飞机机翼的铝合金和汽车车轴上的钢材。在使用这些材料的时候有必要事先知道材料的特性，以便在设计组件的时候要考虑到材料的变形不至于超过它的负荷而发生断裂。材料的力学性质反映了材料对施加在其上的负荷或力的反应或变形的关系，重要的力学性质有强度，硬度，延性和韧性等。

材料的力学性质可以通过精确设计的试验仪器来测定，试验和设备条件要求重现性一定要尽可能好。要考虑的因素包括施加负荷的性质和持续时间，以及环境条件。负荷可以是拉伸、压缩或切变性质的。其大小可以不随时间变化，还可以连续地波动变化。负荷作用的时间可以是只有几分之一秒，也可以延续数年之久。试验温度也是一个重要因素。

材料的力学性质根据不同群体各自的利益，得到来自各方面的关注（例如有材料的生产者，消费者，研究机构和政府机关）。因此，非常有必要采用一致的测试技术，和一致的标准解释测试的力学性质结果。这种一致性是通过采用标准化测试技术达到的。这些标准的建立和公布是由专门的技术协会负责的。在美国最活跃的专业组织是美国材料测试协会。美国材料测试协会的标准年度出版物有许多卷，并且每年更新；在里面包括了大量有关力学测试技术的标准。本章和随后的章节中有几个这样的标准在页脚处标出。



结构工程师的任务是对材料施加一定负荷后测定应力和应力分布。通常这一过程是通过试验测试以及理论和数学分析进行。这些研究课题是通过传统的应力分析和材料自身强度进行的。

另一方面，材料和冶金工程师更关心生产和制造满足实际需要的，通过应力分析预测具有应用价值的材料。这就有必要了解材料的微结构（如内部特征）和它们的力学性能的关系。

由于材料具有所希望的各方面的力学性能，它们常被用作工程结构材料使用。这一章我们只讨论金属、陶瓷和聚合物的应力 - 应变行为和有关力学性质，也要检验它们的重要力学特性。材料变形的微观机理以及材料力学性能的强化和控制将在第 8 章中讨论。

7.2 应力和应变的概念

如果施加在样品表面或截面上的负荷是静态的或随时间缓慢变化的，其力学行为可通过简单的的应力 - 应变试验测定，这种测试在常温下最常用于金属材料。有三种主要的负载施加方式，即拉力、压力和剪切力（图 7.1a,b,c）。工程实践中许多负载是扭力而不是纯的剪应力，图 7.1d 说明了这种类型的负荷。

拉伸试验

最常见的一种应力 - 应变测试是拉伸试验。可以看出，拉伸试验可用来测定材料在设计时需考虑的几种重要力学性能。在拉伸试验中，试样受到沿轴向不断增加的拉伸力发生变形，通常直至断裂。图 7.2 是一个用于标准的拉伸变形的试样。通常它的横截面是圆形，但有时也会用到矩形横截面的样品。在测试的时候，变形固定在中间狭窄的区域，沿长度方向有均匀的截面变化。截面标准直径为 12.8mm( 0.5 英寸)，样品的长度至少是截面直径的 4 倍，通常为 60mm( 2.0in. )。样品的两端被测试设备夹住固定（图 7.3）。拉伸实验机设计成让样品以恒定的速度伸长变形，连续和同时测定施加的负荷（负荷计）和引起的长度变化（用伸长计）。应力 - 应变一般经历几分钟直到样品破坏，即测试样品发生永久变形通常是断裂。

拉伸试验的结果，即负荷或力于伸长率的关系可以在带状的纸上记录（或用计算机记录）。负荷 - 变形特点取决于样品的大小。例如如果样品横截面增大一倍，则拉伸同样长度需要两倍的力。为减小样品几何因素的影响，分别用工程标称应力和工程应变来表示负荷和拉伸的情况。工程应力（以后为了简便就用应力表示）的单位是兆帕， Mpa( SI )( 1Mpa= 10<sup>6</sup>/m<sup>2</sup> )。

工程应变定义为：

$$=(l_i-l_o) / l_o= \epsilon / l_o \quad (7.2)$$

式中， $l_o$  为试样的原始长度， $l_i$  为试样变形时的长度。有时， $(l_i-l_o) / l_o$  用  $\epsilon$  表示，即在特定时刻长度相对原长度的变化率。工程应变（以后为了简便就用应变表示）是没有单位的，但也常用  $m/m$  或  $in / in$  表示。有时，也把应变转换为应变百分数或伸长百分数。

压缩测试

如果对式样施加压力，就可以测量压应力 - 应变曲线。除了所用的力为压力，以及样品沿应力方向收缩外，压缩测试类似于拉伸测试。方程 7.1 和 7.2 被分别用来计算压应力和应变。只是压力是负值，产生的应变是负的。由于  $l_o$  大于  $l_i$ ，从方程 7.2 计算得到的应变也是负的。拉伸试验比压缩试验应用更普遍是因为操作简单，另一原因是对于大多数材料，压缩试验所得到的材料力学性质数据太少。采用压缩试验是当材料受到大的和永久性应变（塑性变形）的时候要用到，在制造应用时，或当材料在拉伸时是脆性的时候。

剪切和扭力测试

用纯的剪切应力试验如图 7.1c 所示，剪切应力按公式 7.3 计算。

$$\tau = \frac{F}{A_0}$$

(7.3)

式中  $F$  是负载或施加在上下两个平面的平行作用力，每个平面的面积是  $A_0$ 。如图所示，剪切应力是应力角  $\phi$  的正切函数。剪切应力和应变的单位与拉力测试相同。扭矩是纯剪切力的一个变量，扭曲方式如图 7.1d 所示；扭曲力会产生一个沿径向轴的旋转运



动。扭矩的例子可以在轮轴、驱动轴和扭力转头看到。扭力测试通常用圆柱形轴杆或管子进行。剪切应力是施加的扭矩  $T$  的函数，在这里剪切应力与扭力的角度有关（图 7.1d）。应力状态的几何形状考虑

从拉伸、压缩、剪切和扭曲力状态计算应力如图 7.1 所示，在这些图中作用力或平行于或垂直于图中的平面。应当注意到应力状态是应力与它作用的平面的方向的函数。例如，图 7.4 中的圆柱型样品，拉伸应力平行于它的轴。而且，也要考虑样品的横截面平面  $p$  和样品的受力末端平面  $p'$  以某种特定角度位向的情况。在这个  $p - p'$  平面上，施加的应力不再是纯的拉伸力。而是一种更复杂的应力状态，即作用在  $p - p'$  平面的拉伸应力  $\sigma'$  和平行于该平面的剪切应力  $\tau'$ 。应用材料力学原理，根据拉伸应力  $\sigma$  和夹角  $\theta$  可以得到  $\sigma'$  和  $\tau'$  方程：

$$\sigma' = \sigma \cos^2 \theta = \sigma \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right) \quad (7.4a)$$

$$\tau' = \sigma \sin \theta \cos \theta = \sigma \left( \frac{\sin 2\theta}{2} \right) \quad (7.4b)$$

同样的力学原理表明应力成分从一个坐标系向另一个具有不同位向的坐标系转换是可能的。这种处理超出了本教材的范围。

弹性变形

### 7.3 应力 - 应变行为

材料变形的程度取决于作用应力的的大小，对大多数金属在较低应力作用时，应力和应变成正比，具有以下关系：

$$\sigma = E \epsilon \quad (7.5)$$

这种关系叫做虎克定律，比例常数  $E$  ( Gpa or psi ) 为弹性模量，或杨氏模量。对大多数金属弹性模量介于 45Gpa( 金属镁 ) 和 407Gpa( 金属钨 ) 之间。陶瓷材料的弹性模量略高于金属，范围在 70 和 500Gpa 之间。聚合物的弹性模量小于金属和陶瓷，范围在 0.007 和 4Gpa 室温下一些金属、陶瓷和聚合物的弹性模量列于表 7.1。更多的值列在附录 B 中的表 B.2 中。

应力和应变成正比的变形称为弹性变形，以应力和应变作图，具有线性关系，如图 7.5。该线段的斜率为弹性模量  $E$ ，该模量被认为是材料抵抗弹性变形的能力的量度，也称刚度。值越大，受外力作用时变形越小。是工程设计用于计算弹性弯曲需考虑的一个重要参数。

弹性变形是非永久的变形，也就是当外力取消后，形状可以恢复的变形。如图 7.5 的应力 - 应变曲线，相当于施加负载时，应变沿着直线运动，释放负载时，沿着相反的方向运动，最后回到原点。

有一些材料如灰铸铁、混凝土和许多聚合物，应力 - 应变曲线的弹性部分是非线性的（图 7.6），因此，不能按以上方法测定弹性模量。对这种非线性行为，通常采用正切模量或正割模量。正切模量是在某一特定的应变值下的斜率，而正割模量代表从原点到 - 曲线上给定点的正割延伸点的斜率值。这些模量的测定如图 7.6 所示。

在原子规模，宏观的弹性应变可以用原子之间的空间和原子键的伸长来说明。因此，弹性模量的大小反映了相邻原子 / 离子 / 分子抵抗分离力的大小，即原子键的键力大小。而且在平衡状态下该模量与原子键力 - 分离曲线（图 2.8a）的斜率成正比：即

$$E \propto \left( \frac{dF}{dr} \right)_{r_0} \quad (7.6)$$

图 7.7 画出了具有强和弱原子键的材料的大力和分离曲线，以及每种材料在  $r_0$  处的斜率。

金属、陶瓷、聚合物材料的弹性模量的差别直接反映了三种材料的原子键类型的不同。而且，随着温度增加，弹性模量降低，除了一些橡胶材料以外，这种影响如图 7.8 所示的几种金属材料。

正如所期望的那样，压缩、剪切和扭曲也会产生弹性形变，在低应力状态下，对于扭曲和

压缩应力 - 应变特性包括弹性模量的大小实际上是相同的。 剪切应力和应变相互成正比， 如公式：

$$\tau = G \gamma \tag{7.7}$$

这里 G是剪切模量，剪切应力 - 应变曲线线性弹性区域的斜率。表 7.1 给出了一些普通金属的剪切模量。

7.4 粘弹性（滞弹性）

到目前为止，我们假定弹性变形与时间无关，也就是说施加一应力可以产生一不随时间而变的应变。也可以假定，当应力释放时，应变总是恢复，也就是说应变回到零。可是对于大多数工程材料，存在与时间有关的弹性应变。即施加应力时弹性变形会继续下去，何时恢复到原位取决于特定的时间。这种与时间相关的弹性行为称为滞弹性。是由于与时间相关的微观作用力和与变形有关的原子作用力的过程。对于金属材料这种滞弹性很小可以忽略。可是对于聚合物这种滞弹性很大；在这种情况下又叫做粘弹性行为， {这个在 7.15 节讨论}。

7.5 材料的弹性性质

当拉伸应力作用在金属样品上时，弹性伸长和在应力方向上产生一相应的应变（任意定为 z 方向），如图 7.9 所示。这种伸长的结果会带来水平方向（垂直于应力方向） x , y 方向的收缩。从这种收缩，可以测定压缩应变  $\epsilon_x, \epsilon_y$ 。如果施加的应力是单轴的（仅在 z 方向），

那么，  $\epsilon_x = \epsilon_y$ 。一个叫做柏松比的参数  $\nu$  按照平面和轴向的应变值之比定义：如公式：

$$\nu = - \frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = - \frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \tag{7.8}$$

表达式取负号是是为了使  $\nu$  的值为正，因为  $\epsilon_x, \epsilon_y$  的符号相反。理论上对等方向上的柏松比应为 1/4。而且柏松比的最大值为 1/2（没有净的体积变化）。对许多金属和合金，柏松比的值介于 0.25-0.35。表 6.1 列出了一些普通金属的柏松比。剪切模量和弹性模量之间以及与柏松比的关系服从方程：

$$E = 2G(1 + \nu) \tag{7.9}$$

大多数金属 G大约为 0.4E；于是，如果知道一个模量，另一个也能估计出来。许多材料具有各向异性的弹性性质；也就是说，在晶体的不同方向弹性行为不同（如弹性模量，见表 3.7）。对于这些材料，弹性性质的完全分析只有通过专门分析不同方向的弹性常数，它们的数值取决于特定的晶体结构。即使对于各向同性材料，弹性性质的全分析至少要给出两个数值。由于在大多数多晶材料中晶界是随机分布的，它们可以被认为是各向同性材料。无机陶瓷玻璃是各向同性材料。以后我们讨论力学行为的时候假定它们是各向同性材料，因为大多数工程材料都是多晶材料。

金属的力学行为

对于大多数金属材料，弹性变形仅在应变小于 0.005 的范围内。因为超过这一点，应力不再与应变成正比（方程 7.5 虎克定律失效），材料会发生永久的不能恢复的塑性变形。图 7.10a 画出了一种金属的拉伸应力 - 应变曲线进入塑性变形区的情况。对于大多数金属，从弹性到塑性的转变是逐渐发生的。应力 - 应变曲线在塑性变形的开始发生弯曲，随着应力的增加塑性变形迅速增加。

从原子的微观角度看，塑性变形相应于原子与相邻原子的键的断裂，大量的原子相互发生运动，然后又与新的相邻原子建立新的原子键，当施加的应力取消后，这些移动了的原子不再恢复到原来的位置。塑性变形机理对于晶体和无定形材料是不同的。对于晶体固体，这种变形是通过滑移过程实现的，它涉及到位错的运动，在 8.3 节我们要讨论。

7.6 拉伸性质



## 屈服和屈服强度

大多数工程结构材料的设计是确保材料受到应力的时候只发生弹性变形。因此有必要知道塑性变形开始时的应力大小，即弯曲发生的现象。对于金属材料，弹性 - 塑性转变是渐进式的，当应力 - 应变曲线开始偏离直线的时候可以测出弯曲点，有时把这一点叫做比例限制点，如图 7.10a 中的 P 点。在通常情况下，点的位置不可能精确测定。因此，从应变发生了 0.002 的地方画一条平行于应力 - 应变曲线弹性变形部分的直线。应力 - 应变曲线上从弹性向塑性变形的交汇处的应力被定义为屈服强度  $\sigma_y$ 。图 7.10a 可以得到证明。当然，屈服强度的单位为 Mpa 或 Pa。

对于具有非线性弹性变形的材料（图 7.6）。采用这种方法确定弯曲强度是不可能的，通常采用应变发生 0.005 时所需要的应力大小来定义屈服强度。

一些钢材和其他材料的拉伸应力 - 应变行为如图 6.9b 所示。如果在应力 - 应变曲线上突然发生转折点，称为屈服点现象，可以较容易找到弹性 - 塑性转变。在超过屈服点的地方，塑性变形开始，并随应力增加而降低。连续变形在一定的应力作用下，称作低屈服点；随着应变增加，应力增加。对于金属可以展示这种效应，屈服强度可以认为是低屈服点的平均应力，由于容易发现对测试过程不敏感。因此对这类材料不必采用应变弥补方法。对于金属屈服强度的大小反映了它抵抗塑性变形的能力。对于低强度的铝屈服强度值为 35Mpa(5000psi)，高强度钢的屈服强度值超过 1400MPa(200000psi)。

## 拉伸强度

在屈服变形后，金属中需要连续塑性变形的应力增加到最大值，图 7.11 的 M 点，然后由于断裂而降低（点 F）。拉伸强度 TS(Mpa) 是工程材料应力 - 应变曲线最大时的应力（图 7.11）。这相应于材料能够抵御断裂的最大应力，如果继续维持这种力断裂就会发生。在这一点上的所有变形均匀分布在拉伸样品的狭窄区域。可是，在该最大应力处，小的收缩区（即颈部）开始形成，所有随后的变形集中在该颈部，正如图 7.11 所示。这种现象称作“颈缩”，在该颈部随后发生断裂，断裂强度就是断裂时的应力。

拉伸强度可以从低强度的铝 50Mpa(7000psi) 到高强度的钢 3000MPa(450000psi)。出于设计要求通常要知道金属的强度。这是因为可能用到相应于拉伸强度的应力，通常经历了太大的塑性变形的材料是没有应用价值的。而且，工程设计的时候不把断裂强度作为一个专门的指标考虑。

## 延展性

延展性是另一个重要的力学性质。是材料经受塑性变形而不断裂的一个参数。材料经历了很小的或没有塑性变形就断裂的性质叫做脆性。图 7.13 画出了延展性和脆性材料的拉伸应力 - 应变行为。

延展性可以按照伸长率或面积收缩率定量表示。百分伸长率 %EL 是材料断裂时塑性应变的大小，即公式

$$\%EL = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (7.11)$$

公式中  $l_f$  是断裂时样品长度， $l_0$  是样品原来的长度。在断裂的时候塑性变形最大的地方是颈部区，%EL 的大小取决于样品的精确长度。如果  $l_0$  越短，颈部所占的伸长分数越大，那么 %EL 值就越大。因此为了便于比较各种材料的伸长率， $l_0$  值应当标准化，通常取 50 毫米（2 英寸）。百分面积收缩率 %AR 定义式为公式

$$\%RA = \left( \frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100 \quad (7.12)$$

这里  $A_0$  是样品原来的横截面积， $A_f$  是断裂时样品的横截面积（参考 123 页的脚注）。百

分面积收缩率  $\%AR$  值与  $l_0$  和  $A_0$  值都无关。而且，对于不同材料，一般说来他们的大小也是不同的。大多数金属在室温下都具有一定的延展性，可是当温度很低的时候，一些金属会变得很脆（9.8 节）。

材料的延展性很重要至少有两个原因。首先，它反映了材料在断裂时能够发生多大的变形。其次，在材料制造过程中，可以知道允许材料变形的程度。我们有时把延展性好的材料称作“可锻造的”，这些材料会发生局部变形而不会断裂。在进行应力计算的时候允许有一定误差。

断裂时应变值小于 5% 的材料我们认为是脆性材料。

于是，金属的许多重要的力学性质可以通过拉伸应力 - 应变测试得到。表 7.2 列出了一些普通金属在室温下典型的抗弯强度，拉伸强度和延展性的值。这些值对任何早先的变形、材料中存在的杂质，以及是否经过任何形式的热处理是非常敏感的。弹性模量是一种对这些处理不敏感的力学参数。这是因为所讨论的弹性模量，应力和拉伸强度值都会随着温度升高而降低，与此相反的是延展性会随着温度升高而增加。图 7.14 为铁在不同温度下的应力 - 应变行为。

#### 弹性比功

弹性比功是在卸载负荷后材料发生弹性变形时材料的一种吸收能量的能力，这种能量是材料为了恢复原型从负载获得的能量。与之相关的性质是弹性比功模量  $U_r$ ，它是单位体积的应变能，测定时需要知道材料从卸载状态到屈服点的应力。计算上，对于单轴拉伸测试，样品的弹性模量就是工程应力 - 应变曲线弯曲时的面积（图 7.15），即公式

$$U_r = \int_0^{\epsilon_y} \sigma d\epsilon \quad (7.13a)$$

假定应变发生在线性区间，则公式 7.13a 积分后为公式 7.13b。

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_y \epsilon_y \quad (7.13b)$$

