

## 绪论

### 材料分类

按特性可分为：金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料，复合材料

按用途可分为：结构材料和功能材料两大类。

三种基本类型材料中：

金属有好的导电性，有高的塑性和韧性；

陶瓷材料则有高的硬度但很脆，且大多是电的绝缘材料；

而高分子材料的弹性模量，强度，塑性都很低，多数也是不导电的。

这些材料的不同都是由其内部结构决定的。即：原子结构，结合键，原子的排列方式（晶体和非晶体）以及显微组织。

### 结构材料

用于制造各种结构，通俗地说就是要受力，因此对它的要求主要是力学性能，如强度、延伸率（达到极限强度断裂时伸长了多少，延伸率小的材料便容易脆断）、硬度、韧性（受冲击力时容不容易断裂）、刚性（容不容易保持形状不变）等等。有时不要求其能经受住严峻的环境条件，如要求耐热性、抗腐蚀性等等。

### 功能材料

主要用于完成某种特殊功能，如液晶材料用于显示，但有时也要求有一定机械强度，如光导纤维主要用于传输光线，同时也要求有一定机械强度，否则连自己的重量都承受不了，也就无法构成长的通信线路。

材料性能 --- 成分 --- 结构 --- 制备、加工工艺关系：

材料的性能与它们的化学成分和组织结构密切相关。

成分一样，具有不同的内部结构时，材料也有着不同的性能。

材料的内部结构可分为不同层次，包括原子结构，原子的排列方式，以及显微组织和结构缺陷。同样的材料，只要把它的晶粒或是“相”的形态和分布加以改变，就可以大大地改善它的性质。只有理解和控制材料的结构，才能得到人们所追求的材料性能。

例如：金刚石（钻石）和石墨，都是由碳原子组成，但前者是自然界中最坚硬的固体，而后者却很软（因晶体结构不同）

“材料科学” 研究材料的成分、组织结构、制备工艺与材料性能与应用之间关系的科学

## 金属材料的分类

3 种黑色金属：铁、锰与铬

有色金属：如铜、铝、钛、锌等；

轻有色金属、重有色金属、贵有色金属、半金属、稀有金属

金属材料：由金属元素或以金属元素为主而形成的，并具有一般金属特性。

- 1 良好的导电、导热性
- 2 正的电阻温度系数
- 3 不透明、金属光泽
- 4 良好的延展性

# 第一章 固体结构

## 1.1 材料的键合方式

离子键、共价键、金属键、二次键、混合键

材料的结合键与性能：

原子通过结合键结合形成晶体，不同的结合键之中，原子之间结合力的大小不相同，把两个原子完全分开所需做的功称为结合能

结合能越大，则原子结合越稳定。

离子键、共价键的结合能最大；金属键结合次之，金属键结合中又以过渡族金属之间的结合能最大；

氢键的结合能大约为几十 kJ/mol，范德瓦尔斯键的结合能最低，只有-10kJ/mol。

材料结合键的类型及结合能的大小对材料的性能有重要的影响，特别是对物理性能和力学性能

性质	晶格类型			
	离子键	共价键	金属键	分子键
结合键性质	阴、阳离子间的静电引力，无饱和性和方向性。结合力中、强，取决于离子的电子价和半径	共用电子对，有饱和性和方向性。结合力中、强，取决于原子价、原子间距及极化程度	自由电子，没有饱和性和方向性。结合力一般不强，取决于原子的间距与自由电子数	分子的偶极吸引力，无饱和性和方向性。结合力很弱
结构特点	阴离子成紧密堆垛，阳离子填充空隙。配位数较高，主要决定于阴、阳离子半径的比值	原子不是紧密堆垛，配位数偏低，决定于结合键的饱和性和方向性	原子通常是最紧密堆垛，具有很高甚至最高的配位数	非球形分子作紧密堆垛
光学性质	透明，折射率较低至中等，反射率低	透明，折射率中等至高，反射率中等偏低	不透明，反射率高	与分子处于气态或液态时的性质相同
电学性质	中等绝缘体，变成熔体时导电。	好的绝缘体，熔体时也不导电。	良导体	绝缘体
热学性质	熔点高，热膨胀系数小	熔点高，热膨胀系数小	熔点高低不一，热膨胀系数小	熔点低，易升华，热膨胀系数大
力学性质	硬度中等到高	硬度中、高，典型共价键晶体硬度很高	硬度偏低，具有延展性	硬度低