式中的  $\epsilon_y$  是在弯曲时产生的应变。

弹性比功的单位是应力 - 应变图上两个单位的乘积，在 SI 国际单位制中为每立方米焦耳（J/m<sup>3</sup>，等于 Pa）。是一能量单位，在应力 - 应变曲线下的面积代表单位体积材料吸收的能量。将方程 7.5 代入公式 7.13b 可以得到公式 7.14。

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_y \epsilon_y = \frac{1}{2} \sigma_y \left( \frac{\sigma_y}{E} \right) = \frac{\sigma_y^2}{2E} \quad (7.14)$$

因此，高弹性材料具有高的弯曲强度和低的弹性模量，这类合金适合用作弹簧材料。

#### 韧性

韧性是一个力学概念，在许多场合被使用，不严格的说，它是材料吸收能量直到断裂时的能量。在韧性测量时，样品的形状和所加负载的方式是极其重要的。对动力负载条件（高应变速度）存在一凹痕（即应力集中的点），常应用冲击试验测定抗冲击韧性，在 9.8 节将要讨论。而且断裂韧性是材料出现裂痕时抵抗断裂的一种性质（9.5 节）。

对于静态的情况（低应力速度下）。韧性可以从拉伸应力 - 应变试验结果获得。它是应力 - 应变曲线下直到断裂处的面积，韧性的单位与弹性比功相同（即材料单位体积的能量）。对于韧性



好的材料，必须具备强度高，延展性好，而且延展性好的材料通常比脆性材料韧性好。这一点可以从图 7.13 得到证明，图中画出了两种材料的应力 - 应变曲线。因此即便是脆性材料也有较高的弯曲和拉伸强度，但是由于缺乏延展性，它与延展性材料相比有较低的韧性，这一点可以通过比较图 7.13ABC和 AB' C' 的面积可以看出。

### 7.7 真实应力和应变

从图 7.11 看出，材料连续变形通过最大点时应力衰减（点 M），好像指出材料在变弱。事实上，不是所有材料都这样，应力是随着强度增加的。可是，材料变形的时候，在颈部区域的横截面迅速降低。这就导致样品实际负载量的减少。从方程 7.1 计算的应力是以材料变形前的原横截面为基础，并没有考虑变形后颈部面积的减小。有时用真实的应力 - 应变图是更有意义的。 真实应力定义为负载量除以实际的横截面积 （如颈部，通过拉伸点），即：方程 7.15。

$$\sigma_T = \frac{F}{A_t} \tag{7.15}$$

并且有时用真实应变表示应变是更方便的。定义式为： 7.16

$$\epsilon_T = \ln \frac{l_t}{l_0} \tag{7.16}$$

如果变形时没有体积改变，即 7.17 式成立，

$$A_t l_t = A_0 l_0 \tag{7.17}$$

真实的工程应力和应变为公式 7.18a 和 7.18b。

$$\sigma_T = \sigma (1 + \epsilon) \tag{7.18a}$$

$$\epsilon_T = \ln(1 + \epsilon) \tag{7.18b}$$

方程 7.18a 和 7.18b 只是对颈部有效。超过这一点真实应力和应变应当从实际负载计算，这与横截面积和高精度的长度测量有关。

图 7.16 是材料工程应力 - 应变和真实应力 - 应变行为的比较。值得注意的是用于维持应变增加的真实应力连续上升通过拉伸点 M'。

与颈部情况相一致的是引入了复杂的颈部区应力计算（即轴向上的其它应力同时存在）。因此，颈部修正的应力（轴向）略低于根据负载和颈部横截面积计算得到的应力。这就形成了图 7.16 的修正曲线。

对于一些金属与合金，从塑性变形开始到颈部开始收缩时的应力 - 应变曲线区域可以近似表达为 7.19 式。

$$\sigma_T = K \epsilon_T^n \tag{7.19}$$

在该公式中，K,n 是常数，不同的合金有不同的值，也取决于材料加工条件（如是否经过塑性变形，是否经过热处理等）。参数 n 常被称作应力硬化指数，它的值比 1 小。一些合金的 K,n 值列在表 7.3 中。

### 7.8 塑性变形时的弹性恢复

在应力 - 应变测试过程中，将负载释放时，由于弹性应变，总变形中的一部分会恢复原来的位置。这种行为可以用一工程应力 - 应变图 7.17 证明。在卸载的循环过程中，从卸载点（D 点）开始，曲线沿着一条近似的直线运行，它的斜率就是弹性模量，平行于曲线初始的弹性模量。在卸载时重新获得的弹性应变的大小，（相应于应变恢复），如图 7.17 所示。如果重新加上负载，曲线将会以卸载方向相反的路线以相同的直线运行；弯曲会再次发生在卸载开始的应力大小附近。将存在一个与断裂有关的弹性应变恢复。

### 7.9 压缩、剪切和扭曲变形

当然，在施加压缩、剪切和扭曲力的时候，金属可以经历塑性变形。应力 - 应变在塑性变

形区的行为类似于拉伸试验样品（图 7.10a 弯曲和相应的曲线）。可是对于压缩试验，因为不会出现颈部位置，应变没有最大值，而且，断裂的方式与拉伸试验明显不同。

#### 陶瓷材料力学性能

陶瓷材料在应用上受到限制主要是它们的力学性质在许多方面不如金属材料。主要缺陷是由于材料能量吸收少，常以脆性方式发生断裂。这一节将探讨陶瓷材料的力学行为以及力学性质的测量技术。

#### 7.10 抗弯强度

脆性陶瓷的应力—应变行为一般不能象金属那样用拉伸试验确定，原因有三：首先、具有一定几何形状的试样制备困难；其次、抓紧脆性陶瓷而又不脆裂也很困难；最后、陶瓷经历 0.1% 的应变就会破坏，为了避免弯曲应力的存在，有必要使样品呈直线排列，拉伸试验结果的计算难度相当大。因此、常用弯曲试验来代替拉伸实验。在弯曲实验中，试样截面为圆形或矩形，用三点或四点负载方式，图 7.18 为三点弯曲试验示意图。加载后，试样上表面受压应力，下表面受拉应力，应力可根据试样厚度、弯矩、横截面惯性矩计算出，即  $\sigma = Mc / I$  式中：M 为最大弯矩， $M = FL / 4$  (F 为外加负荷，L 为试样支点间距)。c 为试样中心到边缘的距离，对于矩形试样， $c = d / 2$ ；对于圆形试样， $c = R$ 。

I 为截面惯性矩，对于矩形试样， $I = bd^3 / 12$ ；对于圆形试样， $I = \pi R^4 / 4$ 。

因此，对于矩形试样  $\sigma = 3FL / 2bd^2$

对于圆形试样  $\sigma = FL / \pi R^3$

弯曲试验时的最大应力即断裂应力，又称抗弯强度，这是脆性陶瓷的一个重要力学性能参数。表 13.5 给出了一些陶瓷材料的抗弯强度和弹性模量。由于在弯曲试验时，试样同时承受拉、压应力，抗弯强度值大于抗拉强度值。

#### 7.11 弹性行为

陶瓷材料弯曲试验得出的弹性应力—应变行为与金属拉伸试验的情况相似。图 7.19 给出氧化铝和玻璃的直到断裂的应力—应变行为。直线的斜率就是弹性模量，而且、陶瓷材料的弹性模量略高于金属，范围在 70GPa 到 500GPa 之间（参看表 7.2 和附录 B.2）。从图 7.19 可以看出，没有一种陶瓷材料在断裂之前经历了塑性变形。

#### 7.12 孔隙对陶瓷材料力学性质的影响 (CD-RAM)

#### 聚合物的力学行为

#### 7.13 应力—应变行为

聚合物的力学性质具有与金属材料一样的一些参数，如弹性模量、拉伸、冲击和断裂强度。对许多聚合物材料，常采用简单的应力 - 应变测试分析其力学性能。大部分聚合物的力学性质对应变速率、温度和周围环境的化学性质（水、氧、有机溶剂等的存在）变化极为敏感。因此、在测定聚合物的力学性质时，将用于测试金属材料力学性质的技术与样品的形状作一些调整是有必要的，特别对高弹性的材料，如橡胶。

聚合物材料有三种典型的应力 - 应变行为，如图 7.22 所示。曲线 A 表示脆性聚合物的应力 - 应变行为，弹性变形的同时就发生断裂。曲线 B，塑性材料的应力 - 应变行为与许多金属材料类似，初始变形是弹性变形，然后弯曲进入塑性变形区。最后一种曲线 C 的变形，总的来说是弹性的（在低应力下可产生可以恢复的弹性变形），如橡胶这种材料，人们把它叫做弹性体。

弹性模量（拉伸模量，对聚合物只叫模量）和延展性（以百分伸长率表示）的测定方法与金属一样（7.6 节）。对于塑性聚合物（图 7.22 中的曲线 B）的屈服点是曲线上应力最大处，它发生在线性弹性变形区的终端过一点的位置（图 7.23）；最大的应力就是屈服强度（ $\sigma_y$ ）。拉伸



强度 (TS) 是断裂发生时的应力; TS 可大于或小于屈服强度 ( $\sigma_y$ )。对于塑性聚合物, 其强度通常认为就是拉伸强度。表 7.2 给出几种常用高分子材料的力学性能数据。更多的聚合物力学性质列在附录 B2,B3,B4 表中。

在许多方面, 聚合物与金属材料 (或陶瓷材料) 的力学性质不同。例如、高弹性聚合物的模量可以低到为 7MPa, 但是对于某些很硬的聚合物材料的模量可以高达 4GPa; 金属却更高 (表 7.1)。聚合物的最大抗拉强度为 100MPa 数量级, 而金属材料中某些合金的强度可高达 4100MPa。高弹性聚合物的断裂伸长率可达到 1 000%, 而金属塑性变形中最大的断裂伸长率不超过 100%。

此外、聚合物对室温附近的温度变化极为敏感。图 7.24 给出了有机玻璃 (聚甲基丙烯酸甲酯) 在室温附近 4~60 温度范围内的一组应力-应变曲线。由图可见随着温度的升高, 有机玻璃具有如下几个特征, (1) 弹性模量下降, (2) 拉伸强度下降, (3) 在 40 附近延展性增加, 断裂伸长率增加。在 4 时, 有机玻璃是典型的刚性材料, 而到 50-60 时, 材料可以经受相当程度的塑性变形。

应变速率对高聚物力学行为的影响是重要的, 一般来说, 当温度增加, 变形的速度降低对应力-应变行为具有同样影响, 即材料变软, 延展性变好。可概括为“降低应变速率的效果相当于升高温度的效果”。

#### 7.14 宏观变形

某些半结晶聚合物的宏观变形引起了我们的注意。图 7.25 是一种半结晶聚合物的拉伸应力-应变曲线, 开始拉伸没有考虑聚合物的结晶方向, 在每一步样品的变形形状也表示在图中。曲线上较高和较低的屈服点十分明显, 曲线沿着一接近水平的区域变化。在曲线较高的屈服点上, 样品截面上小的颈部形成。在小的颈部内部, 聚合物的链会沿着径向取向 (即聚合物的链平行于拉伸的方向, 图 8.27e) 可以使聚合物得到局部强化。因此, 在这一点产生阻止样品连续变形的力, 样品拉伸过程颈部沿轴向变长, 聚合物链定向现象 (图 8.27e) 伴随颈部变长。这种拉伸行为与延性金属材料的相反 (7.6 节), 金属材料拉伸时, 颈部一旦形成, 所有随后的变形都发生在颈部区域内。

#### 7.15 滞弹性 (CD-RAM)

硬度和其他力学性质

#### 7.16 硬度

另一个需要考虑的重要力学性质是硬度, 它是材料抵抗局部塑性变形 (刻痕或凹痕) 能力的量度。早先的硬度测试使用天然矿物为标准尺度, 通过一种材料在另一种材料上面刻划测量硬度大小。后来一种定量的和具体的硬度指标被制定出来, 即莫氏硬度值, 从最软的滑石的 1 到最硬的金刚石 10。多年前定量的硬度测量技术就被开发出来, 这种技术是控制负载的条件和速度把压头 (一种由很硬的材料制成) 压入待测材料的表面。然后测量压入的深度和压痕大小, 最后换算成标准的硬度值。材料越软, 压痕就越大, 也越深, 硬度值就越小。测出的硬度值只是相对的值 (绝不是绝对的), 当用不同的技术测量和比较硬度值的时候一定要小心。

硬度测试比其他任何力学性能测试用得更多有以下几个原因:

1. 测试简单, 价格不贵——通常不需要制备特殊样品, 测试设备也不贵。
2. 测试是非破坏性的——样品既不会断裂也不会过度变形, 小的压痕是唯一的变形。
3. 其他的力学性质常常可以根据硬度数据估计出, 例如抗拉强度 (见图 7.31)。

#### 洛氏硬度测试

由于操作简单无需特殊的技能, 洛氏硬度一直是最普遍采用的硬度试验方法。结合不同的压头和负载有几种不同的标准, 它可以测量几乎所有合金 (以及聚合物) 的硬度。洛氏硬度试验所用的压头包括直径为 1.588、3.175、6.350、12.70mm 的淬火钢球, 以及最硬的金刚石圆锥压头。

在洛氏硬度系统，硬度值可以通过测量压痕深度值的大小差异来表示，开始用较小的负载力，然后用较大的负载力，用较小的负载可以提高测量精度。根据负载的大小，有两种测量形式：即洛氏硬度和表面洛氏硬度测量。对于洛氏硬度，最小的负载为 10 公斤，而大的负载为 60，100，150 公斤。每个值用一个字母表示，几种相应的压头和负载列在表 7.4 和 7.5a 中。对于表面洛氏硬度测量，最小的负载为 3 公斤，然后为 15，30，45 公斤，用 N,T,W,X 表示，或 Y 表示，取决于压头。表面硬度测试广泛用在薄膜样品中，表 7.5b 列出了几种。

当定义洛氏硬度和表面洛氏硬度时，必须说明硬度值和符号。其大小用 HR 值表示，例如 80HRB 表示洛氏硬度 B 规模的 80，60HR30W 表示表面洛氏硬度 30W 规模的 60。

对每个级别，硬度值可以大到 130，但是，大于 100 和小于 20 的值会不太精确，因为硬度值的级与级之间存在某些重叠现象，遇到这种情况最好用下一级的较硬的单位值，或用上一级的较软的单位值。

如果样品太薄，如果压痕太靠近样品边缘或两个压痕靠得太近，也会引起测量结果不准确。样品厚度至少应该是压痕深度的 10 倍，压痕应该离样品边缘有压痕直径的 3 倍距离，两个压痕之间应该有压痕直径的 3 倍距离。而且，不允许测量时把样品重叠在另一个样品的上面。并且，测量精度也取决于压痕与样品表面平整度。

现代洛氏硬度试验设备（见本章的开始页）操作简单，自动化程度高；可以直接读出硬度值，测量一个样品只需要几秒钟。

现代洛氏硬度测量仪允许负载大小随时间变化，这种变化也可以用硬度值的大小来表示。

### 布氏硬度

布氏硬度的测定原理与洛氏硬度相同，是用一定大小的载荷  $F$ ，把直径为  $D$  的淬火钢球或硬质合金球压入试样表面，保持规定时间后卸除载荷，测量试样表面的残留压痕直径  $d$ ，求压痕的表面积  $S$ 。将单位压痕面积承受的平均压力  $(F / S)$  定义为布氏硬度，其符号为 HB。

### 努氏与维氏显微硬度

维氏硬度的试验原理与布氏硬度基本相似，也是根据压痕单位面积所承受的载荷来计算硬度值的。所不同的是维氏硬度试验所用的压头是两相对面夹角为 136 度的金刚石四棱锥体。用符号 HV 表示。

显微维氏硬度的试验原理与维氏硬度试验一样，所不同的是负荷以 gf 计量，压痕对角线长度以微米计量。主要用来测定各种组成相的硬度以及研究金属化学成分、组织状态与性能的关系。显微硬度符号仍用 HV 表示。

显微硬度试验一般使用的负荷为 2；5、10、50、100 及 200gf，由于压痕微小，试样必须制成金相样品，在磨制与抛光试样时应注意，不能产生较厚的金属扰乱层和表面形变硬化层，以免影响试验结果。

### 硬度换算

由于硬度不是很好限定的材料性质，各种硬度测量技术有所不同，以及一种广义的硬度转换表格未被设计出来，将一种硬度测量值转换成另一标准下的硬度值将是很有用的。人们发现试验测定的硬度转换数据与材料的类型和特性有关。钢铁有最可信的转换数据，其中的一些列在图 6.17 中，有努氏、布氏和两种洛氏，以及莫氏硬度标准。其他各种金属与合金的详细硬度转换表在 ASTM 标准 E140“金属标准硬度转换表”中。

### 硬度和拉伸强度的相互关系

#### 7.17 陶瓷材料的硬度

陶瓷材料的一个显著力学特点就是它们具有高的硬度，因此常常用于耐磨材料，事实上，已知的最硬材料是陶瓷。按照洛氏硬度大小，表 7.6 中列出了一些陶瓷材料的硬度值，只有陶瓷才有洛氏硬度值为 1000 或大于 1000 的高硬度值，应用于研磨材料。

#### 7.18 聚合物的撕裂强度和硬度

有时影响聚合物力学性质的一些特殊用途，包括撕裂阻力和硬度。抵抗撕裂的能力是一些塑料的重要性质，特别对于一些用于包装的塑料薄膜材料。撕裂强度，是测量得到的参数，



是把具有标准尺寸的样品撕开所需要的能量，拉伸力的大小和撕裂强度有关。聚合物比金属和陶瓷材料要软，大部分硬度测量采用渗透技术类似于前面介绍的金属。聚合物广泛采用洛氏硬度测量。采用的其他压痕技术包括 Durometer 和 Barcol 法。

性质可变性和设计 / 安全因素

#### 7.19 材料性质的可变性

在此这是一个值得讨论的话题，有时它对工程专业的学生也是一个令人烦恼的课题，即所测材料的性质无法精确定量。也就是说，即便我们拥有非常精确的测量设备和极高的控制测试程序，从相同材料样品得到的数据总会出现离散性、可变性的现象。例如将一组同样的合金制成的棒材，在同样的设备上进行应力 - 应变拉伸试验。我们很可能观察到每一根材料的应力 - 应变图与其它的相比都有一定不同。这将导致弹性模量、抗弯强度和拉伸强度值的变化。许多因素会影响测量数据的不稳定。这些包括测试方法，制样过程的一些变化因素，操作上的误差和仪器的校正等。而且就是同样的材料，不均匀性也处处存在，还有一些组成上的差异以及一些其他差异等等。当然，采用适当的测量方法以尽可能的减少误差，也要减小引起数据变化的因素。

这里也要提到对于其他的材料性质如密度、电导性和热胀系数也有测量数据的离散现象存在。

对于设计工程师来说意识到材料性质数据的可变性、离散性不可避免的存在是非常重要的，必须加以研究。有时数据必须经过统计处理和概率分布测量。例如通常不是这样询问“什么是这种合金的断裂强度”，而是应当习惯于询问这样的问题“在给定的条件下，什么是这种合金的断裂概率”。

对于某些测量性质，定义典型的测量值和离散值（或偏差值）是非常必要的。通常分别用平均值和标准偏差来表示典型值离散值。

平均值和标准偏差值的计算（CD- RAM）

#### 7.20 设计 / 安全因素

在分析所用负载的大小的时候以及实际应用时的应力大小时总存在一些不确定因素，通常负载的计算仅仅是近似的。而且正如上面提到的所有工程材料在测量力学性质的时候总存在可变性。因此设计允许值应大到足以防止不确定的断裂现象发生。对于特殊应用，需要建立一种设计应力的方法，其值为  $\sigma_d$ 。对于静态情况，使用延性材料时， $\sigma_d$  值应以计算的应力值  $\sigma_c$  为依据，（根据估计的最大负荷）乘上一个设计因子  $N'$  即：

$$\sigma_d = N' \sigma_c \quad (7.28)$$

式中  $N$  大于 1。因此对于材料的特殊应用的选择应当满足屈服强度至少应等于  $\sigma_d$ 。

作为另一种选择，也可使用安全应力或工作应力代替设计应力。安全应力依据材料的屈服强度并定义为屈服强度除以一安全系数  $N$ ，即公式 7.29。

人们一般更愿意采用设计应力（方程 7.28），因为它是基于预计的最大使用应力而不是材料的屈服强度；与特定的屈服强度值相比，估计的这种应力大小存在不确定性。可是在本教材的讨论中我们关心的是影响金属合金屈服强度的因素，而并非测定应用时的应力；因此，下面的讨论会研究工作应力和安全系数。

选择适当的  $N$  值很有必要。如果  $N$  值太大会导致过份的设计，也就是说有太多的材料或合金高于使用时的强度。取值范围通常是 1.2 - 4.0。 $N$  的选择取决于多种因素，包括经济性，以前的应用情况，可以测定的材料力学性质的精度，而且，最重要的是要考虑断裂造成的生命和财产损失。

本章总结

在这一章讨论了材料的许多重要的力学性质。首先介绍了应力和应变概念。应力是所施加的负载和力的量度，其大小是力除以横截面积。定义了两类不同的应力参数，即工程应力和真实应力。应变表示由应力引起的材料变形的量，工程应变和真实应变都在使用。

材料的一些力学性质可以通过简单的应力 - 应变测试得到。有 4 种形式的测试，即拉伸，压缩，扭曲和剪切。拉伸是最常见的。一种材料受到应力首先经历弹性变形（非永久性变形），这一阶段，应力与应变成正比。对于拉伸和压缩实验比例常数是弹性模量，对于剪切实验则是剪切模量。泊松比表示横向和纵向应变比的负值。

对于金属材料，屈服现象发生在塑性变形即永久变形的开始；屈服强度是从应力 - 应变曲线的应变弥补方式得到的，它是塑性变形开始时的应力。拉伸强度是样品能承受的最大拉伸应力，这里百分伸长率，面积收缩率是延展性的量度，也是材料在断裂时的塑性变形量。弹性比功是材料在塑性变形时吸收能量的能力；弹性比功模量是工程应力 - 应变曲线下从原点到屈服点的面积。而且静态韧性表示材料在断裂时吸收的能量，也是完整的工程应力 - 应变曲线下的面积。延性材料的韧性通常比脆性材料好。

对于脆性陶瓷材料，抗弯强度用三点弯曲直到断裂的实验测定。

根据应力 - 应变行为，聚合物有三种基本类型，即脆性、塑性和弹性。它们的强度和韧性不如金属，它们的力学性质对温度和应变速度非常敏感。

硬度是材料抵抗局部塑性变形的能力。在流行的硬度测试技术中（洛氏、布氏、努氏和维氏法），一个小的压头被压入材料表面，根据压痕的深度和大小测出一些硬度指数。对许多金属，硬度和拉伸强度相互成正比。除了它们的内在脆性外，陶瓷材料是相当硬的。聚合物比陶瓷和金属材料都要软。

测出的力学性质（以及其他材料性质）是不完全准确和精确的，得到的数据总存在发散现象。材料性质的典型数据通过求平均值得到，在此，发散程度的大小可以标准偏差表示。

由于材料力学性质测定和应用时应力的不确定因素存在，在工程设计时通常要考虑安全设计应力。对于延性材料，安全应力是屈服强度和安全因素的比。

## 第 8 章、变形和强化机理

### 为什么要学习变形和强化机理

具有位错的性质和位错在塑性变形过程中所起的作用的知识，我们能够理解用于强化和硬化金属和它们的合金的技术原理；因此有可能设计和裁剪材料的力学性质——例如，金属基复合材料的强度和韧性。

此外、了解聚合物弹性和塑性变形的机理使我们能够控制它们的弹性模量和强度（8.17 和 8.18 节）。

学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. 从原子大小来描述刃型和螺型位错的运动；
2. 描述塑性变形怎样发生，根据施加相应的剪切应力刃型和螺型位错的运动来说明；
3. 定义滑移系并举一个例；
4. 描述当多晶金属发生塑性变形时，粒子结构如何发生变化；
5. 说明晶粒界如何影响位错的运动，为什么具有小晶粒的金属材料比具有大晶粒的金属力学性质强。
6. 描述固溶强化机理，按照杂质原子取代本体原子产生的晶格应变与位错相互作用解释；
7. 描述和解释应变硬化（冷加工）现象，根据位错与应变场相互作用解释；
8. 按照材料的微结构和力学性质的改变来描述再结晶；
9. 从宏观和微观角度说明粒子长大现象；
10. 考虑滑移的情况说明为什么晶体陶瓷材料通常比较脆；
11. 描述/画出半结晶聚合物塑性变形的各个阶段；
12. 讨论以下因素对聚合物拉伸模量和 / 或强度的影响：  
(a) 分子量；(b) 结晶度；(c) 预变形；(d) 未变形材料的热处理；

### 13. 描述弹性聚合物弹性变形的分子机理。

#### 8.1 引言

这一章我们将介绍用来解释金属、陶瓷和聚合物材料变形行为的各种变形机理。以及按照变形机理描述和解释用来强化各种材料的技术。

#### 金属的变形机理

第 7 章介绍了材料的两种变形，弹性变形和塑性变形，塑性变形是永久变形，强度和硬度是检验材料抵抗这种变形的能力。在微观区域，塑性变形是受外力作用下材料中大量原子的移动。在这一过程中，原子间的键会断裂，然后也会再生。在晶体中，塑性变形通常涉及位错的运动。即 5.7 节介绍的晶体线缺陷。这一章将讨论位错的特性以及与塑性变形的关系。8.9,8.10 和 8.11 节将根据位错理论描述的机理，介绍几种强化单相金属的重要技术。

#### 8.2 历史回顾

早年的材料研究在计算完善晶体的理论强度时发现，其理论强度是晶体实际测量强度的许多倍。在 20 世纪 30 年代，这种力学强度的差异用晶体线缺陷理论（位错理论）进行了解释。可是直到 20 世纪 50 年代，电子显微镜的出现使人们直接观测到位错的存在，位错理论被确立。从那以后，位错理论成为解释许多金属以及晶体陶瓷材料的物理和力学现象的重要理论。

#### 8.3 位错的基本概念

刃型和螺型位错是位错的两种基本形式。在刃型位错中，沿着额外的半原子面（定义为位错线（图 5.7））存在晶格错位。螺型位错是由于剪切变形扭曲引起的，位错线通过螺线的中心，原子面斜坡（图 5.8）。许多晶体材料中既有刃型位错又有螺型位错，这些称之为混合型位错（图 5.9）。

塑性变形相应于大量位错的运动。刃型位错运动的方向垂直于位错线，位错运动的机理如图 8.1。起初多余的半原子面为平面 A。当施加一剪切应力时（如图 8.1a），平面 A 被压向右边，转而以相同方向继续推动上面的半原子面 B,C,D。如果施加的应力足够大，平面 B 原子间的键就会沿着剪切面断裂，上面的半原子面 B 就变成多余的半原子面，而原上面的半原子面 A 就与原下面的原子面 B 相连（图 8.1b）。这一过程然后会继续下去，其他原子面也重复这一过程，运动从左到右，原子键不断断裂，上面半原子面的距离不断移动。位错通过某些特定晶体区域的前后运动，原子重新排列，不留下缺陷，只有在多余的半原子面处晶格结构发生了突变。这个多余的半原子面最终可能从晶体的右边突出出来，形成一个原子距离的刃型面，如图 8.1c 所示。

通过位错运动产生的塑性变形过程我们把它叫做滑移，沿着位错线运动的晶面叫做滑移面，如图 8.1。宏观的塑性变形是在剪切应力作用下由于位错的运动，即滑移所导致的永久变形，如图 8.2a 所示。

位错运动类似于蠕虫的运动（图 8.3）。蠕虫移动它的后腿和推动一个腿的距离会形成一个峰丘。这个峰由于它的腿不停上升和移动会不停的向前运动。当这个峰到达前面的尽头时，蠕虫向前移动了一个腿的距离。蠕虫的峰和它的运动就相当于塑性变形中位错运动的半原子面。

螺型位错的运动以及所施加的剪切应力如图 8.2b 所示；运动方向垂直于应力方向。对刃型位错，运动方向平行于剪切应力。可是，对于两种位错类型的运动净的塑性变形是相同的（见图 8.2）。混合位错线的运动方向既不垂直也不平行于施加的应力，而是介于两者之间。

实际上所有金属与合金材料在固化、塑性变形、以及由于迅速冷凝受到的热应力影响都会产生位错。材料中位错的数量即位错密度是单位体积总位错线的长度，等同于任意单位截面积位错的数量。位错密度的单位是每立方毫米有多少毫米位错线，也就是每平方毫米单位。在缓慢仔细固化的金属晶体中位错密度低于  $10^3 \text{ mm}^{-2}$ 。而严重变形的金属的位错密度可以高达  $10^9 \sim 10^{10} \text{ mm}^{-2}$ 。对变形金属热处理可以减小位错密度到  $10^5 \sim 10^6 \text{ mm}^{-2}$ 。相应的是，陶瓷材料典型的位错密度在  $10^2 \sim 10^4 \text{ mm}^{-2}$  之间。而用于集成电路中的单晶硅，位错密度为  $j$  介于

$0.1 \sim 1 \text{ mm}^{-2}$ 。

#### 8.4 位错的分析

几种位错的分析对金属的力学性质十分重要。这些包括存在于位错线附近的应变区，它对决定位错的运动以及位错的增值有影响。

当金属塑性变形时，一些变形能（约占整个变形能的 5%）停留在固体内部，其余的能量以热的形式挥发掉。残留的能量中的大部分是与位错有关的应变能。让我们看一下图 8.4 的刃型位错。正如前面提到的，由于存在多余的半原子面，在位错线周围一些原子晶格发生变形。因此、存在着对周围原子施加压迫、拉伸和剪切 晶格应变 的区域。例如、靠近位错线的上方，原子突然被挤压在一起。结果是，相对于理想晶体的原子和远离位错线的原子，这些原子可以被认为经历了压缩应变，如图 8.4 所示。在半原子面的下方，影响刚好相反，晶格上的原子承受的则是拉伸应变。在刃型位错附近同样存在剪切应变。对于螺型位错是一种纯的剪切应变形式。晶格变形可以认为是来自位错线的应变向外传播。应变向周围的原子延伸，其大小会随距离位错线越远而减弱。

围绕位错线的、彼此十分靠近的应变区通过施加在各自位错线上的应力会彼此发生相互作用。例如考虑两条具有相同符号和相同滑移面的刃型位错，如图 8.5a。对两者拉伸和压缩应变区都在其滑移面的同侧；应变区的相互作用产生一排斥力使两者分开。另一方面，具有相反符号和相同滑移面的刃型位错会彼此吸引，如图 8.5b 所示，当两者相遇位错便会消失。也就是说，原来两块额外的半原子面会连在一起形成一个完整的原子面。对于来自各个方向的刃型位错、螺型位错和 / 或混合型位错都可能发生相互作用。这些位错的相互作用和运动导致的应变和应力对于金属的强化机理是非常重要的。

材料在塑性变形的时候，位错数量会大大增加。我们知道严重变形的金属的位错密度可以高达  $10^9 \sim 10^{10} \text{ mm}^{-2}$ 。新增加的位错重要来源是存在位错增值，即晶粒界、内部缺陷以及表面不规则例如划痕和刻痕会成为应力集中的地方，变形的时候就会产生新的位错。

#### 8.5 滑移系

位错的运动并非在晶体材料中所有的原子晶面和所有的原子晶向上都同样容易进行。通常具有更容易进行的特定原子面，在该原子面上沿着特定的晶向，位错运动便会产生。这样的平面我们把它叫做滑移面，滑移面沿此面上的一定方向进行叫做滑移方向。一个特定的滑移面和这个面上的一个滑移方向组成一个滑移系。滑移系取决于金属的晶体结构，它是一种伴随位错运动的原子扭曲。对于具有一定晶体结构的固体材料，滑移面通常是原子最密排的晶面，而滑移方向也常常是滑移面上原子最密排的方向。（3.14 节讨论了原子面密度和线密度）。

例如，FCC 结构的单位晶胞如图 8.6a。 $\{111\}$  晶面族原子密排程度最高，单位晶胞中的  $(111)$  晶面如图 8.6b 所示，这个面与教科书页面一致，原子密排程度最高。

在  $\{111\}$  晶面族，滑移沿着  $\langle 110 \rangle$  晶向族进行，如图 8.6 的箭头所示。因此、 $\{111\}\langle 110 \rangle$  代表滑移面和滑移方向的组合，即 FCC 结构的滑移系。图 8.6b 说明，一个滑移面上可能包含多个滑移方向。因此对于一定的晶体可能存在几个滑移系；滑移系的数量表示不同的滑移面和滑移方向的结合。例如对于面心立方有 12 个滑移系；即  $\{111\}$  晶面族的四个晶面上，每个晶面有三个不同的滑移方向，因此构成 12 个滑移系。

表 8.1 列出了 BCC 和 HCP 晶体结构的可能的滑移系。对每一种结构，滑移可能发生在不止一组平面上（例如 BCC 有  $\{110\}$ 、 $\{211\}$  和  $\{321\}$  晶面族）。对于具有两种晶体结构的金属，一些滑移系仅在较高温度下才能实现。

由于一个滑移系就是滑移时的一种取向或一种可能性，因此滑移系愈多，金属的变形能力愈大。面心立方金属和体心立方金属滑移系较多（至少 12 个），因此其延展性和塑性较好；而密排六方金属的滑移系很少，其塑性比较低，脆性较大；

#### 8.6 单晶体的滑移（CD- RAM）

#### 8.7 多晶体金属的塑性变形



对于金属多晶体，由于各晶粒的晶体学方向随机取向，滑移的方向也会随晶粒不同而变化。对于单个晶粒，位错运动沿着最有利的滑移系方向进行（即最大的剪切应力方向）。图 8.10 就是一幅多晶铜样品的塑性变形的照片说明，在变形前，表面是光滑的。变形后，可以明显看到滑移线，它出现在大部分晶粒的两组滑移系的相互作用，当两组滑移线平行和交错时更加明显。而且，各晶粒晶向的变化可以通过各晶粒滑移线的不同指出。

多晶样品的总的塑性变形是通过滑移产生的各晶粒发生扭曲变形协调。在变形的时候，力的完整一致性通过晶界得以维持，即晶粒界通常不会被分开或打开。因此、每个晶粒从某种程度上是受到限制的，其形态受到相邻晶粒的约束。图 8.11 说明晶粒扭曲对总的塑性变形的影响。在塑性变形前，晶粒是各方等大的，即在各个方向上有几乎相同的大小。对于这种特殊的变形，晶粒沿着样品变长的方向而延长。

金属多晶体材料比同成分的单晶材料力学强度高，这就意味着要开动滑移产生应变需要更大的应力。这也是变形时粒子尺度对变形影响的直接结果。即便是单个的晶粒都存在晶体学上有利的受力滑移方向，只有当相邻的晶向不利的晶粒都开始滑移才能变形，这就需要施加更高的应力。

#### 8.8 孪生变形 (CD- RAM)

##### 金属强化机理

冶金和材料工程师常常要设计具有高强度，也具有延展性和韧性的合金；一般说，合金被强化时要牺牲一些延展性。工程师采用的一些硬化技术，以及选择合金材料主要取决于它在特殊情况具有的力学特性。

了解强化机理之所以重要是因为它关系到位错运动与金属力学性能的密切联系。由于宏观的塑性变形导致大量的位错运动，金属塑性变形的能力却取决位错运动的能力。因为材料的硬度和强度关系的塑性变形能否容易发生，通过减少位错运动，力学强度可以增加，也就是说，为了使材料塑性变形，需要较大的力。反之，位错运动越不受限制，金属变形能力越大，材料就越软。实际上所有强化技术取决于这种简单原理，限制位错运动会使材料越硬越强。

这里我们主要讨论单相金属的强化机理，通过减小粒径，固溶合金化，和应变强化。多相合金变形和强化更复杂，涉及的概念还是要讨论。

#### 8.9 通过减小粒径强化

在多晶金属材料中晶粒的大小，即平均粒径影响力学性能。具有不同晶体位向的相邻晶粒，即晶界示于图 8.14。在塑性变形的时候，滑移或位错运动必然通过该晶界，即图 8.14 上从晶粒 A 到晶粒 B。晶界作为位错运动的障碍有两个原因：

1. 因为晶粒 A 和 B 两个晶粒有不同的晶体学位向，通过 A 和进入晶粒 B 的位错不得不改变它的运动方向，这就使得晶粒错排增加更困难。
2. 晶界区的原子错排会导致滑移面从一个晶粒到另一个晶粒不连续。

应当注意对于大角度晶界情况并非如此，变形时位错通过晶界时，应力集中在晶粒滑移面的前面，可以激活相邻晶粒的新的位错源。

由细小晶粒构成的材料比粗晶粒构成的材料更硬也更强，因为前者有较大的晶界面积以阻止位错的运动。对于许多材料，屈服强度  $\sigma_y$  与粒径具有如下关系：

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (8.5)$$

该式又称 Hall — Petch 公式。式中：d 为晶粒的平均直径；对于指定的材料  $\sigma_0, k_y$  为常数；

应当注意公式 (8.5) 对很粗晶粒的材料和很细晶粒的多晶材料并不适用。图 8.15 说明黄铜合金的晶粒与屈服强度的关系。8.14 节将要讨论，粒径大小可以在金属熔体冷却固化时通过控制冷却速度来控制，也可以用热处理和塑性变形的方式来控制。