## 1.2 晶体学基本知识

- 1.2.1 晶体的特征
- 1.2.2 空间点阵与晶胞
- 1.2.3 晶系和布拉菲点阵
- 1.2.4 空间点阵与晶体结构的关系
- 1.2.5 晶体的对称性概念
- 1.2.6 晶面指数和晶向指数
- 1.2.7 晶面间距
- 1.2.8 晶面及晶向间的夹角
- 1.2.9 晶带

### 1.2.1 晶体的特征

#### 晶体与非晶体

1. 含义：晶体是由许多质点（包括原子、离子或分子）在三维空间作有规则的周期性重复排列而构成的固体（长程有序），非晶体则不呈这种周期性的规则排列。

2. 晶体与非晶体的区别：

- a. 根本区别：质点是否在三维空间作有规则的周期性重复排列。
- b. 晶体熔化时具有固定的熔点，而非晶体无明显熔点，只存在一个软化温度范围。
- c. 晶体具有各向异性（因为不同晶向原子紧密程度不同，故原子之间结合力不同），非晶体呈各向同性。

注意：一种物质是否以晶体或以非晶体形式出现，还须视外部条件、加工制备方法而定，晶态与非晶态往往是可以相互转化的。对纯金属和合金而话，与凝固时的冷却速率有很大的关系。

#### 单晶体与多晶体

单晶体 质点按同一取向排列。由一个晶核生长而成的晶体。

多晶体 通常由许多不同位向的晶粒所组成。多晶体材料一般显示出各向同性——假等向性。

### 1.2.2 空间点阵和晶胞

1. 阵点 — 将构成晶体的实际质点（原子、离子、分子）抽象成纯粹的几何点称为阵点。

2. 空间点阵 (简称为点阵) 定义 —— 阵点在空间呈周期性规则排列, 并具有等同的周围环境的模型。

3. 晶格 (空间格子) —— 作许多平行的直线把阵点连接起来, 构成一个三维的几何格架称为晶格。

4. 晶胞 定义 —— 在空间点阵中, 能代表空间点阵结构特点的最小平行六面体。 晶胞棱边的长度称为点阵常数或晶格常数

晶胞选取的原则 :

1. 选取的平行六面体应反映出点阵的最高对称性 ;
2. 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多 ;
3. 当平行六面体的棱边夹角存在直角时, 直角数目应最多 ;
4. 在满足上述条件的情况下, 晶胞应具有最小的体积。

5 晶体结构 : 指晶体中质点 (原子、分子等) 排列的具体方式

空间点阵仅仅是一个抽象的几何图形。 阵点仅是抽象的几何点, 无论多么复杂的晶体结构的都只有一个空间点阵。 一个空间点阵可以有多种不同晶体结构。

### 1.2.6 晶面指数与晶向指数

1 晶向指数 : 所有相互平行的晶向具有相同的晶向指数, 同理, 晶面亦是如此。晶向指数用  $[UVW]$  表示, 晶面指数用  $(UVW)$  表示。

2. 晶向族 : 原子排列相同但空间位向不同的所有晶向称为晶向族, 用  $\langle UVW \rangle$  表示。  
同理, 原子排列相同但空间位向不同的所有晶面称为 晶面族, 用  $\{UVW\}$  表示。

### 1.2.7 晶面间距

两近邻平行晶面间的垂直距离, 用  $d_{hkl}$  表示。 一般晶面指数数值越小, 面间距越大。

正交晶系,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$\Rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

立方晶系  $a = b = c$ , 简化为 :

$$\Rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

六方晶系 简化为 :

$$\Rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left( \frac{l}{c} \right)^2}}$$

以上公式是针对简单晶胞而言的, 如为复杂晶胞, 例如体心、面心, 在计算时应考虑晶面层数增加的影响。如体心立方、面心立方、上下底 ( 001 ) 之间还有一层同类型晶面, 实际 :

$$d = \frac{1}{2} d_{(001)}$$

有附加面的情况 :