这里也应当提到晶粒度的减小不仅有利于改善强度，也有利于改善许多合金的韧性。

小角度晶粒界（5.8 节）由于很小的晶体学位向差不受滑移过程的影响。另一方面，孪生晶界（5.8 节）可有效阻碍滑移，增加材料的强度。两种不同材料的相界面也会阻碍位错运动，在强化更复杂的合金时非常重要。连续相的尺寸和形状对于多相合金的力学性质影响很大，这是 11.7 和 11.8 节将要讨论的话题。

#### 8.10 固溶体强化

另一项强化和硬化金属的技术是加入杂质原子，形成置换型或间隙型固溶体。这就叫做“固溶体强化”。高纯金属总是比由它为主构成的合金要软要弱。增加杂质的浓度有助于增加拉伸和屈服强度，如图 8.16a, 8.16b 的铜镍合金所示。延展性取决于镍的浓度，如图 8.16c 所示。

合金比纯金属力学性质要好是因为杂质原子进入固溶体后迫使周围的主体原子发生晶格应变。晶格应变区和由杂质原子引起的位错相互作用，因此位错运动受到限制。例如，小于主体原子的杂质原子取代主体原子会对周围的晶格施加拉伸应变，正如图 8.17a 指出的那样。因此，大于主体原子的杂质原子取代主体原子会对附近的晶格施加压缩应变（图 8.18）。这些溶质原子扩散通过的地方隔离了所经过之处的位错，降低了总的应变能，也就是取消了一些围绕在位错线附近的晶格应变，为了达到这一目的，较小的杂质原子所在的地方产生的拉伸应变会抵消附近的位错压缩应变。对于图 8.17b 所示的刃型位错，它位于滑移面上方的位错线附近。大的杂质原子所处位置如图 8.18b 所示。

当杂质原子存在时，滑移阻力会增大，因为位错要绕过它们需要更多的晶格应变。而且同样的晶格应变相互作用会存在于杂质原子和塑性变形导致的位错运动之间。因此，与纯金属相比，对固溶体合金来说，要开始和维持塑性变形需要施加更大的应力，这可以通过合金的强度和硬度增加得以证明。

#### 8.11 应变硬化

应变硬化是通过材料的塑性变形使延性材料变得越来越硬和越来越强的现象。有时也叫做加工硬化，由于变形温度低于金属的熔化温度，也叫做冷加工。大多数金属是在室温下进行应变硬化。

有时候用冷加工百分变形率 % CW 表示塑性变形量是更方便的，其定义式为公式 8.6，式中  $A_0$  为变形前的截面积， $A_d$  是变形后的面积。

图 8.19a 和 8.19b 表明钢、黄铜和铜的拉伸强度随着冷变形增加而增加。硬度和强度的增加会牺牲金属的延展性。这一现象可在图 8.19c 中看到，这三种材料的延展性（百分伸长率）随着冷加工变形量增加而减小。冷加工变形量对钢材的应力 - 应变行为的影响如图 8.20 所示。应变硬化可以根据以前提出的应力 - 应变图来证明（图 7.17）。首先，具有屈服强度  $\sigma_{y0}$  的金属可以塑性变形到点 D。然后释放应力，重新施加应力产生新的屈服强度  $\sigma_{yi}$ 。由于  $\sigma_{yi}$  大于  $\sigma_{y0}$ ，经过加工金属变得越来越强。

应变现象可以按照类似于 8.4 节讨论的位错 - 位错应变场相互作用来说明。正如前面提到的，由于位错增殖即新的位错产生，金属中的位错密度随冷变形的量增大而增加。因此位错线之间的平均距离会减小，即位错线会彼此缠绕在一起。平均而言，位错应变是相互排斥的。总的结果是，由于其他位错的存在，位错的运动受到限制。当位错密度增加时，由于存在其他位错而阻碍位错运动起主导作用。因此，金属变形随冷加工量的增加所需要的应力更大。

应变硬化是金属材料制造加工为了增加金属的强度而常用的一种方法。应变硬化影响可以通过退火热处理消除。

顺便要说的，对于方程 7.19 有关真实应力和应变的数学表达式中，指数  $n$  称作应变硬

化指数，是金属应变硬化能力的量度，其值越大，在给定的应变条件下应变硬化程度便越大。

概况一下，我们刚才讨论了用来强化和硬化单相金属合金的三种机理，即减小粒径强化，固溶体强化和应变硬化。当然，这些技术也可结合起来使用，例如、固溶体强化的合金也可进行应变硬化。

### 回复、再结晶与晶粒生长

本章前面几节谈到多晶金属样品在低于它的熔点下进行塑性变形会改变它的如下微结构和性质：(1) 粒径发生改变 (8.7 节)；(2) 应变硬化 (8.11 节)；(3) 位错密度增加 (8.4 节)。金属经冷变形后消耗的部分能量以应变能的形式储存在金属内部，与拉伸、压缩和剪切有关的应变能会产生新的位错 (8.4 节)。而且、金属的其他性质如电导性 (12.8 节)、耐腐蚀性也可通过塑性变形加以改变。

这些性质和结构可以通过适当的热处理（有时叫做退火处理）回复到冷加工以前的状态。在较高温度下回复会产生两种不同的过程，即回复、再结晶并伴随晶粒长大。

#### 8.12 回复

在回复的时候，储存在金属内部的应变能借助位错的运动被释放出来（当外应力不存在时）。结果增加了原子在高温下的扩散。位错的数量减少，具有（类似于图 5.12）的低应变能的位错结构产生。此外、某些物理性质如电导和热导将回复到冷加工以前的状态。

#### 8.13 再结晶

即便在回复完成以后，粒子仍然处于相对较高的应变能状态下。再结晶是新生成无应变的等轴新晶粒的过程（即晶粒在所有方向具有相同大小）具有低的位错密度，与冷变形前的特征一致。产生这种新的晶粒结构的驱动力是应变和未应变材料的内能差。新的晶核形成时很小，然后不断长大直到最后完全取代母体材料，过程涉及到短距离的扩散。图 8.21a 到 8.21d 示出了再结晶的几个阶段，在这些图片中，那些小的有斑点的晶粒就是已经再结晶的晶粒。因此、冷加工金属的再结晶可以精制晶粒结构。

而且、再结晶过程使冷变形金属的力学性质恢复到原来的冷变形前的较软、较弱、延展性较好的状态。设计某些热处理过程是为了让材料再结晶以改变它的力学性质。

再结晶是取决于时间和温度的过程。从图 8.21a 到 8.21d 可以看出，再结晶的程度随时间而增加，11.3 节要详细讨论再结晶与时间的关系。

图 8.22 说明了温度对再结晶的影响，热处理时间均为 1 小时，图中反映了黄铜样品在不同的热处理温度下，拉伸强度与延展性与温度的关系。过程各阶段下的粒子结构也反映在图中。

特殊金属合金的再结晶行为有时也叫做再结晶温度，也就是再结晶进行了 1 小时的温度。因此、图 8.22 中黄铜样品的再结晶温度大约为 450。再结晶温度在金属或合金的  $1/3 \sim 1/2$  熔化温度处并取决于冷加工前的量和合金的纯度几个因素。增加冷加工程度会增加再结晶的速度，结果将导致再结晶温度降低，在高变形下达到一常数即极限值，图 8.23 可以看到这种影响。而且、文献中通常要说明再结晶的温度减小或受到限制。如果冷变形量低于某种程度便不会发生再结晶，如图所示，这个量介于 2 ~ 20%。

再结晶在纯金属中比合金中更迅速。因此，合金的再结晶温度升高有时是很充分的。对于纯金属，再结晶温度大约为  $0.3T_m$ ，这里  $T_m$  是该金属的熔化温度，而某些工业用合金的再结晶温度高达  $0.7T_m$ 。表 8.2 列出了一些金属和合金的再结晶温度。

在高于再结晶温度下进行的材料塑性变形叫做热加工。变形过程中材料较软容易加工，不会产生应变硬化，可产生大的变形。

#### 8.14 晶粒长大

在完成再结晶后，如果金属样品离开高温时，无应变的晶粒会继续生长（图 8.21d-f），这种现象称作晶粒长大。晶粒长大无需通过回复和再结晶，它可以发生在所有多晶金属和陶瓷材料中。



正如 5.8 节解释的，晶粒长大的能量涉及到晶界能。当粒子尺寸增加，晶粒的表面积会减小，总的晶界能量也会减小；这就是晶粒长大的驱动力。

晶粒长大伴随晶界的迁移。显然不是所有晶粒都会长大，而是大的晶粒长大，小的晶粒收缩。因此平均晶粒度随时间而增加，在任何特定的时间范围存在一定的晶粒尺寸。边界运动是原子从晶界的一侧运动到另一侧的短距离扩散。如图 8.24 所示，边界运动的方向与原子运动的方向相反。

对许多多晶材料，晶粒尺寸  $d$  与时间服从以下关系：

$$d^n - d_0^n = Kt \quad (8.7)$$

式中  $d_0$  是时间  $t = 0$  时的粒径， $K$  和  $n$  是与时间无关的常数。一般  $n$  的值等于或大于 2。

晶粒大小取决于时间和温度，图 8.25 是以对数坐标表明黄铜合金在几个温度下晶粒尺寸与时间的关系。在较低温度下，曲线是线性的。而且可以看出当温度增加时晶粒长大很快。这可以通过升高温度增大了扩散速度来解释。

细晶粒形成的金属材料在常温下比粗晶粒构成的金属有较好的力学性质（即较高的强度和韧性）。如果一种单相合金材料的晶粒比期望的要粗，可以通过塑性变形对它进行细化，然后再经过再结晶热处理，正如上面描述的那样。

#### 陶瓷材料变形机理

在室温下尽管大多数陶瓷材料在塑性变形前就会断裂，仍然有必要简要解释其断裂机理。对于晶体和非晶体陶瓷，塑性变形机理是不同的。下面分别进行讨论。

##### 8.15 晶体陶瓷

对于晶体陶瓷塑性变形像金属一样，由于位错的运动引起。这些材料具有硬度和脆性是由于滑移（或位错运动）困难。对于晶体陶瓷材料主要是离子键，有很少位错借以运动的滑移系（晶面和晶面上的晶向）。这是离子电中性的要求。在某方向的滑移，相同电荷的离子会被挤在一起，由于静电排斥，这种滑移会受到限制。在金属中不存在这一问题，因为所有原子是电中性的。

另一方面，对于以共价键为主的陶瓷，滑移也很困难，材料是脆性的。原因是：（1）共价键较强；（2）滑移系有限；（3）位错结构复杂。

##### 8.16 非晶态陶瓷

对于非晶态陶瓷，因为没有规则的原子结构，不会有通过位错运动的塑性变形发生。这些材料的变形与液体一样是通过粘性流动进行的，变形的速度与施加的应力成正比。如果施加剪切力，原子或离子就会由于原子键的断裂或变形相互滑动。可是，像位错一样，没有预定的方式或方向。宏观的粘性流动如图 8.26 所示。

粘性流动的特征值，粘度是非晶态陶瓷抵抗变形的一种能力。对于流体的粘性流动起源于如平行板之间的剪切应力，粘度  $\eta$  等于剪切应力  $\tau$  除以流动速度与板之间的距离比。即：

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} \quad (8.8)$$

如图 8.26 所示。

粘度的单位是泊松和帕斯卡·秒，单位的转化为：

$$10P = 1Pa \cdot s$$

液体具有相对低的粘度，例如，水在室温的粘度为  $0.001Pa \cdot s$ 。另一方面，玻璃在常温下有很高的粘度，是因为有很强的原子键。当温度升高，键能减小，滑移运动或原子和离子的流动变得容易，因此粘度降低。

#### 聚合物的变形机理和强化

为了掌握聚合物的力学性能了解它们的变形机理是非常重要的。在这方面，两种不同类型的聚合物——半结晶和弹性体聚合物必须引起我们的注意。半结晶聚合物的刚度和强度是



常常要考虑的重要因素，下一节要讨论它们的弹性和塑性变形机理，8.18 节将讨论它们的刚化和强化的方法。另一方面，以其不寻常的弹性变形特性得到应用的弹性体聚合物的变形机理也将讨论。

### 8.17 半结晶聚合物的变形

相对块状半结晶聚合物具有 4.12 节描述的球晶状结构。这里顺便再复述一下，每个球晶是由许多从内向外辐射的折叠丝状，或薄片状结构组成。把这些薄片带分开的区域是无定型材料（图 4.14）；相邻的薄片通过用无定型区的链结合起来。

#### 弹性变形机理

半结晶聚合物受到拉伸应力时的弹性变形机理是通过拉伸强共价键分子链使得分子链相对原结构会沿着应力方向变长。此外也有某些相邻分子位置的置换，这些分子位置的改变受到弱的二次键即范德瓦耳斯键的阻碍。而且由于半结晶聚合物是由结晶区和无定型区构成的，从感觉上可以认为它们属于复合材料。弹性模量可以认为是结晶区和无定型区弹性模量的和。

#### 塑性变形机理

塑性变形机理可以用片晶与无定型区受到拉伸应力时相互作用来解释。这一过程包括几个阶段，如图 8.27 所示。在变形以前，两组相邻的折叠薄片区与片与片之间的无定型区如图 8.27a 所示。在开始变形的时候（图 8.27b），无定型区的高分子链沿着负载方向相互滑移。这就会导致片晶象丝带一样随着无定型区变长而相互滑移。继续变形的第二阶段，片晶发生倾斜使得折叠链沿拉伸的轴向成线性排列（图 8.27c）。然后，片晶中的一些结晶块会从晶区分离出来，但仍与相邻的链结合，如图 8.27d 所示。在变形的最后阶段（图 8.27e），块晶和相邻的链沿着拉伸轴方向排列。因此半结晶聚合物可以观测的拉伸变形可以形成高定向排列的结构。在变形的时候，球晶在适当的拉伸作用下经历了形状变化。可是，在大的塑性变形情况下，球晶的结构实际上被破坏。而且，值得注意的是，较大程度的如图 8.27 所示的变形过程实际上是不可逆的。因此，如果变形在任意阶段停止下来，加热样品到它的熔点附近（退火），材料就会回复到变形前的球晶状结构。而且、材料会收缩并回到它变形前的形状，收缩的程度取决于加热温度和拉伸的程度。

### 8.18a 影响半结晶聚合物力学性质的因素【详文见 CD-ROM】

### 8.18b 影响半结晶聚合物力学性质的因素【简文】

影响聚合物力学性质的因素有许多。例如、我们已经讨论了温度和应变速度对应力 - 应变行为的影响（7.13 节，图 7.24）。而且、增加温度或减少应变速度会降低拉伸模量，减小拉伸强度和增加延展性。

此外、几种结构 / 加工过程因素对聚合物材料的力学性质（如强度和模量）有影响。强度的增加受到加工工程的局限用图 8.27 可以说明；例如分子之间键结合程度即大多数链的纠缠会阻碍链节的相对运动。应当注意即便是二次分子键（如范得瓦耳斯键）比主价键弱，由于存在大量的范得瓦耳斯键，也形成相当大的分子间力。而且、模量随着二次键的强度和链结合程度增加而增大。聚合物材料的力学性质受到几种结构 / 加工过程因素的影响，这些因素包括分子量、结晶度和预变形（拉拔预变形）。

拉伸模量的大小似乎不受分子量变化的影响。另一方面，已经观察到许多聚合物的拉伸强度随分子量的增加而增大。

对于特定的聚合物，结晶度对力学性质有相当大的影响，因为它影响分子间二次键的程度。已经观测到半结晶聚合物的拉伸模量随结晶度的增加而大为增加；在大多数情况下，强度也增强，但材料也变得更脆。化学链和结构（支链，空间立构等）对结晶度的影响在第 4 章已经讨论。

结晶度和分子量两者对聚乙烯物理状态的影响如图 8.28 所示。在工业上用来改善聚合物力学强度和拉伸模量的一种重要技术是通过拉拔让聚合物永久变形。这样的过程有时又叫拉拔强化，如图 7.25 产生颈部伸长的现象。这是在纤维和薄膜生产过程中采用的一种重要的强化和刚化的技术（14.15 节）。在拉拔的时候，分子链通过相对滑

移形成高度定向排列的结构，对于半结晶聚合物材料，分子链的构型类似预图 8.27e 的情况。应当注意经过拉拔的聚合物的力学性质通常是各向异性的。

### 8.19 弹性变形

弹性材料的一种奇妙性质是像橡胶一样具有弹性。也就是它们经过相当大的变形后仍能够恢复到变形前的状态。这种行为大概首先在天然橡胶中发现；可是过去几十年人们已经人工合成了具有不同性质的大量弹性材料。弹性材料的典型的应力 - 应变行为如图 7.22 曲线 C 所示。它们的弹性模量相当小，而且随着应变而改变，因为应力 - 应变曲线是非线形的。

在非应力状态下，弹性材料是无定型的，是由高度缠绕、扭曲和卷曲的分子链构成。施加拉伸负荷发生弹性变形是让分子链不缠绕、不扭曲和变直，沿着受力方向伸长，如图 8.29 所示。在释放应力的时候分子链有弹回到受力前的构型，宏观上又回到它原来的形态。

弹性变形的驱动力是一个叫做熵的热力学参数，熵值反映体系的混乱程度，体系越乱其熵值也越大。当弹性体受到拉伸，链变直并成行，体系变得更为有序。如果分子链又回到原来的缠绕、卷曲状态，即体系从较有序的状态回到较混乱的状态、熵值增加。这两种奇妙现象导致这种熵效应。首先、当拉伸的时候，弹性体经历了温度上升，其次随着温度增加弹性模量增大，这种行为与其他材料中发现的现象刚好相反（见图 7.8）。

一种聚合物是弹性体必须满足以下标准：（1）不容易结晶；弹性材料是无定型材料，在非应力状态分子链高度缠绕和卷曲。（2）分子链中键的旋转相对容易，以便在受力时容易变形。（3）因为弹性材料要经历相当大的弹性变形，塑性变形的开始必然延后。如果弹性体分子链中有交联的链就会阻碍分子链的相互运动，交联的链段作为分子链之间的节点将防止链的滑移发生；图 8.29 说明了交联点在变形过程中的作用。在许多弹性体中进行交联的过程叫做硫化，下面将要讨论。（4）最后、弹性体必须高于它的玻璃转变温度（11.16 节），对大多数普通弹性材料来说，呈现弹性性质的最低温度不得低于 - 50 到 - 90 。若低于它的玻璃转变温度，弹性体则变脆，它的应力 - 应变行为类似图 7.22 中的曲线 A。

#### 硫化

弹性体中进行交联的过程叫做硫化，通常是通过在较高温度下不可逆的化学反应获得的。在大多数硫化反应中，含硫化合物加入到热的弹性体中，硫原子与相邻的聚合物主链成键和交联并发生如（8.10）反应：

其中、两个交联反应点由  $m$  和  $n$  硫原子构成。交联主链位置是硫化前为双键、硫化后为单键的碳原子。

未硫化的橡胶质地软而粘，耐磨性差。通过硫化，材料的弹性模量、拉伸强度和抗氧化性都得到加强。弹性模量的大小与交联的密度成正比。硫化和未硫化的天然橡胶的应力 - 应变曲线如图 8.30 所示。为了生产出具有大的变形量又不断裂的橡胶，就必须有较少的交联，要经过较大程度的分离过程。工业上有用的橡胶含硫为 1 ~ 5wt%。增加硫含量会进一步硬化橡胶也会降低它的伸展性。并且，因为它们是交联聚合物，在性质上弹性材料是热固性的。

#### 本章总结

从微观尺度看，塑性变形是受到外加剪切应力位错运动的结果，该过程叫做“滑移”。滑移发生在特定晶面以及该晶面上的某特定的方向上。滑移系代表一个滑移面和滑移方向的组合，可操作的滑移系取决于材料的晶体结构。

临界分切应力是启动位错需要的最小剪切应力；单晶体的屈服强度取决于临界分切应力的大小以及所施加应力方向与滑移的方向有关。对于多晶材料，滑移发生在每个晶粒沿着最有利于施加应力方向与滑移系的方向。而且，在变形的时候，粒子以与维持晶界一致的方式变化形状。

对于多晶材料，滑移发生在沿着滑移系的每个晶粒内，滑移方向为施加应力的最有利滑移的方向；而且在变形的时候，晶粒改变形状使晶界得以维持。

在某些情况下，有限的塑性形变可以通过机械孪生发生在 BCC 和 HCP 金属中。通常孪生更容易发生在相随的使滑移过程更有利的晶向上。

由于材料塑性变形的难易是位错运动的函数，限制位错运动会增加材料的硬度和强度。根据这一原理，讨论了三种不同的强化机理。晶界作为阻碍位错运动的障碍，多晶材料晶粒的细化有助于材料的强化和硬化。固溶体强化是晶格应变和位错的相互作用。最后一种强化机理是由于材料塑性变形，位错线密度增加，排斥位错与位错应变区相互作用程度也增加；应变硬化就是塑性变形增加引起的材料强度增加。

塑性变形后的金属样品的微结构和力学性能，通过适当的热处理可以回复到变形前的状态，在该阶段，回复、再结晶和晶粒长大可能发生。在回复的时候位错密度减小，位错构型发生变化。再结晶是形成了一组新的没有应变的晶粒，此外，材料变软，延展性变好。晶粒长大是多晶材料平均粒径增加，该过程伴随晶界的运动。

晶态陶瓷材料的任何塑性变形是位错运动的结果；这些材料的部分脆性可以用有限的滑移系进行解释。对非晶体陶瓷材料，塑性变形的方式服从粘性流动机理；用粘度表示材料变形的阻力。在室温下，许多非晶体陶瓷的粘度是很高的。

半结晶聚合物受到拉伸应力发生弹性变形时，通过拉伸、弯曲使强共价键分子链会沿着应力方向变长。少量的分子位置的改变受到弱的二次键的阻碍。

提出了具有球晶结构的半结晶聚合物的塑性变形机理。拉伸变形包括几个阶段，可以认为在无定型区和折叠块状链段两者之间发生，半结晶聚合物经过拉伸变形可以延拉伸轴形成高定向排列的结构。而且在变形的时候，球晶的形态发生了变化（对于适当的变形）；相对大的塑性变形导致球晶的结构完全被破坏。而且通过在较高温度但低于聚合物的熔点温度下退火，材料就会回复到变形前的球晶状结构和宏观形态。

聚合物的非服务性的和结构 / 加工过程因素也会影响它的力学性质。至于前者、增加温度和/或减小应变速度会降低拉伸模量和拉伸强度，但增加延展性。此外影响聚合物的力学性质的因素包括分子量、结晶度、拉拔预变形和热处理。讨论了每种因素的影响。

对于无定型和轻度交联的弹性材料有很大的弹性伸长率。弹性变形是让分子链不缠绕、不扭曲沿着受力方向伸长和变直。交联通常是在硫化过程中产生的。

## 第 10 章 相图

### 为什么要学习相图

相图的了解和知识对工程师为什么重要，一个原因是可以根据相图设计和控制热处理过程；材料的一些性质是其微结构的函数，也就是它们的热处理过程留下的产物的函数。即使大多数相图表示它们的稳定（或平衡）态和微结构，在了解非平衡态结构和它们的附带性质的发展和保存方面相图也并不是没有用的；经常发生这样的情况，即非平衡态的某些性质比平衡态呈现的某些性质更加有用。这可以通过沉积硬化的现象说明（11.10 和 11.11 节）。

学过这一章后，你应当掌握以下内容：

1. (a) 画出简单的匀晶和共晶相图，  
(b) 在相图上标出各相区，  
(c) 标出液相线、固相线和固溶相线。
2. 给出一个二元相图，合金的组成，它的温度，假设合金处于平衡态，请确定：(a) 存在的相态；(b) 相的成分；(c) 相的质量分数。
3. 对于某个二元相图，请确定：  
(a) 相图中所有共晶、包晶、析晶相变的温度和组成  
(b) 在加热或冷却时，写出所有这些相变的反应式。
4. 给出含碳 0.022 ~ 2.14wt% 铁 - 碳相图，能够确定：  
(a) 定义该合金是亚共析还是过共析；  
(b) 命名过共熔相；  
(c) 计算过共熔相和珠光体的质量分数；  
(d) 画出略低于共熔温度的合金微结构图。

### 10.1 引言



了解相图对于合金体系是非常重要的，因为合金的微结构与其力学性质有极其密切的关系，合金微结构的发展与其相图的分析也密切相关。此外，相图也提供了有关熔点、铸造、结晶和其他现象的有价值的信息。

本章将讨论如下课题：（1）与相图和相变有关的术语；（2）相图的解释；（3）某些普通的相对简单的二元相图，包括铁 - 碳相图；和（4）在冷凝的时候，几种情况下的平衡微结构的进展。

#### 定义和基本概念

在介绍和应用相图之前，有必要建立有关合金、相、平衡的基本定义和概念。在讨论相图的时候常常用到组元这个词，组元可以是纯金属也可以是合金。例如在铜 - 锌合金中，组元是 Cu 和 Zn。溶质和溶剂如 5.4 节定义的也常常用到。在本章用到的另一个常用词是系统，系统有两重含义。首先“系统”可以表示考虑的特定材料（例如熔化钢的杓子）。或者，它可以是相同组元的一系列合金，但是不考虑合金的成分（例如铁 - 碳合金系）。

回顾一下在 5.4 节介绍的固溶体的概念，一种固溶体至少由两种不同类型的原子构成；溶质原子占据溶剂晶格的间隙或置换位置，晶体结构维持溶剂的结构不变。

#### 10.2 溶解度极限

对许多合金体系，在同样的特定温度下，溶质原子溶解在溶剂中形成固溶体有一个最大浓度，该浓度称作溶解度极限。超过这个浓度，继续加入溶质就会生成另外的固溶体或具有其他不同组分的化合物。为了说明这一概念，先看一下糖 - 水系的例子。开始，糖加入到水中，形成糖水溶液即糖浆，当加入更多的糖，溶液变浓，直到达到溶解度极限，即变成糖的饱和溶液。这时，溶液不能再溶解更多的糖，继续加糖只能使沉积在溶液的底部。于是，这时系统由糖水溶液和未溶解的固体糖晶体两种物质构成。

糖在水中的溶解度极限取决于水的温度，可以用组成（糖的重量百分浓度）为横轴，温度为纵轴作图表示，如图 10.1，糖的成分从左到右增加，水从左到右降低。因为只有两种成分，在任一点，重量百分浓度的和为 100wt%。溶解度极限是图上的一条垂直的曲线，在曲线左边的浓度和温度范围只有糖水溶液存在，而在曲线的右边，糖水溶液和固体糖两相共存。从该图可以查到某温度下糖在水中的溶解度。例如，20℃ 糖在水中的溶解度为 65wt%。图 10.1 指出，随着温度升高，糖的溶解度略有增加。

#### 10.3 相

了解相图的关键是相的概念。相的定义是：在体系内部，凡物理状态和化学组成完全均匀一致的部分称为相。每一种纯净材料，而且每种固体、液体和气体溶液被认为是一个相。例如前面讨论的糖水溶液是一个相，固体糖是另一个相。每种有不同的物理性质（一个是液体，另一个是固体）；而且，每种化学性质也不同（如具有不同的化学成分）；一个实际上是纯的糖，另一个是糖的水溶液。如果系统中存在不止一个相，每个相有它的自己的独特性质，在越过相的界面时，物理和化学性质会发生突变。系统存在两相时无需其物理和化学性质都存在差异，其性质存在一种差异便足够。在一个容器中存在水和冰这两个分离的相时，它们的物理性质不同（一个是固体，一个是液体），但是其化学性质是相同的。而且当某种物质存在两种或多种晶体形式时（如具有 FCC 和 BCC 结构），每一种结构代表单独的相，因为它们的物理性质不同。

有时，单相体系也叫做“均相”体系。由两个或两个以上的相构成的体系叫做“混合”体系或叫做“多相”体系。大多数金属合金、陶瓷、聚合物和复合材料是多相体系。通常多相体系的性质结合了存在于体系中各种相的一些性质，而不是体系中某一个相当性质。

#### 10.4 微结构

材料的物理性质，特别是力学性质取决于它的微结构。微结构可以用光学显微镜和电子显微镜直接观测；这在 5.12 节中曾讨论过。在金属合金中微结构是通过分析存在的若干相，这些相的性质、它们分布和排列的情况来进行的。合金的微结构取决于存在的合金元素，它们的浓度，以及合金的热处理（即温度，在某一温度下处理的时间，和冷却到室温的速度）。

在 5.12 节简要描述了显微分析时样品的制作过程。在适当的抛光和刻蚀后，可以鉴别不同相的形貌。例如对于两相合金，一相可能较亮，另一相可能较暗，如本章卷首页中的图。当体系中只有一个相或是固溶体形式存在时，则整个组织是均匀的，只能看到晶粒界 {图 5.16b}。

### 10.5 相平衡

平衡是另一个重要的概念。它的最好描述是按照热力学中的自由能来定义。简言之，自由能是系统内能的函数，也是原子和分子随机或无序的函数（熵）。在一定温度、压力和组成条件下，系统的自由能最低的状态就是平衡状态。宏观上，这意味着系统的特性不会随时间改变，即系统是稳定的。平衡时系统的温度、压力、和 / 或组成发生变化会导致体系的自由能增加，同时会向自由能低的状态变化。

相平衡这个词经常用在本章的讨论中，指体系中存在不止一个相的平衡状态。相平衡反映了相分析与时间一致性的情况。也许用一个例子最能说明这个概念。假如在一个密闭的容器里装上糖水，在 20 与固体糖接触。如果体系处在平衡态，则溶液中糖有 65wt% ,水有 35wt% (图 10.1)，其含量组成不会随时间而变化。如果体系的温度突然上升到 100，平衡就会被打破，糖的溶解度就会上升到 80wt%。因此一些固体糖就会进入溶液。这个过程将继续直到达到该温度下的新的平衡建立。

糖 - 糖水的例子说明了液 - 固体系相平衡的基本原理。在冶金和材料学领域，相平衡通常只涉及固相。在这方面系统的状态反映在微结构的分析，即不仅包括分析存在的相，还包括相组成、相的含量以及它们在空间的分布和排列。

类似于图 10.1 的自由能考虑和相图提供了特殊体系平衡特性的信息，它是非常重要的，但是它不能提供到达新的平衡态所需要的时间。常常出现这样的情况，尤其是固态体系，平衡态不能完全达到因为接近平衡态的速度是极其缓慢的。；这样的体系叫做非平衡态或亚稳态。亚稳态即微结构可以不确定地维持下去，时间变化时仅仅发生极小的几乎觉察不到的变化。通常、亚稳态结构比平衡态更具有实际意义。例如，某些钢材和铝合金的强度取决于在经过精心设计的热处理下亚稳态微结构的发展。

因此，了解平衡态和结构虽然重要，而且了解体系达到平衡的速度也很重要，此外，影响速度的因素也很重要。本章专门讨论平衡态的结构；反应速度和非平衡态结构在 11 章讨论。

### 平衡相图

关于控制某种合金的相结构或微结构的许多信息放在相图（也称作平衡图或组成图）中讨论是很方便的。合金的许多微结构从相变（当温度变化（通常是冷却）时发生在两相间的变化）发展而来。这可能涉及到从一相到另一相的变化，或者发生某些相的出现，或某些相的消失。相图在预测相变和由此产生的平衡或非平衡态的微结构方面是很有帮助的。平衡相图提供了温度、组成和平衡时相的定量关系。有几种不同的相图，但在本教材中只讨论温度和组成为变量的二元合金相图。二元合金是含有两个组元的合金。如果系统中超过两个组元，相图将变得很复杂而难于表述。借助相图控制微结构的原理可以用二元相图说明，尽管实际上大多数合金不止两种组元。外部大气压也是影响相结构的一个参数。但是实际上在大多数应用中压力维持一个常数，因此在这里讨论的相图压力被认为是一个大气压。

### 10.6 二元匀均相图

大概最容易了解和解释的最简单的二元相图是镍铜系（图 10.2）。纵坐标代表温度，横坐标代表合金的成分，以镍的质量百分浓度（底部）和原子百分浓度（顶部）表示。水平方向从左到右，镍含量从 0 到 100%，而铜含量从 100%到 0。三个不同的相区即区域出现在该相图上。即 相区，液相（L）区，和 + L 两相区。每个相区由相的分界线分开在一定的温度和组成区域存在。

在液相 L 区是均匀的由铜和镍组成的液体溶液。在固相 区是铜和镍原子构成的置换型固溶体，具有面心立方结构。温度低于 1080 时，铜和镍以固态形式完全互溶。这种完全互溶性可以通过用铜和镍具有相同的晶体结构（FCC），相近的原子半径和电负性，类似的价态来解释，正如 5.4 节讨论的那样。铜 - 镍系被称作匀晶系是因为铜和镍在液态和固态下完全

互溶。

关于相图中用到的术语有两点说明。首先，对于金属合金，固熔体通常用希腊小写字母（ $\alpha$  等）表示。其次关于相界面，把 L 和 L +  $\alpha$  相分开的叫做液相线，如图 10.2 所示。在液相线以上，所有温度和组成下合金都处于液态。把  $\alpha$  和 L +  $\alpha$  相分开的叫做固相线，在固相线以上，只有  $\alpha$  固相存在。

如图 10.2 所示，固相线和液相线在坐标轴的端头（组成的极端处）相交，该点相当于纯金属的熔化温度。例如，纯铜和纯镍的熔点分别为 1085 和 1453。加热纯铜相当于垂直移动左边的温度坐标轴。在达到熔点之前，铜一直保持固态。固态 - 液态相变发生在熔化温度，相变完成才可能进一步加热。

对于那些非纯组成的体系，熔化现象发生在固相线和液相线之间的温度区间；在该温度范围 固相和液相平衡共存。例如，加热 50wt% Ni-50wt% Cu 的合金（图 10.2a），熔化在 1280 附近开始；随着温度增加，液相量随之增加，直到 1320，合金完全液化。

### 10.7 相图的解释

对于平衡态已知组成和温度的二元系，至少可以提供三个信息：（1）存在的相，（2）这些相的组成，（3）这些相所占的百分比。我们用 Cu-Ni 系来说明其测定步骤。

#### 存在的相

确定存在的相相对比较简单。在相图上位于某温度 - 组成点的区域会用相应的相的名称表示出来。例如图 9.2a 的 A 点 1100 60wt% Ni - 40wt% Cu 合金位于  $\alpha$  相区，此时只有  $\alpha$  单相存在。另一方面，1250 时 35wt% Ni - 65wt% Cu 合金（点 B）平衡时由  $\alpha$  相和液相构成。

#### 相组成的测定

测定相组成的第一步（按照组元的浓度）是在相图上找出温度 - 组成点。对单相和两相区要用不同的方法。如果只有一个相，步骤很简单。例如 1100 60wt% Ni - 40wt% Cu 合金（图 9.2a 的 A 点）的区域只有  $\alpha$  单相存在，其组成就是 60wt% Ni 和 40wt% Cu。对组成和温度在两相区的合金，情况比较复杂。在所有两相区（仅只限于两相区）可以用许多水平线代表不同的温度，每条线称作带线或称等温线。这些等温线延伸跨过两相区与每个相的边界线相交。为了计算两相平衡浓度，用到以下步骤：

1. 等温线跨过合金温度的两相区
2. 等温线与相的每个边界线相交需注明
3. 从等温线与相的每个边界线相交的交点引一条垂直线到水平成分线上，可以读出每个交点的成分。

例如，1250 时 35wt% Ni - 65wt% Cu 合金（图 9.2b 点 B）在  $\alpha$  和 L 两相区。因此，问题是要确定在  $\alpha$  固相区和液相区中 Ni 和 Cu 的组成。通过  $\alpha$  和 L 两相区的等温线如图 9.2b 所示。等温线与液相边界线的交点引一垂直线到水平成分线上，可以读出其液相组成为 32wt% Ni - 68wt% Cu。同时从与固相线的交点可以发现固溶体的组成为 43wt% Ni - 57wt% Cu。

#### 相含量的测定

借助相图可以计算平衡时相的相对含量。而且，单相和两相区必须分开处理。在单相区，因为只有一个相，问题好解决，相所占分数为 1，即 100%。如在 1100 60wt% Ni - 40wt% Cu 合金（图 9.2a 的 A 点）的  $\alpha$  单相区，合金为 100% 的  $\alpha$  相。

如果组成和温度在两相区，情况则更复杂。需要用到等温线和杠杆定律，其用法如下：

1. 等温线跨过合金温度的两相区。
2. 整个合金组成位于等温线上。
3. 某一相所占的分数要用整个合金成分等温线的比上另一相所占的长度，某一相所占的等温线长除以总等温线长。
4. 其他相所占分数以同样方式测定。
5. 相的分数通常以质量或重量百分数表示。