bcc 体心 :  $h+k+l$  为奇数时

fcc 面心 :  $h k l$  不全为奇数或不全为偶数时

hcp 六方 :  $h+2k=3n, l$  为奇数时

### 1.2.9 晶带

定义 —— 平行或相交于同一晶向直线的一组晶面组成一个晶带, 这一组晶面叫做共带面, 而该晶向直线叫做晶带轴。

### 1.3 金属的晶体结构（详细相关知识见金属学教材）

#### 1.3.1 金属的 3 种典型晶体结构

1. 面心立方 A1 或 fcc    2. 体心立方 A2 或 bcc    3. 密排六方 A3 或 hcp

具有面心立方的金属有铜、银、金、铝、铯、铁、钴、锰等。

具有体心立方的金属有钒、铌、钽、钼、钡、钛(>880 )、铁(<910 )、铁(>1400 )、钨等。

钛、镁、锌、镉、铍等。

配位数 —— 在晶体中，与某一原子最邻近且等距离的原子数称为配位数

致密度 —— 晶胞内原子所占体积与晶胞体积之比。

	原子半径	原子个数	致密度	间隙				配位数
				八面体		四面体		
				大小	个数	大小	个数	
FCC	$\frac{\sqrt{2}a}{4}$	4	0.74	$0.414r_a$	4	$0.225r_a$	8	12
BCC	$\frac{\sqrt{3}a}{4}$	2	0.68	<100>: $0.154r_a$ <110>: $0.633r_a$	6	$0.291r_a$	12	8
HCP	$\frac{a}{2}$	6	0.74	$0.414r_a$	6	$0.225r_a$	12	6+6

#### 1.4 多晶型性

有些固态金属 在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构，即具有多晶型性，转变的产物称为同素异构体。

## 2.3 合金相结构

### 基本概念：

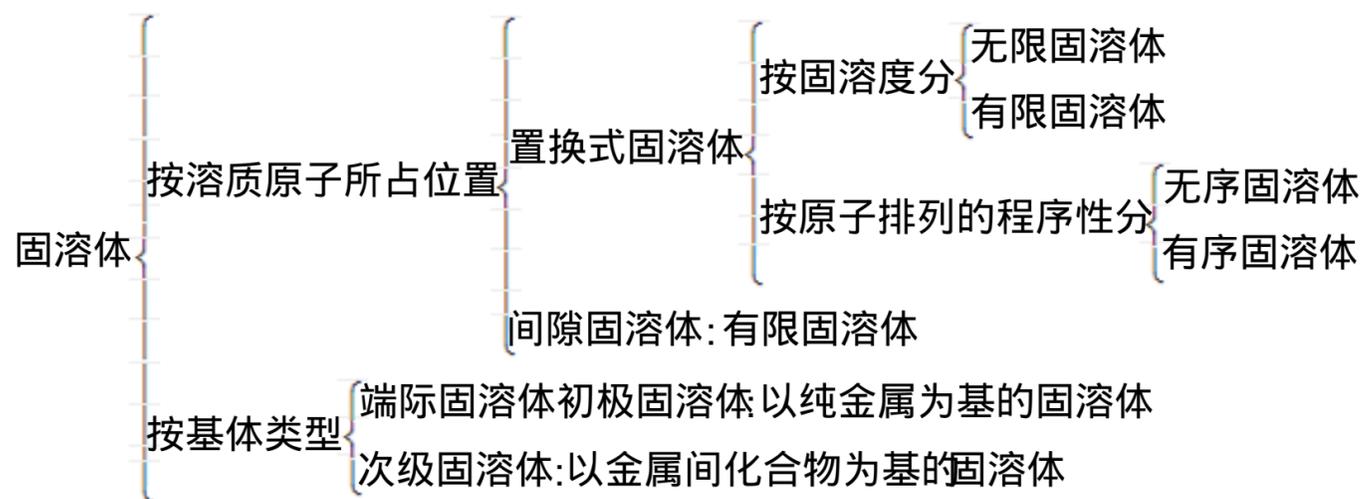
合金 —— 由两种或两种以上的金属，或金属与非金属，经熔炼，烧结，或其他方法组合而成的具有金属特性的物质称为合金。

组元 —— 组成合金最基本的、独立的物质称为组元，或元。

相 —— 是指合金中结构相同，成分和性能均一并以界面相互分开的组成部分。

固溶体 —— 合金的组元之间以不同比例相互混合，混合后形成的固相的晶体结构与组成合金的某一组元相同，这种固相就称为固溶体，这种组元称为溶剂。

### 2.3.1 固溶体



影响置换固溶体固溶度的因素：（原子尺寸、电负性、电子浓度、晶体结构、温度）

1. 原子尺寸因素：溶质与溶剂原子半径的相对差小于 14~15% ，才可能形成溶解度较大甚至无限溶解的固溶体。与溶质原子进入所引起的点阵畸变有关。

2. 电负性因素（化学亲和力因素）

电负性：原子吸引电子形成负离子的倾向，以电负性因素来衡量化学亲和力。 1) 电负性差值  $X < 0.4 \sim 0.5$  时，有利于形成固溶体。 2)  $X > 0.4 \sim 0.5$  ，倾向于形成稳定的化合物，其电负性差值越大，固溶体中固溶度越小。

3. 电子浓度因素（原子价因素）

4. 晶体结构因素

晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。形成有限固溶体时，溶质元素与溶剂的结构类型相同，则溶解度通常也较不同结构时为大。

5. 温度。 温度越高，固溶度越大。