在采用杠杆规则时，等温线的长度可以用相图上直线直接测定，以微米作标尺，从组成轴



减去某组元成分获得。

再考虑图 10.2b 的例子，在 1250 °C 时 固相和液相两相都有组成 35wt% Ni - 65wt% Cu 的合金。问题是计算 固相和液相每种所占的分数。 等温线被用来确定 固相和液相的组成。沿等温线整个合金组成命名  $C_0$ ， $W_\alpha$  和  $W_L$  分别表示 固相和液相的质量分数。从杠杆规则可以计算  $W_L$  值如下：

$$W_L = \frac{S}{R + S} \quad (10.1a)$$

或减去组成，

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad (10.1b)$$

对于二元合金成分仅需要用一种金属组成表示；如以上计算式，仅用镍的质量百分浓度（即， $C_0 = 35\text{wt\% Ni}$ ， $C_\alpha = 42.5\text{wt\% Ni}$ ，和  $C_L = 31.5\text{wt\% Ni}$ ），和：

$$W_L = \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68$$

同样，对于 固相：

$$W_\alpha = \frac{R}{R + S} \quad (10.2a)$$

$$= \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \quad (10.2b)$$

当然，如果用铜的质量百分浓度而不是镍可以得到同样的答案。

因此、杠杆规则可以用来测定二元合金在两相区的相所占的分数，如果已知温度和合金成分和达到平衡态。杠杆规则的由来请见例子。

容易混淆前述的相的成分和相的含量分数的问题；于是需要进行简单的总结。相的成分按照组元的质量百分浓度表示（如 wt% Cu，wt% Ni）。对于单相构成的任何合金，相的成分与合金的成分相同。如果存在两相，必须用等温线，等温线的端头确定各自相的组成。至于相的含量（如 固相和液相的质量分数），当只有一个相存在时，合金相是 100%。另一方面，对于两相合金要用到杠杆规则，要考虑等温线截取的线段长度。

例 10.1

推导杠杆规则。

解：

考虑铜 - 镍合金相图（图 10.2b）和 1250 °C 组分  $C_0$ ，令  $C_\alpha$ 、 $C_L$ 、 $W_\alpha$  和  $W_L$  代表以上谈到的同样参数。本推导涉及两个组元的质量守恒。首先因为只有两相存在，它们的质量分数的和必为 1，即：

$$W_\alpha + W_L = 1 \quad (10.3)$$

其次，存在于两相中的任一组元的质量（铜或者镍）必等于整个合金中该组元的质量，即：

$$W_\alpha C_\alpha + W_L C_L = C_0 \quad (10.4)$$

联立这两个方程可以得到该特定情况下的杠杆规则表达式 10.1b 和 10.2b：

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad (10.1b)$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \quad (10.2b)$$

对于多相合金，按照体积分数而不是质量分数来表示相对相含量是更方便的。因为相体积分数可以通过测量微结构得到；而且多相合金的性质可以根据体积分数来判断。

对于由  $\alpha$  和  $\beta$  相构成的合金相， $\alpha$  相的体积分数  $V_\alpha$  定义为：

$$V_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + v_\beta} \quad (10.5)$$

这里  $v_\alpha$  和  $v_\beta$  分别表示合金中每个相的体积，当然  $\alpha$  相的体积分数  $V_\alpha$  也可以这样表示，只有两相存在时， $V_\alpha + V_\beta = 1$ 。

有时，需要把质量分数转换为体积分数（反之亦然）。以下的方程表示这种转换关系：

$$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \quad (10.6a)$$

$$V_\beta = \frac{\frac{W_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}} \quad (10.6b)$$

and

$$W_\alpha = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \quad (10.7a)$$

$$W_\beta = \frac{V_\beta \rho_\beta}{V_\alpha \rho_\alpha + V_\beta \rho_\beta} \quad (10.7b)$$

以上表达式中， $\rho_\alpha$  和  $\rho_\beta$  分别表示每个相的密度；{ 这些值可以用方程 5.10a 和 5.10b 测定 }。

当在两相合金中两个相的密度相差很大时，质量分数和体积分数差别也大；反之、如果两个相的密度相同，则质量分数和体积分数一样。

## 10.8 匀晶合金中微结构的发展

平衡凝固过程 ( CD- ROM)

不平衡凝固过程 ( CD- ROM)

## 10.9 匀晶合金的力学性质

现在我们简要探讨匀晶合金的力学性质怎样受组成的影响，当其他结构变量（如粒径）是常数时。对于低于最低熔化组成的所有温度和组成范围，只有一个固相存在。因此、每个组元会经历固溶强化（8.10 节），即随着其他组元的加入强度和硬度增加。这一点可以用图 10.5a 得到证明，在室温下铜 - 镍系的拉伸强度与组成的关系；在某些组成，曲线达到最大值。图 10.5b 是延展性（% EL）- 组成关系，它与拉伸强度的行为刚好相反；即随着第二种成分的加入延展性降低，曲线出现极小值。

## 10.10 二元共晶系

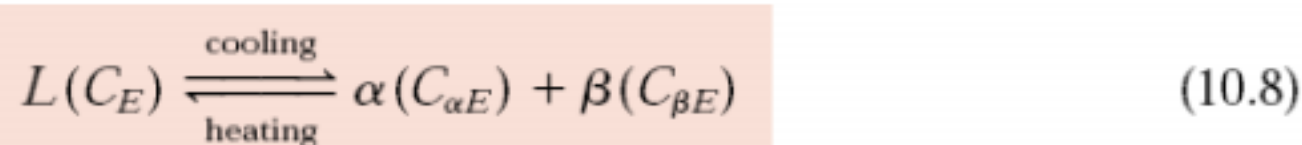
另一种普通和相对简单的二元合金相图如图 10.6 的铜 - 银系所示；它是二元共晶相图。该相图的一些特征是重要的也是值得注意的。首先，相图共有三个单相区，即  $\alpha$ 、 $\beta$  和 L 单相区。 $\alpha$  相区是富铜的固熔体；银是溶质，晶体结构为面心立方。 $\beta$  相的晶体结构也为面心立方，但是铜为溶质。 $\alpha$  和  $\beta$  相被认为分别包含了纯铜和纯银。

因此在这些固熔体中的每一种溶解度都是有限的，因为在低于  $BE$  线的任何温度下只有有限的银会溶解在铜中（对于  $\alpha$  相），铜在银中也类似（对于  $\beta$  相）。对于  $\alpha$  相的溶解度限制相当于相界线，即  $CB$  线，介于  $\alpha$  /  $\beta$  和  $\alpha$  /  $L$  相区之间，溶解度随温度增加到极大值 [在点 B, 779 和 8.0wt % Ag 处]，并降低到零纯铜的熔点处，点 A 的 1085 处。在温度低于 779，固体溶解度线把  $\alpha$  和  $\beta$  相分开的线叫做固溶相线；把  $\alpha$  和  $L$  相分开的  $AB$  线叫做固相线，如图 10.6 所示。对于  $\beta$  相，固溶相线和固相线也存在，分别为  $HC$  和  $GF$ ，如图所示。铜在  $\beta$  相的最大溶解度，点 G (8.8wt % Cu) 也在 779。水平线  $BE$  与成分线平行，延伸到最大溶解度的位置，也可认为是固相线；它表示在平衡时任何铜 - 银合金以液态形式存在的最低温度。

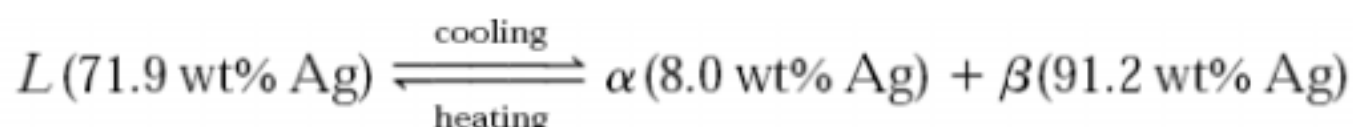
在铜 - 银系（图 10.6）还有三个两相区，即  $L + \alpha$ ， $L + \beta$ ， $\alpha + \beta$  相区。在  $\alpha + \beta$  相区和  $L + \alpha$  相在所有组成和温度下共存。 $L + \alpha$  和  $L + \beta$  也在它们各自的相区共存。而且，可以像以前介绍的那样应用等温线和杠杆规则确定相对组成和含量。

当银加入到铜中时，合金完全液化的温度随液相线  $AE$  降低，由于银的加入，铜的熔点降低。同样的情况也在铜加入到银中时发现，完全液化的温度随液相线  $FE$  降低。这些液相线在相图上的点 E 相遇，也在等温线  $BE$  上。点 E 称作共晶点，通过此点，合金会发生一个重要的共晶反应。图 9.6 中点 E 称作不变点（共晶点），此点成分  $CE$  和温度  $TE$  分别为 71.9wt % Ag 和 779。

通过温度  $TE$  组成为  $CE$  的合金会发生一个重要的反应。反应式如下：



即合金在冷凝的时候在温度  $TE$  处一个液相可转变成两个固相  $\alpha$  和  $\beta$ ，加热时则发生相反的反应。该反应叫做共晶反应（共晶意味着容易熔化）， $CE$  和  $TE$  代表共晶组成和温度； $C_E$  和  $C_{\alpha E}$  分别代表  $\alpha$  和  $\beta$  在  $TE$  温度处的组成。因此，对于铜 - 银系共晶反应方程 10.8 可以写成如下式：



通常在  $TE$  处的水平线叫做共晶等温线。

共晶反应，在冷凝的时候，类似于纯组元的固化，因为反应在恒定的温度即等温下完成。可是共晶固化的固态产物总是两个固相，而纯组元产物只有一个单相。因为这种共晶反应，类似于图 10.6 的相图叫做共晶相图；呈现这种行为的组元构成共晶系。

在二元相图的建造时，在一个相区内了解一个至多两个相处于平衡是很重要的。图 10.2a 和 10.6 相图就是这样。对于共晶系，三相  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  可以平衡共存，但只能在共晶等温线上的一点平衡共存。另一个一般规律是单相区总是被由两个相互单相区构成的两相区分开。例如、在图 10.6 中  $\alpha + \beta$  位于  $\alpha$  和  $\beta$  单相区之间。

另一个普通的共晶系是铅 - 锡共晶系；相图（图 10.7）具有类似于铜 - 银系的形状。对于铅 - 锡共晶系，固溶相也用  $\alpha$  和  $\beta$  标出；在图中， $\alpha$  代表锡在铅中的固溶体，而  $\beta$  相、锡是溶剂、铅是溶质。共晶点位于 61.9wt % Sn 和 183。当然、最大固溶度以及组元熔点、铅 - 锡系和铜 - 银系是不同的，这可以通过比较两者相图看出。

有时用接近共晶组成的成分来制备低熔点合金。一个熟悉的例子是 60 - 40 焊料，含有 60wt % 的锡和 40wt % 的铅。图 10.7 指出这种组成的合金在 185 时就完全熔化，由于容易熔化，这种材料特别适合用来做低温焊料。



## 10.12 具有中间相或化合物的平衡相图

以上讨论的匀晶和共晶相图相对较简单，但是许多二元合金相图则更为复杂。共晶系铜 - 银和铅 - 锡相图（图 10.6 和 10.7）只有两个固相 和 ；这些有时叫做终端固溶体，因为它们出现在相图靠近浓度端头的位置。对于许多合金系，中间固溶体（中间相）可以发现在靠近浓度端头以外的位置。铜 - 锌系就是一个例子。它的相图（图 10.17）开始出现很难因为有一些不变点和类似于共晶的还没有讨论的反应。此外、有 6 个不同的固溶体：两个终端固溶体（ 和 ），四个中间固溶体（ 、 、 和 ）。某些靠近图 10.17 底部的相界线是虚线说明它们的位置不能精确测定。造成这种现象的原因是在低温下扩散速度很慢，达到平衡需要很长的时间。而且相图中只有单相和两相区，同 10.7 节所述的规则一样可以用来计算相组成和相的相对含量。商品黄铜是富铜的铜 - 锌合金；例如弹药筒黄铜是由含铜 70wt%，含锌 30wt%的铜 - 锌合金构成，微结构是 单相固溶体。

某些体系，在相图上可以发现具体的中间化合物而不是固溶体，这些化合物有独特的化学式；对于金属 - 金属系，它们叫做中间化合物。例如图 10.18 的镁 - 铅系。化合物  $Mg_2Pb$  具有组成 19wt% Mg- 81wt% Pb，相图上用垂直线表示该化合物，而不是用具有一定宽度的相区表示，因此、 $Mg_2Pb$ 只能以该精确组成形式存在。

镁 - 铅系的几个另外的特征值得注意。首先， $Mg_2Pb$ 化合物在 550 附近熔化，如图 10.18 中的 M点所示。而且、铅在镁中的溶解度是相当大的，相图上显示 相有较大的成分跨度。另一方面，镁在铅中的溶解度是较小的，这可以从相图上 终端固溶体相区很窄，靠近右边的富铅区。最后这个相图可以认为是由两个简单的背靠背的共晶相图构成的，一边是 Mg- $Mg_2Pb$ 系，另一边是  $Mg_2Pb$ - Pb 系；化合物  $Mg_2Pb$ 实际上被认为是一个单独的组元。这种复杂相图可以分成较小的简单相图，有利于相图的解释。

## 10.13 共析和包晶反应

除了共晶反应，在一些合金中还发现了涉及三个不同相的其它的相变点。其中之一可以在 560 时 Cu-Zn系（图 10.17）和 74wt%Zn-26wt%Cu看到。在这个区间的放大图如图 10.19。合金冷凝的时候，一种 固相转变成其它的两个固相（ 和 ），反应式如下式：



逆反应发生在加热的时候。该反应叫做共析反应，相变点（图 10.19 中的点 E）和在 560 时的等温线分别叫做共析点和共析等温线。共析反应与共晶反应的区别是在某温度下一个固相而不是一个液相变成两个固相。在铁 - 碳相图（10.18 节）出现的一个共析反应在钢的热处理中是很重要的。

包晶反应是另一种涉及三个相的在平衡时的相变点反应。在该反应中，加热时，一种固相转变成一个液相和另一个固相。Cu-Zn系（图 10.19 中的点 P）在 598 和 78.6wt%Zn-21.4wt%Cu 就有一个包晶反应，反应式如下：



低温固相可以是一种中间固溶体（例如以上反应式中的 ），它可以是最后的一种固溶体。随后的一包晶反应出现在 435 大约 97wt%Zn处（见图 10.17），在这里，加热时 相会转变为 固相和液相。当加热低温相发生相变时，Cu-Zn系还有另外的三个涉及 ， ， 中间固溶体的包晶反应。

## 10.14 等成分相变

相变可以按照在相变时成分是否发生改变来进行分类。那些没有成分变化的相变是等成分相变。反之，非等成分相变是在相变时至少有一个相经历了成分变化。等成分相变的例子包括同素异形相变（3.10 节）和纯金属的熔化。共晶和共析反应，以及属于同形系合金的熔化

都是非等成分相变。

中间相有时也可以按照是否等成分或非等成分熔化来进行分类。中间化合物  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  在图

10.18 镁 - 铅相图中的 M 点发生等成分熔化。对于图 10.20 的镍 - 钛系，固熔体有一个等成分熔化点，相当于液相线和固相线的切点，在 1310 和 44.9wt %Ti 的地方。而且、包晶反应是中间相非等成分熔化的例子。

10.15 陶瓷相图 ( CD- ROM)

10.16 三元相图

含有超过二元组成的金属 ( 以及陶瓷 ) 系统的相图也已经能够测定；可是它们的表达和解释是相当复杂的。例如，三元系，即三个组元，组成 - 温度相图的完整表示要用到三维模型。用二维模型描述相图是可能的但是有点困难。 { 即一般需要考虑五个变量：组元 A B C 和温度 (T) 及压力 (P) ，其中四个变量是独立的。在三元相图中，通常固定一个变量 ( 如压力 ) ，三个组元组成浓度平面 ( 浓度三角形 ) ，温度为纵坐标，构成三棱柱模型。 }

10.17 吉布斯相律 ( CD- ROM)

铁 - 碳系

所有二元合金系中，铁碳系可能是最重要的二元合金系。它是碳钢、低合金钢和铸铁的基础，许多技术先进文明社会的初级结构材料实际上就是铁 - 碳合金。这一节将讨论铁 - 碳系相图和几种可能的微结构的发展。热处理、微结构和力学性质放在 11 章讨论。

10.18 铁 - 碳化铁 ( Fe-Fe<sub>3</sub>C ) 相图

图 10.26 是铁 - 碳系部分相图。纯铁加热后在熔化以前，晶体结构经历两次变化。室温下、铁的温度形式是铁素体，即 铁，具有 BCC 晶体结构。铁素体在 912 经历同质多晶转变成 FCC 奥氏体，即 铁。奥氏体相一直持续到 1394 ，然后又变回到 BCC 的 铁素体，最后、在 1538 处熔化。所有这些变化都沿着相图左边的垂直轴进行。

图 10.26 中的成分轴只延伸的 6.70wt% C 的地方；在这个浓度是铁碳中间化合物碳化铁，即渗碳体 ( Fe<sub>3</sub>C ) 形成处，在相图上用垂直线表示。因此、铁 - 碳系可以分成两个部分；富铁部分，如图 10.26；和含碳 6.7 ~ 100wt% ( 纯石墨 ) 部分。实际上所有钢和铸铁含碳都低于 6.70wt%；因此我们只考虑铁 - 碳化铁系。图 10.26 更适合标上 Fe - Fe<sub>3</sub>C 系，因为现在认为 Fe<sub>3</sub>C 是一个组元。为了方便仍然以 “ wt% C ” 而不是 “ wt% Fe<sub>3</sub>C ” 表示；6.70wt% C 相当于 100wt% Fe<sub>3</sub>C。

碳在 Fe 中是间隙杂质与 和 铁素体，也与奥氏体形成固溶体，在图 10.26 中用 、 和 单相区表示。在 BCC 铁素体中只有少量的碳溶解在铁中，727 最大溶解度为 0.022wt% C。溶解度限制可以用 BCC 晶体结构的间隙位置、大小和形状解释，因为间隙太小容纳碳很困难。即使碳以很低的浓度出现，碳也很大程度影响了铁素体的力学性质。这种特殊的铁 - 碳相比较软，在温度低于 768 显示磁性，密度为 7.88g/cm<sup>3</sup>。图 10.27a 是 铁素体的显微照片。

奥氏体、即 铁，与碳形成的合金，如图 10.26 所示，当温度低于 727 时是不稳定的。1147 碳在奥氏体中的最大固溶度为 2.14wt%，这个浓度大于 BCC 渗碳体碳浓度的 100 倍，因为 FCC 间隙位置较大，因此施加在周围原子的应变较小。正如后面要讨论的，在钢的热处理过程中涉及奥氏体的相变是很重要的，应当注意奥氏体是非磁性的。图 10.27 是奥氏体相的显微照片。

铁素体实际上与 铁素体相同，除了存在的温度区间不同以外。因为 铁素体仅在相对较高的温度下存在，由于它在技术应用上不重要，以后不再讨论。

渗碳体 ( Fe<sub>3</sub>C ) 是温度低于 727 当碳在 铁素体中的溶解度超过极限时形成的。如图 10.26 所示，在 727 ~ 1147 之间渗碳体也会与 铁共存。力学性质上，渗碳体硬而脆；由于它的存在，一些钢材的强度大大增加。

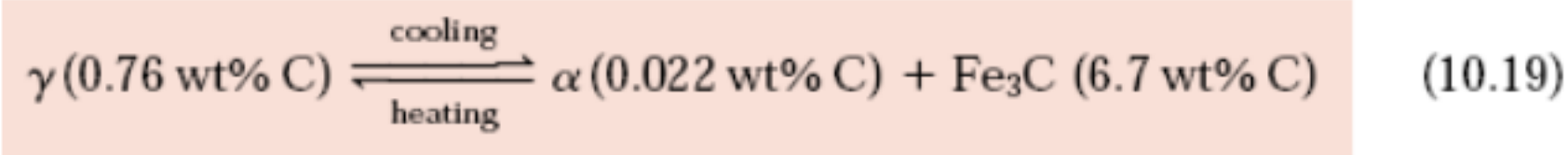
严格说渗碳体仅是一个亚稳定相；即在常温下它才保留为该化合物形态。但是如果在 650 ~ 700 长达若干年时间加热，它就会逐渐分解成 铁和石墨碳，一直冷却到室温都是这

两种相。因此、图 10.26 的相图不是真正的平衡相图，因为渗碳体不是平衡化合物。可是、只要渗碳体的分解速度极其缓慢，实际上在钢中的所有碳都以 Fe<sub>3</sub>C 形式而不是石墨形式存在，铁 - 碳化铁相图对于所有实际应用都是有效的。如 13.2 节要谈到的，硅加入到铸铁中会大大加快渗碳体分解形成石墨的反应。

图 10.26 也标出了两相区。可以注意到铁 - 碳化铁系在 4.30wt% C 和 1147 存在一个共晶反应：



液相固化形成奥氏体和渗碳体相，当然如继续冷却到室温会促进另外的相变。可以发现共析反应点在 0.76wt% C 和温度 727 的地方，共析反应为：



即冷却时 铁固相转变成 铁素体和渗碳体。方程 10.19 描述的固相相变是很重要的，是钢材热处理的基础，随后的讨论要进行解释。

铁合金是铁为主要成分的合金，但是碳和其他合金元素可以存在其中。如果按照碳含量对铁合金分类，可以分成铁、钢和铸铁三种类型。工业纯铁含碳小于 0.008wt% C，从相图上看几乎完全由室温铁素体构成。含碳为 0.008 ~ 2.14wt% 的铁碳合金是钢，大多数钢材的微结构是 铁和渗碳体相。继续冷却到室温，具有该组成范围的合金必须通过 铁相区的一部分。随之产生特殊的微结构，下面将会讨论。尽管合金钢可以含有 2.14wt % C，实际上碳浓度很少超过 1.0wt %。各种钢材的性质和分类在 13.2 节要讨论。作为铁合金的铸铁含碳为 2.14 ~ 6.70wt %。可是工业铸铁含碳量一般小于 4.5wt %。这些合金也会在 13.2 节讨论。

从以上的分析可以看出，虽然铁碳相图比较复杂，但是只要我们能将铁的同素异构转变以及碳对这一转变的影响与相图中的三个恒温反应联系起来进行分析，并考虑到铁碳系中有稳定系和亚稳定系之分，就不难把这个相图搞清楚。这个相图很重要，应当熟记，特别是亚稳定系部分。

本章总结

平衡相图是一种方便简洁的表示稳定的合金体系相互关系的方式。本章讨论了温度和组成可变的二元相图。区域，即相区域定义在温度与组成构成的图形上，其中有一相或两相存在。在平衡条件下，对于已知温度，特定组成的合金，可以测定存在的相、成分和相的相对含量。在两相区内，要使用等温线、杠杆规则计算相的组成和组元的质量分数。

讨论了金属的几种不同种类的相图。匀均系相图是固体间具有完全相溶性的相图， Cu-Ni 相图就是这种情况。

在某些合金系，发现存在共晶反应，即合金在冷凝时，在某一温度下一种液相会恒温转变成两种不同的固相。如 Cu-Ag 和 Pb-Sn 合金就存在这种情况。固体间的相溶是有限的。

其他具有中间化合物或相的平衡相图更复杂，可能超过一个共晶反应，还有析晶和包晶反应相变。 Cu-Zn 和 Mg-Pb 合金就存在这种情况。

重点讨论了铁 - 碳系，特别是铁 - 铁碳化物相图，它是很重要的一个相图。

第 12 章 材料的电性质

为什么要学习材料的电性质

在材料选择和设计结构和组件的时候进行过程控制时电性质是非常重要的。各种材料的电行为是不同的。一些场合需要高的导电性（如电线），而某些场合需要高绝缘性（如保护性封装袋）。

学习重点：

学过这一章后，你应当掌握以下内容：



1. 描述固态材料四种可能的电子能带结构。
2. 简要描述在 ( a ) 金属 , ( b ) 半导体 ( 本征和非本征 ) , 和 ( c ) 绝缘体中电子激发产生自由电子 / 空穴的情况。
3. 已知电荷载流子密度和迁移率计算金属、半导体 ( 本征和非本征 ) , 和绝缘体的电导率。
4. 区别本征和非本征半导体。
5. 注意温度变化时 ( a ) 金属 , ( b ) 半导体 , 和 ( c ) 绝缘体的电导率是如何变化的。

## 12.1 引言

本章的目的是解释材料的电性质, 即它们对电场的响应。首先我们介绍电导现象, 表示电导的一些参数, 电子导电的机理, 材料的能带结构对导电的影响。这些原理适合解释金属、半导体和绝缘体的电导性。特别提到了半导体的特性和半导体装置。也将说明绝缘材料的介电性。最后要介绍材料的铁电性和压电性这种特殊现象。

电导性

## 12.2 欧姆定律

固体材料最重要的电学性质之一传导电流的能力。欧姆定律是关于电流 ( 单位时间通过的电荷量 ) 和所施加的电压的关系, 如下式:

$$V=RI \quad (12.1)$$

$R$  表示电流通过材料时产生的电阻。  $V, I, R$  的单位分别是伏特 (  $J/C$  ), 安培 (  $C/s$  ), 欧姆 (  $V/A$  )。对许多材料  $R$  的值与电流无关, 而与样品的几何构型有关。电阻率与样品几何构型无关, 但与电阻有关, 表达式为:

$$\rho = RA/l \quad (12.2)$$

式中的  $l$  及  $A$  分别为材料的长度及通过电流的横截面积。  $\rho$  的单位是 (  $\Omega \cdot m$  )。从欧姆定律的表达式和方程 12.2 ,

$$\rho = VA/I^2 \quad (12.3)$$

测量材料电阻的实验装置如图 12.1 所示。

## 12.3 电导率

有时用电导率  $\sigma$  表征材料的电性质, 电导率与电阻率具有倒数关系, 即:

$$\sigma = 1/\rho \quad (12.4)$$

该式表示材料具有传导电流的能力。  $\sigma$  的单位是欧姆  $\cdot$  米的倒数。下面仅用电导率和电阻率来讨论材料的电性质。

除了应用公式 12.1 以外, 欧姆定律也可以用以下关系表示:

$$J = \sigma E \quad (12.5)$$

式中,  $J$  为电流密度,  $E$  为电场强度, 相当于两点距离间的电压。如以下公式所示。

$$E=V/l$$

两个欧姆定律 ( 方程 12.1 和 12.5 ) 等价性的证明留作家庭作业。

各种固体材料的电导率范围很宽, 能跨越 27 个数量级; 大概还没有任何其他物理性质又如此大的变化范围。事实上、固体材料的分类方法之一, 便是根据导电的难易程度将材料分为三个大类: 即导体、半导体和绝缘体。金属是良导体, 典型的电导率为  $10^7$  (  $\Omega^{-1} \cdot m$  )。材料另一个极端具有很低的电导率, 范围为  $10^{-10}$ — $10^{-80}$  (  $\Omega^{-1} \cdot m$  ), 它们是电的绝缘体。电导率介于导体和绝缘体之间的材料为半导体, 它们的电导率一般为  $10^{-6}$ — $10^4$  (  $\Omega^{-1} \cdot m$  )。

## 12.4 电子和离子导电性

电流是带电粒子在外电场作用下运动的结果。带正电粒子在电场方向被加速, 负电荷则

在电场相反方向被加速。大多数固体材料的电流是由电子运动引起的，因此也叫做电子导电。除此之外，对于离子材料，带电离子运动产生电流也是可能的，这时叫做离子导电。我们先讨论电子导电性，离子导电性将在 12.15 节简要介绍。

### 12.5 固体材料中的电子能带结构

在所有导体、半导体和许多绝缘材料中只有电子导电存在，电导率的大小强烈依赖参与导电过程电子的数量。可是、并非每个原子中的所有电子只要存在电场都会受到加速参与导电。在每种材料中参与导电的电子数量与电子在原子中的电子态即能级有关，即电子的填充状态和方式有关。这些方面的完整解释比较复杂，涉及量子力学原理，已经超出本教材的范围；这里将省略某些概念并简化一些其他内容。

有关电子的能态，它们的填充态的概念，以及单独隔离的原子获得的电子构型已经在 2.3 节进行了讨论。这里回顾一下，对于每个个别原子都存在由电子占据的具体能级，以主壳层和次壳层填充。主壳层由整数标出（1、2、3 等），次壳层用字母标出（s, p, d 和 f）。对于 s, p, d 和 f 次壳层分别存在 1、3、5 和 7 种状态。在大多数原子中电子在各能级的填充符合能量最低，每个能态只能填充两个自旋相反的电子，即泡利不相容原理。单独原子的电子构型表示电子在允许能级的排列。

现在让我们对固体材料这些方面的概念作一下推断。一种固体是由大量的，即  $N$  个开始彼此分离的原子构成的，在晶体材料中随后原子聚集成键按一定的次序排列组成固体材料。原子之间的距离相对很大的时候，每个原子对其它原子来说都是孤立的，原子间没有相互作用，每个原子都有自己的原子能级和电子构型。但是当原子间距缩小时，每个原子中的电子就会受到邻近原子中的电子和原子核的作用。其作用结果是原来每个分立的电子能级可以分裂成许多个彼此相隔很小的能级，固态材料中这种密集的能量范围叫电子能带。能级分裂的程度取决于原子间的距离（图 12.2）并且能级分裂首先从最外电子层开始，因为原子结合时它们最先受到干扰。每个电子能带内，能态是不连续的，然而相邻能态的能级差是很小的。如图 12.3b 所示，在平衡位置、对于最靠近原子核的电子次壳层并不会形成能带。而且、如图所示，两个相邻的能带之间，可以存在一个能量间隔，通常这个能量间隔称为禁带，其中没有电子占据。传统的表示固体材料能带结构的方法见图 12.3a。

每个能带内的许多电子能级等于由  $N$  个原子贡献的总的能态。例如，s 能带由  $N$  个能态构成，p 能带由  $3N$  个能态构成。电子在每个能态中的占据必须遵从每个能态只能存在两个自旋方向相反的电子。而且能带可以容纳其他原子相应能级的电子；例如 4s 能带可以容纳其他原子的 4s 能级上的电子。当然，也有空的能带以及部分被电子填充的能带存在。

固体材料的电性质归因于它的电子能带结构，即最外层电子能带的排列以及电子在能带上的填充方式。

在绝对零度，存在 4 种不同的能带结构。第一种（见图 12.4a），最外层能带仅被电子部分填充。绝对零度时电子填充的最高能级叫做费米能级  $E_f$ 。这种能带结构在金属中最常见，特别是具有一个 s 电子的金属（例如铜）。每个铜原子有一个 4s 电子，可是，对于由  $N$  个原子构成的固体，4s 能带上可以容纳  $2N$  个电子。因此 4s 能带上只有一半位置是被电子占据的。

对于第二种结构（也在金属中发现，图 12.4b），空带与被电子填满的满带有一定的重叠。金属镁就具有这样的能带结构。由于每个单独镁原子具有两个 3s 电子。但当形成固体时，3s 能带与空的 3p 能带发生交叠。在这个例子和绝对零度下，费米能级就是低于由  $N$  个原子组成的被电子填满的  $N$  种能级状态，每个能级状态由两个电子占据。

最后两种能带是类似的，一种被电子全填满的能带（价带）与空的导带完全隔开；它们之间存在能带间隙。对很纯的材料，电子在该间隙内没有能量。这两种能带结构的差异是能级间隙的大小；绝缘体的禁带相对较宽（图 12.4c）。而半导体的禁带较窄（如图 12.4d）。这两种能带结构的费米能级在禁带内 - 接近禁带的中心。

### 12.6 材料能带和原子键模型的导电性

这里要讨论的是了解另一个概念是很关键的，即在外电场存在下，只有能量高于费米能级

的电子参与导电和能够被电场加速。这些参与导电的电子叫做自由电子。另一个带电的单位是空穴，存在于半导体和绝缘体当中。空穴具有小于费米能级的能量，它们也参与导电。正如以上讨论揭示的，电导性是电子和空穴数的函数。此外，导体和非导体（绝缘体和半导体）的区别在于自由电子和空穴电荷载流子数量的不同。

## 金属

一个电子要成为自由电子，必须被激发或跃迁到高于费米能级的空的和适当的能态。如图 12.4a 和 12.4b 金属的能带结构表明，金属中存在与最高填充能态费米能级相邻的空能态。因此，如图 12.5 所示，电子跃迁到该空能态只需要很小的能量。通常，由电场提供的能量足以将大量电子激发到这些导带上。

在 2.6 节讨论的金属键模型曾假定，所有价电子可以自由运动，形成的“电子氛”可均匀分布在离子核晶格周围。虽然这些电子不属于任何特定的原子，可是它们必须被激发以成为真正的自由电子。因此，尽管只有一部分被激发，仍会产生大量的自由电子，即高的导电性。

## 绝缘体和半导体

在绝缘体和半导体中，空带与填满电子的价带并不相邻。因此、要成为自由电子，电子必须跃过能带间隙（禁带）进入空带（导带的底部）。需要有足够的能量激发才能使电子越过禁带进入导带，这个能量约等于禁带宽度  $E_g$ 。图 12.6 显示了该激发过程。许多材料的禁带宽度为几个电子伏特（eV）。大部分常见的激发能量来自非电力能源例如热和光，且通常是前者。

电子受热（热能）激发进入导带的数量取决于能带间隙以及温度。在一定温度下，禁带宽度越大，进入导带的价电子的概率越小，导致很少的导电自由电子。换句话说，禁带宽度越大，给定温度下的电导率越低。因此、半导体和绝缘体的区别是禁带宽度的大小不同；半导体的禁带宽度比较窄，而绝缘体的禁带宽度较大。

提高半导体和绝缘体材料的温度导致热能增加，有利于电子的激发。因此、更多的电子进入导带引起电导率增加。

绝缘体和半导体的电导率也可以用 2.6 节讨论的原子键模型来解释。对于电绝缘材料，原子间的键是强的离子键或共价键。因此、价电子被牢牢地束缚每个原子的周围，为该原子享有。换句话说，这些电子高度定域化不能在晶体内四处流动。半导体中的键是共价键（即主价键）相对较弱，价电子没能紧密地束缚在原子周围。因此、这些电子受到热激发比绝缘材料中的电子更容易移动。

## 12.7 电子的迁移率

当施加一外电场时，即对自由电子提供一驱动力时，自由电子由于带负电荷，它们将在与电场方向相反的方向得到加速。按照量子力学原理，被加速的电子与完整晶体中的原子没有相互作用。在这种情况下，只要施加电场所有自由电子都会被加速，这将引起电流随时间不断增加。可是，我们知道电流在一定的电场作用下是一稳定值，指出固体中存在“摩擦力”抵御外电场对电子的加速作用。这类摩擦力是晶体结构的不完善，包括杂质原子、空位、间隙原子、位错、甚至原子本身的热振动所引起的电子散射。每次散射会使电子损失动能和改变它的运动方向，正如图 12.7 所示。可是与电场方向相反方向仍存在净的电子运动，这种电荷运动就是电流。

散射现象被认为是电子运动的阻力。若干参数被用来描述这种散射的程度，这些包括迁移速度和电子的迁移率。迁移速度  $v_d$  表示电子受到电场作用时在受力方向的平均运动速度。

它与电场成正比，如下式

$$v_d = \mu_e \mathcal{E}$$

( 12.7 )



比例系数  $\mu_e$  是电子迁移率，它反映了散射发生的频率；单位是每伏特秒多少平方米。

大多数材料的导电性可以表示为：

$$\sigma = n|e|\mu_e \quad (12.8)$$

式中  $n$  是单位体积的自由电子或导电电子的数， $|e|$  是一个电子所带电荷的大小 ( $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ )。

因此，导电性与自由电子数和电子迁移率成正比。

## 12.8 金属的电阻

如前所述，大多数金属是电的良导体；室温下一些常见金属的电导率见表 12.1。(附录 B 中表 B.9 列出了大量技术和合金的电阻率)。金属具有极高的电导率是因为它们有大量的自由电子容易被激发进入费米能级上方的空带。因此、在电导率表达式方程 12.8 中的  $n$  具有较大的值。

按照电阻率，电导率的倒数，讨论金属的导电性更为方便，其原因下面要介绍。在金属中因为晶体缺陷作为散射自由电子的中心，增加缺陷的数量会引起电阻率增大（即电导率降低）。这些缺陷的浓度取决于金属样品的温度、成分和冷加工变形程度。事实上、实验已经观测到金属的总电阻率是热振动、杂质和塑性变形各个因素对电阻率贡献之总和，即电子散射机理相互独立。数学形式可以表示为：

$$\rho = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (12.9)$$

式中， $\rho_t$ ， $\rho_i$  和  $\rho_d$  分别表示温度、杂质和形变对电阻率的贡献。方程 12.9 有时称为 Matthiessen 定律。图 12.8 是用铜的温度与电阻率，几种退火和变形状态的铜 - 镍合金与电阻率作图得到的，它证明了每个  $\rho$  因素对金属总电阻率的影响。各单独电阻率的贡献在 100 下给出了解释。

### 温度的影响

如图 12.8，在温度高于 200 时，对于纯金属和所有铜 - 镍合金随温度升高线性增加。因此：

$$\rho_t = \rho_0 + \alpha T \quad (12.10)$$

式中， $\rho_0$ ， $\alpha$  是与温度无关的常数，不同金属有不同值。热阻与温度的关系是由于随温度升高，作为电子散射中心的原子热振动和其它晶格缺陷（如空位）增大。

### 杂质的影响

对于加入某种形成固溶体的杂质，杂质的电阻与杂质浓度  $c_i$  以原子百分数表示 (at %) 具有如下关系：

$$\rho_i = A c_i (1 - c_i) \quad (12.11)$$

$A$  是与成分无关的常数。如图 12.9 显示了纯铜中加入镍，合金的电阻率与镍含量的增加到 50wt%Ni 的关系，在该浓度范围，镍在铜中是完全可溶的（图 10.2）。并且镍原子加入到铜金属中起散射中心的作用，增加金属铜中镍的浓度使电阻率增大。

对于由  $\alpha$  和  $\beta$  相构成的两相合金，混合物规则表达式可以用来表示电阻率的大小。如下式

$$\rho_l = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta \quad (12.12)$$

这里  $V$  和  $\rho$  代表各自相的体积分数和电阻率。

### 塑性形变的影响

随塑性形变量的增加，金属晶体中的位错增多，从而电阻率增高。如图 12.8 所示，形变的铜镍合金比未形变的同种合金的电阻率高。

### 12.9 商品合金的电性质

金属铜的电和其他性质使它成为最广泛使用的金属导体。无氧高导电性铜（含很少的氧和其他杂质）在许多电力行业使用。金属铝导电性相当于铜的一半，也被广泛用作导电材料使用。金属银导电性优于铜和铝，但由于价格太贵，较少用作导电材料。

有时为了改善金属的力学强度而不太危害它的导电性，对金属进行合金化处理和冷加工（8.11 节）是有必要的。可是由于引入第二相引起导电性降低。例如，铜 - 铍合金被沉积硬化（11.11 节），但是电导率比高纯铜降低了 5 个数量级。

对于某些应用，例如电阻炉的加热丝，需要较高的电阻。这时电子散射损失的能量转变成了热能。这种材料不仅需要较高的电阻，而且还要有在高温下抗氧化的能力和很高的熔点。镍 - 铬合金就是一种常用的加热材料。

### 半导体

半导体材料的导电性不如金属材料，然而，由于它们独特的电性质使它们在电子领域特别有用。这些材料的电性质对材料中存在的杂质浓度极为敏感。半导体可以分为本征半导体和非本征半导体两类。本征半导体的电导率是由纯材料本身的电导能力决定的，而非本征半导体的电导率则主要取决于杂质。

### 12.10 本征半导体

本征半导体的电子能带结构如图 12.4d 所示；OK 时，在完全充满电子的价带和完全空的导带之间被一个较窄的禁带所隔开，禁带宽度通常小于  $2\text{eV}$ 。本征半导体有两类：一类是元素本征半导体，如硅（Si）锗（Ge），它们的禁带宽度分别为  $1.1\text{eV}$ 、 $0.7\text{eV}$ ；它们都是周期表上的四族元素（图 2.6）以共价键结合。另一类是化合物本征半导体，分两组：一组是由 IIIA 族和 VA 族元素化合而成的，如砷化镓（GaAs）和锑化铟（InSb）；通常称为 III - V 化合物。另一组是由 IIB 族和 VIA 族元素化合而成的，如硫化镉（CdS）和碲化锌（ZnTe）。形成化合物的两个元素在周期表中的位置离得愈远（即电负性相差越大，图 2.7）则原子间的结合便愈是离子化，禁带宽度也就愈宽——材料的导电性越差。表 12.2 列出了一些化合物半导体的禁带宽度。

### 空穴的概念

在本征半导体中，见图 12.6b，每当一个电子脱离原来的共价键，即价电子从价带被激发到导带，便在价带中产生一个无电子的位置空间。在电场作用下，被激发的电子和这个无电子的位置会反复在未完全填满的能带上填充（图 12.10）。把价带上失去电子的位置看作一个带正电的粒子，这个粒子就是空穴。空穴可以视为电荷大小与电子相等而符号相反的粒子（ $+1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ ）。

因此、电场存在下，激发的电子和空穴以相反的方向运动。而且在半导体中电子和空穴都会受到晶格缺陷的散射。

### 本征导电性

在本征半导体中，由于有两种类型的电荷载流子（自由电子和空穴），方程 12.8 电导率的表示必须修正，即必须考虑空穴导电对电流的贡献。因此本征半导体的电导率为：

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (12.13)$$

式中， $p$  单位体积内的空穴数； $\mu_h$  为空穴的迁移率。半导体材料中  $\mu_h$  总是小于  $\mu_e$ 。对于本征半导体，价带上被激发走一个自由电子数就会留下一个空穴，因此：

$$n=p \quad (12.14)$$

所以：

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h) \quad (12.15)$$

一些半导体材料的室温本征电导率以及电子和空穴迁移率列于表 12.2 中。

举例 (12.1)。

### 12.11 非本征半导体 (杂质半导体)

实际上所有工业上应用的半导体都是非本征半导体；即杂质决定它们的导电行为，杂质以很小的浓度出现，杂质的引入以过量的电子或空穴形式出现。例如室温下在本征半导体硅中引入  $10^{12}$  个原子是足够的。

#### n 型非本征半导体

为了说明非本征半导体是如何形成的，我们再来看一下元素半导体硅。大家知道，每个硅原子有 4 个价电子，每个价电子都与相邻硅原子的 4 个价电子之一结合成共价键。现在假如在这种材料中加入一个 5 价的杂质原子 (如 P, As, Sb 等) 取代一个硅原子时，那么杂质原子上的 5 个价电子中只有 4 个可能参与键合，多余的一个非键合电子就以很弱的静电作用松散地与杂质原子相结合 (见图 12.11a)。由于结合能很小 (约为 0.01eV)，这个电子很容易从杂质原子移出，变成自由的导电电子 (见图 12.11b 和 12.11c)。

用电子能带结构模型来解释，每个松散结合的电子存在单独的能级，即能态，这个能级正好位于靠近导带底部的禁带中 (图 12.12a)。这个能量相当于把这个电子从杂质原子激发的导带中去的能量。每次激发 (图 12.12b) 输送和捐献一个电子到导带中；因此我们不这种杂质叫做施主。因为每个施主电子是由杂质原子贡献的，因此在价带上没有产生相应的空穴。

在室温下，热能足以从施主中激发出大量电子，此外还存在一些本征价带向导带的电子跃迁，如图 12.6b，不过后者的量很少，与前者相比可忽略不计 (即  $n \gg p$ )，方程 (12.13) 可写为

$$\sigma \approx n|e|\mu_e \quad (12.16)$$

这种材料叫做 n 型非本征半导体。这时，电子称为多数载流子，空穴称为少数载流子。对于 n 型半导体，费米能级在禁带的上方，在施主能级附近；它的准确位置是温度和施主浓度的函数。

#### p 型非本征半导体

如果在硅或锗中加入周期表中 IIIA 族杂质元素如 Al, B, Ga 就会产生与上述情况相反的效应。即在这类原子周围的共价键就缺一个电子。这种缺电子位置可看作与杂质原子微弱结合的空穴。该空穴可以通过图 12.13 中杂质原子与相邻原子转移了一个电子来解释。实质上是电子和空穴交换位置。运动的空穴被认为处于激发态参与导电过程，类似于以上描述的激发施主电子的情况。

非本征激发产生空穴也可以用电子能带结构模型解释。每个杂质原子在本征半导体的禁带中引入一个靠近其价带顶部的能级 (图 12.14a)。从价带中受热激发出来的电子很容易进入这个能级，从而在价带中留下一个空穴，如图 12.14b。这样的交换只会产生一个载流子——价带中的空穴载流子；在杂质能级或导带上都不会产生自由电子。这类杂质原子称为受主，因为它能够从价带接受一个电子，留下一个空穴。由这种杂质引起的在禁带中的所在能级为受主能级态。

在这种非本征半导体中，空穴的浓度比电子高得多 ( $p \gg n$ )，这种情况下的材料叫做 p 型半导体，因为导电中带正电的粒子起主要作用。当然，空穴是主要的载流子，电子为少数载流子。因此方程 12.13 右边第 2 项起主要作用，即：

$$\sigma = p|e|\mu_h \quad (12.17)$$



对于 p 型半导体，费米能级位于禁带内与受主能级相邻。

制备非本征半导体（n 型和 p 型）所用的本征半导体材料的初始纯度很高，杂质含量仅有  $10^{-7}\%$ 。采用各种技术来控制半导体材料中的施主或受主杂质浓度。这样的合金化过程在半导体材料制备中叫掺杂。

在非本征半导体材料中，在室温下，或通过适当加热可以产生大量的电荷载流子（电子或空穴取决于杂质类型）。因此，非本征半导体具有相当较高的室温电导率。大多数这种材料用作制造常温常压下运行的电子设备。

举例（12.2）。

## 12.12 电导率和载流子浓度与温度的关系

图 12.15 是本征硅的电导率与绝对温度的关系，以及硅中掺入了 0.0013 和 0.0052at % 的硼作为受主时的电导率与绝对温度的关系。从这个图中值得注意的是本征半导体的电导率随温度的上升而大大增加。空穴和电子数随温度增加都会增多因为较多的热能有利于把电子从价带激发到导带中。因此，方程 12.15 中本征半导体中的 n 和 p 值均增加。电子和空穴的迁移率随升高略有降低，是由于热振动使电子和空穴的散射作用增加。可是电子和空穴的迁移率价带无法弥补电子和空穴数的增加，因此温度对电导率的净的影响是随温度上升电导率增大。

本征半导体的电导率。与绝对温度 T(K) 之间的关系可用数学公式表示为：

$$\ln \sigma = C - \frac{E_g}{2kT} \quad (12.18)$$

式中，C 是与温度无关的常数， $E_g$  为禁带能量宽度，k 为玻耳兹曼常数。因为温度增加时电子和空穴数的增多远大于电子和空穴迁移率的降低，对于本征半导体，载体浓度与温度的关系，是与电导率与温度的关系是一致的，即：

$$\ln n = \ln p \cong C' - \frac{E_g}{2kT} \quad (12.19)$$

参数 C' 是与温度无关的常数，并与方程 12.18 中的 C 不同。

按照方程 12.19，表示半导体材料的温度与电导率关系的另一种方法是用电子和空穴浓度的自然对数与绝对温度的倒数作图。图 12.16 就是从图 12.15 得到的数据所作；可以注意到（图 12.16），将本征半导体的  $\ln \sigma$  对  $1/T$  作图，可得到如图 12.16 所示的一条直线并可以测定禁带能量。按照方程 12.1，直线的斜率为  $-E_g/2k$ ，即  $E_g$  可以用下式计算：

$$E_g = -2k \left( \frac{\Delta \ln p}{\Delta (1/T)} \right) \quad (12.20)$$

$$= -2k \left( \frac{\Delta \ln n}{\Delta (1/T)} \right)$$

如图 12.17 画出的情况。

图 12.15 和 12.16 的另一个重要特征是在温度低于 800K (527 °C)，硼掺杂的材料是 p 型非本征半导体，即实质上所有载流子来自非本激发——来自价带的电子进入硼受主能级，这样就在价带留下空穴（图 12.14）。在该温度下的适当热能足以激发这些空穴，而不足以激发许多电子从价带跃过禁带。因此，非本征半导体的电导率远大于本征半导体的电导率。例如 400K (127 °C) 时，本征硅和掺入 0.0013at % B 的硅的电导率分别为  $10^{-2}$  和  $600 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ （图 12.15）。这种比较说明即使掺入的杂质浓度很小对半导体材料的电导率也影响很大。

并且，非本征半导体的电导率对温度也很敏感，如图 12.15 所示，两者都是硼掺杂的材料。在大约 50K (-200 °C) 时，电导率开始随温度增加，达到一极大值后略有降低，但仍高于本征半导体的电导率。也就是说，按照载体（即空穴）浓度，图 12.16 中，首先  $\ln p$  随  $1/T$  减

小（温度增加）而线性增加。只要受体能级刚好略高于价带的顶部即使在相对低的温度下大量的非本征激发也是可能的。随着温度进一步升高（ $1/T$  降低）空穴浓度实际上变得与温度无关（图 12.16）。在该点实际上所有硼原子都已经从价带接受了电子，即完全饱和，这个温度区间叫做饱和区（图 12.17）。（供献杂质的电子被耗尽而不是饱和）。在这个区间空穴的数量实际上等于掺入杂质（即硼）原子的数量。

图 12.15 中，饱和区内随温度增加两条非本征曲线的电导率降低可以用温度增加空穴迁移率降低来解释。从非本征电导率的表达式方程 12.17 可以看出，在该区域，电子和空穴数都与温度无关，但温度与迁移率有关。

从图 12.15 和 12.16 可以看出一个值得注意的现象是当温度高于 800K( 527 ) 两条硼掺杂材料的电导率都变成本征半导体的电导率。在本征半导体的开始段，本征价带向导带迁移的载流子的数量大于由非本征产生的空穴数量。

关于硼受体对硅导电行为的影响有两种解释。首先非本征和饱和电导率和空穴浓度大于材料的硼含量（图 12.15 和 12.16），一种不期望得到的结果，因为存在越多的硼原子就可以产生更多的空穴。而且、当掺入杂质含量增加时，本征半导体开始温度升高。

- 举例（12.3）
- 12.13 霍尔效应（CD- ROM）
- 12.14 半导体装置（CD- ROM）

离子型陶瓷和聚合物的导电性

绝大多数聚合物和离子型陶瓷化合物在室温下都是绝缘材料，它们的电子能带结构与图 12.4c 类似，完全被电子充满的价带与完全空的导带之间被一个较宽的禁带所隔开（一般大于 2eV）。因此、在常温下提供的热能只能激发很少的电子越过禁带，导致这种材料的电导率很低。表 12.3 给出了一些该类材料的室温电导率。（大量的陶瓷和聚合物材料的电阻率列在附录 B 表 B.9 中）。当然，许多这类材料之所以应用是因为它们的绝缘性，要求很高的电阻率。随着温度的升高，绝缘体的电导率也会增加，甚至最终可能大于半导体的电导率。

12.15 离子材料的导电性

离子材料中的阳离子和阴离子均携带电荷，因此，如果存在外电场，离子就会迁移或扩散。这些带电的离子的移动就像任何电子的运动一样都会产生电流。当然，阳离子和阴离子的运动方向相反。离子材料的总的导电性等于电子和离子导电性的和，如下式：

$$\sigma_{total} = \sigma_{electronic} + \sigma_{ionic}$$

( 12.25 )

其中电子或离子导电性均可起主导作用，这主要取决于材料的纯度和温度。

每种离子的迁移率可以表示为：

$$\mu_i = \frac{n_i e D_i}{k T}$$

( 12.26 )

这里  $n_i$  和  $D_i$  分别表示离子的价态和扩散系数； $e, k, T$  与前面介绍的参数是一样的。因此，离子对总电导的贡献正如电子一样，随温度升高而增加。可是，尽管离子材料有两种粒子对电导有贡献，可是大多数离子材料即使在高温下也是绝缘体。

12.16 聚合物的电性质

由于没有大量的自由电子参与导电过程，大多数聚合物导电性都很差（表 12.3）。这类材料的导电机理还不很清楚，但是，高纯聚合物的导电是电子导电。

导电聚合物

过去几年，人工已经合成出具有与金属导电性相当的聚合物材料，它们叫做导电聚合物。这类材料的电导率高达  $1.5 \times 10^7 (m)^{-1}$ ，按照体积是铜的 1/4，若按重量则是铜电导率的两倍。这类导电现象在许多聚合物中可以观测到，这些导电聚合物包括聚乙炔、聚对苯、聚吡咯，聚苯胺等通过适当掺杂得到。与半导体一样，按照掺杂剂的不同，这些聚合物可以是 n- 型（自

由电子导电)或 p-型(空穴导电)类型。可是与半导体不同的是,掺杂原子或分子并不取代或置换聚合物中的任何原子。

高纯聚合物具有绝缘体的电子能带结构(图 12.4c)。在这些导电聚合物产生的大量自由电子和空穴是很复杂的,产生的机理还不清楚。简单的解释就是,掺杂原子形成了新的能带,新能带覆盖了本征聚合物的价带和导带,使价带和导带部分填充,在室温下产生了大量的自由电子和空穴。对聚合物的链进行定向,通过采用力学(节 8.17)或磁学的方法,这样就可以合成出在定位方向有最大导电性的高各向异性材料。

由于它们具有低的密度,很高的抗弯曲性以及容易加工成形,这些导电聚合物具有许多潜在的用途。如现在一些重复充放电电池的电极材料就是用导电聚合物做的;在某些方面,它们的性能超过了金属电极。其它可能应用的领域包括飞机和航天飞机上的电线,制成抗静电的衣服,电磁屏蔽材料,和电子元件(如三级管和二极管)。

#### 本章总结

材料传导电流的难易可以用导电率或其倒数电阻率表示。根据材料的导电率,固体材料可以分为金属导体、半导体或绝缘体。对于大多数材料,电流是由于自由电子的运动引起的,施加外电场可以使自由电子运动加速。自由电子的数量取决于材料的电子能带结构。电子能带是分立的彼此相隔很小的电子能级,存在于隔离的原子每个电子亚层。电子能带结构是电子在最外层键填充的方式。金属、半导体和绝缘体的电子能带结构是不同的。电子受到激发会从价带跃迁到费米能级的上方空带上变成自由电子。金属不需要高的能量就可获得大量的自由电子。半导体和绝缘体需要较高能量来激发电子,它们的自由电子浓度低,导电性差。

受到电场力作用的自由电子,由于晶格缺陷会受到散射作用。电子运动的大小是这些散射频率的函数。许多材料的导电率是电子浓度和迁移率的积。

对金属材料,电阻随温度增加,杂质浓度增加和塑性变形而增大。每一种对总的电阻分别作出贡献。

半导体可以是元素,也可以是共价键化合物。这类材料除了电子以外,空穴也可参与导电。根据半导体的电性质,可以把它分成本征和非本征半导体。对于本征半导体电性质与纯材料有关,电子和空穴浓度相等;非本征半导体的电性质由外加的杂质引起。根据半导体中主要的载流子是电子还是空穴,非本征半导体可以分成 n 型或 p 型半导体。施主掺杂引入多余的电子,受主掺杂引入多余的空穴。

半导体的导电性对杂质类型,杂质浓度以及温度特别敏感。即使加入很少杂质也会大大增加其导电性。而且随温度增加,本征导电成指数增加。非本征导电也随温度增加而增大。许多半导体元件利用了半导体的独特电性质在一些专门的场合使用。包括 p-n 结整流管,和金属氧化物半导体场效应晶体管。晶体管被用来放大电信号,以及在计算机集成电路中用作开关元件。

介电材料是一种绝缘材料,外电场存在下,它们容易被极化。这种极化现象是介电材料能被用作电容器材料存储电荷的原因,存储效率可以用介电常数表示。极化是由于外电场引起的诱导和取向力形成原子或分子偶极子,当正负电荷中心不重合就会产生偶极子。可能的极化类型包括电子,离子和取向极化;在特定的介电材料中,并非所有极化类型都存在。对于给定的电场,极化类型取决于总的极化,介电常数取决于频率;当施加的电场频率超过介电材料的弛豫频率时,每种极化机理均不再起作用。

这一章还简要讨论了两种其他电现象。铁电材料是具有自然极化的,也就是说,即使不存在外电场也能极化。最后,压电性是受到外力作用可以产生极化的一种现象。